

# 硝酸浸漬後における非鉄金属材料表面の調査

1997年12月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 硝酸浸漬後における非鉄金属材料表面の調査

川野邊一則\*\* 竹内 正行\*

大橋 和夫\* 武田誠一郎\*

### 要 旨

- (目的) 硝酸溶液中に浸漬した非鉄金属材料 (Ti, Ti-5Ta, Zr) の表面状態および酸化皮膜を調査する。
- (方法) 3 M硝酸および $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸溶液中にTi, Ti-5TaおよびZrを沸騰96時間浸漬し, SEMによる表面状態の観察およびXPSによる酸化皮膜の調査を行った。
- (結果) (1) 3 M硝酸および $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸溶液中に96時間浸漬したTi, Ti-5TaおよびZrの表面状態は, 試験前の研磨痕が確認された。しかし, 3 M硝酸で行った試験のTi, Ti-5Ta表面は, 若干腐食による肌荒れが認められた。
- (2) いずれの試験条件においても, Tiの酸化皮膜は,  $\text{TiO}_2$ , Ti-5Taの酸化皮膜は,  $\text{TiO}_2$ と若干の $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , Zrの酸化皮膜は,  $\text{ZrO}_2$ であった。また, 若干O-H結合の水酸化物が含まれていると考えられる。
- (3) いずれの試験条件においても, TiおよびTi-5Ta最表面酸化皮膜は,  $\text{TiO}_2$ と $\text{Ti}_2\text{O}_3$ で構成され, その割合は,  $\text{TiO}_2$ の方が多いことが分かった。
- (4) 3 M硝酸で行った試験のTiおよびTi-5Taの腐食速度は,  $\text{Cr}^{6+}$ 添加試験と比べて若干大きく, 酸化皮膜の厚さは約800 Åから900 Åと推定される。また,  $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸で行った試験の腐食速度は小さく, 酸化皮膜の厚さも薄く約140 Åと推定される。一方, Zrは, ほとんど腐食せず酸化皮膜の厚さは約220 Åと推定される。
- (結論) 3 M硝酸で行った試験のTiおよびTi-5Taの表面状態は, 腐食により若干肌荒れし, 酸化皮膜は厚く成長することが分かった。 $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸で行った試験のTiおよびTi-5Taの腐食速度は小さく, 酸化皮膜は薄いことが分かった。Zrの酸化皮膜はいずれの試験においても,  $\text{ZrO}_2$ で優れた耐食性を示した。

---

\* : 再処理技術開発部 機器材料開発室

\*\* : 常陽産業 株式会社

目 次

1. 緒 言	1
2. 方 法	2
2. 1 浸漬腐食試験	2
2. 2 電気化学試験	3
3. 結 果	5
3. 1 表面SEM像	5
3. 2 腐食速度	5
3. 3 表面酸化皮膜	5
3. 4 腐食電位	6
3. 5 分極曲線	6
4. 考 察	8
4. 1 非鉄金属の腐食挙動	8
4. 2 非鉄金属の表面酸化皮膜	8
4. 3 腐食挙動と酸化皮膜性状の関係	9
5. 結 言	11
参考文献	12

## 1. 緒 言

硝酸溶液を用いる使用済核燃料再処理プロセス（Purex法）では、酸化性金属イオンが多量に含まれる環境で耐食性に優れた装置材料が必要である。従来の装置材料には、オーステナイト系ステンレス鋼が用いられてきたが、酸化性金属イオンが多量に含まれる硝酸環境では、ステンレス鋼にとって厳しい腐食環境の部分もあるため、優れた耐食性が期待できるチタンやチタン合金、ジルコニウム等の非鉄金属材料の適用が進められている。

酸化性金属イオンを含む硝酸溶液に対して非鉄金属（Ti, Ti-5Ta, Zr）が優れた耐食性を示す理由として、この環境において不働態領域にあり、材料表面に熱力学的に安定で緻密な不働態皮膜が形成されるためと考えられる<sup>1)2)</sup>。しかし、Ti, Ti-5TaおよびZr表面に形成される酸化皮膜の性状については、不明な点が多い。

本試験では、3M硝酸および酸化性金属イオン（ $\text{Cr}^{6+}$ ）添加3M硝酸溶液中に、Ti, Ti-5TaおよびZrを浸漬し、表面状態および酸化皮膜の結合状態、深さ方向の分布を調査した。また、あわせて電気化学特性を調査したので、その結果について報告する。

## 2 方 法

## 2.1 浸漬腐食試験

## 2.1.1 供試材

試験に用いた供試材は、非鉄金属のR-Ti（以下、Ti）、R-Ti-5Ta（以下、Ti-5Ta）、Zr（ASTM-R60702）を用いた。詳細な化学成分を表2-1に示す。

本試験に用いた試験片は、上記の供試材より寸法を10mm角、2mm厚で表面を400番エメリー紙により湿式研磨し、アセトン脱脂、洗浄を行い、試験に供した。

## 2.1.2 試験溶液

本試験で用いた試験溶液は、再処理装置材料として非鉄金属材料が適用される環境に相当する組成を選定した。試験溶液の液組成および使用試薬を表2-2に示す。

## 2.1.3 装置および条件

浸漬腐食試験に用いた装置の概略を図2-1に示す。試験装置は、パイレックスガラス製の浸漬フラスコを用い、試験溶液を入れ試験片ホルダーに設置した試験片をセットし、マントルヒータで加熱沸騰させ浸漬腐食試験を行った。

試験条件は、各試験片を試験溶液中に浸漬させ、沸騰開始から沸騰終了までを浸漬時間とし、96時間行った。詳細な試験条件を表2-3に示す。

## 2.1.4 評 価

## (1) 表面SEM観察

浸漬腐食試験後のTi、Ti-5TaおよびZr表面をSEM（走査型電子顕微鏡：S-3200N型（株）日立製作所製）にて、加速電圧25KV、二次電子像により表面状態を観察し写真撮影した。

## (2) 腐食速度の算出

浸漬腐食試験後の試験片を、電子天秤（AE240 トラ-社製）で0.01mgオーダー読み取りで重量測定を行った。腐食速度は以下の式により算出した。

$$\text{腐食速度}(\text{g}/\text{m}^2\text{h}) = \frac{(\text{試験前の重量}(\text{g}) - \text{浸漬後の重量}(\text{g})) \times 1000000}{\text{表面積}(\text{mm}^2) \times \text{浸漬時間}(\text{h})}$$

## (3) 表面酸化皮膜の分析

浸漬腐食試験後の試験片をXPS（X線光電子分光法：ESCA5600ci型 Perkin Elmer社製）にて、加速電圧15KV、400W、アルミK $\alpha$ 軟X線源を照射し、成分組成および結合状態を分析した。各電子の結合エネルギーは、汚染カーボン（C1s）電子のスペクトルのピークを285.0eVとして帯電によるピークシフトの補正を行い、得られたスペクトルはスムージング、バックグラウンド成分の除去を行った。さらに、スパッタリングにより深さ方向の分布状態を分析し、同時に酸化皮膜の膜厚を測定した。酸化皮膜の膜厚は、標準試料のTiO $_2$ およびZrO $_2$ のスパッタ速度より換算した。

## 2.2 電気化学試験

### 2.2.1 供試材

電気化学試験に用いた供試材は、浸漬腐食試験と同様のTi、Ti-5TaおよびZrを用いた。供試材の化学成分を表2-1に示す。

試験電極は、供試材より図2-2に示す形状に機械加工し、試験電極表面を400番エメリー紙による湿式研磨を行い、アセトン脱脂で洗浄後、試験に供した。

### 2.2.2 試験溶液

電気化学試験に用いた試験溶液は、浸漬腐食試験と同様のものに加えて、ステンレス鋼等の腐食生成物である金属イオンのFeおよびNiとした。試験溶液組成および使用試薬を表2-4に示す。

### 2.2.3 装置および条件

電気化学試験に用いた装置の概略を図2-3に示す。電気化学試験の装置は、マントルヒータ、試験セル、液絡管、中間セル、塩橋、参照セル、コンデンサ等より構成され、試験セル内に、試験電極とPt対極を、参照セル内に、参照電極を挿入した。試験セルおよび中間セルには、試験溶液を入れ、参照セルには、飽和KCl溶液を入れた。また、塩橋は、ガラスフィルタで仕切られており、参照セル側にKClを含む寒天を充填した。参照電極には、飽和甘こう電極（SCE(Saturated Calomel Electrode)）を用いた。この状態で、マントルヒータにより試験溶液を加熱して、電気化学試験（腐食電位の測定、分極曲線の測定）を行った。なお、沸騰によって発生した硝酸蒸気は、試験セル上部に取り付けてあるコンデンサ内で冷却凝縮され、試験セル内に回収される。

腐食電位および分極曲線測定に用いた主な測定装置類の仕様を以下に示す。

- (1) エレクトロメータ : HE-104 (北斗電工(株)製)
- (2) ファンクション・ジェネレータ : HB-105 //
- (3) ポテンショスタット : HA501G //
- (4) パソコン : PC-9801BX2 (日本電気(株)製)
- (5) ハイブリットレコーダ : HR1300 (横河電気(株)製)

腐食電位の測定は、Ti、Ti-5TaおよびZrの腐食電位を室温から沸騰後、電位が安定するまで連続でチャート紙に記録測定を行った。試験結果では、測定開始から約6時間までに安定していることから約6時間後の最終測定腐食電位を腐食電位とした。分極曲線の測定は、腐食電位の測定に引き続き、各試験電極毎にカソード分極曲線を測定し、次に再び腐食電位測定状態にし、電位が腐食電位測定終了時の電位に復帰したことを確認してからアノード分極曲線の測定を行った。

試験条件および測定条件を表2-5に示す。

### 3. 結果

#### 3.1 表面SEM像

3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸溶液中に96時間浸漬腐食試験した後のTi, Ti-5Ta, Zrの表面SEM像を図3-1に示す。

Ti, Ti-5Ta, Zrの表面は、いずれの試験片も浸漬前の研磨痕が確認できた。しかし、3M硝酸中で試験を行った場合のTiおよびTi-5Ta表面は、若干肌荒れが認められた。

#### 3.2 腐食速度

3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸溶液中に96時間浸漬したTi, Ti-5Ta, Zrの浸漬腐食試験結果を表3-1に示す。また、各試験後のTi, Ti-5Ta, Zrの腐食速度を図3-2に示す。

表3-1に示すように、3M硝酸試験後のTiおよびTi-5Taの腐食速度は、Tiで0.048g/m<sup>2</sup>h, Ti-5Taで0.016g/m<sup>2</sup>hであった。Cr<sup>6+</sup>添加試験では、腐食速度が0.01g/m<sup>2</sup>h以下であった。Zrは、いずれの試験においても腐食速度は0g/m<sup>2</sup>hであり優れた耐食性を示した。

#### 3.3 表面酸化皮膜

3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸環境中での96時間浸漬試験後のTi, Ti-5Ta, Zr表面の成分組成を図3-3から図3-5に示す。成分組成の結果から表面皮膜の主成分ごとのスペクトルを図3-6から図3-11に示す。さらに、Ti, Ti-5Ta表面のTi2pスペクトル波形分離を図3-12から図3-13, 酸化皮膜の割合を図3-14から図3-15に示す。

まず、Ti表面の酸化皮膜成分組成(図3-3)は、いずれの試験後においてもXPSスペクトルのTi, Oピークとオージェピーク(Ti-LMM, O-KLL)であった。Ti-5Ta表面の酸化皮膜成分組成(図3-4)は、いずれの試験後においてもTi, O, Taピークとオージェピークであった。Zr表面の酸化皮膜成分組成(図3-5)は、いずれの試験後においてもZr, Oピークとオージェピークであった。

Ti, Ti-5Ta, Zr最表面の結合状態は、図3-6から図3-11に示すように、3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加試験後のいずれにおいてもTi最表面はTiO<sub>2</sub>であり、Ti-5Ta最表面はTiO<sub>2</sub>と若干のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Zr最表面はZrO<sub>2</sub>であった。また、いずれの試験片においてもO1sスペク

トルは、スペクトルの幅が若干広くO-Hの水酸化物が含まれていると考えられる。

図3-12から図3-13に示すTi2pスペクトル波形分離の結果、3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸試験後のいずれにおいてもTi、Ti-5Ta最表面のTi酸化皮膜は、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で構成されていることが分かった。Ti酸化皮膜の割合を図3-14から図3-15に示すように、3M硝酸とCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸試験後のTiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合を比較した場合、TiおよびTi-5Taともに、Cr<sup>6+</sup>添加試験でTiO<sub>2</sub>の割合が約80%、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は約20%であった。これに対して、3M硝酸試験ではTiO<sub>2</sub>が約65~75%、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が約25~35%であることが分かった。

つぎに、Ti、Ti-5Ta、Zr表面皮膜の深さ方向分析結果を図3-16から図3-18に示す。また、深さ方向に対する各スペクトル分布を図3-19から図3-24に示す。さらにTi、Ti-5Ta、Zr表面皮膜の膜厚を図3-25に示す。

TiおよびTi-5Ta表面皮膜の深さ方向分析結果を比較した場合、3M硝酸試験後のTiおよびTi-5Ta表面皮膜（図3-16、図3-17）の酸素は、スパッタ時間を長くしても酸素濃度の低下が緩やかなのに対して、Cr<sup>6+</sup>添加試験後の酸素濃度は、スパッタ時間と共に急激に低下した。この時のTiおよびTi-5Taの膜厚（図3-25）は、3M硝酸試験後のTiで約800 Å（約80nm）、Ti-5Taで約900 Å（約90nm）と推定される。Cr<sup>6+</sup>添加試験後では、Ti、Ti-5Taいずれも約140 Å（約14nm）と推定される。深さ方向に対するTi2pスペクトルの分布は、Ti（図3-19）およびTi-5Ta（図3-21）いずれも3M硝酸試験後で最表面はTiO<sub>2</sub>であり、内部はスペクトルの幅が広くTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO等で構成され、さらにこの状態で膜厚は厚く存在していることが分かった。一方、Zr（図3-18）は、3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加試験後とも同様の傾向を示し、膜厚は約220 Å（約22nm）と推定される。

PNC TN8410 97-433

### 3.4 腐食電位

各試験後のTi、Ti-5Ta、Zrの腐食電位を表3-2に示す。また、腐食電位の経時変化を図3-26から図3-28に示す。

表3-2に示すように、3M硝酸試験のTi、Ti-5Ta、Zrの腐食電位より高い電位を示した金属イオンは、Cr<sup>6+</sup>、Fe<sup>3+</sup>であった。一方、Ni<sup>2+</sup>添加試験のTiおよびTi-5Taの腐食電位は、3M硝酸試験より低い電位を示した。

### 3.5 分極曲線

各試験後のTi、Ti-5Ta、Zrの分極曲線測定結果を図3-29から図3-31に示す。

TiおよびTi-5Taの分極曲線（図3-29，図3-30）の結果，いずれの試験においても不働態を示すことがわかるが，不働態保持電流密度は，添加金属イオンの $\text{Cr}^{6+} < \text{Fe}^{3+} \ll \text{Ni}^{2+}$  ≒ 純 $\text{HNO}_3$ の順に大きくなることが分かった。 $\text{Ni}^{2+}$ および純 $\text{HNO}_3$ 試験のTiおよびTi-5Taは，不働態保持電流密度が若干大きいことからやや耐食性が劣るものと考えられる。Zrは，いずれの試験においても，不働態保持電流密度の値は小さく，アノード分極曲線の電流密度の上昇の傾きは緩やかであることから，優れた耐食性を示すことが分かった。

## 4. 考 察

## 4.1 非鉄金属の腐食挙動

本試験の結果、3 M硝酸溶液中に浸漬したTiおよびTi-5Taの腐食速度は若干大きな値を示した。また、アノード分極曲線の結果、不働態を示すことが分かるが、不働態保持電流密度は大きな値を示した。Ti系材料の腐食速度は、高温高濃度硝酸溶液で絶えず液が更新される場合には、比較的大きな値を示し、液更新しない場合は自己溶出イオンにより腐食速度は小さくなることが知られている<sup>3)</sup>。本項では、96時間浸漬と比較的短時間であったため自己溶出イオンにより防食されるところまでは至らず、TiおよびTi-5Taの腐食速度が若干大きな値を示したものと考えられる。一方、Cr<sup>6+</sup>添加試験では、TiおよびTi-5Taの腐食速度は小さく優れた耐食性を示した。これは分極曲線の結果からも分かるように、Cr<sup>6+</sup>の添加により腐食電位は貴側に移行するとともに不働態保持電流密度が小さくなるためと考えられる。また、硝酸溶液中に酸化還元電位の高い金属イオンのCe<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>等が添加されると優れた耐食性を示す<sup>3)</sup>ことが知られている。

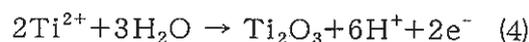
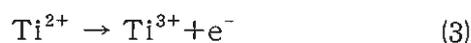
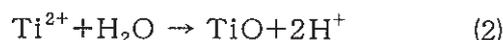
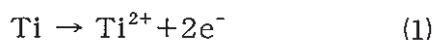
Zrの腐食速度は3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3 M硝酸試験とも小さな値を示した。Zrは硝酸溶液中で広い不働態領域を有し、酸化還元電位の高い金属イオンが添加されても非常に優れた耐食性を示す<sup>4)</sup>ことから、Zrは優れた耐食性を示したものと考えられる。

## 4.2 非鉄金属の表面酸化皮膜

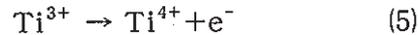
硝酸溶液中における非鉄金属材料は、高電位下で耐食性に優れた酸化皮膜を生成することが知られている<sup>3)</sup>。これら酸化皮膜の生成について考察を加える。

TiおよびTi-5Ta最表面の酸化皮膜は、3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3 M硝酸溶液のいずれにおいてもTiO<sub>2</sub>であった。深さ方向の分析結果、3 M硝酸試験後のTi2pスペクトル分布は、最表面でTiO<sub>2</sub>、内部はTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO等で構成され、皮膜厚さは厚く成長していた。TiO<sub>2</sub>の酸化皮膜は、熱力学的に緻密で安定している。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTiOの低級チタン酸化皮膜は、TiO<sub>2</sub>と比べて耐食性に劣ると言われている<sup>3)</sup>。

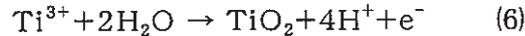
3 M硝酸溶液中におけるTi (Ti-5Ta) の腐食反応は、



で表され、 $Ti^{3+}$ が蓄積され、ある濃度以上になると

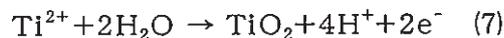


の反応が進行し溶液中に $Ti^{4+}$ が生成する。この反応は



でTi表面に $TiO_2$ として生成すると考えられる。このように3M硝酸溶液中に浸漬したTiおよびTi-5Taは、(1)式から(6)式の順に反応するため酸化皮膜は、厚く成長したのと考えられる。

