

連携記事

材料中の水素の分布観察

Observation of Hydrogen Distribution in Materials

秋山英二
Eiji Akiyama

東北大学
金属材料研究所
教授

1 はじめに

近年、建築・土木用のボルトやワイヤ、また自動車用の材料等、種々の用途の高強度鋼のさらなる高強度化の需要が高まっている。また、今日では水素燃料電池車が商用化されて実用段階となり、国内に設置された水素スタンド（水素ステーション）の数も増えつつある。応力が負荷された金属材料には、腐食にともなう水素還元反応や水素ガスの乖離吸着によって生成する吸着水素の一部が金属材料中に取り込まれることによって引き起こされる水素脆化の懸念がある。高強度鋼の水素脆化感受性は強度にともなって増加するため、種々の構造材料の高強度化にしたがい水素脆化は改めて重要な課題となっている。また、高圧の水素ガスにさらされる水素エネルギー利用関連材料の利用が広まる中で、普及のためにはより低コストで使える材料の選択肢を増やす必要があり、安全性確保のためにそれらの候補材料の水素脆化特性の評価が重要となっている。

例えば高力ボルトに見られるような高強度鋼の水素脆化は、鋼中に取り込まれた室温で拡散する微量な水素（拡散性水素）が原因となっていると考えられている¹⁾。水素脆化の機構としては様々なモデルが提案されており、現在でも議論が続いているが、各種の機構については、幾つかの本や解説にまとめられているので、そちらを参考にされたい²⁻⁷⁾。

現在のところ、水素脆化の機構として国内で主に取り上げられているのは、Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)^{8,9)}、Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)¹⁰⁻¹²⁾、Hydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy (HESIV)^{4,13)}と思われる。これらの提案されている機構において水素が水素脆化による破壊に果たす役割が直接的、あるいは間接的であるかにかかわらず、金属材料中の水素の挙動は、水素が破壊に及ぼす役割を知る上で重要な知見を与えるため、これを知る方法が望まれる。

水素の金属材料中の存在状態を知る方法としては、一定速度で昇温した試料から放出される水素の放出を測定し、水素の放出速度の温度依存性を求める昇温脱離分析が用いられて

おり、各種のトラップサイトに存在する水素の分離が行われている¹⁴⁻¹⁸⁾。近年では、高井らにより開発された低温からの昇温が可能な水素昇温脱離分析装置によって、室温からの分析では分離できない比較的脱離の活性化エネルギーの低いトラップサイトからの水素の脱離も分離できるようになった¹⁹⁻²¹⁾。また、低角中性子散乱を用いたトラップ水素の測定なども行なわれている²²⁾。これらは、材料中の水素の存在状態を理解する上で重要な手がかりを与える。いずれも試料中の平均的な情報であるが、一方では例えば金属組織と水素のトラップ状態の関係や、き裂発生の起点が見られる応力集中部周辺あるいはき裂先端周辺での水素の集積などを観察的手法によって明らかにすることにも水素脆化の機構を解明する上で期待が持たれる。

しかしながら、水素脆化の要因となる拡散性水素は室温で拡散するため試料からの逃散も容易である。また、最も小さい元素である水素は、EDXやEPMA、X線光電子分光法、オージェ電子分光法などを例として、原理的に検出が出来ない方法も多く、適用できる方法に限られるのも難点の一つである。さらに、鋼中の水素の固溶度は低い。殊にbcc構造の鋼の場合には、水素トラップ密度にも左右されるが、水素脆化による破壊を引き起こす水素量は0.1 mass ppmを下回る場合もある。鋼種にもよるが、観察用に多めに水素をチャージした場合でもせいぜい10 mass ppm程度の低濃度での観察を行うことになり、検出の感度が求められる。以上のように、拡散し、分析手法に限られ、濃度が低い拡散性水素の観察はなかなか厄介な課題であるといえる。

従来行われてきた水素を可視化する方法としては、水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、二次イオン質量分析法、トリチウムオートラジオグラフィーなどが代表的な例としてあげられる。これらの方法に関して、すでに解説が出ているものについては本稿の中で紹介している。これらを活用した観察にも近年進展が見られ、様々な材料の水素可視化に用いられている例があるので、最近の応用例を紹介する。

また、近年では3Dアトムプローブを用いた高分解能の水素

可視化や、表面電位測定による時間分解できる水素可視化など、新しい水素可視化手法が取り入れられるようになった。本稿では、水素可視化の手法として用いられている幾つかの手法やそれぞれの観察によって得られた知見について紹介する。

2 様々な水素可視化方法

2.1 水素マイクロプリント法

水素マイクロプリント法 (Hydrogen microprint technique) は、AgBrの粒子を懸濁させた乳剤を試料表面に塗布し、AgBrのAgイオンを金属材料中から脱離してきた水素によって還元し、定着後に表面に析出した金属状態の銀粒子を観察する方法である。銀塩写真でのフィルムの感光媒体と同様のもので、写真の場合には光化学反応により析出した微量のAgが潜像核となるが、水素マイクロプリント法では光化学反応の代わりに水素による還元反応が用いられる。感光によっても潜像核が生成してしまうために暗室で作業を行う必要があるが、試料表面の析出した銀粒子の観察はSEMで行うことができ、特殊な装置を必要とせず、比較的安価で簡便な手法である。この方法の詳細については解説^{23,24)}に詳しいのでそちらも参照されたい。

この方法は1982年にPérezとOvejero Garcíaによって報告されたのが最初と思われる。彼らはオーステナイト/フェライトの2相を含む316Lステンレス鋼に水素チャージして水素マイクロプリントを行い、銀粒子が δ フェライト上や、オーステナイトと δ フェライトの界面上に優先的に見られたことなどを示している^{25,26)}。

国内では菅野のグループが水素マイクロプリント法を用いた研究を精力的に行っている。長尾らは、水素マイクロプリントを適用して鉄鋼材料の単軸引張塑性変形や4点曲げ変形時の水素の観察を行い、応力勾配がある場合には水素が引張応力側に拡散することなどを確かめている²⁷⁾。一谷らは、通常の水素マイクロプリントでは水素によって銀が還元される効率は1%程度と低いが、乳剤を塗布する前にNiメッキを施すことにより効率が高くなること、また、この場合80%の相対湿度で実験を行うと効率が40%程度まで向上することを報告している²⁸⁾。

