

TODAY

科学技術研究開発におけるMaximumの研究とMinimumの研究



(独)産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門

水素脆化評価研究グループ
グループ長

横川 清志

科学技術の研究開発において、青色ダイオードのような研究課題は機能性のMaximumの特性（チャンピオンデータ）を求める「Maximumの研究」であるのに対して、信頼性の向上を求めるような研究課題は全体としてのMinimumのレベルの底上げを図る「Minimumの研究」であると言えよう。類似の研究をしていても、位置づけのあり方によっては将来展開がかなり異なることになる。

ところで、燃料電池自動車の開発は、Ballardにより燃料電池が自動車に応用できることが示されて以来、世界的に強力に推進されている。燃料電池自動車の燃料として、水素ガスが最も期待されているが、水素ガスは貯蔵容器やバルブ、配管等に直接接触して材料内に侵入・拡散し、材料に亀裂を生成・成長させ、本体の破壊に至る水素脆化が危惧されるため、水素脆化研究が行われるようになった。当該財団法人においても独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けて水素社会構築共通基盤整備事業に関する研究開発を推進している。

水素ガスによる脆化は、古くは破壊事例が知られていたものの、重大なものとは考えられていなかったが、NASAで液体水素を燃料とするスペースシャトルの主エンジン開発において問題が顕在化したため、本格的に実施されることになった。そこでは最高水素圧10,000psiまでの水素圧下で研究が行われた。その集大成である金属材料の高圧水素脆化表^[1]は、燃料電池自動車の高圧水素貯蔵技術の開発において一

つの技術基盤となり、広く国際的に利用されることになった。

さらに、Sandia National Laboratoryでは、宇宙開発のような具体的な目的がなかったにもかかわらず、30,000psiまで水素脆化研究を実施した。このような研究の蓄積が現在の高圧水素貯蔵への展開の基盤になっていると言える。米国での水素脆化研究は先端技術と位置づけられ、材料研究として世界最大の水素圧を目指したMaximumの研究を行ったのである。なお、水素脆化研究におけるこの水素圧の記録はいまだ破られていない。

同じ頃、わが国では水素による遅れ破壊が問題となり、産学官で遅れ破壊研究を広く行い、ボルトの技術指針を決めた。これによって、瀬戸大橋のような大型構造物の安全上の課題の一つが解決できたことになるが、材料の信頼性向上としてMinimumの研究を行ったとも言える。一方、わが国での宇宙開発であるH- ロケットの液体水素を燃料とするエンジン開発においては、NASAと比べられるような水素脆化研究には遂に至らなかった。宇宙開発において、水素脆化研究はMaximumの研究とは位置づけられなかったのである。

日米共に同じ頃に水素脆化研究の高揚期がありながら、おのおの位置づけが異なり、現在に至って、その差が明確になってしまった。30年前に現在の燃料電池自動車の高圧水素貯蔵を見通せた人はいなかったが、科学技術の気まぐれな女神はMaximumの研究に微笑んだように見える。

——— 主要な参考文献 ———

[1] W.T.Chandler and R. J. Walter, "Hydrogen embrittlement testing", ASTM STP543, ASTM, (1974) p.170.

「水素安全利用等基盤技術開発 - 水素に関する共通基盤技術開発 - 水素用材料基礎物性の研究」成果報告

環境・プロセス研究部 田村元紀

1 はじめに

燃料電池を含む新エネルギー技術は、科学技術基本計画（平成13年3月閣議決定）、エネルギー基本計画（平成15年10月閣議決定）等における重点分野としても位置づけられている。さらに、燃料電池については、燃料電池実用化戦略研究会（経済産業省資源エネルギー庁長官の私的研究会、平成11年12月設置）において「固体高分子形燃料電池 / 水素エネルギー利用技術開発戦略」が策定され、産学官が一体となって燃料電池実用化のための技術開発等に積極的に取り組むべきことが提言されている。

また、平成14年5月には内閣官房に内閣府及び関係省庁の局長級で構成される「燃料電池の実用化に関する関係省庁連絡会議」が設置され、燃料電池の安全性の確保を前提とした燃料電池にかかわる6法律28項目の関連規制の包括的な再点検が実施される（図-1）等、燃料電池の新技術開発とともに、規制・技術基準の整備及び標準化の推進の重要性が認識され、官民挙げてその整備が進められてきた。

