

Ti-Ni-(Pd, Ru)合金の耐食性に及ぼすCr添加の影響

上田 啓司*・杉崎 康昭*²・屋敷 貴司*²・佐藤 廣士*²

Effect of Chromium Addition on the Corrosion Resistance of Ti-Ni-(Pd, Ru) Alloy

Keiji UEDA, Yasuaki SUGIZAKI, Takashi YASHIKI and Hiroshi SATOH

Synopsis : General corrosion and crevice corrosion behaviors of titanium alloys, Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr and Ti-Cr have been investigated in comparison with the unalloyed titanium. The specimens of the alloyed and unalloyed titanium were subjected to conventional immersion test in hydrochloric acid solutions and a concentrated chloride solution at elevated temperatures. Electrochemical properties of the alloys were also measured in order to understand the effect of chromium addition on the corrosion behaviors.

The results have indicated that an excellent improvement in general corrosion and crevice corrosion resistance is attained by chromium addition with nickel, palladium and ruthenium. However, a single addition of chromium deteriorates the corrosion resistance of titanium in hydrochloric acid solutions. The corrosion kinetics for the alloys is discussed in terms of the compositional change on the corroded surface during the corrosion process. An excellent corrosion resistance of Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr alloy is considered to be originated from enrichment of palladium and ruthenium, which is promoted by chromium addition.

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

1. 緒言

純チタンの高温高濃度塩化物溶液中における耐すきま腐食性を改善する方法として、合金元素の添加¹⁾²⁾、環境中への酸化剤の投入³⁾あるいは表面処理法⁴⁾等が検討されてきた。これらの中では、合金元素の添加方法が最も確実な改善方法であり、耐すきま腐食性を改善する元素としてはPd, Ru等の白金族¹⁾、Ni, Co, Feの鉄族³⁾及びMo⁶⁾が有効であることが明らかにされている。このような添加元素の検討の結果からTi-0.15Pd合金 (ASTM Grade 7)、Ti-0.8Ni-0.3Mo合金 (ASTM Grade 12) 等の合金が開発され、石油精製、石油化学プラント等で汎用されている。

しかし、これらの合金は、Pd添加による材料コストの増大、Ni, Moの添加による加工性劣化等の問題点を有しており、最近では、コストの増大につながる白金族元素の添加量をできる限り抑え、それを補うために加工性が劣化しない程度の鉄族を微量添加したTi-0.5Ni-0.05Ru合金⁷⁾やTi-0.3Co-0.05Pd合金⁸⁾が提案されている。これらの合金の耐食性機構に関しては幾つかの議論がみられる。即ち、Ti-0.15Pd合金を代表とする白金族元素の添加合金は、水素過電圧の小さい白金族元素がチタンの不動態化を促進したものである⁹⁾。また、鉄族に関しては、例えばNiの添加により水素過電圧の小さい金属間化合物Ti₂Niが析出し、さらに、Mo

はチタンの活性溶解反応を抑制することから不動態化を促進するものと考えられている¹⁰⁾¹¹⁾。

本研究においては、チタン中の白金族、鉄族濃度を可能な限り低減し、腐食の初期過程においてこれらの有効元素を表面に濃縮させることにより、耐食性がよりいっそう改善するという着眼のもとにTi-0.4Ni-0.01Pd-0.02Ru合金をベースにし、この合金へのCr添加効果について調べたので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

各種供試材の化学組成をTable 1に示す。耐食性に及ぼす

Table 1. Chemical compositions in mass% of the titanium alloys.

Alloys	Chemical composition (mass%)					
	Ni	Pd	Ru	Cr	O*	Fe*
Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr	0.41	0.01	0.02	0.14	0.06	0.03
Ti-Ni-(Pd, Ru)	0.41	0.01	0.02	—	0.06	0.03
Ti-Cr	—	—	—	0.16	0.06	0.03
c.p.Ti (ASTM G2)	—	—	—	—	0.06	0.03
Ti-Pd (ASTM G7)	—	0.17	—	—	0.10	0.03

* impurity elements

平成5年8月30日受付 平成5年12月3日受理 (Received on Aug. 30, 1993; Accepted on Dec. 3, 1993)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (現:(株)コベルコ科研) (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., now KOBELCO Research Institute, Inc.)

