沸騰無機酸中におけるTiの不働態と 不働態表面の酸化膜について*

中山 忠行** 小泉 達也***

Tadayuki Nakayama and Tatsuya Koizumi : Studies on the Passivity of Titanium in Boiling Inorganic Acid Solutions and Oxide Films Formed on Passivated Surfaces.

The passivity of titanium, especially the passivity in boiling H_2SO_4 , HCl , and HNO_3 , and oxide films formed on passivated surfaces are investigated. Titanium was naturally passivated in dilute H_2SO_4 (≤ 0.1 wt%) and HCl (≤ 0.2 wt%), and in HNO_3 with any concentration up to concentrated acid. The passivated surfaces were covered with thin oxide films, and titanium attacked by H_2SO_4 and HCl with higher concentrations was covered with the titanium hydride layer.

Basic electrochemical data, e.g., corrosion potential vs. time curves, anodic polarization curves and Flade potential vs. pH curves, were obtained in those acid solutions with various concentrations. In the reducing acid solutions, the polarization curves have a typical shape with the transition from the active to the passive region. The relations between Flade potential and pH of the solutions were expressed as $E_{f(h)} = 0.19 \sim 0.20$ pH for H_2SO_4 and $E_{f(h)} = -0.05 \sim 0.19$ pH for HCl .

The structure and composition of oxide films formed on naturally and electrochemically passivated surfaces were studied by means of electron microscopy and diffraction. They were composed of thin continuous films derived from the anodic oxidation of metallic titanium and fine deposited oxide. Three modifications of TiO_2 , i.e., rutile, anatase, and brookite, were detected, and further a difference in oxide modification was found in different acids.

(Received November 4, 1967)

I. 緒 言

Tiはすぐれた耐食性材料として近年工業的にもきわめて広範囲に使用されるようになったが、このすぐれた耐食性は表面に形成される安定な保護被膜によるところが大きい。

い、よく知られているように一般にTiはこの安定な被膜が形成される酸化性酸あるいは塩化物水溶液中においてはすぐれた耐食性を示すが、非酸化性酸に対しては耐食性はそれほどよくない。しかしながら最近では、この非酸化性酸に

** 早稲田大学理工学部 (Department of Metallurgy, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院 (Department of Metallurgy, Graduate School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

* 第14回腐食防食討論会に発表

対しても白金元素との合金や coupling, passivator の添加あるいは外部電源などによって安定な不動態膜を形成維持することにより耐食性を保つ、いわゆる陽極防食法が行なわれるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。それゆえ各種の酸に対する耐食性あるいは陽極挙動を知るとともに不動態化表面に形成される酸化被膜の構造や機能を実体的に調べることは重要であると思われる。従来 Pourbaix⁽³⁾によって与えられている pH-電位図によれば Ti の不動態領域においては TiO_2 が熱力学的に安定であり、Cotton⁽⁴⁾ によって電子回折的にもその生成が認められているが、前報⁽⁵⁾において明らかにしたように TiO_2 は多形酸化物であつて rutile, anatase および brookite の三型が存在しその安定性も異なるので各種酸中における不動態領域でいずれの結晶型のものが生成して耐食性に寄与するかを知ることはきわめて興味深いことである。一般に比較的高温の溶液中で不動態化された Ti 表面にはかなり明瞭な被膜が形成され、それらは電顕および電子回折をととして観察が可能であるので電顕、電子回折的には可視的被膜といえる。そこで本研究においては工業用純度の Ti 圧延材を用い沸騰温度における H_2SO_4 , HCl および HNO_3 など代表的な無機酸中における耐食性、陽極挙動および不動態化表面の酸化被膜の構造を浸漬腐食試験、陽分極測定、電子回折および電顕直接観察により調べ、比較検討を行なつた。