Al合金の水素可視化への応用例も見られる。伊原と伊藤はAl-4.5% Mg合金の板状試験片の片面に乳剤を施し、片面を水素ガス雰囲気において引張試験を行い、水素が材料中に取り込まれる侵入サイトが第2相粒子と塑性変形により生じた新生金属表面であり、侵入した水素は最終的に第二相粒子周囲、すべり線、および粒界から放出されると考えた²⁹⁾。また、堀川らはAl-5% Mg合金の引張試験にともなう水素放出挙動を水素マイクロプリント法で可視化し、銀粒子がすべり線や特定

の粒界上に見られることから、水素が可動転位とともにすべり線を通して粒界に運ばれたものとした³⁰⁾。近年にも堀川らによりアルミニウム合金の引張変形に伴う水素の放出のサイトの同定とその引張速度依存性の検討に水素マイクロプリントが用いられるなどの研究例があげられる³¹⁾。

最近では桃谷らが水素マイクロプリントの乳剤を塗布して低炭素鋼の引張試験を行い、ひずみ速度が低い場合に見られる旧オーステナイト粒界近傍の割れと旧オーステナイト粒界上の選択的な銀粒子分布との対応を報告している³²⁾。

PérezとOvejero Garcíaらによって報告されて以降²⁵⁾、水素可視化のためにもっとも広く用いられている手法と思われる。試験片に乳剤を塗布することにより引張試験条件下での水素の挙動の観察に応用しやすいこともあってか、上記のような変形と水素の観察例が多く見られる。

2.2 銀デコレーション法

銀デコレーション法 (Ag decoration) は2.1の水素マイクロプリント法と同様に銀イオンを水素によって還元する方法であるが、溶液中の銀イオンを用いる。水素によって還元されて析出した銀粒子によって修飾された試料表面の観察により水素の存在位置を求める方法である。

この手法を提案したSchoberとDiekerは水素チャージしたNiの粒界や変形させたNi上のすべり線に選択的に銀粒子が見られたことを報告した³³⁾。この報告は1983年であり、水素マイクロプリント法とほぼ同時期に世に出た方法である。彼らはAgNO₃とKCNの水溶液から調整したK[Ag(CN)₂]水溶液で最も良い結果が得られたと報告している³³⁾。K[Ag(CN)₂]の試薬は市販されているので、この試薬の適当な濃度の水溶液を調整して簡便に利用することができる³⁴⁾。

一方、YaoとCarhoonはSchoberらの結果で見られた銀粒子の選択的な析出に酸化皮膜の安定性が影響していることを指摘しており³⁵⁾、水素が低濃度の場合にはNiの粒界は水素トラップとして拡散を抑制しているとしている³⁶⁾。銀デコレーション法に限らず、水素マイクロプリント法や以降に示すような表面での水素との反応を利用した水素検出方法を用いる場合、同様の効果に注意が必要であろうと思われる。

斎藤らは、K[Ag(CN)₂]水溶液を用い、銀の析出の効率に及ぼす溶液のpHの検討をpH9-11の間で行っており、pHが低い方が析出の効率が良くクリアなイメージが得られると報告している³⁴⁾。

pHを過剰に下げるとシアンガスが放出されてしまうことや、溶液もシアン化物イオンを含み毒性が高いため、取り扱いには注意が必要である。また、pHが低い場合、あるいは試料が腐食しやすい場合、腐食に伴う銀イオンの還元反応や試料金属と銀イオンの交換反応なども懸念される。しかしなが

ら、著者らが4.3 mM K [Ag (CN)₂] 水溶液中で純鉄試料を用いた場合には、有意な銀の析出は少なくとも20 h程度では見られていない³⁷⁾。

著者らは、すきま腐食を模擬した純鉄のシートを用いた人工すきまから侵入する水素を、シートの反対側に取り付けたセルに銀デコレーション溶液(4.3 mM K [Ag (CN)₂] 水溶液)を満たすことによって観察して、すきま腐食内部の水素発生位置のマッピングを行った³⁷⁻³⁹⁾。また著者らは、ひずみを与えた304ステンレス鋼やSCM440のマルテンサイト鋼および球状化鋼での銀デコレーション法を用いた水素分布観察を行い、すべり線上の選択的な銀粒子析出や球状化炭化物が水素の拡散パスになっていないことなどを報告した⁴⁰⁾。また、単結晶引張試験を行った試験片の変形双晶に沿った破面やサブクラック周辺での水素の集積の観察を行った⁴¹⁾。

銀デコレーション法は溶液が有毒で注意が必要であることを除けば、水素マイクロプリント法と比較しても簡便な方法と思われるものの、あまり多くの使用例がないように思われる。しかし最近では小山らがオーステナイト/マルテンサイト2相鋼に銀デコレーション法を適用し、マルテンサイト中の水素の輸率が高いことを示した例も見られる⁴²⁾。また、オーステナイト/マルテンサイト2相鋼の板状のマルテンサイト/マルテンサイト界面での選択的な銀粒子の分布を観察して、これが水素脆化による割れの発生部位と対応することを報告しており⁴³⁾、良好な解像度を持った観察にも適用できることが示されている。銀デコレーション法は、今後も利用例は増えていくものと思われる。

2.3 トリチウムオートラジオグラフィ

トリチウムオートラジオグラフィ(Tritium autoradiography)も、2.1の水素マイクロプリント法と同様にAgBrを用いる方法である。この方法が報告されたのは、水素マイクロプリント法よりも古く1960年代である⁴⁴⁾。この方法の場合には試料中のトリチウムから放射されるβ線によって銀イオンが還元される。高分解能観察を目的としてTEMでの観察を行う電顕オートラジオグラフィも可能である。

銀イオンの還元を利用した方法という点では水素マイクロプリント法や銀デコレーション法と共通するが、水素マイクロプリント法や銀デコレーション法では試料表面で水素によって還元された銀粒子を観察するため、水素の流束を反映した観察像が得られるのに対し、トリチウムオートラジオグラフィでは低温でトリチウムの拡散が抑制された状態でβ線による銀の還元を行うため、トラップされた水素の位置情報が得られる。材料中の水素の挙動を知るためには、流束を反映した情報を得る水素マイクロプリント法や銀デコレーション法と、水素の静位置の情報を得るトリチウムオートラジオグラフィのそれぞれの方法で得られた情報を総合的に

