

© 1986 ISIJ

電気化学的測定法による高温での鋼中水素の検出

.....
論 文

椿野晴繁*・安藤敦司*²・増田 尚*³・山川宏二*

Detection of Hydrogen in a Steel at Elevated Temperatures by an Electrochemical Method

Harushige TSUBAKINO, Atsushi ANDO, Takashi MASUDA and Koji YAMAKAWA

Synopsis :

An electrochemical permeation method using molten sodium hydroxide is presented to detect hydrogen in a steel at elevated temperatures (673–773 K) in the range of practical interest for hydrogen attack.

The results are as follows :

- (1) The most suitable potential range to detect hydrogen is from -0.8 to -0.6 V vs Air/O²⁻ (ZrO₂).
- (2) The experimental permeation curves for specimens with thickness above 4 mm agree fairly well with the theoretical ones.
- (3) Diffusivities of hydrogen in the steel 6.5 mm thick in this study are in good agreement with the values obtained from a usual gaseous method.
- (4) The detection limit of hydrogen content in the steel in this study is less than 0.1 ppm.
- (5) Therefore, this electrochemical method will be useful to predict the hydrogen attack of steels.

1. 結 言

高温・高圧水素環境下では、鉄鋼材料は水素を吸蔵して水素侵食を起こす。水素侵食とは、鋼中に侵入した水素と安定度の低い炭化物とが化学反応を起こし、メタン気泡を生成し、同時に脱炭も進行して、ついには割れに至る現象をいう¹⁾。石油精製やアンモニア合成などの化学プラントでは、この水素侵食による事故例や損傷例が、今までに数多く報告されてきた^{2)~8)}。

現在のところ、水素侵食の予知方法は確立されておらず、経験に基づいて作製された NELSON 線図⁹⁾を用いて、プラント材料の選定をおこなうのが唯一の防止策である。しかも、NELSON 線図は過去数次の改訂がおこなわれており、今後も改訂の可能性があるため、プラント材料の水素侵食対策に苦慮しているのが実状である。

著者らは、水素侵食は鋼中に侵入する水素量と密接な関係があると考えている。例えば、炭素鋼での水素侵食が起こる臨界水素量は約 0.6 ppm, Cr-Mo 鋼でのそれは 2.4~4.3 ppm と見積もっている¹⁰⁾。このような定量的検討に資するため、本研究では、電気化学的に鋼中水素量を測定する方法であつて、高温 (673~773K) で使

えるものの開発をめざした。

この電気化学的測定法には、装置が簡単で、水素量の検出感度が高く、連続測定が容易などの数々の利点があるが、これまでのところ、この方法は電解質に水溶液を用いることから、常温近傍温度での使用に限られていた。一方高温での鋼中の水素量測定^{11)~13)}や水素透過の実験^{13)~19)}などすべては、放出または透過水素ガスを高気密性の真空下で分析する気相法によつていた。気相法には、装置が大がかりとなる、連続測定が困難である、検出感度に難がある、などの欠点があるため、この方法のプラントへの適用例はない。

2. 実 験 方 法

2.1 電気化学測定法の原理

電気化学的測定法は、Fig. 1 に示す原理に基づいている。すなわち、水素供給面 (水素侵入面) でカソード反応により水素を発生し、試料中に侵入・透過する水素を他面においてイオン化 ($H \rightarrow H^+ + e^-$) させ、その際のアノード電流を測定することにより、試料中の水素の拡散係数 D および水素供給面での水素含有量 C_0 を得る方法である²⁰⁾。したがつて、アノード電流から透過水

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 5 月 27 日受付 (Received May 27, 1985)

* 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 (現: 日新製鋼(株)) (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 大阪府立大学大学院 (Graduate School, University of Osaka Prefecture)

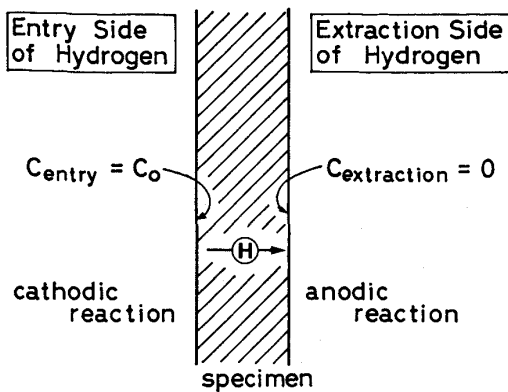


Fig. 1. Principle of hydrogen permeation technique.

