

シンポジウム講演概要集

水素侵入と水素捕捉に関する革新的評価技術（VI）

令和8年3月13日

材料の組織と特性部会「水素侵入と水素捕捉に関する革新的評価技術」研究会

目 次

鋼上の水素発生反応に及ぼすチオシアン酸イオンの作用機構 大井梓, 齊藤聖佳, 武雨霏, 小鯖匠, 多田英司 (東京科学大学) . . .	1
水素透過アドミッタンスによる鉄電極への水素侵入機構の検討 板垣昌幸, 櫻井開, 渡辺日香里, 四反田功 (東京理科大学) . . .	2
大気腐食起因の鋼材への水素侵入に及ぼす金属カチオンの影響 坂入正敏, Xiaole Han (北海道大学) . . .	3
酸化物薄膜を用いた水素の可視化技術に基づく腐食過程での高強度鋼への水素侵入挙動の解析 菅原優, 高田りん (島根大学), 面田真孝, 大塚真司 (JFE スチール) . . .	4
走査型青色レーザー電解顕微鏡による溶接部の水素移動速度分布の可視化 春名匠, 酒井大祈, 野川心路, 廣畑洋平 (関西大学) . . .	5
大気下光電子収量分光法を用いた鋼中水素の検出とマッピングへの展望 宮本浩一郎, 吉信達夫 (東北大学) . . .	6
焼戻しマルテンサイト鋼中の水素拡散に及ぼす応力と微小塑性ひずみの影響 味戸沙耶, 柿沼洋 (東北大学), 北條智彦 (東北学院大学), 小山元道, 原卓也 (東北大学), 大村朋彦 (日本製鉄), 秋山英二 (東北大学) . . .	7
巨大ひずみ加工した Fe における水素拡散に及ぼす合金元素 P, S と格子欠陥の影響 戸高義一, 大場洋次郎, 足立望, 安部洋平, 石井裕樹 (豊橋技術科学大学) . . .	8
セルオートマトンを用いた水素吸収・拡散過程のシミュレーション 五十嵐誉廣 (JAEA) . . .	9
実験と計算を合わせた手法による炭素鋼表面での水素発生挙動の解析 門脇万里子, 片山英樹, 山本正弘 (NIMS) . . .	10
酸性環境にて鋼板中に侵入する水素のその場定量測定 伏見公志, 藤田悠, 水尻雄也, 岩井愛, 北野翔, 幅崎浩樹 (北海道大学) . . .	11

鋼上の水素発生反応に及ぼすチオシアン酸イオンの作用機構

Hydrogen evolution reaction on steel in aqueous solutions containing thiocyanate ions

東京科学大学 大井 梓, 齊藤聖佳, 武雨霏, 小鯖 匠, 多田英司

1. はじめに

サワー環境において、 H_2S は吸着水素原子 H_{ad} の鉄中への侵入に関与するといわれているが、 H_{ad} の侵入機構に加え、 H_{ad} を生成する水素発生反応機構に対する H_2S の作用機構は十分に明らかになっていない。本研究では、鋼上の水素電極反応機構におよぼす H_2S のような被毒剤(ポイズン)の影響を明らかにすることを目的に、水素侵入反応に対して促進作用をもつチオシアン酸イオン(SCN^-)を用いて、鋼上の水素発生反応におよぼす SCN^- の作用機構について検討した。

2. 実験方法

本研究に使用した材料は一般炭素鋼板である。その材料を小片に切り出し、その表面をSiC研磨紙で#2000まで湿式研磨した後、ダイヤモンドペースト1 μm で鏡面仕上げした。その後、アセトン中で超音波洗浄して実験に用いた。試験溶液は、特級試薬と超純水(18 $M\Omega \cdot cm @ 25^\circ C$)で調整した0.1 M NaOH水溶液、およびそれにチオシアン酸アンモニウム(NH_4SCN)を20 mM加えたものである。電気化学測定は3電極法によって実施し、参照電極には、 Hg/HgO (1 M NaOH)電極($E = +113$ mV vs. SHE), 対極にはPt線を用いた。実験として、試験溶液中におけるサイクリックボルタムメトリー、キャパシタンス測定、カソード分極曲線測定を実施した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1は、アルカリ性環境において測定された炭素鋼板のカソード分極曲線 (a)と種々のカソード電位における電気二重層容量(C_{dl}) (b)を示したものである。本試験では溶液の脱気を行っていないため、腐食電位付近から溶存酸素の還元反応(ORR)にともなう電流増加がみられる。さらに、-0.7 Vより卑側の電位でORRの拡散限界電流領域が観察され、さらに分極すると-1.0 V付近から水素発生反応による電流増加が確認できた。カソード分極曲線の概形については、 SCN^- の有無による差はほぼないが、ORR電流は SCN^- を含む溶液の方がわずかに大きくなることが観察された。一方、水素発生反応については違いが明確ではなかった。

Fig. 1(b)は、 C_{dl} と電位との関係を示したものである。図より、 C_{dl} は SCN^- の有無によらず、電位が卑になるにつれ増加している。また、水素発生電流の増加が開始する電位よりわずかに貴な電位でピークを示し、その電位は SCN^- を含む溶液においてより貴な値となっている。よって、 SCN^- の存在が、金属/溶液界面の化学種の吸着状態に影響を与えていることが示唆された。今後さらなる検討が必要である。

