新幹線鉄道車両外板への超親水性酸化チタンコーティングの応用とその劣化

森 久史¹ 伊藤 暁² 辻村 太郎¹

¹財団法人鉄道総合技術研究所材料技術研究部

²東日本旅客鉄道株式会社新幹線総合車両センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 8 (2006), pp. 638-641

© 2006 The Japan Institute of Metals

Application of Super Hydrophilicity TiO₂ Coating for Outer Body on Shinkansen Vehicle and Its Degradation

Hisashi Mori¹, Satoshi Ito² and Taro Tsujimura¹

¹Division of Materials Technology, Railway Technical Research Institute, Tokyo 185-8540

²Shinkansen General Rolling Stock Center, East Japan Railway Company, Rifu Miyagi 981-0112

This paper presented the results of application of super hydrophilicity TiO₂ coating on Shinkansen vehicle. Also effect of metallic powder on hydrophilicity of TiO₂ coatings was investigated. It was found that durability of protection from dirt adhesion was less than five months in real vehicle tests. The reason of degradation on protection was due to the contamination of metal powders produced by abrasive wear on the coating surface. Accordingly, it was considered that the degradation of hydrophilicity was attributed to the metal powder on the interface between TiO₂ and water.

(Received May 2, 2006; Accepted July 4, 2006)

Keywords: Titanium oxide, photocatalyst, dirt adhesion, Shinkansen, metallic powder

1. 緒 言

鉄道車両では美観維持のために出庫毎の車両清掃が行われる。高速環境下で走行する新幹線車両では車両の構体表面に油状、半固体および固体状の汚れが付着し、汚れが化学的および物理的な力で下地塗料に強固に付着しているため、自動洗浄では完全に汚れを落とすことが困難であり、最終的には液性の強い洗浄剤の使用や人力に頼らざるを得ない。したがって、車両洗浄の軽減化には、外板塗装膜の汚れ付着からの保護および付着した汚れをセルフクリーニングすることができ表面保護材の適用が望まれる。

酸化チタン光触媒のコーティングは、酸化チタンの光誘起超親水化(水接触角が4°以下を示す現象)を利用することによって、コーティング表面に付着した汚れのセルフクリーニングおよび光触媒のコーティング膜による汚れ付着からの表面保護が期待できる¹⁾。現在、酸化チタンの光触媒コーティングはビルおよび窓ガラス等に適用されており、防汚性に対する有効性が確かめられている^{1,2)}。

しかし、新幹線車両においては、車や定置構造物に付着する汚れとは異なり、ブレーキやパンタグラフから発生する鉄あるいは銅の金属系摩耗粉の付着がある^{3,4)}。このことから、新幹線車両への光触媒コーティングの適用においては、光触媒の超親水化に及ぼす金属摩耗粉の汚れの影響等について検討することが必要となる。本研究では、酸化チタン光触

媒コーティングの実車試験を行って実車における防汚性に対する耐久性を調べた。また、耐久性に及ぼす金属摩耗粉の影響を、金属粉末模擬汚れ塗布材の水接触角測定を行って基礎的に調査した。

2. 実 験 方 法

2.1 光触媒コーティングの実車試験

試験には、市販されている酸化チタン光触媒剤 STK-211(株石原産業製、酸化チタン(アナターゼ型)含有量が約10%)および中間結合剤 STK-102(株石原産業製)を用いた。光触媒の性能に関する実車試験は、E4系新幹線電車(東日本旅客鉄道(株)保有)で行った。Fig. 1に新幹線電車に行ったコーティング施工部分を示す。コーティングは、先頭車両の肩部の片側に行った。コーティングを施工した先頭車両の肩部は走行中の風の当たりが最も強いところであり、汚れの付着も多い箇所である。実車へのコーティングは、まず、施工面以外の部分をビニールシートでマスキングを施し、施工面上を脱脂面にエタノールを染み込ませて、手作業で洗浄を行って準備した。コーティングは、空気圧力式の高圧スプレー(株ニシヤマ製)を用い、洗浄した施工面に中間結合剤を被覆し、ジェットバーナを用いて373 K×3600 sの乾燥処理を行い、中間結合剤のコーティング面の上から、高圧スプレーを用いて光触媒剤をコーティングし、ジェットバーナを用いて373 K×3600 sの乾燥処理を行って養生処理を行っ

Fig. 1 Schematic view of coating area for real vehicle test of E4 type Shinkansen (East Japan Railway Company).

