

## チタン合金の耐食性に及ぼす大気酸化の影響

樋尾勝也\*, 金森陽一\*

## Effect of Atmospheric Oxidation on Corrosion Resistance of Titanium Alloys

Katsuya HIO and Yoichi KANAMORI

Corrosion resistances of pure Ti, Ti-5Al-2.5Sn, Ti-13V-11Cr-3Al and Ti-6Al-4V alloys were investigated. In addition, corrosion-resistant improvement was studied. After atmosphere oxidation at 600 °C for 1 h, the samples were immersed in 15 % HCl solution and 30 % HCl solution for 24 h. The oxidation processing improved the corrosion resistance for samples immersed in 15 % HCl solution. However, for 36 % HCl solution the processing did not affect.

Key words: Titanium Alloy, Corrosion Resistance, Anodic Polarization, Atmospheric Oxidation

## 1. はじめに

純チタンおよびチタン合金は、表面に極めて安定な不動態皮膜を形成するため、中性塩化物および酸化性酸の環境では優れた耐食性を示す。しかしながら、硫酸、塩酸などの非酸化性酸においては、そのpHが低い場合には全面腐食が発生することが知られている。純チタンおよびチタン合金の耐食性を改善する方法の一つとして合金元素の添加がある<sup>1)3)</sup>。その場合、Pd, Ru等の合金元素を添加することによって比較的高価なチタン合金であったり、Ni, Mo等の添加により金属間化合物の析出に伴う延性の低下を起すなどの問題がある。一方、大気酸化処理によって表面に比較的厚い酸化皮膜を生成させて、耐食性の向上を図る方法がある<sup>4)6)</sup>。大気中の炉内で加熱するため、至って容易な工程で済むというメリットがある。

そこで、本研究では純Ti,  $\alpha$ 型,  $\beta$ 型および $\alpha+\beta$ 型の各種チタン合金の腐食特性を把握し、大気酸化処理を施し、塩酸による浸漬試験による耐食性を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

## 2. 1 供試材

測定試料として、チタン合金の各タイプ代表合金を選定した。 $\alpha$ 型としてTi-5Al-2.5Sn,  $\beta$ 型にTi-13V-11Cr-3Al,  $\alpha+\beta$ 型にTi-6Al-4V合金とした。99.9%以上の各合金元素を適宜配合し、真空アークボタン溶解により約70g溶製した。作製したボタン試料から10mm×10mm, 厚さ3mmのサイズの板材に放電加工より切出した。

## 2. 2 アノード分極測定

耐食性の評価を行うために、アノード分極曲線の測定を行った。窒素にて脱気した温度30°C, 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で自然電位よりアノード方向へ電位掃引速度0.5 mV·s<sup>-1</sup>で分極させた。

## 2. 3 浸漬腐食試験

アノード分極測定との比較を行うため、15%および36% HCl溶液, 20°C, 24時間の浸漬腐食試験を実施した。評価については腐食減量を用いた。

## 2. 4 大気酸化処理

マッフル炉を用いて大気中で600°C, 1時間の酸化処理を施した。酸化時間に従って、酸化皮膜が対数関数的に増加することが知られおり、その傾向は温度によって酸化が促進する<sup>7)</sup>。今回、酸化皮膜を厚く生成させつつも、処理温度は高過ぎ

ることなく、皮膜厚さと温度のバランスを考慮して、600 °C、1時間の酸化処理を採用した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3. 1 アノード分極特性

図1にFe-18Crおよび純Tiのアノード分極曲線を示す。-0.5 V 付近の臨界不動態化電流密度は純Tiが著しく低く、容易に不動態化することを示している。不動態維持電流密度は両金属ともに低くなっており、電位によって異なることが判明した。図1よりFe-18Crよりも純Tiの方が臨界不動態化電流密度が低いことから、純Tiの方が不動態化し易いことを表しており、一般にステンレス鋼よりもチタンの方が耐食性が良好であることと一致している。一方、一旦不動態化すれば不動態維持電流密度は電位によって異なる。電位の低いところでは純Tiの方が耐食性に優位であると考えられるが、約0.2V以上の貴な電位のところではFe-18Crの方が低い電流密度を呈しており、電位の相違による耐食性の違いがあると思われる。

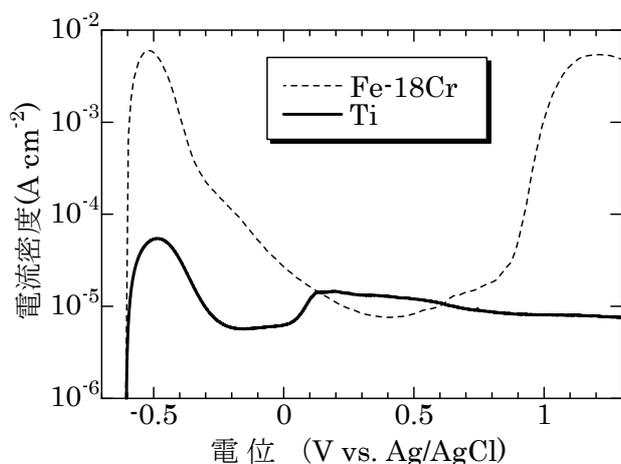


図1 Fe-18Cr合金と純Tiのアノード分極曲線

図2に各種チタン合金のアノード分極曲線を示す。合金の材質によって、それぞれ異なる挙動を示した。図2に示すアノード分極曲線より、チタン合金の種類によって分極特性が異なることが示唆されるが、このことは $\alpha$ 型、 $\beta$ 型もしくは $\alpha+\beta$ 型の組織の相違によるものではなく、添加合金元素によるものと考えられる。臨界不動態化電流密度から判断すると、耐食性の高い方からTi-13V-11Cr-3Al、Ti-6Al-4V、Ti、Ti-5Al-2.5Sn

