希 HCl 水溶液中におけるチタンの水素吸収に対する 溶存酸素の抑制効果

福塚敏夫*, 下郡一利*, 佐藤広士*, 泊里治夫*

株式会社神戸製鋼所中央研究所

The Effect of Dissolved Oxygen on Prevention of Hydrogen Absorption of Titanium in Dilute HCl Solutions.

Toshio Fukuzuka*, Kazutoshi Shimogori*, Hiroshi Satoh*
and Haruo Tomari*

*Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.

The region of passive/active state of pure titanium in aerated and deaerated dilute HCl solutions was determined and hydrogen absorption of titanium in the passive region was investigated.

The results obtained are as follows.

- (1) The passive region of titanium was wider in the aerated HCl solutions than in the deaerated solutions.
- (2) In the aerated HCl solutions, titanium scarcely absorbed hydrogen at the whole temperature range of 70°C to 250°C.
- (3) In the deaerated HCl solutions, hydrogen absorption of titanium increased with increasing acidity and temperature of solution but did not increase over 200°C.
- (4) The passive film on titanium was formed more thickly in the aerated HCl solutions than in the deaerated solutions. In the deaerated HCl solutions, passive film formed on titanium became thicker over 200°C. The passive film was consisted of various titanium oxides such as TiO , Ti_2O_3 , and TiO_2 . TiO_2 content in the film increased with increasing temperature.
- (5) The results of calculation of hydrogen atoms produced on titanium surface from the cathodic polarization curves of titanium indicated that hydrogen atoms decreased with increasing temperature in the aerated HCl solutions. On the other hand, in the deaerated HCl solutions, hydrogen atoms increased with increasing temperature, but hydrogen absorption efficiency decreased at 200°C. These results corresponded that the passive film on titanium which acted the barrier of hydrogen absorption was formed thickly at this temperature.

1. はじめに

純チタンは水素を吸収すると、その固溶限が非常に小さいために脆い水素化物を形成して機械的性質が劣化することが古くから知られており^{1,2)}、工業用材料としてのチタンの問題点の一つになっている。

チタンが水素吸収を起こすのは、高温の水素ガス中に曝された場合³⁾、海水中などにおいて非常に卑な電位に保持された場合⁴⁾、あるいは活性腐食を起こす強酸中に浸漬された場合⁵⁾など、チタン表面に多量の水素原子が存在する条件が代表的であるが、場合によってはチタンの腐食が無視できるほど小さく、チタン表面に水素原子

が多く存在しないと思われる環境^{6,7)}でも水素脆化を起こすことがあり、その機構ならびに防止法の確立が望まれている。

本研究は、脱気あるいは大気平衡の HCl 水溶液中においてチタンの浸漬試験を行い、その活性溶解/不働態領域を明らかにするとともに、不働態領域におけるチタンの水素吸収並びに耐食性におよぼす溶存酸素の影響について、表面不働態皮膜との兼合いで検討し、溶存酸素富化によりチタンの水素吸収が抑制されることを認めたので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片の調整

試験片調整用の素材には板厚 0.5 mm の市販純チタン

* 〒651 神戸市葺合区協浜町1丁目3-18 (3-18, 1-chome, Wakino-hama-cho, Fukiai-ku, Kobe 651, Japan)

Table 1. Chemical composition of titanium.

Element	Fe	O	N	H	Ti
(%)	0.062	0.084	0.0021	0.0031	Bal.

板 (JIS: TP35C) を使用した。その化学組成は表 1 に示すとおりである。

浸漬腐食試験用試験片は素材を $0.5\text{ t} \times 25 \times 25\text{ mm}$ の大きさに機械加工した後、湿式エメリー紙により #400 研磨仕上げを行い水洗、脱脂、乾燥をして調整した。一方電気化学的特性測定用試験片は素材を $0.5\text{ t} \times 15 \times 20\text{ mm}$ に機械加工後、直径 1.6 mm の純チタン線を一端にスポット溶接し、純チタン板の表面積のうち 1 cm^2 を残してその他の部分を弗素系樹脂で被覆絶縁して、有効表面部を湿式エメリー紙により #400 研磨仕上げを行い水洗、脱脂、乾燥をして調整した。

2.2 浸漬腐食試験

図 1 に示すようなテフロンライニングを施した容量

Fig. 1. Titanium vessel for immersion test.

