

令和 7 年 6 月 18 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2024

課題番号：22K18763

研究課題名（和文）材料表面の電子密度の制御による水素ガス環境中水素脆化の抑制および促進

研究課題名（英文）Mitigation and promotion of hydrogen environment embrittlement by controlling electron density on material surface

研究代表者

薦田 亮介（Komoda, Ryosuke）

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90801308

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：水素ガス中で水素脆化を生じるには、水素分子と材料表面との間で電子の授受（触媒作用）が必要がある。したがって、電子授受を制御できれば、水素脆化の抑制が可能となる。本研究では、材料表面の電子密度を制御することで、水素ガス環境下での水素脆化の抑制を試みた。まず、電場により電子密度を制御可能な水素ガス中引張試験機を開発した。試験片を電極間に配置し、静電誘導により表面電子密度を制御した。電場強度は最大1200kV/m、水素ガス圧力は最大1.0MPaとした。試験片にはSENT試験片を使用した。試験の結果、電場の向きの依らず水素脆化を抑制する効果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、材料表面の電子密度が増加する場合も減少する場合も、水素脆化を抑制することを実験的に明らかにすることができた。この水素脆化の抑制効果を有効活用すれば、水素関連機器で生じる水素脆化を制御でき、機器の安全性の向上およびコスト低減に資することができる。

研究成果の概要（英文）：To induce hydrogen embrittlement (HE) in a hydrogen gas environment, electron transfer (catalytic action) between hydrogen molecules and the material surface is required. Therefore, if this electron transfer can be controlled, mitigation of hydrogen embrittlement becomes feasible. In this study, we attempted to control hydrogen embrittlement under hydrogen gas conditions by modulating the electron density at the material surface. We developed a novel tensile testing apparatus capable of controlling surface electron density via an applied electric field under a hydrogen atmosphere. The specimen was placed between two electrodes, and surface electron density was adjusted through electrostatic induction. The maximum electric field strength was set to 1200 kV/m, and the hydrogen gas pressure was 1.0 MPa. SENT specimens were used. The test results demonstrated that the application of an electric field, regardless of its polarity, effectively suppressed hydrogen embrittlement.

研究分野：水素脆化

キーワード：水素脆化 水素侵入 電子密度 静電誘導

様式 C - 19 , F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラルなエネルギー社会の実現に向けて、水素エネルギーの活用は不可欠である。しかし、水素は金属材料の機械的性質を劣化させることがあり、これは一般に「水素脆化」と呼ばれている。この現象は水素利用機器の設計や材料選定に制約を与え、水素エネルギーの普及を妨げる要因の一つとなっている。

水素ガス環境下で水素脆化が発生するためには、水素分子が材料表面で水素原子に解離し、材料内部に侵入する必要がある。この解離反応には、鉄表面から水素分子の反結合性軌道への電子供給、すなわち触媒的な電子移動が不可欠である。したがって、この電子供給を制御することで、水素脆化を抑制あるいは促進できる可能性がある。

鉄鋼材料における水素分子への電子供給量は、表面の電子密度に依存する。すなわち、電子密度が低ければ電子の供給量は減少し、水素の侵入も抑制される。一方、電子密度が高い場合には水素の侵入が促進される。したがって、材料表面の電子密度を制御することで、水素脆化挙動の制御が可能になると考えられる。

2. 研究の目的

材料表面の電子密度を制御しながら、水素ガス環境中で材料試験を実施可能な装置を開発し、試験手順を確立すること。

開発した装置を用いて、材料表面の電子密度が鉄鋼材料の水素脆化挙動に及ぼす影響を解明すること。

3. 研究の方法

材料表面の電子密度の制御には、静電誘導の原理を応用した。図1に示すように、2枚の電極間に電場を発生させ、その中に試験片を設置する。このとき、試験片表面の電子は電場を打ち消す方向に移動するため、正極側では電子密度が上昇し、負極側では電子密度が低下する。

印加電場の大きさは、水素ガス中の絶縁破壊電圧を考慮して最大で1200 kV/mとした。この装置全体をガス容器で覆い、材料表面の電子密度を制御しつつ、水素ガス中で試験を実施可能な試験機を開発した。水素ガス圧力は最大1.0 MPaとした。

水素脆化挙動の評価は、BS8751 および ISO12135 を参考にした破壊じん性試験によって行った。試験片には、図2に示す SENT 試験片を使用した。

使用材料は、SCM440 低合金鋼である。化学成分を表1に示す。この材料に870°Cで2時間保持後の油冷による焼入れ、液体窒素によるサブゼロ処理、および570°Cで5時間の焼戻しを実施した。熱処理後の機械的性質を表2に示す。

試験環境は、水素ガス中(1.0 MPa)および大気中とし、水素中試験では、電場ありおよび電場なしの条件で比較した。クロスヘッド速度は 2.0×10^{-5} mm/s、温度は室温とした。

