Ti および Zr の高温水ならびに塩化物 水溶液中における耐食性被膜*

中山 忠行** 山田 啓之*** 八木 栄一**** 安井 純一*****

Tadayuki Nakayama, Hiroyuki Yamada, Eiichi Yagi and Junichi Yasui: Corrosion-Resisting Films of Titanium and Zirconium in High Temperature Water and Several Aqueous Chloride Solutions. The present authors have been studied corrosion-resisting films and surfaces produced on Ti and Zr by the electron microscopic and diffraction method. The following results were obtained. (1) The corrosion-resisting films of Ti produced in high temperature water (200°C, 6 hr) consist of rutile and anatase. Zr plate was covered with monoclinic and cubic type ZrO_2 crystals showing the preferred orientations of their {110} and {100} planes parallel to metal surfaces, but these oriented films were not found on the cast specimens under the same conditions. (2) The protective films of Ti immersed in boiling 10 and 28 wt% NaCl solutions consist of anatase or anatase and rutile respectively. The surface films produced on Ti in artificial sea water and 10 wt% NaCl solution (200°C, 6 hr) were composed of rutile and anatase, and the surfaces were individually protected with rutile or rutile and $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ when the specimens were corroded in high temperature 20 or 28 wt% NaCl solution. (3) Zr plates dipped in artificial sea water, 10~28 wt% NaCl solutions (200°C, 6 hr) or boiling 10 wt% AlCl_3 , MgCl_2 and NH_4Cl solutions were covered with the oriented ZrO_2 films. (4) Rutile was found on Ti surface dipped in boiling 10 wt% FeCl_3 solution, while the films consisting of rutile and anatase were detected on the surfaces of Ti boiled in 10 wt% CuCl_2 solution. However, the protective films of Ti in boiling 10 wt% AlCl_3 , MgCl_2 and NH_4Cl solutions were composed of anatase.

(Received March 17, 1963)

I. 結 言

Ti および Zr は高温水中はもとより NaCl をはじめ各種塩化物の水溶液中でもステンレス鋼よりも良い耐食性を示し、なかんずく Ti が Zr に比較して FeCl_3 および CuCl_2 水溶液中における耐食性がすぐれていることは既知である。

** 早稲田大学第一理工学部金属工学科 (Metallurgical Engineering Department, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 現古河電気工業株式会社中央研究所 (Central Research Laboratory Furukawa Electric Co. Ltd., Tokyo)

**** 現東京大学大学院 (Graduate Student, University of Tokyo, Tokyo)

***** 早稲田大学鋳物研究所 (Casting Research Laboratory, Waseda University, Tokyo)

* 1962 年 4 月本会東京大会に一部発表

Ti の各種酸溶液中での耐食性被膜および腐食面については、さきに小川ら⁽¹⁾により電子回折的に明らかにされ、また Ti の飽和 NaCl 水溶液中 (200°C) での耐食性被膜が rutile 型 TiO_2 から成ることは著者の一人⁽²⁾によりすでに電子回折反射法によつて確かめられた。しかしながら Ti および Zr の高温水中および海水をはじめ NaCl 水溶液中、あるいは FeCl_3 , CuCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 , NH_4Cl など各種塩化物水溶液中における耐食性被膜に関しては、いまだ明確な知見が得られていない。

本研究においては Ti および Zr を高温水ならびに NaCl をはじめとする上記各種塩化物の高温水溶液中に浸漬した

(1) 小川, 渡辺: 本誌, **18** (1954), 523.

(2) 中山: 1953 年 4 月本会分科会に発表。

さいの腐食面を電子顕微鏡で観察して腐食挙動を調べるとともに、表面に形成された耐食性被膜の電子回折透過法による解明を試みた。さらに NaCl 濃度を異にした高温水溶液中での Ti および Zr の腐食面および耐食性被膜を調べて、溶液中の Cl イオン濃度のおよぼす影響についても究明を試みた。

II. 供試試料および実験

Ti は Table 1 に示す組成のスポンジ Ti から作られた市販圧延板を用い、Zr は Table 2 に掲げた commercial

Table 1 Chemical composition of titanium sponge (wt %).

