

耐水素性に優れた新鑄鉄材料開発に向けた球状黒鉛鑄鉄の 引張特性に及ぼす水素と黒鉛寸法の影響の解明

特定チーム（課題番号：157201）

研究期間：平成 27 年 7 月 28 日～平成 28 年 3 月 31 日

研究代表者：松尾 尚

研究の背景と目的

地球温暖化や資源問題などの深刻化に伴い、次世代エネルギーとして水素が注目されており、燃料電池を中心とした水素エネルギー利用の形が広がっている。その最たるものは燃料電池自動車であり、日本では2014年末にトヨタ自動車から初の一般ユーザー向け燃料電池自動車「MIRAI」が発売され¹⁾、燃料電池車に水素を供給するための水素ステーションの建設も全国で進んでいる。しかし、現状では燃料電池車は一般ユーザーにとってはまだまだ高級品である。現在、MIRAIは約700万円²⁾と高級車並みであり（補助金等除く）、水素ステーションの建設コストも約5億円で、ガソリンスタンドの約1億円と比べてかなり高い。今後水素エネルギーが本格普及するためには、安全性や性能を維持しつつ、低コスト化を進めていく必要がある。材料強度の観点からネックになっているのが水素脆化という現象である。水素脆化とは、金属材料が水素ガス環境などに曝された場合に、材料中に水素が侵入し、金属材料の強度特性を低下させる現象である。この問題を回避するために、現規制では水素機器や水素インフラに使用できる材料は、水素脆化が起こりにくいステンレス鋼やアルミ合金などの比較的高価な材料のみに限定されており、このことが水素機器の高コストの一因となっている。そのため、水素機器の低コスト化に向けて現状の規制を緩和し、多少水素脆化を起こす安価な材料まで使用可能鋼種を拡大する取り組みが進められている。今後は幅広い材料の水素脆化特性を理解し、安全に使用できる設計基準を確立することが重要である。

球状黒鉛鑄鉄は、その優れた鑄造性から鑄物として使用され、高い強度と靱性、耐摩耗性を持つことから自動車産業を中心に幅広く使用されている。また、鑄造は一工程で最終形状に仕上がるのが特徴で、複雑な形状の製

品を大量生産する場合には、機械加工よりも簡単で安価に製品を製造することができる。しかし、現状では上述したような燃料電池車や水素インフラに球状黒鉛鑄鉄は使用されていない。これは、すでに述べた通り、水素脆化を考慮して水素機器に使用される材料が制限されているためだが、基礎研究の世界を見渡してみても、球状黒鉛鑄鉄の水素脆化に関する研究はほとんど行われていない。それにもかかわらず、鑄鉄は水素脆化に対して弱いと考えている人が多いように思われる。しかし、球状黒鉛鑄鉄は黒鉛寸法や黒鉛粒数、基地組織といった組織因子を調整することで様々な特性を得ることができる材料である。したがって、適切に組織を制御できれば耐水素性に優れた新しい球状黒鉛鑄鉄を開発できる可能性がある。これが実現できれば、水素機器用の部品の製造方法に新たな選択肢を与えることができ、水素機器全体の低コスト化に貢献できる。

そこで本研究では、球状黒鉛鑄鉄の組織因子と水素脆化の関係を明らかにするために、第一段階としてフェライト基地球状黒鉛鑄鉄の引張特性に及ぼす黒鉛寸法と水素の影響について調べた。

