

カーボン薄膜を用いた金属材料の水素バリア性向上

山田 雄也*
YAMADA Yuya

要旨 金属の部材に成膜することで、水素バリア性および摩擦摩耗特性を向上させるカーボン薄膜を開発する。本年度は、金属材料に水素を侵入させるための暴露環境の整備を進めた。暴露した試料については深さ分析により水素含有量の評価を行った。

1 はじめに

近年、燃料電池やガスタービン、ボイラー等の水素利用技術が進展しており、水素のエネルギー用途への活用が拡大しつつある¹⁾。水素インフラの整備が進められ、それに合わせて水素関連部材の研究開発が盛んになっている。水素環境下で使用される部材の課題としてガスバリア性や耐久性(脆化、摩耗等)があり、長寿命・高品質化に向けた取り組みが行われている²⁾。水素分子が各種部材に使用される樹脂や金属材料に侵入することにより、樹脂内部での気泡発生や金属の脆化等を引き起こし部材の破壊につながる。そのため例えば、水素ステーションや水素貯蔵タンク等に用いられるシール材では水素ガス漏洩を抑制するための高い水素バリア性と合わせて水素侵入に対する耐久性が要求されている³⁾。また、シール機構やバルブ等の摺動部においては摩耗により劣化が起こるため、低摩擦・耐摩耗性が求められる⁴⁾。したがって、水素関連部材の長寿命・高品質化にはバリア機能や機械特性に優れた製品を開発する技術が必要である。

部材のバリア機能および機械特性を高める方法として、それらの特性を有する薄膜材料で部材表面をコーティングすることが有効である。そのような特性をもつ材料の一つにカーボン材料がある。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)や窒化炭素等のカーボン薄膜は組成や構造に応じてガスバリア性や耐摩耗性、平滑性等の特徴をもつため、幅広い分野で活用されている^{5,6)}。

昨年度までの研究で、カーボン薄膜を用いて部材のバリア機能や機械特性を向上させる技術の開発を行ってきた^{7,8)}。樹脂材料等にDLCや窒化炭素等のカーボン薄膜を成膜し、性能向上に適した薄膜の成膜条件を検討した。また近年、DLCの構造・物性の評価方法について国際標準化に向けた動きが活発になっている。膜の分類や機械特性の評価に関するISO規格(20523:2017)が発行され、あいまいであったDLCの

分類・評価方法の統一が進んでいる。そこで国際標準化に対応した評価にも取り組んだ。

これまでの研究では樹脂材料を用いたバリア性評価でカーボン薄膜の有効性が確認できていたものの、金属材料を用いた評価はできていなかった。そこで本研究では、金属材料に対してカーボン膜を成膜し、バリア性の評価を行うこととした。

本年度は、金属材料に水素を侵入させるための暴露環境の整備を進めた。暴露した試料については深さ分析により水素含有量の評価を行った。

2 実験方法

2.1 水素暴露試験

水素ガスをフローした容器に金属基板を設置し、水素暴露試験を行った。主な試験条件を表1に示す。

表1 水素暴露条件

基板材質	チタン(TP100) ステンレス(SUS304)
基板サイズ	チタン(30 mm x 30 mm x 1mmt) ステンレス(φ50 mm x 1mmt)
時間	24~72 h
水素圧力	1 気圧 or 2 気圧

2.2 薄膜の評価方法

2.1で水素暴露した金属基板の水素含有状態をグロー放電発光分析装置(GDS)の発光強度により評価した。参照試料として水素暴露をしていない金属基板、および水素濃度が既知の標準試料も併せて評価を行った。チタン系標準試料としてBrammer Standard製BS T-24A(H濃度77 ppm)を、鉄鋼系標準試料としてBrammer Standard製BS 1040(H濃度2 ppm)を用いた。また、GDS測定痕の顕微鏡観察を行いGDS測定痕の深さを測定することで、各基板のスパッタレートを算出した。

