

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04780

研究課題名(和文)水素と相変態との動的相互作用が引き起こす諸現象と機構解明

研究課題名(英文)Elucidation of phenomena and mechanisms caused by the dynamic interactions between hydrogen and phase transformation

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、実用化されている金属材料において、吸収した水素と相変態との動的な相互作用が引き起こす種々の特異な材料工学的現象を新たに見出すことに成功した。また、その機構について、相変態との相互作用による水素の存在状態変化の分析や変形組織の結晶学的解析などの複合的な観点から明らかにした。本研究で得られたいくつかの知見は、相変態を有する金属材料だけでなく、一般的な金属材料の水素脆化機構にも適用可能と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の社会的意義の一つとして、現在、社会的問題となっている金属材料の老朽化の原因の一つになり得る水素脆化に関する諸現象とその機構のいくつかが明らかになったことが挙げられる。また、そのことにより、実用的な水素脆化対策の指針の一つを示すことも可能になった。学術的意義としては、水素脆化の主な原因と機構の一端を見出したことで、安全性と信頼性および耐久性のさらなる向上を目指した金属材料開発のための基礎的な学術的知見の構築に大いに役立ったことが挙げられる。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that the dynamic interactions between absorbed hydrogen and phase transformation result in various unique material engineering phenomena in practical metallic materials. The mechanisms of these phenomena are clarified from multiple viewpoints, such as analysis of the change in the hydrogen state due to the interaction with the phase transformation and crystallographic analysis of the deformation structure. The findings are applicable not only to metallic materials with phase transformation but also to hydrogen embrittlement mechanisms in common metallic materials.

研究分野：材料工学

キーワード：腐食防食 水素脆性 マルテンサイト変態 破壊 生体材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属材料の老朽化の原因の一つとしての水素脆化、水素エネルギー社会実現に向けてのインフラ用構造材料としての水素脆化、自動車用薄鋼板の超高強度化に伴う水素脆化などの懸念の高まりにより、様々な分野において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となっている。水素脆化問題への取り組みは、超高強度鋼に関するものが最も進んでいる。最近の研究のトピックスの一つとして、鉄鋼材料中の水素と塑性変形との動的相互作用による材質劣化機構が挙げられる。特に、水素そのものの影響だけでなく、水素と塑性変形との相互作用によって誘起された欠陥の役割に注目が集まっている。一方、我々は、高耐食性合金において材料強度学および電気化学などの複合的な観点から、生体内における水素吸収による材質劣化挙動とその機構について、Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金の水素と応力誘起マルテンサイト変態あるいは逆変態との動的相互作用に起因した(これまでの理論では説明できない)種々の特異な現象について見出してきた。直近においては、Ni-Ti 超弾性合金だけでなく、準安定オーステナイト系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動的相互作用が、本来起こるはずのない条件下で脆化や粒界破壊を引き起こすなど特異な現象を見出し、新たな脆化機構モデルの構築に取り組んでいる。また、耐食性に及ぼす相互作用の影響について特筆すべきは、脆化しない程度の極微量の水素を添加すると、Ni-Ti 超弾性合金の局部腐食が顕著に抑制されるが、相変態との相互作用によりその抑制効果が低下することである。さらなる耐食性向上のためには、相互作用が引き起こす諸現象の機構解明が急務となっている。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、使用環境から金属材料に吸収される水素が、マルテンサイト変態と動的相互作用することにより引き起こされる諸現象の特徴とその機構について材料強度学、電気化学、結晶構造学などの複合的な観点および手法から解明し、水素脆化の問題克服のための材料開発指針の一つとすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、材料強度学、電気化学、結晶構造学的観点に関連させながら、材料工学的実験(引張試験、内部摩擦試験、昇温放出水素分析、熱分析、電気化学的測定、X線回折、電子顕微鏡観察など)により実施した。特に、我々がこれまでに培った水素の存在状態を変化させる電気化学的水素添加法によって水素添加した材料の水素と相変態との相互作用への影響や相互作用による材料損傷過程の検討などを実施した。対象とする材料は、主に、Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金、準安定オーステナイト系ステンレス鋼などマルテンサイト変態を有する金属材料だけでなく、そこから得られる知見を一般化するため高強度鋼など使用実績の高い実用材料とした。