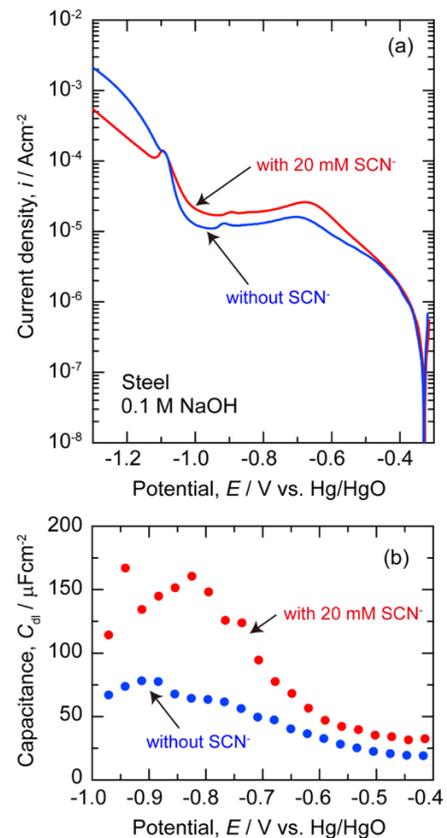


Fig. 1 (a) Cathodic polarization curves and (b) changes in the electric double layer capacitance of steel in 0.1 M NaOH with and without NH_4SCN .

Azusa Ooi (Institute of Science Tokyo, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503)

水素透過アドミッタンスによる鉄電極への水素侵入機構の検討

Investigation of Hydrogen Entry Mechanisms into Iron Electrode by Hydrogen Permeation Admittance

東京理科大学 創域理工学部先端化学科 板垣昌幸、櫻井開、渡辺日香里、四反田功

はじめに

本研究ではデバナサンスセルを用いた電気化学的水素透過法において、水素侵入面で電気化学アドミッタンス（以下、単にアドミッタンスを表現する）測定を行うことにより、水素発生反応と水素侵入反応の速度論的解析を行うことを目的としている。今年度は、金属表面上での水素発生反応として、Volmer 機構および Heyrovsky 機構の逐次反応（Volmer→Heyrovsky 機構と表現する）により水素発生が起こる場合のアドミッタンスの理論式を導出し、水素吸着時定数および水素侵入反応速度を議論した。

結果と考察

酸性条件における水素発生反応機構として Volmer→Heyrovsky 機構を仮定し、ファラデーアドミッタンス A_F の理論式を導出した。さらに電気二重層容量 C_{dl} を考慮して、電極のアドミッタンスを式(1)により求めた。

$$A = A_F + j\omega C_{dl} \quad (1)$$

ここで、 j は虚数単位、 ω は角周波数である。さらに、デバナサンスセルにおいて侵入面の電位変調と検出面の電流変調の比を透過アドミッタンス A_{pe} と定義した。 A_{pe} の理論式を以下のように導出した。

$$A_{pe} = FK_{ent}\mu \frac{\Delta\theta}{\Delta E} \quad (2)$$

ここで、 F はファラデー定数、 K_{ent} は水素侵入速度定数、 μ は水素透過率、 θ は水素の電極被覆率、 E は電極電位である。 A_{pe} を透過率 μ で割り、侵入アドミッタンス A_{ent} を求める。100kHz~0.01mHz の周波数範囲で各パラメータに任意の値を代入し、 A_{ent} と A を計算した。これらの A_{ent} と A のナイキストプロットを Fig.1 に示す。 A_{ent} と A はともに第四象限に半円の軌跡を描く。また、 A は高周波数領域において虚数軸に平行な直線の軌跡を示す。 A_{ent} は水素侵入速度定数、 A は水素発生反応(Volmer→Heyrovsky 機構)の速度定数の情報を含む。従って、半円の直径比から、水素発生反応と水素侵入反応の速度定数の比を求めることができる。

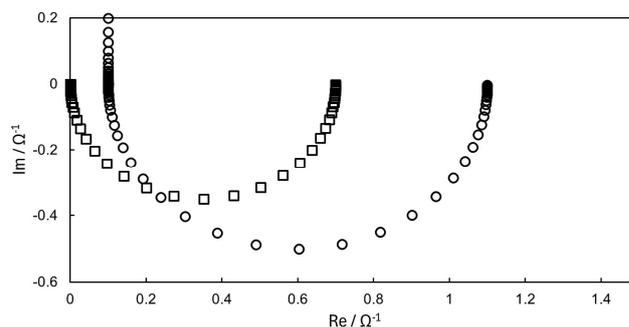


Fig.1 A_{ent} と A の計算結果、
□は A_{ent} 、○は A 。

大気腐食起因の鋼材への水素侵入に及ぼす金属カチオンの影響

Influence of metal cations on hydrogen permeation behavior of steels with wet/dry cycle tests