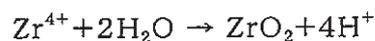
一方、 $Cr^{6+}$ を添加した3M硝酸溶液中にTi(Ti-5Ta)を浸漬すると、まず(1)に従って $Ti^{2+}$ が微量溶出するが、この $Ti^{2+}$ は $Cr^{6+}$ で酸化され



となり $TiO_2$ がTi(Ti-5Ta)の腐食を保護するものと考えられる。このように $Cr^{6+}$ が存在すれば $Ti^{2+}$ が微量でも $TiO_2$ が生成するので、その時点で(1)式の反応が抑制されるため酸化皮膜は、厚く成長しないものと考えられる。

Zrの酸化皮膜は、硝酸溶液中に $Cr^{6+}$ の有無に関係なく $ZrO_2$ であり、酸化皮膜の膜厚も大きな差は認められなかった。藤井ら<sup>5)</sup>のAES(オージェ電子分光法)による深さ方向の解析結果、膜厚に差はなく優れた耐食性を示すと言われている。この酸化皮膜( $ZrO_2$ )は、化学的に安定しているためと考えられる。

Zrの腐食反応は、3M硝酸および $Cr^{6+}$ 添加3M硝酸溶液中に浸漬すると、微量の $Zr^{4+}$ が生成され、この $Zr^{4+}$ は、



によりZr表面に $ZrO_2$ が生成されるものと考えられる。

#### 4.3 腐食挙動と表面酸化皮膜の関係

本項では、溶液環境の違いによって、腐食速度および皮膜の厚さに大きく違いが認められたTi系材料について、その腐食挙動と酸化皮膜性状の関係について言及する。

本試験の結果から3M硝酸と $Cr^{6+}$ 添加硝酸環境を比較した場合、腐食抵抗性が高い $Cr^{6+}$ 添加環境<sup>6)</sup>で、浸漬したTiおよびTi-5Ta表面に形成される酸化皮膜の厚さはより薄い傾向が得られた。このように相対的に薄い皮膜で、高い腐食抵抗性が示された要因については、酸化皮膜組成に関係があるものと考えられる。

図3-14に示したTi酸化皮膜組成を両溶液環境で比較した結果から、酸化皮膜の成分は

TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で構成されているものの、この割合が両環境で若干異なっている。すなわち、Cr<sup>6+</sup>添加環境ではTi酸化物でも、より高級酸化物で腐食抵抗性の高いTiO<sub>2</sub>の割合が多いため、結果的に皮膜全体の腐食抵抗性が向上し、腐食速度の低下に寄与しているものと考えられる。以上のことから、本比較においては、酸化皮膜の厚さよりも酸化皮膜組成に腐食抵抗性が支配されているものと考えられる。

また、腐食電位の経時変化の結果から両環境においては、腐食電位の安定時間は異なり酸化皮膜の形成速度に大きく違いがあるものと考えられ、より酸化的なCr<sup>6+</sup>添加環境では、材料表面でより速やかにTiO<sub>2</sub>膜まで酸化が進行するため、結果的に薄く、緻密な高級酸化皮膜が形成されるものと考えられる。

## 5. 結 言

硝酸溶液中に浸漬した非鉄金属 (Ti, Ti-5Ta, Zr) 表面の表面状態および表面酸化皮膜の調査, 電気化学的特性を調査することを目的に試験を行った。以下に, 得られた結果について述べる。

- (1) 3 M硝酸および $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸溶液中に96時間浸漬したTi, Ti-5TaおよびZrの表面状態は, 試験前の研磨痕が確認され, 優れた耐食性を示した。しかし, 3 M硝酸で行った試験のTi, Ti-5Ta表面は, 若干腐食による肌荒れが認められた。
- (2) 3 M硝酸および $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸溶液中に96時間浸漬したTi, Ti-5TaおよびZrの表面酸化皮膜の分析結果, 以下のことが分かった。
  - ① いずれの試験においても, Ti最表面の皮膜は $\text{TiO}_2$ , Ti-5Ta最表面は $\text{TiO}_2$ と若干の $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , Zr最表面は $\text{ZrO}_2$ であった。また, 若干O-Hの水酸化物が含まれていると考えられる。
  - ② TiおよびTi-5Ta表面酸化皮膜の $\text{Ti}2p$ スペクトルを波形分離した結果, 最表面は $\text{TiO}_2$ だけでなく $\text{Ti}_2\text{O}_3$ が多少含まれていることが分かった。
  - ③ TiおよびTi-5Ta表面酸化皮膜の深さ方向分布は, 3 M硝酸試験後で最表面は $\text{TiO}_2$ であり, 内部は $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ 等で構成され, この状態が厚く存在していることが分かった。
  - ④ TiおよびTi-5Ta表面酸化皮膜の膜厚は, 3 M硝酸試験後のTiで約800 Å, Ti-5Taで約900 Åであり,  $\text{Cr}^{6+}$ 添加試験ではTi, Ti-5Taとも約140 Åと推定される。Zr表面酸化皮膜の膜厚は, いずれの試験においても約220 Åと推定される。
- (3) Ti, Ti-5TaおよびZrの3 M硝酸試験の腐食電位より貴側に移行した添加金属イオン種は,  $\text{Cr}^{6+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ であった。一方,  $\text{Ni}^{2+}$ 添加試験のTiおよびTi-5Taの腐食電位は, 3 M硝酸試験より卑側の電位を示した。
- (4) TiおよびTi-5Taの分極曲線の結果, 不働態保持電流密度は硝酸溶液に添加した金属イオンの $\text{Cr}^{6+} < \text{Fe}^{3+} \ll \text{Ni}^{2+} \approx \text{純HNO}_3$ の順に大きくなることが分かった。Zrは, いずれの試験においても不働態保持電流密度が小さいことが分かった。

結論として, 3 M硝酸で行った試験のTiおよびTi-5Ta表面状態は, 腐食により若干肌荒れし, 酸化皮膜は最表面で $\text{TiO}_2$ , 内部に $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ で構成され, 膜厚は厚く成長することが分かった。一方,  $\text{Cr}^{6+}$ 添加3 M硝酸で行った試験のTiおよびTi-5Ta表面状態は, 腐食の形跡は認められず優れた耐食性を示し, 酸化皮膜は $\text{TiO}_2$ で膜厚は薄いことが分かった。Zrは金属イオンの有無に関係なく優れた耐食性を示し, 酸化皮膜は $\text{ZrO}_2$ であることが分かった。

参考文献

- 1) : 永井崇之, 川野邊一則, 加藤利弘, 竹内正行, 武田誠一郎, 田中康正「TiおよびTi-5Taの硝酸中での腐食に与える共存金属イオンの影響」PNC ZN8410 92-196 1992年7月
- 2) : 永井崇之, 竹内正行, 川野邊一則, 加藤利弘, 武田誠一郎, 田中康正「硝酸溶液中におけるTi-5Taの不働態皮膜形成過程 電気化学インピーダンス軌跡による検討」PNC ZN 8410 92-177 1992年6月
- 3) : 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫「硝酸溶液中におけるチタンの耐食性に及ぼす酸化剤の影響」防食技術, 31,769-775(1982)
- 4) : 黛正己, 藤田智成「高酸化性イオンを含む硝酸中でのステンレス鋼およびジルコニウムの腐食挙動」第41回腐食防食討論会講演集, B-103, 127-130(1994)
- 5) : 藤井哲雄ら「沸騰硝酸溶液中におけるバルブメタルの腐食特性」腐食防食, '88C-312
- 6) : 藤井哲雄, 馬場晴雄「沸騰硝酸溶液中におけるTi及びTi合金の分極抵抗と交流インピーダンス測定」腐食防食, '89A-104

表 2 - 1 供試材の化学成分

## (1) T i

		化学成分 (mass%)			
		H	O	N	Fe
R-Ti	規格 Max	0.013	0.20	0.05	0.25
	分析値	0.032	0.073	0.0033	0.063

## (2) T i - 5 T a

		化学成分 (mass%)				
		H	O	N	Fe	Ta
R-Ti-5Ta	規格 Max	0.010	0.15	0.03	0.15	4.0~6.0
	分析値	0.027	0.093	0.0037	0.050	4.8

## (3) Z r

		化学成分 (mass%)						
		H	O	N	C	Fe+Cr	Hf	Hf+Zr
Zr	規格 Max	0.005	0.16	0.025	0.05	0.2	4.5	Min99.2
(ASTM-R60702)	分析値	<0.0005	0.015	0.004	0.02	0.09	0.3	-

表 2 - 2 試験溶液組成および使用試薬

液組成	使用試薬 (特級)
3 M硝酸	金属イオンなし
Cr <sup>6+</sup> 0.1M+ 3 M硝酸	CrO <sub>3</sub> FW:99.99

硝酸は、HNO<sub>3</sub> 60% FW:63.01 特級試薬を使用した。

表 2 - 3 試験条件

項目	条 件
供試材	Ti, Ti-5Ta, Zr
試験溶液	表 2 - 2 参照
溶液温度	沸騰
浸漬時間	96時間
液更新	なし
比液量	25ml/cm <sup>2</sup>
試験片n数	1片

表 2 - 4 試験溶液組成および使用試薬

液組成	使用試薬 (特級)
3 M硝酸	金属イオンなし
$\text{Cr}^{6+}0.1\text{M} + 3\text{M}$ 硝酸	$\text{CrO}_3$ FW:99.99
$\text{Fe}^{3+}0.1\text{M} + 3\text{M}$ 硝酸	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ FW:404.00
$\text{Ni}^{2+}0.1\text{M} + 3\text{M}$ 硝酸	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ FW:290.81

硝酸は、 $\text{HNO}_3$  60% FW:63.01 特級試薬を使用した。

表 2 - 5 電気化学試験測定条件

## (1) 腐食電位測定

項目	条件
試験電極	Ti, Ti-5Ta, Zr
試験溶液	表 2 - 4 参照
溶液温度	沸騰
測定時間	連続約 6 時間

## (2) 分極曲線測定

項目	条件
試験電極	Ti, Ti-5Ta, Zr
試験溶液	表 2 - 4 参照
溶液温度	沸騰
カソード分極掃引範囲	腐食電位より卑側へ-0.4V掃引
アノード分極掃引範囲	腐食電位より1.5V vs SCEまで
掃引速度	50mV/min

表3-1 浸漬腐食試験結果

## (1) 3M硝酸

供試材	刻印No.	表面積(mm <sup>2</sup> )	試験前重量(g)	96h後重量(g)	重量減少量(g)	腐食速度(g/m <sup>2</sup> h)
Ti	C1	323.52	1.01675	1.01526	0.00149	0.04797
Ti-5Ta	D1	286.75	0.95819	0.95776	0.00043	0.01562
Zr	E1	289.60	1.25579	1.25585	-0.00006	0

(2) Cr<sup>6+</sup>0.1M+3M硝酸

供試材	刻印No.	表面積(mm <sup>2</sup> )	試験前重量(g)	96h後重量(g)	重量減少量(g)	腐食速度(g/m <sup>2</sup> h)
Ti	C2	312.95	0.96769	0.96768	0.00002	0.00067
Ti-5Ta	D2	279.40	0.92750	0.92751	-0.00001	0
Zr	E2	287.20	1.28134	1.28137	-0.00003	0

重量減少量がマイナスのものは腐食速度を0として表示する。

表3-2 Ti, Ti-5Ta, Zrの腐食電位

	腐食電位 (V vs SCE)		
	Ti	Ti-5Ta	Zr
3M硝酸	0.160	0.258	0.714
Cr <sup>6+</sup> 0.1M+3M硝酸	1.036	1.040	0.988
Fe <sup>3+</sup> 0.1M+3M硝酸	0.799	0.784	0.816
Ni <sup>2+</sup> 0.1M+3M硝酸	0.053	0.225	0.746

