

.....  
 論 文  
 .....

# NaCl-HCl 系溶液における工業用純チタンの 水素吸収挙動

渡辺 孝\*・内藤 浩光\*<sup>2</sup>・鈴木 堅市\*<sup>3</sup>・中村 泰\*<sup>4</sup>

## Hydrogen Absorption of Commercially Pure Titanium in the Solution System NaCl-HCl

Takashi WATANABE, Hiromitsu NAITO, Kenichi SUZUKI and Yasushi NAKAMURA

### Synopsis :

Hydrogen absorption behavior of commercially pure titanium in the solution system NaCl-HCl has been studied in relation to corrosion by means of Glow Discharge Spectroscopy (GDS).

Results obtained are as follows.

- (1) The hydrogen absorption layer on titanium formed by corrosion can be analyzed by means of GDS.
- (2) When the passive film on titanium begins to break down in NaCl-HCl, hydrogen absorption can occur.
- (3) The rate of hydrogen absorption is parabolic, indicating that hydrogen diffusion through the hydrogen absorption layer is rate controlling. The diffusion coefficient of hydrogen in titanium is  $2.75\text{--}3.68 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- (4) X-ray diffraction patterns of the surface of hydrogen absorption layer show the presence of  $\text{TiH}_2$ .

## 1. 緒 言

Ti は熱力学的には極めて活性な金属であるにもかかわらず、不働態化する環境が広範囲であるため耐食材料として有用な金属である。とりわけ、海水、海洋雰囲気のごとき塩化物雰囲気ではすぐれた耐食性を示すが、これは表面酸化皮膜（不働態皮膜）がこれら環境で安定であることに起因している。しかしながら、すきま腐食にみられるごとく局部的に pH が低下したりすると活性溶解型腐食をおこすようになる。この活性溶解の過程で、Ti は水素を吸収し、水素化物を生成するため、水素脆化をおこすことが知られている。このため、腐食と水素吸収の関連について、これまでに主として、水素吸収層の電子線回折による研究、水素吸収量の定量、あるいは金属組織学的方法などにより検討されてきた<sup>1)~3)</sup>。また、Ti の活性溶解については、機構的に水素化物を經由して溶解するという指摘<sup>4)</sup>もあり、このことから水素化物は腐食と密接に関連していることがうかがえる。これらのことから、与えられた環境で Ti が水素吸収をおこすかどうかは腐食挙動と密接な関係にあるため、種々の環境下での水素吸収挙動を把握しておくことは Ti の利用上有益なことと考えられる。

そこで、最も基本的で重要な環境と考えられる NaCl-HCl 系溶液中で Ti の腐食溶解挙動と水素吸収挙動の関連を新しい表面分析法<sup>5)</sup>であるグロー放電発光分光分析法を用いて検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

使用した工業用純 Ti（以下純 Ti と略す）は JIS-2 種相当材で、その化学組成を Table 1 に示す。腐食試験用には 0.5 mm（板厚）× 15 × 30 mm の大きさの試験片をエメリー #400 湿式研磨仕上げ後、蒸留水洗浄し、さらに硝ぶつ酸液（46% HF : 65% HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 10 : 15 : 75 vol%）で化学研磨した後、蒸留水、エチルアルコールで洗浄、乾燥したものをを用いた。この状態で供試材の水素含量は 15~20 ppm であった。

### 2.2 腐食測定

試薬特級の NaCl および HCl で調整した NaCl-

Table 1. Chemical composition of commercially pure Ti (wt%).

	C	Si	Fe	O	H	N	Ti
Ti	0.006	0.008	0.04	0.114	0.001	0.009	Bal

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 7 月 25 日受付 (Received July 25, 1985)

\* 新日本製鉄(株)素材第二研究センター 工博 (Materials Research Lab.-II, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)素材第二研究センター (Materials Research Lab.-II, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)分析研究センター (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 新日本製鉄(株)素材第二研究センター 理博 (Materials Research Lab.-II, Nippon Steel Corp.)

