

解説

研究会成果報告-13

革新的水素不働態表面構築の 原理探求研究会の成果

Results of Research Group of Comprehensive Understanding of Hydrogen-passive Surface on Steels for Prevention of Hydrogen Embrittlement

坂入正敏

北海道大学大学院工学研究院
准教授

Masatoshi Sakairi

1 はじめに

環境保護や省エネルギー、安全の視点から自動車などの輸送機器や建築、土木の社会基盤分野において、高強度鉄鋼材料の利用が切望されている。しかし、高強度鋼や高い応力が負荷された鉄鋼材料では、鋼に侵入した水素による脆化により割れが発生すること（水素脆化割れ）が知られている。この現象は、水素が侵入し始めてから一定期間経過後に突然破壊を生じるため、遅れ破壊とも呼ばれる。このような水素の侵入により脆化して割れに至る（水素脆性）は、鋼の強度が高くなると微量水素の侵入でも発生する。言い換えると、高強度材料を安全・安心に使用するためには、鉄鋼材料の高強度化により水素脆性が起こりやすくなることは大きな問題である。そのため、近年は鉄鋼材料の水素脆性に関する研究が精力的におこなわれており¹⁻¹¹⁾、多くの解説がある¹²⁻¹⁴⁾。

ここで、水素脆性を抑制するためには、侵入水素に対して脆化しにくい組成・組織にすることとともに、水素侵入が困難な鉄鋼材料表面（水素不働態表面）にすることが必要である。従来の水素脆性に関する研究は、侵入水素に対して脆化しにくい組成・組織にする研究が主流である。さらに、鉄鋼材料への水素導入は電界や高圧ガスにより行っており、腐食反応で発生した水素に着目した研究は少なかった¹⁵⁻¹⁷⁾。Fig.1に腐食反応による水素発生と水素侵入の模式図を示す。また、鉄鋼材料表面で発生した水素の侵入率等の水素侵入とその表面状態に関する基礎的知見も不足していた。このような状況から、「革新的水素不働態表面構築の原理探求研究会」として活動した。研究会では、腐食反応に伴い発生する水素の鉄鋼材料への侵入挙動に着目し、鋼材の表面組成、表面不均一性および表面制御層が水素侵入に及ぼす影響を明確化することで当該研究領域の

知見の蓄積を図り、鉄鋼材料への水素侵入を阻止するための革新的な水素不働態表面の設計原理の構築を目指した。Fig.2に研究会で着目した内容を模式的に示す。さらに、鉄鋼材料表面の水素分布を可視化する技術に関しても研究を進めた。研究会で得られた成果は報告書（2017年2月）として、その一部はISIJ International特集号（2016年3月号）として公表した。

本解説では、研究会の活動期間（2013年3月から2016年2月）において得られた成果を、表面組成の影響、表面不均一性の影響、表面制御層の影響と新たな検出法に分けてその概要を紹介する。研究成果の詳細については、革新的水素不働態表面構築の原理探求研究会報告書とISIJ International特集号（2016年3月号）をご覧ください。

2 表面組成の影響

水素不働態表面の構築に必要な表面組成に関する情報を蓄積するために、水素侵入に及ぼす電位、添加元素や硬度の影響

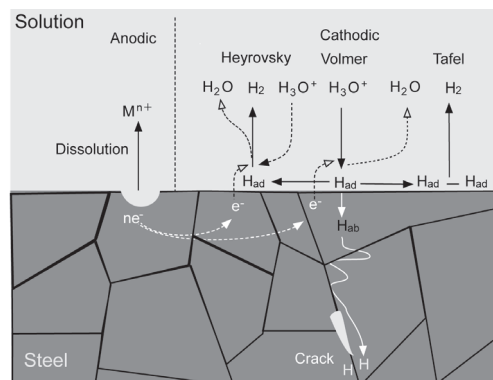


Fig.1 Schematic representation of hydrogen generation and entry into metal during corrosion.

響を調査した。さらに、溶液対流制御と微小キャピラリ型セルを組み合わせる Devanathan-Stachurski 型セル (DSC) を開発し、金属組織に対応した水素透過能や水素不動態化能の評価を行った。これらの結果について以下に述べる。

Haruna らは、電気化学的水素透過試験法を用いて、Cr 濃度、Ni 濃度および硬度 (組織内欠陥の種類と濃度) を変化した鉄鋼材料中への水素侵入速度を、水素侵入側表面にカソード反応が起こるように制御して検討した^{18,19)}。電気化学的水素透過試験から得られた水素侵入側試料表面の水素濃度 (C_0) と水素侵入側試料表面に印加した電位との関係を Fig.3 に示す。 C_0 は $i_H (t=\infty) L / (FD)$ より算出し、Fig.3 (a) は Cr 濃度を変えた鋼板、(b) は Ni 濃度を変えた鋼板の結果である。ここで、 F はファラデー定数、 D は拡散係数である。図より従来多くの研究がある、カソード側では添加元素の影響は殆ど見られないが、pH6 の溶液において自然電位近傍のアノード電位領域における鉄鋼材料中への水素侵入に対して、鉄鋼材料中の Cr は促進的に、Ni は抑制的に作用することが明らかとなった。Fig.4 に C_0 と硬度との関係を示す。試料の硬度が増

