

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14434

研究課題名(和文) 鋼材への水素侵入抑制に向けた新規表面処理技術の開発

研究課題名(英文) Surface Treatments for the Suppression of Hydrogen Absorption into Steels

研究代表者

菅原 優 (SUGAWARA, YU)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：40599057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：水素と同じ侵入型元素である窒素を表面に固溶させることで、鋼への水素侵入を抑制する表面の構築に取り組んだ。プラズマ窒化処理により、窒化物 $\text{Fe}_2\text{-3N}$ や Fe_4N を含む窒化物層を形成することで、水素の透過を大きく抑制することを明らかにした。またプラズマ窒化により表面に窒化物層を形成し、その後の焼き入れ処理を行うことで、窒化物を含まないマルテンサイト層を表面に形成させることができた。このマルテンサイト層も、水素の透過をわずかながら抑制することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to suppress hydrogen absorption into steels, we tried to form the formation of nitrided layer on surfaces of the pure iron specimens using plasma nitriding because nitrogen is an interstitial element similar to hydrogen. It is found that the iron specimen with nitrogen compound layers composed of $\text{Fe}_2\text{-3N}$ and Fe_4N on the surface showed much lower hydrogen permeability than the untreated specimen. In addition, nitrogen martensite layer formed by plasma nitriding and subsequent quenching slightly suppressed hydrogen permeation in the iron specimen.

研究分野：材料電子化学

キーワード：窒化処理 水素透過 プラズマ窒化 水素脆化 マルテンサイト

1. 研究開始当初の背景

鋼材に水素が侵入すると、機械特性の低下や脆性的な破壊が起こることがある。この水素脆化は、高強度化に伴い感受性が增大するため、高強度鋼板の適用の拡大に向けた課題となっている。従来の水素脆化対策として、水素脆化への影響が大きい転位などのトラップサイトに代わり、水素脆化への影響の少ない微細析出物を分散させること、水素割れの起点となる孔食を発生させる MnS などの介在物を無害化させることが行われてきた。しかし、水素侵入量が極めて多い環境下での使用に向けて、さらなる水素脆化への対策が求められている。

高強度ボルトの遅れ破壊で知られるように、鋼材への水素侵入の一因は大気腐食である。腐食過程におけるカソード反応である水素発生反応が起こる際に、還元された水素原子が鋼表面に吸着し、その一部が鋼材内部へ侵入する。そのため、水素侵入と腐食反応は密接な関係がある。一般に、電位が高くなると鋼の溶解反応が促進するため、耐食性の観点から腐食電位を下げるための対策が施される。しかし、電位を卑化させることは、水素発生反応を促進し、水素侵入量を増加させることになる。そのため、耐食性を維持しつつ、水素侵入に対して抵抗となる表面を構築することが必要である。

そこで本研究では、鋼材への水素侵入抑制に向けた表面処理として、プラズマ窒化処理に着目した。窒素は水素と同様に侵入型元素であるため、表面にあらかじめ窒素を固溶させておくことで水素の侵入を抑制することが期待できる。グロー放電によるプラズマを利用することで、比較的低温での窒化を可能とするプラズマ窒化処理は、プロセスガスを変化させることで、窒化層の組織を制御できるという利点を持つ。本研究では、プラズマ窒化処理によって窒化層の組織を制御し、耐水素侵入特性に与える窒化層組織の影響を調査した。本研究の取り組みは、鋼母材への水素侵入の抑制を狙う点で画期的であり、大気腐食環境に伴う水素侵入だけでなく、高圧水素タンクなどの気相からの水素侵入にも応用でき、あらゆる環境に対応できる水素侵入対策として期待される。

2. 研究の目的

プラズマ窒化処理により、耐水素侵入特性の優れた表面を構築することを、本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料とプラズマ窒化

試料には、市販の 99.99% の純鉄を用いた。厚さは 1 mm である。焼きなまし処理として、900 で 5 時間の熱処理を行い炉冷した。試料の表面・裏面はダイヤモンドペーストで研磨し、鏡面に仕上げた。

