

イリジウム錯体を用いた金属中の 水素拡散挙動の分布解析

味 戸 沙 耶*

1. はじめに

昨秋、第34回日本金属学会奨励賞を頂戴しましたこと、大変うれしく存じます。このような名誉ある賞を受賞できたのは、これまでご指導ご鞭撻賜りました先生方のおかげです。心より感謝申し上げます。また、受賞に際し、本誌へ寄稿の機会をいただきました。このような貴重な機会をくださいました関係者各位に感謝申し上げます。本稿では、奨励賞の受賞テーマでもある金属材料中の水素拡散に関する研究について紹介させていただきます。

2. 金属材料の水素脆化

水素は、使用しても二酸化炭素を排出せず、環境負荷の低いエネルギーである。カーボンニュートラル実現に向けて、水素エネルギーの利用の拡大が期待されている。水素エネルギーの利用には、水素の製造や輸送、保管など水素を取り扱うインフラストラクチャーの整備が必要である。金属材料は、水素社会を支える構造材料としての利用が期待されている。しかし、金属材料が水素環境や腐食環境で使用されると水素脆化が問題となることがある。水素脆化とは、応力を負荷された金属材料に環境から水素原子が取り込まれることによって、材料の力学特性が劣化する現象である。安全に水素エネルギーを利用するため、金属材料の水素脆化機構の解明や、水素の影響を受けにくい金属材料の開発が希求されている。

水素脆化は、金属材料中のある特定の位置(粒界や析出物/母相界面、応力集中部など)で発生することが知られている。すなわち、水素は材料中に局在化している可能性がある。

り、水素の濃度や拡散挙動の分布解析が重要である。しかし、水素は最も小さい元素であるため、汎用的な元素分析装置の多くは、水素を検出できない。これまで金属中の水素の分布観察のための技術開発が精力的に行われてきた⁽¹⁾。例えば、水素マイクロプリント法⁽²⁾⁽³⁾、銀デコレーション法⁽⁴⁾⁽⁵⁾、二次イオン質量分析法⁽⁶⁾⁽⁷⁾、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡⁽⁸⁾⁽⁹⁾などはナノメートルからマイクロメートルスケールの高い空間分解能を有し、金属組織に対応した水素分布を可視化できる。一方、室温で容易に拡散する水素を広い観察視野でリアルタイムに観察できる手法は限られており、新しい水素可視化法の開発が求められていた。

広い観察視野をリアルタイムで観察する手法として光学的手法が挙げられる。しかし、光学的手法で現象を観察するためには色調変化が必要である。つまり、水素により色調が変化する現象が存在すれば、それを利用して広い観察視野の水素分布をリアルタイムで観察できる。著者が所属する研究グループでは、水素と試薬との呈色反応を利用した水素可視化技術の開発に取り組んでいる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。本稿では、イリジウム錯体を用いた金属中の水素可視化の原理やその応用例について紹介する。

3. イリジウム錯体による金属を透過した水素の可視化の原理

水素の指示薬として、有機分子の脱水素化反応の触媒として開発されたアクア(2,2'-ビピリジン-6,6'-ジオナト)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)(以下、イリジウム錯体)⁽¹²⁾を用いた。このイリジウム錯体は、水素ガスと容易に反応しヒドリド化することで、その色調が黄色から橙色に変化するという特徴がある(式(1))。

* 東北大学金属材料研究所; 助教(〒980-8557 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Distribution Analysis of Hydrogen Diffusion in Metals Using Ir Complex; Saya Ajito(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *hydrogen embrittlement, hydrogen diffusion, hydrogen visualization, Ir complex, iron, steel, nickel*
2025年2月3日受理[doi:10.2320/materia.64.390]