加すると C_0 は指数関数的に増加することがわかる。 C_0 の増加は水素侵入の増加を意味するため、試料組織内の欠陥濃度の増加が水素侵入速度を増加させることを示唆している。

厚さと同程度以上の結晶粒径をもつ鋼材試料を、結晶粒径より小さな DSC を用いることで、水素透過の流束は一つの結晶のみに依存することになる。言い換えると、測定位置を制御することで、粒界のみの水素透過挙動を検討できることになる。これらの観点から Fushimi らは²⁰⁾、Fig.5 に示す微小キャピラリセルと対流変調制御 DSC が配置され、水素侵入側溶液の流量速度に正弦波で対流変調を与えて測定を行った。溶液対流周波数 0.01 Hz における水素侵入電流 I_c および水素検出電流 I_a の時間変化を Fig.6 (a) に示す。水素侵入側では、溶液の流速変動に強く依存する 105-125 μA のカソード電流が流れている。同じ試料に対して従来型 DSC を用いて得られた電流波形を Fig.6 (b) に示す。両者を比較すると、侵入側の電流摂動や電流密度は検出側の電極サイズにより影響を受けないことがわかる。一方、どちらのセルを用いても検出側電極には逆極性の摂動したアノード電流が流れるが、その電流密度は微小セルを用いると従来のセルより 1 桁ほど大きくなった。このことは、鋼板中の水素拡散が微小セルの半径方向にも広がること、すなわちある程度周囲からも透過し

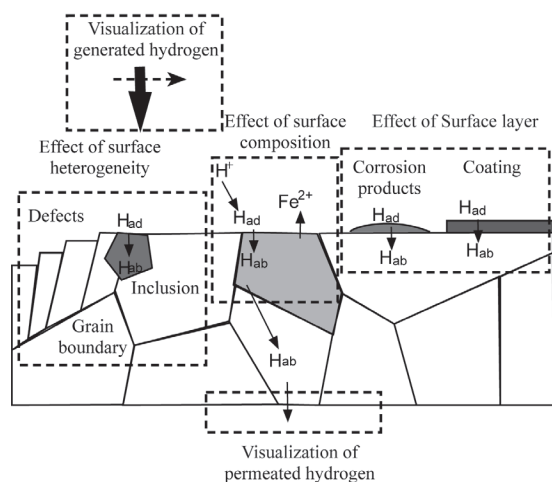


Fig.2 Schematic representation of research target for research group of comprehensive understanding of hydrogen-passive surface on steels for prevention of hydrogen embrittlement.

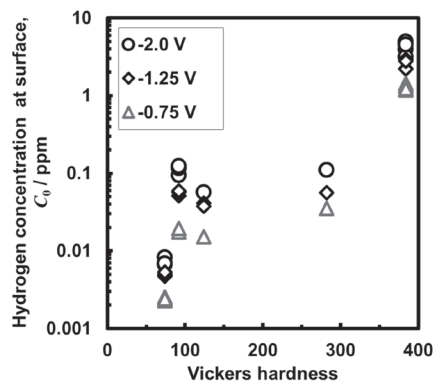


Fig.4 Effect of Vickers hardness on C_0 as a function of applied cathodic potential.¹⁹⁾

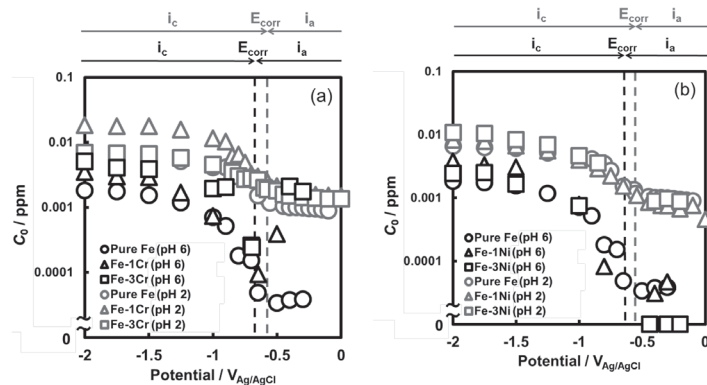


Fig.3 Effect of applied potential on hydrogen concentration at the hydrogen absorption surface, C_0 , of (a) Cr- and (b) Ni-added steels.¹⁸⁾