素量を感度高くするには、水素イオン化電流以外のアノード電流、例えば試料溶解に伴うアノード電流を極力小さくし、さらに試料中の水素の拡散速度よりも水素イオン化速度を大きくすることが重要である。すなわち C_0 はカソード電流密度により、また水素イオン化速度はその面に与えるアノード電位—水素引抜電位—によつて制御するのである。

上述の D および C_0 は次のように求められる。なお本実験では、後述のように円筒状試料を用い、その外径 b の表面で水素を供給し、内径 a 表面で水素を引抜く。Fig. 2 に示すように、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—透過電流の増加 (Build up) および減少 (Decay) 過程—を測定する。これら両過程での試料中の水素濃度分布は、時間とともに変化し、ついには定常状態に至る (Fig. 3)。なお Fig. 3 の横軸は円柱座標での半径方向をとつてい

る。通常、水素の拡散は FICK の第 2 法則によつて取り扱う。円筒状試料の非定常状態の Build up および Decay 過程の拡散解は、それぞれ (1) 式および (2) 式で与えられる²¹⁾。

$$\frac{J_t}{J_\infty} = 1 + 2 \ln k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n) J_0(k\alpha_n)}{J_0^2(\alpha_n) - J_0^2(k\alpha_n)} \times \exp(-\alpha_n^2 \tau) \dots (1)$$

$$\frac{J_t}{J_\infty} = -2 \ln k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n) J_0(k\alpha_n)}{J_0^2(\alpha_n) - J_0^2(k\alpha_n)} \times \exp(-\alpha_n^2 \tau) \dots (2)$$

また定常状態での解は、(3) 式で与えられる。

$$J_\infty = \frac{F D C_0}{a \ln k} \dots (3)$$

ここに、 J_t は時間 t での透過電流、 J_∞ は定常透過電流、 α_n は $r=a$ の時の $J_0(r\alpha_n) Y_0(b\alpha_n) - J_0(b\alpha_n) Y_0(r\alpha_n) = 0$ の根、 J_0 および Y_0 はそれぞれ 0 次の第 1 種および第 2 種ベッセル関数、 $k=b/a$ 、 F は FARADAY 定数、 D は試料中水素の拡散係数、 C_0 は水素供給面での水素含有量、 τ は次式で与えられるものである。

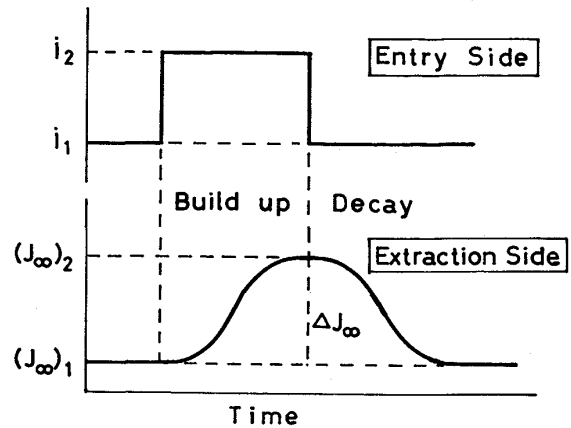


Fig. 2. Schematic representation of build up and decay permeation transients detected at the extraction side accompanying with different cathodic current applied to the entry side. J_∞ shows the steady state permeation current.

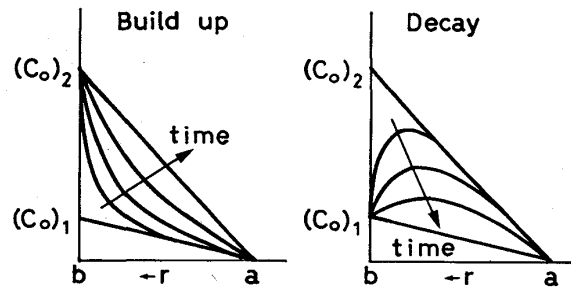


Fig. 3. Concentration distributions of hydrogen in hollow cylindrical specimen at various time. a and b show inner and outer radii, respectively.

