純チタンの耐食性に及ぼす侵入型元素および Fe 添加の影響について*

鈴木 脩二郎**

Effect of Interstitial Elements and Iron on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Hydrochloric Acid and Sulfuric Acid

Shūjiro Suzuki

An investigation was carried out about the effect of interstitial elements and iron on corrosion resistance of commercially pure titanium in hydrochloric acid and sulfuric acid at room temperature and their boiling temperatures.

The results obtained in this study were summarized as follows.

(1) Oxygen, nitrogen or carbon, up to 0.5%, improved the corrosion resistance of commercially pure titanium in hydrochloric acid and sulfuric acid.

(2) Addition of iron to the specimens containing oxygen, nitrogen or carbon, showed a tendency to decrease corrosion resistance.

(3) The specimen containing semi-transformed structure was inferior to equiaxed α structure as for corrosion resistance.

(4) Anodic polarization was measured in the hydrochloric acid by Gerischer type potentiostat. And the above mentioned results were confirmed from the standpoint of anodic polarization.

1. 緒 言

チタンが耐食金属材料として、広く各方面に使用されてくると、チタンの特性が活かされると考えられる環境にあってもその使用条件によって、たまたま腐食が発生することがあり、その原因究明に際し、材料中の不純物の影響が問題になってくることがある。しかし、純チタンの耐食性¹⁻⁶⁾や合金元素のチタンの耐食性におよぼす影響^{7,8,9,10,11)}、あるいは金属イオン添加の影響^{12,13)}などの論文は、数多くあるが、純チタンの主な不純物、すなわち、 O_2 、 N_2 、C、および微量の Fe などの影響については、わずかに W. R. Fischer および W. Knorr¹⁴⁾らが O_2 および N_2 量の異なる鋳塊の 2.5% H_2SO_4 溶液中での腐食試験を行なった報告と、高尾、土屋 および中野¹⁵⁾らによる各種薬品に対する純チタン中の C の影響について腐食試験を行なった報告のみで他に見当たらない。

そこで、純チタン展伸材として製造可能と考えられる成分範囲にわたって、 O_2 、 N_2 および C などの侵入型元素それぞれとそれに微量の Fe 量を、現在、工業的に最も純度の良いスポンジチタン (99.95%up Ti) に系統的に添加し、HCl および H_2SO_4 水溶液について実験室的な浸漬腐食試験を行ない、更に、従来ほとんど報告のない HCl 水溶液について、ポテンシオスタットを用いて、分

極曲線による電気化学的検討を行なった結果について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料は表 1 に示すように、Ti- O_2 -Fe 系 16 種類、Ti- N_2 -Fe 系 16 種類 および Ti-C-Fe 系 24 種類である。添加剤としての O_2 は化学用一級の TiO_2 を、 N_2 は高純チタン板を窒化後、アーク溶解によって製作した Ti-8% N_2 中間合金を、C は高純黒鉛を、さらに Fe は高純の電解鉄等を用いた。上記原料を所要の成分に配合し、真空アーク炉によって製作した鋳塊は、展伸材製造の場合と同じように鍛造、圧延して厚さ 1mm の板とし、最後に 700°C にて真空焼鈍を行なった。この 700°C で焼鈍を行なった試料の金属組織は、純チタンの代表的な α 組織を有するが、C を含むものでは炭化物が析出しており、Fe を添加したものでは粒内に微細な析出物らしきものの存在が認められるものである。なお、900°C 熱処理材は、溶接 2 番の組織に類似した α と β 変態の中間の組織を有し、C あるいは Fe を含むものは、前記析出物が地に固溶し、析出物の非常に少なくなっているものである。なお、上記試料の化学成分は表 1 の通りである。

浸漬腐食試験に用いた試料は、大きさ $1 \times 20 \times 35$ mm で、その表面をエメリー研磨紙 02 番まで十分研磨し、アルコールにて脱脂洗浄を行ない、デシケーター中で十分

