

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月8日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360300

研究課題名（和文）介在物の電気化学特性制御による鉄鋼材料への水素侵入防止技術の開発

研究課題名（英文）Development of prevention technology of hydrogen absorption for steels by improving electrochemical property of non-metallic inclusions

研究代表者

武藤 泉 (MUTO IZUMI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20400278

研究成果の概要（和文）：材料表面の微小領域からの水素侵入挙動を計測できるマイクロ水素透過セルを開発した。中性環境での炭素鋼への水素侵入挙動を解析した結果、水素侵入はMnS介在物を起点としていることが分かった。MnS介在物が存在する領域では、MnSの溶解により多量の水素が侵入する。これは、MnSの溶解で生成するHS⁻イオンが原因である。これに対し、Ti(C,N)介在物は、耐溶解性に優れ、MnSのような悪影響を示しにくいことが分かった。

研究成果の概要（英文）：A micro permeation cell for studying hydrogen absorption behavior in a small area on metals was developed. The preferential sites of hydrogen absorption of carbon steel surfaces were found to be MnS inclusions in near-neutral environments. It was demonstrated that the hydrogen permeation currents were extremely increased by the dissolution of MnS inclusions. HS⁻ ions released from the sulfide dissolution promote the hydrogen absorption reaction on steel surfaces. Ti(C,N) inclusions do not dissolve and do not promote the hydrogen absorption in near-neutral environments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：腐食防食

1. 研究開始当初の背景

(1)自動車に代表される輸送機器の燃費を向上させる手段として、車体重量の低減が有効である。そのためには、車体を構成する鉄鋼材料を高強度化し、鋼材使用量を低減すること有効である。しかし、鋼は高強度化すると、水素脆性感受性が高くなり、使用中に破壊する危険性が高まる。高強度化と耐水素脆化性

を両立させるためのシーズを見出すためには、水素侵入機構を解明する必要がある。

ところで、金属表面には非金属介在物や結晶粒界などの不均一性な要因が存在する。しかも、それらの大きさはマイクロメートルオーダーであり、今までの計測手段では、どの欠陥が有害であるのかを解析することは不可能であった。

(2) 鋼材への水素侵入は、腐食反応によるものである。そして、多くの場合、腐食は介在物を起点として生じることが知られている。したがって、介在物の電気化学的特性を制御することで、水素侵入を防止できる可能性がある。しかし、上記(1)の計測技術上の制約から、水素侵入防止の観点から介在物の電気化学特性が解析されたことはなかった。

(3) 地球温暖化を防止するためにも水素をエネルギーとする社会システムの構築が不可欠である。そのためには、水素の製造、貯蔵、輸送などに安心して適用可能な安価な装置材料が不可欠である。このためにも、高合金化によるコストアップを伴わない介在物特性制御による高強度化が求められている。

2. 研究の目的

- (1) 材料表面の微小領域からの水素侵入挙動を計測できるマイクロ水素透過セルの開発。
- (2) 鋼中介在物の電気化学特性と水素侵入反応との関係解明
- (3) 介在物起点の水素侵入を防止するシーズ提案。

3. 研究の方法

介在物として、MnSを含むフェライト・パーライト組織からなる炭素鋼(AISI 1145)と、Ti(C,N)を含む焼き戻しマルテンサイト組織の高強度鋼を試験片とした。詳細は後述するマイクロ電気化学セルで介在物起点の腐食反応と水素侵入挙動を電気化学的に解析した。

4. 研究成果

- (1) 従来型マイクロ電気化学プローブとAgデコレーション法による鋼への水素侵入挙動の解析

フェライト・パーライト組織からなる炭素鋼(AISI 1145)を試験片とし、ガラスキャピラリー型マイクロ電気化学セル(内径130 μm)の内部に電解液(10 mM NaCl含有0.15 Mホウ酸緩衝液、pH 8.45)を満たし、鏡面研磨した炭素鋼のMnS介在物を含む微小領域の溶解挙動を解析した。その結果、図1に示すように、MnSは電位が高い領域と低い領域の2つの電位域で全面溶解を起し、その間の電位では表面が部分的に溶解する場合があることが分かった。電位-pH図を用いた、熱力学的考察から、高電位のMnS溶解域および部分溶解域ではチオ硫酸イオン(S₂O₃²⁻)が、低電位のMnS溶解域では硫化水素イオン(HS⁻)が溶解生成物として生じることが分かった。