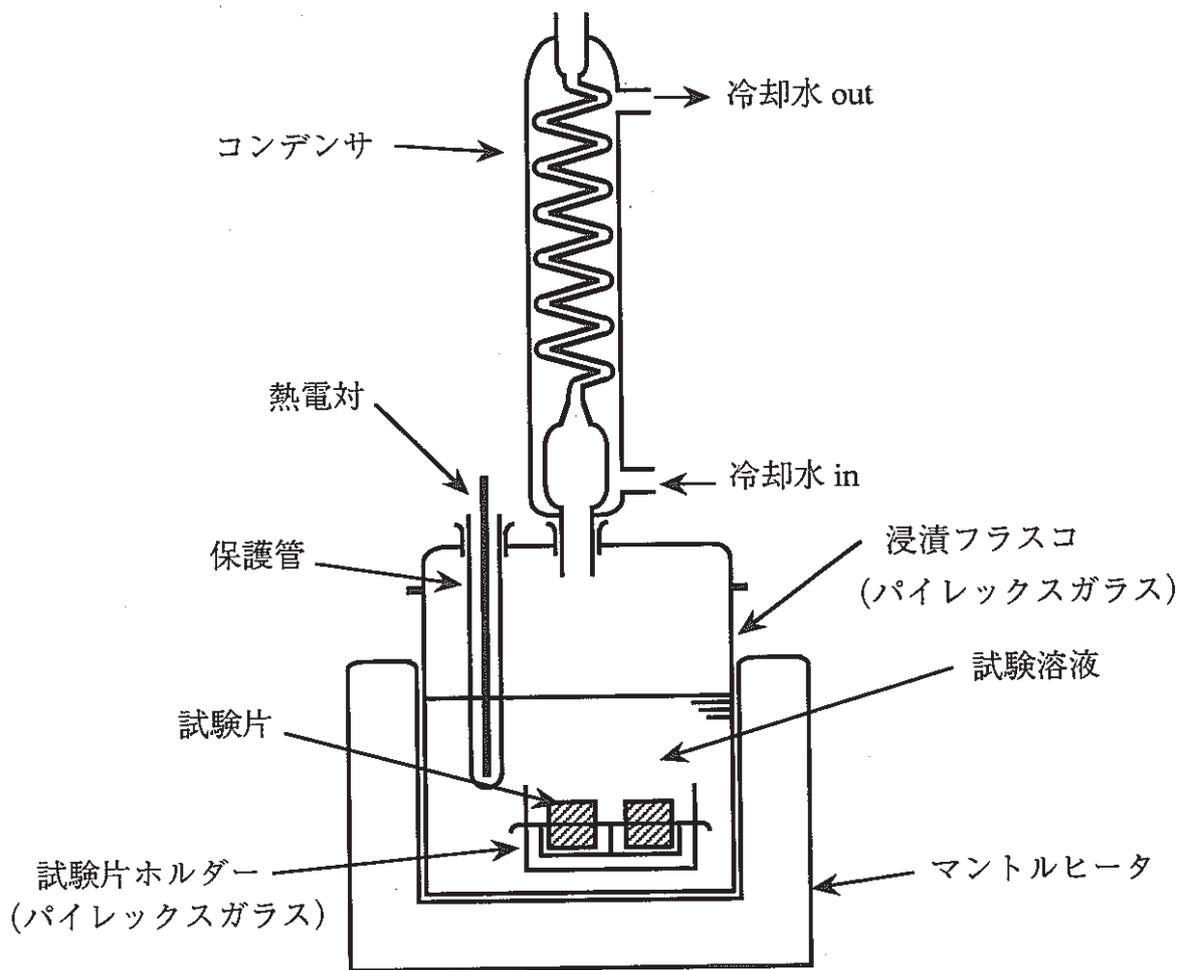


図 2 - 1 浸漬腐食試験装置の概略

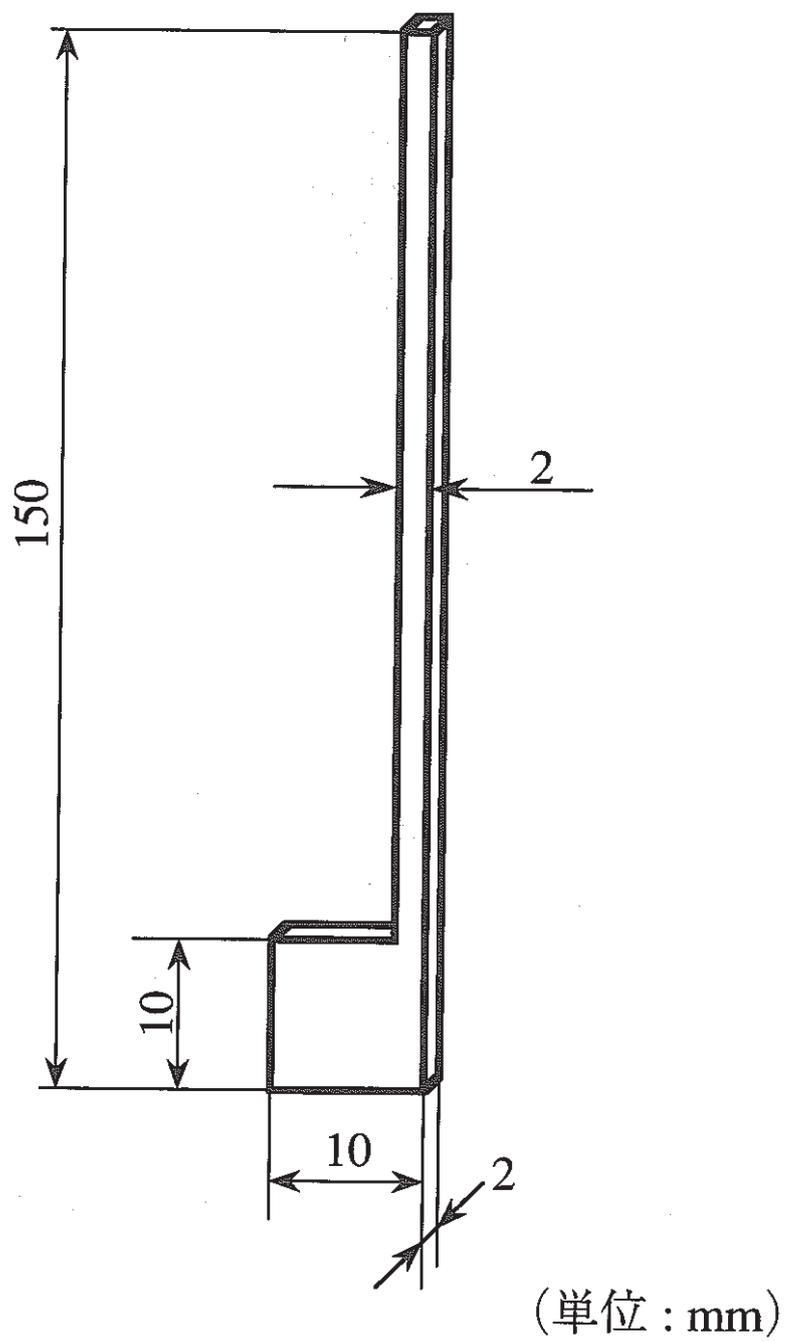


図 2 - 2 試験電極の形状

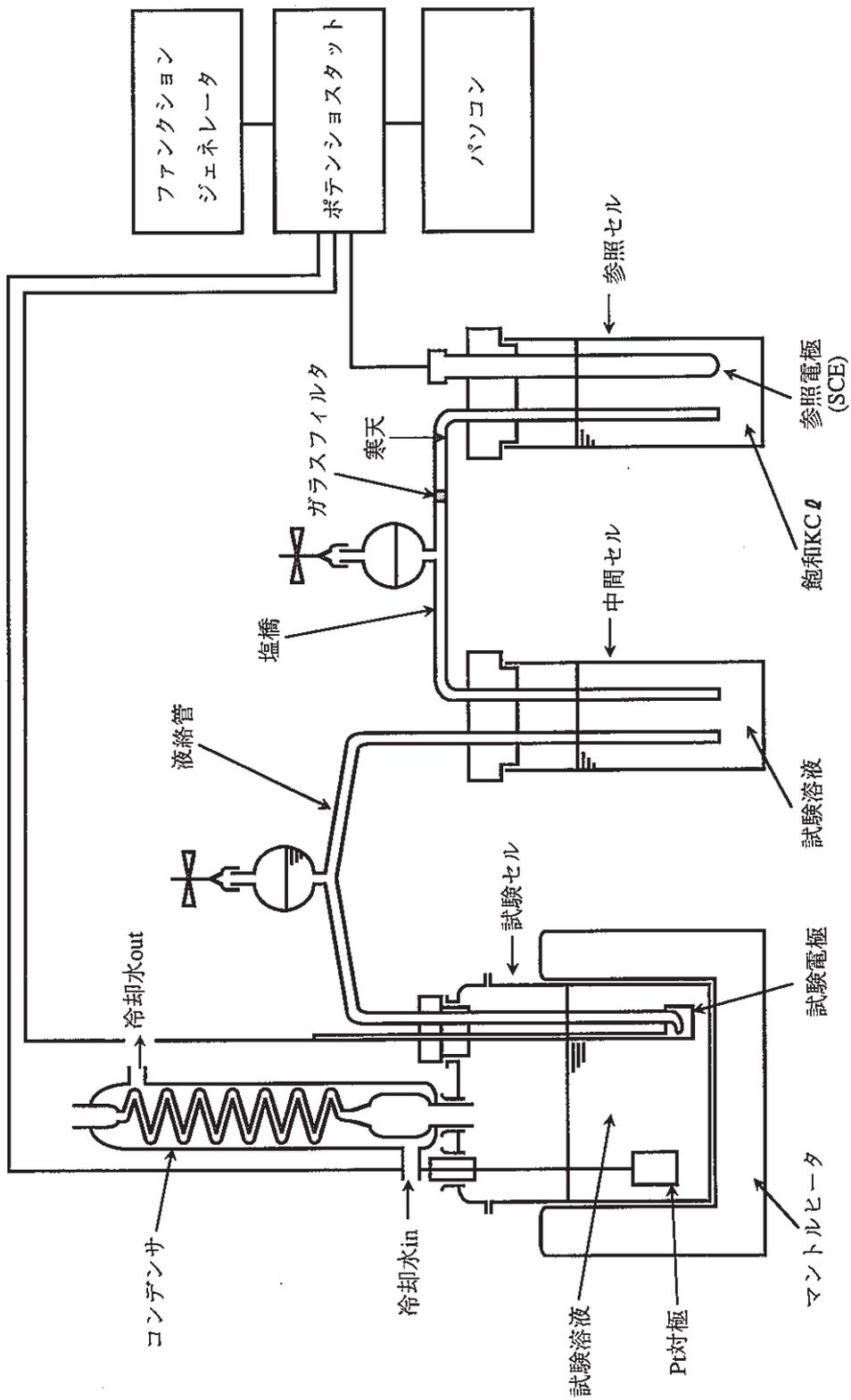


図2-3 電気化学試験装置の概略

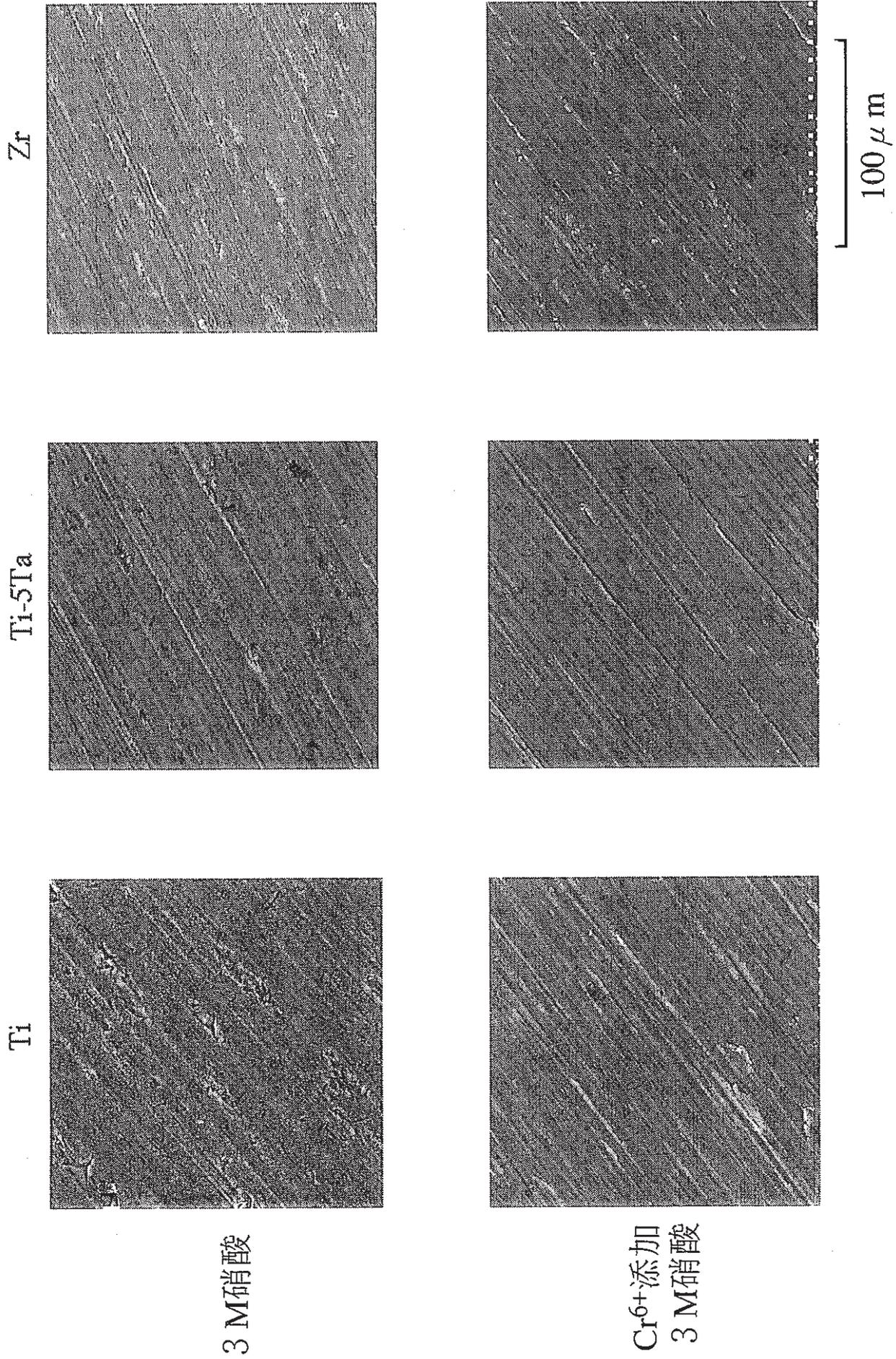


図3-1 Ti, Ti-5Ta, Zrの表面SEM像

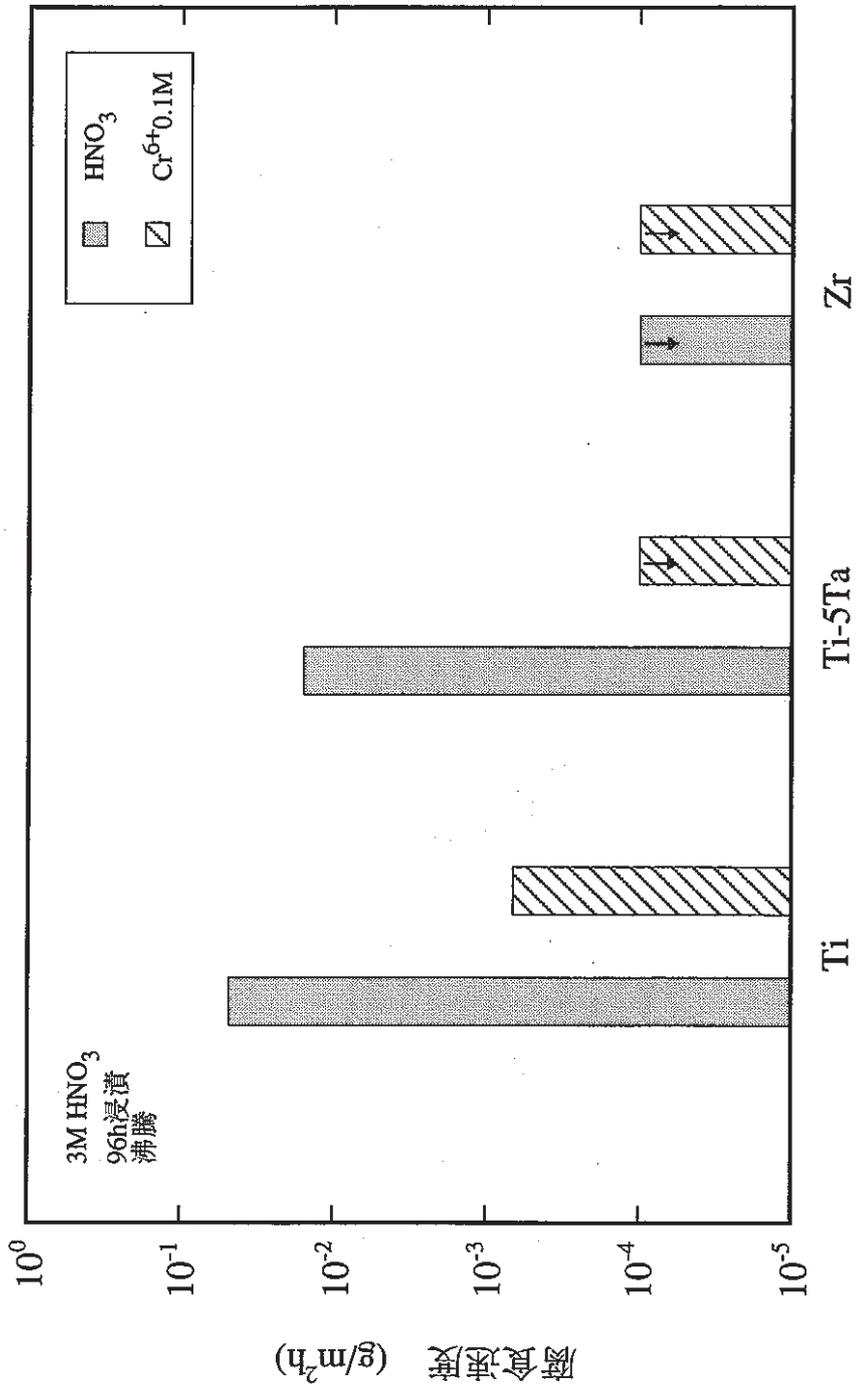
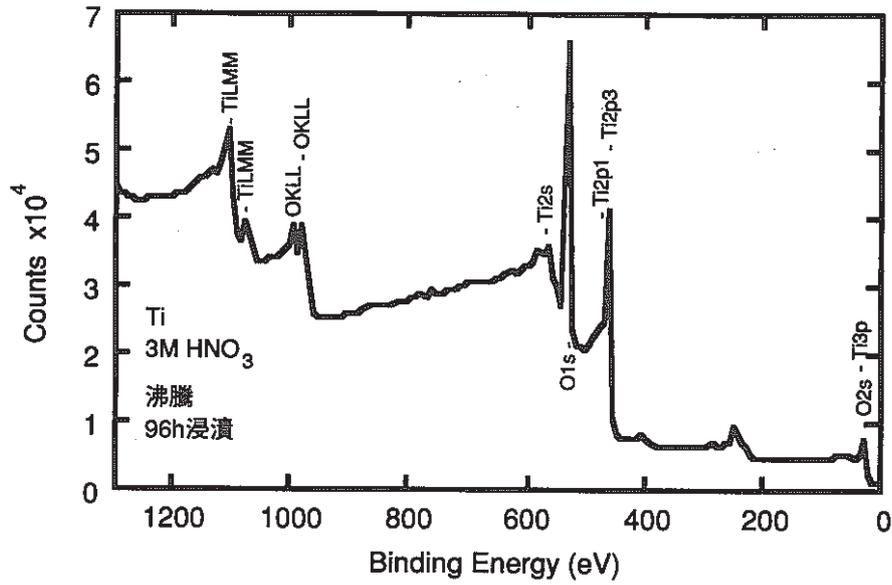
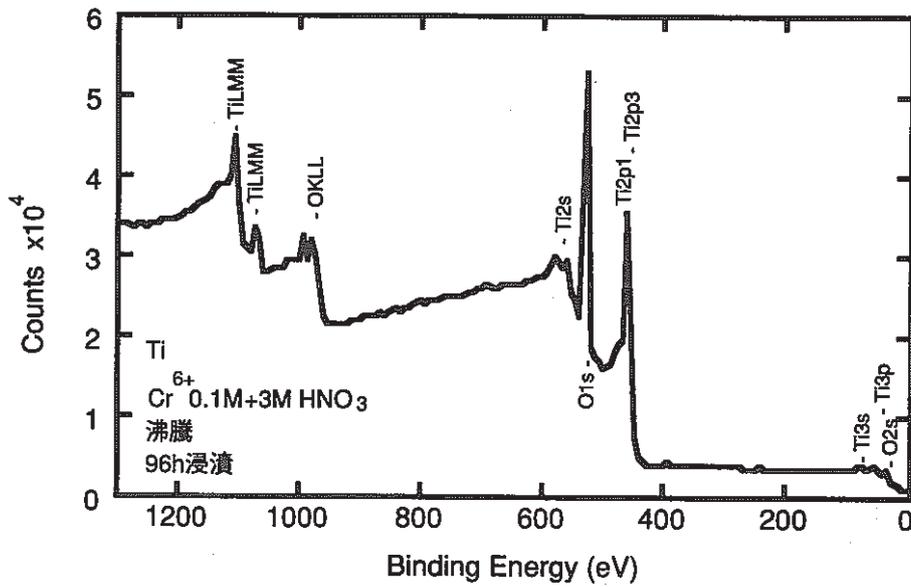


