高温高濃度塩化物水溶液中におけるチタンの耐食性*

下 瀬 高 明** 高 村 昭**

Takaaki Shimose and Akira Takamura : Corrosion Resistance of Titanium in Hot Concentrated Chloride Solutions. An investigation was carried out on the corrosion resistance of titanium in hot concentrated chloride solutions, in order to study the cause of the unusual crevice corrosion encountered in chemical plants and to find its preventive measure. The weight losses during the corrosion test and potentiostatic polarization were measured in various chloride solutions at or near the boiling temperatures.

Stability of passivity on titanium was found to be dependent on the chloride concentration: the domain of passivity decreased with increase of the chloride and hydrogen ion concentrations, and the passivity became gradually unstable. And the tendency to activate from the passive state was accelerated by the elevation of temperature. For instance, while no corrosion was observed in the neutral 25% NaCl solution, a severe general corrosion occurred in the acidic 33% AlCl₃ solution, and even in the case of a neutral solution, pitting corrosion occurred in such high chloride concentration solutions as 61% CaCl₂ and 86% ZnCl₂ solutions. In neutral 42% MgCl₂ and 44% NH₄Cl solutions, serious crevice corrosion was observed to occur in less than 40 hr at the contact face between titanium and Teflon sheet or two titanium sheet specimens where a large amount of titanium oxides (mainly rutile) precipitated. In such a condition, however, no visible sign of corrosion was observed for the titanium-palladium alloy in the test period of 240 hr except a slight discoloration, and the excellent corrosion resistance of the alloy was attributed to a strong passivating action of palladium which had been retained and concentrated on the alloy surface in the course of a very slight initial corrosion.

(Received November 20, 1964)

I. 結 言

鉄, アルミニウム, ニッケルおよびそれらの合金は塩化物水溶液中において孔食, 細隙腐食あるいは応力腐食割れなどの局部腐食を受けやすいが, チタンはこれらの金属と異なり塩化物水溶液中において優れた耐食性を有している。その理由として森岡, 梅園⁽¹⁾はチタンと酸素との親和力が塩素との親和力より強いことチタン酸化物上における塩素イオンの放電の過電圧が極めて高いためと考えている。

しかし最近実用に際し塩化物の濃度が高くかつ使用温度が高い場合にはパッキングとの接触面その他細隙部に異常な局部腐食が起ることがあることが判つたので, その理由を明らかにし有効な防止対策を立てるためこのような腐食環境におけるチタンの耐食性について検討を行なった。

II. 実 験 方 法

1. 供 試 材

試験に用いたチタンは厚さ 1 mm の工業純度のチタンおよびチタン・パラジウム合金の板材であり, いづれも冷間圧延後 700°C で真空焼鈍を施したものである。その化学成分は Table 1 に示すとおりである。

** 株式会社 神戸製鋼所 中央研究所 (Central Research and Development Laboratory, Kobe Steel Works, Ltd., Kobe)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 森岡, 梅園: 本誌, 23(1959), 185.

2. 実 験 法

高温かつ高濃度の塩化物水溶液中における現象を調べるため溶解度の大きい塩化物数種類につき, これらの 100°C

Table 1 Chemical composition of materials.

	Chemical composition (%)							
	C	Si	Fe	Ti	O ₂	H ₂	N ₂	Pd
Ti	0.02	0.05	0.05	Bal	0.04	0.005	0.006	—
Ti-Pd alloy	0.014	0.008	0.05	Bal	0.07	0.004	0.005	0.13

付近の溶解度に相当する濃度で沸騰温度あるいはその近傍の温度において腐食減量, 自然電位および分極の測定ならびに細隙腐食実験を行なった。

腐食減量測定においては通常の還流冷却器付きガラス製 1 L 三角フラスコ中に 650 mL の試験液を入れ 25×25×1 mm の試験片について沸騰温度で腐食試験を行なった。

分極測定は日亜計器 (株) 製 ポテンシオスタット (増巾器入力抵抗 10⁷ Ω 以上) を使用し, 試料の電位を 50 mV/min の割合で連続的に変化させ, その際の電流値を読み取ることによって行なった。試料の表面積は 1 cm² とし, それ以外の面は弗素樹脂で完全に被覆した。また Fig. 1 に示すように対極は約 1 cm のチタン板を用い, 飽和カロメル電極に至るガラス細管の先端が試料面より約 1 mm の位置にあるようにした。また電位は水素電極基準に換算して表示したが, 簡単のため IR drop ならびに温度および濃度差にもとづく界面電位差は無視した。また測定に先立ち酸素含有量 0.5 ppm 以下のアルゴンを試験溶液に約 2 hr 通じる

ことによつて溶存酸素を除去した。

細隙腐食試験法としては実際の化学装置内で見られるよ

Fig.1 Apparatus for polarization measurement.

