

チタンの高温塩化物溶液中での耐すきま腐食性に及ぼす合金元素の効果

北山 司郎*・志田 善明*²

The Effect of Addition of Alloying Elements on the Crevice Corrosion Resistance of Titanium in Hot Salt Solutions

Shiroh KITAYAMA and Yoshiaki SHIDA

Synopsis:

Effect of single and double addition of various alloying elements (Pd, Ni, Co, Mo, W, V, etc.) on the crevice corrosion resistance of titanium in 1.03 or 4.27 mol/l NaCl solution with pH range of 2 to 6 test conditions has been examined in high temperature salt solutions. As a result, it was observed that most effective element, addition of 0.05% Pd being sufficient to prevent crevice corrosion up to 473 K. Double addition of Pd and Co was further effective. Relationship between the effect of alloying elements on the crevice corrosion resistance and the acid corrosion resistance was also confirmed. Reasons for those effects were discussed based on electrochemical measurements.

Key words: corrosion; corrosion resistance; crevice corrosion; titanium base alloy.

1. 緒 言

純チタンは、表面に生成する極めて安定な不動態皮膜のため、中性塩化物及び酸化性酸環境ではステンレス鋼や Ni 基合金に比し優れた耐食性を示し、海水を冷却水とする化学プラント、火力及び原子力発電の復水器等各種熱交換器に多用されている。しかし海水淡水化プラントで使用した管・管板すきまにおいて腐食が経験された¹⁾こと、さらに通商産業省工業技術院の「海水淡水化と副産物の利用」プロジェクトにおいてチタン製チャンネルのバックイン面にすきま腐食が経験されたこと²⁾等から、純チタンは高温塩化物溶液中ですきま腐食を発生する危険性のあることが明らかとなった。このことから、高温において耐すきま腐食性に優れるチタンが望まれており、これまでさまざまな研究開発が行われてきた。

耐すきま腐食性改善法の一つとして、合金元素を添加する方法があり、耐すきま腐食性チタン合金として ASTM Grade 7 (Pd 含有) 及び ASTM Grade 12 (Ni, Mo 含有) がある。チタンの耐食性に及ぼす添加元素の影響についてはいくつかの報告例^{3)~6)}があり、貴金属や Ni が有効であることが知られている。Grade 7 は純チタンより非酸化性酸に対する耐食性は大幅に改善され

ているが、高価であることから実用的に使いにくい。Grade 12 は価格的には Grade 7 より安価で耐すきま腐食性は純チタンより優れているが、高強度のため加工性を要する熱交には使いにくい。本研究の目的は、加工しやすく安価で耐すきま腐食性に優れるチタンを開発することにある。このような材料開発を行うためには、添加効果の限界を明らかにし、複合効果が利用できないかを把握する必要がある。本研究ではチタンに元素の単独微量添加や、複合添加が耐すきま腐食性に及ぼす影響について検討した。微量 Pd の添加が有効であり、Pd と Co の同時添加でさらに改善効果が認められ、それらの改善効果の理由も検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 供試材

供試材の検討化学成分とその範囲を Table 1 に、ボタン溶解で準備した供試材の加工工程を Fig. 1 に示す。他元素の多量の添加は純チタンの加工性を損なう恐れがあること、及び元素によっては価格上昇を伴うことから、添加量は 2 mass% 以下とした。溶解原料はスポンジチタン、純金属粉末及び Ti-0.2Pd の切粉を用い、純度 99.99% の Ar ガス雰囲気下、水冷銅モールド上でタン

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 12 月 17 日受付 (Received Dec. 17, 1990)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)未来技術研究所 Ph. D. (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Range of alloying addition of test specimens (mass%).

Single addition	Pd [≤ 0.15], Mo [≤ 1.7], W [≤ 1.0], V [≤ 1.0] Ni [≤ 1.0], Co [≤ 0.5], Si [≤ 0.2]
Ternary alloys	0.8Ni-0.3 (Mo, W, V, Ta, Zr, Nb, Si) 0.8Co-0.3 (Mo, W, V) Pd [≤ 0.15]- (Ni, Co, Mo, W, V) [≤ 1.0]

Impurity content : Fe=0.02~0.05% O=0.10~0.20%

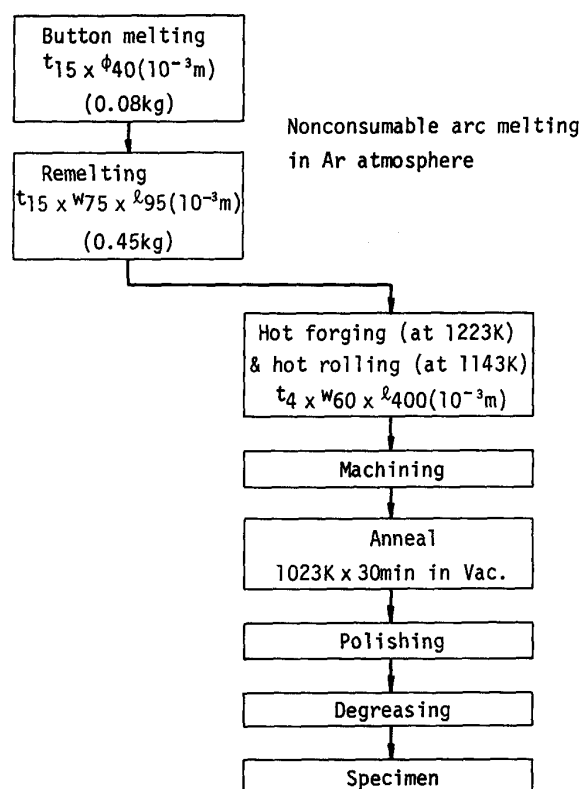


Fig. 1. Material preparation procedure.