図3-2 Ti, Ti-5Ta, Zrの腐食速度

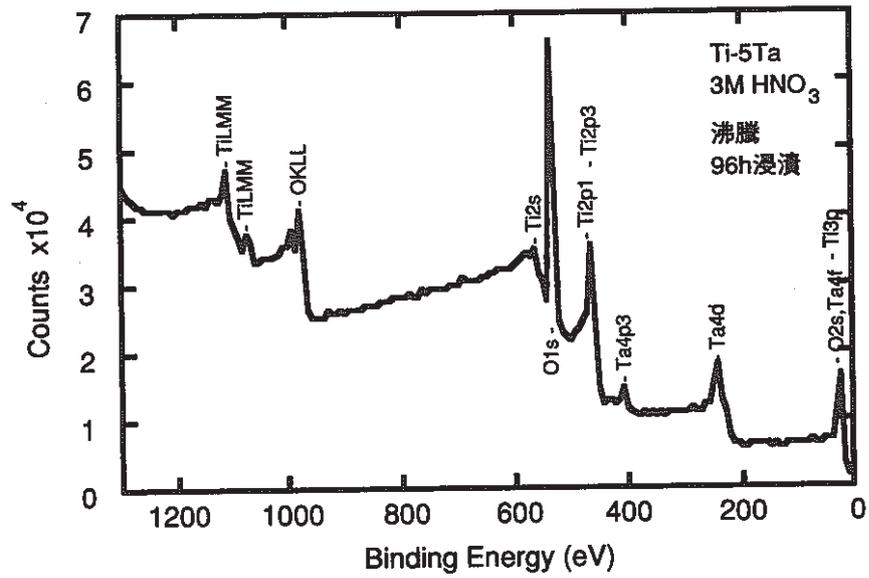


(1) 3 M硝酸

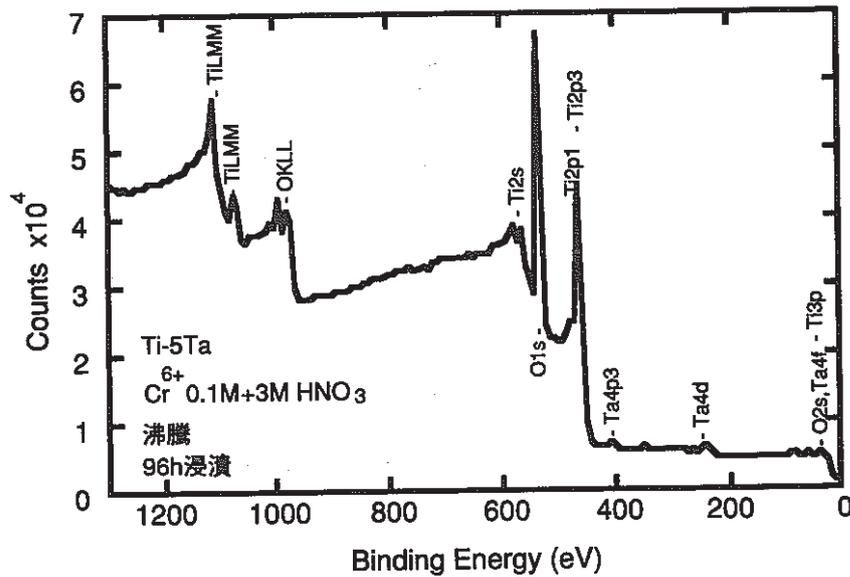


(2) Cr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸

図 3 - 3 3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸試験後の Ti表面のXPS成分組成

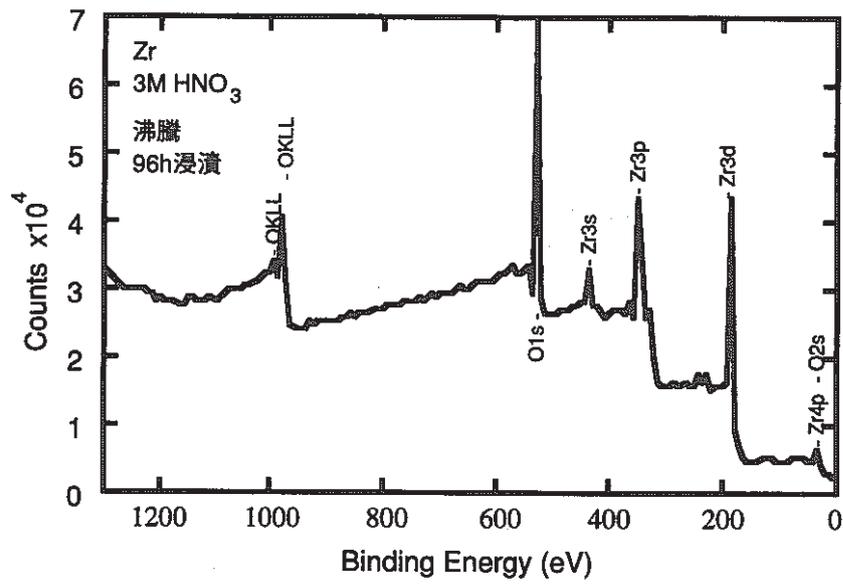


(1) 3 M硝酸

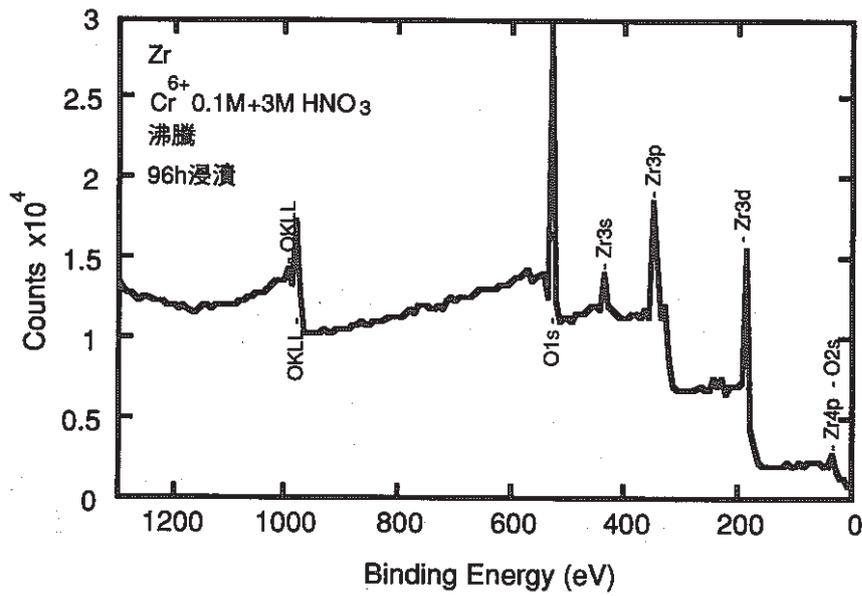


(2) Cr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸

図 3 - 4 3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸試験後の Ti-5Ta表面のXPS成分組成

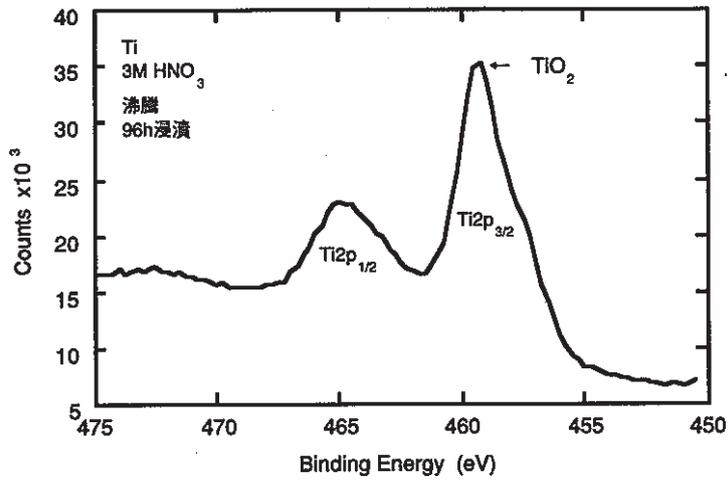


(1) 3 M硝酸

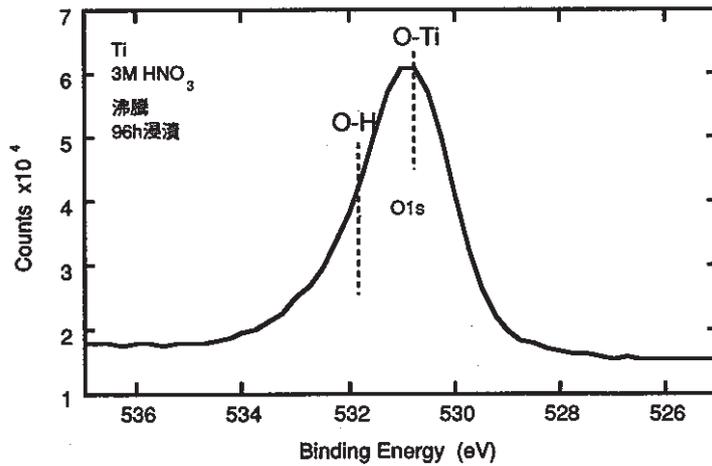


(2) Cr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸

図 3 - 5 3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸試験後の Zr表面のXPS成分組成

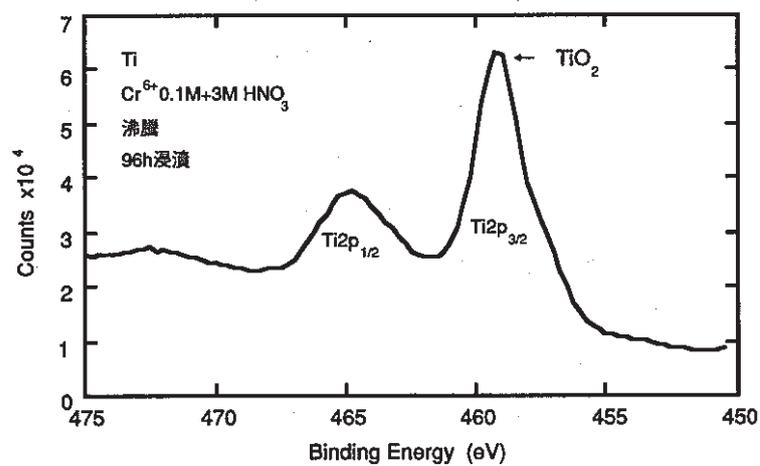


(1) Ti2pスペクトル

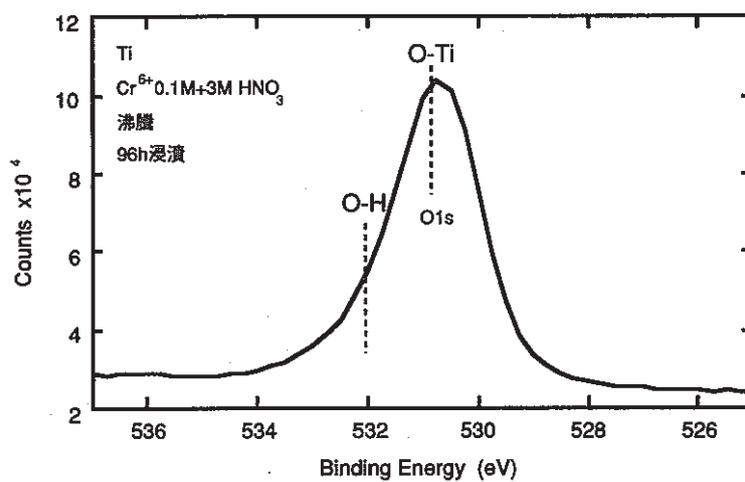


(2) O1sスペクトル

図3-6 Ti表面のTi2p,O1sスペクトル (3M硝酸)

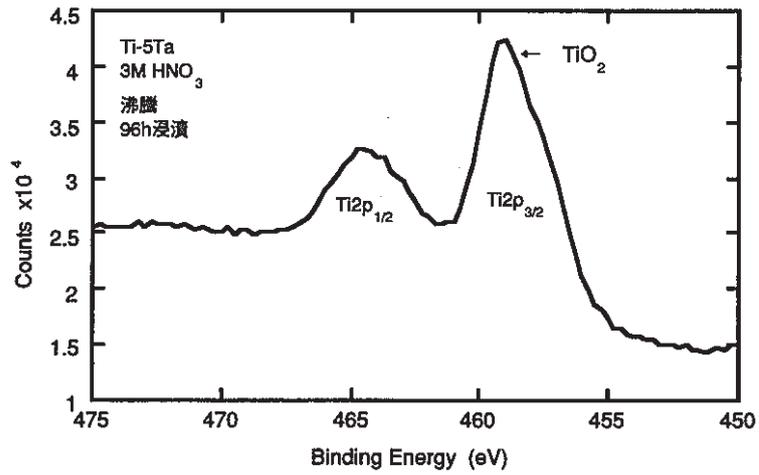


(1) Ti2pスペクトル

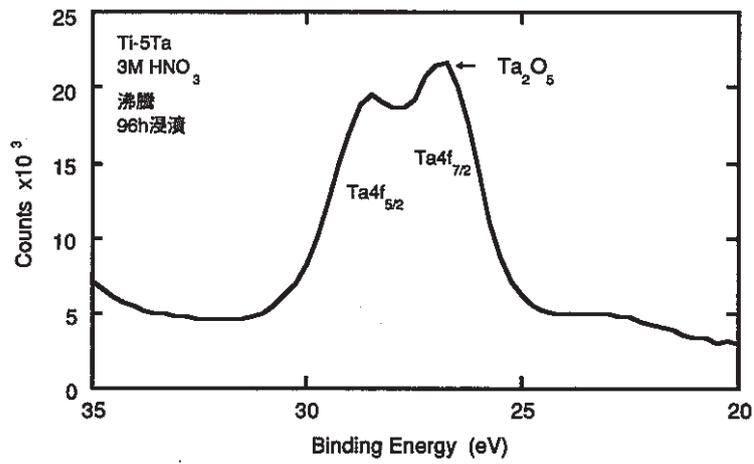


(2) O1sスペクトル

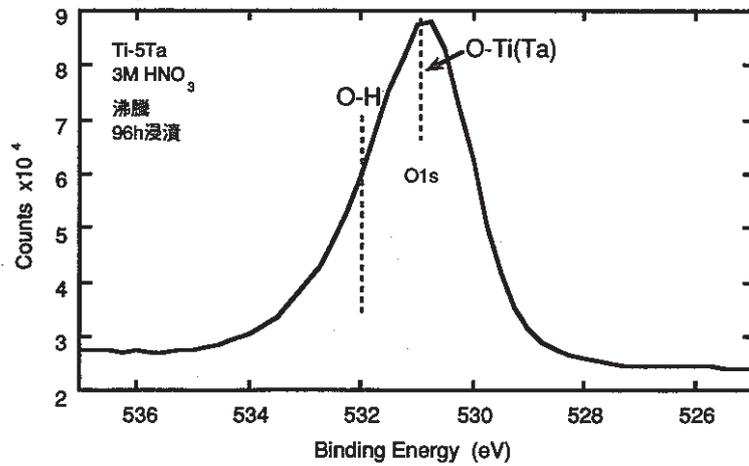
図3-7 Ti表面のTi2p, O1sスペクトル ( $\text{Cr}^{6+}$ 添加3M硝酸)



(1) Ti2pスペクトル

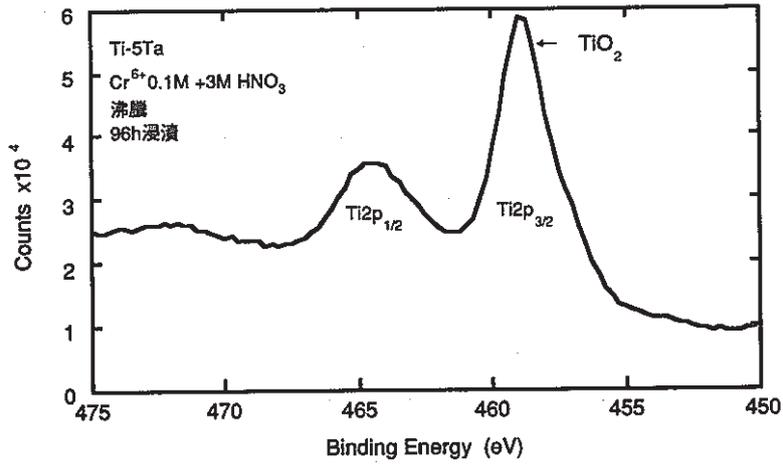


(2) Ta4fスペクトル

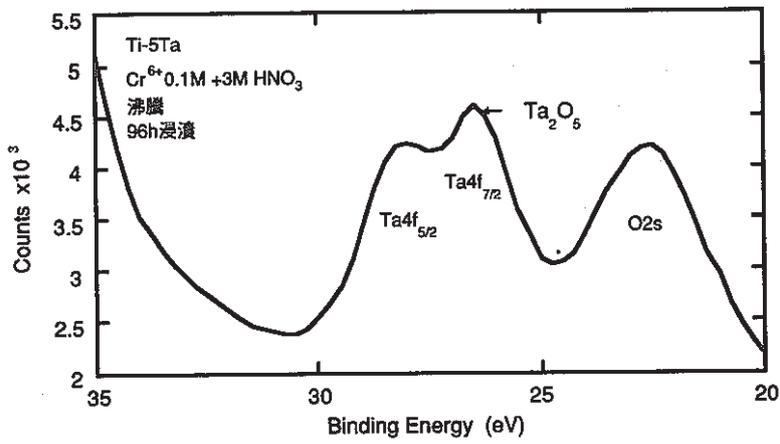


(3) O1sスペクトル

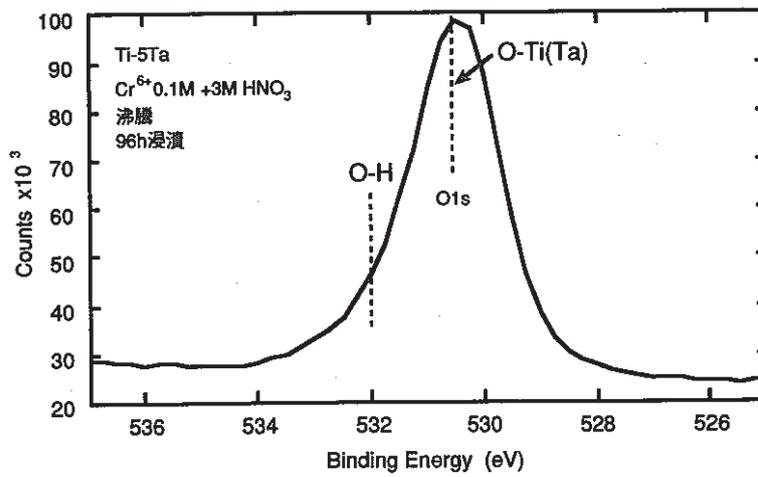
図3-8 Ti-5Ta表面のTi2p, Ta4f, O1sスペクトル (3M硝酸)



(1) Ti2pスペクトル

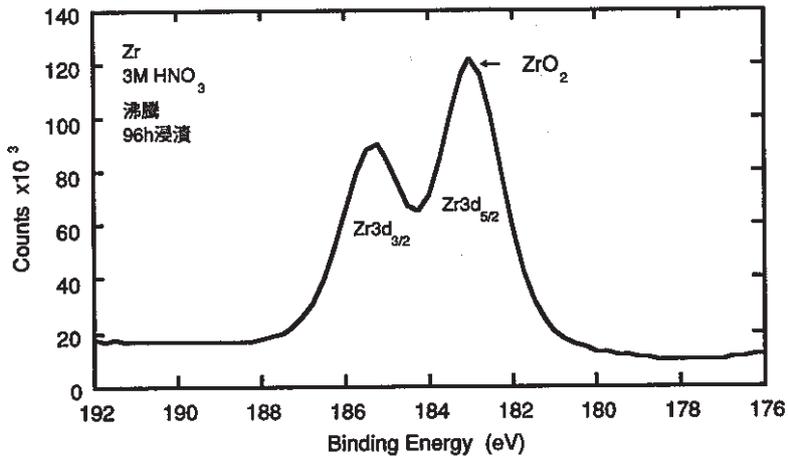


(2) Ta4fスペクトル

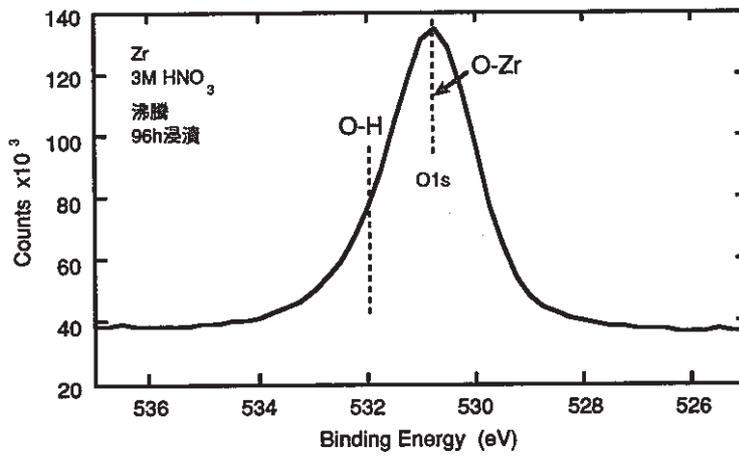


(3) O1sスペクトル

図3-9 Ti-5Ta表面のTi2p, Ta4f, O1sスペクトル  
(Cr<sup>6+</sup>添加3M硝酸)

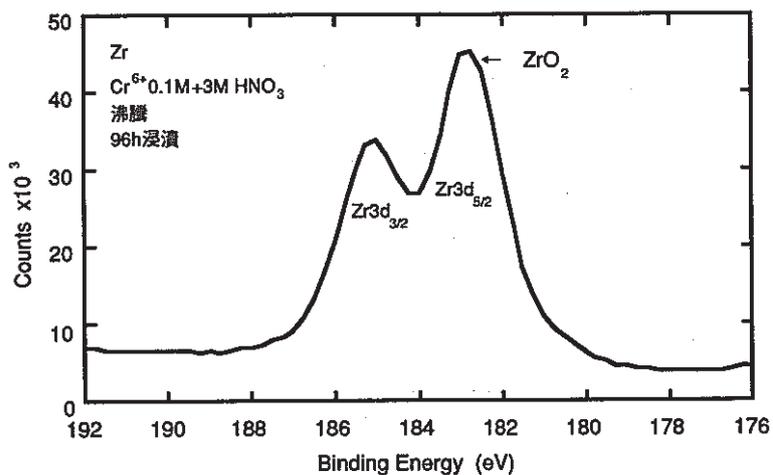


(1) Zr3dスペクトル

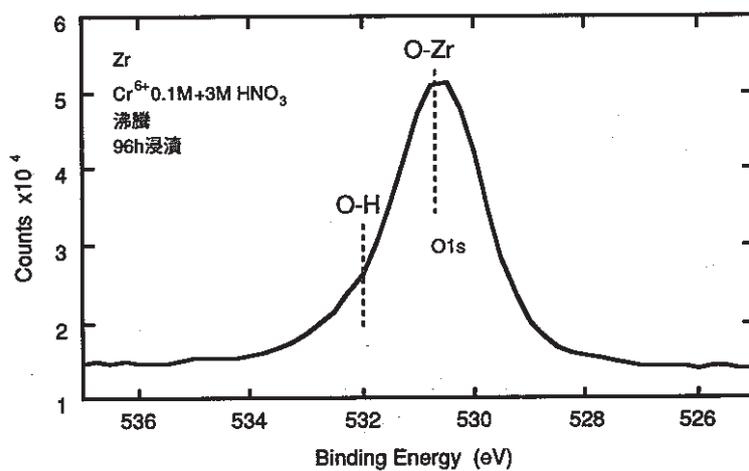


(2) O1sスペクトル

図3-10 Zr表面のZr3d,O1sスペクトル (3M硝酸)