### 4. 研究成果

#### (1) Ni-Ti 超弾性合金における水素と相変態との動的相互作用が引き起こす諸現象とその機構

Ni-Ti 超弾性合金において、顕著な脆化を引き起こさない程度の量の水素を添加した場合、応力誘起マルテンサイト変態と比較すると、熱誘起マルテンサイト変態は、より少ない水素量であっても、変態抑制が熱分析により検出できることを見出した。水素添加量が少ない場合、応力誘起変態と水素との一回の相互作用の影響は、引張挙動には現れにくい、繰り返し相互作用させることで変態中に脆性破壊することが明らかになった。これは、水素量が少ない場合、水素と相変態との動的相互作用により微視的欠陥が形成されるものの、脆化を引き起こすほどではなく、繰り返し相互作用によって欠陥が蓄積されることによる欠陥の損傷化が主原因と考えられる。このことは、高倍率の脆性破面観察において、損傷蓄積の影響と考えられるユニークな破面形態の特徴が確認されたことから支持される。

先に我々は、応力誘起マルテンサイト変態と水素との最初の動的相互作用が及ぼす劣化への影響が最も大きいことを種々の実験結果から示唆していたが、本研究課題で初めて行った内部摩擦測定からも、このことを支持する結果を得ることができた。さらに、内部摩擦の変化挙動から、マルテンサイト変態と水素との繰り返し動的相互作用による欠陥あるいは損傷の形成と蓄積を示唆することもできた。繰り返し動的相互作用後に室温時効を施すと、内部摩擦が顕著に減少することから、動的相互作用により、固溶水素が欠陥にトラップされた水素などに状態変化するが、時効中に再び存在状態が変化することで、欠陥の状態や分布などに影響を及ぼすことで劣化挙動を変化させることを示唆した。一方、熱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欠陥生成促進も確認されたが、応力誘起変態マルテンサイト変態と水素との動的相互作用によるそれよりも小さいことが示唆された。

動的相互作用に及ぼす温度の影響として、25℃での水素と応力誘起マルテンサイト変態との繰り返し動的相互作用が及ぼす脆化への影響と比較すると、60℃や100℃で繰り返し相互作用が

及ぼす脆化への影響は、高温での顕著な水素拡散により、相互作用で形成される欠陥や損傷にトラップされる水素が増加することで脆化への影響が小さくなる場合があることが示された。また、相互作用後に時効すると、時効温度によって水素の存在状態の変化挙動が異なり、機械的性質に及ぼす影響が変化することも見出した。

Ni-Ti 超弾性合金において、水素と相変態との動的相互作用が引き起こす現象には、特異なものもあるが、その機構には他の合金と共通する点も多くあることが示唆された。

## (2) ステンレス鋼における水素と相変態との動的相互作用が引き起こす諸現象とその機構

電気化学的水素チャージ法の改良により水素添加した準安定オーステナイト系ステンレス鋼において、室温付近で昇温放出されることなどから固溶状態にあると考えられる水素が、ひずみ誘起マルテンサイト変態を顕著に抑制することで欠陥の生成を助長し、後の塑性変形と水素との相互作用にまで影響を及ぼし損傷となることで脆化を引き起こしていることを示した。これらの脆化は、局所的に粒界破壊を伴う特徴を有していた。脱水素後は、延性がほとんど回復することなどから、水素と欠陥とが共存することで損傷として働くことが示唆された。この損傷はマルテンサイト相に関連したき裂発生の原因となることが考えられる。

電気化学的水素チャージ法の改良により室温付近で昇温放出される不安定な状態の水素が多くなると、その水素とひずみ誘起マルテンサイト変態との動的相互作用だけでなく、その前駆段階においても、欠陥あるいは損傷を顕著に形成し、その後の塑性変形と水素との動的相互作用に影響を及ぼし、脆化を促進することを明らかにした。特に、転位運動がしにくくなる低温度域における前駆段階の塑性変形においては、転位運動による水素の存在状態変化が小さくなり、後のひずみ誘起マルテンサイト変態を伴う変形挙動に及ぼす影響が顕著になると考えられる。

ひずみ誘起マルテンサイト変態しない安定オーステナイト系ステンレス鋼と準安定オーステナイト系ステンレス鋼とを比較することで、水素と塑性変形との動的相互作用が及ぼす脆化への影響よりも、水素と相変態との動的相互作用が及ぼすその方が大きくなることを実証した。極低温度域の塑性変形では、バンド状組織の導入に伴う変形と水素との相互作用が主であるが、低温度域の塑性変形では、転位運動との相互作用とバンド状組織の導入を伴う塑性変形との相互作用の相乗効果によって脆化が顕著になると考えられる。

ステンレス鋼におけるこれらの知見を得るためには、室温付近の温度域で昇温放出される不安定な存在状態にある水素を多く添加することで、相変態や塑性変形などと顕著に相互作用させることが重要であることがわかった。

以上、本研究で得られた多くの成果は、水素と相変態との動的な相互作用が引き起こす様々な特異な現象を新たに見出し、その機構解明に大きく貢献するものである。これらの知見は、相変態を有しない一般的な合金や鉄鋼材料の水素脆化機構の解明にも寄与し、金属材料の老朽化の対策の指針の一つとなることが期待される。

### < 引用文献 >

Ken'ichi Yokoyama, Miho Tomita, Jun'ichi Sakai, *Acta Materialia*, vol.57, 2009, 1875-1885.

