

経済型耐隙間腐食性 Ti 合金“SMI-ACE”

“SMI-ACE” Cost Effective Crevice Corrosion Resistant Ti Alloy

長島啓介/Keisuke Nagashima・ステンレス・チタン事業部 ステンレスチタン技術部 担当課長

北山司郎/Shiroh Kitayama・住友金属テクノロジー㈱ 材料受託研究部 担当課長

桑山哲也/Tetsuya Kuwayama・ステンレス・チタン事業部 ステンレスチタン技術部 次長

志田善明/Yoshiaki Shida・未来技術研究所 副所長

要 約

純チタンは塩化物環境において優れた耐食性を示すが、高温高濃度塩化物環境下で隙間腐食を起こす場合がある。このような場合、Pd を0.12～0.25%含む Ti-Pd 合金の適用が推奨されるが、価格的に高価となる。

より経済的な Ti-Pd 合金を開発すべく Pd の必要最少添加量について検討し、わずか0.05%の添加量でも200℃までの塩化物環境にて十分な耐隙間腐食性能を示すことが判明した。

Pd が添加されたチタンの表面には腐食の進行に伴い、Pd-rich な層が形成され、チタン表面の水素過電圧を下げることにより耐食性を維持することを見出した。また0.3%程の Co 添加が沸騰塩酸中での耐酸性を向上させることも判明した。

種々実験室内評価試験を経て新耐食 Ti 合金として Ti-0.05Pd および Ti-0.05Pd-0.3Co の開発に成功した。本合金は同時に現場製品試作を行い期待された性能を満足することが確認された。

この新 Ti 合金は SMI-ACE と命名され、すでに150トン以上が製造されており、化学プラントを主体に世界中で使用されている。

Synopsis

Titanium (Ti) exhibits the most reliable corrosion resistance in a chloride solution environment.

However, when environmental temperature and chloride concentration are high, commercially pure Ti (CP-Ti) sometimes suffers from crevice corrosion. In these cases, Ti-0.12～0.25Pd (JIS Gr.12 or ASTM Gr.7) is recommended as a corrosion resistant alternative.

In order to develop a cost effective Ti alloy with sufficient crevice corrosion resistance, the effect of a small amount of Pd alloying addition to Ti was investigated. As a result, it was confirmed that the addition of only 0.05%Pd substantially improved the crevice corrosion resistance of Ti at temperatures up to 200℃ in saturated sodium chloride solutions.

The mechanism of improvement by Pd alloying was found to be that Pd is deposited on the Ti surface, becoming enriched as corrosion proceeds. The Pd enriched layer reduces the hydrogen evolution overvoltage, maintaining the Ti surface under a passivated state. It was also found that 0.3%Co alloying addition to Ti-0.05Pd improved acid corrosion resistance in boiling hydrochloric acid.

Utilizing the laboratory results, new economical corrosion resistant alloys Ti-0.05Pd and Ti-0.05Pd-0.3Co were developed. Industrial scale samples of these alloys were trial-produced, and their properties were confirmed to be satisfactory as expected.

These newly developed Ti-alloys were designated “SMI-ACE” (Sumitomo Metal Ind., Ltd. - Anti Corrosion and Economical) and over 150MT has already been produced for use worldwide in chemical plants and similar situations.