た。コーティングは、東日本旅客鉄道株式会社新幹線総合車両センター 交番検査車庫内で行い、コーティング時の温度は 293 K、湿度は 50 RH%であった。

車両上のコーティング膜厚測定は、直接測定するのが困難であったために測定用試料を作成して間接的に行った。膜厚測定用の試料は、500 mm×100 mm×100 mm のアルミニウム合金板 (A6031) に車両用塗装 (ポリウレタン樹脂) を施し、車両所内交番検査庫内において、車両上へのコーティング施工時に同一条件で中間結合剤および光触媒剤をスプレーをして得た。膜厚測定は膜厚測定用試料を室温で樹脂埋めし、精密切断機で切断後、断面に銀ペーストを塗布して走査型電子顕微鏡 (5 kV) で行った。その結果、コーティング膜厚は約 5 μm であり、車両上のコーティング膜厚は約 5 μm であることを間接的に確かめている。

本研究では、光触媒コーティングによる車両塗料への防汚性の付与を目的としているため、コーティングの性能としては、下地塗料の明度 (JIS K5600-4) および 60° 光沢 (JIS Z8741) を測定して評価した。明度および光沢の測定は、コーティング養生後、走行 1 ヶ月、走行 3 ヶ月および 5 ヶ月目に交番検査車庫内で行った。また、走行後 5 ヶ月目にはコーティング面の親水性を確認するために、純水をスポイドでコーティング面上に滴下することにより、親水性の確認を行った。コーティング膜の化学成分分析は酸素を除く化学成分を定性的に行った。分析試料は、コーティング直後および走行 5 ヶ月目において採取した。試料はイソプロピルアルコール (IPA) を含ませた脱脂綿を用いて施工面から膜と汚れを拭き取り、膜および汚れを含んだ脱脂面からエチルアルコールで抽出し、大気炉内で乾燥 (323 K×3.6 ks) して得た。定性分析は EPMA を用いて行った。EPMA の分析は、超音波洗浄で洗浄脱脂したアルミニウム製の基板を用

い、基板上に試料を静置し、前処理を行わずに測定した。

2.2 汚れ付着の基礎試験

基礎試験では、実車試験で用いた光触媒剤 STK-211 (株式会社石原産業製、酸化チタン含有量 10%) および光触媒剤 PJC-20 (JSR 株式会社、酸化チタン含有量 20%) を用いた。試験片は、アルミニウム合金板 (AN01) の片面に車両用塗料 (ポリウレタン樹脂) を塗装し、塗装表面に中間結合剤 SKT-201 (株式会社石原産業製) および光触媒剤をコーティングして作成した。光触媒剤および中間結合剤のコーティングは高圧スプレーを用い、室温、大気中で行った。試験の前処理としては、大気炉内における 327 K×1 h の乾燥処理と、ブラックライトを用いた紫外線照射による光活性処理を行った。紫外線照射は照射電圧 0.5 mW/cm² であり、温度は 298 K、湿度は 30% RH で行った。コーティング膜厚は、2.1 に示した膜厚測定方法により調べた結果、約 5 μm であることを確かめている。試験は、試験片表面のコーティング膜面に粒径 1 μm の鉄粉および粒径 1 μm の銅粉を約 10%、コーティングした表面に直接塗布し、塗布材を財団法人鉄道総合研究所内の屋内の大気暴露試験室において紫外線照射を行いながら 1 ヶ月間の大気暴露を行った後に数十秒毎に水接触角測定を行った。

