

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630357

研究課題名(和文)エレクトロクロミック薄膜を用いた水素透過セルによる鋼への優先水素侵入サイトの解明

研究課題名(英文)A hydrogen permeation cell using electrochromic thin film to elucidate preferential sites of hydrogen entry

研究代表者

菅原 優 (SUGAWARA, YU)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40599057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：液相から鋼材へ侵入する水素の分布を可視化するため、エレクトロクロミック特性を持つ酸化タングステン(WO₃)薄膜を用いた新しい電気化学水素透過セルを構築した。このセルは従来の電気化学水素透過セルとは異なり、鋼材に侵入した水素と検出側に配置したWO₃が反応しHxWO₃を形成することに伴う色調変化によって水素を検出する。この水素検出システムのWO₃薄膜の成膜には、タングステンターゲットを用いた反応性スパッタリングが好適であることが分かった。鋼中に侵入した水素によりWO₃の色調は徐々に濃い青色となっていくため、YUVフォーマットにおける輝度Yで評価することが有効であった。

研究成果の概要(英文)：In order to visualize a distribution of hydrogen absorbed into steels from liquid phase, a new electrochemical hydrogen permeation cell using a Tungsten oxide (WO₃) thin film, which has an electrochromic property, was fabricated. In the new hydrogen permeation cell, hydrogen, which was absorbed and was permeated through steels, was detected by the change of the color of WO₃ formed in the hydrogen detection side, accompanied by the formation of HxWO₃. Reactive RF magnetron sputtering using a Tungsten disk target was suitable for the formation of WO₃ thin films in this hydrogen detection system. The parameter of brightness Y in a YUV format was effective in evaluating the change of the color of WO₃ thin films during the hydrogen permeation tests because the color of WO₃ darkened gradually by the formation of HxWO₃.

研究分野：材料加工・組織制御工学

キーワード：水素脆化 エレクトロクロミズム 水素侵入 電気化学水素透過法 純鉄

1. 研究開始当初の背景

鋼は強度が高まるにつれて水素脆化感受性が高くなるため、高強度鋼板の使用拡大に向けて鋼材への水素侵入を抑制する必要がある。鋼材への水素侵入は、腐食過程におけるカソード反応の1つである水の還元反応が起こる際に発生する。この水の還元反応の際に、還元された水素原子が鋼材表面に吸着し、その一部が鋼中に侵入するため、水素侵入は表面構造に非常に敏感である。実用鋼の場合、鋼材表面には、結晶粒界、析出物、非金属介在物といった欠陥が存在するため、水素侵入に与える表面不均一性の影響が無視できない。そこで近年では、水素侵入量とその侵入分布を同時に測定する手法の開発が進められているが、完全に確立された手法は現在まで存在しない。

液相からの水素侵入量や水素拡散係数を測定する手法として、Devanathan-Stachurskiセル (Fig. 1 に示す) を用いた電気化学水素透過法が知られている。この手法は、鋼材の表・裏側を電解質で満たした三電極式電解セルで挟み込み、水素侵入側でカソード分極を行い、水素を鋼中に侵入させ、水素検出側まで拡散してきた水素をアノード分極することでプロトンに酸化し、その酸化電流値から水素透過量を評価するものである。電気化学水素透過法では、測定される酸化電流が電解質と接するすべての電流の総和であるため、検出側において水素透過量の分布を測定することはできない。そこで本研究では、Devanathan-Stachurski セルの水素検出側にタングステン酸化物 (WO_3) 薄膜を形成し、 WO_3 薄膜の色調の変化で水素透過量を計測することを試みた。 WO_3 は透明なエレクトロクロミック材料であり、水溶液中で還元され H_xWO_3 を形成すると、青色を呈することが知られている。そのため、鋼材に侵入し検出側まで透過してくる水素原子が WO_3 と反応することにより、 WO_3 薄膜の色調が変化し、その色調の変化から水素透過量の分布を測定できる可能性がある。

