

## カソード分極したステンレス鋼での水素分析

羽 木 秀 樹\*、倉 元 伯 行\*\*、倉 田 悠 生\*\*\*、柳 川 聡 寛\*\*\*\*

## Analysis of Hydrogen in Cathodically Polarized Stainless Steels

Hideki HAGI, Hiroyuki KURAMOTO, Yuuki KURATA 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 specimens of SUS301, 302, 304, 316, 321, 347, 430 stainless steels, high purity iron, and pure nickel by using the melting extraction method and the thermal desorption spectroscopy. The value of hydrogen concentration measured by the melting extraction method was larger than that measured by the thermal desorption spectroscopy. And, the most of hydrogen dissolved in these specimens were discharged around room temperature. These results indicate that it is necessary to always consider enough characteristics of the methods such as an experimental procedure. Hydrogen atoms in the austenitic stainless steels were suggested to interact with Ni atoms of an alloy element.

### 1. 緒 言

近年、地球温暖化による異常気象が大きな問題となり、その原因となる二酸化炭素の排出量削減のために石油に代わるクリーンエネルギーの確保が急務となっている。クリーンエネルギーの候補として、風力、太陽光等を利用した自然エネルギーと、水素を利用した水素エネルギーが注目されているが、自然エネルギーは気象条件に左右されやすく安定したエネルギーの確保は難しい。一方、水素エネルギーは酸素と水素による反応や水素を燃焼させることで安定したエネルギーの確保が期待できるが、保存方法や安全性の確保に問題がある。

自然エネルギー、水素エネルギーの利用とともに現状ではいくつかの問題がある<sup>(1)</sup>ものの、人類の永続的な生活環境維持のためには、これらのエネルギーの積極的な利用が不可欠である。現在、水素エネルギーは特に家庭用および自動車用エネルギー源として注目され、燃料電池や自動車用水素燃焼内燃機関が精力的に研究開発されている<sup>(2)</sup>。家庭用燃料電池は、都市ガス会社、石油精製・販売会社、電力会社などによって全国的な実証化試験が行われている。また、本田技研工業やトヨタ自動車が燃料電池搭載自動車を、マツダが水素燃焼内燃機関搭載自動車をそれぞれ開発して、官庁などに貸し出しを開始しており、これら水素燃料自動車は今後さらに増加すると考えられる。

水素燃料自動車の広範囲な普及のためには、現在のガソリンスタンドのように、多くの水素ステーションが建設されることが不可欠であり、水素ステーション用構造材料の厳選が必要とされている。水素ステーション用の水素貯蔵容器と水素配管材料には強度、耐食性、加工性に優れる

---

\*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

ことが要求され、各種のステンレス鋼が候補材料となっている<sup>(3)・(5)</sup>。

鉄鋼材料は水素環境に放置すると環境から水素が侵入することと、多量の水素の侵入に伴って伸びなどの機械的性質が極めて劣化すること、つまり水素脆性を起こすことが知られている<sup>(6)・(7)</sup>。鉄鋼材料における水素脆性は高強度の材料ほど顕著になり、工業的にも問題となっていることから、水素脆化挙動は高張力鋼において特に多くの研究が行われている<sup>(6)</sup>。また、ステンレス鋼は比較的水素脆性を起こし難く、この点でも水素ステーション用構造材料に適するとされている<sup>(5)</sup>。しかしながら、ステンレス鋼の水素脆化挙動に関する報告は少なく、水素環境での長期間の使用における水素脆化が全く起こらないという保証はないように思われる。この点からすれば、水素ステーションの安全対策を確立するには、ステンレス鋼における水素脆化挙動を詳細に調べて、水素脆性の機構を明らかにすることが必要であろう。また、水素脆性の機構解明のためには水素の固溶状態を明らかにする必要があるが、これまでに明らかになっていない。

そこで本研究では、SUS301、302、304、316、321、347、430 の各種ステンレス鋼と、高純度鉄および純ニッケルの9種類の試料を用意し、カソード分極によって水素を導入<sup>(7)・(8)</sup>し、昇温脱離法<sup>(9)・(11)</sup>と高温溶解水素抽出法<sup>(11)・(13)</sup>の2つの水素分析法を利用して、水素の固溶状態を調べることにした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料

