

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14616

研究課題名（和文）水素中に含まれるガス不純物による鋼中への水素侵入の抑制効果の定量的評価

研究課題名（英文）Quantitative evaluation of inhibitory effect of gas impurities contained in hydrogen gas on hydrogen permeation into steels

研究代表者

薦田 亮介（Komoda, Ryosuke）

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：90801308

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：鉄鋼材料が水素ガスに曝されると鋼中に水素が侵入し、材料の強度を劣化させる場合がある（水素脆化）。水素ガス中に特定の不純物を添加することで水素脆化を抑制することが可能なことが明らかとなっているがその定量的な評価は部分的にしか行われていない。本研究では水素ガス中に含まれる不純物が鋼中への水素侵入挙動に及ぼす影響の定量的評価法を目的とし、その確立を行った。真空中で破面（新生面）を生成した後に試料を不純物を含む水素ガスに曝すことで、材料の酸化被膜の影響、水素による変形挙動の変化の影響などを排除し、不純物の影響のみを抽出することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、水素ガス中への不純物添加による水素脆化の抑制効果を水素機器へ応用することで、実機で生じる水素脆化の制御が期待されている。しかし、水素中への不純物の添加は水素と材料表面の表面反応、水素の侵入・拡散挙動、材料の破壊など様々な多くの現象に影響を及ぼし、非常に複雑であり、体系的な研究はあまり行われてこなかった。本研究で確立した評価手法は不純物の抑制効果の発現メカニズムである、鋼中への水素の侵入の抑制だけを抽出して評価可能であるために、不純物の抑制効果の理解向上に大きく資することが出来る。延いては抑制効果の実機への応用に大きく貢献する。

研究成果の概要（英文）：When steels are exposed to hydrogen gas, hydrogen can enter the material and deteriorate the material strength (hydrogen embrittlement). Although it is revealed that addition of gas impurities to hydrogen gas mitigate hydrogen embrittlement, the quantitative evaluation of it is only partially conducted.

In this study, to quantitative evaluate the effect of gas impurities on hydrogen permeation behavior, I established a new method.

By exposing the specimen to hydrogen gas containing gas impurities after creating a fracture surface (pristine surface) in vacuum, the effect of oxide film of the material and the effect of changes in deformation behavior of the material due to hydrogen were eliminated, and only the effect of gas impurities was extracted.

研究分野：材料力学

キーワード：水素脆化 不純物 水素侵入 酸素 一酸化炭素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼材料が水素ガスに曝されると、延性や靱性の低下といった、いわゆる水素脆化が発生する場合があります。水素ガス中で水素脆化を生じるためには、環境の水素が鋼中へ侵入することがまず第一に必要である。水素ガス分子は体積が大きいため、鋼中へ侵入するためには水素原子へと解離する必要がある⁽¹⁾が、水素分子は比較的安定であり、自身で水素原子に解離することはできない。水素分子が鉄表面に接近すると、鉄表面から水素分子の反結合性軌道に電子が供給され、H-H間の結合力を弱める。その結果、水素原子への解離が生じる。つまり、鉄表面は水素分子の解離に対して触媒として作用する⁽¹⁾。

水素ガス中に酸素や一酸化炭素などの水素ガスよりも鉄表面との相互作用が強い不純物が含まれている場合、その不純物が優先的に鉄表面に吸着し、水素の吸着サイトを占有する。さらに、吸着した不純物は鉄表面の電子を引付け、水素分子への電子の供給を妨げる⁽²⁾ことで、鉄表面の水素解離に対する触媒作用を被毒する。結果として、鋼中への水素侵入が妨げられ、水素脆化が抑制される⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

