

## 大畑財団成果報告書

佐世保工業高等専門学校

永石隼人

### 1. はじめに

世界は脱炭素社会を目指す動きが高まっており、その解決策の一つとしてクリーンかつ再生可能エネルギーである水素エネルギーを用いた水素社会の構築が注目されている。しかし、水素を扱ううえで金属内に水素が侵入し材料の特性を低下させる「水素脆化」という問題が大きな壁となっている。現在、水素ステーションに用いられている金属はステンレス鋼 SUS316L、アルミニウム合金 A6061-T6 などの水素脆化が起きにくいとされる材料が用いられている。しかし、これらの金属は比較的高価であり、水素ステーションなどの水素インフラを構築するコストが大きくなり普及を妨げる要因となっている。

本研究では、安価な金属に粉体熱処理製膜法という表面処理を施すことで、母材に水素の侵入を防ぐことで水素脆化を防止し、従来よりも低コストの金属を使用し水素インフラを普及させるための研究を行っている。安価な材料である鉄や鋼材は水素脆化に弱いですが、水素侵入防止膜を適用することで水素の侵入を防ぎ、鉄の機械的性質を保持できる。これにより、鉄の信頼性が向上し、高压ガス設備や水素関係インフラなど、水素を扱う環境での鉄の利用が拡大すると考える。

本校におけるこれまでの研究<sup>(1)</sup>において、粉体熱処理製膜法による製膜で水素侵入を100%防止させることに成功した。一方で製膜時の高熱により母材の強度特性低下も懸念された。そこで、製膜を施した金属にそれぞれ焼入れ、焼戻しを行い、強度特性がどの程度向上するかとともに、水素侵入防止特性が維持されるかどうかを明らかにすることを本研究の目的としている。上記の材料において水素ガス曝露およびガスクロマトグラフィーを用い水素量測定を行う。測定データをもとに、EBSD(Electron Backscatter Diffraction 電子後方散乱解析法)、EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy エネルギー分散型 X線分析法)、SEM(Scanning Electron Microscope 走査型電子顕微鏡)を用いて材料および熱処理条件による結晶組織や表面様相、組成の違いを明らかにし、それらと水素侵入防止特性の関係性解明を目指す。

溶融メッキ処理による製膜により母材に水素の侵入を防ぐことがわかっている。しかし、溶融亜鉛メッキ等のメッキでは平坦な面に製膜はできても、段付き部やねじ等の複雑な形状の部材においてはメッキだまりや製膜不良が生じてしまう可能性もある。そのため水素インフラに存在する継手やタンク、配管、バルブ等のあらゆる形状に対応することは難しいと考えられる。本研究では粉体熱処理製膜法を使用する。その大きな理由として粉体熱処理製膜法は溶融亜鉛メッキ処理と違い、複雑な形状を有する部材においても均一な厚さで製膜ができるからである。さらに、製膜したい箇所のみを選択的に製膜をすることもでき、水

素インフラにおける多様なニーズに応えられる可能性がある。この水素侵入防止膜が完成した際は、たとえば水素ステーションで使用される圧縮機、蓄圧器、プレクーラー、ディスプレイペンサ、その他機器などの材料が SUS316L から通常の低合金鋼・炭素鋼に置き換わることによりコストが 1/10 程度になるので、水素インフラのコスト低下と安全性の両立が実現できると考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本研究では製膜を施した 4 種類の金属 S45C 鋼、SCM435 鋼、FC200、SUS304 鋼を用いて実験を行った。試験片は直径 14mm の丸棒からファインカッターで厚さ 4mm のチップに切り出した。その後 100 番から 600 番までエメリー紙による研磨を行った後、製膜を施した。本製膜では母材表面直下 50  $\mu\text{m}$  において一定の製膜を施した。Table 1 に熱処理条件を示す。製膜された S45C 鋼、SCM435 鋼、FC200 は焼入れ処理あるいは焼入れ焼戻し処理を施した。SUS304 鋼においては固溶化熱処理を施した。条件は 1000°C、1h 加熱後、急速冷却であった。オーステナイト系ステンレス鋼は急冷によりマルテンサイト変態は起きないが、他の金属との比較を行うために実施した。