検討することが望ましいと思われる。

トリチウムオートラジオグラフィについては、1978年の日本金属学会会報に飯島と平野による集録で詳しく述べられているので参照されたい⁴⁴⁾。この集録では既に多くの観察例が紹介されており興味深く、この中で「最近では」として取り上げられているLacombeらの研究例として、アームコ鉄中の粒界炭化物と母相の界面、粒界や不整合な双晶境界、亜粒界でのトリチウムのトラップ、および18Niマルエージ鋼の粒界でのトリチウムのトラップなどが紹介されている。入手が難しいこれらの報告の図も集録で見ることができ貴重な集録である。集録では浅岡に提示してもらったという投稿中の論文の図までカバーしているが、この報告ではFe-15 wt% Ti合金のサブミクロンの球状炭化物と母相との界面、粒界、転位網上、転位上、針状析出物まわりのトリチウム集積の観察例があげられている。その後この論文はCorrosion誌に掲載されているが⁴⁵⁾、ダウンロードしたpdfを見比べると図の画質は集録の方がなぜか高いので、集録の方をご覧になってもらいたい。

この集録の後に公開された、LacombeのグループのAucouturierらによる電顕オートラジオグラフィの例では、マルエージ鋼の析出物界面や粒界上のトリチウムや過剰な水素チャージにより生じた粒界割れや凝集したマイクロボイドと水素位置の対応、また、上記集録に取り上げられているFe-0.15% Tiの炭化物や粒界、析出物粒子界面の剥離や転位と水素の関係も示されている⁴⁶⁾。

また、日本に帰国した浅岡は高強度鋼の電顕オートラジオグラフィを用いた観察を行っており、SCM435マルテンサイト鋼では旧オーステナイト粒界、マルテンサイトラ界面、析出物およびMnS非金属介在物とマトリックス界面に水素がトラップされていると報告している^{47,48)}。また、鉄—リン合金のリンが偏析した粒界での観察を行い結晶粒界とマトリックスでのトリチウムの補足を観察し、リンと水素の偏析には明らかな方位との関係が見られなかったとしている⁴⁹⁾。

上記の浅岡らとの研究を行っていた斎藤らは電顕オートラジオグラフィを用いた研究を継続しており、TEM試料上の銀粒子の観察から、粒界転位、粒界三重点、双晶ファセットコーナー、非整合双晶界面上の面状欠陥、粒界析出相/母相界面の微細構造上の優先的なトリチウム補足や、変形組織と水素位置の対応の観察などを行っている⁵⁰⁻⁵³⁾。この中で、青木らはフェライト・パーライト組織を有する低炭素鋼を用い、結晶粒界、特に変形試料での粒界三重点でのトリチウム集積が顕著であることを示した⁵¹⁾。

一方海外ではYalçiらが水素マイクロプリント法とトリチウムオートラジオグラフィを組み合わせて、2相ステンレス鋼のオーステナイト中の水素の流束はフェライト中に比べて非常

に小さく、フェライト／オーステナイト界面が選択的な水素トラップサイトとなっていることを示した例などが見られる⁵⁴⁾。

70—80年代に多くの可視化の結果が報告され、とりわけ電顕オートラジオグラフィでは微細組織と水素位置の関係が示されるなど重要な知見が得られてきた方法ではあるが、最近の例はあまり見られない。トリチウムを取り扱うため、試験を行えるのが放射性同位元素を取り扱える施設に限られることが大きな要因と思われる。また、ノウハウを要することや、トリチウムによる撮像に時間を要するなど、水素マイクロプリント法や銀デコレーション法に比べると汎用性が低いことも影響していると思われるが、有用な手法と言えるので今後の進展にも期待したい。

2.4 二次イオン質量分析法 (SIMS)

二次イオン質量分析法 (SIMS) は固体表面にビーム状の一次イオンを照射し、表面で発生する二次イオンを質量分析計で検出する方法であり、水素の検出も可能である。検出感度も高く、深さ方向の分析が可能であることや、平面分解能も高いなどの利点があり、鋼中の水素分析にも用いられる^{55,56)}。ビーム状の一次イオンの代わりに、レーザー照射と質量分析を組み合わせた手法が用いられている例もあげられる⁵⁶⁾。SIMSを用いる場合、水や汚染炭化水素等に由来するバックグラウンドの水素に影響を受けるため、これを避ける目的で水素の代わりに重水素をチャージし観察される場合も多い^{57,58)}。

水流とLatanisionはNi中の水素が粒界で優先的に拡散することをSIMSを利用して見出した⁵⁹⁾。論文ではIMA (Ion Microprobe Analysis) の名称が用いられている。IMAあるいはion probe analysis⁶⁰⁾の名称も用いられるが、基本的に同じものである。FukushimaとBirnbbaumらは高温の重水素ガス中で取り込ませたNi中の重水素の観察を行い表面と粒界に濃化していることを報告している⁵⁷⁾。

国内でのSIMSを用いた水素可視化としては高井らの研究が代表的なものといえる。高井らはSIMSを用いてCa添加マルテンサイト鋼中の非金属介在物周辺や粒界、Pの偏析帯に水素が集積しているのを観察している^{58,61,62)}。また、伸線パーライト鋼および焼き戻しマルテンサイト鋼のSIMS観察結果と昇温脱離分析の結果を合わせて、焼き戻しマルテンサイト鋼中の水素トラップが比較的弱いのに対し、伸線パーライト鋼では比較的弱い水素トラップと強い水素トラップが見られることを示すなど多くの研究例が見られる^{62,65)}。SIMSの手法や応用例については高井によって解説、特集記事が書かれているので、そちらも参照されたい^{62,64)}。

実験的には前述のように重水素を用いてバックグラウンドの影響を除去することが可能であるが、燃料電池等の実用材料に取り込まれた水素を観察するなどの需要もあり、水素

での観察も望まれる。栗根らは最近、SIMS測定に先立って試料近傍で高純度Siのスパッタリングを行い、試料あるいはSIMSチャンバー中の水や炭化水素に由来するバックグラウンドの低減に成功した。この方法を用いて、栗根らはステンレス鋼中の水素の深さ分布を求め、また、一定の深さの水素濃度の時間変化が、Fickの第2則から求められる水素濃度の計算値と対応することを報告している^{66,67)}。

