

# チタンおよびチタン合金の水素脆性

## チタン水素化物の形成に及ぼす応力の影響

広島大学名誉教授 中佐啓治郎

### 1. 研究の経過と目的

工業用純チタンは、強度はあまり大きくないが、耐食性、とくに海水に対する耐食性に優れている。+型および型チタン合金は、軽量である上に熱処理により強化できる。チタン合金の比強度（引張り強さ/密度）が大きいことは、機械構造用材料として大きな魅力であり、欧米や旧ソ連では、とくに軍需的な目的で、早くからチタン合金の研究・開発が行われてきた。また、チタン合金の民間での用途も広がっていた。日本でも、1980年ころから、神戸製鋼所その他の鉄鋼各社を中心として、チタン合金の製造が大規模に行われるようになり、チタン関連の研究も活発化してきていた。私は、それまで、高強度鋼の遅れ破壊の研究をしていたが、1986年頃から、同じく高強度材料の1つであるチタン合金について研究を始めた。自分で合金開発はできないから、各種のチタン合金を購入したり企業から材料をいただいたりして、機械的特性を評価することになる。特性には、疲労、クリープ、衝撃破壊、破壊靱性、など、いろいろあるが、今までの研究の流れから、自然と水素ぜい化などの環境強度に目が向く。ただし、研究テーマとして考慮すべきことは、チタンが水素環境中にさらされると、表面に水素化物ができて脆くなることであり、とくに、高温・高圧水素環境中では、チタンと水素が発熱反応を起こして急速に水素化物が形成される（注1）。何しろ、チタン化合物は、水素吸蔵合金としても知られているくらいである。したがって、鉄鋼材料や超合金と異なり、チタン合金を高温・高圧の水素を取扱う圧力容器材料としては使用できない。一方、チタンはとくに海水中での耐食性に優れているので、海洋開発などの材料として用いることを想定し、チタン合金の腐食環境下での機械的特性を評価することは、研究テーマとして成り立つかもしれない。チタンが腐食環境下で水素を吸収すると表面損傷が起こり、疲労強度も低下するかも知れない。実際の構造物で、このようなことが短時間で起こるかどうか、どの程度実用的に大きな問題になっているか、今後なるか、については見当もつかなかったが、とにかく研究を始めることにした。

当時は、機械学会、材料学会に所属する研究者はあまりチタン合金に注目していなかったと思う。また、チタンの研究者は、圧倒的に金属学会・鉄鋼協会に多い。そこで、チタン合金表面の水素化物形成挙動と機械的特性の関係を調べた結果は、金属学会を中心に発表することにした。実験を始めてしばらくして、中国から、劉建平君（ハルビン工業大学出身、当時、中国労働省勤務）が私の研究室で博士課程の研究をしたいと連絡してきた。彼と相談して、この研究を彼の学位論文のテーマとすることにした。

**注1：** 鋼の水素誘起割れの研究で用いたオートクレーブ中にチタン合金を入れ、水素ガスを高温・高圧に保持したところ、一定時間後に温度の急上昇が起こった（チタン水素化物の形成）。試験片を取り出してみると、もとの形を留めないくらいの粉末状になっていた。

## 2. 実験方法の特徴

チタン先進国の欧米には多くの研究成果があるから、我々は、それらと異なる特徴を出さなければならない。水素化物を同定するには、分析装置が必要であるが、私の頭には、そのころ材料学専攻に導入された微小領域 X 線回折装置を用いて、水素化物の形成挙動を研究する、という考えがあった。この装置の世話は私がしていたので、使い方はよくわかる。そこで、小さなサンプルに応力を加えて水素チャージする、あるいは水素チャージ後に応力を加えて、X 線回折により水素化物形成量の変化を見る、破面の方位を調べる、というような実験も行った。

また、工学部の広島市から西条への移転に伴って、共通講座（応用理化学講座）に、新しいバンデグラフ型加速器が導入されたので、反跳粒子検出法(ERD)法により、試料表面の水素固溶量を測定していただいた。

