

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656078

研究課題名(和文) 保護性皮膜志向型の成分設計指針に基づく水素脆化抑制

研究課題名(英文) Hydrogen Embrittlement Suppression Based on Protective Film-Oriented Compositional Design

研究代表者

渡辺 豊 (Watanabe, Yutaka)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10260415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：環境助長割れ環境に対して高い保護性が期待できる酸化物を対象として、水素溶解度が低い酸化物種を調査した。その結果、ステンレス鋼表面に形成しうる酸化物の中では、Cr₂O₃が最も高い水素透過防止性能を有すると判断した。

複数の異なる表面処理ならびに酸化処理を施したステンレス鋼を対象として電気化学的水素透過試験を実施し、酸化皮膜の水素透過抑制効果を評価した。厚さがナノメートル・スケールのCr系酸化物皮膜が形成されることで、水素透過電流が大幅に減少することが明らかになった。また、表面研磨処理条件によって水素透過電流の挙動が異なり、これは形成される酸化皮膜の保護性の違いに起因すると考えられた。

研究成果の概要(英文)：Oxide species of which solubility of hydrogen is extremely low has been investigated based on literature survey. It has been considered that Cr₂O₃ shows excellent performance from the suppression of hydrogen permeation point of view.

Hydrogen permeability of the oxide layer which formed on type 430 stainless steel with different condition of surface finish and oxidation treatment has been evaluated by electrochemical hydrogen permeation technique. Even a nanometer-scaled Cr rich oxide decrease the hydrogen permission current significantly. Different hydrogen permission current behaviors have been found for different type of surface finish and it may be due to the difference in protectiveness of oxide layer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：水素脆化 環境強度 鉄鋼材料 酸化皮膜 水素透過試験

1. 研究開始当初の背景

水素脆化は構造物の寿命を支配する重要な劣化モードと認識され、特に鉄鋼材料では高強度であるほど微量の水素侵入で破壊が生じる。大規模構造物には例外なく大量の鉄鋼材料が使用されており、経済性の観点からさらなる高強度化が要求されているため、水素脆化問題は特に機械工学・材料工学分野においては宿命的課題と捉えられている。水素脆化研究の歴史は古く、現在も国内外で積極的に研究が行われているが、依然としてそのメカニズムには不明な点が多い。また国内では、水素エネルギー社会の実現に向けた大規模プロジェクト¹⁾が進行中であり、その中でも水素脆化対策は喫緊の課題と位置づけられており、その基本原理の解明並びに抑制が不可欠とされている。さらに近年の水素脆化研究に関する解説論文²⁾では、「水素脆化抑制には新規アイデアが必要な状況にある」と述べられており、全く新しい視点からの研究アプローチの確立・発展が望まれている。

鉄鋼材料のさらなる高強度化(すなわち、極微量の水素で破壊を起こす可能性)が要求されている現状を鑑みれば、母材への水素侵入を抑制することが最も本質的な解決法になると着想した。母材の水素脆化感受性は強度(水素トラップサイトの密度)・水素分圧・温度・pH等の非常に多くのパラメータにより決定されるが、保護性(水素溶解度が低い)酸化皮膜により母材への水素侵入を抑制できれば、原理的には母材が水素脆化感受性を示す環境下においても水素脆化を抑制することが可能になる。この手法自体は、過去に主にステンレス鋼を対象として提案・実証された例があり、例えばTi・Al系酸化物コーティング³⁾、熱処理あるいは不動態化処理による酸化皮膜付与⁴⁾が挙げられ、その有効性が報告されている。しかしながら、これらの酸化皮膜は必ずしも使用環境中で安定維持されず、母材の塑性変形により酸化皮膜が破壊されると水素侵入抑制効果が消失することが示されている。

研究代表者らは、これまで主に高温高圧水環境中におけるFe基あるいはNi基耐食合金の劣化事象(応力腐食割れ、流れ加速型腐食など)のメカニズム解明に一貫して取り組んできており、基本的には酸化皮膜の保護性の有無が劣化感受性の程度を決定づける主要因であることを示している。しかしながら、酸化皮膜の保護性と水素脆化感受性の関係については知見が不足している。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、鉄鋼材料の水素脆化を対象として、使用環境に応じた成分設計に基づく保護性皮膜志向型の新しい材料開発指針を探索し、酸化皮膜の保護性の観点から、耐水素脆化特性に優れた鉄鋼材料成分

