

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	自動車走行環境における鉄鋼材料への水素侵入機構に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大塚真司
Author(English)	Shinji Otsuka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11444号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多田 英司,西方 篤,須佐 匡裕,河村 憲一,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11444号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

自動車走行環境における鉄鋼材料への  
水素侵入機構に関する研究

Study on hydrogen absorption mechanism into  
steel in automobile moving environments

2020年3月

大塚真司

# 目次

<b>第 1 章 緒言</b> .....	<b>1</b>
1.1 自動車用鋼板の変遷 .....	1
1.2 自動車車体に用いられる鋼板の腐食課題と対策 .....	3
1.3 自動車車体への超高強度鋼板適用に向けた課題 .....	5
1.4 自動車走行環境における自動車用超高強度鋼板の水素侵入挙動に関する従来知見 .....	7
1.5 本研究の目的と論文の構成 .....	12
参考文献 .....	14
<b>第 2 章 温度補償型水素侵入モニタリングシステムの開発</b> ...	<b>17</b>
2.1 緒言 .....	17
2.2 温度補償型水素侵入モニタリングシステムの開発 .....	19
2.3 水素侵入モニタリングシステムの有効性評価方法 .....	24
2.3.1 供試材 .....	24
2.3.2 水素侵入モニタリングシステム .....	24
2.3.3 車載試験 .....	24
2.4 実験結果 .....	26
2.4.1 温度補償型水素侵入モニタリングシステムの検出電流 .....	26
2.5 考察 .....	30
2.5.1 水素侵入モニタリングシステムの有効性評価 .....	30
2.6 結言 .....	33
参考文献 .....	34

第 3 章 自動車走行環境下の腐食因子が水素侵入に及ぼす影響	36
3.1 緒言	36
3.2 実験方法	36
3.2.1 温度補償型水素侵入量モニタリングシステム	36
3.2.2 自動車走行試験 I : 路面雨水付着環境	38
3.2.3 自動車走行試験 II : 融雪塩付着環境	41
3.2.4 自動車走行における被水環境模擬試験	43
3.3 実験結果	43
3.3.1 自動車走行試験 I における水素侵入挙動ならびに ACM センサ出力	43
3.3.2 自動車走行試験 II における飛来塩化物量	46
3.3.3 自動車走行試験 II における温度および相対湿度変化	48
3.3.4 自動車走行試験 II における水素侵入挙動	50
3.3.4.1 期間 A における水素透過電流挙動	51
3.3.4.2 期間 C における水素透過電流挙動	54
3.3.5 自動車走行状況と水素透過電流挙動との関係	54
3.4 考察	54
3.4.1 自動車走行試験 I における鋼板の腐食量と水素侵入 量の関係	54
3.4.2 自動車走行試験 I における被水による水素侵入量の 変化	55
3.4.3 自動車走行試験 II における自動車走行状態が水素侵 入挙動に及ぼす影響	58
3.5 結言	61
参考文献	62

第 4 章	乾湿繰り返し腐食環境下における鋼板への水素侵入に およぼす環境因子の影響	64
4.1	緒言	64
4.2	実験方法	65
4.2.1	温度補償型水素侵入量モニタリングシステム	65
4.2.2	自動車走行試験Ⅱ：融雪塩付着環境-車両停車期間 B	67
4.2.3	乾湿繰り返し腐食試験	67
4.2.4	鋼板の腐食量評価方法	67
4.3	実験結果	67
4.3.1	自動車走行試験Ⅱ-期間 B における水素透過電流挙動	67
4.3.2	乾湿繰り返し腐食試験における水素侵入挙動	71
4.3.3	乾湿繰り返し腐食試験における水素侵入量	74
4.3.4	乾湿繰り返し腐食試験における腐食量評価	76
4.4	考察	78
4.4.1	自動車停止時における水素透過電流挙動	78
4.4.2	$C_{ab}$ におよぼす腐食環境因子の影響	80
4.5	結言	87
	参考文献	88
第 5 章	自動車走行環境における水素侵入機構の検討	90
5.1	緒言	90
5.2	自動車走行環境における水素侵入因子	91
5.3	自動車走行環境における水素侵入機構	95
5.4	結言	100
	参考文献	101

第 6 章 総括 .....	102
謝辞 .....	106

# 第 1 章

## 緒言

## 1. 緒言

### 1.1 自動車用鋼板の変遷

日本の自動車産業は 1950 年代以降の高度経済成長とともに発展した。Fig. 1-1 は日本の自動車メーカーの車両製造台数の変遷<sup>1-2)</sup>であり、1990 年台には 4 輪車生産台数が国内で 1000 万台に達した。その後、バブル経済崩壊とともに国内生産台数はおよそ 800 万台を推移しているが、日系自動車メーカーの海外生産台数は堅実に増え続け、2017 年度には国内外を合わせて 2800 万台を生産しており、自動車は一大基幹産業であるといえる。一般的に普及しているエンジン搭載の自動車は、2~3 万点の部品から構成されており、用途や目的に応じて適材適所の材料選定がなされている。

なかでも、ホワイトボディーと呼ばれる自動車の主幹躯体を構成する自動車用鋼板は、自動車の要求特性を満たすべく開発が進められてきた。自動車の製造台数が増加し始めた 1960 年代は、意匠性が求められる自動車用ボディーにプレス成形加工をする

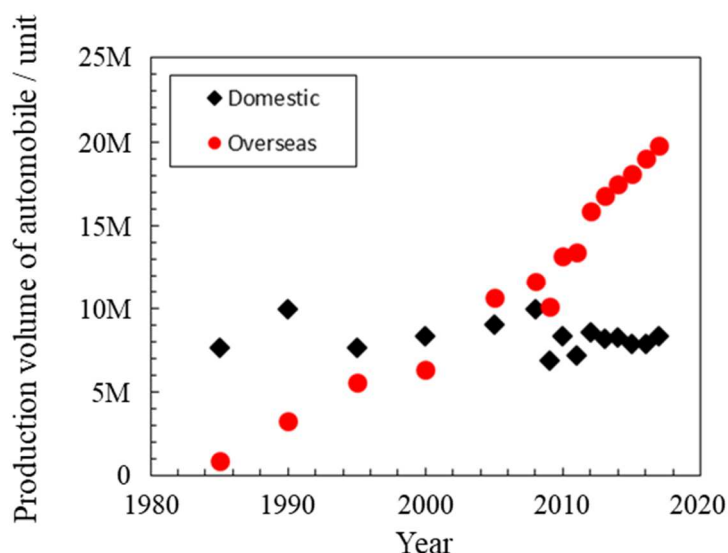


Fig. 1-1 Variation of production volume of automobile of Japanese automakers

ために、塑性異方性( $r$  値)を向上させた深絞り用冷延鋼板が開発<sup>3)</sup>された。この頃から製鋼技術と焼鈍技術が発展し、鋼板成分や組織を高度に制御できるようになってきた。例えば、溶接性を担保するための鋼中 C 量の制御や、自動車外板のくぼみ形成の耐性、いわゆる耐デント性に優れた鋼板として、BH(Bake Hardening)鋼板<sup>4)</sup>が開発されている。1990年代になると、地球環境問題が取りざたされ始め、米国のCAFÉ(Corporate Average Fuel Economy)規制法案に代表される自動車走行時のCO<sub>2</sub>排出量削減が求められ始めた。さらに、自動車衝突時の乗員安全性向上に対するニーズが拡大し、日本でも1995年から自動車アセスメント(JNCAP-Japan New Car Assessment Program)として安全性能評価試験が開始され、側面衝突や後面衝突など安全基準はさらに高まっている。

このような背景の中、従来の成形性だけではなく、CO<sub>2</sub>排出量削減が期待される自動車車体の軽量化<sup>5)</sup>と乗員の安全性を向上できる自動車用高強度鋼板が開発され始めた。例えば、フェライト等の軟質相とマルテンサイト等の硬質相の組織が混在するDP(Dual-Phase)鋼<sup>6)</sup>や、オーステナイト相を鋼中に残存させ、加工時のマルテンサイト変態による塑性発現を活用したTRIP(Transformation-Induced Plasticity)鋼<sup>7)</sup>があり、強度レベルは340~1470 MPa級まで目的性能に応じて調整された自動車用鋼板が商品化<sup>8)</sup>されている。

自動車用鋼板は外板用と車体骨格用に大別されるが、前述した車体軽量化と乗員安全性が要求される部材は車体骨格用である。車体骨格用途の中でも目的性能が異なっており、衝突時のエネルギー吸収用途には440~780 MPa級高強度鋼板が適用されており、ピラーやクロスメンバなど車内周辺を構成するキャビン骨格部品には変形しない用途として780~1180 MPa級の超高強度鋼板

が用いられている。

しかしながら近年、側面衝突評価時の車両速度の増加や 2021 年の欧州圏での CO<sub>2</sub> 排出規制が現行の 130 g/km から 95 g/km へ引き下げられることを受け、さらなる車体重量の軽量化ニーズが高まってきた。そこで Al や Mg などの軽金属を主体とする合金材料や炭素繊維強化プラスチック (CFRP) などの樹脂の適用<sup>9)</sup>が進められている。ただし、素材価格だけではなく接合や成形性などの生産技術の観点での課題を有しており、これらの新素材が適用される部位は限定されているのが現状である。一方で、鉄鋼においても自動車車体への高強度鋼板の適用部位と高強度化が進展しており、1470 MPa 級冷延鋼板の適用<sup>10)</sup>とプレス工法との組み合わせによるさらなる超高強度用鋼板が開発<sup>11)</sup>されている。

これまで述べてきたとおり、現在の自動車産業は車体軽量化と乗員安全性を両立する材料が求められている。このような観点から一部材料は軽金属に代表される新素材への置換が進むと考えられるが、自動車技術の成長と共に進化を続けてきた鉄鋼材料は今後も材料の主軸を担うといえる。なかでも軽量化と安全性を両立しうる超高強度鋼板の適用量を拡大することは自動車産業の発展に寄与できる技術である。

## 1.2 自動車車体に用いられる鋼板の腐食課題と対策

前述したとおり、鉄鋼材料は経済性のみならず組織や微量の鋼中元素を変更することで高加工性や強度など目的に応じた特性が得られるため、自動車産業において広く用いられてきた。しかしながら鉄鋼材料の本質的な課題として、腐食劣化することが挙げられる。

自動車分野における腐食劣化に関する課題は、1960年代から冬季の路面凍結による事故防止を目的として散布された融雪塩に端を発する。融雪塩は塩化ナトリウムや塩化カルシウムなどが主成分であり、それらは水の凝固点降下により路面の凍結防止を図るために散布されるが、同時に車両の走行により車体に融雪塩が付着することで腐食を加速させる因子となる。1970年代には自動車腐食が社会問題として取りざたされ<sup>12)</sup>、1978年にはカナダを発端に各国、各地域で公的機関による車体の防錆基準が提示され始めた。また、1989年に米国BIG3(GM, Ford, Chrysler)は部位ごとの防錆自主目標として、10年ボディー穴あき無し、5年外観錆無し、2年エンジンルーム内発錆無し、1年足回り部品の外観錆無しといういわゆる「10-5-2-1」を打ち出した。

米国BIG3の防錆目標の特徴は、部位ごとに異なる発錆状態の目標期間を設定していることにある。これは自動車車体の部位ごとに腐食状態が変化すること<sup>13-14)</sup>を示している。例えば、外板部においては、走行時の路面石の衝突等により塗膜が損傷し、塗膜傷部から下地鋼板が塗膜下で腐食が進行する「外観腐食」<sup>15)</sup>と呼ばれる腐食形態を呈する。また、自動車骨格を構成する内板やヘミング部、溶接部などの鋼板合わせ部は外界から直接水分が飛来することは少ないが、水分や塩分が滞留しやすい環境となり、合わせ部内部から腐食が進行し、最終的には外部へ腐食孔が貫通する「穴あき腐食」<sup>16)</sup>と呼ばれる腐食形態を呈する。以上のことから、自動車車体に用いられる鋼板の腐食は、使用される部位ごとに異なった腐食環境により生起し、部位ごとの腐食を防止するための対策が必要であるといえる。

このような自動車の腐食環境において自動車の耐久性を向上させるために各自動車メーカーでは、Znめっき等の防錆鋼板の

適用<sup>17)</sup>、カチオン電着塗装に代表される塗装技術や塗装前処理の改善<sup>18-19)</sup>、走行時の飛び石による塗膜損傷を抑制する塗料の開発<sup>20)</sup>、ワックス等の副資材使用<sup>21,22)</sup>の対策により自動車の防錆管理を進め、腐食に対する自動車車体の耐久性は著しく向上してきた。

### 1.3 自動車車体への超高強度鋼板適用に向けた課題

近年自動車産業で求められている超高強度鋼板の場合、サイドシル部やピラー等の内板部材や外部に露出しているクロスメンバ等にも用いられるため、超高強度鋼板の腐食対策についても従来の鋼板と同様に検討すべき課題であり、自動車を使用される環境下での腐食挙動を把握することが重要となる。さらに超高強度鋼板においては、腐食反応によって生じた水素の一部が鋼板内に侵入することによって引き起こされる水素脆化感受性の増大が自動車への適用に関する新たな課題としてあげられる。

水素脆化とは、静的応力が付加された材料に水素が侵入することにより突然破壊する現象<sup>23)</sup>であり、破壊までに時間的な経過があることから遅れ破壊とも呼ばれる。水素脆化は、材料の強度、材料への引張応力、鋼材中の水素量の影響により引き起こされることが知られている。

水素脆化の歴史は古く、1873年にJohnson<sup>24)</sup>が塩酸や硫酸中で鉄鋼材料の強度低下を報告している。その後、水素脆化に起因すると考えられる鉄鋼材料の破損事例が報告され産業界における課題として位置づけられてきた。例えば、鉄道橋での11Tや13Tの強度等級の高力ボルトの破損<sup>23)</sup>や硫化水素を含む環境で使用される脱硫装置やラインパイプの破壊<sup>25)</sup>がある。このような

破壊事故を受けて，日本では 1960 年代から学協会を中心とする水素脆化に関する共同研究がなされてきた．1997 年 1 月に(社)日本鉄鋼協会に高強度鋼の遅れ破壊研究会が発足し，科学技術庁，14 大学，16 企業を含む産官学での活動が開始された．この研究会では，環境因子，力学因子，材料因子，脆化機構，評価法のワーキンググループに分かれて水素脆化の本質に迫る研究活動がなされ，多くの知見が得られている．しかしながら，現在に至るまで水素脆化機構は解明されていない．これは，脆化を引き起こす因子である水素が鋼中を容易に移動するため，割れ発生部位の材料と水素との相互作用や割れを引き起こす水素量を定量的に評価できておらず，現象を解明できていないためであり，十分な水素脆化の抑制対策が取られてきていないのが現状である．

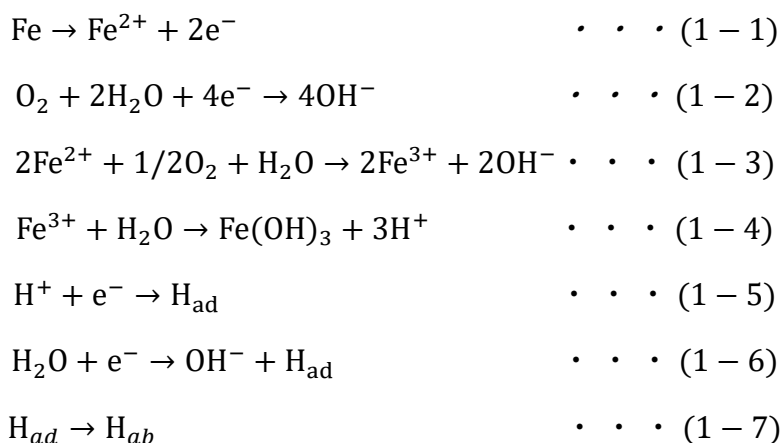
以上のことから，自動車分野において，車体軽量化による燃費向上と乗員安全性を両立する材料である超高強度鋼板の適用量を拡大に対して，従来の腐食対策に加えて水素脆化感受性が低い材料開発のための適正な評価方法が必要である．すなわち，適正な評価方法の構築には，自動車の使用環境における鋼材への水素侵入挙動や脆化現象を解明することが重要であるといえる．

#### 1.4 自動車走行環境における自動車用超高強度鋼板の水素侵入挙動に関する従来知見

自動車用高強度鋼板の水素脆化に関する研究は，材料学的な観点から組織や成分の影響<sup>26)</sup>，負荷応力<sup>27)</sup>や試験片加工の影響<sup>28)</sup>が幅広くなされている．しかしながら鋼板への水素導入方法はその多くの研究は酸や触媒毒（ポイズン）を加えた溶液<sup>29)</sup>，電気化学的手法<sup>30)</sup>にとどめられてきた．すなわち，自動車車体を構成す

る超高強度鋼板への水素侵入は、腐食過程で生成する水素<sup>31)</sup>に起因するものであるが、これまで自動車が走行する環境や鋼板が用いられる部位に応じた腐食状況と水素侵入に関する研究がなされていない。すなわち従来研究では、開発された鉄鋼材料の水素脆化感受性の優劣判断は可能であったが、自動車走行環境での水素侵入量が不明確であったため、水素脆化発生有無については判断できなかった。

自動車車体を構成する超高強度鋼板への水素侵入について、ここでは、大気腐食環境下における液膜存在下で生じる腐食反応と水素侵入反応について記載する。**Fig. 1-2**は腐食反応ならびに水素侵入反応の模式図であり、各素反応は**Eq. 1-1**～**1-7**で表される。大気腐食過程においては、**Eq. 1-1**で示される鉄の溶解反応と**Eq. 1-2**の酸素還元反応が主反応として腐食が進行する。このときの水素侵入素反応は、**Eq. 1-1**に示すように溶液中に溶解した $\text{Fe}^{2+}$ が**Eq. 1-3**にて $\text{Fe}^{3+}$ に還元され、生成した $\text{Fe}^{3+}$ は**Eq. 1-4**の加水分解反応により $\text{H}^+$ を生成し、電子を受けて表面に吸着(**Eqs. 1-5, 1-6**)した後、その一部は鋼板中へ侵入する(**Eq. 1-7**)。



このときの水素発生量は，**Fig. 1-3** に示す **Eqs. 1-1, 1-2**，および **1-6** の分極曲線の模式図で説明することができる．すなわち，腐食の主反応である **Eqs. 1-1, 1-2** で決定される腐食電位における

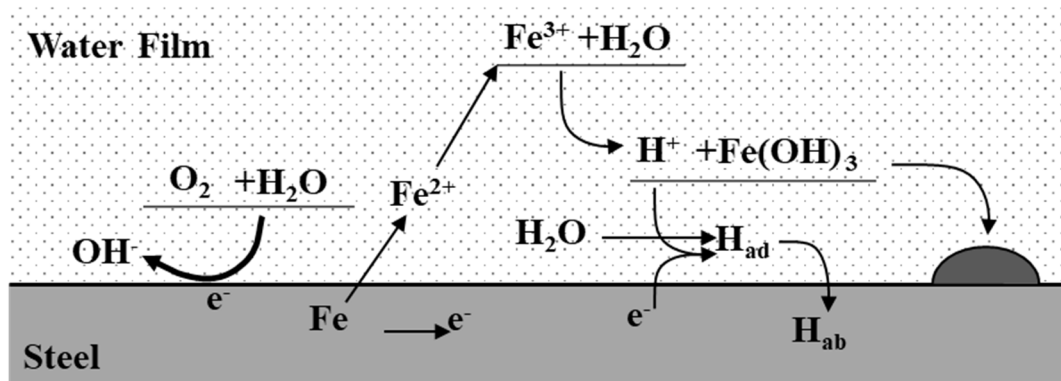


Fig. 1-2 Schematic drawing of the reaction scheme of hydrogen absorption into steel during aqueous corrosion.

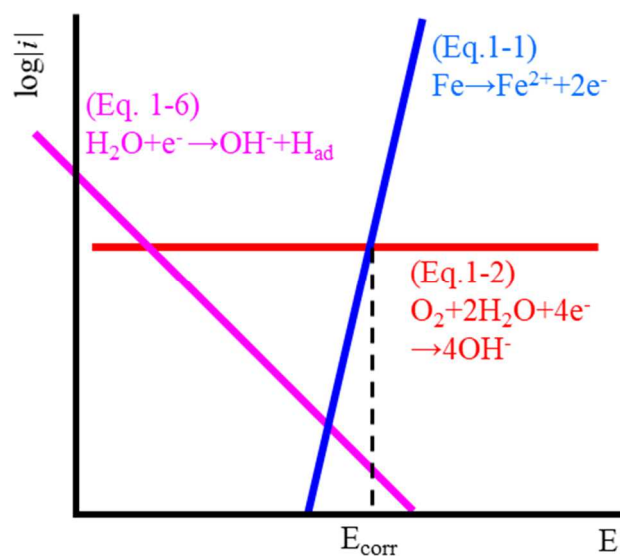


Fig. 1-3 Schematic image of polarization curves of steel in atmospheric corrosion environment.

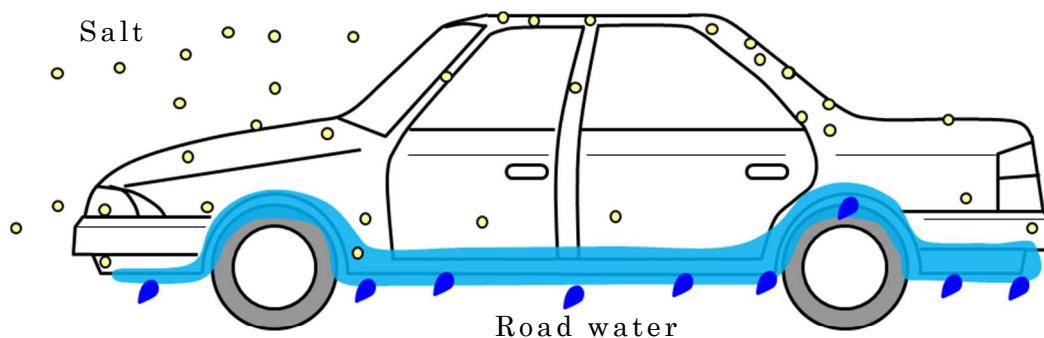
Eq. 1-6 の電流が鋼板表面の水素発生量に対応する。このとき、水膜厚さや温度のような腐食環境が変化した場合、Eqs. 1-1, 1-2 および腐食電位が異なる値を示すために、水素発生量が変化することとなる。以上のことから、大気腐食環境における水素侵入は、環境に応じて変化する<sup>32)</sup>といえる。

自動車車体の腐食環境は、自然大気環境下であることに加え、移動体であるがゆえに走行状態により変化すると考えられる。Suzuki ら<sup>33)</sup> さらに水野らは<sup>34)</sup> ACM (Atmospheric Corrosion Monitor)型腐食センサを自動車車体に設置し、鋼板の腐食性を天候、部位、走行有無が腐食速度におよぼす影響を評価した。その結果、フロア下面において走行により路面水が被水する場合に腐食反応に対応する ACM 出力が増加し、停車期間中は ACM 出力が減少することを示した。すなわち、自動車を使用される環境が走行状態に影響されるため、一般的な大気腐食における腐食因子に異なる因子を考慮する必要があるといえる。超高強度鋼板は、サイドシル部やピラー等の内板部材や外部に露出しているクロスメンバ等に用いられるため、自動車を使用される環境下での腐食状況を変化させる因子を把握することが重要となる。

Fig. 1-4 は自動車走行環境の特徴を示す概略図である。車両が使用される環境における腐食因子について、走行期間、停車期間に大別して示す。自動車車体を構成する内板部には、直接雨水の被水や融雪塩の付着は生じない。しかし、飛来海塩や融雪塩が水分と共に構造の隙間から内部へ入り込むと流出しにくく、大気の乾湿繰り返し環境の中で腐食が進展しやすくなる。一方、車体の外板部は走行時の路面石の衝突による塗膜への表面損傷があり、飛来海塩などの大気中に含まれる腐食因子の影響を受けやすい。天井部は直接雨水が被水し、床下部は走行時に路面水が被水する

ことに加え、寒冷地において融雪塩が散布されている場合は、走行時に融雪塩が付着する。

以上のことから、**Fig. 1-4**に整理されたように自動車車体の腐食環境は、部位および走行に対して変化すると考えられる。すなわち、自動車走行環境とは、路面水の被水など自動車が動くことにより環境因子が変化する期間の外板部の環境と、温度や湿度などの大気環境が影響する内板部および自動車が停車している期間の外板部の環境と定義することができる。言い換えれば、自動車走行環境とは、走行時の被水により水膜を形成する環境と停車時などの大気環境影響により水膜が変化する環境であるといえる。このような自動車走行環境、特に走行中の水素侵入挙動はこれまで評価されたことは無く、走行による被水、温度、湿度、付着塩量の各因子とともに水素侵入量は連続的に変化すると考えられる。



		Moving duration	Parking duration
Inner		Atmosphere	Atmosphere
Outer	Upper	Atmosphere	Atmosphere
	Floor	Splashed road water	Atmosphere

Fig. 1-4 Schematic image of corrosion conditions of vehicle Parts

一般的に水素脆化は、材料中に水素が侵入することによりき裂が発生し、そのき裂が進展することにより目視で確認される割れに至る。水素侵入量が多い場合に水素脆化が発生しやすいとされているが、従来研究では一定の水素導入条件下での評価結果が多く、自動車走行環境のように水素侵入量が増加する場合の水素脆化特性について評価された例は少ない。山崎ら<sup>35)</sup>は段階的に水素導入条件を変化させ、き裂の発生と進展をアコースティックエミッションの原波形解析により評価している。その結果、き裂発生に必要な水素量はき裂の進展に必要な水素量に比べて多いこと、き裂が発生していない状態でき裂が進展する水素量に保持しても割れが発生しないことを示した。すなわち、水素脆化は、環境からの水素侵入量がき裂発生に必要な水素量を超えた場合に発生することから、水素侵入量が増加する場合の水素脆化特性を評価するためには、水素侵入量をその場で連続的かつ定量的に測定することが重要である。

## 1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究の目的は、自動車車体に用いられる超高強度鋼板の水素脆化特性を判断するために必要な自動車走行環境における鉄鋼材料への水素侵入量を定量的に評価し、水素侵入機構を解明することにある。この目的を達成するために、まず自動車走行環境で連続的に水素侵入量を計測できる水素侵入モニタリングシステムを開発した。具体的には、電気化学的水素透過法を活用し、自動車に適用する場合の課題を抽出し、解決したシステムを提案し、その有用性を自動車に搭載する実証試験をした。次に、自動車走行環境で厳しい腐食環境とされている融雪塩散布地域での実証試験を実施し、走行中の被水が水素侵入におよぼす影響を検討し

た．次に，停車中の水素侵入挙動について，温度，湿度，付着塩量の影響について検討した．これらの知見に基づき，自動車走行環境における水素侵入機構を提案した．

以下，本研究の構成図(**Fig. 1-6**)とともに章ごとに示す．

第 1 章では，本研究の背景となる自動車車体への超高強度鋼板の適用状況を述べる．その課題である水素脆化に関して，既往研究の内容を整理し，本章で定義した自動車走行環境における水素侵入機構解明の意義について述べる．また，論文の目的，構成を示した．

第 2 章では，自動車走行環境で連続的に水素侵入量を計測するための既存の評価法を概観し，電気化学的水素透過法の優位性について述べた．このとき課題として長期安定性，安全性，温度変化による精度低下であることを示し，これらを解決した温度補償型水素侵入量モニタリングシステムを開発した．またこのシステムを実車走行試験に適用し，本システムの有用性を実証した．

第 3 章では，第 2 章で開発した温度補償型水素侵入量モニタリングシステムを用い，融雪塩散布地域において自動車走行試験を実施し，自動車走行環境において鋼板の腐食にともなう水素侵入量のその場測定をした．本章において，実走行環境で水素侵入量を計測し，温度，湿度，付着塩量，走行時の被水が水素侵入量の変動因子であることを示した．

第 4 章では，停車期間中の水素侵入挙動に着目し，実走行試験および実験室での鋼板に付着した水膜の乾燥過程における水素侵入挙動を調査し，乾湿繰り返し腐食環境における水素侵入量と温度，湿度，付着塩量の関係を明らかにした．

第 5 章では，得られた知見を総合し，自動車走行環境における

水素侵入因子を整理し，水素侵入機構を提案した．

第6章では，本研究を総括した．

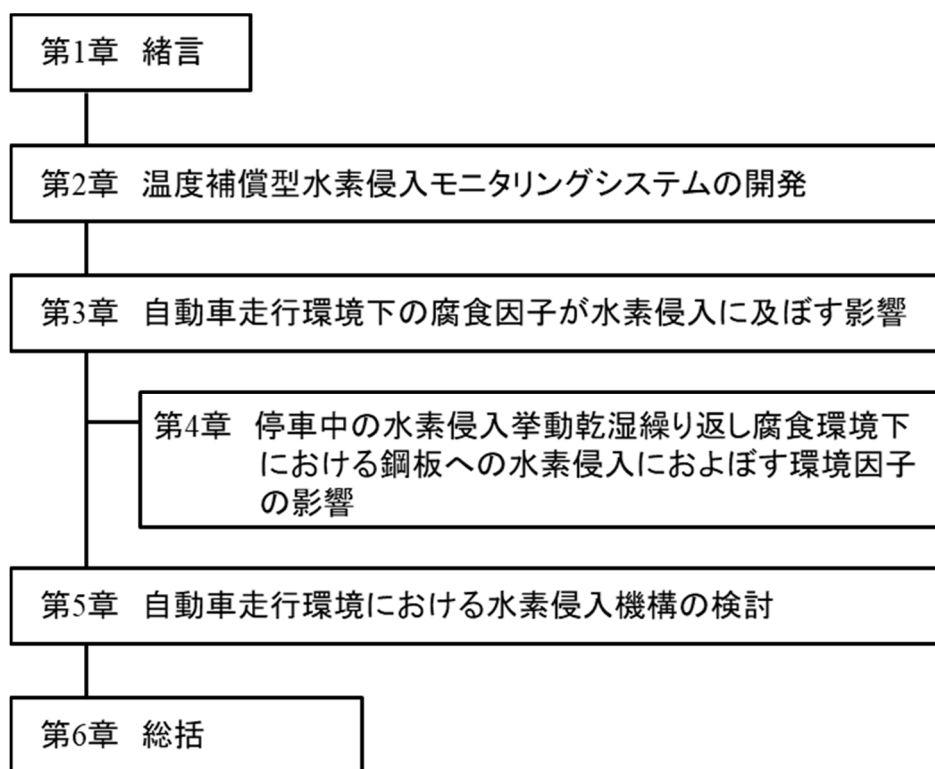


Fig. 1-6 Structure of each chapter in this study

## 参考文献

- 1) (社) 日本自動車工業会 HP, 日本の自動車産業, 表 1  
[http://www.jama.or.jp/industry/four\\_wheeled/four\\_wheeled\\_1t1.html](http://www.jama.or.jp/industry/four_wheeled/four_wheeled_1t1.html).
- 2) (社) 日本自動車工業会 HP, クルマと世界, 表 1  
[http://www.jama.or.jp/world/foreign\\_prdct/foreign\\_prdct\\_2t1.html](http://www.jama.or.jp/world/foreign_prdct/foreign_prdct_2t1.html).
- 3) 福田宣雄: Tetsu-to-Hagane, Vol. 59, No. 2(1973), 231.
- 4) 佐藤進, 入江敏夫, 橋本修: Tetsu-to-Hagane, Vol.68, No. 9, (1982), 1362.
- 5) 例えば, 国土交通省自動車燃費一覧,  
<http://www.mlit.go.jp/common/001084231.pdf>
- 6) 高橋政司, 国重和俊, 岡本篤樹: 日本金属学会会報, Vol. 19, (1980), 10.
- 7) 国重和俊: まてりあ, Vol. 35, No.1 (1996), 32.
- 8) 例えば, JFE steel Corp.カタログ: JFEORMA® 構成形成高強度鋼板シリーズ,  
<https://www.jfe-steel.co.jp/products/usuita/catalog/blj-014.pdf>.
- 9) 影山裕史: まてりあ, Vol. 53, No.12 (2014), 612.
- 10) 船川義正, 長滝康伸: JFE 技報, No.41 (2018), 1.
- 11) 楠見和久, 真木純, 及川初彦, 末広正芳: 溶接学会誌, Vol. 78 (2009), 537.
- 12) F. O. Wood: Corrosion'78, Houston, TX, NACE, (1978), Paper No. 7.
- 13) 深田新: 表面技術, 43, No.6 (1992), 516.

- 14)菅沼明：防錆技術セミナー[IV]，(社)鋼材倶楽部防錆特別委員会編，東京（1990）.
- 15)三吉康彦，門智：防食技術，Vol. 28 (1979), 645.
- 16) 佐藤広士，下郡一利，西本英敏，三木賢二，池田貢基，岩井正敏，塚裕彦，野村伸吾：Tetsu-to-Hagane, Vol.72, No. 8, (1986), 1098.
- 17)入江広司，清水正文，小宮幸久：金属，Vol. 74, (2004), 536
- 18)杉崎勝久：表面技術，Vol. 53, No. 5, (2002), 293.
- 19)岡田栄作，細野宏：表面技術，Vol. 55, No. 11, (2004), 719.
- 20)久司美登，野々垣義弘，辻岡英顕：表面技術，Vol. 69, No. 7, (2018), 285.
- 21) 深田新：表面技術，Vol. 43, No. 6, (1992), 516.
- 22)B. Rendahl: Corrosion/98, NACE, San Diego, CA, (1998), Paper No. 741
- 23)松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989).
- 24)W. H. Johnson: Proc. Royal Soc. London, 23(1874-1875), 168.
- 25)小岩正倫，池田明夫：圧力技術，Vol. 16 (1978), 322.
- 26)櫛田隆弘，工藤赳夫：Zairyo-to-Kankyo, 41 (1992), 677.
- 27)田路勇樹，高木周作，吉野正崇，長谷川浩平，田中靖：Tetsu-to-Hagane, Vol. 95, No. 12 (2009), 887.
- 28)S. Takagi, Y. Toji, K. Hasegawa, Y. Tanaka, N. Rössler, B. Hammer, T. Heller: Int. Auto. Eng, Vol. 2, (2010), 7.
- 29)S. Takagi, Y. Toji: ISIJ International, Vol. 52, No.2, (2012), 329.
- 30) Z. Shenga, X. Guoa, U. Prahlb, W. Blecka: Engineering Failure Analysis, Vol. 108, (2020), No.104243
- 31)三沢俊平：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，東京，(1997), 82.

- 32) 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，東京，(1997)，77.
- 33) S. Suzuki, D. Mizuno, S. Fujita: GALVATECH' 07, Tokyo, Japan, (2007), Paper No. C-7-3.
- 34) D. Mizuno, S. Suzuki, S. Fujita, N. Hara: Corros. Sci., 83 (2014), P 217.
- 35) 山崎真吾，高橋稔彦：Tetsu-to-Hagane, Vol.83, No. 7, (1997), 460.

## 第 2 章

# 温度補償型水素侵入モニタリングシステムの 開発

## 2.1 緒言

自動車用鋼板への水素侵入は、自然大気環境における腐食過程で生成する水素<sup>1)</sup>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、環境変化に応じた水素侵入挙動を解明にすることが重要である。また、水素脆化は、環境からの水素侵入量がき裂発生に必要な水素量を超えた場合に発生すること<sup>2)</sup>が報告されている。以上のことから、自動車走行環境のように水素侵入量が増加する場合の水素脆化特性を評価するためには、水素侵入量を自動車搭載したままでの連続計測が可能であることに加え、水素侵入量の分析下限値が低いことが重要である。本研究の目的を達成するための分析下限値は、近年自動車車体への適用が拡大している 1200 MPa 級の鋼板の水素脆化特性を評価する場合で、0.01ppm 以下<sup>3)</sup>の微量な水素侵入量を定量的に評価する必要がある。

従来、鋼中に侵入した水素量の定量評価手法として、45℃のグリセリン中に試料を浸漬し、72 時間で分子として放出される水素量を計測するグリセリン置換法<sup>4)</sup>や、試料を加熱し、放出される水素をガスクロマトグラフィーや質量分析装置で計測する昇温脱離分析法<sup>5)</sup>などが用いられてきた。これらの手法は、材料単位重量あたりの平均水素量を ppm オーダーで計測することができる。特に、昇温脱離分析法は水素が放出される温度より水素と材料とのトラップエネルギーを見積もることができること<sup>6-7)</sup>から、水素脆化に関する研究に広く用いられてきた。その結果、室温付近までの温度域においても金属格子内を可動できる水素、いわゆる拡散性水素が水素脆化発生に関係しており、介在物と強固にトラップされた水素、いわゆる非拡散性水素は水素脆化に影響しないこと<sup>7)</sup>を明らかにした。

しかしながら、昇温脱離分析法は鋼材中に存在する平均水素量を計測するため、鋼材中の転位や介在物周辺に局在化する場合や水素侵入が時間とともに変動する環境のように板厚方向で水素が不均一に存在する場合は、計測される水素量の定量性が得られなくなることがある。大村ら<sup>8)</sup>は腐食環境下に暴露したボルト中の水素量を内周側と外周側でそれぞれ計測し、腐食環境に晒されている外周側の水素量が多いことを示している。Liら<sup>9)</sup>は、大気環境を模擬した腐食環境下で鋼材に侵入する水素量を連続的に測定した結果、その値が経時変化することを示している。このように腐食環境下における水素量の計測に対して昇温脱離分析法を用いた検討は種々なされているが、本手法は破壊試験であることから、材料的、時間的に不均一に侵入する水素を検出する手法として最適ではないといえる。

金属材料中に侵入した水素量を連続的に評価できる手法として、Devanathanらは電気化学的水素透過法<sup>10-11)</sup>を開発した。この手法では、金属板の片側を水素侵入面として、この面から侵入した水素が金属中を拡散し、反対側の金属表面で水素を電解酸化することにより、その電流から連続的な水素侵入量を計測する。椿野ら<sup>12-13)</sup>は、この手法をパイプライン鋼の水素侵入量計測に適用している。また山川ら<sup>14)</sup>は大気腐食環境に適用し、水素侵入量が環境の温度、湿度、NaClの付着、SO<sub>2</sub>の存在により変化すること、腐食の進行にともなって水素侵入量が増加することを報告しており、連続的な水素量の検出が可能であることが示されている。また、本手法において、検出される水素の酸化電流は、鋼中の水素侵入量に対応し、試料中の水素濃度分布が均一である場合、Fickの第2法則から、あらかじめ計算された理論曲線と比較することで鋼中の水素拡散係数を算出できるとともに、侵入部の水素

濃度， $C_{ab}$  は，**Eq. 2-1** に示す Fick の第一法則を変形した式から求めることができる。

$$C_{ab} = \frac{JL}{D_T F d} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (2-1)$$

ここで水素透過電流  $J$ ，板厚  $L$ ，ファラデー定数  $F$ ，鋼板密度  $d$  である。

以上のことから，電気化学的水素透過法を活用することで連続的な水素侵入を計測可能であり，水素侵入量の定量評価が可能であると考えられる。そこで本章では，連続的な水素侵入量を計測することができる電気化学的水素透過法を用い，腐食因子が変動する環境下における水素侵入量を精度良く計測できる計測システムを開発し，自動車の実走行状態での水素侵入モニタリングに適用することで，その有効性を評価した。

## 2.2 温度補償型水素侵入モニタリングシステムの開発

本モニタリングシステムの基本原理は，Devanathan-Stachurski 型電気化学的水素透過法<sup>10-11)</sup>による。**Fig. 2-1** は電気化学的水素透過法の概略図である。図に示すように，試料となる 1 枚の鋼板に対して，その左右に電気化学セルを配置している。電解もしくは腐食反応によって発生した水素が鋼板の片面(**Fig. 2-1** 中，水素侵入側)から侵入し，鋼板中を透過してきた水素をもう一方の面で電解酸化することにより，そのとき生じる電流から鋼板内に侵入した水素量を計測する手法である。

ここで，水素を酸化させる面は水素検出面と呼ばれ，水素をイ

オン化させるための電位に保持する必要がある。その電位は、電位-pH 図から、各溶液の pH に対して、**Eq. 2-2** で求められる電位より貴な値である。

$$E \text{ (V vs. SHE)} = -0.059\text{pH} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2-2)$$

このとき、この塩基性環境において Fe も十分に酸化する電位であることから、測定される電流には前述の水素のイオン化電流に加え、数  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の Fe の不働態化保持電流（アノード電流）が重畳される。このため、水素のイオン化電流のみを計測することはできない。そこで、Fe の溶出を防止すること、およびできる限り測定電流が水素のイオン化電流に近いものとするため、水素検出面側に Ni や Pd を被覆し、金属の不働態化保持電流を小さくする。例えば Pd の場合、Pd 被覆面を **Eq. 2-2** 以上の電位である

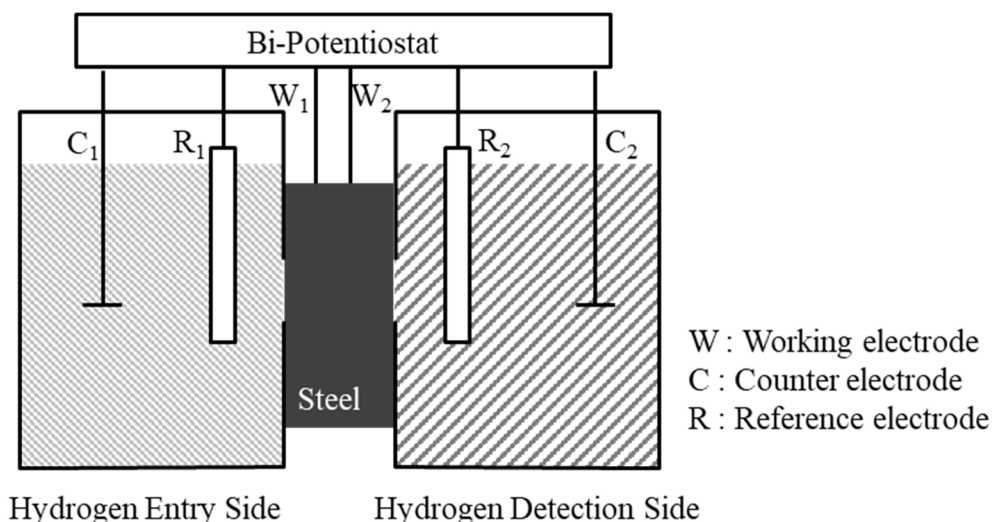
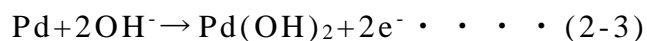


Fig. 2-1 Schematic image of electrochemical hydrogen permeation method.

0 V vs. SSE に保持すると **Eq. 2-3** に示す酸化反応が生じ、不働態化保持電流が流れる。



このとき、保持時間を十分に確保すると不働態化保持電流は安定し、ほぼ一定値を示す。逆面から水素が導入された場合、検出される電流は水素のイオン化電流と不働態化保持電流の和として測定されるが、試験前に得られた不働態化保持電流に対応する電流値を除去することで水素イオン化電流のみを算出することができる。

この方法で水素侵入面側の電気化学セルの水溶液種やカソード電流を印加するなど環境を変化させることで、環境に応じた水素侵入挙動を評価することができる。ここで、水素侵入面側を大気に露出させることで、大気腐食過程における水素侵入量を評価することができる。

しかしながら、自動車走行環境で計測する場合には気温の変動にともない、不働態化保持電流が変化するため、検出される電流から水素イオン化電流を算出することができない。さらに、水素検出面側を一定電位に保持するために用いられる参照電極が必要であり、一般的には Ag/AgCl 電極、または HgO/Hg 電極などのガラス電極が用いられている。Ag/AgCl 電極のような塩化物を含む電極の場合、長期間の測定により溶液内に塩化物イオンが混入する懸念があり、安定した計測が出来なくなると考えられる。一方、HgO/Hg 電極の場合は電極に塩化物を含まないが、自動車走行中に万が一電極が破損すると、環境へ Hg が漏出することが考えられるため使用できない。

以上のことから直接自動車に搭載する場合には、①電極の長期安定性と安全性、②温度依存する不働態化保持電流の除去手法の2つの問題点を解決するシステムの開発が要求される。

### ① 電極の長期安定性と安全性

前述の通り電気化学的水素透過法により水素侵入量を測定する場合、参照電極が必要であるが、自動車に搭載し長期安定性と安全性を兼ね備えるためにはガラス電極は好ましくないといえる。そこで、アルカリ溶液中において電極反応が可逆であり、電極電位がネルンストの式に従う金属電極を検討した。Huangら<sup>15)</sup>はpHセンサの研究の中でIr/IrO<sub>2</sub>は電極反応が可逆であり、電極電位がネルンストの式に従うことを示している。そこで本水素モニタリングシステムの参照電極としてIr線をIr/IrO<sub>2</sub>電極として用いることとした。

### ② 温度依存する不働態化保持電流の除去

電気化学的水素透過法により検出される電流値 $i_{total}$ は、腐食により生じた水素の鋼板への侵入量に対応する水素透過電流 $i_H$ と水素検出面側の不働態化保持電流 $i_{BG}$ 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る必要があり、気温変動に応じた $i_{BG}$ をその場で測定し、温度変化を補償することにより正確な水素侵入量が測定可能となる。

ここで、本研究において開発した $i_{BG}$ の温度補償を測定と同時に行う方法について、**Fig. 2-2**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（以降，Ch. X (X = 1~4) と記載する）により構成されており，各チャンネルには Pt 対極と Ir/IrO<sub>2</sub> 参照電極が設置されている．4 個のチャンネルのうち 1 チャンネルを不働態化保持電流 ( $i_{BG}$ ) 測定用の参照セル(以下，Ch. 4 を Ch. Ref. で表す)とし，腐食反応の生じない  $i_{BG}$  のみを測定できるように鋼板表面をシーラントで被覆した．一方，残りの 3 チャンネルでは，この Ch. Ref. で測定された  $i_{BG}$  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 Ch. Ref. の  $i_{BG}$  を差し引くことにより， $i_H$  を精度良く検出できるシステムとなる．

このように車載用途として Ir/IrO<sub>2</sub> 電極を適用し，環境の温度変化による不働態化保持電流の変化を補償することができるシステムを温度補償型水素侵入モニタリングシステム(以下，水素侵入モニタリングシステム)とし，車載状態での有効性について検証した．

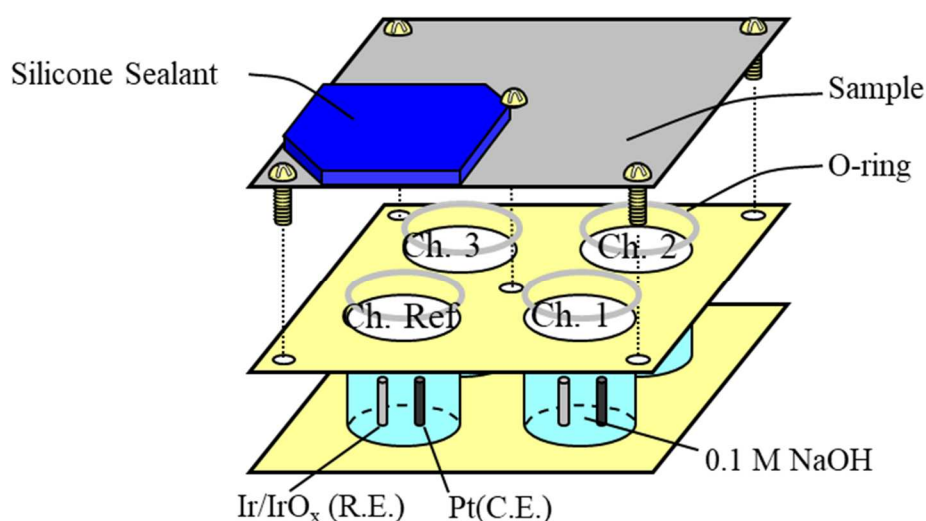


Fig. 2-1 Schematic image of temperature-compensated hydrogen monitoring system.

## 2.3 水素侵入モニタリングシステムの有効性評価方法

### 2.3.1 供試材

試料は、270 MPa 級冷延鋼板（板厚：0.7 mm）であった。その化学組成を **Table 2-1** に示す。この試験片の片面を 2000 番までエメリー紙で研磨した後、フッ酸＋過酸化水素水混合溶液（混合比＝6 ml：94 ml）に浸漬し、片面あたり 50  $\mu\text{m}$  以上減厚するように化学研磨を行った。その後、この試料表面の片面に厚さ 400 nm の Pd めっきを施した。

Table 2-1 Chemical composition of steel sheet used in this study.

C (wt%)	Si (wt%)	Mn (wt%)	P (wt%)	S (wt%)	Fe
0.02	0.01	0.15	0.01	$\leq 0.01$	bal.

### 2.3.2 水素侵入モニタリングシステム

各セルに注入した溶液は、 $\text{N}_2$  ガスで 40 h 以上脱気した 0.1 mol/dm<sup>3</sup> の NaOH 溶液である。溶液注入後、水素検出面を +0.20 V vs. Ir/IrO<sub>2</sub> に定電位分極し、電流が 10 nA/cm<sup>2</sup> 以下となるまで十分に待機した。その後、**2.3.3** に記載するように車体所定の場所に設置した。

### 2.3.3 車載試験

**Fig. 2-3** は水素侵入モニタリングシステムの車載状況である。水素侵入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下部に設置した。このとき、大気環境に接する鋼板表面を路面と対向させた。また、モニタリングシステム近傍には、温湿度センサを取り付けた。**Fig. 2-4** は車両の走行場所である。

走行場所は、JFE スチール（株）西日本製鉄所福山地区内の車道であり、走行期間は 2011 年 1 月の 13 日間であった。実際の走行は、平日の日中のみ断続的に行い、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。なお、本試験期間の天候は、初期 11 日間は降雨がなく、路面は乾いている状態であり、開始から 12 日目に降雨があり路面が濡れた状態で走行試験を行った。

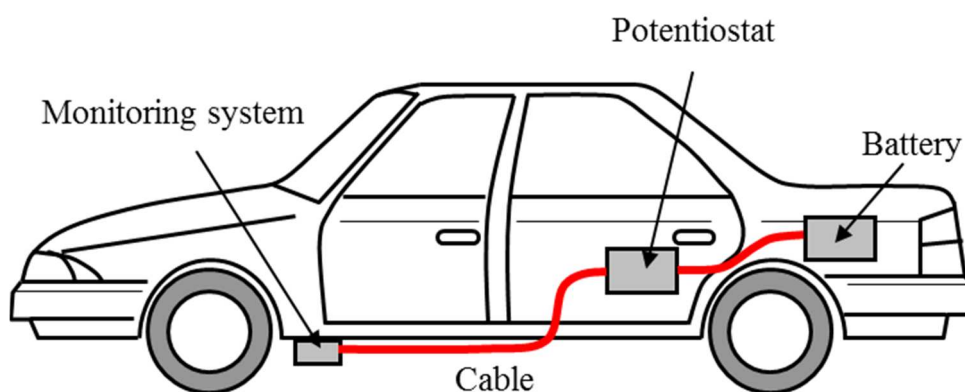


Fig. 2-3 Location of hydrogen monitoring system installed monitored test vehicle<sup>16)</sup>.



Fig. 2-4 Location of on-vehicle tests (JFE steel Corporation's West Japan Works)<sup>16)</sup>.

## 2.4 実験結果

### 2.4.1 温度補償型水素侵入モニタリングシステムの検出電流

**Fig. 2-5** は、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日間は目視では外観に変化が認められず、金属光沢を保っており、ほとんど腐食しておらず腐食反応にともなう水素侵入が無い期間といえる。13日目の外観は鋼板表面に目視で確認できる錆が形成しており、7日目から13日目の期間内に腐食反応が生じたことがわかる。

**Fig. 2-6** は、測定開始から7日目までの測定結果である。図は、上から(a)温度、(b)非シーリング部 (Ch. 1) の電流変化、(c)シーリング部 (Ch. Ref.) の電流変化である。**Figs. 2-6(b), (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、気温の

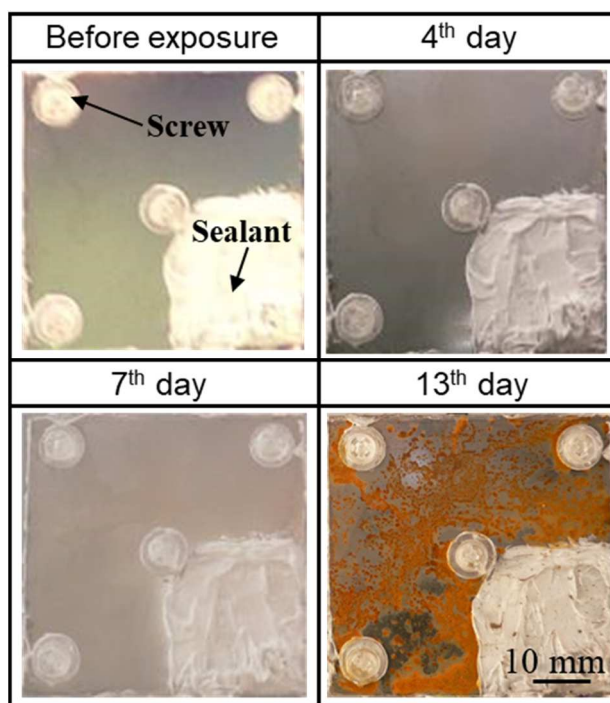


Fig. 2-5 Photographs of sample surface taken during the on-vehicle monitoring test<sup>16)</sup>.

変化に応答しており，日中の気温が高い時間でピークを示した．すなわち，この電流変化は気温変化にともなう不働態化保持電流変化である．そこで，シーリング部の電流から非シーリング部の電流を引くことで気温変化にともなう不働態化保持電流変化を除去する温度補償操作を行った．その結果，**Fig. 2-7**に示すように，気温変化に関わらず電流変化がほとんど観測されなくなった．このことから，**Fig. 2-5**の試験開始から7日目までの目視で腐食反応が起こっていない期間において， $i_H$ は発生しておらず，鋼板に水素が侵入していないことが確認できた．

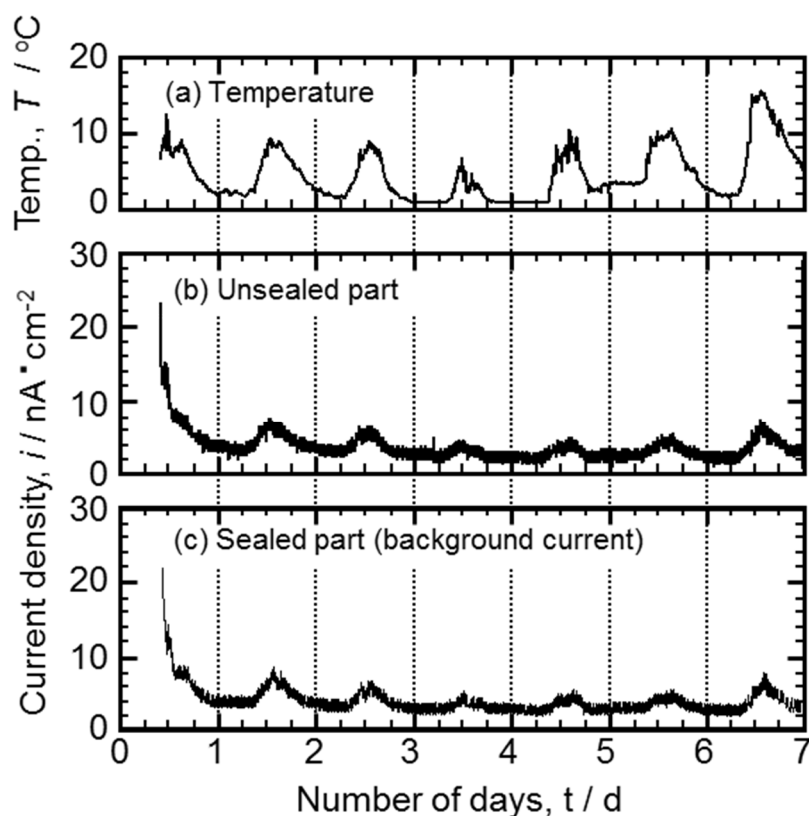


Fig. 2-6 Time variations of the polarization current density and temperature for the initial 7 days I during the on-vehicle monitoring test; temperature, (a) and polarization current density measured at an unsealed part, (b), and a sealed part, (c) <sup>16)</sup>.

Fig. 2-8 は、試験 10 日目から 13 日目までの測定結果であり、Fig. 2-5 に示すように鋼板表面に目視で腐食反応が起こっている期間である。図は Fig. 2-6 と同様に、上から (a) 温度、(b) 非シーリング部 (Ch. 1) の電流変化、(c) シーリング部 (Ch. Ref.) の電流変化である。本期間内の 12 日目において降雨があり、路面が濡れている期間をハッチングで示している。本試験期間内において走行開始した時間を Fig. 2-9(a) 上部に◇で表記し、路面が濡れた期間内の走行時間を◆とした。

Fig. 2-8(c) より、シーリング部の電流変化は、気温の変化に対応しており、日中の気温が高い時間でピークを示した。一方、Fig. 2-8(b) の非シーリング部の電流変化は、路面が濡れた期間に走行したタイミングで検出電流が Fig. 2-8(c) に比べて増加した。そこで、シーリング部の電流から非シーリング部の電流を引くことで気温変化にともなう不働態化保持電流変化を除去する温度補償操作を行った。その結果、Fig. 2-9 に示すように、路面が濡れた期間に走行したタイミングで明確な電流が検出された。この電

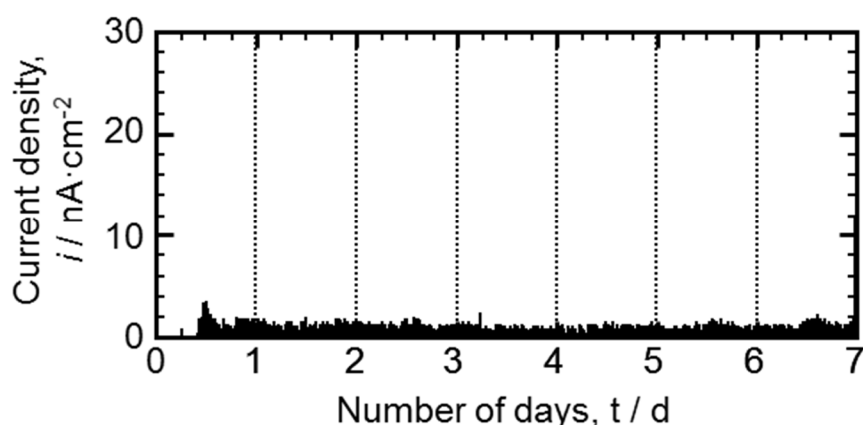


Fig. 2-7 Time variation of temperature-compensated current density (permeation current density) for the initial 7 days during the on-vehicle monitoring test<sup>16)</sup>.

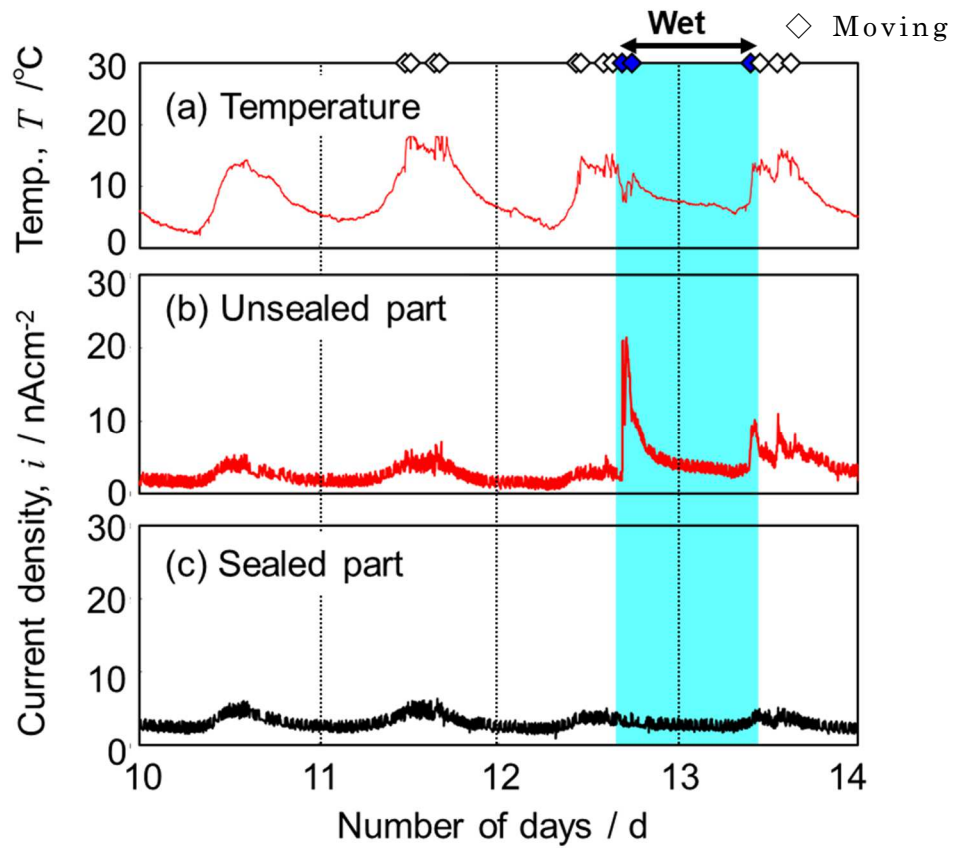


Fig. 2-8 Time variations of the polarization current density and temperature from 10<sup>th</sup> day to 13<sup>th</sup> day during the on-vehicle monitoring test; temperature, (a) and polarization current density measured at an unsealed part, (b), and a sealed part, (c).

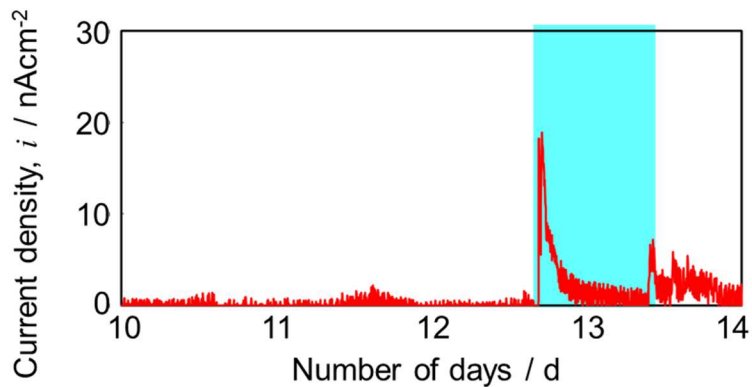


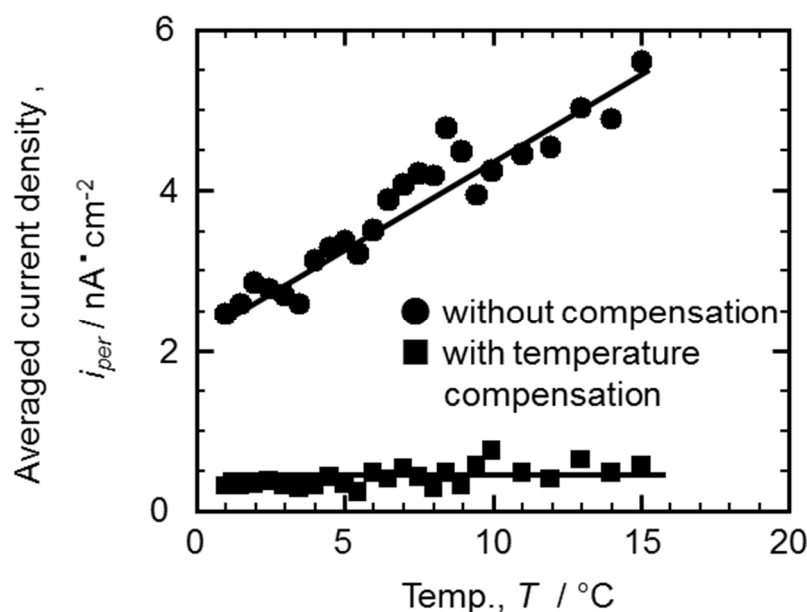
Fig. 2-9 Time variation of temperature-compensated current density (permeation current density) from 10<sup>th</sup> day to 13<sup>th</sup> day during the on-vehicle monitoring test.

流は温度補償操作を行っていることから、腐食にともなって生成した  $i_H$  である。このことから、腐食により侵入した水素を数  $\text{nA}/\text{cm}^2 \sim 20 \text{ nA}/\text{cm}^2$  の電流として検出できることを自動車搭載状態で実証することができた。

## 2.5 考察

### 2.5.1 水素侵入モニタリングシステムの有効性評価

**Fig. 2-6** で示したように、腐食が見られなかった期間において観察された電流が、気温の変化に依存して変化した。ここでは、温度補償前後の電流値を気温の温度範囲  $0.5^\circ\text{C}$  毎に平均化し、得られた平均値と気温との関係から、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。**Fig. 2-10** に示すように、温度補償前の電流値（図中 without compensation）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。



**Fig. 2-10** Averaged current density with and without temperature compensation as a function of the environmental temperature<sup>16)</sup>.

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，水素検出面において不働態化保持電流の温度変化を捉えたものであるといえる．一方，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．すなわち，温度補償後の電流変化は，腐食反応によって侵入する水素量に直接関係づけられる  $i_H$  であって，この温度補償操作によって水素侵入挙動ならびに水素侵入量を正しく評価可能であると結論づけられる．

次に，**Fig. 2-9** で示したように，腐食した期間において温度補償操作により数  $\text{nA/cm}^2 \sim 20 \text{ nA/cm}^2$  の  $i_H$  として検出できた．ここで得られた電流を **Eq. 2-1** により侵入部の表層水素濃度， $C_{ab}$  として算出すると， $10^{-6}\text{ppm}$  オーダーの水素量であった．このことから，実車搭載状態において本システムの必要性能である  $10^{-2}\text{ppm}$  を十分に達成できていることが明らかとなった．

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，**Fig. 2-11** に示すように，走行開始から4日目の実走行期間（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， $i_H$  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．

以上の結果から，**第2章**において開発した温度補償型水素モニタリングシステムは自動車走行環境における水素侵入挙動を評価可能であると結論付けられる．

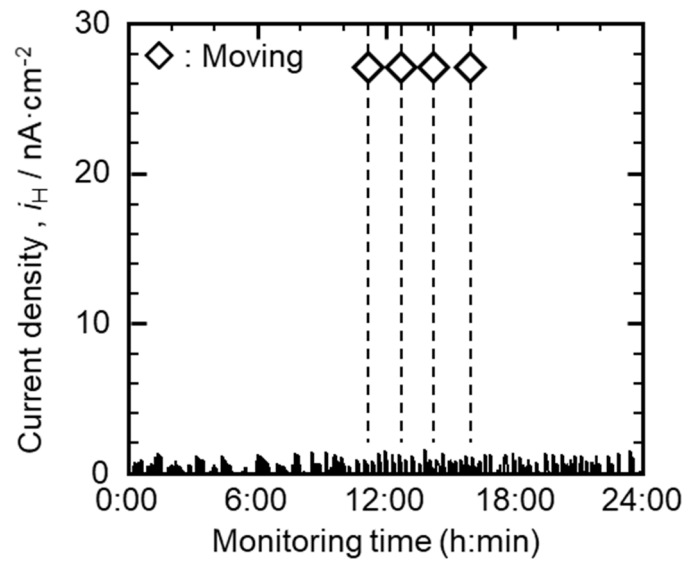


Fig. 2-11 Averaged current density with and without temperature compensation as a function of the environmental temperature<sup>16)</sup>.

## 2.6 結言

本章では、自動車走行環境において連続的な水素侵入量を計測することを目的に電気化学的水素透過法を活用し、水素侵入量を精度良く計測できる計測システムを検討した。また、得られた計測システムを用い、自動車の実走行状態での水素侵入モニタリングに適用することで、その有効性を評価した結果、以下の知見を得た。

- 1) 連続的な水素侵入量を計測可能な電気化学的水素透過法を用いたシステムについて、車載用途として Ir/IrO<sub>2</sub> 電極を適用し、環境の温度変化による不働態化保持電流の変化を補償するコンセプトを示した。
- 2) 気温変化で生じる不働態化保持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。
- 3) 実車搭載試験において検出された水素透過電流は数 nA/cm<sup>2</sup>～20 nA/cm<sup>2</sup> であり、10<sup>-6</sup>ppm オーダーの水素量が検出できることを実証した。
- 4) 自動車走行由来のノイズの影響を受けずに水素侵入量の連続モニタリングできることを示した。
- 5) 開発した温度補償型水素モニタリングシステムは自動車走行環境における水素侵入挙動を評価可能であると結論付けられた。

## 参考文献

- 1) 三沢俊平：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，東京，(1997)，82.
- 2) 山崎真吾，高橋稔彦，Tetsu-to-Hagane, Vol.83, No. 7, (1997), 460.
- 3) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989)
- 4) 斉藤明夫，徳広祐之輔，吉沢四郎，山川宏二，中尾和敏：防食技術，Vol. 26, No. 9, (1977), 503.
- 5) W. Y. Choo, Jai Young Lee: Metall. Trans. A, Vol. 13A, Issue 1 ,(1982), 135.
- 6) K. Takai, Y. Homma, K. Izutsu and M. Nagumo: J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 12, (1996), 1155.
- 7) K. Takai, R. Watanuki: ISIJ Int., Vol. 43, No. 4, (2003), 520.
- 8) 大村朋彦，櫛田隆弘，中里福和，渡部了，小山田巖：Tetsu-to-Hagane Vol. 91, No. 5 (2005), 478.
- 9) S. Li, Z. Zhang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, B. Zhang: Corrs. Sci., Vol. 52, (2010), 1660.
- 10) M.A.V.Devanathan, Z.Stachurski: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 270, (1962), 90.
- 11) M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski and W. Beck: J. Electrochem. Soc., 110, (1963), 886.
- 12) 椿野晴繁，水野哲哉，山川宏二：Tetsu-to-Hagane, Vol. 71, No. 8 (1985), 48.
- 13) 椿野晴繁，西村六郎：zairyo-to-Kankyo, Vol. 49, (2000), 188.
- 14) 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，東京，(1997)，77.
- 15) Wen-Ding Huang, H. Caoa, S. Deba, M. Chiaob, J.C. Chiaoa,

Sensors and Actuators A 169, (2011) 1.

16) S. Ootsuka, S. Fujita, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.*,  
98, (2015), 430. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.049>

## 第 3 章

自動車走行環境下の腐食因子が水素侵入に  
及ぼす影響

### 3.1 緒言

自動車用鋼板の水素脆化は、鋼板の腐食にともなって生起する水素の一部が鋼板内へ侵入することで発生する<sup>1)</sup>ため、自動車走行環境における腐食過程とともに評価する必要がある。自動車は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、その鋼板の腐食環境が複雑に変化する<sup>2-3)</sup>だけではなく、自動車車体部位によって腐食状況が異なる<sup>4-5)</sup>と考えられる。そこで**第1章**において自動車走行環境とは、走行時の被水により水膜を形成する環境と停車時などの大気環境影響により水膜が変化する環境であると定義した。このような自動車走行環境、特に走行中の水素侵入挙動は評価されたことが無く、走行により複雑に変化する走行中の被水状態、温度、湿度、付着塩量の各腐食因子が複雑に変化するその場での水素侵入挙動を、走行状態や腐食状態と対比させて評価することが重要であると考えられる。

そこで本章では、走行期間中の水素侵入挙動を評価することを目的に、**第2章**で開発した温度補償型水素侵入モニタリングシステムを自動車に搭載し、路面水に塩分をほとんど含まない地域および融雪塩が付着する地域における水素侵入挙動を評価した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 温度補償型水素侵入量モニタリングシステム

**Fig. 3-1** は、車載搭載に用いた温度補償型水素侵入モニタリングシステム（以下、水素侵入モニタリングシステムと記載）の概略図である。ここで用いた試料 **Table 3-1** に示す軟質の冷延鋼板であり、前章の **2.3** と同様の工程で試験用に調整された。図に示

Table 3-1 Chemical composition of steel sheet used in this study.

C (wt%)	Si (wt%)	Mn (wt%)	P (wt%)	S (wt%)	Fe
0.02	0.01	0.15	0.01	$\leq 0.01$	bal.

すように，水素侵入モニタリングシステムは，4つの3電極式電気化学セル（接液面積： $1.1 \text{ cm}^2$ ）からなっている．このセルの上部に先に準備した鋼板を，Pdめっき面が溶液に接触するように固定した．各セルには， $\text{N}_2$ ガスで24 h以上脱気した  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{NaOH}$  溶液を注入した．また，融雪塩散布環境の走行試験の場合は凍結を防止する目的で  $0.2 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{NaOH}$  溶液に凍結防止

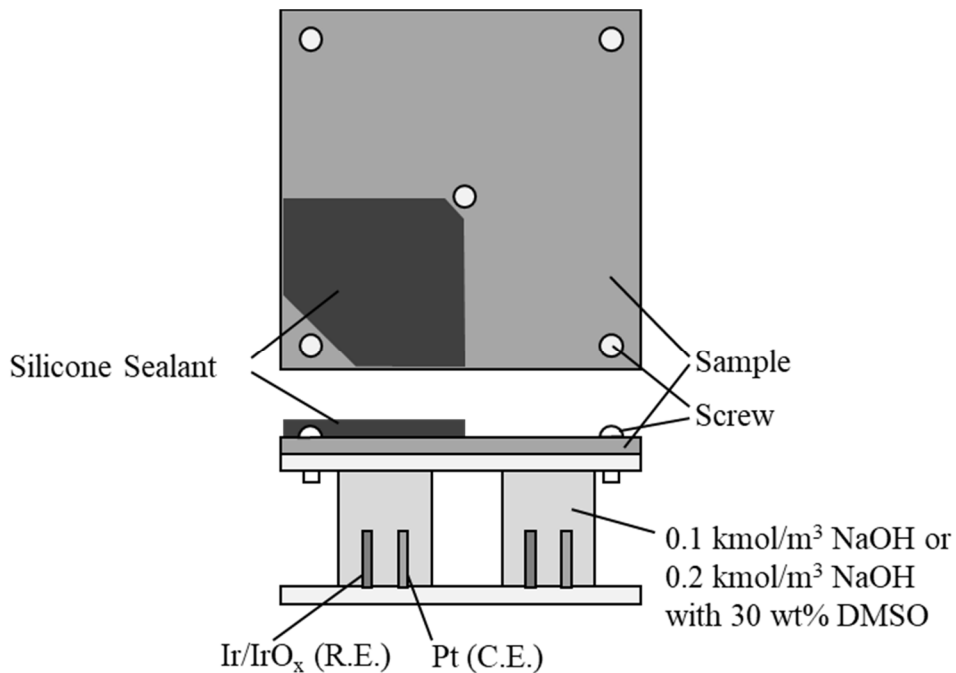


Fig. 3-1 Schematic drawing of hydrogen absorption monitoring system for on-vehicle monitoring test.

剤としてジメチルスルホキシド（DMSO）を体積比として 30% 混合させた溶液を注入した。DMSO は水溶液中でイオンに解離せず、水素検出面を保持する電位において酸化還元反応を起こさないことから水素の鋼板への侵入量に対応する電流である水素透過電流、 $i_H$  に影響を及ぼさない溶媒として適用した。

溶液注入後、水素検出面を +0.20 V vs. Ir/IrO<sub>2</sub> に定電位分極し、不働態化保持電流が 10 nA/cm<sup>2</sup> 以下となるまで十分に待機した後、3.2.2 に記載するように車体の所定場所に設置した。また、腐食環境に供する前段階において、定電位分極開始後の水素検出面の電流の気温変動が 4 つのセルで一致することが確認された。このため、Fig. 3-1 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被覆し、腐食環境から隔離した鋼板に対する水素検出面の電流値から、環境に暴露された鋼板に対する電流値を減算することで、気温変化にともなう不働態化保持電流変化を除去する温度補償操作を行った。本研究では、温度補償操作を行ったあとの電流値を  $i_H$  として解析に用いた。

### 3.2.2 自動車走行試験 I：路面雨水付着環境

本走行試験は、水素侵入モニタリングシステムを Fig. 3-2 に示す車体前輪後方部の運転席側と助手席側に各 1 台ずつ 2 台設置した。このとき、鋼板表面を路面に対向させた。Fig. 3-3 は車体床面からの外観写真および設置したセンサー類の拡大写真である。水素侵入モニタリングシステム近傍に Zn/Ag 型 ACM センサ<sup>6)</sup>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を評価した。また、水素侵入モニタリングシステムに用いた供試材を

近傍に設置した。走行期間で生じた鋼板の腐食量は、10% HCl 溶液中で腐食生成物を溶解除去し、腐食による重量変化を走行期間で除することにより求めた

本試験は、運転席側および助手席側の鋼板表面に、1週間に1回、塩水および純水をそれぞれ  $36 \text{ g/m}^2$  の水分量となるように噴霧器を用いて付与した。塩水側は 0.5% に調整した NaCl 溶液を用いることで、 $180 \text{ mg/m}^2$  の NaCl として付着塩量とした。Fig. 3-4 は走行場所を示す図であり 2.4 と同様である。走行期間は 2012 年 7 月から 30 日間（以下、期間 II と記載）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。

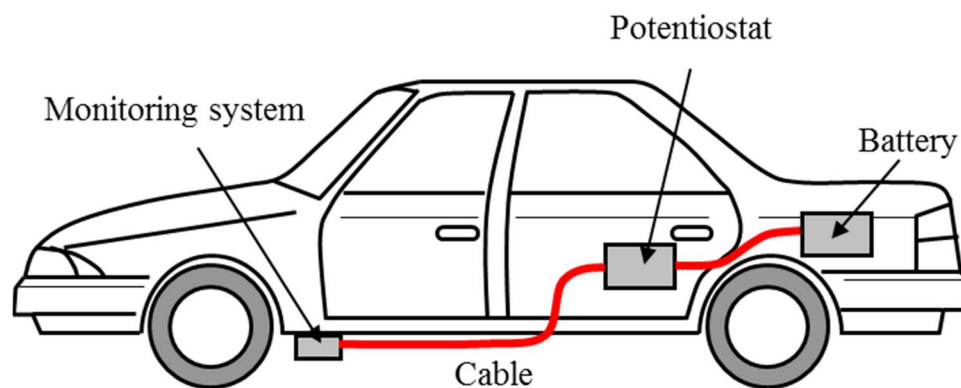


Fig. 3-2 Location of monitoring system installed monitored test Vehicle<sup>6)</sup>.

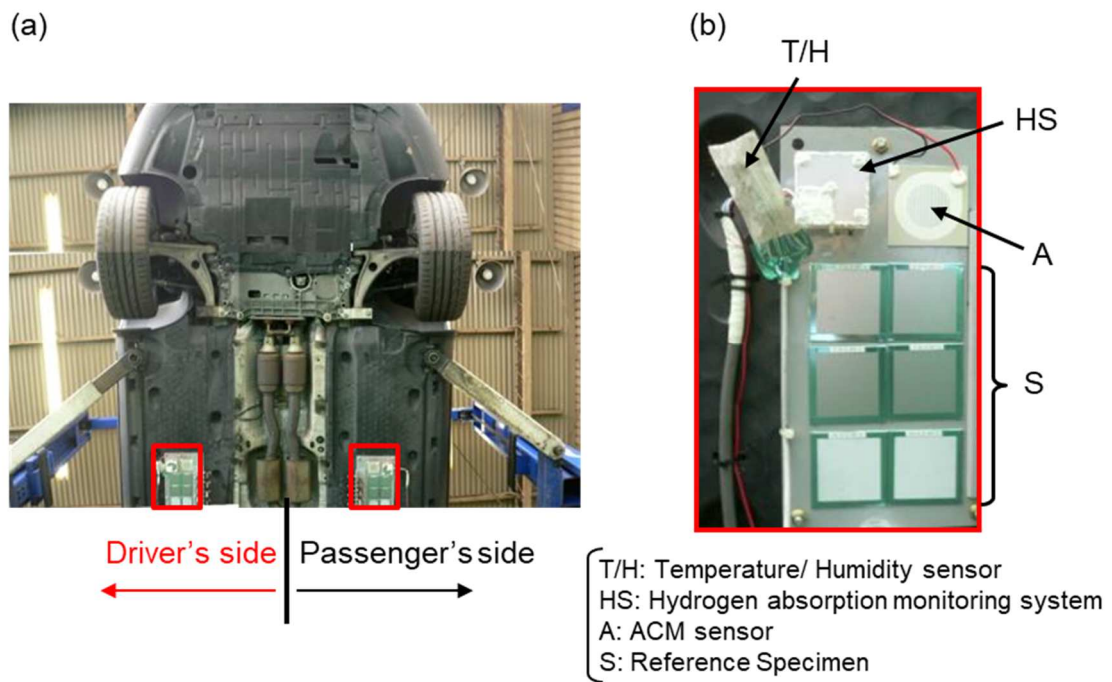


Fig. 3-3 Appearance of installed hydrogen monitoring system, ACM sensor, temperature-humidity sensor and steels. (a) whole floor part (b) enlarged picture.



Fig. 3-4 Location of on-vehicle test (JFE steel Corporation's West Japan Works)<sup>6)</sup>.

### 3.2.3 自動車走行試験Ⅱ：融雪塩付着環境

自動車走行試験Ⅱは、**Fig. 3-5**に示すように、スウェーデンのストックホルムからヨーテボリ間の約500 kmにおいて行われた。このとき、水素侵入モニタリングセルをトレーラに設置し、 $i_H$ を測定した。**Fig. 3-6**は、水素侵入モニタリングセルとその他のセンサを含めたシステムを設置した位置を示した図である。設置したシステムが直接雨水に被水しないよう前輪から約3.5 m離れた



Fig. 3-5 Location of on-vehicle monitoring test in Sweden<sup>7)</sup>.

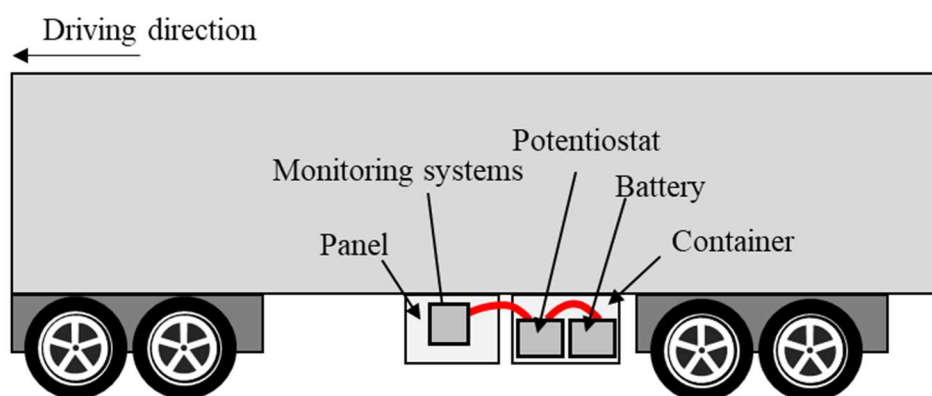


Fig. 3-6 Schematic drawing of the location of monitoring system and other instruments set on the test vehicle<sup>7)</sup>.

場所のトレーラ下面の幅中心側に表面が路面と垂直となるようにセルの取り付けパネルを設置し、そのパネル上に水素侵入モニタリングセルを取り付けた。このとき、水素侵入モニタリングセルは、地表から高さ約 60 cm であり、鋼板暴露面が車両中央側を向くように固定した。また、水素侵入モニタリングセル近傍には、鋼板の被水や濡れ状況を観察するための Fe/Ag 型 ACM センサ<sup>8)</sup>と、温湿度センサ、および水素侵入モニタリングセルに設置したものと同一鋼板を取り付けた。

水素侵入モニタリングセル近傍に設置された鋼板は、走行試験終了後に回収され、表面に付着した塩分量を測定することにより、水素侵入面表面の付着塩量を推定した。回収された鋼板は、10 min 間蒸留水に浸漬され、測定された塩化物イオン濃度を鋼板面積で割り算することにより単位面積当たりの付着塩量を算出した。

自動車走行試験において、車両により巻き上げられる路面の融雪塩や泥の組成を分析するために、直径 20 mm の穴を付与したプラスチックボトルを車体下部に設置した。分析方法は、ボトルおよび内容物を蒸留水で十分に洗浄し、100 mL にメスアップした抽出液について、イオンクロマトグラフィーを用いて、アニオン種、カチオン種を定量分析した。分析された各イオンの濃度は、走行日数で割り算することによって、走行試験中の道路から飛散された日平均量として解析に用いられた。

走行期間は融雪塩が散布されている 2013 年 12 月から 34 日間であった。走行の多くは、夜間に断続的に行われた。本走行試験は、走行と停止が断続的に繰り返されている期間（0～9 日目）を期間 A、駐車状態で、全く走行しなかった期間（10～29 日目）を期間 B、再度走行が繰り返された期間（30～34 日目）を期間 C で

あり、走行しなかった期間 B の水素侵入挙動については第 4 章にて記載する。

### 3.2.4 自動車走行における被水環境模擬試験

3.2.3 に記載の走行試験において、被水によって  $i_H$  が変化することが示された。そこで、実験室において鋼板への融雪塩を含む路面水の被水環境を模擬して、 $i_H$  の測定することで、自動車走行の特徴である路面水の被水が鋼板表面の付着水や鋼板状態におよぼす影響について検証した。本試験で用いた水素侵入モニタリングシステムは、3.2.2 と同様である。自動車の走行と停車の繰り返しでおこる断続的な液滴の付与は、連続的な液滴の付与と滴下停止の組み合わせで行われた。連続的な液滴の付与は、10℃、90%RH の環境において、5.1 mol/dm<sup>3</sup> の NaCl 溶液 (pH 6.1) を鋼板表面に 50 ml/min で 20 分間連続滴下することで行われた。一方、滴下停止は、液滴付与後一定の滴下停止期間を設けることで行われた。滴下停止期間は、1, 5, 10 min 間とした。 $i_H$  は、被水環境模擬試験の間、継続して行われた。

また、 $i_H$  の成因が、腐食反応におけるカソード反応の一部をになう水素発生反応と関係するので、 $i_H$  の大きさに、電位<sup>9)</sup>、pH<sup>10)</sup> が影響すると考えられる。そのため、 $i_H$  の測定と同時に、鋼板表面の腐食電位と付着水の pH を連続測定した。

## 3.3 実験結果

### 3.3.1 自動車走行試験 I における水素侵入挙動ならびに ACM センサ出力

Fig. 3-7 は自動車走行試験前および走行期間における、水素侵

入モニタリングシステムに取り付けた鋼板の外観写真である。水分付与前の3日目はいずれも点状に錆が形成しているが、水分を付与した後の7日目および13日目は塩水付与側、純水付与側ともに全面に赤さびが形成した。

**Fig. 3-8** は、自動車走行試験 I において走行開始から初期 10 日間で測定された、純水付与側と塩水付与側の ACM センサ出力と  $i_H$  の経時変化を示したものである。また図中の記号 A~D は、A 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いる。

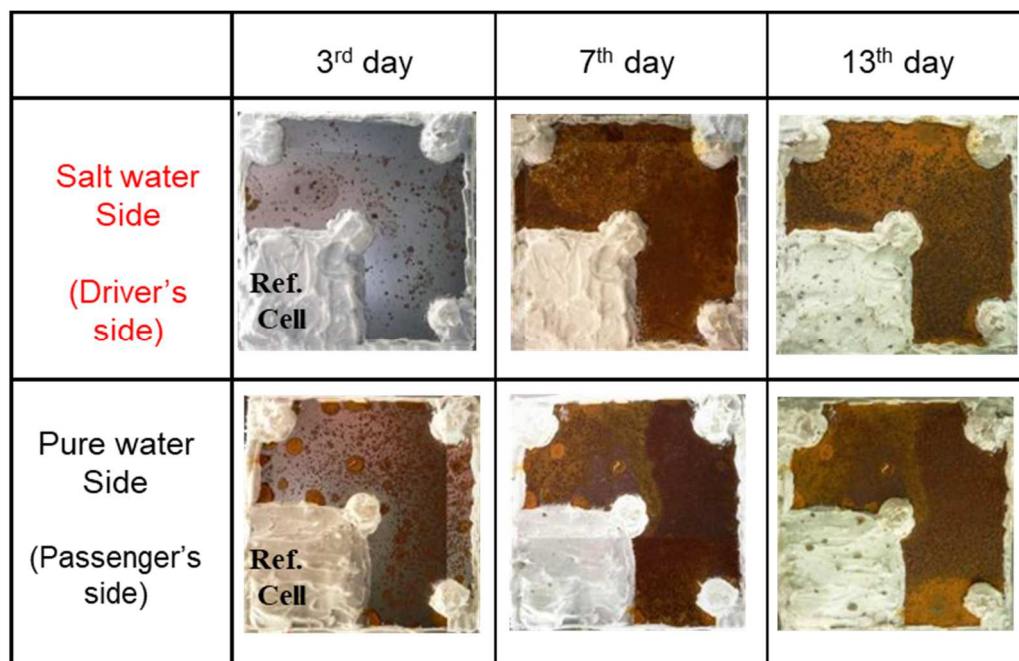


Fig. 3-7 Photographs of sample surface taken during the on-vehicle monitoring test I.

まず，純水付与側の結果では，Aまでの間に  $i_H$  および ACM センサ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 センサ出力が一瞬増加したが，その後は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 ACM センサ出力を示した後低下する傾向が見られた．またこの期間における  $i_H$  はわずかに検出され，期間中の最大値として約  $3 \text{ nA/cm}^2$  であった．

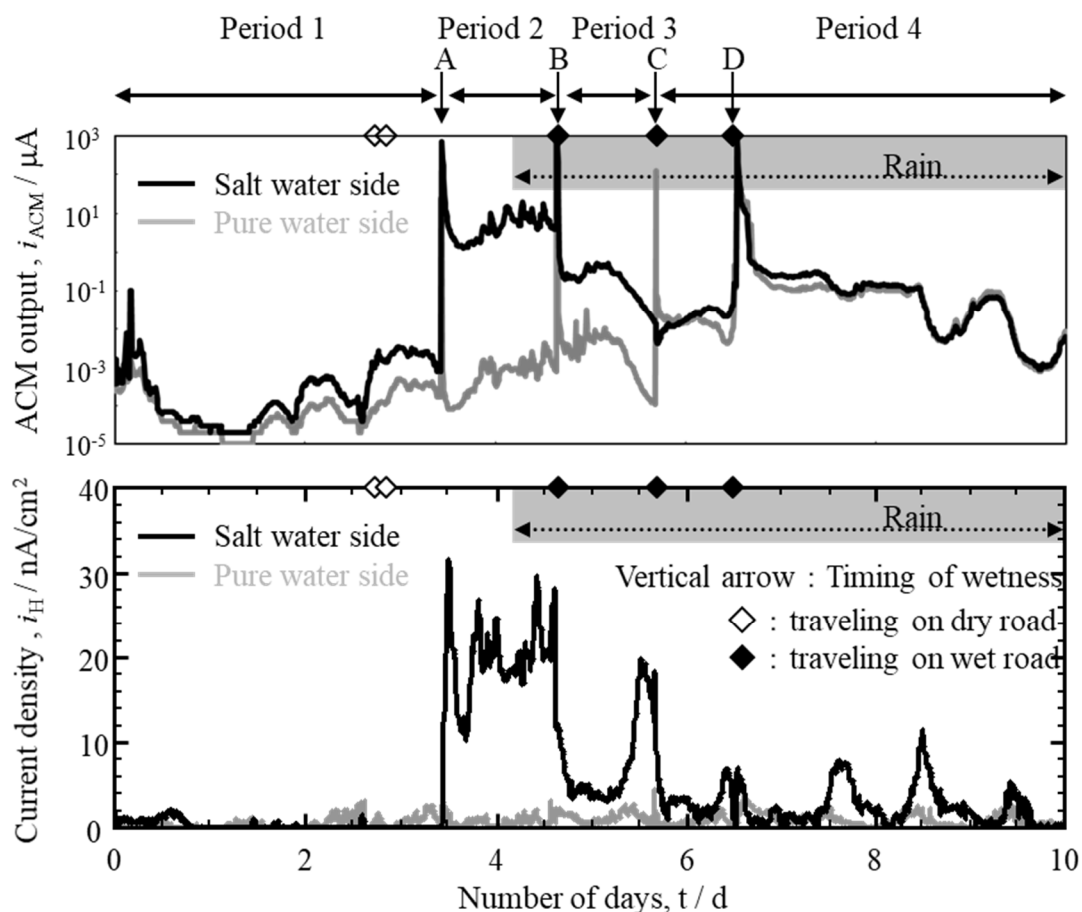


Fig. 3-8 Time variations of the ACM output and hydrogen permeation current density in both side for the initial 10 days during the on-vehicle monitoring test I<sup>6)</sup>.

次に，塩水側では，塩水を付与する A までの期間は，ACM センサ出力が純水付与側と同程度であった．しかし，塩水を付与すると，センサ出力は増加し，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 ACM センサ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．次に， $i_H$  は塩水付与後に増加し，A から B まで高い値を保持した．B の走行後に  $i_H$  は減少したのち時間経過とともに増加したが，濡れた路面を走行した C において再度電流が減少した．

### 3.3.2 自動車走行試験Ⅱにおける飛来塩化物量

**Table 3-2** は，水素侵入モニタリングセル近傍に設置されたボトルから回収された，路面からの融雪塩を含む泥の可溶成分の分析結果である．比較として，最低気温が  $0^{\circ}\text{C}$  を超え，路面への融雪塩散布がなくなつたと考えられる 5 月から 6 月の春季に収集された泥の分析結果もあわせて記載した．**Table 3-2** より，融雪塩が散布されていた期間では，自動車走行試験期間で分析された  $\text{Cl}^-$  量が，融雪塩を散布されない期間より約 100 倍多いことがわかる．このことは，自動車走行試験期間において，路面に散布された融雪塩が車体に向かって巻きあげられ，車体部分に付着したことを示している．また，融雪塩の散布が行われた期間とおこなわれていない期間に採取されたカチオン種をみると，融雪塩散布期間で

Table 3-2 Deposition of selected ions

Ions	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Total ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ )	155	59	2366	57	155	3640	89
In Spring (June) ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ )	93	42	27	33	105	36	11

は、 $\text{Na}^+$ 濃度が約 90 倍となっており、また  $\text{Cl}^-$ 量の増分と近いことから、走行地域に散布された融雪塩種は  $\text{NaCl}$  が主成分であったと考えられる。

**Fig. 3-9** は、34 日間の自動車走行試験終了後に回収された鋼板表面の付着塩量の測定結果である。前述の通り本試験環境の融雪塩は  $\text{NaCl}$  が主成分であることから、 $\text{NaCl}$  として換算して示している。また、同図中には、本走行試験と同時に設置され、融雪塩散布がおこなわれなくなった 6 月に回収された鋼板に付着した付着塩量も示す。図より、本試験期間終了後に鋼板上に残存した付着塩量は約  $10 \text{ g/m}^2$  であり、6 月に回収された鋼板上に残存した付着塩量の  $60 \text{ mg/m}^2$  に比べて多量の塩化物が付着したことがわかる。

以上の結果から、本研究における自動車走行環境は、 $\text{NaCl}$  を主成分とする融雪塩が散布された環境であり、走行により付着した付着塩量が約  $10 \text{ g/m}^2$  に至ることが示された。

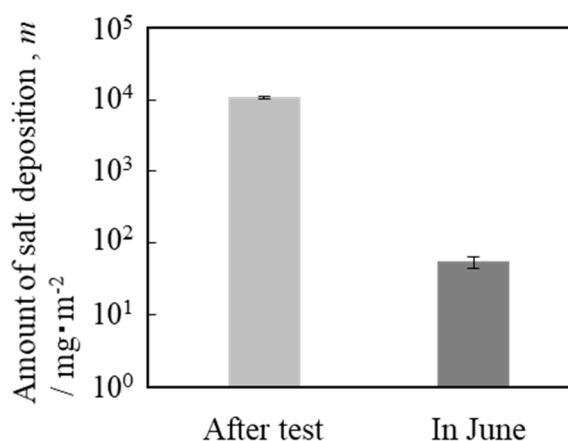


Fig. 3-9 Amount of salt deposition on the steel surface after On-vehicle hydrogen monitoring test II<sup>7)</sup>.

### 3.3.3 自動車走行試験Ⅱにおける温度および相対湿度変化

Fig. 3-10 は、自動車走行試験期間において、温湿度センサにより観測された温度変化および湿度変化である。図上部に示した▼は、本試験期間において、走行を開始したタイミングを示すものである。前述の通り、走行と停止が断続的に繰り返されている期間（0～9日目）を期間 A、停車状態で、全く走行しなかった期間（10～29日目）を期間 B、再度走行が繰り返された期間（30～34日目）を期間 C である。図より、温度は、走行、停止による特徴はみられないが、湿度は、走行が繰り返される期間 A と期間 C において相対湿度が 100%RH を示すタイミングが長く続く状態が頻繁に観察された。一方、自動車が停止状態にある期間 B においては、湿度が 100%RH となる期間はほとんど観察されなかった。

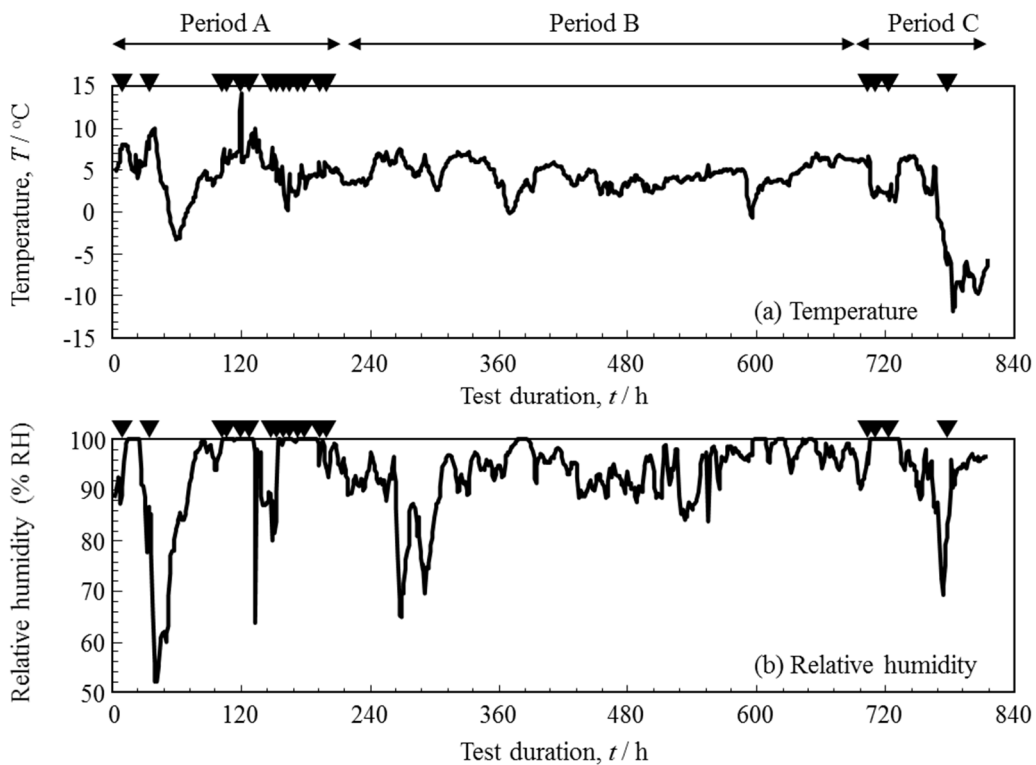


Fig. 3-10 Time variations of temperature and humidity in test duration during the on-vehicle monitoring test II: (a) Temperature, and (b) Relative humidity<sup>7)</sup>.

そこで、自動車走行試験期間における水素侵入モニタリングシステム近傍の環境を特徴づけるために、1 h ごとに観測された温度および湿度を 1°C 毎、5%RH 毎に区切り、試験期間における度数分布として整理した。その結果を **Fig. 3-11** に示す。**Fig. 3-11(a)** より、期間 C は期間 A および期間 B に比べて低温であることがわかる。それぞれの期間の平均温度は、4.5°C、4.5°C、-0.3°Cであった。また、**Fig. 3-11(b)** より、いずれの期間においても高湿環境であり、各期間における平均相対湿度はそれぞれ 92%RH、93%RH、92%RH であった。しかしながら、先に述べたように、期間 A および期間 C では、期間 B に比べて、相対湿度 100%RH の度数が圧倒的に高いことがわかる。これは、自動車の走行によって路面水が巻き上げられ、鋼板表面が被水したためであると考えられる。被水の詳細については、ACM センサの出力電流変化を元に **3.3.4.1** で詳述する。

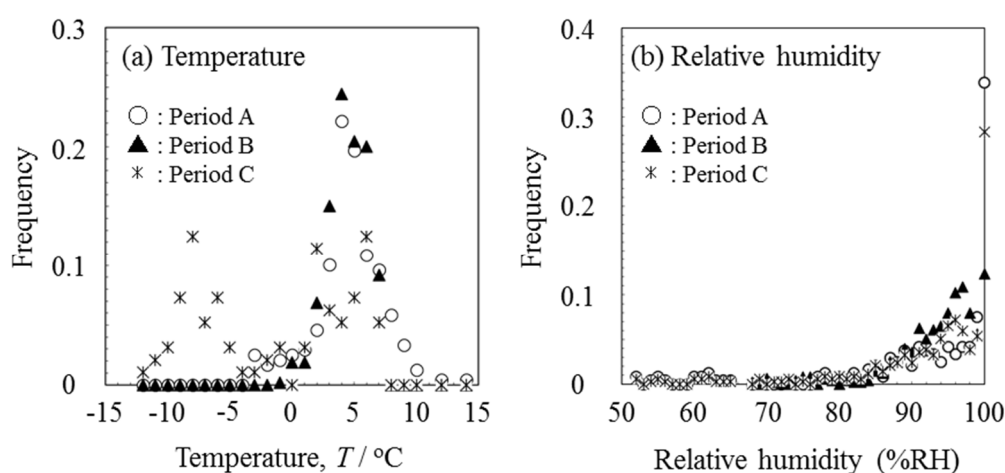


Fig. 3-11 Frequency rate of temperature and relative humidity for each test period; (a) Temperature, and (b) Relative humidity<sup>7)</sup>.

### 3.3.4 自動車走行試験Ⅱにおける水素侵入挙動

**Fig. 3-12** は自動車走行試験前および走行期間における水素侵入モニタリングシステムに取り付けた鋼板の外観写真である。図より走行開始から 48 h 経過後の鋼板表面に錆が形成されていることから、鋼板表面で腐食反応が生じたことがわかる。190 h 後の外観写真から鋼板表面全体に錆が拡大していることがわかる。また、190 h 後の外観写真からわかるように、路面の泥が鋼板表面に付着しており、550 h 後の泥の付着状況は変化しなかったことがわかる。

**Fig. 3-13** は自動車走行試験期間に測定された(a)  $i_H$ , (a)ACM センサ出力電流の経時変化である。図上部に示した▼は、**Fig. 3-9**と同様に、試験期間における自動車走行が開始されたタイミングを示したものである。以下、それぞれの期間について挙動を整理する。

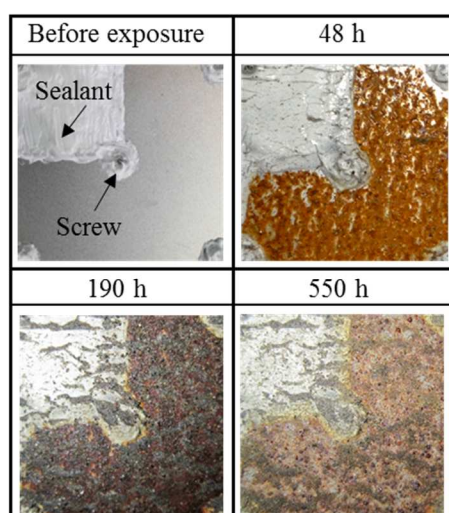


Fig. 3-12 Photographs of sample surface taken in test duration during the on-vehicle monitoring test<sup>7)</sup>.

### 3.3.4.1 期間 A における水素透過電流挙動

期間 A では、走行開始後直ちに、ACM センサの出力電流が急激に増加した。元田ら<sup>11)</sup>は、ACM センサの出力電流が測定間隔 10 min の間に 2 倍以上増加した場合、その電流増加は、降雨などによってセンサ表面が濡れたことが原因であると報告している。このことから、期間 A でみられた ACM センサの出力電流が急変したことについても、その出力電流が 2 倍以上に増加していたことから、走行によって路面の水分が巻き上げられ、それが鋼板表面に付着したためである<sup>3)</sup>と推察される。その後も走行開始直後において、ACM センサの出力電流が急変する挙動を示した。

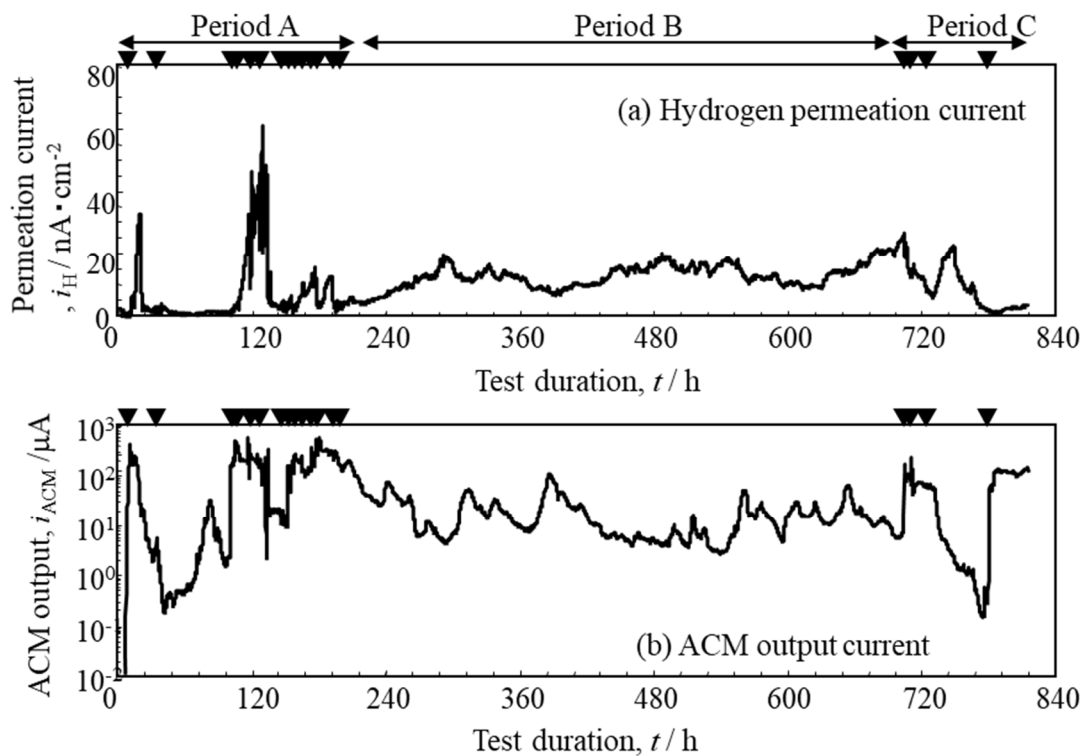


Fig. 3-13 Time variations of (a) hydrogen permeation current and (b) ACM output current<sup>7)</sup>.

ここで、期間 A について、自動車走行試験期間のうち  $i_H$  が最大値を示した 96~144 h に着目し、(a)水素透過電流、(b)ACM センサの出力電流、(c)温湿度について、それらの経時変化を **Fig. 3-14** に示した。図中の網掛けは、自動車の走行期間を表したものであり、**Fig. 3-14** に示すように自動車の走行は 5 度行われた。ここでは、それらを区別するために M1~M5 と記した。

**Fig. 3-14(b)**をみると、M1, M2, M4 において ACM センサの出力電流が急激に増加していることから、自動車の走行直後から路面の融雪塩を含む水分が巻き上げられ、ACM センサ上に吹き付けられたと考えられる。また、M1 においては、その期間中も出力電流が繰り返し増加していることから、路面水の被水が断続的

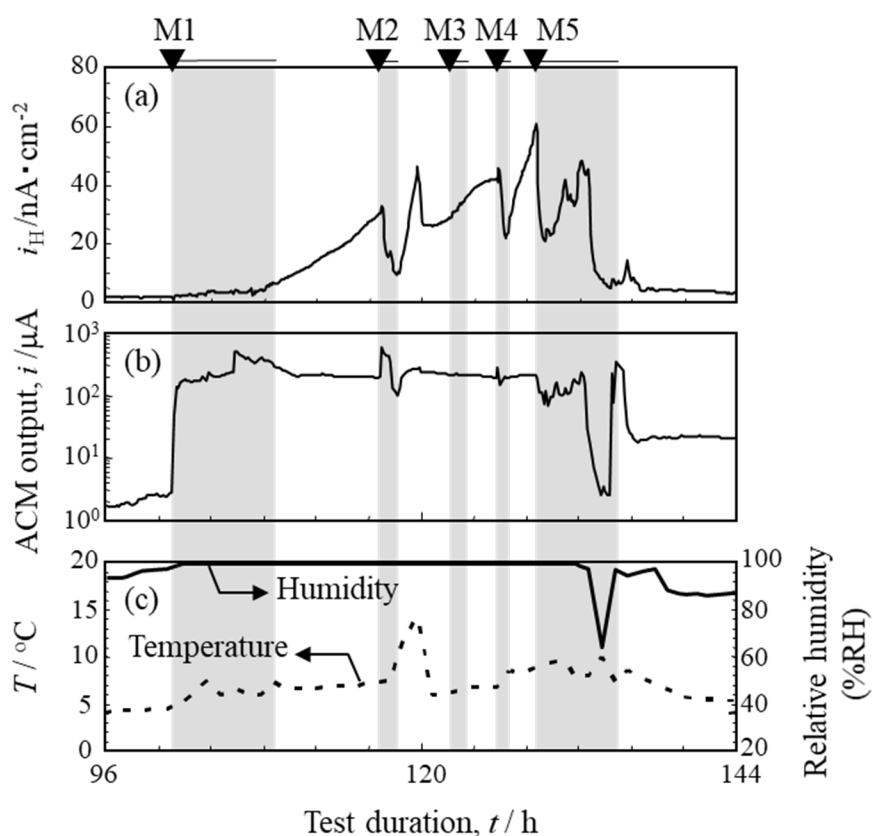


Fig. 3-14 Time variations of (a) hydrogen permeation current, (b) ACM output current, and (c) temperature and relative humidity in the period A<sup>7)</sup>.

に繰り返されたと考えられる。一方、M3では、ACMセンサの出力電流は変化しなかったことから、走行時に被水がなかったと考えられる。最後に、M5では、走行開始直後に、ACMセンサの出力電流は低下した。さらに、その後の走行途中において、出力電流の減少と増加を示し、停車後の出力電流がM1～M4の走行後の出力電流に比べて1桁低い値を示した。ACMセンサ出力は付着した塩化物量と相対湿度によって変化することが知られている。M5の走行直後の高湿時において出力電流が低下していることから、走行時に付着塩量が減少したと考えられ、この理由は明確ではないが、温度が上昇していることから付着していた雪が融解し走行時に落下した可能性が挙げられる。

以上の結果から、走行によって、塩分を含む水分が繰り返し巻き上げられ、その履歴によって、鋼板表面の水分や塩化物の付着状態が変化することが示唆された。

次に、 $i_H$ の経時変化と走行状態との関係について整理する。先に述べたように、M1では、断続的に鋼板表面へ水分が巻き上げられている。しかし、このとき $i_H$ はわずかな増加しか検出されず、被水による影響が $i_H$ に直ちに現れなかった。一方、M1の走行終了後から次のM2の走行が始まるまでの停車期間において、 $i_H$ が徐々に増加した。このような $i_H$ の変化は、M2やM4でも同様にみられ、走行開始直後から走行中では $i_H$ が減少し、停止すると徐々に増加する変化を示した。

以上のことから、自動車走行時の $i_H$ の変調の特徴として、走行時の被水することによってACMセンサの出力電流に変化が直ちに現れることとは異なり、停止時において明確な電流変化が生じることがわかった。このことは、自動車走行時の水素侵入挙動が、鋼板周囲の温湿度の変化に関係しているというより、鋼板表面の

濡れ状態，すなわち，水膜の液性と厚さの変化に強く関係していることを示唆するものである．このような  $i_H$  の変動の詳細については考察において検討する．

#### 3.3.4.2 期間 C における水素透過電流挙動

期間 C は，自動車走行期間であり，このとき観測された水素侵入挙動は期間 A で観測されたものとほぼ同じであった．すなわち，走行開始後に電流が減少し，停車すると増加する挙動を示した．期間 C の後半における ACM センサの出力電流の大きな低下は，3.3.4.1 で述べたように，走行中に液膜が乾燥したことが原因であると考えられる．そのため，その液膜の減少過程において，水膜の液性と厚さの変化によって  $i_H$  が増加したといえる．またその後の  $i_H$  の減少は，温度の低下により反応速度が低下したためと考えられる．

#### 3.3.5 自動車走行状況と水素透過電流挙動との関係

本研究の結果から，走行により融雪塩を含む路面水の付着が  $i_H$  に影響することが示された．すなわち， $i_H$  は，(1)走行により路面の融雪塩を含む水分が鋼板に付着後後，自動車停車期間に増加すること，(2)温度上昇にともない増加すること，(3)付着した塩化物の潮解湿度以上の環境においては，湿度増加にともない減少することがわかった．また走行により，新たに被水すると  $i_H$  が低下することがわかった．

### 3.4 考察

#### 3.4.1 自動車走行試験 I における鋼板の腐食量と水素侵入量の

## 関係

**Fig. 3-7** に示したように、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  $i_H$  の変化が認められた。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ことから、鋼板の腐食量と  $i_H$  の関係により大気腐食環境下における水素侵入挙動を考察する。

$i_H$  は、**Eq. 3-1** 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日あたりの水素侵入量  $S$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{d}$ ) は、**Eq. 3-2** を用いて  $i_H$  の積算値から求められる。



$$S = \frac{1}{FT} \int_0^T i_H dt \quad (3-2)$$

ここで、 $F$  はファラデー定数 ( $96485 \text{ C}/\text{mol}$ )、 $T$  は測定期間 ( $\text{d}$ ) である。

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日平均腐食量 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{d}$ ) を用いた。得られた腐食量と水素侵入量との関係を **Fig. 3-15** に示す。この結果から腐食量が多い方ほど水素侵入量が指数的に増加することがわかる。このことから、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おり、塩が付着することで水素発生反応が促進され、その結果水素侵入量が増加したことを示している。

### 3.4.2 自動車走行試験 I における被水による水素侵入量の変化

**3.4.1** において、鋼板への塩付着により水素侵入量が増加する

ことわかった．また，**Fig. 3-7** で示したように，濡れた路面を走行した場合（期間 B, C, D），純水側の ACM センサ出力に水分を付与した A の場合と同様のピークが認められ，濡れた路面を走行したときに巻き上げられた水分が鋼板表面に付着したことを示している．ただ，塩水側の  $i_H$  には，鋼板が被水したと考えられる B および C の走行後においてピークとして変化が現れるものの，徐々にその強度が低下した．このことから，試験期間における鋼板表面の腐食環境を詳細に分析し，被水しても  $i_H$  が減少する原因について考察する．まず，**Fig. 3-7** に示す期間を以下に示す 4 つ期間に細かく分類した．

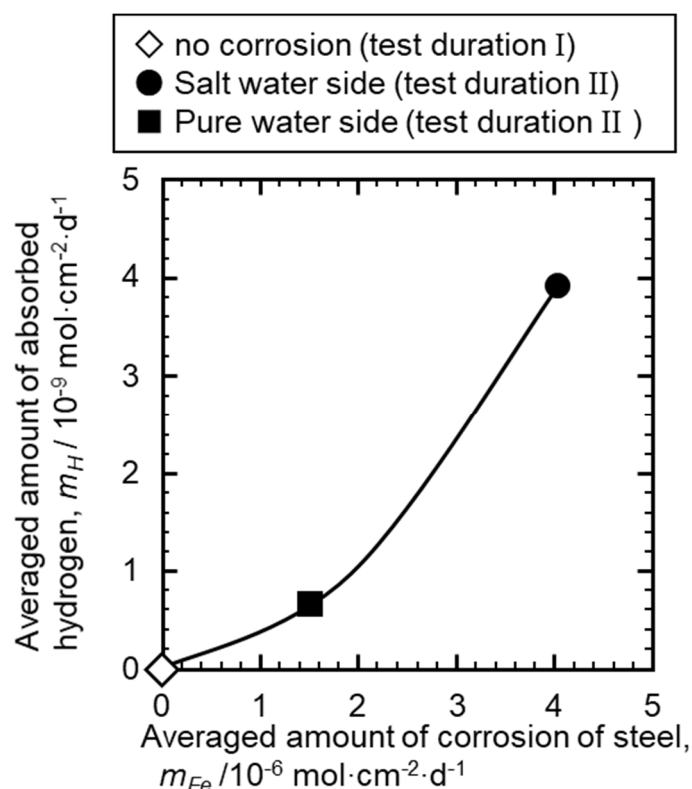


Fig. 3-15 Relationship between the amounts of corrosion mass loss and absorbed hydrogen in initial 7 days of the on-vehicle monitoring test<sup>6)</sup>.

Period 1 : 走行開始から A まで

Period 2 : A から B まで

Period 3 : B から C まで

Period 4 : C から 10 日目まで

Period 1 は試験開始から塩水または純水を付与するまでの期間であり，塩水付与側および純水付与側とも，同じ腐食環境下かつ濡れた路面を走行しないことから，腐食が起こっていない期間と考えることができる．一方，Period 2～4 については，腐食や水素侵入におよぼす塩水付与の影響を比較することができる．解析では，Period 1～4 までのそれぞれの期間において，Eq. 3-2 から 1 日あたりの水素侵入量の積算値を算出した．その結果を Fig. 3-16

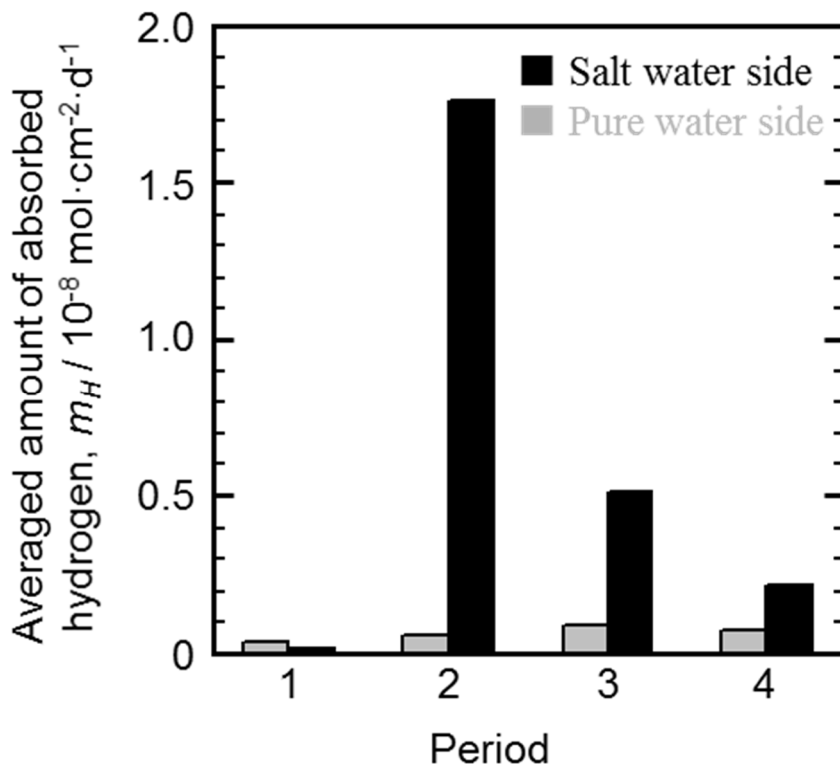


Fig. 3-16 Changes in daily-averaged amount of absorbed hydrogen during the on-vehicle monitoring test<sup>6)</sup>.

に示す。図より、塩水付与後（Period 2, 3, 4）の水素侵入量は、純水付与側と比較して大きく、さらに濡れた路面を走行した後でその値が低下する傾向を示した。この原因は、濡れた路面を走行することにより路面水が巻き上げられ、付着していた塩が洗い流されることにより、腐食環境としての厳しさが緩和されたことが考えられる。また、表面に腐食生成物である錆が堆積し、腐食電位が上昇したことも考えられる。いずれにしても、鋼板の腐食が抑制され、それにともない、水素発生反応が抑制され、結果水素侵入量が低下したと解釈することができる。

以上から、自動車車体の床面部の鋼板への水素侵入量は、気象や路面状態に加えて、自動車の走行状況の影響をうけることが示された。

### 3.4.3 自動車走行試験Ⅱにおける自動車走行状態が水素侵入挙動に及ぼす影響

3.3.4 で水素透過電流挙動と走行状態との関係を整理したように、走行時に塩分を含む路面水が鋼板表面に付着した直後では、 $i_H$  はほとんど変化せず、停車時に電流が増加する傾向を示した。一方、自動車の停車時には、鋼板周囲の温度、湿度変化に応答した水素透過電流挙動がみられた。ここでは、自動車走行状態が水素侵入挙動におよぼす影響について考察する。

これまで、飛来塩の付着により腐食が進行する大気腐食環境において、鋼材の水素侵入挙動の評価がなされている<sup>12-14)</sup>。原田ら<sup>13-14)</sup>は、大気環境の相対湿度変化にともなう水膜厚さ変化が  $i_H$  に影響し、相対湿度が 60%RH 以上となる水膜厚さが増加する場合に  $i_H$  が減少することを報告している。期間 A や C のような自動車走行時では、融雪塩を含む路面水が断続的に巻き上げられ、そ

れが鋼材表面に繰り返し付着することから、相対湿度変化よりむしろ被水状況が水素透過電流挙動に現れたといえる。ここで、走行や停止のような走行状態に対して、**Fig. 3-14**のような $i_H$ の変化が得られたかについて検証する。

**Fig. 3-17**は、被水状況を模擬した環境における $i_H$ の経時変化を示したものである。**Fig. 3-17**より1 min間の滴下停止期間を含む40 min間では、 $i_H$ に変化はみられなかったが、滴下停止期間を5 min設けた条件では、47 min後に $i_H$ の増加が観察された。さらに、その後、塩水を滴下した場合、滴下を続けている間は $i_H$ に変化がなかったが、滴下を停止すると顕著な $i_H$ の増加がみられた。また、滴下停止期間に増加した $i_H$ は塩水の滴下により減少することがわかった。このような $i_H$ の変化は、**Fig. 3-14**に示す自動車走行試験時の $i_H$ の変化に極めて類似しており、自動車走行時において観測された $i_H$ の変化は、路面の塩水が断続的に鋼板表面に被水することが原因であると裏付けられた。

自動車走行時の $i_H$ 変化の詳細をさらに検討するために、鋼板表面の電位とpH変化に着目した。**Fig. 3-18**に示すように、塩水の滴下開始(0 min)から電位が卑方向に変化している。また、塩水付与中の鋼板表面のpHは6.1を示したが、塩水付与を1 min間停止した後はpHが7へと上昇した。塩水付与を5 min間停止した40 min付近では、はじめ電位の貴化がおこり、その変化に遅れて $i_H$ が増加した。さらに70 min付近においては、10 min間塩水滴下をやめると、40 minのときと同様に電位が貴化し、遅れて $i_H$ が顕著に増加した。このとき、pHは5.3まで低下していた。また、pHが低下しても、塩水が再度滴下されるとpHが6付近まで上昇した。このことは、鋼板表面に存在していた液膜が塩水の再付着により洗い流されたり、塩水濃度が低下したことが推察され

る．これらのことから， $i_H$ の増加原因として，主に電位の卑化のみではなく，液膜中のpHが大きく関係しているといえる．すなわち，自動車走行試験において，走行により融雪塩を含む路面水が被水する期間では，被水によって直ちに $i_H$ が増加するわけではなく，電位に加え，水膜の液性変化が関係することが示唆された．

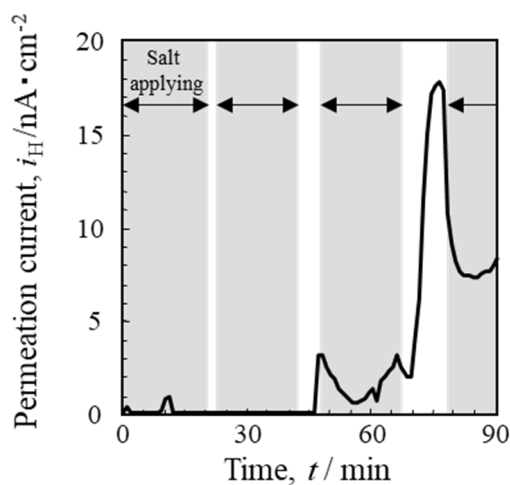


Fig. 3-17 Time variations of hydrogen permeation current during the simulating wetting in the laboratory test<sup>7)</sup>.

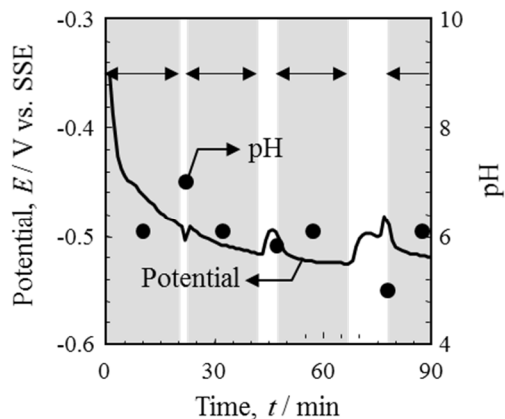


Fig. 3-18 Time variations of corrosion potential and pH in the laboratory test<sup>7)</sup>.

### 3.5 結言

本研究では、温度補償型水素侵入モニタリングシステムを自動車走行試験に適用し、融雪塩散布環境における鋼板への水素侵入モニタリングを実施した。得られた結果を基に、走行および大気環境が水素侵入量におよぼす影響について検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 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、それに応じて水素侵入量が増加することを示した。
- 2) 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、塩が付着することによって水素侵入が増加することが確認された。
- 3) 走行が繰り返される期間の水素透過電流は急激な変化を示し、走行により鋼板表面に水分が付与された場合に水素透過電流が減少すること、路面の融雪塩を含む水分が付着した状態で保持される場合に水素透過電流が増加することがわかった。
- 4) 路面水付着を再現した水素透過試験により、自動車が停車する期間の水素侵入挙動は、鋼板の電位変化による卑化のみではなく、鋼板表面に付着した液膜の pH 変化が腐食反応における水素発生反応に大きく関係することが示唆された。

## 参考文献

- 1) 三沢俊平：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，東京，(1997)，82.
- 2) S. Suzuki, D. Mizuno, S. Fujita: GALVATECH' 07, Tokyo, Japan, (2007), Paper No. C-7-3.
- 3) D. Mizuno, S. Suzuki, S. Fujita, N. Hara: Corros. Sci., Vol. 83 (2014), 217.
- 4) 深田新：表面技術，43, No.6 (1992), 516.
- 5) 菅沼明：防錆技術セミナー[IV]，(社)鋼材倶楽部防錆特別委員会編，東京，(1990).
- 6) S. Ootsuka, S. Fujita, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci., 98, (2015), 430. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.049>
- 7) 大塚真司，多田英司，西方篤，藤田栄，水流徹：Tetsu-to-Hagane, 103(1), (2017), 27.
- 8) T. Shinohara, S. Motoda, W. Oshikawa: Zairyo-to-Kankyo, 54, (2005), 375.
- 9) T. Tsuru, Y. Huang, M. R. Ali, A. Nishikata: Corros. Sci., Vol. 47 (2005), 2431.
- 10) T. Kushida: Zairyo-to-Kankyo, Vol. 49, (2000), 195.
- 11) 元田慎一，鈴木揚之助，篠原正，辻川茂男：第121回腐食防食シンポジウム，腐食防食協会，東京，(2001)，1.
- 12) T. Omura, T. Kushida, T. Kudo, F. Nakasato, S. Watanabe: Zairyo-to-Kankyo, Vol. 54, (2005), 61.
- 13) H. Harada, M. Omoda, S. Ootsuka, T. Kawano, H. Kajiyama, T. Tsuru: CAMP-ISIJ, 28 (2016), 165

14)H. Harada, M. Omoda, S. Ootsuka, T. Kawano, H. Kajiyama, T.  
Tsuru : Zairyo-to-Kankyo, vol. 68 (2019), 171.

## 第 4 章

乾湿繰り返し腐食環境下における鋼板への  
水素侵入におよぼす環境因子の影響

#### 4.1 緒言

自動車用鋼板の水素脆化は，鋼板の腐食にともなって生起する水素の一部が鋼板内へ侵入することで発生する<sup>1)</sup>ため，自動車走行環境における腐食過程とともに評価する必要がある．第1章では自動車走行環境を，鋼板が直接路面水の被水により腐食因子が変化する環境と，路面状態によらず飛来塩付着と大気環境が腐食因子を変化させる環境と定義した．一般的に大気腐食環境下における腐食因子は，経験則としてISOで規格化されているEq. 4-1に示される相関式<sup>2)</sup>から考えることができる．

$$r_{corr} = 1.77P_d^{0.52} \exp(0.020RH + f_{st}) \\ + 0.102S_d^{0.62} \exp(0.033RH + 0.040T) \cdot \cdot \cdot (4-1) \\ f_{st} = 0.150(T - 10) \text{ when } T \leq 10, \quad \text{otherwise } -0.054(T - 10)$$

ここで  $r_{corr}$  一年間の平均腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{year}$ )， $P_d$  は  $\text{SO}_2$  濃度 ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ )， $RH$  は相対湿度， $f_{st}$  は温度項， $S_d$  は飛来塩分量 ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ )， $T$  は温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) である．Eq. 4-1 より，腐食速度は  $\text{SO}_2$  が影響する項と付着塩量が影響する項の和として捉えることができる．近年大気中の  $\text{SO}_2$  濃度が低くなっていることを考慮すると，大気の腐食速度を主に支配するのは付着塩量に関する第2項であるといえる．すなわち，大気腐食の影響する主要な環境因子としては相対湿度，付着塩量，温度であるといえる．このような観点から，自動車走行環境の水素侵入挙動を解析するためには乾湿が繰り返される環境下において個々の影響因子を定量的に判断することが重要である．

第3章では走行により直接路面水の被水がある環境での水素侵入挙動について評価し，走行が水素侵入挙動に影響を及ぼすこ

とを示した．そこで本章では，路面状態や走行状態によらず，付着塩と大気環境が腐食因子を変化させる環境での水素侵入挙動を明らかにすることを目的とし，第3章の実車走行試験Ⅱの車両停車期間 B と大気環境を模擬した実験室内の乾湿繰り返し腐食環境下において温度および付着塩量を変化させた場合について水素侵入量挙動を評価し，水素侵入におよぼす環境因子の影響を評価した．

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 温度補償型水素侵入量モニタリングシステム

Fig. 4-1 は，車載搭載に用いた温度補償型水素侵入モニタリン

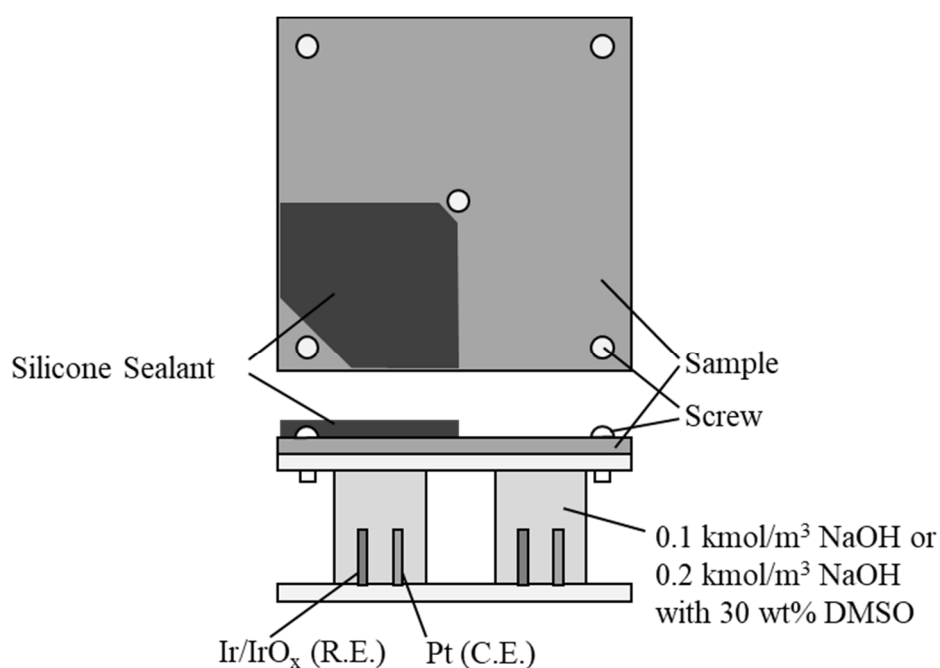


Fig. 4-1 Schematic drawing of hydrogen absorption monitoring system for on-vehicle monitoring test.

グシステム（以下，水素侵入モニタリングシステムと記載）の概略図である．ここで用いた試料は前章の **3.2.1** と同様の工程で作製された．

本試料の拡散係数は Devanathan<sup>3-4)</sup>らが報告した電気化学的水素透過法を用いて測定した．試料は前記と同様の手順で作成された．環境温度における水素拡散係数， $D_T$  は，水素導入側の電位を  $-1000 \text{ mV/SCE}$  から  $-1200 \text{ mV/SCE}$  の範囲で電位を変化させてからの水素検出側の電流変化が生ずるまでのブレイクスルー時間 ( $t_b$ ) を異なる温度で計測し，2 回目以降の平均値を **Eq. 4-2** に代入することにより算出された．

$$D_T = \frac{L^2}{15.3t_b} \quad \cdot \cdot \cdot (4-2)$$

ここで  $L$  は板厚である．本測定結果から，供試材の拡散係数は **Eq. 4-3** で示された．

$$D_T = 1.52 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-20}{RT}\right) \quad \cdot \cdot \cdot (4-3)$$

ここで  $R$  は気体定数， $T$  は絶対温度である．

以下の試験で得られる検出電流は **3.2.1** に記載と同様に気温変化にともなう不働態化保持電流変化を除去する温度補償操作を行った．本研究では，温度補償操作を行ったあとの電流値を水素透過電流  $i_H$  として解析に用いた．

#### 4.2.2 自動車走行試験Ⅱ：融雪塩付着環境-車両停車期間 B

自動車走行試験Ⅱは 3.2.3 に記載と同じであり，本章では車両が停車していた期間 B について論ずる．

#### 4.2.3 乾湿繰り返し腐食試験

Fig. 4-2 は水素侵入量を評価するために，乾湿繰り返し腐食環境を模擬する湿度の時間変化を示したものである．本試験サイクルは，鋼板表面に所定濃度の NaCl 水溶液を付与する工程（以下，塩水付与工程）と，相対湿度を変化させる工程（以下，乾湿工程）で構成されている．

塩水付与工程では，0.8，8，27wt%にそれぞれ調整した NaCl 水溶液を  $37 \text{ g/m}^2$  となるようにスプレーによって水素侵入モニタリングシステムの鋼板面に噴霧した．本操作により，鋼板表面の付着塩量（NaCl 換算）はそれぞれ 0.3，3， $10 \text{ g/m}^2$  となった．2 回目以降の塩水付与工程前では鋼板表面を十分に純水で洗浄することで，各サイクルで付着塩量が同一となるようにしてから腐食

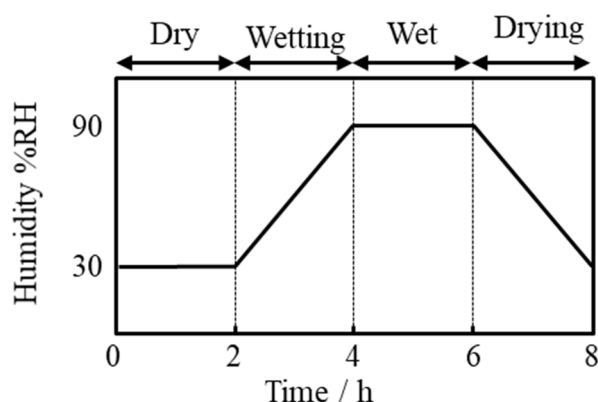


Fig. 4-2 Schematic image of test condition of each step in dry-wet corrosion cycle.

試験を実施した。噴霧タイミングは乾湿工程における乾燥期間の開始直後とし、週2回の頻度とした。乾湿繰り返し腐食試験では、30%RHに調整した乾燥期間と90%RHに調整した湿潤期間をそれぞれ2時間設け、湿度変化の乾燥から湿潤への移行期間(以下、Wetting 期間)、湿潤から乾燥への移行期間(以下、Drying 期間)をそれぞれ2時間設けた。温度は試験期間を通じて一定とし、10℃、30℃、50℃の3条件とした。試験期間は28日間とした。

#### 4.2.4 鋼板の腐食量評価方法

乾湿繰り返し腐食環境試験における鋼板の腐食量を求めた。このとき、単位面積当たりの腐食量は、腐食試験前の重量から腐食生成物を除去した腐食試験後との重量差から腐食面積を割ることで算出した。腐食生成物はISO8407 C.3.5<sup>6)</sup>の手順に従い除錆した。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 自動車走行試験Ⅱ-期間Bにおける水素透過電流挙動

Fig. 4-3 は自動車走行試験Ⅱの(a)  $i_H$ 、(b)ACM センサー出力の経時変化である。停車期間である期間Bの  $i_H$  は、期間Aにみられたような急激な変化を示さず、9～16日目、16～20日目に緩やかな増減を示した。停車期間における特徴として、走行による被水がおこらないため、新たに融雪塩や水分の付着がなされないことがあげられる。第3章の Fig. 3-11 に示すように190 h から550 h の泥の付着状況が変化していないことから、停車期間では泥が洗い流されるような多量の水分付与がおこらなかったことが示

唆される。すなわち、この期間における  $i_H$  の変化は、水素侵入モニタリングシステム周囲の温度と湿度変化によるものであると考えられる。

そこで、水素侵入モニタリングシステム周囲の温度または湿度と  $i_H$  との関係を整理した。Fig. 4-4 は、期間 B の 277~373 h の範囲について、(a)  $i_H$ , (b) 温湿度の経時変化を示したものである。この期間で測定された温度および湿度の変化をもとに、水素透過電流挙動を I~III のサブ期間に分割した。Fig. 4-4 から、この期間中の相対湿度は、ほぼすべて 75%RH 以上であったことがわかる。先に述べたように付着塩化物種が NaCl であることから、環境の湿度は NaCl の潮解湿度を超えており、鋼板表面は濃厚塩化物イオンを含む液膜によって常時濡れた状態にあるといえる。

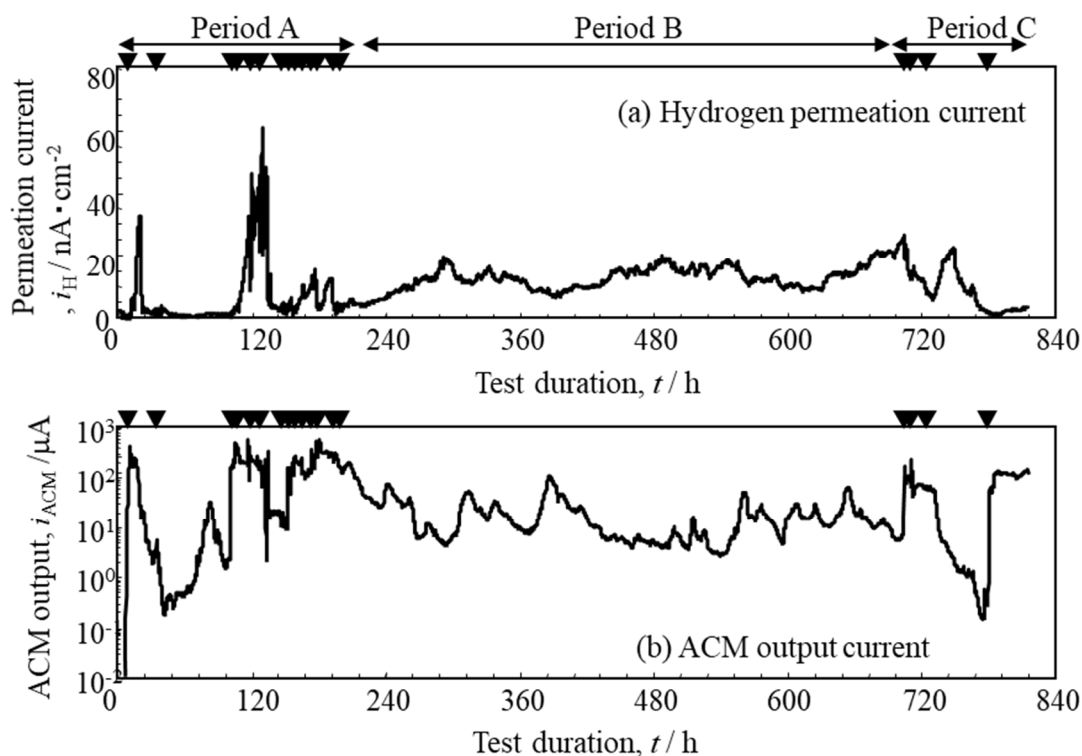


Fig. 4-3 Time variations of (a) hydrogen permeation current and (b) ACM output current<sup>7)</sup>.

ここで、それぞれのサブ期間における  $i_H$  と温度、湿度との関係を **Fig. 4-5** に示す。図より、サブ期間の温度、湿度は、I では比較的中温、低湿、II では高温、高湿度、III では低温、高湿度に分

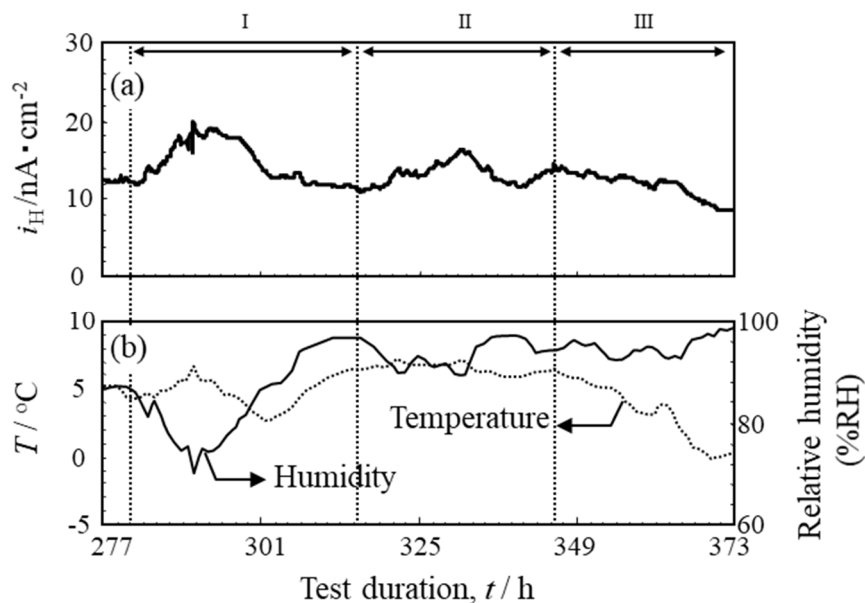


Fig. 4-4 Time variations of (a) hydrogen permeation current and (b) temperature and relative humidity measured in the period B<sup>7)</sup>.

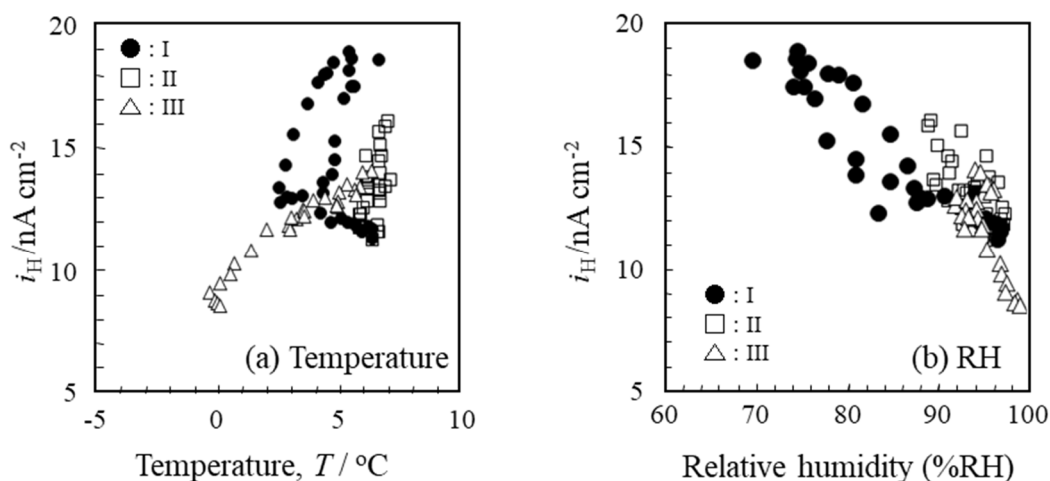


Fig. 4-5 Relationships between (a) hydrogen permeation current and temperature and (b) hydrogen permeation current and relative humidity in the period B<sup>7)</sup>.

類された．このとき，図より  $i_H$  は I で最も大きく，III において最も小さくなった．全体としては，III を除いて温度の増加にともない  $i_H$  が増加する傾向，湿度の増加にともない  $i_H$  が減少する傾向がみられた．

以上のことから，自動車が停止している環境では，鋼板周囲の環境（温度湿度）に関係して  $i_H$  が変化するといえる．

#### 4.3.2 乾湿繰り返し腐食試験における水素侵入挙動

Fig. 4-6 は付着塩量  $10 \text{ g/m}^2$  の条件における腐食試験サイクル全期間の  $i_H$  の経時変化である．図より， $i_H$  はサイクル毎の増減を

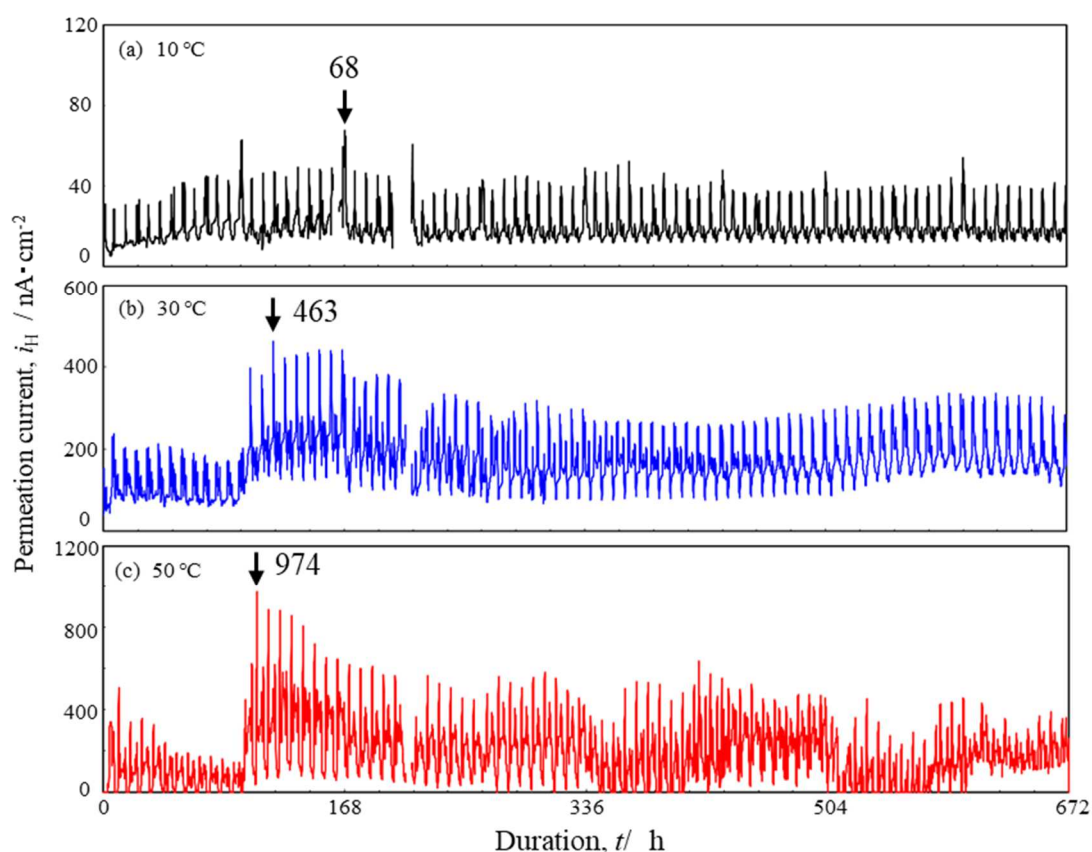


Fig. 4-6 Time variations of hydrogen permeation current at different temperatures ;  $10^\circ\text{C}$ , (a),  $30^\circ\text{C}$ , (b),  $50^\circ\text{C}$ , (c) <sup>5)</sup>.

繰り返しながら，開始から図中の矢印で示す時間に最大値を示し，その後減少して同一範囲での増減を繰り返す傾向であった．このような挙動は  $i_H$  は異なるもののいずれの温度条件でも同様の挙動であった．

**Fig. 4-7** は付着塩量が  $10 \text{ g/m}^2$  の条件における，各温度の 320～336 h の 2 サイクル間での  $i_H$  の経時変化である．図より，本期間内においては，温度が高い方が  $i_H$  が全体的に大きくなることが

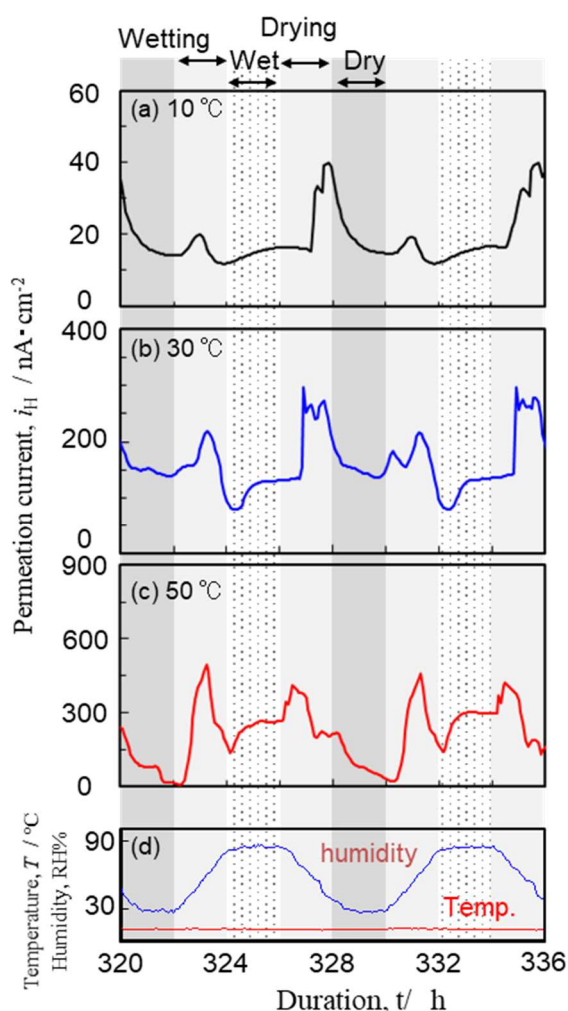


Fig. 4-7 Time variations of hydrogen permeation current in 2 cycles at different temperatures ; 10 °C, (a), 30 °C, (b), 50 °C, (c) and Temperature and humidity in the case of 10 °C condition, (d).

わかる．また，いずれの温度条件においても，乾燥期間中は  $i_H$  は減少した．鋼板の腐食は，表面に水分が付着している条件下で生じることから，ここで検出された  $i_H$  は乾湿繰り返し過程において鋼板の腐食反応に起因して生成し，鋼中に侵入した水素が検出されたといえる．

次にサイクル中の挙動に着目すると，湿度の Wetting 期間と Drying 期間中に  $i_H$  がピークを示すことがわかった．各サイクル中におけるピーク電流値は，低温ほど Wetting 期間に比べ Drying 期間の方が高く，50℃ではやや Wetting の方が高い値を示した．このことから，湿度は  $i_H$  を変化させる因子であり，その機構は 4.4.2 にて考察する．

Fig. 4-8 は温度 10℃，付着塩量 0.3，3，10 g/m<sup>2</sup> の条件における 544～552 h の 1 サイクル間での  $i_H$  の経時変化である．図より，

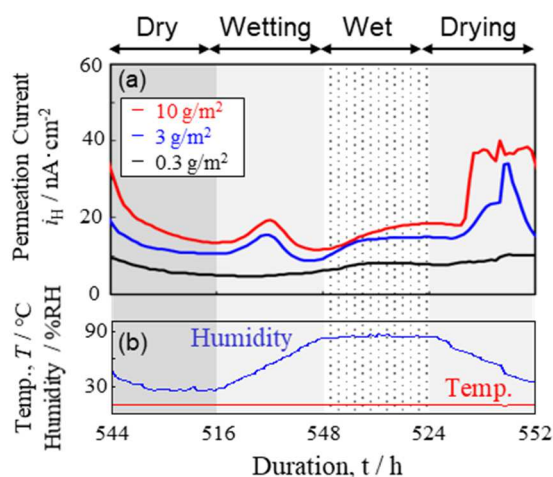


Fig. 4-8 Time variations of hydrogen permeation current in a cycle of different chloride deposition conditions at 10℃ ; Time variations of hydrogen permeation current, (a) and Temperature and humidity, (b).

前記と同様に乾燥期間中は  $i_H$  は減少し、湿度の移行期間および湿潤期間に  $i_H$  が高い。また、付着塩量が多い方が  $i_H$  が全体的に大きくなることがわかる。またサイクル中の挙動に着目すると、3, 10 g/m<sup>2</sup> の付着塩量の条件では、Wetting 期間と Drying 期間に  $i_H$  がピークを示しており、0.3 g/m<sup>2</sup> の付着塩量の条件では、Drying 期間にのみ  $i_H$  のピークが観測された。

#### 4.3.3 乾湿繰り返し腐食試験における水素侵入量

**Figs. 4-6～8** には、乾湿繰り返し腐食環境下における  $i_H$  の変化を示したものである。先に述べたように、ここで得られた  $i_H$  は、腐食反応にともなって鋼中に侵入した水素に起因するものである。このとき侵入部の水素濃度(以下、表層水素濃度、 $C_{ab}$ )は、**Eq. 4-4** に示す Fick の第一法則を変形した式から求められる。

$$C_{ab} = \frac{i_H L}{D_T F d} \quad \cdot \cdot \cdot (4-4)$$

ここで板厚  $L$ 、ファラデー定数  $F$ 、鋼板密度  $d$  である。

また、温度が変化すると  $i_H$  に対して鋼板の水素拡散係数の変化による影響が生じる。よって単に電流値からでは水素侵入量を直接比較できないが、**4.2.1** に示した環境温度における水素拡散係数  $D_T$  を用いて表層水素濃度、 $C_{ab}$  を算出することで、各温度での水素濃度として比較することができる。

ここで、鋼材の水素脆化発生過程を考えると、水素侵入による割れ発生起点の生成、割れの進展を経て巨視的な破壊へとつながり、これらの過程は鋼中の水素量が多いほど起こりやすい<sup>8)</sup>とされている。乾湿繰り返し腐食環境下における水素侵入量は時間と

ともに変動することを示したが、水素脆化は材料の割れ発生水素量の臨界値を超えた場合に発生するといえる<sup>9)</sup>。そこで本研究では、各試験条件で入りうる最大の表層水素濃度、 $C_{ab-max}$ を環境から入りうる水素量として扱う。Fig. 4-9は、全期間の $i_H$ の最大値からEq. 4-4により算出された表層水素濃度、 $C_{ab-max}$ と温度の関係である。図中の括弧付き添え字は、 $C_{ab-max}$ が得られた時間を記載している。添え字で示した最大を示した時間から、高温および塩付着量が多い環境ほど早い傾向を示した。これは腐食により形成される腐食生成物や形態が影響すると考えられる。図より乾湿繰り返し腐食環境下において、温度が高く付着塩量が多いほど $C_{ab-max}$ が増加することが示された。

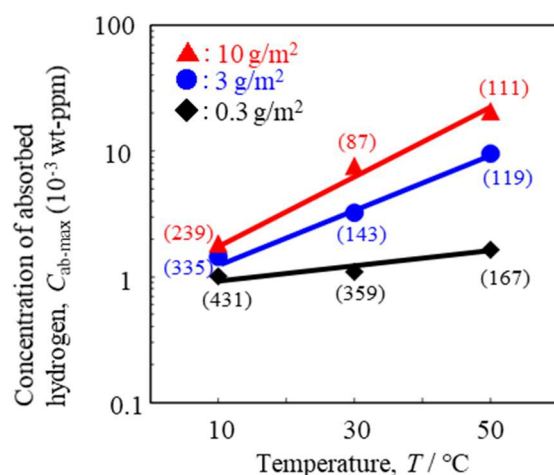


Fig. 4-9 Relationship between temperature and concentration of absorbed hydrogen.

#### 4.3.4 乾湿繰り返し腐食試験における腐食量評価

Fig. 4-10 は付着塩量  $3 \text{ g/m}^2$  における腐食量の経時変化である。図より本研究の乾湿繰り返し腐食環境においては、鋼板の腐食量は評価期間内において、いずれの温度に対しても直線的に増加することが示された。すなわち腐食速度は一定であることがわかった。それぞれ付着塩量の条件で得られた腐食速度を Fig. 4-11 に

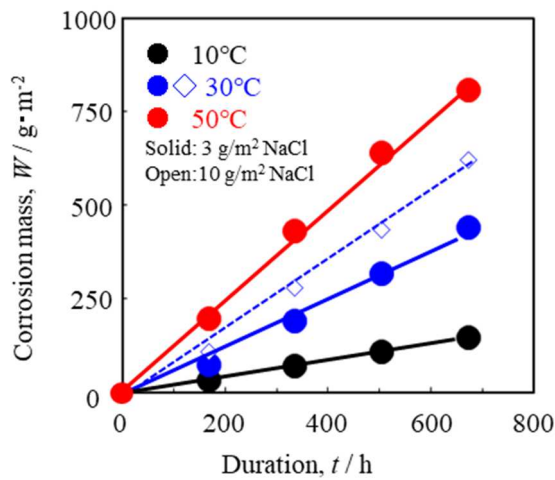


Fig. 4-10 Changes of corrosion mass loss in  $3 \text{ gm}^{-2}$  chloride load conditions.

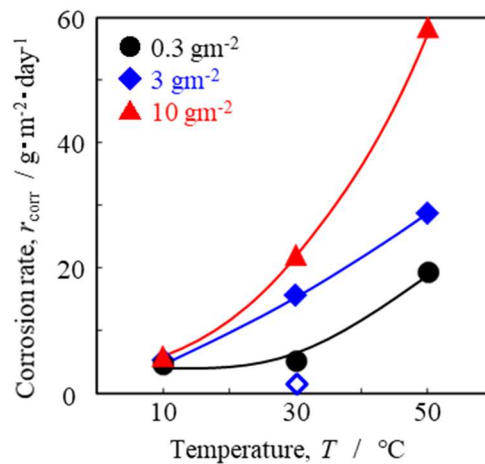


Fig. 4-11 Relationship between corrosion rate and temperature.

示した．なお，図中に下記詳細記載した ISO の式により算出される結果を◇で示している．**Fig. 4-11** の結果から，今回評価に用いた乾湿繰り返し腐食環境において，温度および付着塩量が高い方が腐食量が大きく，温度が高い方が付着塩量の影響が大きくなった．ここで **Eq. 4-1** に示したように，一般的な大気腐食環境では，腐食速度と環境因子との関係が経験則として示されている．そこで本研究での環境因子と腐食速度との相関を考えた．**Fig. 4-12** は本試験サイクルと **Eq. 4-1** で得た腐食速度の関係である．**Eq. 4-1** における  $S_d$  は累積された付着塩量を日平均に換算した値であるため，本試験サイクルの付着塩量とは異なる意味をもつため，試験期間中の一日ごとに付与される塩分の総量を同一とするように本試験サイクルの付着塩量を換算した．例えば，本試験サイクル付着塩量が  $3 \text{ g/m}^2$  の場合，28 日間に付与される塩分の総量を  $84000 \text{ mg}$  と考え，28 日間の累積で同量となる  $214 \text{ mg/m}^2/\text{day}$  を式(4-1)に代入した．また相対湿度 RH には本試験サイクルの平均相対湿度である  $60\% \text{ RH}$ ，温度  $T$  には試験温度を代入した．図よ

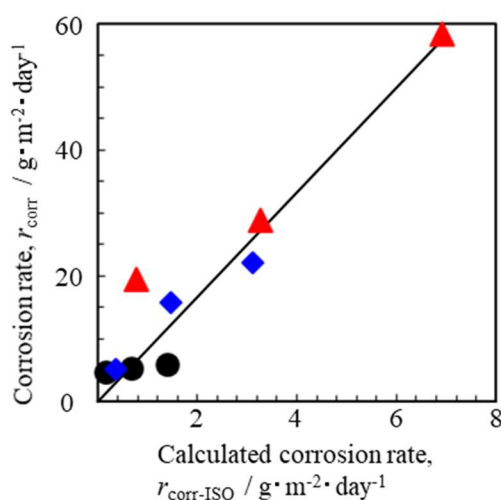


Fig. 4-12 Relationship between corrosion rate in this study and calculated corrosion rate from the Dose response function of ISO.

り、腐食速度の絶対値は大きく異なるものの、相関係数、 $R^2=0.90$ と良い相関関係が得られていることがわかる。このことは、本試験サイクルは一般的な大気環境の腐食状態を模擬するものであることを示している。なお、腐食速度の絶対値が一致しない理由として、実環境は降雨による付着塩の洗い流しにより腐食速度が低下する影響を含むためと考えられる。

## 4.4 考察

### 4.4.1 自動車停止時における水素透過電流挙動

**Fig. 4-3** および **Fig. 4-4** に示したように、自動車の停止期間では、新たな融雪塩を含む路面水の被水がおこらないため、 $i_H$  は、鋼板周囲の温湿度の影響を受けることが示された。ここでは、自動車の停止期間における湿温度変化が  $i_H$  におよぼす影響について検討する。

自動車停止期間に観測された相対湿度はほぼ 75%RH 以上であり、鋼板表面には常に NaCl を含む液膜が形成していると考えられる。このような状況で、周囲の湿度が増加すると液膜厚さが増加することになる。原田ら<sup>10-11)</sup>は、鋼板表面に  $1\text{ g/m}^2$  の NaCl を付着させ、一定温度の環境下において相対湿度を変化させた際の  $i_H$  を測定し、その結果、相対湿度が 60%RH 以上で  $i_H$  が減少することを示した。同様に、大村ら<sup>12)</sup>も人工海塩を付与した鋼板の  $i_H$  が、相対湿度が 60%RH で最大値を示すこと、それ以上の高湿環境下では電流が低下することを報告している。これは、鋼板周囲の相対湿度の増加によって濃厚塩化物イオン濃度の液膜が吸水し塩化物イオン濃度が低下し、それによって電位の貴化と pH の増加がおこるためであると考えられる。これらの報告結果は、**Fig.**

4-5(b)に示したように、相対湿度が高くなるほど  $i_H$  が低下する傾向と一致するものである。

次に、Fig. 4-5(a)に示すように、自動車停止期間において、鋼板周囲の温度が高いほど  $i_H$  が大きくなる傾向を示した。大村ら<sup>12)</sup>は温度の上昇とともに水素侵入が促進されることを示しており、本試験結果は従来知見に一致した。しかし、サブ期間 I においては、温度増加にともなって  $i_H$  が減少する時間（302～315 h、以下サブ期間 I'）がみられた。そこで、このように異なる温度依存性がみられた理由について考察する。

大気環境における昼夜の温湿度変化は、絶対湿度一定の条件で変動する<sup>13)</sup>。しかしながらサブ期間 I' は Fig. 4-4 に示すように、温度と湿度がともに増加しており、他の期間と異なる挙動を示した。そこで、Fig. 4-4 に示す期間において、絶対湿度を計算し、その経時変化を Fig. 4-13 に示した。図よりサブ期間 I の I' を含

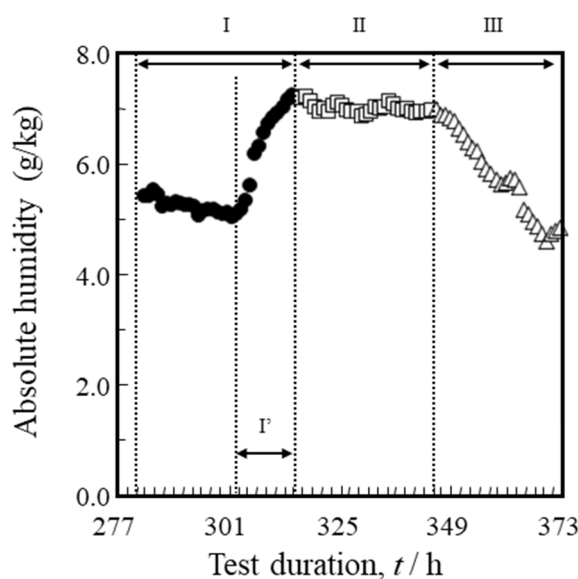


Fig. 4-13 Time variation of absolute humidity in the period B<sup>7)</sup>.

まない期間とサブ期間 II はそれぞれ絶対湿度が一定であることが示された。一方、 $i_H$  に対して異なる温度依存性を示したサブ期間 I' では、絶対湿度が増加している期間であることがわかる。サブ期間 I' において、停車している地域の天候は雨であったことから、絶対湿度が増加したと考えられる。絶対湿度の増加は、液膜厚さの増加をもたらすために、 $i_H$  が減少したと推定される。

以上の考察から、停止期間における水素侵入挙動は、鋼板周囲の温度だけではなく絶対湿度に影響を受けることが示唆された。すなわち、絶対湿度一定下での温度上昇時は、温度の上昇に伴う水素侵入の促進に加え、相対湿度の低下により水膜厚さが減少するため、濃厚塩化物イオンからなる液薄膜となり、pH の低下により  $i_H$  が増加する。一方、雨天時のように温度上昇とともに絶対湿度が増加する環境下においては、温度上昇に伴う水素侵入の促進に比べ、水膜厚さの増加による  $i_H$  の減少が大きく影響することが示唆された。

#### 4.4.2 $C_{ab}$ におよぼす腐食環境因子の影響

Fig. 4-9 に示したように、乾湿繰り返し腐食環境下において、温度と付着塩量が多いほど水素侵入量が増加した。また Figs. 4-6~8 には  $i_H$  変化から乾湿条件のなかで湿度が変化するタイミングで水素侵入量が増加することを示した。ここでは腐食環境因子である相対湿度、付着塩量、温度が  $C_{ab}$  におよぼす影響について考察する。

まず、大気腐食環境下における液膜存在下で生じる水素侵入反応について記載する。Fig. 4-14 は水素侵入反応の模式図であり、各素反応は Eqs. 4-5~4-10 で表される。Eq. 4-5 に示すように、溶液中に溶解した  $Fe^{2+}$  は、Eq. 4-6 にて  $Fe^{3+}$  に還元される。生成

した  $\text{Fe}^{3+}$ は **Eq. 4-7** の加水分解反応により  $\text{H}^+$ を生成し，電子を受けて表面に吸着(**Eq. 4-8**)，または  $\text{H}_2\text{O}$  が電子を受け取って水素が表面に吸着(**Eq. 4-9**)した後，その一部は鋼板中へ侵入する(**Eq. 4-10**)．

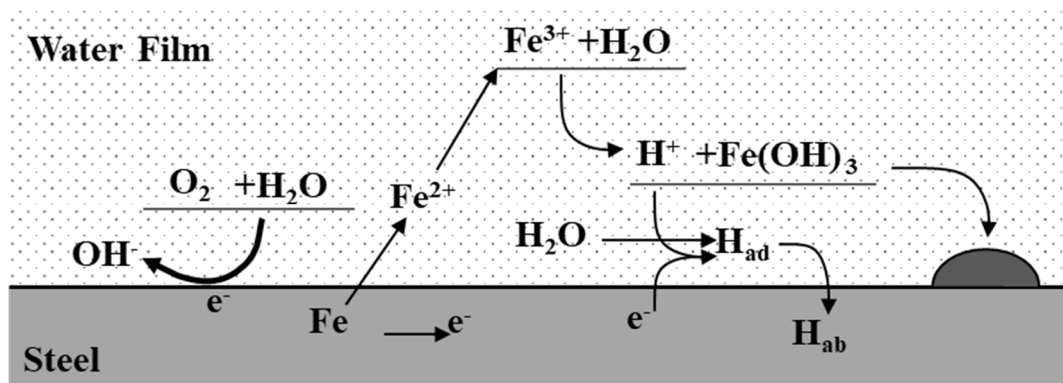
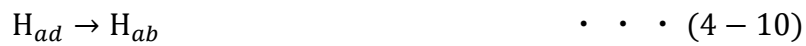
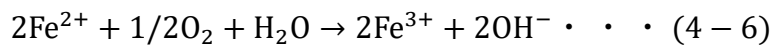


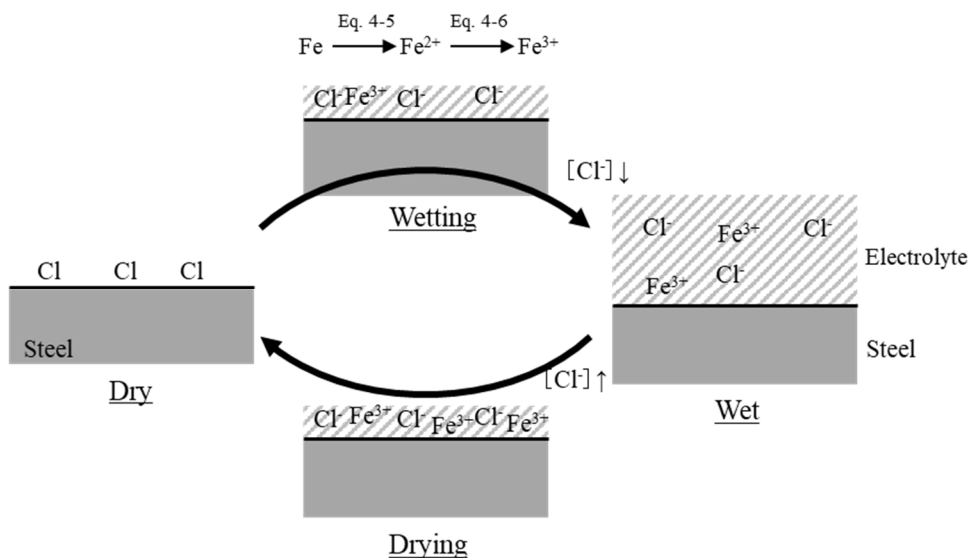
Fig. 4-14 Schematic drawing of the reaction scheme of hydrogen absorption into steel during aqueous corrosion.

**Fig. 4-7** および **Fig. 4-8** において相対湿度と  $i_H$  の経時変化から、相対湿度の移行期間中および湿潤期間中に  $i_H$  が高くなることを示した。特徴的には **Wetting** および **Drying** の 60%RH 付近で  $i_H$  がピークを示し、**Wet** 期間中に  $i_H$  が高い値を維持することが示された。このことから、本試験で付着塩に用いた NaCl の潮解湿度である 75%RH より低い湿度で鋼板表面に液膜が形成し、腐食反応が生起し、そのカソード反応によって水素が発生したと考えられる。なお、潮解湿度である 75%RH 以下での水膜形成はさび層の微細構造への毛細管現象による吸湿<sup>14)</sup>、または腐食過程で形成した FeCl<sub>2</sub> による潮解湿度の低下<sup>15)</sup>によると考えられる。また、原田ら<sup>11)</sup>は相対湿度と  $i_H$  との関係を調査した結果、60~70%RH の場合に  $i_H$  が最大値を得ることを報告している。本実験においても乾湿の移行期間である 60%RH 付近において  $i_P$  はピークを示しており、原田らの結果と一致した。

水素透過電流の値は、腐食反応によって鋼板中に侵入する表層水素濃度  $C_{ab}$  と同義であり、この変化は鋼板表面の液膜厚さと液膜成分に影響する腐食反応に関係していると考えられる。**Fig. 4-15** は乾湿過程における液膜厚さおよび液膜成分の模式図である。相対湿度が変化した場合、液膜厚は NaCl 濃度と平衡する大気相の相対湿度の関係で決定される<sup>16-17)</sup> ことから、乾湿の遷移域である 60%RH 付近の濡れ始めや乾燥直前の鋼板表面は、高 Cl<sup>-</sup>濃度の液膜が形成しており、鉄のアノード溶解で生じた Fe<sup>2+</sup> が酸化した Fe<sup>3+</sup> が存在するために加水分解反応によって pH 低下が促進される<sup>18-19)</sup> ことになる。これにより、**Wetting** 期間および **Drying** 期間において 60%RH 付近で  $C_{ab}$  が増加したと考えることができる。

また、**Fig. 4-8** に示したように、移行期間中のピーク電流値は

Wetting 期間に比べ Drying 期間の方が高かった．また  $0.3 \text{ gm}^{-2}$  の付着塩量の条件では，Drying 期間にのみ  $i_H$  がピークを示した．Wet 期間は鋼板が腐食し， $\text{Fe}^{3+}$  を生成することで Drying 期間の加水分解反応が促進され， $i_H$  が増加したと考えられる．また，**Fig. 4-5** に示したように，高温ほど Wetting 期間と Drying 期間の  $i_p$  のピーク電流値の差が小さくなる傾向であった．高温の場合，腐食速度が大きいため，濡れ始めの早い段階から  $\text{Fe}^{3+}$  濃度が十分に高く加水分解による pH 低下が生じやすいと考えられる．**Fig. 4-8** の腐食速度の結果から，腐食速度が期間中均一であると仮定した場合，温度が  $50^\circ\text{C}$ ，付着塩量が  $3 \text{ g/m}^2$  の条件では Fe の溶解速度は  $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2/\text{min}$  と見積もられる．ここで **Eq. 4-10** に示すように  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度積は約  $38^{20)}$  であり，溶液の pH が 3 である



**Fig. 4-15** Schematic image of changes of electrolyte composition and thickness during dry-wet cyclic corrosion test.

場合、Fe イオン濃度は  $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  となる。よって水膜厚が  $10 \mu\text{ m}$  程度の Wetting 期間の濡れ初期段階から  $\text{Fe}^{3+}$  はほぼ飽和濃度に達しているといえる。Wetting 期間と Drying 期間では水膜中の液性が同じであると考えられるため、同程度の  $i_{\text{H}}$  のピーク電流値が同じになったと考えることができる。



次に、付着塩量は腐食過程における水膜厚さを変化させ、**Fig. 4-11** で示されたように腐食速度を変化させる因子である。 $C_{\text{ab}}$  におよぼす付着塩量の影響はここまで述べてきた湿度影響と同様と考えられる。**Fig. 4-8** に示したように付着塩量が高くなると Wet 期間および Drying 期間の  $i_{\text{H}}$  は増加する。まず Wet 期間中において  $i_{\text{H}}$  が大きくなる機構は、付着塩分量が高い場合は水膜厚が増加することで、酸素拡散速度が低下し、**Eq. 4-6** に示される酸素還元電流が低下するために腐食電位が卑化するためと考えることができる。次に、Drying 期間での水素発生量の増加は、加水分解反応が影響していると考えられる。異なる付着塩量であっても Wet 期間中の水膜中の  $[\text{Fe}^{3+}]$  は同じ濃度で飽和していると考えられるが、付着塩量に応じた水膜厚さを形成する。その結果、付着塩量が高い場合は  $\text{Fe}^{3+}$  の量とともに加水分解反応量が増加した結果、形成される  $\text{H}^{+}$  量が多くなるために  $C_{\text{ab}}$  が増加したと考えられる。しかしながら、水膜厚さに比例して  $C_{\text{ab}}$  は増加しない。これは、 $\text{H}^{+}$  量に対する鋼板中への水素侵入効率が低下すること、 $\text{Fe}^{3+}$  が腐食生成物となる量が増加するためと考えられる。

以上の結果から、乾湿繰り返し腐食環境下における  $C_{\text{ab}}$  におよぼす湿度と付着塩量の影響は、鋼板表面の水膜厚さの変動により、

液膜中の pH 変化によって水素生成反応速度が変化した結果、 $C_{ab}$  を変化させると考えられた。

次に、 $C_{ab}$  におよぼす温度の影響について考察する。Fig. 4-7 に示したように、環境の温度によらず、Wetting および Drying 期間の 60%RH 付近において、 $i_H$  がピークを示し、その値が温度の増加にともない増加した。この  $i_H$  の変化については、水膜の厚さは湿度変化に依存し、温度変化は腐食反応速度に影響するため、温度上昇によって水素発生反応が促進されたといえる。すなわち、温度が高くなることにより Eq. 4-5 に示す溶解反応速度が増加することで、加水分解反応が促進した結果、Fig. 4-9 に示す  $C_{ab-max}$  が増加したと考えることができる。

温度が水素発生量におよぼす影響を調査することを目的に、pH 5, 0.85 mol/L の NaCl 溶液を用い冷延鋼板のカソード分極を異なる温度で計測した。Fig. 4-16 に結果を示す。図より温度上昇に伴い、水の水素発生に伴う電流の増加、溶存酸素の還元電流の増加、

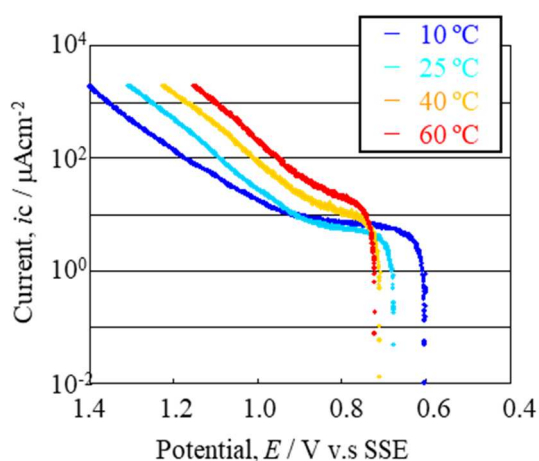
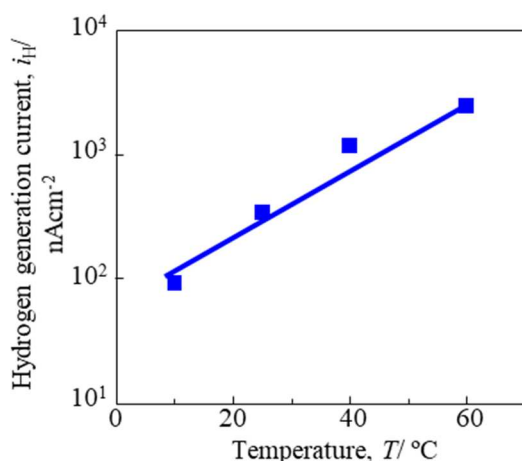


Fig. 4-16 Changes in cathodic polarization curve in different temperature condition.

腐食電位が卑化する傾向を示した。ここで腐食電位における水素発生電流を温度との関係として **Fig. 4-17** に示す。図より、温度上昇にともなって水素発生電流が増加することがわかる。

以上の結果から、温度が水素侵入量に及ぼす影響は以下のように説明することができる。温度が上昇した場合、水膜中の酸素拡散速度が増加するために **Eq. 4-6** に示される酸素還元電流が増加するが、**Eq. 4-5** に示される溶解反応速度が増加することで、**Fig. 4-16** に示されたように温度上昇にともなって自然電位が卑化したと考えられる。また、**Eq. 4-8, 4-9** は、温度上昇により水素過電圧が低下することにより貴側にシフトする。その結果、自然電位における水素発生量が増加したと考えることができる。



**Fig. 4-17** Relationship between hydrogen generation current and temperature.

#### 4.5 結言

本研究では、温度補償型水素侵入モニタリングシステムを用い、乾湿繰り返し腐食環境下における鋼板への  $C_{ab}$  におよぼす環境因子の影響について検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 車両停止期間における  $i_H$  は、温度上昇にともない増加すること、付着した塩化物の潮解湿度以上の環境においては、湿度増加にともない減少することが確認された。この理由として、水素侵入量は温度および鋼板表面の水膜厚さに影響し、水膜厚さを変化させる湿度ならびに天候による絶対湿度の影響を受けることが示唆された。
- 2) 乾湿繰り返し腐食環境下における冷延鋼板への  $C_{ab}$  は、本試験サイクルにおいては腐食期間 1 週間で最大値を示したのちに減少し、その後は一定の増減を繰り返す傾向を示した。
- 3)  $C_{ab}$  は乾燥と湿潤の移行期間中にピークを示し、これはうすい液膜形成時に高濃度の  $Cl^-$  と  $Fe^{3+}$  による加水分解反応が影響することを示した。
- 4)  $C_{ab}$  におよぼす湿度と付着塩量の影響は、鋼板表面の水膜厚さの変動し、さらに液膜中の  $Fe^{3+}$  濃度を変化させることで加水分解反応による水素生成反応を変化させ  $C_{ab}$  を変化させる因子であることを示した。
- 5) 温度を増加させると腐食速度が増加し、これにともなう水素発生反応を増加させるため、 $C_{ab}$  が増加したことを明らかにした。また、高温ほど腐食速度に対する  $C_{ab}$  の比率が低下することを示した。

## 参考文献

- 1) 三沢俊平：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，東京，(1997)，82.
- 2) International Standard ISO 9223 :Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation, (2012).
- 3) M.A.V.Devanathan, Z.Stachurski: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 270, (1962), 90.
- 4) M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski and W. Beck: J. Electrochem. Soc., 110, (1963), 886.
- 5) 大塚真司，多田英司，大井梓，西方篤：Tetsu-to-Hagane,Vol. 106, (2020), in press.
- 6) International Standard ISO8407:1991(E), Corrosion of metals and alloys-Removal of corrosion products from corrosion test specimens (1991).
- 7) S. Ootsuka, S. Fujita, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci., 98, (2015), 430.
- 8) S. Li, Z. Zhang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, B. Zhang: Corros. Sci., Vol. 52 (2010), 1660.
- 9) S. Yamasaki and T.Takahashi: Tetsu-to-Hagane, Vol. 83 (1997), 460.
- 10)H. Harada, M. Omoda, S. Ootsuka, T. Kawano, H. Kajiyama, T. Tsuru : CAMP-ISIJ, 28 (2016), 165.
- 11)H. Harada, M. Omoda, S. Ootsuka, T. Kawano, H. Kajiyama, T. Tsuru : Zairyo-to-Kankyo, Vol. 68 (2019), 171.

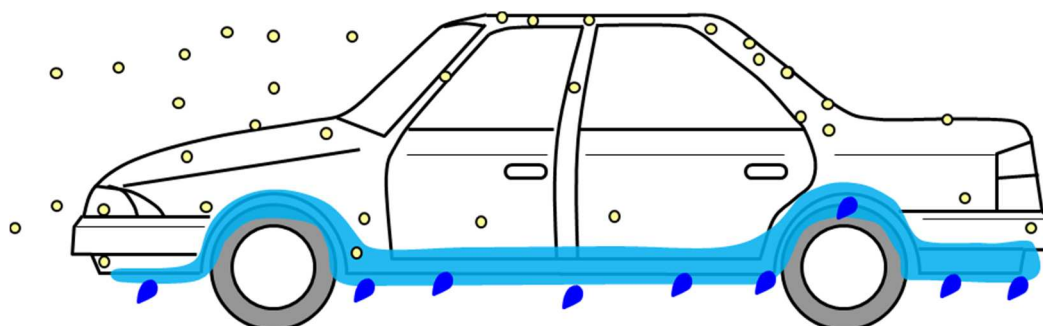
- 12) T. Omura, T. Kushida, T. Kudo, F. Nakasato, S. Watanabe:  
Zairyo-to-Kankyo, Vol. 54 (2005), 61.
- 13) K. Fujii, K. Ohashi, H. Kajiyama, S. Fujita: Zairyo-to-Kankyo,  
Vol. 55, (2006), 349.
- 14) T. Ishikawa and T. Nakayama: Zairyo-to-Kankyo, Vol. 52 (2003),  
140.
- 15) H. Masuda: Shinku, Vol. 44 (2001), 868.
- 16) W. Oshikawa, T. Shinohara and S. Motoda: Zairyo-to-Kankyo,  
Vol. 52, (2003), 293.
- 17) T. Shinohara: Hyomen Kagaku, Vol. 36 (2015), 4.
- 18) M. Takahashi, Boshoku Gijyutsu, Vol.23 (1974), 625.
- 19) S. Ajito, E. Tada, A. Ooi and A. Nishikata: ISIJ Int., Vol. 59  
(2019), 1659.
- 20) V. L. Snoeyink, D. Jenkins, Water Chemistry, John Wiley &  
Sons, New York, (1980), 266.

## 第 5 章

### 自動車走行環境における鋼材への 水素侵入機構

## 5.1 緒言

第1章で述べたように、自動車車体に生じる腐食劣化は、車体構造の各部位で異なる<sup>1)</sup>。これは、自動車車体を構成する内板部と外板部では腐食に対する影響因子の作用の様相が異なるためである。例えば、外板の床下部では、走行時に路面水が被水することに加え、寒冷地において融雪塩が散布されている場合は、走行時に融雪塩が付着するため、厳しい腐食環境になるといえる。一方、内板や停車中は走行による被水が無く、大気環境の腐食因子が腐食劣化に作用する。このように、自動車の使用環境における腐食状況を **Fig. 5-1** として類別し、路面水の被水など自動車が走行することにより環境因子が変化する外板部の環境と、温度や湿度などの大気環境に応じて構造内部に浸潤した塩分の吸湿、乾燥が腐食劣化を生じさせる内板部や自動車が停車している期間の外板部の環境を自動車走行環境と定義



		Moving duration	Parking duration
Inner		Atmosphere	Atmosphere
Outer	Upper	Atmosphere	Atmosphere
	Floor	Splashed road water	Atmosphere

Fig. 5-1 Schematic image of corrosion conditions of vehicle parts.