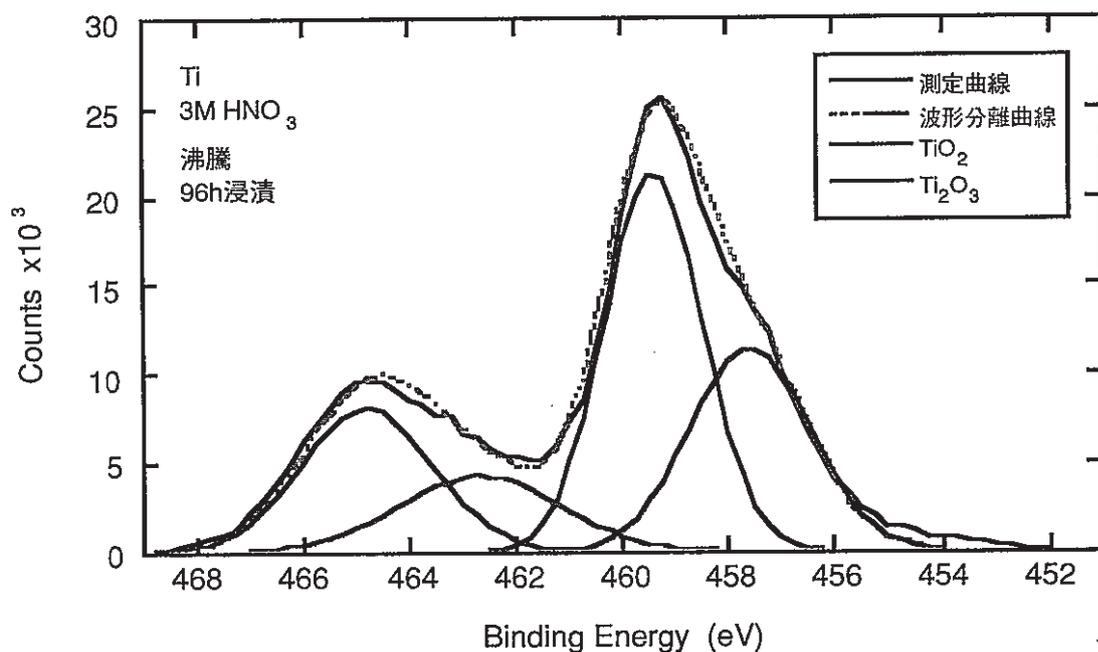


(1) Zr3dスペクトル

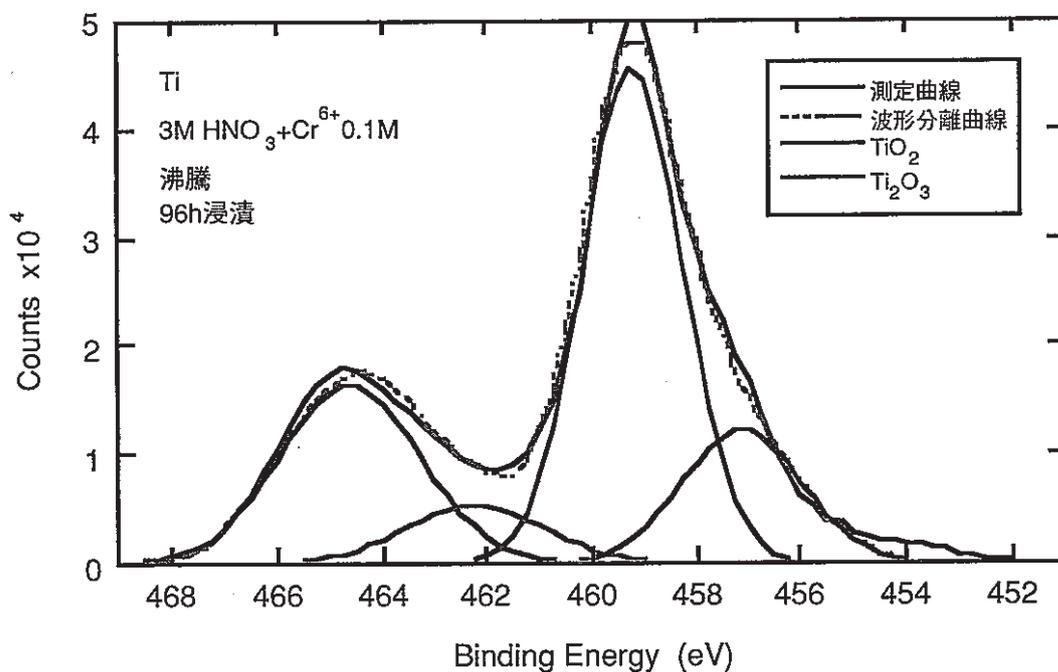


(2) O1sスペクトル

図3-11 Zr表面のZr3d,O1sスペクトル (Cr<sup>6+</sup>添加3M硝酸)

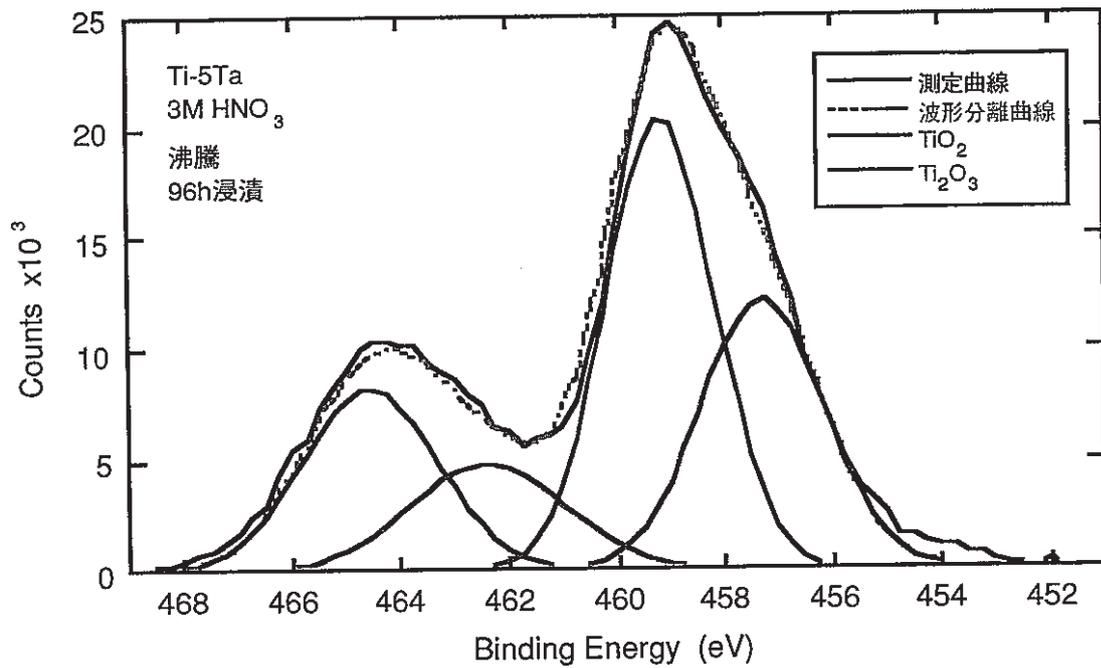


(1) 3 M硝酸

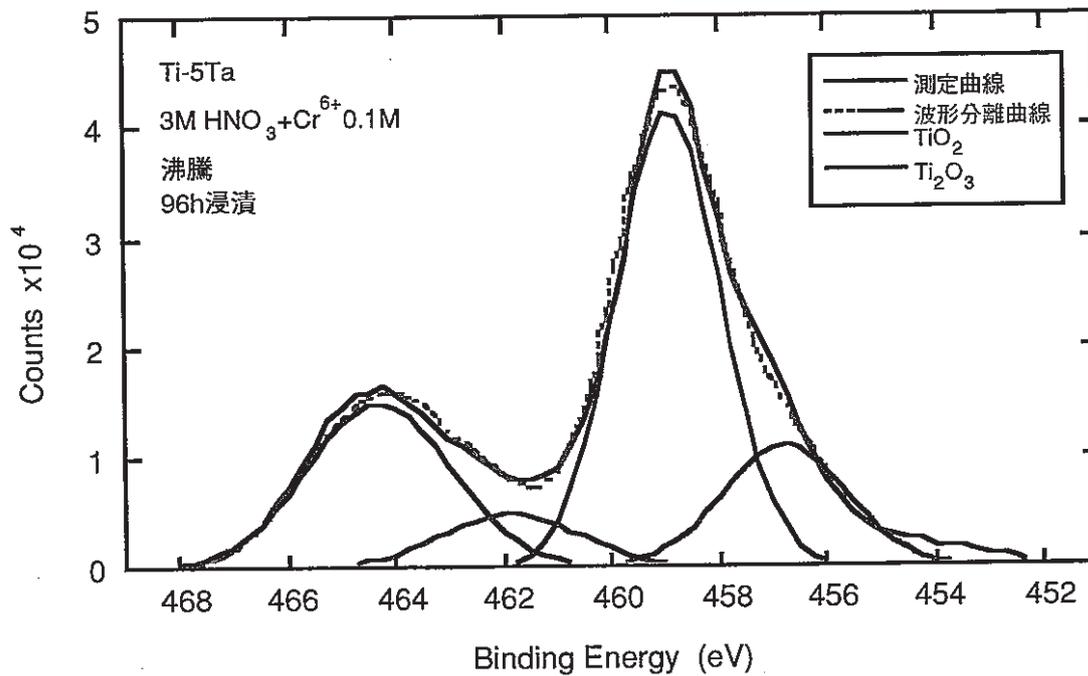


(2) Cr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸

図3-12 3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸試験後のTi表面のTi2pスペクトル波形分離



(1) 3 M硝酸



(2) Cr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸

図 3 - 13 3 M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加 3 M硝酸試験後の Ti-5Ta表面のTi2pスペクトル波形分離

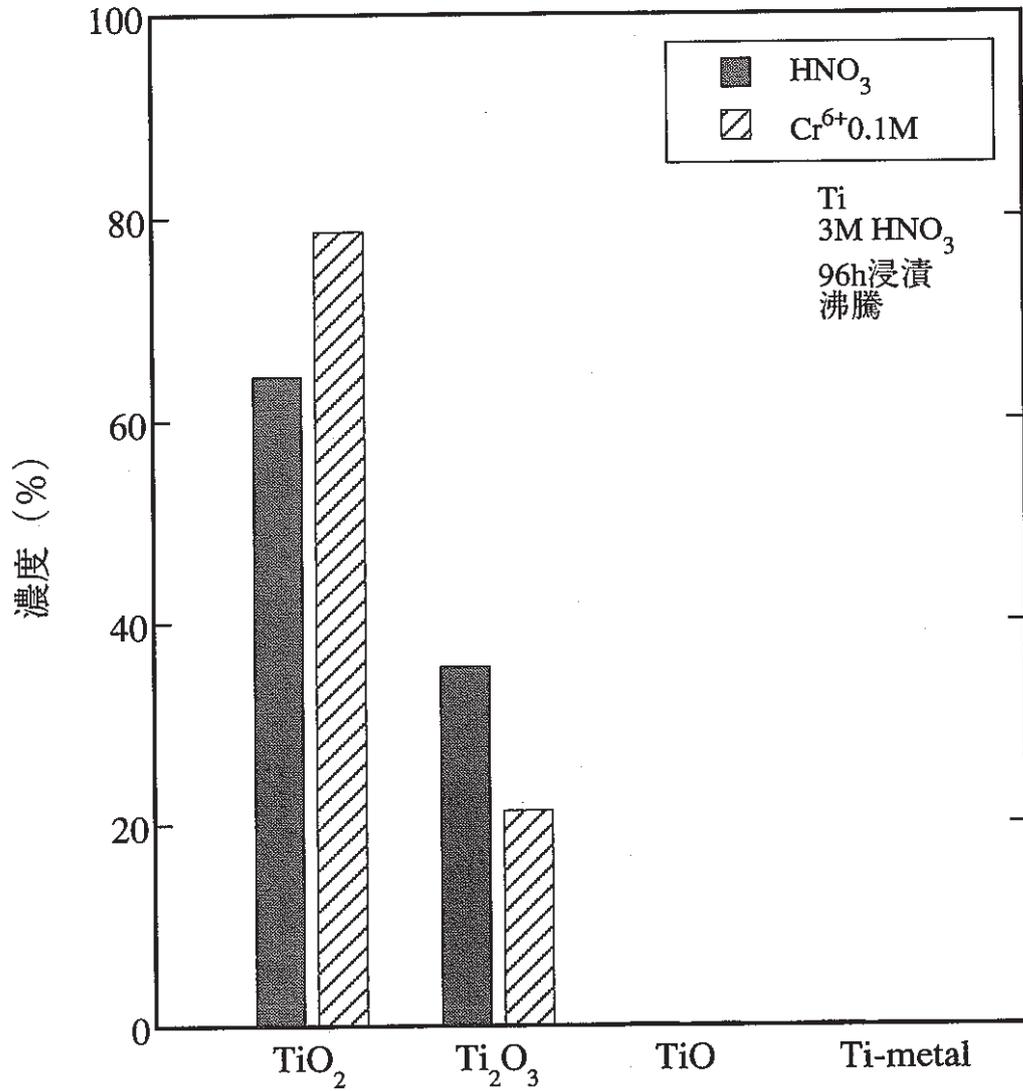


図3-14 3M硝酸および $Cr^{6+}0.1M$ 溶液中でのTi最表面酸化皮膜の割合

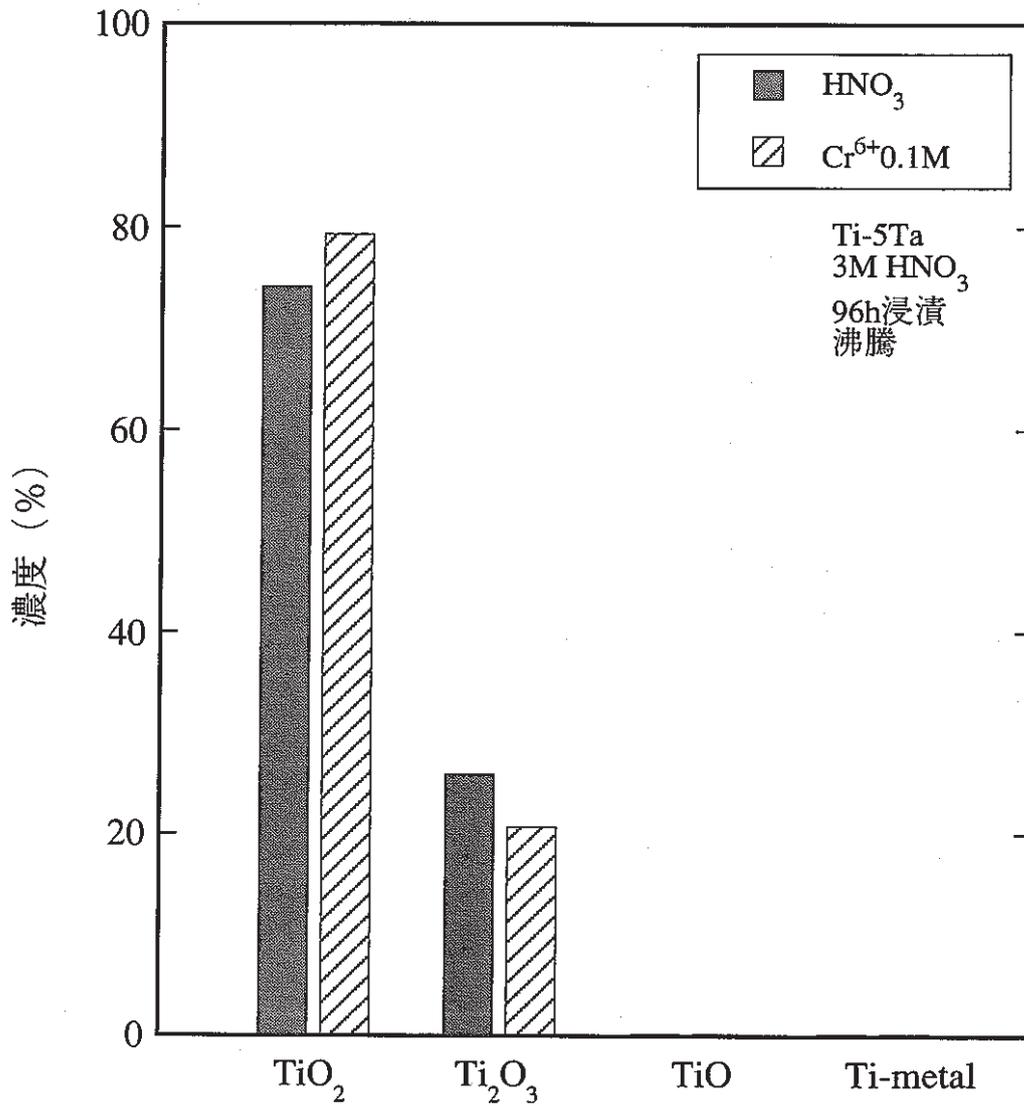


図3-15 3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>0.1M溶液中でのTi-5Ta最表面酸化皮膜の割合

