

チタンの特性と水素ぜい化

水野 茂樹 (技術部試験三課 課長)

1. まえがき

チタンは活性な金属であるが、非常に不働態化しやすく、不働態皮膜はきわめて安定である。ステンレス鋼などと異なり塩化物中でも不働態を保ち、非常によい耐食性を示す。

このような理由から、各方面において用途が拡大してきている。耐食性を利用した工業材料として、熱交換器、バルブ、配管、合成塔等に、また、比強度の高さを利用した航空・宇宙分野にも使用されている。

チタンは第二次大戦後工業化された比較的新しい金属材料であるが、用途の拡大に伴って腐食等による損傷事例も数多く報告されている。

以下に、チタンの特性と水素ぜい化について述べる。

2. 特性

(1)物理的・機械的性質

純チタンの特性を表1に、各種金属材料の強さ／密度値と温度との関係を図1に示す。一般の軽合金が強度を失い始めるような450°Cまでの温度においてチタンは高い強さ／密度比を保持している特徴を備えていることから、航空機エンジンまわりの機体材料、ジェットエンジンのコンプレッサ一部品材料その他に使用されている。

表1 純チタンの特性

密度 (20°C)	4.54g/cm ³ (α型)
融点	約1670°C
引張強さ	約35kg/mm ²
1%耐力	約28kg/mm ²

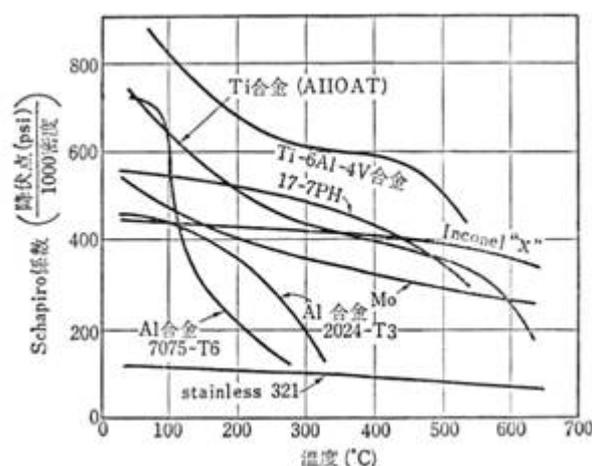


図1 各種金属材料の強さ／密度値 (Schapiro係数) と温度との関係 (1)

(2)化学的性質 (2)(3)

チタンの耐食性はアルミニウム合金、ステンレス鋼などと同様に表面に形成される酸化皮膜によ

って保たれる。チタンは標準単極電位が -1.87VvsSCE (Saturated Calomel Electrode飽和甘こう電極) (SCE)と卑な値であることから、本来は活性な金属であるが、酸素との親和力が強いいため、空気あるいは水溶液にさらすと短時間に酸化皮膜が生成し、すぐに $12 \sim 16 \text{ \AA}$ 厚の酸化皮膜が形成される。不働態域が広く、塩化物溶液中でも不働態が壊れにくい特徴をもっている。しかし、還元性の酸に対しては弱く、全面腐食については塩酸あるいは硫酸溶液におけるチタンの使用限界は常温で約5%であり、304 ステンレス鋼と316 ステンレス鋼の中間程度の耐食性しかない。

孔食については、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 ZnCl_2 等の高温高濃度塩化物溶液中において発生することがわかっているが、通常は孔食電位が非常に高いため起こりにくい。実用面では隙間腐食の事例が多く、塩化物溶液中での隙間腐食には注意が必要である。

また、チタンは腐食環境、カソード分極下、高温水素ガス中で水素を吸収すると常温ではほとんど固溶せず(固溶限 $20 \sim 25\text{ppm}$)、脆い水素化物($\text{TiH} \sim \text{TiH}_2$)を析出してぜい化する。水素吸収により数千ppm \sim 1万ppm位になると、金槌でたたく程度の衝撃で破壊するようになる。水素ぜい化は腐食減肉レベルによる通常の防錆管理では把握できないため、マイクロ組織観察、成分分析、材料強度等による評価が必要となる。

3. 水素ぜい化の機構⁽⁴⁾

水素ぜい化の機構として次の3点があげられている。

- (1) 水素が固溶することによって原子間の結合が弱くなる。
- (2) 応力下で水素化物が析出し、応力誘起水素化物破壊により析出物または析出物と母層との界面が割れる。
- (3) 応力が集中している場所で水素によって局所的に変形が活発になる。