HCl 系溶液に供試材を浸漬し、腐食溶解量を求めた後、水素吸収量を測定した。測定液の pH はその都度測定した。

### 2.3 電気化学測定

試験液中での分極曲線、腐食電位の測定は北斗電工製のポテンシヨガルバナスタット HA-501 を用い、分極測定の場合は走査速度を  $0.2 \text{ mV/s}$  とした。

### 2.4 水素吸収量の測定

水素吸収深さおよび濃度の測定には RSV 社製 ANALYMAT-2504 型グロー放電発光分光装置 (Glow Discharge Spectroscopy, GDS) を用いた。本装置はグリムグローランプと真空型多チャンネル分光器から構成され、アルゴンイオンスパッターによつて表面からの深さ方向分析が可能である。放電面積 (分析面積) は  $4 \text{ mm}^2$ 、アルゴン圧力  $7 \text{ torr}$ 、 $900 \text{ V}$  の定電圧放電で分析した。本条件下でのスパッター速度は金属チタン面で  $65 \text{ nm/s}$ 、水素化物 ( $\text{TiH}_2$ ) 面で  $26 \text{ nm/s}$  である。チタン、および水素のスペクトルは  $\text{Ti (II)} 337.3 \text{ nm}$ 、 $\text{H (I)} 121.6 \text{ nm}$  を測定した。水素の吸収量測定は溶融抽出、熱伝導度測定法によつた。また、水素吸収を起こした代表的な試験片については X 線回折も行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Ti の腐食と水素吸収挙動

NaCl-HCl 系溶液中における純 Ti の腐食速度を求めた結果を Fig. 1 に示す。この結果は  $1 \sim 720 \text{ h}$  の浸漬試験の後、重量減を求め、腐食速度 ( $\text{mm/yr}$ ) に変換したものであるが、種々の NaCl 濃度、HCl 濃度の組合せの結果において、結局、純 Ti の腐食は pH によつて支配されること、温度はこれを加速することが明らかである。これは NaCl-HCl 系溶液では、 $\text{Cl}^-$  量だけで Ti の腐食を規定することができず、pH がある値に低下すると腐食が進行しはじめることを示している。この図において、腐食速度が  $0.1 \text{ mm/yr}$  以下は高耐食性に相当するものである<sup>6)</sup>。そこで、各種濃度の HCl に NaCl を添加し、pH の変化を詳細に調べたところ、Fig. 2 に示すような結果が得られた。この結果は中性塩である NaCl でも、添加量が多くなり高濃度になると pH を著しく低下させることを示している。このような中性塩の添加が  $\text{H}^+$  の活量変化に与える効果は以前から知られており<sup>7)</sup>、NaCl-HCl 系腐食環境では  $\text{Cl}^-$  は pH を低下させるのに対して間接的効果があると考えられる。従つて、NaCl-HCl 系では、NaCl が高濃度になると pH を押し下げる効果が大きくなるので、HCl 濃度は薄くても、Fig. 1 に示したように、Ti の腐食速

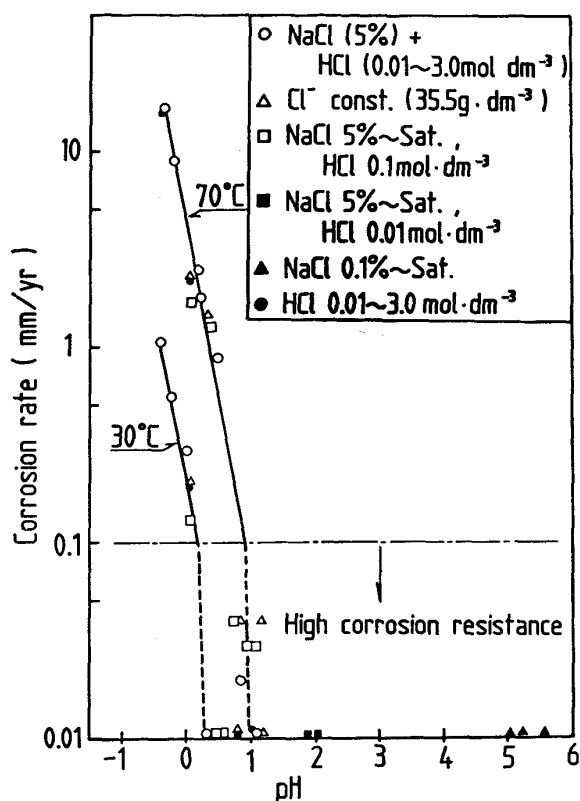


Fig. 1. Corrosion of commercially pure Ti in the solution system NaCl-HCl (Open surface).