* 2 (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

Cr添加の影響を調べるためにTi-Ni-(Pd, Ru)合金をベースにし、これにCrを微量添加した合金を溶製した。さらに、工業用純チタン (ASTM Grade 2 相当, 以下純Tiと称す)、Ti-Pd合金 (ASTM Grade 7 相当) 及びTi-Cr合金を比較材として用いた。純TiとTi-Pd合金は市販級真空焼鈍材であり、それ以外の供試材は、以下に示す方法で実験室にて作製した。即ち、Arガス雰囲気中で、タングステン非消耗電極型アーク溶解炉を用いて約100gの合金鑄塊を作製した。この際、組成の均一化を図るために各供試材とも5回の繰り返し溶解を行なった。その後、鑄塊を850°Cに1h保持した後に熱間鍛造、ショットブラストによる脱スケールを実施し、最後に、板厚1mmまで冷間圧延を行ない、650°C、1hの条件の真空焼鈍を行なった。

各種供試材は試験前に、#800の湿式エメリ研磨及びアエトンによる脱脂を行なった。

2.2 耐食性評価試験

2.2.1 塩酸浸漬試験

すきま腐食の発生機構は、すきま内における溶液中のCl⁻イオンの濃縮とpHの低下によるチタンの活性腐食と考えられており、その進行速度は、塩酸溶液中での腐食速度に対応するものと考えられる¹²⁾。そこで、各種濃度の塩酸水溶液中における均一腐食速度を沸騰浸漬試験により比較評価した。

試験方法は、2、5及び10mass%の塩酸水溶液中に、湿式#800エメリー研磨仕上げの各供試材を浸漬し、沸騰状態(102~106°C)で24h保持した後に、試験片を取り出し、腐食減量より均一腐食速度を算出した。なお、試験片数は各々4枚とし、その平均値を求めた。

さらに、10mass%塩酸水溶液中において、40°C~沸点(106°C)の温度範囲で各温度における均一腐食速度も同様の方法で求めた。

2.2.2 すきま腐食試験

各種合金のすきま腐食発生確率を評価するために、沸騰42mass%MgCl₂水溶液中でマルチクレビス法¹³⁾を用いたすきま腐食浸漬試験を行なった。試験片表面上にすきま部を形成させるために、スペーサとしてはTiとの組み合わせで比較的すきま腐食を発生しやすいPTFE(ポリ弗化エチレン樹脂)を用いた¹⁴⁾。マルチクレビス用の試験片の形状は、中央にφ6mmの穴をあけ、この穴を利用して16個の溝付きスペーサを当て、絶縁した純Ti製ボルト及びナットで締め付けたもので、1個の試験片に16個の多重すきまを付与している。

組み立てた試験片を水溶液中に沸騰状態(141°C)で100h保持した後、試験片を解体してすきま腐食発生の有無を目視にて観察し、すきま腐食発生確率(付与した全すきま数に対するすきま腐食発生数の割合)により評価した。試験片数は各合金種につき4枚とした。

2.3 電気化学的試験

電極試験片として、まず25mm×25mmに切断した供試材の一端にφ1.6mmの純Ti線をスポット溶接し、有効表面積

10mm×10mmを残して他の部分を樹脂で絶縁被覆したものを自由表面電極とした。

試験方法は、沸騰10mass%塩酸水溶液中に10min、自由表面電極を浸漬し、その後、電位走査法(掃引速度は0.05V/min)により、アノード及びカソード分極曲線を測定した。実験に用いた照合電極はAg/AgCl電極であり、対極には白金板を使用した。また、腐食電位(E_{cor.})の経時変化も併せて測定した。さらに、浸漬した試験片を用いて合金元素の表面近傍における添加元素の濃度変化をIMAにより測定した。

