

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-157104

(P2014-157104A)

(43) 公開日 平成26年8月28日(2014.8.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/46 3 1 1 H	
GO 1 N 27/26 (2006.01)	GO 1 N 27/26 3 7 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2013-28717 (P2013-28717)	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(22) 出願日	平成25年2月18日 (2013.2.18)	(74) 代理人	100064621 弁理士 山川 政樹
		(74) 代理人	100098394 弁理士 山川 茂樹
		(74) 代理人	100153006 弁理士 小池 勇三
		(72) 発明者	藤本 憲宏 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	東 康弘 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素量測定方法

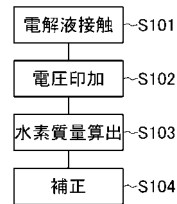
(57) 【要約】

【課題】より容易に高い精度で、金属構造体における水素吸蔵量が測定できるようにする。

【解決手段】金属構造体の表面に電解液を接触させ(ステップS101)、水素が電気化学的に酸化される範囲の電圧を金属構造体に印加して金属構造体表面の水素を酸化する状態とし(ステップS102)、電圧が印加されている金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間の酸化電流値の積算値に水素の原子量を乗じてファラデー定数で除することで、酸化された水素の質量を算出する(ステップS103)。

。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属構造体の表面に電解液を接触させる第 1 ステップと、  
水素が電気化学的に酸化される範囲の電圧を前記金属構造体に印加して前記金属構造体表面の水素を酸化する第 2 ステップと、

電圧が印加されている前記金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間の前記酸化電流値の積算値に水素の原子量を乗じてファラデー定数で除することで、酸化された水素の質量を算出する第 3 ステップと

を少なくとも備え、

前記電解液は、前記金属構造体を構成する金属の腐食および前記電解液が接触している前記金属構造体の表面に還元生成物の析出が起こらない溶液から構成することを特徴とする水素量測定方法。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の水素量測定方法において、

電圧が印加されている前記金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間に自然放出される水素量で、算出した前記水素の質量を補正する第 4 ステップを備えることを特徴とする水素量測定方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の水素量測定方法において、

前記電解液中に前記金属構造体を浸漬することで、金属構造体の表面に電解液を接触させることを特徴とする水素量測定方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、鋼材などの金属構造体中の水素量を測定する水素量測定方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

鋼材などの金属構造体は、ある使用環境において水素を含むと延性が失われ、強度が著しく低下する場合があることが報告されている（非特許文献 1 参照）。金属構造体の水素脆化を検討するため、腐食や電気化学条件における金属中の水素の定量評価が行われており、その定量評価として電気化学測定法を用いて得られた結果から金属構造体中の水素の拡散係数を用いて算出する手法が知られている（非特許文献 2 参照）。

30

## 【0003】

水素脆化の研究を実施するにあたり、金属構造体中に水素が入る環境をモデル化し、実験室環境で模擬して破壊試験が行われている（非特許文献 3 参照）。この破壊試験の評価軸の 1 つとして、水素量（水素吸蔵量）が指標として用いられる。金属構造体中の水素量（水素吸蔵量）を測定する手法の内、電気化学測定法における解析では、パラメータとして金属構造体中の拡散係数が必要とされている。拡散係数は、温度や水素濃度によって変化するため、正確に測定することが要求される（非特許文献 4 参照）。

## 【0004】

また、金属構造体に含まれる水素の量を測定する技術として、昇温脱離分析法がある。昇温脱離分析法では、昇温脱離分析装置を用い、例えば、真空中で試料を加熱し、この加熱により試料より脱離する物質をイオン化して質量分析計で検出する。昇温脱離分析法は、通常、真空中（例えば  $4 \times 10^{-7}$  Pa 程度）において、一定の速度で固体試料の温度を上昇させ、温度ごとに試料から脱離して真空中に放出される物質を、電子衝撃などのイオン化部でイオン化し、イオン化した物質（イオン）を質量分析器によって、質量 / 電荷比ごとに分取（分離）して検出器に導き、イオン化した物質の量を電流値として測定する。また、イオン化した物質（原子，分子）1 個 1 個を電圧パルスとして検出し、これを増幅して計数する。

40

## 【0005】

50

従って、上述したように質量分析によって得られる信号は、脱離した物質に由来し、特定の質量/電荷比を有するイオンの電流、または計数されたパルスである。昇温脱離分析法では、試料を昇温する過程で発生する固体試料より脱離する物質を質量分析している。分析の結果として、横軸に温度、縦軸に信号強度をとった図（昇温脱離カーブ）が得られる。固体試料中に存在する成分（物質）が脱離する昇温脱離カーブから、当該成分が脱離するためのエネルギーや、この成分の量についての知見を得ることができる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】南雲 道彦、「鋼の力学的挙動に及ぼす水素の影響」、鉄と鋼、Tetsu-to-Hagane、Vol.90、No.10、pp.766-775、2004.

