

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04784

研究課題名(和文)ブルーレーザー型局部水素検出用走査型レーザー電解顕微鏡による水素脆化機構の解明

研究課題名(英文) Understanding for mechanism of hydrogen embrittlement using a scanning blue-laser-enhanced electrochemical microscope for hydrogen detection

研究代表者

春名 匠 (HARUNA, Takumi)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：70243186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では鉄鋼材料中に不均一に移動する水素をin-situに検出可能な局部水素分布検出用走査型ブルーレーザー電解顕微鏡の開発に取り組んだ。光学顕微鏡、半導体ブルーレーザー発振器、電動X-Yステージ、小型電気化学的水素透過試験装置でこの装置を構成し、0.03 mmの有効位置分解能と微小レーザー照射領域における単位時間当たりの水素移動量の定量化を実現した。さらに、Fe板に対する水素検出感度がNiめっき面より非Niめっき面で高いこと、ならびに水素移動量が結晶粒内で多く、結晶粒界ではほとんど観測されないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高強度鉄鋼材料に発生する水素脆化の機構を理解するために、材料中に不均一に移動する水素をin-situに検出可能な装置が切望されているので、本装置の開発に取り組んだ。その結果である0.03 mmの有効位置分解能と微小レーザー照射領域における単位時間当たりの水素移動量の定量化の実現は、水素脆化機構を検討する上でこれまでにない情報を与えることで学術的意義があり、水素移動経路に関する新たな情報に基づいた組織制御による水素脆化抑制技術の開発などで社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Scanning Blue-Laser-Enhanced Electrochemical Microscope for Hydrogen detection (H-SBLEEM) was tried to be developed in this research in order to detect hydrogen diffusing in a steel. The system consisted of an optical microscope, an oscillator of semiconductor blue laser, an electrically-controlled X-Y stage, two small cells for electrochemical hydrogen permeation test. It was realized that an effective position resolution was 0.03 mm and a hydrogen flux at the tiny laser spot was able to be quantified. As Fe plate was subjected to the system, it was revealed that the surface without Ni-plated is more sensitive to hydrogen detection than the Ni-plated surface. Moreover, it was found that a hydrogen flux was larger inside a grain and almost no hydrogen was detected at a grain boundary.

研究分野：材料界面工学，腐食科学

キーワード：水素検出用走査型レーザー電解顕微鏡 水素脆化 局在水素 水素検出 高強度鋼

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

21 世紀に入り、社会から強く要望されている省資源、省エネルギー、環境保全などの観点から、超高強度鉄鋼材料の開発が近年盛況に行われている。しかしながら、これまでにボルトなどの高強度鉄鋼材料に見られた、供用中に遅れ破壊等の水素脆化を起こすことが懸念されており、その対策も社会的に強く要望されている。

高強度鉄鋼材料の水素脆化は、材料が腐食する際に水分から生じた水素が材料中に侵入することにより発生することが知られているが、その詳細な機構は解明されていない¹⁾。その理由の一つに、水素脆化に関わる水素の存在位置と存在状態を検出する手法が極めて限られていることが挙げられる。現在、トリチウムオートラジオグラフ法²⁾、水素マイクロプリント法³⁾、SIMS⁴⁾などの手法が開発されているが、さらに湿潤環境中に供用されている材料中に侵入した水素の in-situ で連続的な検出技術の開発が望まれている。

本研究実施者は、この観点から、すでに開発されている走査型レーザー電解顕微鏡のノウハウを活かした、局部水素分布検出用走査型レーザー電解顕微鏡(Scanning Laser-Enhanced Electrochemical Microscope for Hydrogen detection: H-SLEEM)を開発し、水溶液環境中に設置された鉄鋼材料中を移動する水素の二次元分布を in-situ に検出することに成功した⁵⁾。しかしながら、さらに詳細な水素分布を検討するためには、分解能、感度、検出限度の点においてさらなる改良が望まれている。

2. 研究の目的

以前に開発した H-SLEEM は、波長 515 nm、出力 800 mW の緑色 Ar ガスレーザーを光源とした。本研究では、さらにレーザーの集束度を向上させ、405 nm の短波長でありながら 300 mW の高出力が得られる上、ガスレーザー光源よりもコンパクトな半導体型ブルーレーザー光源を採用して、分解能、感度、検出限度の点で前顕微鏡を凌駕する改良型局部水素分布検出用走査型ブルーレーザー電解顕微鏡(Scanning Blue Laser-Enhanced Electrochemical Microscope for Hydrogen detection: H-SBLEEM)を開発することを目的とした。

