



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

微小キャピラリーセルとDevanathan-Stachurskiセルの組み合わせによる炭素鋼の水素透過測定

Hydrogen Permeation Measurement Using a Devanathan-stachurski Cell Combined with a Micro-capillary Cell

伏見公志
Koji Fushimi

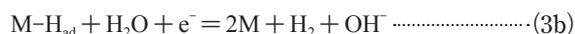
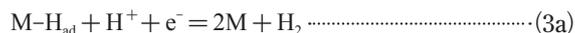
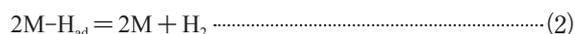
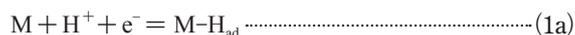
北海道大学大学院
工学研究院
准教授

1 背景

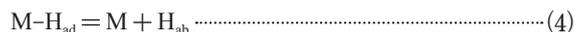
高強度鋼の普及にともない水素脆化の抑制が解決課題となっている。北海道大学の坂入正敏准教授は、材料の組織と特性部会の中で俗に“腐食屋”と呼ばれる研究者達を集め、自主フォーラム・フォーラム・研究会活動を展開してきた。平成20年6月～平成22年5月「鉄鋼材料の大気腐食と水素吸収反応解析フォーラム」、平成22年6月～平成23年5月「腐食による水素発生・吸収機構解析自主フォーラム」、平成23年～平成25年5月「大気腐食反応にともなう水素発生・侵入の検出と界面反応機構の解明フォーラム」では、高強度鋼の腐食が原因となる水素脆化（遅れ破壊）の問題解決を目的として、鉄鋼材料の水素脆化抑制に関する従来知見を議論・整理した。その上で、水素脆化を抑制するためには鋼材を侵入水素に対して脆化しにくい組成・組織にするとともに、水素侵入が困難な鋼材表面（水素不働態表面）の構築が不可欠であり、重点的に研究する必要があること、また、前者の研究に比べて後者の研究に対する基礎的知見は極めて不足していることを結論づけた。平成25年3月～平成28年2月「革新的水素不働態表面構築の原理探求研究会」は後者の解決のために発足した。研究成果は報告書¹⁾にまとめられているが、本論文は、この研究会を通して著者らが行った研究成果の一部をまとめたものである。また、論文が掲載されたISIJ International 56巻2016年3月号は本研究会の特集号となっており、本論文よりも秀でた水素不働態表面に関する基礎知見がまとめられているので、是非ともご一読いただきたい。

2 電気化学の世界から眺めた鋼材中の水素透過現象

鋼材の腐食は酸化還元反応であり、鋼材の酸化反応によって生じた電荷を捕捉するために酸化剤の還元反応が並列して起こる。梅雨時の高温多湿環境は典型例であるが、冬場であっても鋼材が大気腐食する場合、鋼材表面を覆う薄い水膜中に溶け込む酸素が主な酸化剤となる。また、酸性水溶液ではプロトンが酸化剤の役割を担う。プロトンや水が還元する反応過程は、多段階反応である。



ここで、 H_{ad} は鋼材表面のサイトMに吸着した水素である。この多段階反応では、中間生成物 $M-H_{ad}$ を経由して水素 H_2 が発生することになる。一方、 $M-H_{ad}$ は、鋼材バルクに存在する吸収水素 H_{ab} に対して平衡状態にあると考えられている。



バルク中に吸収された H_{ab} は拡散の支配を受けてバルク中を移動することになる。均一媒体を一次元拡散する物質の時間変化はFickの第2則で与えられる。

* [今回の対象論文]

伏見公志, 神実紗子, 北川裕一, 中西貴之, 長谷川靖哉: 「Hydrogen Permeation into a Carbon Steel Sheet Observed by a Micro-capillary Combined with a Devanathan-Stachurski Cell」, ISIJ International, Vol.56 (2016), No.3, pp.431-435 (第28回澤村論文賞受賞論文)

