

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01665

研究課題名（和文）高位置分解水素モニタリングによる鉄鋼材料への水素侵入機構の解明

研究課題名（英文）Analysis of hydrogen entry into steels using spatially-resolved hydrogen monitoring

研究代表者

菅原 優（Sugawara, Yu）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40599057

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：従来使用していたW₃O薄膜よりも、Mn・Ru・Tiの酸化物薄膜の水素応答性が高いことを見出し、電気化学的水素透過法と同等の水素応答性を有する、金属材料へ侵入した水素のリアルタイムマッピングシステムを開発した。特に、MnO₂薄膜を使用した際の水素応答性や視認性が最も高く、TiO₂薄膜を用いることで可逆性が高くなることを明らかにした。本水素可視化法を利用して、高強度鋼の腐食に伴い鋼中へ侵入した水素の分布の経時変化を捉えることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素ステーションには、水素脆化による材料の破壊が起こる前に鋼材への水素の侵入を把握することができるリアルタイムモニタリング技術が不可欠であり、安全な水素ステーションの普及を通じて水素社会の実現に貢献する。また、腐食によって高強度鋼へ侵入する水素量や、優先水素侵入サイトを今後明らかにしていくことで、耐水素脆性を有する高強度鋼の開発や、高強度鋼の適用可能条件を正しく把握することができる。高強度鋼の使用の拡大は、例として自動車の燃費向上につながるため、自動車の環境負荷の低減に貢献する。

研究成果の概要（英文）：We found that the responsivity of hydrogen detection using the oxide thin films of Mn, Ru, and Ti is higher than that of the conventionally-used W₃O thin film, and fabricated a real-time mapping system for hydrogen entry into metallic materials, which has the responsivity of hydrogen detection equivalent to that of the electrochemical hydrogen permeation method. In particular, the hydrogen mapping system using MnO₂ thin film was highly responsive and visible, and that using TiO₂ thin film was relatively reversible for hydrogen. Using this hydrogen visualization method, we succeeded in measuring the change in the distribution of hydrogen absorbed into a high-strength steel during corrosion process.

研究分野：材料電気化学、腐食防食学

キーワード：水素侵入 水素マッピング 高強度鋼 大気腐食 エレクトロクロミック薄膜 水素脆化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

構造材料として広く使用されている鉄鋼材料に水素が侵入すると、機械的性質が劣化する「水素脆化」が起こることがある。そのため、水素エネルギー社会の実現には、耐水素脆性に優れたより信頼性の高い材料の開発とともに、水素脆化が起こる前に鋼材への水素の侵入を把握することができるリアルタイムモニタリング技術が不可欠である。また、自動車の燃費向上に向けて高強度鋼の適用が望まれているが、鋼の水素脆化感受性は強度に伴って増加することから、自動車の腐食によって侵入する 1 ppm 以下のわずかな水素でも水素脆化の発生が懸念されており、どの組織因子が水素侵入の起点となるのか、水素侵入に及ぼす材料表面組織の影響を解明する必要がある。以上の背景から、「材料中の水素分布の経時変化を可視化する」手法が求められている。申請者はこれまでに、 WO_3 薄膜を使用して材料中に侵入した水素を検出することに成功している。 WO_3 は還元して H_xWO_3 を生成することで光学特性が変化するため、鋼材に侵入した水素を反対面に成膜した WO_3 薄膜の色の变化で捉えることができる (図 1)。