そこで、これらイオン種の影響を踏まえ、MnS介在物の溶解に伴う鋼への水素侵入挙動を解析するため、Agデコレーション法を用いることにした。この手法では、鋼表面の拡散性水素をAg析出として検出することが可能

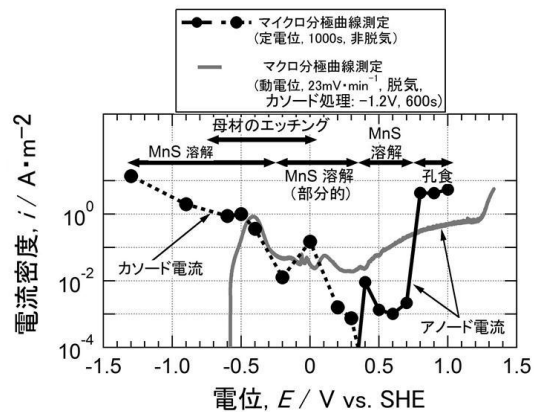


図1 MnS介在物の溶解挙動の電位依存性 (炭素鋼、ホウ酸緩衝液、pH 8.45)

である。実験は、マイクロ電気化学プローブを用い、MnSの部分溶解域(0.2、-0.2 V)と低電位でのMnS溶解域(-0.8、-1.5 V)で行った。定電位分極(1000 s)後、試験片は、直ちに4.3 M K[Ag(CN)₂]水溶液(298 K)に30 s浸漬した。そして、乾燥後に、SEM/EDSによる観察と分析を行った。その結果、MnSが部分的に溶解部した周辺(0.2 V)、MnSと鋼との境界部分(-0.8 V)あるいはMnS上(-1.5 V)からAgが検出された。しかし、MnSから1 μm程離れたと、鋼表面からはAgを検出することはできなかった。

以上より、MnS介在物が鋼への水素侵入の優先サイトとして働いている可能性が本研究によりはじめて明らかになった。優先サイトとして作用する理由は、MnS溶解に伴い生成するHS⁻イオンの影響が大きいのではないかと推察される。

- (2) マイクロ水素透過セルの開発と鋼へ水素侵入に及ぼすMnS介在物の影響解明

実用金属材料の表面に存在する非金属介在物などのマイクロメートル・オーダーの欠陥を起点とする水素侵入挙動を直接解析するため微小な水素透過セル(マイクロ水素透過セル)の開発を行った。図2に、本研究で開発したマイクロ水素透過セルの模式図を示す。

上側が水素侵入側で、下側が水素透過電流検出側である。水素侵入側(上側)のマイクロ電気化学セルは、PEEK樹脂を用い溶液を蓄える本体を作製した。この本体には、Pt対極、Ag/AgCl照合電極、溶液導入部と試験片に密着させるガラスキャピラリーを装着した。ガラスキャピラリー先端部の内径は、130 μmとし、試験片と確実に密着させるためシリコンを塗布した。この際、ガラスキャピラリーと試験片との間にすき間腐食が生じないようにするため、疎水性シリコン樹脂を使用した。