本実験では、ニラコ社から市販の SUS301、302、304、316、321、347、430 の各種ステンレス鋼と、高純度鉄、純ニッケルの9種類の板材を入手した。それらステンレス鋼板材を蛍光X線分析装置で組成分析した結果を表1に示す。それら板材を板厚 0.1mm に冷間圧延し、適当な形状に切断した後、真空中において 1000℃で 3.6ks 加熱し、炉冷して、実験に供した。

表1 本実験で用いたステンレス鋼試料の化学組成

specimen	Si	P	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Nb	Ti
SUS301	0.68	0.04	0.06	17.63	0.68	73.94	6.97	--	--	--
SUS302	0.74	0.03	0.05	18.63	0.61	71.56	8.37	--	--	--
SUS304	0.36	0.04	0.07	18.53	0.76	72.16	8.09	--	--	--
SUS316	0.29	0.01	0.03	17.07	1.00	65.27	13.65	2.69	--	--
SUS321	0.57	0.05	0.10	17.45	2.21	69.35	9.62	--	0.02	0.64
SUS347	0.70	0.00	0.00	18.07	1.94	69.60	9.69	--	--	--
SUS430	0.58	0.00	0.00	16.87	0.57	81.83	0.00	--	--	--

### 2. 2 試料への水素の導入

試料への水素導入には定電流カソード分極法<sup>(7)・(8)</sup>を用いた。電流密度は 100A/m<sup>2</sup>、電解液には水素吸収促進剤としての As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を微量(5g/m<sup>3</sup>)含む 0.5kmol/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液を用い、液温は 25.0℃とした。

## 2. 3 水素分析の方法

金属材料の水素分析法には、高温溶解水素抽出法<sup>(11)・(13)</sup>、昇温脱離法<sup>(9)・(11)</sup>、グリセリン置換法（水銀置換法）、重量法、電気抵抗法、電気化学的放出法など数多くある<sup>(11)</sup>が、本実験では、高温溶解水素抽出法（Melting Extraction Method、以後 MEM）と昇温脱離法（Thermal Desorption Spectroscopy、以後 TDS）を併用して水素分析した。高温溶解水素抽出法による水素分析には堀場製作所製水素分析装置 EMGA-621W を、昇温脱離法による水素分析には、赤外線加熱炉、真空排気装置、質量分析型真空計から構成される自作の昇温脱離型水素分析装置を用いた。

昇温脱離水素分析では、試料を一定の昇温速度で加熱し、水素放出速度（単位時間あたりに試料から放出される水素の量）と試料温度の関係を測定した。水素導入のためのカソード分極電流を遮断した後、できるだけ手早く試料を赤外線加熱炉に入れ、炉内を排気した。炉内の圧力がほぼ一定になった後、一定の昇温速度（ $0.65^{\circ}\text{C/s}$ ）になるようにして室温から  $1000^{\circ}\text{C}$  まで試料を加熱して、試料から放出される水素を質量分析型真空計で検出した。検出する気体の質量を 2 に固定して、水素ガス（ $\text{H}_2$ 、質量 2）のみを検出できるようにした。しかし、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はできないので、それとほぼ比例するイオン電流値に比例する出力を時間当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当たりの放出水素の原子数と試料温度の関係を、昇温脱離スペクトルと呼ぶことにする。固溶状態の異なるいくつかの水素が存在する場合には昇温脱離スペクトルにいくつかの水素放出ピークが現れ、それらのピーク面積と試料質量から、固溶状態の異なる水素を分けてそれぞれの濃度が算出できる。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 高温溶解水素抽出法による水素分析

カソード分極していない各種ステンレス鋼、高純度鉄、純ニッケルの試料を高温溶解水素抽出法によって水素分析した。これら試料での水素濃度を図 1 (a) に示す。この実験結果からすれば、カソード分極していない場合でも、これらの試料には  $13\sim 40\text{mass}\cdot\text{ppm}$  と比較的高濃度の水素が含まれていることになる。また、9 種類の試料における水素濃度の相違は比較的小さいと言える。

