鉄-チタン合金の陽極挙動*

長崎 久 弥** 春 山 志 郎**
宮 下 輝 雄*** 浅 和 悟****

Kyuya Nagasaki, Shiro Haruyama, Teruo Miyashita and Satoru Asawa : Anodic Behavior of Fe-Ti Alloys. The anodic behavior of Fe-Ti alloys (0.2~7.5 Ti wt%) was investigated in acidic (pH 3.50) and alkaline (pH 8.40) solutions by using an electronic potentiostat. The results are summarized as follows : (1) The potentiostatic transient current of the alloys decreased in reverse proportion to time in the passive region. (2) In α single phase alloys the Flade potential observed in the acidic solution shifted to the noble direction with increasing Ti content. As to α +TiFe₂ alloys, however, they remained constant regardless of Ti content. Therefore it was concluded that the Flade potential of Fe-Ti alloys was controlled by the α matrix. (3) The anodic current in the passive range decreased with increasing Ti content in the acidic solution, while it increased in borate-boric acid solution. (4) Transpassive dissolution was observed at about 1100 mV (vs. S.C.E.). Especially in α +TiFe₂ alloys, a sharp current increase was observed, due to a combined effect of the transpassive dissolution of the α matrix and the fall-off of TiFe₂.

(Received October 15, 1971)

I. 緒 言

チタンは、種々の苛酷な腐食環境において、優れた耐食性を示すことが知られており、その電気化学的研究も多いが、低チタン鉄合金の陽極挙動については、ほとんど知られていない。本報では、組成の異なる 7 種類の鉄チタン合金について、定電位分極時の電流の経時変化、および陽分極電流電位曲線の測定をおこない、低チタン鉄合金の陽分極挙動について考察する。

II. 実 験

1. 試料および電解液

試料として、Ti 濃度が、0.2, 0.6, 1.5, 4.5, 5.5, 7.5, 30 (TiFe₂) wt% の 7 種類の合金を選んだ。試料は、真空ポタンメルト法により調製した金属間化合物 TiFe₂ と電解鉄を真空高周波炉で溶解し、所期の組成の合金を調製した後、950°C で 1 時間焼鈍をおこなって用いた。

鉄チタン系平衡状態図および Photo. 1 の組織写真から、0.2, 0.6, 1.5% Ti 合金は α 単相、4.5, 5.5, 7.5% Ti 合金は、 α 相と金属間化合物 TiFe₂ とからなる 2 相共存合金であることがわかる。

試料は銅線をハンダ付けした後、一面だけ露出させエポキシ樹脂に埋込んで用いた。試料表面は、耐水エメリー紙 1000 番で研磨した後、蒸留水、メタノールで洗浄し、ト

リクレンで脱脂し、さらにメタノール、蒸留水で洗浄した後、すばやく電解槽に設置した。

電解液は、 $\frac{1}{2}$ N, Na₂SO₄ 溶液に H₂SO₄ を加え、pH 3.50 に調製したものおよび、0.1 N ホウ酸と 0.1 N ホウ砂の等容混合溶液 (pH 8.40) の 2 種類を用いた。電解液は、すべて特級試薬を再蒸留水に溶解して調製した。

2. 実験装置

電解液は、容積 3 L のガラス製貯液槽中で窒素ガスを 20 時間以上通じて脱酸素をおこなった。貯液槽はガラス管により電解槽下部のコックに連結しており、外気に触れることなく電解槽の溶液が交換できる。電解槽はパイレックス製円筒型 (内径 3 cm, 液容量 50 mL) で、試料はふたに固定したタングステン線につるし、電解槽の中央に置いた。対極には白金板を用いた。対照極は、飽和カロメル電極で、電解液で満たした塩橋および中間槽を経て、電解槽に接続している。

測定中は、電解槽は常に窒素気流で満たし、窒素ガスは市販の高純度窒素ガスを活性銅塔 (200°C) を通し脱酸素して用いた。

3. 実験方法

測定はポテンショスタット (日亜計器 NP 250 型) を用いておこない、各試料について酸素発生電位から Flade 電位まで、100 mV おきの各電位で定電位陽分極をおこない、電流の経時変化をペン書き記録計で記録した。各電位における測定終了後に、毎回表面の機械研磨はおこなわずに、以下の手順により測定を進めた。

