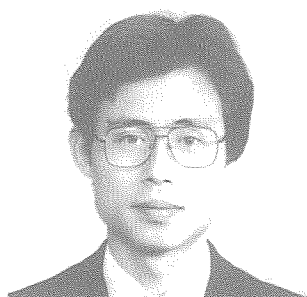


耐食性チタン合金TICOREXの特性と使用例

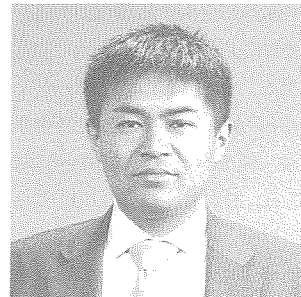
Characteristics of High-Corrosion Resistant Titanium Alloy TICOREX and Its Applications



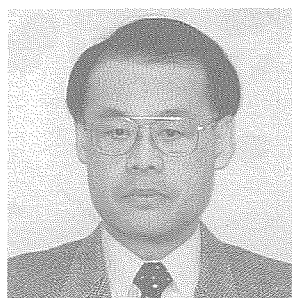
滝 千 博^{*(1)}
Kazuhiro TAKI



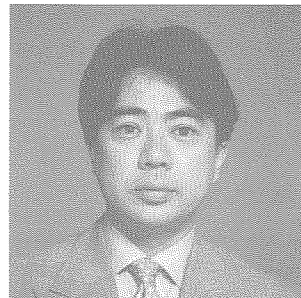
坂 爪 孝 郎^{*(2)}
Takao SAKATSUME



高 橋 一 浩^{*(3)}
Kazuhiro TAKAHASHI



進 藤 卓 嗣^{*(4)}
Takuji SHINDO



金 子 道 郎^{*(5)}
Michio KANEKO

抄 録

チタン合金TICOREX(Ti-0.5%Ni-0.05%Ru)中に含有されているNi及びRuの耐食性への影響を調べ耐食性向上メカニズムを解明した。ミクロ組織調査から、NiはTi₂Ni金属間化合物としてαマトリックス中に析出し、RuはそのTi₂Ni中に濃縮していることが判明した。5% HCl溶液中で腐食している工業用純チタンにTi₂Ni電極あるいはTi₂Ni-Ru電極をつなぐと、純チタンの自然電位は不動態域まで上昇した。これは、チタン表面でのカソード反応を促進させ腐食を防止する機構を利用している。Ti₂Ni中に濃縮されたRuはTi₂Niの耐食性を上げると同時にTi₂Ni単独より遙かにカソード反応を促進することが分かった。次いで、本合金の全面腐食性、隙間腐食性と機械的性質について述べた。更にTICOREXの使用例としてソーダプラント、製塩プラント、石油プラントでの使用例についても触れた。

Abstract

Commercially pure titanium (C.P.Ti) has excellent corrosion resistance. However, crevice corrosion and general corrosion may take place on C.P.Ti in NaCl solutions and in non-oxidizing acid solutions, respectively. Ti-0.15Pd is applied in such serious environments, although it costs very high due to adding noble palladium. Ti-0.5%Ni-0.05%Ru (TICOREX) was developed which provides competitive low cost and excellent corrosion resistance as same as Ti-0.15%Pd. By analyzing corrosion-resistant mechanism of TICOREX, it is cleared that Ti₂Ni including much ruthenium enhances potential of TICOREX to passivation region by means of decreasing in hydrogen overvoltage. TICOREX was standardized in American Society for Testing and Materials (ASTM) and already applied in many plants.

