

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03763

研究課題名（和文）異相金属材料による微粒子複合コーティングの耐水素侵入特性の実験的検証

研究課題名（英文）Experimental Verification of Hydrogen Ingress Resistance of Microparticle Composite Coating by Heterophase Metal Material

研究代表者

西口 廣志（Nishiguchi, Hiroshi）

佐世保工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：00580862

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）：S25C鋼、S45C鋼、SCM435鋼、SUS304鋼、FC200各材料の試験片それぞれに高温水素ガス中暴露を行い、水素侵入量の調査を行いました。その結果、製膜部には複数の合金が存在する膜が完成し、FC200を除きほぼ100%の水素侵入防止が成膜することにより達成されました。水素インフラでは継手など複雑な形状を有する部材も存在しており、そうした部材にも製膜可能なAI粉体熱処理成膜法で製膜が可能であることがわかり、かつ水素侵入防止解析も行い膜の検証を進めました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：本研究成果により、水素侵入防止効果のある膜中の微粒子の界面状態と水素侵入防止効果の関連性についての重要な知見が得られました。また、製膜材の引張試験において、未チャージ材、水素チャージ材いずれにおいても、母材が塑性変形を開始すると膜にき裂が生じますが、内部起点の破壊となることが確認されました。

社会的意義：本研究成果が水素インフラに実用化されれば、母材中への水素侵入防止が期待できます。その結果、JARIなどに認められているSUS316Lなどの高コスト材に代わり、炭素鋼や低合金鋼に製膜した材料で代替可能となり、水素社会の安全性と経済性の両立が実現可能となると考えられます。

研究成果の概要（英文）：We conducted exposure tests in high-temperature hydrogen gas on test pieces of various materials, including S25C steel, S45C steel, SCM435 steel, SUS304 steel, and FC200. As a result, we were able to create a coating containing multiple alloys on the coated parts, and achieved nearly 100% hydrogen ingress prevention by forming a coating part, except for FC200. In hydrogen infrastructure, there are components with complex shapes such as joints, and we found that it is possible to form a film on such components using the AI powder heat treatment coating method. We also conducted hydrogen ingress prevention analysis and conducted the verification of the coating.

研究分野：水素脆化

キーワード：水素脆化 製膜 水素侵入防止

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

著者らは異相金属間界面を膜と母材の間で有する場合、その界面において不整合性を補うミスフィットの転位が生じ、それが水素をトラップし、母材への水素侵入を防止する効果がある可能性を予見した。その性質上、2種以上の結晶を有する無数の細かい粒子で結合されている場合、無数の異相結晶界面ができ、極めて優れた水素侵入防止能力を持つ革新的なコーティングができると考え、本研究を開始した。

### 2. 研究の目的

本研究では、異種金属界面を有する複合微粒子成膜部の水素侵入特性と強度特性を明らかにすることで、水素侵入防止のメカニズム解明、低コストで革新的な水素侵入防止技術の確立を達成することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 粉体熱処理製膜 熱処理を施した S25C 鋼など 6 種類の試験片にアルミニウム粉体熱処理層を製膜し、それらの表面特性について走査型電子顕微鏡, エネルギー分散型 X 線分析装置, ビッカース試験を用いて観察・調査をした。試験片形状は直径 14mm, 厚さ 4.0mm の円板状試験片で 600 番まで表面を仕上げ、製膜を施した。製膜は、熱処理条件を変えることで母材表面におけるアルミニウムの性質の異なる低 Al 材と高 Al 材の 2 種類を用意し、それぞれの水素侵入防止特性を調査した。図 1 に低 Al 材の粉体熱処理製膜材の縦断面 SEM 写真と EDS 結果を示す。S25C 鋼の引張試験と表面様相の結果低 Al 材において合金層厚さは 50  $\mu\text{m}$  ほど, 合金層のビッカース硬さは 430 ~ 470 であった。高 Al 材において合金層厚さは 50  $\mu\text{m}$  ほど, 合金層のビッカース硬さは 920 ~ 950 であった。いずれにしても、表面近傍において Fe-Al 系金属が生成され、高強度な層が形成されていた。