Ken'ichi Yokoyama, Yuki Hirata, Toshiaki Inaba, Kenichiro Mutoh, Jun'ichi Sakai, *Philosophical Magazine Letters*, vol.97, 2017, 11-18.

Ken'ichi Yokoyama, Yuki Hirata, Toshiaki Inaba, Kenichiro Mutoh, Jun'ichi Sakai, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, 2015, 365-372.

Shigekazu Nishimoto, Ken'ichi Yokoyama, Toshiaki Inaba, Kenichiro Mutoh, Jun'ichi Sakai, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 682, 2016, 22-28.

Yuma Yoshioka, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, *ISIJ International*, vol.55, 2015, 1772-1780.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nicho Keisuke, Yokoyama Ken'ichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Marked degradation of tensile properties induced by plastic deformation after interactions between strain-induced martensite transformation and hydrogen for type 316L stainless steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 1-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/met10070928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Naoya, Yokoyama Ken'ichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Countermeasure for corrosion and hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy in acidic fluoride solution by adding sodium bicarbonate and hydrogen peroxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Corrosion Engineering, Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/1478422X.2021.1886740	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Ni-Ti超弾性合金の水素と応力誘起変態との相互作用に及ぼす試験温度の影響 林亮佑, 横山賢一
2. 発表標題 林亮佑, 横山賢一
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 NaHCO <sub>3</sub> および H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加による酸性フッ化物水溶液中のNi-Ti 超弾性合金の腐食と水素吸収の抑制
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原佑衣, 横山賢一
2. 発表標題 SUS310Sステンレス鋼の極低温における塑性変形挙動変化による水素脆化
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中鉢海斗, 横山賢一
2. 発表標題 Ni-Ti超弾性合金の水中摩耗による水素吸収に及ぼす過酸化水素の影響
3. 学会等名 西日本腐蝕防蝕研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林亮佑, 横山賢一
2. 発表標題 Ni-Ti超弾性合金の水素脆化挙動 - 水素と応力誘起マルテンサイト変態との相互作用後の時効の影響 -
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小笠原佑衣, 横山賢一
2. 発表標題 SUS310Sステンレス鋼の低温度域における塑性変形と水素との相互作用による脆化促進
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二町啓亮, 横山賢一
2. 発表標題 低温領域のSUS316Lステンレス鋼の塑性変形に及ぼす水素の役割
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 水素と応力誘起マルテンサイト変態との相互作用によるNi-Ti超弾性合金の内部摩擦変化
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 NaHCO <sub>3</sub> 添加によるフッ化物水溶液中のTiNi超弾性合金の腐食と水素吸収の抑制
3. 学会等名 形状記憶合金協会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山賢一
2. 発表標題 歯列矯正用Ni-Ti超弾性合金線の口腔内における材質劣化とその対策
3. 学会等名 日本歯科理工学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 Ni-Ti超弾性合金の水素と熱誘起マルテンサイト変態との相互作用が内部摩擦に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中鉢海斗, 横山賢一
2. 発表標題 Ni-Ti超弾性合金の水中摩耗による水素吸収挙動
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 二町啓亮, 横山賢一
2. 発表標題 SUS316L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後の変形組織観察
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 Ni-Ti超弾性合金の熱誘起および応力誘起マルテンサイト変態に及ぼす水素濃度の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 TiNi超弾性合金の繰り返し応力誘起マルテンサイト変態の水素濃度感受性
3. 学会等名 形状記憶合金協会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二町啓亮, 横山賢一
2. 発表標題 SUS316Lステンレス鋼の水素脆化挙動 - マルテンサイト変態と塑性変形により導入される欠陥と損傷 -
3. 学会等名 西日本腐蝕防蝕研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口直也, 横山賢一
2. 発表標題 Ni-Ti超弾性合金の水素脆化感受性 - 応力誘起変態と水素との繰り返し相互作用と時効との相乗効果 -
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二町啓亮, 横山賢一
2. 発表標題 SUS316Lステンレス鋼の脆化に及ぼすマルテンサイト変態と水素との相互作用の影響変化
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	堀部 陽一  (Horibe Yoichi)  (80360048)	九州工業大学・大学院工学研究院・教授    (17104)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------