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots\dots\dots (5)$$

また、式 (4) および式 (1) それぞれの逆反応の条件を整えば、 H_{ad} を電気化学測定から酸化反応電流として検出することができる。

Devanathan-Stachurski セルと呼ばれる二重電気化学セル法²⁾では試料片の表面と裏面を式 (1) の順反応 (水素侵入側) と逆反応 (水素検出側) のそれぞれが起きるように分担させて (Fig.1a)、両側試料電極に流れる電流応答の差異からバルク中 H_{ab} の拡散現象を解析する。元々の DS セルでは、検出電極側で (例えば、大きな過電圧で定電位分極するなどして) 水素引出の条件が十分に整った状態に保ちながら、水素発生電極を電流ステップ法にて分極する。

$$c_{z=0} = c_0 \dots\dots\dots (6)$$

$$c_{z=L} = 0 \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 z は電極面の法線方向軸、 L は試料片の板厚、 c_0 は水素侵入面での H_{ab} 濃度である。水素発生・侵入電流が流れ始めてから遅れて検出される電流は、鋼板バルク中の水素拡散に支配され、この遅れ時間 t_{lag} (例えば、定常電流の 63% に到達する時間) から拡散係数 D を求めることができる (time rise 法)。

$$D = 0.171 L^2 / t_{lag} \dots\dots\dots (8)$$

time rise 法により求められた焼きなまし鉄板の D は、およそ $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であるが、強加工した鋼板の D は硬度の増加とともに減少することが報告されている^{1,3)}。また、水素発生電極に流れる定常電流 I_c と水素検出電極に流れる定常電流 I_a の比は、水素透過の電流効率 η を与える。

$$\eta = I_a / |I_c| \dots\dots\dots (9)$$

同じ I_c の条件で比較した場合、 η が小値である鋼板は水素が侵入しにくい表面、または拡散しにくいバルク構造を有していることを意味する。

3 水素透過の局部測定

電気化学測定法では、電解質溶液に浸した試料を電極と見なし、着目する電極電位 (ポテンシャルエネルギーに相当) において電極上で起こる電気化学反応 (酸化あるいは還元) の電荷移動反応が起こると電流が流れる) を計測する。基準電極に対する電位を制御し電流を計測する電位規制法と電流を制御し電位を計測する電流規制法で同じ結果が得られる場合もあるが、電流は電位に対して 1:1 に対応しないこともあるため、一般に電位規制法が好まれる。他方、電流は電極面積に原則的に比例するが、電流を計測する装置には検出

下限があるため、極端に小さな電極の電気化学測定は困難性が伴う。例えば、1 s 間で $1 \mu\text{m}$ 四方の鉄 (100) 結晶面に被覆率 100% の $M\text{-H}_{ad}$ が形成する際、 2.5 pA が流れる計算になるが、この電流は市販の高性能ポテンショスタットの電流検出下限に匹敵し、計測信号はノイズに埋もれがちである。二つの電気化学測定を組み合わせる DS セル法の場合、計測ノイズも増大するので、引出電流計測に臨みノイズ対策は必須となる。

