

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289268

研究課題名(和文)電気化学アシスト顕微レーザーSpeckル干渉による鉄鋼の水素吸収ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Study on hydrogen absorption mechanism into iron by laser speckle microscopy under electrochemical perturbation

研究代表者

多田 英司 (TADA, EIJI)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40302260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、はじめに鉄表面における水素吸収反応機構を明らかにするために、電位変調(電気化学アシスト)によって水素発生反応を刺激し、それに対する水素透過電流応答の周波数解析を実施した。その結果、水素吸収反応の電位依存性、特に水素吸収効率の電位依存性を明らかにすることに成功した。さらに、電流応答の周波数応答結果と数値シミュレーションによって、水素吸収反応が鉄表面で擬平衡状態にあることを結論づけた。

また、水素吸収反応の表面分布を検出する目的で、水素発生反応を電気化学アシストしたときにおいて、レーザーSpeckルパターン観察と水素透過電流測定を実施し、水素吸収分布検出の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)： In this study, hydrogen absorption into iron was investigated by the measurements of hydrogen permeation current responses induced by stimulating hydrogen evolution reaction with potential modulation. Hydrogen absorption efficiency of iron was evaluated as a function of electrode potential by using both DC and AC components of the current responses. The hydrogen absorption efficiency of iron increased with decreasing cathodic polarization. The results suggested that hydrogen absorption kinetics can be considered to be faster than diffusion of hydrogen atoms in iron and to be under a quasi-equilibrium condition.

Measurements of laser speckle patterns of iron surface with hydrogen permeation current was successfully done. The laser speckle patterns changed with the response of hydrogen permeation current, suggesting that surface distribution of hydrogen permeation current can be detected.

研究分野：腐食防食工学

キーワード：水素脆化 遅れ破壊 水素吸収反応 水素透過電流 周波数特性

1. 研究開始当初の背景

近年の省資源、省エネルギーによる地球環境保護および東京スカイツリーをはじめとする超巨大構造物の建造のために、鉄鋼材料の軽量化と高強度化が進められている。ただ、高強度鉄鋼材料（以下、ハイテン材）には、その強度増加につれ、遅れ破壊耐性が低下するという弱点がある。特にハイテン材の多くは、大気環境で多用されるので、腐食反応で生じる水素が材料内に吸収されることによって生じる遅れ破壊が最も懸念されている。

たとえば、大気腐食反応で吸収されるとされる 0.1 ppm 程度の水素量によって、引張り強さ 1000 MPa 級の鋼材に遅れ破壊が発生する可能性があり、この環境で安全に使用することができないと推測される。自動車用鋼板には、薄肉化、軽量化による燃費向上を狙って、1000 MPa 超のハイテン材が利用される状況にあることから、大気環境でも安全・安心に利用できる遅れ破壊耐性に優れた材料特性の探索と水素吸収抑制技術が必要である。

これまで、水素による遅れ破壊を防止するために、吸収水素と、原子空孔や転位などの内部欠陥、介在物との相互作用が活発に研究されてきた。しかし、吸収水素と内部欠陥との相互作用を解明しても、遅れ破壊に対しては対処療法でしかない。というのは、腐食環境によって吸収水素量が変化するため、確実に割れないといえる強度を推定することができない。よって、遅れ破壊機構の解明は当然必要であるが、それと同時に水素吸収を抑制する表面の構築こそが、能動的な遅れ破壊予防法として必要な技術である。しかし、水素吸収抑制に着目した研究は国内外問わず研究例が少なく、水素吸収機構の解明が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、鉄鋼の高強度化とトレードオフにある遅れ破壊（水素脆化）耐性を向上させるべく、鉄鋼内への水素吸収機構を解明し、抑制するような表面創製への指針をえることを目的とする。そのため、鋼材への水素吸収反応を解明すること、次に水素吸収サイトを検出すべく、電気化学的に水素吸収反応を刺激して、水素吸収により生じる鉄鋼表面のひずみ分布を、高精度に観測する電気化学アシスト顕微レーザースペックルシステムの開発することを目的とした。これらにより、水素吸収によるひずみ分布から、水素吸収サイトと水素吸収速度を可視化できると水素吸収におよぼす材料組織と表面性状との関係解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) 電位変調による電流応答解析による水素吸収反応機構の検討⁽¹⁾