* 昭和 40 年 4 月 6 日 日本金属学会昭和 40 年度春期大会 (東京) にて発表

** 住友軽金属工業 (株) 研究部 (名古屋港区千早口ノ割 500)

表 1 試料の化学成分

1) Ti-O₂-Fe

Fe (公称) %					
O ₂ 公称%	元素	0	0.15	0.30	0.50
0	Fe	0.03	0.16	0.35	0.54
	O ₂	0.08	0.08	0.08	0.08
0.15	Fe	0.03	0.16	0.32	0.53
	O ₂	0.17	0.16	0.18	0.18
0.30	Fe	0.03	0.15	0.32	0.54
	O ₂	0.32	0.37	0.38	0.39
0.50	Fe	0.03	0.14	0.32	0.55
	O ₂	0.48	0.49	0.51	0.52

2) Ti-N₂-Fe

Fe (公称) %					
N ₂ 公称%	元素	0	0.15	0.30	0.50
0	Fe	0.01	0.14	0.27	0.48
	N ₂	0.004	0.005	0.006	0.006
0.15	Fe	0.01	0.16	0.30	0.48
	N ₂	0.16	0.16	0.14	0.17
0.30	Fe	0.02	0.16	0.26	0.47
	N ₂	0.32	0.29	0.31	0.31
0.50	Fe	0.02	0.16	0.32	0.47
	N ₂	0.49	0.50	0.52	0.56

3) Ti-C-Fe

Fe (公称) %					
C 公称%	元素	0	0.15	0.30	0.50
0	Fe	0.01	0.16	0.35	0.54
	C	0.01	0.01	0.01	0.01
0.05	Fe	0.01	0.17	0.30	0.47
	C	0.051	0.06	0.05	0.06
0.10	Fe	0.01	0.16	0.28	0.49
	C	0.09	0.08	0.09	0.09
0.20	Fe	0.01	0.17	0.29	0.50
	C	0.17	0.16	0.18	0.19
0.30	Fe	0.01	0.17	0.31	0.49
	C	0.31	0.27	0.29	0.33
0.50	Fe	0.01	0.17	0.32	0.48
	C	0.42	0.39	0.43	0.51

乾燥後秤量し、腐食試験を行なった。

また、分極曲線測定に用いた試料は、研摩後対極面の大きさ 10×10 mm を残し、ビニルペイントを塗布し、乾燥後直ちに実験に用いた。

2.2 実験方法

常温の腐食試験は、広口薬品瓶を用い、腐食液 500 cc 中に 1 個の試料を浸漬し、10% HCl および 10% H₂SO₄ 水溶液について、14日間行なった。その間の液温は毎日朝、昼、夕方、の 3 回測定したところ、HCl 水溶液の温度は 20~26°C、H₂SO₄ 水溶液は 24~28°C であった。

高温腐食試験は、十分な冷却面積を有する堅型コンデンサー付 1 l フラスコを用い、500 cc の溶液中に試料 1 個吊し、5% HCl および 5% H₂SO₄ 沸騰水溶液中で 21 時間の腐食試験を行なった。なお、上記常温および沸騰腐食試験はすべて同一条件に対し、3 個の試料を用い、そ

の重量減を測定して、腐食量を求めた。

陽極分極曲線の測定は、液温 24~26°C の 10% HCl 水溶液中に約 20 分アルゴンガスを通して十分脱気し、その後 Gerischer 型のポテンシオスタットを用いて一点 5 分の準定常法によって陽極分極曲線を測定した。照合電極には飽和カロメル電極を使用し、極間距離 50 mm で無攪拌にて行なった。測定点は、-0.5 V~-0.1 V の範囲では 0.05 V ずつ電位を上げ、-0.1 V~+0.2 V の範囲では 0.1 V ずつ電位を上げ、+0.2 V 以上では 0.2 V ずつ電位を上げた。上記いずれの場合も各電位に 5 分間保ってから電流を読んだ。すなわち、活性領域では不動態への変化をよく追跡するために電位間隔を小さくし、その後は徐々に電位間隔を大きくするように選んだ。

3. 実験結果および考察

3.1 Ti-O₂-Fe 系の耐食性

等軸 α 組織を有する試料の常温および高温 HCl 並びに H₂SO₄ 水溶液に対する腐食試験結果を図 1、図 2 に、900°C 熱処理材の高温腐食試験結果を図 3 に示す。これらの結果から、常温腐食試験においては、O₂ 量が多くなるにつれ耐食性はわずかに良くなる傾向を有するが、高温沸騰水溶液においてはほとんど変わらない。それゆえ、チタン中の O₂ は、W. R. Fischer および W.