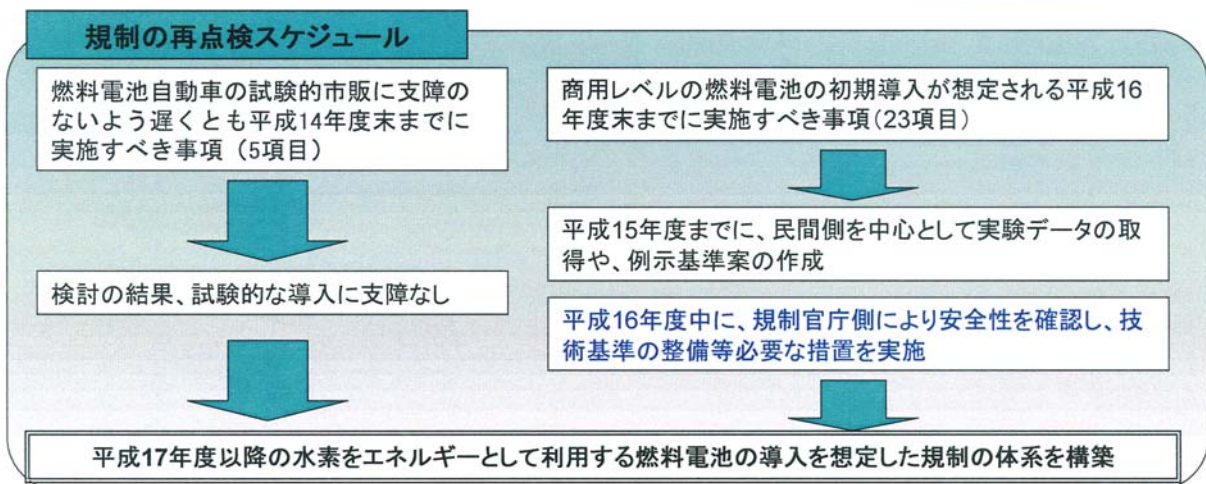
経済産業省の補助を受け進められていた新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO技術開発機構）のプロジェクト「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）研究

開発」は、平成5年に開始され平成10年に6年間の第一期研究期間を終了して、平成11年度より5年間の予定で第二期研究期間に移行した。しかし、平成14年度でこのプロジェクトは終了し、水素雰囲気で使用される構造材料の研究は平成15年度から、NEDO技術開発機構による「水素安全利用等基盤技術開発 - 水素に関する共通基盤技術開発 - 水素用材料基礎物性の研究」に引き継がれ、低温、液体水素雰囲気中心の研究から、水素ガス雰囲気での安全なインフラ構築のための研究中心へと移行した。本報告は、平成15・16年度における研究成果をまとめたものである。本研究開発においては、水素用材料

燃料電池の実用化に関連する規制の再点検

○燃料電池の実用化に関する関係省庁連絡会議

産業界からの検討要望項目（6法律^{※1}28項目）に関して、「燃料電池実用化に関する関係省庁連絡会議」^{※2}において安全性の確保を前提としつつ、検討を行い、スケジュール等をとりまとめ。（平成14年10月25日）



※1 6法律
 高圧ガス保安法、道路運送車両法、道路法、建築基準法、消防法、電気事業法
 ※2 関係省庁連絡会議メンバー
 内閣官房、内閣府、警察庁、消防庁、経済産業省、国土交通省、環境省

図-1

に着目し、水素を安全に利用するために、安全性の確保を前提とした規制の再点検に資する各種材料の技術開発や特性データ取得を行い、民間事業者等が主体となって行う技術基準案や例示基準案の技術的根拠とすることを目標とした。

具体的には、高圧水素タンク用ライナー材の研究、高圧水素配管の耐久性向上技術の開発、高圧水素蓄圧器用材料の研究開発、高圧水素バルブ及び継手用材料の研究開発、液体水素用構造材料の研究開発、水素用非金属材料の基礎物性に関する研究開発、水素用材料の物性調査及びデータベース化、水素特性試験装置の開発及びそれを用いた水素用材料の基礎物性評価、極低温ガス環境下での材料特性に関する研究、水素スタンド構成金属材料の評価、水素用材料の疲労・トライボロジー特性をテーマとした研究に取り組んだ。その結果、35MPa級高圧水素ガス中での引張特性、疲労に関するデータをはじめとする多くのデータを採取し、貴重な知見を得ることができた。

