

水素エネルギー関連構造材料の水素脆化の研究

福山誠司、横川清志

(旧中国工業技術試験所、旧中国工業技術研究所、産業技術総合研究所)

要旨

工業技術院中国工業技術試験所より始まった金属材料の水素脆化、特に高圧水素ガスによる脆化研究は、現在の水素利用産業、H-II ロケット開発、WE-NET による液化水素貯蔵、それに燃料電池自動車の高圧水素貯蔵の技術開発を通して、高圧水素雰囲気下材料試験機開発、低温水素ガス脆化の発見、高圧水素による水素ガス脆化のデータベース、燃料電池自動車の高圧水素による材料利用指針と言う形で結実し、高圧水素における金属材料利用技術の道標となって社会に貢献した。

1. はじめに

中国工業技術試験所(中工試)は昭和 46 年(1971 年)瀬戸内海的环境保全という社会の要請に応えるべく、広島県呉市広町 15000 番地に開設された。この場所は帝國海軍の第 11 航空廠跡地であり、敗戦後は米軍に接収されたが、試験所開設のため米国から返還された土地であった。そのため、狭い水路を挟んで米軍の弾薬庫があった。また、敷地内に空廠の門柱が残っていた。試験所の施設としては、瀬戸内海大型水理模型という巨大な建物が正門直ぐ左に建設され、まさに中工試のシンボルとなった。

中工試開設 2 年後の昭和 48 年(1973 年)には、他の試験所と同じように機械金属関係の金属加工研究室が、続いて昭和 50 年(1975 年)には防錆技術研究室が設立された。金属加工研究室には工業技術院機械技術研究所から三井武良男室長と横川洪主任研究官(2012 年逝去)が赴任し、そこに福山誠司と横川清志が国家公務員試験で新規採用されて着任した。まだその頃の国研には公務員試験で入所する組も多数居たのである。防錆技術研究室には北海道大学から工藤清勝助教授(2009 年逝去)が研究室長として着任し、福山誠司と横川清志は金属加工研究室から配置換えで合流した。なお、防錆技術研究室は、その後海洋技術の腐食防食研究を進めたが、機構改革で機能材料研究室となり、独立行政法人産業技術総合研究所(産総研)へと展開していった。

その頃、オイルショックに端を発した日本のエネルギー危機に対応するために新エネルギー技術研究開発(サンシャイン計画)が工業技術院として昭和 49 年度から開始され、中工試も昭和 50 年度から水素エネルギー技術研究開発に参加することになり、その中で横川洪主任研究官の立案になる水素の保安対策技術の研究というテーマで、金属材料の水素による脆化防止技術の研究を開始した。この研究がプロジェクトの展開と共に続いていくのである。主要構成員としては、工藤清勝室長の後任は荒木道郎主任研究官が昭和 57 年(1982 年)工業技術院化学技術研究所より研究室長として着任し、それ以後は研究室長は横川清志

になり、平成 5 年(1993 年)に中国工業技術研究所（中工研）と名称変更、更に平成 13 年(2001 年)の独立行政法人化による産総研への組織替え後は基礎素材研究部門から計測フロンティア研究部門になり、グループ長はその後福山誠司になった。また、安白(平成 30 年(2018 年)逝去)が平成 8 年(1996 年)来日して、翌年中工研に研究員として採用となり、また文矛が平成 12 年(2000 年)来日し、つくば移転後に平成 17 年(2005 年)産総研に主任研究員として採用され、更に今出政明主任研究員(平成 22 年(2010 年)逝去)が平成 16 年(2004 年)産総研の組織替えにより合流した。本稿では、中工試より開始された一連の水素脆化研究(昭和 50 年(1975 年)～平成 23 年(2011 年))について述べる。

2. 水素脆化とは

水素による金属の脆くなる現象を水素脆化と称し、それは鉄器時代の始まりから経験していたはずだが、近代科学における先駆的な水素脆化は燃料電池の発明された 19 世紀に発見された現象であった。その後、20 世紀初頭に Haber は大気中の窒素と水素から人類の夢であったアンモニアを合成する方法を発明し、ノーベル賞を受賞した。それは高温(673～873K)・高圧(20～100MPa)を要するものであったため、この華やかな表舞台の裏側で水素侵食と呼ばれる水素脆化の一種がひっそりと登場したのである。

現在では、水素脆化は固溶した水素による内部可逆水素脆化(Internal Reversible Hydrogen Embrittlement: IRHE)、水素ガスによる水素ガス脆化(Hydrogen Gas Embrittlement: HGE)、水素と化学反応による水素反応脆化(Hydrogen Reaction Embrittlement: HRE)の 3 種類に分類されている。水素ガス脆化については、以前は水素環境脆化(Hydrogen Environment Embrittlement: HEE)と呼ばれた時期もあったが、環境問題と紛らわしく、水素ガス脆化と改称された。また水素侵食は鉄鋼材料中の炭素と水素との化学反応でメタンを材料内に生成する水素反応脆化の一種である。この他、教科書にはないが、水素誘起析出脆化(Hydrogen-Induced Precipitation Embrittlement)も水素脆化として入れるべきだろう。

2.1 金属－水素ポテンシャル

水素脆化を考えるには、金属の外に水素分子が存在する状態から、金属内部へ侵入して拡散する状態までを考えることが重要である。そのような関係は金属－水素ポテンシャルという概念で整理できることが、表面科学から提起されていた。Christmann による吸着の概念図を基本に鉄－水素、ニッケル－水素、アルミニウム－水素ポテンシャルを過去の研究や我々の計算から引用して作成した図[1]に銅－水素ポテンシャルを加えた図を図 1 に示す。図の中央

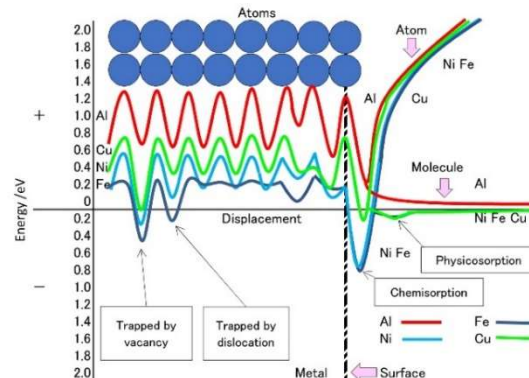


図 1. 金属－水素ポテンシャル図

付近の一点鎖線が金属表面で、左側が金属内部を表している。水素分子が金属表面から右側の無限遠に存在する状態をポテンシャル 0 としている。図で Fe と Ni に対して水素分子は無限遠から飛来して金属表面に近づくと、物理吸着して -0.1eV 程度ポテンシャルが低下する。その後更に近づいて化学吸着を始めると、ポテンシャルは水素原子のポテンシャルカーブと合流し、以後水素分子は原子に解離していくことになり、化学吸着によりポテンシャルは -0.7eV 程度に大きく低下する。更に表面に近づくとポテンシャルは反転して大きくなり表面バリアーである $+0.2\text{eV}$ を乗り越えて金属内部に入る。そしてその後は拡散で内部へ移動する。拡散過程は Fe ではトンネル拡散なので活性化エネルギーは 0.05eV と小さいが、Ni では通常の熱活性化過程なので活性化エネルギーは 0.4eV と大きい。Al では無限遠から金属に近づくとポテンシャルは増加するが、明確な物理・化学吸着が見られない。そして金属内部のポテンシャルも最大 1.4eV と一番高い。Cu は Fe や Ni のポテンシャルと Al のポテンシャルの中間に位置している。この図より、表面でのポテンシャルの高さは水素侵入のバリアーで、内部のポテンシャルの高さは水素原子が金属内部に存在できるか否かを示している。また Fe や Ni では空孔や転位にトラップされるとポテンシャルが下がり安定化し、これが水素脆化の原因になる。化学吸着や表面のバリアーは水素ガス脆化に関係があり、内部のポテンシャルは内部可逆水素脆化に関係がある。アルミニウム合金では内部可逆水素脆化も水素ガス脆化も生じにくく、また水素固溶度も小さいのは内部でのポテンシャルが高いのが原因と理解できる。鉄鋼材料や Ni 基合金は水素脆化しやすいことも同様に理解できる。Cu のポテンシャルの挙動は水素脆化しない Al と水素脆化する Fe・Ni との間にあるため、銅合金の水素脆化としてはなかなか微妙な状況である。産業界としては水素脆化しにくい材料を求めているのだが、水素脆化しにくくなると機械的試験では判定が困難になるので、この図に応じた物性を測定して、水素脆化の議論することが重要である。

2.2 内部可逆水素脆化

水素脆化の分類に従って各論を説明する。製鋼、合金溶製、金属表面での電着、腐食等においては、雰囲気の水素源から金属に水素が固溶する。これら金属に固溶した水素によって、延性のような機械的性質が低下する現象を内部可逆水素脆化と称する。現象として可逆性があり、水素が除かれると機械的性質は回復する。広義に水素脆化とは内部可逆水素脆化を指し、工業的には白点や遅れ破壊が代表であり、1960 年代には基本的な内部可逆水素脆化の概念が確立されていた。

2.3 水素ガス脆化

金属が水素ガス中で力を受けると脆化する現象を水素ガス脆化と称する。水素分子は飛来して、金属表面に衝突して吸着し、金属内に固溶する。固溶後は内部可逆水素脆化と同じ機構で脆化を生じると考えられている。水素ガス脆化と内部可逆水素脆化の相違が問題になるのだが、脆化の律速段階が異なるため、現象としては区別されている。

2.4 水素反応脆化

水素と金属が化学反応することにより金属組織が損傷を受けて脆化する現象を水素反応

脆化と称する。化学反応とはチタンやニオブのような金属と水素化物を生成する反応もあれば、鉄鋼材料の水素侵食もある。アンモニア合成では触媒の開発と共に、反応に要する温度・圧力のより低温・低圧化が進み、現在では水素侵食は重大視されなくなってきたが、それに代わって石油精製の水素化脱硫反応装置において新たな問題になってきた。

