

耐食性チタン合金Ti-0.5%Ni-0.05%Ru (Grade13)の耐食性に及ぼすNiとRuの効果

滝 千博*・作山 秀夫*²

Influences of Ni and Ru on Corrosion Resistance of Ti-0.5%Ni-0.05%Ru(Grade13)

Kazuhiro TAKI and Hideo SAKUYAMA

Synopsis : Influences of Ni and Ru on corrosion resistance of Ti-0.5%Ni-0.05%Ru(Grade13) were investigated. Study on its microstructure indicates that Ni precipitates in α -Ti matrix as an intermetallic Ti_2Ni and Ru is detected intensively in the Ti_2Ni . When Ti_2Ni or Ti_2Ni -Ru electrodes were connected to commercially pure titanium (C.P.Ti) which was corroded in 5%HCl solutions, they raised the potential of C.P.Ti up to a passivation potential and thus prevented the corrosion by means of promoting a cathodic reaction on their surfaces. Ru in Ti_2Ni was confirmed to increase its corrosion resistance and to promote a cathodic reaction to larger extent than Ti_2Ni itself does, by which Grade13 indicated passivation in concentrated HCl solutions.

Key words : titanium ; corrosion ; ruthenium ; nickel ; Grade13 ; intermetallic Ti_2Ni ; Ti-0.15%Pd ; Ti-0.5%Ni-0.05%Ru ; polarization behavior.

1. 緒言

チタンは、ステンレス鋼同様その表面に不動態皮膜を形成し耐食性を維持する。また、塩素イオンの存在する水溶液中でも孔食や応力腐食割れを起こさない。これは、チタンの酸素との親和力が非常に強いことに起因する¹⁾。塩素イオンを含む中性水溶液中でのチタンの唯一の腐食は隙間腐食である。チタンの隙間腐食は、隙間内部のpHの低下による活性溶解で説明されている²⁾³⁾。さらに、チタンは硝酸のような酸化性酸には比較的高濃度まで耐食性を維持するが⁴⁾、塩酸や硫酸などの非酸化性酸中では十分な耐食性を示さない。

これらチタンの耐食性の欠点を改善する方法として、表面処理や⁵⁾⁶⁾、合金化による耐食性向上の方法がある。ASTMでは3種類の耐食性チタン合金を規格している。Ti-0.15%Pd合金(Grade 7, 11)は古くから幅広く工業的に使用されている。チタンに添加されたPdは、使用中にチタン表面に濃縮され、カソード反応を促進しチタンの不動態膜を強固にするとされる⁷⁾。本合金は、耐食性の点では問題ないが、Pd添加により高価格となる欠点を有する。Ti-0.8%Ni-0.3%Mo合金(Grade12)は、 α -Ti中に析出した Ti_2Ni により耐食性を高めるとされる⁸⁾。この合金は、安価であるが、耐食性および加工性がやや劣る。Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金(Grade13)は筆者等が開発した合金で⁹⁾、Ti-0.15%Pd合金

とほぼ同等の耐食性を有し¹⁰⁾、Niと共に白金族元素の中で最も安価なRuを微量添加することにより、Ti-0.15%Pd合金より安価に製造することを可能にした。

本研究では、Ti-0.15%Pd合金の代替となりうるこの耐食性チタン合金において、RuとNiが耐食性に及ぼす影響を知るため、組織的および電気化学的な面から研究を行った。

2. 試験方法

2・1 供試材

本試験に用いた供試材の概略製造工程を説明する。まず、スポンジチタンとNiおよびRuをプレスで固め電極を作製し、これを、真空アーク溶解にて2回溶解した。溶製された約1800kg、430 ϕ ×2800mmのインゴットは、900°Cの温度にて鍛造加工された。酸化スケール除去のため表面面削された後、800°Cにて、約5mm厚みの熱間圧延コイルを製造した。表面の酸化スケールを取るため酸洗した後、冷間圧延を行い約2mm厚みに加工し、アルゴン雰囲気630°C、5時間の最終焼鈍を行った。Table 1に得られた供試材の分析値、およびASTMのGrade13の成分規格を示す¹¹⁾。本供試材はGrade13の成分規格を満足する。

さらに、本研究にてTi-0.5%Ni-0.05%Ru合金にはRuを含む Ti_2Ni が析出していることがわかったため、この金属間化合物も供試材として作製した。作製方法は、チタンにNi