本研究で用いた材料は、直径 45 mm の工業用純鉄棒 (Fe - 0.006 C - 0.01 Si - 0.021 Mn) である。この鉄棒を、850 °C で 2 時間焼鈍した

ものを直径 40 mm、厚さ 0.5 mm のディスク状試験片に加工した。鉄板の両面を SiC 耐水研磨紙により研磨した。その後、化学研磨によって鏡面仕上げ処理を行った。鉄板の片面には、市販の Pd めっき浴を用いて、約 400 nm の Pd めっきを行った。図 1 はめっき後の試料の模式図である。

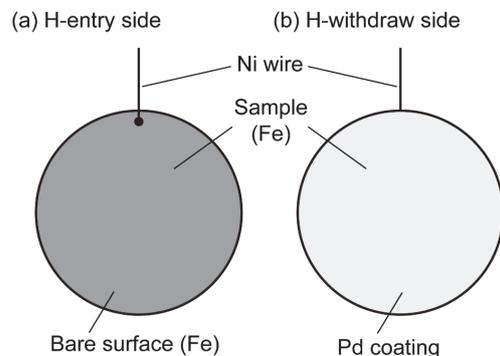


図 1 実験に使用した試料の模式図。

水素吸収反応機構を調査するために、図 2 に示すような水素透過電流測定用スプリットセルを作製した。試料は、Pd めっきした面が水素引き抜き側セル内の溶液と接触するように設置した。水素供給側および水素引き抜き側のセルには対極として白金板を設置した。また、水素供給側には、参照電極として飽和 KCl/Ag/AgCl 電極 (SSE) を、一方水素引き抜き側のセルには Ir 線を用いた。

試験溶液は、水素供給側に 0.5 M NaCl を、水素引き抜き側に 0.2 M NaOH であった。溶液は、Ar ガスによる脱気を行った。

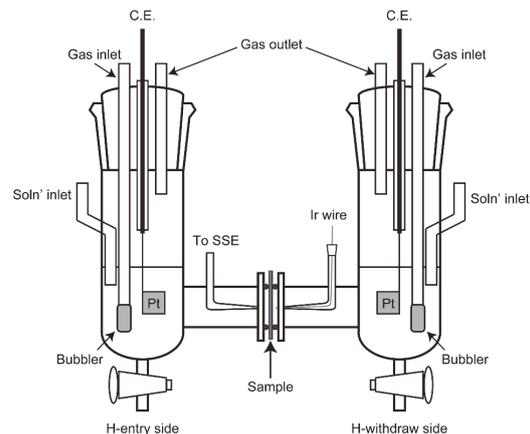


図 2 水素透過試験用ガラス製スプリットセルの模式図。

水素透過電流の測定では、はじめに水素引き抜き側の鉄表面を定電位分極し、分極電流が十分に小さくなる待った後、水素供給側に 0.5 M NaCl を注入し、定電位カソード分極した。その後、振幅 20 mV の交流電圧信号を水素供給側の印加電位に重畳し、そのとき得られる水素透過電流応答を測定した。交流電圧信号の周波数範囲は 1 kHz ~ 1 mHz とした。水素供給側の印加電位は、-1.2 V (SSE) から

腐食電位付近までとした。

(2) レーザースペックル法による水素吸収反応サイト検出の試み

鋼材中への水素吸収は、材料組織や表面欠陥などに応じて、材料表面で不均一に生じると予想される。そこで、その表面分布を測定できないかとの動機から、水素吸収反応による表面ひずみの分布検出を試みた。そこで、(1)の実験における手法と同様に、水素吸収反応を交流分極により刺激し、水素透過電流を周期的に変化させた表面に、レーザー光を照射し、電流応答とともにスペックルパターンを追跡した。