水素透過電流検出側(下側)は、アクリル樹

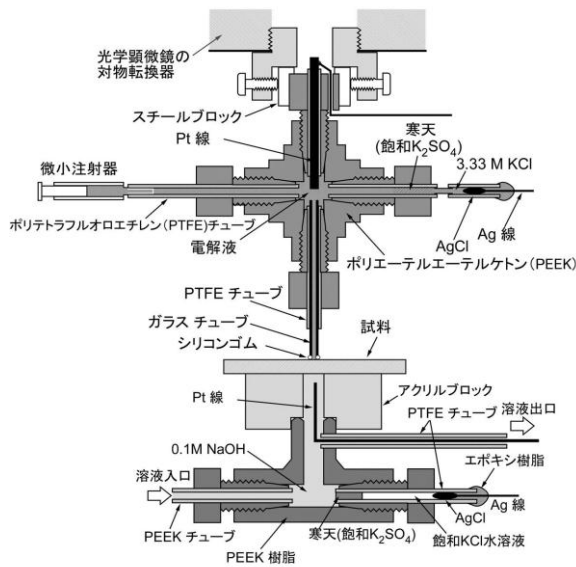


図2 開発したマイクロ水素透過セル

脂とPEEK樹脂で作製した。試験片上面から侵入した水素は、鋼材内を等方的拡散すると考えられるため、下側の電極面は上側よりも大きい直径3mmとした。これにより、上側のマイクロ電気化学セルで狙った微小領域から侵入した水素を比較的高い効率で検出できるものと思われる。

水素検出側セルの内部液は、0.1 M NaOHとした。また、試験片を透過してきた微量の水素を酸化電流($H \rightarrow H^+ + e^-$)として高感度で検出のため、下側セルの内部液は、充分に脱気する必要がある。そこで、高純度Arで脱気した溶液をイオンクロマトグラフ用の脱ガス装置で脱Arガス処理を行った後、セル内に導入した。そして、実験に際しては、事前に、最初1.0 mL/minで溶液を流しセル内を完全脱気に近い状態に近づけた。そして、水素透過電流を検出する際にも、0.1 mL/minで溶液を流し続け、脱気状態を維持できるように配慮した。

試験片表面の内、水素検出側はPdでめっきした。尚、材料表面に存在するMnS介在物上には、電気めっきによりPdを析出させることが困難であると考えられるため、Pdを真空蒸着した後に、電気めっきを施した。水素検出側の電位は、 -0.1 V とした。これは、熱力学的に金属Pdが安定で、しかも鋼中の水素の酸化($H \rightarrow H^+ + e^-$)が起こる電位域に相当する。

開発したシステムを用い、微量のS(硫黄)を添加した構造用炭素鋼AISI 1145を試験片として、MnS介在物を含む微小領域と介在物が存在しない領域を狙い、0.1 M NaCl水溶液を試験液として自然浸漬の状態を形成し、水素透過電流を計測した。