SIMSを使用した水素可視化の最近の例としてはまた、田中らによる高い平面分解能を持つGa-FIBを装備したSIMSを用いた例があげられる。彼らは2相ステンレス鋼やfcc構造を有するFe-30 % Ni鋼中の重水素の観察を行い、bcc相中の重水素の拡散速度が大きいことに対応する結果を得ている⁶⁸⁾。また彼らはFe-30 % Ni鋼が重水素の速い拡散パスになっていることも観察している⁶⁸⁾。

2.5 走査光電気化学顕微鏡

少々特殊な例で、イタリアのRazziniらのグループによる走査光電気化学顕微鏡 (Scanning PhotoElectrochemical Microscopy, SPEM) を適用した水素可視化もここで取り上げておく。光電気化学顕微鏡は試料表面に当てた光に対する電気化学的な応答を測定するもので、レーザー光を走査することによって平面分解能を有するデータが得られる。腐食科学ではSPEMが表面皮膜特性や電気化学プロセスの検討に用いられているが、ここでは、アノード分極した鉄やステンレス鋼、Niなどに水素を侵入させると、不働態皮膜での水素の光酸化反応 ($2\text{OH} + \text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$; h^+ はホール) の電流が金属中の水素の濃度に比例して高くなることを利用して水素分布観察を行っている。走査速度を遅くした場合の分解能は10 μm 程度としている⁶⁹⁾。金属組織との対応など微細な観察は難しいものの、水素マイクロプリント法や銀デコレーション法では水素の流れの累積を見るのに対して、SPEMではリアルタイムでの観察が可能であるという点で利点がある。

Razziniらはこの方法を用いて、304ステンレス鋼の水素誘起割れに関して、継続的な水素チャージ条件でのブリストーやき裂先端周辺の水素分布測定をその場測定している⁷⁰⁾。また、低炭素鋼のき裂先端周辺の塑性変形域や、U曲げ試験片の曲がり部での水素の濃化の観察を行っているが、これは多く引用される代表的なものであろう⁷¹⁾。GuedesらはRazziniのグループとの共同研究で溶接金属の熱影響部の水素分布観察を行っている⁷²⁾。

本手法はその特殊性もあってか、Razziniのグループの報告例に限られるようで、上記のGuidesらによる2003年の論文⁷²⁾以降に例が見られないようである。しかし、著者が参加した2014年にイタリアのベルガモ大学で行われた会議では

ベルガモ大学に所属するCabriniからSPEMを用いた研究の報告があった。Cabriniは上記の参考文献⁷¹⁾で共著者になっている研究者で、会議ではカソード防食条件下での高強度低合金鋼の水素脆化に関して、水素透過の結晶方位依存性や荷重の有無の影響について報告していた⁷³⁾。現在も引き継がれて水素可視化に用いられているものと思われる。

2.6 走査電気化学顕微鏡

走査電気化学顕微鏡(Scanning Electro Chemical Microscope, SECM)は試料と微小電極プローブをバイポテンシオスタットにより独立に電位制御し、微小電極プローブを試料表面近傍で走査し、プローブ電流によって試料表面近傍の反応物濃度、試料表面の電極反応活性の分布を知る手法である⁷⁴⁻⁷⁶⁾。2.5で紹介した光電気化学反応を用いる走査光電気化学顕微鏡と名前が似ているが、こちらの走査電気化学顕微鏡では「光」が抜けていることに注意されたい。

升田はSECMを用いて、微小電極を水素発生電位にし、Pt試料との間に局所的な酸化・還元サイクルが活性化し、水素分布の可視化の可能性があると報告している⁷⁷⁾。

伏見らはFe-3 at.% Si alloyの腐食に伴って放出される水素ガスの検出にSECMを用いて、活性な腐食箇所の検出や腐食の結晶方位依存性を示した⁷⁸⁾。金属材料中に取り込まれた水素の分布ではなく、腐食によって発生する水素の分布を観察したものであるが、水素の放出量が多い場合あるいは水素を透過させた場合などでは検出が可能で可視化に用いられる可能性があるものと思われる。

最近Schallerらはこの方法を用いて高強度鋼の水素可視化に用いた。彼らは溶存酸素の還元反応をモニターし、水素をチャージした領域では水素によって酸素が消費されることにより酸素還元のプロブ電流が著しく低下することを利用して⁷⁹⁾。この可視化法の平面分解能はサブmmとしている。

上にあげた例のように、同じ電気化学顕微鏡を使ったものでもそれぞれの測定方法が異なることにも見られるように、また、鋼中の水素の可視化に重きを置いたSchallerらの論文が2015年と新しいことから分かるように、電気化学顕微鏡を用いた手法は汎用的に用いられてはいない。解像度も微細な金属組織に対応するほど高くはないものの、2.5で紹介したSPEMと同様リアルタイムでの観察が可能という利点がある。

2.7 表面電位測定を用いる方法

近年、金属の表面電位が水素によって変化するのを利用して、表面電位マッピングによって水素分布を観察する方法が用いられるようになってきている。表面電位の測定には2つの平板間の一方を振動させてキャパシタンスを変化させて発

生する電流がゼロになるようにバイアスを調整して電位差を求めケルビン法が用いられる。

原子間力顕微鏡(AFM)の一つの機能として、探針と試料の間に静電引力を発生させて生じるカンチレバーの変位を利用した走査ケルビンプローブフォース顕微鏡(Scanning Kelvin Probe Force Microscope, SKPFMあるいはKFM)を用いれば、高解像度でのマッピングが可能である^{80,81)}。市販のAFMにもこの機能がオプションで設けられており、比較的汎用的に用いることができると考えられる。

金属表面に吸着した水素が表面電位に影響を及ぼすことは以前より知られていたが⁸²⁾マックスプランク鉄鋼研究所のSenözらはこれを水素のマッピングに利用した⁸³⁾。彼らはオーステナイト/フェライト2相鋼において、オーステナイト相に比べてフェライト相の表面電位が大きく変化することを報告しており、SKPFMを用いた場合、その平面分解能は少なくとも30 nmに至るとしている。