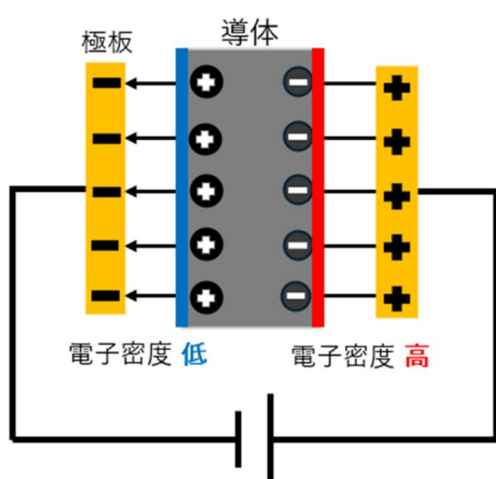


図1 静電誘導を利用した材料表面の電子密度の制御

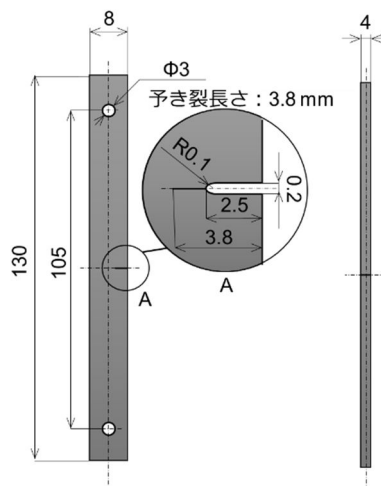


図2 SENT 試験片

表 1 化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.42	0.26	0.8	0.02	0.016	0.12	0.07	0.94	0.17

表 2 機械的性質

0.2 % 耐力	引張強さ	伸び	絞り
821 MPa	915 MPa	13 %	42 %

4. 研究成果

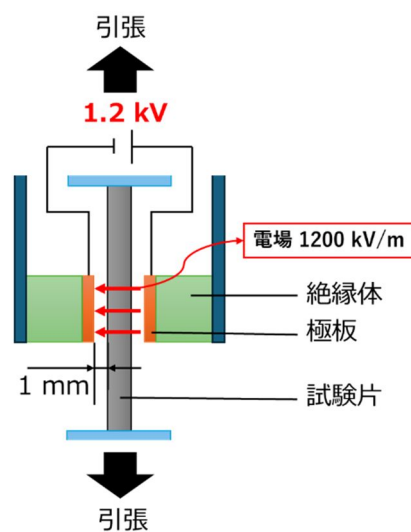
4 - 1. 試験機の開発

図 3 に、本研究で開発した試験機の外観および試験部の模式図を示す。最大 15 kV の電圧を印加可能な直流電源を搭載し、高電圧対応のフィードスルーを介してガス容器内に電力を供給した。荷重測定は、ガス容器内の荷重軸に貼付したひずみゲージで行い、摺動シール部での摩擦の影響を排除した。

破壊じん性試験では通常き裂開口変位 (COD) を測定するクリップゲージを試験片に取り付ける。しかし本研究では、試験部が強い電場中にあるため、クリップゲージを使用できなかった。代替手段として、クロスヘッド変位を COD の代用とした[1]。したがって、測定値には治具等の変形も含まれており、絶対値としての議論はできないが、相対比較には有効である。



(a) 試験機外観



(b) 試験部模式図

図 3 電場印加可能な水素ガス中引張試験機

4 - 2. SENT 試験結果

図 4 に SENT によって得られた各条件下における破壊じん性値 J_0 を大気中の J_0 で除した相対値を示す。ここで、破壊じん性値 J_0 はき裂進展を考慮しない破壊じん性値である。

電場なし水素中の J_0 は大気中より明確に低く、水素脆化による破壊じん性の低下が確認された。さらに電場を付与した場合、電場の向きに依らず J_0 は水素中と大気中の間の値となり、水素脆化が部分的に抑制されていることが確認された。き裂先端が負極側の場合は、当初の予想通り水素脆化が抑制される結果となったが、水素脆化が促進されると予想した正極側でも水素脆化が抑制される結果となった。このことは正極側でも材料中への水素の侵入が抑制されていることを示唆している。

図 5 は鉄に対する水素のポテンシャルエネルギーを示す。水素が鉄表面に接近すると比較的大きなエネルギー障壁 (図 5 中の a) が現れる。このエネルギー障壁を超えることができれば、水素分子が水素原子に解離しながら材料表面に吸着する (解離吸着)。鉄表面に吸着した水素原子が材料内に固溶するためにはさらに大きなエネルギー障壁 (図 5 中の b) を超える必要がある。つまり、水素が材料内に侵入するためには、解離吸着と固溶の 2 つのエネルギー障壁を超える必要がある。