試料表面に、プラズマ窒化処理によって窒

化層を形成した。5.0×10⁻⁴ Pa まで真空引きしたチャンパー内に、プラズマガスとして窒素と水素の混合ガスを導入した。ガス組成を変化させることで窒化層の組織を制御した。チャンパー内圧力は 370 もしくは 600 Pa に保持した。試料表面の温度が 400 もしくは 600 となるように直流印加電圧を制御し、窒化処理は 10 分もしくは 1 時間行った。試料の裏面は、窒化されないようマスキングを行った。X 線回折 (XRD) 測定により、表面の構成相を同定し、グロー放電発光分析 (GD-OES) により窒素濃度の深さ分析を行った。

(2) 電気化学水素透過試験

窒化処理材の水素侵入特性を調べるため、Devanathan-Stachurski セルを用いて、水素透過試験を行った。水素侵入側の溶液には、0.1 M H₂SO₄ を用いた。定電流カソード分極もしくは定電位カソード分極を行い、水素を侵入させた。定電流分極の際には、電流値を -10 mAcm⁻² とし、定電位分極の際には、電位を -0.5 V vs. SHE に保持した。なお本報告書の電位は、全て SHE 基準で表記する。水素検出側では、十分に Ar 脱気した 0.1 M NaOH を用いて 0.3 V に保持し、拡散してきた水素を酸化させた。水素検出側の表面には、電解めっきと蒸着によって厚さ 200 nm の Pd を成膜した。Pd 表面での残余電流値が 10 nAcm⁻² 以下となったことを確認した後、水素侵入側に溶液を入れ、水素透過試験を開始した。試験はすべて 25 で行った。窒化処理を施した表面を基本的には水素侵入側に配置し、場合によって水素検出側に配置した試験も行った。

(3) カソード分極曲線

試料の水素発生反応速度を調べるため、0.1 M H₂SO₄ 中でカソード分極曲線を測定した。電位走査速度は 23 mVmin⁻¹ とした。溶液は窒素で脱気し、測定は 25 で行った。

4. 研究成果

(1) 純鉄のカソード分極挙動

0.1 M H₂SO₄ 中における純鉄試料のカソード分極曲線を図 1 に示す。-0.35 V 付近で自然

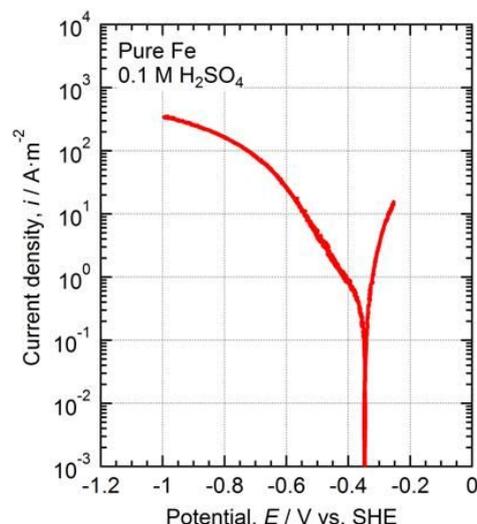


図 1 純鉄のカソード分極曲線

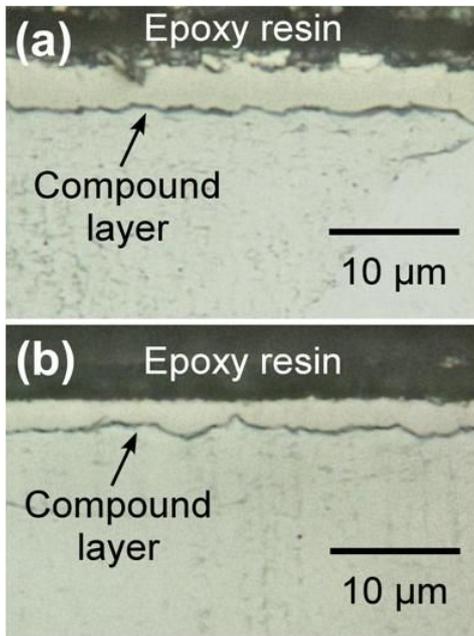


図2 窒化処理後の試料の断面組織

(a) 窒素と水素の流量比 3:1

(b) 窒素と水素の流量比 1:7

浸漬電位となり、カソード方向に掃引するに連れて電流値が増加した。この電流は、水素発生反応によるものである。この分極曲線より、水素透過試験における水素侵入側の定電位 (-0.5 V) および定電流 (-10 mAcm⁻²) の条件を決定した。

