

カソード分極した SUS316L ステンレス鋼での水素分析

羽 木 秀 樹^{*}、上 丑 屋 潤^{**}、木 田 義 信^{***}、柳 川 聡 寛^{****}

Analysis of Hydrogen in Cathodically Polarized SUS316L Stainless Steel

Hideki HAGI, Jyun KAMIUSHIYA, Yoshinobu KIDA and Toshihiro YANAGAWA

As a fundamental study to prevent an accident by the hydrogen embrittlement of stainless steels, we have analyzed hydrogen in the cathodically polarized specimen of SUS316L stainless steel. The concentration of hydrogen charged by cathodic polarization was proportional to the polarization time. This indicates that the rate-determining process in the entry of hydrogen into SUS316L stainless steel caused by cathodic polarization is the electric discharge reaction of hydrogen ions. In the thermal spectra of hydrogen desorption, the large hydrogen evolution peak was observed at low temperature around 40°C. This indicates that the most of dissolved hydrogen are unstable around room temperature. And X-ray diffraction pattern was measured for the specimen charged with hydrogen. By cathodic polarization, the integral intensity of X-ray diffraction peaks of γ phase decreased greatly in comparison with that of α phase, and X-ray diffraction peaks of the hydrogen-induced martensite phase (ϵ_H) appeared. These results indicate that the ϵ_H phase is formed from the γ phase.

Keywords : hydrogen analysis, SUS316L stainless steel, cathodic polarization, X-ray diffraction, hydrogen-induced transformation

1. 緒 言

ステンレス鋼は鉄の最大の弱点である錆を防止するように合金組成が改良されており、耐食性に優れた特徴を有している。このために、家電製品などの生活用品、自動車部品、原子力発電の反応容器など多くの分野で使用されている。

一方、近年、地球温暖化による異常気象への危機感の高まりから温室効果ガスの1つである二酸化炭素の排出量削減が急務となっており、石油に代わるクリーンエネルギーの確保が必要となっている。現在、最も注目されているのが水素エネルギーであり、家庭用や自動車用としての利用が推進されている。例えば、自動車における水素エネルギーの利用として、水素と空気中の酸素を反応させて発電してそれを利用する燃料電池搭載型自動車と、従来のガソリンエンジンと同様に内燃機関で水素を燃焼させる自動車とが開発されている⁽¹⁾。

このような水素エネルギーの利用が広く普及するためには、私達の身の回りに水素供給施設が多く建設されることが重要である。水素供給施設には、水素の漏洩防止が要求されるので、その

^{*}機械工学科、^{**}学生、^{***}機械工学専攻大学院生、^{****}附属福井高等学校非常勤講師

施設に利用される水素用配管や貯蔵タンクには優れた耐食性と機械的性質が要求される。金属材料が水素ガス環境に曝されたり、水溶液環境などの腐食環境に置かれると、金属材料中に水素が侵入する⁽²⁾。金属材料に水素が侵入すると、その機械的性質が極めて劣化すること、つまり水素脆性が起こることがある⁽³⁾⁽⁴⁾。このために、水素供給施設用金属材料の選択の際には水素脆性に対する十分な配慮も必要である。

これらを考慮して、水素供給施設用金属材料の一つとして SUS316L ステンレス鋼が候補に挙げられている。このステンレス鋼は耐食性、加工性、溶接性に優れ、比較的水素脆性を起こさないとされている。しかしながら、我々の研究室での従来の研究成果^{(4)・(6)}から、これらステンレス鋼は水素脆性を起こすことがあることや、水素侵入に伴って組織変化や格子膨張を起こすことが明らかになっており、水素供給施設用金属材料としていくつかの問題がある。

そこで本研究では、SUS316L ステンレス鋼中の水素の固溶状態を調べることにした。ステンレス鋼をカソード分極して、水素を導入し、昇温脱離法^{(7)・(9)}と高温溶解水素抽出法^{(9)・(11)}で水素分析した。また、X線回折を用いて、カソード分極に伴う水素導入に起因した組織変化を調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料には、ニラコ社から入手した SUS316L ステンレス鋼（板厚 0.1mm）を用いた。使用した試料は 5mm×20mm の形状に切断し、900℃で熱処理後、リード線をスポット溶接し、その接触部分の近傍はシリコン・シーラントで被覆した。この入手したステンレス鋼を蛍光 X 線分析で調べた結果を表 1 に示す。この化学成分は JIS の成分範囲とほぼ一致する。

表 1 本研究で用いた試料の蛍光 X 線分析結果

試料	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS316L	0.39	1.86	0	0.04	12.68	16.7	2.13

2. 2 水素の導入

水素導入は定電流カソード分極法^{(4)・(6)(12)(13)}によって行った。試料を電解液に浸漬してカソード分極すると、水素イオンが試料表面で放電し、試料表面の吸着水素濃度が増加し、それと平衡する試料表面直下の固溶水素濃度が増加して、濃度勾配によって水素が試料内部に拡散、侵入する。電流密度は 100A/m²、分極時間は 10～1000min とした。電解液には、水素吸入促進剤として亜砒酸 (As₂O₃)⁽¹⁴⁾を微量 (5g/m³) 含む 0.5kmol/m³ 硫酸水溶液 (H₂SO₄) を用い、対極には白金を使用した。また、恒温水循環装置を用いて電解液の温度を 25℃に保った。

2. 3 水素分析法

金属の水素分析法にはいくつかの方法がある⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾が、本実験では昇温脱離法^{(7)・(9)}と高温溶解水素抽出法^{(9)・(11)}によって水素分析した。高温溶解水素抽出法による水素分析に用いた堀場製作所製水素分析装置 (EMGA-621W) を図 1 に示す。この装置では、試料を黒鉛るつぼに入れ、るつぼを不活性ガス中で通電加熱することによって試料を融解し、試料から放出された水素を熱伝導度

型ガスクロマトグラフで検出し、その量を測定する。

昇温脱離法による水素分析に用いた水素分析装置を図2に示す。この装置は我々の研究室で自作されたもので、切断した試料片を赤外線ゴールドイメージ炉に入れ、ターボ分子ポンプを用いて炉内を真空排気する。炉内の圧力が一定になり、十分な真空度になったことを真空度計で確認し、排気を継続させながらプログラム式温度調整器を用いて一定の昇温速度で試料を加熱する。この際に試料から放出される水素を四重極型質量分析装置で検出し、水素ガス分圧とほぼ比例するイオン電流値を測定した。水素濃度が既知の標準試料を用いて、そのイオン電流値を単位時間あたりの放出水素原子数に換算した。このようにして測定した単位時間あたりの放出水素原子数と試料温度の関係を本論文では昇温脱離スペクトルと呼ぶことにする。



図1 堀場製作所製水素分析装置 EMGA-621W

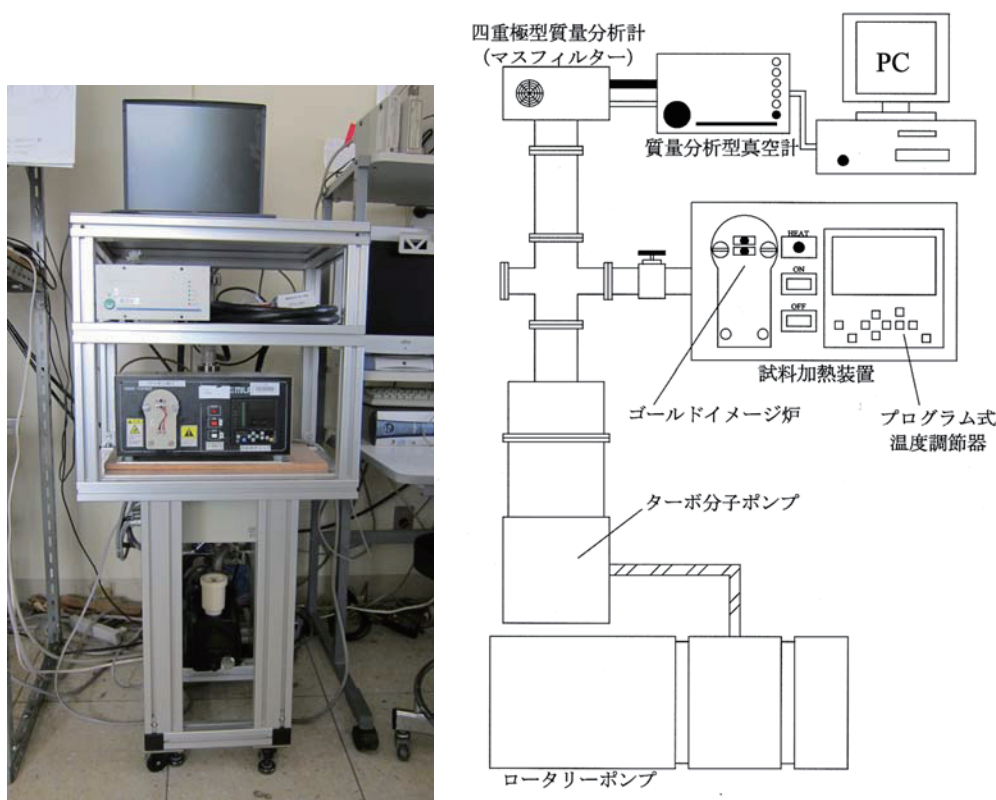


図2 昇温脱離水素分析装置

2. 4 X線回折

カソード分極に伴う試料の結晶構造変化を調べるためにX線回折図形の測定を行った。X線回折には、Cu ターゲット管球を利用した。

3. 実験結果および考察

3. 1 X線回折による結晶構造解析

入手状態の試料のX線回折図形を測定した。図3(a)に示すように、いくつかの回折ピークが認められる。回折ピークの同定と指数付けを行った。入手した試料はわずかに α 相を含む γ 相であることがわかる。また、回折ピークの幅が小さいので、その試料は焼鈍された状態である可能性が大きい。

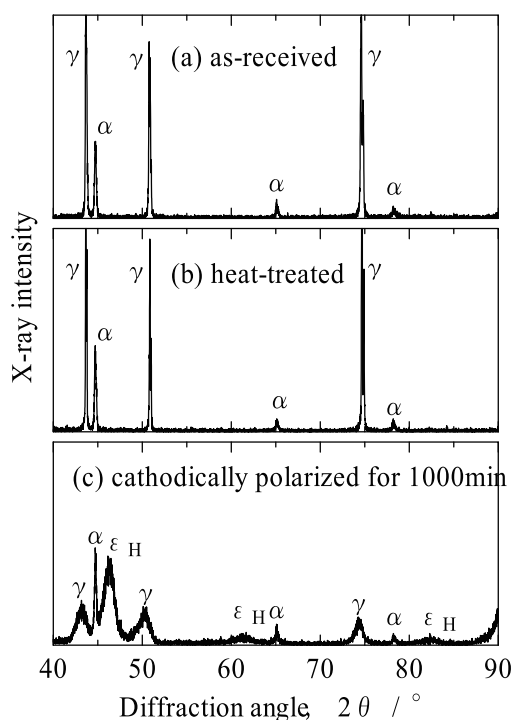


図3 入手状態(a)、熱処理後(b)、1000min カソード分極後(c)の SUS316L ステンレス鋼試料で測定されたX線回折図形

超高真空中において 900°C で 100min 加熱し、炉冷した試料のX線回折図形を測定した。図3(b)に示すように、熱処理しても、 γ 相、 α 相の回折ピークともに、入手状態の回折ピークと高さ、幅、回折角 2θ はほぼ同じである。このことから、本実験で用いた試料は焼鈍状態であることがわかる。

熱処理した試料を 1000min カソード分極して、X線回折図形を測定した。図3(c)に示すように、カソード分極によってX線回折図形が大きく変化することがわかる。特に γ 相の回折ピークの幅が広くなるとともに、回折ピークの位置(回折角)が低角度側にわずかに移行している。また、幅の広いいくつかの新しいピークが出現する。この回折ピークは、従来報告されている hcp 構造の水素誘起変態相 ϵ_H 相⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾からのものと対応する。つまり、カソード分極に伴ってマルテンサイト変態いわゆる水素誘起変態⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾を起こすことが確かめられた。

表 2 熱処理後(カソード分極前)の試料と 1000min 分極後の試料の X 線回折図形に認められた γ (111)、 α (110)、 ϵ_H (101)の各回折ピークの積分強度

X-ray peak	Integrated X-ray intensity	
	before cathodic polarization	after cathodic polarization
γ (111)	72.69	34.54
α (110)	32.44	28.32
ϵ_H (101)	0	66.76

ϵ_H 相の出現機構を検討するために、図 3 (b)に示した熱処理後の X 線回折図形における $2\theta = 43^\circ$ 付近の γ (111) 回折ピークおよび $2\theta = 44^\circ$ 付近の α (110) 回折ピークの積分強度と、図 3 (c)に示した 1000min カソード分極後の X 線回折図形における $2\theta = 43^\circ$ 付近の γ (111) 回折ピーク、 $2\theta = 44^\circ$ 付近の α (110) 回折ピーク、 $2\theta = 46^\circ$ 付近の ϵ_H (101) 回折ピークの積分強度を比較する。表 2 に示すように、カソード分極による α (110) 回折ピークの積分強度の減少に比べて、 γ (111) 回折ピークの積分強度の減少は極めて大きいことがわかる。つまり、カソード分極に伴って ϵ_H 相が出現するが、 ϵ_H 相は γ 相が変態して形成されるものであることがわかる。

3. 2 高温溶解水素抽出法による水素分析結果

カソード分極していない試料での水素濃度を高温溶解水素抽出法で測定して 22.2mass・ppm の値が得られた。この値は、市販の各種ステンレス鋼で測定された前報⁽¹²⁾での水素濃度とほぼ一致する。このような試料をカソード分極して高温溶解水素抽出法で水素分析した。カソード分極していない状態での水素濃度 (22.2mass・ppm) を減じて、カソード分極に伴う水素濃度の増加分を算出した。分極時間の異なる試料で測定された水素濃度の増加分を図 4 に示す。分極時間が長くなるとともに水素濃度は単調に増加し、1000min の分極時間では水素濃度は飽和に達しないことがわかる。つまり、本実験では 0.1mm と比較的小さな板厚の試料を用い、1000min と比較的

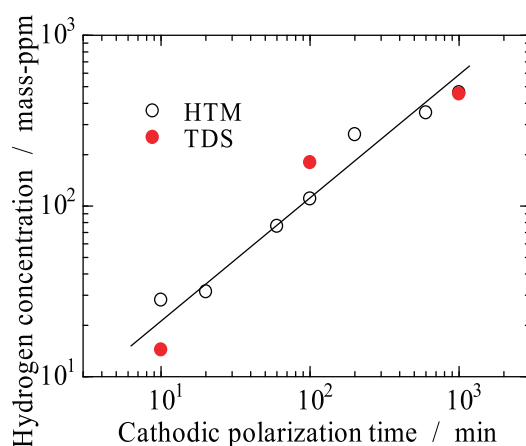


図 4 カソード分極時間の異なる試料において、高温溶解水素抽出法 (HTM) で測定された分極に伴う水素濃度の増加分と、昇温脱離法 (TDS) で測定された水素濃度

長時間の分極を行ったが、この条件であっても水素は試料内部にまでは拡散しておらず、25℃における SUS316L ステンレス鋼中の水素の拡散係数は極めて小さいことになる。また、カソード分極に伴う水素濃度の増加分の対数と分極時間の対数には直線関係が認められることと、その直線の傾きはほぼ1であることがわかる。

3. 3 昇温脱離法による水素分析結果

10min、100min、1000min カソード分極した試料での水素の昇温脱離スペクトルを測定した。図5に示すように、10min 分極した試料の場合には、40℃付近にのみ水素放出ピーク（ピーク①と呼ぶことにする）が認められる。水素放出ピークが比較的低温に認められることから、大部分の水素は比較的不安定な状態で固溶していることがわかる。

100min と分極時間が長くなると、ピーク①の高さが大きくなるが、昇温脱離スペクトルの形には変化は認められない。このことより、分極時間を 100min と長くしても水素の固溶状態は変化せず、水素の侵入量が増すと理解できる。

さらに長時間、1000min 分極すると、短時間のカソード分極の場合に認められたピーク①に加えて、240℃付近に小さな水素放出ピーク（ピーク②と呼ぶことにする）が出現する。また、ピーク①は、10min、100min 分極した場合と比較して大きくなっていることがわかる。ピーク②は、これまでの報告⁽¹²⁾から、Ni を含む金属材料に認められる特有なピークであることがわかっており、合金元素の Ni にトラップされた水素に起因したものであると推測できる。

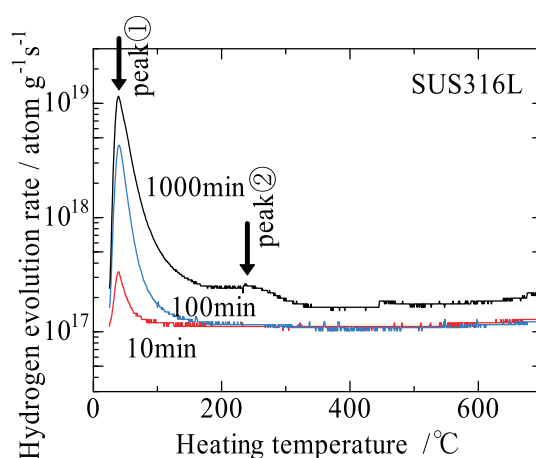


図5 10min、100min、1000min カソード分極した SUS316L ステンレス鋼試料で測定された水素の昇温脱離スペクトル

図5に示した水素の昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークの面積と試料質量から水素濃度を算出した。なお、ピーク①に比べてピーク②は極めて小さいので、ピーク②の面積は無視した。このようにして算出した水素濃度とカソード分極時間の関係を図4の図中に示す。昇温脱離法での水素濃度の測定値は高温溶解水素抽出法での測定値とほぼ一致することがわかる。昇温脱離法による水素濃度は 40℃付近に認められたピーク①のピーク面積から求められたものであり、その値が、試料を約 2000℃まで加熱した際に放出されたすべての水素の濃度である高温溶解水素抽出法での水素濃度とほぼ同じになることから、試料中の大部分の水素は不安定で、室温