MnS介在物が存在しない領域の場合の結果を図3に示す。pH 5.5の0.1 M NaCl(非脱気、pH 無調整)の場合、腐食は起こらず水素透過

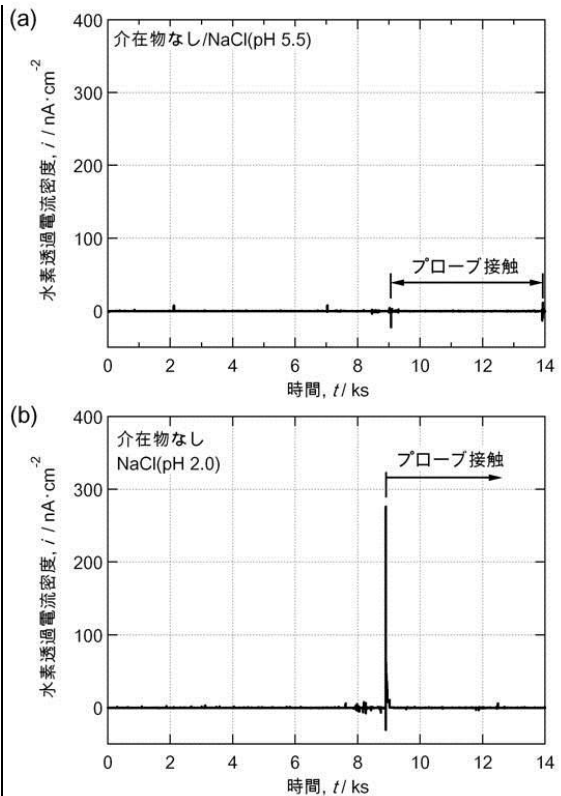


図3 MnS 介在物が存在しない領域での水素透過電流

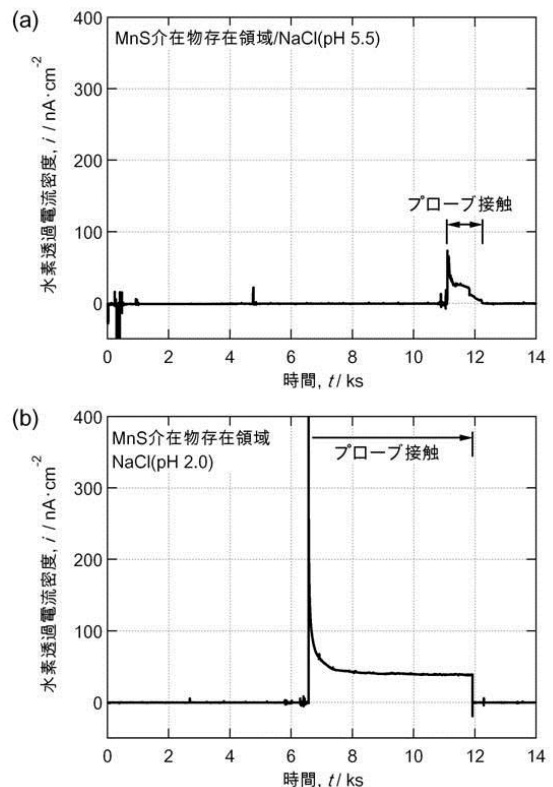


図4 MnS 介在物が存在する領域での水素透過電流

電流も計測されなかった。これに対し、pH 2.0の0.1 M NaCl(非脱気、 H_2SO_4 でpH調整)の場合、

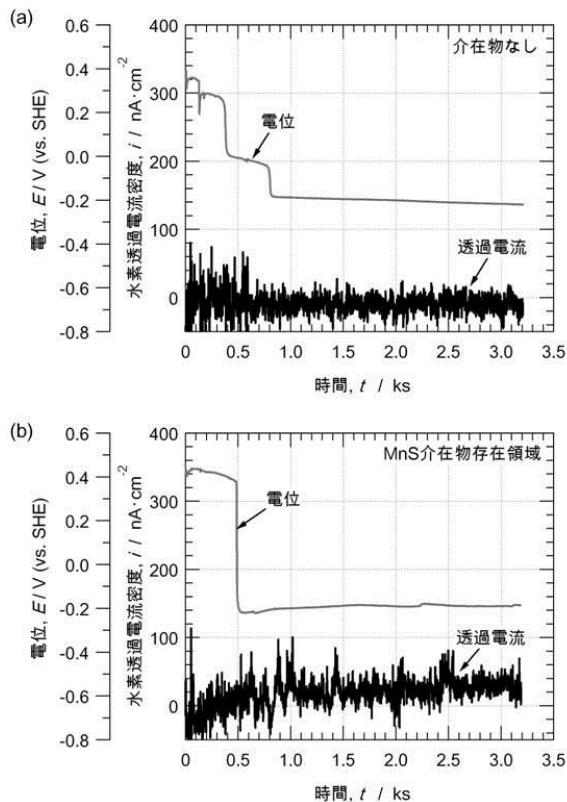


図5 0.3 M H₃BO₃-0.075 M Na₂B₄O₇ 混合水溶液 (pH 5.5) を腐食試験液とした際の水素透過電流

溶液を接触させた直後に水素透過電流が計測され、軽微ではあるが腐食の痕跡が観察された。一方、図4に示すように、MnS介在物が存在する領域の場合、pH 5.5および2.0の0.1 M NaCl (非脱気) 共に、水素透過電流が計測され、腐食も生じた。

以上より、今回開発したマイクロ水素透過セルにより、材料表面の微小領域での水素侵入の状況を直接計測できることが確認された。さらに、MnS介在物を含む領域が腐食すると、鋼への水素侵入が格段に促進されることが明確にされた。