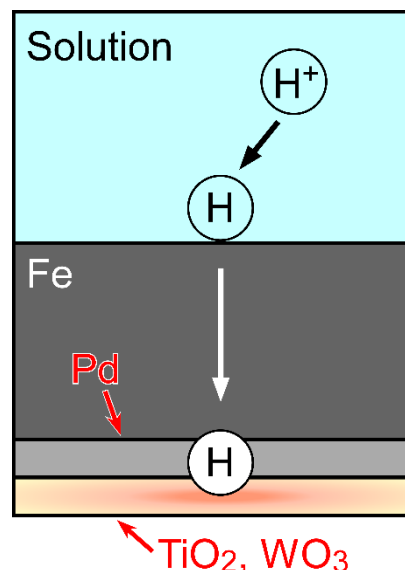


図 1 酸化物薄膜による材料中へ侵入した水素の可視化

2. 研究の目的

本研究の目的は、 WO_3 等の酸化物薄膜を用いた材料中の水素分布を可視化する高位置分解モニタリングシステムを確立することである。そしてこの水素検出システムを用いて、鋼材の腐食に伴い鋼中へ侵入する水素を可視化することである。具体的には、鋼中へ侵入した水素を WO_3 薄膜中へ導入するために不可欠な Pd 中間層の最適化を行うこと、 WO_3 よりも大気腐食環境における耐久性が高く、より水素の検出に対する応答性が高い酸化物薄膜を見出すこと、鋼材の腐食によって侵入する水素の分布を可視化し、その侵入機構を考察することに取り組んだ。

3. 研究の方法

Pd 中間層の最適化・水素応答性が高い酸化物薄膜の探索

試験片として純鉄を用いた。試験片の厚さは 1 mm である。試験片には、水素侵入面と検出面を対応させる際の目印となるよう貫通孔を作製した。水素侵入面・検出面ともに、SiC 研磨紙を用いた湿式研磨後に $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペースト研磨を施し、鏡面に仕上げた。研磨後の水素検出面へ Pd を成膜し、その上に金属酸化物膜を成膜した。Pd 薄膜は電気めっきおよびスパッタリング法にて成膜した。金属酸化物はマグネトロンスパッタリング装置を使用した反応性スパッタリング法にて成膜した。X 線回折法 (XRD) や X 線光電子分光法 (XPS) 断面における透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって、成膜した薄膜の同定や膜厚の決定を行った。

水素侵入面は、貫通孔付近の $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 程度の部分 (電極部) を除いてエポキシ樹脂で被覆した。成膜後の試験片の水素侵入面に電気化学セルを設置し、非脱気の $0.1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で $-0.5\ \text{V}$ vs. SHE でカソード分極して水素を侵入させた。この水素侵入に伴う検出面の酸化物薄膜の色の变化を、倒立型光学顕微鏡で観察した。測定はすべて室温 ($298\ \text{K}$) で行った。

鋼材の腐食に伴う水素侵入の可視化

試験片として、 $1.5\ \text{GPa}$ 級の高強度鋼を用いた。鋼材は焼戻しマルテンサイト単相組織であり、受け入れままの状態加工し、試験片として使用した。試験片の厚さは $0.5\ \text{mm}$ である。試験片は水素侵入面・検出面ともに、SiC 研磨紙を用いた湿式研磨後に $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペースト研磨を施し、鏡面に仕上げた。研磨後の水素検出面に、Pd をスパッタリング法にて成膜し、反応性スパッタリング法にて Mn 酸化物膜を成膜した。

試験片の水素侵入面に電気化学セルを装着し、セル内に NaCl 溶液を入れ表面を腐食させた。溶液には、非脱気の $0.01\ \text{M}\ \text{NaCl}$ ($\text{pH}\ 5.4$) を用いた。セル内には照合電極を入れ、腐食電位の経時変化を測定するとともに、ビデオカメラで腐食挙動を観察した。なお、水素侵入面はマスキングテープで被覆しており、電極面積は $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ である。この水素侵入に伴う検出面の MnO_2 薄膜の色の变化を、倒立型光学顕微鏡で観察した。測定はすべて室温 ($298\ \text{K}$) で行った。

4. 研究成果

Pd 中間層の最適化

本研究の水素モニタリングシステムでは、水素侵入側で侵入した水素を膜厚方向に拡散させて反対面である水素検出側で捉えるため、位置分解能の向上には水素の検出に対する応答性を高めることが不可欠である。そのため、鋼中へ侵入した水素を速やかに酸化物薄膜へ導入するこ

