

2016B1869

BL14B2

**X線吸収微細構造法及び四重極質量分析法同時測定によるステンレス鋼
中への水素吸蔵・脱離・反応ダイナミクスの解明
～耐水素脆性ステンレスの開発に向けて～**

**Hydrogen Absorption, Desorption and Reaction Dynamics in Stainless
Steels by Simultaneously using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)
and Quadrupole Mass Spectroscopy:
To Develop Stainless Steels with Hydrogen Embrittlement Resistance.**

清水 皇^a, 池野 成裕^b, 浅井 英雄^a, 武藤 正誉^a
Sumera Shimizu^a, Norihiro Ikeno^b, Hideo Asai^a, Masataka Muto^a

^a株式会社デンソー, ^b科学技術交流財団
^aDENSO CORPORATION, ^bAichi Science & Technology Foundation

近年、水素貯蔵・燃料電池流路材料としてステンレス鋼 (SUS) が注目されている。SUS では、組成改変や追加処理による高硬度化が容易であり、水素脆性の制御が可能とされているためである。本課題では、X線吸収微細構造 (XAFS) 法/四重極質量分析 (QMS) 法同時測定により、水素流通環境における SUS304 の化学状態及び結晶構造変化を観測する事を目的とした。結果、水素流通下では、Fe 原子周りで一定した水素吸蔵による格子圧縮が生じ、Ni 原子周りでは水素吸蔵と脱離の繰返しによる不定周期の格子伸縮が起きる事が分かった。この二つの水素吸蔵モードは速度定数が異なり、Ni 周りにおける水素吸蔵は 1/10 の速度で進行する。

キーワード： SUS304、水素吸蔵、XAFS、QMS、オペランド測定

背景と研究目的：

近年、水素燃料電池、水素エンジン、水素貯蔵技術等の研究開発が進展してきており、水素燃料を基本としたグリーンエネルギー革命が加速化している [1,2]。水素燃料電池車や家庭用発電機エネファームはその先駆けである。経済産業省は、各種水素燃料製品の将来動向を試算しており、例えば燃料電池車に関しては 2018 年頃までに国内外各社の車種が出揃い、2025 年には世界販売台数が数万台に到達するとしている [3]。しかし一方で、水素は常温常圧下における最軽量の物質で、且つ化学反応性に富むため、材料の微小領域へ侵入し、水素脆化を招く事が懸念されている。水素脆化の主たる要因は、水素吸蔵による内部応力の増加であるため、脆化を抑制するには材料の高硬度化が必要である。ステンレス鋼 (SUS) は、組成改変や追加処理による硬度付与が容易であり、水素吸蔵による内部応力の増加を抑制可能な材料として昨今再注目されている。

本課題では、水素フロー環境下における XAFS 及び QMS 同時測定により、SUS304 の水素吸蔵/脱離挙動をオペランド観測し、ステンレス鋼における水素吸蔵現象について基礎的知見を得る事を目的とした (SUS304: 18Cr-8Ni オーステナイト鋼)。

実験：

10 x 10 mm²程度にカットした $t = 5 \mu\text{m}$ の SUS304 箔を、透過法用石英 in-situ セル (10φ, gap = 1 mm) にセットした。下記に示すガスフロー及び 温調プログラムを組み、1 サンプルにつき 1 元素 (全 2 元素: Fe, Ni) の K 端 XAFS 測定を実施した。スペクトルは、2 分間隔で取得した。これと同時に、排気側において QMS 測定を連続的に行った (観測されたイオン電流値に対して、感度係数を用いた補正は実施していない)。

[ガスフロー・温調プログラム]

・室温 (He : O₂ = 8 : 2 (擬似空気フロー)) → 823 K, 20 cm³/min H₂ for 5 h → 室温 (擬似空気フロー)