グステンアーク溶製した。比較材として JIS 2 種純チタン, ASTM Grade 12 (以下 Gr. 12 と略する) 及び ASTM Grade 7 (Ti-0.15 Pd, 以下 Gr. 7 と略する) を用いた。

2.2 実験条件

2.2.1 すきま腐食試験

すきま腐食試験は、温度 423 K あるいは 473 K で、ハステロイ C-276 または純チタンを内張したオートクレーブ内で行った。溶液は、室温で 1.03 あるいは 4.27 mol/l 食塩水に塩酸あるいは水酸化ナトリウム (いずれも試薬特級) を加えて pH = 2~6 に調整後、オートクレーブに密閉し試験した。すきま腐食の発生はすきま材質の影響を受ける⁷⁾⁸⁾ ため、すきまは Fig. 2 に示すように 2 枚の試験片の間に 4 ふっ化エチレン (PTFE) 板をはさむことで形成した。またすきま腐食の発生を容易とするため溶液は空気飽和⁴⁾ とし、試験時間 500 h で耐す

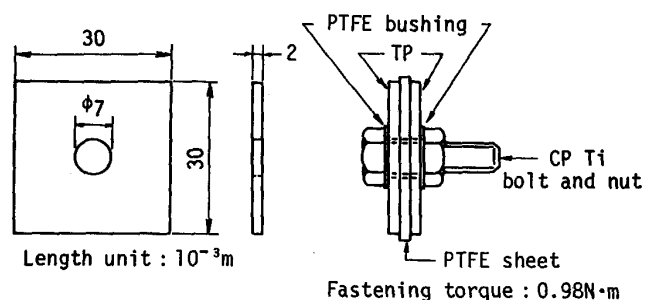


Fig. 2. Test specimen for crevice corrosion test.

きま腐食性を評価した。用いた試験片数は同一成分で 2 枚ないし 4 枚であり、すべて湿式 #320 エメリー研磨後、脱脂して試験に供した。

すきま腐食の発生は、目視観察ですきま面の腐食生成物 (TiO₂) の有無を調べ、発生面積率によってその程度を分類した。すきま面積の 1/10 以下の腐食生成物の発生を軽微なすきま腐食とし、1/10 を超えた場合は激しいすきま腐食と判定した。試験片と試験片締付用のボルト、ナット、及びオートクレーブとの間は、PTFE 製のブッシュ及び板で絶縁し、異種金属との接触を防止した。

2.2.2 耐塩酸性試験

すきま腐食は、すきま内での酸素消費及び pH の低下による不動態皮膜の破壊により生ずるものである。低 pH 域において耐食性に優れる材料は耐すきま腐食性に優れる傾向にあることがある程度判断できることから、耐塩酸性についても検討した。

試験片形状は、板厚 2~3 × 幅 10 × 長さ 30~40 (× 10⁻³ m) である。水冷コンデンサー付き三角フラスコ (試験液量 0.8 l) 内に同一成分の試験片を 2 枚浸漬し、沸騰 1~5 mass% の塩酸試験を行った。合金元素の影響は、湿式 #320 エメリー研磨仕上げした試験片を 22 h 浸漬し、求めた腐食速度から効果を検討した。Ti-Pd, Ti-Pd-Co 合金については、湿式 #1000 エメリー研磨仕上げした試験片を 6~96 h, 各 1 枚浸漬し、腐食速度の経時変化を求めた。

2.2.3 電気化学的測定

すきま内を想定し、水冷コンデンサー付きパイレックス製電解セル内に入れた、純度 99.99% Ar で脱気した pH = 2, 4.27 mol/l 食塩水の中で電位測定及び分極測定を行った。

分極測定は日亜計器製 H-2M 型全自動ポテンショスタットを用い、電位掃引速度 0.02 V/min で行った。試験片厚さ 2 × 直径 15 (× 10⁻³ m) の片面 1 × 10⁻⁴ m² を試験面として、浸漬直前に #320 エメリー研磨し、浸漬電位が安定した後測定を開始した。

3. 結 果

3.1 単独添加元素の影響

3.1.1 耐すきま腐食性

Table 2 に 423 K 及び 473 K におけるすきま腐食試験結果を示す。結果はすきま腐食発生面数で示してある。

Pd 添加はすきま腐食防止に対し極めて有効であり、0.02% の添加ではすきま腐食を完全に防止するには不十分であるものの、0.05% 以上の添加ですきま腐食は全く生じなくなった。

W, V あるいは Si 単独添加材のすきま腐食発生頻度が 100% であったのに対し、Ni, Co あるいは Mo 単独

Table 2. Results of crevice corrosion test for Ti- (Pd, Ni, Co, Mo, W, V, Si) binary alloys (frequency of crevice corrosion occurrence in 4 tested specimen surfaces, NaCl 4.27 mol/l, 500 h).

