鉄鋼材料の透過水素検出への表面電位測定の実用

片山 英樹^{a,*}

^a物質・材料研究機構 材料信頼性評価ユニット(〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

Application of Surface Potential Measurement to Detection of Permeated Hydrogen through Steel Materials

Hideki KATAYAMA^{a,*}

^aMaterials Reliability Unit, National Institute for Materials Science(1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047)

Keywords : Steel Material, Hydrogen Charging, Hydrogen Permeation, Surface Potential

1. 緒 言

輸送機器や社会基盤分野において、省エネルギーおよび安全性の観点から、さらなる高強度の鉄鋼材料が求められている。しかしながら、高強度鋼板は水素脆化感受性が高いことが知られており、四面を海に囲まれた我が国では腐食によって発生した水素による水素脆化が報告されている。したがって、高強度鋼板のさらなる利用拡大のためには、腐食反応によって発生する水素の侵入や透過の挙動を把握することが非常に重要である。鋼材中を透過した水素の検出や透過水素量の検出については、これまでに昇温脱離法¹⁾や Devanathan 型セル²⁾を用いた電気化学的手法によりいくつかの報告がなされているが、これらの手法では侵入・透過水素に対してトータル量の情報は定量的に評価できるものの、侵入(あるいは透過)した水素の分布を得ることは困難である。一方、透過水素の分布については、水素マイクロプリント法³⁾や銀デコレーション法⁴⁾などによる可視化の報告例があるが、これらの手法では、経時的な変化を追跡することが難しい。

本研究では、表面の状態を電位として非接触で検出することができる表面電位測定に着目し、鉄鋼材料を透過した水素について経時的な可視化の可能性について検討した。

2. 方 法

試料には、両面を SiC の耐水研磨紙で 800 番まで湿式研磨した 50×50×0.7mm の軟鋼板を用いた。水素侵入面側はエタノール脱脂後、直径約 5×10⁻³ m の円形状に 3 箇所、炭素鋼が露出するようにゴム系マスキング材により被覆した。被覆後の試料の外観図を図 1 に示す。なお、水素検出面となる試料の裏面は炭素鋼が完全に露出している。図 2 に表面電位測定システムを示す。表面電位測定部はアクリル製容器に収められており、中の環境を制御できるようになっている。また、図中の銅板は試料の導通を確保するために使用し、試料と銅板はカーボンテープにより導通を確保した。試料は 3 箇

Fig. 1 Appearance drawing of sample surface used for hydrogen charging.

Fig. 2 Schematic diagram of surface potential measurement system.

所の炭素鋼露出部がほぼ中央になるように、水素侵入面を上向きにして設置し、表面電位測定プローブは炭素鋼露出部のすぐ裏面になるようにセットした。測定プローブはXYステージにセットされており、裏面の表面電位分布を測定することができる。

アクリル容器内を窒素ガスで 86.4 ks 以上パージした後、上部のアクリルセル内において 0.1M NaOH 溶液中で定電流カソード分極 (20 A/m², 300 s) を行い、炭素鋼板への水素侵入を加速した。一般に、水素侵入の加速のためには NaCl 溶液⁵⁾や H₂SO₄ 溶液⁶⁾などが用いられるが、本研究では水素侵入面での腐食など、定電流カソード分極による水素侵入以外の影響を除くため、NaOH 溶液を用いた^{7),8)}。カソード分極

