

チタンの耐食性について

有 村 弘
加 藤 友 幸
藤 井 龍
崎 山 和 孝

On the Corrosion Resistibility of Commercially Pure Titanium

Hiroshi Arimura

Tomoyuki Kato

Toru Fujii

Kazutaka Sakiyama

From the anodic polarization and work tests, we have found the corrosion resistibility of commercially pure Titanium was very excellent.

We presume, therefore, that the plate cooler made of Titanium is advisable for use in sea water and NH_3 mother liquor of sodium bicarbonate solutions.

1. まえがき

近年急速に工業的規模で生産され始めた金属チタンは他の金属あるいは合金に比べて非常にすぐれた特有の耐食性を有している。特に塩化物溶液においては高級なステンレス鋼でさえ装置材料としては最も欠点とされている局部腐食, pitting を発生するのに反して金属チタンは白金や Hastelloy C と同程度という優秀な耐食性を示す。そのような性質があるためにチタンは将来性ある化学工業用材料として有望視されている。現在チタンについて無機酸, 無機塩化物, 有機化合物溶液で行った耐食試験の結果は数多く報告^{1)~13)}されており本邦においてもチタニウム製造メーカーによる広範囲の研究^{14) 15)}が見い出される。しかしいずれも実験室的なそして純溶液に関するものが多く複雑な液組成で多くの変化にとんだ条件を有する実際の現場実験とは明らかに大きな違いを生ずるはずである。この報告は飽和アンモニア塩水を炭酸化し重曹を分離した母液およびそれに NH_3 を吹き込んだ NH_3 母液更に NH_4Cl , NaCl , 等を電解液として工業用純チタニウム, SuS 6, SuS 12 のオーステナイトステンレス鋼, アルマイトの陽分極試験並びに飽和アンモニア塩水, カセイソーダ溶液と海水との熱交換器を SuS 6, SuS 12 のオーステナイトステンレス鋼および Ti 製としたプレートクーラーの長期試験の結果である。

2. 試料および実験条件

○試料 陽分極試験に用いたチタン, SuS 7, SuS

12の組成を表1に示す。

Table 1

Sample	chemical composition						
	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Ti
Ti	0.02 ~0.08				0.02 ~0.10		99.4
SuS 6	0.08	18.32	8.62		0.54	1.10	
SuS 12	0.07	17.60	11.04	2.10	0.6	1.51	
Alumite							

○装置および操作 装置はすでに報告(東曹研究報告1巻2号)したので省略する。

○現場実験に使用した材質ならびに試験条件については実験IIで改めて述べる。

3. 実験結果および考察

実験I チタンの分極試験

海洋においてチタンの耐食性を調べたWilliams¹⁸⁾, Bradford¹⁾, Hachinson-Permer⁶⁾らの諸氏はチタンの海水に対する耐食は非常にすぐれかなり長期浸セキ試験においてもほとんど pitting の発生は生じなかつたと報告している。しかしチタンの腐食機構についての電気化学的研究は余り行われていないようである。著者の一人は Ti および Ti-Al, Ti-Sn=元合金を陽極として NaCl, NaBr, NaI, NaF, さらに HCl, H_2SO_4 等の溶液中で陽分極曲線を求めた一連の研

究^{16)~18)}を行った。Fig. 1はその結果の一部を示したものである。陽分極性からみてチタンの特性として次のようなことが挙げられる。

(1) NaCl 溶液中ではチタンの不動性は強く浸セキ直後の自然電極電位 $-0.1V$ (以下すべて水素電極標準) から電解開始状態にすると $+1.3V$ 附近まで電位が著しく上昇する。図中○および●印は電解前後の電位を表わす。極間電圧を上昇させると $+1.8V$ において一時 $2\sim 3\text{ mA/cm}^2$ の電流が流れるが直ちに低下しさらに電圧を増すとNaCl濃度によって異なるが低い電流のまま陽極電位 $7V$ 以上の高電位に達して破壊電圧となり酸化被膜(TiO_2)の弱点部からチタンが溶出し陽極の溶解による電流が急増する。かように高電位において初めて溶け出すチタンは普通条件における

耐食性は良好であることは明白である。なお $+1.8V$ 附近に流れる電流はチタンが溶解するためのものではなくて酸素放電によって生ずる電流であり、これに関しては詳細な研究^{19) 20)}があり、著者も被膜の抵抗変化の測定によって確かめている。

