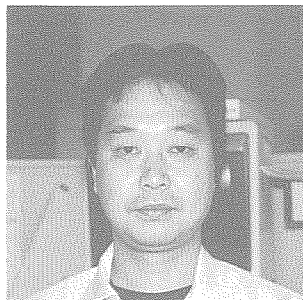


硝酸／ふっ酸混合水溶液中における純チタンの積分速度式

The Integral Rate Equation of Pure Titanium in Nitric-Hydrofluoric Acid Solutions



松 橋 亮^{*(1)}
Ryo MATSUHASHI



高 橋 一 浩^{*(2)}
Kazuhiro TAKAHASHI

抄 録

硝酸とふっ酸との混合溶液中における純チタンの腐食反応量の推定式(積分速度式)を導出するために、腐食反応量におよぼす浸漬時間、硝酸濃度、ふっ酸濃度および溶液温度の影響を検討した。腐食反応量は浸漬時間が長くなり、溶液温度が高いほど大きくなる。また、ふっ酸濃度の上昇とともに腐食反応量は増大するが、硝酸濃度の影響は非常に小さいことが判明した。その結果、純チタンの腐食反応量は次式で近似できることを見いだした。すなわち、 $\log X = \log A' - \{Ea / (2.303RT)\} + m' \cdot \log C(\text{HF}) + n' \cdot \log C(\text{HNO}_3) + S \cdot \log t$ ここでXは腐食反応量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)、Rはガス定数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、Tは絶対温度(K)、C(HF)、C(HNO₃)はそれぞれ溶液中のHFとHNO₃の濃度($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)およびtは浸漬時間(s)である。また、定数A'および係数Ea、m'、n'およびSの平均値と95%信頼区間はそれぞれ、 $\log A' = 3.400 \pm 0.152$ 、 $Ea = 33190 \pm 1273$ 、 $m' = 0.926 \pm 0.027$ 、 $n' = 0.042 \pm 0.025$ 、 $S = 0.938 \pm 0.039$ 、である。

Abstract

Effects of immersion time, nitric or hydrofluoric acid concentration and solution temperatures on corrosion loss of titanium were investigated to obtain estimated equation of corrosion loss of titanium, integral (corrosion) rate equation, in mixed solutions of nitric and hydrofluoric acid. Corrosion loss of titanium was increased with immersion time and solution temperatures. It was also found that increase of hydrofluoric acid solution enhanced corrosion loss, while effects of nitric acid concentration was not large. According to the studies above, corrosion loss of titanium was found to be approximately expressed as the following integral rate equation.

$\log X = \log A' - \{Ea / (2.303RT)\} + m' \cdot \log C(\text{HF}) + n' \cdot \log C(\text{HNO}_3) + S \cdot \log t$
where X is corrosion loss($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), R is gas constant($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T is absolute temperature(K), C(HF) and C(HNO₃) are concentration($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) of hydrofluoric acid and nitric acid in solutions respectively and t is immersion time(s). Mean values and confidence interval of 95% of constant, A' and coefficients, Ea, m', n' and S are as follows. $\log A' = 3.400 \pm 0.152$, $Ea = 33190 \pm 1273$, $m' = 0.926 \pm 0.027$, $n' = 0.042 \pm 0.025$, $S = 0.938 \pm 0.039$

1. 緒 言

硝酸とふっ酸との混合水溶液(以下、HNO₃/HF溶液と表記する)は、工業的にはステンレス鋼やチタン材などの脱スケール処理に使用されるほか、実験室での金属材料のエッチング処理などに大量に使用される最も一般的な混酸である¹⁻⁴⁾。とくにTiにおいては溶解速度が大きく酸洗時の水素吸収量が少ないという特性のためにその利

用価値は非常に高い。

HNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食挙動や腐食機構についてはこれまで数多く報告されているが⁵⁻⁷⁾、Tiの溶解にともなう発熱現象⁸⁾を考慮した腐食挙動の解析例はない。また、実際のTiの酸洗やエッチングに重要な腐食反応量(溶解量)を硝酸濃度、ふっ酸濃度、溶液温度および浸漬時間の関数として定式化(積分速度式)した報告もな

