

助成番号 0814

塩水環境下における高耐食性合金の水素吸収挙動の定量評価

横山 賢一¹, 酒井 潤一²¹九州工業大学大学院工学研究院, ²早稲田大学理工学術院

概要 本研究では、塩水環境下における高耐食性合金の水素吸収挙動について、昇温放出水素分析や電気化学的測定などから系統的に調べ定量評価した。対象とした合金は、Ti 及び Ti 合金と同様の TiO₂ 皮膜により高耐食性を有する原子比ではほぼ 1 対 1 の Ni-Ti 超弾性合金とした。水素吸収挙動と電気化学的挙動の関係は、本合金に 25°C の中性の 0.9 mass% あるいは 3.5% NaCl 水溶液中で種々の定電位を 2 時間印加することで調べた。その結果、水素吸収する臨界電位は NaCl 濃度によらず -0.9 V_{SCE} であることがわかった。これは、Ni-Ti 超弾性合金は、工業用純 Ti や Ti 合金と比較すると水素吸収する臨界電位が貴に位置することを示している。-0.9 V_{SCE} より卑な電位域においては、印加する電位を卑にするほど水素吸収量は増加した。印加電位 -1.2 V_{SCE} における水素吸収量は、NaCl 濃度によらず 200 - 400 mass ppm であり、同じ条件下で比較すると本合金の水素吸収量は、Ti 及び Ti 合金よりも多いことが明らかになった。一方、印加電位 -1.5 V_{SCE} においては 0.9% に比べ 3.5% NaCl 水溶液の方が、数百 mass ppm 程度水素量が増加した。これはカソード分極曲線から推測される水素発生量の増加と一致する。昇温水素放出挙動は、水素吸収する環境条件で変化することがあるが、NaCl 濃度の影響はほとんど確認されなかった。このことから、合金中の水素の存在状態に及ぼす NaCl 濃度の影響は小さいと考えられる。本研究の結果、塩水環境中において Ni-Ti 超弾性合金は、Ti 及び Ti 合金よりも水素吸収量が多く水素脆化しやすいことが示された。

1. はじめに

塩水環境下において、多くの実用合金は腐食の影響を受ける。それは高耐食性合金であっても同様であり、腐食の影響を全く考慮しなくてよい実用性の高い合金というのはほとんど存在しない。したがって、塩水環境下における腐食挙動を把握し、腐食を抑制することは、設備の安全・信頼性確保と保全経費の大幅な削減に繋がるので、基礎研究の積み重ねが不可欠である。

高耐食性合金の一つに挙げられる Ti 及び Ti 合金は、塩水環境下においても高い耐食性を示すため、海水環境下や生体内において高い実績を有し、今後さらなる需要の増加が見込まれる。しかしながら近年我々は、インプラント材料として広く用いられている Ti 及び Ti 合金が、生体内で腐食に伴い水素吸収し脆化し得ることを報告した^[1,2]。この知見は、塩水環境下における高耐食性合金は、腐食だけでなく、水素脆化にも注意しなければならないこ

とを示唆している。

生体内に限らず、重要保安部材を構成する合金の破壊は重大事故を引き起こすため絶対に避けなければならない。塩水環境下における Ti 及び Ti 合金やステンレス鋼の腐食挙動に関しては、これまでに数々の研究がなされており、現在においても活発に研究がなされている。しかしながら、腐食の際、水素がどのようにあるいほどの程度吸収されていくかということについてはほとんどわかっていない。これは過去に、合金が吸収した水素を高い精度で分析する手法がほとんどなかったことに起因していると考えられる。しかし近年では、昇温水素放出分析法などの進歩により高い精度で水素量の測定が可能になっている^[3]。我々は、四重極質量分析器を用いた昇温水素放出分析法により、フッ化ナトリウム水溶液中における Ti 及び Ti 合金の電気化学的挙動と水素吸収挙動が必ずしも一致しないことや、合金表面の水素発生量の推定はともかくとし

て、水素吸収量は電気化学的挙動からの予想は特に困難であることを報告している^[4,5]。また、腐食量と水素吸収量は必ずしも一致しないので、現時点において合金の水素吸収挙動は、それぞれの環境下で個々に評価する必要があると考えられる。