・昇温 (降温) レート = 10 K/min

結果および考察：

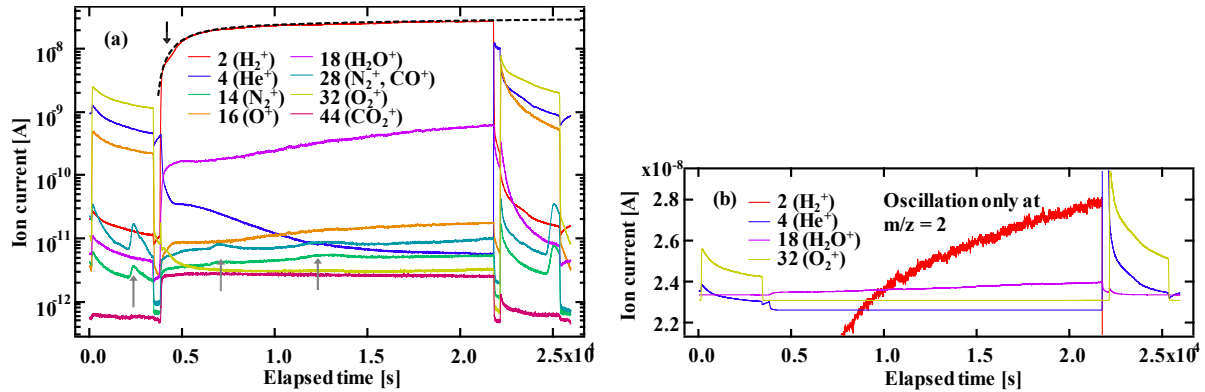


図 1. (a) (対数スケール) ガスフロー環境下における排気側 QMS のイオン電流経時変化. 破線: m/z = 2 イオン電流経時変化の double exponential 関数フィット結果. (b) (リニアスケール) イオン電流経時変化.

図 1 (a) に一連のガスフロー環境下で測定された QMS イオン電流の経時変化を示す (縦軸: 対数スケール)。室温から 823 K までの擬似空気流通下における昇温過程では、m/z = 14 及び 28 のピークが観測されている (約 2500 s 経過時↑)。これは、SUS304 鋼の固溶化処理時に結晶中に取込まれた窒素成分が脱離した事を示唆している。823 K 到達後 (約 3500 s 経過後)、He 雰囲気中で 5 min 保持し、その後 20 cm³/min H₂ の流通を開始すると、紫色で示す m/z = 18 が急激に上昇する。昇温過程では SUS304 表面領域の酸化が進行するが、水素の導入により同表面領域の還元が起り、水が発生すると考えられる。これと同時に、赤色で示す m/z = 2 に僅かなディップが観測されている (図 1.(a) 内における ↓ 下矢印参照)。これは、流通水素が水の生成により消費される事を意味している。水素流通下における m/z = 2 の経時変化に着目すると、5 時間以上経過後も平衡圧に達していない。我々は、表 1 に示す通り、この挙動が式 (1) に示す double exponential 関数でフィット可能である事を明らかにした。図 1 (a) 中に破線で示す曲線がフィッティング結果であり、m/z = 2 経時変化とよく一致する。この回帰解析は、圧力平衡化が二つの一次反応過程で進行する事を意味し、SUS304 中において水素が二種類の相互作用 (=吸蔵モード) を持つ事が示唆される。

$$I(H_2^+) = \alpha \exp(k_1 t) + \beta \exp(k_2 t) + \gamma \quad (1)$$

表 1. m/z = 2 イオン電流値経時変化に対する二重指数関数フィッティング結果.