てくる水素を微小セルでは検出することが示唆された。さらに、 I_c と I_a の間に位相差が観察され、この位相差は、金属組織に依存すること、2つの結晶粒上の位相差は単結晶のそれより半分であることを明らかにした。このような水素透過挙動から有限要素法により解析し、鋼板中を拡散する水素の濃度分布を模擬することや拡散係数の算出を試みた²¹⁾。その結果、粒界の水素拡散係数は、単結晶のそれより10,000倍大きいことが示唆された。

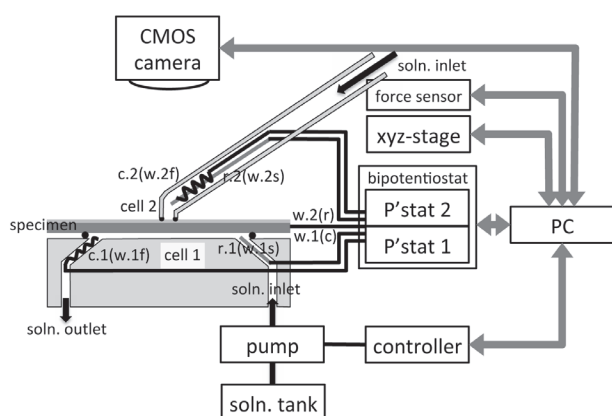


Fig.5 Schematic diagram of a Devanathan-Stachurski cell combined with a micro-capillary.²⁰⁾

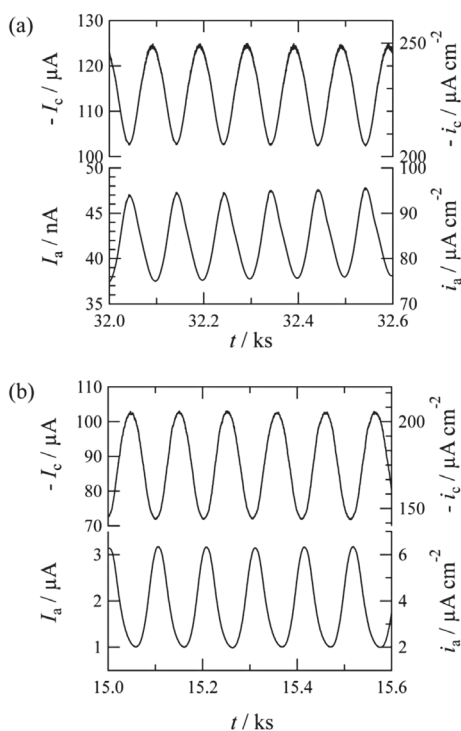


Fig.6 Time-transient of currents j_c and j_a flowing through the hydrogen entry electrode and hydrogen exit electrode, respectively, when electrolyte flow rate of the hydrogen entry cell was perturbed sinusoidally at 0.01 Hz. (a) Micro-capillary cell with a diameter of 250 μm or (b) conventional cell with a diameter of 8 mm was used as hydrogen exit cell²⁰⁾.

3 表面不均一性の影響

腐食環境における鋼へ侵入する水素は、腐食のカソード反応により発生するため、腐食反応と水素侵入との関係を詳細に解析することは重要な課題である。そのため、水素侵入反応は長年研究されているが、未だその詳細については不明な点が多い。そこで、表面の不均一要因（介在物、析出物、偏析、格子欠陥など）に着目して水素侵入への影響を調査するとともに、水素侵入反応機構の基礎的検討を行った。

Mutoらは、ガラス細管型のマイクロ電気化学セルに水素検出セルを装着した装置²²⁾ (Fig.7) を鋼表面の微小領域における水素侵入挙動解析に適応した。MnS介在物に着目して水素透過試験を行った結果をFig.8に示す。MnS介在物が存在