原子比ではほぼ 1:1 の Ni-Ti 合金(厳密には B2 構造を有した金属間化合物)は、形状記憶あるいは超弾性というユニークな特性を示すだけでなく、優れた耐食性、機械的特性(延性、疲労特性、磨耗特性など)を持つことから工業用材料としてだけでなく生体・医療用材料としても広く用いられ、現在も様々な利用方法が検討されている。本合金の耐食性は、合金表面に生成する不働態酸化皮膜によって保たれていることが知られている。この不働態皮膜は Ti 及び Ti 合金と同様に、主に TiO_2 と考えられているが、これは Ni-Ti 超弾性合金の腐食挙動やメカニズムは Ti 及び Ti 合金に類似することが多いことから支持される。従来^[6] 及び我々の研究^[7] から、種々の環境下において Ni-Ti 超弾性合金の耐食性は、Ti 及び Ti 合金のそれに比べやや劣ることが知られている。すなわち、Ni-Ti 超弾性合金が水素吸収しない環境条件であれば、Ti 及び Ti 合金も水素吸収しない環境条件である可能性が非常に高いと考えられる。したがって、まず Ni-Ti 超弾性合金が水素吸収する環境条件を調べ、次に Ti 及び Ti 合金のそれを調べるのが効率的と考えられる。

そこで本研究では、塩水環境下における高耐食性合金、特に Ni-Ti 超弾性合金の水素吸収挙動を昇温水素放出分析から定量的に評価し、設備の安全設計・保全の指針として広く利用される基礎的なデータを構築することを目的とする。

2. 実験方法

試料は市販の直径 0.5 mm の Ni-Ti 超弾性合金線の表面を 600 番の SiC 研磨紙で仕上げたものを用いた。評価する環境は、主に生体内あるいは海水を模擬した中性の 0.9 mass% 及び 3.5 mass% NaCl 水溶液で、溶液温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。

カソード分極曲線は 200 ml の試験溶液中で大気開放下において少なくとも 3 回測定した。対極は白金電極、参照電極は飽和カロメル電極を用いた。試料を試験溶液に 10 分間浸漬後に掃引速度 20 mV/min で腐食電位から卑

な電位へ掃引した。

浸漬試験は、試料に大気開放下の試験溶液中で種々の一定の電位を 2 時間印加した後、水素吸収の有無を調べた。

浸漬後の試料は、水素の検出に四重極質量分析器を用いた昇温放出水素分析によって水素放出量を測定した。試料を室温放置することで拡散放出する水素の影響を無くすために、試料を浸漬溶液から取り出して分析開始するまでの時間を 30 分に統一した。昇温速度は 100°C/h で、室温から 600°C まで昇温して放出される水素を測定間隔 30 秒毎で測定した。水素放出量はピーク強度の積分値とした。浸漬試験中に吸収した水素量は、浸漬後の水素放出量から浸漬前の水素放出量(3 mass ppm)を除いたものと定義した。また、本研究の水素量は試料全体の平均値であるので、先に我々が報告^[8] したように、本合金に室温で 2 時間水素添加した場合、大部分の水素は試料表面付近に濃縮していることに注意すべきである。

試料表面の水素化物生成の有無は、溶液から取り出して 60 分後に X 線回折装置により調べた。ターゲットは Co、管電圧 40 kV、管電流 20 mA とした。

3. 実験結果

Fig. 1 は中性の 0.9% 及び 3.5% NaCl 水溶液中における Ni-Ti 超弾性合金のカソード分極曲線である。溶液濃度によらず、腐食電位はおおよそ $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$ であった。 -1.2

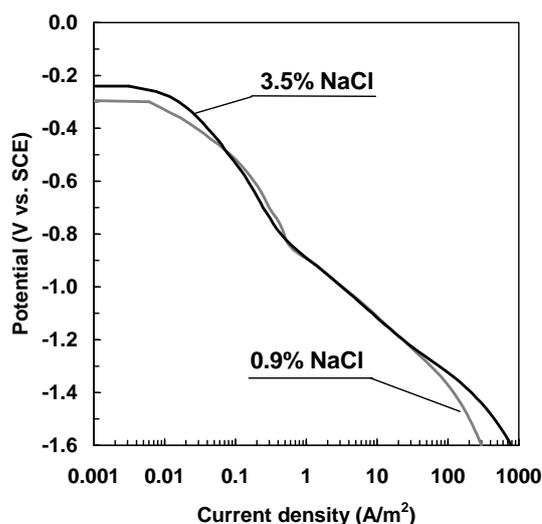


Fig. 1. Cathodic polarization curves for specimens in neutral 0.9% and 3.5% NaCl solutions

