チタンおよびチタン合金とガスとの反応 の動力学的研究 (第3報)

チタン線およびチタン合金線の水素吸収実験

草 道 英 武* 八 木 芳 郎**

湯 河 透** 戸 田 秀 徳

Kinetics of reaction of commercial pure titanium and
titanium alloys with O_2 , N_2 and H_2 (3rd Report)
(UDC 546.11 : 669.295)

Experiments about hydrogen absorption of pure titanium and titanium alloys wire.

KUSAMICHI Hidetake* YAGI Yoshio**

YUKAWA Toru** TODA Hidenori

A series of experimental studies was performed on the kinetics of reaction of commercially pure Ti and Ti alloys with the gas phase H_2 , O_2 , and N_2 , and the report 1 and 2 already dealt with the desorption of H_2 from commercially pure titanium and titanium alloys.

This paper deals with the absorption of H_2 by commercially pure titanium and titanium alloys.

Sieverts' absorption apparatus modified by Prof. Iwase et al was used in this experiment. Specimens were wires of commercially pure Ti, 0.2% C-Ti alloy, 5% Al-Ti alloy, 2% Al-2% Fe-Ti alloy having 0.3 mm diameter, polished by emeric paper.

Solubilities of hydrogen (s) in Ti and Ti alloys subjected to one atmosphere pressure of H_2 were measured at elevated temperature (t) and heat of dissolution of hydrogen in Ti metal was calculated. When these data are compared to those reported by R. M. Barrer and C. Smithell, we find a definite discrepancy and we assure the latter data should be corrected by this report. Discrepancy is as follows. Although the latter said there was no discontinuity in the curve of $\log_e S \sim 10^4/T$ around the temperature of $620^\circ C$, we found the clear discontinuity in these temperature. Range and this results are consistent with the Ti-H phase diagram offered by R. I. Jaffee et al.

(Received July 14)

1. 緒 言

チタンおよびチタン合金中の水素は水素脆性の原因となる。チタン中水素に基く脆性は大別すると衝撃型と応力時効型の2通りとなるが、いずれもチタンおよびチタン合金を構造用材料として使用する際に事故の原因となる可能性がある。この対策は十分に検討し解決しておかなければならない。このようにチタンおよびチタン合金の実用面においてはチタン中水素の挙動は重要であ

るにもかかわらずチタンと水素との化学反応を動力学的に取扱った研究報告は非常に少ない。これはチタンの歴史が浅いためにほかならないと考えられるが、現在までに報告されたチタンと水素との反応に対する研究結果を簡単にとりまとめると次の通りとなる。

チタンと水素との二元状態図は Sieverts,¹⁾ Hägg,²⁾ Mcquillan および Jaffee 等³⁾ によつて研究され、高純度チタンを使用して実験した点、後の二者のものがより正しいと考えられる。Mcquillan および Jaffee によ

Fig. 1 Ti-H phase diagram

— Mc Quillan & R.I. Jaffe
 ---○---○--- H. Kusamichi & T. Yukawa

つて提案された状態図は Fig. 1 に示した通りである。Jaffee は純チタン中水素の溶解度を求めたほか、さらに 0.2% O、10% Sn および 5% Al を含んだチタン合金における α チタン中水素溶解度を求めている。本研究では工業用純チタン、Ti-Al 2% -Fe 2% 合金および Ti-Al 5% 合金の水素飽和溶解度を求めた。

純チタンに水素が吸収される場合には原子状の水素が解離していることを Gulbransen⁴⁾ は認めたが Wasilewski および Kehl⁵⁾ はこれをさらに要領よく実験し、α-チタンおよび β-チタン中に原子状水素が拡散するときの活性化エネルギーはそれぞれ 12,380 cal/mol および 6,640 cal/mol で拡散恒数は次式で与えられるとした。

$$D_{\alpha} = 1.8 \times 10^{-2} \exp - (12,380 + 680)/RT$$

$$D_{\beta} = 1.95 \times 10^{-3} \exp - (6,640 + 500)/RT$$

一方工業用純 α チタン中水素の離脱現象を草道、八木湯河等⁶⁾ は研究し、原子状水素の拡散現象を確認し、活性化エネルギーは Wasilewski の考えたものよりは大きく 14,200 cal/mol であり、α チタン中水素の拡散恒数を次式で与えた。

$$D_{\alpha} = 0.27 \times 10^{-2} \exp - (14,200/RT)$$

此の式から各温度における D_{α} を算出し、図示すると Fig. 2 の如くなる。Fig. 2 には米国の Battelle Memorial Institute の R. I. Jaffee 等⁷⁾ が発表したチタン中の各種元素の拡散恒数をも併記したがこれによると水素は酸素および窒素に比べチタン中の拡散恒数が遙かに大きい、水素について見ると工業用純チタン KS-70 はヨードチタンに比べ遙かに小さい拡散恒数を与えること