このような試料を 3.6ks カソード分極し、分極電流遮断後できるだけ手早く高温溶解水素抽出法で水素分析した。図 1 に示すように、9 種類の試料ともに、分極に伴って水素濃度が増加しており、分極によって水素の侵入が起こることが分かる。また、分極した試料の水素濃度は純ニッケル試料において極めて大きく、合金元素として Ni を多く含む SUS316 ステンレス鋼試料において大きい。つまり、分極した試料の水素濃度は試料中の Ni 濃度と関係するように見える。

そこで、分極後の試料の水素濃度と試料の合金組成との関係を調べた。水素濃度と試料中の Cr 濃度との関係を図 2 (a) に示す。なお、高純度鉄試料は 100%Fe、純ニッケル試料は 100%Ni とした。本研究では、約 18%の Cr 濃度のステンレス鋼を多く試料として用いており、Cr 濃度が大きく異なる試料での水素濃度の測定値がなく、水素濃度の Cr 濃度依存性を詳細に議論することはできないが、その 18%Cr 濃度での水素濃度はほぼ一致している。この点では、水素濃度は Cr 濃度と関連する可能性がある。

水素濃度と試料中の Ni 濃度との関係を、図 2 (b) に示す。Ni 濃度が大きいほど水素濃度が大き

くなる傾向が認められる。このことからすれば、ステンレス鋼における水素濃度は Ni 合金濃度の影響を強く受け、Ni 合金濃度が大きなステンレス鋼ほど水素侵入が容易であることになる。

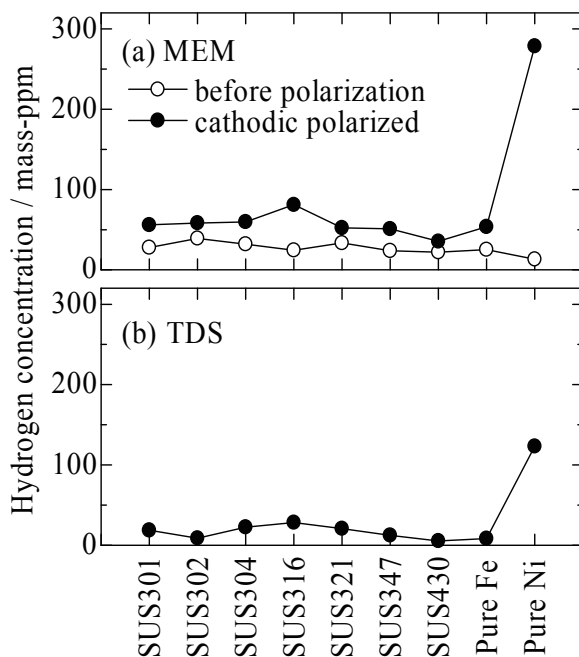


図1 各種ステンレス鋼、高純度鉄、純ニッケル試料において、カソード分極前と分極後に高温溶解水素抽出法によって測定された水素濃度(a)と、分極後に昇温脱離法によって測定された水素濃度(b)

