

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560686
 研究課題名(和文) トライボコロージョンに及ぼす不働態皮膜再生の影響

研究課題名(英文) Effect of passive film on tribocorrosion

研究代表者

秋山 英二 (AKIYAMA EIJI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主任研究員
 研究者番号：70231834

研究成果の概要(和文)：

腐食と摩耗が相互作用を及ぼす環境での保護性の皮膜(不働態皮膜)の再生の役割を調べるため、機械的に破壊したチタン表面の皮膜再生によって流れる電流を測定した。皮膜成長は電場によって支配されることが確認できた。また、高強度鋼に侵入する水素の挙動とそれが金属を脆くする役割を、大気腐食環境で腐食させたサンプルの引張試験によって破壊する応力を求めて評価し、これが妥当かつ簡便な評価法であることを確かめた。

研究成果の概要(英文)：

To clarify the influence of regeneration of passive film on the property of tribocorrosion, quick transient of repassivation current after mechanical breakdown of the surface of titanium was measured. It has been found that the growth of newly generated passive film is controlled by high field. Hydrogen embrittle property of high strength steels has been also investigated using a tensile test of samples corroded atmospherically, and it has been clarified that the evaluation method is simple, easy and appropriate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：腐食、トライボコロージョン、不働態皮膜、水素脆化

1. 研究開始当初の背景

摩耗環境下での金属材料の腐食(トライボコロージョン)は、機械的損傷である摩耗と腐食の相互作用により、それぞれ単体による損耗よりも激しい損耗を受ける。このトライボコロージョン特性には、機械的に破壊される不働態皮膜の再生挙動が重要な役割を果たしていると考えられる。不働態皮膜の再生挙動は、定電位分極下で皮膜を機械的に破壊

し、その後の再不働態化の電流遷移を高速でモニタリングすることにより明らかにすることが出来ると期待される。トライボコロージョンにおける皮膜の再生機構とそのトライボコロージョン特性に及ぼす影響を明らかにすることにより、機械の摺動部等や生体材料の信頼性向上に資すると考えられる。

また、近年、例えばTi系の歯科材料に見られる割れの発生は水素脆化に起因すると

考えられる破断様式を示すことが報告されているが、これは、使用環境が一種のトライボコロージョン環境であり、表面皮膜の損傷とそれによって活性化下地金属が曝されることにより侵入する水素が原因と考えられる。トライボコロージョン環境が水素脆化に及ぼす影響を解明することは、生体材料などの信頼性を確保する上で重要であるが、水素脆化のメカニズムは、その比較的長い研究の歴史にもかかわらず定説が定まっておらず、また、その評価手法にも標準化された方法が無い状況である。今日、更に強度の高い材料が求められている中で水素脆化特性の改善は大きな課題の1つである。

2. 研究の目的

- (1) トライボコロージョン特性に及ぼす再不働態化の影響を明らかにするために、金属試料の定電位分極環境で高速インデンテーションし、表面の皮膜を機械的に破壊して、それに伴って起こる高速で遷移する電流のモニタリングを行う。これにより、皮膜の再生機構とその特性を明らかにする。
- (2) また、水素脆化に及ぼすトライボコロージョンの影響を検討するための前段階として、一般に水素脆化が問題とされているマルテンサイト高強度鋼を対象として用いて、水素がその機械的特性に及ぼす影響と、環境からの水素侵入挙動の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) ダイヤモンド圧子を取り付けたピエゾアクチュエータとその電源と関数発生器、ポテンショスタット、およびポテンショスタットで測定された電流を高速で記録するデータロガーを組み合わせ、金属表面のインデンテーションによる機械的破壊と、それに伴う電流遷移を高速で測定・記録するシステムを構築した。このシステムではLabVIEWを用いたプログラムにより制御・記録を行った。