北海道大学 大学院工学研究院 坂入正敏, Han Xiaole

1. 緒言

近年の地球規模による気候変動対策や持続可能な社会のために、温暖化対策とそれに関する研究が盛んに行われている。例えば、コンクリート構造物を利用する CO₂ の固定化、製鉄業における水素製鉄、メタネーション等による CO₂ の有効利がある。日常生活からの排出量の削減を考える場合、自動車のような輸送機器の重量削減が CO₂ に有効である。この実現のために使用する鋼の高強度化が切望されている。しかし、鋼を高強度にすると、水素の侵入による水素脆化割れ（遅れ破壊）しやすくなることが知られている。日常生活で使用されている鋼や鋼構造物が水素ガスに曝されることは殆どないが、大気、降雨や降雪に曝されている。このような環境において鋼は腐食し、その際に発生する微量の水素が関与する遅れ破壊の危険性が指摘されている。高強度鋼を安全に使用するためにはこの問題を解決することが、CO₂ 排出量の削減のために不可欠である。大気環境における鋼の腐食因子として、温度、相対湿度、飛来 Cl⁻量、腐食生成物が知られている。さらに、金属カチオンも各種金属の水溶液環境における腐食に影響することが報告¹⁾されている。水素発生・侵入への金属カチオンの影響を明確化するために、第一原理計算による検討も行われている²⁾。しかし、大気腐食による水素の発生と侵入に及ぼす腐食因子についての理解は十分ではないため、金属カチオン、腐食生成物や乾燥時の相対湿度による水素透過挙動に及ぼす影響について検討してきた。これまでに得られた結果について報告する。

2. 実験方法

試料と溶液：厚さ 1 mm の高強度鋼板を試料として用いた。前処理として、両面を耐水研磨紙 #240~#2400 まで流水中で機械研磨、高純度水とエタノール中で超音波洗浄した。水素検出面には、0.312 M NiSO₄/0.781 M H₃BO₃ 中、720 s の定電流 4 mAcm⁻²により Ni をめっきした。乾湿繰り返し試験において乾燥時の相対湿度を同一にして濡れ時間を制御する目的で、水素侵入側（腐食側）の溶液（Cl⁻濃度；10 mM）に用いる塩として NaCl や MgCl₂, AlCl₃, ZnCl₂ を単独もしくは組みあわせて使用した。

水素透過電流：水素侵入側セルと 1 M NaOH 水溶液で満たした水素検出側セルで試料を挟んだ後、試料を透過した水素が速やかに酸化されるように水素検出面を -30 mV vs. Pt に分極して電流が 5 nA 以下になるまで保持した。その後、水素侵入面に溶液を 10 μL 滴下し、乾湿サイクル(1 サイクル 6h, 湿潤: 1 h, 303 K, 90 %RH / 昇温: 1 h / 乾燥: 3 h, 323 K, 33 %RH / 降温: 1 h)を実施し、その間の電流を測定した。測定される電流には温度変化に依存する分が含まれるため、実際に測定された電流と温度変化依存電流との差から水素透過電流を求めた。水素侵入面にパルス YAG レーザーを照射することで腐食を加速させた際に水素透過電流の測定も実施した。

3. 結果

溶液中に存在する金属カチオンにより腐食挙動がことなり、その結果水素透過挙動も異なることが明らかとなった。濡れ時間が長くなると水素透過電気量は大きくなり、乾燥期間の相対湿度と付着する塩の種類により水素発生に影響することが示された。

参考文献

- 1) K. Otani and M. Sakairi: Corrosion Science, 111 (2016) 302-312.
- 2) T. Igarashi, K. Otani, C. Kato, Y. Togashi, M. Sakairi, K. Baba, and S. Takagi: ISIJ International, 61 (2021) 1085-1090.

酸化物薄膜を用いた水素の可視化技術に基づく腐食過程での 高強度鋼への水素侵入挙動の解析

Visualization of Hydrogen Absorbed into High-strength Steel during Corrosion Process Using Metal Oxide Thin Films

島根大学 菅原 優、高田 りん、JFE スチール株式会社 面田 真孝、大塚 真司

1. 緒言

鉄鋼材料の高強度化に伴い水素脆化感受性が高まるため、高強度鋼板の使用拡大に向けて、水素侵入量の低減が求められている。特に、大気腐食環境において鋼中へ侵入する水素が遅れ破壊を引き起こすことが知られており、腐食過程における水素侵入機構を明らかにし、それに基づく対策を講じることが重要である。ところで、無塗装の炭素鋼が大気腐食環境に置かれると全面腐食が発生するが、特に飛来塩分量の多い環境においては凹凸が生成し、腐食深さにばらつきが生じる。一般に、腐食が深く進行している箇所では塩化物イオンが濃縮し、pH が低下すると想定されるため、腐食に伴う水素侵入量にも分布が生じると考えられる。本研究にて我々は、鋼中への水素侵入の分布をその場観察する技術の開発に取り組み、水素応答性が高い Mn 酸化物薄膜を用いることで鋼材へ侵入する水素のリアルタイム可視化システム^{2,4)}の高性能化を果たし、本システムを使用して、高強度鋼の腐食過程において侵入する水素の分布を検出し、腐食挙動と水素侵入の関係性を解析することに取り組んだ。

2. 実験方法（鋼材と薄膜の成膜）

試験片として、1.5 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 mm であった。試験片は水素侵入面・検出面ともに、1 μm 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 を成膜した。その後、Pd 薄膜の上に、Ar-O₂ 環境にて反応性スパッタリングを行い Mn 酸化物膜を成膜した。

3. 結果

水素検出面に成膜した MnO₂ では、腐食試験後に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った。色の変化は主に電極面に対応する箇所のみで起こっており、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、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、酸素の還元反応が起こっていると思われ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。水素の侵入は、腐食の発生後にさびの生成によってさび/鋼材界面の pH が低下し、脱不働態化したことで水素の侵入が起こったと考えられる。

参考文献

- 1) Y. Sugawara, M. Omoda and S. Ootsuka, *ISIJ Int.*, 64, 1921 (2024).
- 2) Y. Sugawara, Y. Sakaizawa, A. Shibata, I. Muto and N. Hara, *ISIJ Int.*, 58, 1860 (2018).
- 3) Y. Sugawara and H. Saito, *ISIJ Int.*, 61, 1201 (2021).
- 4) Y. Sugawara and T. Sato, *Int. J. Hydrogen Energy*, 72, 237 (2024).