図 1 HCl に対するチタンの耐食性に及ぼす O₂ および Fe の影響

○: Fe 0% 配合, ●: Fe 0.15% 配合
△: Fe 0.30% 配合, ○: Fe 0.50% 配合

図 2 H_2SO_4 に対するチタンの耐食性に及ぼす O_2 および Fe の影響

○: Fe 0% 配合, ●: Fe 0.15% 配合
△: Fe 0.30% 配合, ○: Fe 0.50% 配合

図 3 HCl および H_2SO_4 に対するチタン (900°C 熱処理材) の耐食性に及ぼす O_2 および Fe の影響

Knorr¹⁵⁾ の報告にあるごとく, 2.5% H_2SO_4 の高温腐食試験において, 0.6% の O_2 量まではなら影響がないというデータと同様本実験においても O_2 はチタンの耐食性に影響を及ぼさないものと考えられる。しかし, 900°C 熱処理を行ない α 組織と β 組織の混在するような組織を有する試料は O_2 量の影響に関しては, 等軸 α 組織を有する試料と同様の傾向を有するがその腐食量は 1.5~3.5 mg/cm²/hr, と α 組織の場合に比べ 3~4 倍多くなり, 金属組織もチタンの耐食性に大なる影響を与える因子であると考えられる。

Fe の微量添加による影響は, Fe を添加しないものより, 添加したものの方が R. Fischer¹⁵⁾ らの報告と同様腐食量はやや多くなる。本実験においては Fe の添加量が多いほどほぼ平行的に腐食量が多くなり, この傾向は HCl, H_2SO_4 , および液温によっても変わらない結果を示した。

次に, 常温の HCl 水溶液について, 陽極分極曲線を測定した結果を図 4, および図 5 に示す。図 4 は O_2 の影響について実験した結果で, 10% HCl 水溶液においては, 外部陽極電流の極大値は小さく, チタン中の O_2 が多くなるほど耐食性が向上するような挙動を示す。また不動電位域が狭く, -0.1 V の電位以上では電流密度が高くなる傾向を示した。そこで, 繰り返し実験を行なっても同様の傾向を示すので H_2SO_4 水溶液について同様の測定を試みたところ M. Stern¹⁶⁾ の報告と同じ傾向を示

図 4 10% HCl 水溶液中における Ti- O_2 系の分極曲線

○: Ti-0.17%O₂-0.01%Fe, ●: Ti-0.16%O₂-0.16%Fe
 △: Ti-0.18%O₂-0.32%Fe, ▲: Ti-0.18%O₂-0.53%Fe

図 5 10% HCl 水溶液中における Ti-O₂-Fe 系の極化曲線

○: Fe 0% 配合, ●: Fe 0.15% 配合
 △: Fe 0.30% 配合, ○: Fe 0.50% 配合

図 7 H₂SO₄ に対するチタンの耐食性に及ぼす N₂ および Fe の影響

○: Fe 0% 配合, ●: Fe 0.15% 配合
 △: Fe 0.30% 配合, ○: Fe 0.50% 配合

図 6 HCl に対するチタンの耐食性に及ぼす N₂ および Fe の影響

○: Fe 0% 配合, ●: Fe 0.15% 配合
 △: Fe 0.30% 配合, ○: Fe 0.50% 配合

図 8 HCl および H₂SO₄ に対するチタン (900°C 熱処理材) の耐食性に及ぼす N₂ および Fe の影響

図 9 10% HCl 水溶液中における Ti-N₂ 系の分極曲線

図 11 HCl に対するチタンの耐食性に及ぼす C および Fe の影響

図 10 10% HCl 水溶液中における Ti-N₂-Fe 系の分極曲線 図 12 H₂SO₄ に対するチタンの耐食性に及ぼす C および Fe の影響

図 13 HCl および H_2SO_4 に対するチタン (900°C 熱処理材) の耐食性に及ぼす C および Fe の影響

すにもかかわらず、チタンの HCl 水溶液については、図 4 のごとくなる。これはチタンの HCl に対する腐食機構が H_2SO_4 水溶液に対する場合とは相違するものがあることを暗示するものであると考えられる。同様に、 O_2 0.15% 配合の試料について、Fe 添加量の影響を陽極分極曲線の測定により求めた結果は図 5 の通りで、これより Fe 0.5% 配合のものを除いて、外部陽極電流の極大値が Fe の多いほど高い。このことは浸漬腐食試験同様、Fe 含有量の多いほどチタンの耐食性が悪くなる傾向を示すことを暗示するものであろう。

