窒化チタンのふっ酸中での腐食*

高橋 教司**, 林 博行**

**製品科学研究所

Corrosion of Nitrided Titanium in Hydrofluoric Acid*

Kyoji Takahashi** and Hiroyuki Hayashi**

**Industrial Products Research Institute

Nitrided titanium composed of multilayers of different nitrogen contents was easily corroded in hydrofluoric acid, although it showed high corrosion resistance in hydrochloric and sulfuric acids. Corrosion potential of every layer were very low in hydrofluoric acid in comparison with those in hydrochloric acid. This can be attributed to the extreme decreasing of simple Ti ions in the solution, because of formation of a complex ion in hydrofluoric acid. The existence of the complex ion was proved by the experiment using an anion exchange resin substituted with F ion. It was also verified by coulometry that a part of the complex ion consisted of lower valency Ti than Ti (IV), which was assumed to be Ti (III).

1. ま え が き

チタンを窒素で高温窒化処理した時、その表面にチタンと窒素の化合物層と固溶層が形成されるが、それらは塩酸、硫酸等の非酸化性酸中において、チタンに比べ優れた耐食性を有すること、わけても化合物層の最表面に形成される TiN より高次の窒化物は、その下層にある TiN や Ti₂N に比べ、一段と耐食性に優れていることなどを既報¹⁾で明らかにした。しかしながら、一連の酸中での腐食の研究²⁾過程において、同じ非酸化性の酸であってもふっ酸中では、窒化処理チタンが非常に小さい耐食性しか持たないことが認められた。この原因としては、ふっ酸中でのチタンの腐食の研究において、Straumanis ら^{3,4)}がその生成を示唆しているチタン錯体が関与していると考え、その生成の解明を中心に、窒化処理チタンの溶解機構についての検討を行なった。

2. 実 験 方 法

2.1 試験片の作成

既報^{1,2)}と同様、市販のチタン板 (JIS 1 種, 板厚 1 mm) を 19×40 mm に切り、エメリー紙で 06 まで順次研磨し、ベンゼン、アセトンの順で清浄にした後、精製窒素

ガス封入の横型電気炉で窒化処理した。ただし、窒化処理条件は 1000°C, 3 h 一定とした。

2.2 腐食電位

窒化処理試験片は、ビニル被覆した銅線に接続したワニロではさみ、その上をテフロンテープで覆った後ミクロクリスタリンワックスを溶融塗布して電極とした。腐食容器並びにルギン管はふっ酸に侵されないため、ポリエチレン製とした。また、電位の測定には飽和甘こう電極を照合電極として、入力抵抗 10¹⁴Ω 以上のエレクトロメータ (タケダ理研製) を用いた。

2.3 チタンの分析

溶出チタンの分析は既報^{1,2)}と同様、ジアンチピリルメタンを用いる吸光度法を採用したが、F⁻を含む溶液においては発色が妨害されることが判明したので、発色に先立ち次のような前処理を施すこととした。すなわち、検液と過剰の濃硫酸を白金のつぼにとり、硫酸の白煙が生じるまで加熱して F⁻を HF の形で蒸発させ、チタンを Ti(SO₄)₂ の形にして冷却後発色させた。

2.4 イオン交換

溶出チタンの電荷の正負をみるため、イオン交換樹脂を使用した。アニオン交換樹脂としては、Wood ら⁵⁾がふっ酸中の 4 価チタンの錯体の吸着に用いた、アンバーライト IRA 400 を NaF 溶液により F 置換したものを、またカチオン交換樹脂としてはアンバーライト IR 120 B を用いたが、それぞれの樹脂の交換容量の実測値は、3.25 meq/g および 2.36 meq/g であった。

* 窒化チタンの腐食 (第 3 報) (Corrosion of Nitrided Titanium: 3rd Report) 1976 年 5 月本協会 '76 春期大会にて発表

** 〒144 東京都大田区下丸子 4-21-2 (4-21-2, Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo 144, Japan)

2.5 電量滴定

Fig. 1 に示すような容量約 120 ml のガラス製滴定セルを用い電量滴定を行なった。この時、電解陽極、電解陰極および指示電極は白金板を用いた。また、陰極室の底部には厚さ約 2 mm の 3G ガラスフィルタを設け、陽極室と分離した。電解は定電流電源を用いて定電流で行ない、電量はクーロンメータ(北斗電工製)で読み、終点の検知は飽和甘こう電極を照合電極として電位法によった。これらの回路図は Fig. 2 に示す通りである。

