

パイプラインにおける水素透過挙動の モニタリング

椿野 晴繁*・水野 哲哉*²・山川 宏二*

Monitoring of the Hydrogen Permeation Behavior in Pipeline

Harushige TSUBAKINO, Tetsuya MIZUNO and Koji YAMAKAWA

Synopsis:

A monitoring apparatus and some techniques to measure hydrogen content in line pipe steel over a long term have been developed and established, by using electrochemical permeation method (nickel-plating method).

This monitoring system consists of cells for nickel-plating and monitoring, which are made from acrylic resin, pumping equipment for supply of electrolyte and electronic equipment (YOSHIZAWA type). The cells can be easily set at any position on the external surface of the line pipe. After nickel-plating, the monitoring cell is set and filled with 1N NaOH solution and then the electronic equipment is operated potentiostatically at 150 mV vs Hg/HgO. Anodic current decreases gradually to the value less than 0.04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ within one day. After such preparation, the hydrogen content can be monitored. The detection limit of the hydrogen content by this monitoring system is 0.01 ppm.

The field test for monitoring hydrogen content in line pipe is performed with high reliability over three months.

1. 結 言

パイプラインなどの比較的低強度の鋼の水素誘起割れ (HIC) 現象は、よく知られた水素脆化現象であり、この現象について数多くの研究報告がある¹⁾²⁾。HIC は鋼中の水素量と密接に関係する現象とみなされるので、HIC による鋼の損傷予知または HIC の防止のため、鋼中水素含有量を連続的に、精度高くモニタリングできる装置の開発が望まれてきた。

水素含有量の測定装置には、電気化学的方法を用いたもの³⁾⁴⁾と気相法を用いたもの⁵⁾に大別できる。しかし電気化学的方法は、一般に装置が簡単、水素含有量の検出感度が良好で連続測定が容易などの利点がある^{6)~10)}。

電気化学的方法の多くは、水素検出面にパラジウムめつきを施して行われる¹¹⁾が、その残余電流は大きい¹²⁾。水素は (全電流 - 残余電流) として検出されるので、大きな残余電流は、検出感度を下げることになる。市販の水素モニタリングシステムとして、Petrolite 社のものがあるが、パラジウム薄膜を水素検出面に張りつけてモニターする¹³⁾ので、検出感度と肉厚の薄い材料への適応に疑問がある。その点、本報の著者の一人が開発した電気化学的方法 (ニッケルめつき法) は、均一な薄い層のニッケルめつきができるため、パラジウムめつき法より検

出感度が高く、しかもその場検出器としても有効であることが報告されている³⁾⁷⁾。

本研究は、そのニッケルめつき法を用いて、パイプラインの水素含有量を連続的に測定する装置の開発およびその測定技術の確立をめざして行つたものである。

2. 実 験 方 法

2.1 水素含有量と拡散係数の測定原理

電気化学的透過法は、試料の片面で水素をカソード供給し、試料中を拡散透過してきた水素を他面で引き抜き、式(1)のアノード反応に伴う電流を測定して、水素透過速度を評価する方法である (Fig. 1)。



水素の拡散は、通常 FICK の拡散式で取り扱われる。パイプラインは円筒形状であるので、円柱座標の FICK の第 2 法則を用いて水素拡散の定常および非定常状態での解を求めたところ、管の外径と内径の比が 1.1 以内の時の解は、平面材の場合の解とよく一致した¹⁴⁾。したがって、パイプラインのように、径が大きく、肉厚の薄い円筒材中の拡散は、平面材の場合の拡散とみなして取り扱うことができ、水素含有量 C_0 を式(2)により計算できる。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 7 月 9 日受付 (Received July 9, 1984)

* 大阪府立大学工学部 工博 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozu-Umemachi Sakai Osaka 591)

*² 大阪府立大学大学院 (Graduate School, University of Osaka Prefecture)

Table 1. Chemical composition of line pipe steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	Ca
0.07	0.30	1.23	0.016	0.001	0.03	0.03	0.03	0.06	0.032	0.017	0.041	0.023