10

【非特許文献2】吉沢 四郎，鶴田 孝雄，山川 宏二、「鉄鋼材料の水素含有量の電気化学測定法におけるニッケル被覆法の開発」、防食技術、24巻、511～515頁、1975年。

【非特許文献3】川俣孝治、「プレストレストコンクリート構造物への電気防食法の適用」、49巻、533-536頁、2000年。

【非特許文献4】羽木秀樹、柳川聡寛、「カソード分極に伴うSUS304ステンレス鋼への水素侵入と水素脆化」、福井工業大学研究紀要、第38号、2008年。

【非特許文献5】萩原 行人，菖蒲 敬人，久森 紀之，鈴木 啓史，高井 健一，平井 敬二、「V添加高強度鋼のCSRTによる遅れ破壊特性評価と水素トラップ挙動」、鉄と鋼、vol.97、no.3、2011.

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、拡散定数は、温度や対象とする金属構造体表面の水素濃度、あるいは金属構造体の表面状態などにより大きな影響を受けるため、拡散定数を正確に測定することは難しく、水素吸蔵量を精度良く求めることが困難であるという問題があった。また、昇温脱離分析法は、金属構造体中の水素量を正確に測定することができるが、昇温脱離分析装置や質量分析器などの大がかりで高価な装置を必要とし、簡便な測定ができないという問題があった。

30

【0008】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より容易に高い精度で、金属構造体における水素吸蔵量が測定できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る水素量測定方法は、金属構造体の表面に電解液を接触させる第1ステップと、水素が電気化学的に酸化される範囲の電圧を金属構造体に印加して金属構造体表面の水素を酸化する第2ステップと、電圧が印加されている金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間の酸化電流値の積算値に水素の原子量を乗じてファラデー定数で除することで、酸化された水素の質量を算出する第3ステップとを少なくとも備え、電解液は、金属構造体を構成する金属の腐食および電解液が接触している金属構造体の表面に還元生成物の析出が起こらない溶液から構成する。

40

【0010】

上記水素量測定方法において、電圧が印加されている金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間に自然放出される水素量で、算出した水素の質量を補正する第4ステップを備えるようにするとよい。なお、電解液中に金属構造体を浸漬することで、金属構造体の表面に電解液を接触させればよい。

【発明の効果】

【0011】

以上説明したことにより、本発明によれば、より容易に高い精度で、金属構造体におけ

50

る水素吸蔵量が測定できるようになるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明の実施の形態における水素量測定方法を説明するフローチャートである。

【図2】図2は、本発明の実施の形態における水素量測定方法の実験に用いた装置の構成例を示す構成図である。

【図3】図3は、実験において鋼材201と第2対極233との間に流れる電流を測定した結果を示す特性図である。

【図4】図4は、金属構造体中の水素が、自然放出によって減少する状態を示す特性図である。

【図5】図5は、試験片に対して水素を充填するために用いた実験装置の構成を示す構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における水素量測定方法を説明するフローチャートである。まず、ステップS101で、金属構造体の表面に電解液を接触させる。電解液は、金属構造体を構成する金属の腐食および電解液が接触している金属構造体の表面に還元生成物の析出が起こらない溶液から構成する。例えば、所定の容器に収容した電解液中に金属構造体を浸漬することで、金属構造体の表面に電解液を接触させればよい。

【0014】

次に、ステップS102で水素が電気化学的に酸化される範囲の電圧を金属構造体に印加して金属構造体表面の水素を酸化する。次に、ステップS103で、電圧が印加されている金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間の酸化電流値の積算値に水素の原子量を乗じてファラデー定数で除することで、酸化された水素の質量を算出する。