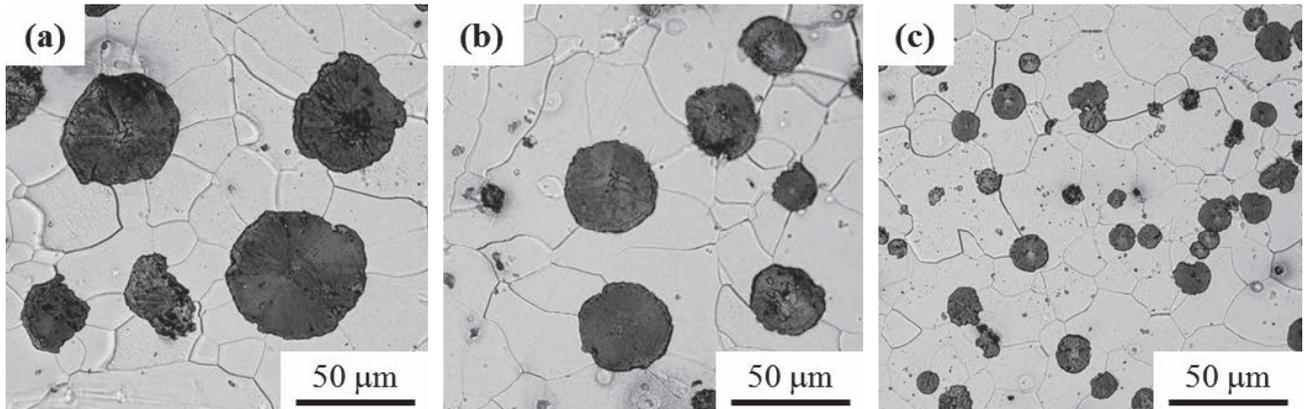


図1 微視組織写真 (a)L材、平均黒鉛直径28.5μm、(b)M材、平均黒鉛直径21.0μm、(c)S材、平均黒鉛直径11.4μm

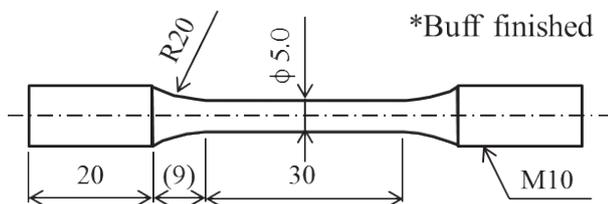


図2 試験片形状と寸法 (単位: mm)

供試材と実験方法

供試材はフェライト基地の球状黒鉛鑄鉄 (FCD400相当) である。黒鉛寸法は約30μm (L材)、約20μm (M材)、約10μm (S材) の三種類とした。図1に各供試材の微視組織写真を示す。黒鉛体積率は10~12%程度である。試験片は試験部直径5mm、平行部長さ30mmの丸棒引張試験片である (図2)。水素チャージは、40°C、20mass%のチオシアン酸アンモニウム水溶液を用いた浸漬チャージ法と100MPa、85°Cの水素ガスを用いた高圧水素ガス曝露により行った。すべての引張試験は室温大気中で行い、クロスヘッドスピードは0.02mm/minとした。

結果と考察

球状黒鉛鑄鉄の特異な水素吸蔵特性

球状黒鉛鑄鉄内の局所的な水素存在状態を分析するために、水素マイクロプリント法 (Hydrogen Microprint Technique, HMT) という水素の可視化技術を用いた。HMTを用いれば、数μmオーダーのミクロな領域における水素存在状態を目で見て直感的に評価できる。図3に水素チャージした球状黒鉛鑄鉄にHMTを施した写真を示す。図中の白い点が水素の存在位置を示している。このHMT写真から、基地組織と比べて黒鉛に比較的多くの水素が吸蔵されていることが分かる。次に、水素チャージを施した球状黒鉛鑄鉄 (M材) の水素量測定を