2.5 水素誘起析出脆化

高温水素中での金属材料内の炭化物の析出において、水素の影響で析出物の形態が変化することによる脆化を水素誘起析出脆化と称する。著者等が最初に発見した現象で、溶体化処理されたオーステナイト系ステンレス鋼は高温で炭化物が析出するが、析出形態が水素によって球状から薄い板状に変化し、それによって機械的性質が低下する現象である[2]。

このように水素脆化は多様な分類があるのだが、中工試が研究開始する頃、日本では遅れ破壊という内部可逆水素脆化研究が進められていて、これによって材料選定のガイドラインが決まり、また瀬戸大橋の安全も担保された。しかし、その頃は水素ガス脆化の研究は日本では殆ど進められていなかったが、米国でスペースシャトル開発のために本格的な研究が進められていた。水素侵食の研究は、日本では戦前から実施されていて、然るべき水準にあった。このような研究情勢を背景に、中工試では水素ガス脆化を主体に研究を開始することになった。本稿では研究の展開に応じて、サンシャイン計画による研究を Phase 1、H-II ロケット開発による研究を Phase 2、WE-NET による研究を Phase 3、燃料電池自動車の高圧水素貯蔵による研究を Phase 4 の 4 時期に分けて紹介したい。

3. 水素脆化研究の展開

3.1 Phase 1：サンシャイン計画による研究

研究開発を始めるにあたり材料試験機開発がまず必要になり、日本と海外の研究動向を調べた。海外では簡易型の試験機が発表されていたが、この他詳細の分からない試験機も使用されていた。日本では当時最初に水素ガス脆化研究をしていた(株)日本製鋼所室蘭研究所を見学し、その試験機を参考に日東高圧(株)により新たな試験機を開発した。この試験機のコンセプトがその後の国際的な試験機開発の中心になった。なお、試験機開発はその後も続き、試験目的に応じて経験を積み、最終的に Phase 4 でつくば移転後 230MPa の室温型試験機と、70MPa の低温型試験機を開発した。

水素ガス脆化の研究は、海外の先駆的研究の追試験から開始し、試験方法を確立するのに三年を要した。試験方法を確立した後で、後述する図 4 のような典型的事例を得たことで、水素ガス脆化を確信できた。この時期の研究は、その当時の水素利用産業の材料研究で、圧力もそれほど高くないが、温度は高く、水素侵食研究も行った。この期間の研究で、1985 年横川清志は工学博士号を授与され、その翌日に在外研究のため、米国のオハイオ州立大学に旅立った。なお、この期間は日本压力容器研究会材料部会水素脆化専門委員会で共同研究を行った。

3.2 Phase 2：H-II ロケット開発による研究

サンシャイン計画の研究をしていた昭和 59 年(1984 年)に宇宙開発事業団(現：宇宙航空研究開発機構)の山田良雄H-IIエンジン課長(2018 年逝去)が中工試に来訪され、次期H-II ロケット開発に協力要請があった。NASA のスペースシャトルと同じ方式の液化体水素二段燃焼型エンジンを開発したいという計画であった。サンシャイン計画の研究をしていた当時に最もよく読んだ文献は NASA の報告書であったので、何をすべきかは直ちに理解できて、協力することになった。なお、NASA の文献は、驚いたことに日本原子力研究所(現：日本原子力研究開発機構)が保有していた。それで、在外研究で米国に滞在したときに、ロケットエンジンメーカーである Rocketdyne 社に対して、宇宙開発事業団を通して見学することができた。NASA の材料研究の報告書の責任者であった Chandler 博士にも面会できたのは、大きな収穫であった。また、NASA の委託研究をしていた Pratt&Whitney Aircraft 社では、画期的な試験機を開発したと報告されていたのだが、内容が報告書からは分からなかった。そのため試験機本体を是非見学したいと思っていたが、残念ながら果たせなかった。

H-II ロケット開発における中工試は荒木道郎室長と横川清志主任研究官が宇宙開発事業団の客員開発部員として発令され、担当はエンジン構成材料の水素ガス脆化を評価する研究であった。エンジン材料は基本的に耐熱性が求められるので、ニッケル基合金或いは鉄基合金を用いるのだが、宇宙開発事業団では更に材料が開発されて然るべき実績を有している事が必要な条件であった。そのため Inconel 718 を中心とする材料が候補に挙がっていた。これらの候補材料の水素ガス脆化について材料評価を行い、この研究により 1995 年福山誠司が工学博士号を授与された。なお、この期間は石川島播磨重工業(株)(現：IHI(株))と共同研究を行った。

NASA の材料研究として特筆すべきは、スペースシャトルの主エンジンの主要材料として Inconel 718 に工業規格にない熱処理を施して実用化している点である。これについては、NASA の報告書には簡単に書かれているだけであったが、この材料の水素ガス脆化を詳細に調べる事により、NASA の材料技術の背景を理解できた。

機器の製作では、使用条件や、使用上の注意すべき点も勘案した上での材料選定が重要な問題である。これらを一纏めに整理した表を考案して「材料表」と称して、機器製作の指針とした。スペースシャトルの主エンジンを始め、H-II ロケット、燃料電池自動車の高圧水素貯蔵について材料表を作成した。

3.3 Phase 3 : World Energy-NETwork(WE-NET)による研究

サンシャイン計画・ニューサンシャイン計画の後を受けて水素を世界各地から運んでくる計画として WE-NET が計画され、液化水素輸送するタンカーの開発が提案された。そのため、液化水素貯槽の材料の水素脆化研究を担当とする事になった。液化水素貯槽は室温以下で運転されるので、当時室温以下では水素の拡散は温度の低下と共に遅くなるので大きな問題はないと考えられていた。しかし、先駆的な内部可逆水素脆化の研究では液化窒素温度～室温の内部可逆水素脆化研究が行われており、水素ガス脆化はどのようになるのか、

表面での水素ガス分子の解離はどうなるかに関心があつた。

この研究として、低温水素ガス脆化試験機開発から始め、非常に優れた性能の試験機の開発ができた。この時の圧力は 1MPa 程度の試験であつたが、Phase 4 の燃料電池自動車の研究では 70MPa の試験機開発を行った。この試験機で低温の水素ガス脆化が初めて試験できると共に、水素ガス脆化と内部可逆水素脆化の両方が比較できる事になり、両者の違いが明確になり、水素ガス脆化として新しい知見を得る事ができた。オーステナイト系ステンレス鋼の低温水素脆化の新しい知見は、液化水素貯槽の開発に貢献するのは勿論、この知見はむしろ次の燃料電池自動車の高圧水素貯蔵において決定的な貢献を果たす事になった。なお、この期間は(財)金属系材料研究開発センター(現：一般財団法人)で共同研究を行った。

3.4 Phase 4：燃料電池自動車の高圧水素貯蔵の研究

水素エネルギーは二次エネルギーがネックとなって日本での実用化には時間がかかり、打開を模索する日々が続いていたのだが、思わぬところから実用化が提案された。それは燃料電池自動車という技術であつた。燃料電池その物は 19 世紀の発明で、いろいろな形で展開してきたが、特に宇宙開発で水素を燃料とした燃料電池が開発され、それを地上で自動車として利用するという考えが Ballard によって証明された。それをトヨタ自動車(株)が小泉首相の新技术開発課題として提案して採択されると、会社を挙げて開発が進められ、自動車としての公的規制を政府主導で緩和されると、2015 年に商用車として市販された。その経緯については拙著[3]を参照されたい。

燃料電池自動車における水素利用は自動車の走行に応じた応答が求められる。水素を燃料貯蔵する方法としては、水素吸蔵合金、水素ガス、液化水素と水素の形態があるのだが、自動車の走行に応じた高速の応答はやはりガス、それも高圧水素ガスによる貯蔵が最適となった。それまでの水素の利用は、化学反応のための水素の利用が最も期待されていて、反応を進めるために高温・高圧で利用されることが中心であつた。アンモニア合成のような画期的な製造方法ではより高温・高圧が求められたが、反応器の材料に水素侵食が生じることになり、一転してより低温・低圧化への技術開発が進められ、高圧水素の利用は歓迎されない状態であつた。しかし、燃料電池自動車では再び逆転してより高圧が求められ、自動車の一回充填当たりの走行距離を勘案して 70MPa が開発目標となった。

この高圧水素を貯蔵する容器としては、自動車であるために軽量化が期待され、現在はトヨタ自動車(株)の燃料電池自動車には type 4 の樹脂ライナーを使用したフルラップ構造の複合容器が搭載されている。燃料電池自動車に水素を供給する圧縮水素スタンドでは定置式の高圧水素貯蔵容器による蓄圧器が計画されているが、圧縮水素スタンド建設の方法が工場生産方式になり、完成品をトラック輸送する時代になると、軽量化が大きな課題になり、type 1 の金属容器は難しいかもしれない。金属材料と水素ガスとの関係では水素ガス脆化が大きな問題であるが、軽量金属であるアルミニウムそのものは水素脆化を示さないので、type 3 の金属ライナーを使用したフルラップ構造の複合容器が依然有望ではある。しかし、今後は type 4 複合容器との競合という問題に直面するだろう。

また、圧縮水素スタンドで車載容器に水素を常温で注入すると容器内で温度が上がりすぎるので、低温水素ガスを充填するというプレクール方式になった。我々は WE-NET 研究で低温材料の水素ガス脆化をいち早く発見し、それが燃料電池自動車の水素貯蔵でも低温の水素ガス脆化が大きな問題であることを提起した。室温では世界最大の 210MPa の高圧水素材料試験機開発および低温 70MPa 高圧水素材料試験機開発を通して、産総研高圧水素脆化表という金属材料の水素ガス脆化特性のデータベースを発表すると共に、それまでの水素ガス脆化に基づいた材料利用を一覧とした燃料電池自動車向け材料表を発表し、世の中での燃料電池自動車技術への材料利用の道標とした。燃料電池自動車の高圧水素貯蔵の公的規制では、我々の研究が引用されていることは言うまでもない。なお、この期間は日本精線(株)、ヤマト産業(株)、(株)キッツと共同研究を行った。

