

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630319

研究課題名(和文) マイクロ電気化学セルによる鋼への水素侵入経路の解明と耐水素バリア層形成技術の研究

研究課題名(英文) A Microelectrochemical Approach to Understanding Hydrogen Absorption into Steels and Prevention Technique against Hydrogen Embrittlement by Surface Modification

研究代表者

武藤 泉 (Muto, Izumi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20400278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：鋼への水素侵入を解析できる水素透過試験用のマイクロ電気化学システムを開発し、水素侵入に及ぼすMnS介在物の影響を調査した。MnSを含む微小領域では、腐食試験液を鋼に接触させると、水素透過電流が計測されたが、MnSを含まない微小領域では水素透過電流を計測することはできなかった。MnSは水素侵入の起点として作用することが確認された。Fe-18Cr-8Niステンレス鋼を用いて、MnS起点の孔食発生に及ぼす浸炭処理の影響を調査した結果、固溶炭素により鋼の腐食速度が低減することが分かった。水素は腐食カソード反応で鋼に侵入するため、固溶炭素により水素侵入を抑制できるものと思われる。

研究成果の概要(英文)：A small Devanathan-Stachurski cell was newly designed to ascertain the hydrogen absorption behavior into steels during corrosion. On a small area with MnS inclusions, the current of hydrogen permeation increased sharply when the NaCl solution was placed on the steel surface. On the other hand, no permeation current was observed on the area without the inclusions. MnS inclusions were likely to accelerate the steel dissolution and the hydrogen adsorption into the steel. Type 304 stainless steel was subjected to low-temperature carburizing treatment to add excess interstitial carbon to its surface. No pitting was initiated on the carburized steel in NaCl solutions. It was clarified that the carburizing treatment inhibits the active dissolution rate of the steel matrix to about one hundredth. The carburization treatment was likely to suppress the hydrogen adsorption into the steels.

研究分野：材料電子化学

キーワード：材料加工・処理 腐食防食 水素侵入 浸炭 介在物

1. 研究開始当初の背景

鋼の高強度化は輸送機器や構造物の軽量化を達成するための基盤技術である。しかし、鋼は高強度化すると水素脆性感受性が増加するという欠点がある。

ところで、鋼への水素侵入は、材料表面の触媒活性の影響を受ける電気化学反応である。したがって、鋼材表面には水素が侵入しやすい特定の場所が存在すると予想される。しかし、鋼への水素侵入サイトをミクロな金属組織の視点から検討した例はほとんどない。水素マイクロプリント法により、水素脆化と金属組織との関係が研究されているが、これは水素放出サイトを推定しているものであり、放出サイトが水素侵入サイトと一致しているという保証はない。これに対し、鋼板の片面から水素を侵入させ、反対側から水素を引抜く水素透過法は、水素侵入を解析できる確実な手法である。したがって、水素侵入と材料組織とを結びつけるためには、水素透過システムの小型化を行う必要がある。また、鋼への水素侵入は、高圧水素ガス中を除き、腐食のカソード反応によって生じる。したがって、電気化学的な反応である腐食の起こりやすさと金属組織との関係を解明することも必要である。

2. 研究の目的

(1) 鋼への水素侵入挙動を解析できる水素透過用マイクロ電気化学システムを開発する。

(2) マイクロ電気化学システムを用いて、介在物を起点とする腐食に及ぼす浸炭処理の影響を把握し、耐水素侵入に対するバリア層としての浸炭層の可能性を検討する。

3. 研究の方法

(1) 本研究で開発した水素透過用マイクロ電気化学システム(詳細は後述)を用いて、微量 S 添加型炭素鋼 S45C への水素侵入挙動を解析した。試験片の化学組成(mass%)は、C:0.46%、Si:0.19%、Mn:0.8%、P:0.011%、S:0.052%、Cu:0.01%、Ni:0.02%、Cr:0.13%、Al:0.035%、Ti:0.001%、N:0.007%である。試験片の寸法は厚さ 1mm × 幅 15mm × 長さ 25mm とし、表面と裏面を 1 μ m ダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた。この鋼は S(硫黄)添加鋼のため、圧延方向に伸びた長さ約 20 μ m、幅約 3 μ m の MnS 介在物が存在している。鋼の金属組織は、フェライト・パーライト組織とした。水素引抜き面(裏面)には厚さ約 100nm の Pd めっきを施した。Pd めっき後に、さらに真空蒸着で 100nm の Pd 層を形成した。水素の引抜きは、脱気した 0.1M NaOH 中において、0.1V (vs. SHE)で行った。

