タンタルの水素ぜい化の評価法[†]

今 川 博 之* 松 野 健 三* 山 岡 五 雄**

Evaluation of Hydrogen Embrittlement of Tantalum

by

Hiroshi IMAGAWA*, Kenzou MATSUNO* and Itsuo YAMAOKA**

Tantalum is used in a chemical plant as an excellent corrosion resistant material. But occasionally it suddenly causes embrittlement fracture by absorbed hydrogen. In this study, the effect of hydrogen absorption on its electrical properties has been studied. Tantalum showed the embrittlement at 250 ppm of hydrogen, which appeared as the decrease of elongation and reduction of area in the tensile test. On the other hand, the eddy current test showed a distinct dependence on absorbed hydrogen even at 150 ppm, which scarcely appeared on the mechanical properties and electric resistivity. Therefore, the eddy current test is a more sensitive method for the evaluation of hydrogen embrittlement of tantalum.

Key words: Evaluation, Hydrogen Embrittlement, Tantalum, Eddy current test

1 緒 言

タンタルは高価なため化学装置材料としての使用は少なく、したがって損傷事例も少ない。材料費の価額上昇に比べ、人件費の高騰ともなう加工費の高騰で、高級材料を使用して、耐食上安定な運転が継続できれば、高級材料の使用の利点が見られる。このような観点から、日本においてタンタル材料の使用が増加してきている。タンタルを化学装置に使用する場合、使用量を最小限に押さえるため、極力薄肉材料で設計されるのが常である。したがって軽度の腐食やぜい化による強度低下などがあってはならない。腐食は肉厚を測定することで監視できるが、タンタルの欠点である水素ぜい化の監視技術は見当たらない。しかもタンタルの事故は水素ぜい化による割れが多く、この水素ぜい化は、タンタル自身の腐食によって、または接触している炭素鋼やステンレス鋼などの腐食（タンタルは腐食せずカソードとなって水素を吸収する）によっても起きるので注意すべき現象である。そこで、電気抵抗の変化に注目して²⁾、運転休止時に非破壊で検査し水素ぜい化の程度を評価する新しい方法を見出したので報告する。

2 タンタル熱交換器チューブの損傷例

20% 塩酸 150°C の加熱にタンタル製熱交換器（20 m²、管外 180°C 蒸気）を使用していたところ、2 年余りで、Fig. 1 のように、143 本中 2 本の管が Ta ライニング管板部のチューブ拡張付近から割れを生じ、漏れ出た塩酸で管板の炭素鋼が激しく腐食され、その周囲のタンタルチューブ数本に水素ぜい化割れが発生した。残りの割れていないチューブにも水素の吸収がみられ（86~360 ppm）、補修再使用が不可能となった。この場合の一要因として、(1) 水素ぜい化が起きてチューブが割れたのか（化学的要因）、(2) チューブが振動などで割れを発

Fig. 1. Cracks of tantalum tubes in heat exchanger.

生し、接触している炭素鋼が腐食されて水素ぜい化を起こしたのか（機械的要因）、の識別が困難であった。また各部に渡って試料を採取しタンタル中の水素分析を行う事は作業的にも大変であり、非破壊で容易に水素吸収量を測定する方法がなかったため、ぜい化の原因を明確にできなかった。

3 実験方法

3.1 試験片

実験室で用いる試験片は直径 1.12 mm、長さ 60 mm の冷間引抜きしたタンタル丸棒を用いた。また現場評価用には前述の熱交換器チューブと同じ、外径 19 mm、肉厚 0.8 mm、長さ 500 mm の溶接後冷間引抜きをしたタンタル管を用いた。これらは市販の純タンタル（JIS H4701 TaW, TaP）である。

