

身近な金属の  
ミクロ組織を読む  
第・回  
**77**

シリーズ  
材料の素顔に迫る

# 金属材料の腐食と水素脆性

大阪府立大学大学院  
工学研究科 教授 西村 六郎

はじめに

最近、水素はクリーンなエネルギーとして注目され、多岐にわたる利用(自動車、燃料電池等)が考えられています。しかし、水素は金属材料への侵入・透過により材料の劣化(水素脆性)を起こすことがよく知られています。水素脆性による金属材料の破損・破壊は省資源・省エネルギー、環境、安全等に多大な影響を与えると推測され、水素脆性の抑制・阻止が重要な問題となります。ここでは、腐食による金属材料の水素脆性を理解していただくために、水素脆性と腐食との関係、水素脆性の特徴・現象、機構について述べることにします。

腐食による水素侵入・透過

(a) 腐食反応

金属材料の腐食(表1)は(1)式のアノード反応(電子を出す反応)とカソード反応(電子を受け取る反応)が同時に同じ速度で起こる現象です。カソード反応として、酸性溶液中では(2)式のH<sup>+</sup>の還元反応が、中性・アルカリ性溶液では(3)式の溶存酸素の還元反応が起こります。したがって、腐食環境中の材料の水素脆性が起きるには(2)式のH<sup>+</sup>の還元による水素発生反応が生じることが必要です。水素発生((5)式)は(4)式のH<sub>ad</sub>の生成が必要です。このH<sub>ad</sub>の一部が材料に侵入・透過し((6)式)、材料の水素脆性を起こす原因となります。

表1 材料の腐食反応と水素発生・透過

腐食反応	アノード反応	Me → Me <sup>z+</sup> + ze <sup>-</sup> ..... (1)
	カソード反応	酸性溶液: zH <sup>+</sup> + ze <sup>-</sup> → (z/2)H <sub>2</sub> ... (2) 中性・アルカリ性溶液: (z/4)O <sub>2</sub> + zH <sup>+</sup> + ze <sup>-</sup> → (z/2)H <sub>2</sub> O (3)
水素発生		H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>ad</sub> ..... (4) H <sup>+</sup> + H <sub>ad</sub> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> or 2H <sub>ad</sub> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> ... (5)
水素の侵入・透過		H <sub>ad</sub> → H <sub>ab</sub> → H <sub>diff</sub> ..... (6)

H<sub>ad</sub>: 金属表面に吸着した水素原子 H<sub>ab</sub>: 金属内に侵入した水素原子  
H<sub>diff</sub>: 金属内を透過する水素原子

(b) 吸着水素原子(H<sub>ad</sub>)の起源

(6)式のH<sub>ad</sub>の起源であるH<sup>+</sup>の生成は以下の3種類に分類されます。  
(1) 溶液中に存在するH<sup>+</sup>  
ここでH<sup>+</sup>は直接的に溶液のpHと関係し、溶液のpHが低いほど、H<sup>+</sup>の濃度は増加し、その結果、H<sub>ad</sub>も増加します。しかし、中性以上の溶液ではH<sup>+</sup>の濃度は非常に小さいため、H<sub>ad</sub>の濃度は無視できます。  
(2) 溶解金属イオンの加水分解  
腐食により、(1)式の金属イオンは表2の(7)と(8)式で、加水分解により、H<sup>+</sup>を生成し、さらにMeOH<sup>(z-1)</sup>は加水分解して水酸化物とH<sup>+</sup>を生成します。この場合には、中性・アルカリ性溶液でもH<sub>ad</sub>の濃度は無視することができます。  
(3) H<sup>+</sup>を生成する種の存在  
二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)等の溶液中への溶解によるH<sup>+</sup>の生成が代表的な例です。溶解CO<sub>2</sub>は(9)式より炭酸を生成しま

表2 加水分解によるプロトン生成

溶解金属イオンの加水分解	Me <sup>z+</sup> + H <sub>2</sub> O → MeOH <sup>(z-1)</sup> + H <sup>+</sup> ..... (7) MeOH <sup>(z-1)</sup> + zH <sub>2</sub> O → Me(OH) <sub>z</sub> + zH <sup>+</sup> ..... (8)
溶解ガスの加水分解と解離	CO <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..... (9) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> → H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ..... (10) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ..... (11) SO <sub>2</sub> : SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ..... (12)

