陰分極下におけるチタンの水素吸収*

村 井 東 助**, 石 川 光 男**, 三 浦 周 敏***

, *日本防蝕工業株式会社

The Absorption of Hydrogen into Titanium under Cathodic Polarization*

Tosuke Murai**, Mitsuo Ishikawa** and Chikatoshi Miura***

, *Nippon Corrosion Engineering Co., Ltd.

The critical potential of hydrogen absorption and the hydrogen absorption rate into titanium under cathodic polarization have been measured in artificial sea water with flow velocity of 2.0 m/sec and then the effect of flow velocity, dispersed sand, dissolved zinc ion and dissolved chlorine or oxygen gas on the hydrogen absorption rate of titanium have been examined. The results obtained are summarized as follows: (1) The critical potential of hydrogen absorption of titanium in artificial sea water lies in between -0.6 and -0.7 V (vs SCE). (2) The hydrogen absorption rate increases as the potential becomes less noble and increases sharply at potentials less noble than -1.1 V. (3) The hydrogen absorption rate decreases with increasing the flow velocity. (4) The dispersed sand, dissolved chlorine gas, or deaeration in sea water promote the hydrogen absorption. (5) The passive oxide film on the titanium surface obstructs the hydrogen absorption.

1. 緒 言

近年, チタンは, その優れた耐食性のために, 腐食の激しい環境で使用される蒸留塔, 反応器, 熱交換器, バルブおよび配管類などの構成材料として広く採用されている。海水を冷却水とする熱交換器の場合に水室カバー, 管板および冷却管をすべてチタンで製作することは, 高流速の運転を可能にし, 伝熱効率を向上させる利点があるが, 経済的にみて困難であるために, 銅合金製管板にチタン管を装着しているのが現状である。したがって, 冷却海水中でこれら異種金属が接触するために電池作用が発生し, より活性な銅合金製の管板が腐食する。そこで, 管板を主対象に陰極防食を施す方法が行われているが, このときにチタン管も陰分極下に置かれ, 条件によってはチタン管は水素を吸収し, 水素脆化を起こす危険がある。

チタンの水素吸収については, その臨界電位は海水中で, -0.7 V 付近¹⁾であるとの報告があり, またさらに, 筆者らの行った二重管試験装置を用いた60日間の試験²⁾

では, 分極特性と水素吸収とから判断して -0.9 V と報告したが, 定電位試験ではないので明確な値とは判断しにくく, また各種環境の影響についても充分明らかにされていないので, 今回さらに陰分極下にあるチタンの水素吸収臨界電位を定電位的に試験し, 水素吸収速度に及ぼす海水の流速, それに混入する砂, 亜鉛イオン, 電解塩素および脱気等の影響について調べた。

2. 実験方法

2.1 試験片

供試材料には JIS H 46002 に相当する厚さ 0.5 mm の圧延チタン板を用いて, これから Fig. 1 に示す寸法の試験片を作製した。その分析値を Table 1 に示す。試験片は受入れたままのものをアセトンで脱脂し, 水洗後, 再びアセトンに浸漬して乾燥したものを試験に供した。

2.2 試験液

試験液には ASTM D 1141 52 に準じた人工海水を用いて各試薬を水道水に溶解したのちに, 水酸化ナトリウムまたは塩酸で pH を 8.2 に調整し, さらにイオン交換水で比抵抗を $20\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C 換算) に調整したのち, 各実験に供した。液温は温度調節器により $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した。試験中, 液は数日ごとに pH と比抵抗を調整し, かつ Fig. 2 の装置を使用した場合には半月ごとに液の半量を取換え, またビーカー試験の場合には1週間

* 1976 年 5 月, 東京, 全共連ビルにおける腐食防食協会 '76 春期学術講演大会で発表

** 〒330 大宮市北袋町 1-297 (1-297, Kitabukuro-machi, Omiya 330 Japan)

*** 〒144 東京都大田区南蒲田 1-1-25 (1-1-25 Minami-Kamata, Ota-ku, Tokyo 144 Japan)

ごとに半量を取換えた。

2.3 装 置

一定の流速下における実験には Fig. 2 に示す回流装置を使用した。同装置は 5 個の電解槽の断面積を変えて

Fig. 1. Specimen.

Table 1. Chemical Composition of titanium specimen (wt %)

H	O	N	Fe	C	Ti
0.004	0.101	0.04	0.036	0.009	Bal

Fig. 2. Schematic illustration of experimental apparatus.

