

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

水素社会構築のためには、水素製造・供給・利用システムなどの水素利用技術の性能向上だけでなく、水素を安心して使うための信頼性や安全性、経済性の確立が不可欠である。燃料電池自動車や水素ステーションなど水素を利用する際には、高いエネルギー密度で水素を輸送したり、貯蔵する必要があるため、高圧状態もしくは液化状態の水素を取り扱うこととなる。このような高圧もしくは液化状態の水素物性及びこれらの容器や水素を扱う機器の水素による疲労や脆化など、水素に関わる現象の基礎的メカニズム解明のような共通基盤となる基礎的な知見が、水素を利用する機械システムを長期間安全に利用するためには必要である。本事業は、水素利用技術における技術課題の根本的な解明と解決を目指し、高圧水素や液体水素等を用いる機械エネルギーシステムを、経済性を成り立たせながら信頼性高く設計し、安心してもらうための、水素システムにおける設計指針を確立していくことが目的であり、6項目の研究開発項目に関し、互いに連携しながら研究を進めている。

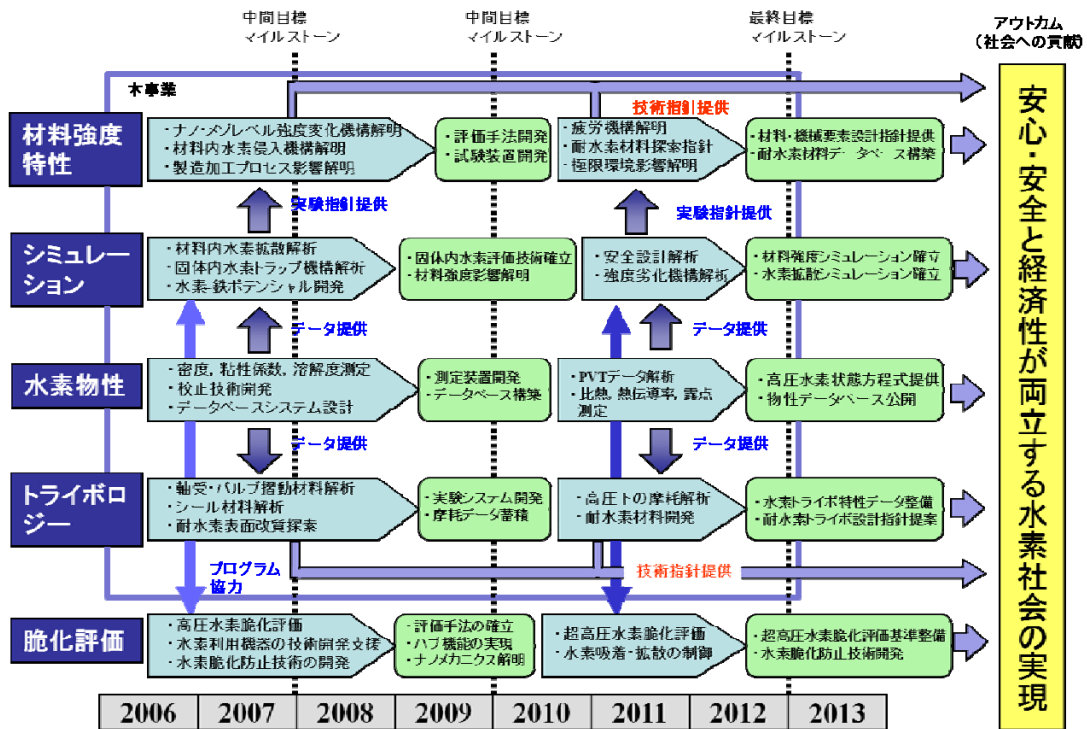


図 1.1 事業全体の研究開発ロードマップ

1.1. 研究開発項目①「高圧水素物性の基礎研究」

【中間目標(平成 21 年度末) 出展:基本計画】

「PVTデータ, 粘性係数, 物質に対する水素の溶解度等水素物性(20年度から熱伝導率を追加)について, 具体的な測定, 解析, 評価を重ね, その有効性について, 理論的考察を進めるとともに, 測定精度や信頼性向上に向けた検討に基づき, 校正技術を確立する。」

研究実施項目	研究開発成果	達成状況
(1) PVT データの測定装置の開発および状態方程式の作成	<ul style="list-style-type: none"> ・ パーネット式 PVT 性質測定装置(常温～523 K (250 ° C), 100 MPa まで)を開発した。 ・ 本測定装置により 353 K～473 K (200 ° C), 100 MPa までの範囲で水素の PVT 性質を測定した。 ・ 本実測値ならびに低温域における過去の実測値を用いて, これらデータを 0.1%以内で再現することができるビリアル状態方程式(適用範囲:220 K～473 K, 100 MPa まで)を作成した。 ・ 定容積法 PVT 性質測定装置(常温～773 K (500 ° C), 1 MPa まで)を開発し, ヘリウムについて測定を行った。高温, 高圧(773K (500 ° C), 100 MPa まで)仕様にするための基礎データを得た。 ・ 測定精度の向上ならびに異なる測定法によるデータ信頼性向上のため, 磁気式密度計(常温～523 K (250 ° C), 100 MPa まで)を開発した。 ・ 作成したビリアル状態方程式をデータベースに組み込んだ。 ・ 水素の音速測定のための装置を開発し, ヘリウムによる装置の校正を行い, 水素の音速を実測した。 	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
(2) 粘性係数の測定	<ul style="list-style-type: none"> ・ 高圧水素粘性係数測定装置を開発し, 100 MPa, 250 ° C までの範囲の測定を安全に測定が可能になった。 ・ 入口側圧力調整機能の付加, 高圧蓄圧器の容量増加などの改良により圧力変動の安定化を図り測定精度を向上した。 ・ 本測定装置により 99MPa, 400K(127 ° C)までの測定を行うことにより, 従来実測データが得られていない条件下の粘性係数のデータを整備するとともにデータベースの充実を可能にした。 ・ 99MPa まで, 室温から 400K(127°C)の範囲で, 窒素および水素ガスの測定を行ない, 既存の標準値である NIST の REFPROP の値と 2%以内で一致する結果を得た。 ・ 従来のデータのレビュー結果をもとに高圧でかつ高温まで適用領域を拡張した推算式を作成し, データベースに組み込んだ。 	○ ○ ○ ○ ○
(3) 熱伝導率の測定	<ul style="list-style-type: none"> ・ 非定常短細線法における細線径・長さ, 容器径, 自然対流などが測定値に及ぼす影響について, 数値シミュレーション手法を確立し, 水素に適用可能であることを明らかにした。 ・ パラ水素発生装置とパラ水素濃度モニターを組み込んだ水素の熱伝導率測定装置を開発し, 1MPa, 80K から室温(300K)までの範囲の測定を可能にした。 ・ 水素の異性体のパラ水素とノーマル水素の熱伝導率の違いについて, 0.3～0.7MPa, 113～353K の範囲でパラ水素濃度 50%, 80%および 97%の場合の熱伝導率および熱拡散率を実測した。 ・ 実測データをもとに, 任意のパラ水素濃度の熱伝導率を推算できる整理式を開発した。 ・ 従来の文献データをもとに精度の高い推算式を作成し, データベースに組み込んだ。 ・ 高圧水素熱伝導率測定装置を開発し, 100MPa, 773K (500°C)までの測定を可能にした。 ・ 白金プローブ(φ 10 ミクロン)の電気抵抗の温度依存性は 100MPa までの範囲で圧力依存性が無視できないことが判明した。 ・ プローブを測定容器に組み込んだ状態で電気抵抗を温度および圧力の特性の測定し, in-situ 校正を可能にした。 	○ ○ ◎ ◎ ○ ○ ◎ ◎

<p>(4) 水素ガスの種々の物質に対する溶解度の測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 不純物混入を監視可能な、気液平衡セルと質量分析装置による水素溶解度測定システムを設計、開発できた。 ・ 可視窓、および水位監視システムにより安全で、確実な水素溶解水のサンプリング手法を確立した。 ・ 水素溶解度測定装置の繰り返し試運転を経て、29MPa 水素ガス条件下での安全性、操作性を確保できた。 ・ 水素溶解度測定システムにおけるガス分析入口に水蒸気除去システムを導入することで、フラグメント影響を抑制した、より精度の高い溶解度計測を実現した。 ・ 開発した水素溶解度測定システムを使って、純水に対する水素溶解度を、大気圧～29MPa、15～75℃の条件下で実測できた。室温、29MPa でヘンリーの法則から9%程度ずれることが分かった。また、温度に対して55℃付近で極小を有することも分かった。同時にデータ解析を進め、約2%の不確かさがあることが分かった。 ・ 気液平衡理論による溶解度と実測値を比較し、両者は数%以内で一致することが分かった。 ・ 高分子材料内の水素ガスの溶解度と拡散係数をその場計測分離可能な溶解度測定用 NMR 装置を開発できた。 ・ 磁石の温調、共鳴周波数のロックを組み込み、高分子材料内の微量な水素ガス溶解量を、長時間計測、積算可能となり S/N が向上した。 ・ 開発した NMR 装置により NBR ゴムに対する水素ガスの溶解度、拡散係数のその場同時計測に成功した。室温、大気圧～0.7MPa の条件下でデータを得、この圧力範囲では溶解度は比例的に増加し、拡散係数は一定であることが分かった。他の計測手法と比較照合することで、得られたデータの信頼性を裏づけできた。今後のゴムに対する水素ガス溶解度データベースの加速的な拡充が期待できる。 ・ 開発した水素溶解度測定システムを耐薬品化し、未整備だった高圧条件下の KOH 水溶液に対する水素溶解度を、大気圧～29MPa、25～75℃、0～5 mol/L の条件下で実測することができた。 ・ 純水に対する溶解度に比べて、KOH 濃度が近いほど溶解度は小さく、その量の推算に Setchenow の式が適用できないことを明らかにした。 ・ ゴムの種類を変えた、あるいは添加剤の入ったゴムに対する水素ガスの溶解度、拡散係数の計測を目標に、これまでにカーボンファイラーの入ったゴムに対する溶解度を一部得た。更により正確にバックグラウンド信号を分離、定量するために D2 暴露試験を開始した。 ・ 高分子電解質膜に対する水素ガスの溶解度、拡散係数の計測を目標に、これまでに電解質膜内に NMR プローブの組み込み、プローブの検査、専用ジグの製作等の準備を終えた。 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>
<p>(5) 水素物性データベースの研究開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 全く新しいコンセプトである物性推算機能付きデータベースシステムの基本構造設計を行い、計算サーバー付水素物性データベースの雛形を構築し、サーバー&クライアント ALL in 1CD の初期バージョンを作成した。 ・ 既存の水素物性測定値と推算式の詳細な調査の結果、最も信頼性が高いと推測される推算式に基づいた物性値計算プログラムを組み込んだ。 ・ データベースシステムの計算負荷について検討し、性能向上に必要な事項について整理した。 ・ マイクロソフトエクセルのアドインライブラリ形式のデータベース(最初のバージョン)を開発した。 ・ PVT測定班の成果として得られた整理式に基づいた計算プログラムを作成した。 ・ データベースの配布条件について検討し、条件付きではあるが、成果の配布が可能である事を確認した。 ・ WEB 版、CD-ROM 版、Excel 版の全てにおいて既に公表されている5つの式系および本プロジェクトで開発したビリアル状態方程式による水素熱物性値推算サービスを実装した。 ・ WEB によるデータの公表や All in 1CD、Excel 用ライブラリの配布に係るライセンスおよび管理機能やアクセス制限の対策を行った。 ・ 水素物性データベースの普及について、講習会を開催し、使い方を解説し、Excel 用ライブラリの使用例として水素ステーションシステムの計算例を示した。 	<p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>

(6) 水素雰囲気における高沸点ガスの露点の測定	<ul style="list-style-type: none"> ・ -100 ℃, 1 MPa までの低温高压条件に対応した露点測定予備試験システムを製作し, 実験を通して高沸点成分が微量である場合の鏡面冷却式露点測定法の特徴を詳細に調べた. ・ 水素ステーションの条件に対応した微量高沸点ガスの露点推算法について詳細に検討し, 露点推算の基本ソフトウェアを作成した. ・ 40 MPa 程度までの高压水素中の高沸点ガスの露点測定を可能とする, 光学系と分離された耐压セルを有する鏡面冷却方式の測定システムを設計した. ・ 40 MPa 対応と同様の構造を持つ耐压セルを組み込んだ低压域用露点測定システムを製作し, 10 MPa 程度までの水素中の 20 ppm 程度までの水分の露点データを収集中である. ・ 高压水素中の微量水分の濃度モニター法および濃度調整法について検討し, インライン型鏡面冷却式センサを用いた微量水分の濃度モニター法を開発し, システムに組み込んだ. 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>
--------------------------	--	--

<達成状況 評価基準>

年度末における研究成果が

- ◎ : 中間目標を超過達成していると予想される.
- : 中間目標達成可能と予想される.
- △ : 中間目標未達となることが懸念されるが, 来年度早期での挽回が可能.
- × : 中間目標未達となることが懸念され, 来年度早期での挽回も困難.

1.2 研究開発項目②「高圧／液化による金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び対策検討」

【中間目標(平成21年度末) 出展:基本計画】

「高圧または液化水素環境下における金属材料等に発生する水素脆化メカニズムや水素疲労メカニズムを解明するために、具体的な材料に対する各種試験、分析、解析、評価等を重ねるとともに、水素脆化の基本原理に関する考察を深める。また、発生した現象を科学的に裏付ける検証データを取得・蓄積し、自ら導出した仮説・提案・利用のための管理指針等の内容を精査・強化する。」

研究実施項目	研究開発成果	達成度
(1) ナノ・メゾレベルにおける強度・変形過程の解明	<ul style="list-style-type: none"> ・ SIMSを設置し、き裂先端近傍などへの局所水素の濃度測定法を開発した。 ・ SIMSを用いて、疲労き裂先端近傍において、疲労き裂進展速度を加速させる水素が存在する位置(粒界／すべり帯／その他)を明らかにした。 ・ SIMSを用いて、負荷をかけたき裂先端に水素が集まる様子を時間的に逐次観察する手法を開発した。 ・ SIMSを用いて、負荷による転位の移動にともなう、水素の転位から他のトラップサイト(き裂先端)への移動を観察した。 ・ TEM 水素ガスホルダー及び水素環境用試験片加工機を用いて、水素環境下における原子寸法オーダーである転位の挙動を直接観察した。 ・ 水素ガス雰囲気における超微小領域の変形挙動を観察し、水素ガスが材料の変形・強度に及ぼす影響及びメカニズムを明らかにした。 ・ TEM 水素ガスホルダーを用いたHVTEM(超高圧電子顕微鏡)その場観察によって、き裂先端からの転位射出条件に及ぼす水素の影響、き裂から射出した転位の粒界での集積に及ぼす水素の影響を明らかにした。 ・ 水素ガス環境における単結晶金属中の遅れき裂伝ば・疲労き裂伝ばを途中で中断し、そのき裂先端の転位構造を超高圧電子顕微鏡で解析し、水素による伝ば速度の加速と転位構造の変化を対応づけた。 ・ 超高圧電子顕微鏡を用いて、転位の周りの応力場の水素による変化を観察した。 ・ 1MPa 水素ガス環境で、炭素鋼における脆性ストラエーションの機構・伝ば速度の周波数依存性をその場観察・フラクトグラフィによって解明することによって、脆性現象における水素の影響を明らかにした。 ・ 1MPa 水素ガス環境で、炭素鋼の疲労き裂伝ばに影響する、内部水素と外部水素の役割を定量化した。 ・ 0.1MPa 以下の水素が疲労亀裂進展に及ぼす影響を調べた。 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p>
(2) 高圧ガス水素下及び液体水素下における疲労き裂発生と伝ば機構の解明	<ul style="list-style-type: none"> ・ 超高圧(100MPa以上)水素ガス下における材料評価試験装置を計3台導入し、材料評価試験技術を開発した。また、九大既存の100MPa水素疲労試験機の安全性を向上させた。 ・ 高圧水素ガス中における疲労き裂開口挙動・疲労き裂進展挙動の観察・評価、切欠き(応力集中)の影響評価およびフラクトグラフィ(破面解析)を通して、金属材料の疲労き裂発生・伝ばに及ぼす高圧ガス水素の影響を明らかにし、機構を解明した。 ・ SCM435 鋼の破壊じん性値に及ぼす、水素ガス圧、ひずみ速度、温度、水素曝露の影響を統一的に表わすため、円周き裂からの伝ば過程を切断法によって明らかにした。 ・ 水素ガス中において、実体バネにおける疲労き裂伝ば特性と試験片における疲労き裂伝ば特性の関係を調査し、バネ材の疲労き裂伝ば挙動を試験片で再現する方法を見出した。 ・ 10MPa 水素ガス中で、SCM435 鋼の微小き裂挙動のその場観察を行い、水素中での停留挙動を解明した。 ・ 100MPa 水素ガス中での、予ひずみ・水素曝露を受けたA286の疲労特性・き裂伝ば特性を解明した。 ・ 100MPa 水素ガス中においてき裂材での遅れ破壊特性とSSRT特性の関係を明らかにした。 	<p>◎</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>

<達成状況 評価基準>

年度末における研究成果が

◎ : 中間目標を超過達成していると予想される。

○ : 中間目標達成可能と予想される。

△ : 中間目標未達となることが懸念されるが、来年度早期での挽回が可能。

× : 中間目標未達となることが懸念され、来年度早期での挽回も困難。

1.3 研究開発項目③「高圧／液化状態における長期使用及び加工(成形・溶接・表面修飾), 温度などの影響による材料強度特性研究(金属材料)」

【中間目標(平成 21 年度末) 出展:基本計画】

「液化・高圧化状態に曝される材料、部品等の加工(溶接等)プロセスや同プロセスにおける温度等の影響について、上記②における科学的知見も 鑑み、例えば、溶接材の疲労強度に及ぼす水素の影響について明らかにするとともに、炭素鋼のような低コスト材料における水素の影響評価手法について検討・導出する。」

研究実施項目	研究開発成果	達成度
(1) 水素機器に使用される金属材料の強度評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ 疲労破壊, 引張破壊における水素脆化は, 格子脆化による脆性破壊でなく, 水素で局在化したすべりによるマイクロ延性破壊であるという基本原理を確立し, FCV, インフラ関係者に水素エネルギー機器の設計思想を提示した. ・ 水素環境下におけるオーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす荷重負荷速度の重要性を発見した. 水素脆化を起こさないとされていた SUS316L においても, 0.0015Hz の低荷重負荷速度では疲労き裂進展速度は水素で加速した. ・ オーステナイト系ステンレス鋼では, 製造時に侵入した 2~3 mass ppm の水素によっても疲労き裂進展速度は加速するが, 特殊熱処理で製造時に侵入した水素を除去すると, 疲労き裂進展速度は大幅に減速することを発見した. ・ 炭素鋼, 低合金鋼では, 水素による疲労き裂進展加速に上限値が存在することを発見した. ・ 水素により疲労き裂先端ですべりが局在化することに注目し, 水素助長疲労き裂継続進展機構を提案した. ・ 炭素鋼の引張破壊過程において, 水素はボイドとパーライト割れを荷重軸方向に垂直方向に成長させるという特異な現象を発見した. ・ 疲労破壊における水素脆化とは逆の水素の影響に関する三つの新現象を発見した. オーステナイト系ステンレス鋼においては, 過飽和に水素をチャージすることで疲労き裂進展速度が大幅に減速することを発見した. 低合金鋼 SCM435 では, 試験周波数を遅くするにつれて疲労試験速度が加速し, さらに試験周波数を減少させると, 疲労き裂進展加速の程度が低下することを発見した. 水素による疲労き裂進展速度の加速が 0.001Hz 以下の試験周波数では消滅した. 微細組織の制御により耐水素疲労炭素鋼の創製の可能性を見出した. ・ 120MPa 高圧水素ガス中疲労試験機を世界で初めて稼働させた. ・ オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304, SUS316, SUS316L など)に続き, 低合金鋼(SCM435)において, TDS や TDA を用いて水素拡散速度と固溶度を測定する方法を開発した. ・ SIMS によるオーステナイト系ステンレス鋼中の水素分析法を開発した. この開発は半導体分野でのシリコンスパッターリング法を応用し, 水素のバックグラウンドを大幅に低減することで成功した. ・ オーステナイト系ステンレス鋼, 低合金鋼, 炭素鋼, アルミ合金に関する HYDROGENIUS 水素構造材料データベースを構築している. ・ 外部の関係機関と協力し, 実証試験が終了した蓄圧器の調査や水素漏れを起こした水素ガス圧力計の破損解析を行い, それらの水素エネルギー機器の高性能化や開発に関する指針を提供した. 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p>
(2) 水素機器の設計・製造における部品・接合部材の強度評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ オーステナイトステンレス鋼溶接部の疲労強度は, 0.6MPa 水素ガスにより低下しないことが明らかになり, 溶接の適用可能性を示した. ・ 10MPa 水素ガス中で, 周波数 27Hz で疲労試験が可能な試験装置を開発し, 高サイクル疲労特性取得を開始した. これまでに, 炭素鋼では水素の影響が認められない結果が得られ, 今後各種の材料についてデータの取得する. ・ オーステナイトステンレス鋼の水素ガス中フレットング疲労強度低下機構とともに, 多量の水素が侵入した場合の強度特性を明らかにした. ・ 地震等による大ひずみの負荷がその後の疲労強度に及ぼす影響の評価線図を作成した. 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p>

(4) 材料中の侵入水素の存在状態解析	<ul style="list-style-type: none"> ・安定および準安定オーステナイトステンレス鋼の塑性加工前後における水素の存在状態分離について、各相に対応する水素放出ピーク分離を達成した。 ・安定オーステナイトステンレス鋼中の格子欠陥レベルでの水素トラップサイト分離について、転位および原子空孔に対応するピーク温度を見出した。 	◎ ○
(5) 材料中の結晶粒内・粒界におけるすべり変形に及ぼす水素の影響調査	<ul style="list-style-type: none"> ・複数種の微細炭化物を形成した結晶粒径0.5μmのフェライト炭素鋼を開発した。 ・開発した材料について、平滑材の疲労特性に及ぼす水素の影響を調べると共に、切欠き試験片を用いたき裂進展特性に及ぼす水素の影響を評価した。 ・汎用炭素鋼と比較して、開発した材料の疲労き裂進展に対する耐水素脆化性が著しく向上したことを明らかにした。 	◎ ◎ ◎
(6) 材料中の疲労き裂先端の水素状態の調査	<ul style="list-style-type: none"> ・オーステナイト系ステンレス鋼においては、オーステナイトの安定度にかかわらず、疲労き裂発生・進展過程において生じるすべり線に沿った水素の拡散が水素の易動度を上昇させる重要な機構の一つであることを明らかにした。本機構は、疲労き裂先端への水素の集積において重要な役割を果たすと考えられるので、今後さらに詳しく調査を進める必要がある。 	○
(7) 水素ステーションに使用された金属材料の健全性及び強度評価	<ul style="list-style-type: none"> ・有明水素ステーションの解体調査の計画を立案した。 ・蓄圧器材の疲労特性評価に着手し、水素の影響により内部破壊が顕著となることを明らかにした。 ・蓄圧器材の疲労特性は異方性を示し、特に起点となる介在物の種類が採取方向により異なることを明らかにした。介在物の寸法の定量的評価法を示すとともに、材質の品質管理法を示した。 	○ ◎ ◎

<達成状況 評価基準>

年度末における研究成果が

- ◎ : 中間目標を超過達成していると予想される。
- : 中間目標達成可能と予想される。
- △ : 中間目標未達となることが懸念されるが、来年度早期での挽回が可能。
- × : 中間目標未達となることが懸念され、来年度早期での挽回も困難。

1.4 研究開発項目④「高圧／液化状態における長期使用及び加工(成形・溶接・表面修飾), 温度などの影響による材料強度特性研究(高分子材料)」

【中間目標(平成 21 年度末) 出展:基本計画】

「液化・高圧化状態に曝される材料, 部品等の加工(溶接等)プロセスや同プロセスにおける温度等の影響について, 上記②における科学的知見も 鑑み, 例えば, 溶接材の疲労強度に及ぼす水素の影響について明らかにするとともに, 炭素鋼のような低コスト材料における水素の影響評価手法について検討・導出する。」

研究実施項目	研究開発成果	達成度
(1) 水素機器に使用される非金属材料(ゴム・樹脂)の強度評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ 配合の明確なゴム材料を作製し, 水素曝露試験を実施した結果, プリスタ破壊現象は飽和水素量およびプリスタ発生臨界内圧の両者に相関があり, 飽和水素量が低く, プリスタ発生臨界内圧が高いゴム材料はプリスタ発生が軽微になった. 高圧水素ガスによるプリスタへの耐性に優れたゴム材料の設計指針として, 高いプリスタ発生内圧を示し, かつ水素溶解量が小さいゴム材料が望ましいことがわかった. ・ ゴム材料を超弾性体とみなし, FEMを援用し気泡を円盤状としたき裂モデルの引裂きエネルギーを計算した. その結果, 高い精度で引裂きエネルギーが計算できた. 引裂きエネルギーTを静き裂進展試験によって得られた$T_{s,th}$と比較することにより高い精度で臨界内圧を評価することができた. ・ プリスタ現象にカーボンブラック粒径の影響は認められなかった. 補強効果が高い小粒径カーボンブラックを充てんしたゴム材料は, 強度特性は高いが水素溶解度が大きい. 補強効果の小さい大粒径カーボンブラックを充填したゴム材料と同様なプリスタ発生状況となった. 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>○ フィラー材料およびポリマー材料の構造など, ゴム配合の構成要素について系統的な評価を進める.</p>
(2) 水素機器に使用される非金属材料(ゴム・樹脂)の化学構造評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ NBR-NF, EPDM-NF 試験片について, ATR法による赤外吸収スペクトル, ラマン散乱スペクトル, さらにNBRについては¹H-NMRおよび¹³C-NMRを測定し, 水素曝露前後のスペクトルを比較した結果, いずれもスペクトルに変化はなく, ゴム素材の化学的な構造変化は生じていないと判断される. ・ 水素曝露直後の水素が溶解した状態のNBR-NFについて, 固体¹H-NMRを測定した結果, 分子運動性の異なる2種類の水素分子, すなわち気体状の運動性を示す水素分子およびゴム分子鎖と同等の運動性を示すゴム分子鎖に吸着したと考えられる水素分子が検出された. ・ 水素溶解状態の試験片 NBR-NF 試験片の固体¹H-NMRの経時変化を測定し, ピーク面積比から水素溶解量を算出した結果, 昇温脱離ガス分析法により測定した水素溶解量と良く一致した. 	<p>◎</p> <p>○ EPDMなど, 他のゴム, 樹脂材料についても測定を進める.</p> <p>○ これらの結果に基づきゴム材料の化学構造の分子設計指針を検討する.</p>

(4)水素雰囲気 下における ゴム材料研 究	<ul style="list-style-type: none"> ・ モデル高圧水素容器により EPDM-WC95O リングのシール挙動を評価した結果、一定圧力で加圧した際には定常的な透過漏れが発生し、繰り返し加減圧を行うことにより透過漏れ量が増加することが判明した。 ・ 繰り返し加減圧試験後の O リングを観察した結果、気泡発生および気泡からき裂に至るプリスタ破壊現象が観察され、加圧時の上限圧力が高いほど損傷が激しいことが判明した。30℃と100℃における上限圧力70MPaでの繰り返し加減圧試験を実施した結果、30℃におけるプリスタ現象は軽微であり、破壊は見られない。 ・ ゴム材料、雰囲気温度、水素ガス圧力のほか O リング溝充填率、加減圧力サイクルの環境条件として減圧時間などの制御因子とした L18 直交実験を実施した結果、O リングの破断強度低下に対して、材料、温度、充填率、減圧時間の影響が大きいことが判明した。 ・ O リングの破壊モードとして、プリスタ破壊の他、はみ出しおよび座屈による破壊が発生していることが判明した。はみ出し、座屈による破壊の原因は水素溶解によるゴム材料の膨潤に伴う体積増加であることが示唆された。 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p>
---------------------------------	--	-------------------------------------

<達成状況 評価基準>

年度末における研究成果が

- ◎ : 中間目標を超過達成していると予想される。
- : 中間目標達成可能と予想される。
- △ : 中間目標未達となることが懸念されるが、来年度早期での挽回が可能。
- × : 中間目標未達となることが懸念され、来年度早期での挽回も困難。

1.5 研究開発項目⑤「高圧水素トライボロジーの解明」

【中間目標(平成21年度末) 出典:基本計画】

「高圧水素環境下における軸受、バルブ摺動材料、締結部材料、シール材料等について、具体的な材料を用い、滑り摩擦試験、フレッティング摩擦試験、摺動試験等の試験、分析、解析、評価等を重ね、理論的考察を進めるとともに、発生した現象を科学的に裏付ける検証データを取得・蓄積し、自ら導出した仮説・提案・材料利用のための設計指針等の内容を精査・強化する。」

研究実施項目	研究開発成果	達成度
(1) 軸受・バルブ摺動材料の水素トライボロジー特性の調査研究	<ul style="list-style-type: none"> 常圧水素中での摩擦試験におけるガス中の水分量の設定を可能にし、しゅう動条件(滑り速度、荷重、雰囲気ガス、水分量)をさまざまに与えて、各種バルブ材料の往復動摩擦、各種材料の滑り摩擦、鋼の微小振幅往復動摩擦を実施して摩擦摩耗の基礎データを蓄積し、水素雰囲気中で相対的に良好な摩擦摩耗特性を示す材料を見出した。 純金属の摩擦試験において、金属種によって、固体表面への水素の吸着、及び水素化合物が摩擦摩耗に影響していることを明らかにした。 試験ガスの純度を測定・制御する方法を確立して、鉄、アルミニウム、ステンレス鋼などの摩擦摩耗特性が水素ガス中の微量の水分や酸素に影響されることを定量的に示し、また摩擦にともなう酸素と水の反応・生成が材料によって異なることを明らかにした。 高圧水素中に曝露された鋼材表面の力学的特性、化学的特性、侵入水素量などの測定を行い、高圧水素曝露により表面酸化膜の減少、表面硬度の上昇、炭素の析出などが起こり、温度依存性があることを明らかにした。 研究実施項目②と連携して、超高圧水素中摩擦試験機において、試験ガスの不純物の計測を可能にするるとともに、圧力40MPa、温度373Kのもとの摩擦力測定技術を確立した。 転がり疲れ寿命に及ぼす雰囲気と条件の影響を調べ、部分滑りの少ない転がり接触において、接触面圧が高い場合には水素雰囲気は寿命に影響しないが、面圧が低い場合には影響がみられること、高圧水素曝露等による材料への水素侵入は寿命を低下させること、転がり接触にともなう水素侵入量は雰囲気と温度、潤滑油種によって異なることなどを明らかにした。 単純繰返し接触試験を行い、表面層への水素侵入量が雰囲気によって異なることを明らかにした。 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○(現在、表面膜の形成と水素侵入に焦点を絞り挽回中)</p> <p>○(系統的な試験を再開中)</p>
(2) シール材料の水素トライボロジー特性の調査研究	<ul style="list-style-type: none"> 動的シール材料として代表的な四フッ化エチレン(PTFE)の高圧水素中曝露材と非曝露材を調査対象として摩擦試験ならびに表面分析を行い、PTFEの転移膜形成が水素ガスによって促進される場合と抑制される場合があることを見出した。 高圧水素(40MPa, 100℃)への曝露により、ステンレス鋼表面の酸化膜が還元され、PTFEの転移膜形成は促進されることを明らかにした。 研究実施項目①と連携して超高圧水素中摩擦試験機による実験技術を確立した。40MPaの水素ガス中においてグラファイト充填PTFEの摩擦試験を行い、高圧水素中での摺動に伴い、PTFE分子中のフッ素が水素に置換され表面の化学組成が変化し、摩擦特性に影響を受けることを明らかにした。 しゅう動条件をさまざまに与えて常圧水素中の摩擦試験を実施し、グラスファイバー充填PTFEは良好な摩擦・摩耗特性を示すこと、ブロンズ充填PTFEは高滑り速度条件下で高摩擦となり摩耗特性が悪化すること、無充填PTFEの比摩耗量は雰囲気中の水分量が減少すると増加すること、相手面材料の組合せによって各種樹脂材と摩擦摩耗が影響を受けること、などを明らかにした。 PTFE以外の樹脂候補材の摩擦摩耗特性の調査と、相手面材料の違いによる影響について調べた。 EPDMゴムの摩擦摩耗が、雰囲気ガス種の影響を受けることを明らかにするとともに、EPDMゴムの微小振幅往復動下の摩耗は水素中で他の雰囲気と比べて多いことを見出した。 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>○(鋭意、進行中)</p> <p>○</p>

(3) 耐水素表面のトライボロジー特性(耐水素表面改質)の調査研究	<ul style="list-style-type: none"> ・ 硬質薄膜の水素透過性を評価するための方法を検討し、昇温脱離法を利用した計測方法を開発した。 ・ 上記方法を用いて、水素透過を抑制する水素バリア性コーティング膜を探索し、DLC、TiN、TiC、TiAlN などの硬質薄膜のほか、ジルコニウムやニオブなどの高融点金属薄膜が水素バリア性が高いことを明らかにした。 ・ 水素雰囲気中において摩擦面温度(220~370K)を制御可能なトライボロジー特性評価試験機を開発し、上記コーティング膜を評価した結果、軸受鋼とTiNは、水素中において高い摩擦係数を示す一方で、2種類のDLCはともに水素中での摩擦係数は低いことがわかった。また、これらは摩擦表面における水素吸着もしくは水素化物の形成によることを明らかにした。 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○(データの蓄積中(H22以降は小項目(1)の一部として)</p>
(4) トライボシステム中の気体分子の挙動解析	<ul style="list-style-type: none"> ・ 潤滑薄膜中の気体分子の挙動、及び潤滑油バルク中の気体分子の挙動について、分子動力学シミュレーションによる解析方法を検討し、潤滑剤中の溶存分子(水素)の移動はせん断によって誘起され、壁面への吸着量が増加することを明らかにした。 ・ 水素分子の固体表面での吸着と侵入のMDシミュレーションを行い、固体表面の吸着膜が密にある場合、水素の侵入量が温度に影響されることを明らかにした。 ・ 金属表面へのPTFEのトライボ特性に及ぼす水素分子の影響を捉えるためのMDシミュレーションを行い、水素の密度が高くなるにつれ凝着力は低下し、せん断力は増大すること、PTFE同士の場合、水素の密度が高くなるにつれ凝着力、せん断力ともに低下することを示した。 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>
(5) 耐水素トライボロジー信頼性評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ データベースを構築するハードウェアの導入を行った。外部公開を念頭におき、その前段階としてチーム内での知見の共有とデータの有効利用のための集積データの整理項目と、ユーザーインターフェースの検討を行った。 	<p>○</p>

<達成状況 評価基準>

年度末における研究成果が

- ◎ : 中間目標を超過達成していると予想される。
- : 中間目標達成可能と予想される。
- △ : 中間目標未達となることが懸念されるが、来年度早期での挽回が可能。
- × : 中間目標未達となることが懸念され、来年度早期での挽回も困難。

1.6 研究開発項目⑥「材料等内の水素拡散,漏洩などの水素挙動シミュレーション研究」

【中間目標(平成21年度末) 出展:基本計画】

「例えば,機械システム全体も考慮した流体及び機械構造内の水素拡散挙動(有限要素法によるき裂先端応力場と水素拡散の連成現象等)を考慮した水素漏洩評価に関するシミュレータに関する基本設計拡張を行い,解析ツールを整備するとともに,繰り返し実験結果との照合を行い,基礎的考察やシミュレーション技術開発の有効性を評価する。」

研究実施項目	研究開発成果	達成度
(1) 破壊評価機能を持つ弾塑性解析シミュレーション	<ul style="list-style-type: none"> 材料内の水素拡散の代表的な文献に従い ADVENTURE_Solid の機能を改良することにより,水素拡散用弾塑性解析の基本ツールになり得ることを示した. 従来までは弾塑性解析から得られた節点の静水応力,相当塑性ひずみ,変位の情報を水素拡散解析に利用するのみの,一方向性連成解析しか行われなかったが,今回水素拡散—弾塑性解析の双方向性連成解析が可能となった. 	<p>○</p> <p>◎</p>
(2) 材料内の水素拡散シミュレーション	<ul style="list-style-type: none"> 静水応力の勾配が大きい(Pe 数:大)場合,従来の計算法(Galerkin 法)では負の濃度が生じる. この問題の解決のために安定化法の適用を試み,解決のメドをつけた. これにより,静水応力の勾配の大小に左右されず,水素拡散計算が可能になった. x軸対称の半円盤鈍化き裂モデルの単軸引張りシミュレーションに対し,水素濃度に依存した降伏条件を適用することにより,静水応力と格子間配位水素濃度,相当塑性ひずみと欠陥配位水素濃度の関連性を示した. 特に,負荷速度が水素濃度に与える影響について,応力拡大係数が同じ条件下であっても負荷速度が低くなるに従って格子間配位水素濃度 C_L が高くなることがわかった. 	<p>○</p> <p>◎</p>
(3) 材料強度解析用の大規模分子動力学シミュレータの開発及び解析	<ul style="list-style-type: none"> 空間スケールには領域分割法を,時間スケールには多重時間数値積分法を用い,・鉄—水素系の原子間ポテンシャルとしては Wen らの EAM ポテンシャルを実装した大規模分子動力学シミュレータを開発した. この大規模分子動力学シミュレータにより,時間スケール大規模問題である繰り返し荷重負荷条件下の疲労き裂進展解析に適用し,疲労き裂進展初期の低いき裂進展速度領域でのき裂進展メカニズムについての知見を得た. 	<p>◎</p> <p>◎</p>
(4) 分子動力学法に用いる原子間ポテンシャルの調査及び分子動力学解析シミュレータによる解析	<ul style="list-style-type: none"> ・鉄—水素系の原子間ポテンシャルとして,Wen らの EAM ポテンシャル,Hu らの Morse ポテンシャル,および Ruda らの EAM ポテンシャルについて検討し,Wen らのポテンシャルが鉄,水素に関連した物性値を良く再現できることから,最良であるとの結論を得た. このポテンシャルを用いて,単調負荷を受ける・鉄のき裂進展解析を分子動力学法を用いて行い,水素によるき裂進展促進効果があるという成果を得た. 	<p>◎</p> <p>◎</p>
(5) 第一原理計算結果に基づいた原子間ポテンシャルの開発	<ul style="list-style-type: none"> 第一原理計算を用いて求めた水素環境における鉄中の様々な格子欠陥エネルギーをデータベースとして用いて,遺伝的アルゴリズムによる関数型とパラメータセットのフィッティングを行っている. これまでに最も時間のかかるデータベースの作成は完了しており,関数型の微調整を行っている段階である. 	○
(6) 転位と水素の干渉効果の推定	<ul style="list-style-type: none"> NEB(Nudged Elastic Band)法により・鉄の転位の易動度に及ぼす水素の影響を検討した. その結果,水素が転位芯に存在することによって転位運動のエネルギー障壁が低下し,転位の易動度が増すという結果を得た. 分子静力学法により,転位間に働く相互作用力に及ぼす水素の影響を検討した結果,水素の存在によって転位間の相互作用力に差がほとんどないことが明らかになった. これらの事実から,水素脆化が問題になるような低水素濃度環境下で生じる転位の易動度の増加は,転位の運動障壁の減少によることを明らかにした. 	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>◎</p>
(7) き裂先端応力場と水素拡散の連成現象に関する解析	<ul style="list-style-type: none"> 水素が材料強度に与える影響を調査するために平板の単軸引張りシミュレーションを行った. その結果,一様に入っているモデルでは起きにくいネッキング現象が,モデル中の一点に高濃度の水素が存在する場合には起こり,塑性変形しやすいことがわかった. 	◎

	<ul style="list-style-type: none"> 多結晶塑性有限要素解析ソルバーZeBuLoNと研究室で開発した水素拡散解析コードを用いて結晶単位での弾塑性応力-水素拡散一方向連成解析を行った結果,初期段階で材料内に一様に分布していた水素が,応力がかかることにより,結晶同士の境界に集まることがわかった. すなわち,ネッキング現象の解析の状況(水素の非一様分布)が起こりうることがわかった. EBSDで測定された情報を用いて結晶構造が異なるマルテンサイトとオーステナイトが混在する平板モデルの解析を行った結果,当初は初期段階のみであった拡散現象の再現性が,時間が経過した後の各相の飽和状況まで再現できるように改善された. 	◎
(8) 水素デバイス等の安全設計シミュレーション	<ul style="list-style-type: none"> 形状モデリングのために,部品間の接触面探索並びに多点拘束条件式生成システムを用いた高精度な解析と作業工程の削減を実現するアセンブリモデリングを開発した. 一方向強化/等角斜交積層板としてFRPをモデル化し,FRP層ごとに異なる繊維巻き付け手法の設定,自緊処理の考慮,数千万自由度規模の有限要素解析が可能となった. 	◎
(9) 原子シミュレーションによる欠陥と水素の相互作用に関する解析	<ul style="list-style-type: none"> 分子静力学法,および第一原理計算を用いてα鉄中の様々な格子欠陥の水素トラップエネルギーを評価した. その結果,自由表面が最も強いトラップエネルギーを示し,以下,高エネルギー粒界,原子空孔,転位芯,低エネルギー粒界,転位弾性ひずみ場,積層欠陥の順でトラップエネルギーが低くなることがわかった. ここで求めた格子欠陥のトラップエネルギーとSieverts則を用いて求まる水素環境下での格子間水素濃度を用いることで,各種格子欠陥の平衡状態における水素トラップ量を定量的に評価することが可能になった. 分子動力学法を用いて鉄中の転位と粒界まわりの水素の拡散係数を評価した. その結果,これらの格子欠陥まわりでは水素の拡散係数が非常に小さくなることがわかった. α鉄中の粒界の水素トラップエネルギーを用いて,高圧水素ガス環境下での粒界凝集エネルギーを見積もった. 水素によって粒界は割れ易くなり,特に高エネルギー粒界でその影響が大きくなることが示された. しかしながら,その低下率はわずかであり,鉄では粒界への水素凝集の効果のみで粒界割れを促進するほどの影響は生じないと考えられる. 第一原理計算を用いて純アルミニウム中の格子欠陥(原子空孔,積層欠陥,自由表面)と水素の相互作用エネルギーを明らかにし,純アルミニウムが優れた水素ガスバリア性を有することを示した. 	◎
(10) 原子シミュレーションによるHELPモデルの検証	<ul style="list-style-type: none"> 分子静力学法を鉄に適用し,転位の運動障壁と水素の拡散障壁の負荷応力依存性を調べた. その結果,水素による転位易動度の増加が低応力で起こり,易動度の低下が中程度の応力で起こることを明らかにした. 分子静力学法を用いて転位の射出に及ぼす水素の影響について検討し,実用が期待される水素ガス環境下でも積層欠陥エネルギーの減少によって転位射出が助長されることを示した. 原子モデルを用いて鉄中の転位まわりの水素トラップエネルギー分布を明らかにし,高圧水素環境下での転位まわりの水素濃度を明らかにした. 純アルミニウム中に存在する転位の弾性ひずみ場における水素トラップエネルギー分布を,第一原理計算を用いて見積った. この結果,鉄に比べて,非常にトラップエネルギーが小さく,トラップエネルギーに及ぼすせん断ひずみの影響は小さく,静水ひずみの影響が大きくなることがわかった. 水素脆化機構解明のための大規模シミュレーション手法に関する調査・検討を行い,サンディア国立研究所で開発されたオープンソースコードLAMMPSを選定し,これにWenのEAMポテンシャルを実装した. 	◎

<達成状況 評価基準>

年度末における研究成果が

◎ : 中間目標を超過達成していると予想される.