す。炭酸は一部解離して、H<sup>+</sup>が生じ((10)と(11)式)、H<sub>ad</sub>の生成に寄与します。SO<sub>2</sub>の場合は、(12)式に従い、H<sup>+</sup>を生成します。この他に、硫化水素(H<sub>2</sub>S)を含む環境では、H<sub>2</sub>Sが解離(H<sub>2</sub>S → 2H<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>)して、H<sup>+</sup>を生成します。このように、H<sup>+</sup>は種々の過程から生成されるため、腐食による水素脆性は複雑な現象となります。

(c) 腐食環境における水素侵入・透過

腐食反応で生じた侵入・透過水素原子を測定することができます。図1は代表的な水素透過実験装置の模式図<sup>1)</sup>です。左右のセルの真ん中に試験片をセットし、左セルで腐食を起こし、右セルで侵入・透過してきた水素原子を定電位で酸化して、H<sup>+</sup>にすることで、水素透過電流を求めます。このほかに、金属材料中に含有する水素を直接測定する昇温脱離法<sup>2)</sup>があります。この方法は温度上昇過程における水素放出速度を求めるものです。

図2は図1と類似の装置を用いて、SO<sub>2</sub>含有模擬大気中、乾(2時間)→湿(10時間)繰り返し過程での高強度鋼の水素透過電流密度の経時変化です<sup>3)</sup>。水素透過電流密度はサイクルごとで、最大・最小をとりながら変化していきます。図3は35サイクルにおける水素透過電流密度から見積もられた水素侵入・透過量の経時変化です。このように、大気腐食により、水素の侵入・透過が起こります。

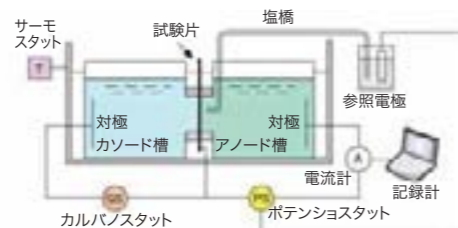


図1 電気化学的水素透過法の模式図

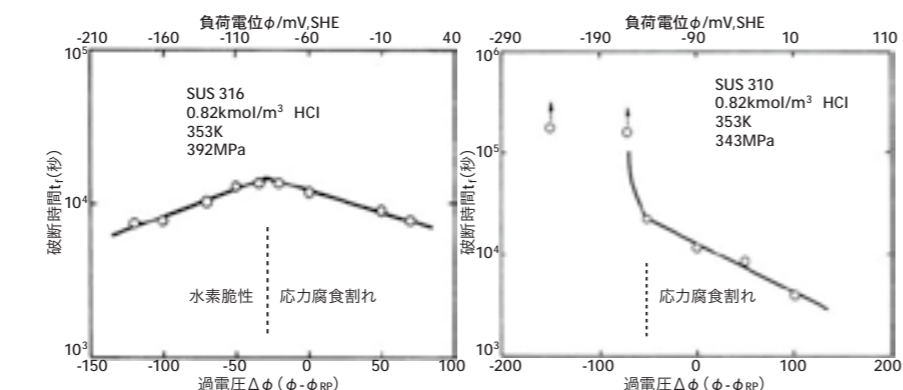


図4 オーステナイトステンレス鋼SUS316とSUS310の破断時間と過電圧との関係

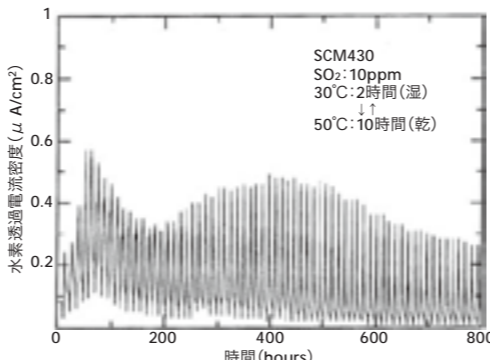


図2 SO<sub>2</sub>含有大気中における乾湿繰り返し条件下、高強度鋼の水素透過電流密度の経時変化・・・湿:2時間、乾:10時間

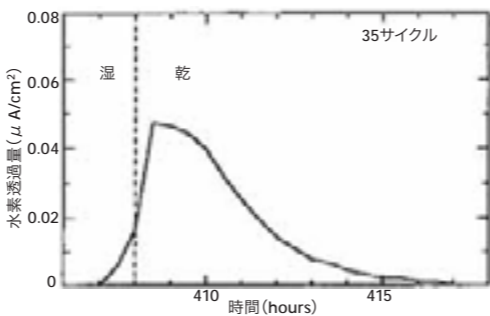


図3 35サイクルにおける水素透過量の経時変化 (SO<sub>2</sub>含有大気中、乾(2時間)→湿(10時間)繰り返し条件下・・・湿:2時間、乾:10時間)

