チタンとステンレス鋼との電池作用腐食*

高尾 善一郎** 中野 弘一** 高村 昭**

Zenichiro Takao, Koichi Nakano and Akira Takamura : Galvanic-Corrosion of Titanium Coupled with Stainless Steel. The galvanic corrosion of commercially pure titanium coupled with 18-8 stainless steel was studied in various kinds of corrosive media. In reducing, acids, although the corrosion potential of titanium itself was in the active range and less noble than that of stainless steel, it was shifted into the passive range by coupling with stainless steel. Thus, titanium was anodically protected and its corrosion rate decreased remarkably, whereas the corrosion rate of stainless steel remained unchanged. For instance, titanium and stainless steel was perfectly resistant in 10 % hydrochloric acid, 10 % sulphuric acid and 10% oxalic acid solutions at room temperature, in which uncoupled titanium was corroded. This phenomenon of anodic protection was also observed in boiling 1% hydrochloric acid, 1% sulphuric acid and 0.5 % oxalic acid solutions. In oxidizing acids, such as nitric acid, the galvanic corrosion was negligible, because the potentials of titanium and stainless steel were in their own passive ranges, and that of the couple was also in the passive range of both metals. In the case of boiling 99 % acetic acid no galvanic corrosion was observed, either. In neutral chloride solutions, such as 3% sodium chloride solution, the potential of couple fluctuated and the direction of galvanic current changed irregularly because of the instability of protective film on stainless steel. However, the galvanic current was always less than $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, so that the galvanic corrosion was also negligible.

(Received November 14, 1959)

I. 緒 言

最近チタンの耐食材料としての用途は益々広がりつつあるが、化学装置製作に際しチタンは他の異種金属と組合せて使用される場合が多い。チタンの電池作用腐食に関して従来報告されている例は極めて稀であり、僅かに Schlain ら⁽¹⁾が常温の硫酸中におけるステンレス鋼およびアルミニウムとの組合せについて報告しているのみである。我々は種々の腐食環境におけるチタンの電池作用腐食の挙動について検討中であるが、今回はステンレス鋼と組合せた場合の実験結果を報告する。

II. 実 験 法

1. 供 試 材

チタン (KS-50) は冷間圧延後 $700^\circ \times 1\text{ hr}$ の真空焼鈍を行った 3 mm 厚の板より、また ステンレス鋼 (SCU-7) は冷間圧延後 $1100^\circ \times 30\text{ min}$ 加熱水冷ならびに酸洗を行った mm 厚の板より所要の試験片を製作した。これらの板の化学成分は Table 1 のようである。

Table 1 Chemical composition of specimen.

Titanium (KS-50)	C	Fe	Si	O ₂	N ₂	H ₂	Ti
	0.02	0.05	0.05	0.04	0.006	0.005	>99.5
Stainless steel (SUS 7)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
	0.06	0.31	1.43	0.023	0.007	9.26	18.53

2. 試 験 液

腐食試験液としてはチタンが腐食を受ける還元性の無機

および有機酸の代表として HCl, H₂SO₄ および酢酸を、またチタンが完全耐食である酸化性酸有機酸および中性塩の代表として HNO₃, 酢酸および食塩水を選び、各々の溶存酸素量を変えて試験を行った。

3. 測定法

(1) 電位-電池電流測定法

Fig. 1 Apparatus used in measurements of potential and galvanic current.

試験片は Fig. 1 に示すごとく $100 \times 6 \times 2\text{ mm}^3$ の板状であるが下部 約 60 mm を残して他は耐酸塗料にて覆い試験液に接する部分の表面積を約 10 cm^2 とし、またカップルとしたチタンとステンレス鋼試験片の間隔は 40mm とした。なお試験片の表面状態はヘール仕上げのままとした。

