

ポリアニリンを用いた金属中を拡散する水素の可視化技術

柿沼 洋¹⁾ 味戸沙耶¹⁾ 小山元道²⁾ 秋山英二³⁾

1. はじめに

水素は国内で製造可能な環境にやさしいエネルギー資源として、将来的な利用の拡大が期待されている。水素エネルギーを基盤とした社会(水素社会)を実現するには、水素を製造し、取り扱うためのインフラストラクチャーが必要不可欠である。優れた機械的特性を有する金属材料は、水素社会を支える基盤材料として研究・開発が進められているが、一部の金属材料は水素脆化感受性が高いことが知られている。水素脆化とは、腐食等に伴い材料中に水素が侵入することで材料の延性が低下する現象である。従って、水素脆化感受性の高い材料は、水素が材料に侵入しやすい環境では利用が制限される場合があり水素侵入防止技術の開発や優れた耐水素脆性を有する金属材料の開発が行われている。

水素脆化機構の解明や水素侵入防止技術の開発には、材料への水素侵入経路や材料中の水素拡散挙動を正しく理解することが重要である。しかし、金属中の水素原子は汎用的な元素分析に使用される X 線等では検出することが難しい。これまで、金属中の水素の観察を目的とした種々の検出技術が開発されてきた。水素マイクロプリント法(HMT)⁽¹⁾⁻⁽³⁾、二次イオン質量分析法(SIMS)⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、銀デコレーション法(Ag)⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡(SKPFM)⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾、走査型ケルビンプローブ法(SKPM)⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾などはサブミクロメートルスケール以上の比較的広い視野の水素分布を可視化することができる。例えば、SKPFM はナノメートルスケールの非常に高い空間分解能を有するため、水素拡散挙動の金属組織依存性を解析可能である⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾。しかし、SKPFM は金属表面近傍でプローブを走査し、金属表面

の仕事関数を計測することで水素分布を解析するため、時間分解能がプローブの走査に律速される場合が多い。従って、広い視野の水素分布を高空間分解能かつ高時間分解能で解析することはできない。従来の水素可視化技術にとって金属中の水素の二次元分布をリアルタイムで可視化することは困難であり、新しい水素検出技術の開発が求められていた。

近年、上述した技術的課題を解決するために、導電性高分子であるポリアニリンを用いた新しい水素可視化手法が開発されている⁽¹⁷⁾⁻⁽²²⁾。ポリアニリンは安価かつ容易に重合可能な導電性高分子として幅広い分野で利用されているが、最近の研究により金属中の水素原子と反応して変色することが明らかにされている⁽¹⁷⁾。さらに、ポリアニリンを用いて金属中の水素を高感度かつリアルタイムで可視化できるハイドロジェノクロミックセンサーが開発されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾。本稿では、ポリアニリンをベースとしたハイドロジェノクロミックセンサーによる水素の可視化原理やセンサーの応用例について概観する。

2. ハイドロジェノクロミックセンサー

(1) ポリアニリンによる金属中の水素可視化の原理

図1は、ポリアニリンを用いた水素可視化技術の模式図である。水溶液中で金属表面に水素が吸着すると、吸着水素の一部は金属中に侵入する。水素原子は濃度勾配を主要な駆動力として金属中を拡散し、ポリアニリンが成膜された試料の反対側に到達する。このとき、ポリアニリンは水溶液には接触しておらず、空気中で使用されている。金属中の水素原子とポリアニリンが反応すると、ポリアニリンのキノイド構造が水素化され、光学特性が変化すると考えられている⁽¹⁷⁾。

* 東北大学金属材料研究所; 1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Techniques for Visualizing Hydrogen Diffusion in Metals Using Polyaniline; Hiroshi Kakinuma, Saya Ajito, Motomichi Koyama and Eiji Akiyama (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: hydrogen visualization, hydrogen diffusion, polyaniline, polycrystalline metals, hydrogen embrittlement, corrosion, hydrogen energy, iron, nickel

2024年4月1日受理[doi:10.2320/materia.63.381]

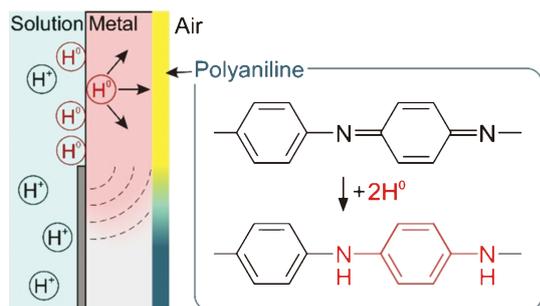


図1 ポリアニリンによる水素可視化の原理⁽¹⁷⁾。(オンラインカラー)

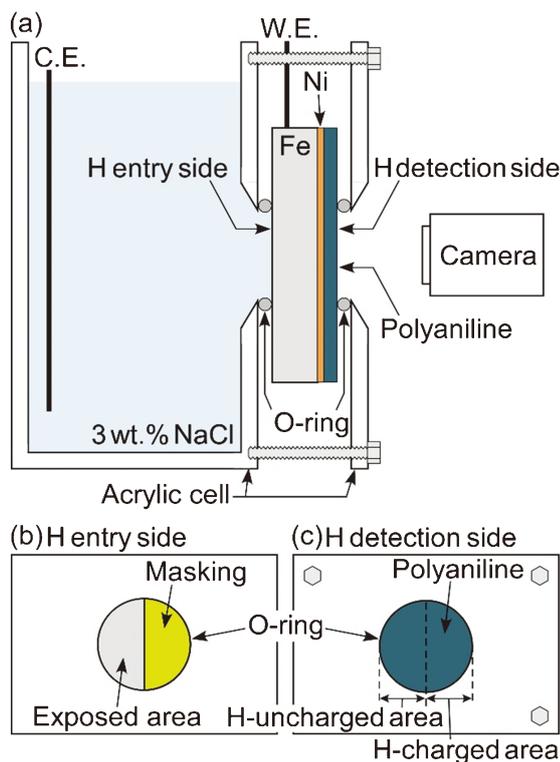


図2 (a)水素可視化試験に使用した電気化学セルと(b)水素侵入側と(c)水素検出側の模式図⁽¹⁷⁾。(オンラインカラー)

ポリアニリンは可視光域の色調を変化させるため、色調分布をデジタルカメラ等で撮影することで、金属中の水素分布を容易に解析できる。

上述の水素可視化原理を利用して、Fe板中を拡散する水素の可視化が行われている。図2(a)は、Fe板中を拡散する水素を可視化するための電気化学セルである。焼鈍したFe板(99.5%、厚さ:2mm)を過塩素酸と酢酸の混合溶液中で電解研磨し、水素の拡散を阻害する加工変質層を除去する。試料の片面にはNiの電気めっきを施し、数百ナノメートルのNi層を成膜する。このNi層はポリアニリンの水素化反応を促進する触媒として機能する。さらに、0.5M硫酸-0.5Mアニリン水溶液中で定電位アノード分極を行うことで、Ni層上に厚さ約300nmのポリアニリンを成膜できる。水素可視化試験中は、Fe表面が露出している試料面のみを3