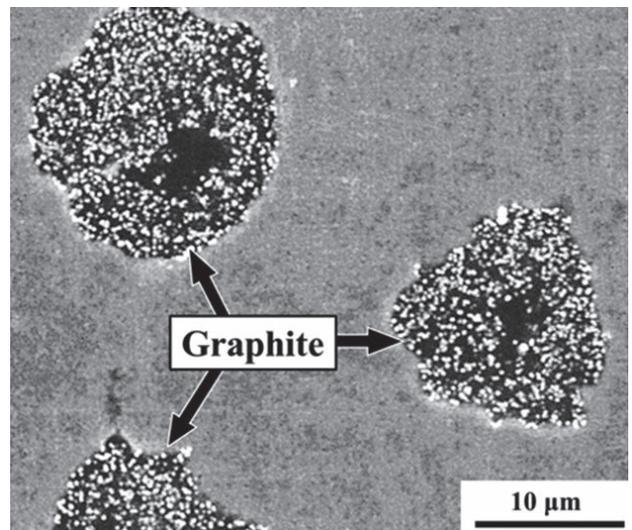


図3 水素チャージした球状黒鉛鑄鉄のHMT写真

行ったところ、48h浸漬チャージで8.6mass ppm、168h浸漬チャージで21.6mass ppmであった。同じフェライト基地の低炭素鋼の水素吸蔵量は、48h浸漬チャージで約0.3mass ppmであり³⁾、球状黒鉛鑄鉄は鉄鋼材料に比べて極めて大きな水素を吸蔵することが分かる。球状黒鉛鑄鉄は炭素鋼に球状黒鉛が加わった材料であり、前述したHMT結果と考え合わせると、球状黒鉛鑄鉄の高い水素吸蔵能は黒鉛が極めて大量の水素を吸蔵することが原因だと考えられる。また、図4に高圧水素ガス曝露を行ったL材、M材、S材の水素放出プロファイルを示す。L材、M材が30~40mass ppm程度の水素吸蔵量であるのに対し、S材では約2mass ppmとかなり小さく、黒鉛寸法が小さいほど水素吸蔵量は小さくなる傾向が見られた。

さらに、金崎らの方法⁴⁾を参考に水素チャージした球状黒鉛鑄鉄の水素濃度分布を分析した。分析手法の概要を図5に示す。まず水素チャージを施した丸棒から円盤状チップを切り出し、チップの水素量を測定する。次

に丸棒の表面層を除去し、この細くなった丸棒から再度チップを取り出し、水素量を測定する。この二つのチップの水素量の差から、除去した円環状の部分の水素量を求めることができる。この作業を繰り返すことで、試験片表面からの距離と局所的な水素量の関係を評価できる。この方法で求めた各材料の水素量分布を図6に示す。図から分かるように、48h浸漬チャージでは表面近傍には多くの水素が存在しているが、内部に行くにつれて水素量は低下し、中心部にはほとんど水素が到達していない。また、168h浸漬チャージでは、48hチャージに比べて全体的に水素量は大きい。一方、100 MPa、85 °Cの水素ガスに452h曝露した試験片では、ほぼ水素濃度分布は一様であり、飽和状態に達していることが分かる。以上のことから、球状黒鉛鑄鉄に存在する黒鉛は水素に対して非常に強いトラップサイトとして働き、水素吸蔵量を大幅に増大させるとともに、材料中での水素拡散を抑制する効果を持つと考えられる。

引張特性に及ぼす水素の影響

水素チャージを施した球状黒鉛鑄鉄の引張試験を行ったところ、引張強さなどの強度特性に対して水素はほとんど影響しなかったが、伸びや絞りといった延性が低下した。破面のSEM観察から、未チャージ材の破面は全体的に黒鉛を起点としたディンプルで覆われているのに対し、水素チャージ材では部分的に擬へき開破面が見られた。図7にM材の破面のSEM写真を示す。図7に示すように、48h、168h浸漬チャージ材では水素が多く存在する試験片表面近傍で擬へき開破面が多く見られたのに対し、水素がほとんど存在しない中心部では擬へき開破面はほとんど見られなかった。一方、水素濃度分布がほぼ一様である高圧ガス曝露材においては破面全域において擬へき開破面が観察できた。図8に試験片表面からの距離と破面中の擬へき開破面の面積率の関係を示す。擬へき開破面率と図6に示した水素濃度分布は似た傾向を示し、局所的な水素濃度の大小と擬へき開破壊の発生位置は良い相関がある。このことから、大量に水素を吸蔵した黒鉛を起点とした擬へき開破壊が球状黒鉛鑄鉄の