これまでに不純物を含む水素ガス環境中で種々の材料試験が行われており、不純物の抑制効果やそれに及ぼす諸因子の影響の評価が行われている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、それら実験結果の解釈のために、DFTシミュレーション等を援用したガス分子と材料表面との表面反応の理論的解析等が行われており、実際に酸素と一酸化炭素の抑制効果の大小⁽³⁾⁽⁶⁾や一酸化炭素の抑制効果の荷重速度依存性⁽⁷⁾のメカニズムが表面反応の理論解析の結果を用いてよく説明されている。一方で、研究代表者らの研究グループの研究において、表面反応の理論解析だけでは不純物による水素脆化の抑制効果を説明できない現象も見つかっている。

表面反応の理論解析だけで不純物の抑制効果を表現できない場合がある原因として、材料試験と理論解析との間に存在する大きなスケールギャップが挙げられる。材料試験で対象にしている空間および時間スケールはおおよそ 10^{-3} m, 10^3 s オーダーであるのに対し、理論解析では 10^{-9} m, 10^{-9} s オーダーを対象にしている。さらに、材料試験では(1)ガス分子と材料表面との表面反応、(2)水素の侵入・拡散、(3)水素と材料欠陥との相互作用という水素脆化の全てのプロセスを経ているのに対し、現状の理論解析では(1)表面反応のみを議論しているためである。不純物による水素脆化抑制効果のさらなる理解向上のためには上記の問題を解決する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では不純物の水素脆化抑制効果の発現メカニズムである不純物による鋼中への水素侵入の抑制効果に着目し、それを定量的に評価できる実験方法の開発を試みた。

3. 研究の方法

(1) 水素侵入試験

通常、鉄鋼材料の表面は酸化被膜で覆われている。酸化被膜は鋼中への水素侵入を妨げる効果があるため⁽⁸⁾、不純物が水素侵入に及ぼす影響を評価する際には酸化被膜の存在は支障をきたす。そのため、本研究では酸化被膜の影響の除去のため、材料の新生面からの水素侵入に及ぼす不純物の影響の評価を行うこととした。Fig. 1に本評価法の手順を示す。まず、ガスチャンパー付きの引張試験機に試験片をセットし、チャンパー内の真空引きを行う。不純物は微量でも抑制効果を示すため⁽⁵⁾、チャンパー内の清浄度を高く保つ必要がある。そのため、真空引き(到達真空度: 2.0×10^{-3} Pa以下)と窒素置換(純度 99.9999%)を繰り返したのち、10時間以上の真空引きを行った(到達真空度: 5.0×10^{-4} Pa以下)。次に、真空中で試験片に引張荷重を負荷し破断させることで、新生面(破断面)を得た。その後、不純物を含む水素ガスをチャンパー内に注入し、所定の時間保持した。ガス圧力は 1.0 MPa、ガス温度は 20 一定とした。試験片を水素ガスに曝露している間は試験環境の純度維持のため、ガスを流量 100 ml/min で流し続けた。最後に、チャンパーから試験片を取出し、昇温脱離分析装置(TDA)を用いて材料内に侵入した水素量を測定した。

本水素侵入試験の特徴の一つは、破面からの水素侵入を評価する点である。実際の水素機器における水素脆化はき裂の発生・進展によって生成された破面(新生面)から水素が侵入することで生じる。本試験はそれを再現することが可能である。今回は引張の静荷重によって破面を得たが、疲労荷重によって破面を得ることも可能であり、破面の形態が水素の侵入や不純物の抑制効果に及ぼす影響も評価可能である。

Fig. 2 に試験片形状を示す．試験片には深い環状切欠きを導入した．これは試験片の変形を破断部周辺に限定するためである．平滑材を用いた場合，破断前に試験片の大部分で塑性変形が生じる．塑性変形は材料表面の酸化膜を破壊するため，試験片の破面以外からも水素が侵入する．後の考察の簡便化を考慮し，水素の侵入経路を破面のみ限定するために，深い環状切欠きを導入した．