【0015】

例えば、酸化電流値の測定に用いた測定系によっては、水素の酸化がされなくなると、測定される電流値が0となる場合、酸化電流値が0になるまでの時間を求めればよい。また、例えば、酸化電流値の測定に用いた測定系によっては、水素の酸化がされなくなっても、微量な電流値が測定される場合もある。この場合は、測定される電流値の減少変化がなくなるまでの時間とすればよい。

【0016】

酸化された水素の質量  $m_H$  [g] は、次に示す式(1)により求めることができる。なお、 $M_H$  : 水素の原子量、 $F$  : ファラデー定数、 $A$  : 酸化電流値、 $t$  : 酸化電流値の測定時刻、 $t_1$  : 酸化電流値の減少変化が観測されなくなった時刻(電圧印加開始時刻を0とする)。

【0017】

【数1】

$$m_H [g] = \frac{M_H}{F} \times \int_0^{t_1} A \times t dt \quad \dots (1)$$

【0018】

上述したように、金属構造体表面の水素を電圧印加により酸化すると、イオン化するため、金属構造体表面の水素濃度は、実質的に0となる。これにより、金属構造体では、吸蔵している(含まれている)水素濃度を均一にしようとするため、金属構造体中の水素が表面に移動し、金属構造体から外部への水素の放出が速やかに進行するようになる。このようにして強制的に金属構造体表面の水素濃度を0とし、金属構造体中の水素を表面に移

10

20

30

40

50

動させることで、金属構造体の中より迅速に水素が放出されるようになる。

【0019】

この状態を継続し、金属構造体に吸蔵されていた水素が全て放出されれば、上述したように金属構造体に電位を印加しても、金属構造体の表面には水素が供給されなくなり、水素の電気化学的な酸化が起きなくなるため、酸化電流値の減少変化が観測されなくなることになる。従って、酸化電流値の減少変化が観測されなくなった状態は、金属構造体に含まれていた（吸蔵されていた）全ての水素が放出されたことになり、酸化電流値の観測開始から酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの間に放出された水素の量が、金属構造体に含まれていた水素の量となる。

【0020】

このように、実施の形態では、水素が電気化学的に酸化される範囲の電圧を金属構造体に印加して金属構造体表面の水素を酸化することで、より迅速に金属構造体から含まれていた水素を放出させ、放出させた水素の量を電気化学的に計測することで、金属構造体に含まれていた水素の量を求めるようにした。

【0021】

また、次に示す式(2)により、求めた水素の質量を測定対象とした金属構造体の質量で除することで、含まれていた水素の濃度(ppm)を求めることができる。 $m_{\text{metal}}$ は、測定対象の金属構造体の質量である。

【0022】

【数2】

$$m_{\text{H/metal}}[\text{ppm}] = m_{\text{H}} / m_{\text{metal}} \times 10^6 \dots (2)$$

【0023】

次に、ステップS104で、電圧が印加されている金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間に自然放出される水素量で、算出した水素の質量を補正する(第4ステップ)。金属構造体中の水素は、自然放出によっても減少しているため、このような補正を行う。

【0024】

次に、実際に行った実験の結果をもとに説明する。まず、実験の実施において用いた測定装置について図2を用いて説明する。この測定装置は、実験対象の鋼材201と、容器202, 容器203を備える。容器202には、第1電解質溶液221が収容され、第1電解質溶液221には、第1参照電極222および第1対極223が浸漬されている。第1電解質溶液221は、例えば、1%チオシアン酸アンモニウムを含む0.1MのNaOH水溶液である。

【0025】

一方、容器203には、第2電解質溶液231が収容され、第2電解質溶液231には、第2参照電極232および第2対極233が浸漬されている。第2電解質溶液231は、例えば、100mMの水酸化ナトリウム水溶液である。各参照電極には、例えば、飽和KCl溶液のAg/AgCl電極を用いればよい。また、各対極は、例えば、Ptから構成すればよい。

【0026】

また、鋼材201は、対向する一方の面が、容器202の開口部202aにおいて第1電解質溶液221に接触し、対向する他方の面が、容器203の開口部203aにおいて第2電解質溶液231に接触している。鋼材201は、板厚が1mmで平面視10mm×10mmの矩形の鋼板である。この場合、鋼材201の質量は、約0.77gである。

