

TODAY

気体吸着と複合材料開発をつなぐ分子間力



豊橋技術科学大学 大学院工学研究科
教授 松本 明彦

私の研究室は、実在固体表面への気体吸着を研究しています。気体吸着は、気体が固体表面に濃縮される現象です。身近な例がシリカゲルの水蒸気吸着です。飴などの菓子の袋に入っている小袋の中の透明の粒がシリカゲルです。シリカゲルは、表面に分子次元の小さな孔（細孔）が無数に開いた多孔体で、細孔内の表面積は500～700m²/gに達します。このシリカゲル粒子の広い表面に水蒸気が吸着します。私の研究室は、特定の気体に対する選択吸着性を持った多孔体の開発のために細孔の幾何学的な構造や表面の化学組成の制御を試みるとともに、吸着機構の解明を目指して、吸着マイクロカロリーメトリーと分光学的な方法を用いて吸着特性化を行っています。

吸着は、気体分子と固体表面を構成する官能基・原子・イオンなどの間に働く分子間力によって起こります。分子間力には、分子内の電子の運動により瞬間的に生じる双極子同士の間で作用する分散力と、分子内の電気的な偏り（極性）により生じる永久双極子を持つ気体分子と表面官能基同士の間で働く配向力や極性により誘起される双極子により生じる誘起力および水素結合などがあります。これらの力が総合して気体分子が固体表面に吸着し、凝縮相を形成します。吸着は界面化学的な理論を用いて解析できます。微視的な分子構造に基づき生じる分子間力が、実は吸着に限らず巨視的に観察される多くの自然現象・物質の性質に影響を及ぼします。

私の研究室は金属系材料研究開発センター殿が管理法人を担当されている戦略的基盤技術高度化支援事業「次世代自動車部品用の新規高熱伝導性複合材料分散液の研究開発」に参画し、高熱伝導性複合材料の開発に取り組んでいます。複合材料中のマトリックス（物質1）とフィラー（物質2）同士は分子間力で付着しています。我々はこの付着の度合いを接触角法という古典的な界面化学的手法を用いて定量的に見積もり、複合材料の機械的、熱的性質と関連付けようと試みています。

凝縮相の内部（バルク）に存在する分子は、分子間力によって周りの分子と互いに引き合い、力が釣り合った位置で安定に存在します。しかし、表面に存在する分子

はバルクの分子から常に内部へ引っ張り込まれようとしています。これに抗って分子が表面に居続けようとする、つまり表面を保つにはエネルギーが必要です。これを表面エネルギーといい、面積当たりの表面エネルギーが表面張力 γ [J/m², つまり N/m] です。

図1に示すように、物質1（表面張力 γ_1 ）と物質2（表面張力 γ_2 ）が付着して一体になって複合材料が形成されているとき、物質1, 2の界面の表面張力を γ_{12} とすると、物質1, 2を引き離すのに必要な仕事（付着仕事, W_a ）は、 $W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ （デュプレの式）で表されます。 γ_1 と γ_2 は、接触角法で決定できます。接触角法は、図2に示すように、固体表面上に表面張力の分

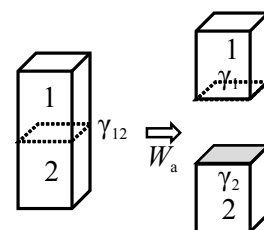


図1. 接着仕事の概念図

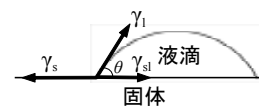


図2. 液滴の接触角

かっている液体の滴を置いて、固体表面と液滴の成す角度（接触角, θ ）を測る方法です。固体の表面張力（ γ_s ）、液体の表面張力（ γ_l ）、固液界面の表面張力（ γ_{sl} ）は、 $\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta$ の関係があり、表面張力の異なる液体を用いて、それぞれの接触角を測定すれば、 γ_s が決定できます。こうして、物質1, 2の γ_s （それぞれ γ_1, γ_2 ）を決め、 γ_1 と γ_2 中の分散力の寄与（分散相互作用 γ^d_1, γ^d_2 ）と極性力（配向力, 誘起力, 水素結合）の寄与（極性相互作用 γ^p_1, γ^p_2 ）が分かれば、 $W_a = 2(\gamma^d_1 \cdot \gamma^d_2)^{1/2} + 2(\gamma^p_1 \cdot \gamma^p_2)^{1/2}$ から見積もれます。 W_a が大きいほど、物質1と2が強固に付着していることを示します。材料の違いによりフィラー-マトリックス間に働く分子間力の差異を想像しながら、複合材料の組み合わせを考え、接触角法のデータを解析しながら、複合材料のフィラー、マトリックスの性質を明らかにしつつ、高熱伝導性複合材料の実現を目指しています。