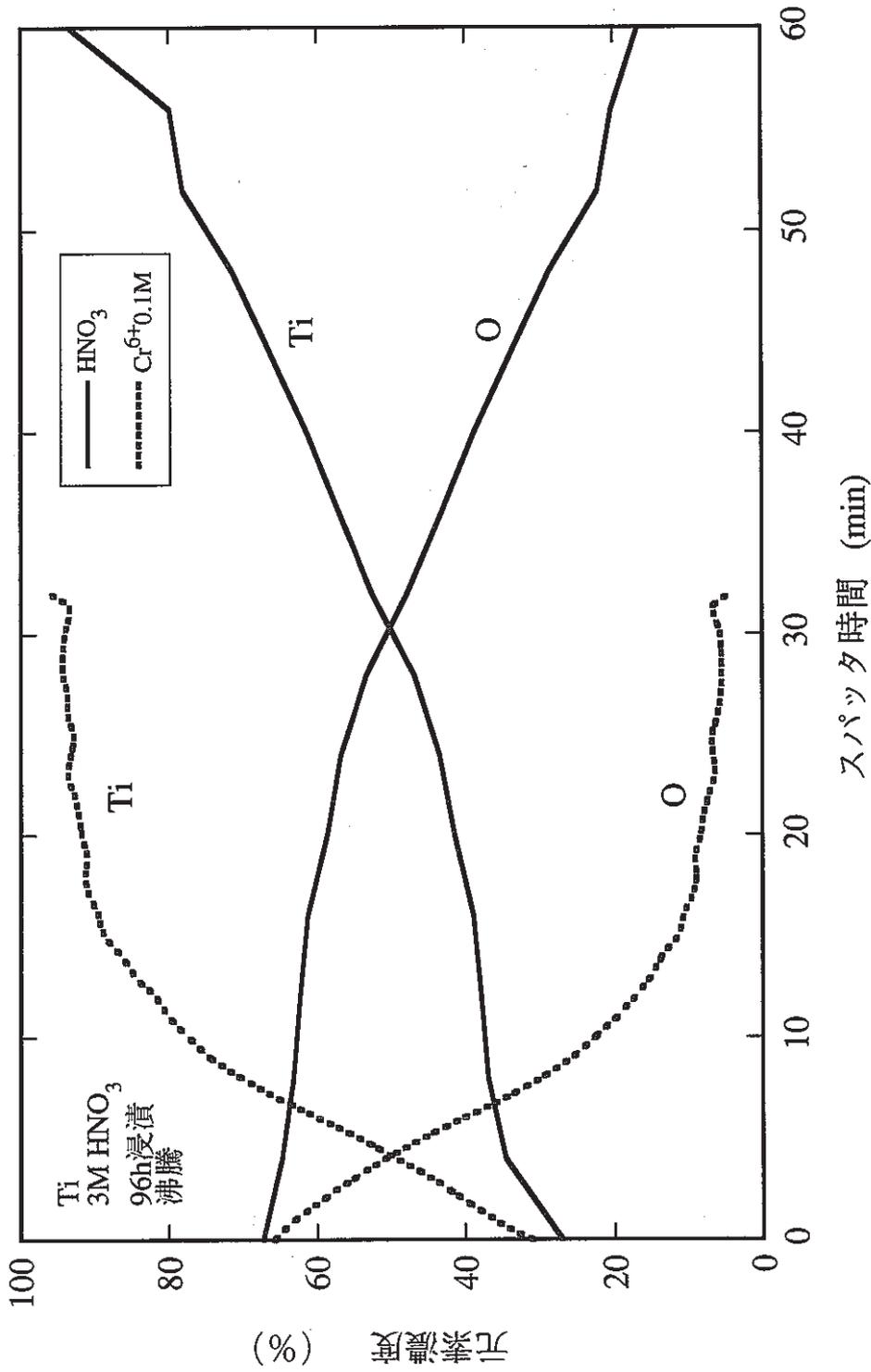


図3-16 3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸試験後のTi表面酸化皮膜の深さ方向分析結果

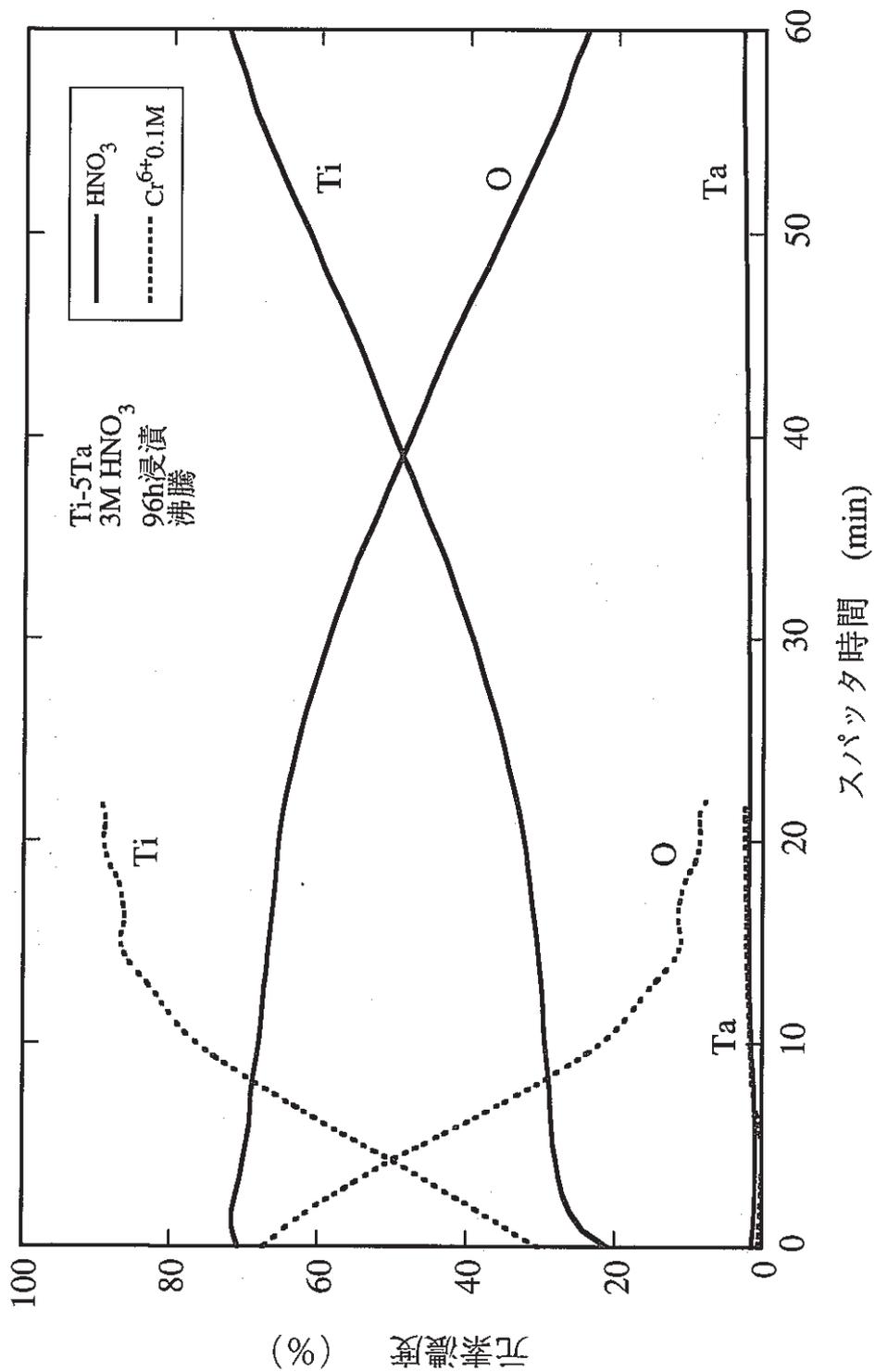


図3-17 3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸試験後のTi-5Ta  
 表面酸化皮膜の深さ方向分析結果

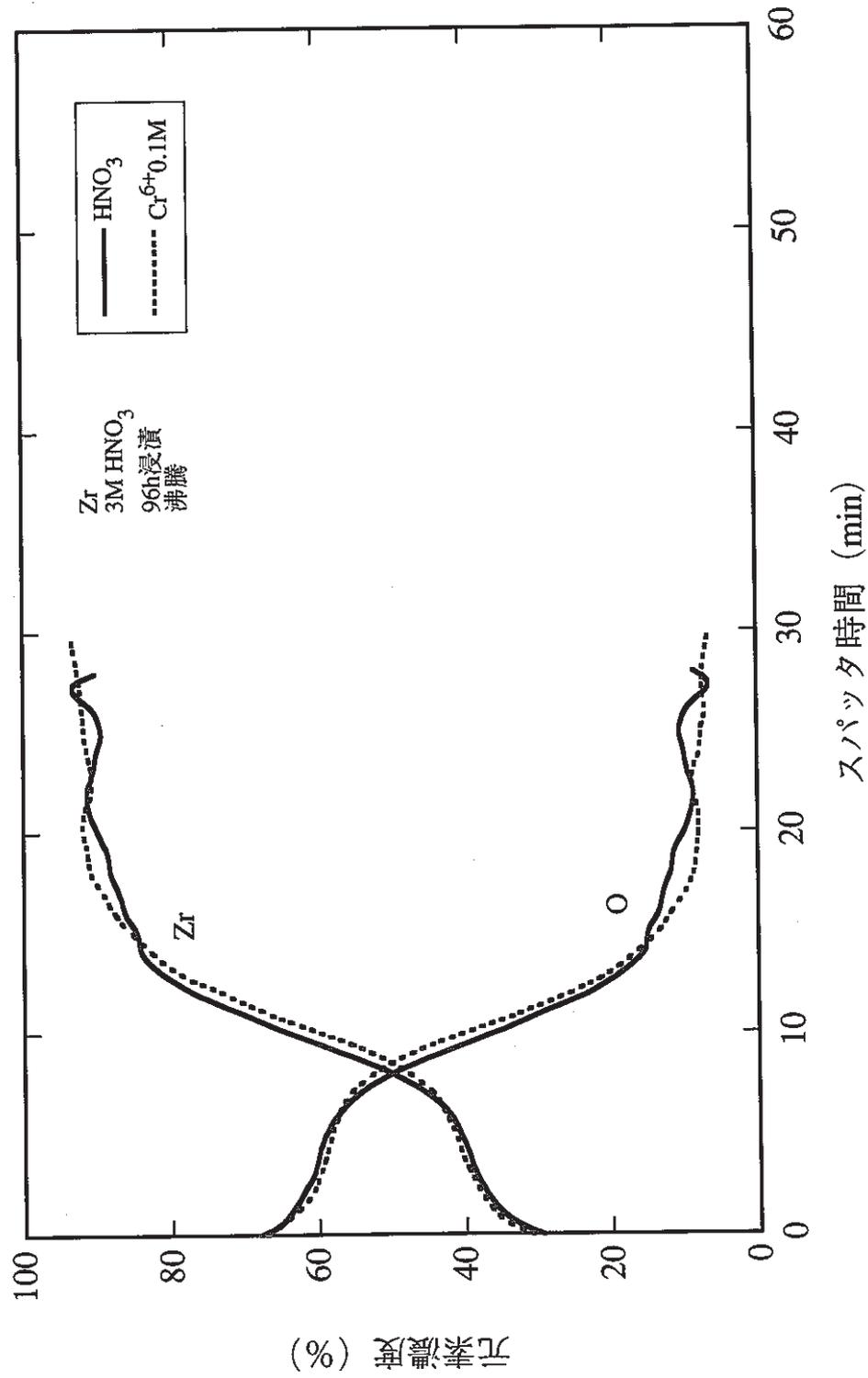
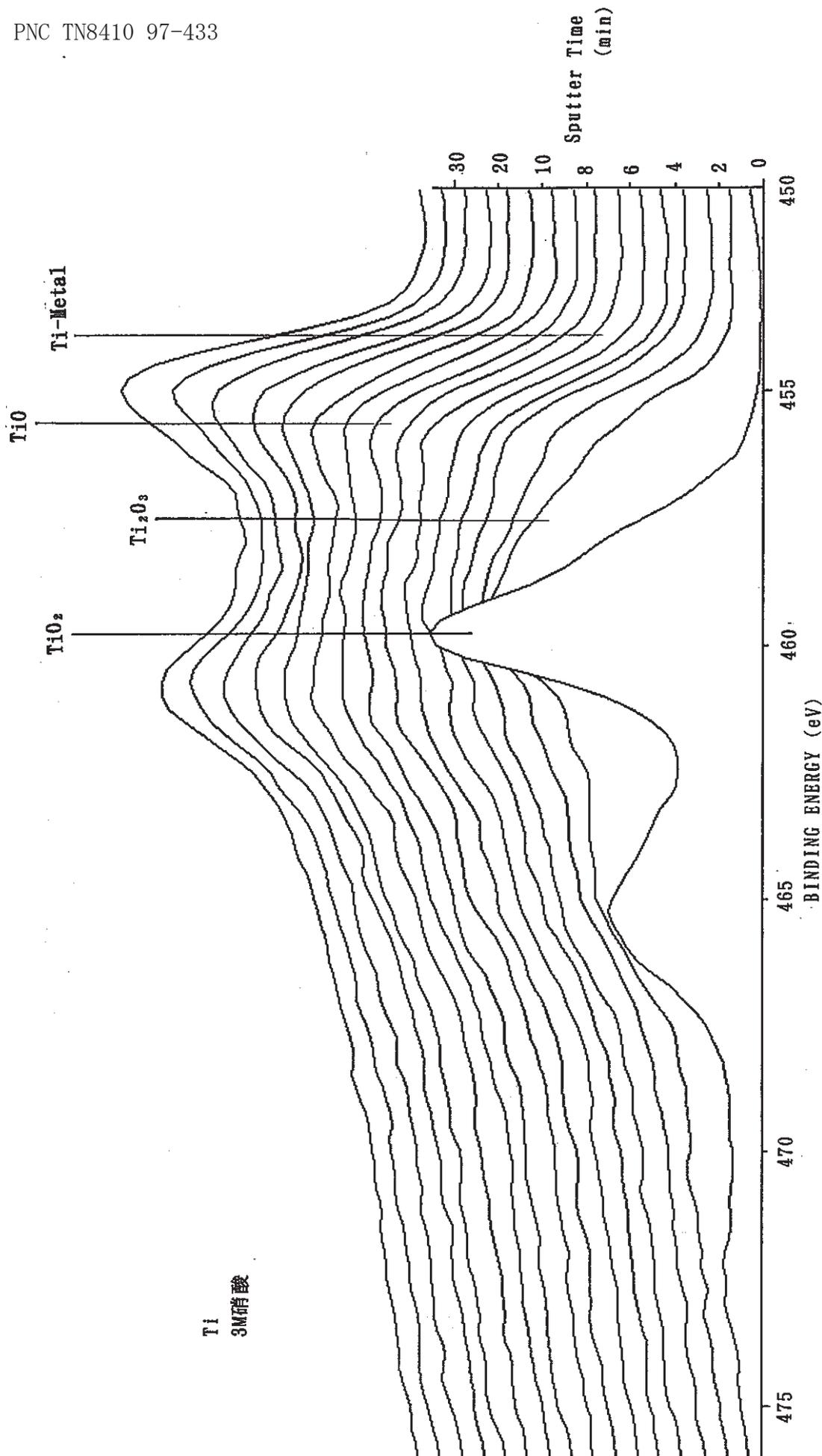
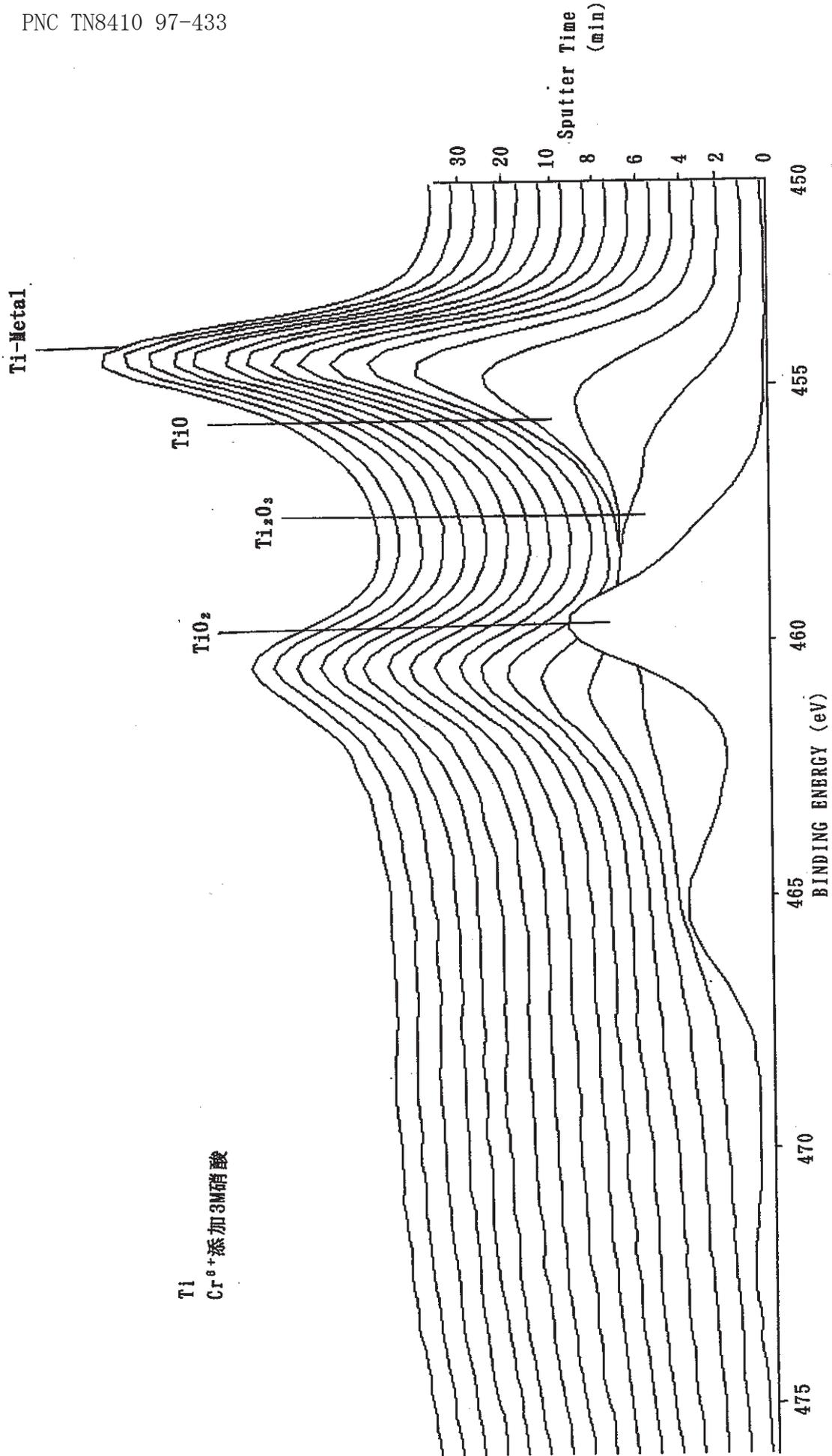


図3-18 3M硝酸およびCr<sup>6+</sup>添加3M硝酸試験後のZr表面酸化皮膜の深さ方向分析結果



Ti  
3M硝酸

図3-19 Ti表面の深さ方向のTi2pスペクトル分布 (3M硝酸)