2.6 チタン錯体の比色分析

チタンをふっ酸中に溶解した時生じる黄緑色の化合物の比色分析は分光光度計(島津製 DOUBLE-40)を用い、700~400 nm の範囲について行なった。ただし、吸光セルは透明な測定波長範囲に特異な吸収を持たない、プラスチック製のもの(西独 Waltersarstedt 社製)を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 腐食電位

1, 0.5, 0.1 および 0.05% と 4 段階に濃度を変化させたふっ酸の室温における開放状態および窒素ガスによる脱気状態で、試験片の腐食電位を測定した結果を Fig. 3 に示す。既報¹⁾の塩酸および硫酸中での腐食電位の場合、0V 附近に比較的電位が安定した部分があり、或る時間経過した後電位の急降下を示すのに対し、ふっ酸中ではこの安定部分がなく、直ちに降下が起こり、その速度は濃度が大きなるほど大きくなる。このことは、化合物層の最表層を形成する TiN より高次の窒化物がふっ酸に対しては、塩酸や硫酸の場合のように耐食性をもたない

Fig. 1. Titration cell.

Fig. 2. Circuit diagram of coulometric titration.

ことを意味している。窒素ガスで脱気した場合、ふっ酸の濃度によって電位は異なるが、 $-750 \sim -650$ mV で電位はいったん安定な状態となる。この部分で、試験片は TiN 特有の黄金色を保っているが、さらに時間が経過すると再び電位降下が起こり、水素ガスがはげしく発生し、TiN の黄金色は失われる。しかしながら、開放状態での腐食電位は脱気の場合のそれと比べてほとんど平坦な部分が見れることなく降下を続け、最終的な安定電位である ca. -1 V になるのは脱気のものより早い。脱気状態で腐食電位を測定したものだけに付き、それぞれ電位が変化した部分で溶出チタン量を測定した結果を Fig. 4 に示す。これから明らかにように、いずれのふっ酸濃度においてもチタン量はほぼ指数函数的に増大している。このことは、窒化処理チタンがふっ酸においても、表面ほど耐食性であることを示している。

Fig. 3. Change in corrosion potential of nitrided Ti in various concentrations of HF.

Fig. 4. Amount of Ti dissolved from nitrided Ti in various concentrations of HF.

Table 1. Results of analysis of Ti after standing for 30 min with and without adding ion exchange resins to 1% HF, in which nitrided Ti had been dissolved.

Corrosion time (hr)	Corrosion potential (V)	Analytical value of Ti (mg/ml)		
		Anion (1) exchange resin	Cation (2) exchange resin	No exchange resin
1.5	-0.55	—	0.00149	0.00153
2.5	-0.60	—	0.00418	0.00467
4.0	-0.95	—	0.0347	0.0415
4.5	-1.00	—	0.1010	0.1187

(1) Amberlite IRA-400

(2) Amberlite IR-120B

3.2 イオン交換

塩酸中での腐食電位と比較した時、ふっ酸中での腐食電位は全般的に低く測定される。すなわち、沸騰 20% 塩酸中では TiN の電位がほぼ -400 mV、変態 β -Ti 層と思われる部分での電位がほぼ -600 mV であるのに対し、室温 1% 脱気ふっ酸中でのそれらは、ほぼ -750 mV と -1050 mV である。この腐食電位の低下は、ふっ酸中ではチタンが可溶性錯イオンの形をしており、チタンイオンの活量が極端に低下するためアノードの溶解電位が低下することに起因していると考え、交換樹脂を用いて錯イオンの存在を実証した。すなわち、F 置換のアニオン交換樹脂およびカチオン交換樹脂各 1g に、1% 開放ふっ酸中で試験片を腐食した場合の各腐食段階における腐食液の所要量を加え、30 分放置後チタン量を分析した。その結果は Table 1 に示す。これからも明らかなように、F 置換のアニオン交換樹脂と共存させた腐食液は全く発色せず、カチオン交換樹脂と共存させたものは、直接発色させたものに比べ、ほとんど等しいか或いはわずかに小さい分析値を示している。今、チタンのふっ素錯体を TiF_m^{n-} で表わすと、それとチタンイオンとの間には

