

研究成果報告書

所属機関
慶應義塾大学 理工学部

職名
教授

氏名
小茂鳥 潤

研究テーマ

水素貯蔵用容器に利用する構造用鋼の表面改質プロセス

研究報告

1. 研究の背景と目的

福島第一原子力発電所の事故以来、化石燃料の代替エネルギー源の利用が期待されている。その一つに水素エネルギーがある。とくにこれを利用した自動車が国内に普及すれば、CO₂の排出量の抑制に大きな貢献を果たす。水素自動車の普及に向けての最重要課題は、インフラ整備である。具体的には、国内の至るところに水素ステーションを設置する必要がある。そこで問題となるのは、水素の高圧貯蔵技術である。すなわち、貯蔵に用いる容器は、安価で安全なものとする必要がある。本研究は、水素脆化を抑制するための表面改質プロセスを開発し、これを利用することにより、安全でありながらより安価な蓄圧器を開発することを目的としている。具体的には、安価な構造用鋼の表面のみを、耐水素性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼に改質する処理を開発し、水素貯蔵用容器の素材としての利用の可能性を検討することを目的として実施する。この目標を達成するために、申請者が開発した雰囲気制御高周波誘導加熱微粒子ピーニングを導入する。この処理は、800℃～1000℃の高温に保持された金属に、30～50μm程度の粒子を高速で投射し、粒子成分を被投射面に移着・拡散させることができる。これを利用して表面にCr, Mo, Niなどを含む粒子を投射し、表面のみにオーステナイト系ステンレス鋼に匹敵する耐食性を付与することを目指す。

2. 研究成果および考察

本研究で利用したAIH-FPP処理とは、高周波誘導加熱を用いて金属製の被加工物を600～900℃程度の温度に維持しながら、微粒子ピーニングを施すものであり、より安価に短時間で処理を完了することができる画期的な処理方法であり、慶應義塾大学において独自に開発したものである。

Cr粒子を用いたAIH-FPPがステンレス鋼の耐食性に与える影響を調べるため、処理温度1100℃、投射時間30 s、粒子投射後の加熱保持時間0, 25, 60, 100 sで処理した試験片を準備した。なお、粒子投射は投射圧力0.5 MPa、粒子供給量0.2 g/sの条件で行った。図1はAIH-FPPを施したSUS316のアノード分極試験結果を示す。なお、この分極試験は、70℃に保持した20%NaCl溶液中で実施したものであり、極めて過酷な腐食環境である。同図より、未処理材であるSUS316は不動態域を示さず、自然電位から即座に電流密度が立ち上がっていることが分かる。これに対して、Cr粒子を用いてAIH-FPP処理を施したCr-316シリーズは0.1V近傍まで不動態領域を保持している。このことから、AIH-FPPによってSUS316の耐食性が改善されたことがわかる。なお、極めて耐食性に優れる素材として比較材に用いたSUS836L鋼は、0.4 V近傍まで不動態域が保持された後、電流密度が上昇していることがわかる。

以上の結果は、Cr単体の投射では耐食性の改善が不十分であることを示唆するものである。そこで次に本研究ではMo粒子に注目をした。この元素は、ステンレス鋼の耐食性の向上を目的として一般的にも添加されている。本研究では、Cr粒子とMo粒子の投射順序やその量を表1に示した通り系統的に変化させた試験片を準備し、その分極試験を実施した。

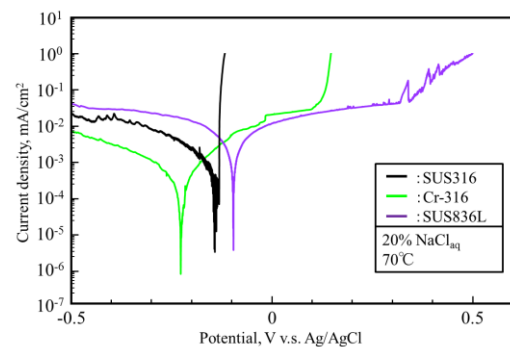


図1 Cr粒子を投射したSUS316鋼の分極試験結果

表1 各シリーズの粒子投射条件

Series	10Mo-90Cr-316	20Mo-80Cr-316	90Cr-10Mo-316	80Cr-20Mo-316
First particle, g/sec	Mo 0.02g/sec	Mo 0.04g/sec	Cr 0.18g/sec	Cr 0.16g/sec
Second particle, g/sec	Cr 0.18g/sec	Cr 0.16g/sec	Mo 0.02g/sec	Mo 0.04g/sec

