工業用純チタニウムの耐食性及び これに及ぼす炭素の影響について

草道 英武* 八木 芳郎** 湯河 透**
宮本 一雄** 中野 弘一**

THE CHEMICAL CORROSION RESISTANCE OF COMMERCIALLY PURE TITANIUM AND THE INFLUENCE OF ITS CARBON CON- TENT ON THE PROPERTY

HIDETAKE KUSAMITI* YOSIRO YAGI** TORU YUKAWA**
KAZUO MIYAMOTO** KOICHI NAKANO**

The influences of carbon content on the various properties of commercial pure titanium have been studied in our laboratory, and the report on the effects of carbon on the mechanical properties, fabricating properties and heat treatment properties was already published in the "Light Metals", No. 12 (Aug., 1954 issue).

This paper reports on the influence of carbon on the chemical corrosion resistance on the commercially pure titanium.

Titanium, which has excellent chemical corrosion resistance, is being utilized as a construction material in the field of chemical, petroleum and synthetic fibre industries in the place of the conventional corrosion resistant metals such as stainless steel, stellite and hastelloy. And reflecting the situation, various reports on the chemical corrosion properties of titanium have already appeared in domestic and foreign literatures.

We, also, conducted experiments on the property using the commercially pure titanium which was produced in our plant. Compared with previous papers on corrosion properties, our report is characterized in the following points:

- (1) The influence of carbon on the corrosion properties was studied.
- (2) The standard single electrode potential of titanium and other metal was calculated, and the corrosion resistance of titanium was examined from that view point.
- (3) The hydrogen and oxygen contents in specimens were analysed by the N.R.C. vacuum fusion gas analysis apparatus before and after dipping test.

As the result we obtained the following conclusion:

- (1) Kobe Steel Work's titanium has excellent corrosion resistance against almost all chemical reagents except the following cases:

a. HCl 20°C, >90%; boil, >1%	e. AlCl ₃ boil, >25%
b. HF	f. Oxalic acid boil, >0.5%
c. H ₂ SO ₄ 20°C, >70%; boil, >1%	g. Formic acid boil, >25%
d. H ₃ PO ₄ boil, >10%	h. Trichloroacetic acid 100°C 100%
- (2) Carbon content in the specimens has no influence on the corrosion properties when in the range of 0.05-0.12%.
- (3) As the result of theoretical calculation of the standard single electrode potential, it was clarified that the position of titanium in the ionization series was between aluminium and zinc.
- (4) By means of gas analysis by the N.R.C. vacuum fusion gas analysis apparatus it was confirmed that —
 - a. When titanium was dipped in the nonoxidizing acid such as HCl or H₂SO₄, the hydrogen content in the specimens increased remarkably, while oxygen content after dipping was nearly equal as before dipping.
 - b. When titanium was dipped in the oxidizing acid such as HNO₃, both hydrogen and oxygen contents did not increase and kept the original value.

(Received Oct. 8, 1955)

* 株式会社神戸製鋼所研究部研究課 ** 同所

* Kobe Steel Works, Ltd. Researching Div. ** ditto

1. 緒 言

筆者等は工業用純チタニウムの諸性質に及ぼす炭素の影響について研究を進めており、既に本誌 No. 12¹⁸⁾ (1954年8月)には機械的性質、熱処理性質に及ぼす炭素の影響について報告した。今回は耐食性質に及ぼす影響について報告したいと考える。

チタニウム(以下 Ti と省略)はその優れた耐食性の為今日、化学、石油、合成繊維等の諸工業において構造物材料として大幅に採用され従来の耐食合金にとつて代りつつある。

従つて Ti の耐食性に関する研究報告も既に内外の文献^{3)~16)}に多数発表され、又米国の Ti 関係会社のカタログ¹⁾²⁾にも相当詳細な耐食実験の結果が報告されている。

筆者等も当社製の工業用純チタニウムにつき浸漬試験を行い有機、無機各種の薬品に対する耐食性を検討したのでその結果を報告するが、従来発表されている報告と異なる点は既述の如く含有炭素量が耐食性にどのような影響を与えるかという観点から実験を行つた事である。それから又、単極電位の観点から Ti の耐食性に考察を加えた事、浸漬試験前後の試料を National Research Corporation 製の真空熔融ガス分析装置を用いてガス分析し、含有水素量及び酸素量の変化を検討して腐食経過を考察した事も従来の報告と異つている点と思われる。

2. Tiの単極電位の理論的考察

イオン化傾向の中で、Tiはどの位置にあるかはその耐食性を考慮する場合に先ず問題とすべき点であるが、この為には Ti の単極電位の値を知る必要がある。G. C. Kiefer等は既にこの値を実測しているが筆者等は Ti を含めて各種金属のこの値の理論的計算を試みた、すなわち先ず Van't Hoffに依れば起電力 E と化学平衡恒数 K の間には次の関係がある。

$$E = \frac{RT}{nF} (\ln K) \dots \dots \dots (1)$$

但し R: gas constant $1.99 \frac{\text{cal}}{(\text{mol})(\text{deg})}$

T: 絶対温度

F: Faraday 常数

n: 原子価

今 Ti/TiO₂/O₂ なる電池を考え、この電池にて Ti + O₂ ⇌ TiO₂ なる反応が行われると考えるとこの可逆反応の平衡恒数 K は次の如く算出される。即ち Nernst の近似式に依れば

$$\log K = \frac{\Delta H}{4.571T} + \Sigma V \cdot 1.75 \log T + \Sigma V \cdot C \dots \dots \dots (2)$$

