

平成 23 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760473

研究課題名 (和文) 相変態を伴う水素脆性の特徴と機構解明

研究課題名 (英文) Characterization and elucidation of mechanism of hydrogen embrittlement accompanied with 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

研究成果の概要 (和文)：本研究では、相変態過程と水素との動的相互作用を考慮することにより、実用合金における水素脆性の特徴と機構について数々の重要な知見を見出し、これを解明した。得られた知見は、相変態しない合金における水素脆性の機構解明にも貢献し、安全性・信頼性のさらなる向上のための材料評価法やデバイスのメンテナンス法、あるいは新しい合金開発のための基本的な指針の一つとなり得ることが期待される。

研究成果の概要 (英文)：In the present study, characterization and mechanism of hydrogen embrittlement accompanied with phase transformation have been elucidated by considering interaction between dynamic process of phase transformation and hydrogen. The several results can be applied to elucidate the hydrogen embrittlement of practical alloys without phase transformation. In addition, the present findings will become the basic guide for the materials development and the improvement of materials reliability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：水素脆性、相変態、金属物性、生体材料、環境材料

1. 研究開始当初の背景

我々は、生体・口腔内環境において、Ti 合金及び Ni-Ti 超弾性合金が水素脆性し得ることを世界に先駆けて報告している。その後、Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金において応力誘起マルテンサイト相 (B19') が存在すると、

水素吸収量が増加すること、合金中の水素拡散距離が長くなること、材質劣化が促進されることなども見出している。また、生体環境を模擬した定荷重試験において、マルテンサイト相が存在すると耐食性が低下し、生体内で破断する原因の一つとなることも電気化学的手法や表面解析などから明らかにして

いる。さらに特筆すべきは、これまでの静的試験における数々の知見は、マルテンサイト相の存在だけでなく、動的な相変態過程が水素脆性に大きく関与することを強く示唆し、それを実証することができれば、水素脆性機構の本質を解明するための新たな手がかりとなり得ることである。

相変態を伴う水素脆性は、例えば水素エネルギーシステム用の材料であるステンレス鋼や Nb 合金などでも大きな問題となりつつある。ステンレス鋼の水素脆性は、近年再び活発化し始めてきた重要かつ困難な課題であるが、研究のさらなる進展のために新たな視点から見直す必要があると考えられる。ステンレス鋼や鉄鋼（例えば TRIP 鋼）などは、不可逆的なマルテンサイト変態で塑性ひずみを伴う。それに対して、形状記憶・超弾性合金の場合、相変態は可逆的で相変態に伴う塑性ひずみもほとんどないため純粋に相変態の影響が調べられる。さらに、Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金では、水素化物の生成と分解がある。このことは水素の存在状態の違いが相変態にどう影響するかを調べるには好適で、水素脆性の特徴と機構にどのように関与してくるのか非常に興味深い。Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金とステンレス鋼や他の合金とを、同じ脆性機構で議論することには慎重を要するが、共通点も多いはずで、お互いを比較検討することにより新しい発見があり、水素脆性の本質の理解にも大きく貢献すると考えられる。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ本研究の目的は、相変態を伴う合金の水素脆性の特徴と機構について新たな知見を見出し、それを解明することとした。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す。

3. 研究の方法

本研究では、相変態が及ぼす水素吸収挙動と吸収水素が相変態に及ぼす影響を調べ、そして合金の違いによる水素脆性の特徴と機構の相違点、共通点を検討した。試料は主に Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金を用いたが、相変態を有する準安定オーステナイト系ステンレス鋼や比較材料として相変態しない実用 Ti 合金なども対象とした。

動的な相変態過程が水素吸収挙動に及ぼす影響を明らかにするために、万能試験機などを用いて応力誘起変態させながら水素添加し、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。水素吸収する環境条件の違いで、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。合金の違いによる水素脆性に及ぼす影響についても調査した。