このシステムを用いて、酢酸-酢酸ナトリウム環境溶液中で定電位分極した純Ti試料の表面の皮膜の機械的破壊と、再不働態化による電流遷移の測定を行った。

- (2) また、大気腐食を模擬した促進試験であるサイクル腐食試験および大気暴露試験に供した、高強度鋼の環状切欠き丸棒試験片の低ひずみ速度引張試験(SSRT)を行い、水素濃度による切欠強度の低下を評価した。試験片内の水素濃度は水素昇温分析法によって求めた。サイクル腐食試験は、乾、湿、および塩水噴霧からなる1サイクル(8h)を繰り返した。さらに、サイクル腐食試験環境下で純鉄の電気化学的水素透過試験を行い、水素透過電流の時間変化を測定した。

4. 研究成果

(1) 金属表面の機械的破壊後の再不働態化挙動

上記のインデンテーターを用いて酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中で定電位分極した純Ti表面を機械的に破壊し、その電位での再不働態化の電流を測定した結果、図1に示すように、電流密度は皮膜破壊に伴って急激な上昇を見せた後に、数msオーダーでほぼ不働態保持電流密度に相当するバックグラウンドの電流レベルまで低下した。

図1のプロットを両対数に書き直したものが図2である。水素透過電流の減少は、インデンテーション後の約0.1msからその傾き($d \log i / (d \log t)$)が-1の直線関係となっている。

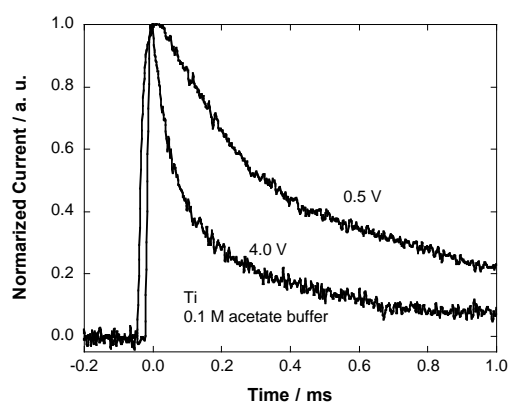


図1 Tiの再不働態化による電流遷移

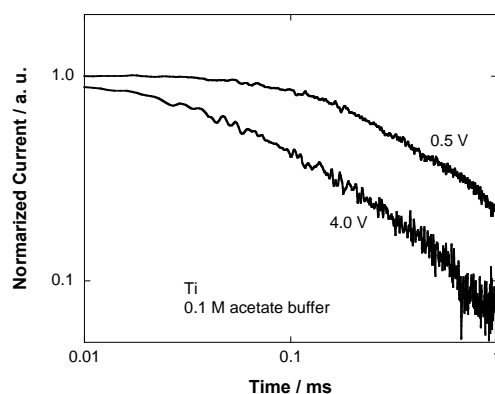


図2 Tiの再不働態化による電流遷移の両対数プロット

このことから、表面破壊後の不働態皮膜の成長のキネティクスが、皮膜にかかる電場によって支配される高電場モデルに対応していることが確かめられた。

この不働態皮膜の再生に要する時間が短い程、機械的破壊後の溶解量は少ないと考えられるため、耐トライボコロージョン特性に

優れると考えられる。不動態皮膜を破壊する実験に関しては、これまでギロチン電極法やスクラッチング、あるいは粒子衝突などが用いられて来たが、本手法により任意の位置での表面破壊や破壊の力の制御が可能となり、また、通常の低速のインデンテーションに比較し速い皮膜破壊が可能であるため、局所の特性和インピンジメントを模擬した測定が可能となると期待できる。

(2) 高強度鋼の水素脆化

大気腐食を模擬したサイクル腐食試験で腐食させた環状切欠き丸棒試験片の低ひずみ速度引張試験によって測定された切欠き引張強度の変化を図3に示す。図中のB15は引張強度 1500MPa 級の SCM435 鋼、B13 は 1300MPa の SCM435 鋼、B13 は 1300MPa のボロン鋼 (F10T クラスのボルト用) である。また、NIMS17 は NIMS で開発された 1760MPa プロトタイプの超高強度鋼である。