平成7年2月14日受付 平成7年7月24日受理 (Received on Feb. 14, 1995; Accepted on July 24, 1995)

* 日鉱金属(株)倉見工場 (Kurami Works, Nippon Mining and Metals Co., Ltd., 3 Kurami Samukawa-machi Kouza-gun Kanagawa-ken 253-01)

* 2 トーホーテック(株) (Toho Technical Service Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of tested specimen and standard specification for Grade1, Grade7 and Grade13. (wt%)

	O	H	Fe	N	C	Ru	Ni	Pd	Ti
Tested specimen	0.05	0.001	0.03	0.007	0.009	0.052	0.47	—	Remainder
Grade1	0.18 max	0.015 max	0.20 max	0.03 max	0.10 max	—	—	—	Remainder
Grade7	0.25 max	0.015 max	0.30 max	0.03 max	0.10 max	—	—	0.12 to0.25	Remainder
Grade13	0.10 max	0.015 max	0.20 max	0.03 max	0.10 max	0.04 to0.06	0.40 to0.60	—	Remainder

およびRuを合計150gになるよう混合し、ボタン型アーク溶解にて溶かした。得られたインゴットを750°C×72時間均一化焼鈍(炉冷)し、これを供試材とした。なお、Ti₂Niの組成比にて溶解したインゴットは長時間の均一化焼鈍後も、Ti₂Ni, TiNi, Ti一次固溶体の3相が存在し、これを耐食性試験するとTiNiの部分がいち早く溶解し、Ti₂Niの耐食性評価ができないことが判明したので、Ti₂Niの組成比より若干Tiの添加量を多くすることにより、Ti₂Niと若干量のTi一次固溶体との2相を形成させ、これを供試材とした。

2・2 組織観察

前記製造工程で得られた供試材を樹脂埋めシバフ研磨後、HF+H₂SO₄にてエッチングしSEMによる組織観察を行った。また、供試材の結晶構造を知るため、圧延表面からのCu-K α (管電流20mA, 管電圧30kV)を用いたX線回折を行った。さらに、供試材に含有されているRuおよびNiがチタン中にどのように分布しているかを知るため、EPMAによるRuおよびNiの定量マッピングを実施した。測定条件は、試料電圧=20kV, 試料電流=5×10⁻⁸Aでビーム径は1 μ mまで絞って測定を実施した。各元素の検出下限界濃度は、約0.1%程度と推定される。なお、微細な析出物では、母材からの特性X線に妨害され正しい濃度を得ることは難しく、得られた値は参考値となる。

2・3 分極挙動

15×15×2mmの供試材を樹脂埋め後600番のエメリー紙で研磨し、これを電極とした。分極測定は、試料を水溶液に浸漬し、rest potentialが一定になるよう約10分間放置した。その後、rest potentialから電位を降下させカソード分極挙動を測定した。そして、再度研磨し、rest potentialが一定になるよう約10分間液中に放置後、rest potentialから電位を上昇させアノード分極挙動を測定した。掃引速度は5 mV/sである。溶液は攪拌せず、大気開放状態で脱気は実施していない。参照電極はAg/AgCl電極、対極は白金線を用いた。溶液は80°Cの5% HCl水溶液を用いた。

3. 試験結果

3・1 組織観察

Fig. 1にTi-0.5%Ni-0.05%Ru合金の典型的な組織を示す。数 μ m程度の析出物(白色に見える部分)が数多く観察さ

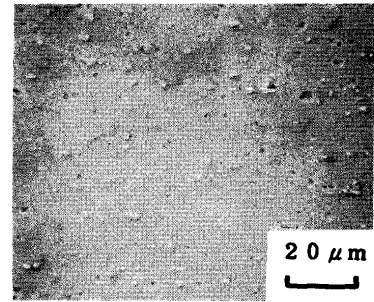


Fig. 1. A typical microstructure of Ti-0.5%Ni-0.05%Ru.

