

Al 流電陽極を用いた電気防食法がチタンクラッド鋼 の水素吸収に及ぼす影響について

高井 隆三*、植松 進**、若林 徹***、審良 善和****

The Influence of Cathodic Protection using Aluminum Galvanic Anode on Hydrogen Absorption of Titanium- Clad Steel

by

Ryuzo TAKAI、Susumu UEMATSU、Tohru WAKABAYASHI
Yoshikazu AKIRA

Abstract

As a measure against corrosion of a large sized marine steel structure, a method of covering titanium-clad steel on the part of splash and tidal zones is often applied. In this case, titanium-clad steel is placed under the combined use state with cathodic protection, which uses aluminum anodes under sea water. Under this situation, it is known that the titanium part absorbs hydrogen which generates on the surface of titanium due to the nature of cathodic protection.

On the other hand, when the amount of hydrogen absorption exceeds about 300 ppm, it is known that hydrogen embrittlement may occur due to titanium hydride formation. In order to elucidate how to treat this matter, we carried out exposure tests of cathodically protect titanium-clad steel to simulate existing structure of this kind.

In this paper, we introduce the examination results. Also, we tried the long-term forecast of the amount of hydrogen absorbed in titanium through the present experimental result. We demonstrated the predicted amount of hydrogen absorbed in titanium using the finite difference method for 100 years.

* 海洋部門 ** 構造材料部門

*** (株) ナカボーテック

**** (独) 港湾空港技術研究所

原稿受付 平成19年3月12日

審査済 平成19年9月25日

目 次

1. 緒言	84
2. クラッド鋼の概要	84
3. 水素の発生とチタン内部への進展拡散機構	85
4. 実海域試験	85
4.1 試験の目的と調査項	85
4.2 試験の概要	85
4.2.1 試験フィールドと海水環境	85
4.2.2 試験装置および計測方法	86
4.2.3 カソード分極曲線の測定	87
4.3 試験結果と考察	88
4.3.1 カソード電位と電流密度の経時変化	88
4.3.2 水素吸収量の経時変化	89
4.3.3 水素吸収量に差違が生じた要因	89
4.4 チタンの機械的性質	92
4.4.1 引張試験用試料の概要	92
4.4.2 引張試験結果	92
4.5 チタン表面の組成分析と生成した TiH_{2-x} の観察	95
4.5.1 チタン表面の組成分析	95
4.5.2 TiH_{2-x} の生成と進展過程の観察	97
5. 安全性評価	98
5.1 電気化学反応を用いた水素吸収量予測	98
5.2 Fick の第 2 法則を用いた水素吸収量予測	101
5.3 TiH_{2-x} の最大進展深さ予測	102
5.3.1 TiH_{2-x} 層進展の理論計算	102
5.3.2 水素化深さの測定	103
5.3.3 TiH_{2-x} 進展の考察	104
6. 結言	104

参考文献

1. 緒言

上五島や白島に設置された石油貯蔵船¹⁾等で見られるように、海洋鋼構造物の海面下部における防食対策にはこれまでの防食技術の蓄積や施工実績および費用等の面から塗装と Al 流電陽極を用いた電気防食法（以後、電気防食と称す）との併用が一般的な防食工法として用いられている。

一方、海洋鋼構造物では、腐食環境が特に厳しい上に電気防食が十分に機能し難い飛沫帯や干満帯が存在している。近年、腐食環境の厳しい箇所に対する防食対策の一つとして、海水環境下で優れた耐食性を示すチタンを利用したチタンクラッド鋼（以後、Ti Clad と称す）を被覆する工法が考案されている。この工法は東京湾横断道路橋脚部²⁾の一部等において用いられている。

この工法では、海面下において電気防食と Ti Clad とが併用した状態に置かれる。この場合、Ti Clad のチタン表面では電気防食により電気化学反応が起こり原子状の水素（以後、水素と称す）が発生する。発生した水素の一部はチタン内部へと進展拡散していくことが知られている。チタン部に進展拡散した水素が水素の状態でチタン部に保持できる限界（以後、固溶限と称す）は、約 10 ~ 20ppm 程度である。これを越えて増加し続けると、水素の一部はチタン部においてチタンの水素化物（以後、 TiH_{2-x} と称す）を生成する。チタン部に吸収された水素量が約 300ppm を越えてさらに増加し続けると、チタンの機械的性質である伸びを急速に低下させてチタンの水素脆化を引き起こす危険性のあることが指摘されている。^{3), 4), 5)}

この問題を調査するために、実際の現場で用いられている電気防食と Ti Clad とが併用された状態を模擬した試験装置を構築し、平成 13 年度から 5 年計画で実海域試験を実施した。本文では、今回実施した実海域試験の概要および試験結果について紹介する。

一方、この試験結果を基にして 100 年間にチタン部で吸収される水素量を、チタン表面で起こる電気化学反応から推算する方法と拡散方程式を用いた理論計算とにより推算した。また、理論計算では TiH_{2-x} への進展過程を考慮した推算法により TiH_{2-x} の最大進展深さについても調査した。これらの結果も併せて紹介する。

2. クラッド鋼の概要

クラッド鋼とは、異種金属を重ね合わせて一枚の板に形成することで、両方の金属が有する優れた特性を合わせ持たせた複合材の総称である。

Ti Clad は、海水に対して耐食性に優れたチタンと海洋鋼構造物母材との溶接が容易な上に強度等の面において優れた特性をもつ鋼とを組み合わせた複合材である。製造法の概要を次に示す。

チタン材と鋼材との界面に、両者を接着させる役目の銅板を挿入した状態で 850 °C ~ 900 °C に加熱圧延しながら両者を圧着する。その際、加熱工程において界面ではチタンと銅とが固相反応を起こして熔融金属間化合物 ($TiCu^3$) を生成する。

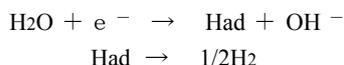
この熔融液は圧延工程において絞り出されると同時に、界面で生じた酸化物や残存気泡をも除去しながらチタンと鋼との新生金属面同士を圧着させて Ti Clad に仕上げる接着剤の役目をする⁶⁾。

海洋鋼構造物への施工例としては、東京湾横断道路の橋脚部や紋別港の氷海展望塔下部構造物および大阪港埋立地の夢洲-舞洲連絡橋の浮体部分等がある。また、羽田空港拡張事業工法評価選定会議では、浮体工法に対する防食対策として Ti Clad ライニングが検討された。その結果、長期間の耐久性に対しては適切な点検と維持管理を行うことで 100 年間の使用は可能である。また、使用時に生じる問題も解決できるとの提言が示されている⁷⁾。

3. 水素の発生とチタン内部への進展拡散機構

電気防食と Ti Clad とが併用された海洋鋼構造物では、海面下のチタン表面でのカソード電位は通常 -850 ~ -1,000mVvs.SSE (SSE は飽和 KCl 銀塩化銀電極型照合電極を示す) 程度に保持されている。

このカソード電位状態に置かれると、電気防食の作用による電気化学反応で、チタン表面には原子状の水素 (Had で表記) が発生する。この反応過程を次に示す。



発生した水素は、チタン表面の金属原子との間で化学結合を起して吸着する。水素がチタン表面で隣接した金属原子上に 2 個生成すると結合して水素分子 (H₂ で表記) となる。チタン表面で発生した H₂ は海水中や大気中へと離散していく。

一方、チタン表面に吸着した水素の一部はチタン内部へと進展拡散していく。その様子を示した概念図を図-1 に示す。

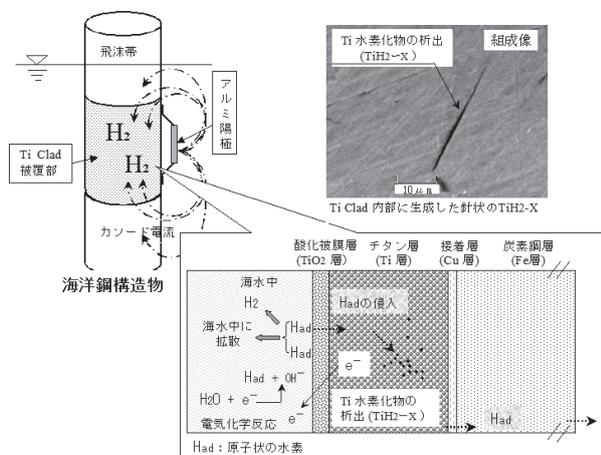


図-1 水素の発生と進展拡散機構の概念図⁸⁾

一般に、金属のように結晶が凝集した密な固体の中を拡散原子が進展していく過程には幾つかの仕組みが見られる。多くの軽元素の場合、軽元素の原子が金属の結晶格子の間をすり抜けていく格子間機構と呼ばれる仕組みで拡散していくと考えられている。その際、金属中を移動する軽元素原子の拡散は活性化エネルギーが桁違いに小さいので、拡散係数は非常に大きく拡散速度も速いことが知られている⁹⁾。今回取り上げた水素の場合もこの仕組みにより進展拡散したと考えられる。

進展拡散した水素が固溶限を越えてさらに多くの水素がチタン内部に拡散すると、固溶体状態(水素がチタン金属原子に比べ極めて小さいために、チタン金属原子の間に割り込んだ形態で水素が入り込み固溶する)を生じ、TiH_{2-x} が生成する。この TiH_{2-x} の蓄積がチタンに水素脆化を引き起こす要因になると指摘されている¹⁰⁾。

4. 実海域試験

4.1 試験の目的と調査項目

防食対策として、電気防食と Ti Clad とが併用された状態で長期間にわたり設置された場合の問題点を調査する目的で実海域試験を実施した。調査した試験の主な項目を次に示す。

- 1) 試験期間中に試験体表面で流れたカソード電位の経時変化とカソード電流密度の算定およびチタン部で吸収された年間水素吸収量(水素吸収量は、水素の吸収拡散による蓄積分と TiH_{2-x} に変化した化合物の蓄積分との和を示す)
- 2) チタン部での水素吸収量がチタンの機械的性質の一つである伸びに及ぼす影響
- 3) 電気防食の作用でチタン表面に析出したエレクトロコーティングの膜厚および組成分析
- 4) TiH_{2-x} の観察、組成分析およびチタン部破断面の観察

4.2 試験の概要

4.2.1 試験フィールドと海水環境

実海域試験は、独立行政法人 港湾空港技術研究所所有の屋外循環水槽において実施した。

試験に用いた水槽は、長さ 15m × 幅 4m × 深さ 3m の広さを有している。また、久里浜湾の海水を 1 日に 2 回注排水する循環式の水槽である。なお、試験装置は通常の場合、排水時においても完全に没水した状態に保持されている。

(1) 水槽内の海水に対する水質調査

平成 13 年 9 月 19 日午前、満水の状態において海面に近い箇所から採取した海水に対して分析を

行った。その結果を表-1 に示す。この表から採取時の海水の成分は、各イオン濃度とも通常の実海水と比較して低い値を示している。但し、久里浜湾内に流れ込む河川からの水量や海水温度等の環境変化に伴い、海水の成分は変化すると考えられる。

表-1 水質調査結果

pH (22℃)	7.7	Mgイオン	1,048
抵抗率(22℃)	25.7 (Ω cm)	Caイオン	324
塩分 (15℃)	2.9 (%)	塩化物イオン	16,700
		硫酸イオン	2,060

【注】各イオンの単位は、mg/lである。

(2) 気温および海水温度の計測

試験期間中の約 15 ヶ月間に計測された、水槽内の海水表面直上の気温および直下の海水温度の経時変化を図-2 に示す。この図から、計測された気温と海水温度とは良い相関を示している。

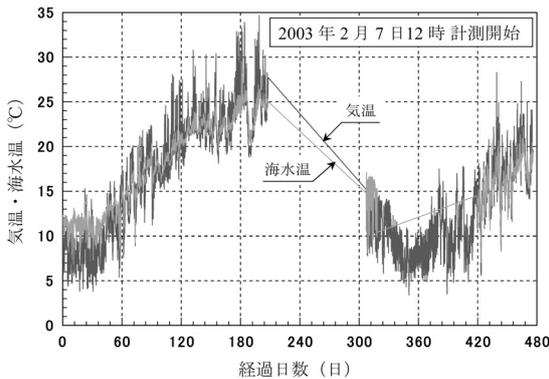


図-2 気温と海水温度の経時変化

一般に、年毎の気温や海水温度はあまり大きくは変動しない。このことから、水槽内の海水温度は冬季の約 10℃から夏季の約 25℃程度の範囲内で毎年周期的に変動していると考えられる。

4.2.2 試験装置および計測方法

(1) 試験装置の概要

試験装置は、長さ 180cm × 幅 40cm × 高さ 50cm の塩化ビニール製の架台に、同じ様式の試験体系を 5 組 (浸漬後 1 年毎に 1 枚の試験体を回収して経年毎の水素吸収量の分析や引張試験用の試料として使用) 取り付けたものである。

1 組の試験体系は、架台に挟み込んだ 1 枚の試験体および試験体の中央面から各々約 13cm 離れた位置に直角に配置した直径 2φ cm × 長さ 25cm のアルミ合金陽極 (以後、Al 陽極と称す) 1 本ずつと試験体の左側で中央部から約 5cm の位置に取り付けた試験体および Al 陽極の電位を計測するための飽和 KCl 銀塩化銀型照合電極から構成されている。試験装置の全容を図-3 に示す。

(2) 試験体の概要

試験体は、板厚 1mm の純チタン (以後、Ti Plate と称す) と Ti Clad (チタン部板厚 1mm、鋼部板厚 4mm) とがチタン面を互いに海水面と接するように配置した状態で、チタン同士を溶接して高さ 30cm × 幅 20cm × 厚さ 1cm の箱形状にしたものである。なお、試験時の浸漬防食面積は片面で 504cm² (28cm × 18cm) である。試験体の概要を図-4 に、また試験体に相当する Ti Plate と Ti Clad の化学成分および機械的性質の概要を表-4 に示す。