試料は、(1)と同様に準備した。試料を図3に示すようなセルにセットし、水素吸収反応を交流分極によって刺激した。用いた交流周波数は 10 mHz であり、-1 mA の電流に交流信号を重畳した。一方水素引き出し側については、0.1 V(vs. Ir 線) に分極し、水素透過電流を測定した。

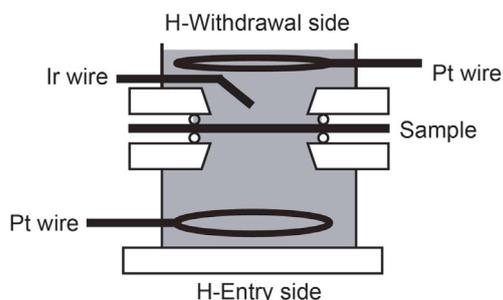


図3 実験に使用したセルの模式図。

スペックルパターンの測定については、レーザー光を試料表面に照射するために、図4に示すような光学系を構築した。用いたレーザーは波長 532 nm のシングルモードグリーンレーザー (50 mW) であり、数枚のミラーを使って、試料表面に照射した。レーザー光が試料表面で散乱したときのスペックルパターンは、冷却 CCD カメラを搭載した光学顕微鏡によって連続的に観察した。

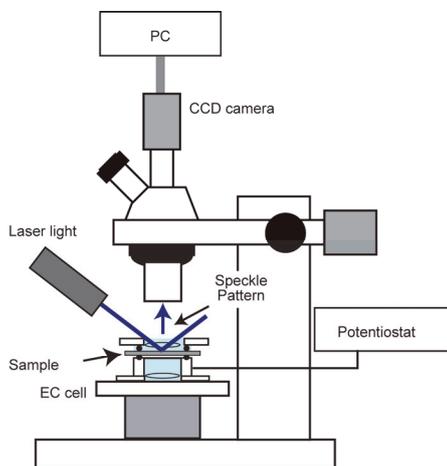


図4 スペックルパターン測定システムの概略図 (この図では折り返しミラーなどは省略した)。

4. 研究成果

(1) 純鉄への水素吸収反応機構の解析

図5は、水素供給側の鉄板表面を-1.2 V から腐食電位付近まで分極したときの、水素供給側電流と水素透過電流変化を示したものである。図のように、水素供給側の電位変化に応じて、水素供給側の電流変化、水素透過電流に着目すると、分極電位が卑であるほど大きな電流値であること、また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。また、水素透過電流 (c) についても、水素供給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た。水素供給側の電流は、そのほとんどが水素発生電流であると考えられる。よって、これらの結果は、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している。