Ti	Fe	Cl	Mn	Mg	Si	N	C
99.8	0.02	0.07	0.002	0.03	0.004	0.005	0.01

Table 2 Chemical composition of zirconium sponges (PPM).

	Commercial grade	Reactor grade
Al	35	55
B		0.4
Cl	245	65
Cr	161	152
Co	< 5	< 5
Fe	872	610
Hf	2.5 (wt %)	84
Mg	60	55
Mn	12	26
N	15	19
Ni	< 30	< 30
O	925	780
Pb	< 30	< 30
Si	35	30
Ti	< 30	< 30
V	< 20	< 20
C	80	80

grade の組成のスポンジ Zr から作られた市販圧延板、ならびにいわゆる reactor grade の組成のスポンジ Zr を用いてアルゴンガス加圧下で電弧溶製した約 150 g のボタン状鋳塊を用いた。これら供試金属はいずれも 800°C で 1 hr 真空焼鈍後、約 10×10×3 mm の大きさの試片とし、表面をエメリー紙およびバフ研摩仕上げした後メタノール、エーテルの順に脱脂洗滌した。これら各試片をそれぞれ純水 (pH=6.4) あるいは水道水 (pH=7.3) および人工海水、10～28wt% NaCl 水溶液とともに内径 22 mm、高さ 130 mm の耐熱ガラス製試験管中に挿入した後上端を溶封し、オートクレーブ中で 200°C、6 hr 高温腐食させた。なお溶封後の試験管の高さは約 100 mm で、各水溶液とも液量を一定に保つため下端から約 80 mm の高さまで溶液を入れるようにした。また Ti については 10 wt % および 28 wt % の NaCl をはじめ 10 wt % の FeCl₃, CuCl₂, AlCl₃, MgCl₂ ならびに NH₄Cl などの塩化物水溶液中での 10 hr 沸騰腐食を試みた。

以上の高温腐食した試料はカーボンレプリカ法による腐食面の電子顕微鏡観察後、表面に約 1 mm 幅の基盤目状の

下地金属に達する傷をつけ 25°～30°C に保持した 0.1 vol % HF 水溶液中に約 5～10 hr 浸漬して耐食性被膜を剥離し電子回折透過に供せられた。電子回折、電子顕微鏡観察はいずれも日立製 HS 6 型電子顕微鏡を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 高温水による腐食と耐食性被膜

供試 Ti 圧延板を 200°C の高温水道水中で 6 hr 腐食すると表面には干渉色を呈する耐食性薄膜が形成され、電子顕微鏡観察の結果 (Photo. 1)、腐食面はきわめて緻密な被膜で覆われ良い耐食性を示した。この耐食性被膜の電子回折像も Photo. 2 の通り比較的微細な無方位配列結晶の存在

Photo.1 Microstructure of Ti surface corroded in high temperature water (200°C, 6 hr).

Photo.2 Electron diffraction pattern obtained from protective film formed on Ti by immersing in high temperature water (200°C, 6 hr).

を示したが、回折像の与える結晶面間隔は主として TiO₂ 中の anatase (tetragonal; $a_0=3.783\text{\AA}$, $c_0=9.51\text{\AA}$)⁽³⁾ のものと一致し、回折強度は弱いが二三の面間隔は rutile (tetragonal; $a_0=4.594\text{\AA}$, $c_0=2.958\text{\AA}$)⁽⁴⁾ のものに相当した (Table 3)。本回折結果からかかる高温水中の Ti の耐食性被膜は rutile ならびに anatase から成ることが明らかとなったが、この両酸化物が混晶を形成しているのか、あるいは層状に被覆しているかは本実験からは明らかでない。

つぎに commercial grade の Zr 圧延板の同条件腐食面は Photo. 3 に示す通り、Ti の場合同様きわめて微細な被膜によつて覆われ良い耐食性を示した。この耐食性被膜の

(3) A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Card, No. 4-0479.