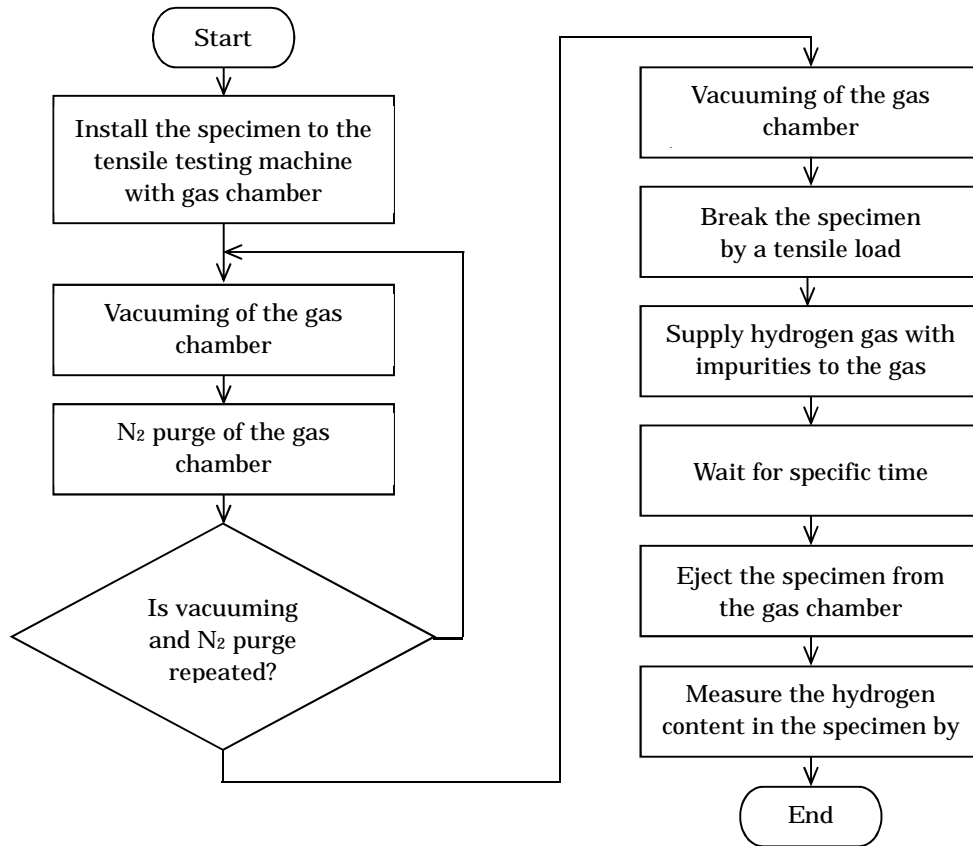


Fig. 1 Procedure of hydrogen permeation test

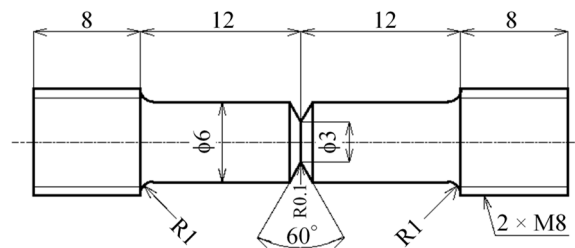


Fig. 2 Specimen for hydrogen permeation test with deep circumferential notch

(2) 供試材

供試材には低合金鋼 SCM440 を用いた．熱処理条件は 870 からの油焼入れ及び 570 中で 5 時間の焼戻しである．Table 1 に化学成分，Table 2 に機械的性質を示す．

Table 1 Chemical composition of SCM440 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
0.42	0.26	0.80	0.020	0.016	0.12	0.07	0.94	0.17	Bal.