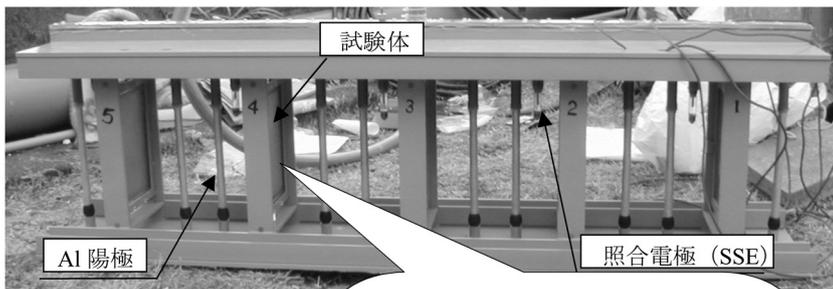


図-3 試験装置の全容

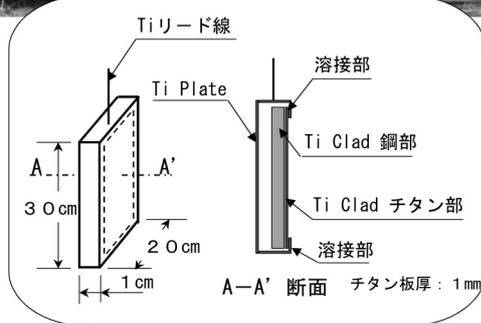


図-4 試験体の概要

(3) 試験方法の概要

試験は実際に用いられている防食工法に合わせるために、試験体と Al 陽極との間に固定抵抗を介して設計カソード電流密度が 100mA/m² になるように調整する方法を用いて実施した。しかしながら、固定抵抗の挿入ミスで試験開始から約 1 年半の間は、設計カソード電流密度を 50mA/m² で実施した。その後、当初の計画に従い 100mA/m² の設計カソード電流密度に設定し直して試験した。挿入した固定抵抗は(1)式により求めて 25 Ω とした。

$$Z = \Delta E / (I_p \times S) \tag{1}$$

$$= 250 / (100 \times 0.10) = 25 \quad (\Omega)$$

ここで、

Z : 固定抵抗 (Ω)

Δ E : 有効電位差 (mV) Δ E = 250 mV

I_p : 設計カソード電流密度 (mA/m²)

$$I_p = 100 \text{ mA/m}^2$$

S : 試験体両面の浸漬防食面積 (m²)

$$S = 0.28 \times 0.18 \times 2 \approx 0.10 \text{ m}^2$$

を示す。

(4) 電位計測方法の概要

1 組の試験体系ごとに試験体、Al 陽極および照合電極における電位を、接地基準に対する電位として 1 時間に 1 点の割合で自動計測した。収録はデータロガー (キーエンス社製 N1000) に自動収録した。その概要を図-5 に示す。

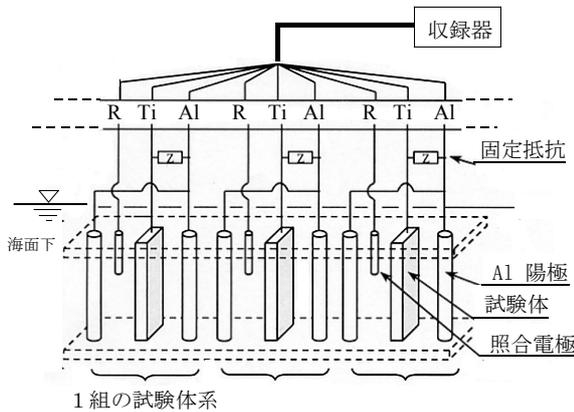


図-5 試験方法および計測方法の概要

4.2.3 カソード分極曲線の測定

(1) 測定方法の概要

試験体表面に作用している電気防食の状態を調査する目的で、Ti Plate および Ti Clad のチタン面において IR (測定電流と液抵抗との積) 補正を施したカソード分極曲線を測定した。その概要を図-6 に示す。カソード分極曲線の測定は、この

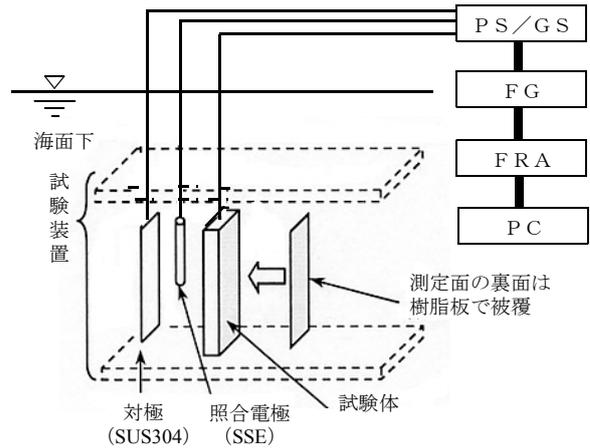


図-6 IR補正付きカソード分極曲線測定方法の概要 (試験体の左側面を測定例)

図に示すように、測定面側の前方に対極と照合電極を配置し、測定面の裏面は樹脂板を用いて被覆し状態で実施した。試験体の反対面側を計測する場合も上記と同様の方法を用いて計測した。

測定方法は、自然電位からカソード方向に掃引速度 50mA/min. で電位を掃引し、30 秒毎にカソード電流を測定した。また、IR 損に伴う電位の補正を行うために、30 秒毎のデータサンプリング時に ± 10mV の交流電圧 (1kHz、正弦波) をその時の測定電位に短時間印加し、周波数応答分析器を用いて印加交流電圧と応答電流から液抵抗を求めた。測定電位から求めた液抵抗と測定電流との積に相当する電圧を差し引くことで補正した。

測定は、北斗電工社製 (HA-501G) のポテンショ・ガルバノスタット (PS/GS) と同社製 (HB-105) の関数発生器 (FG) とを使用した。また、周波数応答分析器 (FRA) は NF 回路設計ブロック社製 (S-5720B) を使用した。なお、これらの測定機器は GP-IB 回線を介して相互に連絡しており、一連の作業はパソコン上で自動的に処理されている。

(2) 測定結果

カソード分極曲線の計測は、浸漬後 2 年以上経過した 3 試験体のチタン面に対して実施した。計測結果を図-7 に示す。なお、試験体番号 5 の分極曲線 (Ti Clad のチタン面) は、測定後のデータファイルが破損したことにより図中に記載できなかった。試験結果の概要を次に示す。

1) 電気防食を施した試験体のチタン表面においては共に、電気防食を施していない Ti Plate の場合に比べてカソード分極 (自然腐食電位からの電位のずれ) が大きくなる。また、それに伴いカソード電流密度においても顕著な低減傾向が見られる。この要因としては、海水中に溶存していたカ

ルシウムやマグネシウム等が電気防食を施したことにより炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムを主成分とする析出物の皮膜（以後、エレクトロコーティングと称す）となってチタン表面に析出したためと考えられる。一般に、エレクトロコーティングは防食に必要な保護膜として働くと共に、良好であればカソード電流の分布を良くして所要のカソード電流を低減させる働きをする¹¹⁾。

2) 浸漬後の試験体は、Ti Plate および Ti Clad のチタン表面におけるカソード分極曲線を比較すると、カソード電流密度に若干の差は見られるが

ほぼ同じ分極挙動をしているものと判断した。このことから、チタン表面において電気化学特性が同じ防食条件下に置かれていたと仮定すれば、各々のチタン部で吸収される水素量も同じ程度になると推測した。しかしながら、約 4.7 年間にわたる実海域試験の結果(図-10 参照)から Ti Plate と Ti Clad との間において経年水素吸収量に顕著な差が見られた。この要因については 4.3.3 項において考察する。なお、図中の Ti/TiO₂ は Ti Plate の表面が酸化皮膜に覆われた状態を示し Ti は酸化皮膜をフッ化水素酸で除去した状態を示す。

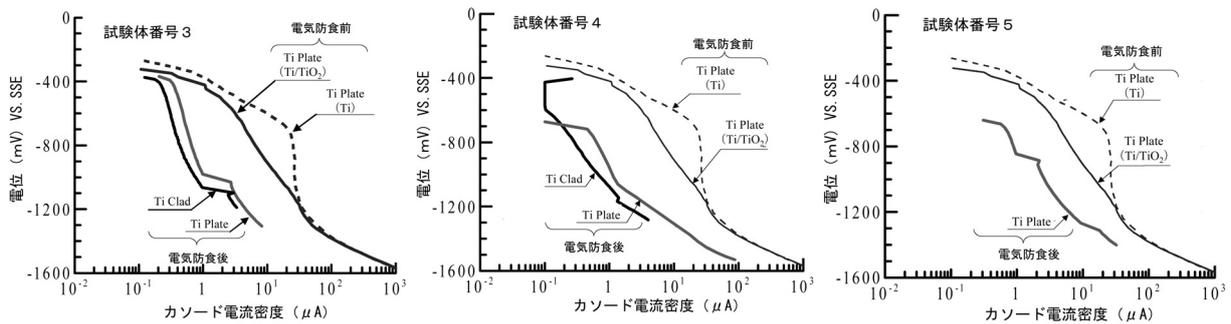


図-7 IR補償付カソード分極曲線の測定結果

4.3 試験結果と考察

4.3.1 カソード電位と電流密度の経時変化

平成 13 年 2 月 2 日から平成 18 年 2 月 1 日までの試験期間中に計測された試験体と Al 陽極間電位（電位 ①と表記）、試験体と照合電極間電位（電位 ②と表記）および Al 陽極と照合電極間電位（電位 ③と表記）の経時変化を図-8 に示す。

なお、図中の網掛け部分は、試験開始から 2 年目の平成 14 年 10 月 1 日に襲来した台風で試験場の施設が大きな損傷を受け、平成 15 年 2 月 6 日までの約 4 ヶ月半の間試験が中断した期間を示す。試験再開時に際して、Al 陽極および照合電極は全て新しい物と交換した。

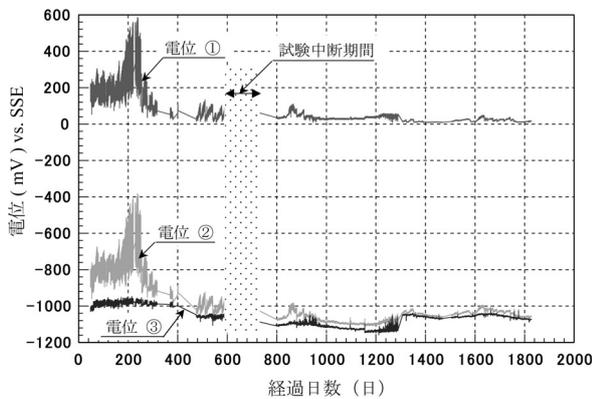


図-8 各電位の経時変化

試験体と照合電極との電位差（電位 ②参照）の経時変化から、チタン表面に作用していたカソード電位は、浸漬後約 400 日経過した時点において約 -1,000mVvs.SSE 程度の値を示す。この電位は、常温の海水中において電気防食によりチタン表面に発生した水素をチタン部で電気化学的に吸収が可能となるカソード電位 -705mVvs.SSE 近傍より十分に卑側の値を示している。この段階からチタン表面では発生した水素を恒常的に吸収できる状態に置かれたと考えられる。

次に、試験体と Al 陽極との電位差（電位 ①参照）から、試験時にチタン表面に作用したカソード電流密度を求めた。その結果を図-9 に示す。

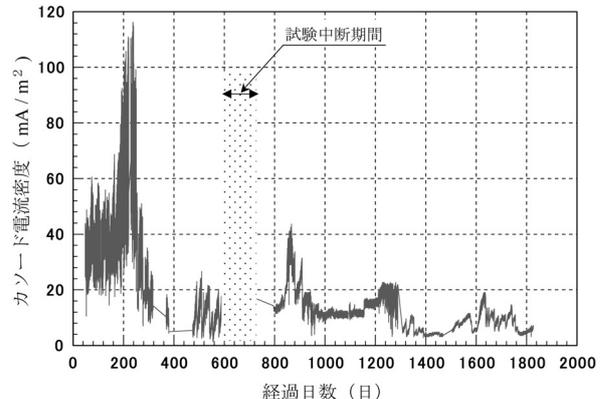


図-9 カソード電流密度の経時変化

この図から、カソード電流密度は試験開始後約240日間は変動しながら大きく増加する傾向を示す。その後は急激に減少して、設計カソード電流密度 100mA/m² の約 1/10 程度にまで低減している。時間の経過に伴いカソード電流密度が低下して安定する現象は、海面下の無塗装鋼板を電気防食した場合に鋼板表面で良好なエレクトロコーティングが形成された状態にあると、設計カソード電流密度の 1/2 程度にまで減少して安定する傾向と類似している。

4.3.2 水素吸収量の経時変化

実海域試験で回収した試料を基に、チタン部における年間の水素吸収量を求めてその経時変化を調べた。水素吸収量の分析は、1年毎に回収した試験体のチタン部の中央付近から切り出した各種分析用試料(以後、試験片と称す)約5mm×15mm、板厚1mmに対して実施した。なお、分析に際しては次に示す事前処理を施した。

① 歯ブラシで擦過し、水洗(表面の白色状半透明附着皮膜を除去)

② アセトン溶液中で5分間の超音波洗浄

③ アルコール溶液中で5分間の超音波洗浄と乾燥

④ 分析サンプルは試験片の全てから均等に採取

分析は、浸漬前および浸漬年数が1年～約2.7年間の4つの試験片に対しては、電気伝導度法(堀場製作所製 EMGA621-A)により実施した。また、浸漬年数が3年目以降の2つの試験片に対しては、高周波加熱熱伝導度法(LECO社製 RH402)により実施した。なお、浸漬年数が約1.7年および約2.7年経過した2つの試験片に対しては、分析装置の違いによる分析精度の差を調べる目的で、上記の高周波加熱熱伝導度法を用いて再度分析を行い検証した。分析した結果を図-10に示す。

図中の結果は、経過年数から試験中断期間を差し引いた浸漬年数で示してある。

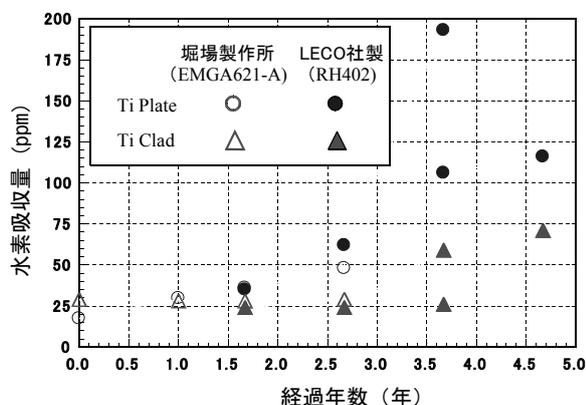


図-10 水素吸収量と浸漬年数との関係

図-10に示す分析結果から、Ti Plateの場合は浸漬後から水素の吸収が始まり、その水素吸収量(浸漬後約3.7年間経過後の極端な分析結果、193ppmの一状態を除く)は、ほぼ直線的に増加していく傾向を示す。一方、Ti Cladのチタンの場合は浸漬後の約2.7年間は水素を吸収している明確な兆候が見られない。その後、水素吸収量は緩やかに増加していく傾向を示す。一方、両者の水素吸収量を比較すると両者の間で顕著な差が見られる。この要因については次項で考察する。