1. 緒 言

純チタンは、海水等の中性塩化物および酸化性酸環境に

おいてステンレス鋼より数段優れた孔食性、耐隙間腐食性を示すため、各種海水熱交用等に使用されている。しかし、海水淡水化プラント環境において管-管板隙間に腐食が経

製品紹介

験された^{1),2)}ことから、純チタンは中性塩化物環境においても温度、濃度によっては隙間腐食を生じる懸念のあることが明らかとなった。

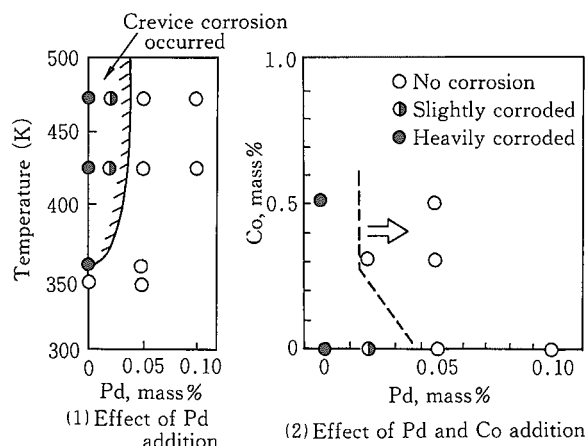
純チタンの耐隙間腐食性を改善する方法の一つとして合金元素添加による方法があり、実際に耐食性チタン合金として ASTM Grade7 (JIS 12種, Ti-0.12~0.25Pd, 以下 Gr.7とする), および ASTM Grade12 (Ti-0.8Ni-0.3Mo, 以下 Gr.12とする) が用いられている。しかしながら、Gr.7は純チタンに比し非酸化性酸に対する耐食性が大幅に改善されているものの、貴金属である Pd を約0.15% 程添加しているため純チタンの約2倍と高価である。また、Gr.12は Gr.7より安価ではあるが、耐隙間腐食性、耐酸性および加工性の点で不十分であることから、熱交等の用途には制約がある。

以上の背景から、純チタンの加工性を損なうこと無く、高温高濃度の塩化物環境において耐食性、特に高耐隙間腐食性を発揮し、しかも低価格でこれらの性質を具備した新耐食性チタン合金の開発が望まれていた。

2. 新耐食性チタン合金 “SMI-ACE”の開発

チタンに Ni, Mo, 白金族元素等を添加すると耐食性が改善されることが報告されている^{1),3),4),5)}が、耐隙間腐食性に及ぼす効果については、複合添加はもとより単独添加についても詳細な検討はあまりなされていなかった。そこで、合金添加量は加工性および価格面を考慮して2mass %以下とし、単独および複合添加を含め約80種類に及ぶ種々合金を溶製し、隙間腐食を生じ易い4フッ化エチレン (PTFE)⁶⁾を隙間形成材として、オートクレーブ試験による高温高圧飽和食塩水中の耐隙間腐食性および耐塩酸性について検討した。

Gr.7は強酸性環境を基準として米国で成分設計されたものであるが、Pdの必要添加量を検討した結果、473k (200℃)までの隙間腐食防止に対しては0.02% Pdでは添加量不十分であるが、従来 Gr.7に添加されている0.15% Pdよりはるかに微量の0.05%の添加で十分有効であることが判明した。さらに、PdとCoを同時に添加することによりさらなる改善効果を示すことも判明した (第1図)。



第1図 チタンの高温塩化物溶液中の隙間腐食に及ぼす Pd および Pd-Co 添加の影響 (NaCl 4.3M/L, pH=2 423K, 1800ks, PTFE 隙間, 空気飽和)

Fig.1 Effect of Pd and Co addition on crevice corrosion resistance property of Ti in chloride solution at elevated temperature (NaCl 4.3M/L, pH = 2 423K, 1800ks, PTFE crevice, air-saturated)

CoのTiへの固溶限は小さいので、添加量が多いとTi₂Co, TiCo等の金属間化合物を形成し加工性を阻害する懸念があるが、0.05% PdへのCo添加量を0.3%程度に抑えることにより脆化相の析出を防止し、Coの濃化したβ相析出にとどめた。これにより熱交用として要求される加工性を具備しつつ、耐酸性をさらに向上させることもわかった。

