

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及び貯蔵する必要があり、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る。

取り組む研究開発項目は、水素関連機器の構造材料(鋼材、アルミ材)、シール材(高分子)、摩擦摩耗潤滑(トライボロジー)、機器内部の高圧水素の物性と、高圧水素機器の基本的要素を網羅した4項目とし、互いに連携しながら研究を進めている。また、外部機関及び企業とも連携を深めながら、先進的基礎研究に基づいた水素関連機器研究開発・規制見直し・国際標準化等を支援している。

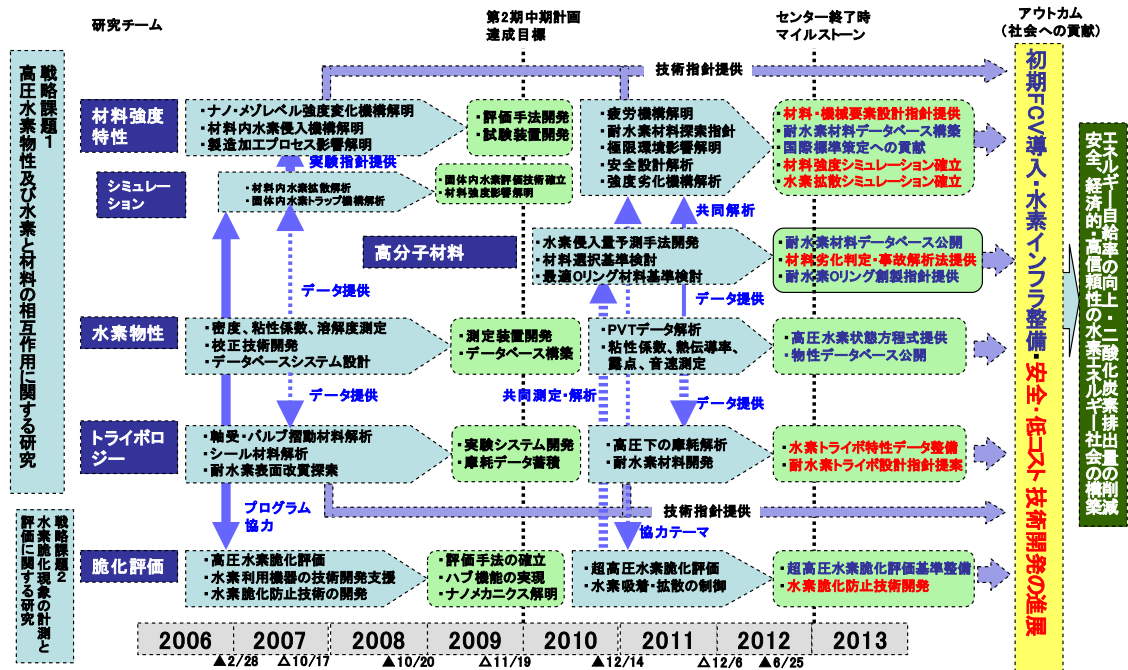


図 1.1 事業全体の研究開発ロードマップ

1.1. 研究開発項目①「高圧水素物性の基礎研究」

【最終目標(平成24年度末) 出展:基本計画】

「PVTデータ、粘性係数、熱伝導率、比熱、物質に対する水素の溶解度等 水素物性について、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、水素物性データベースを纏め、関係産業界に提供するとともに、更なる測定精度や信頼性向上のための校正技術を纏める。」

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"> 高圧水素用の定容積法 PVT 性質測定装置を開発し、773 K、100 MPa までの PVT データを取得した。 磁気式密度計のシンカーを製作し、体積を高精度に校正した。そして窒素において 373 K、100 MPa までの PVT データを取得し、装置の健全性を確認した。また、水素において 323 K、100 MPa までの PVT データを取得した。 	<p>○</p> <p>△</p>
(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、773K(500°C)までの範囲の測定を安全に行うことを可能にした。 本測定装置により 99MPa、773K(500°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。 	<p>○</p> <p>○測定を継続しデータを蓄積する必要あり</p> <p>○</p> <p>○</p>
(3) 熱伝導率の測定	<ul style="list-style-type: none"> 非定常短細線法による水素ガスの熱伝導率の測定法を確立した。本測定法を気体に適用したのは世界で初めてである。 高圧水素熱伝導率測定装置により、高圧(～99MPa)、高温(～500°C)までの水素ガスの熱伝導率の測定を行った。 100MPa、-100°Cから 500°Cまでの範囲の実測データを偏差 2%で再現できる相関式を提案した。 	<p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p>
(4) 水素ガスの種々の物質に対する溶解度の測定	<ul style="list-style-type: none"> H22 年度、NMR 手法で種類や、添加剤の異なるゴムの水素ガスに対する透過性を計測しデータを一部拡充した。 H22 年度、雰囲気水素ガスを H2 から D2 に切り替えることで、ゴム構造由来水素と溶解水素ガスの信号を分離し、溶解した水素ガスの溶解度をより正確に定量化できた。 H22、高分子電解質膜内の水素ガスの透過性を試計測できた。 H23 年度、含水状態の高分子電解質膜(PEM)に対する水素ガスの溶解度、拡散係数を計測するために、また水由来のプロトンと水素ガス由来のプロトンを区別するために、重水の加湿器を導入した。 H23 年度、ゴムに対する水素ガスの溶解プロセスの計測において、実際の仕様環境を模擬するために、荷重かけた条件下での計測を実施した。 H24 年度、水素ガスの高分子電解質膜に対する、ゴム材料に対する溶解度、拡散係数をまとめる。特に高分子電解質膜においては含水量をパラメーターに溶解度、拡散係数を整理した。 	<p>○</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△、更なるデータの検証が必要。現在実施中。</p> <p>△、含水量を調整するバブラーも安定し、一部、含水状態のデータを取得済み。随時データを蓄積中。</p>

	<ul style="list-style-type: none"> ・ H24 年度、ゴム材料においてはファイラー種、量をパラメーターに溶解度、拡散係数を整理する。 	△、カーボンファイラーの場合には NMR 手法による計測が難しいことが分かった。
(5) 水素物性データベースの研究開発	<ul style="list-style-type: none"> ・ H22 平成 21 年度までに開発してきた水素熱物性データベースシステムがサポートする物性値や適用範囲について、特に本プロジェクトの特徴である高圧の領域を正確にサポートできるような拡張を検討し、拡張版 PVT 関係・相平衡計算システムを開発した。 ・ H22 XML を利用した水素物性データベースおよび文献データベースの開発と評価を行った。その結果、NIST Thermo ML が最善であると判断した。 ・ H22 高圧状態における水素の PVT 関係の推算により適したモデルの構築へ向けての検討を開始し、これまでに得られた PVT の測定結果を用いて判断したところ、従来の手法でも十分な精度で予想できそうであると判断した。 ・ H22 開発を続けている球形共鳴器による音速測定装置を用いて、室温、大気圧の状態の空気、ヘリウムガスおよび水素ガス中の共鳴周波数の測定を行なった。理想気体を想定して共鳴周波数から計算された水素の音速は、Wooly らの式と比較して、(0, 1)モードにおける偏差は 0.11%、複数のモードにおける標準偏差は 0.83%であった。 ・ H22 水晶発振式の高精度圧力センサーを装置に設置し、圧力の測定精度をフルスケールの 0.25%から 0.01%に向上させた。 ・ H22 測定実験の過程で得られた経験と測定結果をもとに共鳴セルを再設計し、材料に真鍮を使い、球の半径を 30 mm とした 2 個目の共鳴セルを制作した。 ・ H23 このプロジェクトが開始されて 5 年が経過し、データベースサーバーやクライアントの本体となる計算機のハードとソフトの利用状況が変化した。その変化を整理して、それらに対応した改良を行う。当面、CD-ROM を利用したシステムから USB メモリを利用したシステムへの完全移行するための USB メモリ型 DB システムの構築とエクセル以外のソフトウェアのサポートを実施した。 ・ H23 水素の音速の測定精度を向上させるために、リファレンスガス Ar を用いて球形共鳴器の内半径平均値を 0.022%の拡張不確かさ(包含係数は 2)で較正する式を作成した。 ・ H23 較正式を利用した結果、水素の音速を、60°C~90°C、50kPa~1MPa の範囲において拡張不確かさ 0.058%の精度(包含係数は 2)で測定できた。 ・ H23 恒温槽内の攪拌性能を向上させ、温度の不均一性を低減させた。 ・ H24 物性チームが測定した各種の物性値に加えて、以上の成果をデータベースに反映させる作業を開始した。 ・ H24 水素利用機器の現状を想定したアプリケーション型の物性計算システム(例えば、水素ステーションにおける熱物性値シミュレータ)を拡充を図っている。 ・ H24 新しい真鍮製の共鳴器の発振器としてスーパーツイータを採用した結果、発振強度が大幅に改善した。 ・ H24 迫田のピリアル状態式と音速の測定データを比較する。 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p> <p>△ (2012年 10 月末)</p> <p>△ (2013 年 2 月末までに最新の測定結果に基づいたシステムを完成予定)</p> <p>△ (2012 年 12 月末までに水素の音速測定を実施予定)</p> <p>△ 新共鳴器による測定後、比較予定</p>

<p>(6) 水素雰囲気における高沸点ガスの露点の測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ -100℃, 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、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性を詳細に調べた。 ・ 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、異なる形式の状態方程式に基づいた計算を可能とする露点推算ソフトウェアを作成した。露点推算に基づき、水素ステーションにおいて凝縮・凝固する可能性があるのは、専ら残存水分であることを示した。 ・ 高圧水素中の微量水分の露点測定を可能とする、光学系と分離された高圧試験容器を有する鏡面冷却方式の測定システムを設計した。高圧試験容器については、高圧ガス保安協会から 50 MPa で使用するための特認を取得した。 ・ 高圧水素中の微量水分に対応した露点測定システムを製作し、水素標準ガスを用いた系統的測定により、全圧 5～10 MPa, 水分濃度 5～55 ppm の露点実測値を蓄積した。なお、予算面および実験施設上の制約から当初の計画を変更し、15 MPa 対応の測定システムとした。 ・ 露点実測値に基づき、露点推算法の状態方程式中の未定パラメータを決定し、高圧域での露点推算を可能とした。現状で推奨できる露点推算法の詳細を提示するとともに、70 MPa 水素ステーションにおけるブレイク温度と許容水分濃度の解析結果を示した。 ・ 高圧水素中の微量水分の濃度モニター法について検討し、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て露点測定システムに組み込んだ。 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○(年度内に、さらに露点実測値を拡充し、状態方程式の未定パラメータの決定精度を高め、露点推算法の精度を向上させる。)</p> <p>○</p>
<p>(7) 比熱の測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 予算削減により実施不可 	

<達成状況 評価基準>

7 月末において研究成果が

◎ :最終目標を超過達成済み。

○ :最終目標を達成済み。

△ :最終目標未達であるが、年度末までに達成する見込み(達成見込み年月日を括弧で記入する)。

× :最終目標未達であり、年度末においても未達となることが懸念される。

<本研究開発項目のアウトカム>

- ・水素物性データベースが水素ステーションの設計に係る充填シミュレーションに活用された。

1.2 研究開発項目②「高圧化状態における金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び長期使用および加工、温度などの影響による材料強度特性研究」

【最終目標(平成24年度末) 出展:基本計画】

「高圧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。

また、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。

さらに、水素関連機器に用いる材料内の水素拡散挙動・漏洩挙動を計算するシミュレーション手法を用いて、上記の実験・解析データに理論的根拠を与え、産業界に対して水素材料や水素機械の信頼性向上や安全性の確立のための科学的知見を可能な限り一般化して提供することを試みる。」

研究実施項目	研究開発成果	達成度
(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	<ul style="list-style-type: none"> ・ 著書「水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方」(村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村 伸 共著)を出版した。この著書には材料強度チームと高分子材料チームの基礎研究成果が含まれている。 ・ 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、製造時に侵入した水素による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減速することを発見した。 ・ オーステナイト系ステンレス鋼では、過飽和水素で疲労き裂進展抵抗が向上することを発見した。 ・ 炭素鋼, 低合金鋼では、水素で疲労き裂進展速度は10倍以上加速した。しかし、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た。上限値は水素機器の安全な疲労設計の根拠になることを提示した。 ・ 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。 ・ 水素環境下における炭素鋼の引張破壊ではボイドが荷重軸に垂直に成長する特異な現象を見出した。この特異な現象も水素助長疲労き裂継続進展機構を応用して説明できることを示した。 ・ 上記の引張強度が1000 MPa以下のオーステナイト系ステンレス鋼, 炭素鋼, 低合金鋼のような低強度鋼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ことを明らかにした。一方、1000 MPa 超級高強度鋼では、水素で 	<ul style="list-style-type: none"> ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ○ ○

	変形双晶が助長されることを見出し、助長された変形双晶による粒界き裂形成モデルを提案した。	
(2) 高圧水素ガスにおける疲労き裂発生・進展メカニズムの解明	<ul style="list-style-type: none"> 120 MPa 水素ガス中疲労試験機などを使用し、高圧水素ガス中での低速引張 (SSRT) 特性、疲労特性、疲労き裂進展特性を評価する方法を確立した。 100 MPa 水素ガス曝露容器と昇温脱離分析装置 (TDS または TDA) を組み合わせ、オーステナイト系ステンレス鋼、低合金鋼の水素拡散係数と固溶度を評価する方法を確立した。 SIMS により水素を可視化する技術の開発、水素量を測定する技術の開発、EBSD により焼戻しマルテンサイトのような微細組織を解析する技術の開発に成功した。 	◎ ◎ ○
(3) 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"> 外部の関係機関と連携し、水素構造材料データベースを作成している。2011 年 6 月以降で 200 冊以上の水素構造材料データベースを提供した。KHK への 80 冊と JPEC への 5 冊は規制見直しに使用されている。HySUT への 110 冊は水素ステーション設置のための特認取得に使用されている。 外部の関係機関と連携し、実証が終了した 35 MPa 水素ステーションの蓄圧器やパイプ、試験で破裂前漏洩した 35 MPa 車載水素容器、高圧水素実験施設で水素漏洩した高圧配管用 T 型ジョイントや高圧センサーなどの調査・解析(事例解析)を行っている。事例解析の結果をもとに、水素機器の安全性確保、高性能化の提言を行った。 	◎ ◎
(4) 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"> オーステナイト系ステンレス鋼および溶接構造用鋼の溶接部の高サイクル疲労強度は、0.6MPa 水素ガスにより低下しないことが明らかになった。き裂性の溶接欠陥(不完全溶け込みおよび、融合不良)を含む場合、溶接部の高サイクル疲労強度は欠陥がない場合に比べて顕著に低下するが、0.6MPa 水素ガスによってさらに低下が助長されることはなく、溶接の水素機器への適用可能性を示した。 10MPa 水素ガス中で、周波数 26Hz で疲労試験が可能な試験装置を開発し、炭素鋼、アルミニウム合金、銅、ステンレス鋼の高サイクル疲労特性を取得した。これらの材料について、平滑材の高サイクル疲労強度は 10MPa 水素ガス中でも大気中と比べて大幅な変化は見られず、低下する場合でも 10%以内である結果を得た。 炭素鋼の平滑材における疲労き裂発生寿命は、10MPa 水素中では大気中に比べて 2 倍以上であるために全寿命に見かけ上水素の影響が現れないこと、微小欠陥材では顕著に水素中の方が疲労寿命が短くなることを明らかにし、水素の影響評価の最適な試験法について知見を得た。 オーステナイト系ステンレス鋼の水素中フレタイング疲労強度低下の機構を解明し、また材料中に多量に水素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について、評価線図を作製し、また任意の負荷条件に対する疲労限度低下の予測法を確立した。 水素による微小き裂の進展下限界応力拡大係数 ΔK_{th} の低下が、材料硬さ HV280 未満の材料であれば顕著でなく、水素による微小欠陥材の疲労強度低下を心配する必要のないことを明らかにした。 長周期応力変動 (0.00056Hz) さらにピークで応力保持 	◎ ◎ ○ ◎ ○ ◎ ○

	(1800s)がある場合について、低合金鋼の連続水素チャージ下で、き裂進展速度の急激な加速が起こることを見出した。急激なき裂進展速度の加速を防止する方法として、JISの範囲外の焼戻し温度を用いて材料硬さをHV280未満とすることを提案した。	
(5) 材料中の侵入水素の存在状態解析	<ul style="list-style-type: none"> 安定オーステナイトステンレス鋼 (SUS316L) と準安定オーステナイトステンレス鋼 (SUS304) 中の水素存在状態の分離を達成した。 FCC 結晶構造である SUS316L, SUS304 においても、転位と水素の相互作用が起こることを実験により実証した。 	○ ○
(6) 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"> 水素によって誘起される疲労き裂進展の加速を抑制できる低炭素鋼の創製を達成した。0.05 mass% C の低炭素鋼に対して、0.25 mass% のチタン、0.27 mass% のバナジウム、0.45 mass% のニオブをそれぞれ添加した炭素鋼に 833K で減面率 95% の溝ロール圧延を施した低炭素鋼の 1μm 以下の超微細粒組織を解析することによって、微細な炭化物 TiC, VC, NbC の析出と 1μm 以下のフェライト結晶粒の微細化で水素による疲労き裂進展の加速が大きく抑制されることを解明した。 	◎
(7) 材料中の疲労き裂先端の水素状態の調査	<ul style="list-style-type: none"> 水素マイクロプリント法により、金属材料中からの水素放出を可視化する手法を確立した。 水素マイクロプリント法を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼中の疲労き裂先端近傍における微視的水素拡散挙動を調査し、水素拡散にはマルテンサイト変態相に加えてすべり線が重要な役割を果たすことを明らかにした。 水素マイクロプリント法を用いて、水素ガス配管への使用が想定されるダクタイル鋳鉄の微視組織中における拡散性水素の分布を明らかにし、水素による延性低下の機構を解明した。 	○ ○ ◎
(8) 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蓄圧器について健全な材料であることを確認した。 水素チャージにより内部破壊が生じやすくなることを示し、材料の清浄度が内部破壊の頻度に影響することを示した。 水素の影響で疲労き裂伝ば速度が加速することを示し、水素チャージによる結果から高圧水素ガス中での特性を予測する方法を提案した。 	○ ◎ ○
(9) 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"> 材料内の水素拡散解析において、従来までの濃度指定境界条件に加え、束指定境界条件を追加し、両条件の違いを明らかにした。これにより内部水素よりは外部水素の影響の方が高い可能性を示唆した。 	○

(共同研究:岩谷産業)

研究実施項目	研究開発成果	達成度
高圧水素ブレーカー用等高強度材料の特性評価	<ul style="list-style-type: none"> これまで本事業で得られた基礎研究成果及び高圧水素試験装置等を活用して、「高圧水素ブレーカー用等高強度材」の実使用環境を想定した高圧水素雰囲気における材料特性を評価。 材料特性データを活用した余寿命解析、水素サイクル試験等による検証 本研究の材料データ、解析結果を活用し、「高圧水素ブレーカー」として、高圧ガス保安法・特定則の事前評価・大臣特 	○ ○ ○

	認を取得する等, 実用化に向けた設計適合性を確認	
--	--------------------------	--

(共同研究:共和電業)

研究実施項目	研究開発成果	達成状況
高圧水素ガス用ひずみゲージの開発とひずみゲージ箔材の電気抵抗に及ぼす水素の影響の解明	<ul style="list-style-type: none"> ・ ひずみゲージ用金属材料の EBSD 組織解析, 水素侵入特性の測定, 電気抵抗率の測定を行い, 箔材 (として Fe-Cr-Al, ゲージリードとして銅 (Cu), 接合部としてはんだ (Sn-Ag-Cu) が高圧水素ガス用ひずみゲージの構成金属材料として有効であることを明らかにした. ・ ひずみゲージの製作 ・ 高圧水素ガス用箔ひずみゲージ, 箔材及び板材の電気抵抗に及ぼす水素の影響評価 ・ 外力負荷時の高圧水素ガス用ひずみゲージの電気特性に及ぼす水素の影響評価における測定 ・ 事業化の見込み 	<p>◎</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p>

<達成状況 評価基準>

7 月末において研究成果が

◎ :最終目標を超過達成済み。

○ :最終目標を達成済み。

△ :最終目標未達であるが、年度末までに達成する見込み(達成見込み年月日を括弧で記入する)。

× :最終目標未達であり、年度末においても未達となることが懸念される。

<本研究開発項目のアウトカム>

・水素ステーションに関わる鋼材において2種類から7種類の提案につながった

・水素ステーション設置(5か所)のために水素構造材料データベース155冊提供され、特認取得に向けて30件の事前審査が行われている

1.3 研究開発項目③「高圧化状態における高分子材料等の長期使用及び加工、温度などの影響による材料強度及び化学構造評価」

【最終目標(平成24年度末) 出展:基本計画】

「高圧化状態の水素に曝される高分子材料等の材料強度及び化学構造について、高分子材料の組成、長期使用及び加工、温度などの影響を評価し、基礎研究の結果に基づく知見も含めて、最適な耐水素高分子材料創製指針を纏め、関係する産業界に提供する。また、水素シールとして実使用されるOリング等の性能評価法等、高分子材料の劣化や破壊に関する評価法や基礎的データを提供し、関係する産業界が水素を利用する際の高分子材料に関する信頼性向上や安全性の確立に資する。」

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"> ・ 圧力差, 減圧速度, ゴム材とプリスタ発生状況の関係を把握した. ・ プリスタによる内部クラックの進展状況を観察し, プリスタ発生メカニズムを推定した. ・ 配合が明確なモデル配合材料による評価結果をまとめてデータベース構築を推進中. ・ 取得したデータの産業界における水素機器開発への適用を進めた. 	<p>○</p> <p>○</p> <p>△(H25年2月)</p> <p>◎</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"> ・ 水素曝露前の状態で分析を実施し初期のゴム材料の化学構造を把握した. ・ 長時間水素雰囲気下に曝露された, ゴム材料の分析を実施し, 水素曝露による構造変化を把握した. ・ 水素曝露によるゴム材料の化学構造変化(劣化)を評価した. ・ 水素曝露時に溶解した水素の溶解状態を分析し, 耐プリスタ性に優れた分子設計指針の検討を実施した. 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p>
(3) 材料強度に及ぼす水素の影響に関する最新研究状況調査	<ul style="list-style-type: none"> ・ 国内外の学会, 研究集会において最新の研究動向を調査した. ・ 日本ゴム協会水素機器用エラストマー研究分科会との連携により研究開発動向調査および研究ニーズの把握を進めた. 	<p>○</p> <p>◎</p>
(4) 水素雰囲気下におけるゴム材料研究(NOKとの共同研究)	<ul style="list-style-type: none"> ・ ゴム材料の高圧水素耐久試験機を開発し, プリスタ発生に起因する機構側要因(圧力差, 昇圧・減圧速度等), Oリング材料および溝設計の影響度を把握した. ・ Oリングの使用条件を模擬した温度, 加減圧条件によるシールからの漏洩量により, Oリングの破壊モードを把握し, 対策の指針を確立した. ・ 5,500回加減圧サイクルによる長期シール性を確認し, 加減圧周期がOリング損傷への影響が大きいことを確認した. 	<p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p>
(5) 水素耐性に優れた適用材料の研究開発(日本合成化学との共同研究)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 水素に対して耐性に優れたガスバリア層のベース樹脂の選定した. ・ 選定したベース樹脂を用いて高圧水素用ホースとして適用可能な柔軟性を持つガスバリア層として適用可能なポリマーアロイ材を設計した. ・ 開発した材料に対する水素燃料の付臭剤の影響を調査した. ・ 開発した材料の実機への適用評価を実施し, 水素耐久性材料の設計指針を策定した. 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p>

<達成状況 評価基準>

7月末において研究成果が

◎ :最終目標を超過達成済み。

○ :最終目標を達成済み。

△ :最終目標未達であるが、年度末までに達成する見込み(達成見込み年月日を括弧で記入する)。

× :最終目標未達であり、年度末においても未達となることが懸念される。

<本研究開発項目のアウトカム>

・-40℃で使用するためのシール材及びシール構造に関する評価結果が、水素ステーション用高圧水素用バルブの開発・製品化につながった

1.4 研究開発項目④「高圧水素トライボロジーの解明」

【最終目標(平成24年度末) 出展:基本計画】

「高圧水素環境下における軸受け、バルブ摺動材料、締結部材料、シール材料等について、具体的な計測値及び理論的考察に裏付けられたデータを纏め、関係産業界に提供するとともに、高圧水素トライボシステムや使用する材料に関する設計指針や管理指針等を提供し、関係産業界が水素を利用する際の摺動材料やシール材料に関する信頼性向上や安全性の確立に資する。」

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"> ・ 広範な材料についてトライボロジー特性の基礎データを蓄積し、諸現象の支配的影響因子を明らかにするとともに影響因子の作用機構を検討し、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て産業界の設計開発に貢献した。 ・ 試験ガスの純度を測定・制御する方法を確立して、材料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トライボケミカル反応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とともに、圧力 40MPa、温度 373K のもとでの摩擦力測定技術を確立して、種々の材料の高圧水素中の摩擦摩耗特性を明らかにした。 ・ 転がり疲れ寿命に及ぼす雰囲気と条件の影響を調べ、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と摩擦形態によって異なることを明らかにした。 	○ ◎ ◎ ○ ○ ○
(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"> ・ 四フッ化エチレン (PTFE) を代表とする動的シール用樹脂材料の摩擦摩耗特性を明らかにするとともに、支配因子として、転移膜形成とこれに及ぼす相手面金属表面での化学反応の影響を明らかにした ・ 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 の転移膜形成が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、40MPa の水素ガス中における各種 PTFE 複合材の摩擦摩耗特性を明らかにした。 ・ 相手面材料の違いによる樹脂材料の摩擦摩耗特性の違いを明らかにした。 ・ EPDMゴムの摩擦摩耗が、雰囲気ガス種の影響を受けること、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気比べて多いこと、などを明らかにした。 	○ ◎ ◎ ○ ○
(3) 耐水素表面の水素透過性(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の計測方法を開発し、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て、DLC、TiN、TiC、TiAlN などの硬質薄膜、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こと、DLCは水素中で良好な摩擦特性を示すこと、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、などを明らかにした。	
(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の分子動力学シミュレーションを行い、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。 ・ 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、水素の密度による凝着力、せん断力の変化を明らかにした。 	○ ○ ○
(5) 耐水素トライボロジー信頼性評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ データベースのシステムを改善するとともに、要点をまとめたデータシートを作成した。 ・ 耐水素設計指針をまとめた。 	○ ○

<達成状況 評価基準>

7 月末において研究成果が

- ◎ :最終目標を超過達成済み。
- :最終目標を達成済み。
- △ :最終目標未達であるが、年度末までに達成する見込み(達成見込み年月日を括弧で記入する)。
- × :最終目標未達であり、年度末においても未達となることが懸念される。

<本研究開発項目のアウトカム>

- ・バルブや圧縮機における実機試験が大幅に簡略化可能となった。
- ・企業における適切な材料選択と製品耐久性の大幅な向上につながった。

1.5 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	3 件	6 件	0 件
H20FY	3 件	18 件	0 件
H21FY	2 件	6 件	0 件
H22FY	0 件	3 件	1 件
H23FY	0 件	0 件	0 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
H22FY	54 件	119 件
H23FY	42 件	122 件

③ 受賞実績

区分 年度	受賞
H18FY	0
H19FY	7
H20FY	6
H21FY	4
H22FY	12
H23FY	2

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
H22FY	6 件	3 件
H23FY	7 件	3 件

※各件数は、いずれも平成 24 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」

水素の基礎的な熱物性値 (PVT 性質, 粘性係数, 熱伝導率) について 100MPa, 773K(500° C)までの条件下の測定が可能な測定装置を開発, 測定を行ない, 実測データを基に状態方程式および推算式を作成し, 構築した水素熱物性データベース (All in 1 CD と Excel 用ライブラリ) に組み込み, 水素ステーションにおける水素熱流動系の機器設計や各種のシミュレーションに活用しやすい形式で提供する. その普及のため「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, さらに, プロジェクト参加企業や公的機関へ本データベースのプロトタイプを提供を開始した.

(1) PVT データの測定装置の開発および状態方程式の作成

773 K, 1 MPa までの低圧仕様の定容積法 PVT 性質測定装置で得られた結果をもとに, 773 K, 100 MPa まで適用可能な高圧仕様の定容積法装置を開発した. 本装置を用いて 773 K, 100 MPa までの水素および窒素の PVT データを取得した. 既存の状態方程式は, 高温になるほど, 実測値との偏差が大きくなる傾向が明らかになった. また, 523 K までの温度領域において測定不確かさを軽減するため, 磁気式密度計を用いて, 水素および窒素の PVT 性質を測定した.

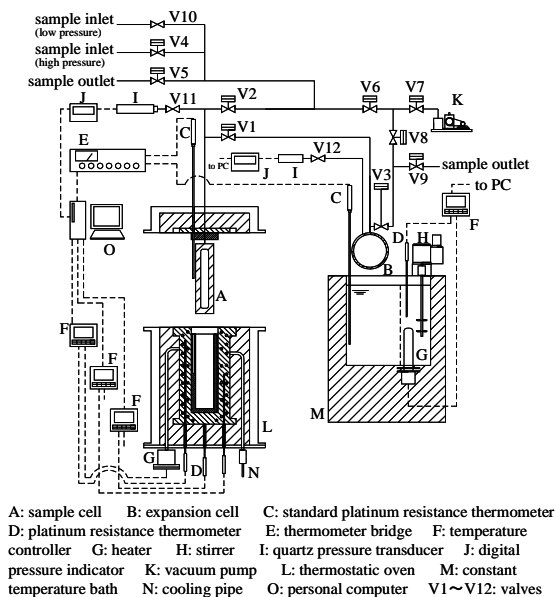
定容積法による PVT データの取得

773 K, 100 MPa まで適用可能な定容積法を用いた PVT 性質測定装置を開発した. 定容積法では, 試料容器に試料を充填, 密閉して, 温度を変化させ, そのときの圧力を測定することで, 等密度線上に沿った温度-圧力の関係を得ることができる. しかし, 水素のような密度が小さい物質に対しては, 試料容器内に充填される試料の質量が小さく, 正確な質量測定が困難であることから, 本研究では気体膨脹法を組み合わせることで, 充填密度を決定した. 気体膨脹法では, 容積の比較的大きな膨脹容器を別途用意し, これに試料容器内に充填されている高圧試料を膨脹させて, 密度が既知である低圧状態に試料を変化させる. 予め参照流体を用いて容積比を検定しておくことで, 膨脹後の状態から, 試料容器内の初期充填密度を算出することができる. 本装置図を図 2.1.(1).1(a),(b)に示す. 試料容器の内容積は 250 cc で, インコネル 625 を用いて製作した. また, 773 K の高温域では, メカニカルなシール部分が緩むことが想定されるため, 本容器のシール部分は溶接構造を採用した. 膨脹容器の内容積は 2500 cc で, SUS316 により製作した. 膨脹容器においてもシール部分は溶接構造とした.

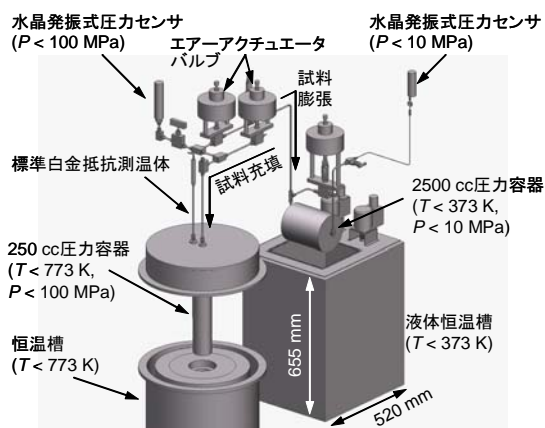
気体膨脹法では, 膨脹前後の質量保存から式(1)が導かれ, これにより初期充填密度 ρ_A を算出する.

$$\rho_A = \rho'_A \frac{V'_A}{V_A} + \rho'_B \frac{V_B}{V_A} + (\rho'_D - \rho_D) \frac{V_D}{V_A} \quad (1)$$

ここで、 ρ は密度、 V は体積、下付の A, B はそれぞれ、試料容器と膨張容器を表す。また、上付きの「' 」は膨張後の状態を表す。試料容器に充填された試料は、測定原理上、一定温度でなければならない。しかし実際には、試料圧力を測定する圧力センサは、耐熱性の問題から 773 K の恒温槽内に設置することができず、恒温槽の外に設置しているため、温度が試料容器内と異なるデッドスペースが存在し、この部分の体積を式(1)では V_D として表して補正を行っている。また、式(1)に示すように、デッドスペース部分の絶対量は必要とせず、試料容器との容積比のみ決定すれば良い。この装置定数 $N_D (= V_D / V_A)$ は、窒素を 373 K, 20 MPa で充填し、温度を 773 K まで変化させたときの温度、圧力と密度、そして容器の材料力学に基づく容積変化から、質量保存則を温度変化前後で適用することで、0.0183 と得た。また試料容器と膨張容器の容積比 $N_B (= V_B / V_A)$ は、室温、10 MPa の窒素を試料容器に充填し、473 K で膨張容器に膨張させて、10.134 と得た。膨張容器の温度は温度調節のしやすさなどを考慮して 343 K で一定とした。式(1)の右辺で必要となる密度は、窒素の場合には信頼性の高い既存の状態方程式、水素の場合には、本研究で開発したビリアル状態方程式から計算する。



(a) 装置系統図



(b) 装置外観図

図 2.1.(1).1(a),(b) 高圧水素用定容積法 PVT 性質測定装置

高温域での水素の実験は、他の物質と異なり、573 K 以上の温度領域において、容器の中に水素が拡散しているとみられる現象が現れ始めるため、一定圧力を保持することが非常に困難になる。773 K, 100 MPa のヘリウムでは気密を維持することが可能であったが、773 K, 100 MPa の水素では、20 分間でおおよそ 0.1 % の圧力減少が見られた。このため、本実験では、長時間を要する等密度線上での測定は行わず、気体膨脹法のみを用いた迅速な測定を行った。窒素においても水素と同様に気体膨脹法で 773 K, 100 MPa まで測定し、得られた実測値と信頼性の高い既存の状態方程式(Span et al.(2000))との偏差を図 2.1.(1).2 に示す。本実験

値は、状態方程式と概ね 0.1 %以内で一致しており、測定装置および測定方法の健全性を確認した。そこで、水素を 773 K, 100 MPa まで測定し、既存の状態方程式(Leachman et al. (2009))との偏差を図 2.1.(1).3 に示す。密度の測定不確かさは温度の測定不確かさ(40 mK)、圧力の測定不確かさ(28 kPa)および装置定数の不確かさ($N_D \pm 4.8\%$, $N_B \pm 0.33\%$)から誤差伝播則を用いて 0.45 % (拡張不確かさ $k=2$)と見積もった。473 K では、バーネット法で得られた測定値と良好に一致している。既存の状態方程式は、高温になるほど、実測値との偏差が大きくなる傾向が明らかになった。本測定データを用いて状態方程式を作成することで、773 K, 100 MPa までの温度、圧力領域で信頼性の高い状態方程式の作成が可能になる。

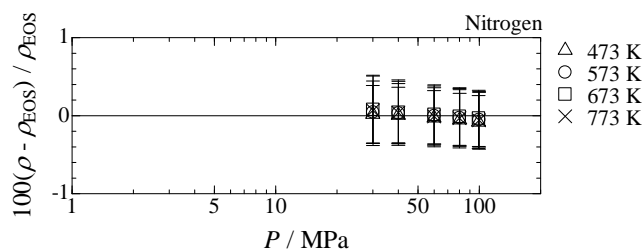


図 2.1.(1).2 773 K, 100 MPa までの窒素の測定と既存の状態方程式との比較

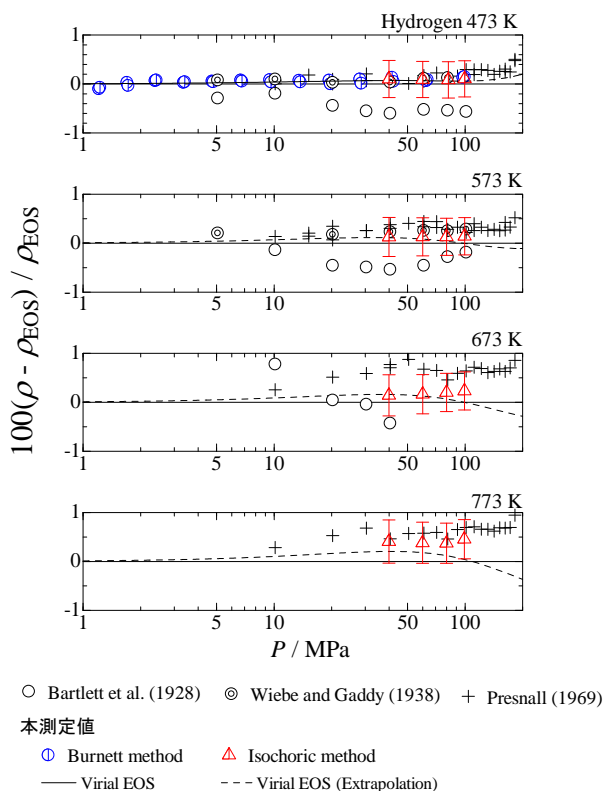


図 2.1.(1).3 773 K, 100 MPa までの水素の測定と既存の状態方程式との比較

磁気式密度計による PVT データの取得

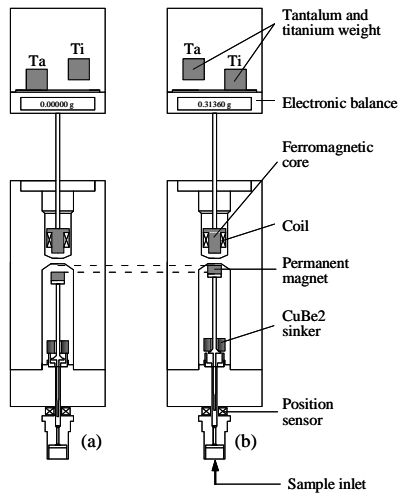
磁気式密度計では、試料流体中に設置したシンカーに作用する浮力からアルキメデスの原理を用いて密度を求める。基本となる密度の算出式は式(2)で表される。

$$\rho = \frac{M_s - M_s^*}{V_s(T, P)} \quad (2)$$

ここで、 ρ は流体の密度、 M_s はシンカーの質量、 M_s^* は流体が存在する状態におけるシンカーの質量、 V_s はシンカーの体積を表す。実際の磁気式密度計での測定原理を図 2.1.(1).4(a),(b)に示す。まず、真空中において、図 2.1.(1). 4(a)に示すように、永久磁石と電磁石との磁気カップリングにより、サスペンダー部分のみを浮上させた Tare position (TP)にする。そして、このときの質量 M_{T0} を電子天秤により測定する。次に図 2.1.(1). 4(b)のように、さらに永久磁石をシンカーとともに浮上させ、Measuring position (MP)の状態にして、このときの質量 M_{M0} を測定する。 M_{M0} と M_{T0} の差をとることで、シンカーの質量を求めることができる。次に、測定対象の流体を圧力容器内に充填し、同じく TP と MP で質量を測定し、それぞれ M_{T1} と M_{M1} とすると、最終的に式(3)から、流体の密度を得る。実際には、TP において、40.9 g のタンタル分銅が天秤に載せられ、MP ではタンタル分銅と同じ形状をした 10.9 g のチタン分銅が載せられる。このように、TP と MP で、天秤にかかる負荷が同程度になるような荷重交換機構が備わっており、天秤の荷重に依存する非線形性に関する不確かさを軽減している

$$\rho = \frac{(M_{M0} - M_{T0}) - (M_{M1} - M_{T1})}{V_s} \quad (3)$$

本研究では、シンカーを CuBe2 を用いて製作した。図 2.1.(1).5 に製作したシンカーと圧力容器内にシンカーが設置されている様子を示す。磁気式密度計で高精度な密度測定を行うためには、シンカーの体積をいかに小さい不確かさで測定するかということが重要となる。本研究では、シンカーの体積をシリコン球を用いた密度標準器との比較校正により、 3.30252 ± 0.00036 ccと決定した。また、シンカーの質量は 27.552598 ± 0.000038 gであった。シンカーの体積をこのように非常に精度良く校正した後、窒素の密度を 353 K, 373 K で 100 MPa まで測定した。図 2.1.(1).6 に既存の状態方程式からの偏差を示す。本実測値は信頼性の高い既存の状態方程式と 0.05 %以内で一致した。続いて、水素を 323 K で 100 MPa まで測定を行った。この結果、図 2.1.(1).6 に示すようにバーネット法で得られた測定結果と同様、高圧域で既存の状態方程式と偏差が大きくなる傾向が現れた。磁気式密度計で得られる高精度実測値を用いることで状態方程式の不確かさを 0.1 %以下に小さくすることが可能となる。

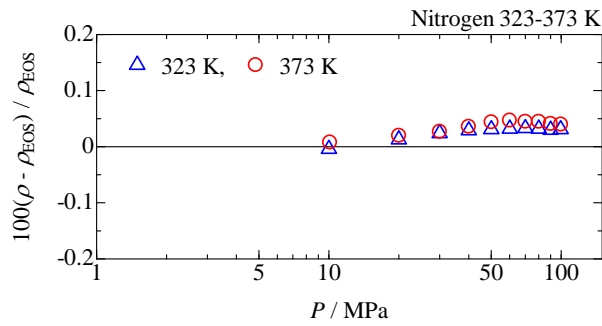


(A) Tare position (B) Measuring position

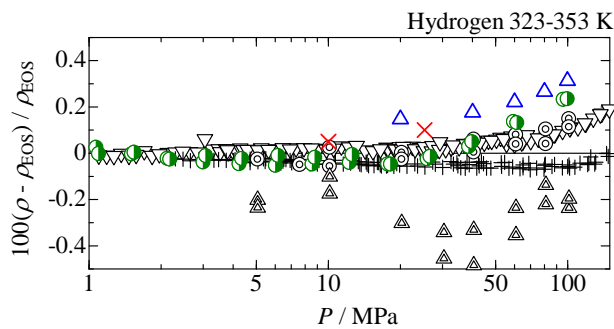


図 2.1.(1).4(a),(b) 磁気式密度計における測定原理

図 2.1.(1).5 圧力容器(カットモデル,左)と新しく製作した CuBe2 シンカー(右)



(a) 窒素の偏差



- ▲ Bartlett et al. (1928) ⊙ Wiebe and Gaddy (1938)
 ▼ Michels and Goudekot (1941) + Michels et al. (1959)
- 本測定値
- Burnett method, 353 K
 - ▲ Magnetic suspension densimeter, 323 K (ser. 1)
 - × Magnetic suspension densimeter, 323 K (ser. 2)

(b) 水素の偏差

図 2.1.(1).6 窒素および水素における本実測値と既存の状態方程式との比較

(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 ° C 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。100 MPa, 500 ° C 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。

測定原理及び方法

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。

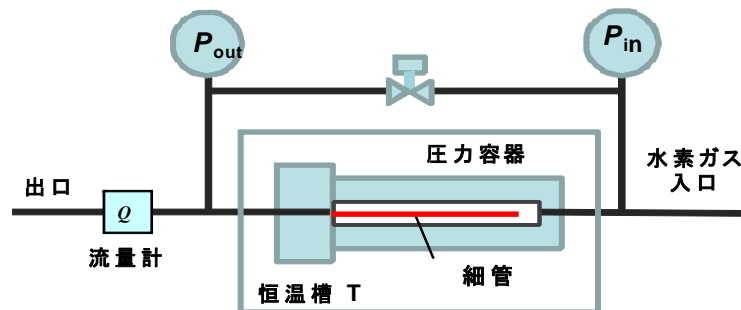


図 2.1.(2).1 細管法粘性係数測定概念図

この方法は細管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傍の流動発達域の補正が必要である。粘性係数 η は式(1)で示されるハーゲンバッハ-ポアズイユ (Hagenbach-Poiseuille) の式で算出される。

$$\mu = \frac{\pi d^4 \Delta P}{128(L+n \frac{d}{2})Q} - \frac{m\rho Q}{8\pi(L+n \frac{d}{2})} \quad (1)$$

式中、 ΔP は細管における圧力降下 ($P_{in}-P_{out}$)、 Q は細管を流れる気体の体積流量、 d および L はそれぞれ細管の内径および長さ、 m および n は補正係数である。

測定装置

高圧水素粘性係数測定装置を開発において、温度設定機能は2段階で開発し、第一段階でシリコン恒温槽により250 ° Cまで、第二段階で電気加熱恒温槽により500 ° Cまでの設定可能とした。これにより、100 MPa、500 ° Cまでの高圧高温の測定条件の設定を実現した。装置の弁の開閉の操作やデータサンプリングについては隣室から制御可能な遠隔操作システム化した。

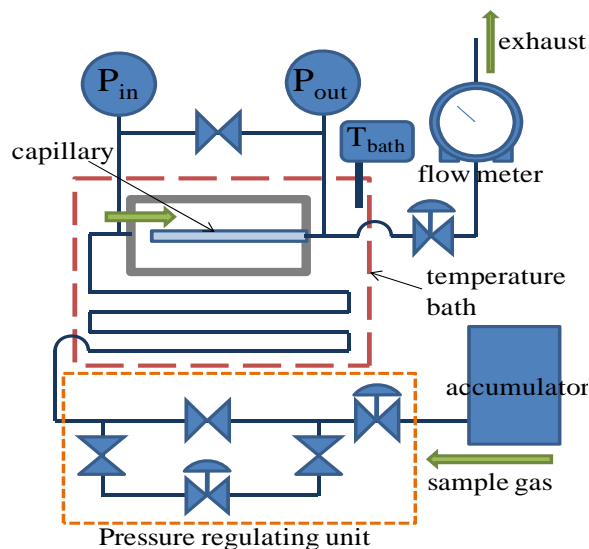
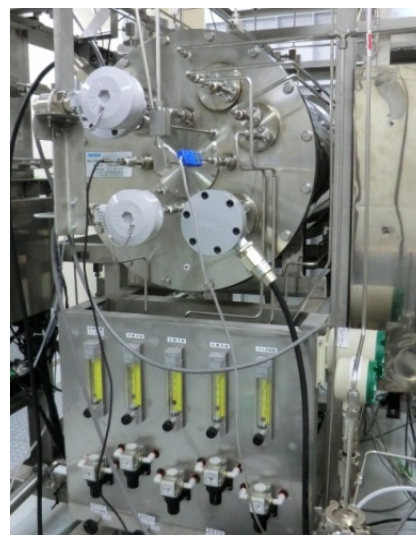


図 2.1.(2).2 高圧水素粘性係数測定装置の配管系統図



(a)第一段階(250°C)



(b)第二段階 (500°C)

図 2.1.(2).3(a),(b) 高圧水素粘性係数測定装置の外観図

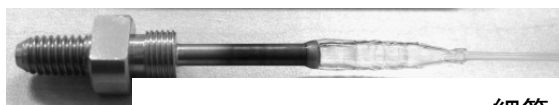
図 2.1.(2).2 および図 2.1.(2).3(a),(b)にそれぞれ本装置の配管系統図および外観図を示す。

細管の内径は粘性係数の精度に影響を及ぼすため、内径の測定方法およびその均一性の確認法を確立した。内径測定には水銀を用い、細管内に部分的に注入された水銀を一端

から他端にかけて移動させながら任意の位置で長さを順次測定し、最終的に細管から出た水銀の質量を測定することにより、各位置における平均内径を質量と長さから求めることができる。比較のため注入した水銀の長さから電気抵抗値から内径を求める方法も試みた。

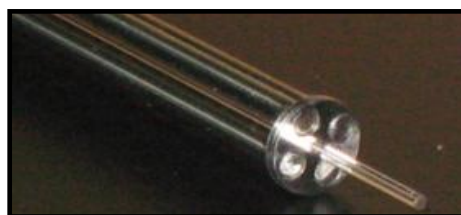
細管は、高温の条件下で熱膨張の影響が小さく、内面粗さが最も小さい要件を満たすものとして石英ガラス管を用いた。

細管の固定には高温高圧下で気密を確保する必要がある。第一段階では O-リングとエポキシ樹脂系接着剤を併用した。第二段階では石英ガラス細管と金属配管の接合を行なうことで 500 ° C までの測定が可能な測定用細管 (QCK 管) を開発した。図 2.1.(2).4 に QCK 管を示す。細管は自重で曲がることのないように支持具で保持される。



細管

細管: 石英ガラス
 内径: 0.088±0.003 mm
 外径: 1.95 mm
 長さ: 442.2 mm



支持具に保持された細管先端の様子

図 2.1.(2).4 QCK 管および細管の保持

細管法による粘性係数の測定では、流れの定常性や安定性が重要である。十分な流量を確保するために蓄圧器容量の変更し、流れの圧力を安定に維持するため調圧機能を付加する改造を行なった。

気体が細管内を通過する際に生じる圧力差は小さいため精密な差圧計の使用が望ましいが、市販の差圧センサには高耐圧仕様はないため差圧を直接測定することは困難である。そのため水晶発振式精密圧力計により細管上流および下流側の圧力を測定し、両者の指示値の差し引きにより差圧を求めた。

本測定法の不確かさは最大 3.1%(k=2)と見積もられた。

推算式の作成

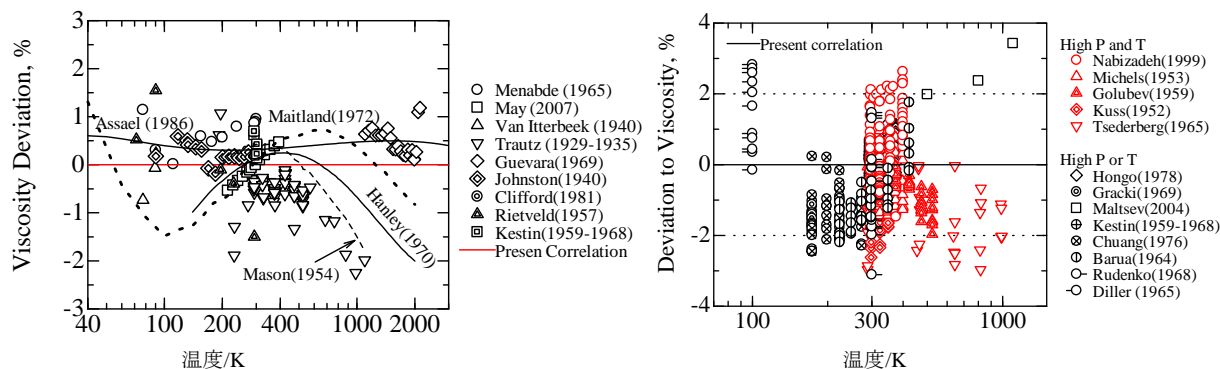
従来のデータのレビュー結果をもとに高圧でかつ高温まで適用領域を拡張した推算式 (1),(2),(3)を作成し、データベースに組み込んだ。

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

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

$$\Delta\eta(T, \rho) = A(\rho) \exp[B(\rho)/T] \quad (3) \quad A(\rho) = \exp[5.73 + \log_e(\rho) + 65.0\rho^{3/2} - 6.00 \times 10^{-6} \exp(135\rho)]$$

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



(a)低密度域(温度:40K~2130K, 圧力:0.1MPa) (b)高密度域(温度:100K~990K, 圧力:0.1~220MPa)

図 2.1.(2).5(a),(b)低密度域および高密度域における既存のデータと本推算式との偏差

本推算式は図 2.1.(2).5(a),(b)に示すように、既存のデータとの偏差が低密度域および高密度域で気体の純度や精度の低いデータを除けば 2%以内であることから、次に示す範囲で、偏差 2%以内で予測できる。

(a)低密度域(温度:40K~2130K, 圧力:0.1MPa)

(b)高密度域(温度:100K~990K, 圧力:0.1~220MPa)

測定結果

99MPa,500K(227° C)までの条件下の窒素、水素について測定を行なった。図 2.1.(2).6(a),(b)それぞれについて示すように 99MPa までの圧力下で、室温から 500K (227°C)の範囲で窒素の測定を、および 400K (127°C)の範囲で水素の測定を行ない、既存のデータおよび標準値である NIST の REFPROP の値と 2%以内で一致する結果を得た。

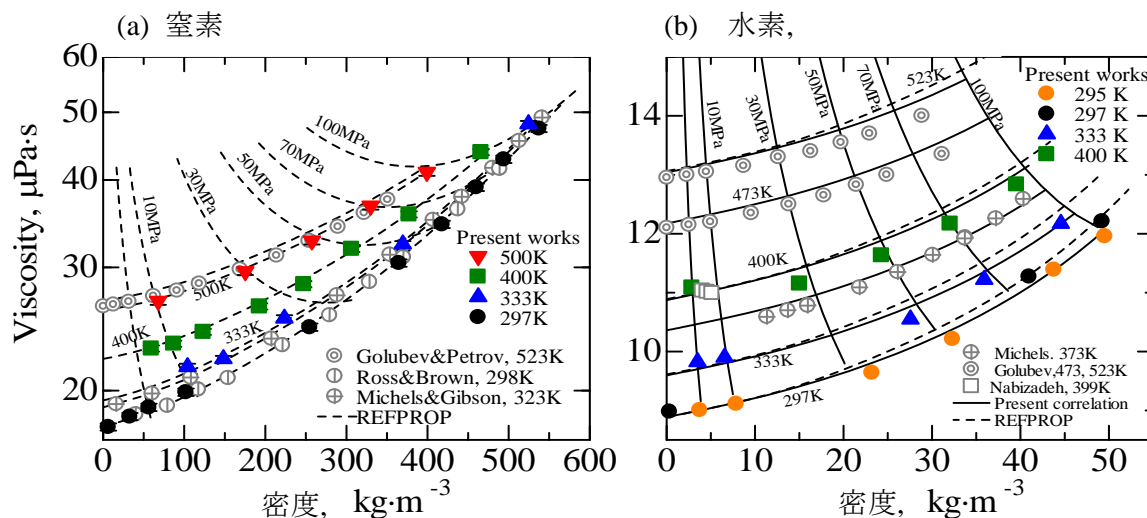


図 2.1.(2).6(a),(b) 粘性係数の測定結果および既存のデータとの比較

99MPa, 773K(500° C)までの条件下の窒素, ヘリウム, 水素について測定を行なった. 水素の測定結果を図 2.1.(2).7 および図 2.1.(2).8 に示す.

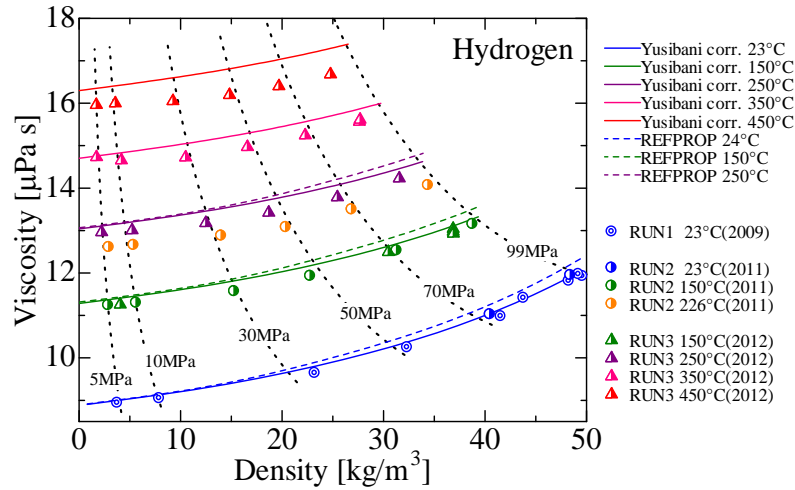


図 2.1.(2).7 水素の測定結果(723K(450° C))

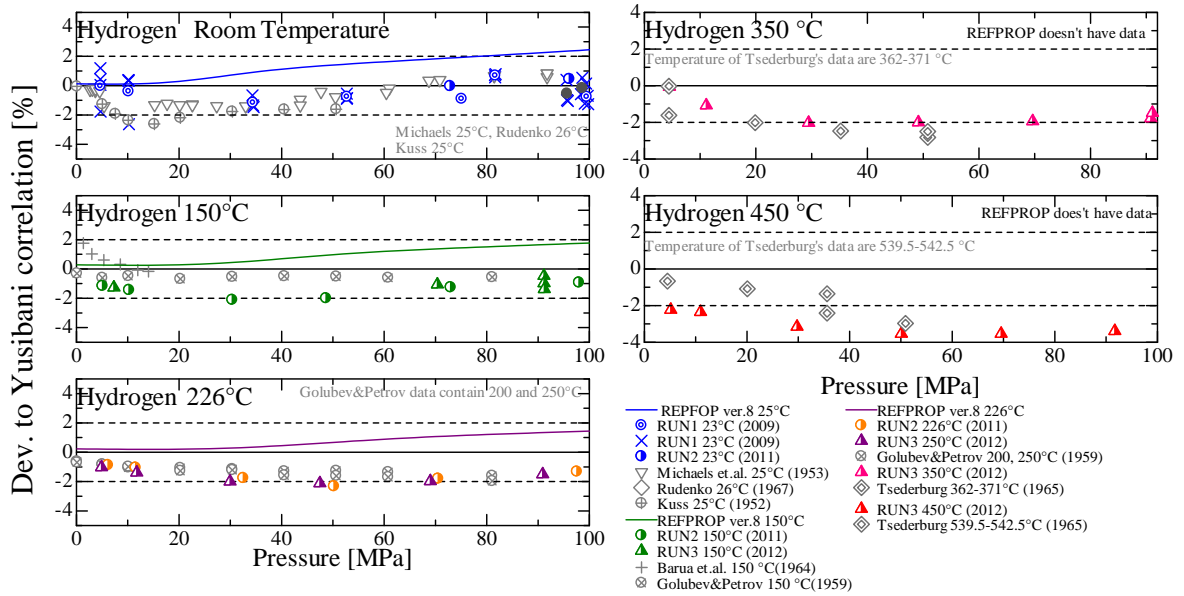


図 2.1.(2).8 本推算式に対する測定データの偏差および既存のデータとの比較

測定データは 623K(350° C)までは偏差 2%内にあるが, さらに高温域では偏差が次第に大きくなる傾向を示す. 既存のデータと同様の傾向がみられる.

(3) 熱伝導率の測定

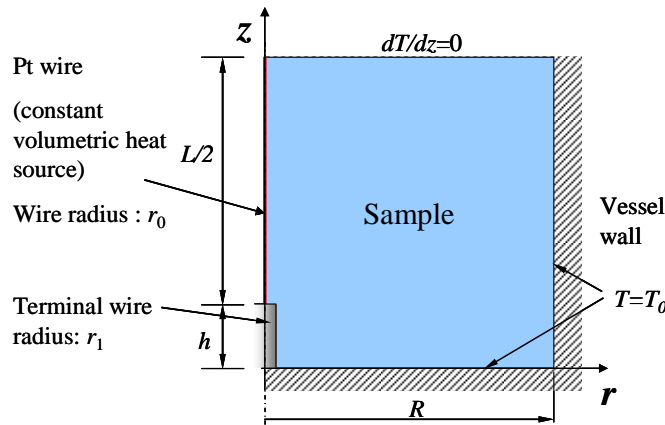
非定常短細線法を用いて高圧(～99MPa), 高温(～500°C)の水素の熱伝導率の計測を実施した。また, 水素物性データ構築のための基礎データとして圧力 100MPa, 温度-100°Cから500°Cまでの範囲の実測データを偏差 2%で再現できる相関式を提案した。

非定常短細線法による水素ガスの熱伝導率測定

測定原理

非定常短細線法は, 細線端部からの熱損失を考慮した正確な数値解を算出し, 数値計算から得られた細線温度と実際に測定した細線温度を比較することで, 試料の熱伝導率と熱拡散率を同時に求める方法である。

以下に数値解析の物理モデルおよび支配方程式を示す。



$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q \quad \dots(1)$$

$$q = Q / \pi r_0^2 \quad (t > 0, r \leq r_0) \quad \dots(2)$$

$$= 0 \quad (r > r_0, z < h)$$

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L/2+h} = 0 \quad \dots(3)$$

$$T|_{z=0} = T_0, \quad T|_{r=R} = T_0, \quad T|_{t=0} = T_0 \quad \dots(4)$$

図 2.1.(3).1 Physical model and boundary conditions

式(1)～(4)を有限体積法でより解くことにより加熱後の細線の体積平均温度の非定常応答 $\Delta T_w(t) = T_w(t) - T_0$ が得られ, これを実験から得られる細線温度の非定常応答と比較することで試料流体の熱伝導率 λ と熱拡散率 κ を求める。

熱伝導率測定装置

装置の概要, 恒温槽部および本研究で用いた短細線プローブの写真図を図 2.1.(3).2 に示す. 装置は, 短細線プローブ, 圧力容器, 直流電源, 標準抵抗器, 高速データロガー, 恒温槽, PC から構成される. 直流電源, 短細線プローブ, 標準抵抗器は直列に回路が組まれている. 標準抵抗器とプローブの電圧を高速データロガーにて4線法により測定する. 恒温槽の温度制御範囲は常温から最高 500°C である. プローブは, 白金細線, 白金端子, 保持板から構成される.