(4) A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Card, No. 4-0563.

電子回折透過結果は **Photo. 4** ならびに **Table 4** に掲げた通り, ZrO_2 の monoclinic 型結晶 ($a_0=5.143\text{\AA}$, $b_0=5.204\text{\AA}$, $c_0=5.311\text{\AA}$, $\beta=80^\circ 45'$)⁽⁵⁾ および cubic 型結晶 ($a_0=$

ら両型 ZrO_2 が混晶を形成しているか, あるいは二層となつて Zr を被覆しているかは本実験からは明らかにし得ない。

Table 3 Observed lattice spacings of protective film formed on Ti by immersing in high temperature water (200°C, 6 hr).

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I_{obs}	TiO_2 (anatase) ⁽³⁾		TiO_2 (rutile) ⁽⁴⁾	
		$d (\text{\AA})$	I/I_1	$d (\text{\AA})$	I/I_1
3.52	v. st.	3.51	100	3.245	100
3.25	v. w.				
2.48	m. st.				
2.37	m. st.				
2.18	w.	2.379	22	2.188	22
1.89	m. st.	1.891	33	1.687	50
1.70	st.	1.699	21		
1.67	st.	1.665	19		
1.48	w.	1.480	13		

5.07 $\text{\AA}$)⁽⁶⁾ の存在を示すが, いずれの結晶も主としてその {110} ならびに {100} 面を下地金属表面に優先的に平行にして成長していることを示した. **Photo. 5** に示す通りかかる優先的方位配列は reactor grade の Zr 鋳塊試片の同条件高温純水中で腐食面に形成された ZrO_2 被膜の場合には認められなかつたところから, おそらく下地金属の圧延による繊維構造が関連しているものと考えられる. いずれに

Table 4 Observed lattice spacings of protective film formed on Zr plate by immersing in high temperature water (200°C, 6 hr).

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I_{obs}	ZrO_2 (monoclinic) ⁽⁵⁾			ZrO_2 (cubic) ⁽⁶⁾		
		$d (\text{\AA})$	I/I_1	(hkl)	$d (\text{\AA})$	I/I_1	(hkl)
5.05	w.	5.05	5	100	2.92	100	111
3.69	st.	3.69	15	011			
		3.63	12	110			
		3.16	100	111			
3.16	st.	3.16	100	111	2.53	60	200
2.93	st.	2.84	65	11 $\bar{1}$			
2.84	st.			002			
2.60	st.	2.62	20	020			
		2.60	12	020	1.80	100	220
2.53	v. st.	2.54	15	200			
2.33	w.	2.33	5	021			
		2.21	10	211			
2.18	w.	2.19	5	102	1.53	100	311
		2.18	5	121			
2.02	w.	2.02	7	11 $\bar{2}$			
1.81	v. st.	1.817	20	220			
1.70	w.	1.693	10	300	1.464	30	222
		1.655	12	013			
1.64	w.	1.642	7	130			
1.54	st.	1.542	10	13 $\bar{1}$			
1.48	m. st.	1.477	10	31 $\bar{1}$

Photo. 3 Microstructure of Zr surface corroded in high temperature water (200°C, 6 hr).

Photo. 5 Electron diffraction pattern of monoclinic and cubic ZrO_2 crystals produced on casting Zr specimen in high temperature water (200°C, 6 hr).

Photo. 4 Electron diffraction pattern obtained from protective film formed on Zr plate by immersing in high temperature water (200°C, 6 hr).

