

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月16日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560757

研究課題名（和文） 不働態化金属の水素吸収と脆化に関する電気化学と材料強度学との融合による基礎的研究

研究課題名（英文） Fundamental study on hydrogen absorption and embrittlement of passive metal by fusion of electrochemistry and strength of materials

## 研究代表者

酒井 潤一（SAKAI JUN'ICHI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90329095

研究成果の概要（和文）：本研究では、不働態皮膜により高耐食性を有する合金の腐食に伴う水素吸収から脆化に至るまでの全体像の特徴とメカニズムについて、電気化学的観点と材料強度学的観点を相互に関連させて複合的に調べ明らかにした。得られた種々の知見は、使用環境中における金属や合金の安全性・信頼性のさらなる向上のための材料評価法及び新しい合金開発のための指針の一つとして期待されることを示した。

研究成果の概要（英文）：In the present study, the entire image of the characterization and mechanism from the hydrogen absorption accompanied by corrosion to the embrittlement of passive metal have been clarified from the multilateral standpoint of electrochemistry and strength of materials. The several findings obtained by the present study are expected for the improvement of materials reliability in various environments and the fundamental guide for the new materials development.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食、水素脆化、表面解析、高耐食性合金

## 1. 研究開始当初の背景

本研究課題で対象とした Ni-Ti 超弾性合金、純 Ti 及び Ti 合金、純 Zr、ステンレス鋼などの不働態化金属は生体用、原子力用、化学プラント用など高耐食性が要求される環境で幅広く使用され、最近では水素エネルギーシステム用の材料として注目されていることから、腐食と水素脆化問題の克服による安全性・信頼性のさらなる向上が早急に必要である。しかしながら、脆化問題解決の基盤となる基礎的な知見がまだまだ不足している状況にある。

水素脆化に関する研究は高強度鋼が最も進んでおり、現在も精力的な研究が各機関において行われ、今後も研究が継続されていくと考えられるが、Ti 合金や Zr 合金などの水素脆化の研究例は非常に少ない。特に腐食挙動と関連させながら水素吸収挙動を調べた研究や、水素吸収挙動の違いによる水素脆化挙動の変化を調べた研究は研究代表者らのこれまでの研究を除くとほぼ皆無である。Ti 合金や Zr 合金など不働態皮膜により耐食性を得ている合金は、低合金鋼とは異なり、合金表面の不働態皮膜の状態が外部からの水素侵入に大きな影響を与えると考えられる。しかしながら、不働態皮膜の性状が及ぼす水素吸収挙動の影響はほとんどわかっていない。したがって、不働態皮膜を有する高耐食性合金の腐食に伴う水素脆化に関する本研究課題は、実用的にも早急に構築しなければならない知見というだけでなく、学術的にも他に例がない複合的な着眼点を有した先駆的かつ新規な課題といえる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、不働態皮膜により高耐食性を有する合金の腐食に伴う水素吸収から水素脆化に至るまでの全体像の特徴とメカニズムについて、電気化学的観点と材料強度学的観点を相互に関連させて複合的に調べ解明することである。そして、安全性・信頼性のさらなる向上のための材料評価法及び新しい合金開発のための指針となることを目指した。本研究で対象とする合金は、主に Ni-Ti 超弾性合金、純 Ti 及び Ti 合金、純 Zr、ステンレス鋼など不働態皮膜により高耐食性を発現し、使用実績の高い実用合金とした。

## 3. 研究の方法

本研究で対象とした試料は、主に不働態皮膜を有する Ni-Ti 超弾性合金、純 Ti 及び Ti 合金、純 Zr、ステンレス鋼などの実用材料である。

本研究課題ではこれらの試料を用いて電気化学的観点と材料強度学的観点を関連させながら研究を進めた。まず、腐食挙動が及ぼす水素吸収挙動と吸収水素の量や存在状態の違いなどが水素脆化挙動に及ぼす影響を調べた。そして合金の違いによる水素脆化の特徴とメカニズムの相違点と共通点を検討した。

腐食挙動の違いが水素吸収挙動に及ぼす影響を明らかにするために、ポテンショスタットなどを用いた電気化学測定から水素吸収する臨界電位・電流密度等を調べた。水素吸収挙動は昇温水素放出分析を用い、放出曲線の解析を行った。特に水素吸収する環境条件の違い（溶液の種類・温度・pH などの違い、力学的負荷環境の違い）で、放出挙動がどのように変化するかを特徴付けし、合金中の水素の存在状態分析（トラップサイトの特定、固溶水素、水素化物の有無など）を行った。また、得られた水素吸収の臨界条件が実際の使用環境をどの程度反映しているのかを検討した。

吸収された水素が脆化挙動にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするために、水素吸収量を変化させた合金の機械的性質の変化を系統的に調べた。