サイクル腐食試験による切欠き引張強度は図3に示すとおり、腐食試験前には2000MPa程度であるが、腐食環境下の水素侵入によってA13を除く3鋼種で明らかな低下が見られた。特に、その低下はB15およびNIMS17で顕著であった。切欠き引張強度の低下の程度と、B15、B13、A13それぞれの鋼種で作製した直径 22mm の建築用高強度ボルトを屋外で約 10 年の長期暴露し、破断率を求めた結果は、良く対応した。したがって、このサイクル腐食試験後の CCT は高強度鋼の水素脆化特性の妥当な評価方法であると言える。

つくばおよび銚子の2カ所で実暴露した試験片の切欠き強度の低下を SSRT により求めた結果、B15およびNIMS17ではサイクル腐食試験の場合と同様に明らかな切欠き強度の低下が見られた。このことから、促進試験であるサイクル腐食試験と比較して腐食性の低い暴露条件でも、長期継続することによって、それら鋼種の水素脆化による破壊に十分な水素が供給されることが確かめられた。

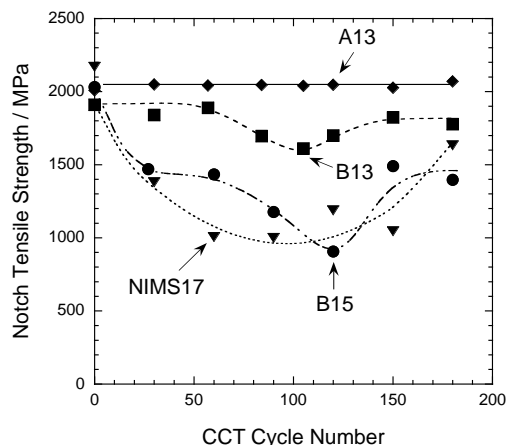


図3 サイクル腐食試験後の低ひずみ速度引張試験による切欠き引張強度と腐食サイクル繰り返し数の関係

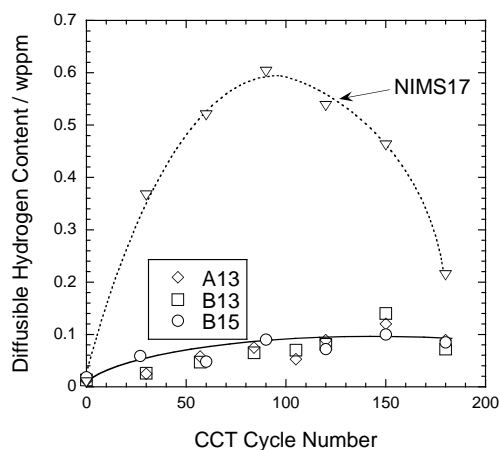


図4 サイクル腐食試験による水素濃度の変化

図4は上記のサイクル腐食試験によって試験片内に取り込まれた水素濃度の変化である。試験片中の水素濃度は、水素昇温分析によって求めた。B15、B13およびA13については腐食サイクル数の増加とともに水素濃度の増加が見られるが、サイクル数増加により約 0.1 重量 ppm 程度で一定となる。一方、NIMS17 の場合には著しい水素濃度の増加が見られた。これは NIMS17 に含まれる微細な水素トラップの影響によると思われる。

水素トラップは、侵入水素をトラップすることにより破壊に寄与する水素を無害化すると期待される場合もある。しかし、本実験では NIMS17 への水素侵入量が多いこと、また、切欠き引張強度は減少していることから、大気腐食環境においては、水素トラップがある分、水素侵入量が増え、耐水素脆化特性の改善の効果がほとんど無いであろうことが