## 3. 実験結果

年月が相当経過しており、データが古くなっていますので、結果の詳しい説明は省略しますが、チタン表面の水素化物形成挙動は、応力の影響を受けます。また、水素化物の形成によって、疲労き裂伝ば特性も変化します。興味のある方は、下記の 劉 建平 氏の学位論文（1991 年）概要と公表論文をご覧ください。

### 学位論文概要

#### 水素チャージしたチタン合金の水素化物形成挙動 および機械的性質に関する研究

劉 建平

チタンおよびチタン合金は軽量・高強度で、しかも耐熱性・耐食性に優れているため、宇宙開発、海洋開発などの高性能の機械構造材料として使用頻度が増加しつつある。しかしながら、チタン合金は、腐食反応によって発生した水素、硫化水素、水素ガスなどの水素環境中で水素を固溶したり水素化物を形成したりして脆化することが知られており、チタンおよびチタン合金を安全に使用するためには、水素による脆化挙動を明らかにしておく必要がある。本論文はこのような見地から、 $\alpha$  相、 $\beta$  相、 $\alpha + \beta$  相と組織の異なる三種類のチタンおよびチタン合金に水素チャージを行って水素化物の形成挙動を調べ、水素の固溶および水素化物の形成が、機械的性質にどのように影響するかを明らかにしたものであり、その要約は以下のとおりである。

まず、第 1 章は緒論であり、チタンおよびチタン合金の機械的性質におよぼす水素の影響に関する従来の研究と本研究の目的について述べた。

第 2 章では、本研究に用いた試料、水素チャージ法などの実験方法を紹介した。

第 3 章では、単相の工業用純チタンでは電解水素チャージにより、面心立方晶の水素化物形成され、チャージ時間の増加とともに水素化物の量は一度増加したのち減少し再び増加することを見出した。また、疲労強度は短時間の水素チャージにより増加するが、長時間のチャ

ージによって減少することを明らかにし、この挙動が水素化物形成時の体積膨張により発生した圧縮残留応力と脆い水素化物の破壊に関係していることを述べた。

第4章では、電解水素チャージにより + 型 Ti-6Al-4V 合金試験片表面に、面心立方晶の水素化物および面心正方晶の水素化物が形成されることを明らかにするとともに、曲げ強さが水素チャージ時間の増加とともに一度減少して増加し、再び減少することを見出した。

第5章では、水素化物形成挙動におよぼす応力の効果を調べ、水素化物は引張り応力下のほうが圧縮応力下よりも容易に形成されるが、水素化物の形成は応力に鈍感であること、引張り応力下で形成された水素化物は、応力が圧縮に変化するとチタン相に分解するが、水素化物は変化しないこと、圧縮応力下では相よりも相のほうが安定であることを示した。

第6章では、金属組織を種々に変化させた Ti-6Al-4V 合金試験片に電解水素チャージし、水素化物の形成による表面剥離挙動を調べた。その結果、粗大な針状 + 組織をもつ試験片では表面剥離が激しく生じるのに対し、粒状 + 組織をもつ試験片では剥離量が少ないこと、剥離粉は組織と無関係にほとんど水素化物であることを明らかにした。

第7章では、Ti-6Al-4V 合金切欠試験片について水素チャージしながら疲労試験を行い、試験片表面に形成された水素化物は、応力が大きいときには疲労き裂発生繰返し数を減少させるが、応力が小さいときには逆に増加させること、表面に形成された水素化物がき裂の閉口を阻止して疲労き裂伝ば速度を大気中よりも小さくすることを明らかにした。

第8章では、型 Ti-13V-11Cr-3Al 合金に電解水素チャージおよび高温・高圧水素チャージを行って曲げ破壊特性を調べ、水素固溶量の増加とともに曲げ強さが低下すること、曲げ強さが低下する原因は水素化物の形成によるものではなく、水素の固溶によりへき開破壊面{100}の結合力が低下するためであることを示した。