0.5 l のチタン製容器に試験片と pH 値を $0.5 \sim 3$ の間の各設定値に調整した HCl 水溶液を 0.3 l 入れ、非脱気条件の実験の場合にはこのまま容器を密閉した。一方脱気の場合には、この溶液中に高純度アルゴンガスを 24 hr 連続通気したのち容器を密閉した。次に 3 l の純水を入れた容量 5 l のチタン製オートクレーブ中にこれらの容器を浸漬し、オートクレーブを密閉後 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ の間の各設定温度に昇温し、 240 h 保持した。その後オートクレーブ並びにチタン製容器を解放して試験片を取り出し、試験片の重量変化を秤量するとともに水素含有量を真空定容加熱抽出法により分析した。

2.3 表面不動態皮膜解析試験

浸漬腐食試験において不動態領域でチタン試験片上に生成した不動態皮膜の厚さをエリブソメトリーにより測定した。すなわち水銀ランプから出てフィルタにより選択された波長 546.1 nm の単色光を入射角 60° で試験片

に照射し、偏光子の方位角 (p) と検光子の方位角 (A) を調整して光度計に入る光量が最少になるときの p と A の値を読みとり Smith & Mansfeld の手法⁸⁾を用いて不動態皮膜の厚さを求めた。

また不動態皮膜の組織および組成を透過電子顕微鏡ならびに電子線回折により調べた。すなわち、浸漬腐食試験後の試験片の一端を研磨して皮膜を除去し、これを常温の 3% 臭素-メタノール溶液中に浸漬して素地チタンのみを溶解させ不動態皮膜を剝離採取した。採取した皮膜をメタノール溶液で注意深く洗浄して観察試料とした。

2.4 電気化学特性測定試験

非脱気 (大気平衡) および脱気した pH 2 の HCl 水溶液中におけるチタンの自然電位と陰陽両極特性を $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した。このとき 70°C における測定には還流冷却式コンデンサを設けたフラスコを使用し、非脱気の場合には大気平衡状態で、また脱気の場合には高純度アルゴンガスを連続通気させた。 100°C 以上の温度域における測定には図 2 に示すような Ti-Pd

Fig. 2. Ti-Pd alloy autoclave for electrochemical test.

合金製電極付オートクレーブを使用し、非脱気の場合には大気平衡状態でオートクレーブを密閉した。また脱気の場合には高純度アルゴンガスを 24 h 連続通気後、オートクレーブを密閉し所定の温度に昇温保持したのち電気化学特性を測定した。

電位の測定には、いずれの場合にも外部飽和カロメル電極 (SCE) を用い、温度ならびに液の種類の相違による電位差は無視した。また分極特性の測定は対極に白金めっきチタン板を使用し、 50 mV/min の速度で電位を走査させ電流値を読みとった。

3. 結 果

3.1 浸漬腐食試験結果

図 3 と図 4 は、それぞれ非脱気および脱気条件下での

Fig. 3. Active/passive region of titanium in aerated dilute HCl solutions.

Fig. 4. Active/passive region of titanium in de-aerated dilute HCl solutions.

各種温度、pH の HCl 水溶液中においてチタンの浸漬腐食試験を行い不動態/活性腐食領域を温度と pH の関係で表わしたものである。まず図 3 より溶液中に溶存酸素が多く存在する場合（非脱気）には、チタンの不動態領域は高温低 pH 領域まで広がり、実験を行った最高温度である 250°C では pH 0.8 以上の HCl 水溶液中において不動態を示した。

次に、図 4 より溶液中に溶存酸素が極く微量しか存在しない場合（脱気）には非脱気の場合と比較して不動態領域が狭くなり、250°C の温度では pH 1.1 の HCl 水溶液中でチタンは活性溶解を起こすことが判明した。

