Inconel 625 と SUS 316L の水素昇温脱離特性と 電解チャージによる高圧水素ガス環境の模擬

高井 健一 村上 耕太*¹ 矢部 宣明*² 鈴木 啓史 萩原 行人

上智大学理工学部機能創造理工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 6 (2008), pp. 448-456
© 2008 The Japan Institute of Metals

Properties of Thermal Hydrogen Desorption and Substitution of High-Pressure Gas Charging by Electrolysis Charging for Inconel 625 and SUS 316L

Kenichi Takai, Kota Murakami*¹, Nobuaki Yabe*², Hiroshi Suzuki and Yukito Hagihara

Department of Engineering and Applied Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, Tokyo 102-8554

The fundamental properties of thermal hydrogen desorption for Inconel 625 and SUS 316L for face-centered-cubic (FCC) metals have been analyzed. Then, the high-pressure-gas charging of hydrogen has been substituted by electrolysis charging. Hydrogen was charged into Inconel 625 and SUS 316L in H_2SO_4 with or without NH_4SCN as a catalyst at current densities in the range from 0 to 90 (A/m^2) and in gaseous hydrogen at the pressure of 0.3, 10, 20 and 45 MPa at 90°C. The states of hydrogen existing trapping sites were compared using thermal desorption analysis (TDA). The diffusion activation energy is 46.5 (kJ/mol) and the trap activation energy is 46.3 (kJ/mol) for Inconel 625. These close values indicate that the hydrogen released from FCC metals is determined not by desorption from trapping sites but by diffusion in lattice. The hydrogen content of Inconel 625 increased upon the quenching and cold-working. This increase in hydrogen content corresponds to the increase in the densities of vacancies and dislocations. The hydrogen peak consists of solution hydrogen and trapped hydrogen at vacancies and dislocations. The peak temperatures in the hydrogen evolution curves of Inconel 625 and SUS 316L charged by electrolysis and high-pressure gas at 90°C are the same after hydrogen saturation. In addition, hydrogen contents obtained upon charging by electrolysis exceed those obtained by high-pressure gas of 45 MPa. This means that higher-pressure gas environments of at least 45 MPa can be substituted by electrolysis charging. The hydrogen-saturated contents of the metals increase with current density and catalyst content. Sievert's law describes the relationship among hydrogen content, hydrogen gas pressure, and temperature. Therefore, the gas pressures corresponding to electrolysis charging conditions can be obtained. When hydrogen is charged by electrolysis using 0.1 mass% NH_4SCN at 50 (A/m^2), the hydrogen gas pressure of 1200 MPa is actualized by electrolysis charging.

(Received October 29, 2007; Accepted February 29, 2008)

Keywords: hydrogen, face-centered-cubic, SUS316L, Inconel 625, thermal desorption analysis, electrolysis charging, high-pressure-gas charging, hydrogen trapping site, activation energy

1. 緒 言

化石燃料の枯渇化，地球温暖化，環境影響物質排出などの問題を解決するクリーンな水素エネルギー社会を実現するために，各研究機関でさまざまな課題に取り組んでいる．その一つのキーテクノロジーとして水素の貯蔵・輸送技術が挙げられる．例えば，燃料電池自動車への現在の水素充填圧 35 MPa から航続距離拡大のため 70 MPa へ，また水素供給ステーションでも 70 MPa 充填を目指している．しかし，金属中に水素が侵入すると水素脆化を起こすことは広く知られており，水素と接する各種構成部品材料の安全性・信頼性を確立することは急務である．

金属の水素脆化に関する研究は，鉄鋼材料を中心にこれま

で古くから行われているが，最近，高強度鋼中の微量水素を定量し，さらにその存在状態を分離する試みがなされている^{1,2)}．その一つの方法として，昇温脱離分析法 (TDA) が挙げられる．得られる水素放出温度プロファイルから，直接，水素トラップサイトを個別に同定することは難しいが，結合の強弱でトラップ状態を大別することは十分可能である．これまで，BCC 金属の報告が中心であり，高圧水素貯蔵容器の候補材料の一つとなっている FCC 金属の TDA プロファイルの報告例は少なく，基本的な FCC 金属の水素吸蔵・脱離特性は必ずしも解明されていない．G. J. Thomas は³⁾，FCC 金属である純 Ni およびオーステナイト系ステンレス鋼に関して，種々の格子欠陥と水素との結合エネルギー (E_B) をまとめているが，TDA プロファイルとの詳細な対応は不明である．今後，多くの FCC 金属の水素分析が必要とされる中，TDA で得られるプロファイルの基本的な解釈，および BCC 金属のプロファイルとの違いなどを比較することは，重要な情報と成りえる．

また，水素エネルギーの普及に伴い，高圧水素環境で安全

*¹ 上智大学大学院生 (Graduate Student, Sophia University)

*² 上智大学大学院生，現在：トヨタ自動車株式会社 (Graduate Student, Sophia University, Present address: Toyota Motor Corp.)