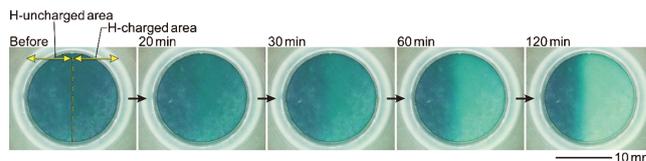


図3 水素チャージ前と水素チャージ中のポリアニリン⁽¹⁷⁾。(オンラインカラー)

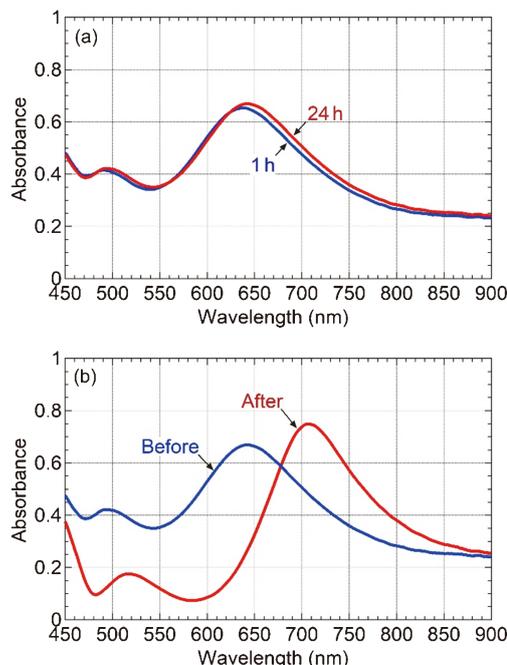


図4 (a)大気中で23時間放置前後と(b)3時間水素チャージ前後のポリアニリンの吸収スペクトル⁽¹⁷⁾。(オンラインカラー)

mass% NaCl水溶液に浸漬し、陰極チャージ法によりFe板に水素を導入する。本稿では、水素をチャージするために水溶液に浸漬した試料面を水素侵入側、ポリアニリンが成膜された試料面を水素検出側と呼称する。水素侵入側(図2(b))では試料の右半分を樹脂で被覆し、Oリングの内側の左半分のみ水素をチャージするため、水素検出側(図2(c))の右半分は水素が透過する領域(水素透過域)に相当する。

図3に、水素チャージ前と水素チャージ中のポリアニリンを示す。黄色の点線より左側が非水素透過域、右半分が水素透過域に相当する。水素チャージ開始から20分経過すると、水素透過域のポリアニリンの色調がわずかに明るくなっている。その後、時間の経過とともに水素透過域の色調は変化し続けているが、非水素透過域の色調はほとんど変化していない。これらの結果は、Fe板中を拡散した水素と反応したポリアニリンの色調が変化し、Fe板中の水素の透過量が可視化されたことを示している。

図4は、紫外可視分光光度計を用いて測定したポリアニリンの紫外可視光吸収スペクトルを示している。試料を紫外可視分光光度計に設置する必要があるため、ポリアニリンの重合から紫外可視光吸収スペクトルの測定までは約1時間

要する。重合してから1時間経過後と大気中で水素チャージをせずに23時間放置したポリアニリンの吸収スペクトルを比較すると(図4(a)), ほとんど変化していないことが分かる。これは、大気中で可視光を照射してもポリアニリンの光学特性はほとんど変化しないことを示している。図4(b)は、水素チャージ前後のポリアニリンの吸収スペクトルを示している。水素チャージ前のポリアニリンの吸収スペクトルのピーク波長は約640 nmであり、エメラルジン塩基型のポリアニリンの紫外可視光吸収スペクトルとおおむね一致している⁽²³⁾⁽²⁴⁾。水素チャージを3時間実施すると450 nmから650 nmの波長領域の吸収率が減少し、ピーク波長は710 nmに遷移している。エメラルジン塩基型のポリアニリンが水溶液中で還元されると約630 nmの波長領域の吸収率が減少し、ピーク波長は630–660 nmから780–860 nmに遷移する⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。従って、Fe板を透過した水素原子によりエメラルジン塩基型のポリアニリンのキノイド構造が還元されてベンゼノイド構造となることで、ポリアニリンの光学特性が変化したと考察される。また、水素ガス雰囲気中ではポリアニリンの吸収スペクトルはほとんど変化しないため⁽¹⁷⁾、図3で示されたポリアニリンの色調変化は水素ガスとの反応ではなく、Fe板を透過した原子状水素との反応に起因すると考えられている。

(2) 画像処理によるポリアニリンの色調変化の定量的解析

金属中の水素は濃度勾配を主要な駆動力として拡散するため、Fe板へ侵入した水素は試料の厚さ方向だけでなく水平方向にも拡散すると考えられる。水素の水平方向への拡散挙動は、ポリアニリンの色調変化を定量化することで詳細に解析できる。図5の挿入画像中の線ABにおける各画素のR(red), G(green), B(blue)値を抽出し、式(1)を用いて対象物の明るさを定量化するために用いられる輝度 Y ⁽²⁷⁾を算出する。

$$Y = 0.229R + 0.587G + 0.114B \quad (1)$$

さらに輝度 Y の差分 ΔY を算出する。

$$\Delta Y = Y_t - Y_0 \quad (2)$$

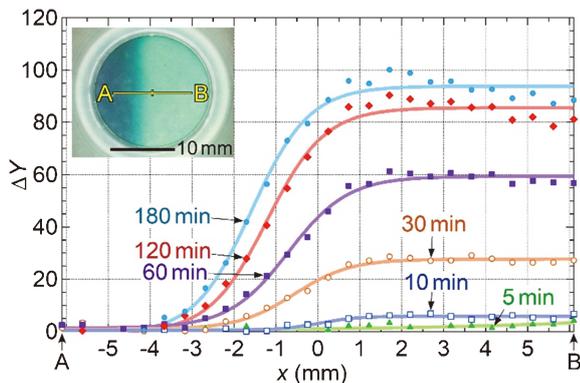


図5 挿入画像中の線ABにおける ΔY のラインプロファイル⁽¹⁷⁾。

但し、 ΔY は時刻 t における値 Y_t と水素チャージ前の初期値 Y_0 との差分である。図5に、挿入画像に示した黄色の線ABにおける ΔY のラインプロファイルを示す。線ABの中心($x=0$)は、非水素透過域と水素透過域の境界に対応している。水素透過域($x=0$ から点Bまでの範囲)では、 ΔY は時間の経過とともに増加している。また、5分経過時では非水素透過域における ΔY は変化していないが、30分経過すると $x=0$ から $x=-3$ の領域で ΔY が上昇している。非水素透過域における ΔY の上昇は水素透過域に近いほど大きく、これはFe板中の水素透過域の水素が非水素透過域へと拡散したことを示している。このように、ポリアニリンとNi層から構成されるハイドロジェノクロミックセンサーは、金属中の水素の透過量の二次元分布を高感度で可視化できる。ポリアニリンは水素原子と反応して可視光域の色調を変化させるため、汎用的なデジタルカメラを用いて撮影可能であり、さらに画像処理を施すことで水素分布を詳細に解析できる。