Nominal comp. (mass %)	423K		473K	
	pH = 2	pH = 6	pH = 2	pH = 6
CP Ti				
Ti-0.02Pd				
Ti-0.05Pd	none	none	none	none
Ti-0.10Pd	none	none	none	none
Ti-0.15Pd	none	none	none	none
Ti-0.5Ni				
Ti-1Ni				
Ti-0.5Co				
Ti-0.3Mo				
Ti-1Mo				
Ti-1.7Mo				
Ti-0.5W				
Ti-1W				
Ti-0.5V				
Ti-1V				
Ti-0.05Si				
Ti-0.2Si				

none : no crevice corrosion
— : not tested

添加材は、全数発生しない場合があることから、Pd 添加ほどの効果はないものの、ある程度の改善効果が認められた。

3.1.2 耐塩酸性

チタンの腐食速度に及ぼす単独添加元素の影響を Fig. 3 に示す。1% 塩酸中では、Pd, Ni, Mo 添加材の腐食速度は純チタンより減少し、耐塩性改善効果が認められたが、W, V および Si 添加材の腐食速度は純チタンより増加し、改善効果は認められなかった。

3% 塩酸中でも、Ti-Pd 合金は Pd 添加量の増加と共に腐食速度は減少し、Pd 添加は耐酸性を改善する効果が認められた。Ti-0.5Ni の腐食速度は試験片間でばらつきが認められたが、Ti-1Ni は純チタンより腐食速度が減少し、耐酸性の改善効果が認められた。Ti-0.5Co の腐食速度は純チタンより腐食速度が増加し、改善効果は認められなかった。

5% 塩酸中では、Ti-Pd 合金のみが Pd 添加量の増加と共に腐食速度が減少し、Ti-Ni, Ti-Co 合金は共に腐食速度が増加し、耐酸性が劣化した。

以上のように Ni 及び Co 添加は、ある酸濃度以上では極めて耐酸性を悪化させる作用に逆転することがなかった。

3.2 複合添加

以上の検討で有効性が認められた微量 Pd および少量の Ni や Co を添加ベースに、各種元素との複合添加の影響を検討した。

3.2.1 0.8Ni-0.3A (A = Mo, W, V, Ta, Zr, N, Si) 及び 0.8Co-0.3B (B = Mo, W, V) 検討結果

3.1 項の結果、耐食性改善効果の認められた Ni, Co に注目し、添加量をおのおの 0.8% に固定して第 2 添加元素との複合添加の影響を検討した。

(1) 耐すきま腐食性

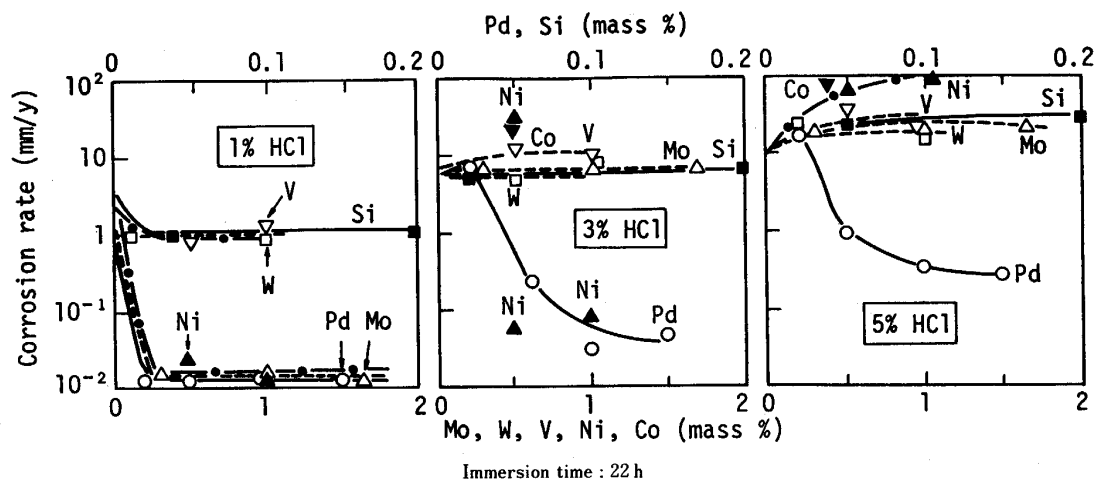


Fig. 3. The effect of single alloying element on the corrosion rate in boiling HCl solutions.

Table 3. Results of crevice corrosion test for Ti-0.8Ni and Ti-0.8Co base alloys under autoclave environment (frequency of crevice corrosion occurrence in 8 tested specimen surfaces, 423 K×500 h).

Mate. compo.mass%	NaCl conc. mol/l		1.03	4.27	
	pH		4	2	6
Ti-0.8Ni-0.3Mo-0.40	—		—	—	—
Ti-0.8Ni-0.3W	□		—	—	—
Ti-0.8Ni-0.3V	none		—	—	—
Ti-0.8Ni-0.3Ta	□		—	—	—
Ti-0.8Ni-0.3Zr	□		—	—	—
Ti-0.8Ni-0.3Nb	□		—	—	—
Ti-0.8Ni-0.3Si	□		—	—	—
Ti-0.8Co-0.3Mo	□		—	—	—
Ti-0.8Co-0.3W	none		—	—	—
Ti-0.8Co-0.3V	none		—	—	—
JIS class 2 CP Ti	—		—	—	—
ASTM Grade 12 (0.8Ni-0.3Mo-0.150)	□		—	—	—
ASTM Grade 7 (0.15Pd)	none		none	none	none