なお、分析装置の違いによる分析精度に対する影響は、2つの試験片に対して行った再度の分析結果から小さいと判断される。

4.3.3 水素吸収量に差が生じた要因

Ti PlateとTi Cladとの間において、水素吸収量に差(図-10参照)が生じた要因を調べた。調査は、チタンに対する強制通電試験、文献調査および試験で回収したチタン表面に対する電子顕微鏡を用いた観察と組成分析とにより行った。

(1) 強制通電方式を用いた水素発生状況の観察

試験は、実海域試験で用いたと同じ試料から切り出した試験片(大略長さ30mm×幅10mm×板厚1mm、裏面をエポキシ樹脂で被覆)を陰極に、陽極には白金を用い、常温の硫酸ナトリウム溶液中において実施した。また、通電は定電位法を用いた強制通電方式によりチタン表面に対して約60日間-1,700mVvs.SSEの電圧を印加した。この条件下において、チタン表面で発生させた水素の発生状況を観察した。また、この試験でチタン部に生成したTiH_{2-x}を電子顕微鏡を用いて観察した。

チタン表面での水素発生状況を図-11に示す。

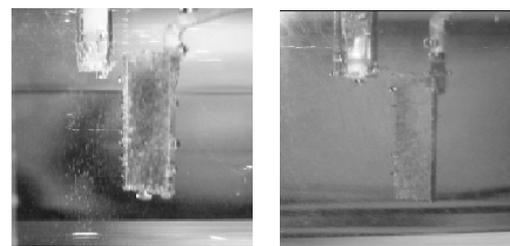


図-11 水素の発生状況

目視観察の結果、通電初期の段階においてチタン表面で発生した水素はTi Plate表面の場合、発生した細かい気泡状の水素が長時間にわたりチタン表面に留まる傾向を示した。一方、Ti Cladのチタン表面ではTi Plate表面とは異なり、発生した水素は表面からすぐに離れる傾向が見られた。

その後、時間の経過に伴いチタン表面では細か

い気泡状の水素が連続的に発生していた。しかしながら、その挙動において顕著な差は見れなくなった。浸漬始後 60 日間にチタン表面で流れたカソード電流密度の経時変化を図-12 に示す。

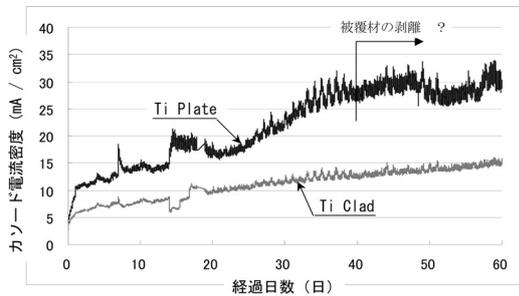


図-12 カソード電流密度の経時変化

この図から、カソード電流密度は通電初期の段階で既に Ti Plate の方が多く流れており、約 60 日経過した試験終了時においてもその傾向を維持し続けていた。チタン表面で流れたカソード電流密度に差が生じた主な要因としては、

1) 試験に用いた試験片は、Ti Plate 表面が非常に滑らかであるのに対して、Ti Clad のチタン表面は目視で十分に判断できる程度に表面粗度が大きい。このことは、Ti Clad のチタン表面は Ti Plate 表面に比べて単位面積当りの防食表面積が大きいことになる。試験がエレクトロコーティングを析出しない溶液中において、同じカソード電圧を印加した条件下で行われたことを勘案すると防食表面積の差が要因の一つと考えられる。

2) 電気防食の作用によりチタン表面近傍において TiH_{2-x} が層状にまで生成した場合(図-31 参照)、チタン表面に流れるカソード電流を抑制する効果が生じると考えられている。但し、今回カソード電流がどの程度まで抑制されたかは不明である。

次に、同装置を用いて実海域においてチタン表面に発生している水素の発生状況の観察を試みた。観察は、チタン表面に $-1,000mV_{vs.SSE}$ の電位を印加した時にチタン表面で発生する気泡状の水素を目視により確認する方法で行った。しかしながら、この印加電位の下では目視によりチタン表面で発生した気泡状の水素は確認できなかった。

(2) チタン酸化物皮膜が水素吸収量に及ぼす影響 (文献調査)

Ti Plate における熱処理温度の差がチタン酸化物皮膜(以後、 TiO_2 と称す)の膜厚の形成に及ぼす影響および TiO_2 の膜厚差と水素吸収量との関係について調べた。結果を図-13 に示す¹²⁾。

この図から、 TiO_2 皮膜の厚さ(実線)が増大するに伴いチタン部での水素吸収量(破線)は大

きく減少する傾向を示している。この要因は、水素の拡散速度が TiO_2 皮膜中では遅くなるためと考えられている。但し、熱処理温度が $800^\circ C$ を超えると TiO_2 皮膜は厚くなるが、緻密さが劣ることで水素吸収効果は減少する。^{13), 14), 15)}

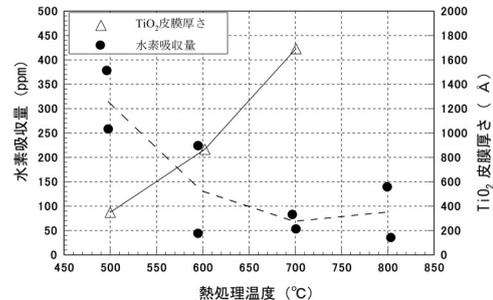


図-13 熱処理温度が水素吸収量と TiO_2 皮膜厚に及ぼす影響 (文献12を参考に編集)

この図を基に水素吸収量に差(図-10 参照)が生じた要因が、製造過程において Ti Plate および Ti Clad のチタン表面に生成した TiO_2 皮膜の膜厚差にあると考え TiO_2 皮膜の膜厚の計測を試みた。計測にはエリプソメータを用いて行ったが、Ti Clad のチタン表面における粗度が大きい等の理由で膜厚を計測することはできなかった。一方、製造元からは両者の製造工程に異いはあるが、各々のチタン表面における TiO_2 皮膜の膜厚は約 100 \AA 程度の厚みであること、また TiO_2 皮膜はその膜厚の違いにより色相が変化し、 TiO_2 の皮膜厚はこの色相からも推測が可能であること等の説明を受けた。この説明を踏まえ、試験で用いたチタンの表面を目視により色相観察すると、両者は共に灰色っぽい銀白色を示していた。この色相を TiO_2 の膜厚と色相(干渉色)との関係¹⁶⁾に当て嵌めると約 $100 \text{ \AA} \sim 200 \text{ \AA}$ の範囲に該当する。チタン表面に生成した TiO_2 の皮膜厚が $100 \text{ \AA} \sim 200 \text{ \AA}$ 程度であれば、水素吸収量の差に及ぼした影響は小さいと考えられる。

(3) チタン表面の観察と析出物の分析

海水環境下で電気防食と併用した場合、チタン表面にはエレクトロコーティングが析出する。今回の試験においてチタン表面に析出したエレクトロコーティングの観察および組成分析を試みた。

観察は、浸漬前および実海域試験で浸漬後約 2.7 年～約 4.7 年間経過した 4 つの試験片に対して、EDS 検出器付きの低真空型走査電子顕微鏡(以後、SEM と称す。日本電子社製 JSM-5600LV)を用いて実施した。Ti Plate 表面および Ti Clad のチタン表面に析出したエレクトロコーティングの観察と組成分析した結果の一例を図-14、図-15 に示す。

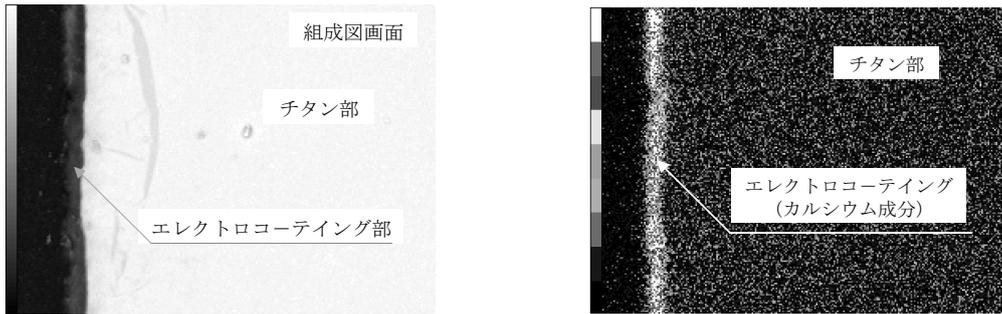


図-14 Ti Plate 表面に析出したカルシウムの分析例 (浸漬後約2.7年経過)

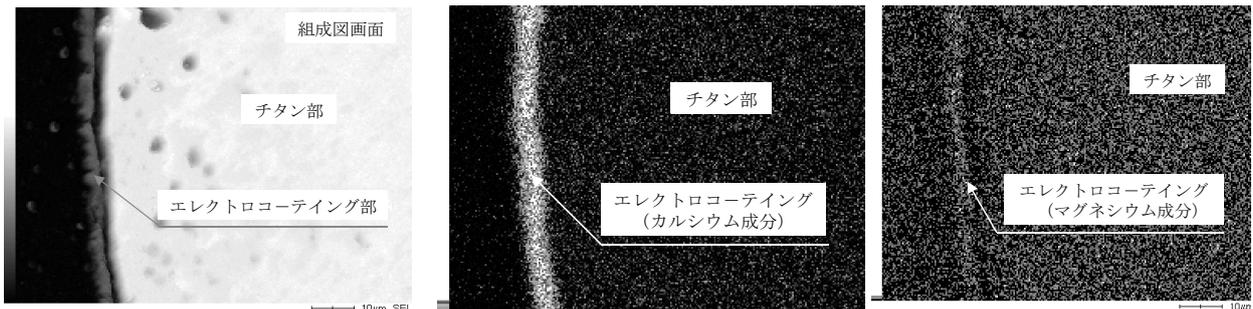


図-15 Ti Clad のチタン表面に析出したカルシウム等の分析例 (浸漬後約2.7年経過)

これらの画像から、チタン表面で析出したエレクトロコーティングは、カルシウムを主体とした炭酸カルシウムで形成されている。一方、組成分析の結果からはエレクトロコーティングを形成する成分としてカルシウムの他に、若干のマグネシウムや酸素も検出されたが、 TiH_{2-x} についてはその存在が確認されなかった。浸漬後約 3.7 年と約 4.7 年経過したチタン表面に析出したエレクトロコーティングにおいても同様の成分が検出された。また、エレクトロコーティングの析出状態については、顕著な差は見られなかった。

浸漬前のチタン表面からはカルシウムをはじめ、何れの成分も確認されなかった。

炭酸カルシウムが多く析出した要因は、図-16 に示すカソード電流密度とエレクトロコーティングの組成成分との関係から、試験時にチタン表面で流れていたカソード電流密度が少なかったことであると判断される。

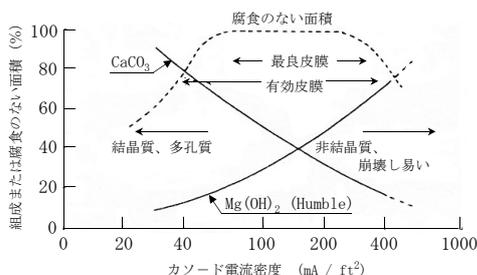


図-16 カソード電流密度の差違がエレクトロコーティングの組成成分に及ぼす影響¹¹⁾

次に、浸漬後約 2.7 年経過した Ti Plate と Ti Clad のチタン表面に析出したカルシウムに対してエネルギー分散型 X 線分析器を用いて線分析を行った。線分析した画像の一例を図-17 に示す。

【浸漬後約 2.7 年経過】

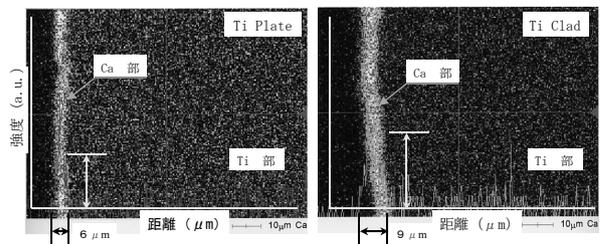


図-17 カルシウム量の線分析結果

この結果、分析箇所の違いでエレクトロコーティングの強度 (Intensity) や距離 (Distance) に若干の違いは見られるが、Ti Clad のチタン表面に析出したカルシウムの膜厚は、Ti Plate 表面に析出したカルシウムの膜厚に比べてより厚く析出している。一般に、エレクトロコーティングは表面粗度の大きい防食表面においてアンカー効果と言われる働きにより析出し易い傾向を示す。今回の試験においても Ti Plate の表面に比べて粗度が非常に大きい Ti Clad のチタン表面により厚く析出したと考えられる。このことを踏まえ、試験時にチタン表面で作用していたカソード分極特性を測定した結果 (図-7 参照) について考察する。

前述したように良好なエレクトロコーティングが形成された防食表面では、流れるカソード電流を低減する効果を生じさせる。今回の場合、カソード分極を計測した時点においてTi PlateおよびTi Cladのチタン表面に析出していたエレクトロコーティングの膜厚さに差が生じていた。このことが、チタン表面で流れたカソード電流に差を生じさせ、結果としてTi Cladのチタン表面に流れたカソード電流密度がTi Plate表面の場合に比べて小さく測定された一因になったと判断される。

(4) まとめ

これらの調査から、Ti PlateとTi Cladのチタンとの間で水素吸収量に差が生じた主要因を次に示す。

1) 約4.7年間の浸漬期間中、電気防食の作用によりチタン表面で析出したエレクトロコーティングの膜厚に差が生じていた。また、防食表面積も異なっている。これらの要因により、Ti PlateではTi Cladのチタン表面に比べて多くのカソード電流が流れていた。この結果、Ti PlateではTi Cladに比べてチタン表面において、より活発な電気化学反応が起こり発生した水素の量も多かった。チタン表面に供給された水素量に差が生じたことで、チタン部で吸収された水素量(図-10参照)にも影響を与えたものと考えられる。