α [A]	β [A]	γ [A]	k_1 [s ⁻¹]	k_2 [s ⁻¹]
-1.46×10^{-8}	-2.47×10^{-7}	3.07×10^{-8}	7.49×10^{-5}	7.07×10^{-4}

また、水素流通下において窒素に由来する m/z = 14 及び 28 の微小ピークが二度観測される (~7,000 s, ~13,000 s)。これは、水素吸蔵によって吸蔵窒素が置換脱離したためと考えられる。水素流通前の昇温過程でも窒素脱離は観測されたので、ここで観測された窒素はそれよりも強く吸蔵されている成分と推察される (例えば、Fe-N の様な化学結合種の可能性)。

図 1 (b) に m/z = 2, 4, 18, 32 のイオン電流経時変化をリニアスケールで示す。ここで、m/z = 2 (H_2^+) にのみ微細振動構造が存在する事が分かる。これは、水素吸蔵と脱離が極短時間で繰返されながら、二種類の水素吸蔵モードが進行する事を意味する。この現象の起源は、Ni-K 端 XAFS 測定の結果共に議論する。

[SUS304 中の Fe の電子状態]

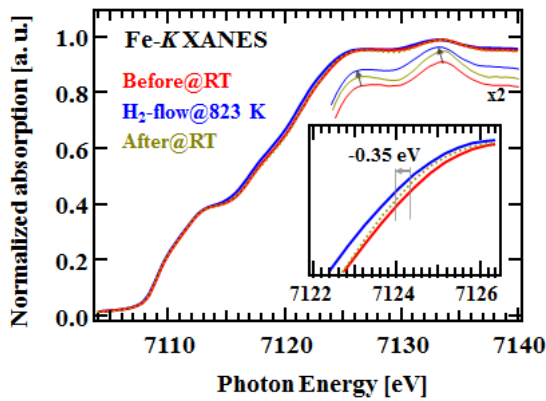


図 2. 水素流通過程における SUS304 の Fe-K 端 XANES スペクトル. 挿入図: 7124 eV 近傍拡大図. 黄色波線: 水素流通後且つ室温戻り後スペクトル.

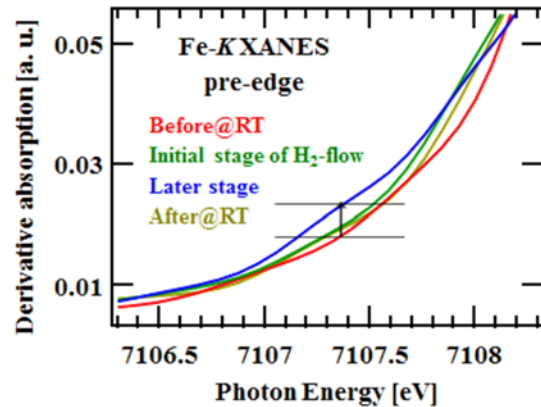


図 3. 水素流通過程における SUS304 の Fe-K 端 微分 XANES スペクトル (pre-edge 領域).

図 2 に水素流通前後及び流通下 (823 K) における Fe-K 端規格化 XANES スペクトルを示す。室温から 823 K で水素を流す直前までのスペクトル形状は一致し、また水素流通下のスペクトルは一貫して変化しなかったため、ここでは典型的な波形の一つずつ示している。注意点として、本研究においては Debye-Waller 因子によるスペクトル形状の変化は観測されていない。寧ろ、823 K 水素流通時は僅かに吸光度が増加する挙動を示しており (図 2 中のホワイトライン拡大図参照)、以下で議論するスペクトルの変化は、水素によって誘起された事を付記しておく。

図 2 において三つのスペクトルを比較すると、 ~ 7110 eV のフェルミ準位に一致する電子状態に変調はない。一方で、7115-7125 eV の吸収端や ~ 7126 eV 及び ~ 7133 eV のピークには、水素流通下において ~ 350 meV 程度のシフトが観測されている。1 eV 未満のシフトである事から、水素吸蔵により SUS304 の金属状態に大きな変化は生じないが、Fe 原子が僅かに電子リッチになる事が分かる。挿入図に黄色破線で示す様に、水素流通後は初期の金属状態に完全には戻らず、室温常圧下で SUS 構造中に水素が残存している事が示唆される。