水素の拡散が速く水素の固溶度が小さいフェライト相と水素の拡散が遅く固溶度が大きいオーステナイト相の電位の変化の違いは、後に同様の2相鋼を用いた実験結果について水素透過量の変化から説明がなされている⁸⁴⁾。

EversとRohwerderはPd薄膜を蒸着した試料の表面電位が、直下の金属試料から放出される水素の対数と直線的な関係を持つことを報告しており⁸⁵⁾、彼らのグループではPdを蒸着した試料の表面電位測定が主流となっている。この手法の詳細については、レビューにまとめられている⁸⁴⁾のでそちらを参照されたい。最近小山らはRohwerderらのグループとの共同研究によりFe-Mn-C系のオーステナイトTWIP鋼の変形双晶上の水素の局在化を報告しているが、高い平面分解能が活かされた例といえる⁸⁶⁾。

これらに先立ち升田はSUS304鋼の応力腐食割れ(SCC)試験を行い、SCCき裂先端周辺の電位をSKPFMおよびSuper Kelvin Force Microscope (SKFM)を用いて測定した。通常のAFMの装置を用いた場合、走査範囲はピエゾスキャナーが長いものを用いた場合でも100 μm程度と限られるが、SKFMでは精密X-Yパルスステージを用いてX、Y方向の走査を行い、1 cm角までの広領域の電位分布観察を可能としている⁸⁷⁾。き裂先端周辺の電位が卑であることを観察し、これが水素によるものと考え、SCCき裂進展が水素脆化的であると考察している⁸⁸⁾。さらに升田は銀デコレーション法による水素の可視化や磁力顕微鏡(Magnetic Force Microscopy, MFM)による観察を合わせて、電位の卑な領域が水素誘起マルテンサイトに対応し、またそれがSCCへ影響するとしている⁸⁹⁻⁹¹⁾。

微細組織に対応した微小領域のSKPFMによる水素可視化の需要がある一方で、むしろ比較的広い視野での水素分布観

察にも需要があり、片山はケルビンプローブと同様の原理に基づく表面電位計をXYZステージに取り付けた装置を用いて鉄試料表面の電位が水素透過とともに変化することを報告し、可視化に有効としている⁹²⁾。

SchallerとScullyは走査ケルビンプローブ (Scanning Kelvin Probe, SKP) を用いて一定時間水素チャージしたマルテンサイト鋼の断面の表面電位測定を行い、深さ方向の水素の分布を求めて水素の拡散を観察した⁹³⁾。また、彼らはマルテンサイト鋼の孔食近傍の水素の分布の時間変化を観察するとともに、孔食部断面の測定から深さ方向の水素分布の観察も行っている⁹⁴⁾。金属材料中の微細組織と水素位置の関心に興味を持たれる一方、腐食による水素侵入の観察もまた重要な課題であるが、この場合比較的広領域でリアルタイムでの測定ができることが望ましく、SKPはこのような需要に対応できるものと思われる。

2.8 三次元アトムプローブ

電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope) に質量分析器を取り付けたアトムプローブ電解イオン顕微鏡 (Atom Probe Field Ion Microscope, APFIM)⁹⁵⁾ は原子レベルでの局所分析装置であるが、これに位置敏感検出器を導入して個々の原子の位置情報を得られる三次元アトムプローブ (Three Dimensional Atom Probe, 3DAP) が開発され⁹⁶⁾、合金中の原子の分布をほぼ原子レベルの分解能で再現することができるようになった。3DAPは軽元素の定量できる方法で、水素にも応用が可能であるが、用いられる針状のサンプルは極めて小さく、水素が容易に逃散してしまうという難点があった。

しかし近年、高橋らは析出強化鋼中の板状のTiC面上の重水素を観察し、TiCとマトリックス界面が水素トラップサイトとなっていることを明らかにした^{97,98)}。彼らは当初重水溶液で電気化学的な水素チャージを行ったが、重水素が逃散するのが早いと観察が困難であったため、チャンバー中でD₂ガスを用いたチャージを採用することでこの問題を解決した。鋼中のTiC, VC, NiCなどの微細な炭化物が水素をトラップすると考えられていたが、ナノサイズの炭化物にトラップされた水素を直接的な方法によって確認した初めての例といえるだろう。

彼らはまた、VC析出物にトラップされた重水素の直接観察も成功するとともに、VC析出物がV₄C₃であることを明らかにした^{98,99)}。3DAPの高分解能で個々の原子を特定できる利点が活かされた例といえるだろう。

本稿で取り上げた種々の方法の中でも、3DAPを用いた方法は、もっとも高分解能であり、また水素との反応を利用した可視化法と比較してより直接的な観察方法と考えられる。さらに、個々の原子位置が把握できることから、水素トラッ

プ物質の同定も可能であり、今後も進展の期待される可視化手法である。

2.9 その他の方法

これまでに取り上げた方法は水素により還元されて析出した銀粒子のSEM観察や種々の測定方法を用いて水素を検出するものであったが、水素ガスを目で見て検出できるような薄膜が開発されているように¹⁰⁰⁾、金属中の水素もまた目で見れば魅力的である。

ここで取り上げる方法の一つは、ヨウ素デンプン反応による呈色を利用した方法で、KIO₃など5価以上の酸化状態にあるヨウ素を含む試薬を用い、水素との反応で生成するヨウ素のヨウ素デンプン反応による青色の呈を用いて可視化するので、井戸と中山によって開発された^{101,102)}。残念ながらその後の報告が見つけれず検出感度や水素濃度との対応、観察適用例などが分からないが、試薬とデンプンの溶液を塗布することにより、オンサイトの部材での水素位置観察を目視できるという点で興味深い。

最近では、菅原らが水素可視化にエレクトロクロミック特性を有し、水素と反応して光学特性が変化するWO₃薄膜を利用した水素可視化を試みている。鉄板の片側にPd層を蒸着した上にWO₃を成膜し、反対面から水素チャージを行うと水素が透過してきた部分が青色に呈色し、水素が検出できることを報告している¹⁰³⁾。このような手法の発展にも期待が持たれる。