### 2.2 高圧水素ガス曝露、水素量測定、断面観察

熱処理を加えた製膜材を 100MPa、85°C、24 時間水素ガス曝露後、ガスクロマトグラフィー方式の昇温脱離分析装置 TDA(Thermal Desorption Analyzer)を用いて水素侵入量測定を行った。水素ガス曝露後に膜除去し水素侵入量を測定した(A)製膜材と、膜を除去した後水素ガス曝露し水素侵入量を測定した(B)未製材の 2 つで比較を行った。得られた 2 つの結果をもとに水素侵入防止率を求めた。また、熱処理後の膜の状態を光学顕微鏡で観察した。それぞれの試験片のビッカース硬さを 1kgf、30sec の条件で測定を行った。加えて EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, エネルギー分散型 X 線分光法)を用いて製膜部の成分分析も行った。EBSD により KAM-map (Kernel Average Misorientation map), IPF-map (Inverse Pole Figure map)を作成し、膜の組成を調べた。KAM-map は、EBSD データから得られるマップで、各測定点とその隣接点との平均方位差を示す。これにより、歪みが大きい部分では方位差が大きく、無歪の場合は方位差が小さくなることを使用して材料内部の局所的な歪みや転位密度を評価することができる。IPF-map は試料の結晶粒の方位を示すカラーマップであり、各点の結晶方位が特定の方向に対してどのように配向しているかを色別に表現する。これにより、試料内の結晶方位分布を視覚的に確認することができ、粒界を明確化させ、粒径などの情報を得ることができる。

Table 1 各製膜材の熱処理条件

Material	Type of Heat Treatment		Heat Treatment Conditions
S45C (Carbon steel)	1) Quenching	2) Quenching and Tempering	Quenching: Heated to 850°C for 1h, then oil cooling Tempering: Heated to 635°C for 1h, then water cooling
SCM435 (Low alloy steel)	1) Quenching	2) Quenching and Tempering	Quenching: Heated to 900°C for 1h, then oil cooling Tempering: Heated to 600°C for 1h, then water cooling
FC200 (Cast iron)	1) Quenching	2) Quenching and Tempering	Quenching: Heated to 900°C for 1h, then oil cooling Tempering: Heated to 600°C for 1h, then water cooling
SUS304 (Austenitic stainless steel)	Solution Heat Treated		Heated to 1000°C for 1h, then water cooling

### 3. 実験結果

#### 3.1 ビッカース硬さおよび水素侵入防止特性

Table2 にビッカース硬さの結果を示す。表から、母材内部において各材料ビッカース硬さが大きく向上していることが分かる。また SUS304 鋼ではマルテンサイト変態をしないので硬さに大きな変化はない。

Fig.1 に熱処理を加えた後の SCM435 鋼製膜材における TDA プロファイルを示す。いずれも 300°C までの温度領域で水素が放出されており、いわゆる拡散性水素を示す。未製膜材 (Uncoated) と製膜材 (Coated) を比較すると (a) 焼入れ材 (b) 焼入れ焼戻し材ともにピークが下がっていた。すなわち製膜による水素侵入防止の効果は得られていると思われる。ここで (a) 焼入れ材より (b) 焼入れ焼戻し材において水素量が低い理由は、焼戻しによって転位密度が減少し水素トラップサイトが少なくなったことが原因と考えられる。

Table 3 に各材料の水素侵入量と水素侵入防止率を、Fig.2 に各材料の水素侵入防止率の比較を示す。SCM435 鋼の水素侵入防止率は①焼入れ材で 86.3%、②焼戻し材で 81.4% であった。一方、FC200 では 91.7% 以上、SUS304 鋼では 97.2% と高い水素侵入防止率を示した。S45C 鋼に関しては焼入れ材のみで 0% であったが、焼入れ焼き戻し材では 45.4% であり、熱処理前の 100% より大幅な低下がみられた。