を提案すると共に、想定された使用環境における水素脆化抑制効果を評価することである。そのために、以下の2点を実施する。

- (1) 水素溶解度が極めて低い酸化物種の特定
- (2) 酸化皮膜の水素透過抑制効果の評価

3. 研究の方法

- (1) 水素溶解度が極めて低い酸化物種の特定
環境助長割れ環境に対して高い保護性が期待できる酸化物(例えば、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、Fe-Crスピネル系酸化物などを想定)を対象として、文献情報の収集・精査に基づいて水素溶解度が低い酸化物種を調査した。

- (2) 酸化皮膜の水素透過抑制効果の評価

電気化学水素透過試験セルを作製し、複数の異なる表面処理ならびに酸化処理を施したステンレス鋼を対象として水素透過試験を実施し、酸化皮膜の水素透過抑制効果を評価する。

電気化学的水素透過試験法

本研究では、電気化学的水素透過法を用いて酸化皮膜の水素透過能を評価した。これは、2つのセルの間に試験片を挟み込み、カソード側(水素侵入面)で水素を発生させ、試料中を拡散してアノード側(水素検出面)まで到達した水素が酸化される時のアノード電流(水素透過電流)を検出するものである。この手法の利点として、昇温脱離装置のように大がかりな装置を必要としないこと、水素侵入面の環境を簡単に変更できることなどが挙げられる。水素透過試験装置セットアップの概略図ならびにセルの外観をそれぞれ図1.2に示す。アノード槽に0.1N NaOH溶液を注ぎ、ポテンショスタット(PS)を用いて試験片の電位を -46 mV_{SCE} に設定した。試験片の電流が $0.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下に減衰することを確認して、カソード槽に0.2N $CH_3COOH + 0.1N\text{ }CH_3COONa$ を注いだ。カソード槽にガルバノスタット(GS)を用いて試験片に $-4\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流を与え、検出面の電流(水素透過電流)の変化を測定した。試験液温度は 15 ± 1 であり、試験中は N_2 ガスで脱気した。

Time-Lag法による水素拡散係数の導出
計測した水素透過電流から、Time-lag法により供試材の水素拡散係数を導出した。

$$D = \frac{L^2}{6t_L} \cdots (1)$$

ここで、D:水素拡散係数[cm^2/s]、L:試験片の厚さ[cm]、 I_{∞} :定常水素透過電流、 t_L :0.63 I_{∞} の時間[s]、である。

供試材ならびに試験片

供試材には SUS430 を用いた。化学組成を表 1 に示す。試験片の寸法は 80×80 mm の平板で、厚さは 0.5、0.8 mm を用いた。まず 0.5、0.8 mm の板に酸化処理を施さずに、板の両面を電解研磨し、片面のみ Ni めっきを付与した試験片を作製した。電解研磨により厚さが減少しているため、マイクロメータにより厚さを計測した。次に受け入れまま、エメリー紙#600 まで湿式研磨、エメリー紙#2400 まで湿式研磨した後に粒度 0.3 μm のアルミナ研磨を施した 3 種類の試験片を作成した。試験片を大気環境において 1073 K で 40 min、および 24h の酸化処理を行い、酸化皮膜を形成した。酸化処理後、試料の片面(水素検出面)を電解研磨で酸化皮膜を除去して、Ni めっきを付与した。

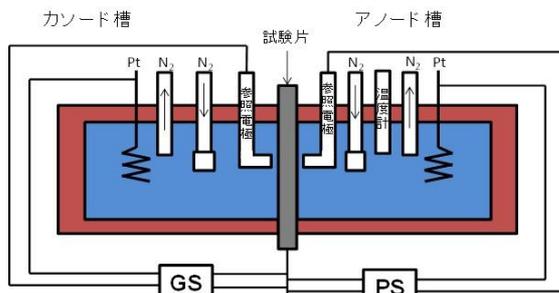


図 1 水素透過試験装置の模式図

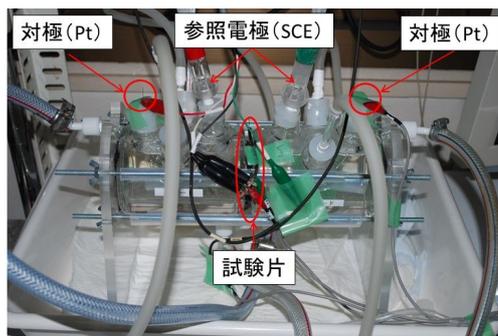


図 2 水素透過試験装置セルの外観

表 1 SUS430 の化学組成(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS430	0.06	0.39	0.25	0.026	0.03	0.1	16.19	Bal.