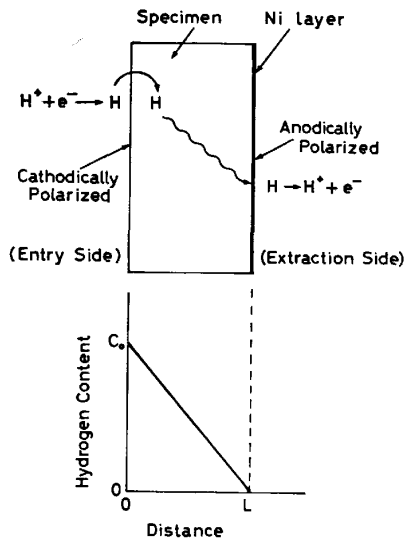


Fig. 1. Principle of electrochemical permeation method and hydrogen content at the steady permeation state.

$$C_0(\text{wt-ppm}) = \frac{1.318 J_{\infty}(\text{A}) L(\text{cm})}{S(\text{cm}^2) D(\text{cm}^2/\text{s})} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 J_{∞} は定常状態での透過電流値、 S は面積、 L は試料厚さ、 D は材料中の水素の拡散係数である。

拡散係数 D は、水素供給のカソード電流を増加および減少させ、それに伴う透過電流の経時変化 (Build up および Decay) と理論的に求められた透過電流曲線とを比較して求められる⁷⁾。

2.2 試料

供試材は、API 規格の 5LX-X60 相当材で、外径は約 500 mm、肉厚は約 10 mm のパイプである。このパイプを 150×80 mm² に切断して、水素透過用試験片とした。一方屋外の長期モニタリング用には、長さ 300 mm のパイプの両面に鉄板を溶接して用いた。パイプの化学組成を Table 1 に示す。

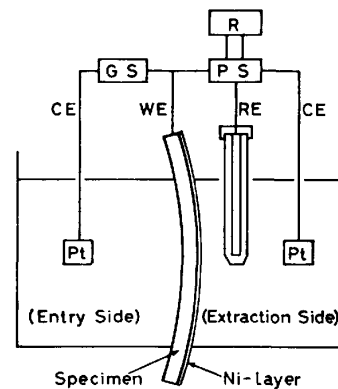
試料表面は、Table 2 に示す順序で仕上げ、ニッケルめつきを施した。ニッケルめつき厚さは 50 nm であった。これは、定常透過電流 J_{∞} および水素の拡散係数 D がそれぞれ一定値になるめつき厚さ範囲 (10~100 nm)⁷⁾ に入るように選んだ。また、試料の一部は、電解研磨を省略してニッケルめつきを施した。

2.3 装置および測定方法

2.3.1 水素透過実験

Table 2. Surface preparation of line pipe steel.

1	Mechanical polishing	----Emery paper (up to #600)
2	Electropolishing	----- H_3PO_4 - CrO_3 , 0.3 A/cm ² , 12 min
3	Acid pickling	----- 3N HCl
4	Rinsing	----- Ion-exchanged water
5	Nickel-plating	----- Watt's Bath, 3 mA/cm ² , 3 min



GE : Counter electrode, WE : Working electrode, RE : Reference electrode (Ag/AgCl), GS : Galvanostat, PS : Potentiostat, R : Recorder

Fig. 2. Electric circuit and cell for electrochemical permeation method.

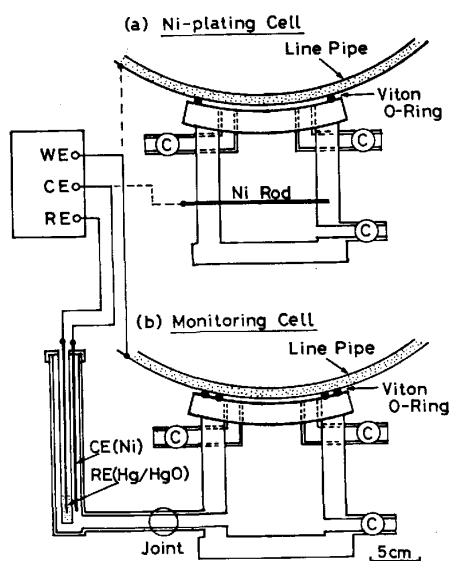
水素透過の実験方法は、以前の報告⁷⁾とだいたい同様である。Fig. 2 に示すように、水素供給用セルと水素検出用セルで試料をはさみ込む。まず水素検出用セル (ニッケルめつき面側) に 1 N NaOH 溶液を満し、100 mV (vs Ag/AgCl) の一定電位に設定する。すると式 (3) の不働態化反応に伴うアノード電流 (ニッケル不働態化電流) が流れる。