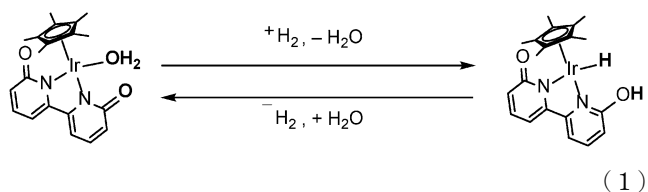


図1は、イリジウム錯体を用いた金属中の水素可視化試験の模式図である。陰極チャージ法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を用いて金属材料に水素を導入した。導入された水素原子は、濃度勾配に従って他方の試料表面へ拡散し、水素ガスとして放出される。この水素ガスとイリジウム錯体が反応するとイリジウム錯体がヒドリド化されてその色調が変化する⁽¹⁰⁾。イリジウム錯体の色調変化の分布をデジタルカメラ等の光学機器を用いて観察することで、金属中の水素分布を経時的に観察できる。

前述の水素可視化法を用いて、鉄板中に拡散する水素を解析した。試料には厚さ0.25 mmの鉄板(99.5 wt%)を用いた。試料の片面にパラジウムめっきを施した。このパラジウム層は鉄板を透過した水素原子のガス化を促進する触媒として機能する。パラジウム層上にメタノールに溶かしたイリジウム錯体溶液を塗布し、乾燥させることでイリジウム錯体を成膜した。以降、試料のパラジウムとイリジウム錯体が成膜された表面を水素検出面、試料の鉄が露出した表面を水素導入面と呼ぶ。試料は、水素導入面が水溶液に触れるように水素可視化セルに固定した。水溶液には、3 g/L チオシアン酸アンモニウムを含む3 wt%塩化ナトリウム水溶液を用いた。陰極チャージ法を用いて鉄板に水素を導入した。水素導入面の右側半分を塗料で被覆し、水素導入面の左側半分に水素を導入した(図1(a))。したがって、水素検出面の右側半分が、水素が導入された領域に相当する(図1(b))。

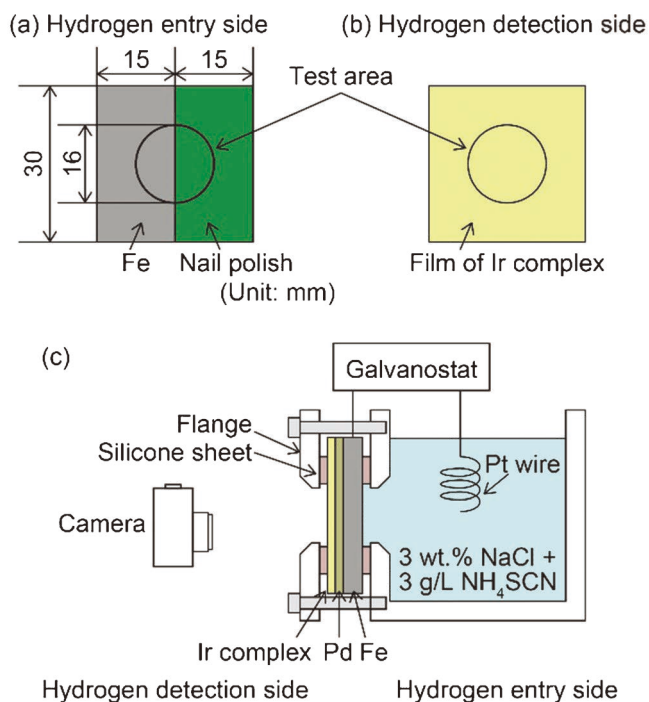


図1 試験片の(a)水素導入側と(b)水素検出側の模式図と、(c)水素可視化試験の模式図⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

図2は、水素導入前および水素導入中のイリジウム錯体を塗布した鉄板表面(水素検出面)である。水素導入開始から1時間経過すると、水素が導入された領域(右側)のイリジウム錯体の色調が暗くなった。その後、時間の経過とともに水素が導入された領域の色調変化は大きくなった。一方、水素が導入されていない領域(左側)のイリジウム錯体の色調はほとんど変化しなかった。すなわち、鉄板を透過した水素とイリジウム錯体が反応してイリジウム錯体の色調が変化することで、鉄板を透過した水素の分布が可視化することができた。

水素は濃度勾配を主な駆動力として拡散するため、鉄板の板厚方向だけでなく面内方向へも拡散すると考えられる。本研究ではすでに板厚方向の拡散挙動を解析しており、さらに面内方向の拡散挙動を明らかにするため、イリジウム錯体の色調変化を用いて解析した。図3の挿入画像の各画素の