れる。純チタンにはこのような析出物は観察されない。Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金の代表的なX線回折チャートを示したFig. 2では、 $2\theta=41.3^\circ$ の所に α -Tiでは見られないピークがわずかに観察された。これは、Ti₂Niの(511)面および(333)面の回折ピークと一致する。これらの実験結果から、Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金には純チタンでは観察されない析出物が存在し、X線回折の結果より、この析出物はTi₂Niであると推定される。一方、上述の実験結果からはRuの存在形態が確認されない。そこで、供試材をバフ研磨後、析出物も含めた部分のEPMAによるRuおよびNiの定量マッピング分析を実施した。Fig. 3に測定部分の組成像を示す。白色部分

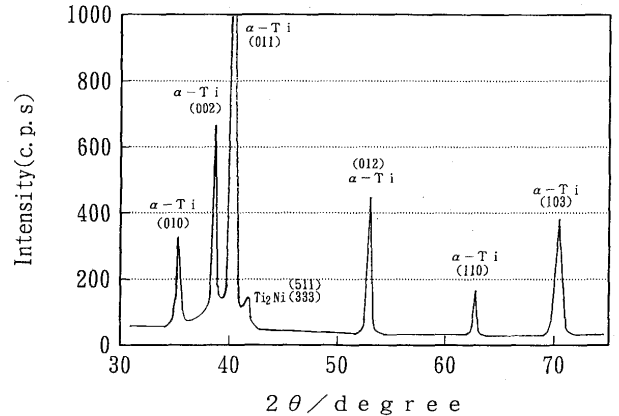


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ti-0.5%Ni-0.05%Ru.

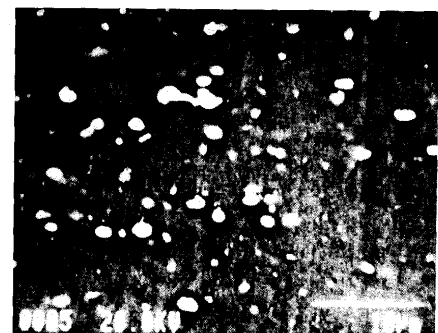


Fig. 3. Composition image of Ti-0.5%Ni-0.05%Ru after polishing. Many white particles are observed.

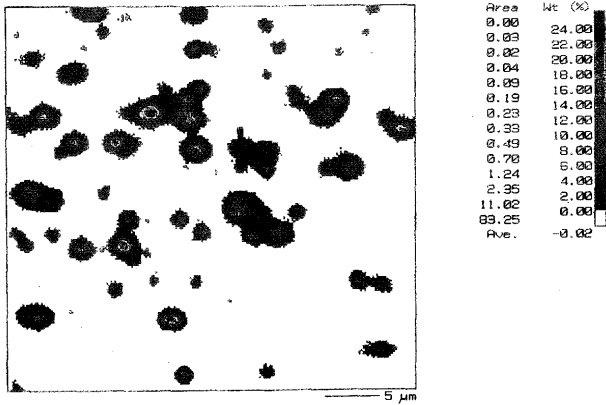


Fig. 4. EPMA element map of Ni for Ti-0.5%Ni-0.05%Ru showing Ni detection from the precipitates.

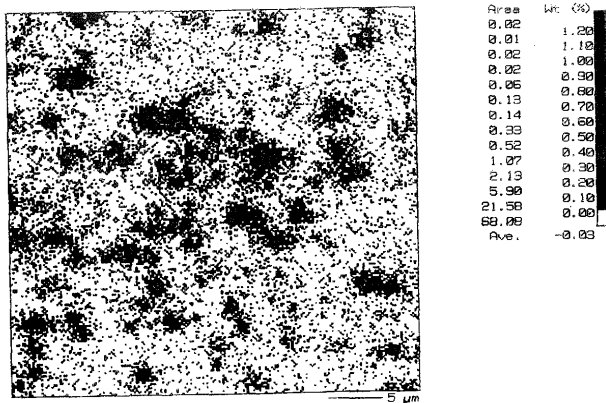


Fig. 5. EPMA element map of Ru for Ti-0.5%Ni-0.05%Ru showing intense Ru detection from the precipitates.