II. 試料および実験方法

実験に用いたのは JIS 第 2 種に属する厚さ 2 mm の市販冷間圧延材で最終工程で真空焼鈍されたものである。これより $20 \times 20 \times 2$ mm の試片を切り出し腐食試験片とし、また電極用にはこれに巾 2 mm 長さ 30 mm の支持棒のついたものを用いた。これらをエメリー紙 #06 まで研磨し、純水、アセトンおよびメタノールで脱脂洗滌後デシケータ中で乾燥させ、さらに必要に応じて体積比で $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:4:45$ の硝酸水溶液で約 30 sec 化学研磨を行なつた。腐食試験には各濃度の H_2SO_4 , HCl , HNO_3 を用い、冷却用コンデンサ付きフラスコ (液量 350 cc) 中に各 2 試料ずつガラスフックに吊して沸騰温度で連続 24 hr 浸漬し重量変化を求めた。なおこの試料浸漬に際してはあらかじめ 30 min 溶液を沸騰させて脱気を行なつた。陽分極および電位の測定には柳本製 VE-101 型ポテンシオスタットを用い、冷却用コンデンサ付きガラス電解セルに Ar を通気させ同種の Ti 板を対極として測定した。また浸漬腐食試験の際に自然に形成された不動態膜[†] (化学的不動態膜) およびポテンシオスタットによる陽分極によつて形成された不動態膜 (電気化学的不動態膜) の同定および構造観察を行な

つたが、そのためにはまず溶液中から取り出し洗滌乾燥後ただちに反射電子回折を行ない、ついで 5% Br_2 -メタノール溶液により被膜を剥離し透過電子回折および電顕直接観察を行なつた。被膜剥離のために用いられた Br_2 -メタノール溶液はすでに多くの金属合金の酸化膜の剥離に適用されているが、Ti の場合にもきわめて有効であり、剥離前後の反射および透過電子回折による比較、あるいは電顕観察から被膜の破損、変質などが起こらぬことを確かめた。なお用いた電子顕微鏡は加速電圧 50 kV の日立 HS-6 型である。

III. 実験結果および考察

1. H_2SO_4 中における耐食性と不動態化表面の酸化膜の構造

(1) 浸漬腐食試験結果および腐食電位

Fig.1 に示すのは沸騰 H_2SO_4 中における浸漬腐食試験の結果である。0.1 wt% 以下においては腐食減量はほと

Fig.1 Corrosion rate of Ti in boiling H_2SO_4 . (24 hr test)

んどなく表面は青紫干渉色を呈し、被膜の形成が認められたが 0.2 wt% 以上では活性溶解し腐食減量は H_2SO_4 の濃度とともに増加し、試験後の試料面には TiH_2 の生成が認められた。また 0.1~0.15 wt% の中間では準安定不動態的傾向を示し、浸漬試験中に被膜の形成、溶解の繰返し、あるいは同時に浸漬した 2 試料のうち一方が活性溶解で減量し、他方には沈析物の付着による増量を示すことがあつたが Fig.1 においては活性溶解したものについての平均値を示した。またこれら各濃度の H_2SO_4 中における Ti の腐食電位は Fig.2 に示すとおりであるが、活性溶解される濃度の液中では時間の経過とともに徐々に電位が低くなり一定の電位になるまでかなりの時間を要するが、このように浸漬初期に高い電位を示すのは表面の機械研磨による加工層の存在によるものであることが最近大塚⁽⁷⁾によつて明らかにされた。それゆえ、化学研磨によつて加工層を除去

† 下動態膜についてはいまだに吸着説と酸化膜説の相違なる見解があり、吸着説によれば⁽⁶⁾不動態化表面にたとえ酸化物が形成されても、それを不動態膜と見なさないとしているが、ここでは不動態化表面に形成された酸化膜を一応広義の不動態膜として取り扱う。

(6) H.H.Uhlig: 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow (1966).
(7) 大塚: 1967 年 10 月本会札幌大会に発表。

(1) L. L. Shreir: Corrosion (vol. 1), p. 534, Newnes, London (1963).
(2) 梶野: 東工試ニュース, 化学工業資料, 2 (1967), 1.
(3) J. Schmets and M. Pourbaix: Proceedings of C.I.T.C.E., Butterworth, London (1955).
(4) J. B. Cotton: Werkst. u. Korros., 11 (1960), 152.
(5) 中山, 小泉: 本誌, 31 (1967), 380.