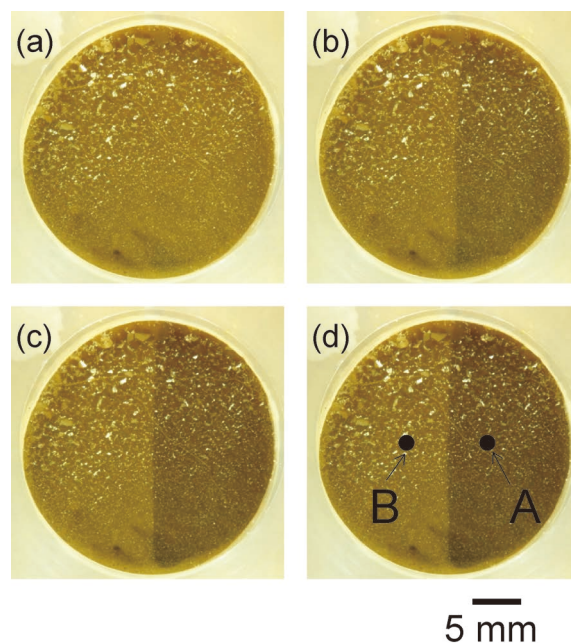


図2 水素導入前および水素導入中の鉄板に成膜されたイリジウム錯体⁽¹⁰⁾。水素導入時間：(a)0時間、(b)1時間、(c)10時間、(d)20時間。(オンラインカラー)

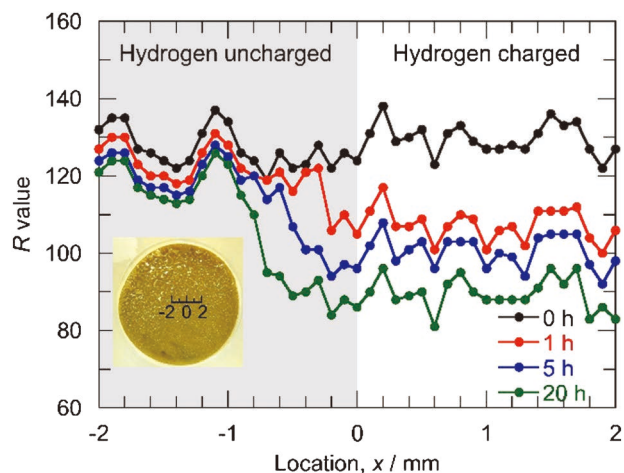


図3 挿入画像中の黒線におけるR値のラインプロファイル⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

RGB(R: red, G: green, B: blue)値を抽出した．図3は挿入画像の黒線上におけるRのラインプロファイルである．x軸の原点は水素を導入した領域と導入していない領域の境界に対応している．水素を導入した領域では，Rが時間とともに減少した．また，1時間経過すると，水素を導入していない領域のRは，水素を導入した領域に近い箇所から減少した．時間の経過とともに，Rが減少した領域は広がった．これは水素を導入した領域から水素を導入していない領域へと水素が拡散したことを示している．このように，イリジウム錯体を用いた水素可視化法を用いて，金属材料中の水素透過量の分布をサブミリスケールで可視化できた．

4. 張出し成形を施した鋼板中の水素拡散挙動解析

自動車用金属材料の多くは様々な部品形状にプレス成形して用いられる．金属材料にはプレス成形にともない残留応力や塑性変形が生じる．金属材料内の水素の拡散挙動は，残留応力勾配や塑性ひずみの影響を受けるので，金属材料内部の水素は局在化する．その結果，プレス成形された金属材料は，残留応力や塑性ひずみと，局在化した水素との相互作用で水素脆化割れが生じる可能性がある⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾．しかし，従来の水素検出方法では，プレス成型された試験片のように大きな凹凸を有する金属材料の水素分布を解析することは難しい．一方，イリジウム錯体を用いた水素可視化法は，試験片表面に成膜されたイリジウム錯体をデジタルカメラで観察するので，凹凸のある試料の水素拡散挙動の解析にも適用できる．