○ : 中間目標達成可能と予想される.

△ : 中間目標未達となることが懸念されるが,来年度早期での挽回が可能.

× : 中間目標未達となることが懸念され,来年度早期での挽回も困難.

1.7 特許,成果の普及など

① 特許

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT*出願
H18FY	1 件	0 件	0 件
H19FY	4 件	7 件	1 件
H20FY	2 件	21 件	3 件
H21FY	2 件	2 件	1 件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

② 研究成果発表

区分 年度	文献	口頭発表・講演
H18FY	2 件	14 件
H19FY	9 件	86 件
H20FY	31 件	136 件
H21FY	77 件	147 件

③ 受賞実績

区分 年度	受賞
H18FY	0
H19FY	7
H20FY	6
H21FY	4

※H22FY (9月現在)の受賞実績は 6 件

④ シンポジウム等の開催・展示会等への出展

区分 年度	シンポジウム等の開催	展示会等への出展
H18FY	1 件	0 件
H19FY	3 件	2 件
H20FY	2 件	4 件
H21FY	4 件	4 件

※各件数は、いずれも平成 22 年 3 月現在。文献表題,雑誌名などは付録に記載。

2. 研究開発項目毎の成果

2.1 研究開発項目①「高圧水素物性の基礎研究」

100MPa, 250°Cまで測定可能なバーネット式 PVT 測定装置, 粘性係数測定装置を開発し, データ計測を開始する. また, 500°Cまで測定可能な定容積式 PVT 測定装置を開発し, 高圧化へ問題点の抽出と対応策を検討する. 非定常短細線法による熱伝導率測定装置を開発し, 1MPa 以下の熱伝導率の測定を開始する. 露点計測システムを開発する. 20MPa, 40°Cまで測定可能な溶解度測定装置を開発し, 主に水に対する水素の溶解度を測定する. 現状の水素の熱物性値情報を整理し, WEB 上で検索可能な水素物性データベースの基本システムを開発する.

平成 21 年度までの研究成果は, 実測による物性値データをもとに, PVT 性質においてはビリアル状態方程式の作成に成功し, 粘性係数および熱伝導率においては既存の推算法を修正し, 今後得られる実測データを基にさらに精度の高い推算法を確立する基礎を築いた. そして, 得られた状態方程式および推算式を水素熱物性データベースに組み込み, プロトタイプを充実した. 「高圧水素物性データベース, 水素物性推算ツール活用セミナー」を開催した.

(1) PVT データの測定装置の開発および状態方程式の作成

(1)-1 概要

水素の PVT 性質は, これまで低温域を中心として測定が行われており, 高温, 高圧域における精度の良い実測値は存在しない. 2007 年に Leachman により, 過去の実測値を基にして, Helmholtz 関数型の状態方程式が作成され, 実測値の再現性は向上したが, 高温, 高圧域では依然, 新しいデータが切望されている現状にある.

平成 19 年度に, 1 MPa 未満の圧力範囲で測定可能なバーネット式 PVT 性質測定装置を開発し, 60 °C において水素の測定を行った. そして, Leachman の状態方程式以前に水素の標準的な状態方程式であった Younglove の状態式から計算される密度と 0.1 % 以内で一致する結果を得た.

平成 20 年度に, 同装置を 100 MPa までの高圧仕様に改造し, 353 K ~ 473 K (200 °C), 100 MPa までの水素の PVT 性質について測定を行った. そして, 本実測値と低温域における過去の実測値を基にして, 220 K ~ 473 K, 100 MPa までの領域において適用可能なビリアル状態方程式を作成した. このビリアル状態方程式は, 主要な実測値を 0.1 % 以内で再現することができ, 開発中のデータベースに組み込まれている.

平成 21 年度では, 測定領域を拡張するため, 773 K (500 °C), 1 MPa までの定容積法 PVT 性質測定装置を開発し, ヘリウムの測定により装置の健全性を確認した. また, 測定精度の向上および異なる測定法によるデータの信頼性向上に向けて, 523 K (250 °C), 100 MPa までの磁気式密度計を開発した.

(1)-2 バーネット法による PVT 性質の測定

バーネット法は, 試料容器ならびに膨張容器と呼ばれる大小 2 つの容器を用意し, 試料容器

に充填した試料を膨張容器に繰り返し等温膨張させ、膨張前後の圧力測定から PVT 性質を求めめる方法である。試料の充填質量を測定する必要がないことから、水素のように低密度の流体を測定する場合に非常に有効な方法である。測定手順を図 2.1.(1).1 に示す。また、開発した装置の外観および装置中心部の構造を図 2.1.(1).2 に示す。装置は、全て遠隔操作で測定可能なように設計、製作されており、このため主要なバルブはエアークチュエータ式のバルブになっている。試料容器ならびに圧力容器はそれぞれ 250 cc と 100 cc であり、測定中は、シリコンオイルを用いた恒温槽の中に浸されていて、この温度は標準白金抵抗測温体と精密級交流ブリッジにより、ITS-90 国際温度目盛に従って測定される。温度測定の不確かさは ± 20 mK ($k = 2$) である。また、試料の圧力は水晶発振式圧力センサを用いて、不確かさ ± 28 kPa ($k = 2$) (これは、センサのフルスケール 138 MPa の 0.02 % に相当) で測定される。窒素を用いて装置定数の検定を行い、水素の PVT 性質を 353 K ~ 473 K, 100 MPa までの領域について測定した。図 2.1.(1).3 に例として 473 K での繰り返し等温膨張によって得られた圧力値を示す。初期充填圧 100 MPa の試料が 1 MPa に減圧されるまで、12 回の等温膨張を行った。得られた圧力値を用いてバーネット法における基礎式から密度を算出し、最終的に得られた測定点を図 2.1.(1).4 に P - ρ 線図上に示す。後述するように、図 2.1.(1).4 には作成したビリアル状態方程式から計算された等温線も示している。本測定において、密度の測定不確かさは ± 0.1 % ($k = 2$) と見積もられ、ビリアル状態方程式は実測値と不確かさ範囲内で良好に一致している。

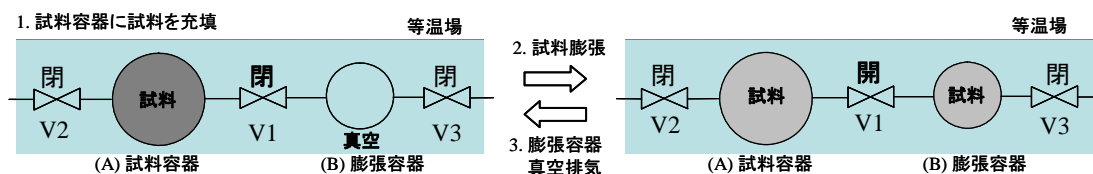


図 2.1.(1).1 バーネット法の測定手順

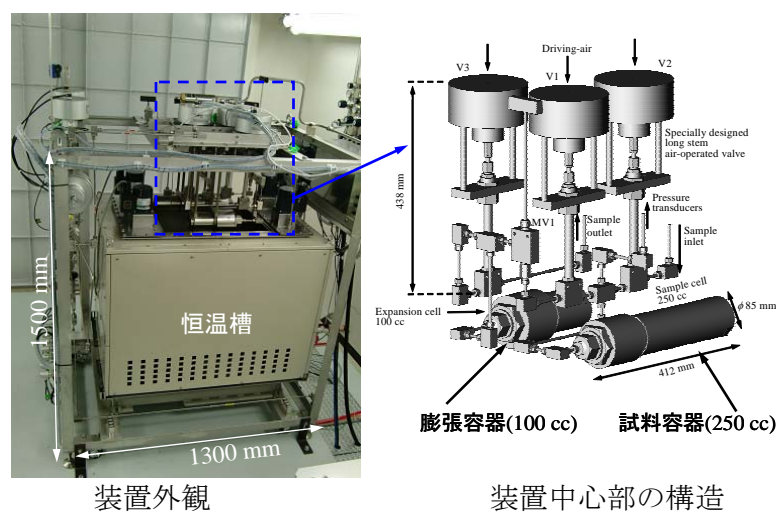


図 2.1.(1).2 バーネット式 PVT 性質測定装置の外観および装置中心部の構造

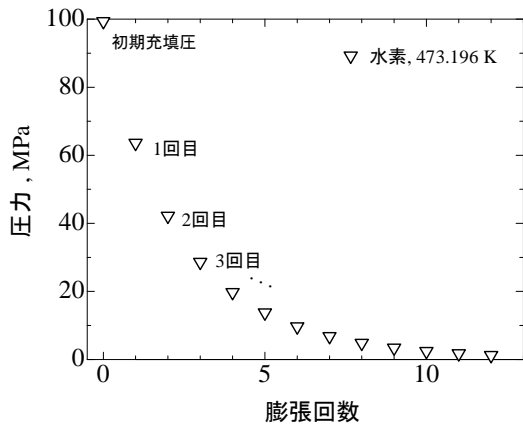


図 2.1.(1).3 水素 473 K の測定圧力値

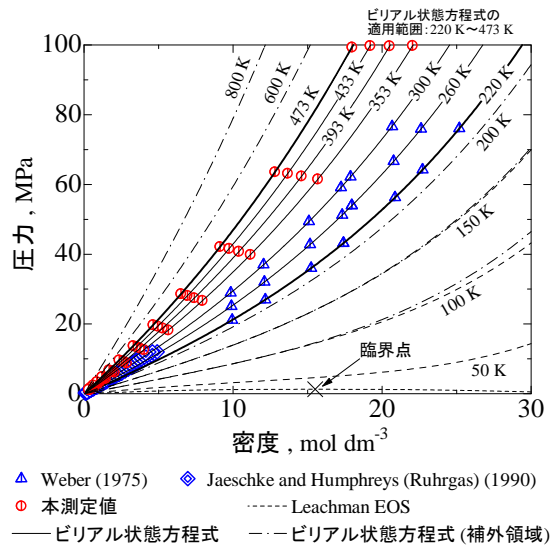


図 2.1.(1).4 水素の測定点(P - ρ 線図)

(1)-3 ビリアル状態方程式の作成

本測定値ならびに低温域における過去の実測値を基に、220 K～473 K、100 MPa までの温度、圧力範囲で適用可能なビリアル状態方程式を作成した。式(1-1)-(1-4)にビリアル状態方程式の関数形を示す。

$$Z = \frac{PV}{mRT} = \frac{P}{\rho RT} \quad (1-1)$$

$$= 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3$$

$$B(T) = b_1 + b_2 \exp(T_r^{-1}) + b_3 T_r^{-k_1} + b_4 T_r^{-k_2} \quad (1-2)$$

$$C(T) = c_1 + c_2 T_r^{-k_3} + c_3 T_r^{-k_4} \quad (1-3)$$

$$D(T) = d_1 T_r^{-k_5} \quad (1-4)$$

ここで、

Z : 圧縮係数, P : 圧力, V : 体積, m : 質量, R : ガス定数, T : 温度, ρ : 密度

T_r : 換算温度($T_r = T/T_c$), T_c : 臨界温度(33.145 K), B : 第2ビリアル係数,

C : 第3ビリアル係数, D : 第4ビリアル係数,

$b_1 \sim b_4, c_1 \sim c_3, d_1, k_1 \sim k_5$: 実測値を相関して得られた係数

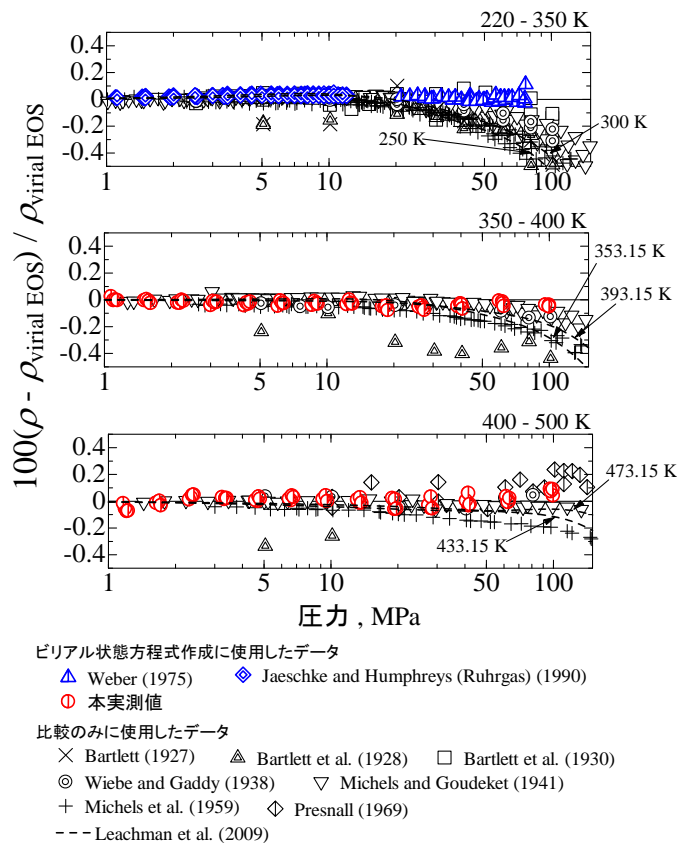


図 2.1.(1).5 ビリアル状態方程式からの密度偏差

図 2.1.(1).5 に、作成したビリアル状態方程式からの密度偏差を示す。ビリアル状態方程式は、本測定値を含めた主要な実測値を 0.1 % 以内で良好に再現している。また、先述したように図 2.1.(1).4 にはビリアル状態方程式から計算した等温線を示しているが、 P - ρ 線図上において、ビリアル状態方程式は、その適用範囲のみならず、補外域である高温領域においても、物理的に妥当な状態曲面を示しており、ビリアル状態方程式の信頼性を評価する上での重要な要素となる。

(1)-4 定容積法 PVT 性質測定装置の開発

バーネット法では等温膨張という実験上、膨張操作のためのバルブを高温場に設置する必要がある。このため、773 K (500 °C) までの測定には適さない。そこで、温度領域の拡張に向けて、定容積法による PVT 性質測定装置を開発した。本装置は、1 MPa 未満の圧力領域に限られるが、今後 100 MPa まで高圧化した装置の開発に向けて、基礎データを蓄積する役割も担っている。図 2.1.(1).6 に装置の外観を示す。773 K まで昇温可能な固体恒温槽内に設置されている 250 cc の圧力容器に試料を充填し、これを密封して、温度を変化させて圧力を測定する。圧力容器内に密封された試料の質量は一定であることから等密度線上での PVT 関係が得られる。実際には圧力容器は温度によって膨張するため、等密度とはならず、圧力容器の膨張率を、密度が既知である窒素を用いて検定する必要がある。気体を定容積法で測定する

場合、初期の充填密度を求めることが難しい。そこで、本研究では、固体恒温槽に隣接する 343 K (70 °C) で一定に制御された液体恒温槽内の 2.5 L の圧力容器に、250 cc 圧力容器内の試料を膨張させ、密度が既知の低温、低圧の状態に変化させることで、初期充填密度を求めることができるようになっている。本研究ではこれまでに、窒素で圧力容器の温度による膨張率を測定し、ヘリウムの測定を行った。ヘリウムを 770 K, 0.5 MPa の状態で 250 cc 圧力容器に充填し、温度を下げ方向で変化させ、圧力を測定した。図 2.1.(1).7 に既存の状態方程式からの密度偏差を示す。本測定結果は、既存の状態方程式と 0.1 % 以内で良好に一致しており、装置の健全性が確認された。今後、水素の PVT 性質を測定する予定である。

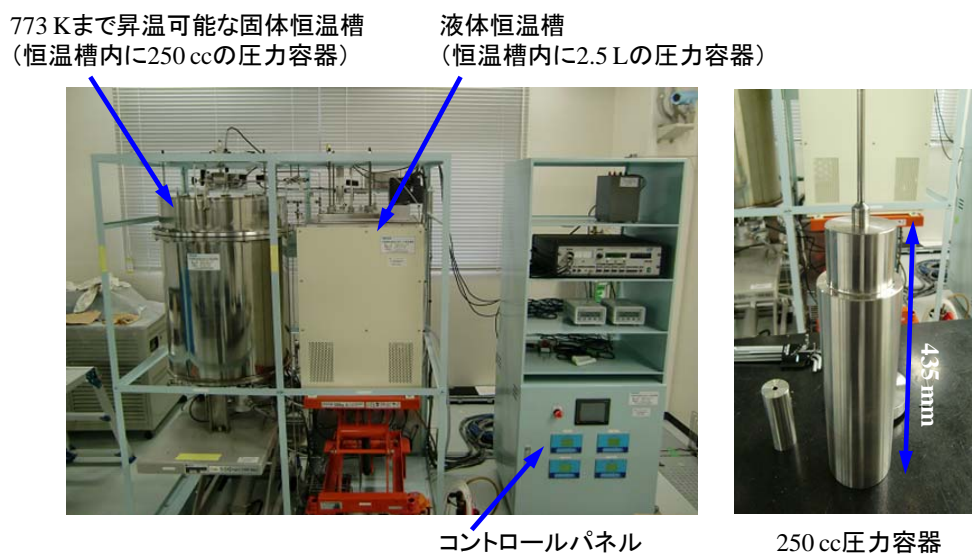


図 2.1.(1).6 定容積法 PVT 性質測定装置の外観および 250 cc 圧力容器

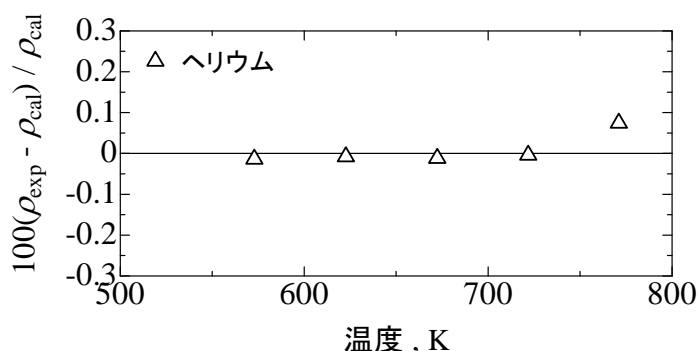


図 2.1.(1).7 ヘリウムの測定結果 (770 K, 0.5 MPa 充填時における等密度線上での測定)

(1)-5 磁気式密度計の開発

測定精度の向上ならびに異なる測定法によるデータの信頼性向上のため、常温～523 K (250 °C), 100 MPa までの温度、圧力範囲で測定可能な磁気式密度計を開発した。近年、標準値レベルで測定される密度データの多くは、この磁気式によって測定されており、水素においても、高精度な測定が期待される。本装置では、高圧水素を扱うため、装置本体に隣接して

設置される電子機器類は全て気密ボックスに収納され、万一の水素漏えい時でも着火源にならないよう安全に配慮した特別な設計になっている。図 2.1.(1).8 に磁気式密度計の外観と圧力容器の内部構造を示す。磁気式密度計では、圧力容器内に設置されている永久磁石を圧力容器外側の電磁石により引き上げ、これによりシンカーが持ち上がるような構造となっていて、シンカーに働く浮力を電子天秤により測定することで密度を求める。これまでに、圧力容器内を真空にした状態で、この電磁石と永久磁石による磁気カップリングによって、シンカーを浮上させ、シンカーの質量を測定した。今後、密度が既知である窒素を用いて測定を行い、装置の健全性を確認するとともに、水素の測定を開始する予定である。

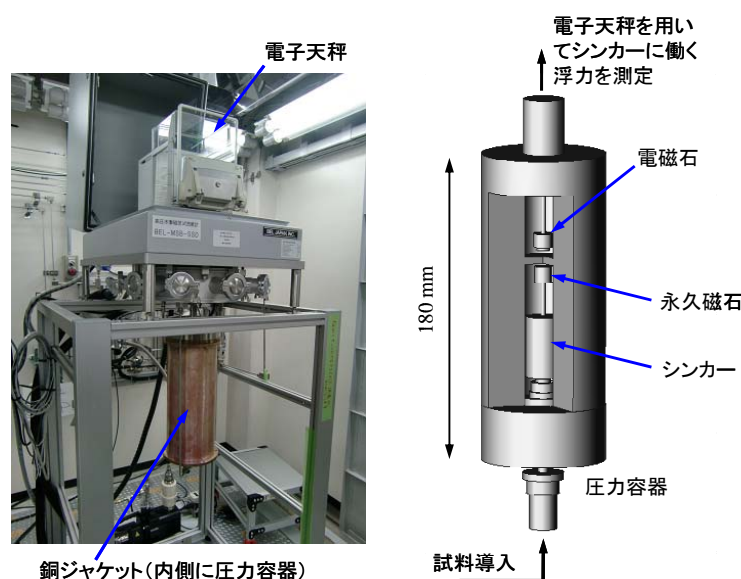


図 2.1.(1).8 磁気式密度計の外観および圧力容器の内部構造

(1)-6 水素の音速測定

必要とされている水素の音速測定装置は、水素物性予測式の精度を向上させることを目的とし、PVT 関係の微量量としての音速データ、および音速の低圧極限から求められる理想気体の比熱を提供するものである。平成 20 年度に低圧での水素音速測定装置を導入し、平成 21 年度には測定実験を開始すると同時に精度の向上を図った装置の改良を行なった。

a.水素の音速測定装置の導入

測定方法としては、球形共鳴器による測定法 1)を採用した。パルス法やその他の共鳴法についても検討したが、必要とされている測定領域が超臨界領域を含む気相であり液相が含まれないこと、理想気体の比熱の測定に球形共鳴器が既に実績をもっていること、同程度のコストで開発できる装置では球形共鳴器による方法が最も精度が良いと予測されること、現在でもこの分野で実績を上げていることなどから、球形共鳴器を用いた音速測定装置を開発することにした。まず、状態方程式の精度向上に必要な音速の測定精度を 1%程度、法規により圧力範

囲を 1MPa 未満として、それに必要な音速のデータが得られるかどうかを確かめるために、必要最小限の構成による装置の仕様を決定し、製作を行なった。主な仕様を次に示す。

1. 測定セルである球形共鳴器の半径は装置全体の大きさの制約から 5cm とし、材質は温度の均一性を考え、熱伝導率の大きい銅とした。また、加工の簡易化と強度を保つため、外形は円柱型とした。
2. 低圧における水素の純度を保証するために、低流量で水素を流動させながら測定できるような構造とした。
3. 温度を安定化させると同時に、圧力の測定範囲を広くとるために、圧力容器を作成し、球形共鳴器をその中に設置することにした。圧力容器は、真空から絶対圧で 1MPa までの範囲を想定して設計した。
4. 共鳴周波数を測定するための発振器とマイクロホンには、5cm 径の共鳴器に設置することが可能で、100kHz まで良好な周波数特性を持つ B&K 社の自由音響場マイクロホン 4939 (直径 1/4 インチ)を採用した。
5. 音波の発振には Agilent Technology 社のファンクション・ジェネレータ 33210A、周波数の測定には SIGNAL RECOVERY 社の高感度 DSP ロックインアンプ Model 7265 を用いる。
6. 圧力の測定には、測定範囲 0~2MPa で、測定精度がフルスケールの 0.25%の横河電機の高精度小型圧力センサ FP201 を用いた。
7. 温度測定のために、A 級白金測温抵抗を 0~200°Cの範囲で校正した。

図 2.1.(1).9 は球形共鳴器の外観、図 2.1.(1).10 は球形共鳴器の上側の写真である。共鳴球は半球 2つを合わせる構造とし、共鳴周波数の S/N 比を大きくするために可能なかぎり完全な球に近づけ、さらに球内面には電解研磨を施した。発振器とマイクロホンは球の上側に 90度の角度で設置している。図 2.1.(1).11 に圧力容器の写真を示す。材質はすべて水素雰囲気での使用を考慮して SUS316L とし、円管の胴体を挟んで上下に真空フランジを溶接している。真空フランジは金属パッキンで閉じ合わされ、1MPa までの内圧には十分耐えることができるよ

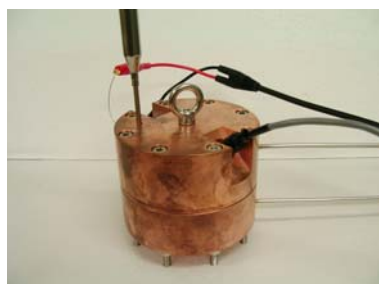


図 2.1.(1).9 球形共鳴器の外観

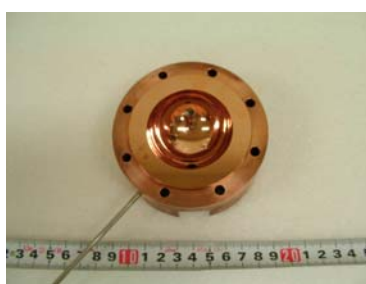


図 2.1.(1).10 球形共鳴器の上半球



図 2.1.(1).11 圧力容器

うに設計した。この中に図 2.1.(1).9 に示した共鳴セルが、マイクロホンのプリアンプや白金抵抗温度計とともに設置されている。

装置全体の外観を図 2.1.(1).12 に示す. 水素での実験と, 1MPa までの圧力を考慮して, 配管はすべて 1/4 インチまたは 1/8 インチ径で SUS316L 製のシームレスチューブを用いている.



図 2.1.(1).12 水素音速測定装置

バルブおよび継手はすべて Swagelok 社の SUS316L 製で, バルブは, 漏れが全く許されない位置にはダイヤフラムバルブを, 必要とされる測定精度に影響のない部分にはボールバルブを, 微流量の調整が必要な部分には微流量調整バルブを用いている. また, 水素流動時の脈動などを緩和するために測定セルの前後に約 1L のバッファを設けている. 水素の音速測定には, 複数の測定器を用いた長時間, 多行程の実験が必要であり, 手動で実施した場合には人為的なミスや誤差の混入の可能性が大きい.

そこで, 自動測定のためのソフトウェアを開発し, 測定機器を GPIB およびシリアル通信でパーソナルコンピュータから制御し, 同時にデータ収集も行なえるようにした.

b. 水素の音速測定

最初に, 予備実験として, 球形共鳴器単体で室内環境における空気の音速測定を予備実験として実施した. 次に, 球形共鳴器を圧力容器内に設置して, 半径校正のためのヘリウムの音速測定, さらに水素の音速測定と, 一通りの測定実験を実施した. 図 2.1.(1).13 にヘリウムの

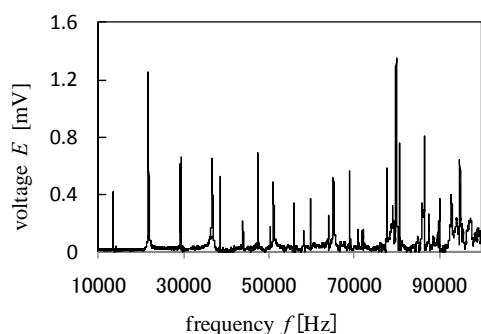


図 2.1.(1).13 ヘリウムの測定
(圧力 884 kPa, 温度 298 K)

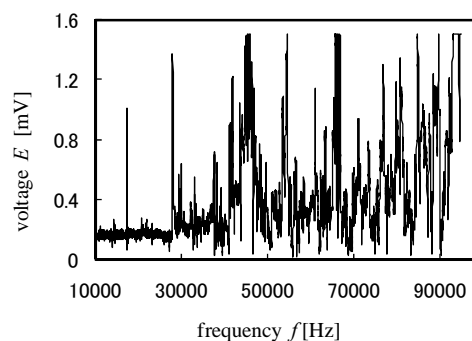


図 2.1.(1).14 水素の測定
(圧力 101 kPa, 温度 297K)

測定結果の一例として圧力 884 kPa, 温度 298 K における測定結果を, 図 2.1.(1).14 に水素の測定結果の一例として圧力 101 kPa, 温度 297 K における測定結果を示す. 多数のモードの

共鳴周波数から求めた音速を平均した結果, 図 2.1.(1).13 の結果から 1020 m/s, 図 2.1.(1).14 から 1321 m/s を得ることができた. この結果の測定の不確かさについては, 今のところまだ未検討であるが, 水素の音速に関しては Wooly らの式から求めた水素の音速と比較して 0.83% の偏差である.

c. 水素の音速測定装置の改良

球形共鳴器で水素の音速が測定できることが明らかになったので, 精度の向上を図り, より高精度の圧力センサおよび温度センサを導入した. 圧力センサとしては Paroscientific 社の水晶発振式圧力変換器 Series 1000 を, 温度センサとしては ISOTECH 社の二次標準白金抵抗温度計を選定した. 圧力変換器は 1MPa のフルスケールに対して 0.01%の不確かさを持つ. 温度計に関しては 10mK 以下の不確かさで測定が可能となるように, 水の三重点, ガリウムの凝固点, インジウムの凝固点の 3 点で校正されたものを購入した.

図 2.1.(1).15 は実験結果をもとに精度の改善を図って製作した球形共鳴器の写真である. 測定される複数の共鳴周波数は共鳴モードによるものであるが, 球の半径を 65 mm とすることで前述の共鳴器に加えて (0, 4) モードの共鳴周波数が現れる形状とした. また, 銅は比較的柔らかく加工精度が上がらないのと, 圧力容器内の温度の均一性が高く銅ほどの高い熱伝導率は必要ないとの検討結果から, 加工精度を優先して材質を真鍮とした. 実際の加工精度については未確認であるが, 目視で明らかなほど半球の端は鋭利で, 球内面も滑らかであり光沢が増している. 今後, 予算的に可能であれば球内面の粗さおよび 3 次元形状の測定を行ない, 数値データを明らかにする予定である.

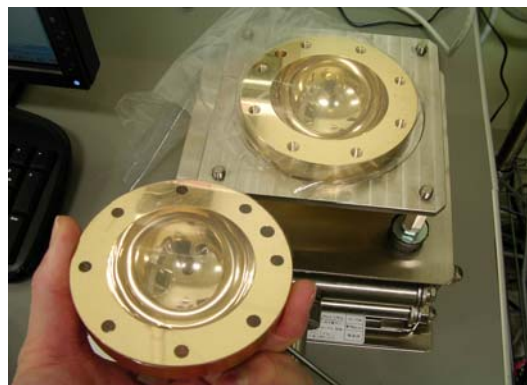


図 2.1.(1).15 真鍮製の球形共鳴器

(2) 粘性係数の測定

水素の高圧充填システムや流量測定システムの開発や設計には精度の高い粘性係数が必要とされる。100MPa, 150℃までの範囲を超えた領域の粘性係数は、補外による推算値が用いられているため、実測データに基づく推算式が必要とされている。

100MPa, 500℃までの範囲で測定可能な細管式粘性係数測定装置を開発し、実測するとともに、温度、圧力に対する推算式を作成し、水素の基礎物性情報の一つとして提供することを目的とする。粘性係数の測定は細管法を用いて行う。図 2.1.(2).1 に概念図を示す。この方法は細管

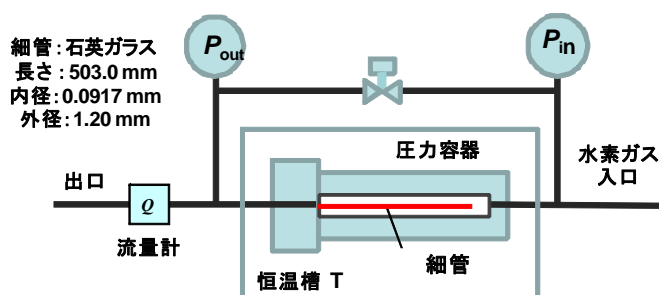


図 2.1.(2).1 細管法粘性係数測定概念図

内の流れを層流とし、ハーゲン-ポアズイユ流れ (Hagen-Poiseuille Flow) で近似できることを利用した測定法である。実際の流れは理想的なものとは異なり、運動量補正や入口近

$$\mu = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8Q(L + nr)} - \frac{m\rho Q}{8\pi(L + nr)} \quad (1)$$

傍の流動発達域の補正が必要である。粘性係数 μ は式(1)で算出される。

式中, ΔP は細管における圧力降下, Q は細管を流れる気体の体積流量, r および L はそれぞれ細管の内半径および長さ, m および n は補正係数である。

平成 19 年度に高圧水素粘性係数測定装置を開発し、遠隔操作システムおよびシリコン恒温槽により 100 MPa, 250℃ までの範囲で安全な測定を可能にした。図 2.1.(2).2 に装置の外観図を示す。また、石英ガラス細管の内径の測定方法およびその均一性の確認法を確立した。



図 2.1.(2).2 細管式粘性係数測定装置(100MPa,250°C)

平成 20 年度は本測定装置により窒素,ヘリウム,水素について 99MPa,400K(127°C)までの測定を行ない,装置の健全性を確認した。

平成 21 年度は非定常流動の影響を低減するため,蓄圧器容量を増加し,上流側圧力の調圧機能を付加することにより,測定の安定性を確保した。 図 2.1.(2).3 および図 2.1.(2).4 に示すように 99MPa までの圧力下で,室温から 400K(127°C)の範囲で,窒素および水素が

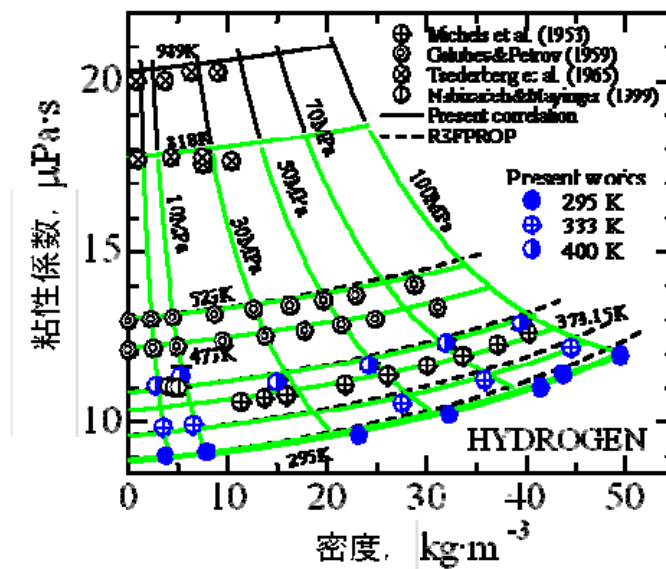


図 2.1.(2).3 粘性係数の測定結果

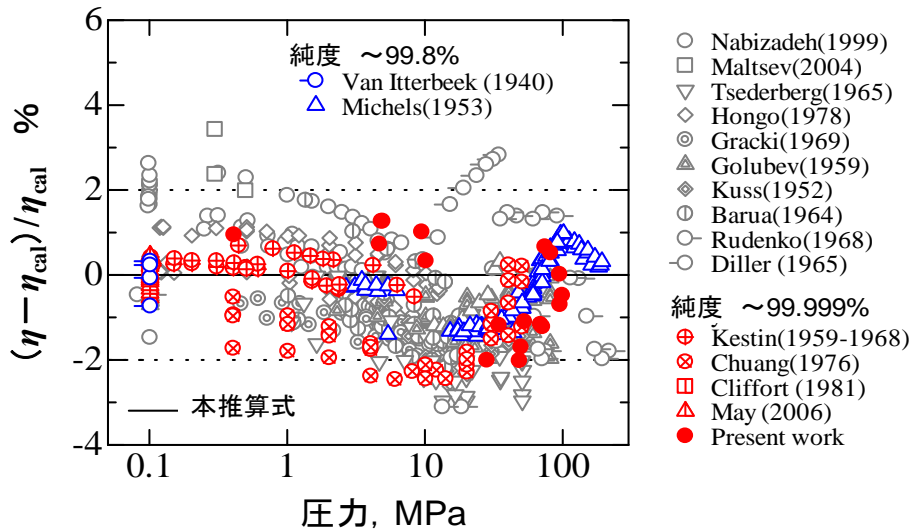


図 2.1.(2).4 推算式に対する測定値の偏差

スの測定を行ない,既存の標準値である NIST の REFPROP の値と 2%以内で一致する結果を得た. さらに,従来のデータのレビュー結果をもとに高圧でかつ高温まで適用領域を拡張した推算式(1),(2),(3)を作成し,データベースに組み込んだ. 本推算式は本実測値および既存のデータを偏差 2%以内で予測できる.

$$\eta(T, \rho) = \eta_o(T) + \Delta\eta(T, \rho) \quad (1) \quad \Omega_\eta(T^*) = \exp(0.354125 - 0.427581(\ln T^*) + 0.149251(\ln T^*)^2 - 0.037174(\ln T^*)^3 + 0.003176(\ln T^*)^4)$$

$$\eta_o(T) = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi mkT}}{\pi \sigma^2 \Omega_\eta(T^*)} \quad (2) \quad \sigma = 0.296 \text{ nm}; T^* = Tk / \varepsilon; \varepsilon / k = 35 \text{ K}$$

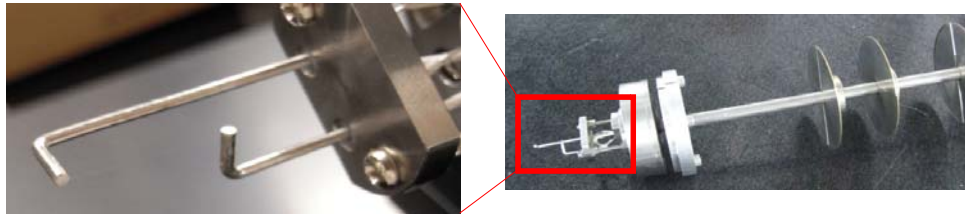
$$\Delta\eta(T, \rho) = A(\rho) \exp[B(\rho) / T] \quad (3) \quad A(\rho) = \exp[5.73 + \log_e(\rho) + 65.0\rho^{3/2} - 6.00 \times 10^{-6} \exp(13\rho)]$$

$$B(\rho) = T_o \left\{ 10.0 + 8 \left[\left(\frac{\rho}{0.07} \right)^6 - \left(\frac{\rho}{0.07} \right)^{3/2} \right] - 18 \exp \left[-59 \left(\frac{\rho}{0.07} \right)^3 \right] \right\}$$

(3) 熱伝導率の測定

非定常短細線法を採用して高温・高圧の水素の熱伝導率を測定し,水素物性データベース構築のための基礎データを収集する.