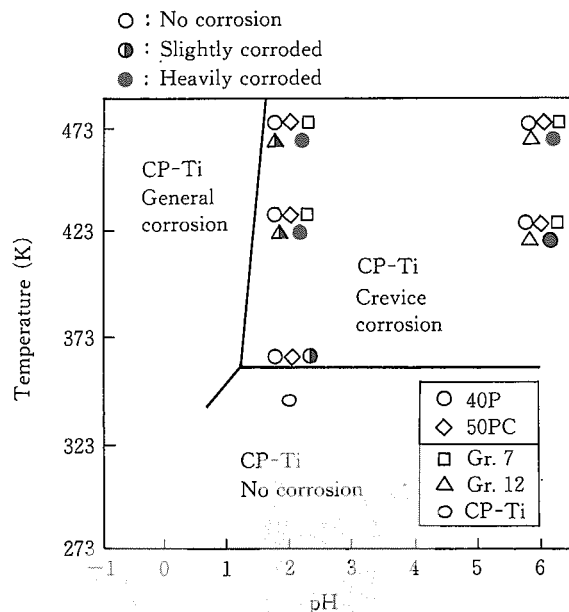
以上の検討結果から、過酷な加工性が要求される板熱交用等にはTi-0.05Pdを、通常の管-管板方式の熱交等には、Ti-0.05Pd-0.03Coを適用することとし、価格を純チタンの約1.3倍程度とした経済的な耐隙間腐食性チタン合金「SMI (Sumitomo-Metal-Ind., Ltd.) - ACE (Anti-Corrosion and Economical)」(第1表)を開発した。SMI-ACEは加工性および機械的性質からST40P, ST50P (Ti-0.05Pd), およびST50PC, ST70PC (Ti-0.05Pd-0.3Co)に分類される。

第1表 SMI-ACE (板材) の規格
Table 1 Specification of SMI-ACE (sheet)

| | Material | Grade | Tensile properties | | |
|---------|-----------------|--------|--------------------|---------------|------------|
| | | | 0.2%Y.S. (MPa) | T.S. (MPa) | El. (%) |
| SMI-ACE | Ti-0.05Pd | ST40P | ≥167 | 275~412 | ≥27 |
| | | ST50P | ≥216 | 343~510 | ≥23 |
| | Ti-0.05Pd-0.3Co | ST50PC | ≥216 | 343~510 | ≥23 |
| | | ST70PC | ≥343 | 481~618 | ≥18 |

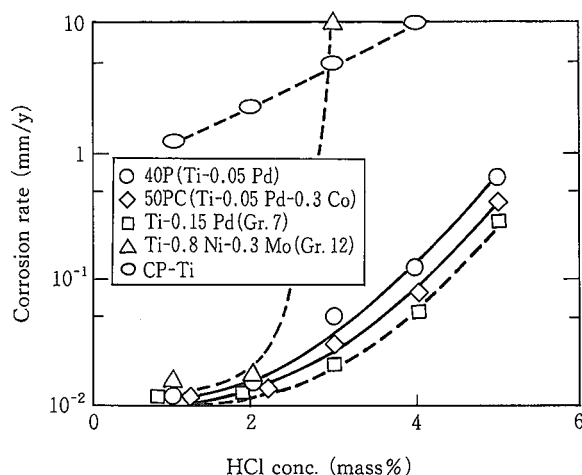
3. SMI-ACE の耐食性発揮の機構

純チタンの高濃度食塩水中での隙間腐食限界は約353K (80°C)である。Gr.12では隙間腐食を発生する高温においても SMI-ACE は Gr.7 と同等の耐隙間腐食性を発揮する (第2図)。耐塩酸性の点でも純チタンや Gr.12 よりはるかに優れ、Co を同時添加することで Gr.7 に近い耐酸性を発揮する (第3図)。また、塩酸溶液中において純チタンは浸漬時間に関係無く腐食速度は一定であるのに対し、Pd 添加材である SMI-ACE および Gr.7 は浸漬時間とともに



第2図 SMI-ACE (40P, 50PC) と種々Ti合金の耐隙間腐食性 (NaCl 4.3M/L, 423K, 空気飽和, 1800ks, 4フッ化エチレン隙間)

Fig.2 Crevice corrosion test results of SMI-ACE (40P, 50PC) and other conventional Ti-alloys (NaCl 4.3M/L, 423K, air-saturated, 1800ks, PTFE)