作製した試験片の腐食試験結果を図2に示す。同図より、Cr粒子を先に投射したシリーズと、Mo粒子を先に投射したシリーズの間で、孔食電位に関して、分極曲線の傾向が異なることがわかる。1段階目にCr粒子を投射したシリーズに関しては、Cr粒子とMo粒子の投射比にかかわらず早い段階で電流密度が急激に上昇していることがわかる。これは、先に投射された粒子が、後から投射された粒子によって削食された結果、移着量が減少してしまったことに起因するものと考えられる。Moはあくまで、Cr不動態皮膜の回復を促進するための助剤の役割を果たすものと考えている。したがって、先にCr粒子を投射したシリーズの場合には、後から投射されたMo粒子の衝突によってCr粒子の移着量が減少してしまい、Cr不動態皮膜の保持に十分なCr量を確保できなかったものと考えられる。

これに対して1段階目にMo粒子を投射したシリーズの場合には、いずれの投射比についても安定した不動態域を示していることがわかる。Mo粒子を先に投射したシリーズに関しても、1段階目に投射したMo粒子の移着量の減少が懸念されたが、腐食試験結果に影響を及ぼすほどのものではなかったものと考えられる。

つぎに、Mo粒子を先に投射したシリーズについて、粒子の投射比が与える影響を考える。同図より、Moの投射比が低いシリーズにおいて、不動態保持電流密度が低下していることがわかる。これまでの考察でも述べてきた通り、Moの含有量が減少することによる、試験片表面の電子の授受が減った結果であると考えられる。しかし同シリーズでは、不動態保持電流密度の値が、微小な立ち上がりを繰り返しながら推移していることがわかる。このことより、Mo当量が低いシリーズでは、不動態皮膜の再生速度が遅く、孔食こそ発生させなかったものの、Cr不動態皮膜の崩壊速度に再生が追いつかなかつたものと考えられる。

最後に同様な処理を、市販のS45C鋼に対しても実施し、その分極挙動を調べた。図3にその結果を示す。同図より、2段階投射を施した炭素鋼の動電位分極曲線は、安定した不動態域や明確な孔食電位を示しておらず、電流密度が緩やかに上昇し続けていることがわかる。そのため、腐食の初期の段階から隙間腐食が進展し続けた可能性が考えられる。一方で急激な電流密度の立ち上がりが無かったことは、試験終了時まで、試験片表面の崩壊が起きず、Crの再不動態化が進んでいたことを示唆する結果と言える。

3. 将来展望

本研究の成果により、Cr粒子やMo粒子を投射することにより、ステンレス鋼の耐食性が飛躍的に向上することを示すことができた。今後の展開としては、より安価な炭素鋼もしくはステンレス鋼に対しても適用を拡充していく必要があると考えている。また、当初の計画では、処理を施した金属に対して水素侵入特性の評価を実施することを考えていたがそこまで至らなかった。今後は、その評価や、水素環境下での遅れ破壊試験や疲労破壊試験の実施も行えればと考えている。

4. 研究発表

なし

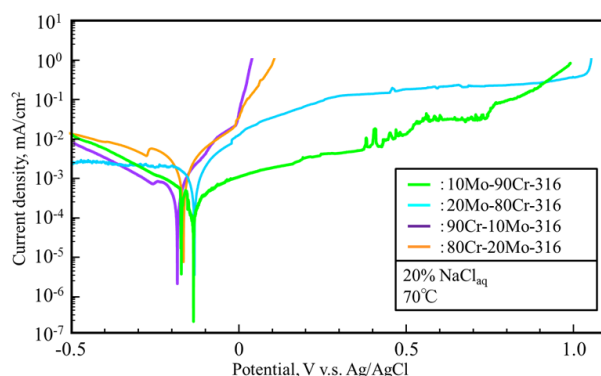


図2 CrとMo粒子を投射したSUS316鋼の分極試験結果

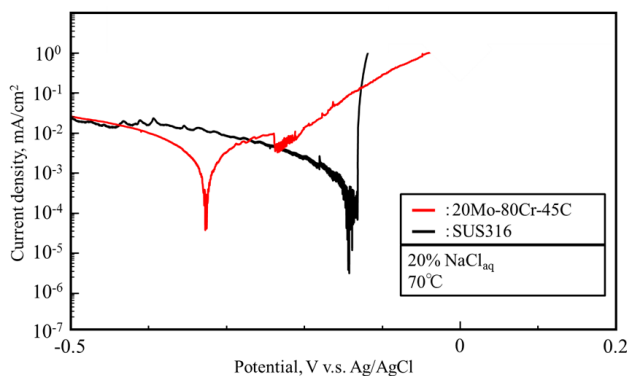


図3 CrとMo粒子を投射したS45C鋼の分極試験結果