今回開発する局部水素分布検出用走査型ブルーレーザー電解顕微鏡は、光学顕微鏡によって集束されたブルーレーザー光を電気化学的水素透過電流測定法の水素検出側表面に水溶液を通して照射して、表面に局部的に存在する水素のイオン化反応を加速する手法であり、高強度材料表面への水素濃化位置および水素透過速度の二次元分布を μm スケールで測定することができる点で独創的な手法である。また、本手法は水素マイクロプリント法や SIMS 法とは異なり、水溶液中において in-situ で連続的な測定を行うことができるので、き裂発生の前駆過程としての水素透過経路を解明できる可能性がある。さらに、今回採用した半導体型ブルーレーザー光源を使用することにより、短波長の照射光に特有の高分解能像を得ることが期待され、また反応の迅速な光電気化学反応を利用することで感度、検出感度の改善にも挑戦できる。

一方、荷重が印加された高強度鉄鋼材料にこの装置を適用できれば、局部応力分布に依存して透過・濃縮する水素の位置を μm スケールで検出し、その速度・濃度を定量することができることから、水素脆化機構の解明に大きな情報を提供することになり、実環境において高強度材料を使用する社会的要望を満足させる新しい技術を提案する可能性を有する。

3. 研究の方法

(1) H-SBLEEM の構成

H-SBLEEM の構成図を図 1 に示す。本装置は光学顕微鏡、半導体青色レーザー発振器(ネオアーク製, DKLSM-2000)、半導体レーザードライバ(ネオアーク製, DPS-5004XP)、電動 X-Y ステージ、X-Y ステージドライバユニット(ネオアーク製, LMS IF-UNIT)、照明用 LED 電源、小型電気化学的水素透過試験装置、DUAL POTENTIOSTAT(東方技研製, PS-12)、レーザー照射型顕微鏡制御用ソフトウェア(ネオアーク製, DKMS-0001)を搭載したコンピューター、モニターで構成された。光学顕微鏡部にはレーザー発振器、緑色 LED 照明、5、10、50 倍の長作動対物レンズ、観察用 CCD カメラ、電動 X-Y ステージ付き 100 mm 角試料台を持つ。試料台と対物レンズの距離は 100 mm までの間に任意に設定できる。電動 X-Y ステージ部はステッピングモーターを搭載し、X と Y の 2 軸間を ± 25 mm 移動することができ、最小 $1 \mu\text{m}$ でのコンピュータによる移動制御が可能である。レーザー光源として使用された青色半導体レーザーは 405 ± 5 nm の発振波長で 300 mW の素子最大出力を持ち、対物レンズ出射後の焦点位置でのスポットサイズは直径 $50 \mu\text{m}$ 以下、レーザー出力は最大 250 mW である。レーザー照射型顕微鏡制御用ソフトウェアは、レーザー光照射の開始・停止と電動ステージの位置・移動が制御でき、CCD カメラで撮影した観察画像と、レーザー照射時の電圧値を保存することができる。この

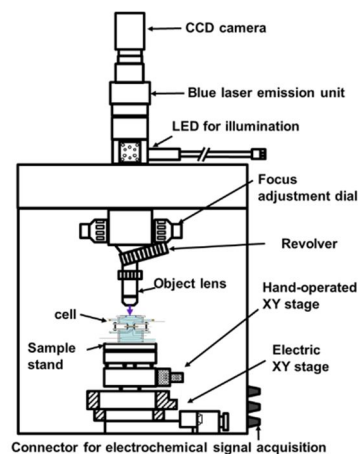


図 1 H-SBLEEM の構成図

レーザー照射型顕微鏡の試料台に電気化学的水素透過試験セルを取り付けることにより、局所的な侵入水素を検出することが可能となる。

(2) 試料

供試材には Fe 板(ニラコ製, 99.5 mass%)を使用した。この Fe 板を 20 mm×20 mm に加工し、1073 K で 1.8 ks 加熱保持後炉冷した。その表面に形成した酸化皮膜を湿式研磨で除去し、乾式研磨(～#800)で全表面を調整した後に電解研磨を行った。電解研磨液である試薬特級 H_3PO_4 (和光純薬製, 85 mass%)225 mL(75 vol%)と試薬特級 H_2SO_4 (和光純薬製, 95 mass%)75 mL(25 vol%)を混合させた水溶液(298 K)内で、ポテンシostat(東方技研製, PS-07)により+1.5 V_{Ag/AgCl}の電位を印加し、表面を約 50 μm 除去した。その後、純水で十分に洗浄し、エタノール中で超音波洗浄を行った。この片面に Poly Tetra Fluoro Ethylene テープ(中興化成工業製)を被覆して、非被覆面に Ni めっきを行った。電解 Ni めっき浴である Watt 浴($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 250 kg·m⁻³, $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 45 kg·m⁻³, H_3BO_3 : 40 kg·m⁻³)内で、ポテンシostatにより-10 A·m⁻²の電流密度を印加し、表面に厚さ約 15 nm の Ni めっきを付着させた。その後、純水で十分に洗浄し、エタノール中で超音波洗浄を行って試料とした。