まず,非定常短細線法を水素ガスに適用するに際して,細線径・長さ,容器径および自然対流が測定値に及ぼす影響について,数値シミュレーション手法を駆使して詳細に検討し,本方法が水素に適用可能であることを確かめた. 測定装置設計製作し,本格的な測定は 21 年度に開始した. 本方法に用いた短細線プローブの写真を図 2.1.(3).1 に示す.



短細線部（白金， $\phi 10\ \mu\text{m}$ ）

プローブサポート

図 2.1.(3).1 短細線プローブ

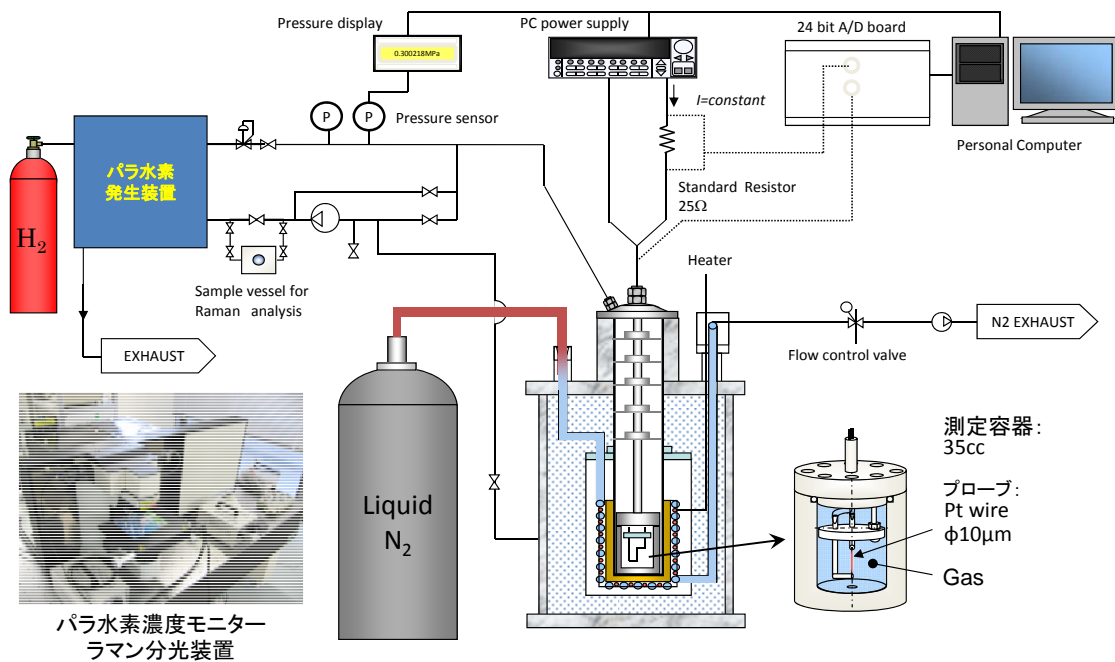


図 2.1.(3).2 熱伝導率測定装置の概要

平成 21 年度はパラ水素発生装置とパラ水素濃度モニターを組み込んだ水素の熱伝導率測定装置を開発、構築した。図 2.1.(3).2 に測定装置の概要を示す。パラ水素発生装置と濃度モニターを併用し、 $0.3\sim 0.7\text{MPa}$ 、 $113\sim 353\text{K}$ の範囲で水素の異性体パラ水素濃度が熱伝導率に及ぼす影響を明らかにした。パラ水素濃度 50%、80%および 97%の場合の熱伝導率および熱拡散率の実測値に基づき、任意のパラ水素濃度の熱伝導率を推算する整理式を開発した。図 2.1.(3).3 および図 2.1.(3).4 にそれぞれ熱伝導率および熱拡散率の測定結果を示す。図 2.1.(3).3 中の実線は整理式による値を示す。パラ水素の熱伝導率は $150\text{K}(-123^\circ\text{C})$ 付近でノーマル水素に対し約 25%高い傾向を示す。熱拡散率はパラ水素濃度に依らない。これは熱拡散率が熱伝導率、比熱および密度で定義されており、図 2.1.(3).5 に示すように熱伝導率および比熱のノーマル水素に対するパラ水素の変化率が同様な傾向を示すためである。

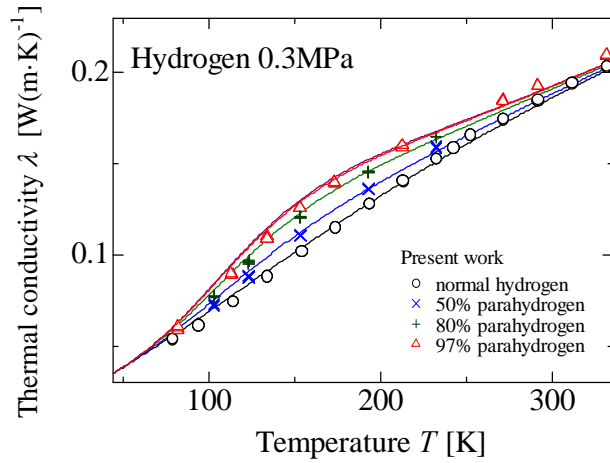


図 2.1.(3).3 熱伝導率に及ぼすパラ水素濃度の影響

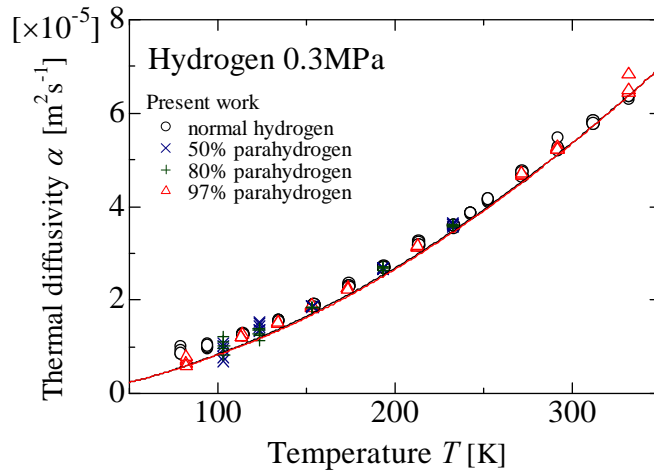
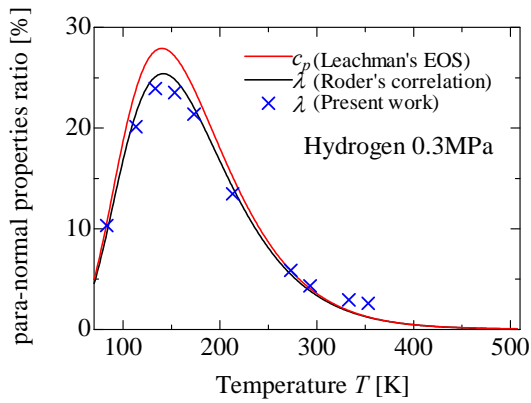


図 2.1.(3).4 : 熱拡散率に及ぼすパラ水素濃度の影響



熱 拡 散 率 : $\alpha = \lambda / \rho c_p$

定圧比熱の比(%): $\frac{c_{p\ para} - c_{p\ normal}}{c_{p\ normal}} \cdot 100$

熱伝導率の比(%): $\frac{\lambda_{\ para} - \lambda_{\ normal}}{\lambda_{\ normal}} \cdot 100$

図 2.1.(3).5 熱伝導率および定圧比熱の変化率の比較

なお、熱伝導率はパラ、ノーマルの任意の存在比率に対してリニアな混合則が成立するが、熱拡散率についてはすべてノーマル水素の値に等しくなっている。この原因についても定量的に説明することができた。

平成 21 年度にはさらに、100MPa 対応の高圧水素熱伝導率測定装置を設計・製作し導入した。図 2.1.(3).6 に本装置の写真を示す。白金プローブ($\phi 10$ ミクロン)の電気抵抗の温度依存性は 100MPa までの範囲で圧力依存性を明瞭に測定できた。これによりプローブを測定容器に組み込んだ状態で電気抵抗を温度および圧力依存性を測定する in-situ 校正法を確立した。平成 22 年度は 99MPa, 773 K(500°C)までのノーマル水素の熱伝導率を測定し、データ整理式を提案する。



図 2.1.(3).6 高圧水素熱伝導率測定装置
(100MPa, 500°C)

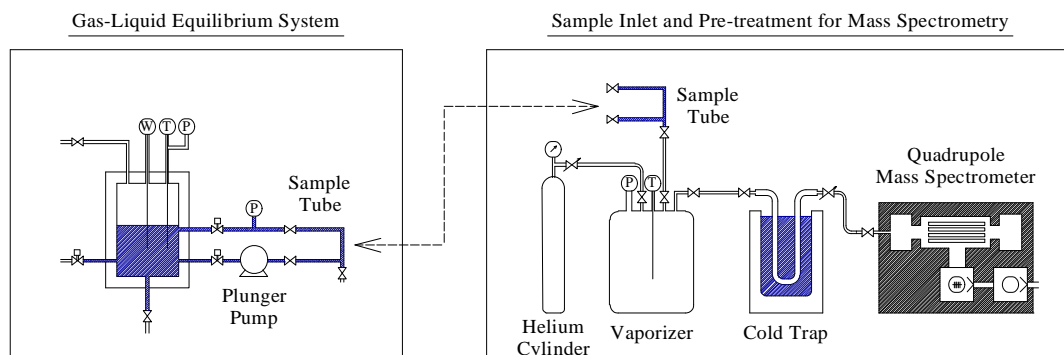
(4) 水素ガスの種々の物質に対する溶解度の測定

水素エネルギーシステムの各要素技術において、性能、安全性、耐久性を評価する上で水素ガスの溶解度が必要であるが十分に整備されていない。水素ガスは様々な材料・物質と相対するが、企業からのニーズも踏まえて高分子材料(ゴム, 高分子電解質膜)、液体(純水, 電解質溶液)にたいする溶解度を計測する。高分子材料に対しては室温~70°C, 大気圧~0.7MPa の範囲で、液体に対しては室温~70°C, 大気圧~29MPa の範囲で計測することを目標した。

(4)-1 液体に対する溶解度の測定

図 2.1.(4).1に示すような高圧気液平衡セルによる水素溶解, その場サンプリング, 気化器への打ち込み, 質量分析器による定量の手法を導入した。従来の平衡セルと体積変化を介した溶解度計測手法に比べて本研究の方法は、混入する不純物を監視でき、液相蒸気圧を補正することなく、正確に液体に対する水素ガス溶解度を計測することができる。

液体が半分程度入ったセルに 29MPa 以下の高圧水素ガスを遠隔から充填し、ポンプによる液体の循環により気液平衡を促進し、平衡に達した後、水素ガスが溶解した液体をサンプリングし、気化器に打ち込み、質量分析器により溶解度を計測する。可視窓, および水位監視システムによりサンプリング箇所が確実に液相であることを担保し、安全を確保した。



(A) 高圧気液平衡セル, その場サンプリング, 気化器, および質量分析器による溶解度測定の手法



(B) 可視窓付き気液平衡セル

図 2.1.(4).1 溶解度測定装置

以上の装置・手法を使って純水に対する水素ガス溶解度を計測した。図 2.1.(4).2 は、室温下、29MPa までの溶解度である。圧力が高いほど溶解度も上昇したが、ヘンリーの法則から 9% 程度ずれることが分かった。SRK-Peneloux 状態方程式、気液平衡理論により求めた溶解度と実測データを比較したところ両者はよく一致し、過去のデータとの整合性も合わせて、得られたデータは信頼性が高いと判断される。図 2.1.(4).3 は圧力一定条件下での、溶解度の温度依存性を表す。低圧下でも確認されている溶解度の約 55°C での極小が、高圧下でも見られる傾向にあった。この温度で溶解プロセスが吸熱から発熱に逆転するためだと考察される。

KOH 水溶液に対する水素ガスの溶解度も、可視窓等を耐薬品化して計測した。図 2.1.(4).4 は、25°C 条件下での溶解度である。水と比較して KOH 水溶液に対する溶解度は小さく、さらに KOH 濃度が高いほど小さくなることが分かった。濃度が高いほど、溶媒の水の構造性が高まり、溶解プロセスにおけるエントロピー変化量が小さいため溶解度が減少したと考えられる。別途、低圧、低濃度でよく使われている Setchenow の式と本実測値を比較したところ、この式は低濃度では実測値を過小評価し、高濃度では過大評価し、適用が難しいことが分かった。

以上純水に対する水素ガス溶解度においては、気液平衡理論、過去のデータと比較して数% 以内で一致する 29MPa までのデータが得られた。また未整備である高圧条件下の KOH 水溶液に対する水素ガス溶解度も、29MPa 以下の範囲で与えることができた。これらのデータは高圧化の進む水電解装置の効率予測、安全運転等に役立つ。

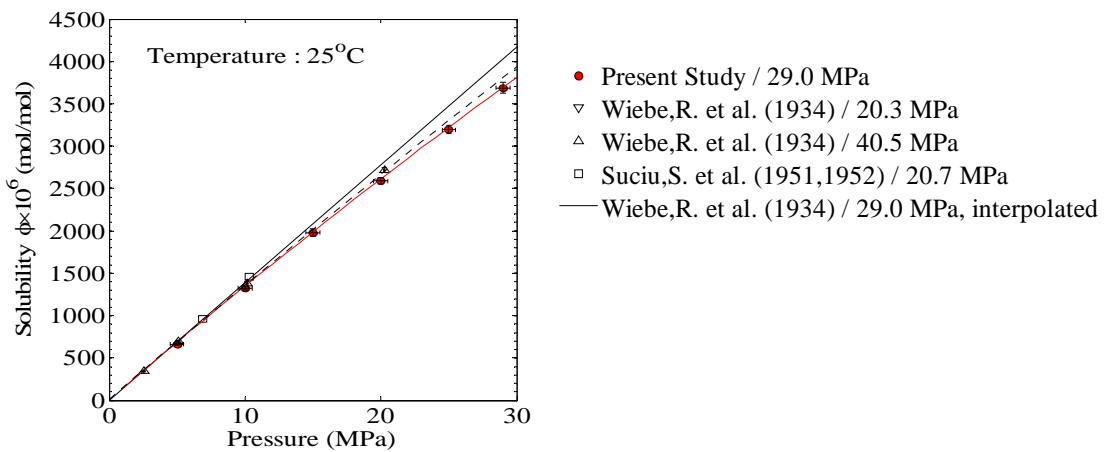


図 2.1.(4).2 純水に対する水素ガスの溶解度の圧力に対する変化
 — 低圧からの外挿 ● 本測定値 — 気液平衡理論による推算値

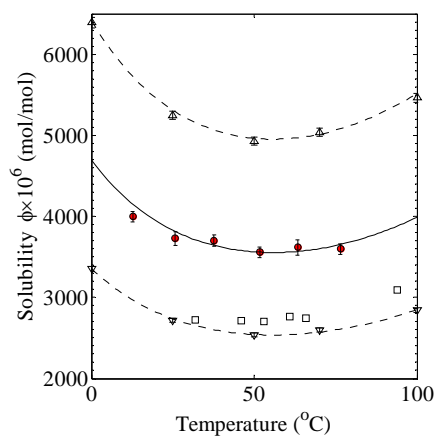


図 2.1.(4).3 純水に対する水素ガスの溶解度の温度に対する変化 ● 本測定値

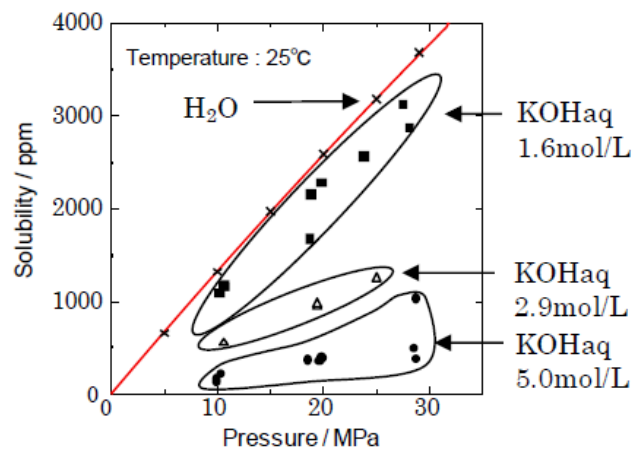


図 2.1.(4).4 KOH 水溶液に対する水素ガスの溶解度の圧力に対する変化

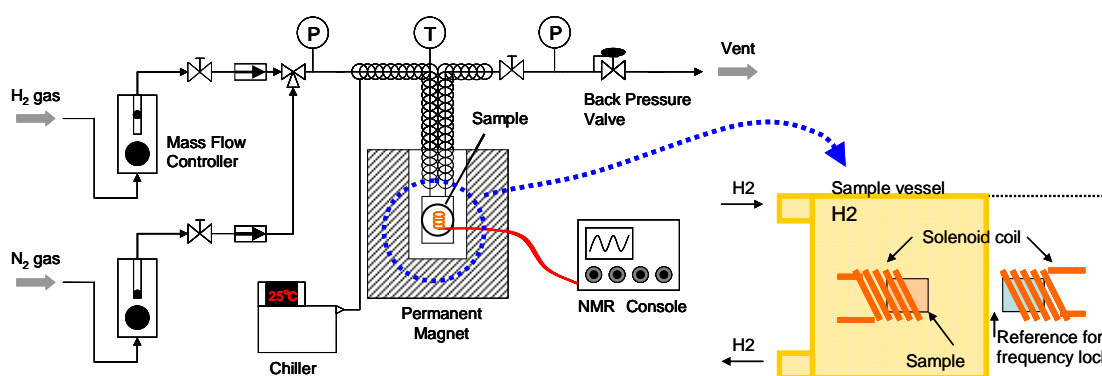
(4)-2 高分子材料に対する溶解度の測定

従来のゴムに対する水素ガス溶解度計測では、ゴム試料に水素ガス暴露し、溶解平衡させ、減圧操作し、試料からの放出水素の量を時系列で記録し、積分することで溶解度が求められてきた。また、時系列変化からゴム内の水素ガスの拡散係数が推算されてきた。しかし導出された拡散係数は、輸送プロセスを仮定した上での拡散係数であった。複雑な構造を有するゴム内のどのサイトに水素ガスが支配的に溶解するか不明であった。

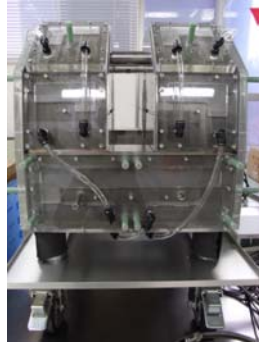
高分子電解質膜に対しては、高分子電解質膜の両側に水素ガス(分圧)の圧力差を与え、透過量を測定し、透過率のみを導出してきた。透過率を構成する溶解度、拡散係数の個々の量についてはよく分かっていない。今後の高分子系材料の加速的な開発に向けて、その場の溶解度、拡散係数の同時、分離計測を進める必要がある。

そこで本研究では NMR 手法を導入することで、高分子材料に対する水素ガスの溶解度、拡散係数のその場同時計測を実施した。図 2.1.(4).4(A)に示すように、非磁性容器内に高分子試料、NMR センサを設置し、水素ガス暴露し、電磁場を送受信して NMR 信号を得る。この時の SE (Spin Echo) 法により得た信号強度は溶解度に対応する。また、PGSE (Pulse Gradient SE) 法による磁気的な摂動を与えた際の信号強度は拡散係数に対応することから、高分子材料内の水素ガスの溶解度、拡散係数をその場同時計測することができる。

以上の NMR 機能に加えて本研究では特に S/N 比をあげるために、すなわち溶解した水素ガスからの微弱な NMR 信号を長時間に渡り積分計測するために、二つの機能を装備した。サンプル近傍設置した参照用純水サンプルからの共鳴周波数を追跡することで、永久磁石温度の変動に対応させた(周波数ロック)。更に、図 2.1.(4).4(B)に示すように、ウォータージャケットを装備し、一定温度の水を循環させることで永久磁石温度を一定に保ち、周波数ロックと合わせて長時間に渡る積分計測を可能にした。



(A) システム図



(B)使用した 1T 永久磁石

ウォータージャケットを装備し,温度を一定に保ち,長時間計測を可能にした

図 2.1.(4).4 溶解度測定用 NMR 装置

図 2.1.(4).5(A)は,NBR ゴムに対する,水素ガスの溶解度に相当する SE 法による NMR エコー強度である. この計測では NMR プローブとしてソレノイドコイルを用いたため,コイル内の3つの水素種,すなわち溶解した水素ガス,気相中の水素ガス,ゴム構造の水素が検出される. 気相中の水素ガスはスポイル信号処理により分離,ゴム構造の水素は別途窒素ガス暴露下の信号により差分分離した. 図に示すように溶解した水素ガスの信号は 0.7MPa までの圧力範囲で比例的に増加した.

得られた NMR エコー信号を,溶解濃度に変換してプロットすると, 図 2.1.(4).5(B)となる. 信号(I_{echo})と溶解濃度(ρ_{1H})の間には,

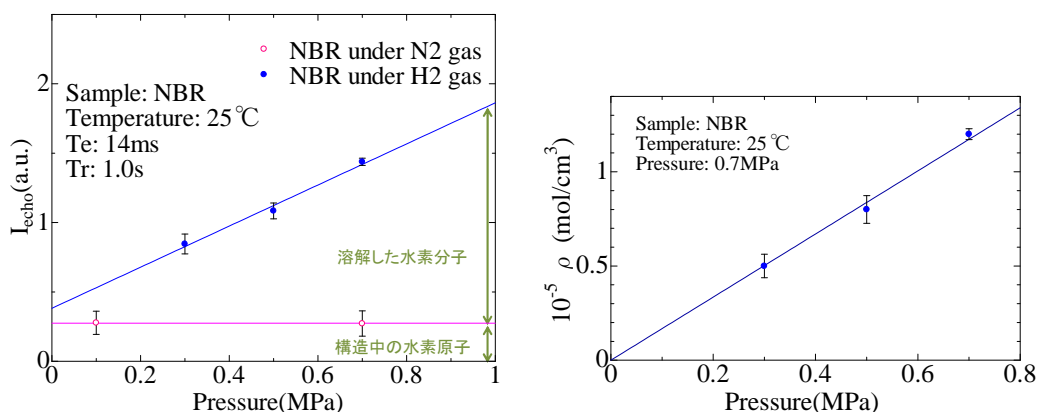
$$I_{echo} = A\rho_{1H} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{Tr}{T_1}\right) \right\} \exp\left(-\frac{Te}{T_2}\right)$$

の関係があり,別途もとめた緩和時間 T_1, T_2 , および比例定数 A とともに溶解濃度を定量できること. 更に NMR 法ではオルト水素のみ検出され,オルト/パラ比を考慮して溶解濃度を定量する必要があること. これら二つを考慮してプロットしたものである. 0.7MPa で 1.2×10^{-5} mol/cm³ であり,従来の充填・放出方法による値 1.1×10^{-5} mol/cm³ と同等であった.

一方,同時に PGSE 法で得た拡散係数は 0.7MPa で 3.8×10^{-6} m²/s であった. 大気圧から 0.7MPa の範囲でほぼ一定であった. 充填・放出方法によって計測された,入手可能な,EPDM に溶解した水素ガスの拡散係数は 1.0×10^{-5} cm²/s であった. 本計測結果より倍以上大きい,ゴム種が異なること,本計測においてデータのばらつきが見られたことにも配慮すると,概略信頼性があると同える. 以上,NBR ゴムに対する水素ガスの溶解度,拡散係数を計測,評価し,本 NMR 手法の信頼性を得ることができた. 現在進展中のゴムの種類を変えた,あるいは添加剤の入ったゴム試料に対する溶解度,拡散係数と合わせて,今後データを加速的に拡充してゴム開発に寄与する.

なお,高分子電解質膜に対する水素ガスの溶解度,拡散係数の計測の準備を進めた. ソレノイドコイル中に試料を配置するゴムの場合と異なり,高分子電解質膜内に溶解した水素ガスを

より直接的に評価するために、電解質膜内に NMR プローブを埋め込んだ。埋め込み後にも NMR プローブとしての性質（インダクタンス, 抵抗）, 電解質膜としての性質（イオン導電性）が保持されることを確認し、プローブを組み込んだ電解質膜を暴露容器内で指示するジグの設計・製作を済ませ、H22 後半、計測を開始する。



(A) NMR エコー信号の圧力依存性 (B) 溶解度の圧力依存性. エコー信号から導出.

図 2.1.(4).5 NBR ゴムに対する水素ガスの溶解度計測

(5) 水素物性データベースの研究開発

必要とされている水素物性データベースは、測定値や文献情報のデータベースに加えて、高度な推算式を用いた物性値の計算まで行う機能を有するものである。プロジェクト当初の 2 年間 (18~19 年度) は、このような複雑なシステムに要求される機能や性能について、システムのハードウェアやオペレーティングシステム等、データベースシステムの基礎になる部分を検討し、次の結論を得ている。(a) システムの選定について: コンピュータ技術はハードウェアとソフトウェアの両方とも非常に早い速度で進歩し続けている事、仮想コンピュータ技術が研究室レベルでも使用できる状況になりつつある事を考慮して検討した。ハードウェアの選定の観点から、その性能をフルに利用するために、熱物性データシステムの本体となる小型コンピュータとしては、現在の最先端である 64bit, 複数コアの CPU を利用するシステムが最善である。一方、作成するソフトウェアの柔軟性や継続性等の観点から、64bit のベースシステム(オペレーティングシステム)上に 32bit の仮想マシンを構築して、その仮想マシン上でデータベースシステムを構築する事が最善であると判断した。(b) オペレーティングシステムの選定について: ベースとなるオペレーティングシステムには、各種サーバー分野において、複数ユーザーや複数タスクの処理に実績のある Unix ベースのシステム (64bit 版) を使用して開発を行っており、仮想ソフトウェアの動作には問題が無いことを確認した。その上で、実際にデータベースシステムが稼動するシステムのオペレーティングシステムについては、32ビット版の Linux を使用して開発を行っており、これまでのところ、この組み合わせは、物性計算サービスシステムを有するデー

データベースの開発と動作に適していると判断している。

水素の熱力学的性質の推算式については、従来、Woolley[1]らのノーマル水素に対する推算式、Yonglove[2]のパラ水素に対する推算式が利用されてきた。最近、Kunz ら[3]がノーマル水素に対して、Leachman ら[4]はノーマルおよびパラ水素の両方に対して新しい推算法を提案している。プロジェクト初期のデータベース開発においては、これらの5種類の推算式による水素物性推算プログラムを作成し、ユーザーインターフェースやデータベースシステム全体のデザインの検討を行った。

データベースシステムは、計算サービス、データベースサービス、各種情報へ足掛かりを提供するWEBポータルサービスで構成される。それらの機能の一部を抜粋して、必要とする研究者へ配布する事を想定して、CD-ROMベースのソフトウェア(All in 1CD)を開発した。このソフトウェアは、上述のデータベースサービスシステムの中から、配布に著作権上の問題がないように、収集した文献本文や市販のデータベースソフトを取り除いたものとなる。また、このソフトウェアは、1枚のCD-ROMにオペレーティングシステムを内蔵し、このCDでPCを起動すると上述のデータベースサービスシステムが稼動するとともに、クライアントとなるデスクトップシステムとWEBブラウザが同時に起動する。その結果、図2.1.(5).1のイメージ図に示すように、CDで起動されたPCが接続されているネットワークに対して、水素物性計算サービスを提供すると同時に、そのPC本体を用いてそのサービスを利用する事が可能となる。

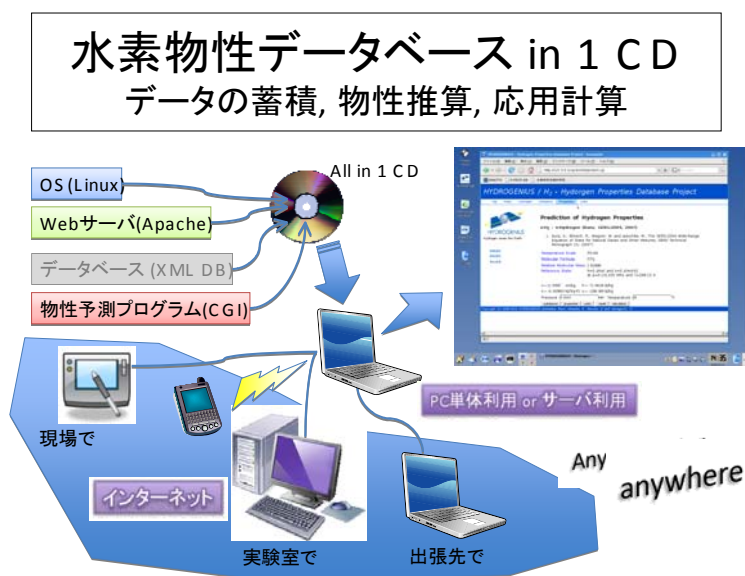


図 2.1.(5).1 CD-ROM ベースの水素物性データベースシステム

流体の熱物性の計算では、その途中で繰り返し計算を行っている事が多く、本プロジェクトで想定しているインターネット経由で複数のクライアントに対するデータベース提供サービスを実現するには、通常よりも高いコンピュータ性能が必要となる。また、推算に用いる式の精度が

向上すると、より多くの計算が必要とされる事が予測される。そこで、ソフトウェアの観点からデータベースの高効率化を目指すべく、各種の物性推算サービスとそれに要する計算量に関する検討を開始した。現在の水素物性推算システムはWEB版、Live CD版のいずれも、前述のように、5種類の推算式による計算をサポートしており、それぞれについて各23パターンの物性値の計算が可能である。計算量に関する検討の第一段階として、それぞれの計算負荷の大きさについて、4種類(仮想計算機も含めて)の性能の異なる計算機を用いて計測し、これまでのところ、次の結論を得ている。(a)一般的なサーバー用途に構成されたシステムは、他のシステムよりも大幅に短い時間で計算を終了した事から、多数のユーザーに物性推算サービスを提供するようなシステムは、CPUのみではなくシステム全体のパフォーマンスを考慮しておく必要がある。(b)「All in 1 CD」をクライアント専用として使用する場合には、Celeron 850MHzを用いた古いコンピュータでもある程度の計算は可能である。(c)比較した23種類の計算種別の中では、圧力と比エントロピから比エンタルピ、比内部エネルギー、蒸気クオリティ等を求める場合の計算が最も長い時間を要した。これは、この計算の中で繰り返し計算が他よりも多く行われている事を意味しており、システムのパフォーマンスを向上させるには、ここで使用されている計算プログラムやアルゴリズムを改善する事が重要であることを示唆している。

プロジェクトが進行して新しいデータ等が追加されたため、データベースが提供するデータやデータベースシステム本体のCopyrightの取り扱いを明確にする必要が生じたため、NEDO側の本プロジェクト担当者も含めて、データベースシステムの配布方法およびライセンスについて討議した。データベースシステムの配布は、NEDOで配布状況を管理するため、配布はNEDOを介して行う事とした。データベースシステム本体のライセンスについては比較的自由に配布しても良い事を確認したが、本プロジェクトで新たに測定された高圧水素物性や、それに基づいて作成された整理式を含む場合には、NEDOのコントロールの下に、NEDOが認可した組織でかつ再配分を行わない旨の確約書への署名が得られた場合のみ分配できる事を確認した。

2009年度以降は、これまでの成果を踏まえた上で、要望が多かったデータベースシステムのユーザーインターフェースの改善に着手した。現時点におけるバージョンのWEB版データベースシステム(All in 1 CD含む)は、適切な階層メニューを持つ事でユーザーの使用感を大幅に改善した。(図2.1.(5).2)また、水素ステーションでの圧縮充填プロセスをシミュレーションするシステム等、実際の応用における計算を直接実施するシステムの開発に着手した。ただし、これまでのところ作成したのは、この圧縮充填プロセスのシミュレータのみである。(図2.1.(5).3)

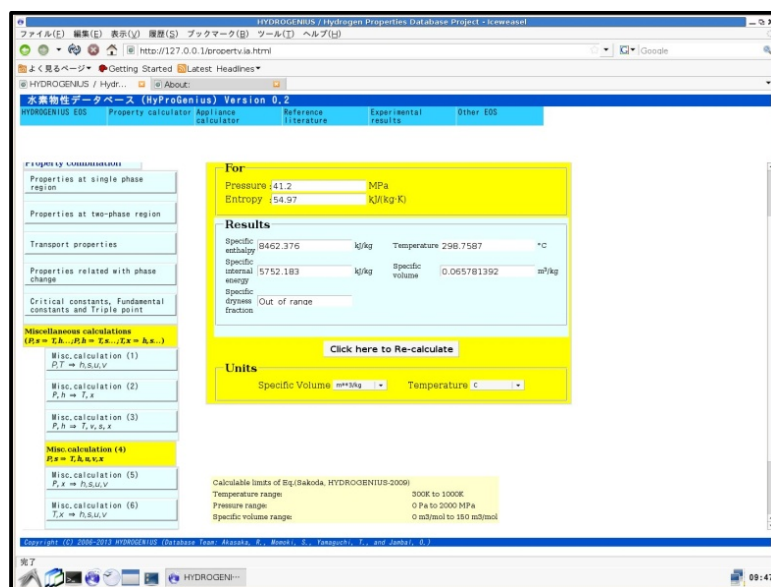


図 2.1.(5).2 水素物性データベースの使用例—圧力とエンタルピよりエントロピ等を求めた場合

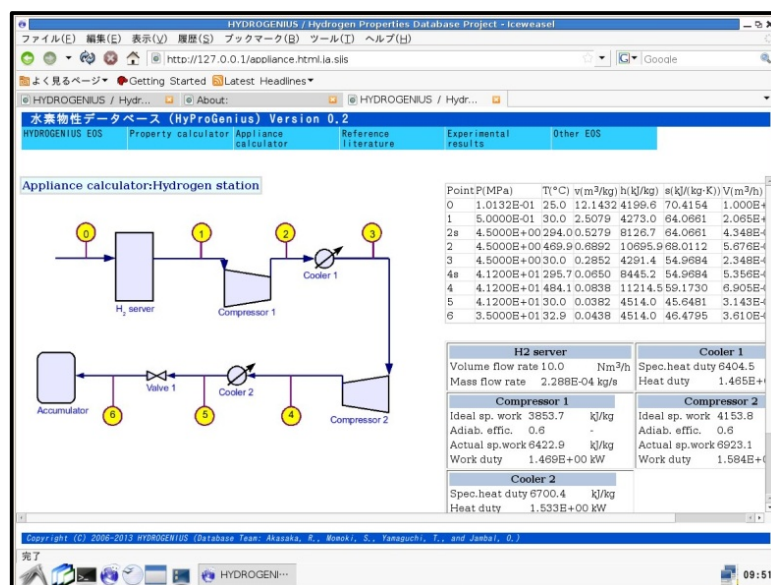


図 2.1.(5).3 水素物性データベースの使用例 — 充填プロセスにおける物性計算 —

現在、データ処理の際に広く利用されている表計算ソフトであるマイクロソフトエクセル上で、水素の熱物性を簡便に計算できる手段を提供する事を目的としたアドインライブラリを開発した。計算の種類やインターフェースについては、汎用の熱物性プログラムパッケージ PROPATH とほぼ同等である。計算に使用できる推算式は、前述の従来の式に加えて、物性チームで新たに開発した熱力学的性質:ピリアル状態方程式 - 輸送性質:熱伝導率および粘性係数の式(Sakoda-HYDROGENIUS (2009)式)を追加した。さらに,Excel 上での利用をより簡単にするインストーラーの開発を行い,不正コピー防止や,利用を日本国内に限定する機

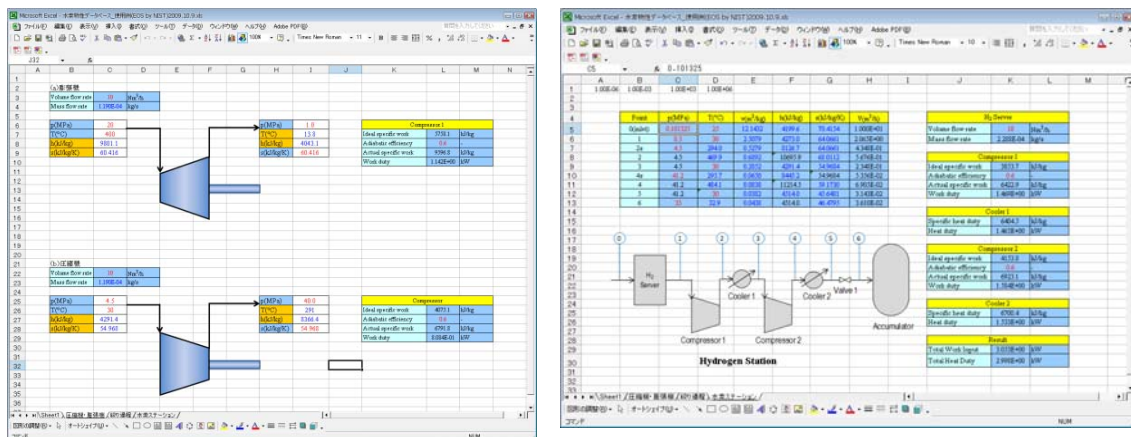


図 2.1.(5).4 Excel 版データベースの使用例 — 左:圧縮機および膨張機における熱物性値の計算, 右:水素ステーションにおける充填プロセスにおける各種緒量の計算 —

能を付加した. また, 圧縮機における計算等, 実用を想定したサンプルシートも開発しており, このデータベースシステムは, インストーラ, ライブラリ本体, サンプルシートの 3 点によって構成されている. このデータベースの使用例を図 2.1.(5).4 に示す.