(a) 電解液が、硫酸ソーダー硫酸溶液 (pH 3.50) の場合

**** 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 1968 年 9 月本会仙台大会において発表

** 東京工業大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 東京工業大学大学院、現在：株式会社日本軽金属総合研究所 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address : Nippon Light Metal Research Laboratory Ltd., Shizuoka Prefecture)

は、各設定電位における測定終了後、試料は自然電極電位に5分間放置した後、電解液を交換し、次の設定電位における測定をおこなった。

(b) 電解液が、ホウ砂-ホウ酸溶液 (pH : 8.40) の場合は、各電位における測定終了後、電極を -1200 mV (vs. S.C.E.) で2分間陰極還元をおこなった後、電解液を交換して次の設定電位で測定をおこなった。

III. 結 果

本研究に用いた試料は、 α 単相のものと、 $\alpha + \text{TiFe}_2$ の2相共存のものがあ、その挙動は、その両者で顕著に異なっている、測定結果は、その各々に分けて述べる。

1. α 単相合金

ホウ酸浴 (pH 8.40) 中における定電位酸化の結果の一部を Fig.1 に示す。図は、600 mV における電流-時間曲線を両対数目盛で示したものであるが、ほぼ勾配 -1 の直線を示している。この関係は、測定電位範囲 (-200 mV $\sim$ $+900$ mV) 全域を通じて同様であった。

Fig.1 のような電流-時間曲線を用いて、120 秒における電流値を設定電位に対して画いて、Fig.2 に示す陽分極曲線を得た。分極曲線作成に120 秒後の電流値を用いた理由は、後で述べるように、2 相共存合金では、この時間以後電流が不規則な変化をして、安定な電流値が得られないからである。Fig.2 からわかるように、チタン濃度が高くなるに従って、不動態領域における準定常電流は増加し、また700 mV 付近の電流の急上昇が顕著になってくる。

Fig.1 Potentiostatic transient curves of Fe-Ti alloys (0.2~1.5 Ti wt%) at 600 mV (vs. S.C.E.) in borate-boric acid solution (pH 8.40)

Fig.2 Current-potential curves of Fe-Ti alloys (0.2~1.5 Ti wt%) in borate-boric acid solution (pH 8.40)

硫酸浴における定電位分極時の電流の経時変化の結果を **Fig. 3** に示す。図は設定電位 +700 mV における結果を、両対数目盛で示したものであるが、傾きがほぼ -1 の直線を示している。しかしホウ酸浴の場合とは異なり、この関係がすべての試料について成立するのは、+700 mV 付近の狭い電位範囲のみであるが、この点については、あとで述べる。

Fig. 3 Potentiostatic transient curves of Fe-Cr alloys (0.2~1.5 Ti wt%) at 700 mV (vs. S.C.E.) in acidic solution

Fig. 3 のような電流-時間曲線を用いて、100 秒における電流値を設定電位に対して画いて、**Fig. 4** に示す陽分極曲線を得た。Fig. 4 は Fig. 2 と同様に、チタン濃度が高くなるとともに、被膜保持電流密度が増加し、また +1100 mV 付近の電流の上昇が顕著になっている。しかしホウ酸浴の場合と異なり、硫酸浴では、はっきりした Flade 電位が現われ、チタン濃度の増加に伴って貴の方向に移ることがわかる。また Fig. 4 において、チタン濃度の増加とともに不働態領域は狭くなり、Fig. 3 の $\log i \sim \log t$ の勾配が -1 となるのは、Fig. 4 の下働態領域においてのみであることがわかる。

Fig. 4 Current-potential curves of Fe-Ti alloys (0.2~1.5 Ti wt%) in acidic solutions (pH 3.50)

2. 2 相共存合金

ホウ酸浴について得られた結果の一部を **Fig. 5** に示す。Fig. 5 は測定電位範囲 (-200 mV ~ +900 mV) を通じて、

$\log i \sim \log t$ の勾配は α 単相の場合と同様、ほぼ -1 であった。このような $\log i \sim \log t$ を用いて、120 秒における電流値を設定電位に対して画いた結果を **Fig. 6** に示す。図で、チタン濃度が高くなるにしたがい皮膜保持電流は大きくなっている。また TiFe_2 の陽分極曲線は、5.5% Ti の場合より電流値が大きい、これが、Fig. 6 の作図に 120 秒における電流値を用いているからで、Fig. 5 からわかるように十分長い時間 (2000 秒以上) 経過した後の TiFe_2 の電流値は 4.5% Ti 合金より小さくなる。

