

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560102

研究課題名(和文)耐水素脆化特性と強度特性に優れた表面皮膜の開発

研究課題名(英文)Development of a high-strength surface coating with an excellent resistance to hydrogen embrittlement

研究代表者

山辺 純一郎(YAMABE, Junichiro)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号：20532336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：独自に成分調整をした溶融アルミニウム合金を用いた二種類の表面皮膜(二層皮膜(アルミナ層/Fe-Al層)と三層皮膜(アルミナ層/アルミニウム層/Fe-Al層))を準備し、これらの皮膜をSUS304の円柱試験片に付与した。高圧水素ガスを用いて皮膜の水素遮断機能を調査した結果、二層皮膜に対して三層皮膜が優れた水素遮断機能を有していることが明らかにされた。低圧水素ガスを用いた従来の研究では、アルミナ層が優れた水素遮断機能を有していることが知られているが、高圧水素ガス中では、アルミナ層ではなく、アルミニウムとFe-Al合金の界面の水素トラップにより水素侵入が抑制されていることが明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：Cylindrical specimens (Type 304) with two- and three-layer aluminum-based coatings deposited by a special-blended molten aluminum alloy were exposed to high-pressure hydrogen; then, their hydrogen contents were determined by thermal desorption analysis. The two-layer coating consisted of alumina and Fe-Al layers, whereas the three-layer coating consisted of alumina, aluminum, and Fe-Al layers. The hydrogen-content measurements revealed that the three-layer coating had an excellent resistance to hydrogen entry, compared to the two-layer coating. The excellent resistance of the three-layer coating was attributed to the existence of the aluminum layer, not the alumina layer, which has a good resistance to hydrogen entry in low pressures. Analysis of local hydrogen concentrations by secondary ion mass spectroscopy demonstrated that the extremely low effective hydrogen diffusivity of the three-layer-coated specimen was attributed to hydrogen trapping at the interface of aluminum and Fe-Al.

研究分野：材料強度学, 水素脆化

キーワード：水素 皮膜 水素脆化 水素透過 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

日本のエネルギー自給率は約 4%と低いことに加え、CO<sub>2</sub>削減や原発事故後のエネルギーのセキュリティ向上の必要性から、水素エネルギー社会の実現が期待されている。現在、水素エネルギーシステムを構成する機器(水素機器)には、水素脆化の問題からオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L とアルミ合金 6061-T6 が広く用いられている。しかし、SUS316L と 6061-T6 の強度は低く、コストが高い。燃料電池自動車 FCV の商業化が開始され、今後、水素エネルギーを普及・拡大して水素社会を構築していくためには、水素機器の安全性と経済性を両立することが不可欠であり、SUS316L や 6061-T6 に代わる高強度の耐水素脆化材料を開発することが強く期待されている。

2. 研究の目的

金属材料の水素脆化は、材料に侵入した水素によって引き起こされる。このため、材料中への水素侵入を抑制可能な新たな技術を開発できれば、単体では水素の影響を受ける材料でも水素脆化を抑制することが可能である。このような観点から、高圧水素ガス中において水素侵入を遮断可能な表面皮膜を開発することも、水素エネルギー社会を普及・拡大させる上で重要であると考えられる。

従来の耐水素透過皮膜の多くの研究では、低圧水素ガスが用いられている。しかし、高圧水素ガス中では、表面皮膜の耐水素透過特性が低圧水素ガス中と比べて低下する傾向を示す。よって、高圧水素ガス用の耐水素透過皮膜を開発するためには、低圧水素ガスを用いた従来の評価では不十分であり、高圧水素ガスを用いた検討が必要である。そこで、本研究では、高圧水素ガスを用いた詳細な実験により、耐水素透過特性と耐水素脆化特性とともに優れた表面皮膜を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

二種類のアルミニウム (Al) 系皮膜 (三層皮膜: Al 酸化物 / Al / Fe-Al 合金, 二層皮膜: Al 酸化物 / Fe-Al 合金), 酸化皮膜, 銅 (Cu) 皮膜, ニッケル (Ni) 皮膜並びに亜鉛 (Zn) 皮膜の合計 6 種類の表面皮膜を準備した。母材をオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 とし、SUS304 から円柱試験片 (直径: 5 mm と 10 mm, 長さ: 50 mm) とパイプ試験片 (外径: 10 mm, 内径: 6 mm, 長さ: 50 mm) を製作した。水素遮断機能に及ぼす Al 酸化物の影響を明らかにするため、二種類の Al 系皮膜を用いた。強度特性の観点から、独自配合の Al-Si 合金を使用し、溶融法にて Al 系皮膜を母材の全表面に形成した。三層皮膜と二層皮膜の皮膜厚さは、ともに 15 μm 程度である。酸化皮膜については、試験片を高濃度オゾン中に曝露し、厚さ 10 nm 程度の不動態皮膜を全表面に形成した。Cu, Ni および Zn 皮

膜については、電着法を用い、厚さ 10~30 μm の皮膜を試験片の全表面に形成した。これらの試験片を圧力 10~100 MPa, 温度 270 °C の水素ガス中に 200 時間曝露後、母材に侵入した水素量を昇温脱離分析 (TDA) により測定した。