走査型青色レーザー電解顕微鏡による溶接部の水素移動速度分布の可視化

Visualization of distribution of hydrogen permeation rate on welded steel using a scanning blue laser-enhanced electrochemical microscope

関西大学 ○春名 匠, (院)酒井大祈, (院)野川心路, 廣畑洋平

大気中に供用される高強度鉄鋼材料に起こる水素脆化を抑制するために検討すべき事項の一つに、鋼材中に存在する水素が優先的に捕捉される位置および優先的に移動する経路の把握があり、本研究会ではこれまでにないさまざまな手法を開発して水素の優先捕捉位置および優先移動経路の可視化に挑戦をしてきた。

本研究グループでは鋼材内部から表面に水素が移動する速度の面内分布を可視化するために走査型青色レーザー電解顕微鏡を開発・改良してきた。電気化学的水素透過試験中の水素検出面に集束した青色レーザー光を照射すると、水素検出面で測定されている水素透過電流密度の大きさに相関する照射応答電流が得られるので、この応答電流の面内分布を表示することによって水素移動(透過)速度分布が可視化される。

この3年間に行われた研究成果を以下にまとめる。

本顕微鏡に多結晶鉄板を設置した結果、水素移動速度の面内分布を結晶粒径レベルの位置分解能で可視化することに成功した。また、結晶粒内よりも結晶粒界の水素移動速度が小さな値であることが示された。

本顕微鏡に溶接された炭素鋼を設置した結果、全体の水素透過電流密度を増加させると、母材部・溶接金属部に関わらず局部水素移動速度が増加することが示された。また、一般的に硬い材料は大きな水素濃度を示すが、より硬い溶接金属部で局部水素移動速度が小さな値を示し、本顕微鏡では水素濃度ではなく水素移動速度が検出されることが示された。

以上までは、レーザー光を照射し続けてその応答電流を測定したが、本顕微鏡のレーザー光強度を正弦波的に変調させることが局部水素移動速度の検出に及ぼす影響を検討した。水素が透過している炭素鋼の水素検出面に種々の周波数で変調させたレーザー光を照射した結果、0.3 Hz までは周波数の増加とともに応答電流が増加し始める時間が減少し、応答電流の増加速度が増加した。周波数をさらに増加させると応答電流が増加し始める時間が増加し、応答電流の定常値が減少した。水素が透過している炭素鋼に 0.5 Hz の変調レーザー光を照射すると、応答電流の定常値は水素透過電流密度にほぼ比例したので、強度を変調させたレーザー光を使用してもその応答電流を測定することで、レーザー光照射領域の局部水素移動速度が算出されることがわかった。

今後は、水素移動速度分布の迅速化に取り組むとともに、水素が透過している高強度鉄鋼材料における水素移動速度分布の可視化に挑戦する。

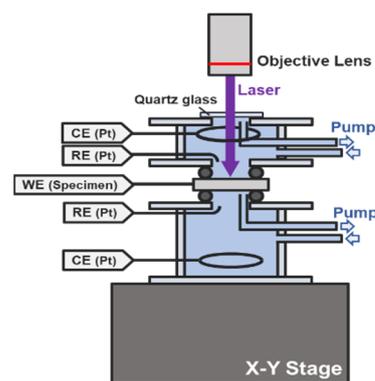


Fig. 1 Schematic illustration of a scanning blue laser-enhanced electrochemical microscope for detecting hydrogen.

大気下光電子収量分光法を用いた鋼中水素の検出とマッピングへの展望

Development of photoelectron yield spectroscopy for the mapping of hydrogen in steel

東北大学大学院工学研究科 ○宮本浩一郎、吉信達夫

1. 緒言

鋼材中に侵入した水素の挙動を理解するには、空間分解検出が可能な測定手法が有用である。しかしながら、大気下で測定可能な手法は表面電位測定やケルビンプローブ法など限られてきた。そこで筆者らは、新しい試みとして大気下光電子収量法(PYS)⁽¹⁾の導入を提案してきた。PYSは紫外線照射による光電子放出から仕事関数を測定できる。これまでの研究会活動では、水素導入による鋼材の仕事関数変化⁽²⁾や仕事関数マッピング⁽³⁾を報告した。PYSによる鋼中水素の空間分解検出の展望を紹介する。

2. 実験方法

PYSの測定系を図1に示す。モノクロメータから単色励起光を鋼材表面に照射する。試料の表面近傍に引き出し電極を設置・高電圧(200 V)を印加し、光電子放出による微小電流を検出した。試料は純鉄板($t=0.5$)を使用し、表面に湿式研磨とニッケルメッキを施した。試料裏面に溶液セルを接着し、塩酸0.1Mを注入して水素導入を行った。

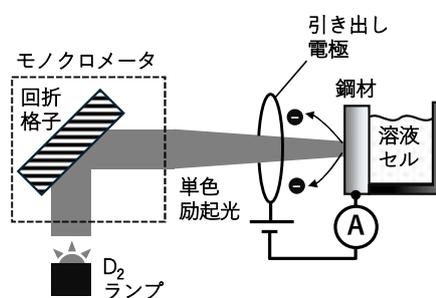


Fig.1 Experimental setup of photoelectron yield spectroscopy (PYS).