2) チタン表面に形成されたTiO₂皮膜の膜厚差は、膜厚が約100Å程度と薄く、また両者の膜厚も同程度であったことから水素吸収量の差に及ぼす影響は少ないと考えられる。

3) その他、チタンの水素吸収量に影響を及ぼす要因としては、チタンの表面処理の問題、チタン表面の鉄汚染や溶液中のFe(OH)₂濃度および軟鋼との接触等が関係する¹⁵⁾。但し、今回の試験において、これらの因子がチタン部での水素吸収量にどの程度影響を及ぼしたかは未調査である。

4.4 チタンの機械的性質

実海域試験で回収された試験体のチタン部において吸収された水素量が、チタンの機械的性質の伸びおよび引張強さにどの程度影響を及ぼすかを調べる目的で引張試験を実施した。

4.4.1 引張試験用試料の概要

試験体から切り出した引張試験用試料(以後、テストピースと称す)は、浸漬前および浸漬後1年毎に回収した試験体のTi PlateおよびTi Cladからチタン部分を分離した板厚が1mmのチタン板を用いた。テストピースは、チタン板の中央近傍部分から表-2に示すJIS 5号テストピース(JIS

Z2201で区分)に準ずる形状と寸法に加工して各2枚ずつ製作した。表-2にテストピースの主要目を、図-18にその全容を示す。

表-2 テストピースの主要目

対象	管類、薄鋼板、非鉄金属、またはその合金の板および型材に適用
主要寸法	標点間距離：50mm 幅：25mm、板厚：1mm 平行部長さ：60mm 肩の丸味：>15mm

4.4.2 引張試験結果

引張試験は50tonアムスラー式の引張試験機を用いて実施した。テストピースに荷重を付した時点から破断に至るまでの計測は、引張試験機内蔵の荷重計およびポテンショ式変位計の出力電圧をサンプリング時間1秒でA/Dし、データロガー(キーエンス社製N1000)に自動収録した。その出力電圧から荷重および変位に変換して求めた。

伸びの計測は、試料に標点間距離50mmの間隔で印を付け、破断後の印間距離との差から求めた。

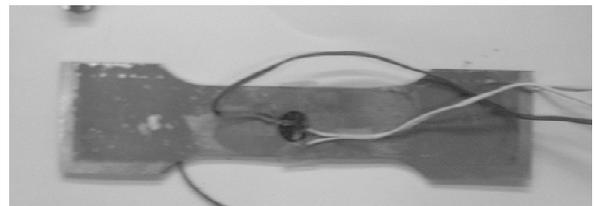


図-18 引張試験で用いたテストピース

なお、チタンは形成加工する際に圧延方向が圧延した方向とその直角方向とで機械的性質は若干異なる。但し、今回の引張試験では、圧延方向の違いによる影響については考慮していない。

(1) 負荷荷重と伸びとの関係

引張試験は、浸漬前および浸漬後1年毎に回収したTi PlateおよびTi Cladのチタンに対して実施した。なお、引張試験は同じ浸漬条件のテストピースに対して2度ずつ実施した。

浸漬後約2.7年経過したテストピースにおいて計測された荷重-伸び線図例を図-19、図-20に示す。引張試験から得られた主な結果を次に示す。

1) Ti Plateの場合、荷重-伸び線図の傾向は最大荷重を示すピークが明瞭に表れている。その後、チャック間距離が広がるに従い、負荷荷重は徐々に減少していき破断に至る延性的な破壊形式を示す。一方、Ti Cladのチタンの場合は最大荷重を示すピークが明確に表れない上に、チャック間距

離が広がっても最大荷重はほぼ一定値を保った状態で推移した後、突然破断に至る脆性的な破壊形式が見られる。

2) 破断に至るまでの伸びは、Ti Plateの方がTi Cladのチタンに比べて明らかに大きな値を示す。

3) Ti PlateおよびTi Cladのチタンは、共に同程度の最大荷重値を示す。

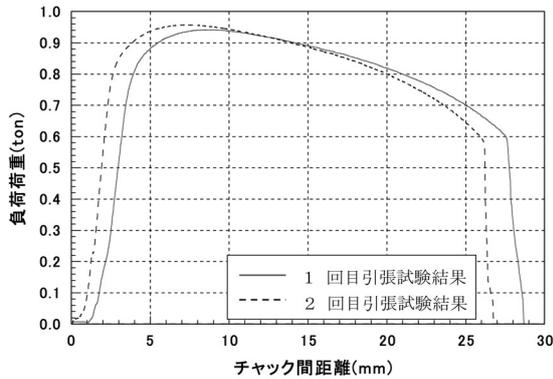


図-19 荷重－伸び線図 (Ti Plate)

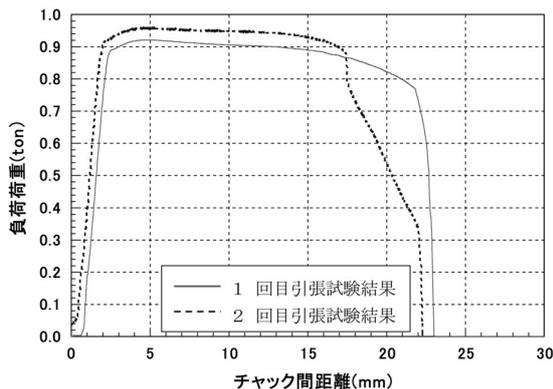


図-20 荷重－伸び線図 (Ti Clad のチタン)

(2) チタンの水素吸収量と機械的性質との関係
引張試験の結果を表-3に示す。なお、表中の値は2回の試技の平均値で表記してある。参考までに、試験に用いた試料に相当するTi Plateの化学成分と機械的性質およびTi Cladの機械的性質に対する工場出荷時の公称値を表-4に示す。

表-4 Ti Plateの化学成分と機械的性質¹⁷⁾
およびTi Cladの機械的性質¹⁸⁾の公称値

Ti Plate	化学成分 (%) max.					備考
	H	O	N	Fe	Ti	
Ti Plate	0.013	0.2	0.05	0.25	残	JISH4600 2種

Ti Clad	耐力	引張り強さ	伸び	Ti破断伸び	備考
	kgf/mm ²	kgf/mm ²	%	%	
Ti Plate	≥21.93	34.68 - 52.12	≥23		JISH4600 2種 厚板、熱延、冷延
Ti Clad					
Ti部	TP270	21.22	34.68	41.8	Ti部 1mm
母材部	SS330	18.56	38.56	---	母材部 4mm

表-3 引張試験結果の一覧

	経過年数 (年)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
Ti Plate	0	38.4	47.0
	1.0	38.3	47.8
	1.7	38.7	47.8
	2.7	38.0	48.0
	3.7	38.1	44.3
	4.7	37.4	45.0
Ti Clad (チタン部)	0	36.1	no data
	1.0	35.1	33.9
	1.7	37.8	33.0
	2.7	37.6	39.5
	3.7	35.8	34.5
	4.7	35.2	35.8

表-3の結果と約4.7年間の実海域試験期間中にチタン部で吸収された水素量の結果とから、水素吸収量の差が機械的性質の伸びおよび引張強さに及ぼす影響について調べた。結果を図-21に示す。なお、図中には、文献5から引用したTi Plate(2種相当、板厚1mm)に対する水素吸収量と伸びの関係(実線で表記)および水素吸収量と引張強さとの関係(破線で表記)も併せて示す。

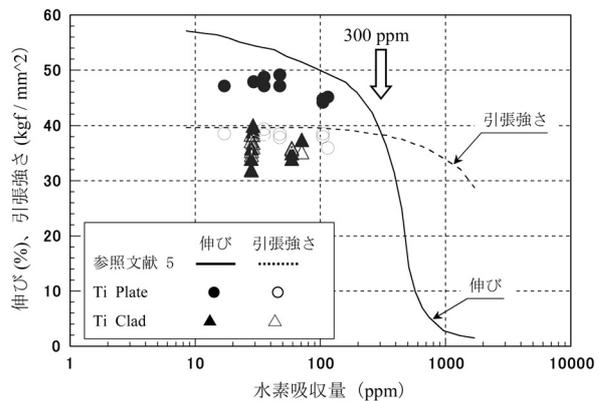


図-21 水素吸収量と伸び・引張強さとの関係

この図を基に、浸漬後約4.7年間経過した時点での水素吸収量と伸びおよび引張強さとの関係について調査した。主な結果を次に示す。

1) 水素吸収量と伸びとの関係では、チタン部に吸収された水素吸収量に関係なく各々は同程度の値を示す。このことから、試験期間中に吸収した水素吸収量の範囲では、伸びの低下に対して殆ど影響を及ぼしていないと判断される。この要因は、チタン部で蓄積された水素吸収量が、機械的性質の伸びを急激に低下させ始める約300ppmの域までに十分到達していないためと考えられる。

2) Ti CladのチタンはTi Plateに比べて浸漬前の段階からすでに、伸びは約20%程度低い値を示す。

3) 水素吸収量と引張強さとの関係では、両者は

試験期間中にチタンで吸収した水素量に関係なく、同程度の一定値を示す。

ここで、今回の引張試験結果と文献5の結果とを比較する場合、テストピース（チタン）に水素を吸収させた過程が異なっている。文献5で用いられた水素を吸収させる方法を次に示す。

① 20ppm ~ 100ppm の水素吸収量に対しては、0.5MH₂SO₄ 溶液中で電気防食を用いてチタンをカソード側に保持した状態に置き吸収させたもの

② 100ppm ~ 1000ppm の水素吸収量に対しては、200 °C のアルゴンガス中において水素を拡散処理したものおよび 500 °C ~ 600 °C の水素ガス中において水素を拡散処理したもの

水素の吸収過程の違いが伸びに与える影響については不明であるが、十分に留意する必要がある。

しかしながら、今回はこの影響を考慮した資料がないために文献5の結果を用いて比較した。

(3) テストピースの破断形状と破断面組成

1) テストピースが破断した段階において観察された破断形状の一例を図-22 に示す。

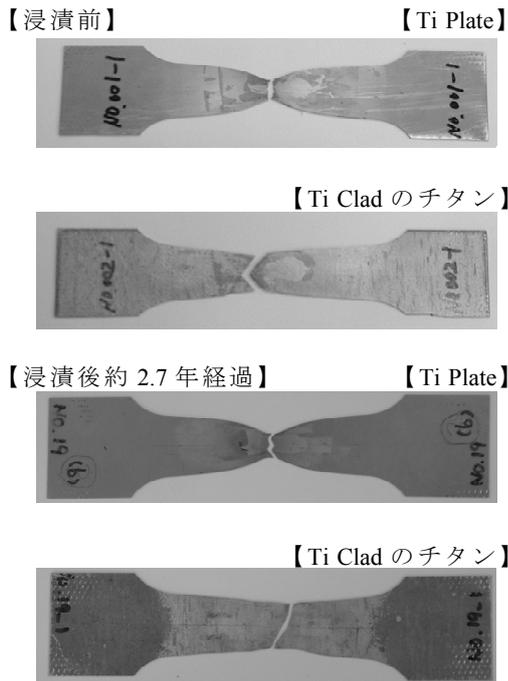


図-22 テストピースの破断形状

この図および目視観察から、Ti Plate の場合、破断形状は延性で破断した場合に多く表れるカップコーン状を呈している。一方、Ti Clad のチタンの場合、破断形状は傾斜破壊（一組の平行面にせん断が起きた場合）、またはチゼルポイント型破壊（せん断が二方向に起きた場合）でせん断した様相を呈している¹⁹⁾。この様相は、浸漬期間

が約 4.7 年経過したテストピースに対しても同様の破断形状を示す。

2) 破断時の絞り率は、浸漬後約 4.7 年間経過した時点においても浸漬期間に関係なく Ti Plate で約 63%、Ti Clad のチタンで約 29%の値を示す。

このことから、破断に至るまでの塑性変形量は、Ti Plate の方が Ti Clad のチタンの場合に比べて大きいと判断される。

(4) テストピースの破断面組成

浸漬後約 2.7 年経過した Ti Plate および Ti Clad のチタンの破断箇所（図-22 参照）に対して、破断面を組成の観点から調査した。チタンの破断面で観察された組成画像を図-23、図-24 に示す。なお、観察は前述の SEM を用いて行った。主な観察結果を次に示す。

1) Ti Plate の破断面の場合、垂直破断した箇所の全面で延性破壊したことを示す細かいディンプルと呼ばれる窪みが無数に観察される。

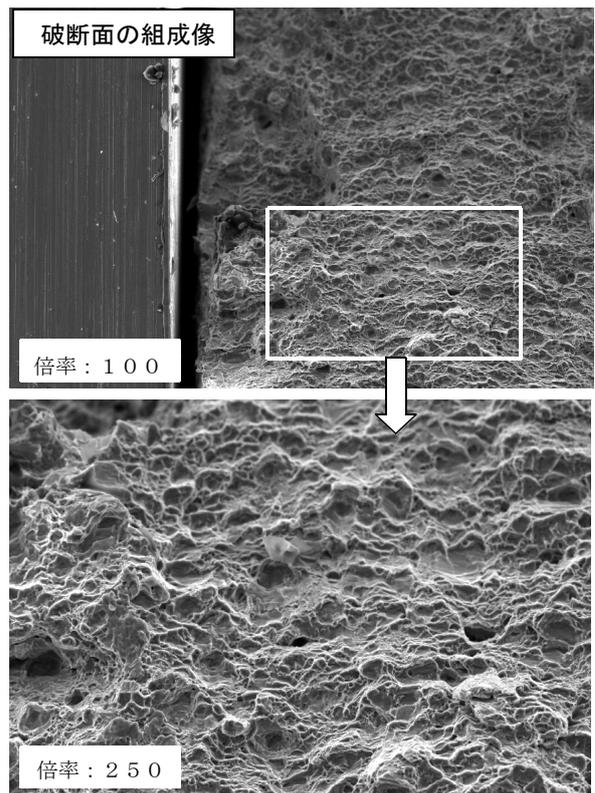


図-23 Ti Plate 破断面の組成画像

2) Ti Clad のチタン破断面の場合、破断面に平ら（flat）または角ばった（square）輪郭を呈した擬へき開（微小亀裂が単位破面内で同時に成長することにより生ずる凹凸であり、短く高密度に湾曲した引裂線が存在する特徴を有する）が観察される。また、表面付近にはせん断により破断した