但し ΔH = 反応生成熱

T = 絶対温度

ΣV = 反応の前後における分子数の変化

C = 常用化学恒数

であるから ΔH, T, ΣV, C がわかれば log K を求める事が出来る。扱 Landolt によれば

$$[\text{Ti}] + (\text{O}_2) = [\text{TiO}_2] + 225.3 \text{ kcal} \dots \dots \dots (3)$$

すなわち ΔH = 225.3 kcal であり、T は反応が常温で行われるとし簡単の為に T = 300°K とする、又 ΣV = 1 - 2 = -2, C は常用化学恒数表から O₂ の場合 2.8 であることがわかる。従つて

$$\log K = \frac{225300}{4.571 \times 300} - 1.75 \log 300 - 2.8 = 157.4$$

(1)式にこの値及び $R = 1.99 \frac{(\text{cal})}{(\text{mol})(\text{deg})}$ T = 300°K

n = 4 F = 96500 クーロンを代入すれば Ti/TiO₂/O₂ なる電池の起電力 E_{TiO₂} は

$$E_{\text{TiO}_2} = 2.36 \text{ Volt であることがわかる。}$$

次に H₂/H₂O(gas)/O₂ なる電池につき同様の考察を加えるとこの電池の起電力 E_{H₂O} は

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 1.22 \text{ Volt となる。}$$

従つて Ti/Ti⁺⁺⁺⁺ の単極電位 E は次の如くなる。

$$E = E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{TiO}_2} = -1.14$$

筆者等は同様の方法で各種金属の単極電位を計算しこれを Tabel. 1 に示した。なお同表には在来の文献にみられるこれらの値の実測値も併せて示したが両者の傾向は可なりよい一致を示している。

Table. 1 Standard single electrode potential (Volt)

Element	Theoretical value	Experimental value	Difference
Cu/Cu ⁺⁺	+0.46	+0.53	-0.06
Mg/Mg ⁺⁺	-1.93	-1.55	-0.38
Zn/Zn ⁺⁺	-0.44	-0.76	+0.32
Al/Al ⁺⁺⁺	-1.35	-1.70	+0.35
Ti/Ti ⁺⁺⁺⁺	-1.14	-0.86	-0.28
Sn/Sn ⁺⁺⁺⁺	-0.15	-0.05	-0.10
Cr/Cr ⁺⁺⁺⁺⁺	-0.58	-0.57	-0.10
Fe/Fe ⁺⁺	-0.01	-0.43	+0.42
Co/Co ⁺⁺	+0.15	-0.29	+0.44
Ni/Ni ⁺⁺	+0.18	-0.25	+0.43

この表から明らかな通り Ti の単極電位は Al より大きい Zn よりは小さく、すなわちイオン化傾向は Ti は Mg, Al よりも noble であるが Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn よりは base である。Ti をも含めたイオン化傾向を示すと次の如

くである。

base-----→noble

K, Na, Ca, Mg, Al, Ti, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni,

Sn, Pb, (H) Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

G. C. Kiefer⁵⁾はチタンと他の 2, 3 の金属の単極電位を実測して Table. 2 の結果を得た。

Table. 2 Standard single electrode potential (G. C. Kiefer)

Au	+ 1.50 V
Passive stainless steel	+ 0.450 V
Saturated Hg I ₂ cell	+ 0.250 V
Passive Ti (C. P. T)	+ 0.165 V
H ₂	0.000
Active Ti (Boil in 20% Na ₂ CO ₃)	- 0.080 V
Active stainless steel	- 0.250 V
Fe	- 0.44 V
Active Ti (1:1 warm HCl)	- 0.860 V
Al	- 1.70 V
Na	- 2.71 V

この実測値から通常の工業用純チタンは既に或程度不動態化していると予想されるけれども本質的には前項で記した通り H₂ よりも base であつて上表中の活性化 Ti はこれを示しているものと考ええる。従つて HF, HCl, dil H₂SO₄ 等の非酸化性酸に対してはチタンは水素を発生して溶解するが酸化性の酸に対しては極めて優秀な耐食性を示し、従つてこれ等の酸に対して浸漬を行つても水素の発生は少ない。従つて浸漬後の試料をガス分析する時 H₂ 濃度は前者の場合増大しているのが見られ、又後者の場合は as received と殆ど変りない、この関係については後に詳述する。

3. 実験方法

3.1 試料

消耗電極二重溶解法に依り C 含有量がそれぞれ 0.04% 及び 0.12% の二種類の工業用純 Ti インゴットを熔製しそのインゴットを鍛造、熱圧、冷圧に依り厚さ 1% のシートとしこれから 1"×1" の試料を切り出して後真空中で 700° C に焼鈍した焼鈍材につき浸漬試験を行つた。未焼鈍材についての試験は現在実験中であるから後報にゆずる。なお試験の正確を期する為にインゴットは鍛造前にスペリー超音波探傷に依り内部欠陥のない事を確認し、又インゴットの各部分の化学分析を行い偏析の無い事を確認して後実験に供した。偏析試験の結果を Table. 3 に示したが偏析の無い事は明瞭である。又 Table. 4 には供試材料の機械的性質を示した。以下略号として 0.04% C のものを A、0.12% C のものを B にて示す。