3. 腐食に伴い金属中に侵入した水素の解析

(1) 水溶液中のFe板の腐食に伴う水素侵入挙動の可視化

金属材料が腐食すると、材料に水素が侵入することがある。腐食に伴い材料に侵入する水素の総量は微量だが、水素侵入は局部的に生じるため、材料中の水素濃度が局部的に上昇して水素脆化が生じる場合がある。従って、腐食環境における水素侵入機構の解明は重要な研究対象となっている。Devanathan型セルを用いた水素透過電流測定試験は、腐食反応に伴う水素侵入をリアルタイムで計測できる数少ない手法の一つである⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。しかし、電極面内の水素の流束の平均値を計測しているため、侵入した水素の分布を解析できず、腐食環境における水素侵入経路の特定は難しい。一方で、ポリアニリンとNi層から構成されるハイドロジェノクロミックセンサーは、腐食に伴い材料中に侵入した微量水素の二次元分布を可視化できる⁽¹⁹⁾。図6の上段の白い四角の領域はFeが露出した10 mm四方の電極面であり、3 mass%のNaCl水溶液に浸漬されている。下段は水素検出側のポリアニリンの外観写真である。試験開始から2時間で腐食の進行に伴うさびが発生しているが、水素検出側では8時間経過後に色調変化が生じている。時間の経過とともにポリアニリンの色調変化は明瞭になっており、腐食の進行に伴

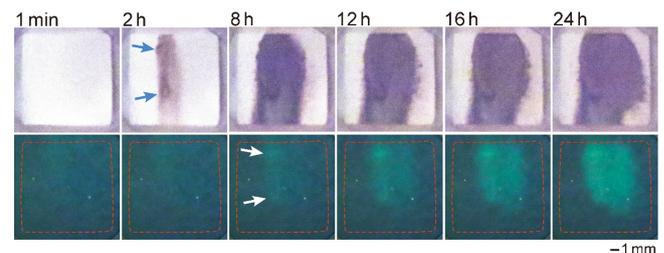


図6 水素可視化試験中の3 mass% NaCl水溶液に浸漬したFe板(上段)とFe板の反対側に成膜されたポリアニリン(下段)⁽¹⁹⁾。

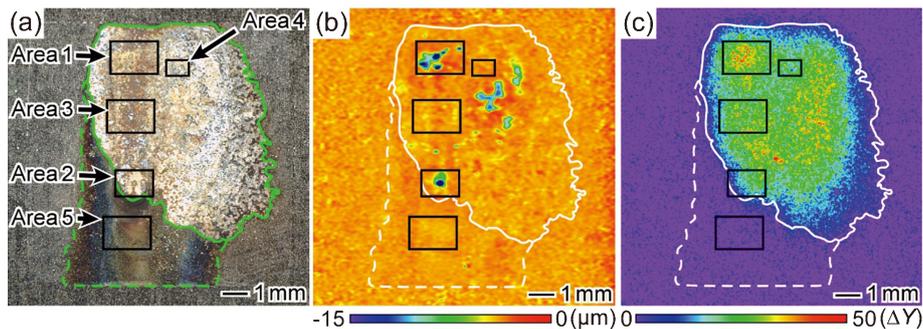


図7 図6の水素可視化試験後のFe板の(a)外観写真と(b)表面粗さ測定結果. (c)図6の24時間経過後のポリアニリンの ΔY の等高線図⁽¹⁹⁾.

い水素が継続的に侵入していることが示されている。24時間経過後の水素侵入側と水素検出側の写真を比較すると、さびが堆積した領域はポリアニリンが変色した領域よりも大きいことが分かる。図7(a)と図7(b)は、試験後のFe板の外観写真と表面粗さ測定結果である。緑色の実線で示された領域ではFe板が溶解し、金属光沢がある。さらに、図7(b)から溶解による表面の凹凸が形成されているのが分かる。一方で、緑色の点線で示された領域ではさびが堆積しているが、溶解による表面の凹凸はほとんどない。これは、緑色の点線で示された領域で腐食はほとんど進行せず、緑色の実線で示された領域の腐食に伴い発生したさびが拡散し、緑色の点線で示された領域に堆積したことを示している。図7(c)は、試験開始から24時間経過後のポリアニリンの ΔY の等高線図である。水素侵入はFe板が溶解した領域で進行しており、Fe板が溶解せずさびが堆積した領域では水素が検出されていないことが分かる。これらの結果から、Fe板が溶解した領域でpHと電位が低下し、プロトンの還元が生じることで、水素侵入が促進されると考えられている。

(2) 大気腐食環境における水素侵入挙動の可視化

自動車鋼板や橋梁などに利用される鉄鋼材料は、塩化物イオンを含む大気腐食環境に曝されることが多い。鉄鋼材料表面に塩化物イオンを含有する液滴が形成されると、液滴下で腐食が進行する。液滴の液性は水分の蒸発によって変化するため、金属表面の電気化学反応も時々刻々と変化する。従って、液滴下では水素侵入挙動も液性や材料の表面状態の変化に伴って複雑に変化すると考えられている^{(30)–(32)}。ポリアニリンとNi層から構成される hidroジェノクロミックセンサーをFe板の片面に作製し、Fe板の反対側にNaCl水溶液の液滴を滴下することで、液滴下の腐食に伴う水素侵入挙動をリアルタイムで可視化できる^{(18) (22)}。図8の上段と下段はそれぞれ3 mass%のNaCl水溶液を滴下したFe板とFe板の反対側に成膜された hidroジェノクロミックセンサーである。水素検出側に描かれている白い点線は、Fe板の反対側に滴下された液滴の位置を示している。液滴を滴下してから60分経過すると腐食が発生し、さびが生成しているが、ポリアニリンの色調は変化していない。時間の経過とと

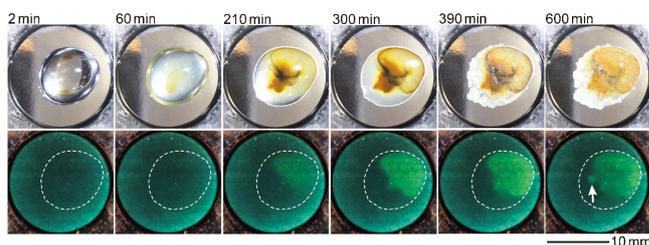


図8 水素可視化試験中の3 mass% NaCl水溶液の液滴を滴下したFe板(上段)とFe板の反対側に成膜されたポリアニリン(下段)⁽¹⁸⁾.