(2) 窒化物層形成による水素侵入抑制

チャンバー内圧力 600 Pa、プラズマ処理温度 400 の条件で、1 時間プラズマ窒化を行った試料の断面の組織写真を、図 2 に示す。図 2a は窒素と水素の流量比を 3:1、図 2b は流量比を 1:7 にしたときの結果である。なお、ナイタルエッチングを施した後に、観察を行った。図 2a と 2b の断面から、エッチングが全くされていない表面層が観察された。図 2a では約 4 μm、図 2b では約 2 μm 程度の厚さであった。この層は、プラズマ窒化処理で形成された窒化物層と思われる。

この表面層の構成相を同定するため、XRD 分析を行った。X 線回折パターンを、図 3 に示す。表面層では未処理試料で見られた α-Fe に対応するピークは見られず、窒化物に対応するピークが現れた。同定の結果、窒素と水素の流量比を 3:1 にした際には Fe_{2.3}N(ε)相と Fe₄N(γ')相が共存し、流量比を 1:7 にした際には Fe₄N(γ')単相となっていることが分かった。つまり、表面付近には窒化物で構成される窒化物層が形成していた。

この窒化物層の窒素濃度深さ分布を、GD-OES で調査した結果を図 4 に示す。窒化物層中の窒素濃度は、Fe_{2.3}N-Fe₄N 層の場合には約 20~22 at. %、Fe₄N 層の場合には約 14 at. %であった。プラズマ窒化処理により、表面に高い窒素濃度を有する窒化物層を形成することができた。