4. 研究成果

(1) Ni-Ti 超弾性合金の水素脆性に及ぼす応力誘起マルテンサイト変態の役割について以下の知見を得ることができた。

①引張試験機を用いて応力誘起マルテンサイト変態と逆変態を交互に繰返しながら、カソード電解チャージ法により水素を添加し、水素吸収量や昇温水素放出挙動を調べた結果、母相とマルテンサイト相を交互に繰り返す動的な相変態下で水素添加すると、マルテンサイト相そのものに水素添加するよりも、水素吸収が著しく促進することが明らかになった。このことは、Ni-Ti 合金は相変態を繰り返す環境下で使用されることがほとんどであるため、従来の静的な負荷下における評価だけでは不十分であることを意味している。

②昇温水素放出分析から、相変態に密接に関与する水素は低温域で昇温放出される水素であることが特定された。この水素は室温でしばらく放置することで試料内外へ拡散する性質を有していることを明らかにした。

③相変態はほぼ可逆的な過程であるが、水素と相変態の相互作用は不可逆な過程であることが示唆された点は注目すべきである。これは、マルテンサイト変態に伴って新たに生成する転位に水素が強くトラップされたため、逆変態で水素が元の存在状態に戻れなかったためと考えられる。またこのことは、マルテンサイト変態に及ぼす水素の影響は変態応力の低下となって現れることに対して、逆変態に及ぼす水素の影響はほとんど見られないことから支持される。したがって、相変態させながら水素添加した場合、水素吸収が促進され試料表面の水素濃度が極めて高いにもかかわらずマルテンサイト変態に関連して破断しないのは、一回の変態に関与する水素が少ないためと考えられる。

(2) Ni-Ti 超弾性合金及び比較対象材料として相変態しない純 Ti や $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金の水素脆性について、水素添加条件（溶液の種類や温度）などの環境因子の観点から研究を進め以下の知見を得た。

①Ni-Ti 超弾性合金を塩化ナトリウム水溶液

とフッ化ナトリウム水溶液中とで陰極電解水素チャージした場合を比較すると、水素吸収量が同じであっても昇温水素放出挙動は必ずしも一致しなかった。さらに、合金の表面改質の手法として用いられる塩酸や硫酸溶液に自然浸漬させることで水素添加した場合と比較すると、昇温水素放出挙動は大きく異なった。これはNi-Ti超弾性合金中の水素の存在状態は、水素濃度が同じであっても水素添加する際の環境因子の違いによって変化し、応力誘起マルテンサイト変態挙動に影響を与えることを示唆している。

②過酸化水素含有フッ化ナトリウム水溶液中では、水素発生反応よりも過酸化水素の還元反応が支配的となり、Ni-Ti超弾性合金の水素吸収が抑制されることが明らかになった。しかしながら、水素吸収が抑制されるにもかかわらずマルテンサイト変態応力以上の負荷応力下では腐食に関連して破断した。この場合、水素吸収抑制に伴って破壊機構が変化したことと、過酸化水素濃度によっては破断時間が長くなったことも注目すべきである。また、フッ化ナトリウム水溶液中における過酸化水素添加は水素脆性を抑制するインヒビターとして利用できる可能性が示唆されたことも特筆すべきであり、今後の臨床応用などが期待される。

③水素添加条件が昇温水素放出挙動に及ぼす影響は、Ni-Ti超弾性合金の場合と同じように、相変態しない純Tiでも確認された。しかしながら、 $\alpha + \beta$ 型Ti合金ではほとんど確認されなかった。水素添加条件が与える水素存在状態への影響は合金により差があると考えられる。動的なマルテンサイト変態は水素の存在状態に強く関与するため、水素の存在状態が水素添加条件に影響を受けやすい合金を明らかにする必要がある。

(3) Ni-Ti超弾性合金や準安定オーステナイト鋼の応力誘起マルテンサイト変態に伴う水素脆性に関して、トレーニング処理の影響や時効の影響などの観点から研究を進め、以下の知見を得た。

①Ni-Ti超弾性合金をトレーニング処理し水素添加した場合は、応力誘起マルテンサイト変態⇄逆変態の繰り返しによる破断までの時間が長くなることが明らかになった。このことから、トレーニング処理をせずに水素添加しマルテンサイト変態させると、母相の欠陥に弱くトラップされている比較的不安定な状態の水素が、変態に伴い新たに生成される転位と相互作用したり、マルテンサイト相のトラップサイトへ移動したりすることで脆化に寄与することが示唆された。一方、

