



研究ノート

チタン合金の環境脆化と環境因子

春名 匠*

Effect of Environmental Factors on Environment-Assisted Cracking of Titanium Alloys

Key Words : titanium alloys, environment-assisted cracking, electrochemical potential, solution pH

1. はじめに

チタンは、熱力学的に極めて活性な金属であるが、それゆえに大気中のような酸化性湿潤環境で、表面に不働態皮膜と呼ばれる氧化物系超薄膜を形成することにより、極めて優れた耐食性を示す。高耐食材料として近年広範に使用されているステンレス鋼が腐食を受けて使用不可能な環境においても優れた耐食性を発現することから、長期間の健全性が必要とされる発電所復水器などの熱交換器、腐食性の厳しい海水淡化装置や化学プラントの各種反応装置などに使用されている。一方、鉄鋼材料の60%の比重を持つ軽量なチタンに少量の添加元素を加えて合金化すると、その後の組織制御によって極めて優れた比強度も併せて確保することもできる。この特性はとくに宇宙航空産業で活かされ、現在では生体埋入部材やめがねフレームなどの民生品などの用途にも使用され始め、鉄やアルミニウムのような身近な金属となりつつある。

チタンおよびチタン合金にはこのような数々の利点があるが欠点もある。その一つが水素による脆化の問題である。チタンでは数百ppm¹⁾、Ti-6Al-4Vでは数十ppm^{2,3)}と極めて少量の水素がチタン合金の脆化破損を誘発するので、材料の製造段階で脱水素処理などの水素濃度管理が行われている。しかしな

がら、TiAlやTi-6Al-4Vのような高比強度化されたチタン合金は湿潤大気中で引張応力が印加された場合に脆化(環境脆化)することも報告されており^{4,5)}、その脆化機構の解明が求められている。

これまで、チタン合金の環境脆化に関する研究は水素を強制的に導入した後に機械的性質を調査する手法が多く取り入れられ、有益な情報が得られているが、環境脆化に及ぼす水素の侵入に関する情報についてはほとんど検討されていない。

そこで、材料中への水素の侵入過程が、環境中に存在する水分と材料との間の電気化学的作用によりもたらされるという観点から、当研究グループではチタン合金であるTiAl⁶⁾、Ti-6Al-4V⁷⁾およびTi⁸⁾の環境脆化に及ぼす環境因子の影響を系統的に調査検討してきた。本稿では、その研究結果を概説する。この試験では、水溶液中の試験片に低ひずみ速度($3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)の引張試験を行った。硫酸イオン濃度を固定しながらpHを調整した水溶液(24℃)を用い、試験片表面の電気化学反応を制御するために、試験片には電気化学電位を与えた。

2. チタン合金の環境脆化に及ぼす環境因子の影響

2.1 TiAl⁶⁾

TiAlは、真空中や乾燥酸素ガス中ではわずかであるが塑性変形を示すが、水素ガス中や湿潤大気中では弾性領域で破断(環境脆化)することが知られている⁴⁾。水溶液中で引張試験を行うと水溶液のpHと試験片に与えた電位に依存して破断ひずみおよび最大応力が変化した。ここで、破断ひずみ・最大応力の減少は環境脆化感受性の増大を意味する。図1には最大応力に及ぼす電位およびpHの影響を示した。この図より、3以下のpHで $-1V_{\text{SHE}}$ 近傍の電位を与えた場合にはTiAlに著しい応力の低下が認められ、水素化物の形成および総水素侵入量の増加が



* Takumi HARUNA
1963年生
1992年3月大阪大学大学院・工学研究科・博士後期課程・冶金工学専攻修了
現在、大阪大学・大学院工学研究科・マテリアル応用工学専攻、助手、博士(工学)、環境材料学
TEL 06-6879-7470
FAX 06-6879-7471
E-Mail haruna@mat.eng.osaka-u.ac.jp