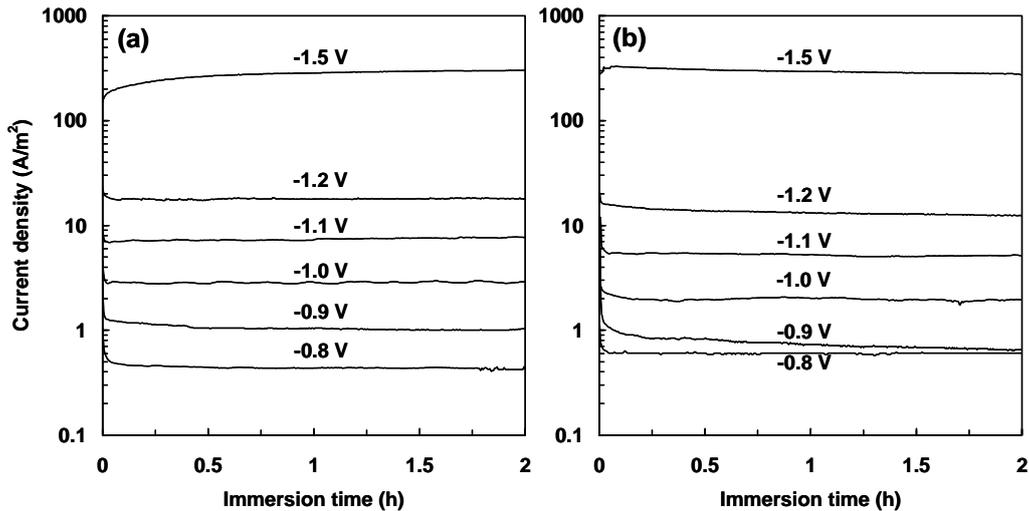


Fig. 2. Variations in current density with immersion time for specimens under various constant applied potentials in neutral (a) 0.9% and (b) 3.5% NaCl solutions. The numerical values in these figures are applied potentials.

V_{SCE} より貴な電位域では溶液濃度によって電流密度に差は見られないが、 $-1.2 V_{SCE}$ より卑な電位域では溶液濃度が高くなると電流密度が大きくなった。この分極挙動から、 $-0.85 V_{SCE}$ より卑な電位域では、水素発生が支配的であることが示唆される。水素発生は水素イオンの還元反応もあるが、主に水の還元反応であると考えられる。 $-0.85 V_{SCE}$ より貴な電位域では、わずかな水素発生はあるが、ほとんどが溶存酸素の還元反応と考えられる。

種々の定電位を印加した際の電流密度の時間変化を **Fig. 2** に示す。印加電位が高くなると電流密度は大きくなった。これは、**Fig. 1** に示したカソード分極挙動と一致する。印加電位によらず浸漬試験中の電流密度は、ほぼ安定していた。 $-0.9 V_{SCE}$ より卑な電位を印加すると電流密度は $1 A/m^2$ より大きくなった。

0.9% 及び 3.5% NaCl 水溶液中で電位を印加した浸漬試験後の水素吸収量を **Fig. 3** に示す。 $-0.9 V_{SCE}$ より卑な電位を印加すると水素吸収が確認された。その際の水素吸収量は溶液濃度によらずおよそ 20 - 40 mass ppm であった。したがって、水素吸収の臨界電位は約 $-0.9 V_{SCE}$ であると考えられる。水素吸収量は印加電位が卑になると増加した。 $-1.2 V_{SCE}$ より貴な電位では、溶液濃度による水素吸収量の差はほとんどなかったが、 $-1.2 V_{SCE}$ より卑な電位では溶液濃度が高くなると水素吸収量が増加した。