^{*(1)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-2886

^{*(2)} 光製鐵所 技術研究部 主任研究員

されていない。本報告ではTi溶解時の溶液の発熱をできるだけ回避した実験手法を用いて実用的なTiの積分速度の推定式を明らかにした。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

実験には市販の工業用純チタン1種の板材を用いた。その化学組成は0.05%C-0.071%O-0.0016%H-0.0094%N-0.053%Fe(いずれもmass%)である。腐食試験片は板材から4mm厚×25mm長×25mm幅の形状に切り出し、全面を600番まで湿式研磨したのち、アセトン中にて約600s間超音波を併用した脱脂洗浄をおこない、乾燥、秤量後各種の浸漬試験に供した。

2.2 試験溶液

試験溶液には試薬特級のHNO₃(純度:61mass%)とHF(純度:42mass%)および蒸留水を用いてHNO₃/HF溶液中のHNO₃濃度とHF濃度がそれぞれ0~3mol・kg⁻¹になるように調整をおこなった溶液を用いた。

2.3 腐食試験

チタンのHNO₃/HF溶液中における積分速度式を明確にするために、恒温水槽を用いて298K, 308K, 323Kおよび333K±0.5Kの各温度に保持した7個のポリエチレン製腐食試験用セル内のHNO₃/HF溶液250cm³中に試験片を60~780s間浸漬した。この場合、腐食反応の進行にともない試験溶液の温度が上昇することを考慮して、初め0~60s間、60s以後は120s毎に試験片を浸漬する腐食試験用セルを順次入れ替えて浸漬試験をおこない、その都度、水洗—冷風乾燥—重量減測定をおこなうことによって腐食反応量の浸漬時間による変化を測定した。また、上記実験で得られた積分速度式の適合性を検定するために、313K±0.5Kに保持した種々の濃度のHNO₃/HF溶液中での腐食反応量の測定をおこなった。

3. 実験結果および考察

3.1 腐食反応量の浸漬時間依存性

図1に一例として323Kの温度におけるHNO₃/HF溶液中でのTiの腐食反応量: Xに及ぼすHF濃度, HNO₃濃度および浸漬時間: tの影響を示す。いずれのHNO₃濃度およびHF濃度とも腐食反応量は浸漬時間の経過とともにほぼ直線的に増加した。一方、浸漬時間が一定の場合、腐食反応量はHF濃度の増加にしたがって顕著に増

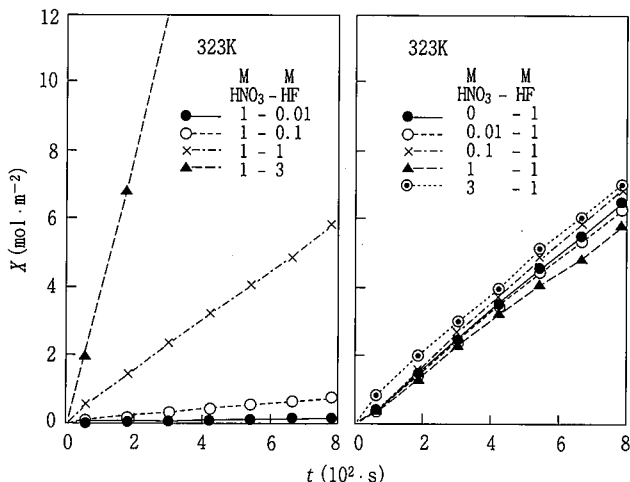
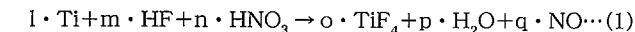


図1 Tiの腐食反応量(X)に及ぼすHF, HNO₃濃度と浸漬時間の影響

大するが、腐食反応量のHNO₃濃度依存性は非常に小さい。

図2には図1に示した腐食反応量と浸漬時間との関係を各HF濃度ならびに各HNO₃濃度別に両対数プロットした結果を示した。いずれの溶液温度およびHNO₃濃度ならびにHF濃度の場合においてもTiの腐食反応量の対数は浸漬時間の対数に対して直線的に増加している。今、HNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応が以下の反応により進行すると仮定する⁹⁾。