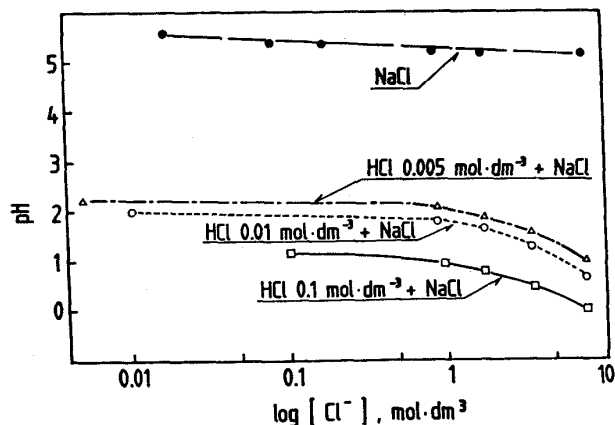


Fig. 2. Effect of the concentration of NaCl added on pH ( $20^\circ\text{C}$ ).

度に大きな影響を与えることになる。そして、ある pH に低下すると Ti は活性溶解を起こし始めるといえる。

そこで、pH を規定して、腐食と水素の拡散浸透深さの関係を GDS 分析により求めた。Fig. 3 に得られた結果を示す。腐食減量を浸漬時間との関係で求めるとともに腐食減量測定試片の水素浸透深さを測定したものであるが、この結果から明らかのように、水素の拡散浸透は腐食溶解に依存すること、特に、Ti 表面の酸化皮膜 (不動態皮膜) が破壊されて、腐食が進行性の活性溶解型腐食に変わつて始めて水素浸透が始まるのが特徴であ

る。また、水素浸透は pH, 温度, 時間に依存するが, 活性溶解が大きくなると水素浸透層の生成厚みは水素浸透層自身の溶解速度にも依存するので必ずしも, 水素浸透深さ, 厚さは一定とはならず複雑である。すなわち, 水素浸透層は腐食の進行とともに, ある時点でみかけ上減少し始め, 腐食溶解速度が支配的となり, 水素浸透層は極めて薄いものとなる。この水素浸透深さの減少する原因としては, Ti が  $Ti^{3+}$  となつて溶解する過程で表面に蓄積される  $Ti^{3+}$  の効果で腐食速度が大きくなること<sup>4)8)</sup>, 及び分子状水素の逃散が大きくなり吸着水素が少なくなるためと考えられる。しかし, このような薄い水素浸透層の状態把握にも GDS 分析は有益であるといえる。

3.2 不動態皮膜の破壊と水素吸収について

Fig. 3 に示した結果からも明らかなように, 純 Ti の水素吸収は表面酸化皮膜 (不動態皮膜) の破壊が起こ

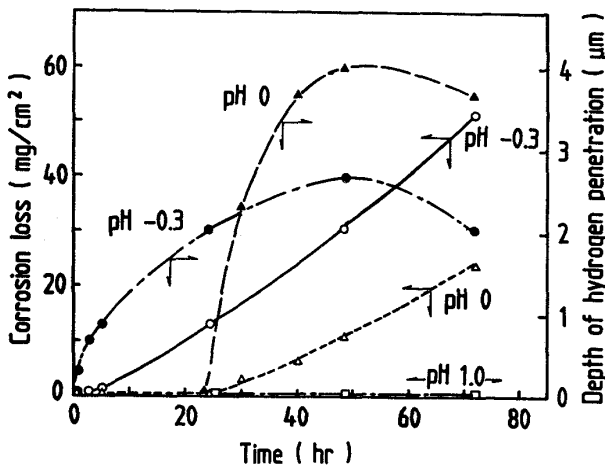


Fig. 3. Effect of pH and time on depth of hydrogen penetration in pure Ti at 70°C in the solution NaCl-HCl (Naturally aerated).