また、後述するように、これらの皮膜の中で、Al 系三層皮膜が最も優れた水素遮断機能を有し、その優れた遮断機能には、Al 層が重要な役割を果たしている。Al 系三層皮膜の水素侵入抑制のメカニズムを解明することを目的として、(1) Al と SUS304 の水素ガス透過試験、(2) パラジウム (Pd) を付与した Al 系三層皮膜を有する円柱試験片の水素侵入量の評価、(3) 直径の異なる円柱試験片を用いた水素侵入量の評価、(4) 二次イオン質量分析 (SIMS) 装置を用いた水素濃度分析についても実施した。

4. 研究成果

図 1 に酸化皮膜の水素遮断機能に及ぼす水素ガス圧力の影響を示す。皮膜なし試験片の水素量  $C_H$  はフガシティ  $f$  の平方根に比例しており、ジーベルト則が成立した。圧力 10 MPa において、酸化皮膜は高い耐水素侵入特性を示したが、圧力 100 MPa では皮膜の水素遮断機能は明らかに低下した。この結果は、高圧水素ガス中で利用可能な表面皮膜を開発するためには、低圧水素ガス中の評価では不十分であることを示している。

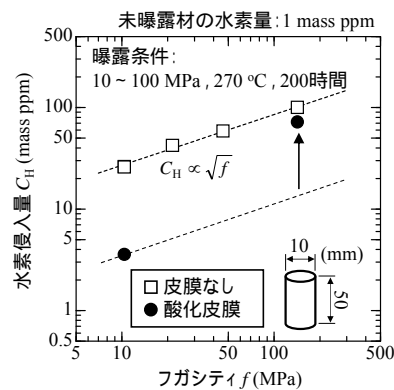


図 1 酸化皮膜を付与した SUS304 円柱試験片の水素侵入量に及ぼす曝露圧力の影響

図 2 は、圧力 100 MPa, 温度 270 °C の水素ガス曝露によって母材中に侵入した水素量を各種皮膜を付与した試験片で比較したものである。表面皮膜の水素遮断機能は、Al 系三層皮膜, Zn 皮膜, Al 系二層皮膜, Cu 皮膜, Ni 皮膜の順に優れていた。三層皮膜と二層皮膜の最表面は、ともに Al 酸化物であるため、三層皮膜の優れた水素遮断機能は、低圧水素ガスで優れた水素遮断機能を示す Al 酸化物によるものではない。三層皮膜と二層皮膜の構造の違いは Al 層の有無であり、三層皮膜の優れ

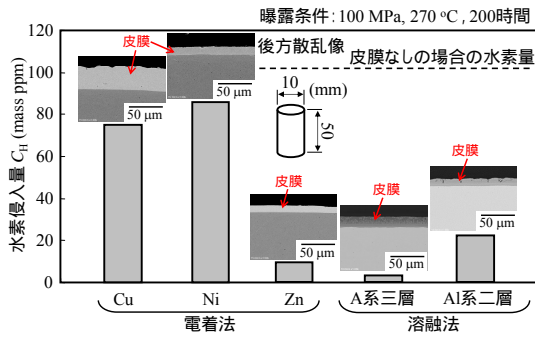


図2 高圧水素ガス中における各種表面皮膜の水素遮断機能 (母材: SUS304)

た水素遮断機能には, Al 層が重要な役割を果たしている.

図3に, Al系三層皮膜を有する円柱試験片の水素侵入量に及ぼす試験片表面の影響を示す. Pdは, 水素の表面反応を促進する触媒作用を有する. 円柱試験片の水素侵入量はPdの有無によらずほぼ同じであり, Al系三層皮膜の優れた水素遮断機能は水素の表面反応の影響によるものではない.

図4には, Al系三層皮膜を付与した直径5 mmと10 mmの円柱試験片の水素侵入量を示す. 水素侵入量は試験片直径に依存し, 直径が小さいほど, 円柱試験片の水素侵入量は多かった. 水素侵入量の試験片直径依存性は, 有効拡散係数  $D_{\text{eff}} = D_{\text{Base}} / 1000$  を有する拡散方程式の解 ( $D_{\text{Base}}$ : 母材の水素拡散係数) と良く一致しており, 水素侵入は拡散律速で生じていた. そこで, 水素侵入に及ぼすAl酸化物層とFe-Al層の影響は小さいことから, Alと母材の二層構造を仮定して有効拡散係数  $D_{\text{eff}}$  を求めた. しかし,  $D_{\text{eff}} = D_{\text{Base}} / 1.1$  であり, 実験結果 ( $D_{\text{eff}} = D_{\text{Base}} / 1000$ ) を説明できなかった.