(2) 水素侵入防止効果の検証 試験片を 100MPa, 85 oC の高圧水素ガス中に 24h 暴露を行い、水素侵入量の調査をした。各種材料で 製膜後水素暴露をしたもの、膜を除去した後に水素暴露をしたものの水素侵入特性について調査した。調査方法としてはガスクロマトグラフィー方式の昇温脱離分析装置による水素侵入量の測定を行った。また、一般的に水素脆化に影響を与えられるとされる 0oC から 300 oC の範囲で放出される拡散性水素において評価を行った。

(3) 引張試験による膜強度, 亀裂進展の様子の観察 製膜による材料特性の変化について調べるため、熱処理を施した各種材料を旋盤で試験部直径 14mm, 試験部長さ L0=80mm, 全長 210mm の引張試験片に加工した。これに同様の低 Al 材と高 Al 材の 2 種類の製膜を施し、引張試験を行った。そして、試験中に降伏点など各点でレプリカ法を用いて膜の表面を採取することで、き裂発生様相について観察した。

(4) 有限要素法による水素拡散解析 有限要素法を用いて水素拡散解析を行った。継手をモデルにして膜がある場合とそうでない場合で実施した。膜の拡散係数は鋳鉄の高 Al 材において水素が試験片中から放出される際の水素量と時間の関係から得た値を用いた。

材質	S25C	S45C	FC200	SUS304	SCM435	SCM435 3DM
断面写真 $\times 1000$						
合金層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	47	51	46	35	53	25
合金層硬さ (Hv.)	469	472	473	581	432	576
母材硬さ (Hv.)	118	150	185	173	191	321
線分析 $\times 1000$						

図 1 低 Al 材の粉体熱処理製膜材の縦断面 SEM 写真と EDS 結果

### 4. 研究成果

(1) 水素侵入防止効果の検証 図 2 にガスクロマトグラフィー方式の昇温脱離分析装置で水素量を測定した結果を示す。いずれの材料においてもコーティングによって極めて高い水素カット率が達成されていた。また、低 Al 材より高 Al 材のほうで水素侵入防止ができていた。

(2) 引張試験による膜強度, 亀裂進展 膜のき裂の発生は降伏開始後から始まっていたことが

わかった。破断部における縦断面観察によると数多くのき裂が試験片表面で発生し、剥離を起こしていた。しかしながら母材はカップアンドコーン破壊しており、き裂が合金層で多く発生したにも関わらず延性破壊をしていたことがわかった。

(3) 水素拡散解析 図3に膜の有無による水素拡散解析結果の違いを示す。図3のように水素侵入が膜ありで遅れていることがわかる。膜なしと膜ありの違いは1/30程度であることが分かった。

