

自動車走行環境における水素侵入量モニタリング技術の開発

Development of Monitoring System for Hydrogen Absorption into Steel Under an Actual Vehicle Environment

大塚 真司 OOTSUKA Shinji JFE スチール スチール研究所 界面科学研究部 主任研究員 (課長)
水野 大輔 MIZUNO Daisuke JFE スチール スチール研究所 界面科学研究部 主任研究員 (課長)・博士 (工学)
松崎 晃 MATSUZAKI Akira JFE スチール スチール研究所 機能材料研究部長・博士 (工学)

要旨

自動車の走行環境における水素侵入挙動を把握することを目的に、電気化学的水素透過法を基とした水素侵入量モニタリングシステムを開発した。本モニタリングシステムの車載試験において、気温変化で生じる残余電流の変動を取り除く操作を実施することで水素透過電流を精度よく計測できること、さらに走行環境における水素透過電流は、気温や湿度などの環境因子や走行状態によって変化し、厳しい腐食環境ほど水素侵入量が多くなることを明らかにした。

Abstract:

In this study, a new hydrogen absorption monitoring system based on the electrochemical hydrogen permeation method was developed to measure quantity of absorbed hydrogen under an actual vehicle environment. It was confirmed that this monitoring system was capable of accurate assessments of hydrogen absorption into steel sheet by minimizing the changes in residual currents with external temperature. By applying this monitoring system, it was clarified that hydrogen permeation current in the vehicle environments was related to both driving states of a vehicle and environmental conditions such as temperature and relative humidity and the amount of absorbed hydrogen into the steel had a quite good correlation with the corrosion loss of steel.

1. はじめに

近年、自動車分野において、車体軽量化と衝突安全性の両立を目的とした高強度鋼板の適用が拡大している¹⁾。鋼板の高強度化にともなう課題の一つとして、使用環境から侵入する水素に起因して水素脆化感受性が増す²⁾ことが挙げられる。従来水素脆化は、腐食環境が厳しく水素侵入量の多いラインパイプ³⁾や、比較的早期から高強度化が進んだPC鋼棒⁴⁾、高力ボルト⁵⁾などの材料で問題となっていたため、電解法⁶⁾や酸浸漬法⁷⁾などで一定量の水素侵入をさせた材料に対して、水素脆化特性を金属学的な観点から研究がなされてきた。しかしながら、例えば高力ボルトへの水素侵入は、自然大気環境における腐食過程で生成する水素に起因するものであり、腐食しつつある材料の水素侵入をその場で測定し、その挙動を解明することが重要である。このような観点から、その場かつ連続的に水素侵入挙動を評価できる電気化学的水素透過法⁸⁾を用い、大気暴露環境における鋼材の水素侵入挙動について検討がなされ、錆の形成が水素侵入挙動に影響すること⁹⁾、暴露時期や1日の間での水素侵入挙動¹⁰⁾などが明らかにされてきた。

しかし、自動車用鋼板の対象となる腐食環境は、自然大気環境下であるが、移動体であるがゆえに走行地域や走行時期、路面状況によって複雑に変化すると考えられる。これまで、Suzukiら¹¹⁾は、ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサーを用いて自動車の走行条件下における腐食環境の調査を行い、走行の有無や天候により腐食環境が異なることを明らかにした。したがって、自動車用鋼板の使用環境における水素脆化を評価するためには、気象条件や路面状況などの自動車の走行条件と腐食挙動ならびに鋼板への水素侵入挙動を定量的に評価することが必要である。

本研究では、自動車用水素侵入モニタリングシステムを開発し、自動車の実走行状態での水素侵入挙動評価に対する有効性を検討した。さらに、自動車走行環境における鋼板の腐食と水素侵入量との関係について検討した。

2. 自動車用水素侵入量モニタリングシステム

自動車走行環境は複雑に変化すると考えられるため、その場かつ連続的に水素侵入挙動を評価できる Devanathan 型電気化学的水素透過法⁸⁾を本モニタリングシステムの基本原理とした。この方法での水素侵入面を大気に露出させる

2017年8月31日受付

ことで、腐食による水素侵入量を評価できるような構成をしている。しかしながら、自動車に搭載する場合には、計測システムの課題として長期安定性と安全性、データの信頼性として温度依存する残余電流の除去、の2つの問題点を解決する必要があった。