図 3 と図 4 において活性腐食を起こしたチタンには数千 ppm の水素が吸蔵されており、チタンが活性溶解を起こす場合には著しい水素吸収を伴うことが確認された。一方不動態領域におけるチタンの水素吸収を調べるために各種 pH 値の HCl 水溶液中に浸漬した試験片について水素分析を行った。非脱気条件下でのチタンの水素吸収量と温度との関係を図 5 に、また脱気条件下での両者の関係を図 6 に示す。このとき水素吸収量は浸漬試験後のチタン中水素含有量（試験片数 3 枚の平均値）から試験前のチタン中水素含有量（31 ppm）を差引いた値で示した。

非脱気条件下におけるチタンについては図 5 から明らかなように溶液の pH が 2 から 4 に変化しても 50°C

Fig. 5. Effect of solution temperature on hydrogen absorption by titanium immersed in aerated dilute HCl solutions for 240 hr.

Fig. 6. Effect of solution temperature on hydrogen absorption by titanium immersed in de-aerated dilute HCl solutions for 240 hr.

から 250°C の全温度範囲において水素吸収はほとんど認められなかった。これに対して脱気条件下におけるチタンについては図 6 のように比較的明瞭な水素吸収を示した。すなわち水素吸収量は pH が低いほどまた温度が高くなるほど増加し、200°C までは水素吸収量と温度との間に直線関係が認められた。しかし 200°C 以上では水素吸収量の増加は認められなかった。

3.2 不動態皮膜の解析試験

各種濃度の HCl 水溶液中における浸漬腐食試験で、チタン表面に生成した不動態皮膜の厚さをエリプソメリーにより測定し、温度との関係で整理した結果を図 7

Fig. 7. Effect of solution temperature on the thickness of titanium passive film formed in aerated dilute HCl solutions for 240 hr.

Fig. 8. Effect of solution temperature on the thickness of titanium passive film formed in deaerated dilute HCl solutions for 240hr.

と図8に示す。図7は非脱気条件下での実験結果であり不働態皮膜の厚さは温度の上昇とともに厚くなった。また、不働態皮膜の厚さは pH にも依存しており pH が低いほど膜厚が大きくなり 250°C, pH 2 の HCl 水溶液中においてチタンの不働態皮膜は 140 nm にもなることが認められた。図8は脱気条件下における実験結果であり、チタンの不働態皮膜の厚さは 150°C までは余り生長せず、pH の高低にかかわらず 15 nm 程度であった。しかし 200°C 以上の温度域において皮膜は急に厚くな

るとともに pH 依存性が認められるようになり、非脱気条件下と同様に pH の低いほど膜厚が厚くなった。このように脱気条件下におけるチタンの不働態皮膜の厚さと温度との関係は非脱気条件下における両者の関係とは異なった傾向を示し、生長した不働態皮膜の厚さも非脱気条件下よりも薄いことが特徴的であった。

次にこれらの不働態皮膜を臭素-メタノール溶液中において剝離し、電子線回折により皮膜組成を調べると同時に透過電子顕微鏡でその透過像を観察した。非脱気 pH 2 の HCl 水溶液中における結果を図9に、また脱気、pH 2 の HCl 水溶液中における結果を図10に示す。

図9と図10より、チタン上に生長した不働態皮膜を非脱気条件下の場合と脱気条件下の場合とを比較すると、透過像には明瞭な差異が認められなかったが、電子線回折像では非脱気条件下の方が回折リングが明瞭になり、結晶化の度合いが進んでいることがうかがわれた。これらの検出された回折リングの半径から求めた格子定数からチタンの不働態皮膜は TiO 、 Ti_2O_3 などの低級酸化物と TiO_2 (アナターゼ)、 TiO_2 (ルチル) などの高級酸

Fig. 9. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of titanium passive films formed in aerated dilute HCl solutions (pH 2) for 240 hr.

Fig. 10. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of titanium passive films formed in deaerated dilute HCl solutions (pH 2) for 240 hr.

Table 2. Results of electron diffraction analysis of passive film formed on titanium.