に使用できる材料選定の評価⁴⁾が必要になるが、高圧水素環境を模擬しその中で水素脆化感受性を評価することは各種規制、高価な装置、安全性の観点で容易ではない。そこで、材料選定の一次スクリーニングとして電解水素チャージを用いて高圧水素ガス環境を模擬できれば、安全で安価に水素脆化感受性を評価できるが、高圧水素と電解チャージにより吸蔵される水素の金属中での存在状態、および各種高圧水素ガス圧に相当する電解チャージ条件の検討⁵⁾は数少ない。電解チャージ条件と水素圧の関係が明らかになれば、水素脆化感受性評価の際の過大あるいは過少評価を防止でき、有用な手段と成りえる。

以上の観点から本研究では、高圧水素環境での使用が想定される候補材の FCC 金属である Inconel 625 と SUS 316L を対象とし、第 1 に、TDA を用いて基本的な水素吸蔵・脱離特性を明らかにし、第 2 に、各種高圧水素ガス環境を模擬可能な電解チャージ条件を見出すことを目的とする。

2. 実験方法

供試材は、FCC 金属の Ni 基合金 Inconel 625、および安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L とした。両供試材の化学成分を Table 1 に示す。これらを板厚 0.1~0.8 mm の平板試験片に加工後、材料中の格子欠陥(主に転位)の影響を最小にするために、溶体化処理を施した。このときの溶体化処理条件は Inconel 625 で 1150°C×2 h、SUS 316L で 1100°C×3 h とし、その後水冷した。

試験片表面の酸化層を機械研磨により除去し、アセトンで超音波洗浄した後、定電流法による陰極電解チャージを実施した。表面水素濃度を一意的に決められる定電位法でなく定電流法を採用した理由は、低い pH の溶液においてはチャージ中の pH の変動も少なく、最大水素量到達後も一定水素量

で推移するためである。よって、基本溶液を pH 2.5 の H₂SO₄ 水溶液とし、各種高圧水素環境を模擬するため、触媒毒(NH₄SCN) 0~0.1 mass%, 液温度 30~90°C, 電流密度 0~90 (A/m²) と変化させた。なお、これらの電解チャージ条件範囲内では、電解チャージ中に腐食などによる試験片表面の損傷は認められなかった。

一方、高圧チャージは、オートクレーブ内、水素ガス圧 0.3, 10, 20, 45 MPa, 温度 90°C, チャージ時間 500 h とした。

水素分析は TDA で行い、Ar 中に 50 vol ppm 水素を含んだ標準ガスでキャリブレーションしたガスクロマトグラフを用いた。室温から 800°C まで 100 (°C/h) の一定速度で昇温し、5 分に 1 回の間隔で試験片から放出される水素をサンプリングした。なお、昇温過程において、約 450°C より高温側において石英管からの水素放出が認められる。これはチャージ条件によらず一定のため、TDA におけるバックグラウンドとし、得られた水素放出温度プロファイルは 500°C までを記した。

3. 実験結果

3.1 チャージ時間の影響

FCC 金属である Inconel 625 と SUS 316L の基本的な水素吸蔵・脱離特性を明らかにする目的で、水素放出温度プロファイルに及ぼす水素チャージ時間の影響を検討する。

Fig. 1 (a), (b) に、板厚 0.1 mm の Inconel 625 および SUS 316L を 90°C, pH 2.5 の H₂SO₄ 水溶液 (0.06 mass% NH₄SCN 添加) 中で電流密度 50 (A/m²), 1~96 h 電解チャージした際の水素放出温度プロファイルを示す。また、Fig. 2 (a), (b) に、プロファイルのピーク温度と電解チャージ時間、および水素量と電解チャージ時間の関係を示す。ピーク温度はチャージ時間の増加とともに高温側へシフトし、その後一定となる。水素量もチャージ時間とともに増加し、その後一定となる。また、水素量とピーク温度はほぼ同時に一定となる。このピーク温度がシフトしている間はまだ試験片中に水素の濃度勾配がある状態で、一定後は水素濃度が試料表面と中心部で等しくなり外部と内部の水素圧が平衡に達した状態と判断できる。なお、中性に近い溶液で定電流法による水素チャージを実施すると、溶液の pH 変動が大き

Table 1 Chemical compositions of Inconel 625 and SUS 316L.

Specimens	C	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Ti	Nb
Inconel 625	0.03	0.2	60.8	21.5	8.9	3.9	0.3	3.5
SUS 316L	0.01	0.7	12.1	17.1	2.8	Bal.	0.1	0.1

Fig. 1 Hydrogen evolution curves of (a) Inconel 625 and (b) SUS 316L after electrolysis charging under various charging times.