*⁽¹⁾ 日鉱金属株式会社 倉見工場 技術部 品質保証課 課長
神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 電253-0101 電0467-75-7285
*⁽²⁾ 日鉱金属株式会社 倉見工場 技術部品質保証課 技師
*⁽³⁾ 新日本製鐵株式会社 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員

*⁽⁴⁾ 科学技術振興事業団 工博
*⁽⁵⁾ 新日本製鐵株式会社 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部
主任研究員 工博

1. はじめに

純チタンは耐食性に優れた金属である。例えば、ステンレス鋼や銅合金が容易に腐食される酸性水溶液や塩素イオンを含む海水等に対し全面腐食、孔食、応力腐食割れ等をほとんど起こさない¹⁾。そのため、種々の化学プラントや海水を用いる熱交換機等に使用されている。しかしながら、近年ますます腐食環境が厳しくなる中、時として、純チタンでも腐食が発生する場合がある。例えば、塩素イオンを含む高温水溶液中において、チタン上に微細な隙間が存在すると隙間腐食が発生する。また、非酸化性酸(HCl, H₂SO₄など)水溶液中において、そのpHが低い場合には全面腐食が発生する。

上記腐食環境下では、純チタンより耐食性を増したTi-0.15%Pdが使用される場合がある。しかし、高価なPdを合金化することから価格が純チタンの2倍以上となり、経済的な問題を有する。筆者らはチタンに0.05%のルテニウム及び0.5%のニッケルを添加することにより、安価でしかもTi-0.15%Pdとほぼ同等な耐食性チタン合金(TICOREX)を開発、実用化した^{2,3)}。ルテニウムはパラジウムと同類の白金族であり、水素発生過電圧を低下させる役目を負うと同時にTi₂Ni中に濃縮しその効果を高める。以下、本合金の特性及び使用例に関し述べる⁴⁾。

2. TICOREXの特性

2.1 ルテニウムとニッケルの耐食性を与える効果⁵⁾

図1にTICOREXの典型的な組織観察結果を示す。粒径20 μ m程度の等軸晶が観察されると同時に、微細な析出物が粒界及び粒内に観察される。純チタンではこのような析出物は観察されない。この材料のX線回折を行なうと、純チタンと同様に α -Tiの回折ピークが観察されると同時に、 $2\theta=41.3^\circ$ の所に α -Tiでは見られないピークが観察される。これは、Ti₂Niの(511)面及び(333)面の回折ピークと一致する。つまり、TICOREX中には、純チタンでは観察されないTi₂Niが α -Ti中に析出している。

一方、ルテニウムの存在形態を確認するため、供試材をバフ研磨後、析出物も含めた部分のEPMAによるRu及びNiの定量マッピング分析を実施した。図2に測定部分の組成像を示す。白色に見える部分が図1で観察された析出物であり、その他の部分が素地となる。ニッケル及びルテニウムのマッピングの結果を図3及び図4に示す。ニッケルの濃度分布は非常に偏っており、素地のチタンからは検出されない。ニッケルの存在位置は明らかに図2の析出物に対応しており、20%以上のニッケル濃度を示す。ルテニウムは、素地からも一部検出されるが、その多くがニッケルと同様な位置、つま



図1 Ti-0.5%Ni-0.05%Ruの組織観察結果

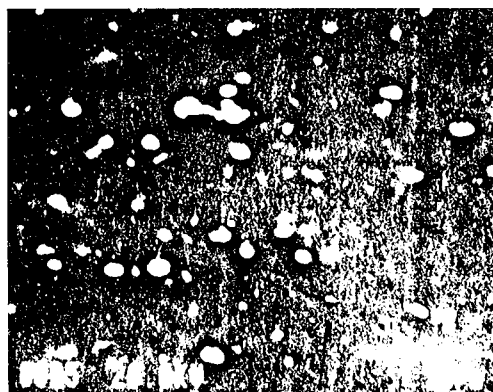


図2 Ti-0.5%Ni-0.05%Ruの組成像(多数の白色状の粒が観察される)