Fig. 5 Potentiostatic transient curves of Fe-Ti alloys (4.5~7.5 Ti wt%) at 600 mV in borate-boric acid buffer solution (pH 8.40)

Fig. 6 Current-potential curves of Ti, TiFe_2 and Fe-Ti alloys (4.5 and 5.5 Ti wt%) in borate-boric acid buffer solution (pH 8.40)

硫酸浴中で定電位分極したときの $\log i \sim \log t$ 図の一例を **Fig. 7** に示す。図のように $\log i \sim \log t$ が直線を示すのは、+700 mV 付近の比較的狭い電位範囲に限られるが、 TiFe_2 については測定電位範囲全域で直線となる。Fig. 7 で、 TiFe_2 を除く試料について、ほぼ 100 秒以後の結果を破線で示してあるが、これがここで電流が不規則な変動を示すことを示している。Fig. 7 中の小図に、その電流の変動を拡大して示してあるが、その変動の各々について、 $\log i \sim \log t$ が勾配 -1 の直線を示している。

分極後 100 秒の電流値を設定電位に対して画いて得た陽分極曲線を **Fig. 8** に示す。Fig. 8 では、Fig. 4 に示す α 単

Fig. 7 Potentiostatic transient curves of Fe-Ti alloys (4.5~7.5 Ti wt%) at 700 mV in acidic solution (pH 3.50)

Fig. 8 Current-potential curves of Fe-Ti alloys (4.5~7.5 Ti wt%) in acidic solution (pH 3.50)

相の場合と異なり、Flade 電位がチタン濃度に依存せずほぼ一定になっている。またチタン濃度が高くなるに伴って、皮膜保持電流密度が減少している。そして 1100 mV 付近に電流の急激な増大がみられるが、そのピークの電流はチタン濃度の上昇とともに増大する。

IV. 考 察

本研究では、鉄-チタン合金について、不動態皮膜の溶解速度の異なる 2 種類の電解液を用いて陽分極測定をおこなった。Fig. 2 と Fig. 4, あるいは Fig. 6 と Fig. 8 を比較すると鉄-チタン合金の不動態皮膜保持電流はホウ酸浴に比して硫酸浴では著しく大きくなっていることがわかる。しかし TiFe_2 の陽極挙動は、溶液の種類により、ほとんど変化しない。これは TiFe_2 の酸化皮膜は硫酸浴においても、溶解速度が小さいことを示している。また Fig. 1, Fig. 5 にみるようにホウ酸中での電流-時間の対数プロットは、勾配 -1 の良好な直線を示している。このような関係は、電導性あるいは半導体酸化皮膜の成長の際見られることが、鉄その他の金属について知られている^{(1)~(4)}。

用いたホウ酸浴 (pH 8.40) 中の鉄の Flade の電位は、ほ

ぼ -400 mV で、Fig. 2, Fig. 6 に示す測定範囲は不動態領域である。

Fig. 4 に示すように硫酸浴中では、Flade 電位は、Ti 濃度の増加と共に貴な方向へ移動するが、同時に 1100 mV 付近に電流の増大が見られる。これは Ti の過不動態溶解によるものと思われる。

2 相共存合金の $\log i \sim \log t$ 図は、Fig. 7 に示すように、分極後 100 秒以上経過すると電流の不規則変化を示す。また同時に Fig. 8 に示す陽分極曲線も複雑な形状を示している。このように 2 相共存合金の分極挙動を複雑にしているのは、析出相 TiFe_2 の電気化学的特性と、マトリックスを構成する α 相の電気化学的特性が異なっていること、および Ti の過不動態溶解が起こることに起因すると考えられる。すなわち Fig. 7 にあらわれる電流の急激な不規則変化は、2 相共存合金の場合、しかも不動態皮膜の溶解速度の大きい硫酸浴中でしか見られない現象である。この場合、 α 相の定常溶解速度は Fig. 4 からわかるように $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度と思われるが、 TiFe_2 の溶解速度は、Fig. 7 からあきらかなように $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下である。そのため硫酸浴中では、マトリックスの選択的溶解が起こり、残留した TiFe_2 の機械的脱落を生じ、その結果あらわれた新しい面の不動態化がおこなわれるものと思われる。その不規則変化は Fig. 7 内の小図に示すように、マトリックスの不動態化の初期にみられるのと同様の電流の経時変化 ($i \propto t^{-1}$) を示し、上の考え方を支持している。