2 研究開発の実施

研究開発にあたっては、愛知製鋼(株)、新日本製鐵(株)、住友金属工業(株)の各社、高圧ガス保安協会、及び(独)産業技術総合研究所、(独)物質・材料研究機構、九州大学と研究体をつくり、実施した。研究体制を図-2に示す。

東京大学の柴田教授を委員長とする「水素用材料開発委員会」、上記委託先研究者による「水素用材料基礎物性の研究ワーキンググループ」等を構成し、材料特性試験をはじめとした材料基礎物性に関し、相互情報交換を密にして技術レベルの維持・研鑽を行った。車両関連機器、水素インフラ、定置システムにおけるさまざまな材料共通基盤課題を当研究体が受け止め、効率的に

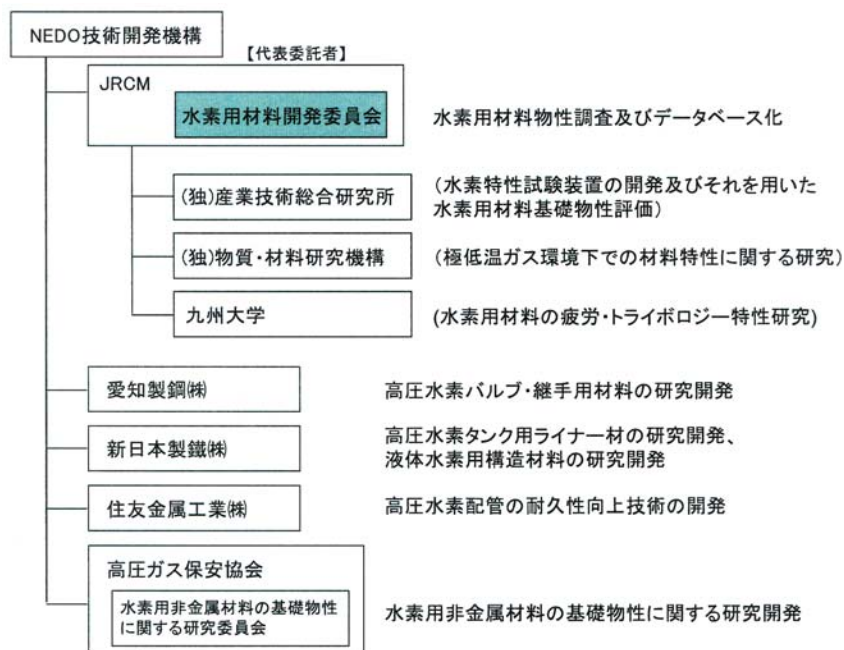


図-2 研究体制

課題解決に取り組む提案できるように、対象材料をステンレス鋼、アルミニウム合金、クロムモリブデン鋼等の金属系と、カーボン繊維、プラスチック材料等の非金属系に分け研究開発を分担した。

3 研究開発成果

材料物性共通基盤技術に関する研究、及び材料の基礎物性に関する研究について、概要を述べる。

(1) 材料物性共通基盤技術に関する研究
高圧水素や液体水素環境下での材料試験や試験データの調査、解析等、材料物性の共通基盤技術に関する検討を行った。

高圧水素ガス環境下、極低温環境下で使われる水素用材料基礎物性に関する国内外の調査を行った。低温材料の機械的性質を中心としたデータベース検索システムをつくり、低温材料国際会議及び水素エネルギー国際会議で紹介した。

金属材料の水素環境脆化の基盤研究では、オーステナイト系ステンレス鋼、低合金鋼及びアルミニウム合金の室温

高圧水素雰囲気下における引張特性を評価した。オーステナイト系ステンレス鋼の水素環境脆化は、水素圧の増加とともに増加し(図-3)、Ni当量の大きい材料への水素の影響は小さいことを確認した。

極低温ガス環境下での材料特性の研究では、77K以下の連続した温度のガス中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の強度特性を調査したが、変態等による不連続点は認められなかった。

疲労・トライボロジー特性研究では次の成果を得た。疲労強度に及ぼす水素の影響を調べるため、水素吸収材の引張圧縮疲労試験を行った。SUS304、SUS316、SUS316L(オーステナイト系)及びSUS405(フェライト系)では、疲労寿命に顕著な差は見られなかったが、13Cr-0.7C鋼(マルテンサイト系)及びSCM435の水素吸収材では疲労強度が著しく低下した。その場観察による疲労試験では、試験雰囲気の影響は疲労き裂の発生と伝播過程で異なること、水素ガスが疲労強度に及ぼす因子は、材料や雰囲気中に存在する水素に影響し、これらは区別して評価