【0027】

各電極における電位制御および電流測定は、ポテンショスタットを用いればよい。図2に示すように、第1参照電極222および第1対極223は、ポテンショスタット224に接続し、第2参照電極232および第2対極233は、ポテンショスタット234に接

10

20

30

40

50

続する。また、作用電極となる鋼材 201 は、ポテンシオスタット 224 およびポテンシオスタット 234 に接続する。

【0028】

上述したように各電極を各ポテンシオスタットに接続し、例えば、ポテンシオスタット 224 により鋼材 201 と第 1 参照電極 222 との間に、 $-1200\text{ mV}$  (vs. Ag/AgCl) の電位を印加することで、開口部 202 a における鋼材 201 の表面から鋼材 201 中に水素を侵入させることができる(水素侵入条件)。

【0029】

一方、ポテンシオスタット 234 により鋼材 201 と第 2 参照極 232 との間に、 $+100\text{ mV}$  の電位を印加することで、開口部 203 a における鋼材 201 の表面の水素を酸化することができる(脱水素条件)。前述したように、鋼材 201 の表面の水素を酸化することで、鋼材 201 に含まれている水素を、より迅速に放出(脱水素)させることができるようになる。なお、第 2 電解質溶液 231 の液温は、例えば、 $20$  程度としておけばよい。

10

【0030】

上述した構成において、まず、上記水素侵入条件を 72 時間保持し、鋼材 201 に対して水素を侵入させた。

【0031】

この後、上記脱水素条件で鋼材 201 の表面の水素を酸化する上記脱水素条件において、ポテンシオスタット 234 により、鋼材 201 と第 2 対極 233 との間に流れる電流を測定した結果を図 3 に示す。図 3 において、縦軸は、いわゆる透過電流密度であり、酸化した水素量に相当する。また、図 3 において、横軸は、上記脱水素条件を保持した時間である。

20

【0032】

透過電流密度は、水素の拡散係数と透過側(鋼材 201)における表面直下の水素の濃度勾配の積で表せるため、酸化電流値の減少変化が観測されなくなる(透過電流密度が 0 になる)ことは、鋼材 201 における水素吸蔵量が 0 になったことを意味する。例えば、図 3 に示す結果からは、鋼材 201 の脱水素に要した時間が、6 時間と読み取ることができる。

【0033】

この結果をもとに、前述した式(1)を用いて酸化された水素の質量  $m_H$  [g] を求めると、 $3.7 \times 10^{-7}\text{ g}$  となり、これが、前述した水素侵入条件により鋼材 201 に吸蔵させた水素の質量となる。また、式(2)を用いると、前述した水素侵入条件により、 $0.48\text{ ppm}$  の水素が鋼材 201 中に吸蔵されることがわかる。

30

【0034】

また、上述した実験では、測定に約 6 時間を要しており、前述したように、金属構造体中の水素は、自然放出によっても減少しているため、測定に要した時間において自然放出した水素量により補正を行う。例えば、図 4 に示すように、鋼材に水素を侵入させてから 6 時間程度経過すると、水素の濃度が  $7\text{ ppm}$  から  $4.5\text{ ppm}$  に減少し、約 64% の濃度になってしまうことがわかる(非特許文献 4 参照)。これらのことに基づき、測定時間内に自然放出される水素量を補正すると、濃度値は、 $0.74\text{ ppm}$  となる。

40

【0035】

次に、昇温脱離分析法で測定した結果と上述した結果とを比較する。まず、前述同様に、板厚が  $1\text{ mm}$  で平面視  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  の矩形の鋼板を試料片とし、前述同様の水素侵入条件を 72 時間保持し、試料片に水素を充填する。例えば、図 5 に示すように、容器 501 に 1% チオシアン酸アンモニウムを含む  $0.1\text{ M}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液からなる電解質溶液 502 を収容し、電解質溶液 502 に、試料片 503, 対極 504, 参照電極 505 を浸漬し、これらをポテンシオスタット 506 に接続する。この状態で、試料片 503 と参照電極 505 との間に、 $-1200\text{ mV}$  (vs. Ag/AgCl) の電位を 72 時間印加する。