し水素侵入挙動を評価した。第3章では自動車が行走することにより腐食環境因子が変化する期間の外板部の環境における水素侵入挙動を評価し、走行状態の変化および大気環境の変化が水素侵入におよぼす影響について述べた。また、第4章においては、自動車が走行している状況に比べ、停車状態に水素侵入が促進されるとの知見に基づき、自動車の停車期間および内板部の環境を想定した水膜の乾燥過程における水素侵入挙動を乾湿繰り返し腐食環境で評価し、大気状態の変化が水素侵入におよぼす影響について述べた。

本章では、これまで得られた結果から、自動車走行環境における腐食因子と腐食過程と水素侵入挙動を整理し、自動車走行環境における水素侵入機構について述べる。

## 5.2 自動車走行環境における水素侵入因子

第3章では実車走行試験において、塩水噴霧と純水噴霧での水素侵入挙動を評価し、鋼板への塩水付与が腐食量と水素侵入量を増加させ、鋼板の腐食量と水素侵入量には相関が認められること、走行期間であっても付着塩が無い場合は水素がほとんど侵入しないことを示した。また、塩付着後の走行時に融雪塩を含まない路面水が被水することで水素侵入量が減少することを示した。一方、融雪塩散布地域における実車走行試験の走行環境では、走行が繰り返される期間の $i_H$ は急激な変化を示し、走行により鋼板表面に水分が付与された場合に $i_H$ が減少すること、路面の融雪塩を含む水分が付着した状態で保持される場合に $i_H$ が増加することを示した。

すなわち，自動車外板部の走行状態における水素侵入因子として付着塩，走行による路面水の被水であることが示され，路面水に融雪塩が含まれるか否かで水素侵入量が変化することを明らかにした．

第 4 章では実車走行試験の車両停止期間における水素侵入挙動を評価し， $i_H$  は大気環境の温度上昇にともない増加すること，付着した塩化物の潮解湿度以上の環境においては，湿度増加にともない減少することを示した．また車両停止期間を模擬した実験室での乾湿繰り返し腐食環境における水素侵入挙動を評価し，温度および付着塩量が多い条件で水素侵入量が増加し，乾湿条件の 1 サイクル中では乾燥と湿潤の湿度移行期間中に水素侵入量がピーク値を有することを示した．

すなわち，自動車の停車状態および内板部における水素侵入因子として付着塩，温度，湿度であることを明らかにした．

Table 5-1 は本研究で得られた自動車走行環境における水素侵入因子を整理した表である．なお，各因子が増加した場合，水素侵入量が増加する場合には Positive と標記し，減少する場合には Negative と標記した．また，自動車が走行する外板部の環境を Moving とし，自動車の停車期間および内板部の環境を Parking と記載し，本研究の中で得られた結果には○として標記した．以上の結果から，自動車走行環境における水素侵入因子は付着塩，温度，湿度，路面水の付着であるといえる．

ここまで得られた結果を基に，水素侵入におよぼす自動車走行環境における走行状態の影響を Fig. 5-2 に模式図として整理して示す．自動車走行環境が水素侵入に影響を及ぼさない，または影響が小さいと考えられる場合は図中に Less と標記し，水素侵入を増加させる場合は Positive，減少させる場合は Negative

とそれぞれ標記した。なお、**Fig. 5-2 (c)**に記載の走行時の Upper 部は、直接融雪塩を含む水分が被水しないが、橋梁など融雪塩が直接散布されない部分であっても塩分が付着する事例<sup>1)</sup>を勘案し、自動車走行環境においても融雪塩が飛来し付着塩量が多くなると考え、**Positive**と記載した。**Fig. 5-2**より自動車走行環境において水素侵入を増加させる状況は、融雪塩が散布される道路上の走行であり、雨水などの塩化物が含まれない被水は水素侵入量を減少させると整理された。

Table 5-1 Schematic drawing of hydrogen absorption monitoring system for on-vehicle monitoring test.

Factor	Hydrogen absorption	Environment	
		Moving	Parking
Temperature	Positive	-	○
Chloride deposition	Positive	○	○
Humidity	>60%RH : Positive <60%RH : Negative	-	○
Splashed road water	With salt : Positive Without salt: Negative	○	Non

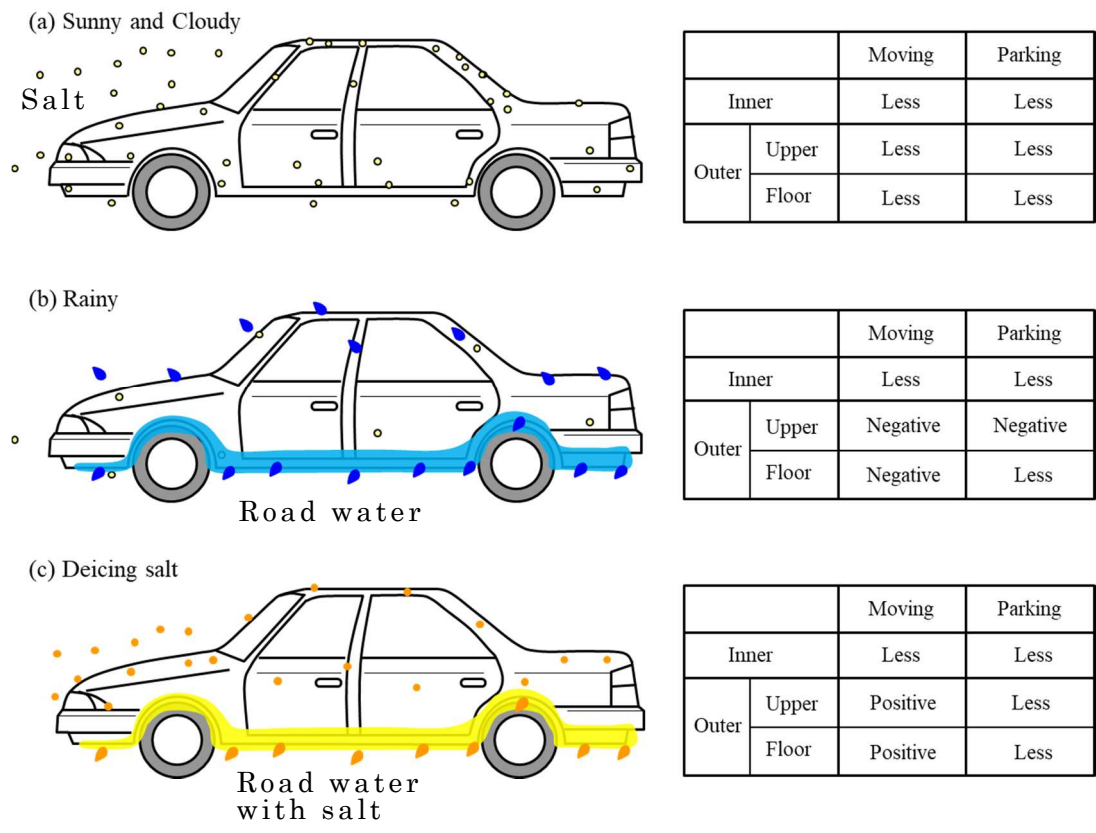


Fig. 5-2 Schematic image of effect on hydrogen absorption in automobile moving environments.

### 5.3 自動車走行環境における水素侵入機構

5.2 では自動車走行環境における水素侵入因子を整理して述べた。ここでは、腐食反応から水素侵入機構について考察する。

大気腐食環境下における液膜存在下で生じる水素侵入反応について再度記載する。Fig. 5-3 は水素侵入反応の模式図であり、各素反応は式(5-1)～(5-7)で表される。

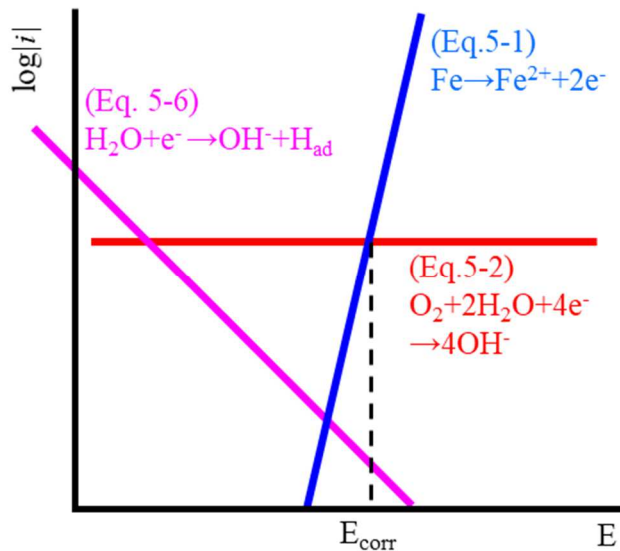
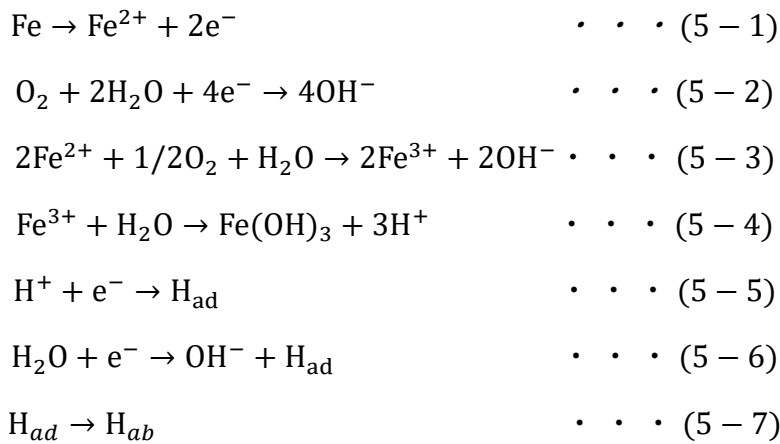


Fig. 5-3 Schematic image of polarization curves of steel in atmospheric corrosion environment.

このときの水素発生量は、**Fig. 5-3**に示す**Eqs. 5-1, 5-2**、および**5-6**の分極曲線の模式図で説明することができる。すなわち、腐食の主反応である**Eqs. 5-1, 5-2**で決定される腐食電位における**Eqs. 5-6, 5-7**の電流が鋼板表面の水素発生量に対応する。

自動車走行環境においては**Fig. 3-14**で示されるように走行により水素侵入が変化し、これは実験室での模擬実験において水膜が減少する期間に水素侵入量が増加することを述べた。また**第4章**では**Figs. 4-7, 4-8**に示したとおり、湿度が変化し鋼板表面の濡れ始めと乾く前に $i_H$ がピークを示すことを述べた。水膜が減少する現象のみを考えた場合、**Fig. 5-3**中の**Eq. 5-2**に示す酸素還元反応の増加にともない腐食電位は貴化し、水素発生反応は減少することとなる。すなわち、**Eq. 5-1**および**Eqs. 5-6, 5-7**の変化を示唆するものであり、**Fig. 3-16**に示したように、鋼板表面に形成するpHの変化や水膜中のイオン濃度の変化が影響すると考えられる。

これは、乾湿の遷移域である60%RH付近の濡れ始めや乾燥直前の鋼板表面は、高Cl<sup>-</sup>濃度の液膜が形成しており、加水分解反応によってpH低下が促進されるため、乾湿の遷移域である60%RH付近で水素侵入量が増加したと考えられた。

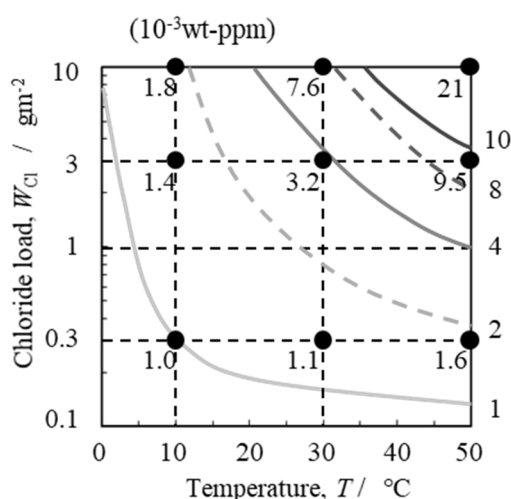
このことから、自動車走行環境における水素侵入量に影響をおよぼす主反応は**Eq. 5-3**で示される加水分解反応であると考えられ、鋼板表面に形成する水膜のFe<sup>3+</sup>とCl<sup>-</sup>の濃度が水素イオン量を変化させることにより水素侵入量を決定するといえる。

次に、**Fig. 4-11**に示した腐食速度を $C_{ab}$ と対比することで温度の影響を考察する。**Fig. 4-15**は腐食速度と $C_{ab}$ の関係を示す図である。図より腐食速度が大きくなることで $C_{ab}$ が多くなる傾向が認められた。これは、**式(4-5)**に示す溶解反応速度が増加すること

で、加水分解反応が促進し  $C_{ab}$  が増加したと考えることができる。また、**Fig. 4-15** 中に各温度での腐食速度と  $C_{ab}$  の関係を示した。10°Cの結果はより広範な腐食速度に対して検討が必要であるが、高温条件の場合、直線が 10°Cに比べて全体的に右側にシフトしている。このことは、温度によって水素発生量に対する  $C_{ab}$  の比率が変化したと考えることができる。

腐食環境が高温の場合も同様に水素発生反応が加速し、表面の吸着水素が増加するため、水素侵入効率が低下したと考えられる。

以上の結果から、温度が増加すると腐食速度が増加し、これにともなう水素発生反応は増加する。このとき水素発生量に対する効率は低下するため **Fig. 4-15** に示した通り、腐食速度に対する  $C_{ab}$  は温度によって異なる関係を示したと考えられる。そこで、これら環境因子の相互作用を踏まえた  $C_{ab}$  との関係を図 **Fig. 5-4** に水素の等濃度マップとして示す。図より乾湿繰り返し腐食環境下における冷延鋼板への  $C_{ab}$  は、高温・高付着塩分量環境で増加することを明確に示すことができた。



**Fig. 5-4** Amount of absorbed hydrogen map effected by temperature and chloride load in dry-wet cyclic corrosion environment.

以上の結果から，自動車走行環境における水素侵入機構に関し，鋼板表面の水膜中の  $[\text{Fe}^{3+}]$  と  $[\text{Cl}^-]$  の模式図を **Fig. 5-5** に示す．

**Fig. 5-2** の (a) や内板部として記載した環境においては，**Fig. 5-4(a)** に示す乾湿の繰り返し環境での液膜中の  $[\text{Fe}^{3+}]$  と  $[\text{Cl}^-]$  が高くなる乾湿の遷移域で pH 低下が促進されて水素侵入量が増加したといえる．**Fig. 5-2(b)** および (c) に記載の被水する場合を **Fig. 5-4(b)** と (c) に示す．水分中に融雪塩を含まない場合 (**Fig. 5-4(b)**) は，式 (5-2) および (5-3) で形成した  $\text{Fe}^{3+}$  と水素イオンおよび  $[\text{Cl}^-]$  が減少することで鋼板への水素侵入量が減少したといえる．一方，水分中に融雪塩を含む場合 (**Fig. 5-4(c)**)，被水直後は液膜中  $\text{Fe}^{3+}$  と水素イオンが減少するため水素侵入量は減少するが，液膜中に高  $\text{Cl}^-$  濃度が存在するため，その後の液膜減少過程において加水分解反応による pH 低下が促進し水素侵入量は増加するといえる．

以上のことから，自動車走行環境における水素侵入因子である被水，相対湿度，付着塩分量，温度であるといえる．これは，腐食反応により生成する  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  による加水分解反応により生成する水素イオン濃度が大気 of 乾湿または被水により変化するためであり，これらの反応速度は温度が影響すると考えられた．

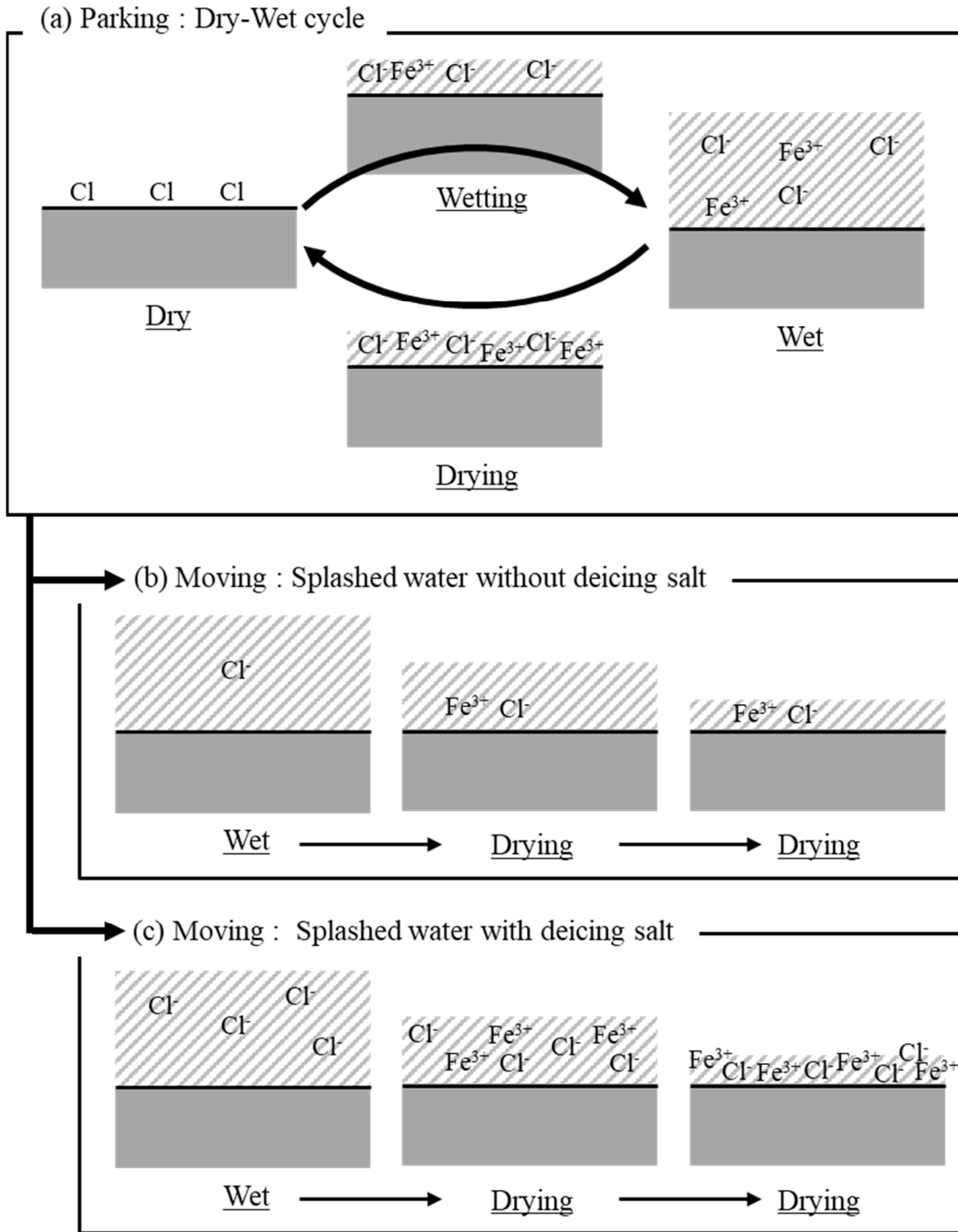


Fig. 5-5 Schematic model of electrolyte composition on steel sheets in automobile moving environments.

## 5.4 結言

これまで得られた自動車走行環境の水素侵入因子を整理し、水素侵入機構について述べた。その結果、自動車走行環境における付着塩、温度、湿度、路面水の付着が水素侵入因子であり、腐食反応により生成する  $\text{Fe}^{3+}$  と加水分解反応により生成する水素イオンの水膜中の濃度と反応速度に影響することで、水素侵入量を変化させると考えられた。

$C_{ab}$  と腐食環境因子の関係性をマップとして示した。本研究により作成した  $C_{ab}$  マップを環境基礎データとして用いることにより、水素脆化が起こりやすい環境の推定や適正な水素脆化評価法の構築が可能であると考えられる。

【参考文献】

- 1 名取暢，西川和廣，村越潤，大野崇：土木学会論文集，No. 668, I-54 (2001), 299.
- 2 大塚真司，多田英司，大井梓，西方篤：Tetsu-to-Hagane, Vol. 106, (2020), in press.

## 第 6 章

### 総括

本論文は、自動車産業において車体軽量化と乗員安全性を両立できる超高強度鋼板の適用量を拡大するための課題である水素脆化挙動を評価するために、自動車を使用される環境での水素侵入機構に関する研究成果をまとめたものである。自動車用鋼板の水素脆化は、腐食反応により生成する水素が鋼板に侵入することにより引き起こされるが、これまで自動車を使用される環境での水素侵入量を計測する技術が無かったために、酸浸漬法など一定の水素量を導入する環境での破壊状態の優劣判断により自動車用高強度鋼板の開発がなされてきた。しかしながら、近年自動車車体への適用が拡大している 1200 MPa 級の鋼板の水素脆化特性を評価する場合は、0.01ppm 以下の微量な水素量で破壊に至る場合があり、自動車を使用される環境での水素侵入を連続的に計測することは、自動車産業の発展に寄与できることが期待される。

そのため本研究では、まず自動車走行環境を定義し、その環境で水素侵入挙動を評価できる温度補償型水素侵入量モニタリングシステムを構築した。次に本システムを実車に搭載して自動車走行環境における水素侵入挙動の実態把握をおこない、水素侵入因子を明らかにし、水素侵入機構を提案した。各章において得られた成果を以下にまとめる。

第 1 章では、車体軽量化と乗員安全性の両立のためには自動車用鋼板の高強度化が喫緊の課題であり、従来の腐食劣化対策に加え、水素脆化への対策が新たな課題であると述べた。その中で、自動車走行環境における鉄鋼材料の腐食反応にともなう水素侵入挙動の解明が不可欠であることを指摘し、自動車走行環境における腐食反応にともなう水素侵入挙動を評価するには、車載可能でその場で高精度に水素量を測定する技術が必要であることを述べるとともに、自動車走行時の腐食環境と腐食因子に関する従

来研究を概括することで自動車走行環境における鋼板への水素侵入挙動について未解明点を整理し、本論文の目的と構成を述べた。

第2章では、金属中に侵入した水素に関する既存の評価法を概観し、電気化学的水素透過法の優位性を述べた。また、電気化学的水素透過法を自動車走行環境に適用する際の課題を示した。特に、測定電流に含まれる水素の酸化電流とは関係がない残余電流の除去が水素侵入量の分析精度向上と水素侵入機構の解析に必須であるとの考えから、残余電流の除去が可能な温度補償型水素侵入モニタリングシステムを開発した。このシステムを実車走行試験に適用し、残余電流の除去効果および水素侵入量の分析感度を調査した結果、鋼板に腐食がない状況では残余電流除去後の電流が数  $\text{nA/cm}^2$  以下であり、これは水素濃度に換算して  $10^{-6}\text{ppm}$  オーダーであることから、システムに要求される水素濃度である  $10^{-2}\text{ppm}$  オーダーに比べ  $1/10000$  以下と極めて小さい値であることを述べた。また、車両走行時、路面水の被水によって鋼板に腐食が生じた場合は十数  $\text{nA/cm}^2$  の水素透過電流が観測され、腐食がない場合に比べ数倍以上の値に増加することから、開発したシステムによって、自動車走行環境において鋼板の腐食にともなう水素侵入量を高感度分析が可能であることを実証した。

第3章では、融雪塩散布地域を走行するトレーラーの荷台下部に、第2章で開発した温度補償型水素侵入モニタリングシステムを取り付けて実車走行試験を実施し、自動車走行環境において鋼板の腐食にともなう水素侵入量のその場測定に世界で初めて成功した。また、測定した温度、湿度、付着塩分量と水素侵入量変化との関係を詳細に考察し、鋼板への水素侵入は、自動車の走行時において溶解した融雪塩を含む路面水を鋼板が被水すること

により開始し、その後停車中において水膜が乾燥して厚さが減少していく過程で水素侵入が促進されることを見いだした。また、気温と鋼板に付着する塩分量の増加が水素侵入量を増加させる主な環境因子であることを述べた。

第4章では、第3章において、自動車が行っている状況に比べ、停車状態に水素侵入が促進されるとの知見に基づき、鋼板に付着した水膜の乾燥過程における水素侵入挙動を調査した。すなわち、10、30、50℃の温度一定条件の下で、相対湿度を30～90%まで変化させる乾湿繰り返し条件下において水素透過電流の変化から鋼板への水素侵入挙動について解析した。その結果、乾湿繰り返し環境における水素透過電流の顕著な変化は、湿潤過程と乾燥直前において生じることを見いだした。これは鋼板表面に形成した水膜内の塩化物イオン濃度が高い状態において、鉄から腐食溶出した $\text{Fe}^{2+}$ が水膜中の酸素によって酸化され、それによって生じた $\text{Fe}^{3+}$ が加水分解反応によって鋼板表面のpHの低下をもたらすことが、水素発生反応の促進と水素侵入量の増加をもたらす主因であると説明した。

第5章では、自動車走行環境における腐食環境を整理し、鋼板への水素侵入機構を提案した。すなわち、自動車走行環境において、付着塩化物量、温度、湿度、路面水の付着などの腐食因子の変化が水素侵入挙動に影響を及ぼすこと、自動車走行環境における水素侵入量が促進されるのは特に水膜の減少過程であることを明らかにした。これらの知見に基づき、自動車走行地域の温度と付着塩分量に対して、鉄鋼材料内に侵入しうる最大の表面水素濃度を評価し、鉄鋼材料の水素脆化感受性が高い環境条件を視覚化できる等表面水素濃度図を提案した。

本研究では、超高強度鋼板の適用量を拡大するために、従来成しえなかった自動車走行環境における水素侵入量の実態把握とその水素侵入機構の解明という観点から取り組んだ。水素侵入量の実態が把握できない場合、過度な水素導入条件での材料選定がなされるため自動車への超高強度鋼板の適用が頭打ちとなり、Al等の軽金属材料やCFRPなどの樹脂材料の適用量が増加することとなる。この場合、鉄鋼業界の衰退だけではなく、高価な材料を選択せざるを得ない自動車産業においても不利益を生ずることとなる。適正な材料選定をするためには、自動車走行環境における水素侵入機構を明確にした上で適正な評価環境を設定する必要がある。このような観点から、本研究で開発した水素侵入量モニタリングシステムによる水素量の定量評価技術により、超高強度鋼板の材料開発や材料選定に貢献できることが期待される。

地球温暖化が進行している中、自動車が排出するCO<sub>2</sub>は日本全体の15%を占めている。地球環境の悪化を防止するためにも自動車の排出規制は今後も続くものと考えられる。本研究成果は、将来の自動車産業と鉄鋼産業の持続可能な発展に寄与できるものと期待したい。

## 謝辞

本研究は、筆者が JFE スチール株式会社において実施した研究を、東京工業大学大学院物質理工学院博士課程後期において東京工業大学准教授、多田英司博士のご指導のもと学位論文としてまとめたものです。研究の推進および論文執筆において、終始懇切丁寧なご指導を賜りました東京工業大学准教授、多田英司博士に心より感謝いたします。また、日ごろよりご指導、ご示唆を賜りました東京工業大学西方篤教授、大井梓助教に深く感謝いたします。

また、筆者に本研究の機会を与えて下さった JFE スチール株式会社スチール研究所 瀬戸一洋博士をはじめ、上司・同僚の方々に感謝いたします。特に、本研究のきっかけを与えて頂いた上、ご指導・ご助言を頂きました藤田栄博士に深く感謝申し上げます。さらに本研究の主要技術である温度補償型水素侵入モニタリングシステムの開発を共に推進した大田浩史氏に深く感謝いたします。あわせて、常に温かい励ましとご指導を賜りました東京工業大学水流徹名誉教授に謝意を表します。

最後に筆者を理解し、常に励まし精神的な支えになってくれた妻と子供達、両親に心から感謝し、本論文を締めくくりたいと思います。

2020年3月