イリジウム錯体を用いて球頭パンチにより張出し加工されたクロムモリブデン鋼の水素拡散挙動を解析した⁽¹⁷⁾．イリジウム錯体は張出し成形鋼板の凸側に成膜され，凹み側から水素が導入された．図4は，水素導入前および水素導入中の張出し成形鋼板に成膜されたイリジウム錯体である．図中に示した点Aは，張出し成形鋼板の頂点である．試験開始から3時間で水素導入にともなうイリジウム錯体の色調が変化した．画像の各画素のRGB値を抽出し，HSV色空間(H: hue, S: saturation chroma, V: brightness value)へ変換した．各時間における明度Vを明度の初期値 V_0 で除した明度比 V/V_0 を用いて色調変化を解析した．図5は，図4に示した点AからDにおける明度比の経時変化である．試験片へ水素を導入するとイリジウム錯体の明度比が低下した．明度比の低下が始まるまでの時間は，張出し成形鋼板の頂点から遠いほど短かった．

イリジウム錯体の色調変化を詳細に検討するために，明度比の経時変化曲線の変曲点を求め，変曲点における接線と $V/V_0=1$ との交点を求めた．本稿ではこの交点を水素透過時間 t_b とし，その分布を図6に示した．ただし，グラフの原点は張出し試験片の頂点と対応する．原点から半径約5 mmの領域の水素透過時間は長く，6 mmから12 mmの領域の水素透過時間は短かった．有限要素法解析を用いて張出し加工で生じる静水圧応力と相当塑性ひずみの分布を解析した(図7)．張出し加工にともない試験片には複雑に静水圧応

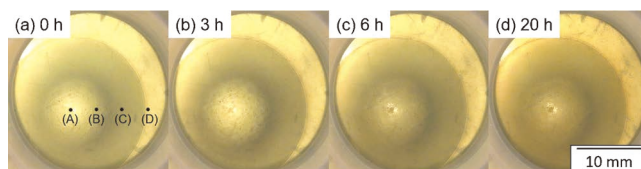


図4 水素導入前および水素導入中の張出し成形鋼板上のイリジウム錯体⁽¹⁷⁾．

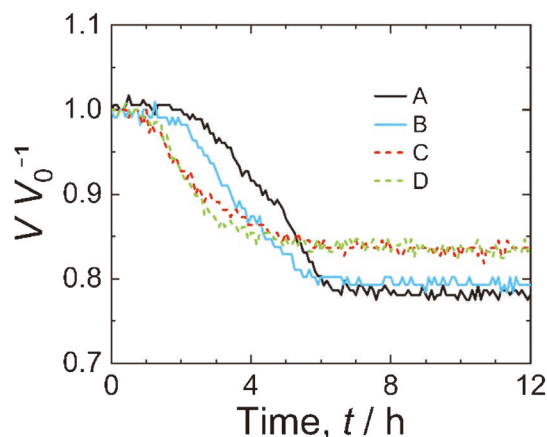


図5 図4の点Aから点Dにおける明度比の経時変化⁽¹⁷⁾．

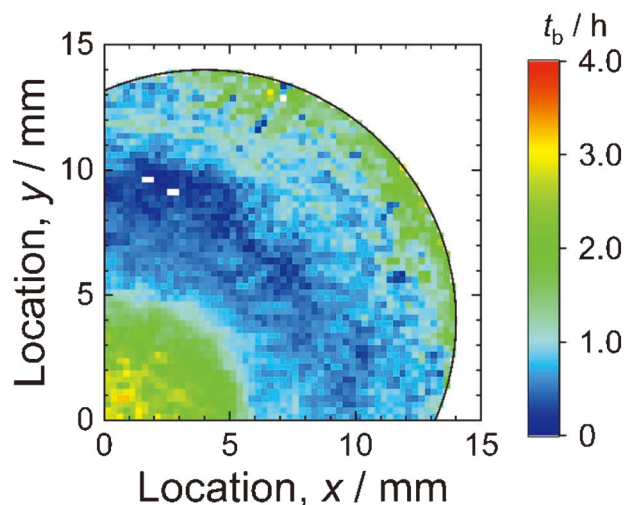


図6 張出し成形鋼板の水素透過時間 t_b の分布⁽¹⁷⁾．

力と相当塑性ひずみが生じていることがわかる．水素の拡散方向である凹み側表面から凸側表面への静水圧応力勾配を計算すると，0から5 mmの領域では頂点付近で最大であり，頂点から離れるにつれて減少することがわかった．相当塑性ひずみは，頂点から約2 mm離れた付近の凸側で最も大きかった．張出し試験片の板厚方向の水素拡散挙動と相当塑性ひずみとの関係を検討するために，板厚方向の平均相当塑性ひずみを求めた(図7(c))．平均相当塑性ひずみは頂点部から約3 mmで概ね一定であるが，3 mmより離れると減少した．