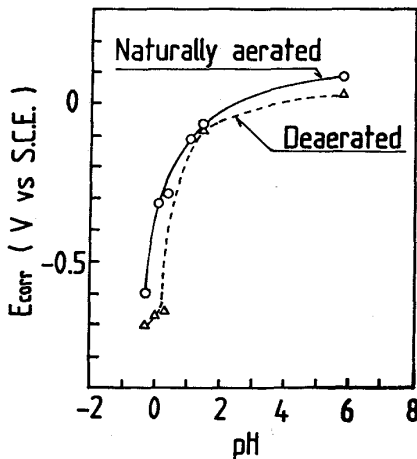
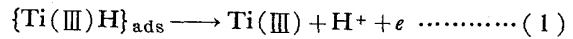
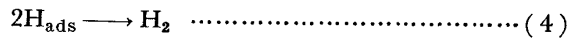
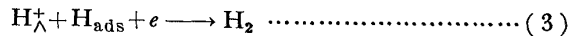
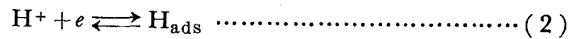


Fig. 4. Effect of pH on corrosion potential of commercially pure Ti in the solution system NaCl-HCl (20°C).

り, 腐食反応が生じることにより始まる。従つて, 水素吸収の開始点是不動態皮膜破壊が起こり, 不安定な状態となることが自然腐食状態での水素吸収開始条件となる。そこで, この不動態皮膜の挙動を各種 pH に調整した NaCl-HCl 系溶液中で, さらに, 電気化学的に検討した。Fig. 4 には純 Ti の腐食電位を測定した結果を示す。この結果は, pH が 1 以下になると電位は著しく卑となり, この温度での Ti の depassivation pH に相当することを示している。また, この結果は, pH が 1 以下の領域で腐食速度が大きくなることと符合する。すなわち, 不動態皮膜の破壊が生じ始める頃から Ti の腐食溶解が始まる。このとき, Ti の活性溶解が機構的に水素化物を経由して溶解するとすると次式のように表現することができる<sup>4)</sup>。



この反応式(1)において, 吸着  $H_{ads}$  が Ti バルク中に拡散するものと,  $H^+$ , あるいは他の  $H_{ads}$  と結合して水素発生に至るものとにわかれる。水素発生反応は次式であらわすことができる。



このように, 水素吸収は Ti の腐食開始とともに開始されるが, 吸収される量は発生する水素ガスとの関係で決まることになる。Fig. 5 にはカソード分極曲線を測定した結果を示す。この結果も pH が 1 以下になると Ti の不動態皮膜が破壊されやすいことを示している。すなわち, pH 0 になると常温においてさえ, -0.5 (V vs. S.C.E) 付近で不動態皮膜の溶解還元が起こり, 急激に Ti のアノード溶解が起こるのが観測される。このように, 不動態皮膜の破壊の臨界電位が水素吸収の開始点になり, 式(1)から(4)の反応が生じしうることになる。Ti 表面の酸化物層は水素吸収を抑制する機能を有する

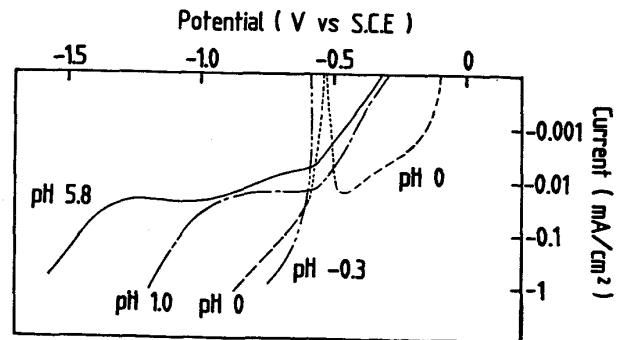


Fig. 5. Cathodic polarization curves of commercially pure Ti in 5% NaCl-HCl solution (Naturally aerated).