4. 水素脆化研究の内容

水素エネルギーとしては、水素利用の温度・圧力条件が問題になるのだが、現在の水素産業、H-II ロケットエンジン、WE-NET、燃料電池自動車の各プロジェクトを比較しても

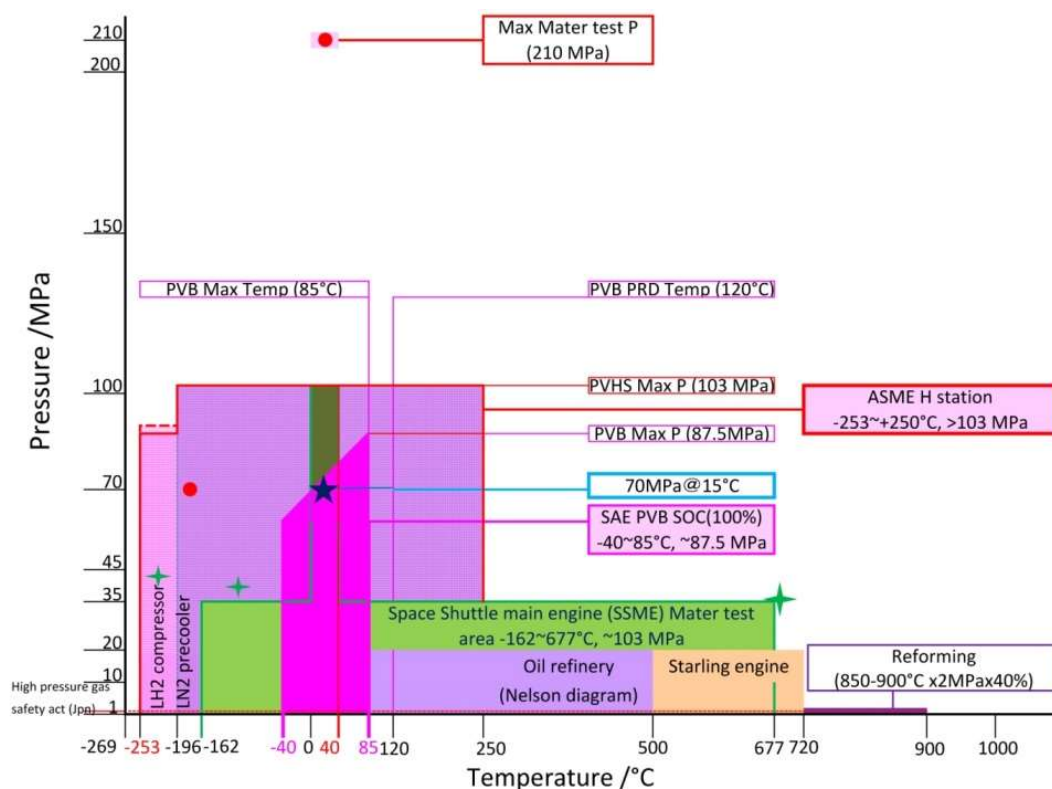


図 2. 水素利用技術における圧力・温度図

(ASME : 米国機械学会, H station : 水素ステーション, LH₂ compressor : 液化水素直接圧縮機, LN₂ precool : 液化窒素利用プレクーラー, PRD : 安全弁, PVB : 車載容器, PVHS : 水素ステーション蓄圧器, SAE : 自動車技術者協会, ★ : Space shuttle の運転条件)

燃料電池自動車の温度・圧力範囲がやはり大きい。図 2 に世界的な水素利用技術の温度・圧力範囲を示した[4]。比較のためにスペースシャトルの主エンジンの温度・圧力範囲も示した。車載容器の温度・圧力範囲は国際的に決められていて、 $-40\sim 85^{\circ}\text{C} \cdot 87.5\text{MPa}$ であり、水素ステーションは ASME では $-253\sim 250^{\circ}\text{C} \cdot 103\text{MPa}$ であるが、日本では 4.6 材料表に示すように $-45\sim 250^{\circ}\text{C} \cdot 82\text{MPa}$ である。この図から燃料電池自動車の条件が低温側・高圧側に突出していることが分かる。

このような水素利用技術に対して水素脆化研究を展開してきたので、具体的な研究内容について述べたい。なお、詳細な国際的な研究動向については、拙著を参照していただくことにし[1,3-5]、本稿では著者らの研究を紹介したい。

4.1 水素脆化試験機開発

材料試験機開発においては、日本と欧米の研究動向を調査した。欧米では、圧力容器に試験片自体が貫通している簡易型の試験機が発表されていた。この装置はドイツの Hofmann が 1961 年に雑誌に刊行している。しかし、米国の Cavett と Van Ness も 1963 年に雑誌刊行しているのだが、彼らに寄れば、その装置は Honningford が 1958 年に修士論文として発表されている。Van Ness は Honningford と同じ大学なので、多分指導教官なのだろう。ドイツと米国とどちらが先に開発したかは関心が高いが、装置の構造が原理的で簡単であるところから、同時に独立に開発されたのではないかと推察される。NASA の委託を受けた Rocketdyne 社もこの装置を用いており、類似の装置は最近でも利用されている。簡易型の試験機のみな



図 3. 高圧水素雰囲気材料試験機
((a):室温 230MPa 試験機[9]、(b):低温 70MPa 試験機[1])

らず、Rocketdyne 社でも Pratt&Whitney Aircraft 社でも精度の高い試験機開発をしていたが、NASA Contract Report からは詳細はよく分からなかった。[4]

日本では、当時研究をしていた(株)日本製鋼所室蘭研究所と三菱重工業(株)長崎研究所を見学した。前者では水素侵食の試験機やそれを転用した水素ガス脆化試験機を見学、後者では H-I ロケット開発のための液化水素中材料試験機を見学した。それで前者の試験機を参考に日東高圧(株)により新たな試験機を開発し、日本特許[6]と米国特許[7]を取得し、誌上発表[8]を行った。開発した試験機を図 3 に示す。装置開発の要点は、圧力容器内部の高压ガスの材料試験への影響を除くための圧力平衡器にあり、方式はいろいろあるのだが、その後の国際的な試験機開発の中心になった。なお、試験機開発はその後も続き、試験目的に応じて経験を積み、燃料電池自動車プロジェクトでは最終的につくば移転後、(株)プレテックにより図 3(a)の 230MPa の室温型試験機[9]と、図 3(b)の 70MPa の低温型試験機[1]を開発した。低温型試験機は真空断熱槽内に圧力容器が設置されている。

4.2 室温水素雰囲気下の金属材料の水素ガス脆化

室温水素ガス脆化の研究は、試験方法が確立するのに三年を要したのだが、その最大の課題は試験片表面の加工であった。材料試験では、加工履歴がないようにして試験片を準備するのだが、水素ガス脆化では加工履歴完全除去がどうしても不可能で、結局表面加工傷の除去と表面酸化皮膜の除去をすることにした。基本的に現在でもこの方法が行われている。その方法を確立した後で、図 4 のような試験結果を得たことで[10]、水素ガス脆化を確信できた。図は水素ガス脆化の室温における典型的事例として、我々が試験したオーステナイト・フェライト系二相ステンレス鋼の破断した試験片の外観である。アルゴン中では伸びて括



図 4. 室温におけるフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼の水素ガス脆化[10]

(左：アルゴン中、右：水素中で破断)

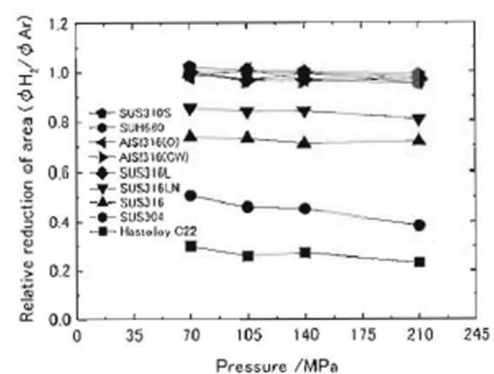


図 5. オーステナイト系ステンレス鋼の室温における水素ガス脆化に及ぼす圧力の影響[1]

れて破断し、大きな延性を示しているが、水素中では弾性限を超えて塑性変形が生じると直ちに破断しており、延性をほとんど示しておらず、大きな脆性を示している。この写真が研究の原点になった。

当初は多くの鉄鋼材料について水素ガス脆化試験を行い、燃料電池自動車プロジェクトでは 210MPa まで試験を行い、世界最大の水素ガス脆化試験圧になった[9]。オーステナイト系ステンレス鋼の室温における水素ガス脆化に及ぼす圧力の影響を図 5 に示す[1]。SUS310S、SUH660、AIAI316、SUS316L は 210MPa の水素圧でも水素ガス脆化は示さないが、SUS316LN、SUS316、SUS304、Hastelloy C22 は水素ガス脆化を示すものの、圧力依存性は小さい。

水素ガス脆化の鋼種依存性があるので、オーステナイト系ステンレス鋼から Ni 基合金まで広い範囲の材料の水素脆化に及ぼすニッケル含量の影響を図 6 に示す[1]。オーステナイト系ステンレス鋼ではニッケル量の増加と共に水素脆化は小さくなるが、更に増加すると逆に大きくなる。また SUH660 は水素ガス脆化は認められないが、内部可逆水素脆化は認められるという奇妙な挙動をすることが分かった。

ニッケル基合金或いは鉄基合金は、Ni 量も高く、水素の拡散は遅く、水素固溶量は大きいという特性がある。どちらの合金とも室温で

内部可逆水素脆化を示すのだが、水素ガス脆化はニッケル基合金は生じるが、鉄基超合金は生じないという特異な材料である。ニッケル基合金では耐熱度が材料の金属組織に依存する特徴があり、多結晶材から一方向凝固材、更には単結晶材と開発が進められてきた。我々の研究では、水素ガス脆化に及ぼす金属組織の影響として、一方向凝固材の水素ガス脆化が結晶粒界に生じることを見いだした。一方向凝固 Ni 基合金の水素によるき裂進展を図 7 に示す。試験片は破壊力学的試験片で、試験片中央部に大きな切り欠きをつけ、そこからき裂の進展を測定する試験法であり、Ar 中ではき裂は切欠き部から荷重軸に垂直な方向に進展するが、水素中ではき裂は荷重軸に平行な結晶粒界に沿って進展している。