分子間力は複合材料の力学的強度は勿論、熱的性質、フィラーの分散性にもかかわってきます。分子間力は、固体表面への気体吸着性を支配する重要な因子であり、それだけでなく、複合材料の特性に大きく支配します。気体吸着と複合材料はちょっと結びつかないような気がしますが、ともに界面と分子間力が深く関与するという点で、実は近い関係だといえるでしょう。

NEDO 事業「燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け 使用可能鋼材の拡大に関する研究開発」(平成 25~29 年度実施)の成果概要

一般財団法人金属系材料研究開発センター
鉄鋼材料研究部 主席研究員 前田 尚志

1. はじめに

JRCM は CO₂ 排出量が完全にフリーである究極のクリーンエネルギーとして注目される水素エネルギーの普及・活用に関する NEDO の研究開発事業に長期間携わっているが、直近においては平成 25 年から平成 29 年度までの 5 年間にわたり「水素利用技術研究開発」事業に参画してきた。

上記の NEDO 事業「水素利用技術研究事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発」という項目において、JRCM グループ((株)日本製鋼所、新日鐵住金(株)および共同実施先の新日鐵住金ステンレス(株)、愛知製鋼(株)、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)、一般財団法人金属材料研究開発センター(JRCM)の 6 機関で構成)は表題にある「水素環境用途向け使用可能鋼材の拡大」

という研究開発テーマに取り組んできた。本テーマは平成 25 年 6 月に開始され、平成 30 年 2 月に約 5 年間の活動を終了した。その成果については平成 30 年 9 月 26 日にパシフィコ横浜にて開催された平成 30 年度 NEDO 成果報告会において口頭およびポスターにより発表が行われた。本稿ではこの約 5 年間の JRCM グループの研究開発成果の概要について紹介する。各研究機関の技術的成果に関する詳細な内容については、過去の JRCM NEWS^{1)~10)}において各研究機関に 2 度ずつ研究成果についてご紹介頂いていることからそれらを参照して頂き、ここでは主要成果の概要について述べることにしたい。