2.1 長期安定性と安全性

電気化学的水素透過法における水素量は、電気化学セルの水素侵入面側で生成し鋼板に侵入した水素が水素検出面側に拡散し、水素検出面においてアノード反応に伴って放出される電子、すなわち電流として検出される。このとき、水素検出面側の鋼板表面を水素がイオン化するための電位に保持する必要があり、本測定においては参照電極が必要となる。一般的にはAg/AgCl電極、またはHgO/Hg電極が用いられているが、自動車搭載での長期間測定を目的とする場合、溶液内に塩化物による計測不良や電極破損による環境汚染が懸念される。そこで、金属電極について検討を行った結果、水素検出面側のアルカリ溶液内で長期間電位が安定したIr/IrO₂電極を適用することとした。

2.2 温度依存する残余電流の除去

前述のとおり電気化学的水素透過法においては、水素検出面側の鋼板表面を水素がイオン化する電位で保持しているため、一定の電流（以下、残余電流）が検出される。残余電流 (i_{BG}) は水素侵入に起因しない電流であるが、測定される電流値 (i_{total}) は、前述のとおり鋼板へ侵入した水素量に対応する電流 (i_H) と水素検出面側の残余電流の和として測定される。すなわち、正確な水素侵入量を測定するた

めには、 i_{total} から i_{BG} を除去する必要がある。しかしながら、 i_{BG} は温度により変化するため、気温が連続的に変化する自動車の走行環境の場合には、この気温変動を考慮に入れた温度を補償する必要がある。

ここで、本研究において開発した i_{BG} の温度補償方法について、図1に示したモニタリングシステムの概略図により説明する。本モニタリングシステムは、鋼板と4個の個別の電解セル部により構成されており、各セルにはPt対極とIr/IrO₂参照電極が設置されている。4個のセルのうち1セルを i_{BG} 測定用の参照セル (Ref-cell) とし、鋼板表面をシーラントで被覆することで腐食反応の生じない i_{BG} のみを測定できるようにした。一方、残りの3セルは、この i_{BG} と腐食による水素侵入に起因した i_H の総和が測定されるため、この4チャンネルを同時に測定した後に Ref-cell の i_{BG} を差し引くことにより、腐食反応による鋼中への水素侵入量に起因した電流 (i_H) のみを精度良く検出できるシステムとした。

3. 実験方法

3.1 供試材

供試材は、表1に示す270 MPa級冷延鋼板(板厚:0.7 mm)である。試験片の片面を2000番までエメリー紙で研磨した後、フッ酸と過酸化水素水の混合溶液(6 ml:94 ml)に浸漬し、片面あたり50 μ m以上減厚するように化学研磨を行った後、Pdめっきを施した。図1に示される水素侵入モニタリングシステムの概略図において、先に準備した鋼板をPdめっき面が溶液に設置するように固定した。このPdめっき面が水素検出面となる。また、図1に示すように、鋼板の一部をシリコンシーラントで完全に覆うことで鋼板を腐食環境から隔離し、温度変化にともなう電流変化を補償するための参照セルとしての利用した。各セルに注入した溶液は、窒素で40 h以上脱気した0.1 mol/dm³のNaOH溶液である。溶液注入後、水素検出面を+0.20 V vs.Ir/IrO₂に定電位分極し、電流が10 nA/cm²以下となるまで十分に待機したのち、水素透過電流の計測を開始した。

3.2 実車走行試験

実車による走行実験は2回実施し、水素侵入モニタリングシステムの有効性の評価と、自動車走行環境における環境変化および腐食量と水素侵入量との関係についてそれぞれ調査した。

表1 供試材の化学成分

Table 1 Chemical composition of the steel used in this study

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.02	0.01	0.15	0.01	≤0.01	bal.

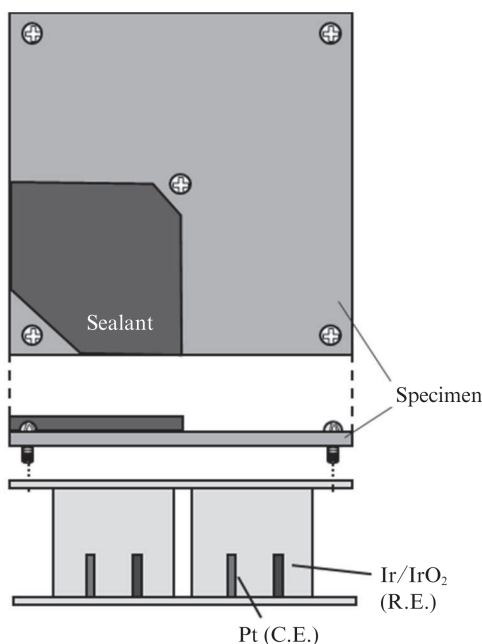


図1 水素侵入量モニタリングシステムの概略図

Fig. 1 Schematic image of the hydrogen monitoring system

3.2.1 残余電流の除去システム検証 (TEST 1)