1~5: test cell, 1: flow velocity 0.5 m/sec, 2: 1.0 m/sec, 3: 2.0 m/sec, 4: 4.0 m/sec, 5: 2.0 m/sec, 6: Artificial sea water tank (30°C, 70 l), 7: flow meter, H: electric heater, P: pump.

流速を変えるようにしたものであり、各槽の中央部分に試験片を取付けられるようになっている。Fig. 3 は Fig. 2 の 5 の槽を拡大し、試験片の配置状態と電気回路を示したものであり、定電流電源による大電流 (10A) と R2 および R3 による電位差をポテンショスタットの設定電位回路に加えることにより数個の試片を種々の一定電位に保持することができる。なお、各電位における試片に流入する電解電流は R4 および R5 の両端の電位差より求めることができる。対極には亜鉛陽極を使用した。

また、一部の実験では電磁攪拌された容量 2 l のビーカーを電解槽として、手動調節により試片を一定の電位に保持しながら電解を行った。

2.4 水素吸収量の測定

試験終了後、試験片を取出して、チタン中の水素量を JIS H 1619 の方法により定量した。

3. 実験結果

3.1 電位と水素吸収との関係

水素吸収臨界電位を調べるために、回流装置を用いて管内流速 2.0 m/sec で循環している人工海水中で亜鉛を陽極としてチタンの電位を $-0.5 \sim -1.2$ V に設定し、 $-0.5 \sim -0.9$ V の場合は 180 日間、 -1.05 と -1.2 V の場合は 30 日間電解した。

各電位における水素含有量の経時変化は Fig. 4 に示すように、 -0.6 V より貴な電位では長時間にわたって水素吸収はみられなかった。この場合には 40 ppm 前後の水素量を示しているが、これは試験前にあらかじめ試片に存在していた水素量に相当する。しかし、 $-0.7 \sim -0.9$ V の電位では 60 日経過後に水素吸収がみられ、ま

Fig. 3. Electric circuit of test cell.

T1~T7: specimen, T1: -1.2 V (vs SCE), T2: -1.05 V, T3: -0.9 V, T4: -0.8 V, T5: -0.7 V, T6: -0.6 V, T7: -0.5 V, CE: counter electrode (Zn), RE: Reference electrode (SCE), GS: galvanostat (10 A), PS: potentiostat, R1: 3 Ω , R2: 0.015 Ω , R3: 0.01 Ω , R4: 50 Ω , R5: 100 Ω , F: filter.

た、 -1.05 V より卑な電位では通電後短時間内に水素吸収が始まった。これよりチタンの水素吸収が起こり始める臨界電位は $-0.6 \sim -0.7$ V にあることがわかる。また、 -0.9 V より貴な電位のものの $60 \sim 180$ 日、 -1.05 V より卑な電位のものの $10 \sim 30$ 日における平均水素吸収速度と電位の関係を Fig. 5 に示したが、 -1.1 V 付近より卑な電位で吸収速度は急に上昇するのがみられる。

各電位における電解電流の経時変化を Fig. 6 に示した。 -0.5 V および -0.6 V では試験期間中電流の著しい変化はなく、それぞれ 0.2 および $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 前後の値であるが、 $-0.7 \sim -0.9$ V では $30 \sim 40$ 日後に電流の

Fig. 4. Change of hydrogen contents with time at various potentials in flowing artificial sea water with flow velocity of 2.0 m/sec, 30°C .

1: -0.5 V (vs SCE), 2: -0.6 V, 3: -0.7 V, 4: -0.8 V, 5: -0.9 V, 6: -1.05 V, 7: -1.2 V.

Fig. 5. Relation between potential and hydrogen absorption rate.

著しい変化を示し、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電流から $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度へと減少した。

なお、180 日後の -0.7 V および -0.9 V の試料の断

Fig. 6. Change of cathodic current densities with time at various potentials in flowing artificial sea water with flow velocity of 2.0 m/sec, 30°C .

1: -0.5 V (vs SCE), 2: -0.6 V, 3: -0.7 V, 4: -0.8 V, 5: -0.9 V, 6: -1.05 V, 7: -1.2 V.

(a)

(b)

Fig. 7. Hydride formed in titanium specimen cathodically polarized for 180 days at (a) -0.7 V and (b) -0.9 V vs SCE.

