

© 1989 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

低合金チタンのすきま腐食臨界条件に及ぼす Ni, Mo 添加の影響

貴堂 高德*・辻川 茂男*²

Effects of Ni and Mo on Critical Conditions for Crevice Corrosion of Low Alloy Titanium

Takanori KIDOH and Shigeo TSUJIKAWA

Synopsis:

Critical conditions to repassivate growing crevice corrosion in terms of electrode potential, E_R , temperature, T_R , and NaCl concentration, $C_{NaCl, R}$, were determined for metal/metal-crevice of ASTM Grade 12 (G12 Ti) and Ti- x ($=0\sim 2\%$)Ni- y ($=0\sim 0.4\%$) Mo alloys.

G12 Ti with 0.8%Ni and 0.3% Mo has more noble E_R values than commercially pure Titanium (C.P. Ti) and this tendency is more enhanced in lower concentrations of NaCl solutions. G12 Ti is predicted to be resistant to crevice corrosion in solutions containing as high as 9% NaCl at 100°C, which is markedly higher than 1% NaCl or less as the highest concentration for C. P. Ti to be resistant at the temperature.

E_R value for Ti- x Ni- y Mo alloy depends almost on Ni content. Sufficiently noble value of E_R is attained for the alloys with Ni contents over 0.2%. The beneficial effect of Ni could be explained from formation of Ti₂Ni which works as Pd does in Ti-0.15 Pd alloy.

$C_{NaCl, R}$ depends not only on Ni content but also on Mo content. It decreases with increasing Mo content in the range from 0 to 0.1~0.2%, above which $C_{NaCl, R}$ increases with increasing Mo content. This shows beneficial effect of Mo combined with Ni. Based on the results of Ti- x Ni- y Mo alloy, characteristics of G12 Ti are found to be accounted for approximately through its contents of Ni and Mo.

Key words: low alloy titanium; corrosion resistance; crevice corrosion; alloying element; nickel; molybdenum; ASTM Grade 12.

1. 緒 言

工業用純チタン(以下, C.P.Ti)より耐すきま腐食性に優れる低合金チタンとして0.2% Pdを含むチタン合金があるが, これは高価格であるのが難点である。これに対して, その後に開発された ASTM Grade 12 (Ti-0.8 Ni-0.3 Mo, 以下, G12Ti) は, 比較的 low price で耐食性に優れるとされる¹⁾。本報は, 先に²⁾ C.P.Ti に適用した再不動態化法によるすきま腐食臨界条件を, G12Ti および低濃度の Ni と Mo を含む合金について求めたものである。

2. 実験方法

2.1 試片

供試材の化学組成を Table 1 に示す。No. 1 は

C. P. Ti²⁾, No. 17 は市販の G12Ti (TIMET 社製) で, ここに示す他に 0.11% Fe と 0.018% C を含む。5 mm

Table 1. Chemical compositions in wt% of the Ti alloy specimens used.

No.	Ni	Mo	O	N	H
1	—	—	0.18	0.008	0.002
2	—	0.07	0.06	0.006	0.004
3	—	0.22	0.097	0.010	0.006
4	—	0.30	0.05	0.006	0.005
5	—	0.40	0.06	0.006	0.005
6	0.20	—	0.06	0.008	0.006
7	0.21	0.21	0.05	0.007	0.005
8	0.20	0.29	0.10	0.008	0.006
9	0.20	0.39	0.10	0.008	0.006
10	1.04	—	0.06	0.009	0.005
11	0.96	0.10	0.10	0.006	0.007
12	1.01	0.20	0.05	0.008	0.004
13	0.96	0.29	0.09	0.008	0.006
14	0.97	0.38	0.09	0.008	0.006
15	2.01	—	0.06	0.006	0.005
16	1.95	0.19	0.10	0.008	0.006
17	0.82	0.29	0.13	0.004	0.005

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 64 年 1 月 6 日受付 (Received Jan. 6, 1989)

* 東京大学工学部 (現: 昭日電工(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Showa Denko K. K.)