(3) 電気化学的水素透過試験

アクリル樹脂で自作した小型電気化学的水素透過試験装置の構成図を図 2 に示す。Ni めっき面を上側にした試料を 2 つの反応層で挟み込んだ装置である。上側の反応層は水素検出槽、下側の反応層は水素侵入槽であり、いずれの槽も O-ring を介して試料に接触させ、接液面積を直径 11 mm の円形に限定した。Pt 参照電極と Pt 対極を設置した水素検出槽には 0.1 kmol·m⁻³ NaOH 水溶液を注入し、DUAL POTENTIOSTAT を使用して、試料の Ni めっき面(水素検出面)に 0 V_{Pt} の不働態化電位を印加した。一方、Pt 対極を設置した水素侵入槽にはエアポンプを用いて、シリカゲルを通過させた乾燥空気を導入して試料を乾燥させた。水素検出側の電流値が 10 nA 以下で安定した値(I_0)に到達した後、水素侵入槽に pH 2.0 の H_2SO_4 水溶液を注入し、DUAL POTENTIOSTAT を使用して試料の非 Ni めっき面に所定のカソード電流(I_C)を印加し、Fe 板への水素の侵入を開始させた。侵入した水素が拡散移動して Ni めっき面に到達すると、水素検出側の電流値が増加する。水素検出側の電流値が示す定常値(I_1)から I_0 を減じ、接液面積で除することによって定常水素透過電流密度(i_H)を入手した。

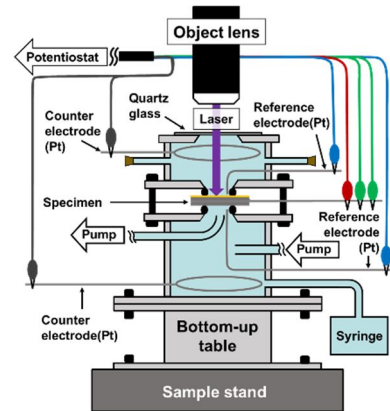


図 2 小型電気化学的水素透過試験装置の構成図

(4) H-SBLEEM 試験

電気化学的水素透過試験を行い、水素透過電流密度の定常値が得られた状態で、光学顕微鏡の対物レンズを通して集束させたブルーレーザー光を、水素検出側反応槽に設置した石英ガラス窓を通して試料の水素検出面に照射し、その際に測定された水素検出面の電流値(I_2)からレーザー照射前の電流値(I_1)を減じた値であるレーザー応答電流(ΔI_H)を入手した。

また、電動 X-Y ステージを使用して、試料表面に照射している集束レーザー光を所定の距離(1 ステップ)移動させて ΔI_H を測定することを繰り返すことによって、試料表面の特定の位置における ΔI_H の一次元分布を検出した。

対物レンズから照射されるレーザー光の強度は 160 mW であり、レーザー光を照射してから 5 s 後の ΔI_H を測定した。

4. 研究成果

(1) 定常水素透過電流密度(i_H)とレーザー応答電流(ΔI_H)の対応関係

水素導入面にカソード電流(I_C)を印加し、水素検出面での水素透過電流密度が定常値(i_H)を示したときに集束レーザー光を水素検出面に照射して ΔI_H を入手した。そのときの i_H と ΔI_H の関係を図 3 に示す。図中の L は試料の板厚を示す。この図からわかるように、H-SBLEEM を使用して得られた i_H と ΔI_H の間には再現性のよい正の相関関係が得られた。この結果は、水素検出面全体の水素透過電流から得られた単位面積当たりの電流 i_H と局所への集束レーザー光の照射から得られた ΔI_H との相関性であるが、レーザー光が照射される微小範囲における i_H と ΔI_H の間の相関関係と考えることも可能であり、その場合には、 i_H が水素検出面内に分布をもつ状況においても、その面に集束レーザー光を照射して ΔI_H を入手することができれば、集束レーザー光が照射される微小範囲における i_H を知ることを意味する。