上記の形式の腐食反応の反応速度(腐食速度: C.R.)は一般に⁸⁾,

$$C.R. = -da(\text{Ti})/dt = k \cdot a(\text{Ti})^l \cdot a(\text{HF})^m \cdot a(\text{HNO}_3)^n \cdots (2)$$

ここでkは腐食反応の速度定数, a(Ti), a(HF), a(HNO₃)はそれぞれTi, HFおよびHNO₃についての活量であり, l', m'ならびにn'はそれぞれTi, HFおよびHNO₃についての反応次数である。

浸漬時間が短く腐食反応が進行しても実質的にa(HF)およびa(HNO₃)がほとんど変化しないとみなせる時間範囲を考え、これらの活量を近似的に濃度と等しいと仮定した場合の(2)式に対応する積分速度式は,

$$X = [k \cdot C(\text{HF})^{m'} \cdot C(\text{HNO}_3)^{n'}] \cdot t = \alpha \cdot t \cdots (3)$$

$$\alpha = k \cdot C(\text{HF})^{m'} \cdot C(\text{HNO}_3)^{n'} \cdots (4)$$

で示される。ここでC(HF)およびC(HNO₃)はそれぞれ溶液中のHF濃度およびHNO₃濃度である。(3)式の両辺の常用対数をとると,

$$\log X = \log \alpha + \log t \cdots (5)$$

を得る。図2のlog tとlog Xとの直線関係の勾配を求めた結果、直線勾配の値はおよそ0.8~1.1の範囲内であればつくもののほぼ1に近い。

Tiの腐食反応量の浸漬時間依存性が溶液温度, HF濃度およびHNO₃濃度の影響を受けないとして、直線勾配: Sの平均値とその95%信頼区間を求めた結果,

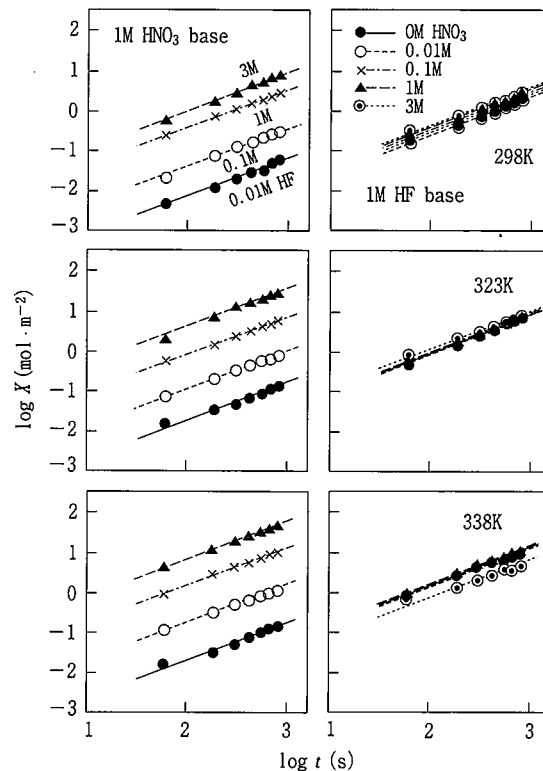


図2 種々のHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量(X)に及ぼす浸漬時間の影響

$$S \text{の平均値} = 0.938335 \pm 0.039093 \quad \cdots \cdots (6)$$

この変動はSの平均値の4.17%であり、実質的にSはその平均値で近似できるものと判断される。したがって、溶液温度、HF濃度およびHNO₃濃度が一定の場合のTiの腐食反応量：Xは浸漬時間の関数として、

$$\log X \approx \log \alpha + 0.938 \cdot \log t \quad \cdots \cdots (7)$$

で近似できる。

3.2 腐食反応量のHF濃度およびHNO₃濃度依存性

図3に各温度のHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量：XとHF濃度：C(HF)ならびにHNO₃濃度：C(HNO₃)との関係を各浸漬時間別に両対数プロットした結果を示す。いずれの溶液温度および浸漬時間においてもHNO₃濃度が一定の場合には腐食反応量の対数はHF濃度の対数の増加にしたがって直線的に増加した。一方、HF濃度が一定の場合での腐食反応量のHNO₃濃度依存性は非常に小さく、HNO₃/HF溶液中でのTiの腐食反応量はほぼHF濃度によって決定されるものと考えられる。(7)式の結果を考慮して(3)式の両辺の常用対数をとって整理すると次式を得る。