*2 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

厚の板材を受取りのまま供試した。No. 2~16 は $x(=0\sim 2)\%$ Ni と $y(=0\sim 0.4)\%$ Mo とを含む Ti- x Ni- y Mo 合金である。これらは、三菱金属(株)において実験室的に溶製されたもので、ボタン溶解の後 850°C でのバック圧延で約 4 mm 厚の板とし、700°C で 1 h、空冷の焼鈍を施してある。合金中相の同定には X 線回折装置(マック・サイエンス社, MXP18)を用い、Cu ターゲット、モノクロメーター使用、出力 8 kW の条件下に調べた。

いずれの供試材も前報²⁾に示すようなねじつき環状板に加工し、2 枚 1 組として C. P. Ti 製ボルトに締め合わせたとき、内径 10, 外径 20 mm の環状面(以下、すきま面という)が相接する金属/金属-すきまをもつ試片とした。

用いた電解槽及び試験液としての脱気 NaCl 水溶液も前報²⁾と同様である。

すきま面は、SiC 紙で # 1200 まで湿式研磨し、測定開始まで脱イオン水中に保存した。測定開始直前には再び SiC 紙で軽く研磨してすきま腐食が容易に発生するようにした後、当該試験液となる NaCl 水溶液を塗布し、指締めによりすきま試片を組み立て、試験液中に浸漬した。

2.2 再不動態化電位 E_R の測定

以下のような電位操作を加えた: a) すきま試片を初期設定電位 $E_0 = -0.2$ V (室温の SCE に照合) に保持して、b) 試片電流 I が上限電流 $I_H = 500$ μ A に達した時点 (500 μ A を超えない場合は 12 h 後) より T_1 時間 I_H の値に定電流保持してすきま腐食を成長させる、c) 10 mV/10 min の速さで設定電位を段階的に卑化してゆく、d) 試片電流 I がしきい値 $I_L = 50$ μ A をきった後は電位降下速さを 10 mV/60 min にする。こうして、d) の段階で試片電流が元の不動態保持電流密度レベル (数 μ A) に戻りアノード方向への経時増加を示さなくなった最も貴な電位を E_R とした。

2.3 再不動態化温度 T_R の測定

100°C の 25% NaCl 水溶液中ですきま試片を $E_0 = -0.2$ V に保持して約 24 h 経過後すきま腐食の成長継続を確認後、自然放冷にて試験液温度を 90°C まで下げる。以降約 24 h ごとに 10°C ずつ試験液温度を下げてゆき、試片電流が不動態保持電流密度レベルとなった温度を T_R とした。

なお G12Ti では 10 および 15% NaCl 水溶液中での T_R も測定した。このとき 25% NaCl 水溶液中で上述のようにすきま腐食を発生・成長させた後、後述のように試験液中 NaCl 濃度を下げるといった手順をとった。

2.4 再不動態化 NaCl 濃度 $C_{NaCl,R}$ の測定

2.3 では温度を下けたところを、ここでは試験液の NaCl 濃度を下げる。すなわち、約 24 h 経過ごとに電解槽内の試験液を一部取り出し、かわりに同じ温度の純水を加える。抜きとった液を室温まで冷却後塩化物イオン電極を用いてその NaCl 濃度を決定した。その他の操作は 2.3 と同じである。すきま腐食の成長継続を確認した最も薄い NaCl 濃度を C_1 、すきま腐食の再不動態化を認めた最も濃い NaCl 濃度を C_2 とよぶ。真の $C_{NaCl,R}$ は C_1 と C_2 の間にあることになる。

3. 実験結果と考察

3.1 G12Ti の再不動態化条件

25% NaCl 水溶液中において、まず 100°C で 2.2 の方法により E_R を測定した。これより低温での E_R を求めるには、当初 100°C の液中で -0.2 V に 6 h 以上保持してすきま腐食を発生・成長させた。この後、自然放冷により所定の温度まで液温を下げ、ここで 2 h 以上すきま腐食が再不動態化しないことを確認して、以降は 2.2 の方法によりその温度での E_R を測定した。

この過程で得た液温 100, 90, 80 および 70°C での電位と試片電流との関係を Fig. 1 に示す。求めた E_R と液温との関係を Fig. 2 に●印で示す。100~80°C では約 -0.4 V と一定であり、70°C ではやや貴になる。なお -0.2 V に保持しつつ降温して 60°C 以下になると再不動態化した。G12Ti の E_R は、併せ示した C. P. Ti の値²⁾(○印)に比較して、約 60 mV 貴である。

100°C の 25% より低い NaCl 水溶液中での E_R の測定では、当初 25% NaCl 水溶液中で -0.2 V に 6 h 以上保持してすきま腐食を発生・成長させた。この後は -0.2