MnS溶解に伴う水素侵入促進の原因が金属イオンの加水分解によるpH低下によるものか、それともMnS溶解生成物の影響によるものかを区別するため、0.3 M H₃BO₃と0.075 M Na₂B₄O₇を混合し、先ほどの実験と同じくpHを5.5に調整したpH緩衝作用のある水溶液を用いて水素透過実験を行った。その結果、図5に結果を示すように、先ほどの実験と同じく、MnS介在物が存在する場合のみ、水素透過電流が計測された。注目すべき点は、その際の水素透過電流値が、pH緩衝作用のないNaCl水溶液に比較して低下していない点である。これより、MnS介在物を含む微小領域で水素侵入が顕著に起こる理由は、局部腐食部のpH低下ではなく、MnSの溶解生成物であるHS⁻によるものと推察される。HS⁻は、鋼表面に吸着し、

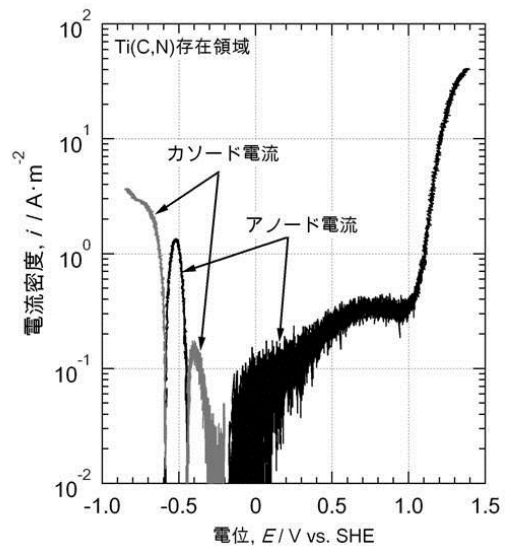


図6 10mM NaCl を含む0.3 M H₃BO₃-0.075 M Na₂B₄O₇ 混合水溶液 (pH 7.0) 中でのTi (C, N) を含む微小領域の分極曲線

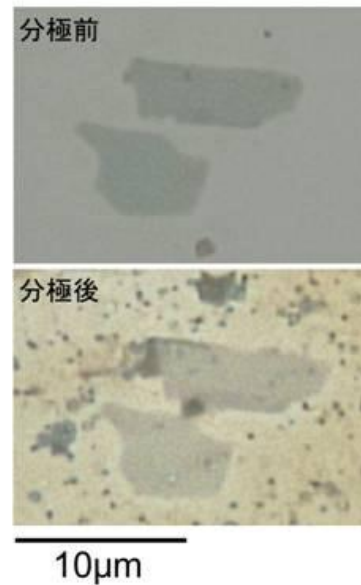


図7 図6に示したアノード分極後のTi (C, N) の表面状態

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$
 で表されるH_{ad} (吸着水素) の再結合による水素イオンからの水素ガス発生を阻害することで、水素侵入を促進していると思われる。

(3) Ti (C, N) 介在物のマイクロ電気化学特性

以上より、MnS介在物は鋼への水素侵入の起点となることが解明された。そこで、MnS介在物の特性変化のシーズ技術を見出すことを狙い、硫化物とは大きく特性が異なると予想される炭窒化物系介在物に関して研究を行った。炭窒化物としては、Ti (C, N) に着

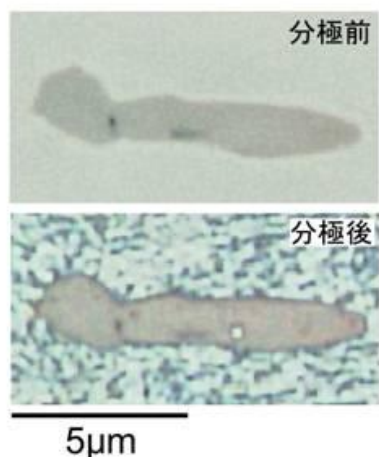


図8 図6に示したカソード分極後のTi(C, N)の表面状態

目した。Ti(C, N)は、MnSと共に実用鋼によく見られる介在物である。しかも、少量のB(ホウ素)を添加する高強度鋼では、MnS介在物と共にTi(C, N)が生じるように成分設計がなされており、その電気化学的特性が鋼への水素侵入に影響していると考えられている。しかし、鋼中のTi(C, N)介在物の電気化学特性は不明である。