Ti  
Cr<sup>6+</sup>添加3M硝酸

図3-20 Ti表面の深さ方向のTi2pスペクトル分布 (Cr<sup>6+</sup>添加3M硝酸)

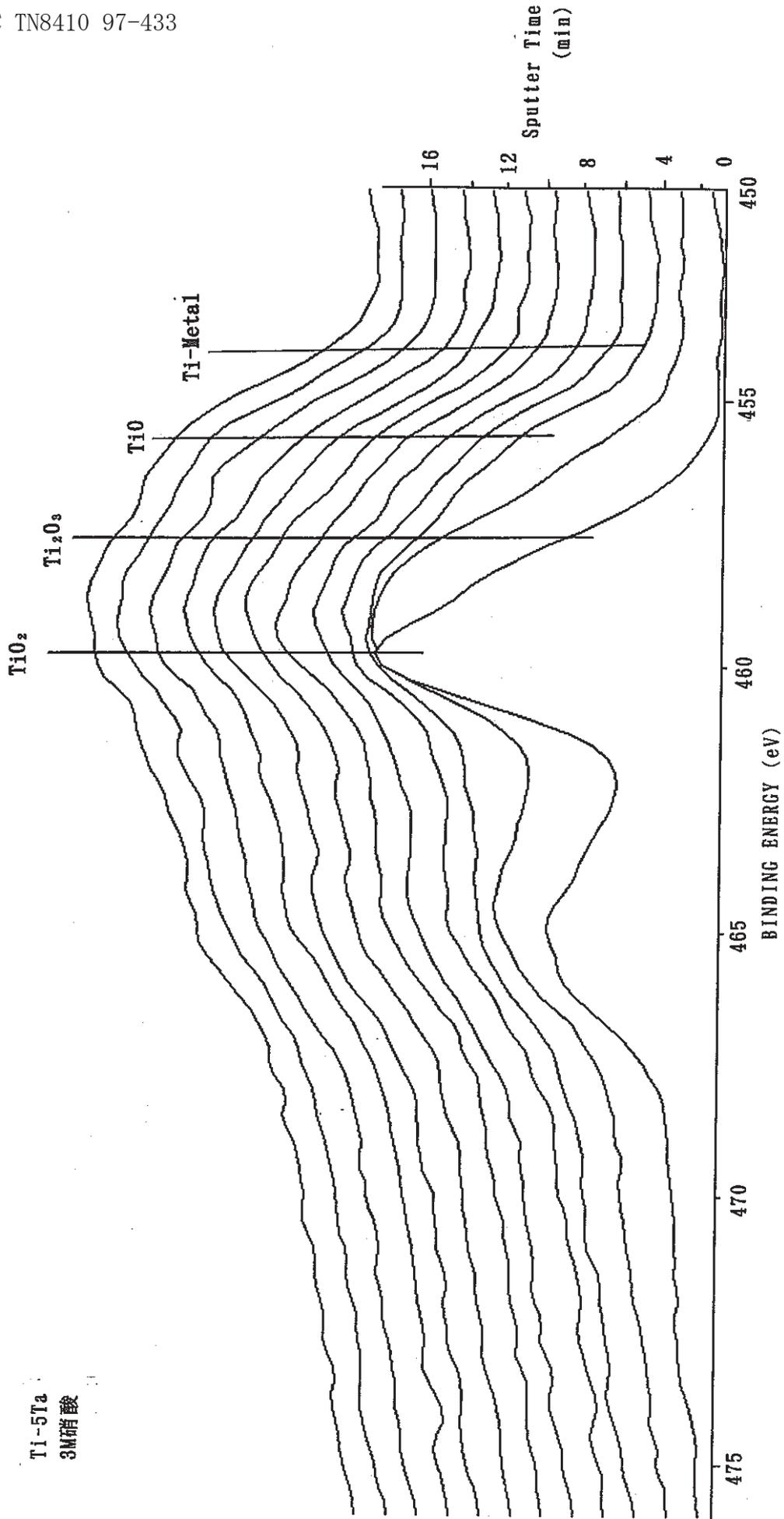
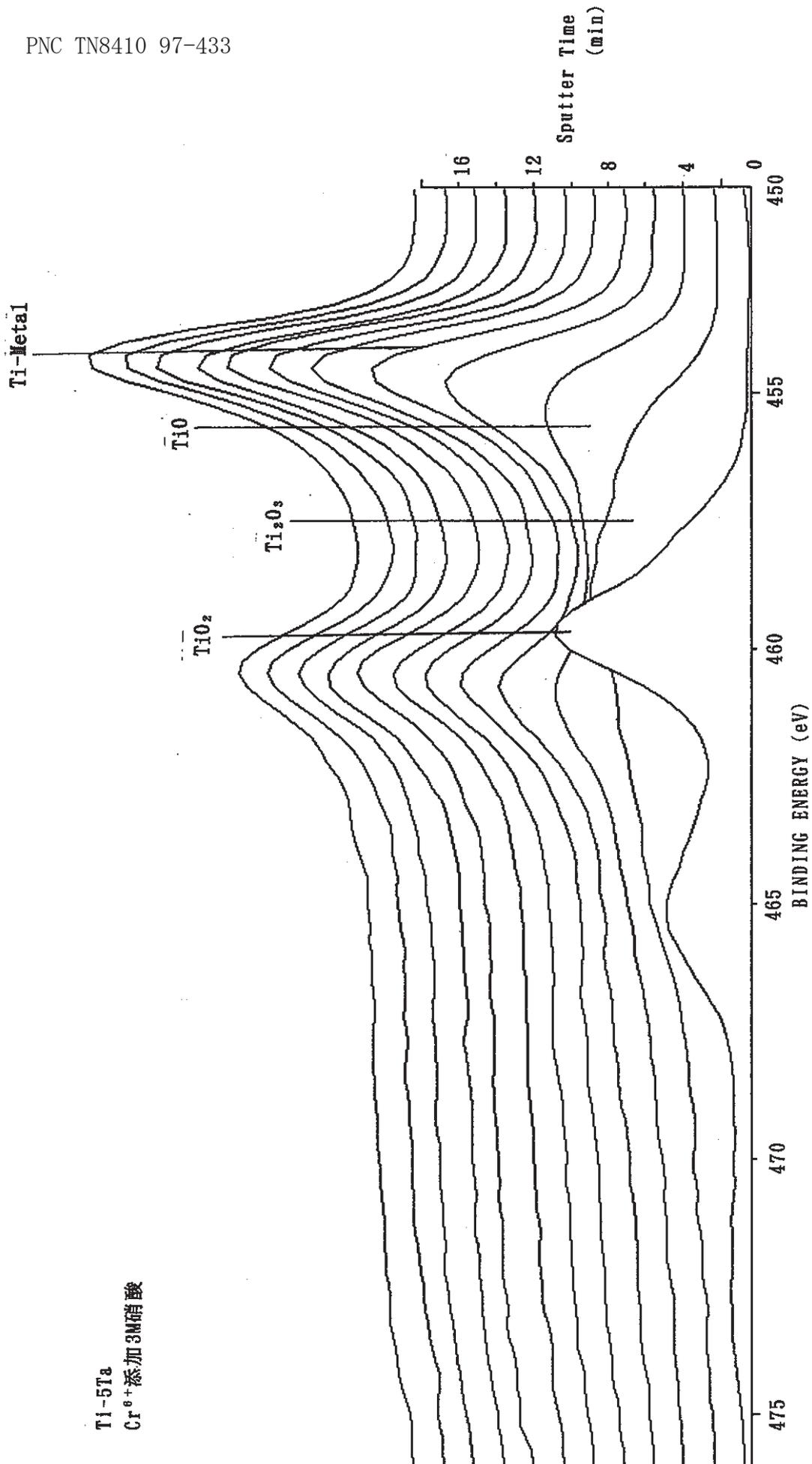


図3-21 Ti-5Ta表面の深さ方向のTi2pスペクトル分布 (3M硝酸)



Ti-5Ta  
Cr<sup>6+</sup>添加3M硝酸

図3-22 Ti-5Ta表面の深さ方向のTi2pスペクトル分布 (Cr<sup>6+</sup>添加3 M硝酸)

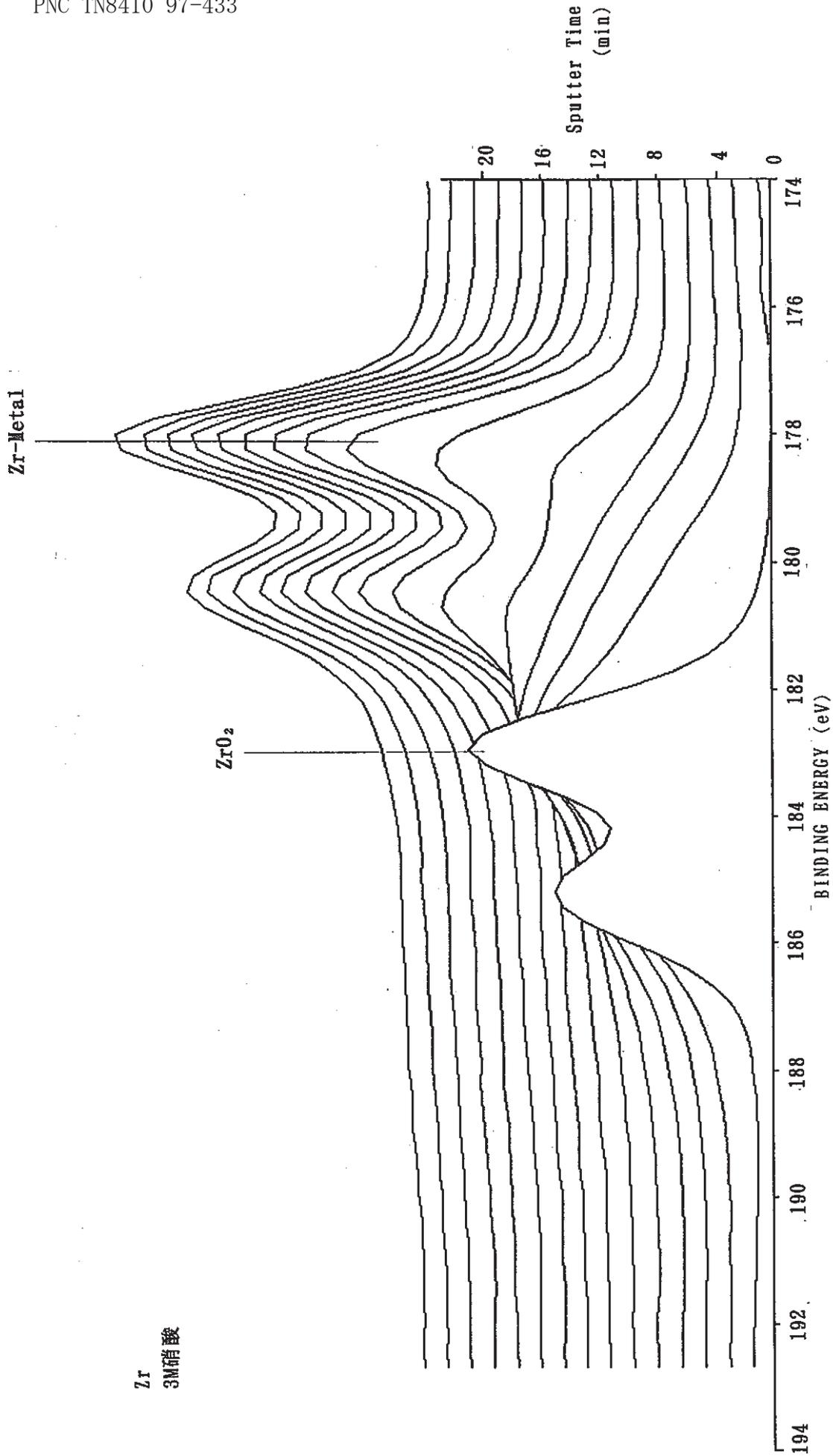


図 3-23 Zr表面の深さ方向のZr3dスペクトル分布 (3M硝酸)

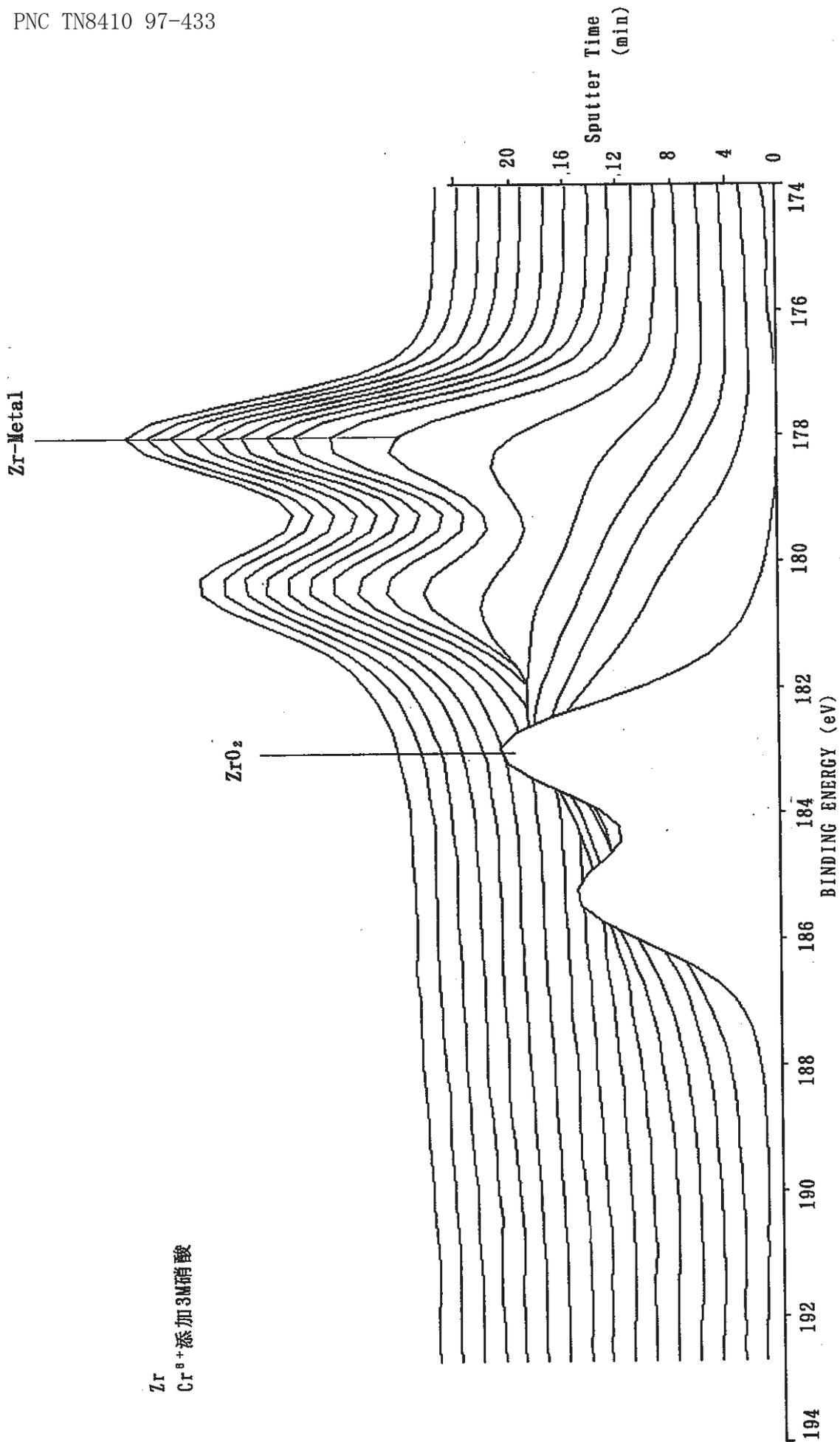


図 3-24 Zr表面の深さ方向のZr3dスペクトル分布 (Cr<sup>6+</sup>添加3M硝酸)