Fig. 2 (a) Peak temperature and (b) hydrogen content of Inconel 625 and SUS 316L as a function of electrolysis charging time.

く水素量を一定で保持するのは難しいが、低い pH の本溶液では pH の変動も少なく、最大水素量到達後も水素量は一定で推移する。この一定で推移する結果は、定電流法でありながら表面水素濃度をほぼ一定に保持できていることを示しており、従来の報告⁶⁾とも一致する。

ここで、Fick の第 2 法則の境界条件を完全に満足していないので概算であるが、Inconel 625 と SUS 316L の見かけの水素拡散係数^{6,7)}を用いて、平衡に達するまでの時間を見積もってみる。片面から水素チャージした場合の板厚中心における水素量が表面水素濃度の約 50% になる時間は、 $t = l^2 / D$ と算出される。ここで、 l は試験片表面から中心までの距離 (m)、 D は見かけの水素拡散係数 (m^2/s) である。板厚 0.1 mm の Inconel 625 と SUS 316L を両面から水素チャージした場合の 90°C における平衡に達する時間は、それぞれ約 10 h, 52 h と算出される。この時間は、Fig. 2 で示した水素量が一定になるチャージ時間とはほぼ一致していることからピーク温度のシフトと平衡に達する時間の関係が裏付けられる。よって、以後の水素チャージは、すべて水素濃度が試料表面と中心部で等しく一定となる時間以上行った。

3.2 試験片厚の影響

Fig. 3 は、板厚 0.1, 0.25, 0.8 mm の Inconel 625 を 90°C, pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液中、電流密度 90 (A/m^2) でそれぞれ 24 h, 96 h, 672 h 平衡に達するまで電解チャージしたときの水素放出温度プロファイルを示したものである。ピーク温度は板厚の増加とともに高温側に大きくシフトする。また、プロファイルは板厚の増加に伴いブロードになる。

3.3 チャージ温度の影響

Fig. 4 は、板厚 0.1 mm の Inconel 625 および SUS 316L を pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液 (0.06 mass% NH_4SCN 添加) 中において電流密度 50 (A/m^2) でチャージし、液温度と時間は Fig. 4(a) において、90°C (24 h), 60°C (192 h), 30°C (336 h), Fig. 4(b) においては、90°C (96 h), 70°C (288 h), 30°C (2760 h) とし一定水素量に達するまで電解チャージしたときの水素放出温度プロファイルを示したものである。電解チャージ温度を変えても、ピーク温度およびプロファイルの形状は変化しない。しかし、チャージ温度の上昇とともに水素量は増

Fig. 3 Hydrogen evolution curves of Inconel 625 under various specimen thicknesses by electrolysis charging.

加する。

3.4 電解と高圧チャージによるプロファイル比較

Fig. 5(a), (b) は、板厚 0.25 mm の Inconel 625 と板厚 0.2 mm の SUS 316 L を 90°C の温度一定で電解および高圧ガスにより水素をチャージしたときの水素放出温度プロファイルとそのときの水素量を示したものである。電解チャージ条件は、90°C の pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液を基本とし、Inconel 625 は 96 h, SUS 316L は 384 h 一定水素量に達するまで電解チャージした。電流密度および NH_4SCN 添加有無は図中に記す。平衡に達するまで電解チャージしたときのピーク温度およびプロファイルの形状に関しては、電解と高圧チャージにおいてはほぼ相似形でピーク温度も一致する。一般に、水素の存在状態が大きく異なる場合は、異なるピークや肩が出現する^{1,8-12)}。例えば、伸線パーライト鋼中の強いトラップサイトの場合、約 200°C から水素放出が開始し約 500°C で水素放出が終了するピークが出現する^{1,8)}。本研究では両試験片とも、室温から水素放出が開始し 300°C で放出が終了する単一ピークであることから、特に大きな結合エネルギーのトラップサイトは存在しないことがわかる。

また、プロファイルの面積に相当する水素量に関しては、Inconel 625 および SUS 316L とともに、電流密度および水素ガス圧の増加にしたがい水素量も増加する。また、溶液中へ

Fig. 4 Hydrogen evolution curves of (a) Inconel 625 and (b) SUS 316L under various electrolysis charging temperatures.

Fig. 5 Hydrogen evolution curves and hydrogen contents of (a) Inconel 625 and (b) SUS 316L by electrolysis and high-pressure-gas charging.