なる平衡が考えられるが、上記の分析結果はこの平衡がほとんど左辺に片寄っていることを定性的に示している。すなわち、F 置換のアニオン交換樹脂を用いた時、残液からチタンが検出されないことは、 TiF_m^{n-} が極く短時間に同樹脂に吸着されるということであり、このことだけからも、液中のチタンがほとんどこの形で存在することが伺える。さらに、カチオン交換樹脂を用いた時、大部分のチタンが検出されるということは、 $\text{Ti}^{(m-n)+}$ が極めて微量しか存在せず、それが徐々に吸着されて平衡が右辺にすべて移行するには相当な時間を要することを示すものであり、上記推定の裏付けをなしている。

3.3 電量滴定

前述のイオン交換樹脂を用いた実験で、チタンが錯イオンになっていることが認められたが、それが何価の電荷をもつ錯イオンであるかは不明である。一般にチタン

のふっ素錯イオンとしては、4 価チタンの錯イオンである TiF_6^{2-} が知られているが、もしこれより低電荷のチタンの錯イオンが存在するならば、それは (2) 式により酸化され、電量滴定が可能ならずである。

ただし、それが 3 価のチタンの錯イオンであるならば、 Ti^{3+} の配位数は Ti^{4+} のそれと同じく 6 である⁹⁾から、(2) 式は (3) 式のように簡単化される。

以上のごとき考察をもとにふっ酸での腐食液を電量滴定することとしたが、それに先立ち、陽極室の支持電解液と終点電位の検討を行なった。多くの電量滴定において、陽極室の支持電解液には $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液が使用されるが、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ は F^- と反応して CeF_3 を沈でんすることが認められたので、 $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いることとした。しかしながら、単にそれだけであると腐食液を採取して添加した時、(1) 式で示した平衡が右辺に移行するためと思われるが、綺麗な滴定曲線が描けない。これを防ぐためには、腐食液中で保たれている平衡をくずさないだけの F^- が支持電解液中に存在すれば良いわけであり、陽極室の支持電解液としては最終的に、0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2$ M $\text{KBr} + 0.2$ M NaF 溶液を用いることとした。次に終点電位であるが、滴定曲線が電位の立上りを示す点で電解電流を切り、電位がその点で停止したままの時は、再び極く短時間電解を行なうという方法を繰返し、電位が一気に 700 mV 位まで上りきってしまう

Fig. 5. Titration curve at 0.2 milliamperes.

Table 2. Coulometric and colorimetric analyses of Ti dissolved from nitrided Ti in 1% HF.

Corrosion time (hr)	Corrosion potential (V)	Analytical value of Ti (mg/ml)		Ratio (B/A) %	Condition of corrosion
		colorimetry (A)	coulometry (B)		
1.4	-0.72	0.000436	—	—	deaerated
4.0	-0.76	0.00215	0.000819	38	
5.0	-0.94	0.0137	0.00645	47	
6.0	-1.00	0.464	0.357	77	
2.0	-0.59	0.00166	—	—	air-opened
2.9	-0.73	0.00925	—	—	
3.5	-0.97	0.0747	0.00886	12	
4.4	-1.04	1.259	0.945	75	

最低電位をその点と定めることとしたが、それは飽和甘こう電極照合で 210 mV であった。

上記の検討結果をもとに、陰極室の支持電解液として 15%(NH₄)₂SO₄ 溶液を用い、腐食液のイオン濃度に応じ、0.1~2 mA の範囲で一定の電解電流を定め、開放状態および窒素脱気状態での 1% ふっ酸腐食液を各段階で電量滴定した。滴定曲線の 1 例を Fig. 5 にまた滴定結果を Table 2 に示す。なお、滴定結果からのチタン量の計算は、酸化される錯イオンを 3 価のチタンの錯イオンであると仮定して行った。また、電量滴定によるチタン量の欄の——記号は、腐食液を支持電解液に加えた時、電位の低下がなかったものである。Table 2 から明らかなのは、脱気状態と開放状態では後者の方が遙かに腐食速度が大であるにもかかわらず、電量滴定が可能になるのは相当量のチタンが溶出してからである。これに反し、脱気状態では相当低いチタン溶出量の時から電量滴定が可能である。この事は、開放状態ではいったん TiF₆³⁻ として溶解したものが、主として溶存酸素により TiF₆³⁻ に酸化されることを示している。しかしながら、脱気状態においても電量滴定量が全チタン量と一致しないことは、TiF₆³⁻ が単に溶存酸素だけではなく、電極反応によっても酸化されているためと考えられる。