しても Zr の高温水中における耐食性被膜は monoclinic 型および cubic 型 ZrO_2 から成ることが判明したが, これ

2. 人工海水および NaCl 水溶液による腐食と耐食性被膜

Ti を 10 wt% および 28 wt% の NaCl 沸騰水溶液中にて 20 hr 腐食させても, その表面にはきわめて薄い干渉色被膜の形成を見るのみで良い耐食性を示すが, 腐食面の電子顕微鏡組織はいずれも前述の高温水腐食面と類似して微細な被膜の存在を示した. これら NaCl 濃度を異にした沸騰水溶液中で Ti 表面に形成した耐食性被膜の電子回折像は, いずれも微細な無方位配列結晶の存在を示すとともにたがいにきわめて類似し, ただ 10 wt% NaCl 水溶液中のものが anatase のみの存在を示したのに対し, 28 wt% NaCl 水溶液中のものは anatase 以外に rutile 結晶からのきわめて強度の弱い二, 三の回折環を含んでいた (**Photo. 6**).

また人工海水, 10, 20 および 28 wt% NaCl と NaCl 濃度

(5) A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Card, No. 7-343.

(6) A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Card, No. 7-337.

を異にした水溶液とともに試験管に封入して、オートクレープ中で約 200°C にて 6 hr 腐食させた Ti 表面の電子顕微

Photo.6 Electron diffraction pattern of chiefly anatase crystals produced on Ti by immersing in boiling 28 wt% NaCl solution for 20 hr.

artificial sea water

10 wt% NaCl solution

20 wt% NaCl solution

28 wt% NaCl solution

Photo.7 Microstructures of Ti surfaces corroded in high temperature NaCl solutions (200°C, 6 hr).

鏡組織は Photo.7 に示すが、いずれも 10 あるいは 28 wt % NaCl 沸騰水溶液中におけるよりも顕著に腐食され、なにかんづく NaCl 濃度の増大にしたがつて腐食被膜には酸化物ノジュールの成長が観察された。これら高温 NaCl 水溶液中で Ti 表面に形成した被膜の電子回折透過像は、いずれも沸騰 NaCl 水溶液あるいは高温水中で形成した耐食性被膜の与えた回折環よりも鋭く結晶の成長を示した。回折像の示す結晶面間隔と回折強度を A.S.T.M. カードによる X 線回折データとともに図型で示したのが Fig.1 である。

すなわち人工海水中での耐食性被膜は、anatase とともに高温水中の同条件腐食の場合よりも多少発達した rutile 結晶からの回折環を示した。また 10 wt% NaCl 水溶液中での耐食性被膜は同濃度 NaCl の沸騰水溶液中の耐食性被膜が anatase のみから成る回折像を与えたのに対し

て、rutile からの回折環を主体とし二、三の強度の弱い anatase の回折環を混在した回折像を与えた。さらに NaCl 濃度の高い 20 wt% NaCl 水溶液中での生成被膜は rutile のみから成る回折像を示し、28 wt% NaCl 水溶液中で形成した被膜は rutile とともに rhombohedral 型の α - Ti_2O_3 結晶の面間隔⁽⁷⁾に類似した回折像を示した (Photo.8)。ただ後者の回折像、すなわち Photo.8 には $d \approx 3.68 \text{ \AA}$ の面間隔を示す回折環が比較的明瞭に認められ、しかもこの面間隔に相当するものは A.S.T.M. カードに見られる α - Ti_2O_3 結晶の面間隔⁽⁷⁾には認められないが、Wyckoff による rhombohedral 型 Ti_2O_3 の格子定数 ($a_0 = 5.37 \text{ \AA}$, $\alpha = 56^\circ 48'$)⁽⁸⁾から計算によつて求めた (110) 面間隔が 3.69 $\text{\AA}$ となるところから、おそらくこの回折環は α - Ti_2O_3 の

(110) 面からのものと推論される。さきに著者の一人⁽²⁾が Ti の飽和 NaCl 水溶液中での 200°C 腐食面の電子回折反射結果 rutile のみから成る被膜の形成を認めたが、28 wt% NaCl 水溶液中、200°C 腐食にさいして形成された被膜の電子回折透過結果 rutile とともに α - Ti_2O_3 の存在が検出された事実から、この α - Ti_2O_3 は rutile 被膜の内層の金属表面に接して形成されたものと考えられる。

本実験結果、水溶液中の NaCl 濃度および腐食温度が高いほど腐食の進行が見られるが、そのさい Ti 表面に形成される耐食性被膜も anatase を主体とするものから rutile を主体とするものになることが明らかとなった。

(7) A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Card, No.11-255.