2. 研究開発課題と研究体制

JRCM グループの研究開発課題と研究体制を図 1 に示す。研究開発課題は大きく 3 つに分

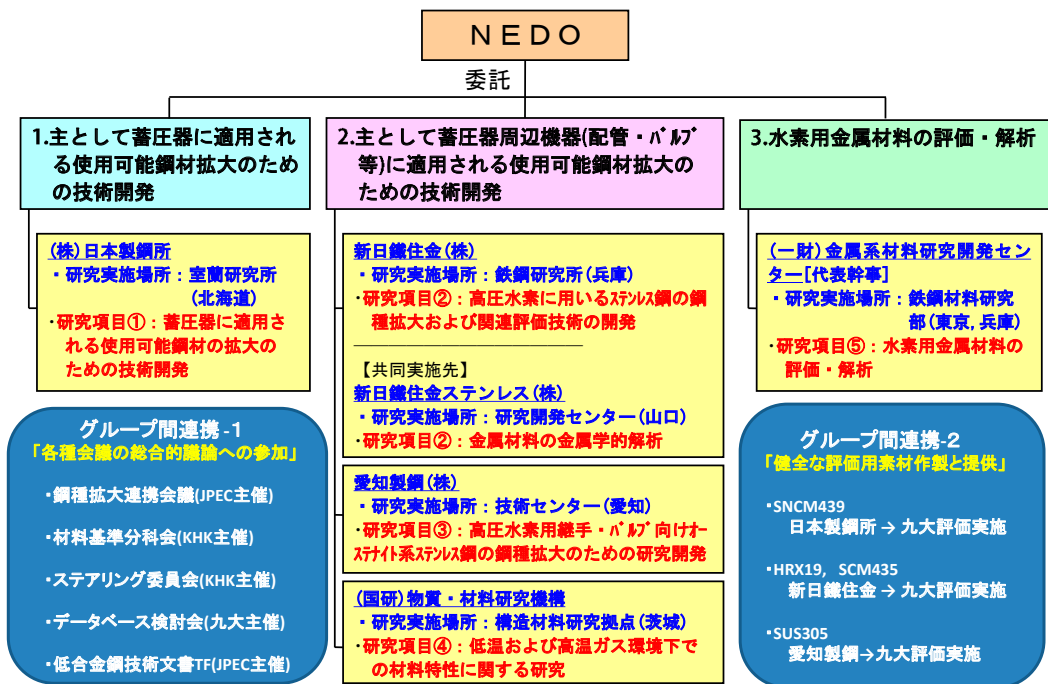


図 1 JRCM グループの研究開発課題・体制と JPEC・KHK・九大グループとの連携

かれており、1 番目の課題は主として水素ステーション用蓄圧器に用いられる鋼材が対象となる。鋼種としては低合金鋼が対象となり、日本製鋼所が担当した。低合金鋼は一般的に水素の影響を受けやすい金属材料とされており、水素環境中で安全に使用できる条件を明らかにすると共に耐水素脆性を阻害する要因を明らかにし、これを排除する方策を明らかにすることが工業的に重要である。2 番目の課題は主として蓄圧器周辺機器 (配管・バルブ等) に用いられる鋼材が対象となる。鋼種としてはオーステナイト系ステンレス鋼が対象となり、新日鐵住金とその共同実施先の新日鐵住金ステンレス、愛知製鋼が各々の開発鋼に関して担当し、また、簡便な評価手法の開発を含むステンレス鋼全般の評価の部分では NIMS が担当した。オーステナイト系ステンレス鋼は一般的には水素の影響を受け難い金属材料とされている。高圧水素環境において使用されるオーステナイト系ステンレス鋼は Ni 当量で規定されるオーステナイト相の安定化度を有する SUS316L が標準材料とされており、開発ステンレス鋼はこれと比較して利点や特長が求められることになる。3 番目の課題は水素ガス環境用金属材料の評価・解析であり、JRCM が担当した。

上記の NEDO 事業「水素利用技術研究事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発」においては、一般財団法人石油エネルギー技術センター (JPEC)、高圧ガス保安協会 (KHK) および九州大学から構成されるグループにより「水素ステーション用金属材料の鋼種拡大に関する研究開発」というテーマが JRCM グループと並行して実施された。その研究開発は水素ステーションに鉄鋼材料を使用する際に必要なデータの蓄積や材料規格の標準化・基準化を目的にしており、JRCM グループとは研究開発の目的が異なるものの内容が密接に関係していることから、両プロジェクトの運営・推進は両グループが連携、相互協力して行われた。

具体的な連携内容としては、図 1 の左右に

示すように 2 点挙げられる。1 つ目は JPEC・KHK・九大グループが運営する会議への JRCM グループの機関の積極的な参加による議論や意見交換を行ったことである。対象となる会議は、鋼種拡大連携会議、材料基準分科会、ステアリング委員会、データベース検討会、低合金鋼技術文書 TF と多岐に亘った。連携の 2 つ目は九州大学での評価に用いる各種鉄鋼材料素材の JRCM グループに所属する鉄鋼会社からの提供である。これによりデータ採取に適した健全な評価用素材の提供が可能となり、九州大学で採取した実験データの信頼性向上にも寄与したものと考えられる。

3. 研究開発成果の概要

本研究開発においては、燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用可能鋼材の拡大を目的に各種材料評価データの取得により高圧水素環境において使用される鉄鋼材料に関する技術基準整備が行われた。より具体的には、蓄圧器に適用される低合金鋼と蓄圧器周辺機器 (配管・バルブ等) に適用されるステンレス鋼の高圧水素環境における強度、靱性、疲労特性等に関する材料評価データを取得すると共に、水素脆化機構の解明と評価手法の開発により耐水素脆性に応じた鉄鋼材料の使用方法について検討された。各研究機関の研究開発課題、最終目標および成果概要をまとめたものが表 1 であり、何れの課題も目標を達成した。各研究機関の技術的成果は以下のとおりである。