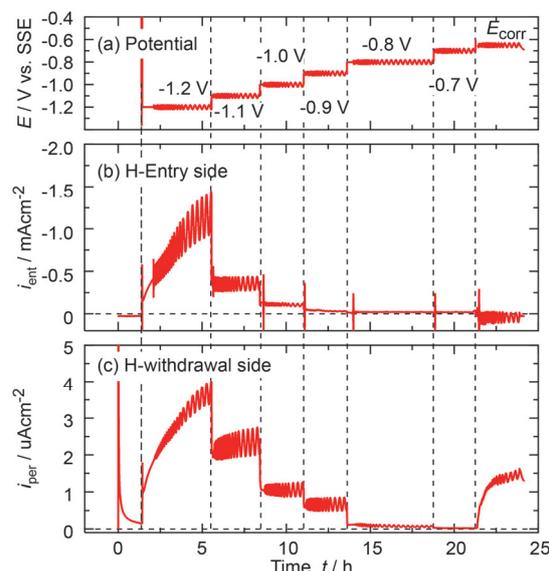


図5 周期的な電位変化(a)に応答する水素供給側電流(b)と水素透過電流変化(c)。

図6は、水素供給側の電流応答について、電気化学インピーダンスを計算したものである。図より、いずれの電位においても高周波数端のインピーダンスは同じ値であるが、電位が卑になるにつれ低周波数端のインピーダンスが小さくなった。また、電位が-0.8 V になると、インピーダンス挙動が変化した。これらのことより、本実験環境では、-0.9 V より卑な電位では、水分解による水素発生反応が溶存酸素の還元反応に比べ優勢となること、水分解による水素発生反応が促進されることを示している。本研究では、水素供給側および水素引き出し側のセルに Ar ガスを通じることで溶存酸素の除去を試みているが、完全には脱気されていない酸素の影響が高電位側に生じたと考えている。

ところで、図5における平均電流値を分極電位に対して整理し(図7)、鉄板上における水素供給側電流および水素透過電流の電位依存性を検討した。図からわかるように、い

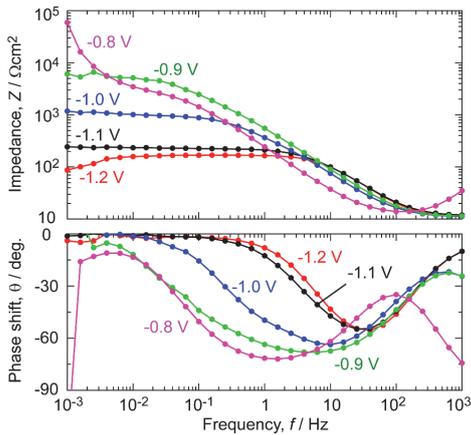


図6 水素供給側電流の周波数応答特性.

ずれの電流についても電位に対して指数関数的に変化していることがわかる. 先に述べたように, 腐食電位に近い -0.8 V 近傍では, データ点がそれらの直線からのずれが大きいが, それよりも卑な電位範囲について直線性がよく, その傾き(ターフェル勾配)を求めると, 水素供給側電流では -170 mV/dec , 水素透過電流については -270 mV/dec となった. -0.9 V より卑な電位では, 水素発生反応が主反応であると考えられること, そのターフェル勾配が -170 mV/dec であった. これらのことから, 鉄板上の水素発生反応は, 吸着水素原子の生成反応である Volmer 反応が律速段階にあるか, 少なくとも後続する再結合反応(Tafel 反応)との混合律速であるといえる.

一方, 水素吸収反応については, Volmer 反応が律速段階であり, さらに水素吸収反応が擬平衡状態にあるとすれば, 吸着水素の表面被覆率は電位に対して, -240 mV/dec となる. 図7において, 水素透過電流の電位依存性は -270 mV/dec となり, 上記の -240 mV/dec に近い値となった. このことから, 水素吸収反応は, 吸収水素の比較的速い反応で, 鉄表面での水素吸収反応が擬平衡状態にあることが

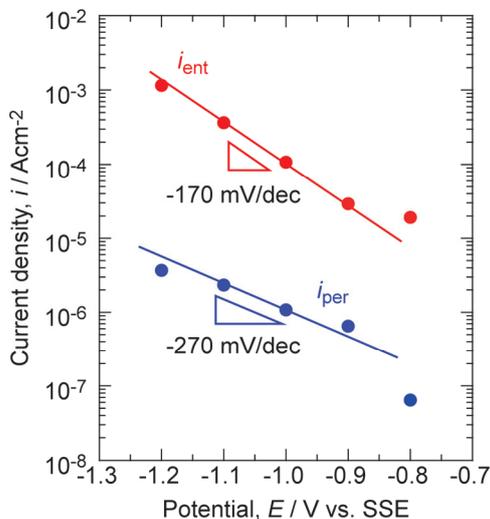


図7 水素供給側電流と水素透過電流の平均値の電位依存性.