Fig. 2 Summary of Diffusion coefficients for Titanium and its alloys

がかかる。

さて本研究は Sieverts の吸収装置を応用し、恒圧下クローム法チタンおよびチタン合金の水素吸収反応を動力学的に取扱つたもので、① 0.3 mm 直径チタン線およびチタン合金線の加工状態の試料を用い、② 反応速度および飽和吸収量におよぼす表面処理加工条件の影響を明らかにし、③ 前述した通り加工チタンおよびチタン合金線の飽和吸収量を測定し、④ チタン中水素溶解熱を算出し、報告したものである。

2. 実 験

2.1 装 置

Fig. 3 に実験装置の説明図を示した。Sieverts の吸収装置を応用したもので、石英ガラス製の吸収管は岩瀬三井、福島博士の考案せる二重壁管である。かくして高温で水素が管壁を通して漏れるのを防いだ。水素は、工業用ボンベ入り水素を五酸化リンおよび 780°C に加熱したチタン、チップ中を流し脱水素、脱酸、脱窒素等不純物を除去精製して用いた。またコックに使用したグリースは Daw Corning 社製高真空用シリコンポリマーである。

2.2 試料およびその前処理

Table 1 に供試チタンおよびチタン合金 0.3 mm 直径線の化学組成機械的性質、比重および組織を示した。しかしてチタン線の加工処理および表面処理は水素の吸収速度に大きな影響を与えるが種々の条件下で試験した。

Fig. 3 Apparatus for absorption study

1. Rotary pump	9. Mercury manometer
2. Oil diffusion pump	10. Mercury manometer
3. Measuring cylinder (50cc)	11. Elema furnace
4. Mercury manometer	12. P_2O_5 tube
5. Gas tank	13. Thermoregulator
6. Measuring cylinder (10cc)	14. Induction coil
7. McLeod Gauge	15. Gas tank
8. Nicrom furnace	A. B. C. T. Glass cock

Table 1 Chemical composition, mechanical properties and structure of commercial pure titanium and alloyed titanium wires.

Grade	Chemical Composition, Pct.							Physical Properties			Structure
	Ti	C	Al	Fe	O*	N	H*	U. T. S. kg/mm ²	Elong. %in50mm	S. G. g/cm ³	
Commercial pure Ti	Bal.	0.03	—	0.02	0.28	0.010	0.0021	60.6	16.0	4.54	α
Ti-C Alloy	"	0.23	—	0.04	1.08	0.024	0.0021	66.5	15.0	4.54	$\alpha + \text{TiC}$
Ti-Al2 %-Fe2 %Alloy	"	0.04	1.80	2.10	0.32	0.027	0.0008	98.5	8.0	4.56	$\alpha + \beta$
Ti-Al 5 % Alloy	"	0.08	4.76	0.03	0.29	0.011	—	—	—	4.45	α

Oxygen and hydrogen in titanium were decided by N. R. C. vacuum fusion gas analysis apparatus.

結果水素 1 気圧 450°C の条件下の水素吸収速度曲線によぼす各種表面処理および加工処理法の中で冷間引抜加工したチタン線の表面をエメリーパー研磨または硝酸混酸洗いする処理方法が最も一定な実験値を得るものであることが明らかとなった。従つて筆者等の実験の場合は試料の前処理も上述の如く行つた。この場合、冷間加工度が 25%、44% および 80.5% の 3 種の試料につき比較試験したが、吸収度には大差はなく、水素飽和吸収量はチタン 1 g 当たり ± 5 cc. の範囲内で一定であることがわかつた。また冷間加工チタン線の水素吸収は速度が直線的で大きいことが、その特長であつた。

2.3 吸収曲線

水素吸収量と時間との関係を示す曲線を Fig. 4~7 に

示した。

2.4 飽和吸収量

Fig. 8 に加工状態の工業用純チタン線 Ti-Al 2 %-Fe 2 % のチタン合金線および Ti-Al 5 % のチタン合金線の各温度における飽和吸収量を示した。純チタン線と Ti-C 0.2 % のチタン合金線の飽和吸収量は実験の誤差範囲内で一定である。純チタン線の飽和吸収量を従来のそれと比較すると 620°C 以下の温度においては Sieverts の飽和吸収量よりわずかに多い。

630°C 以上の温度においては Sieverts の値よりも大きく Mcquillan および Jaffee の得た値とほぼ等しい。Fig. 1 に此の結果を併記した。Ti-C 0.2 % チタン合金線は純チタンの飽和吸収量と同一であるから、この

Fig. 4 Rate of absorption of hydrogen on unalloyed titanium wire at 760mm Hg pressure.