したものは浸漬後短時間で一定の電位に落ちつき、また加工層の存在するものでは濃度が高く溶解速度の大きい液中

Fig.2 Corrosion potential of Ti in boiling H_2SO_4 . (mechanical polished surface. Ar atmosphere)

におけるほど短時間で一定値に達する傾向がある。自然に不動態化される 0.1 wt% 溶液では一度電位の低下が見られたが、一番低くなった電位でもこの濃度の液中では不動態領域内に入っている。

(2) 陽分極曲線および Flade 電位の測定

各濃度の沸騰 H_2SO_4 中における Ti の陽分極曲線の一部を Fig.3 に示す。非酸化性酸の中における Ti の陽分極曲

Fig.3 Anodic polarization curves of Ti in boiling H_2SO_4 . (potential sweeping velocity: 75 mV/min. Ar atmosphere)

線は従来すでに数多く示されているようにきわめて単純なものであり、不動態領域内では陽極電流はほぼ一定の値を示し測定可能な電位(約 2 V)内では酸素発生あるいは過不動態のようなものは認められなかった。また各濃度の溶液中において試料を瞬間的に +1000 mV (SCE) まで分極させ 10 min その電位に保持したのち回路を解放して電位の

† 溶液の pH 値は平均活量係数の温度依存性から 100 °C に外挿して求めた平均活量係数を用いて計算した。

decay 曲線を測定し Flade 電位 E_f を求めたところ Fig.4 に示すごとく溶液の pH 値† と直線関係となり、SCE 基準

Fig.4 Flade potential vs. pH curve in boiling H_2SO_4 . ($E_{f(h)} = 0.19 \sim 0.20$ pH)

電位を水素基準電位に換算すれば $E_{f(h)} = 0.19 \sim 0.20$ pH という関係で表わされる。

(3) 不動態化表面の酸化膜の同定と電顕直接観察

希薄な H_2SO_4 溶液中に浸漬して化学的に不動態化された試料は青紫干渉色を示し、また濃度の高い H_2SO_4 溶液中で Flade 電位よりも高い電位に陽分極させて電気化学的に不動態化された試料は淡い麦わら色の干渉色を示し、それぞれ表面に被膜の形成が認められた。そこでこれらの被膜の組成および構造を電顕および電子回折的に調べ比較検討した。Photo.1 に示すのは 0.1 wt% H_2SO_4 中で化学

Photo.1 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of oxide film formed on Ti in boiling 0.1 wt% H_2SO_4 for 24 hr.

的に不動態化された Ti 表面に形成された酸化被膜の透過電子顕微鏡写真である。これは連続的な薄い膜と細かい針状の沈析物と思われる微結晶からなっており、電子回折の結果から rutile および anatase 型 TiO_2 の存在が確かめられた。そこで被膜を剥離する前の試料面をレプリカ法で観察したところ針状の微結晶だけが剥離され、それらは大きさ形状とも Photo.1 に見られる針状結晶と一致したことから剥離の際の contamination などによるものではなく不動態表面に沈析したものであることが確かめられた。さらにまたレプリカ法で剥離された針状結晶の電子回折像は

rutile だけの回折環を与え、一方、数回ブランクレプリカで針状沈析物を取り去った表面からは anatase の反射回折像が与えられたことから、不動態化表面を覆う連続的な薄膜は anatase、針状沈析物は rutile とそれぞれ結晶構造を異にすることが判明した。また 0.1~0.15 wt% の中間の準安定不動態濃度領域で同一フラスコ中に浸漬した 2 試料のうち一方が活性溶解し他方が不動態化した場合にも不動態化した試料面に針状の rutile 結晶が認められたが、これは Photo.2 に示すごとく結晶は Photo.1 に見られるもの

Photo.2 Transmission electron micrograph and reflection electron diffraction pattern of thorn shaped rutile crystals deposited on Ti surface in boiling 0.12 wt% H_2SO_4 with (001) parallel to the surface.