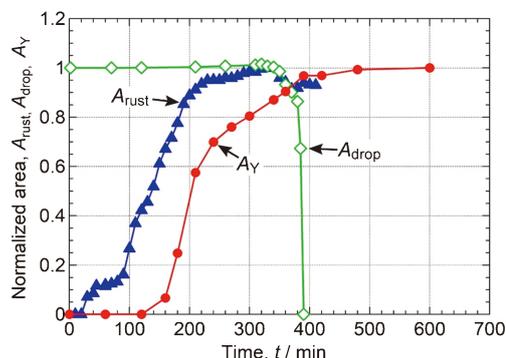


図9 図8の水素可視化試験中のさび発生域(A_{rust})とポリアニリンの色が変化した領域(A_Y)と液滴(A_{drop})の面積の経時変化⁽¹⁸⁾.

もにさびが成長すると、ポリアニリンの色も変化しはじめ、腐食が進行している領域で水素侵入が促進されているのが分かる。また、390分以降は蒸発により液滴が消失し、ポリアニリンの色調変化もほとんど起きていない。しかし、矢印で示した箇所では水素侵入が生じており、液滴が消失後も局所的に水素侵入が生じることが明らかにされている。

図9は、図8の水素可視化試験中のさび発生域(A_{rust})とポリアニリンの色が変化した領域(A_Y)と液滴(A_{drop})の面積の経時変化を示している。液滴を滴下してから30分程度でさびの面積は徐々に増加しはじめ、90分を経過すると急速に増加している。腐食初期過程において水素侵入はほとんど生じず、さび発生域の急激な拡大と共に促進されている。これ

は、腐食の進行に伴い溶解部における pH と電位が徐々に低下し、ある閾値を越えると水素侵入が促進され始めることを示唆している。室温における Fe 中の水素の拡散は非常に速く、試料である Fe 板(99.5%, 厚さ: 0.4 mm)に侵入した水素は 1 分以内にポリアニリンに到達するため、腐食の発生と水素の検出の間に生じたタイムラグは水素の拡散律速によるものではない。液滴が消失するときの成長は停止しているが、水素侵入域はわずかに拡大しており、液滴が消失後も水分を含むさび層下では局所的に腐食が進行し、水素侵入が生じることが示されている。

上述のように、ポリアニリンと Ni 層から構成されるハイドロジェノクロミックセンサーは、水溶液に自然浸漬した Fe 板や液滴を滴下した Fe 板へ侵入した微量水素の二次元分布をリアルタイムで可視化できる。また、腐食挙動と水素侵入挙動を同時に観察可能なため、時間と共に動的に変化する腐食反応と水素侵入の関係を詳細に解析できる。

4. 水素拡散挙動の金属組織依存性の解析

(1) 水素ビデオイメージングシステム

金属中の水素の拡散挙動は金属組織に依存することが知られている⁽³³⁾⁻⁽³⁶⁾。特に、粒界や結晶方位は水素の拡散やトラップに寄与すると考えられている。しかし、金属中の水素拡散挙動については未解明な点が多い。例えば、粒界が水素の拡散を阻害するトラップサイトとなるのか、あるいは優先拡散経路となるのかについては多くの議論がある⁽¹⁶⁾⁽³⁷⁾⁻⁽⁴⁰⁾。水素拡散挙動の金属組織依存性を解明するためには、材料中の金属組織の不均一性を網羅できるほど広い視野の水素分布をマイクロメートルスケールの高空間分解能で可視化する必要がある。ポリアニリンは水素と反応すると可視光域の色調が変化するため、光学顕微鏡を用いてポリアニリンの色調分布を観察することで、広い視野の水素分布を高空間分解能で

解析できる。図10は、水素拡散挙動の金属組織依存性を解析するために開発された水素ビデオイメージングシステム(HVIS)の模式図である⁽²⁰⁾。試料の片面を水溶液に浸漬し、陰極チャージを行うことで試料に水素を導入する。試料の反対側にはハイドロジェノクロミックセンサーとしてポリアニリン(図10中の PANI)が成膜されており、試料を透過した水素の流束分布をセンサーの色調分布から解析できる。このとき、倒立型の光学顕微鏡を用いてポリアニリンの色調変化を観察することで、ポリアニリンの色調分布を高空間分解能でリアルタイム解析できる。

(2) 純 Ni 箔の粒界を優先拡散する水素の可視化

上述の水素ビデオイメージングシステムを用いて、多結晶純 Ni 箔中の水素の拡散挙動の解析が行われている⁽²⁰⁾。硫酸酸性アニリン水溶液中で純 Ni 箔を定電圧分極すると、Ni 箔の金属組織に依存しない均一なポリアニリンが成膜される。片面にポリアニリンを成膜した純 Ni 箔と HVIS を用いて、Ni 箔中の水素拡散挙動を可視化した結果を図11に示す。図