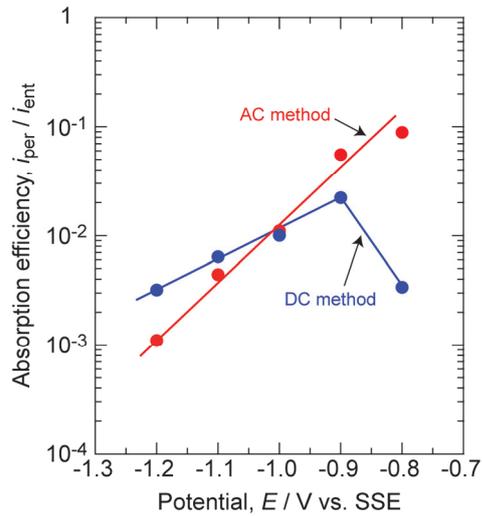


図8 水素吸収効率の電位依存性.

示唆された.

上記したように, 水素発生電流と水素透過電流についてそれらの平均電流の電位依存性について検討したが, これらの電流の比は, 発生した水素のうちどの程度, 鉄板内に吸収したかを示す割合(水素吸収効率)となる. そこで, 水素吸収効率の電位依存性を求め, その結果を図8に示した. この図から, 水素吸収効率は, 電位の貴化にともない徐々に増加し, また $0.1\sim$ 数%程度の範囲にあることがわかる. また, 本研究では, 電位変調に対する水素発生電流および水素透過電流の交流応答を測定していることから, それらの振幅からも水素吸収効率を計算することができる. そこで, 最も低い周波数である 1 mHz で測定された各電位における電流応答を使って, 水素吸収効率を求めた結果, 交流応答から求めた水素吸収効率(AC method)についても, 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することがわかった. 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であるといえる. ここで, 交流法で求めた水素吸収効率は, 直流法から求めたそれに比べてその電位依存性を傾きが大きく, その直線性は保たれていた. これは, 溶存酸素の還元反応がこの電位域では拡散限界電流となるため電位変調に対して変動されず, 一方水素発生反応のみ変調されたため, 交流法によって水素吸収効率を精度良く測定できることを示唆するものである.

水素発生電流, 水素透過電流のインピーダンス比から, 水素吸収効率の変調周波数依存性を求めた結果, 電位変調周波数が減少するにつれて, 水素吸収効率は増加し, 約 10 mHz より低い周波数でほぼ一定値に収束すること, 分極電位が貴になるにつれ水素吸収効率が大きくなることが示された. 一方, 変調周波数の増加にともなって, 急速に水素吸収効率が減少することがわかった.

そこで, この周波数依存性が鉄板内におけ

る水素拡散挙動を反映しているかを確認するために、水素透過電流を有限要素法による数値シミュレーションにより評価した。ここでは、水素吸収反応は擬平衡反応であり、表面（直下）の吸収水素濃度が水素吸着濃度に比例すると仮定した。また、鉄板中における水素原子の拡散は、板厚方向への一次元拡散であるものとして、フィックの第二法則による非定常解析を行った。このとき、水素原子の拡散係数 D_H は、本研究で用いた鉄板の水素透過電流から見積もった値である $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。板厚 L には 0.5 mm を用いた。また、境界条件として、水素供給側における吸着水素原子濃度の変化は正弦波形とした。そのシミュレーションの結果（図9）は、水素吸収効率の周波数特性の傾向を非常によく表すものであった。すなわち、測定された水素吸収効率の周波数特性は、純鉄内の水素原子の拡散によって決まる水素透過電流の周波数特性を示していることがわかった。よって、水素吸収反応は、比較的速い反応であり、吸収平衡状態にあることを示唆するものである。