が析出物である。Fig. 4およびFig. 5にNiおよびRuのマッピングの結果を示す。Niは析出物と同位置から強く検出され、高いものでは20%以上のNi濃度を示す。Ruは素地からも一部検出されるが、その多くがNiと同様な位置、つまり析出物が存在する位置から強く検出される。検出された最も高いRu濃度は、約1.2%に達し、Ruの添加濃度0.047%の20倍以上となる。つまり、Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金中の析出物はRuを含んだTi₂Niと考えられる。

3・2 分極挙動測定結果

Fig. 6に80°C、5% HCl水溶液中でのTi-0.5%Ni-0.05%Ru合金の分極挙動を示す。比較として同時に純チタン(Grade 1)およびTi-0.15%Pd合金(Grade 7)の分極挙動も示す。この環境では、純チタンは全面腐食を起こし、不動態電位より低いrest potentialが観察される。そのrest potentialからカソード側に分極すると、水素ガス発生が起きる。また、アノード分極では、最初チタンの活性溶解によるアノード電流の増加が観察されるが、その後不動態化し、チタンの活性溶解が止まる。Ti-0.15%Pd合金は、この環境では腐食せず不動態電位を示す。カソード分極では水素ガス発生が

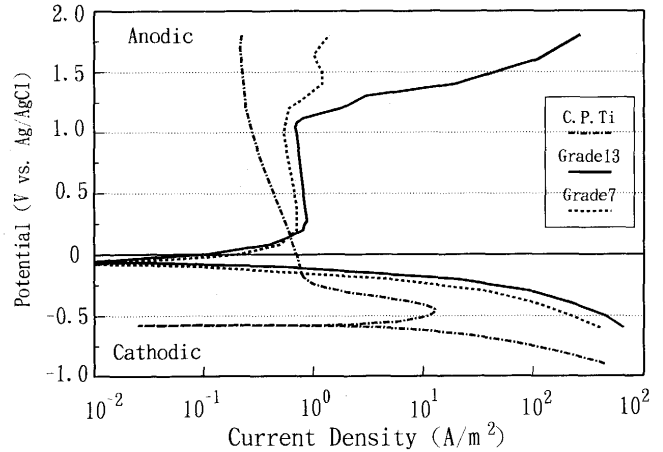


Fig. 6. Polarization curves of C.P.Ti, Grade13 and Grade7 in 5% HCl solutions at 80°C.

起きる。アノード分極では、1 A/m²程度の不動態維持電流が観察され、電位を上昇させても電流の大きな変化は観察されない。Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金もTi-0.15%Pd合金同様、この環境では腐食しないため不動態電位を示す。カソード分極では水素ガス発生によるカソード反応が起きる。アノード分極では、最初1 A/m²程度の不動態維持電流が観察され、1 V(vs.Ag/AgCl)過ぎまでこの電流が維持される。電位が1.1V(vs.Ag/AgCl)を越えたあたりから急激なアノード電流が流れ始め、Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金表面からガス発生が観察された。また、アノード分極試験後材料表面を光学顕微鏡を用い観察したが、試験前と同様な面を呈し、腐食は発生していない。従って、このアノード電流は、2H₂O→O₂+4H⁺+4e⁻による酸素ガスの発生(一部2Cl⁻→Cl₂による塩素ガス発生も考えられる)によるものと考えられる。

3・3 Ruを含むTi₂Niを用いた試験

Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金中にはRuを含んだTi₂Niが存在すると考えられる。Table 2に示す供試材を用い、この金属間化合物の特性を調べた。いずれの供試材もTi₂Niの組成より若干チタンが多い。また、Ru濃度はFig. 5の結果を参考に1.2%前後の濃度とした。No. 1～3の供試材を粉にしX線回折を行った結果をFig. 7に示す。いずれの供試材ともTi₂Niのピークが観察される。また、わずかであるがα-Tiと思われるピークが2θ=40.1°の所に観察される。No. 1の供試材の組織観察結果をFig. 8に示す。SEM像(a)では白色の素地中に黒色の部分が観察される。EPMAによるNiとTiのマッピングの結果(bとc)、素地ではTi濃度約62%、Ni濃度約38%が得られ、Ti₂Niと判断できる。一方、SEM像に

Table 2. Chemical composition of Ti₂Ni and Ti₂Ni-Ru. (wt%)