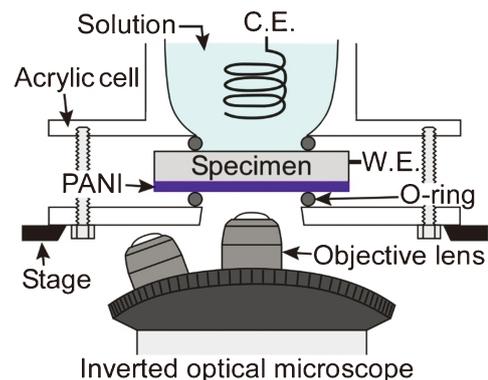


図10 水素ビデオイメージングシステムの模式図⁽²⁰⁾。

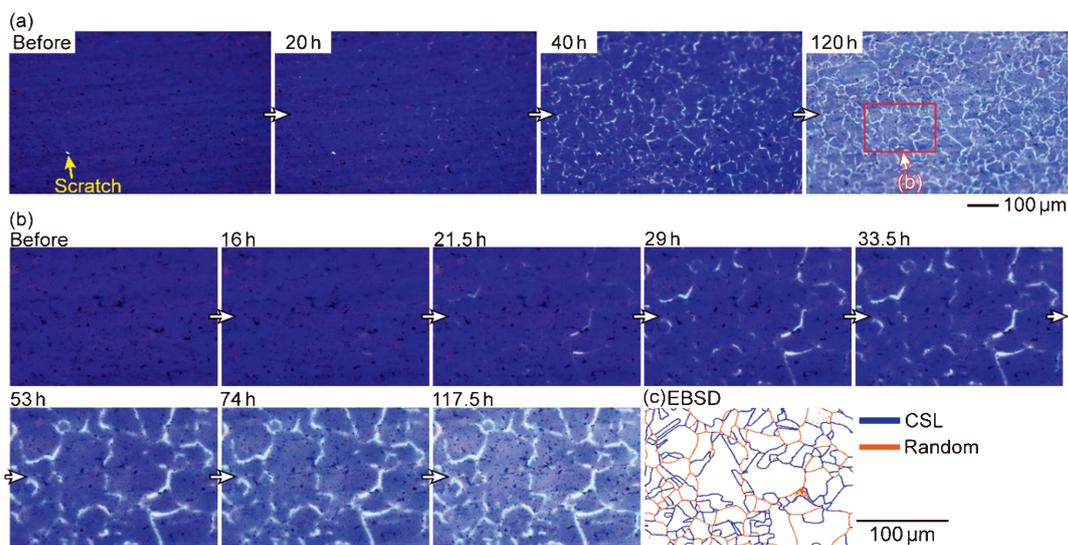


図11 (a)水素チャージ前とチャージ中のポリアニリンの光学顕微鏡写真。(b)(a)の赤い四角で示した領域の拡大図と(c)Ni 箔の粒界マップ⁽²⁰⁾。

11(a)は、水素チャージ前と水素チャージ中のポリアニリンの光学顕微鏡写真である。黄色の矢印で示した白い点は、複数の光学顕微鏡写真の位置を同期させるための目印であり、ポリアニリンの色調変化ではない。水素チャージ前のポリアニリンの色調は均一な紫色だが、20時間水素チャージするとポリアニリンの色調は局所的に白く変色している。これは、Ni 箔中には水素の流束分布が存在することを示している。

図11(a)の赤い四角で示した領域の拡大図を図11(b)に示す。ポリアニリンの色は水素チャージ開始から16時間で局所的に白く変色し、白色化した領域の数も時間の経過とともに増加している。図11(c)は、図11(b)と同じ観察視野のNi 箔の粒界マップである。図11(b)と図11(c)から、Ni 箔の粒界でポリアニリンの色調が変化しており、Ni 箔の粒界における水素の流束は粒内よりも大きいことが分かる。図11(c)において、青と橙の曲線はそれぞれ対応粒界($\Sigma 3$ - $\Sigma 19$)とランダム粒界を示している。白色化した領域とランダム粒界の位置関係が概ね対応しており、Niのランダム粒界が水素の優先拡散経路となることが明らかにされている。

図12(a)および図12(b)は、それぞれポリアニリンの光学顕微鏡写真と図11(c)で示したNi 箔の粒界マップである。図12(a)中のArea 1からArea 4は、それぞれ対応粒界、粒内、ランダム粒界を含む領域と観察視野全体に対応している。Area 1からArea 4における色調の経時変化を定量的に解析するために、各Area内の全ての画素のR, G, B値を抽出し、輝度の差分 ΔY を算出した結果を図12(c)に示す。ランダム粒界を含むArea 3の ΔY は16時間後に急激に増加し始

め、30時間以降は緩やかに増加した。粒内に対応するArea 2と $\Sigma 3$ 粒界を含むArea 1の ΔY の経時変化はほぼ同じであり、18時間経過後にArea 1とArea 2の ΔY は緩やかに増加している。これらの結果は、ランダム粒界の水素の流束は $\Sigma 3$ 粒界よりも大きく、粒内の水素の流束は $\Sigma 3$ 粒界の水素の流束とほぼ同じであることを示している。さらに、Area 4の ΔY はArea 1, Area 2とほぼ同じである。つまり、個々の金属組織における水素の流束を解析するためには、試料表面の水素の流束の平均値ではなく、局所領域の水素の流束を解析する必要があることを示唆している。

金属中には粒界以外にも結晶方位や介在物、転位などの金属組織の不均一性が存在する。従って、水素の流束に及ぼす粒界の影響を明確にするためには、統計的な解析を行う必要がある。ポリアニリンの ΔY は透過水素の積算値の対数に対応するため、 ΔY を解析することで各粒界における水素の流束を比較できる。そこで、各粒界の ΔY の値が60に達した時間を $t_{\Delta Y 60}$ とし、図11(b)の観察視野における長さ $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒界の $t_{\Delta Y 60}$ を図13に示す。最短の $t_{\Delta Y 60}$ を示しているのは、結晶方位差が $30^\circ \leq \theta < 40^\circ$ の粒界であり、これらの粒界において水素の流束が最大となることを示している。小角粒界($10^\circ \leq \theta < 15^\circ$)はランダム粒界の中で最も水素の流束が小さいが、 $\Sigma 3$ 粒界の水素の流束より大きい。よって、ランダム粒界の水素の流束は $\Sigma 3$ 粒界より大きいことが分かる。また、粒内の $t_{\Delta Y 60}$ は約90時間であるため、小角粒界($10^\circ \leq \theta < 15^\circ$)の水素の流束は粒内よりも大きいと考察される。以上の結果から、特定の対応粒界における対応格子点の密度(Σ 値)と結晶方位差(θ)が、粒界における水素の流束を支配する重要な因子であることが分かる。Zhouらは、第一原理計算と動的モンテカルロ法により、純Niの粒界が水素原子の優先拡散経路になることを報告している⁽³⁷⁾。さらに、Frank-Bilbyモデルに基づいてNiの粒界の水素拡散係数を計算し、水素拡散係数が結晶方位差に依存することを示唆している。Frank-Bilbyモデルによれば、粒界の固有欠陥密度(intrinsic net defect density)は $\theta < 36.87^\circ$ の範囲では θ の増加とともに単調増加し、 $36.87^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲では単調減少する⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。この傾向は、 $30^\circ \leq \theta < 40^\circ$ の範囲で最大となる

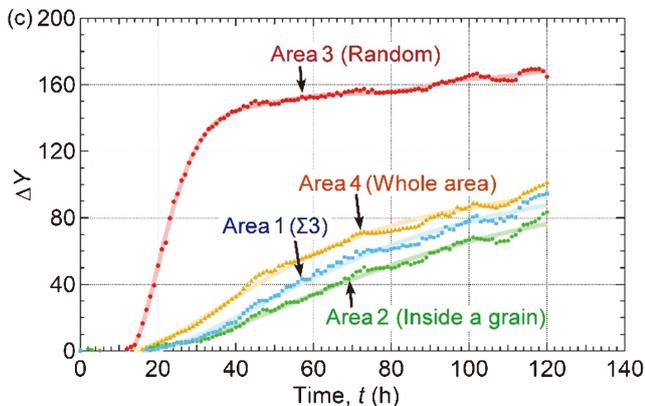
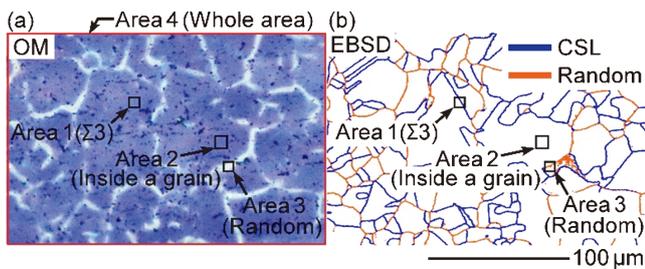