$$\log X = \log \beta + m' \cdot \log C(\text{HF}) \quad \cdots \cdots (8)$$

$$\beta = k \cdot t^{0.938} \cdot C(\text{HNO}_3)^{n'} \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\log X = \log \gamma + n' \cdot \log C(\text{HNO}_3) \quad \cdots \cdots (10)$$

$$\gamma = k \cdot t^{0.938} \cdot C(\text{HF})^{m'} \quad \cdots \cdots (11)$$

(8)式および(10)式に基づきHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量のHF濃度依存性およびHNO₃濃度依存性がほとんど溶液温度および浸漬時間の影響を受けないものと仮定して図3よりm'およびn'を求める。

$$m' = 0.926 \pm 0.027 \quad \cdots \cdots (12)$$

$$n' = 0.042 \pm 0.025 \quad \cdots \cdots (13)$$

を得る。したがって、本実験条件の濃度範囲内におけるTiの腐食反応量のHF濃度依存性およびHNO₃濃度依存性は次式で近似され

る。

$$\log X \approx \log \beta + 0.926 \cdot \log C(\text{HF}) \quad \cdots \cdots (14)$$

$$\log X \approx \log \gamma + 0.042 \cdot \log C(\text{HNO}_3) \quad \cdots \cdots (15)$$

3.3 腐食反応量の溶液温度依存性

図4にHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量と溶液温度との関係をアレニウスプロットした結果を各浸漬時間についてHF濃度ならびにHNO₃濃度別に示した。いずれの浸漬時間、HF濃度およびHNO₃濃度の場合においても腐食反応量の対数は絶対温度の逆数の増加にしたがってほぼ直線的に減少し、Arrheniusの関係式が成立している。(3)式中の速度定数：kは、

$$k = A' \cdot \exp(-Ea/RT) \quad \cdots \cdots (16)$$

ここでA'およびEaはそれぞれ見かけの頻度因子と活性化エネルギー(J・mol⁻¹)、Rはガス定数(8.314J・mol⁻¹・K⁻¹)およびTは絶対温度(K)である。

(7)式の結果を踏まえ、(3)式と(6)式とから、(17)、(18)の各式を得る。

$$\log X = \log \delta - (Ea/2.303RT) \quad \cdots \cdots (17)$$

ここでδは、

$$\delta = A' \cdot t^{0.938} \cdot C(\text{HNO}_3)^{0.042} \cdot C(\text{HF})^{0.926} \quad \cdots \cdots (18)$$

(17)式にしたがって図4よりlog Xと1/Tとの直線関係の勾配を求めた。浸漬時間、HF濃度およびHNO₃濃度が変化してもlog Xと1/Tとの直線関係の勾配(Ea/2.303R)はほぼ一定値を示し、平均的な見かけの活性化エネルギーとして、

$$Ea = 33190 \pm 1273 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \cdots \cdots (19)$$