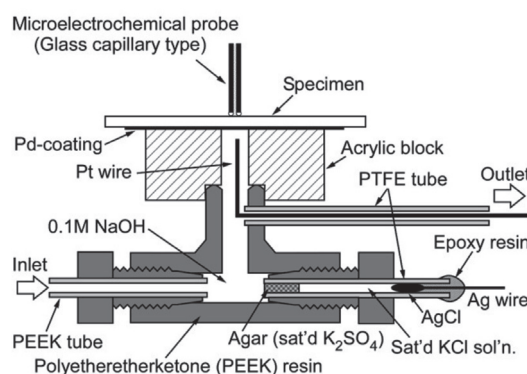


Fig.7 Schematic illustration of hydrogen permeation cell newly developed.²²⁾

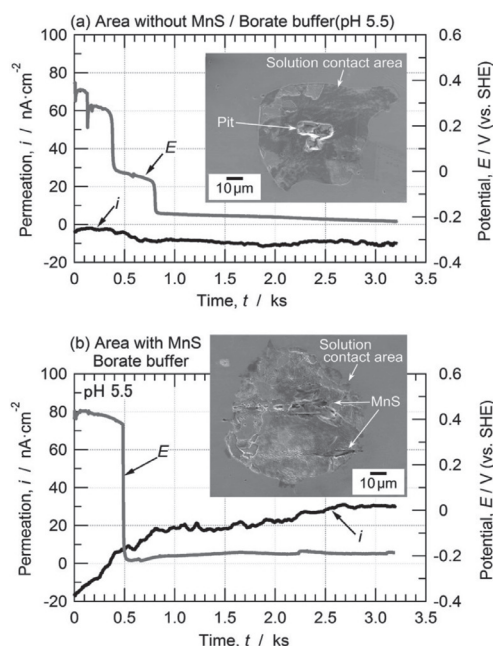


Fig.8 Time variation of permeation current density and corrosion potential for carbon steel exposed to 0.3 M H_3BO_3 - 0.075 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution (pH 5.5) with 1 mM NaCl. Solution contact areas without MnS (a) and with MnS (b). Inserted are SEM images of solution contact areas after exposure.²²⁾

する微小領域において、より大きな水素透過電流が計測される。このことは、MnS介在物の存在が水素侵入を促進していることを示唆している。さらに、乾湿繰り返し試験にも対応可能な微小DSCを開発し、鋼表面の微小領域での水素侵入挙動の解析に適用した。その結果、粗大な介在物が存在しない場合には、炭素鋼において容易に水素が侵入すると考えられるpH 3.0ではほとんど水素は侵入しなかった。しかし、溶液をpH 1.0に交換するとわずかに水素透過電流の増加が検出された。この結果は、介在物の無い表面を実用鋼に形成することは非常に困難であるが、表面の不均一性を制御することで水素が侵入しにくい表面形成の可能性を示唆している。

鉄鋼材料内への水素吸収反応機構の基礎的な検討として、Tadaらは、DSCと交流応答解析を組み合わせて、鉄表面の水素吸収反応特性を調査した²³⁾。Fig.9に水素供給側の鉄板表面を-1.2 Vから腐食電位付近まで交流電圧信号（振幅；20 mV、周期；1 kHz～1 mHz）を重畳し分極したときの、(a) 電位、(b) 水素侵入側電流と (c) 水素透過電流変化を示す。分極電位が卑であるほど水素侵入側の電流値は大きいこと、交流電位振幅の周期的変化に応答していることがわかる。水素透過電流(c)についても、水素侵入側の電流変化と同様であり、電位が貴になるにつれて電流が減少している。この結果は、電位が貴になるにつれて水素発生反応速度が減少し、それに伴って鉄板中への水素吸収量が減少したことを示唆している。水素発生電流と水素透過電流の交流応答 (1mHz) からそれらの比（水素吸収効率）を求めた。その結果を、直流法による水素吸収効率とともFig.10に示す。交流応答から求めた水素吸収効率 (AC method) は、平均電流 (直流成分) から求めた水素吸収効率 (DC method) と同様に、電位の貴化にともない直線的に増加している。これは、電位が卑になるにつれ発生し

た水素の再結合反応が促進されたためと考えられる。さらに、交流法においては、溶存酸素の還元反応が電位変調に追従しないため、直流法より高精度に水素吸収効率を計測できることが示された。数値シミュレーションにより水素吸収効率の周波数依存性を検証し、水素吸収効率の周波数特性は純鉄内の水素拡散流速の周波数特性と一致すること、水素吸収反応が速い反応であり吸収平衡状態にあることを明らかにした。

材料表面に強加工により形成した高密度に格子欠陥を有する微細組織は、水素が格子欠陥にトラップされるため、その拡散に影響すると予想される。戸高らは、HPT (High-Pressure Torsion) 加工により高密度な格子欠陥を有するバルクナノ組織化鉄鋼材料を作製し、水素の拡散に及ぼす格子欠陥の影響をDSCを用いて調査した。格子欠陥の増加に伴い水素の拡散係数は低下し、結晶粒径250 nm、転位密度 $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ の高密度格子欠陥組織からなる加工材における拡散係数は $9.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、無加工材に比べて1/500倍程度に低下することを示した。さらに、加工後の熱処理で転位密度を低減しても、拡散係数に著しい差異が認められなかったことから、ナノ結晶では水素のトラップサイトとして転位より粒界の寄与が大きいと考えられる。このことから表層をナノ結晶化することで鉄鋼材料表面を水素不働態にできる可能性が示唆された。

4 表面制御層の影響

高強度鉄鋼材料の使用に際しては、腐食反応が要因で発生する水素の鉄鋼材料への侵入による遅れ破壊の問題を解決する必要がある。そこで、腐食反応に伴い発生する水素の鉄鋼材料への侵入挙動に着目し、不均一性、腐食生成物および表面制御層が水素侵入に及ぼす影響を明確化することを目的に