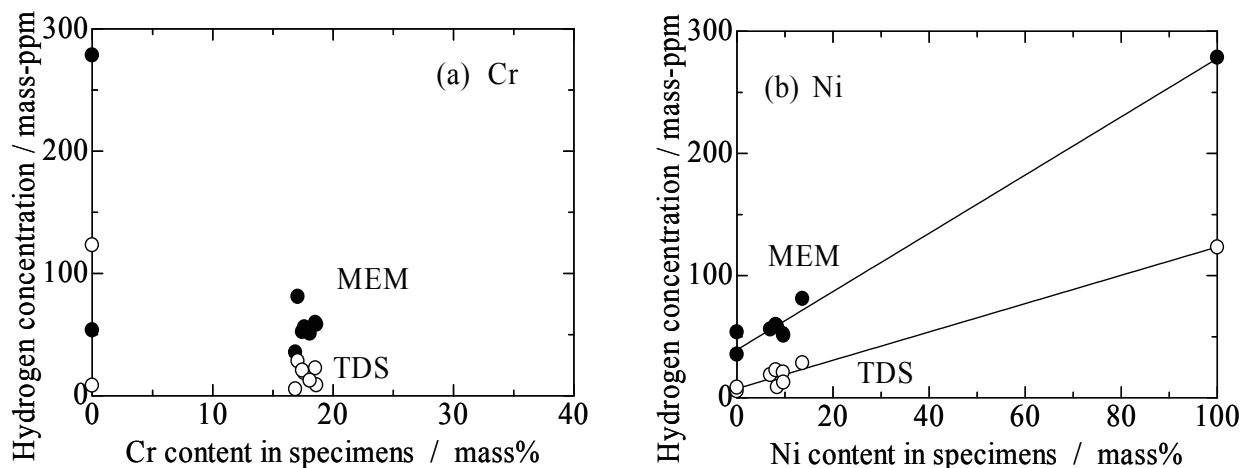


図2 カソード分極した各種ステンレス鋼、高純度鉄、純ニッケル試料において、高温溶解水素抽出法 (MEM) と昇温脱離法 (TDS) によって測定された水素濃度とそれら試料中の Cr 濃度(a)、Ni 濃度(b)との関係

### 3. 2 昇温脱離法による水素分析

カソード分極していない各種のステンレス鋼、高純度鉄、純ニッケルの試料について、昇温脱離法によって水素分析した。これら試料を室温から 1000℃まで加熱して測定された水素の昇温脱離スペクトルには水素放出ピークは認められず、昇温脱離法による水素分析では水素濃度は 0 となった。それら試料は 1000℃で真空焼鈍しており、1000℃まで加熱しても試料から放出される

水素が検出できなかったことと対応し、昇温脱離法による水素分析の有効性が確認できる。

しかしながら昇温脱離法による水素濃度の測定値 (0mass-ppm) は、前述の高温溶解水素抽出法による水素濃度の測定値 (13~40mass-ppm) と異なる。高温溶解水素抽出法による水素分析の際に本研究で用いた装置では、約 2000℃ に試料を加熱して、試料から放出される水素を熱伝導型ガスクロマトグラフで検出する。熱処理温度が 1000℃ であるとともに、昇温脱離法による水素分析では加熱温度が 1000℃ までであるので、高温溶解水素抽出法の方が大きな水素濃度の測定値になる原因として、1000~2000℃ で試料から放出される水素が存在することが考えられる。

一方、本研究で用いた高温溶解水素抽出型水素分析装置では、ガスクロマトグラフの出力から分析装置に試料を入れていない場合の出力 (バックグラウンド) を減じるとともに、その出力の増分と試料質量の比を市販の標準試料を用いて校正することによって水素濃度を得る。試料表面に水分や油脂が付着していると、それらの分解によって水素が発生することになり、バックグラウンドが複雑に変化して、水素濃度を高精度に測定できないことになる。また本研究では、高温溶解水素抽出法での水素分析において、分析装置における試料導入部の大きさの制限によって試料片の質量を約 0.005g としたが、その質量は水素分析装置の取扱説明書に記載の推奨値 (約 1g) よりも極めて小さい。これによって水素濃度の測定値に大きな誤差を生む可能性がある。これらを考慮すると、カソード分極していない各種試料には水素が含まれておらず、水素濃度は 0 であるにもかかわらず、高温溶解水素抽出法の場合には大きな測定誤差のために 13~40mass-ppm の値が得られた可能性もある。しかしながら、2 種類の水素分析法によって求められた水素濃度における相違の原因は現在のところ明らかではない。