という報告<sup>9)</sup>があるが、このことは不働態皮膜が安定な状態で存在すれば水素を吸収しないというこれまでの実験知見とも一致する。

### 3.3 水素の吸収層について

#### 3.3.1 水素浸透深さと水素濃度

純 Ti を pH -0.3 および pH 0 の NaCl-HCl 系溶液中で浸漬処理し、GDS により水素浸透深さと水素吸収濃度の状態を調べた結果を Fig. 6 から Fig. 8 に示す。既に、Fig. 3 に示したように、みかけの水素浸透深さは腐食速度との関係で変化し、腐食速度が水素浸透速度より速くなる時点で水素吸収層形成速度はみかけ上小さくなる。しかし、表面水素濃度は H/Ti 比でいずれもほぼ 2 となっており、TiH<sub>2</sub> 層が最表面には形成されていることが推定され、深くなるにつれて H/Ti 比は小さくなることが明らかである。

#### 3.3.2 水素拡散浸透速さについて

NaCl-HCl 系溶液中で純 Ti の腐食が開始されてか

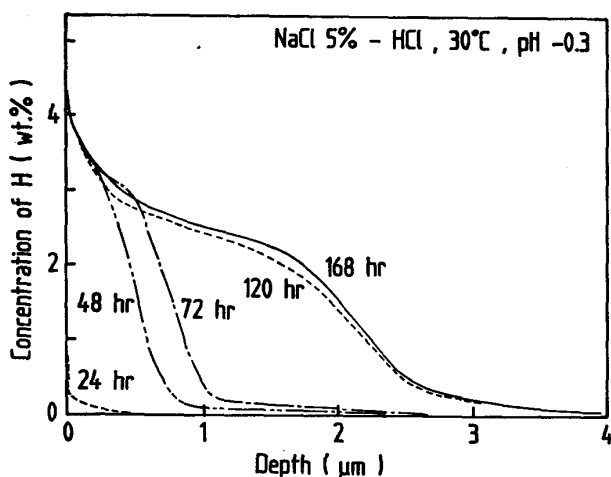


Fig. 6. GDS analysis of hydrogen penetration layer formed by corrosion.

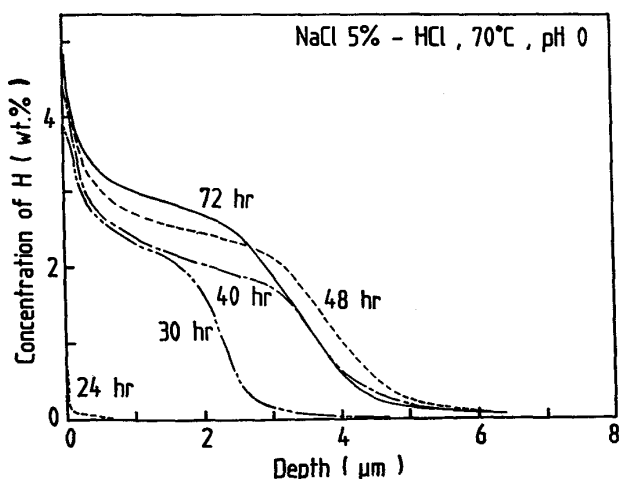


Fig. 7. GDS analysis of hydrogen penetration layer formed by corrosion.

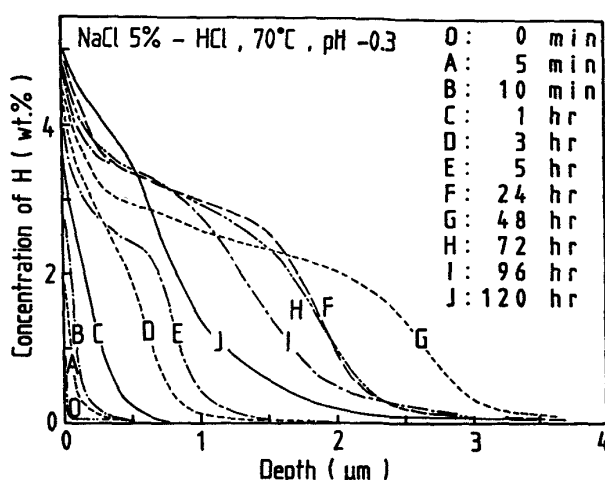


Fig. 8. GDS analysis of hydrogen penetration layer formed by corrosion.