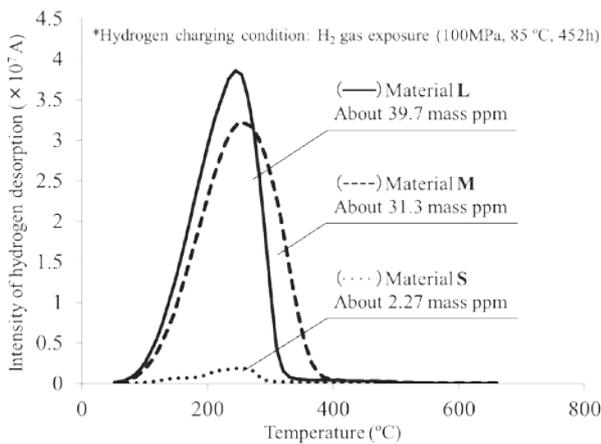


図4 高圧水素曝露した球状黒鉛鑄鉄の水素放出プロファイル

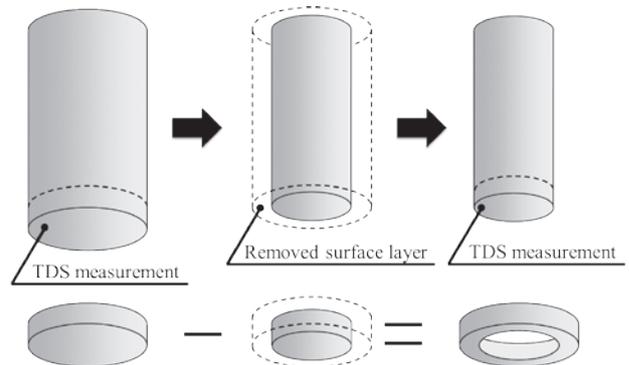


図5 水素濃度分布の分析方法イメージ図

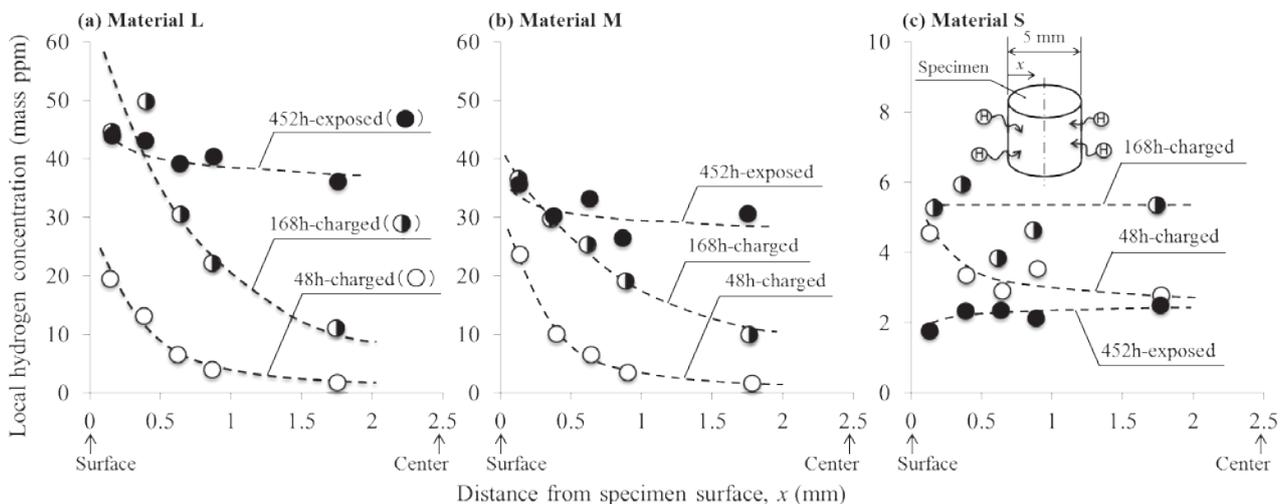


図6 水素チャージした球状黒鉛鑄鉄の水素濃度分布 (a)L材、(b)M材、(c)S材

水素による延性低下の原因だと考えられる。

図9に水素吸蔵量と相対絞りの関係を示す。浸漬チャージした材料は前述した通り、試験片表面に極端に多くの水素が存在し、表面近傍での黒鉛の分布状況などの統計的要因の影響を強く受けるため、相対絞りにばらつきが生じやすくなる。したがって、試験片内の水素濃度分布が一般的な状態で比較するのが適切だと考えられ

る。水素濃度分布がほぼ一様である高圧ガス曝露した材料で黒鉛寸法と水素脆化の関係を評価すると、黒鉛寸法が小さいほど水素吸蔵量が小さくなり、結果的に絞りの低下具合も小さくなった。特に、黒鉛寸法が約10 μm のS材では、その他の二種と比べて極端に水素吸蔵量が小さく、絞り低下の具合も大幅に改善されていることに注目すべきである。