No.	Ni	Ru	Ti
1	36.0	—	Remainder
2	35.6	0.68	Remainder
3	35.1	1.66	Remainder

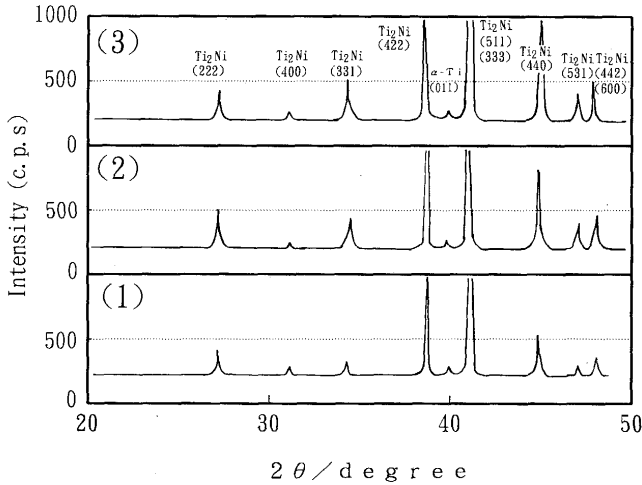


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of (1)Ti₂Ni, (2)Ti₂Ni-0.68%Ru and (3)Ti₂Ni-1.66%Ru.

て黒色に観察された部分からは、より高濃度のTiと低濃度のNiが検出された。以上の供試材を用い電気化学的な調査を行った。最初に80°Cにおいて塩酸濃度を変化させた水溶液中での各種供試材の自然電位(10分浸漬後測定)および腐食の有無を調査した。Fig. 9に自然電位の測定結果を示す。Ruを含まないTi₂Ni(No. 1)は、塩酸濃度が10%HCl以上になると自然電位が低下し、15%HCl以上ではかなり低い電位を示す。これに対し、Ruを含むTi₂Ni-Ru(No. 2および3)の自然電位は、塩酸濃度を上昇させてもTi₂Niほど著しい電位の低下を示さず、特にTi₂Ni-1.66%Ru(No. 3)は電位の低下がまったく観察されない。なお、Fig. 6より、80°Cの5%HCl水溶液中での純チタンの自然電位は-0.58V(vs.Ag/AgCl)と低い。実験終了後、各供試材を観察し腐食の有無を確かめたところ、Ti₂Ni(No. 1)は塩酸濃度が10%になると腐食され、供試材No. 2は15%HClにて腐食が確認された。供試材No. 3は19%HClでも腐食は観察されない。RuをTi₂

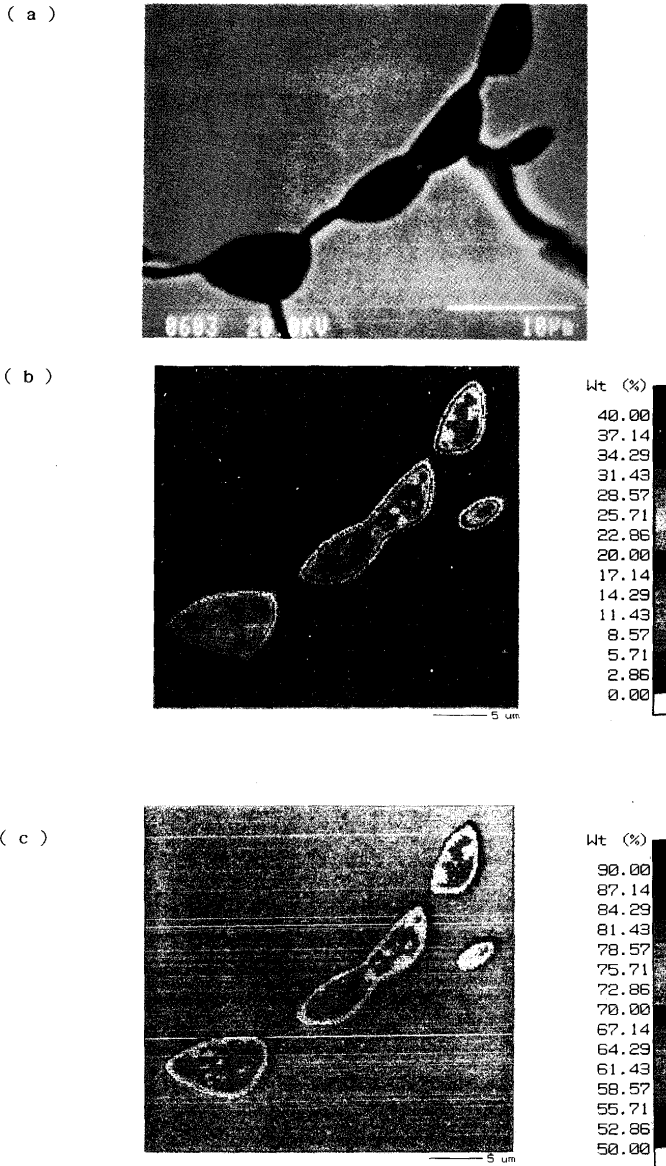


Fig. 8. Scanning electron micrograph of Ti₂Ni and EPMA element maps; (a)SEM, (b)Ni image, (c)Ti image.