図 3 に Fe-K 端微分スペクトルにおける pre-edge 領域の拡大図を示す。ここで、pre-edge 強度は、水素吸蔵に伴って増加するが、水素流通後は吸蔵初期程度にまで減少する。一般に、K 端 XAFS スペクトルにおける pre-edge 強度の増加は d 軌道対称性の低下に起因し、本系においては $\text{Fe}^{\delta}-\text{H}^{\delta+}$ 結合の生成により Fe 3d 軌道形状が変化すると考えられる。すなわち、SUS304 中において Fe 3d と H 1s が軌道混成する程度の相互作用が存在する [4]。また、水素流通後に pre-edge 強度が完全に回復しない事は、Fe-K 端 XANES (図 2) で見られたピークシフト挙動と一致しており、構造中に水素が残存する事を裏付けている。

図 4 (a) に水素流通過程における Fe 原子周りの動径分布の変化を示す。室温から 823 K の昇温過程における一様な強度減少は、Debye-Waller 因子の増加の影響である。この強度減少と共に、Fe-Fe 原子間距離 (~ 2.2 Å) の低距離シフトが同時に起きている。これは、QMS イオン電流の経時変化で観測された吸蔵窒素の脱離に伴い、SUS304 結晶格子が収縮した結果と考えられる。

823 K に到達し水素流通が開始されると、図 4 (a) 挿入図に示す様に、直ちに Fe-Fe 第一近接ピークに僅かな形状変化が観測される。この変化は計測誤差ではなく、水素流通と共に速やかに生じ、一貫して同様の形状が保持される事を強調しておく。ここで、一般的に極僅かな原子間距離変化は FEFF 解析によるスペクトルフィッティングによって解析するが [5]、本研究で取り扱う SUS は種々元素を含む多元系合金であるため、FEFF 解析に必要なナノスケール構造モデルを建てる事が出来ない。そこで、図 4 (b) に示す様に EXAFS スパースモデリング解析によって、モデルに依らない原子間距離解析を実施した [6]。図 4 (b) の挿入図から分かる通り、実測された k 空間 EXAFS 波形とスパースモデリング解析によるフィッティング波形はよく一致している ($R > 0.9999$)。

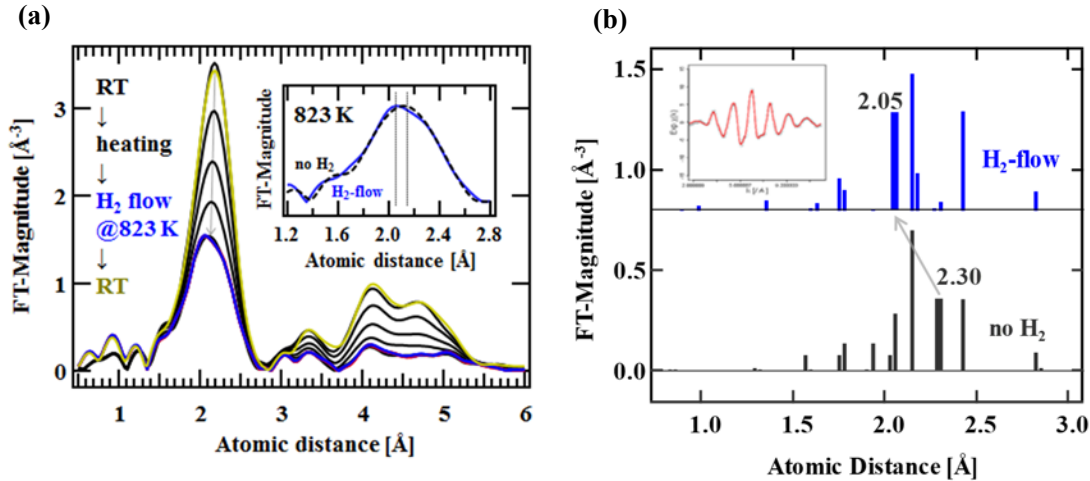


図 4. (a) 水素流通過程における SUS304 の Fe-K 端 k^2 weighted FT-EXAFS スペクトル (位相補正未実施). (b) 水素流通前および流通下における EXAFS スパースモデリング解析によって得られた Fe 原子周辺動径分布.

