

水素の安全取り扱い技術の研究

機械工学専攻 羽木秀樹

1) 本研究の背景と意義

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。

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。

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。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。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。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る。

2) 本研究の目的

水素供給インフラ設備には、地震などに耐える強度、配管や貯蔵容器が腐食しないような耐食性、配管破断などによる水素漏洩が起こらない安全性などが必要とされ、強度と耐食性に優れ、水素脆性を比較的起こさないとされるステンレス鋼、特に SUS316 ステンレス鋼などのオーステナイト系ステンレス鋼がその構造材料として有力な候補材料とされている。しかしながら、ステンレス鋼における水素脆化挙動やステンレス鋼中の水素の固溶状態については明確になっていない。

そこで本研究では、ステンレス鋼における水素脆性破断事故を防止するための基礎的研究として、(1)水素分析法の確立、(2)ステンレス鋼中の水素の固溶状態の解明、(3)炭素鋼中の水素の固溶状態の解明、(4)ステンレス鋼における水素侵入過程の解明、(5)室温付近におけるステンレス鋼中の水素の拡散係数の測定、(6)オーステナイト系ステンレス鋼における

水素誘起変態の機構の解明，(7)ステンレス鋼における水素脆化機構の解明を行う。

3) 結果と考察

(1)水素分析法の確立

金属材料の水素分析法には，高温溶解水素抽出法，昇温脱離法，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。これら水素分析法の原理と特徴を明らかにし，ステンレス鋼の水素分析に有用な方法として，高温溶解水素抽出法と昇温脱離法の併用を提案した。工業的には高温溶解水素抽出法が多く用いられているが，この方法では，金属材料中の全水素を検出できるが，固溶状態の異なる水素の分離検出ができない。一方，昇温脱離法では，水素の昇温脱離スペクトルの解析から固溶状態の異なる水素を分離検出できる可能性があるが，一般的に加熱温度が1000以下であり，その最高加熱温度以上で金属材料から放出される水素を検出できない。そこで，高温溶解水素抽出法と昇温脱離法を併用することによって，極めて有用な水素分析法になることを示した。(羽木，溶融塩および高温化学，(2006))

また，われわれが製作した昇温脱離水素分析装置と市販の高温溶解水素抽出法による水素分析装置を用いてステンレス鋼における水素分析を行い，特に昇温脱離法が極めて有効であることを明らかにした。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2007))

(2)ステンレス鋼中の水素の固溶状態の解明

Ni濃度などの合金組成の異なる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し，高温溶解水素抽出法と昇温脱離法の2つの水素分析法を利用して，水素の固溶状態を調べた。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2009))

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り，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。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2009))

一方，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。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2007)，(2008)，(2009))

また，水素の昇温脱離スペクトルの解析結果から，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ことが分かっ

た。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2007)，(2008)，(2009))

さらに，水素分析の際には，水素濃度が既知である標準試料を必要とするが，これまで高水素濃度の標準試料は無かった。われわれは，パラジウム水素化物を標準試料として利用できることを提案した。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2007))

(3)炭素鋼中の水素の固溶状態の解明

冷間圧延した 0.19%C の炭素鋼試料を 200～900 で熱処理すると，試料組織が大きく変化した。熱処理温度が 200～300 の場合には，強加工されたフェライトとパーライトが共存した組織で，結晶粒界は認められなかった。熱処理温度が 400～500 の場合には，フェライト結晶粒の一部の表面に凹凸が認められ，熱処理温度が高温の試料表面では全面的に凹凸が認められた。熱処理温度が 600～900 の場合には，結晶粒界が出現するとともに，結晶粒の粗大化が起こり，典型的なフェライト - パーライト組織となることが分かった。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2009))

このような熱処理温度の異なる炭素鋼試料をカソード分極して水素導入し，高温溶解水素抽出法でその濃度を測定した。熱処理温度が高温になるほど水素濃度は小さくなり，水素濃度は試料組織によって大きく異なることが分かった。また，水素を導入する際のカソード電流密度を 10、100、1000A/m² と大きくすると，高温で熱処理した炭素鋼試料での水素濃度はやや大きくなったが，低温で熱処理した試料ではほぼ同じ水素濃度であった。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2009))