古い例ではあるが、ToyとPhillipsによるNd蒸着薄膜を用いた方法も面白いのでここに取り上げておく。論文は1970年と古い。Nd蒸着薄膜は光学的に透明であるが、試料表面から出てくるH₂と反応してNdH₂が生成すると黒くなる。彼らはこれを利用し顕微鏡観察で水素可視化を行った。吸着水素との反応によってもNdH₂が生成するようにも思われるが、いずれにせよ、生成したNdH₂をプローブとして可視化する方法である。NdH₂はまた、SEMによるより高分解能での観察も可能である。実験できる施設が限られるトリチウムオートラジオグラフィが盛んになりつつある頃に発案された簡便法である。この方法を用い、彼らは18Niマルエージング鋼溶接部ではオーステナイト相上での水素がより顕著に見られることや、Ti-6Al-4V合金では α/β 相界面での水素の放出が優先的であることなどを観察している¹⁰⁴⁾。

他にも種々の物質の水素との反応に基づく可視化もあり、また著者が把握していないものも種々あろうかと思われる。水素との反応によって観察プローブとなりうる物質はこれまで用いられていないものの中にも候補が多数あると思われる。水素の検出の感度が十分高く、水素濃度や流束との対応が良いものが今後見出されることにも期待が持たれる。

3 おわりに

以上のべたように、水素可視化に様々な種類が用いられてきた。トリチウムオートラジオグラフィ、SIMS、水素マイクロプリント法、銀デコレーション法やSPEMなど観察例が多い方法に加え、最近では3DAPを用いる方法やSKPFM、SKPを用いる方法によって観察に進展が見られてきた。結晶粒界や析出物あるいはすべりや転位など金属の微細組織と対応する水素位置や、水素の拡散パスや拡散距離などの情報も得られている。

水素可視化の解像度の点からいえば、個々の原子を見ることが出来る3DAPがもっとも優れ、次いで電顕オートラジオグラフィとなるであろう。これらに続いてSIMSや水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、また最近使用例の増えてきたSKPFMなどがあげられる。SPEMやSECM、SKPは比較的広視野向けの観察手法である。もちろん解像度によって手法の優劣がつくわけではなく観察対象によって方法が選択されるであろう。3DAPではナノサイズの析出炭化物と水素の関係を可視化するという美しい結果を得ているが、視野は長辺で100 nmほどと、結晶粒との関係を見るには高分解に過ぎる。金属組織との対応を見る上では、電顕オートラジオグラフィ、SIMS、水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、SKPFMが適度な領域をカバーすると思われる。応力集中部やき裂先端、水素侵入深さなど、よりマクロ側の観察にはSPEM、SKPやSECMが適する。水素マイクロプリント法、銀デコレーション法による銀粒子の分布を広い視野で観察するか、銀粒子密度を数値化しその分布を求めることによっても広視野の情報を得られるであろう。

観察される水素が静的なものか動的なものかで区別すると、トリチウムオートラジオグラフィと3DAPが水素の静的な位置を見る方法といえる。SIMSも測定時の水素位置が観察される方法であるが、チャンバー内での水素の拡散、脱離を反映した変化を見ることが可能である。一方、水素マイクロプリント法、銀デコレーション法は試料表面で銀イオンを還元する方法であり、SPEMやSECMなど表面での反応を測定する方法やSKPFM、SKPのような表面電位測定に基づく方法では、表面への水素の流束に対応したいわば動的な観察結果が得られる。前者の静的な可視化は水素トラップ位置の可視化に有効で、後者の動的な可視化は水素の拡散パスの可視化に有効であり、両者の情報を総合的に解釈するのが水素の挙動を検討する上では理想的だろう。水素濃度の時間変化をリアルタイムに得られる手法としては、SPEM、SKPFM、SKP、SECMがあげられ、板状試験片の片側からチャージした水素の動的な変化も観察可能である。SIMSでもまたチャンバー内の水素の放出に対応したものに限られる

が、動的変化を観察できる。銀デコレーションでは、溶液中の水素粒子の増加を光学顕微鏡レベルであれば観察ができよう。

種々の水素可視化手法で簡便性の観点から比較すると、あまり一般化していない「その他の方法」にあげた呈色反応を利用する方法を除けば、銀デコレーション法と水素マイクロプリント法が簡便な方法の筆頭にあげられる。特殊な装置を必要としない利点大きい。前述のように水素プリント法では引張試験と組み合わせた例が多数見られるように様々な工夫がしやすいというメリットもある。SKPFMは、環境の脱酸素や湿度制御等のノウハウはあろうが、AFMの一つのオプションとして市販の装置を利用できるので、今後この方法を用いた水素可視化が増えていくものと思われる。SIMSもまた何処にでもある装置ではないものの、機関で保有したものや共同研究のツテがあれば利用可能であろう。SKPやSECMは、それほど一般的な装置ではないものと思われるが、腐食研究等の用途で保有している場合には利用可能だろう。SPEMは特殊な装置でイタリアのRazziniらの系統の研究に限られるようである。3DAPは保有機関に限られることやチャンバー中での重水素チャージなどの工夫を要するためオンリーワン状態であり、トリチウムオートラジオグラフィは放射性同位元素を取り扱う施設でないといけないことから、汎用性は高くないが、これらの方法では解像度の高い情報が数々得られているため、さらなる研究の発展に期待したい。

以上、代表的な水素可視化法の例とその最近までの研究例と、最近用いられるようになったSKPFMや3DAPなどの新規な水素可視化法について取り上げた。はじめに述べたように、拡散し、分析手法に限られ、濃度が低い拡散性水素の観察には困難がともなうものの、水素と金属組織の対応など種々の知見が得られており、最近では3DAPによるナノサイズの炭化物による水素トラップの直接的な可視化や、SKPFMによる金属組織と水素濃度の関係の時間変化の観察例など新しい手法による結果も得られるようになった。ハードルは高いと思われるが、試料内部の水素濃度の動的な変化を可視化する手法が今後開発されることにも期待する。

参考文献

- 1) K.Takai and R.Watanuki : ISIJ Int., 43 (2003), 520.
- 2) 松山晋作 : 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989)
- 3) 松山晋作 : 鉄と鋼, 80 (1994), 679.
- 4) 南雲道彦 : 材料と環境, 56 (2007), 382.
- 5) 南雲道彦 : 材料と環境, 56 (2007), 343.
- 6) 南雲道彦 : 水素脆性の基礎 水素の振るまいと脆化機構, 内田老鶴圃, (2008)
- 7) S.Lynch : Corros.Rev., 30 (2012), 105.