Table 1. Chemical composition of the steel (wt%).

(wt%)						
C	Si	Mn	P	S	Al	
0.19	0.22	1.00	0.018	0.012	0.015	

$(r\alpha_n) = 0$ の根、 J_0 および Y_0 はそれぞれ 0 次の第 1 種および第 2 種ベッセル関数、 $k=b/a$ 、 F は FARADAY 定数、 D は試料中水素の拡散係数、 C_0 は水素供給面での水素含有量、 τ は次式で与えられるものである。

$$\tau = \frac{Dt}{a^2} \dots (4)$$

(1) 式、(2) 式から計算してえた理論曲線と実測の透過曲線との比較から D が得られる。なお理論曲線は $\alpha_1 \sim \alpha_5$ の根を用いて計算した。ついでその D を用いて (3) 式から C_0 が得られる。

2.2 試料および測定装置

実験に用いた鋼の化学組成を Table 1 に示す。50 mm 直径の棒鋼から、Fig. 4 に示す円筒形状の試料に切削し仕上げた。試料の内半径 a は 12.5 mm 一定にし、外

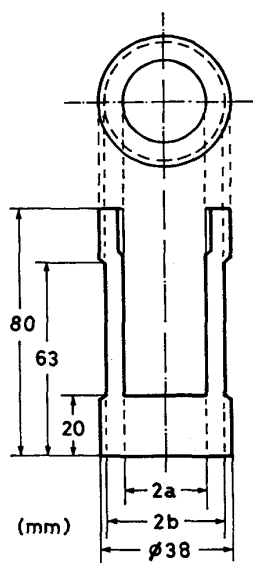


Fig. 4. Experimental specimen.

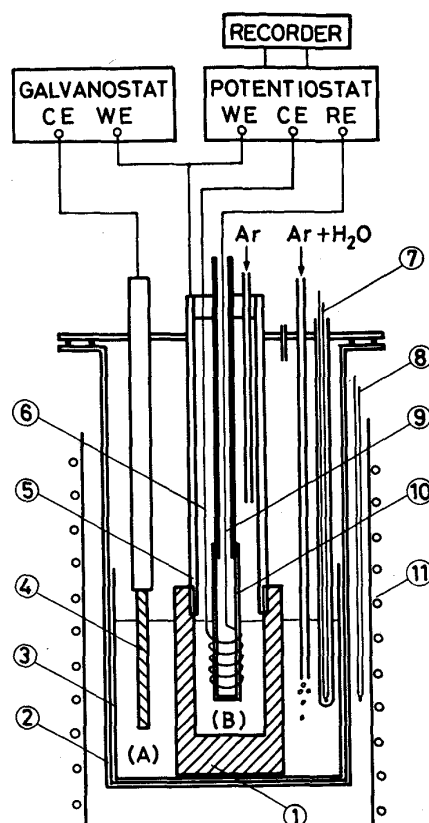
Table 2. Dimension of specimen.

a (mm)	b (mm)	$b-a$ (mm)	$k=b/a$
12.5	14.5	2	1.16
12.5	16.5	4	1.32
12.5	19.0	6.5	1.52

半径 b を変え、肉厚を 2, 4 および 6.5 mm の三通りになるようにした (Table 2). なお試料底の厚さは肉厚の 3 倍以上にした。これより、底面での透過速度が側面でのその約 10 倍異なり、底面での水素透過を無視した。試料の外表面および内面をエメリー紙 #500 まで研磨し、内面はさらに電解研磨のち金めつきを施した。その金めつきは、酸性金めつき液 (ジャパンロナール (株) 製) を用い、 100 A/m^2 の電流密度で 50 s おこなった。金めつき厚さは約 $0.15 \mu\text{m}$ であつた。分極曲線の測定には、棒鋼から $50 \times 10 \text{ mm}$ 、厚さ 2 mm の板状に切り出し試料とした。