水素透過時間の分布(図6)と静水圧応力勾配および平均相当塑性ひずみの分布(図7)を比較し，鋼中の水素拡散挙動に

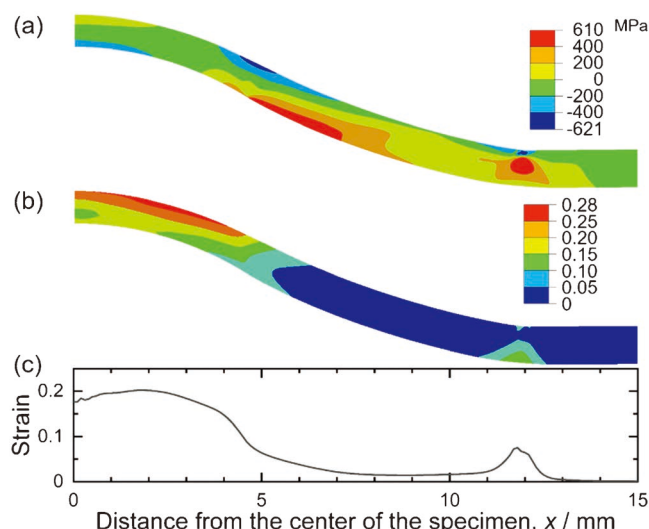


図7 FEMを用いて解析した張出し成形鋼板の(a) 静水圧応力と(b) 相当塑性ひずみのコンター図。(c) 平均相当塑性ひずみの分布⁽¹⁷⁾。

及ぼす張出し加工の影響を検討した。板厚方向の平均相当塑性ひずみの増加にともない、水素透過時間は長くなった。この結果は、塑性変形によって導入される転位などの格子欠陥が水素トラップサイトとして働くことで、鋼中の水素拡散係数が低下するという従来研究の結果と一致する⁽¹⁸⁾。一方、静水圧応力勾配は、水素拡散の駆動力となり水素の拡散を促進する⁽¹⁹⁾。張出し試験片の頂点から3 mmの付近に導入された塑性ひずみは概ね一定である。一方、静水圧応力勾配は、頂点付近で最大であり、頂点からの距離が大きくなるにつれて大きく減少した。しかし、頂点から3 mmまでの水素透過時間の変化は小さかった。したがって、塑性ひずみと比較すると、静水圧応力勾配による水素透過時間の変化は小さいことがわかった。

上述のように、イリジウム錯体を用いた水素可視化法は、凹凸のある金属材料の水素拡散挙動の二次元分布を可視化できる。さらに、有限要素法やX線回折法などの応力やひずみの解析と組み合わせることで、水素拡散挙動へ与える変形の影響を詳細に解析できる。

5. 金属微視組織に対応した水素拡散挙動の解析

金属組織は、力学特性や耐食性に加えて水素拡散挙動や水素脆化特性に影響を与える^{(20)–(25)}。材料内部に侵入した水素原子は、特定の金属組織に偏析し、水素と金属組織との相互作用によって破壊が誘起される。そのため、金属材料の水素脆化機構を解明するためには、金属組織に依存したマイクロメートルスケールの高い空間分解能と不均一な金属組織を網羅的に観察できる広い観察視野で水素分布を解析する必要がある。イリジウム錯体は水素と反応するとその色調が変化するので、イリジウム錯体の色調分布を光学顕微鏡を用いて観察することで、広い観察視野と高い空間分解能を兼ね備えた水素分布解析が可能となる。