次に、各種Ti合金の不動態化能を評価するために、自由表面電極を沸騰10mass%塩酸水溶液中に浸漬し、その塩酸水溶液中に酸化剤であるFe³⁺イオン(FeCl₃・6H₂O)を所定量添加しつつ、腐食電位(E_{cor.})の変化を測定した。この結果から不動態化に要する最小限のFe³⁺イオン濃度、すなわち不動態化限界Fe³⁺イオン濃度を求めることにより、各種合金の不動態化能を評価した。

さらに、不動態保持力を評価するために、沸騰10mass%塩酸水溶液中で、自由表面電極を不動態域の電位+0.2V(vs Ag/AgCl)に2min保持した後、電位印加回路を開放し、腐食電位(E_{cor.})の経時変化を測定した。また、この結果より脱不動態化時間を求めた。

3. 実験結果

3.1 耐均一腐食性

各種Ti合金の沸騰塩酸水溶液中における均一腐食速度をFig. 1に示す。比較のために純Ti及びTi-Pd合金 (ASTM Grade 7 相当)の均一腐食速度も併せて示した。それぞれの

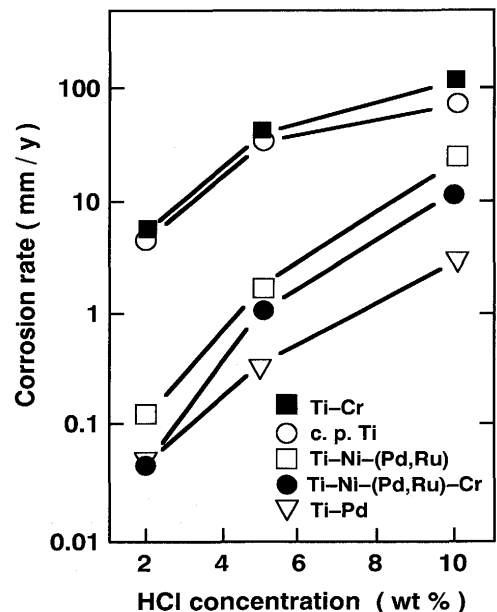


Fig. 1. Corrosion rates of the titanium alloys in boiling 2, 5 and 10mass% hydrochloric acid solutions.

塩酸濃度においてTi-Cr合金の均一腐食速度は純Tiに比べて大きく、耐均一腐食性を劣化している。Ni, Pd及びRuを添加した合金の均一腐食速度は純Tiより著しく減少しており、さらに、Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金では、より小さい均一腐食速度が得られた。即ち、CrをNiや白金族元素(Pd, Ru)と複合添加した場合には塩酸中における耐均一腐食性が改善されている。特に、2 mass%塩酸水溶液中での均一腐食速度は、白金族元素の濃度を約15倍も含有するTi-Pd合金にほぼ等しい。

Fig. 2には、10mass%塩酸水溶液中における各種Ti合金の均一腐食速度をアレニウスプロットにより示す。各直線の傾きから求めた腐食反応の見かけの活性化エネルギーをTable 2に示す。純Tiの活性化エネルギーは 7.1×10^4 J/molであり、Crの単独添加によりその値は小さくなる。しかし、Ni及び白金族(Pd, Ru)を添加した合金の活性化エネルギーは 1.0×10^5 J/molであるのに対し、Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金では 1.2×10^5 J/molまで増加する。これらの値から一義