4. 研究成果

(1) 水素溶解度が極めて低い酸化物種の特定

水素溶解度が低い酸化物種を調査した結果、水素透過防止に寄与する酸化物として Al₂O₃ または Cr₂O₃ の水素透過防止性能が比較的高く、Al₂O₃ は最大で Cr₂O₃ の 100 倍程度の水素透過防止性能を有すると判断した。純鉄ならびに鉄基合金上に形成された酸化物の水素透過能を調査した結果の一例を図 3

に示す。ステンレス鋼表面に形成する酸化物の中では、Cr₂O₃ が最も高い水素透過防止性能を有することが分かる。

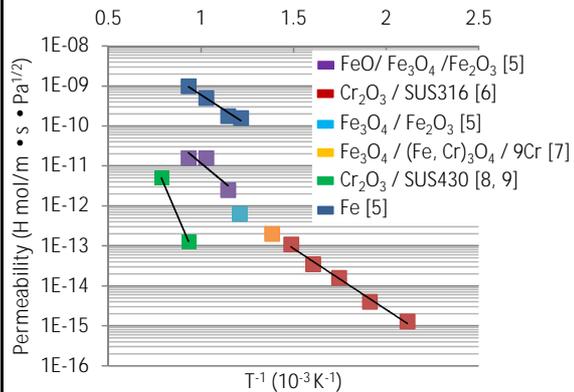


図 3 純鉄および酸化皮膜中の水素透過能

(2) 酸化皮膜の水素透過抑制効果の評価

本研究で実施する電気化学的水素透過試験法の妥当性を検証するため、厚さの異なる試験片(酸化皮膜なし)を用いて水素拡散係数を導出した。結果を図 4 に示す。厚さが 0.5mm ならびに 0.8mm の試験片を用いて導出した水素拡散係数(D_{288K})はそれぞれ 1.16 × 10⁻⁸ cm²/s、1.12 × 10⁻⁸ cm²/s であった。¹⁰⁾ SUS430 の 303[K]における水素拡散係数は 1.7 × 10⁻⁸ cm²/s であり、今回求めた水素拡散係数は妥当と判断した。

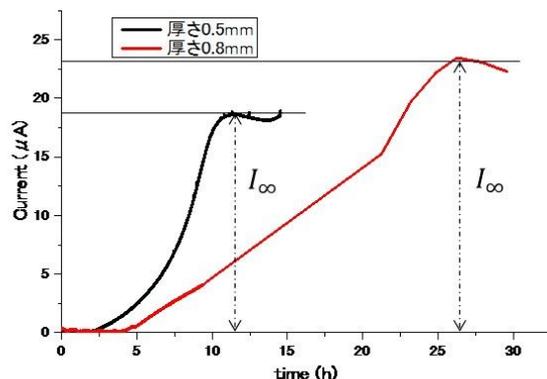


図 4 厚さの異なる試験片(酸化皮膜なし)を用いて計測した水素等過電流

次に、研磨条件が異なる 3 種類の試験片について酸化処理(1073K、40min、大気中)を施した試験片を用いた試験における水素透過電流の変化を図 5 に示す。厚さがナノメートル・スケールの Cr 系酸化物皮膜が形成されることで、水素透過電流が大幅に減少することが明らかになった。また、同一試料において表面研磨処理条件によって形成される酸化皮膜の保護性(緻密性)が異なることが示唆された(図 6)。すなわち、表面近傍の冷間加工度を適切に調節することで、耐水素脆化特性に優れた鉄鋼材料成分の範囲を拡大することが可能であると考えられた。