腐食による水素脆性

(a) 水素脆性の特徴

侵入・透過水素による水素脆性の特徴として、(1)材料の歪・伸びの減少(脆化)、(2)マルテンサイト変態の促進(特に、オーステナイトステンレス鋼)、(3)水素化物の生成(チタンが代表的な材料)、(4)ミクロ(局所的)な塑性変形の促進(マクロでは脆性的)、(5)材料強度が大きいほど、水素脆性感受性が大きい、(6)水素脆性が起こらない臨界水素濃度の存在等が考えられています。

(b) 水素脆性感受性の有無

腐食環境で材料が水素脆性を起こすかどうかは破断時間の電位(過電圧)依存性を調べることでわかります。図4に一例として、

0.82kmol/m<sup>3</sup>HCl溶液中、溶体化オーステナイトステンレス鋼SUS316(一定負荷応力392MPa)とSUS310(343MPa)の破断時間の過電圧(Δφ)依存性を示します<sup>4)</sup>。ここで、Δφは負荷電位(φ)と自然浸漬電位(φ<sub>RP</sub>)との差です。また、Δφ = 0mV以上ではアノード電流(アノード領域)が、それ以下ではカソード電流(カソード領域)が流れます。SUS316はアノード領域及びカソード領域で破断していることから、SUS316では水素脆性と応力腐食割れ(アノード反応による割れ)の両方が起こります。一方、SUS310ではカソード領域では破断していません。SUS310は応力腐食割れを起こすが、水素脆性は起こらないことを示しています。このように、水素侵入・透過が生じてても、水素脆性を起こさない材料があることが分かります。

(c) 自然浸漬下の水素脆性

自然浸漬状態にある材料は水素脆性があるいは応力腐食割れで破断します。一例として、図5に、1373Kで1時間の溶体化後、923Kで24時間の鋭敏化したオーステナイトステンレス鋼SUS304の沸騰飽和塩化マグネシウム中、一定負荷応力下、試験温度408Kと423Kにおける破断に至る伸びと時間との関係(腐食伸び曲線)を示します<sup>5)</sup>。結論を言いますと、423Kの腐食伸び曲線は応力腐食割れ、408Kのものは水素脆性によるものです。水素脆性のほうが伸びの増加は応力腐食割れより小さく、伸びない

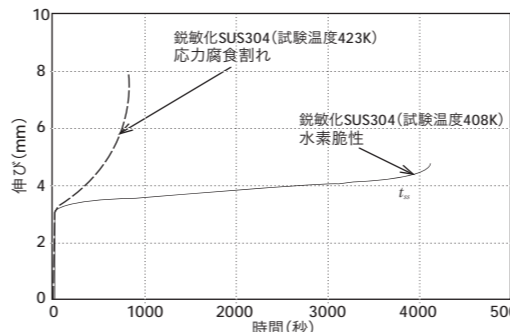


図5 沸騰飽和MgCl<sub>2</sub>中、試験温度408K、と423Kにおける鋭敏化オーステナイトステンレス鋼SUS304の腐食伸び曲線(一定負荷応力: 300MPa)

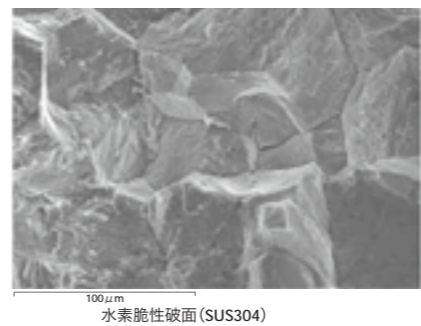


図6 図5の条件で破断したときの破面(水素脆性破面: 粒界割れ、応力腐食割れ破面: 粒内割れ)