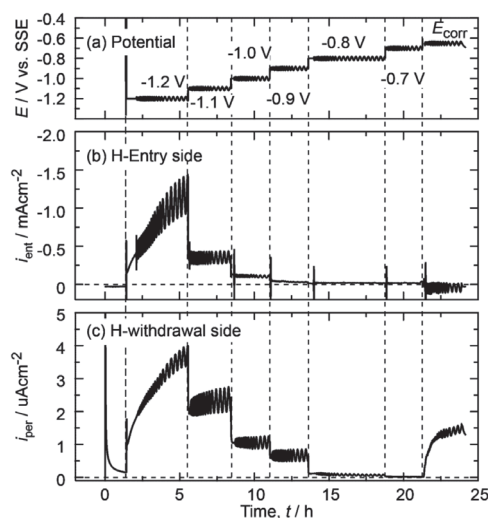


Fig.9 Typical responses of polarization potential at an iron surface in H-entry-side cell (a), current measured at H-entry side (b), and current measured at H-withdrawal-side (c).²³⁾

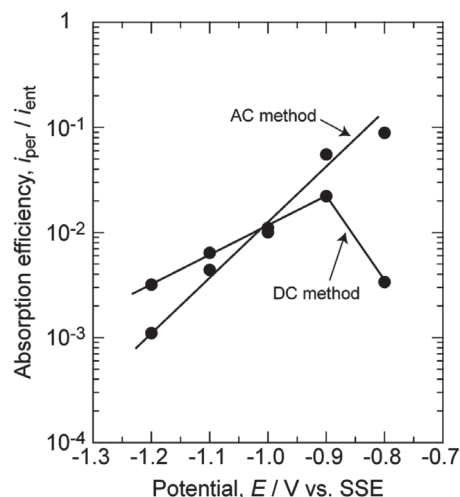


Fig.10 Hydrogen absorption efficiencies for iron in 0.5 M NaCl as a function of polarization potential.²³⁾

研究を遂行した。

鉄鋼材料の防食を目的にZnやその合金がめっきされている。表面制御層の一例として坂入らはめっきのきずに着目した。レーザ加工と乾湿繰り返し腐食試験によりZnめっき鋼板、55mass% Al-Zn合金めっき鋼板およびFe板の水素透過挙動における、めっき層のきずやめっき組成の影響を調査した。定露点型の試験において、全ての試料で水素透過電流は相対湿度の変化に伴い周期的な変化をし、全てのサイクルで水素透過電流が検出された。しかし、めっき層の組成によって水素透過電流の挙動は変化した。Fig.11にきずを付与したZnめっき鋼板 (S-Zn) と55mass% Al-Zn合金めっき鋼板 (S-ZnAl) の腐食試験前と後の表面写真を示す。レーザ加工によりめっき層組成に関係なく、形状と面積を制御したきずが形成できることがわかる。腐食試験後は、きずを中心に初期に滴下した溶液の下に腐食生成物が形成していることがわかる。Fig.12に乾湿繰り返し腐食試験中の ΔI (ピーク電流とベース電流の差) とサイクルとの関係を示す。全ての試料において乾湿繰り返し数が増加するに従って、 ΔI は減少している。この結果と腐食試験後の試料の表面観察から、きずを形成した試料の水素透過電流は、腐食生成物ができることによって減少することと考えられた。図よりサイクル数が増加すると、きずを形成した鉄板 (S-Fe) の ΔI は、きずを形成していない鉄板 (NS-Fe) の ΔI より水素透過電流が大きい。ここで、レーザにより形成したきず部は急冷組織であるため、このような部分からの水素透過量はきずのない部分からより多いことが示唆された。

田原は、表面に生成するさび層の影響を検討するため、恒温恒湿環境下での鉄鋼材料の腐食進行に伴う水素透過挙動の変化を調べることを目的として研究を行った。さび層は、市販のSPCC 鋼材をつくば (NIMS 機構内暴露試験場) において

遮蔽暴露試験を3年間実施することで形成した。このようにさび層を形成した試料と形成していない試料に、濃度を調整したNaCl 溶液を付着させて実環境を模擬した乾湿環境下において水素透過試験を行った。さび層を形成していない試料において、水素透過電流は相対湿度の変化に追従し、サイクリックに変化した。湿潤環境において大きな透過電流が、乾燥環境において非常に小さな透過電流が観測された。試験初期サイクルほど相対湿度の変化に対して電流が追従し、かつ透過電流密度の変化量も大きいことが分かった。サイクル数とともに透過電流密度は徐々に減少した。一方、あらかじめ暴露試験を実施し腐食生成物を付着させた試験片による水素透過試験では、大きな水素透過電流は観察されなかった。これらの結果から、乾湿繰り返し腐食条件で生成する腐食生成物層は、水素侵入のバリアー層となる可能性もあることが示唆された。