より幾分成長しており、Photo.2 の反射回折像から明らかにこの沈析 rutile 結晶は (001) 面を試料面に優先的に平行に成長していることが判明した。なお Photo.2 の反射回折像において (001) 面からの反射で奇数次の禁制反射が認められたが、これは動力学的異常反射と考えられるがいまのところ明らかでない。この不動態化した試料は浸漬試験後増量を示すことから、一方の試料から溶解した Ti イオンが酸化物として溶液中から沈析したものと考えられた。

つぎに各濃度の H_2SO_4 中において Ti 電極を不動態領域の一定電位に保持して表面に形成されたいわゆる電気化学的不動態膜の同定と電顕直接観察を行なった。あらかじめ化学研摩した試料を各濃度の H_2SO_4 中で自然電位から瞬間的に不動態領域の所定電位まで分極させて 30 min 保持

したのちただちに液中から取り出し反射電子回折を行ない、その後被膜を剝離して観察した。Photo.3 に示すのは

Photo.3 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of oxide film formed on passivated titanium surface in boiling 0.1 N H_2SO_4 at 1000 mV (SCE).

0.1 N H_2SO_4 中で +1000 mV (SCE) で不動態化した表面に形成された酸化被膜の透過電顕写真であり、これは H_2SO_4 中で形成された電気化学的不動態膜の典型的な組織を示すものである。これは連続的な薄膜面にあたかも絨毯表面の毛のような微細結晶が一面に密に付着しており、この被膜の電子回折像は Photo.3 に示すごとく化学的不動態膜と全く同様 rutile と anatase の存在を示した。さきに示した化学的に不動態化した表面に形成された酸化被膜の場合から考えて、おそらく緻密に付着している短毛状の微結晶は溶液中に溶解した金属イオンが酸化物となつて不動態化表面に沈析したものと考えられ、またあらかじめ溶液中に Ti イオンを溶存させておくと、この沈析物が顕著となるとともに rutile の回折環強度が著しく増大することから、この沈析物は化学的不動態膜の場合と同じく rutile 結晶からなるものと思われる。さらに一方の anatase もやはり化学的不動態の場合と同様おそらく液中のイオンの沈析によらず直接金属表面に形成された連続的な酸化膜を構成しているものと考えられた。なおこれら不動態化表面の酸化被膜の構造およびそれを構成する酸化物も液濃度および保持電位によつていちじるしい変化は認められないが、保持電位が高くなるにしたがつて不動態化表面の干渉色が若干の変化を見せることおよび透過観察による比較から酸化膜の厚さは増大するようである。

2. HCl 中における耐食性と不動態化表面の酸化膜の構造

(1) 浸漬腐食試験結果および腐食電位

Fig.5 は沸騰 HCl 中における浸漬腐食試験の結果である。0.2 wt% 以下において腐食減量はほとんど認められず、浸漬試験後の試料表面は黄金色の干渉色を呈し、表面に被膜が形成されたことを示した。0.3 および 0.4 wt% では若干の腐食減量が認められたが、表面にはまだ水素化物の形成は見られず、反射電子回折では α Ti の回折環を示し、また 0.5 wt% では明瞭な TiH_2 の回折環を与えた。

Fig. 6 には各濃度の HCl 中における Ti の自然電位の時間変化を示すが、Fig. 5 との対応から明かなように 0.1 wt

Fig. 5 Corrosion rate of Ti in boiling HCl. (24 hr test)

Fig. 6 Corrosion potential of Ti in boiling HCl. (mechanical polished surface. Ar atmosphere)