そこで、0.3 M H_3BO_3 と0.075 M $Na_2B_4O_7$ を混合することで、pHを7.0に調整した溶液(非脱気)を使用し、マイクロ電気化学プローブを用いて、Ti(C, N)介在物の電気化学特性を調査した。大きさが $100 \times 100 \mu m$ 程の微小な電極面内に、長さ15~25 μm 、幅5 μm 程のTi(C, N)が1個存在するように試験片を作製し、動電位アノードおよびカソード分極曲線を計測した。同様に、Ti(C, N)を全く含まない鋼のみの領域での分極曲線を計測した。

その結果、図6および7に示すように、アノード分極下においては、Ti(C, N)は全く溶解しないことが分かった。変色などの溶解の兆候も見られなかった。同様に、カソード分極においても、Ti(C, N)と鋼との境界部に軽微な変色が確認されたものの、Ti(C, N)の溶解は確認されなかった。

以上より、Ti(C, N)はMnSに比較して、耐溶解性に格段に優れることが解明された。これより、水素侵入の起点となるMnS/鋼境界に炭窒化物を形成し、MnS/Ti(C, N)/鋼のような3相構造とすることで、水素侵入を防止できる可能性が見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Izumi Muto, Jun Shinozaki, Tomohiko Omura, Mitsuhiro Numata, Nobuyoshi Hara, “Microelectrochemical Investigation of Hydrogen Absorption and Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Carbon

Steel”, *ECS Transactions*, 査読有、第33巻(35号)、2011年、pp. 9-20.

doi:10.1149/1.3577749

- ② Jun Shinozaki, Izumi Muto, Tomohiko Omura, Mitsuhiro Numata, Nobuyoshi Hara, “Local Dissolution of MnS Inclusion and Microstructural Distribution of Absorbed Hydrogen in Carbon Steel”, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有、第158巻、2011年、pp. C302-309. doi:10.1149/1.3611405

〔学会発表〕(計6件)

- ① Izumi Muto, Jun Shinozaki, Tomohiko Omura, Mitsuhiro Numata, Nobuyoshi Hara, “Microelectrochemical Investigation of Hydrogen Absorption and Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Carbon Steel”, 218th ECS Meeting (The Electrochemical Society), 2010年10月10日、USA(Las Vegas)
- ② 篠崎 淳、武藤 泉、大村朋彦、沼田光裕、原 信義、“マイクロ電気化学プローブによる炭素鋼中MnS系介在物の溶解と水素吸収作用の解析”、材料と環境 2011(腐食防食協会)、2011年5月25日、東京都(早稲田大学)
- ③ 武藤 泉、菅原 優、原 信義、“ステンレス鋼中の硫化物系介在物のマイクロ電気化学特性と孔食発生機構”、日本金属学会(第149回)2011年度秋期大会、2011年11月7日、沖縄県宜野湾市(沖縄コンベンションセンター)
- ④ 篠崎 淳、武藤 泉、大村朋彦、沼田光裕、原 信義、“炭素鋼中MnS系介在物の溶解と水素吸収作用のマイクロ電気化学プローブによる解析”、日本鉄鋼協会シンポジウム「大気腐食反応に伴う水素発生・侵入の検出と界面反応機構の解明」、2012年3月30日、神奈川県横浜市(横浜国立大学)
- ⑤ 高橋 樹、佐藤直人、武藤 泉、大村朋彦、沼田光裕、菅原 優、原 信義、“マイクロ水素透過セルを用いたMnS系介在物の溶解と鋼への水素侵入挙動の解析”、日本金属学会2012年秋期講演大会(第151回)、2012年09月19日、松山市(愛媛大学、城北キャンパス)
- ⑥ 高橋 樹、武藤 泉、大村朋彦、沼田光裕、菅原 優、原 信義 “マイクロ水素透過セルの開発とMnS系介在物の溶解による鋼への水素侵入機構の解析”、日本鉄鋼協会 第165回春季講演大会、2013年03月28日、東京塗(東京電機大学、東京千住キャンパス)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 泉 (MUTO MUTO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20400278

(2) 研究分担者

原 信義 (HARA NOBUYOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40111257

赤尾 昇 (AKAO NOBORU)

東北大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号：80222503

(3) 連携研究者

なし