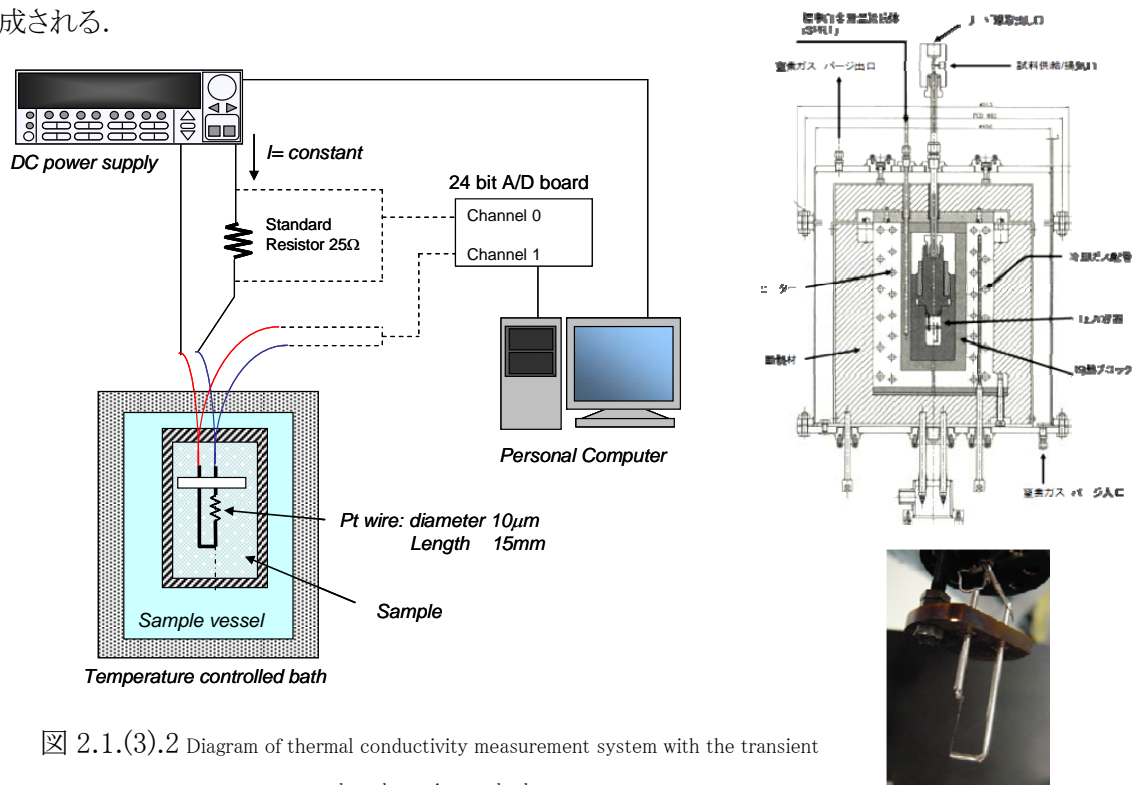
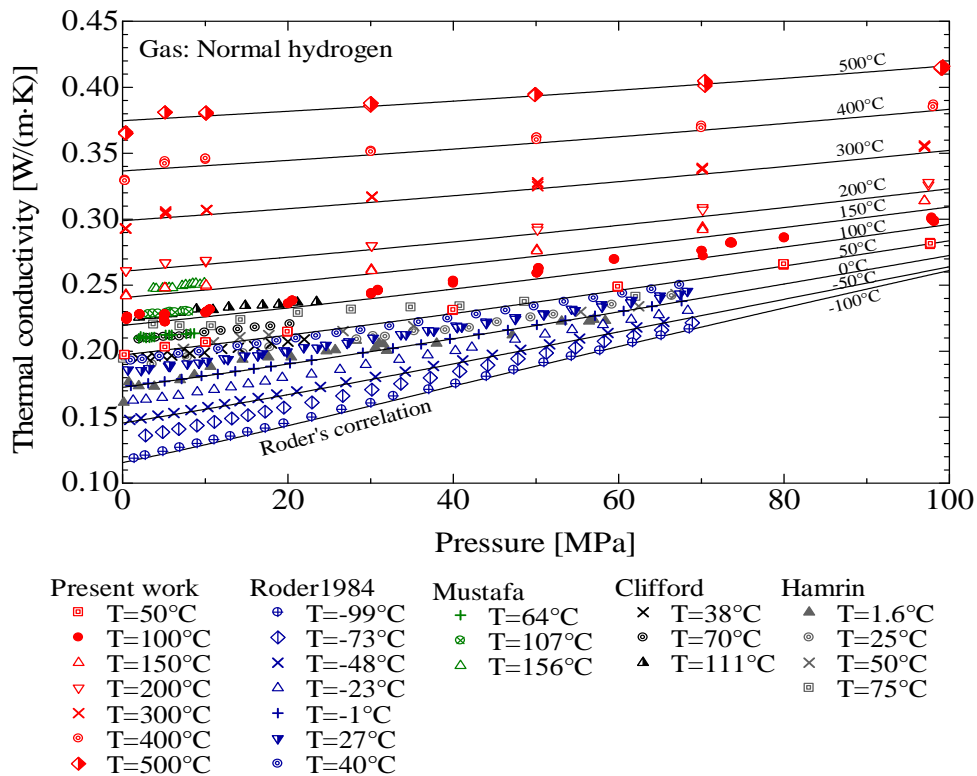


図 2.1.(3).2 Diagram of thermal conductivity measurement system with the transient short hot-wire method

熱伝導率の測定結果

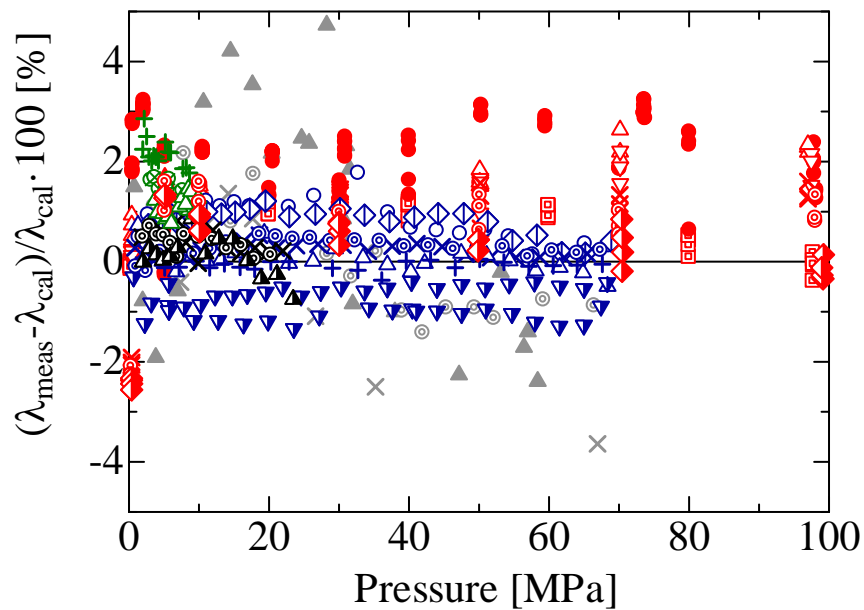
熱伝導率の測定結果および測定値の相関式からの偏差を図 2.1.(3).3 および図 2.1.(3).4 以下に示す. 横軸は圧力, 縦軸に熱伝導率である. 図中の記号は, 赤が本測定値, 青は Roder[1], 緑は Mustafa[2], 黒は Clifford[3], 灰色は Hamrin[4]である. 実線は Roder の相関式[1]である. 高温高压域(温度 500 °C・圧力 100MPa)の水素の熱伝導率のデータは我々の測定値のみであり, 今回の測定データは世界で初めてのものである.



[1] H. M. Roder, Thermal Conductivity of Hydrogen for Temperatures Between 78 and 310K with Pressures to 70MPa, I. J. Thermophy., Vol.5, No.4, 1984 [2] M. Mustafa, M. Ross, R. D. Trengove, W. A. Wakeham and M. Zalaf, Absolute Measurement of the Thermal Conductivity of Helium and Hydrogen, Physica, 141A, pp. 233-248, 1987 [3] A. A. Clifford and P. Gray, "Thermal Conductivities of Argon, Nitrogen and Hydrogen between 300 and 400 K and up to 25 MPa", Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1, Vol. 77, pp. 2679-2691, 1981. [4] C. E. Hamrin and G. Thodos, "THE THERMAL CONDUCTIVITY OF HYDROGEN FOR PRESSURES UP TO 660 Atm AND TEMPERATURES BETWEEN 1.6 AND 74.6°C", Physica, Vol. 32, pp. 918-932, 1966

図 2.1.(3).3 Thermal conductivity measurement results

温度 50°C の場合、測定値と相関式は偏差 1%で一致している。温度 100~300°C では、測定値と相関式の差が拡大し偏差 3%程度であった。温度 400, 500°C では、測定値と相関式の偏差 1%程度であった。測定値の不確かさ±1.69%であることを考慮しても、測定値は相関式よりも高い。したがって、広温度域でより精度良く再現できる相関式の作成が必要でより高精度の相関式を作成する。



Present work	Roder 1984	Clifford 1981	Hamrin 1966
▣ T=50°C	○ T=-99°C	× T=40°C	▲ T=2°C
● T=100°C	◊ T=-73°C	⊙ T=70°C	⊖ T=25°C
△ T=150°C	× T=-48°C	▲ T=110°C	× T=50°C
▽ T=200°C	△ T=-23°C	Mustafa 1987	▣ T=75°C
× T=300°C	+ T=1°C	+ T=65°C	
⊖ T=400°C	▼ T=27°C	⊗ T=75°C	
◆ T=500°C	⊙ T=40°C	△ T=107°C	

図 2.1.(3).4 Deviation of thermal conductivity from Roder's correlation

水素の熱伝導率の相関式

温度 50~500°C, 圧力 100MPa までの水素の熱伝導率の測定値を得た. Roder の相関式と測定値を比較すると, 測定値は相関式よりも 3%程度高い値を示した. 測定値をよりよく再現できる相関式を本測定値, Roder, Clifford の測定値を用い作成した. 求めた相関式からの偏差を図 2.1.(3).5 に示す. この結果, 高温高压域を偏差 2%以内で再現している. この相関式は, ノーマル水素を対象としたもので, 適用範囲は温度 $T=-100\sim 500^{\circ}\text{C}$, 圧力 $P=0.1\sim 100\text{MPa}$ である.

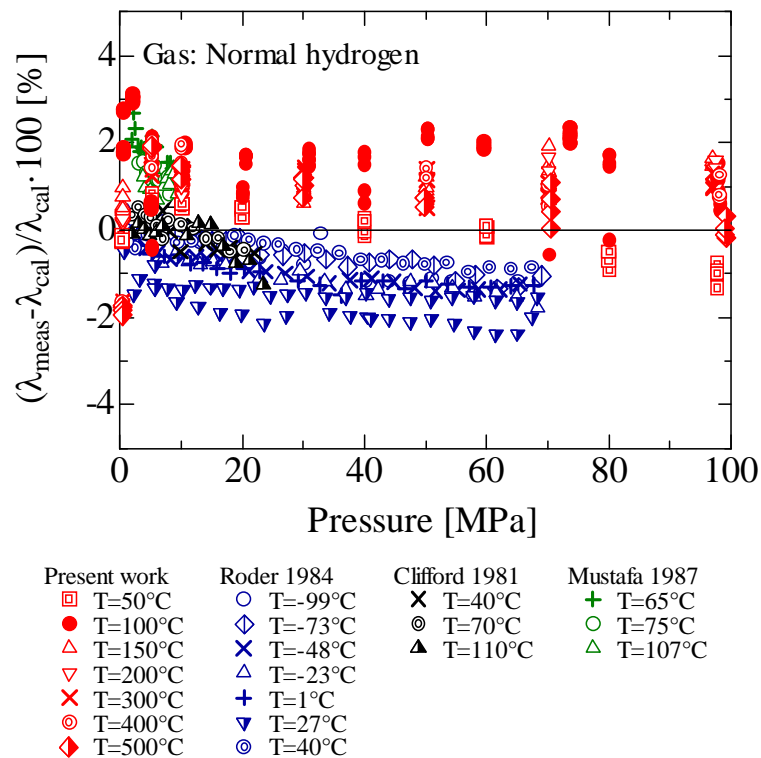


図 2.1.(3).5 Deviation of measured thermal conductivities from new correlation

以上, 以下の成果を得た.

- 非定常短細線法による水素ガスの熱伝導率の測定法を確立した.
本測定法を気体に適用したのは世界で初めてである.
- 高圧水素熱伝導率測定装置により, 高圧 (~99MPa), 高温 (~500°C) までの水素ガスの熱伝導率の測定を行った.
- 100MPa, -100°C から 500°C までの範囲の実測データを偏差 2% で再現できる相関式を提案した.

(4) 水素ガスの種々の物質に対する溶解度の測定

水素ガスの物質への溶解度は, 水素エネルギー要素技術の開発において重要である。水素の製造、貯蔵、利用システム技術において、その安全性、機能性、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、重工、自動車、機械、プラントエンジニアリング企業等からのニーズを踏まえて、高分子材料(高分子電解質膜、ゴム)にたいする溶解度を計測したので報告する。室温、大気圧 ~0.7MPa の範囲で計測を実施した。

高分子電解質膜に対する水素ガスの溶解度、拡散係数

高分子電解質膜(PEM)は高分子電解質形燃料電池や水電解装置など次世代のエネルギー変換装置において重要な役割を果たす「一」材料である。未だいくつかの課題が残されているが、ここでは PEM への水素ガス透過(クロスオーバー)に着目した。クロスオーバーが起きると、化学的なショートを起こし電流効率が低下する。クロスオーバーは高圧・薄膜であるほど大きくなるが、PEMの薄膜化や水電解の高圧化とあいまってクロスオーバーの問題は顕在化すると考えられる。ガス透過性、特に分子の小さい水素ガスのPEMに対する透過性の把握が必要である。

これまでに PEM に差圧、あるいは分圧差を印加して、クロスオーバー、すなわち透過率が計測されてきた。しかしこの方法では透過率を構成する溶解度や拡散係数の導出に輸送モデルを必要とする。

そこで本研究では溶解した水素を直接計測し、PEM 内の水素ガスの溶解度、拡散係数を計測する手法を開発したので報告する。この手法は核磁気共鳴(NMR)原理を使った手法であり、大気圧から 1.0MPa までの水素ガス雰囲気下での高分子試料に対する水素溶解度、拡散係数を計測できる。以下にその計測手法、結果を示す。

図 2.1.(4).1 に PEM 内溶解水素ガス計測用 NMR システムを示す。中央斜線部が 1T の永久磁石であり、永久磁石の開口部に圧力容器、さらにその中に RF コイル、試料が固定される。試料は磁場強度が最大かつ一様な位置に固定される。試料中の水素原子は 1T の静磁場に対応して約 42.6MHz で回転する。RF コイルからこの周波数に相当する電磁場を試料に照射し、試料中の水素原子が励起、共鳴して発生する NMR 信号を受信することで、PEM 内水素ガスの溶解度、拡散係数を求める。

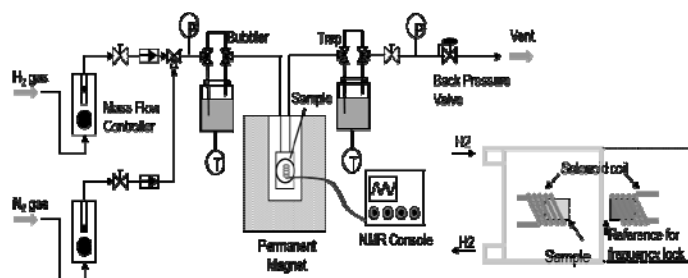


図 2.1.(4).1 NMR 計測システム

RF コイルはソレノイド型で、コイル線径 0.5mm の銅線を内径 8.2mm で 7 回巻いたものである。計測対象とする PEM は最も一般的な Nafion®を用い、膜厚の異なる Nafion®112, 117 を、幅 5mm の短冊状に切った膜をそれぞれ外径 4.0mm, 外径 6.5mm の試料体積が 50mm³, 150mm³になるように中空の円筒状に巻いて成型する。試料は 80°C の H₂O₂, 蒸留水, HCl の順に 1 時間ずつ煮沸し、1 日以上蒸留水中に保持して標準化処理を行う。その後 60°C, 真空下で 1 週間以上保持し、さらに室温下で乾燥した窒素ガス中に 2 日以上曝すことで乾燥処理して試料中の水分を除く。

計測時には圧力容器に水素ガスを充填して、水素ガスが試料に溶解平衡する約 3hr 後に各種 NMR 信号を計測する。水素ガス圧力を大気圧から 1.0MPa まで変化させ、各圧力にお

る NMR 信号を取得した。温度は室温である。

なお、6000 回の積算をして S/N を上げた。またわずかな室温変化で基準 NMR 周波数が変化するため、図 2.1.(4).1 に示すようにサンプル用 RF コイルの近傍に参照用 RF コイルを設置し、周波数ロックシーケンスを組み込むことで、水の共鳴周波数を常に基準周波数として計測し周波数の補正を行った。

水素ガス溶解度はパルスシーケンス(SE 法)を使って計測した。

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

90 度パルスからエコー信号発生までの間隔 TE を 12ms. 繰り返し時間 TR を 1000~1500ms とした。式(1)の関係にあるように装置定数 A , 緩和時間 T_1, T_2 を計測することで、水素溶解度 (ρ_{1H}) の値を実際に求めた。

水素ガスの PEM 内の自己拡散係数はパルスシーケンス(PGSE 法)から計測した。この方法では位置情報を磁場強度でエンコードすることで対象の拡散を信号減衰と捉えることができる。

$$\ln \left\{ \frac{I_{echo}(G_i)}{I_{echo}(G_0)} \right\} = -D \times \gamma^2 d^2 \delta G_i^2 \quad (2)$$

この時自己拡散係数と信号強度は式(2)で関係付けられる。実際に自己拡散係数を計測する際には、各勾配磁場 G_i に対する信号 $I_{echo}(G_i)$ を対数プロットした時の勾配として算出する。本研究では勾配磁場印加時間 $d=2.5$ ms, 勾配磁場の印加間隔 $\delta=6.5$ ms, 最大勾配磁場約 40000gauss/m とした。

図 2.1.(4).2 のグラフに雰囲気ガス圧力と信号強度の関係を示す。実線が水素ガス雰囲気、点線が窒素ガス雰囲気である。計測される信号は測定範囲内にある全ての 1H から来るものであり、①PEM に溶解した水素ガス由来、②PEM の構造中に含まれる水素原子由来、③試料周囲に存在する水素ガス由来の 3 種類による信号が考えられる。この内②PEM の構造中に含まれる水素原子は窒素雰囲気中でも計測することで、また圧力にも依らない。また③試料周囲に存在する水素ガスは拡散係数が非常に大きいため信号強度が計測領域外になり除外できる。したがって①PEM に溶解した水素ガス由来の信号を分離するには図 2.1.(4).2 の点線と実線の差分をとればよい。

なお、このように信号分離のために使った窒素ガスを重水素ガスに置き換えても同様の結果であった。対象とした圧力範囲では、溶解した水素ガスが PEM そのものの構造を変化させないことも分かった。従って窒素ガスによるバックグラウンド、すなわち PEM の構造中に含まれる水素の計測は正しく実施できたと考えられる。

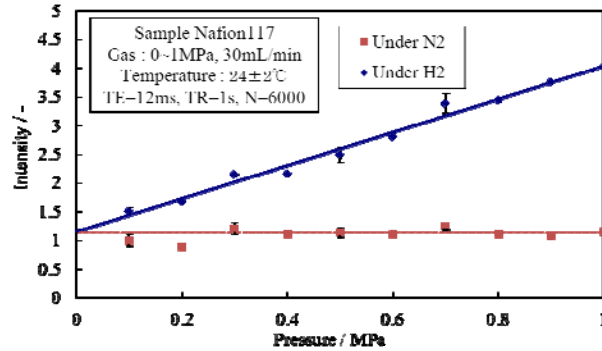


図 2.1.(4).2 水素ガス雰囲気および窒素ガス雰囲気下での NMR 信号強度

溶解した水素ガスの信号強度はガス圧力に比例した。信号強度は溶解度に直接対応するため、ナフィオン膜中の水素溶解度は圧力に比例するヘンリー型と考えられる。得られた溶解水素の信号を実際の溶解度に変換するには式(1)に示した関係を用いる。変換に必要なとなる T_1 , T_2 はそれぞれ IR 法, Hahn Echo 法により計測し, 装置定数 A は重水で薄めた軽水を使って校正した。また本 NMR 法ではオルト水素のみしか計測できないため, 25°C でのオルトとパラの 2 種類の水素分子の存在比(3:1)を考慮した。

以上より算出された溶解度の絶対値を図 2.1.(4).3 に示す。150mm³ の Nafion117 で溶解度係数は 1.4×10^{-5} mol/cm³/MPa となり, 他の方法⁽⁴⁾で計測した値 ($1.4 \sim 3.3 \times 10^{-5}$ mol/cm³/MPa) と同等の結果となった。また膜厚の異なる Nafion[®]112, 117 においても同様の結果を示し, 本計測手法の一定の信頼性を得ることもできた。

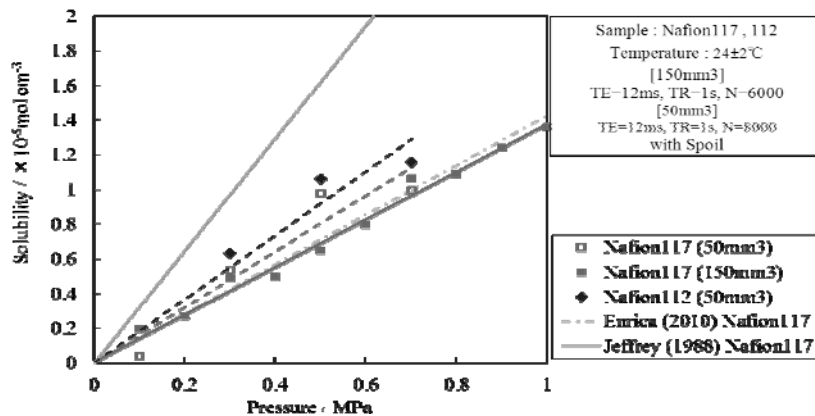


図 2.1.(4).3 乾燥したナフィオン膜に対する水素ガスの溶解度

PGSE 計測により計測した信号減衰を, $\ln[I_{\text{echo}}(G_i) / I_{\text{echo}}(G_0)]$, $\gamma^2 d^2 \delta G_i$ とプロットし, この勾配から算出した自己拡散係数を図 2.1.(4).4 に示す。本計測の圧力範囲では, 圧力によらず自己拡散係数はほぼ一定の値を示し, その値は $1.0 \sim 2.5 \times 10^{-10}$ m²/s となった。他の計測方法による拡散係数は $1 \sim 1.5 \times 10^{-10}$ m²/s であり, 本計測と同程度といえるが若干低い値となっている。これが系統的な誤差であるのか, あるいは計測法による違いによるものであるかどうかについては今後検討の余地がある。

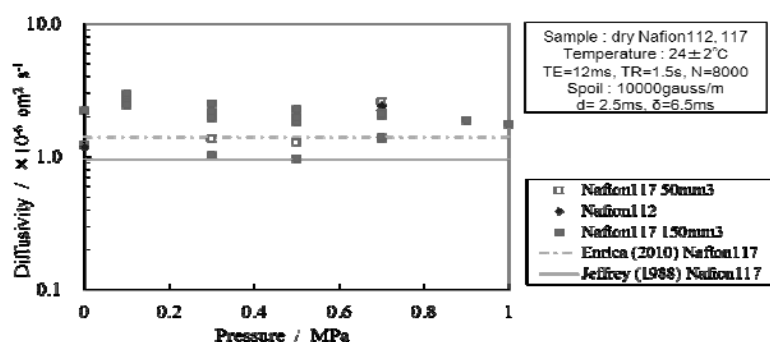


図 2.1.1(4).4 ナフィオン膜内の水素ガスの自己拡散係数

なお、現在、重水により水素ガスを加湿し、含水状態での PEM に対する水素ガスの溶解度を計測中である。H24 年度末には蓄積したデータを整理し、報告する予定である。また炭化水素系の膜への計測にも着手し、ファーストデータを取る事ができたことを付記する。

(5) 水素物性データベースの研究開発

データベースとは、任意のデータ集合体から所望の条件を満たすデータを簡便に抽出するためのシステムである。本プロジェクトが対象とする水素の熱物性値が対象である場合には、そのシステムは、一般的なデータベースが有するデータを離散的な数値の集合として取扱うシステムではなく、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必要がある。これまで、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について検討を行い、その結果を踏まえて、システムの様式やそのユーザーインターフェース等について整理してきた。また、それを踏まえて、他の研究者らによって既に公表されているデータに基づく式を内包した新しい形式のデータベースを開発し、新しい様式のデータベースのシステムについて評価を行ってきた。

開発中のデータベースのユーザーインターフェースは、WEB 方式のインターフェースを有するデータベースと Microsoft エクセル用アドインライブラリの2種類である。これに加えてシステムの WEB サーバーの確立や維持にかかる諸問題を解決するために、OS, WEB サーバー, 計算サービス, クライアント用デスクトップシステムのすべてを1枚の CD-ROM に収録した新しいシステム様式(All-in-1-Live CD)を提案している。H21 年度までに開発したデータベースにおいては、「PVT データの測定装置の開発および状態方程式の作成」担当チームおよび「粘度の測定の測定装置の開発および状態方程式の作成」担当チームがそれまでに測定したデータに基づいて作成した式に基づく計算サービスに関して、エクセル用アドインライブラリにのみ実装していたが、今期は、All-in-1-Live CD 版のデータベースにも組み込んだ。なお、プロジェクト終了時点では、熱物性チームの最新の成果を踏まえた物性計算サービスの実装を終える見込みである。H21 年度までに作成したAll-in-1-Live CD 版データベースでは、ベースとなる OS には開発時点では最も新しく開発も容易であった KANOTIX 2007 Thorhammer RC7[1]を利用していましたが、より新しくかつより安定して開発が継続されている

Knoppix[2] に変更した。これに伴い、収録するメディアについても、CD-ROM だけでなく、DVD-ROM,USB メモリスティックを利用するシステム開発した。図 2.1.(5).1 にこのシステムのスクリーンショットを示す。なお、この All-in-1-CD/DVD/USB スタイルのデータベースの配布については、それに含まれる水素熱物性データの知的財産権を適切に管理するため、NEDO の管理の基に行う取り決めとなっている。

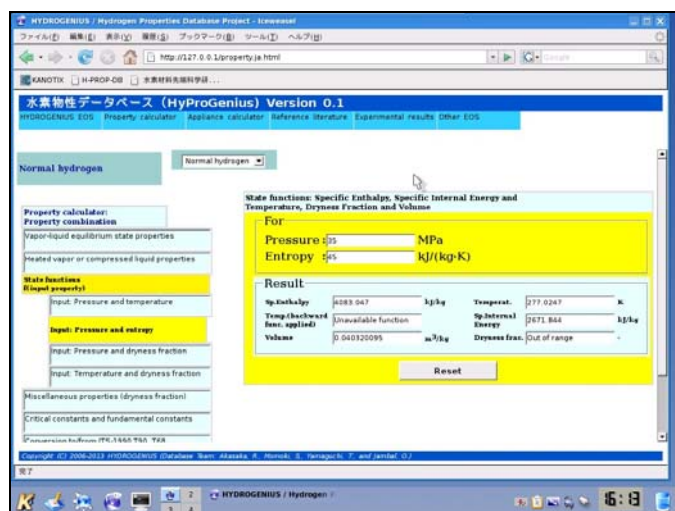


図 2.1.(5).1 All-in-1-CD/DVD/USB 水素物性データベースシステムの実行

インターネットを利用した WEB 版のデータベースシステムには、本プロジェクトの成果を広く世界に知らしめる事が可能である半面、知的財産を保護し利用を制限することが難しいといった問題がある。そこで、本データベースシステムのアイデアや有用性のみを広く一般にアピールする事を目的とした WEB ページを作成し、その URL (<http://h2db.mech.nagasaki-u.ac.jp>) を発表論文中で公開した。この世界中に公開している WEB ページでは、他の研究者らによる研究結果[3,4,5,6]に基づいた計算サービスに限定しており、厳しく保護する必要がある本プロジェクトで測定した水素の熱物性値は含まれない。また、インターフェースシステムについても最新版ではなく、階層メニューを持たない古いバージョンを使用している。

本プロジェクトでは、水素の熱物性に関する文献情報等について、市販のデータベースである Oracle 上に XML 形式のデータを用いたデータベースの構築を続け、水素先端フォーラムにおける水素熱物性ワークショップ等にて、開発の現状等をアピールしてきた。これに関して、NIST(米国国立標準技術研究所)が同様の目的で世界中にフリーに公開しているデータベースである NIST Thermo ML における水素のページが、本プロジェクトの進行と時を合わせるように充実してきた。Oracle 上のシステムの開発と評価を続けてきた結果、機能には問題ないものの利用を継続するために新たな費用が必要となることから、開発中のデータベースシステムでは、文献情報に関する部分は制限なく利用できる NIST Thermo ML を利用する事とした。

もう一つのユーザーインターフェースであるエクセル版については、本プロジェクトの成果の一部を利用可能とするアドインライブラリを既に開発していたが、今期は、応用編として、タンクに微小な溝が生じた際における圧力と温度のシミュレーションをするためのシートを追加した。さらに、表計算ソフトとしてのエクセルだけでなく、世界中にシェアを有するエンジニアリングソフトウェア Mathcad 内で水素の熱物性関数を利用できるよう、水素熱物性関数の Mathcad ライブラリを開発した。この MathCAD 版データベースの利用例を図 2.1.(5).2 に示す。これにより、水素物性データベースのユーザビリティを向上させ、水素物性計算を組み込んだ機器設計などが容易に行なえるようになり、産業界での普及を促進することが期待される。

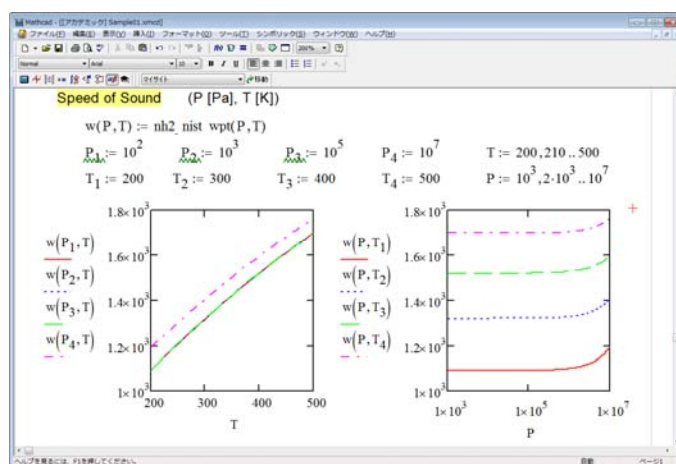


図 2.1.(5).2 MathCAD 版データベースの使用例

熱物性データとしての音速は、体積または密度表記の状態方程式の微分に当たり、また低圧極限のデータからは理想気体状態の比熱が求められるため、状態方程式の精度向上に有用なデータである。ここでは、熱物性データベースに組み込む予定の状態方程式の精度を向上させるために水素中の音速測定を行なったので報告する。

気体中の音速測定方法は主にパルス法、共鳴法があり、使用する容器も円筒や球などがあるが、現在、最も精度の良い測定ができるのは球形共鳴器を用いた共鳴法[8]である。本研究でも、この方法を用いて水素中の音速を測定した。水素の熱物性測定においては、高温、高圧状態における密封が難しい。また、爆発限界が広く、安全の面からは使用量を可能な限り少なくする必要があり、装置の容積は小さい方がよい。一方で、音速の測定は、パルス法にしる、共鳴法にしる、容積の大きい方が測定精度は高くなる。水素の音速は約 1,500 m/s と大きい。今回採用した共鳴法においては、共鳴セルの容積を小さくすることも、音速が大きいことも、どちらも共鳴周波数を大きくする方に働き、高い精度での測定が難しい。本研究では、おおよそ 100kHz までフラットな周波数特性を持つ B&K 社の 1/4 インチ、コンデンサー型マイクロホン 4939 を発振器と受信機の両方に使用することにより、不確かさ 0.058%以下で水素の音速データを取得した。

図 2.1.(5).3 に測定セルである球形共鳴器とそれを内包する圧力容器の図と写真を示す。

球形共鳴器は、半球をくりぬいた純銅製円柱を2つ合わせて球形の空洞を実現し、外形は円柱である。マイクロホンはコンデンサー式であり、ダイヤフラムの前後に圧力差があると測定ができないので、共鳴器内部と圧力容器を細い流路で継げ、圧力容器全体に水素を充填してダイヤフラムの前後の圧力差をなくしている。球形空洞の直径は50 mmである。

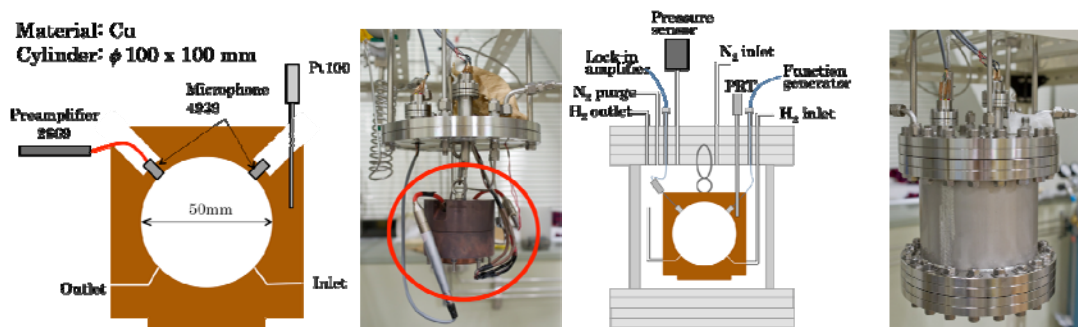


図 2.1.(5).3 Pictures of Spherical Resonator and Pressure Vessel

図 2.1.(5).4 に装置の全体図を示す。半径較正のための Ar 系配管と、測定のための水素系配管、および安全のための窒素配管が用意されている。圧力容器内部の圧力と圧力容器の温度を測定し、それを測定対象の気体の圧力および温度としている。資料の種類を変更した実験の前には、80°C のベーキングを 3 回以上繰り返して行なっている。

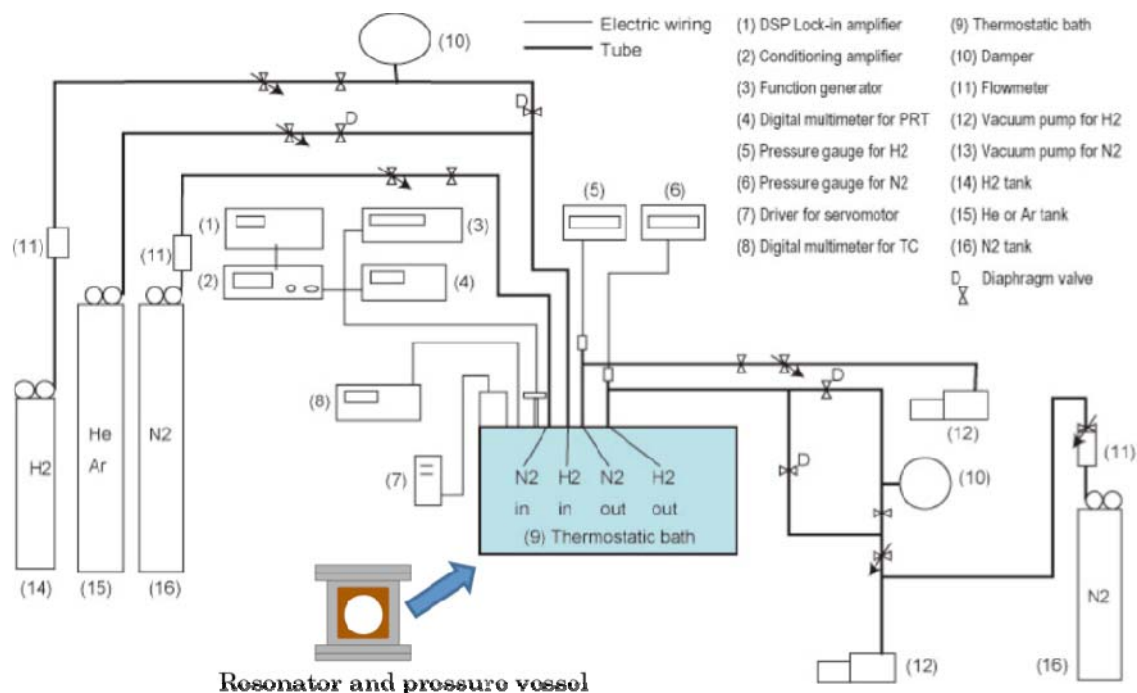


図 2.1.(5).4 Overview of Measurement Apparatus

図 2.1.(5).5 にアルゴンガスによる半径較正の結果を示す。球形共鳴器の内半径は温度によって変化するので、ある圧力、温度で測定された共鳴周波数と、状態方程式[9]から求めた音速から、その圧力、温度における共鳴器の内半径を計算している。圧力による変形は温度による変形に比べると無視できる程度であり、ここでは半径は温度のみの関数とした。

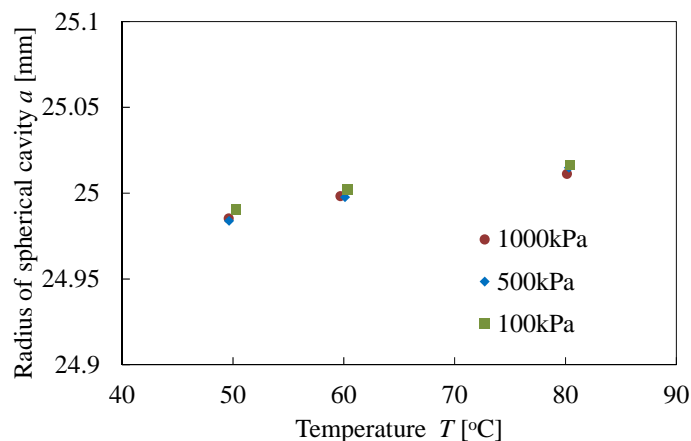


図 2.1.(5).5 Measurement Results of Ar for Radius Calibration

図 2.1.(5).6 に水素の音速の測定結果を示す。温度が高ければ高いほど音速は大きく、圧力も高ければ高いほど音速は大きくなり、温度の影響の方が圧力に比べると大きいことがわかる。Leachman の状態方程式[10]からの偏差は、最大で 0.15%程度である。

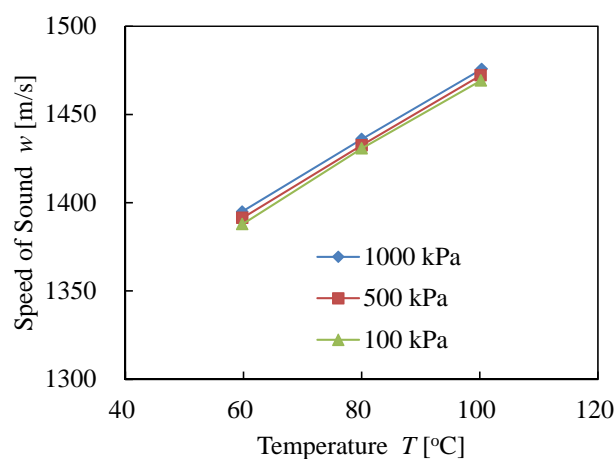


図 2.1.(5).6 Measurement Results of Sound Speed of n-Hydrogen

参考文献

- [1] <http://kanotix.de/changelang-eng.html>
- [2] <http://www.risec.aist.go.jp/project/knoppix/>
- [3] Woolley, H. W., Scott, R. B. and Brickwedde, F. C., J. Res. Nat. Bur. Stand., vol.41, (1948)
- [4] Yonglove, B. A., J. Phys. Chem. Eng. Data, 11, 1, (1982)
- [5] Kunz, O., Klimech, R., Wagner, W. and Jaeschke, M., GERG Technical Monograph 15,

(2007)

[6] Leachman, J. W., Jacobsen, R. T. and Lemmon, E. W., . Phys. Chem. Ref. Data, 38, 3

(2009)

[7] <http://trc.nist.gov/ThermoML.html>

[8] Moldover, M. R., Trusler, J. P. M., Edwards, T. J., Mehl, J. B., Davis, R. S.,
Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator,
Journal of Research of the National Bureau of Standards, 93(2), pp.85-122, (1988)

[9] Tegeler, Ch., Span, R., Wagner, W., A New Equation of State for Argon Covering the
Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700K at Pressures up to
1000MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data, 28(3), pp.779-827, (1999)

[10] J. Leachman, Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and
Orthohydrogen, master's thesis, University of Idaho, (2007).

(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、水素中に残存する微量高沸点ガス(水蒸気等)が系内の低温部において凝縮・凝固し、配管の閉塞や流動系の不安定の原因となることが懸念されている。低温部は、複数バンク方式ステーションの低圧バンク出口付近や、プレクール方式ステーションのプレクール機器内等で発生する。水素ステーションの最適な設計・運用条件の把握のために、高圧水素中の微量高沸点ガスの露点測定システムの開発と露点データ蓄積、そして露点推算法の確立が必要とされている。

本研究では、まず、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 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、 N_2+CO_2 標準ガスを用いた露点測定を行い、技術的問題点を抽出した。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。

次に、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。推算では、最終的に、気相側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(PR-EOS)を2成分系に適用した式を適用し、凝縮相は単成分固相を仮定した。凝縮相側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 式を用いた。PR-EOS という一般化された状態方程式を用いることにより、未だ霜点実測値が限定的である現状でも、その実測値に基づいて推算法の未定パラメータを決定し、高圧域での霜点推算を拡張して行う事で、水

素ステーションの条件に対応した推算値を提供できる可能性が出てくる。水素ガス中の残留水分についての推算結果を図 2.1.(6).1 示す。

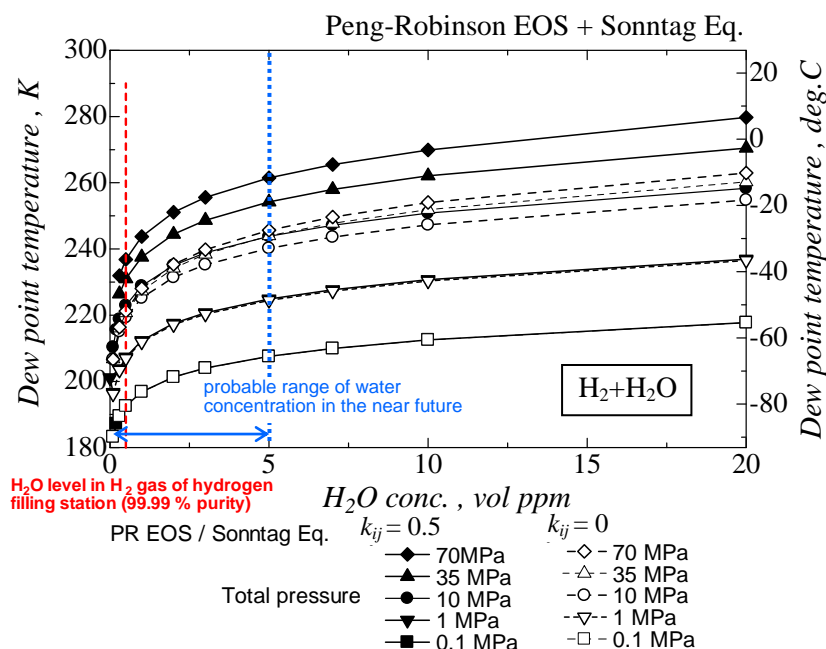


図 2.1.(6).1 高压水素中の微量水分の露点推算結果

これまで、水素ステーションの条件に対応した信頼出来る露点実測値は無く、状態方程式中には分子間相互作用パラメータ k_{ij} 等の未定パラメータが残っている。図 2.1.(6).1 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てある。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、高压になると 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。また、 $k_{ij} = 0$ とした場合には、高水分濃度の 20 ppm の場合でも、10 ~ 70 MPa における露点推算値の差が約 10°C 以内であることも重要である。

水素ステーションで使用される高压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压水素供給系においては、専ら残留水分の凝縮・凝固に注意すればよいことがわかった。本研究で開発した露点測定システムによって得た露点実測値により、状態方程式中の未定パラメータを決定することにより、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となる。

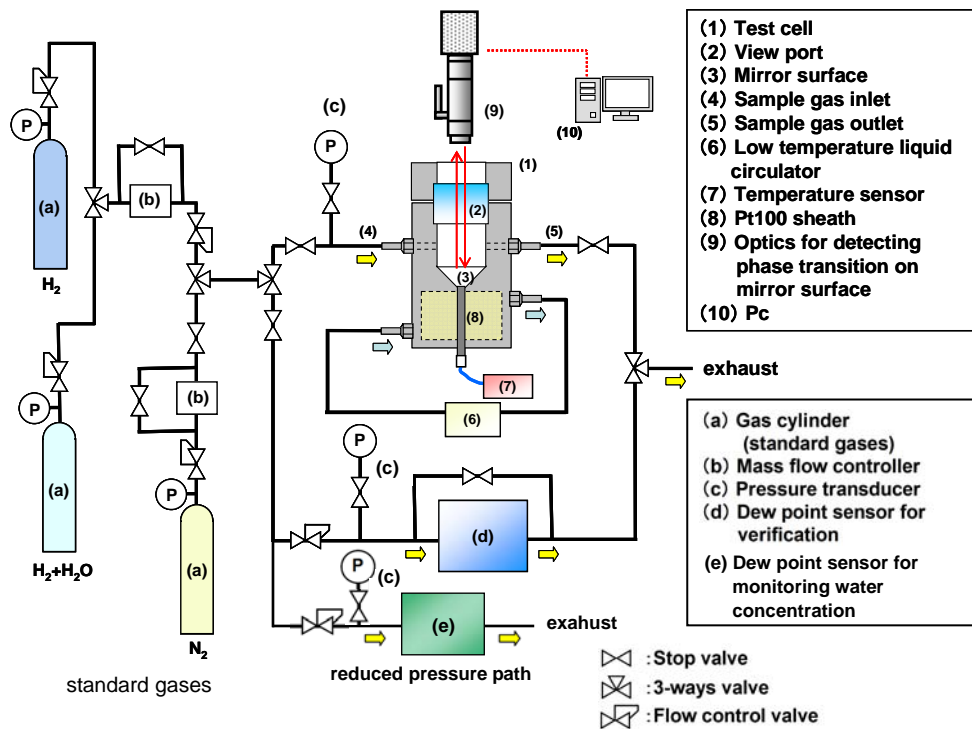


図 2.1.(6).2 露点測定システムの概要.

本研究では、高圧水素中の微量水分に対応した露点測定システム(図 2.1.(6).2)を新たに開発した。本測定システムは、最も高精度な露点測定法とされている鏡面冷却方式を採用しているが、高耐圧性を実現するために、光学系と完全に分離された高圧試験容器を使用し、露点検知の光学系に可視化と画像処理を用いていることが特徴である。システムは、試験ガス供給系、高圧試験容器、検証用露点センサ、凝縮検知光学系などから構成され、配管には系内への水分吸着を抑えるために SUS316L の電解研磨管を用いた。

光学系と分離された SUS316 製の高圧試験容器(図 2.1.(6).2 の(1))は、内容積が約 6.3 mL であり、上部に耐圧ガラスのビューポートを有し、底面から $\phi 3.2$ mm の白金測温抵抗体シースが挿入されている。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。試験容器下部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、容器内にあるシース先端部の温度制御を行う。高圧試験容器は、40 MPa 以上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。

本測定システムでは、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解析によって検知する。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解析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、上記の不確かさを排除し、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).3 に可視化と画像処理の概要を示す。

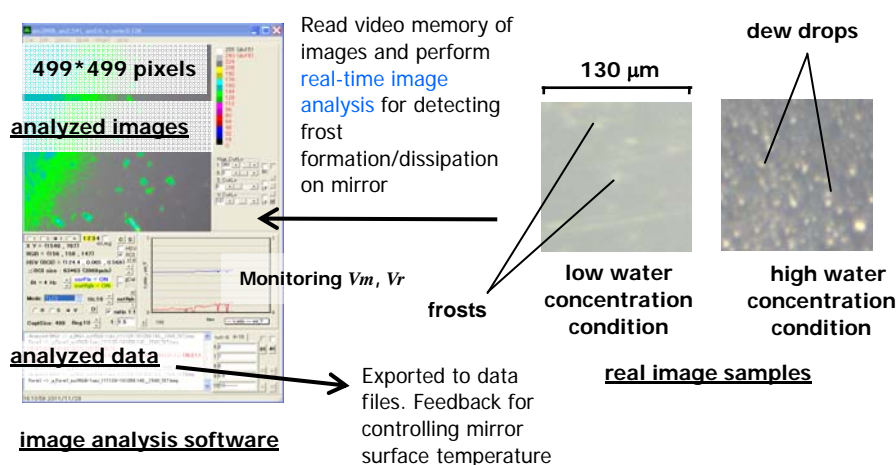


図 2.1.(6).3 鏡面での霜の生成・消滅を検知する可視化と画像解析の概念図

本露点測定システムを使用して、水分濃度を調整した水素標準ガスを用いた系統的測定を実施し、全圧 5~10 MPa, 水分濃度 5~55 ppm の範囲の露点実測値を蓄積した。この圧力、濃度域における H_2+H_2O 系の露点実測値はこれまでに無く、水素ステーションの最適な設計と安全な運用のために重要なデータとなる。露点測定の不確かさは $\pm 0.4^\circ C$ と見積もった。

なお、本露点測定システムは、予算面および実験施設上の制約から当初の予定を変更し、15 MPa までの水素に対応した測定システムとしたが、高压試験容器(可視窓付き压力容器)は、高压ガス保安協会より 50 MPa で使用するための特認を取得済みであり、更なる高压化への対応が可能となっている。

露点推算法においては、高压水素と微量水分の混合気体の気相側に従来の van der Waals 型の 2 成分系 Peng-Robinson 状態方程式 (PR-EOS) に加えて、virial 型の Lee-Kesler-Plöcker 状態方程式 (LKP-EOS) を用いた推算ルーチンも作成し、各状態方程式に含まれる未定パラメータを本研究の露点実測値に基づいて算出した。検証用露点センサ (図 2.1.(6).2 の(d)) による露点実測値と PR-EOS ベースの露点推算値との比較を図 2.1.(6).4 に、高压試験容器による露点実測値と検証用露点センサによる実測値の比較を図 2.1.(6).5 に示す。

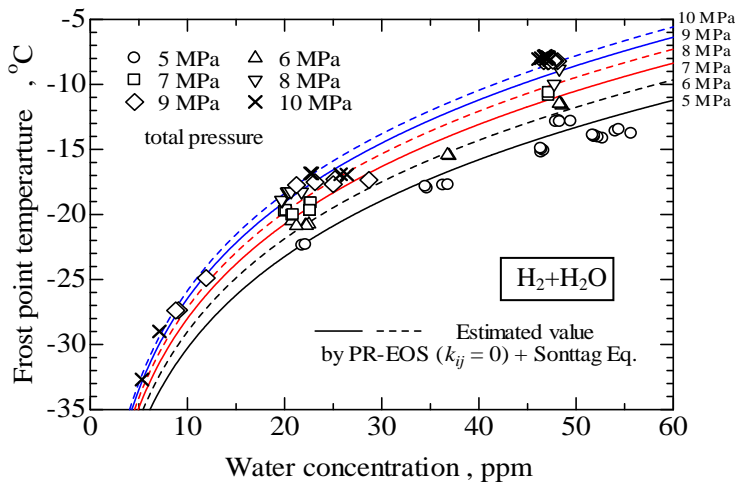


図 2.1.(6).4 検証用露点センサによる露点実測値

高圧試験容器＋可視化，画像解析による露点実測値と検証用露点センサによる露点実測値はよく一致している(図 2.1.(6).5). 全圧 5～10 MPa，水分濃度 5～50 ppm の範囲の実測データとの照合により，露点推算で用いた各状態方程式中の最適パラメータ値を求めると，高圧試験容器の測定値では，PR-EOS について $k_{ij} = -0.002$ ($Err = 0.559$), LKP-EOS について $\eta = 1.0$ で固定とし $k_{ij} = 2.49$ ($Err = 0.597$)であった．実測値と推算値の一致度の指標 Err は $Err = \sqrt{(T_{measured} - T_{estimated})^2 / N}$ で定義し， N は実測データ数，また Err の単位は K である．検証用露点センサの測定値では，PR-EOS について $k_{ij} = 0.020$ ($Err = 0.843$), LKP-EOS について $\eta = 1.0$ で固定とし $k_{ij} = 2.47$ ($Err = 0.852$)であった．

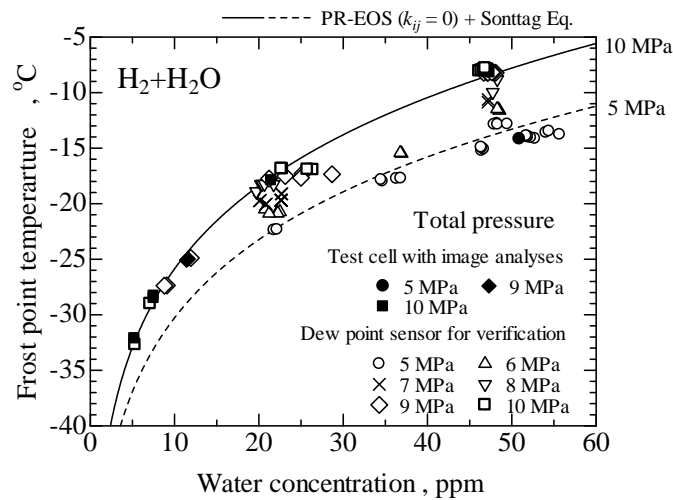


図2.1.(6).5 高圧試験容器による測定値と検証用露点センサによる測定値の比較

なお、検証用露点センサは、10 ppm程度以下の濃度域では信号の応答性が著しく低下し、5時間以上に渡って霜点の指示値が低下し続ける場合があった。このような場合には、指示値が漸近した最終温度を霜点とした。一方で、高圧試験容器による霜点測定では低濃度域でも目立った応答性の低下は見られず、可視化と画像解析による手法の有効性が確認できた。

PR-EOSを用いた相平衡推算では、多くの気体の組み合わせについて、広い圧力、混合比の範囲で気体の組み合わせにより決まる同一の k_{ij} 値を用いて精度よく推算できることがわかっている。加えて、今回の系では、図2.1.(6).1の推算結果にも見られるように $k_{ij}=0$ とした推算では、10~70 MPaの露点推算値の差は20 ppmの高水分濃度の場合でも約10℃と小さい。そこで、全圧5~10 MPa、水分濃度5~50 ppmの範囲の露点実測値に基づいて決定した相互作用パラメータ値を用いて、PR-EOSおよびLKP-EOSによる高圧域に拡張した露点推算を実施し、検討した(図2.1.(6).6)。推算結果によると、35および70 MPaでは、PR-EOSの推算値がLKP-EOSの推算値よりもやや高くなり、その差は35 MPaで約2℃、70 MPaで約4℃であった。水素ステーションの系内での水分の凝縮、凝固を避けるという点では、PR-EOSの方が安定側の霜点推算である。

気相側にPR-EOSを適用した推算では、 k_{ij} 値が0にきわめて近い値となり、霜点実測値との一致度もLKP-EOSよりわずかに良く、高圧域では安全側の推算であるため、現時点で我々は、水素ステーションの条件に対応した H_2+H_2O 系の露点推算について、「気相側にPR-EOS($k_{ij}=0$)、凝縮相を水の単成分固相と仮定し、氷の蒸気圧の計算にSonntag式を用いた推算法」を推奨する。

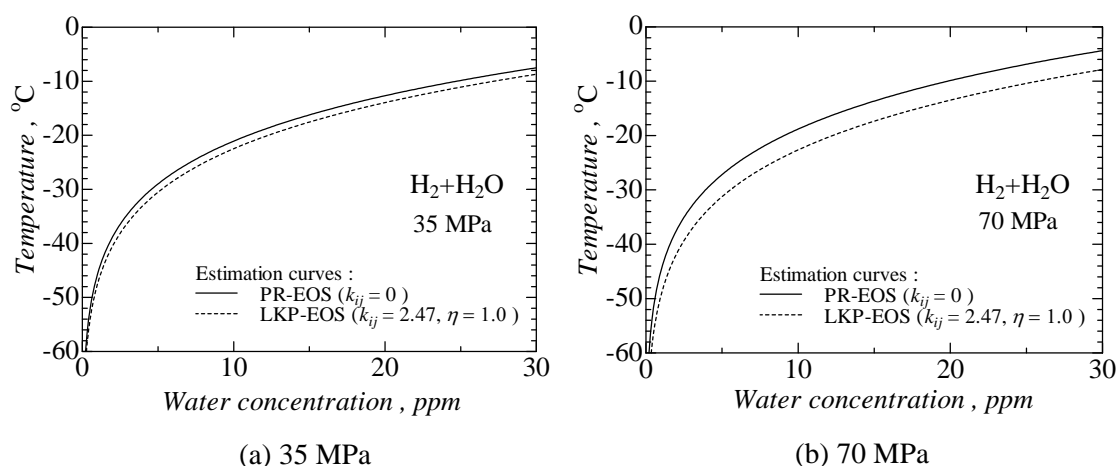


図2.1.(6).6 高圧域に拡張した露点推算結果

70 MPaの水素を3分間で約5 kg充填する際のプレクール温度は-30~-40℃と想定されている。プレクール温度を-30、-40℃の2通りとした場合に、80 MPaまでの高圧水素中で析出せ

ずには含み得る限界の水分濃度を推算した結果を図2.1.(6).7に示す。将来的に水素ステーションの水素純度を下げた時に想定される水分濃度の上限値 5 ppm の場合、 -40°C では 10 MPa 未満、 -30°C では 20 MPa 程度で霜が生成するという推算結果となり、系内で水分が霜として析出する恐れがあり 5 ppm での運用は難しいことがわかった。また、70 MPa の高圧水素をプレクールする場合、 -30°C では約 4 ppm、 -40°C では約 1.6 ppm 未満でなければ凝固する恐れがあることがわかる。

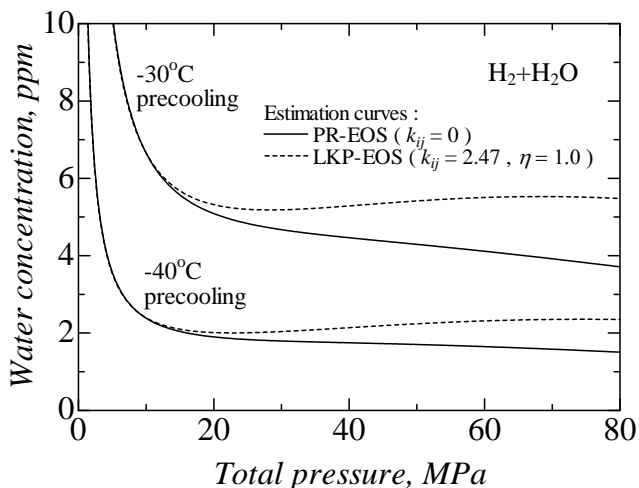


図2.1.(6).7 水素ステーションにおけるプレクール温度と許容水分濃度.

