チタンが点食によく耐える理由について*

森 岡 進** 梅 園 昭 巳**

On the Pitting Corrosion Resistance of Titanium

Susumu Morioka and Akimi Umezono

The anodic behaviour of the pure titanium in acid, neutral, and alkaline solutions was studied both in the presence and absence of halogen ions. The polarization curves showed that Cl^- ion does not discharge at the titanium anode, showing a

very high discharge overvoltage on titanium, and so does not prevent the passivation of titanium. The effect of halogen ion on the passivation of anode metal and the pitting corrosion resistivity of titanium were discussed.

1. 結 言

チタンは酸化作用によって不動態化しやすく、一般に耐食性がすぐれ不銹鋼に似ているが、海水中などで点食を生じないことは不銹鋼よりもすぐれている。しかしチタンが点食に強い理由についてはっきり述べたものを見ない。ハロゲンイオンを含む酸性、中性およびアルカリ性溶液中でチタンの陽極分極の様子を調べた実験結果に基づいてこの問題を考えてみよう。

2. 実 験 結 果

(1) 水中および硫酸中の自然電極電位

順序として水中の自然電極電位の時間的変化を測定すると第1図のごとくなる。チタンを脱脂、研磨して直

ちに水中に浸漬してその瞬間から電位を測定した。

チタンは活性な金属であるから水と反応して(1)式のごとくチタニルイオン TiO^{++} となり、その水酸化

物の溶解度積は小さいから直ちに(2)式のごとく水酸化物になり、この皮膜のために電位は時間と共に貴になる。

電気伝導度のきわめて小さい蒸留水中では週期的変化をしながら次第に貴になり、水道水のように電気伝導度が少し大きくなると週期的変化の週期が小さくなり、更に電気伝導度が大きくなると硫酸中のように週期的変化はしなくなる。硫酸が濃くなると $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じないし、大気中で生じていた酸化皮膜も溶解するために時間と共に卑になる。 $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 中ではその中間ではじめは少し貴になるが長時間後には卑になる。

(2) 硫酸水溶液中の陽極分極

第1図の硫酸浸漬 30 min の状態から陽極分極をすると第2図の分極曲線が得られる。 0.02N および $0.2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ のごとく大気中で生じていた酸化皮膜が溶けな

い溶液中では、最初印加電圧と共に分極が進み、約1.8Vに達すると酸素放電によって電流が通って分極が止

第2図 硫酸中におけるチタンの陽極分極曲線

る。 4N および $8\text{N-H}_2\text{SO}_4$ のごとく大気中で生じていた酸化皮膜が溶けてしまう溶液中では、最初はチタンの陽極の溶解によって電流が通り、一定の高い電流密度に達すると溶解が止り酸化皮膜が生じはじめるため急

第1図 蒸留水、水道水および硫酸中におけるチタンの電位-時間曲線

* 学振腐蝕防止第97委員会月例会議(昭34.4.16)報告

** 東北大学工学部金属工学科

に分極が進む。その途中約 1.8 V に達しても酸素放電を示さないで分極が進行する。2N-H₂SO₄ 中では両者の間で、最初印加電圧と共に分極が進むが、1.8 V に達しても酸素発生を示さない。

この結果から大気中で生じたチタンの酸化物皮膜は電気伝導性があるが、陽極酸化によって生じた酸化物皮膜は電気伝導性がないことがわかる。2N-H₂SO₄ 中では分極が進行している間に大気中で生じていた酸化物皮膜が次第に陽極酸化皮膜に変化し約 1.8 V に達したときには全部変化し終わっていることが知られる。

(3) ハロゲンイオンを含む水溶液中の陽極分極

電解液には次の各溶液を用いた。X はハロゲンを示す。

- (1) 2N-H₂SO₄ および 2N-H₂SO₄+0.1mol/l KX
- (2) 0.1mol/l KX の中性水溶液
- (3) N-KOH および N-KOH+0.1mol/l KX

まず白金極を用いてこれらの各溶液中で陽極分極を行な

った結果第3図 ハロゲンイオンを含む酸性中性及びアルカリ性溶液中における白金の陽極分極曲線図のごとくである。すなわちいずれの溶液においても溶液に含まれる陰イオンのうち最も低い電位で放電し得るイオンの放電だけが現われる。

チタン極を用いて陽極分極を行なった場合は少し複雑であるから酸性、中性、アルカリ性に分けて示すと第4～6図のごとくである。いずれも溶液につけた瞬間から1mA/cm²の電流密度で表面酸化物を30

第4図 ハロゲン塩 0.1 mol/l を含む2N-H₂SO₄ におけるチタンの陽極分極曲線

第5図 ハロゲン塩 0.1mol/l の中性水溶液中におけるチタンの陽極分極曲線

に酸素放電を示さない。2N-H₂SO₄ に KBr, KI を加えるとそれぞれ Br⁻ イオン、I⁻ イオンの放電を示すが KCl を加えても Cl⁻ イオンの放電を示さない。これは白金極の場合と特に異なる点である。KF を加えた場合は、弗化水素酸は弱酸であるから未解離の HF を生じ、これによって TiO₂ も Ti も溶ける。ゆえにこの場合だけは最初チタンの陽極的溶解によって電流が通り約 3 mA/cm² に達すると溶解が止んで急に分極が進み、酸素放電も弗素放電も示さない。

中性溶液 (第5図) においては、KF および KCl 溶液中ではいずれも 酸素の放電だけを示し、KI 溶液中では I⁻ イオンの放電を示し、KBr 溶液中ではチタンの電