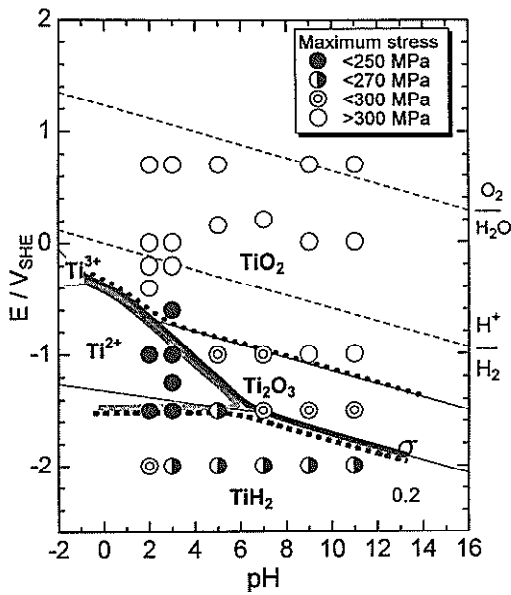


図1 TiAlの環境脆化感受性に及ぼす電位およびpHの影響

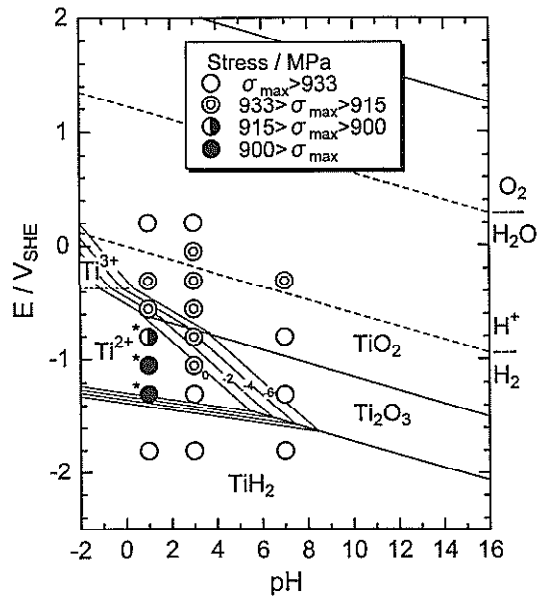


図2 Ti-6Al-4Vの環境脆化感受性に及ぼす電位およびpHの影響

併せて観測された。この図にはTiが水と反応したときに形成される化学種の熱力学的安定領域(Tiの電位-pH図^{9,10)})を重ねて示した。この図から任意の環境条件(電位・pH)における材料表面でのTiの安定化学種を第一次的に予測することができる。試験結果とTiの電位-pH図を重ね合わせると、①Ti酸化物の安定領域では環境脆化がほとんど認められないこと、②Tiイオンの安定領域において環境脆化感受性が最大となること、③Ti水素化物安定領域では環境脆化がそれほど強く現れないことが明らかになった。Alの電位-pH図¹¹⁾を試験結果に重ねてもAl化学種の安定領域と環境脆化感受性領域は良い対応を示さなかった。

2.2 Ti-6Al-4V⁷⁾

Ti-6Al-4Vに同様の環境脆化試験を行った場合も、水溶液のpHと試験片の電位に依存して破断ひずみや最大応力が変化した。図2はTiの電位-pH図^{9,10)}上にまとめた最大応力の分布図である。この図からも、図1に示されるTiAlの結果と同様、Tiイオン安定領域で環境脆化感受性が最大となり、とくに*印の条件ではき裂の発生、水素化物の形成が確認された。ただし、脆化の生じるpH領域はTiAlでは3以下であったが、Ti-6Al-4Vでは1以下と狭くなった。

2.3 Ti⁸⁾

JIS2種の純チタンの場合には、pHを0にまで変化させたが-0.2Vから-2.0Vまでの電位域で破断ひずみおよび最大応力の顕著な変化は認められなかった。しかし、pH1の水溶液中で-0.8V以下の電位を印加した試験片表面には水素化物が形成したことが確認された。また、電位を変化させて試験を行い、破断した試験片に侵入した総水素量を測定した結果を図3に示した。この図からわかるように、-1V

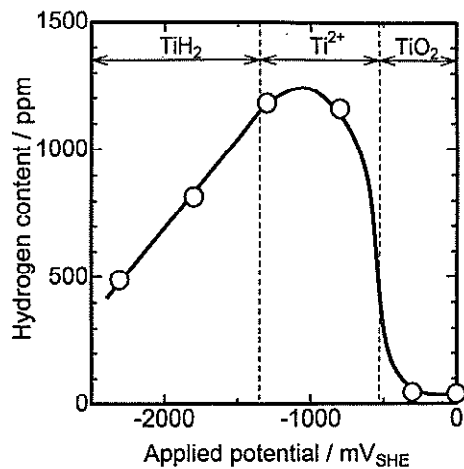


図3 pH1の水溶液中で破断したTiに侵入した総水素量に及ぼす電位の影響

近傍で最大の水素侵入量を示すことが明らかになった。

3. ま と め

以上の結果より、チタンおよびチタン合金は、①Ti酸化物およびTi水素化物安定領域で水素侵入が抑制されること、②Tiイオン安定領域では水素の侵入および水素化物の形成が促進され、その結果環境脆化が促進されることが明らかになった。これらの理由として、Ti酸化物安定領域では水素発生反応の過電圧が小さいことに加えて、安定に表面に形成される酸化物が水素の侵入を抑制すること、Tiイオン安定領域では材料表面に安定な酸化物皮膜が形成されず、水素発生反応の過電圧も大きいため、多量の水素が材料中に容易に侵入できること、Ti水素化物安定領域では材料表面に緻密な水素化物が形成され、後続の水素の侵入が抑制されることが考えられる。

一方、最大の環境脆化感受性を示すpH領域はTi-Al, Ti-6Al-4V, Tiの順番に、Al濃度の減少とともに縮小することがわかった。現在この理由を検討中である。

文 献

- 1) C.L.Briant, Z.F.Wang, and N.Chollock : Corros. Sci., 44, 1875 (2002).
- 2) D.A.Meyn : Met. Trans., 5, 2405 (1974).
- 3) N.R.Moody and G.R.Leverant : Met. Trans. A, 13A, 1055 (1982).
- 4) T.Takasugi and S.Hanada : J. Mater. Res., 7, 2739 (1992).
- 5) 野末 章, 内村俊宏, 大久保忠恒 : 材料と環境, 41, 728 (1992).
- 6) T.Haruna, T.Shibata, T.Iwata, and T.Sundararajan : Intermetallics, 8, 929 (2000).
- 7) T.Haruna, M.Hamasaki, and T.Shibata : J. Electrochem. Soc., to be submitted (2004).
- 8) 春名 匠, 伏屋 実 : 材料と環境 2004 講演概要集, p.289 (2004).
- 9) Pourbaix, M., Rapports Techniques CEBELCOR, 107, RT.146 (1968).
- 10) Pourbaix, M., "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", ed. by J.C.Scully, p.17 (1971).
- 11) "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", ed. by M. Pourbaix, (1966).

この記事をお読みになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。事務局で著者と日程を調整して、おしらせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2か月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必 要 事 項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合は

それぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に沿えない場合もありますので、予めご了承ください。