鋼中水素のモニタリングへの電気化学的水素透過法の適用

椿野 晴繁*, 西村 六郎**

* 姫路工業大学 工学部 材料工学科

** 大阪府立大学 工学部 機能材料工学科

Application of Electrochemical Hydrogen Permeation Technique to Monitoring of Hydrogen in Steels

Harushige Tsubakino* and Rokurou Nishimura**

* Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology

** Department of Intelligent Materials, College of Engineering, Osaka Prefectural University

There are several degradation phenomena when hydrogen enters into steels, i.e., hydrogen induced cracking, hydrogen embrittlement and hydrogen attack, which are occurred depending on the strength of steel and temperature of environment. The hydrogen monitoring methods proposed by Prof. Yamakawa using an electrochemical hydrogen permeation technique to predict the degradation of steel and actual monitoring results are reported here.

Key words : monitoring, hydrogen, degradation, steel, electrochemical permeation technique.

1. 鋼中水素の挙動

近年、鋼の高強度化達成のため、結晶粒の微細化処理技術が国家プロジェクトとして取り上げられ、その新検討が進んできている¹⁾。しかし、鋼の強度が増加する程、鋼の水素脆化感受性はますます大きくなることがよく知られている。

水素による鋼の劣化現象は、劣化が起こる環境温度や鋼の強度によって図1のように分類されている。すなわち、室温近傍では、(a) 降伏強さ(σ_y) < 500 MPa の場合は、水素誘起割れ (HIC)²⁾ または水素ブリスター (HB) と呼ばれ、(b) σ_y > 500 MPa の場合は、脆性破断を引き起こす水素脆性 (HE)³⁾、遅れ破壊または応力腐食割れ (SCC) などと呼ばれる劣化現象が起こる。また (c) 623 K (350°C) 以上の高温では、水素と鋼中の炭素とが反応してメタンバブルを生成し、同時に脱炭現象も進行して鋼の劣化が起こる。これを水素侵食⁴⁾ (HA) と呼んでいる。

これら鋼の劣化現象は、鋼中に侵入する水素量、鋼中の水素の拡散挙動、さらに鋼に働く応力などと密接に関連して生じることが知られている。鋼中水素の拡散挙動は、鋼中の格子欠陥と水素との相互作用である水素のトラップ現象に関係するため、鋼中水素の拡散係数の測定例は数多くある⁵⁾。それらをまとめて示すと図2のようになる。高温では拡散係数 (D) のばらつきは少ないようであるが、室温近傍での値は10桁以上にもまたがっている。このような大きく異なる D の報告は他に例を見ないであろう。これは、 D の測定が困難な上に、鋼の種類、強度、組織、さらにトラップとなる欠陥の種類と密度などに大きく依存することによると考えられる。

鋼中のトラップの種類やそれと水素との相互作用については、過去多くの研究者によって検討されている^{6),7)}。Johnson ら⁸⁾ は、鋼中水素の見かけの拡散係数 (D_{eff}) は、トラップサイトと水素との相互作用でよく近似でき、次式で表されたとした。

$$D_{\text{eff}} = D_0 \{1 + \exp(E_0/kT)\}^{-1} \quad (1)$$

ここで、 D_0 : トラップの無い場合の拡散係数、 E_0 : 水素とトラップサイトとの結合エネルギー、 k : ボルツマン定数、 T : 温度である。すなわち、トラップのない場合の D は図2の上限値にほぼ対応するのである。

最近、鋼中の水素を可視化する研究⁹⁾が、SIMS、トリチウムオートラジオグラフィ、マイクロプリント法などでかなり進んできたようである。さらに昇温脱離測定法で種々のトラップサイトと水素との結合エネルギーの評価やトラップ水素量の検討¹⁰⁾も行われてきており鋼中水素の局在状態やトラップ現象などがかなり判明してきたし、脆化には拡散性水素が重要であることなどが明らかになってきた¹¹⁾。しかし、鋼の脆化現象には数多くの因子が絡むため、まだ、水素脆化抑制の解決には至っていない。

山川らは、水素による劣化挙動を侵入水素の臨界濃度に関係する現象と見なし、その侵入水素量を電気化学的方法でモニタリングする劣化予知法を検討した。ここでは、山川らの室温および高温でのモニタリング法とそれらモニターの結果についてまとめる。