NH_4SCN を添加することで同一電流密度でも水素量が Inconel 625 および SUS 316L においてそれぞれ著しく増加する。水素量に及ぼす影響を水素ガス圧，電流密度， NH_4SCN 添加量で整理したものを Fig. 6～Fig. 8 に示す。

Fig. 6 は，板厚 0.1 mm の Inconel 625 と SUS 316L を 90°C のオートクレーブ内で平衡に達するまで高圧水素ガスチャージしたときの水素ガス圧と水素量の関係を示したものである。水素ガス圧の増加に伴い水素量も増加する。

Fig. 7 は，板厚 0.25 mm の Inconel 625 を 90°C，pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液 (NH_4SCN 添加なし) 中において 0～90 (A/m^2) の電流密度で 96 h 一定水素量に達するまで電解チャージしたときの水素量変化を示したものである。電流密度の増加にしたがって水素量も増加し，90 (A/m^2) で 58 mass ppm の水素を吸蔵する。

Fig. 8 は，板厚 0.25 mm の Inconel 625 を 50 (A/m^2) の一定電流密度において，90°C，pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液中に NH_4SCN を各濃度添加し 96h 電解チャージしたときの NH_4SCN 添加量と水素量の関係を示したものである。 NH_4SCN 添加量の増加にしたがって水素量は著しく増加し，0.1 mass% NH_4SCN 添加溶液中で 230 mass ppm の水素を吸蔵

Fig. 6 Hydrogen contents of Inconel 625 and SUS 316L as a function of hydrogen pressure by high-pressure-gas charging.

する。

以上より，電解と高圧チャージでプロファイルがほぼ相似形でピーク温度も一致することから，同一温度で水素チャージすれば，格子内へ拡散後の水素の存在状態はほぼ一致することがわかる。また，電流密度と NH_4SCN 添加量を制御す

Fig. 7 Hydrogen content of Inconel 625 as a function of current density by electrolysis charging.

Fig. 8 Hydrogen content of Inconel 625 as a function of NH_4SCN content at the current density of $50 (\text{A}/\text{m}^2)$ by electrolysis charging.

ることで、電解水素チャージは水素圧 45 MPa における高压環境より十分多量の水素を吸蔵可能である。

4. 考 察

4.1 基本的な水素吸蔵・脱離特性

4.1.1 水素放出温度プロファイルの比較

本研究で得られた Inconel 625 および SUS 316L の水素放出温度プロファイルを著者らがこれまで報告してきた純鉄および鉄鋼材料のプロファイル^{1,8,9,13,14)}と比較することでその特徴を考察する。

まず、水素放出温度プロファイルに着目すると、Fig. 3 の板厚依存性の結果に示されるように、0.8 mm 厚における水素放出ピークは 300°C 付近の高温に存在する。これまで多数報告されている鉄鋼材料のプロファイルを参考にすると、300°C 付近のピークは水素トラップの活性化エネルギー(E_a)の大きいサイトに水素がトラップされていると判断しがちである。ところが、第 1 に板厚を 0.8 mm から 0.25, 0.1 mm へ減少させると、ピーク温度も 100°C 付近へと低温側へ大きくシフトする。第 2 に 300°C 付近にピークはあるが室温から水素放出が開始している。仮に高い E_a を有する水素トラップサイトからの放出なら、室温からでなく 200°C のような高温から水素脱離が開始するはずである¹⁾。以上 2 点よ

り、板厚 0.8 mm の Inconel 625 における 300°C 付近のピークからの水素放出は、結合エネルギーの大きなトラップサイトからの水素脱離律速でなく、格子中の水素拡散律速が原因であると考えられる。一般に、室温における見かけの水素拡散係数は、BCC 金属のアニールされた純鉄で $10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ オーダー¹⁵⁾、水素のトラップサイトとして作用する転位の密度の高い高強度鋼でも $10^{-11} (\text{m}^2/\text{s})$ オーダー¹⁶⁾であり、一方、FCC 金属のアニールしたステンレス鋼では $10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$ オーダー⁶⁾と FCC 金属の拡散係数は著しく小さい。南雲らは¹⁷⁾、BCC 金属である炭素鋼の水素放出ピーク温度に及ぼす板厚の影響をシミュレーションしており、BCC 金属でもピーク温度の板厚依存性はあるが、板厚 1 mm から 2 mm へ増加してもたかだか 15°C 程度のシフトである。一方、FCC 金属の Inconel 625 では Fig. 3 で示したように板厚 0.1 mm から 0.8 mm への増加で 170°C もシフトしている。

以上のように、水素拡散係数の小さい FCC 金属の TDA プロファイル比較や水素の存在状態解析の際、試験片厚に注意すべきである。

4.1.2 水素拡散・トラップ挙動の比較

ここでも Inconel 625 と純鉄、鉄鋼材料の水素拡散・トラップ挙動を比較することでその特徴を抽出する。

BCC 金属である鉄鋼材料などでは、水素放出ピーク温度の昇温速度依存性から水素トラップの活性化エネルギーを算出し、放出ピークに対応するトラップサイトの同定が報告^{1,10,11,18)}されている。FCC 金属である Inconel 625 についても同様の手法を適用してみる。Fig. 9 に、板厚 0.1 mm の Inconel 625 を 90°C、pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液中、電流密度 ($90 \text{ A}/\text{m}^2$) でそれぞれ 24 h 一定水素量に達するまで電解チャージし、その後 50, 100, 300°C/h の昇温速度で分析した水素放出温度プロファイルを示す。W. Y. Choo ら¹⁸⁾の式 (1) を用いて E_a を求める。

$$\frac{\partial \ln (\phi / T_P^2)}{\partial (1/T_P)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