3.2 強制水素ぜい化の環境

タンタルをぜい化させる環境として、塩酸にフッ化水素を添加した液を用い、添加するフッ化水素の量を変えて試験し、100 時間内にぜい化を示すようなぜい化試験

[†] 原稿受理 平成 7 年 2 月 8 日 Received Feb. 8, 1995

* 正 会 員 東レ(株)保全技術部 〒455 名古屋市港区大江町, Dept. of Eng. Toray Industris Inc., Minato-ku, Nagoya, 455

** 東レ(株)保全技術部 〒455 名古屋市港区大江町, Dept. of Eng. Toray Industris Inc., Minato-ku, Nagoya, 455

環境として 20 % HCl+1 % HF (20 % 塩酸 1 l に 46 % HF を 25.5 ml 添加) を選んだ。浸漬試験はガラス製の容量 1 l のコンデンサー付三角フラスコに試験液を 0.5 l 入れて、加熱し沸点 (約 105°C) に達して試験を開始し、浸漬試験の時間を変えて水素吸収によるぜい化の程度を変化させた。試験液はいずれも特級試薬の 36 % 塩酸と 46 % のフッ化水素を用いて調整した。

3・3 ぜい化の評価方法

3・3・1 浸漬試験と機械特性と破面観察方法 棒状試験片の表面をエメリー紙 400 番まで研磨した後、アセトンで脱脂後浸漬試験に供した。腐食量の測定は一般に行う試験前後の重量変化から算出した。機械特性の測定は浸漬試験後、まず重量を測定し、電気的特性を測定した後、棒状試験片の端面を 5 mm 切って硬度測定に供し、その残りを引張試験に供した。引張試験は中央 20 mm を対象にけがいて、引張速度 10 mm/min で行い、破断後の評点間の伸びと絞りを測定した。硬度は試料を樹脂に埋め込んでマイクロビッカース硬度計 300 gr で直径約 1 mm の断面の外周部から 0.2 mm 入った中心円上を 3 ~ 4 か所測定した。破断後の破面の観察は査走型電子顕微鏡を用い 80 ~ 2000 倍で直接観察した。

3・3・2 試験片の電気特性の測定

(1) 電気抵抗は日置電機製-3220 ミリオームハイテスターを用い、直径 1.12 mm、全長 60 mm の棒状試験片の中央部 50 mm の長さに、2 mV の直流電圧を付与し、流れる微小電流値から抵抗値 Ω を読み取り (測定精度は $\pm 10 \mu\Omega$ である)、抵抗率に換算した。

抵抗率 $\Omega m = \text{抵抗} \Omega \times \text{断面積} (m^2) / \text{測定距離} (0.05 m)$

(2) 渦電流の測定は市販の測定機 (電子磁気工業製-渦流探傷器 MODEL MT-4G50MF) を用い、標準比較方式を採用した。試験装置は Fig. 2 を用い、基準試験片用とぜい化試験片用の貫通型コイル 2 個を特別に製作した。測定は双方のコイルにそれぞれ健全なタンタル棒の長さ 60 mm の内中央部 30 mm の部分を入れ、ぜい化した試験片を入れる側を移動させながら、ノイズが出ない程度に感度を高めて初期条件を設定する。次いで、移動させる側の棒を水素ぜい化を起こした試験棒と入れ替えて測定し、渦電流の差を出力させ記録した。渦電流測定時の周波数は 48 ~ 256 KHz の間を適当に変化させ、両者の差が大きく出力される適正周波数を探して測定した。

3・3・3 チューブの渦電流の測定 一般に非磁性管の現場渦流探傷検査に使用されている外径 16 mm の内

Fig. 3. Time dependence of corrosion rate of tantalum in 20 % HCl-1 % HF solution.