水素侵入側(表面)の電解液としては、0.1M NaCl(pH 5.5)と 1mM NaCl を含む pH 5.5 のホウ酸緩衝溶液(0.3M H₃BO₃と 0.075M Na₂B₄O₇の混合液)を使用した。実験はすべて 25℃で行った。

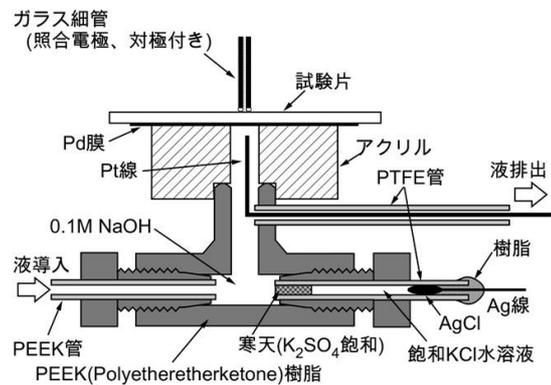


図 1 鋼への水素侵入挙動を解析できる水素透過用マイクロ電気化学システム

(2) 介在物の耐食性に及ぼす浸炭処理の影響を解明するため微量 S 添加型の Fe-18Cr-8Ni ステンレス鋼(SUS304)を使用した。試験片の化学組成(mass%)は、C:0.058%、Si:0.22%、Mn:1.32%、P:0.043%、S:0.029%、Ni:8.20%、Cr:18.57%、Mo:0.32%、Cu:0.43%、Al<0.001%、O:0.012%、N:0.082%である。この鋼は S(硫黄)添加鋼のため、圧延方向に伸びた長さ約 10 μ m、幅約 2 μ m の MnS 介在物が存在している。470℃で試験表面に厚さ約 20 μ m の浸炭層を形成した。0.1M NaCl 水溶液を使用し、MnS 介在物を起点とする孔食発生挙動に及ぼす浸炭処理の影響を解析した。

4. 研究成果

(1) 水素透過用マイクロ電気化学システムの開発と水素侵入に及ぼす介在物の影響解明

図 1 に本研究で開発した水素透過用マイクロ電気化学システムの模式図を示す。試験片の上側は、従来からのガラス細管式のマイクロ電気化学システムである。そのため、図 1 には、今回作製した水素引抜き側を詳細に示した。試験片裏面には、Pd 膜形成後に 3mm の穴(電極面)をあけたアクリル板を接着剤で接合した。その後、微細な Ag/AgCl 照合電極と Pt 対極を備えた樹脂製の T ジョイントを押しつけることで、電気化学セルを構成した。電解液である Ar 脱気 0.1M NaOH は、高圧ポンプにより 0.1mL/min の速度で流し、アクリル樹脂などを透過して酸素ガスが混入することを回避した。

図 2 に、試験片の表面に MnS 介在物が存在する領域、あるいは MnS が存在しない領域に、0.1M NaCl 水溶液を接触させた際の水素侵入の挙動を比較したものを示す。水素侵入の評価は、表面から裏面への水素透過電流で行っている。このように、pH 5.5 の水溶液では、MnS 介在物が存在する場合のみ、水素侵入が生じることが分かった。しかも、腐食液を表面に接触させた時のみ水素透過電流が上昇していることから、作製したシステムにより鋼表面の微小領域ごとの水素侵入挙動を解析できるものと思われる。

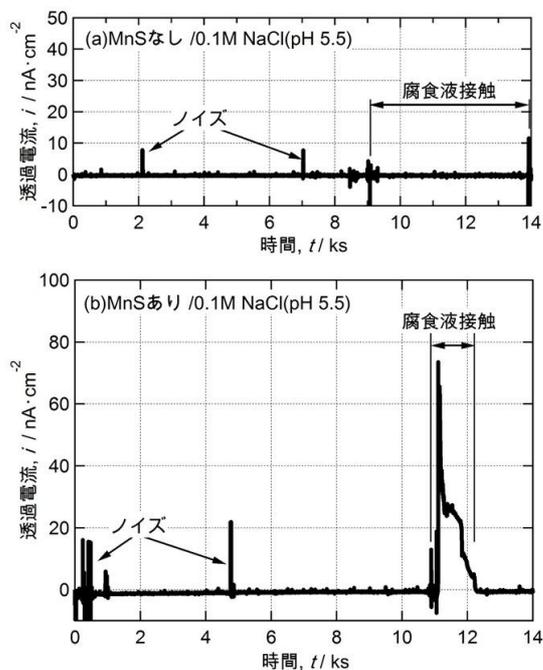


図2 水素透過電流により評価したMnS存在領域と非存在領域での水素侵入挙動の差異(0.1M NaCl、pH 5.5)

