

**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鋼の開発に向けて～**

**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, 伊東 真一^a, 武藤 正誉^a
Sumera Shimizu^a, Norihiro Ikeno^b, Hideo Asai^a, Sinichi Ito^a, Masataka Muto^a

^a株式会社デンソー, ^b(公財) 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/四重極質量分析法 (QMS) 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 オーステナイト系ステンレス鋼)。

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 (10 ϕ , 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 ccm H₂ for 5 h → 室温 (擬似空気フロー)
- ・ 昇温 (降温) レート = 10 K/min

結果及び考察：

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。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、He 雰囲気中で 5 min 保持し、その後 20 ccm H_2 の流通を開始すると、 $m/z = 18$ の急激な上昇が生じる。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こり、水が発生したと考えられる。これと同時に $m/z = 16$ も上昇するが、これは水分子のクラッキングで O^+ が発生するためである。

またここでは、 $m/z = 2$ にディップが観測されている(↓)。これは、水生成のために流通水素が消費される事を示している。

水素流通下における $m/z = 2$ の経時変化に着目すると、興味深い事に 5 時間後も依然平衡圧に達していない。この挙動を、図 1 (a) 中に示す double exponential 関数でフィッティングすると

よい一致を示す。これは、圧力平衡への到達過程が二種類の一次反応過程で進行している事を意味する(表 1)。即ち、SUS304 に対する水素吸蔵には、二種類のモードが存在する。

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。

A [A]	B [A]	C [A]	$k_1 [S^{-1}]$	$k_2 [S^{-1}]$
-1.46E-08	-2.47E-07	3.07E-08	7.49E-05	7.07E-04

水素流通下においては、 $m/z = 14$ 及び 28 についてピークが二度観測される ($t = \sim 0.75 \times 10^4$, $\sim 1.3 \times 10^4$ 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。但し、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)。

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、(図 1 (a) で議論した) 二種類の水素吸蔵モードが進行していく事を意味している。この現象の起源は、XAFS 測定の結果から議論する。

[SUS304 中の Fe の電子状態]

図 2 に水素流通前後及び流通下 (823 K) における Fe-K 端 XANES スペクトルを示す。水素流通下ではスペクトル形状が常に一致したため、ここでは典型的なものの一つを示している。三つの状態を比較すると、 ~ 7110 eV のフェルミ準位に一致する電子状態に変調はないが、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。この事から、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 原子が極僅かに還元される事が分かる。水素流通後も初期金属

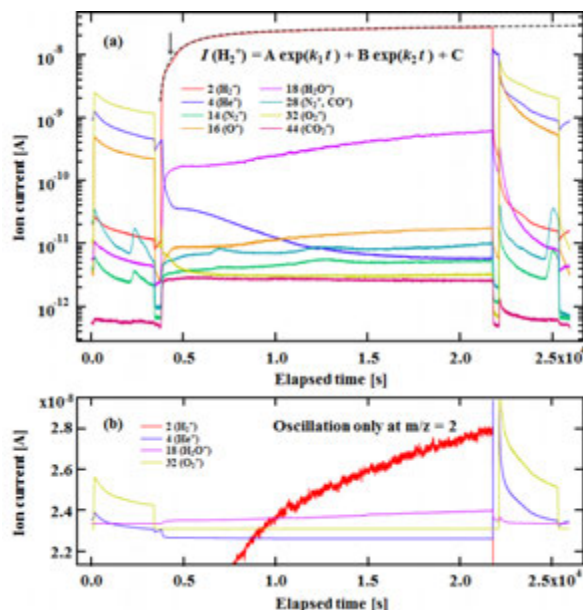


図 1. (a) (対数スケール) ガスフロー環境下における排気側 QMS のイオン電流経時変化. (b) (リニアスケール) イオン電流経時変化.

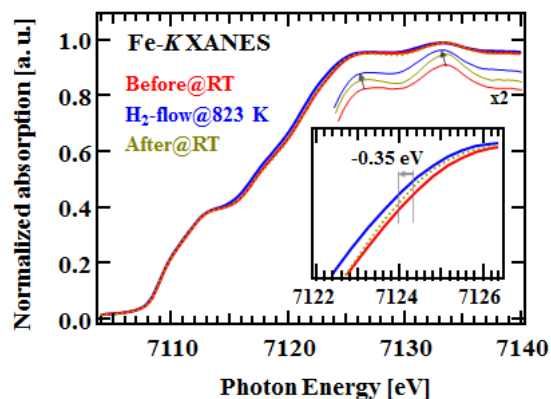


図 2. 水素流通過程における SUS304 の Fe-K 端 XANES スペクトル. 挿入図: 拡大図.