このような室温における金属材料の水素ガス脆化を纏めて産総研水素ガス脆化表として表 1 に示す。このような表は NASA の水素ガス脆化表に倣ったが、NASA の表は severely embrittled、extremely embrittled、slightly embrittled、negligibly embrittled に区分されているだけで、水素ガス脆化の詳細は不明である。これに対して産総研水素ガス脆化表では、材料の応力-歪み線図に及ぼす水素の影響を調べて、Heavy HGE、Moderate HGE、Light HGE、Undetectable HGE の 4 種類に区分けした[11]。これを更に材料を実用する上

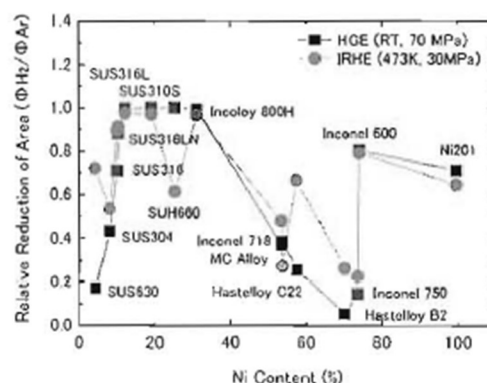
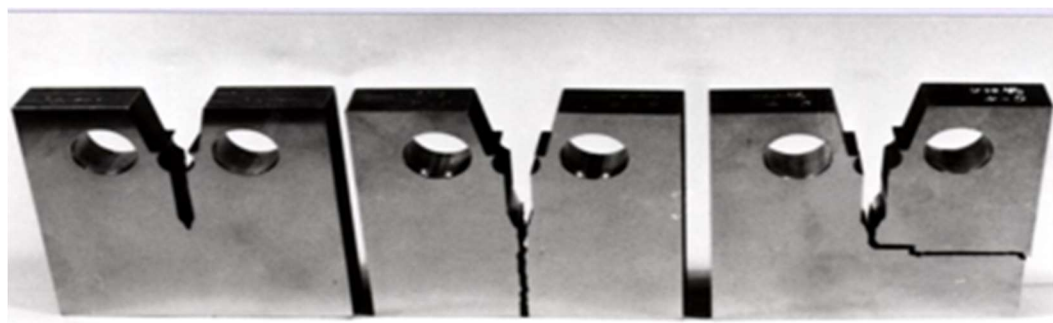


図 6. オーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金の室温における水素ガス脆化に及ぼすニッケル含量の影響[1]



試験前

アルゴン中

水素中

図 7. 室温における一方向凝固 Ni 基合金の水素ガス脆化によるき裂進展の事例

で Light・Undetectable HGE をそのまま使用可能材料、Moderate HGE は何らかの対応を必要とする材料、Heavy HGE は使用不可能材料と評価した。そのまま使用可能材としては、安定オーステナイト系ステンレス鋼、鉄基合金、アルミニウム合金、黄銅が挙げられている Undetectable HGE グループ、および準安定オーステナイト系ステンレス鋼でも Ni 含量の高い材料が挙げられている Light HGE グループである。何らかの対策を必要とする材料としては強度を低減させる熱処理法や、表面被膜による方法や、インヒビターガスによる水素脆化防止法等が検討されている。

NASA の材料研究の成果としては、水素脆化の大きい Inconel 718 の実用化である。この理由については NASA の報告ではよく分らなかった。この材料の水素ガス脆化を調べていく内に、炭化物のような析出物が塑性域に入ると破断して、き裂の起点になる事を解明した。それでこの材料の析出条件について温度を変えて調べ、溶体化温度を高くすると δ 相の析出が抑えられると共に、炭化物の大きさが小さくなり、水素中でも延性が増加する事が分かった。NASA ではこのような温度条件で熱処理を行い、水素ガス脆化を低減させて実用化している事が分かった。Inconel 718 の水素ガス脆化に及ぼす熱処理の影響を図 8 に示す[12]。アルゴン中に較べて、水素中では耐力には水素の影響は無いが、最大引張強さおよび延性は水素により低下している。溶体化温度の増加と共に δ 相の析出が抑えられたことに寄る水素脆化が低減された効果によるものと考えられる。

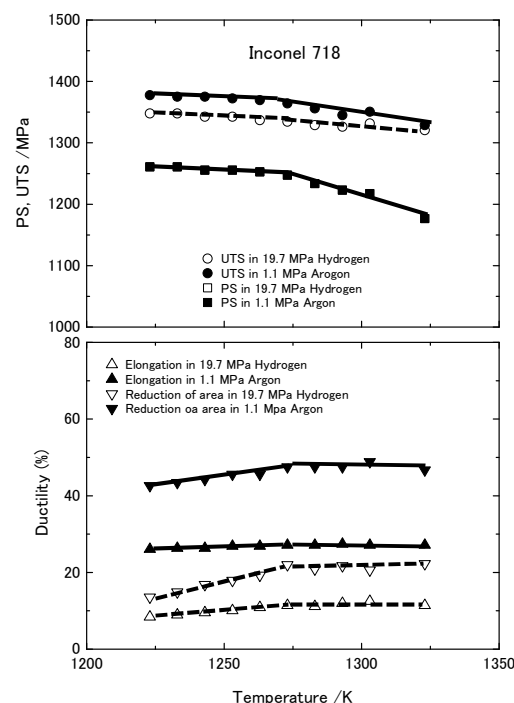


図 8. 室温における Inconel 718 の水素ガス脆化に及ぼす溶体化熱処理の影響 [12]

表 1. 産総研水素ガス脆化表(最高水素圧 210MPa)

Practical application	HGE	Material	Hydrogen Pressure (MPa)	Reduction of Area (%)		Relative Reduction of Area H2/Ar	Fracture Mode	Fracture Surfaces
				Ar	H2			
Unusable	Heavy HGE	SCM440(Q)	70	6.5	0.0	0.00	A	GB+QC
		SNCM439(Q)	20	5.0	0.0	0.00	A	GB+QC
		18Ni-Maraing(300)	20	30.0	0.0	0.00	A	GB
		HastelloyB2	70	65.0	2.0	0.03	B	GB+(BTG)
		SUS630(H900)	70	35.1	1.2	0.03	B	QC+C
		26Cr-1Mo	39	82.5	12.8	0.15	B	QC+C
		SUS630(H1150)	70	68.9	10.9	0.16	B	QC+C
		SUS631(Wire)	70	31.3	5.0	0.16	C	QC+(GB)
		SFNCM980S(QT833K)	70	62.9	10.4	0.17	B	QC+GB
		SUS329J1(A)	39	75.2	16.0	0.21	B	QC+C
		SUS304(Sen)	105	72.3	16.9	0.23	B	GB+SM
		HastelloyC22	210	80.9	18.9	0.23	B	GB+(BTG)
		SFNCM980D(QT833K)	70	53.1	13.3	0.25	B	QC+GB
		Inconel 750	70	69.7	18.3	0.26	B	BTG
		S80C	70	30.6	8.4	0.27	B	QC+C
		SCM440(N)	70	47.8	13.8	0.29	B	QC+C
		SUH3	39	58.6	17.0	0.29	C	QC+C
		Fe-30Cr Alloy (A)	39	78.2	22.8	0.29	C	QC+C
Usable with some conditions	Moderate HGE	HastelloyC22	70	79.0	24.0	0.30	B	GB+(BTG)
		S35C	70	47.5	14.1	0.30	B	QC+GB
		19Cr-1Mo	39	85.0	25.5	0.30	C	QC+C
		SNCM630	70	70.8	22.4	0.32	C	QC+C
		S55C	70	51.5	17.9	0.35	C	QC+C
		SUS304L	45	83.7	31.1	0.37	B	SM
		SUS304(Wire/T)	70	59.7	22.6	0.38	C	SM
		Inconel 718	70	42.5	16.4	0.39	B	BTG
		SUS304	210	79.2	30.3	0.38	B	SM
		MarM247LCDS(//)	20	12.0	5.0	0.42	B	BTG
		SUS304	105	78.2	35.9	0.46	B	SM
		SCM440(QT873K)	70	62.7	30.4	0.48	B	QC+C
		SUS316(Sen)	105	77.6	36.9	0.48	B	SM+GB
		S15C	70	73.1	36.2	0.50	C	QC+C
		Udimet720	20	14.0	7.0	0.50	B	BTG
		SUS304	70	79.3	40.5	0.51	B	SM
		SUY	70	87.5	46.2	0.53	C	QC+C
		IN100	20	12.0	7.0	0.58	B	BTG
		SCM440(A)	70	48.6	28.9	0.59	B	QC+C
		SWP(Wire)	70	63.4	37.8	0.60	C	QC
		SUS405	39	78.2	50.9	0.65	C	QC
		Ni201	70	90.7	64.4	0.71	C	BTG
		2.25Cr-1Mo(A)	39	74.0	52.8	0.71	C	QC
		SUS316	210	83.2	59.9	0.72	C	SM
		SUS316	70	81.3	59.5	0.73	C	SM
		SUS316LN(Sen)	105	80.0	59.3	0.74	C	SM+GB
		Inconel 600	70	74.2	59.7	0.80	C	BTG
		SUS316LN	210	87.7	71.1	0.81	C	SM
		SUS316LN	70	87.7	75.0	0.85	C	SM
Usable as it is	Light HGE	AISI316(CW)	210	81.0	78.0	0.96	D(FS)	D+(SM)
		SUS316(Wire)	70	59.5	56.9	0.96	D(FS)	D+(SM)
		SUS316L	210	82.4	79.9	0.97	D(FS)	D+(SM)
		AISI316(SA)	210	83.0	81.0	0.98	D(FS)	D+(SM)
		AISI316(SA)	70	81.0	80.0	0.99	D(FS)	D+(SM)
		SUS316L	70	70.0	69.3	0.99	D(FS)	D+(SM)
		AISI316(CW)	70	78.0	78.0	1.00	D(FS)	D+(SM)
	Undetectable HGE	SUH660	210	63.0	60.2	0.96	D(No)	D
		SUS310S(Sen)	105	78.9	78.4	0.99	D(No)	D
		SUS310S	210	87.3	85.9	0.98	D(No)	D
		C3771	210	59.0	58.0	0.98	D(No)	D
		A7075	210	37.7	37.4	0.99	D(No)	D
		Incolloy 800H	70	75.9	75.5	0.99	D(No)	D
		SUH660	70	57.7	57.5	1.00	D(No)	D
		A6061-T6	210	81.3	82.2	1.01	D(No)	D
		A2024	210	24.7	25.7	1.04	D(No)	D
		A5083	210	25.4	28.0	1.10	D(No)	D