鋼材は多結晶体である。さらに、高強度鋼は、微量元素添加や特殊熱処理などにより複雑な金属組織を有し、高強度化を達成している。鋼材の組成が共通であっても、組織によ

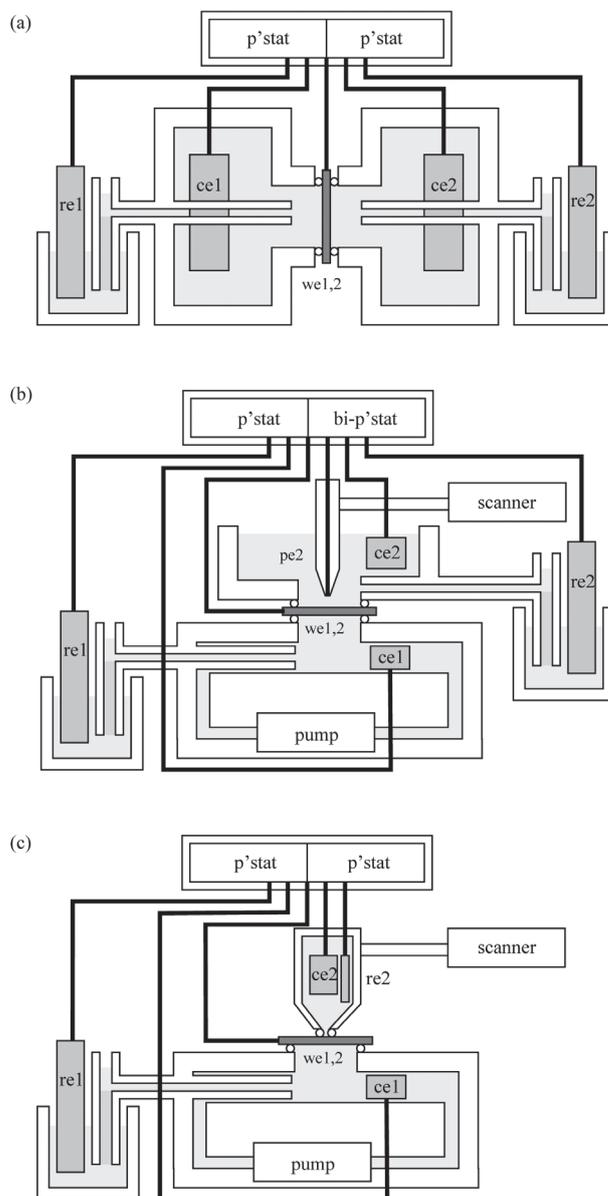


Fig.1 Schematic diagram of (a) conventional Devanathan-Stachurski (DS) cell, (b) DS cell combined with an SECM, and (c) DS cell combined with a micro-capillary cell.

て水素拡散係数が異なる。従来より、高強度鋼の水素脆化感受性が、いわゆる水素トラップサイトの数密度や活性度が原因であるのか、あるいは水素透過の容易さが原因であるのか議論されているが、決定的な実験的証拠がなく、結論は得られていない。翻ってみると、金属組織の要素（結晶粒や結晶粒界）ごとの水素透過性あるいは水素補足性が明確になれば、様々な金属組織の水素脆化感受性の議論が進展すると言える。しかし、鋼材を構成する結晶粒のサイズは、小さいものでnmオーダーである。このサイズの微小電極の電流測定は、既に説明したように技術的に困難である。一方で、多くの金属組織は適切な熱処理を施すと粗大化する。DSセルの電極以上かつDSセル試料の厚さ以上に粗大化した結晶粒を有する鋼材試料片を調製できれば、結晶粒ごとの微小電気化学測定が可能となる。いくつか種類のある微小電気化学測定法の中で、著者らは走査型電気化学顕微鏡 (SECM) と微小キャピラリーセル (MCC) 法を腐食研究で利用してきた。そこでこれらとDSセル法の組み合わせを試行した。

SECMは、試料表面近傍で直径数 μm の微小電極プローブを表面に平行走査することにより、電流分布像を取得するイメージング法である。DSセル試料電極から引き出されたプロトンにプローブで再還元検出することにより、水素透過分布を取得できるのではないかと考えた。装置概略をFig.1bに示す。SECM装置の都合、DSセルの表側、すなわち水素発生・侵入電極は下方を向く配置になるが、電解質溶液を流す流路を設けることにより、発生した水素気泡による後続反応を妨げないようにしている。DSセル用水素発生・侵入と水素引出およびSECMプローブの3つの電極の電流を全て安定に制御・測定することが肝要であり、結論としてSECM用バイポテンシオスタットと組み合わせるポテンシオスタットを整備することができず、明確な水素透過イメージングを取得することは実現していない。しかし、電解質溶液の送液と同時にDS測定を行っていたところ、たいへん興味深い現象が観測された。

Fig.2に、水素発生・侵入電流と水素透過引出電流の水素発生・侵入側セル溶液流速依存性を示す⁴⁾。ここでは定電位条件で水素発生・侵入と水素引出を実現している。流速の増加により水素発生・侵入電流は増加するが、水素引出電流は逆に減少している。水素侵入効率が溶液の対流により減少するというこの挙動は、式(4)の水素侵入・脱着の平衡反応がそれほど迅速ではないことを意味する。そこで、水素発生・侵入側セル電解質溶液流速を正弦波状に摂動させて制御し、DSセル測定を実施した。得られた水素引出電流は、水素発生・侵入電流と同様に正弦波状に振動しているが、両者をよく比較したところ、引出電流は発生・侵入電流に対して時間遅れ、すなわち位相差を伴うことがわかった。この位相差