(6) 水素雰囲気における高沸点ガスの露点の測定

燃料電池自動車用の水素ステーションにおいて, 車載タンクへの高圧水素の急速充填時に, 系内の低温部において水素中に残存する微量な高沸点ガス(水蒸気等)が凝縮・凝固して流動系の不安定やバルブ等の機器の不具合の原因となることが懸念されており, 実際に問題が生じたとの報告がある. また, 高圧水素使用機器の潤滑部において水素中の残留水分等が悪影響を及ぼすことがわかってきた. しかしながら, 水素ステーションの条件に対応した 35 MPa 以上の高圧水素中の ppm オーダーの水分の露点を測定可能な測定装置はなく, 信頼できる露点データがない. 水素ステーションの最適な設計条件と運用条件を把握するためにも, 水素ステーションの条件に対応した信頼できる露点測定システムの開発と露点データの拡充が必要とされている.

そこで, 本研究では, 40 MPa 程度までの高圧下で水素中の微量水分の露点測定が可能な露点測定システムを開発し, 露点データを拡充するとともに, 水素ステーションの条件に対応した露点推算法の開発を目指している. 平成 21 年度までの成果の概要を以下に示す. なお, 凝縮相が固相として現れる場合は本来は霜点というが, 本文中中では, 記述の煩雑さを避けるために露点と記している場合がある.

(a) -100 °C, 1 MPa までの低温・高圧条件に対応した露点測定予備試験システムを製作し, N₂+CO₂ 標準ガスを用いた露点測定を行い(図 2.1.(6).1), 技術的問題点を抽出し, 40 MPa

程度までの高圧水素に対応した微量高沸点ガスの露点測定システムの手法と構造について検討した結果、高沸点ガスの凝縮・凝固を一次検出でき、最も高精度であるとされる鏡面冷却方式を採用することとした。

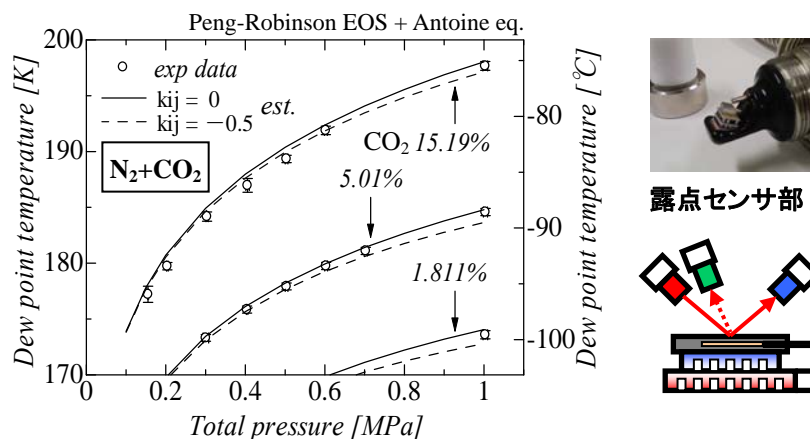


図 2.1.(6).1 極低温域における露点測定 (N_2+CO_2 標準ガス)

(b)水素ステーションの水素供給系内における残留高沸点ガスの凝縮・凝固条件の検討のために、高圧水素中の微量水分の露点推算法について詳細に検討し、露点推算の基本ソフトウェアを製作して露点推算を実施した。推算法には、多成分系での推算精度が優れている Peng-Robinson 状態方程式を 2 成分系に適用した式を気相側に、凝縮相の水および氷の蒸気圧式には Sonntag 式を、それ以外の高沸点ガスの凝縮相の蒸気圧式には Antoine 式を用いることとした。図 2.1.(6).2 に水素ガス中の残留水分についての推算例を示す。

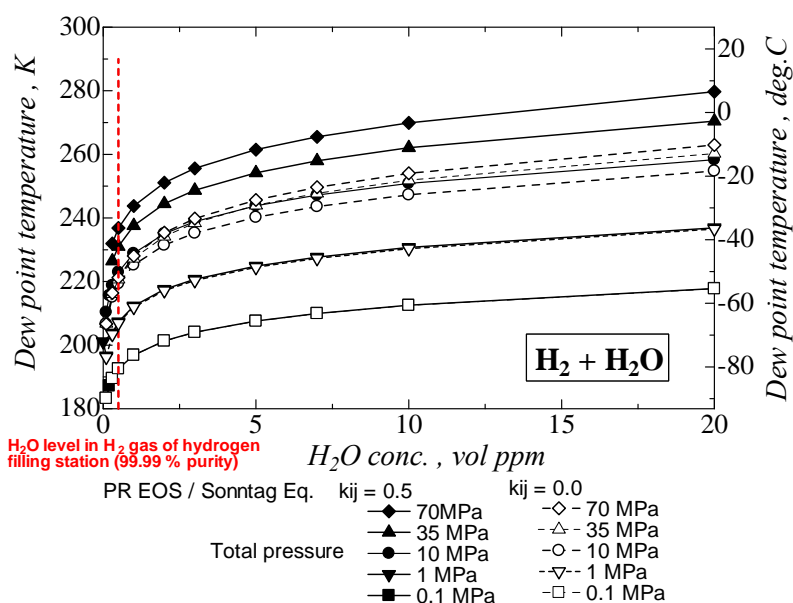


図 2.1.(6).2 水素ステーションの条件に対応した露点推算の例

従来、水素ステーションの条件に対応した信頼出来る露点データがなく、状態方程式中の分子間相互作用パラメータ k_{ij} が未定である。図 2.1.(6).2 では、 $k_{ij} = 0$ および 0.5 の場合について露点推算結果を示した。全圧 1 MPa 以下では k_{ij} 値の違いによる推算値の差は小さいが、高圧になると k_{ij} の影響が大きくなり、1 MPa 以上ではその差が無視できないことがわかる。

図 2.1.(6).2 に示した露点推算結果の代表的な数値を以下に示す。水分濃度 0.5 ppm の場合の露点は、全圧 35 MPa で $-52.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0$), $-42.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0.5$), 70 MPa で $-51.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0$), $-36.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0.5$)。水分濃度 5 ppm では、35 MPa で $-29.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0$), $-19.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0.5$), 70 MPa で $-27.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0$), $-11.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_{ij}=0.5$) と推算される。

水素ステーションで使用される高圧水素の成分分析結果 (JHFC が毎年分析) および各高沸点成分の沸点レベルを考慮すると、水素ステーションの高圧水素供給系においては、もっぱら水素中の残留水分の凝縮・凝固に注意すべきであることがわかった。本研究で開発している露点測定システムによって得た露点データにより、未定パラメータを決定して露点推算の信頼性を大きく向上することが可能となる。

これまで、状態方程式等の理論的背景を詳細に検討した上で水素ステーションの条件に対応した露点推算結果を示した例はなく、簡易的な推算に基づいて許容量を超えた水分を含む水素ガスを供給した結果、ステーション内の低温部で氷が析出してバルブ等の不具合が生じた例も報告されている。本研究による露点推算は、水素ステーションの最適な設計条件と運用条件を検討する上で非常に重要であると考えられる。

(c) 40 MPa 程度までの高圧水素中の高沸点ガスの露点測定を可能とする光学系と分離された耐圧セルを有する鏡面冷却方式の露点測定システムを設計し、高圧域用露点測定システム開発の準備を整えた。

(d) そして、40 MPa 対応と同様の構造を持つ耐圧セルを組み込んだ低圧域用露点測定システムを製作し、10 MPa 程度までの水素標準ガス中の 20 ppm 程度までの水分の露点データ収集を開始した。今後の改良とシステムの高圧対応化を経て、系統的な測定を行うことで、水素ステーションの条件に対応した信頼できる露点データの拡充と露点推算法の開発が期待できる。低圧域用露点測定システムの概要を図 2.1.(6).3 に示す。

本露点測定システムは、試験ガス供給系、露点測定セル、検証用露点計、凝縮検知光学系から構成される。試験ガスとして、 H_2 , N_2 , $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ の各標準ガスを用い、配管には内壁への水分吸着を抑えるため SUS316L の電解研磨管 (EP 管) を用いた。光学系と分離された SUS 製の露点測定セルは、上部に耐圧ガラスのビューポートを持つ耐圧容器 (内容積約 12 ml) で、底面から $\phi 3.2\text{ mm}$ の白金測温抵抗体シースが挿入されている。セル下部

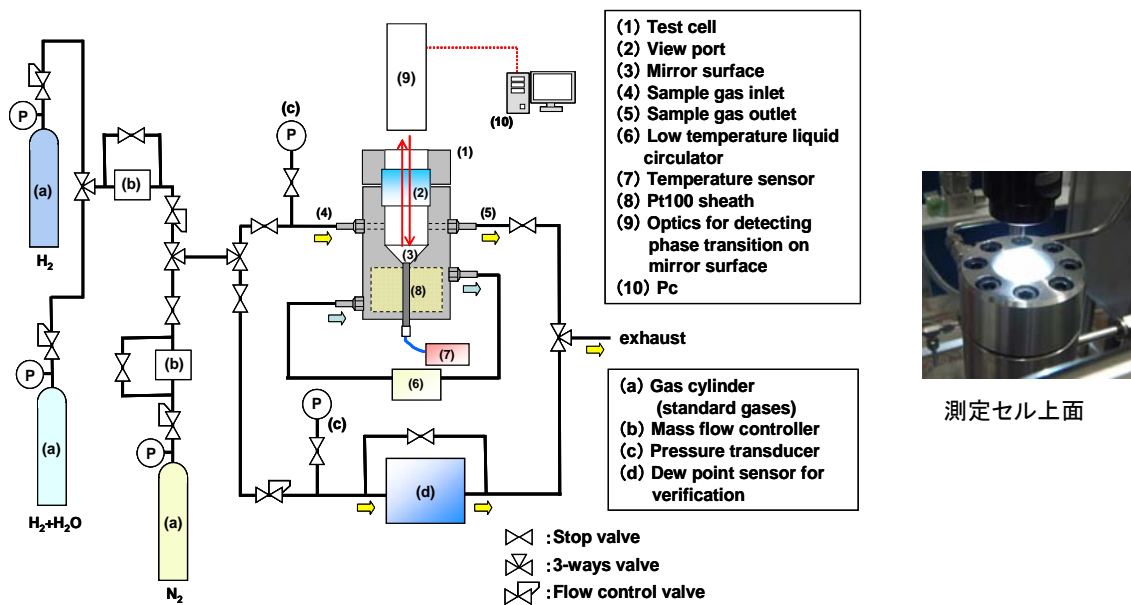


図 2.1.(6).3 低圧域用露点測定システムの概要

の熱交換部に低温液サーキュレータにより冷却液を循環させ、セル内にあるシース先端部の温度制御を行う。研磨されたシース先端は、水素中の微量水分が着霜する鏡面として機能する。測定セルは、40 MPa 程度までの高圧水素対応に拡張できる基本構造を持つ。

本システムは、高圧水素実験施設での実験条件(防爆仕様、遠隔操作等)に対応するため、高出力のレーザーやペルチェ素子、ヒーター等を測定部付近に設置せず、また、外部制御が可能な超低温サーキュレータ、ネットワークケーブルにより映像を転送可能な CCD カメラ等、遠隔操作への拡張を考慮した機器を用いて構成されている。

また、本システムでは、鏡面上における微量高沸点成分の着霜を可視化とリアルタイム画像処理によって検知する。従来の鏡面冷却式露点測定では、鏡面にレーザー光を照射して鏡面からの反射光または散乱光の強度をモニターしておき、鏡面上で高沸点成分の凝縮や着霜が生じると反射光や散乱光の強度が変化することから凝縮や着霜を検知する。この方法では、鏡面上のレーザー光照射スポット内の平均的な情報を光の強度変化の情報として取り出しており、鏡面上での物理現象と光の強度変化との定量的な関係が不明確である。

本研究で採用した可視化と画像処理を組み合わせた手法では、鏡面上を高解像度で広範囲にモニターし、霜の生成・消滅を可視化により検知することで、上記の不確定さを排除し、鏡面上で生じている現象を詳細に把握することができる。図 2.1.(6).4 に可視化と画像処理の概要を示す。

上記の低圧域用露点測定システムを用いて、10 MPa 程度までの水素標準ガス中の 20 ppm 程度までの水分の露点データを測定中であり、本研究の露点推算における状態方程式中の未定パラメータを決定することが可能となる重要な測定値を蓄積しつつある。

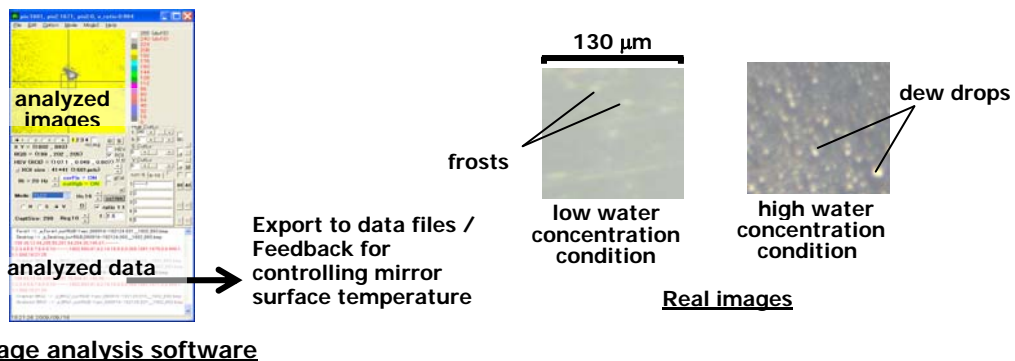


Image analysis software

図 2.1.(6).4 可視化と画像処理の概要

(e) 本研究では、インライン型の鏡面冷却式露点センサを用いた高圧ガス中の微量水分の濃度モニター法を開発し、本研究の露点測定システムに組み込んで使用中である。露点推算法の詳細な検討に基づき、高圧水素中の水分量が数 ppm 程度の濃度域では、高圧水素を用いた測定時に、水素ガスをサンプリング経路に分岐させて減圧し、0.15 MPa 以下の圧力でインライン型鏡面冷却式露点センサで測定することにより、不確かさ 1 % 以下で水素中の微量水分濃度をモニターできることがわかった。

(7) 今後の課題

図 2.1.(7).1 に本研究開発項目のロードマップを、表 2.1.(7).1 に最終目標達成に向けた今後の研究課題を示す。

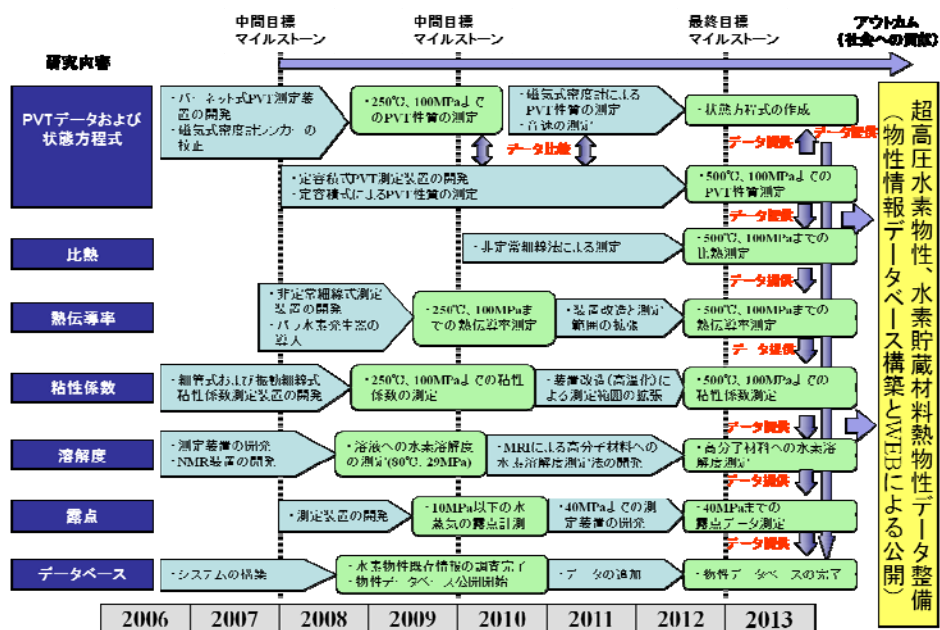


図 2.1.(7).1 本研究開発項目のロードマップ

表 2.1.(7).1 最終目標に向けた今後の課題

研究実施項目	最終目標達成に向けた、今後の課題
(1) PVT データの測定装置の開発および状態方程式の作成	<ol style="list-style-type: none"> 1. 100MPa, 500℃ (773K)までの定容積法による PVT 性質測定装置の開発および測定. 2. 磁気式密度計により, 100MPa, 250℃ (523K)までの高精度密度測定を行う. 3. 異なる測定方法の結果を相互比較することによりデータの信頼性を確認する. 4. 従来実測データが十分でない範囲におけるデータを取得する. 5. 実測データおよび低温域における過去の実測値, さらには音速の実測値を用い, ヘルムホルツ関数型の状態方程式を作成する. 6. 誘導した熱力学性質の精度を検討する. 7. データベースを拡充する.
(2) 粘性係数の測定	<ol style="list-style-type: none"> 1. 従来の測定範囲を超える 100MPa, 500℃ (773K)までの条件下の測定を可能にするため現装置を改造する. 2. 従来実測データが十分でない範囲におけるデータを取得する. 3. 実測データをもとに推算式の適用範囲を拡張し, データベースを拡充する.
(3) 熱伝導率の測定	<ol style="list-style-type: none"> 1. 100MPa, 500℃ (773K)までの熱伝導率を測定し, 従来実測データが十分でない範囲におけるデータを取得する. 2. 実測データをもとに推算式の適用範囲を拡張し, データベースを拡充する.
(4)水素ガスの種々の物質に対する溶解度の測定	<ol style="list-style-type: none"> 1. 水素ガスの水に対する溶解度実測データを基に半経験的な推算式を導出するとともに, 実測データを補いながら, データベースに組み込む. 2. その場計測を可能にした NMR 装置により, NBR, EPDM ゴムに対する水素ガスの溶解度 ϕ, 拡散係数 D を計測し, 充填材入り, なしの影響を含めたデータに拡充し, 整備する. 3. 高分子電解質膜に対しても, 膜内に表面 RF コイルを組み込む形で ϕ, D をその場計測し, 透過率を超えた形でデータを整備する.
(5)水素物性データベースの研究開発	<ol style="list-style-type: none"> 1. PVT データ, 粘性係数, 熱伝導率, 定圧比熱の物性値情報の評価及び整理する 2. 全く新しいコンセプトの物性推算機能付きデータベースシステムを完成する. 3. 高温高压水素物性データベースを WEB により公表する. 4. 水素物性データベース(All in 1CD)および 水素物性関数ライブラリ(MS-Excel 用)を完成し, 関係産業界への普及を図る.
(6)水素雰囲気における高沸点ガスの露点の測定	<ol style="list-style-type: none"> 1. 40MPa までの水素中の微量高沸点ガスの露点測定システムを完成する. 2. 露点測定精度を向上させ, 実測データを拡充する. 3. 実測データをもとに露点の推算式を新たに提案する.

2.2 研究開発項目②「高圧／液化による金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び対策検討」

本研究は開発項目の中間目標(平成21年度末)は、「高圧または液化水素環境下における金属材料等に発生する水素脆化メカニズムや水素疲労メカニズムを解明するために、具体的な材料に対する各種試験、分析、解析、評価等を重ねるとともに、水素脆化の基本原理に関する考察を深める。また、発生した現象を科学的に裏付ける検証データを取得・蓄積し、自ら導出した仮説・提案・利用のための管理指針等の内容を精査・強化する。」である。また、本研究開発項目の最終目標(平成24年度末)は、「高圧または液化水素環境下における金属材料等に発生する水素脆化メカニズムや水素疲労メカニズムについて、具体的な計測値及び理論的考察に裏付けられたデータを元に、水素環境下における組織・強度変化予測手法や疲労き裂進展挙動予測手法を纏め、関係産業界に提供し、関係産業界が水素を利用する際の材料に関する信頼性向上や安全性の確立に資する。」である。

上記の中間目標と最終目標を達成するため、表 2.2.1のような取り組みを進めている。「ナノ・メゾレベルにおける強度・変形過程の解明」と「高圧ガス水素下及び液体水素下における疲労き裂発生と伝ば機構の解明」に関する研究においては、下記に示すように、特にナノレベルで透過型電子顕微鏡 TEM による転位観察などで成果を挙げている。しかし、「2015年に燃料電池自動車商用化する」というような産業界の計画を受け、これらの二つの研究は取りやめ、新たに「疲労き裂先端における塑性変形(すべり変形)と水素の相互作用の解明と適切なデータベース取得条件の決定」と「高圧水素ガス下における疲労き裂発生・進展メカニズムの解明と適切なデータベース取得への反映」に関する研究を新たに立ち上げる。「疲労き裂先端における塑性変形(すべり変形)と水素の相互作用の解明」に関する研究では、研究項目③「高圧/液化水素環境下での長期使用及び加工(成形・溶接・表面修飾・温度など)の影響による材料強度特性研究(金属材料)」に関する研究では次の三つの重要な発見がなされた。

- ①オーステナイトステンレス鋼においては過飽和水素量は疲労き裂進展速度を減速させる、
- ②試験周波数を遅くするにつれて疲労き裂進展速度が加速し、さらに ν 現象させるとき裂進展加速の程度が低下する、
- ③微細組織の制御により耐水素疲労炭素鋼の創製の可能性がある。

そこで、残りの期間ではこれらの三つの水素脆化の重要な発見を中心にして研究する。これらの水素脆化の重要な発見は水素エネルギー機器の疲労設計の指針確立に大きな影響を及ぼす。「高圧水素ガス下における疲労き裂発生・進展メカニズムの解明」に関する研究では、高圧水素ガス下での引張、疲労、破壊靱性における水素脆化メカニズムを調べ、水素構造材料データベースの構築に資する。

表 2.2.1 研究項目②の年次展開

研究実施項目	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
ナノ・メゾレベルにおける強度・変形過程の解明	→						
高圧ガス水素下及び液体水素下における疲労き裂発生と伝ば機構の解明	→						
疲労き裂先端における塑性変形(すべり変形)と水素の相互作用の解明と適切なデータベース取得条件の決定					→		
高圧水素ガス下における疲労き裂発生・進展メカニズムの解明と適切なデータベース取得への反映					→		

(1) ナノ・メゾレベルにおける強度・変形過程の解明

(1-1) 実施内容

SIMS を用いて、き裂先端近傍などへの局所水素の濃度測定法を開発する。水素が存在する場合のナノ・メゾレベルにおける強度・変形過程および水素の存在を直接観察可能にすることにより、水素脆化の基本原理を解明する。

(1-2) SIMS を用いた水素の存在位置の明確化

(1-2-1) シリコンを用いた SIMS による局所水素計測の最適条件に関する検討

①背景と目的

疲労き裂の先端部に存在する水素トラップサイトへの SIMS の適用を行った研究はほとんどない。SIMS は試料をスパッタリングによって破壊して内部組織中の元素を引き出して 2 次イオン化するという原理であるので、き裂の存在により従来の平面のみを対象とする SIMS 分析手法で存在しなかった新たな問題点が生じる。そこで、水素曝露による疲労き裂近傍の水素を SIMS 分析する際の問題点を明らかにし、き裂近傍における水素の最適な濃度測定法について検討した。

②結論

き裂の存在は従来の平面を対象とする SIMS 分析法と異なった問題があることがわかり、検討の結果得られた、水素信号検出に最適な SIMS 分析に必要な条件を図 2.2.(1).1 に示し、き裂が SIMS による疲労き裂分析に適する領域を図 2.2.(1).2 に示す。

問題を解決するために、イオンビーム電流値とラスタサイズ、分析領域の最適化を図った。その結果、最適化した SIMS ビーム条件として表 2.2.(1).2 に示す条件を得た。表 2.2.(1).1 の条件を用いて、SIMS 分析を行なった。対象材料は、元素構成が単純な単結晶シリコンで水素ドーパジみのものとドーパなしのものに疲労き裂を模擬してヌーブ圧子によるき裂を導入した試料を用いた。図 2.2.(1).3 に、き裂の有無、水素ドーパの有無の違いによる SIMS 分析結果の比較を示す。白枠内が、き裂による表面の凹凸によって発生する外乱を受けない測定領域である。信号を積算すると、水素ドーパの有無の違いによって、白枠で囲ったき裂先端部の水素分布がほぼ変化していない。深さ $0.5\mu\text{m}$ をピークにもつ深さ $0.15\mu\text{m}$ 付近から $0.75\mu\text{m}$ 付近に分布しているドーパされた水素は、ヌーブ圧子のき裂生成によっては深さ方向にほとんど深さ方向に移動していないと言える。また、き裂ありの水素ドーパとノンドーパにおいて積算した白枠内濃度の違い（黄色と緑）による水素信号の差が見られることから、水素チャージした疲労き裂先端部と他のガス（例えば窒素等）をチャージした疲労き裂先端部とを同じチャンバ内で同じビーム条件で SIMS 分析することにより、疲労き裂先端部の水素濃度の差を見積ることが期待できると考えられる。

(1-2-2) 工業用純 Ti における局所水素の測定

①背景と目的

工業用純チタン(CP-Ti)の水素含有量の許容上限値は 150ppm と定められている。通常、市販の工業用純チタンは、数 ppm～数 10ppm 程度の水素を含有している。疲労においては、この程度のわずかな量の水素であっても、水素化物と固溶の水素の影響により、複雑な疲労挙動を示すことが予想される。SIMS はそのような微量の水素を分析する非常に有用な装置である。本研究では、工業用純チタンの中の水素化物として形成された水素の分布状態を SIMS による分析を行なう。

②結果と考察

図 2.2.(1).4(a) および 2.2.(1). (b) に、工業用純チタン結晶粒界の近くの光学顕微鏡像および水素の SIMS 像をそれぞれ示す。水素の SIMS 像を見ると、光学顕微鏡像における黒い針状物質および結晶粒界に対応する位置に 1H が多く検出されていることがわかる。これは、結晶粒中の針状物質が水素化物であることを示している。

水素化物は脆く、またその基材よりも硬いことが報告されている。さらに、水素化物形成における膨張は、基材中の残留応力を引き起こす。工業用純 Ti の疲労き裂は、主として結晶粒内部のすべり線から発生することが報告されている。図 2.2.(1).4 の中で示される水素化物によって、結晶粒の内部および結晶粒界の近くは塑性変形の拘束を受け、すべりが抑制されると考えられる。よって図 2.2.(1).4 の中で示される水素化物は、き裂発生を抑制すると考えられる。しかしながら、より高い平均応力の場合あるいは水素化物の含有量が高い場合、水素化物が割れることによって基材のき裂が引き起こされる。よって、水素化物の影響は負荷応力あるいは含有量などの条件によって異なると考えられる。

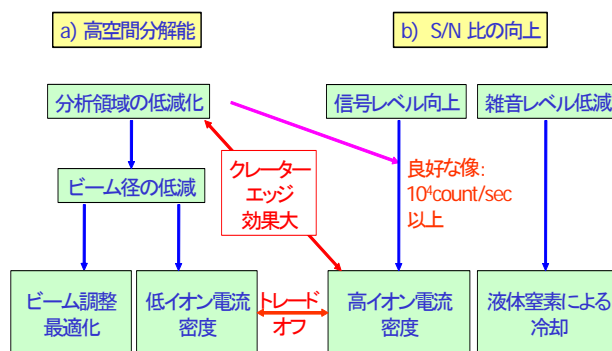


図 2.2.(1).1 水素信号検出に最適な SIMS 分析に必要な条件

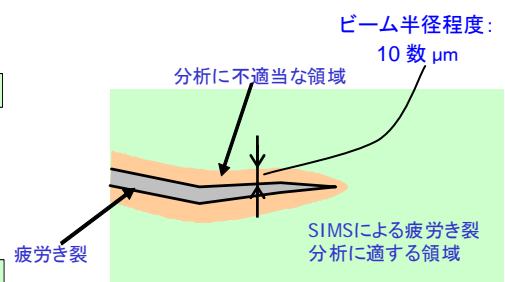


図 2.2.(1).2 SIMS による疲労き裂分析に適する領域

表 2.2.(1).2 最適化した SIMS ビーム条件

一次イオン	セシウム Cs+
加速電圧	10keV
一次イオン電流	10nA
二次イオン加速電圧	5keV
ラスターサイズ	100 μ m \times 100 μ m
分析領域	約 80 μ m \square

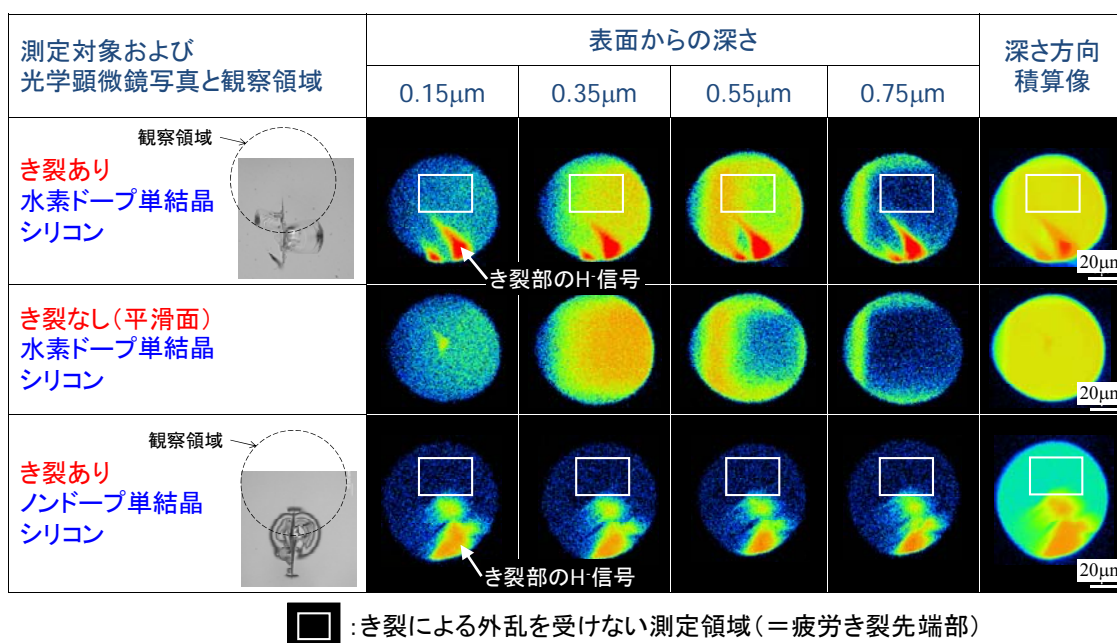


図 2.2.(1).3 き裂の有無、水素ドープの有無の違いによる SIMS 分析結果の比較

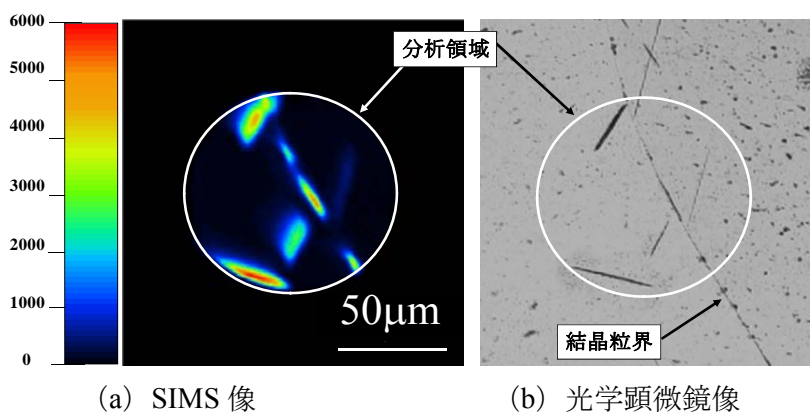


図 2.2.(1).4 工業用純チタンの SIMS 解析結果

(1-3) TEM を用いたき裂近傍における材料挙動に及ぼす水素の影響解明

(1-3-1) HVEM(超高压電子顕微鏡)による疲労き裂先端の微視構造観察手法の開発

①背景と目的

疲労き裂先端の TEM 観察には、疲労き裂先端を電子線透過可能な薄さまでき裂の形状を保持したまま薄膜化する必要があり、それは従来の TEM 試料作成法では極めて困難であった。そこで本研究では、疲労き裂先端における転位微視構造の直接観察法を確立し、その構造を明らかにする事を目的とする。

②実験方法および結果

供試材として板面が(110)である Fe-3.2mass%Si 単結晶を用いた。Y 方向に[001]方位を有する短冊形試験片に貫通切欠きを導入した。疲労試験は、ガスチャンバーを有する油圧サーボパルサー式疲労試験機を用いた。試験はヘリウムガス(純度 99.995%)中で行い応力拡大係数範囲(ΔK)が約 $21\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ においてき裂伝ば試験を中断した。なお、このときのガス圧は 0.58MPa で一定とした。疲労き裂先端を選択的に薄膜化するために図 2.2.(1).5 の手法を用いた。

図 2.2.(1).6(a) にき裂先端の TEM 像を示す。き裂のウェイクから先端にかけて迂回面に沿った迂回帯を構成する転位や転位のラビリンス構造が明確に観察される。またき裂のウェイクは図 2.2.(1).6(b) で示すストライエーションに対応した数百 nm のステップも見られる。このようにこれまで困難であったき裂先端・破面形状を保存した状態での塑性域の詳細解析に成功した。

(1-3-2) HVEM による Fe-3%疲労き裂先端の微視構造に及ぼす水素の影響解析

①背景と目的

転位一本一本が水素から受ける影響については多くの知見が得られているが、水素脆性の引き金となる水素中での局所迂回によるき裂進展については未だ不明な点が多い。そこで、Fe-3.2mass%Si 単結晶を不活性ヘリウムガス及び水素ガス中でそれぞれ疲労試験を行った後に{110}疲労き裂先端近傍をそれぞれ HVEM に観察する。

②結果

$da/dN-\Delta K$ 曲線では水素ガス中ではヘリウムガス中と比べ疲労き裂進展速度が約 4 倍になった。ここで疲労き裂先端の転位微視構造を直接観察するため、 ΔK が $20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ のところで試験を中断し(図中 II および IV)、き裂先端を選択的に薄膜化した後に HVEM 観察を行った。

図 2.2.(1).7(a) および 2.2.(1). (b) にヘリウムガス中および水素ガス中で進展させた疲労き裂先端近傍の HVEM 像を示す。ヘリウムガス中で進展した疲労き裂周辺には迂回帯を構成する転位群が観察されると共に、き裂から離れたところではラビリンス構造が見られる。一方、水素ガス中で進展した疲労き裂周辺では迂回帯を構成する転位の間隔がヘリウムガス中のそれと比べ非常に狭く且つシャープになっていることがわかる。き裂から離れたところではラビリンス

構造は見られず、き裂周辺において全般的に転位密度が低下しているように見える。

より発生初期に近い疲労き裂先端を観察するため、き裂進展速度 ΔK が $13\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に成るところでき裂進展を中断させ、疲労き裂先端を HVEM 観察した。ヘリウムガス中では、初期疲労き裂進展速度は繰返し回数によらず一定であったが、水素ガス中では単調に増加している。この事は水素ガス中における初期疲労き裂は典型的な mode I タイプにおける疲労き裂進展挙動を示すが、ヘリウムガス中では大きく異なる事を示している。

図 2.2.(1).8(a), (b) および図 2.2.(1).9(a), (b) にヘリウムガス中および水素ガス中において進展した初期疲労き裂先端近傍の後方散乱電子線回折 (EBSD) による結晶方位マップとほぼ同じ領域の HVEM 像を示す。(a) における色は結晶方位を示しており、色の異なる領域は試料が塑性変形の結果回転し、その結果、結晶方位がマトリックスと異なっていることを示している。なお、き裂の形状を (a) では黒塗り、(b) では白塗りで示している。図 2.2.(1).8(a) よりヘリウムガス中で進展したき裂のウェイクでは、大きな塑性変形 (結晶回転) に伴う組織のセル化が見られ、それらのセルは初期向き方向である $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向に沿っている。同じ領域の HVEM 像ではそれらに対応した転位のセル構造が見られる。このことは、き裂進展経路がこれらの微視構造に大きく影響を受けることを示唆している。一方水素中では図 2.2.(1).9(a) で示すように、き裂周辺の方位マップが単色であることから、ほとんど結晶回転が起こっていないことを示している。これは、塑性変形時に交叉向きが抑制されていることを示しており、水素雰囲気中で交叉向きがおきにくくなるという過去の知見とも良く一致する。図 2.2.(1).9(b) で示す同じ領域の HVEM 像でも結晶回転を伴わないラビリンス構造のみが観察され、ヘリウム中での転位組織と大きく異なり、単一の向き系のみが活動する。

(1-4) 水素環境セル内蔵 TEM ホルダーを用いたき裂伝ばの動的挙動解析

①背景と目的

汎用の加速電圧が 200kV の透過電子顕微鏡ではガス層の散乱による透過電子線の減少によりそのような厚膜中の転位組織の観察は不可能であった。そこで本研究では、1000kV の HVEM 中で水素雰囲気を作成できる環境セル付きその場引張ホルダーを用い、厚膜中に導入したき裂先端近傍の転位運動挙動をその場観察する。

②実験方法および結果

図 2.2.(1).10(a) にその場観察用のホルダーの全体図を示す。この試料ホルダーは (b) で示すように試料を装着する先端部部分に隔膜方式の環境セルを有する。試料は (d) で示すように環境セル内部に装着し、HVEM 鏡筒内で水素雰囲気にさらされる。き裂先端のその場観察を行う上での最大の障害は、観察視野の中心にき裂先端を収めることにある。そこで本研究では、FIB 法を駆使することでこれを克服した (図 2.2.(1).11)。本ホルダーには引張機構としてモーター駆動とピエゾ駆動を備え最大駆動距離はそれぞれ $\pm 1\text{mm}$ および $10\mu\text{m}$ である。また荷重は 9.8N において 0.38% 以下の誤差で測定可能である。本研究では供試材として純度 99.999% の Al を用いた。この試料にまず真空中で引張荷重をかけ、ノッチ直下からき裂を

2.7 μm 進展させ一定荷重で保持した。その状態で十分長い時間保持し、転位がほぼ静止した後、環境セル内の水素ガス圧を 1.7kPa まで上昇させ転位の挙動を観察した。

図 2.2.(1).12 にき裂先端に導入された転位群の HVEM 像を示す。水素ガス圧を上昇させてもガス圧が 0.6kPa 以下である(a)～(d)では転位組織の変化はほとんど見られないが、更に水素ガス圧を上昇させた 1.3kPa 以上((e)～(h))では点線で囲んだ部分で転位構造の変化が見られた。マクロな負荷荷重は変化させていないにもかかわらず転位構造が変化しており、これは転位同士の相互作用による反発力が水素ガス中で減少していることを示している。