と、酸化物薄膜と水素との反応性を高めることが重要である。Pd と WO_3 を成膜した純鉄における Fe/Pd/ WO_3 界面の TEM 観察から、Fe/Pd 界面に Fe の空気酸化皮膜が存在することが分かった。この酸化皮膜を成長させた試験片を用いて水素を侵入させると、位置分解能や応答性が低下したことから、この空気酸化皮膜が、侵入した水素原子を WO_3 中へ導入する際の障壁となることが示唆された。そこで、この Fe の空気酸化皮膜を取り除いた上で Pd 薄膜を成膜する手法の開発に着手した。結果として、適切な熱処理を加えること、もしくはめっき法による成膜によって、Fe の空気酸化皮膜のない Fe/Pd 界面を生成することに成功した。しかし、熱処理法では、熱酸化を抑えるため Pd を厚膜にする必要があり、水素検出における応答性の向上は見られなかった。一方で、めっき法では、Pd の膜厚にややばらつきがあり、応答性は向上したが結果の再現性が低下することが分かった。そのため、スパッタリング法での Pd 中間層の成膜を検討した。水素検出に及ぼす Pd 中間層の厚さの影響を調査し、Pd 層が薄ければ薄いほど水素検出の応答性と視認性が向上する一方で、4 nm よりも薄くなると再現性が低下したため、4 nm 程度の厚さの Pd 層をスパッタリングで成膜することが最適であると判断した。

水素応答性が高い酸化物薄膜の探索

大気腐食環境での水素侵入モニタリングに本手法を適用するため、中性水溶液環境で化学的に不安定な WO_3 に代わる新たな水素検出のための酸化物を探索した。代替酸化物として、中性溶液中で安定であり、エレクトロクロミック特性を示す酸化チタン TiO_2 を用いることで、Fe 中へ侵入した水素を検出することに成功した。図 2 に示すように、水素チャージを行った水素侵入側の電極面に対応する箇所において、薄い黄色から濃い黄色へ色調が変化していることが分かる。この色調変化は TiO_2 膜中へ水素原子が導入され H_xTiO_2 が生成したことによる現象と考えられ、水素の侵入が目視で認識できることを示している。なお、この水素検出試験における TiO_2 薄膜は厚さ 20 nm であり、Pd 中間層はめっき法で成膜している。同じ条件で WO_3 を成膜した試験片を用いて水素チャージを行った場合と比較すると、 TiO_2 の方が水素検出に対する応答性（水素検出までに要する時間 t_s : 30 min）が優れていることが分かった（図 3）。また、 TiO_2 薄膜は水素チャージ後に水素が TiO_2 から脱離し、色調が水素チャージ前に