各種ステンレス鋼試料と、高純度鉄および純ニッケル試料をカソード分極した後、昇温脱離法によって水素分析した。測定された水素の昇温脱離スペクトルを図 3 に示す。図には示していないがカソード分極していない試料で測定された昇温脱離スペクトルとそれらを比較すると、図中に矢印で示すように、いくつかの水素放出ピークが認められ、カソード分極によってこれら試料に水素が侵入することが分かる。なお、340℃ 付近のピークは極めて小さいが、縦軸方向に拡大すると存在が認められる。また、すべての試料において、80℃ 付近に最も大きな水素放出ピークが出現し、他のピークは極めて小さく、それよりも高温に出現している。水素放出ピークの面積は水素濃度に比例するので、固溶水素の大部分は比較的低温での加熱によって試料から放出されることになる。つまり、(1)カソード分極によってそれら試料に水素が侵入すること、(2)水素の固溶状態にはいくつかあること、(3)大部分の固溶水素は比較的不安定で、室温付近の低温で試料から放出されることが分かる。

図 3 など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。9 種類の試料で測定された水素濃度を図 1 (b) に示す。純ニッケル試料と、Ni を合金元素として多く含む SUS316 などのオーステナイト系ステンレス鋼試料における水素濃度が大きい。また、これらカソード分極した試料において昇温脱離法で測定された水素濃度を、図 1 (a) に示した高温溶解水素抽出法での水素濃度の測定値と比較すると、小さな値になっていることが分かる。この原因として、分極していない試料での水素濃度の相違の原因に加えて、分極電流遮断後水素分析までに要する時間の相違、つまり水素分析までに試料から放出される水素の影響が考えられる。本実験では、分極電流遮断後できるだけ手早く水素分析を行ったが、高温溶解水素



抽出法では約 5 分、昇温脱離法では約 30 分を要した。すべての試料において、室温で試料から水素が放出されることと、昇温脱離法の方が分析までの時間が長いことを考慮すると、昇温脱離法の方が試料から多量の水素が放出されたために小さな水素濃度の値になっている可能性がある。

図 1 (b)に示したように、Ni 合金量の多い試料ほど昇温脱離法による水素濃度が大きくなっているように見える。そこで、その水素濃度と合金組成の関係を調べた。水素濃度と Cr 濃度および Ni 濃度との関係を図 2 に示す。高温溶解水素抽出法の場合と同様に、Cr 濃度との明瞭な関係は認められないが、Ni 濃度の増加とともに水素濃度が増加しているように見える。また、この実験結果は、異なる水素分析法で求められた水素濃度の定量的比較は困難であっても、水素分析法が同じであれば、水素濃度の相対的比較ができることを示唆する。

固溶水素の固溶状態と合金元素 (Ni) の関係を調べるために、図 3 などの昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークのピーク温度と Ni 濃度の関係を調べた。図 4 に示すように、約 80℃ にピーク温度を有する水素放出ピークは Ni 濃度に関わらず出現するが、約 340℃ の水素放出ピークは合金元素として Ni を含まない SUS430 ステンレス鋼試料では出現せず、前報<sup>(14)</sup>で述べた