%では不動態化, 0.5 および 1.0 wt% では活性溶解されるが, 活性溶解される場合には機械研磨面であるために H_2SO_4 中におけると同様一定電位に落ちつくまでかなりの時間が経過する。

(2) 陽分極曲線および Flade 電位の測定

各濃度の HCl 中における Ti の陽分極曲線の一部を Fig. 7 に示すが, H_2SO_4 中におけると同様にきわめて単純な陽分極挙動が示されており, また Flade 電位 E_f は Fig. 8 に示すごとくやはり溶液の pH と直線関係を示し, 水素基準で $E_{f(h)} = -0.05 - 0.19 \text{ pH}$ という関係式で示され, 傾斜は H_2SO_4 の場合とほぼ近い値を示すが $\text{pH}=0$ の値は両者で大きな相違が認められた。

(3) 不動態化表面の酸化膜の同定と電顕直接観察

Photo. 4 に示すのは 0.2 wt% HCl 中で化学的に不動態化された表面に形成された酸化被膜の透過電顕写真であるが, これも H_2SO_4 の場合と同様にやはり連続的な薄膜と微細な沈析物とからなっている。しかしながら沈析物は H_2SO_4 の場合と異なり針状に成長せず細かい粒状でありまばらである。またこの被膜を電子回折したところ brookite と rutile の存在を示し H_2SO_4 中で形成されたものとは異なる結晶構造をもつことが明らかになった。つぎに Photo. 5 には HCl 中において形成された電気化学的不動態膜の一

例として, 化学研磨した試料を 0.3 N HCl 中で +1000 mV (SCE) に 1 hr 保持して形成された被膜の透過電顕写真と

Fig. 7 Anodic polarization curves of Ti in boiling HCl. (potential sweeping velocity: 75 mV/min. Ar atmosphere)

Fig. 8 Flade potential vs. pH curve in boiling HCl. ($E_{f(h)} = -0.05 - 0.19 \text{ pH}$)

Photo. 4 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of oxide film formed on passivated titanium surface in boiling 0.2 wt% HCl for 24 hr.

電子回折像を示すが, これは連続的な薄い膜だけであり, 沈析物の存在は認められず回折像は比較的 diffuse な回折環を与えるが brookite 型 TiO_2 に同定された。そこであらかじめ溶液中に $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の Ti イオンを溶解させて同条件で不動態化させ形成された酸化被膜を観察したところ, Photo. 6 に示すような組織と回折像を与え brookite からなる薄い膜の表面に H_2SO_4 の場合 (Photo. 3) に見られたような絨毯表面の毛のような沈析物が一面に認められ,

この沈析物はやはり rutile 結晶からなることが判明した。このことからさきに示した化学的不動態膜の場合もおそら

結果が相違してくる。これは他の酸化性環境ですでに認められているように⁽⁵⁾, anatase を外層に rutile を内層とす

Photo.5 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of oxide film formed on passivated titanium surface in boiling 0.3 N HCl at 1000 mV (SCE) for 1 hr.

Photo.6 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of oxide film formed on passivated titanium surface in boiling 0.3 N HCl containing 1.5×10^{-3} mol/l Ti ion at 1000 mV (SCE) for 1 hr.

く連続的な薄膜は brookite, 粒状の沈析微結晶は rutile からなると考えられる。

3. HNO_3 中における耐食性と不動態化表面の酸化膜の構造

酸化性酸である HNO_3 中では上に述べた非酸化性酸の場合と全く異なり, 濃 HNO_3 以下あらゆる濃度の溶液中で自然に不動態化されてすぐれた耐食性を示す。しかしながら沸騰溶液中においては表面の被膜を通して若干の溶解が行なわれ **Fig.9** に示す程度の腐食減量が認められる。原因は明らかではないが 50 wt% 付近で腐食減量が大きくなる傾向が認められた。腐食試験後の試料表面はいずれも化学的に不動態化されて被膜を形成し, 黄褐色の干渉色を示した。**Table 1** にはこれらの被膜の剥離前の表面の反射電子回折の結果と剥離した被膜の透過電子回折の結果を示す。40 wt% 以下の濃度では反射および透過回折像も主として anatase の回折環を示すが, 50 および 60 wt% の場合には rutile の回折環も検出されるようになる。しかも 60 wt% の場合には浸漬時間が 10 hr 程度であると反射回折像には anatase の回折環だけを示し, 剥離被膜の透過回折像からは anatase ばかりでなく rutile の回折環も検出され両者の