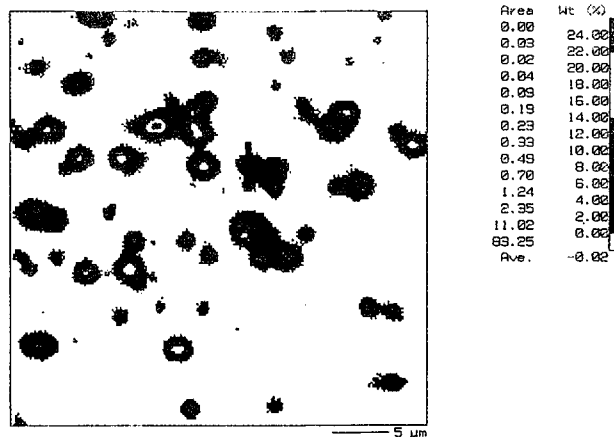


図3 Ti-0.5%Ni-0.05%RuのNi元素のEPMA定量マッピング

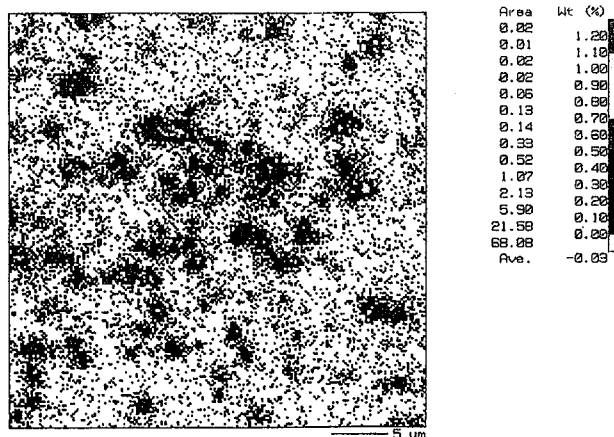


図4 Ti-0.5%Ni-0.05%RuのRu元素のEPMA定量マッピング

り析出物が存在する位置から強く検出される。

ルテニウムの添加濃度0.05%に対し、最も高濃度な所で約1.2% Ru濃度にも達しており、これは、添加濃度の20倍以上にも達する値である。このように、ルテニウムのほとんどは析出したTi₂Ni中に存在する(以下ルテニウムが濃縮しているTi₂NiをTi₂Ni-Ruと略記する)。このTi₂Ni-Ruがチタンの耐食性に関する試験結果を以下述べる。

まず、Ti₂Ni金属間化合物及びルテニウムを含むTi₂Ni-Ruを得るため、チタンにニッケル及びルテニウムを混ぜ、アーク溶解を行った。得られたインゴットを750℃×72時間均一化焼鈍(炉冷)し3種類の供試材を作製した。これらの供試材の化学成分値は表1に示す通りである。No.1はTi₂Ni、No.2及び3は、ルテニウムを含むTi₂Ni-Ruである。供試材No.1、2及び3を樹脂に埋め、その面積

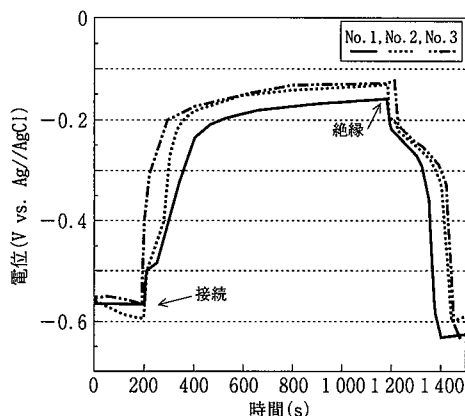
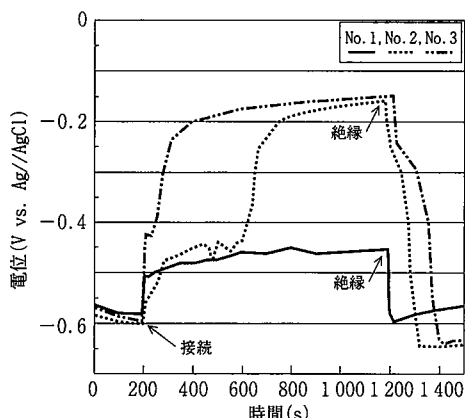
表1 アーク溶製した供試材の成分分析値(mass%)