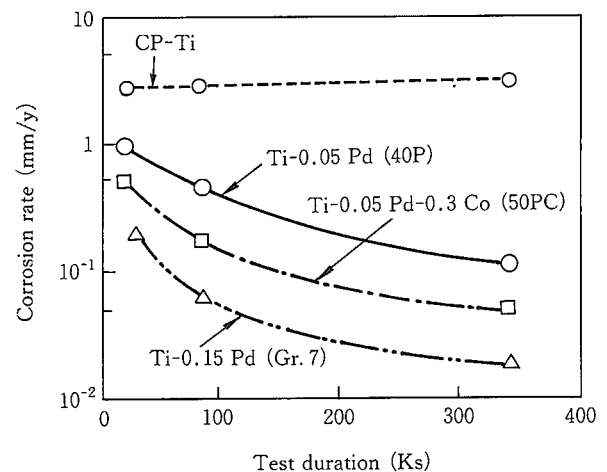
第3図 SMI-ACE (40P, 50PC) および各種チタンの沸騰塩酸中の耐食性

Fig.3 Corrosion rate of SMI-ACE (40P, 50PC) and conventional Ti-alloys in boiling HCl solution

に腐食速度は低下する (第4図) という特徴を示す。Ti-0.05Pd の長時間浸漬材の表面には Pd が濃化していることを SIMS で確認した (第5図)。Ti-Pd 合金の酸性食塩水中の浸漬電位は、Pd 含有量の増加とともに貴側にシフトし、0.05%以上の Pd 添加材では純チタンで認められた活性のピークが消失し不動態化した (第6図)。

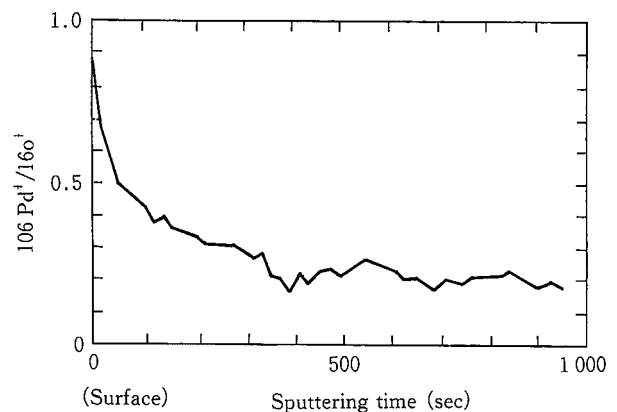
次に Co 添加効果を示す。酸性食塩水中に微量 Co イオンを添加すると純チタンは不動態化した (第7図)。その表面を分析した結果、やはり Co の表面濃化が認められた⁶⁾。

以上のように、Pd は腐食の進行とともにチタン表面に析出濃化し、Pd 濃化の進行とともに水素過電圧を低下せしめ、チタンを不動態化させる効果を示す。効果は小さいものの、Co も Pd と同様チタンを不動態化させる作用がある。



第4図 チタンおよび Ti-Pd 合金の沸騰3% (mass) 塩酸中の腐食速度に及ぼす浸漬時間の影響

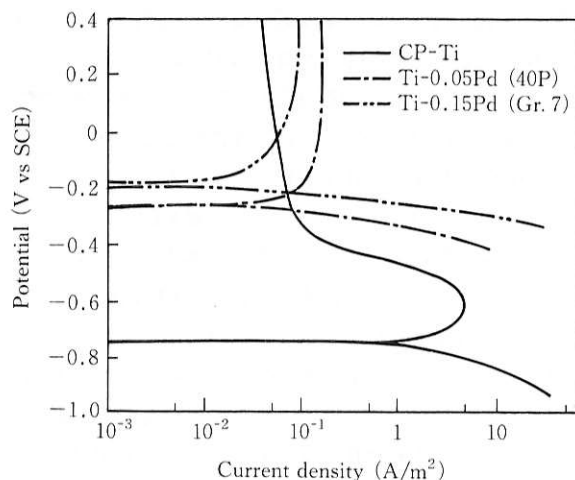
Fig.4 Effect of the test duration on the corrosion rates of SMI-ACE and Gr.7 in boiling 3% (mass) HCl solution