第9章は本論文の総括である。

#### 4. 公表論文

- (1) 水素チャージした Ti-6Al-4V 合金の曲げ強さ、日本金属学会誌，第 52 巻，第 12 号，pp.1293-1300，(1988) (中佐啓治郎，梅津雅章，清瀬啓輔，杉岡俊男，繁原昌典)
- (2) Bending Strength of Hydrogen-Charged Ti-6Al-4V Alloy，Proc. APCS-89，pp.139-144，(1989) (Keijiro Nakasa，Keisuke Kiyose，Masanori Shigehara)
- (3) 水素チャージした Ti-6Al-4V 合金の曲げ強さと水素化物形成挙動の関係，日本金属学会誌，第 54 巻，第 5 号，pp.533-538，(1990) (中佐啓治郎，清瀬啓輔，劉建平)
- (4) Ti-6Al-4V 合金の水素チャージによる表面剥離挙動，日本金属学会誌，第 54 巻，第 11 号，pp.1261-1269，(1990) (劉建平，中佐啓治郎)
- (5) Ti-6Al-4V 合金の水素化物形成挙動におよぼす応力の影響，日本金属学会誌，第 54 巻，第 12 号，pp.1336-1343，(1990) (中佐啓治郎，劉建平)

- (6) Ti-6Al-4V 合金の水素チャージ下における疲労き裂の発生および伝ば, 日本機械学会論文集, 第 57 巻, 第 533 号, A 編, pp.25-31, (1991) (中佐啓治郎, 堀田雅昭, 劉建平)
- (7) Fatigue Crack Initiation and Propagation in Ti-6Al-4V Alloy under Hydrogen Charging, Int. Conf. on Mechanical Behavior of Materials, Vol.2, pp.831-836, (1991) (Keijiro Nakasa, Masaaki Horita, Jianping Liu)
- (8) 水素チャージした Ti-13V-11Cr-3Al 合金の曲げ強さ, 日本金属学会誌, 第 55 巻, 第 9 号, pp.922-927, (1991) (中佐啓治郎, 劉建平)
- (9) 水素チャージした工業用純チタンの水素化物形成挙動と疲労強度, 日本金属学会誌, 第 55 巻, 第 10 号, pp.1086-1092, (1991) (劉建平, 中佐啓治郎)
- (10) Ti-13V-11Cr-3Al 合金の疲労き裂伝ば挙動に及ぼす水素チャージの影響, 材料, 第 41 巻, 第 467 号, pp.1248-1254, (1992) (中佐啓治郎, 堀田雅昭, 佐藤博史)
- (11) Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn および Ti-13V-11Cr-3Al 合金のシャルピー衝撃値に及ぼす水素チャージの影響, 日本金属学会誌, 第 57 巻, 第 6 号, pp.637-644, (1993) (中佐啓治郎, 佐藤博史, 西山文隆)
- (12) Effect of Stress on Hydride Formation Behavior of Ti-6Al-4V Alloy, Proc. 7th Int. Conf. Titanium, Vol.1, pp.619-626, (1993) (Keijiro Nakasa, Jianping Liu)
- (13) Effect of Hydrogen-Charging on the Fatigue Crack Propagation Behavior of  $\beta$ -Titanium Alloys, Proc. Int. Conf. on Environment-Sensitive Cracking, pp.168-173 (1994) (Keijiro Nakasa and Hiroshi Satoh)
- (14) Ti-15% V-3% Cr-3% Al-3% Sn 合金の疲労き裂発生および伝播挙動に及ぼす水素チャージの影響, 軽金属, 第 45 巻, 第 11 号, pp.643-648, (1995) (中佐啓治郎, 志水利弘)
- (15) The Effect of Hydrogen-Charging on the Fatigue Crack Propagation Behavior on  $\beta$ -Titanium Alloys, Corrosion Science, vol.38, No.3, pp.457-468, (1996). (Keijiro Nakasa and Hiroshi Satoh)

文献 13 と同じ内容です

5. 研究回顧 未完成です。

ホームページに戻る

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>