(2) 1.76 g/l 程度の希薄臭化ナトリウム溶液中では臭素の影響は見出し難いが、より以上の濃厚溶液になると $+1.0V$ という低い電位においてチタンの溶解のための電流が著しく増加する。チタンは臭素がある程度存在する液中では非常に腐食されることが明らかであり、液体臭素中で行った実験でもはげしく腐食されることからよく証明される。

(3) ヨウ化ナトリウム溶液中のチタンは $+0.5V$ から電流が増すがこれはヨードイオン放電によるもので

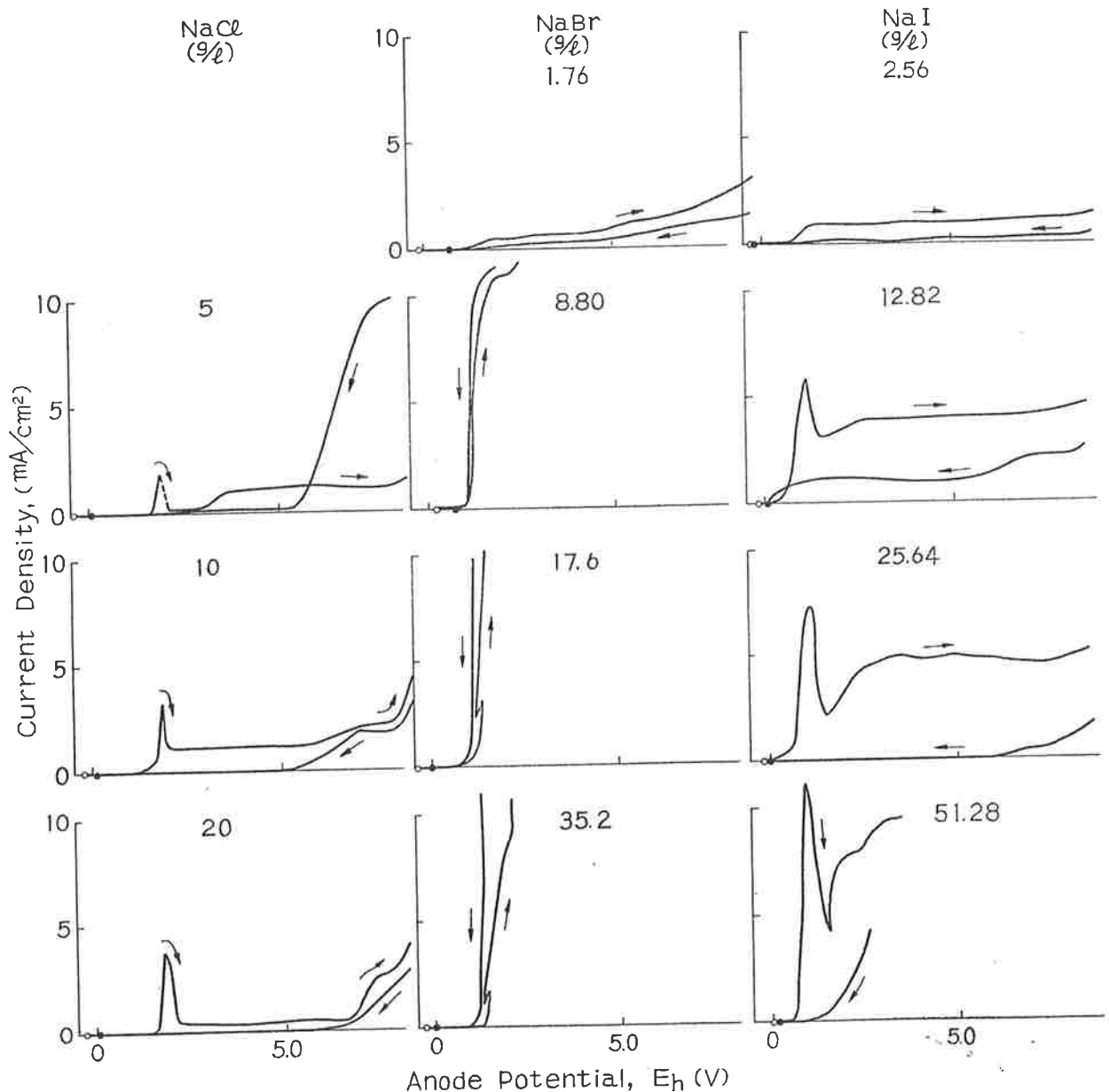


Fig. 1 Anodic polarization curves of Ti in NaCl, NaBr and NaI solutions at 25°C

ある。チタンはヨウ化ナトリウム溶液中では耐食的と思われる。

(4) 図には示さなかったが、 NaCl と Cl^- イオン当量の塩酸溶液中では塩化ナトリウム溶液と同じ様な挙動をなし、硫酸溶液中においては+10Vに達してもわずかの電流 ($1 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$) が流れるだけで、酸化性ふんい気にあるチタンは充分耐食性があると思われる。