水素侵入量モニタリングシステムは、自動車車体の床面外側のフロントバンパー下部に大気環境に接する鋼板表面を路面と対向させるように設置された。また、近傍には温湿度センサーを取り付けた。走行場所は、JFE スチール西日本製鉄所福山地区内の車道であり、平日の日中のみ断続的に走行した。走行時期は2011年1月であり、走行開始時間および走行距離を記録することで走行実績とモニタリングセルにおける電流の経時変化とを照合させた。

3.2.2 自動車走行環境における腐食量と水素侵入量の関係性評価 (TEST 2)

鋼板の腐食量が水素侵入量に及ぼす影響を明らかにするため、水素侵入モニタリングシステムを車体前輪後方部の運転席側と助手席側に一台ずつ設置した。運転席側および助手席側の鋼板表面に、1週間に1回の頻度で0.5% NaCl水溶液および純水をそれぞれ36 g/m²の水分量となるように噴霧することにより、それぞれの腐食量を変化させた場合の水素侵入量を評価した。また、水素侵入モニタリングシステム近傍にZn/Ag型ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) センサーを設置することで、走行試験中における鋼板の被水や濡れ状況の評価した。本試験の走行場所は3.2.1に示すTEST 1と同様であり、走行時期は2012年7月であった。走行は平日の日中のみ断続的に実施し、走行実績を記録することで気象、路面状況と対応づけた。走行期間で生じた鋼板の腐食量は、モニタリングシステム近傍に供試材を設置し、その鋼板を用いて腐食前後の重量変化を算出した。

4. 実験結果及び考察

4.1 残余電流の除去システム検証 (TEST 1)

図2は、TEST 1における走行実験前後の鋼板外観写真である。図より走行開始から7日間は目視で確認される外観変化はなく、ほとんど腐食しなかったことがわかる。ここでは本測定期間から残余電流の除去システムの有効性について検証した。

図3は、上から本試験期間における(a)温度、(b)非シーリング部の電流変化、(c)シーリング部(Ref-cell)の電流変化である。図3(b)および(c)より、非シーリング部およびシーリング部いずれの電流変化も、図3(a)の気温の変化に対応しており、日中の気温が高い時間にピークを示すことがわかる。次に2.2節で記載したとおりシーリング部の電流から非シーリング部の電流を除去した電流の経時変化を図4に示す。図より、気温変化に関わらず電流変化しないことがわかる。本試験では腐食による水素侵入に伴う電流は無いと考えられることから、非シーリング部とシーリング部ともに等しい残余電流が計測されていることが明らかとなった。

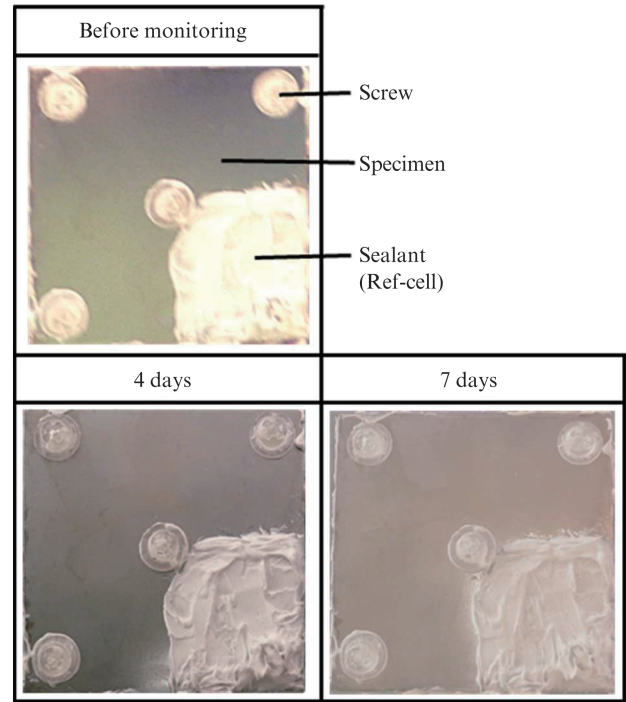


図2 TEST 1における水素モニタリングセルに用いられた鋼板の外観写真

Fig. 2 Appearances of specimen on hydrogen monitoring cell during on-vehicle test for 0,4 and 7 days of TEST 1