カソード分極によって水素導入した炭素鋼試料において水素の昇温脱離スペクトルを測定すると，いくつかの水素放出ピークが認められた。これら水素放出ピークのピーク高さとはピーク温度は試料の熱処理温度つまり試料組織によって異なった。水素放出ピークのピーク高さとはピーク温度の相違は試料組織の相違に伴う水素の固溶状態の変化に起因し，昇温脱離スペクトルに認められた水素放出ピークは，転位にトラップされた水素、セメントナイト界面にトラップされた水素、結晶粒界にトラップされた水素の 3 種類の水素の放出に起因することが明らかとなった。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2009))

(4)水素侵入過程の解明

カソード分極した各種ステンレス鋼試料における水素分析結果から，カソード分極に伴ってステンレス鋼に多量の水素が侵入し，分極時間が長くなるとともに水素濃度が単調に増加することが分かった。また，ステンレス鋼への水素侵入過程を検討し，SUS430 ステンレス鋼では，分極時間にかかわらず表面反応律速であること，SUS304 と SUS316 ステンレス鋼では，分極時間が短いと水素の拡散律速，長時間になると表面反応律速に変化することを明らかにした。(羽木ら，福井工業大学研究紀要，(2008))

(5)室温付近におけるステンレス鋼中の水素の拡散係数の測定

各種ステンレス鋼中の水素の拡散係数は，水素ガス透過法を用いて 300 以上で多く測定されている。しかしながら，それらの測定値のばらつきは大きく，室温付近での値は不明である。そこで，0.1mm と小さな板厚の試料を用いて，カソード分極時間の異なる SUS304

ステンレス鋼試料での水素濃度を測定し、それを理論的に解析して水素の拡散係数を求めた。つまり、水素濃度のカソード分極時間変化をいくつかの仮定に基づいて理論的に計算して、実測された変化と対応させた。この結果から、298Kにおける SUS304 ステンレス鋼中の水素の拡散係数として $1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ の値を得た。この値は、これまでに報告されている高温での測定値から外挿される値よりも約 2 桁大きい。(羽木ら、福井工業大学研究紀要、(2008))

(6) オーステナイト系ステンレス鋼における水素誘起変態の機構の解明

カソード分極した SUS304 ステンレス鋼と SUS316 ステンレス鋼試料の X 線回折図形の測定から、高濃度の水素を導入すると hcp 構造の水素誘起変態が起こることと、その変態相は fcc 構造のオーステナイト相から形成されることが分かった。また、残存するオーステナイト相の格子定数は、水素侵入に伴って 1% 近くにまで大きくなることが分かった。つまり、水素の固溶によって極めて大きな格子膨張が起こり、水素誘起変態に至るものと考えられた。また、SUS304 ステンレス鋼製と SUS316 ステンレス鋼製構造物の設計の際には、このような固溶水素による大きな格子膨張を十分に考慮する必要があることが分かった。(羽木ら、福井工業大学研究紀要、(2007))

(7) ステンレス鋼における水素脆化機構の解明

カソード分極によって水素を導入した SUS304 ステンレス鋼の引張試験を行い、水素導入に伴う応力 - ひずみ曲線の変化を調べ、水素導入に伴う弾性的性質と変形応力の変化は認められないが、試料表面近傍のみに水素が侵入した場合であっても破断伸びが激減することを明らかにした。また、水素濃度が増加するとともに、延性破面から水素脆性破面に変化することと、この水素脆性破面は試料表面近傍に特に認められ、それが認められる試料表面からの深さは、水素の拡散係数から算出した水素の侵入深さとほぼ一致することも明らかにした。(羽木ら、福井工業大学研究紀要、(2008))

このような水素導入に伴う SUS304 ステンレス鋼の応力 - ひずみ曲線の変化と破面観察の結果からすれば、SUS304 ステンレス鋼における水素脆化は、水素の拡散に律速されており、水素による格子脆化に起因するものと考えられる。

4) 国内外の研究の中で占める本研究の位置付け

純鉄、炭素鋼、高張力鋼などの鉄鋼材料における水素脆化挙動と水素脆性の機構についての報告は数多くあるが、オーステナイト系ステンレス鋼における報告は少なく、水素の固溶状態や水素脆性の機構が不明である。水素の固溶状態と濃度分布を考慮した水素脆化挙動についての研究は、われわれの研究室で行われているのみである。

5) 新規性、独創的な点

われわれが開発した昇温脱離水素分析装置を用いて、ステンレス鋼中の水素の固溶状態と濃度分布を明らかにし、水素脆化挙動を調べたこと。