2. 鋼の水素脆化と臨界水素濃度の関係

2.1 室温の場合

強度の異なる高強度鋼 ($\sigma_y \geq 1500$ MPa) のき裂進展の下限界応力拡大係数 (K_{ISCC}) と鋼中水素濃度 (C_0) の関係を図3^{3),12)}に示す。 K_{ISCC} は、鋼の強度にあまり関係なく、むしろ、 C_0 の増加とともに大きく減少することが示される。 K_{ISCC} と C_0 の関係は、強度が約1300 MPa を境にして異なるとする実験結果が報告されてい

* 〒671-2201 姫路市書写 2167 (2167, Shosha, Himeji, 671-2201 Japan)

** 〒599-8231 堺市学園町 1-1 (1-1, Gakuen-cho, Sakai, 599-8231 Japan)

図1 水素による鋼の劣化現象

(a) 水素誘起割れ ($\sigma_y < 500$ MPa, 室温), (b) 水素脆性 ($\sigma_y > 500$ MPa, 室温), (c) 水素侵食 (温度 > 623 K) 図2 鋼中水素の拡散係数⁵⁾ 図3 種々の高強度鋼の K_{ISCC} と水素濃度の関係³⁾

る³⁾が、現在のところその理由は判明していない。しかし、 K_{ISCC} は C_0 に密接な関係式で表されること、すなわち、鋼の水素脆化は鋼中水素濃度に関係していることを意味する。

鋼の強度と水素濃度および割れ発生を図4¹³⁾に示す。これより、強度500 MPaの鋼においては約10 ppmの水素濃度で割れ発生の危険性があり、さらに強度が1000 MPaに上昇するとその臨界値は0.1 ppmにも減少し、高強度鋼になると極めて少量の水素量で水素脆性の危険性があることを示している。現段階では水素脆性を抑制する方法はまだ確立していないため、水素侵入の危険性のある環境下では鋼の強度を下げて、耐水素脆性感受性の許容範囲を広げる手段がとられている。

2.2 高温の場合

水素侵食は、例えば石油精製プラントなどの高温・高圧水素ガス環境下で起こりやすい。プラントの材料選定には、過去の事故例、使用実績およびプラント内の挿入試験などに基づいて作成されたNelson線図¹⁴⁾(図5)が参照されている。この線図は、プラントの操作温度と操作水素分圧における各種鋼の使用限界をまとめたものである。種々の温度における臨界水素分圧から鋼中の水素含有量に評価しなおしたのが図6¹⁵⁾である。その際、次式のSievertの法則を用いた。

$$C_0 = ap^{1/2} \exp(-\Delta H/RT) \quad (2)$$

ここで、 p : 水素分圧、 ΔH : 水素固溶に伴うエンタルピー変化、 R : 気体定数、 T : 温度、 a : 比例定数である。文献値の a と ΔH を用いて評価した水素侵食を引き起こす臨界水素濃度は、炭素鋼で約0.6 ppm、合金鋼では2.4~4.3 ppmであることが示され、CrやMoの添加で臨界水素濃度が増大した。これは、Cr-Mo鋼が耐水素侵食性に優れているという広く知られていること

図4 鋼の水素濃度、強度と割れの関係¹²⁾ 図6 Nelson 図から評価した水素濃度と温度の関係¹⁵⁾

○, ●: Geller and Sun, □, ■: Armbruster, △: Gonzalez, ▲: Sakai et al.

によく対応している。

3. 電気化学的方法による水素量の測定方法

3.1 室温の場合

電気化学的水素透過法の原理を図7に示す。カソード分極によって鋼板の一面から水素を供給する。そして、他方の面を、鋼中を透過してきた水素をイオン化する ($H \rightarrow H^+ + e^-$) に十分なアノード電位に保持すると、アノード電位面での水素イオン化電流は、鋼中の水素透過速度に対応することになる。供給水素量を急激に増・減すると、アノード面で非定常状態の透過電流の経時変化曲線が得られ、その曲線と Fick の第2法則からあらかじめ計算した理論曲線との比較から、鋼中の水素の拡散係数 D を精度高く求めることができる。定常状態での水素透過電流 (J_∞) は次式で表される:

$$C_0 = kJ_\infty L / (FDS) \quad (3)$$

ここで、 C_0 : 鋼表面から侵入する水素量, L : 鋼の厚さ, F : ファラデー定数, S : 面積, k : 鋼の密度に係る定数である。

図5 Nelson 図¹⁴⁾

あらかじめ求めておいた D と J_∞ の値から, (3)式を用いて C_0 , すなわち侵入側表面の水素濃度を得ることができる。

この方法は、簡便な上、高精度且つ連続的に C_0 を測定できる利点がある。ただし、水素検出面での鋼の溶解を抑制し、水素イオン化反応を鋼中水素透過速度より非常に速く進行させる必要がある。この点が、電気化学的