3. 結果

励起光の波長を200 nm~300 nmの範囲で走査した光電子収量スペクトルを図2に示す。収量スペクトルの立ち上がりから試料表面の仕事関数が得られる。水素導入前の仕事関数は4.72 eVであった。ニッケルの仕事関数(5.2 eV)より小さく、最表面に水酸化ニッケルの存在が示唆された。続いて、水素導入によって仕事関数は4.37 eVに変化した。仕事関数の増減以外にも、スペクトル形状の変化が観察されており、鋼中を拡散した水素による表面変化を示している。

またPYS測定は励起光の照射によって検出領域を定義できるため、走査光学系との組み合わせによってマッピングが可能となり、水素脆化の研究の新たなツールとなり得る。当日はこれまでの結果と今後の展望を紹介する。

(謝辞：本研究はJSPS基盤研究(B)22H01826の支援により行われた。)

参考文献

- 1) 石井久夫ら, 表面科学 28 (2007), p264-270.
- 2) Miyamoto and Yoshinobu, *ISIJ Int. published online* (DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2025-148)
- 3) 宮本, 吉信, 日本鉄鋼協会 2025 年春季講演大会

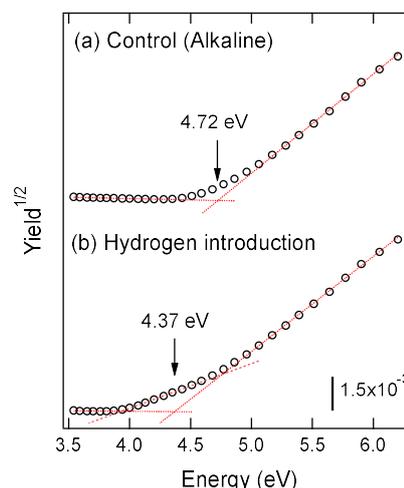


Fig.2 Changes of the work function induced by the hydrogen introduction⁽²⁾.

焼戻しマルテンサイト鋼中の水素拡散に及ぼす応力と微小塑性ひずみの影響

Roles of stress and microplastic strain on the hydrogen diffusion in tempered martensitic steel

1. 東北大学, 2. 東北学院大学, 3. 日本製鉄株式会社

味戸 沙耶¹, 柿沼 洋¹, 北條 智彦², 小山 元道¹, 原 卓也^{1,3}, 大村 朋彦^{1,3}, 秋山 英二¹

1. はじめに

近年、鉄鋼材料は、省資源・省エネルギー化の要求から、さらなる高強度化が求められている。しかし、高強度化にともなう水素脆化感受性の上昇が、実用上の大きな課題となっている。応力を負荷された鉄鋼材料へ環境から水素が侵入すると、侵入した水素は拡散・集積し、材料の破壊を誘起する。そのため、応力下における鉄鋼材料中の水素拡散挙動を理解することが水素脆化機構の解明に不可欠である。

これまでにも、応力負荷下において電気化学的水素透過試験を行うことで、水素拡散挙動に及ぼす応力の影響が調査、報告されている。しかし、応力は水素拡散挙動に影響しないという報告¹⁾と、応力によって水素拡散係数が低下するという報告²⁾があり、統一的な解釈には至っていない。そこで本研究では、焼戻しマルテンサイト組織を有するクロムモリブデン鋼に定荷重を負荷して水素透過試験を行い、応力と応力負荷にともない導入される微小塑性ひずみが水素拡散挙動に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

供試材には、クロムモリブデン鋼(SCM435 鋼)を用いた。SCM435 鋼は焼入れと焼戻しを施し、焼戻しマルテンサイト組織とした。供試材を平行部長さ 40 mm、幅 20 mm、厚さ 0.6 mm のダンベル型試験片に切り出して用いた。材料の降伏応力は 1380 MPa、引張強さは 1500 MPa であった。試験片は、SiC 研磨紙で 600 番まで研磨後、表面加工層を除去する目的で電解研磨を実施した。電解研磨後の試験片の厚さは約 0.5 mm であった。この試験片の片側表面にニッケルめっきを施し、水素検出面として用いた。反対側表面は、研磨ままで水素導入面として用いた。準備した試験片を Devanathan-Stachurski セルに取り付け、さらに精密万能試験機に取り付けることで、定荷重を負荷した状態で水素透過電流を計測した。水素透過電流計測には、参照電極に Hg/HgO 電極 (1 M NaOH)、対極に白金線を用いた。試験片は、1 M NaOH 水溶液中で 0.1 V vs. Hg/HgO に分極した。不働態保持電流が十分に低下した後、降伏応力以下の任意の応力を負荷した。応力の負荷中及び負荷後に水素を導入し、応力や微小ひずみが水素拡散挙動へ及ぼす影響を検討した。水素の導入には、参照電極に Hg/HgO 電極 (0.1 M NaOH)、対極に白金線を用いた。試験片は、0.1 M NaOH 水溶液中で -1.2 V vs. Hg/HgO に分極することで水素を導入した。

3. 結果と考察

SCM435 鋼に水素を導入すると、ある遅れ時間を経て水素透過電流が増加し、その後定常値に達した。微小塑性ひずみの付与により、水素拡散係数は低下し、水素チャージ側表面直下の水素濃度は上昇することがわかった。一方、応力については、負荷応力が大きくなるほど水素拡散係数が増加し、水素チャージ側表面直下の水素濃度も上昇した。このように、電気化学的水素透過試験を用いて、SCM435 鋼中の水素拡散挙動へ与える応力と微小ひずみの影響を明らかにした。

参考文献

- 1) W. Beck, J. O. M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis : Proc. R. Soc. Lond. A, 290(1966), 220.
- 2) S. J. Kim and K. Y. Kim: Scr. Mater. 66(2012), 1069.

