

水素エネルギー材料の表面高機能化処理

○田村 元紀^{*1)}

■キーワード 水素エネルギー材料、水素バリア機能、薄膜コーティング

1. 水素エネルギーや燃料電池の普及に伴い、水素エネルギー材料の水素環境脆化が顕在化
2. 水素環境脆化防止に水素バリア機能膜が有効
3. 水素透過機構に及ぼす材料の表面構造を把握し制御することが重要

■はじめに

化石燃料の代替エネルギーとして期待されているのが水素である。水素は金属の表面より侵入して脆化させるため、その防止技術が課題となる場合がある。水素の侵入を防止する表面処理技術は、拡大が期待される水素エネルギーや燃料電池関連部材の表面に広く適用できる可能性がある。本講演では、水素用材料として推奨されている SUS316L ステンレス鋼に表面処理を施した場合の、水素透過率の測定法、水素透過機構の考え方、有効な表面処理方法、今後の展望等について講演する。

■取り組み内容

(1) 水素エネルギー材料

高圧水素ガス中では、金属材料中の水素吸収量が高くなり、オーステナイト系ステンレ鋼 SUS304 でも、引張強度や疲労き裂進展速度に影響を与える。SUS316L や A6061-T6 などは、影響が少なく水素用材料として推奨されている^[1]。

(2) 水素バリア機能膜の報告例

核融合炉、燃料電池、耐食部材などを対象に、水素透過挙動に関していくつか報告例があり^[2]、緻密なセラミックス皮膜が水素バリア機能に優れていることが知られている(表1)。皮膜生成方法は多様であるが、数 μm の厚さの皮膜で、水素侵入を数オーダー減らすことが可能である。しかし、水素透過量の削減比率は、論文によって大きな違いがある。これは、皮膜の微細構造制御が必ずしも十分とはいえず、水素透過挙動がその影響を受けているためと考えられる。

表1. 水素バリア機能膜の報告例

皮膜の種類	水素透過量の削減比率
Al_2O_3	10 ~ 10000
TiC	10 ~ 10000
TiN	10 ~ 10000
Cr_2O_3	10
BN	100

(3) 水素透過機構

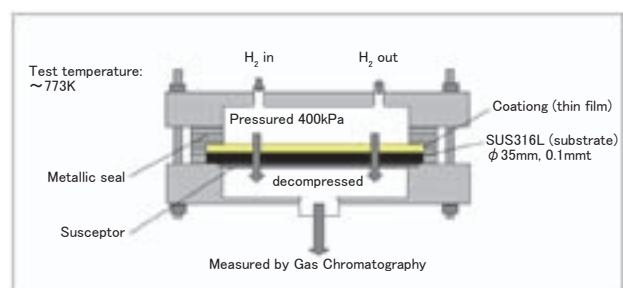
水素透過率の測定は、図1に示す差圧式測定装置で実施した(JIS K7126-2)。基材 SUS316L (0.1mm厚)の片面に約 $2\mu\text{m}$ の皮膜をコーティングした。水素分子は皮膜表面に吸着し、皮膜と基材中を原子として拡散すると考えられる。本実験範囲では、水素透過は皮膜と基材中の水素拡散律速となった。

(4) 薄膜コーティング

イオンプレーティングで生成した皮膜 Al_2O_3 、TiN、TiC、c-BN は、いずれも顕著な水素バリア機能を発揮し、試験温度が低いほど、また、皮膜の結晶粒径が小さいほど水素透過量が少ないことが分かった^[3]。柱状構造や表面に酸化物が生成した皮膜では、水素透過量が大きくなる傾向となった。

(5) プラズマ窒化

プラズマ窒化処理で窒化鉄層が生成し、水素透過量が削減できることを確認した。

Overall permeation flux J (diffusion limited process)

$$J = \phi A (P_{\text{H}_2\text{in}}^{1/2} - P_{\text{H}_2\text{out}}^{1/2}) / (d_{\text{film}} + d_{\text{substrate}})$$

Hydrogen permeability of the sample

図1. 水素透過率の測定

■今後の展開

各種表面処理の微細構造(結晶粒径、結晶層、配向性等)に、水素透過挙動が影響を受けると考えられ、その相関関係を把握する。

参考文献

- [1] 田村元紀, 柴田浩司, 日本金属学会誌, 第69巻, pp.1039-1048 (2005)
- [2] G. W. Hollenberg, E. P. Simonen, G. Kalinin, A. Terlain, Fusion Engineering Design, Vol.28, pp.190-208 (1995)
- [3] M. Tamura, M. Noma, M. Yamashita, Surface & Coatings Technology, Vol.260, pp.148-154 (2014)

*1) 電気通信大学