ことを示す傾斜破壊面が表れている⁹⁾。

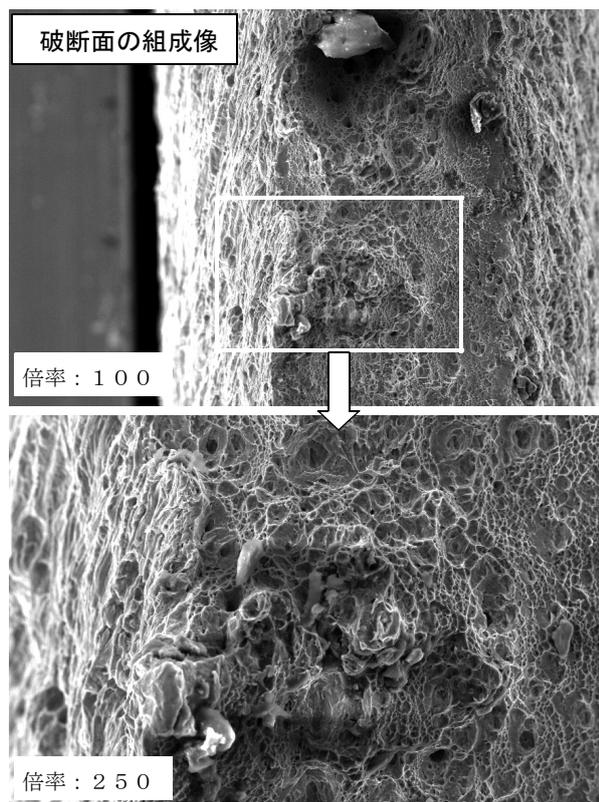


図-24 Ti Clad のチタン破断面の組成画像

3) 浸漬後約 4.7 年間経過した時点では、水素吸収量がチタンの機械的性質に影響を及ぼす段階にまで達していないとの結果 (図-21 参照) を考えた場合、Ti Plate と Ti Clad のチタンは共に製造時に近い組成状態を示していると判断される。このことから、両者は製造工程での熱処理温度の違いにより異なった組成に変化した。その結果、チタン部では破断形状や破断面の組成において差が生じたと推測される。また、Ti Clad のチタンの伸びが Ti Plate に比べて浸漬前の状態から既に 20%程度低い値で計測されたのも、組成の違いが生じたことに起因すると考えられる^{20),21)}。

4.5 チタン表面の組成分析と生成したTiH_{2-x}の観察

チタン表面で発生した水素がチタン表面から進展し、チタン表面近傍においてどのような状態でTiH_{2-x}を生成しながら蓄積しているのかを調べた。調査では、チタン表面に対して X 線回折による組成分析を試みた。分析には X 線回折装置 (Rigaku 社製 RINT2500) を用いた。一方、チタン部に進展拡散した水素が内部で生成した TiH_{2-x} の存在および形状や寸法等の基本的な項目についても SEM を用いて調査した。

4.5.1 チタン表面の組成分析

(1) X線回折による組成分析結果 (強制通電試験)

組成分析は、前述の強制通電試験においてチタン表面に約 60 日間-1,700mVvs.SSE の電圧を印加した試験片に対して実施した。試験片は、チタン表面における印加電圧を水素発生電位より十分に高くすることで、チタン表面の電気化学反応を促進させて水素の発生を促し、チタン表面でより多くの TiH_{2-x} を生成させた試料である。組成分析した結果を図-25、図-26 に示す。

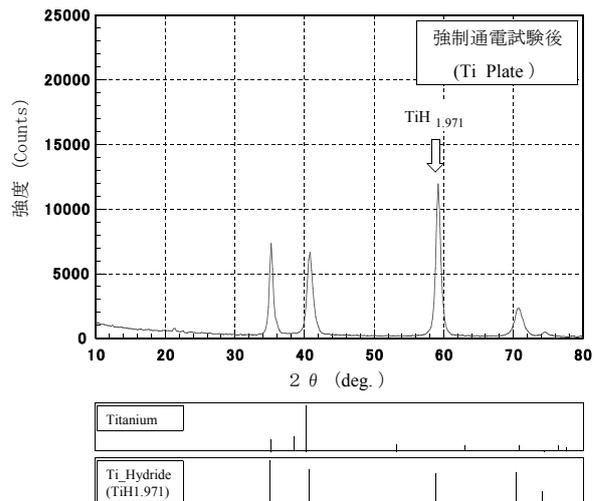


図-25 組成分析結果

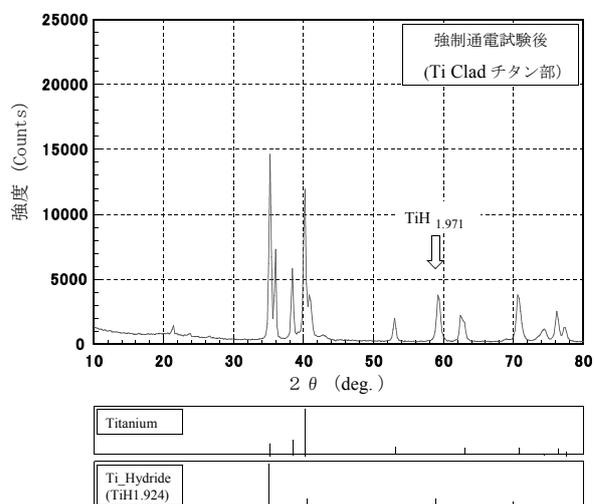


図-26 組成分析結果

これらの図から、Ti Plate および Ti Clad のチタン表面では共に、浸漬前 (図-27、図-29 参照) には確認されなかった反射角 (2θ と表記) が 59.2 度近傍において TiH_{2-x} (図中に白抜き矢印で明記) と同定される明確なピークが確認された。この結果、電気防食の作用によりチタン表面で発生した水素の一部をチタン部において吸収し、チタン表

面で TiH_{2-x} を生成していることが確認された。

(2) X線回折による組成分析結果 (実海域試験)

組成分析は、浸漬前および約 4.7 年経過した試験体から切り出した大略の長さ 1cm × 幅 1.5cm、板厚 1mm の試験片に対して実施した。なお、浸漬後約 4.7 年経過した試験片に対しては、浸漬面を歯ブラシで擦過しながら水洗した後にアセトンにて表面を洗浄し、乾燥させた状態で用いた。

1) 浸漬前と浸漬後約 4.7 年経過した Ti Plate 表面に対して実施した組成分析の結果を図-27、図-28 に示す。

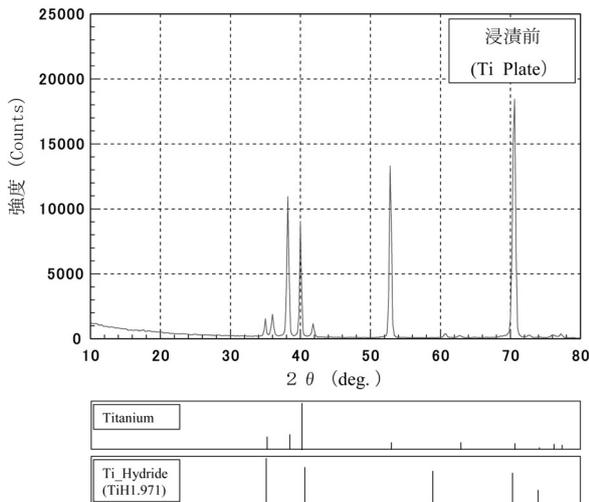


図-27 組成分析結果 (浸漬前の状態)

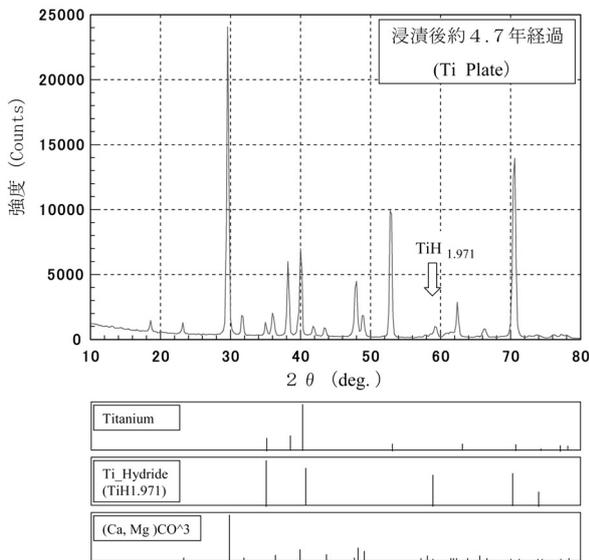


図-28 組成分析結果 (浸漬後約 4.7 年経過)

これらの結果から、浸漬後約 4.7 年経過後の Ti Plate の表面には、反射角が 59.2 度近傍において浸漬前の状態では確認されなかった TiH_{2-x} を同定

する小さなピークが見られる。エレクトロコーティングの影響が無い強制通電試験 (図-25 参照) においても同じ位置に TiH_{2-x} と同定できるピークが見られたことから TiH_{2-x} が生成したものと判断した。このことから、実海域環境下で用いられている電気防食を Ti Plate と併用して用いた場合、チタン表面近傍において TiH_{2-x} を生成していることが確認された。

2) 浸漬前と浸漬後約 4.7 年経過した Ti Clad のチタン表面に対して実施した組成分析の結果を図-29、図-30 に示す。

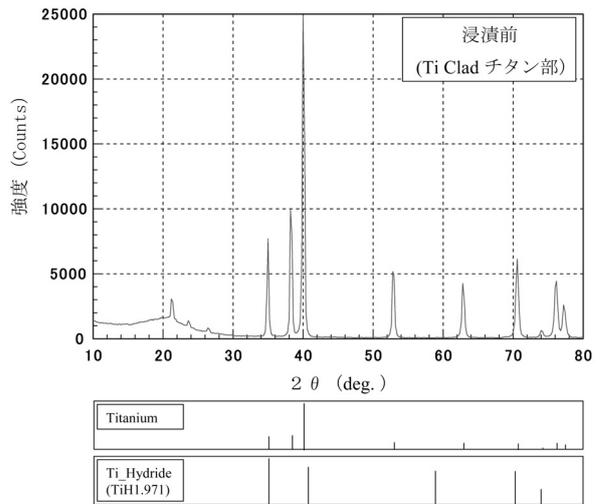


図-29 組成分析結果 (浸漬前の状態)

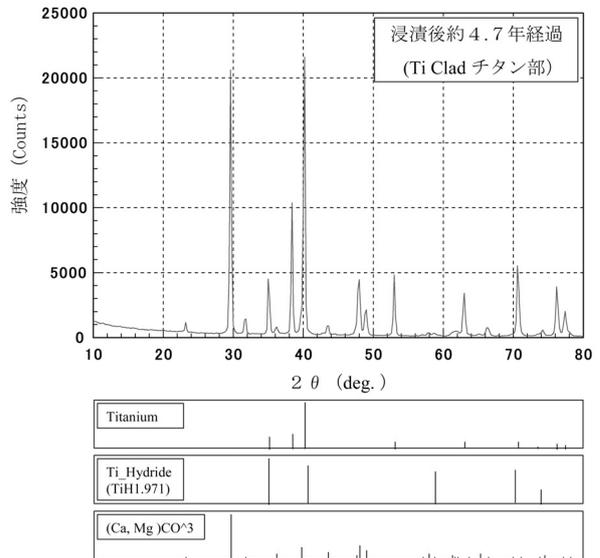


図-30 組成分析結果 (浸漬後約 4.7 年経過)

これらの結果から、Ti Clad のチタン表面近傍においては、浸漬前と浸漬後約 4.7 年経過した段階の何れの場合にも TiH_{2-x} を同定する明確なピークは確認できなかった。

3) Ti Plate および Ti Clad のチタン表面には、エレクトロコーティングの存在を示すカルシウムおよびマグネシウムの炭酸化物 ((Ca,Mg) CO₃ と表記)として同定できる明確なピークが観察された。

これらの結果、浸漬後約 4.7 年経過した時点ではチタン表面は Titanium と (Ca,Mg) CO₃ とを主成分とするエレクトロコーティングで被覆されている。一方、TiH_{2-x} の存在は小さいと判断される。

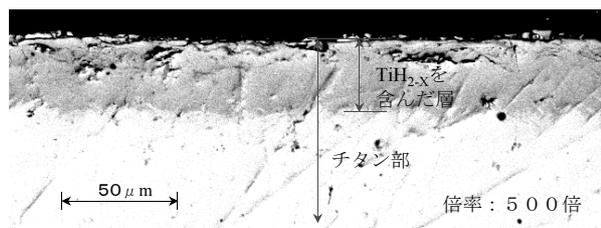
4.5.2 TiH_{2-x} の生成と進展過程の観察

強制通電試験および実海域試験で用いた試験片に対し、チタン表面近傍において水素がどのような形態で進展、蓄積しているのかを調べる目的で SEM を用いて観察を行った。

(1) TiH_{2-x} 層の観察(強制通電試験)

観察は、強制通電試験によりチタン部に大量の水素を吸収させた試験片に対して実施した。観察された組成画像を図-31 に示す。

【Ti Plate】



【Ti Clad】

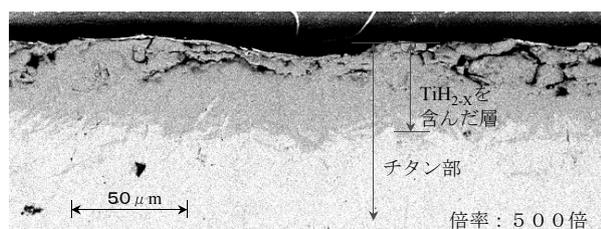


図-31 チタン表面に析出したTiH_{2-x} を含んだ層

これらの図から、チタン表面近傍には TiH_{2-x} を含む変色した 30 数 μ m 程度の厚みを有する帯状の層が形成されている。これらの層は、TiH_{2-x} が針状の初期の段階からさらに TiH_{2-x} の蓄積が進み、レンズ状の第二段階に達した状態にあると判断される。チタン表面近傍において明瞭な TiH_{2-x} を含む層が形成された主な要因としては、次のことが考えられる。

1) カソード電位が、-1,100mVvs.SSE 程度より卑側(今回は、カソード電位を-1,700mVvs.SSE に設定)に移行するに伴い、チタン表面での水素吸収

速度は急激に増加する³⁾。

2) チタン表面で吸収された水素は、初期の段階において針状の TiH_{2-x} を生成する。さらに TiH_{2-x} の蓄積が進むと、針状からレンズ状の TiH_{2-x} を含む層を生成して第二段階に移行する⁸⁾。