図1(c)に示した水素可視化試験において、デジタルカメ

ラの代わりに光学顕微鏡を用いて、多結晶純ニッケル箔の水素拡散挙動を解析した⁽²⁶⁾。図8は、ニッケル箔に成膜したイリジウム錯体膜の水素導入前および水素導入中の光学顕微鏡写真である。イリジウム錯体中の黒い直線は、膜の割れである。水素を導入して40時間経過するとイリジウム錯体の一部が黄色から橙色に変化した。これは、ニッケル箔中では水素が不均一に拡散していることを示している。

イリジウム錯体の色調変化の詳細を検討するために、撮影した光学顕微鏡写真の画像解析を行った。物体の明るさの定量に用いられる輝度 Y を用いてイリジウム錯体の色調変化を定量化した⁽²⁷⁾。ただし、輝度の変化量 ΔY は、時間 t における輝度 Y_t と水素導入前の輝度 Y_0 との差の絶対値である。図9(a)は水素導入中のイリジウム錯体の ΔY 分布である。水素導入後40時間経過すると、 ΔY は局所的に大きくなった。 ΔY が大きくなった領域は線状であった。図9(b)に図9(a)と同一視野のニッケルの粒界分布を示す。図9(a)と(b)から、ニッケル箔の粒界における水素の流速は粒内よりも大きいことがわかる。

図10は、(a)水素導入114時間後のイリジウム錯体の ΔY の分布と(b) (a)に対応するニッケル箔の粒界分布である。図中の線分ABにおける ΔY のラインプロファイルから、 $\Sigma 3$ の対応粒界とランダム粒界($> \Sigma 19, 57^\circ$)および粒界近傍における ΔY の経時変化を詳細に検討する(図10(c))。水素導入から20時間経過後の ΔY は、場所によらずほぼ一定であった。水素導入から40時間経過後の ΔY は、ランダム粒界近傍でピークが見られた。ランダム粒界近傍における ΔY のピークは、時間の経過とともに大きくなった。一方、 $\Sigma 3$ の対応粒界では、 ΔY のピークは見られなかった。すなわち、 $\Sigma 3$ の対応粒界と粒内では、水素流速に有意な差がないことがわかった。

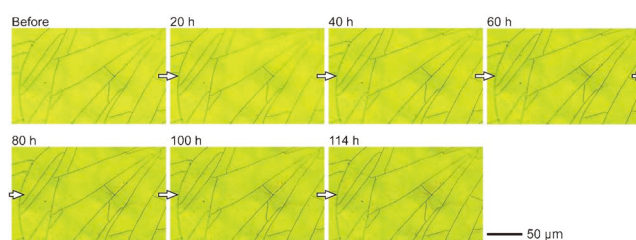


図8 水素導入前および水素導入中の、ニッケル箔に成膜されたイリジウム錯体の光学顕微鏡写真⁽²⁶⁾。

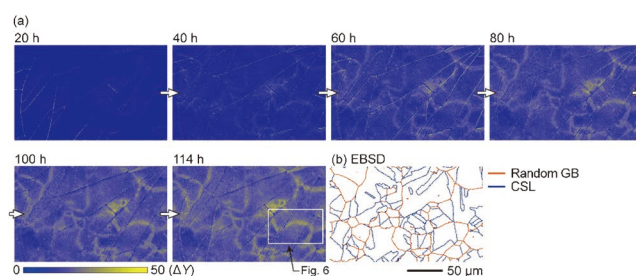


図9 (a) 水素導入中のイリジウム錯体の ΔY の分布と(b) (a)と同一視野のニッケル箔の粒界分布⁽²⁶⁾。

— Random GB
— CSL

20 μm

このように、イリジウム錯体を用いた水素可視化法を適用し、金属組織に依存した水素拡散挙動の分布をマイクロメートルスケールの高い空間分解能と広い観察視野で可視化することができた。

本稿では、イリジウム錯体を用いた金属中の水素可視化法とその適用例について紹介した。イリジウム錯体を用いた水素可視化法は、簡便に広い視野の水素分布をリアルタイムで観察できる。今後、水素脆化の理解に寄与し、水素エネルギーの利用拡大に資する技術として展開することが期待される。

共同で実施したものです。また、JSPS 科研費 JP22K14497, JP18H05514, JP19H05053 の助成を受けて実施しました。ここに深く感謝の意を表します。