トレーニング処理により予め転位を生成させておくと、そこに水素が優先的に強くトラップされることで安定化し、マルテンサイト変態への水素の関与が小さくなることが示された。

②準安定オーステナイト系ステンレス鋼では、水素添加後に室温時効した試料と応力誘起マルテンサイト変態させ室温時効した試料の破断ひずみは、水素添加しない試料のそれとほぼ同程度まで回復した。しかしながら、応力誘起マルテンサイト変態させ室温時効した試料は、破面の脆化領域の回復が少なかった。また、マルテンサイト変態させた試料では室温時効により放出される水素量が少なくなった。この結果は、塑性変形による影響が無視できないものの、準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性においても応力誘起マルテンサイト変態が果たす役割が大きいことを示唆している。

(4) 上記の成果は、相変態に伴う水素脆性の機構に関して新しい概念を示した世界的にも新規なものであり、インパクトも高く、国際誌にも掲載されている。したがって、今後の水素脆性の研究発展に大きく寄与するものであるといえる。また、本研究によって得られた数々の重要な知見は、相変態しない合金における水素脆性の機構解明にも貢献し、安全性・信頼性のさらなる向上のための材料評価法やデバイスのメンテナンス法の在り方にも影響し、さらには新しい合金開発のための基本的な指針の一つとなり得ることが期待される。

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6件)

- ① 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, in press. 査読有
- ② Akira Nagaoka, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Evaluation of hydrogen absorption behavior during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti superelastic alloys, Corrosion Science, vol. 52, (2010), pp. 1130-1138. 査読有

- ③ Asahi Ota, Yushin Yazaki, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Hydrogen absorption and thermal desorption behavior of Ni-Ti superelastic alloy immersed in neutral NaCl and NaF solutions under applied potential, *Materials Transactions*, vol. 50, (2009), pp. 1843-1849. 査読有
- ④ Atsushi Fujita, Toshio Ogawa, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Relationship between hydrogen absorption and corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in acidic fluoride solutions, *Materials Transactions*, vol. 50, (2009), pp. 1183-1189. 査読有
- ⑤ Ken'ichi Yokoyama, Tokunori Kanemura, Jun'ichi Sakai, Improvement in fracture properties of Ni-Ti superelastic alloy in physiological saline solution containing hydrogen peroxide by surface modification, *Materials Science and Engineering A*, vol. 513-514, (2009), pp. 267-275. 査読有
- ⑥ Ken'ichi Yokoyama, Miho Tomita, Jun'ichi Sakai, Hydrogen embrittlement behavior induced by dynamic martensite transformation of Ni-Ti superelastic alloy, *Acta Materialia*, vol. 57, (2009), pp. 1875-1885. 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 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
- ② 村田祐介、横山賢一、酒井潤一、 β -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
- ③ 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
- ④ 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、日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築」シンポジウム、2010年9月25日、北海道大学
- ⑤ 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
- ⑥ 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
- ⑦ 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
- ⑧ 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H₂O₂濃度の影響、日本金属学会、2009年9月16日、京都大学
- ⑨ 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、日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築」シンポジウム、2009年9月16日、京都大学
- ⑩ 横山賢一、生体環境におけるNi-Ti超弾性合金の材質劣化、西日本腐蝕防蝕研究会、2009年6月18日、日本タングステン株式会社
- ⑪ 太田旭、矢崎侑振、横山賢一、酒井潤一、NaCl及びNaF水溶液中におけるNi-Ti超弾性合金の水素吸収挙動、日本金属学会、2009年3月30日、東京工業大学
- ⑫ 長岡彬、横山賢一、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の昇温水素放出挙動-水素添加法の組合せによる影響-、日本金属学会、2009年3月28日、東京工業大学
- ⑬ 横山賢一、富田美穂、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素脆性と応力誘起変態、日本金属学会、2008年9月23日、熊本大学

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

該当者無し ()
研究者番号 :

(3) 連携研究者
該当者無し ()
研究者番号 :