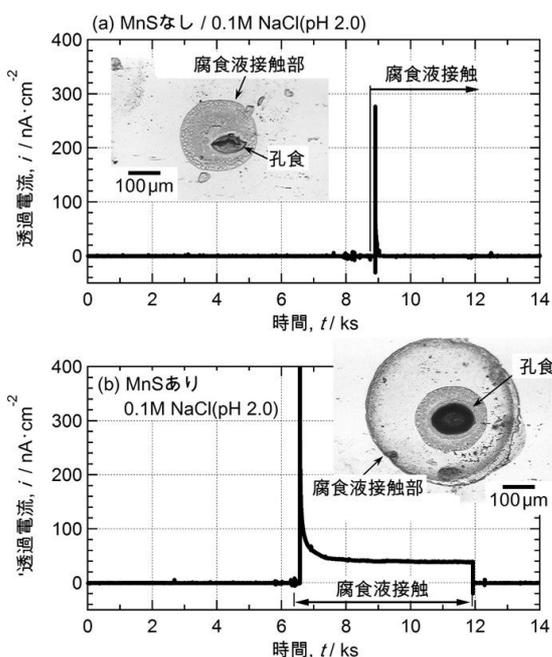


図3 水素透過電流により評価したMnS存在領域と非存在領域での弱酸性環境における水素侵入挙動の差異(0.1M NaCl、pH 2.0)

図3に、pH 2.0に調整した0.1M NaCl水溶液を用いて、MnS存在領域と非存在領域での水素侵入挙動の差異を比較した結果を示す。図2に示したpH 5.5と同じく、弱酸性環境においても、MnS介在物の存在が鋼への水素侵入において重要な要因であることが分かった。

図4に、ホウ酸緩衝液(pH 5.5)により腐食させた際の水素透過電流を示す。今までの結果と同じく、MnS介在物が存在する領域では

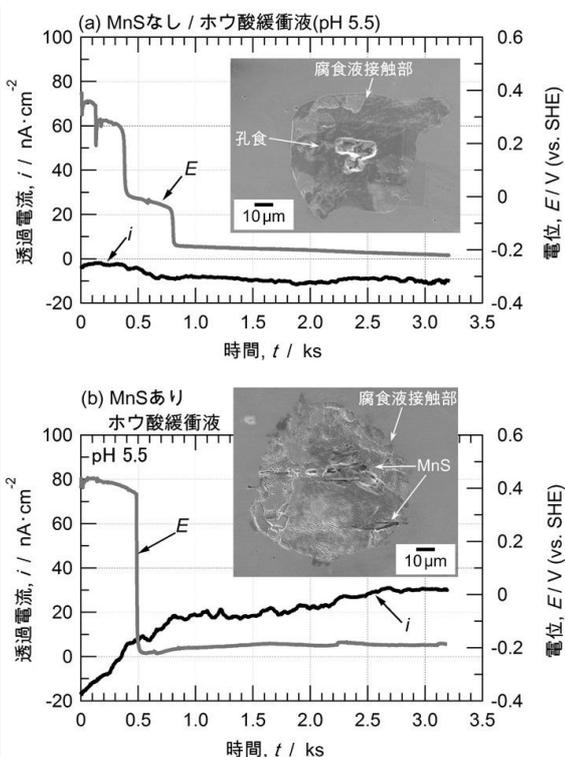


図4 水素透過電流により評価したMnS存在領域と非存在領域での水素侵入挙動の差異と電位の経時変化(ホウ酸緩衝液、pH 5.5)

水素侵入が生じやすいことが分かる。電位の経時変化に着目すると、MnSの有無に関係なく1 ks以降の電位はほぼ同じである、したがって、水素侵入の差異はMnSが腐食を継続的に引き起こすか否かではなく、MnSからの溶解生成物が鋼表面に吸着し、水素侵入反応の触媒として作用しているのではないかと推察される。

(2) 介在物を起点とする腐食に及ぼす浸炭処理の影響

図5に、浸炭処理材と未処理材の0.1M NaCl水溶液中でのアノード分極曲線を示す。未処理材の0.4 V付近での電流増加は、MnS介在物を起点とする孔食発生によるものである。しかし、浸炭処理を行うと電流増加の電位が高くなり、耐孔食性が向上していることが分かる。