1) 蓄圧器に適用される使用可能鋼材拡大のための技術開発 (日本製鋼所)^{1),2)}

水素蓄圧器に用いられる低合金鋼の安全性評価法が検討された。破壊力学的な評価として、ライジングロード法による水素助長割れ下限界応力拡大係数 (KIH) の把握は簡便性と安全性を示す指標として有効であることが示された。SSRT (低ひずみ速度引張) 特性や疲労特性に及ぼす非金属介在物の影響について調査された。得られた成果は JPEC 発行の「水素スタンドで使用される低合金鋼製蓄圧器の安全利用に関する技術文書 (JPEC-TD0003(2017))

表1 JRCM グループの研究開発課題と成果概要

研究開発課題 (実施機関)	最終目標	成果概要
①蓄圧器に適用される使用可能鋼材の拡大のための技術開発 (日本製鋼所)	低合金鋼の安全利用に資する知見を獲得し、蓄圧器製造に関する基準作成に協力する。	高圧水素環境における材料特性に及ぼす重要な影響因子を把握し、材料データ提供、設計・製造の知見等を通じて低合金鋼技術文書の策定に貢献した。
②高圧水素に用いるステンレス鋼の鋼種拡大及び関連評価技術の開発 (新日鐵住金、新日鐵住金ステンレス)	新規水素用高機能ステンレス鋼の基準・標準化に必要な材料データ採取すると共に溶接等に係わる利用技術データを拡充する。	HRX19 および STH2 の溶接継手は母材と同等の優れた耐水素脆性を有すること、STH2 の耐水素脆性向上に Cu, N が有効なことを明らかにした。
③高圧水素用継手・バルブ向けオーステナイト系ステンレス鋼の鋼種拡大のための研究開発 (愛知製鋼)	高圧水素環境下で使用可能で Mo フリー省資源鋼 SUS305 相当のステンレス鋼棒鋼および鍛造品を開発し使用可能鋼材を拡大させる。	SUS305 相当の高圧水素用ステンレス鋼の棒材および鍛造品を開発し、良好な耐水素脆性を確認した。
④低温および高温ガス環境下での材料特性に関する研究 (物質・材料研究機構)	各種鉄鋼材料の高圧水素環境中の極低温域まで引張性質を中空試験片を用いた簡便な方法で評価し、水素環境脆化に及ぼす因子を把握する。	STH2、HRX19、SUS630 等について高圧水素環境中の機械的性質を中空試験片を用いた簡便な試験法により評価し、各鋼種の水素環境脆化挙動に関する知見を得た。
⑤水素用金属材料の評価・解析 (金属系材料研究開発センター)	取得データと開発した評価試験法の標準試験方法としての可能性の検証する。	取得データと従来データとの比較により取得データと簡便な評価試験法の有効性を確認した。

に反映された。この技術文書は高圧水素環境において低合金鋼を使用する際の手引書として非常に有用なものと考えられる。

2) 高圧水素に用いるステンレス鋼の鋼種拡大および関連評価技術の開発 (新日鐵住金³⁾、新日鐵住金ステンレス^{5),6)})

研究開発対象である HRX19 と STH2 の高圧水素用標準 SUS316L に対する位置付けを図2に示す。HRX19 は耐水素脆性と溶接性に優れると共に SUS316L と比較して格段に高い強度を有することから高圧部材への適用や部材の薄肉化が可能となる。一方の STH シリーズは材料コストが SUS316L よりも低いにも拘らず、特に STH2 は高強度を有し、耐水素脆性も SUS316L と同等以上という特長を有している。以上より、HRX19 は高圧部材に、STH2 は中低圧部材に適していると考えられる。

本研究開発においては、HRX19 及び STH2 について新たに導入された自動 TIG 溶接機、小径鋼管溶接装置、等と JIS Z3321 記載の汎用溶接ワイヤーを用いて作製した溶接継手

の耐水素脆性を評価し、両鋼種共に母材と同様の結果が得られた。また、ノンフィラーの HRX19 溶接継手を溶接時の入熱やシールドガス中の窒素混合率を変化させて作製して水素脆化特性を評価し、-50℃から 150℃まで母材と同様の結果が得られた。更には STH2 を基本成分として N, Cu などの合金元素量を変化させて高圧水素環境中の SSRT 特性を評価した結果、N, Cu も耐水素脆性を改善する元素であることが判明した。