常温での水素固溶度の小さいチタンやジルコニウム等の水素化物形成金属の場合には、第2の機構によると考えられている。 α 相の機械的性質におよぼす固溶水素の影響はチタンの場合小さいが、析出する水素化物は脆く、伸びは常温で高々3%から4%である。材料中にクラックが存在すると、水素はクラック先端の引張応力が集中している部分に集まり、水素化物をつくる。水素化物は母相より脆いため、低い応力で割れてクラックが進展する。

バナジウム、ニオブ、チタン合金において、このようなメカニズムでクラックが進展することが透過電子顕微鏡によるその場観察で確認されている。

4. 事例および環境因子

チタンの水素吸収事例として、化学装置や海水淡水化装置、復水器等多数の報告が見られるが、図2にチタン製反応塔の挿入管に腐食環境下で生じた水素ぜい化組織を示す。⁽⁵⁾

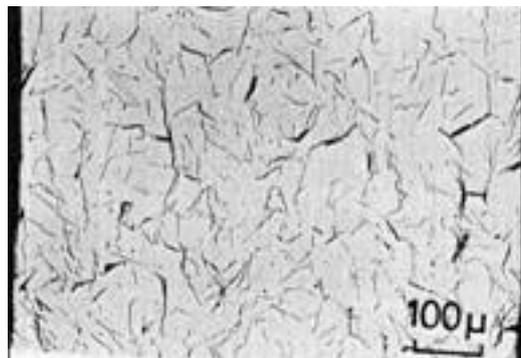


図2 針状の水素化物が析出し、ぜい化したチタン管の断面組織⁽⁵⁾

図3に 70°C の種々の塩酸中におけるチタンの水素吸収を示したが、腐食率が 0.01mm/y 以下の不働態条件下でも微量の水素吸収が認められ、化学装置のように長年使用される場合は吸収水素が蓄積され、問題となることがある。⁽³⁾

図4は自然浸漬状態における不働態チタンの水素吸収挙動であるが、温度が高いほど、また、pHが低いほど増加している。⁽³⁾

図5に流動海水中におけるチタンの電位と水素吸収量との関係を示したが、 -0.75VvsSCE 以

下で水素吸収が認められる。復水器実機におけるチタンの水素吸収事故は水素吸収限界電位以下になるような過防食が実施された場合に生じたが、現在では適正カソード防食電位条件を守ることでほぼ解消されている。⁽³⁾