面を顕微鏡観察したところ、Fig. 7 の (a) および (b) に示すようにそれぞれ 40 および 60 μ の針状水素化物が表面より内部に向かって生成していた。

3.2 水素吸収に及ぼす流速の影響

一般に、定電位下における電解電流値は流速により著しく影響されるから、水素吸収速度に対しても同様な影響を与えるものと考えられる。そこで前述の回流装置を用いて、明らかに水素吸収を示す電位の -1.2 V において流速と水素吸収量との関係を調べた。0.5, 1.0, 2.0 および 4.0 m/sec の各流速において、30 日間通電後のチタン試料中の水素量の分析結果を Table 2 に示した。流速の大きい程水素吸収は少く、0.5, 1.0, 2.0 および 4.0 m/sec の流速に対し、水素量はそれぞれ 118, 103, 93 および 84 ppm であった。

Fig. 8 に各流速における電解電流の経時変化を示した。電流は水素吸収とは逆に流速が大きいほど大きな値で、0.5, 1.0, 2.0 および 4.0 m/sec の流速に対してそれぞれ 10, 15, 25 および 100 μ A/cm² 程度の電流であった。

Table 2. Analytical results of hydrogen content and Absorption rate (0~30 days) at -1.2 V (vs SCE) in various flow velocities.

Velocity (m/sec)	Hydrogen Content (ppm)	Absorption rate (ppm/day)
0.5	118	2.60
1.0	103	2.10
2.0	93	1.77
4.0	84	1.47

Fig. 8. Change of cathodic current densities with time at -1.2 V vs SCE in flowing artificial sea water, 30°C.
1: 0.5 m/sec, 2: 1.0 m/sec, 3: 2.0 m/sec, 4: 4.0 m/sec.

3.3 海水中に砂が混入する場合の水素吸収

一般に、冷却海水中には多少の砂が混入する場合が多いので、水素吸収に及ぼす砂の影響を調べた。2 l ビーカー中に海水を満たし、50~100 mesh の砂 200 g を入れて、砂が舞い上がる程度に攪拌した条件のもとで、チタンの電位を -0.9 V に保持した。比較のために砂を含まない場合のビーカー実験を同時に行った。 -0.9 V に保持したときの 30, 60, および 100 日後におけるチタン中の水素量の分析結果を Table 3 に示した。砂が存在しないときは 100 日後においても 46 ppm の水素量で吸収はみられないが、砂が存在するときは 100 日後に 83 ppm と著しく増加し、砂の混入が明らかに水素吸収量を増大させるのが認められた。また、電解電流の経時変化も Fig. 9 に示すように砂の影響が著しく、砂のないときの電流が数 μ A/cm² であるのに対して、砂のあるときには 30 μ A/cm² と大きな値を示し、しかも、時間的にも減少がみられなかった。

3.4 水素吸収に及ぼす亜鉛イオンの影響

熱交換器の陰極防食において亜鉛を陽極として用いた

Table 3. Analytical results of hydrogen content and Absorption rate (60~100 days) at -0.9 V (vs SCE) in stirring artificial sea water.

Time (days)	Hydrogen Content (ppm)		Absorption rate (ppm/day)
	no Sand	Sand	Sand
30	47	47	60 ~ 100 days
60	35	39	
100	46	83	Refer to Item 3.1 ; 0.78

Fig. 9. Change of cathodic current densities with time at -0.9 V vs SCE in stirring artificial sea water, 30°C.
1: in presence of 100 g/l dispersed sand, 2: in absence of dispersed sand.

場合には、海水中に亜鉛イオンが溶出するが、亜鉛イオンは腐食抑制作用を有するので、陰分極下にあるチタンの水素吸収に対しても抑制効果を与える可能性があると考えられる。しかも、上述の実験はすべて亜鉛を陽極としているために、ここでは亜鉛陽極を寒天とプラスチックフィルターで覆い、通電中海水中に亜鉛イオンの溶出がないようにした。チタンの電位を -1.2 V に設定して、2 l のビーカー内で液を攪拌しながら 30 日間通電した。通電後におけるチタン中の水素量は Table 4 に示したように 120 ppm であった。

電解電流の経時変化は Fig. 10 に示したように約 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

3.5 水素吸収に及ぼす塩素の影響

実際の熱交換器において外部電源法で陰極防食する場合には不溶性陽極から塩素が発生する。また、生物付着防止のための海水処理に塩素が使用される。そこで塩素の影響を調べるためにビーカー内で海水を攪拌しながら白金を陽極として塩素発生下の実験を行った。塩素濃度が 10 ppm になるように補助白金電極の電流値を調節し

た。チタンの電位を -1.2 V に設定して 30 日間通電したのちにおけるチタン中の水素量を Table 4 に示した。他のどの実験よりも著しく多くの水素を吸収し、塩素の溶存が水素吸収に著しい影響を与えることがわかった。

電解電流の経時変化は Fig. 10 に示したが、水素吸収と同様、塩素の影響が大きく $20\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 前後の値であった。とくに初期において、約 $1000\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と非常に大きな電流が流れた。