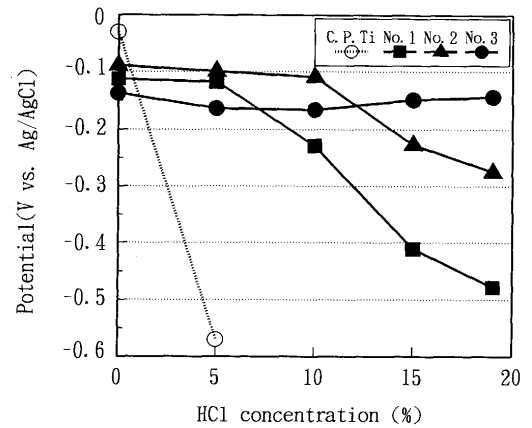


Fig. 9. Relationship between HCl concentration and rest potential for C.P.Ti, Ti₂Ni and Ti₂Ni-Ru at 80°C.

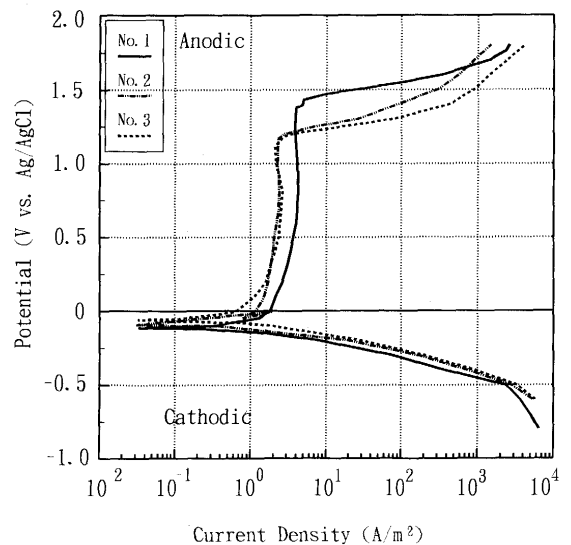


Fig. 10. Polarization curves of Ti₂Ni and Ti₂Ni-Ru in 5% HCl solutions at 80°C.

Niに添加すると、その耐食性が向上し、酸濃度が増しても自然電位は容易に低下しないことが判明した。次に、各供試材の80°C、5% HCl水溶液中でのアノードおよびカソード分極挙動の結果をFig.10に示す。自然電位からカソードへの分極では、分極後電流が急増し、水素ガスが発生する。一方、アノード分極では、まず不動態域が存在し、2~4 A/m²程度の不動態維持電流が流れる。その後、Ti₂Niでは1.4 V(vs.Ag/AgCl)付近から、Ti₂Ni-Ru(No.2および3)では1.1V(vs.Ag/AgCl)を越えた付近より電流が急増しガスの発生が観察された。また、実験後各供試材に腐食が起こっていないことを確認した。以上の電気化学特性を有するTi₂NiおよびTi₂Ni-Ruがチタンの耐食性を向上させるかどうか確認するため以下に述べるカップリング試験を行った。供試材No.1, 2および3を樹脂埋めし、その面積比がチタンのそれと1:100になるように調節した電極と、純チタン板とを80°C、5% HCl水溶液中に浸漬させ、純チタン側の電位を測定した。純チタンは、本環境では活性溶解による低い電位を呈する。浸漬してから200秒後、純チタン電極にTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruを電気的に接続させるとFig.11に示すように、純チタンの電位は急激に-0.2V以上に上昇し、不動態域に入った。その電位の上昇程度は、供試材No.1よりもNo.2およびNo.3の方が高い。接続し1000秒後にその接続を断つと、チタンの電位は再び腐食電位まで低下した。Fig.12に、チタンの電極面積とTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruの電極面積比が250:1になるよう調整し接続させた場合の結果を示す。チタンとTi₂Niとを接続させた場合、チタンの電位はほとんど上昇せずわずかに-0.5Vを越えた程度であった。これに対し、チタンとTi₂Ni-Ru(供試材2, 3)とを接続させた場合には、チタンの電位は不動態域まで上昇した。これより、Ti₂NiよりTi₂Ni-Ruの方が、チタンを不動態化させる能力が高いことが分かる。このように、チタンにTi₂Ni