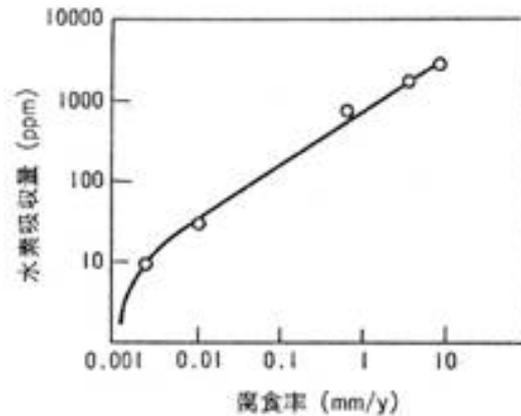


図3 種々の塩酸溶液中におけるチタンの耐食性と水素吸収との関係(70°C、240h)⁽³⁾

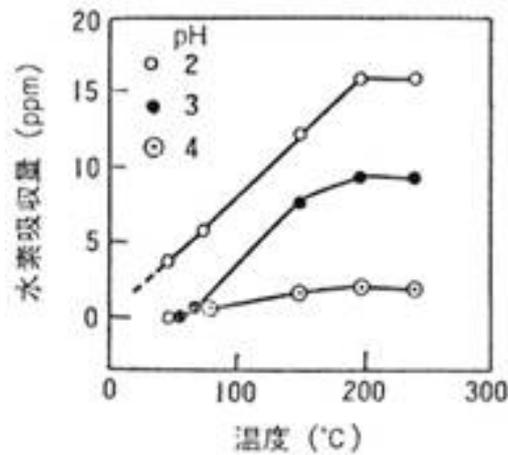


図4 脱気希塩酸溶液中におけるチタンの水素吸収に及ぼす溶液のpHの影響(240h浸漬試験)⁽³⁾

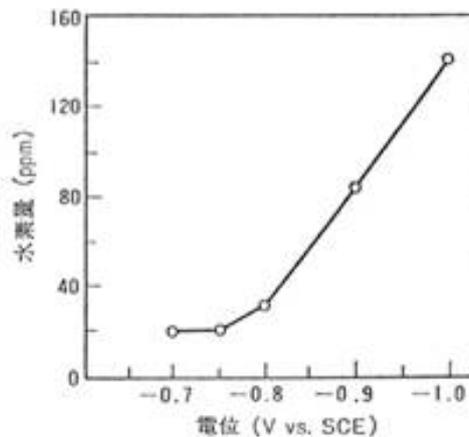


図5 常温流動海水(2m/s)におけるチタンの電位と水素吸収との関係(3ヶ月間試験)⁽³⁾

水素吸収を生ずる代表的な条件として、以下のような環境があげられる。⁽⁶⁾

- (1)不動態下での水素吸収(非酸化性酸環境)
- (2)全面腐食に伴う水素吸収
- (3)腐食環境中で異種金属接触がある場合(腐食電位がチタンより卑な金属と接触すると、チタン表面で水素が発生する)
- (4)陰極防食等により強制的に卑な電位に分極された場合
- (5)高温高圧の水素ガス中(温度、表面状態により影響の度合は異なる)

5. 防止対策

- (1) 空気酸化または陽極酸化によるTiO₂皮膜を形成させる。
 - (皮膜の厚いものほど水素吸収抑制効果が大きい)
 - (2)比較的温度の高い状態の非酸化性酸環境を避ける。
 - (3)腐食環境中で異種金属と直接接触しないよう配慮する。
 - (4)溶接に際しては、湿気のある空気中で行うと、水分から水素を吸収してぜい化するるので、不活性ガス中で行う。

6. あとがき

近年、水素はエネルギー源としてニッケル水素電池の負極材料や、燃料電池への水素供給を目的に水素吸蔵合金の開発が進められている。

これと併行して燃料である水素の供給インフラの整備が急がれるようになってきた。水素吸蔵合金による水素の貯蔵は、高圧ガスや液体水素と比べ水素密度(単位体積当たりの水素量)が大きいためコンパクトに水素を貯蔵・輸送でき、安全性が高い特徴を生かして燃料電池自動車の水素タンクとして期待が寄せられている。

⁽⁷⁾ この水素吸蔵合金は水素を吸収して金属水素化物を生成し、水素の吸収と放出を可逆的かつ速やかに行うことができるよう開発されたもので、現在、水素吸蔵率の向上をめざして研究が進められている。

このように水素吸収はクリーンエネルギーの分野で機能材料として熱い視線を浴びている半面、化学機器等の構造材料に対しては水素ぜい化による各種トラブルの原因となっている。

今回は、金属水素化物によるチタンのぜい化損傷に焦点を当てたが、一般に、腐食、破損、変形、変質、劣化等による装置類部材のトラブルは安全面以外の点に限って見ても、その機器の停止にとどまらず、関連する機器の停止につながり、また、トラブル箇所のメンテナンス費用のみならず、それによる機会損失から企業にとって大きな収益を失うことになる可能性がある。こうした意味で、トラブルの原因究明および防止対策はますます重要性を増してきている。今回述べた水素ぜい化については高強度鋼の遅れ破壊の事例が一般的であり、数多く報告されているが、過去において接することが少なかったチタンが軽くて錆びにくいために最近眼鏡フレームや腕時計金具などに多用され始め、一般の人にも身近になってきたことから、工業材料として見落とされてきた損傷事例のひとつとして水素ぜい化を中心に取り上げた。

7. 参考文献

- (1) 相山正孝 非鉄金属材料 コロナ社
- (2) 経営開発センター出版部 各種腐食事例と最新防食設計施工技術総合資料集
- (3) 下郡一利 チタンの水素吸収 防食技術
- (4) 沼倉 宏 日本金属学会会報 第31巻 第6号 1992「チタン、ジルコニウム、ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成」
- (5) 財団法人 大阪科学技術センター附属ニュー マテリアルセンター 損傷事例で学ぶ腐食・防食
- (6) 材料と環境 Vol.40, No.6, 1991「チタンの水素吸収と評価法について」
- (7) 秋葉悦男 機能材料 2001年8月号「水素吸蔵合金による燃料電池への水素供給」

品質、機能トラブルの原因究明のための分析アプローチ(第3回)