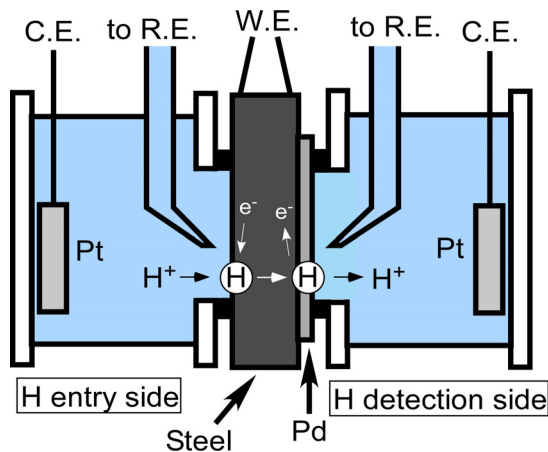


Fig. 1 電気化学水素透過法の模式図

2. 研究の目的

本研究の目的は、エレクトロクロミック材料である WO_3 薄膜を用いて、位置分解電気化学水素透過法を開発し、鋼材の優先水素侵入サイトを明らかにすることである。

3. 研究の方法

WO_3 薄膜は、スパッタリング法 (マグネトロンスパッタリング、イオンビームスパッタリング) と、陽極酸化法により作製した。本報告では、水素透過セルへの応用に際し最も特性の高かった、マグネトロンスパッタ装置を用いて、反応性スパッタリングにより作製した WO_3 薄膜に関して報告する。スパッタは、ターゲットにタングステンを用いて、Ar と O_2 の混合ガス雰囲気で行った。スパッタ膜の色調観察にはデジタルカメラを使用し、膜の同定は X 線光電子分光法 (XPS) を用いて行った。またエレクトロクロミック特性の測定の際には、ITO ガラス上に成膜した試料を用い、0.1 M H_2SO_4 中でサイクリックボルタメトリーを行った。

WO_3 薄膜を用いた水素透過セルの模式図を Fig. 2 (a) に示す。水素透過試験における鋼材試料には、99.5 mass% の純 Fe (厚さ 1 mm) を用いた。450°C で 5 時間熱処理し、水素侵入側・検出側ともに 1 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面に仕上げた。検出側には Pd をめっきした後、 WO_3 をスパッタした。水素侵入側に、0.1 M H_2SO_4 もしくは 0.01 M NaCl を含むホウ酸緩衝溶液 (pH:8.45) を満たし、カソード分極することで水素を試料に侵入させた。Fig. 2 (b) に示すように、水素侵入側の電極表面上部に水素気泡がたまる影響を防ぐため、上部を耐酸テープで被覆し、下部の半円部分のみが分極されるようにした。検出側に成膜した WO_3 をビデオカメラで撮影し、水素侵入による色調変化を観察した。