状態には完全には戻らず、室温常圧下でも結晶中に吸蔵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、水素吸蔵に伴って徐々に増加するが、水素流通後は吸蔵初期程度にまで減少する。図 2 において、水素吸蔵に伴う Fe の還元が観測されたが、この pre-edge 強度の増加は Fe 3d 軌道の対称性の低下に起因し、 $Fe^{\delta+}-H^{\delta+}$ 結合の生成が示唆される: Fe 3d, 4s, 4p と H 1s の軌道混成 [4]。また、水素流通後に pre-edge 強度が完全に回帰しない事は、Fe-K 端 XANES (図 2) のピーク位置の変遷と一致しており、ここでも水素の残存が示唆される。その要因は、Fe-H 結合の生成により水素が化学的に強く吸蔵される事であろう。

図 4 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、直ちに Fe-Fe 原子間距離は、0.1 Å 低距離側にシフトする。即ち、SUS304 結晶格子は水素吸蔵によって圧縮される。PdH の様な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 [5]、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。この結果は、図 2 における Fe-XANES と矛盾しない。

[SUS304 中の Ni の電子状態]

図 5 に一連の過程における Ni-K 端 XANES スペクトルを示す。まず特徴として、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意味している: SUS304 中の Fe 原子に対して Fe-H 結合が生成する一方、Ni 原子に対してはこの様な水素化が生じない。それにも関わらず、図 5 の挿入図に示す様に、水素流通下では吸収強度が 5 %程度増加する (Ni-K XANES ではピークシフトがない事から、吸収端の構造変化はシフトではなく吸収増加に一致すると考えられる)。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似ている [5]。つまり、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と考えられる。

