

氏 名	高 村 昭 たか むら あきら
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 111 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	チタンおよびチタン合金の耐食性に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 澤 四 郎 教 授 功 刀 雅 長 教 授 田 村 幹 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は新しい工業材料である金属チタンの耐食性について電気化学的ないしは物理化学的な立場から基礎的に研究し、その結果に基づき化学装置材料として適用の可能性について論じ、これを実証した結果をまとめたもので、緒言ならびに3編よりなっている。

まず緒言においては、金属チタンを化学装置材料として開発するに当り、耐食性に関する特性を明らかにし、それに適した環境の下で使用を計るとともに、その欠点を補う対策を求めて、チタンのこの方面における用途を拡げる心要があることをのべている。

第1編はチタンの不働態の生成条件を明らかにし、その条件を電気化学的に説明しその本質を明らかにしたものである。

まず緒言にはチタンおよびチタン合金の耐食性についての従来の経験事実を挙げ、酸化性の腐食環境における耐食性が優れていることを指摘し、不働態が最大の要因であろうとして、これが形成される条件ならびにその本質の解明が重要な因子であることを力説している。

第1章は浸漬試験により腐食率ならびにその表面状態の変化を追求し、同時にジルコニウム、オーステナイトステンレス鋼と比較したものである。まず、チタンにパラジウムを0.05%以上添加すると塩酸、硫酸等の非酸化性酸中における耐食性が改善されることを明らかにし、経済性を考慮するときは少なくとも0.1%以上の添加が有効であるとした。また、チタンは塩化物水溶液中で極めて優れた耐食性を示し、オーステナイトステンレス鋼に見られるような孔食あるいは応力腐食割れを起こすことはないが、高温高濃度の塩化物水溶液中においては細隙腐食が生ずる。しかし、この場合にチタン・パラジウム(>0.0015%)合金が有効であることを認めている。チタンは硝酸中では不働態となり強いが、高濃度の熱硝酸中では、チタンイオンがなければ、かなり激しい腐食が生ずることを認め、これに対してはタンタルを1~8%を含む合金とすると耐食性が改善されることを見出している。さらに、指摘できた著るしい特徴は、チタンは冷間加工ならびに熱処理によっても耐食性にあまり影響をうけないことである。溶接部では溶着金属お

よび熱影響部が母材より若干腐食され易くなるが、元来母材が腐食されない環境でこの部分だけが侵されるというようなことはないものとしている。

第2章はチタンが電池作用を受けている場合の腐食挙動を明らかにしたものである。化学装置の構成材料としてチタンが使われる際他の金属と組み合わせるか、あるいは接触する場合が多い。このような条件では腐食環境との接触面で局部電池を生じこれが短絡された形で腐食が進行するものと考えられている。この際の腐食挙動を追求することは実用的にみても重要である。本章では、チタンとステンレス鋼、銅およびジルコニウムとを組合わせて腐食環境に接触せしめて電池を形成し、これを短絡した場合のチタンの挙動を電気化学的な立場から観察している。その結果 (i) ステンレス鋼との組み合わせの場合、チタンは陽極的に分極されて不動態となり、単独の場合より腐食は抑えられると解釈される、(ii) 銅との組み合わせの場合、自然通気状態では上記と変わらない。これは溶出銅イオンがチタンを酸化して不動態化するものと判断される。窒素を環境に吹き込み酸素を追い出すと腐食が大きくなる。これはチタンは陽極的に分極されるが、不動態が出来るほどにはならないので、却って溶出が大きくなると推定される、(iii) 非酸化性酸水溶液中でジルコニウムと組み合わせた場合、ジルコニウムの面積がチタンのそれと同等あるいは少し大きい程度ならばチタンの腐食はやや促進されるが、小さい場合は変化なく、相当大きい面積の場合には抑制される。そしてこのことをジルコニウムの陰極としての分極特性とチタンの陽極としての分極特性を組み合わせで説明している。すなわち小面積のジルコニウムでは陰分極が大きいために電池に流れる電流とりもおさず腐食促進効果は小さい。大きければ逆にチタンの方の陽分極が大きくなり不動態になり易い。同等あるいは少し大きい程度の面積ではチタンの陽分極は余り大きくならず、不動態形成は不安定でむしろチタンのイオン化が促進されるためである。