金属材料中の水素は、空孔クラスター、転位、粒界やボイドなどや各種欠陥にトラップされること、ボイドと水素の結合エネルギーが比較的高いことが報告されている。そのため、駒崎らは水素侵入特性に及ぼす鉄表面近傍のボイドの影響に着目し、その影響を数値シミュレーションにより調査した。薄板試料の板厚方向に試料最表面のボイドを含まないセル、試料表面近傍のボイドを含んだセル、試料内部のボイドを含まないセルに区切って計算を実施した。具体的には、速度論計算をボイドおよび試料表面の水素の解離吸着と再結合を考慮して行い、隣り合うセル間で拡散方程式を離散化することで、固溶水素濃度を算出した。水素チャージ開始から100 h経過後に、ボイドを導入した試料板厚中央の水素濃度はボイドのないものと比較し小さいこと、ボイドを導入すると表面の水素濃度が高いことが示された。本研究の結果、表面近傍に存在するボイドは水素トラップサイトとなり、鉄内部への水素侵入を遅延させることがわかった。

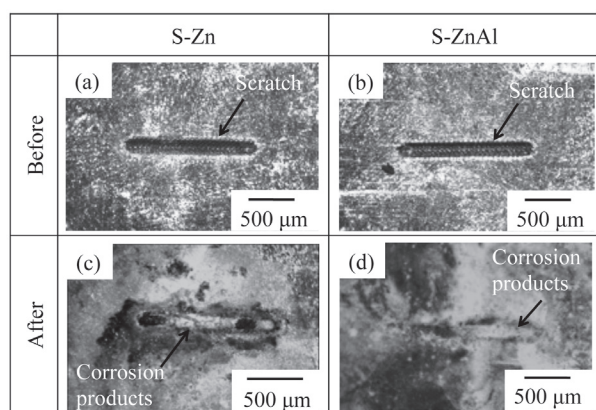


Fig.11 Optical microscope images of the specimen surfaces before the wet and dry corrosion tests for S-Zn (a) and for S-ZnAl (b), and after the corrosion tests for S-Zn (c) and for S-ZnAl (d).²⁴⁾

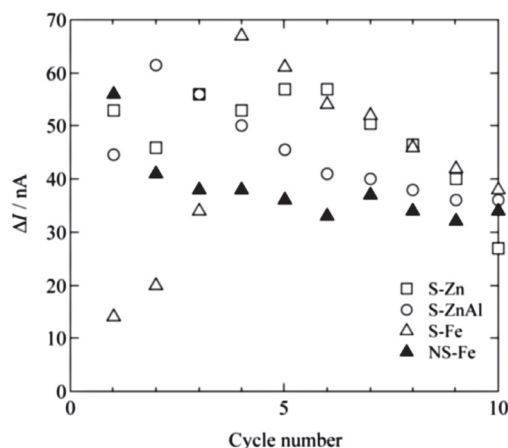


Fig.12 Changes in difference between the maximum of the hydrogen permeation current at each cycle and the current value before the tests, ΔI , versus the cycle number of the wet and dry corrosion tests.²⁴⁾

5 透過水素可視化の試み

鉄鋼材料への水素の優先侵入位置を明確にするためにも、材料表面における水素の存在位置を定量的に可視化する技術の開発は、水素不働態表面を構築するために重要である。

鉄鋼材料の水素脆化に関わる微小領域における局在水素の可視化を実現するために、宮本らはDevanathan 型セルの水素検出面に光アドレス型半導体化学センサ (Light-addressable potentiometric sensor, LAPS) を用いた化学イメージセンサの開発を目指した。このセンサにより、高い pH 感度と空間分解能で水素侵入部位の特定を可能にするために、測定法の改善により pH 変化を高感度に検出すること、試料とセンサ面間距離を近づけた微小容量測定系の構築に関して研究を行った。Fig.13 に測定装置の模式図を示す。Fig.14 は、電位変化検出モードでの検出可能性を調査するために pH 標準溶液を用いて測定した際の、特性曲線のフィッティング例である。フィッティングによりセンサ各点における特性値を求めれば、pH 分布を測定可能であることが示唆された。また、pH 感度の向上については、従来の固定バイアスモードによる測定に対して、電位変化検出モードによる測

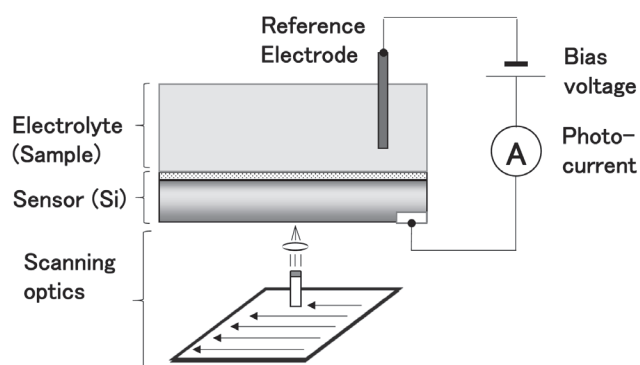


Fig.13 Device structure of light-addressable potentiometric sensor and chemical imaging sensor.²⁵⁾