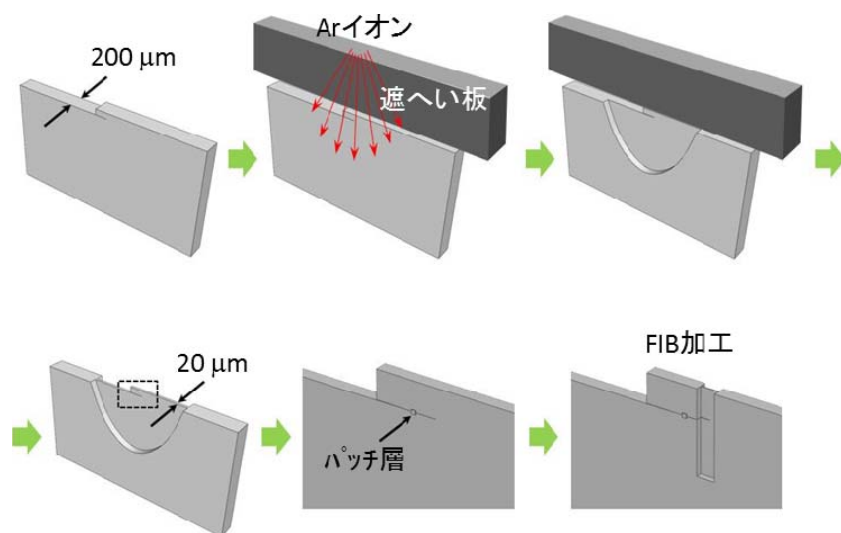


図 2.2.(1).5 FIB による HVEM 試料作成法

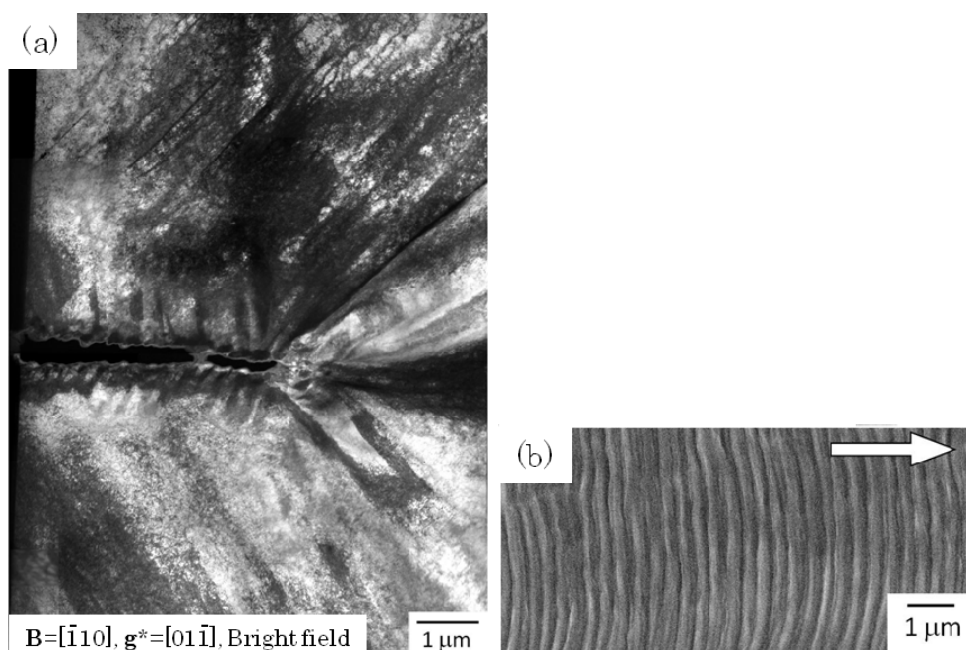


図 2.2.(1).6 (a)疲労き裂先近傍転位の HVEM 像 (b) 破面のストライエーション

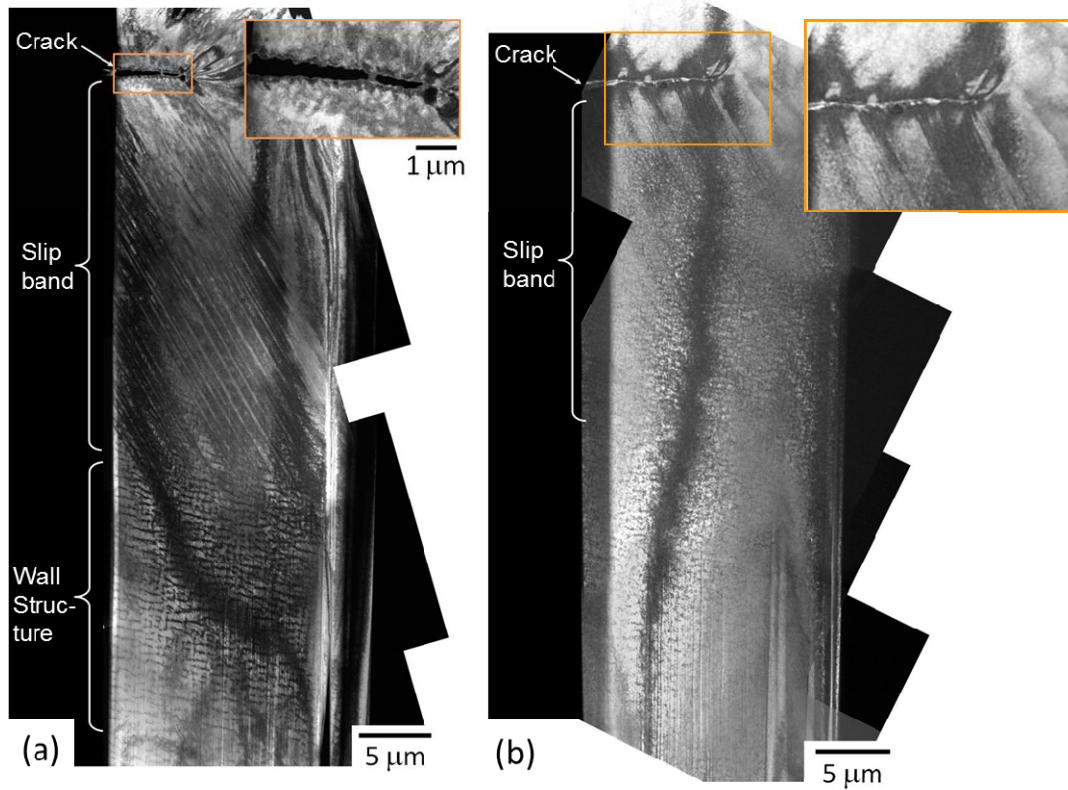


図 2.2.(1).7 疲労き裂先端近傍の HVEM 像 (a)ヘリウムガス, (b)水素ガス

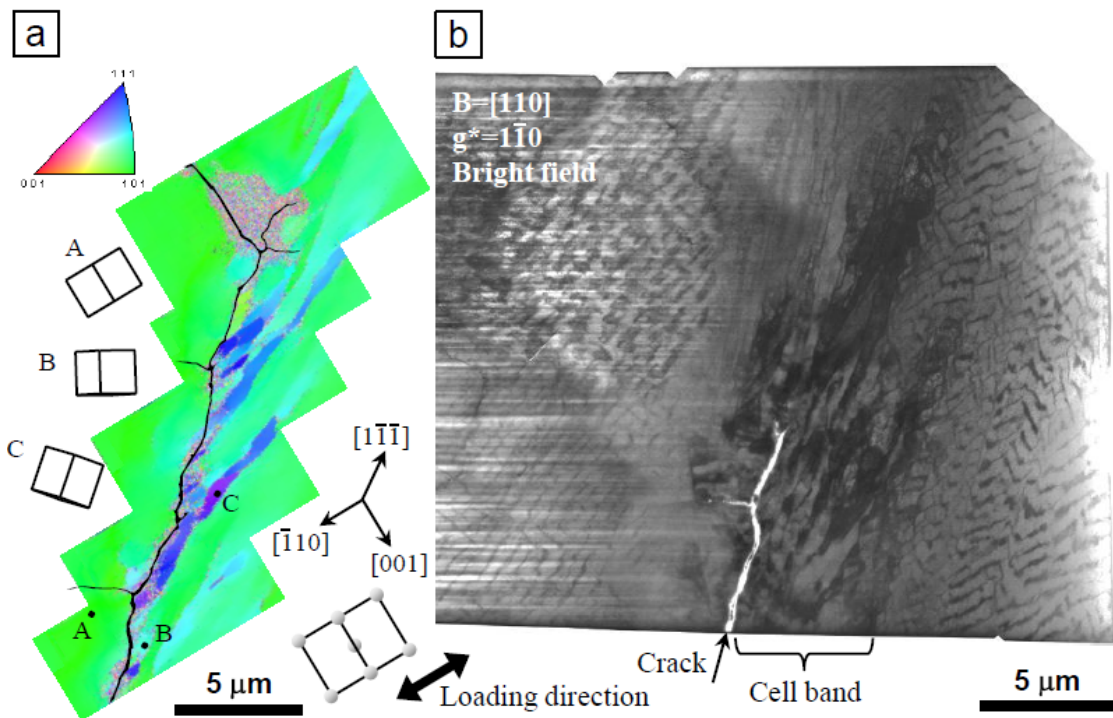


図 2.2.(1).8 ヘリウムガス中で進展した初期疲労き裂先端近傍 (a)方位マップ (b) HVEM

像

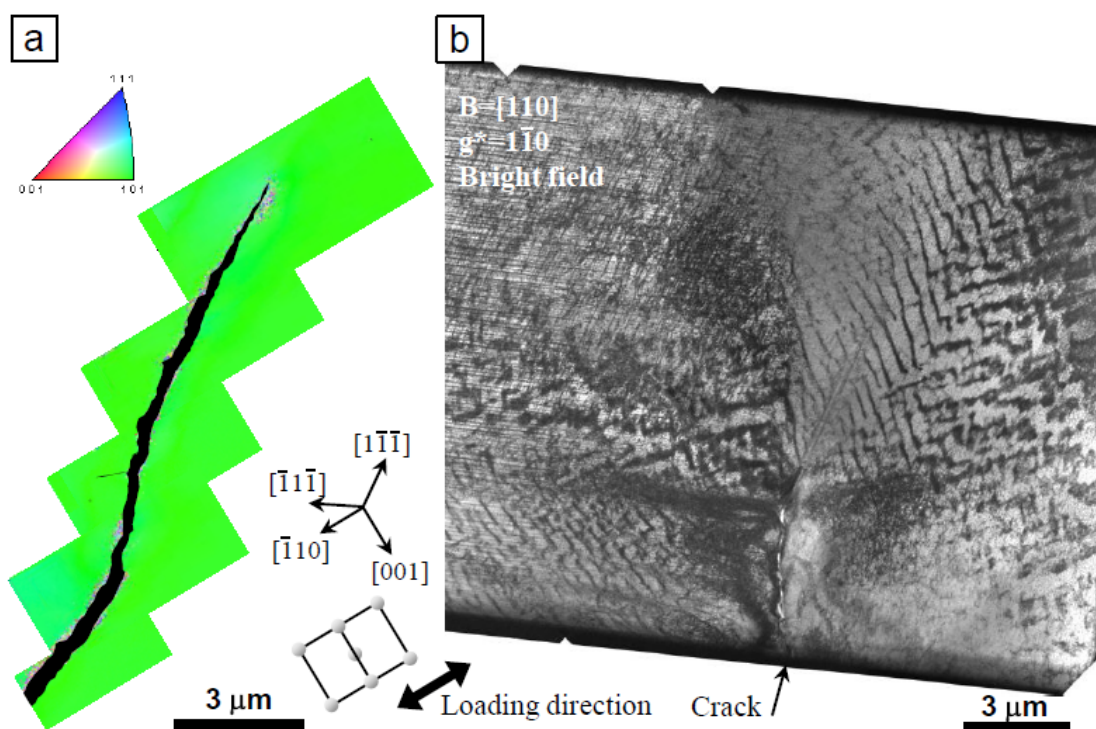


図 2.2.(1).9 水素ガス中で進展した初期疲労き裂先端近傍 (a)方位マップ (b)HVEM 像

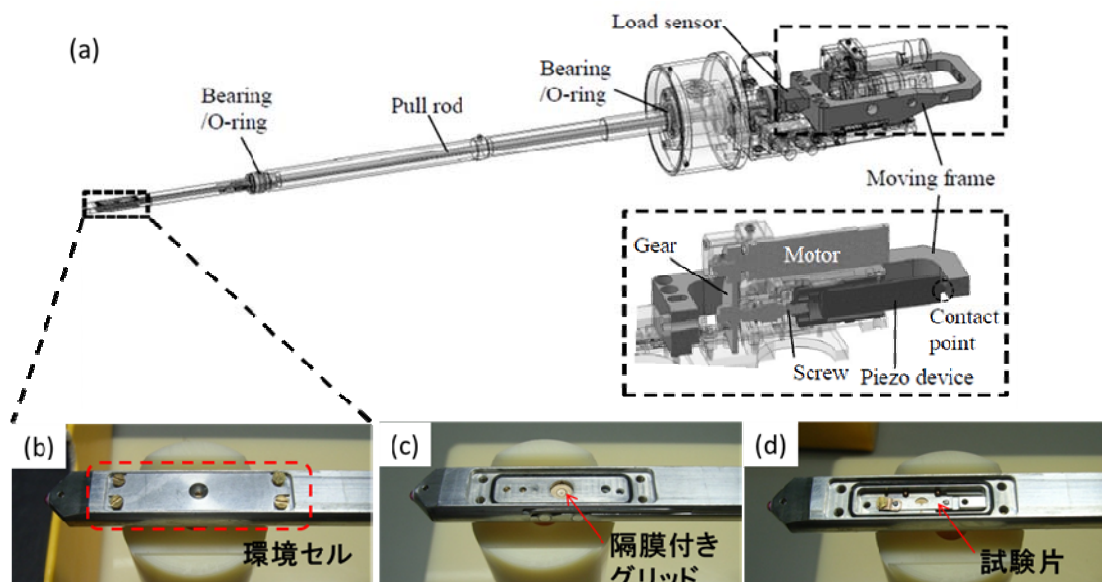


図 2.2.(1).10 HVEM 様環境セル付きホルダー

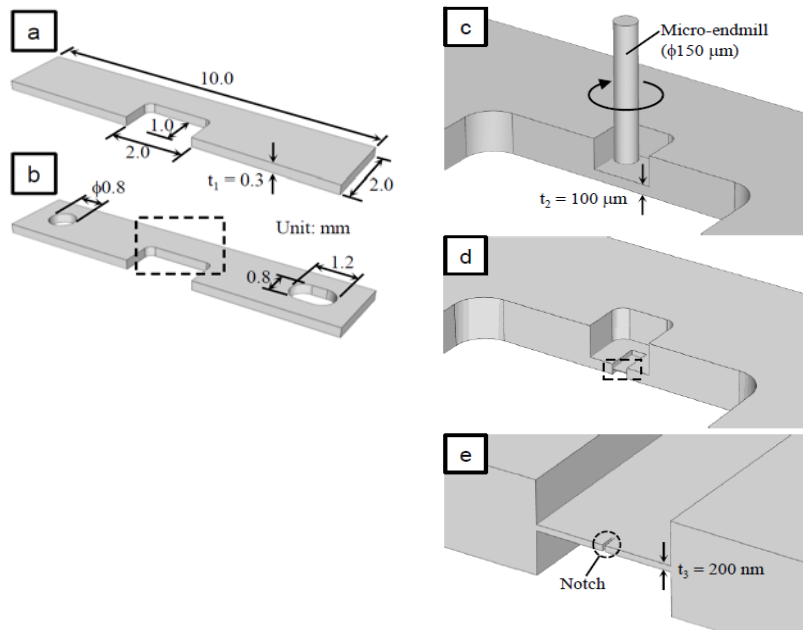


図 2.2.(1).11 その場観察用 HVEM 試料作成法

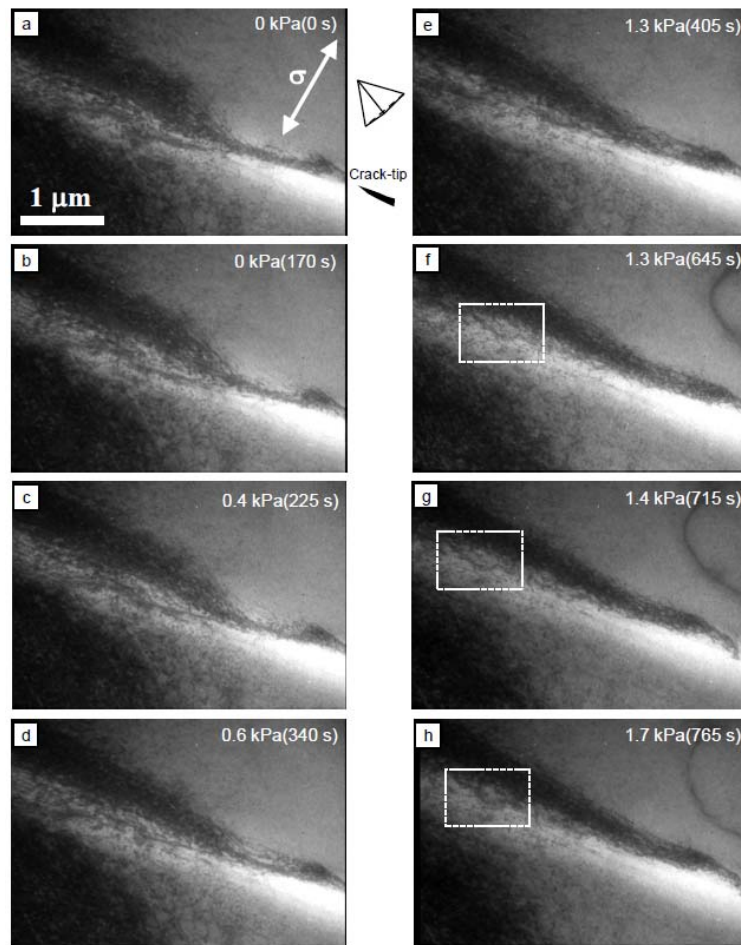


図 2.2.(1).12 その場観察によるき裂先端近傍転位の構造変化

(1-5) 水素ガス環境下における低炭素鋼の疲労き裂伝ば機構解明

(1-5-1) 低炭素鋼 S10C の疲労き裂伝ば特性および停留挙動に及ぼす低圧水素ガスの影響

①背景と目的

炭素鋼は bcc であり、へき開面を有すること、水素の侵入・拡散が容易であること、過去の報告から疲労き裂伝ばに顕著な加速が起こること、破面に脆性的な粒界フェレットや擬へき開破面が生じることなどが知られ、このことが使用を躊躇させている。しかし、その経済的利点から、高圧水素配管や圧力容器にも、その応用範囲の拡大が期待される。ここでは、低炭素鋼 S10C 焼きなまし材を用いて、疲労き裂伝ばおよび停留挙動に及ぼす低圧水素ガスの影響およびそのメカニズムについて調べた。また、その応用についても検討した。

②材料、試験片および試験方法

使用した材料は、低炭素鋼 S10C である。試験片形状は平板試験片(中央平行部:厚さ 3、幅 4、長さ 6mm)で、アルミナ 0.05 μm までバフ研磨し、600 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の真空焼きなましを行った。試験片中央部にはクラックスターターとして微小ドリル穴を導入した。直径 0.1mm、深さ 0.05mm である。試験環境としては、0.18MPa(絶対圧)の純水素ガス(99.9999%)と、それと同圧の純窒素ガス(99.995%以上)を用いた。試験条件は、観察面の裏面に貼ったひずみゲージを用いて、全ひずみ幅 $\Delta\epsilon_t$ で設定した。変位波形は三角波で、試験温度は 40 $^{\circ}\text{C}$ とした。

③結果

図 2.2.(1).13 に疲労き裂伝ば速度に及ぼす水素ガスの影響の例を示す。二つの全ひずみ幅 $\Delta\epsilon_t$ に対するものである。両方とも、窒素ガス中に比べ、水素ガス中のき裂伝ば速度が速い。特に 0.80%の方はその差が著しい。図 2.2.(1).14 に典型的な破面を示す。窒素ガス中では $\Delta\epsilon_t=0.37\%$ 、0.80%共に延性破面であるのに対し、水素ガス中においては、0.37%の場合、延性破面の中に粒界破面が見られる。0.80%の場合は、ぜい性ストライエーションを伴う擬へき開破面となっている。図 2.2.(1).15 は微小き裂伝ば則 ($dl/dN \propto \Delta\epsilon_p^n l$) の成立を調べたものである。(a)は窒素ガス中のもので、成立している。(b)は水素ガス中のものであり、範囲は狭いが成立する領域がある。成立する領域の破面は、延性破面および粒界破面を示す。擬へき開破面になると成立しない。

図 2.2.(1).16 は水素ガス雰囲気中の疲労で生じる粒界破面の形成機構を調べるために、繰返し予ひずみの効果を調べたものである。繰返し予ひずみは、 $\Delta\epsilon_t=0.37\%$ 、15000 回与えた。水素ガス中での繰返し予ひずみは粒界にすべりに起因する損傷を生じさせ易いことが分かった。多数のすべりに起因することが、微小き裂伝ば則 ($dl/dN \propto \Delta\epsilon_p^n l$) を成立しやすくさせている一因であると考えられる。

図 2.2.(1).17 は水素ガス中における疲労き裂伝ば速度に及ぼす繰返し速度の影響を調べたものである。(a)が $\Delta\epsilon_t=0.50\%$ の場合で、(b)が $\Delta\epsilon_t=0.80\%$ の場合である。繰返し速度の低下によって、疲労き裂伝ば速度は、加速する場合((a)の○中)だけでなく、減速する場合((b)の○中)があることが分かる。図 2.2.(1).18 は水素ガス中における疲労破面形態に及ぼす繰返し速

度の影響を調べたものである。疲労き裂伝ば速度が繰返し速度低下で加速したケースでは、繰返し速度によらず延性破面に粒界破面が混在するものであった。繰返し速度低下で減速したケースでは擬へき開破面(ぜい性ストライエーションを伴う)から延性的な破面に遷移した。

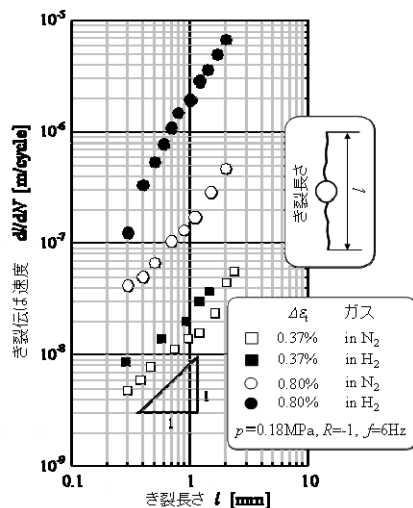
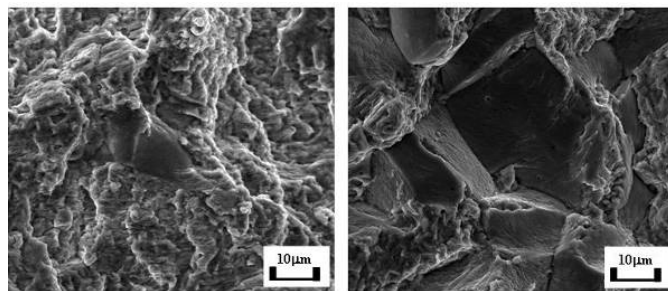
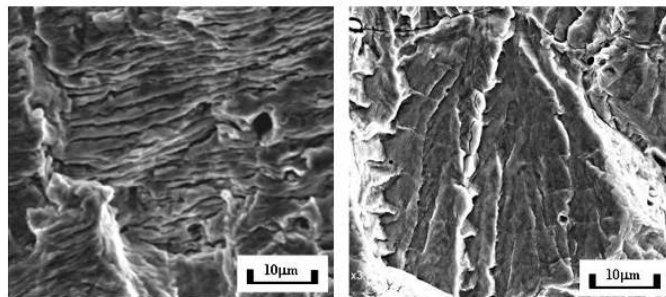


図 2.2.(1).13 水素ガスおよび窒素ガス中における疲労き裂伝ば速度



窒素中 $da/dN = 6 \times 10^{-9}$ [m/cycle] 水素中 $da/dN = 8 \times 10^{-9}$ [m/cycle]

(a) $\Delta\epsilon = 0.37\%$



窒素中 $da/dN = 9 \times 10^{-8}$ [m/cycle] 水素中 $da/dN = 1 \times 10^{-6}$ [m/cycle]

(b) $\Delta\epsilon = 0.80\%$

図 2.2.(1).14 水素ガスおよび窒素ガス中における典型的な疲労破面

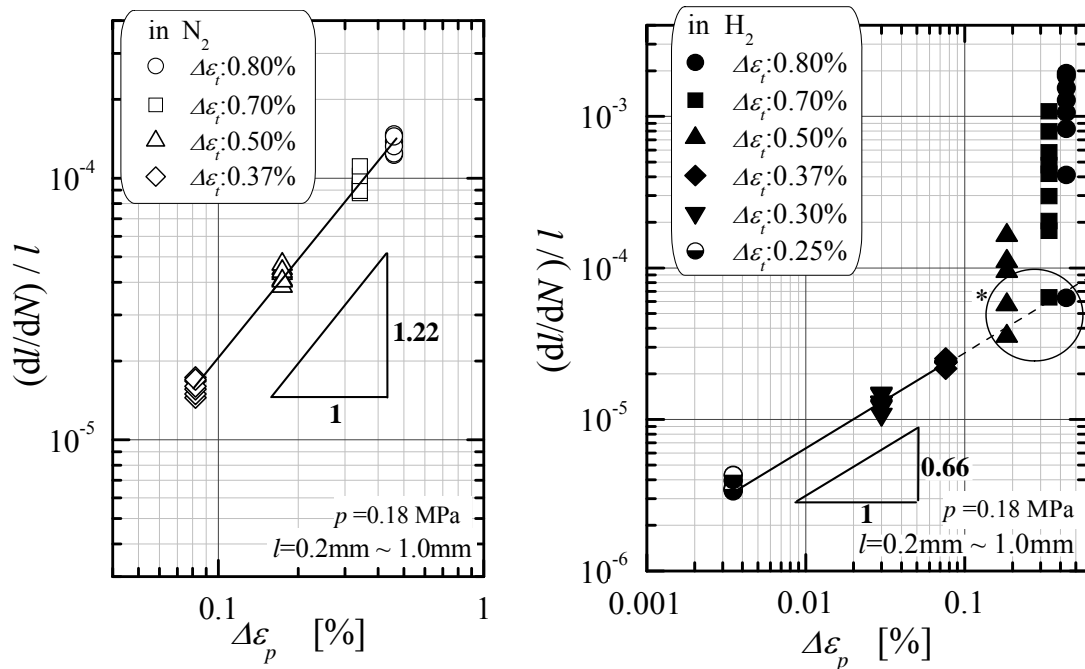


図 2.2.(1).15 水素ガスおよび窒素ガス中疲労における微小き裂伝ば則

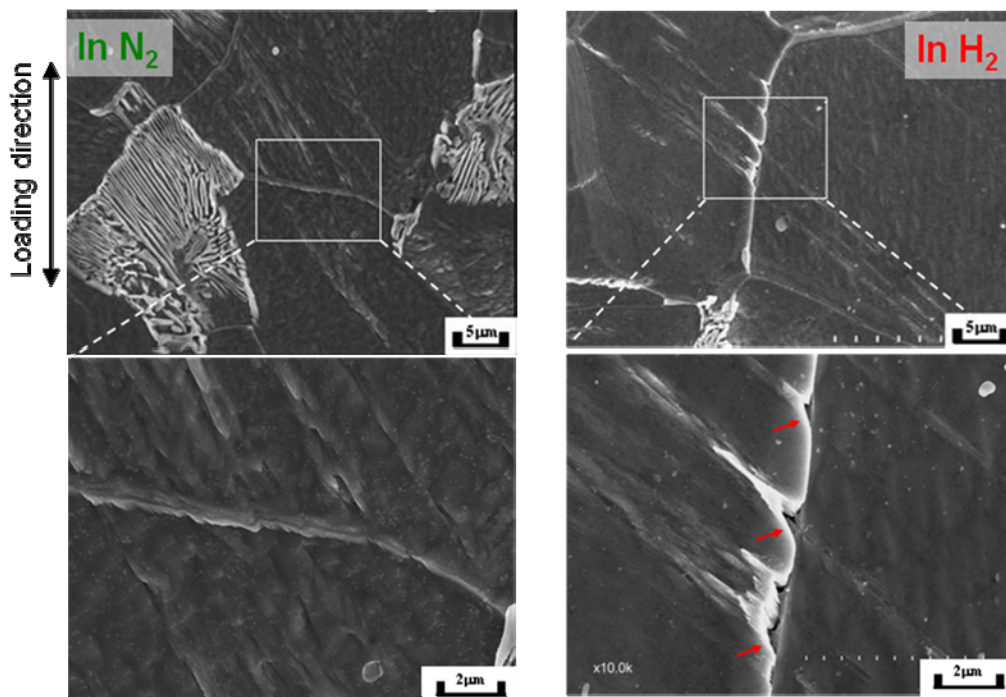


図 2.2.(1).16 水素ガス中における粒界に及ぼす繰返し予ひずみの影響
($\Delta \epsilon_i = 0.37\%$, 15000 回)

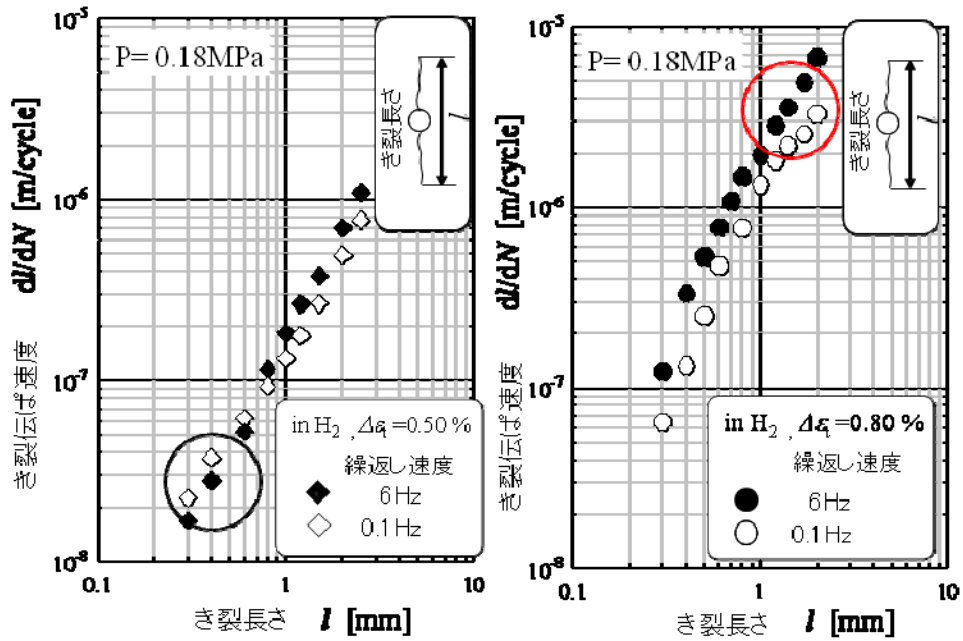


図 2.2.(1).17 水素ガス中におけるき裂進展に及ぼす繰返し速度の影響

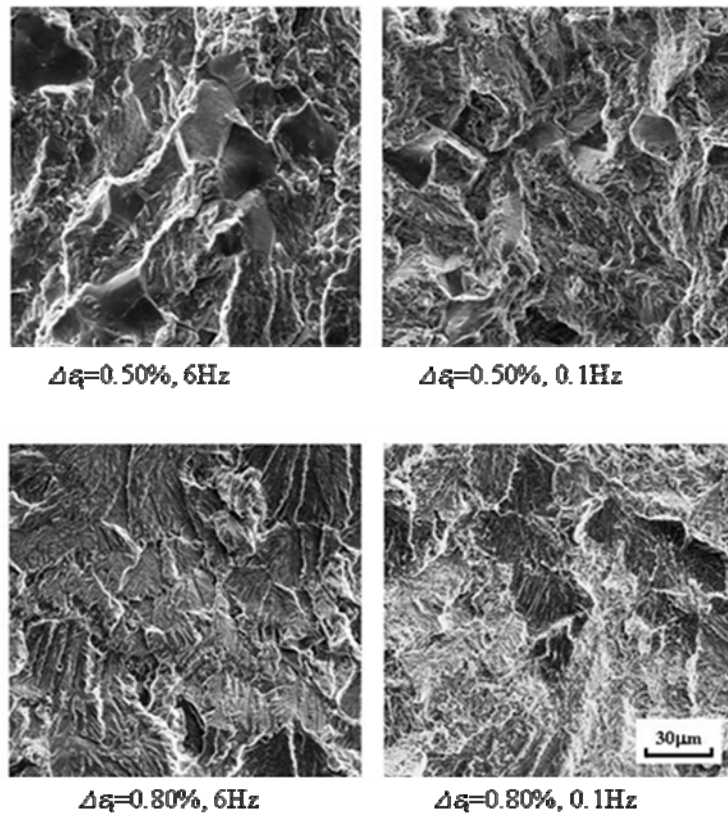


図 2.2.(1).18 水素ガス中における疲労破面形態に及ぼす繰返し速度の影響

(2) 高圧ガス水素下及び液体水素下における疲労き裂発生と伝ば機構の解明

(2-1) 実施内容

超高圧ガス水素下における材料評価試験技術を開発する。また、疲労き裂発生・伝ばに及ぼす高圧ガス水素の影響を明らかにし、そのメカニズムを解明する。

(2-2) 超高圧ガス水素下における材料評価試験技術の開発

(2-2-1) 超高圧水素ガス環境下材料試験を実施可能とする試験システムの導入と稼働

超高圧装置導入に向けての予備データ取得のため、1MPa 水素ガス環境下疲労試験機(5台)を導入・稼働させた。稼働させた試験機による研究を通し、絶対圧0.1 MPa～0.7 MPaにおいて、疲労き裂進展は加速するが、上限値が存在することを見出した。上限値は水素圧力に依存せず、大気中の疲労き裂進展速度の約30倍であった。水素エネルギー機械・インフラの設計において、疲労き裂進展加速の上限値が存在することは有益である。そのため、高圧水素ガス中における上限値の存在を実証することの重要性が増した。また、米国では、ASME規格のSection III「超高圧圧力容器」を改訂し、燃料電池自動車の水素タンクの試験圧力を約120MPaにすることが進められている。このため、120MPa 水素ガス中で稼働する材料試験機の開発を行なった。

超高圧水素ガスが疲労特性に及ぼす影響に関する研究の加速とデータの拡充のため、超高圧(120MPa)水素ガス環境下疲労試験を実施可能にするため、超高圧水素ガス雰囲気下材料試験システムを導入した。試験雰囲気温度の制御範囲を拡張するため、導入した試験システムの温度範囲は従来の最高温度90℃から120℃へと拡張した。また、九大既存の100MPa水素疲労試験機の安全性を向上させるため、100MPa水素疲労試験機配管改造を行なった。以上の結果、100MPa試験機1台、120MPa試験機2台の合計3台の超高圧水素ガス環境下材料試験を実施可能とする試験システムを導入完了し、現在稼働中である。図2.2.(2).1に120MPa試験機(2台)および100MPa試験機を示す。



図 2.2.(2).1 導入し稼働させている超高圧水素ガス環境下材料試験機

(2-3) 疲労き裂発生・伝ぱに及ぼす高压ガス水素の影響の明確化とメカニズムの解明

(2-3-1) 材料中の水素分布の変化が材料強度に及ぼす影響

①背景と目的

高強度鋼は水素脆化しやすい材料であり、遅れ破壊を生じることや水素脆化感受性が高いことが知られている。しかし実用条件においては時間、圧力、温度等の変化によって材料中の水素分布が変化するため、材料内外への拡散による水素量の変化および水素分布の変化が強度に及ぼす影響を把握する必要があるにもかかわらず、その影響は不明である。

②実験方法と結果

使用した試験片は、クロムモリブデン鋼 SCM435 焼入れ焼戻し材(焼入れ:860°C,2.5h, 焼戻し:460°C,3.0h)の切欠き材である。図 2.2.(2).2 に試験片を示す。切欠き底をバフ研磨(アルミナ 0.05 μm)し、機械加工のキズや表面粗さが試験に影響しないよう表面状態を一定にする。

試験条件は基本条件として、ガス圧力:0.6MPa、曝露時間:水素ガス 48h、ヘリウムガス 0h、ガス温度:室温(20~25°C)、引張速度:0.000675mm/sec と定め、それぞれの環境試験において 1 つの条件のみを変化させて試験を行った。水素拡散の解析と実験結果から、48h を飽和曝露時間とした。

1. 応力-伸び線図

図 2.2.(2).3 に基本条件における切欠き材の応力-伸び線図を示す。切欠き材においては、ヘリウムガス中に比べ水素ガス中では引張強度が低下しており、平滑材では生じなかった水素ガスによる強度低下が切欠き材では顕著に現れている。

2. ガス圧力の影響

図 2.2.(2).4 に引張強度と圧力の関係を示す。ヘリウムガス中では圧力に関係なくほぼ同じ引張強度となった。一方水素ガス中では、圧力 10MPa までは圧力の増加に比例して引張強度が低下した。90MPa では 10MPa とほぼ同じ引張強度であった。巨視的には破面の大部分は負荷方向と垂直に破断しているが、水素ガス中では条件によっては不安定破壊である巨視的なせん断破壊部が観察されるものが多数見られた。

3. 曝露時間の影響

図 2.2.(2).5 に引張強度と曝露時間の関係を示す。0~48h において曝露時間の増加に伴って引張強度が上昇した。M. Wang らの研究によれば、高強度鋼切欠き材の水素電解チャージにおいて、水素量の増加に伴い引張強度が低下している。また前述した圧力試験においても、圧力の影響は水素濃度の影響であると考えられるため、水素濃度の増加は引張強度を低下させると考えられる。しかし、本実験では水素量の増加によって引張強度が上昇する結果となっている。

4. ガス温度の影響

図 2.2.(2).6 に引張強度とガス温度の関係を示す。ヘリウムガス中においては温度の上昇に伴って引張強度が低下した。一方、水素ガス中においては、60°C (333K) は引張強度が上昇し、

それ以上の温度では温度の上昇に伴って引張強度が低下した。

水素ガスの影響は粒界破壊という脆性的な破壊だけでなく、延性破壊においても影響を及ぼし引張強度を低下させていると考えられる。100°C (373K)以上の温度では熱活性化の増大と温度による水素濃度の増加が引張強度を低下させていると考えられる。

5. 引張速度の影響

図 2.2.(2).7 に引張強度と引張速度の関係を示す。ヘリウムガス中では引張速度に関係なく引張強度は一定となっている。水素ガス中では $6.0 \times 10^{-6} \sim 6.75 \times 10^{-4} \text{mm/sec}$ の範囲では引張強度はほぼ同じ値となり、 $6.75 \times 10^{-4} \text{mm/sec}$ より大きい引張速度では、引張速度に比例して引張強度が上昇する結果となった。

6. 切欠き半径の影響

図 2.2.(2).8 に切欠き引張強度と切欠き半径の関係を示す。水素ガス中ではより小さい切欠き半径まで引張強度に影響を及ぼしている。つまり、水素ガス中では引張強度は切欠き半径に敏感である。

7. 粒界破面率

図 2.2.(2).9 にガス圧力、曝露時間、引張速度および切欠き半径試験における粒界破面率と引張強度、粒界破面率と破断強度の関係を示す。粒界破面率と強度は環境条件に関係なく線形な比例関係にあることが分かる。

8. 中断試験

引張試験を最大応力の 95%で中断し除荷した後、(a)窒素ガスで片振り疲労試験によって破断させた試験片の破面観察、(b)軸方向断面の観察を行った。試験荷重を図 2.2.(2).10 に示す。以下、未曝露材での試験を Test A および 48 曝露材での試験を Test B と呼ぶ。