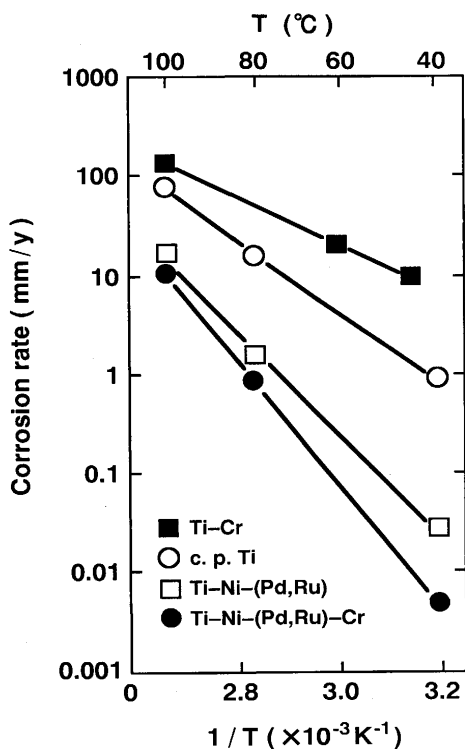


Fig. 2. Temperature dependence of the corrosion rates for the titanium alloys in a 10mass% hydrochloric acid solution.

Table 2. Activation energies for dissolution of the titanium alloys in 10 mass% hydrochloric acid solution.

Alloys	Activation energy (J/mol)
Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr	1.2×10^5
Ti-Ni-(Pd, Ru)	1.0×10^5
Ti-Cr	4.7×10^4
c.p.Ti (ASTM G2)	7.1×10^4

Table 3. Probabilities of crevice corrosion occurrence for the titanium alloys immersed in a boiling 42 mass% MgCl₂ solution for 100 hours.

Alloys	Probability of crevice corrosion occurrence (%)
Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr	0
Ti-Ni-(Pd, Ru)	18.9
Ti-Cr	62.4
c.p.Ti (ASTM G2)	100
Ti-Pd (ASTM G7)	0

的にTi合金の耐食性は決められないが、Crの単独添加ではTiの溶出反応が促進され、Ni及び白金族(Pd, Ru)との複合的なCrの添加では溶出反応が抑えられると考えられる。

3・2 耐すきま腐食性

次に、すきま腐食試験結果について述べる。沸騰42mass%MgCl₂水溶液中における各種Ti合金のすきま腐食発生確率をTable 3に示す。純Tiのすきま腐食発生確率は100%である。しかし、Ni及び白金族(Pd, Ru)の添加によりすきま腐食発生確率は顕著に減少しており、Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金では、すきま腐食の発生を完全に抑制している。一方、Crを単独添加した場合も、すきま腐食発生確率は純Tiに比べ減少し、純Tiの耐すきま腐食性の改善効果が認められる。これは、純TiにCrを添加した場合、いったん不動態化するとその状態を強固に維持するようになるためと考えられ、後述する脱不動態化挙動を反映していると考えられる。

以上のように、TiにCrを単独添加した場合は、塩酸水溶液中での均一腐食速度は増加し、耐均一腐食性の劣化を起こすが、高濃度塩化物中でのすきま腐食性は抑制される。一方、Ni, Pd及びRuとのCr複合添加は、Ti-Ni-(Pd, Ru)合金の耐均一腐食及び耐すきま腐食性を改善するのに極めて有効であることが分かった。このようにCrの単独添加とNi及び白金族(Pd, Ru)との複合添加では、Tiの耐食性に及ぼす影響が異なっており、その差異について電気化学的試験により考察を加えた。

4. 考察

塩酸水溶液中における各種Ti合金の均一腐食速度の違いについて調べるために、カソード及びアノード分極曲線を測定した。Fig. 3は沸騰10mass%塩酸水溶液中における各種Ti合金の分極曲線である。

純Tiの腐食電位は、約-0.7V(vs Ag/AgCl)であり、活性溶解挙動を示すアノードピークが現れている。純Tiよりも均一腐食速度が大きいTi-Cr合金の腐食電位は純Tiに比べ、多少貴側に移行している。しかし、純Tiより大きい不動態化限界電流密度をもつアノードピークが出現している。これはCrの添加により多少水素過電圧が減少したのと同時に活性溶解域でのアノード反応も促進されていることを示唆しているものと考えられる。