以上述べた結果は 25°C における実験結果であり、熱交換の場合温度上昇によって 50°C になるときもある。(実験II) また冷却される飽和アンモニア塩水は NH_4Cl , NaCl , NaOH , CO_2 ガス等の混合した溶液であるのでこれについての耐食性を鉄系, 銅系, アルミ系, ニッケル系, 合金の各種材料を対象として系統的

研究を行っている。Fig. 2は 50°C における種々溶液中での陽分極曲線である。SuS 6, SuS 12 は電圧を加えると非常に低い電位から極溶解による電流が流れ始める。一方純チタンは 25°C , 低濃度塩化ナトリウム溶液に比べれば高電位ではないが, +5.0附近から溶出しオーステナイトステンレス鋼より耐食性は良好であることを暗示している。図に示した通り, アルマイトはほとんど電流が流れず, 優秀な材質と思われるが, 表面処理による酸化被膜の厚さに難点があり, 適当とはいえない。 HN_3 母液, 母液, NH_4Cl 溶液中での陽極的挙動は, NaCl 溶液におけると大差なく, チタンの耐食性は冷却水である海水のみでなく, 飽和アンモニア塩水にたいしても優秀であることが予想される。次に述べる現場実験によってチタンの耐食性の

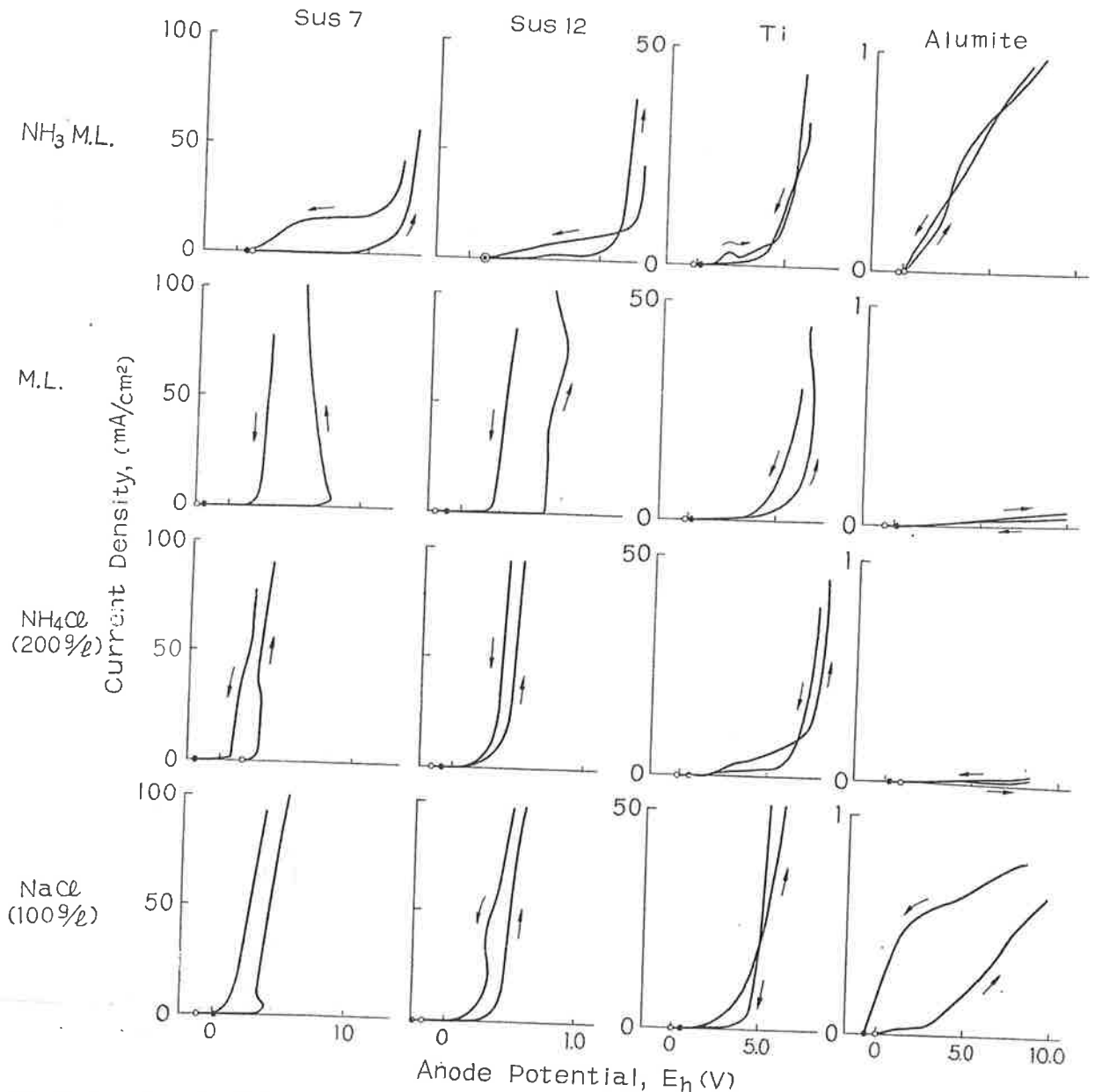


Fig. 2 Anodic potential curves of sus 7, sus 12, Ti and Alumite in various solutions at 50°C