うかがわれた。

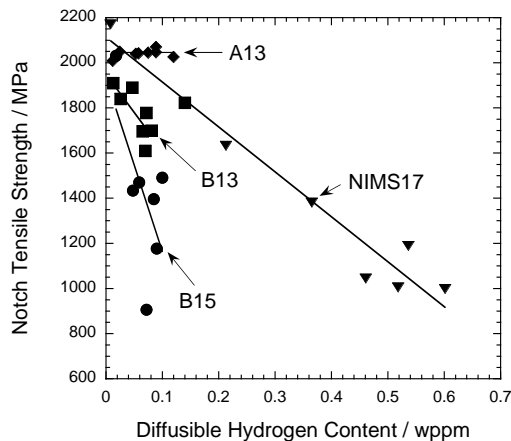


図5 サイクル腐食試験による水素濃度と切欠き引張強度の関係

水素脆化感受性は、高強度鋼の強度レベルとともに増加する傾向がある。しかし、NIMS17では1760MPaと過剰に高い強度の割には、1500MPaのB15と同様の切欠き強度の低下を示していることから、ある程度の耐遅れ破壊特性の改善が見られると言える。しかしながら、この鋼種で作製したボルトを暴露試験した場合にはB15と同程度の割合で破断が見られると予想される。

サイクル腐食試験による水素濃度と切欠き強度の関係をまとめると図5のようになり、A13以外の鋼種では腐食による侵入水素濃度の増加と切欠き強度の低下が対応している。この試験方法により、環境からの水素侵入特性と、それが強度低下に及ぼす直接の効果が簡便に評価できた。

なお、図3のB15およびB13では、水素濃度が低下していないにもかかわらず後半に切欠き強度の回復が見られる。これは切欠き部の腐食による応力集中係数の低下が原因となっていると考えられる。NIMS17の場合には、この応力集中の低下に加えて、水素濃度が低下していることも切欠き強度回復の原因であると考えられる。

大気腐食による水素侵入挙動を理解するために、電気化学的水素透過試験を用いてサイクル腐食試験条件下で水素透過電流の測定を行った結果を図6に示す。ここでは0.5mmの純鉄のシートを用いている。水素透過電流が大きい程、水素の侵入が活発であることを示している。水素の侵入は、サイクル腐食試験の1サイクル中の乾、湿、塩水噴霧の条件の変化に伴う短期的な変化を伴いながら、腐食サイクルの繰返しにともなって上昇する傾向を見せた。

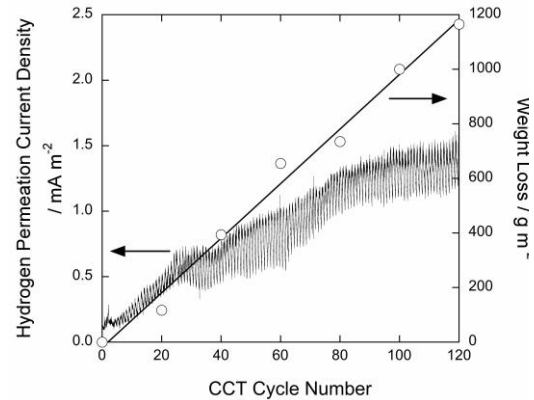


図6 サイクル腐食試験による水素透過電流密度の変化

同じく図6に示すように、腐食減量は腐食サイクルの繰返しによってほぼ直線的に増加していることから、このサイクル腐食試験環境下では腐食速度はほぼ一定と考えられる。したがって、水素侵入の促進は腐食速度に依存したものではない。表面に生成した錆層のpHをW/WO₃プローブの電位測定から求めた結果、錆内層の方がpHが低く、また、腐食サイクルの繰返しによって低下する傾向が見られた。このことから、この水素侵入の促進には、錆内層のpHの低下によってより水素発生反応が起こり易くなることが原因となっていると考えられる。

以上の様に、高強度鋼を対象とした試験から、水素脆化に及ぼす腐食に伴う水素侵入の影響が確かめられ、また、サイクル腐食試験とSSRTを組み合わせた評価によって、種々の鋼種の水素脆化感受性を評価しうることが分かった。