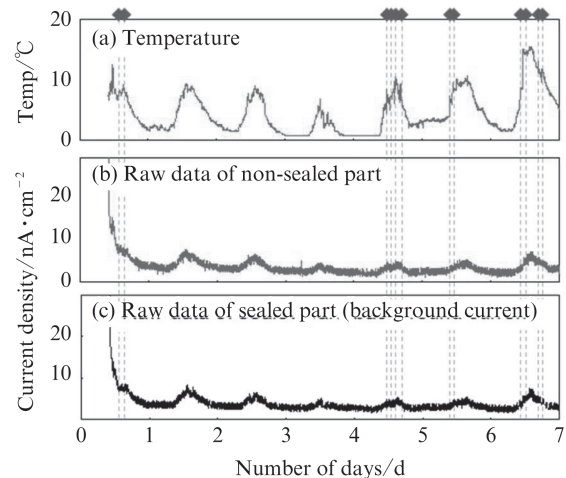


図3 TEST 1における温度および電流の経時変化

(a) 温度、(b) 非シーリング部の電流、(c) シーリング部の電流

Fig. 3 Changes in the current density and the temperature in initial 7 days of TEST 1

(a) temperature, (b) raw data of non-sealed part, (c) raw data of sealed part

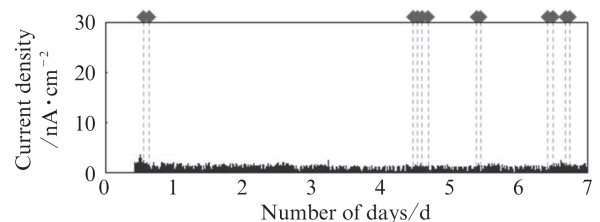


図4 TEST 1における温度補償後電流値の経時変化

Fig. 4 Changes in the current after background current removal in initial 7 days of TEST 1

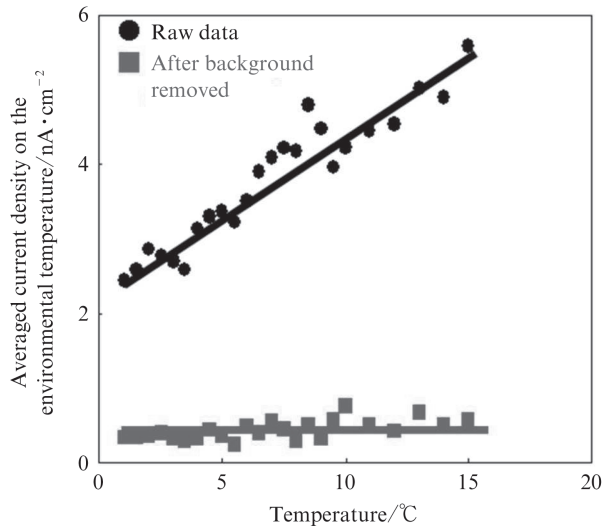


図5 非腐食環境下における電流値の温度依存性

Fig. 5 Temperature dependence of the current density under non corrosive environment

これらの結果から、水素侵入モニタリングシステムの温度補償効果を考察する。図5は、温度補償前後の電流値を気温の温度範囲0.5°Cごとに平均化し、得られた平均値と気温との関係である。図より、温度補償前の電流値（図中Raw data）は、気温の上昇にともなって、直線的に増加し、温度依存性が明確に認められた。以上のことから、鋼板に腐食が生じていない期間における電流変化は、水素検出面の残余電流の温度変化を捉えたものであるといえる。一方、非シーリング部の電流値からシーリング部の電流を除去する温度補償操作を行うと電流の温度依存性が認められなくなることから、本モニタリングシステムにおいては温度に依存する残余電流を除去することが可能であり、腐食による水素透過電流が発生した場合には、温度補償操作によって正確な水素透過電流が算出可能であることが示唆された。

