

(531) 電気化学的測定法による高温での鋼中水素の透過

大阪府立大学 工学部 梶野晴繁, 大学院 増田 尚,
 大学院 (現在日新製鋼(株)) 安藤敦司, 工学部 山川宏二

1. 緒言

高温・高圧水素環境下では、炭素鋼・低合金鋼は水素を吸蔵し鋼中にメタン気泡を生じ、水素侵食をおこす。このため、高温高圧水素を用いる化学プラントなどでは、水素侵食の予知方法の確立が望まれている。我々は、電気化学的測定法による高温(673~873 K)で作動する水素検出器の開発に取り組んでいる¹⁾²⁾。

ここでは、電気化学的透過法による高温での鋼中水素の透過結果について報告する。

2. 実験方法

電気化学的透過法は、試料の水素供給面をカソード分極して、水素を発生させ、試料中に侵入・透過する水素を他面でイオン化($H \rightarrow H^+ + e^-$)させて、その際放出する電子を水素透過電流として検出するものである。

本実験では、水素供給側および水素検出(水素引抜き)側とも、熔融NaOH(m.p.=595 K)を電解質とした。水素透過の実験装置およびその電気回路の概略をFig. 1に示す。水素供給部(A)において、313 Kの水浴を通したArガスを吹込みながら、同心円上に配置した4本のグラファイト棒を対極にして水素供給した。一方、水素検出面には、厚さ0.15 μmの金メッキを施し、白金ペーストを焼付けた安定化ジルコニア管を比較電極に用い -1.0~-0.4 V(vs air/ O_2^{2-} (ZrO_2))に設定した。なお、水素透過実験は、水素検出部(B)をArガスで充分脱気したのち行った。鋼中水素の拡散係数は、水素供給のカソード電流を矩形パルス状に与え、それに伴う透過電流の経時変化(水素透過曲線)を測定してえられた。

用いた試料は、炭素鋼(C:0.19, Si:0.22, Mn:1.00%)であり、これをFig. 1に示すように円筒形状に削切加工した。底の厚さを側面厚さの3倍以上とし、底部での水素透過は無視した。

3. 実験結果

水素透過曲線は、いずれも理論曲線と良い一致を示した。しかし、1回目の透過挙動は、2回目のそれとはかなり異なった。すなわち、1回目の透過速度は2回目のそれより必ず遅いこと(Fig. 2)、および2回目の速度は供給カソード電流に依存しないが1回目のそれはカソード電流に大きく依存することなどが判明した。これら結果は水素が鋼中の非金属介在物(MnS)にトラップするためとみなされる。長期にわたり鋼中水素の拡散係数を求めたところ、拡散係数は減少する傾向を示した。これは、鋼中に生成したメタン気泡に水素がトラップされるためと考えられる。なお、本実験の水素含有量は0.3~3ppmであった。従って、水素侵食過程は、先ず介在物での水素トラップ、次いでメタン気泡での水素トラップの順で進行すると思われる。

本電気化学的測定法は、従来判明していなかった水素侵食の潜伏段階における水素透過挙動をも捕えることができ、水素侵食予知に有益な情報を与える方法と考えられる。

参考文献(1) H.Tsubakino et al:Scripta Metal.,18(1984), p.1121

(2) 梶野晴繁ら：鉄と鋼，投稿中

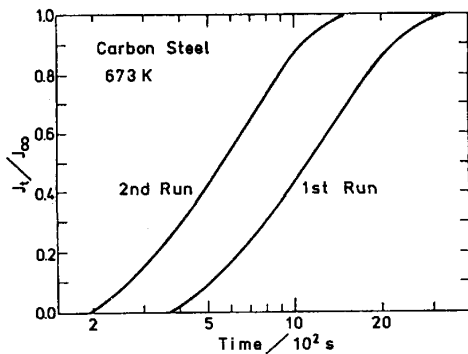


Fig.2 Typical permeation curves.

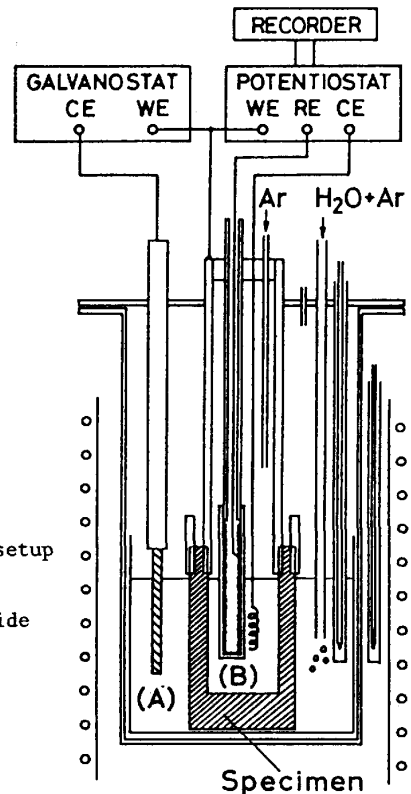


Fig.1 Experimental setup

(A): Entry side
 (B): Extraction side