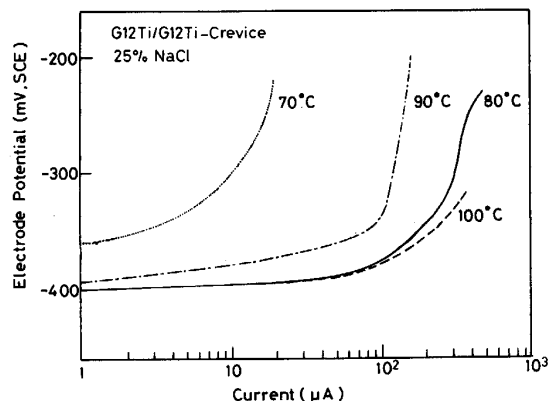


Fig. 1. Relations between crevice corrosion current and electrode potential for Grade 12 Ti in 25% NaCl solution at different temperatures, which were obtained in E_R measurement procedures.

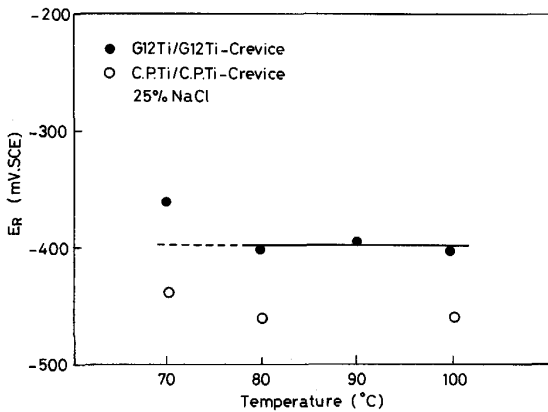


Fig. 2. Effect of temperature on E_R for metal/metal-crevice of Grade 12 Ti as compared with that of C. P. Ti in 25% NaCl solution.

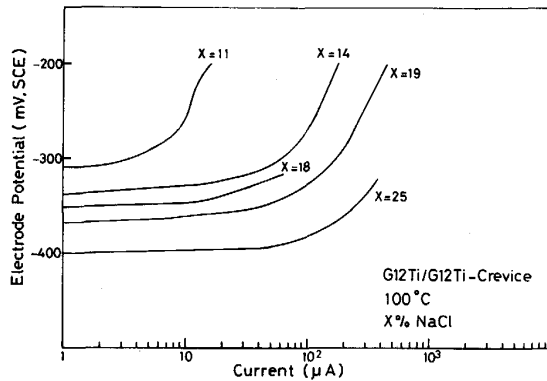


Fig. 3. Relations between crevice corrosion current and electrode potential for Grade 12 Ti in different concentrations of NaCl solutions at 100°C.

V に保ったまま 2.4 でのべた液希釈法により NaCl 濃度を下げ、この液中で 2 h 以上すきま腐食が再不動態化しないことを確認して、以降は 2.2 の方法により E_R を測定した。

この過程で得た 19, 18, 14 および 11% NaCl 水溶液中での電位と試片電流との関係を Fig. 3 に示す。求めた E_R と NaCl 濃度との関係を Fig. 4 に●印で示す。○印は併せ示した C. P. Ti の値²⁾である。図中の回帰式はそれぞれ次式で表せる。

$$G12Ti: E_R(\text{mV.SCE}) = -244 - 241 \log[\text{Cl}^-](\text{mol/l})$$

$$C. P. Ti: E_R(\text{mV.SCE}) = -419 - 69 \log[\text{Cl}^-](\text{mol/l})$$

G12Ti の E_R は C. P. Ti のそれより貴であり、両者の差は NaCl 濃度の低下するほど拡大する。

2.3 および 2.4 で述べた方法により、G12Ti の 25, 15, 10% NaCl 水溶液中における T_R および 100°C における $C_{\text{NaCl},R}$ を測定し、それぞれ $T_R=50, 70, 90^\circ\text{C}$ および $C_2=9.0\%$ をえた。これらの結果を温度と NaCl 濃度に関するすきま腐食マップに書き込むと Fig. 5 のように