3.2 試験方法

Table. 3 Chemical compositions at seven parts of titanium ingots

Grade	0.04 pct C Ti				0.12 pct C Ti			
Element	C	Si	Fe	N ₂	C	Si	Fe	N ₂
1	0.04	0.05	0.05	0.01	0.10	0.07	0.06
	2	0.04			0.01	0.13	0.04	0.05
	3	0.04			0.01	0.13	0.03	0.05
	4	0.03			0.01	0.10	0.05	0.05
	5	0.04	0.05	0.05	0.01	0.12	0.03	0.05
	6	0.05			0.01	0.12	0.04	0.05
	7	0.04			0.01	0.12	0.03	0.04
average	0.04	0.05	0.05	0.01	0.12	0.04	0.05	0.02

Table. 4 Mechanical properties of specimens

Grade	U. T. S. kg/mm ²	Elong. %	R. A. %	V. H. N.
A	38.7	41.7	66	157
B	53.3	28.6	51	170

A: 0.04% C, B: 0.12% C

各種の試薬について通常の浸漬試験を試みた、従来の耐食合金に関するデータとの比較を便ならしめる為に温度は 20° C 及び沸騰とし浸漬時間は 20° C の場合は 10 日間沸騰の場合は 8 hr とし腐食減量は gr/m²/hr 及び mil/year の単位にて表現した。試験装置は 20° C の場合は恒温槽を用い、500cc の三角フラスコ中にて行い、又沸騰の場合は砂浴を用い 1,000cc の丸型フラスコの上にコンデンサーをつけて行つた。試料の浸漬方法はガラスフックをフラスコ内に吊しこれにたてかけその位置は試薬の液面から凡そ一定の深さ (約 20%) にある如くした。フラスコの口はすり合せとし蓋には小孔を設けてフラスコ内部の圧力の上昇を防いだ。なお塩素ガスの場合はキップ氏の装置を用い漂白粉と塩酸により塩素ガスを発生せしめアスピレータにより塩素気流を形成せしめた。

乾燥塩素ガスの場合は予め加熱脱水したシリカゲルを通して脱水したがその脱水状態は極めて不完全のもので試験結果中乾燥塩素ガスとはこのような意味を含んでいる。

なお耐食度の評価方法であるが筆者等は種々の事情を考慮し次の如く評価規準を定めた。

- (1) 腐食割合が 0.1gr/m²/hr 以下のもの
……完全に耐える。
- (2) " 0.1~1.0gr/m²/hr のもの
……可なり耐えるが多少侵される
- (3) " 1.0gr/m²/hr 以上のもの
……耐えない。

実用面から考える場合(1)は何等懸念なく使用出来る範囲であり、(2)は多少侵されてもよいような部分に使用する

るべきであり、(3)は全く使用してはならないものである。なお念の為に上記規準を mil/year に換算して表現すると次の如くなる。

(1) 0.1gr/m²/hr 以下 → 7.78mil/year 以下

(2) 0.1~1.0gr/m²/hr → 7.78~77.8mil/year

(3) 1.0gr/m²/hr 以上 → 77.8mil/year 以上

又参考の為アメリカの corrosion hand book に記載されている評価規準は次の如くである。

(A) 腐食割合 5 mil/year 以下

(B) " 5 mil/year 以上 50mil/year以下

(C) " 50mil/year 以上

Bは多少腐食されても差支えない個所に使用すべきである。

4. 実験結果

4.1 Ti と非酸化性酸との反応

前述の通り Ti の単極電位は水素の電位よりも低く、従って HCl, HF, H₂SO₄その他の非酸化性の酸とチタンは反応し水素を発生して溶解する。当社製工業用純チタンのこれ等の酸に対する耐食性試験の結果は次の通りである。

(1)塩酸 浸漬試験の結果はTable.5の如くである。含有炭素量の耐食度に及ぼす影響は問題とならぬ程僅少であつた。すなわち含有C量が0.04%でも0.12%でも耐食性には大して影響を与えぬ事を確認したがこれは塩酸に限らず殆どすべての試薬についていえる事であつた。従つて次からは特にこの点には触れぬ事とする。

扱20°Cでは濃度10%まで極めて耐食性は良好である。20%では多少侵される、温塩酸及び濃度の高い場合は急速に侵されるが boil の場合でも1%までならば良好な耐食性を示す。文献に依れば塩酸中に酸素が少量溶け込んだり或は極く微量のFeCl₃, CuCl₂, ZnCl₂やK₂Cr₂O₇が共存すると Ti は不動態化され耐食性が改善されるという。この中Cu⁺⁺は特に効果的で例えば0.2gr/lのCu⁺⁺は37%HCl中の腐食を充分に阻止し、又HCl濃度が18%ならば0.002gr/lで良い事が報告されている。又例えば室温で濃度20%のHCl中では約0.6gr/m²/grの速度で侵されるけれどもK₂Cr₂O₇が0.2gr/l含まれると0.001gr/m²/hr 以下の腐食速度となるという。塩酸中に少量の硝酸を含む場合を筆者等は実験したが Table.6 の如く Inhibitorとしての効果は明瞭である。但し HNO₃を多く加える程耐食性がよくなるわけではない。又チタンは室温の王水や、その他の塩酸-硝酸の混酸に耐える。例えば35%HClに3% HNO₃を入れると20°Cで腐食量は僅かに0.002gr/m²/hrである。なお非酸化性酸に浸漬した試料は含有水素量の増大する事を既述したが筆者等の浸漬試験後の試料を N. R. C. 分析装置で分析した処