は試料片中の水素拡散に起因しており、本質的には式(8)のtime rise法で観察される現象と同じである。Sekineは、位相差 θ と D の関係について次式を報告している⁵⁾。

$$\tan \theta = \tan \left(\sqrt{\frac{\pi f L^2}{D}} \right) \tanh \left(\sqrt{\frac{\pi f L^2}{D}} \right) \dots\dots\dots (10)$$

これは、水素発生・侵入側電極での境界条件として、式(6)の代わりに次式を与えると得られる。

$$c_{z=0} = c_0 + \Delta c \sin(2\pi f t) \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 c_0 および Δc は水素侵入面での H_{ab} の濃度平均と濃度振幅である。

4 MCC法との組み合わせ

MCC法は直径 $50\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の微小電極試料の電気化学測定を可能にする⁶⁾。しかし、鋼板試料の水素透過効率は通常数%であり、水素透過試験片面積が小さくなるほど水素引出電流は減少し、ノイズと区別することが困難になる。上で述べたように、対流摂動を取り入れたDSセル測定により得られる位相差は電流とは別次元の単位を有しており、電流ノイズに対して有効であると考えられた。そこで、MCC法を対流摂動DSセルに組み合わせることにより (Fig.1c)、試料片表面上の微小部での水素透過測定を試みた。Fig.3に測定データの一部を示す⁷⁾。電極径 $250\ \mu\text{m}$ のMCCセルを用いても、正弦波状に振動した水素引出電流が観察されることがわかる。さらに、電極面積あたりの発生・侵入電流に対す

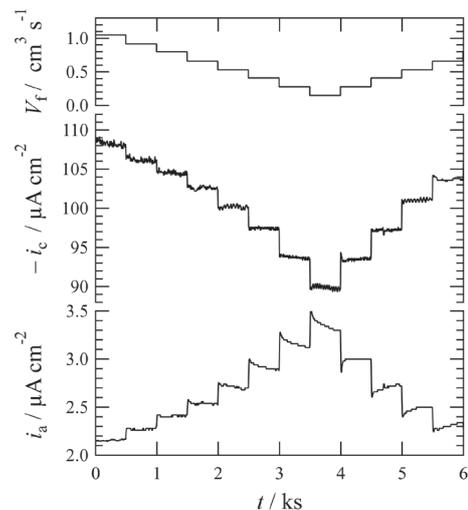


Fig.2 Time-transient of current density i_c and i_a flowing through the hydrogen entry electrode and hydrogen exit electrode, respectively, at electrolyte flow rate V_f of the hydrogen entry cell. The electrode was polarized at -1.0 and $0.4\ \text{V}_{\text{SHE}}$ for hydrogen entry and exit, respectively.

る引出電流は、非MCCセルでのそれよりも大きい。これは、MCCセルにおいて電極周辺からも拡散してくる水素を検出することによると解釈している。

この微小部水素透過測定装置を用いて、金属組織による水素透過依存性の評価を試みた。測定試料片は、熱処理により結晶粒が表裏両面ではほぼ鏡像形状で露出するように平均粒径300~400 μmまで粗大化したものであり、その結晶面方位はEBSDにより同定しておいた。電極径250 μmのMCCセルを単結晶粒上に、または二つの単結晶粒を跨ぐ組織上に設置して、溶液流速を正弦波状に摂動しながら水素発生・侵入させ、MCCセルにて水素引出電流を測定した。大傾角粒界を挟んで二つの単結晶粒を跨ぐ組織において得られた水素発生・侵入電流波に対する水素引出電流波の位相差は、単結晶粒上において得られた位相差の約50%であった (Fig.4)。これは明らかに、結晶粒界を含む金属組織で水素透過が迅速に進行することを意味する。