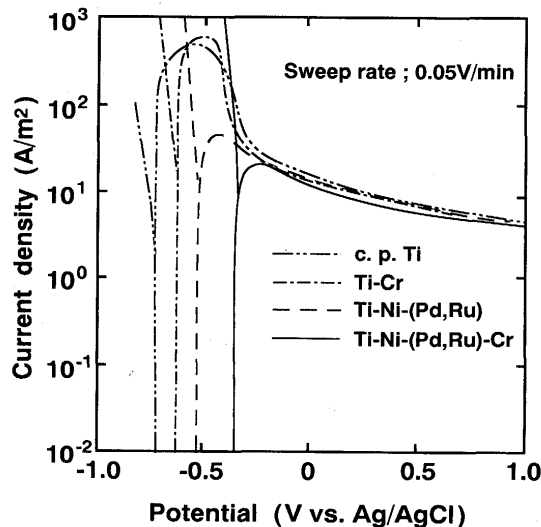


Fig. 3. Polarization curves of the titanium alloys, measured in a 10mass% hydrochloric acid solution after 10 min immersion.

一方, Ti-Ni-(Pd, Ru)合金の腐食電位は, -0.55V にあり, Ni, Pd及びRuの添加によりTiの活性溶解反応が抑制されている。さらに, Niや白金族元素(Pd, Ru)とともにCrを複合添加することにより, 腐食電位は純Tiの不動態領域にある -0.34V まで移行する。純Ti及びTi-Ni-(Pd, Ru)合金に及ぼすCr添加の影響の違いは, これらの合金の腐食電位がTiの活性溶解域にあるかあるいは不動態域にあるかで異なっている。どちらの場合においてもCrの添加により腐食電位は貴側に移行するが, Ti-Cr合金ではアノード反応の促進により不動態化限界電流密度が大きなアノードピークとして出現する。その結果, 耐均一腐食性が劣化したものと考えられる。一方, 複合添加ではTi-Ni-(Pd, Ru)合金の腐食電位は純Tiの不動態域にあり, Crの添加により腐食電位が貴側に移行するために, さらに不動態化が促進され, 優れた耐均一腐食性が達成されている。次に, これらTi合金の不動態化能や不動態保持力を調べるために, 塩酸水溶液中における Fe^{3+} イオン濃度に依存した腐食電位及び脱不動態化挙動について測定を行なった。沸騰10mass%塩酸水溶液中に酸化剤である Fe^{3+} イオンを添加し, 各々のTi合金についていろいろな Fe^{3+} イオン濃度における腐食電位を測定した。Fig. 4に結果を示す。また, この結果から Fe^{3+} イオン濃度の増加に伴う腐食電位の変化点, 即ち不動態化が起こる Fe^{3+} イオン濃度を求めた。Table 4には各種Ti合金の不動態化限界 Fe^{3+} イオン濃度を示す。Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金の不動態化限界 Fe^{3+} イオン濃度は最低で, 最も不動態化能に優れていることが分かる。逆に, Ti-Cr合金では, 不動態化に要する Fe^{3+} イオン濃度は純Tiよりも高く, Crの添加により活性溶解域のアノード電流密度が増大していることに由来している。不動態化するためにはアノード電流密度の増加に相当する Fe^{3+} イオンの還元反応が必要になるため, 不動態化限界 Fe^{3+} イオン濃度が増加したのと考えられる。