3. 実験結果および考察

実車試験 5 ヶ月目のコーティング面の外観を Fig. 2 に示す。外観観察上、コーティング面には粒あるいは筋状の様々な汚れが付着しており、塗装膜は黄色に変化した状態にあった。また、コーティング部分とコーティング未施工面の汚れの付着度合いは同じであり、実車試験では施工 5 ヶ月目において、防汚性に対する効果が見られなくなった。Fig. 3 に下地塗料の色差および光沢の変化を走行時間に対して示した。光触媒コーティングに関する基礎物性および構造物等への適用に対する性能評価方法は標準化されつつあるが、鉄道車両への適用に対する評価方法は提示されていない¹⁾。このことから、コーティングを含めた車両塗料の色差および光沢測定により、防汚性を定量的に判断することを試みた³⁾。その結果、Fig. 3 に示すように、実車走行後の色差および光沢は走行時間とともに低下していることがわかる。外観観察と合わせて色差および光沢低下原因を考えると、色差および光沢の低下は、コーティング面に汚れが付着しているために色合いが初期状態から変化し、つやが喪失したためであると考えられる、すなわち走行 5 ヶ月目の段階では、防汚性の機能は有していないと考えられる。

酸化チタンコーティングによる防汚性は、本来、酸化チタンの光誘起超親水性および酸化力によって得られ、光誘起超親水性は水接触角で定量的に評価できる⁵⁾。しかし、今回のような実車試験においては、親水性試験装置を用いて定量的に水接触角測定を行うのは困難である。そのため、本試験では純水をコーティング面に滴下して親水性を調べた。コーティング膜表面に水滴を滴下させた時の水滴の状態を観察した結果が Fig. 4 である。5 ヶ月走行後の実車でのコーティング面では、親水性は喪失し、すでに撥水状態にあることがわかる。

Fig. 2 Comparison of plan view on coated area and non-coated area after five months of real vehicle test.

Fig. 3 Plot of gloss and brightness on coating area against running time.

Fig. 4 Photograph of water droplet on coating area after five months of real vehicle test.

Table 1 Chemical composition of surface layer for as-coated and after 5 months on real vehicle test.

Chemical composition	
As-coated	Ti
After 5 months test	Ti, Al, Si, Mn, Fe, Cu

このことから、コーティング膜に付着した様々な汚れが水への表面張力を高めることによって親水化を阻害していると考えられる。コーティングの親水化を阻害している汚れの種類を調べるために、酸素を除く化学成分の定性分析結果を Table 1 に示す。

コーティング施工直後と走行後 5 ヶ月目における成分比較するが、コーティング施工直後では、酸化チタンの主成分であるチタン(Ti)のみしか検出されない。しかし、走行後 5 ヶ月目の車両から抽出した成分には、鉄(Fe)や銅(Cu)、シリコン(Si)が検出されている。

酸化チタン以外で検出された、金属成分である鉄および銅は、トリ線(銅線)および集電装置(パンタグラフ)用焼結すり板(焼結鉄合金)の主な化学成分である⁴⁾。すり板はトリ線と摩擦しながら集電することから、すり板およびトリ線の成分である鉄や銅を含む金属系摩耗粉は車両上方から飛来して車両上方に付着する。コーティング部分は Fig. 1 に示すように、車両の肩部分であり、摩耗粉が最も堆積しやすい部分である。コーティングを行った車両肩部の外観を観察すると、Fig. 2 に示すように全体的に黄色に変色し、堆積した金属粉が酸化した状態にあると考えられる。このことから、金属摩耗粉がコーティングの光誘起親水性に影響を及ぼしていると考えられる。

そこで、コーティングに鉄および銅の金属粉を塗布して暴露試験を行い、水接触角を測定して超親水性に及ぼす金属粉の影響を調べた。Fig. 5 に光触媒剤のみをコーティングした暴露試験片で測定した水接触角の変化を示す。光触媒剤のみのコーティング材では超親水性を示す接触角まで水接触角は低下する。Fig. 6 に光触媒剤に鉄粉を塗布して暴露試験を行った試験片で接触角の時間変化を調べた結果を示す。接触角は、酸化チタン含有量 10% および 20% 材において、50°お