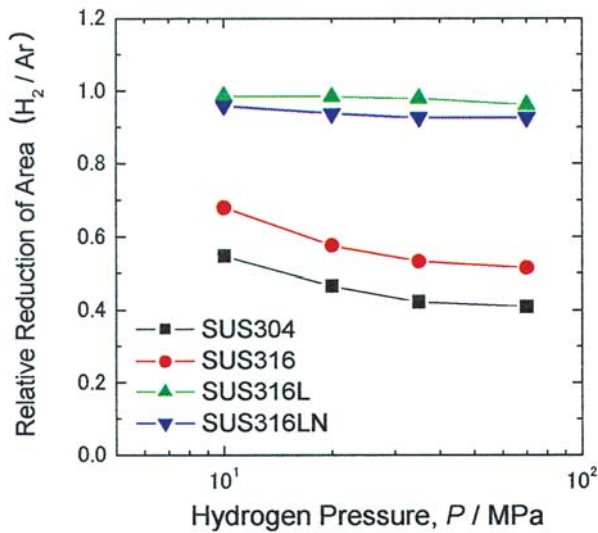


図 - 3 Effect of hydrogen pressure on relative reduction of area of austenitic stainless steels at room temperature.

すべきこと等がわかった。

(2) 材料の基礎物性に関する研究

安全性の確保を前提とした規制再点検に資する特定材料の、主として高圧水素環境下での基礎物性データを取得した。候補材料として、オーステナイト系ステンレス鋼SUS316L及びアルミニウム合金A6061T6を選定し、特に35MPa級高圧水素に対応した材料の機械的物性データを取得した。これらの新規取得データは、燃料電池自動車車載35MPa級高圧水素ガス燃料タンクの

例示基準に反映された。

高圧水素ガス中材料評価試験では、最高45MPa、-50~100(223~373K)の温度制御可能な機械試験機を導入し、稼働させた。本装置により、45MPa高圧水素ガス中にて、A6061T6材、SUS316L材の引張特性、疲労特性及び疲労き裂伝播特性(図-4、5)を評価した。さらに、高圧水素容器ライナー材、粒粒制御アルミニウム素材を導入し、組織調査や硬度測定を行うとともに、これらより切り出した試験片の

機械的物性を評価した。

最高98MPa、-40~150(233~423K)の高圧水素ガス中での低歪み速度引張試験(Slow Strain Rate Testing、SSRT試験)機を導入し、稼働させた。45MPa水素中、 $3 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-5}$ /secの歪み速度で試験を実施した結果、A6061T6やSUS316Lは脆化を起こさず、SUS304Lは常温で顕著な破断伸びや絞りの低下を示すこと、試験条件内では歪み速度の影響は小さいことを確認した(図-6)

さらに、最高90MPa、室温~100(373K)の高圧水素ガスを用いて鋼管状試験片の疲労特性を評価する内圧・外圧疲労試験機を導入し、稼働させた。50~87MPaの水素ガスを用いて人工欠陥材の外圧疲労試験を実施した結果、A6061T6やSUS316Lの水素中の疲労寿命はアルゴン中の寿命と大差はないことを確認した。

ステンレス鋼、アルミニウム合金、銅合金を高圧水素ガス中に暴露し、その水素吸収特性を調査した。その結果、オーステナイト系ステンレス鋼では、45MPa \times 85(358K) \times 1000時間の暴露において、いずれも10ppmを超える水素ガス吸収が認められた。また、そ