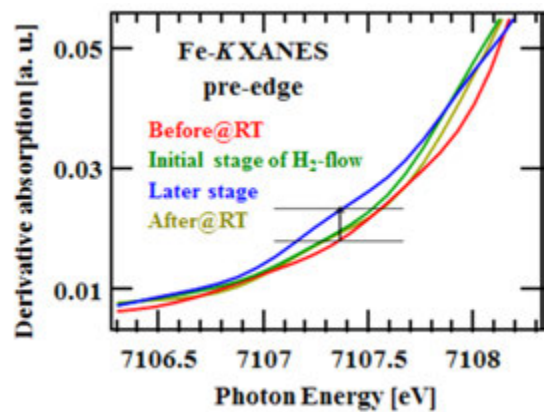


図 3. 水素流通過程における SUS304 の Fe-K 端微分 XANES スペクトル (pre-edge 領域)。

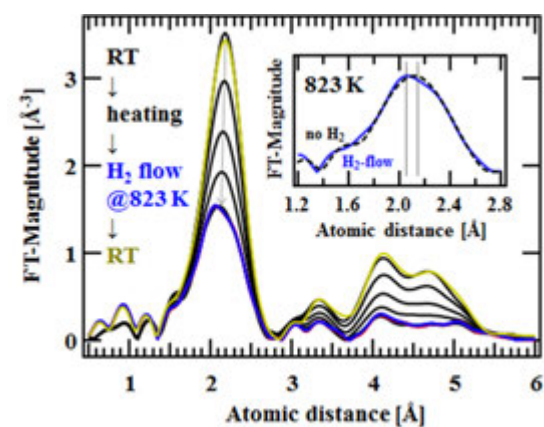


図 4. 水素流通過程における SUS304 の Fe-K 端 k^2 weighted FT-EXAFS スペクトル (位相補正未実施)。

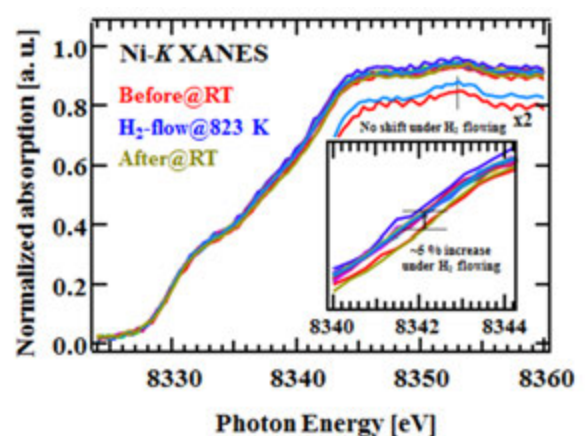


図 5. 水素流通過程における SUS304 の Ni-K 端 XANES スペクトル。

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的且つ空間的制約が少なく、Fe 原子周りよりも多量の水素を取込める可能性が挙げられる。fcc-Pd における水素の最安定吸蔵サイトは octahedral サイトとされており、H/Pd=1 の組成比まで原子状水素の吸蔵が可能と考えられている [4,6]。よって、同じく fcc 構造を有する SUS304 鋼においても、Ni 原子周りでは同程度まで水素を吸蔵する事が可能かもしれない。しかしながら、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 周りの水素吸蔵状態が完全には安定せず水素吸蔵と脱離が繰返されている事を示している: $m/z = 2$ (H_2^+) のイオン電流経時変化 (図 1) における微細振動に一致する挙動。この様に Ni 周りに過剰量の (非結合状態) 水素が取込まれる原因は未解明であるが、Ni が Fe-fcc 構造を安定化させるという冶金学の経験則から、Ni を含む octahedral サイトが熱力学的に安定化しているためと、定性的には理解される。尚、Ni 周りの多量水素吸蔵現象から、Fe-Fe 原子間距離の短距離化 (= 格子圧縮) を説明する事も可能である。Ni 周辺の局所的格子膨張が系全体に静水圧を印加し、SUS304 マトリックスに圧縮作用が働くと推察される。

[QMS 及び XAFS 測定結果に基づく SUS304 鋼における水素吸蔵現象の総合的解釈]

図 1 で明らかになった速度定数の異なる二種類の水素吸蔵モードについて、以上の XAFS 測定の結果から議論する。より早く進行するモードは Fe 原子周りで生じる FeH 水素化物形成によるもの、そしてその約 1/10 の速度で進行するモードは、Ni を含む octahedral サイトでの水素吸蔵によるものと考えられる。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 [7]、本系にも適合すると解釈される。

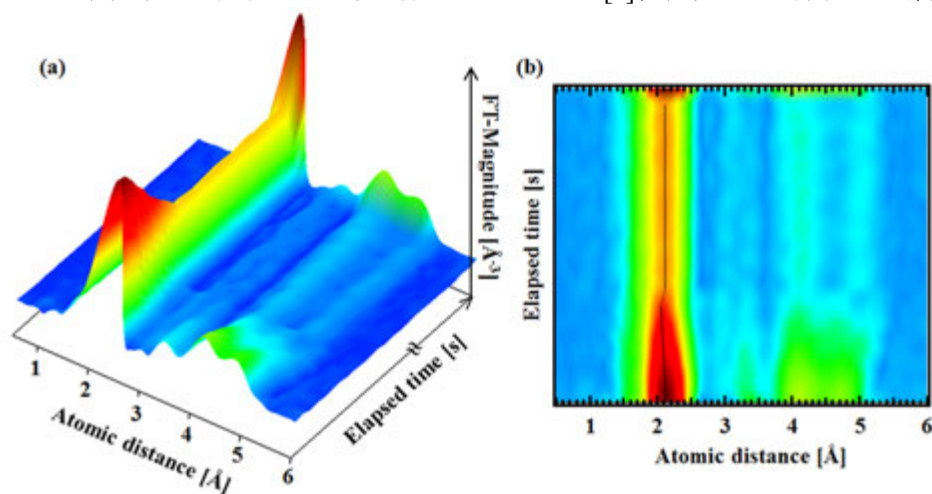


図 6. (a) 水素流通過程における SUS304 の Ni-K 端 k^2 weighted FT-EXAFS スペクトル (位相補正未実施). (b) (a) の表面プロット. 実線は第一近接ピークのピークトップを示している。

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] R.J. Davis, S.M. Landry, J.A. Horsley, M. *et al.*, *Phys. Rev. B* **39**, 10580 (1989)
- [6] O.B. Christensen, P.D. Ditlevsen, K.W. Jacobsen *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 1993 (1989)
- [7] 黄燕清、藤田欽一郎、内田裕久、日本金属学会会報 **18**, 694 (1979).