Fig. 4(a), (b) はそれぞれ 0.9% 及び 3.5% NaCl 水溶液中に浸漬した試料の昇温水素放出曲線である。 $-0.8 V_{SCE}$

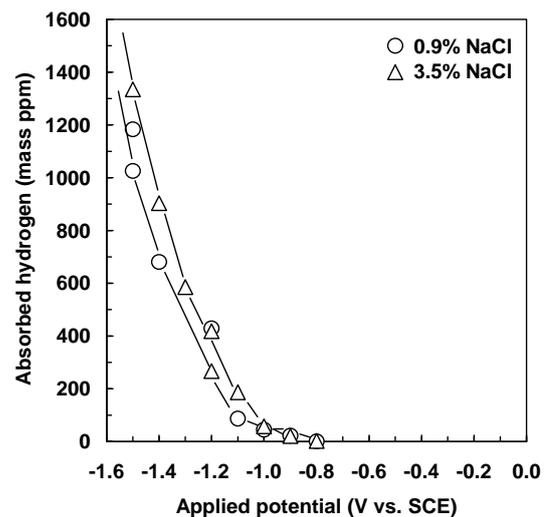


Fig. 3. Amounts of absorbed hydrogen obtained by TDA for specimens immersed in neutral (a) 0.9% and 3.5% NaCl solutions for 2 h as a function of applied potential

では、浸漬前の放出挙動と同じであり、水素吸収していないことがわかる。水素量が少ない場合を除いて溶液濃度によらず、水素は室温から $400^{\circ}C$ において昇温放出された。昇温水素放出の第一ピークは約 $300^{\circ}C$ であった。印加電位が卑になるにつれて、室温から $200^{\circ}C$ の低温で放出され留守残量が増加した。その結果として、 $-1.5 V_{SCE}$ では $150^{\circ}C$ に大きな放出ピークが現れた。昇温水素放出挙動において溶液濃度はほとんど影響しなかった。

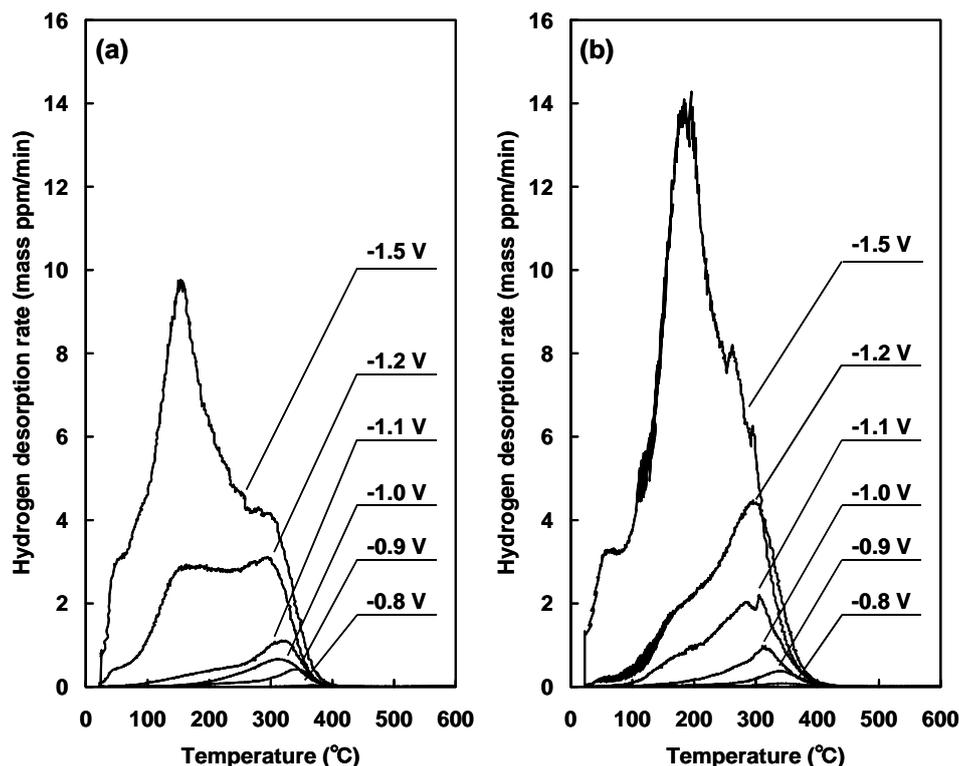


Fig. 4. Hydrogen thermal desorption curves for specimens immersed in neutral (a) 0.9% and (b) 3.5% NaCl solutions under various applied potentials for 2 h. The numerical values in these figures are applied potentials.