Solution	Temp. / °C	Number of diffraction ring		
		TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂
Aerated	125	2	4	3
	150	1	3	5
	200	2	3	7
	250	2	4	7
Deaerated	125	2	6	1
	150	1	6	3
	200	2	5	4
	250	2	5	6

化物から成っていることが判明した。さらに、これらのチタン酸化物に対応する回折リングの数を調べて表2に示した。この表より明らかなように、非脱気条件下で生成した不働態皮膜は温度が 125°C の場合、TiO や Ti₂O₃ の回折リングが多く、TiO₂ のリングは少ないが、温度が高くなるに従って TiO₂ のリングが多くなった。一方、脱気条件下で生成した不働態皮膜も、非脱気条件下の場合と同様に、温度が高くなるに従って TiO₂ の回折リングが多くなったが、TiO や Ti₂O₃ の回折リングも多かった。これらの回折リングの数は、不働態皮膜中における各チタン酸化物の量に対応しているものと見做せるので、チタン上に生成する不働態皮膜は、非脱気条件下における方が（溶存酸素が多い方が）、また溶液温度が高いほど TiO₂ が生成しやすいものと考えられる。

3.3 電気化学的特性測定試験結果

図 11 および図 12 にそれぞれ非脱気および脱気条件

Fig. 11. Polarization curves of titanium in aerated dilute HCl solutions (pH 2).

Fig. 12. Polarization curves of titanium in de-aerated dilute HCl solutions (pH 2).

下、pH 2 の HCl 水溶液中におけるチタンの分極曲線を示す。図 11 の非脱気条件下におけるチタンの自然電位は $-0.1\text{V} \sim -0.3\text{V}$ と貴な値を示し、陽分極特性は $+0.1 \sim +0.2\text{V}$ 付近から一定になりチタンの不働態保持電流が得られた。この不働態保持電流は温度とともに高くなり 200°C では 0.06 mA/cm^2 であった。陰分極特性については $-0.3 \sim -0.4\text{V}$ 付近に溶存酸素還元反応の拡散限界電流が認められた。これより卑な電位では水素イオンの放電反応に対応する Tafel 直線が得られ、温度が高くなるほど水素過電圧が小さくなった。溶存酸素の拡散限界電流は温度の上昇とともに高くなり、これは、温度上昇により溶存酸素の拡散速度が増大したことおよび大気平衡下では Henry の法則により溶液中の溶存酸素量が增大することによるものと推定される。

一方図 12 に示した脱気条件下では、チタンの自然電位は $-0.3 \sim -0.4\text{V}$ と非脱気条件下における自然電位よりも卑になった。陽分極特性は 70~200°C の全温度領域で不働態化反応を示し、不働態保持電流は温度の上昇とともに高くなったが非脱気条件下とほぼ同等の値であった。陰分極特性は脱気により溶存酸素が存在しないため、非脱気条件下の実験で得られたような溶存酸素の拡散限界電流はみられず、水素イオンの放電反応に対応する Tafel 直線のみが得られ、温度が高くなるほど水素過電圧が小さくなった。

4. 考 察

希 HCl 水溶液中における浸漬腐食試験の結果、チタンは非脱気（大気平衡）条件下において不働態領域にある場合にはほとんど水素を吸収しないが、脱気条件下の場合には不働態領域においても、特に溶液の pH が低く

Fig. 13. Schematic diagram of polarization curves of titanium in (a) aerated and (b) deaerated solutions.

温度が高い場合にかなりの水素吸収が起こることが判明した。すなわち、希 HCl 水溶液中におけるチタンの水素吸収の抑制に対して溶存酸素が大きな役割を果たしていることが推定された。

非脱気および脱気条件下におけるチタンの陰分極曲線は模式的に図 13 のように表わされる。すなわち、非脱気条件下 (a) の場合、チタン上で起こる陰極反応は下記 (1) 式に示す溶存酸素の還元反応が主で、

このほかに下記 (2) 式に示す水素イオンの放電反応がわずかに起こっており

生成する水素量は Tafel 線を自然電位 E_{corr} まで外挿した電流密度 i_{H} で表わされる。

一方、脱気条件下 (b) においてはチタン上の陰極反応はすべて水素イオン放電反応であり、上記と同様生成する水素量は Tafel 線を自然電位 E_{corr} まで外挿した電流密度 i_{H} で表わされる。