Table 2 Mechanical properties of the material

Proof strength	Ultimate tensile strength	Elongation	Reduction of area	Vickers hardness
1080 MPa	1170MPa	19 %	50 %	HV336

4. 研究成果

Fig. 3 に水素侵入試験結果を示す。横軸は水素ガス曝露時間、縦軸はその際の鋼中への水素侵入量を示す。本試験では圧力 1.0 MPa、温度 20 という比較的マイルドな条件においても検出可能な量の水素が鋼中に侵入した。高純度水素中において、曝露時間の増加に伴い侵入水素量が増加したが、侵入水素量が 0.65 mass ppm 程度に達したところで飽和した。これは、侵入水素量が材料の飽和水素量に達したためであると考えられる。

10 vppm 酸素を添加した水素ガス中においても曝露時間の増加に伴う侵入水素量の増加が確認されたが、侵入水素量は高純度水素ガス中に比べ少なく、10 vppm 酸素が鋼中への水素侵入を抑制していることがわかる。鋼中への水素の侵入速度 (Fig. 3 の傾き) は高純度水素中に比べて低かった。つまり、10 vppm 酸素が鋼中への水素侵入の流束を低下させていることがわかる。また、水素+10 vppm 酸素中では本材料の飽和水素量 (0.65 mass ppm) に達する前に侵入水素量が飽和しつつあることが伺える。このことは、ある曝露時間以降は 10 vppm 酸素が鋼中への水素の侵入を完全に遮断することを示唆している。

10 vppm 一酸化炭素を添加した水素中でも 10 vppm 酸素を添加した場合と同様に水素の侵入速度の低下が確認された。侵入速度の低下の効果は 10 vppm 一酸化炭素よりも 10 vppm 酸素の方が大きく、一酸化炭素よりも酸素の方が水素侵入に対する強い抑制効果を有していることがわかる。さらに、水素+10 vppm 酸素中では侵入水素量が材料の飽和水素量に達する前に飽和しつつあったのに対し、本実験の範囲では水素+10 vppm 一酸化炭素中の侵入水素量の飽和傾向は確認できなかった。このことは、10 vppm 一酸化炭素は水素の侵入を完全に遮断できていないことを示唆している。

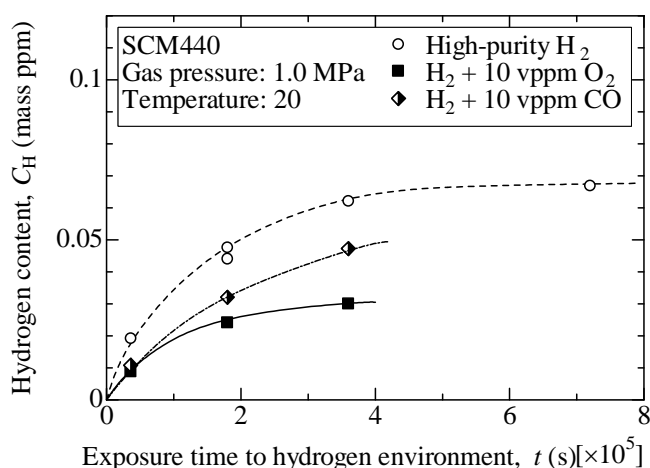


Fig. 3 Effects of oxygen and carbon monoxide on hydrogen permeation behavior into SCM440

Komoda らは水素による破壊靱性の低下⁽⁶⁾または疲労き裂進展の加速⁽⁹⁾に対する酸素および一酸化炭素の抑制効果を比較しており、いずれにおいても酸素の方が一酸化炭素より強い抑制効果を有することを実験的に明らかにしている。これは、酸素の方が一酸化炭素よりも鉄表面に対して強い相互作用を有すること、および、鉄表面に吸着した酸素は一酸化炭素よりも強く水素分子への電子の移動を妨げるためであること

が Staykov らによる DFT シミュレーションによって明らかになっている⁽³⁾。Fig. 3 に示すように本研究においても一酸化炭素よりも酸素の方が強い抑制効果を有しており、過去の研究結果と一致する。