0.9% 及び 3.5% NaCl 水溶液中において印加電位 -1.2 V_{SCE} で 2 時間浸漬した場合の合金表面の X 線回折結果を代表して **Fig. 5** に示す。溶液濃度によらず、水素化物 TiNiH (tetragonal; a = 0.6221 nm, c = 1.2363 nm) が検出された。また、同定できなかったピークもいくつか検出された。

4. 考 察

本研究から、塩水環境中における Ni-Ti 超弾性合金が水素吸収する臨界電位は溶液濃度によらず約 -0.9 V_{SCE} であることが示された。しかしながら、本研究で得られた水素吸収する臨界電位は短時間浸漬での評価であることに注意しなければならない。長期間の浸漬の場合、臨界電位は貴な電位にシフトする可能性がある。例えば、中性のフッ化ナトリウム水溶液中における Ni-Ti 超弾性合金や工業用純 Ti は短時間の浸漬では水素吸収は見られないが、1,000 時間以上の長期間浸漬の場合は水素吸収が確認される^[9]。また、25°C の大気開放の海水に電位を印加して三ヶ月浸漬した工業用純 Ti の場合、水素吸収する臨

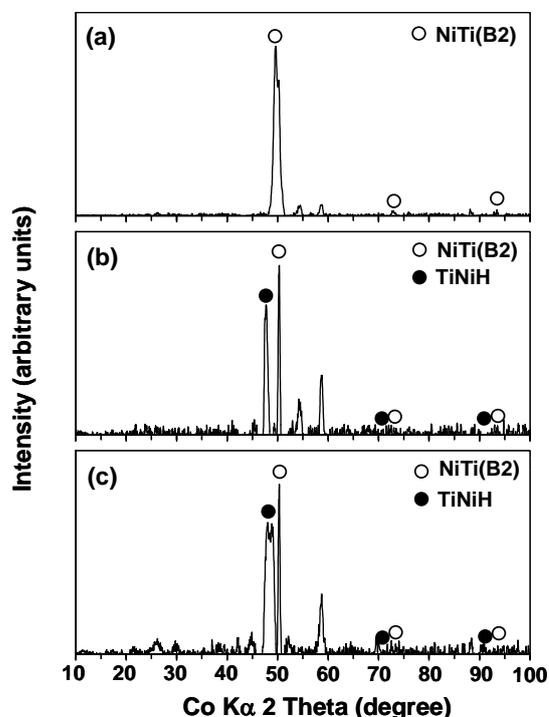


Fig. 5. XRD patterns of (a) nonimmersed specimen and of specimens immersed in neutral (b) 0.9% and (c) 3.5% NaCl solutions under constant applied potential of -1.2 V for 2 h

界電位は $-0.7 \sim -0.75 \text{ V}_{\text{SCE}}$ と報告されている^[10]。一方、Ti-6Al-4V 合金や Ti-11.3Mo-6.6Zr-4.3Sn 合金などでは同じように中性のフッ化物ナトリウム水溶液中に長期間浸漬しても水素吸収が見られない^[9]。つまり、合金の種類と環境の組み合わせによって結果が異なると考えられる。今後は短時間の浸漬だけでなく、長期間浸漬した場合の臨界電位を詳細に調べる必要があると考えられる。

我々^[11]は、 25°C の 0.9% NaCl 水溶液中における本合金の水素吸収の臨界電位は $-0.9 \text{ V}_{\text{SCE}}$ であり、 60°C のそれは $-0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ と貴な電位にシフトするものの、 37°C ではほとんど同じであることを報告している。また、他の環境下において単純に適用すべきではないが、水素吸収量を除く水素吸収挙動の大部分は、電気化学的挙動から説明できることを報告している。

本研究では、溶液濃度は臨界電位に影響しなかったが、卑な電位域では溶液濃度が高くなると水素吸収量が増加したことに注意すべきである。水素吸収量は必ずしも水素脆化特性を支配するものではないが、水素吸収量が多くなれば水素脆化が促進されるからである。Ni-Ti 超弾性合金の場合、室温付近において吸収する水素量が 50 - 200 mass ppm に達するとマルテンサイト変態誘起応力値が増加し、塑性変形する前に破断することを我々は明らかにしている^[3]。

一般的に低温で昇温放出される水素は不安定な存在状態にある水素に関連していると考えられ、Ni-Ti 超弾性合金の水素脆化においても最も関与する水素であることを我々は実験で確かめている^[12]。したがって、本研究においても低温で放出される水素の放出挙動変化に最も注意すべきであると考えられる。