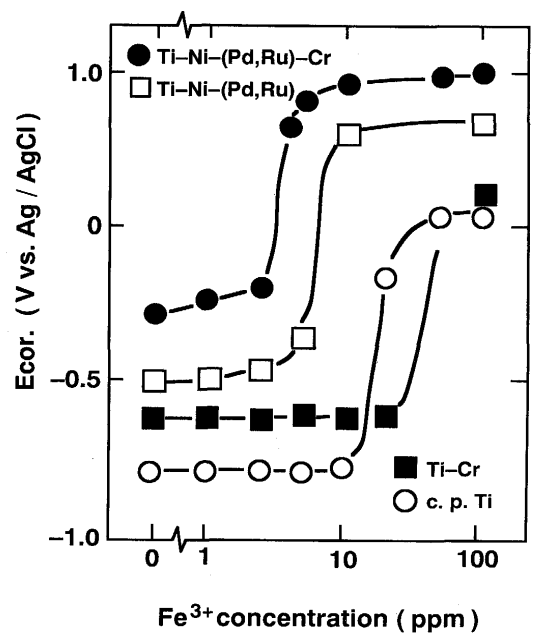


Fig. 4. Dependence of the corrosion potential of the titanium alloys on Fe^{3+} concentration in a 10mass% hydrochloric acid solution.

Table 4. Critical concentrations of Fe^{3+} for passivation of titanium alloys in a boiling 10 mass% hydrochloric acid solution.

Alloys	Critical concentration of Fe^{3+} (ppm)
Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr	2.7
Ti-Ni-(Pd, Ru)	6.2
Ti-Cr	24.0
c.p. Ti (ASTM G2)	22.0

また, 各々のTi合金の不動態保持力に関しては, 沸騰10 mass%塩酸水溶液中で電位を不動態域(0.2V)に保持した後, 電位印加回路を開放し, それぞれの腐食電位の経時変化を測定した。その結果をFig. 5に示す。純Ti及びTi-Cr合金における腐食電位の経時変化は, 回路開放直後から速やかに卑な電位に向かって移行する。その後, 電位はそれぞれ一定な値に保持される。ただし, Ti-Cr合金が脱不動態化に要する時間は純Tiよりも長く, Crの添加により不動態保持力が増していると考えられ, この結果はTi-Cr合金のすきま腐食発生が純Tiよりも抑制されたことに一致している。即ち, いったん不動態化したTi-Cr合金は, すきま部でpHが低下してきても脱不動態化を起こし難く, このために耐すきま腐食性が多少向上したのと考えられる。

Ti-Ni-(Pd, Ru)合金の脱不動態化挙動は, 回路開放直後, 電位が急激に卑側に移行するものの, その後は純TiやTi-Crに比べて緩やかになる。さらに, 浸漬時間にともない腐食電位はいったんは卑な電位になるが, 再び貴側に移行する。Crの複合添加合金の場合にも同様な腐食電位の経時変化が認められる。しかし, Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金の脱不動態化挙動では, いずれの浸漬時間においても腐食電位

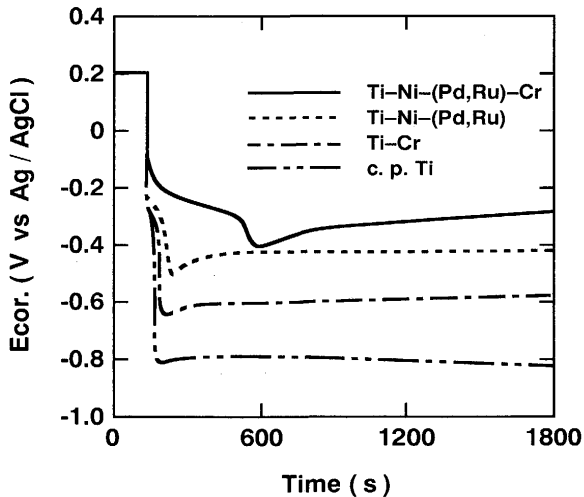


Fig. 5. Decay curves of the corrosion potentials for the titanium alloys, measured after holding the potential at 0.2V vs Ag/AgCl.