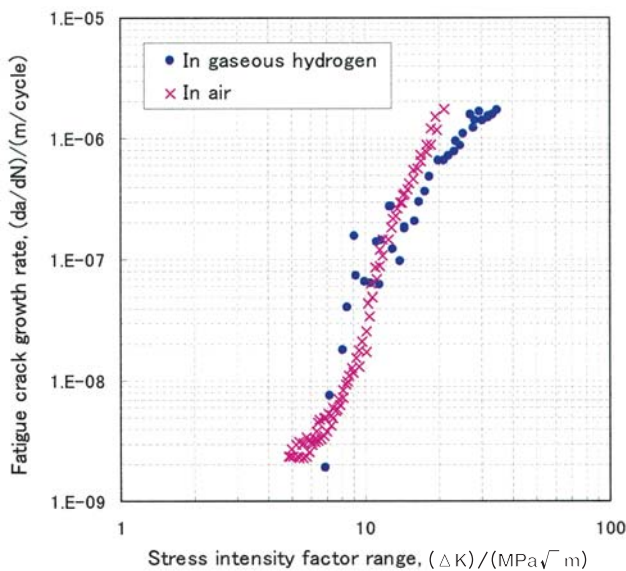


図 - 4 Fatigue crack growth properties of A6061-T6

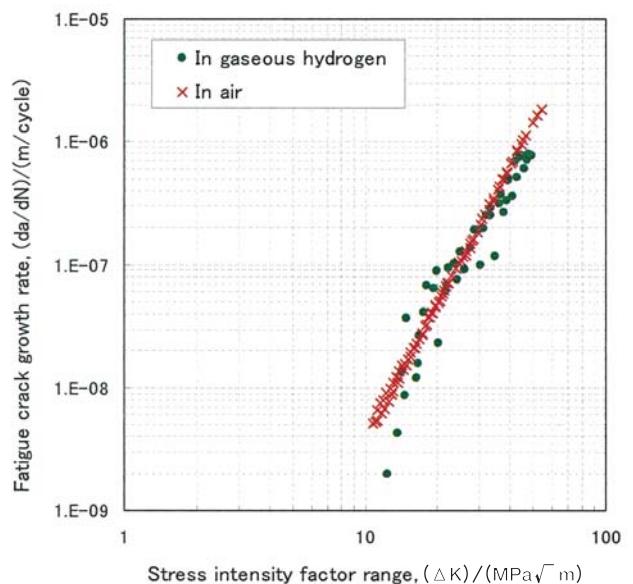


図 - 5 Fatigue crack growth properties of SUS316L

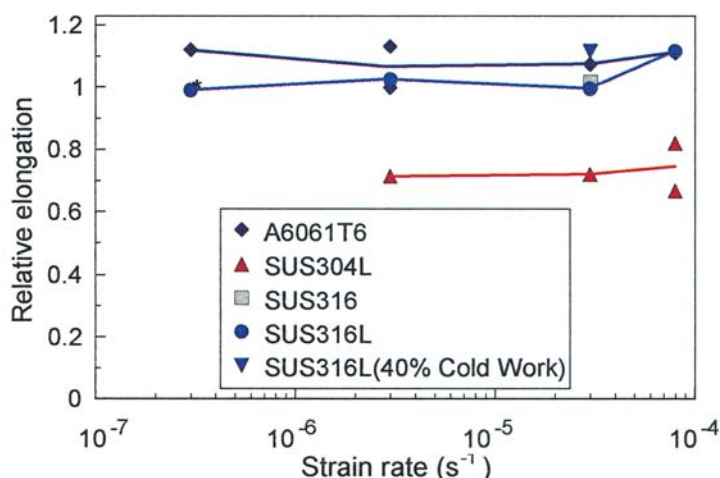


図 - 6 Relative elongation

の吸収量は、45MPa×200（473K）×240時間の暴露において、50ppm超になることも確認された。これらの試験片を室温、大気中で引張試験したところ、水素吸収の影響を受け、延性が低下した。この程度は、SUS316L < SUS316 < SUS304Lの順で大きくなった。また、この延性低下は、低歪み速度ほど顕著になること、室温試験に比べ、-40（233K）試験ほど顕著になることも明らかとなった。実用バルブ材料について、45MPa水素ガス環境及び大気環境での引張特性を評価した。その結果、銅合金（C3771）及びステンレス鋼（SUS316L）は、45MPa水素ガス環境において延性低下はほとんど認められず、顕著な水素ガス環境脆化を示さないことが確認された。

液体水素用構造材料の研究開発では、SUS304L及びSUS316Lの5mm厚ステンレス鋼の摩擦撹拌接合（FSW）溶接継手の室温～極低温での特性評価を行ったところ、母材と同等以上の引張及びシャルピー衝撃吸収特性を示した。さらに、液体水素中曲げ疲労試験を実施し、その疲労強度も評価した。