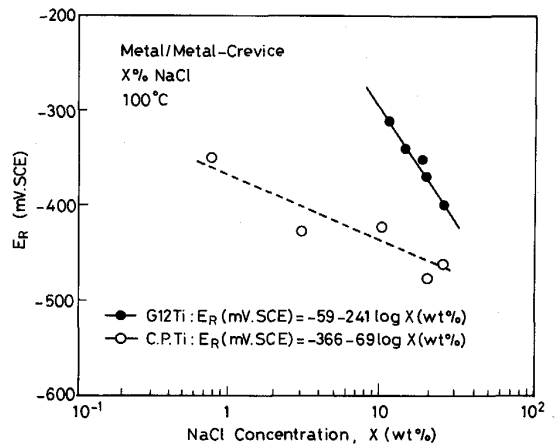


Fig. 4. Relation between E_R and NaCl concentration in solutions at 100°C for Grade 12 Ti as compared with that for C. P. Ti.

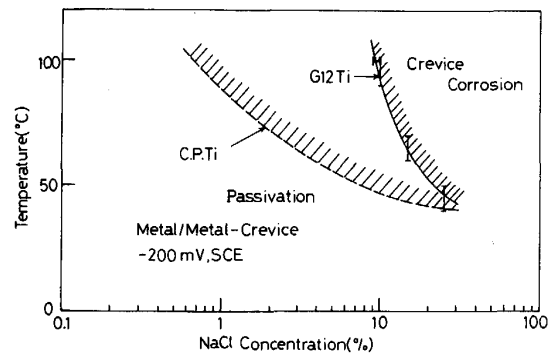


Fig. 5. Crevice corrosion map in terms of temperature and NaCl concentration for metal/metal-crevice of Grade 12 Ti as compared with that of C. P. Ti.

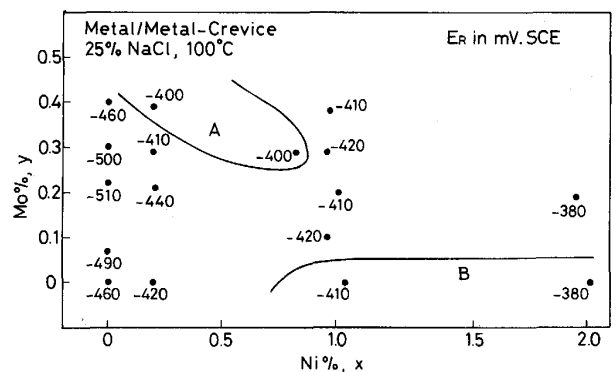


Fig. 6. Repassivation potential values in mV vs. SCE in terms of Ni and Mo contents of the Ti alloys.

なる。併せ示した C. P. Ti のそれ²⁾に比し、G12Ti の可使用域がとくに NaCl 濃度に関し広いことがよみとれる。

3.2 Ti-xNi-yMo 合金の再不動態化条件

Table 1 に示す No.2~16 の合金の E_R を 100°C の 25% NaCl 水溶液中で測定した. 結果を Table 2 にまと

Table 2. Summary of repassivation conditions for the Ti alloys determined in terms of electrode potential (E_R), temperature (T_R) and NaCl concentration (C_1, C_2).

No.	Alloy	E_R (V. SCE)	T_R ($^\circ\text{C}$)	C_1 (wt%)	C_2 (wt%)
1	C. P. Ti	-0.46	50	0.75	0.40
2	Ti-0.1Mo	-0.49	50	0.14	0.067
3	Ti-0.2Mo	-0.51	50	0.029	0.022
4	Ti-0.3Mo	-0.50	50	0.051	—
5	Ti-0.4Mo	-0.46	50	3.1	2.4
6	Ti-0.2Ni	-0.42	50	1.5	0.90
7	Ti-0.2Ni-0.2Mo	-0.44	50	0.90	0.43
8	Ti-0.2Ni-0.3Mo	-0.41	50	3.5	1.5
9	Ti-0.2Ni-0.4Mo	-0.40	60	14	6.7
10	Ti-1Ni	-0.41	60	4.2	3.0
11	Ti-1Ni-0.1Mo	-0.42	60	0.32	0.25
12	Ti-1Ni-0.2Mo	-0.41	50	0.72	0.19
13	Ti-1Ni-0.3Mo	-0.42	50	1.5	1.3
14	Ti-1Ni-0.4Mo	-0.41	50	5.4	3.2
15	Ti-2Ni	-0.38	60	4.8	1.5
16	Ti-2Ni-0.2Mo	-0.38	50	0.69	0.37
17	Grade 12	-0.40	50	10	9.0
18	Grade 12*	-0.36	60	14	9.2
19	Grade 12*2	-0.33	50	14	9.2