この電流が 0.03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下に減少したのち、水素供給用セルに酢酸緩衝液 (0.2 M $CH_3COOH + 0.017$ M CH_3COONa 液) を満し、定電流電源にてカソード水素供給を開始する。なお用いたカソード電流密度は、2.83~11.3 mA/cm² であつた。水素供給面、検出面とも面積は 7.07 cm²、試料厚さは 0.80 cm であつた。この水素透過を、恒温槽中で室温から 50°C の数点の温度で行つた。恒温槽の温度は、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保つた。

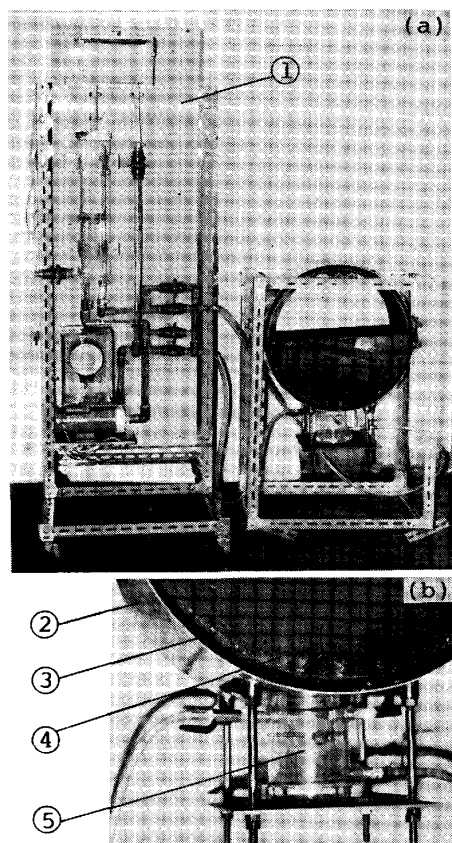
2.3.2 屋外モニタリング

屋外での水素含有量のモニタリング装置の概略を Fig. 3 に示す。ニッケルめつき用、モニタリング用の



WE : Working electrode (line pipe), CE : Counter electrode (Ni), RE : Reference electrode (Hg/HgO), C : Cock

Fig. 3. Electric circuit and cells for field test.



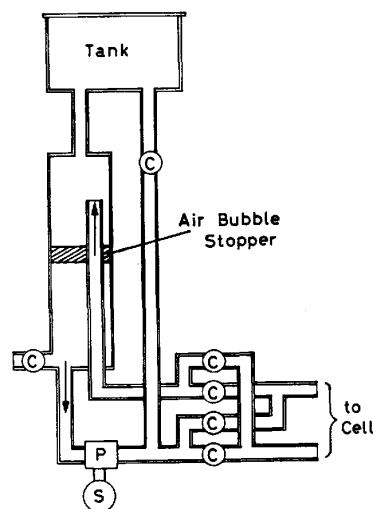
1 : Pumping equipment, 2 : Fixing belt, 3 : Rubber plate, 4 : Line pipe, 5 : Cell

Photo. 1. (a) Hydrogen monitoring system and pumping equipment for supply of electrolyte, and (b) fixing of cell.

