

(726) NaCl - HCl 系溶液中におけるTiの不動態皮膜の破壊挙動

新日本製鐵(株) 素材第二研究センター, ○渡辺 孝, 内藤浩光, 中村 泰

1. 緒言

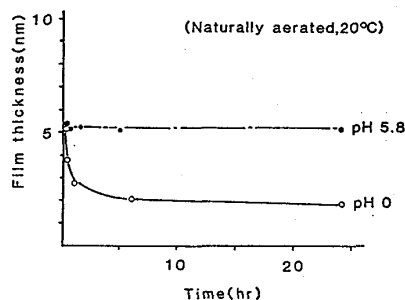
Tiの腐食速度はNaCl - HCl系液中では, 温度が一定ならばpHによって規定され, 活性溶解が始まると, 水素吸収が起ることを明らかにした¹⁾。また, NaCl - HCl系液中で, Tiの自由表面の腐食挙動を詳細に調べることにより, すきま内腐食挙動を把握しうることも示した²⁾。そこで, 本報では, さらに, Tiの不動態皮膜の破壊挙動を検討することにより, Tiの活性溶解挙動を考察する。

2. 実験方法

供試材としてのTiはJIS 2種相当材をエメリー#400湿式研磨仕上げ後, さらに硝酸液で化学研磨した後, アセトン洗浄したものをを用いた。この供試材をNaCl - HCl液中に浸した状態で, エリプソメトリーにより不動態皮膜の厚み変動を測定した。素地, 皮膜の光学定数は文献値を参考にした^{3)~4)}。また, 電気化学測定による検討も行なったが, いずれも大気開放系で測定を行なった。

3. 実験結果と考察

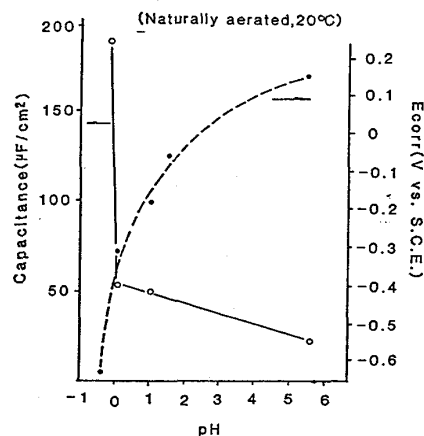
図-1はNaCl - HCl系溶液中で不動態皮膜の厚み変化を測定した結果の一例であるが, この結果から, 明らかなように, pHが低くなると不動態皮膜の厚みは経時とともに減少し, 膜厚測定からも不動態皮膜の溶解が生起していることがわかる。不動態皮膜の厚みが2nm以下になるとTi bulkからのTi³⁺の溶出が認められるようになる。図-2



[Fig.1]

Passive film thickness on titanium measured in-situ in a 5% NaCl-HCl solution (pH0, 20°C) as a function of time

はTiのNaCl - HCl系液中における電気二重層容量, 腐食電位のpH依存性を調べた結果である。この結果によればpH0程度の酸性域に入ると容量が急変し, 不動態皮膜の破壊が起るpHと良く一致している。この現象は, H⁺がある濃度以上になると不動態皮膜を破壊し, Ti面に〔H〕吸着が起ることによりTi³⁺の溶出を起していると説明しうる。従って, Tiの耐食性は不動態皮膜のバリアーモデルによって説明されるが, 不動態皮膜が破壊されると, 〔H〕と〔O〕の吸着平衡により腐食速度が決められると考えられる。



[Fig.2]

Effect of pH on capacitance and corrosion potential of Ti in the solution system NaCl-HCl

[参考文献] 1) 渡辺 孝, 内藤浩光, 中村 泰, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 71 ('85) S 1652
 2) 渡辺 孝, 内藤浩光, 中村 泰, 高石昭吾: 日本金属学会講演概要, P. 539 ('85. 10)
 3) 細谷敬三, 杉本克久: 第32回腐食防食討論会予稿集 P. 147 ('85)
 4) 大塚俊明, 増田 稔, 佐藤教男: 腐食防食協会春期講演予稿集 P. 201 ('82)