* E-mail : KATAYAMA.Hideki@nims.go.jp

停止後、銅板の電位を基準(0 V)として、待機時間を1 s、ステップ距離を 10^{-3} mで表面電位分布測定を行った。

3. 結果および考察

水素侵入面で300 s、定電流カソード分極を行った結果、炭素鋼が露出した3箇所のみで水素発生が確認され、水素の侵入が炭素鋼露出部のみで生じることが推察された。カソード分極停止後、水素検出面側の表面電位を経時的に測定した結果を図3に示す。分極停止直後の結果において、2箇所の炭素鋼露出部の裏面で卑な方向への表面電位の変化が見られるが、600 s以降では炭素鋼露出部に対応した場所での電位変化が測定された。本研究での測定条件下において、1つの表面電位分布像を得るためには約420 sかかり、2箇所の露出部はカソード分極停止後およそ300 s後以降の測定結果であるのに対し、変化が見られていない部分はおおよそ120 s後の測定結果となる。すなわち、この結果は侵入した水素が裏面に到達し、表面電位に影響をおよぼすまでにタイムラグがあることを意味する。また、炭素鋼露出部の裏面の電位は、3箇所とも時間とともに卑な方向に移行するのが観察されている。窒素ガスパージ環境で測定していること、測定後の炭素鋼裏面に腐食などが観察されていないことから、この表面電位の変化はカソード分極により侵入した原子状水素が鋼材内を透過し、裏面に到達したことに起因するものと考えられる。表面電位については、表面に吸着子があると下地金属の仕事関数が変化し、表面電位も変化することが知られており、一般に仕事関数は物理吸着では減少し、化学吸着では増加する。Pascoら⁹⁾は室温の真空中においた多結晶鉄薄膜に対し、水素ガスを導入したときの表面電位の変化を調査し、水素圧を増加させていくと表面電位が変化し、負の変化は $\text{H}_2^+(\text{ads}) + 3\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}^-(\text{ads})$ の解離的な化学吸着によるとしている。本研究では電位が卑な方向に移行していることから、鉄鋼材料中を透過した水素の表面での化学吸着が示唆される。

一方、表面の電位分布については、それぞれの炭素鋼露出部において、卑な表面電位の領域は時間とともに拡大し、さらに時間が経過すると、表面電位の変化領域はゆるやかに消失している。カソード分極により侵入させた水素は、時間と

ともに鋼材外に放出されることから、この結果は、表面電位におよぼす侵入水素の影響が徐々に小さくなることを示すと考えられる。しかしながら、86.4 ks以降も水素の影響が観察されており、これまでに報告されている室温での水素の放出速度¹⁰⁾と比較すると、水素の影響する時間が長い。この理由については、パージに用いた窒素ガスの影響、相対湿度の影響など、いくつかの理由が考えられるが、詳細については今後の検討課題である。

4. 結 言

新たな水素透過検出法の一つとして表面電位測定に着目し、定電流カソード分極により侵入させた水素の透過挙動の可視化の可能性について検討した。その結果、試料裏面の表面電位が卑に移行するのが観察され、その表面電位の値は時間とともにさらに低下した。表面電位分布においては、卑な電位の領域が時間とともに拡大し、さらに時間が経過すると、表面電位の変化領域はゆるやかに消失した。表面電位の変化については、裏面の腐食などによる変化ではないことから表面電位測定により透過水素の可視化の可能性が示唆された。

(Received May 11, 2015 ; Accepted June 18, 2015)

文 献

- 1) E. Burke, R. J. Madix ; *Surf. Sci.*, **237**, 20 (1990).
- 2) M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski ; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619 (1964).
- 3) E. Perez, J. Ovejero-Garcia ; *Scr. Metall.*, **16**, 161 (1982).
- 4) T. Schaber, C. Dieker ; *Met. Trans. A*, **14A**, 2440 (1983).
- 5) T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato, T. Kudo ; *Tetsu-to-Hagane*, **82**, 297 (1996).
- 6) K. Takai, J. Seki, E. Sakita, K. Takayama ; *Tetsu-to-Hagane*, **79**, 685 (1993).
- 7) Y. Hagihara, C. Ito, N. Hisamori, H. Suzuki, K. Takai, E. Akiyama ; *Tetsu-to-Hagane*, **94**, 215 (2008).
- 8) E. Akiyama, S. Matsuoka ; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **77**, 622 (2013).
- 9) R. W. Pasco, P. J. Ficalora ; *Acta Metall.*, **31**, 541 (1983).
- 10) S. Yamasaki, T. Takahashi ; *Tetsu-to-Hagane*, **83**, 454 (1997).

Fig. 3 Surface potential distribution measurement of hydrogen release from the back side of sample shown in Fig.1: (a) Immediately after hydrogen charged and after (b) 600 s, (c) 3.6 ks, (d) 21.6 ks., (e) 86.4 ks., (f) 345.6 ks.