ところで、自動車には多くの電子機器が使用されていること、さらに走行時には振動が生じることにより、電磁波、電圧変動、振動由来のノイズが電気化学信号に重畳することが懸念される。しかし、図4に示すように、実走行時（図中の◆で示した時間）において、温度補償後の電流に走行による電流振動は観察されなかった。このことから、本実験で用いた水素侵入モニタリングシステムでは、走行中の電磁波や振動などの影響を受けずに、水素透過電流を計測でき、自動車走行環境においても適用可能であることが示された。

4.2 自動車走行環境における腐食量と水素侵入量の関係 (TEST 2)

図6はTEST 2における走行実験前後の鋼板外観写真である。本試験においては、走行開始3日間は塩水または純水を付与せず自然走行状態で計測された。図中の3日目の外観写真は付与直前であるが、錆の形成は比較的少ないこ

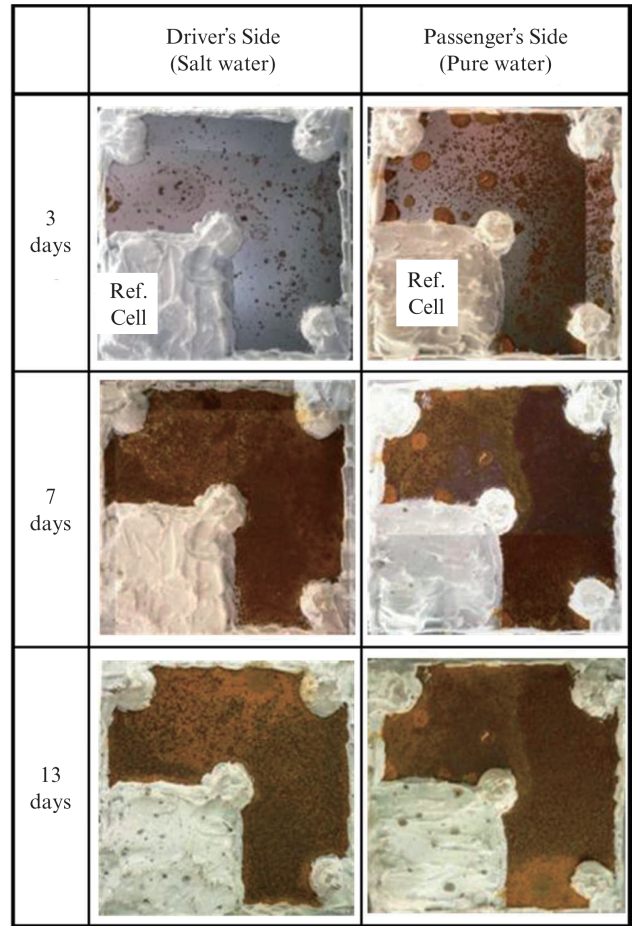


図6 TEST 2における水素モニタリングセルに用いられた鋼板の外観写真

Fig. 6 Appearances of specimens of hydrogen monitoring cell during on-vehicle test for 3,7 and 13 days of TEST 2

とがわかる。次に、塩水または純水が付与された後の7、13日後の外観は全面が赤錆に覆われていることがわかる。

図7は、TEST 2において走行開始から初期12日間で測定された純水付与側と塩水付与側の電流とACMセンサー出力と水素透過電流の経時変化を示したものである。ここで、電流変化は残余電流を除去する温度補償操作を行うことにより、水素侵入により生じた水素透過電流として示す。また図中の記号A~Eは、AおよびEが水分付与時、BからDがそれぞれ走行開始4日目、5日目、6日目の濡れ路面走行のタイミングに対応しており、図中の灰色で示された期間は路面が濡れている期間である。

まず、純水付与側の結果では、Aまでの間に水素透過電流およびACMセンサー出力に顕著な変化は認められなかった。その後水分付与によって、ACMセンサーの出力が増加したが、短時間で純水付与前の出力と同程度にまで低下した。B、C、Dの場合も同様に高い出力を示した後低下する傾向が見られた。また、水素透過電流は大きな変化が認められなかった。

次に、塩水側では、塩水を付与する期間まで、ACMセン

サー出力は純水付与側と同程度であった。しかし、塩水付与すると、センサー出力は増加し、その後Bまで高い値を保持した。またBからCの期間は純水付与側と比べて高い出力が認められたが、C以降は純水側とほぼ同程度の出力値で推移した。その後、Eにおいて塩水を噴霧すると純水に比べて高い値を示した。一方、水素透過電流は、塩水付与により増加したのち、AからBまで高い値を保持した。その後、ぬれた路面を走行したB、Cの後に電流は減少する挙動を示した。