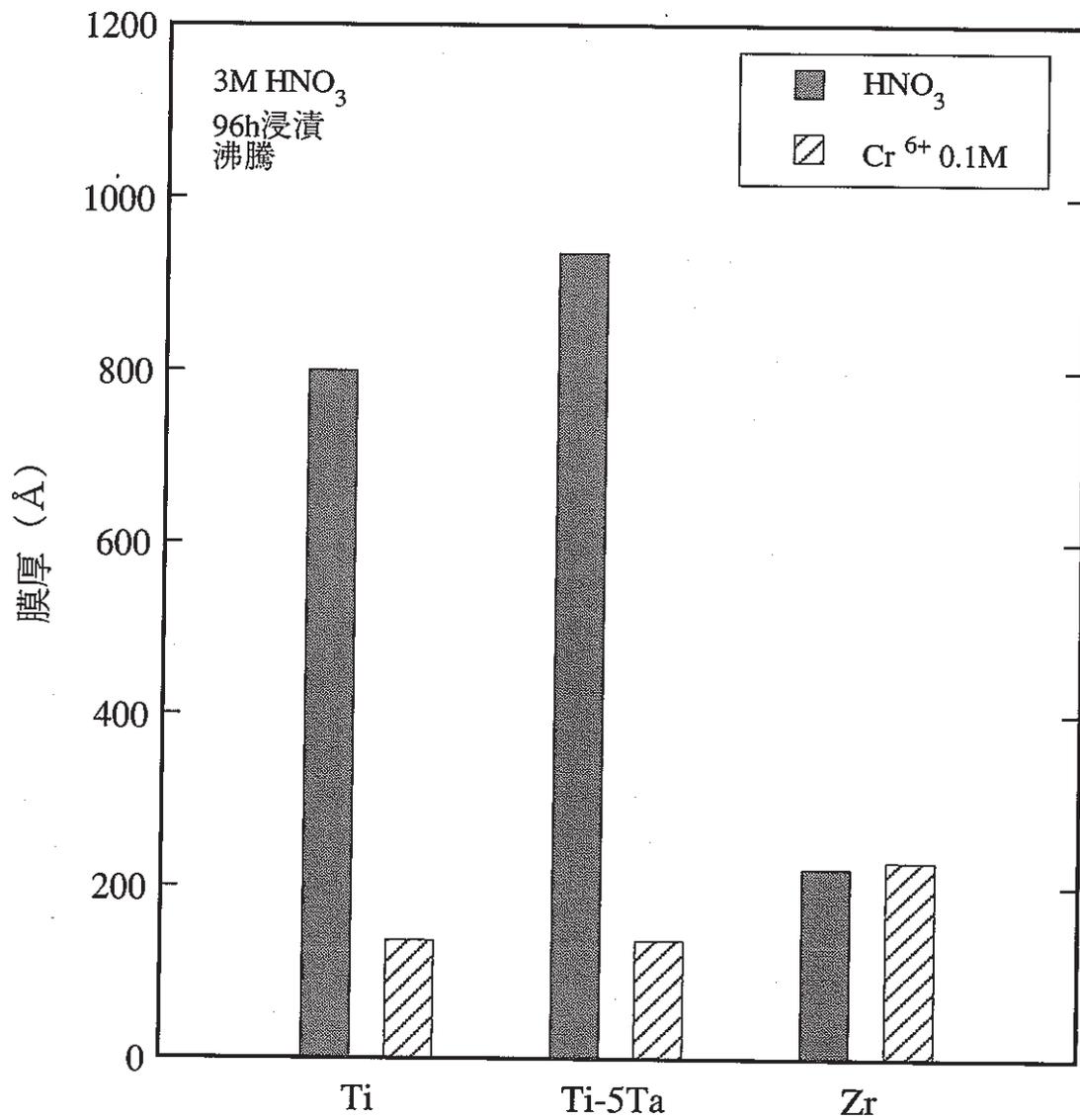


図 3 - 25 Ti,Ti-5Ta,Zr表面皮膜の膜厚

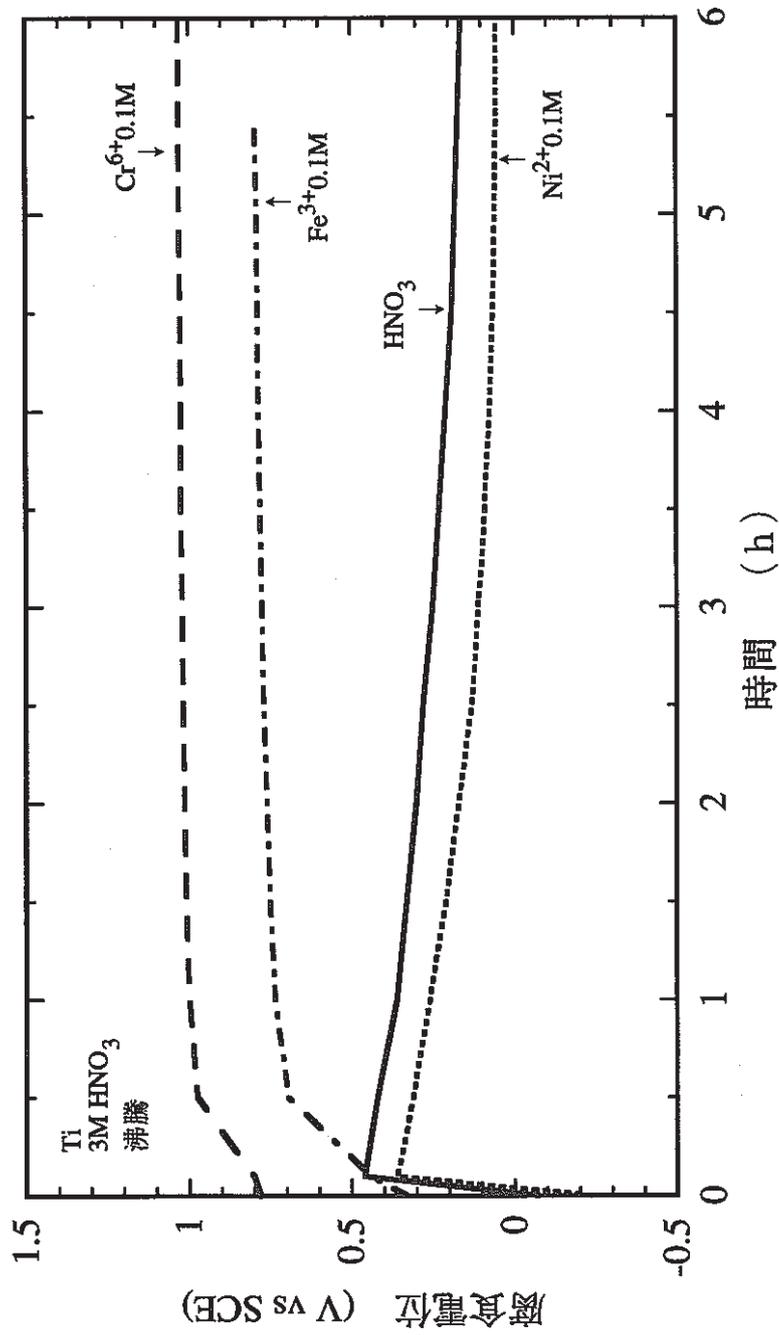


図3-26 Ti腐食電位の経時変化

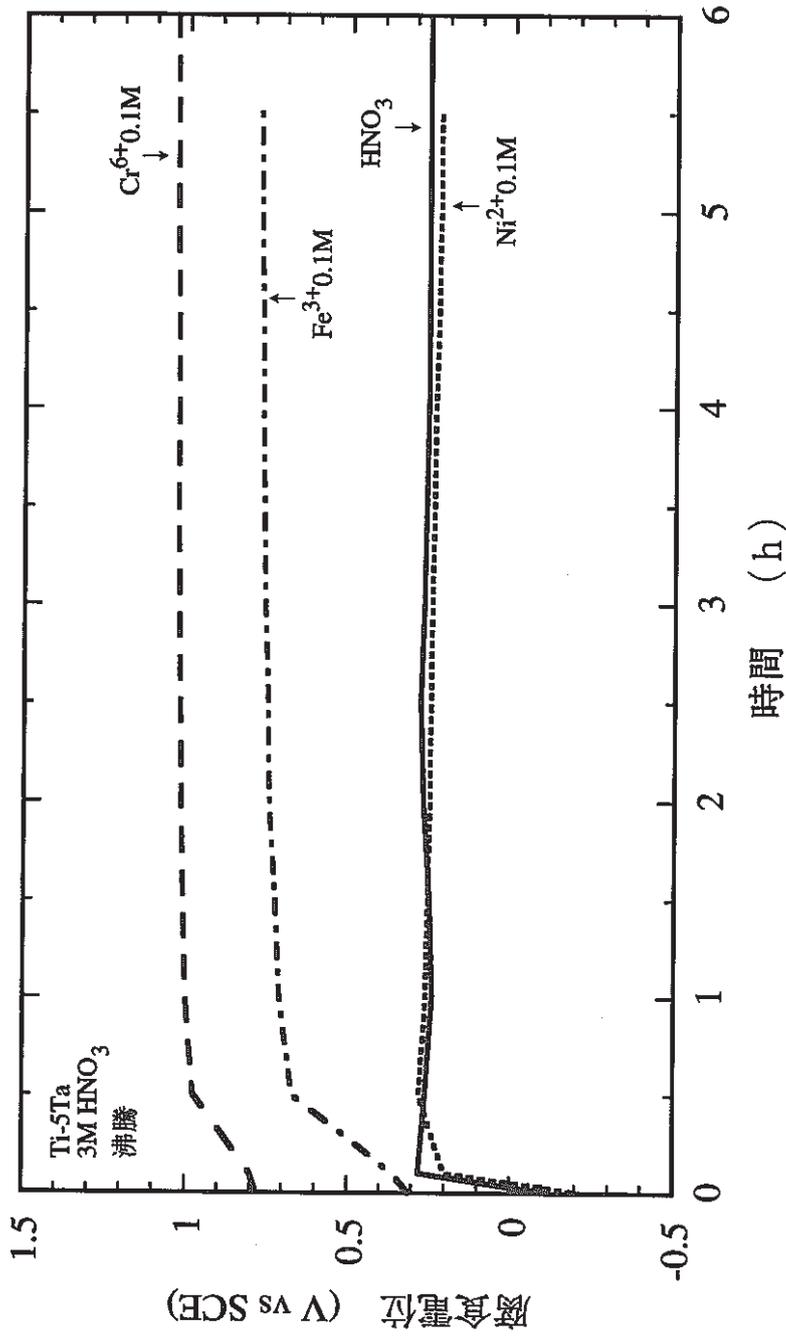


図3-27 Ti-5Ta腐食電位の経時変化

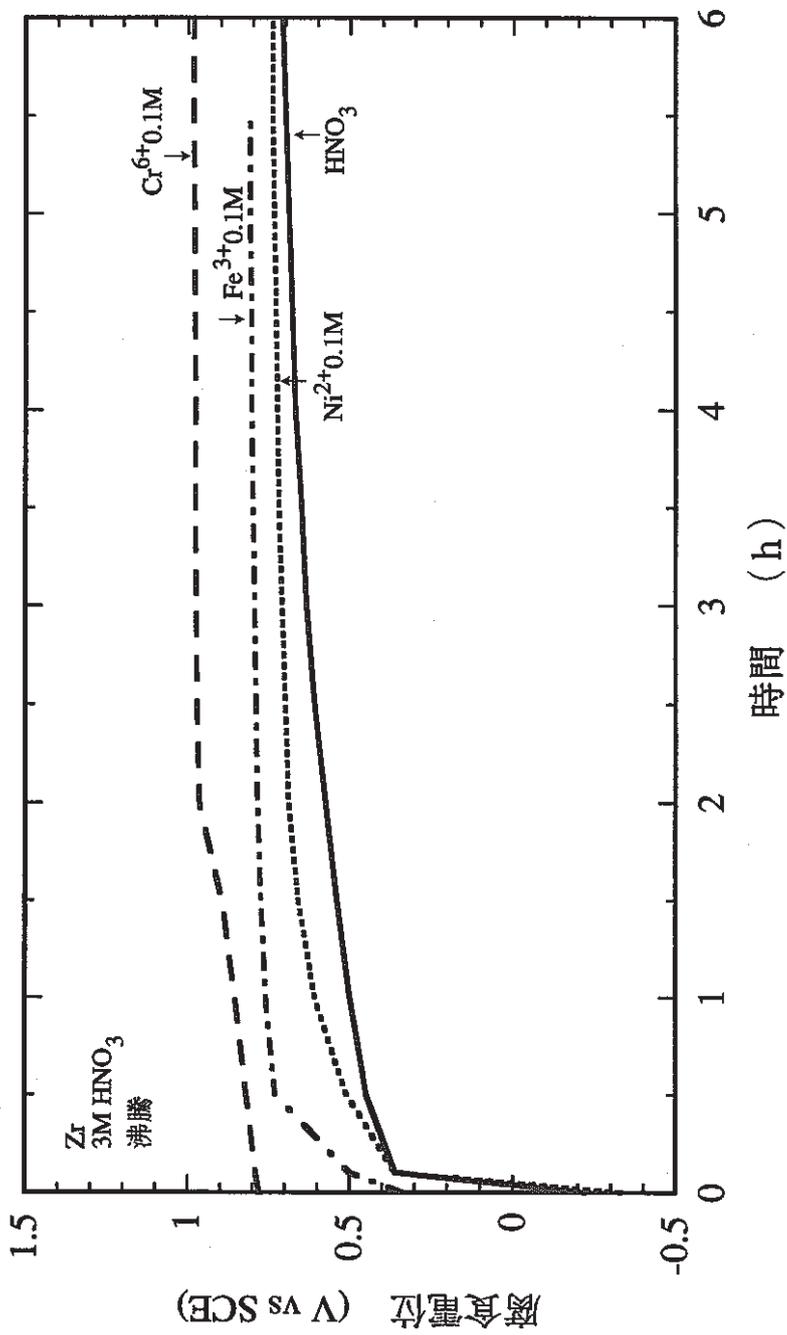


図3-28 Zr腐食電位の経時変化

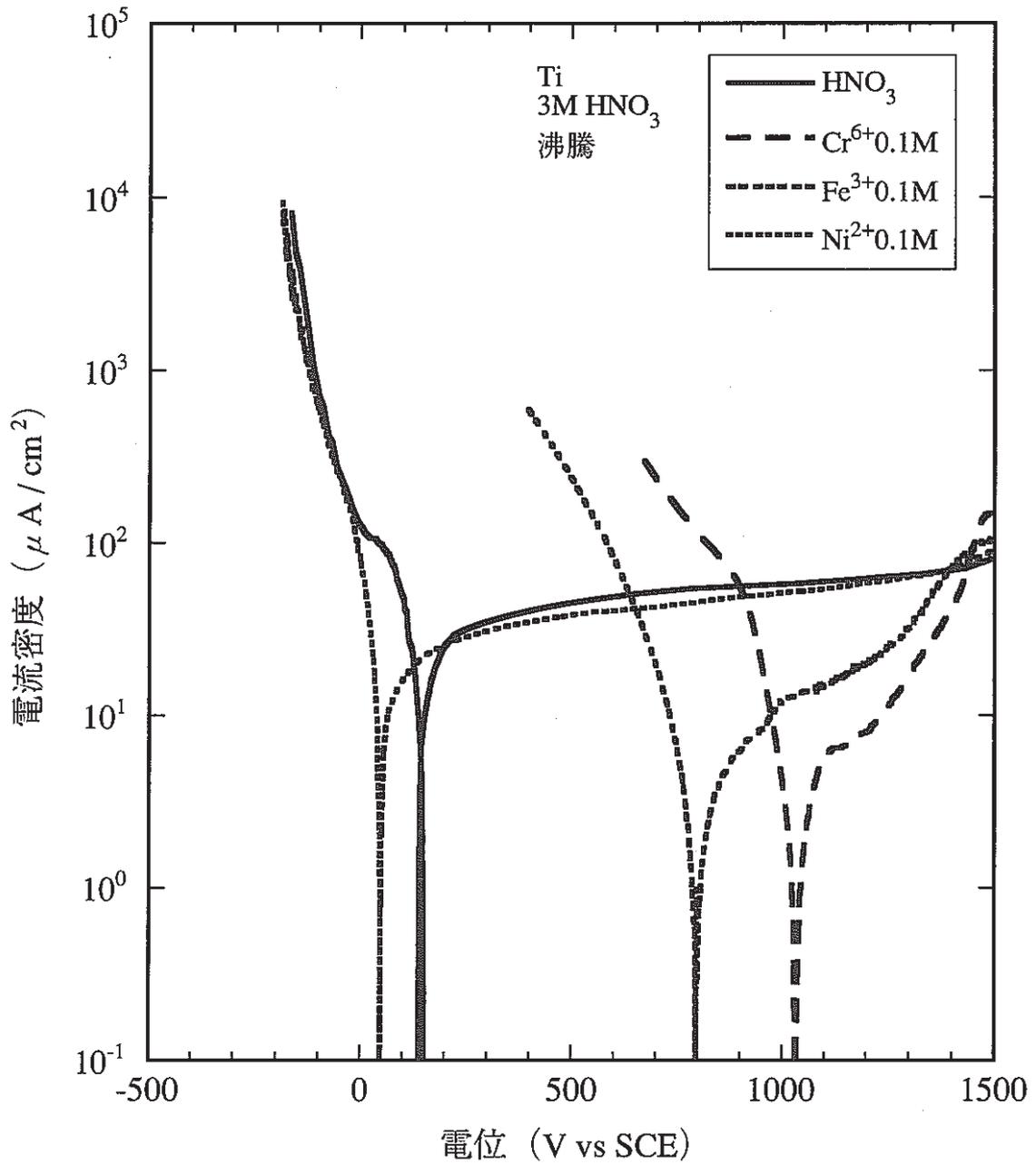


図 3 - 29 Ti の分極曲線測定結果

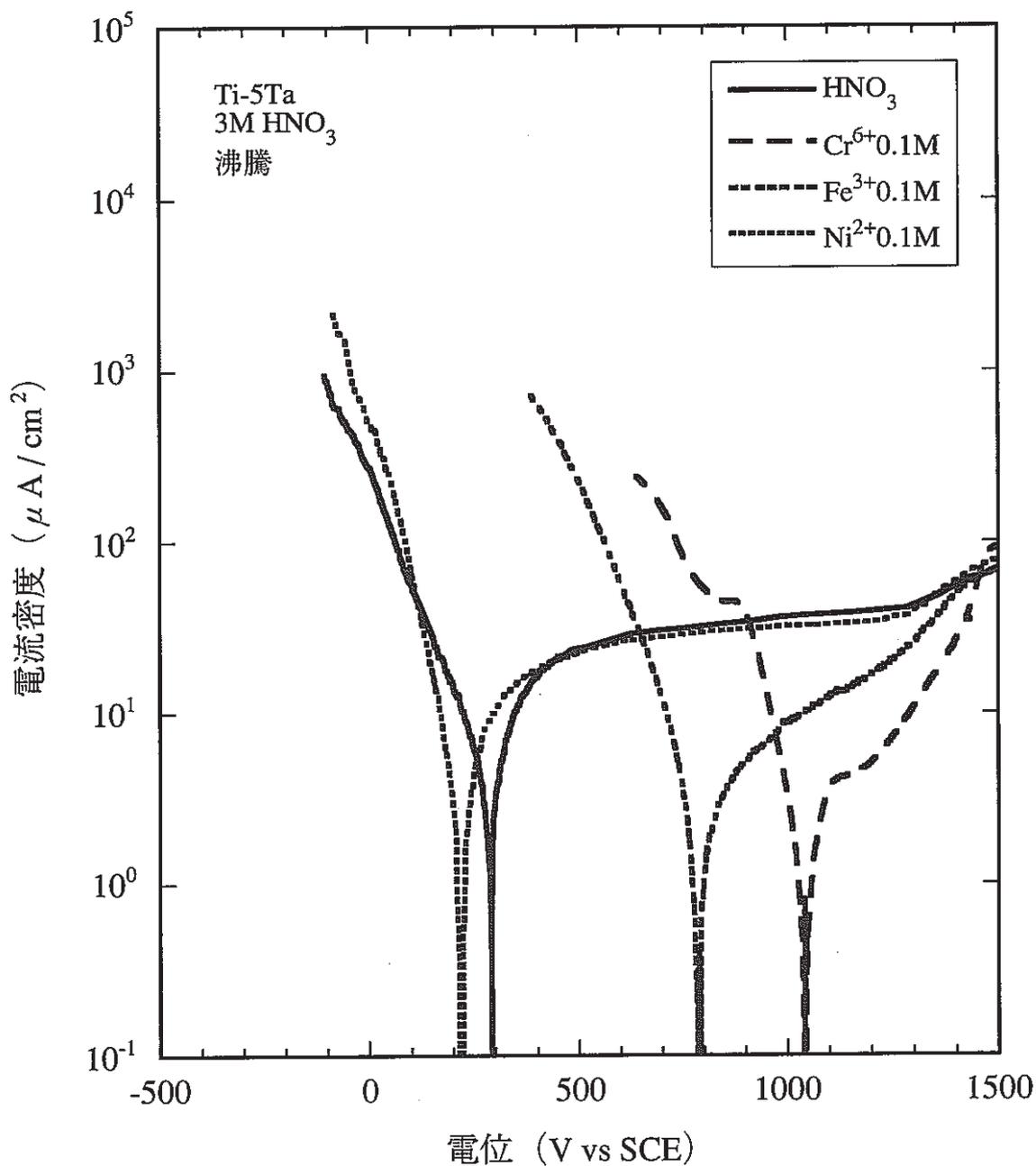


図 3 - 30 Ti-5Ta の分極曲線測定結果