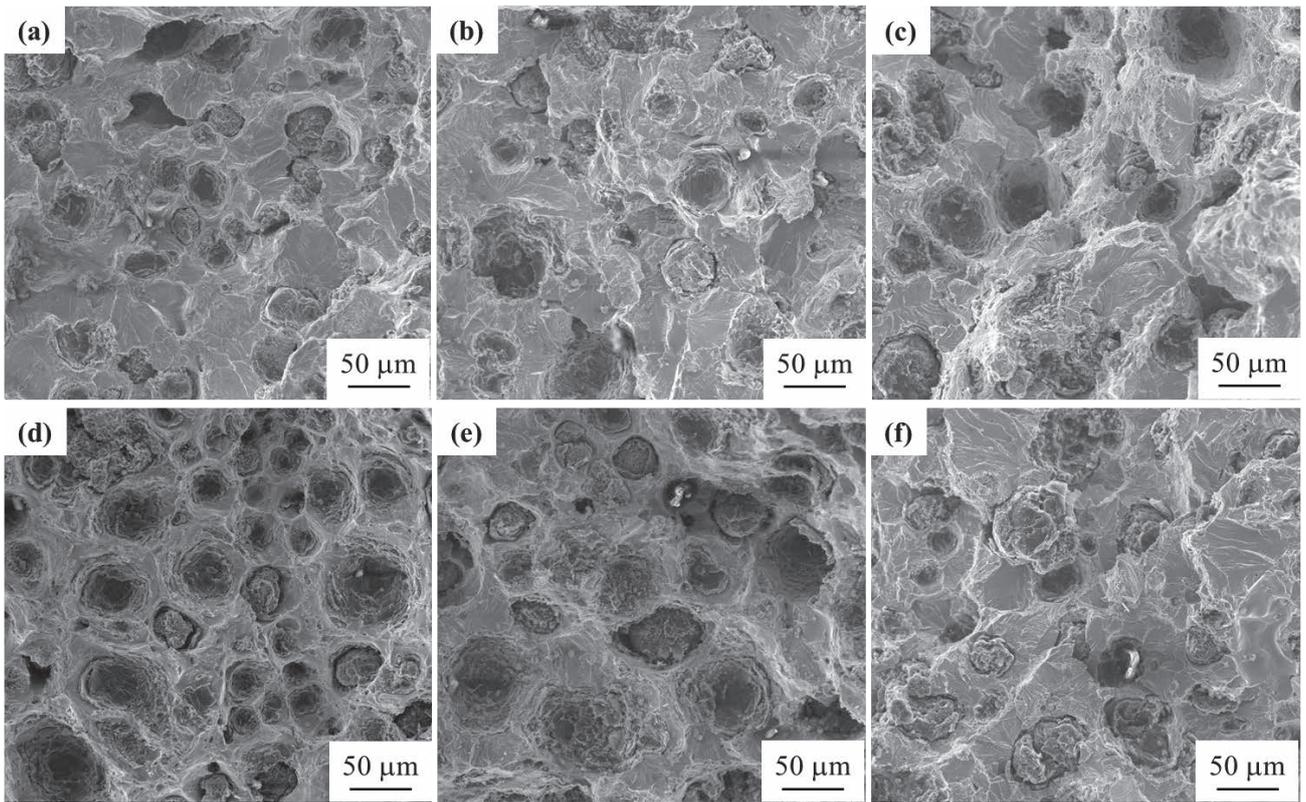


図7 M材の引張破面のSEM写真 (a)48 h浸漬チャージ、表面近傍、(b)168 h浸漬チャージ、表面近傍、(c)高圧水素曝露、表面近傍、(d)48h浸漬チャージ、中心部、(e)168 h浸漬チャージ、中心部、(f)高圧水素曝露、中心部