供試材	Ni	Ru	Ti
No.1	36.0	—	残
No.2	35.6	0.68	残
No.3	35.1	1.66	残

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℃、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し低い電位を呈する。浸漬してから200秒後、純チタン板にTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruを電気的に接続させた。すると図5に示すように電位は-0.2V以上に上昇し、純チタンの電位は不動態域に入った。接続後のチタンの電位の上昇程度は、供試材No.1よりもNo.2やNo.3の方が高かった。接続を断つと、純チタンの電位は再び腐食電位まで低下した。

図6に純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になるよう供試材の面積を調整し接続させた場合の結果を示す。純チタンとTi₂Niとを接続させた場合、純チタンの電位はほとんど上昇せずわずかに-0.5Vを越えた程度である。これに対し、純チタンと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ており、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のチタンの耐全面腐食性が向上することが判明した。

以上から、チタンにルテニウム及びニッケルを添加するのは、 α -

図5 純チタンにTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruを電気的に接続した場合の電位変化(面積比:Ti:Ti₂Ni or Ti₂Ni-Ru=100:1)図6 純チタンにTi₂NiもしくはTi₂Ni-Ruを電気的に接続した場合の電位変化(面積比:Ti:Ti₂Ni or Ti₂Ni-Ru=250:1)

Tiマトリックス中にルテニウムが濃縮されたTi₂Ni-Ruを析出させることを目的とし、これが電気化学的にチタンの電位を貴な状態に保ち耐食性を向上させるためである。

2.2 TICOREXの全面腐食性

TICOREXと各種金属材料の塩酸水溶液及び硫酸水溶液中での等腐食線を図7, 8に示す。TICOREXは純チタンより格段に優れた耐全面腐食性を有し、Ti-0.15%Pdとほぼ同等な耐食性を有することが分かる。これは前記したようにTi₂Ni-Ruが α -Tiマトリックス中に均等に析出したことが寄与している。TICOREXを600℃、700℃、820℃もしくは900℃×1時間の各種温度で熱処理後急冷した供試材を腐食試験した。600℃と700℃では α 域、820℃では $\alpha + \beta$ 域、900℃では β 域での熱処理となる。腐食試験片は表面観察ができるようにバフ研磨まで行なった。これを、沸騰5%塩酸水溶液中に24時間浸漬した後取り出し、純水で洗浄後乾燥し腐食面のSEM観察を行なった。また、組織と腐食速度の関係を知るため、各供試材の腐食速度を求めた。

各供試材の腐食試験後の腐食面のSEM像を図9に示す⁶⁾。600℃焼鈍材は2~3 μ m程度のピットが腐食面に観察される。700℃焼鈍材はピットが観察されると同時に結晶粒界も観察される。820℃焼鈍材は粒内にピットが観察されると同時に結晶粒界が激しく腐食している。900℃焼鈍材は820℃までの焼鈍材とは全く異なった腐食形態を示し、針状模様を呈する。図10にTICOREXの焼鈍温度と腐食速度の関係を示す。600℃及び700℃焼鈍材は同程度の腐食速度を示す。820℃焼鈍材の腐食速度は600℃及び700℃焼鈍材の腐食速度より大きい。900℃焼鈍材は更に腐食速度が増大し耐食性が