図12 (a)図11(a)に示したポリアニリンの光学顕微鏡写真、(b) (a)と同じ視野のNiの対応粒界とランダム粒界。(c) (a)の四角で示したArea 1からArea 4における ΔY の平均値の経時変化⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

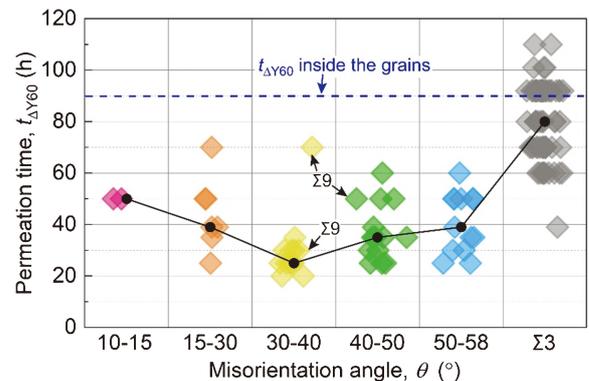


図13 図12(a)の観察視野内の長さ $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒界の水素透過時間の結晶方位差依存性⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

水素の流束の結晶方位差依存性とよく一致する。したがって、Ni 箔の粒界における水素の流束は、粒界の幾何学的構造によって変化すると考えられている。

(3) スーパー二相ステンレス鋼中の水素拡散挙動

スーパー二相ステンレス鋼はフェライト相とオーステナイト相から構成され、優れた強度と耐食性を有するため過酷な腐食環境で使用されることがある⁽⁴³⁾。しかし、スーパー二相ステンレス鋼に水素が侵入すると水素脆化が生じる場合がある⁽⁹⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。そのため、HVIS を用いてスーパー二相ステンレス鋼中の水素拡散挙動の金属組織依存性の解析が行われている⁽²¹⁾。図14(a)–(h)は、スーパー二相ステンレス鋼表面のNi 層の上に成膜したポリアニリンの光学顕微鏡写真である。試料の反対側から陰極チャージにより水素を導入することで、スーパー二相ステンレス鋼を透過した水素の流束分布を可視化している。時間の経過とともにポリアニリンの色調は局所的に変化しており、120時間経過後には観察視野の全体で輝度が上昇している。図14(i)は、光学顕微鏡写真と同じ観察視野のスーパー二相ステンレス鋼の各相の分布を示している。図14(d)と図14(i)を比較すると、フェライト相中の水素の流束はオーステナイト相中よりも大きいことが分かる。水素拡散係数は面心立方格子中よりも体心立方格子中で大きくなる傾向があり⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾、スーパー二相ステンレス鋼中においても各相の水素の流束の違いは結晶構造に起因していると考えられている。

水素の拡散挙動をより詳細に解析するために、図14の光学顕微鏡写真の一部の領域を拡大した写真を図15に示す。黄色の点線はフェライト相とオーステナイト相の境界(相界面)を示しており、写真の中央部はオーステナイト相に対応している。試験開始から30時間経過後は、フェライト相からの

み水素が透過しているが、時間の経過とともにオーステナイト相からも水素が検出されている。図16は、図15中に示されている線 AB 上の ΔY のラインプロファイルである。試験開始から26時間まではフェライト相からのみ水素が検出されているが、30時間経過すると相界面近傍のオーステナイト相からも水素が検出されている。さらに、フェライト相における水素の流束は相界面に近づくにつれて小さくなっていることから、フェライト相からオーステナイト相へ水素が拡散すると考えられている。これらの結果は、スーパー二相ステンレス鋼中の水素流束には相依存性があり、優先拡散経路であるフェライト相中の水素がオーステナイト相へ拡散することで、水素のマイクロ分布が生じることを示している。また、オーステナイト相中の水素はほとんどがフェライト相から拡散した水素であるため、オーステナイト相中の水素の分布は相界面からの距離に依存する。図17は、試験開始から

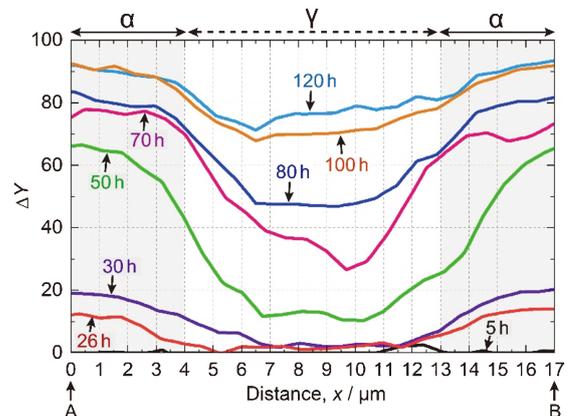


図16 図15中の線 AB における ΔY のラインプロファイル⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

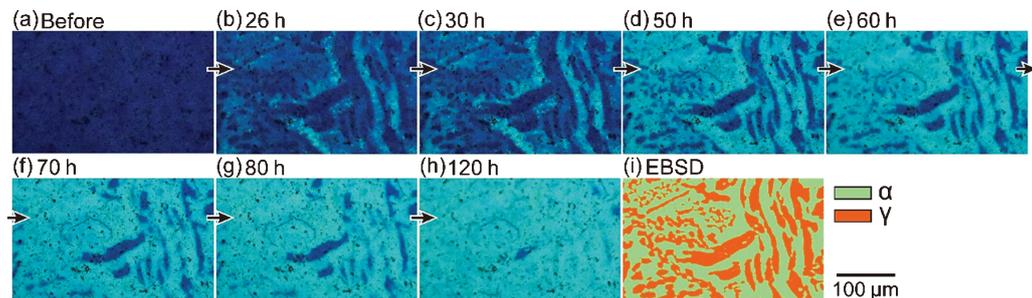


図14 (a) 水素チャージ前と (b)–(h) 水素チャージ中のポリアニリンの光学顕微鏡写真と (i) スーパー二相ステンレス鋼の相マップ⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