ホウ酸浴中では、マトリックスと TiFe_2 の溶解速度の差が小さく、また速度自体が小さいため、測定した時間範囲内では、 TiFe_2 の脱落による電流の不規則変化は見られなかった。

Fig. 9 に、硫酸浴中における Flade 電位を合金の Ti 濃度に対して図示した。Fig. 9 に示すように、Flade 電位は、 α 単相領域では Ti 濃度とともに上昇するが、2 相共存域では Ti 濃度によらず一定となっている。これは Flade 電位を決定しているのは、 α 相であることによると思われる。また図で、1.5% Ti 合金の Flade 電位は、2 相共存合金の場合に比較して貴になっているが、これは 1.5% 合金が過飽和固溶体になっていることを暗示しているように思われる。

Fig. 8 に示すように、2 相共存合金は、硫酸浴中で、1100 mV 付近で鋭い電流のピークを示す。その電流は、7.5% Ti > 5.5% Ti > 4.5% Ti であって、他の電位における電流の傾向と逆になっている。この電位における電流の

- (1) K. Hauffe: *Oxydation von Metallen*, Springer Verlag, Berlin, (1956), p. 110.
- (2) K. Nagel: *Passivierende Filme und Deckschichten*, Springer Verlag, (1956), p. 92.
- (3) M. Nagayama and M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962), 781.
- (4) M. Okuyama, S. Haruyama and K. Nagasaki: *Denki Kagaku*, **37** (1969), 862.

Fig. 9 Effect of Ti content on Flade potential in acidic solution (pH 3.50)

増加は、 α 合金の場合にも見られる過不働態溶解に起因するものである。しかも 2 相共存合金の場合は、マトリックスと析出相 TiFe_2 の溶解速度の差が、この電位で急激に大きくなる結果 Fig. 8 に示した電流の不規則な変化は分極開始後、数十秒で現われる。そして電流はマトリックスの過不働態溶解と TiFe_2 の脱落の相乗作用により急激に増大し、その電流値は、析出相 TiFe_2 の増加とともに大になるものと考えられる。

Fig. 10 Effect of Ti content on dissolution current in passive state

Fig. 10 に不働態皮膜保持電流を合金の Ti 濃度に対して示した†。

Fig. 10 において、 α 単相合金については、電流は Ti 濃度とともに増加しているが、2 相共存領域では、皮膜保持電流は、合金の Ti 濃度の増加と共に、硫酸浴の場合減少し、ホウ酸浴については増大している。これは、硫酸浴では、マトリックスの溶解速度が大きく、表面に露出しているマトリックスの量が電流値を支配しているのに対して、ホウ酸浴中では電流が、この時点では酸化皮膜形成に使われているため、むしろ TiFe_2 の量が電流値を支配することによってと思われる。事実 Fig. 6 に見るように TiFe_2 のホウ酸中における陽極電流は 5.5% Ti 合金より大きくなっている。

V. 結 言

低チタン鉄合金の Na_2SO_4 溶液 (pH 3.50) およびホウ酸ホウ砂混合溶液 (pH 8.40) 中の定電位陽分極挙動を測定し、次の結論を得た。

(1) チタン鉄合金は、不働態領域で電流はほぼ $1/t$ に比例して減少するが、酸性溶液の場合 4.5% Ti 以上の 2 相共存合金については、100 秒以上経過すると TiFe_2 の脱落による電流の不規則変化を示す。

(2) 酸性溶液中での Flade 電位は α 単相領域では合金の Ti 濃度と共に貴の方向に移動するが、2 相共存領域では、Ti 濃度によらず一定で Flade 電位を決定しているのが α 相であることを示している。

(3) 2 相共存領域では、不働態領域における準定常電流は、合金の Ti 濃度の増加と共に、硫酸浴の場合減少し、ホウ酸浴については増大する。これは、電流が前者については、皮膜の溶解により、後者については皮膜の形成に使われていることによる。

(4) 1100 mV (S.C.E.) 付近で過不働態溶解が起こり、特に 2 相共存合金では、 TiFe_2 の脱落の相乗作用により電流が急激に増大する。

† 本報における電流-電位曲線は、定常値ではないので、不働態皮膜保持電流と呼ぶのは必ずしも適当ではない。