ここで、 ϕ は昇温速度 (K/s)、 T_P はピーク温度 (K)、 R はガス定数 [$8.31 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$] である。Inconel 625 における E_a を式 (1) より求めると、46.3 (kJ/mol) の値が得られる。これまで、FCC 金属中の水素-トラップサイト間の結合エネルギーは、ステンレス鋼中の転位で 13.5 (kJ/mol)、結晶粒界で 0 (kJ/mol)、整合析出物で 9.7~14.5 (kJ/mol) という報告³⁾がある。本研究において算出された E_a は、いずれの結合エネルギーより著しく大きく、対応するものがない。

この理由について、水素拡散挙動の面から検討する。Fig. 10 は、板厚 0.1 mm の Inconel 625 を 90°C、pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液中、電流密度 $90 \text{ A}/\text{m}^2$ で 24 h 一定水素量に達するまで電解チャージし、その後 30, 50, 70°C の恒温槽内で各時間保持したときの残存水素量変化を示したものである。ただし、縦軸の C_0 は初期水素量水素、 C は残存水素量であり、残存水素量の割合を表し、横軸の D は水素拡散係数、 t は保持時間、 l は板厚であり、無次元化したものである。保持時間と水素量の関係を物質拡散の方程式^{12,19)}をもとに、30, 50, 70°C における Inconel 625 の D を計算すると、それぞれ 9.6×10^{-16} , 2.5×10^{-15} , $8.3 \times 10^{-15} (\text{m}^2/\text{s})$ となる。こ

Fig. 9 Hydrogen evolution curves of Inconel 625 under various heating rates by electrolysis charging.

Fig. 10 Hydrogen degassing of Inconel 625 maintained in air under various temperatures.

れら拡散係数のアレニウスプロットより, Inconel 625 の見かけの水素拡散の活性化エネルギー (E_D) を求めると, 46.5 (kJ/mol) の値が得られる.

以上のように, 算出された Inconel 625 の $E_D = 46.5$ (kJ/mol) は $E_a = 46.3$ (kJ/mol) と近い値をとる. これは, 前項の考察を裏付ける結果であり, 水素が熱エネルギーを得てトラップサイトから脱離しても, 格子中を拡散するのに必要なエネルギーがより大きいから, TDA での昇温過程における水素放出がトラップサイトからの脱離律速でなく拡散律速となり, E_a を求めたつもりでも E_D を算出していたことになる. 一方, BCC 金属である純鉄や鉄鋼材料の場合は, 鉄格子中の E_D が約 8 (kJ/mol)²⁰⁾ に対し, 例えば転位芯の E_B は 58.6 (kJ/mol)²¹⁾, TiC 界面で 94.6 (kJ/mol)²¹⁾ と E_D に比べ E_B が大きいから, トラップサイトがあるとプロファイルに反映されやすくピークを明瞭に分離でき, E_a を算出可能である.

以上のことから, Inconel 625 のような正規格子中の水素拡散の活性化エネルギー E_D が大きい場合, E_D 以下の E_B を有するトラップサイトはプロファイルに反映されにくく, 明瞭なピークとしての水素存在状態分離は難しい.

4.1.3 水素放出温度プロファイルに及ぼす格子欠陥の影響

両供試材とも Fig. 1~5 で示したように, プロファイルはほぼ単一ピークである. このピークの水素は固溶水素の他に, E_D より低い E_a を有する各サイトからの水素放出の重ね合わ

Fig. 11 Hydrogen evolution curves and hydrogen contents of Inconel 625 annealed, solution-treated and cold-worked by 60% and 90% by electrolysis charging.

せと予測されるが, どのサイトから脱離した水素かを実証するため, 以下の検討を行った. Inconel 625 の格子欠陥の種類と量を変化させた板厚 0.2 mm の試験片を準備した. まず, これまで用いてきた 1150°C から水冷した溶体化処理材 (solution-treatment) の他に 1150°C から炉冷した焼なまし材 (annealing), および溶体化処理材を板厚 0.5 mm から 0.2 mm へ 60% 冷間圧延, および 2.0 mm から 0.2 mm へ 90% 冷間圧延した冷間圧延材 (cold-working) の 4 種類を作製した. これら試験片表面に形成された酸化皮膜および塑性変形による凹凸の影響を最小限にするため, 均一に表面研磨を行ってから水素チャージを実施した. これらの水素チャージ時間を決定するため, 見かけの水素拡散係数に及ぼす冷間加工率の影響を実験で確認した結果, BCC 金属の鉄鋼材料と異なり, 冷間圧延率が増加しても見かけの水素拡散係数は低下しなかった. この結果は, 従来報告されているオーステナイト系ステンレス鋼の結果²²⁾ と一致する. よって, 水素チャージ時間も統一した.