また、Staykov ら⁽⁷⁾と Komoda ら⁽⁹⁾は一酸化炭素の水素脆化抑制効果に及ぼす荷重速度の影響を調査し、荷重速度の低下によって一酸化炭素の抑制効果は低下することを実験的に示し、そのメカニズムを理論解析によって明らかにしている。一酸化炭素は鉄表面を全て覆うことは出来ず、最大で鉄表面の 75% しかカバー出来ない。また、水素は一酸化炭素が吸着していない残りのサイトから材料内に侵入することが出来る。つまり、一酸化炭素は鋼中への水素の侵入妨げはするが、完全に防ぐことは出来ない。そのため、荷重速度が比較的速い場合は効果的に水素脆化を抑制できる条件であっても、荷重速度を低下させることにより水素が鋼中に侵入する十分な時間が生まれ、結果としてより多くの水素が鋼中に侵入する。そのため、荷重速度の低下に伴い一酸化炭素の抑制効果は減少する。本研究の水素侵入試験の結果においても、一酸化炭素は鋼中への水素侵入を完全に遮断できないことが示唆されており、これらの研究結果と整合する結果が得られている。

以上のように、本研究で得られた結果は過去の実験的・理論的研究結果と整合しており、不純物による鋼中への水素侵入抑制効果を正しく評価できていると考えられる。今後は、不純物による水素侵入抑制効果の定量的な評価法の確立および不純物量、不純物種、ガス圧力、温度、材料（微視組織、組成）等の影響を評価することで、不純物による水素脆化抑制効果の理解向上に資する。

参考文献

- (1) Lennard-Jones, J.E., "Processes of adsorption and diffusion on solid surface", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 28 (1932), pp. 333-359.
- (2) Staykov, A., Yamabe, J., and Somerday, B.P., "Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface", *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 114 (2014), pp. 626-635.
- (3) Holbrook, J.H., Cialone, H.J., Collings, E.W., Drauglis, E.J., Scott, P.M., and Mayfield M.E., "Control of HE of metals by chemical inhibitors and coatings", *In gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, Vol. 2; R. P. Gangloff, B. P. Somerday, Eds.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, (2012), pp.129-153.
- (4) Somerday, B.P., Sofronis, P., Nibur, K.A., San Marchi, C., and Kirchheim, R., "Elucidating the variables affecting accelerated fatigue crack growth of steel in hydrogen gas with low oxygen concentrations", *Acta Materialia*, Vol. 61 (2013), pp. 6153-6170.
- (5) Komoda, R., Kubota, M., Staykov, A., Ginet, P., Barbier, F., and Furtado, J., "Inhibitory effect of oxygen on hydrogen-induced fracture of A333 pipe steel", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 42, (2019), pp. 1387-1401 .
- (6) Komoda, R., Kubota, M., Yoshida, S., Staykov, A., Ginet, P., Barbier, F., and Furtado, J., "Inhibition of hydrogen embrittlement of Cr-Mo steel by the addition of impurities to hydrogen environment and the effect of material strength", *Proceedings of the Twenty-eight International Ocean and Polar Engineering Conference*, (2018), pp. 236-242.
- (7) Staykov A., Komoda R., Kubota M., Ginet P., Barbier F., and Furtado J., "Coadsorption of CO and H₂ on an iron surface and its implication on the hydrogen embrittlement of iron", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 123 (2019), pp. 30265-30273.
- (8) Nagao, A. "Experimental and simulational study of hydrogen uptake in low-alloy steels exposed to high-pressure H₂ gas", *Abstract book of HYDROGENIUS, I2CNER and HYDROMATE Joint Research Symposium*, (2019).
- (9) Komoda, R. Yamada, K., Kubota, M., Ginet, P., Barbier, F., Furtado, J., and Prost, L., "The inhibitory effect of carbon monoxide contained in hydrogen gas environment on hydrogen-accelerated fatigue crack growth and its loading frequency dependency", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44 (2019), pp. 29007-29016.

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 薦田亮介
2. 発表標題 水素ガス中に含まれる微量な不純物が鋼中への水素侵入挙動に及ぼす影響の評価法の開発
3. 学会等名 日本機械学会九州支部第74期講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水素ガス中に含まれる不純物による鋼中への水素侵入抑制効果の定量的評価法	発明者 薦田亮介	権利者 学校法人 福岡大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-45622号	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------