* : No. 17+ $600^\circ\text{C}\times 0.5$ h, WQ *2 : No. 17+ $600^\circ\text{C}\times 4$ h, WQ

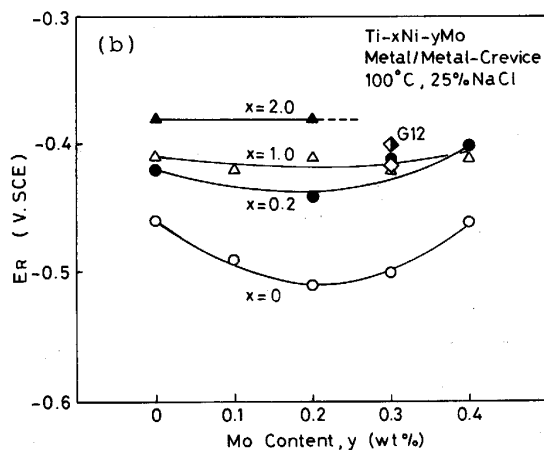
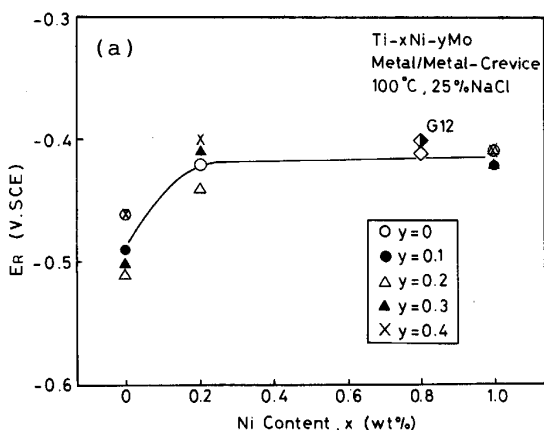


Fig. 7. Variations of E_R for Ti-xNi-yMo alloys with Ni (a) and Mo (b) contents in 25% NaCl solution at 100°C .

めると共に, Ni 量 x -Mo 量 y 座標中に記入したものを Fig. 6 に示す. 前報の結果 (No.1), および上述の G12Ti (No.17) も併せ示す.

また E_R 測定値をそれぞれ Ni 量, Mo 量に対して整理して Fig. 7(a), 7(b) に示す. Fig. 7(a) によれば, Mo 量 $y=0\sim 0.4\%$ のいずれの合金においても E_R は, 0.2% までの Ni 量の増加と共に著しく貴化し, 以降は 1% までほぼ一定である. Fig. 7(b) によれば, Ni 量 $x=0\%$ の合金の E_R は, Mo 量 0.2% までは Mo 量の増加と共に卑になり, 同 0.2% を超えると貴になる. すなわち Mo 量 0.2% 付近で極小値をとる. しかし Ni 量 x が 0.2, 1.0, 2.0% と増加するにつれ Mo 量の影響は小さく, 認められなくなる. なお, Fig. 7(a), (b) のいずれにおいても G12Ti の値 (\blacklozenge 印) は Ti-xNi-yMo 合金の化学組成 (x, y) から推定される値 (\blacklozenge 印) とほぼ一致している.

2.3 の方法により測定した T_R を, Table 2 と Fig. 8

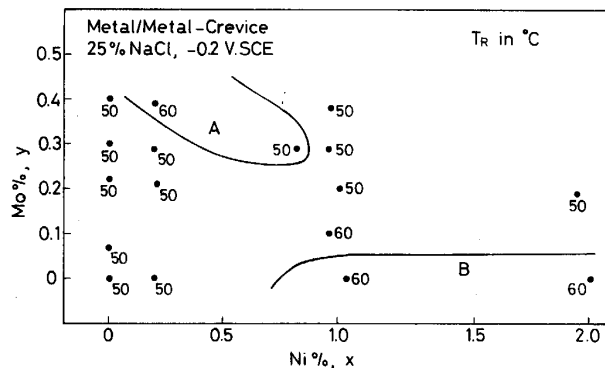


Fig. 8. Repassivation temperature values in $^\circ\text{C}$ for Ti-xNi-yMo alloys in terms of Ni and Mo contents.