となったが、チタン合金の耐食性に影響を与える合金元素は、ステンレス鋼と同様な合金元素ではないかと考えられる。このことについては、耐食性に及ぼす合金元素の影響を系統的に検討する必要がある。今後の課題である。これらの材料の違いによる耐食性については、臨界不動態化電流密度より表1の大気酸化処理前の15% HCl溶液における浸漬腐食試験の結果と一致している。一方、アノード分極曲線より0.2 V程度以上の貴な電位のところでは、電流密度が低い(耐食性の高い)方からTi-6Al-4V、Ti、Ti-13V-11Cr-3Al、Ti-5Al-2.5Snとなっており、この結果は36% HCl溶液における浸漬腐食試験の結果と完全に一致している。すなわちアノード分極曲線の貴な電位とは、過酷な腐食環境を意味しており、このことが36% HCl溶液という濃HCl溶液の腐食環境の過酷な条件における腐食試験結果との整合性が取られた。

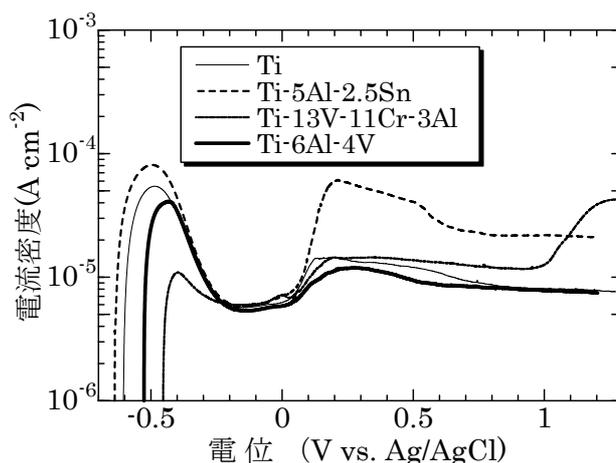


図2 各種チタン合金のアノード分極曲線

#### 3. 2 浸漬腐食試験

表1に大気酸化処理前の浸漬腐食試験の結果を示す。15% HCl溶液においては、すべての材料において低い腐食減量を呈したが、36% HCl溶液では急激に腐食減量の増加が見られた。一方、大気酸化処理を施した材料における浸漬腐食試験の結果を表2に示す。15% HCl溶液では、すべての材料において全く腐食は進行せず、良好な耐食性を示した。しかしながら、36% HCl溶液では材料によっては大気酸化処理前よりも腐食減量が増加した。表2に示す大気酸化処理後の腐食試験結果から、15%表面に生成する酸化皮膜の影響により、腐食が進行

表 1 大気酸化処理前の浸漬試験後の試料の減量  
(単位:  $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$ )

試料	15 % HCl	36 % HCl
Ti	5.0	71
Ti-5Al-2.5Sn	8.3	640
Ti-13V-11Cr-3Al	2.0	110
Ti-6Al-4V	3.5	63

表 2 大気酸化処理後の浸漬試験後の試料の減量  
(単位:  $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$ )

試料	15 % HCl	36 % HCl
Ti	0	170
Ti-5Al-2.5Sn	0	560
Ti-13V-11Cr-3Al	0	170
Ti-6Al-4V	0	180

せず著しく耐食性が向上することが明らかになった。しかしながら、36 % HCl 溶液という濃 HCl 溶液という過酷な環境においては著しく腐食が進行した。これは比較的厚い酸化皮膜が濃 HCl 溶液に侵されて、剥離したことによって腐食減量が著しく増加したものと考えられる。

#### 4. 結論

各種のチタン合金の耐食性について調査した。また、チタン合金に大気酸化処理を施し、耐食性向上を試みた結果、以下のことが明らかになった。  
(1) アノード分極曲線と塩酸中での浸漬試験の結果は、耐食性評価において近い類似性が見られた。  
(2) 600°C、1 時間で大気酸化処理を施した Ti 合金の浸漬試験では、15 % HCl 溶液中では耐食性が良好であったが、36 % HCl 溶液中では耐食性が低下した。

#### 参考文献

- 1) H. B. Bomberger ほか：“チタンの耐食性を向上させる方法”. 防蝕技術, 19, p149-152 (1970)
- 2) 屋敷貴司ほか：“耐食チタン合金と機能性表面処理”. 神戸製鋼技報, 49, p43-48 (1999)
- 3) 上仲秀哉ほか：“耐食チタン合金の特性と適用事例”. 新日鉄住金技報, 396, p35-42 (2013)
- 4) 松永茂樹ほか：“皮膜構造と酸化速度”. 生産研究, 28, p369-372 (1976)
- 5) 石田慎一ほか：“チタンの加熱処理と陽極酸化”. 近畿アルミニウム表面処理研究会会報, 167, p1-4 (1994)
- 6) 大山英人ほか：“新耐熱チタン合金の高温強度特性と表面処理による耐酸化性向上”. 神戸製鋼技報, 47, p62-64 (1997)
- 7) 日本チタン協会編：“現場で生かす金属材料シリーズ チタン”. 工業調査会, p244-246 (2007)