HClの場合はTable.7の如くであつた。すなわち20%及び20%以上の濃度のHCl中に浸漬したTiははげしく腐食されるがそのときのTi中には水素が多量に含まれていることが確認された。10%及びそれ以下の濃度のHCl中に浸漬したTi中の水素濃度はas received Ti中の水素量と同じであつた。又 Inhibitor としてHNO₃を加えるとH₂濃度はas received Tiと同一量である。なお酸素含有量は浸漬試験前後で変化はなく0.06~0.09%の範囲にあつた。

(2)弗酸 Ti は常温でも各濃度の弗酸に侵され殊に中程度の酸は急速に腐食する、又 HF の腐食に対しては通常の酸化剤は Inhibitor としての効果はない。

(3)磷酸 浸漬試験はTable.8の如くである。すなわち常温においては濃度50%までは完全に耐える。文献に依れば85%の場合常温で0.4gr/m²/hrといわれるから多少侵される程度である。すなわちTiは常温のH₃PO₄に対しては比較的良好の耐食性を示す。又Boilした場合は30%で既に完全に侵される事を確認したが文献によればBoilの場合完全に耐えるのは5%以下の磷酸に対してで

Table.5 Corrosion rate in HCl

Temp.	Concentration	A		B	
		gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
20°C	0.5%	0	0	0	0
	1 %	0	0	0	0
	3 %	0.0006	0.04	0.0003	0.00
	5 %	0.0006	0.04	—	—
	10 %	0.0069	0.5	0.0009	0.00
	20 %	0.2807	21.8	0.1469	11.43
	30 %	1.4480	112.6	0.8431	65.59
Boil	35 %	3.7963	295.4	2.6547	206.4
	0.5%	0	0	0	0
	1 %	0	0	0	0
	3 %			1.1731	91.3
	5 %	4.9058	381.7	3.3149	257.9
	10 %	28.2575	2198.4	20.6808	1608.9
	20 %	167.8462	13053.1	139.6551	10865.2

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table.6 Influence of inhibitor on the corrosion rate in 35% HCl (inhibitor: HNO₃)

Temp.	HNO ₃ concentration	A		B	
		gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
20°C	0.5%	0.0006	0.00	0.0012	0.10
	3 %	0.0018	0.14	0.0006	0.00
	5 %	0.0015	0.11	0.0021	0.16

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table. 7 H₂ and O₂ content in the specimens before and after dipping in HCl (carbon content 0.12%)

HCl concentration	H ₂	O ₂
5 %	0.002	0.07
10%	0.002	0.06
20%	0.026	0.07
30%	0.016	0.09
35%	0.013	0.08
35%+0.5% HNO ₃	0.003	0.06
as received	0.002	0.06

by N.R.C. Vacuum Fusion Gas Analysis Apparatus

Table. 8 Corrosion rate in H₃PO₄

Temp.	Concentration	A		B	
		gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
20° C	10%			0.0003	0.02
	30%	0.0021	0.16	0.0012	0.10
	50%	0.0018	0.14	0.0015	0.11
Boil	30%	18.7290	1457.1	13.1265	1021.2

A: 0.04%C, B: 0.12%C

あるという。又 60° C の場合は濃度30%で少々侵される程度である。

なお温磷酸の場合クローム酸があると耐食性が改善されるといわれる。

(4)硫酸 浸漬試験のデータはTable. 9に示す如くである。すなわち20° C では20%までよく耐えるが Boil の場合は5%でも既に全く耐えない。なお文献によれば35° C では5%まで80° C では1%までの硫酸によく耐えるという。常温の場合濃度と腐食量の関係を見ると80%附近に著しいピークがあるようである。又 Inhibitor としてHNO₃を加えると耐食性は著しく改善されることを確認したがこれをTable. 10に示す。又文献によればCu⁺⁺やクローム酸も Inhibitor として優秀といわれる。HCl の場合と同様に浸漬試験後の試験片の水素分析を行うとTable. 11の如くなりH₂SO₄の場合も水素含量が著しく増大していることがわかる。Boilの場合特に著しい。但し酸素含有量はHClの場合と同じく浸漬前後で変化なく0.06~0.08%の範囲にある。又文献によれば硫酸に対する耐食性は陽極酸化処理に依つても大いに改善され、例えば15% H₂SO₄中で7 Volt、3.6Amp/inch²の電流密度で15分間 anodize したものは35° C で39.3%濃度の硫酸中で腐食割合を3gr/m²/hr から0.01gr/m²/hrに下げることが出来たというが、筆者等は未だ確認していない。

Table. 9 Corrosion rate in H₂SO₄

Temp.	Concentration	A		B	
		gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
20° C	1 %	0	0	0	0
	5 %	0	0	0	0
	10 %	0.0001	0.02	0.0003	0.02
	20 %	0.0002	0.06	0.0003	0.02
	40 %				
	60 %	0.0632	14.2	0.2324	17.7
	80 %	1.3237	296.5	3.1057	236.0
	95.6%	0.0801	18.0	0.2361	17.9
Boil	5 %	9.9271	772.3	6.5855	512.4
	10 %	32.2564	2509.5	21.8434	1699.4

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table. 10 Influence of inhibitor on the corrosion rate in 80% H₂SO₄ (inhibitor: HNO₃)