(2) TiH_{2-x} 層の観察(実海域試験)

1) 浸漬前の試験片に対して、チタン表面を研磨した条件の下で観察を行った。図-32 に Ti Clad のチタンに対する組成図と凹凸図を示す。この組成図において黒い針状の画像が観察された。この黒い針状の部分がチタン部に生成した TiH_{2-x} であると判断した。その理由としては、組成図と同じ箇所を凹凸像で観察した場合、研磨傷であれば凹凸が明瞭に表れる。しかしながら、凹凸画像では黒い針状の部分がかった箇所に若干の凹凸が見られる程度である。このことは、黒い針状の部分が研磨傷で生じた凹凸ではなくて何かの化合物であったと推測される。また、文献3で公表された TiH_{2-x} の画像と形状や寸法が類似していることをも勘案して TiH_{2-x} であると判断した。

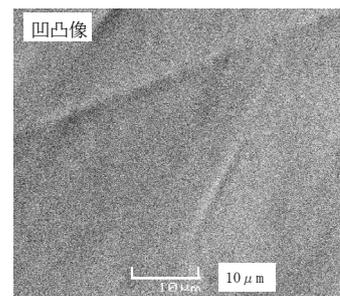
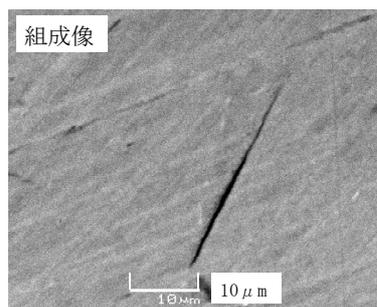


図-32 浸漬前のTi Clad のチタン部に析出した TiH_{2-x} (倍率2000倍)

2) 浸漬後約 2.7 年、約 3.7 年および約 4.7 年経過した試験片のチタン表面に対して、前記と同様の方法により観察を行った。しかしながら、チタン表面近傍において TiH_{2-x} を明確に確認することはできなかった。

また、試験期間中に TiH_{2-x} の針状組織の先端が最大どの程度にまでチタン内部に進展していたかを調べるために、専門会社に依頼して針状組織が

到達した先端の観察を行った。調査は、Ti Plate および Ti Clad の試験片について、浸漬期間が約 2.7 年、約 3.7 年および約 4.7 年の 3 種類の計 6 状態を対象とした。観察は、Ti Plate では試験片から約 10mm 角の板を、また Ti Clad では試験片のチタン層 1mm の部分から約 10mm 角の板を切出して樹脂に埋め込んだ試料に対して光学顕微鏡の 200 倍を用いて 1mm 間隔で 10 点、針状組織先端の最大到達深さを測定して合計 60 個のデータを得た。TiH₂-x がチタン部に生成し、内部へと進展していく様子を表す画像の 1 例を図-33、図-34 に示す。チタン表面近傍を観察した 60 個のデータには、画像例に見られるようにチタンの結晶の間に生成した黒い層状の TiH₂-x が観察された。また、浸漬期間ごとに観察した画像例（図-42 参照）からは、チタン表面近傍で生成した TiH₂-x が時間の経過と共に表面から内部に進展拡散していく様子が観察された。

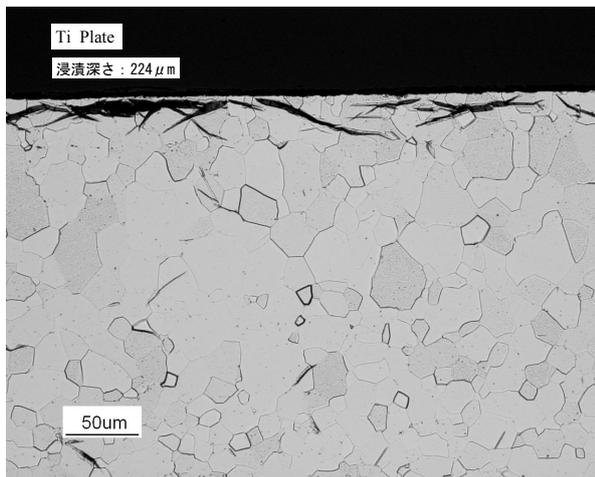


図-33 Ti Plate 部に進展したTiH₂-x の 1 例
(浸漬後約 4.7 年)

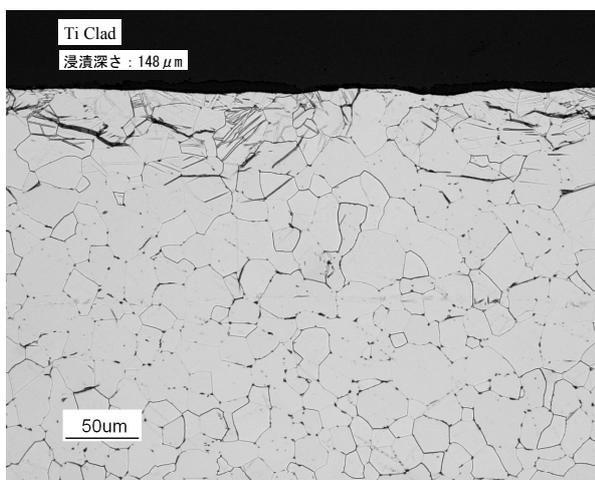


図-34 Ti Clad のチタン部に進展したTiH₂-x の 1 例
(浸漬後 4.7 年)

今回観測された TiH₂-x の先端は、浸漬後約 4.7 年が経過した時点で、Ti Plate は最大で約 224 μm、Ti Clad のチタンでは最大で約 164 μm の所にまで進展拡散していた。

5. 安全性評価

Ti Clad はチタンが有する優れた耐食性を防食材として利用した複合材であるが、チタン部はそれ自体、強度部材としての働きは殆どしない。

しかしながら、防食工法として海洋構造物に被覆された Ti Clad は、常に海洋構造物が受ける波力や熱応力等の外力により母材の鋼と共にチタン部においても繰り返し応力受ける。その際、長期間にわたり電気防食と併用したことで、チタン部に吸収された水素がチタンの伸びを極端に低下させる領域（水素脆化が起こる領域）を越えて吸収した場合、チタン部では水素脆化が原因で割れを生じ、海水が直接母材と接触する危険性が起きる。

また、チタン内部に進展した水素が TiH₂-x に変化し、その進展深さが Ti Clad のチタン部の板厚 1mm に達した場合、海水が母材にまで浸透する危険性が生じる。この様に、Ti Clad のチタン部に生じた割れを通じて海水が透過し、直接母材の鋼と接触すると Ti Clad は防食機能を喪失するのみならずチタンと鋼との間で異種金属による接触が起こり、母材である鋼の腐食をさらに促進させる結果となる。

今回の試験結果を基に、長期耐用型海洋鋼構造物の防食対策として、電気防食と Ti Clad とを併用した状態で 100 年間設置された場合を想定してこれらの問題点の安全性を評価した。

5.1 電気化学反応を用いた水素吸収量予測

(1) 今回の実海域試験の問題点

1) 浸漬開始から約 1 年半の間、固定抵抗の挿入ミスにより、カソード電流密度を小さく設定した状態で試験を行った。このことがチタンの水素吸収に及ぼす影響について考察した。

流電陽極による電気防食では、一つの設計防食電流密度（電気防食設計）に対して、ただ一つの電気防食特性線とも称される直線が定まり、カソードの電位はその直線上を移動する。設計防食電流密度を増加させる（本試験で言えば、固定抵抗を小さくする）ということは、本直線の傾きを減少させ、一定電位における電流密度を増加させることに対応する。本試験の場合、カソードの電位・電流密度の経時変化データをみると、図-35 の概念図に示すような位置にプロットされると推定できる。当初より 25 Ω の抵抗を挿入していれば、

傾きの小さい直線上のいずれかの値を示していたと推測される。一方、50 Ω時のデータ(図-8の電位②参照)は、電位が約 -800mVvs.SSE 近傍の値を示していることから、この電位下で流れているカソード電流密度はその当時の溶存酸素の拡散限界電流密度(拡散によるイオンの補給が限界に達し、電圧を上げて電流密度が増加しなくなる電流密度の最大値)と考えられる。固定抵抗を 25 Ωにしていればカソード電流密度は変化することなく、電位が卑化(一側に移行)すると考えられるため、正規の実験では青丸位置の電位・電流密度を示したと推測される。大きな固定抵抗を使用したことにより、電位の卑化が抑制されたことは、この期間、水素吸収が抑制されたと考えられるが、全試験期間に対する影響(評価の修正につながるような影響)はないと判断した。

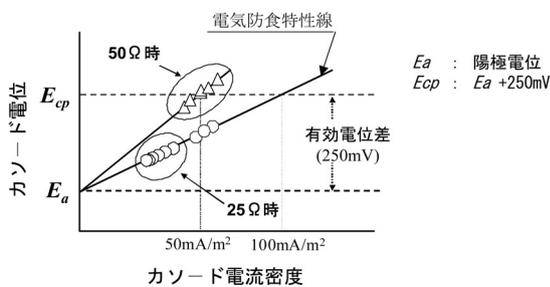


図-35 カソード電流密度の経時変化

2) 台風の上陸で施設が破壊したことにより、約4ヶ月半の間試験が中断した。中断期間中、図-1に示す試験装置および取り付けた試料体は共に設置状態のままで、常温の大気中に置かれていた。文献22によると、室温に放置したNi-Ti合金に吸収された試料からの水素の放出は、ほとんど起こらないと結論している。このことから、それまでの浸漬期間中に試料体(チタン部)に吸収された水素が試験中断期間中に試料から放出した量は非常に少なく、全試験期間に対する影響(評価の修正につながるような影響)はないと判断した。

(2) 試験期間中にチタン表面で流れた電気量と発生した水素濃度の算定²³⁾

実海域試験期間中に、チタン表面で流れたカソード電流密度と電位との関係は、前述したように一つの設計防食電流密度に対して唯一つの直線で定まり、この直線上において変化する。そのカソード電流密度の経時変化は、図-9に示すように浸漬試験開始後、カソード電流密度は大きく増加するが時間の経過と共にカソード電位が低下すると共にカソード電流密度も低下した状態で安定する。この傾向は、一般に炭素鋼においても同様

の傾向を示す。このことから、カソード電流密度の量を、その違いから3段階の期間に分けて調査した。概念図を図-36に示す。なお、図中の数値は各段階でのカソード電流密度の平均値を示す。

図-36を基に、5年間にチタン表面(防食面積は両面で約0.1m²)で流れた電気量とチタン表面における水素濃度を算定した。1クーロン(Cで表記)が1アンペア(Aで表記)の電流を1秒間流した時の電気量に相当する。また、電子1molが持っている電気量は96,500C(ファラデー定数、qで表記)に相当する関係を用いた。

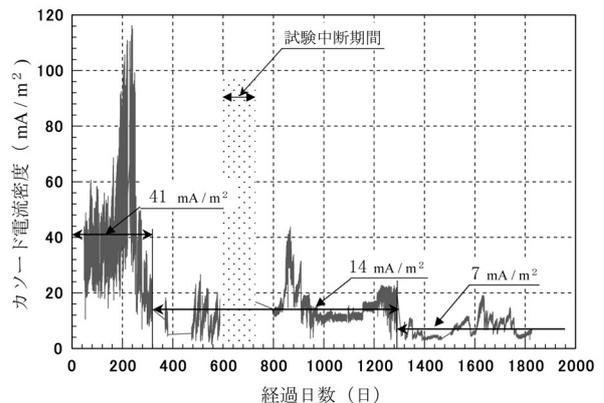


図-36 カソード電流密度の経時変化

1) 0日～320日間の期間中に、チタン表面で流れた電気量(Q₁)は、

$$Q_1 = 0.041 \text{ [A/m}^2] \times 320 \text{ [day]} \times 24 \text{ [hour/day]} \times 60 \text{ [min/hour]} \times 60 \text{ [sec/min]} \times 0.1 \text{ [m}^2] \div 1.13 \times 10^5 \text{ [C]}$$

発生した水素濃度(N₁)は、

$$N_1 = Q_1 \div q \div 1.13 \times 10^5 \text{ [C]} \div 96,500 \text{ [C/mol]} \div 1.17 \text{ [mol]}$$

2) 321日～1,290日間(但し、試験中断期間129日間は除く)の期間中に、チタン表面で流れた電気量(Q₂)および水素濃度(N₂)は、

$$Q_2 \div 1.02 \times 10^5 \text{ [C]}, N_2 \div 1.06 \text{ [mol]}$$

3) 1,291日～1,828日間の期間中に、チタン表面で流れた電気量(Q₃)および水素濃度(N₃)は、

$$Q_3 \div 3.25 \times 10^4 \text{ [C]}, N_3 \div 3.37 \times 10^{-1} \text{ [mol]}$$

4) 5年間の総電気量(Q_{total})と総水素濃度(N_{total})は、各浸漬期間で求めた結果の総和として次のように算定される。

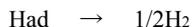
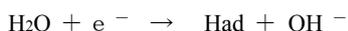
$$Q_{total} \div Q_1 + Q_2 + Q_3 \div 2.48 \times 10^5 \text{ [C]}$$

$$N_{total} \div 2.48 \times 10^5 \text{ [C]} / 96,500 \text{ [C/mol]} \div 2.57 \text{ [mol]}$$

(3) 水素発生量の算定

電気防食の作用により、チタン表面では次に示

す電気化学反応 (図-1 参照) が生じている。



この電気化学反応により、電子 1mol に対して水素分子 (H_2 で表記) 1/2 mol が生成する。水素原子 (H で表記) 1 mol の質量は、水素の原子量にグラムを付けた量であり 1g に相当する。この関係を用いて、浸漬期間が 5 年の間にチタン表面で発生した水素量 (H_{total}) を算定する。5 年の間に発生した水素濃度が 2.57 mol の場合、

$$H_{\text{total}} = 2.57[\text{mol}] \times 1[\text{g/mol}] = 2.57[\text{g}]$$

の水素が発生していたことになる。

試験期間中に Ti Plate と Ti Clad のチタン表面におけるカソード電流密度 (図-7 参照) には若干の差違は見られるが、同量のカソード電流密度が流れていたと仮定すると、チタン表面には片面で約 1.29g の水素が発生していたと算定される。

(4) 水素吸収率の算定

試験期間中にチタン部において計測された水素吸収量 (図-10 参照) の実測値を一次近似 (但し、白抜丸印は除く) して、年間の 5 年間の平均水素吸収量を求めた。結果を図-37 に示す。