の数値を得た。

以上の実験結果より、浸漬時間、HF濃度、HNO₃濃度が一定の場合のTiの腐食反応量の温度依存性は、

$$\log X \approx \log \delta - (33190/2.303RT) \quad \cdots \cdots (20)$$

で近似される。また、(18)式と(20)式から見かけの頻度因子の対

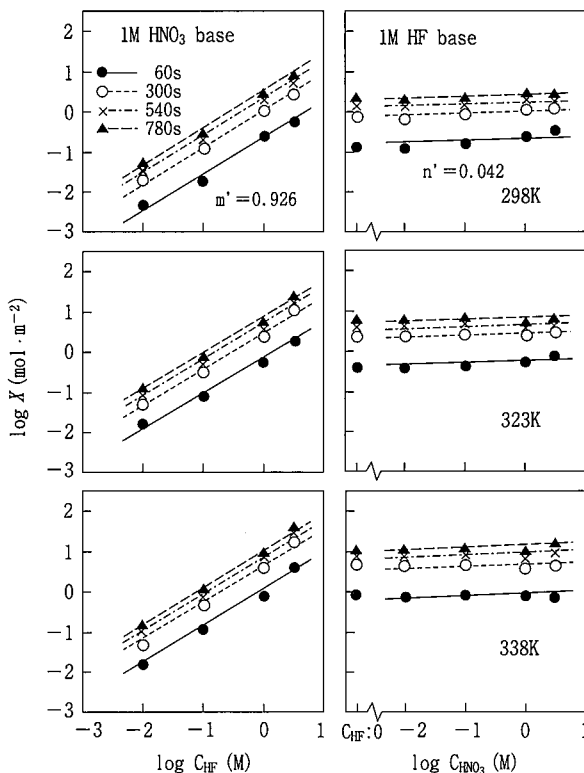


図3 Tiの腐食反応量(X)に及ぼすHF濃度とHNO₃濃度の影響

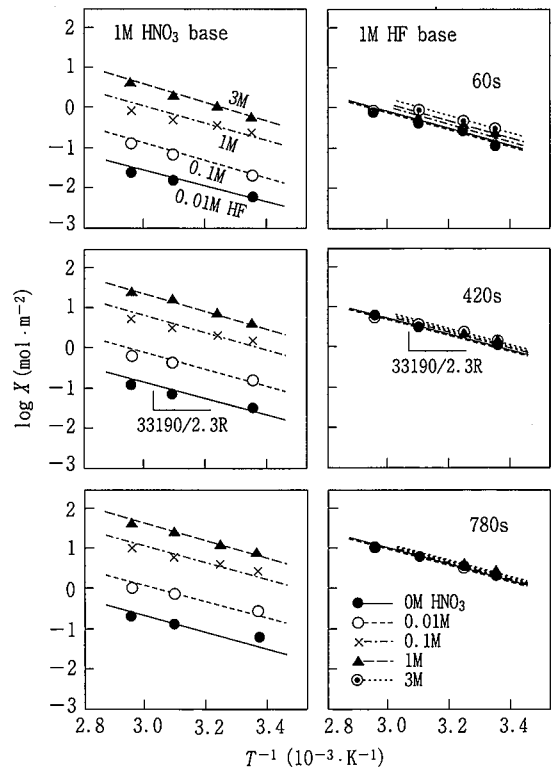


図4 Tiの腐食反応量(X)に及ぼす温度の影響(Arrheniusプロット)

数：log A'の平均値と95%信頼区間を求めた結果、

$$\log A' \text{の平均値} = 3.400 \pm 0.152 \quad \dots\dots (21)$$

の数値を得た。

3.4 HNO₃/HF溶液中におけるTiの積分速度式

以上に示したHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量と浸漬時間、HNO₃濃度、HF濃度および溶液温度との関係は最終的に(7)、(14)、(15)、(20)および(21)の各実験式から導出できる。その結果を(22)式に、また各定数および係数の平均値と95%信頼区間および危険率の値を表1に示した。

$$\begin{aligned} \log X \approx & \log A' - (Ea/2.303RT) + m' \cdot \log C(\text{HF}) \\ & + n' \cdot \log C(\text{HNO}_3) + S \cdot \log t \quad \dots\dots (22) \\ & (T/K, R=8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

実測値と計算値との誤差を明確にする目的で、図5に表1の結果を(22)式に代入して計算をおこなった腐食反応量の推定値：log X_{calcu.}と本実験から得られた腐食反応量の実測値：log X_{obs.}との相関関係を示す。log X_{calcu.}とlog X_{obs.}との相関性を示す決定係数(R²)は0.983と非常に高い値が得られ、(22)式を用いてHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量が十分推定可能と判断される。

一方、図6には、表1と(22)式を導くために用いた腐食反応量データとは別に測定をおこなった溶液温度323KのHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量(浸漬時間：360s)の実測値(図中のシンボルに対応)と、表1および(22)式を用いて計算をおこなった値(図中の破線に対応)との比較をおこなった結果を示した。これより、実測値と計算値とは非常に良い一致を示し、比較した結果も良好であることから、表1と(22)式を用いてHNO₃濃度0～3mol・kg⁻¹、HF濃度0.01～3mol・kg⁻¹の混合溶液中で298～338Kの温度範囲でのTiの腐食反応量が推定できる。

