

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06507

研究課題名(和文) 高耐食性合金の腐食に伴う水素吸収が引き起こす特異な脆化挙動と腐食促進

研究課題名(英文) Anomalous behavior of hydrogen embrittlement and corrosion induced by hydrogen absorption during corrosion for high corrosion resistant alloys

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ステンレス鋼やニッケル-チタン超弾性合金などの実用化されている高耐食性合金の腐食に伴う水素吸収が引き起こす特異な脆化及び腐食挙動について、材料試験、昇温放水素分析、電気化学的試験などから調べ、いくつかの重要な知見を見出し、その機構について検討した。特に、合金中の水素がマルテンサイト変態と動的相互作用することにより、脆化が顕著に促進され、腐食挙動に影響を及ぼす場合があることは、研究例の多い高強度鋼のそれらと大きく異なるため注目すべき成果である。本研究で得られた知見は、高耐食性合金の安全性・信頼性のさらなる向上のための寿命評価法や開発の新たな指針となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have elucidated that anomalous behavior of hydrogen embrittlement and corrosion induced by the hydrogen absorption during corrosion for high corrosion resistant alloys including stainless steel and Ni-Ti superelastic alloy by various tests such as hydrogen thermal desorption analysis and electrochemical measurements. The behavior of the alloys often differs from that of high strength steels. In particular, the dynamic interactions between hydrogen and the martensite transformation markedly affect the hydrogen embrittlement and corrosion behavior. The findings obtained in the present study are expected to the guide for the measurements of the life time and the improvements of reliability for high corrosion resistant alloys.

研究分野：材料加工・組織制御工学

キーワード：腐食防食 水素脆性 老朽化 破壊 生体材料

## 1. 研究開始当初の背景

高耐食性合金は化学や原子力プラント、体内など高耐食性が要求される過酷な環境での使用や水素エネルギーシステム用の材料として要望されていることなどから、腐食と水素脆化の問題克服による安全性・信頼性のさらなる向上が喫緊の課題である。しかしながら、高耐食性合金の腐食に伴う水素吸収が及ぼす影響に関連した研究は、問題解決の基盤となる基礎的な知見が不足している。

この知見不足の原因の一つとして、多くの高耐食性合金では、合金中の水素拡散が遅い場合が多く、水素吸収しても材料全体の劣化には大きな影響を及ぼさないであろうと漠然と考えられてきたことも挙げられる。しかしながら、水素吸収による腐食促進という観点からみれば、水素拡散速度が遅いことに起因する試料表面の水素濃縮が及ぼす耐食性低下は深刻な問題と成り得る。もし、仮に水素吸収による腐食促進が著しい場合、促進された腐食によって水素吸収がさらに加速されるといった相乗効果が材料の使用壽命に与える影響は計り知れず、重大な事故を招きかねないと考えられる。

また、高耐食性合金の水素脆化挙動は、研究例の多い高強度鋼のそれとは異なることも多く、その特異性に注目すべきである。

以上のような背景から、高耐食性合金の腐食に伴う特異な水素脆化挙動と腐食促進は、実用的にも早急に解決しなければならない課題である。

## 2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究の目的は、高耐食性合金の腐食に伴う水素吸収が引き起こす特異な脆化挙動と腐食促進の特徴とメカニズムについて調べ解明することにより、安全性・信頼性のさらなる向上のための材料評価法や組織制御・表面改質の指針のための基盤の構築を目指すこととした。

本研究で対象とするのは、主にニッケル-チタン超弾性合金、ステンレス鋼、チタン、タンタルなどの高耐食性材料として使用実績の高い実用合金とした。

## 3. 研究の方法

試料は高耐食性を有するニッケル-チタン超弾性合金、純チタン、純タンタル、ステンレス鋼などを用いた。

本研究で水素添加させる環境条件は従来のそれとは異なる点が多く、電気化学測定から合金が水素吸収する臨界電位・電流密度などの基礎的なデータの取得から行った。合金中の水素の存在状態は昇温水素放出分析、示差熱分析やエックス線回折などから調べた。水素添加後の脆化挙動や耐食性に与える影響を引張試験や分極測定などから調べた。得ら

れた結果を総合的に検討し、高耐食性合金の腐食と脆化の改善や信頼性のさらなる向上のための材料評価法や組織制御・表面改質などによる開発の指針のための基盤の構築について検討した。

## 4. 研究成果

ニッケル-チタン超弾性合金の応力誘起マルテンサイト変態が及ぼす特異な水素脆化挙動

ニッケル-チタン超弾性合金に、応力誘起マルテンサイト変態応力以上の引張応力を負荷し、水素を添加した後に除荷すると、水素添加量の増加に伴って逆変態が抑制されることを明らかにした。これは、マルテンサイト相に固溶した水素は母相への逆変態を強く抑制すること示し、逆変態と水素との相互作用が脆化に大きく影響する場合があることを示している。しかしながら、母相からマルテンサイト相への変態と比較するとマルテンサイト相から母相への逆変態は、水素感受性が非常に低いことが明らかになった。