未曝露材、48h 曝露材ともに粒界破面の領域、疲労破面の領域および疲労破壊の最終破断部である延性破面が観察された。48h 曝露材では疲労破面の領域の切欠き底近傍にわずかに縞模様の延性破面が観察された。粒界破面と疲労破面の間には延性破面は確認できなかった。

図 2.2.(2).11 に試験後の切欠き底の写真を示す。Test A では大きい一本のき裂が存在し、このき裂は切欠き底のおよそ半周に観察された。Test A ではき裂は十分に開口していることが分かる。一方、Test B ではわずかに塑性変形やごく小さなき裂は観察されたが、き裂はつながっておらず Test A とは大きく異なっている。

図 2.2.(2).12 に Test A における軸方向断面の写真を示す。き裂は断面における片方の切欠き底に観察された。き裂は試験片内部方向へ、切欠き先端からおよそ 1.17mm まで形成されている。切欠き先端からおよそ 0.59mm まではつながっているが、それより先はつながっていない。き裂は二股に分かれているものや、軸方向に形成しているものが見られる。Test B においては軸方向断面におけるき裂は観察されなかった(図 2.2.(2).13)。

明確なき裂の発生については不明であるが、以上の実験結果から、曝露材に比べ未曝露材のき裂発生応力が低いことが分かり、き裂の発生応力に曝露時間の影響が現れている。

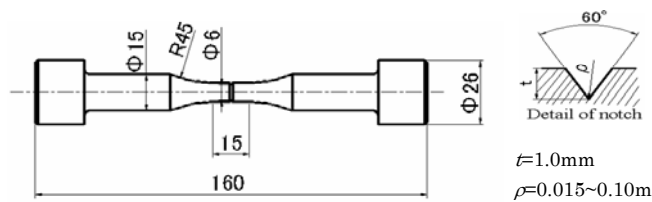


図 2.2.(2).2 試験片形状

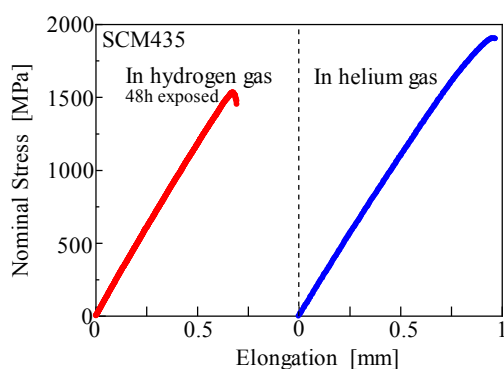


図 2.2.(2).3 応力—ひずみ線図(切欠き材, $P=0.6\text{MPa}$, R.T, $V=6.75 \times 10^{-4}\text{mm/sec}$)

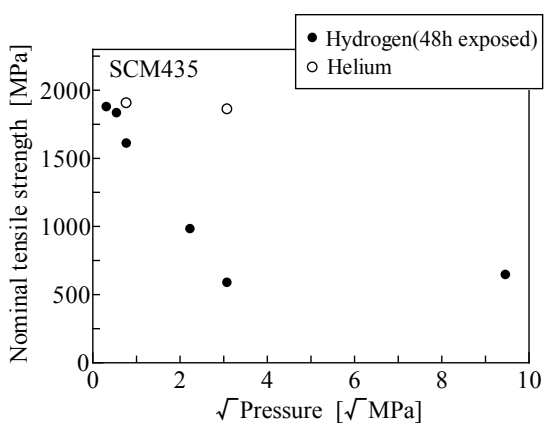


図 2.2.(2).4 水素ガス圧の影響
(R.T, $V=6.75 \times 10^{-4}\text{mm/sec}$)

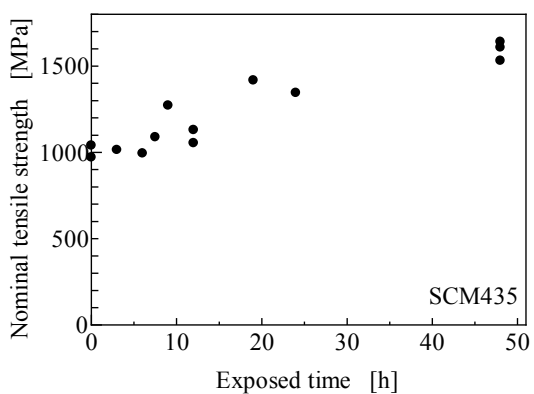


図 2.2.(2).5 水素暴露時間の影響
($P=0.6\text{MPa}$, R.T, $V=6.75 \times 10^{-4}\text{mm/sec}$)

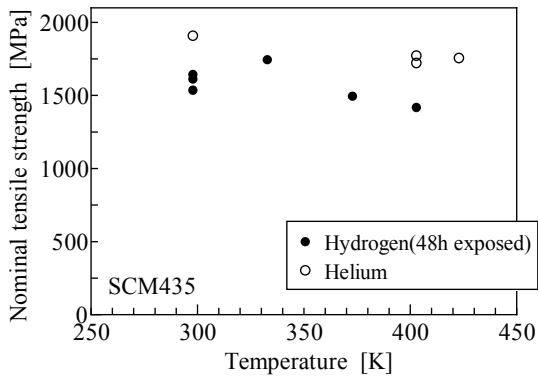


図 2.2.(2).6 水素ガス温度の影響
($P=0.6\text{MPa}$, R.T, $V=6.75\times 10^{-4}\text{mm/sec}$)

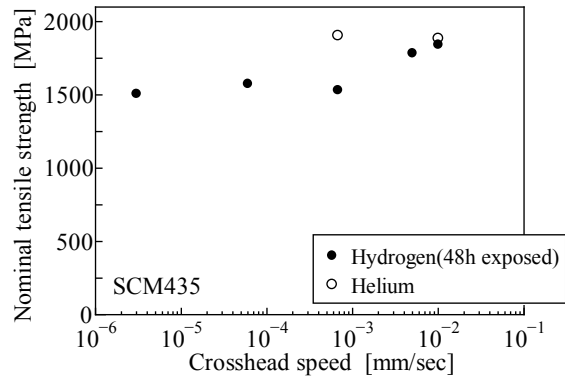


図 2.2.(2).7 引張速度の影響
($P=0.6\text{MPa}$, R.T)

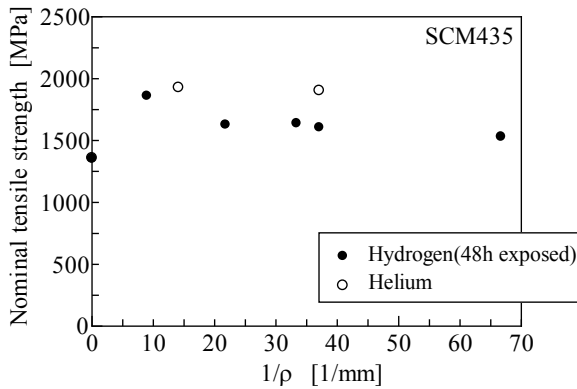


図 2.2.(2).8 切欠き半径の影響

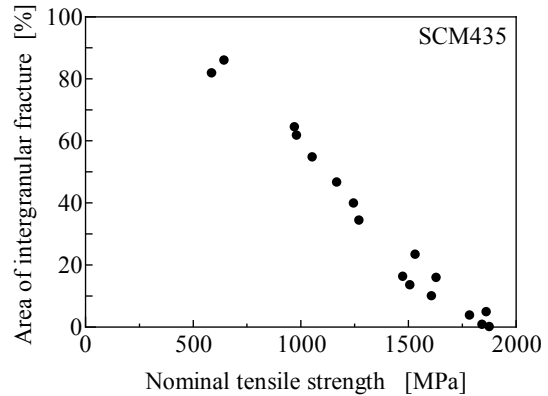


図 2.2.(2).9 粒界破面率と強度の関係

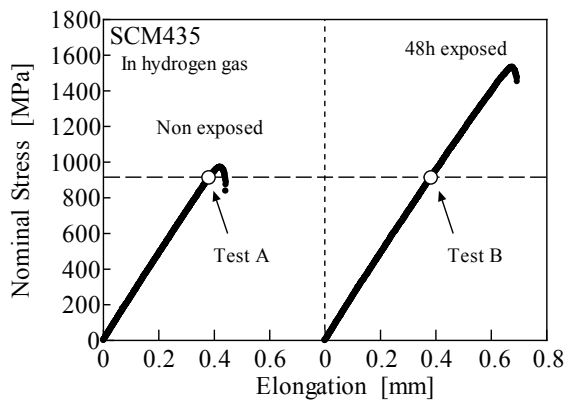
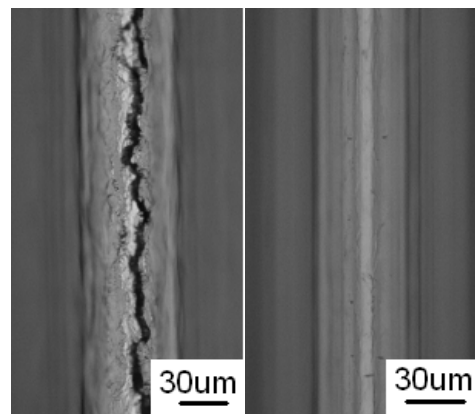


図 2.2.(2).10 中断応力



(a) Test A (b) Test B

図 2.2.(2).11 切欠き底のき裂

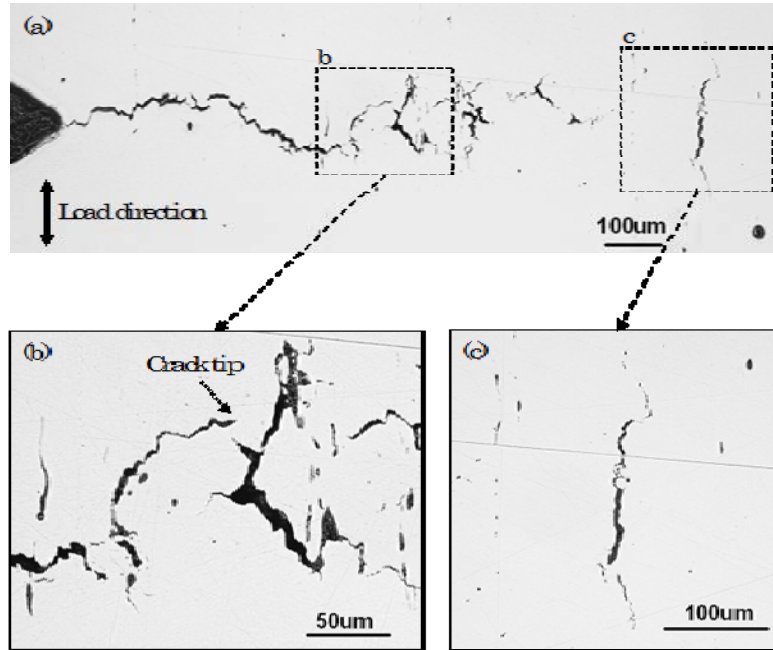


図 2.2.(2).12 Test A の縦断面観察

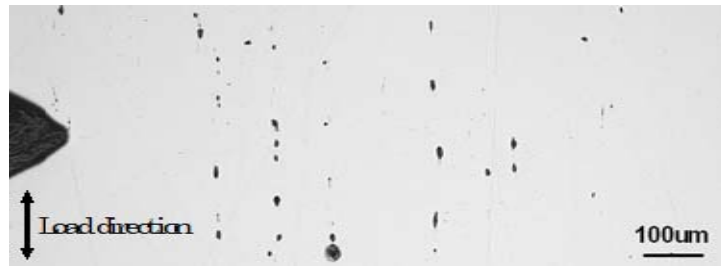


図 2.2.(2).13 Test B の縦断面観

(3) 今後の研究課題

本研究開発項目②の成果は「Ⅲの1の1.2」の表中にまとめて示した。

研究開発項目②と③は一体として進めているため、今後の研究課題は研究開発項目③の表 2.3.(8).6 に示してある。

2.3 研究開発項目③「高圧/液化水素環境下での長期使用及び加工(成形・溶接・表面修飾・温度など)の影響による材料強度特性研究(金属材料)」

本研究開発項目の中間目標(平成21年度末)は、「液化・高圧化状態に曝される材料, 部品等の加工(溶接等)プロセスや同プロセスにおける温度等の影響について, 上記②における科学的知見も鑑み, 例えば, 溶接材の疲労強度に及ぼす水素の影響について明らかにするとともに, 炭素鋼のような低コスト材料における水素の影響評価手法について検討・導出する。」である。また, 本研究開発項目の最終目標(平成24年度末)は、「液化・高圧化状態に曝される材料, 部品等の加工(成形・溶接・表面修飾)プロセスや同プロセスにおける温度等の影響について, 上記②における科学的知見も含めて, 水素材料データベース, 最適水素材料探索指針, 耐水素ゴム・樹脂創製指針を纏め, 関係産業界に提供するとともに, 水素用機械要素設計法や材料劣化判断・健全性評価法等を提供し, 関係産業界が水素を利用する際の材料に関する信頼性向上や安全性の確立に資する。」である。

上記の中間目標と最終目標を達成するため, 表 2.3.1 のような六つの取り組みを進めている。六つの取り組みは順調に進んでおり, 中期目標は達成でき, 最終目標も達成できる見込みである。

なお, 耐水素ゴム・樹脂創製指針に関しては, 高分子材料チームが立ち上がり, 研究を進めている。

表 2.3.1 研究開発項目③の年次展開

研究実施項目	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
水素機器に使用される金属材料の強度評価	→						
水素機器の設計・製造における部品・接合部材の強度評価	→						
材料中の侵入水素の存在状態解析	→						
材料中の結晶粒内・粒界におけるすべり変形に及ぼす水素の影響調査			→				
材料中の疲労き裂先端の水素状態の調査研究	→						
水素ステーションに使用された金属材料の健全性及び強度評価				→			

(1) 水素機器に使用される金属材料の強度評価

本研究項目では、水素脆化の基本原理の解明を念頭におき、燃料電池自動車で使用が認められているオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L とアルミ合金 6061-T6 (JARI S 001(2004) と JARI S 002(2004)) に加え、低コストの炭素鋼と低合金鋼を用い、疲労破壊や引張破壊における水素脆化メカニズムを解明している。また、水素脆化メカニズム解明を基にした水素構造材料データベース構築や事例解析を実施している。事例解析からは、水素エネルギー機器の安全な設計・製造に関係する指針が得られている。最近、さらに水素によって疲労き裂進展速度は必ずしも加速せず、むしろ疲労き裂進展抵抗が上昇するような水素の影響に関する新しい現象も発見されており、最適水素材料探索指針の確立が期待できる成果が得られている。

(1-1) 水素脆化の基本メカニズム

(1-1-1) 疲労破壊における水素脆化

燃料電池自動車の高圧水素容器ライナー、安全弁に使用できる材料として、水素脆化を起こしにくいオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L とアルミ合金 6061-T6 が認められている。本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316, SUS316L の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を系統的に調べている。その結果、0.0015 Hz のような低荷重負荷速度では、SUS316L についても疲労き裂進展速度は水素で加速することを発見している。0.0015 Hz では、1回の応力繰返しに約 10 分かかる。約 10 分は、水素ステーションで燃料電池自動車に水素を供給する時間にほぼ等しい。さらに、SUS316L の製造時に侵入する水素は疲労き裂進展速度を加速させるが、製造時に侵入していた水素を特殊熱処理で取り除くと、疲労き裂進展速度は大幅に減速することを発見している。図 2.3.(1).1 に、SUS316L の水素昇温脱離プロファイルを示す。未チャージ試験片でも、SUS316L 製造に侵入した 2.6 mass ppm の水素が存在する。水素チャージ試験片では、水素量が 3.6 mass ppm に増加している。未チャージ試験片に特殊熱処理 NDH-HT を施すと、水素量は 0.4 mass ppm に減少する。図 2.3.(1).2 に SUS316L のき裂長さとの繰返し数の関係を示す。1.5 Hz の高荷重負荷速度では、未チャージと水素チャージ試験片の結果は一致している。1.5 Hz の高荷重負荷速度に比べ、0.0015 Hz の低荷重負荷速度では、未チャージと水素チャージ試験片の結果は加速している。すなわち、低荷重負荷速度では、SUS316L でさえ水素によって疲労き裂進展速度が加速することがわかる。一方、特殊熱処理で水素を取り除くと、0.0015 Hz の低荷重負荷速度においても疲労き裂進展速度は著しく減速している。

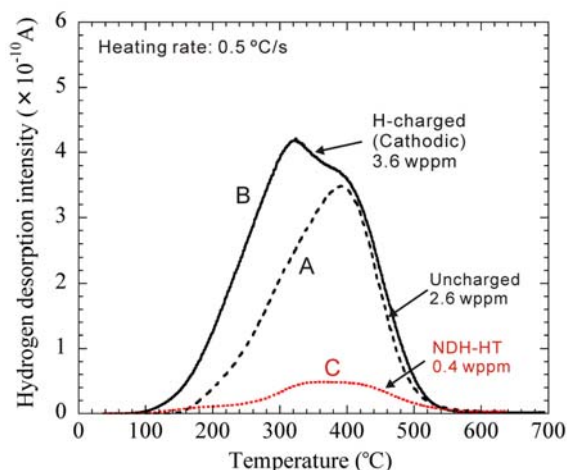


図 2.3.(1.1) オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の水素昇温脱離プロファイル

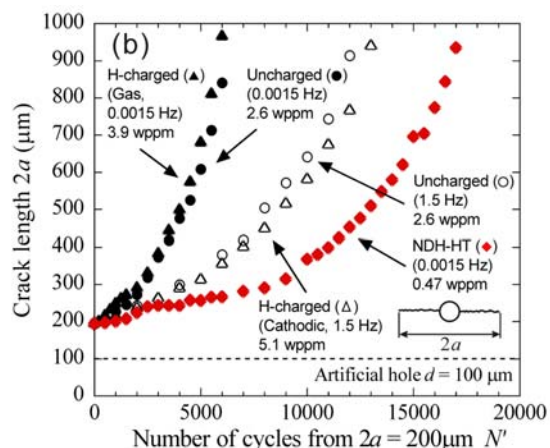


図 2.3.(1.2) オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の疲労き裂進展挙動

このように、燃料電池自動車で使用が認められている SUS316L おいても、低荷重負荷速度では疲労き裂進展速度は加速する。また、SUS316L と 6061-T6 は高価である。SUS316L は加工性が悪いので、SUS316L 製部品はさらに高価になる。そこで、燃料電池自動車のような水素エネルギーシステム、水素ステーションや水素パイプラインの水素エネルギーインフラの安全性と経済性を両立させるために、低コストの炭素鋼と低合金鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を調べている。その結果、炭素鋼と低合金鋼の疲労き裂進展速度は水素で加速するが、水素による疲労き裂進展の加速には上限値が存在することを発見している。水素による疲労き裂進展加速の上限値は、水素エネルギーシステム・インフラの安全な疲労設計の根拠となる。

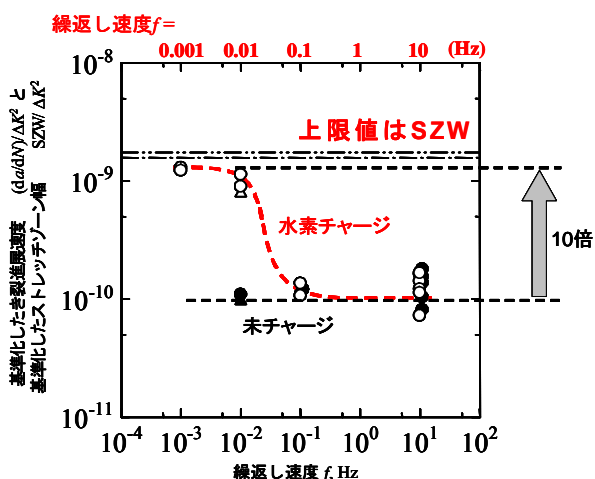


図 2.3.(1.3) 炭素鋼鋼管 SGP の基準化した疲労き裂進展速度と試験周波数の関係

図 2.3.(1).3 に、水素パイプライン候補の炭素鋼鋼管 SGP の基準化した疲労き裂進展速度 $(da/dN)/(\Delta K^2/E)$ と試験周波数 f の関係を示す。 da/dN はき裂進展速度、 ΔK は応力拡大係数範囲、 E はヤング率である。試験周波数が 0.1 Hz 以下になると、水素チャージ試験片の疲労き裂進展速度は加速するが、水素による疲労き裂進展速度の加速には上限値が存在している。未チャージ試験片の結果と比較すると、水素による疲労き裂進展加速の上限値は約 10 倍である。このような疲労き裂進展メカニズムを解明するため、水素チャージ試験片と未チャージ試験片の疲労き裂周辺に形成されるすべり帯の観察(図 2.3.(1).4)、疲労破面に形成されるストライエーション(図 2.3.(1).5)並びに疲労破面に過大応力で形成されるストレッチゾーン SZW の観察を行い、水素助長疲労き裂継続前進機構 (Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth, HESFCG) を提案している(図 2.3.(1).6)。

未チャージ試験片の室温大気中の疲労き裂進展(図 2.3.(1).6(a))においては、荷重負荷過程(②)ではすべりによりき裂先端が開口し、き裂が進展する。最大引張荷重を負荷した時(③)、き裂の新生面 ($SZW_{F, \max}$ で示される部分) はき裂進展方向に対して傾いた方向に形成され、き裂先端は鈍化する。除荷過程(④)では逆すべりにより、負荷過程で作られたき裂の新生面が閉口し、き裂先端が鋭化する。最小引張荷重負荷時(⑤)には、き裂先端は完全に閉じる。その結果、 $SZW_{F, \max}$ をき裂進展方向に投影した長さであるき裂の進展量 s (ストライエーション間隔) は最大荷重負荷時(③)の $SZW_{F, \max}$ よりも小さな値となる。このような疲労き裂の開閉挙動に対応し、疲労き裂周辺の広い領域ですべり帯が観察され(図 2.3.(1).4(a))、破面には典型的な延性ストライエーションが形成されている(図 2.3.(1).5(a))。

一方、水素チャージ試験片の疲労き裂進展試験(図 2.3.(1).6(b))では、応力誘起拡散で水素がき裂先端に集まること、集まった水素はき裂先端ですべりを局所化すること(局所変形助長説)を考慮する必要がある。図 2.3.(1).3 の水素パイプライン候補の炭素鋼鋼管 SGP においては、繰返し速度 0.1Hz 以上ではすべり変形に影響があらわれるほど、き裂先端に水素が集まる十分な時間がないので、疲労き裂進展挙動は未チャージ試験片とほぼ変わらない。しかし、0.01 Hz 以下では水素がき裂先端に集まる十分な時間があるので、き裂先端では負荷の増加につれて短いすべりが次々と起こり、き裂は前方に進展していく(②)。実際、図 2.3.(1).4 (b)の $f = 0.01$ Hz の試験周波数では、疲労き裂周辺ですべり帯が観察されず、すべりの局在化が起こっていることがわかる。

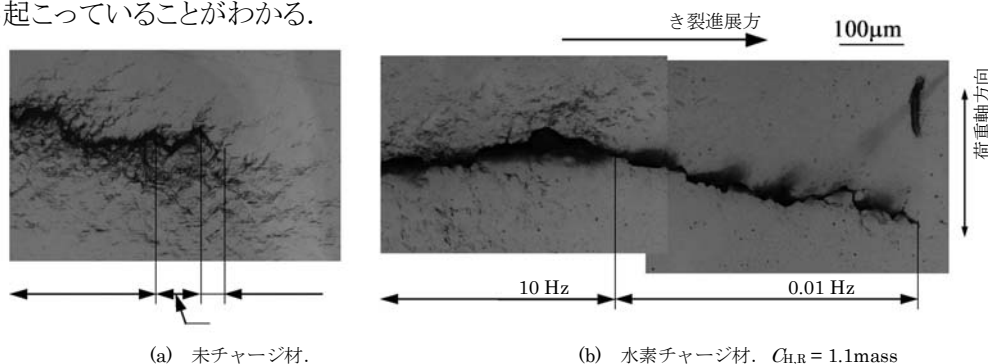
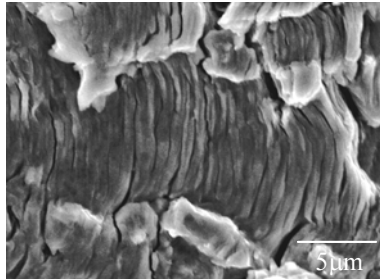
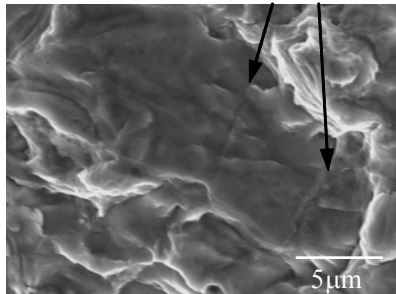


図 2.3.(1).4 炭素鋼鋼管 SGP における疲労き裂周辺のすべり帯

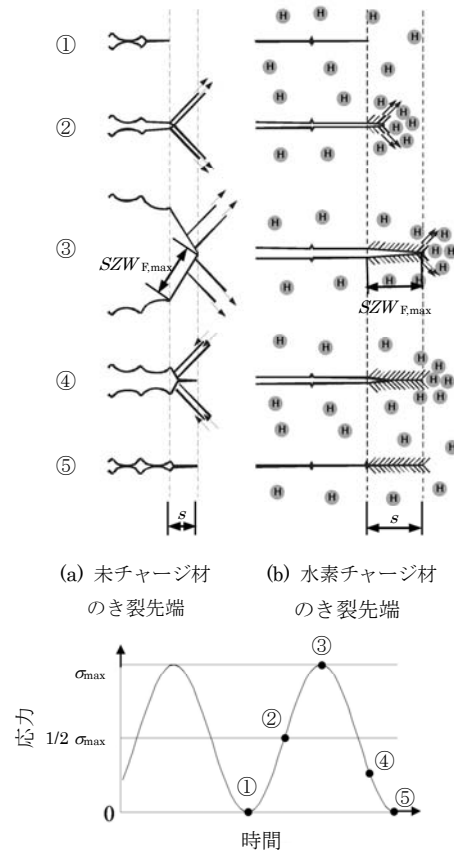


(a) 未チャージ材. $C_{H,R} = 0$ mass ppm,
 $f = 0.1$ Hz, $\Delta K = 87$ MPa $\cdot\sqrt{m}$,
 $s = 0.91$ μm

ストライエーション



(b) 水素チャージ材. $C_{H,R} = 1.1$ mass ppm,
 $f = 0.01$ Hz, $\Delta K = 90$ MPa $\cdot\sqrt{m}$,
 $s = 5.2$ μm



(a) 未チャージ材のき裂先端 (b) 水素チャージ材のき裂先端

図 2.3.(1).5 炭素鋼鋼管 SGP のストライエーション

図 2.3.(1).6 水素助長疲労き裂継続前進機構

最大引張荷重時(③)では、水素によりすべり変形が起きる場所がき裂先端のごく近傍のみに集中するため、 $SZW_{F, \max}$ の傾きは疲労き裂進展方向にほぼ一致する。その結果、き裂先端は鈍化せず、ほとんど開口しない。き裂先端がほとんど開口しないので、除荷過程(④)では逆すべりも小さく、き裂先端は閉じていく(⑤)。このような疲労き裂の開閉挙動に対応し、図 2.3.(1).5(b)に示すようにストライエーションは平坦になり、その境界は不鮮明となっている。したがって、水素チャージ試験片のストライエーション間隔すなわちき裂進展量 s は $SZW_{F, \max}$ とほぼ同じになり、水素により疲労き裂進展速度が加速する場合でも、加速の上限値は $SZW_{T, \max}$ を超えない(図 2.3.(1).3)。このことは、水素雰囲気中に曝される水素エネルギー機器の疲労設計に対して $SZW_{T, \max}$ が重要なパラメータになり得ることを示している。

以上で述べたように、疲労き裂進展における水素脆化は、格子脆化による脆性破壊(格子脆化説)でなく、水素で局在化したすべりによるマイクロ延性破壊(局所変形助長説)であると考えられる。この考えは、次で説明する引張破壊における水素脆化においても成り立つ。

(1-1-2) 引張破壊における水素脆化

図 2.3.(1).7 に水素パイプライン候補の炭素鋼鋼管 SGP の引張試験で得られた相対引張強度と残留水素量の関係と相対絞りと残留水素量の関係を示す. σ_B と σ_{BH} は未チャージと水素チャージ試験片の引張強度であり, ϕ と ϕ_H は未チャージと水素チャージ試験片の絞りである. $C_{H,R}$ は引張破壊試験片に残留していた水素量である. 残留水素量が多くなると, 引張強度は低下しないが, 絞りは低下する. 図 2.3.(1).8 に SGP の未チャージの処女試験片と水素チャージの 20 %予ひずみ試験片の引張試験後の縦断面をレーザー顕微鏡で観察した写真を示す. 通常, ボイドは介在物などを起点として発生し, 試験片の引張変形に伴い, 荷重軸方向に伸ばされて成長する. 図 2.3.(1).8(a)の未チャージ試験片のボイドは, 荷重軸方向に長軸を持つ楕円形となっている. このボイド形成は, 通常のボイド成長モデルに従っている. 一方, 図 2.3.(1).8(b)の水素チャージ試験片では, ボイドは荷重軸に対して垂直な方向に成長しており, 未チャージ試験片に見られるような荷重軸方向に伸ばされたボイドはほとんどない.

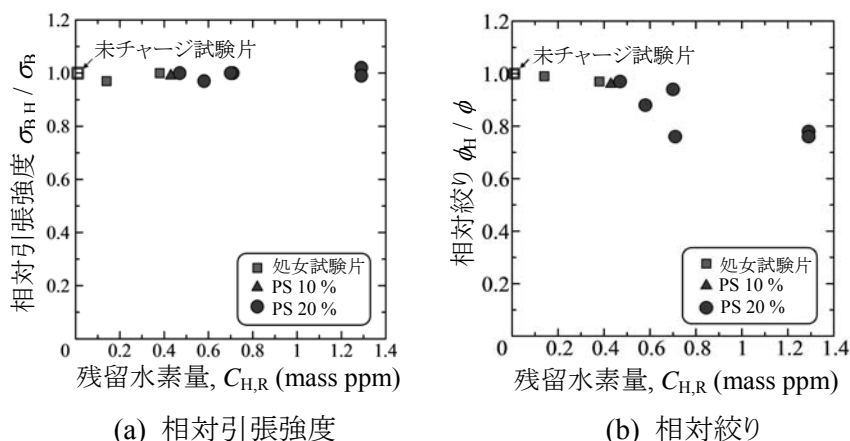


図 2.3.(1).7 炭素鋼鋼管 SGP の相対引張強度, 相対絞りと残留水素量の関係

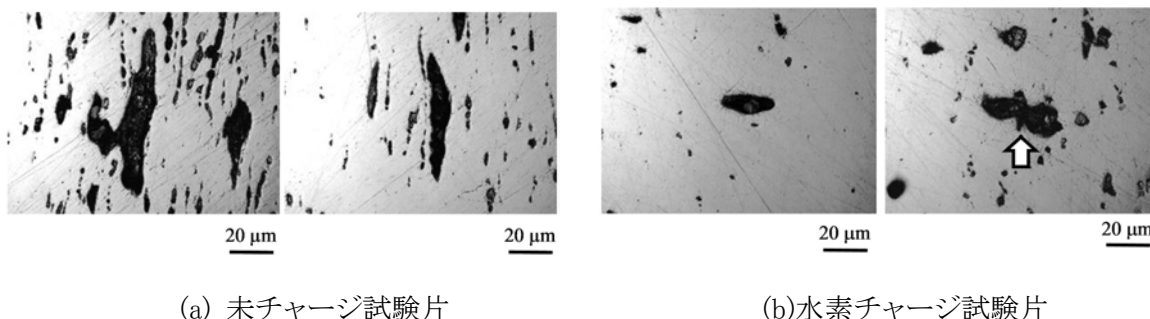


図 2.3.(1).8 炭素鋼鋼管 SGP の引張破壊試験片縦断面でのボイド

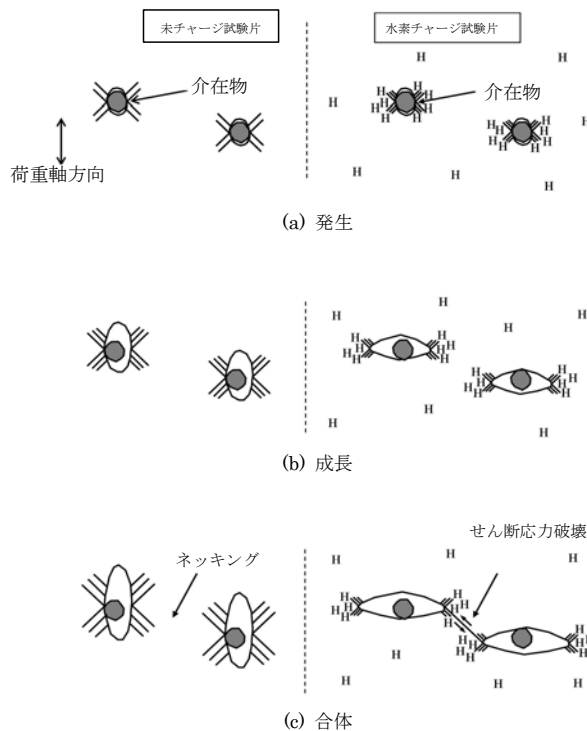


図 2.3.(1).9 ボイドの発生・成長・合体モデル

図 2.3.(1).9 に、SGP の水素チャージ試験片のボイドが引張荷重軸に対して垂直な方向に成長するという特異な挙動を説明するモデル図を示す。金属材料中には非金属介在物や析出物等の第二相粒子が存在する。大きな変形が生じると、母相と第二相粒子の間の塑性変形能の差により、界面はく離や第二相粒子の割れが生じ、ボイドが形成される。SGPでは、ボイドは介在物を起点としている。次の過程として、未チャージ試験片では、絞り変形が進み、局部的に応力三軸度が大きくなると、発生したボイドは、荷重軸に垂直な方向に成長するが、同時に引張塑性変形によって荷重軸方向にも成長し、細長くなる(図 2.3.(1).9(b)左側)。一方、水素チャージ試験片では、応力誘起拡散によりボイド縁の三軸応力場に水素が集中する。集中した水素はボイド縁のすべりを助長する。すなわち、ボイド縁では塑性変形が局所的に起こりやすい状態になる。その結果、ボイドは荷重軸に垂直方向に成長し、荷重軸に垂直方向に成長したボイド縁にはさらに次の水素集中がもたらされると考えられる(図 2.3.(1).9(b)右側)。また、水素はすべりを助長するので、水素はせん断破壊を容易にし、ボイド合体を助長する(図 2.3.(1).9(c))。図 2.3.(1).8(b)において、矢印で示したボイドはマイクロせん断応力破壊で合体したボイドである可能性が高い。水素で助長されたせん断破壊によって、合体したボイドは荷重軸に垂直方向に長くなり、ボイド縁での応力集中はさらに増大する。その結果、合体前よりも多くの水素がボイド縁へ集まり、ますますすべり変形がボイド縁に局在化する。このようにして、水素チャージ試験片ではボイドは荷重軸に垂直に成長し、水素によって絞りは低下する。また、SGP より炭素量が多く、パーライト体積率が大きい炭素鋼 S15C、STPG370、S45C では、

パーライト割れの成長が水素で助長され、絞りが低下することをすでに見出している。

水素による絞りの低下は、水素エネルギー機器の設計・製造における材料選択の指標として用いることができる。すなわち、絞りの低下が少ない材料は、水素による延性の低下(水素脆化)を引き起こしにくい材料であると考えられる。この考えは、NASA データベース、AIST データベースの考えと同じである。

上述したように、疲労破壊と引張破壊における水素脆化は、格子脆化による脆性破壊でなく、水素で局在化したすべりによるマイクロ延性破壊である。したがって、水素エネルギー機器の設計・製造においては、水素の影響を考慮した延性破壊を基本とした考え方を採用するのが合理的である。

(1-2) 水素構造材料データベースの構築

水素脆化メカニズムの解明を基にした水素構造材料データベースを構築している。水素構造材料データベースは、水素材料強度データベース、破面・組織画像データベース、水素拡散データベースからなっている。図 2.3.(1).10 に示すように、水素材料強度データベースは数値データ表と基本的な図で構成されており、水素エネルギー機器の設計・製造に役立つ。図 2.3.(1).11 に示すように、破面・組織画像データベースは写真と基本的な図で構成されており、水素エネルギー機器の開発時や実証試験時に起こる不具合の原因究明に不可欠である。図 2.3.(1).12 に示すように、水素拡散データベースは数値データ表と基本的な図で構成されている。水素拡散速度と水素固溶度の温度依存性が得られているので、実際の水素エネルギー機器が使用される水素ガス中で材料に侵入する水素量と水素濃度分布を評価することができる。今後は、水素構造材料データベースをより実用的にするため、外部の関連機関と協力し、水素構造材料データベースの構築を進める。



HYDROGENIUS DATA BASE
 No. 2
 Data Base on Short Fatigue Crack Growth Properties in 0.7 MPa
 Hydrogen Gas of Type 304 (JIS-SUS304) Austenitic Stainless Steel
 December, 2008
 Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage (HYDROGENIUS),
 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
 Kyushu University

Table 6 Fatigue crack growth data for SUS304 under constant stress amplitude at 280 MPa⁽¹⁾

(a) Test conditions

Stress amplitude σ_a (MPa)	280	Test environment	Air
Test frequency f (Hz)	1.0	Temperature T_{test} (°C)	22.2 - 24.7
Hydrogen content ⁽¹⁾ (wt ppm)	2.2	Relative humidity (%)	35 - 42

(1) Hydrogen content of the specimen was measured by TDS after the fatigue test. A 0.8 mm thick disk for TDS measurement was immediately cut from the specimen under water-cooling.

(b) Fatigue crack growth data

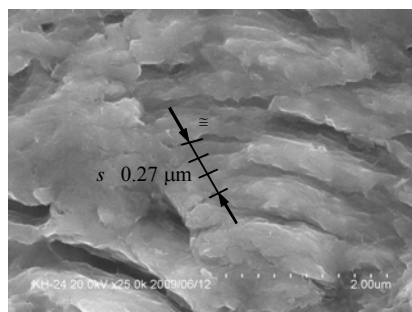
N : number of cycles;
 $2a$: fatigue crack length;
 da/dN : fatigue crack growth rate;
 ΔK : stress intensity factor range ($\Delta K = K_{max} - K_{min}$)

N	$2a$ (μm)	da/dN (m/cycle)	ΔK ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	N	$2a$ (μm)	da/dN (m/cycle)	ΔK ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)
0	100			11200	1019	2.31×10^{-7}	14.76
3000	*123	3.90×10^{-8}	5.58	11400	1111	3.24×10^{-7}	15.56
4000	162	1.70×10^{-8}	6.41	11600	1278	3.48×10^{-7}	16.86
5000	191	1.60×10^{-8}	6.95	11800	1389	3.01×10^{-7}	17.73
6000	226	2.05×10^{-8}	7.56	12000	1519	4.16×10^{-7}	18.71
7000	273	3.08×10^{-8}	8.31	12200	1722	4.86×10^{-7}	20.24
8000	349	4.33×10^{-8}	9.40	12400	1908	4.86×10^{-7}	21.46
8800	429	5.72×10^{-8}	10.42	12600	2111	5.66×10^{-7}	22.92
9600	532	9.29×10^{-8}	11.61	12800	2361	6.84×10^{-7}	24.83
10200	689	1.32×10^{-7}	12.56	13000	2658	8.23×10^{-7}	27.03
10600	796	1.48×10^{-7}	13.24	13200	3019	9.03×10^{-7}	29.54
11000	926	1.86×10^{-7}	13.95				

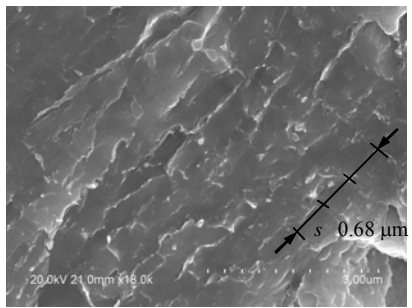
* indicates one side of fatigue crack does not grow.
 (1) These data were already shown in HYDROGENIUS DATA BASE No. 1.