第3章はチタンおよびチタン合金の腐食挙動に及ぼすチタンイオンならびに溶存酸素の影響について研究し、チタンの不動態形成の機構を明らかにしてチタンのもつ耐食性の本質を求めたものである。すなわち種々の環境下でチタンを陽分極して電流・電位関係をポテンシオスタットを用いて観測して、自然電位、不動態化電位 (E_P)、Flade 電位 (不動態が活性化し始める電位 E_F) を決定し電位の活性域、不動態域を明らかにした。その結果次のことを明らかにしている。(i) 溶存酸素を除いた還元性酸水溶液中における E_P , E_F は水素イオンならびに塩素イオンの濃度が大きいほど貴な方向にずれるため、不動態域は狭くなり、かつ不動態化し難くなる。(ii) 食塩水溶液中での E_P は、60°C、水素イオン濃度 0.1 mol/l 以下では塩素イオン濃度増大とともにその対数と直線関係をもって貴方向に変化する。(iii) 一般に酸溶液中では E_P , E_F はともに pH 増大につれ、直線関係で卑方向に変わる。(iv) 上記(i)(ii)(iii)の E_P , E_F の値は、不動態の原因と考えられる表面のチタン酸化物と水素イオン、チタンあるいはチタンイオンの間で生ずる平衡関係から説明できるものである。(v) 以上のことはチタン・パラジウム合金についても同様に観察でき、同じ解釈で理解できる。(vi) チタン・パラジウム合金がとくに溶存酸素がない還元性酸水溶液に対して強い耐食性を示すのは、腐食に際して陰極部として作用するパラジウムの水素過電圧が小さいために陽極部となるチタンと混成して生ずる合金の電位が貴な値となり、チタンの不動態域に落着き易いによるものである。

最後に本編3章の内容をまとめて総括としている。

第2編は化学工業用耐食材料としてチタンを用いる場合の諸問題、とくに塩素ガス、高温高濃度塩化物水溶液および高温の硝酸による腐食とその対策について論じている。

まず第1章は塩素ガスによる腐食とその対策について研究したものである。チタンは湿った塩素ガスならびに塩素水には実用金属のうちで最も優れた耐食性を有すると云われているが、乾燥塩素ガス中ではあたかも燃焼するように急激な反応を起こす。著者は水分含有量が極めて重要な因子であると見て研究し、従来0.013%（重量以下同様）が限界値とされていたのに対し、精密な測定の結果明らかに0.06%とすべきであるとの結論を得ている。実用プラントに対しては、この結果を基礎に置き、ガス組成の不均一性を考慮して0.1%に限界値を設定し管理して腐食は全然起こらないことを認めている。

ついで第2章においては高温高濃度の塩化物水溶液を対象として研究している。チタンの不働態は通常の塩化物水溶液において安定で耐食性があり、ステンレス鋼の場合に見られる孔食あるいは応力腐食割れを起こすことはないとされている。しかし、塩化物濃度が大きくかつ温度が高い場合を検討したところ、塩素イオンおよび水素イオン濃度が高いほど不働態域が狭く、さらにその不働態は不安定となり、温度が高くなると反応速度が増加するために腐食が激しくなったことを認めている。たとえば、酸性の33%塩化アルミニウム水溶液中の激しい全面腐食、中性の61%塩化カルシウム水溶液および86%塩化亜鉛水溶液中の孔食、42%塩化マグネシウム水溶液および44%塩化アンモニウム水溶液中で2枚の重ねたチタン板の間あるいはチタンとテフロンとの間に見られるいわゆる細隙腐食が発生するなど実用面で極めて警戒すべき多くの腐食現象を見出している。とくに最後の細隙腐食については酸素濃淡電池が生成して酸素が少なくなる細隙部が活性化されるためであることを明らかにしている。そしてこれらの条件下では第1編において検討したチタンパラジウム合金の使用が実用的に極めて有効であることを確認している。