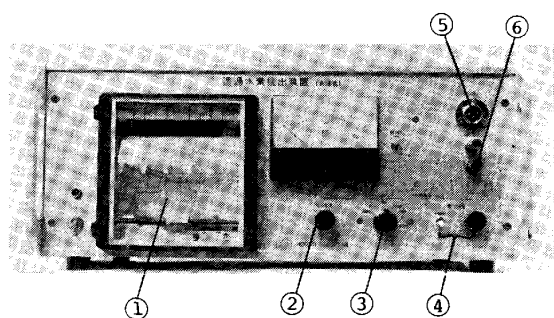
両セルともアクリル樹脂製である。めつき用セルには、めつき用のニッケル棒を埋め込んである。モニタリング用セルは、本体と電極部より成つていて、それらを自在継手で結ぶ。この連結方法により、パイプ表面のいかなる位置にもセルを取りつけてモニタリングできるようにした。なおモニタリング面積は、ニッケルめつき面積より幾分小さくして、モニタリングが確実にニッケルめつき面で行えるようにした。

パイプにセルを固定するには、Photo. 1 に示すセル固定用ベルトを使用した。セル固定後、電解液を注入するのであるが、パイプ表面(試料電極面)に細かい気泡が残留付着する。特に Photo. 1 に見られるように、パイプ下部にセルを取りつけた際、パイプ表面に多数の気泡が残る。そこで、それらを防ぐため、Photo. 1 (a) 左の電解液注入装置を用いた。この装置には、管表面の気泡を除去するための液注入逆転コック、液注入時の気泡の巻き込みを防ぐための気泡防止網、さらに液注入速度を調節するスライダックが取り付けられてあり (Fig. 4)、管表面が電解液に十分浸漬するように工夫してある。

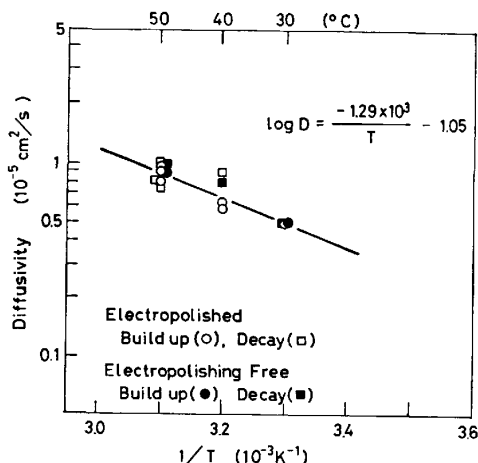
長期モニタリングの場合も、Table 2 に従つて表面仕上げをした。ただし電解研磨は省略した。ニッケルめつき後、モニタリング用セルに取り替え、ニッケルめつきの不働態化電流の減少を確認した。そして 2.3.1 の場合と同様、酢酸緩衝液をパイプ内に満たし、まずカソード水素供給による水素透過実験を行い、吉沢式水素検出器(北斗電工(株)製、Photo. 2)の作動を確認した。ついでカソード電流を打ち切り、酢酸緩衝液を満たした場合と、その液に硫化ナトリウムを添加した場合について



P : Motor pump, S : Volt slider, C : Cock
Fig. 4. Schematic representation of pumping equipment for supply of electrolyte. Arrows show the flow directions of electrolyte.



1: Recorder, 2: Current, 3: Switching of nickel-plating or monitoring, 4: Potential, 5: to cell, 6: Output
 Photo. 2. Electronic equipment of hydrogen monitoring system (YOSHIZAWA type).



open mark: electropolished, solid mark: Electropolishing free

Fig. 5. Arrhenius plots of diffusivities of hydrogen in line pipe steel.

て、透過電流値と温度の長期モニタリングを行った。その際、アルカリ溶液に長期安定な酸化第二水銀比較電極を用いて、150 mV (≒70 mV vs Ag/AgCl)† に電位設定した。なお対極にはニッケル線を用いた。電極面積は 89.9 cm²、試料厚さは約 0.90 cm であった。

3. 実験結果および考察

3.1 材料の表面仕上げの違い

30°, 40° および 50°C における水素透過実験からえられた水素の拡散係数を温度に対してプロットすると、Fig. 5 のようになる。図中白印は Table 2 の表面仕上げを施した試料、また黒印は電解研磨を省略した試料のデータである。各温度において、拡散係数に対する表面仕上げの違いの影響は見られない。各データを結ぶ直線式を最小自乗法で求めると式(4)になる。

$$\log D(\text{cm}^2/\text{s}) = \frac{-1.29 \times 10^3}{T(\text{K})} - 1.05 \dots\dots (4)$$