すぐれたことはより明らかとなった。

実験II プレートクーラー現場耐食試験

(1) カセイソーダ液冷却用プレートクーラー

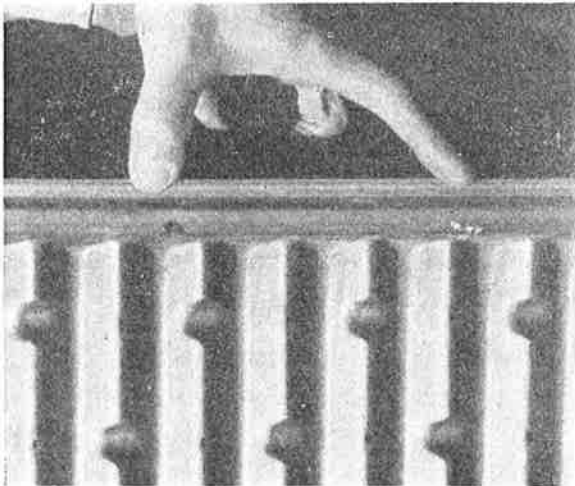
48% NaOH 液冷却のためのプレート型クーラー材質を SuS 6 とした。

運転条件は下記の通り。

	流量(m ³ /hr)	温度(°C)
NaOH	12	72→40
海水	30	30→50

プレートパッキング材質はネオプレン使用

120日運転後の結果は写真1の通りである。Mo を含まない オーステナイトステンレス鋼は、海水中で pitting を生ずることはよく知られている。ここに生じた pitting はすべて海水側であった。また pitting は主にプレート外わく、液流通孔周囲等液の停滞する場所に多く見られ、その数は約90個で、そのうち43% は pitting が完全に貫通するはげしい腐食であった。



写 1

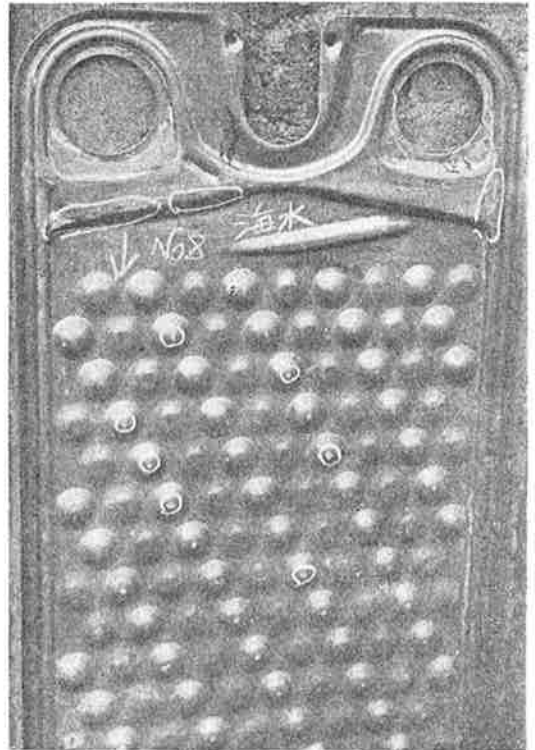
(2) 飽和アンモニア塩水冷却用プレートクーラー

(a) 清水が不足し海水を冷却水として使用せざるを得ない工場では Mo を含まない SuS 6 程度のステンレス鋼製プレートクーラーの使用は、不可能であることが明らかとなったので、クーラーの材質をより高級な SuS 12 とし、飽和アンモニア塩水冷却用プレートクーラーを作製し、実験に供した。運転条件は次の通り。