0 8 0 8 0 8

Number of tested planes

none : no crevice corrosion
— : not tested

Ti-0.8Ni-0.3A (A : Mo, W, V, Ta, Zr, Nb, Si) 及び Ti-0.8Co-0.3B (B : Mo, W, V) 合金のすきま腐食試験結果を Table 3 に示す。双方共に、十分な耐すきま腐食性ではないものの、純チタンに比べすきま腐食発生面数の減少が認められ、合金添加による耐すきま腐食性の改善効果が認められた。Gr. 7 は全くすきま腐食を生じなかったが、Gr. 12 には軽微な腐食が認められた。

pH = 6 及び NaCl 濃度 1.07 mol/l のようなマイルドな環境では、Ti-Ni-(Mo, W, V) 合金及び Ti-Co-(Mo, W, V) 合金が Ta, Zr, Nb, Si との複合添加合金より耐すきま腐食性に優れる傾向を示した。ここで、Ti-0.8Ni-0.3(Mo, W, V) 合金と Ti-0.8Co-0.3(Mo, W, V) 合金とを比較すると、Ti-0.8Co-0.3(Mo, W, V) 合金の方がすきま腐食発生面数が少なく、耐すきま腐食性に優れる傾向を示した。

(2) 耐塩酸性

Ti-0.8Ni-0.3A (A = Mo, W, V, Ta, Zr, Nb, Si) 及び Ti-0.8Co-0.3B (B = Mo, W, V) 合金の沸騰塩酸中での腐食速度を Fig. 4 に示す。1% 塩酸中では、Ti-0.8Ni-0.3A および Ti-0.8Co-0.3B 合金の腐食速度は純チタンより減少し、耐塩酸性は改善された。3% 塩酸および 5% 塩酸中では Ti-0.8Ni-0.3A および Ti-0.8Co-0.3B 合金の腐食速度は、純チタンのそれよりも大きくなり、前述の単独添加と同様いずれもある臨

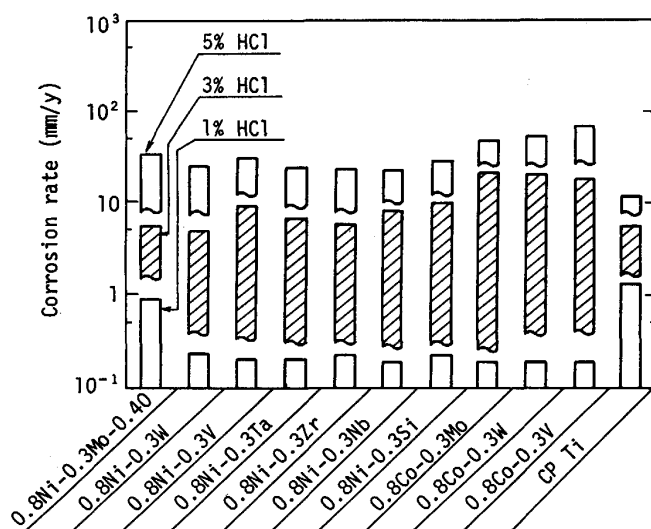


Fig. 4. Corrosion rates of Ti-0.8Ni base and Ti-0.8Co base alloys in boiling HCl solutions.

界濃度を超えると腐食速度は増大した。

今回検討した範囲では、0.8Ni 系及び 0.8Co 系で耐食性を顕著に改善する複合添加元素は見出せなかった。

3・2・2 Pd-(Co, Ni, Mo, W, V) 複合添加

3・1・1 項の単独添加元素の影響を検討した結果、Pd 添加が微量でも改善効果及び安定性の点で最も大きく、また 3・2・1 項の検討結果から耐食性改善効果の認められた元素である Co, Ni, Mo, W, V を採り上げ、Ti-Pd 合金への第 3 元素としての複合添加について検討した。

(1) 耐すきま腐食性

Ti-Pd-(Co, Ni, Mo, W, V) 合金のすきま腐食試験結果を Fig. 5 に示す。Ti-Pd-(Ni, Mo, W, V) 合金の耐すきま腐食性は、Pd 単独添加材のそれと同等であり、複合添加による改善効果は認められなかった。それに対し、Ti-Pd-Co 合金で複合改善効果が認められ、0.02 Pd-0.3 Co ですきま腐食は発生しなかった。NaCl 4.27 mol/l, pH = 2.473 K×500 h のすきま腐食試験でも同様の結果を得た。

(2) 耐塩酸性

Ti-Pd-(Co, Ni, Mo, W, V) 合金の 3% 及び 5% 沸騰塩酸試験結果を Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。Ti に Pd を単独添加しても耐塩酸性が向上するが、沸騰 3% 塩酸試験で、Ti-Pd-Co, Ti-Pd-Ni 及び Ti-Pd-W 合金は、同一 Pd 量の Ti-Pd 合金より腐食速度の減少が認められ、耐塩酸性の改善が認められた。耐すきま腐食性に比べ、耐酸性の場合に複合添加効果は、より顕著に認められたと言える。

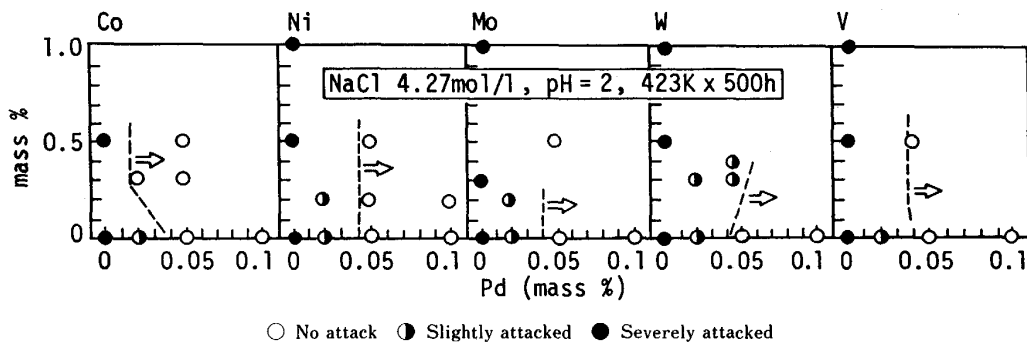


Fig. 5. Crevice corrosion resistance of Ti-Pd-X ternary alloys under autoclave environment.