スパースモデリングにおける基底関数 (EXAFS 理論式から求めた波形要素の行列) に対し、回帰の結果得られた重み係数を原子間距離に対してプロットするとモデルに依存しない動径分布関数が得られる。水素流通前および流通下で動径分布を比較すると、水素流通以前には 2.30 Å に存在した原子が、水素流通時には 2.05 Å まで圧縮される。すなわち、水素流通によって SUS304 結晶格子が実際に 0.25 Å 圧縮される事が分かった。

例えば、PdH を始め典型的な水素吸蔵系では、水素が格子膨張を引き起こす事を考えると [7]、SUS304 における圧縮挙動は特異現象である事が分かる。水素流通下における原子間距離は常に一定であり、Fe 原子周りは化学的に安定な水素吸蔵状態になっていると考えられる。

[SUS304 中の Ni の電子状態]

図 5 に一連の過程における Ni-K 端規格化 XANES スペクトルを示す。特徴として、水素の有無に関わらず ~8345 及び ~8353 eV のピークにシフトは見られない。これは、Ni の化学状態が水素流通下で変化しない事を示唆している。SUS304 中の Fe 原子に対して Fe-H 結合が生成する一方で、Ni 原子に対してはこの様な水素化が生じないと推察される。しかしながら、図 5 挿入図に示す様に、水素流通下では吸収強度が 5% 程度増加する可能性がある。この挙動は、Ni と同族の Pd に水素が吸蔵される際の Pd-K 端 XANES スペクトルの変化と類似している [7]。水素吸蔵による格子定数増加 (= Ni-Fe、Ni-Cr 原子間距離の増加) によって、Ni 3d 軌道が Ni 原子上に局在化し、3d-4p (4s) 軌道混成が強まる結果、吸収強度が増加する可能性が考えられる。ただし、SUS304 における Ni の濃度は 8 wt% 程度と希薄なため、Ni-K 端 XANES について厳密に強度を議論するためには、S/N 比が十分に高いスペクトルを取得する必要がある。

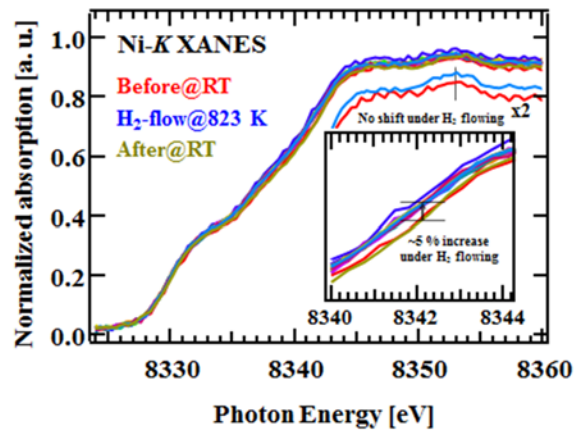


図 5. 水素流通過程における SUS304 の Ni-K 端 XANES スペクトル. 挿入図: 8342 eV 近傍拡大図.

図 6 (a) 及び (b) に水素流通過程における Ni 原子周りの動径分布の変化を示す。水素流通前後における吸収強度の減少と増加は、Debye-Waller 因子の影響である。823 K までの昇温過程では、Fe-K 端 EXAFS と同様に、窒素の脱離に起因する第一近接ピーク (= Ni-Fe、Ni-Cr 等) の短距離化が観測される。その後、水素ガスに切り替わると、速やかに同ピークは 0.03 Å 程度高距離側にシ