また我々は、Ni-Ti 超弾性合金の昇温水素放出挙動は水素吸収する環境因子に敏感に依存することを報告している^[13]。例えば、溶液の種類や pH などで昇温放出挙動は大きく変化する。また溶液が同じであっても、電位制御か電流密度制御かによっても変化する^[11]。しかしながら本研究では、Fig. 4 に示すように溶液濃度による放出挙動の変化はほとんど見られなかった。水素の存在状態に及ぼす溶液濃度の影響は小さいと考えられる。また、水素吸収する条件によって、水素化物の種類が変化することがある。本研究では Fig. 5 に示すように TiNiH が検出されたが、不明なピークも確認されているので、別の種類の水素

化物が生成している可能性もある。さらに、工業用純 Ti では溶液の pH の影響で水素化物の形態が変化することがあるので、Ni-Ti 超弾性合金においても、水素吸収条件によって水素化物の形態や分布が変化することも考えられる。この点に関しては今後の検討が必要である。

以前の我々が報告した結果^[11]と比較すると、0.9% NaCl 水溶液中で電位印加した Ni-Ti 超弾性合金では、水素吸収する臨界電位は約 $-0.9 \text{ V}_{\text{SCE}}$ で同じであったが、水素吸収量や昇温水素放出挙動は必ずしも一致しなかった。例えば、本研究の場合、0.9% NaCl 水溶液中で印加電位 $-1.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ で 2 時間浸漬した場合の水素吸収量は、ばらつきがあるものの約 400 mass ppm に達することがあるのに対して、以前の研究ではばらつきは少なく約 200 mass ppm であった。この原因の一つとして本研究の場合、電流密度がわずかに高い値を示したことが考えられる。例えば、 $-1.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ の場合、本研究では $12 - 16 \text{ A/m}^2$ であるのに対して以前の研究では $8 - 11 \text{ A/m}^2$ である。この電流密度の増加の原因は不明であるが、電流密度の増加は水素発生量の増加に関係するので、水素吸収量が増加したと考えられる。しかしながら、本研究における電流密度の増加は、水素吸収の増加分を説明できるほど大きくないと考えられる。また本研究では、以前の研究^[11]では見られなかった 150°C 付近の低温の昇温水素放出ピークが顕著に観察された。これらの結果は、材料組織学的因子(結晶粒サイズ、介在物、相の安定性など)が水素吸収量及び昇温水素放出挙動に影響を及ぼしていることを示唆している。本研究では、以前の研究と同様の市販の試料を用いているが、製造番号が異なっている。製造条件の違い、例えば熱処理温度などのわずかな違いが材料組織学的因子を変化させることは十分考えられる。実際、我々は熱処理条件を変化させた Ni-Ti 超弾性合金の水素吸収と放出挙動が変化することを報告している^[14]。今後は、材料組織学的因子が水素吸収及び放出挙動に及ぼす影響を調べる必要があると考えられる。

5. 結言

本研究では、中性の 0.9% 及び 3.5% NaCl 水溶液中において電位印加された Ni-Ti 超弾性合金の水素吸収挙動を昇温水素放出分析から定量的に評価し以下の結論を得た。