第5図 Ti-0.05Pd 合金沸騰試験後の表面から深さ方向への Pd 濃度分布
IMMA 測定結果、 N_2^+ 20keV, 3nA (F : C)
測定面積: $50 \times 80 \mu m$
(沸騰 1% 塩酸 96h 浸漬試験後)

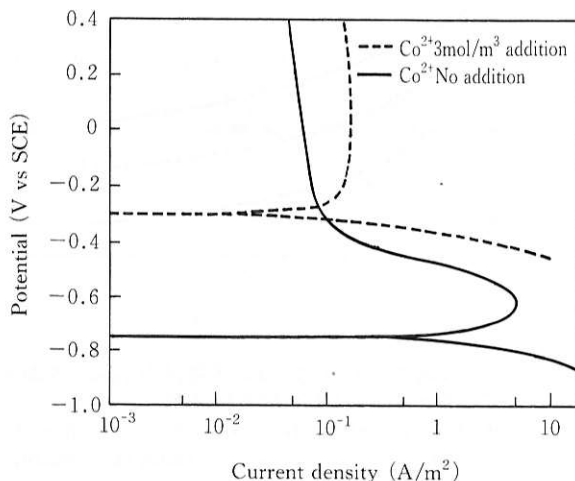
Fig.5 Pd distribution in the direction of the depth after 96h corrosion test in 1% HCl solution
IMMA Measurement, N_2^+ 20keV, 3nA (F : C)
Measured area: $50 \times 80 \mu m$

製品紹介



第6図 Ti-Pd合金の酸性食塩水溶液中の分極曲線
(NaCl 4.3M/L, pH=1, Ar脱気, 電位掃引速度:
 3.3×10^{-4} V/s)

Fig.6 Polarization measurement of Ti-Pd alloys in acidic NaCl solution
(NaCl 4.3M/L, pH=1, boiling, deaerated)



第7図 純チタンの酸性食塩水溶液中の分極曲線に及ぼす
Coイオン添加の影響 (NaCl 4.3M/L, pH=1,
Ar脱気, 電位掃引速度: 3.3×10^{-4} V/s)

Fig.7 Effect of Co addition on the polarization
of CP-Ti in acidic NaCl solution

4. SMI-ACEの冷間加工性および溶接性

熱交用材料は、冷間加工性および溶接性が要求されるので、SMI-ACEについて両性能を調査確認した。第2表に示すように板材は十分な冷間加工性を有する。溶接性についても、ST50PC (Ti-0.05Pd-0.3Co) および ST70PCの溶接管をTIG溶接ミルで連続製管した結果、純チタンより溶湯流れがスムーズで良好であることが判明した。さらに、製管まま材の冷間加工性も、偏平、押し広げ性、曲げ性ともに良好で実用性を十分に満足するものであった

(第3表)。さらに溶接部の耐隙間腐食性も確認の結果予想通り良好な性能を示した(第8図)。

第2表 SMI-ACE (ST40P, ST50PC)の冷間加工性
Table 2 Bendability of SMI-ACE (ST40P, ST50PC)

| | Bending R (T: thickness) | | | |
|-----------------------------|--------------------------|----|------|----|
| | 3T | 2T | 1.5T | 1T |
| ST40P(Ti-0.05Pd) | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ST50PC(Ti-0.05Pd-0.3Co) | ○ | ○ | ○ | ○ |
| JIS Class 2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ASTM Gr. 12(Ti-0.8Ni-0.3Co) | ○ | ○ | △ | × |

○: No crack, △: Small crack, ×: Cracked
Bending R according to JIS 1, 2: 2T, JIS: 3T