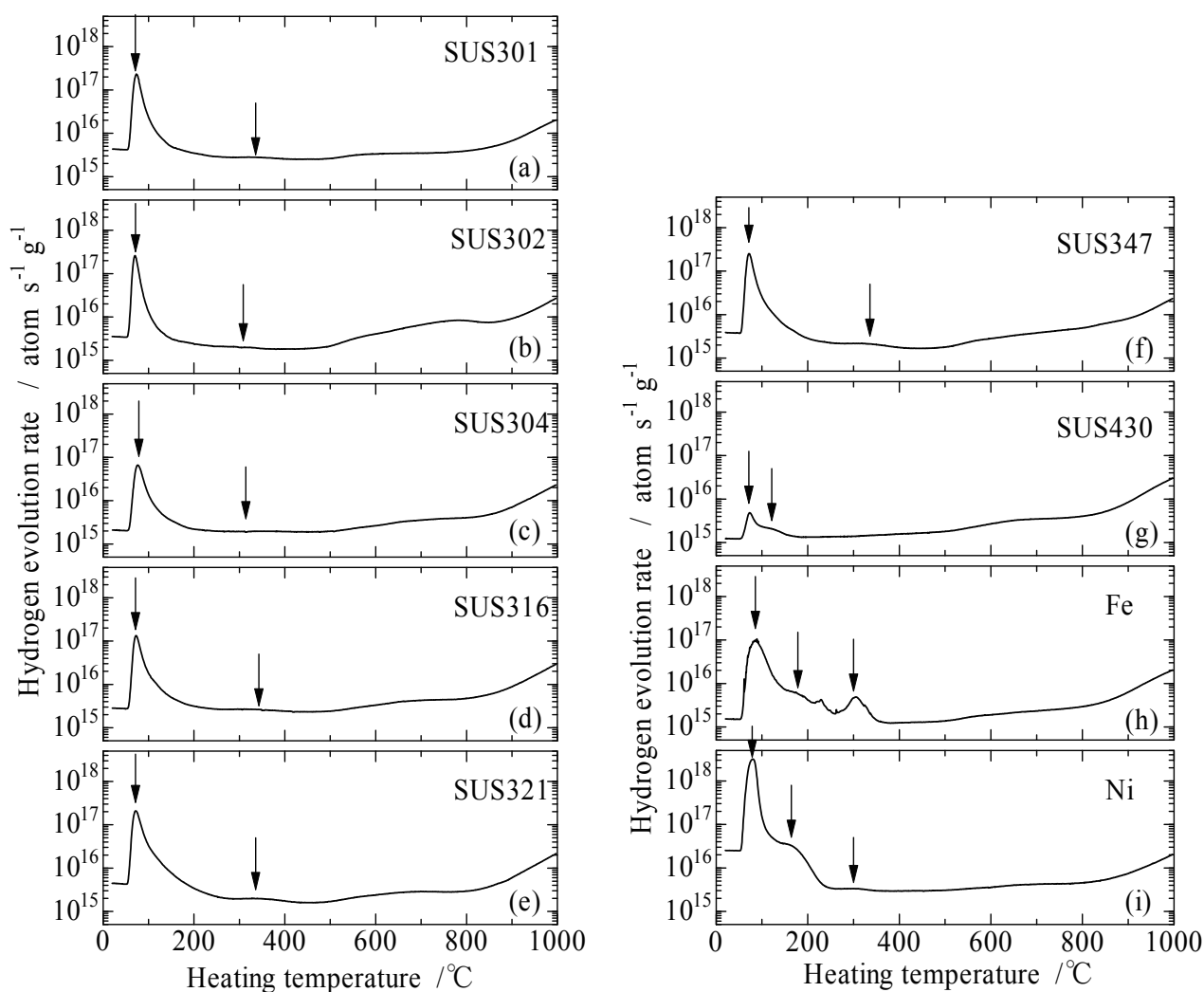


図 3 カソード分極した各種ステンレス鋼、高純度鉄、純ニッケル試料において測定された水素の昇温脱離スペクトル

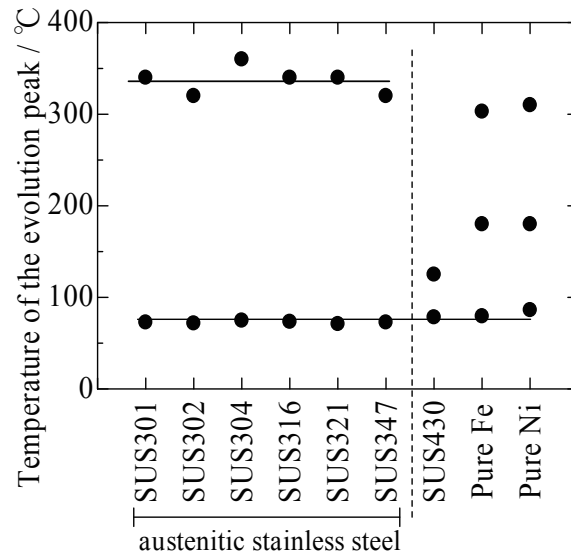


図4 カソード分極した各種ステンレス鋼、高純度鉄、純ニッケル試料において測定された水素の昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークのピーク温度