(7) 比熱の測定

- ・予算削減により比熱測定を断念した
- ・PVT 性質測定および音速測定の高精度化を推進することにより高精度の状態方程式を作成し、これにより比熱を推算する。

2.2.1 研究開発項目②「高圧状態における金属材料の水素脆化の基本原理の解明及び長期使用, 加工, 温度などの影響による材料強度特性研究」

2015年に燃料電池自動車と水素ステーションが商用化される。70 MPa 燃料電池自動車に水素ガスを急速充填するためには、70 MPa 水素ステーションでの水素ガス圧力は110 MPaが必要となる。110 MPa のような高圧水素ガス中における金属材料の水素脆化特性はわずかしか蓄積されていない。^{1), 2)}

NASA の報告書¹⁾には、種々の金属材料を用い、295 K(22°C)、69 MPa の水素ガス中とヘリウムガス中で引張試験した結果が2つの表(Table A5.8とA5.9)にまとめられている。2つの表に示されている数値データから求めた、平滑引張試験片の相対引張強度 $\sigma_{B,H_2} / \sigma_{B,He}$ と相対絞り ϕ_{H_2} / ϕ_{He} が図 2.2(2).1 (a)に示されている。NASA 報告書の2つの表では、ヘリウムガス中の引張強度 $\sigma_{B,He}$ が1000 MPa 以上で $\sigma_{B,H_2} / \sigma_{B,He}$ と ϕ_{H_2} / ϕ_{He} がともに低下する高強度材料は、「極端に水素脆化する」グループに分類されている。逆に、 $\sigma_{B,He}$ が1000 MPa 以下で $\sigma_{B,H_2} / \sigma_{B,He}$ と ϕ_{H_2} / ϕ_{He} がともに低下しないオーステナイト系ステンレス鋼やアルミ合金は「ほとんど水素脆化しない」グループに分類されている。2004年に、35 MPa 燃料電池自車を対象に日本自動車研究所標準 JARI S 001 (2004)と JARI S 002 (2004)が制定された。JARI 標準では、車載水素タンクのライナー材として SUS316L オーステナイト系ステンレス鋼と 6061-T6 アルミ合金の使用が認められている。SUS316L と 6061-T6 は、NASA 報告書では「ほとんど水素脆化しない」グループに属している。

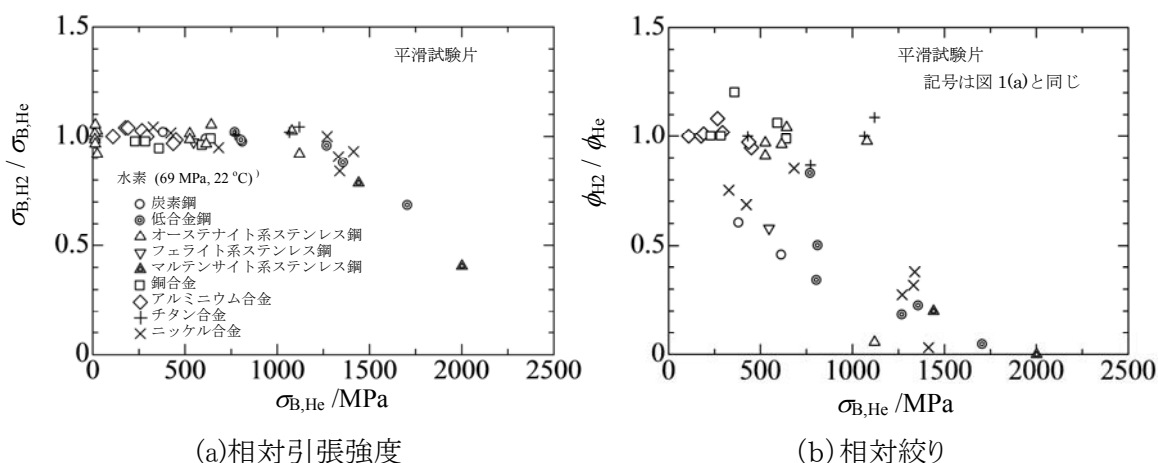


図 2.2(2).1(a),(b)22°C, 69 MPa 水素ガス中における金属材料の相対引張強度と相対絞り (NASA データベース)

一方、水素脆化は50年以上も研究されているので、水素脆化メカニズムに関する多くの説が提唱されているが、その中では格子脆化説³⁾と局所変形助長説^{4), 5)}は、内容的にも相対するものとして多くの研究者の議論的になっている。格子脆化説は、水素の侵入により原子間

結合力が低下し、脆性破壊が起きやすくなると考える説である。局所変形助長説は、水素が塑性変形を容易にし、局所的な変形が生じるため、結果としてマクロ的には小さい変形で延性破壊すると考える説である。しかし、どちらの説が正しいかは、少なくとも本プロジェクトが開始された 2006 年の時点では決着がついていなかった。

このような状況のもとで開始された本研究開発項目では、1.2 節に示した 9 つの研究実施項目が現時点で行われている。研究実施項目(1), (2), (5), (6), (7), (9)が水素脆化の基本原則の解明に関する基礎研究である。残りの研究実施項目(3), (4), (8)が水素構造データベースの作成などに関する実用研究である。それぞれの研究実施項目で得られた成果を以下に示す。得られた成果、特に基礎研究成果をもとに、著書「水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方」(村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村 伸 共著, 養賢堂 (2012 年))を出版した。この著書には材料強度チームの成果に加え、高分子材料チームの成果が示されている。また、研究実施項目(5)は上智大学, 研究実施項目(6)と(8)は物質・材料研究機構(NIMS), 研究実施項目(7)は福岡大学と HYDROGENIUS が連携して推進している。

(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

本研究実施項目では、ステンレス鋼(SUS304, SUS316L など), 炭素鋼(SGP など), 低合金鋼(SCM435 など)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。

(1-1) ステンレス鋼の疲労破壊における水素脆化メカニズム

ステンレス鋼の疲労き裂進展に及ぼす水素の影響を調べ, 常識を覆す三つの発見をした。最初の発見は, 0.0015 Hz のような低荷重負荷速度では, SUS316L ($\sigma_B = 584$ MPa) の疲労き裂進展速度も水素で加速する現象である。第二番目の発見は, SUS316L の製造に侵入していた水素は疲労き裂進展速度を加速させるが, 製造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減速する現象である。

図 2.2.(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 製造時に侵入した 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 2.2.(1).2 に, SUS316L において, 直径と深さが 100 μ m の微小穴から発生した疲労き裂のき裂長さとの関係を示す。1.5 Hz の高荷重負荷速度では, 未チャージ試験片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, 未チャージ試験片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 できさえ水素によって疲労き裂進展速度が加速する。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。

第三番目の発見は, 過飽和水素が疲労き裂進展抵抗を向上すること現象である。図 2.2.(1).2 に, SUS304 の試験片を高圧水素ガス中に曝露し, 材料中の水素量を多くし, 試験周波数が 1Hz

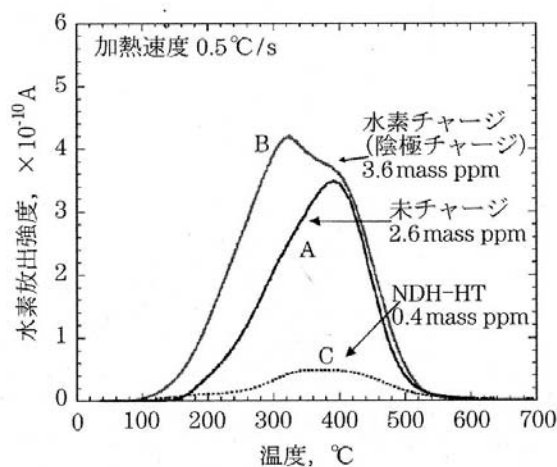


図 2.2.(1).1 オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L ($\sigma_B = 584$ MPa) の水素昇温脱離プロファイル

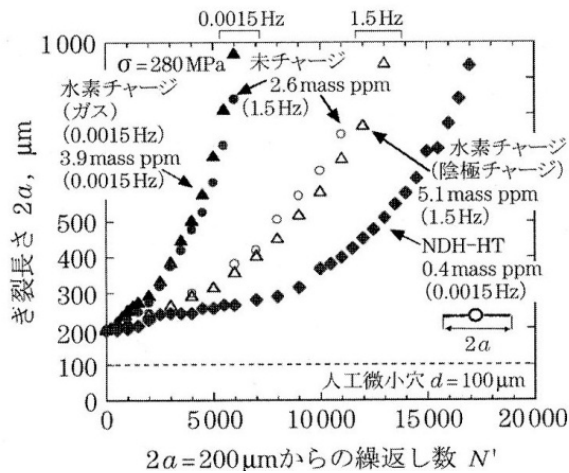


図 2.2.(1).2 オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の
疲労き裂進展挙動

のもとで調べた疲労き裂進展特性を示す。図 2.2.(1).3 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 μm になった以降の繰返し数である。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。

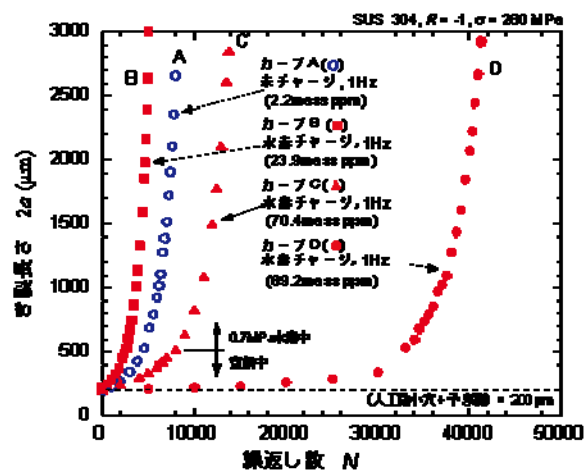


図 2.2.(1).3 オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の疲労き裂進展に及ぼす
過飽和水素量の影響

(1-2) 炭素鋼と低合金鋼の水素脆化メカニズム

上述のように、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・低荷速

度では疲労き裂進展速度は加速する。また、SUS316L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た。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た。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 2.2.(1).4(a), (b)に、水素パイプライン候補の炭素鋼鋼管 SGP($\sigma_B = 416$ MPa)と 35 MPa 水素ステーション蓄圧器用の低合金鋼 SCM435($\sigma_B = 927$ MPa)の基準化した疲労き裂進展速度($da/dN)/\Delta K^2$ 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～30 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 2.2.(1).5)、疲労破面に形成されるストライエーション(図 2.2.(1).6(a),(b))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)を提案した(図 2.2.(1).7)。

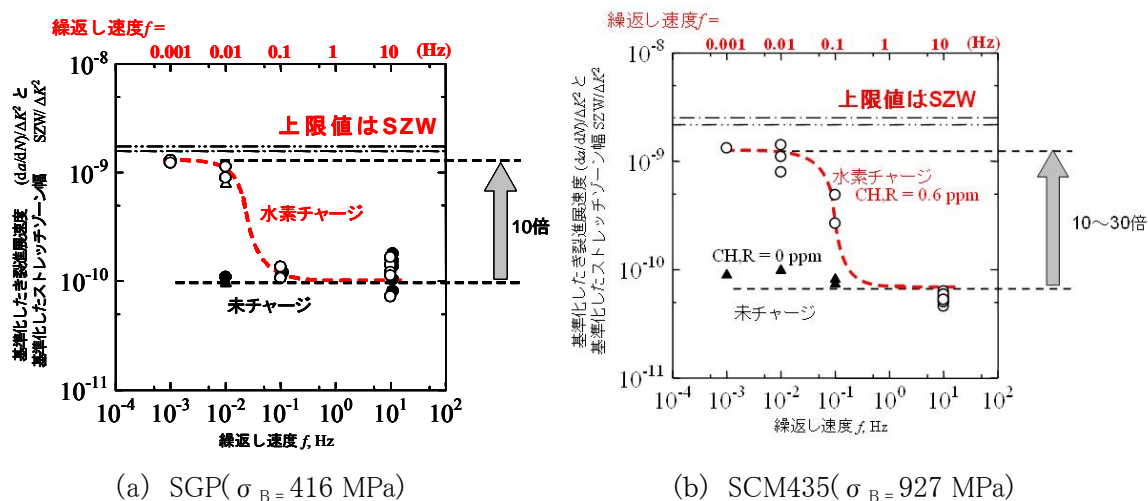


図 2.2.(1).4(a), (b) 炭素鋼 SGP と低合金鋼 SCM435 の基準化した疲労き裂進展速度と試験周波数の関係

未チャージ試験片の室温大気中の疲労き裂進展(図 2.2.(1).7 (a))においては、荷重負荷過程(図 2.2.(1).7,②)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(図 2.2.(1).7,③)、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(図 2.2.(1).7,④)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(図 2.2.(1).7,⑤)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(図 2.2.(1).7,③)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、炭素鋼 SGP に

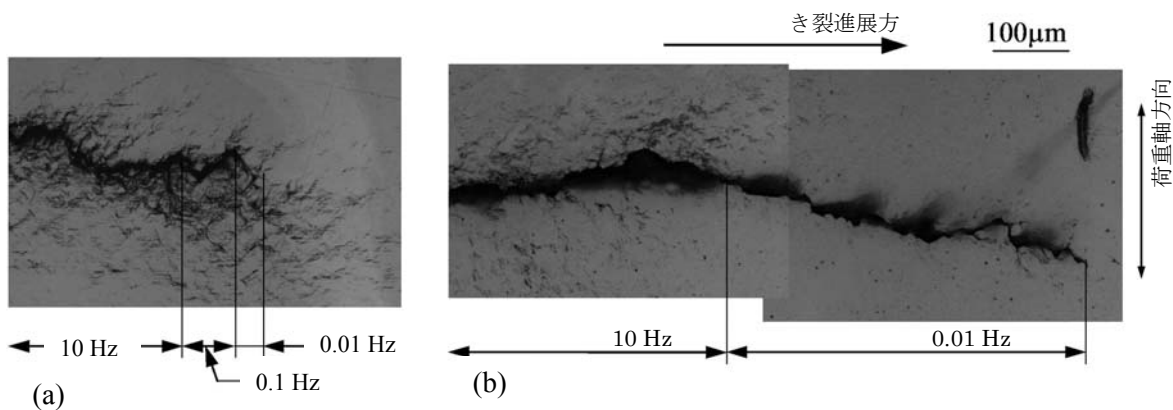
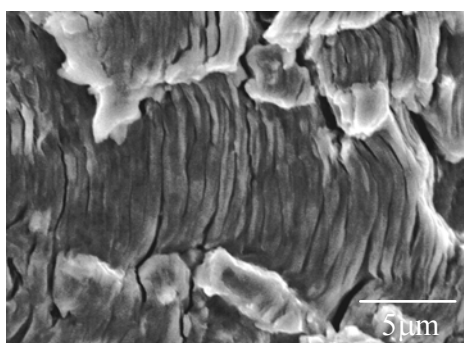
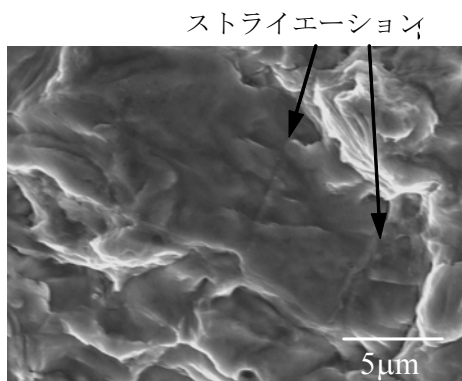


図 2.2.(1).5(a),(b) 炭素鋼鋼管 SGP における疲労き裂周辺のすべり帯

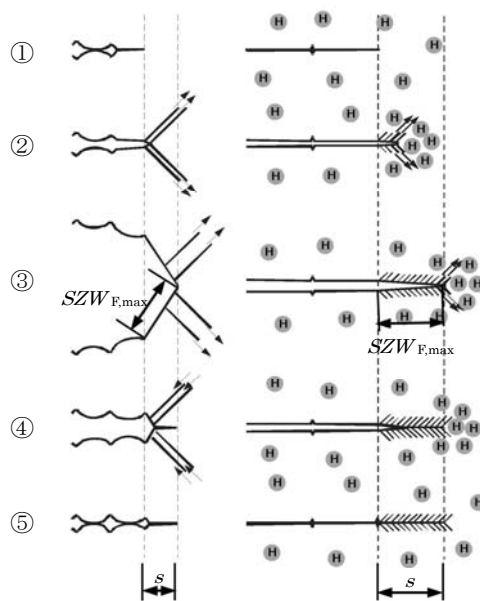


(a) 未チャージ材. $C_{H,R} = 0$ mass ppm, $f = 0.1$ Hz, $\Delta K = 87$ MPa $\cdot\sqrt{m}$, $s = 0.91$ μm



(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

図 2.2.(1).6(a),(b)
炭素鋼鋼管 SGP のストライエーション



(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

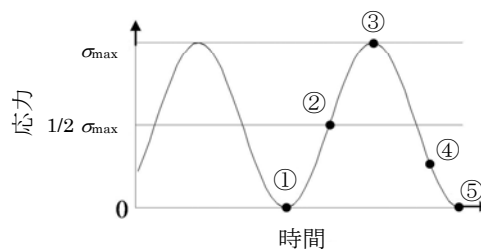


図 2.2.(1).7
水素助長疲労き裂継続前進機構

においては、疲労き裂周辺の広い領域ですべり帯が観察され(図 2.2.(1).5(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 2.2.(1).6 (a)).

一方、水素チャージ試験片の疲労き裂進展試験(図 2.2.(1).7 (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 2.2.(1).4 の炭素鋼 SGP と低合金鋼 SCM435 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、き裂先端では荷重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(図 2.2.(1).7 (b)の②)。実際、図 2.2.(1).5(b)の炭素鋼 SGP で $f = 0.01$ 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。最大引張荷重負荷時(図 2.2.(1).7 (b)の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(図 2.2.(1).7④)では逆すべりも小さく、き裂先端は閉じていく(図 2.2.(1).7⑤)。このような疲労き裂の開閉挙動に対応し、図 2.2.(1).6 (b)に示すように、炭素鋼 SGP の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 $SZW_{F, \max}$ を超えない(図 2.2.(1).4)。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 $SZW_{F, \max}$ 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、引張破壊における水素脆化メカニズムの解明でも成り立つ。

図 2.2.(1).8 に炭素鋼 SGP を用いた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} は未チャージ試験片と水素チャージ試験片の引張強度であり、 ϕ と ϕ_H は未チャージ試験片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 2.2.(1).9 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、ポ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 2.2.(1).9 (a)の未チャージ試験片のポイドは、荷重軸方向に長軸を持つ楕円形となっている。このポイド形成は、通常のポイド成長モデルに従っている。一方、図 2.2.(1).9 (b)の水素チャージ試験片では、ポ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ポイドはほとんどない。

図 2.2.(1).10 に、SGP の水素チャージ試験片のポ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、局所的に

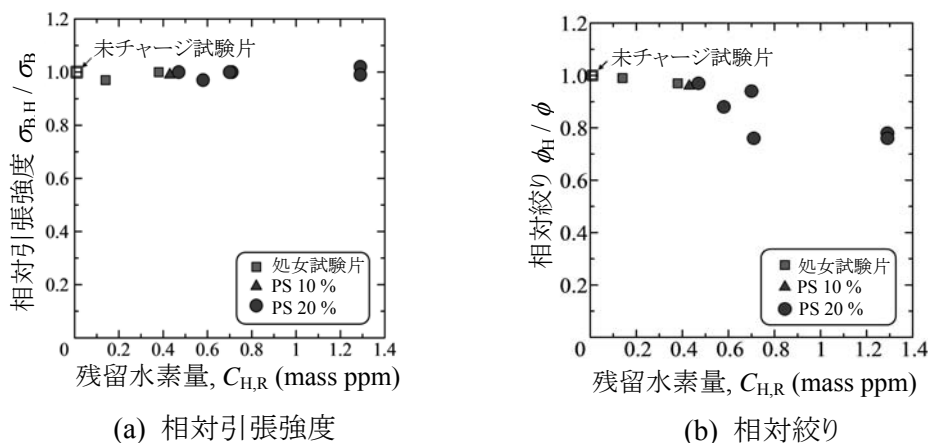


図 2.2.(1).8(a)(b)炭素鋼鋼管 SGP の相対引張強度, 相対絞りと残留水素量の関係

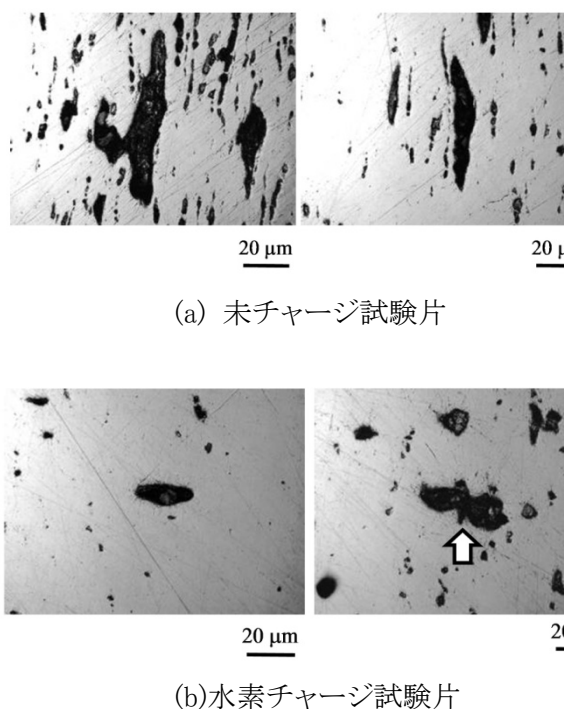


図 2.2.(1).9 炭素鋼 SGP の引張破壊試験片縦断面でのボイド

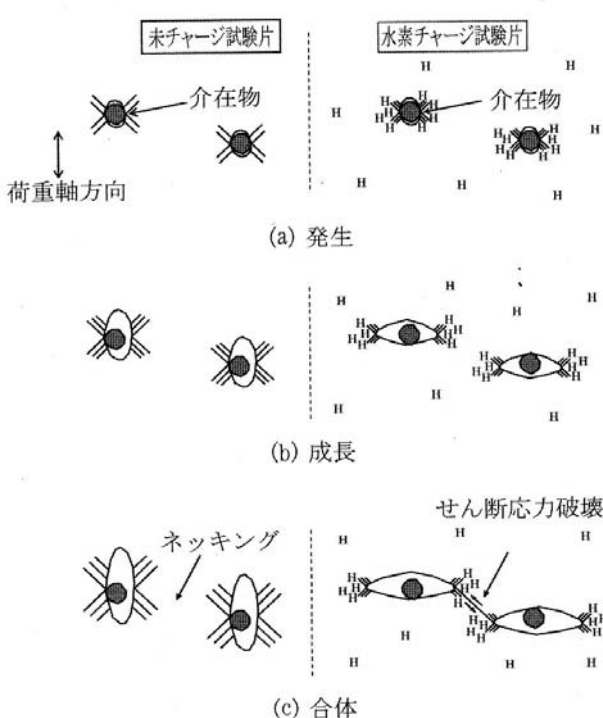


図 2.2.(1).10 ボイドの発生・成長・合体モデル

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 2.2.(1).10 (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 2.2.(1).10 (b)右側). さらに、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 2.2.(1).10 (c)). 図 2.2.(1).9(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、水素によって絞りが低下する. 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 の焼ならし材では、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見出している.

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. しかし、この考えはステンレス鋼、炭素鋼、低合金鋼などの引張強度が 1000 MPa 以下の低強度鋼に適用すべきであり、1000 MPa 以上の高強度鋼では、別の水素脆化メカニズムが働いている可能性がある. 図 2.2(2).1 に示すように、ヘリウムガス中の引張強度 $\sigma_{B,He}$ が 1000 MPa 以下の低強度材料では、相対絞り ϕ_H / ϕ_{He} が低下しても、相対引張強度 $\sigma_{B,H} / \sigma_{B,He}$ は低下しない. 一方、 $\sigma_{B,He}$ が 1000 MPa 以上の高強度鋼では、 $\sigma_{B,H} / \sigma_{B,He}$ と ϕ_H / ϕ_{He} はどちらも低下している.

(1-3) 1000 MPa 超級高強度鋼の水素脆化メカニズム

高圧水素実験施設で高圧ガス配管用T型ジョイントから水素が漏洩した. T型ジョイントの材質は、17-4PH(JIS SUS630 相当、ビッカース硬さ:450, 引張強度:1300 MPa)であり、設計圧力は 1050 MPa(150000 Psi)である. 150 MPa 水素ガスを用いた圧力試験を3回行ったとき、水素漏洩が起こった. 使用圧力と設計圧力の比は 150 MPa/1050 MPa=1/7 となり、極めて低い. そこで、115 MPa 水素ガス中で SUS630 の破壊靱性 K_{IC} を求めた. 大気中の K_{IC} は 83.2 MPa \cdot m^{1/2}であったが、115 MPa 水素ガス中の K_{IC} は 12.7 MPa \cdot m^{1/2}となり、大気中の K_{IC} の約 1/7 に低下した. これらの結果は、高圧水素実験施設や水素ステーションで 1000 MPa 超級高強度鋼を安全に使用するためには、水素脆化メカニズムの解明が不可欠であることを示している.

図 2.2.(1).11 に、大気中の引張強度 σ_B が約 2000 MPa の軸受鋼 SUJ2 の試験片に水素チャージし、疲労き裂進展試験して得られた結果を相対き裂進展速度 $(da/dN)_H / (da/dN)_U$ と試験周波数 f の関係で示す. 図 2.2.(1).4 に示すように、 σ_B が 1000 MPa 以下の

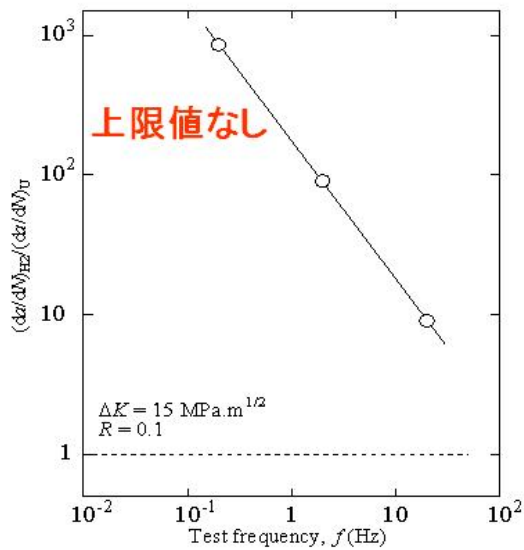


図 2.2.(1).11 軸受鋼 SUJ2 の相対疲労き裂進展速度と試験周波数の関係

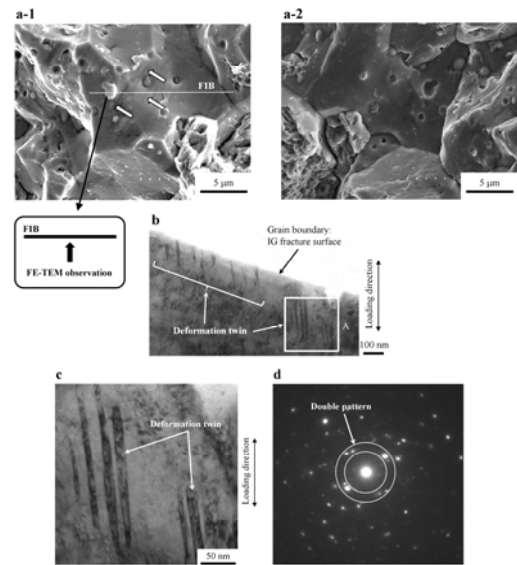


図 2.2.(1).12 水素チャージした軸受鋼 SUJ2 の粒界破面と変形双晶

低強度鋼(SGP と SCM435)では、相対き裂進展速度は約 10 倍で上限値を示している。一方、図 2.2.(1).11 の σ_B が約 2000 MPa の SUJ2 では、相対き裂進展速度は 1000 倍にもなり、上限値に達していない。SUJ2 の疲労破面は、未チャージ材では粒内破面であったが、水素チャージ材では粒界破面であった(図 2.2.(1).12 の(a-1), (a-2))。水素チャージ材の粒界破面直下には変形双晶(図 2.2.(1).12 の b, c, d)が形成されることを発見し、変形双晶による粒界割れモデルを提案した。

以上の結果から、引張強度が 1000 MPa 以上の高強度鋼の疲労における水素脆化は、水素で変形双晶が助長され、助長された変形双晶で粒界割れが引き起こされる現象であると考えられる。粒界割れのため、水素による疲労き裂進展速度の加速は、試験周波数 $f = 0.1\text{Hz}$ で未チャージ材の 1000 倍にもなり、まだ上限値に達していない。すなわち、1000 MPa 超級高強度鋼の疲労設計の根拠は現時点では不明であり、今後の研究が必要である。

(参考文献)

- 1) Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, NASA NSS 1740.16
- 2) AIST:http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol07_07/special/p06.html
- 3) A.R.Troiano: Transactions of the ASM **52**(1960) pp.54-81.
- 4) C.D.Beachem: Metallurgical Transactions **3**(1972) pp.437-451.
- 5) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng. A176(1994) p.191

(2) 高圧水素ガス中における疲労き裂発生・進展メカニズムの研究

本研究実施項目では、高圧水素ガス中において疲労特性のみならず低速引張特性(SSRT)や破壊靱性などの強度特性の評価法並びに水素拡散特性の評価方法、EBSD を用いた組織解析法、SIMS を用いた水素可視法などを確立することを目的としている。

(2-1) 高圧水素ガス中における疲労き裂進展特性

現在、3台の 120 MPa 水素ガス中疲労試験機、1台の 100 MPa 水素ガス中疲労試験機などを用い、低速引張試験(SSRT)、疲労寿命試験、疲労き裂進展試験を日常的に行っている。これらの試験から得られる強度特性は、高圧水素ガス容器や高圧水素パイプの特認を申請するとき必要となり、通称「3点セット」と呼ばれている。以下では、疲労き裂進展特性を例としてどのようにして高圧水素ガス中で強度特性を評価しているかを示す。

図 2.2.(2).1～図 2.2.(2).5 に 70 MPa 水素ステーション蓄圧器用低合金鋼 SNCM439 鋼の疲労き裂進展特性を示す。図 2.2.(2).1 に CT 試験片(コンパクト型試験片)の形状と寸法を示す。図 2.2.(2).2 に示すように、き裂が蓄圧器の軸方向に平行に進展するか、軸方向と垂直に進展するか、あるいは試験片の採取を蓄圧器の外側にするか、内側にするかにより、4種類の CT 試験片を実物の蓄圧器から作成している。図 2.2.(2).3 から図 2.2.(2).5 の疲労き裂進展特性は、応力比 $R=0.5$ のもとで水素ガス圧力 P_{H_2} と試験周波数 f を変えて調べている。これらの図から、まず大気中のき裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係は式(1)の Paris 則で表わされることがわかる。(図 2.2.(2).3),

$$d a / d N = C \Delta K^m \quad (1)$$

ここで、 C と m は定数であり、 $C = 2.17 \times 10^{-11}$ 、 $m = 2.62$ である。大気中に比べ、水素ガス中

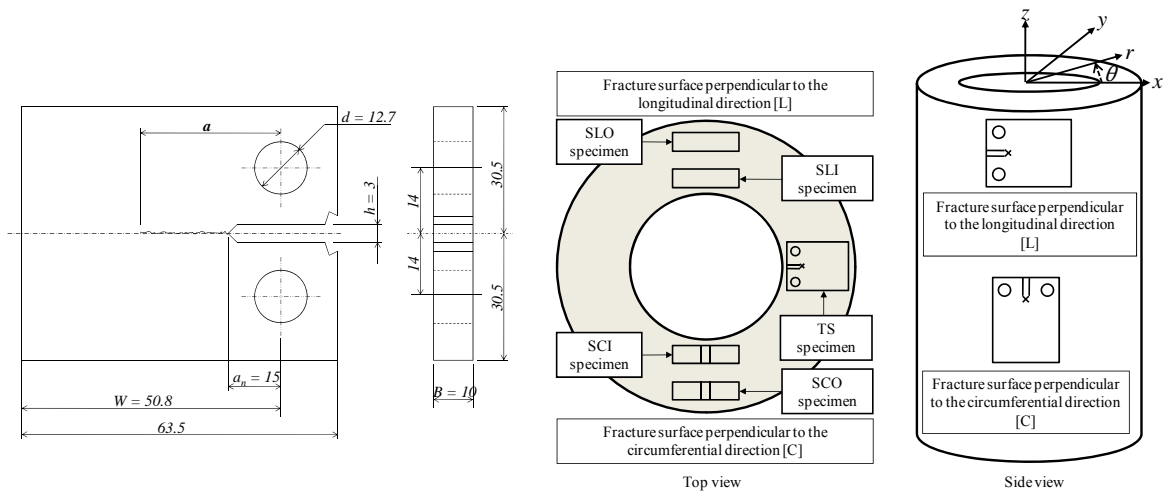
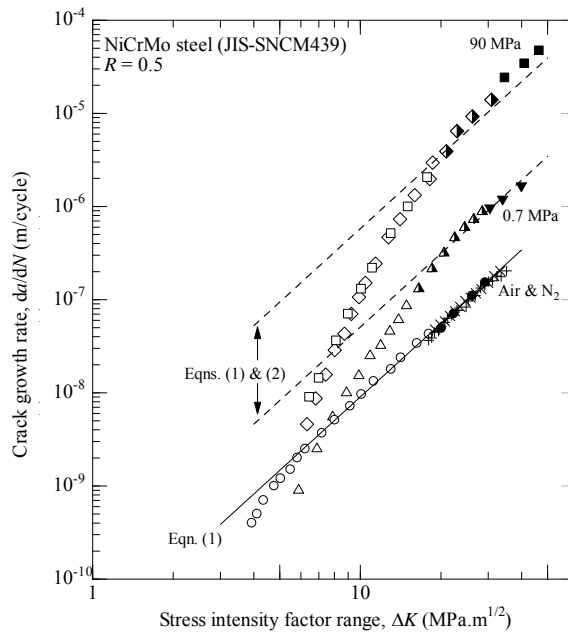


図 2.2.(2).1 CT 試験片の形状と寸

図 2.2.(2).2 70 MPa 蓄圧器(外径 320 mm, 内径 200 mm)からの CT 試験片の採取方法



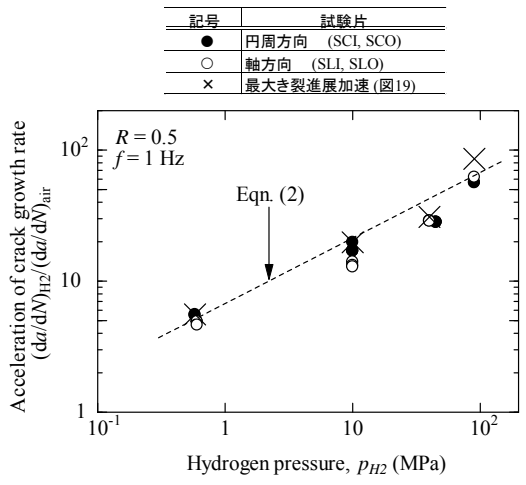
円周方向

記号	環境	周波数 f (Hz)	試験法	試験片採取法
◆	H ₂ , 90 MPa	1	ΔK 増加	SCI
◇	H ₂ , 90 MPa	1	ΔK 増加	SCO
◇	H ₂ , 90 MPa	1	ΔK 減少	SCO
▲	H ₂ , 0.7 MPa	1	ΔK 増加	SCI
△	H ₂ , 0.7 MPa	1	ΔK 減少	SCI
●	大気	20	ΔK 増加	SCI
○	大気	20	ΔK 減少	SCI

軸方向

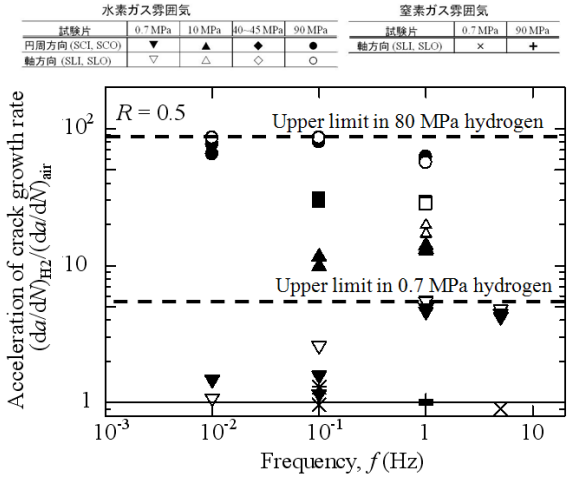
記号	環境	周波数 f (Hz)	試験法	試験片採取法
□	H ₂ , 90 MPa	1	ΔK 減少	SLI
▼	H ₂ , 0.7 MPa	1	ΔK 増加	SLI
+	N ₂ , 90 MPa	1	ΔK 減少	SLI
×	N ₂ , 0.7 MPa	1	ΔK 増加	SLI

図 2.2.(2).3 90 MPa 水素ガス中における 70 MPa 蓄圧器用 SNCM435 鋼の疲労き裂進展特性



記号	試験片
●	円周方向 (SCI, SCO)
○	軸方向 (SLI, SLO)
×	最大き裂進展加速 (図19)

図 2.2.(2).4 相対疲労き裂進展速度と水素ガス圧力



水素ガス雰囲気				窒素ガス雰囲気			
試験片	0.7 MPa	10 MPa	40-45 MPa	90 MPa	試験片	0.7 MPa	90 MPa
円周方向 (SCI, SCO)	▼	▲	◆	◇	軸方向 (SLI, SLO)	×	+
軸方向 (SLI, SLO)	▽	△	◇	○			

図 2.2.(2).5 相対疲労き裂進展速度と試験周波数

ではき裂進展速度は加速する(図 2.2.(2).3と図 2.2.(2).4)。水素ガス圧力が一定のもとでは、試験周波数が低くなるにつれてき裂進展速度は加速するが、水素ガス中でもき裂進展速度の加速に上限値が存在する(図 2.2.(2).5)。上限のき裂進展速度 $(da/dN)_{H_2/upper}$ と水素ガス圧力 P_{H_2} の関係は式(2)で表わされている(図 2.2.(2).4)。

$$\frac{(d a / d N)_{H_2 / \text{upper}}}{(d a / d N)_{\text{air}}} = 6.75 \times P_{H_2}^{0.50} \quad (2)$$

式(1)と式(2)を用いると、任意の水素ガス圧力における上限のき裂進展曲線が得られる。図 2.2.(2).3 中には 0.7 MPa 水素ガス中と 90 MPa 水素ガス中の上限のき裂進展曲線が破線で示されている。高压水素ガス容器、高压水素ガスパイプなどを設計あるいは特認申請する場合、上限のき裂進展曲線は安全側の疲労き裂進展解析を可能にする。

(2-2) 水素拡散係数と水素固溶度

水素ガス中で金属材料中に侵入する水素の挙動すなわち水素濃度分布を求めるためには、水素拡散係数と固溶度が必要である。そこで、10 MPa または 100 MPa の水素ガス暴露容器と昇温脱離分析装置 TDS または TDA を組み合わせ、金属材料の水素拡散係数と固溶度を評価する方法を開発している。

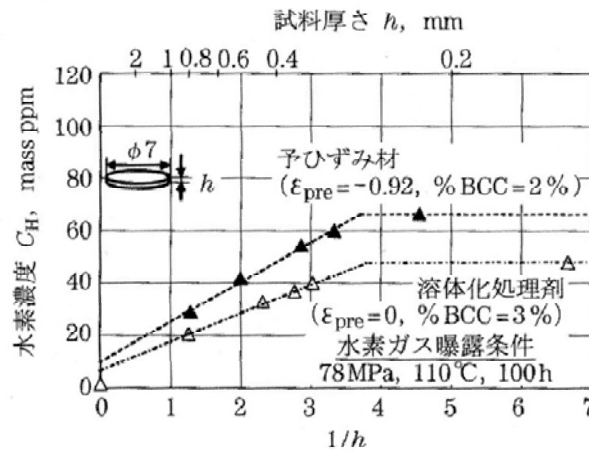


図 2.2.(2).6 SUS316L での水素濃度と試験片厚さの関係

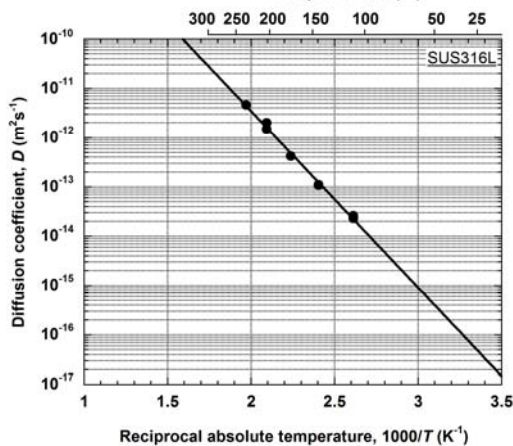


図 2.2.(2).7 水素拡散係数のアレニウスプロット

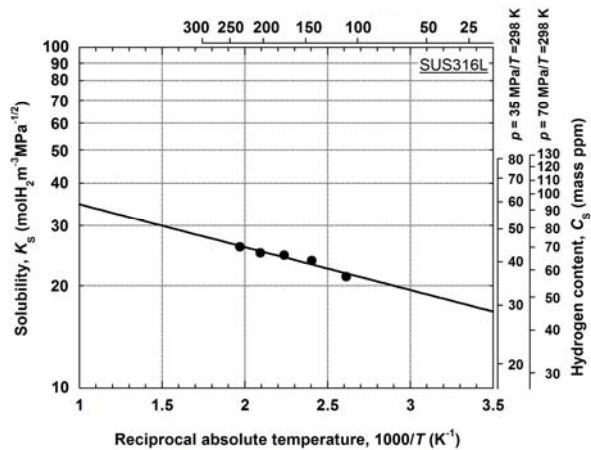


図 2.2.(2).8 水素固溶度のアレニウスプロット

図 2.2.(2).6 には、ステンレス鋼の拡散係数と固溶度を求める方法を SUS316L を例にして示している。直径 7mm で厚さが異なる円盤試料を暴露容器内に同一条件(78 MPa, 110°C, 100 h)で曝露し、試料中に水素を侵入させる。その後、試料を暴露容器から取り出し、試料中の侵入水素濃度を昇温脱離分析装置で測定する。図 2.2.(2).6 には、水素濃度 C_H と試料厚さの逆数 $1/h$ の関係が示されている。 C_H と $1/h$ の関係の傾斜部分から拡散係数が求まり、水平部分から固溶度が求まる。暴露温度を変えて同様な測定を行うと、図 2.2.(2).7 と図 2.2.(2).8 に示す拡散係数と固溶度のアレニウスプロットが得られる。

水素拡散係数と固溶度を用いると、試験片表面やき裂先端での水素濃度分布が計算できる。水素濃度分布は、引張破壊や疲労破壊における水素脆化メカニズムを検討するときに役立つ。材料の水素濃度分布を SIMS で実測することも可能になっている。また、EBSD による組織解析は、水素脆化メカニズムを明らかにする研究のみならず、蓄圧器などの事例解析においても有力な武器となっている(図 25 と図 27 参照)。

(3) 水素機器に使用される金属材料の強度評価

水素脆化の基本原理の解明で得た知識(研究実施項目(1)), 疲労き裂進展特性や水素拡散特性の評価法(研究実施項目(2))をもとに, 本研究実施項目では, 外部の関係機関と連携して水素構造材料データベースの作成している. さらに, 実証が終了した 35 MPa 水素ステーションの蓄圧器やパイプ, 試験で破裂前漏洩(LBB:Leak Before Break)した 35 MPa 車載水素容器, 高圧水素実験施設で水素漏洩した高圧配管用T型ジョイントや高圧センサーなどの調査・解析(事例解析)を行っている.

(3-1) 水素構造材料データベースの作成

水素構造材料データベースの具体例を使用材料拡大の一つとして検討されている SUS316(Ni>12%)について示すと, 115 MPa 水素ガス中での低速引張(SSRT)特性データベース(No.C35), 疲労寿命特性データベース(No.A36), 疲労き裂進展特性データベース(No.A37)の規制見直しや特認申請で必要となる三点セットの強度特性データベースに加え, 水素拡散特性データベース(No.B34)を作成している. 図 2.2.(3).1 は No.C35 データベースの表紙である. このデータベースに記述されている数値データを用いて作成した試験温度 -40°C , ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のもとで求めた応力-ひずみ曲線を図 2.2.(3).2 に示す. -40°C は 70 MPa 水素ステーションでのプレクーラー温度である. 115 MPa は 70 MPa 水素ステーションの部品・部材の設計圧力 110 MPa を考慮した圧力である. 冷間加工率 $\text{CW} = 0\%$, 20% , 40% の材料の応力-ひずみ曲線が 115 MPa 水素ガス中と 115 MPa 窒素ガス中でほぼ等しいことから, SUS316(Ni>12%)の冷間加工材の使用拡大が検討されている.

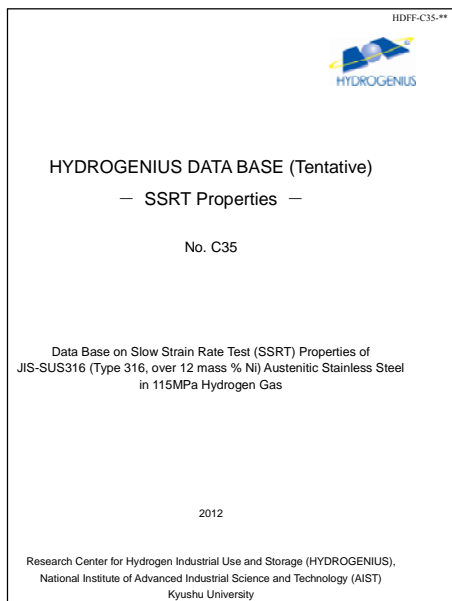


図 2.2.(3).1 水素構造材料データベース No.C 35 の表紙

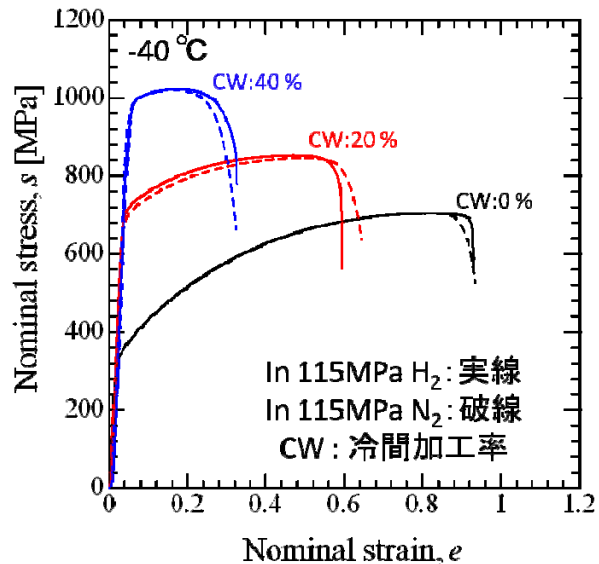


図 2.2.(3).2 -40°C , 115 MP 水素ガス中での SUS316 (Ni>12%) の低速引張特性造材料データベース No.B

2011年6月の提供開始から2012年9月までに、延べ320件以上の水素構造材料データベースが外部の関係機関に提供されている。KHKへの144件とJPECへの10件は規制見直しに使用されている。HySUTへの153件は水素ステーション設置のための特認取得に使用されている。また、水素構造材料データベースは国際標準化にも貢献している。米国SAEとの燃料電池自動車用高圧水素容器の標準化会議で自工会を支援するため、データベースを提供した。

(3-2) 35 MPa 水素ステーションの蓄圧器と圧力計の事例解析

表 2.2.(3).1 に示すように、HYDROGENIUS では、外部の委託を受けて多くの事例解析を行っている。ここでは、35 MPa 水素ステーションの蓄圧器と圧力計の事例解析を示す。

(3-2-1) 4つの蓄圧器の事例解析

表 2.2.(3).2 に、調査した4種類の蓄圧器を示す。その内訳はJHFCプロジェクトにおいて、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)と民間企業で使用を中止した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・

表 2.2.(3).1 HYDROGENIUS での事例解析

項目	件数
蓄圧器	5
FCV 高圧水素容器	7
液体水素ローリーと容器	3
ステンレスパイプ	3
ステンレスフレキパイプ	3
35MPa 有明ステーション部品 ¹⁾	12
高圧水素実験施設水素漏洩 ²⁾	2

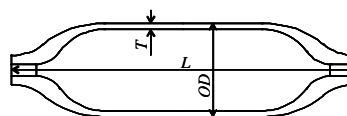
1): 蓄圧器, パイプ, 弁, 流量計, 充填カプラーなど

2): 圧力センタサー, 高圧配管T型ジョイント

表 2.2.(3).2 調査した4つの35 MPa 水素ステーション蓄圧器。

4つの蓄圧器は低合金鋼 SCM435 で製造

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

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。

4 つ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 °C 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 2.2.(3).3(a),(b),(c),(d) 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 2.2.(3).4(a),(b),(c),(d) 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。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シャルピー衝撃特性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、き裂先端に拡散性水素が集中するのに十分な時間がないためと考えられる。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 2.2.(3).3(a),(b),(c),(d) 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) 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。

図 2.2.(3).4(a),(b),(c),(d) 中に示す水素暴露材のシャルピー衝撃特性を平面ひずみ破壊靱性値 K_{IC} に換算し、それぞれの蓄圧器で破裂前漏洩 (LBB, :Leak Before Break) が成立するかどうかを評価した。その結果、LBB は蓄圧器 a では -50 ° C 以上で成立し、蓄圧器 c では

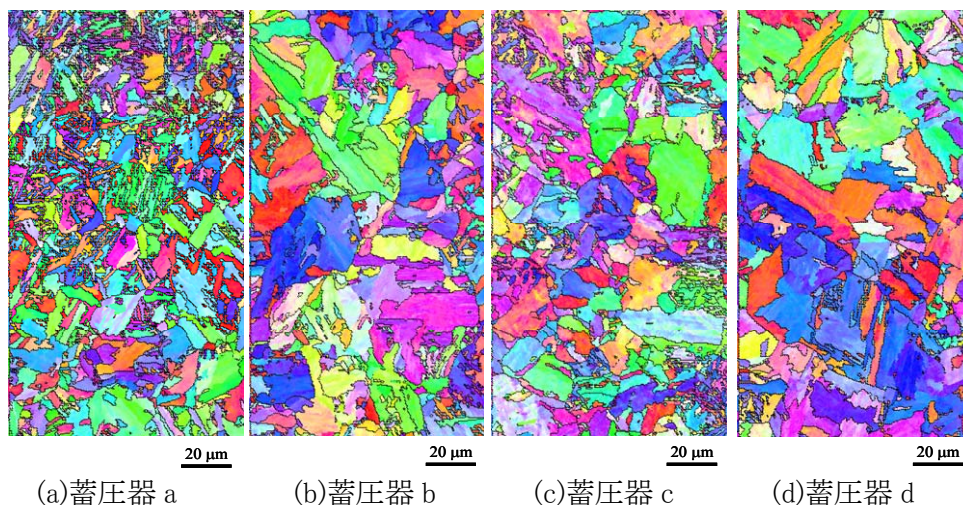


図 2.2.(3).3(a),(b),(c),(d) 35 MPa 水素ステーション蓄圧器の円周方向に垂直な断面で得られた EBSD 像

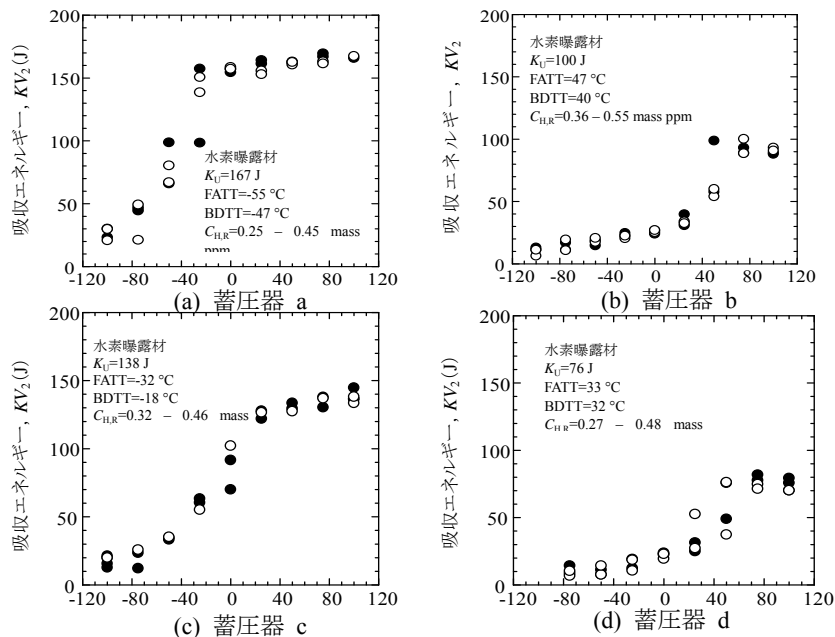


図 2.2.(3).4(a),(b),(c),(d) 35 MPa 水素ステーション蓄圧器でのシャルピー衝撃特性〔●:未暴露材 ($C_{H,R}=0$ mass ppm), ○:水素暴露材, K_U 上部棚吸収エネルギー, FATT:破面遷移温度, BDTT:脆性延性遷移温度). 蓄圧器の円周方向とシャルピー衝撃試験片の長手方向を一致.

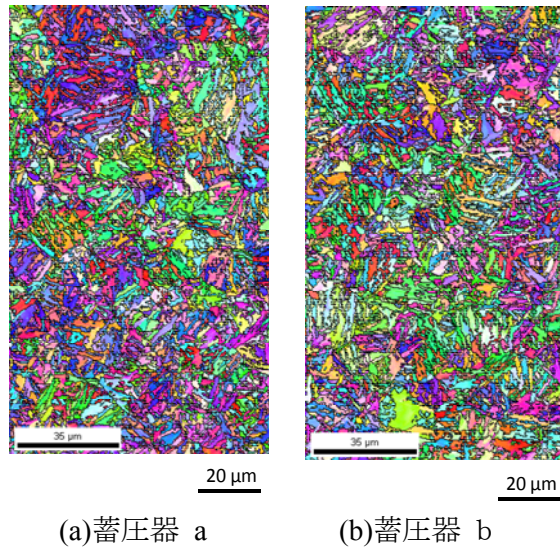


図 2.2.(3).5(a) (b) 蓄圧器 a と蓄圧器 b から採取した幅 14mm, 厚さ 14mm 長さ 100 mm の角柱を焼入れ・焼戻したときの EBSD 像

-75°C以上で成立するけれども, 蓄圧器 b と d では 25 ° C 以上でしか LBB は成立しないことがわかった. 蓄圧器 b と d で LBB が成立しにくい理由は, 蓄圧器の長さ, 外径, 内径が大きく, 肉厚が厚いため, 完全な焼入れ・焼戻しができなかったことによると考えられる. すなわち, 蓄

圧

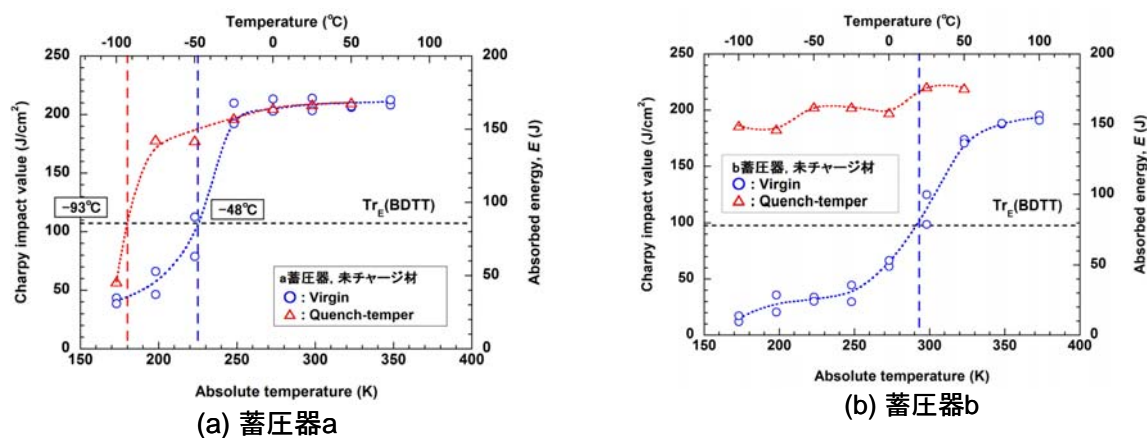


図 2.2.(3).6 蓄圧器 a と蓄圧器 b から採取した幅 14mm, 厚さ 14mm 長さ 100 mm の角柱を焼入れ・焼戻したときの EBSD 像

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。

不完全焼入れ組織についての検討をさらに行うため、蓄圧器 a と b から幅 14mm, 厚さ 14mm 長さ 100 mm の角柱を切り出し、切り出した角柱に焼入れ(860 °C × 30 分 × 油冷), 焼戻し(650 °C × 90 分 × 水冷)の熱処理を施した。熱処理した角柱の EBSD 像を図 2.2.(3).5(a) (b), 未暴露材のシャルピー衝撃特性を図 2.2.(3).6 に示す。蓄圧器 a と b のどちらの場合にも、熱処理前の EBSD 像(図 2.2.(3).3(a),(b))に比べて熱処理後の EBSD 像(図 2.2.(3).5(a) (b))は著しく細かくなっている。この組織変化に対応して熱処理後のシャルピー衝撃特性は改善している(図 2.2.(3).6)。特に、蓄圧器 b の熱処理後のシャルピー衝撃特性の改善は著しい。これらの結果をもとに、寸法が大きい蓄圧器の安全性確保、さらなる高性能化のためには、焼入れ過程の管理と改善は必要であることを水素インフラ関係者に提言した。

上述のように、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。破壊靱性 K_{IC} を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シャルピー衝撃特性、すなわち吸収エネルギーと遷移温度とほとんど同じである(図 2.2.(3).4(a),(b),(c),(d))。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性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。

(3-2-2) 35 MPa 有明水素ステーションの圧力計の事例解析

圧力計は水素利用機器の安全を確保する上で最も重要な機器の一つであり、有明水素ステーションで使用されていた圧力計の調査・解析を行った。調査したブルドン管式圧力計を図2.2.(3).7に示す。最大目盛りは50MPaである。圧力計は、ブルドン管と圧力計を配管等に取り付けるための支持部である株を溶接で接続した構造である。また、ブルドン管は加工硬化材が用いられており、圧力計には水素の影響が心配されるいくつかの因子が含まれているため、健全性調査はきわめて重要である。

図2.2.(3).8にブルドン管の内面と断面を示す。ブルドン管の内面にはひび割れのような微小欠陥が無数にあり、断面では微小欠陥はき裂状の形状を呈する。このような微小欠陥を除去すると、図2.2.(3).9に示す水素チャージを施したパイプの内圧疲労試験結果のように、材料の疲労強度が著しく向上するばかりでなく、水素による疲労寿命の低下を軽減することが可能であり、長期信頼性向上のための今後の開発指針を示した。

材料の化学成分は、ブルドン管はJIS SUS316 鋼の範囲内、株の部分はJIS SCS14 鋼の規格値をほぼ満足した。ブルドン管の硬さは $HV274 \pm 20.7$ であり、加工硬化した材料である。株の硬さはHB119であり、JIS規格を満足している。溶接部分の硬さは $HV188 \sim 192$ であり、株とブルドン管の中間の硬さであった。各部の金属組織に水素による変化は認められなかった。ブルドン管、溶接部、株の各所を顕微鏡等で観察したが、き裂などの損傷は発見されなかった。総合的に判断して、本圧力計に劣化は認められなかった。

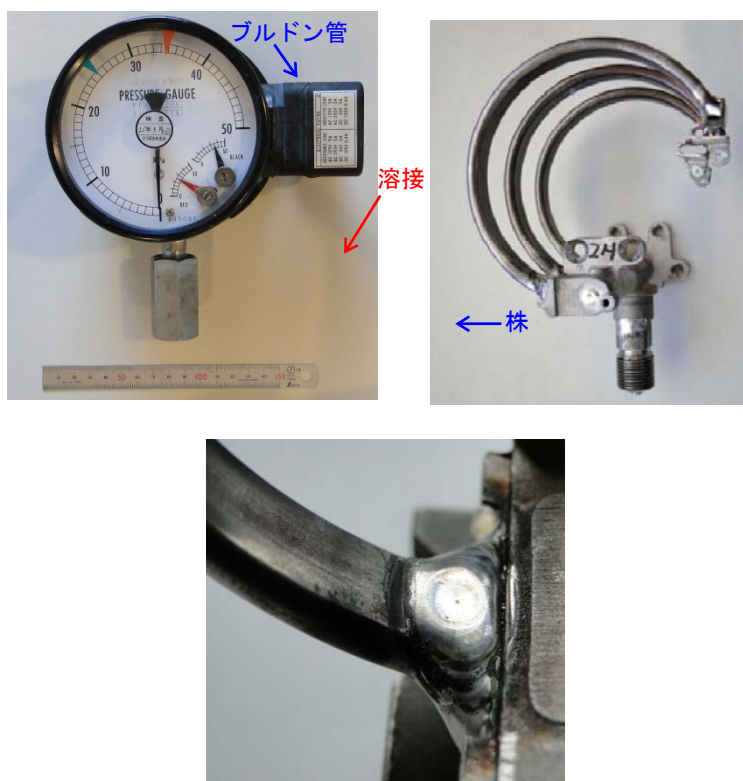


図 2.2.(3).7 有明ステーション圧力計の外観、ブルドン管および溶接部

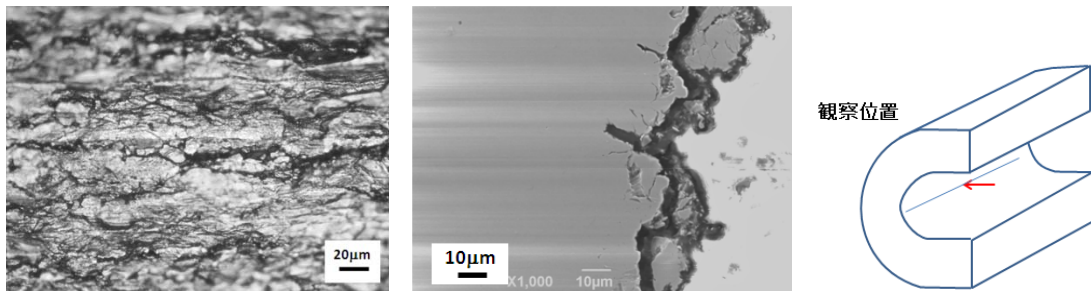
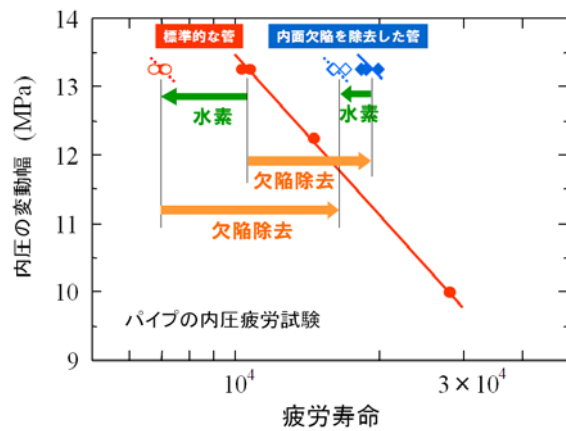


図 2.2.(3).8 ブルドン管の内面と軸直角方向の切断面



	未チャージ材 破損平均回数	水素チャージ材 破損平均回数	疲労寿命 変化率
微小欠陥あり	9374	6998	-25%
微小欠陥除去	19030	16351	-14%
疲労寿命の 変化率	約2倍	約2.3倍	

図 2.2.(3).9 パイプの内圧疲労試験結果(内面微小欠陥と水素の影響)

(4) 水素機器の設計・製造における部品・接合部材の強度評価

(4-1) 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，水素の影響下の微小欠陥材の強度設計法構築の基礎となる疲労き裂進展特性データの取得を行った。

図 2.2.(4).1 に結果の一例を示すように，微小き裂の疲労き裂進展下限界近傍では，水素チャージによるき裂進展速度の加速と，進展下限界値(ΔK_{th})の低下が生じる。各種材料の ΔK_{th} に及ぼす水素の影響を図 2.2.(4).2 に示す。 ΔK_{th} の低下は，ビッカース硬さが約 280 を境にして，より硬い材料では水素の影響が現れる。ビッカース硬さが 280 未満の材料を使用すれば，水素による微小欠陥材の疲労強度低下を心配する必要がない。

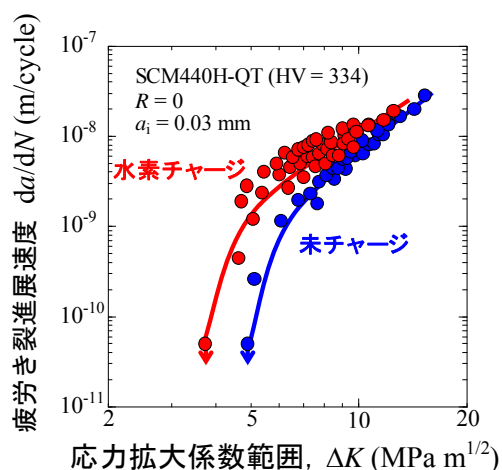


図 2.2.(4).1
微小予き裂材の疲労き裂進展試験

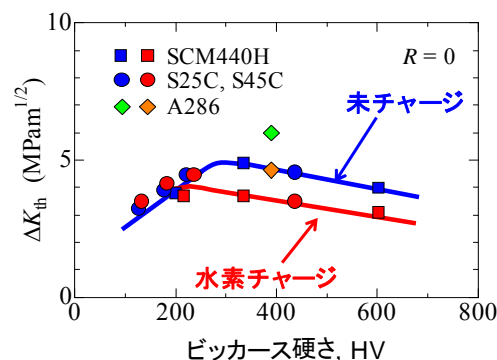


図 2.2.(4).2
各種材料の ΔK_{th} に及ぼす水素の影響

(4-2) 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った。

① 溶接部の疲労強度に及ぼす水素および溶接欠陥の影響

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 2.2.(4).3 に試験片形状の例を示す。供試材は SUS304，SUS316L 鋼の溶体化処理材，SM400A 鋼である。溶接は TIG 溶接を用い，溶接電流 60A，溶接パス数 1 回で施工した。溶接後にステンレス鋼には高圧水素ガス曝露 (75MPa，105°C，100h) で，SM400A 鋼にはカソードチャージで水素チャージを行い，0.6MPa 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 0.2, 20Hz とした。SM400A の一部には，図 2.2.(4).4 に示すように，意図して溶接欠陥（融合不良）を導入した。