挿コイル型プローブを用い、同じく標準比較カット方式を採用し、3 mm の穴あきチューブの振幅値が 10 mm になるよう感度を設定した。次いで実験室と同じ環境で水素ぜい化を起こしたチューブと、そうでないチューブとに内挿型コイルを入れ、ぜい化させたチューブ内のコイルを移動させながら、両者の差が大きく出力される適正周波数を選んで実施した。

4 試験結果と考察

4・1 浸漬試験と腐食減量の関係

20 % HCl-1 % HF 沸騰 (105°C) 液中でのタンタル棒各 3 本の腐食減量と浸漬時間の関係を Fig. 3 に示す。これから腐食は浸漬の初期に比べ、50 hr 以上を経過するとやや緩やかな腐食進行速度を示している。

4・2 浸漬試験と機械特性の関係

4・2・1 硬度変化 20 % HCl-1 % HF 沸騰 (105°C) 液中に浸漬した棒状試験片の端部から、長さ 5 mm を切断して樹脂に埋め込みビッカース硬度を測定した。硬度と浸漬時間の関係を Fig. 4 に示す。これから硬度はバラツキが大きく、浸漬時間との間に明確な硬度変化 (ぜい化) を示していない。

4・2・2 引張特性の変化 20 % HCl-1 % HF 沸騰 (105°C) 液中に浸漬した丸棒試験片 3 本の、評点間距離 20 mm で引張試験を行い、引張強度と浸漬時間の関係を Fig. 5 に示す。引張強度は大きくばらついているが、50 時間経過の時点から強度の低下が見られる。これは試験片が棒のため、ぜい化材は試験時にチャック部から割れが発生するため、強度低下をもたらし、ぜい化が進行しているものと推定される。

同じく評点間距離 20 mm で試験した破断後の伸びと浸漬時間の関係を Fig. 6 に示す。これから、伸びは試験前に 20 % 前後あったものが、浸漬時間が 20 hr 以上になると 1 ~ 3 % と急激に低下し、明確なぜい化現象がみられる。

次に同じく破断時の棒状試験片の絞りと浸漬試験の関

Fig. 2. Schematic diagram for eddy current test equipment.

Fig. 4. Time dependence of hardness of tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 6. Time dependence of elongation of tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 5. Time dependence of tensile strength of tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 7. Time dependence of reduction of area for tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

連を Fig. 7 に示す. これからも, 伸びと同様に浸漬時間 10~20 hr の間で急激な絞り率の低下が見られる.

4・3 電気抵抗の変化

電気抵抗率の測定は浸漬試験の前と後に行い, タンタル棒の電気抵抗率と浸漬試験の関係を Fig. 8 に示す. これから電気抵抗率は, 浸漬 5 時間まではほとんど変化なく, その後 20 hr までは急激に上昇し, それ以後は緩やかに増大している. これらの状況から電気抵抗率と水素吸収との間には密接な関係が存在する.

4・4 渦電流特性の変化

渦電流の測定は基準の試験棒を A のコイルに入れ, 腐食試験後の棒を B のコイルに入れて, 後者を軸方向に動かしながら, 両者の誘導電流を比較するものである. この場合供給する一次電流の周波数を大きくすれば, 試

験片の表面により多くの電流が流れ, 表面状況の変化を敏感に捕える事ができる. 一方, 一次電流の周波数を小さくすれば, 試験片の中心部にまで電流が達し中心部の変化をも捕える事ができる. 適正な周波数が判らないので, 測定器で選べる範囲, すなわち 48~256 KHz の領域を選んで測定した. 周波数 48 KHz は 3 回の測定値を, 他は 3 回測定の平均値を求め, これらの値と浸漬時間の関係を Fig. 9 に示す. これから, 周波数によって, 振幅値 (単位 mm) の大きさが変化し, 周波数が大きくなると, 水素吸収材の振幅値は大きく現れ, 周波数が 128 KHz 以上になると, 逆に差が小さくなっている. これから, 検査の適正周波数は 48~96 KHz にある. これらの結果, 振幅値は浸漬試験の初期に大きく変化し, 微量の水素吸収を顕著に捕えている. ぜい化が進んだと思わ