QC:擬へき開

C:へき開

BTG:脆性的な粒内破面

SM:歪み誘起マルテンサイトに関連する脆性的な粒内破面

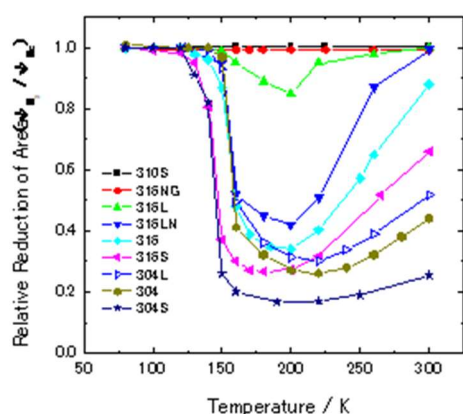
GB:粒界

D:ディンプル

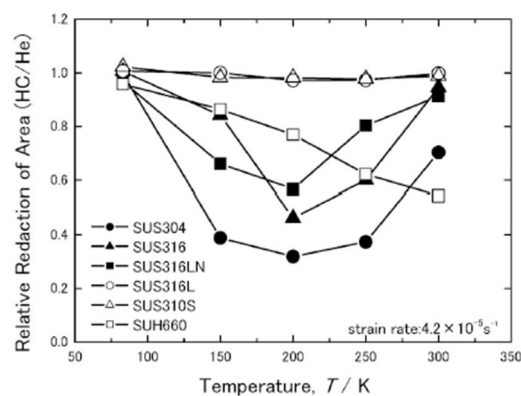
4.3 低温水素雰囲気下の金属材料の水素ガス脆化

低温水素ガス脆化の研究として低温水素ガス脆化試験機開発から始めた。冷却をするためにアルファエンジニアリング(有)の提案するサーマルサイフォンという方式を採用した。これは液化窒素のシュラウドの底に銅の蛇管を巻き付けて、その管の中に窒素ガスを圧力可変で加圧して封入する。その蛇管は試験機の銅製の高圧水素の圧力容器を外側から巻き付ける。蛇管内部の窒素ガスは液化窒素シュラウドで冷やされて凝縮し、管内部を下流に流れ、圧力容器を巻き付けている内部に溜まっていく。こうして圧力容器を冷却していく事になる。蛇管内部の圧力を上げればより高い温度で液化するので、冷却速度を調整する事ができる。また、この冷却は緩やかな物で、低温試験でありがちな急冷がなく、機械構造としても好ましい。この試験機で低温の水素ガス脆化が初めて試験できた[13]。当初は 1MPa の圧力であったが、燃料電池自動車プロジェクトでは冷却のさせ方は異なるが、図 3(b)に示す試験機を開発し 70MPa まで試験を行った[1]。この試験機により、水素ガス脆化と内部可逆水素脆化の両方が比較できる事になり、両者の違いが明確になった。オーステナイト系ステンレス鋼の 1MPa 水素中の水素ガス脆化に及ぼす温度の影響を図 9(a)に[14]、水素チャージしたオーステナイト系ステンレス鋼の内部可逆水素脆化に及ぼす温度の影響を図 9(b)に[15]示す。歪み誘起マルテンサイト変態する準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素ガス脆化と内部可逆水素脆化は水素ガス圧・水素含量に応じて共に 200K 付近で水素脆化は最大になるのだが、鉄基合金では内部可逆水素脆化は温度の低下と共に水素脆化は小さくなった。内部可逆水素脆化の Caskey, Jr.による先駆的研究の水素含量には届かなかったので、再現試験はできなかったが、水素ガス脆化として新しい知見を得る事ができた。

オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化に及ぼす金属組織の影響を調べるために、粒界にマルテンサイトを形成させる鋭敏化熱処理を施して水素ガス脆化試験を行った。その



(a)



(b)

図 9. 低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化に及ぼす温度の影響

((a) : 1MPa 水素ガスによる水素ガス脆化[14]、(b) : 内部可逆水素脆化[15])

結果、水素ガス脆化はマルテンサイトによって生じることを見いだした[16]。この画期的な論文は引用回数が 2019 年 4 月で 218 回となり、我々の論文の中で最も多くなった。

このオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化は鋼種依存性があり、それを解明するために 10-20wt.%Ni と変化させた SUS316 ベースの Fe-17Cr-(10-20)Ni-2Mo 合金を溶製して水素脆化を調べた[17]。その結果、水素ガス脆化も内部可逆水素脆化も材料の歪み誘起マルテンサイト変態に依存することが明らかになった。SUS316 ベース合金の水素ガス脆化に及ぼす温度の影響を図 10 に示す[18]。Ni 当量 27%(Ni 含量 13%)以下では急に水素ガス脆化が顕在化している。特に水素ガス脆化が大きい 200K の断面について、SUS316 ベース合金の水素ガス脆化および内部可逆水素脆化に及ぼす Ni 当量の影響を図 11 に示す[18]。歪み誘起マルテンサイト変態が Ni 当量、特に 27%以下に減少すると共に水素ガス脆化も内部可逆水素脆化も大きくなっている。

燃料電池自動車では 70MPa が一つの技術目標になっているので、低温 70MPa 水素雰囲気試験機を開発して、水素ガス脆化試験を行った。図 12 に SUS316L、AISI316 の水素ガス脆化に及ぼす温度の影響を示した[1]。AISI316 は Ni 含量の高い 316 鋼で米国のメーカーがその材料で高圧ガス用製品を製造している。AISI316 も SUS316L も室温では水素ガス脆化が小さい材料であるが、これらの材料は 150-200K 付近で水素ガス脆化が大きくなっている。

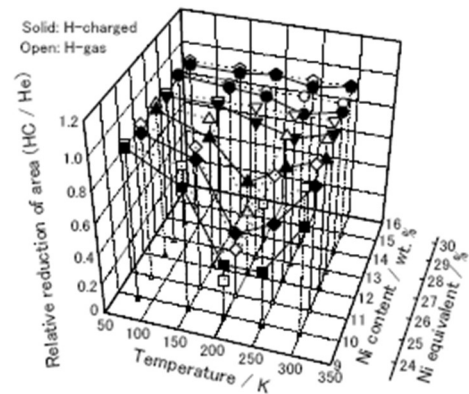


図 10. SUS316 ベース合金の 1MPa の水素ガス脆化に及ぼす温度の影響[18]

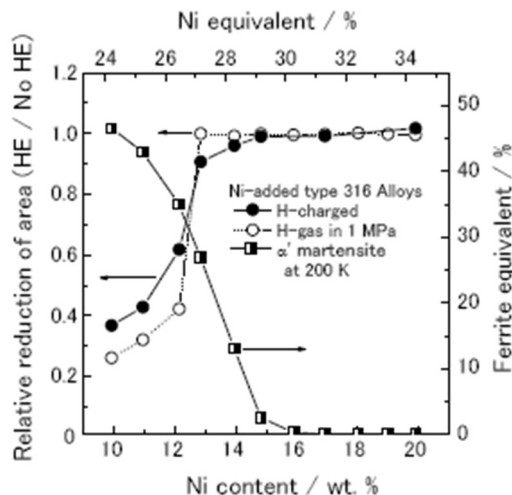


図 11. SUS316 ベース合金の 1MPa の水素ガス脆化および内部可逆水素脆化に及ぼす Ni 含量の影響[18]

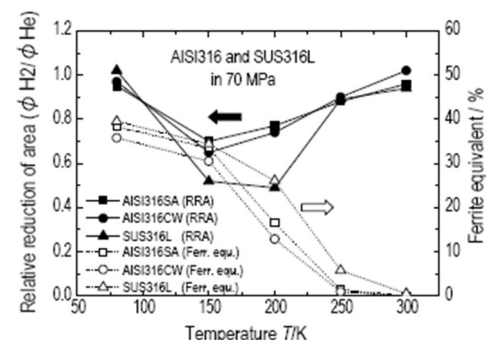


図 12. オーステナイト系ステンレス鋼の 70MPa の水素ガス脆化に及ぼす温度の影響[1]

このようにオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化は鋼種、特に Ni 当量に依存した歪み誘起マルテンサイト変態と密接な関係があり、しかも 200K 付近の低温で水素脆化が最大になることを明らかにした。これは燃料電池自動車プロジェクトでは 70MPa の貯蔵圧で、しかもプレクールをするので、低温での水素ガス脆化が問題になった。そのため水素脆化が最大になる 200K での挙動が基盤的性質であることを考慮して公的規制がかけられることになった。

4.4 水素脆化の原子・分子的研究

1974 年を濫觴とするナノテクノロジーは 1980 年代に大きく発展して、原子・分子的研究が学会の一大潮流になった。我々も走査トンネル顕微鏡 (STM) を導入して、水素脆化の原子・分子的研究を進めた。この研究により炭素材料の新しい相とも言える環状超構造の発見や炭素の 5 員環の発見があり、この研究で安白が日本で工学博士号を授与された。炭素の環状超構造を図 13 に示す [19]。環状超構造には大きく三種類があり、それぞれ (a) 円状、(b) U 状、(c) 半円状であり、更に (c) は二つの構造がある。図の 6 員環は黒鉛の 6 員環構造である。また、炭素の 5 員環を図 14 に示す [20]。図の (a) は盛り上がった丘状の構造を上から見たところで、(b) はその鳥瞰図である。丘の頂上に 5 員環が観察され、その周辺に環状超構造が並んでいる。これは環状超構造を説明していたから、頂上の 5 員環を説明できたのである。