Fig. 6 Rate of absorption of hydrogen on Ti-Al 5% alloy wire at 760mm Hg pressure.

Fig. 5 Rate of absorption of hydrogen on Ti-C alloy wire at 760mm Hg pressure.

Fig. 7 Rate of absorption of hydrogen on Ti-Al 2%-Fe 2% alloy wire at 760 mm Hg pressure.

Fig. 8 Absorption isobars for titanium.

程度の炭素はチタンの水素吸収量にほとんど影響を与えないことになる。チタン合金飽和吸収量については従来発表されたものがない。著者等の結果によれば、Ti-Al 2%-Fe 2%チタン合金および Ti-Al 5%チタン合金線の600°C以下の温度における飽和吸収量は純チタンのそれより小さい。純チタンの場合に見られる620~630°C間の不連続点は、これら合金の場合等しいがそれより約10°C低いと考えられる。630°C以上の高温における飽和吸収量は Ti-Al 2%-Fe 2%チタン合金においては750°C以上で急に減少することが特長である。Ti-Al 5%チタン合金においてはかかる傾向は無く飽和吸収量-温度曲線は純チタンのそれと全く同一傾向を示す。

多くの著書に従来採用されている恒圧吸収曲線^{8),9)}、すなわち、600°C前後より高い温度で漸次水化物が解離することを示す曲線は正しくないように思われる。

2.5 溶解熱

チタンおよびチタン合金の水素溶解熱と飽和吸収量との関係は Borelius の方程式に従つて次の通り示される。

$$S = C \exp(-E_s/RT)$$

C : 恒数 E_s : 溶解熱

630~800°Cにおける純チタンおよび Ti-Al 5%チタン合金の $\ln S \sim 1/T$ 恒圧線は Fig. 9 に示す如く直線関係を示しその溶解熱を求めると-4.6/kcal/molである。すなわち発熱反応である。Smithell⁸⁾ は-10 kcal/molと算出しているが水化物が漸次解離するという Smithell 等の従来の説が誤りであるからこれが正しいことは明瞭である。

3. 結 論

工業用純チタン、Ti-C 0.2%チタン合金、Ti-Al 5%チタン合金および Ti-Al 2%-Fe 2%チタン合金の 0.3

Fig. 9 Effect of temperature on the solubility of hydrogen in titanium.

m/m 直径の線を用いて Sieverts の吸収装置により恒圧下、水素の吸収反応について研究し次の結論を得た。

(1) チタン線の加工処理および表面処理は水素の吸収速度に大きな影響を与える。冷間引抜後表面をエメリーペーパー研磨または硝酸混酸洗した試料の水素吸収速度は大きく直線的である。この場合25~80%の加工度の影響は認められず飽和吸収量は実験誤差範囲内で一定である。

(2) 各温度の水素飽和を加工状態の試明について求めた結果を Mc quillan および R. I. Jaffee の提案せる Ti-H 状態図と比較図示した。

(3) 0.2%炭素チタン合金は工業用純チタンの飽和吸収量と差異はないが Ti-Al 5%チタン合金および Ti-Al 2%-Fe 2%チタン合金の飽和吸収量は工業用純チタンのそれより少ないことを明らかにした。

(4) 溶解熱はチタンおよびチタン合金共に-4.6kcal/mol (650~800°C) で従来の値が正しくないことを指摘した。

参 考 文 献

- 1) A. Sieverts; Z. Anorg. Allgem. Chem. **172** 1~31 (1929)
Z. Metall kunde **21** 37~44 (1928)
- 2) G. H'agg; Z. Physik Chem. B, **11** 433~54 (1931)
- 3) Mequillen & Jaffee; J. of Metals, March (1954)
- 4) E. A. Gulbransen; Trans. AIME **188** (1950) 1063
- 5) R. J. Wasilewski; Metallurgia Nov. (1954) 225
- 6) 草道、八木、湯河 日本金属学会 Vol. 20, No. 1 39 軽金属 No. 30 (1958) 38
- 7) R. I. Jaffee; TML Report No. 21 Oct. 1955
- 8) C. Smithell; Roy. Soc. **160** A38 (1937)
- 9) R. M. Barrer; Diffusion in and through Solids 1951