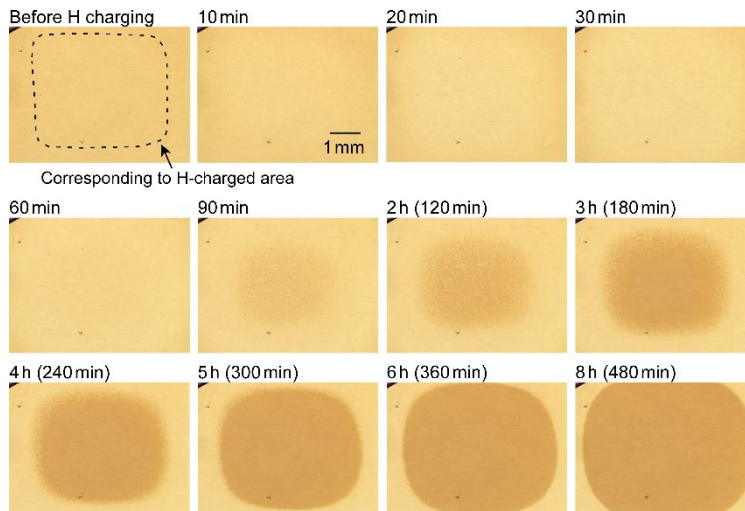


図 2 水素チャージ中における TiO_2 薄膜の色調変化

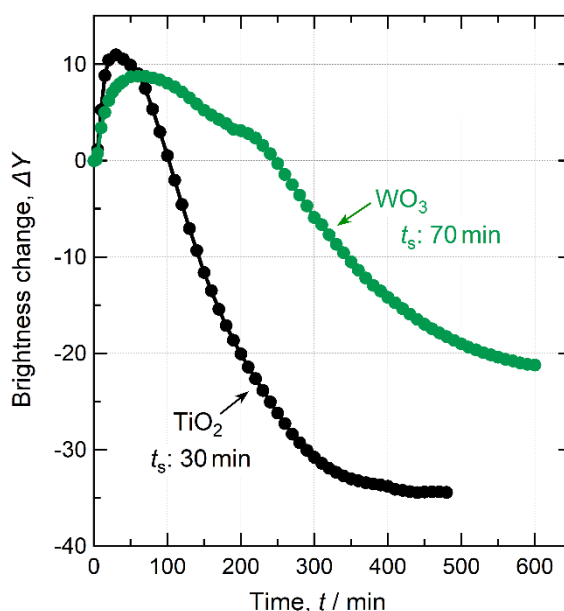


図 3 水素チャージ中における TiO_2 と WO_3 薄膜の輝度変化

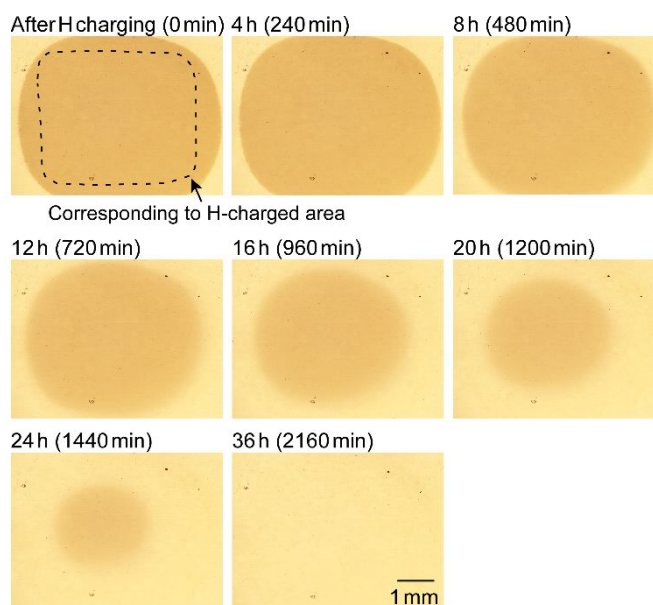


図 4 水素脱離過程における TiO_2 薄膜の色調変化

近づくことから、可逆性に優れていることも分かった(図4)。

しかし、TiO₂ 薄膜でも水素チャージを開始してから色が変化するまで30 min の遅れ時間を要する。より応答性が高い酸化物薄膜を求め、レドックスキャパシタ材料に着目した。レドックスキャパシタは高い出力密度を有するため、高い水素応答性が期待できる。本研究では RuO₂ と

MnO₂ による水素の検出を試みた。なお、スパッタリングによる成膜を行い、MnO₂ 膜は単相膜ができていたが、RuO₂ 膜では一部 Ru が生成しており、Ru/RuO₂ と表記する。Ru/RuO₂ 膜、MnO₂ 膜ともに水素チャージによって水素侵入側の電極面に対応する箇所の色調が変化しており、特に MnO₂ の色の变化の度合いが大きく、視認性が高いことが分かった(図5)。それぞれの薄膜における色調変化を色差 $(\sqrt{(R_c - R_0)^2 + (G_c - G_0)^2 + (B_c - B_0)^2})$ によって評価した。図6に示す色差の時間変化より、Ru/RuO₂、MnO₂ 膜ともに水素チャージの開始直後に色調変化が確認されており、非常に高い水素応答性を有していることが分かった。特に MnO₂ は、同じ条件の Pd 中間層を有する WO₃ と比較して、水素応答性と視認性が向上しており、水素検出膜として有望な酸化物だと考えられる。以上より、感度の高い電流計測による水素検出(電気化学的水素透過法)と同等の水素応答性を有する、水素検出用酸化物薄膜を見出すことができた。