以上の結果から、自動車走行環境において、路面水や塩分などの腐食因子が鋼板に付着した場合に水素透過電流の変化が認められた。また、塩水付与側の水素透過電流は、純水側に比べて高い値を示しており、腐食環境が厳しい場合には水素侵入量が高くなること示唆された。大気腐食環境下における鋼板への水素侵入は、腐食にともなって発生した水素に起因するため、TEST 2における鋼板の腐食量と水素透過電流の関係から大気腐食環境下における水素透過挙動を考察する。

水素透過電流は、式(1)であらわされる水素検出面での水素原子の酸化反応に起因する電流である。よって、1週間あたりの水素侵入量 m_H (mol/cm^2) は、1週間の水素透過電流の積算値から求めることができる。

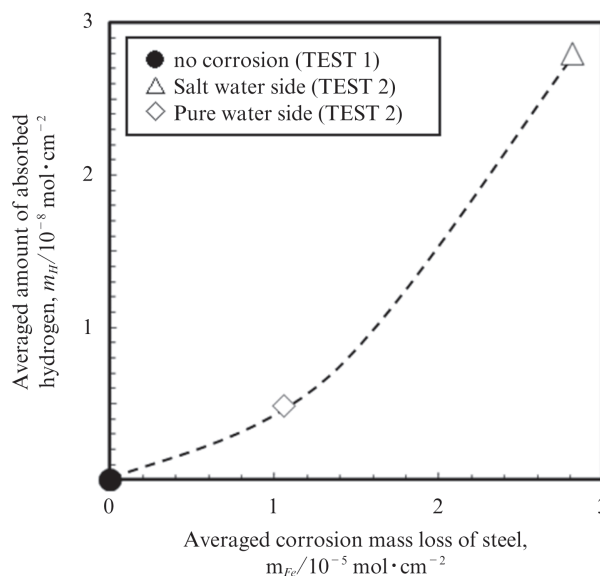
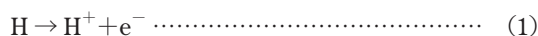


図8 実車試験における腐食量と水素侵入量の関係

Fig. 8 Relationship between the corrosion mass loss and the absorbed hydrogen

一方、鋼板の腐食量として、走行試験後において腐食生成物を除去した鋼板の重量減少量を、暴露面積と腐食期間で割り付けた週平均腐食量 m_{Fe} (mol/cm^2) を用いた。得られた腐食量と水素侵入量との関係を図8に示す。この結果から腐食量が多い方ほど水素侵入量が多くなることわが