## 4. 研究成果

### (1) Ni-Ti 超弾性合金の水素吸収と脆化

① Ni-Ti 超弾性合金において、水溶液温度の違いによる水素チャージ条件で水素吸収挙動や昇温水素放出挙動が変化すること系統的に調べ明らかにした。特に、溶液温度が上昇すると高温側の放出量が特に増加することが注目される。水素チャージ後の材料強度試験においては、応力誘起マルテンサイト変態に関連して合金中の水素の存在状態が変化し水素脆化特性が変化することも示唆された。

② 先に我々は、Ni-Ti 超弾性合金の酸性フッ化物水溶液中における水素脆化に関して、過酸化水素を微量添加することで水素吸収が

抑制されることを報告している。しかしながら、本研究において中性フッ化物水溶液を用いた場合は、添加量によって腐食挙動が大きく変化することを明らかにした。また、その際の腐食速度は添加量に必ずしも比例しないことも示された。腐食速度が速くなる場合は、水素吸収による材質劣化よりも活性経路割れや腐食による断面積減少による過負荷による破壊が支配的であることが示唆された。

③Ni-Ti 超弾性合金に水素添加することにより、生理食塩水中の局部腐食が抑制される可能性を示した。水素吸収した合金表面では不働態皮膜の性状が変化することにより耐食性に影響を及ぼしたことが示唆される。この局部腐食抑制は、水素脆化の影響が現れない程度の比較的少ない水素量で発現することも示された。水素添加量を増加させても局部腐食は抑制されるが、腐食電流密度が増加するため、水素添加量が多い場合、長時間の使用により全面腐食することが懸念される。注目すべきは、従来の表面改質処理と異なり、生理食塩水中で超弾性ひずみを付与することによる金属表面の不働態皮膜の破壊と再生を行った後においても局部腐食抑制効果は維持されることである。

#### (2) 純 Ti 及び Ti 合金の水素吸収と脆化

①純 Ti では、水素チャージする溶液の条件などによって昇温水素放出挙動が変化する場合があったが、 $\alpha + \beta$  型 Ti 合金ではチャージ溶液の違いによって水素放出挙動はあまり変化しなかった。これは、水素チャージ条件が及ぼす水素の存在状態への影響は合金に依存することを示している。合金の水素脆化特性を評価する際、水素チャージ条件の選定が新たな課題になると考えられる。

②水素吸収が及ぼす耐食性への影響に関して、水素吸収した純 Ti は浸漬する環境によって耐食性が低下することを電気化学的測定や腐食後の表面解析などから明らかにした。さらに耐食性低下の度合いは水素吸収量に関連することも明らかにした。これは生体環境内での長期的な安全性・信頼性に懸念を抱く結果と考えられる。

③水素吸収する環境条件の違いに関して、純 Ti と  $\alpha + \beta$  型 Ti 合金では、NaCl 水溶液中において溶存酸素量が減少すると水素吸収の臨界電位が貴な方向へ大きくシフトすることが明らかになった。このことは、例えば生体内など溶存酸素が欠乏するような環境下では水素吸収が起こりやすく脆化しやすくなることを示唆している。

④水素吸収による機械的性質の劣化を評価する場合、 $\beta$ -Ti 合金などは引張挙動に水素吸収の影響が現れにくく評価が難しい場合がある。しかしながら、引張挙動に影響が現れない程度の水素吸収量であっても室温クリープ挙動に顕著な違いが現れることを明らかにした。特に時効処理した場合に影響が大きくなったことから、水素の存在状態の変化が室温クリープ挙動に大きく寄与すると考えられる。

#### (3) 純 Zr の水素吸収と脆化

①純 Zr を歯面塗布液や歯磨剤を模擬した酸性フッ化物水溶液中に自然浸漬した場合、水素吸収し水素化物が生成することが確認された。また、表面に腐食生成物の付着も観察された。水素吸収量は純 Ti と比較するとほとんど同じか若干少なくなる傾向を示した。アノード電位が印加された状態では、純 Zr は活性溶解を示すが、腐食量はフッ化物濃度には必ずしも依存せず、純 Ti とは異なる挙動を示すことが明らかになった。

#### (4) ステンレス鋼の水素吸収と脆化

①ステンレス鋼の水素吸収挙動は、電解陰極チャージ条件（特に溶液の種類）によって大きく変化すること、また破面形態などの水素脆化挙動が変化する場合があることも明らかにした。これは、水素の存在状態をチャージ条件によってある程度変化させることが可能であり、水素脆化のメカニズム解明のための一つの手掛かりとなり得ることを示す結果であると考えられる。

②準安定型オーステナイト系ステンレス鋼の NaCl 水溶液中における電解水素チャージにおいて、白金対極から発生する塩素ガスが電解溶液中に溶け込むことによる影響で多量の水素が吸収されることを明らかにした。さらに、カソード電流密度を一定に制御し、試料表面における水素発生量を同じにした条件では、溶液の pH を低くすると水素吸収量が増加することもわかった。特筆すべきは、これらの電解水素チャージ条件では、引張試験における破断面は粒界破壊形態であったことである。従来の水素チャージ方法では、ステンレス鋼を粒内（擬へき開）破壊させることしかできなかったが、本研究において粒界破壊したことは水素の存在状態が変化したことを強く示唆している。また、従来の塩酸や硫酸を用いた電解水素チャージと比較すると、本研究の利点のひとつとして、電解チャージ後の試料表面の腐食の影響がほとんど見られないため、水素脆化挙動その