GDSはリガクGDA750を用い、DC条件(900 V、20 mA)で評価した。顕微鏡にはキーエンスデジタルマイクロスコープVHX-6000SPを用い、深度合成お

* 無機材料係

よび画像連結機能を使用して GDS 測定痕の撮影を行った。プロファイル測定機能により、撮影した測定痕の凹凸形状を評価し、測定痕深さを測定した。

3 結果と考察

ステンレスの GDS 測定痕の顕微鏡画像を図 1 に示す。本画像に対して顕微鏡のプロファイル測定機能により凹凸形状を評価した。結果を図 2 に示す。この結果からスパッタレートを算出したところ、 $0.059 \text{ } \mu\text{m/s}$ であった。チタンについても同様の評価を行ったところ、スパッタレートは $0.031 \text{ } \mu\text{m/s}$ であった。以下の GDS 測定結果についてはこれらのスパッタレートにより算出した深さをを用いることとした。

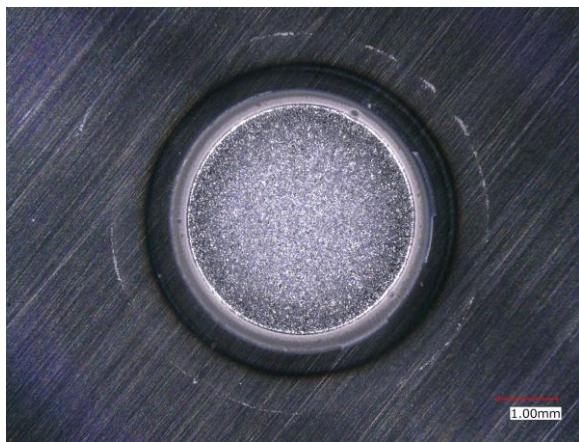


図 1 ステンレス板の GDS 測定痕の顕微鏡画像

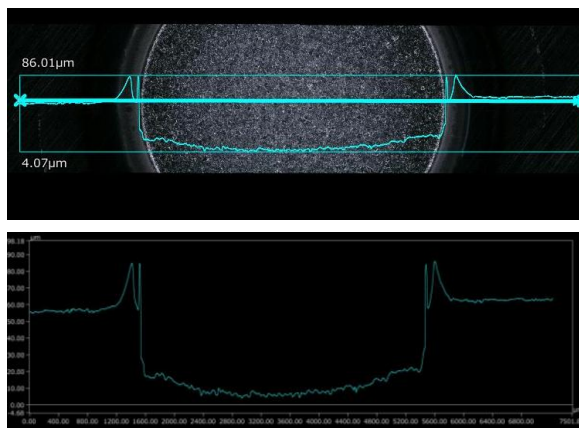


図 2 ステンレス板の GDS 測定痕の深さ測定結果

図 3、4 にチタンおよびステンレスの GDS 測定結果を示す。1 気圧で水素暴露した試験のデータに加えて、チタンについては 24 h 暴露の条件のみ 2 気圧で水素暴露した試験の結果も併せて示す。

図 3 からチタンでは表面から $1 \text{ } \mu\text{m}$ 以下の範囲で水素の発光強度に違いが見られた。暴露時間が長くなるにつれて、表面から $0.1 \text{ } \mu\text{m}$ 程度の範囲で発光強度が大きくなっており、基板表面に水素が侵入したと考えられる。また表面から $0.1 \text{ } \mu\text{m} \sim 0.4 \text{ } \mu\text{m}$ 程度の範囲にお