Fig.2 Specimen for crevice corrosion test.

うな局部腐食を再現するため種々な方法を試みたが、結局 **Fig.2** に示すように 2 枚の試片をジルコニウム製ボルトナットで締付け、試片とボルトナットの間をテフロンで絶縁した組合せ試験片において最も短時間のうちに 2 枚の板の接触点あるいはテフロンパッキングとの接触部に細隙腐食が発生することが判つたので以後の試験にはすべてこの試験片を用いた。またとくに記す場合以外は腐食試験においては真空焼鈍のままのものを、また分極測定においてはエメリー研磨紙 (No. 500) で研磨したものをいずれも脱脂洗滌した後供試した。

III. 実 験 結 果

1. 腐食試験結果

各種塩化物溶液中において沸騰腐食試験を行なつた結果は **Table 2** のようである。すなわち 25% NaCl および 44% NH_4Cl 溶液中ではチタンおよびチタン・パラジウム合金いずれもほとんど腐食は認められない。 AlCl_3 溶液では濃度 25% の場合は腐食は起らないが 30% 以上ではチタンは激しい全面腐食を受け、チタン・パラジウム合金も腐食され

ようになる。42% MgCl_2 溶液中ではチタン・パラジウム合金およびチタンの酸洗材は全く腐食されないが、チタン

Table 2 Results of corrosion test in concentrated chloride solutions at boiling temperatures.

Chlorides	Test period (hr)	Corrosion Ti	Rate (mm/y) Ti-Pd alloy
25% NaCl	72	<0.01	<0.01
25% AlCl_3	72	<0.01	<0.01
30% AlCl_3	24	56.4	0.86
33% AlCl_3	24	143	8.0
42% MgCl_2	72	<0.01*	<0.01
44% NH_4Cl	72	<0.01	<0.01
61% CaCl_2	72	<0.01*	<0.01
86% ZnCl_2	24	weight gain*	3.4*

* local corrosion

の表面をエメリー紙で研磨したものおよび真空焼鈍のままのものには **Photo. 1** に示すように局部的に孔食状の腐食が発生する。また同じく 61% CaCl_2 溶液中でもチタン・パ

Photo.1 Surface appearance of specimen after corrosion test.

(a), (c), (d) vacuum annealed; (b) pickled.

ラジウム合金は全く腐食を受けないが、チタンはわずかながら孔食を発生する。86% ZnCl_2 溶液では **Photo.1** に示すようにチタンでは極めて多数の食孔が発生し、食孔付近に多量の腐食生成物が固着している。

つぎに **Fig.2** に示したような試験片を用いて行なつた細隙腐食試験の結果を **Photo.2** および **3** に示す。 **Photo.2** は種々の量の HCl を添加した 42% MgCl_2 沸騰溶液にチタンを 72 hr 浸漬した後の試験片内外面の外観を示したものであるが、2 枚の試験片の接触面あるいは試験片とテフロンパッキングとの接触部に局部的でかつ多量の黄白色の腐食生成物析出を伴う腐食が発生している。このような腐食

がはじまるまでには若干の潜伏時間が必要であるが、一旦腐食が起りはじめると溶液が急に白濁し、急速に腐食が進

Fig. 3 は 35°C の 3%NaCl 溶液中におけるチタン・ステンレス鋼および純銅の分極測定結果であるが、ステンレス

HCl added (mol/L)	0	0.001	0.003	0.01	0.01
Inside
Outside
Incubation time (hr)	40	15	10	40	general corrosion

Photo.2 Results of crevice corrosion test on Ti in boiling 42%MgCl₂ solutions.
(Duration of test 72 hr, natural aeration)

HCl added (mol/L)	0.003	0.005	0.01	0.05	0.2
Inside
Outside
				general corrosion	general corrosion

Photo.3 Results of crevice corrosion test on Ti-Pd alloy in boiling 42%MgCl₂ solutions.
(Duration of test 240 hr, natural aeration)