Temp.	HNO ₃ concentration	A		B	
		gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
20° C	0.1%	0.0080	0.6	0.0106	0.8
	0.5%	0.0098	0.7	0.0109	0.8
	3 %	0.0050	0.4	0.0107	0.8
	5 %	0.0068	0.5	0.0100	0.8

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table. 11 H₂ and O₂ content in the specimens before and after dipping in H₂SO₄ (carbon content 0.12%)

	H ₂	O ₂
as received	0.002	0.06
20° C 80%	0.009	0.08
Boil 10%	0.055	0.07
20° C 80%+0.5% HNO ₃	0.003	0.08

by N.R.C. Vacuum Fusion Gas Analysis Apparatus

4.2 Ti と酸化性酸及び酸化性薬品との反応

(1)硝酸 各濃度の硝酸に対し20° C では完全に耐える。Table. 12の如くである、すなわち常温では99%濃度の酸中に浸しても全然腐食されなかつた。これに対し高温では非常に徐々に侵されるが30%までは完全に耐えると考えて差支えない。Boil 64% の場合ですら腐食割合は0.2~0.3gr/m²/hrにすぎない。HNO₃中に浸漬後のH₂濃度は大体 as received の値と変わりなく、例えば as receivedでH₂濃度0.002%のものを64%濃度のHNO₃中

で Boil しても 0.002% のままであつた。なおこの際酸素分析結果は as received と同様であつた。

なお文献によれば強く加工を加えたチタンは red fuming 酸中で stress corrosion cracking を受ける事が明かとされたが、これはチタンが stress corrosion を受けると報告された唯一の場合である。この場合に 1% の Sodium bromide を加えるとこれが防止されることも明となつた。

Table. 12 Corrosion rate in HNO_3

Temp.	Concentration	A		B	
		gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
20° C	5%	0	0	0.0003	0
	7%	0	0	0	0
	37%	0.0002	0	0	0
	64%	0.0002	0	0.0015	0.1
	99%	0.0002	0	0.0003	0
Boil	5%	0.0178	1.3	0.0265	2.0
	7%	0.0178	1.3	0.0357	2.6
	37%	0.1155	8.9	0.2389	18.1
	64%	0.2222	17.2	0.3090	20.8

A: 0.04%C, B: 0.12%C

(2)クローム酸 10%及び36.5%クローム酸に侵されないがクローム酸が酸化性の酸であるからこれは当然の事である。例えば36.5% 90°Cの場合は腐食量は 0.02gr/m²/hrに過ぎない。又クローム酸は Inhibitor としても有効で HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ 中に極く微量含まれてもこれ等の酸の腐食性を著しく阻止する。

4.3 その他の無機薬品

上記以外の無機薬品に対する浸漬試験結果を示すと、Table. 13 の如くである。先ず塩化物について述べると Ti は冷、温、稀、濃の塩化物溶液によく耐える。文献に依れば塩化物に腐食される唯一の例は25%以上の塩化アルミニウムを含む100°Cの水溶液のみであるという。特に興味あることは温及び沸騰中の CuCl₂及び FeCl₃溶液によく耐える事で、又NH₄Cl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂, HgCl₂, NiCl₂, NaCl₂, ZnCl₂ 溶液に対しても耐食性がよい。stress corrosion は普通の構造用材料ではこれ等の塩中で起るが Ti では全く起らぬことが文献に報告されているがこれは注目に値する。又文献に依れば塩素ガスに対する耐食性も通常の金属と異つてゐる。大抵の金属は湿つた Cl₂ に対して腐食されるが Ti では 0.013%以上塩素中に水分を含むと Ti はよく耐え、これに対し水分が 0.005% 以下の時は燃焼する。筆者等の実験結果では Table. 13 に示す如く脱水せぬ場合もした場合も全く腐食されなかつた。

Table. 13 Corrosion rate in various inorganic reagents

	Temp. °C	Concentration %	A		B	
			gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
CuSO ₄	20	10	0	0	0	0
"	Boil	10	0	0	0	0
"	"	Sat	0	0	0	0
FeCl ₃	20	50	0	0	0	0
Sea water	20	—	0	0	0	0
"	Boil	—	0	0	0	0
NaCl	20	20	0	0	0	0
"	Boil	20	0	0	0	0
Aqua regia	20	—	0.0009	0.0000	0.0009	0.0000
H ₂ O ₂	20	10	0	0	0	0
K ₂ CrO ₄	20	10	0.0006	0.0000	0	0
K ₂ Cr ₂ O ₇	20	10	0	0	0	0
NH ₄ Cl	20	10	0	0	0	0
"	Boil	10	0	0	0	0
ZnCl ₂	20	2.05	0	0	0	0
"	Boil	"	0	0	0	0
Cl ₂ gas	20	Wet	0	0	0	0
"	20	Dry	0	0	0	0
"	Boil	Wet	0	0	0	0
"	"	Dry	0	0	0	0
Al ₂ (SO ₄) ₃	"	Sat	0	0	0	0
Na ₂ SO ₃	"	20	0	0	0	0
CaCl ₂	"	10	0	0	0	0
"	"	40	0	0	0	0
MnCl ₂	"	40	0	0	0	0
HgCl ₂	"	Sat	0	0	0	0
NiCl ₂	"	10	0	0	0	0
AlCl ₃	"	10	0	0	0	0
NaOH	20	5	0	0	0	0
"	20	20	0	0	0	0
CuCl ₂	Boil	20	0	0	0	0

