

D-02 水素脆化・水素化物脆化（チタン）

1. 概要

チタンは、水素を溶解度以上に吸収すると、水素化物を形成し脆化する。室温付近では、水素の固容量が小さく水素化物を生成しやすいが、水素の拡散速度は遅く、また金属表面に生成した水素化物層が水素の内方への拡散の障壁となる。したがって、室温では、激しい水素侵入は抑制される。しかし、温度が上がると、水素の固容量が増え、また拡散速度も大きくなるので、水素の侵入は顕著となる。80℃以上が水素侵入の目安の温度で、実際の水素吸収事例はいずれも80℃以上の温度で発生している。

2. 損傷を受ける材料

純チタン チタン合金

3. 損傷機構

チタンは、水素を溶解度以上に吸収すると、水素化物を形成し脆化する。鉄鋼材料の水素脆化は拡散性水素によるものであるが、チタン場合は水素化物の形成による脆化のため、水素化物脆化とよんでいる。

純チタンの場合、数十ppm程度以上に水素を含有すると、粗大な水素化物が光学顕微鏡で針状の組織として観察される。水素化物は一般に化学量論組成から少しはずれた TiH_{2-x} の組成からなる。図1は、約200ppmの水素を吸収したチタンの断面金属顕微鏡写真であり、針状の水素化物が形成されている。

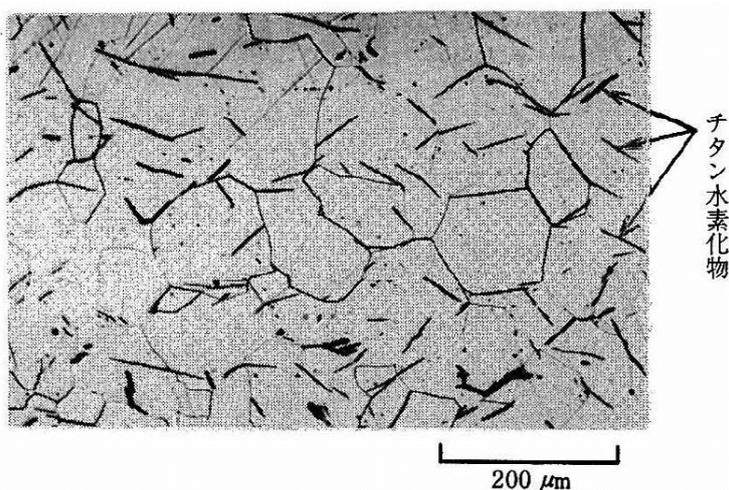


図1. 水素吸収の生じたチタンの断面金属顕微鏡写真（約200ppm水素量）¹⁾

図2は、チタンの水素吸収量と引張り強さ、伸びとの関係である。水素吸収量が数十 ppm 前後から、伸びが徐々に低下しだし、300 ppm を超えると急激に低下する。

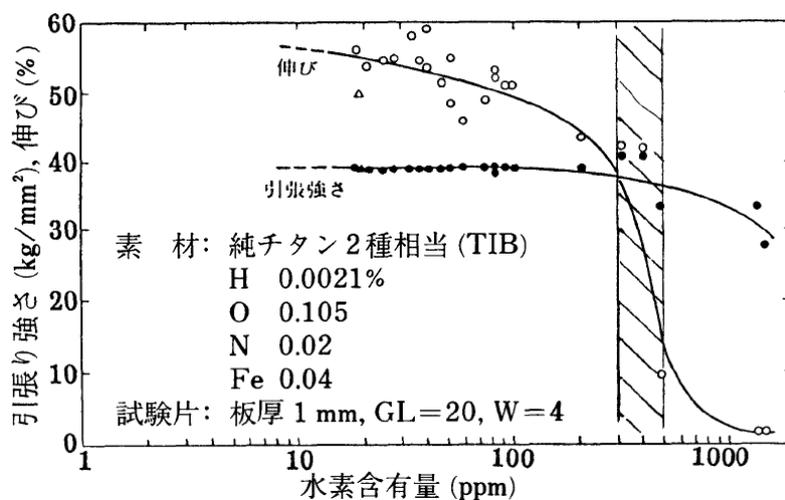


図2. 純チタンの引張特性に及ぼす水素吸収量の影響¹⁾

チタンの水素吸収は、水素分圧あるいは表面で発生する水素の濃度と拡散速度に依存する。室温付近では水素の固溶量が小さく水素化物を生成しやすいが、水素の拡散は遅く、また極表面に生成した水素化物層自体が水素の内方への拡散の障壁となり、激しい水素侵入は抑制される。少し温度が上がると、固溶量が増え、また拡散速度も大きくなるので、水素の侵入は顕著となる。80°C以上が水素侵入の目安の温度で、実際の水素吸収事例はいずれも80°C以上の温度で発生している。