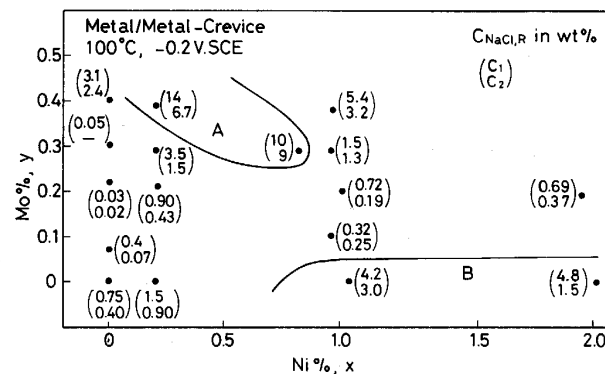


Fig. 9. NaCl concentration for repassivation, $C_{\text{NaCl},R}$ in wt% for Ti-xNi-yMo alloys in terms of Ni and Mo contents, which exists between the two values, C_1 (upper) and C_2 (lower), in a parenthesis at each data point.

に示した。Fig. 8中の領域A, Bについては後述する。どの合金の T_R も50または60°Cで、差が小さい。

2.4の方法により測定した C_1 , C_2 を、Table 2とFig. 9に示した。Fig. 9中の領域A, Bについては後述する。またNi量, Mo量に対して整理してそれぞれ

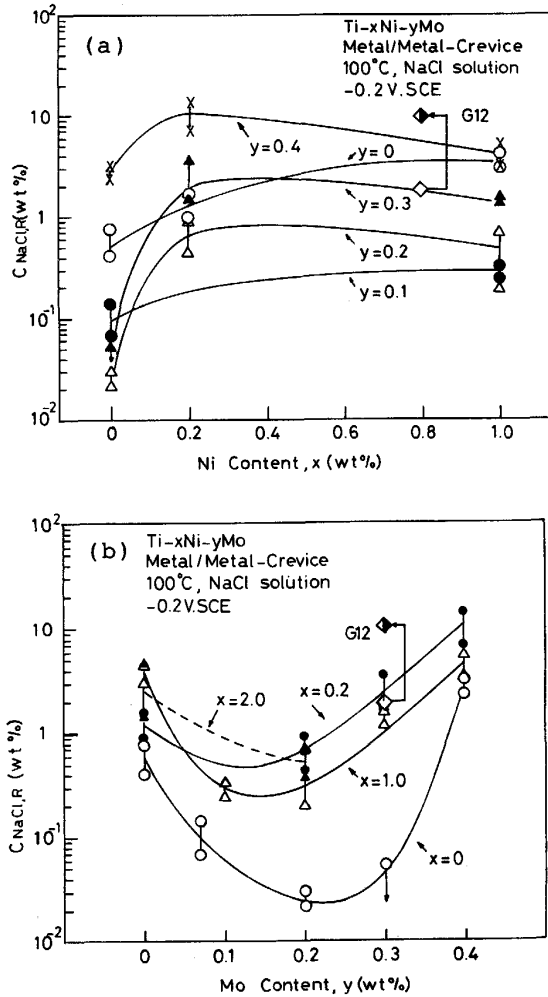


Fig. 10. Variations of $C_{NaCl,R}$ for Ti-xNi-yMo alloys with Ni (a) and Mo (b) contents.

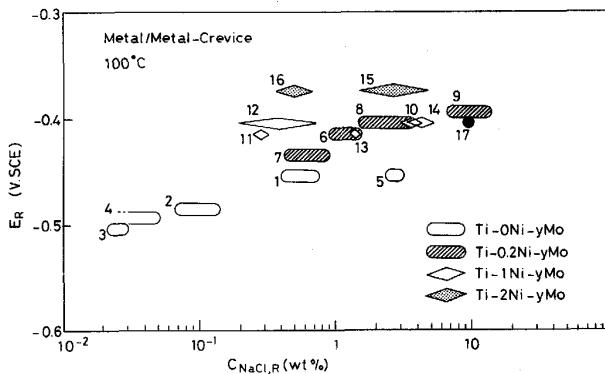


Fig. 11. Relationship between $C_{NaCl,R}$ and E_R for all the Ti alloy specimens (No. 1~17).