#### 3.2 断面観察

水素侵入防止率が低下した原因を明らかにするために膜の断面を観察した。Fig.3 に S45C 鋼および SCM435 鋼の焼入れ材および焼入れ焼戻し材の断面写真を示す。S45C 鋼焼入れ材では母材と膜の間で剥離が観察された。一方焼入れ焼戻し材では剥離は一部で観察された。そのため、前述の水素侵入防止率の低下の原因の一つは、母材と膜の間の界面状態にあ

Table2 熱処理によるビッカース硬さ(HV)の変化

Material	As-coated material	Hardness after Quenching (HV)	Hardness after Quenching and Tempering (HV)
S45C(Carbon steel)	169	665	252
SCM435 (Low alloy steel)	163	445	292
FC200 (Cast iron)	205	615	221

Material	As-coated material	Hardness after Solution-treating (HV)
SUS304 (Stainless steel)	188	177

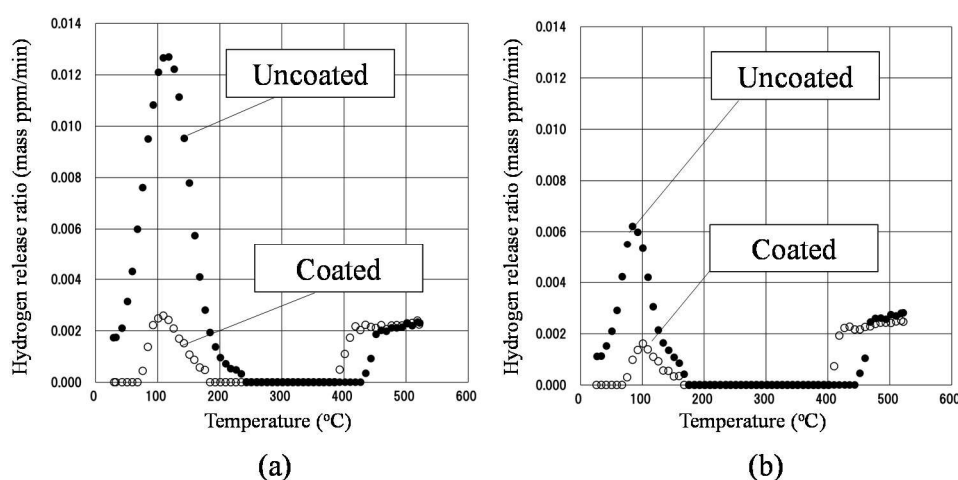


Fig.1 熱処理を加えた後の SCM435 鋼製膜材における TDA プロファイル。  
(a)焼入れ材, (b)焼入れ焼戻し材

Table3 各材料の水素侵入量と水素侵入防止率

Material		Hydrogen content in base metal (mass ppm)		Ratio of hydrogen cut $R_{H,C}(\%)$
		Uncoated	Coated	
S45C (Carbon steel)	①Quenched	0.76	1.01	0
	②Quenched-Tempered	0.19	0.11	42.1
SCM435 (Low alloy steel)	①Quenched	0.72	0.10	86.1
	②Quenched-Tempered	0.25	0.05	80.0
FC200 (Cast iron)	①Quenched	37.4	0.29	99.2
	②Quenched-Tempered	50.9	4.25	91.7
SUS304 Solution-treated		2.55	0.07	97.3

ると考えられる。次に SCM435 鋼焼入れ材と焼入れ焼戻し材の断面写真ではいずれも膜の剥離は少なく、焼入れ焼戻し材においてはほとんど見られなかった。しかし界面を詳細に観察した結果、製膜部において界面付近より複数のき裂が発生していることがわかった。このようなき裂発生により水素侵入防止率が 100%より低下したものと思われる。