【0036】

50

このようにして水素を充填した試料片の水素濃度を、昇温脱離分析法で測定する。昇温脱離分析法では、よく知られているように、超高真空中で試験片を加熱して試料片より水素を放出させ、放出した水素を四重極形質量分析計により測定した。なお、この昇温脱離分析の系において、ドーズ量の精度がよい水素イオン注入試料を定量標準試料として用いて測定したところ、得られた測定値の精度は、7.9% (k=2)であった。また、昇温脱離分析法による測定は、3回行い、各々の、水素充填が完了してから30分後に開始し、測定までに試験片から放出される水素量が、試験片ごとに異ならぬようにした。

【0037】

上述した昇温脱離分析法の測定により、測定1回目では0.60ppm、測定2回目では0.83ppm、測定3回目では0.69ppmとなり、平均値は、約0.71ppmとなった。これら3回の測定結果に対し、前述した実施の形態による測定結果は0.74ppmであり、よく一致しているものと言える。このように、本発明によれば、高い精度で、金属構造体における水素吸蔵量が測定できることがわかる。

10

【0038】

以上に説明したように、本発明では、水素が電気化学的に酸化される範囲の電圧を金属構造体に印加して金属構造体表面の水素を酸化する状態とし、電圧が印加されている金属構造体に流れる酸化電流値の減少変化が観測されなくなるまでの時間の間の酸化電流値の積算値に水素の原子量に乗じてファラデー定数で除することで、酸化された水素の質量を算出するようにした。この結果、本発明によれば、昇温脱離分析法などのように、大がかりで高価な装置を必要とせず、また、拡散定数を求める必要もないなど、より容易に高い精度で、金属構造体における水素吸蔵量が測定できるようになる。

20

【0039】

なお、本発明は以上に説明した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、当分野において通常の知識を有する者により、多くの変形および組み合わせが実施可能であることは明白である。

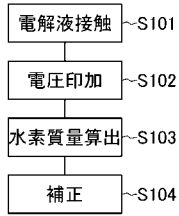
【符号の説明】

【0040】

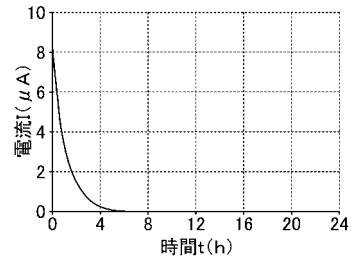
201...鋼材、202...容器、202a...開口部、203...容器、203a...開口部、221...第1電解質溶液、222...第1参照電極、223...第1対極、224...ポテンシヨスタット、231...第2電解質溶液、232...第2参照電極、233...第2対極。

30

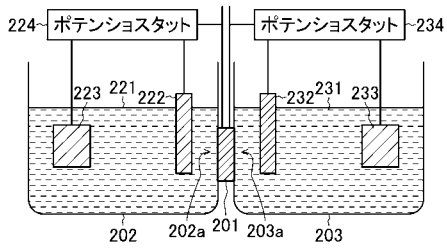
【 図 1 】



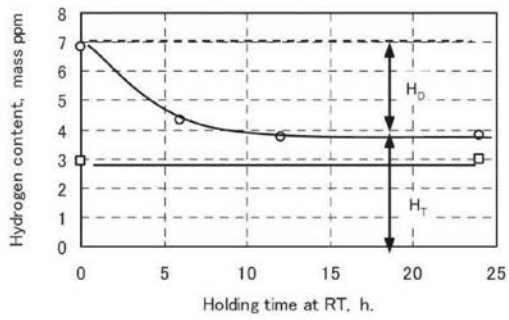
【 図 3 】



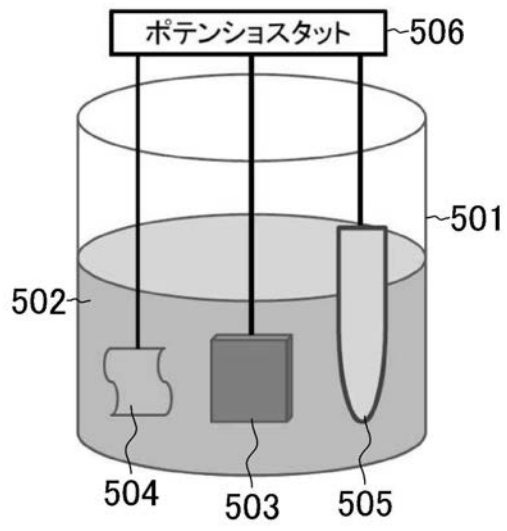
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 博之

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 澤田 孝

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内