ものの評価がしやすくなったことも挙げられる。

以上、本研究によって得られた不働態化金属の腐食に伴う水素吸収から脆化に至るまでの全体像の特徴とメカニズムに関する新たな知見は、安全性・信頼性のさらなる向上のための材料評価法及び新しい合金開発のための指針の一つとなることが今後期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Ken'ichi Yokoyama, Akira Nagaoka, Jun'ichi Sakai, Effects of hydrogen absorption conditions on the hydrogen embrittlement behavior of Ni-Ti superelastic alloy, ISIJ International, vol. 52 (2012) pp. 255-262. 査読有
- ② Ken'ichi Yokoyama, Yushin Yazaki, Jun'ichi Sakai, Inhibition of hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy in acid fluoride solution by hydrogen peroxide addition, Journal of Biomedical Materials Research Part A, vol. 98A (2011) pp. 404-411. 査読有

[学会発表] (計14件)

- ① 平田祐貴、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、水素添加によるNi-Ti 超弾性合金の NaCl 水溶液中における局部腐食抑制、腐食防食協会、第58回材料と環境討論会(秋期)、2011年9月29日、名古屋大学
- ② 竹内遼、横山賢一、酒井潤一、SUS304 鋼の水素脆化挙動に及ぼす NaCl 水溶液中の電解水素チャージ条件、腐食防食協会、第58回材料と環境討論会(秋期)、2011年9月29日、名古屋大学
- ③ 太田旭、横山賢一、酒井潤一、NaCl 水溶液中において電位印加した Ti 及び Ti 合金の水素吸収挙動に及ぼす溶存酸素の影響、日本金属学会、2011年3月26日、東京都市大学
- ④ 山田大介、横山賢一、椎森芳恵、酒井潤一、酸性フッ化物水溶液における純 Zr の腐食と水素吸収、日本金属学会、2011年3月26日、東京都市大学

- ⑤ 竹内遼、竹本翔、横山賢一、酒井潤一、ステンレス鋼の水素脆化に及ぼす電解溶液の影響、日本金属学会、2011年3月26日、東京都市大学
- ⑥ 村田祐介、横山賢一、椎森芳恵、酒井潤一、 $\beta$ -Ti 合金の室温クリープ挙動に及ぼす水素の影響、日本金属学会、2011年3月26日、東京都市大学
- ⑦ 平田祐貴、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、Ni-Ti 超弾性合金の水素脆性-応力誘起マルテンサイト変態と時効-、日本金属学会、2011年3月26日、東京都市大学
- ⑧ 横山賢一、酒井潤一、Ni-Ti 超弾性合金の応力誘起マルテンサイト変態と水素との相互作用、水素脆化研究の基盤構築フォーラム・研究会、シンポジウム「水素脆化研究の基盤構築」、日本鉄鋼協会、2010年(160回)秋季講演大会、2010年9月26日、北海道大学
- ⑨ 佐々木裕一郎、横山賢一、酒井潤一、水素吸収させた Ti-6Al-4V 合金表面でのリン酸カルシウムの析出挙動、日本金属学会、2010年9月26日、北海道大学
- ⑩ 平田祐貴、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、Ni-Ti 超弾性合金の水素脆性-マルテンサイト変態に伴う転位の影響-、日本金属学会、2010年9月25日、北海道大学
- ⑪ 竹本翔、横山賢一、竹内遼、酒井潤一、ステンレス鋼の水素脆性に及ぼすマルテンサイト変態の影響、日本金属学会、2010年9月25日、北海道大学
- ⑫ 佐々木裕一郎、横山賢一、酒井潤一、水素吸収させた純 Ti の過酸化水素含有生理食塩水中における腐食挙動、日本金属学会、2010年3月28日、筑波大学
- ⑬ 横山賢一、酒井潤一、Ni-Ti 超弾性合金の昇温水素放出挙動に及ぼす水素添加法の影響、水素脆化研究の基盤構築フォーラム・研究会、シンポジウム「水素脆化研究の基盤構築」、日本鉄鋼協会、2009年(158回)秋季講演大会、2009年9月16日、京都大学
- ⑭ 吉田篤史、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、中性 NaF 水溶液中における Ni-Ti 超弾性合金の破壊挙動に及ぼ

す  $H_2O_2$  濃度の影響、日本金属学会、2009  
年 9 月 16 日、京都大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井潤一 (SAKAI JUN' ICHI)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：90329095

(2) 研究分担者

横山賢一 (YOKOYAMA KEN' ICHI)  
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：80308262