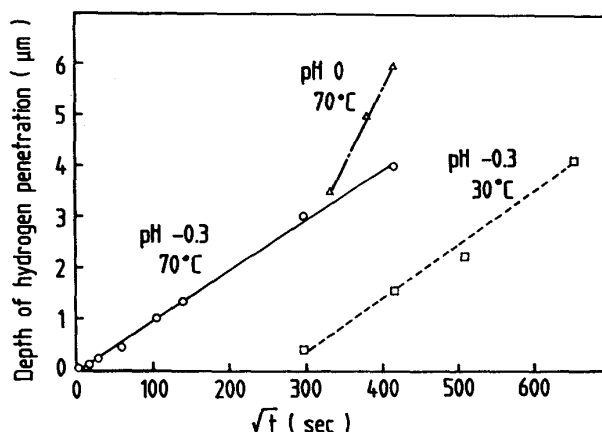


Fig. 9. Relation between depth of hydrogen penetration layer formed by corrosion and  $\sqrt{t}$ .

らの時間  $\sqrt{t}$  と GDS により測定して求めた水素浸透深さの両者の関係をプロットすると Fig. 9 に示すようになる。Ti の腐食が開始されるまでの潜伏期間を経た後の水素浸透は、腐食の初期では、処理時間に対して、放物線則を示す。この腐食初期の状態における水素吸収層を通しての水素の拡散係数は次式により求められる<sup>10)</sup>。

$$X = 2\gamma\sqrt{Dt} \dots\dots\dots (5)$$

$$F(\gamma) = (C_s - C_i) / (C_i - C_0) = \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} \text{erf } \gamma \dots\dots\dots (6)$$

- X : 時間 t における水素浸透層の深さ
- C<sub>s</sub> : 最表面層の H/Ti
- C<sub>i</sub> : 水素浸透層-チタン界面の H/Ti
- C<sub>0</sub> : チタン中の H/Ti

この式から、拡散係数 D を計算により求めた結果、D の値は  $2.75 \sim 3.68 \times 10^{-12} (\text{cm}^2/\text{s})$  と求めた。この値は硫酸中でカソード分極により求められた D の値<sup>10)</sup> ~<sup>11)</sup> と比べると若干小さい程度の値である。すなわち、純 Ti の活性溶解により吸収される水素は電気化学的処

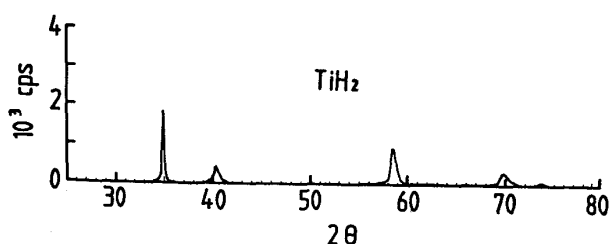


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of hydrogen penetration layer formed on Ti immersed at 70°C in NaCl-HCl of pH -0.3 for 48h.

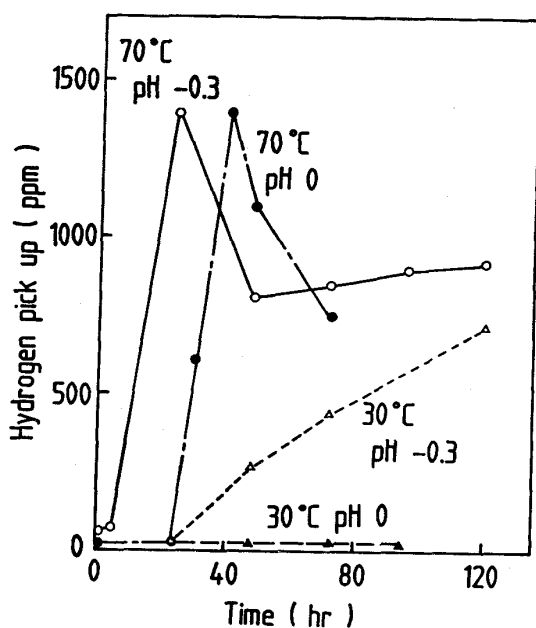


Fig. 11. Hydrogen content as a function of immersion time.