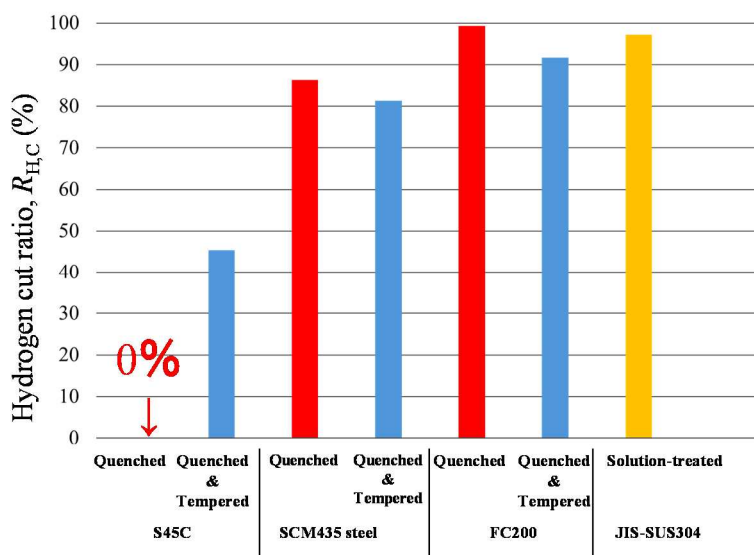


Fig.2 各材料の水素侵入防止率比較

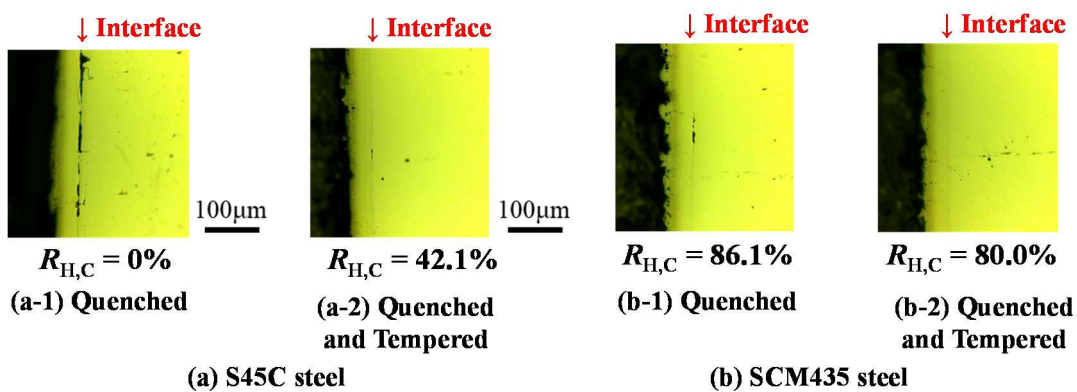


Fig.3 S45C 鋼, SCM35 鋼の製膜部の界面における割れの発生

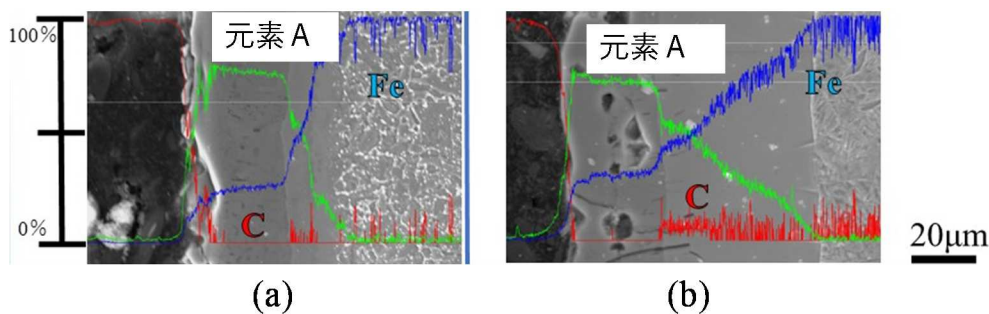


Fig.4 SCM435 鋼製膜部の界面における割れの発生 (a)未熱処理材, (b)焼入れ材

Fig.4 に SCM435 の(a)未熱処理材, (b)焼入材の EDS, SEM 分析結果を示す. (b)の膜を観察すると空洞ができていることがわかる. また製膜の主要成分である元素 A も母材側へ深く拡散していることがわかる. このことから, 熱処理を施した場合, 膜の一部が内部へ拡散し, 空洞が生じたと考えられる. また, Yamabe ら<sup>(2)</sup>は Hot Dipping 法において製膜を行い, 水素侵入防止効果を得たと報告をしている. この際, 水素侵入防止のメカニズムは異種金属間界面であるということが二次イオン質量分析装置 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)により明らかになっている. よって膜中で空洞が生じたことと, おそらく膜中の異種金属界面が減少してしまったことで水素侵入防止率が低下したと考えた.