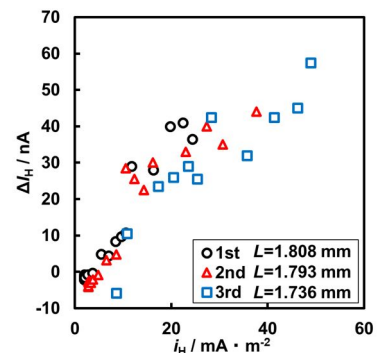


図 3 i_H と ΔI_H の関係 (Ni めっき面)

(2) レーザー応答電流(ΔI_H)の検出感度の向上

水素検出面にNiめっきを行わない試料に電気化学的水素透過試験を行い、 i_H が得られたときに集束レーザー光を照射して ΔI_H を入手した。そのときの i_H と ΔI_H の関係を図4に示す。この図にはNiめっきが行われた水素検出面での結果も併せて示す。従前から、水素検出面にNiやPdをめっきしない場合には、水素導入面のカソード電流を同じ条件にしても i_H が減少することが報告されており⁶⁾、本研究でも同様に小さな i_H が測定された。一方、同じ i_H の水素検出面にレーザー光を照射して得られた ΔI_H に注目すると、Niめっき面より非Niめっき面(すなわちFe面)の方が大きな値を示したことから、水素透過速度における測定感度の観点からは非Niめっき面の方が優れていることが明らかになった。

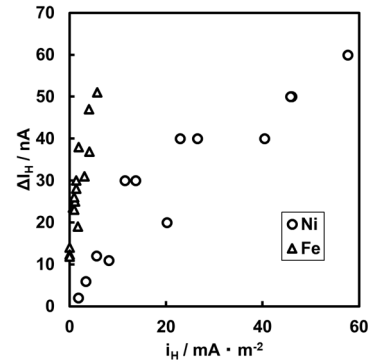


図4 i_H と ΔI_H の関係に及ぼすNiめっきの影響

(3) 水素検出に対するレーザー光の実効位置分解能

水素検出面の半分にNiめっきを行った試料から所定の i_H が検出される状態にした後に、Niめっき面と非Niめっき面(Fe面)の境界を横断する次元方向にレーザー光を走査させながら照射した。この試験で得られた ΔI_H の次元分布を図5に示す。この図より、非Niめっき面とNiめっき面の境界で ΔI_H が急激に変化した。この ΔI_H の急激な変化が確認された距離から算出されるレーザー光の有効照射直径は約30 μm であり、この値がH-SBLEEMの実効位置分解能であると考えられる。

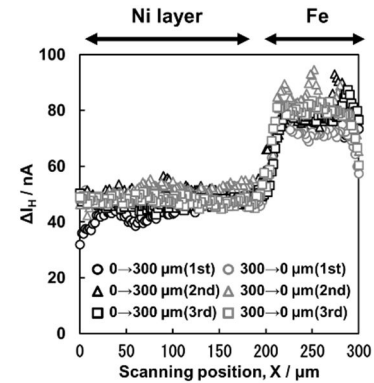


図5 Niめっき面と非Niめっき面(Fe面)の境界近傍にレーザー光を次元走査させたときの ΔI_H の次元分布

(4) H-SBLEEMで観測される水素検出面での水素透過電流密度の不均一性

水素検出面全面にNiめっきを行った試料を所定の i_H が検出される状態にした後に、水素検出面の特定の領域で次元方向にレーザー光を走査させながら照射した。この試験でレーザー光を走査させた領域の顕微鏡写真と走査領域に対応した ΔI_H の次元分布を併せて図6に示す。試験に供した試料は平均結晶粒径が約500 μm の多結晶Fe板であり、写真内の黒い線は結晶粒界を、それ以外は結晶粒を示す。この図からわかるように、 ΔI_H は結晶粒内で大きな値を、結晶粒界で小さな値を示し、図3を利用すると、水素検出面での透過水素は結晶粒内で最大20 $\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$ と多く、結晶粒界ではほとんど認められないことが示唆された。この現象は水素検出面の他の位置や、別の試料においても同様に観測された。