以上のことから, 水素チャージ条件は, 90°C, pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液中, 電流密度 (50 A/m²) でそれぞれ 72 h 一定水素量に達するまでとした. ここで, 得られた水素放出温度プロファイルと水素量を Fig. 11 に示す. 焼なまし材の水素量が 21 mass ppm と最も少なく, 次いで溶体化処理材の 27 mass ppm, 60% 冷間圧延材の 30 mass ppm, そして 90% 冷間圧延材は 71 mass ppm と最も多い. 焼なまし材は格子欠陥が最も少なく, 溶体化処理材は高温から急冷することで熱平衡空孔密度より過飽和な原子空孔密度を有し, そして冷間圧延材は塑性変形により転位と原子空孔密度を高めた試験片である. 得られた水素量の増加は, 格子欠陥量の増加に対応していると判断できる. すなわち, 板厚 0.2 mm の Inconel 625 において 300°C までに放出される単一ピークの水素は主に, 固溶水素の他にも転位, 原子空孔からの脱離が重なり合ったものに対応していることが実証された.

また, 冷間圧延材のプロファイルが若干, 低温側から放出されている. BCC 金属である純鉄や鉄鋼材料においては, 格子欠陥は水素トラップサイトとして作用し拡散の障害物として働くが, FCC 金属である Inconel 625 の場合, 転位お

よび粒界などは水素トラップ源としてよりも、水素の高速移動源として働いている可能性もある。A. M. Brass ら²³⁾は、電気化学的透過実験により純 Ni 中の粒界において格子間の 2~7 倍の拡散係数で水素が高速移動することを報告している。以上のように、FCC 金属の場合、正規格子中を拡散するより、例えば 13.5 (kJ/mol)³⁾と低い E_B の転位線に沿って拡散した方が、エネルギー的に低い可能性がある。

また、水素量に注目すると、BCC 金属である鉄鋼材料中の水素量は多くても数 mass ppm であるのに対し、FCC 金属である Inconel 625 は Fig. 8 より約 230 mass ppm と 2 桁近く多くの水素を吸蔵している。これは、水素原子が占有する格子間位置として、FCC 金属中では広い空隙を有する O サイトに優先的に占有されことに起因すると考えられる。さらに、Inconel 625 の格子欠陥の影響に注目すると、同一チャージ条件において冷間圧延材の水素量が焼きなまし材の水素量に比べ 7 倍近く増加する。もともと、FCC 金属の水素吸蔵量は多いが、塑性変形による転位と空孔密度増加に伴う格子の乱れからくる空間の増加は、さらに水素トラップサイトを増加させる。

4.2 各種高圧水素ガス環境を模擬する電解チャージ条件

4.2.1 90℃における電流密度、NH₄SCN 添加量と水素圧の関係

ある温度における金属中への水素固溶度は、式(2)の Sieverts 則により示され、水素ガス圧が高いほど大きくなることが知られている。

$$C = aP^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 C は水素量 (mass ppm)、 a は定数、 P は水素ガス圧 (Pa)、 ΔH_s は水素溶解エンタルピー (J/mol)、 R はガス定数、 T は温度 (K) である。

本研究においても Fig. 6 で示されるように、水素量と水素圧の平方根の間にはほぼ直線関係が得られている。また、Fig. 7 および Fig. 8 において、90℃における電流密度および NH₄SCN 添加量と水素量の関係が得られている。従来から、純鉄や純アルミニウムにおいて触媒毒である亜ヒ酸を添加した溶液で電界チャージすると、高い水素逃散能を実現できるという報告^{24,25)}がなされてきた。そこで、本研究の電界チャージ条件で達成される水素ガス環境を見積もるため、例えば 90℃における Inconel 625 の水素量を仲立ちとして、ある電流密度において達成される相当水素圧との関係を考察する。Inconel 625 において、 a , ΔH_s , $T(90^\circ\text{C})$ を一定とすると、式(2)は $C = b \cdot P^{1/2}$ に簡略化できる。なお、 b は定数とする。これより、Fig. 7 で得られた水素量-電流密度の関係を相当水素圧-電流密度の関係に変換すると、Fig. 12 のようになる。Inconel 625 に関して、電流密度を 0 から 90 (A/m²) に変化させることにより、0 から約 80 MPa の水素ガス圧を模擬可能である。

さらに、高圧の水素ガス環境を模擬するため、電流密度を 50 (A/m²) で一定とし、NH₄SCN 添加量を変化させた Fig. 8 を同様に変換した結果を Fig. 13 に示す。0.1% の NH₄SCN を添加することで外挿値であるが約 1200 MPa 相当までの

Fig. 12 Corresponding hydrogen pressure of Inconel 625 substituted by electrolysis charging as a function of current density.