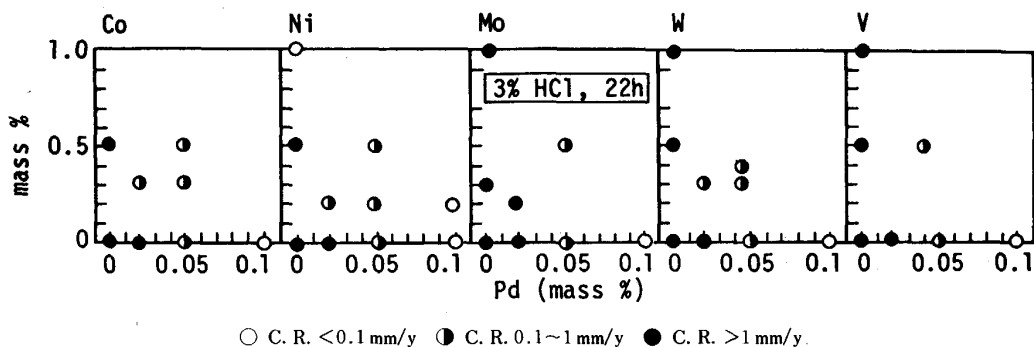


Fig. 6. Corrosion rates of Ti-Pd-X ternary alloys in boiling HCl solution.

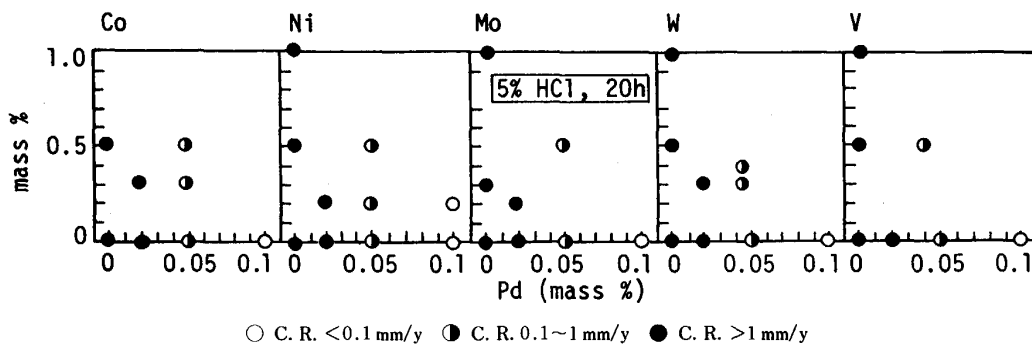


Fig. 7. Corrosion rates of Ti-Pd-X ternary alloys in boiling HCl solution.

4. 考 察

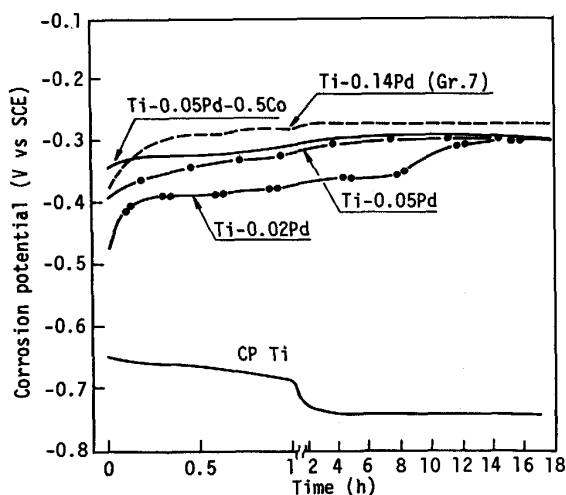
以上述べたごとく本研究の結果、すき腐食に対し微量 Pd と Co の同時添加が複合効果を示すこと、耐すき腐食性と耐酸性に対する添加元素の効果が異なること等が分かった。電気化学的検討も含めて、これらの効果に対して考察を行った。

4.1 Pd 及び Co 複合添加による耐食性改善機構

Pd を微量添加したチタンの耐すき腐食性及び耐酸性改善に対する微量 Pd の作用及び改善機構については、別報⁸⁾で報告した。その効果は酸性食塩水中の Ti-Pd 合金の浸漬電位は Pd 添加量の増加と共に貴になること、Ti-Pd 合金の沸騰塩酸中の腐食速度は、時

間の経過と共に減少すること、及び沸騰試験後の表面に Pd の濃縮が認められたことから、水素過電圧低下作用を有する Pd がもともとは微量でも腐食進行に伴いチタン表面に濃化し、チタンを不動態化させるためと考えられる。本報では前述のように、微量 Pd に Co を同時添加することで複合添加効果が認められたので、主として Co の効果を中心にその改善機構について考察した。

Pd 添加および Pd-Co 添加チタンの酸性食塩水中での浸漬電位の経時変化を Fig. 8 に示す。純チタンでは浸漬直後から活性状態を示す卑な電位を示すが、Pd 添加材では時間の経過と共に電位は貴な方向に上昇し、最終的に安定化した。わずか 0.02% の微量添加材でも Gr. 7 とほとんど同一の電位となった。電位が安定化する



NaCl 4.27 mol/l pH=0.5 Boil

Fig. 8. The corrosion potential change of Ti-Pd-(Co) alloys with time in acidic NaCl solution.