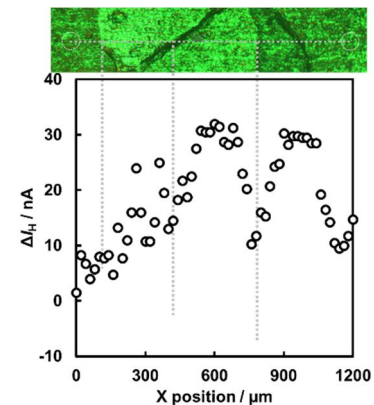


図6 Niめっき面にレーザー光を次元走査させたときの ΔI_H の次元分布に及ぼす組織の影響。

(5) 本研究の今後の展開など

1章でも述べたが、水素を検出する技術は限られており、その技術を駆使した材料中に存在する水素の検出技術のほとんどは、真空を使用するなどのex-situ技術である。それに対して本研究で開発したH-SBLEEMは、材料中を侵入・透過・脱離する水素の面内分布をin-situに、しかも約30 μm の実効位置分解能で、さらに水素透過速度分布として定量的に検出できる装置であることが示された。

本研究では水素が侵入・透過しやすいFe板を採用して、局在化した水素透過の検出の可能性を具現化した。今後は、この研究を継続して、Fe板内の水素透過に及ぼす結晶方位や結晶粒界の影響を明確にすることに挑戦したい。また、水素脆化は高強度化された材料に発生するので、この装置を利用して、高強度化された材料に対する局在化した水素透過挙動の解明に挑戦したい。

<引用文献>

- 1) T. Haruna and Y. Nii: ISIJ International, 56, 392 (2016).
- 2) Y. Iijima, H. Saitoh and K. Hirano, J. At. Energy Soc. Jpn., 27, 623 (1985).
- 3) T. E. Perez and J. Ovejero Garcia, Scripta Metall., 16, 161 (1982).
- 4) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue, Metal. Mater. Trans. A, 33A, 2659 (2002).
- 5) T. Haruna, S. Ohtsuka, and T. Shibata, ISIJ International, 43, 482 (2003).
- 6) 吉沢二郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, 24, 511 (1975).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Haruna Takumi, Shoji Yuki, Hirohata Youhei	4. 巻 61
2. 論文標題 Hydrogen Absorption Rate into Fe with Rust Layer Containing NaCl during Atmospheric Corrosion in Humidity-controlled Air	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1079 ~ 1084
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Wang Yang, Yamanishi Jun, Haruna Takumi	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of Humidity of Air on Hydrogen Absorption into Fe with Rust Layer Containing MgCl ₂ during Atmospheric Corrosion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1143 ~ 1150
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Haruna Takumi, Wang Yang, Yamanishi Jun	4. 巻 61
2. 論文標題 Hydrogen Absorption into Fe Plates with Rust Layers Containing Various MgCl ₂ Amounts during Atmospheric Corrosion with Controlled Humidity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1179 ~ 1185
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-502	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 春名 匠	4. 巻 66
2. 論文標題 Ti基金属間化合物の環境脆化に対する電気化学的解釈	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 チタン	6. 最初と最後の頁 175-179
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Haruna, Y. Nii	4. 巻 1
2. 論文標題 Hydrogen absorption for into steels with microstructural defects in acidic and neutral sulfate solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proc. of Eurocorr2018	6. 最初と最後の頁 No.101892
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 汪 洋, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 MgCl ₂ 含有量の異なる安定さび層付き純鉄への湿潤環境下における水素侵入挙動
3. 学会等名 材料と環境2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 汪 洋, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 さび層を形成した純鉄への水素侵入に及ぼすMgCl ₂ 付着量の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会2019年度秋季(第178回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 汪 洋, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 湿潤環境下におけるMgCl ₂ を含有するさび層を形成した純鉄の水素侵入挙動
3. 学会等名 第66回材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月 哲, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 硫酸イオン含有水溶液中におけるFeへの水素侵入挙動に及ぼすpHの影響
3. 学会等名 第66回材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月 哲, 原田佑香, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 塩化物イオン含有水溶液中における Feへの水素侵入挙動に及ぼすpHの影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会2020年度春季(第179回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田広志 , 門脇梨沙, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 走査型レーザー電顕顕微鏡を用いた純鉄における局在化水素の検出
3. 学会等名 日本鉄鋼協会2020年度春季(第179回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Haruna, Y. Nii
2. 発表標題 Hydrogen absorption for into steels with microstructural defects in acidic acidic and neutral sulfate solutions
3. 学会等名 Eurocorr2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 汪 洋, 山西 潤, 廣畑洋平, 春名 匠
2. 発表標題 定湿度/乾燥の繰り返し試験中におけるさび付き純鉄の水素透過速度
3. 学会等名 日本鉄鋼協会2018年度秋季講演大会概要集
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	廣畑 洋平 (Hirohata Youhei) (00761264)	関西大学・化学生命工学部・助教 (34416)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------