鋼材の腐食に伴う水素侵入の可視化

MnO₂ 薄膜を成膜した水素モニタリング

システムを用いて、水素脆化が懸念される高強度鋼の腐食過程における水素侵入の分布計測に成功した(図7)。高強度鋼を非脱気0.01 M NaCl 中に導入すると、すぐに電極面の変色が見られ、腐食の進行が確認された。試験開始から1時間後には主に2箇所において局部的に腐食が成長していることが確認され、試験開始3時間後までは2箇所の局部的な腐食が目立っていたが、その後は電極面の広い領域で腐食生成物の生成が確認され、時間の経過に伴い徐々に腐食生成物が堆積した。水素検出面に成膜した MnO₂ では、橙色から白色への変化が見られた。この変化は、水素チャージを行い鋼中へ水素を侵入させた際に見られた色の変化と同様であり、0.01 M NaCl 溶液で腐食したことによる試験片への水素侵入を検出できたと判断される。また、MnO₂ の色が変化していた領域は、主に試験開始3時間後以降に顕著となった水素侵入側の腐食生成物の堆積箇所と対応しており、腐食が発生せず腐食生成物が生成していない箇所とは対応していなかった。すなわち、この結果は腐食が進行している箇所において水素が侵入していること、カソードサイトとなっている箇所では水素の侵入が起こっていないことを示している。本研究の結果より、鋼材が腐食に伴い脱不動態化すると鋼材の電位が下がるが、その際に水素の侵入が起こるのではなく、電位の低下とともにさびが生成し、そのさびの下における pH 低下によって水素の侵入が引き起こされると考察された。