図7 電気化学的透過法の原理と定常状態での水素濃度

表1 種々の水素測定方法での検出感度¹⁸⁾

方 法	検出感度 (ppm)
質量分析計	0.00002
ローレンス・ゲージ	0.001
電気化学的方法 (Ni-めっき)	0.01
電気化学的方法 (Pd-めっき)	0.1
体積変化 (シリコンオイル)	0.1
圧力変化 (ピラニーゲージ)	1
圧力変化	5

方法で検討しておく肝要な点である。過去、水素イオン化反応の複雑さについて多くの研究がなされてきた¹⁶⁾。

山川らはアノード面に Ni めっきを施すことによってそれを解決した^{17)~22)}。その結果、表 1¹⁸⁾ に示すように、水素検出感度が従来の Pd めっきの場合より格段に向上し、水素脆性をモニターするに十分な精度が得られることが判明した。さらに、水素脆性などは長期間を経てから起こる現象であるため、この電気化学的方法による水素検出法の感度を、長期間にわたって確認しておく必要がある。

3.2 高温の場合

一般に、水素侵食の実験は高温・高圧水素ガスを扱うため、安全対策などで大がかりな装置を要する。山川らは、高温 (～400℃) での電気化学的方法の確立をめざし、電解質に溶融塩を用いて、初めて電気化学的方法による高温での水素透過実験に成功した^{23)~25)}。その装置の概略を図 8 に示す。電解質には溶融苛性ソーダ、標準電極には MgO 安定化ジルコニアの空気電極 (Air/O²⁻ (ZrO₂)) を用い、水素検出面には溶融苛性ソーダに耐えるように金めっきを施した。図 8 の装置を用いて、カソードおよびアノード分極曲線をまず求め、最適水素検出電位を評価した。得られた分極曲線を図 9 に示す。長期の水素透過実験を行えるように、カソード側に水蒸気を吹き込み酸素または過酸化イオンの還元反応を抑制し、水素検出感度を高めるためアノード側の電解質をアルゴンガスで脱気した。その結果、水素検出感度は 0.1 ppm 以下になった。このようにして得られた水素透過曲線は、理論曲線によく一致した。従って、この水素検出方法を用いて高温で操業されるプラント材料中への侵入水素量をモニターすれば、図 6 に示した水素侵食の予知が可能になる。

次いで、図 8 の高温水素透過装置で鋼中の水素の拡散係数を求めた。さらに、実プラントでの水素モニターを可能にするための溶融塩に耐える、強固な水素検出セルの開発を行った。その開発セル (図 10) を用いて、2.25Cr-1Mo 鋼中の透過水素量を実験室的に測定した例²⁶⁾ を図 11 に示す。水素圧 0.101 MPa の時の本透過電流値とあらかじめ決定した D を用いて計算した C_0 は 0.30 ppm となり、それは (2) および (3) 式から予想される C_0 (0.19～0.33 ppm) に近い値であった。さらに、水素侵入側の水素ガスをアルゴンガスに置換した後 (図中 A →

図8 高温での電気化学的透過の実験装置の概略

(A)：水素進入側，(B)：水素検出側，①：鋼，②：ステンレス鋼，③：アルミナるつぼ，④黒鉛棒，⑤ステンレス鋼管，⑥：Ni 線，⑦，⑧：熱電対，⑨：ステンレス鋼線，⑩：安定ジルコニア，⑪：炉

B) の電流値 (残余電流値) から、本セルを用いた水素検出感度は 0.08 ppm であることもわかった。

図9 溶融 NaOH 中の分極曲線 (673 K)²⁴⁾

図10 実モニター用セルを用いての室内透過実験の概略
(A): 水素進入側 (999.999 % H_2), (B): 水素検出側 (溶融 NaOH), ①: 鋼, ②: 熱電対, ③: セル固定板, ④: モニターセル, ⑤: Au O-リング, ⑥: 炉