Fig. 10(a), (b)に示した。縦線で結んだ二つのプロットは上が C_1 , 下が C_2 である。Fig. 10(a)に示すNi量に対する $C_{NaCl,R}$ の傾向は E_R のそれ(Fig. 7(a))と同様である。Fig. 10(b)に示すMo量に対する $C_{NaCl,R}$ の挙動も E_R のそれ(Fig. 7(b))に似ているが、極小値を示す挙動がすべてのNi量において明瞭で、かつ $C_{NaCl,R}$ 値はMo量にも依存している。なお、Fig. 10(a)(b)におけるG12Tiの $C_{NaCl,R}$ (\blacklozenge 印)と推定値(\diamond 印)との差が E_R のそれより大きいのは、熱処理条件または鉄分によるのかもしれない。

X線回折で、Niを0.2%以上含むすべての合金に Ti_2Ni を認めた。しかし、 β 相の存在を示すピークはいずれの合金にも認めなかった。

17種の合金の E_R と $C_{NaCl,R}$ との相関をFig. 11に示した。 $C_{NaCl,R}$ のデータプロットは C_1 と C_2 を両端とするよう横長に伸ばしてある。Ni量0%の合金グループ(No. 1~5)と同0.2%の合金グループ(No. 6~9)とでは、両者は正の相関、すなわち E_R が貴な合金ほど $C_{NaCl,R}$ が高いという対応関係がある。Ni量1%の合金グループ(No. 10~14およびNo. 17のG12Ti)と同2%の合金グループ(No. 15, 16)とでは、Mo量によって $C_{NaCl,R}$ は変わるが E_R はほぼ一定値にとどまっている。なお E_R と $C_{NaCl,R}$ との対応を考えるとき、それぞれを決定したときの電位とNaCl濃度条件が異なることに留意しておく。すなわち、 E_R は25%という濃厚なNaCl濃度下で測定された $-0.51 \sim -0.33$ Vという比較的卑な電位であり、 $C_{NaCl,R}$ は -0.2 Vという貴な電位に保持して測定された0.02~14%という比較的低いNaCl濃度である。

3.3 NiとMoの役割

Ni量 x -Mo量 y 座標中に $C_{NaCl,R}$ を記入したFig. 9において、 $(x, y) = (0.8, 0.3)$ と $(0.2, 0.4)$ を含む左上の領域Aにおいて $C_{NaCl,R}$ が最も高く、 $(1, 0)$ と $(2, 0)$ を含む右下の領域Bにおいて $C_{NaCl,R}$ が次に高い。これら二領域はFig. 6において E_R が高く、Fig. 8においてもわずかではあるが T_R が高い領域でもある。すなわち、調査した合金元素組成の範囲では、三つの耐食性指標からみた適正範囲は上述のA, B二領域であり、G12Tiの合金組成は領域Aにある。

単独添加の場合、耐食性改善に必要なNi量は比較的少なくすむという報告が多い。たとえば、沸騰1MHCl³⁾中では2%、沸騰0.9MNaCl+0.1MHCl³⁾および沸騰3.5%NaCl(pH=1)³⁴⁾中では0.2%である。沸騰6%NaCl水溶液中のすきま腐食は0.75%Niで起こらなくなる⁵⁾。

このような Ni の効果は, Pd のように水素電極反応の交換電流密度を上げるものが Ni 自体ではなく^{6)~8)}, Ti₂Ni である⁹⁾として解釈されている。すなわち, Ti₂Ni 電極は脱気沸騰 1NHCl 中で約 -0.2 V.SCE の E_{corr} を示し, これより卑側で大きなカソード電流を示す。同じ液中の C. P. Ti と Ti₂Ni とのガルバニック対試験において, 面積比 1/90 以上の Ti₂Ni が短絡されれば C. P. Ti を不動態化できる, と報告されている⁹⁾。同じ報告⁹⁾において, G12Ti を 600°C で 0.5 h 熱処理したものの分極曲線を見ると, -0.35 V 付近でみかけアノード電流成分が増加するためと思われる。600°C で 32 h 熱処理したものではさらに著しいこの挙動は, $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 反応による Ti₂Ni の増加によると解釈されている。本報の G12Ti(No.17) に 600°C で 0.5 h および 4 h 保持後水冷した試片の結果を Table 2 の No.18 および 19 に示した。同じ効果により E_R が貴化したものと思われる。