行するようになる。このように HCl を添加することにより腐食開始時間が短くなるが、酸の添加量が多くなると全面腐食となる傾向がある。また 44% NH₄Cl 沸騰溶液中においても同じような腐食が起るが、概して 44%NH₄Cl 溶液よりも 42%MgCl₂ 溶液の方が腐食を起しやすく、またいずれの場合も酸添加量 0.001~0.003 mol/L の場合もつとも早く腐食が発生した。なお黄白色の腐食生成物は X 線回折によりルチルを主成分とするものであることが判つたが、腐食の結果金属チタンが TiO₂ に変り体積が膨張するため腐食が激しい場合にはそのとき生ずる応力のため試験片自体が変形するようになる。

Photo.3 はチタン・パラジウム合金について 42%MgCl₂ 沸騰溶液中で同じく細隙腐食試験を行なった結果である。試験時間 240 hr 後においても試験片表面は若干変色しているが、全く腐食は起っていない。

2. 分極ならびに自然電位測定結果

Fig.3 Polarization of Ti, 18-8 stainless steel and copper in naturally aerated 3% NaCl solution at 35°C.

銅および純銅がそれぞれ +0.25 V および -0.05 V 付近から活性溶解をはじめるのに対して、チタンは自然電位から

溶液中における塩素イオンの影響を示すものである。塩素イオン濃度 0.1 mol/L では活性を示さないが、これより大

Fig. 4 Effect of hydrogen ion concentration on the polarization of Ti in deaerated 25% NaCl solution at 90°C.

1.5 V 付近まで不動態を示している。これはチタンが通常の塩化物溶液中で耐食性が優れていることと一致している。

Fig. 4 は 90°C の 25%NaCl 溶液中に種々の濃度に HCl を加えた場合のチタンの分極曲線である。すなわち HCl を加えない場合は不動態であるが、酸を添加すると活性域があらわれ、臨界不動態化電流はほぼ酸の濃度に比例して増加し、また不動態化電位は酸の濃度が高いほど貴である。しかし HCl 添加量 0.05 mol/L 以下では再現性にとぼしくわずかな表面状態の差により臨界不動態化電流の値が変わり、0.01 mol/L のときは活性域があらわれない場合もあった。なお不動態化電位 E_p と pH の間には $E_p = -0.194 - 0.122 \text{ pH}$ なる直線関係が存在する。

Table 3 は同じく HCl 濃度 0.05 mol/L の 25% NaCl 溶

Table 3 Effect of temperature on the passivity of Ti in deaerated 25% NaCl solution containing 0.05 mol/L HCl.

Temperature (°C)	Critical potential for passivity E_h (V)	Critical current for passivity ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
50	-0.325	35
70	-0.330	90
90	-0.335	190
106 (boiling)	-0.335	580

液中におけるチタンの分極に対する温度の影響を示したものである。不動態化電位は温度によつてあまり変わらないが、臨界不動態化電流は温度が高いほど大きくなる。

Table 4 は同じく HCl 濃度 0.1 mol/L なる 90°C の NaCl

Table 4 Effect of chloride concentration on the passivity of Ti in deaerated NaCl solution containing 0.1 mol/L HCl at 90°C.

Chloride concentration (mol/L)	Critical potential for passivity E_h (V)	Critical current for passivity ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0.1	—	—
1.0	-0.380	140
2.0	-0.360	360
3.0	-0.340	490
4.4	-0.320	550

きくなると臨界不動態化電流は急激に増加し不動態化電位は貴な方向にずれる。不動態化電位 E_p と塩素イオン濃度との間には大体 $E_p = -0.38 + 0.085 \log [\text{Cl}^-]$ なる関係がある。