A: 0.04%C, B: 0.12%C

4.4 有機薬品

Tiは有機薬品に対しても極めて安定している。Table. 14の如くである、例外は酢酸のみである事がわかる。但し文献に依ればこの他トリクロール酢酸の温溶液及び沸騰蟻酸に対する耐食性も良好ではない。なおこの際注目すべきは攪拌の効果である。例えば沸騰蟻酸の場合20%でも既にチタンは侵されるが、もしこれを空気吹込みの攪拌をするならば殆ど耐食性は完全となるといわれ、これに対し窒素吹込みの攪拌を行うと全然攪拌せぬ時と同様烈しく侵されるという。酸素がチタニウムの耐食性に有効である事が再びこの場合も確認されるわけである。

Table 14 Corrosion rate in various organic reagents

	Temp. °C	Concen- tration %	A		B	
			gr/m ² /hr	mil/year	gr/m ² /hr	mil/year
Acetic acid	20	100	0	0	0	0
"	Boil	100	0	0	0	0
Formic acid	20	50	0	0	0	0
Lactic acid	20	10	0	0	0	0
"	Boil	10	0.1062	0.0082	0.0177	0.0013
Oxalic acid	20	10	0.0926	0.0072	0	0
"	Boil	10	41.4131	3.2219	14.8774	1.1574

A: 0.04%C, B: 0.12%C

5. 他の耐食金属との耐食性の比較

不銹鋼、N-Cr 合金、ステライト、ニッケル、ジルコン、タンタルとチタンとの耐食性の比較を第15表～第19表に示した、これ等の表中の記号は次の如くである。

チ タ ン	○	腐食割合	0.1gr/m ² /hr 以下
	▲	"	0.1～1.0gr/m ² /hr
	×	"	1.0gr/m ² /hr 以上
チタン以外	○	腐食割合	1.0gr/m ² /hr 以下
	▲	"	1.0～3.0gr/m ² /hr
	×	"	3.0gr/m ² /hr 以上

なおチタン以外の耐食性のデータは日本金属学会篇新制金属講座¹⁷⁾「耐食合金」を参照した。又硫酸、塩酸、硝酸に対する各種金属の腐食量を図示すると第1～第3図の如くである、特筆すべき点は次の如くである。

(a) 不銹鋼との比較

13Cr, 18Cr, 18-8ステンレス鋼と比較すると 99%沸騰硝酸にはチタンの方が強い。

"	50%沸騰醋酸	"
"	10%沸騰乳酸	"
"	2%沸騰塩化亜鉛	"

チタンは45%沸騰硝酸には侵されるが不銹鋼は侵されない。

(b) ニッケルクローム合金との比較

ニッケルクローム合金中Niの多いもの(56%)は7～66%の沸騰硝酸に侵されるがチタンは侵されない。25% 100°Cの硝酸に対してはチタンは侵されるが Ni-Cr 合金は侵されない。

(c) ステライトとの比較

ステライトは硝酸に対してはチタンより強いが王水に対してはチタンの方が強い。

(d) ニッケルとの比較

ニッケルの耐食性はチタンの耐食性と大体同様であるが、硫酸に対しては若干チタンよりも優れているようである。

ある。

(e) ジルコン、タンタルとの比較

タンタルはチタンより数等耐食性が優れ殆どすべての薬品に侵されない。ジルコンもタンタルに近い程度の優秀な耐食性を示すが100°Cの濃硫酸に対してはチタンと同様耐食性が無い。

Table 15 Corrosion rate of stainless steel and titanium

	Temp. °C	Concen- tration %	Stainless steel				Titan- ium	
			13Cr- steel	18Cr- steel	18-8 steel	18-8M o steel	A	B
HCl	20	0.5	○	○	○		○	○
"	Boil	"	×	×	×		○	○
"	20	3.6	▲~×	▲~×	▲		○	○
"	Boil	"	×	×	×		×	×
HNO ₃	20	7.0	○	○	○		○	○
"	Boil	"	×	▲	○		○	○
"	20	37.0	○	○	○		○	○
"	Boil	"	×	○	○		○	○
"	20	66.0	○	○	○		○	○
"	Boil	"	×	○	○		○	○
"	20	99.0	○	○	○		○	○
"	Boil	"	×	×	×		○	○
H ₂ SO ₄	20	10	×	×	○		○	○
"	Boil	"	×	×	×		×	×
H ₂ SO ₃	20	Sat	×	×	○	○	○	○
H ₃ PO ₄	20	45	×	○	○		○	○
"	Boil	"	×	▲	○		×	×
Acetic acid	20	10	○	○	○		○	○
"	Boil	"	○	○	○		○	○
"	20	50	○	○	○	○	○	○
"	Boil	"	×	×	×	○	○	○
"	20	100	○	○	○		○	○
"	Boil	"	▲	▲	○		○	○
Oxalic acid	20	10	○	○	○		○	○
"	Boil	"	×	×	▲~×	○	×	×
Formic acid	20	50	○	○	○	○	○	○
"	Boil	"	×	×	×	○	○	○
Lactic acid	20	10	○	○	×	○	○	○
"	Boil	"	×	×	×	○	○	○
ZnCl ₂	20	2.05	○	○	○	○	○	○
"	Boil	"	×	×	×	○	○	○
FeCl ₃	20	30	×	×	×	▲	○	○
Al ₂ (SO ₄) ₃	Boil	Sat	—	—	▲	○	○	○
NaOH	20	20	○	○	○	○	○	○
CuSO ₄	Boil	Sat	○	○	○	○	○	○
Na ₂ SO ₃	Boil	Sat	○	○	○	○	○	○