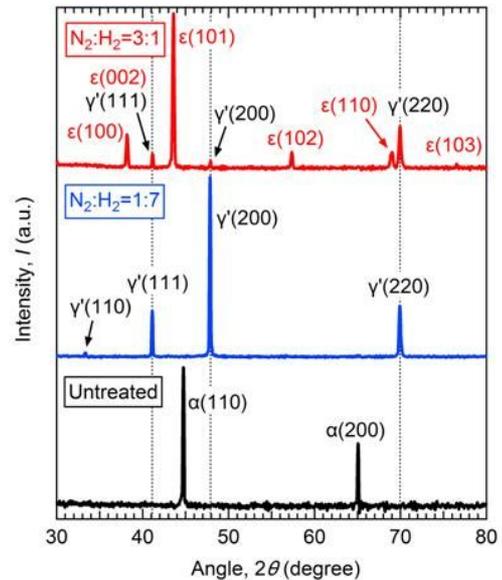


図3 窒化物層の X 線回折パターン

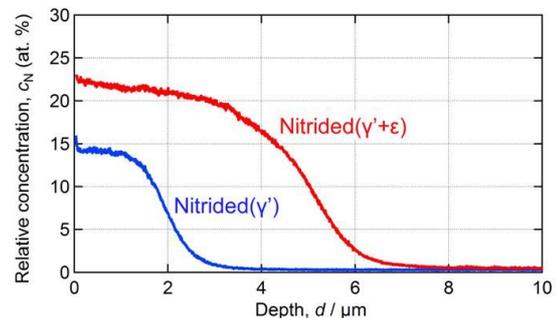


図4 窒化物層における窒素濃度の深さ分析

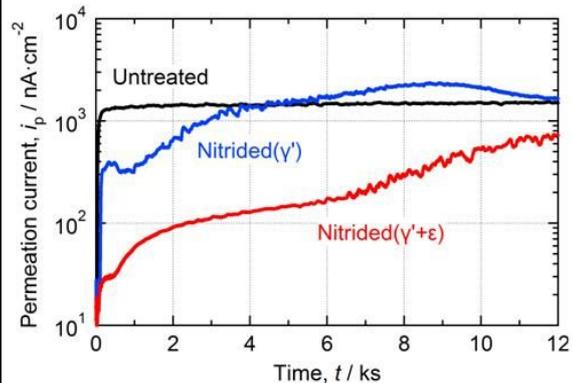


図5 窒化物層を形成した純鉄の水素透過電流

窒化物層を形成した試料の水素侵入特性を、電気化学水素透過試験にて評価した。定電流分極にて水素を侵入させた際の、水素透過電流を図 5 に示す。なお、窒化物層は水素侵入側に配置した。未処理試料では、透過試験開始後すぐに透過電流は増加し、1.3 μAcm⁻² の定常電流となった。窒化物層を形成させた試料では、両者ともに開始 0.4 ks 付近まで定常透過電流と思われる電流値が計測されたが、その後徐々に透過電流は増加し、未処理試料と近い電流値となった。試験後の XRD 分析より、窒化物層の消滅が確認され

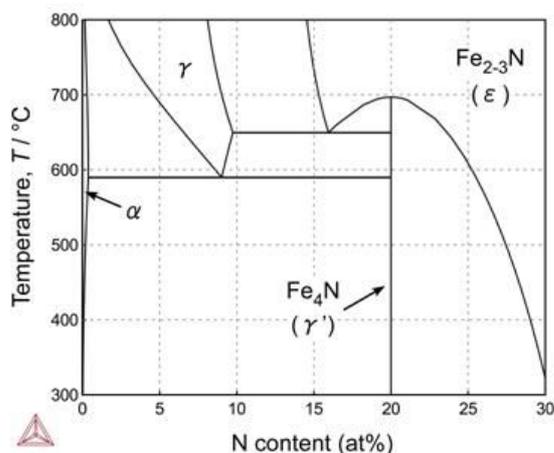


図6 Fe-N 二元系状態図

ため、この透過電流の増加は窒化層の溶解によるものと考えられる。しかし、窒化物層が溶解する前に計測された定常透過電流値は、 Fe_{2-3}N - Fe_4N 層の場合には約 18 nAcm^{-2} 、 Fe_4N 層の場合には約 350 nAcm^{-2} であり、窒化物層は水素の透過を大きく抑制していることが分かった。プラズマ窒化処理で窒化物層を形成することにより、純鉄上に耐水素侵入特性に優れた表面層を構築することに成功した。

(3) 窒素マルテンサイト層形成による水素侵入抑制

窒化物層の形成で、水素の侵入が抑制できることが示されたが、窒化物層は低靱性で剥離が発生しやすいため、表面仕上げとして避けられる場合がある。そこで、窒化物を析出しない窒素固溶層を作製し、水素侵入抑制に取り組むことにした。Thermo-Calc を用いて計算した、Fe-N 二元系状態図を図 6 に示す。 α 相に固溶する窒素の量は極めて少量であるため、表層に γ 相を形成し窒素濃度を高めることが有効であると思われる。そこで、プラズマ処理温度を上げ、 γ 相の形成を狙い、焼入れによって表面に窒素マルテンサイト相を形成させることに取り組んだ。

チャンバー内圧力 370 Pa、プラズマ処理温度 600、窒素と水素の流量比 1:1 の条件で、10 分間プラズマ窒化を行い、チャンバー内で冷却させると、純鉄試料表面に窒化物を含む $40 \mu\text{m}$ の窒化層が形成された。この窒化処理を施した純鉄試料を、900 で 10 分間熱処理し、水冷することで、窒素マルテンサイト相の形成を試みた。熱処理後の断面組織を図 7 に示す。表面から $120 \mu\text{m}$ の深さまでマルテンサイト組織と思われる層が観察されており、XRD 分析からも窒化物が検出されなかったことから、狙い通り窒素マルテンサイト層が形成したと考えられる。

この窒素マルテンサイト層の窒素濃度深さ分布を図 8 に示す。図 4 の窒化物層と比べ、表面の窒素濃度は約 2 at. % に減少しているが、 α 相と比較して窒素濃度が大きいいため、水素侵入の抑制効果が期待される。