Fig. 13 Corresponding hydrogen pressure of Inconel 625 substituted by electrolysis charging as a function of NH₄SCN content at the current density of 50 (A/m²).

高圧水素ガス圧を制御可能である。以上のことから、本研究で使用した NH₄SCN 添加でも過酷な水素ガス環境を安全で安価に模擬することが可能になる。

4.2.2 各種温度における水素量

これまで、一定温度 90℃における水素量を検討してきた。しかし、実機の部品では、水素の充填・放出の際や季節による温度変化に伴い、各材料の溶解エンタルピーに従い平衡水素量も変化する問題がある。また、実機の部品を評価する際、FCC 金属は室温近傍での見かけの水素拡散係数が著しく小さいため、板厚中心まで平衡に達するのに数年~数十年単位のチャージ時間を要するという問題がある。このような問題に対し、ある水素圧における各種温度での水素量を見積もることができれば、温度の変化に伴う平衡水素量変化も予測できる。また、高圧水素ガス環境温度を高くすることで、見かけの水素拡散係数を増加でき、所定の水素量をより短時間に中心まで導入することが可能となる。さらに、Fig. 4 より水素チャージ温度を高めるだけで水素量を増加できるため、より安全な低圧水素環境で高圧水素環境に相当する水素量をチャージ可能である。そこで、各種温度における水素量と水素圧の関係を考察する。

式(2)より、水素量と温度の逆数のアレニウスプロットより ΔH_s を算出できる。ただし、本研究では高温気相法で

Fig. 14 Hydrogen content of Inconel 625 as a function of corresponding hydrogen pressure by electrolysis charging under various charging temperatures.

なく電解水素チャージで水素を導入しているので、電極表面での水素吸着、水素吸収、水素ガス発生反応の温度依存性を考慮する必要がある。陰極表面に吸着した水素のうち吸収される水素は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度と報告²⁴⁾されており、この割合も厳密には変化する可能性がある。しかし、ステンレス鋼に関する報告で、電解水素チャージで得られた ΔH_s と高温気相法の外挿値で求めた ΔH_s はよく一致するとの結果⁶⁾が得られていることから、電極表面反応での温度依存性は大きくないと推察されるため、以下はこの仮定の下、電解水素チャージの結果から ΔH_s を算出する。Fig. 4(a) より、溶体化処理を施した Inconel 625 の ΔH_s は、水素量と温度の逆数のアレニウスプロットの傾きから $+17.4$ (kJ/mol) と算出される。なお、純 Ni の ΔH_s は $+16.0$ (kJ/mol)²⁶⁾と報告されており、近い値をとる。この実験値を式(2)へ代入し、一例として 25, 85, 150, 300°C の各温度で Inconel 625 に高圧水素チャージしたときの水素量と水素圧の関係を Fig. 14 に示す。例えば、70 MPa, 25°C の水素環境中で Inconel 625 へ吸蔵される平衡水素量は約 17 mass ppm である。水素ステーションの貯蔵タンクに水素を充填する際に最大 85°C 程度まで温度上昇することが予想されている。その 70 MPa, 85°C において吸蔵される平衡水素量は約 50 mass ppm と読み取れる。

以上のように、各種材料についても電解チャージを用いて Fig. 4 のような平衡水素量の温度依存性から ΔH_s を算出することで、種々のガス圧、温度における水素量を見積もることが可能である。

ただし、100°C 以上の高温で水素ガスチャージを行う際は注意すべきである。次報の水素脆化感受性の部分で詳細を述べるが、200°C の高圧水素チャージと 90°C の電解水素チャージで同一水素量をチャージしたステンレス鋼において、水素放出温度プロファイルが若干異なり、また、水素脆化感受性も異なる結果が得られた。以上の結果から、チャージ時間短縮のため高温で高圧ガスチャージを実施する際、試験片中の微視組織(主に、格子欠陥における原子空孔およびそのクラスター等)が消滅する可能性のある試験片においては、水素の存在状態変化に注意する必要がある。

5. 結 言

溶体化処理を施した Inconel 625 および SUS 316L について、第 1 に、基本的な水素吸蔵・脱離特性、第 2 に、高圧水素ガス環境を模擬する電解チャージ条件を検討し、以下の知見が得られた。

(1) 水素放出温度プロファイルに及ぼす板厚依存性を調査した結果、水素放出ピーク温度は板厚の増加とともに高温側へ大きくシフトし、プロファイルは板厚の増加に伴いブロードになる。