れる試験時間 50 hr 以上で、振幅値は飽和し一定値を示す傾向がみられる。

4・5 破面観察

引張試験後の代表的な破面の状況を Fig. 10 に示す。浸漬 5 hr では大部分が延性破面のディンプル模様を呈しているが、浸漬 10 hr ではディンプル模様とぜい性破面の模様が混在し、浸漬時間 20 hr では大部分がぜい性破面を示し、明らかにぜい化が観察される。

4・6 水素分析

20 % HCl-1 % HF 沸騰 (105°C) 液中に浸漬した試験片の水素量 (不活性ガス溶解法による水素量) と浸漬時間の関係を Fig. 11 に示す。水素吸収量 (浸漬前 3 ppm) は浸漬時間と共にほぼ直線的に増加し、長時

間の浸漬でやや鈍化する傾向がみられる。

4・7 チューブによる渦電流試験

外径 19 mm、肉厚 0.8 mm、長さ 200 mm のチューブ外面の一部 (長さ約 100 mm) を、前述の腐食液に浸漬して水素ぜい化を起こさせた。このチューブの渦電流試験を行い、最適周波数 32 KHz で試験した結果を Fig. 12 に示す。これから、浸漬時間の増大に伴い振幅値は大きくなり、水素吸収に起因する電気特性の差、すなわち、振幅値 (mm) の差が浸漬 5 hr の初期段階から明確に現れている。このことは、現地の非破壊試験でぜい化以前の微量水素吸収量を、容易にかつ正確に推定できる事を示唆している。Fig. 13 には 20 hr の浸漬試験を行い、水素を吸収させたタンタル管の渦電流試験の出力

Fig. 8. Time dependence of electric resistivity for tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 9. Time dependence of eddy current test value for tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 10. Scanning electron micrograph of fracture surface of tantalum rods which failed during tensile test after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 11. Time dependence of amount of hydrogen absorbed by tantalum after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 12. Eddy current test value of hydrogen absorbed by tantalum pipe after exposed in 20 % HCl-1 % HF solution.

Fig. 13. Record on eddy current test of tantalum tube.

チャートの1例を示す。

5 考 察

水素を吸収したタンタル棒の破面観察によるぜい化と水素吸収量の関係を見ると, Fig. 10 から, 浸漬時間 10

Fig. 14. Relations of mechanical or electrical properties and hydrogen absorption of tantalum.

hr, すなわち水素吸収量 160 ppm (Fig. 1) の時には, 延性破面 (ディンプル) 模様とぜい性破面模様が混在している. 一方, 浸漬時間が 20 hr になると水素量は 260 ppm になり, 大部分がぜい性破面である. したがって, タンタルがぜい化しじん性を失って使用不適となる水素量は 200 ppm 近辺と推定される. タンタルの水素吸収によるぜい化を顕著に示す特性はこれまでの試験結果から, Fig. 6, 7 の伸びと絞り, および Fig. 8 の電気抵抗率と Fig. 9 の渦電流特性である. 非破壊測定である電気抵抗率と渦電流特性の双方に注目すると, 渦電流特性の方が水素吸収の初期 1 hr (水素 20 ppm) から 50 hr (水素 500 ppm) にわたって, ばらつきが小さく大きな変化値を示し信頼性が高い測定方法といえる.

試験時間-水素吸収量-絞り率-渦電流特性-破面の関係をまとめると, Fig. 14 のようになる. これから渦電流特性の変化は機械特性の変化量よりも敏感で, 破面観察でぜい性模様が見られなかった浸漬時間 5 hr でも, 変化を十分捕えている. したがって, 渦電流法による電気特性の測定は水素吸収による組織変化を敏感に捕える有力な非破壊検査方法とみなされる.

6 結 言

タンタルが水素ぜい化を起こす 20 % HCl-1 % HF 沸騰 (105°C) 液に浸漬したタンタル棒の機械特性や電気特性を測定し, 水素ぜい性の程度を評価する測定手法を検討し, 次の結果を得た.