なおここで、酸化される錯イオンを 3 価のチタンの錯イオンであると仮定したが、これは、Staumanis らがふっ酸中でのチタンの腐食の研究において、発生する水素量の測定から、それは 3 価で溶解すると結論していることに主としてよっている。すなわち、彼等がチタンについて報告している腐食電位と、我々が測定した窒化処理チタンの固溶層における腐食電位とはほとんど等しく、少なくとも窒化処理チタンの固溶層は 3 価のチタンとして溶解していることは間違いない。さらに化合物層が溶解した溶液も、固溶層にまで腐食が到達している溶液も、電量滴定においては同じ一段の滴定曲線が描かれることから判断して、化合物層における腐食液中のそれも 3 価であると考えられる。なお、本研究における窒化処理チタンの化合物層の腐食過程では、水素発生がないか、ま

たはあったとしても微量で肉眼では認められず、彼等が行なったような水素量の測定は行なわなかった。

3.4 チタン錯体の比色分析

窒化処理チタンをふっ酸中で腐食した時、腐食が固溶層にまで達し、腐食量が大になると、腐食液は黄緑色に着色してみえる。分光光度計によりこの腐食液の吸光度曲線をとると、Fig. 6 のように、670 nm と 460 nm に 2 つの吸収ピークをもった曲線となる。一つの物質で長波長側と短波長側にそれぞれ吸収ピークをもつという事

Fig. 6. Absorption curve of titanium (III)-fluorine complex (Ti (III): 5.94 mg/ml).

Fig. 7. Correlation between absorbance and concentration of titanium (III)-fluorine complex.

実は、3 価コバルトおよび3 価クロムの錯塩の例⁷⁾から考えて、それだけでも、その物質が錯化合物である可能性を示している。これら2つのピークの吸光度が、どの程度の濃度範囲で Lambert-Beer の法則にあてはまるかを見るため、水素化チタンを窒素で脱気したふっ酸中で溶解し、検量線を作成したのが Fig. 7 である。これから明らかなように、測定範囲はほぼ 1~13 mg/ml であり、微量の錯イオンの定量には適用出来ない。

4. む す び

窒化処理チタンの耐食性は、ふっ酸中においても表面ほど大きく内部になるに従い悪くなるが、化合物層、固溶層のどの段階においても、塩酸中や硫酸中での耐食性に比べると極めて小さい。この原因としては、窒化処理チタンがすべての層で錯イオンとして溶解し、このためアノードの溶解電位が低下し、それに伴って腐食電流が増大するためであると推定した。チタン錯イオンの存在は F 置換のアニオン交換樹脂によって確認されたが、そのチタン錯イオンとチタンイオンの平衡は、ふっ素イオンが多量にある状態では、ほとんど錯イオン側に片寄っていることが、カチオン交換樹脂の使用により定性的に明らかにされた。この溶解錯イオンは、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBr} + \text{NaF}$ からなる陽極支持電解液を用いて電量滴定が可能

であり、4 価より低原子価のチタンのそれであることは明らかであるが、Straumanis の実験結果や上述の電量滴定が一段で終結することなどから、3 価チタンのものであると考え、さらに3 価チタンの配位数が6 であることより、その化学式として TiF_6^{3-} を推定した。なお、この錯イオンは腐食過程において、溶存酸素並びに電極反応によって酸化され、安定な TiF_6^{2-} となる。また、 TiF_6^{3-} 溶液は 670 nm と 460 nm にピークのある分光吸光特性をもっているが、その定量限界は約 1 mg/ml と極めて高い値であった。

(Received August 13, 1976)

文 献

- 1) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **24**, 231 (1975).
- 2) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **25**, 213 (1976).
- 3) M. E. Straumanis & C. B. Gill: *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 10 (1954).
- 4) M. E. Straumanis: *Metallwissenschaft u. Technik*, **7**, 85 (1955).
- 5) P. H. Woods & L. D. Cockerell: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1534 (1958).
- 6) 金子克美: 金属化学, **12**, 163 (1975).
- 7) 日本化学会編: “実験化学講座” No. 11 錯塩化学, p. 299, 丸善 (1956).