水素脆化感受性の評価法はこれまで確立されておらず、鋼中の水素の役割についても諸説あるうえ、環境からの水素侵入挙動を含む水素脆化による破壊発生の全体的メカニズムについては明らかにされていない。本研究で得られた評価法および水素侵入の促進過程や水素トラップに関する知見は、現在求められているISO等標準的な評価手法の策定のための重要な知見として資することが出来ると考える。

トライボコロージョン環境下では、摩耗による表面の機械的な破壊により、活性の高い金属表面が露出するために、これが水素侵入を促進することが予想され、トライボコロージョンの時間と水素侵入量の関係や、電気化学的水素透過試験とトライボコロージョン試験を組み合わせた水素侵入モニタリングには興味を持たれるが、今後の課題として残された。

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 4 件)

- ① E. Akiyama, K. Matsukado, S. Li, K. Tsuzaki, Constant-load delayed fracture test of atmospherically corroded high strength steels Applied Surface Science, 査読有, 257 (2011) 8725-8281.
- ② E. Akiyama, S. Li, T. Shinohara, Z. Zhang, K. Tsuzaki, Hydrogen entry into Fe and high strength steels under simulated atmospheric corrosion, Electrochimica Acta, 査読有, 56 (2011) 1799-1805.
- ③ S. Li, E. Akiyama, N. Uno, K. Hirai, K. Tsuzaki, B. Zhang, Evaluation of delayed fracture property of outdoor-exposed high strength AISI 4135 steels, Corros. Sci., 査読有, 52 (2010) 3198-3204.
- ④ S. Li, E. Akiyama, Y. Kimura, K. Tsuzaki, N. Uno, B. Zhang, Hydrogen embrittlement property of a 1700 MPa class ultra-high strength tempered martensitic steel, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有, 11 (2010) 025005.

[学会発表] (計 8 件)

- ① E. Akiyama, S. Li, Y. Kimura, K. Tsuzaki, N. Uno, Delayed fracture property of 1700-MPa-Class ultrahigh strength steel, ICAS2010, 2010/11/11, Guilin, China.
- ② 秋山英二, 李松杰, 篠原正, 津崎兼彰, 大気腐食環境を模擬したサイクル腐食試験下での鉄への水素侵入特性, 材料と環境討論会 (腐食防食協会), 2010/10/21, 沖縄県那覇市
- ③ 秋山英二, 李松杰, 篠原正, 張作貴, 津崎兼彰, 大気腐食環境下の水素侵入と遅れ破壊, 日本鉄鋼協会 第 160 回秋季講演大会, 2010/9/26, 北海道札幌市
- ④ E. Akiyama, S. Li, Z. Zhang, Y. Kimura, M. Wang, K. Tsuzaki, Hydrogen embrittlement of high strength steels under atmospheric corrosion, E-MRS, 2010/9/16, Warsaw, Poland
- ⑤ 秋山英二, 李松杰, 篠原正, 張作貴, 津崎兼彰, 大気腐食による水素侵入と高強度鋼の遅れ破壊特性, 材料と環境2010, 2010/5/13, 東京早稲田大
- ⑥ E. Akiyama, S. Li, T. Shinohara, Z. Zhang, K. Tsuzaki, Evaluation of Hydrogen Embrittlement Property of High Strength Steels, 8th Spring Meeting of the Int. Society of Electrochemistry, 2010/5/5, Columbus, Ohio, USA.

- ⑦ E. Akiyama, Z. Zuogui, K. Mastukado, S. Li, B. Zhang, K. Tsuzaki, Evaluation of susceptibility of high strength steels to hydrogen embrittlement in consideration of atmospheric corrosion, 15th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, 2009/10/20, Manila, Philippines
- ⑧ 秋山英二, 李松杰, 張作貴, 松門克浩, 王毛球, 津崎兼彰, 高強度鋼の遅れ破壊特性評価法, 日本鉄鋼協会第158回秋季講演大会, 2009/9/16, 京都大学, 京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 英二 (AKIYAMA EIJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主任研究員

研究者番号: 70231834

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし