

## 電気化学的水素透過法 による水素分析

### >>はじめに

水素脆化とは、鋼中に水素を吸蔵し割れやふくれが発生したり、機械的特性が劣化したりする現象である。水素脆化の代表的なものに、硫化水素環境下での水素誘起割れ、大気中の高強度鋼に発生する遅れ破壊等があり、これらの現象は腐食による水素脆化である。

腐食はアノード反応とカソード反応が対で起こる化学反応である。アノード反応は鉄の溶解反応 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) であり、カソード反応は水素発生 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}$ ) である。このカソード反応で生成した水素原子が鋼中に侵入し水素脆化を引き起こす。

鋼中の水素は、室温で移動しうる拡散性水素と、強くトラップされる非拡散性水素に大別される。一般的に水素脆化に関与するのが拡散性水素と言われており、拡散性水素の挙動を分析することは水素脆化の研究において非常に重要である。そこで今回、水素濃度分析法の中で拡散性水素の分析に適している「電気化学的水素透過法」を紹介する。

### >>水素濃度分析法

代表的な水素濃度分析法を表1に示す。水素濃度分析法は、全面抽出法と片面透過法に大別出来る。全面抽出法は水素を吸蔵した試料の全面から水素を追い出し、水素濃度を測定する分析法である。溶融法や置換法、昇温法がこれに該当する。一方、片面透過法は試料より水素を引き抜き、水素透過速度を測定し水素濃度を測定する分析法である。水素透過法はこれに該当する。水素透過法の長所は、水素透過速度の経時変化測定や、実構造物に取り付けてのモニターも可能な点である。

### >>電気化学的水素透過法の測定方法

電気化学的水素透過法の模式図を図1に示す。試験片は0.5mm程度の薄板を使用する。試験片

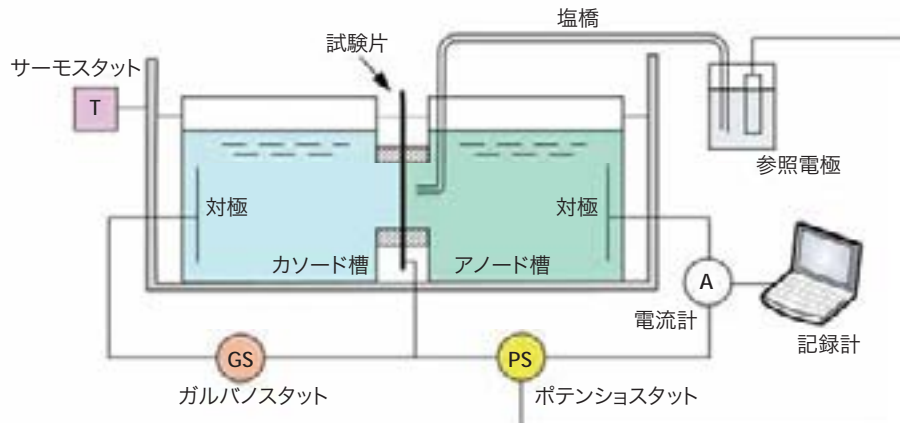


図1 電気化学的水素透過法の模式図

のアノード面にはニッケルメッキを施し、カソード槽とアノード槽の間に挟み込む。アノード槽には1mol/l NaOHを、カソード槽には5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を満す。カソード槽ではガルバノスタット（定電流装置）にて試験片のカソード面に水素を発生させ、鋼中に水素原子を侵入させる。次にアノード槽では試験片のアノード面に水素原子を引き抜ける電位（飽和カロメル電極基準で0V）を付与し鋼中から水素原子を水素イオンとして引き抜き、この時の水素イオン電流量を時間の関数として測定し水素拡散係数および水素透過速度を求める。

### >>活用法

①**水素拡散係数**：水素が鋼中の欠陥にトラップされていると、見かけ上水素拡散が遅くなり、水素拡散係数Dが小さくなる。水素拡散係数は、熱処理、合金元素、冷間加工、介在物や析出物によって影響される。一般的に高強度化すると見かけのDが低下することが報告されている(図2)。鉄鋼材料では、見かけのDが小さい高強度材料ほど微量水素で水素脆化を引き起こすため、水素脆化の防止を検討するうえでDを求めることは非常に重要である。

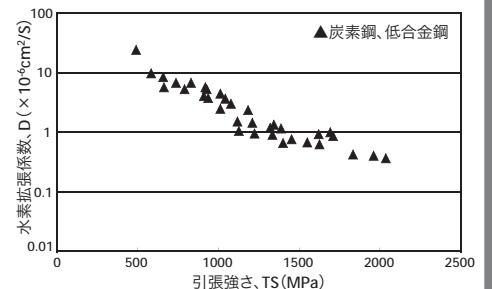


図2 見かけの水素拡散係数に及ぼす強度の影響

②**水素透過速度**：水素供給側のカソード槽環境を容易に変えることができる。これによりpH、硫化水素や炭酸ガスの分圧、インヒビター、カソード防食電位、温度など環境因子の水素侵入への影響が評価できる。また、試料のカソード面を腐食環境に曝露することによって腐食環境からの水素侵入のモニタリングも可能である。

### >>おわりに

弊社では電気化学的水素透過法による水素分析だけでなく、溶融法、昇温法も実施しております。また高圧水素ガス中での試験も可能ですので、お問い合わせ、ご相談お待ちしております。

【参考文献】 柳田隆弘：材料と環境, 49, 195-200 (2000)

表1 代表的な水素濃度分析法一覧

分析法	名称	測定対象	特徴
全面抽出法	溶融法	全水素	簡便、小片で分析可能。形態別分析は不可能
	置換法	拡散性水素	簡便、精度は多少劣る
	昇温法	拡散性水素 非拡散性水素	拡散性および非拡散性水素の形態別分析が可能
片面透過法	水素透過法	拡散性水素	水素透過速度の経時変化が測定可能 実構造物に取り付けてのモニターが可能