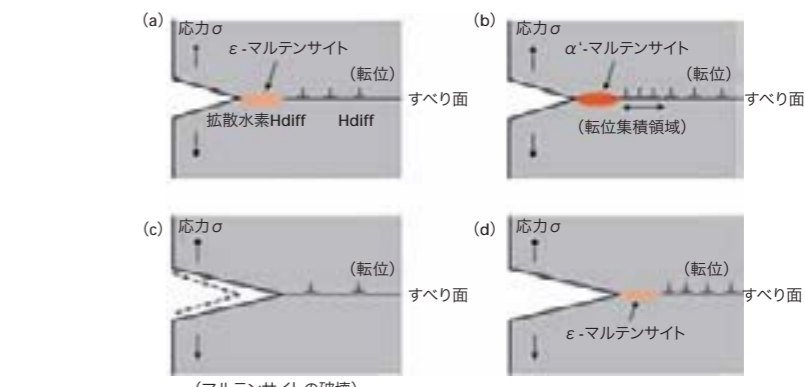


図8 オーステナイトステンレス鋼の水素脆性機構の模式図(割れは(a)～(d)のサイクルで進展する)

で破断しています。また、図6に破面を示します。水素脆性では粒界破面、応力腐食割れでは粒内破面を示します。この腐食溶液中において、溶体化ままSUS304でも同様の結果を得ています。このように、水素脆性と応力腐食割れは伸び挙動と破面観察が異なることで、識別されることがあります。さらに、硫酸・塩酸溶液中における純チタン(Ti)の割れに関して、腐食伸び曲線は図5の水素脆性の伸び曲線と類似していますが、図7に示したように、水素化物を含むデインプル状の破断に至る伸びと時間との関係(腐食伸び曲線)を示します<sup>6)</sup>。一般に、デインプル破面は機械的な破断で観察されますが、Tiのデインプル破面は水素侵入・透過により塑性変形が加速されたことと関係しています。

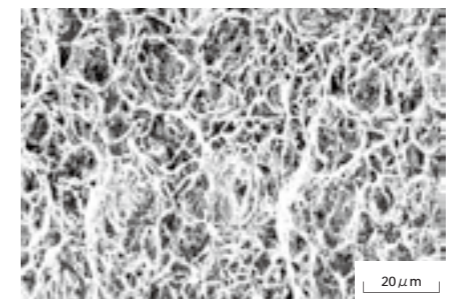


図7 純チタンの水素脆性破面(塩酸溶液、定負荷応力270MPa、試験温度328K)

水素脆性機構

金属材料の水素脆性機構は水素ガス圧説、格子脆化説、吸着説、水素化物説、水素助長局所塑性説、マルテンサイト変態促進説等々があり、統一的な水素脆性機構はないと考えられています<sup>7)</sup>。そこで、水素脆性の統一的な機構に資する考えを以下に述べることにします。オーステナイトステンレス鋼の水素脆性ではマルテンサイトの生成<sup>8)</sup>、純Ti<sup>6)</sup>及びAl-Cu合金(2017)<sup>9)</sup>では水素化物の生成が起こります。また、水素の透過により、局所的な塑性変形(転位移動)<sup>7)</sup>が起こります。一例として、オーステナイトステンレス鋼の水素脆性機構の模式図を図8に示します。割れ先端に生成したマルテンサイトが転位移動を阻止し、これにより、転位集積が起こり、応力が増加していきます。この応力がマルテンサイトの破壊応力に達すると、マルテンサイトが破壊します。その後再びマルテンサイトの生成→破壊のサイクルが起こり、割れが進展していくと考えられます。水素化物による水素脆性も同様の考えで説明できます。さらに、最近の研究で、炭素鋼の水素脆性も酸化物の生成→破壊により、同様の考えで説明できるようです<sup>10)</sup>。

おわりに

金属材料の水素脆性は水素原子が侵入・透過することで起こります。水素脆性の現象を詳細に知ること、水素脆性防止・抑制への有効な対策が開発・発展するようになり、水素が安全・安心の上で広く利用されることと思えます。

文献

1) 小出賢一: つうしん, 秋No.69, 2010, 住友金属テクノロジー(株).  
2) 高井健一: 材料と環境, 60(2011)230.  
3) R.Nishimura, D.Shiraishi, Y.Maeda: Corros.Sci., 46(2004)225.  
4) R.Nishimura: Corros.Sci., 34(1993)1463.  
5) O.M.Alyousif, R.Nishimura: Corros.Sci., 50(2008)2353.  
6) R.Nishimura, J.Shirono, A.Jonokuchi: Corros.Sci., 50(2008)2691.  
7) H.KBirnbaum: p.21, in Environment- Induced Cracking of Metals edited by R.P. Gangloff and M.B. Ives (NACE-10, Houston, Texas, 1990).  
8) R.Nishimura: Corros.Sci., 49(2007)81.  
9) E.Izumoto, R.Nishimura: Corros.Sci., 53(2011)886.  
10) 小出, 西村: 未発表.