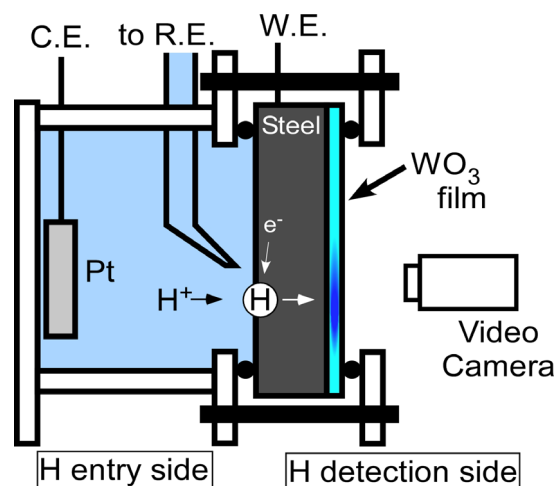


Fig. 2(a) WO_3 薄膜を用いた水素透過セルの模式図

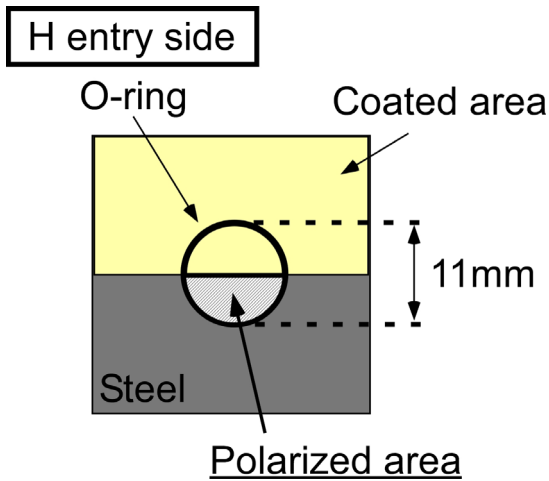


Fig. 2(b) 水素侵入側の電極面

4. 研究成果

スパッターゲットにタングステンを用いて、反応性スパッタリングによって作製した薄膜表面は、XPSでの分析から、 WO_3 単層となっていることが確認できた。また、この薄膜は無色透明であり、表面だけでなく全体が WO_3 単層になっていると考えられる。この WO_3 薄膜の0.1 M H_2SO_4 中でのサイクリックボルタモグラムを、Fig. 3に示す。カソード掃引時に見られるカソード電流は、 WO_3 が還元し H_xWO_3 を形成する反応($\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \rightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$)であり、アノード掃引時に見られるアノード電流は、 H_xWO_3 が酸化し WO_3 を形成する反応($\text{H}_x\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^-$)である。Fig. 3の図中の写真にあるように、1.0 Vに保持された WO_3 は無色透明であるが、-0.5 Vに保持した場合には、 H_xWO_3 を形成し青色となった。このことから、反応性スパッタによって成膜した WO_3 薄膜は、良好なエレクトロクロミック特性を有することが確認された。

0.1 M H_2SO_4 中における純Feのカソード分極曲線をFig. 4に示す。-0.52 V付近より観察

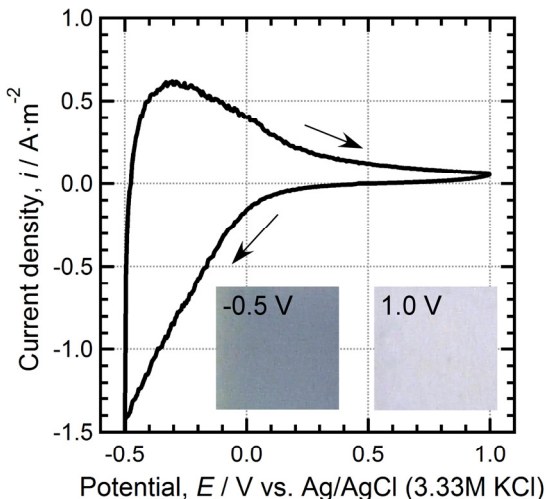


Fig. 3 WO_3 のサイクリックボルタモグラム

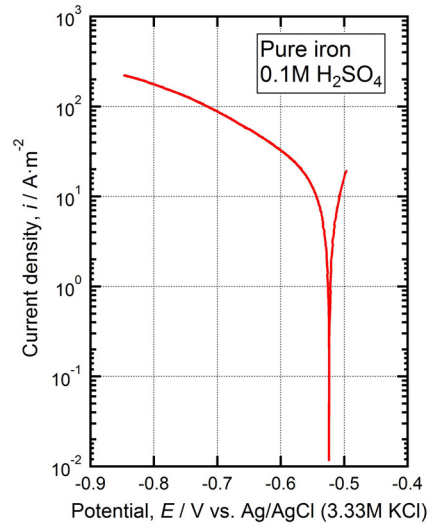


Fig. 4 硫酸中での純Feのカソード分極曲線

されるカソード電流は水素発生反応によるもので、本研究の水素透過試験では、水素発生反応が $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ に達する-0.72 Vで水素侵入側を分極し、水素を侵入させることにした。

WO_3 薄膜を水素検出側に成膜した水素透過セルを用いて、水素侵入側を-0.72 Vに分極した時の水素検出側表面の経時変化を、Fig. 5に示す。時間が経過するに連れて、中央付近の色調が徐々に変化し、濃い青色となることが観察された。この半円状の色調変化は、Fig. 2(b)の水素侵入側において、溶液と接している部分と対応しており、純Feに侵入し水素検出側まで拡散してきた水素によって H_xWO_3 が形成したことに起因する。このことから、 WO_3 薄膜を用いて、鋼材に侵入する水素を検出することに成功した。