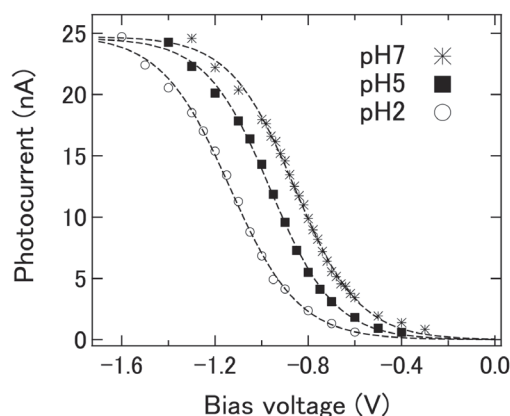


Fig.14 Fitting of data points for pH7, pH5 and pH2 buffer solution with logistic functions.²⁵⁾

定が有効であることが明らかになった。さらに、水素検出面とセンサ面をできる限り近づけて測定を行うことが可能な微小溶液セルを開発した。開発したセルは、フォトリソプロセスによって製作した厚さ 0.1 mm のスペーサ、3D プリントによって出力した小型チューブコネクタ、測定溶液の注入・排出孔を開口した鋼板試料などを特徴としており、過去の報告よりも大幅に小型化することに成功し、pH 測定が行えることも確認された。

新たな水素の可視化法として、片山らは鉄鋼材料中を透過した水素の表面電位測定による可視化を試みた。Fig.15 に装置の模式図を示す。炭素鋼板の水素侵入側の中央部に円形状に炭素鋼が露出するように他を被覆して用いた。定電流分極により水素を侵入させ、水素が透過することで裏面に生じる表面電位の変化を測定した。Fig.16 に定電流分極を停止した後の表面電位分布の時間変化を測定した例を示す。定電流分極 10 分後、卑な電位が炭素鋼が露出した部分のほぼ裏面である試料のほぼ中央で測定されている。分極時間とともに、表面電位はさらに低下している。表面電位の 2 次元的な時間変化については、中央部で表面電位の卑な領域が観察された後、分極時間とともに卑な表面電位の領域が試料裏面全体に拡大した。さらに時間が経過すると、表面電位の変化領域は消失した。この変化は、大気にさらされる鋼材からの水素放出挙動とよく対応していた。これらの結果から、表面電位測定が鉄鋼材料を透過してくる水素の可視化において有用な技術になり得ることが示された。

6 おわりに

水素の侵入しにくい表面の設計原理の構築を目指して行われた革新的水素不働態表面構築の原理探求研究会の活動成果の一部を紹介した。本研究会により、これまで不明確な部分が多く残されていた鉄鋼材料への水素侵入反応や機構に関し