実験装置の概略を Fig. 5 に示す。Fig. 5 中 (A) および (B) はそれぞれ水素供給側および水素引抜側である。電解質として、(A), (B) 両浴とも熔融苛性ソーダ (融点 = 595 K) を用いた。

水素供給は、試料極に対して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、 313 K の水浴を通した Ar ガスを吹き込みながら、カソード電流を流しておこなつた。なおガス流量は $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ とした。カソード電流は、 $20 \sim 200 \text{ A/m}^2$ の電流密度を選び²²⁾ ガルバノスタットで供給した。水素引抜部においては、ポテンシオスタットにて試料表面を一定の水素引抜電位に保ち、透過電流の経時変化を記録した。比較電極には安定



1: Specimen, 2: Stainless steel tube, 3: Alumina crucible, 4: Graphite rod, 5: Stainless steel tube, 6: Nickel wire, 7, 8: Thermocouple, 9: Stainless steel wire, 10: Stabilized zirconia tube, 11: Furnace

Fig. 5. Experimental apparatus and electronic circuit.

化ジルコニア管に白金ペーストを焼付けた、いわゆる酸素 (空気) 電極を、対極にはニッケル線を用いた。

試料にステンレスパイプ (SUS 304) をねじ込み、試料極とした。なお (B) での熔融苛性ソーダの深さは約 40 mm であつた。

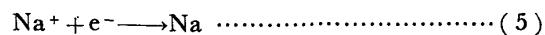
電解槽は、 673 または $773 \pm 1 \text{ K}$ に保つた。

3. 実験結果および考察

3.1 熔融苛性ソーダ中での試料の分極曲線

熔融苛性ソーダ中での試料のカソードおよびアノード分極曲線を Fig. 6 に示す。なおアノード分極曲線は金めつき試料を用いてえた。

カソード分極曲線は三つの部分から成っている。約 -2.3 V (vs Air/O_2^- (ZrO_2)) 以下の曲線は熔融苛性ソーダから金属ナトリウムの生成 ((5) 式) に伴うものである²³⁾。



この Na/Na^+ の電位はかなり安定なため、この電位を用いて数本のジルコニア管の電位、すなわち空気/ O_2^-

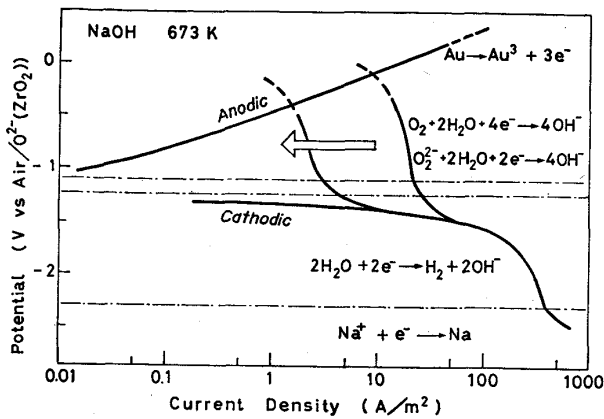
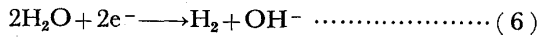
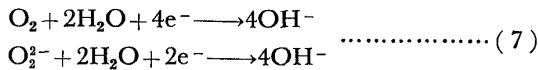


Fig. 6. Polarization curves of the steel in molten sodium hydroxide at 673K.

(ZrO₂) の電位を校正した. -2.3~約 -1.2V の曲線は水素発生反応 ((6)式) に伴うものである²³⁾.



この電位域での電流を用いて水素を発生させ水素供給をおこなった. -1.2~-0.2V での曲線は, 熔融苛性ソーダ中の酸素または過酸化イオンの還元 ((7)式) に伴うものである²³⁾.



なお Fig. 6 中のアノード分極曲線は, めつき金の溶出によるものであろう.

さて, 空気開放下の電解質液中では, (7)式に伴う電流はかなり大きい. そのような場合, アノード, カソード両曲線の交点の電位は高くなり, その結果アノード電位では水素イオン化反応以外のアノード電流が大きくなるため, 水素検出感度は悪くなる. そこで電解槽の気密性を高め, アルゴンガスにて脱気すると, この電位域のカソード電流は Fig. 6 中矢印のように減少する. そのような状態で, 水素引抜電位を -1.0~-0.4V vs Air/O₂²⁻ (ZrO₂) に設定した.