そこで、マイクロ電気化学システムを用いて、0.1M Na_2SO_4 水溶液中において、MnSを含む微小領域のアノード分極曲線と分極時および分極後の介在物の顕微鏡観察を行い、MnSの溶解挙動に及ぼす浸炭処理の影響を調査した。その結果、いずれの未処理材と浸炭処理材に関し、いずれの場合も分極曲線において0.4 V付近に電流密度の増加が見られ、それがMnS介在物の溶解によるものであることが分かった。すなわち、浸炭処理を施した場合も、未処理材と同様に、MnS介在物はアノード分極下で溶解することが分かった。

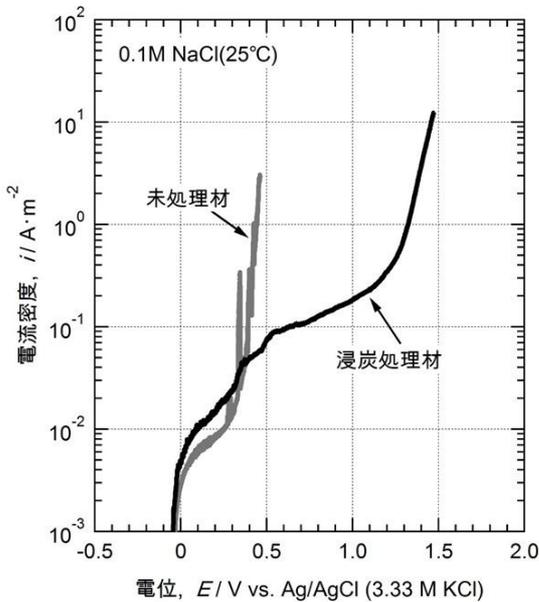


図5 浸炭処理材と未処理材の0.1M NaCl水溶液中でのアノード分極曲線

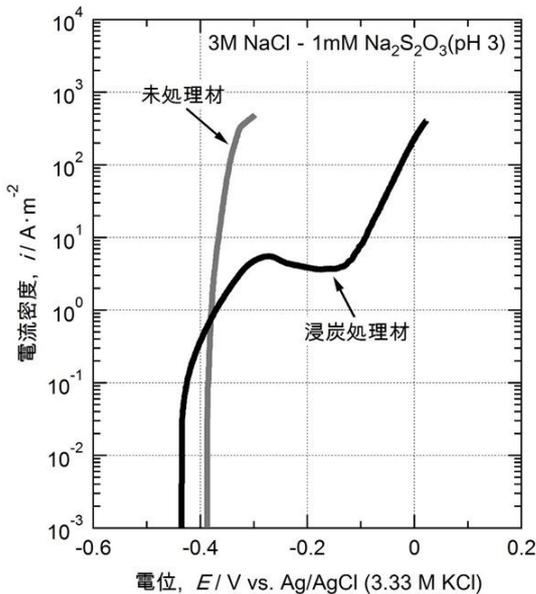


図6 MnS溶解生成物存在模擬環境下での浸炭処理材と未処理材の活性溶解速度の比較

そこで、浸炭材と未処理材の耐孔食性の違いは、MnS 介在物の溶解に引き続いて起こる MnS/鋼界面の鋼側の溶解の差異に起因していると考え、MnS の溶解性生物である硫黄が懸濁した水溶液を作製し、その中でのステンレス鋼の活性溶解速度を計測した。その結果を図6に示す。-0.3V 付近で比較すると、浸炭処理材は未処理材に比較して、約2桁近く溶解速度が低下していることが明らかになった。すなわち、浸炭材の高い耐孔食性は、固溶炭素により鋼の溶解速度が低減するためであると考えられる。そこで、この推察を検証するため、0.1 M NaCl 水溶液中で、ほぼ同じ電位までアノード分極を行った際の MnS/鋼境界部の観察を行った。図7に観察