- 8) H.K.Birnbaum and P.Sofronis : *Mater.Sci.Eng., A*, 176 (1994), 191.
- 9) A.Nagao, C.D.Smith, M.Dadfarnia, P.Sofronis and I.M.Robertson : *Acta Mater.*, 60 (2012), 5182.
- 10) L.B.Pfeil : *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 112 (1926), 182.
- 11) C.J.McMahon, Jr. : *Engineering Fracture Mechanics*, 68 (2001), 773.
- 12) M.Yamaguchi, K.Ebihara and M.Itakura : *Corros. Rev.*, 33 (2015), 547.
- 13) M.Nagumo : *Mater.Sci.Technol.*, 20 (2004), 940.
- 14) W.Y.Choo and J.Y.Lee : *J.Mater.Sci.*, 17 (1982), 1930.
- 15) F.G.Wei and K.Tsuzaki : *Metall.Mater.Trans.A*, 35A (2004), 3155.
- 16) F.G.Wei, T.Hara and K.Tsuzaki : *Metall.Mater.Trans.B*, 35 (2004), 587.
- 17) K.Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, 60 (2011), 230.
- 18) B.A.Szost, R.H.Vegter and P.E.J.Rivera-Díaz-del-Castillo : *Metall.Mater.Trans.A*, 44 (2013), 4542.
- 19) N.Abe, H.Suzuki, K.Takai, N.Ishikawa and H.Sueyoshi : *Proc.of Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2011, MS and T'11*, (2011), 1277.
- 20) M.Kaneko, N.Abe, H.Suzuki and K.Takai : *Proc.of Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2013, MS and T 2013*, (2013), 2329.
- 21) M.Koyama, Y.Abe, K.Saito, E.Akiyama, K.Takai and K.Tsuzaki : *Scripta Mater.*, 122 (2016)
- 22) M.Ohnuma, J.I.Suzuki, F.G.Wei and K.Tsuzaki : *Scripta Mater.*, 58 (2008), 142.
- 23) 長尾彰英, 倉本繁, 菅野幹宏 : *軽金属*, 49 (1999), 89.
- 24) 倉本繁, 菅野幹宏 : *材料と環境*, 49 (2000), 265.
- 25) T.E.Pérez and J.Ovejero García : *Scripta Met.*, 16 (1982), 161.
- 26) J.Ovejero-García : *J.Mater.Sci.*, 20 (1985), 2623.
- 27) 長尾彰英, 倉本繁, 菅野幹宏, 白神哲夫 : *鉄と鋼*, 86 (2000), 4.
- 28) K.Ichitani, S.Kuramoto and M.Kanno : *Corros.Sci.*, 45 (2003), 1227.
- 29) 伊原智章, 伊藤吾朗 : *軽金属*, 53 (2003), 575.
- 30) 堀川敬太郎, 吉田憲一 : *日本金属学会誌*, 68 (2004), 1043.
- 31) 堀川敬太郎, 山田浩之, 小林秀敏 : *軽金属*, 62 (2012), 306.
- 32) Y.Momotani, A.Shibata, D.Terada and N.Tsuji : *Materials Today : Proceedings*, 2 (2015), S735.
- 33) T.Schober and C.Dieker : *Metall.Trans.A*, 14A (1983), 2440.
- 34) H.Saitoh, T.Hishi and T.Misawa : *Mater.Trans., JIM*, 37 (1996), 373.
- 35) J.Yao and J.R.Cahoon : *Metallurgical Transactions A*, 21A (1990), 603.
- 36) J.Yao and J.R.Cahoon : *Acta Metall.Mater.*, 39 (1991), 119.
- 37) T.Sundararajan, E.Akiyama and K.Tsuzaki : *Electrochem.Solid-State Lett.*, 8 (2005), B30.
- 38) T.Sundararajan, E.Akiyama and K.Tsuzaki : *Scripta Mater.*, 53 (2005), 1219.
- 39) T.Sundararajan, E.Akiyama, Y.Katada and K.Tsuzaki : *ISIJ Int.*, 46 (2006), 1081.
- 40) 秋山英二, 松岡三郎 : *日本金属学会誌*, 77 (2013), 622.
- 41) M.Koyama, E.Akiyama, T.Sawaguchi, K.Ogawa, I.V.Kireeva, Y.I.Chumlyakov and K.Tsuzaki : *Corros. Sci.*, 75 (2013), 345.
- 42) M.Koyama, C.Tasan, E.Akiyama, D.Raabe and K.Tsuzaki : *Philos.Mag.Lett.*, 96 (2016), 9.
- 43) T.Nagashima, M.Koyama, B.Asif, M.Rohwerder, C.C.Tasan, E.Akiyama, D.Raabe and K.Tsuzaki : *Materials and Corrosion*, Published online, DOI: 10.1002/maco.201609104.
- 44) 飯島嘉明, 平野賢一 : *日本金属学会会報*, 17 (1978), 42.
- 45) T.Asaoka, G.Lapasset, M.Aucouturier and P.Lacombe : *Corrosion*, 34 (1978), 39.
- 46) M.Aucouturier, G.Lapasset and T.Asaoka : *Metallography*, 11 (1978), 5.
- 47) 浅岡照夫, 斎藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一 : *生産研究*, 36 (1984), 219.
- 48) 浅岡照夫, 斎藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一 : *日本金属学会誌*, 51 (1987), 194.
- 49) 斎藤秀雄, 浅岡照夫, 石田洋一 : *生産研究*, 36 (1984), 483.
- 50) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一 : *日本金属学会誌*, 55 (1991), 366.
- 51) 青木美知子, 斎藤秀雄, 森実, 石田洋一, 南雲道彦 : *日本金属学会誌*, 58 (1994), 1141.
- 52) 斎藤秀雄, 森実, 石田洋一 : *日本金属学会誌*, 60 (1996), 914.
- 53) 斎藤秀雄, 森実, 石田洋一 : *日本金属学会誌*, 59 (1995), 910.
- 54) H.K.Yalçi and D.V.Edmonds : *Mater.Character.*, 34 (1995), 97.
- 55) T.Ohtsubo and K.Suzuki : *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV : Proceedings of the Fourth*