寺田建司 (技術管理部 調査役)

2) 事例調査 について

最も効率的な原因究明策は、過去における類似事例を検索し、その検討結果や分析アプローチ法を参考にすることである。ただし、一般に製造プロセスのトラブル原因分析については、その解決策が企業にとってのノウハウとなる可能性があり、社外に公表されることは極めて少ない。また、社内においても製造トラブルに関する技術情報は、関係者間の個人的情報になりがちで、技術情報の継承が不十分となっている場合が多い。したがって、分析技術者は、社内にも広い情報入手網を持つことが必要である。

3) 仮説設定 について

品質、機能トラブルは、ほとんどあらゆる産業分野で発生し、その態様も多種多様である。分析技術者のみによる仮説設定は、いかに経験豊富な者によるものといえども、的を外すリスクが大きい。一般に、製造プロセスでのトラブル発生においては、製造担当者やプロセス開発者が、思い当たる節や何らかの感触を持っていることが多い。したがって、仮説の設定は、関係者の情報を総合した上で行わねばならない。

4) 分析設計 について

トラブル原因特定には、複数の分析データによる検証が必要になることが多い。分析の目的と具体的分析項目、必要な分析感度、許容される分析コストなどを勘案し、幾つかの機器分析法を利用して最適な分析法の組合せを選択することになる。最適と一口に言っても、単に測定項目と測定原理の組合せの観点のみからの選択では、非常に高価で特殊な分析装置や特殊な技術、熟練を要する機器を使用することになる場合が多い。これらの分析を外部へ依頼せざるを得ない場合には、かなりの費用と時間を要することになる。

したがって、分析設計の要点は、できるだけ身近かな分析装置と自前の知識及びノウハウを駆使することと、これに外部の分析能力を上手に利用し、組合せることにある。

品質、機能トラブルの原因究明のための分析設計を体系化することは極めて難しい。そこで、分析法を選択する上で考慮すべき共通事項を以下に列挙する。

- ① trace-analysis(痕跡成分分析)か、micro-analysis(微量試料or 微小部の分析)か
- ② 量や組成に関する分析(定量分析)か、物の正体に明かす分析(定性分析)か
- ③ 分析に使える試料の量はどれだけか、非破壊分析法の必要性はどの程度か
- ④ 試料の主成分は有機物か無機物か、分析対象からは有機物分析か無機物分析か
- ⑤ 多元素(多成分)同時分析(プロファイルの測定)は必要か
- ⑥ 比較すべき試料(特にトラブル発生時に使用の原材料等)は残されているか
- ⑦ 外部への依頼を要する分析項目は何か、実施判断のタイミングを何時にするか

5) 分析実行 について

分析においては、試料の前処理操作の適否が結果の信頼性を大きく左右する。機器分析では、ほとんどの場合、測定に供するための試料の前処理が必要である。また、測定目的に応じて種々の応用測定法があり、そのための特別な前処理法も多い。前処理は、分析技術者の知識や経験及び工夫や熟練度が物を言う部分であり、腕の見せ所となる。

(以下次号)

土壌汚染調査方法

五十嵐 克巳 (取締役技術開発部長)

1. はじめに

土壌汚染調査方法が土壌汚染対策法施行規則(平14.12.26)により定められ、調査における測定方法は平15.3.6に告示された(環境省告示第16、17、18号)。これらにより、法令等による土壌汚染調査方法の詳細が明確となった。同時に、ユニケミーをはじめ全国で885機関が指定調査機関となり、土壌汚染対策に本格的に取り組む体制が整った。

(ユニケミー指定番号 環2003-1-562)

調査フローは対象と項目の組み合わせにより区分される。

対象 ①使用廃止された特定施設等に係る土地(法第3条)

②健康被害のおそれのある土地(法第4条)

項目 i) 第一種特定有害物質: VOC(揮発性有機化合物)