3.2 Ti- N_2 -Fe 系の耐食性

上記 3.1 同様、等軸 α 組織を有する試料の腐食試験結果を図 6、および図 7 に、900°C 熱処理材の高温腐食試験結果を図 8 に示す。これらの結果から上記 O_2 添加の場合より、 N_2 添加の場合は N_2 量が多くなるほど、明瞭にチタンの耐食性が約 1.5~3 倍良くなる。また、900°C 熱処理材の場合は α 組織の試料に比べて、 N_2 添加による耐食性向上は少ないが、上記同様耐食性を改善する傾向がある。また 900°C 熱処理材の腐食量は、 O_2 の場合同様、 α 組織の試料に比べて高い。

Fe の微量添加による影響は、Ti- O_2 -Fe 系同様 Fe を添加しないものより、添加した方が Fe の添加量が多

図 14 10% HCl 水溶液中における Ti-C 系の分極曲線

くなるほど、腐食量はやや多い傾向を有する。特に HCl 水溶液の場合には、Ti- O_2 -Fe 系も同じように Fe の多い方が平行的に腐食量が高い傾向を有する。

次に常温の HCl 水溶液について、陽極分極曲線を測定した結果を図 9 および図 10 に示す。図 9 は N_2 の影響について実験した結果で、外部陽極電流の極大値は -0.4 V 付近にあるが、 N_2 量の多いほど小さくなる。すなわち、チタン中の N_2 量の多いほど耐食性が向上するような挙動を示す。またその傾向も Ti- O_2 -Fe 系と同様不動態域が狭く、+側の電位においては電流密度が高くなる傾向を有する。

図 10 より Fe の添加量が多いほど、外部陽極電流の極大値が高く、浸漬腐食試験同様、Fe はチタンの耐食性を悪くするような挙動を示した。

3.3 Ti-C-Fe 系の耐食性

上記 3.1 および 3.2 同様、等軸 α 組織を有する試料の腐食試験結果を図 11 および図 12 に、900°C 熱処理材の高温腐食試験結果を図 13 に示す。HCl および H_2SO_4 水溶液の常温腐食試験では N_2 添加の場合と同じように、C の添加量が多くなるほどチタンの耐食性は良くなる。たとえば 0.42% C を含有する試料は、添加しなかったものの腐食量の半分に近くなり、耐食性の良いことがわかる。このことは、高尾、土屋、中野らの各種薬品に

○: Ti-0.17% C-0.01% Fe, ●: Ti-0.16% C-0.17% Fe
 △: Ti-0.18% C-0.29% Fe, ▲: Ti-0.19% C-0.50% Fe
 図 15 10% HCl 水溶液中における Ti-C-Fe 系の分極曲線

対する腐食試験においてもCの含有量が多くなるほど、チタンの耐食性が良いという結果¹⁵⁾も全く同じ傾向である。

しかし、Feを更に添加した場合は、Ti-O₂-Fe系およびTi-N₂-Fe系の場合と異なり、Feの添加量が多いほど、Feを添加しなかった場合に比べ数段耐食性が良い。これは試料表面の状況は他の場合に比べ明瞭に異なり、金属光沢を有し、明らかに耐食性がすぐれていることを証明するものである。そこでこれらの試料のうちTi-0.5% C-0.15% FeおよびTi-0.1% C-0.5% Feを配合したものの粉末について、X線回折により調査した結果、前者には、TiC、Fe₂C、FeCが、後者にはTiC、Fe₂Cが認められ特にTiCの存在は明瞭であるが、Fe₂C、FeCについては弱い線しかでないので耐食性に有効な働きをしている因子であると断言できない。しかし、TiCの存在がチタンの耐食性を良くし、またTiとFeの金属間化合物が更に共存すればいっそうチタンの耐食性が良くなるといえる。