がTi-Ni-(Pd, Ru)合金の場合よりも貴な電位にあり、電位の移行に要する浸漬時間も長い。これらの特徴は、Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金が優れた不動態化保持力を有していることを示している。

以上の電気化学的考察実験から、Ti-Ni-(Pd, Ru)合金の塩酸水溶液環境における耐均一腐食性は、Crの複合添加によりさらに不動態化が促進され不動態化能が増すことにより改善されると考えられ、また、優れた不動態保持力によって高温塩化物環境下においてもすきま腐食性の発生が顕著に抑制される。

一方、Ti-Cr合金の場合には、Tiの活性溶解は促進され、不動態化を起こし難くなるが、いったん不動態化が起こると、純Tiに比べて優れた不動態保持力を有するようになり、すきま腐食が抑制されたものと考えられる。

次に、沸騰10mass%塩酸水溶液中でのTi-Ni-(Pd, Ru)及びTi-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金の腐食電位の経時変化と各浸

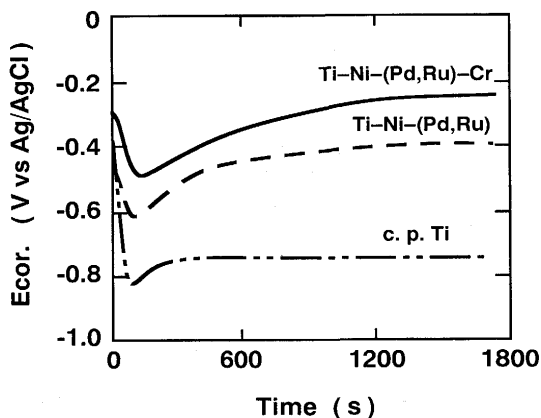


Fig. 6. Corrosion potential-immersion time curves of the titanium alloys in a 10mass% hydrochloric acid solutions.

漬時間における添加元素の濃度プロファイルを測定した。まず、腐食電位の経時変化をFig. 6に示す。比較のために純Tiの腐食電位も示す。Ti-Ni-(Pd, Ru)合金では、浸漬直後は純Tiにはほぼ等しい腐食電位であったものの、その後、緩やかに卑側に移行し、浸漬時間約3minで腐食電位は -0.6 V程度まで移行する。しかし、その後、再び貴側に移行し、約 -0.4 Vで安定した。Crを複合添加した合金では、同様な腐食電位の経時変化を示しているが、Crを添加していない場合に比べ、最も卑な電位や安定する電位がそれぞれ貴側にある。これら電位変化は脱不動態化挙動に類似しており、浸漬時間の経過とともに腐食電位が変化することは表面における添加元素の組成が変化しているものと推察される。Fig. 7及びFig. 8には、Ti-Ni-(Pd, Ru)合金及びTi-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金の浸漬時間を変化させて測定した表面のIMA深さ方向濃度プロファイルを示す。まず、Fig. 7に示したTi-Ni-(Pd, Ru)合金では、浸漬時間に伴いPdと特にRuの表面濃化が起きており、Niの濃縮は認められない。一方、Fig. 8に示したTi-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金においては、同様に浸漬300s後で、Ruの顕著な濃縮が認められる。さら

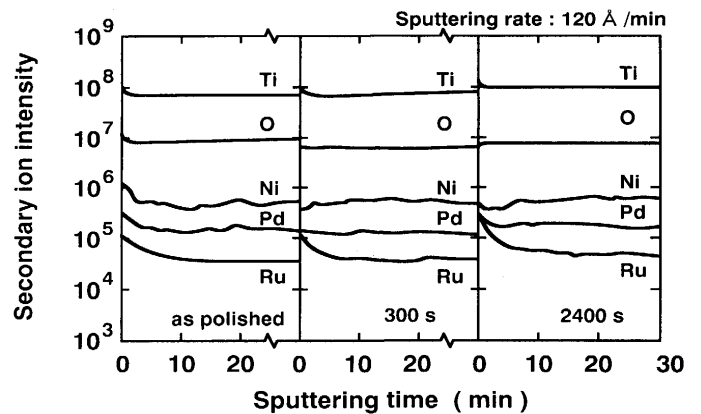


Fig. 7. IMA depth profiles for Ti-Ni-(Pd, Ru) alloy, immersed in a 10mass% hydrochloric acid solution.