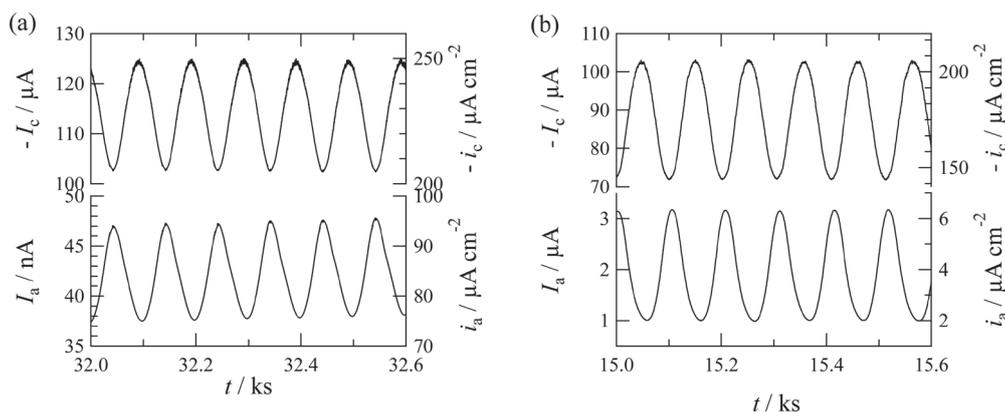


Fig.3 Time-transients of currents I_c and I_a flowing through the hydrogen entry electrode and hydrogen exit electrode, respectively, when electrolyte flow rate of the hydrogen entry cell was perturbed sinusoidally at 0.01 Hz. (a) Micro-capillary cell with a diameter of 250 μm and (b) conventional cell with a diameter of 8 mm were used as hydrogen exit cells.

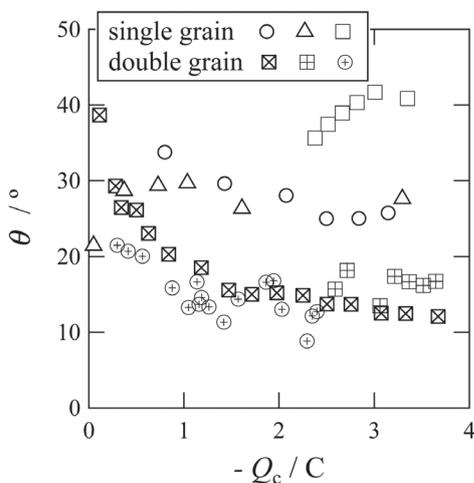


Fig.4 Phase shift θ of the permeation current obtained at local exit cells of single or double grains as a function of electric charge Q_c consumed at the hydrogen entry cell.

5 数値計算を用いた解釈

4の局部水素透過測定結果は、続報で詳しく解析されている⁸⁾。物質が縞状に不均一な媒体中を拡散する場合であっても、物質濃度の時間変化はFickの第2則で与えられる。

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 y 軸は縞状に媒体の不均一性が発達する方向を示す。式 (7) および式 (11) を境界条件とする式 (12) の解析解の導出は困難であるが、数値計算では近似解を得ることができる。Fig.5に示すようなAとBの2相縞状媒体を物質が拡散する際の位相差をFig.6aに示す。ここで、相Bの幅は相Aの幅 (10^{-4} m) に対する比で示している。また、相Aの拡散係数は $D_A = 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ で固定している。A、B両相の D が一致する、すなわち単結晶粒上で得られる位相差 θ_0 の半分の

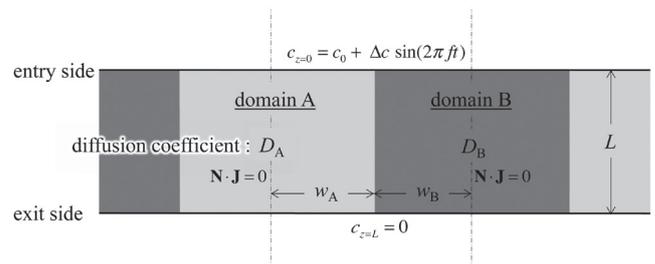


Fig.5 Schematic diagrams of a heterogeneous sheet composed of domains used for a two-dimensional diffusion problem. Lamella of domains with different diffusivities was located perpendicularly with different width or thickness, respectively. A dotted line indicates the symmetric center of the domain for the periodic boundary condition of FEM calculation used⁸⁾.