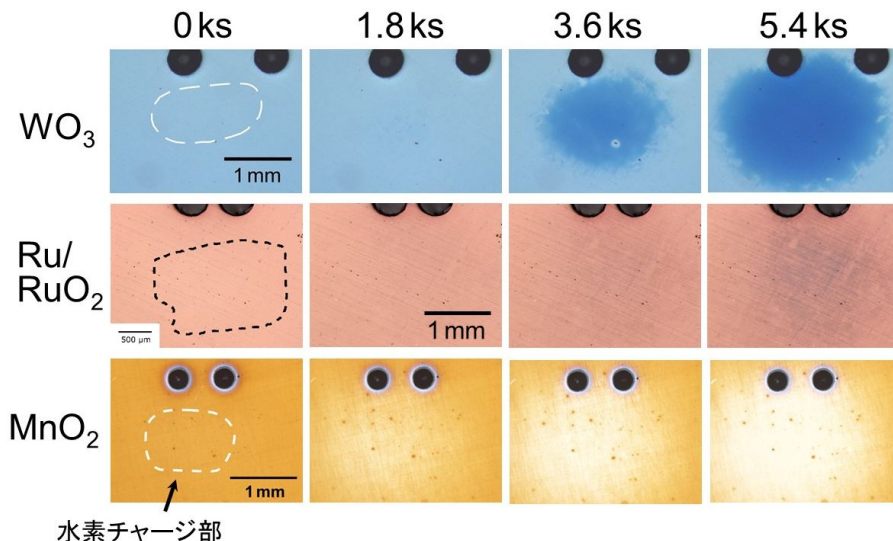


図5 水素チャージ中における WO₃、Ru/RuO₂、MnO₂ 薄膜の色調変化

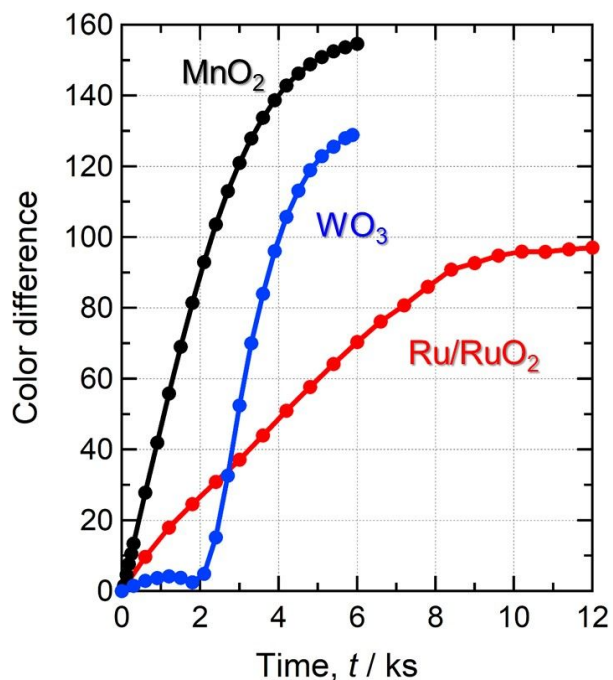


図6 水素チャージ中における WO₃、Ru/RuO₂、MnO₂ 薄膜の色差の時間変化

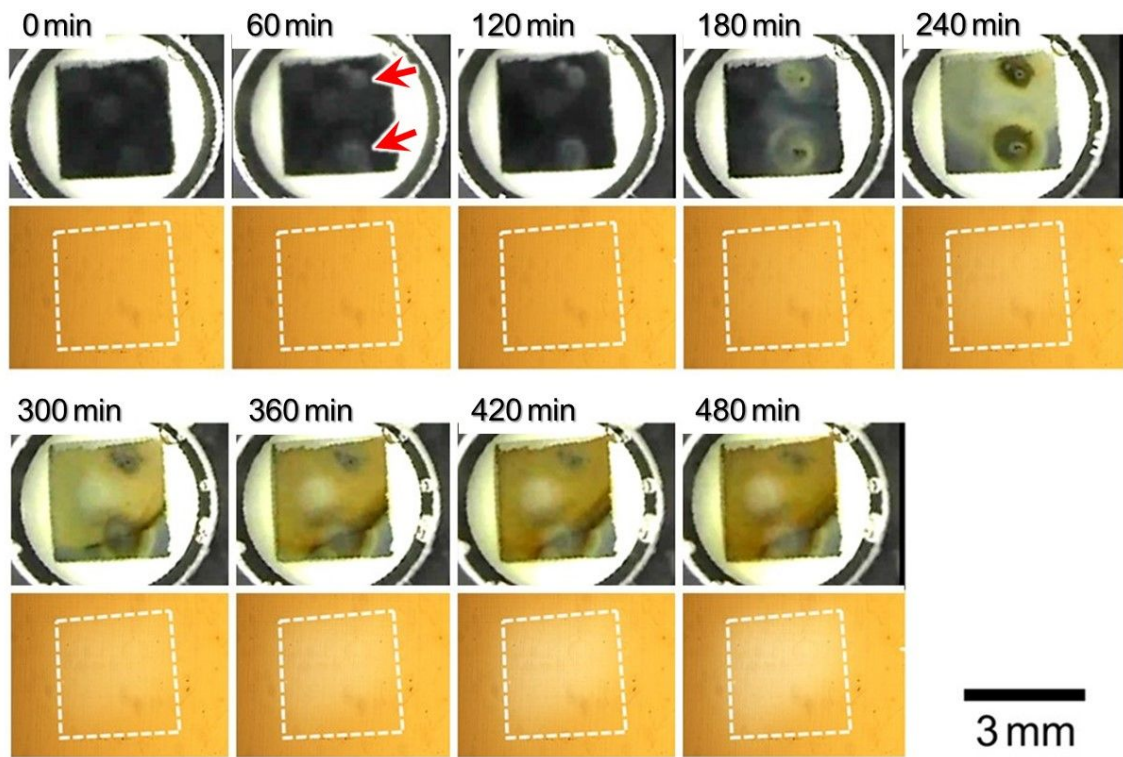


図7 高強度鋼の腐食過程における水素侵入（上：高強度鋼の腐食 下：MnO₂の色調変化）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sugawara Yu, Sato Tsubasa	4. 巻 72
2. 論文標題 Real-time and highly responsive hydrogen mapping in pure Fe using TiO ₂ thin films	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 237 ~ 246
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2024.05.376	査読の有無 有
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 Sugawara Yu, Kudo Tomohiro	4. 巻 63
2. 論文標題 Plasma-Nitrided Barrier Layers against Hydrogen Permeation in Pure Iron	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1405 ~ 1412
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.isijint-2023-107	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 菅原優	4. 巻 71
2. 論文標題 金属材料中の水素のリアルタイム可視化技術	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 645 ~ 651
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.71.645	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 菅原優	4. 巻 66
2. 論文標題 鋼材へ侵入した水素のWO ₃ 薄膜を用いた新規可視化技術	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 防錆管理	6. 最初と最後の頁 19-24
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 有
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13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 菅原優、赤石雅由、仏山明彦
2. 発表標題 鋼材へ侵入する水素の可視化に向けた高水素応答性を有する酸化物薄膜の探索
3. 学会等名 材料と環境2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原優、工藤知央
2. 発表標題 鈍鉄における表面窒化物層の水素透過性
3. 学会等名 表面技術協会 第148回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原優