その際、相関係数は 0.862 であった。

カソード電流を同一にした場合の各温度における定常透過電流値 J_∞ についても、表面仕上げの違いは見られなかった。すなわち、式(2)からわかるように、水素含有量 C_0 に対する表面仕上げの違いの影響はないことを意味する。

したがって、本モニタリングにおいて電解研磨の工程を省いてもよいと結論することができる。

3.2 水素含有量の検出感度

ニッケルめつきの不働態化電流の経時変化の一例を Fig. 6 に示す。これは Fig. 3 の屋外用セルを用いて求められたものである。電流は時間とともに減少し、約 24 h でほぼ一定値、0.025 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達する。この電流密度を用いて式(2)から水素含有量に換算してみると、例えば 35°C の場合(式(4)から $D=5.78 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ を使用)、0.006 ppm になった。同様の実験を、試料を変えて行つたところ、24 h 後のその電流密度は 0.02 ~ 0.04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。今その上限値より少し大きい 0.05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を選ぶと、これは 0.01 ppm に相当する。

池田ら²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾によると、HIC による割れ進展には、材料中の水素濃度がある臨界値に達する必要があるとしている。彼らは、湿潤硫化水素環境下での種々の試験液(25°C)を用いて浸漬試験を行い、HIC の有無と水素チャージ後直ちにグリセリン中に浸漬しガラス瓶中で捕集した放出水素量の関係を報告している¹⁵⁾¹⁶⁾。今材料が均質であると仮定して、池田らの放出水素量を式(2)を用いて透過電流密度に換算してプロットすると、Fig. 7 のようになった。なお池田らの試料は、本供試材の組成

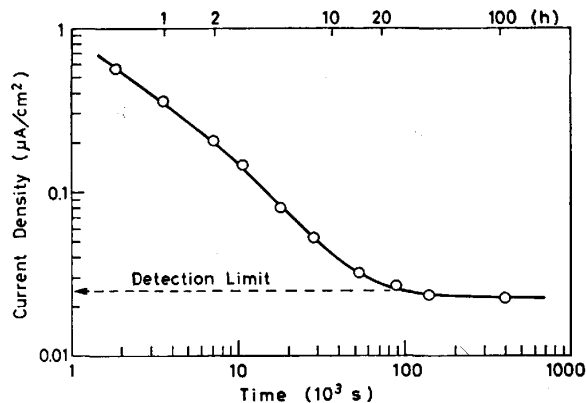
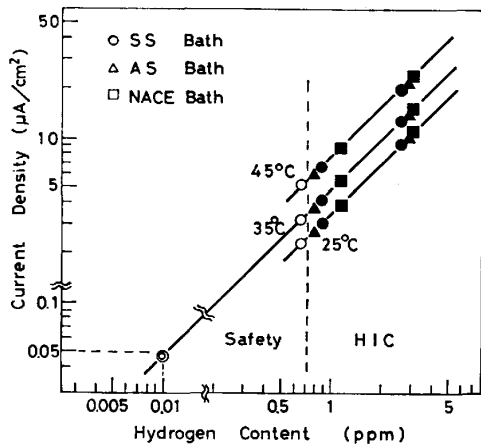


Fig. 6. Typical relation between passive current density of nickel-plating and time. Arrow shows the residual current density i.e., detection limit of probe.

† 設定電位が、2.3.1 の場合と約 30 mV 異なるが、この違いは水素の検出に何ら問題にならない。



SS bath : Synthetic sea water+H₂S
 AS bath : 0.5% CH₃COOH+H₂S
 NACE bath : 5% NaCl+0.5% CH₃COOH+H₂S
 open mark : crack free, solid mark : cracking

Fig. 7. Relation between permeation current density and hydrogen content, evaluated from eq.(2) using IKEDA et al's data¹⁵⁾¹⁶⁾.