図2 HRX19 および STH1、2 の位置付け

3) 高圧水素用継手・バルブ向けオーステナイト系ステンレス鋼の鋼種拡大のための研究開発 (愛知製鋼)^{7),8)}

研究開発対象となる高圧水素用 SUS305 の高圧水素用 SUS316L に対する位置付けを図3に示す。高圧水素用 SUS305 は SUS316L とは異なり高価な合金元素である Mo を全く含有しないことから原料コスト面で有利でありながら高圧水素用 SUS316L と同等以上の耐水素脆性を有することを利点としており、高圧水素環境下で用いるバルブや継手への適用を想定して開発された。

本研究開発においては、高圧水素用に化学成分を調整した SUS305 オーステナイト系ステンレス鋼について高圧水素環境下の SSRT、疲労き裂進展試験および疲労試験を実施し、開発鋼が良好な耐水素脆性を有することが証明された。

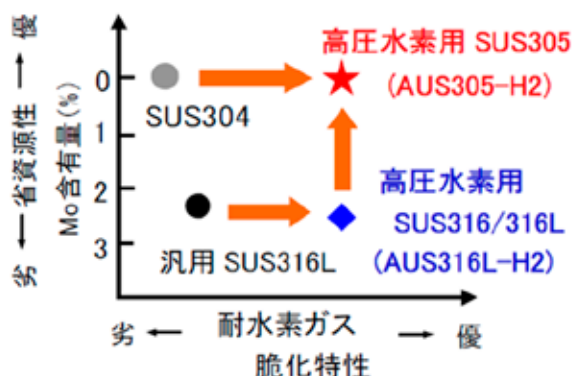


図3 高圧水素ガス用 SUS305 の位置付け

4) 低温および高圧ガス環境下での材料開発に関する研究 (物質・材料研究機構)^{9),10)}

独自に開発した中空試験片内に高圧水素を充填して高圧水素環境における材料特性を評価する方法 (中空試験法) を用いて、高圧水素用ステンレス鋼である STH2、HRX-19、高 Ni SUS316L の室温 ~ 190K の 70MPa 水素環境中の相対絞りが 0.8 以上であることが確認された。低 Ni SUS316L については室温 ~ 140K における水素の影響が確認された。また、SUS630 については低温高圧水素試験中に試験温度やガスの種類や圧力を変えて試験を行い、水素環境脆化に作用する圧力と応力に関する知見を得た。さらに本試験方法の普及を目的

に試験片直径や表面研磨の試験結果への影響を検証し、基準化・標準化に資するデータを取得した。この中空試験法は通常の SSRT が大掛かりな装置を必要とするのに対して非常に簡便な方法として注目され、今後の発展が期待される。

5) 水素用金属材料の評価・解析 (金属系材料研究開発センター)

上記の一連の評価試験で新たに得られた実験データを他鋼種や過去の関連データと比較検討することによりデータの信頼性に問題ないことが検証され、評価試験法についても鉄鋼材料の耐水素脆性評価法としてその有用性が確認された。

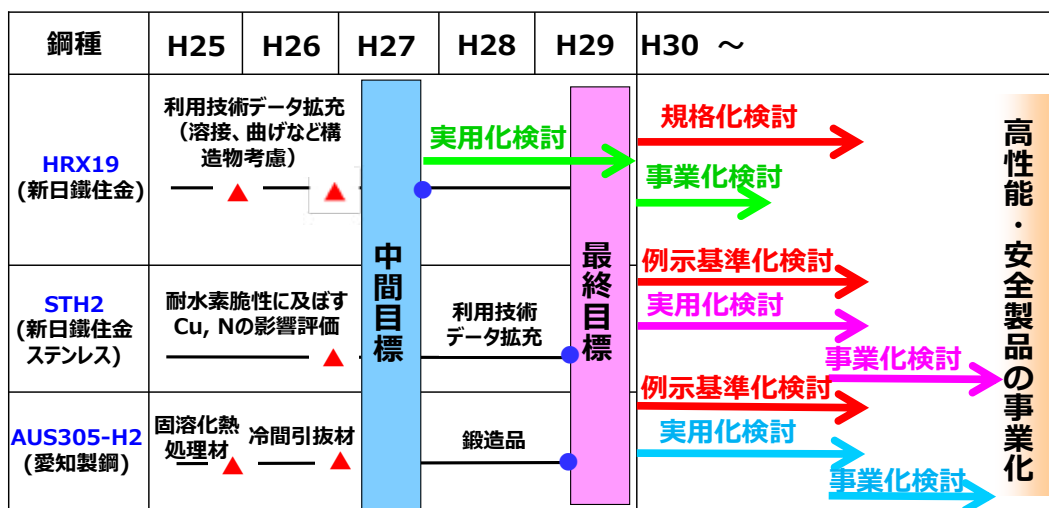
また、知的財産に関する成果としては、日本製鋼所より水素ステーション用蓄圧器に使用可能な材料に関する特許 2 件、愛知製鋼より SUS305 の JIS 組成範囲外で耐水素脆性に優れた隣接成分に関する特許 1 件が出願された。対外発表に関する成果としては、JRCM グループ全体の 5 年間の総件数として、論文 (査読付き) 12 件、文献 (査読なし) 19 件、研究発表・講演 40 件、受賞 4 件、プレス発表等 28 件、展示会出展 10 件であった。