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table. 16 Corrosion rate of Ni-Cr alloy and titanium

	Temp. °C	Concen- tration %	Ni-Cr alloy		Titanium	
			No. 1	No. 2	A	B
HCl	20	3.6	○	○	○	○
"	20	18.5	○	○	▲	▲
"	20	37.0	×	×	×	×
HNO ₃	20	7	○	○	○	○
"	Boil	"	○	×	○	○
"	20	37	○	○	○	○
"	Boil	"	○	×	○	○
"	20	66	○	○	○	○
"	Boil	"	○	×	○	○
H ₂ SO ₄	20	15	○	○	○	○
"	90	"	×	▲~×	×	×
"	20	20	▲	▲	○	○
"	90	"	×	×	×	×
"	25	37	○	○	▲	▲
"	95~98	"	×	▲	×	×
"	25	94	▲	▲	▲	▲
"	95~98	"	×	×	×	×
H ₃ PO ₄	20	10	○	○	○	○
"	100	"	○	○	—	—
"	15~20	25	○	○	○	○
"	100	"	○	○	×	×
Acetic acid	20	100	○	○	○	○
"	Boil	"	○	○	○	○

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Note Chemical composition of Ni-Cr alloys

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe
No. 1	0.35	0.59	0.73	35.5	13.0	Boil.
No. 2	0.15	0.91	0.91	56.1	15.9	Boil.

6. 結 言

工業用純チタンの耐食性につき実験し報告した。要約すると次の如くである。

① チタンの単極電位の理論的考察を行い、計算で単極電位の値を求め G. C. Kiefer 等が測定した実測値と比較した処比較的良好の一致を示しチタンのイオン化傾向はアルミニウムよりも noble で亜鉛よりも base である事を確認した。従つてチタンは非酸化性の酸に対しては水素を発生しつつ溶解するが酸化性の酸に対しては表面に N. R. C. の真空熔融ガス分析装置では検出出来ない程度ではあるが oxide film が形成され不動態化するので良好な耐食性を示す事を考察した。

② 水素を発生する事実については浸漬試験後の試料

Table. 17 Corrosion rate of stellite and titanium

	Temp. °C	Concen- tration %	Stellite						Ti		
			No. 2	No. 3	No. 4	No. 6	Festel	Hard mariable	Soft mariable	A	B
HCl	20	5	▲	▲	▲	▲	▲	▲	○	○	
"	20	30	×	×	×	×	×	×	×	×	
H ₂ SO ₄	Boil	5	×	×	×	—	▲	○	○	×	×
"	"	10	○	○	○	○	○	○	○	×	×
"	20	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
conc H ₂ SO ₄	Boil	—	×	×	×	×	×	×	○	○	○
"	20	—	○	○	○	○	○	○	▲~	▲~	×
HNO ₃	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H ₂ SO ₃	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H ₃ PO ₄	Boil	90	▲	▲	▲	▲	×	×	×	×	×
HF	20	38	—	—	—	—	×	○	○	×	×
Aqua Regia	20	—	▲	▲	—	—	—	▲	▲	○	○
Acetic acid	Boil	10	○	○	○	○	▲	○	○	○	○
Formic acid	Boil	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Lactic acid	Boil	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Oxalic acid	20	10	○	○	○	○	○	○	○	▲	○
NaOH	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
NH ₄ OH	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Sea water	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Al ₂ (SO ₄) ₃	Boil	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
NH ₄ Cl	—	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
CaCl ₂	20	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
CuSO ₄	—	10	○	○	○	○	×	○	○	○	○

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table. 18 Corrosion rate of nickel and titanium

	Temp. °C	Concentr- ation %	Nickel	Titanium	
				A	B
H ₂ SO ₄	20	1	○	○	○
"	20	10	○	○	○
"	100	"	▲	×	×
"	20	50	○	▲	▲
"	100	"	×	×	×
"	30	60	○	▲	▲
HCl	20	1	○	○	○
"	20	10	○	○	○
"	100	20	×	×	×
"	20	40	×	×	×
HNO ₃	~100	~99	○	○	○
H ₃ PO ₄	20	20	○	○	○
NaOH	~100	—	○	○	○

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Table. 19 Corrosion rate of zirconium, tantalum and titanium

	Temp. °C	Concentration %	Zr	Ta	Ti	
					A	B
H ₂ SO ₄	20	10	○	○	○	○
"	100	10	○	○	×	×
"	100	—	×	○	×	×
HNO ₃	20	5	○	○	○	○
"	100	5	○	○	○	○
"	20	10	○	○	○	○
"	100	10	○	○	○	○
HCl	20	10	○	○	○	○
"	100	10	○	○	×	×
"	20	—	○	○	×	×
"	100	—	○	○	×	×
H ₃ PO ₄	20	10	○	○	○	○
"	100	10	○	○	×	×
Oxalic acid	20	10	○	○	▲	○
"	100	10	○	○	×	×
Aqua regia	100	—	○	○	○	○
Acetic acid	—	—	○	○	○	○
Formic acid	—	—	○	○	○	○
NaOH	Boil	10	○	○	○	○
NH ₄ OH	—	10N	○	○	○	○