図11 水素透過電流の経時変化
A: 水素ガスからアルゴンガスへ置換, B: アルゴンガスから水素ガスへ置換, 水素ガス圧: 0.101 MPa

4. モニタリング結果

4.1 ラインパイプの水素誘起割れモニター

油井管中への侵入水素量のモニタリングとして電気化学的水素透過法を適用するために, まず室内実験で様々な温度での D を評価した. パイプ形状であるため Fick の第2法則の解は, ベッセル関数を解いて得た. 次に, 油井管の上, 横, 下部のどの位置においてもモニターできる水素検出セルおよびガスを混入しない電解液

図12 油井管の水素モニタリングシステム²⁷⁾
(a) 液注入システムの写真, (b) モニタリングセルの装置着, (c) 油井管へのセルのセット
①: ポンプの装置, ②: 固定ベルト, ③: ゴム板, ④: 油井管, ⑤: セル

(酢酸干渉液) 注入装置を開発した(図12)²⁷⁾. それらを用いてモニターした結果を図13に示す. 透過電流値とあらかじめ求めておいた D から計算した侵入水素濃度 C_0 も一緒に示した. なお, D は温度によって大きく異なるため, 温度計測も行った. モニタリング12日目以後(期間II), 侵入水素量を増加させるため, 電解液にチオ尿素 (7 kg/m^3) を添加した. その後のチオ尿素の添加 (0.4 kg/m^3) 時を矢印で示す. 予想したように, チオ尿素のその添加で C_0 は急激に増加した. J_{∞} は温度変動に伴い変化したので, バンド幅で示したが,

図13 油井管中の水素濃度のモニタリング
(a) 長期間測定, (b) 28日後の C_0 の詳細
(I): CH_3COOH 干渉溶液の注入, (II): Na_2S (7 kg/m^3) の添加, 矢印は Na_2S (0.4 kg/m^3) の追加添加, (III): 電解液の排出

C_0 は温度の変動に関わらずほぼ同じ値であった。約82日目、パイプ内の電解液を排出すると C_0 は急激に減少することが明確に示され、本モニタリング装置での高精度測定が確認された。このモニタリング・システムがその後、日本鉄鋼協会で採用され、英国ガス公社で実験油井管での侵入水素量のモニタリングに使用された。

4.2 き裂面からの侵入水素量のモニタリング

図4に示したように、ノッチの形状に依存して割れ発生の限界水素濃度が異なることが示された。鋭いき裂や孔食中の水溶液のpHは、鋼の腐食反応で著しく低下することが知られている。図4の結果はそれに関係すると考えられる。そこで、 $\text{pH}=4$ の溶液に浸した高強度鋼のCT型試験片のき裂進展過程において、き裂表面からの透過水素量をモニターしてみた。図14に示すように、透過電流値は約 $60 \mu\text{A}$ にも達した。この値は、 $\text{pH}=1$ の液に浸した際の透過水素量 (約 $20 \mu\text{A}$) の約3倍であった。従って、き裂内の液は $\text{pH}<1$ に酸性化していることを本測定法によっても確認できた²⁸⁾。

4.3 石油精製実プラントの水素侵食のモニター

減圧軽油接触水流脱硫プラントに配管したバイパス管 ($2.25\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼) について透過水素量の連続モニターを試みた²⁹⁾。そのプラントのフローチャートを図15に示す。バイパス管には本管の約0.3%のプロセス流体が流れ、そのプロセス流体の特徴をまとめると表2にな

図14 CT試験片の水素透過電流 (J) とき裂長さ (L) の変化

図15 減圧軽油接触水流脱硫装置のフローチャート
(A): 反応塔, (B): 熱交換器

表2 プロセス流体の特徴

温度	664-666K
総圧力	5.7-5.8MPa
水素分圧	約 4.4MPa
流速	5-6m ³ /s (1.5m/s)

る。そのモニターの概略図およびそのモニター実施の写真をそれぞれ、図16および17に示す。モニターは約1か月間行った。そのモニターの水素透過電流値の経時変化を図18に、ガスクロ測定の結果と一緒に示す。透過電流の経緯の詳細は、別論文²⁹⁾に譲るが、世界で初めて、水素侵食の予知のため、電気化学的方法で実プラントでの水素透過電流の計測を行ったことになる。

その後、山川らは電解質を、苛性ソーダよりもっと安全なプロトン導体の固体電解質に変えて、水素透過のモニターを試みていた³⁰⁾。その途上で山川先生は亡くなった。誠に残念である。