巨大ひずみ加工した Fe における水素拡散に及ぼす合金元素 P, S と格子欠陥の影響

Influence of Alloying Elements P and S and Lattice Defects on Hydrogen Diffusion in Iron Processed by Severe Plastic Deformation

豊橋技科大 戸高義一, 大場洋次郎, 足立望, 安部洋平, 石井裕樹

1. 緒言

金属における水素脆化のモデルとして、水素助長ひずみ誘起空孔理論 (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy, HESIV) [1,2]などが提案されている。いずれのモデルにおいても拡散性水素が大きな影響を与えることから、金属中の水素拡散を正確に理解する必要がある。著者らは、これまで純 Fe における水素拡散に及ぼす格子欠陥の影響を調べ、格子欠陥密度の増加に伴って水素拡散係数が小さくなることを明らかにした。本研究では、Fe における水素の拡散に及ぼす合金元素 P, S と格子欠陥の影響を調査した。また、HESIV が示唆するように、塑性変形に伴って形成される空孔-水素クラスターやナノボイドが水素脆化に関与する可能性がある。このことから、本研究では、水素チャージした試料(純 Fe, P 添加 Fe, S 添加 Fe)を塑性変形させ、形成した空孔-水素クラスター・ナノボイドについて X 線小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) 法により調査した。

2. 実験方法

純 Fe (11C, < 20P, < 3S [mass ppm]), P 添加 Fe (5C, 1060P, 8S), S 添加 Fe (5C, 20P, 103S) を供試材とした。純 Fe には真空雰囲気にて 1000 °C, 60 min (徐冷) の熱処理を、P 添加 Fe, S 添加 Fe には流動槽にて 950 °C, 3 min (空冷) の熱処理を行った。(ND (Non-Deformed) 材) ND 材に対して、純 Fe: 回転回数 N 10, P 添加 Fe, S 添加 Fe: N 5 の HPT (High-Pressure Torsion) 加工 (圧力 5 GPa, 回転速度 0.2 rpm, 室温) を施した。(HPT 材) また、P, S の粒界偏析を狙い、ND 材, HPT 材にそれぞれ 800 °C, 300 °C, 120 min の熱処理を行った。(ND+800°C 材, HPT+300°C 材) 水素拡散は電気化学的水素透過試験にて調査した。溶液には、陰極側: 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L NH_4SCN 溶液, 陽極側: 1 mol/L NaOH 溶液を用いた。空孔-水素クラスター・ナノボイドの形成を調査するため、SAXS (MoK α) 測定を行った。SAXS 測定用の試料は、水素のトラップサイトとなる格子欠陥を導入するため ND 材に予め HPT N 1/2, 室温 の加工を行い、これに陰極水素チャージ (3 g/L NH_4SCN + 3 % NaCl 溶液, 電流密度 -20 A/m 2) 後, HPT N 1/4, 40 °C の加工を施して作製した。

3. 結果・考察

純 Fe, P 添加 Fe, S 添加 Fe のいずれの試料も、水素拡散係数は ND 材: 約 1×10^{-8} m 2 /s, HPT 材: 約 5×10^{-11} m 2 /s であり、高密度な格子欠陥 (転位, 結晶粒界) を有する HPT 材では ND 材に比べて二桁以上小さいことが分かった。また、格子欠陥の有無に依らず、水素拡散に及ぼす合金元素 P, S の影響は認められなかった。P, S の粒界偏析を狙い熱処理した ND+800°C 材においても、純 Fe ND 材の水素拡散係数と比べて顕著な変化は認められなかった。結晶粒界の体積割合 f_{GB} が高い HPT+300°C 材では、HPT 材に比べて、純 Fe, P 添加 Fe, S 添加 Fe のいずれの試料においても同程度に水素拡散係数の増加が認められた。このことから、P, S の粒界偏析よりも転位の回復 (転位密度の低下) による影響が大きいと考えられる。SAXS 測定より、水素を固溶した純 Fe および P 添加 Fe, S 添加 Fe において、塑性変形による空孔-水素クラスター・ナノボイドの形成が促進されることが分かった。そのサイズは数 nm であり、HPT 加工のせん断ひずみの法線方向に大きい傾向が認められた。これらの形成挙動において、合金元素 P, S による影響は認められなかった。水素固溶量の増加に伴い、空孔-水素クラスター・ナノボイドのサイズは大きく変化しないものの、数密度は増加する傾向を示した。

参考文献 [1] M. Nagumo: *Mater. Sci. Tech.*, 20, 940 (2004); [2] M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, 32A, 339 (2001).