A: 0.04%C, B: 0.12%C

Fig. 1 Corrosion rate of various metals in H₂SO₄

Fig. 2 Corrosion rate of various metals in HCl

Fig. 3 Corrosion rate of aluminium and titanium in HNO₃

をN. R. C. 真空熔融ガス分析装置にて分析し水素含有量を測定する事により確認出来た。

③ 浸漬試験の結果チタンは多くの無機、有機薬品に対し極めて優秀の耐食性を示す事を確認した。又チタンが実用に適せぬ程甚しく腐食されるのは次の場合のみに限られる事を確認した。(腐食割合 gr/m²/hr)

HCl	20°C	30%以上
	Boil	3%以上
HF	(如何なる Inhibitor も無効である)	
H ₂ SO ₄	20°C	70%以上
	Boil	1%以上
H ₃ PO ₄	Boil	10%以上

AlCl ₃	Boil	25%以上
砒酸	Boil	0.5%以上
蟻酸	Boil	25%以上(空気攪拌を行わぬ場合)
トリクロール酢酸	100°C	100%

④ 最後に不銹鋼、Ni-Cr合金、ステライト、ニッケル、ジルコン、タンタルと耐食性の比較を行った。ジルコン、タンタルはチタンよりも優れた耐食性を示すがニッケルは大体同程度であり、又不銹鋼、Ni-Cr合金、ステライト等に比べると磷酸を除きチタンの方が耐食性が優れていることを確認した。

⑤ チタン中のC含有量の耐食性に及ぼす影響についてはC含有量0.04%と0.12%では明瞭な相違は見られなかった。

終りにのぞみ種々有益な御助言を給った高尾研究部長菅野研究課長に厚く御礼申上げる。

参 考 文 献

- 1) Rem-Cru Titanium Manual
- 2) T.M.C.A. Handbook on Titanium Metal 7th edition
- 3) Materials & Methods Nov. p.106
- 4) E.Wick Materials & Methods 221(1952)p.115
- 5) G.C.Kiefer Iron Age Dec.(1952) p.170
- 6) L.B.Golden Ind.and Eng.Chemist. (1952)

(P.46より)

り、又その電位は2週間経過しても変らない。

- 4) 鉸鋸表面を機械的に研磨して腐蝕試験を行った結果、腐蝕は主として鋸周辺に起る。鋸材としては52Sが最も腐蝕を起し難くNR5, 54S, 56S及びNR6の順に悪くなる。
- 5) 鉸鋸部表面を機械的研磨して下地処理を施したもの及び機械的研磨後更に苛性ソーダ及び硝酸で洗滌した後下地処理を施したものは何れも耐蝕性は著しく良くなる。
- 6) 電極電位の測定結果と腐蝕試験の結果は良く一致している。

以上の結果は短期間の実験結果であるが、更に長期にわたる試験を継続して行っている。

参 考 文 献

- 1) Efficient Structures in Aluminium. M. Bridgemater, B.SC. Metallurgies July 1953
- 2) Aluminium as a Shipbuilding Materials March 1952 P.121
- 3) Alcan structural Hand Book 1948
- 4) Riveting Alcoa Aluminium 1948

p.1933

- 7) Chuk-Ching Ma., E. A. Press Ind. and Eng. Chemist. 43 (1951) p.679-
- 8) D.Schlain Journal, Electrochem. Soc. 99 (1952) p.417
- 9) J.R.Cobb et al Journal Electrochem. Soc. 99 (1952) p.13
- 10) H.H.Uhlig et al Journal Electrochem. Soc. 101 (1954) p.215
- 11) P.C.Chen et al Journal Electrochem. Soc. 88 (1951) p.234
- 12) M.E.Stranmanis Journal Electrochem. Soc. 101 (1954) p.10
- 13) Shiro Ogawa Denjiro Watanabe The Science Report of the Research Institutes Tohoku University A-Vol.7 No.2.
- 14) 大日方、西村、泉、竹内: 日本金属学会誌、18 (1954) p.452
- 15) 吉田、荒木: 機械試験所報告
- 16) 三浦、桜井: 歯科材料研究所報告、第2号
- 17) 森岡、多賀谷: 新制金属講座材料篇、耐食合金
- 18) 草道、八木、湯河、宮本、戸田: 軽金属、第12巻、1954-8

軽 金 属 研 究 会 日 誌

30.10.19.	第1回軽金属賞委員会開催(第3回軽金属賞受賞候補者審議)
30.11.4.	第2回軽金属賞委員会開催(授賞者決定)
30.11.9.	軽金属研究会誌 軽金属第17号発刊
30.11.10.	軽金属研究会第9回秋季大会研究発表講演会(第1日)(於明治大学院講堂)
"	第3回軽金属賞表彰式(於同上)
"	軽金属研究会会員懇親会(於軽協)
30.11.11.	軽金属研究会第9回秋季大会研究発表講演会(第2日)(於明治大学院講堂)
"	軽金属講演会(講師 東北大大日方博士、東大理工研麻田博士、東大生研中村技官、那須アルミニウム中山取締役)
(於実業之日本社)
30.11.12.	軽金属研究第9回秋季大会工場見学会
第1班 富士重工業(株)宇都宮製作所
第2班 石川島重工業(株)第二工場