疲労き裂の起点は，水素チャージ材，未チャージ材のいずれでもビード止端，ないし欠陥を導入した試験片では溶接欠陥，ビードを除去した試験片では溶接金属部であった。S-N 線図を図 2.2.(4).5，図 2.2.(4).6 に示す。溶接継手の疲労強度は平滑材に比べて約 50%かそれ以下に低下したが，溶接ビードや溶接欠陥の有無にかかわらず，周波数 20Hz のときには水素による疲労強度低下は認められない。

溶接欠陥を含む試験片については疲労寿命のばらつきが大きいので，欠陥寸法から計算した応力拡大係数により疲労寿命を整理した。周波数の影響と合わせて図 2.2.(4).7 に示す。周波数が遅い場合には欠陥材の寿命は水素の影響により約半分程度になり，これは欠陥から直ちにき裂が伸びるため寿命のほとんどがき裂進展に費やされ，また水素によりき裂進展が加速されることが原因と考えられる。以上より，溶接欠陥を含む場合には水素の影響が顕著になる場合があり，施工管理上のポイントである。溶接欠陥の初期応力拡大係数と疲労寿命は直線関係にあり，溶接欠陥材が水素の影響を受ける場合も疲労寿命評価を破壊力学的に有効に行えることを示した。

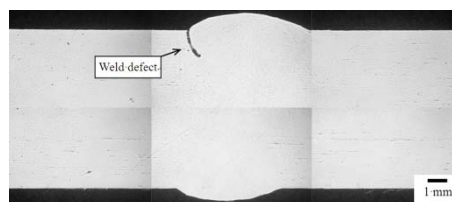
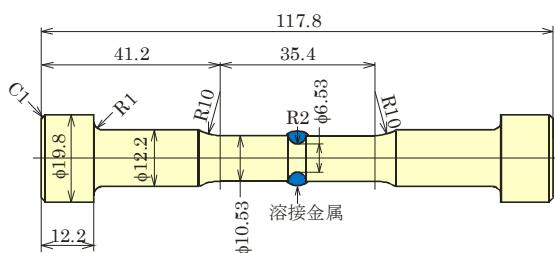


図 2.2.(4).3 溶接疲労試験片の形状・寸法

図 2.2.(4).4 SMA400A 鋼の人工溶接欠陥

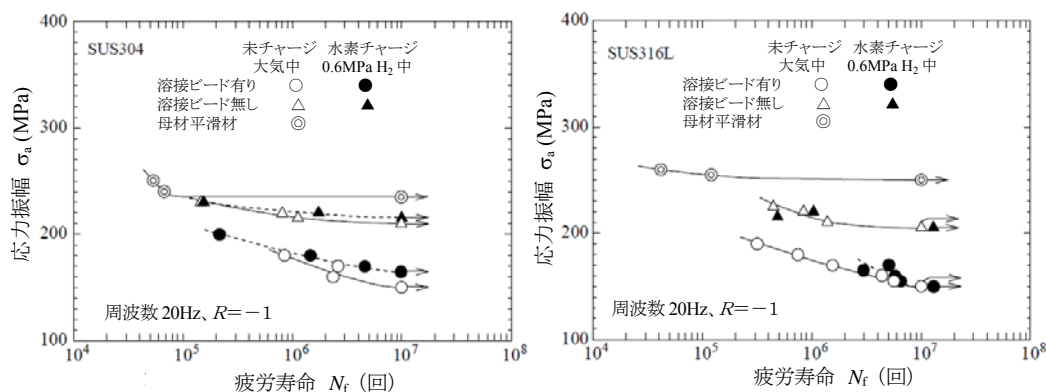


図 2.2.(4).5 SUS304, SUS316L 鋼の溶接継手の疲労強度に及ぼす水素の影響

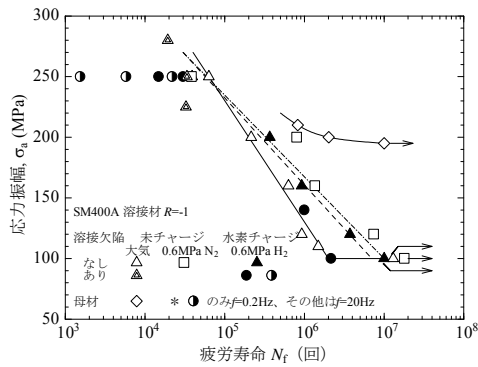


図 2.2.(4).6 SM400A 鋼溶接継手の疲労強度に及ぼす水素の影響

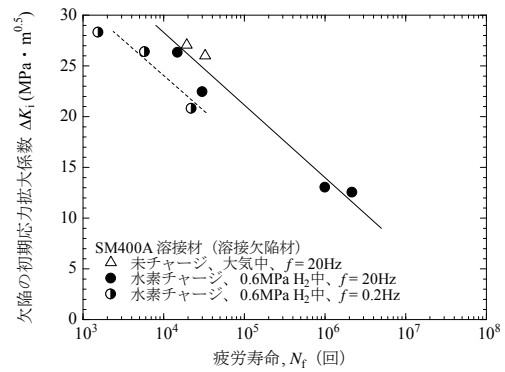


図 2.2.(4).7 初期欠陥寸法を考慮した疲労寿命評価(周波数の影響)

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 2.2.(4).8 に試験片形状を示す。供試材は SUS304, SUS316L 鋼の溶体化処理材である。溶接は TIG 溶接を用い、溶接パス数 2 回で施工した。溶接電流は 1 パス目 40A, 2 パス目 50A とした。図 2.2.(4).9(a),(b),(c) 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。また、意図的に溶接欠陥(不完全溶込み)を導入する条件を 2 つ用いた。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、0.6MPa 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 2.2.(4).10 に S-N 線図を示す。突合わせ溶接継手の疲労強度は平滑材に比べて 40~50% 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 2.2.(4).11 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。意図的に作製した未溶着を有する試験片においては、疲労強度は平滑材に比べて約 80% 低下した。しかし、水素によるさらなる疲労強度の低下はみられず、欠陥ができないようにする施工管理は重要であるが、配管付き合わせ溶接を水素環境で使用できる可能性が充分にある。図 2.2.(4).12 に溶接欠陥を含む試験片の疲労き裂起点を示す。

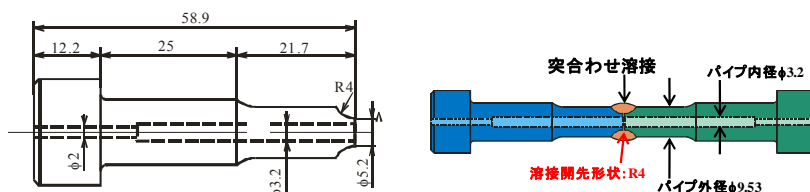
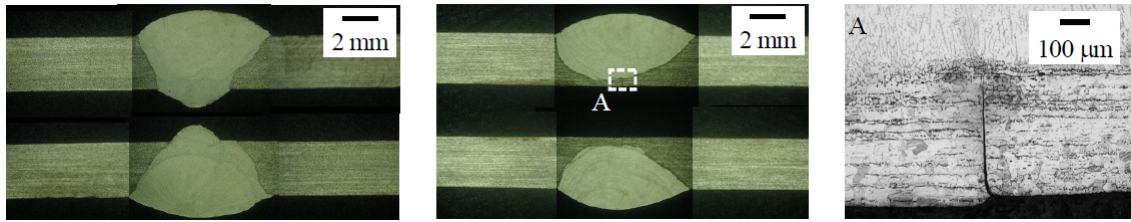


図 2.2.(4).8 高圧水素ガス配管突合わせ溶接試験片



(a) 完全溶け込み (b) 微小欠陥材(不完全溶込み) (c) 微小欠陥の拡大
 図 2.2.(4).9(a),(b),(c) 配管突合わせ溶接の溶込み状態と人工微小欠陥

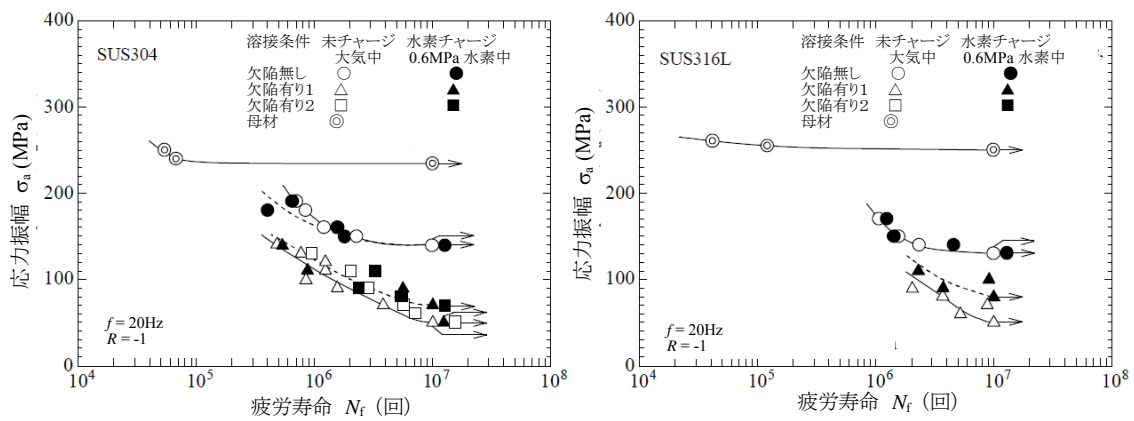


図 2.2.(4).10 高圧水素ガス配管突合わせ溶接継ぎ手の疲労強度と水素の影響



図 2.2.(4).11 欠陥のない溶接試験片の疲労き裂起点

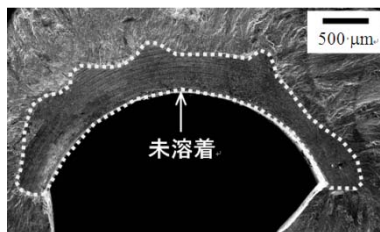


図 2.2.(4).12 意図的に溶接欠陥を導入した試験片の疲労き裂起点

(4-3) 部品接触部の疲労強度(フレットング疲労強度)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ング疲労が問題となり、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。

図 2.2.(4).13 にフレットング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 0.12MPa とした。

図 2.2.(4).14 にフレットング疲労試験結果を示す。フレットング疲労強度は水素ガスにより低下し、さらに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 2.2.(4).15 に水素ガス中フレッティング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 2.2.(4).16)と、微小き裂の発生をもたらし、これらが水素ガス中におけるフレッティング疲労強度の低下の原因であると考えられる。

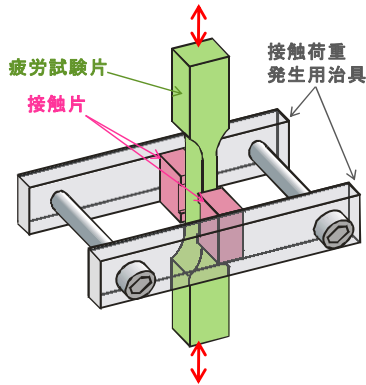


図 2.2.(4).13 フレッティング疲労試験装置

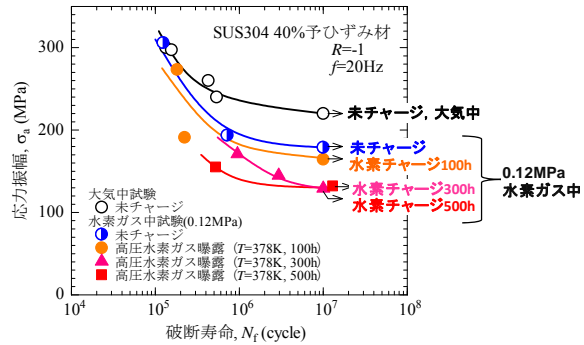


図 2.2.(4).14 フレッティング疲労強度に及ぼす水素の影響

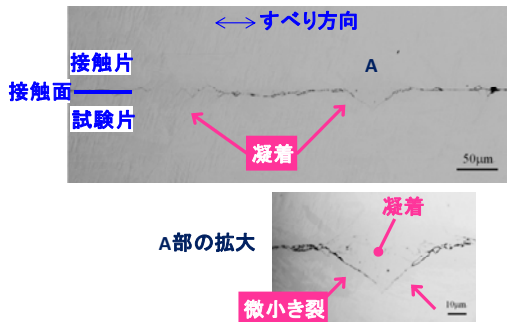


図 2.2.(4).15 水素ガス中で生じた凝着と微小き裂

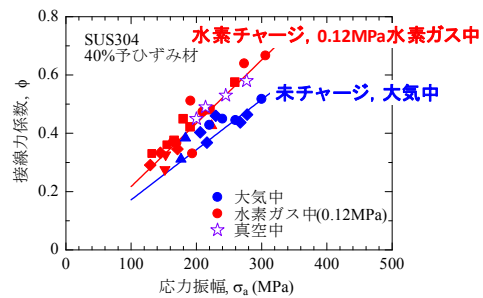


図 2.2.(4).16 水素ガス中の摩擦係数の増加

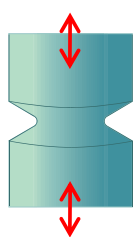
(4-4) 地震負荷後の健全性評価法の策定

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った。

図 2.2.(4).17 に示す切欠き試験片に、図 2.2.(4).18 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引き続き実施した。高サイクル疲労強度は図 2.2.(4).19 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。強度低下は水素環境中のほうがより顕著に生じる。強度低下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が、図 2.2.(4).20 に示すように水素ガス中のほうが大きななき裂が生成するために、水素中ではより顕著に低下が生じる。

地震後の残存疲労強度は、地震荷重の大きさ、回数、切欠きの鋭さに依存して変化する。それらの任意の条件に対して、高サイクル疲労強度の低下を予測する方法を開発した。図 2.2.(4).21 に任意の地震荷重の大きさ、繰返し数、切欠きの鋭さに対して切欠き底に発生する微小なき裂の大きさの予測を示す。予測は実験と良く一致した。図 2.2.(4).22 に微小なき裂の進展下限界・ K_{th} と微小なき裂長さの関係を示す。図 2.2.(4).21 で予測したき裂長さに対応する・ K_{th} を読み取り、地震後の疲労強度を予測する。図 2.2.(4).23 に予測の検証のために、予測と実験結果を比較して示す。予測した地震後疲労限度は、実験と±10%以内で一致し、第一段階の設計には十分に使用可能である。



部品切欠き部
切欠き先端半径
 $\rho = 0.2, 0.5, 1.0\text{mm}$

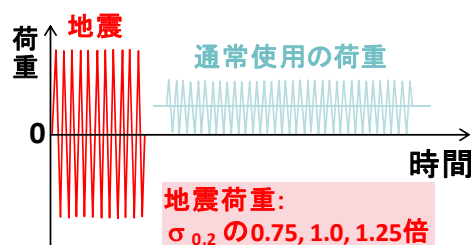


図 2.2.(4).17 切欠き試験片 図 2.2.(4).18 地震後の健全性評価用試験応力波形

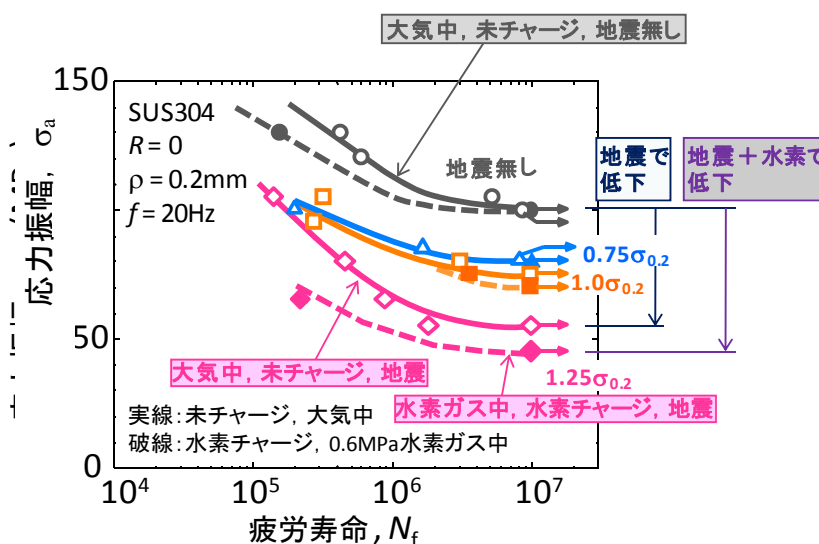


図 2.2.(4).19 地震荷重負荷後の高サイクル疲労強度に及ぼす地震応力と水素の影響

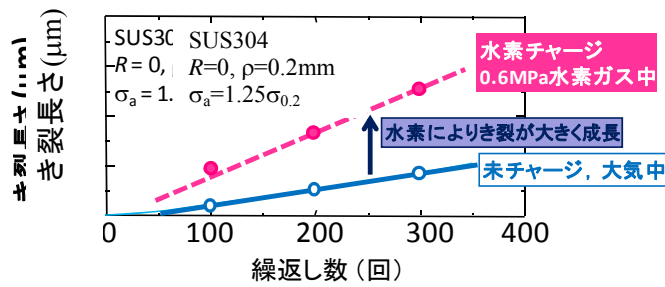


図 2.2.(4).20 地震応力によって生成する微小き裂の寸法に及ぼす水素の影響

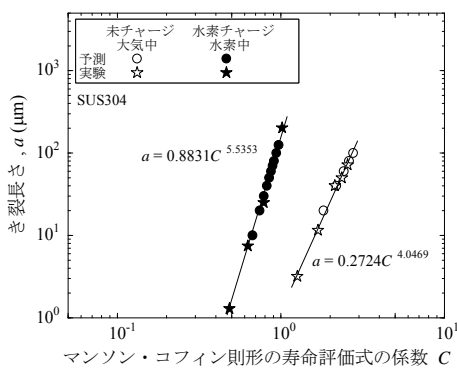


図 2.2.(4).21 任意の地震荷重条件, 切欠きの鋭さに対するき裂長さの予測

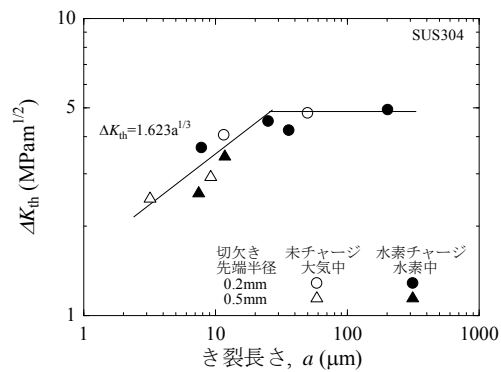


図 2.2.(4).22 微小き裂の ΔK_{th} とき裂長さの関係

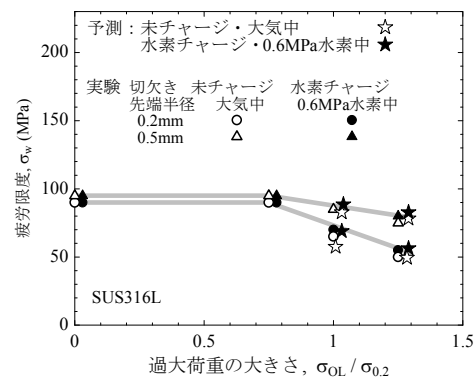
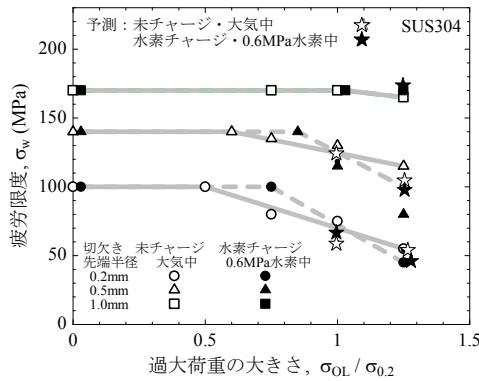


図 2.2.(4).23 任意の地震荷重(大きさ・回数), 切欠きの鋭さに対する地震後の残存疲労強度の予測法の開発と実験との比較

(4-5) 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,

急激なき裂進展の加速が生じるかどうかの判定基準を策定した。

図 2.2.(4).24 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 2.2.(4).25 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 2.2.(4).26 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、焼戻し温度をパラメータに水素による急激な加速に対する判定図を作成した。材料製造に関しては、図 2.2.(4).27 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できる。

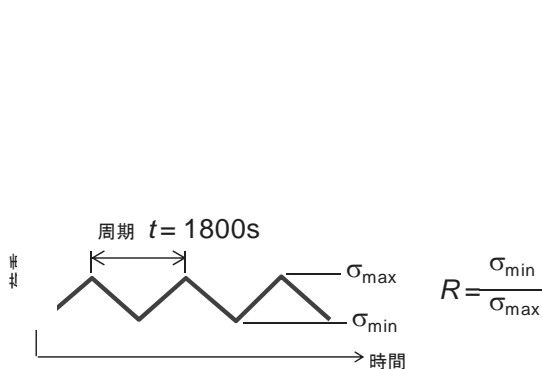


図 2.2.(4).24 長周期変動応力波形

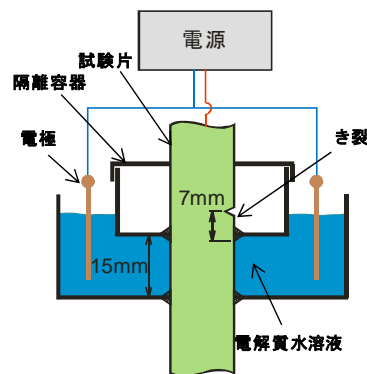


図 2.2.(4).25 連続水素チャージ試験装置

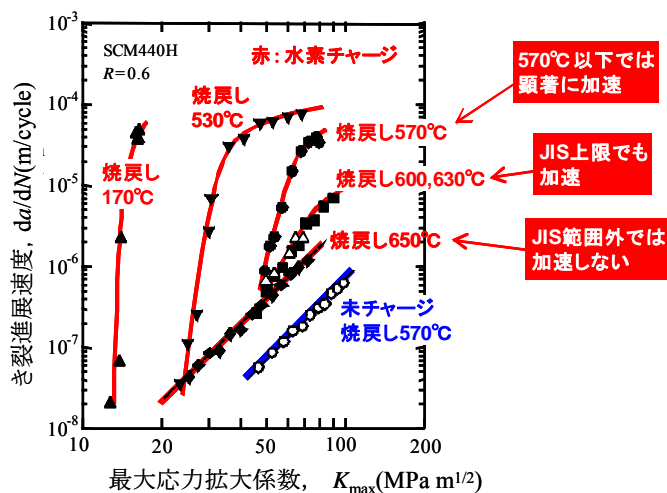


図 2.2.(4).26 各種焼戻し温度の SCM440H 材のき裂進展の加速

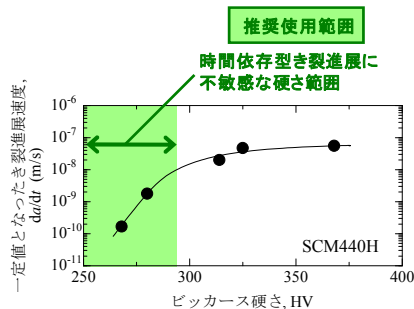


図 2.2.(4).27 き裂進展の加速と材料硬さの関係

(5) 材料中の侵入水素の存在状態解析(上智大学)

第一に、安定オーステナイトステンレス鋼の SUS316L と準安定オーステナイトステンレス鋼の SUS304 へ侵入した水素の存在状態解明を目的とした。その結果、昇温脱離法によって得られる 230 °C のピーク水素は主にオーステナイト相、一方、130 °C のピーク水素は主にマルテンサイト相に存在していた水素あるいはマルテンサイト相を拡散のパスとして放出された水素であることを明らかにした。

第二に、SUS316L および SUS304 の弾性・塑性変形過程において放出される水素を検出可能な装置を開発し、転位と水素の相互作用解明を目的とした。図 2.2.(5).1(a),(b) に水素添加した SUS316L と SUS304 の引張変形過程(ひずみ速度: $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) における水素放出スペクトル-時間曲線と公称応力-時間曲線を示す。両鋼とも弾性領域では水素の放出は認められないが、塑性変形が開始すると水素が放出される。これは転位による水素の輸送現象に対応し、転位によって水素が dragging されることがわかった。また、両鋼ともにひずみ速度を低下させるほど多くの水素が放出される。これは、低ひずみ速度ほど、平均転位移動速度が水素の拡散速度に近づき、転位による水素輸送量が増加したためである。すなわち、従来、fcc 結晶構造中の転位と水素の結合エネルギーが bcc 結晶構造に比べ小さいため、fcc 結晶構造中で転位と水素の相互作用が生じるか議論が分かれていたが、本研究によって、fcc 結晶構造においても、転位と水素の相互作用が十分起こることが実験により実証された。

さらに、両鋼の変形過程における水素放出挙動の差異、すなわち、転位による水素の輸送現象の差異について、TEM を用いて微視的な組織変化と対応づけながら検討した。SUS316L の変形過程では水素放出が急増した後、減少する。この水素放出量が減少する理由は、① 転位のセル構造形成に伴い試料表面に到達する転位量の減少、② ひずみ量の増加とともに平均転位移動速度の減少である。一方、SUS304 の変形過程ではひずみ量増加に伴い徐々に水素放出量が増加し続ける。この連続的な増加の理由は、① 転位がセル構造を作らずプラナー転位構造、② 水素拡散係数の大きなマルテンサイト相への相変態による水素拡散のパス形成に起因することを見出した。

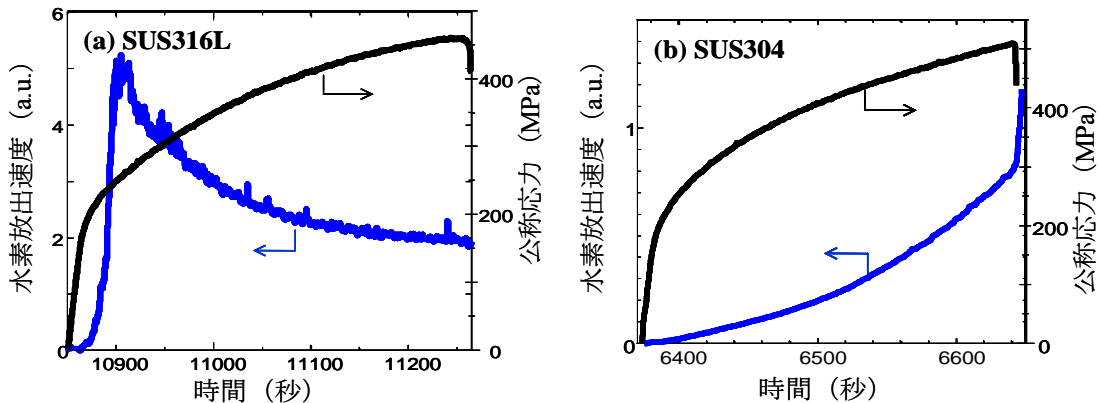


図 2.2.(5).1(a),(b) 水素添加した(a)SUS316L および(b)SUS304 の変形過程における水素放出挙動

(6) 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 (NIMS)

本研究実施項目では、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)の炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化を組み合わせ、水素による疲労き裂進展の加速を大幅に抑制できる炭素鋼の創製に成功した。炭素(C)量 0.05 mass% C-0.3Si-1.5Mn の低炭素鋼を母材とし 0.25 mass% の Ti, 0.27 mass% の V, 0.45 mass% の Nb の炭化物形成元素をそれぞれ添加した 3 種類の炭素鋼を製造した。なお、それぞれの添加量は、数値上では 0.05 mass% C に対して、TiC, VC, NbC の化学量論になっている。これらの炭素鋼に対してフェライト結晶粒を微細化するため、直径 80 mm の丸棒を 1443 K で 1 h 保持した後、833 K で減面率 95 % の溝ロール圧延を施し、水冷した。図 2.2.(6).1(a) はフェライト結晶粒径が 1 μm 以下であり、図 2.2.(6).1(b) は TiC, VC もしくは NbC が形成することを示す。なお、比較材として、中炭素鋼 S45C を準備した。S45C には 1118 K-0.5 h 保持後水冷の焼入れと、823 K-1 h の焼もどしを施した。

開発鋼の疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を解析すると、水素チャージ試験片におけるき裂進展速度の加速が抑制され、水素チャージ試験片と未チャージ試験片の疲労き裂進展速度はほぼ一致した(図 2.2.(6).2(a))。さらに、水素チャージ材と未チャージ材の疲労き裂進展速度比 $(da/dN)_H / (da/dN)$ と繰返し速度 f の関係を解析すると、比較材の S45C では、 $f = 0.2\text{Hz}$ において $(da/dN)_H / (da/dN) \approx 25$ となった(図 2.2.(6).2(b))。一方、炭化物形成元素を添加した細粒鋼では、 $f = 0.2\text{Hz}$ において $(da/dN)_H / (da/dN)$ は 2 以下となった(図 2.2.(6).2(b))。したがって、炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化により、水素によって誘起される疲労き裂進展の加速が大きく抑制される炭素鋼の創製が可能であると結論づけた。

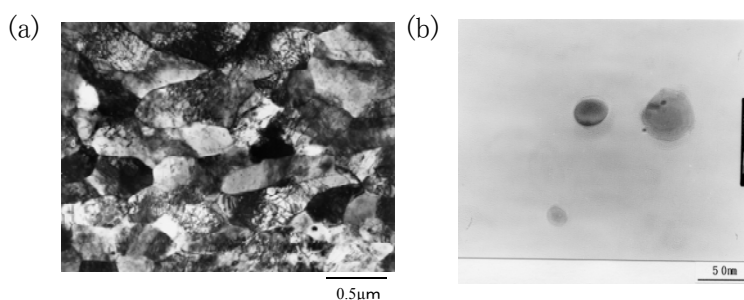


図 2.2.(6).1(a),(b) 微細粒鋼の TEM 像(a)と析出バナジウム炭化物 VC の TEM 像(b)

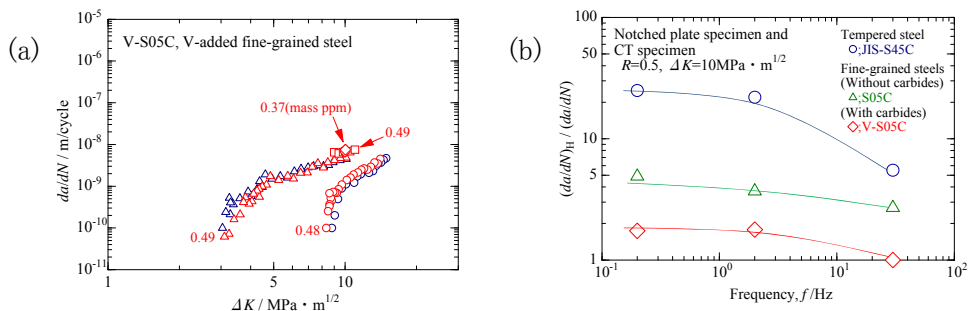


図 2.2.(6).2(a),(b) 水素チャージした微細鋼のき裂進展特性(a)と相対き裂進展速度と試験周波数の関係(b)

(7) 材料中の疲労き裂先端の水素状態の調査(福岡大学)

金属材料中への水素侵入による疲労強度低下の機構の解明を困難にする原因の一つとして、疲労過程における水素の挙動に不明な点が多いことが挙げられる。本研究開発では、水素マイクロプリント法(Hydrogen Microprint Technique, 以下 HMT と略す)を用いて材料中の拡散性水素を可視化する方法を確立し、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS316L について疲労き裂先端近傍における拡散性水素の挙動を調査した。図 2.2.(7).1(a),(b),(c),(d)に、結果の一例として、両材中の疲労き裂近傍における HMT 観察結果を、同じ領域の腐食組織写真と共に示す。HMT 観察結果において、白い粒子が水素放出位置を示す銀粒子である。き裂先端近傍における水素放出量はマルテンサイト変態量により異なるものの、水素は主にすべり線を通して移動・放出されていた。この結果から、き裂先端近傍における微視的な水素拡散挙動を理解するためには、マルテンサイト変態相により水素の移動速度が速まる「ハイウェイ効果」に加えて、すべり線に沿った水素移動も重要であることが明らかとなった。

HMT は、簡便かつ安価に材料中の拡散性水素の可視化を可能にするので、種々の金属材料の水素による強度特性低下の機構を解明していく上で有用な手段となる。本研究実施項目で確立した方法を応用して、水素パイプライン配管への使用が想定されているダクタイル鋳鉄についても研究開発を実施した。微視組織中における拡散性水素の分布を明らかにすることにより、延性低下における水素の役割を破壊機構とともに解明した。

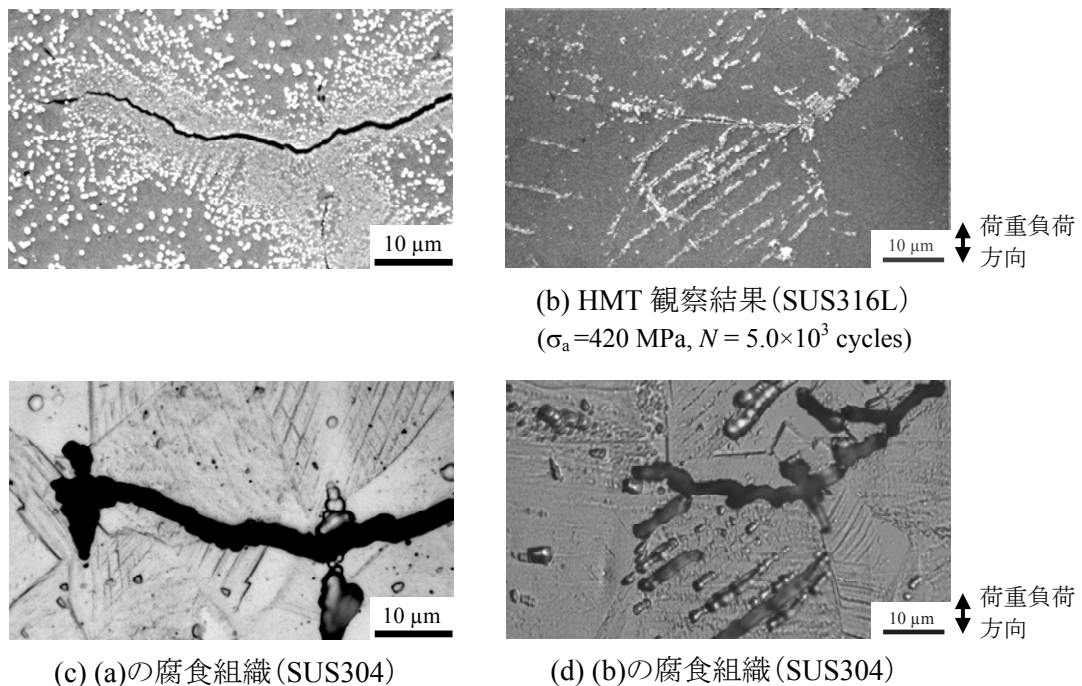
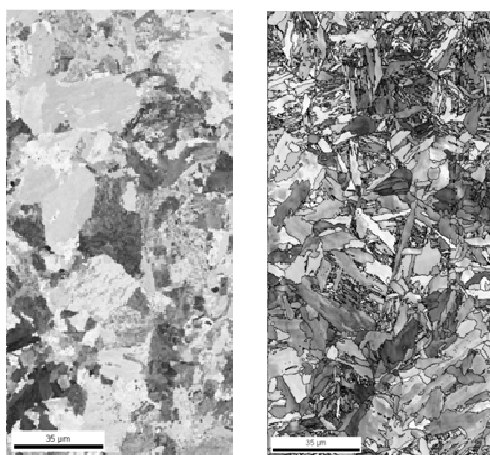


図 2.2.(7).1(a),(b),(c),(d) 水素チャージを施したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS316L 中の疲労き裂先端近傍における HMT 観察結果および腐食組織写真

(8) 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(NIMS)

本研究実施項目では、平成21年度に解体された有明水素ステーションの蓄圧器についてクラックの有無や組織の調査による材料の健全性評価と各種材料試験による強度評価を行った。調査の際には、既に調査が終了している霞が関水素ステーションの蓄圧器との比較も系統的に実施した。また、材料試験において水素の影響を評価する際には水素チャージ法を用い、昇温離脱分析装置により試験片の水素量を測定した。

調査の結果、クラック等は認められず、健全な材料であることが確認された。ただし、有明材の組織は図2.2.(8).1(a),(b)のように霞が関材よりも粗く、衝撃特性も図2.2.(8).2のように有明材のほうが劣っていた。疲労特性に関しては、霞が関材では図2.2.(8).3のように水素チャージすると内部破壊が生じる傾向があったが、有明材では内部破壊が生じる頻度は少なくなった。これは、有明材の清浄度が高いためである。疲労き裂伝ば特性に関しては両材で大きな違いが見られなかったが、図2.2.(8).4のように水素の影響でき裂伝ば速度が加速する傾向が観察された。この場合、水素チャージによる結果と高圧水素ガス中での結果は異なる挙動を示したが、水素チャージの場合でも周波数を変えて実験することにより高圧水素ガス中での特性を予測できることが分かった。



(a) 有明 (b) 霞が関
図 2.2.(8).1(a),(b) 組織

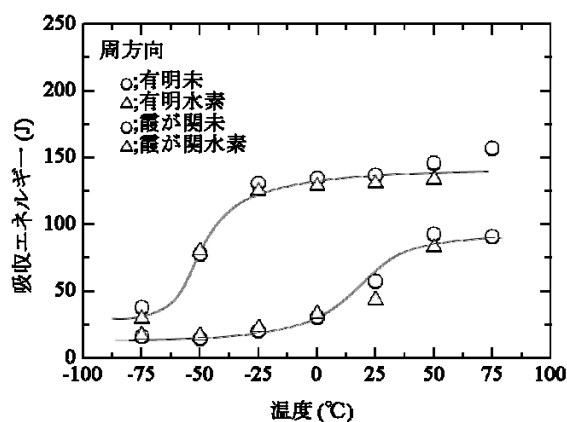


図 2.2.(8).2 衝撃特性

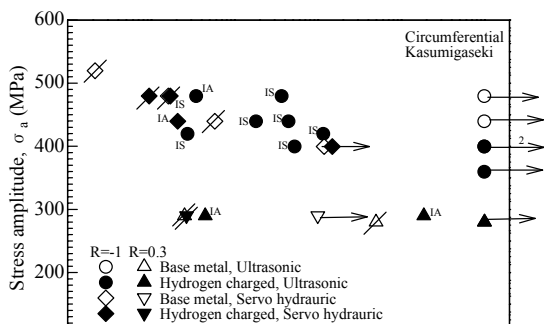


図 2.2.(8).3 霞が関材の疲労特性

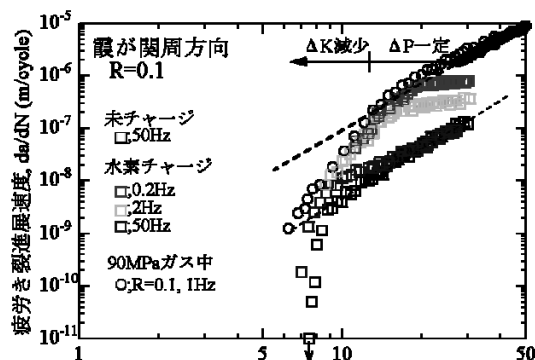


図 2.2.(8).4 疲労き裂伝ば特性

(9) 水素デバイス等の安全設計シミュレーション

本研究実施項目では、水素拡散解析のき裂表面の境界条件を従来までの濃度指定境界条件から流束指定境界条件に変更して解析を行い、き裂からの水素の侵入及び金属内部での拡散現象の様子を見て、流束指定境界条件の影響について調べた。き裂周りでは静水応力が高くなり、水素濃度もそれに応じて高くなるはずであるが、濃度指定境界条件では初期濃度のまま一定の値になる。そのため流束指定境界条件に変更することで、き裂先端の水素濃度が上昇すると考えられる。実際、流束指定境界条件に変更すると、濃度指定境界条件よりもき裂周りの格子間配位水素濃度は増加し、欠陥配位水素濃度も初期濃度が 10^{-6} mass ppm 程度の十分小さい値であれば、増加することがわかった。

本研究実施項目ではき裂を有するモデルを対象とし、解析には水素貯蔵用蓄圧器として使用が想定される SCM435 の円筒タンク(図 2.2.(9).1)を用いた。

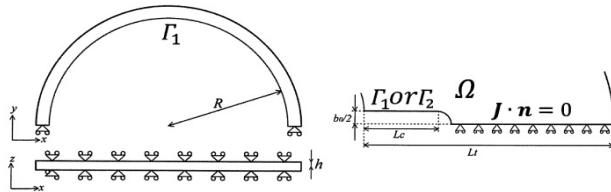


図 2.2.(9).1 Pipe model

図 2.2.(9).1 に記す Pipe model は高山らが使用したモデルと同様のモデルとし、内半径 $R = 163$ mm, 円筒厚さ $L_t = 22$ mm, き裂長さ $L_c = 5$ mm, 鈍化き裂半径 $b_0/2 = 5 \mu\text{m}$ である。材料は SCM435 を想定するが、降伏応力以外は同じ bcc 構造の α 鉄の物性値を用いる。ここでは Pipe model を対象に、まず弾塑性解析を行い、その結果を水素拡散側に渡して拡散解析を行っている。解析条件は高山らより初期水素濃度 $C_{L0} = C_b = 2.08 \times 10^{21} \text{ m}^{-3} = 4.51 \times 10^{-4}$ mass ppm とし、管内の水素ガス圧力 P を 0 MPa から 10 MPa まで 10 s かけて線形に増加させ、流束の値もそれに対応して 0 から $5.97275 \times 10^{15} \text{ 1/m}^2 \cdot \text{s}$ まで増加させた。図 2.2.(9).2 は $t = 10$ s におけるもので、縦軸は C_L を C_{L0} で正規化したもの、横軸はき裂先端からの距離である。図 2.2.(9).2 の左図より流束境界条件を与えた方が C_L の値が大きくなることがわかる。また、図 2.2.(9).2 の右図のように初期水素濃度が比較的高いので C_T はほぼ同値となった。初期濃度を 10^{-6} mass ppm 程度に下げると C_T も高くなる。

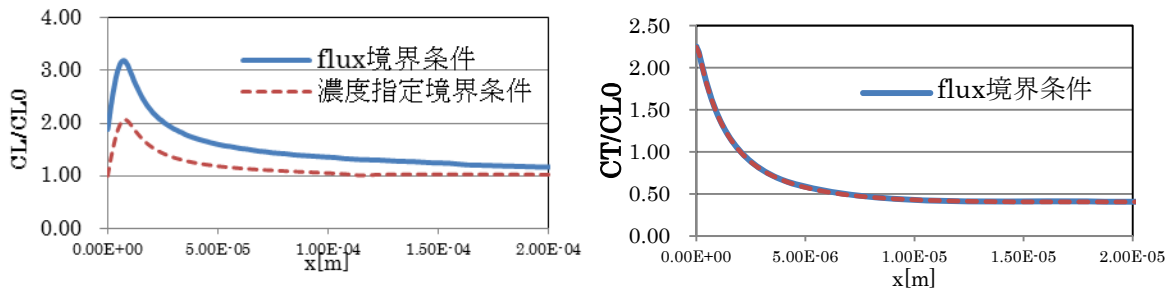


図 2.2.(9).1 格子間配位水素濃度(左図)と欠陥配位水素濃度 (右図)

2.2.2 研究開発項目②「高圧化状態における金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び長期使用および加工、温度などの影響による材料強度特性研究」
共同研究／高圧水素プレクーラー用等高強度材料の特性評価、岩谷産業株式会社

燃料電池自動車等の普及のための水素供給インフラの立ち上げに向け、これまで本事業で得られた高圧水素雰囲気における水素物性、材料特性に関わる基礎研究成果を使用して水素供給インフラ機器に実用的に使用できる材料、その運用方法等の提案が望まれている。

そこで、本研究では、高圧水素充填プレクーラー用等に早期に実用化が求められている高強度材料について、2種のオーステナイト系ステンレス鋼、HP160、XM19に着目し、これまで本事業で得られた基礎研究成果及び高圧水素試験装置等を活用して、実使用環境を想定した高圧水素雰囲気における材料特性評価を行い、高圧水素設備の実用化に繋がる強度設計・余寿命評価手法を検証した。

その結果、HP160材とXM19材は従来より使用されているSUS316Lと同等以上の耐水素特性を有することを確認し、HP160では、水素ステーションに使用する「高圧水素プレクーラー」として、高圧ガス保安協会の事前評価・大臣特認を取得する等、実用化に向けた設計適合性を確認した。

本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所・水素材料先端科学研究センター水素材料強度特性研究チームと連携して実施した。

① 高圧水素中動的な材料特性データの取得、余寿命解析

プレクーラー等の水素インフラ機器には、高強度かつ耐水素性を有する材料が求められる。本研究では、2種のオーステナイト系ステンレス鋼、HP160、XM19を選定し、大気中及び水素ガス中で、引張試験(SSRT)、シャルピー衝撃試験、疲労き裂進展試験等により耐水素特性を評価した結果、HP160及びXM19とも優れた耐水素性を示すことが確認された。

a) 引張強度特性評価

図 2.2.2-1 に HP160 材の大気中および水素ガス中における応力ひずみ線図を示す。大気中および水素ガス中のいずれの試験環境においても、引張強度は 900MPa を超えていた。また、大気中と比較して、水素ガス中では、引張強度 0.2%耐力、絞りなどの低下はほぼ確認できなかった。

図 2.2.2-2 に HP160 材の大気中および 100MPa 水素ガス中における引張破面を示す。いずれの試験環境においても、カップアンドコーン破壊を示し、試験片の中央部分には、延性破壊の特徴であるディンプルを確認することができた。
大気中及び水素中引張試験の比較において、引張強度の低下や絞りの低下は確認されず、破壊形態・破面も大気中と遜色ない結果であった。

表 2.2.2-1 HP160 材と XM19 材の化学成分と機械的性質

鋼材	化学成分 (mass%)										機械的性質			
	C	Si	Mn	Cr	Mo	S	P	Cu	N	Ni	0.2% 耐力 MPa	引張強さ MPa	伸び %	
	HP160 (海外材)	Min	-	-	-	19.5	2.00	-	-	-	0.25	9.0	500	800
	Max	0.06	0.60	4.00	22.0	3.00	0.003	0.025	0.2	0.50	11.0	-	-	-
XM19 (国内材)	Min	-	-	4.00	20.5	1.50	-	-	-	0.20	11.5	-	800	-
	Max	0.06	1.00	6.00	23.5	3.00	-	-	-	0.40	13.5	-	-	-
SUS316L JIS G3459	Min	-	-	-	16.00	2.00	-	-	-	-	12.00	175	480	40
	Max	0.03	1.00	2.00	18.00	3.00	0.030	0.040	-	-	16.00	-	-	-

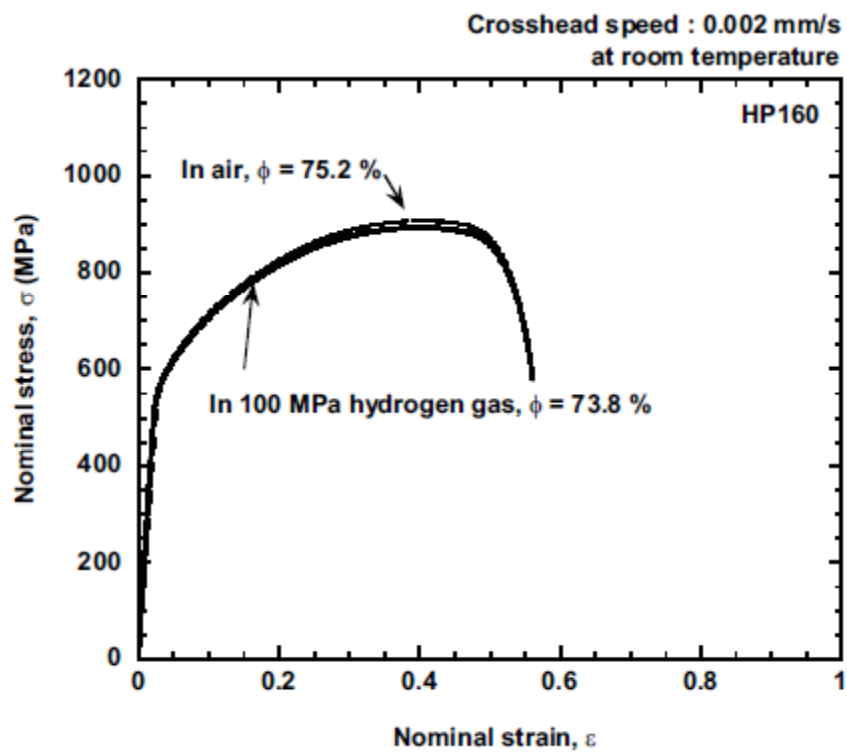


図 2.2.2-1. HP160 材の大気中および 100MPa 水素ガス中における応力ひずみ線図

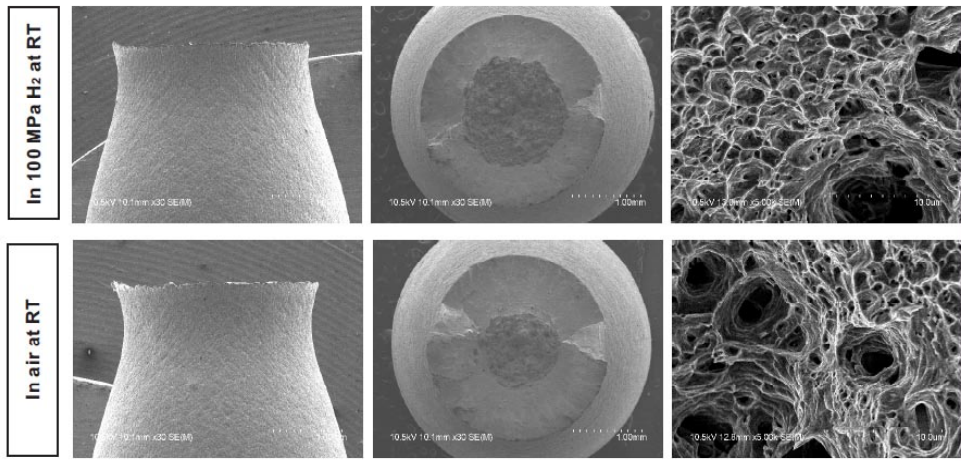


図 2.2.2-2. HP160 材の引張破面

b) シャルピー衝撃特性

低温脆性について、シャルピー衝撃試験により延性脆性遷移を確認したところ、使用温度の-40℃付近及び-100℃付近においてもシャルピー衝撃値の遷移は認められず、いずれの破面にも脆性破面は確認できなかった。

図 2.2.2-3 に HP160 材のシャルピー衝撃値と温度の関係を示す。明確な延性脆性遷移は確認できなかった。図 2.2.2-4 に HP160 材の各温度におけるシャルピー衝撃試験片の破面を示す。-100℃においても、破面には延性破壊の特徴であるデンプルを観察することができた。

図 2.2.2-5 に XM19 材のシャルピー衝撃値と温度の関係を示す。また、シャルピー衝撃試験片の破面を図 2.2.2-6 に示す。HP160 材と同様に、延性脆性遷移は確認できず、破面にはデンプルを観察できた。

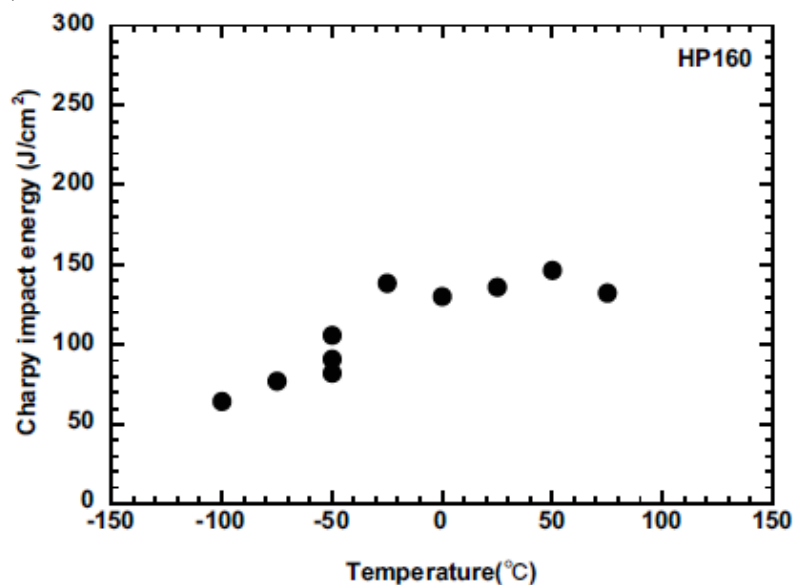


図 2.2.2-3. HP160 材の大気中におけるシャルピー衝撃値特性

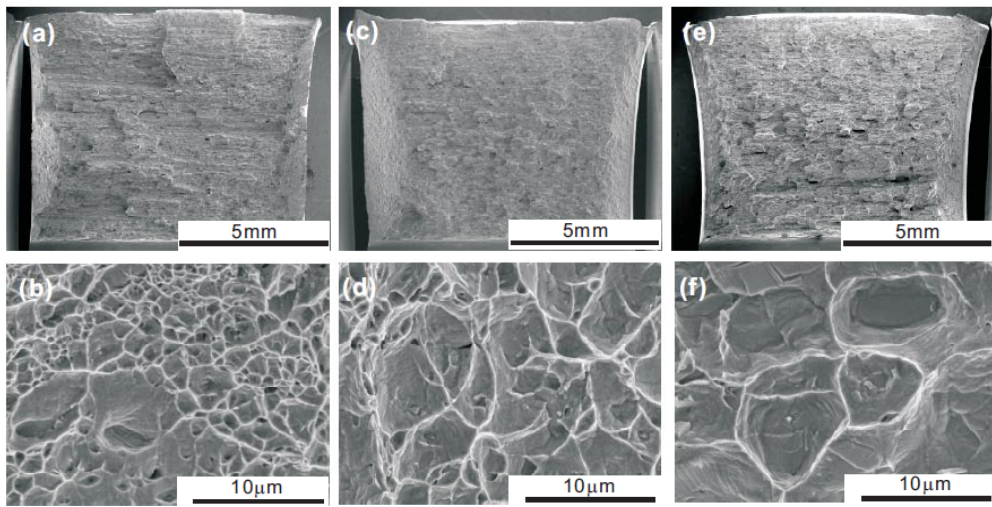


図 2.2.2-4. HP160 材のシャルピー衝撃値試験で得られた破面
 (a,b) 試験温度: -100°C / (c,d) 試験温度: -50°C / (e,f) 試験温度: 25°C

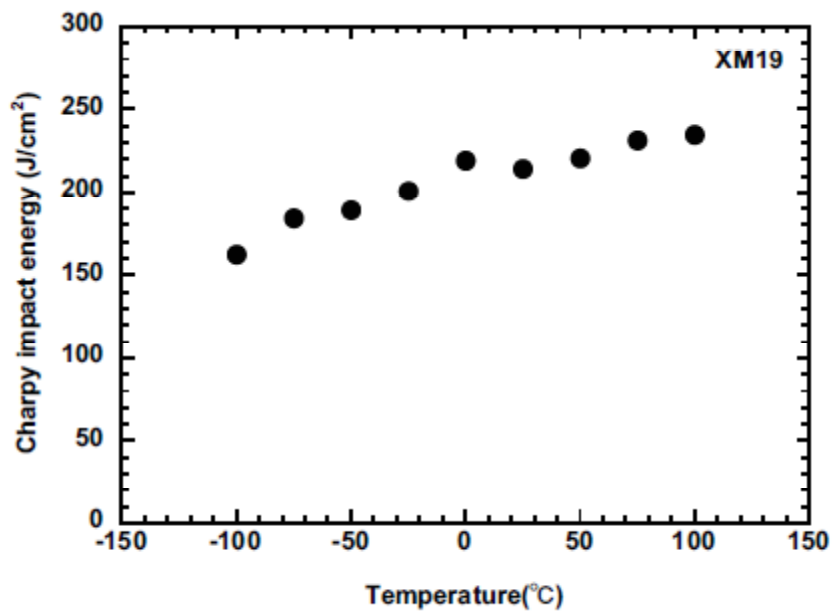


図 2.2.2-5. XM19 材の大気中におけるシャルピー衝撃値特性

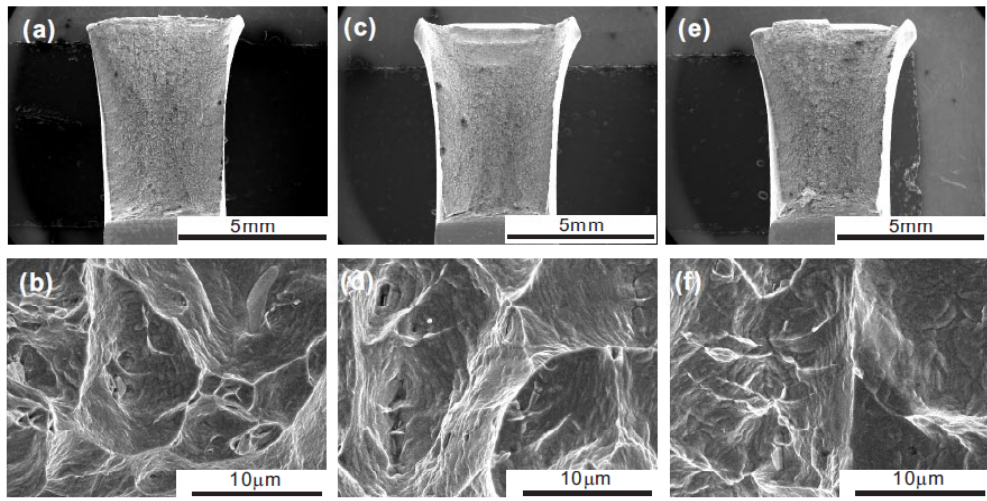


図 2.2.2-6. XM19 材のシャルピー衝撃値試験で得られた破面
 (a,b) 試験温度:-100°C/ (c,d) 試験温度:-50°C/(e,f) 試験温度:25°C

c) 疲労き裂進展特性

図 2.2.2-7 および図 2.2.2-8 に、それぞれ HP160 材および XM19 材の試験周波数と 100MPa または 115MPa 水素ガスにおける疲労き裂進展速度の加速率 $(da/dN)_{H_2}/(da/dN)_{air}$ の関係を示す。HP160 材および XM19 材ともに水素ガス中で若干の加速は見られたものの、どちらの材料においても SUS316L 材の水素ガス中の疲労き裂進展速度の加速率よりも小さかった。

図 2.2.2-9 および図 2.2.2-10 にそれぞれ、HP160 材および XM19 材の疲労き裂進展速度と応力拡大係数幅の関係を示す。SUS304 材または SUS316L 材に比べ、HP160 材、XM19 材のどちらにおいても、大気中および水素ガス中において高い疲労き裂進展抵抗を示し、水素ガス中において、若干の加速が見られた程度であった。

HP160 材及び XM19 材は、大気中と比較して最大で 2 倍程度の加速率を示したけれども、SUS316L 材の水素ガス中の疲労き裂進展速度の加速率よりも、HP160 材及び XM19 材の加速率は小さく、高い疲労き裂進展抵抗を示すことが確認された。また、加速率の周波数依存性は、低周波数側で飽和し、上限値を示した。その結果、水素による疲労き裂進展加速の上限値を用いる低サイクル使用評価が可能となった(表 2.2.2-2 参照)。