表1 種々のパラメーターの統計解析結果

	平均値	95%信頼区間	危険率
log A'	3.400	±0.152	4.47%
Ea	33190	± 1273	3.84%
B'	0.926	±0.027	2.92%
C'	0.042	±0.025	59.52%
S	0.938	±0.039	4.16%

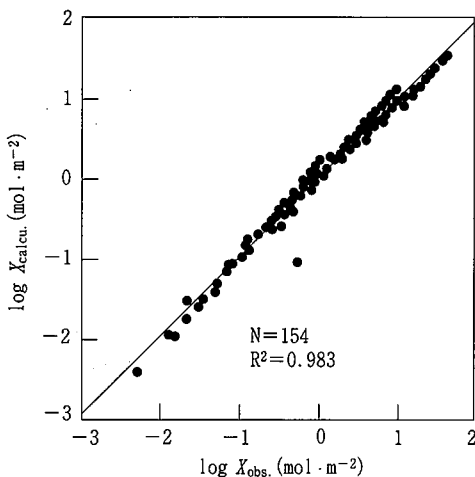


図5 腐食反応量(X)の実験値と計算値の相関関係

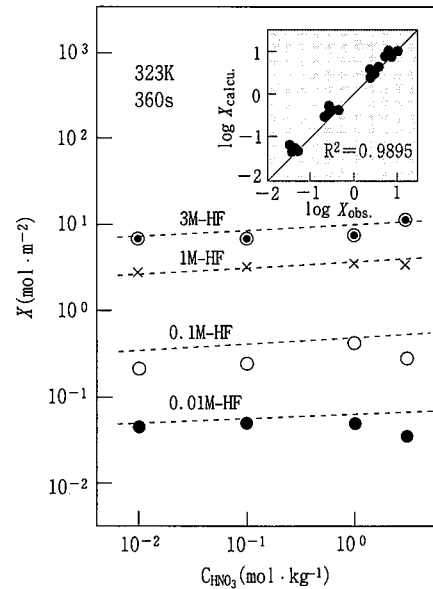


図6 種々のHF溶液中におけるTiの腐食反応量(X)に及ぼすHNO₃濃度の影響(シンボル:実験値, ライン:計算値)

4. 結 論

- 1) 各種濃度のHNO₃/HF溶液中におけるTiの腐食反応量におよぼす浸漬時間、HNO₃濃度、HF濃度および温度の影響を検討した。Tiの腐食反応量は浸漬時間が長く、HF濃度および温度が高いほど大きいが、腐食反応量におよぼすHNO₃濃度の影響は小さいことが明らかになった。
- 2) HNO₃/HF溶液中におけるTiの実用的な積分速度の推定式として以下の式を導いた。

$$\begin{aligned} \log X \approx & \log A' - (Ea/2.303RT) + m' \cdot \log C(\text{HF}) \\ & + n' \cdot \log C(\text{HNO}_3) + S \cdot \log t \end{aligned}$$

これらの定数および各係数の平均値と95%信頼区間はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \log A' &= 3.400 \pm 0.152 \\ Ea &= 33190 \pm 1273 \\ m' &= 0.926 \pm 0.027 \\ n' &= 0.042 \pm 0.025 \\ S &= 0.938 \pm 0.039 \end{aligned}$$

であった。

参考文献

- 1) 伴 誠二, 大神正彦, 岡野正之, 藤谷 章, 児山祐二, 神田正人, 岡本明夫: CAMP-ISIJ. 1, 1344(1988)
- 2) Durkin, A. E.: Materials and Methods. 27, 107(1953)
- 3) Straschill, M. S.: Modern Practice in the Pickling of Metals and Alloys. 1963, p.124
- 4) 木谷 滋: 第96回腐食防食シンポジウム資料. 1993, p.132
- 5) Biljmer, P. F. A.: Metal Finish. 68, 64(1970)
- 6) Sutter, E. M. M., Goetz-Grandmont, G. J.: Corrosion Science. 30 (4/5), 461(1990)
- 7) Spencer, L. F.: Metal Finish. 8, 52(1968)
- 8) 廣田鋼藏, 桑田啓治: 反応速度学(共立全書127). 共立出版, 1978, p.12