る時間は Pd 含有量に依存し、0.02Pd では 16 h, 0.05 Pd では 8 h, 0.14Pd (Gr. 7) では 2 h となり、Pd 含有量の増加と共に安定化する時間は短くなった。Co を添加した Ti-0.05Pd-0.3Co は浸漬後 4 h 程度で安定し、Co 同時添加で電位安定化時間が短時間となることがわかった。

次に耐塩酸性及び電気化学的挙動に及ぼす Co 添加の影響を調べた。Ti 合金の腐食速度に及ぼす浸漬時間の影響を Fig. 9 に示す。純 Ti の腐食速度は浸漬時間に関係なく一定であるのに対して、Pd 添加材では時間の経過と共に減少し、腐食速度は Pd 添加量の増加と共に減少した。Ti-0.05Pd に Co を添加すると、腐食速度はさらに減少した。

Ti 合金の pH = 2, NaCl 4.27 mol/l 中の分極測定結果を Fig. 10 に、純 Ti の pH = 2, NaCl 4.27 mol/l 中の分極挙動に及ぼす Co イオン添加の影響を Fig. 11 に示す。Fig. 10 の結果から、純 Ti では活性溶解を示すアノードピークが認められたのに対し、Pd 添加材の浸漬電位は Pd 含有量の増加と共に貴な方向に上昇し不動態化すること、Ti-0.05Pd に少量の Co を添加すると不動態保持電流密度の低下することが分かった。Fig. 11 の結果から、Co イオンを共存させることで、チタンを不動態化させることも分かった。Co の酸化還元電位は



$$E = E_0 + (RT/nF) \times \ln ((\text{Co}^{2+})/(\text{Co})) \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $E_0 = -0.277^9$, $\text{Co}^{2+} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ を代入すると $E = -0.426 \text{ V vs. SCE}$ (at 373 K) となる。本環境での純 Ti の浸漬電位は -0.75 V vs. SCE であり、Ti 上に Co が析出する可能性を示している。一方、

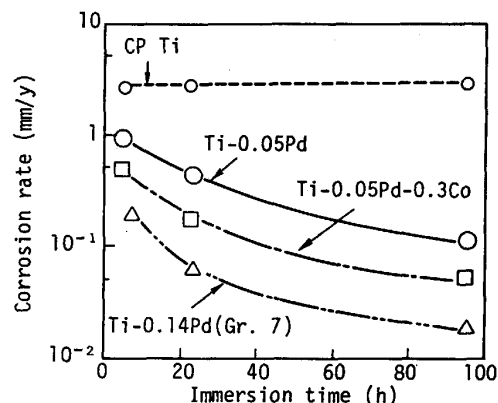
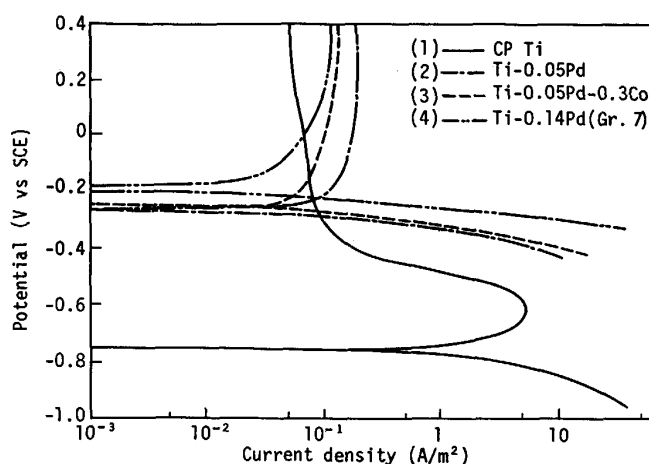
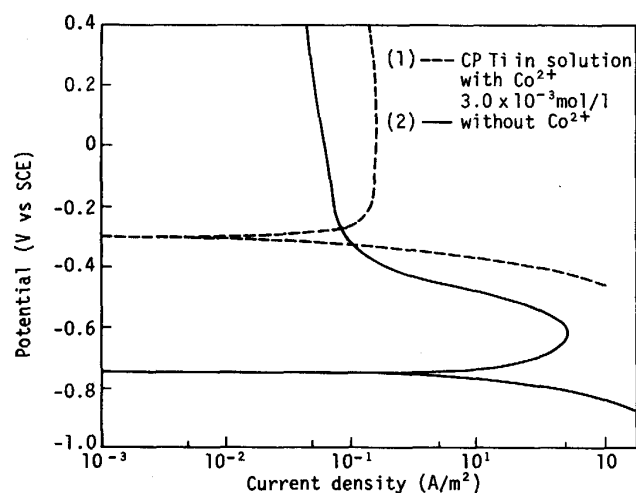


Fig. 9. The relationship between immersion time and corrosion rate of Ti alloys in boiling 3% HCl solution.



NaCl 4.27 mol/l pH=0.5 Boil Sweep rate 0.02 V/min

Fig. 10. Polarization measurement of Ti-Pd-(Co) alloys in acidic NaCl solution.



NaCl 4.27 mol/l pH=0.5 Boil Sweep rate 0.02 V/min

Fig. 11. Effect of Co ion addition on the polarization behavior of CP Ti in acidic NaCl solution.