よび 30°で飽和するようになり、接触角 4°以下までは低下しなかった。これらのことから、鉄粉付着が酸化チタン光触媒コーティング材の光誘起超親水性に影響を及ぼしていることがわかる⁵⁾。また、銅粉について見ると、Fig. 7 に示すように接触角の時間変化は、鉄の場合とは異なって飽和せずに親水化する傾向が見られる。しかし、銅の場合、親水化時間は Fig. 6 に示した未塗布暴露材に比較すると 3 倍程度要するようになる。このことから、鉄とは程度が異なるが、銅の付着も親水化に影響を及ぼすことがわかる。鉄と銅で見られた相違は、鉄と銅の酸化チタンのバンドギャップに対する影響や酸化の自由エネルギーの相違異などが原因であると考えられるが、今後検討を要する^{5,6)}。

鉄や銅などが付着すると接触角が変化した。ここで親水化の指標となる接触角は、固体表面のぬれ特性を定量的に表すものである。固体表面のマクロなぬれ特性は、式(1)に示す、ヤング・デュプレの式で表すことができる⁷⁾。

$$W_A = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、 W_A は固液界面形成に伴う界面自由エネルギー、 γ_{LG} は表面自由エネルギー、 θ は固体-液体界面の接触角である。酸化チタン光触媒の光誘起親水性において、ぬれ性の向上、すなわち、親水性は、OH 基の増加、ガス吸着分子の分極およびガス吸着層の減少が支配的であることが考察されている⁷⁾。ところが、本試験で見られた実車結果や基礎試験の場合の、鉄や銅などの金属粉が付着する場合にはガス分子よりも金属粉の吸着の影響が大きいと考えられる。酸化チタンに鉄イオンが吸着すると鉄イオンが光触媒間の電子授受剤として働きより強い酸化力を持つ反応が生じることが知られている⁸⁾。有機物の場合であれば、酸化分解するが、本研究の場合のような金属粉付着においては、金属自体が酸化チタンの強い酸化力で酸化するようになり膜内に残留するようになる。その結果、界面自由エネルギーが変化して接触角が低下しなくなる、すなわち、親水化が得られなくなると考えられる。このことから、付着した金属粉が酸化して親水性に影響すると考えられる。

4. 結 論

本研究では、酸化チタン光触媒コーティングの超親水性に及ぼす影響因子を実車試験並びに基礎試験を行って検討した

Fig. 5 Plot of contact angle against illumination time.

Fig. 6 Plot of contact angle of TiO₂ coating with Fe powders against illumination time.

Fig. 7 Plot of contact angle of TiO₂ coating with Cu powders against illumination time.

結果を報告した。実車試験の結果、コーティング 5 ヶ月目においてコーティング表層に汚れが残留するようになり、色差および光沢は低下し、親水性はすでに有していない状態にあった。性能を低下させた原因としては、鉄道車両独特の汚れである、集電装置のすり摺板やトロリ線の鉄および銅の金属摩耗粉であった。模擬汚れ試験を行った結果によると鉄および銅は、親水化に影響することが確認された。この原因として、塗装膜に取りこまれた金属粉は、自己酸化して酸化物として残留し、酸化チタンと水との界面エネルギーに影響を及ぼすと考えられる。

文 献

- 1) A. Fujisima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Hikarisyokubai no Shikumi*, (Nippon Jitsugyo Syuppansha, 2000) pp. 16-23.
- 2) A. Fujisima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *TiO₂ PHOTOCATALYSIS Fundamentals and Applications*, (BKC, Inc, Tokyo, Japan, 1999) pp. 46-64.
- 3) F. Horie: *Rolling Stock and Technology* **77** (2002) pp. 2-7.
- 4) M. Tanaka, T. Kimura, T. Enari and S. Endo: *Research data in Railway Technical Research Institute*, No. Q54622-01 (1995) pp. 6-18.
- 5) A. Nakajima: *Kinzoku* **75** (2005) pp. 214-221.
- 6) Japan Inst. Metals: *Kinzoku Data Book*, (Maruzen, 1974) pp. 81-81.
- 7) T. Kobayashi, K. Oguri, M. Iwase and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals* **69** (2005) 1026-1030.
- 8) R. Kenta, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo: *Phys. Chem. Phys.* **5** (2003) 3061-3065.