3.6 水素吸収に及ぼす脱気の影響

通常、海水には数 ppm の酸素が溶存しているが、汚染した海水で無酸素に近い海水を冷却水として使用する場合には、あるいは海水淡水化プラントのように脱気した海水を使用する場合には、溶存酸素の減少がチタンの水素吸収に影響を及ぼすことが予想される。そこで、99.99% 以上の高純度窒素を一昼夜吹込んで脱気した海水を使用し、攪拌海水中でチタンの電位を -1.2 V に設定し 30 日間通電した。試験中連続して窒素を吹込み酸素の入るのを防ぎ、電解液の調整も酸素が入らないように充分注意して行った。通電後におけるチタン中の水素量の分析結果を Table 4 に示した。脱気しない場合の実験よりも多く吸収がみられ 172 ppm であった。

電解電流の経時変化は Fig. 10 に示したが、酸素還元電流がなく、水素発生反応が主となっているために $2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 前後と小さな電流であった。

4. 考 察

Elson その他³⁾ によるチタンの水素化物生成の自由エネルギー変化の値を基にチタンの水素化物の生成電位を計算すると次のようである。

$$E_1 = 0.008 - 0.059\text{ pH (V vs SCE)} \quad (1)$$

$$E_2 = -0.226 - 0.059\text{ pH (V)} \quad (2)$$

また、水素化物の生成が陰極に発生する水素に起因すると仮定するならば、その平衡電位は次のようである。

$$E_3 = -0.242 - 0.059\text{ pH (V)} \quad (3)$$

これら 3 式に海水の $\text{pH} = 8.2$ を代入して各電位を求めると次の通りである。

$$E_1 = -0.476\text{ (V)}$$

$$E_2 = -0.710\text{ (V)}$$

$$E_3 = -0.726\text{ (V)}$$

これらの電位のどれかがチタンの水素吸収の臨界電位と考えられるが、小林⁴⁾によれば陰極上では酸素還元により OH^- の生成があり、陰極近傍の pH は沖合より高くなり 12 程度になっているという。したがって、上述の各電位は陰極表面の pH を基にして計算しなければなら

Table 4. Analytical results of hydrogen content and Absorption rate (0~30 days) at -1.2 V (vs SCE) in stirring artificial sea water.

Condition	Hydrogen Content (ppm)	Absorption rate (ppm/day)
Interception Zn^{+2}	120	2.67
Cl_2 10ppm	330	9.67
Deaeration	172	4.40
Refer to Item 3.1	160	4.00

Fig. 10. Change of cathodic current densities with time at -1.2 V vs SCE in stirring artificial sea water, 30°C . 1: in absence of Zinc ion, 2: dissolved chlorine (10 ppm), 3: deaerated.

らない。

今、電解電流がすべて酸素還元電流であるとする、定常状態における陰極表面の OH^- の濃度は電解電流、拡散層の厚さ、そして OH^- の拡散定数の関数となるが、拡散層の厚さと OH^- の拡散定数がほぼ一定値を示すので、陰極表面の OH^- の濃度、すなわち pH は OH^- の生成速度、すなわち電解電流と OH^- の逃散速度の差異によって定まるが、陰分極下における前者の速度は後者のそれより大きいので、陰極表面の pH は電解電流の大きさに大きく依存することになる。したがって、電解電流が $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときに陰極表面の pH が 12 程度であるとすれば $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流では pH は 11 程度になると考えられる。このときの式に対応する各電位を計算すると次のようになる。

$$E_1' = -0.642 \text{ (V)}$$

$$E_2' = -0.875 \text{ (V)}$$

$$E_3' = -0.892 \text{ (V)}$$

これらの数値を基礎にして実験結果を考察する。

第 1 に、電位と水素吸収の関係であるが、チタンの水素吸収の臨界電位は Fig. 4 に示すように $-0.6 \sim -0.7 \text{ V}$ にあり E_1' の値とよく一致し、水素吸収反応は (1) 式により進行していると考えられる。さらに E_2' よりも卑な電位になると (2) 式の反応も加わってくると考えられる。しかし、Fig. 4 に示される $-0.7 \sim -0.9 \text{ V}$ における水素吸収の遅くれに対しては全く電位-水素吸収の関係を無視しているように見える。この現象と電流の大小と対応させて考えると、Fig. 6 に示すように、30~40 日後に電流は著しく変化し、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度から $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度へと小さくなり、陰極の pH は 11 程度になり、水素吸収を起こしてしかるべきであるが依然として吸収がみられない。これより、チタンの水素吸収に関する因子は電位、pH のみならず他の因子が関与していると考えられる。