フトする。このシフトの向きは Fe 原子周りとは逆であり、Ni 原子周りでは格子膨張が生じる事が分かる。この要因としては、図 5 で議論した様に SUS304 中の Ni は水素化しないため (= Ni-H 結合を形成しないため)、Ni 原子周りでは水素吸蔵に対する化学反応制約が少なく、Fe 原子周りよりも多量の水素を取り込める可能性が挙げられる。SUS 材の Ni 原子周りにおいて飽和水素吸蔵量が定量的に求められた実験結果はないが、Ni と同族で同様に fcc 構造を有する Pd では H/Pd=1 まで原子状水素の吸蔵が可能と考えられている [4,8]。ここで、図 6 (a) 及び (b) において、Ni を中心とする各配位圏ピークの水素流通下における挙動を詳細に見ると、ピーク強度と原子間距離が不定周期で揺動している事が分かる。これは、Ni 周りで水素の過渡吸蔵と脱離が繰り返される事を示している。この繰り返し現象の時間オーダーは、図 6 (b) 内に重ね描画した $m/z=2$ (H_2^+) イオン電流経時変化と比較すると、凡そ 800 s である事が分かる。

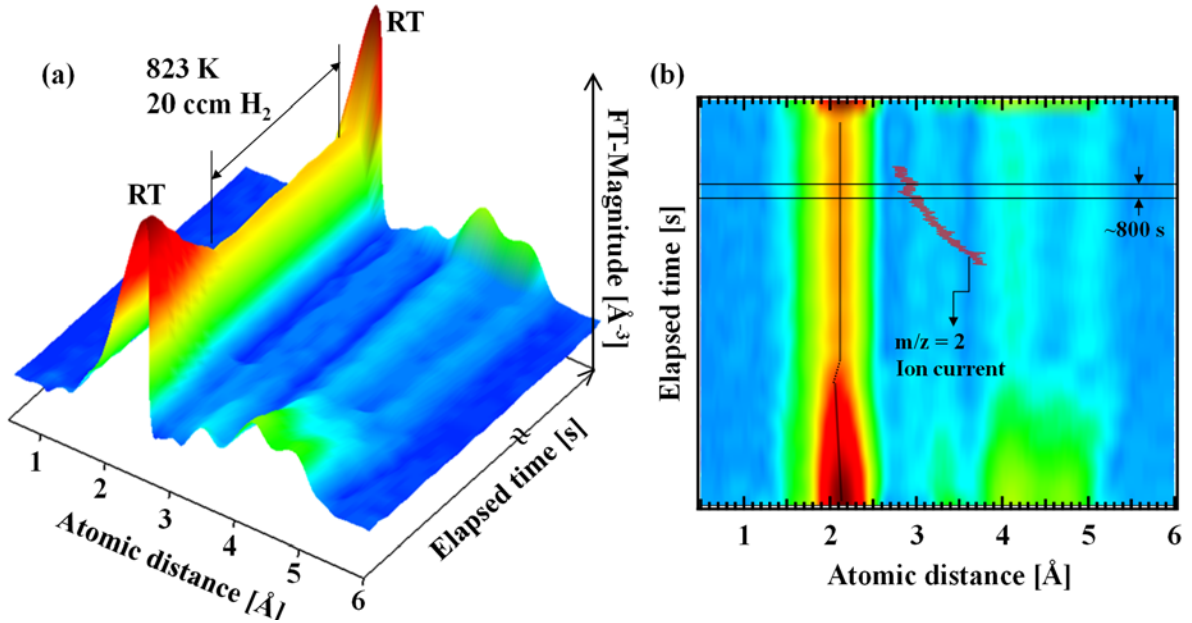


図 6. (a) 水素流通過程における SUS304 の Ni-K 端 k^2 weighted FT-EXAFS スペクトル (位相補正未実施). Debye-Waller 因子の影響による強度経時変化は温度プロファイルとよく一致する. (b) (a) の表面プロット (鳥瞰図). 時間方向実線は第一近接ピークのピークトップを示している. 図中に 823 K におけるある時刻帯の $m/z=2$ (H_2^+) イオン電流を重ねて描画.