- 6 -

図 2.3.(1).10 水素材料強度データベース

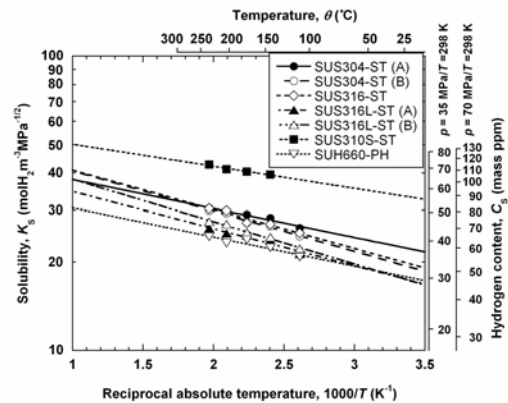


(a) In air, $R=0.1, f=20$ Hz, $\Delta K=36.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,
 $s = 0.27 \mu\text{m}$.

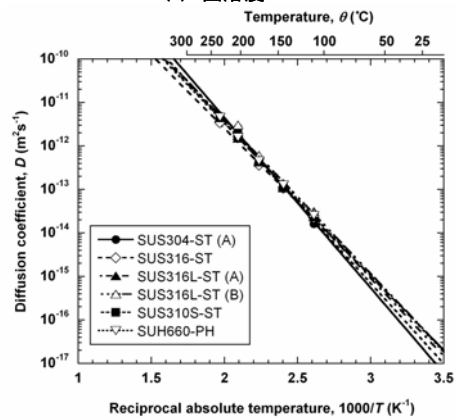


(b) In 0.7MPa H₂, $R=0.1, f=5$ Hz, $\Delta K=38.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,
 $s = 0.68 \mu\text{m}$.

図 2.3.(1).11 破面・組織画像データベース



(a) 固溶度



(b) 拡散係数

図 2.3.(1).12 水素拡散データベース

(1-3) 事例解析

本研究の成果である水素脆化メカニズムの解明や水素構造材料データベースでの豊富なデータ集積を活用し、外部の関連機関との協力のもとで表 2.3.(1).1 に示すような事例解析を行っている。これらの事例解析の一部はすでに公表あるいは報告されており、水素エネルギー機器の安全性評価に使用されている。JHFCプロジェクトで実証が終了した35MPa水素ステーションの蓄圧器の調査結果をインフラ関係者に報告した。インフラ関係者は、報告した調査結果を現在実証中の70MPa水素ステーション蓄圧器の安全性評価に応用している。

表 2.3.(1).2 に、JHFCと協力して調査した4種類の蓄圧器を示す。その内訳は、試験運用が終了した3種類の35 MPa水素ステーション蓄圧器(a, b, c)と使用を中止した1種類の20 MPa水素輸送用大型長尺蓄圧器(d)である。蓄圧器 a, b, c, d はすべて低合金鋼 SCM435 製である。4種類の蓄圧器は、円筒の両端を絞り加工したのちに、焼入れ・焼戻しが施されている。

これらの蓄圧器から試験片を切り出し、材質を調査するため、化学成分分析、組織観察、ビッカース硬さ試験、介在物検査を行っている。さらに、強度特性を調査するため、引張試験、シャルピー試験、疲労き裂進展試験を行っている。引張試験とシャルピー試験は、試験片を圧力100MPa、温度85℃の高圧水素ガス中で曝露し、試験片に水素をチャージした後、室温大気中で行っている。疲労き裂進展試験は室温90MPa水素ガス中で行っている。

図 2.3.(1).13 に材質調査で得られたEBSD像を示す。これらの像は蓄圧器の肉厚中心の円周方向に垂直な面(θ -direction)の観察結果であり、色分けされている結晶粒はブロックであると考えられる。結晶粒は蓄圧器 a で最も小さい。蓄圧器 c の結晶粒は、蓄圧器 a より大きい。蓄圧器 b と d より小さい。蓄圧器 b と d の結晶粒はほぼ同じ大きさであるが、蓄圧器 a に比べると、明らかに大きい。

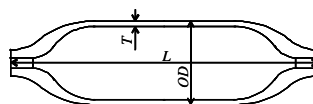
図 2.3.(1).14 に蓄圧器 a~d のシャルピー吸収エネルギー KV_2 と試験温度の関係を示す。シャルピー衝撃試験片の軸方向と蓄圧器の円周方向を一致させている。材料、試験片採取方向および残存水素量に拘わらず、水素曝露材と未曝露材では上部棚吸収エネルギーとエネルギー遷移温度に多少の違いが認められるが、全データの傾向から判断して遷移温度に及ぼす水素の影響はほとんどない。水素の影響が認められないのは、シャルピー衝撃試験ではひずみ速度が速いため、き裂先端に拡散水素が集中するのに十分な時間がないためと考え

表 2.3.(1).1 HYDROGENIUS での水素エネルギー機器の事例解析

項目	件数	
蓄圧器	5	水素・燃料電池実証プロジェクト JHFC
FCV高圧水素容器	7	
液体水素ローリーと容器	3	日本自動車研究所JARI
ステンレスパイプ	3	
ステンレスフレキパイプ	3	関連企業
35 MPa有明水素ステーション	1	

表 2.3.(1).2 調査した 35 MPa 水素ステーション蓄圧器. 四つの蓄圧器は低合金鋼 SCM435 で製造されている

蓄圧器	設計圧力	寸法			ビッカース硬さ
	p^{*1}	L^{*1}	OD^{*1}	T^{*1}	HV
a	45	3800	357	25.5	256 (+11, -12), 12 points
b	44	7530	270	30	289 (+14, -27), 14 points
c	20	7080	355	21.5	275 (+18, -30), 19 points
d	20	5980	356	12	272 (+17, -12), 11 points



*1) p : 設計圧力, L : 長さ, OD : 外径, T : 肉厚

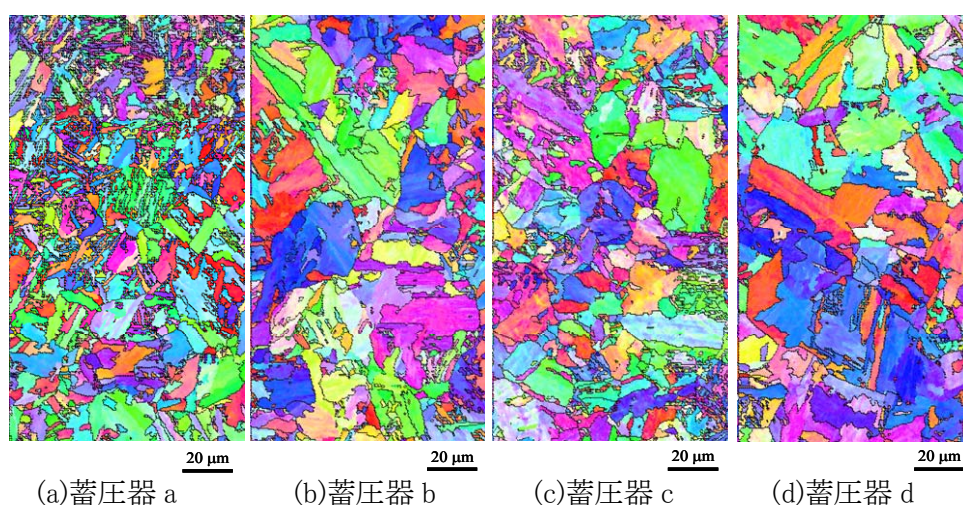


図 2.3.(1).13 35 MPa 水素ステーション蓄圧器の円周方向に垂直な断面で得られた EBSD 像

られる. 一方, シャルピー衝撃特性と組織の間には明確な関係が存在している. 図 2.3.(1).13 に示したように, 結晶粒は蓄圧器 a と c のほうが蓄圧器 b と d より小さい. これに対応し, 蓄圧器 a の接線方向 (θ 方向) に平行に切り出したシャルピー衝撃試験片の上部棚吸収エネルギーは, 蓄圧器 b または d に比べ, 約 2 倍大きい.

シャルピー衝撃特性を用い, それぞれの蓄圧器で破裂前漏洩 (LBB, 図 2.3.(1).15) が成立するかどうかを評価した. LBB が成立するためには, 材料の平面ひずみ破壊靱性値 K_{Ic} が, 疲労き裂が蓄圧器を貫通する寸前でのき裂先端における応力拡大係数の最大値 K_{max} よりも大きくなくてはならない. K_{Ic} は蓄圧器の円周 (θ) 方向に平行に切り出した水素チャージ試験片の吸収エネルギー KV_2 から求めた. 円周方向の吸収エネルギーを採用した理由は, 円周方向に垂直に進展するき裂を対象としているためである. また, 疲労き裂は, き裂前縁の応力拡大係数が等しくなるように進展するとした. 表 2.3.(1).3 に LBB 評価結果を示す. 平面ひずみ破壊靱性値 K_{Ic} とき裂貫直前の応力拡大係数の最大値 K_{max} を比較すると, LBB は蓄圧器 a では $-50^{\circ}C$ 以上で成立し, 蓄圧器 c では $-75^{\circ}C$ 以上で成立する. 一方, 蓄圧器 b と d では $25^{\circ}C$ 以上でしか LBB は成立しない. この理由は, 蓄圧器の長さ, 外径, 内径が大きく, 肉厚が厚い

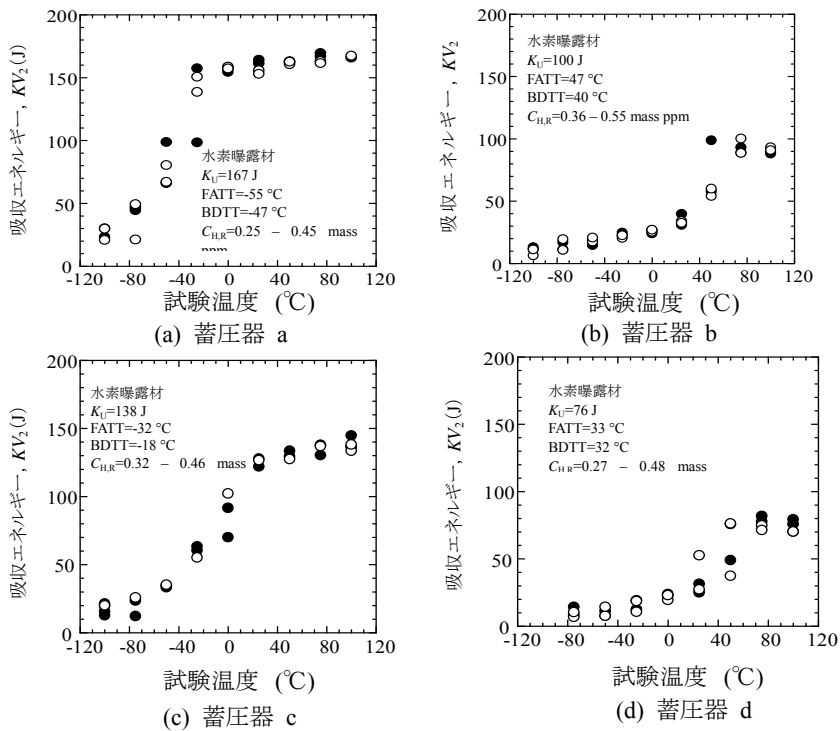


図 2.3.(1).14 35 MPa 水素ステーション蓄圧器でのシャルピー衝撃特性. 蓄圧器の円周方向とシャルピー衝撃試験片の長手方向を一致させている.

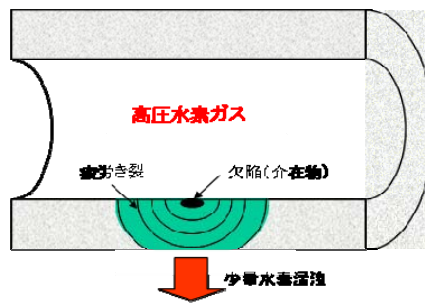


図 2.3.(1).15 破裂前漏洩(LBB)の模式図

ため、完全な焼入れ・焼戻しが達成できなかったことによると考えられる。すなわち、蓄圧器bとdでは、焼入れ速度が遅くなり、不完全な焼入れ組織が形成されたと考えられる。従来は、不完全な焼入れ組織を評価することが困難であったが、本調査では EBSD で結晶粒(ブロック)の観察を行い、不完全焼入れ組織を評価することができた。

このように、本調査の結果は、長期間安全に使用できる蓄圧器の製造・設計の指針となるであろう。この点をさらに確実にするためには、次のことが必要である。 K_{IC} は水素チャージ試験片の吸収エネルギーまたは遷移温度を用いて求めている。水素チャージ試験片の吸収エネルギーと遷移温度は、未チャージ試験片の吸収エネルギーと遷移温度とほとんど同じである

表 2.3.(1).3 破裂前漏洩(LBB)の評価結果

Material	a		b		c		d	
σ_y (MPa)	676		797		725		644	
σ_B (MPa)	814		954		880		797	
p (MPa)	45		44		20		20	
$\sigma_{c,max}$ (MPa)	294		179		156		287	
K_{max} (MPa \cdot m $^{1/2}$)	121		86		57		75	
Temp. (°C)	K_{IC} (MPa \cdot m $^{1/2}$)	LBB	K_{IC} (MPa \cdot m $^{1/2}$)	LBB	K_{IC} (MPa \cdot m $^{1/2}$)	LBB	K_{IC} (MPa \cdot m $^{1/2}$)	LBB
-75	98 (65)	× ^{*1}	52 (30)		73 (51)		34 (31)	
-50	170 (90)	○ ^{*1}	62 (35)	× ^{*1}	105 (68)	○ ^{*1}	41 (36)	× ^{*1}
-25	246 (127)		67 (42)		125 (93)		50 (44)	
0	257 (186)		78 (52)		228 (133)		67 (56)	
25	254 (200)		94 (69)		240 (195)		107 (76)	
50	261 (200)		159 (96)	○ ^{*1}	237 (200)		145 (106)	○ ^{*1}
75	261 (200)		211 (137)		246 (200)		167 (152)	

(図 2.3.(1).14). この理由は、シャルピー衝撃試験では試験速度が速いため、切欠き底あるいはき裂先端に拡散水素が十分に集中できないことによると考えられる。破壊靱性値に及ぼす水素の影響を調べ、さらに合理的で安全な破裂前漏洩(LBB)評価を行うためには、試験速度が遅い破壊靱性試験(例えば、 J_{IC} 試験)を行うことが必要である。

(1-4) 水素脆化の新現象の発見

最近、水素は必ずしも疲労き裂進展を加速させないことを発見した。これは、今までに報告されていない水素が水素脆化の反対の効果をもつという新しい現象である。

図 2.3.(1).16 は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS340 を高圧水素ガス中に曝露し、材料中の水素量を変え、試験周波数が 1 Hz のもとで調べた疲労き裂進展特性である。図 2.3.(1).16 の縦軸はき裂長さであり、横軸は人工微小穴から発生したき裂が 200 μ m になった以降の繰り返し数である。未チャージ試験片(水素量:2.2 mass ppm)のカーブ A に比べ、水素チャージ試験片(23.9 mass ppm)のカーブ B は左側にある。すなわち、通常に報告されているように、水素は疲労き裂進展速度を加速している。ところが、水素チャージ試験片(70.4 mass ppm)のカーブ C と水素チャージ試験片(89.3 mass ppm)のカーブ D はカーブ A の右側にあり、過飽和の水素は疲労き裂進展速度を減速している。同様な過飽和水素による疲労き裂進展速度の減速はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 と SUS316L でも得られている。

図 2.3.(1).17 は、35MPa 水素ステーション蓄圧器用低合金鋼 SCM435 を室温、0.7MPa 水素ガス中で調べた疲労き裂進展特性である。図 2.3.(1).17 の縦軸は室温大気中の疲労き裂進展速度に対する室温、0.7MPa 水素ガス中の疲労き裂進展速度の比 $(da/dN)_{H_2}/(da/dN)_{air}$ であり、横軸は試験周波数 f である。試験周波数が $f = 5$ Hz, 1 Hz, 0.1 Hz と遅くなるにつれて、水素による疲労き裂進展速度の加速は徐々に大きくなっているが、 $f = 0.01$ Hz と 0.001 Hz では

0.7MPa 水素ガス中の疲労き裂進展速度は大気中の疲労き裂進展速度に戻っている. 同様な挙動は 70MPa 水素ステーション蓄圧器用低合金鋼 SNCM439 においても得られている.

研究項目(6)で述べているように, 炭素鋼に炭化物生成元素を添加し, フェライト結晶粒を微細化する加工熱処理を施すと, 水素による疲労き裂進展の加速は抑制できる. 図 2.3.(6).2 並びに図 2.3.(6).4 から 2.3.(6).7 に示すように, 疲労き裂進展速度は未チャージ試験片と水素チャージ試験片でほとんど一致している. したがって, フェライト結晶粒微細化と炭化物生成元素添加で水素による疲労き裂進展加速は抑制できる.

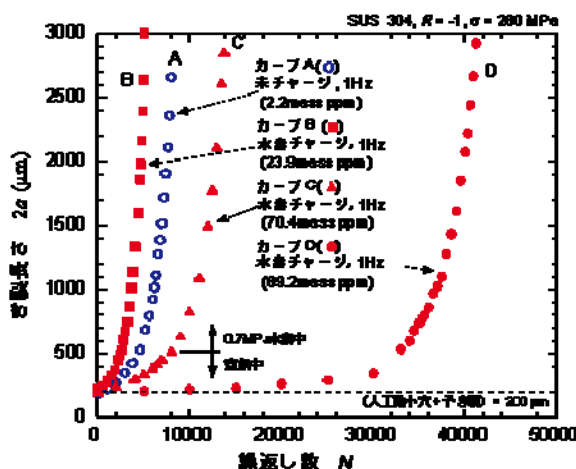


図 2.3.(1).16 オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の疲労き裂進展に及ぼす過飽和水素量の影響

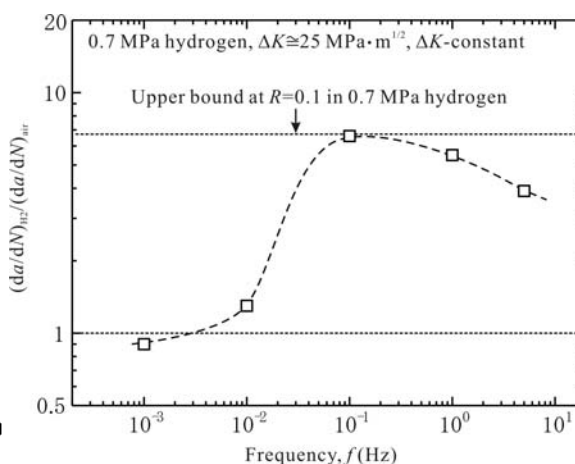


図 2.3.(1).17 35 MPa 水素ステーション蓄圧器用低合金鋼 SCM435 での水素による疲労き裂進展加速と試験周波数の関係

以上で述べた三つの疲労き裂進展現象は, 水素脆化の新しい現象であり, 水素エネルギー機器の設計・製造に大きな影響を及ぼすのみならず, 最適水素材料探索指針の確立が期待できる成果である. 今後は, 研究開発項目②において, 水素脆化の基本原理を解明する基礎研究として, 三つの疲労き裂進展現象を調べていく.

(2) 水素機器の設計・製造における部品・接合部材の強度評価

(2-1) 微小欠陥材の高サイクル疲労き裂進展設計法構築のデータ取得

水素利用機器の主要材料である低合金鋼，炭素鋼ならびにオーステナイト系ステンレス鋼について，水素チャージした材料の水素ガス中高サイクル疲労強度に対する微小欠陥を有する材料の強度設計法構築の基礎となるき裂進展特性データの取得を行った。

微小き裂を有する試験片を水素チャージした後に高サイクル疲労き裂進展試験を行った結果の一例を図 2.3.(2).1 に示す。疲労き裂進展下限界近傍では，水素チャージによってき裂進展速度が加速するとともに，進展下限値(ΔK_{th})の低下が生じる。

各種の材料について，材料のビッカース硬さに対して ΔK_{th} を整理したものを図 2.3.(2).2 に，未チャージ材の値で無次元化表示したものを図 2.3.(2).3 に示す。ビッカース硬さが約 280 を境にして，硬い材料では水素の影響が現れる。ビッカース硬さが 280 未満の材料の使用が推奨される。

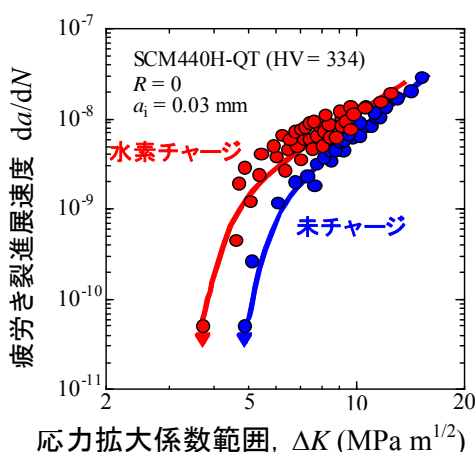


図 2.3.(2).1 疲労き裂進展試験結果の一例

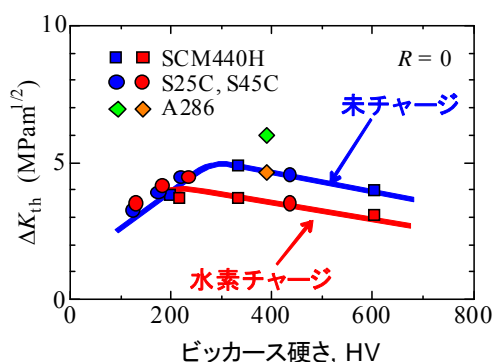


図 2.3.(2).2 各種材料の疲労き裂進展
下限値 ΔK_{th}

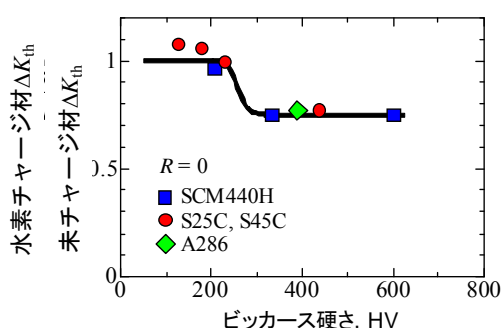


図 2.3.(2).3 ΔK_{th} と材料の硬さの関係

(2-2) 溶接部の疲労強度データ取得

溶接は機械部品製造に多用される接合法であり、水素利用機器への適用では他の形式の継手に比べて大幅なコストダウンが可能である。しかし、止端部の切欠きや、未溶着等の欠陥を含むことも多く、これらのき裂性欠陥は水素ガス中でのき裂進展を加速させ、損傷が発生する可能性がある。このため、水素環境中での溶接部の疲労試験を行い、疲労設計法の策定を行う。本項目には、(①)溶接部の疲労強度に及ぼす水素の影響、(②)高圧水素ガス配管継手を想定した疲労強度に及ぼす水素の影響の2つの内容がある。

① 溶接部の疲労強度に及ぼす水素の影響

溶接による金属組織の変化、余盛りによる応力集中、入熱などの溶接そのものに対する水素の影響を明らかにする。図 2.3.(2).4 に試験片形状を示す。供試材は SUS304 の溶体化処理材である。溶接は TIG 溶接を用い、溶接電流 60A、溶接パス数 1 で施工した。溶接後に高圧水素ガス曝露(75MPa, 105°C, 100h)による水素チャージを行い、0.6 MPa 水素ガス中で疲労試験を実施した。応力比は $R = -1$ 、周波数は 20Hz とした。

図 2.3.(2).5 に疲労き裂の例を示す。疲労き裂起点は、水素チャージ材・水素ガス中試験、未チャージ材・大気中試験のいずれでもビード止端であった。S-N線図を図 2.3.(2).6 に示す。溶接継手の疲労強度は平滑材に比べて約 50%に低下したが、水素による疲労強度低下は認められず、水素利用機器に溶接が適用できる可能性が高い。今後は様々な負荷条件での検証を行う。

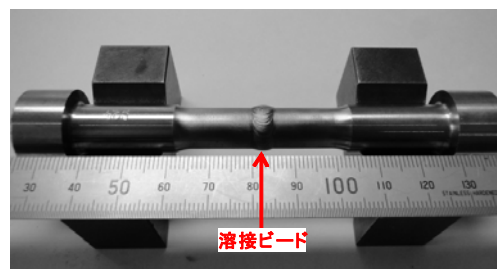
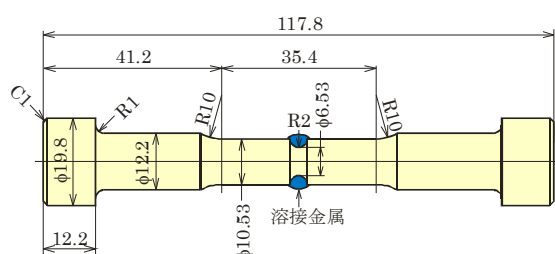


図 2.3.(2).4 溶接疲労試験片

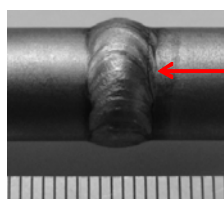


図22 疲労き裂

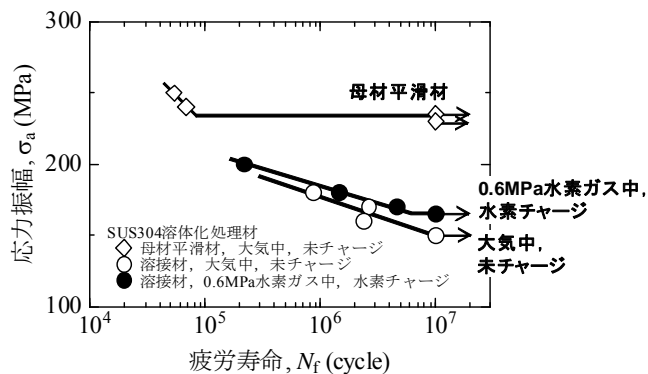


図 2.3.(2).6 SUS304 溶接継手の疲労強度に及ぼす水素の影響

② 高圧水素ガス配管継手を想定した疲労強度に及ぼす水素の影響

低圧水素ガス配管においては溶接継手の使用は一般的であるが、高圧水素ガス配管では疲労強度に対する水素の影響が懸念される。そこで、100MPa 水素ガス用の配管の溶接継手を想定した突き合わせ溶接試験片を作製し、適用性の検討、施工管理の指針作成のためのデータ取得を行った。

図 2.3.(2).7 に試験片形状を示す。供試材は SUS304 の溶体化処理材である。溶接は TIG 溶接を用い、溶接パス数 1 で施工した。溶接電流は 1 パス目 40A, 2 パス目 50A とした。図に示すように、パイプ内面に裏波が確保されつつ、かつ閉塞がない状態の溶接を行った。溶接後に高圧水素ガス曝露(75MPa, 105°C, 100h)による水素チャージを行い、0.6 MPa 水素ガス中で疲労試験を実施した。応力比は $R = -1$, 周波数は 20Hz とした。

図 2.3.(2).8 に $S-N$ 線図を示す。突き合わせ溶接継手の疲労強度は平滑材に比べて 40%低下した。しかし、水素による溶接部の疲労強度低下は認められなかった。図 2.3.(2).9 に示すように、疲労き裂の起点は裏波止端であり、施工条件管理のポイントである。今後はさらに水素利用機器に適用するための施工条件を明確にするために、意図的に未溶着を有する試験片を作製し、疲労強度と水素の影響を明らかにする。

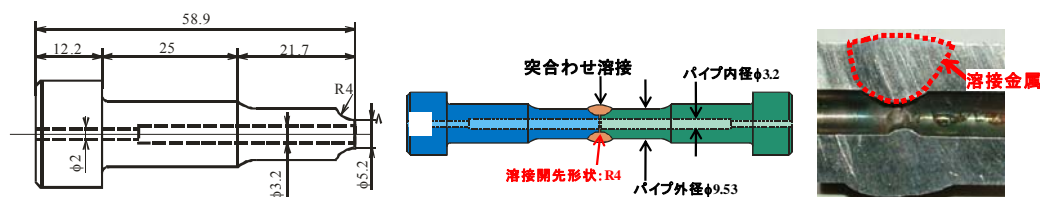


図 2.3.(2).7 高圧水素ガス配管突き合わせ溶接試験片

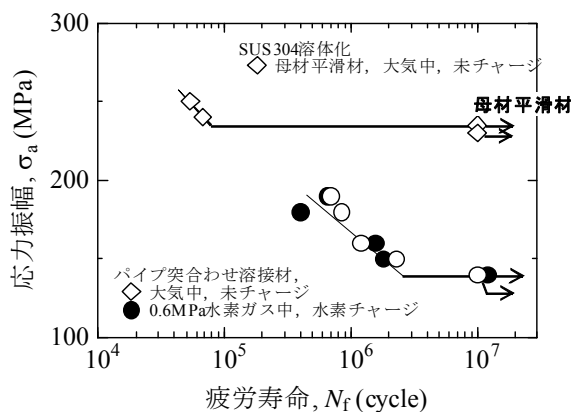


図 2.3.(2).9 疲労き裂起点

図 2.3.(2).8 高圧水素ガス配管突き合わせ溶接継ぎ手の疲労強度と水素の影響

(2-3) 部品接触部の疲労強度(フレット疲労強度)に及ぼす水素の影響評価

締結部やバルブのシート面等の接触部で相対すべりが生じる部位ではフレット疲労試験が問題となり、ここでは水素の影響下における接触部の疲労設計法を策定する。水素ガス中フレット疲労強度は大気中に比べて顕著に低下する場合がある。ここではフレット疲労強度に及ぼす材料内水素の影響を明らかにした。さらに、水素ガス中のフレット疲労強度低下の機構について検討を行った。

図 2.3.(2).10 にフレット疲労試験装置を示す。接触面圧は 100MPa とした。供試材は SUS304 の 40%予ひずみ材である。高圧水素ガス曝露(75MPa, 105°C)によって水素チャージを行い、チャージ時間を 100, 300, 500 時間と変化させた。疲労試験の水素ガス圧力は 0.12 MPa とした。

図 2.3.(2).11 にフレット疲労試験結果を示す。フレット疲労強度は水素チャージ時間の増加とともに顕著に減少する。しかし、その低下には下限が存在する。

図 2.3.(2).12 に水素ガス中フレット疲労試験の接触面の軸方向断面を示す。試験片と接触片の間には凝着を生じており、凝着部からは表面に対して斜めに多数の微小き裂が発生する。すなわち、凝着は接触面間の摩擦係数の増加(図 2.3.(2).13)と、微小き裂の発生をもたらす。これらが水素ガス中におけるフレット疲労強度の低下の原因であると考えられる。

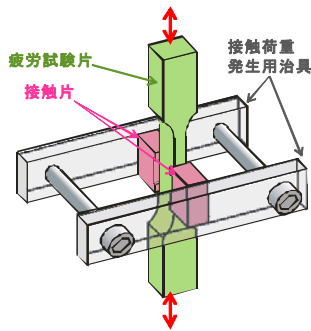


図 2.3.(2).10 フレット疲労試験装置

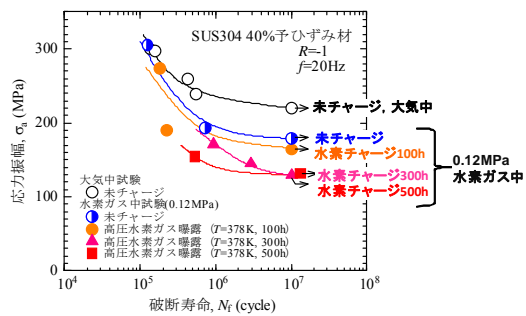


図 2.3.(2).11 フレット疲労強度に及ぼす水素の影響

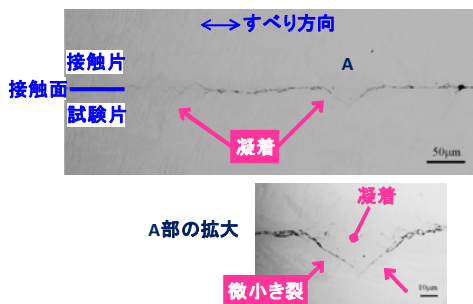


図 2.3.(2).12 水素ガス中で生じた凝着と微小き裂

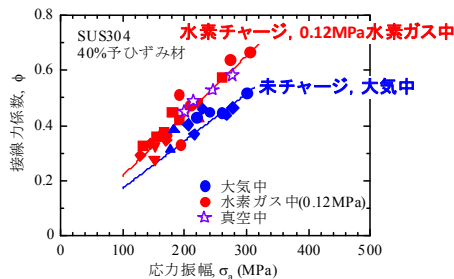


図 2.3.(2).13 水素ガス中の摩擦係数の増加

(2-4) 地震負荷後の健全性評価法の策定

水素環境下で使用される機器が地震等により大きなひずみの繰返しを受けた場合、特に切欠き部で微小なき裂が発生し、その後の疲労強度が激減する可能性が高い。そこで、地震を模擬した大振幅のひずみ負荷後の高サイクル疲労強度に対する健全性評価法について検討を行う。

図 2.3.(2).14 に示す切欠き試験片に、図 2.3.(2).15 に示す地震を模擬した大振幅のひずみ負荷を与えた上で、高サイクル疲労試験を継続して実施した。

高サイクル疲労強度は図 2.3.(2).16 に示すように、地震荷重を受けない場合に比べて格段に低下する。強度低下の程度は地震の応力振幅に依存し、地震応力が大きいほど低下量が大きく、また水素環境中の方が低下量が大きい。これらの事象の原因は地震荷重を受けることによって切欠き底に微小なき裂が発生するためである。地震荷重によるき裂の寸法は、地震応力が大きいほど大きく、また図 2.3.(2).17 に示すように水素ガス中の方が大きなき裂が生成する。

地震荷重の考慮の必要性の有無の判定図を図 2.3.(2).18 に示す。地震荷重が材料の降伏応力の 1/2 以下の地震であれば、その後の高サイクル疲労強度には影響を及ぼさないと判断できる。

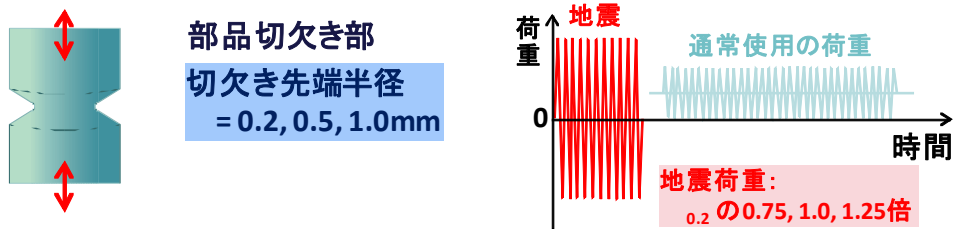


図 2.3.(2).14 切欠き試験片 図 2.3.(2).15 地震後の健全性評価用試験応力波形

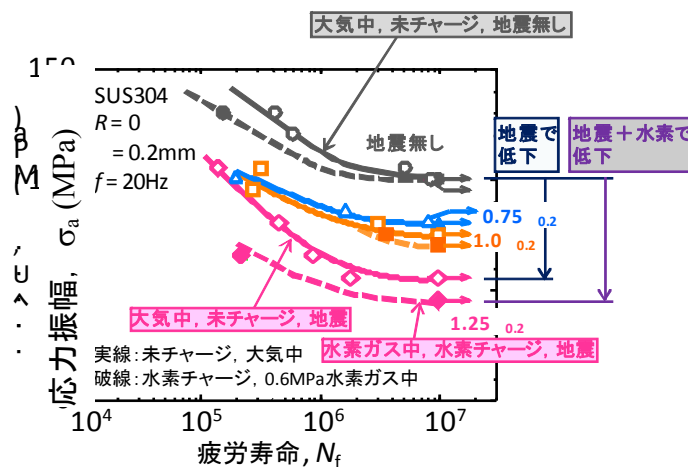


図 2.3.(2).16 地震荷重負荷後の高サイクル疲労強度に及ぼす地震応力と水素の影響

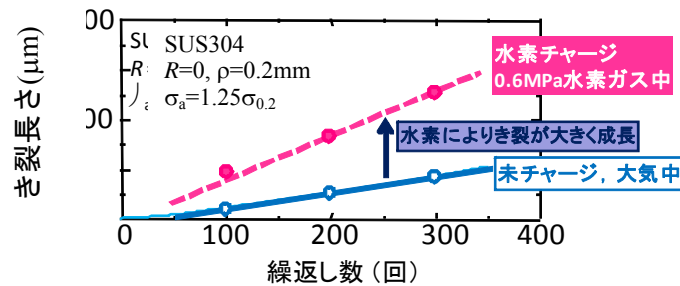


図 2.3.(2).17 地震応力によって生成する微小き裂の寸法に及ぼす水素の影響

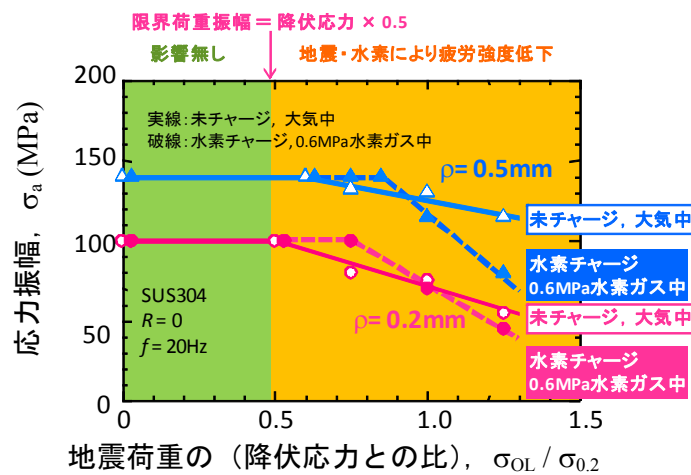


図 2.3.(2).18 地震荷重とその後の高サイクル疲労強度の関係

(2-6) 長周期変動応力下の疲労き裂進展に及ぼす水素の影響把握

部材が長周期変動応力を受ける場合、水素に対する感受性の高い材料では材料固有の応力拡大係数の限界値を超えると急激なき裂進展の加速が生じる事象が発生する。低合金鋼SCM440Hを対象にして各温度での焼戻し材について材料データの取得を行い、判定基準を策定する。

図 2.3.(2).19 に示すように低周波数でゆっくり変動する応力の場合に、疲労き裂進展速度が水素によって顕著に加速される事象に対して、図 2.3.(2).20 に示すように連続して試験片に水素チャージが行える装置を用いて、各種の硬さの材料についてき裂進展試験を行った。結果を図 2.3.(2).21 に示すように、JISの推奨焼戻し温度範囲内の材料でも水素によるき裂進展の加速が現れた。顕著なき裂進展の加速は応力比と応力拡大係数 K によって現れる条件範囲があり、図 2.3.(2).22 に示す判定図を作成した。