3.2 水素透過曲線

水素透過曲線の一例を Fig. 7 に示す. 図中矢印は水素供給電流 (カソード電流) を変化した時点を示す. 水素供給電流 50 と 100 A/m² 間の Build up, Decay 過程での透過電流の変化量, $4J_\infty (= (J_\infty)_{100} - (J_\infty)_{50})$ は, いずれも約 3.95 mA と同じである.

Fig. 8 には, (1)および(2)式から計算した J_t/J_∞ 対 τ の理論曲線 (実線) と実測データを J_t/J_∞ の形に規格化し t に対してプロットして, 両者の比較を示す. なお理論曲線と実測データの両者が $J_t/J_\infty = 0.5$ で一致するように, 実測データを水平に移動してプロットした. 試料肉厚 ($b-a$) 6.5mm の場合, 両者の一致は

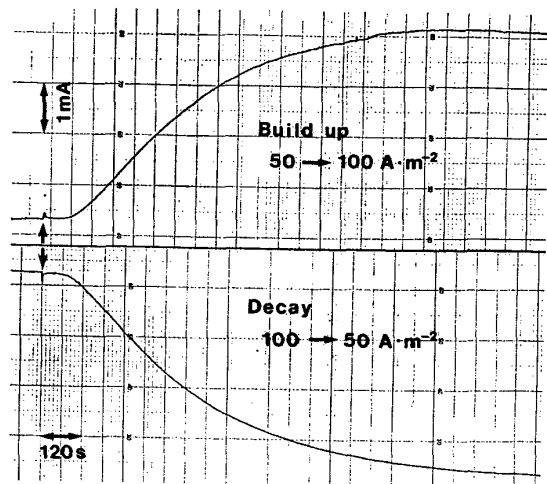


Fig. 7. Typical permeation transients at 673K. Extraction potential is -0.6 V vs Air/O₂²⁻ (ZrO₂). Specimen thickness ($b-a$) is 4 mm.

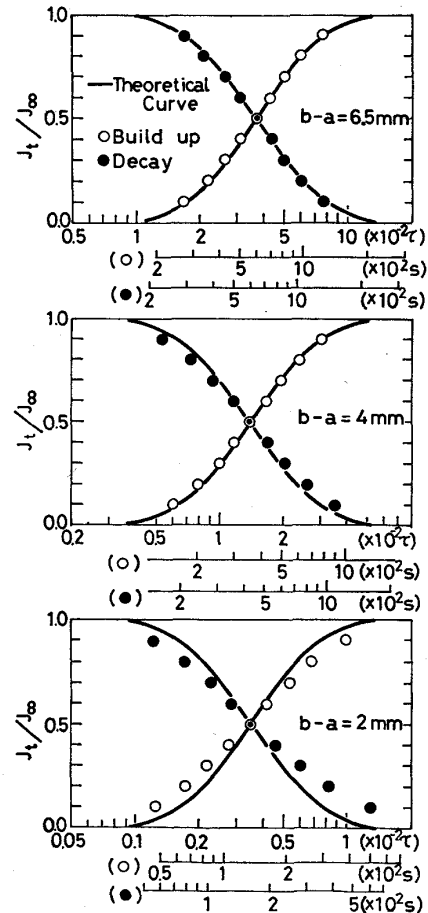


Fig. 8. Comparison between theoretical curves and experimental curves in build up and decay transients in specimens with various thickness ($b-a$).

極めてよい. この結果は, 理論解をうる際の境界条件²¹⁾を満たすものであり, 引抜面に到着した水素をすばやくイオン化でき, 水素引き抜きが良好におこなえたことを

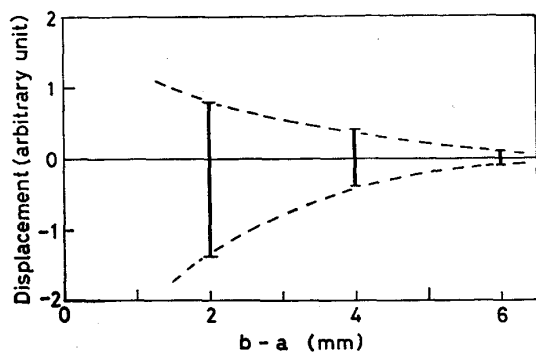


Fig. 9. Relationship between displacement of experimental curve from theoretical curve and specimen thickness.