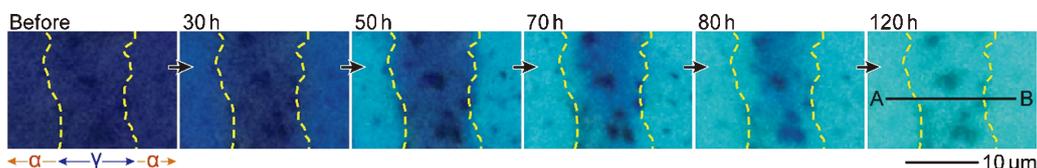


図15 図14で示した光学顕微鏡写真の拡大図⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

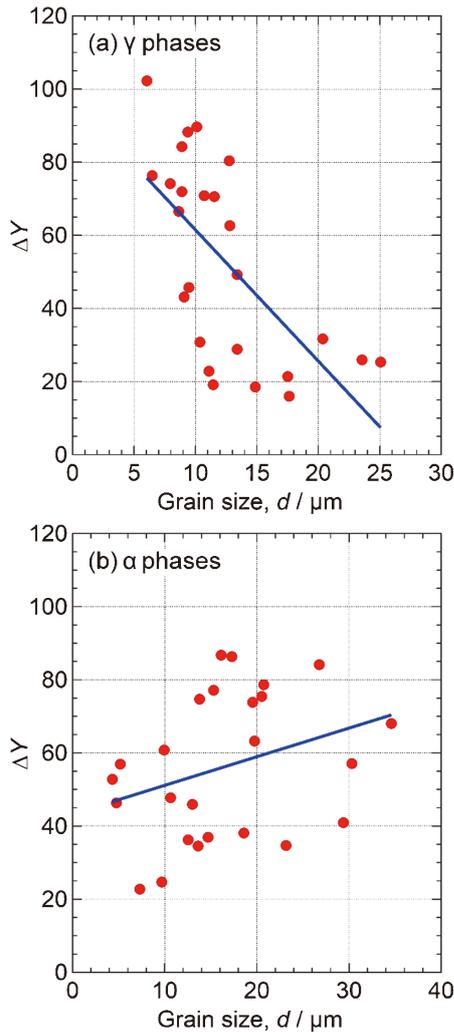


図17 (a)80時間水素チャージ後のオーステナイト相の ΔY と(b)30時間水素チャージ後のフェライト相の ΔY と各相の粒径の関係⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

80時間経過後の、オーステナイト相とフェライト相の中心における ΔY と相界面からの距離の関係を示している。オーステナイト相が小さいほど、オーステナイト相の中心部と相界面の距離が近くなるため、水素の流束は大きくなる。対照的に、フェライト相の場合は、相が大きく相界面から遠くなるほど水素の流束が大きくなることが明らかにされている。

従来技術では実用合金中の水素拡散挙動の金属組織依存性を詳細に解析することは困難であったが、HVISの開発により高空間分解能かつ高時間分解能で水素の拡散を観察可能となった。HVISの時間分解能は観察視野の大きさに依存しないため、サブミリメートルスケールの観察視野でも動画として撮影できる。図18は、サブミリメートルスケールの水素分布を解析可能な従来の水素検出技術とHVISの時間分解能と空間分解能を比較した図である。HVISは、従来の水素可視化技術にとってトレードオフの関係にあった高空間分解能と高時間分解能を同時に実現している。

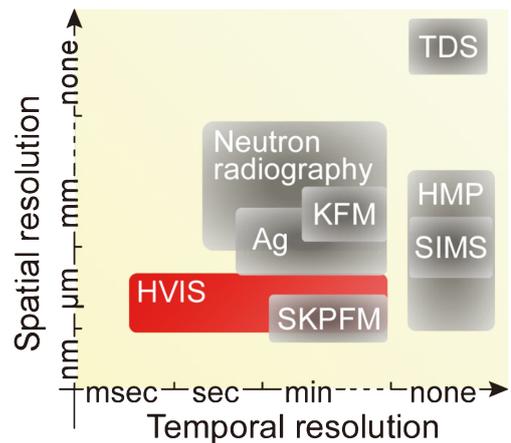


図18 サブミリメートル以上の観察視野の水素可視化に使用される従来手法とHVISの空間分解能と時間分解能⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

5. おわりに

金属材料への水素侵入や材料中の水素拡散挙動は、水素脆化機構の解明や水素侵入防止技術の開発において重要な情報である。本稿では、新しく開発されたポリアニリンを用いた金属中の水素拡散挙動の可視化技術とその応用例について概観した。これまで、材料への水素侵入経路は実験的に解明することが難しく、水素侵入機構も十分に理解されていなかった。ハイドロジェノクロミックセンサーにより腐食現象と水素侵入挙動の同時観察が可能となり、水素侵入において重要な環境因子や材料因子を解析できるようになった。実用環境における水素侵入機構を解明することで、インヒビターの添加や表面処理など、腐食科学的アプローチで効率的に水素侵入を抑制する技術の開発も可能となる。また、金属材料中の水素拡散挙動の金属組織依存性は長年に渡り議論されてきたにも拘らず、依然として不明瞭な点が多い。本稿で紹介したように、HVISは広い視野の水素拡散挙動を高空間分解能かつ高時間分解能で可視化するため、水素拡散に及ぼす材料因子の影響を網羅的に解析できる。これまで計算科学による研究が主流となっていた、粒界における水素の拡散挙動についても実験的な検証が可能となり、水素拡散に及ぼす粒界偏析元素の影響などを考慮した実用的な水素拡散現象のメカニズム解明に期待がかかる。将来的には、水素拡散と個々の金属組織の関係を明らかにし、優れた耐水素脆性を有する合金設計指針の確立に貢献することが期待される。

文 献

- (1) J. Ovejero-García: J. Mater. Sci., **20** (1985), 2623-2629.
- (2) K. Ichitani, S. Kuramoto and M. Kanno: Corros. Sci., **45** (2003), 1227-1241.
- (3) K. Ichitani and M. Kanno: Sci. Technol. Adv. Mater., **4**(2003), 545-551.
- (4) Z. Tarzimgohadam, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, A. Bashir,

L. Yedra, S. Eswara, D. Ponge and D. Raabe: *Acta Mater.*, **109** (2016), 69–81.

(5) M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe and K. Tsuzaki: *Mater. Sci. Technol.*, **33** (2017), 1481–1496.

(6) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue: *Metall. Mater. Trans. A*, **33** (2002), 2659–2665.

(7) E. Akiyama and S. Matsuoka: *Mater. Trans.*, **56** (2015), 793–797.

(8) T. Nagashima, M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, C. C. Tasan, E. Akiyama, D. Raabe and K. Tsuzaki: *Mater. Corros.*, **68** (2017), 306–310.