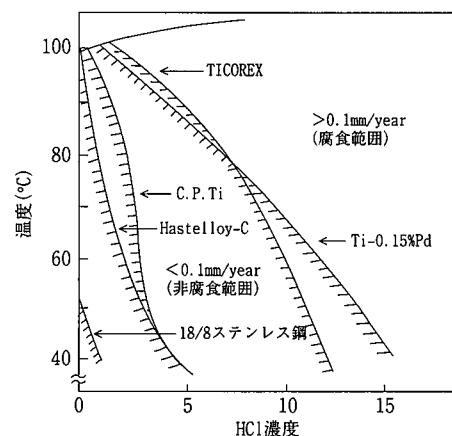


図7 HCl水溶液に対する等腐食線図

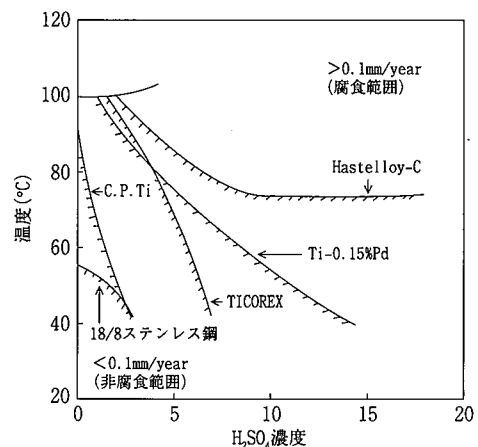


図8 硫酸水溶液に対する等腐食線図

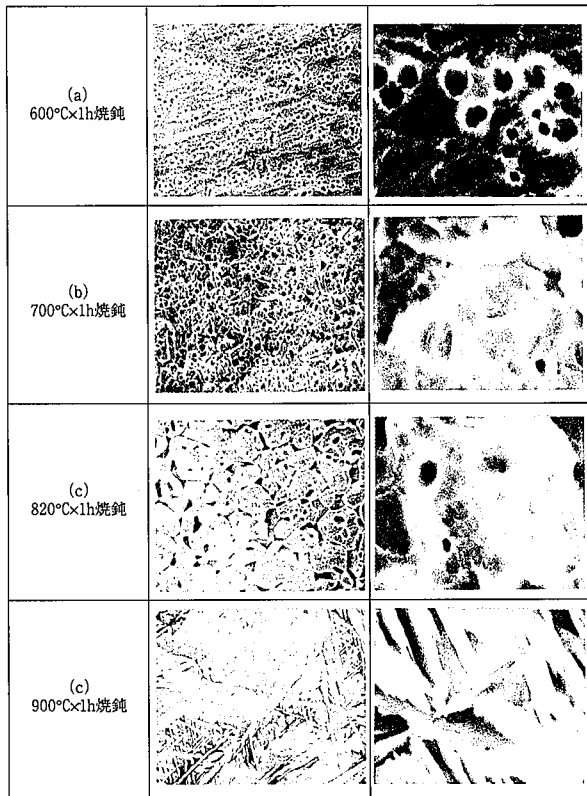
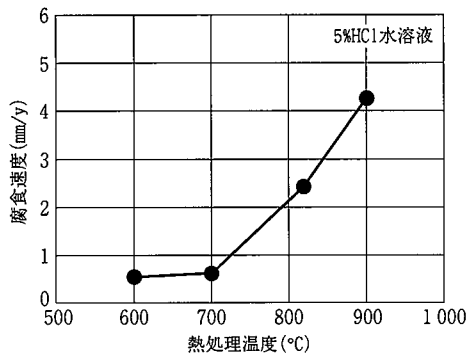
図9 沸騰5% HCl 水溶液に24時間浸漬後のTICOREXの腐食面

図10 熱処理温度と腐食速度の関係

劣る。このように熱処理温度により $\text{Ti}_2\text{Ni-Ru}$ の析出状態がことなり腐食速度が変化する。ただし、いずれの熱処理材でも純チタンの腐食速度に比べれば格段に低い腐食速度を有し、良好な耐食性を有していることには変わりない。