4. 開発ステンレス鋼の実用化および事業化の状況と今後の取り組み

本事業で開発を行ったステンレス鋼 3 鋼種の事業期間 5 年間の開発スケジュールと実用化・事業化の動きとの関係を図 4 に示す。ここで実用化とは各鋼種の特徴や利点を活かして水素ステーションや燃料電池自動車等の用途に採用されることと、事業化とは実用化に伴う製品・製造が継続される状況と、各々定義される。

HRX19 (新日鐵住金) は、水素ステーション用機器に使用されている SUS316L に比べて優れた耐水素脆性および疲労特性を有していることを確認済みであり、今後は構造物を考慮した利用技術データ (溶接や曲げ等) を継続採取し、本鋼に関して溶接を利用した実用化・規格化を目指していく予定である。

STH2 (新日鐵住金ステンレス) は、水素ス



▲ : 基本特性確認 ● : 基本技術確立

図4 高圧水素用ステンレス鋼の研究開発計画と実用化・事業化との対応

ーション想定環境下で SUS316L と同等の耐水素ガス脆化特性を有することを確認済みであり、本鋼種で活用されている Cu および N は耐水素脆性の向上に有効であることを確認し、これら元素の影響を加味した Ni 当量式提案に資するデータ採取を実施した。今後は本鋼の実用化および例示基準化を目指していく予定である。

高圧水素用 SUS305(愛知製鋼)は、高圧水素機器の低コスト化に有効であることをユーザーと共に確認済みであり、工場の量産設備を用いた製造工程を確立し、AUS305-H2 としてサンプルをユーザーに販売中である。今後は水素ステーション用機器および燃料電池自動車用機器への適用に向けて本鋼の実用化および例示基準化を目指していく予定である。

5. おわりに

上述のように JRCM グループで実施した「燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用可能鋼材の拡大に関する研究開発」は所期の目標を達成することができた。

水素環境で使用される鉄鋼材料に関する新

たな NEDO 事業として、今年度より「超高圧水素インフラ本格普及技術研究開発事業／国内規制適正化に関わる技術開発」における「新たな水素特性判断基準の導入に関する研究開発」(5 年計画) というテーマが新たにスタートしており、この事業の中では、上記の JRCM グループの各研究機関と JPEC、KHK、九州大学が合体して 1 つのグループを形成して既存鉄鋼材料の活用に関連する研究開発が進められている。燃料電池自動車や水素ステーションの一層本格的な普及も含めた水素社会の実現に向けて大きな研究開発成果が得られることが期待される。

参考文献

- 1) 柳沢祐介：JRCM NEWS No.343(2015), p2.
- 2) 荒島裕信、柳沢祐介：JRCM NEWS No.372(2017), P2.
- 3) 大村朋彦：JRCM NEWS No.337(2014), p2.
- 4) 大村朋彦、中村潤：JRCM NEWS No.363(2017), p2.
- 5) 秦野正治：JRCM NEWS No.341(2015), p2.
- 6) 秦野正治、松本和久：JRCM NEWS No.375(2018), p2.
- 7) 窪田和正：JRCM NEWS No.339(2015), p2.
- 8) 窪田和正：JRCM NEWS No.366 (2017), p2.
- 9) 緒形俊夫：JRCM NEWS No.346(2015), p2.
- 10) 緒形俊夫：JRCM NEWS No.369(2017), p2.

The Japan Research and Development Center for Metals
JRCM NEWS / 第 385 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 2018年11月1日

発行人 小紫 正樹

発行所 一般財団法人 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

T E L (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