(9) C. Örmek, P. Reccagni, U. Kivisäkk, E. Bettini, D. L. Engelberg and J. Pan: *Int. J. Hydrog. Energy*, **43** (2018), 12543–12555.

(10) M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, E. Akiyama, K. Tsuzaki and D. Raabe: *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015), C638–C647.

(11) S. Evers, C. Senöz and M. Rohwerder: *Electrochim. Acta*, **110** (2013), 534–538.

(12) H. Katayama, T. Katsumura, T. Akashi and Y. Tsutsumi: *ISIJ Int.*, **61** (2021), 1215–1221.

(13) A. Nazarov, F. Vucko and D. Thierry: *Electrochim. Acta*, **216** (2016), 130–139.

(14) R. F. Schaller and J. R. Scully: *Electrochem. Commun.*, **63** (2016), 5–9.

(15) R. F. Schaller and J. R. Scully: *Electrochem. Commun.*, **40** (2014), 42–44.

(16) Z. Ma, X. Xiong and Y. Su: *Mater. Lett.*, **303** (2021), 130528.

(17) H. Kakinuma, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama and E. Akiyama: *Adv. Mater. Interf.*, **9** (2022), 2101984.

(18) H. Kakinuma, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, S. Hiromoto and E. Akiyama: *Int. J. Hydrog. Energy*, **47** (2022), 38468–38476.

(19) H. Kakinuma, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, S. Hiromoto and E. Akiyama: *Corros. Sci.*, **206** (2022), 110534.

(20) H. Kakinuma, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama and E. Akiyama: *Acta Mater.*, **263** (2024), 119536.

(21) H. Kakinuma, S. Ajito, M. Koyama and E. Akiyama: *Int. J. Hydrog. Energy*, **59** (2024), 866–873.

(22) H. Kakinuma, S. Hiromoto, T. Hojo, S. Ajito, M. Koyama and E. Akiyama: *Corros. Sci.*, **232** (2024), 112043.

(23) W. S. Huang and A. G. MacDiarmid: *Polymer*, **34** (1993), 1833–1845.

(24) J. A. Osaheni, S. A. Jenekhe, H. Vanherzeele, J. S. Meth, Y. Sun and A. G. MacDiarmid: *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 2830–2836.

(25) G. E. Asturias and A. G. MacDiarmid: *Synth. Met.*, **29** (1989), 157–162.

(26) A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein: *Synth. Met.*, **29** (1989), 141–150.

(27) H.-C. Lee: *Color Imaging Science*, Cambridge University Press, Cambridge, (2005).

(28) T. Omura, T. Kudo and S. Fujimoto: *Mater. Trans.*, **47** (2006), 2956–2962.

(29) M. Kawamori and F. Yuse: *Corros. Sci.*, **219** (2023), 111212.

(30) S. Ajito, E. Tada, A. Ooi and A. Nishikata: *ISIJ Int.*, **59** (2019), 1659–1666.

(31) S. Ajito, E. Tada, A. Ooi and A. Nishikata: *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2019), C243–C249.

(32) T. Tsuru, Y. Huang, M. R. Ali and A. Nishikata: *Corros. Sci.*, **47** (2005), 2431–2440.

(33) C. Hempel, M. Mandel, C. Schröder, C. Quitzke, C. Schimpf, M. Wendler, O. Volkova and L. Krüger: *Int. J. Hydrog. Energy*, **48** (2023), 4906–4920.

(34) A. J. Haq, K. Muzaka, D. P. Dunne, A. Calka and E. V. Perelo-

ma: *Int. J. Hydrog. Energy*, **38** (2013), 2544–2556.

(35) T. Das, R. Chakrabarty, J. Song and S. Yue: *Int. J. Hydrog. Energy*, **47** (2022), 1343–1357.

(36) H. Iwaoka, M. Arita and Z. Horita: *Acta Mater.*, **107** (2016), 168–177.

(37) X. Zhou, N. Mousseau and J. Song: *Phys. Rev. Lett.*, **122** (2019), 215501.

(38) T. Tsuru and R. M. Latanision: *Scr. Metall.*, **16** (1982), 575–578.

(39) A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall and X. Feaugas: *Acta Mater.*, **60** (2012), 6814–6828.

(40) A. M. Brass and A. Chanfreau: *Acta Mater.*, **44** (1996), 3823–3831.

(41) R. Dingreville and S. Berbenni: *Acta Mater.*, **104** (2016), 237–249.

(42) P. R. M. Van Beers, V. G. Kouznetsova, M. G. D. Geers, M. A. Tschopp and D. L. McDowell: *Acta Mater.*, **82** (2015), 513–529.

(43) S. Amatsuka, M. Nishimoto, I. Muto, M. Kawamori, Y. Takara and Y. Sugawara: *npj Mater. Degrad.*, **7**, 15 (2023), 1–10.

(44) X. Z. Liang, G.-H. Zhao, M. F. Dodge, T. L. Lee, H. B. Dong and P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo: *Materialia*, **9** (2020), 100524.

(45) A. Świerczyńska, D. Fydrych, M. Landowski, G. Rogalski and J. Labanowski: *Constr. Build. Mater.*, **238** (2020), 117697.

(46) K. Hirata, S. Iikubo, M. Koyama, K. Tsuzaki and H. Ohtani: *Metall. Mater. Trans. A*, **49** (2018), 5015–5022.

(47) Y. He, Y. Li, C. Chen and H. Yu: *Int. J. Hydrog. Energy*, **42** (2017), 27438–27445.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

柿沼 洋

2021年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 2021年4月–2023年3月 東北大学金属材料研究所博士研究員
 2023年4月–現職(東北大学金属材料研究所助教)
 専門分野：腐食防食，電気化学，水素脆化
 ◎金属材料の腐食現象の解析，防食技術の開発や金属中の水素可視化技術の開発に従事。マイクロ電気化学計測やハイドロジェノクロミックセンサーを用いた電気化学現象の解析を中心に活動。
 E-mail: hiroshi.kakinuma.a1@tohoku.ac.jp

味戸沙耶

2019年3月 東京工業大学物質理工学院博士課程修了
 2019年4月–2021年1月 東北大学金属材料研究所博士研究員
 2021年2月–現職(東北大学金属材料研究所・助教)
 専門分野：腐食防食，電気化学，水素脆化

小山元道

2012年3月 筑波大学大学院数理物質科学研究科博士課程修了
 2013年12月–2019年3月 九州大学大学院工学研究院 助教
 2019年3月–現職(東北大学金属材料研究所・准教授)
 専門分野：材料強度学

秋山英二

1991年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程修了
 2001年4月–2016年3月 物質・材料研究機構
 2016年4月–現職(東北大学金属材料研究所・教授)
 専門分野：腐食科学，水素脆化

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



柿沼 洋

味戸沙耶

小山元道

秋山英二