N₂ ガスおよび空気の吹込み量は大体 $100\text{ mL}/\text{min}$ とし、

Fig. 1 に示すごとく 1 L 広口ビンに 約 700 mL の試験液を満たしチタン、ステンレス鋼各々の 2 枚の試験片を浸漬した。その中の各 1 枚は 1Ω の標準抵抗を介して電気的に接続してカップルとし飽和カロメル電極に対する電位ならびに電池電流の測定を行い、他の各 1 枚は単独に (カップルにしないで) 浸漬し飽和カロメル電極に対する電位の測定を行った。試験片は Fig. 1 に示すごとく $100 \times 6 \times 2\text{ mm}^3$ の板状であるが下部 約 60 mm を残して他は耐酸塗料にて覆い試験液に接する部分の表面積を約 10 cm^2 とし、またカップルとしたチタンとステンレス鋼試験片の間隔は 40mm とした。なお試験片の表面状態はヘール仕上げのままとした。

** 神戸製鋼所神戸研究部

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) D. Schlain, C. B. Kenahan & D. V. Steele: J. Electrochem. Soc., 102(1955), 102.

おむね 10 日間にわたり 電位ならびに電池電流の変化を追跡するとともに試験後の重量減より実際の腐食量を求めて考察を行った。

なお 電位測定には真空管電位差計 (入力インピーダンス $10^{13}\Omega$) を、電池電流測定には Leeds & Northrup 型電位差計を使用した。

(2) カップル腐食量測定法

沸騰温度においては (1) の方法は実施困難であるため

Fig. 2 Size of specimens used in boiling experiments (mm).

Fig. 2 に示すとき大小 2 種の円板状試験片を製作し、チタンの大試験片とステンレス鋼の小試験片あるいはチタンの小試験片とステンレス鋼の大試験片とをボルトナットで締付けてカップルをつくり腐食量の測定を行った。また別に同材質の大小試験片を組合せたものについても腐食量測定を行い、異なった材質の試験片と組合せた場合と比較した。なおボルトナットもチタンあるいはステンレス鋼 (SUS-7) で製作したものを用い、また一つのカップル当りの試験液量は 700 mL とした。

(3) 分極曲線測定法

簡単な手動式電位分極曲線測定装置を用い、一つの試験片にて電流密度がほぼ一定になるまで (20~90 min を要した) 一定電位に保ち、次に他の電位に対する電流密度を測定するという方法によった。

試験片は (1) の場合と同じものを使用しチタン、ステンレス鋼いずれも測定前 10% $\text{HNO}_3 + 2\%$ HF 浴 (20°) に数分間浸漬し水洗後試験液に入れ電位が一定 (この電位を自然電位とする) になるのを待つて測定を開始した。測定は自然電位より開始しまず陰分極曲線を測定した後、再び 10% $\text{HNO}_3 + 2\%$ HF 浴で処理し、電位が自然電位に戻るのを待つて陽極分極曲線の測定を行った。対極は試験片と同材質の約 2 倍の表面積を有する 2 枚の板とし試験片から 40 mm 隔った位置に置いた。

III. 実験結果

1. 電位 - 電池電流ならびに分極曲線測定法による試験結果

Fig. 3 において溶存酸素を除いた常温の 10% H_2SO_4 中ではチタン・ステンレス鋼およびカップルいずれの電位も空气中で生成した酸化被膜のため浸漬初期はかなり貴な値をとるが、2, 3 時間のうちに急速に卑となりステンレス鋼は $-0.2 \sim -0.3$ V, チタンは $-0.6 \sim -0.7$ V 附近の電位をとり、以後はあまり変化しない。またカップルの電位はステンレス鋼より卑であるが、ステンレス鋼と殆んど同様な変化をする。酸素が溶存する場合もチタンの電位変化の模様は殆んど同じであるが、ステンレス鋼およびカッ

ルの電位は全般的に貴となっている。また電池電流は溶存酸素を除いた場合が最も大である。

Fig. 3 Change of potential and galvanic current in 10% H_2SO_4 (35°C).

Fig. 4 Change of potential and galvanic current in 10% oxalic acid (35°C).