ように、水素誘起マルテンサイト相中の格子固溶水素、転位にトラップされた水素、Ni 合金原子にトラップされた固溶水素のいずれかの水素の放出に起因するものである。つまり、オーステナイト系ステンレス鋼における水素脆性の機構を検討する際には、水素誘起マルテンサイト変態<sup>(15)・(17)</sup>、転位のトラップ効果<sup>(18)・(21)</sup>、合金元素の Ni と固溶水素の相互作用<sup>(22)・(23)</sup>を考慮しなければならないことが分かる。

#### 4. 結 論

ステンレス鋼における水素脆性の機構を解明し、水素脆化による事故を防止するための基礎的研究として、市販の SUS301、302、304、316、321、347、430 の各ステンレス鋼と、高純度鉄および純ニッケルの 9 種類の試料において、高温溶解水素抽出法と昇温脱離法による水素分析を行い次の結果を得た。

(1) 1000 で熱処理したこれら試料における昇温脱離法による水素濃度の測定値は 0 となったが、高温溶解水素抽出法では 10~40mass・ppm となった。また、カソード分極によって水素導入した場合においても、これら 2 種類の水素分析法による水素濃度の測定値が異なった。これらの結果から、ステンレス鋼における水素分析では、分析精度、分析誤差、測定までに要する時間などの分析法の特徴を常に十分に考慮する必要がある、異なる分析法での測定値を比較する際には特に注意しなければならないことが分かった。また、試料間の相対的な水素濃度の相違は、高温溶解水素抽出法と昇温脱離法で同じ傾向を示すことが分かった。

(2) 水素導入のためのカソード分極条件が同じ場合には、ステンレス鋼への水素侵入量は Ni 合金濃度とともに増加した。また、Ni を合金元素として含むステンレス鋼試料では、昇温脱離スペクトルに特徴的な水素放出ピークが出現した。これらの実験結果から、オーステナイト系ステンレス鋼では合金元素の Ni と水素の相互作用の可能性が示唆された。

(3) 9種類の試料ともに、固溶水素の大部分は室温付近の低温で試料から放出され、比較的不安定な状態で存在する。

#### 謝辞

本研究は、平成 20 年度の卒業生、機械工学科 倉元伯行君の卒業研究として行われたものである。また、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：水素エネルギー最前線、工業調査会、(2005), p.249.
- (2) 水素エネルギー協会：水素の本、日刊工業新聞社、(2008), p.128.
- (3) 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、緒方俊夫、林稔：低温工学、**38**(2003), 212.
- (4) 岩崎和市：配管技術、**46**(2004), No.12, 7.
- (5) 田村元紀、柴田浩司：日本金属学会誌、**69**(2005), 1039.
- (6) 南雲道彦：水素脆性の基礎、内田老鶴圃、(2008), p.219.
- (7) 羽木秀樹、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**38**(2008), 99.
- (8) 羽木秀樹：福井工業大学研究紀要、**31**(2001), 173.
- (9) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**61**(1997), 274.
- (10) 羽木秀樹、東 昌幸：表面技術、**53**(2002), 54.
- (11) 羽木秀樹：熔融塩および高温化学、**49**(2006), 121.
- (12) 羽木秀樹、水野 誠、伊部壽夫：表面技術、**48**(1997), 337.
- (13) 羽木秀樹、水野 誠、伊部壽夫：表面技術、**48**(1997), 826.
- (14) 羽木秀樹、柳川聡寛：福井工業大学研究紀要、**37**(2008), 109.
- (15) 蒲池一義、峠むつみ：日本金属学会誌、**40**(1976), 821.
- (16) M. Usui and S. Asano : Scripta Metall. Mater., **31**(1994), 445.
- (17) 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.
- (18) 羽木秀樹、林 安徳：日本金属学会誌、**49**(1985), 327.
- (19) 羽木秀樹、林 安徳：日本金属学会誌、**51**(1987), 24.
- (20) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**57**(1993), 742.
- (21) 羽木秀樹：まてりあ(日本金属学会会報)、**33**(1994), 1407.
- (22) 羽木秀樹：日本金属学会誌、**55**(1991), 1283.
- (23) H. Hagi : Mater. Trans., JIM、**33**(1992), 472.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)