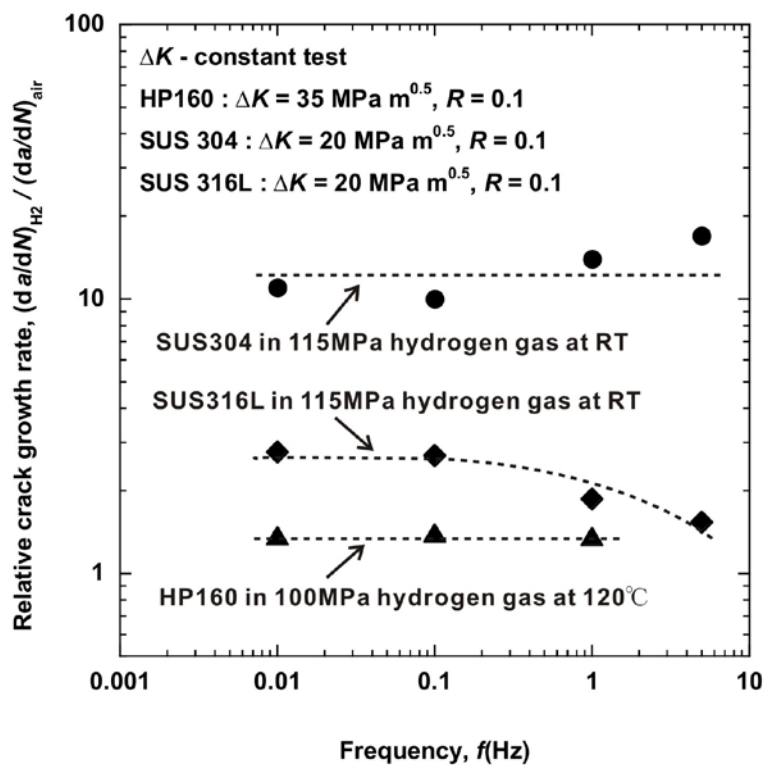


図 2.2.2-7. HP160 の水素ガス中での疲労き裂進展速度の加速率に及ぼす周波数の影響

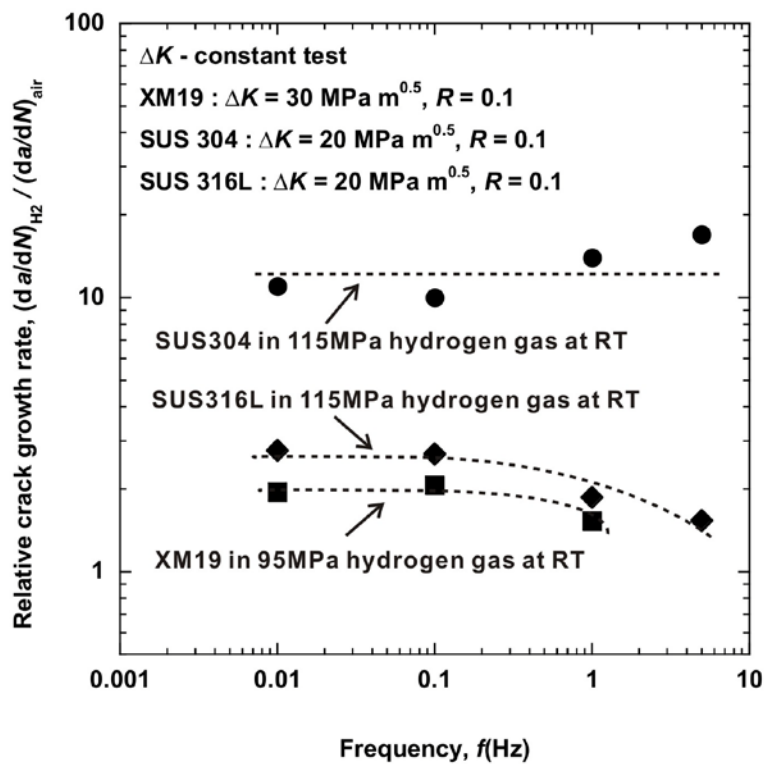


図 2.2.2-8. XM19 の水素ガス中での疲労き裂進展速度の加速率に及ぼす周波数の影響

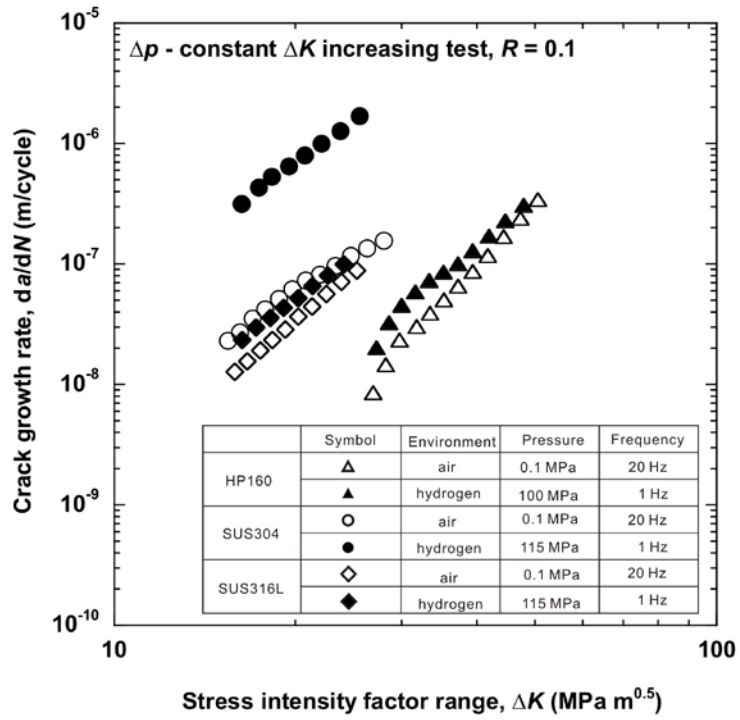


図 2.2.2-9. HP160 の疲労き裂進展速度と応力拡大係数幅の関係

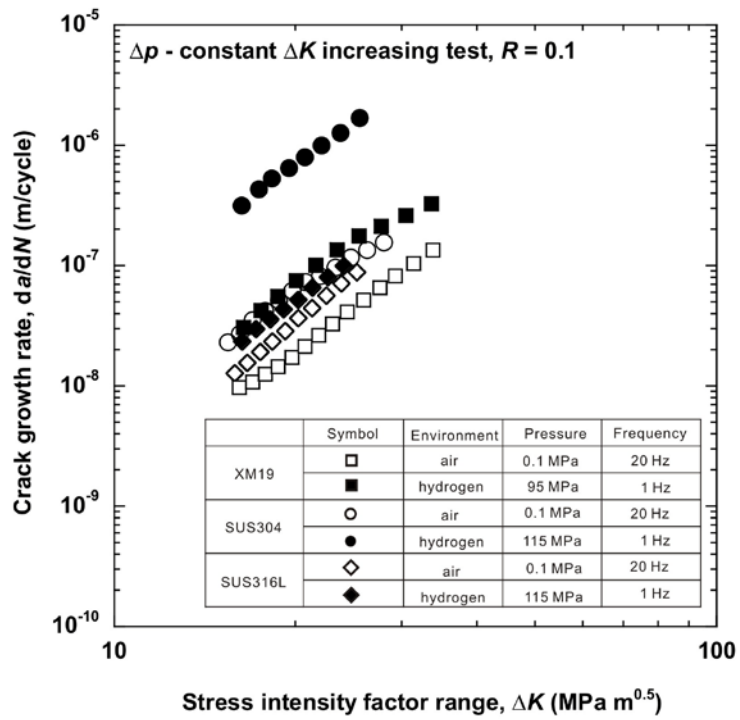


図 2.2.2-10. XM19 の疲労き裂進展速度と応力拡大係数幅の関係

② 水素サイクル疲労試験による余寿命解析、破裂前漏洩(LBB)の検証

HP160 及び XM19 の各オーステナイト鋼は 100MPa のような高圧水素ガス中での引張試験、疲労き裂進展試験において、優れた耐水素脆化感受性を示すことが確認された。

ここでは、HP160 及び XM19 の配管材を用いて、き裂進展試験データから余寿命解析を行い、き裂進展時に破裂前漏洩(LBB)が成立することを、水素ガスサイクル試験により確認した。その結果、表 2.2.2-2 に示すとおり、水素漏洩に至った全ての試験体において、LBB の成立が確認され、また破断回数は事前の予測寿命と概ね一致し、余寿命解析の妥当性が検証された。また、水素ガスサイクル試験に代わる水圧サイクル及び外水圧試験、初期き裂の形成等の将来の評価手法に繋がる代替試験法の検討を行った。

さらに、試験後の試験体について、き裂の進展状況を確認するため、Hydrogenius において電子顕微鏡(SEM)による試験体の破面の観察を行った。破面観察の結果は、図 2.2.2-11 および図 2.2.2-12 に示すとおり、水素圧力サイクルでき裂が進展している状況が確認された。

表 2.2.2-2 水素ガスサイクル試験による余寿命解析検証と LBB 確認

材料	初期き裂深さ	破断回数 (漏洩検知時のサイクル回数)	事前予測した 破断回数	LBB 成立
HP160	1.5 [mm]	— (50,000 回でリークなし)	約 160,000 回	—
	2.0 [mm]	26,365 回	約 37,000 回	○
		30,599 回 30,832 回		
2.2 [mm]	16,245 回 18,312 回 20,600 回	約 20,000 回	○	
XM19	1.4 [mm]	37,074 回	約 24,000 回	○
		40,612 回 42,741 回		
	1.9 [mm]	5,828 回 6,005 回 7,215 回	約 5,000 回	○
2.1 [mm]	1,832 回	約 2,000 回	○	
	1,949 回 1,959 回			

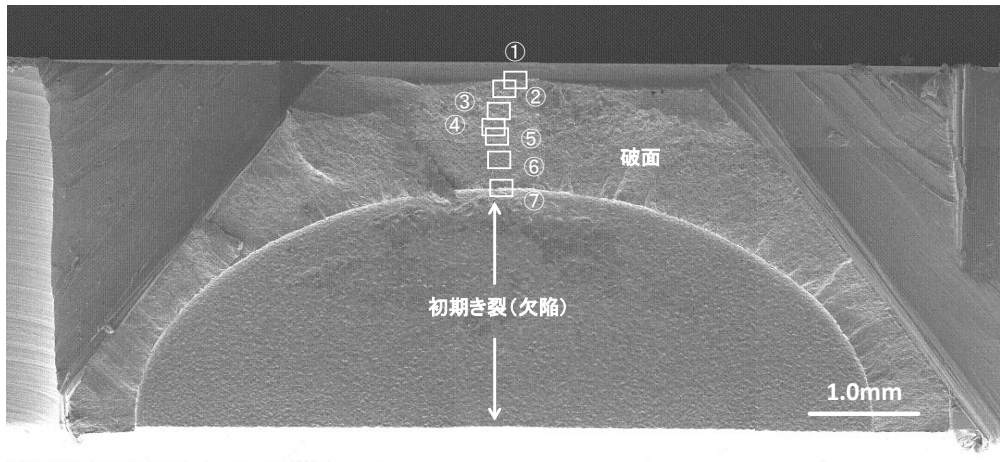
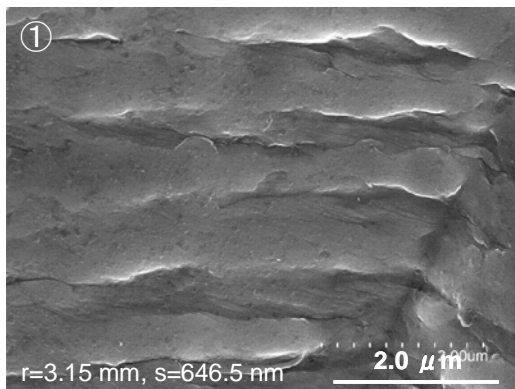
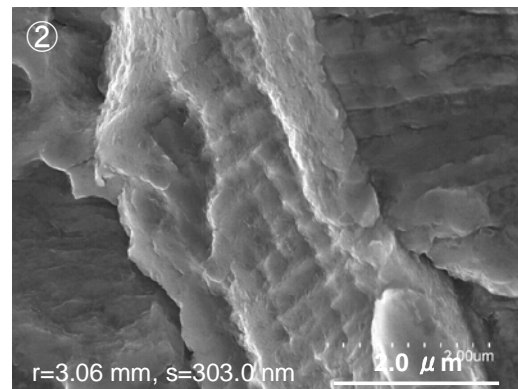


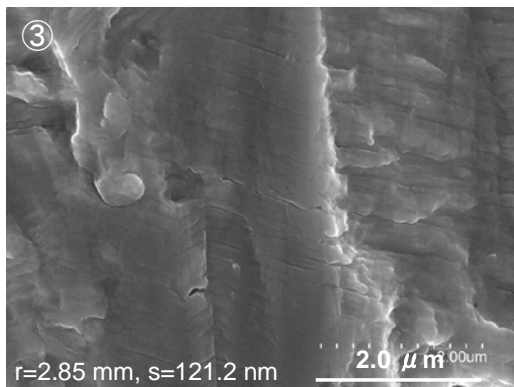
図 2.2.2-11 HP160 の配管材の破面



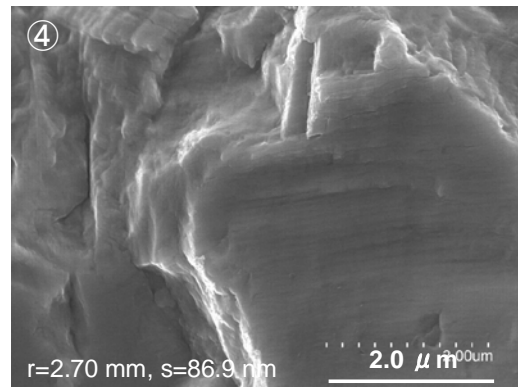
(1) ①の位置



(2) ②の位置



(3) ③の位置



(4) ④の位置

図 2.2.2-12 図 2.2.2-11 の位置における高倍率 SEM 写真

③ 溶接配管の高圧水素ガスサイクル試験

高圧水素プレクーラー等の水素インフラ機器の小型化・性能向上のためには、配管を接合する方法として現行のねじ継手に加えて溶接接合も不可欠である。HP160 及び XM19 は共に溶接可能な材料である。溶接配管状試験体について、大気中引張試験を実施の結果、表 2.2.2-3 に示すとおり、規格値を上回る引張強度を確認した。

さらに、実環境を想定した条件設定にて高圧水素ガスサイクル試験により溶接部の耐久性を確認した。表 2.2.2-4 に示すとおり、今回実施した試験条件では、HP160 及び XM19 とともに 50,000 回までの耐久性を確認した。今後、水素ガス中材料試験等により更なる評価を進めていくことで溶接接合の水素中利用の可能性を見出す。

表 2.2.2-3 溶接配管試験体の大気中引張強度

材料	基準値 (MPa)	溶接施工法	形状	引張強度 (MPa)
HP160	800	手動+自動	溶接配管試験体	892
XM19	800	手動+自動	溶接配管試験体	830~895
		自動溶接	溶接配管試験体	868

表 2.2.2-4 溶接配管試験体の水素ガスサイクル試験

材料	溶接施工法	形状	初期き裂 (mm)	サイクル圧力	結果
HP160	手動+自動	溶接配管試験体	なし	2.0MPa~ 95.0MPa	50,000 回にて 漏れな し
	自動溶接		1.0×3.0		
XM19	手動+自動		なし		
			1.0×3.0		
			なし		

④ 実用化に向けた規格・設計基準への適合性検討

本研究で実施した HP160 及び XM19 等の耐水素性を有し、かつ高強度であるステンレス鋼をプレクーラーの実用化プロセスに適用することについて検討した。

通常、水素ステーション等で高圧水素プレクーラーを使用する場合、プレクーラーは高圧ガス保安法の特定設備（熱交換器）に該当されるため、高圧ガス保安法・特定設備検査規則に従って設計・製作・検査が行われる。特定設備検査規則では、機能性基準（例示基準）において、使用できる材料とその強度、肉厚の算定方法等が定義されており、プレクーラーの設計・製作・検査もこの例示基準に適合する必要がある。しかしながら、例示基準に示された規格材料の耐水素性に強いとされる SUS316L で高圧プレクーラー

を製作すると、SUS316L は低強度であるため、配管は厚肉で小口径となり、水素流量が小さくなるため、冷却性能が発揮できない。そのため、例示基準によらない高強度材料を使用した「高圧水素プレクーラー」を特定設備保安規則に適合するには、図 2.2.2-13 に示すプロセスを経て、特定設備検査規則の機能性基準(例示基準)以外の詳細基準で規則の機能性基準に適合することを判断頂く必要がある(「詳細基準事前評価」)。

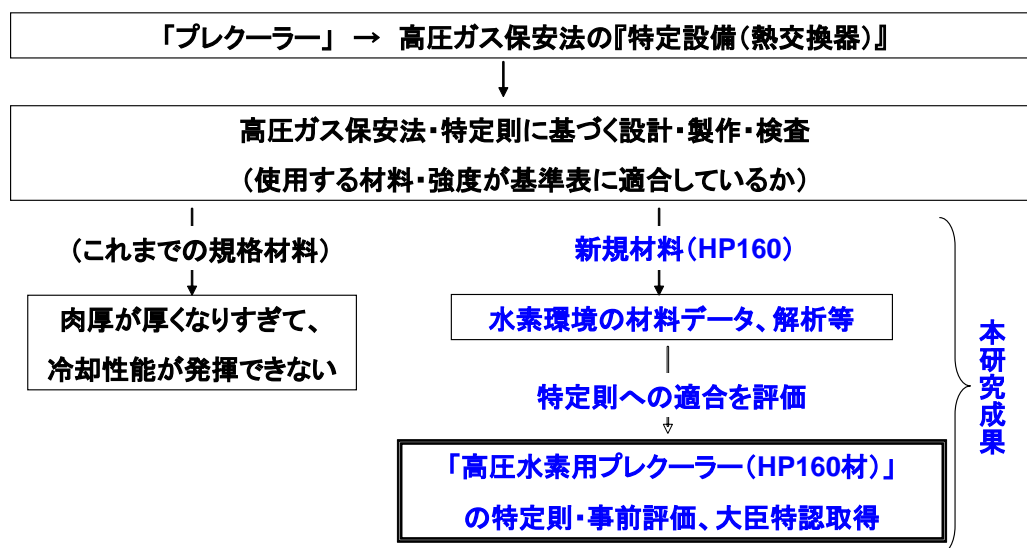


図 2.2.2-13 新規材料を使用した高圧水素プレクーラーの実用化プロセス

そこで、本研究では、HP160を使用した「高圧水素プレクーラー」の実用化に向けて、これまでの事業で得られた理論的考察と、本研究において得られた特性評価データをもとに、高圧ガス保安法・特定設備(熱交換器)として、高圧ガス保安協会の事前評価・大臣特認を取得する等、実用化に向けた設計適合性を確認した。実用化された高圧水素プレクーラーの一例を図 2.2.2-14 に示す。従来のプレクーラーと比較して、配管を薄肉にすることができ、かつ流路面積を大きく取ることができるため、熱交換性能の向上に寄与するとともに、燃料電池ユーザの要求性能を満足する大流量かつ低温充填が可能となった。

本研究では、これまで本事業で得られた高圧水素環境下での材料特性に係る基礎研究成果及びわが国が誇る試験・検証環境を活用して、高圧水素充填プレクーラー用等に早期に実用化が求められている 2 種の高強度オーステナイト系ステンレス鋼、HP160、XM19 について、高圧環境下における現象論的データから耐水素特性評価を行い、疲労評価・LBB解析等の余寿命評価手法を検証した。さらに実配管を使用した検証試験等を通じて、実用化に向けた設計適合性を確認した(図 2.2.2-15)。

近年、更なる大流量化やコンパクト化が求められている一方、低温領域に使用できる材料

は一部に限られている。燃料電池自動車の一般ユーザーへの普及開始が近づく中、プレクーラーだけでなく、配管・ノズル等にも、低温かつ高強度な耐水素鋼材の使用が望まれており、本研究成果に対する新たなマーケットニーズが高まっている。溶接評価・低温データ等より一層のデータ拡充により、機器の更なる小型化・低コスト化が図られ、操作性・実用性に優れた水素インフラ構築の促進が期待されている(図 2.2.2-16)。



図 2.2.2-14 実用化された高圧水素プレクーラー (HP160)

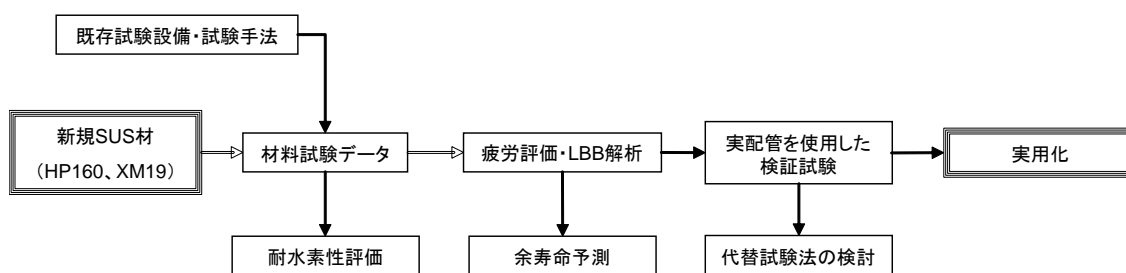


図 2.2.2-15 本研究のスキーム

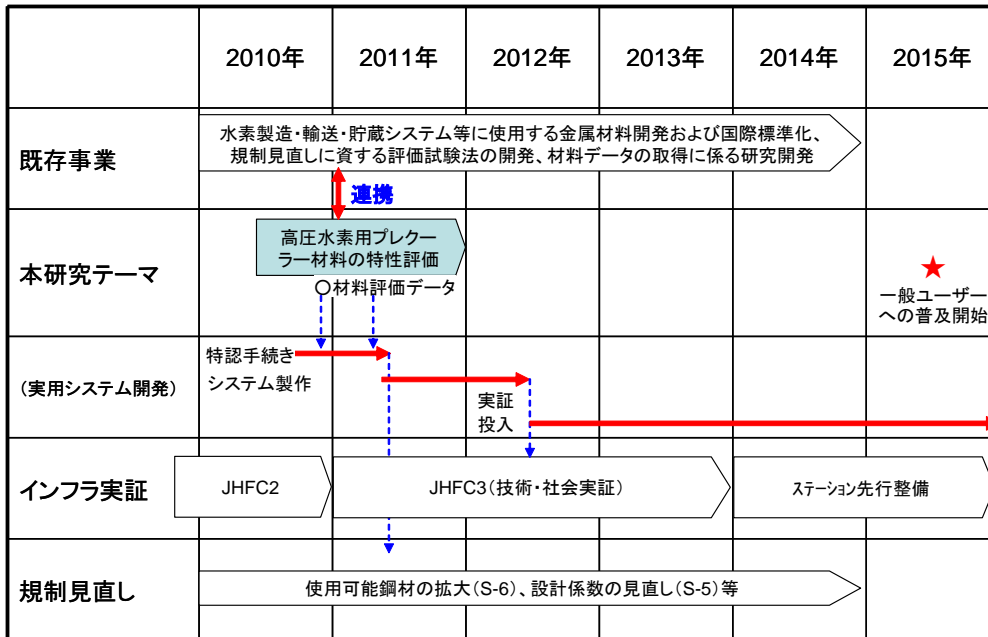


図 2.2.2-16 2015 年普及開始に向けたマイルストーン

2.2.3 研究開発項目②「高圧化状態における金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び長期使用、加工、温度などの影響による材料強度特性研究」

共同研究／高圧水素ガス用ひずみゲージの開発とひずみゲージ箔材の電気抵抗に及ぼす水素の影響の解明、株式会社共和電業

1. 共同研究の内容及び成果

これまで、高圧水素ガス環境下での使用を目的とした応力測定用ひずみゲージは開発されていない。既製のひずみゲージでは、高圧水素ガス中で無負荷状態での電気抵抗変化が大きくなる難点が生じた（真鍋康夫，100MPa 級高圧水素試験機の開発，R&D 神戸製鋼技報，Vol. 58 (No. 2) 21 頁）。このため、高圧水素ガス中での材料試験，機器の応力測定の安定的な実施に障害をきたしている。

本研究実施項目においては、高圧水素ガス中でのひずみゲージ抵抗変化の解明を行うために、ひずみゲージに使用されている金属材料（図 1-1 参照）の結晶構造解析，水素拡散速度と水素固容度の測定，水素ガス曝露材の電気抵抗変化の測定を行う。次に、ひずみゲージを試作し（図 2-1，図 2-2 参照），試作ひずみゲージ，箔材、板材の高圧水素中での無負荷時の電気抵抗変化および試作ひずみゲージの負荷時の電気抵抗変化を測定する。これらの結果より、高圧水素中のひずみゲージの電気抵抗変化に及ぼす水素の影響を解明し、高圧水素ガス用ひずみゲージの高性能化を図る。

(1-1) ひずみゲージ箔材用金属材料の結晶構造解析と水素拡散速度・固溶度の測定 (担当：水素材料先端科学研究センター HYDROGENIUS)

図 1-1 に示すように、ひずみゲージに使用されている金属材料は、センサーである金属箔（Cu-Ni，Ni-Cr，Fe-Cr-Al など），ゲージリード（銅線），金属箔とゲージリードを

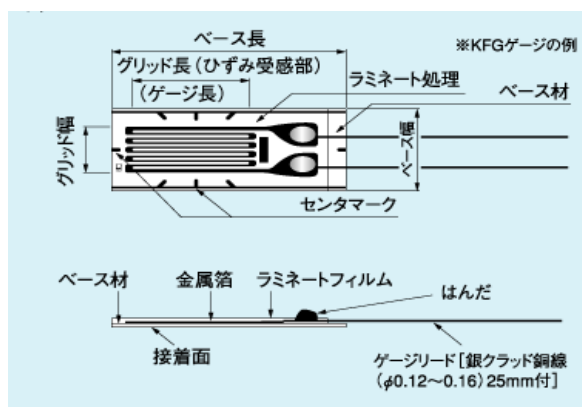


図 1-1 抵抗線ひずみゲージの模式図

接続するはんだ（Sn-Ag-Cu，鉛フリー）である。これらの金属材料の結晶構造解析，

水素拡散速度と水素侵入量の測定, 水素ガス曝露材の電気抵抗変化の測定を実施した. また, Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの高圧水素ガス中での使用状況を調べた.

(1-1-1) EBSD による組織解析

図 1-2 に EBSD 像を示す. ひずみゲージの金属箔に使用されている Cu-Ni (厚さ 250 μm) と Ni-Cr(厚さ 50 μm)の板材の結晶構造は面心立方晶 (FCC), Fe-Cr-Al(厚さ 250 μm)の板材の結晶構造は体心立方晶 (BCC) であった. ゲージリードに使用されている銅 (直径 250 μm) は面心立方晶 (FCC) であった. これらの4つの金属材料は多結晶体であった. 鉛フリーはんだ (Sn-Ag-Cu, 直径 1 mm) については, Sn が初晶として晶出し, Sn と金属間化合物 (Ag_3Sn) が共晶として晶出することが報告されている. Sn の結晶構造は立方晶である.

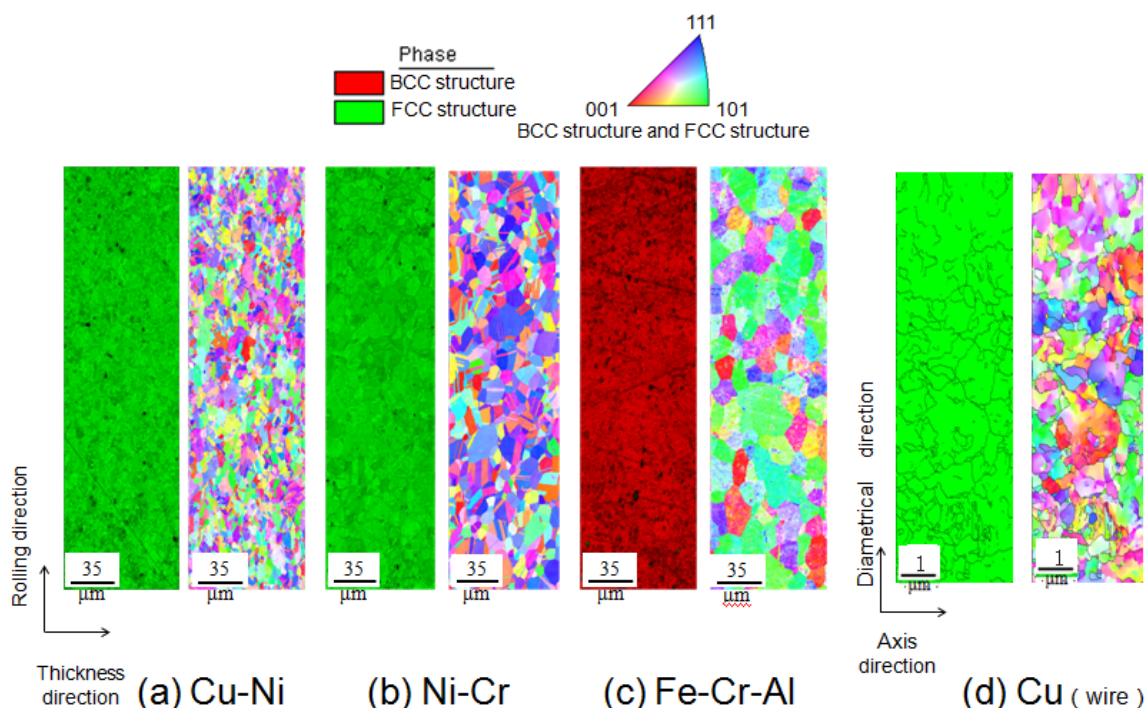


図 1-2 金属箔用 Cu-Ni, Ni-Cr, Fe-Cr-Al, ゲージリード用 Cu の EBSD 像

(1-1-2) 水素拡散係数と水素量

高温水素ガス曝露と TDS による昇温脱離分析を組み合わせて, 試験片の水素拡散速度と飽和水素量を測定した. 試験片寸法と形状は, Cu-Ni, Fe-Cr-Al では底面 $7 \times 7 \text{ mm}^2$ の厚さ 250 μm の板材, Ni-Cr では底面 $7 \times 7 \text{ mm}^2$ の厚さ 50 μm の板材, 銅線では直径 250 μm , 長さ 157 mm の細線である. 高温水素ガス曝露条件は, 水素ガス圧力 $P_{\text{H}_2} = 100 \text{ MPa}$, 水素ガス温度 $T = 270 \text{ }^\circ\text{C}$, 曝露時間 $t_{\text{expose}} = 40 \text{ h}$ である.

図 1-3 に水素拡散係数 D のアレニウスプロットを示す. 水素拡散係数は, 100 MPa,

270 °C, 40 h の条件で水素ガス曝露した試料を所定の温度で TDS 中に放置して得られる水素放出特性を次式に当てはめることによって求めた. 室温大気中で得られた水素放出特性を図 1-5 に○印で示す.

$$\frac{C_{H,R}}{C_0} = \frac{32}{\pi^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / h^2}}{(2n+1)^2} \right] \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-4\beta_n^2 D t / (1.08b)^2}}{\beta_n^2} \right] \quad (1)$$

ここで, C_0 は初期水素量, $C_{R,H}$ は残留水素量, β_n は 0 次のベッセル関数の第 n 項, h は試料の厚さ, b は試料底面の一辺の長さである. 底面が円形の場合は $1.08b$ に直径を代入する. 図 1-3 に示すように, 水素拡散係数は, Cu で最も低く, Fe-Cr-Al で最も高い. Ni-Cr, Cu-Ni の水素拡散係数は Cu と Fe-Cr-Al の水素拡散係数の中間に存在している.

図 1-4 に 100 MPa, 270 °C, 40 h の曝露材の TDS による昇温脱離プロファイル (昇温速度: 0.33 °C/s) を示す. 上述の試験片厚さ, 曝露条件, 水素拡散係数から予測すると, 試験片中の水素量は飽和していると考えられる. 270 °C での飽和水素量は, 少ない順番で Cu で $C_s = 0.25$ mass ppm, Fe-Cr-Al で $C_s = 1.61$ mass ppm, Cu-Ni で $C_s = 121$ mass ppm, Ni-Cr で $C_s = 148$ mass ppm であった. はんだについては, 直径 1 mm, 長さ 100 mm の細線を 100 MPa, 85 °C, 24 h の条件で水素ガス曝露した. TDS による昇温脱離分析の結果, 85 °C での水素量は約 0.07 mass ppm であった.

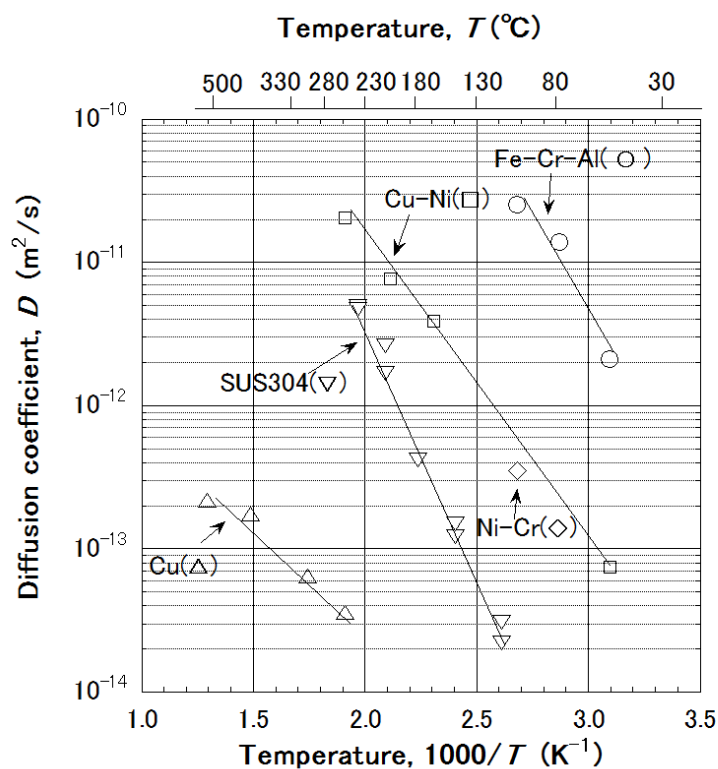


図 1-3 水素拡散係数のアレニウスプロット

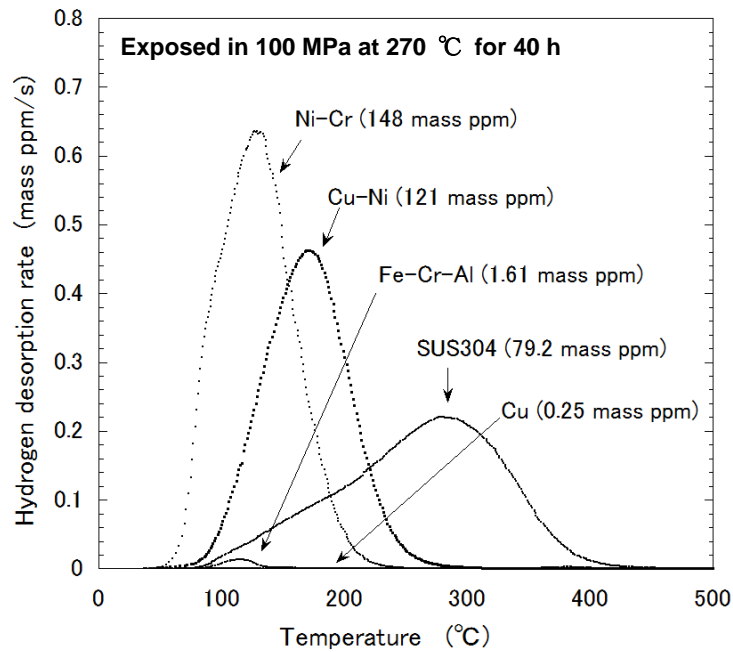


図 1-4 昇温脱離プロファイル

(1-1-3) 高圧水素曝露試験片を大気中に放置したときの電気抵抗率と水素量の変化

図 1-5 に、高温水素ガス曝露した試験片を大気中に放置し、電気抵抗率と材料中に残っている残留水素量 $C_{H,R}$ を測定した結果を示す。電気抵抗率測定用試験片は Cu-Ni と Fe-Cr-Al の細長い板 (厚さ 250 μm , 幅 1 mm, 長さ 100 mm), Ni-Cr の細長い板 (厚さ 50 μm , 幅 1 mm, 長さ 100 mm), 銅線 (直径 250 μm , 長さ 100 mm) である。残留水素量測定用試験片は上述の水素拡散係数と飽和水素量を測定したときの試験片と同じである。高圧水素ガス曝露条件は 100 MPa, 270 $^{\circ}\text{C}$, 40 h である。

図 1-5 に示すように、Cu-Ni では、 $C_{H,R}$ が 126 mass ppm から 21 mass ppm に減少するにつれて、測定電気抵抗率は $4.9427 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ から $4.9490 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ に増加した。Ni-Cr では、 $C_{H,R}$ が 148 mass ppm から 97 mass ppm に減少するにつれて、測定した電気抵抗率は $1.1032 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ から $1.1000 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ に減少した。FCC 金属である Ni-Cr と Cu-Ni には多量の水素が侵入するため、電気抵抗率が大きく変化したと考えられる。しかし、 $C_{H,R}$ の減少につれて測定電気抵抗率が Ni-Cr では減少し、Cu-Ni では増加する特異な現象がみられた。一方、BCC 金属である Fe-Cr-Al には水素は多く侵入しない。そのため、 $C_{H,R}$ が 1.71 mass ppm から 0.55 mass ppm に減少するにつれて、測定した電気抵抗率は $1.23923 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ から $1.23920 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ に少し減少するが、電気抵抗率の変化量はゼロと見なせる。銅は Cu-Ni と Ni-Cr と同じ FCC 金属であるが、水素侵入量は小さい。そのため、 $C_{H,R}$ の変化量は 0.28 mass ppm から 0.16 mass ppm へと減少するが、その変

化量は小さい．これに対応して測定した電気抵抗率は $1.6012 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ から $1.6018 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ へと増加するが，電気抵抗率の変化量はゼロと見なせる．

後述の図 3-2 から図 3-6 に Cu-Ni, Ni-Cr, Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを室温，無負荷状態で 90 MPa 水素ガス中に曝露したときのゲージ出力（ゼロ点）の変化が示されている．ゲージ出力の変化は，上述の残留水素量 $C_{H,R}$ と電気抵抗の関係から予測でき，センサー部の金属箔 Cu-Ni, Ni-Cr, Fe-Cr-Al のうち，高圧水素ガス中で使用できる金属箔としては，Fe-Cr-Al が適していることが裏付けられた．また，Cu には水素がほとんど侵入しないため，電気抵抗変化が起こらない．このことは，銅線がゲージリードとして使用できることを示している．はんだについても，100 MPa, 85 °C, 24 h の水素曝露条件で約 0.07 mass ppm の水素量しか侵入しないので，水素侵入による電気抵抗率の変化は生じないと考えられる．

(1-1-4) Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの測定精度と使用時間

HYDROGENIUS プロジェクトでは，高圧水素ガス中で疲労特性や引張特性を調べるため，100 MPa 水素ガスを貯蔵できる圧力容器を持つ疲労試験機 1 台，120MPa 水素ガスを貯蔵できる圧力容器を持つ疲労試験機 3 台が稼働している．高精度の試験をするため，圧力容器内にロードセル，クリップゲージ（あるいは伸び計）を設置している．圧力容器内のロードセル，クリップゲージは高圧水素ガスに曝されるため，圧力容器内のロードセル，クリップゲージには Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージが使用されている．ここでは，高圧水素ガス中疲労き裂進展試験における荷重 P とき裂開口変位 COD の繰返し波形及びき裂長さを調べることによって，Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの測定精度を検討する．また，Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの使用時間を調べる．

120 MPa 水素ガス中疲労試験機と SM490B 鋼の CT 試験片を用い，90 MPa 水素ガス中で応力比 $R = 0.1$ ，試験周波数 $f = 1 \text{ Hz}$ のもとで，荷重範囲 ΔP を一定にして行った疲労き裂進展試験を行った．図 1-6 に，この試験で得られた繰返し荷重の範囲 ΔP_{in} と平均値 $P_{in,m}$ ，繰返しき裂開口変位の範囲 ΔCOD と平均値 COD_m を繰返し数 N に対して示す．繰返し荷重を制御しているため， ΔP_{in} と $P_{in,m}$ は一定になっている． N が増え，き裂が長くなると， ΔCOD と COD_m は増加している． ΔCOD と COD_m の間には次式の関係がある．

$$COD_m = \frac{(1+R)}{2(1-R)} \Delta COD \quad (2)$$

そこで，式 (2) に実測の ΔCOD を代入し， COD_m を計算する．計算で求められた COD_m を $COD_{m,cal}$ と表す．実測の COD_m から計算で求めた $COD_{m,cal}$ を引いた値 ($COD_m - COD_{m,cal}$) も図 1-6 に示す．($COD_m - COD_{m,cal}$) は，試験終了付近で少し上昇しているが，0 mm

で一定に保たれている。このことは、90 MPa のような高圧水素ガス中でも、Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージは水素の影響を受けないことを意味している。この点をさらに明らかにするため、き裂長さを調べた。

疲労き裂進展試験中のき裂長さは次式のコンプライアンス法で求めている。

$$\alpha = a/W = 1.0010 - 4.6695u_x + 18.46u_x^2 - 23682u_x^3 + 12149u_x^4 - 21436u_x^5 \quad (3)$$

$$u_x = \left(\left[\frac{EV_g B}{P} \right]^{1/2} + 1 \right)^{-1}$$

ここで、 a はき裂長さ、 B と W は CT 試験片の板厚と板幅である。また、 E はヤング率、 V_g は開口変位(COD)、 P は荷重である。図 1-7 に、式(3)から求まるき裂長さ a/W とパラメーター U_x の関係を黒線で示す。赤線は式(3)で得られた a/W を 5%増やした関係である。図 1-7 には、破面から得られた a/W と U_x の関係も○、△、□などの記号示す。図 1-8 に示すように、破面上では大気中での予き裂導入終了（水素ガス中疲労き裂進展試験のスタート）時のき裂長さと水素ガス中の疲労き裂進展試験の終了時のき裂長さが判別できる。破面から得られた大気中でのき裂長さと水素ガス中でのき裂長さは、式(3)のコンプライアンス法によるき裂長さと良く一致している。したがって、大気中と水素ガス中の両方において、Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージは荷重とき裂開口変位を精度良く測定していると結論できる。

最後に、現在使用しているロードセルとクリップゲージの使用履歴と使用合計時間を表 1-1 に示す。使用合計時間は、疲労き裂進展試験、疲労試験、引張試験を行なった合計時間となっている。集計は 2010 年 9 月から 2011 年 12 月の間で行っている。Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルの中には高圧水素ガス中で 900 時間以上使用したものがあつた、このロードセルは、現在でも使用している。市販のクリップゲージの中には 10 カ月程度の使用後、COD 信号に激しくノイズが混入したため、使用不可能になったものも存在した。

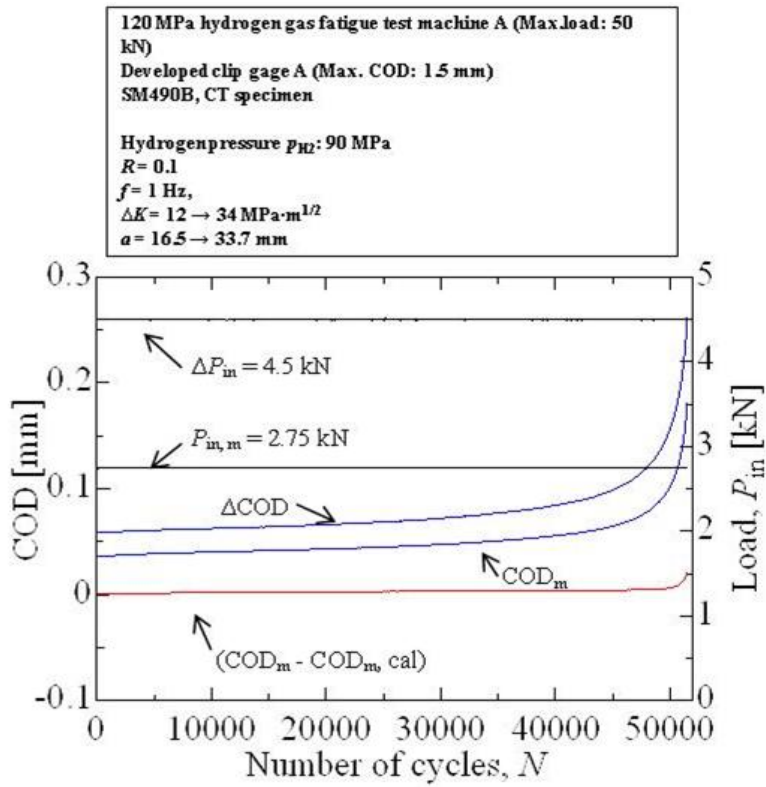


図 1-6 Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージを用いた高圧水素ガス中疲労き裂進展試験での荷重とき裂開口変位の変化

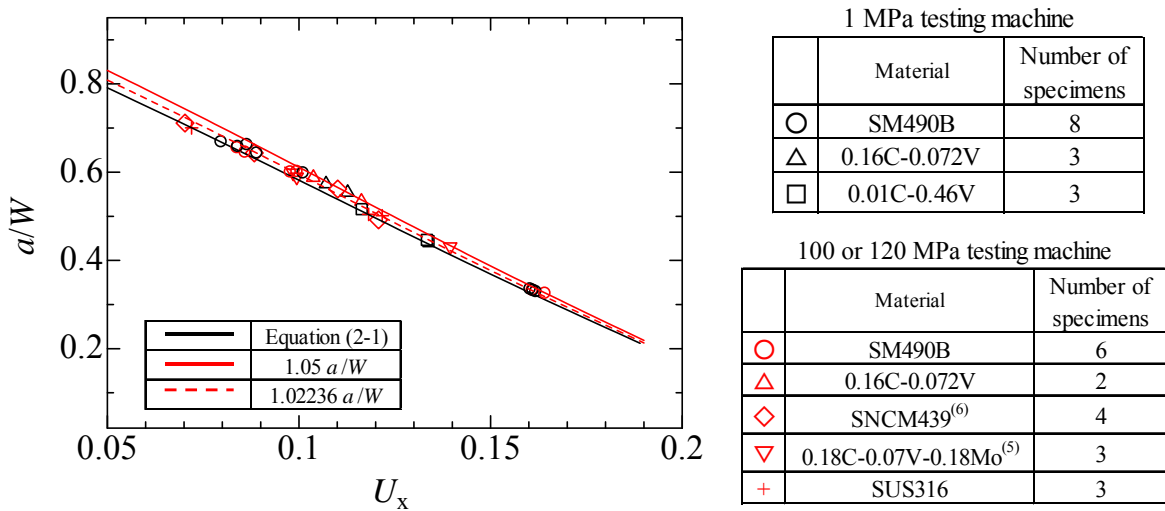


図 1-7 コンプライアンス法によるき裂長さとき破面上で測定したき裂長さの関係

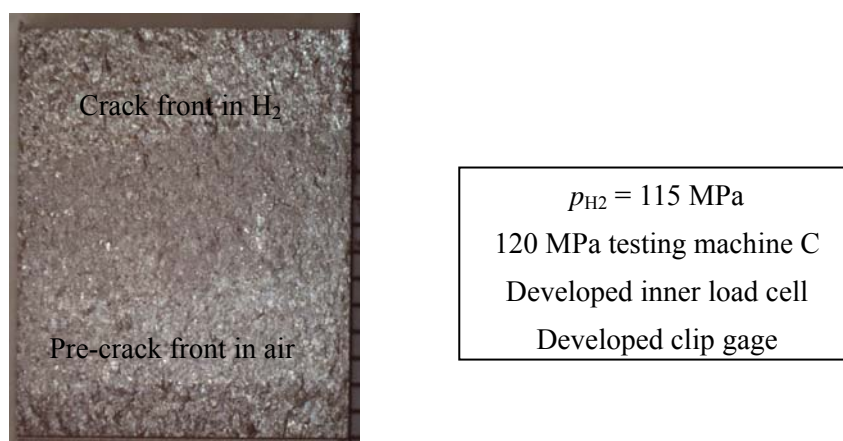


図 1-8 115MPa 水素ガス中疲労き裂進展試験で得られた破面

表 1-1 Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの使用履歴

		2010												2011												Total usage time (h)
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Developed inner load cell for CT specimen and tensile specimen (Max. 50 kN)	A																									910*
	B																									
Developed inner load cell for round bar fatigue specimen (Max. 50 kN)	A																									492
	B																									
Developed clip gage (Max. 1.5 mm)	A																									531
	B																									606
Commercial clip gage (Max. 1.5 mm)	B																									1602

(1-1-5) まとめ

本研究実施項目では、高圧水素ガス用ひずみゲージの基本原理を得ることを目的に、ひずみゲージの金属材料である箔材料 (Cu-Ni, Ni-Cr, Fe-Cr-Al), リード線材料 (純銅: Cu), 接合材料 (鉛フリーはんだ: Sn-Ag-Cu) のEBSD組織解析, 水素侵入特性の測定, 電気抵抗率の測定を行った。また, Fe-Cr-Al箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの高圧水素ガス中での使用状況を調べた。以下に得られた結果を示す。

(1) Cu-Ni, Ni-CrはFCC金属であり, 水素ガス曝露により多量の水素が侵入した。

Fe-Cr-AlはBCC金属であり, 水素ガス曝露による侵入水素量は少なかった。純銅, は

んだはほとんど水素が侵入しなかった。水素拡散係数は、Fe-Cr-Alで最も大きく、次にCu-Ni, Ni-Cr, 純銅の順となった。

(2) 高圧水素曝露で水素を侵入させたCu-Niでは、電気抵抗率が水素放出に伴い上昇した。Ni-Crでは、電気抵抗率が水素放出に伴い低下した。Fe-Cr-Al, 銅では、水素がほとんど材料中に侵入しなかったため、高圧水素曝露してもほとんど電気抵抗率の変化は見られなかった。

(3) 以上の結果から、箔材（センサー部）としてFe-Cr-Al, リード線として銅（Cu）, 接合部としてはんだ（Sn-Ag-Cu）が高圧水素ガス用ひずみゲージの構成金属材料として有効であることを明らかにした。

(4) Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージを用いた高圧水素ガス中疲労き裂進展試験において、荷重とき裂開口変位の繰返し波形の調査、き裂長さの調査を行い、Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージは、高圧ガス中でも荷重とき裂開口変位を高精度で測定できることを明らかにした。Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルとクリップゲージの使用実績を調べた結果、Fe-Cr-Al 箔ひずみゲージを使用したロードセルの中には高圧水素ガス中で 900 時間以上使用したものがあつた。

2. 研究開発項目毎の成果

2.3.1 研究開発項目③「高圧化状態における高分子材料等の長期使用及び加工、温度などの影響による材料強度及び化学構造評価」

(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

①目的

摩擦・摩耗・劣化特性評価(ゴム材のブリスタ現象の再現と影響要因の明確化)を目的として、以下の内容について検討を進めた。

- 圧力差、減圧速度、ゴム材とブリスタ発生状況の関係を把握する。
- ブリスタによる内部クラックの進展状況を観察し、ブリスタ発生メカニズムを推定する。
- 長時間水素雰囲気下に曝露されたゴム材料の物性変化(劣化)の評価を行う。

一般的に高圧ガス環境中にゴム材料を曝露すると、減圧後にゴム材料内部から気泡やき裂が発生する現象が報告されている[1-1]。発生した気泡やき裂はブリスタ(blister)と呼ばれている。例えば、水素機器においては高圧水素ガスをシールするためのゴム製Oリングでは、高圧水素ガスの加減圧が繰り返される。高圧水素容器のシールとして用いたゴム製Oリングにおいても、ブリスタに起因する破壊が発生した例がある。図 2.3.(1).1 に 100MPa、30°C、30 分の条件で 25 回使用して破損した高圧水素容器のガスシール用 NBR 製 Oリングの破断面を示す。破断の内部にはブリスタに起因すると考えられるき裂が多数見られ、これによりOリングが破断したものと推定される[1-2]。

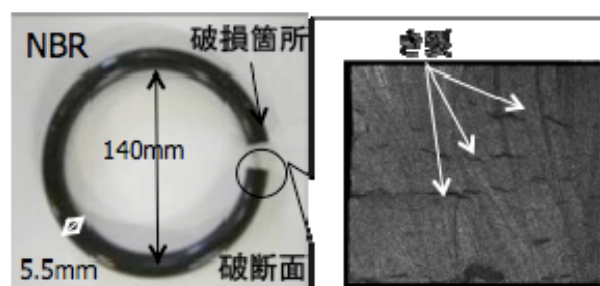


図 2.3.(1).1 高圧水素容器用 Oリングの破断面観察

材料:NBR , 水素曝露条件:100MPa , 30° C , 30 分, 25 回繰り返し使用

このような現象は、ゴム製 O リングの耐久性を確保するためには、ブリスタがどのようなメカニズムで発生・進展しているのかを明らかにし、高圧水素ガス環境中でもブリスタが発生しないゴム材料を開発する必要がある。本研究では、ブリスタ破壊に対する耐性が高いゴム材料の開発指針の提供を目的として、ブリスタ発生メカニズムを解明し、使用条件やゴム配合との相関把握を進めた。

上記研究内容 a～c について、これまで高圧ガスシール用ゴム材料のブリスタ破壊と水素溶解挙動および材料強度との関係を検討した結果、以下の結論を得ており、既に報告した。なお、c 項については 2.3.(4)項に Oリングの評価結果とともに記載した。

1. ゴム材料を水素曝露した際の飽和水素量は 0.6 から 10MPa の範囲で曝露時の水素圧力に比例し、ヘンリーの法則に従うことが判明した。図 2.3.(1).2 に、代表的なガスシール用合成ゴムである EPDM と NBR について、フィラーとしてシリカおよびカーボンブラックを添加した試料について、水素曝露圧力と水素溶解量の相関を示す。ゴム中に水素分子の形で溶解すると考えられる。フィラーとしてカーボンブラックを配合したゴム材料は、カーボンブラックの水素吸着により水素溶解量が増大することがわかった。

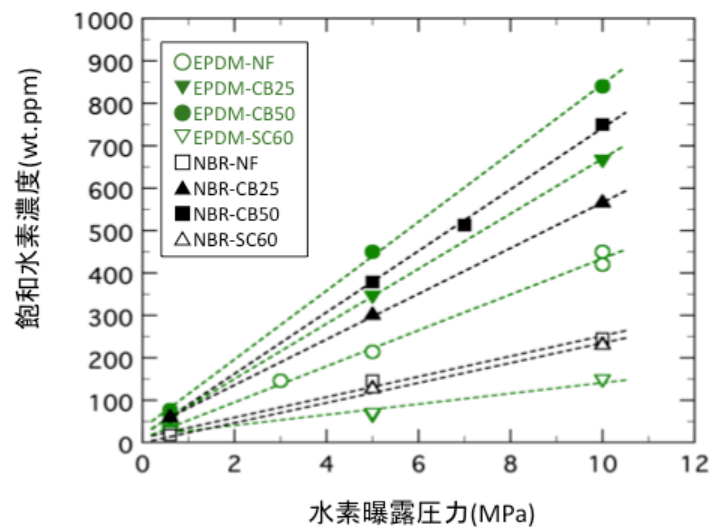


図 2.3.(1).2 曝露圧力と水素溶解量の相関

2. ブリスタ破壊現象は飽和水素量およびブ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、ブリスタ発生臨界内圧が高いゴム材料はブリスタ発生が軽微になった。図 2.3.(1).3 に各種ゴム試験片についてのブリスタ発生状況と水素溶解量およびブリスタ発生臨界圧力の相関を示す。これらの結果から、高压水素ガスによるブリスタへの耐性に優れたゴム材料の設計指針として、高いブ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。

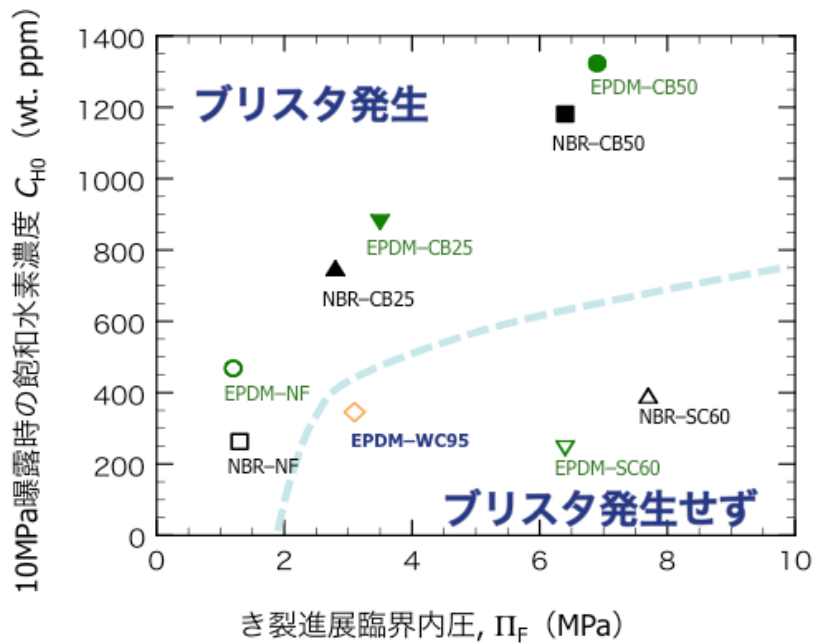


図 2.3.(1).3 ブリスト発生状況と水素溶解量およびブリスト発生臨界圧力の相関

3. 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 $T_{s,th}$ と比較して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。
4. ブリスト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。図 2.3.(1).4 に異なる粒径、比表面積を持つカーボンブラックを配合した各種ゴム試験片のブリスト発生臨界内圧と水素溶解度の関係を示す。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ため、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ブリスト発生状況となった。

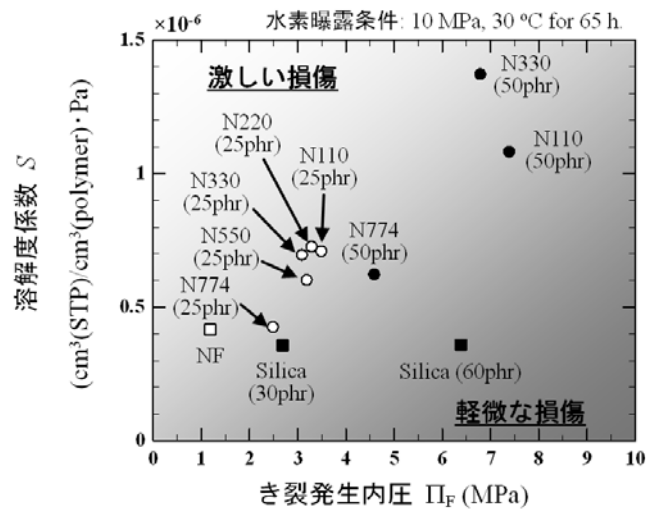


図 2.3.(1).4 ブリスタ発生臨界内圧と水素溶解度の関係

これまでの研究成果を踏まえ、H23 年度～H24 年度においては、水素ガスシール用ゴム材料について、ベースとなるゴム種、加硫方法、フィラー種などがゴムの特性、特に水素シール材としての特性に及ぼす影響を系統的に検討可能なデータベースを構築する目的でモデル配合を設計し、水素溶解量、強度特性などの測定を進めた。(紙面の都合により構築を進めているデータベースは別冊にて示す。)

ゴム材料の構造は、結晶性の金属材料と異なりアモルファス(非晶質)である。複雑に絡み合った長い鎖状の分子(高分子鎖)が硫黄や過酸化物をを用いた化学反応によって結ばれており、架橋構造を形成している。ゴム材料を伸張したとき、ゴム材料の内部では複雑に絡み合った高分子鎖が伸び、伸びた高分子鎖がもとの状態に戻ろうとすることによりゴムの弾性力が発現する。ゴム材料の弾性力を向上させるために、実用的なゴム材料には充てん剤(フィラー)といわれる粒子を配合する。充てん剤には、主にカーボンブラックやシリカが使用されている。ゴム材料は鎖状高分子であるベースポリマーおよび加硫促進剤や充填剤からなる複合材料(コンパウンド)であり、その構成要素であるベースポリマーや加硫促進剤、充てん材種類には数多くの種類があり、それらの組み合わせは膨大な数になる。

ゴム材料についても、標準化が進められ、規格が作製されている。例えばOリングのゴム材料の規格は JIS B2401, JIS K6380(一般機器用), JASO(自動車用)などで規定されている。一例として、表 2.3.(1).1 に JIS B2401 の常態値の規格を示す。これらは物性値による規格であり、配合したコンパウンドの物性値が「相当品」として基準に適合すれば良く、配合や添加剤等の種類や配合量の規定はない。このため、Oリングメーカーはメーカー独自の配合によるコンパウンドを使用して Oリングの製造を行っている。これらのメーカー独自のコンパウンドの配合は一般的には非公開であるが、前述の通りゴムの配合は無数の組み合わせが考えられるため、メーカー独自の配合について網羅的にデータを取得し、データベース化することは不可能である。

表 2.3.(1).1 Oリングの材料別種類と物理的性質(常態):JIS B2401

記号	材質	用途	硬度	引張強度	伸び
1種A	NBR相当	耐鉱物油用	A70±5	>9.8MPa	>250%
1種B	NBR相当	耐鉱物油用	A90±5	>14MPa	>100%
2種	NBR相当	耐ガソリン用	A70±5	>9.8MPa	>200%
3種	SBR相当	耐動植物油用	A70±5	>9.8MPa	>150%
4種C	VMQ相当	耐熱用	A70±5	>3.4MPa	>60%
4種D	FKM相当	耐熱用	A70±5	>9.8MPa	>200%

本事業で目的とする水素によるブリストへの耐性が高い配合設計のためには、データベースとして配合が明確なモデル配合材料による評価結果をまとめてデータベースを構築することにより、配合設計を行うメーカーは、開示されたモデル配合材料から自社コンパウンドとの類似性を検討し、関連するモデル配合材料の水素特性データを参照することにより自社コンパウンドの水素特性改良に資することが期待される。そこで、ガスシール材として一般的に用いられるエチレンプロピレンゴム(EPDM)およびアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、フッ素ゴム(FKM)をベースポリマーとして選択し、標準的な硫黄加硫法[1-3]および過酸化物加硫方法を用いて試験片を作製し、水素溶解量など、各種水素特性を取得した。

②実験方法

a. 供試材料

NBR はアクリロニトリルとブタジエンの共重合体であり、アクリロニトリル含有量により低ニトリル、中ニトリル、中高ニトリル、高ニトリル、極高ニトリルに分類される。各分類の NBR として、住友化学製 Nipol DN003(極高ニトリル、アクリロニトリル含有量 50wt%)、Nipol 1041 (高ニトリル、アクリロニトリル含有量 40.5wt%)、Nipol 1042 (中高ニトリル、アクリロニトリル含有量 33.5wt%)、Nipol 1043 (中ニトリル、アクリロニトリル含有量 29wt%)、Nipol DN401 (低ニトリル、アクリロニトリル含有量 18wt%)を選択した。EPDM については住友化学製 ESPREN 505、FKM については完全フッ素化ゴムおよび部分フッ素化ゴムであるフッ化ビニリデン(VdF)およびヘキサフルオロプロピレンの2元系ゴム、VdF、HFP にテトラフルオロエチレン(TFE)を加えた3元系フッ素ゴムとしてダイキン工業製パーフロゴム、G-900、G-800、G-700 を選択した。

フィラー(充てん材)について、これまでの検討結果からブリストはゴム中に溶解する水素量少なくなるほど、かつ、ゴム材料の強度特性が向上するほど軽微になることを報告した。シリカは水素量を増大させずにゴム材料を補強可能であり、耐ブリスト性向上に有効であった。一方カーボンブラックは高い補強効果を示すが、水素量を増大させるため、耐ブリスト性向上には必ずしも有効ではなかった。しかしながらカーボンブラックには製造法により粒子径や比表面

積の種々の材料があり、ブリスタ破壊への影響が明らかになっていない。このような観点から、一次粒子径(粒径)の異なるカーボンブラック(ASTM N110, N220, N330, N550, N774)を使用し、表 2.4.(1).3 に示した 8 種類の EPDM を作製した。さらに、表 2.3.(1).2 に使用したカーボンブラックの物理化学的性質[1-4]を示す。

表 2.3.(1).2 カーボンブラックの物理化学的性質[1-9]

項目	N110	N220	N330	N550	N774
一次粒子径 (nm)	19	22	28	43	66
N ₂ 比表面積(m ² /g)	142	119	79	42	27
よう素吸着量(mg/g)	139	121	80	44	26
DBP 吸収量(cm ³ /100g)	115	114	101	115	68
かさ密度 (kg/m ³)	310	330	380	380	520