第3章では高温の硝酸による腐食問題を取り上げている。まず沸騰硝酸中においてチタンは不働態化はされるが、硝酸の濃度が高いほど不働態被膜の溶解速度は大きく、したがって腐食速度が大きくなるが、一方腐食は微量のチタンイオンによって抑制されるので、実装置においては多くの場合材料として普通満足に利用できることを認めている。しかし、濃厚な硝酸蒸気が凝縮する部分は、たとえば120°C附近で1mm/y程度の腐食を受ける場合があると警告している。またチタン・タンタル合金の場合には、不働態被膜の溶解が抑制されるため耐食性が改善されることを見出している。

最後に本第2編3章の内容をまとめて総括としている。

第3編は本論文全体をまとめて結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

金属チタンの工業的製造法が確立されたのは1948年であるが、当初主としてアメリカ合衆国において航空機材料として開発された。耐食性が優れていることが言われてはいたが、化学工業材料として実用され始めたのは漸く1957年頃からであり、本格的な航空機産業を持っていなかったわが国において化学工業材料としての開発は極めて積極的に進められ、この方面の需要は最近では年率600トンを超えるに至っている。

しかし新しい金属が化学工業材料として大規模に使用されるに至るまでの技術的問題としては、溶接

成形などの加工法が確立され、耐食性が優れていることが各種の実験の化学装置内で実証される必要があった。すなわち、実験的耐食データからは予期されない現場の腐食問題に遭遇する場合もあり、その原因を基礎的に解明し、適切な対策を立てて行くことにより、実績を積み重ねて行かなければならないのである。この意味でチタンは全く新しい金属であった。

著者は金属チタンの耐食性について電気化学的ないしは物理化学的な立場から基礎的に研究し、腐食に関する観察結果を集積するにとどまらず、その過程を深く解析して機構を明らかにし、それに基づいて金属チタンを耐食材料として実用的に有効に活用する上の重要な資料を得たのである。

これらの結果を3編にまとめているが、まず第1編はチタンの耐食性が優れているのはその不動態のためであると考え、不動態生起の条件ならびにその被膜の安定性に及ぼす条件を基礎的、とくに電気化学的な方法によって明らかにしている。すなわち、チタンならびにその合金の塩化物水溶液、硝酸中での腐食挙動をステンレス鋼と比較しながら観察し、また熱処理、加工などの影響をしらべ、ステンレス鋼との比較を考え合わせその不動態の性質を定性的に把握している。さらにステンレス鋼、銅およびジルコニウムとチタンとを電子電導体で接続して形成される電池を短絡した場合ならびにチタンイオン、酸素共存の際の挙動を詳細に解明して、不動態生起が腐食抑制の必須条件であることを確認した。ついで、電気化学的な測定を活用して多くの測定結果を得、上記の定性的あるいは半定量的観察を基礎として、熱力学的な計算を合わせ考慮して、不動態生起の条件ならびに不動態被膜の電気化学的物性に関し多くの知見を得ている。

ついで第2編では、第1編で得た結果を基にして実用上の腐食の諸問題に対しその対策の方法を考察し、実地に適用し確認した結果をまとめている。塩素ガス中の腐食には優れた性質を示すが、そのためには水分含有が必須条件であることを確認し、しかも従来の限界値0.013%は危険で、0.06%は絶対必要であり、実用の際にはガス組成の不均一を考慮した安全率をみて限界値0.1%を設定している。ついで塩化物水溶液とくに高温高濃度に対してチタンの利用を試み、第1編の結果を基礎にして種々工夫を加え、このような場合チタン・パラジウム合金の使用は極めて有効であることを認め、しかも学問的な解釈を充分に与えている。さらに硝酸に対してはチタンの耐食性はよいが、濃厚な硝酸蒸気が凝縮する部分ではかなりの腐食をまねくことを見出し、実用的に使用する上の警告をあたえた。そしてこのような場合にはチタン・タンタル合金が有効であるとしている。

第3編に以上の結果をまとめて結論としている。

以上要するに、この論文は金属チタンを化学工業材料として開発するに当り、耐食性の本質的因子である不動態被膜の電気化学的物性ならびにその生起の条件を基礎的に解明し、それらの結果を実用プラントに適用する際に新たに出現する諸問題を学問的に解決しつつ、実際に役立つ資料を提供している。学術上にも工業上にも寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。