材料製造に関しては、図 2.3.(2).23 に示すように、ビッカース硬さを280未満程度にしておけば、顕著なき裂進展の加速を避けることが出来る。

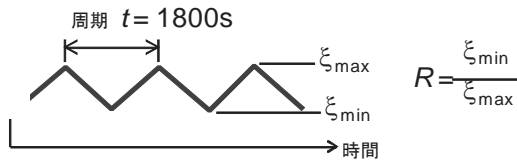


図 2.3.(2).19 長周期変動応力波形

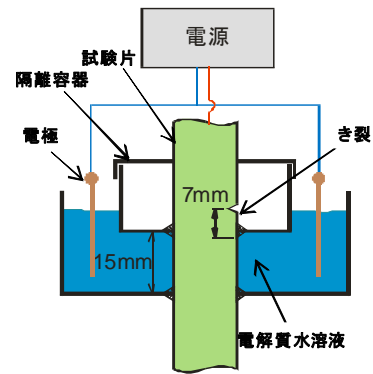


図 2.3.(2).20 連続水素チャージ試験装置

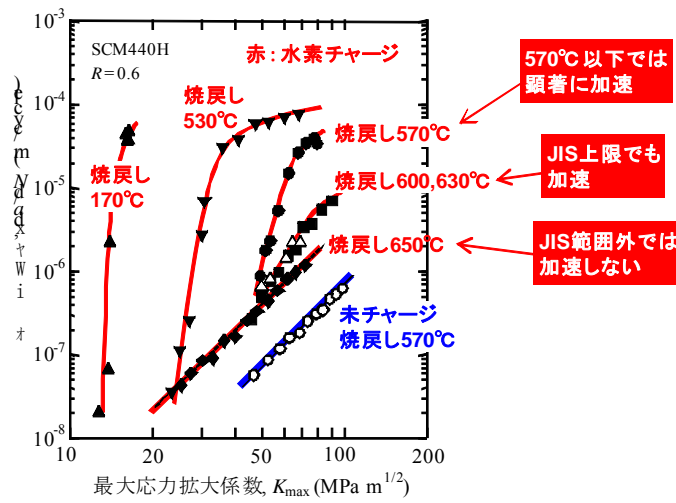


図 2.3.(2).21 各種焼戻し温度の SCM440H 材のき裂進展の加速

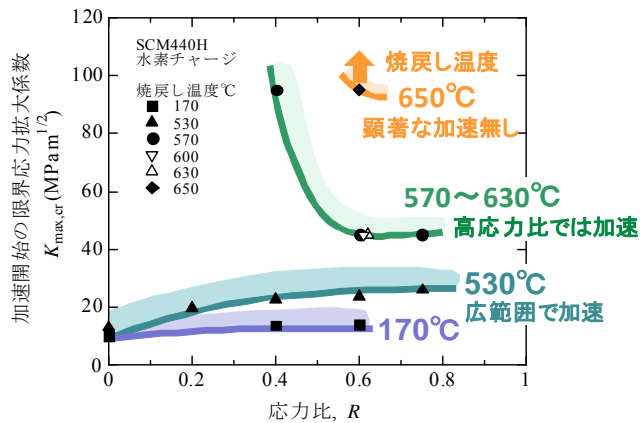


図 2.3.(2).22 き裂進展の加速発生の判定図

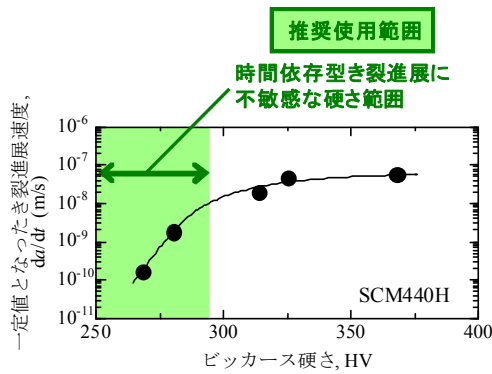


図 2.3.(2).23 き裂進展の加速と材料のビッカース硬さの関係

(2-7) 水素ガス中の高サイクル疲労強度データベース構築

部品の疲労強度設計線図の策定に際しては、各種の材料について基準となる高サイクル疲労領域の $S-N$ データが必要である。迅速に 10^7 回までの $S-N$ データを取得するために、比較的速い繰返し速度 (27Hz) での水素ガス中疲労試験が可能で、新しい形式の 10MPa 水素ガス中高サイクル疲労試験機を導入した(図 2.3.(2).24 と 2.3.(2).25)。

現在までに S45C 焼きならし材の 10MPa 水素ガス中疲労強度の取得を完了した(図 2.3.(2).26)。今後各種材料の水素環境中の高サイクル疲労試験を実施する。

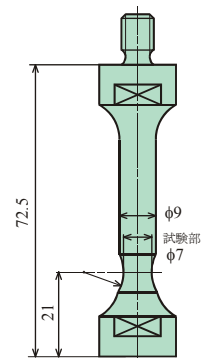
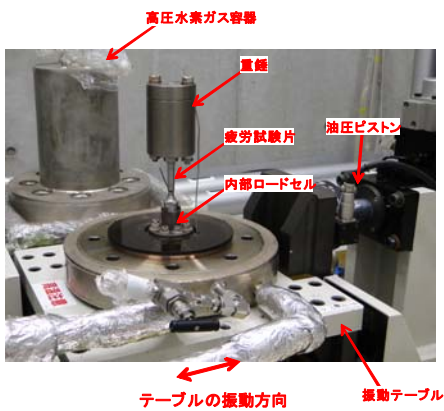


図 2.3.(2).25 疲労試験片

図 2.3.(2).24 10MPa 水素ガス中・高サイクル疲労試験機

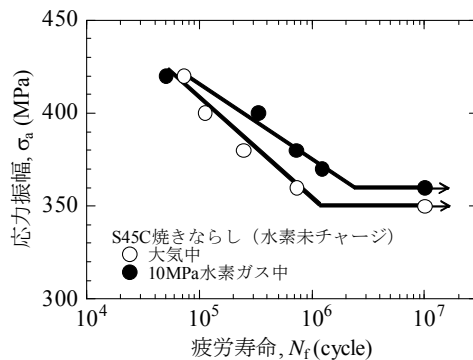


図 2.3.(2).26 S45C 焼きならし材の 10MPa 水素ガス中・高サイクル疲労

(4) 材料中の侵入水素の存在状態解析

塑性加工前後における安定および準安定オーステナイトステンレス鋼において、各相に起因する水素放出ピーク温度、さらには各種格子欠陥に起因する水素放出ピークを分離することによって、材料中の水素の存在状態分離を目的とした。0.2mm 厚の安定オーステナイトステンレス鋼 SUS316L、および準安定オーステナイトステンレス鋼 SUS304 についてそれぞれ溶体化処理(1100℃×5min 後、水冷)後、引張予ひずみを SUS316L に 0, 20, 40, 60%, SUS304 に 0, 20, 40, 60, 80, 90% 付与した。その後、エメリー紙で #1000 まで表面研磨を施し、表面状態を均一にした。電解水素チャージは、pH2.5 希釈硫酸水溶液中、電流密度 50A/m²、温度 90℃ で板厚中心まで一定水素濃度になる時間行った。水素分析には、昇温脱離分析法(TDA)を用い、100℃/h で昇温した。低ひずみ速度引張試験(SSRT)条件は、ひずみ速度 8.3×10^{-5} /s とした。

各予ひずみを付与した SUS316L および SUS304 に水素添加を行い、得られた TDA プロファイルをそれぞれ図 2.3.(4).1, 図 2.3.(4).2 に示す。両鋼とも、予ひずみ量の増加に伴い水素量も増加する。また、SUS316L のピーク温度は予ひずみ量とともに 230℃ から 220℃ へと若干低温側にシフトする。一方、SUS304 のピーク温度は予ひずみ量とともに 230℃ から 130℃ へと著しく低温側にシフトする。

SUS316L の水素放出ピーク温度に関して、予ひずみ 60% 付与により 230℃ から 220℃ へと低温側へシフトする理由に関しては、SUS316L などの fcc 中の転位-水素間の結合エネルギーは約 10kJ/mol であり、fcc 格子中の水素拡散の活性化エネルギーと比べると著しく低いため、fcc へ予ひずみ付与により転位を導入しても、水素トラップサイトとしての寄与は小さく、逆に、水素は転位芯中をパイプ拡散した方がエネルギー的に小さくすむ可能性がある。よって、水素拡散が促進され、ピーク温度が低温側へシフトしたと推察される。

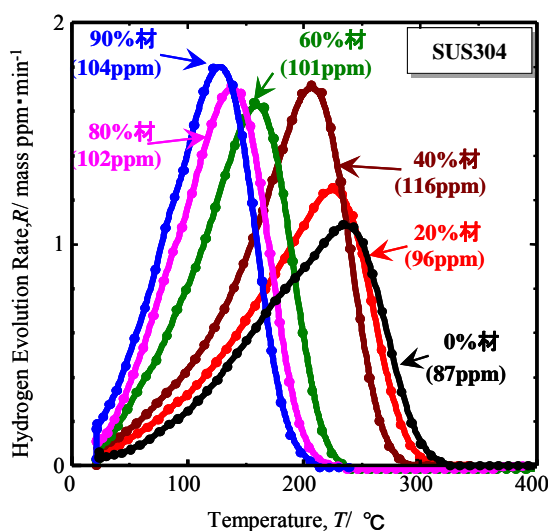


図 2.3.(4).1 各予ひずみを付与後、水素添加した SUS316L の TDA プロファイル

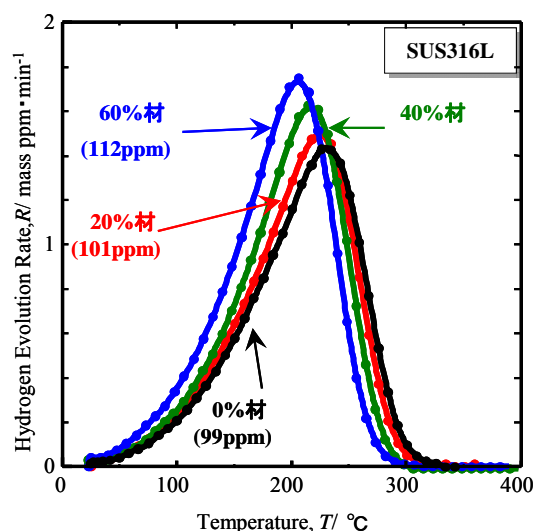


図 2.3.(4).2 各予ひずみを付与後、水素添加した SUS304 の TDA プロファイル

一方、SUS304 のピーク温度がひずみ付与によって大幅に低温側へシフトする結果に関して、X線回折結果と対比させると、マルテンサイト相の析出とともに大幅に低温側へシフトする。そこで、オーステナイト単相である0%の SUS304 のピーク温度は 230℃であり、SUS316L でも同様であったため、オーステナイト単相からの水素放出ピーク温度は 230℃と判断できる。一方、マルテンサイト相起因のピーク温度は約 130℃と判断できる。

次に、さらにミクロな視点で、オーステナイト相中の転位と原子空孔起因の水素放出ピーク分離を目的とした。図 2.3.(4).3 に SUS316L の予ひずみ 60%材と溶体化材の水素放出温度プロファイルを示す。転位密度の高い60%材のピーク温度は220℃である。一方、図 2.3.(4).4 に SUS316L の溶体化材と各温度でアニールした試験片の水素放出温度プロファイルを示す。100℃、200℃、300℃とアニール温度を増すことは、転位を消滅させずに原子空孔およびそのクラスターのみ消滅させるとを意味する。その結果、ピーク温度に変化はないが、水素量は減少する。ただし、400℃までアニールしても 300℃とほぼ同等である。

以上の結果から、0.2mm 厚のオーステナイトステンレス鋼における転位起因のピークは約 220℃であり、転位密度の増加とともにオーステナイト単相のピーク温度より若干低温側にピークが表れる。一方、原子空孔起因のピークは約 230℃であり、オーステナイト単相のピーク温度とほぼ一致するため、原子空孔密度の増加とともにピーク高さのみ上昇する。

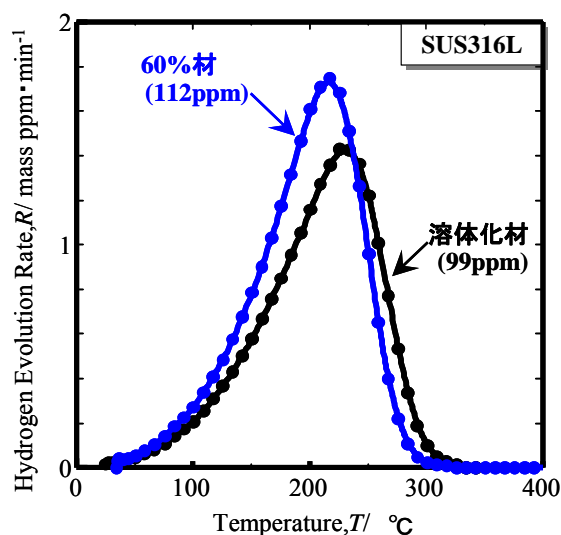


図 2.3.(4).3 SUS316L の予ひずみ 60%材と溶体化材の水素放出温度プロファイル

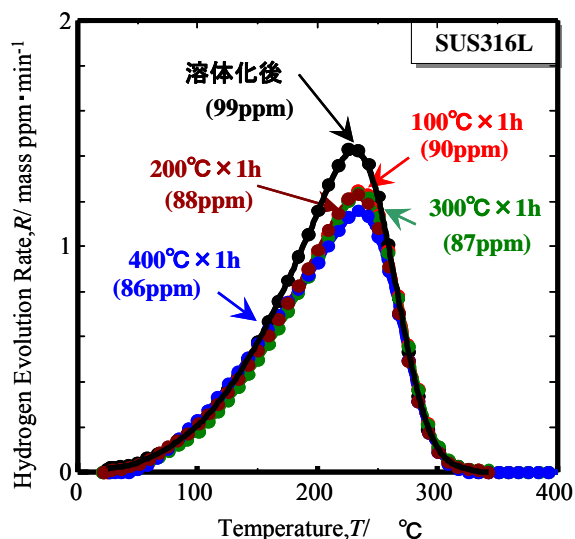


図 2.3.(4).4 SUS316L の溶体化材と各温度でアニールした試験片の水素放出温度プロファイル

(4) 材料中の結晶粒内・粒界におけるすべり変形に及ぼす水素の影響調査

金属材料中の水素の可視化手法の一つである水素マイクロプリント法により、オーステナイト系ステンレス鋼からの拡散性水素の放出を可視化する手法を確立した。水素チャージを施した SUS304 および SUS316L の疲労試験を途中停止し、表面から放出される水素を観察した。そして、両材料において主にすべり線が水素の放出経路になることを明らかにした(図 2.3.(5).1)。また、材料表面におけるEBSD 観察および X 線回折により、SUS304 では疲労過程においてマルテンサイト変態が生じるのに対し、SUS316L ではほとんど生じないことを確認した。これらのことから、オーステナイト系ステンレス鋼においては、オーステナイトの安定度にかかわらず、疲労き裂発生・進展過程において生じるすべり線に沿った水素の拡散が水素の易動度を上昇させる重要な機構の一つであることが明らかになった。本機構は、疲労き裂先端への水素の集積において重要な役割を果たすと考えられるので、今後さらに詳しく調査を進める必要がある。また、上記と平行して、オーステナイト系ステンレス鋼とマルテンサイト組織を有するクロムモリブデン鋼を用いて、疲労き裂先端付近の高応力場への水素集積状況の解明に取り組んでいる。しかし、現時点では応力場と水素集積状況とを明確に対応付けるまでには至っていない。この点についても、今後重点的に調査していく。

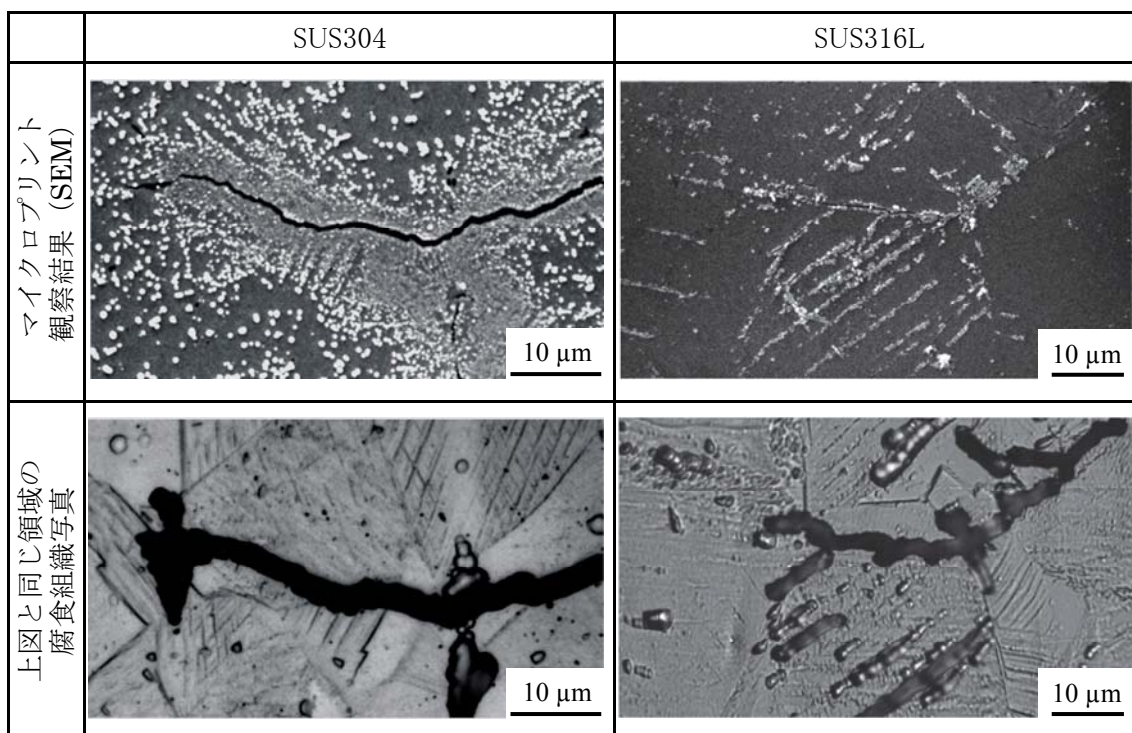


図 2.3.(5).1 水素マイクロプリント法によるオーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂先端付近の水素放出観察結果(白い銀粒子が水素放出位置を示す。)

(6) 材料中の疲労き裂先端の水素状態の調査

本項目では、水素環境中での使用に耐える引張特性、疲労特性を有するフェライト鋼を創製し、特性を明らかにした。その結果、低コスト炭素鋼における安全性・信頼性向上の可能性を大きく高めることができた。ここでは、複数種の微細炭化物を形成したフェライト鋼の水素環境中における絞り及び疲労き裂進展速度を改善させた。フェライト結晶粒の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の細粒である場合、粒径が数 μm ~ $20\mu\text{m}$ の粗粒である場合、粒径が数 μm ~ $60\mu\text{m}$ の粗粒である場合のいずれにおいても耐水素脆化性の向上効果を確認することができた。

供試材の機械的性質を表5に示す。560°Cにおいて減面率95%の強加工溝ロール圧延を施した。図2.3.(6).1のTEM像から判るように、 $0.5\mu\text{m}$ 粒径の超微細粒鋼が得られている。

表 2.3.(6).1 フェライト微細粒鋼の機械的性質

試験片	0.2%耐力(MPa)	引張強度(MPa)	伸び(%)	絞り(%)
A材	671	790	20	79
B材	946	937	20	76
C材	772	883	18	74

開発したフェライト炭素鋼で得られた成果を以下に述べる。

- ① 焼もどし S45C (0.47C-0.18Si-0.63Mn 汎用炭素鋼)では、平滑試験片による応力と繰返し破断寿命の関係(すなわち $S-N$ 特性)における疲労き裂発生に対しては水素の影響は小さいが、切欠試験片による $S-N$ 特性においては水素の影響は大きく疲労寿命が顕著に短くなった。一方、開発したフェライト鋼の切欠試験片における、疲労特性に及ぼす水素の影響は小さかった(図2.3.(6).2)。
- ② 汎用炭素鋼のS45Cでは、水素によるき裂進展速度の加速は最大で30倍になった(図2.3.(6).3)。一方、開発フェライト鋼では、細粒材(図2.3.(6).4)と焼鈍した粗粒材(図2.3.(6).5)のいずれにおいても、き裂進展速度の加速はせいぜい2倍しかなかった。開発フェライト鋼で

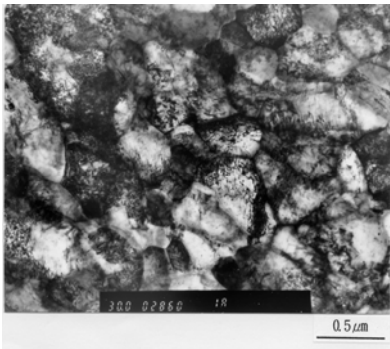


図 2.3.(6).1 フェライト微細粒鋼のTEM組織

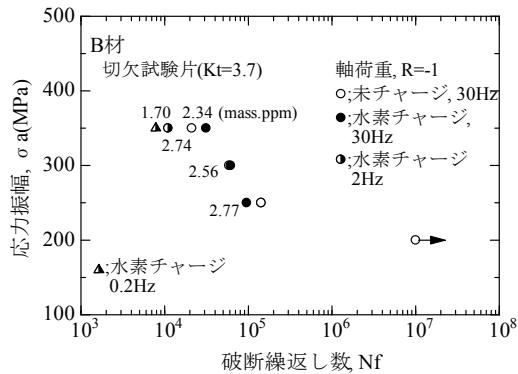


図 2.3.(6).2 フェライト微細粒鋼の切欠試験片による疲労特性

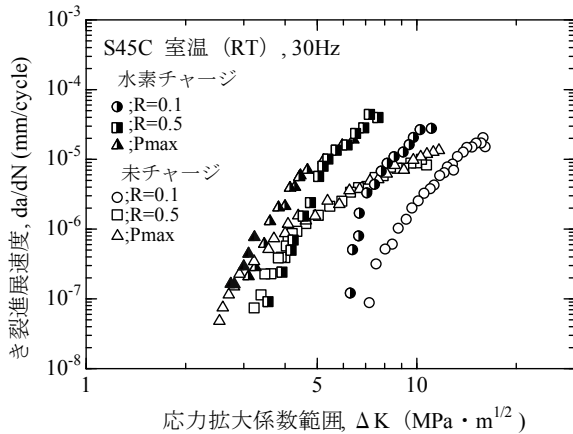


図 2.3.(6).3 汎用鋼 S45C のき裂進展特性

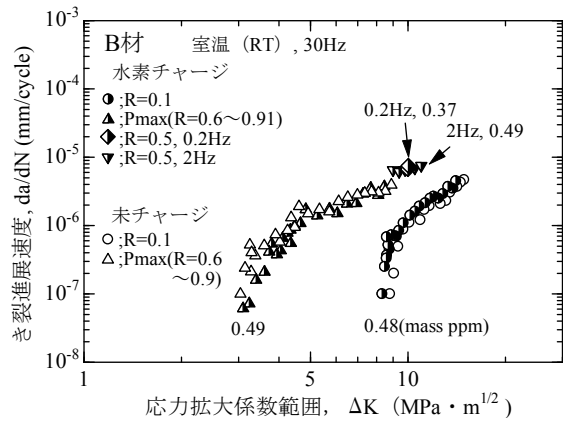


図 2.3.(6).4 開発フェライト微細粒鋼のき裂進展特性

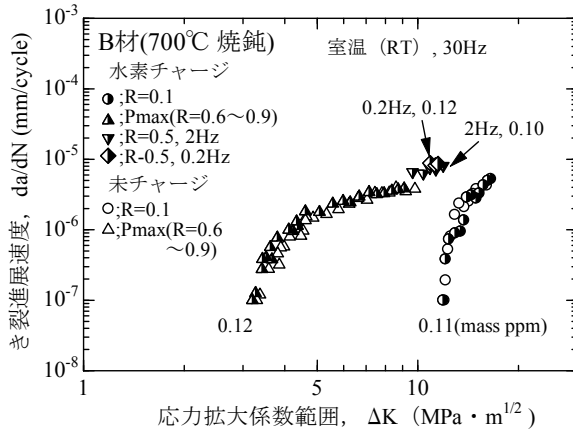


図 2.3.(6).5 開発フェライト粗粒鋼のき裂進展特性

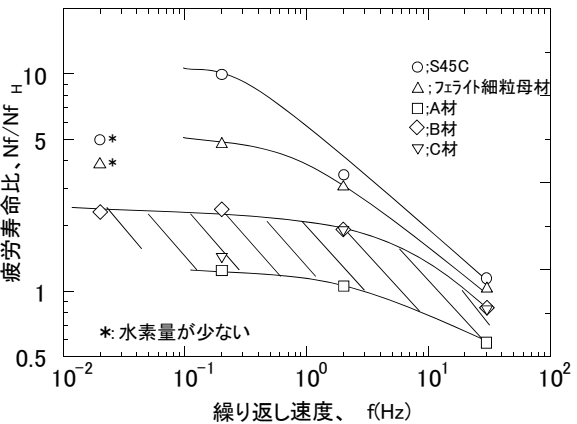


図 2.3.(6).6 切欠試験片, $\sigma_a=350\text{MPa}$ における疲労寿命比 $N_f/(N_f)_H$ と繰返し速度 f の関係

は、水素による疲労き裂進展の加速を大幅に低減させた。

③ 強度レベルの異なる開発フェライト鋼 A, B, C 材の切欠試験片による応力と繰返し破断数の関係 ($S-N$ 特性) において、応力振幅 $\sigma_a=350\text{MPa}$ での未チャージ材と水素チャージ材の疲労寿命の比 $N_f/(N_f)_H$ と繰返し速度 f との関係性を明らかにした結果、鋭い切欠試験片 (応力集中係数 $K_t=3.7$) の場合、 $N_f/(N_f)_H$ と f の関係は材料 A, B, C によらずほぼ一致した (図 2.3.(6).6)。強度レベルを変えても、水素による疲労き裂進展の加速を低減できた。

④ さらに、A, B, C 材ではいずれも水素による絞り (延性) の低下を抑制した (図 2.3.(6).7)。

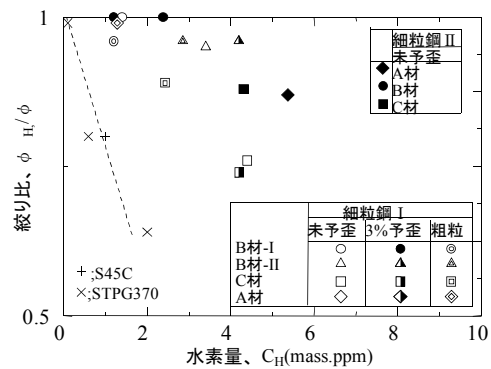


図 2.3.(6).7 絞り比と吸蔵水素量の関係

(7) 水素ステーションに使用された金属材料の健全性及び強度評価

本項目は平成 21 年度から新たに追加された項目であるが、①有明水素ステーションの解体調査による金属材料の健全性評価、②水素ステーションの蓄圧器を用いた金属材料の強度評価の2つの課題に取り組む。これまでの成果は以下の通りである。

①有明水素ステーションの解体調査

当該ステーション(図 2.3.(7).1)は東京オリンピックの招致活動の影響で解体が延期されたため、半年程度遅れての着手となったが、年度内に調査部位を選定して調査計画を立案した。物質・材料研究機構では蓄圧器(図 2.3.(7).2)の調査を担当するが、納品後、早々に調査に着手した。



図 2.3.(7).1 有明水素ステーションの外観

図 2.3.(7).2 調査を担当する蓄圧器

②蓄圧器材の強度評価

解体調査が終了した水素ステーションの蓄圧器の一部を産業技術総合研究所・九州大学から提供を受け、強度評価のための疲労試験に着手した。疲労試験は水素チャージと 20kHz の超音波疲労試験を活用して行った。疲労試験結果を図 2.3.(7).3 に示すが、長手方向と円周方向のいずれの試験片でも水素チャージすることにより内部破壊が出現し、疲労強度が低下する傾向となった。ただし、長手方向と円周方向では起点となった介在物の種類が異なっている。このように、蓄圧器材の疲労特性では内部破壊と異方性が重要な着眼点であることが明らかとなった。

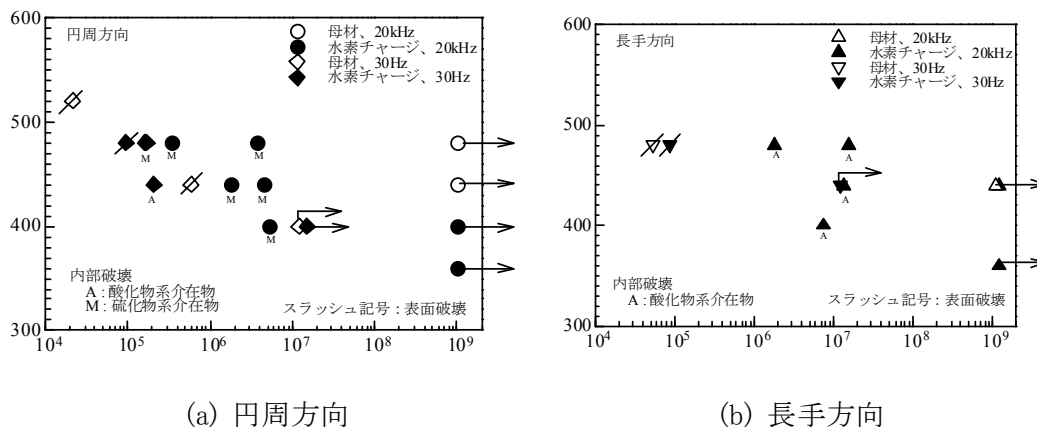


図 2.3.(7).3 蓄圧器材の疲労試験結果

(8) 今後の研究課題

表 2.3.(8).6に最終目標達成に向けた今後の研究課題をまとめて示す. 表 2.3.(8).1は「Ⅲの1の1. 3」の表の中に示す研究開発課題③の成果と図 2.3.(8).1の研究開発課題②と③のロードマップをもとに作成したものである. 表6に示しているように, 研究開発課題②と③の最終目標は達成できる見込みである. さらに, 著書「水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方」, 水素機器の規格制定(SAE J2579委員会(車載高圧水素容器), ISO/TC 197委員会(定置蓄圧器))への貢献などの図 2.3.(8).1のロードマップに書かれていない成果が得られている.

なお, すでに述べたが研究開発項目②と③では, 次の二点の変更を行っている.

1) ゴム・樹脂などの非金属材料については, 高分子材料チームが立ち上がり, 研究を引き継いでいる.

2) 研究開発項目②では, 「ナノ・メゾレベルにおける強度・変形過程の解明」と「高圧ガス水素下及び液体水素下における疲労き裂発生と伝ば機構の解明」に関する研究は中止し, 新たに「疲労き裂先端における塑性変形(すべり変形)と水素の相互作用の解明と適切なデータベース取得条件の決定」と「高圧水素ガス下における疲労き裂発生・進展メカニズムの解明と適切なデータベース取得への反映」に関する研究を開始する.

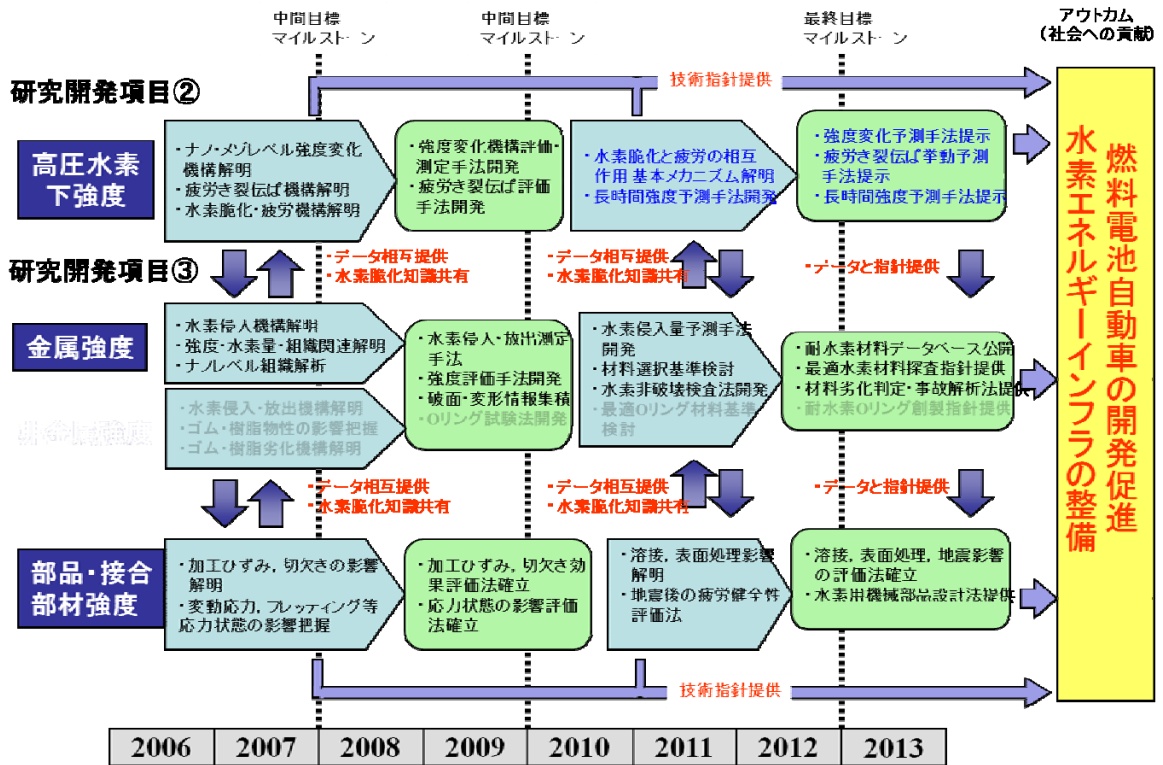


図 2.3.(8).1 研究開発項目②と③のロードマップ

表 2.3.(8).6 最終目標に向けた今後の課題

(a)研究開発項目②「高圧/液化による金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び対策検討」

研究実施項目	最終目標に達成に向けた、今後の課題
(1)疲労き裂先端における塑性変形(すべり変形)と水素の相互作用の解明と適切なデータベース取得条件の決定	<ol style="list-style-type: none"> 1. 水素ガス中から材料中に侵入する水素(外部水素)と電解チャージなどで予め材料中に存在する水素(内部水素)が引張特性や疲労特性に及ぼす影響を調べる. 今までに得られている成果, 下記の研究開発項目③の(2)の5で得られる成果と合わせ, 強度・組織変化予測手法, 疲労き裂進展挙動予測法, フレッチング疲労強度予測法を提供する. 2. 水素量(過飽和水素量を含む)が疲労き裂進展速度に及ぼす影響のみならず, 硬さや電気抵抗などの物理的性質に及ぼす影響を明らかにし, 水素構造材料データベース構築に加え, 高圧水素ガス中で使用できる機能材料・センサーの探索に役立つデータベース構築を検討する. 3. 微細組織制御による耐水素疲労材料の創製指針とメカニズム解明を行う. 下記の研究開発項目③の(2)の4並びに研究開発項目③の(5)で得られる成果と合わせ, 最適水素材料探索指針を提供する.
(2)高圧ガス水素下及び液体水素下における疲労き裂発生・進展メカニズムの解明と適切なデータベース取得への反映	<ol style="list-style-type: none"> 1. 120MPa 高圧水素ガス中での疲労試験法, 引張試験法, 破壊靱性試験法の高度化を図り, 高圧水素ガス中での試験法を提供する. 2. 高圧水素ガス中での疲労き裂進展加速の上限値, さらに低試験周波数における疲労き裂進展加速の低下を調べ, 長時間疲労き裂進展予測手法を提供する.

(b) 研究開発項目③「液化・高圧化状態における長期使用及び加工(成形・溶接・表面修飾), 温度などの影響による材料強度特性研究(金属材料)」

研究実施項目	最終目標に達成に向けた、今後の課題
(1)水素機器に使用される金属材料の強度評価	<ol style="list-style-type: none"> 1. 本年度(平成 22 年度)より自動車, インフラ, 材料, 規制などの関係者で構成される材料評価計画検討委員会(仮称)を立ち上げ, データベース構築をオールジャパンの取り組みとして強化し, 水素構造材料データベースを公開する. 水素構造材料データベースは強度データベース, 破面・組織データベース, 水素拡散データベースから成る. 下記の研究開発項目③の(4)と(6)で得られる成果を生かし, 水素拡散データベースを高度化する. 次の研究開発項目③の(1)の1の水素ステーションの部品・部材の調査, 開発時に不具合が生じた部品・部材の破損解析は強度データベースと破面・組織データベースを用いて行う. 2. 霞ヶ関, 鶴見, 大黒ステーションに続き, 実証試験が終了した有明水素ステーションの蓄圧器, バルブ, 圧力計, パイプなどの調査を開始する. 下記の研究項目③の(7)で得られる成果と合わせ, 水素ステーションの部品・部材の高度化の提案を行う. さらに, これらの調査, 破損解析もとに水素エネルギー機器の材料劣化判断・事故解析法を確立し, 提供する.

<p>(2)水素機器の設計・製造における部品・接合部材の強度評価</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 溶接部について、予盛並びに溶接欠陥寸法を変えた疲労強度データを取得し、溶接部の疲労評価および施工に対する指針を確立する。 2. 地震等による大ひずみの負荷がその後の疲労強度に及ぼす影響の評価法を、オーステナイトステンレス鋼以外の材料に対しても拡充する。 3. 10MPa 水素ガス中で種々の材料について高サイクル疲労特性を取得し、高サイクル水素疲労特性のデータベースを拡充する。 4. 長周期変動応力下の疲労き裂進展ならびに破壊靱性特性に影響を及ぼす因子を明確化し、耐水素性に優れた材料選択指針を確立する。 5. フレッシング疲労に及ぼす材料内水素と周囲環境としての水素ガスの影響を明確化し、フレッシング疲労強度設計指針を確立する。
<p>(4)材料中の侵入水素の存在状態解析</p>	<p>安定オーステナイトステンレス鋼の水素脆化感受性が低い理由、および準安定オーステナイトステンレス鋼の水素脆化感受性が高い理由に関して、侵入した水素の存在状態、特に転位との関係に着目し、変形過程における転位と水素の相互作用の観点から最終目標達成を目指す。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. オーステナイト安定度の異なるステンレス鋼における転位と水素の相互作用検出 2. 転位と水素の相互作用と水素脆化感受性の関係解明
<p>(5)材料中の結晶粒内・粒界におけるすべり変形に及ぼす水素の影響調査</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 水素環境中で疲労特性に優れる低合金フェライト鋼を開発するために、微量添加元素の有効範囲を明確にし、最適な材料設計指針を提案する。 2. 水素環境中で疲労特性に優れる低合金フェライト鋼のすべり変形をナノ・メゾスコピックで可視化を試み、特性発現の機構解明に寄与することで、更なる効果的な材料開発の可能性を検討する。
<p>(6)材料中の疲労き裂先端の水素状態の調査</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 疲労き裂先端における微量の水素を高感度で検出できるように、マイクロプリント法の方法改善を行う。 2. 疲労き裂先端に特化した観察を各種材料について実施し、き裂先端への水素集積に及ぼす応力場および材料組織の影響を系統的に明らかにする。
<p>(7)水素ステーションに使用された金属材料の健全性及び強度評価</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 35MPa 有明水素ステーション蓄圧器材の健全性評価を継続する。 2. 内部破壊と異方性に着目した蓄圧器材の疲労強度評価法を開発する。 3. 35MPa 霞ヶ関水素ステーション蓄圧器材と 35MPa 有明ステーション蓄圧器材の疲労強度の比較をおこなう。