NBR, EPDM については原料ゴム 100 重量部に対し、硫黄 1.5 重量部および酸化亜鉛 5 重量部、ステアリン酸 1 重量部および加硫促進剤を添加した配合物を金型中で加熱し、2mm 厚の平板、29mm φ × 12.5mm の円柱など、所要の形状の試験片作製した。同じゴム配合品にカーボンブラック(CB, 平均粒径: 0.3 μm, 比表面積: 65 m²/g)、シリカ(SC, 平均粒径: 12 μm, 比表面積: 154 m²/g)を添加したものについても同様に作製した。平均粒径は、レーザー回折法によって測定された凝集状態のフィラーの影響を含んだ値である。表 2.4.(1).2 に試験片の配合と物性値をまとめて示す。EPDM-NFT については、加硫剤として過酸化物(Dicmyl peroxide)を使用した。過酸化物による加硫を用いることにより試験片は透明になり、前述の通り内部の気泡発生状況などの観察が可能である。なお、試験片の作製は高石工業(株)に依頼した。

表 2.3.(1).3 モデル配合試験片の配合と物性値

項目		NBR#1	NBR#2	NBR#3	NBR#4	NBR#5	NBR#6	NBR#7	NBR#8
(記号.)		NBR-NF	NBR-CB50	NBR-CB25	NBR-SC60	NBR-SC30	NBR-SAF50	NBR-SRF50	NBR-V-NF
生ゴム	NBR (Nipol DN003:V) AN50%	-	-	-	-	-	-	-	100
	NBR (Nipol 1041:H) AN40.5%	-	-	-	-	-	-	-	-
	NBR (Nipol 1042:Std) AN33.5%	100	100	100	100	100	100	100	-
	NBR (Nipol 1043:M) AN29%	-	-	-	-	-	-	-	-
	NBR (Nipol DN401:L) AN18%	-	-	-	-	-	-	-	-
加硫促進剤	Accelerator MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Accelerator TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Accelerator ZnBDC	-	-	-	-	-	-	-	-
	Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5
加硫剤	Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Dicmyl peroxide	-	-	-	-	-	-	-	-
フィラー	SAF Black (ASTM N110)	-	-	-	-	-	50	-	-
	ISAF Black (ASTM N220)	-	-	-	-	-	-	-	-
	HAF Black (ASTM N330)	-	50	25	-	-	-	-	-
	FEF Black (ASTM N550)	-	-	-	-	-	-	-	-
	SRF Black (ASTM N774)	-	-	-	-	-	-	50	-
	Silica (Nipsil VN3)	-	-	-	60	30	-	-	-
Density (g/cm ³)		1.032	1.188	1.118	1.247	1.152	1.183	1.196	1.073
Hardness		A54	A78	A68	A83	A68	A80	A74	A65

項目		NBR#9	NBR#10	NBR#11	NBR#12	NBR#13	NBR#14	NBR#15	NBR#16
(記号.)		NBR-V-CB50	NBR-H-NF	NBR-H-CB50	NBR-M-NF	NBR-M-CB50	NBR-L-NF	NBR-L-CB50	NBR-NFT
生ゴム	NBR (Nipol DN003:V) AN50%	100	-	-	-	-	-	-	-
	NBR (Nipol 1041:H) AN40.5%	-	100	100	-	-	-	-	-
	NBR (Nipol 1042:Std) AN33.5%	-	-	-	-	-	-	-	100
	NBR (Nipol 1043:M) AN29%	-	-	-	100	100	-	-	-
	NBR (Nipol DN401:L) AN18%	-	-	-	-	-	100	100	-
加硫促進剤	Accelerator MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
	Accelerator TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	Accelerator ZnBDC	-	-	-	-	-	-	-	-
	Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	0.5
	Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	-
加硫剤	Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
	Dicmyl peroxide	-	-	-	-	-	-	-	0.15
フィラー	SAF Black (ASTM N110)	50	-	50	-	-	-	-	-
	ISAF Black (ASTM N220)	-	-	-	-	-	-	-	-
	HAF Black (ASTM N330)	-	-	-	-	50	-	50	-
	FEF Black (ASTM N550)	-	-	-	-	-	-	-	-
	SRF Black (ASTM N774)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Silica (Nipsil VN3)	-	-	-	-	-	-	-	-
Density (g/cm ³)		1.225	1.05	1.201	1.02	1.18	0.997	1.158	0.977
Hardness		A90	A60	A85	A55	A72	A53	A70	A50

項目	EPDM#1	EPDM#2	EPDM#3	EPDM#4	EPDM#5	EPDM#6	EPDM#7	EPDM#8
(記号.)	EPDM-NF	EPDM-CB50	EPDM-CB25	EPDM-SC60	EPDM-SC30	EPDM-NFT	EPDM-SAF25	EPDM-ISAF25
生ゴム	EPDM (ESPRENE505)	100	100	100	100	100	100	100
加硫促進剤	Accelerator MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5
	Accelerator TMTD	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	0.7
	Accelerator ZnBDC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	0.7
	Stearic acid	1	1	1	1	1	0.5	1
	Zinc oxide	5	5	5	5	5	-	5
加硫剤	Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5
	Dicmyl peroxide	-	-	-	-	-	1.6	-
フィラー	SAF Black (ASTM N110)	-	-	-	-	-	-	25
	ISAF Black (ASTM N220)	-	-	-	-	-	-	25
	HAF Black (ASTM N330)	-	50	25	-	-	-	-
	FEF Black (ASTM N550)	-	-	-	-	-	-	-
	SRF Black (ASTM N774)	-	-	-	-	-	-	-
	Silica (Nipsil VN3)	-	-	-	60	30	-	-
Density (g/cm ³)	0.921	1.087	1.013	1.133	1.039	0.873	1.015	1.014
Hardness	A58	A79	A69	A90	A70	A51	A69	A69

項目	EPDM#9	EPDM#10	EPDM#11	EPDM#12	EPDM#13	EPDM#14		
(記号.)	EPDM-FEF25	EPDM-SRF25	EPDM-NFT-CB25	EPDM-NFT-SC30	EPDM-SAF50	EPDM-SRF50		
生ゴム	EPDM (ESPRENE505)	100	100	100	100	100		
加硫促進剤	Accelerator MBTS	1.5	1.5	-	-	1.5	1.5	
	Accelerator TMTD	0.7	0.7	-	-	0.7	0.7	
	Accelerator ZnBDC	0.7	0.7	-	-	0.7	0.7	
	Stearic acid	1	1	0.5	0.5	1	1	
	Zinc oxide	5	5	-	-	5	5	
加硫剤	Sulfur	1.5	1.5	-	-	1.5	1.5	
	Dicmyl peroxide	-	-	1.6	1.6	-	-	
フィラー	SAF Black (ASTM N110)	-	-	-	-	50	-	
	ISAF Black (ASTM N220)	-	-	-	-	-	-	
	HAF Black (ASTM N330)	-	-	25	-	-	-	
	FEF Black (ASTM N550)	25	-	-	-	-	-	
	SRF Black (ASTM N774)	-	25	-	-	-	50	
	Silica (Nipsil VN3)	-	-	-	30	-	-	
Density (g/cm ³)	1.017	1.014	0.977	1.008	1.093	1.093		
Hardness	A68	A66	A60	A63	A81	A72		

項目		FKM#1	FKM#2	FKM#3	FKM#4	FKM#5	FKM#6	FKM#7	FKM#8
(記号.)									
生ゴム	パーフロゴム	100	100	-	-	-	-	-	-
	G-900 (3 元系)	-	-	100	100	-	-	-	-
	G-800 (2 元系)	-	-	-	-	100	100	-	-
	G-700 (2 元系.)	-	-	-	-	-	-	100	100
架橋方法		過酸化物	過酸化物	過酸化物	過酸化物	過酸化物	過酸化物	ポリオール.	ポリオール.
フィラー	SAF Black (ASTM N110)	-	-	-	-	-	-	-	-
	ISAF Black (ASTM N220)	-	-	-	-	-	-	-	-
	HAF Black (ASTM N330)	-	A80 に調整	-	A80 に調整	-	A80 に調整	-	A80 に調整
	FEF Black (ASTM N550)	-	-	-	-	-	-	-	-
	SRF Black (ASTM N774)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Silica (Nipsil VN3)	-	-	-	-	-	-	-	-
Density (g/cm ³)		1.967	1.941	1.89	1.875	1.798	1.793	1.836	1.831
Hardness		A60	A84	A60	A82	A56	A78	A62	A88

b. 高圧水素曝露実験

高圧水素容器を用い、円柱試験片 (29mm φ × 12.5mm)、円板試験片など、所定の形状に成形した試験片を圧力 0.6MPa～100MPa の水素ガス中で所定時間曝露後、減圧して大気中に取り出し、各種測定に用いた。ゴム材料の水素曝露による体積変化測定、については曝露後の試験片を大気中にて保持し、測長顕微鏡を用いて寸法測定を実施した。同時にブリスタの発生状況など、試験片の変形や破壊状況を観察した。

c. 飽和水素量の測定

水素量の測定は 13mm φ × 2mm の円柱試験片を使用し、水素曝露後、昇温脱離分析装置 (TDA) : ゴム・樹脂中水素分析システム JSH-201 により測定した。得られた残存水素量の経時変化について、式(1)に示した拡散方程式の多項式近似解を飽和水素量と拡散係数 D を未知定数として最小二乗法によりフィッティングすることにより決定した[1-2]。

$$C_{H,R}(t) = \frac{32}{\pi} \times C_{H,0} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-(-2n+1)^2 \pi^2 Dt / \ell^2\right]}{(2n+1)^2} \right\} \times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left[-D\beta_n^2 t / \rho^2\right]}{\beta_n^2} \right\} \quad (1)$$

ここで $C_{H,R}(t)$ (wt.ppm) は水素曝露後の減圧時点からの経過時間 t (sec) における試験片中の水素量、 $C_{H,0}$ (wt.ppm) は水素曝露時の飽和水素量、 D (m²/sec) は拡散係数、 β_n 0 次ベッセル関数の根、 l (m) と ρ (m) はそれぞれ試験片の厚さと半径を示す。

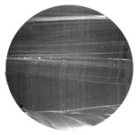
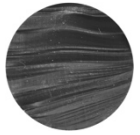
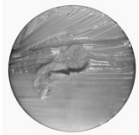
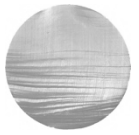
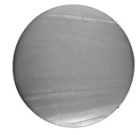
c. ブリスタ発生に対するゴム配合の影響

前項に示した試験片について、硬度、密度などの基本データを取得するとともに高圧水素

曝露実験を実施し、各試験片のブリスタ発生状況を把握した。これらの結果から、水素曝露によるブリスタ発生状況や物性値と試験片のゴム配合の相関を検討することが可能である。一例として、充てん材の添加量、種類、ベースポリマーとして使用した NBR のアクリロニトリル含有量の影響について、圧力 10MPa、温度 30°C にて 65 時間水素曝露後、十分に時間が経過し水素が脱離した後の試験片を中央部で切断し、断面を観察した結果を表 2.3.(1).3 から表 2.3.(1).5 にまとめて示す。試験片のデュロメーター硬度、密度についてもあわせて示す。


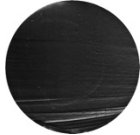
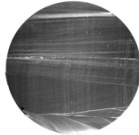
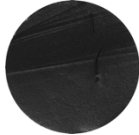
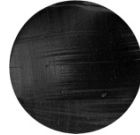
充てん材添加量のブリスタ発生に対する影響について、表 2.3.(1).3 に示した。未充てん材に対して、カーボンブラック、シリカを配合した場合、配合量を増すことによりブリスタ発生状況は軽微になった。特にシリカを配合した場合、ブリスタは観察されなかった。充てん材を配合することにより強度、硬度が増し、ブリスタ破壊に対する耐性が高くなることが示唆される。また、シリカはゴムに配合した際、水素溶解量を増やさないことからシリカ配合ゴムはブリスタ発生が抑制されたと考えられる。

表 2.3.(1).3 充てん材添加量のブリスタ発生に対する影響

充てん材種/添加量(phr) (試験片記号)	HAF 50phr (NBR#2)	HAF 25phr (NBR#3)	未充てん (NBR#1)	Silica 30phr (NBR#5)	Silica 60phr (NBR#4)
圧力 10MPa、温度 30°C にて 65 時間水素曝露後の試験片断面					
デュロメーター硬度	A 78	A 68	A 54	A 68	A 83
密度(g/cm ³)	1.188	1.118	1.032	1.152	1.247

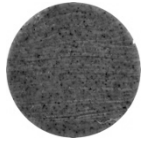

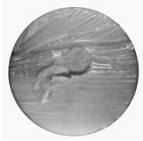
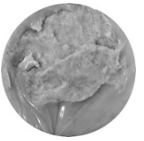
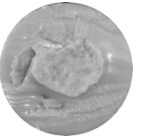
次に表 2.3.(1).4 にカーボンブラック種のブリスタ発生に対する影響をまとめて示した。カーボンブラックとして粒径、比表面積の異なる材料を配合して作製した試験片の水素曝露後の断面観察を実施した結果、ブリスタ発生の観点から充てん材として用いるカーボンブラック種、特にカーボンブラックの平均粒径、比表面積の影響はほとんどないことが判明した。

表 2.3.(1).4 カーボンブラック種のブリスタ発生に対する影響

カーボンブラック種 (試験片記号)	SAF (NBR#6)	ISAF (NBR#17)	HAF (NBR#2)	FEF (NBR#18)	SRF (NBR#7)
粒径(nm)/比表面積(m ² /g)	19/142	22/119	28/79	43/42	66/27
圧力 10MPa、温度 30°C にて 65 時間水素曝露後の試験片断面					
デュロメーター硬度	A 83	A 79	A 78	A 75	A 74
密度(g/cm ³)	1.183	1.187	1.188	1.183	1.193

NBR はアクリロニトリルとブタジエンの共重合体であり、アクリロニトリルの含有量により極高ニトリル、高ニトリル、中高ニトリル、中ニトリル、低ニトリルに分類される。表 2.3.(1).4 にベースポリマーとして用いた NBR アクリロニトリル量のブリスタ発生に対する影響をまとめて示す。これまで標準として用いていた中高ニトリルのブリスタ発生状況に対して、アクリロニトリル量が小さい中ニトリル、低ニトリルを用いた場合、およびアクリロニトリル量が多い高ニトリルを用いた場合は中高ニトリルと比べブリスタ発生が大きくなる傾向にある。アクリロニトリルとブタジエンが等量含まれる極高ニトリルの場合は高度が高く、ブリスタ発生が軽微になった。極性モノマーであるアクリロニトリルの添加量増加に伴い、アクリロニトリルと無極性であるブタジエンの共重合体である NBR の極性は大きくなる。現時点ではこれらの NBR についてのブリスタ発生状況と無極性である EPDM の状況をあわせて検討した結果、ブリスタ発生に対するベースポリマーの種類の影響について、ベースポリマーの極性が大きくなることによりポリマーの硬度や強度が高くなることによりブリスタ発生が抑制されていると考えられる。

表 2.3.(1).4 NBR ベースポリマーアクリロニトリル量のブリスタ発生に対する影響

NBR 種 (試験片記号)	極高ニトリル (NBR#6)	高ニトリル (NBR#17)	中高ニトリル (NBR#1)	中ニトリル (NBR#18)	低ニトリル (NBR#7)
アクリロニトリル量(%)	50	40.5	33.5	29	18
圧力 10MPa, 温度 30°C に て 65 時間水素曝露後の 試験片断面					
デュロメーター硬度	A 65	A 60	A 54	A 55	A 53
密度(g/cm ³)	1.073	1.050	1.032	1.020	0.997

以上、構築を進めているデータベースに基づきブリスタの発生状況を検討した結果の一例を示した。表 2.3.(1).2 に掲載した通り、データベースに掲載する試験片の配合およびその配合を構成する材料を明確に示すことによって、配合と材料強度など特性への水素の影響や水素溶解量、ブリスタ発生状況についての相関を検討することが可能である。通常、ゴムメーカーでは独自のノウハウに基づいた配合を開発し、製品の製造に使用されている。各社とも用途、目的に応じ、数十～数百種もの配合が準備されている場合が多い。これらの配合は非公開であるが、本研究により得られた配合が明確に示されたモデル配合材による試験片の結果を参照することによって、各社独自の配合について、材料強度など特性への水素の影響や水素溶解量、ブリスタ発生状況を推定し、水素機器用の材料開発に活用することが可能である。このような観点から、本研究期間終了後においても企業との連携、関連学協会と連携して産業界からの意見を聴取し、計測データ種、モデル配合材の妥当性の検討を進め、データベースのブラッアップを進める。

e. 結論

本研究では高圧ガスシール用ゴム材料のブリスタ破壊と水素溶解挙動および材料強度との関係を検討し、以下の結論を得た。

1. ガスシール材として一般的に用いられるエチレンプロピレンゴム(EPDM)およびアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、フッ素ゴム(FKM)をベースポリマーとして用いた水素ガスシール材モデル配合を設計し、ゴム試験片を作製した。これらについて水素溶解量など、各種水素特性を取得し、ゴム材料の配合を明示したデータベースとしてまとめた。

2. 配合を明示したモデル材料の試験片について、硬度、密度などの基本データを取得するとともに高圧水素曝露実験を実施し、各試験片のブリスタ発生状況を把握した。これらの結果から、水素曝露によるブリスタ発生状況や物性値と試験片のゴム配合の相関を検討が可能となった。

3. 配合を明示したモデル材料のデータを参照することにより、特にブリスタ発生や水素の溶解などの水素に対する特性改良の指針を得ることが可能となった。

参考文献

- [1-1] Biscoe, B. J. et al., Rubber chemistry and technology, 67, 384 (1994).
- [1-2] 山辺純一郎, 西村伸, 藤原広匡, 日本機械学会論文集, A編 75巻 756号 1063-1073
- [1-3] ゴム工業便覧(第4版), 日本ゴム協会編, 社団法人日本ゴム協会(1994).
- [1-4] http://www.tokaicarbon.co.jp/products/carbon_b/seast/index.html.

(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

①目的

ゴム材料の化学構造評価(ゴム材の水素曝露による劣化等, 化学構造変化の明確化)を目的として, 以下の内容について検討を進めた.

- a.水素曝露前の状態で分析を実施し初期のゴム材料の化学構造を把握する.
- b.長時間水素雰囲気下に曝露された, ゴム材料の分析を実施する.
- c.水素曝露によるゴム材料の化学構造変化(劣化)の評価を行う.

試料として, 充てん材を含まない NBR-NF(NBR#1), EPDM-NF(EPDM#1)を試料として用い, 高圧水素曝露後のゴム材料の構造変化を赤外吸収スペクトル, ラマンスペクトル, 核磁気共鳴スペクトル(固体 $^1\text{H-NMR}$ および固体 $^{13}\text{C-NMR}$)により確認し, 曝露時の水素圧力の影響を把握することを目的とした. また, 固体 $^1\text{H-NMR}$ を用いてゴム材料中に溶解した水素分子の検出を試みた.

上記研究内容 a~c について, これまで水素曝露前後の NBR および EPDM 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, 固体 $^1\text{H-NMR}$ および固体 $^{13}\text{C-NMR}$ を測定し, 以下の結論を得ており, 既に報告した.

1. 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, $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ 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.

2. 水素曝露直後の水素が溶解した状態の NBR-NF(NBR#1)について, 固体 $^1\text{H-NMR}$ 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との相互作用が強い水素分子が検出された. 図 2.3.(2).1 に水素曝露後の NBR-NF(NBR#1)の固体 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの経時変化を示す. 曝露後のスペクトルでは 2.2ppm と 5.5ppm をピークトップとする NBR 由来のスペクトルの他, 未曝露の NBR では観測されない[A] 4.49 ppm および[B]4.8 ppm に 2 種類のピークが出現した. これらのピークは時間の経過とともに減少し 30 時間後消滅した.

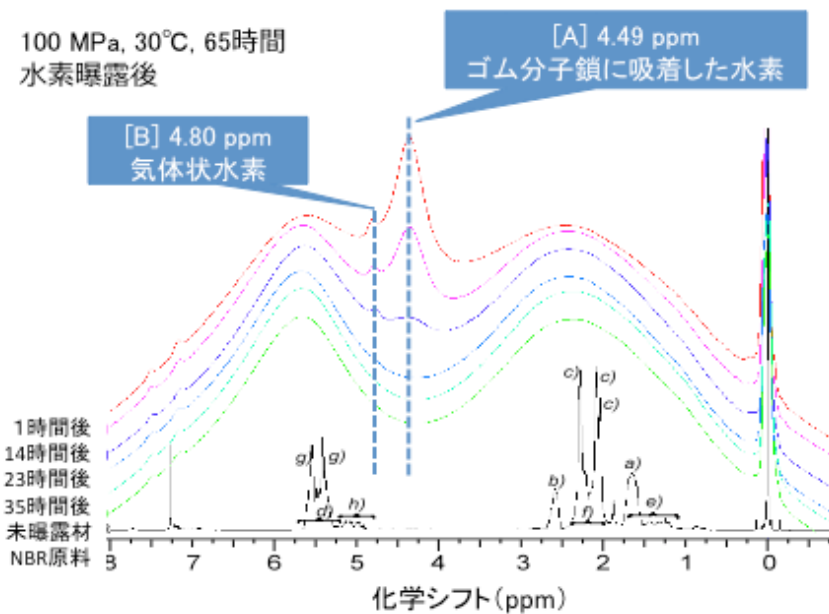


図2.3.(2).1 水素曝露後のNBR-NFの固体¹H-NMRスペクトルの経時変化
曝露条件:100MPa, 30°C, 24時間

3. 水素溶解状態の試験片 NBR-NF(NBR#1)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(TDA)により測定した水素溶解量と良く一致した。

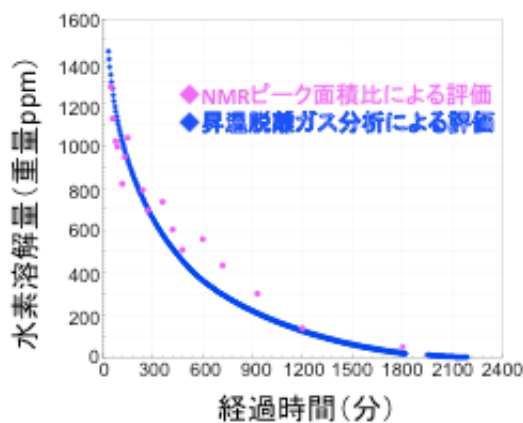


図2.3.(2).2 TDAおよびNMRで評価したNBR-NF中の残存水素濃度の相関
曝露条件:100MPa, 30°C, 24時間

本事業で目的とする高圧水素環境下で長期間信頼性高く使用可能な水素ガスシール材として適用可能な配合設計を行う場合、2.3.(4)項にて後述するOリングの各種破壊モード、すなわちブリスタ破壊、はみ出し破壊、座屈破壊への耐性が高い材料の設計が必要となる。2.3.(1)項に記載したモデル配合は現段階で一般的に使用されている材料の配合であるが、一般的なゴム材料を用いた場合、水素に対する耐性が十分に得られないことも考えられる。そ

ここで、これらの材料の水素の影響を分子レベルで解明し、水素に対する耐性に優れたベースポリマーの分子設計指針確立を目指し、固体 NMR を用いた水素溶解状態における分子構造解析を実施し、水素の溶解状態の検証により水素の溶解量、溶解状態と O リング破壊の原因となるブリスタ発生、体積膨張との相関解明を試みた。

②実験方法

a. 核磁気共鳴(NMR)スペクトル

NMRは超伝導固体NMR装置 AVANCE-III500MHz (Bruker Biospin 社製)を用い、液体用10mmプローブ、固体MAS用7mmおよび4mmプローブを使用した。試料から脱離した水素による内圧上昇を防ぐ目的で、固体MAS測定に使用したジルコニア製試料容器(ローター)および蓋にはピンホールを形成した。また、蓋に設置したシリコンゴム(0ppm)を基準物質として1Hケミカルシフトを観測した。試料容器に基準物質を設置するにより、定量的な評価が可能となった。

b. 測定試料

表 2.3.(1).2 に示した試料のうち、充てん材を添加していない配合である NBR-NF(NBR#1)、高ニトリル(NBR#17)、中ニトリル(NBR#18)、低ニトリル(NBR#7)、EPDM-NF(EPDM#1)および充てん材としてカーボンブラックを 50phr 含む EPDM-CB50(EPDM#2)について、7mm φ × 10mm の円柱状試料を成形し、NMR 測定用試料容器に充填した状態で所定の条件により水素曝露を行った後に測定した。試験片を初期状態として水素曝露していない試料について測定し、スペクトルを比較することにより水素曝露による影響を調べた。

c. 水素溶解量と体積変化の測定

計測した試料の残存水素量はNMR測定試料と同時に同条件にて曝露した試験片をTDA:昇温脱離分析装置 JSH-201 (J サイエンス社製)にて別途測定した。また、試料寸法の変化は同一形状の試料を測定に使用した円柱状試料をNMR測定時の試料容器と同じ径のガラス管に充填し、NMR測定試料と同時に同条件にて曝露した試験片の長さ方向の寸法変化を測定し、体積変化を算出した。

d. 高圧水素ガスシール用ベースポリマーの分子設計指針

これまでの結果に基づきベースポリマーの極性と水素の溶解状態、およびその体積膨張や水素溶解量とはみ出し、座屈破壊およびブリスタ破壊との相関から考えた分子設計指針について検討した。これまでの検討結果においては体積膨張と相関があるゴム分子鎖と同等の運動性を示すゴム分子鎖との相互作用が強い水素分子である[A]の溶解状態や溶解量とベースポリマー、特に極性の影響は見られなかった。従って、アクリロニトリル量の異なる NBR および EPDM の評価結果から判断すると、ベースポリマーの極性は水素の溶解量や溶解状態に影響を与えないため、現時点では材料強度や劣化特性、耐久性など他の要求特性により選定することが可能であると考えている。

e. 結論

本項では水素溶解状態の NBR および EPDM について固体 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、以下の結論を得た。

1. 異なる圧力で水素曝露した試験片の減圧後1時間後の $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、ゴムの自由体積に溶解し、気体状の運動性を示す化学シフト 4.8ppm に観察される水素分子[B]はほぼ一定の溶解量を示すのに対し、ゴム分子鎖と同等の運動性を示すゴム分子鎖との相互作用が強い水素分子である 4.3ppm の水素分子[A]は水素曝露圧力が小さくなることにより溶解量が減少し、10MPa にて水素曝露した場合にはピークが検出されなかった。

2. 2種の異なる状態で溶解した水素分子の溶解量と体積膨張と相関を検討した結果、水素の溶解状態がゴム分子鎖に吸着した状態の水素分子[A]がゴムの体積膨張を引き起こすことが判明した。

3. アクリロニトリル量が異なるNBRの高圧水素曝露時の水素の溶解状態を調べた結果、4.7～4.9ppm および 4.3～4.4ppm に溶解した水素[A]および[B]のシグナルが観察された。これらはアクリロニトリル量の影響は見られなかった。

4. 無極性の EPDM をベースポリマーとして用いた場合においても、ゴムの自由体積に溶解し、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との相互作用が強い水素分子の2種の溶解状態があることが判明した。

5. ベースポリマーの極性は水素の溶解量や溶解状態に影響を与えないため、現時点では材料強度や劣化特性、耐久性など他の要求特性により選定することが可能であると考えられる。

(3) 材料強度に及ぼす水素の影響に関する最新研究状況調査

国内外の学会、研究集会において水素関連技術、ゴム、樹脂材料に関する最新の研究動向を調査した。また、ゴム材料の素材製造、ゴム材料製造、ゴム部材ユーザーなど様々な立場からの意見を調査する目的で、日本ゴム協会に設立された水素機器用エラストマー研究分科会との連携により研究開発動向調査および研究ニーズの把握を進めた。

2. 研究開発項目毎の成果

2.3.2 研究開発項目③「高圧化状態における高分子材料等の長期使用及び加工、温度などの影響による材料強度及び化学構造評価」

共同研究／（4）水素雰囲気下におけるゴム材料研究、NOK 株式会社

①目的

ゴムおよび水素シールに関する基礎データをシステムティックに取得すべくプロジェクト初期より本事業に参画し、その延長上で事業化をまでを目指してきた。高圧水素ガスシール用ゴム材料に求められる材料特性変化に着目し検討を進め、高圧水素ガスが及ぼすゴム O リング材料の体積膨潤への影響が非常に大きいことを明らかにした。さらにその膨潤のため O リング溝と接触し破壊する可能性があり、高圧水素ガスシールでは通常の推奨溝設計範囲と異なることが判明した。このため、実用化のためには O リングだけではなく、O リングの溝規格および O リング溝設計指針の提示が必要であり検討を進めてきた。

これまでにブリスタ破壊メカニズム解明と解決に向けたゴム材料の研究・評価のため、開発したゴム材料の高圧水素耐久試験機を用いたブリスタ発生に起因する機構側要因（圧力差、昇圧・減圧速度等）の影響度を把握した。さらに、O リングの使用条件を模擬した温度、加減圧条件によるシールからの漏洩量により、O リングの破壊モードを把握し、対策の指針を確立した。その結果、以下の結論を得ており、既に報告した。

1. 図 2.3.2.1 に示す高圧水素耐久試験機を開発し、モデル高圧水素容器により O 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。

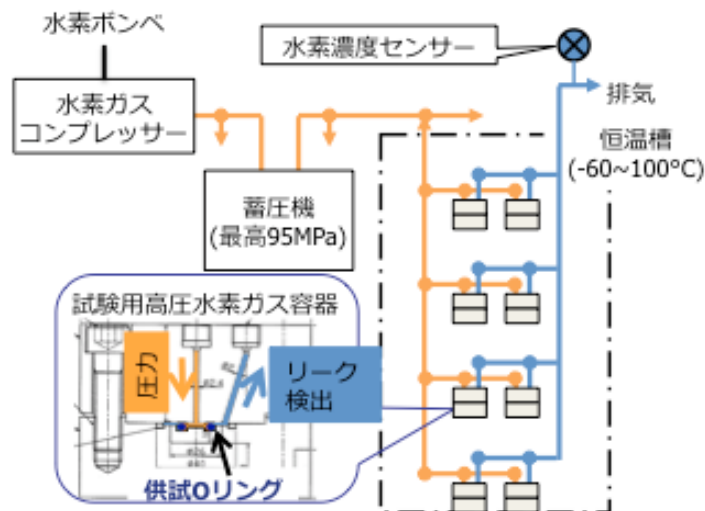


図2.3.2.1 Oリング高圧水素耐久試験機

2. 図 2.3.2.2 に繰り返し加減圧試験後の O リングを観察した結果を示す. 気泡発生および気泡からき裂に至るブ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℃におけるブリスタ現象は軽微であり, 破壊は見られなかった.

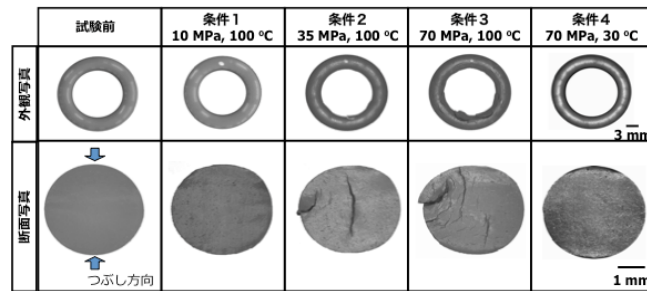


図2.3.2.2 加減圧試験後のOリングの状況

3. 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. 図 2.3.2.3 に要因効果図を示す. O リングの破壊の指標として用いた破断強度の低下に対して, 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.

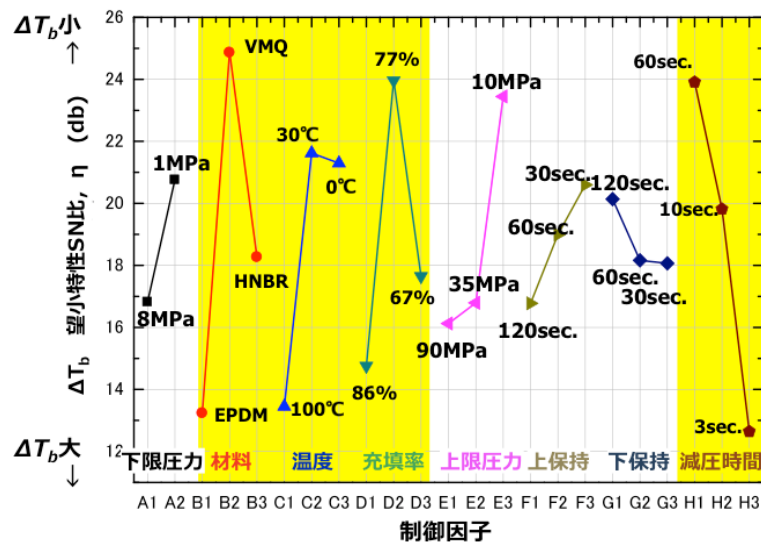
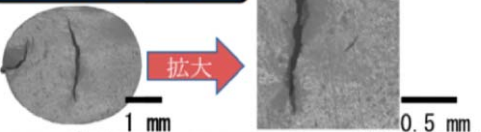
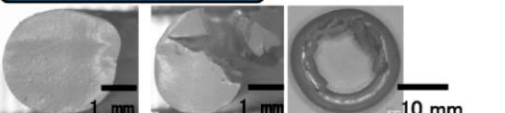
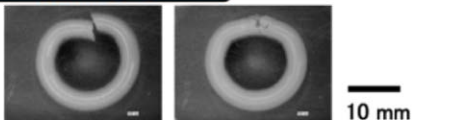


図2.3.2.3 要因効果図

4. O リングの破壊はブリスタ破壊, はみ出しおよび座屈により破壊が発生していることが判明した. O リングの破壊モードを表 2.3.2.1 にまとめた. 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.

表 2.3.2.1 Oリング破壊モード

破壊モード	原因	対策指針
<p data-bbox="212 663 483 701">ブリスタ破壊</p>  <p data-bbox="245 831 719 857">EPDM(硬度A70) : 35MPa, 100℃, 15時間水素曝露</p>	<p data-bbox="775 546 1050 723">高圧水素曝露時にゴム材料中に溶解した水素が減圧に伴い気化することにより気泡発生からき裂進展に至る。</p>	<p data-bbox="1098 546 1426 611">(Oリング用ゴム材料の対策)</p> <ul data-bbox="1098 622 1426 981" style="list-style-type: none"> ・水素溶解量の低いゴム配合の開発 ・硬度が高く、破壊強度が大きいゴム配合の開発 ・充填材のカーボンブラックは補強効果が高いが水素吸着によりゴムの水素溶解量が増大する。補強効果が高く、水素吸着が小さい充填材を探索
<p data-bbox="212 1043 483 1081">はみ出し破壊</p>  <p data-bbox="236 1193 719 1220">EPDM(硬度A70) : 35MPa, 100℃, 15時間水素曝露</p>	<p data-bbox="775 1016 1050 1227">水素による膨潤のため、ゴム材料の常態値で設計されたOリング溝の断面積を越える体積増加によりはみ出し破壊に至る。</p>	<p data-bbox="1098 1016 1426 1081">(Oリング用ゴム材料の対策)</p> <ul data-bbox="1098 1093 1426 1305" style="list-style-type: none"> ・水素溶解量の低いゴム配合の開発 ・膨潤による体積増加率の低いゴム配合の開発 ・水素溶解量が低いゴム材料の探索
<p data-bbox="212 1384 483 1422">座屈破壊</p>  <p data-bbox="245 1541 719 1568">EPDM(硬度A70) : 35MPa, 100℃, 3時間水素曝露</p>	<p data-bbox="775 1290 1050 1429">水素による膨潤のため、Oリングの円周方向に体積膨張が発生し、座屈発生に至る。</p>	<p data-bbox="1098 1350 1426 1415">(Oリング溝設計の対策)</p> <ul data-bbox="1098 1426 1426 1675" style="list-style-type: none"> ・使用環境（温度、水素圧力など）におけるゴム材料の体積増加を前提とした充填率設計 ・使用環境（温度、水素圧力など）におけるゴム材料のはみ出し破壊、座屈破壊の限界値を把握

以上の結果を踏まえ、ブリスタ発生メカニズムの解明と解決に向けた可視化検討(a), ガス漏洩量の概算に必要なガス透過に関する検討(b), 平面固定シールに依存する非破壊範囲の検討(c)および円筒面固定シール仕様でのOリング破壊評価および長期シール耐久性評価(d)(e)を実施したので、これらについて下記報告する。

②実験方法

a. ブリスタ発生・成長挙動の可視化

図.2.3.2.4 に示す可視化用の窓付きの圧力容器を用いて、ゴム O リング内部に発生するブリスタの発生、成長を可視化した。O リング内部の観察のため透明の O リングをエチレンプロピレンゴム (EPDM) およびシリコーンゴム (VMQ) で作成し、ゴム材料による違いを評価した。またガス種の影響も合わせて評価するため、水素ガス、ヘリウムガス、窒素ガスの 10MPa の高圧ガスをゴム内部に十分溶解させ、室温下で急減圧させた。

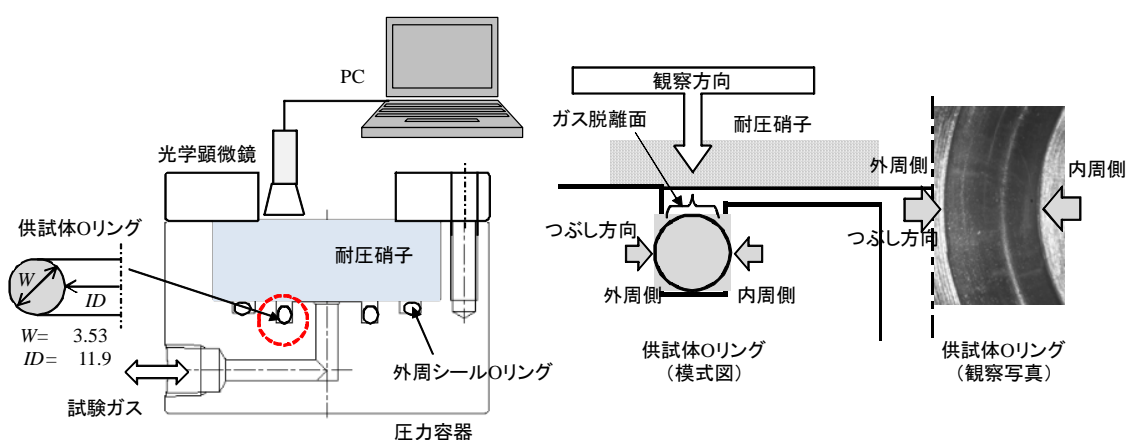


図 2.3.2.4 可視化装置図

b. 高圧水素ガス輸送特性の P-T 線図

焼結金属を溝に用いた特殊 O リング溝を開発し、水素ガス輸送特性を評価した。材料はエチレンプロピレンゴム (EPDM) シリコーンゴム (VMQ) および水素化アクリロニトリルゴム (HNBR) を用いて、ガス透過係数の温度 (T) と水素ガス圧力 (P) の関係を線図化し、高圧下での漏洩量の概算を可能とした。

c. 平面固定シールの非破壊範囲

平面固定シール溝を用いて、O リングの体積変化が引き起こすはみ出しおよび座屈破壊に及ぼす設計因子 (例えばつぶし率, 充てん率, O リング寸法) の設計範囲を検討した。材料は、充てんフィラー種の異なるエチレンプロピレンゴム (EPDM) を評価した。水素ガス 70MPa, 温度 100°C で水素ガスを飽和溶解させた後急減圧し、供試体 O リング破壊状態を評価した。

d. 平面固定シールの長期シール耐久性

平面固定シールを用いた長期圧力サイクルによるシール性評価を実施した。試験装置は、水素エネルギー製品研究試験センター (HyTReC) の高圧水素ガス供給ラインを使用し、

長期サイクル回数を実現できるように開発した。圧力容器断面図を図.2.3.2.5 に示す。

e.円筒面固定シールの長期シール耐久性

同様に円筒面固定シールを用いた長期圧力サイクルによるシール性評価を実施した。圧力容器断面図を図.2.3.2.6 に示す。円筒面固定シール溝設計因子（例えばバックアップリング，つぶし率，充てん率）の設計範囲を検討し，長期シール耐久性の評価を実施した。

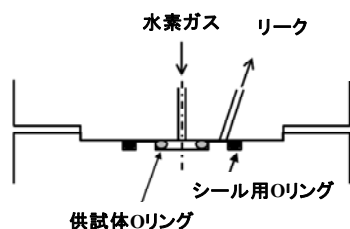
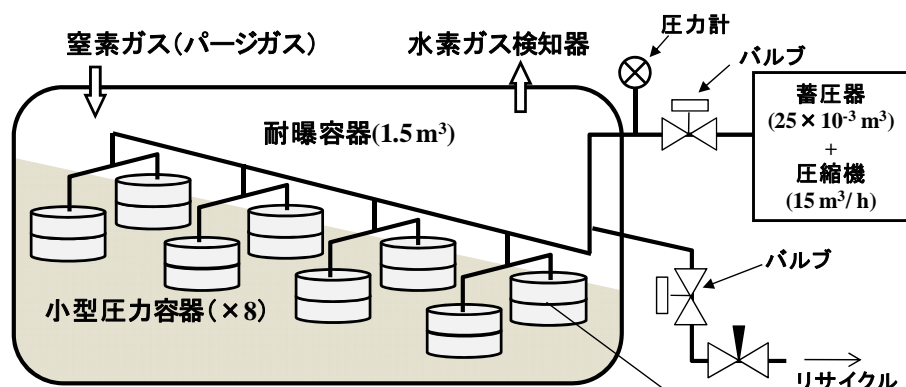


図.2.3.2.5 圧力容器

(平面固定長期シール耐久試験装置)

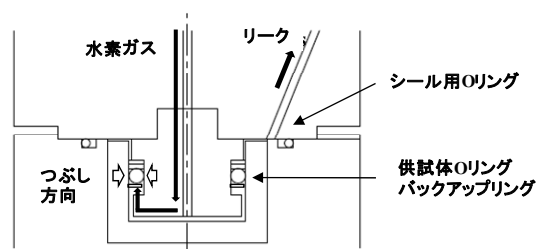


図.2.3.2.6 圧力容器

(円筒面固定長期シール耐久試験装置)

③実験結果と考察

a.ブリスタ発生・成長挙動の可視化

図.2.3.2.7 に示す EPDM ゴムではガス種によりその挙動は異なり，窒素ガスが最もブリスタを発生させやすく，水素ガスはヘリウムガスよりブリスタを発生させることを確認した。図.2.3.2.8 に示すシリコンゴム（VMQ）でも同様にガス種によりその挙動は異なるが，ブリスタが EPDM と比べて発生しにくいことを確認した。

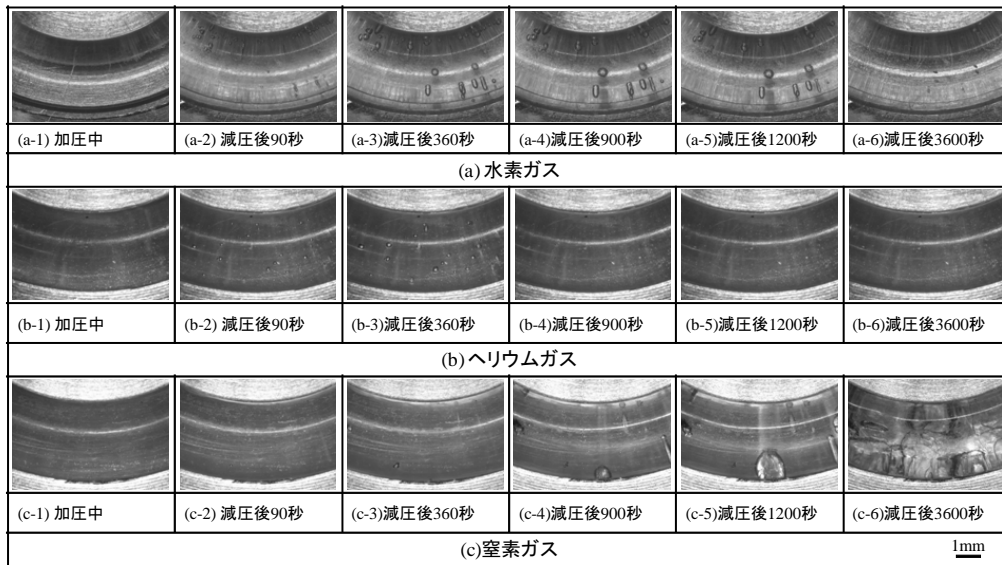


図.2.3.2.7 ガス減圧後のブリスタ発生・成長挙動（エチレンプロピレンゴム）

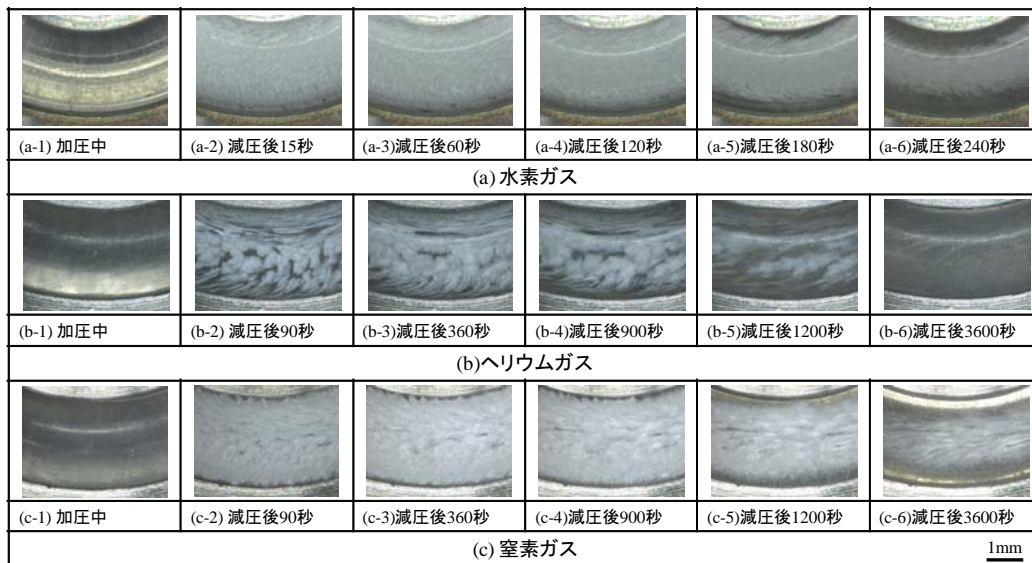
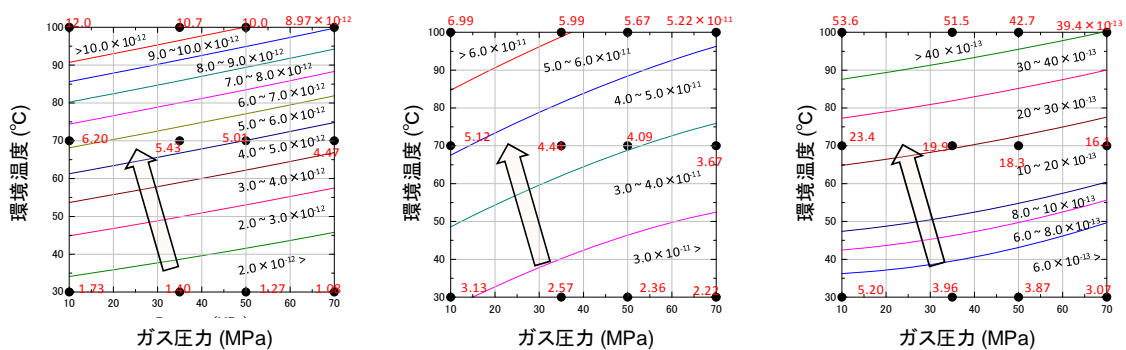


図.2.3.2.8 ガス減圧後のブリスタ発生・成長挙動（シリコーンゴム）

b. 高圧水素ガス輸送特性の P-T 線図

図.2.3.2.9 にガス漏洩量のパラメータとなる各ゴム材料のガス透過係数の P-T 線図を示す。シリコーンゴム（VMQ）のガス透過係数がエチレンプロピレンゴムより 1 オーダー高く、水素化アクリロニトリルゴムは 1 オーダー低い。圧力よりも温度の依存が大きい傾向は同じである。得られた P-T 線図によりガス透過量の概算が可能のため実用的に広く利用できる。

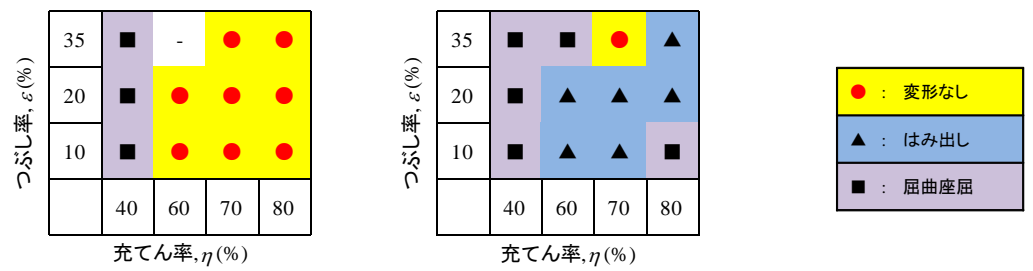


エチレンプロピレンゴム シリコンゴム 水素化アクリロニトリルゴム

図.2.3.2.9 水素ガス透過係数の P-T 線図

c.平面固定シールの非破壊範囲

硬度 75, 充てん材の異なるエチレンプロピレンゴム (EPDM) の破壊状態の充てん率とつぶし率による関係マップを図.2.3.2.10 に示す. カーボンブラック配合は, ホワイトカーボン配合と比べ機械強度が高いため, 非破壊範囲が広範囲だったと考えられる.



カーボンブラック配合 ホワイトカーボン配合

図.2.3.2.10 エチレンプロピレンゴム (硬度 75) の非破壊範囲

d.平面固定シールの長期シール耐久性

5,500 回の圧力サイクル耐久を目標とし, 実用化が期待される様々なゴム材料を評価した. その結果, 30°C 雰囲気下では評価したゴムすべてシール耐久性を保持した. シールに必要な機械特性も維持していることを確認した. 今回実施したモデル条件による実験により, ゴムの耐久性の指針 (材料規格) を提示できる可能性があることを示した.

e.円筒面固定シールの長期シール耐久性

損傷および透過漏れを最も抑制できる円筒面溝設計範囲を明確にし, 1,000 回の圧力サイクルでシール性に影響を与えないことを明らかにした.

f.結論

本項では高圧水素によるブリスタ現象の可視化，ゴム材料のガス漏洩量，溝設計による O リング非破壊範囲検討，長期シール耐久試験を実施し，以下の結論を得た．

- 1.ブリスタはゴム種，ガス種により発生・成長挙動が異なることを可視化により明らかにしたと同時に，シリコーンゴムは，耐ブリスタ性に優れる材料であることを確認した．
- 2.実用的に有用な水素ガス透過係数の P-T 線図を作製したことにより，任意の条件でのガス透過量の容易な概算を可能にした．
- 3.ゴム材料により平面固定シール溝設計の非破壊範囲が異なるため，水素機器に適用するゴム材料に適合した溝設計をする必要がある．
- 4.長期にわたる耐久試験が可能となる装置を開発し，30℃雰囲気下でゴム O リングの長期シール性を初めて確認することができた．
- 5.損傷および透過モレを最も抑制できる円筒面溝設計範囲を明確にし，1,000 回の圧力サイクルでシール性に影響を与えないことを明らかにした．

これら研究開発項目の研究成果は 2015 年に予定される FCV に搭載される各種機器の水素シール材開発および O リング溝設計指針として活用すべく事業化への知見として十分にフィードバックされている．

参考文献

- [4-1] Atsushi Koga, Junichi Nakayama, and Hideyuki Tokumitsu, Masaya Otsuka, Junichiro Yamabe, and Shin Nishimura, Effects of Hydrogen on Materials, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference (2009), pp. 397-404
- [4-2] Junichiro Yamabe, Shin Nishimura, and Atsushi Koga, SAE International Journal of Materials & Manufacturing, Vol. 2, No.1 (2009), pp. 452-460
- [4-3] 山辺純一郎，古賀敦，西村伸，日本ゴム協会誌 83 巻 6 号 (2010), pp.159-166
- [4-4] Atsushi KOGA, Kenichi UCHIDA, Junichiro YAMABE and Shin NISHIMURA, International Journal of Automotive Engineering, Vol.2, No.4 (2011) 123-129
- [4-5] 古賀敦，山部匡央，佐藤博幸，内田賢一，中山純一，山辺純一郎，西村伸，日本ゴム協会誌 85 巻 5 号 (2012), pp.162-167

2. 研究開発項目毎の成果

2.4 研究開発項目④「高圧水素トライボロジーの解明」

燃料電池自動車及び水素インフラ機器などで使用される軸受、バルブ、シール等のしゅう動材料の水素雰囲気におけるトライボロジー特性を明らかにし、トライボ設計で活用できるデータと耐水素トライボ設計の設計指針を提供することを最終目的として、以下の小項目(1)～(5)を設定して研究を実施した。平成18～20年度には小項目(1)～(4)を実施し、平成21年度に(5)を加えた。多岐にわたるしゅう動材料を対象としてきたが、産業界のニーズをふまえて対象をしばり、データの蓄積とメカニズムの解明を行った。

(1) 軸受・バルブしゅう動材料の水素トライボロジー特性の調査研究

各種軸受・バルブ等のしゅう動材料の適切な設計に資するべく、しゅう動材料の水素雰囲気中でのトライボロジー基礎特性データの蓄積とメカニズム解明を行った。まず常圧気体中の特性の把握から始め、次に高圧水素に曝露した試験片による試験と、40MPa までの高圧水素中での試験を実施した。また、諸現象のメカニズム解明のために、しゅう動表面の各種分析を行って、現象の支配的因子を抽出した。これらを実施するために、小項目(2)と連携して実験装置の開発を行って研究体制を整備した。研究を通じて、無潤滑下のしゅう動において水素ガス中の不純物が重要な支配的因子の一つであることが明らかとなり、特にこの点に着目して装置の開発と試験の実施につとめた。

(1-1) 試験装置の導入(小項目(2)と連携)

本課題では、一方向滑り、往復動滑り、微小振幅往復動滑り、転がり接触などさまざまなしゅう動形態を実現するための多くの試験装置を開発し使用しているが、ここではトランスファーベッセルを用いた実験システム、高度雰囲気制御型摩擦試験機、水素ガス曝露容器、超高圧水素中摩擦試験機の開発について述べる。

(i) トランスファーベッセルを用いた実験システム

摩擦試験を行った試験片を大気にさらすことなく表面分析を行うために、トランスファーベッセルを用いて試験片を移動するシステムを導入した(図 2.4.(1).1)。これにより、大気曝露による酸化の影響を抑え、表面分析結果の信頼性を高めることができた(図 2.4.(1).2)。



図 2.4.(1).1 トランスファーベッセルを用いた実験システム

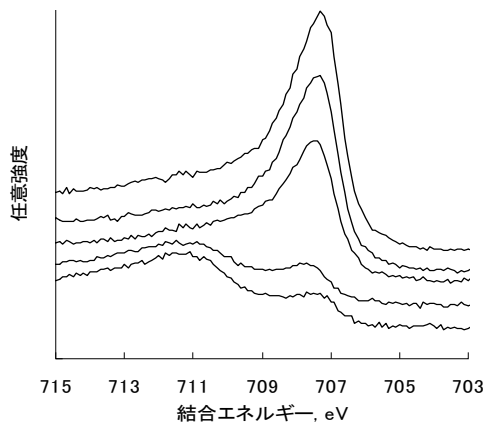


図 2.4.(1).2

トランスファーベッセルによる酸化防止の効果: エッチング後の Fe_{2p3/2} XPS スペクトル

(A) XPS 装置内でエッチング直後 (B) XPS 装置の試料交換室内で15分真空保持 (C) 真空封止したトランスファーベッセルで摩擦試験装置から移送 (D) アルゴン封止したトランスファーベッセルで摩擦試験装置から移送 (E) 1分間大気曝露

(ii) 高度雰囲気制御摩擦試験機

現状技術において、燃料電池自動車の燃料として供される水素ガスの純度は 99.99% ないしそれ以上とされている。より詳細には、ISO 規格により水分量、酸素量が 5ppm 以下であることが提案されている。市販の 99.999% 純度の水素を調べたところ、保証値が水分量は 5ppm 以下、酸素は 1ppm 以下であったが、実際に測定すると水分、酸素ともにその 1/10 程度となっていた。水素ガス中の水分量や酸素量は製造方法や精製方法によってばらつくことが予想されるために ISO の提案値はやや大きめの濃度が指定されているものと思われる。従って、燃料電池自動車などの普及により莫大な量の水素が供給されるようになった場合、これらの不純物濃度は広範囲にばらつく可能性がある。また、燃料電池自動車に使われる固体高分子タイプの燃料電池では、樹脂内のイオン電導を確保するためある程度加湿した水素を使うことになっており、トライボロジー部品は高水分濃度の水素に曝される可能性もある。

このような水素ガス使用に関わる状況を勘案すると、シールやベアリングなどのトライボロジー要素に用いられる材料の摩擦摩耗特性が水素ガス中の水分濃度、酸素濃度にどう影響されるかを詳細に調べる必要がある。実際に本事業において、既存の試験機を改造した試験

機、及び平成 19 年度末に導入した高度雰囲気制御摩擦試験機により、金属材料の摩擦摩耗調査を行った結果、水素雰囲気中のより微量な不純物（特に水分と酸素）の影響調査が必要であることが分かった。そこで、平成 20～21 年度にかけてガス導入系の改良、ppb レベルの水分と酸素を測定できる計測器の導入、及びサブ ppm レベルまで水分と酸素をコントロールできるガス置換方法の開発を行った（図 2.4.(1).3）。

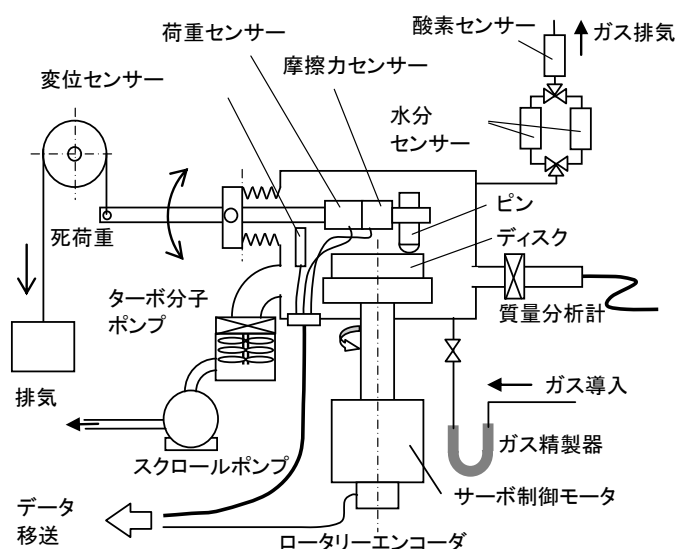


図 2.4.(1).3 高度雰囲気制御摩擦試験機

水分量と酸素量の調節は試験機の真空容器内部に吸着するガスの量をコントロールすることにより行った。具体的には、実験室内温度と湿度に応じてサンプル交換時の試験機内部の大気への暴露時間を規定し、かつ水素ガス導入前の真空度と導入した水素ガス中の不純物水分量の関係を求めることにより行った。本試験機により実施可能となった水分量範囲は下図 a)である。参考のために旧試験機で可能であった調査範囲を b)に、従来行われてきた、相対湿度と捉えられる水分での調査範囲を c)に示す。なお、開発した試験技術でも、水分量と酸素量を独立してコントロールすることはできず、水分量 2ppm 以上の範囲では酸素量が水の約 10%となっていた。水分量と酸素量を独立にコントロールする実験技術は次期以降の課題として残された（図 2.4.(1).4）。

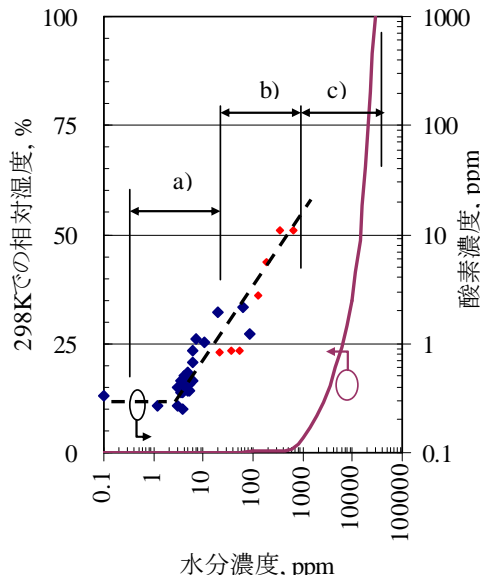


図 2.4.(1).4 調査した水素ガス中の水分量の範囲とその時の酸素量

(iii) 水素ガス曝露容器

高圧水素の影響を調査するためには、高圧水素中で試験を行う必要があるが、装置自体の開発から始める必要があった。そこで、高圧水素中における摩擦試験を模擬する試験として、高圧水素中に曝露した試験片による常圧水素中の試験を行った。高圧水素中に曝露するための設備として水素ガス曝露容器を導入した。本容器の最大圧力は 40MP、最高温度は 100℃である。この容器は、摩擦試験用の試験片の曝露だけでなく、高圧水素による表面の変化を分析するための分析試験片の曝露にも用いた。

(iv) 超高圧水素中摩擦試験機

超高圧水素摩擦試験機を開発した(図 2.4.(1).5)。ピン・オン・ディスク形式の摩擦試験機を圧力容器内に据え付け、雰囲気圧力 40 MPa までの摩擦試験を可能とした。負荷レバー上の重錘によりピン試験片軸方向に荷重を与え、サーボモータによりディスク試験片を回転することにより、一定荷重、一定速度条件下での滑り摩擦試験を行う。試験片間に生じる摩擦力および接触荷重は、ピン試験片取り付け基部に位置する二軸ロードセルにより計測される。ここで、サーボモータから鞘管内に封入されたディスク回転軸への動力伝達には、最大伝達トルクが 10 N・m を超える大容量マグネットカップリングを使用し、回転軸固定部に円錐ころ軸受を組み合わせた軸受ユニットを設置することで、ディスク試験片の回転精度を保証した。圧力容器は温調のための熱媒層および真空断熱層に覆われており、内部の雰囲気温度を 223~373 K に調整可能である。