Yoshikazu Todaka (Toyoashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi, Aichi, 441-8580)

セルオートマトンを用いた水素吸収・拡散過程のシミュレーション

Hydrogen Absorption and Diffusion Simulation using Cellular Automata

日本原子力研究開発機構 五十嵐誉廣

1. 緒言

水素脆化は、腐食過程において鋼材へ吸収された水素によって機械的強度が低下する現象であり、橋梁・自動車部材をはじめとする多様な鋼構造物で問題となる。特に、実環境ではぬれ時間や溶液中イオン濃度などの外部条件が刻々と変化するため、水素侵入量を正確に予測することは容易ではない。また、粒界や欠陥における拡散速度の違いが内部拡散挙動の予測を難しくしている要因の一つである。こうした背景から、材料表面および内部のミクロな構造・状態に応じて柔軟に挙動を表現できる新たな予測手法が求められている。本研究では、セルオートマトン(CA)¹⁾を用いて物質拡散を表現する計算モデルを構築した。講演では、セル変換確率を制御することで単純なFick型拡散のみならず、粒界トラップなどの複雑な拡散挙動も再現可能とした点について紹介するとともに、構築モデルを鋼材中の水素侵入・拡散解析に適用し、特に結晶粒界が水素輸送に与える影響を検証した結果について報告する。

2. モデル概要

開発したモデルでは、材料・溶液・気相をセルに離散化したセルオートマトンに基づき、水素および溶存酸素の移動を確率的に記述する。溶存酸素の供給および濃度場はセルのランダムウォークとセル遷移確率により表現した。本研究ではさらに、拡散挙動を規定する要素としてセル変換確率を拡張し、局所的な障害物やエネルギーバリアの差異を自然にモデルへ組み込める枠組みを導入した。この枠組みを利用することで、トラップサイトへの捕捉を「遷移確率の低下」として実装し、単純拡散では表現しづらい現象を取り扱うことを可能とした。

結晶粒界における水素の拡散については、以下の二段階モデルを考慮した。

- 未トラップ粒界：拡散係数が小さい（エネルギー的に不安定で水素が捕捉されやすい）
- トラップ後粒界：拡散係数が大きい（エネルギー状態が安定し、後続水素は捕捉されにくい）

これらの状態をセル変換確率に反映することで、粒界での拡散抵抗・通過促進といった実験的に知られる現象をシンプルなCAルールで表現した。シミュレーションの結果、粒界サイズ・配置と水素透過量の関係を再現し、粒界構造が実際の水素拡散挙動に与える定性的な傾向を把握することができた。

3. まとめ

セルオートマトンに基づく物質拡散モデルを構築し、セル変換確率の設定により物質トラップ挙動を含む複雑な拡散現象を表現可能とした。開発モデルを鋼材中の水素侵入および拡散に適用し、結晶粒界の影響を定性的に再現したことで、ミクロ構造を考慮した水素輸送解析の新たな可能性を示した。

参考文献

1) T. Igarashi et. al.: Corr. Sci. and Tech., 20 (2021), 1.

Takahiro Igarashi (Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195)

実験と計算を合わせた手法による炭素鋼表面での水素発生挙動の解析

Analysis of hydrogen evolution behavior on carbon steel surface

by experimental and computational methods

物質・材料研究機構 門脇万里子、片山英樹、山本正弘

1. 緒言

自動車や構造物など様々な分野で使用される鉄鋼材料にとって、水素脆化は克服すべき課題である。大気腐食環境では、環境中の塩化物イオン (Cl⁻) による鉄鋼材料表面の腐食反応 (アノード反応: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ など) に対し、カソード反応の一つとして水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ など) が生じる。そして、生成した水素の一部は鋼材内部へ侵入する。この際に水素発生反応により生じるカソード電流値は、その後の鋼材中への水素侵入量と相関をもつことが報告されている。このため、水素発生電流を正確に測定できれば、当該環境での水素侵入量、ひいては水素脆化リスクを予測することが可能となる。

しかし、実際の腐食環境では水素発生反応のほか、溶存酸素やさびの還元反応など複数のカソード反応が同時に生じており、水素発生のみ起因する電流値を純粹に解析することは困難である。一方、数値シミュレーションを用いることで、これらの複雑な反応を個別に評価し、水素発生挙動の詳細な解析が可能となる。本発表では、有限要素法に基づく数値シミュレーションを用いた炭素鋼表面での水素発生挙動の解析結果、および大気腐食環境下における水素発生・侵入機構を調査した実験結果について報告する。

2. 実験・計算条件

実験の試料として SM490 炭素鋼を用いた。さびのない試料について、1 wt% NaCl 溶液中で動電位分極曲線を測定した。さらに、1 wt% NaCl を含む水膜を試料表面に滴下し、湿度および温度を制御可能なチャンバー中で乾燥-湿潤を繰り返すことで試料表面にさび層を形成した。さびの形成した試料表面について、1 wt% NaCl 溶液中で動電位分極測定および -1 V (Ag/AgCl (3 M KCl) 電極基準) での定電位分極測定を行った。また、試料表面での水素発生挙動のシミュレーションについて、ソフトウェアとして COMSOL Multiphysics を用いた。

3. 結果と考察

さびの無い炭素鋼表面を対象とした解析の結果、1) 炭素鋼表面で生じる電気化学反応の境界条件 (アノード・カソード素反応の電流-電位依存性)、2) 環境中の溶存酸素濃度、および 3) 環境中の化学種の拡散係数について、実験値や文献値を基に最適地を見出し、数値シミュレーションモデルを構築した。このようにして構築したシミュレーションモデルにより算出された水素発生電流は、実験で測定された水素侵入量と高い相関を示した。すなわち、このシミュレーションモデルは水素発生電流および水素侵入挙動を高精度で予測可能であることが明らかとなった。