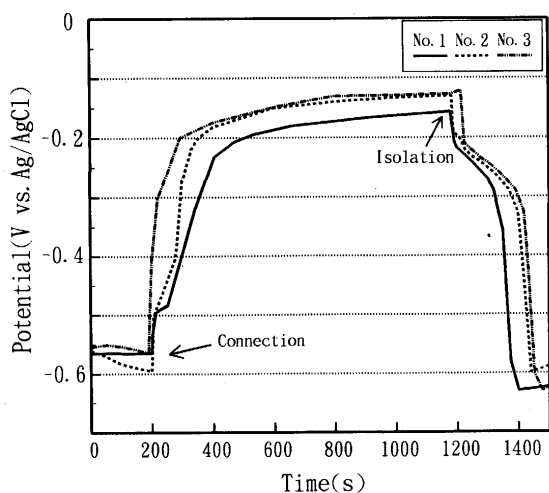


Fig. 11. Variation in potential of C.P.Ti in 5% HCl solutions upon connection to or isolation from Ti₂Ni(No.1) or Ti₂Ni-Ru(No.2 and No.3).

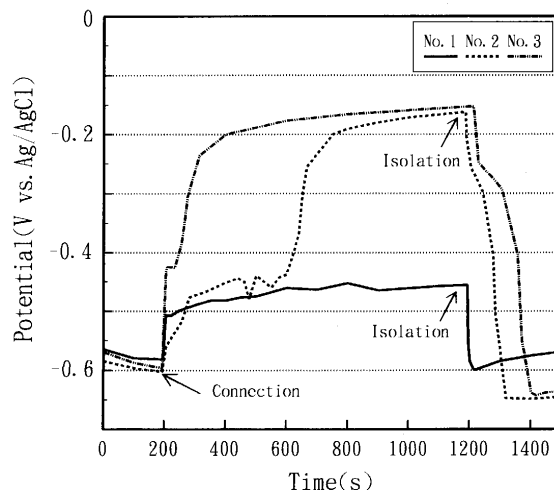


Fig. 12. Variation in potential of C.P.Ti in 5% HCl solutions upon connection to or isolation from Ti₂Ni(No.1) or Ti₂Ni-Ru(No.2 and No.3). Surface ratio of Ti to Ti₂Ni or Ti₂Ni-Ru is 250:1.

もしくはTi₂Ni-Ruを接触させると、ある一定以上の面積比率ではチタンの電位が上昇し、塩酸水溶液のような酸中でチタンの耐全面腐食性を向上させる。

4. 考察

Ti-Niの状態図¹²⁾から、チタン側では770°Cの共析点以下で、 α -TiおよびTi₂Niが存在し、さらに α -Ti中にNiはほとんど固溶されない。Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金の組織は、630°Cで焼鈍されたことにより、Niの多くはTi₂Niとして α -Ti中に析出する。一方、RuはEPMAによるマッピングの結果、素地の α -Tiより、Ti₂Ni粒子から非常に強く検出される。つまり、Ti-0.5%Ni-0.05%Ru合金中には、Ruを含んだTi₂Ni(以下Ti₂Ni-Ruとする)が析出している。Ti₂Niは、Ruを含有することにより耐食性がさらに向上し、高い酸濃度でも腐食せず高い電位を維持する。さらに、これと活性溶解を起こしているチタンと接続させると、チタンを不動態化させる。このような防食機構は電気化学的に以下のように説明できる。

チタンが活性溶解を起こす場合、チタン上で



の反応が起こり局部電池が形成される。これに、Ti₂NiまたはTi₂Ni-Ruを接触させると(1)の反応はTi₂NiおよびTi₂Ni-Ru上で発生し始める。この場合、電子はチタンからTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruに流れ、電流として測定できるはずである。チタン板(面積10⁻³m²)とTi₂Ni(面積10⁻⁴m²)を80°C、5%塩酸水溶液に浸漬し、両供試材を電流計を介し接続させ電流量を測定した結果をFig.13に示す。接続1秒後、6 mAの電流量が観察された。この時、ガス発生はTi₂Ni上で観察