水素用非金属材料の基礎物性に関する研究で得られた成果を次に示す。

FRP疲労試験において、容器設計に必要な疲労特性を取得した。損傷き裂

伝播試験では、短冊形試験片による試験を実施した。モデル容器によるFRP損傷の影響についても検討した。非金属材料の水素暴露後の引張試験については、45MPa水素暴露（85（358K））、大気圧水素暴露（23（296K））を実施後、引張試験を実施した。高圧容器に使用するプラスチックライナー用材料やパッキン・シール材料について45MPa水素暴露試験を実施した結果、水素による明確な劣化は確認されなかった。静的荷重を与えて、破断までの時間を計測するストレスラプチャー試験によって、CFRPの破断強度の時間依存性を試験した。この結果、過去に取得されたデータと比較して、CFRPの破断強度の時間依存性は非常に小さく、数千時間破断強度は、引張試験における破断強度の90%以上に達することが明らかになった。本結果は、圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準の応力比、荷重を分担する繊維を炭素繊維に限定、容器の必要肉厚設計基準等を定める技術的根拠となった。

4 おわりに

世界的にも希少な高圧水素雰囲気中での材料特性を把握できる試験装置及び試験方法を、平成15年度後半から16年度前半の短期間に開発、先行導入し

た。これによって、これまで国内外でほとんど知られていなかった水素雰囲気下での材料基礎物性データを得ることができた。高圧水素環境下では、シール部性能、試験片の軸制御、歪みゲージの性能維持等、従来の試験機では経験のないような技術的ハードルが高い部分があり、しかも、時間的余裕のない状況であったが、関係者の多大の努力で世界的にも希少なデータの提供が可能になった。

特に、35MPa級圧縮水素自動車燃料装置用容器等の例示基準の技術根拠となる材料基礎物性データを平成16年度中に提供できた意義は大きい。具体的には、アルミニウム合金A6061T6、オーステナイト系ステンレス鋼SUS316Lについて、引張特性、低歪み速度引張特性、疲労特性、疲労き裂伝播特性、水素吸収特性等を得た。これらは、今回の35MPa級圧縮水素容器に対応した例示基準、技術基準のみならず、将来の各種水素用機器の安全設計に極めて重要である。

水素の製造、搬送、貯蔵、利用等にかかわる水素用機器には、本研究開発で扱ったオーステナイト系ステンレス鋼SUS316Lやアルミニウム合金A6061T6のみでは到底賄いきれず、候補材料は無数にある。また、新規に開発された材料や水素脆化防止技術等の評価も重要となる。しかも実用的には、各種熱処理や加工、接合がなされているので、多くの材料種の評価のみならず、それぞれの材料の利用加工処理等の影響を把握することが実用上必要であり、適用可能範囲の提示を含めて今後の課題である。

燃料電池の新技術開発とともに、規制・技術基準の整備及び標準化の推進の重要性が認識され、官民挙げてその整備が進められてきた。さらに平成17年度からは、燃料電池の普及を円滑に実現するための安全性の確保、標準化

及び水素供給インフラ整備等の進展に
応じて、燃料電池の実用化及び国際競
争力の確保を目的とした「水素社会構

築共通基盤整備事業」が始動している。
本研究開発で得られた知見、手法、情
報網は、次期「水素社会構築共通基盤

整備事業」でも大いに活用されること
を確信している。

国際会議案内

第4回ポーラス金属および
発泡金属国際会議

主催：(社)日本金属学会JIMIC-4、文部
科学省21世紀COEプログラム共催

日時：9月21日(水)~23日(金)

場所：国立京都国際会館

問い合わせ先：大阪大学産業科学研究所

第4回ポーラス金属および発泡

金属国際会議組織委員会

中嶋英雄

TEL：06 - 6879 - 8435

FAX：06 - 6879 - 8439

E-mail: hideo.nakajima@

sanken.osaka-u.ac.jp

第3回強ひずみ加工による
ナノ材料国際会議

主催：International NanoSPD Steering
Committee

日時：9月22日(木)~26日(月)

場所：福岡ソフトリサーチパーク

(福岡市)

問い合わせ先：九州大学大学院工学研究院

堀田善治

TEL：092 - 642 - 4026

FAX：092 - 632 - 0434

E-mail: horita@zaiko.

kyushu-u.ac.jp

The Japan Research and Development Center for Metals
JRCM NEWS / 第227号

内容に関するご意見、ご質問はJRCM 総務企画部までお寄せください。
本誌は地球環境保全を考慮し再生紙を使用しています。
本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2005年9月1日
発行人 小島 彰
発行所 財団法人 金属系材料研究開発センター
〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11東洋海事ビル6階
TEL (03)3592-1282(代)/FAX (03)3592-1285
ホームページURL <http://www.jrcm.or.jp/>
E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp