

カソード分極したオーステナイト系ステンレス鋼中の水素の分析

羽木 秀樹*・柳川 聡寛**

Analysis of Hydrogen in Cathodically Polarized Austenitic Stainless Steels

Hideki HAGI and Toshihiro YANAGAWA

When hydrogen atoms penetrate into stainless steels, hydrogen embrittlement sometimes occurs. So, the behavior of hydrogen dissolved in the stainless steels around room temperature must be investigated. We have investigated the penetration of hydrogen into the austenitic stainless steels of SUS304, SUS310S and SUS316L by cathodic polarization. The specimens were cathodically polarized in an H_2SO_4 solution. Immediately after interruption of cathodic current, hydrogen analysis was done by the thermal desorption spectroscopy method. In thermal spectra of hydrogen evolution of these stainless steel specimens, two hydrogen evolution peaks were observed at $40^\circ C$ and $230\sim 260^\circ C$, irrespective of cathodic polarization time. And, these peaks became large with increase in cathodic polarization time, while the peak temperatures of these peaks were almost constant. These experimental results indicate that hydrogen is introduced into the austenitic stainless steels by cathodic polarization, and that there are two kinds of the potential energy of dissolved hydrogen.

1. 緒言

化石エネルギーの大量消費に伴い、酸性雨や地球温暖化などの地球規模の環境問題が引き起こされた。この反省から、地球環境に優しく、クリーンなエネルギーとして、水力、太陽光などの自然エネルギーと水素エネルギーの利用が積極的に推進されている。

近年、水素を燃料とした燃料電池自動車の開発が精力的に行われ、いくつかの自動車が市販されるようになった。しかし、燃料電池自動車が広く普及するためには、ガソリンスタンドに替わる水素供給施設などのインフラ整備が必要である。現在、NEDOの事業として水素供給施設の安全基準の策定が行われているとともに、水素供給施設に用いられる水素貯蔵タンクや配管には耐食性と強度に優れる各種ステンレス鋼の使用が検討されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。これまでの研究では、ステンレス鋼は比較的水素脆化を起し難い材料とされている。またその中でも、フェライト系ステンレスよりもオーステナイト系ステンレスの方が水素脆化を起し難いとされている⁽³⁾。しかし、水素の固溶状態など室温付近における水素の挙動の詳細については不明な点が多い。

そこで本研究では、オーステナイト系ステンレスである SUS304、SUS310S、SUS316L ステンレス鋼をカソード分極することによって水素を導入し、昇温脱離法による水素分析⁽⁴⁾⁽⁵⁾によってステンレス鋼中の水素の固溶状態を調べることにした。また、カソード分極に伴うステンレス鋼試料の結晶構造変化を X線回折によって調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料には、市販の板厚 0.1mm の SUS304、SUS310S、SUS316L ステンレス鋼を用いた。本実験で用いた

* 機械工学科 ** 応用理化学専攻大学院生

表1 ステンレス鋼試料の化学組成 (mass%)

	Ni	Cr	Mo	Si	P	S
SUS304	8.09	18.53	--	0.36	0.04	0.07
SUS310S	19.25	25.77	--	0.27	0.02	0.02
SUS316L	12.05	17.45	1.93	0.51	0.05	0.10

ステンレス鋼試料の化学組成を表1に示す。これらの鋼板を5mm×20mmの大きさに切断し、800℃で3.6ks真空焼鈍、炉冷した。その後、リード線をスポット溶接し、銅線の露出部分近傍を被覆して、実験に供した。

2. 2 水素の導入

試料への水素導入には定電流カソード分極法を用いた。カソード電流密度は100A/m²とし、電解液には水素吸収促進剤としてのAs₂O₃を微量(5g/m³)含む0.5kmol/m³ H₂SO₄水溶液を用いた。また、液温は25℃とした。

2. 3 水素の分析

水素分析には昇温脱離法⁽⁴⁾⁽⁶⁾を用いた。カソード電流遮断後、できるだけ手早く試料を流水洗浄し、キムワイプで試料に付着した水を拭き取った。その後、試料の大きさがおおよそ半分となる位置で切断し、リード線溶接部分と分離した。リード線を溶接していない方の試料の半分をゴールドイメージ炉に入れ、ターボ分子ポンプを用いて、その炉内を排気し、圧力がほぼ一定になった後に排気を継続しながら、プログラム式温度調節器を利用し、一定の昇温速度(0.68℃/s)で試料を加熱した。室温から800℃まで加熱し、試料から放出される水素を検出した。水素の検出には質量分析型真空計(四重極型質量分析計)を用いた。本実験で用いた質量分析型真空計では水素ガスの分圧を直接求めることができず、それとほぼ比例する質量分析型真空計の出力を計測した。質量分析型真空計によって検出する気体の質量を2amuに固定し、水素ガスのみを検出した。また、水素含有量が既知の市販の標準試料での測定結果を利用して、質量分析型真空計の出力を単位時間当たりの放出水素原子の数に換算した。このようにして測定された単位時間当たりの放出水素原子の数と加熱温度の関係を昇温脱離スペクトルと呼ぶことにする。

2. 4 X線回折

カソード分極に伴う組織と結晶構造の変化を調べるために、カソード分極電流を遮断した直後(0.2~0.3ks)の試料におけるX線回折図形を測定した。X線回折には、Cuターゲット管球を利用し、管電圧40kV、管電流30mAとした。

3. 実験結果

3. 1 昇温脱離法による水素分析

3.6~36ksカソード分極したSUS304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を図1に示す。3.6ksカソード分極した試料の昇温脱離スペクトルには、約40℃と約260℃に2つの水素放出ピークが認められる。簡単のために、約40℃の大きな水素放出ピークをピーク①、そして約260℃の小さな放出ピークをピーク②と呼ぶことにする。分極時間が長くなってもピーク①とピーク②の形は変化しないように見える。分極時間の異なるSUS304ステンレス鋼試料で測定された図1などの昇温脱離スペクトルから、ピーク①、ピーク②のピーク温度とピーク高さ(水素放出速度の極大値)を求めた。図2(a)に示すように、水素放出ピ

ークのピーク温度はカソード分極時間にかかわらずほぼ一定であり、ピーク①は 40℃、ピーク②は 260℃に出現する。また、図 2 (b)に示すように、分極時間が長くなるとともにピークは大きくなるが、カソード分極時間 72ks でもピーク高さは飽和に達しない。さらに、図 2 (c)に示すように、ピーク①の高さに対するピーク②の高さの比はばらつくが、分極時間に依存せず、約 0.035 である。

SUS310S 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の一例を図 3 に示す。約 40℃と約 240℃に 2 つの水素放出ピークが認められる。分極時間が長くなると、これらの水素放出ピークが大きくなるが、昇温脱離スペクトルの形はあまり変化しない。図 3 に示した昇温脱離スペクトルなどからピーク①、ピーク②のピーク温度とピーク高さを求めて、分極時間との関係を調べた。図 4 (a)に示すように、ピーク温度は分極時間にかかわらずほぼ一定であり、ピーク①は 45℃、ピーク②は 230℃に出現する。図 4 (b)に示すように、分極時間が長くなると、ピーク①、ピーク②ともにピーク高さが大きくなり、分極時間 72ks でも飽和に達しない。また、図 4 (c)に示すように、ピーク①の高さに対するピーク②の高さの比は、分極時間に依存せず、約 0.025 である。

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の一例を図 5 に示す。約 40℃と約 230℃に 2 つの水素放出ピークが認められ、分極時間が長くなっても昇温脱離スペクトルの形はよく似ている。図 5 に示した昇温脱離スペクトルなどからピーク①、ピーク②のピーク温度とピーク高さを求めて、分極時間との関係を調べた。図 6 (a)に示すように、ピーク温度は分極時間にかかわらずほぼ一定であり、ピーク①は 40℃、ピーク②は 230℃に出現する。図 6 (b)に示すように、分極時間が長くなると、ピーク①、ピーク②ともにピーク高さが大きくなり、分極時間 72ks でも飽和に達しない。また、図 6 (c)に示すように、ピーク①の高さに対するピーク②の高さの比は、分極時間に依存せず、約 0.027 である。

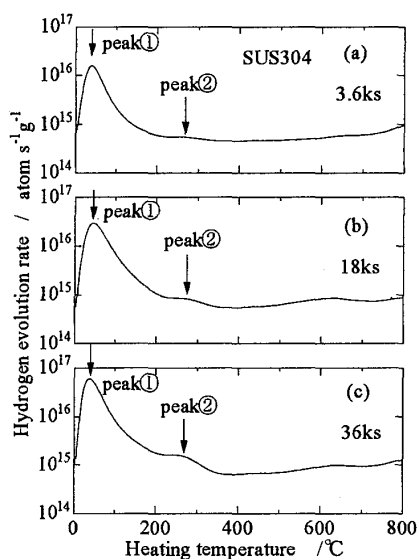


図 1 3.6ks(a)、18ks(b)、36ks(c)カソード分極した SUS304 ステンレス鋼試料での水素の昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピーク①と水素放出ピーク②

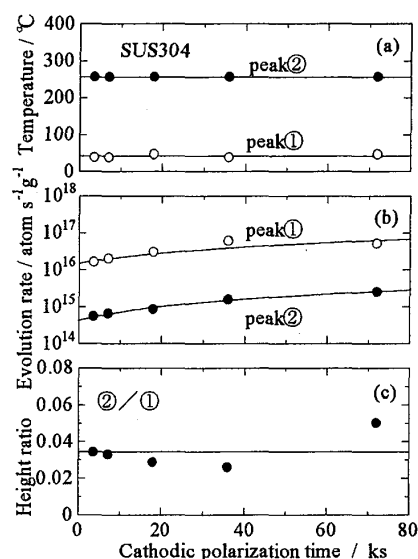


図 2 SUS304 ステンレス鋼試料での昇温脱離スペクトルに認められたピーク①、②のピーク温度(a)、ピーク高さ(b)、ピーク高さの比(c)とカソード分極時間の関係

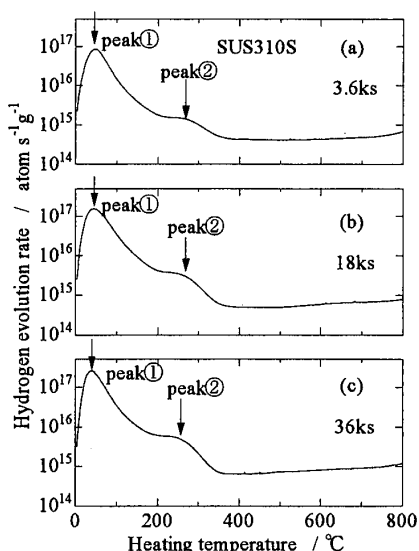


図3 3.6ks(a)、18ks(b)、36ks(c)カソード分極した SUS310S ステンレス鋼試料での水素の昇温脱離スペクトルに認められたピーク①とピーク②

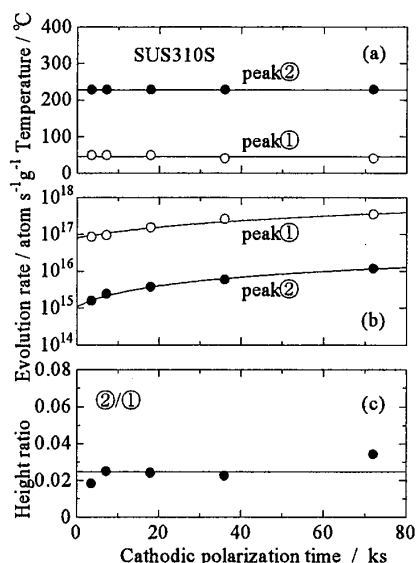


図4 SUS310S ステンレス鋼試料での昇温脱離スペクトルに認められたピーク①、②のピーク温度(a)、ピーク高さ(b)、ピーク高さの比(c)とカソード分極時間の関係

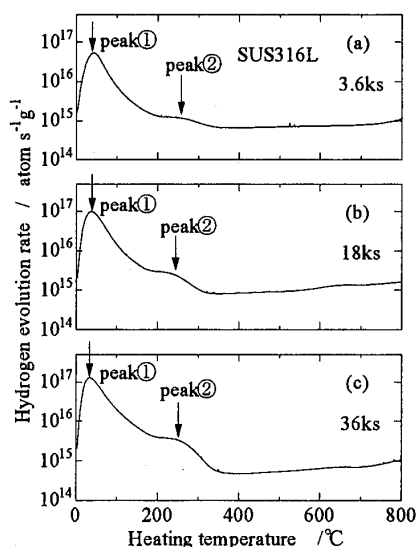


図5 3.6ks(a)、18ks(b)、36ks(c)カソード分極した SUS316L ステンレス鋼試料での水素の昇温脱離スペクトルに認められたピーク①とピーク②

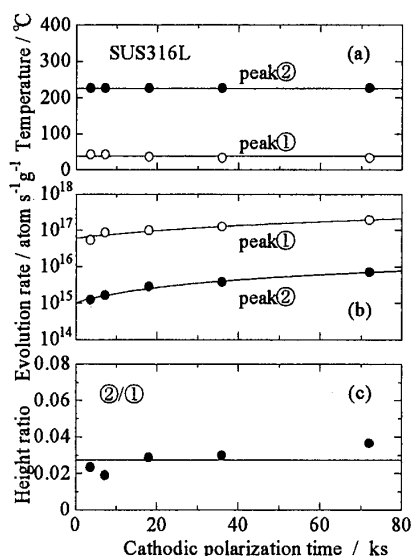


図6 SUS316L ステンレス鋼試料での昇温脱離スペクトルに認められたピーク①、②のピーク温度(a)、ピーク高さ(b)、ピーク高さの比(c)とカソード分極時間の関係

3. 2 水素固溶に伴う結晶構造変化

カソード分極、つまり水素導入に伴う SUS304、SUS310S、SUS316L ステンレス鋼試料での組織と結晶構造の変化を調べるために、X線回折図形を測定した。昇温脱離スペクトルの測定結果から、これらステンレス鋼中の水素は、室温放置によって放出される可能性があることがわかったので、カソード分極電流遮断後できるだけ手早く X線回折装置に試料を取り付けて、X線回折図形を測定した。図7、8、9にそれぞれ示すよう

に、水素導入前の SUS304、SUS310S、SUS316L ステンレス鋼試料は僅かに α 相を含むものの、ほぼ γ 相単相と見なすことができる。また、このような 3 種類のステンレス鋼試料をカソード分極して水素導入すると、 γ 相からの回折ピークに加えて、いくつかの新しいピークが出現している。X線回折装置に付属の解析ソフトを利用して、このような X線回折図形を解析したところ、新しく出現したそれらピークは α 相と ϵ 相からのものであり、水素導入に伴って α マルテンサイト相と ϵ マルテンサイト相が形成されること、つまり水素誘起変態^{(6)・(9)}が起こることがわかった。

また、図 7、8、9 の X線回折図形における回折ピーク的位置（回折角、 2θ ）に注目すると、分極時間が長くなると、 γ 相のピーク位置が低角度側に移行していることがわかる。つまり、水素の固溶に伴って格子定数が大きくなる。

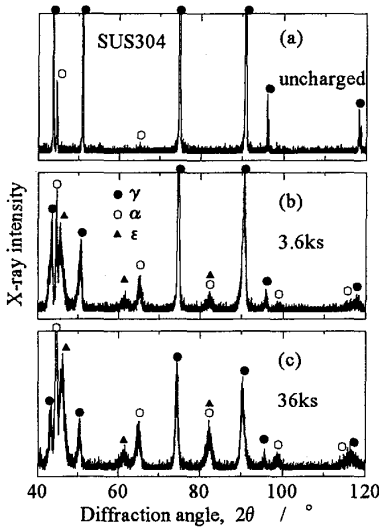


図 7 カソード分極前(a)と、3.6ks(b)、36ks(c)分極した SUS304 ステンレス鋼試料で測定された X線回折図形

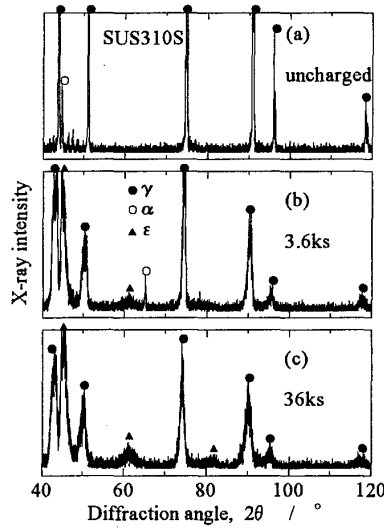


図 8 カソード分極前(a)と、3.6ks(b)、36ks(c)分極した SUS310S ステンレス鋼試料で測定された X線回折図形

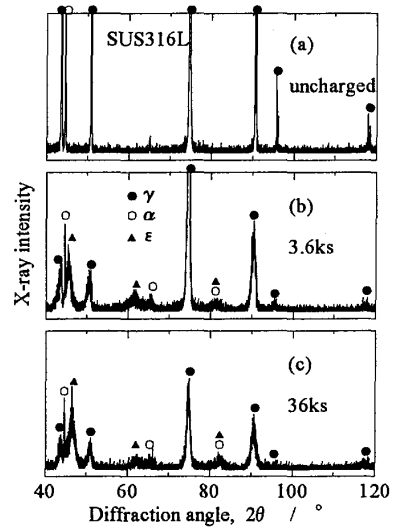


図 9 カソード分極前(a)と、3.6ks(b)、36ks(c)分極した SUS316L ステンレス鋼試料で測定された X線回折図形

4. 考 察

4. 1 カソード分極に伴うステンレス鋼への水素の侵入

図 2 (b)、4 (b)、6 (b)に示したように、これら 3 種類のステンレス鋼試料ともに、分極時間が長くなるにつれて水素濃度は増加するが、分極時間 72ks でも飽和に達しない。このことを理解するために、試料中の水素濃度の深さ方向分布がほぼ均一になるまでの分極時間 t_e を見積もる。分極直後に試料表面直下の固溶水素濃度が一定値になるとすれば、分極時間 t における水素の平均拡散距離つまり平均侵入深さ d は、 $d = (D_H t)^{1/2}$ となる。平均侵入深さ d が試料板厚 L の 1/2 にまで達する時間を水素濃度の深さ方向分布が均一になるまでの分極時間 t_e とすると、 $t_e = L^2 / (4D_H)$ となるので、この式に $L=0.1\text{mm}$ と D_H の値を代入すれば t_e を求めることができる。表 2 に示すように、SUS304、SUS310、SUS316 ステンレス鋼中の水素の拡散係数 D_H の温度依存性が、 $D_H = D_0 \exp(-Q/RT)$ (ここで、 D_0 : 定数、 Q : 水素拡散の活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度) のアレニウス式としていくつか報告されている。それらの測定温度範囲はすべて室温よりも高温

表2 これまでに報告されている SUS304, SUS310S, SUS316L ステンレス鋼中の水素の拡散係数 D_H の温度依存性⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ (D_0 : 定数, Q : 水素拡散の活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度) と、それらから外挿された 298K での D_H

Specimen	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Source	D_H at 298K (m ² /s)
SUS304	9.96×10^7	52.1	812	1190	Katsuta(1981)	6.84×10^{-16}
	3.20×10^7	80.7	663	780	Namba(1984)	2.05×10^{-21}
	8.25×10^7	49.7	500	1200	Tanabe(1984)	1.50×10^{-15}
	7.69×10^7	53.3	473	623	Perng(1986)	3.25×10^{-16}
	1.22×10^6	54.9	600	1000	Grant(1987)	2.70×10^{-16}
	1.03×10^8	36.2	600	700	Johnson(1989)	4.43×10^{-15}
	6.43×10^7	53.4	473	703	Sun(1989)	2.61×10^{-16}
SUS310	5.15×10^7	48.8	472	779	Quick(1979)	1.35×10^{-15}
SUS316	1.74×10^6	52.8	573	873	Tanabe(1980)	9.00×10^{-16}
	6.32×10^7	47.8	500	1200	Tanabe(1984)	2.48×10^{-15}
	1.30×10^6	54	873	1173	Hashimoto(1985)	4.14×10^{-16}
	7.30×10^7	67.2	502	863	Grant(1988)	1.11×10^{-18}
	4.49×10^7	51.6	473	703	Sun(1989)	3.78×10^{-16}
	4.85×10^7	48.8	373	673	Benamati(1994)	1.27×10^{-15}

であるので、それらを外挿して室温 298K での値を算出すると表中の値になる。また、各ステンレス鋼での 298K における D_H の平均値を算出すると、

SUS304 ステンレス鋼 : $D_H = 1.07 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$,

SUS310 ステンレス鋼 : $D_H = 1.35 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$,

SUS316 ステンレス鋼 : $D_H = 9.06 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

となる。SUS310 と SUS310S、そして SUS316 と SUS316L での D_H はそれぞれ同じであるとし、これらの D_H の値を用いて t_e を求めると、 $t_e = 2300\text{ks}$ (SUS304)、 1900ks (SUS310S)、 2800ks (SUS316L) となり、3 種類のステンレス鋼試料の場合ともに本実験での分極時間 ($\leq 76\text{ks}$) よりも極めて長く、本実験での分極時間では水素濃度が飽和に達しなかったことも理解できる。

また、図 2 (b)、4 (b)、6 (b) に示したピーク高さ (水素放出速度) に注目すると、ピーク高さは SUS310S > SUS316L > SUS304 の順序になっており、この順序で容易に多量の水素が侵入することがわかる。

4. 2 ステンレス鋼中の水素の固溶状態

図 1、3、5 に示したように、カソード分極した SUS304、SUS310S、SUS316L ステンレス鋼試料における水素の昇温脱離スペクトルはよく似ているとともに、ピーク①とピーク②の 2 つの水素放出ピークが認められた。このことから、カソード分極によってこれらのステンレス鋼試料に水素が侵入すること、水素の固溶状態には 2 種類あること、これら 3 種類のステンレス鋼における水素の固溶状態はよく似ていることがわかる。また、昇温脱離スペクトルの測定の際に、試料加熱直後から水素の放出が認められることから、それらステンレス鋼中の固溶水素は室温で不安定であり、比較的容易に水素放出されることがわかる。

図 2 (a)、4 (a)、6 (a) に示したように、SUS304、SUS310S、SUS316L ステンレス鋼試料でのピーク①とピーク②のピーク温度における分極時間依存性は認められないので、水素の固溶状態は水素濃度によらずほぼ

同じであることになる。また、3種類のステンレス鋼試料におけるピーク①とピーク②のピーク温度はそれぞれ40℃と230～260℃であり、鋼種による相違は小さい。このことから、SUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼中の水素の固溶状態はほぼ同じであることがわかる。

図2(c)、4(c)、6(c)に示したように、ピーク①の高さに対するピーク②の高さの比は分極時間に依存せず、SUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼ではそれぞれ0.034、0.025、0.028である。図に示した高さ比の測定値のばらつきを考慮すると、3種類のステンレス鋼試料におけるその値は約0.03でほぼ同じであると言える。つまり、2種類の状態で存在する水素の濃度比は、分極時間（水素濃度）とそれら鋼種に依存せず、ピーク①として放出される水素の原子数：ピーク②として放出される水素の原子数 \approx 1：0.03である。

前述のように、カソード分極前のSUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼試料はほぼ γ 相単相であるが、カソード分極して水素を導入すると水素誘起変態が起こり、 γ 相、 α 相、 ϵ 相が共存することになる。また、76ks分極したそれらステンレス鋼試料におけるX線回折図形の解析から求められる格子定数の変化は1%以上になり、弾性限を越えるので、水素の固溶と水素誘起マルテンサイト変態によって転位が発生すると推測される。さらに、SUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼においては、固溶水素は合金元素のCr、Niなどと相互作用⁽²¹⁾⁽²²⁾する可能性もある。これらを考慮すると、ステンレス鋼試料中の水素を固溶状態で分類すると、(1) γ 相中の格子固溶水素、(2) α 相中の格子固溶水素、(3) ϵ 相中の格子固溶水素、(4)転位にトラップされた水素⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾、(5)Cr、Niなどの合金元素にトラップされた水素⁽²¹⁾⁽²²⁾に大別できるであろう。これらの固溶状態に基づいて、ピーク①とピーク②の出現原因を検討する。

試料は γ 相、 α 相、 ϵ 相の共存状態ではあるが、 γ 相の割合が多いことと、試料中の大部分の水素はピーク①として放出されることを考慮すると、ピーク①は γ 相中の格子固溶水素の放出に起因するであろう。図2(b)、4(b)、6(b)に示したように、ピーク①の高さはSUS310S>SUS316L>SUS304の順序であり、試料中のNi合金量の順序と一致する。このことから、 γ 相中の水素の固溶状態にはNiが大きな影響を持っていることが暗示される。

一方、SUS310Sステンレス鋼試料の場合には、 α 相が形成されないにもかかわらずピーク①とピーク②が認められるので、それらピークの出現原因としては、 α 相中の格子固溶水素の存在は無視できる。このことを考慮すると、ピーク②は ϵ 相中の格子固溶水素、転位にトラップされた水素、合金元素のNiにトラップされた水素のいずれかの水素の放出に起因するものと考えられる。