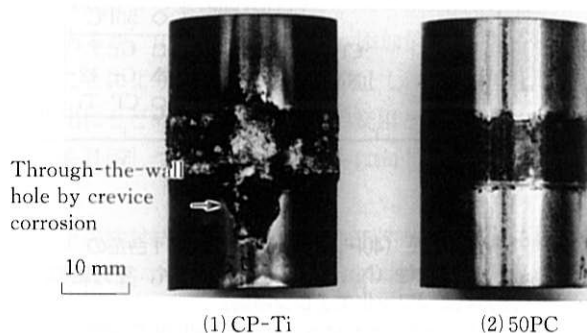
第3表 SMI-ACE (ST50PC) 溶接管の加工性

Table 3 Deformability of SMI-ACE welded tube (ST50PC)

| | |
|------------------|------|
| Flattening test* | good |
| Flaring test* | good |
| U-bend test** | good |

*: Tested in accordance with JIS H 4631

**: Bending R: twice of tube diameter



第8図 純チタンおよびSMI-ACE
(ST50PC: Ti-0.05Pd-0.3Co)
溶接管の隙間腐食試験後の外観 (NaCl 4.3M/L, pH=21 800ks, PTFE 隙間, 空気飽和)

Fig.8 Appearance of test specimens of CP-Ti and SMI-ACE welded tubes after crevice corrosion test

5. 実用化の状況と今後の展開

SMI-ACEの適用状況はエネルギー関連、製塩、石油精製と広がりつつあり(第4表)、その他の環境における耐隙間腐食性も良好(第5表)で、現在までの出荷量は約150トンでその優れたコストパフォーマンスから用途はさらに広がるものと考えられる。また、SMI-ACEのASTM規格も順調に進められており(第6表)、今後規格材料のひとつとして幅広い使用が期待される。

第4表 SMI-ACE の実用化状況

Table 4 Typical condition for SMI-ACE in service

| Field | Service, Environment |
|------------------|---|
| Oil | Sea water (90°C) |
| Salt manufacture | Concentrated brine (90~110°C) |
| Refinery | Moistured gas containing small amount of Cl (110°C) |

第5表 SMI-ACE の耐隙間腐食性能

Table 5 Crevice corrosion resistance of SMI-ACE

| Environment | SMI-ACE | CP-Ti | Gr. 12 | Gr. 7 |
|--|---------|-------|--------|-------|
| 30%NaCl (containing crystal salt), 100°C | ○ | × | — | ○ |
| 31%FeCl ₃ (pH = -0.5), 90°C | ○ | × | × | ○ |
| 40%CaCl ₂ (pH = 9.5), 100°C | ○ | △ | — | ○ |
| 10%NH ₄ Cl (pH = 4.5), 100°C | ○ | × | — | ○ |

○ : No corrosion, △ : Slightly corroded, × : Heavily corroded

第6表 SMI-ACE の ASTM 規格記号

Table 6 Registered SMI-ACE in ASTM Specification

| Materials | Grades | ASTM Spec |
|-----------|-----------|------------------------|
| SMI-ACE | Ti-0.05Pd | ST40P |
| | | ST50P |
| | | Gr. 17(1994) |
| | | Gr. 16(1994) |
| | Ti-0.05Pd | ST50PC |
| | -0.03Co | ST70PC |
| | | Gr. 30(1996 Scheduled) |
| | | Gr. 31(1996 Scheduled) |

6. 特 許

国内 6 件, 海外 4 件出願 (米国 2 件登録済み)

問合せ先

ステンレス・チタン事業部
ステンレスチタン技術部

担当課長

☎03-3282-6169 長島

参考文献

- 1) S. Kido and Dr. T. Shinohara : Proc. of the Int. Cong. on Desali. and Water Reuse, Tokyo, Dec. (1977), p.369
- 2) 渡辺幸健 : チタニウム・ジルコニウム, 24 (1976), p.113
- 3) M. Stem and H. Wissenberg, : J. of Electrochemical Society, Vol. 106, (1959) p.759

- 4) J. C. Griess, Jr., : Corrosion, Vol. 24, (1968) p.96
- 5) 小林, 新谷 : チタニウム・ジルコニウム, Vol.30, (1982) p.74
- 6) S. Kitayama and Y. Shida : ISIJ, 31(1991) No.8, p.897