に極めて近いものであった。図より HIC の臨界水素濃度は約 0.7 ppm となる。この水素濃度は約 2 μA/cm² の透過電流密度に相当する。もちろん、本報での水素含有量は、水素供給試料面直下でのものである。したがって、水素の濃度勾配があるような実管の場合、HIC の臨界透過電流密度は、HIC が起こる材料中の位置関係によつて異なることに注意されねばならない。いずれにしても、本モニタリングの検出感度 0.05 μA/cm² (図中◎印) に比べそれらは十分大である。

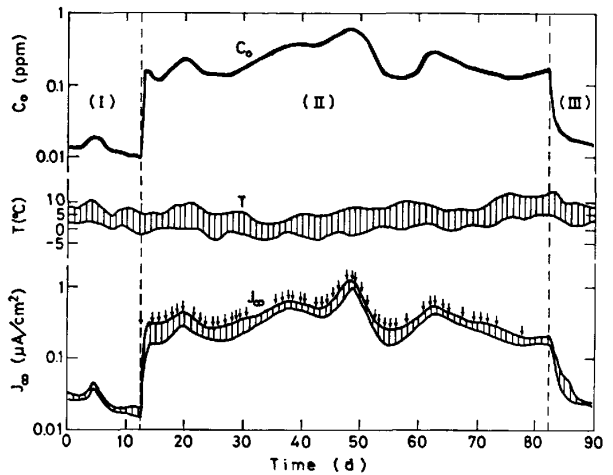
以上より、本モニタリングシステムの水素含有量の検出感度は、十分であると結論できる。

3.3 長期モニタリング

あらかじめニッケルめつきの不動態化電流が 0.03 μA/cm² に減少したことを確認したのち、パイプ内に電解液を満たし、透過電流と温度の経時変化を測定した。屋外でのそれら測定結果および式(2)からえられる水素含有量のモニタリング結果を Fig. 8 に示す。ここで式(2)中の *D* の算出には式(4)を外挿して用いた^{†2)}。

Fig. 8 中 (I) : まず酢酸緩衝液をパイプ内に満たし、300 h にわたつてモニタリングした場合である。この間の水素含有量は、0.01~0.02 ppm であった。

(II) : ついで酢酸緩衝液に硫化ナトリウム 7g/l を添加後(H₂S に換算すると約 1000 ppm に相当する), 適時 0.4 g/l 添加し、70 日間にわたつてモニタリングした結果である。図中矢印は硫化ナトリウムを添加した時点を示す。水素含有量は、0.15~0.5 ppm となり(I)の場合



*J*_∞ : Permeation current density, *T* : Temperature, *C*₀ : Hydrogen content

Fig. 8. Monitoring of hydrogen content in line pipe steel (long term measurement).

(I) : CH₃COOH buffer solution is filled in pipe, (II) : addition of Na₂S in CH₃COOH buffer solution and (III) : after draining the electrolyte. Arrows show the addition of Na₂S (0.4 g/l).

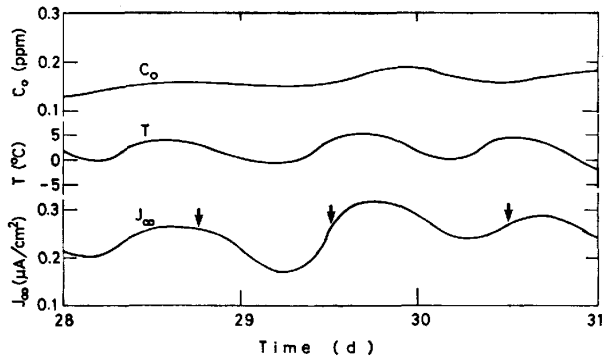


Fig. 9. Details in the variation of hydrogen content after 28 days in Fig. 8.