	流量(m ³ /hr)	温度(°C)
飽和アンモニア塩水	6	60→35
海水	13.8	25→38

初め1ヶ月では腐食は認められなかった。45日になると1~2mm程度の pitting が発生し、200日以上長期にわたると海水側、原液側いずれにも pitting が生ずる。写真2, 3はそれぞれ272日, 305日の長期

試験後の状況である。小さな pitting を合せると数百個あるが、貫通孔は案外少く3個程度である。

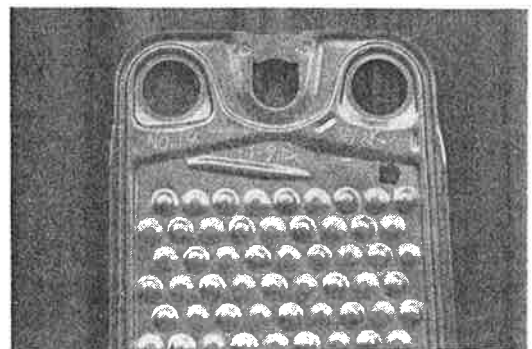


写 2



写 3

(b) チタン製プレートクーラーは1月置きに腐食状況を調べているが、腐食は全然みとめられない。写真4は165日目の状況である。運転条件は(a)と同じ。



写 4

(3) 考察

オーステナイトステンレス鋼はたとえ Mo を添加しても貫通孔の数を減少し、使用期間を延長することは可能であるが、それも 1 年内外であるのに反し、チタンは腐食の形跡が全然なく耐食性優秀であり飽和アンモニア塩水冷却用プレートクーラー材質として、冷却水に海水を使用するとしても理想的な材料と断定出来る。

4. むすび

電気化学的研究並びに現場実験の結果海水、 NH_3 母液、母液、 NH_4Cl 溶液にたいして金属チタンは満足すべき優秀な耐食性を示した。価格の問題がなければ広く化学工業用材料として使用されるものと推察される。

5. 文献

- (1) Report of Symposium on Titanium, sponsored by Office of Naval Res., Washington, Mar. (1949)
- (2) E.A. Gee et al : Mat. & Meth., 27, 75 (1948)
- (3) T. C. DuMont : *ibid* 29[2], 45 (1949)
- (4) M. G. Fontana : Ind. Eng. Chem. 41 [8] 77A (1949)
- (5) E. A. Gee, L. B. Golden & W. E. Lusby, Jr. : *ibid* 41[8], 1668 (1949)
- (6) G.E. Hutchinson & P.H. Permar : Corrosion 5[10], 319 (1949)
- (7) M. E. Straumanis & P. C. Chen : *ibid* 7[7], 229 (1951)
- (8) M. E. Staumanis & P. C. Chen : J. Elect. Chem. Soc. 98[6], 234 (1951)
- (9) D. F. Taylor : Ind. Eng. Chem. 42 [4], 639 (1950)
- (10) H. H. Uhlig & J. R. Cobb : Met. Progr., 59 [6], 816 (1951)
- (11) W. L. Williams : J. Am. Soc. Naval Eng. 62 [4], 855 (1950)
- (12) L.B. Golden, I.R. Lane, Jr. & W.L. Ackerman : Ind. Eng. Chem. 44[8], 1930 (1952)
- (13) W.L. Williams & W.C. Stewart : Met. Progr. Mar 351 (1949)
- (14) 近藤：住友金属研究報告 工業用純チタンの耐食性について (第 1 報)
- (15) 近藤, 鈴木：*ibid* 工業用純チタンの耐食性について (第 2 報)
- (16) 崎山：昭和31年日本金属学会春期大会に発表：チタン合金の電気化学的性質に関する研究(第 1 報)
- (17) 崎山：昭和31年日本金属学会秋期大会に発表：チタン合金の電気化学的性質に関する研究(第 2 報)
- (18) 崎山：昭和32年日本金属学会春期大会に発表：チタン合金の電気化学的性質に関する研究(第 3 報)
- (19) 森岡, 梅園：日本金属学会誌20 (1956) 403
- (20) 森岡, 梅園：*ibid* 日本金属学会誌20 (1956) 407