本合金の塑性変形に及ぼす水素の影響について、水素とマルテンサイト相の塑性変形との動的相互作用は、水素と応力誘起マルテンサイト変態との相互作用に比べて、合金中に構造欠陥を多く生成し、水素の存在状態変化が大きいことを示した。また、塑性変形前の水素の存在状態の違いは、転位の動き始めに大きな影響を及ぼすことも示唆した。

水素とマルテンサイト変態との動的相互作用後に脱水素熱処理を施した場合においても、脆化が回復しないことを見出した。この結果で注目すべきは、水素と応力誘起マルテンサイト変態との動的相互作用によって導入された微視的な構造欠陥そのものが、本合金の脆化に顕著な影響を及ぼしている可能性が示唆されたことである。

チタンの水素化物が及ぼす特異な水素脆化挙動

水素吸収後の純チタンを大気中で熱処理することで材料中に水素を均一に拡散させその後の冷却で水素化物の析出形態を制御すると、水素化物が転位運動を抑制することで応力負荷下における室温クリープ変形が抑制されることを示した。また、多量の水素化物を含有するにも関わらず、脆化しなかったことから、従来の水素化物そのものが脆化の主原因と考えられてきた水素脆化機構を見直す必要があることを示している。

時効が及ぼすタンタルの特異な水素脆化挙動

水素吸収した純タンタルを大気中で時効すると試料外へ水素放出することなく、試料

内を拡散し、脆化が促進されることを昇温水素放出挙動や引張挙動の変化から見出した。このことは、時効中の水素の拡散による欠陥の形成が脆化に影響を及ぼしていることを示唆している。タンタルのように時効による試料外への水素放出がない場合、他の合金のように水素添加直後の特性変化を調べるだけでなく、時効後の特性変化を調べる必要がある。

#### ステンレス鋼のひずみ誘起マルテンサイト変態が及ぼす異なる水素脆化挙動

SUS304 準安定オーステナイト系ステンレス鋼中の水素の存在状態を変化させることを目的とした改良陰極電解水素添加法を用いると、極低温の高速引張試験において早期破断を引き起こし、粒界破面率が顕著に増加することを示した。この結果は、腐食挙動など水素吸収する条件で脆化挙動が変化する可能性があることを示している。高速変形下では、水素が転位と相互作用しにくいこと、ひずみ誘起されるマルテンサイト変態と動的相互作用する水素が顕著になることを示唆している。オーステナイト安定性の高い SUS316L ステンレス鋼であっても、極低温の高速引張試験において水素脆化することを明らかにした。SUS304 ステンレス鋼との比較から、ひずみ誘起マルテンサイト変態と水素との動的相互作用がステンレス鋼の水素脆化に及ぼす影響は、オーステナイト安定性が高くなると小さくなることを示した。

ひずみ誘起マルテンサイト変態と水素との動的相互作用後に脱水素熱処理を施した場合、動的相互作用によって導入される微視的な構造欠陥そのものだけで脆化に直接関与することを示す結果は得られなかった。このことから、ニッケル-チタン超弾性合金とは異なり、ステンレス鋼の脆化には、水素と欠陥の両方の存在が必要であることが示唆された。

#### 水素吸収が及ぼす腐食への影響

純チタンは、顕著な腐食が起こらない水中でさえ、摩耗による酸化皮膜の破壊に関連して脆化するほどの水素を吸収することを見出した。この水素吸収は、生体内における材質劣化の原因の一つになると考えられる。摩耗中の水素吸収による摩耗促進あるいは抑制への影響についてはさらなる研究が必要である。

ニッケル-チタン超弾性合金に微量水素を添加すると生理食塩水中の局部腐食は抑制されるが、水素添加量が増加すると全面腐食に変化することが明らかになった。このことは、腐食による水素吸収が腐食をさらに促進することで水素吸収を促進する相乗効果により脆化を促進させることを示唆している。微量水素添加による本合金の局部腐食抑制

は、溶液温度、弾性変形や応力誘起マルテンサイト変態などの影響を受けても効果があることを系統的に示した。また、機械的性質にほとんど影響を及ぼすことのない微量の水素を添加することにより、応力負荷下の本合金の過酸化水素含有生理食塩水中における破壊特性を改善することに成功した。この要因として、水素による酸化皮膜の破壊抑制に起因する局部腐食抑制だけでなく、試験溶液中における酸化皮膜の再生との相乗効果が考えられる。それに加えて、試料中の水素濃度だけでなく、応力誘起マルテンサイト変態と水素との動的相互作用による水素の存在状態の変化も局部腐食の抑制に影響を及ぼしていることを示した。