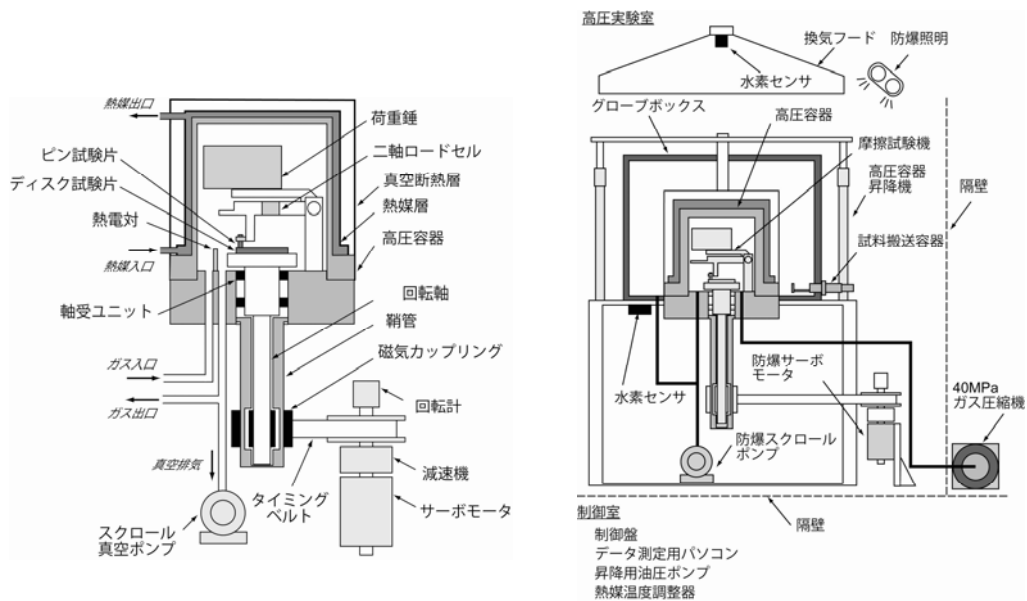


図 2.4.(1).5 超高压水素摩擦試験機

摩擦試験機はグローブボックス内に設置されており、圧力容器の開閉は油圧式の昇降機により行う。摩擦試験機への試験片取り付けおよび圧力容器内の雰囲気調整後、グローブボックス内は真空排気され、その後大気圧まで窒素ガスが充てんされる。これにより滑り試験中の高圧容器を大気から隔離し、安全性を向上させる。また試験終了後は、容器内の試験ガスを一旦窒素ガスに置換した後、圧力容器を解放する。ここで、窒素ガスで満たしたグローブボックス内において、実験後の試験片をトランスファーベッセルに収納すれことで、試験片を大気に晒すことなく表面分析装置へ移送することが可能である。

高圧ガスの供給は、隔壁により摩擦試験機から隔てられた高圧ガスコンプレッサから、高圧ガス配管を介して行う。可燃性ガスである水素を 40 MPa まで昇圧し実験を行うためには、試験機およびそれを設置する実験室が、高圧ガス保安法に定められた安全基準を満たさなければならない。そのため実験室の壁はすべて隔壁としての強度を有し、内部に設置された電灯、真空ポンプ、サーボモータ等は、すべて本質安全防爆構造となっている。計測に用いるロードセル等についても、ツェナーバリアにより安全性能を確保した。また試験機上方に大型排気フードを設け実験室内部を換気するとともに、その内部の水素センサーが基準濃度以上の水素を検出した際には、試験機へのガスと電気の供給を自動的に遮断することとした。水素センサーは試験機本体にも設置されており、圧力容器シール部からの水素漏洩を監視している。その他の計測用機器や熱媒用温調機等、防爆構造を有しない装置は隔壁外の制御室に設置した。装置の操作盤も制御室内に設置されており、容器内圧力が 1 MPa を超えた後の操作は、すべて制御室より遠隔にて行うこととした。

なお、高い雰囲気圧力中での試験を実現するため、当初は雰囲気の純度を正確に測定・制御することが困難であった。その後、試験ガスの排気系に水分計と酸素計を設置し、常圧まで減圧後のガスの水分濃度と酸素濃度を測定可能とした(図 2.4.(1).6)。

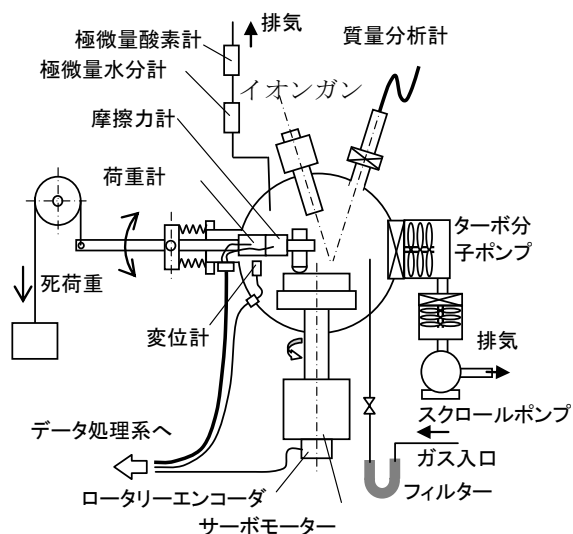


図 2.4.(1).6 高々度雰囲気制御摩擦試験機

(v) 高々度雰囲気制御摩擦試験機

水素ガス中の微量な水分や酸素と水素の作用を詳細に調べる目的で、平成22～23年度に水分と酸素を ppb レベルまでコントロールできるピン・オン・ディスク型摩擦試験機、及びこれを用いたガス中不純物量の制御方法の開発を行った。

ベーキング、ガス置換、真空引きを行った後、精製フィルターを通して H₂O、O₂、CO などを取り除いた試験ガスを導入し、オーバーフローガス中の H₂O と O₂ の量をそれぞれ CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy)式水分計及び電量滴定式酸素計で測定した。試験条件の範囲は、荷重 5～200 N、ディスク回転速度 1～200 rpm、雰囲気圧力 2×10⁻⁶ Pa～0.2 MPa であり、不純物としての H₂O と O₂ は 10 ppb 未満まで設定することができる。また、水分量は酸素量と独立して制御することが可能である。

(1-2) 金属材料の常圧水素中の摩擦摩耗特性

水素用バルブ等のしゅう動材料の適切な設計に資するべく、各種金属材料の摩擦摩耗特性データの取得と、諸因子の影響の調査を行った。本節では常圧水素中の代表的なデータを示す。

(i) 雰囲気の影響

金属材料の摩擦摩耗特性への雰囲気ガスの影響について、代表例として水素用バルブしゅう動材料として広く使用されているステライト 6B の試験結果を示す。往復動摩擦試験を真空中、水素中、アルゴン中、空気中に行った、図 2.4.(1).7 に摩擦係数の経時変化を、図 2.4.(1).8 に摩耗痕の顕微鏡写真を示す。往復動摩擦試験では2試験片のうち一方を固定し、もう一方を往復運動させる。固定側試験片の摩耗痕は、図 2.4.(1).8 の左の写真のように概ね円形であり、運動側試験片では右の写真のように運動の振幅に対応した細長い形をもつ。

摩耗形態は真空中とアルゴン中では凝着摩耗、空気中では酸化を伴う凝着摩耗であり、水素中ではその中間の様相を呈する。XPS による表面分析から、摩擦面の酸化の程度と摩擦係数との間に相関関係がみられた(図 2.4.(1).9)。このように、水素ガスやアルゴン中であっても表面酸化が起こり摩擦摩耗に影響を及ぼす。すなわち、ガス中に微量不純物として含まれる酸素や水分の影響は小さくない。一方、不純物量が同程度の場合、不活性ガスであるアルゴン中よりも水素中で酸化の程度が高い。

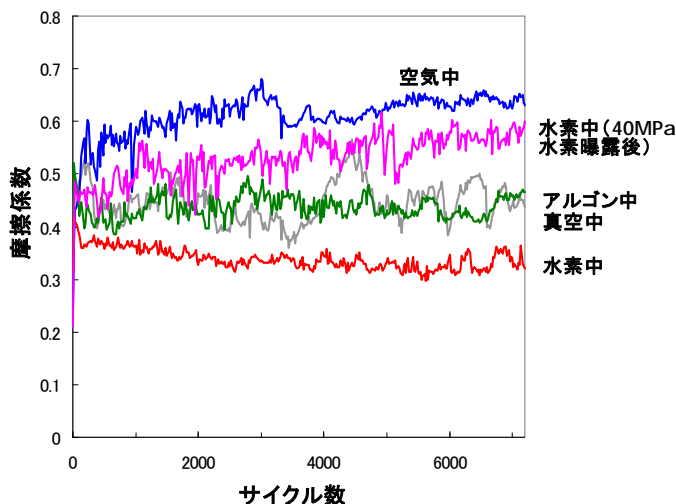


図 2.4.(1).7 種々の雰囲気におけるステライト 6B の往復動摩擦試験
荷重 2N, ストローク 1mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

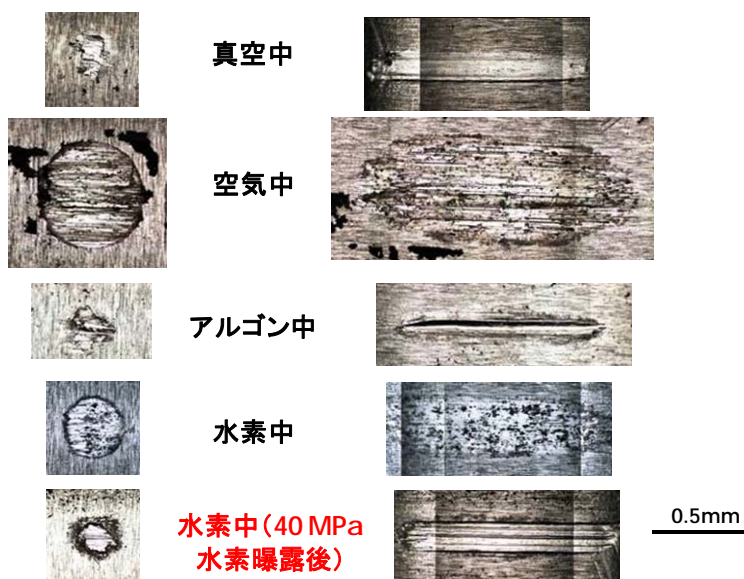


図 2.4.(1).8 種々の雰囲気におけるステライト 6B の摩擦面
荷重 2N, ストローク 1mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

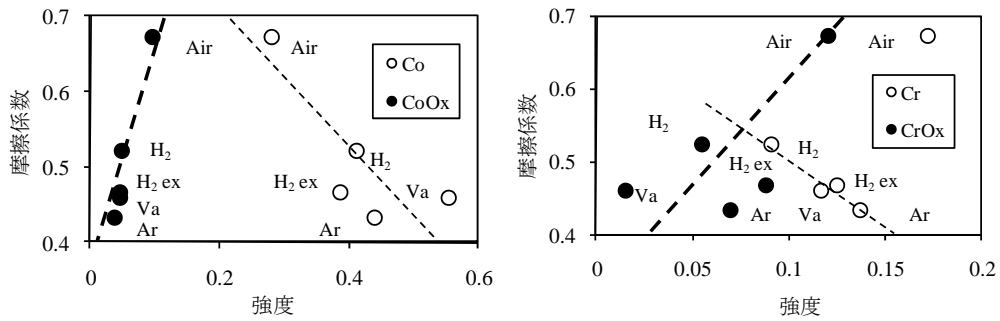


図 2.4.(1).9 ステライト 6B の摩擦面における金属と酸化物量と摩擦係数の関係

(ii) 種々のバルブ材料の水素中の摩擦摩耗特性

ステライト 6B を含む一般用バルブしゅう動材料について、常圧水素中での往復動摩擦試験を種々の荷重条件下で行った。同一材料同士の摩擦試験である。試験ガス中の微量水分の濃度として、5 ppm 前後 (3 ~7 ppm) と数十 ppm (20~60 ppm) の 2 レベルを設定した。摩擦係数の測定結果を図 2.4.(1).10(a), (b) に、また表 2.4.(1).3,4 に摩擦係数と表面損傷の大小を ○△× で示す。ここで表面損傷の大小とは、摩耗量の大小とともに摩耗による表面粗さ増加の程度を含む。

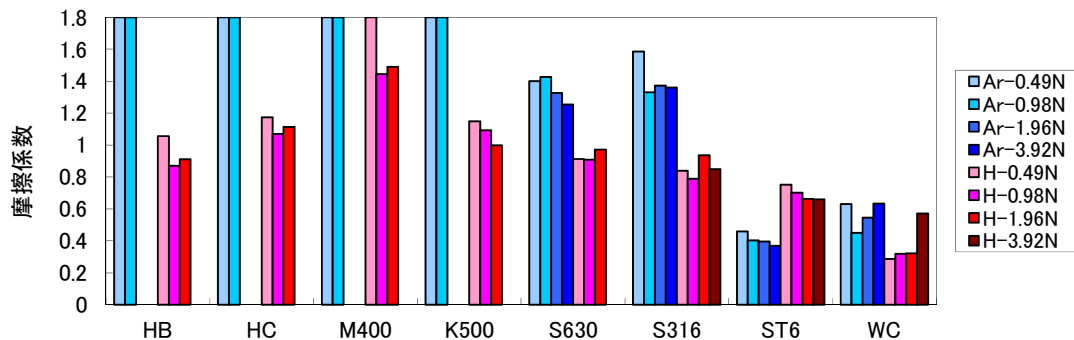


図 2.4.(1).10(a) 各種材料のアルゴン及び水素中での摩擦係数: 水分量 20-60ppm

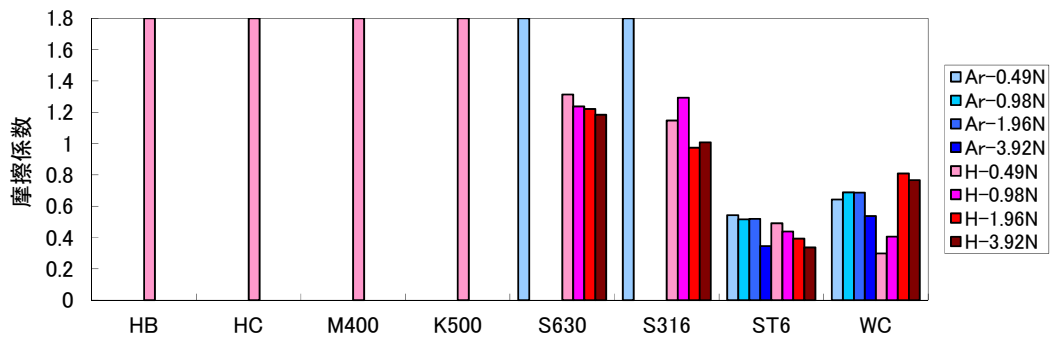


図 2.4.(1).10(b) 各種材料のアルゴン及び水素中での摩擦係数:水分量 3-7ppm

表 2.4.(1).1 供試材料

材料	表面硬さ HV	算術平均粗さ Ra μ m
ハステロイ B (HB)	274	0.158
ハステロイ C276 (HC)	286	0.166
モネル M-400 (M400)	188	0.190
モネル M-K500 (K500)	236	0.363
SUS630	444	0.293
SUS316	221	0.275
ステライト 6B (ST6)	380	0.119
WC	1265	0.066

表 2.4.(1).2 試験条件

荷重 N	0.49,0.98,1.96,3.92
最大ヘルツ圧 GPa	0.58,0.73,0.92,1.2
周波数	2Hz
ストローク	1mm
潤滑	無潤滑
雰囲気	アルゴン, 水素
サイクル数	7200
滑り距離	14.4m

表 2.4.(1).3

高水分量 (20~60ppm) での水素中の摩擦摩耗の良否 (左が摩擦、右が表面損傷)

	0.49N	0.98N	1.96N	3.92N
ハステロイ B	×△	×△	—	—
ハステロイ C	○△	○△	○×	—
モネル M400	○△	○×	○×	—
モネル K500	○△	○△	○×	—
SUS630	○△	○×	○×	—
SUS316	○○	○○	○△	○×
ステライト 6B	○○	○○	○○	○△
WC	○○	○○	○○	○○

表 2.4.(1).4

低水分量 (3~7ppm) での摩擦摩耗の良否 (左が摩擦、右が表面損傷)

	0.49N	0.98N	1.96N	3.92N
ハステロイ B	×△	—	—	—
ハステロイ C	×△	—	—	—
モネル M400	×△	—	—	—
モネル K500	×△	—	—	—
SUS630	○△	○×	○×	○×
SUS316	○○	○○	○△	○×
ステライト 6B	○○	○○	○○	○○
WC	○○	○○	○○	○○

対象とした材料に共通して、水素中よりもアルゴン中で、また水分量が多い場合より少ない場合ほど、低荷重で高摩擦ないし焼付きを生じている。特に、耐食性材料として知られるニッケル系合金のモネルとハステロイの特性は著しく悪い。一方、タングステンカーバイド(超鋼)とステライト 6B は水素中で相対的にトライボロジー特性が優れ、かつ不活性ガス中、真空中よりも良好な特性を示す。

以上から、不活性ガス中ないし真空中で良好な特性を示す材料は水素雰囲気中でも良好であること、また水素中に含まれる微量の酸素や水分が摩擦摩耗を左右することがわかる。これらは合金の構成元素と関係がある。(1-5)の純金属の試験結果とあわせて後ほど考察する。

次に異種材料間の往復動摩擦試験について、一方の材料を SUS316 とした場合の比摩耗量を示す(図 2.4.(1).11(a), (b))。微量水分の濃度は 5 ppm である。いずれも、同一材同士での

結果と同様に、アルゴン中での特性が最も悪く、また一方が高摩擦材の場合には摩擦係数が高く比摩耗量も高い。また、同一材同士で低摩擦であったステライト 6B やタングステンカーバイドは、固定側、運動側いずれの場合も低摩擦、低摩耗である。概して、摩擦係数は運動側試験片の特性に準じるが、比摩耗量は固定側、運動側の材料の組合せによらず、同一材同士の比摩耗量が高いものほど高い。以上から、異種材料の組合せにおける摩擦摩耗特性は、同一材同士の特性から推測可能である。

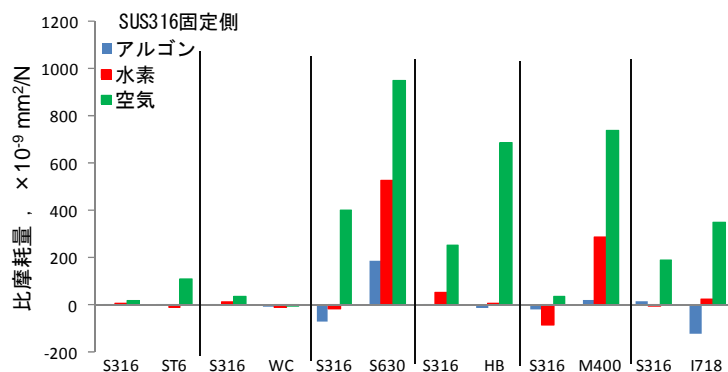


図 2.4.(1).11(a) 相手面材料が SUS316 の場合の各種材料の比摩耗量
荷重 1.96N, ストローク 1mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

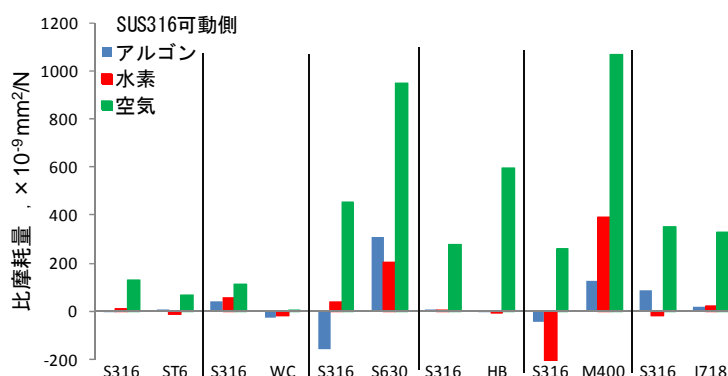


図 2.4.(1).11(b) 相手面材料が SUS316 の場合の各種材料の比摩耗量
荷重 1.96N, ストローク 1mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

(iii) 統一雰囲気条件

実用水素ガスを想定し、水素中の水分約 5ppm, 酸素約 0.5ppm を統一条件として鉄系およびアルミニウム系合金のピンオンディスク摩擦試験を高度雰囲気制御摩擦試験機を用いて行い、摩擦摩耗特性の比較を行った(図 2.4.(1).12)。これにより、実用的には各材料間の摩擦や摩耗特性の相違を知ることができる。

摩擦係数に関しては、Fe, Cr, Ni と鉄系合金が約 0.6 から 1.0 の間の値を示した。鋳鉄系の材料が低い摩擦係数を示すことが期待されたが、概ね 0.8 程度であり他の鉄鋼系材料と大差

なかった。Al と工業的に純アルミニウムとみなされる A1050 は 1.5 を超える非常に高い値を示したが、他のアルミニウム系合金は逆に 0.4 程度と相対的に低く、ほぼ同じ値を示していた。

摩耗量に関しては、ディスクからピンへの移着によって結果的に比摩耗量の値は低くなる場合もあり、比摩耗量の大小だけで実用上のしゅう動性能の可否は判断できない。凝着性が高い場合には摩耗と相手面への移着によって表面粗さが増加し、部品の良好なしゅう動を阻害するためである。このような事情を勘案しても、マルテンサイト系鉄鋼材料である SUJ2 と SUS440C の摩耗量は比較的少なかった。逆に鋳鉄と合金成分の少ないアルミニウム系合金は突出して摩耗量が大きく、水素雰囲気における同種材とのしゅう動は避けるべきであることが分かる。

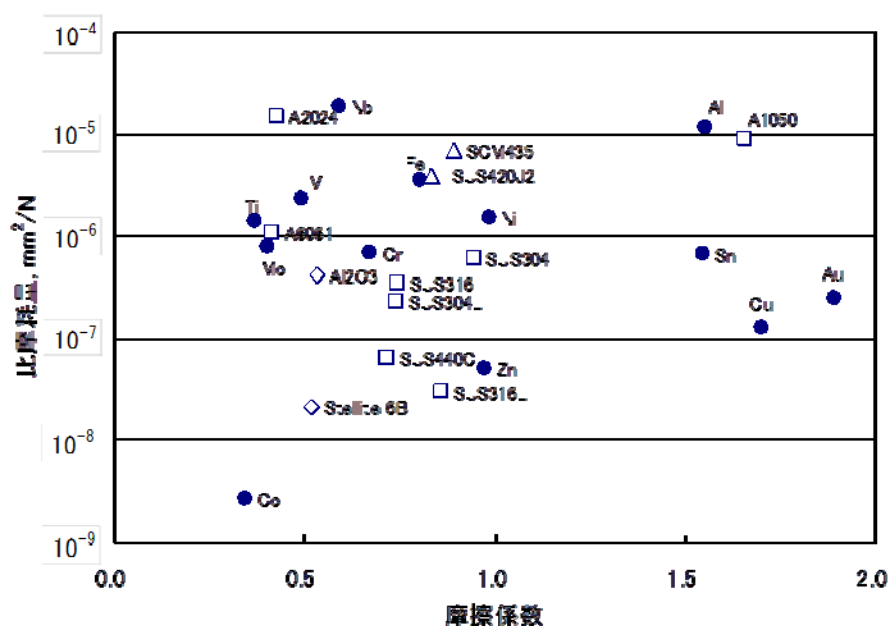


図 2.4.(1).12 統一条件による各種金属材料の摩擦係数と比摩耗量

(iv) ガス中の水分量の影響

主要なバルブしゅう動材料について、雰囲気の影響を詳細に調べた。ステライト 6B とステンレス鋼 SUS316 について、湿度 0.2% 以上、すなわち水分量が数百 ppm 以上の湿潤ガスを想定し、窒素ガス中の酸素濃度と湿度をさまざまに与えて往復動摩擦試験を行った (図 2.4.(1).13)。両材料の摩擦摩耗特性は酸素濃度に影響を受け、酸素濃度が高いほど摩擦係数、摩耗量とも大きい。ステライト 6B は酸素濃度によらず湿度数%で摩擦係数が最大値をとり、また水分量が少くかつ酸素濃度が高いほど比摩耗量が高い。一方、SUS316 は、酸素濃度が低い場合は水分は摩擦を増加させ、酸素濃度が高い場合は水分は摩擦を低下させ、比摩耗量はいずれの酸素濃度においても湿度 1~10% で高い。

摩耗痕の XPS 分析により、酸素濃度が高いほど摩擦面内部まで酸化が進むこと、酸素 0.1%、0% においても最表面に酸化物ないし水酸化物が形成されることがわかった。すなわち、

いずれの材料も本試験条件においては酸化摩耗が支配的であり、水と酸素の濃度の影響が大きい。

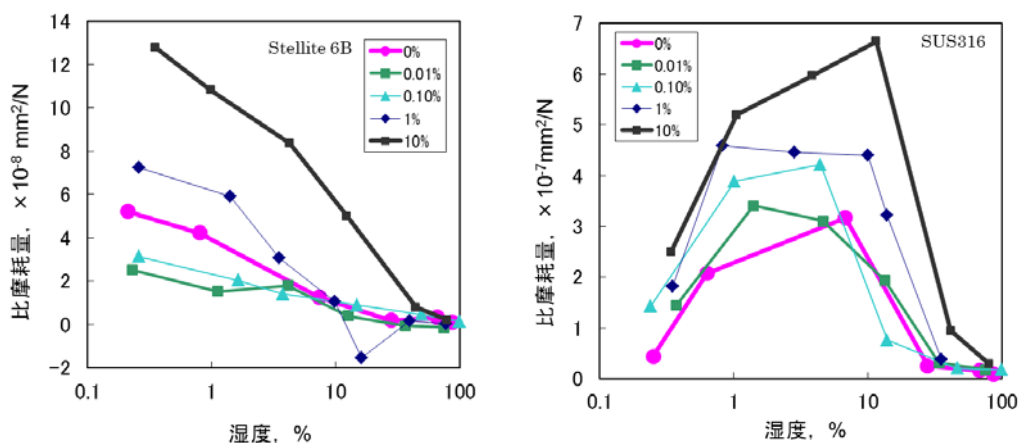


図 2.4.(1).13 ステライト湿度の影響
荷重 1.96N, ストローク 1mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

次に、水分濃度が数百 ppm 以下の微量水分の影響について、高度雰囲気制御摩擦試験機を用いて調べた。試験条件は、荷重 10N、摩擦速度 62.8mm/秒、摩擦距離 126m で統一した。水分と酸素の供給は、試験機チャンバー内部の吸着ガスなどからなされるため、それらの濃度は時間変化する。そのため、試験はこれらの濃度が比較的安定している 53 分から 66 分の間で行った。図 2.4.(1).14, 15 に示すように、軸受鋼 SUJ2, ステンレス鋼 SUS316L とともに、サブ ppm から数十 ppm の水分濃度、ないしは 1ppm 前後の酸素濃度により、摩擦摩耗特性が大きく影響を受ける。いずれも実用水素ガスの標準的な水分濃度 1~10ppm を境にして、高水分濃度側で摩擦係数と摩耗量が増大、低水分濃度側でも摩擦係数が増大する。高水分濃度側では、ガス中の水分と酸素による酸化摩耗の進行とこれに伴う接触面積増加と摩擦力の増大が原因と考えられる。1ppm 以下の低水分濃度側では、境界潤滑作用が乏しいことに起因して摩擦係数が高い。比摩耗量は低い、ピン試験片の比摩耗量がマイナス値(移着による体積増加)を示していることからわかる通り、相手面への著しい移着が起こっており、良好なしゅう動状態とは言えない。以上から、水素ガス中の水分濃度が標準的なレベル 1~10ppm からはずれるほど、トライボロジー特性は悪化する。この傾向は、概して他の鋼材や合金材料にも共通している。

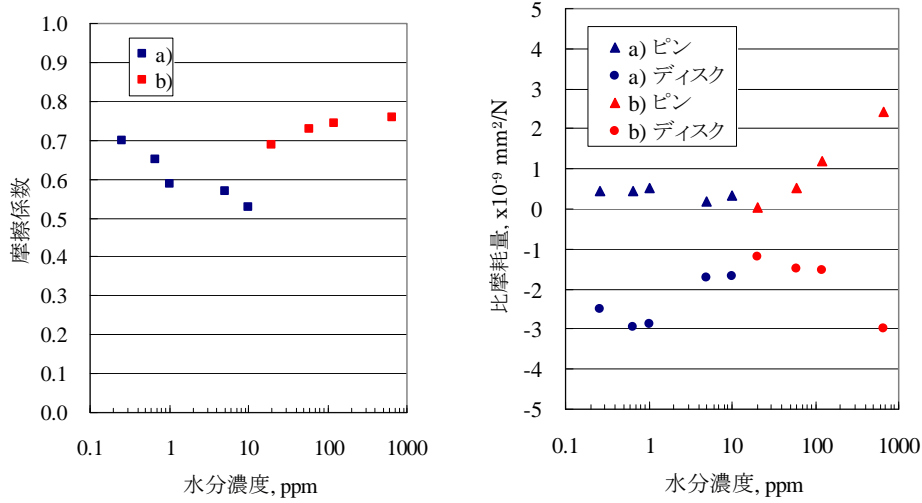


図 2.4.(1).14 軸受鋼 SUJ2 の摩擦摩耗に及ぼす水素中不純物濃度の影響
荷重 10N, 滑り速度 63mm/s, 滑り距離 126m

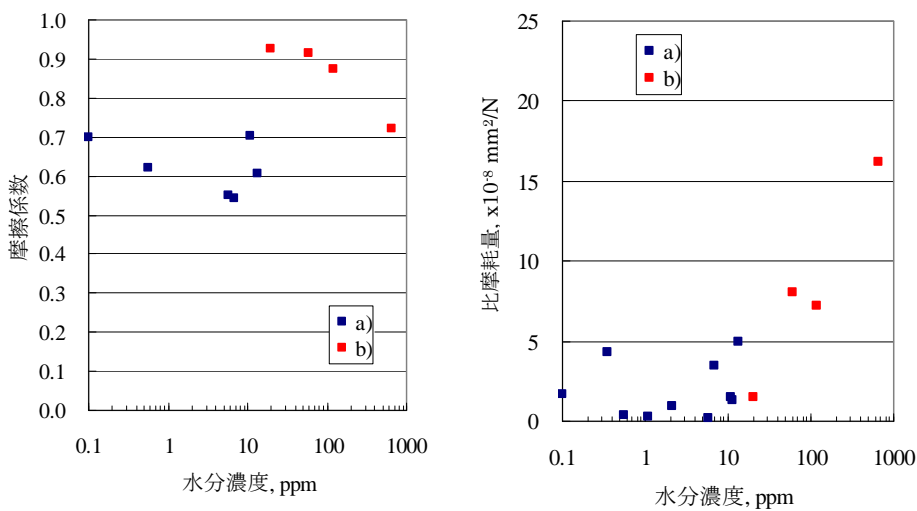


図 2.4.(1).15 SUS316L の摩擦摩耗に及ぼす水素中不純物濃度の影響
荷重 10N, 滑り速度 63mm/s, 滑り距離 126m

(1-3) 金属材料の高圧水素中の摩擦摩耗特性

超高圧水素中摩擦試験機を用いて、水素ガス圧力として 0.3, 10, 40MPa の 3通り、温度として 298K と 373K の 2通りの水素ガス中で、ピンオンディスク摩擦試験を行った。試験条件は、荷重 10N、摩擦速度 62.8mm/秒、摩擦距離 126m とした。

図 2.4.(1).16, 17 にそれぞれ SUJ2、SUS316L の試験結果を示す。

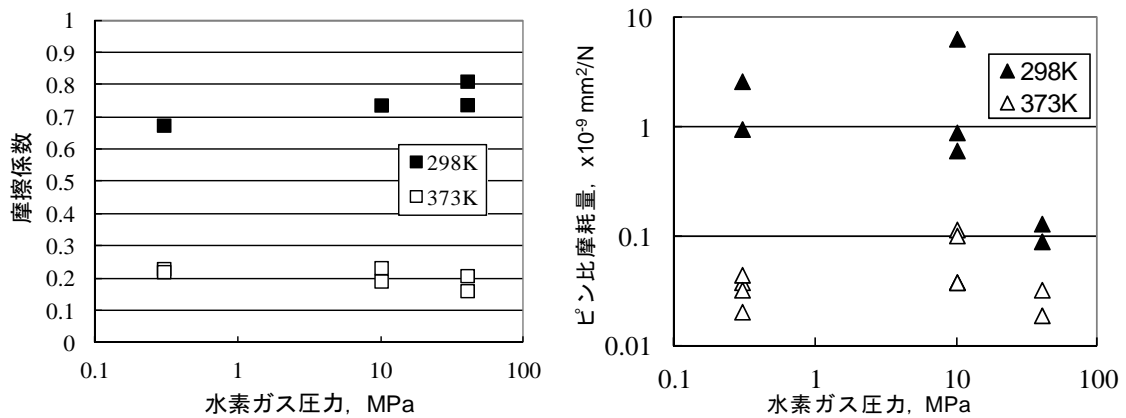


図 2.4.(1).16 SUJ2 の摩擦係数と比摩耗量に及ぼす水素ガス圧力と温度の影響

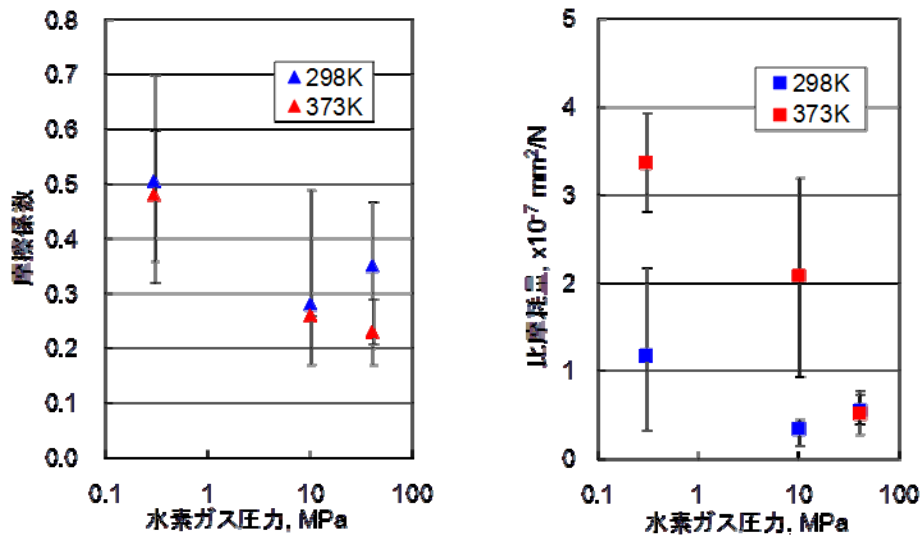


図 2.4.(1).17 ステンレス鋼 SUS316L の水素中の摩擦係数と比摩耗量に及ぼすガス圧力と温度の影響(ピンオンディスク試験 10N, 0.063m/s, 126m)

SUJ2 においては、摩擦係数は水素ガスの圧力が高いほど 298K ではわずかに上昇し、373K では逆にわずかに減少する傾向がみられる。298K での摩擦係数は、従来の SUJ2 の常圧中試験で得られた値とほぼ同じ 0.7 程度であった。これに対して 373K での摩擦係数は 0.3MPa で 0.23 程度、40MPa では 0.17 程度と、無潤滑の鋼同士の摩擦としては極めて低い値を示した。これらの低い摩擦係数は、試験開始時から最後まで安定して得られた。

298K におけるピンの比摩耗量は $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{mm}^2/\text{N}$ の範囲に分布しており、室温、常圧での水素中不純物の影響を調査した結果と比較すると、水分が 100ppm 以上の場合と同等のレベルである。これに対して、373K での比摩耗量は一桁以上小さな値である。

ピンおよびディスクの摩擦面の光学顕微鏡で観察したところ、黒色半透明な膜、あるいはそれが破砕したと見られる粉が観察された。AES による表面分析、及び次節で示す分析結果から、373K の水素中において SUJ2 の表面層に炭素が現出し、この潤滑作用が低摩擦、低摩耗

をもたらしたものと推定される。一方、99.9%純鉄について 10MPa, 373K の条件で摩擦試験を行ったが低摩擦現象は見られず、表面に有意な炭素量は検出されなかった。従って、SUJ2 表面層の炭素は、雰囲気由来の汚染ではなく、SUJ2 内部から供給されたものと考えられる。

SUS316L においては、摩擦係数と比摩耗量いずれも、水素ガスの圧力が高いほど低い値を示す。高温 373K の水素中においては、摩擦係数は 298K の場合と大きな違いはないが、比摩耗量は概して高い値を示す。高圧水素中では水素の還元性による酸化膜喪失が予想されたが、本試験結果から高圧水素中ではむしろ顕著な酸化膜形成がみられ、これが低摩擦低摩耗の原因であったと考えられる。すなわち、高圧の水素中では、滑り接触下における活性の高い新生面において、水素ガス中の水分、酸素による酸化反応がより活発に起こったと考えられる。

図 2.4.(1).18 に4種類のオーステナイトステンレス鋼の 10MPa の高圧水素中におけるピンオンディスク試験結果を示す。水素ガス中の水分量は 5 ± 2 ppm、酸素 0.2 ± 0.1 ppm とした。図に示した値は複数の実験の平均値である。10 MPa の高圧水素中で、304 系よりも 316 系のほうが比摩耗量が低く、炭素含有量の少ない 316L, 304L のほうがそれぞれ 316, 304 より比摩耗量が低い傾向が明確にみられる。この原因は、鋼の種類によって形成される酸化膜の質的違いがあり、次節で述べるとおり 316 は 316L に比べて酸化膜が形成されやすいことが、摩擦摩耗特性に反映されたと考えられる。

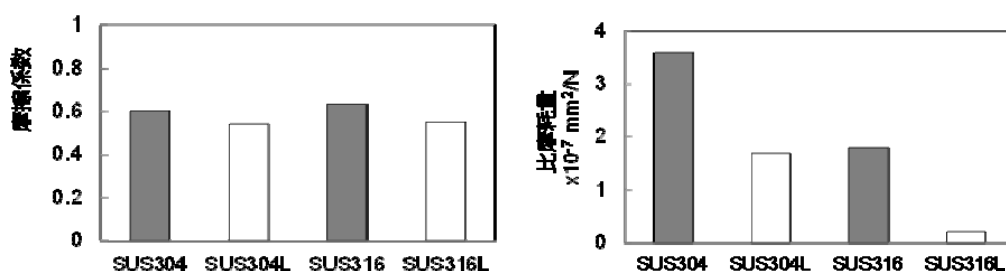


図 2.4.(1).18 4種類のオーステナイト系ステンレス鋼の 10MPa 水素中における摩擦係数と比摩耗量の平均値 (ピンオンディスク試験 13N, 0.063m/s, 126m, 298K)

図 2.4.(1).19 は個々の試験データをプロットしたものであるが、常圧水素中にくらべて値のばらつきが大きく、特に SUS316L の摩擦係数は 0.2~0.9 の広い範囲でばらついていることがわかる。しゅう動面の観察から、高圧水素中では表面酸化が顕著であり、酸化物ないし水酸化物の生成とはく離の違いが摩擦摩耗挙動の違いに現れ、ばらつきの原因であったと推測される。

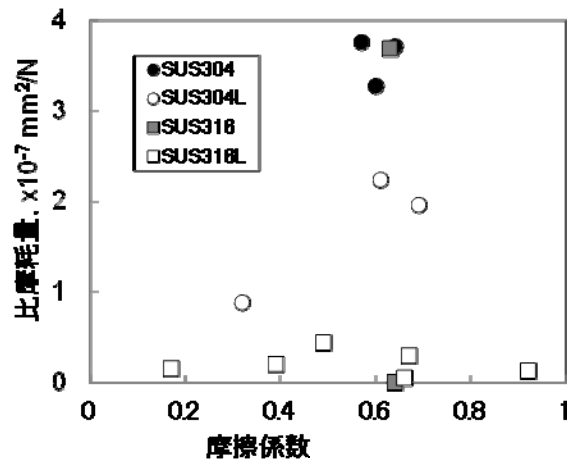


図 2.4.(1).19 4種類のオーステナイト系ステンレス鋼の 10MPa 水素中における摩擦係数と比摩耗量 (ピンオンディスク試験 13N, 0.063m/s, 126m, 298K)

ステライト 6B についても 40 MPa 中の試験を行い、概して摩擦係数は常圧水素中と同レベル、比摩耗量は 298K, 373K いずれの場合も高压水素中で若干低かった。

以上のように、金属材料の 10~40 MPa の高压水素中での摩擦摩耗特性は、概して常圧水素中に比べて良好である。その理由の第一は、水素そのものよりも水素中の水分と酸素の作用によるものであり、摩耗を生じた新生面に常が酸化環境に曝されるためである。しかし上述のオーステナイトステンレス鋼の結果で示したように、酸化膜の剥離によって摩擦がばらつくこともあり注意が必要である。また、水素中の水分量がサブ ppm 以下の極めて低い場合については、現有設備では試験が困難であるが、次節で示すように酸化膜の喪失が摩擦摩耗を悪化させる可能性がある。

第二は、深さ数ナノメートルから数十ナノメートルの極表面での水素侵入に起因する金属組織変化である。軸受鋼の場合に、その変化の一つが炭素の拡散であることを見出したが、それほかにも水素の存在による塑性変形特性の変化や相変化などの可能性があるが、極表面のそれらの変化は未だ十分に解明されていない。今後、さらなる探求が必要である。

(1-4) 金属材料の高压水素曝露

(i) 高压水素曝露材の摩擦試験

高压水素中の摩擦摩耗特性を理解するために、高压水素に曝露した試験片の摩擦試験、及び高压水素に曝露した試験片の表面分析を行った。

図 2.4.(1).20 に、SUS316 とステライト 6B の往復動摩擦試験における摩擦係数の経時変化を示す。曝露材は、圧力 40 MPa、温度 373K の水素ガス中に 200 時間曝露したものである。比較として真空中 (5×10^{-4} Pa) での結果をあわせて示す。いずれの材料も高压水素曝露材は高い摩擦係数値を示し、真空中と同レベルないし真空中よりも高い。このような結果は他の材料でもみられ、また摩擦係数が摩擦初期に高く時間とともに低下するケースもあり、前節で示

した高圧水素中摩擦試験の結果とは全く傾向が異なる。

このことは、しゅう動させることなく静的に高圧ガスに曝露した場合と、高圧ガス中でしゅう動させた場合に、表面での諸過程が異なっていたことを示唆している。高圧ガス中でしゅう動させた場合には、常にその雰囲気に曝されるため、接触・摩耗によって活性の高い新生面が生じ非接触時間中に雰囲気の影響を受ける。ピンオンディスク試験の場合、ディスク試験片でその影響が顕著である。上述のように雰囲気の不純物により酸化性が高い場合には酸化が促進される。一方、高圧ガスに曝露した試験片の場合は、高圧曝露によって変化した表面の性質が常圧中のしゅう動中にどれだけ長時間残存するかによって、高圧曝露の影響が異なる。往復動試験や次に示す微小振幅往復動試験のほうが、ピンオンディスク試験よりも影響が現れやすい。図 2.4.(1).20 の結果は、静的な高圧曝露によって酸化が抑制された表面において、常圧水素中での往復動摩擦で酸化膜の十分な修復がされなかったため高摩擦を示したものと考えられる。

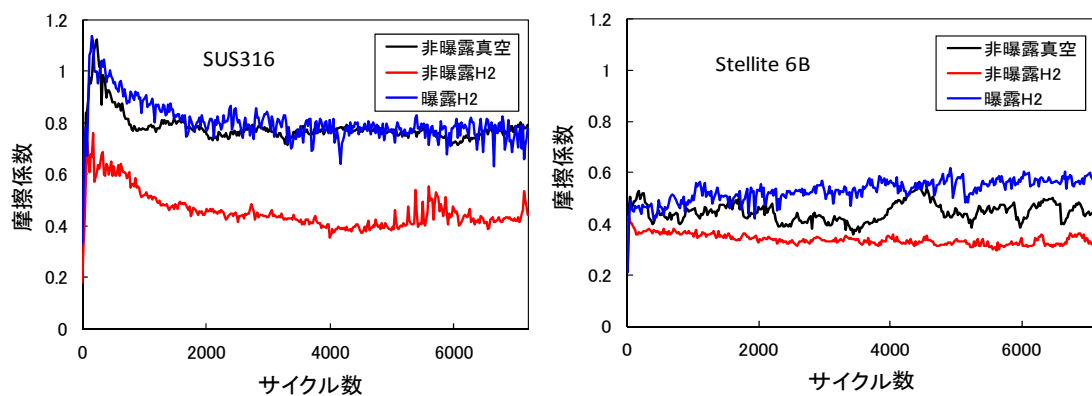
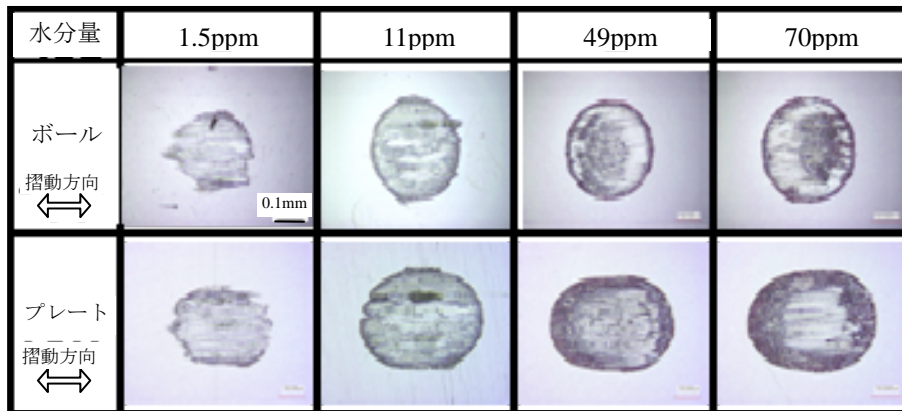


図 2.4.(1).20 高圧水素曝露した試験片による摩擦係数
荷重 2N, ストローク 1mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

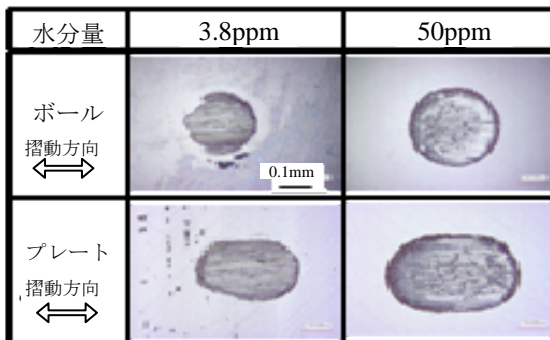
次にフレッチング摩耗に及ぼす高圧水素曝露の影響について示す。種々の鋼について、平面と球による点接触微小振幅往復動試験を実施し、フレッチング摩耗への雰囲気ガスによる影響、水素の純度の影響、高圧水素曝露による影響を調べた。軸受鋼 SUJ2 の場合の摩耗痕写真を図 2.4.(1).21 に示す。摩耗量は概して窒素中よりも水素中でわずかに多く、水分量が多いほど多い。これらは、微小滑り接触状態における腐食(酸化)が支配的なフレッチング摩耗の性質によるものである。一方、高圧水素曝露材(圧力 40 MPa、温度 373K、200 時間)では摩耗量が多く、摩耗痕の様子は異なって、接触部にくぼみがみられ摩耗痕の形もいびつである。これも上の往復動摩擦試験の場合と同様に、高圧水素曝露によって表面の酸化膜が欠落し、常圧水素中の低水分量では酸化膜が修復されなかったためと考えられる。

以上より、高圧水素曝露試験片を用いた摩擦試験結果をどう評価するかは、曝露中と曝露後に起こる支配的な現象によって異なることがわかる。

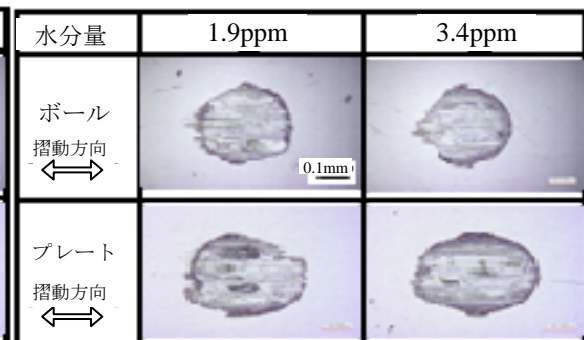
(a)水素



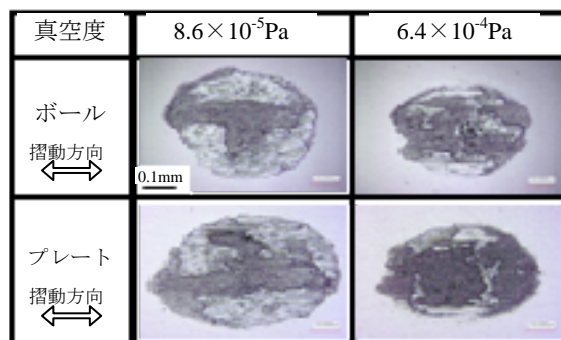
(b)窒素



(c)高圧水素曝露材



(d)真空中



(40MPa, 373K, 200 時間)

図 2.4.(1).21 SUJ2 のフレッチング摩耗に及ぼす雰囲気の影響
荷重 1.45GPa, 振幅 $80 \mu\text{m}$, 周期 10Hz, サイクル数 10^5

(ii) 高圧水素曝露材の分析

高圧水素曝露した各種鋼材について、各種表面分析、原子間力顕微鏡による測定、微小硬度測定などを行った。曝露条件は、圧力 40 MPa、温度 303 K および 373K、曝露時間 65 時間および 200 時間とした。径 14 mm、厚さ 4 mm の円板状の試験片を用いた。以下に軸受鋼 SUJ2、マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS440C、およびオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316, SUS316L の4種類について結果を示す。

まず、曝露試験片の水素吸蔵量の昇温脱離分析法（以下 TDS）による測定結果を図 2.4.(1).22 に示す。材料ごとに未処理材の水素量、曝露後の水素量は異なる。オーステナイト系ステンレス SUS316、SUS316L においてはいずれも高く、次いでマルテンサイト系ステンレス SUS440C である。いずれも 373K での水素侵入量が顕著であるのに対し、303K においては高圧水素曝露による侵入量の増加は極めて小さいことがわかる。これは不動態膜の水素遮蔽効果のためであり、高温 373K においてその効果が低減したものと考えられる。これに対して、SUJ2 は侵入量の絶対値は小さく、373K に比べて 303K の水素侵入量は少ないが、温度の効果は上記ステンレス鋼ほど顕著ではない。TDS の昇温プロファイルは材料ごとに異なり、また水素の放出ピークの一部は水の放出ピークと一致しているものもあった。これは、昇温時の水の脱離ないし表面酸化膜の分解を意味している。

以上の結果は、一般に知られている水素侵入に及ぼす圧力と温度の影響から単純に解釈することはできず、以下で述べるとおり表面の酸化状態の違いが関与していることを示唆している。

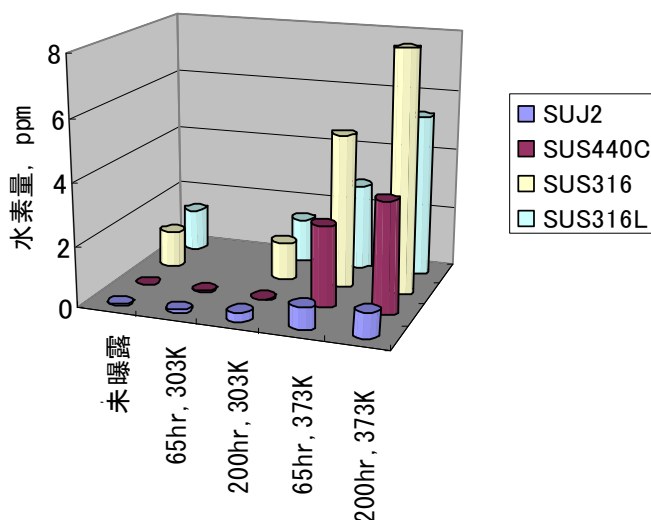


図 2.4.(1).22 TDS による水素量測定結果 (昇温速度 10°C/min)

次に、X線光電子分光法（以下 XPS）による表面分析結果を示す。図 2.4.(1).23 は SUJ2 表面の XPS 分析によって得られた酸素と炭素の組成比を表面からの深さに対してプロットしたものである。エッチング速度は SiO_2 換算で 3.8 nm/min である。図から、303K での曝露では鋼の表面酸化が進み、373K では酸化の抑制、ないしは還元が起こったことがわかる。SUS440C、SUS316、SUS316L においても類似の傾向がみられた。したがって、このような表面の組成の違いが、上述の水素侵入量の違いに影響したと考えられる。

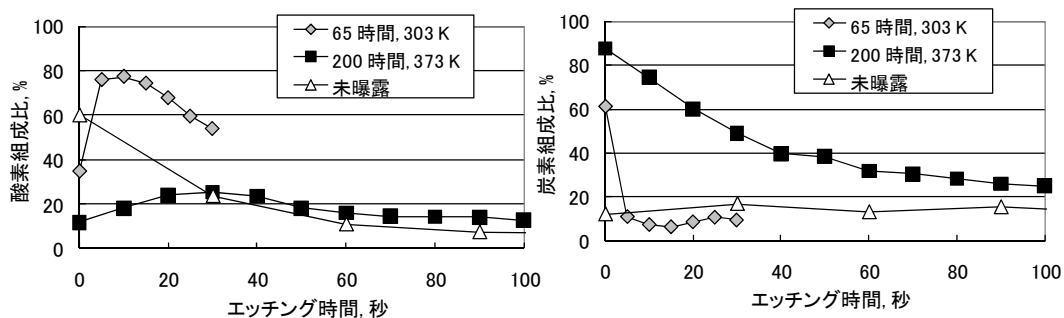


図 2.4.(1).23 高圧水素曝露した SUJ2 表面の XPS 分析 (左が酸素、右が炭素)

一方、炭素の深さ方向分布からわかるように、373K での水素曝露によって表面層に炭素が析出していることがわかる。数ナノメートルの厚さにわたって炭素が検出されており、これは単なる最表面の汚染層だけでなく、鋼の内部から析出したものである。オージェ電子分光法(以下 AES)による SUJ2 表面の分析から、炭素は島状に分布しており、SUJ2 内に分散している直径数ミクロン以下の球状セメントの面分布と一致しており、セメントから離脱した炭素が表層に拡散した可能性が高いことがわかった。高圧水素中及び高圧水素曝露材の摩擦試験において観察された低摩擦は、この炭素による固体潤滑作用である可能性が高い。しかし AES-REELS 分析によって sp^2 結合の信号をとらえることはできず、現時点では析出した炭素は非晶質カーボンであると考えている。また、原子間力顕微鏡による LFM (Lateral Force Microscopy)測定においても、図 2.4.(1).24 に示すように高摩擦スポットとして炭素の存在が検出された。

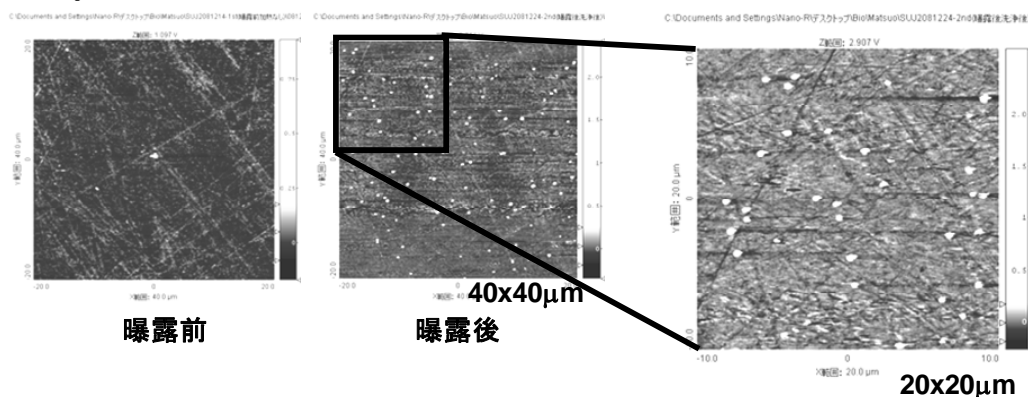


図 2.4.(1).24 高圧水素曝露した SUJ2表面の AFM(LFM) 像
(曝露条件 40MPa、373K、200 h)

以上から、303K の高圧水素曝露により酸化されるが、373K の高圧水素曝露で酸化は促進されず、炭素の層が厚く検出される。この表面膜の組成の違いが、前述の水素侵入量の劇的な変化をもたらしたと考えられるとともに、これらが高圧高温水素中及び、高圧水素曝露試験片の低摩擦係数に影響したと考えられる。

(1-9)と研究小項目(3)で示すように、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は水素中で良好

な摩擦特性を示す。しかし、DLC 膜の高圧水素曝露を行ったところ、膜が基材界面から剥離する場合があることがわかった。この原因について SIMS を用いて調査した。対象とした DLC 膜は標準的な水素化 DLC 及び水素フリーDLC である。SIMS によって深さ方向の水素の分布を測定したところ、水素は DLC 膜内に容易に侵入し、基材(SUJ2)との界面付近に大量に停留することがわかった(図 2.4.(1).25)。この停留水素による体積変化が剥離につながった可能性が高い。したがって、DLC の利用においては、水素停留の抑制と、停留によって生じる応力に耐える DLC-基材間の密着強度の確保が必須と考えられる。

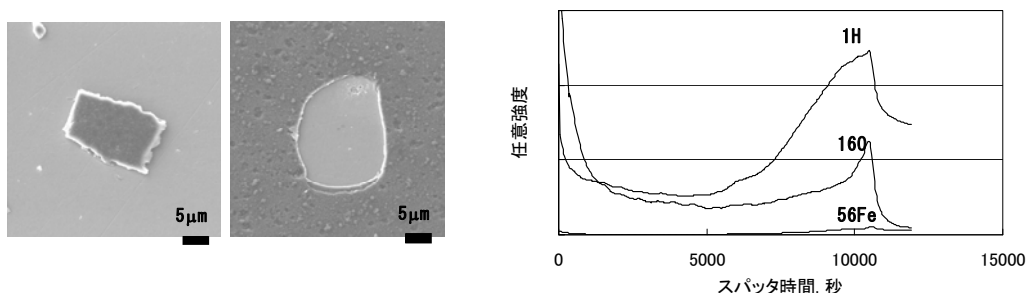


図 2.4.(1).25 高圧水素曝露による DLC 膜の剥離の様子(左)と SIMS 測定例(右)
(曝露条件 40MPa、373K、200 h)

(1-5) 構成元素の特性

(i) 純金属の摩擦試験

合金材料のトライボロジー特性に及ぼす雰囲気の影響を明らかにする目的で、それらの構成元素である純金属のピンオンディスク試験を高度雰囲気制御摩擦試験機を用いて行い、水素の表面吸着と反応、水素侵入による材料特性の変化、不純物成分の影響のメカニズムを探究した。

図 2.4.(1).26 に周期律表の族を横軸として摩擦係数と比摩耗量を示す。比摩耗量はピンとディスクの合計を示す。これらの金属においては、ピン、あるいはディスクから相手試験片への材料の移着がおり、重量増加を起こしたことがあったためである。

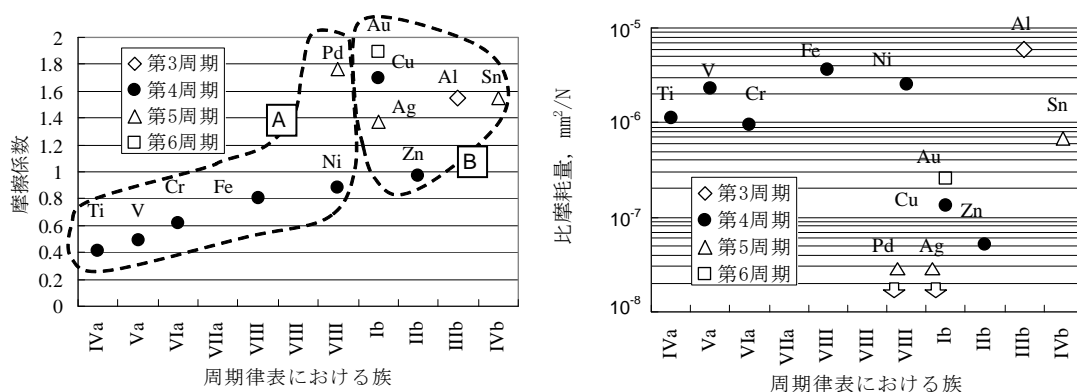


図 2.4.(1).26 各種純金属の水素中における摩擦係数と比摩耗量
荷重 10N、滑り速度 63mm/s、滑り距離 126m

これら二つの図において、Ti、V、Cr、Fe、Ni を一つの集団と見なしても差し支えない。これらの金属は大略同じレベルの比摩耗量を示しており、摩擦係数も1以下の範囲で原子番号の増加と共に摩擦係数も直線的に増加しているなど、ある傾向が見られる。これらは標準状態で水素を化学吸着する金属である。これらに対して、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Sn は標準状態で水素を化学吸着しない金属であり、いずれも1以上の高い摩擦係数を示しており、明らかに上の集団とは異なる傾向を示す。これらの金属ではAlとSn以外は比摩耗量が少なく、吸着膜の欠如のために摩耗粒子の凝集が起こり摩耗粉として離脱しづらいために比摩耗量が低いと考えられる。

アルゴン中ではTi、V、Cr、Fe、Niは100~200・m程度の大きさの揃った塊状の摩耗粉を生成したが、水素中では様相が異なり、TiとVは水素中において微細な水素化物の摩耗粉を生じる(図 2.4.(1).27)。Pd、Cu、Ag、Au、Zn は摩擦面も摩耗粉も荒れた金属様の外観で、少数の不揃いで>200・mと大型の摩耗粉を生じた。AlとSnは、互いに異なる様相を示しており、Snは直径数十・mのころ状摩耗粉を、Alは1mm弱の塊状摩耗粉を生成した。またAlは試験した金属種中最大の摩耗量を示した。