一方、炭素鋼表面にさびが存在する場合の電気化学計測の結果からは、さびの還元反応が生じていることが明確となった。さらに、さび成分のうち Fe₃O₄ 上では、鋼材表面と比較して水素発生反応が顕著に促進されていることが確認された。

Mariko Kadowaki (National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan)

酸性環境で鋼板中に侵入する水素のその場定量測定

In-situ quantitative evaluation of the hydrogen absorbed in steel plate from acidic environments

北海道大学 伏見 公志, 藤田悠, 水尻雄也, 岩井愛, 北野翔, 幅崎浩樹

1. 緒言

鋼材への水素侵入現象について詳細を検討するため、DS セル¹⁾にチャンネルフロー二重電極法 (CFDE) を組み合わせた侵入水素その場定量法を開発した²⁾。硫酸ナトリウム水溶液環境での鋼板の水素透過試験試験における試料内水素量は、同溶液中の腐食電流密度と同様、鋼板試料の強度依存性を示すことを明らかにした³⁾。一方、本法の水素検出には試料内に侵入しない水素 (非侵入水素) の CFDE によるクロノアンペロメトリーを利用することから、水素検出の捕捉効率が重要因子であり、鉄種溶解を伴う酸性環境での侵入水素定量には課題を抱えていた。ここでは鉄種溶解を考慮した非侵入水素検出を実現するため、本法へのオンライン ICP-OES の適用を検討した。

2. 実験方法

試料には、その引出面に Ni めっきした厚さ 0.5 mm の鉄板 (99.99%) を用いた。引出極 (面積 1.77 cm²) を静置した 0.2 M NaOH に浸漬した状態で、侵入側セルに 0.15 M Na₂SO₄ 水溶液 (pH を 3.55 に調整) を 2 cm³ min⁻¹ でフローした。引出極および検出極 (Pt 線) をそれぞれ 0.2, 1.2 V_{SHE} にて定電位分極する間、侵入極 (面積 1.77 cm²) を腐食電位 E_{corr} 状態あるいは -0.6 V_{SHE} にて定電位分極しながら、これら 3 つの電極に流れる電流を測定した。なお、侵入側セル、引出側セルともに Pt 対極、Ag/AgCl/sat. KCl 参照電極を用い、分極と電流測定には変則型トリポテンシオスタットを用いた。また、侵入側セル下流直後に設置した ICP-OES を用いて水素検出に使用した溶液中に溶解する Fe 種をオンライン測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に侵入電流 i_e , 引出電流 i_w , 検出電流 i_d , および溶液への Fe 放出速度 v_{Fe} の時間変化を示す。 E_{corr} においても i_w と v_{Fe} が検出され、4 ks 後それぞれ定常値を示した。侵入極に -0.6 V_{SHE} を印加すると i_w は増加するが、 i_d は減少、 v_{Fe} は減衰した。このことは、水素侵入を促す過電圧を印加する間、試料からの Fe の溶解は皆無であり、検出極に流れる電流はほぼ非侵入水素の酸化反応電流によることを意味する。検出極の検出効率 η_d を用いて試料内水素量 n_{H} を次式で求めることができる。

$$n_{\text{H}} = \int \left\{ \frac{1}{F} \left(|I_e| - \frac{I_d}{\eta_d} - I_w \right) + 2v_{\text{Fe}} \right\} dt \quad (1)$$

異なる溶液条件での測定結果の比較から、溶液 pH の低下により E_{corr} における水素侵入は促進されることが明らかとなった。

参考文献

- 1) M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski: *Proc. R. Soc. A*, 270(1962), 90.
- 2) Y. Mizushiri, S. Shoji, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, K. Fushimi: *Int. J. Hydrog. Energy*, 67(2024), 1243.
- 3) K. Fushimi, Y. Mizushiri, M. Iwai, S. Kitano and H. Habazaki: *ISIJ Int.*, submitted.

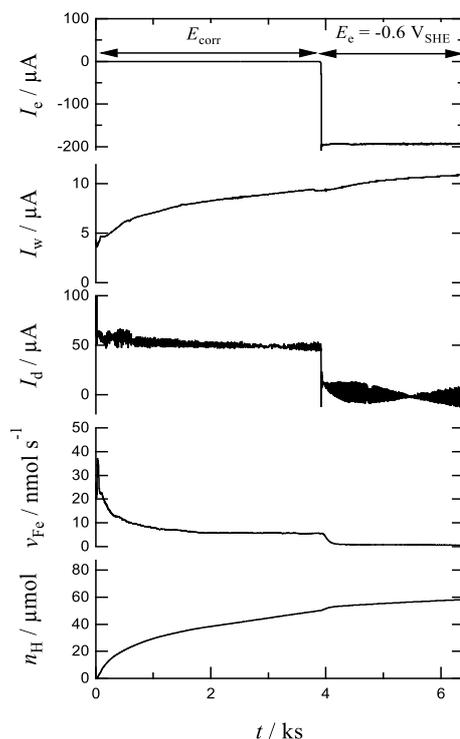


Fig. 1. Time variations of I_e , I_w , I_d , v_{Fe} and n_{H} in pH 3.5 Na₂SO₄ aq.