### 3.3 EBSD 観察結果

図 5 に焼入れ前の KAM-map 観察像, 図 6 に焼入れ前の IPF-map 観察像を示す. KAM-map によると粒界の部分と試料の表面近傍にひずみが集中していることが観察できた.これは製膜時炉冷する時にできる膜と母材の間における熱収縮の差によって生じたひずみと思われる. また IPF-map によるとひずみが集中していた部分の結晶粒径は数  $\mu\text{m}$  程度で周りの数十 $\mu\text{m}$  の結晶粒径に比べて微細であることがわかった. EDS 分析の結果, 母材部に至るまでに, 複数の合金層が形成されていることが確認された. 詳細な結果は省略するが, 異なる組成の合金相が多く形成されていることが示唆された.

さらに, 焼入れ後の EBSD 分析により, これらの合金相の分布に変化が生じていることが明らかになった. この焼入れによって生じた膜内構造の変化(合金相の組成・分布の変化)が, 水素侵入防止特性の低下に寄与した主要因であると考えられる.

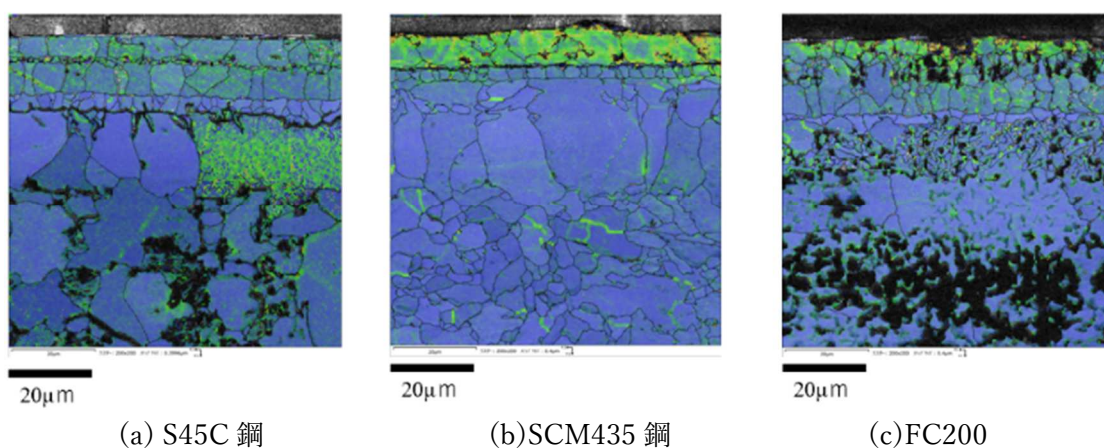


Fig.5 各材料の焼入れ前の KAM-map 像

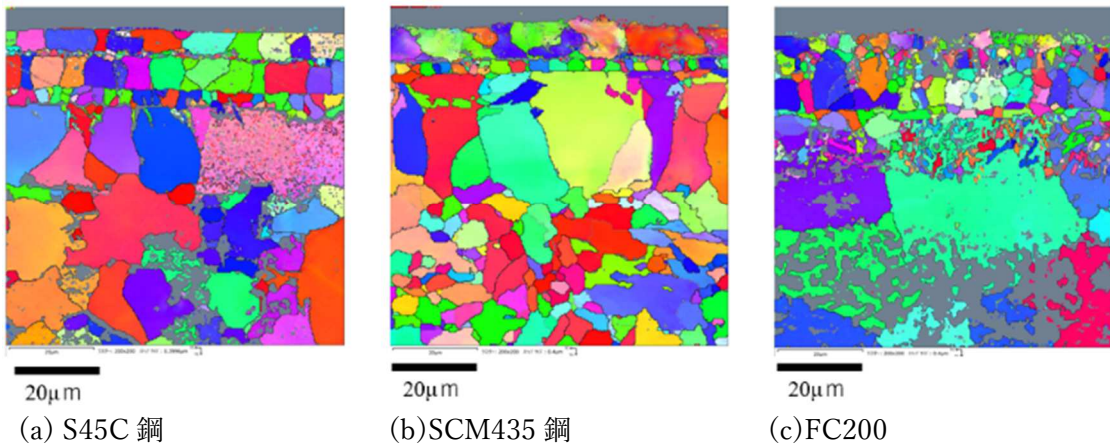


Fig.6 各材料の焼入れ前の IPF-map 像

### 3.4 引張荷重負荷後のき裂の影響

予ひずみを加えた試験片 3 種類の TDA 測定後の放出水素量は、拡散性水素放出温度付近で、②降伏応力の 2/3 まで加えた場合は 0 mass ppm、③降伏応力の 3/4 まで加えた場合も 0 mass ppm、さらに④予ひずみ 10%加えた場合も 0 mass ppm であった。図 7 にレプリカ写真を示す。④においてき裂は複数できているが、②、③においてき裂は生じていない。④は、き裂が生じているにも関わらず、水素は入っていないかった。予ひずみ 10%負荷した試験片の縦断面を観察したところ、母材に進展しているき裂はなかった。このためき裂が少数であり、母材までは進展していなかったので水素侵入防止効果が維持されていたと言える。