いても発光強度が増大していることから、内部への拡散も進んでいると考えられる。

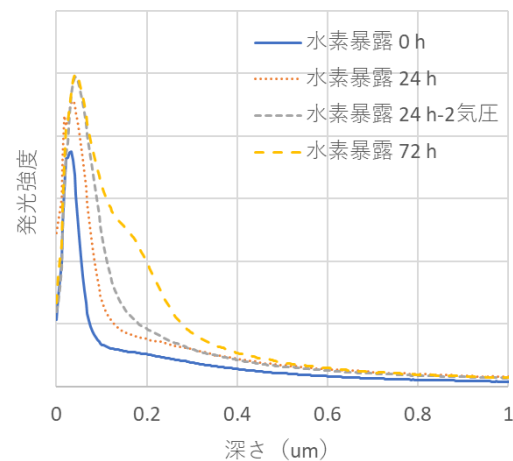


図 3 チタンの GDS 測定による水素発光強度

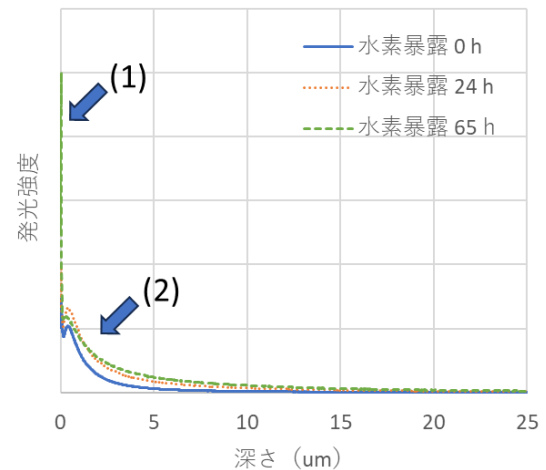


図 4 ステンレスの GDS 測定による水素発光強度

図 4 からステンレスでは表面から数十 μm 以下の範囲で水素の発光強度に違いが見られた。図中の (1)、(2) で示した 2 か所の範囲を拡大した図を図 5、6 に示す。

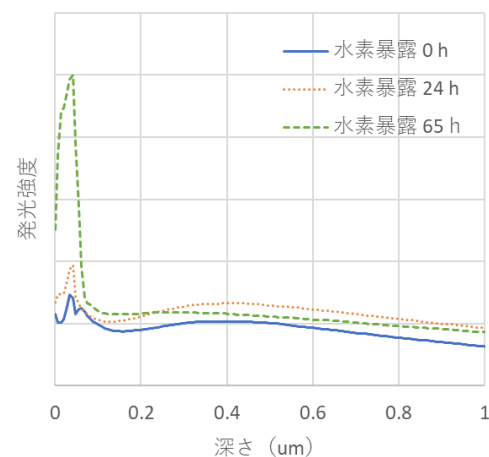


図 5 図 4 (1) の拡大図

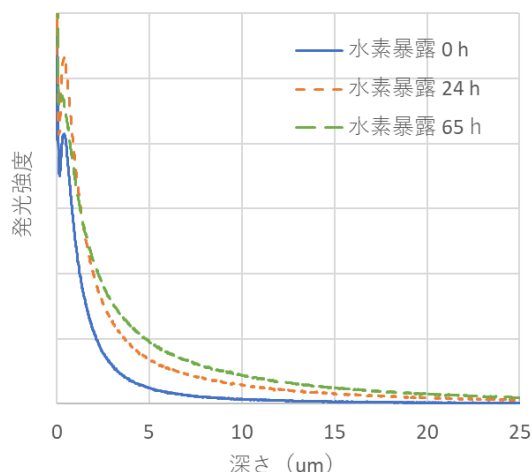


図6 図4(2)の拡大図

図5、6からチタンと同様に、暴露時間を長くするにつれて表面近傍の水素量増大と内部への拡散が進むと考えられる。

また、チタンとステンレスの水素含有量の違いを把握するためにそれぞれの発光強度を図7に示す。ステンレスに比べてチタンの発光強度が非常に大きく、チタンのほうがより多くの水素を含有していることがわかった。チタンは水素吸蔵合金に用いられる材料でありステンレスに比べて水素が入りやすいと考えられるため、これは妥当な結果であると言える。