また、UHV-STM を用いて金属と水素の吸着を調べ、ニオブの (1x1) 構造の観察に世界で初めて成功した。この金属は耐熱性があるのだが、酸素との親和力が強くて、また水素との親和力もあり、水素吸蔵合金でもある。そのため清浄面である (1x1) 構造など非常に困難であったが、我々によって初めて到達できた。図 15 はニオブの清浄過程を示す [21]。Nb-O 系で (3x1) → (4x1) → c(2x2) → (1x1) に変化すること

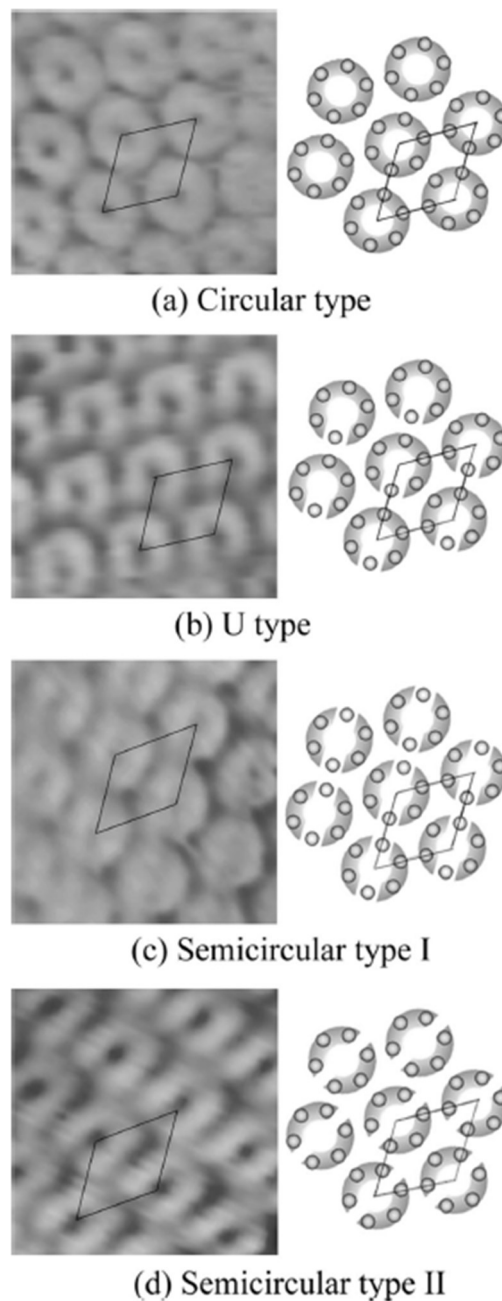


図 13. 炭素の環状超構造 [19]
 ((左): 走査トンネル顕微鏡像、(右): 炭素の 6 員環との関係)
 ((a): 円状構造、(b): U 状構造、(c): 半円状構造 I 型、(d): 半円状構造 II 型)

が分かった。この清浄面に水素を吸着させると周期構造は形成されず、水素化物が島状に観察された。清浄表面に酸素を送り込んで酸化物にすると、水素は反応しないことも分かった。

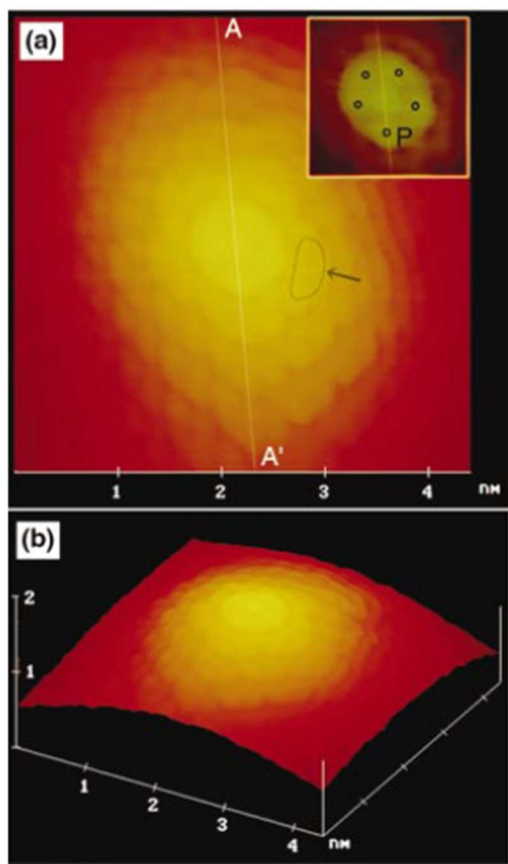


図 14. 走査トンネル顕微鏡による炭素の 5 員環の観察[20]
((a) : 走査トンネル顕微鏡像、(b) : 鳥瞰図)

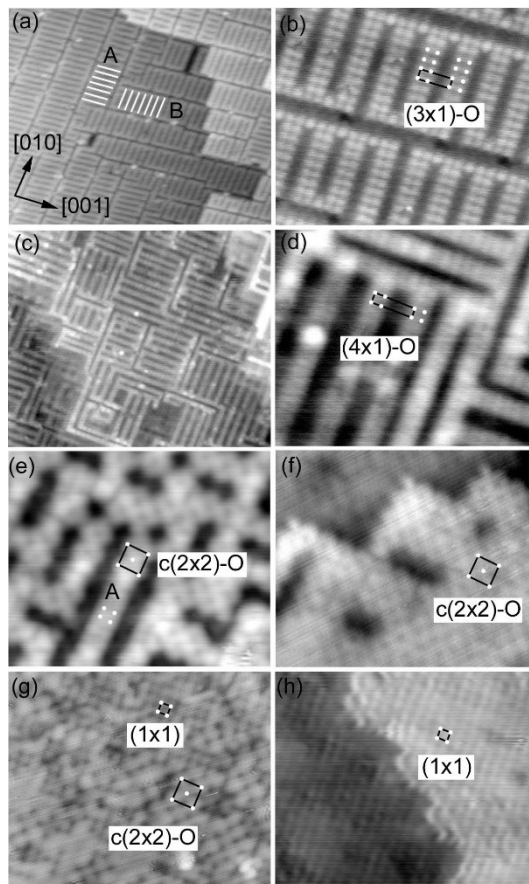


図 15. ニオブ(100)の表面構造に及ぼす酸素の影響[21]
((左) : 低倍率像、(右) : 高倍率像)
((a)と(b) : (3x1)構造、(c)と(d) : (4x1)構造、(e)と(f) : c(2x2)構造、(g)と(h) : (1x1)構造)

次に原子間力顕微鏡(AFM)に磁性体を付けた磁気力顕微鏡(MFM)が開発されたので、水素脆化に応用して、微小変形と相変態を調べてみた。304 型オーステナイト系ステンレス鋼の初期き裂生成に及ぼす歪み誘起マルテンサイト変態の影響を図 16 に示す[22]。左の(a)(c)(e)が AFA 像で、右の(b)(d)(f)が MFM 像である。MFM 像では黒っぽく見えるのがマルテンサイトである。き裂はオーステナイト領域で生成していて、やがてマルテンサイトに取り囲まれるように進展することが分かった。この他、ナノインデンテーションを水素脆化に応用して、微視的変形挙動に及ぼす水素の影響を検討した[23]。

更に、UHV 技術を用いて、水素脆化における水素の挙動を追跡した。 10^{-11} Torr の真空中

に引張装置を保持して、その中で引張り、引張に伴うガス放出を観測した。試験片としては歪み誘起マルテンサイト変態する SUS304 と相変態しない SUS310S を水素チャージして用いた。オーステナイト系ステンレス鋼の引張過程に置けるガス放出を図 17 に示す[24]。(a)は応力-歪み線図、(b)は水素放出、(c)はアルゴン放出である。SUS310S では応力-歪み線図(a)に対応した水素ガス放出挙動(b)はなく、破断時に水素ガス放出があるだけである。これに対して SUS304 では応力-歪み線図(a)より、矢印の相変態に伴い応力増加が認められ、それと共に水素が放出される(b)が、不思議なことにアルゴン放出は小さくなっている(c)。このように相変態に伴うガス放出が確認できた。

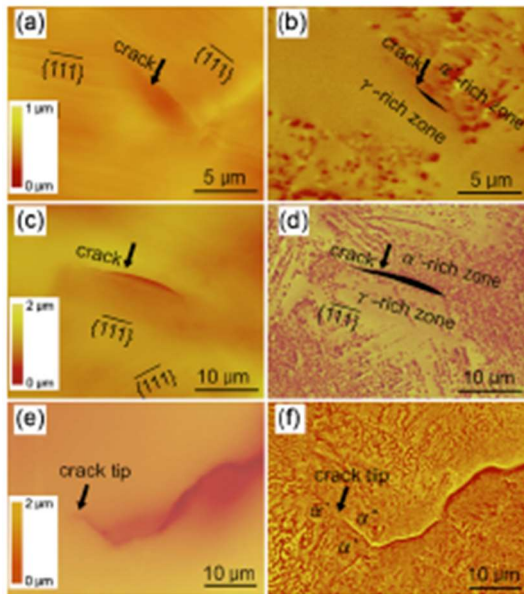


図 16. 水素チャージした SUS304 のき裂生成箇所の AFM および MFM 像[22]
((左) : AFM 像、(右) : MFM 像)