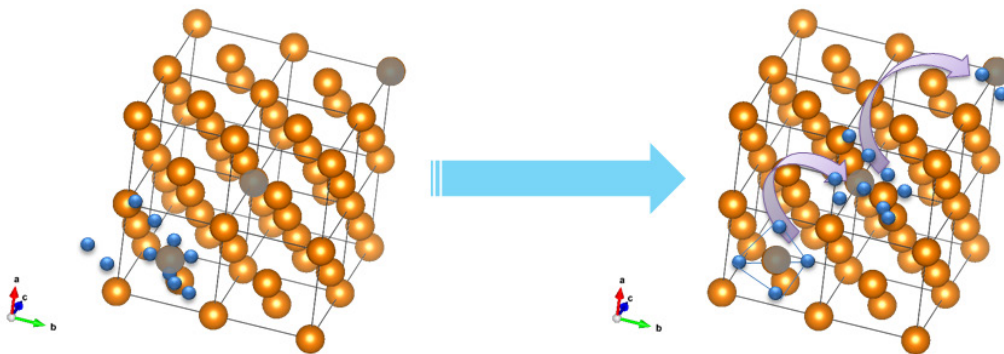


図 7. SUS304 中の Ni サイトにおける水素過渡吸蔵と脱離過程: 水素ポンピング現象.

以上の Ni サイトにおける水素吸蔵挙動は、図 7 の模式図の様に表せる。水素過渡吸蔵と脱離を繰り返しながら、水素フリー Ni サイトが次々に水素で満たされていくと考えられる。我々の研究グループでは、この現象を Ni サイトにおける水素ポンピングと命名する。Ni 周りに過剰量の (非

結合状態) 水素が取り込まれる原因は依然未解明であるが、例えば Ni が Fe-fcc 構造を安定化させるという冶金学の経験則に基づくと、Ni を含む octahedral サイトが熱力学的に安定化しているため、SUS 中の Ni は反応性に乏しいと定性的に理解される。Ni サイトで水素ポンピングが続くと、Ni 近傍の格子膨張が進展し、SUS304 の大部分である Fe を含むマトリックスに対しては圧縮応力が増加する。この力学作用の発生は、図 4 で論じた Fe-Fe 原子間距離の短距離化 (= 格子圧縮) からも明らかである。

まとめ：

本研究における QMS および XAFS 測定結果を総括すると、水素流通と共に速やかに生じる Fe-H 結合形成は速い一次反応、Ni サイトにおける水素ポンピングは~1/10 速度で進む遅い一次反応と考えられる。いずれの水素吸蔵モードも一次反応過程で進行するため、金属結晶中において拡散障壁を乗り越えながら水素吸蔵が進行するという一般的なモデルが本系にも適合すると解釈される [9]。後者の水素ポンピング現象は SUS304 のマトリックスに対し圧縮応力を発生させると考えられる。今後、この力学作用に基づきステンレス鋼の水素脆化について理論的理解を進める。

参考文献：

- [1] エネルギー関係技術開発ロードマップ、経済産業省 (2014).
- [2] 山根健、水素エネルギーシステム, **33**, 42 (2008).
- [3] 水素社会の実現に向けた取組に関する調査、野村総合研究所 (2016).
- [4] 福西快文、波田雅彦、中辻博、触媒, **33**, 270 (1991).
- [5] A. L. Ankudinov *et al.*, *Phys. Rev. B*, **65**, 104107 (2002).
- [6] I. Akai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 074003 (2018).
- [7] R. J. Davis *et al.*, *Phys. Rev. B*, **39**, 10580 (1989).
- [8] O. B. Christensen *et al.*, *Phys. Rev. B*, **40**, 1993(R) (1989).
- [9] 黄燕清、藤田欽一郎、内田裕久、日本金属学会会報, **18**, 694 (1979).

(Received: April 1, 2023; Accepted: May 17, 2023; Published: October 31, 2023)