さらに、同じ表面処理条件(受け入れまま)の試験片について、酸化条件(1073K、大気中)が40minの場合と24hの場合について水素透過電流を計測した結果を図7に示す。酸化時間が長く(皮膜が厚く)なると水素透過電流の立ち上がりが顕著に遅くなった。しかし、およそ17h経過後に水素透過電流が急激に上昇した。この理由の解明については今後の課題である。

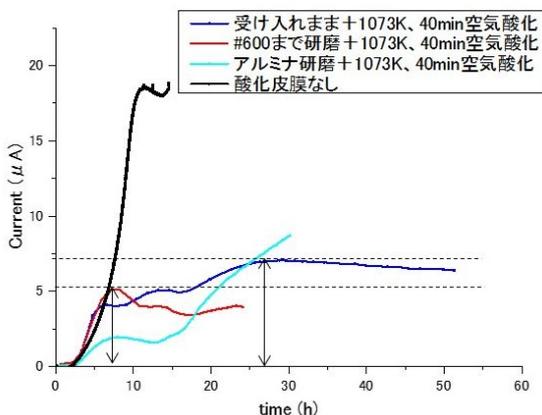


図5 表面処理条件の異なる試験片を用いて計測した水素等過電流

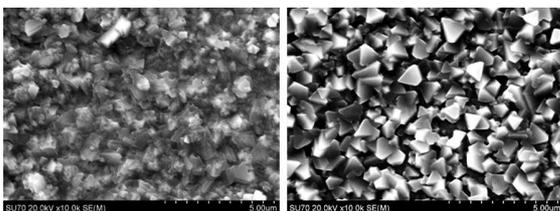


図6 酸化処理(1073K、40min、大気中)後の試験片の外観(左:受け入れまま、右:粒度0.3μmのアルミナ研磨)

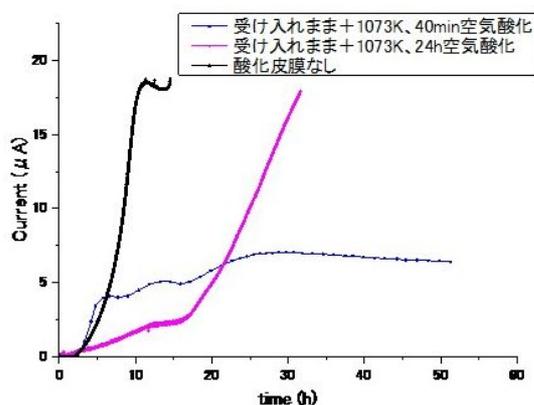


図7 酸化処理条件の異なる試験片を用いて計測した水素等過電流

【参考文献】

- (1) 「水素先端科学基礎研究事業 P06026」平成18年度～平成24年度、NEDO
- (2) T.Shiraga, Zairyo-to-Kankyo, 60, pp.236-240 (2011)
- (3) J.G.Nelson and G.T.Murray, Metallurgical Transactions A, 15A, pp.597-600 (1984)
- (4) T.Omura, et al., Proceedings of JSCE Materials and Environments 2006, pp.335-338 (2006)
- (5) Y.Ueda, T.Maruyama, Zairyo-to-Kankyo, 54, 175-182, (2005)
- (6) O.Yasuhisa et al, Fusion Engineering and Design, 87, 580-583, (2012)
- (7) L. Tomlinson and N. J. Cory, Corros. Sci., 29, [8], 939, (1989)
- (8) H.Kurokawa, Y. Oyama, K. Kawamura, T. Maruyama, J. Electrochem. Soc, 151, [8], A1264, (2004)
- (9) 田中稔, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 第53回材料と環境討論会 A-204 (2006)
- (10) S.K. Yen, Mater Chem and Phy, 59, 210-219, (1999)

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

山田 宏、阿部 博志、渡邊 豊、保護性酸化皮膜によるステンレス鋼への水素侵入抑制、平成25年度 腐食防食学会 東北支部講演会、2014年3月25日、仙台市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 豊 (WATANABE, Yutaka)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 10260415

(2) 研究分担者

阿部 博志 (ABE, Hiroshi)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号: 30540695

宮崎 孝道 (MIYAZAKI, Takamichi)
 東北大学・大学院工学研究科・技術職員
 研究者番号: 20422090