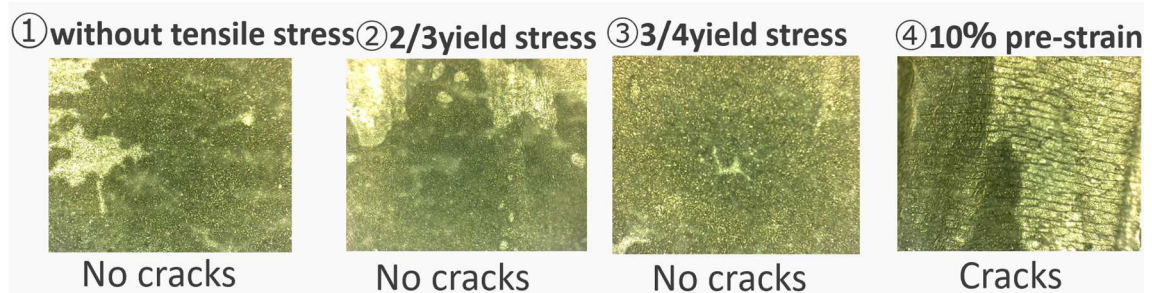


Fig.7 製膜材に引張予ひずみを導入した後のレプリカ写真

### 4. まとめ

上記のことを総合すると、製膜中の熱影響により強度特性が低下することが、その母材の降伏応力低下を招く。例えば応力集中部などでこの降伏応力を超える応力が作用した場合、コーティング層に多数のき裂が発生する。その結果、コーティング層の水素侵入防止効果が損なわれ、水素の透過量が増加する可能性がある。

本研究では、水素侵入はき裂発生材においても見られなかった。これは、発生したき裂の多くが母材にまで進展していなかったためと推察される。観察されたき裂は、破断時に

鋭利な形状を示しており、水素ガス環境下においては、この鋭利なき裂が起点となり、鋭いままさらに長く進展する可能性が懸念される。

#### 5. 参考文献

(1) Hiroshi Nishiguchi, Hokuto Sueyoshi, Daisuke Sasaki, Al-based coatings for preventing hydrogen ingress in high-pressure systems, The 8th International Conference on Crack Paths. (2024. 9)

(2) J. Yamabe, T. Awane and S. Matsuoka, Elucidating the hydrogen-entry-obstruction mechanism of a newly developed aluminum-based coating in high-pressure gaseous hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 10329-10339.