(8) R.W.G. Wyckoff: *The Structure of Crystals*, Section, 1 (1948), table page 11.

つぎに Zr 圧延板を人工海水、10 および 20 wt% NaCl 水溶液とともに試験管に封入後、200°C で 6 hr 腐食させた

た monoclinic および cubic 型 ZrO_2 から成ることを示した。なお 28 wt% NaCl の沸騰水溶液中で 20 hr 腐食させ

Fig. 1 Electron diffraction diagrams representing positions and relative intensities of rings in patterns detected from corrosion-resisting films of Ti in high temperature NaCl solutions (200°C, 6 hr).

表面を電子顕微鏡観察すると、人工海水の場合には同条件の高温水腐食面 (Photo.3) と類似してきわめて微細な耐食性被膜の形成を見たが、さらに NaCl 濃度の高い水溶液中では Ti の場合同様腐食の進行が認められ、腐食被膜中には酸化物ノジュールの成長が見られた。しかしながらこれら腐食面に生成された被膜の与えた電子回折像は、いずれも本試料の高温水道水中での耐食性被膜が与えた回折像 (Photo.4) と全く類似し、耐食性被膜が優先的方位配列し

た本試料も、高温水中同様きわめて良い耐食性を示したが、その表面も前者同様の繊維構造をもった monoclinic および cubic 型 ZrO_2 により被覆されることが判つた。すなわち Zr の場合には水溶液中の NaCl 濃度、あるいは腐食温度により耐食性被膜の性状には顕著な差異が認められないようである。

3. $FeCl_3$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $MgCl_2$ および NH_4Cl 水溶液による耐食性被膜

Photo.8 Electron diffraction pattern of rutile and $\alpha-Ti_2O_3$ produced on Ti corroded in 28 wt % NaCl solution at 200°C for 6 hr.

Photo.10 Electron diffraction pattern of fine rutile and anatase crystals formed on Ti by immersing in boiling 10 wt % $CuCl_2$ solution for 10 hr.

Photo.9 Electron diffraction pattern of rutile crystals formed on Ti by immersing in boiling 10 wt % $FeCl_3$ solution for 10 hr.

Photo.11 Electron diffraction pattern of anatase crystals formed on Ti by immersing in 10 wt % $AlCl_3$ solution for 10 hr.

Ti は FeCl_3 および CuCl_2 水溶液中で、Zr よりもはるかにすぐれた耐食性を有し、また AlCl_3 , MgCl_2 あるいは NH_4Cl などの塩化物水溶液中では Zr とともに NaCl 水溶液中同様良い耐食性を示す。すなわち Ti を 10 wt% FeCl_3 の沸騰水溶液中で 10 hr 腐食すると表面には干渉色の耐食性皮膜が形成され、その電子回折透過結果は **Photo. 9** に示す通り結晶の成長した rutile のみから成る回折像を与えた。しかし Ti に対して FeCl_3 よりも多少腐食性の弱いとされている CuCl_2 の 10 wt% 沸騰水溶液中で同じく 10 hr 腐食させた Ti 表面の耐食性被膜が示す電子回折像中には、比較的微細な rutile 結晶からの回折環とともに anatase 結晶からの強度の弱い二、三の回折環が認められた (**Photo. 10**)。 FeCl_3 あるいは CuCl_2 よりもさらに腐食性の弱いといわれる AlCl_3 , MgCl_2 および NH_4Cl の 10 wt% 水溶液中での Ti の同条件腐食にさいしては、いずれも anatase のみから成る耐食性被膜の形成が見られた (**Photo. 11**)。