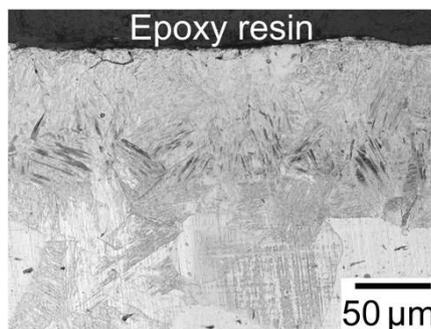


図7 窒化・焼入れ処理後の試料の断面組織

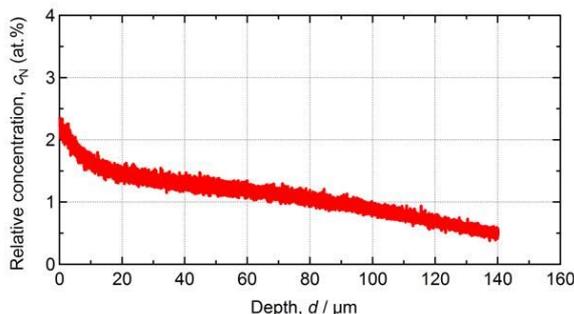


図8 マルテンサイト層の窒素濃度の深さ分析

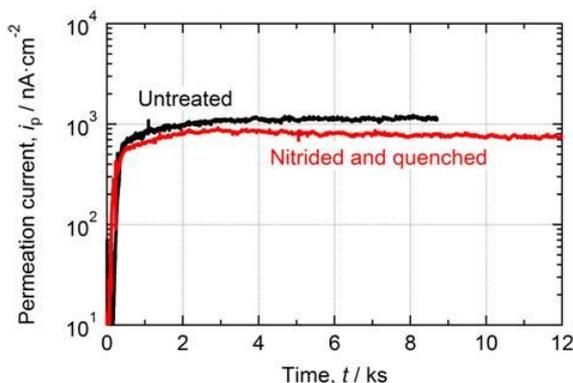


図9 マルテンサイト層を形成した純鉄の水素透過電流

電気化学水素透過試験にて評価した、窒素マルテンサイト層を形成した試料の水素透過挙動を図 9 に示す。水素侵入は定電位分極にて行い、窒化層の溶解の影響を排除するため、窒化層は水素検出側に配置した。窒素マルテンサイトを形成した試料では、定常透過電流が未処理試料の透過電流と比較して 25% 低下した。このことから、窒化物層に比べて抑制効果は低いですが、窒素マルテンサイト層も確かに水素侵入を抑制すると思われる。今後、窒化層の形成や焼入れの条件を改良することで、抑制効果の向上に取り組む。

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 1 件)

Yu Sugawara, Izumi Muto, and

Nobuyoshi Hara, Hydrogen Entry into Pure Iron Treated by Plasma Nitriding, ECS Transactions, 査読有, Vol. 75, No. 29, 2017年, pp. 43-50.
DOI:10.1149/07529.0043ecst

〔学会発表〕(計5件)

Yu Sugawara, Tomohiro Kudo, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Inhibition of Hydrogen Permeation through Pure Iron by Plasma Nitriding, EUROCORR 2018, 2018年9月9日~13日, Cracow, Poland.

菅原優、工藤知央、武藤泉、原信義、プラズマ窒化処理による硫酸中での純鉄への水素侵入の抑制、2017年電気化学秋季大会、2017年9月10日~11日、長崎(長崎大学)

菅原優、工藤知央、武藤泉、原信義、硫酸中におけるプラズマ窒化処理を施した純鉄への水素侵入挙動、材料と環境 2017、2017年5月24日~26日、東京(日本科学未来館)

菅原優、武藤泉、原信義、プラズマ窒化処理を施した純鉄の水素侵入挙動、第63回材料と環境討論会、2016年10月17日~19日、大阪(大阪国際会議場)

Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Hydrogen Entry into Pure Iron by Plasma Nitriding, 230th ECS Meeting, 2016年10月2日~7日, Honoruru, Hawaii, USA.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 優 (SUGAWARA, Yu)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40599057

(2) 研究分担者

武藤 泉 (MUTO, Izumi)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20400278

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

工藤 知央 (KUDO, Tomohiro)
林 智紀 (HAYASHI, Tomoki)