本研究で得られた様々な結果から総合的に判断すると、高耐食性合金の水素吸収が引き起こす諸現象は、これまで多くの研究がなされてきた高強度鋼などのそれとは異なり、機械的性質の劣化挙動や腐食の抑制あるいは促進などにおいて特異性が高く、その機構の一部には結晶構造変化と水素との動的相互作用が大きな役割を果たしていることが明らかになった。

以上、本研究で得られた知見の多くは、種々の合金の寿命評価法や開発指針などに大きく役立つことが期待される。

#### 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 5 件)

Takehiro Shimada, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Improved fracture properties of Ni-Ti superelastic alloy under sustained tensile load in physiological saline solution containing hydrogen peroxide by hydrogen charging, Journal of Alloys and Compounds, vol. 752, (2018), pp. 1-7. 査読有.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.147

Ken'ichi Yokoyama, Tatsuki Hashimoto, Jun'ichi Sakai, First interactions between hydrogen and stress-induced reverse transformation of Ni-Ti superelastic alloy, Philosophical Magazine Letters, vol. 97, (2017), pp. 459-468. 査読有.

DOI: 10.1080/09500839.2017.1409912

Ken'ichi Yokoyama, Yuki Hirata, Jun'ichi Sakai, After-effects induced by interactions between hydrogen and the martensite transformation in Ni-Ti superelastic

alloy, Philosophical Magazine Letters, vol. 97, (2017), pp. 350-358. 査読有.  
DOI: 10.1080/09500839.2017.1363423

Ken'ichi Yokoyama, Yuki Hirata, Toshiaki Inaba, Kenichiro Mutoh, Jun'ichi Sakai, Strong interactions between hydrogen in solid solution and stress-induced martensite transformation of Ni-Ti superelastic alloy, Philosophical Magazine Letters, vol. 97, (2017), pp. 11-18. 査読有.  
DOI: 10.1080/09500839.2016.1262561

Shigekazu Nishimoto, Ken'ichi Yokoyama, Toshiaki Inaba, Kenichiro Mutoh, Jun'ichi Sakai, Effects of temperature, phase, elastic deformation and transformation on inhibition of localized corrosion of hydrogen-charged Ni-Ti superelastic alloy in NaCl solution, Journal of Alloys and Compounds, vol.682, (2016), pp. 22-28. 査読有.  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.264

[学会発表](計 12 件)

二町啓亮、横山賢一、SUS316L ステンレス鋼の水素脆化挙動 - 加工誘起マルテンサイト変態と水素との相互作用によって導入された欠陥の影響 -、日本金属学会、2018年3月21日、千葉工業大学

横山賢一、TiNi 超弾性合金の生体環境における腐食と水素脆化、形状記憶合金協会、2017年11月17日、島根県民会館

島田健弘、横山賢一、TiNi 超弾性合金における水素の存在状態と劣化特性、形状記憶合金協会、2017年11月16日、島根県民会館

島田健弘、横山賢一、酒井潤一、水素と応力誘起変態との相互作用によって導入された欠陥による Ni-Ti 超弾性合金の脆化、日本金属学会、2017年9月7日、北海道大学

島田健弘、横山賢一、酒井潤一、微量水素添加した Ni-Ti 超弾性合金の過酸化水素含有生理食塩水中における腐食破壊抑制、日本金属学会、2017年3月16日、首都大学東京

中村仁美、横山賢一、酒井潤一、SUS316L ステンレス鋼の水素脆化挙動 - 加工誘起

マルテンサイト変態と水素との相互作用に及ぼすオーステナイト安定性の影響 -、日本金属学会、2016年9月23日、大阪大学

島田健弘、横山賢一、稲葉年昭、酒井潤一、Ni-Ti 超弾性合金の塑性変形に及ぼす水素の影響、日本金属学会、2016年9月23日、大阪大学

中田昂志、横山賢一、酒井潤一、水素チャージした純 Ta の時効による水素脆化促進、日本金属学会、2016年3月24日、東京理科大学

横山賢一、岡田桃子、酒井潤一、純 Ti の水中摩耗による水素吸収、日本金属学会、2016年3月24日、東京理科大学

永友洸希、横山賢一、酒井潤一、水素化物の析出形態制御による純 Ti の室温クリープ特性の改善、日本金属学会、2015年9月17日、九州大学

橋本樹、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、Ni-Ti 超弾性合金における応力誘起逆変態と水素との相互作用、日本金属学会、2015年9月17日、九州大学

中村仁美、横山賢一、酒井潤一、SUS304 ステンレス鋼のひずみ誘起マルテンサイト変態と水素との相互作用 - 粒界破面に及ぼすひずみ速度の影響 -、日本金属学会、2015年9月17日、九州大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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