に比べ明瞭に増加している。この増加現象は従来よく知られている現象¹⁹⁾によく対応している。(II)の細部をみるに (Fig. 9), 1 日間における透過電流密度の変化は温度変化によく対応しており、水素含有量においては、変化は小さくほぼ一定であった。

(III) : これらモニタリング終了後、測定用セルを固定したまま、パイプ内の液を排出して、再び同じ電位(150 mV vs Hg/HgO) でアノード電流を測定した場合である。電流は急激に減少し、本測定時間内で 0.02 μA/cm² に達する。さらに減少する傾向はあるが、この値は、Fig. 6 の不動態化保持電流密度(残余電流密度)により一致を示す。すなわち、屋外モニタリングの間、ニッケルめつき面における水素引き抜きに何ら支障がなかつたことを意味する。なお(I)に比べて(III)での減少後の電流密度が幾分大きい点については、それらが HIC の場

^{†2)} 0°C における *D* も式(4)の外挿上にほぼ乗ることを確認している¹⁷⁾。

合の透過電流密度 (Fig. 7) に比しかなり小さい電流密度範囲での違いであることから、実機のモニタリングに問題にはならない。

以上より、本モニタリングは、信頼性高く行えたものとみなすことができる。

4. 結 言

電気化学的測定法 (ニッケルめつき法) を用いて、パイプラインの水素含有量を連続的に、信頼性高く、簡単にモニタリングできる装置を開発した。

本モニタリングシステムの工程および特徴を要約すると次のようになる。

(1) パイプラインの表面仕上げは、エメリー研磨 (#280 まで) ——酸洗 (3 N HCl) ——水洗——ニッケルめつき (ワット浴, 0.3 A/cm², 12 min) の順に行う。

(2) ニッケルめつきの不働態化を, 150 mV vs Hg/HgO の電位で 24 h 以上行い, 不働態化保持電流密度 (残余電流密度) が 0.04 μ A/cm² 以下に減少した以降は, 水素含有量のモニタリングに入ることができる。

(3) 本モニタリングは, パイプライン表面のいかなる位置でも容易に行うことができ, 水素含有量の検出感度は, 0.01 ppm 以下である。

終わりに, パイプを提供していただいた住友金属工業株式会社に御礼申し上げる。また, 吉沢式水素検出器の試作に御協力いただいた北斗電工株式会社に合わせて御礼申し上げる。

文 献

1) 寺崎富久長: 日本金属学会会報, 16 (1977), p. 789

- 2) 池田昭夫: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 782
- 3) 吉沢四郎, 山川宏二: 日本金属学会会報, 16 (1977), p. 351
- 4) M. G. HAY: Proc. the H₂S Symposium at CIM (1983) Aug., No. 11
- 5) 大坪孝至, 後藤俊助, 平野 実: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 277
- 6) J. MCBREEN, L. NANIS and W. BECK: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 1222
- 7) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, 24 (1975), p. 511
- 8) N. BOES and H. ZÜCHNER: J. Less-Common Metals, 49 (1976), p. 223
- 9) I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON: Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals, Proc., ed. by N. F. FIORE and B. J. BERKOWITZ (1982), p. 89 [TMS-AIME]
- 10) M. AUCOUTURIER: Current Solution to Hydrogen Problems in Steels, Proc. Int. Conf., ed. by C. G. INTERRANTE and G. M. PRESSOUYRE (1982), p. 407 [ASM]
- 11) 例えば, M. A. V. DAVANATHAN, Z. STACHURSKI and W. BECK: J. Electrochem. Soc., 110 (1962), p. 886
- 12) W. BECK, J'OM. BOCKIS, M. A. GENSHAW and P. K. SUBRAMANYAN: Metall. Trans., 2(1971), p. 883
- 13) C. G. ARNOLD: Corrosion and Corrosion Protection Handbook, ed. by P. A. SCHWEITZER (1983), p. 435 [Marcel Dekker Inc., New York]
- 14) H. TSUBAKINO and K. YAMAKAWA: Bull. Univ. of Osaka Prefecture, A33 (1984), p. 73
- 15) 池田昭夫: 京都大学博士論文 (1981)
- 16) A. IKEDA, T. KANEKO and F. TERASAKI: Corrosion/80, No. 8 (1980) [NACE]
- 17) 椿野晴繁, 山川宏二: 未発表研究
- 18) 例えば, 山川宏二, 渡辺祐治, 吉沢四郎: 材料, 30 (1981), p. 836