Fig.9 Corrosion rate of Ti in boiling HNO_3 . (24 hr test)

Table 1 Identification of oxide films formed on titanium in boiling HNO_3 by reflection and transmission electron diffraction.

Concentration	20 wt%	40 wt%	50 wt%	60 wt%	
Time	24 hr	24 hr	24 hr	10 hr	24 hr
Reflection	Anatase	Anatase	Anatase + Rutile	Anatase	Anatase + Rutile
Transmission	Predominantly Anatase	Predominantly Anatase	Anatase + Rutile	Anatase + Rutile	Anatase + Rutile

る二層被膜構造をとるためである。**Photo.7** に示すごとく HNO_3 中で形成された被膜には沈析物のような微結晶は認められず連続的であり, 高濃度の液中で形成された rutile は上記の非酸化性酸の場合と異なつて沈析物でないことを示している。

Photo.7 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of oxide film formed on titanium surface in boiling 60% HNO_3 for 24 hr.

4. 酸化物の結晶型と保護的機能について

以上の実験結果から明らかなように, 高温の酸溶液中において不動態化された Ti 表面には TiO_2 からなる酸化被膜が形成され, 非酸化性酸の場合には金属 Ti の陽極酸化による金属表面に密着した連続的な薄膜と溶液中に溶存する金属イオンが酸化物となつて析出した沈析物とからなり,

しかもこの両者は異なつた結晶構造をもっている。電気化学的不働態化表面での沈析物の析出に關与した Ti イオンは、おそらく陽分極する際に通過した活性領域で溶出した Ti^{3+} と思われるが、希薄酸溶液中で化学的に不働態化された表面に認められた沈析物の方は被膜を通して溶出したイオンの再析出によるものと考えられる。また興味深いことにはこの溶液中から析出した沈析酸化物の方は酸の種類にかかわらず多形酸化物 TiO_2 の三つの結晶型のうちで熱力学的に最も安定な rutile からなるが、不働態膜本来の保護的機能を有すると考えられる連続的な薄膜を構成する酸化物の方は酸の種類によつて anatase あるいは brookite と結晶型を異にし、しかもこれらは rutile に比して内部エネルギーの大きいいわゆる準安定型の酸化物である⁽⁵⁾⁽⁸⁾。Cotton⁽⁴⁾によればこれら不働態化表面の酸化物の結晶構造は電位によつて異なるとされているが、本実験においてはそのように保持電位によつて異なるようなことは認められず、また不働態領域からの電位 decay 曲線にも $Pb^{(9)}$ に見られるような多形酸化物 (α および βPbO_2) の安定性の相違に基づく 2 段のステップなども見出されなかつた。そして上述のように溶液からの析出かまたは金属表面に直接形成されたか、あるいはまた酸の種類によつて酸化物の構造が決定されている。このように不働態化表面には溶存金属イオンの析出で生じた酸化物と金属の陽極酸化により生じた酸化物とが存在し、しかも構造や性質を異にするという事実は、すでに Nagayama, Cohen⁽¹⁰⁾ および Markovac, Cohen⁽¹¹⁾ により中性溶液中における不働態化 Fe で見出されている。