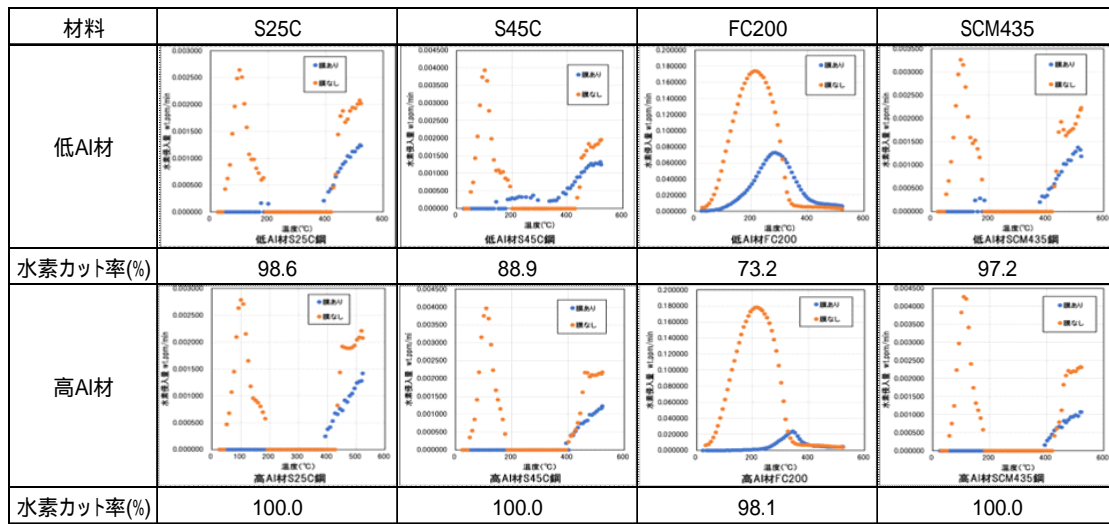


図2 ガスクロマトグラフィー方式の昇温脱離分析装置で水素量を測定した結果

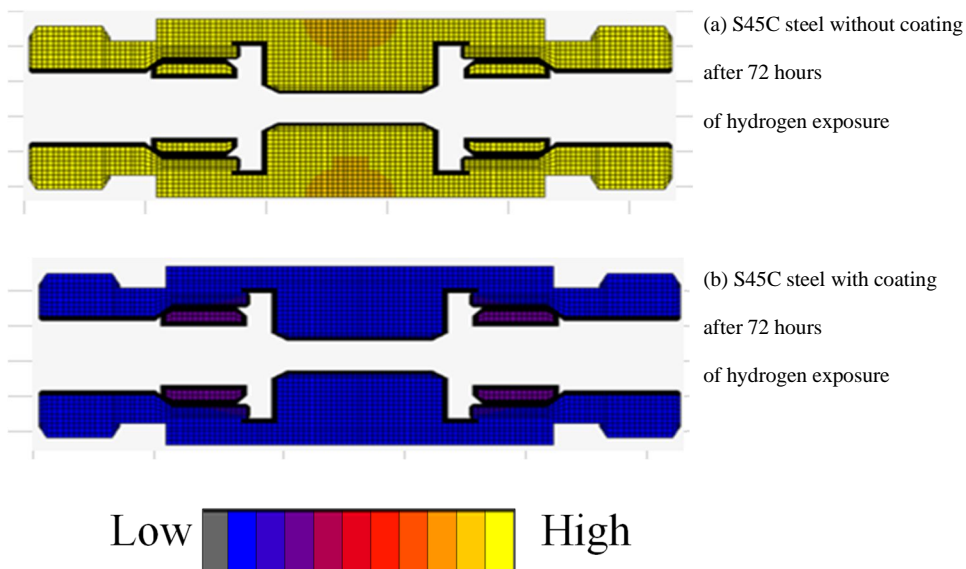


図3 膜の有無による水素侵入特性の違い

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroharu Kawasaki, Tamiko OHSHIMA, Yoshihito YAGYU, Takeshi Ihara, Kazuhiko Mitsuhashi, Hiroshi Nishiguchi, Yoshiaki Suda	4. 巻 61
2. 論文標題 Preparation of functional thin films with elemental gradient by sputtering with mixed powder targets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac1488	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiroshi Nishiguchi, Masato Ino, Jun Fujise, Toshiaki Ono, Masaaki Tanaka, Kenji Higashida
2. 発表標題 Effects of High-Pressure Hydrogen Gas Exposure on the Residual Stress Fields and Cracks around Vickers Indentations
3. 学会等名 ECF23（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Muramoto, Hiroshi Nishiguchi, Ohshima Tamiko and Kawasaki Hiroharu
2. 発表標題 Hydrogen Entry State of Coating Material Using Sputtering Method
3. 学会等名 ISPlasma2022/IC-PLANTS2022（国際学会）
4. 発表年 2022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
---------	---------