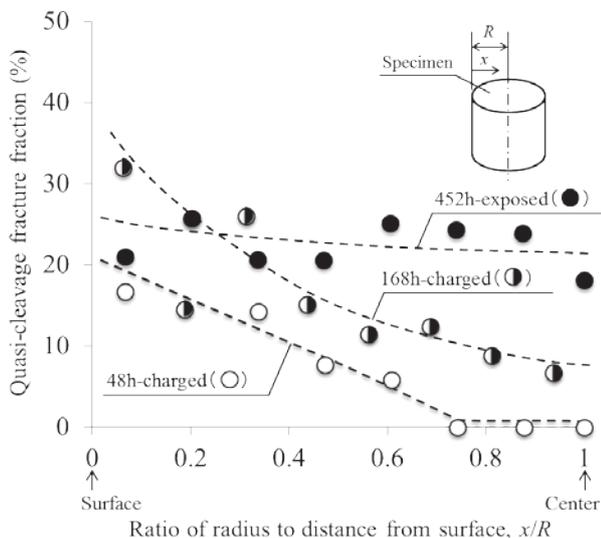


図8 試験片表面からの距離と擬へき開破面率の関係

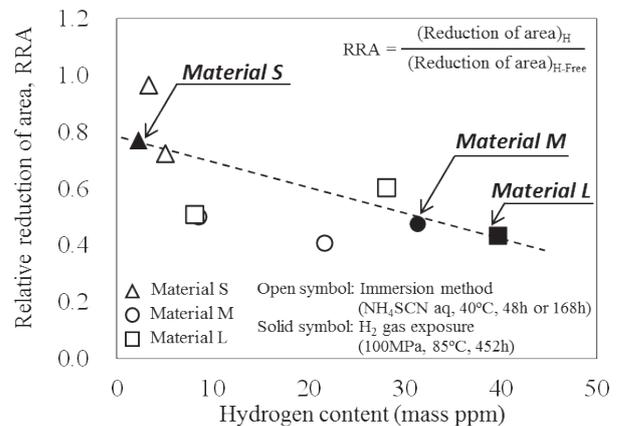


図9 水素吸蔵量と相対絞りの関係

まとめ

本研究の成果は、球状黒鉛鑄鉄の組織因子を適切に制御することで水素脆化特性を改善できる可能性を示しており、耐水素性に優れた新たな球状黒鉛鑄鉄を開発する上で重要なものである。今後、黒鉛粒数（黒鉛面積率）や基地組織といったその他の組織因子と水素脆化の関係を明らかにし、耐水素球状黒鉛鑄鉄の組織制御指針を確立することを目的に研究を進める予定である。

謝辞

本研究の一部は、福岡大学研究推進部の研究経費によるものである。（課題番号：157201）

研究業績（口頭発表）

- 1) T. Ogawa and T. Matsuo, Evaluation of Hydrogen Absorption Properties of Ferritic Ductile Cast Iron by Hydrogen Microprint Technique, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2015) (Poster session), Warsaw (2015.9).
- 2) T. Matsuo, T. Ogawa, T. Ikeda and M. Endo, Effects of Hydrogen and Graphite Size on the Tensile Properties of Ferritic Ductile Cast Irons, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2015), Warsaw (2015.9).
- 3) T. Ogawa, T. Matsuo and M. Endo, Hydrogen Absorption Properties and its Effects on the Strain-Rate Dependence of Tensile Fracture in Ferritic Ductile Cast Iron, International Conference on Advanced Technology Experimental Mechanics 2015, Toyohashi (2015.10).
- 4) T. Ogawa and T. Matsuo, Hydrogen Distribution and its Effects on the Tensile Properties of Hydrogen-Charged Ferritic Ductile Cast Iron, The 6th TSME-ICoME International Conference on Mechanical Engineering, Bangkok (2015.12).
- 5) T. Ogawa, T. Matsuo and M. Endo, The Hydrogen Storage Properties of Graphite and its Effect on Hydrogen-Induced Ductility Loss in Ferritic Ductile Cast Iron, International Hydrogen Energy Development Forum 2016 (Poster Session), Fukuoka (2016.2).

参考文献

- 1) TOYOTA Global Newsroom (2014.11.18), <http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/4197769>
- 2) TOYOTA, <http://toyota.jp/mirai/grade/>
- 3) Matsuo, T. et al, Effect of Hydrogen and Prestrain on Tensile Properties of Carbon Steel SGP (0.078 C-0.012 Si-0.35 Mn, mass%) for 0.1 MPa Hydrogen Pipelines, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol. 74, No.744 (2008), pp. 1164-1173.
- 4) Kanazaki, T. et al, Effect of Hydrogen on Fatigue Crack Growth and Martensitic Transformation of Stainless Steels, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol. 72, No. 723 (2006), pp. 1717-1724.