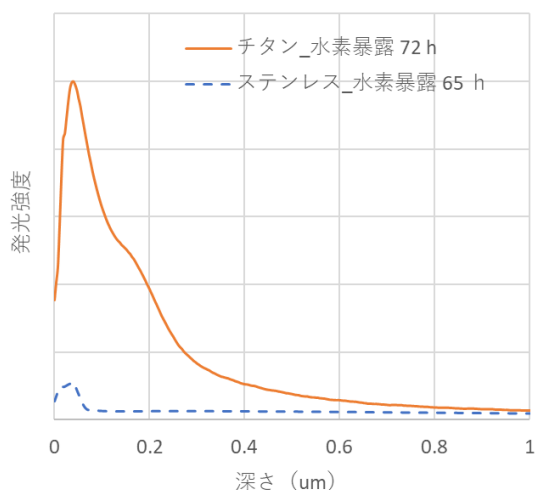


図7 チタンとステンレスのGDSによる水素発光強度の比較

GDSによる水素の発光強度から含有量を相対比較するために、暴露時間0hにおける発光強度の面積に対する各発光強度の面積比を算出した。チタンおよびステンレスの結果をそれぞれ図8、9に示す。いずれの基板も暴露時間に応じて水素含有量が増える傾向が見られた。また、圧力条件による大きな違いは見られなかった。このことから、暴露時間により水素含有量の調整が可能であると考えられる。

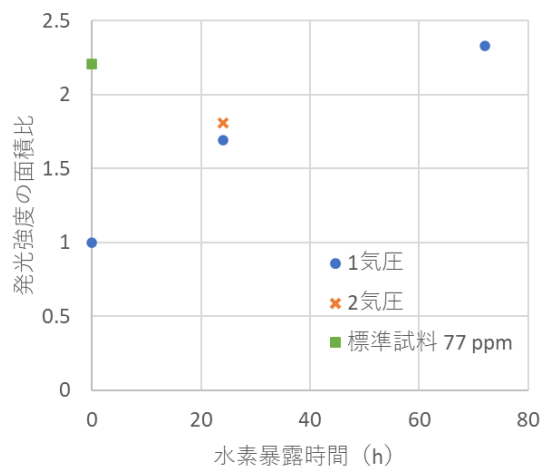


図8 チタンの水素発光強度面積比

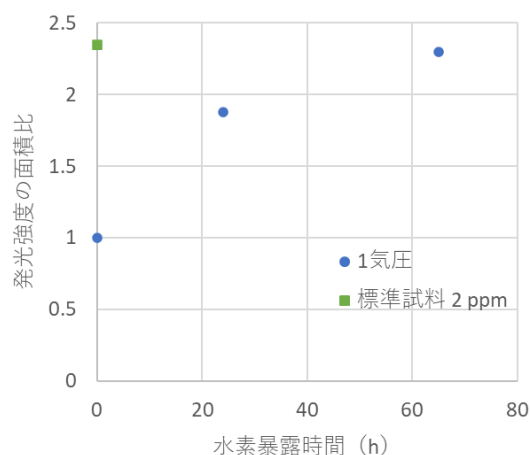


図9 ステンレスの水素発光強度面積比

GDSによる水素含有量の定量分析を検討するために水素含有量が既知の標準試料を用いてGDS測定を行った。チタン系および鉄鋼系標準試料の測定結果をそれぞれ図10、11に示す。比較のために水素暴露した基板の測定結果も併せて示した。