第6図 ハロゲン塩 0.1 mol/l を含む N-KOH におけるチタンの陽極分極曲線

位は酸素放電電位と臭素放電電位との間を急速に振動し、点食を生じ、液中には白色コロイド状のチタン水酸化物が浮遊するようになる。アルカリ性溶液 (第6図) においてはいずれも酸素の放電だけを示す。I⁻ イオンだけはアルカリ性溶液中でも酸素より低い電位で放電すべきであるのにその放電は分極曲線上に認められない。

3. 考 察

ハロゲンイオンを含む溶液中における陽極分極実験の結果をまとめると第7図のごとくなる。すなわち白金極を用いたときの各陰イオンの放電電位は理論値よりは少し貴な値であるが放電の難易の順序は理論的に考えられる順序になっている。ところがチタン極を用いたときは各イオンの放電の過電圧が白金極におけるよりも大きくて、それぞれの放電電位が総体的に貴になっているが、特に著しいことは Cl^- イオン放電の過電圧が非常に大きくて酸性および中性溶液から Cl^- イオンの放電を見ないことである。またアルカリ性溶液から I^- イオンの放電を見ないことである。

第7図 白金極およびチタン極における酸素およびハロゲンの放電析出電位 (100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ における電位で比較)

チタン陽極から Cl^- イオンを放電しないことはチタンと酸素との親和力が塩素との親和力よりも著しく強くて OH^- イオンあるいは SO_4^{2-} イオンの吸着-放電が優先することを示すものである。不動態化した不銹鋼陽極においては白金極の場合と同じように酸素よりも Cl^- イオンの放電が容易であり¹⁾、また不銹鋼は海水などの Cl^- イオンを含む溶液中で点食を生ずることが知られている。チタンでも前述のごとく Br^- イオンを含む中性溶液中では Br^- イオンの放電が起り点食を生ずる。以上の関係を考えて、チタン面で Cl^- イオンが放電しないことが Cl^- イオンを含む溶液中で点食を生じない原因であると考えられる。チタン面における Cl^- イオンの放電は非常に高電位であるらしく Hall & Hackerman²⁾ によれば 10 V (対 S. C. E.) で点食が生じはじめるという、大塚氏³⁾ によれば塩化カリ水溶液中で 2 枚のチタンの間に電圧をかけると 12 V になってはじめて陽極に点食が生じたと報告されている。

ハロゲンイオンは一般に金属の不動態を妨げて点食の原因になるがまずその理由から考える必要がある。普通の考え⁴⁾ では Cl^- イオンは小さいイオンで貫通力が大きいから皮膜の欠陥に侵入して金属を侵し活性化すると説

明しているのであるが、もしそうならばチタンは Br^- イオン溶液中で点食を生ずるのであるからイオンの大きさのほとんど同じである Cl^- イオン溶液中でも点食を生ずるはずである。ところが Cl^- イオン溶液中では点食を生じないのであるから、 Cl^- イオンは貫通力が大きいという考え方は誤である。チタン表面で Br^- イオンは放電するが Cl^- イオンは放電しないことに点食発生の有無の原因を求めるべきであろう。今陽極酸化によって不動態化した金属表面に陰イオンが放電する反応についてまず考えてみると、たとえば $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH} + \text{e}^-$ のごとく、これは電子を放出する反応である。この遊離された電子は不動態化によって生じた酸化物皮膜を透って金属に達するが、その電子の透った道は電気伝導度の大きい、金属イオンの通り易い一つの欠陥となって、これを通じて金属イオンが皮膜表面に達し易くなる⁵⁾。もし酸素を含む陰イオンの吸着-放電ならば欠陥を透って皮膜表面に拡散してきた金属イオンは吸着陰イオンと結合して酸化物となり、皮膜の生長または皮膜欠陥の補修をするから不動態は破れない。

ところがハロゲンイオンの吸着-放電の場合には不溶性塩を造らないから欠陥は補修されないでそこに電流が集中して点食にまで発展する。最も普通に存在し、しかも酸素よりも放電しやすいハロゲンイオンは Cl^- イオンであるが、チタン表面では前述のごとく Cl^- イオンは放電しないために、チタンの場合には Cl^- イオンの存在は点食の原因にならないわけである。チタンが点食に強いというのはこのような理由に基づくと考えられる。

4. 要 約

腐食液中の塩素イオンは、金属が活性で腐食している場合には水酸化物のような反応生成物の膠質粒子の凝結力や溶解度に影響を及ぼすことによって間接に腐食度に影響を及ぼすが、不動態金属の場合には放電するかどうかによって不動態を破るかどうかの影響を及ぼす。すなわち放電は不動態皮膜に欠陥を生ぜしめるから、不溶性塩を造らない陰イオンが放電するときには点食にまで発展する。チタンが塩素イオンを含む溶液中で点食を生じないのは、チタンと酸素との親和力が非常に大きいために酸素の吸着-放電が優先して、塩素イオンの吸着-放電を生じないからである。

文 献

- 1) 森岡, 崎山: 日本金属学会誌, 18, 643, 647 (1954); 電気化学, 25, 191 (1957).
- 2) C. D. Hall et al: *J. Phys. Chem.*, 57, 262 (1953)
- 3) 大塚: 防蝕技術, 8, 3号, 108頁, 討論欄 (昭和34年).
- 4) たとえば S. C. Britton et al: *J. Chem. Soc.*, 1930, 1781.
- 5) H. E. Haring: *J. Electrochem. Soc.*, 99, 30 (1952).