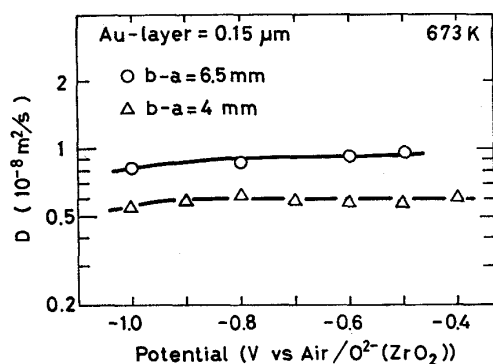


Fig. 10. Relationship between diffusivity of hydrogen in steel and extraction potential.

意味する。しかし肉厚が小さくなるに従い、両者の一致は悪くなる傾向にある。そこで、各 J_t/J_∞ での理論曲線とデータのずれを試料肉厚に対して示すと Fig. 9 のようになる。肉厚 2 mm の場合のずれは Build up, Decay 過程ともかなり大きい。これは金中水素の透過速度が小さいため²⁴⁾、肉厚が小さくなると試料中の水素透過に対するめつき金の影響が無視できなくなるためであろう。

いずれの肉厚の場合も、 $J_t/J_\infty=0.5$ での t は Build-up より Decay 過程の方がやや大きい。(4)式に示したように、理論曲線の τ と実測データの t から D がえられるのであるから、この結果は Build up, Decay 過程で D が異なることを意味する。

3.3 水素引き抜きと電位の関係

理論曲線と実測の水素透過曲線での比較から、(4)式を用いてえた D と引抜電位の関係を Fig. 10 に示す。3.2 で記したように Build up と Decay 過程で D は幾分異なるが、Fig. 10 にはそれら両 D の平均値をプロットした。なお肉厚 2 mm の場合、透過曲線は理論曲線との一致が悪かったので除外した。いずれの肉厚の場合も D は引抜電位に依存せずほぼ一定である。肉厚 4 mm の場合の D が 6.5 mm のそれより小さいのは、先

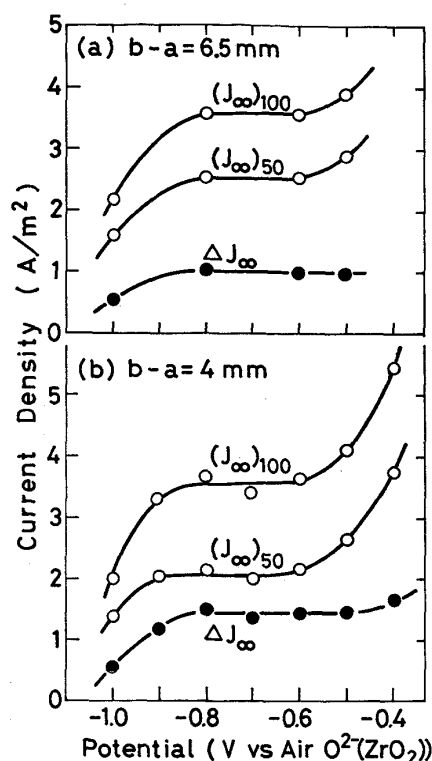


Fig. 11. Relationship between permeation current density and extraction potential for two cathodic current densities, 50 and 100 A/m². ΔJ_∞ is the difference of the two steady state permeation current densities.