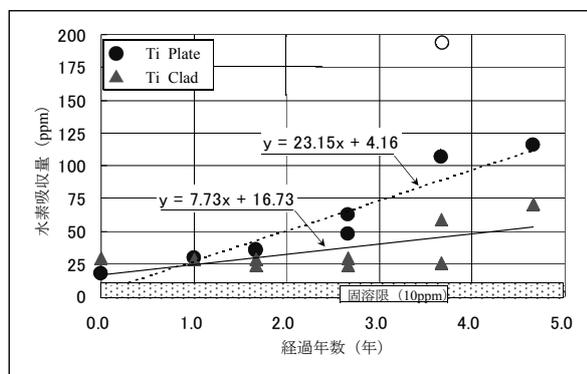


図-37 平均水素吸収量の経時変化 (実測値)

この結果を基に、チタン部で吸収された水素量および水素吸収率を次のようにして算定した。

なお、防食面積部に対するチタンの質量 (M_m) は、比重を 4.51 g/cm^3 として片面で、

$$M_m = 28[\text{cm}] \times 18[\text{cm}] \times 0.1[\text{cm}] \times 4.51[\text{g/cm}^3] \approx 227.30[\text{g}]$$

とする。

1) Ti Clad のチタンの場合

浸漬後 5 年経過した時点での水素吸収量は、図-37 の実線で示す近似直線から約 55ppm となる。

浸漬期間 5 年間の間にチタン部で吸収された水素の質量 ($H_{\text{m(Ti-Cl)}}$) は、

$$H_{\text{m(Ti-Cl)}} = (55-10)[\text{ppm}] \div 10^3 \div 10^3 \times 227.30[\text{g}] \approx 10.23 \times 10^{-3}[\text{g}]$$

ここでは、固溶限を 10ppm と仮定して、5 年間経過した時点でチタン部に含有する予測水素量から除いている。

実際に吸収した水素量とチタン表面で発生した水素量との比率として水素吸収率 ($H_{\text{a(Ti-Clad)}}$) を求めると、

$$H_{\text{a(Ti-Cl)}} = H_{\text{m(Ti-Cl)}}[\text{g}] \div (H_{\text{total}} \div 2)[\text{g}] \times 100 \approx 10.23 \times 10^{-3} \div 1.29 \times 100 \approx 0.79[\%]$$

が算定される。

2) Ti Plate の場合

同様にして、図-37 の破線で示す近似直線から約 120ppm となる。5 年間にチタン部で取り込まれた水素の質量は、約 $2.50 \times 10^{-2} \text{ g}$ になる。

また、その水素吸収率は約 1.94% となる。

(5) 100年間の水素吸収量予測

上記の結果を用いて、100 年間にチタン部で吸収される水素量を算定した。

1) 主な計算条件および仮定

① 一般に、防食維持に要するカソード電流は時間の経過に伴いほぼ一定値に落ち着く傾向を示す。このことから、浸漬期間が約 3.5 年以降 100 年までの間は、チタン表面で流れるカソード電流密度 (図-35 参照) を 7 mA/m^2 一定とする。

② チタン表面における水素吸収率は、Ti Clad のチタンが 0.79% で、Ti Plate が 1.94% とする。この値は 100 年間変化しないものとする。

③ 固溶限を超えて吸収した水素は、全て TiH_{2-x} を生成してチタン部に蓄積されるものとする。

2) 水素吸収量の算定

これらの仮定の下で、浸漬期間が 5 年間の場合と同様の方法を用いて 100 年間 (365 日/年) にチタン部で吸収する水素量を算定する。この期間中にチタン表面で流れた電気量は、約 $2.34 \times 10^6 \text{ C}$ で、その間の水素濃度は約 24.25 mol となる。この結果を用いてチタン表面で発生した水素量を算定すると、片面で約 12.12 g が求まる。

$$\textcircled{1} \text{ Ti Clad の場合、水素吸収量 } (H_{\text{(Ti-Cl)100}}) \text{ は、} \\ H_{\text{(Ti-Cl)100}} = 12.12[\text{g}] \times 0.0079 \div 227.30[\text{g}] \times 10^3 \times 10^3 \approx 421.24[\text{ppm}]$$

$$\textcircled{2} \text{ Ti Plate の場合、水素吸収量 } (H_{\text{(Ti Plate)100}}) \text{ は、} \\ H_{\text{(Ti Plate)100}} = 12.12[\text{g}] \times 0.0194 \div 227.30[\text{g}] \times 10^3 \times 10^3 \approx 1034.44[\text{ppm}]$$

と算定される。

100 年間に Ti Clad のチタン部で吸収される水素吸収量を予測した結果を図-38 に実線で示す。

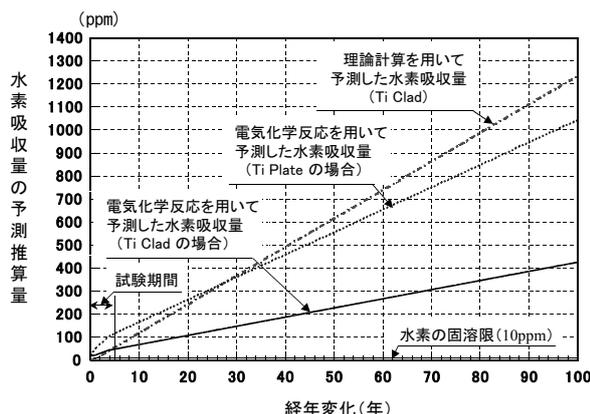


図-38 100年間にチタン部で吸収される水素吸収量予測結果

(6) 100年間の水素吸収量予測結果の考察

図-21 を基に、安全性の判断基準をチタン部での水素吸収量 300ppm で評価した場合、Ti Plate は浸漬後約 25 年、Ti Clad では約 70 年経過した時点において両試料とも、チタンの機械的性質の伸びが急に低下する領域に入る。しかしながら、次に示す課題も残されており、現時点では安全性の判断ができるところまでには至らなかった。

1) 今回の推定法では、吸収された水素が全てチタン部に蓄積されるとの仮定の下に推算している。しかしながら、Fick の第 2 法則を用いた拡散理論で水素吸収量を推算した場合、水素がチタン部で吸収され始めた時点から一年以内で、チタン内の水素濃度プロファイルは定常状態に近づくと共に、内部に存在する水素も水素濃度プロファイルに支配されて定常状態に近づく。安定状態になった後は、これ以上水素を蓄積することはない。

一方、実海域試験の結果を見ると、水素吸収量は 1 年後の定常状態になった後も増加する傾向を示す。この要因は、例えば、チタン部において水素が TiH_{2-x} に変態する際に消費される時、その消費された水素に相当する量が、新たな水素吸収量分として蓄積される等、チタン部では拡散理論に従わない何らかの現象により水素の蓄積が起きていることが推測される。この要因については十分には解明されていない。このことから、長期間にわたる水素吸収量の予測値は直線的に増加していくのではなくて、水素濃度プロファイルが定常状態に近づくに従いその傾きは次第に小さくなる傾向を示すと指摘もある⁸⁾。この場合、図-38 に示した 100 年間の水素吸収量予測値は、安全性評価に対して安全側に移行すると判断される。

2) 吸収された水素の内、どの程度の量が TiH_{2-x} に変化しチタン部に蓄積するのか。また、変化に至るまでに、水素を吸収した時点からどの程度の時間的な遅れを要するのか等が不明である。今回、これらの項目について実海域試験の結果を基に調べたが、経年変化に伴うチタン部での水素吸収量の動向を詳細に調べるには、さらに長期間にわたる実海域試験によるデータの蓄積が求められる。

3) 電気防食と Ti Clad とが併用した場合、水素は海面と接したチタン表面から内部へと進展拡散する。このため TiH_{2-x} は、海面と接したチタン表面側に偏在した状態で生成する。一方、判定基準値を 300ppm と決めた文献 5 で用いられたテストピースは、4.4.1 章で示したように水素を両面から強制的にチタン内部へ進展拡散させた状態の試料から製作している。このためにチタン部では、 TiH_{2-x} が一様に分布した状態にあるものと推測される。このように、チタン部における TiH_{2-x} の分布状態が異なる場合の機械的性質の伸びに対する差違については不明である。このために、今回安全性の判断基準として採用したチタン部での水素吸収量 300ppm の値が妥当かどうかについても考慮する必要がある。

5.2 Fick の第 2 法則を用いた水素吸収量予測

^{8), 24), 25)}

100 年間に Ti Clad のチタン部において吸収される総水素量を、次式に示す Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式を用いて算定した。

(1) 計算方法

1) 支配方程式と諸条件

チタン部への水素の移動は、(2) 式に示す Fick の第 2 法則に基づく支配方程式に従い拡散するものとする。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + Q \tag{2}$$

ここで、D は拡散係数、Q は固定化項を示す。

境界条件は、Ti Clad のチタン表面の水素濃度を一定とする。

$$x = 0, \quad C_H = C_0$$

$$x = x_{max}, \quad C_H = 0.0$$

初期条件は、初期の鋼内部の水素濃度を 0ppm とする。

$$t = 0, \quad C(x) = 0.0$$

なお、図-1 で示すように、各部材層はチタン皮膜層、チタン層、銅（接着層）および炭素鋼層

の4層構造と仮定する。計算に用いた各部材層の厚さおよび物性値を表-5に示す。

表-5 計算に用いた諸係数の一覧

部材層名	各部材層の厚さ (cm)	Hadの拡散係数 (cm^2/year)	原子量	密度 (g/cm^3)
TiO ₂	1.0×10^{-6}	3.154×10^{-4}		
Ti	0.1	8.199×10^{-3}	47.867	
Cu	2.0×10^{-6}	1.356×10^{-1}	63.546	4.5
Fe	0.4	2.838×10^3	55.845	
H			1.008	

2) 表面水素濃度の決定

電気防食の作用によりチタン表面で発生する水素の表面水素濃度については、公表された数値を入手することができなかった。そのためにチタン表面での水素濃度は次のようにして決定した。

計算時において、最初チタン表面の水素濃度をある常数として入力し計算する。計算で算出されたチタン部での水素吸収量と実験で実測された水素吸収量の増加傾向とが一致するまで水素濃度を変えて繰り返し計算を行い、増加傾向が一致した時の水素濃度値を表面水素濃度とした。今回の場合、表面水素濃度は $0.0054 \text{mol}/\text{m}^2$ に決定した。

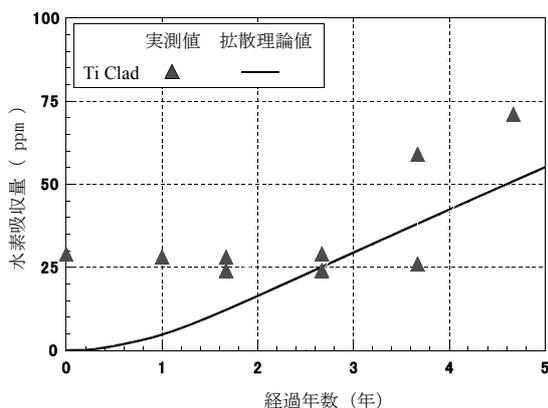


図-39 実測値と理論計算で求めた結果との比較

この表面水素濃度値を用いて、約4.7年間にチタン部で吸収される水素量を計算し実測値と比較した。結果を図-39に示す。なお、計算では浸漬前のTi Cladのチタン部における水素吸収量を0ppmと仮定している。

(2) 計算結果

1) 計算時の主要な仮定条件

① Ti Cladのチタン表面における水素濃度は、100年間に $0.0054 \text{mol}/\text{m}^2$ 一定とする。

② 浸漬期間100年間にチタン部で吸収する総水素量を推算するために、各接点において水素の固溶限10ppmを超えた水素は、その全てが瞬時にチタンと化合してTiH_{2-x}を生成するものとする。

また、チタン以外の金属(TiO₂を含む)についてはTiH_{2-x}を生成しないものとする。

2) 100年間の水素吸収量予測

100年間にTi Cladのチタン部で吸収される水素吸収量を予測した。結果を図-38に破線で示す。

この結果、Ti Cladのチタン部で吸収される水素の総予測吸収量は約1230ppmの値を示す。

(3) 100年間の水素吸収量予測結果の考察

電気化学反応を用いた推定法と同様に、安全性の判断基準をチタン部での水素吸収量300ppmで評価した場合、Ti Cladは浸漬後約25年で、チタンの機械的性質の伸びが急に低下する領域に入る。しかしながら、次に示す課題も残されている。

1) 電気化学反応の場合と同様に、浸漬後の水素吸収量は直線的に増加せず、浸漬時間の経過と共に拡散による水素蓄積分とTiH_{2-x}の変態分による水素蓄積分との和で表されるようになり、その傾きは徐々に緩くなる傾向を示すと考えられる。

しかしながら、水素の蓄積過程やTiH_{2-x}の変態過程については長期の実海域試験を基に推算する必要があり、現時点では解明されていない点もある。

2) 拡散方程式を用いた推定手法の場合、水素吸収量を推算する際に初期条件として与えるチタン表面で発生した水素の表面水素濃度について、今回は試験結果を基に推算したが定量的な値が確立されていない。また、チタンに侵入した水素が各層間を進展拡散していく過程で各層に対する拡散係数が必要となるが、これらの拡散係数は文献によりその値に違いが見られる^{8), 14)}。

5.3 TiH_{2-x}の最大進展深さ予測

チタンの機械的特性の低下は、TiH_{2-x}の成長進展によって生じるものである。したがって、既往の研究⁸⁾において報告されているTiH_{2-x}の進展の観点から試験結果を考察する。