付近の低温で試料から放出されることがわかる。

また、高温溶解水素抽出法での水素分析の場合と同様に、昇温脱離法での水素分析の場合にも水素濃度の対数と分極時間の対数には直線関係が認められ、その直線の傾きはほぼ 1 である。カソード分極に伴う金属材料への水素の侵入過程には、材料表面での反応速度が律速する場合と、材料内部での濃度勾配に起因した水素の拡散速度が律速する場合とがあり、表面反応律速の場合には水素濃度は時間に比例し、拡散律速の場合には水素濃度は時間の 1/2 乗に比例することが知られている⁽²⁾。このことを考慮すると、カソード分極に伴う SUS316L ステンレス鋼試料への水素侵入は水素イオンの放電反応に律速されているものと推測される。

4. 結 論

水素エネルギーを広範囲に利用するための水素供給施設用の候補材料として SUS316L ステンレス鋼を検討するために、水素の固溶状態を調べた。ステンレス鋼試料をカソード分極して水素を導入し、昇温脱離法と高温溶解水素抽出法で水素分析した。また、X線回折を用いて、水素導入に起因した組織変化を調べて次の結果を得た：

- (1) カソード分極すると、 α 相の X 線回折ピークに比べて γ 相の X 線回折ピークの積分強度が大きく減少するとともに、水素誘起変態相である ϵ_H 相が出現した。このことから、 ϵ_H 相は γ 相が変態して形成されるものであることがわかった。
- (2) カソード分極に伴って試料に侵入する水素の濃度は分極時間と比例した。このことから、カソード分極に伴う SUS316L ステンレス鋼試料への水素侵入は水素イオンの放電反応によって律速されていることがわかった。
- (3) カソード分極した試料の水素の昇温脱離スペクトルに 40℃ 付近の低温に水素放出ピークが認められた。このことから、水素の固溶状態は比較的不安定であり、長時間の室温放置によって試料から放出されることがわかった。
- (4) 長時間カソード分極すると、水素の昇温脱離スペクトルに 240℃ 付近の小さな水素放出ピークが認められた。この水素放出ピークは合金元素の Ni にトラップされた水素に起因したものであると判断された。

謝辞

本研究の一部は文部科学省オープンリサーチセンター整備事業、科学研究費補助金(萌芽研究)、福井工業大学学内特別研究費の支援を受けて行われたものであることを付記し、謝意を表する。

参考文献

- (1) 文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター：図解水素エネルギー最前線、工業調査会、(2005), p.51, p.78.
- (2) 大谷南海男：金属の塑性と腐食反応、産業図書、(1977), p.157.
- (3) 南雲道彦：水素脆性の基礎、内田老鶴圃、(2008), p.219.
- (4) 羽木秀樹：福井工業大学研究紀要、31(2001), 173.

- (5) 羽木秀樹、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**37**(2008), 109.
- (6) 羽木秀樹、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**38**(2008), 99.
- (7) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**61**(1997), 274.
- (8) 羽木秀樹、東 昌幸：表面技術、**53**(2002), 54.
- (9) 羽木秀樹：溶融塩および高温化学、**49**(2006), 121.
- (10) 羽木秀樹、水野 誠、伊部壽夫：表面技術、**48**(1997), 337.
- (11) 羽木秀樹、水野 誠、伊部壽夫：表面技術、**48**(1997), 826.
- (12) 羽木秀樹、倉元伯行、倉田悠生、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**39**(2009), 75.
- (13) 羽木秀樹、水谷 賢、倉田悠生、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**39**(2009), 83.
- (14) 羽木秀樹、大谷南海男：日本金属学会誌、**48**(1984), 397.
- (15) 羽木秀樹：まてりあ(日本金属学会会報)、**33**(1994), 1407.
- (16) 蒲池一義、峠むつみ：日本金属学会誌、**40**(1976), 821.
- (17) M. Usui and S. Asano : Scripta Metall. Mater., **31**(1994), 445.
- (18) 羽木秀樹：第10回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集、(1995), 85.

(平成22年3月31日受理)