(1) 短時間の浸漬時間(2時間)における評価の場合、水素吸収の臨界電位は溶液濃度によらず、 $-0.9 V_{SCE}$ である。

(2) 印加電位が卑になるにつれて水素吸収量は増加する。

(3) 印加電位が $-1.2 V_{SCE}$ より卑な電位域においては、NaCl 濃度が高い方が水素吸収量は多くなる。

(4) 塩水環境中における Ni-Ti 超弾性合金の水素吸収の感受性は、純 Ti 及び Ti 合金のそれよりも高いことが示唆される。

(5) 純 Ti 及び Ti 合金と比較すると、Ni-Ti 超弾性合金は、水素吸収量が多く水素脆化しやすいと考えられる。

参考文献

- [1] K. Yokoyama, K. Hamada, K. Moriyama, K. Asaoka, Degradation and fracture of Ni-Ti superelastic wire in an oral cavity, *Biomaterials* 22 (2001) 2257-2262.
- [2] K. Yokoyama, T. Ichikawa, H. Murakami, Y. Miyamoto, K. Asaoka, Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant, *Biomaterials* 23 (2002) 2459-2465.
- [3] K. Yokoyama, K. Kaneko, K. Moriyama, K. Asaoka, J. Sakai, M. Nagumo, Hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy in fluoride solution, *J. Biomed. Mater. Res.* 65A (2003) 182-187.
- [4] K. Takashima, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai, Effects of potential on hydrogen absorption and desorption behaviors of titanium in neutral fluoride solutions, *J. Alloys Compd.* 431 (2007) 203-207.
- [5] K. Yokoyama, K. Takashima, J. Sakai, Susceptibility to hydrogen absorption and hydrogen thermal desorption of titanium alloys immersed in neutral fluoride solution under applied potential, *Mater. Trans.* 49 (2008) 1661-1666.
- [6] S.A. Shabalovskaya, Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 233-250.
- [7] K. Yokoyama, T. Ogawa, A. Fujita, K. Asaoka, J. Sakai, Fracture of Ni-Ti superelastic alloy under sustained tensile load in physiological saline solution containing hydrogen peroxide *J. Biomed. Mater. Res. A* 82A (2007) 558-567.
- [8] M. Tomita, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai, Hydrogen thermal desorption behavior of Ni-Ti superelastic alloy subjected to tensile deformation after hydrogen charging, *Mater. Sci. Eng. A* 476 (2008) 308-315.
- [9] K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, J. Sakai, Hydrogen absorption of titanium and nickel-titanium alloys during long-term immersion in neutral fluoride solution, *J. Biomed. Mater. Res.* 78B (2006) 204-210.
- [10] T. Fukuzuka, K. Shimogori, H. Satoh, F. Kamikubo, Corrosion problems and their preventions of MSF desalination plant constructed with titanium tube, *Desalination* 31 (1979) 389-398.
- [11] M. Tomita, K. Yokoyama, J. Sakai, Effects of potential, temperature and pH on hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy in 0.9% NaCl solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2061-2069.
- [12] K. Yokoyama, M. Tomita, J. Sakai, Hydrogen embrittlement behavior induced by dynamic martensite transformation of Ni-Ti superelastic alloy, *Acta Mater.* 57 (2009) 1875-1885.
- [13] T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai, Hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy in ethanol solution containing hydrochloric acid, *Mater. Sci. Eng. A* 393 (2005) 239-246.
- [14] K. Yokoyama, S. Watabe, K. Hamada, J. Sakai, K. Asaoka, M. Nagumo, Susceptibility to delayed fracture of Ni-Ti superelastic alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 341 (2003) 91-97.

No. 0814

Evaluation of Hydrogen Absorption Behavior of High Corrosion-Resisted Alloys in Salt Water

Ken'ichi Yokoyama ¹, Jun'ichi Sakai ²¹Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology²Faculty of Science and Engineering, Waseda University,

Summary

The hydrogen absorption behavior of high corrosion-resisted alloys in salt water has been systematically evaluated on the basis of electrochemical behavior and hydrogen thermal desorption analysis. Ni-Ti superelastic alloy, which has surface films of TiO₂ similar to those of Ti and its alloys, is immersed in neutral 0.9 mass% and 3.5% NaCl aqueous solutions under constant applied potential for 2 h. The critical potential for hydrogen absorption is approximately $-0.9 V_{SCE}$ and independent of the concentration of NaCl. This result clearly indicates that for Ni-Ti superelastic alloy, compared with Ti and its alloys, the critical potential for hydrogen absorption is located in a more noble direction. Under applied potential below $-0.9 V_{SCE}$, the amount of absorbed hydrogen increases with decreasing applied potential. Under applied potential of $-1.2 V_{SCE}$, the amount of absorbed hydrogen is 200 to 400 mass ppm. For the same experimental conditions, the amount of absorbed hydrogen of Ni-Ti superelastic alloy is larger than those of Ti and its alloys. In contrast, the amount of absorbed hydrogen of Ni-Ti superelastic alloy immersed under applied potential of $-1.5 V_{SCE}$ in 3.5% NaCl solution is larger from 100 to 300 mass ppm than that in 0.9% NaCl solution. The increase is consistent with the increase in amount of evolved hydrogen predicted from cathodic polarization curves. The hydrogen thermal desorption behavior of Ni-Ti superelastic alloy often depends on hydrogen absorbing conditions such as type of solution and pH, but it is only slightly changed by the concentration of NaCl. Thus, it appears that the effects of the concentration of NaCl on hydrogen states in the alloy are small. The present study indicates that Ni-Ti superelastic alloy, compared with Ti and its alloys, readily absorbs substantial amounts of hydrogen; hence, susceptibility to hydrogen embrittlement is high in salt water.