- (1) タンタルの水素ぜい化に関連する伸びや絞り特性の変化は浸漬時間 10 hr (水素 160 ppm) ~ 20 hr (水素 250 ppm) でみられ, 硬度や引張強さなどにはさほど現れない.
- (2) タンタルが延性破面からぜい性破面を示す水素の吸収量は 160 ~ 250 ppm の範囲にある.
- (3) 全体がぜい性破面を呈して水素ぜい性を起こした

タンタル（浸漬 20 hr で、水素量 250 ppm）の電気抵抗率は健全材の 13×10^{-8} から $16 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ とわずかな変化がみられる。

(4) 健全材との比較による渦電流特性は、用いる一次電流の周波数 48~64 KHz の下で、水素ぜい性を起こしたタンタル（浸漬 20 hr で、水素量 250 ppm）の振幅値は 10 数 mm と大きく指示され、破面観察でぜい化を起こしていない状態の、少量の水素吸収量をも捕える事ができる。

(5) 非磁性体チューブの検査に多く使われている渦流探傷検査法を用いて、実験室で外面から腐食ぜい化させたチューブと健全なチューブとの渦電流特性を比較した結果、水素ぜい化の程度を定量的に把握することができ、非破壊検査によるタンタルの水素ぜい化診断が可能となった。

本研究を進めるに当たって、測定に多大の協力を頂いた長岡技術科学大学生 4 年生内田孝祐君（1994 年 2 月）

に、また情報提供をして頂いた旭化成工業（株）の中原正大氏、および材料の提供を受けた真空冶金（株）の小川学、篠沢清一氏、また機器情報の提供をうけた東レ・ダウコーニング・シリコン（株）中村隆茂、杉浦博夫氏、東レエンジニアリング（株）岡 毅氏の方々に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 友浦 誠一郎, 中原正大, 腐食防食 1984 年秋季大会, 87B-207.
- 2) F. Sperner und Chr. Liesener, Werkstoffe u. Korrosion, 32, 57 (1981).
- 3) 日本非破壊検査協会, “保守検査便覧”, p. 48 (1980) 日刊工業新聞社.
- 4) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士, 上窪文生, 防食技術, 30, 327 (1981).

書 評

“機能材料の基礎知識”

神藤欣一（著）

（1995年，産業図書（株），B 6 判，193ページ，定価1854円）

数年前の超伝導材料開発に代表されるような新しい高機能材料の開発は記憶に新しいことである。近年はこれ以外にも様々な機能材料が開発・提案されているが、これらについて初心者にも理解できる程度に簡潔にかつ総合的にまとめた良書は少ない。本書は機能材料の電気的特性は言うに及ばず、磁気的特性や化学機能、機械的性質、光学的性質などについて系統的にまとめ、説明を行っており、機能材料関連図書の中では良書の一つと考えられる。これだけの豊富な内容を190ページ程度の中にすべて盛り込んであるので、紙面の都合から専門用語に対する説明が少なくなっているような傾向も一部見受けられる。初心者にはこれらの専門用語を理解するために各種科学辞典などの助けを必要としそうである。しかし本書の全体的ボリュームを考えれば、これはある程度致し方ないであろう。

本書の構成は第1章で各種の特性別に一般的な説明を行っており、引き続き第2章以降では各種実材料について説明を行っている。実材料では化合物半導体や酸化物半導体、アモルファス半導体、セラミックスサーミスタ、半導体ガスセンサ、セラミック湿度センサなどの各種センサ、フォトクロミック材料、光選択反射・透過・吸収材料といった無機材料、水素貯蔵合金、金属多層膜、形状記憶合金や金属間化合物、傾斜機能材料などの金属材料、最後に各種機能ポリマーや電子機能有機材料、バイオセンサー・バイオ素子などの有機材料を簡潔に紹介している。

冒頭でも述べたように、本書の紹介内容はかなり盛り沢山であり、全てを完全に理解するには、他書の力を必要とするところもあるが、機能材料の全体的様相をとらえようとするような使い方や辞書的使用をするような用途には格好の書物と言えよう。

（大阪大学基礎工学部 西川 出）