この分極曲線模式図を参考にして図 11 および図 12 に示した非脱気および脱気条件下におけるチタンの実測陰分極曲線から自然電位における水素イオン放電反応に見合う電流密度 i_{H} を求め、さらにこの i_{H} から浸漬腐食試験に供した $0.5 \text{ t} \times 25 \times 25 \text{ mm}$ の大きさのチタン表面上において 240 h の間に生成する水素量 $H_{\text{evol.}}$ (mg) に換算した。一方、図 5 および図 6 に示した浸漬腐食試験によりチタン中に吸収された水素量 (ppm) より、本試験に供した試験片サイズ $0.5 \times 25 \times 25 \text{ mm}$ のチタン中に含有される全吸収水素量 H_{ab} (mg) に換算した。すなわち、希 HCl 水溶液中においてチタン上では、 $H_{\text{evol.}}$ の水素が生成されたが、そのうちの H_{ab} だけがチタン中に吸収されたものと考え、両者の割合を水素吸収率、

Table 3. Calculated hydrogen absorption efficiency, HAE of titanium in dilute HCl solutions (pH 2).

Atmos.	Temp. °C	$E_{\text{corr.}}$ V _{SCE}	i_{H} A/cm ²	$H_{\text{evol.}}$ mg	H_{ab} mg	HAE* %
Aerat.	70	-0.28	2×10^{-7}	0.047	0.0004	0.85
	150	-0.09	6×10^{-8}	0.014	0.0000	0.00
	200	-0.07	5×10^{-8}	0.001	0.0000	0.00
Deaerat.	70	-0.40	4×10^{-7}	0.094	0.0075	8.00
	150	-0.32	9×10^{-7}	0.210	0.0165	7.85
	200	-0.28	6×10^{-6}	1.404	0.0225	1.60

* Hydrogen Absorption Efficiency = $H_{\text{ab}}/H_{\text{evol.}} \times 100$

HAE ($H_{\text{ab}}/H_{\text{evol.}} \times 100$, %) として計算した。これらの値をまとめて表 3 に示す。

表 3 より明らかなように、非脱気条件下におけるチタン上の生成水素量 $H_{\text{evol.}}$ は溶液の温度が 70°C から 200°C と高くなるに従って 0.047 mg から 0.001 mg と小さくなり、図 11 に示したチタンの水素過電圧が温度の上昇と共に小さくなる結果と逆の傾向になった。これは、非脱気条件下の場合溶液中の溶存酸素量は温度の上昇とともに大きくなり、チタンの陰分極特性を激極させるためチタンの自然電位が貴になる。この自然電位の貴側への移行の影響が水素過電圧の減少の影響より大きいいため、結果として自然電位における水素の生成量が少なくなったものと考えられる。

次に、チタン中に吸収された水素量 H_{ab} は 70°C の場合のみ 0.0004 mg と極くわずかの量が認められ、このときの水素吸収率 HAE は 0.85% であった。しかし 150°C および 200°C の場合には H_{ab} はゼロであり、従って HAE もゼロであった。

一方、脱気条件下におけるチタン上の生成水素量 $H_{\text{evol.}}$ と吸収水素量 H_{ab} は非脱気条件下の場合とは逆に温度が高くなるほど増大し、図 12 に示したように水素過電圧が温度の上昇とともに小さくなり、 $H_{\text{evol.}}$ が温度の上昇とともに増大するであろうとの予想に一致した。しかし水素吸収率 HAE については 150°C まではほとんど変化せず 8% 程度であったが、200°C では 1.6% と急減した。これは、図 8 に示したように不働態皮膜の厚さが 200°C 以上で急に厚く生長することと対応が見られた。前述のようにチタンの不働態皮膜は TiO 、 Ti_2O_3 および TiO_2 などのチタン酸化物から構成されており、このうち TiO_2 については Caskey, Jr⁹⁾ や Shah ら¹⁰⁾ の研究にみられるように金属チタンより水素拡散定数が小さいことが明らかにされているが、 TiO や Ti_2O_3 の低級酸化物中における水素拡散定数についてはまだ不明である。しかし、著者らは別途この不働態皮膜を ESCA により解析した結果、不働態皮膜はこれらのチタン酸化物がランダムに混在した構造でなく、素地チ