- (1) M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe and K. Tsuzaki: *Mater. Sci. Tech.*, **33**(2017), 1481–1496.
- (2) J. Ovejero-García: *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 2623–2629.
- (3) K. Ichitani and M. Kanno: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **4**(2003), 545–551.
- (4) Z. Tarzimoghadam, 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, D. Yamasaki, T. Nagashima, C. C. Tasan and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **129**(2017), 48–51.
- (6) T. Tsuru and R. M. Latanision: *Scr. Metall.*, **16**(1982), 575–578.
- (7) H. Fukushima and H. K. Birnbaum: *Acta Metall.*, **32**(1984), 851–859.
- (8) C. Senöz, S. Evers, M. Stratmann and M. Rohwerder: *Electrochem. Commun.*, **13**(2011), 1542–1545.
- (9) S. Evers, C. Senöz and M. Rohwerder: *Electrochimica Acta.*, **110**(2013), 534–538.
- (10) S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, K. Fujita and E. Akiyama: *Int. J. Hydrogen Energy.*, **45**(2020), 25580–25586.
- (11) H. Kakinuma, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama and E. Akiyama: *Adv. Mater. Interfaces.*, **9**(2022), 2101984.
- (12) R. Kawahara, K. Fujita and R. Yamaguchi: *Angewandte Chemie International Edition.*, **51**(2012), 12790–12794.
- (13) S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama and E. Akiyama: *ISIJ Int.*, **61**(2021), 1209–1214.
- (14) S. Ajito, Y. Kasasawa, H. Kakinuma, M. Koyama and E. Akiyama: *Corros. Sci.*, **249**(2025), 112843.
- (15) H. Nishimura, T. Hojo, S. Ajito, Y. Shibayama, M. Koyama, H. Saitoh, A. Shiro, R. Yasuda, T. Shobu and E. Akiyama: *ISIJ Int.*, **61**(2021), 1170–1178.
- (16) R. S. Varanasi, M. Koyama, Y. Shibayama, S. Chiba, S. Ajito, T. Hojo and E. Akiyama: *Metall. Mater. Trans. A.*, **54**(2023), 2989–2997.
- (17) H. Nishimura, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, K. Fujita, Y. Shibayama, H. Kakinuma and E. Akiyama: *ISIJ Int.*, **64**(2024), 637–644.
- (18) R. A. Oriani: *Acta Metall.*, **18**(1970), 147–157.
- (19) M. Wang, E. Akiyama and K. Tsuzaki: *Corro. Sci.*, **48**(2006), 2189–2202.
- (20) S. Ajito, K. Tojima, H. Kakinuma, K. Ikeda, Y. Zhang, T. Hojo, G. Miyamoto, M. Koyama, T. Furuhashi and E. Akiyama: *Acta Mater.*, **283**(2025), 120577.
- (21) M. Koyama, H. Wang, V. K. Verma, K. Tsuzaki and E. Akiyama: *Metall. Mater. Trans. A.*, **51**(2020), 5612–5616.
- (22) N. Kobayashi, M. Koyama, K. Koybayashi, T. Hojo and E. Akiyama: *Mater. Trans.*, **63**(2022), 247–256.
- (23) H. Kakinuma, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama and E. Akiyama: *Acta Mater.*, **263**(2024), 119536.
- (24) H. Kakinuma, S. Ajito, M. Koyama and E. Akiyama: *Int. J. Hydrogen Energy.*, **59**(2024), 866–873.
- (25) H. Kakinuma, M. Koyama, R. S. Varanasi, S. Ajito and E. Akiyama: *Mater. Res. Lett.*, (2025).
- (26) S. Ajito, H. Kakinuma, M. Koyama and E. Akiyama: *Mater. Trans.*, **65**(2024), 1436–1441.
- (27) H.-C. Lee: *Introduction to Color Imaging Science*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2005), 61.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 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 東北大学金属材料研究所 学術研究員
 2021年2月- 現職
 専門分野：腐食科学，電気化学
 ◎金属材料への水素侵入や水素拡散，水素脆化に関する研究や金属材料の腐食に関する研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★