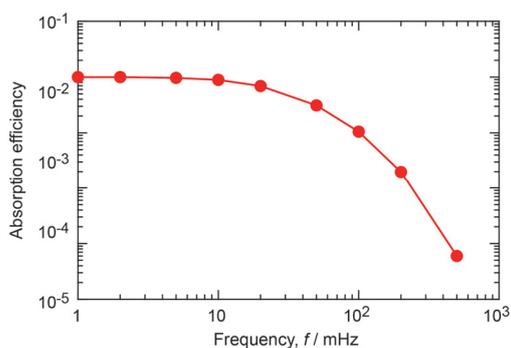


図9 水素吸収効率の周波数応答の計算結果。

(2) レーザースペックルパターン観察による水素透過電流分布測定を試み

水素脆化では、鋼材のどの部分から水素が侵入するか明らかにすることが重要である。しかし、水素透過電流測定では平均情報を取り扱うため、局所的な水素分布測定はまだまだ実現できていない。そこで、本研究では、(1)の研究で水素吸収反応は擬平衡状態にあるとの知見から、鉄板表面から引き抜かれる水

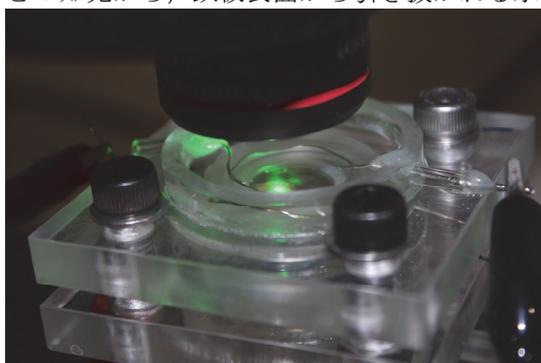


図10 スペックルパターン観察の様子。

素の空間分布を表面のひずみ分布から測定することを試みた。

図10は、図4の光学・測定系を用いて鉄表面のスペックルパターンを測定している様子である。セル等の改善が引き続き必要ではあるが、図11に示すようなスペックルパターンを取得することに成功した。

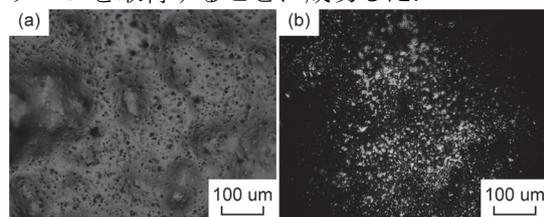


図11 レーザースペックルパターン観察の様子:(a)試料表面、(b)スペックルパターン。

図12は、周期的な電位変調（電気化学アシスト）を試料表面に与えて、そのときの水素透過電流変化を示したものである。10 mHzの電位変調に対して水素透過電流も100 s周期で観察された。このとき、スペックルパターンを約5秒おきで連続測定した。図13はスペックルパターンの変化である。この図からはほとんど違いが見えないため、図13(a)をもと画像として、各時間で得られた差画像を約1周期100 sにわたり演算した。その結果を図14に示す。図からわかるように差画像は時間に応じて変化しており、ほぼ1周期で元の画像と同じ状態に戻ることが示された。特に、周期の半分の時間である(c)の状態において、差画像のコントラストが明確になっており（白い部分の面積が増加）、水素発生に応じた表面変化が観察された。このことは、局所的な水素引き抜き部の表面分布を検出できる可能性を示唆するものである。

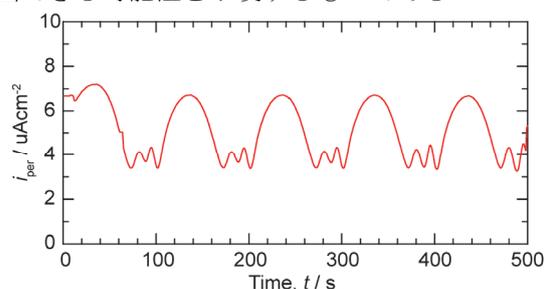


図12 水素発生反応を電気化学アシストしたときに得られた水素透過電流応答（-570 uAcm^2 、振幅 57 uA/cm^2 の電流を 0.01 Hz で重量）。