なお Zr 圧延板も 10 wt% の AlCl_3 , MgCl_2 あるいは NH_4Cl 沸騰水溶液中 10 hr 腐食では FeCl_3 および CuCl_2 水溶液中と異なり、Ti 同様良い耐食性を示したが、耐食性被膜はいずれも高温水中、または NaCl 水溶液中の耐食性被膜同様の優先的方位配列を示す monoclinic および cubic 型 ZrO_2 結晶からの電子回折像を示した。

IV. 総 括

Ti (99.8 wt%) および Zr (commercial grade 圧延板および reactor grade 鋳塊) を高温水ならびに人工海水をはじめとする 10~28wt% NaCl , 10wt% の FeCl_3 , CuCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 および NH_4Cl など各種塩化物水溶液中で高温腐食 (200°C または沸騰) させ、腐食面を電子顕微鏡観察するとともに、耐食性被膜を稀 HF 水溶液 (0.1 vol%) により剥離し電子回折透過法による解明を試みた。本研究結果判明した事実を挙げるとつぎの通りである。

(1) Ti の高温水腐食面 (200°C, 6 hr) はきわめて微細な耐食性被膜により覆われ、その電子回折像は rutile を主体とした回折環とともに anatase の存在も示した。また Zr の同条件腐食面はきわめて微細な monoclinic 型および

cubic 型の ZrO_2 結晶から成る耐食性被膜で保護されることが判明したが、このさい圧延した Zr 試片上に形成したこれら両 ZrO_2 結晶はともにそれぞれ {110} ならびに {100} 面を優先的に下地表面に平行にして成長した。

(2) Ti の 10wt% NaCl 沸騰水溶液中の腐食面 (20 hr) は微細な anatase 結晶のみで、28wt% NaCl 水溶液中の同条件腐食面は同様微細な anatase と rutile 結晶から成る耐食性被膜で覆われた。また Ti は人工海水あるいは 10~28wt% NaCl の高温水溶液中 (200°C, 6 hr) では沸騰水溶液の場合と異なり顕著に腐食され、しかも NaCl 濃度の高まるにつれて腐食の進行と耐食性被膜の成長を見た。耐食性皮膜の与える電子回折像も人工海水中のものを除いて rutile を主体としたものとなり、 NaCl 濃度の高まるにしたがつて anatase 結晶からの回折環は弱くなり、20 wt% NaCl 水溶液中の耐食性被膜は rutile のみから成り、28wt% NaCl 水溶液中のものは rutile と $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ から成ることが判明した。

(3) Zr 圧延板を人工海水をはじめ 10~28wt% NaCl 水溶液中で高温腐食 (200°C, 6 hr) させると、人工海水を除いて高温水中における同条件腐食の場合に比較して腐食の進行を見たが、生成被膜はいずれも本試料の高温水中での耐食性被膜と同様の優先的方位配列をした monoclinic および cubic 型 ZrO_2 から成っていた。本試料はまた 10 wt% の AlCl_3 , MgCl_2 および NH_4Cl 水溶液中で 10 hr 沸騰腐食させても NaCl の高温水溶液中のものと全く類似した耐食性被膜により被覆された。

(4) Ti を 10 wt% FeCl_3 の沸騰水溶液中で 10 hr 腐食すると、結晶の成長した rutile のみから成る被膜で保護され同じく 10 wt% CuCl_2 沸騰水溶液による同時腐食では、比較的微細な rutile 結晶のほか anatase を含んだ耐食性被膜の形成を見た。また 10 wt% の AlCl_3 , MgCl_2 および NH_4Cl 水溶液中での同条件腐食にさいしての Ti の耐食性被膜は anatase のみから成ることが判明した。

終りに、本研究の試料を提供された東洋ジルコニウム株式会社ならびに東邦チタニウム株式会社に謝意を表する。なお本研究費の一部は文部省科学研究費によつた。