5. 結論

カソード分極によって水素導入したSUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼試料において、昇温脱離法による水素分析とX線回折による結晶構造解析を行い、次の結果を得た。

- (1) 亜硫酸を含む硫酸水溶液中でステンレス鋼試料をカソード分極すると水素が侵入し、水素の昇温脱離スペクトルには2つの水素放出ピーク（ピーク①、ピーク②）が認められ、水素の固溶状態には2種類あることがわかった。また、これらの固溶水素は室温で不安定であり、比較的容易に水素放出される。
- (2) 3種類のステンレス鋼試料におけるピーク①とピーク②のピーク温度はそれぞれ40℃と230～260℃であり、鋼種による相違は小さく、SUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼中の水素の固溶状態はよく似ていることがわかった。

- (3) ピーク①は γ 相中の格子固溶水素の放出に起因し、ピーク②は ϵ 相中の格子固溶水素、転位にトラップされた水素、合金元素のNiにトラップされた水素のいずれかの水素の放出に起因する。また、 γ 相中の水素の固溶状態にはNiが大きな影響を有するとともに、ピーク①として放出される水素の原子数：ピーク②として放出される水素の原子数 $\approx 1 : 0.03$ であることがわかった。
- (4) 298Kにおけるステンレス鋼中の水素の拡散係数が約 $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ と小さいために、板厚0.1mmの試料では、分極時間72ksでもピーク①とピーク②のピーク高さが飽和に達しない。
- (5) カソード分極によって多量の水素を導入すると、SUS304、SUS310S、SUS316Lステンレス鋼ともに、水素誘起マルテンサイト変態が起こるとともに、 γ 相の格子定数が大きくなった。

参 考 文 献

- (1) 藤井秀樹、田中 純、岡田秀治、平山義明、中川英樹、奥野寛人、横川清志、緒形俊夫、林 稔：低温工学、38(2003), 212.
- (2) 岩崎和市：配管技術、46(2004), No.12, 7-11.
- (3) 田村元紀、柴田浩司：日本金属学会誌、69(2005), 1039.
- (4) 羽木秀樹、東 昌幸：表面技術、53(2002), 54.
- (5) 羽木秀樹：福井工業大学研究紀要、33(2003), 151.
- (6) 蒲地一義、峠つみ：日本金属学会誌、40(1976), 821.
- (7) M. Usui and S. Aano : Scr. Metall. Mater., 31(1994), 445.
- (8) 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.
- (9) M. Katsuta and K. Furukawa : J. Nucl. Sci. Tech., 18(1981), 143.
- (10) T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno : J. Nucl. Mater., 128&129(1984), 646.
- (11) T. Tanabe : J. Nucl. Mater., 122&123(1984), 1568.
- (12) T-P. Perng : Acta Metall., 34(1986), 1771.
- (13) D. M. Grant, D. Cummings and D. Blackburn : J. Nucl. Mater., 149(1987), 180
- (14) D. L. Johnson : Scr. Metall., 23(1989), 321.
- (15) X. Sun : Mater. Sci. Eng. A, 114(1989), 179.
- (16) N. R. Quick : Metall. Trans. A, 10(1979), 67.
- (17) T. Tanabe : *Hydrogen in Metals*, Proc. JIMIS-2, Suppl. to Trans. JIM, 21(1980), 109.
- (18) E. Hashimoto and T. Kino : J. Nucl. Mater., 133&134(1985), 289.
- (19) D. M. Grant : J. Nucl. Mater., 152(1988), 139.
- (20) G. Benamati : J. Nucl. Mater., 212-215(1994), 1401.
- (21) 羽木秀樹：日本金属学会誌、55(1991), 1283.
- (22) H. Hagi : Mater. Trans., JIM, 33(1992), 472.
- (23) 羽木秀樹、林 安徳：日本金属学会誌、49(1985), 327.
- (24) 羽木秀樹、林 安徳：日本金属学会誌、51(1987), 24.
- (25) 羽木秀樹：日本金属学会誌、57(1993), 742.
- (26) 羽木秀樹：まてりあ（日本金属学会会報）、33(1994), 1407.

(平成19年3月30日受理)