Co イオン添加時の純 Ti の電位は -0.3 V vs. SCE であることから、Co の酸化還元反応で Ti がこのような電位となることはあり得ず、Pd 同様水素過電圧を減少させることで、Ti を不動態化させる効果であると結論できる。また、すきま内では溶液と金属面積との比すなわち比液量が通常の全面腐食と異なり極端に小さいことから、容易に Co の濃化することが想像され、Co イオン効果が顕著になるものと考えられる。

以上の結果を実験結果との対応で考える。Ti-Pd-Co 合金が沸騰塩酸試験において Ti-Pd 合金より腐食速度が減少したのは、Pd の効果と同様に Co が水素過電圧を低下させる作用を有しており、不動態化するまでの時間をさらに短縮させ、不動態保持電流密度を低下させる効果によるものと考えられる。Ti-Pd-Co で耐すきま腐食性に複合改善効果があったのは、水素過電圧の減少及び不動態保持電流密度の低下作用によって溶解速度が減少し、その結果すきま内の pH 低下も遅くなり、一方溶解が時間の経過と共に進んでも、すきま内表面の Pd 濃化と共に Co 濃化が生じ、チタンの不動態化をより安定とする効果によるものと考えられる。

4.2 すきま腐食発生時のすきま内外の電位差について

Ti のすきま腐食を考えると、すきま外の pH が中性であってもすきま内は酸素消費により電位が降下し、溶出イオンの加水分解 ($\text{Ti}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) によるすきま内 pH の低下、及びすきま内の電気的中性を保つためすきま外より Cl イオンが移動し、すきま内は Cl イオンが濃縮し、水素イオンの活量が上昇して pH はさらに低下する。チタンの脱不動態化 pH に達すると溶解が始まり、すきま腐食となる¹⁰⁾¹¹⁾。一方、非常に狭いすきま内では液間抵抗が大となるため、すきま内中心ほど電位はすきま外と隔絶され低下することが報告されている¹²⁾。そこでチタンのすきま腐食の駆動力を考えるため、チタンの浸漬電位の pH 依存性を調べた。

純チタンおよび Ti-0.05Pd の浸漬電位に及ぼす溶液 pH の影響を Fig. 12 に示す。純 Ti 及び Ti-0.05Pd の浸漬電位は、pH の低下とともに貴な方向に上昇する。しかし純チタンの電位は pH = 1 で急激に低下し、活性域の電位となる。Ti-0.05Pd は pH が 0.5 に低下しても電位はわずかに低下するだけで、不動態域の電位を示している。Ti-0.05Pd-0.3Co の電位も Ti-0.05Pd と同様の变化を示した。すきま内外の電位差は低 pH ほど大きくなり、すきま腐食が加速される傾向を示している。酸化剤の還元反応が容易に生ずることが必要条件であるが、このようにアノード反応側から考えると、バルク溶液の pH が 6 の場合は、約 0.45 V の電位差に対応する

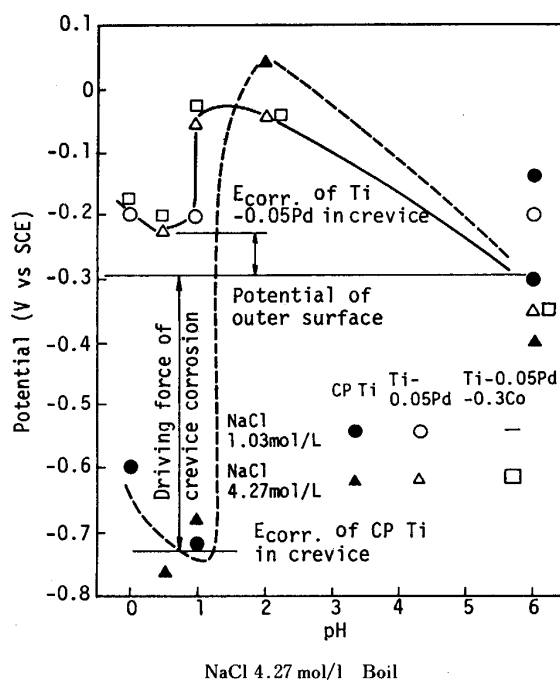


Fig. 12. The change in the $E_{\text{corr.}}$ vs. pH for CP Ti and Ti-Pd-(Co) alloy.

駆動力によってすきま腐食が進行すると言える。

本結果は脱気条件下のものであり、溶存酸素が高い環境ではさらに酸素濃淡電池によるすきま内外の電位差もこれに重畳されるため、すきま腐食駆動力はさらに増大することが予想される。

4.3 耐すきま腐食性と耐塩酸性の関係について

本実験では食塩水中での耐すきま腐食性と共に、耐塩酸性についても調べた。通常耐全面腐食性の良否は、年間腐食率 0.1 mm/y あるいは 0.05 mm/y 以下であるか否かで判定される。そこでこの基準で分類した腐食速度と耐すきま腐食性とを比較した。沸騰塩酸試験結果における耐塩酸性と耐すきま腐食性との関係を Table 4 に示す。

耐すきま腐食性が良好であったものは、沸騰 1% 塩酸では腐食速度が 0.1 mm/y 未満であり、沸騰 3% 塩酸中での腐食速度が 1 mm/y 以下であった。本実験で用いた 1% 塩酸の pH は 0.7 であり、3% 塩酸の pH は 0.27 であった。すきま腐食発生時のすきま内 pH は約 1 であったことが報告されている¹¹⁾が、今回のすきま腐食試験結果と耐塩酸試験結果との関係では沸騰 1% 塩酸 (pH = 0.8) で耐食性が良好であっても耐すきま腐食性は必ずしも十分ではない結果となった。このように本実験結果では、耐すきま腐食性は塩酸濃度 3% での耐酸性とほぼ定性的には相関関係が認められた。

添加元素効果を若干詳細に比較すると、いくつかの違

Table 4. Relationship between crevice corrosion resistance and corrosion resistance in boiling HCl solutions.