ここで、材料表面の電子密度と各エネルギー障壁の関係について考察する。まず、解離吸着のエネルギー障壁は材料表面の電子密度が低下すると増加する[2]。そのため、電子密度が低下する負極側では水素の解離吸着が妨げられ、逆に正極側では解離吸着が促進される。一方、固溶のエネルギー障壁は材料表面の電子密度が低下すると低減する[3]。これは、電子密度の低下によって、鉄原子同士の結合力が弱まり、水素が固溶しやすくなるためである。この場合、負極側で

は水素の固溶が促進され、正極側では水素の固溶が抑制される。つまり、負極側では、水素の解離吸着は妨げられるが、水素の固溶は促進される。一方で正極側では水素の解離吸着は促進されるが、水素の固溶は妨げられる。このように材料表面の電子密度の変化は水素の侵入(解離吸着+固溶)に対して促進と抑制の2つの効果を同時に有することとなる。本研究の実験条件下では、正極側でも負極側でも抑制効果の方が大きく現れたため、どちらにおいても水素脆化が抑制されたと考えられる。

抑制効果と促進効果の大小関係がどのように決定されるのか、条件によっては促進効果の方が大きく現れる場合があるのかなどの詳細については、今後、DFT 解析等を援用した理論解析によって明らかにしていく必要がある。

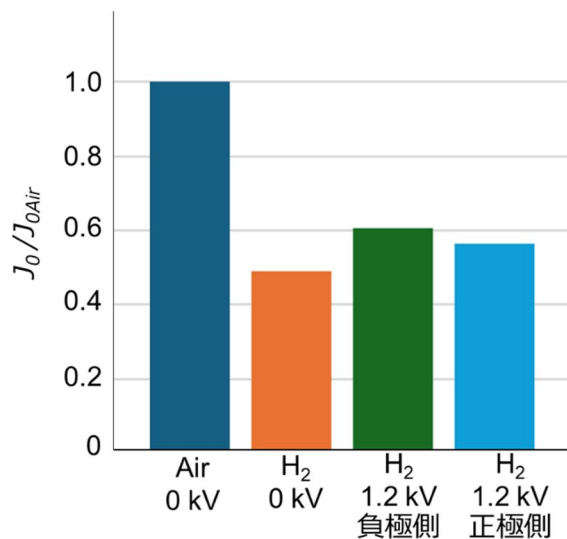


図4 各条件下の相対破壊じん性値

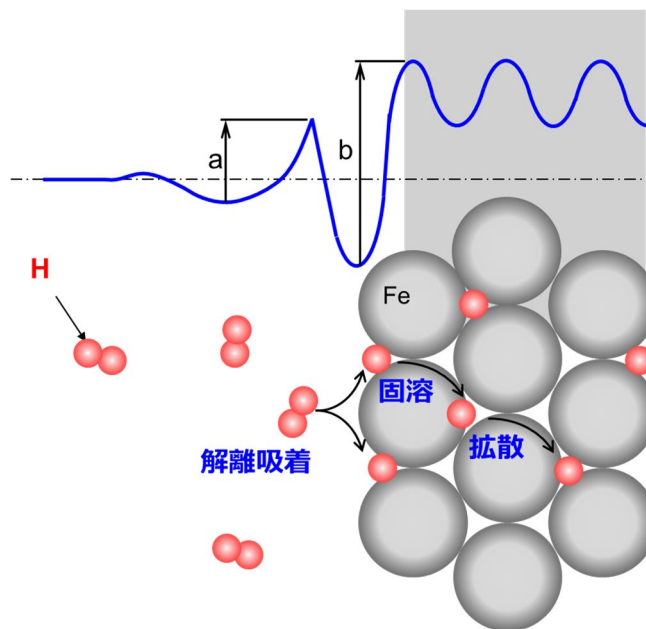


図5 鉄に対する水素のポテンシャルエネルギー

参考文献

1. C. L. Walters, L. O. Voormeeren, M. Janssen, "The Use of Crosshead Displacement in Determining Fracture Parameters", Proceedings of International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, OMAE2013-10378, V003T03A015, 11 (2013), <https://doi.org/10.1115/OMAE2013-10378>
2. A. Staykov, J. Yamabe, B.P. Somerday, "Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface." International Journal of Quantum Chemistry, 114, 626-635 (2014),

<https://doi.org/10.1002/qua.24633>.

3. Staykov, R. Komoda, M. Kubota, P. Ginet, F. Barbier, J. Furtado, "Coadsorption of CO and H₂ on an Iron Surface and Its Implication on the Hydrogen Embrittlement of Iron", *Journal of Physical Chemistry C*, 123, 30265-30273 (2019, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06927>).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 羽祢田明夢, 薦田亮介
2. 発表標題 電場による水素脆化の抑制
3. 学会等名 日本機械学会 九州支部 九州学生会第55回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------