2. 発表標題 鋼中へ侵入する水素の金属酸化物薄膜を用いた可視化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第186回秋季講演大会 「水素侵入と水素捕捉に関する革新的評価技術（II）」シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yu Sugawara and Tomohiro Kudo
2. 発表標題 Formation of Plasma-Nitrided Barrier Layers Against Hydrogen Absorption and Diffusion in Pure Iron
3. 学会等名 244th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原優、仏山明彦、面田真孝、大塚真司
2. 発表標題 Mn酸化物薄膜を用いた高強度鋼の腐食過程における侵入水素の分布解析
3. 学会等名 第70回材料と環境討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原優、仏山明彦、面田真孝、大塚真司
2. 発表標題 Mn酸化物薄膜を用いた高強度鋼の腐食過程における侵入水素の可視化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第187回春季講演大会 「水素侵入と水素捕捉に関する革新的評価技術(III)」シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 菅原優、野崎翔吾、佐藤翼
2. 発表標題 鋼材へ侵入した水素の酸化物薄膜による検出技術における応答性の向上
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会 「鋼材腐食水素侵入に関する評価技術の研究動向」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原優、加藤優
2. 発表標題 プラズマ窒化処理を施したSCM435鋼の水素透過挙動に及ぼす表面結晶構造の影響
3. 学会等名 材料と環境2021(腐食防食学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原優
2. 発表標題 W03薄膜を用いた水素検出技術による腐食過程で鋼材へ侵入した水素の可視化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第182回秋季講演大会 鉄鋼材料への腐食誘起水素侵入研究会 大気暴露中の腐食誘起水素侵入に対する理解に向けて
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原優
2. 発表標題 鉄鋼材料中への水素侵入に関する新規可視化法の開発とプラズマ処理による鋼材表面の高機能化
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Sugawara, Masaru Kato
2. 発表標題 Effect of Surface Microstructure on the Hydrogen Permeation Behavior of Plasma-nitrided AISI 4135 Steel
3. 学会等名 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原優
2. 発表標題 腐食反応に伴う鉄鋼材料への水素侵入と新規水素可視化技術
3. 学会等名 日本鉄鋼協会東北支部 地区講演会および若手研究者フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原優, 加藤優
2. 発表標題 プラズマ窒化処理を施したSCM435鋼の水素透過挙動
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------