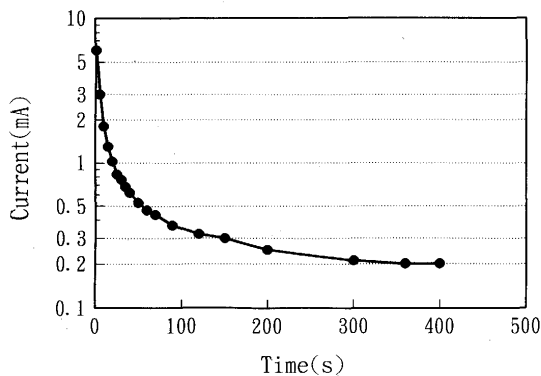
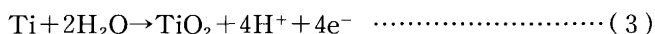


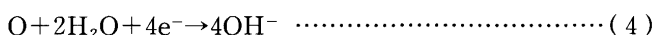
Fig. 13. Current flow between Ti and Ti₂Ni in a 5% HCl solution at 80°C.

された。その後、電流量は減少し、400秒後には0.2mAと低い値となった。また、電流量の減少に伴い、Ti₂Ni上でのガス発生も観察されなくなった。接続1秒後に観察された電流量6mAは、純チタンでは6A/m²の電流密度に相当し、Fig. 6の純チタンのアノード分極曲線よりチタンの活性溶解時の電流密度に相当する。400秒後に観察された電流量0.2mAは、純チタンでは2×10⁻¹A/m²の電流密度に相当し、これはチタンの不動態維持電流に相当する。この実験結果から、活性状態にあるチタンがTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruと接触することにより、カソード反応がチタンからTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruに移り、それにともないチタンの電位が上昇し、最終的にチタンは不動態領域に入り、不動態維持電流が観察される程度の低い電流量となることがわかった。最終段階では、

【チタン上】



【Ti₂NiもしくはTi₂Ni-Ru上】



の反応が起きていると考えられる。(4)式のOは水溶液中の溶存酸素である。Ruの役割は、上述の結果から①Ti₂Niの

耐食性を向上させる (Fig. 9より), ②Ruの低い水素過電圧¹³⁾ (-0.00023V)によりTi₂Ni以上に水素ガス発生反応を促進させる (Fig.12より)と考える。これにより、Ti₂Niより少ない面積でチタンの不動態化を可能とする。

5. 結言

耐食性においてTi-0.15%Pd合金に匹敵するTi-0.5%Ni-0.05%Ru合金の耐食性向上機構の解明を行った。Niは、その多くがα-Ti中にTi₂Niとして析出し、Ruは素地のα-Ti中に存在すると同時にTi₂Ni中に濃縮される。活性溶解中のチタンにTi₂NiもしくはRuを含んだTi₂Ni-Ruを接触させると不動態化する。これは、Ti₂NiもしくはTi₂Ni-Ruがカソード反応を促進し、チタンの電位を不動態領域まで上昇させたことによる。Ruは、Ti₂Niの耐食性を向上させる効果と低い水素過電圧によるカソード反応のより一層の促進効果を提供する。

本研究を行うにあたり多くの有益な助言を賜りました名古屋大学沖猛雄教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 森岡 進, 梅園昭巳: 日本金属学会誌, **23** (1959), p.185
- 2) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史朗: 住友軽金属技報, **21** (1978), p.249
- 3) L.A.Yao, F.X.Gan, Y.X.Zhao, C.L.Yao and J.L.Bear: Corrosion, **47** (1991), p.420
- 4) 渡辺 孝, 内藤浩光: 防食技術, **38** (1989), p.480
- 5) R.W.Schutz and L.C.Covington: Corrosion, **37** (1981), p.589
- 6) 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利: 鉄と鋼, **72** (1986), p.300
- 7) M.Stern and H.Wissenberg: J.Electrochem. Soc., **106** (1959), p.759
- 8) R.S.Glass: Electrochimica Acta, **28** (1983), p.1507
- 9) K.Taki and H.Sakuyama: Titanium 1986 Products and Applications, **1** (1986), p.203
- 10) 滝 千博: チタニウムジルコニウム, **36** (1988), p.29
- 11) Annual Book of ASTM Standards, Vol.02.04, B265-94 (1994), p.108
- 12) M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, (1958), p.1049 [McGraw-Hill]
- 13) A.Thiel and W.Hammerschmidt: Z.anorg.allgem. Chem., **132** (1923), p.15