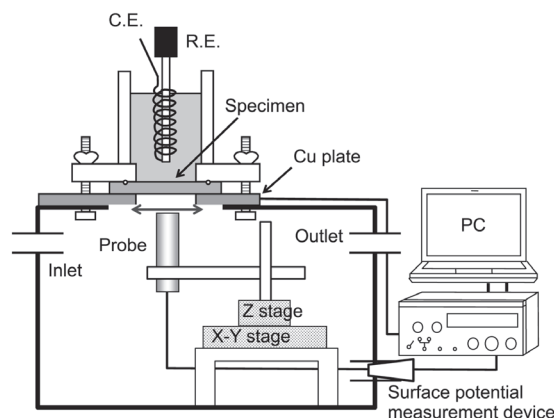


Fig.15 Surface potential measurement system to detect hydrogen permeation.²⁶⁾

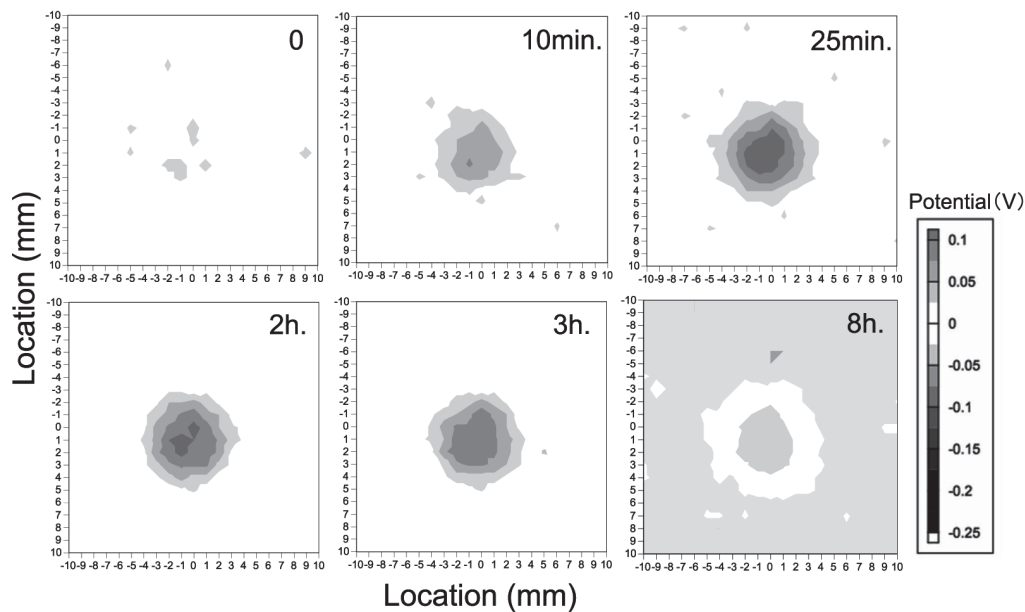


Fig.16 Change in surface potential distribution over time after the galvanostatic polarization was stopped. ²⁶⁾

て多くの有用な知見が得られた。しかし、未だ十分に解明されたとは言い難い。また、水素の定量的な可視化については研究会開始時の目標には到達していない。今後、新たな研究会により現在未解明の部分が解明され、水素不動態表面を構築した高強度材料が幅広い分野で使用されることを祈念して本解説を閉じたい。

参考文献

- 1) 松岡三郎, 本間紳浩, 田中裕之, 福島良博, 村上敬宣: 日本金属学会誌, 70 (2006), 1002.
- 2) 石川信行, 末吉仁, 鈴木裕士, 秋田貢一: 溶接学会論文集, 29 (2011), 218.
- 3) 原卓也: 材料と環境, 60 (2011), 259.
- 4) 原卓也, 樽井敏三: 材料と環境, 59 (2010), 173.
- 5) 中村真理子, 齋藤裕之, 藤本憲宏, 東康弘, 澤田孝: 材料と環境, 61 (2012), 158.
- 6) M.Tada, K.Kikuchi, K.Tomita and T.Shigara: ISIJ Int., 52 (2012), 281.
- 7) M.Koyama, E.Akiyama and K.Tsuzaki: ISIJ Int., 52 (2012), 2283.
- 8) T.Matsuno, Y.Sekita, E.Sakurada, T.Suzuki, K.Kawasaki and M.Suehiro: ISIJ Int., 52 (2014), 2369.
- 9) A.Nagao, M.L.Martin, M.Dadgarina, P.Sofronis and I.M.Robertson: Acta Mater., 74 (2014), 244.
- 10) 高木周作, 荻原行人, 北條智彦, 漆原亘, 川崎薫: 鉄と鋼, 100 (2014), 1315.
- 11) 土田豊: 圧力技術, 53 (2015), 22.
- 12) 秋山英二: 材料と環境, 60 (2011), 184.
- 13) 大村朋彦, 小林憲司: 材料と環境, 60 (2011), 190.
- 14) 白神哲夫: 材料と環境, 60 (2011), 236.
- 15) T.Omura, T.Kudo and S.Fujimoto: Mater. Trans., 47 (2006), 2956.
- 16) E.Akiyama, S.Li, T.Shinohara, Z.Zhang and K.Tsuzaki: Electrochimica Acta, 56 (2011), 1799.
- 17) S.Takagi and M.Sakairi: Zairyo-to-Kankyo, 60 (2011), 435.
- 18) T.Haruna, K.Takeuchi, T.Kashihara and Y.Nii: ISIJ Int., 56 (2016), 378.
- 19) T.Haruna and Y.Nii: ISIJ Int., 56 (2016), 392.
- 20) K.Fushimi, M.Jin, Y.Kitagawa, T.Nakanishi and Y.Hasegawa: ISIJ Int., 56 (2016), 431.
- 21) Y.Yamamoto, Y.Kitagawa, T.Nakanishi, Y.Hasegawa and K.Fushimi: ISIJ Int., 56 (2016), 472.
- 22) N.Satio, T.Takahashi, I.Muto, T.Omura, Y.Sugawara and N.Hara: ISIJ Int., 56 (2016), 495.
- 23) E.Tada and A.Nishikata: ISIJ Int., 56 (2016), 424.
- 24) K.Igarashi and M.Sakairi: ISIJ Int., 56 (2016), 465.
- 25) K.Miyamoto, S.Sakakita and T.Yoshinobu: ISIJ Int., 56 (2016), 492.
- 26) H.Katayama: ISIJ Int., 56 (2016), 478.

(2017年6月30日受付)