つぎに 1. において腐食試験を行なった塩化物水溶液中において同じく Ar 吹込みの下でチタンの分極測定を行なった結果を Table 5 に示す。NH₄Cl, MgCl₂ および CaCl₂ 溶液では HCl を添加しないと活性があらわれないが、AlCl₃ 溶液では HCl を添加しなくても活性であり激しい全面腐食が起り、また ZnCl₂ 溶液では孔食が発生した。各塩化物について臨界不動態化電流の大きさと比較すると、AlCl₃ 溶液を除いて溶解度が大きく塩化物濃度が大きいもの（試験温度である沸点も高い）ほど活性が大きくなっている。AlCl₃ 溶液の場合とくに腐食が激しいのは、試薬自体に遊離酸が含まれているためであり、その濃度は HCl にして約 0.2 mol/L であった。ZnCl₂ 溶液中では自然電位は大体 -0.05 V 付近にあるが、-0.50 V まで陰分極（電流密度約 10 mA/cm²）させることにより活性化し、分極電流を切つても試料の電位は -0.39 V 付近で数 min の間安定した値を取るようになり、さらに陽分極させると活性溶解するに至る。AlCl₃ を除く他の塩化物溶液中でも HCl を添加しない場合自然電位は不動態域内にあり、MgCl₂ および CaCl₂ 溶液中においては孔食が発生する場合もある。このように塩素イオン濃度が高くなると自然電位は不動態域内にあるが孔食が発生しやすくなる。

Fig. 5 は 42%MgCl₂ 溶液中に種々の濃度になるように HCl を添加した沸騰溶液中におけるチタンおよびチタン・パラジウム合金の分極測定結果である。チタンは HCl を加えない場合自然電位ならびに分極性が表面状況によつて著しく変化する。すなわち曲線 A および B は試料表面をエメリー紙 (No. 500) で研摩したものの陽分極であるが、試料表面は分極させる前にすでに多くの食孔が発生している。B は A に較べて食孔の数が少ない場合である。C は酸洗を行ない表面を梨地肌とし食孔を発生していないものである。なお図には示していないが、チタンは HCl 添加量 0.01 mol/L の場合極めて活性が大きく不動態化電位 -0.30 V、臨界不動態化電流 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。一方チタン・パラジウ

ム合金は HCl 添加量 0.01 mol/L 以下では陽極電流は極めて小さく、これはチタン・パラジウム合金の不動態は高濃

存するようになり、また少量の酸添加によつて腐食は全面腐食型に移行する。

Table 5 Anodic polarization of Ti in boiling chloride solutions under argon atmosphere.

Chloride	Concentration		Boiling temperature (°C)	HCl added (mol/L)	Natural corrosion potential E_h (V)	Critical potential for passivity E_h (V)	Critical current for passivity ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	(wt % of salt)	(mol Cl ⁻ /kg)					
NaCl	25	4.8	106	0.05	-0.50	-0.36	600
AlCl ₃	33	7.5	120	0	-0.38	-0.29	16,000
NH ₄ Cl	44	8.2	115	0	-0.05	—	—
"	"	"	"	0.01	-0.49	-0.40	100
"	"	"	"	0.03	-0.49	-0.37	500
MgCl ₂	42	8.8	142	0	-0.05	—	—
"	"	"	"	0.01	-0.43	-0.30	900
CaCl ₂	61	11.0	145	0	-0.32	—	—
"	"	"	"	0.01	-0.42	-0.30	300
"	"	"	"	0.03	-0.42	-0.26	4,000
ZnCl ₂	86	12.6	185	0	-0.05	-0.37	3,000
"	"	"	"	0.01	-0.05	-0.37	4,000

Fig.5 Polarization of Ti and Ti-Pd alloy in boiling 42% MgCl₂ solution under argon atmosphere.

度塩化物溶液中においても極めて安定であることを示すものであり、これらの結果は Table 2 および Photo.1 で述べた腐食試験の結果と一致している。

IV. 考 察

以上述べたようにチタンの不動態は塩化物の濃度が低い場合には極めて安定であるが、その安定性は塩化物濃度に依存し、塩素イオンおよび水素イオンの濃度が高いほど不動態域は狭くなり、かつその不動態は不安定となる。また温度が高くなると反応速度が増加するため活性も大きくなる。すなわち Table 2 および Table 5 に示したように、中性の 25% NaCl 溶液では数 10 hr 程度の短時間のうちには全く腐食は起らないが、酸性の 33% AlCl₃ 溶液中では甚だしい全面腐食を受け、また中性でも 61% CaCl₂ あるいは 86% ZnCl₂ 溶液のように塩素イオン濃度が高くなると極めて短時間のうちに孔食状の局部腐食を発生する。42% MgCl₂ 溶液の場合は腐食条件が丁度これらの中間にあり、中性付近では孔食を発生するか否かがチタンの表面状況に依