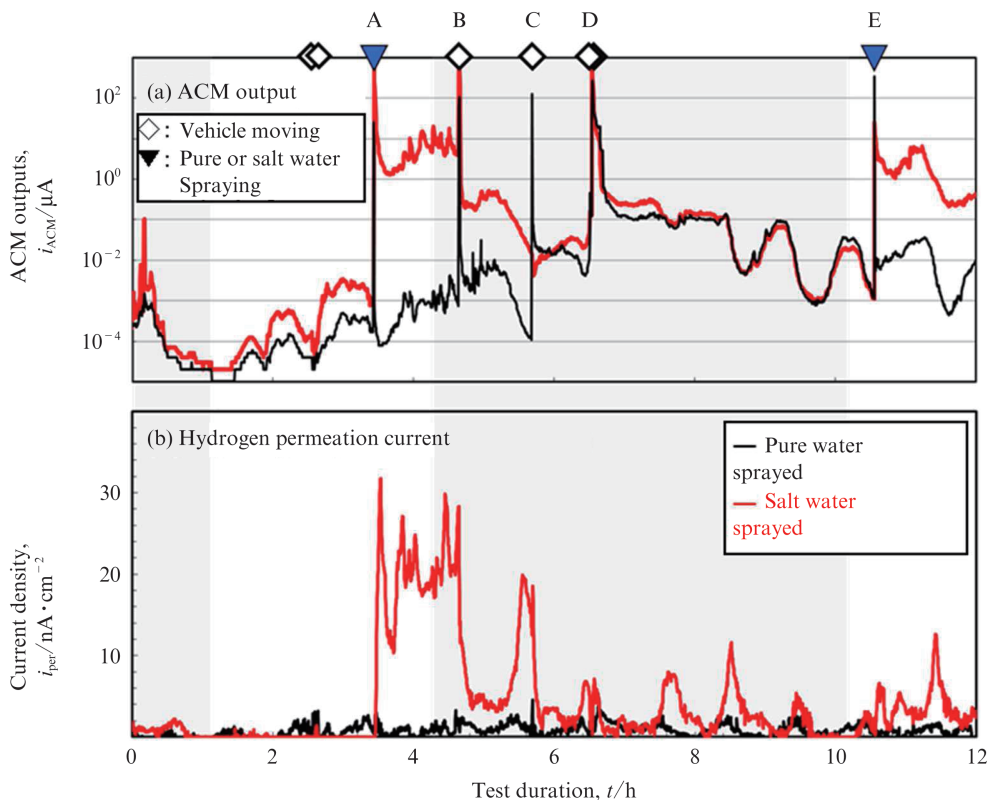


図7 TEST 2におけるACMセンサー出力と水素透過電流の経時変化

Fig. 7 Time variation of the hydrogen permeation current and the ACM output current
(a) ACM output current, (b) hydrogen permeation current

る。このことから、塩化物イオンを含む中性の腐食環境であっても、カソード反応の一部に水素発生反応が含まれていること、腐食の加速にともなって水素発生反応総量が増加し、その結果水素侵入量が増加することを明らかにした。

5. おわりに

本研究では、自動車走行環境における鋼板への水素侵入挙動を把握するために、温度補償型水素侵入モニタリングシステムを開発し、自動車走行環境における鋼板への水素侵入モニタリングの可能性評価と鋼板腐食量と水素侵入量の関係について調査した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 気温変化で生じる残余電流の変動を取り除く温度補償操作を実施することで、自動車の走行環境における水素透過電流を精度よく計測できることがわかった。また、このシステムが、自動車走行由来のノイズの影響を受けずに水素侵入量を連続的にモニタリングできることが示された。
- 2) 実車走行環境において、鋼板への塩水付与により腐食量と水素侵入量が増加することがわかった。また、走行中に路面の雨水を巻き上げることによって、鋼板表面の腐食環境が変化し、それに伴って水素侵入量が増加することが示された。
- 3) 12日間の鋼板の腐食量と水素侵入量には相関が認められ、腐食反応のカソード反応の一部として水素発生反応が生じ、それによって水素侵入が生じることが確認された。

本研究で開発した温度補償型水素侵入モニタリングシステムにより種々の自動車腐食環境における鋼板への水素侵入

量が適正に評価可能となった。本技術を用いることで、自動車用鋼板の遅れ破壊発生を適正に評価する技術へ発展させることを検討している。

参考文献

- 1) 林央. 塑性と加工. 2011, vol. 52, no. 606, p. 756-760.
- 2) 松山晋作. “遅れ破壊” 日刊工業新聞社. 1989.
- 3) Shimizu, M.; Iino, M.; Kimura, M.; Nakate, H.; Ume, K., Corrosion 87.1987, Paper No. 45.
- 4) 白神哲夫, 石川信行. “遅れ破壊解明の新展開” 材料の組織と特性部会編. 日本鉄鋼協会. 1997, P. 105.
- 5) 加藤智也, 山本典久, 野村一衛. “遅れ破壊解明の新展開” 材料の組織と特性部会編. 日本鉄鋼協会. 1997, P. 125.
- 6) 林邦夫, 藤田展弘, 竹林重人, 高橋学, 佐久間康治. 自動車技術会学会術講演会前刷集. 2005, No. 18-4.
- 7) 田路勇樹, 高木周作, 吉野正崇, 長谷川浩平, 田中靖. 鉄と鋼. 2009, vol. 95, p. 887.
- 8) Devanathan, M. A. V.; Stachurski, Z. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1962, vol. 270, p. 90.
- 9) 山川宏二, “遅れ破壊解明の新展開” 材料の組織と特性部会編. 日本鉄鋼協会. 1997, P. 77.
- 10) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中里福和, 渡部了, 小山田巖. 鉄と鋼. 2005, vol. 91, p. 42.
- 11) Suzuki, S.; Mizuno, D.; Fujita, S. Galvatech'07, Osaka, Japan. 2007, Paper No. C-7-3.



大塚 真司



水野 大輔



松崎 晃