4. 損傷事例

プラント損傷事例集²⁾では、4件はチタンの事例と、1件のTi-Ni (50-50)合金事例が報告されている。各事例の概要を示す。

事例(1)は、Ti-Ni (50-50)合金が、水素を含む環境で、ステンレス鋼と接触した状態で使用されていたため、Ti-Ni (50-50)合金がカソード反応によって水素がチャージされ、水素脆化を起こし、粉々になった。ステンレス鋼との接触使用を避けた結果、その後、塩酸、硫酸、硫化ソーダ、有機酸等で使用しているが、水素脆化は生じていない。

事例(2)は、非酸化性の酸である蟻酸を含む有機酸中で、計測機器にチタンを採用したが、装置本体のステンレス鋼部材との接触部で電食が生じ、チタンが水素脆化で割れた。対策として、ステンレス鋼部材のチタンへの転換、またはチタンとステンレス鋼の絶縁を実施した。

事例(1)(2)では、いずれの場合もチタンの耐食性に重点が置かれ、事前に、異種金属接触によるチタンの水素脆化を充分検討してなかったことが教訓

として残る。

事例（3）は、脱気環境で使用されていたチタン製伝熱管が、管板（チタンクラッド）、あるいはバッフルプレート（ステンレス鋼）と擦れた個所で生じた事例である。チタンの保護皮膜（酸化皮膜）は擦れにより破壊されるが、環境が脱気された排水のため、酸化皮膜は修復できず、電位が下がり、水素脆化した。再現試験の結果、チタンはSUS304と擦れるとチタンの電位は約 -0.4V(NHE) まで急激に低下した。一方、酸化環境（非脱気、大気下）では、電位は低下しなかった（ $+0.1\text{V(NHE)}$ 付近）。大気下の水中では、擦れにより、カソード反応は溶存酸素の還元が主反応となり、水素は発生しないためと考えられる。この事例では、チタン／チタンの擦れ個所でも水素脆化していることから、非酸化性環境では、皮膜が破損する個所では、水素脆化が生じると考えるべきである。

事例（4）は、有機酸水溶液で使用されていたチタンが、外見上完全耐食を示していたが、5年後に割れた。従って、チタンが不動態を維持していたにもかかわらず長期間の使用で水素を吸収し、脆化して割れたと結論された。チタン中に存在した水素量から判断して、水素吸収速度は、カソード反応（水素イオンの還元反応）による不動態保持電流を $0.1\mu\text{A/cm}^2$ と仮定すると、単位面積当たり還元される水素イオンの量の約10%がチタン中に吸収されたと判断された。

事例（5）は、高温部（ 120°C ）で、硫化水素やその他の腐食性物質に起因し、水素吸収したと推定される損傷である。チタンは、高圧水素ガス環境で水素脆化が生じることが知られているが、硫化水素にも注意を払う必要がある。

事例（4）、事例（5）の事例は、非酸化性環境でのチタンの全面腐食に起因する水素脆化である。チタンは、多くの腐食環境で優れた耐食性を示すが、それは、チタンの表面に形成される不動態皮膜（酸化皮膜）の働きによる。したがって、不動態皮膜が安定に維持できる酸化性環境では優れた耐食性を示すが、不動態皮膜が不安定となる非酸化性環境では、必ずしも十分な耐食性を維持できず、カソード反応で発生した水素を吸収し、脆化する。

5. 対策

水素脆化の対策は、水素の侵入をいかに制御するかにかかると、4の水素脆化の事例からの教訓は以下のようになる。

- ① 異種金属との接触に注意する：チタン自体の耐食性は確保できても、他の金属材料（ステンレス鋼、炭素鋼等）と接触すると、チタンがカソードとなり、チタンは水素を吸収する。

- ② 非酸化性の酸溶液中での使用：チタンは、酸化性環境では優れた不動態皮膜（酸化皮膜）を形成するが、非酸化性環境では優れた皮膜が形成されず、必ずしも十分な耐食性を維持できない事があり、その場合、カソード反応で発生した水素を吸収し脆化する。

6. 参考文献

- 1) 中原正大：材料と環境、Vpl.40、No.6、p440～(1991)
- 2) プラント損傷事例集：監修：(社)化学工学会 SCE・Net 装置材料研究会、
株ベストマテリア発行