チタンはきわめて耐食性に富む安定な不動態被膜により保護されており、この被膜は -1.2 V の電位においても安定に存在し、水素の金属中への侵入を防ぐといわれている。すなわち、金属チタンと水素イオンの接触は酸化被膜により妨げられ、(1) および (2) 式の反応は容易に起こらないが、酸化被膜の弱い所である機械的な傷および無数に存在する結晶欠陥の部分から徐々に入り込み、水素化合物を生成すると考えられる。そして水素化合物が形成される際に体積が膨張するために欠陥部分は拡大され、その後は時間とともに直線的に水素吸収を示すと考えられる。

これに対して、 -1.05 V より卑な電位では通電後短時間で水素吸収を起こしているが、これは電位が十分に卑であるために、水素は速かに侵入して水素化合物となるた

めと考えられる。

第 2 に、水素吸収に及ぼす流速の影響であるが、流速に対して電解電流は正の関係にあり、水素吸収は負の関係にある。これは流速が大きいほど電流が大きく、電極近傍の pH は高いために、水素吸収を起こしにくくしているためと考えられる。

第 3 に、砂の影響であるが、Fig. 9 に示すように、電解液中に砂を含有するものは含有しないものに比べて、電流は約 1 桁大きく $30 \sim 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、 OH^- の生成は盛んであり水素吸収を起こしにくくしているが、砂によりチタン表面の酸化被膜は徐々に破壊されて、水素化反応は促進されることになる。実験結果も明らかにこの考えを支持している。

第 4 に、水素吸収に及ぼす亜鉛イオン、塩素、脱気の影響であるが、Fig. 4 の -0.9 V と Table 3 を比較して、攪拌ビーカーの条件の方が水素吸収を起こしにくいということを考慮に入れて検討する。

Fig. 6 では、(a) 亜鉛イオンがあり、陰極電位 -1.2 V のときの電解電流は約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるのに対し、Fig. 10 では同電位において、(b) 亜鉛イオン遮断のときが約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(c) 塩素 10 ppm のときが約 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、そして (d) 脱気のとかが約 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。電流と pH の関係よりみれば、(d)、(a)、(b) および (c) の順に水素吸収を起こしやすいと考えられる。しかし、塩素は水に溶けて

となり pH を低下させる作用があり、水素吸収を促進すると考えられる。したがって、水素吸収は (c)、(d)、(a) および (b) の順に起こりやすいということになる。実験結果はこの考えを支持するものであり、チタン試料中の水素量は (c)=330、(d)=172、(a)=160、(b)=120 ppm である。

上述のように、チタンの水素吸収に及ぼすと考えられる諸因子について考察し、多くの知見を得た。すなわち、チタンの酸化被膜を破壊し、電極近傍の pH を低下させるような因子である海水中的の砂、塩素そして脱気等がチタンの水素吸収臨界電位を貴にし、促進させるものと考えられる。

このような観点から銅合金製管板-チタン製管の熱交換器等を電気防食する場合、チタンの水素吸収電位と銅合金の防食電位とを考慮して、電位を適当に維持すべきであり、そのためには自動制御法が好ましい方法であろう。さらにまた、流入海水の調査を充分に行い、慎重に操業すべきである。

5. ま と め

以上の実験から得られた結論は次の通りである。

- 1) 人工海水中でチタンの水素吸収臨界電位は $-0.6 \sim -0.7$ V にある。
- 2) 水素吸収速度は卑な電位ほど大きく、とくに -1.1 V 付近で急激な大きさを示す。
- 3) 流速が大きいほど水素吸収は少い。
- 4) 砂, 塩素, 脱気は水素吸収を促進させる。
- 5) 酸化被膜が水素吸収を妨害する。

終りに、本研究において試料の提供、水素分析、その他多大のご協力を戴いた古河金属工業株式会社の西島直道氏に深く感謝の意を表します。

(Received November 2, 1976)

文 献

- 1) 佐藤史郎, 永田公二, 野世溪精: チタニウム・ジルコニウム, **23**, 86 (1975).
- 2) 三浦周敏, 石川光男, 村井東助: 腐食防食協会, '74 春期大会講演要旨集(東京), p. 21, (1975).
- 3) R. E. Elson, H. C. Hornig, W. L. Jolly, J. W. Kury, W. J. Ramsey, A. Zalkin: Some Physical Properties of the Hydrides, UCRL-4519.
- 4) 小林豊治: Ext. Abst. 5th Int. Congr. Met. Corros. Tokyo, p. 243 (1972).