述の水素透過に対するめつき金の影響が無視できなくなつたためであろう。なお、カソード電流を種々変えた実験から、 D はカソード電流に依存しないことがわかつた。

カソード電流を 50 または 100 A/m² と一定にした場合の定常透過電流 (J_∞) と引抜電位の関係を Fig. 11 に示す。-0.8~-0.6 V vs Air/O²⁻ (ZrO₂) 間ではほぼ同じ J_∞ であるが、-0.9 V 以下では J_∞ は減少し、-0.4 V 以上では増加する。さらにカソード電流を 50 と 100 A/m² の間で変化させた際の透過電流の変化量の Build up, Decay 両過程での平均値を ΔJ_∞ として Fig. 11 に一緒にプロットした。-0.9 V 以下においては ΔJ_∞ も減少する。したがって、この電位域では水素を十分引き抜けていないことを意味する。一方、-0.6 V 以上では、 ΔJ_∞ においてはほとんど電位依存性は認められない。したがって、この電位域での J_∞ のみかけの増加は水素イオン化反応とは別のアノード電流が重畳したためと考えられる。

以上より、水素引き抜きの適切な電位は、-0.8~-0.6 V vs Air/O²⁻ (ZrO₂) と結論できる。

この電位域での J_∞ から、(3)式を用いて本実験で

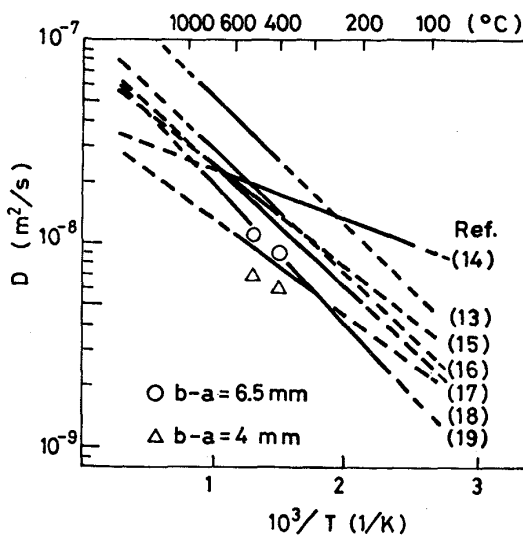


Fig. 12. Arrhenius plots of diffusivities of hydrogen in the steel.

のカソード電流での C_0 を計算してみると、肉厚 4 および 6.5 mm いずれもほぼ同じで、50, 100 および 200 A/m² の場合でおおの 1.8, 2.6 および 3.2 ppm となった。

3.4 鋼中水素の拡散係数

本実験でえた鋼中水素の拡散係数 (D) を温度に対してプロットすると Fig. 12 のようになる。同図中には気相法による、透過実験^{(13)~(17)} および放出実験^{(17)~(19)} でえられた他の研究者の D 値も一緒に示した。気相法による D 値にかなりの違いが認められ、いずれが正しい D 値か現在のところわからないが、本実験の肉厚 6.5 mm の D 値は気相法でえられた値に一致するようである。したがって、本電気化学的測定法は、高温・高圧水素ガスを用いた場合とほぼ同じ結果がえられることが判明した。

3.5 水素量の検出感度

3.3 で結論した水素引抜電位においては、Fig. 6 からわかるように水素イオン化反応以外のアノード電流を 0.5 A/m² 以下に抑えることができる。(3)式を用いてこの 0.5 A/m² に相当する C_0 を評価してみると、肉厚 4 および 6.5 mm の試料でそれぞれ約 0.4 および 0.3 ppm となる。また Fig. 7 からわかるように、透過電流の測定誤差は十分 0.3 mA 以下であり、この誤差は透過電流から水素イオン化反応以外のアノード電流を差引いた $4J_\infty$ の場合も同じである(水素引抜面積 $\sim 3.2 \times 10^{-3}$ m²) ので、本測定の水素量検出感度は肉厚 4 および 6.5 mm の試料とも約 0.07 ppm と見積もられ、0.1 ppm 以下ということになる。

この検出感度は、材料中の D および肉厚、直径に依

存するが、高温・高圧プラントで実際されている管のほとんどは外径 10 cm, 肉厚 6 mm 以上のものであり、また Cr-Mo 鋼中の D は炭素鋼中のそれに近いことから、実機プラントに適用した場合の検出感度も 0.1 ppm 以下とみなすことができる。水素侵食を起こす水素含有量は炭素鋼で約 0.6 ppm, Cr-Mo 鋼で 2.4~4.3 ppm と見積っている⁽¹⁰⁾ ので、本測定の検出感度はそれらより十分高く、本測定法は水素侵食の予知に十分適応するものである。