5.3.1 TiH_{2-x}層進展の理論計算

このTiH_{2-x}の進展過程は、おおよそ以下の2段階に分けられる。

第一段階：カソード電位により異なるが、チタン中への水素拡散が開始された後、90日程度でチタン中の水素濃度プロファイルは定常状態となる。

第二段階：チタン内でTiH_{2-x}は、水素濃度が定常状態に達した後の水素濃度プロファイルに支配されながら成長する。

上記の段階の内、長期的なTiH_{2-x}の成長とその進展の予測では第二段階が重要となる。水素化層の成長モデルを図-40に示す。

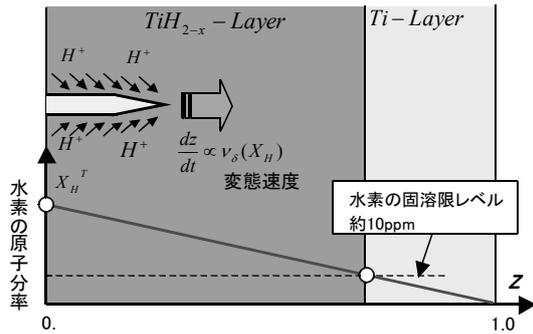


図-40 水素化層の成長モデル

この理論的予測手法は以下の通りである。

チタン内の TiH_{2-x} の成長と進展形態は、実際には3次元的であり極めて複雑である。しかし、ここではチタンの板厚方向に対して TiH_{2-x} の進展が最も早い状態を考えた。即ち、図-40 に示すように針状の TiH_{2-x} が板厚方向に成長する速度 dz/dt は、 α チタンが δ チタンへ変態する際の変態速度に比例すると考え、(3)式で与えられるものとした。

$$\frac{dz}{dt} \propto v(X_H) = K \cdot v(X_H) \quad (3)$$

ここで、 K は比例定数を、 v は変態速度を示す。

K はこれまでの実験結果⁸⁾を基に $K=0.02\text{mm/year}$ とした。また、 $v(X_H)$ についての詳細な式の導出は省略するが、水素原子分率 X_H の関数で表せる。この式を任意時間 t まで積分することで図-41 に示すような針状組織の先端の成長進展が求まる。

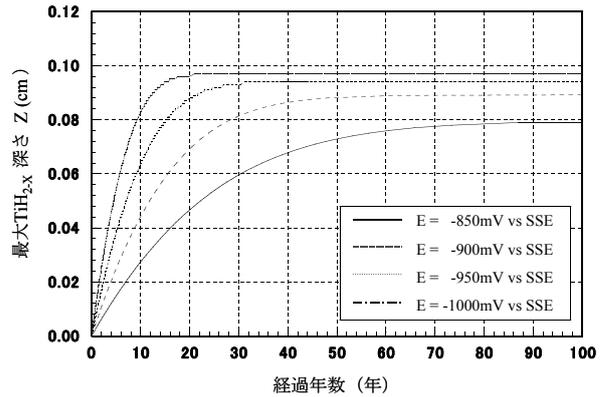


図-41 チタン中の長期水素化進展予測

図中には、本試験の水素化深さと比較する目的でカソード電位、 $E=-850\text{mV}$ 、 -900mV 、 -950mV および $-1,000\text{mV vs. SSE}$ の4ケースについて100年までの計算値を示す。カソード電位の違いにより水素化進展は、大きく影響を受けることがわかる。

5.3.2 水素化深さの測定

電気防食試験完了後、Ti Clad の試験片では表層のチタン層 1mm 部分から約 10mm 角の板を、また Ti Plate では試験片からそのまま約 10mm 角の板を切出して樹脂に埋め込んだ後、断面組織の観察を行なった。観察は暴露年3種類、Ti Clad および Ti Plate の2種類の試験片に対して光学顕微鏡の200倍を用いて1mm 間隔10点で針状組織先端の最大深さを測定し、合計60個のデータを得た。図-42 に典型的なマクロ写真を示す。表面の黒い層状のものが TiH_{2-x} 層である。

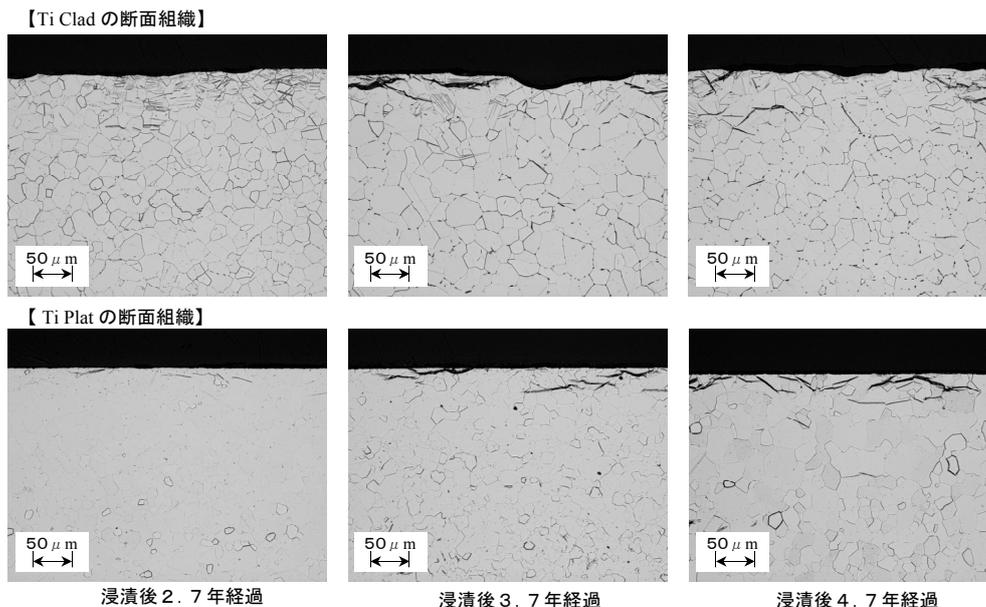


図-42 浸漬後の断面マクロ組織

これらのデータを基に分析した後述する図-43および図-44の結果から判断すると、浸漬後2、3年経過した段階からTiH_{2-x}は顕微鏡を用いて観察できるまでに成長し、経年に従い徐々に進行していく状況がわかる。

5.3.3 TiH_{2-x} 進展の考察

上記のTi CladおよびTi Plateについて得られた水素化層深さのデータと上記3式で計算した理論値を併せて図-43、図-44に示す。

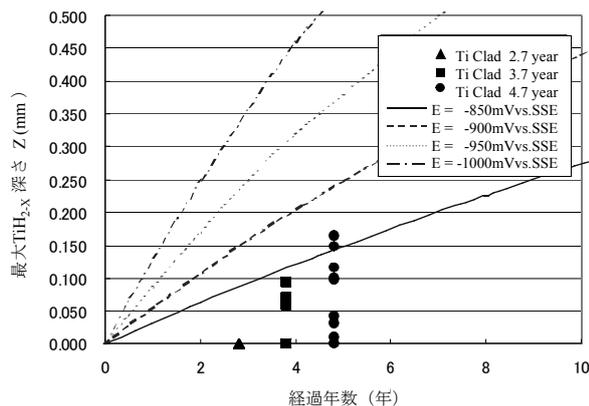


図-43 Ti Clad 中の水素化進展

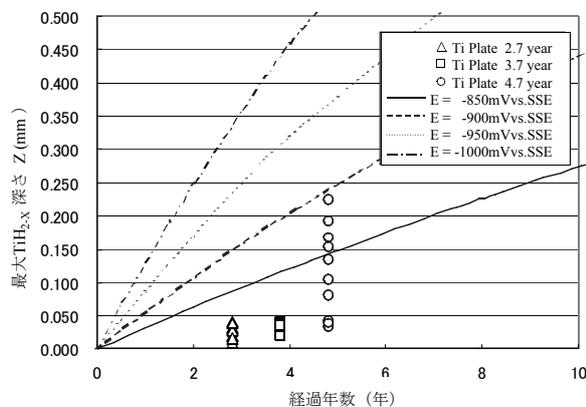


図-44 Ti Plate 中の水素化進展

今回の電気防食試験の電位は浸漬後400日経過後は約-1,000mVvs.SSEであったが、この理論値と比較すればかなり水素化進展が遅い状態であった。このことはチタン表面に生成したエレクトロコーティング等の皮膜が生成したことにより、実際の表面カソード電位が貴側になっていることやモデルで考慮していない面方向のTiH_{2-x}の成長による深さ方向の成長が遅れたこと等の影響が原因と考えられる。今後さらに長期の浸漬データの蓄積は必要であるが、チタン中のTiH_{2-x}の成長による機械的特性の低下を考慮した場合には、カソ

ード電位値を-900mVvs.SSE以上の貴な範囲に保持するように管理すれば、防食層としてのチタン板厚1mmは、設計耐用年数100年間に對し十分な余裕があると言える。

6. 結言

海洋鋼構造物の防食対策としてTi Cladと電気防食とを併用した場合の課題について調査してきた。調査で得られた主な結果をまとめて示す。

1) 実海域環境下においてTi Cladと電気防食とが併用して用いられた場合、チタン表面では水素が発生する。その水素の一部をチタン部で吸収して内部でTiH_{2-x}を生成する。今回の実海域試験においても、生成したTiH_{2-x}がチタン表面近傍で層状を形成する様子や時間の経過と共に、TiH_{2-x}がチタン内部へと進展拡散していく様子がSEM等を用いた観察により確認された。

2) 電気防食は、Ti Cladのチタン表面において水素を発生させる。反面で、チタン表面にはエレクトロコーティングを生成し、水素の発生に関するカソード電流密度を低減させる効果を有している。実海域試験においても、エレクトロコーティングの存在を確認すると共に、その効果による明確なカソード電流密度の低下が計測された。

3) 浸漬後約4.7年経過した段階では、チタンの水素の吸収量は、チタンの機械的性質の伸びを大きく低減させるまでには蓄積していない。但し、製造行程の違いにより浸漬前の時点において既に、Ti CladのチタンはTi Plateに比べて伸びが20%程度低い値を示す。

4) チタン部におこる水素脆化の問題に対して、実海域試験結果と理論計算とを組み合わせる推算手法を用いて安全性の評価を試みた。これらの手法により、100年間の長期にわたり両者を併用した場合の安全性を評価する手掛かりが得られたものとする。しかしながら、何れ的手法においても計算に必要な諸係数の多くは実海域試験の結果から決定している。今後、評価精度を高めるには長期間にわたる実海域試験を行い、さらに多くのデータの蓄積が求められる。

謝辞

本研究は、(株)ナカボーテックとの共同研究により実施した。

今回の試験を実施するにあたり、新日本製鐵株式会社チタン事業部の木下氏から試験用試料を提供して頂いた。また、独立行政法人港湾空港技術研究所材料研究室室長(当時)濱田氏および同研究室の宮田氏(当時)には、実海域試験の試

験場所として同研究所所有の循環水槽を使用させて頂くと共に、使用に際しては多くの便宜を図って頂いた。

TiH_{2-x}の進展深さの観察および TiH_{2-x}の進展を考慮した長期予測の計算と評価については、新日本製鐵株式会社の鉄鋼研究所の松岡氏および紀平氏に協力して頂いた。

各位に対しましてお礼申しあげます。

参考文献

- 1) (財)日本造技センター：平成13年度石油貯蔵船の長期保守管理に関する調査研究成果報告書,平成13年3月
- 2) 香川,中村,本間,他：鋼製橋脚飛沫干満部防食用 Ti Cladの防食性能について,土木学会論文集 No.435/VI-15 pp.79-pp87,1991.9
- 3) 村井,石川,三浦：陰分極下におけるチタンの水素吸収,防食技術 26,pp177-pp183,1977
- 4) 上窪：実用チタン製装置における腐食と防食,配管技術,Vol.9 pp150,1985
- 5) (社)チタニウム協会,耐食性分科会：チタン管を使用した蒸発法海水淡水化装置における腐食と防食チタニウム・ジルコニウム,Vol.29,1981.7
- 6) 山本,中村,西山,他：液相を利用したチタンクラッド鋼連続熱間圧延コイル製造技術の開発,新日鉄技法第352号,1994
- 7) 羽田空港再拡張事業工法評価選定会議：羽田空港再拡張事業工法評価選定会議報告書,平成14年10月
www.mlit.go.jp/koku/04_outline/09_houkoku/img/h14_01.pdf
- 8) 松岡,紀平,木下：電気防食下におけるチタンクラッド鋼の長期水素化進展予測,第49回材料と環境討論会「環境調和と腐食防食」2003D-205,平成14年9月
- 9) 日本材料学会：X線材料強度学 基礎編 実験法編,養賢堂,1973
- 10) 藤田：金属物理－材料科学の基礎－,アグネ技術センター,pp206,pp223
- 11) 福沢：金属の腐食および電気防食技術とその応用,ナボテック技資 No.383 pp32-pp33,1996.11
- 12) 八木,森口,田部,他：純チタンの水素吸収とその防止法－チタン特集－,R・D 神戸製鋼技法 Vol.32 No.1,pp20-pp23
- 13) 福塚,下部,佐藤,他：チタンの耐食性と水素吸収に及ぼす熱処理の影響,防食技術 Vol.30 No.2, pp106-pp112,1981
- 14) 福塚,下部,田辺,他：銅合金板チタン管復水器における陰極防食条件 金属の腐食・防食特集,神戸製鋼技報 R&D/Vol.26 No.2,pp23-pp27
- 15) 山内,永田,佐藤：MSF 海水淡水化装置におけるチタン伝熱管の水素吸収,防食技術 32, pp311-pp317,1983
- 16) 新日本製鐵株式会社：新日鐵のチタン建材,技術資料
- 17) 新日本製鐵株式会社：新日鐵のチタン カタログ
- 18) 新日本製鐵株式会社：熱延チタンクラッド鋼板カタログ
- 19) 宮本：構造材料の強度と破壊①,培風館, pp200-210,1970
- 20) 日本材料学会：機械材料とその試験法, pp263-pp264,1969
- 21) 林,吉村,石井,他：純チタンの熱間圧延時の変形特性と組織解析,新日鉄技法 第352号 pp56-pp59,1994
- 22) 羽木,水野,伊部：カソード分極に伴う 50.9at% Ni-Ti 合金への水素侵入と水素化物の形成,表面技術,Vol.48,No.8,pp76-81,1997
- 23) NHK 高校講座：電気分解の解説,電気分解の量の計算(1),電気分解の量の計算(2),電気分解の量の計算(3)
<http://www.nhk.or.jp/kokokoza/kagaku/study21/index4.html>
<http://www.nhk.or.jp/kokokoza/kagaku/study21/index5.html>
<http://www.nhk.or.jp/kokokoza/kagaku/study21/index6.html>
<http://www.nhk.or.jp/kokokoza/kagaku/study21/index7.html>
- 24) 三井,前田,佐川,他：高レベル放射性廃棄物処理環境における Ti オーバーバック材料の腐食評価手法の検討,第49回材料と環境討論会「環境調和と腐食防食技術」,2003C-304,平成14年9月
- 25) 明石,佐々木,辻川：α-Ti 合金における水素化物誘起応力腐食割れのプロセスモデル,第49回材料と環境討論会「環境調和と腐食防食技術」2003C-305,平成14年9月