2.3 TICOREXの隙間腐食性

TICOREXの耐隙間腐食性を加速試験³⁾により評価した結果を図11に示す。純チタンやGrade12($\text{Ti-0.8\%Ni-0.3\%Mo}$)より優れ、 $\text{Ti-0.15\%Pd}$ と同等の耐隙間腐食性を有する。チタンの耐隙間腐食発生機構は種々の説があるが、おおよそは、隙間内部のpHの低下及び塩素イオン濃度の上昇により腐食が発生する。つまり、見かけ上前記塩酸水溶液の全面腐食と類似した環境となる。実際、隙間腐食初期のチタンの腐食面を観察するとピット状より一様な腐食面を呈する。その意味では、TICOREXの優れた耐隙間腐食性は前記全面腐食同様 $\text{Ti}_2\text{Ni-Ru}$ の析出による電気化学的な効果であると言える。

2.4 TICOREXの種類と機械的性質

TICOREXはASTMでは3種類(Grade13, Grade14, Grade15)に分類されている。また、平成13年2月に改訂されたJIS

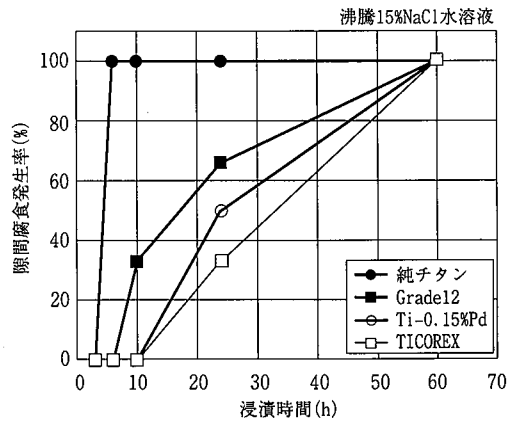


図11 各種チタン合金の隙間腐食加速試験結果

表2 TICOREXの種類と化学成分値(JIS H 4600)

種類	化学成分(%)						
	N	C	H	Fe	O	Ru	Ni
21種	≤ 0.03	≤ 0.08	≤ 0.015	≤ 0.2	≤ 0.10	0.04~0.06	0.4~0.6
22種	≤ 0.03	≤ 0.08	≤ 0.015	≤ 0.3	≤ 0.15	0.04~0.06	0.4~0.6
23種	≤ 0.05	≤ 0.08	≤ 0.015	≤ 0.3	≤ 0.25	0.04~0.06	0.4~0.6

表3 TICOREXの機械的性質(板及び条)(JIS H 4600)

種類	引張試験				曲げ試験		
	厚さ (mm)	引張強さ (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)	伸び (%)	厚さ (mm)	曲げ角度	内側半径
21種	0.2以上15以下	275~450	≥ 170	≥ 24	0.5以上5未満	180°	厚さの2倍
22種	0.2以上15以下	410~530	≥ 275	≥ 20	0.5以上5未満	180°	厚さの2倍
23種	0.2以上15以下	483~630	≥ 380	≥ 18	0.5以上5未満	180°	厚さの3倍

でも同じく3種類(21種, 22種, 23種)に分類されている(表2参照)。ニッケル及びルテニウム濃度はいずれの種類でも一定であり耐食性は変わらないが、酸素及び鉄含有量が異なり、これにより機械的性質を変化させている(表3参照)。21種は酸素、鉄含有量を抑え、強度を低くし延性を持たせることにより、加工性を重要視する分野に使用される。逆に、23種は酸素及び鉄を添加し高強度を得ている。22種はその中間で適度な加工性と強度を有する。

3. TICOREXの使用例

3.1 ソーダプラント⁷⁾

ソーダプラントでは食塩を電気分解することにより水酸化ナトリウム及び塩素ガスを得る。従来は、水銀を用いアマルガム化する製法が採られていたが、公害問題より隔膜法が採用された。しかしながら、本方法では純度の高い水酸化ナトリウムを得ることが難しく、イオン交換膜法に取って代わられた。このイオン交換膜を支える枠にTICOREXが採用されている。図12に模式図及び使用環境を示す。ガasketとチタンの間に隙間が形成されるため、このような高温高塩素イオン雰囲気では純チタンは隙間腐食が発生する。そのためTICOREXが採用された。板厚は2.5mmで、角パイプに加工されるため、曲げ性が考慮されGrade13が使用されている。