これに対して, 図5に示す二次イオン質量分析 (SIMS) 装置を用いた水素濃度の分析から, 高圧水素ガス中に曝露した試験片において, Al層とFe-Al層の界面に高濃度の水素が

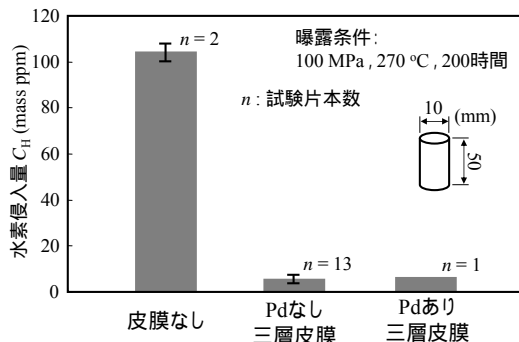


図3 高圧水素ガス中におけるAl系三層皮膜の水素侵入に及ぼす試験片表面の影響 (母材: SUS304)

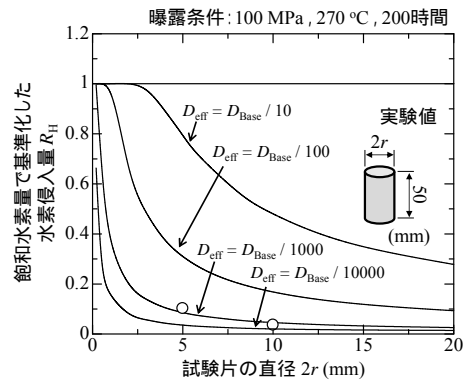


図4 高圧水素ガス中におけるAl系三層皮膜の水素侵入に及ぼす試験片寸法の影響 (母材: SUS304)

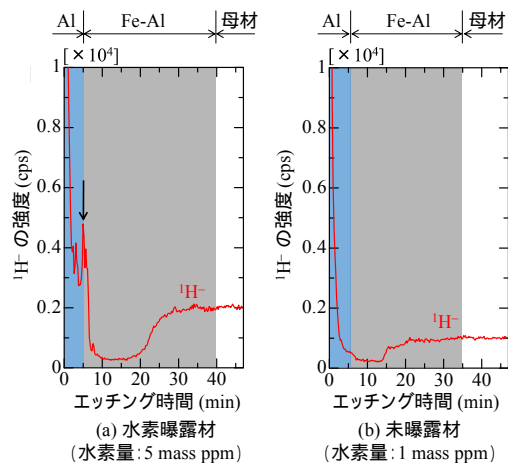


図5 SIMSによるAl系三層皮膜内の水素濃度分析 (母材: SUS304)

認められ, 界面での水素トラップが示唆された. これらの結果から, Al自体が水素侵入を抑制したのではなく, Al層とFe-Al層の界面における水素トラップが母材への水素侵入を抑制したため, 高圧水素ガス中においてAl系三層皮膜は優れた耐水素透過特性を示したと結論できる.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

Junichiro Yamabe, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami, Development of high-performance hydrogen barrier coating for steels, SteelyHydrogen 2014 Conference Proceedings, 査読有, 2014, pp. 462-475.

Junichiro Yamabe, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami, Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure gaseous-gas environment, International Journal of

Hydrogen Energy, 査読有, 2013, Vol. 38, pp. 10141-10154.  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.152

Aleksandar Staykov, Junichiro Yamabe, Brian Somerday, Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface, International Journal of Quantum Chemistry, 査読有, 2014, Vol. 113, pp. 626-635.  
DOI: 10.1002/qua.24633

〔学会発表〕(計3件)

Junichiro Yamabe, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami, Development of high-performance hydrogen barrier coating for steels, SteelyHydrogen 2014 Conference, 2014年5月5日~5月7日, Ghent, Belgium.

Aleksandar Staykov, Junichiro Yamabe, Brian Somerday, Hydrogen and oxygen coabsorption on iron surface: insights from theory, 246th ACS National Meeting and Exposition, 2013年9月8日~9月12日, Indianapolis, Indiana.

Aleksandar Staykov, Junichiro Yamabe, Brian Somerday, Theoretical study of the co-absorption of hydrogen and unsaturated molecules on iron surface, International Hydrogen Energy Development Forum 2013, Joint HYDROGENIUS and I2CNER International Workshop on Hydrogen-Materials Interactions, 2013年1月31日, Kyushu University, Fukuoka.

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 水素機器用の基材及びその製造方法

発明者: 村上 敬宜, 松岡 三郎, 山辺 純一郎, 中村 薫, 小嶋 豊

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 PCT-14-149276

出願年月日: 2014年12月24日

国内外の別: 国外

名称: 水素機器用の基材

発明者: 村上 敬宜, 松岡 三郎, 山辺 純一郎, 中村 崇志, 小嶋 豊

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2012-159276

出願年月日: 2012年7月18日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://h2.kyushu-u.ac.jp/>

<http://quantchem.com/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山辺 純一郎 (YAMABE, Junichiro)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号: 20532336

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

松岡 三郎 (MATSUOKA, Saburo)

九州大学・水素材料先端科学研究センター・特任教授

研究者番号: 10354250

アレキサンダー ステイコフ (STAYKOV, Aleksandar)

九州大学・カーボンニュートラルエネルギー国際研究所・助教

研究者番号: 80613231