- International Conference, ed. by A.Benninghoven et al. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1984), 426.
- 56) V.I.Shvachko : Materials Science, 34 (1998), 544.
- 57) H.Fukushima and H.K.Birnbaum : Acta Metall., 32 (1984), 851.
- 58) 高井健一, 関純一, 山内五郎, 本間芳和 : 日本金属学会誌, 58 (1994), 1380.
- 59) T.Tsuru and R.M. Latanision : Scripta Met., 16 (1982), 575.
- 60) M.L.Grossbeck, P.Williams, C.A.Evans Jr and H.K.Birnbaum : Physica Status Solidi (A) Applied Research, 34 (1976), k97.
- 61) 高井健一, 本間芳和, 井筒香, 南雲道彦 : 日本金属学会誌, 60 (1996), 1155.
- 62) 高井健一 : 材料と環境, 49 (2000), 271.
- 63) 高井健一, 関純一, 本間芳和 : 鉄と鋼, 81 (1995), 1025.
- 64) 高井健一 : まてりあ, 39 (2000), 239.
- 65) K.Takai, Y.Chiba, K.Noguchi and A.Nozone : Metall. Mater.Trans.A, 33A (2002), 2659.
- 66) T.Awane, Y.Fukushima, T.Matsuo, S.Matsuoka, Y.Murakami and S.Miwa : Anal.Chem., 83 (2011), 2667.
- 67) T.Awane, Y.Fukushima, T.Matsuo, Y.Murakami and S.Miwa : Int.J.Hydrogen Energy, 39 (2014), 1164.
- 68) T.Tanaka, K.Kawakami and S.Hayashi : J.Mater.Sci., (2013)
- 69) G.Razzini, S.Maffi, G.Mussati and L.Peraldo Bicelli : Corros.Sci., 37 (1995), 1131.
- 70) G.Razzini, S.Maffi, G.Mussati, L.Peraldo Bicelli and G.Mitsi : Corros.Sci., 39 (1997), 613.
- 71) G.Razzini, M.Carbrini, S.Maffi, G.Mussati and L.Peraldo Bicelli : Corros.Sci., 41 (1999), 203.
- 72) F.M.F.Guedes, S.Maffi, G.Razzini, L.P.Bicelli and J.A.C.Ponciano : Corros.Sci., 45 (2003), 2129.
- 73) M.Cabrini, S.Lorenzi, S.Pellegrini and T.Pastore : Corros.Rev., 33 (2015), 529.
- 74) A.J.Bard, F.R.F.Fan, D.T.Pierce, P.R.Unwin, D.O.Wipf and F.Zhou : Science, 254 (1991), 68.
- 75) 伏見公志, 瀬尾真浩 : 材料と環境, 46 (1997), 797.
- 76) 伏見公志, 瀬尾真浩 : まてりあ, 41 (2002), 856.
- 77) 升田博之 : 日本金属学会誌, 64 (2000), 903.
- 78) K.Fushimi, K.A.Lill and H.Habazaki : Electrochim. Acta, 52 (2007), 4246.
- 79) R.F.Schaller, S.Thomas, N.Birbilis and J.R.Scully : Electrochem Commun, 51 (2015), 54.
- 80) M.Nonnenmacher, M.P.O'Boyle and H.K.Wickramasinghe : Appl Phys Lett, 58 (1991), 2921.
- 81) M.Yasutake, D.Aoki and M.Fujihira : Thin Solid Films, 273 (1996), 279.
- 82) M.Rohwerder and C.Benndorf : Surf.Sci., 307 (1994), 789.
- 83) C.Senöz, S.Evers, M.Stratmann and M.Rohwerder : Electrochem Commun, 13 (2011), 1542.
- 84) S.Evers, C.Senöz and M.Rohwerder : Sci.Technol.Adv. Mater, 14 (2013), 014201.
- 85) S.Evers and M.Rohwerder : Electrochem Commun, 24 (2012), 85.
- 86) M.Koyama, A.Bashir, M.Rohwerder, S.V.Merzlikin, E.Akiyama, K.Tsuzaki and D.Raabe : J.Electrochem. Soc., 162 (2015), C638.
- 87) 升田博之 : 表面科学, 22 (2001), 282.
- 88) H.Masuda : Corros.Sci., 49 (2007), 120.
- 89) H.Masuda : The Open Corrosion Journal, 1 (2008), 6.
- 90) H.Masuda : ECS Trans., 16 (2009), 247.
- 91) H.Masuda : ECS Trans., 25 (2010), 103.
- 92) H.Katayama : ISIJ Int., 56 (2016), 478.
- 93) R.F.Schaller and J.R.Scully : Electrochem Commun, 40 (2014), 42.
- 94) R.F.Schaller and J.R.Scully : Electrochem Commun, 63 (2016), 5.
- 95) 宝野和博, 桜井利夫 : 精密工学会誌, 57 (1991), 1145.
- 96) A.Cerezo, T.J.Godfrey and G.D.W.Smith : Review of Scientific Instruments, 59 (1988), 862.
- 97) J.Takahashi, K.Kawakami, Y.Kobayashi and T.Tarui : Scripta Mater., 63 (2010), 261.
- 98) 川上和人 : Thesis, 金沢大学大学院自然科学研究科, 金沢大学, (2013)
- 99) J.Takahashi, K.Kawakami and T.Tarui : Scripta Mater., 67 (2012), 213.
- 100) K.Yoshimura, S.Bao, N.Uchiyama, H.Matsumoto, T.Kanai, S.Nakabayashi and H.Kanayama : Vacuum, 83 (2008), 699.
- 101) 井戸秀和, 中山武典 : CAMP-ISIJ, 12 (1999), 1227.
- 102) 井戸秀和, 中山武典 : 水素可視化剤, 吸蔵水素の可視化方法および吸蔵水素可視化材料, 特開2001-147225 (P2001-147225A), (2001)
- 103) 菅原優, 関向晃太郎, 武藤泉, 土井教史, 菅江清信, 原信義 : 材料と環境2016講演集, (2016), 169.
- 104) S.M.Toy and A.Phillips : Corrosion, 26 (1970), 300.

(2016年9月5日受付)