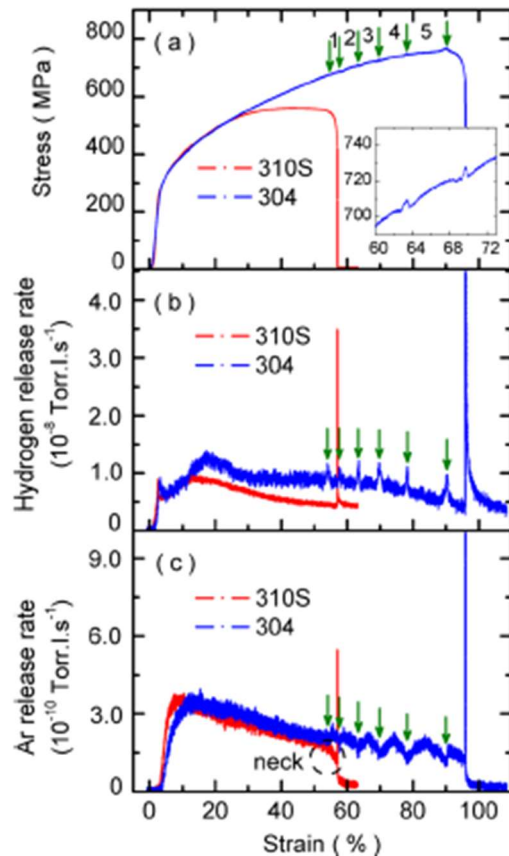


図 17. オーステナイト系ステンレス鋼の超高真空中の引張過程におけるガス放出 [24]

4.5 計算科学による水素脆化機構の解明

Clinton 大統領の包括的核実験禁止条約と計算科学による核兵器の開発により、計算科学が大きく進展し、金属の動的挙動への応用が行われるようになった。そこで水素脆化を現象論から脱却してから科学的にアプローチするために、原子モデルによる理論計算を始めた。鉄の水素脆化による軟化・硬化は現象論として木村宏が発見したのだが、なかなか再現せず困難を極めていた。我々は鉄の転位が Peierls valley を越えて運動するとき、転位と水素の位置関係が変わり、その時により安定に向かうか、不安定に向かうかで硬化・軟化が生じ

ることを証明した[25]。図 18 は転位の運動に要する活性化エネルギーを計算した図で、(a) は水素がより安定化する場合で、活性化エネルギーは水素なしの場合よりも小さくなっているのだが、(b)では水素がより不安定化する場合で、活性化エネルギーは水素なしの場合よりも大きくなっている。

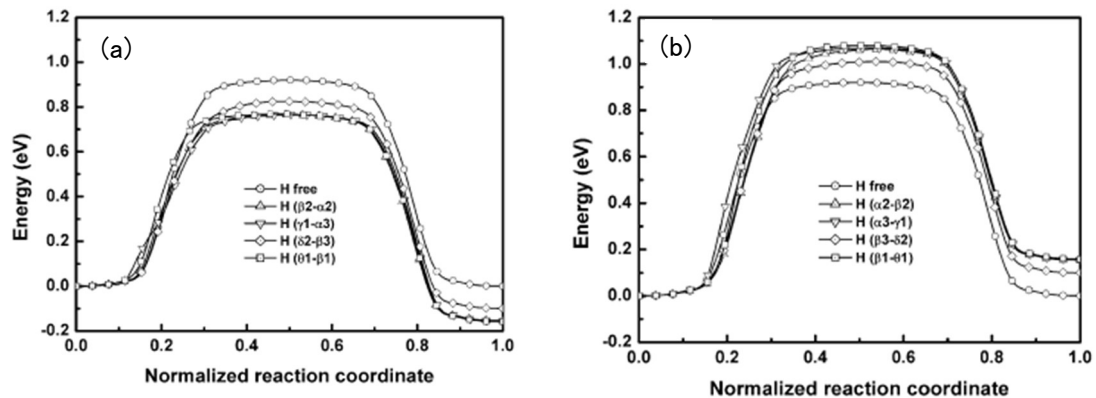


図 18. 鉄の転位の移動に要する活性化エネルギー計算[25]

(キンクペアを形成するときに水素がより(a)安定化する場合、(b)不安定化する場合)

当初は鉄の水素脆化を EAM で計算していたが、この方法は bcc には理論物理学的に十分でないと指摘され、その後は fcc ニッケルの水素脆化の EAM 計算に転向し、水素により交差迂りが抑制されること等を証明した[26]。図 19 はニッケルの交差迂りに及ぼす水素の影響で、活性化エネルギーが積層欠陥(SF)にトラップされると水素なしの場合よりも大きな活性化エネルギーを必要とすることが分かった。このように計算科学を用いて、水素脆化機構解明に貢献した。

4.6 材料表

材料を実用するときは、どの材料をどのように利用するかが問題になる。特に長期で用いる場合は使用条件で材料が腐食等の経時的なあるいは化学的な劣化が進む場合は、材料が使用前と後で変わってしまい、初めの性能が発揮できないことがある。水素利用機器においても同様で、水素脆化が最大の課題になる。産総研水素ガス脆化表に基づき、材料利用の公的規制を取り入れた表を材料表として、燃料電池自動車の場合を表 2～4 に示す[11]。燃料電池自動車の圧縮水素自動車燃料装置用容器(車載水素容器)は表 2 に、圧縮水素運送自動車用容器(移動式の圧縮水素スタンド)は表 3 に、定置式の圧縮水素スタンドは表 4 に示す。この表に従って指定されている材料を用いて機器開発を進めて行けば良いことが分かる。

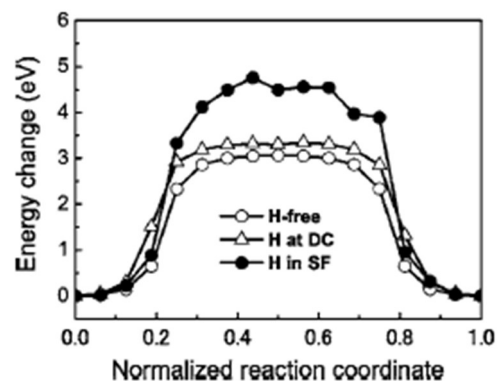


図 19. ニッケルの交差迂りの活性化エネルギーに及ぼす水素の影響[26]

(○水素なしの場合、△転位に水素がトラップされている場合、●積層欠陥に水素がトラップされている場合)

表2. 圧縮水素自動車燃料装置用容器(車載水素容器)

2018.8.20									
高圧水素貯蔵	構成機器	温度(℃)	圧力(MPa)	材料				関連規制	
				名称	日本		日本	欧米	
					容器則例示基準規定材	欧米			
圧縮水素自動車燃料装置用容器 (車載水素容器)	複合容器 (type 3) (金属ライナーを使用したツルツラ構造)	-40～85 [1][2]	～87.5	アルミニウム合金(ライナー・ボス一体型)	A6061-T6	A6061-T6, A6061-T62 A6061-T6651, A6061-T6511	容器則 別添11(1) (JARI S001(35MPa)) KHK S0128(70MPa) 国際相互認証に係る容器則	ANSI HGV 2.2014 EC Regulation 79/2009 EU Regulation 406/2010 GTR13 (HFCV GTR) 5.1.1～5.1.4 UNR134 (HFCV) 5.1-5.4, 9.3	GTR13 (HFCV GTR) UNR134 (HFCV)
	複合容器 (type 4) (樹脂ライナーを使用したツルツラ構造)			容器則 指定材	日本と同等材				
	炭素繊維強化複合材(CFRP)ツルツラ層 +ガラス繊維強化複合材(GFRP)保護層			容器則 指定材	日本と同等材				
	アルミニウム合金			A6061-T6	A6061-T6, A6061-T62 A6061-T6651, A6061-T6511				
	複合容器 (type 4) (ボス)			オーステナイト系ステンレス鋼	SUS316/316LのN当量規制材	SUS316L, AISI316L SUS316, DIN1 4435			
容器附属品	主止弁、逆止弁、PRD			アルミニウム合金	A6061-T6	A6061-T6, A6061-T62 A6061-T6651, A6061-T6511	容器則 別添12(圧力制限無し) (JARI S002(圧力制限無し)) 国際相互認証に係る容器則	CSA HGV3.1-2015 CSA HPRD1-2013 GTR13 (HFCV GTR) 5.1.5 UNR134 (HFCV) 6.1, 6.2	UNR134 (HFCV)
				オーステナイト系ステンレス鋼	SUS316/316LのN当量規制材	SUS316L, AISI316L AISI316, DIN1 4435	国際相互認証に係る容器則		

[1] 330L以下
[1] 基準温度は日本・欧米共に15℃
[2] 容器本体は日本では40℃以下

[1] 公称使用温度と圧力は15℃・70MPa

表3. 圧縮水素運送自動車用容器 材料表

2018.8.20									
高圧水素貯蔵	構成機器	温度(℃)	圧力(MPa)		材料			関連規制	
			日本	欧米	名称		日本	欧米	日本
圧縮水素運送 自動車用容器	複合容器(ype 3) (金属ライナーを使用したツルツラ構造)	-40～85 [1]	45	不明	アルミ合金(ライナー・ボス一体型)	A6061-T6	容器則 指定材	不明	容器則 JPEC-S 0005(45MPa)[1] JIGA-T-S/12/04(35MPa)(2)
					炭素繊維強化複合材(CFRP)ツルツラ層 +ガラス繊維強化複合材(GFRP)保護層	容器則 指定材			
					炭素繊維強化複合材(CFRP)ツルツラ層 +ガラス繊維強化複合材(GFRP)保護層	容器則 指定材			
					アルミ合金	A6061-T6			
					オーステナイト系ステンレス鋼	SUS316/316LのN当量規制材			
容器本体 [1]	複合容器(ype 4) (樹脂ライナーを使用したツルツラ構造)	複合容器(ype 4) (ボス)	不明	アルミ合金	A6061-T6	容器則 指定材	不明	容器則 JPEC-S 0006(2016)(圧力制限無し) (JIGA-T-S/13/04(圧力制限無し))	
				オーステナイト系ステンレス鋼	SUS316/316LのN当量規制材				
容器付属品	主止弁、逆止弁、PRD				アルミ合金	A6061-T6	容器則		

[1] 容量
360L以下

[1]: 基準温度は日本・欧米共に15℃

[1] JPEC(一財)石油エネルギー技術センター)
[2] JIGA(一社)日本産業・医療ガス協会)

表4. 圧縮水素スタンド材料表

[illegible]