Fig. 5において色調が変化した部分の中から、任意の3領域を選択し、その領域でYUVフォーマットにおける輝度Yを算出した。こ

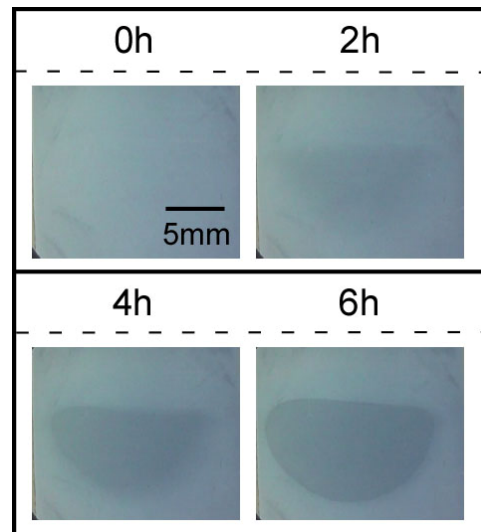


Fig. 5 水素透過試験における水素検出側の WO_3 の色調変化

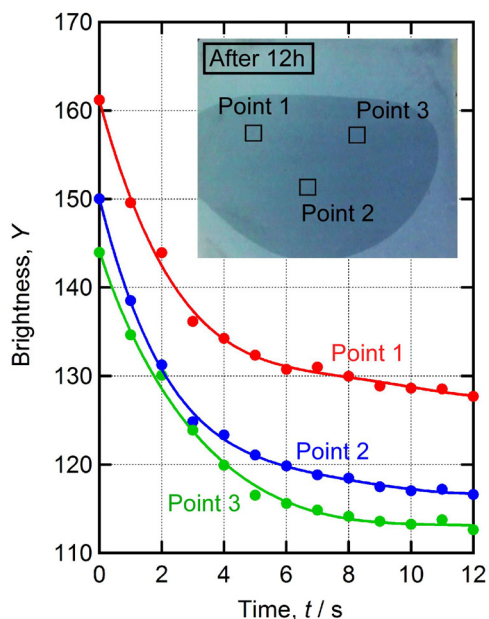


Fig. 6 水素透過試験における WO₃ 表面の輝度 Y の経時変化

の輝度 Y の時間変化を、Fig. 6 に示す。水素が侵入すると急激に Y 値は減少し、その後時間の経過に伴い徐々に Y 値の減少量は少なくなった。輝度 Y の初期値は異なるものの、全ての領域で同様の変化が見られており、その変化量は 30 ~ 35 程度であった。この結果より、ビデオ観察で色調変化が見づらかった水素透過試験開始直後においても、Y 値で評価すればその変化が捉えられており、水素侵入量の決して多くない環境でもこの水素透過セルによる評価ができることを示唆している。

腐食環境を模擬した 0.01 M NaCl を含むホウ酸緩衝溶液 (pH:8.45) 中でカソード分極し、水素を侵入させると、検出面において色調変化の速度が早いサイトや遅いサイトが観察された。この色調変化の早いサイトが水素侵入面におけるどの部分なのか解析を行ったが、特に不均一性に対応しているわけではなかった。本研究では WO₃ の色調変化の速度に影響する材料因子に関して明らかにすることはできなかったが、優先的に水素が侵入するサイトが純 Fe の表面に存在すること、もしくは水素の透過が早い構造が純 Fe 中に存在することが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

- ① Yu Sugawara : 「Detection of Hydrogen Permeating through Steel Using Electrochromic Tungsten Oxide」、PRICM9、2016 年 8 月 1 日～8 月 5 日、国立京都国際会館、京都

- ② 菅原 優 : 「WO₃ 薄膜による鋼材を透過する水素の検出」、日本鉄鋼協会第 171 回春季講演大会、2016 年 3 月 23 日～3 月 25 日、東京理科大学、東京
- ③ 菅原 優 : 「WO₃ のクロミズムによる鋼材を透過する水素の検出」、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15 日～3 月 17 日、横浜国立大学、横浜
- ④ 菅原 優 : 「WO₃ 薄膜を利用した鋼材を透過する水素の検出」、腐食防食学会第 61 回材料と環境討論会、2014 年 11 月 26 日～11 月 28 日、米子コンベンションセンター、米子
- ⑤ 境沢 勇人 : 「WO₃ 薄膜のエレクトロクロミズムを利用した鋼材を透過する水素の検出」、日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会、2014 年 9 月 24 日～9 月 26 日、名古屋大学、名古屋

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

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