5. おわりに

山川宏二先生の水素モニタリングのアイディアおよびその実践をたどってみた。室温での水素誘起割れ、水素脆性、及び高温での水素侵食予知のための透過水素の検出モニターは、水素による割れ発生を抑制できない現在なお、特に注目に値する。早くから、モニタリングに視点を置かれていた先生の卓越したアイディアと行動力と

図17 バイパス管へのセルの装着を示す写真

図16 モニタリングシステムの概略図

(1) バイパス管へのセルの装着, (b) モニタリングシステム

指導力に改めて敬意を表したい。この小文を、先生の霊前に捧げて先生のご冥福をお祈りする。

参考文献

- 1) 牧 正志：ふえらむ, 3, 781 (1998).
- 2) 椿野晴繁, 水野哲哉, 山川宏二：材料, 36, 1343 (1987).
- 3) 金 光培, 三俣秀幸, 椿野晴繁, 山川宏二：材料, 35, 495 (1985).
- 4) 椿野晴繁, 山川宏二：鉄と鋼, 71, 972 (1985).
- 5) K. Kiuchi and R. B. McLellan：Acta Metall., 31, 961 (1983).
- 6) R. A. Oriani：Acta Metall., 18, 147 (1970).
- 7) J. P. Hirth：Metall. Trans. A, 11 A, 861 (1980).
- 8) H. H. Johnson and R. W. Lin：“Hydrogen Effects in Metals”, Ed. By I. M. Bernstein and A. W. Thompson, p.3, TMS-AIME (1981).
- 9) 例えば, 最近の水素の検出法と水素脆化防止法, 日本金属学会 (1999).
- 10) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明, 鉄と鋼, 79, 227 (1993).
- 11) 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会, 高強度鋼の遅れ破壊研究会 (1997).
- 12) 米澤俊一, 山川宏二, 吉沢四郎：材料, 32, 1125 (1983).
- 13) 村田朋美：「鉄鋼材料の環境強度とその評価」, 第78, 79回西山記念講座, p.231, 日本鉄鋼協会 (1981).
- 14) API Publication 941, Fourth ed. (1990).
- 15) 椿野晴繁, 山川宏二 (H. Tsubakino and K. Yamaka-

図18 バイパス管における水素透過電流のモニター

- wa)：防食技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 33, 159 (1984).
- 16) A. M. Brass and J. C-Lacoste：“Hydrogen Transport and Cracking in Metals”, Ed By A. Turnbull, The Inst. Mater., p.142 (1995).
- 17) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二 (S. Yoshizawa, T. Tsuruta)：防食技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)] 24, 511, 651 (1975).
- 18) 吉沢四郎, 山川宏二 (S. Yoshizawa and K. Yamakawa)：ibid., 24, 365 (1975).
- 19) 齊藤明夫, 徳広祐之輔, 吉沢四郎, 山川宏二 (A. Saito, Y. Tokuhiko, S. Yoshizawa and K. Yamakawa)：ibid., 26, 503 (1977), 29, 385 (1980).
- 20) 米澤俊一, 山川宏二, 吉沢四郎 (S. Yonezawa, K. Yamakawa and S. Yoshizawa)：ibid., 31, 343, 526 (1982).
- 21) 山川宏二, 渡邊祐治, 吉沢四郎 (K. Yamakawa, Y. Watanabe and S. Yoshizawa)：ibid., 30, 836 (1981).
- 22) 椿野晴繁, 水野哲哉, 山川宏二：材料, 36, 1343 (1987).
- 23) H. Tsubakino, A. Ando and K. Yamakawa：Scripta Metall., 18, 1121 (1984).
- 24) H. Tsubakino, A. Ando, T. Masuda and K. Yamakawa：Trans. ISIJ, 25, 999 (1985).
- 25) 椿野晴繁, 安藤敦司, 増田 尚, 山川宏二：鉄と鋼, 72, 85 (1986).
- 26) H. Tsubakino, K. Fukumoto and K. Yamakawa：Trans. ISIJ, 28, 143 (1988).
- 27) 椿野晴繁, 水野哲哉, 山川宏二, 鉄と鋼, 71, 972 (1985).
- 28) 山川宏二, 椿野晴繁, 三俣秀幸, 金 光培：鉄と鋼, 74, 741 (1988).
- 29) 椿野晴繁, 福本和之, 山川宏二 (H. Tsubakino, K. Fukumoto and K. Yamakawa)：材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 45, 540 (1996).
- 30) R. Nishimura, K. Toba and K. Yamakawa：Corros. Sci., 38, 611 (1996).

(2000年1月31日受理)