高温腐食試験において、α組織の試料は、Ti-N₂-Fe系と同じようにCの添加量が多いほど耐食性は良くなる傾向を有する。Feをさらに添加した場合は、Ti-N₂-Feと同様その添加量の多いほど耐食性は悪くなる。また900°C熱処理材において、Feを添加しなかった試料のうち0.3%以上Cを含有するものは、特に耐食性が良く

なり、α組織の場合の腐食量に近い値を示す。このように常温と高温の腐食傾向の相違は温度による腐食速度の相違がこのような結果を招いたものであらうと考えられる。

次に常温のHCl水溶液中において、チタン中のCの影響について陽極分極曲線を測定した結果を図14に、C 0.2%添加した試料のFe添加の影響について測定した結果を図15に示した。これによればCの添加は、チタンの耐食性向上に役立ち、Feの添加は耐食性を劣化させる傾向を示すことになり、前記の浸漬腐食試験結果と相違するが、CとFeの金属間化合物の選択腐食を測定したのではないかと考えられる。しかし、このことは今後に残された問題点として、更に検討する必要がある。

4. 結 び

1) O₂はチタンの耐食性を劣化させず、いくぶん良くする傾向がある。

2) N₂は、O₂以上にチタンの耐食性を改善する効果がある。

3) Cは、N₂同様、チタンの耐食性を改善する。

4) Feは、一般にチタンの耐食性を劣化せしめる傾向があるが、Cと共存する場合、Fe₂CあるいはFeCのような低位のFeとCの金属間化合物を生成し、チタンの耐食性を向上するような結果を得たが、分極曲線測定結果と相違する点もあるので、更に検討しなければならない。

5) 900°C熱処理材は標準α組織のチタンに比べて耐食性が劣る。それゆえ、チタンの金属組織もその耐食性に影響を及ぼす因子と考えられる。

5) ポテンシオスタットによって、分極曲線を測定した結果もCとFe共存の場合以外は、浸漬腐食試験と同様の傾向を有する。(昭和41年3月18日受理)

文 献

- 1) M. F. Straumnis & P. C. Chen.: *Corrosion*, 7, No. 7, 229~37 (1951) July
- 2) L. B. Golden, I. R. Lane & W. L. Acherman: *Ind. Eng. Chem.*, 44, No. 8, 1930~39 (1952) Aug.
- 3) M. G. Fontana: *ibid.*, 46, No. 7, 103A (1954) July
- 4) P. J. Gegner & W. L. Wilson: *Corrosion*, 15, No. 7, 341t~50t (1959) July
- 5) 近藤豊: 住友金属, 7, No. 1, 35~40 (1955) Jan.
- 6) 近藤, 鈴木(脩): 住友金属, 7, No. 4, 187~95 (1955) Oct.
- 7) O. Rüdiger, W. R. Fischer & W. Knorr: *Z. Metallk.*, 47, Ht. 8, 599~604 (1956)
- 8) 吉田, 岡本, 荒木: 日本金属学会誌, 21, No. 3 183~86 (1957)
- 9) 西村, 平松: チタニウム, 6, No. 6, 151~60 (1958) June
- 10) 西村, 平松: チタニウム, 6, No. 7, 175~83 (1958) July
- 11) M. Stern & H. Wissenberg: *J. Electrochem. Soc.*, 106, No. 9, 759~64 (1959) Sept.
- 12) J. R. Cobb, et al.: *ibid.*, 99, No. 1, 13~15 (1952) Jan.
- 13) 鈴木(脩): 住友軽金属技報, 5, No. 2, 95~104 (1964) Apr.
- 14) W. R. Fischer & W. Knorr: *Werks. Korr.*, 12, Ht. 10, 597~607 (1961) Okt.
- 15) 高尾, 土屋, 中野: 防蝕技術, 5, No. 4, 159~69 (1956) Apr.
- 16) M. Stern & H. Wissenberg: *J. Electrochem. Soc.*, 106, No. 9, 755~59 (1959) Sept.