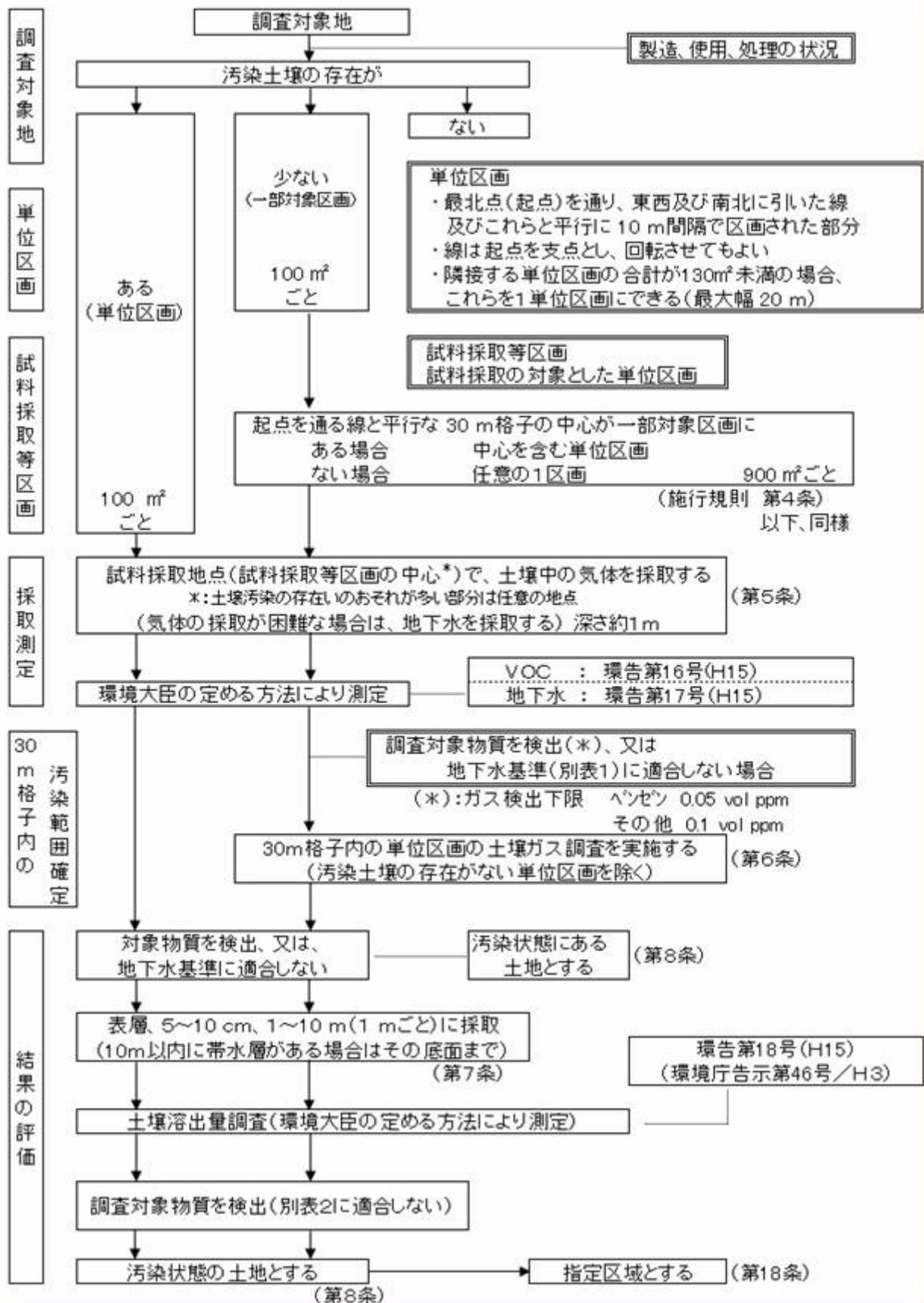
ii) 第二種特定有害物質: 重金属等

iii) 第三種特定有害物質: 農薬等

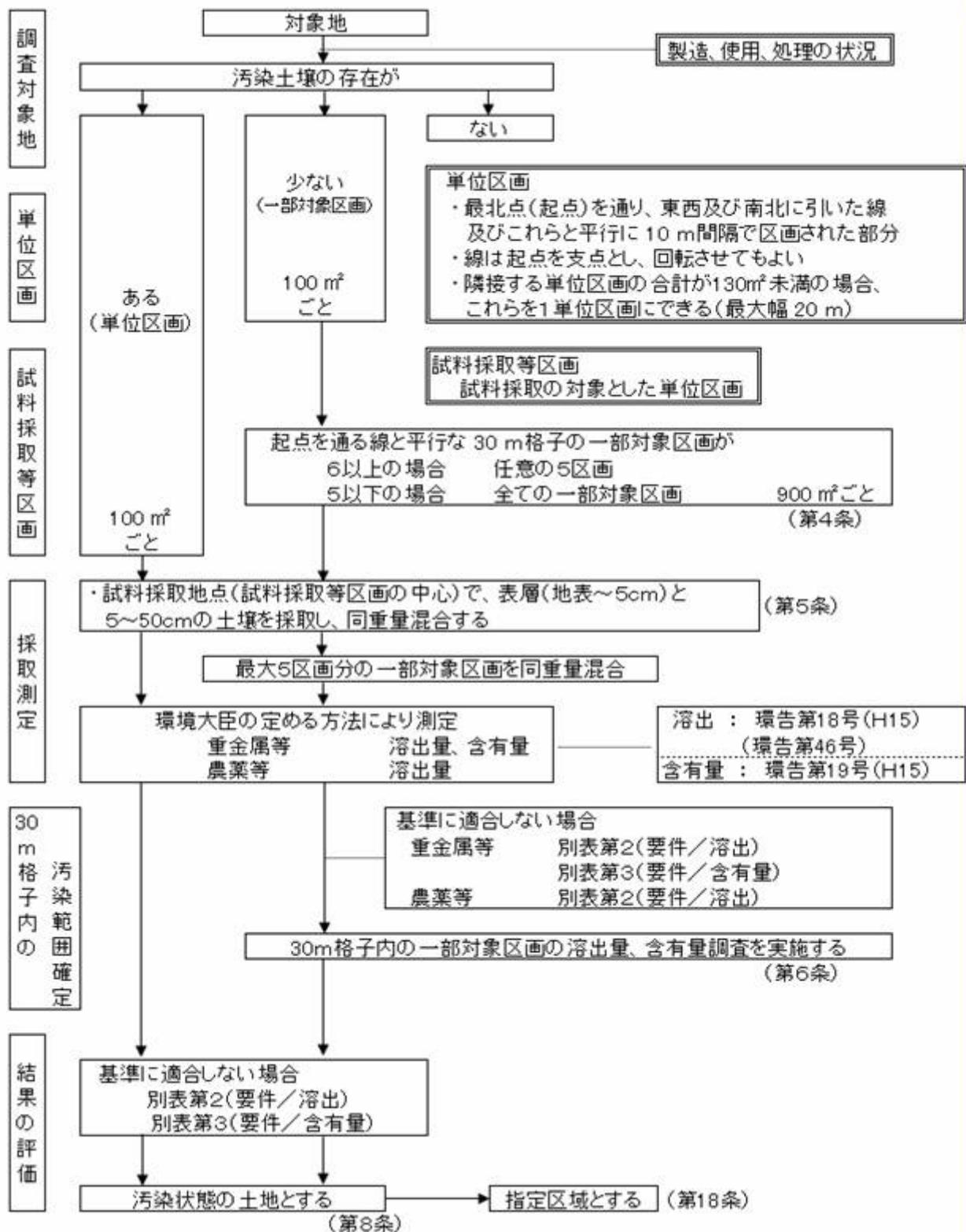
このうち、②は知事が判断するので、多くの事業者にとっては対象①が該当するものと予想されている。

対象①の場合の調査フローを以下に紹介する。

2. VOC(第一種特定有害物質)の場合



3. 重金属等(第二種特定有害物質)、農薬等(第三種特定有害物質)の場合



4. その他

①試料採取の省略(第10条)

以下の場合、引き続きの試料採取等の詳細な調査を省略することができるが、汚染状態にある土地とみなす。

1. 土壌ガス調査において、対象物質が検出されている
又は、地下水が地下水基準に適合しない

2. 土壌溶出量調査で、別表第2(要件／溶出)に適合しない
3. 深さ10メートルまでの溶出量調査で、別表第(要件／溶出)に適合しない
4. 知事命令による土壌調査結果で、別表2(要件／溶出)に適合しない

②法施行以前に行われた調査結果の利用(第11条)

土壌汚染対策法施行規則と同程度に汚染状態を把握できる精度により試料採取等が実施され、その後新たな汚染がない場合は、その結果を土壌汚染対策法・同施行令・同施行規則による調査結果として利用できる。

5. おわりに

土壌汚染対策法については、対象が「廃止された特定施設に係る土地」等に限定されたものといえるが土壌環境の改善に繋がるものと評価し、ユニケミーは積極的に対応したい。

株式会社ユニケミー 名古屋市熱田区伝馬1-11-1 TEL052-682-5069 ※当社の業務内容はココから