(2) Inconel 625 の拡散の活性化エネルギー E_D は 46.5 (kJ/mol)、水素トラップの活性化エネルギー E_a は 46.3 (kJ/mol) と近い値である。これは、水素が熱エネルギーを得てトラップサイトから脱離しても金属格子中を拡散するのに必要なエネルギーが大きいため、TDA での水素放出がトラップサイトからの脱離律速でなく拡散律速となり、 E_D と E_a の値がほぼ一致したと考えられる。

(3) Inconel 625 の焼なまし材に比べ溶体化処理材、冷間圧延材の水素量は増加する。この水素量の増加は主に、原子空孔および転位密度の増加に対応する。FCC 金属はもともと水素の固溶量が BCC 金属に比べて多いが、格子欠陥を導入するとさらに水素量が増加する。

(4) 90°C における電解と高圧チャージの水素放出温度プロファイルを比較すると、ほぼ相似形でピーク温度も一致することから、同一温度で水素チャージすれば、格子内へ拡散後の水素の存在状態はほぼ一致する。

(5) 電解チャージにおける電流密度と NH_4SCN 添加量を制御することで、種々の高圧水素ガス環境を模擬可能である。触媒量 0.1 mass% NH_4SCN 、電流密度 50 (A/m²) の条件で電解水素チャージした Inconel 625 においては、230 mass ppm の水素を吸蔵し、Sieverts 則からの外挿であるが約 1200 MPa の高圧水素ガス環境に相当する。

(6) 各温度で電解水素チャージを行うことで水素溶解エンタルピーを算出し Sieverts 則を適用すれば、任意の温度における水素ガス環境を定量的に模擬可能である。ただし、水素の拡散・吸蔵を加速するために高温で高圧水素チャージする場合は、材料内の格子欠陥の消滅に注意する必要がある。

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構の水素材料先端科学基礎研究事業、および平成 18 年度産業技術研究助成事業の支援を受けて行われたものである。

文 献

- 1) K. Takai and R. Watanuki: ISIJ Int. **43**(2003) 520-526.
- 2) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A **32A**(2001) 339-347.
- 3) G. J. Thomas: *Hydrogen Effects in Metals*, Ed by I. M. Bernstein and A. W. Thompson, (AIME, Warrendale, 1981) 77-85.
- 4) S. Fukuyama, L. Zhang and K. Yokogawa: Japan Inst. Metals **68**(2004) 62-65.
- 5) T. Omura, K. Kobayashi, M. Miyahara and T. Kudo: Zairyo-to-Kankyo, **55**(2006) 139-145.
- 6) Y. Sakamoto and H. Katayama: J. Japan Inst. Metals **46**(1982)

- 805-814.
- 7) D. J. Fisher: *Hydrogen Diffusion in Metals*, (Trans Tech Publications Ltd, 1998) pp. 178.
- 8) K. Takai and A. Nozue: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 669-676.
- 9) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue: Metall. Mater. Trans. A **33A**(2002) 2659-2665.
- 10) D. Li, R. P. Gangloff and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A **35A**(2004) 849-864.
- 11) F. G. Wei and K. Tsuzaki: Metall. Mater. Trans. A **35A**(2004) 3155-3163.
- 12) S. Suzuki, N. Ishii and T. Miyagawa: Tetsu-to-Hagané **82**(1996) 72-77.
- 13) K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura and M. Nagumo: J. Japan Inst. Metals **62**(1998) 267-275.
- 14) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: Tetsu-to-Hagané **81**(1995) 1025-1030.
- 15) H. Hagi: Materia Japan **33**(1994) 1407-1415.
- 16) K. Takai, J. Seki, E. Sakita and K. Takayama: Tetsu-to-Hagané **79**(1993) 685-691.
- 17) T. Yamaguchi and M. Nagumo: ISIJ Int. **43**(2003) 514-519.
- 18) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, **13**(1982) 135-140.
- 19) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids (Second Edition) (The Clarendon Press) pp. 199.
- 20) H. Hagi and Y. Hayashi: Japan Inst. Metals **49**(1985) 327-331.
- 21) J. P. Hirth: Metall. Trans. A **11A**(1980) 861-890.
- 22) M. R. Louthan, Jr. and R. G. Derrick: Corros. Sci. A **15**(1975) 565-577.
- 23) A. M. Brass and A. Chanfreau: Acta. Mater, **44**(1996) 3823-3831.
- 24) M. Nagumo: Zairyo-to-Kankyo **53**(2004) 548-553.
- 25) H. K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sirois, P. Rozenak, S. Spooner and J. S. Lin: J. Alloy. Compd. **253-254**(1997) 260-264.
- 26) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suiso-to-Kinzoku* (Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd. Tokyo, 1998) pp. 29.