	pH	CP Ti	Ti- 1Ni	Ti- 0.5Co	Ti- 1.7Mo	Ti- 0.02Pd	Ti- 0.05Pd	0.02Pd	0.02Pd- 0.3Co	0.05Pd- 0.3Co	0.02Pd- 0.2Ni	0.05Pd- 0.5Ni	0.8Ni- 0.3Mo
Crevice* corrosion resistance	2	×	×	×	×	△	○	△	○	○	△	○	△
Corrosion*2 resistance in boiling HCl sol.	1%	×	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	3%	×	×	×	×	×	△	×	△	△	△	△	×
	5%	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

* Test condition NaCl 4.27 mol/l 423 K, 500 h: ○ No corrosion △ Slightly corroded × Heavily corroded

*2 Test condition immersion time 22 h Corrosion rate: ○ Less than 0.1 mm △ Between 0.1 and 1 mm/y × Greater than 1 mm/y

いが認められた。耐塩酸性では 1% 塩酸において Ni, Mo の添加で改善効果が認められたが, 3% 塩酸では Ni はかえって耐酸性を悪化させ, Mo は改善効果がなくなる。Pd 添加は微量添加であっても改善効果が著しく, また安定性の点で優れること, 複合添加効果については Pd-Co, Pd-Ni, Pd-W 複合改善効果が認められた。一方, 耐すきま腐食性においては, Pd, Ni, Co 添加が有効であること, 複合添加効果では Pd-Co において改善効果が認められたのみで, 耐酸性で複合改善効果が認められた Pd-Ni, Pd-W では複合改善効果が認められなかった。

このように耐塩酸性と耐すきま腐食性とは必ずしも良い一致は認められなかった。耐酸性試験では溶出したイオンが溶液全体に薄められるため裸の金属の性質がでやすいのに対し, すきま腐食試験では溶出イオンがすきま内溶液環境を大きく変えることになり, 裸の金属の性質が直接出にくいことと関係があるものと考えられる。

5. 結 言

チタンの耐すきま腐食性に及ぼす添加元素の効果を, 添加量 2 mass% 以下の範囲で, 単独添加の影響を Pd, Mo, W, V, Ni, Co, Si について, 複合添加の影響を, 0.8 Ni-0.3 (Mo, W, V, Ta, Zr, Nb, Si), 0.8 Co-0.3 (Mo, W, V) 及び Pd-(Co, Ni, Mo, W, V) について検討した結果, 以下の結論を得た。

(1) Pd 添加は極めて優れた耐すきま腐食性改善効果を示し, わずか 0.05 mass% Pd の添加で, 従来の ASTM Gr. 7 (Ti-0.15 Pd) と同様 473 K までの飽和食塩水中でのすきま腐食を防止できることが分かった。この耐食性は ASTM Gr. 12 より優れている。

(2) 純 Ti に比べ, Pd 以外の単独添加では Ni, Co のみに, Pd 以外の複合添加では 0.8 (Ni, Co)-0.3 (Mo, W, V) 複合添加で若干の耐すきま腐食性改善効果が認められたが, その効果は不十分であり, すきま腐食を完全に防止するには至らなかった。耐塩酸性の点では Ni,

Mo 添加で低濃度塩酸中で改善効果が認められたが, Ni, Co 添加はある臨界濃度を超えると, かえって悪化させた。

(3) Pd-(Co, Ni, Mo, W, V) 添加材の耐すきま腐食性は主として Pd 含有量に支配されるが, Pd-Co の同時添加で耐すきま腐食性の複合改善効果が認められた。耐酸性では Co, Ni, W との組合せで複合改善効果が認められた。

(4) Pd 添加は水素過電圧低下により Ti を不動態化させる効果があるが, Co 添加も Pd 同様の効果があること, 及び不動態保持電流密度の減少効果からさらに耐食性を向上させる効果のあることが分かった。

(5) 本実験結果では, 耐すきま腐食性の結果は 3% 塩酸中での耐食性とはほぼ対応した。

本研究を推進するにあたり, 実験の遂行に御尽力いただいた住友金属工業(株)豊久篤志氏(現:住友金属工業(株)製鋼所試験課)に対し, 紙上をもって謝意を表します。

文 献

- 1) S. KIDO and Dr. T. SHINOHARA: Proc. the International Congress on Desalination and Water Reuse, 7 (1977), p. 369
- 2) 佐藤史郎, 永田公二, 渡辺幸健, 中村寿雄, 浜田忠嗣: 防食技術, 25 (1976), p. 311
- 3) M. STERN and H. WISSENBERG: J. Electrochemical Society, 106 (1959), p. 759
- 4) J. C. GRIESS, Jr.: Corrosion, 24 (1968), p. 96
- 5) 小林未子夫, 新谷与一郎: チタニウム・ジルコニウム, 30 (1982), p. 74
- 6) 滝 千博, 作山英夫: 鉄と鋼, 72 (1986), S729
- 7) 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫: 防食技術, 32 (1983), p. 69
- 8) Y. SHIDA and S. KITAYAMA: Proc. Sixth International Conference of Ti Part IV, ed. by P. LACOMBE, R. TRICOT and G. BERANGER (1988), p. 1729
- 9) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966), p. 324 [Pergamon Press]
- 10) M. POURBAIX: Localized Corrosion (1974), p. 12 [NACE]
- 11) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎: 住軽技報, 21 (1980), p. 249
- 12) B. VICENTINI, D. SINIGAGLIA and G. TACCANI: Corros. Sci., 15 (1975), p. 479