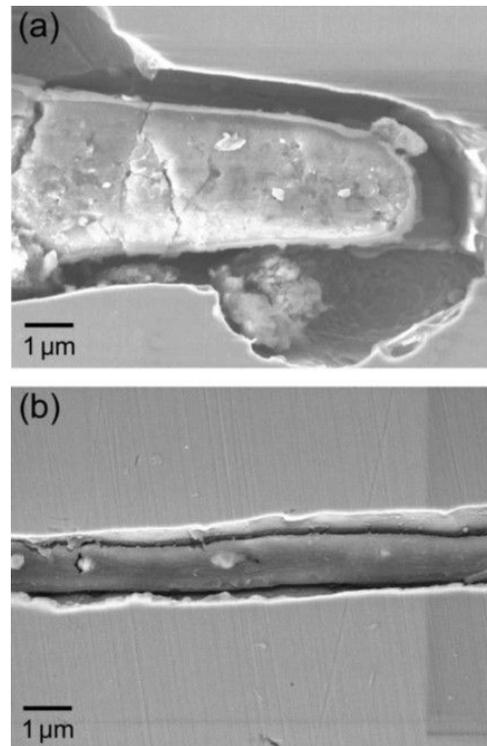


図7 0.1 M NaCl 水溶液中アノード分極下での MnS/鋼境界部の腐食状態の比較、(a)未処理材、(b)浸炭処理材

結果を示す。浸炭材では界面に形成される溝が浅く、幅も狭いことが分かる。このように、固溶炭素(浸炭層)は、腐食起点である MnS 周囲の鋼の溶解を抑制する作用があることが分かった。このことから、浸炭層には、水素侵入を抑制する作用を期待できるものと結論づけられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Aya Chiba, Shuhei Shibukawa, Izumi Muto, Takashi Doi, Kaori Kawano, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, *Microelectrochemical Aspects of Interstitial Carbon in Type 304 Stainless Steel: Improving Pitting Resistance at MnS Inclusion*, Journal of The Electrochemical Society, 査読有, 第162巻6号, 2015年, pp. C270-C278.

doi:10.1149/2.0851506jes

千葉亜耶, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, 硫化物系介在物のマイクロ電気化学特性とステンレス鋼の孔食発生機構, 表面科学, 査読有, 第36巻1号, 2015年, pp. 18-23.

doi.org/10.1380/jsss.36.18

Naoya Shimahashi, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, *Effects of Corrosion and Cracking of Sulfide Inclusions on Pit Initiation in Stainless Steel*, Journal of The Electrochemical Society, 査読有, 第161巻10号, 2014年, pp. C494-C500.

doi:10.1149/2.0831410jes

〔学会発表〕(計8件)

千葉亜耶、渋川周平、武藤 泉、土井教史、河野佳織、菅原 優、原 信義、低温浸炭処理によるMnS介在物基点のステンレス鋼の耐孔食性改善、(一社)日本鉄鋼協会第169回春期講演大会、2015年3月18日~20日、東京都目黒区(東京大学駒場キャンパス)

武藤 泉、孔食の発生過程、(公社)日本材料学会腐食防食部門委員会第302回例会、2015年1月30日、大阪市(大阪科学技術センター)

武藤 泉、マイクロ電気化学システムによるステンレス鋼の孔食発生機構の解析、(公社)日本金属学会東北支部講演会、2015年1月16日、八戸市(八戸工業高等専門学校)

千葉亜耶、渋川周平、武藤 泉、土井教史、河野佳織、菅原 優、原 信義、ステンレス鋼中のMnS介在物基点の孔食発生に及ぼす固溶炭素の影響、(公社)腐食防食協会第61回材料と環境討論会、2014年11月26~28日、米子市(米子市ビッグシップ)

Yuta Watanabe, Izumi Muto, Tomohiko Omura, Yu Sugawara、Nobuyoshi Hara、Microelectrochemical Properties of Ti(C,N) Inclusion of High Strength Martensitic Carbon Steel, 226th Meeting of The Electrochemical Society, 2014年10月5日~9日、Cancun、(Moon Palace Resort、Mexico)

武藤 泉、菅原 優、原 信義、マイクロ電気化学システムによる鋼材への水素侵入挙動の計測、(一社)日本鉄鋼協会シンポジウム「革新的水素不動態表面構築に向けてIII」、2014年9月25日、名古屋市(名古屋大学東山キャンパス)

渡辺雄太、原 信義、武藤 泉、菅原 優、大村朋彦、弱酸性環境における炭窒化物系Ti(C,N)のマイクロ電気化学特性、(一社)日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会、2014年9月24~26日、名古屋市(名古屋大学東山キャンパス)

武藤 泉、ステンレス鋼の孔食発生過程のその場観察、(一社)日本鉄鋼協会第136回特殊鋼部会、2014年6月26日~27日、千葉市(オークラホテル千葉)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：局部電気化学現象解析のための微小作用電極

発明者：千葉亜耶、武藤 泉、菅原 優、原 信義

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2015-054864

出願年月日：2015年3月27日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

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

(3) 連携研究者

なし