4. 結 言

溶融苛性ソーダを電解質に用いた電気化学的測定法を使つて、高温 (673~773K) での水素の引き抜きをおこなった結果、以下の結論がえられた。

(1) 水素引き抜きの最適電位は、 $-0.8 \sim -0.6$ V vs Air/O²⁻ (ZrO₂) である。

(2) 肉厚 6.5 mm の試料の水素透過曲線は理論曲線によく一致した。この結果は、拡散・透過する水素を水素引抜面ですばやくイオン化したものとみなされ、水素引抜が良好におこなえたことを意味する。

(3) 本実験でえた肉厚 6.5 mm の鋼中水素の拡散係数は、気相法でえられた他の研究者の値とよく一致した。

(4) 本実験における水素量の検出感度は 0.1 ppm 以下である。

(5) 以上より、従来実験室的に気相法でおこなわれてきた高温での水素検出が電気化学測定法で十分おこなえることが判明した。さらに本水素検出方法は、実機プラントの水素侵食の予知に有用であることも判明した。

本研究の遂行にあたり、有益な助言を賜つた京都大学工学部の伊藤靖彦先生に深謝します。本研究には文部省科学研究費(試験研究(2))の補助を受けた。試料は株式会社神戸製鋼所から、さらにジルコニア管は日本化学陶業株式会社から提供されたものである。付記して謝意を表する。

文 献

- 1) 例えば、椿野晴繁, 山川宏二: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1070
- 2) 石塚 寛, 千葉隆一: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 761
- 3) 石塚 寛, 千葉隆一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 93
- 4) 山川宏二: 材料, 25 (1976), p. 1110
- 5) 渡辺十郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1020
- 6) 渡辺十郎, 千葉隆一: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 167
- 7) 設計・保安技術者のための高温・高圧水素侵食事例の収集と整理(日本材料学会腐食防食部門委員会編)(1980)[日本材料学会]

- 8) 井上威恭: 圧力容器の信頼性シンポジウム, 日本圧力容器研究会議 (1984), p. 3 [日本鉄鋼協会]
- 9) API Publication 941, Third ed. (1983-5)
- 10) 椿野晴繁, 山川宏二: 防食技術, 33 (1984), p. 159
- 11) D. C. CAMICHAEL, J. R. HORNADAY, A. E. MORRIS and N. A. PARLEE: TMS-AIME, 218 (1969), p. 607
- 12) O. D. GONZALEZ: 同上, 245 (1969), p. 607
- 13) W. GELLER and T-H. SUN: Arch. Eisenhüttenwes., 21 (1950), p. 423
- 14) W. L. BRYAN and B. F. DODGE: AIChE J., 9 (1963), p. 223
- 15) C. SYKES, H. H. BURTON and C. C. GEGG: JISI, 156 (1947), p. 173
- 16) H. SCHUNCK and H. TAXHET: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 661
- 17) W. EICHENAUER, H. KÜNZIG and A. PEBLER: Z. Metallkd., 49 (1958), p. 220
- 18) F. R. COE and J. MORETON: JISI, 204(1966), p. 366
- 19) T. M. STROSS and F. C. TOMPKINS: J. Chem. Soc. London (1956), p. 230
- 20) M. A. V. DEVANATHAN and Z. STACHURSKI: Proc. Roy. Soc. London, A270 (1962), p. 90
- 21) H. TSUBAKINO and K. YAMAKAWA: Bull. Univ. of Osaka Pref., A33 (1984), p. 73
- 22) H. TSUBAKINO, A. ANDO, T. MASUDA and K. YAMAKAWA: Trans. ISIJ, 25 (1985), p. 999
- 23) Y. ITO, H. KAIYA and S. YOSHIZAWA: Energy Development in Japan, 3 (1981), p. 153
- 24) G. M. PRESSOUYRE: Hydrogen Problems in Steels, ed. by C. G. INTERRANTE and G. M. PRESSOUYRE, Ohio (1982), p. 18 [ASM]