3.2 製塩プラント⁸⁾

塩を得るには岩塩から生成する方法もあるが、国内ではほとんど海水から得ている。海水中の水分は加熱蒸発させ排除する方法が採られ、そのために熱交換機が必要となる。従来は銅合金チューブからなるシェル&チューブ型熱交換機であったが、全面腐食が発生し、定期的にチューブを交換する必要があった。これをなくするた

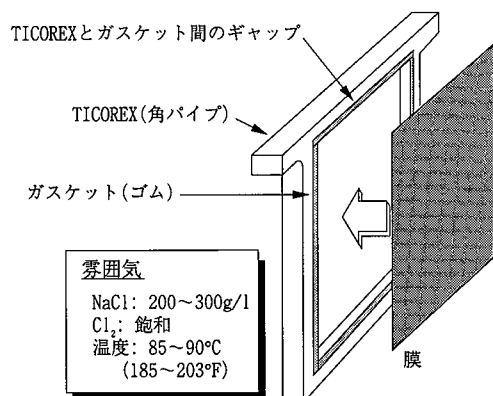


図12 ソーダプラントでのTICOREX使用模式図

めTICOREX製加熱缶用熱交換機が作製された。使用材料は、42.7mm径×0.7mm厚×7 450mm長のTICOREX管約1 130本及び鋼/TICOREX(50+4mm)のロールクラッド板である。本熱交換機は稼働中に管内及び看板に塩が付着し、その塩とチタンの間で隙間腐食が発生する可能性があったためにTICOREXが採用された。

3.3 石油プラント

原油を精製する常圧蒸留塔の上部からでてくるガスを冷却液化するエアフィンクーラータイプの熱交換機に、TICOREXの管(38.1mm径×0.7mm厚×9 052mm長)及びクラッド板(4mm TICOREX+32mm鋼)が使用された。

4. おわりに

パラジウム価格が乱高下している昨今は、よりいっそうTICOREXの優れた耐隙間耐食性と経済性がユーザーに評価され、これまでも増して広い分野での適用が進むものと期待される。関連特許リストを表4に示す。

表4 関連特許リスト

登録特許	設定登録日	有効期限
①特許第1522963号 耐食性及び加工性に優れたチタン 基合金材の製造方法	平成1年10月12日	平成18年9月3日
②特許第1627279号 溶接棒	平成3年11月28日	平成18年12月8日
③特許第1696795号 耐食性及びプレス成形性に優れた チタン基合金材の製造方法	平成4年9月28日	平成19年3月9日
④特許第1798028号 耐食性に優れたチタン基合金	平成5年11月12日	平成16年11月22日
⑤特許第1861554号 耐食性に優れたチタン基合金材	平成6年8月8日	平成17年11月19日
⑥特許第1861556号 耐食性に優れたチタン基合金材	平成6年8月8日	平成17年12月5日
⑦特許第1861558号 高強度高耐食性チタン基合金	平成6年8月8日	平成17年12月24日
⑧特許第2640511号 ルテニウム及びニッケルを含むチ タン合金の製造方法	平成9年5月2日	平成20年10月14日

参考文献

- 1) 滝千博:チタニウム・ジルコニウム, 36(29), (1988)
- 2) Taki, K., Sakuyama, H.: International Conference on Titanium Products and Applications, 1986, p.203
- 3) 滝千博, 作山 秀夫:チタニウム・ジルコニウム, 42(4), (1994)
- 4) 滝千博, 作山 秀夫:日本金属学会会報, 27(4), (1988)
- 5) 滝千博, 作山秀夫:鉄と鋼, 81(10), (1995)
- 6) 滝千博, 作山秀夫:表面技術, 46(4), (1995)
- 7) 滝千博:ソーダと塩素, 38(12), (1987)
- 8) 滝 千博:日本海水学会誌, 47(1), (1993)