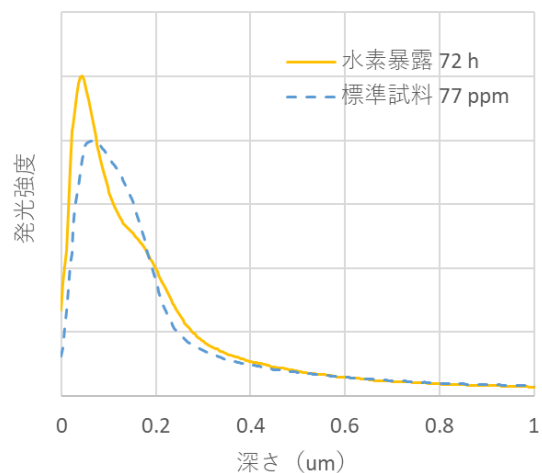


図10 チタン系標準試料と水素暴露試料の水素発光強度

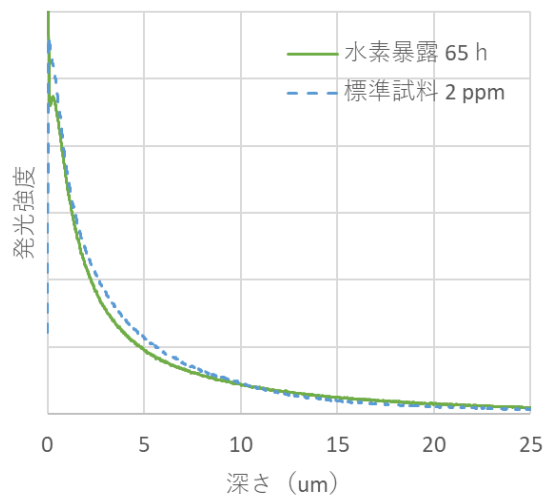


図 1 1 鉄鋼系標準試料のと水素暴露試料の水素発光強度

いずれの標準試料においても水素は表面近傍に局在していることがわかった。GDS による定量分析を行うためには、分析対象とする成分が試料内均一に分散した標準試料を用いて検量線を作成する必要がある。したがって、これらの試料を用いて定量分析を行うことは難しいと考えられる。

そこで、暴露試験した試料と同様に発光強度の面積比により相対評価を行うこととした。結果を図 8、9 に示す。標準試料の発光強度面積は暴露時間が 3 日程度の基板と同程度であった。標準試料に含まれる水素の大部分が表面に局在していると仮定すれば、少なくともチタンでは 100 ppm 近くまで、ステンレスでは数 ppm 程度までの範囲で、水素含有量を調整できる可能性があると考えられる。

4 まとめ

今年度研究で水素環境下に金属基板をさらすことで、基板内に水素を侵入させる方法を検討した。また、GDS 測定により基板の水素含有量の評価を行った。

1 気圧の水素に暴露することで金属基板に水素を含有させることができた。基板材質、暴露時間により含有量を調整可能であることが確認できた。したがって、検討した暴露方法は、本研究において水素を基板に侵入させる方法として有効であると考えられる。また、GDS 測定により深さ方向における水素の含有状況を把握することができ、暴露時間に応じて表面近傍の水素量や内部への拡散状態が変化することがわかった。定量分析は難しいものの、発光強度面積や標準試料を利用して濃度に関するおおよその情報を得ることができ、相対比較として有効な手法であることが確認できた。

参考文献

- 1) 経済産業省：NEDO 水素エネルギー白書 (2015)
- 2) 高橋良，土井迪子：日本ゴム協会誌，89-10，302-306 (2016)
- 3) 木村太郎，野見山加寿子 他：福岡県工業技術センター 研究報告，13-16 (2017)
- 4) 木村太郎，野見山加寿子 他：福岡県工業技術センター 研究報告，5-8 (2020)
- 5) 熊谷正夫：DLC 技術資料 (2014)
- 6) 中東孝浩：表面技術，53-11，715-720 (2002)
- 7) 山田雄也，田中喜樹 他：滋賀県工業技術総合センター 研究報告，87-90 (2021)
- 8) 山田雄也，田中喜樹 他：滋賀県工業技術総合センター 研究報告，91-94 (2022)