理により浸透する拡散速度と同程度の速さで拡散することになる。

### 3.3.3 水素吸収層のX線回折

活性溶解により腐食したTiの腐食面をX線回折により調べ、Tiの水素吸収層の構造知見を求めた。得られた代表的な例をFig. 10に示す。この結果から、腐食により水素を吸収した層の主たるものはX線回折的には $TiH_2$ であるといえる。さらに、この結果はGDSによる表面解析の結果とも一致する。しかし、深さ方向でH/Ti比は異なり、完全に同定できないものはこの比が2以下の水素化物である。Ti-H系の水素含量と格子パラメーターの依存性から種々のH/Ti比の水素化物が知られているので<sup>12)</sup>、当然これらは存在することになる。

### 3.3.4 水素吸収量の測定結果

純TiをNaCl-HCl系溶液中に種々の時間、浸漬処理した後、Tiに吸収された水素量を求めた結果をFig. 11に示す。この結果によると水素吸収量はTiの腐食

Table 2. Effect of pH of the solution system NaCl-HCl on hydrogen absorption of commercially pure Ti.

pH	Hydrogen pick up (ppm)	
	70°C	30°C
5.8	21	21
1.3	29	21
1.0	21	21
0.3	41	32
0	750	22
-0.3	850	440

Dipped for 72h at 70°C and 30°C in NaCl (5%) + HCl solution.

量と水素の拡散浸透深さの関係 (Fig. 3), あるいは、拡散浸透深さと水素濃度の関係 (Fig. 6~Fig. 8) とよい対応を示す。すなわち、Tiの活性溶解が生起しなければ水素の吸収は無視できること、腐食速度が大きい場合には、水素浸透層がみかけ上薄くなるため、水素吸収量は低下すること、しかし、H/Ti比の大きい層の場合には水素吸収層は薄くても水素含量は多いことなどである。

また、種々のpHのNaCl-HCl系溶液中で浸漬処理したTiの水素吸収量を求めた結果をTable 2に示す。この結果から、Tiの不働態皮膜が破壊し、活性溶解が始まるdepassivation pHを境にして水素吸収が急激に始まることが明らかであり、これまでのデータと一致する。

## 4. 結 語

純TiのNaCl-HCl系溶液中における水素吸収挙動を腐食との関連で検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) GDSにより純Ti表面の水素吸収状態を把握しうること。
- 2) 純Tiの水素吸収は腐食と密接に関係し、不働態皮膜が破壊されてはじめて水素吸収が起こる。
- 3) 見かけの水素浸透深さは腐食速度に影響されるが、腐食初期では時間に対して放物線則を示す。
- 4) 水素の拡散係数を求めると陰極電解処理により求められた拡散係数に近い値が得られた。すなわち、純Tiの活性溶解により吸収される水素は電気化学的処理により浸透する拡散速度と同程度の速さで拡散する。
- 5) GDS, およびX線回折の結果から、純Tiの腐食最表面には均一な $TiH_2$ 層が形成されている。しかし、腐食による水素吸収層は深さ方向でH/Ti比は異なる。
- 6) NaCl-NCl系溶液はNaClが高濃度になるとpHを押し下げる効果が大きくなるので、HCl濃度が薄くても純Tiの腐食に大きな影響を及ぼす。

## 文 献

- 1) 高村 昭, 山形敏明: チタニウム, ジルコニウム, 15 (1967), p. 192
- 2) 大塚陸郎: 同上, 15 (1967), p. 114
- 3) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎: 防食技術, 32 (1983), p. 311
- 4) N. T. THOMAS and K. NOBE: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 1450
- 5) 橋口栄弘, 秋山正行, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と鋼, 71 (1985), S 432
- 6) 日本学術振興会編: 金属防蝕技術便覧 (新版) (1972), p. 709 [日刊工業新聞社]
- 7) 高橋正雄: 防食技術, 23 (1974), p. 625
- 8) 岡田達弘, 根本啓治: 防食技術, 24 (1975), p. 659
- 9) G. R. CASKEY, Jr.: Mater. Sci. Eng., 14 (1974), p. 109
- 10) I. I. PHILLIPS, P. POOLE and L. L. SHREIR: Corr. Sci., 12 (1972), p. 855
- 11) 筒井光範, 藤瀬直正: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 460
- 12) P. MILLENBACH and M. GIVON: J. Less Common Met., 87 (1982), p. 179