5. 今後の課題

40 年近く水素脆化研究を続けたわけだが、水素脆化機構をブラックボックスとして現象論の因果関係は概ね再現性ができたと考える。肝心の水素脆化機構は脆化に寄与する水素の動的位置の観測が困難で、実験的に解明できていないが、計算科学を用いたアプローチでそれなりに前進があった。また、水素ガス脆化の最初の関門である表面での水素の挙動観測は始まったばかりである。これからの研究としては、本稿の図 1 に基づいた金属－水素ポテンシャルとしての位置づけを明確にした水素脆化研究を進めるべきではないか。

6. おわりに

この研究はサンシャイン計画の水素エネルギー技術研究開発に参加することで開始した水素脆化研究であった。その後、H-II ロケット開発、WE-NET プロジェクト、燃料電池自動車プロジェクトと 4 つの大きなプロジェクトに参加できた。この間、国の人材政策により外国人の短期任用によって中国の優秀な研究者を招へいすることができて、彼らの能力を発揮して貰った。これによって、実験にも、理論計算にも大きな成果を上げることができた。査読のある定期刊行学術雑誌に掲載された論文は 100 編を超え、そのうちの 1 編は最大引用回数 218 回(2019 年 4 月)を数えた。これらの研究成果は個々のプロジェクトの技術目標に貢献すると共に、燃料電池自動車では公的規制の基礎資料として貢献した。

水素脆化は 19 世紀に発見された現象であるが、金属の中での水素の動的な位置を観測することができないため、塑性変形や亀裂生成に及ぼす水素の影響が観測できない。そのため、水素脆化機構はどうしても検証できず今日に至っている。そのため、産業技術や公的規制は現象論としての再現性に重点が置かれている。今後の展望としては、実験的な現象論で産業技術を実施するなら、水素脆化しない現象とは何か、何を測定しなければならないかを議論すべきではないか。同時に、水素の動的な位置決めをどうするかも議論すべきであろう。世界の後進にこれらの問題が解決されることを期待して研究のまとめとしたい。

謝辞

本研究は中工試から始まり、その後産総研へと展開したもので、予算的には工業技術院、宇宙開発事業団、NEDO、経済産業省原子力安全・保安院保安課のご支援を受け、これらの関係機関には大変お世話になった。また、STA フェローシップ、NEDO フェローシップ等により招へいした研究者、特に林建鴻(現 Airbus(英国))、李艶寧(天津大学(中国))、孫東昇(深圳市創新投資集団(中国))、韓 剛(日立金属(株)(日本))、胡 忠(South Dakota State University(米国))、何建宏(Oerlikon Metco (米国))、許学軍(上海耀华教育管理有限公司(中国))、張 林(浙江工業大学(中国))博士の方々の協力を得た。この他、中工研や産総研に正規職員として採用された安白主任研究員と文矛主任研究員(平成 22 年(2010 年)より上海交通大学)には永い間に涉って大いに貢献していただいた。1992 年に初代が来日して 2011 年に最後の代が帰国するまでの 19 年間に、この他の招へい者を含めた合計 11 名は常時何名か

滞在して研究を続けることができた。彼らは現在世界各地で活躍している。彼らが日本に来た後で困らないよう成果を上げてもらうために、日常生活や子供の教育、医療等いろいろと苦心したが、彼らの能力発揮によって多くの成果をあげることができた。これらの海外からの研究者受け入れのために(一財)金属系材料研究開発センターには大変お世話になった。更に、今出政明主任研究員には超高压の水素ガス脆化試験を担当して、世界に冠たる試験を実施できた。瀧口邦子非常勤職員には試験片準備等研究の遂行で貢献して頂いた。この他、日本原子力研究開発機構の野村茂雄元理事、九州大学の持田勲名誉教授、豊田工業大学の吉村雅満教授の方々には大変お世話になった。このように多くの方々の協力により本研究が実施できたことを記して謝意を表する。続いて、研究論文として既に発表した図・表の再使用に関して許諾頂いた国内・海外の学協会や出版社には引用を明記して謝意を表する。なお、この研究の期間に若い後輩を亡くしてしまったことは大変残念である。謹んで彼らの冥福を祈る。

参考文献

- [1] 横川清志：「金属材料の水素脆化」，水素エネルギーシステム, Vol.41, No.4, (2016), pp.259-268.
- [2] J. He, G. Han, S. Fukuyama, K. Yokogawa and A. Kimura: "Effect of Hydrogen on Dynamic Precipitation of Carbide in Type 304 Stainless Steel During Creep Process", *Acta Materialia*, Vol.45, No. 8, (1997), pp.3377-3388.
- [3] 横川清志：「燃料電池自動車の高圧水素貯蔵と材料技術、その1 燃料電池自動車時代の幕開け」、熱処理, Vol.55, No.6, (2015), pp.357-362.
- [4] 横川清志：「高圧水素ガス雰囲気中の金属材料の水素脆化評価方法の国際的動向」，「水素利用技術集成, Vol.5: 水素ステーション・設備の安全性」，井上雅弘監修，著者22名，エヌ・ティー・エス㈱，(2018).
- [5] 横川清志：「燃料電池自動車の高圧水素貯蔵と材料技術、その2 燃料電池自動車時代以前の水素脆化研究の動向」，熱処理, Vol.57, No.1, (2017), pp.4-9.
- [6] 三井武良男，横川清志，福山誠司：「材料試験用雰囲気容器」日本特許第 979437 号(特許登録日：昭和 54 年(1979)12 月 14 日)
- [7] M. Mitsui, K. Yokogawa and S. Fukuyama: "Vessel for Atmosphere for Use with Material Testing Device", USP#4107982,(特許登録日：昭和 53 年(1978)8 月 22 日)
- [8] K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Mitsui and K. Kudo: "Pressure Vessel for Tensile Testing in High Pressure Gases at Elevated Temperatures", *Review of Scientific Instruments*, Vol.49, (1978), p.50-51.
- [9] S. Fukuyama, M. Imade, T. Iijima and K. Yokogawa: "Development of new material testing apparatus in 230 MPa hydrogen and evaluation of hydrogen gas embrittlement of metals", Proceedings of ASME PVP2008, (July 27-31, 2008),

Chicago, IL USA, PVP2008-61849.

- [10] 横川清志, 福山誠司: 「水素脆性と金属材料の安全性」, 水素エネルギーシステム, Vol.22, No.2, (1997), pp.18-26.
- [11] 横川清志: 「燃料電池自動車関連の高圧水素貯蔵における材料利用」, 水素脆化の基本要因と特性評価研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (2018), p.89.
- [12] 福山誠司、林建鴻、横川清志、福永秀春: Inconel 718の水素環境ぜい化に及ぼす炭化物の影響, 材料, Vol.50, (2001), pp.1186-1190.
- [13] G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: "Apparatus for materials testing in high-pressure hydrogen at low temperatures", *Review of Scientific Instruments*, Vol.68, No. 11, (1997), pp.4232-4235.
- [14] 横川清志: 「材料の物性」, 水素・燃料電池ハンドブック, オーム社, (2006), pp.652-665.
- [15] 今出政明、張林、飯島高志、福山誠司、横川清志: 「低温におけるSUH660鉄基合金及びオーステナイト系ステンレス鋼の内部可逆水素脆化に及ぼす温度の影響」, 日本金属学会誌, Vol.73, No.4, (2009), pp.245-250.
- [16] G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: "Effect of Strain-Induced Martensite on Hydrogen Environment Embrittlement of Sensitized Austenitic Stainless Steels at Low Temperatures" *Acta Materialia*, Vol.46, No. 13, (1998), pp.4559-4570.
- [17] L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama and K. Yokogawa: "Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures", *Acta Materialia*, Vol.56, Issue 14, (2008), pp.3414-3421.
- [18] M. Imade, L. Zhang, M. Wen, T. Iijima, S. Fukuyama and K. Yokogawa: "Internal reversible hydrogen embrittlement and hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316", Proceedings of ASME PVP2009-77605, (July 26-30, 2009), Prague, Czech, PVP2009-77605.
- [19] B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: "Surface superstructure of carbon clusters deposited on graphite during recrystallization", *J. Vac. Sci. & Tech. B*, Vol. 19, No.1, (2001), pp.98-102.
- [20] B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, M. Yoshimura, M. Egashira, Y. Korai, and I. Mochida: "Single pentagon in a hexagonal carbon lattice revealed by scanning tunneling microscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 23, (2001), pp. 3696-3698.
- [21] B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: "Surface structures of clean and oxidized Nb(100) studied by LEED, AES, and STM", *Physical Review B*, Vol. 68, No. 11, (2003), 115423.
- [22] L. Zhang, B. An, S. Fukuyama, and K. Yokogawa: "Characterization of hydrogen-

induced crack initiation in metastable austenitic stainless steels during deformation”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, Issue 6, (2010), 063526.

- [23] L. Zhang, B. An, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Hydrogen effects on localized plasticity in SUS310S stainless steel investigated by nanoindentation and atomic force microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 48, (2009), 08JB08.
- [24] L. Zhang, B. An, T. Iijima, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Anomalous plastic deformation and martensitic transformation in metastable austenitic steels at low strain rate characterized by in-situ hydrogen and argon releases and scanning probe microscopy”, *Journal of Applied Physics*, Vol.110, (2011), 033540.
- [25] M. Wen, S. Fukuyama and K. Yokogawa: “Atomistic simulations of effect of hydrogen on kink-pair energetics of screw dislocations in bcc iron”, *Acta Materialia*, Vol.51, No.6, (2003), pp.1767-1773.
- [26] M. Wen, S. Fukuyama and K. Yokogawa: “Cross-slip process in fcc nickel with hydrogen in stacking fault”, *Physical Review B*, Vol.75, No.14, (2007), 144110.

著者略歴：

福山誠司 (Seiji Fukuyama)：1974 年中国工業技術試験所採用、1995 年工学博士、1998 年工業技術院長賞、産総研理事長賞 2017(運営・管理・支援)。

横川清志 (Kiyoshi Yokogawa)：1974 年中国工業技術試験所採用、1985 年工学博士、1985 年在外研究(米国)、2006 年日本金属学会功劳賞、2011 年退職、2011－2014 年中国浙江大学。

受理日：2019年7月29日