タンに近い順に TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 から成る多層構造をとっていることを明らかにしている¹¹⁾。このことよりチタンの溶液側最表面には TiO_2 が形成されていると思われるので、チタン上に生成した不働態皮膜が水素吸収抑制効果を有するのは確実と考える。また、この効果は膜厚が厚くなるほど顕著になることから、脱気条件下 200°C の HCl 水溶液中においてチタンの水素吸収率が低下した理由を説明できる。

さらに、非脱気条件下においてチタンが水素吸収を起こさなかったのは、液中の溶存酸素量が多く自然電位が貴になるためチタン表面上の水素原子生成量が少なくなるという要因のほかに、図7および図8に示すように、非脱気条件下の方がチタン上に不働態皮膜が厚く生長するという要因も相乗しているものと考えられる。

本研究によりチタンの水素吸収を抑制するためには液中の溶存酸素を富化させることが有効であることを認めた。溶存酸素の富化はチタンの不働態領域を拡大するという二重の効果が期待され、またその方法は空気の吹込み等簡便な手段により達成できるので、化学工業機器に適用できるものと思われる。

5. ま と め

非脱気および脱気した $50\sim 250^\circ\text{C}$ の希 HCl 水溶液中においてチタンの浸漬腐食試験を行い、活性腐食/不働態領域を求めるとともに、不働態領域におけるチタンの水素吸収について調べた。得られた結果は次のように要約される。

(1) 非脱気条件下の HCl 水溶液中におけるチタンの不働態領域は、脱気条件下のそれと比較して広い。

(2) 非脱気条件下ではチタンは 50°C から 250°C の全温度範囲においてほとんど水素吸収を起こさない。

(3) 脱気条件下ではチタンは pH が低いほど、また温度が高いほど水素吸収量が多かったが、 200°C 以上で

はほぼ一定値となった。

(4) チタン上に生成する不働態皮膜は非脱気条件下の方が厚く生長する。脱気条件下においては 200°C 付近から急に不働態皮膜が厚くなる。また、不働態皮膜は TiO , Ti_2O_3 および TiO_2 から構成されており温度が高いほど TiO_2 が多くなった。

(5) チタンの分極特性からチタン上に生成する水素原子量を計算した結果、非脱気条件下の場合には温度の上昇とともに水素原子量は少なくなり水素吸収率もゼロであった。一方、脱気条件下では水素原子生成量は温度の上昇とともに多くなったが水素吸収率は 200°C で急に低下した。これはチタン表面に水素吸収抑制効果を有する不働態皮膜が急に厚く生長することに対応した。

(Received November 22, 1978)

文 献

- 1) R. I. Jaffee: *J. Metals*, **6**, 367 (1954).
- 2) H. D. Kessler: *J. Metals*, **7**, 242 (1955).
- 3) D. N. Williams, B. G. Koehl and E. S. Bartlett: *J. Less-Common Metals*, **19**, 385 (1969).
- 4) H. Satoh, T. Fukuzuka, K. Shimogori and H. Tanabe: *Proc. the 2nd Inter. Cong. on Hydrogen in Metals (Paris)*, **1** (1977).
- 5) E. Brauer and E. Nann: *Werks, u. Korr.*, **25**, 481 (1974).
- 6) J. B. Cotton: *Chem. Eng. Prog.*, **66**, 57 (1970).
- 7) 斉藤 洪, 鈴木紹夫: 腐食防食協会春季大会要旨集(東京), 174 (1975).
- 8) T. Smith and M. Mansfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 663 (1972).
- 9) G. R. Caskey, Jr.: *Hydrogen in Metals (ASM)*, **2**, 465 (1974).
- 10) K. K. Shah and D. L. Johnson: *ibid.*, **2**, 475 (1974).
- 11) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広土, 泊里治夫, 青木 啓: 神戸製鋼技報 R & D: **27**, 55 (1977).