本実験で構築した光学系では、対物レンズのワーキングディスタンスの問題でこれ以上の倍率での観察・測定ができなかった。今後も光学系の改善を図り、10 μm 程度の空間分解能で観察できるようにしたいと考えている。また、今回は検出を促すために大きな電流を流した結果、表面全体でスペックルパターンのコントラストが増大した。これは、

表面全体で水素が引き抜かれたことであると現時点では考えている。供給する電流を下げることにより、粒界や介在物近傍などが局所的な水素吸収（引き抜き）サイトと関わりがあるのかなどについて、今後検討したいと考えている。さらに、干渉系への発展も課題である。

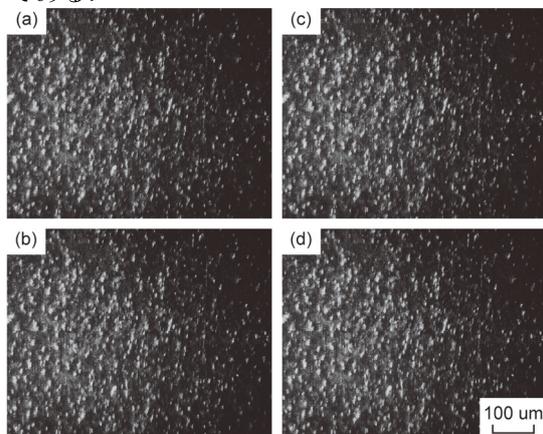


図 13 水素透過電流 1 サイクル中におけるスペックルパターンの変化。

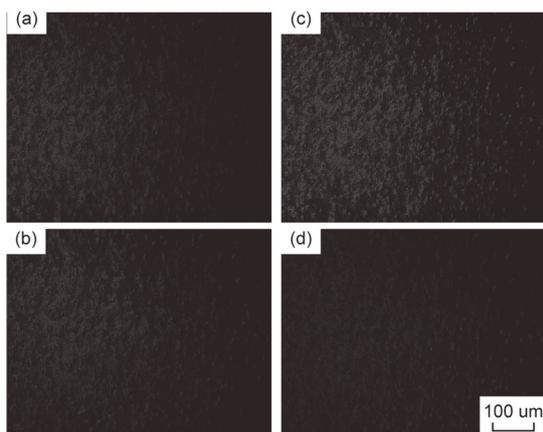


図 14 水素透過電流 1 サイクルにおけるスペックルパターン差画像の変化。

以上本研究の成果において次のことが示された。

(1) 純鉄において観測された水素吸収効率の電位変調周波数依存性は、純鉄内における水素拡散の周波数特性を反映していることが示唆された。さらに、このことは水素吸収過程について吸着水素と吸収水素間の吸収平衡が成立していると考えられた。

(2) レーザースペックル光学系を用いて、電気化学的に水素発生反応をアシストした条件で水素透過電流とともにスペックルパターンの変化を測定した。その結果、水素透過電流の変化と同じ周期でスペックルパターンが変化した。このことは表面の水素吸収サイト検出へ可能性を示唆するものである。

1) E. Tada, A. Nishikata: ISIJ Inter., **56**, (2016), 424.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. E. Tada, A. Nishikata, Evaluation of Hydrogen Absorption into Iron by Alternating Current Responses in an Electrochemical Hydrogen Permeation Cell ISIJ Inter., **56**, (2016), 424 (査読あり) .

〔学会発表〕(計 1 件)

1. E. Tada, A. Nishikata, Hydrogen permeation current responses of iron to potential modulation in an electrochemical hydrogen permeation cell, CAMP-ISIJ, **28**, 546 (2015) (Fukuoka).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田英司 (TADA EIJI)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号：40302260

(2) 研究分担者
該当なし

(3) 連携研究者
該当なし

(4) 研究協力者
該当なし