は不安定であり、また -0.4 V 以上の貴な領域ではチタンの分極性が大なるため (Fig. 6) ステンレス鋼およびカップルの電位は不規則な変化をし一定値をとらない。溶存酸素を除いた場合は電位は比較的安定でありかつ三者の電位は殆んど一致する。しかし溶存酸素の如何にかかわらずいずれの場合も電池電流は零である。

Table 2 はこの間の腐食量測定結果である。元来チタン単独では腐食が進む HCl , H_2SO_4 および酢酸中においてはいずれの場合もチタンがアノード (溶解する側) となるが、ステンレス鋼と接触せしめることにより、チタンの電位は $0.3 \sim 0.6$ V 貴の方に移り腐食量は激減し、一方ステンレス鋼の腐食量は殆んど変化しない。Table 2 において電池電流の平均値からチタンが Ti^{+++} として溶解するものとして計算によつて求めた腐食量と実測の腐食量はよく一致

なお図には示していないが、大気放置の 10% HCl の場合は同じ条件の 10% H_2SO_4 の場合とはほぼ同様であつた。

Fig. 4 において 10% 酢酸中では H_2SO_4 の場合と殆んど同様であるが、チタンの電位は酸素が溶存している時は数日間貴な電位 (不動電位) を保つが遂には -0.7 V 附近の定常電位に達する。

Fig. 5 において 3% NaCl 中では塩素イオンの表面被膜破壊作用と溶存酸素の補修作用とが拮抗しステン

レス鋼の電位は不安定であり、また -0.4 V 以上の貴な領域ではチタンの分極性が大なるため (Fig. 6) ステンレス鋼およびカップルの電位は不規則な変化をし一定値をとらない。溶存酸素を除いた場合は電位は比較的安定でありかつ三者の電位は殆んど一致する。しかし溶存酸素の如何にかかわらずいずれの場合も電池電流は零である。

中では小さいずれの試験片についても陽極防食が起つてい
るが、1% H_2SO_4 および 0.5% 酢酸では陽極防食は小試

工業用純チタンと 18-8 ステンレス鋼を組合せた場合の
電池作用腐食に関し電気化学的な研究を行い次のような

Table 3 Rate of corrosion at boiling temperatures (ratio of area: Ti/stainless steel=20/1,1/20)

Test solution	Duration of test (hr)	Specimen	Rate of corrosion (mil/y)			
			Titanium		Stainless steel	
			coupled	uncoupled	coupled	uncoupled
1% HCl	24	large	0.0*	71	820	760
		small	0.0*	89	25	1,200
1% H_2SO_4	24	large	550	400	16	11
		small	0.0**	780	110**	160
68% HNO_3	48	large	3.5	3.5	20	22
		small	0.0*	0.0*	28	19
0.5% Oxalic acid	24	large	690	610	34	15
		small	160	930	0*	130
99% Acetic acid	48	large	0.0*	0.0*	2.7	3.3
		small	0.0*	0.0*	25	13

* slight weight gain ; ** local corrosion

験片 (チタン/ステンレス鋼の表面積比=1/20) においてのみ認められ、大試験片 (チタン/ステンレス鋼の表面積比=20/1) においては認められない。しかしこれは面積効果のみにもとづくものかあるいは他の因子も影響しているのか明らかでない。

68% HNO_3 および 99% 酢酸ではチタンおよびステンレス鋼、いずれの腐食量も両者を接触せしめることにより殆んど変化することはない。

以上いずれもチタンあるいはステンレス鋼の腐食量が両者を接触せしめることにより増加することはないので、通常の意味における電池作用腐食は問題にならない。

IV. 総 括

結果が得られた。

(1) チタンが元来完全耐食である常温の 30% HNO_3 , 3% NaCl ならびに 沸騰温度の 68% HNO_3 および 99% 酢酸中においては電池作用腐食は起らない。

(2) チタンが単独では腐食を受ける還元性の環境においては陽極防食的にチタンの腐食を抑制することができる。すなわちチタンとステンレス鋼とを組合せた場合常温の 10% HCl, 10% H_2SO_4 , 10% 酢酸ならびに沸騰温度の 1% HCl, 1% H_2SO_4 および 0.5% 酢酸中においては陽極防食現象がおこるが、このためチタンの腐食量は著しく減少し、一方ステンレス鋼の腐食量は殆んど変化しない。