Fig. 10 に示すのは、それぞれ異なつた条件で不働態化あるいは酸化を行なつて異なつた結晶型の酸化物に覆われた試料を、80°C の 4.4 N H_2SO_4 中に浸漬して測定した自己活性化曲線である。不働態化および酸化条件と被膜を構造する結晶型はつぎのとおりである。(1) 沸騰 20 wt% HNO_3 中で 5 hr 不働態化(主として anatase)、(2) 80°C、4.4 N H_2SO_4 中で 1000 mV (SCE) で 10 min 不働態化 (anatase + rutile)、(3) 空気中 500°C で 10 min 酸化 (rutile)、(4) 沸騰 0.3 N HCl 中で 1000 mV (SCE) で 1 hr 不働態化 (brookite)。図に見られるように結晶型の相違にかかわらずいずれも活性化直前の電位は -200 mV (SCE) 付近にありいちじるしい安定性の差は認められなかつた。したがつてこのことから HCl および H_2SO_4 中における Flade 電位の pH 依存性 (Fig. 4, Fig. 8) に見られる相違は、構成する酸化物の結晶型の相違からは説明することは出来ず、おそらくアニオン効果など溶液側に要因があるものと思われる。

以上のことから明らかなように TiO_2 の三つの結晶型の

- (8) R. D. Shannon and T. A. Pask: Amer. Cer. Soc. Bull., **48** (1965), 391.
- (9) P. Rüetschi and B. D. Cahan: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 406.
- (10) M. Nagayama and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 781.
- (11) V. Markovac and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **114** (1967), 674.

酸溶液中における安定性にはほとんど差がないのでこの点から耐食性への寄与を論ずることは出来ず、結局不働態化

Fig. 10 Potential decay curves of passivated or oxidized Ti in 4.4 N H_2SO_4 at 80°C.
1: passivated in boiling 20% HNO_3 for 5 hr. (Predominantly Anatase)
2: passivated in 4.4 N H_2SO_4 at 80°C at +1000 mV for 10 min. (Anatase + Rutile)
3: oxidized in air at 500°C for 10 min. (Rutile)
4: passivated in boiling 0.3 N HCl at +1000 mV for 1 hr. (Brookite)

表面に連続的な被膜を形成する anatase あるいは brookite の二つの準安定型酸化物が barrier として保護的機能をもつものと結論される。沈析酸化物の耐食性に対する効果はいまのところ明らかではない。

IV. 結 言

沸騰温度の H_2SO_4 , HCl および HNO_3 中における Ti の腐食速度、腐食電位、陽分極曲線および Flade 電位を求めるとともに化学的および電気化学的に不働態化された表面に形成された酸化被膜の組成、および構造を電顕ならびに電子回折により観察したところつぎのような結果が得られた。

(1) H_2SO_4 中では 0.1 wt% 以下では化学的に不働態化されこれより高い濃度では活性溶解される。陽分極曲線は最も単純な型のもので Flade 電位と pH の関係は $E_{f(h)} = 0.19 - 0.20$ pH で表わされる。不働態化された表面には金属 Ti の陽極酸化によつて生成したと見られる anatase からなる連続的な薄膜と沈析物と思われる rutile の微細結晶の生成が認められた。

(2) HCl 中では 0.2 wt% 以下では化学的に不働態化される。陽分極曲線は H_2SO_4 中におけると同様きわめて単純な型のもので Flade 電位の pH 依存性は $E_{f(h)} = -0.05 - 0.19$ pH で表わされる。不働態化表面には brookite からなる連続的な薄膜とやはり rutile からなる沈析微結晶が観察される。

(3) HNO_3 中ではいずれの濃度でも化学的に不働態化されるが表面の被膜を通して若干の溶解が行なわれる。40 wt% 以下では被膜は主として anatase からなり、50 wt% 以上では浸漬初期には anatase と rutile の二層構造の酸化膜が形成される。この場合の rutile は沈析物ではなく anatase とともに連続的な被膜を構成している。

最後に本研究の遂行に当り終始熱心に実験に協力された徳丸義明、山下 収、酒井潤一の各氏に厚く感謝の意を表す。