実際の化学装置においてパッキング当り面などに発生する局部腐食も Photo.2 に示したものと同様なものであるが、これが細隙部にのみ起るのは細隙部における酸素その他の酸化剤の濃度が他の一般表面より小さくなり、その結果細隙部の不動態が不安定となり、まづ最初の腐食がこの部分に発生するものと考えられる。チタンの不動態が溶存酸素などによつて影響を受けることについてはすでにいくつかの報告があるが⁽²⁾⁽³⁾、Fig.6 に示すように高濃度塩化物溶液中においても溶存酸素量は不動態維持に顕著な影響をおよぼす。図において通気ガスが 100% O₂ なる場合は不動態が維持されるが、通気ガスが 20% O₂ + 80% Ar なる場合は活性化が起っている。また 90°C の 25% NaCl 溶液中におけるチタンの自然電位は Ar 吹込みの場合 -0.10 ~ -0.15 V

Fig.6 Effect of dissolved oxygen on the natural corrosion potential of Ti in 25% NaCl solution containing 0.1 mol/L HCl at 90°C.

酸素吹込みの場合 +0.05 ~ +0.10 V であり、不動態域内においても酸素が存在する場合の方がかなり貴な電位を示す。

このように一旦細隙部に腐食が発生するとその点以外の不動態表面との間に活性不動態電池が形成され、その促進

(2) M. Stern and H. Wissenberg: J. Electrochem., **106** (1959), 759.

(3) 高尾, 中野, 高村: 本誌, **24** (1960), 380.

効果と相俟つて腐食は局部に集中することになるものと考えられる。その際細隙部における陽極反応としては $\text{Ti} = \text{Ti}^{n+} + ne$ ならびに $\text{Ti}^{n+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + (4-n)e$ (ただし $n=1, 2$ または 3) が考えられるが、この反応の結果 H^+ が生成することになる。この H^+ は細隙内に蓄積するのでさらにチタンの腐食を促進することになると考えられる。

またチタン・パラジウム合金は HCl あるいは H_2SO_4 のような非酸化性酸中における耐食性が優れているが、その理由としてパラジウムは電気化学的に貴であるため腐食進行とともに表面に濃縮し合金表面のかんりの部分がパラジウムで覆われるようになり、パラジウムの水素過電圧が小さいので陰極反応が促進され、遂にはその速度がチタンの不動態化に必要な限界電流密度の値を越えるようになり、その結果、合金全体が不動態化されるものと考えられている⁽²⁾。したがってチタン・パラジウム合金の場合細隙部における不動態が一旦塩素イオンによつて破壊されても、ある程度腐食が進行すれば陽極部にパラジウムが濃縮あるいは析出し、強力なる陰極部を形成するようになり、細隙部以外の一般表面の局部電池の陰極としての作用は無視できるようになる。このようにしてできた細隙部内の陰極および陽極は極めて近接して存在するため、両極間の溶液中における電圧降下は極めて小さく、活性不動態電池が維持されることは困難であり、細隙部に陽極として残っていた部分も結局不動態化されることになり、腐食は止まることに

なるものと考えられる。

V. 結 言

塩化物水溶液中におけるチタンの不動態は塩化物の濃度が低い場合には極めて安定であるが、その安定性は塩化物濃度に依存し、塩素イオンおよび水素イオン濃度が高いほど不動態域は狭くなり、かつその不動態は不安定となる。また温度が高くなると反応速度が増すため活性が大きくなる。

たとえば中性の 25% NaCl 溶液中では腐食は起らないが、酸性の 33% AlCl_3 溶液中では激しい全面腐食を生じ、かつ中性でも塩化物濃度の高い 61% CaCl_2 および 86% ZnCl_2 溶液中ではチタンは孔食を発生し、また 42% MgCl_2 および 44% NH_4Cl 溶液中においては、数 10 hr のうちに 2 枚のチタン板の接触点あるいはテフロンとの接触部に局部的で、かつ多量のチタン酸化物(主としてルチル)析出を伴う腐食が発生する。しかしチタン・パラジウム合金はこのような条件において表面に若干変色が起るのみで 240 hr 後も腐食は発生しない。

このようにチタン・パラジウム合金が高温高濃度の塩化物水溶液中において耐食性が優れているのは、わずかな腐食により合金表面にパラジウムが濃縮し、それがチタンに対し強い陰極的不動態化作用をおよぼすためと考えられる。