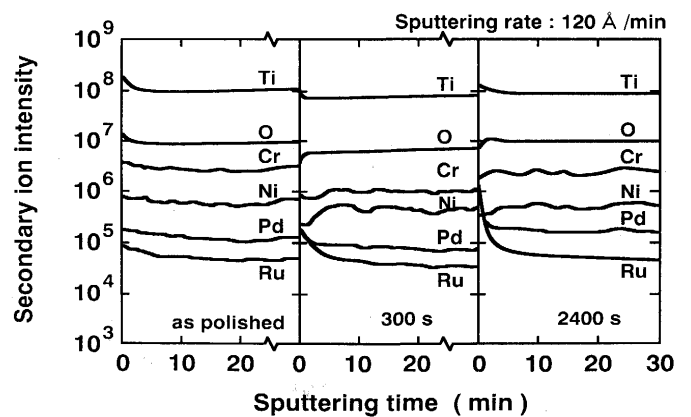


Fig. 8. IMA depth profiles for Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr alloy, immersed in a 10mass% hydrochloric acid solution.

に、2400s経過ではCrを添加しない場合に比べRuとPdの濃縮がより顕著に認められる。

すなわち、Ni及び白金族(Pd, Ru)と共にCrを複合添加した合金では、浸漬初期過程でRu及びPdの表面近傍での濃化を加速する効果を有しており、その結果、不動態化が促進されると考えられる。よって、Ni及び白金族(Pd, Ru)さらにCrを複合添加した合金は、非酸化性酸溶液中における耐均一腐食性及び高温高濃度塩化物溶液中での耐すきま腐食性が著しく向上したものと考えられる。

5. 結言

Ni及び白金族(Pd, Ru)と共にCrを複合添加した合金の耐食性及びその機構についてCrを複合的に添加していない合金、純Ti、Ti-Cr合金の比較検討した結果、以下のことが明かとなった。

(1) Ni及び微量の白金族(Pd, Ru)を複合添加したTi合金は、沸騰塩酸水溶液中におけるTiの均一腐食速度を著しく減少させ、さらに、沸騰42mass%のMgCl₂水溶液中における耐すきま腐食性も改善する。

(2) 一方、Ti-Crの2元系合金では、Crの添加は純Tiに比べ活性溶解が促進し、塩酸水溶液中での均一腐食速度を

増大させる。

(3) Ti-Ni-(Pd, Ru)-Cr合金の高耐食性は、Crの作用により腐食初期過程でTiの選択溶解が促進されることにより、不動態化及び不動態保持力に優れた白金族(Pd, Ru)の表面濃化を促進することに由来するものと考えられる。

文 献

- 1) M.Stern and H.Wissenberg: J.Electrochem. Soc., **106** (1959), p.759
- 2) M.Stern and C.R.Bishop: Trans. A.S.M., **54** (1961), p.286
- 3) L.C.Convington: Titanium Science and Technology, **4** (1973), p.2395
- 4) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤廣士, 上窪文生: 防食技術, **28** (1979), p.429
- 5) H.B.Bomberger and L.F.Plock: Materials Protection, **8** (1969), p.45
- 6) J.C.Griess, Jr.: Corrosion, **24** (1968), p.292
- 7) 滝 千尋: ソーダと塩素, **38** (1987), p.519
- 8) 北山司郎, 志田善明: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1495
- 9) H.Satoh, K.Shimogori, H.Tomari and A.Aoki: Titanium and titanium Alloys, ed. by J.C.Williams, (1976), p.881 [Plenum Press]
- 10) R.S.Glass: Electrochim. Acta., **28** (1983), p.1507
- 11) 貴堂高德, 辻川茂男: 鉄と鋼, **75** (1989), p.1332
- 12) H.Satoh, F.Kamikubo and K.Shimogori: Titanium Sci. Technol., **4** (1984), p.2673
- 13) H.Satoh, K.Shimogori and F.Kamikubo: Plat. Met. Rev., **31** (1987) 3, p.115
- 14) 佐藤廣士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫: 防食技術, **32** (1983), p.69