しかしながら, たとえば Ti-2Ni 合金は, 延性に乏しく冷延中に割れるほどであり¹⁰⁾, さらに沸騰 1MHCl 中でいったんカソード分極をうけて活性態化されると, C. P. Ti より激しく腐食するという準安定腐食挙動をもつことが指摘されていた³⁾。G12Ti の 600°C, 32 h 熱処理材にも同じ挙動が報告されている⁹⁾。このような理由によって, Fig. 9 の領域 B 組成は不相当とされた¹⁰⁾ であろう。

単独添加の Mo についての報告では, 自己不動態化に必要な Mo 量は, 沸騰 1MHCl 中で 20%³⁾, 沸騰 0.9MNaCl+0.1MHCl 中で 5% (+0.5% Nb)³⁾ とかなり多量である。また食塩水中でのすきま腐食感受性をなくすには 3~6% が必要¹¹⁾ という。すなわち耐食性の観点からは数% 以上の Mo が必要となるが, このような合金も延性, とくに溶接曲げ性に劣る欠点があった¹⁰⁾。

Ti-1Ni-1Mo 合金は沸騰 1MHCl 中で Ti-0.15 Pd, Ti-2Ni と同様自己不動態化し, かつ Ti-2Ni におけるような上述の準安定腐食挙動を示さない³⁾ ことがわかってきた。G12Ti の開発は, この複合組成を出発点として, 0.6~1% Ni, Fe ≤ 0.2%, Mo ≈ 0.3% に到達した¹⁰⁾。Mo 量 0.3% は耐溶接曲げ性から選定されたとされてい

る¹⁰⁾ が, Fig. 10(b) に示したように $C_{\text{NaCl},R}$ の極小値を与える 0.1~0.2% を超えていることで, 耐食性の観点からも適当であるといえる。

4. 結 言

ASTM Grade 12 およびその Ni, Mo 組成の効果を検討するための Ti-xNi-yMo 合金について, 金属/金属-すきまのすきま腐食臨界条件を測定し, 先に求めた工業用純チタンとの比較を含め, 以下の結論をえた。

- 1) Grade 12 チタンは, 工業用純チタンに比較して,
 - a) 70~100°C の 25% NaCl 水溶液中で約 60 mV 貴な再不動態化電位 E_R をもつ。
 - b) 100°C の NaCl 水溶液中の両者の E_R の差は, 低濃度 NaCl 液になるほど拡大する。
 - c) 温度と NaCl 濃度とにおけるより広い可使用条件をもつ。100°C で工業用純チタンの 1% 以下に対し, Grade 12 は 9% NaCl 水溶液まで使える。
 - 2) Ti-xNi-yMo 合金について,
 - d) 100°C の 25% NaCl 水溶液中での E_R は, 主として Ni 量に依存し, 0.2% 以上の Ni 量で十分貴になる。
 - e) 再不動態化 NaCl 濃度 $C_{\text{NaCl},R}$ は, E_R と同様 Ni 量に依存する他, Mo 量にも依存し, 0.1~0.2% Mo で極小値を示して以降 Mo 量の増加と共に増大する。
 - 3) Grade 12 チタンの挙動は, 同じ Ni, Mo 組成をもつ Ti-0.8Ni-0.3Mo 合金のそれにおおよそ等しい。

文 献

- 1) 上窪文生, 佐藤広士, 下郡一利: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 701
- 2) 梶岐史章, 辻川茂男: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 292
- 3) J. C. GRIESS, Jr.: Corrosion, 24 (1968), p. 96
- 4) A. J. SEDRIKS: Corrosion, 29 (1973), p. 64
- 5) 小林末子夫, 新谷与一郎: チタニウム・ジルコニウム, 30 (1982), p. 74
- 6) M. STERN and H. WISSENBERG: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), p. 755
- 7) N. D. TOMASHOV: Theory of Corrosion and Protection of Metals (1966), p. 175 [McMillan]
- 8) M. G. FONTANA and N. D. GREENE: Corrosion Engineering (1978), p. 309 [McGraw-Hill]
- 9) R. S. GLASS: Electrochim. Acta., 28 (1983), p. 1507
- 10) R. W. SCHUTZ, J. A. HALL and T. L. WARDLAW: Proc. the 30th Anniversary Symposium of Japan Titanium Society (1982), p. 73 [チタニウム協会]
- 11) H. B. BOMBERGER and L. F. PLOCK: Mater. Prot., 8 (1969) 6, p. 45