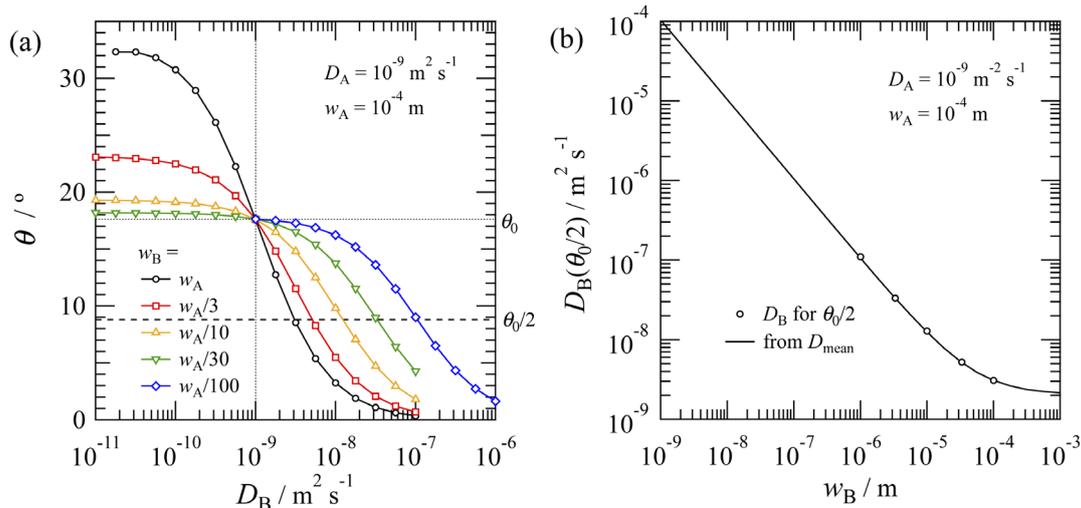


Fig.6 (a) Relation between θ and diffusion coefficient D_B of domain B in a heterogeneous sheet with $L = w_A = 10^{-4} \text{m}$, $D_A = 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, and $f = 0.01 \text{Hz}$ when the width w_B of domain B was changed. (b) Plot of $D_B(\theta_0/2)$, showing a half of θ_0 obtained in the homogeneous sheet, as a function of w_B . The relation calculated from Sekine⁵⁾ was also plotted as a solid line⁸⁾.

位相差 $\theta_0/2$ を示すための相Bの拡散係数 D_B は、相Bの幅が減少するにつれ大きくなることわかる (Fig.6b)。仮に、相Aを平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 、拡散係数 $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ の単結晶、単結晶間に挟まれた結晶粒界の幅を 1nm とすると、粒界の拡散係数は $10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ に達すると推定される。

6 今後の展望

DSセル法での正弦波振動法は、水素引出電流を位相差の次元に変換するためにノイズに強い水素透過測定法である。DSセルにMCC法を組み合わせた本法で、最終的には結晶粒界での水素拡散係数を見積もることができた。見積もりの過程で式 (11) を仮定しているが、この式 (11) と水素発生・侵入側電極表面での式 (1)–(4) の対応が実際に取れているのかどうか、妥当性を再検討する余地がある。また、正弦波振動法は time rise 法とは異なり、時々刻々特性が変化する媒体での水素透過測定に対する適応性は極めて高いポテンシャルを持っていると判断される。近い将来、同法を利用して、精密な水素透過反応過程の機構解析の実現に寄与したいと考えている。

参考文献

- 1) 革新的水素不働態表面構築の原理探求研究会報告書, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, (2017)
- 2) M.A.V.Devanathan and Z.Stachurski : Proc. R. Soc. A, 270 (1962), 90.
- 3) T.Haruna and Y.Nii : ISIJ Int., 56 (2016), 392.
- 4) K.Fushimi, M.Jin, T.Nakanishi, Y.Hasegawa, T.Kawano and M.Kimura : ECS Electrochem. Lett., 3 (2014), C21.
- 5) K.Sekine : Chem. Lett., 4 (1975), 841.
- 6) 伏見公志, 坂入正敏, 幅崎浩樹 : 表面技術, 59 (2008), 863.
- 7) K.Fushimi, M.Jin, Y.Kitagawa, T.Nakanishi and Y.Hasegawa : ISIJ Int., 56 (2016), 431.
- 8) Y.Yamamoto, Y.Kitagawa, T.Nakanishi, Y.Hasegawa and K.Fushimi : ISIJ Int., 56 (2016), 472.

(2018年9月14日受付)