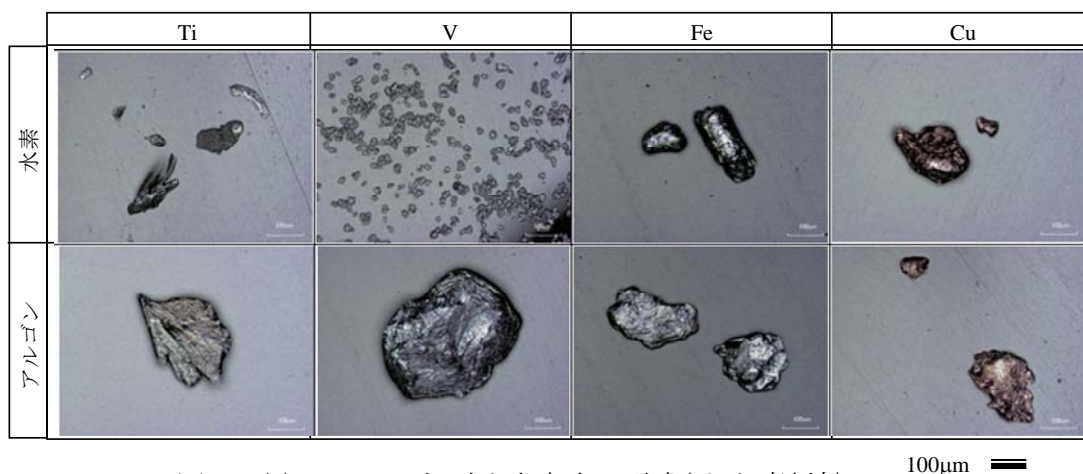


図 2.4.(1).27 アルゴン中と水素中で形成された摩耗粉
 荷重 10N、滑り速度 63mm/s、滑り距離 126m
 100μm

(ii) 純金属の高圧水素曝露試験

図 2.4.(1).28 に各種純金属の高圧水素曝露による水素侵入量を示す。水素量はTDS(昇温脱離分析装置)を用いて測定した。高圧水素の曝露は圧力 40 MPa、温度 303K と 373K、曝露時間 200 時間である。比較のため高圧ヘリウムへの曝露を 40 MPa、温度 373K、曝露時間 200 時間で行った。ヘリウム曝露の場合の水素量がもともと金属に含まれていた水素量であったと考えると、高圧水素曝露によって水素量が増えないものと、水素量が増えるものがあり、特に Fe、Ni、Cr、Mo などは水素量増加が高温(373K)での水素曝露で顕著である。この結果は前述の化学吸着能とも相関がある。現在、これら曝露表面の酸化状態について調査中である。

以上の純金属の結果から、水素中における合金材料の摩擦摩耗挙動は、それらの構成元

素の水素に対する挙動と定性的に関係があり、次節にこれらをまとめる。

(1-6) 水と酸素の作用

高精度かつレスポンスの良い水分計と酸素系の導入により、しゅう動試験による水分量と酸素量の変化が測定できるようになった。SUS316L を構成している純金属と SUS316L のしゅう動による水分と酸素濃度の変化を図 2.4.(1).29,30 に示す。しゅう動により酸素は全ての金属において消費されることが分かる。これはしゅう動により現れた金属の新生面のダングリングボンドを塞ぐために酸素が使われたためと想像される。今回調査した純金属ではしゅう動終了後も酸素の消費が続いたが、これは最表面のみならず、表面近傍の金属も酸化するために酸素が使われたためと考えられる。SUS316L においてはしゅう動試験終了と同時に酸素の消費が停止するが、これはステンレス鋼特有の酸化防止膜の形成により、内部の酸化が抑えられるためと考えられる。次に水分濃度であるが、Fe と Ni においてはしゅう動により増加する傾向がみられた。これは、Fe と Ni の触媒作用により水素と酸素の化学反応が誘起されたためと考えられる。水の生成はしゅう動試験が完了しても継続する傾向が顕著であり、摩擦により形成された面が触媒作用を維持することが分かる。また、Fe と Ni におけるしゅう動試験後に継続する酸素の消費は、内部の酸化のみならず、水の生成にも使われているものと想像される。それに対して、酸化活性の高い Cr と Mo ではしゅう動期間中のみ水分も消費されている。これはこれらの金属が水分子に含まれる酸素と反応して酸化した、あるいは水酸化物を生成するために水が消費されたためと考えられる。SUS316L のしゅう動は水分濃度に影響を与えていないように見えるが、これは構成元素である Fe と Ni が水を生成し、Cr と Mo が水を消費する傾向がバランスしたためか、新生面が瞬時に酸化防止膜で覆われるために水との反応が妨げられたためと想像される。

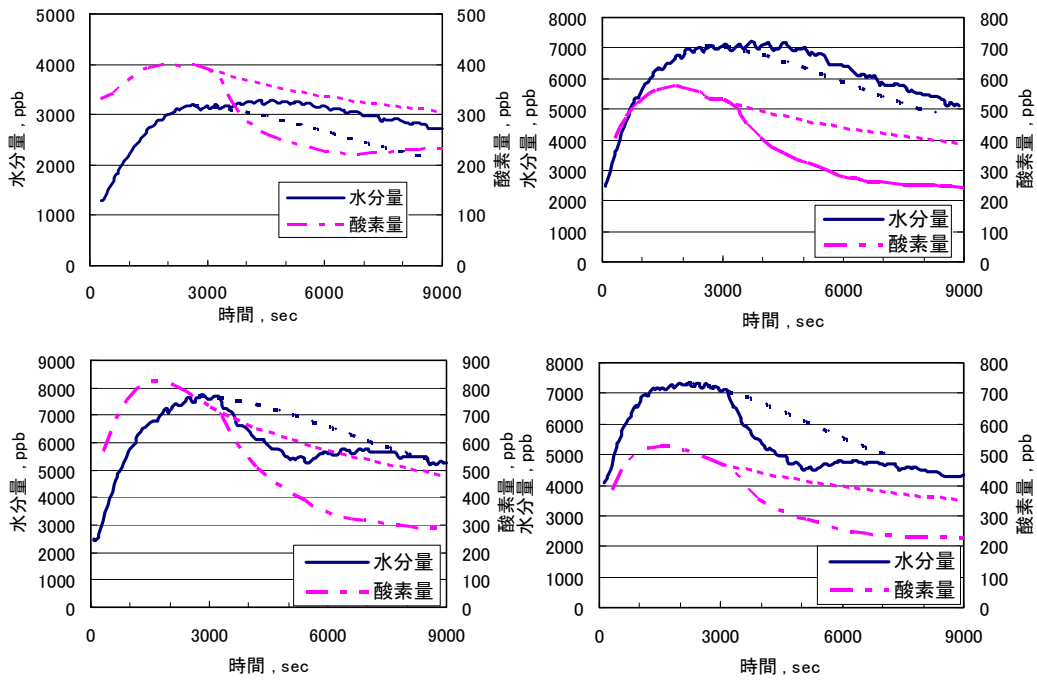


図 2.4.(1).29 各種金属の摩擦による水素中の水分と酸素の濃度変化
 左上:Fe、右上:Ni、左下:Cr、右下:Mo

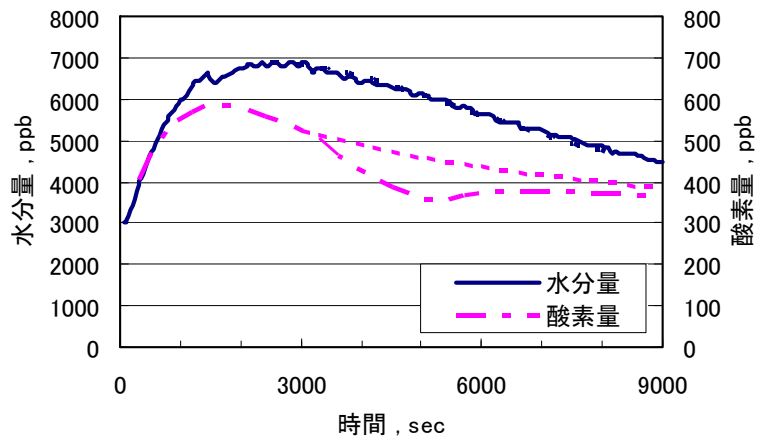


図 2.4.(1).30 SUS316L の摩擦による水素中の水分と酸素の濃度変化

上述の実験では、しゅう動を行わない場合にも水分と酸素の濃度が変化していたが、これらが一定値で安定する雰囲気調整方法を考案し、しゅう動による水分と酸素量の変化をより正確に得ることができるようになった。例として純鉄について水分量が 300 ppb、酸素濃度が 200 ppb 弱の場合とほぼ数 ppb 未満の場合の、しゅう動による変化を図 2.4.(1).31 に示す。前者では、上述の結果と同様にしゅう動によって酸素が消費され水分量が増加した。アルゴン中で

の実験との比較から、消費された酸素のうち水の生成以外に消費された酸素、すなわち表面酸化に関わった酸素量はアルゴン中と同程度であった。一方、後者では水分量が減少し、表面酸化が水のみによって起こったことがわかる。

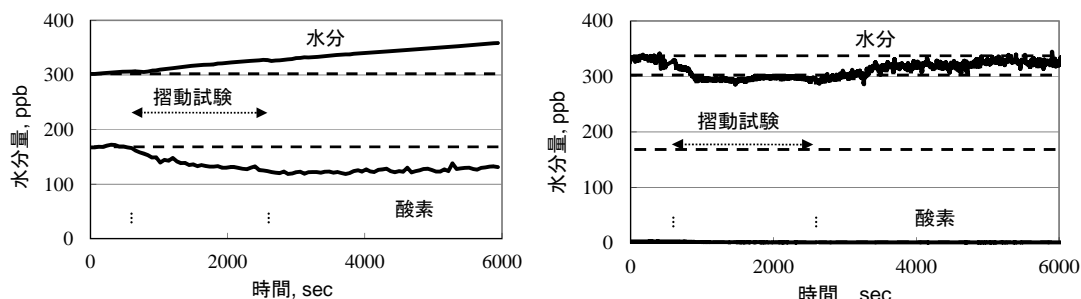


図 2.4.(1).31 純鉄の水素中摩擦における水分濃度と酸素濃度の変化；
ピンオンディスク試験, 10N, 0.063 m/s, 126 m, 左は初期酸素量を
200ppb 弱、右は酸素量を ppb レベルとした場合

以上のように、水素、水、酸素及び金属を含む系のしゅう動に伴うトライボケミカル反応は、金属種とガス成分の濃度に依存することがわかる。

図 2.4.(1).32 に、純鉄のピンオンディスク試験において、水素中の水分量を変化させたときの摩擦係数の変化を示す。図中、試験 B は水分量とともに酸素濃度が変化する場合、試験 A は酸素濃度を数 ppb 未満に制御した場合である。水分量 10ppm 以上では水分量の低下とともに摩擦係数が微増しているが、10ppm 以下では摩擦係数はほぼ 1 で変化しない。酸素量を数 ppb 未満に抑えた試験においては水分が境界潤滑作用に関与していると推測される。しかし、酸素、水分いずれも数 ppb 未満の場合、気体分子運動論からこれらの分子が摩擦しゅう動面に衝突して反応が起こる確率は極めて低く、アルゴン中では摩擦係数が真空中と同レベルの 1.5 まで上昇している(図 2.4.(1).33)。一方水素中では、この上昇がみられない。したがって、水素中では酸素や水分以外の物質、すなわち水素の吸着膜が形成され摩擦係数の上昇を抑えていると考えられる。

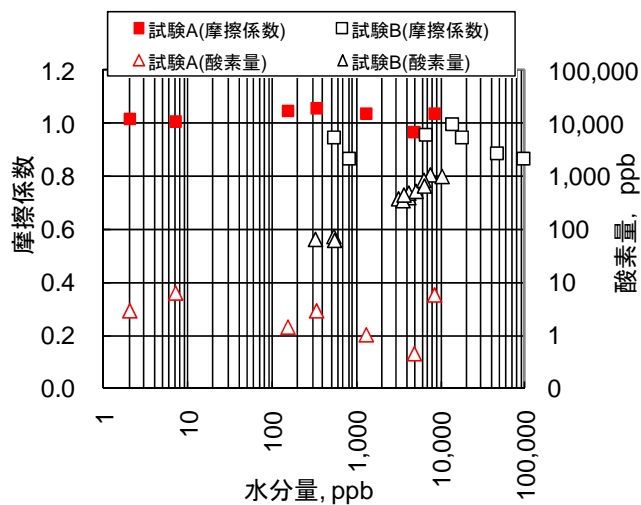


図 2.4.(1).32 純鉄の摩擦係数に及ぼす水分濃度の影響
(10N, 0.063 m/s, 126 m)

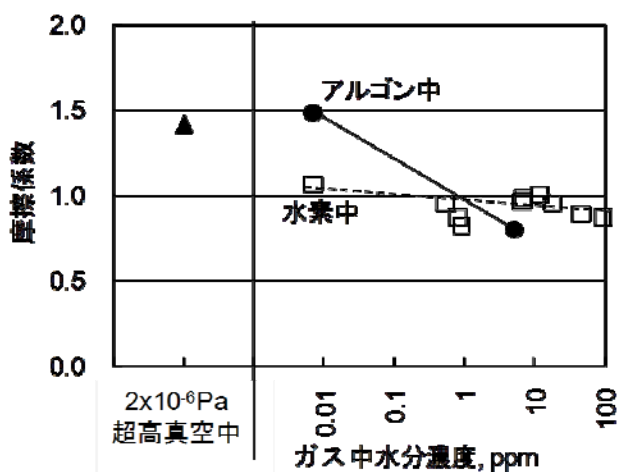


図 2.4.(1).33 純鉄の摩擦係数に及ぼす水素中水分濃度の影響
(10N, 0.063m/s)

同様の試験をステンレス鋼 SUS316L に対して行った結果を図 2.4.(1).34 に示す。純鉄とは異なり、水分量 10ppm 以上では水分量、酸素量が少ないほど摩擦係数が低い。一方、10ppm 以下では摩擦係数は上昇し、酸素、水分いずれも数 ppb 未満の場合には純鉄の場合と同様に摩擦係数が 1 程度を示した。ここでも水素の吸着膜が作用していると考えられる。超高純度の水素、すなわち酸素も水分の影響がほとんどない領域では水素そのものの潤滑作用が支配的であるのに対し、酸素ないし水分が作用する環境では純鉄とステンレス鋼では反応過程が異なり、摩擦係数の挙動の違いを生じていると考えられる。

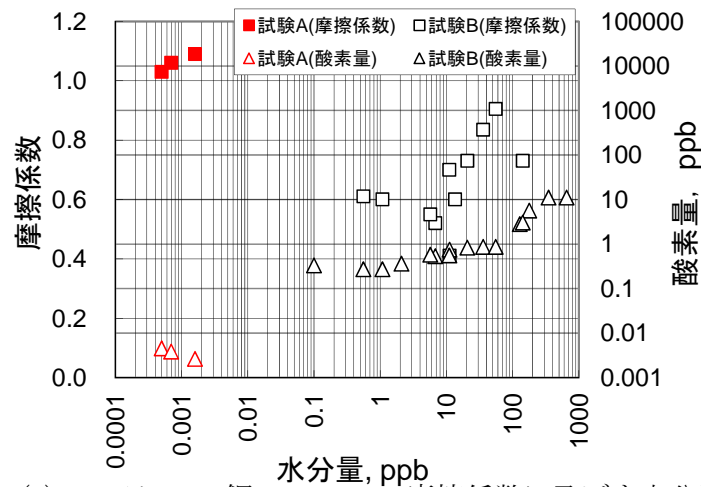


図 2.4.(1) 34 ステンレス鋼 SUS316L の摩擦係数に及ぼす水分濃度の影響 (10N, 0.063 m/s, 126 m)

以下に、純金属の摩擦摩耗に及ぼす水素の影響をまとめる。

- 1) 遷移金属は、水素の化学吸着によって摩擦摩耗が抑制される。特に 4A, 5A 族の Ti や V は水素の化学吸着に加えて水素化物の生成によって摩擦係数が低減される。
- 2) 非遷移金属は、水素自体が摩擦摩耗に影響を及ぼさない。ただし Al や Sn は水素化物の生成が摩擦摩耗に影響する可能性がある。

次に、純金属の摩擦摩耗に及ぼす水素中の水と酸素の影響をまとめる。

- 1) 酸化活性の高い Cr, Mo などは、酸素の化学吸着、及び金属と水、酸素両方との反応によって摩擦摩耗が抑制される。
- 2) 酸化活性が中程度の Fe などは、酸素の化学吸着、及び金属の酸素による酸化によって(酸素濃度が低い場合は、上記に加えて水による酸化によって)摩擦摩耗が抑制される。ただし、極高温では水素により酸化物が還元され摩擦摩耗抑制効果が失われる。
- 3) 酸化活性が低い Cu などは、酸素の化学吸着、及び金属の酸素による酸化によって摩擦摩耗が抑制される。ただし、高温では水素により酸化物が還元され摩擦摩耗抑制効果が失われる。
- 4) 酸化活性のさらに低い Ag などは、酸素の化学吸着により摩擦摩耗が抑制される。
- 5) 酸化活性の全くない Au は、水や酸素の化学吸着ないし反応による摩擦摩耗抑制効果は期待できない。

この関係を定量的に整理して不純物を含む水素中での摩擦摩耗を予測する解析モデルの構築を検討中である。

(1-7) 表面反応と水素侵入

(i) 滑り摩擦試験

しゅう動にともなう金属表面の酸化反応と水素侵入の関係を研磨機を利用した滑り試験と制御された雰囲気中での点接触単純繰返し接触試験を行って調べた。

しゅう動によって生じる金属新生面の触媒作用によって水や潤滑油が分解し、水素が生成されることはよく知られている。このことを利用して表面酸化と水素侵入の関係を調べるために、精密研磨機を用いて軸受鋼と耐水研磨紙とをしゅう動させ、しゅう動後の鋼内の水素侵入量を TDS によって測定した。また試験前後、及び TDS 測定後の表面を XPS によって分析した。試験片の形状は、側面の2箇所を削り落した円板である。図 2.4.(1).35 に、大気中での試験を異なるしゅう動時間行ったときの水素と水の昇温脱離強度曲線を示す。

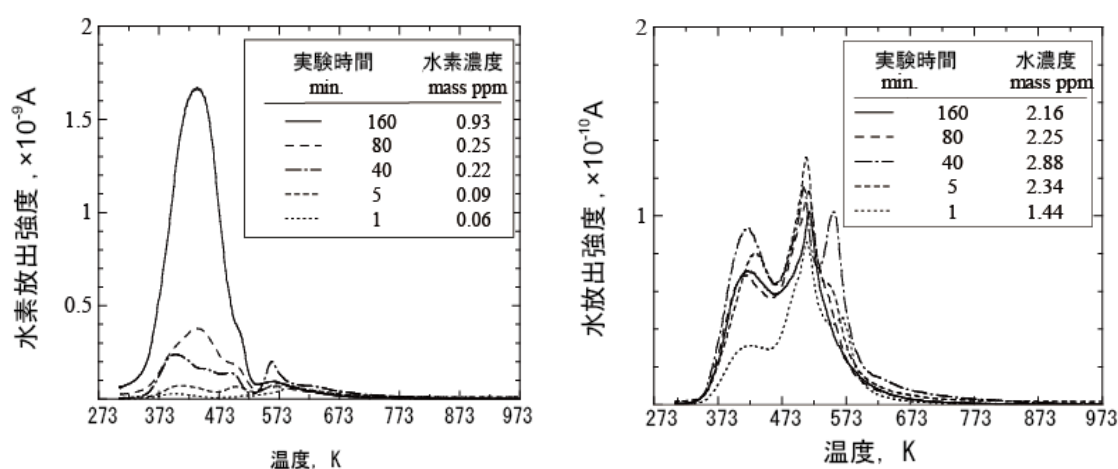


図 2.4.(1).35 空気中の摩擦による水素侵入
滑り試験, 荷重 11.8N, 滑り速度 0.63~0.77m/s, 実験時間 1~160 分

水素の昇温脱離強度曲線から、しゅう動によって発生し鋼内に侵入した水素が、433K 及び 553K 付近をピークとする強度曲線として捉えられた。これらのピークはチオシアン酸アンモニウム浸漬により化学的に水素チャージした場合と同様であり、強度は滑り時間が長いほど高く、また水の脱離強度曲線にも同じ温度領域でのピークがみられた。一方、XPS 分析から、しゅう動によって鋼表面に酸化膜ないし水酸化膜が形成され、TDS 測定によってこれらの膜が減少していることがわかった。以上から、大気中の水分によって摩擦面で酸化反応が起き、その際に生じた水素が鋼内に侵入したこと、TDS 測定における高温下で水素が脱離するとともに脱離にともなって表面酸化膜が還元されて水として放出されること、などがわかる。3番目の点は、TDS による水素量の測定では、水の強度も考慮する必要があることを示している。

(ii) 繰返し単純接触試験

次に、繰返し接触形態の違いによる水素侵入量への影響を調べる目的で、雰囲気をコントロールしたチャンバー内で図 2.4.(1).36 に示すような繰返し単純接触試験を行った。垂直荷重のみの接触において荷重を繰返し増減させると、水素雰囲気中では、他の条件よりも固体への水素侵入量が多かった。図 2.4.(1).37 は SCM435 のディスクに対して SUJ2 のボールを用いた垂直荷重増減試験における D-SIMS 測定結果である。最大ヘルツ圧力 4.05 GPa、最小へ

ルツ圧力 1.7 GPa とし、荷重変動の周波数 10 Hz、繰返しサイクル数 10 万回である。

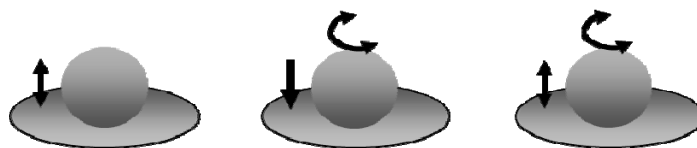


図 2.4.(1).36 繰返し単純接触試験

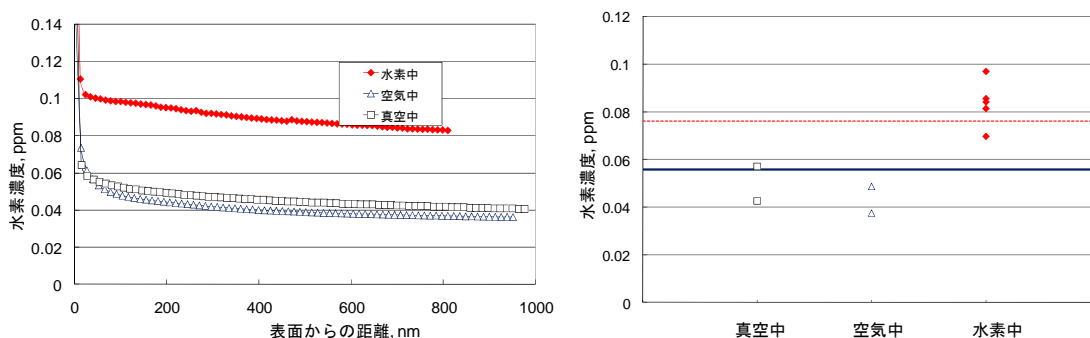


図 2.4.(1).37 垂直荷重の繰返し増減によるディスク(SCM435)中の水素量
左は水素濃度の深さ方向分布、右は深さ 700nm における値であり
青線は空气中非接触部の測定値、赤線は水素中非接触部の測定値

一方、上述の負荷形態に繰返し往復滑りを重畳すると、水素雰囲気においても微量水分、酸素による表面酸化が起こり、表面下への水素の侵入を抑えることがわかった。図 2.4.(1).38 はディスク試験片材料を SUJ2 としたときの TDS による水素量測定結果である。測定は試験ディスク全体に対して行ったため、水素侵入量が多かったと思われる接触点のごく近傍での水素濃度の違いがクリアではない。分解能を改善して続行中である。

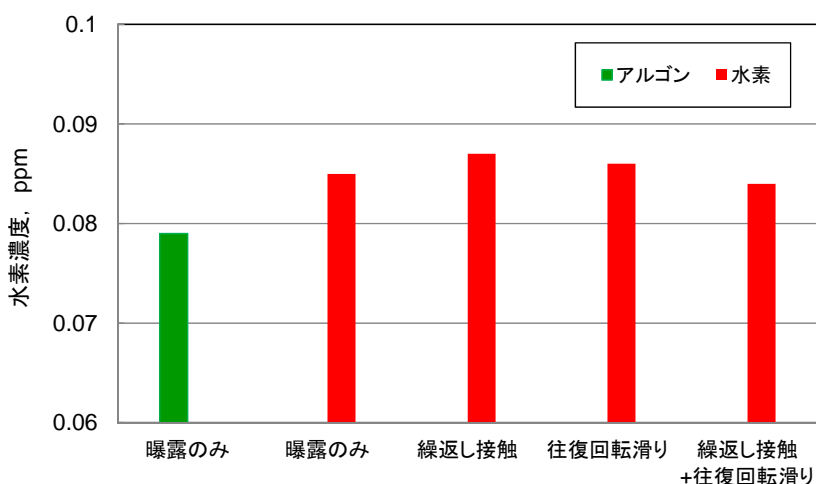


図 2.4.(1).38 繰返し接触による水素侵入量
荷重 20~270N, 10Hz, 10 万サイクル, ねじり角 0.18 度, 2.5Hz

(1-8) 鋼の転がり疲れ特性

転がり軸受は水素インフラにおいて欠かせない機械要素であり、一般に知られる水素脆化によるフレーキング損傷のメカニズムの理解と損傷防止策の検討が急務である。本プロジェクトの他の項目でのしゅう動状況との大きな違いは、第一に転がり-滑り接触であること、第二に潤滑油ないしグリースで潤滑されていること、である。

水素雰囲気で作動する機器、あるいは通常雰囲気で作動する機器内で使用されている転がり軸受の損傷事例から、転がり疲れ損傷の早期発生の原因となりうる因子は、荷重の変動や部分滑りの発生などを含む接触形態、潤滑油ないしグリースの分解、混入水分の影響、潤滑剤の供給に起因する潤滑不良、温度や電気化学的条件に起因する材料表面の化学的組成の変化、水素の侵入、固体内でのひずみの繰返しによる水素拡散の促進ないし抑制と材料組織の変化とこれに伴う機械的強度の変化、など多岐にわたる。したがって、これらの個々の影響を明らかにし、実用に即して支配因子に関する対策をとるといった総合的なアプローチが必要である。本プロジェクトでは特に接触形態と潤滑状態の違い、及びそれらに関連する表面状態に着目して研究を進めた。

転がり疲れ試験は、接触圧力(ヘルツの接触圧力)と膜厚比(Λ 値:潤滑膜厚を表面粗さで除した値であり、潤滑状態を示す指標である)をコントロールした試験を意図し、ボール・オン・ディスク型の転がり疲れ試験機を使用して行った。ボールの径は 6.35mm、ディスク上のトラック径は 43 mm である。接触点での平均滑り率はほぼゼロであるが、ボールの公転にともなうスピンによる微小滑りが存在する。試験雰囲気として、常圧水素ガス、及び比較雰囲気としてアルゴンと乾燥空気を用いた。材料は主に SUJ2 と SUS440C を対象とした。潤滑油として鉱油 P60 と合成潤滑剤ポリアルファオレフィン(以下 PAO) 数種類を使用した。主な成果は以下のとおりである。

(i) 接触圧力が軸受の定格荷重に相当する接触圧力より高い場合

水素雰囲気は寿命に影響しないことがわかった。これは繰返し転がり接触による鋼内への水素侵入量が顕著ではなく、水素侵入による著しい組織変化がないためである。水素侵入量は水素雰囲気中よりも空気中で若干多いケースもあった。

一方、強制的に鋼に水素を吸蔵させると寿命が低下する。図 2.4.(1).39 は、試験片をチオシアン酸アンモニウムに 48 時間浸漬させて水素を吸蔵させた場合と、40MPa、373K の高圧水素中に 200 時間曝露させて水素を吸蔵させた場合に、寿命が低下したことを示す。

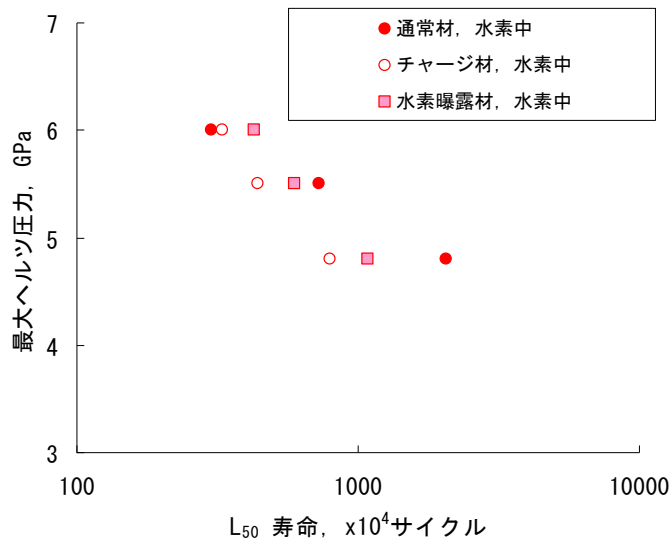


図 2.4.(1).39 転がり疲れ寿命に及ぼす試験前の水素チャージの影響
潤滑油 P60

(ii) 接触圧力が軸受の定格荷重に相当する接触圧力付近ないしそれ以下の場合

水素雰囲気の影響を調べるためには、接触回数が 1000 万回以上の試験を行う必要がある。以下に述べる試験では、ディスク試験片における繰返し接触回数の上限を 2 億回として試験を行った。試験油としては、鉱油 P60 と合成潤滑剤 PAO5、PAO10、PAO17 を用いた。同一条件で複数回試験を行うとともに、TDS による水素侵入量の測定と、試験後の潤滑油の劣化状態を調べるために全酸価の測定を行った。

図 2.4.(1).40 に潤滑油 PAO10、温度 363K、接触圧力 4.8 GPa (シェークダウン限界よりわずかに高い)、 $\Lambda=1.69$ の条件で行った試験の結果をワイブルプロットの形で示す。水素中では、空气中、アルゴン中にくらべ、低寿命である。

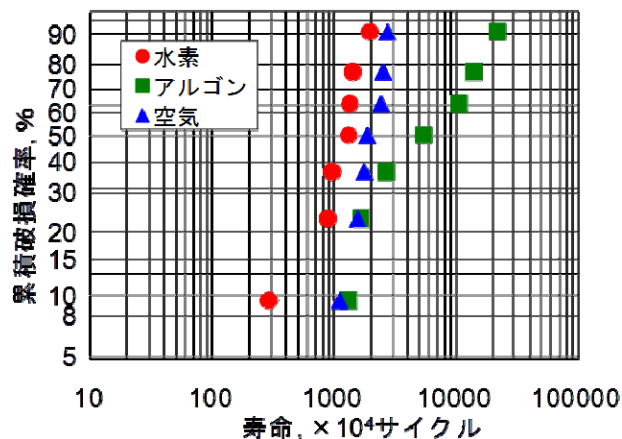


図 2.4.(1).40 ボールオンディスク転がり試験(常圧ガス中);接触圧力 4.8GPa における転がり疲れ寿命のワイブルプロット(SUJ2, PAO10, 363K, $\Lambda=1.69$)

図 2.4.(1).41 は、PAO10/363K, PAO10/333K, PAO5/333K の潤滑条件で行った転がり疲れ試験直後にディスク試験片の水素侵入量を測定した結果である。図示した値は複数の試験片に対する測定値の平均値である。水素侵入量は水素中での試験で多く、水素中では試験温度が高いほど水素侵入量が多く、水素量とフレーキング寿命との間に相関がある。なお、363K での試験ではフレーキングはボール試験片で先に生じた。

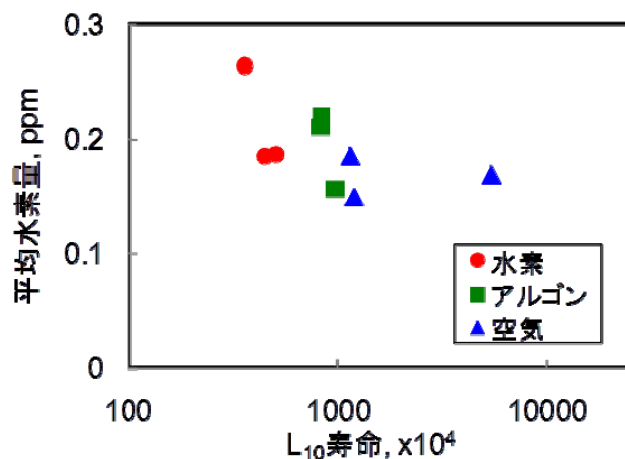


図 2.4.(1).41TDS により計測した水素侵入量と寿命の関係
PAO10/363K, PAO10/333K, PAO5/333K

水素中で鋼へ侵入する水素は、主として雰囲気水素を起源とする水素と考えられるが、鋼表面での潤滑剤の分解または水分等の反応によっても水素が生じる。空気中とアルゴン中では、後者が鋼内の水素量の若干の増加に寄与している。表面分析から、水素中と空気中とで、形成される表面膜の酸化鉄の種類が異なることがわかった。一方、(1-7)で述べたように、酸化膜は水素の生成に関与するとともに、水素侵入速度を低下させると考えられている。その作用が酸化膜の種類と形成状態によってどのように変化するか、さらに調査が必要である。

潤滑油 PAO32 を使用し、温度 393K (膜厚比 $\Lambda=1.96$) で行った試験でも、フレーキングはボール試験片で生じた。このときの寿命とボール試験片の水素量の関係を図 2.4.(1).42 に示す。水素侵入量は水素中の試験で多いが、寿命は空気中で低い。空気中では、水素侵入ではなく、表面酸化物形成にともなう表面荒れによって表面起点のき裂が生じたためと考えられる。一方、ボール試験片断面の観察から、水素中の試験においてはボイド状の欠陥、針状を呈する組織、及び白色層の形成がみられ、これらが早期フレーキング破壊につながったと考えられる。組織変化とフレーキングの関係について継続調査中である。

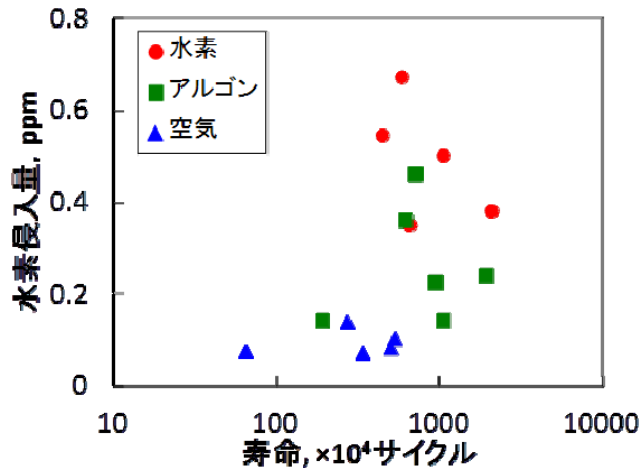


図 2.4.(1).42 TDS により計測した水素侵入量と寿命の関係
PAO32, 393K

以上から、水素雰囲気における早期フレーキングは水素の侵入と組織変化によって生じ、これらは温度条件に依存することがわかった。また(1-7)の単純接触試験の結果から、表面酸化膜が水素侵入を妨げることがわかった。しかし、転がり接触における酸化膜の形成状態と水素侵入の関係について、さらに理解を深める必要がある。また早期はく離を防止する方法の一つとして、人為的な酸化膜形成による水素侵入量の制御について検討を進める必要がある。

(iii) グリース潤滑下の転がり疲れ

種々のグリース、及びそれらの基油による潤滑下の転がり疲れ試験を水素中、及び空気中に行った。また、TDS による侵入水素量の測定、及び XPS, FT-IR による表面分析を行った。図 2.4.(1).43 に結果を示す。試験回数がまだ不十分ではあるが、以下のことが示された。

- 1) 水素中におけるグリース潤滑下の転がり疲れ寿命は空気中に比べて著しく短くなることがある
- 2) フッ素系グリースでは概して他のグリースに比べて転がり疲れ寿命が長い
- 3) グリース潤滑下の転がり疲れはしゅう動面の酸化、増ちょう剤による保護膜形成、水素侵入などの複数の要因に影響される

今後、本試験を継続して行い、グリースのタイプごとに水素雰囲気での潤滑と転がり疲れの詳細を調べる予定である。

(1-9) その他の材料

本研究項目は、軸受・バルブしゅう動材料の水素雰囲気中での基礎特性と支配的因子を理解して設計に資することを主眼としており、経済性に鑑み金属材料を主な対象としてきたが、産業界ではセラミクスや各種コーティング材の使用可能性も検討されており、本事業への要望もあった。このうち、特に耐水素材料として有望と考えられているダイヤモンドライクカーボ

ン(DLC)膜について調査を行った。DLCに限らず多くのコーティング材は、同じ名称であっても材質や製法によって無数の種類が存在し、これらを網羅することは本研究の目的からはずれる。そこで本研究では、基本的な水素フリーDLCと水素添加DLCに絞った調査(一部は研究小項目(3)に記載)、及びメーカーの開発におけるDLC候補材の試験を行った。いずれも水素雰囲気中で良好な摩擦特性を示した。

今後、DLC膜の水素中の摩擦と寿命の評価に関して、産業界のニーズが高まると推測される。

(2) シール材料の水素トライボロジー特性の調査研究

動的シールの摺動材料、すなわち四フッ化エチレンに代表される樹脂材料の水素雰囲気中でのトライボロジー基礎特性データの蓄積とメカニズム解明をめざして、小項目(1)と同様に常圧気体中の特性の把握からスタートし、次に高圧水素に曝露した試験片による試験を行い、さらに40MPaまでの高圧水素中での試験を実施した。また、諸現象のメカニズム解明のために、摺動表面の各種分析を行って、現象の支配的因子を抽出した。これらを実施するために、小項目(1)と連携して実験装置の開発を行って研究体制を整備した。動的シールは水素機器の安全性を確保する重要な要素であり、そのトライボロジー特性に関する産業界からの要望は高い。そのため本研究項目では、民間企業数社との連携による試験も多く行って機器の開発に貢献している。

一方、Oリングなどのゴム材料の静的シールは、動的なシールとして使用される場面があり、また静的シールとして使用される場合においても、機械の振動にともなって接触部に微小振幅の往復動が生じる。これらの水素雰囲気中での影響を調べるために、往復動摩擦試験と一方向滑り試験を実施した。

(2-1) 樹脂材料の常圧水素中の摩擦摩耗特性

圧縮機や調整弁の動的シールとして用いられる各種樹脂材料について、常圧気体中における摩擦摩耗特性を評価した。実験には雰囲気制御チャンバーを備えた3ピン・オン・ディスク型試験機、及び高度雰囲気制御摩擦試験機を用いた。樹脂材料を上部ピン試験片、摩擦相手材となるステンレス鋼 SUS316L を下部ディスク試験片とし、ピンとディスク間に生じる摩擦係数と樹脂材料の比摩耗量を計測した。

平成19年度までは、無充てんPTFEについて、雰囲気ガスの影響、相手面の粗さの影響、滑り速度の影響などを調べ、転移膜の形成に雰囲気と粗さの影響が大きいことを明らかにした。PTFE転移膜の形成量が多いほど比摩耗量は少ない。また、水素が相手面に吸着することにより、転移膜の形成を阻害する可能性があることを示した。さらに、金属表面でのフッ化金属の形成が転移膜の形成に影響を及ぼすことを示した。

平成20年度以降は、雰囲気ガス中の水分の影響、転移膜形成に及ぼす不動態膜とフッ化金属形成量の影響、各種充填材の摩擦摩耗特性、相手面金属の影響などについて明らか

にした。

(i) PTFE の摩耗に及ぼすガス中水分の影響

雰囲気ガス中の水分量の影響を調べた結果を図 2.4.(2).1 に示す。相手面金属は SUS316L である。図からガス中の水分量が多いほど PTFE 転移膜の形成量が多く、比摩耗量が小さいことがわかる。また、アルゴン中よりも水素中においてこの傾向が強い。XPS による表面分析から、この水分による違いは金属表面に形成される酸化物と水酸化物の形成状態の違いによるものである。アルゴン中では酸化物の形成が主であるのに対し、水素中では水酸化物の形成が顕著である。

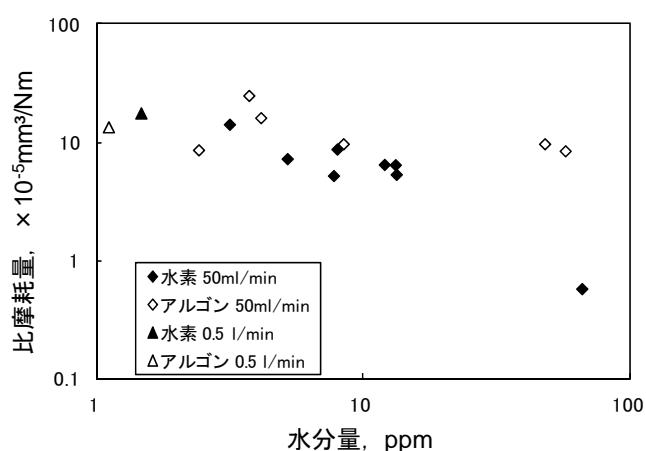


図 2.4.(2).1 無充てん PTFE の比摩耗量に及ぼすガス中水分量の影響
荷重 50N, 滑り速度, 40mm/s, 滑り距離, 1300m

図 2.4.(2).2 に無充てん PTFE の比摩耗量に及ぼす PV 値の影響を示す。図中の「高水分量」は3ピン・オン・ディスク試験機による結果であり、試験ガスの水分量は数百～1000ppm であった。「低水分量」は高度雰囲気制御型摩擦試験機による結果であり、試験ガスの水分量は 0.5～3.5ppm である。ディスク試験片の表面粗さは $Ra0.05 \mu\text{m}$ に統一した。試験片間にかかる平均接触面圧は 0.89～4.00MPa、滑り速度は 20～100mm/s、総滑り距離は高水分量ガスでは 800m、低水分量ガスでは 500m として面圧と速度による比摩耗量の変化について計測した。

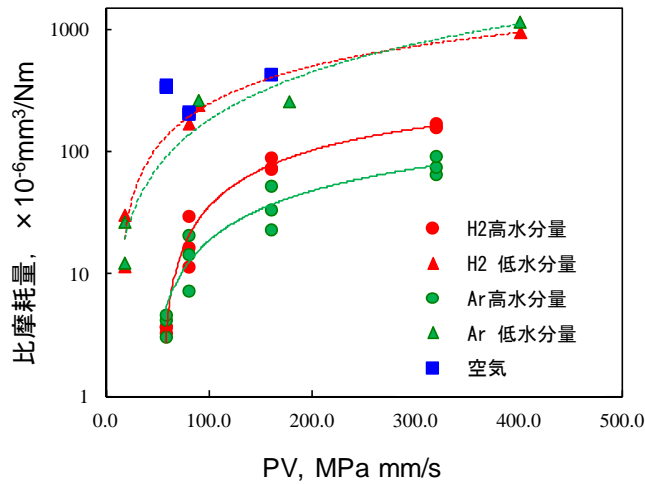


図 2.4.(2).2 無充てん PTFE の比摩耗量に及ぼす PV 値の影響；
相手面 SUS316L

水素ガス中・アルゴンガス中では PV 値が大きくなると共に比摩耗量はガスに含まれる水分量に関わらず増加することが認められる。また、雰囲気ガスに含まれる水分量が多いほうが PTFE の摩耗が低下する。ガスに含まれる水分量が多い場合には PV 値が大きくなるにつれ水素ガス中での比摩耗量がアルゴンガス中と比較して増加することが示された。ガス中に含まれる水分量が数 ppm の低水分量の場合では水素ガス中とアルゴンガス中での比摩耗量に大きな差は現れなかった。水分量が多い大気中では荷重・速度への比摩耗量の依存性は観察されなかった。なお、本試験においても PTFE の比摩耗量が転移膜形成状態に依存することを表面分析により確認した。

(ii) 転移膜形成に及ぼす不動態膜とフッ化金属の影響

PTFE の摩擦摩耗特性が相手面上の PTFE 転移膜の形成に依存することは上で述べた。さらに水素の持つ金属酸化膜の還元性が PTFE 転移膜形成に及ぼす影響を評価することを目的として、アルゴンイオンエッチングによるステンレス鋼表面の不動態膜の除去による影響を調べた。

その結果、ステンレス鋼表面の金属酸化膜を一部取り除くことにより、PTFE 転移膜形成が促進され、PTFE の比摩耗量が減少することを明らかにした。また、エッチングされた表面ではフッ化金属の形成が認められ、これが PTFE 転移膜の形成を助けていると考えられる。ただし、フッ化金属の形成は水素中よりも不活性ガスであるアルゴン中で顕著であった。

これらの結果は、高圧水素中における還元作用によって PTFE 転移膜の形成が促進され比摩耗量が低減すること((2-2)(2-3)参照)を裏付けるものである。

(iii) 各種 PTFE 充てん材

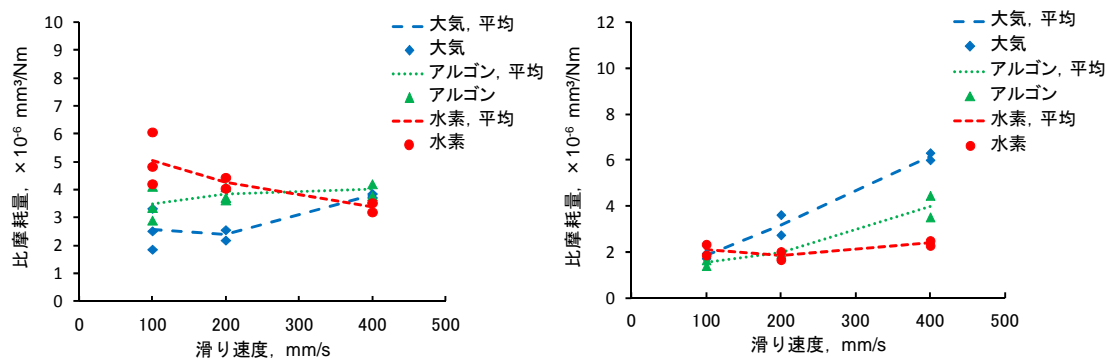
図 2.4.(2).3~5 にグラファイト 15wt%添加 PTFE, ブロンズ 60wt%添加 PTFE, グラスファイバ 15wt%添加 PTFE の比摩耗量に及ぼす雰囲気と速度の影響を示す。3ピン・オン・ディスク試験機を用い、相手面金属はグラファイト添加 PTFE の面圧 4MPa の試験では SUS316L、それ以外はマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS440C である。SUS316L、SUS440C の表面粗さ Ra はそれぞれ $0.05\ \mu\text{m}$ 、 $0.03\ \mu\text{m}$ とした。以下に要点をまとめる。

水素雰囲気においてグラファイト 15wt%添加 PTFE は、特に高面圧、高滑り速度条件下で良好な低摩擦、低摩耗となる。

ブロンズ 60wt%添加 PTFE は、滑り速度の増加に伴う高摩擦、高摩耗状態への遷移を示し、特に水素雰囲気では、高滑り速度条件下での摩擦・摩耗挙動が他の雰囲気中と比較し悪くなる傾向がある。

グラスファイバ 15wt%添加 PTFE の摩擦・摩耗挙動への雰囲気の影響はきわめて限定された物であり、水素雰囲気においても、高接触面圧、高滑り速度条件まで安定した低摩擦、低摩耗特性が維持された。

このほか、カーボンファイバー、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)などを添加した PTFE 複合材数種について、圧縮機のピストンリングを想定した高すべり速度条件(2 m/s)での水素中ピンオンディスク摩擦試験を行い、比摩耗量と摩擦係数の評価を行った。



(a) 接触面圧 4 MPa

(b) 接触面圧 24 MPa

図 2.4.(2).3 グラファイト 15wt%添加 PTFE の比摩耗量

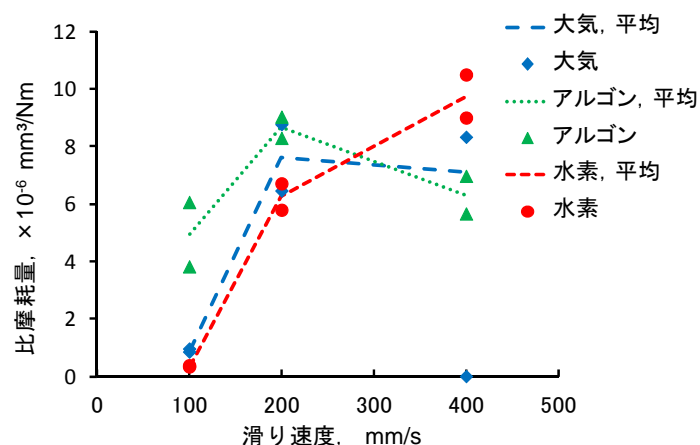


図 2.4.(2).4 ブロンズ 60wt%添加 PTFE の比摩耗量;接触面圧 24MPa

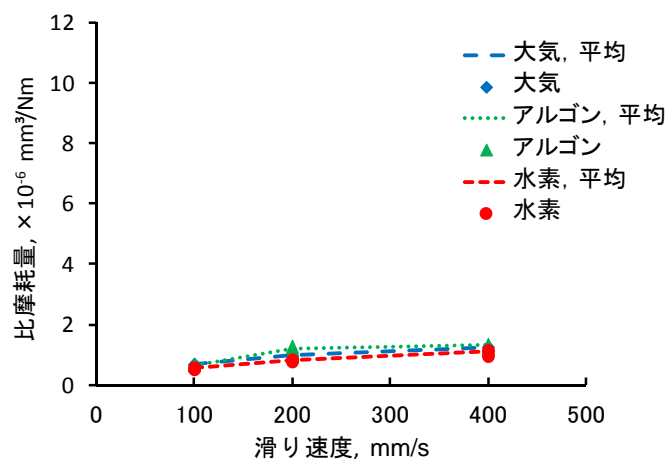


図 2.4.(2).5 グラスファイバ 15wt%添加 PTFE の比摩耗量;接触面圧 24MPa

(iv) PEEK

図 2.4.(2).6 にポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の比摩耗量を示す。相手面材料は SUS440C である。PEEK は耐摩耗性に優れるものの、自己潤滑性が乏しいために摩擦係数が高く、滑り速度の上昇に伴う発熱量の増加により、PEEK 表面に激しい損傷が生じた。水素雰囲気では、おそらく水素の高い熱伝導率による冷却効果により、表面損傷が抑制され高滑り条件下まで安定した摩擦挙動が得られた。

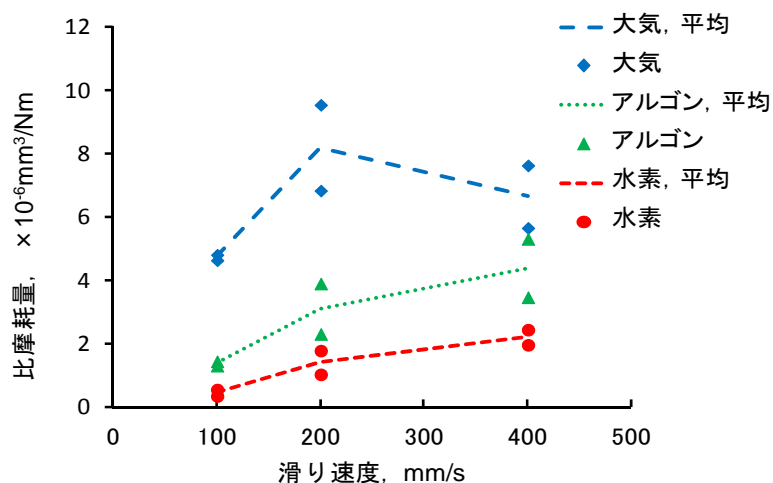


図 2.4.(2).6 PEEK の比摩耗量;接触面圧 24MPa

図 2.4.(2).7 に PEEK の比摩耗量に及ぼす水分の影響を示す。水素中で比摩耗量は水分量が多いほど低下するのに対し、アルゴン中では逆の傾向を示している。PTFE と同様に、PEEK の転移膜が相手面に形成され、転移膜量が多いほど比摩耗量が低いこと、転移膜量は相手面上の水酸化物量と相関があること、などを表面分析により明らかにした。

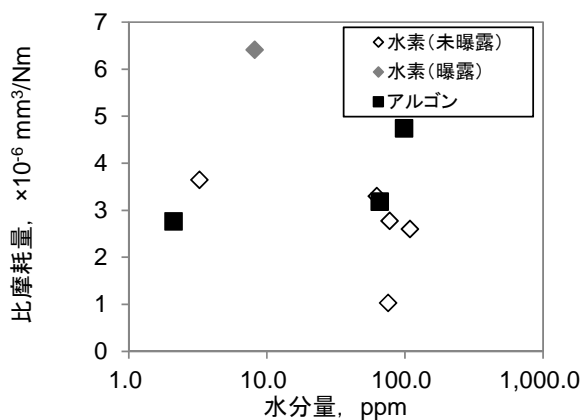


図 2.4.(2).7 PEEK の比摩耗量に及ぼす水分濃度の影響
荷重 56.5N, 滑り速度 40mm/s, 滑り距離 1500m

(v) その他の材料

流量調整弁のシール用樹脂材料として用いられる超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)について、水素雰囲気中における摩擦および摩耗を評価した。摩擦相手面には SUS316 を使用した。

自己潤滑性を有する UHMWPE は、グラファイト添加 PTFE と同程度の摩擦係数を示し、良好な低摩耗性を示した。また、自己潤滑性を有しない PVDF は PEEK と同程度の高い摩擦係

数を示し、摩擦挙動も不安定であった。比摩耗量は小さかったことから、PEEK に似た水素中での摩擦・摩耗特性を持つと思われる。

(vi) 相手面金属の影響

動的シール用樹脂材料の摩擦摩耗特性に及ぼす相手面金属種の影響を調べる目的で、高度雰囲気制御摩擦試験機を用いたピンオンディスク試験、及び往復回転ピンオンディスク試験を行った。その結果、相手面金属材料の影響を受けやすいものと、そうでないものがあることがわかった。

図 2.4.(2).8 に、5 種類の樹脂材料と 4 種類の金属材料の組合せにおける比摩耗量を示す。グラファイト添加 PTFE は相手面の違いによる影響を受けにくい。これは、PTFE 転移膜よりもグラファイトの移着膜の影響が強いためと考えられる。

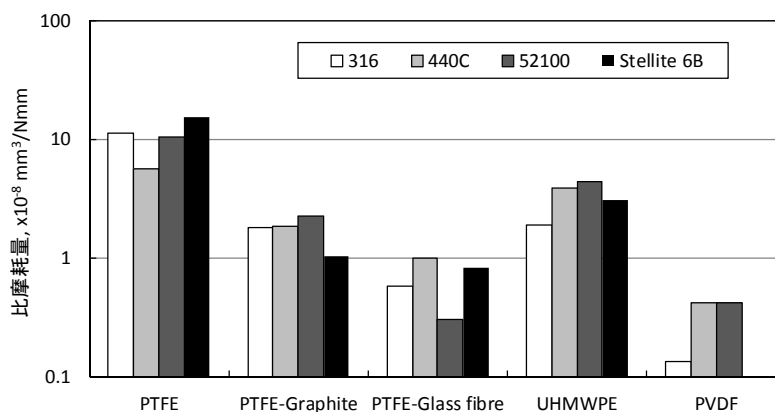


図 2.4.(2).8 樹脂材料と相手面金属材料との組合せによる比摩耗量の違い
 接触面圧 3MPa, ストローク 7.6mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

樹脂材料のうちフッ素系樹脂 4 種類について相手面金属表面の XPS 分析を行った結果、金属種によってフッ化金属の生成状態が異なり、それぞれの樹脂の比摩耗量と相関が認められた(図 2.4.(2).9)。

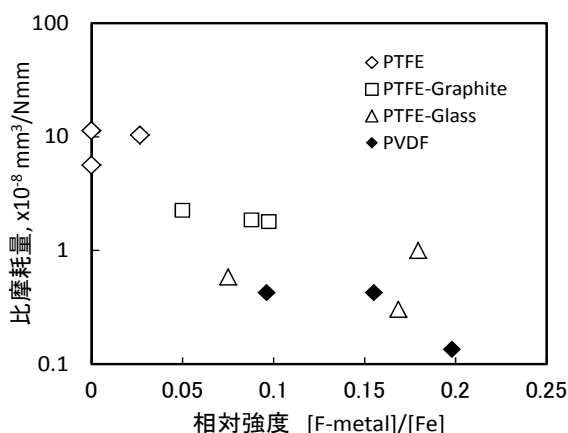


図 2.4.(2).9 表面フッ化金属の強度と比摩耗量の関係

ブロンズ 60wt%添加 PTFE の比摩耗量に及ぼす相手面金属の影響について調べた結果を図 2.4.(2).10 に示す。ブロンズ 60wt%添加 PTFE は常温よりも高温 (373K) における比摩耗量が小さく、また空気中よりも水素中において比摩耗量が小さい。相手面金属による違いはアルゴン中よりも水素中で少ない。これは、相手面金属上にブロンズの移着膜が形成され、これが支配的に働いているためと考えられる。

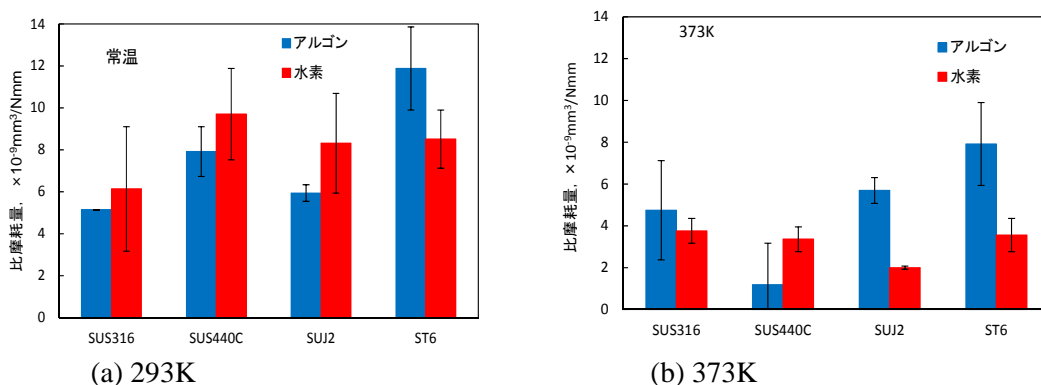


図 2.4.(2).10 ブロンズ 60wt%添加 PTFE の比摩耗量に及ぼす相手面材料と温度の影響 荷重 1.96N, ストローク 7.6mm, 周波数 2Hz, サイクル数 7200

以上のように、樹脂材料の摩擦摩耗に及ぼす相手面金属の影響は、雰囲気としゅう動条件、温度に依存する。

(2-2) 樹脂材料の高圧水素曝露

高圧水素環境下で動的シールとして使用される樹脂材料について、摺動時のトライボロジー特性に及ぼす高圧水素の影響を評価することを目的に、高圧水素中に曝露した試験片の摩擦摩耗試験を行った。

(i) 無充てん PTFE

摩擦摩耗試験に先立ち、無充てん PTFE ピンとステンレス鋼 SUS316L ディスク試験片を高圧水素ガス曝露容器内に封入し、圧力 40 MPa, 温度 373 K の高圧水素ガスに 200 時間曝露した。曝露後、容器から取り出した試験片を速やかにピン・オン・ディスク試験機に取り付け、常圧の水素(純度>99.999%)中において滑り距離 400m の摩擦摩耗試験を行った。試験結果を図 2.4.(2).11 に示す。比摩耗量は滑り速度が高いほど大きく、水素曝露試験片のほうが小さい。

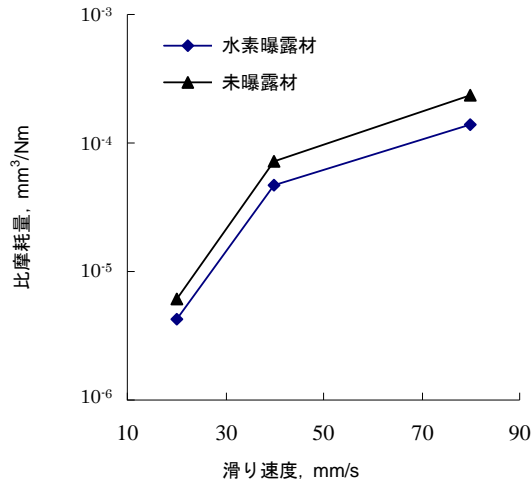


図 2.4.(2).11 常圧水素雰囲気における PTFE 比摩耗量への高圧水素曝露の影響
荷重 338 N、滑り距離 400m、SUS316L ディスク、 $R_{max}=0.5 \cdot m$

高圧水素曝露前後の SUS316L 表面について XPS を用いた化学分析を行った。特に、ステンレス鋼の場合、表面を主としてクロムと鉄の酸化物からなる不動態膜が覆っていることが知られている。そこで、この不動態膜の状態に対する高圧水素の影響を検討するため、クロム Cr2p3/2 および鉄 Fe2p3/2 の光電子スペクトルを取得した。

表面分析用の試験片は、摺動試験に用いるディスク試験片と同様に、表面をバフ研磨仕上げした後、有機溶媒により洗浄した。ステンレス表面の高圧水素ガス曝露前および曝露後の光電子スペクトルを図 2.4.(2).12 に示す。ここでは、最表面の分析を行った後、アルゴンイオンエッチングを 20 秒ずつ行いながら分析を繰り返し、表面から深さ方向の化学組成分布を求めた。曝露前のステンレス表面は、主にクロム酸化物の不動態膜に覆われていることから、クロムからのスペクトルでは、純クロムを示す 573eV 付近のピークと比較し、酸化物と水酸化物を示す 575eV 付近のピークが顕著に高くなっている。この傾向は 80 秒のエッチング後も変化しないことから、ある程度の厚さを持ったクロム酸化物の不動態膜が存在することが確認された。また鉄からのスペクトルにおいても、最表面では酸化物と水酸化物を示す 708eV 付近のスペクトルが高くなっており、エッチングにより掘り下げることで、徐々に純鉄を示す 705eV 付近のピークが高くなった。このことより、最表層部の不動態膜には鉄の酸化物ないし水酸化物も含まれていることがわかる。曝露後のステンレス表面の光電子スペクトルは、最表面では曝露前と類似しているものの、20 秒のエッチングによりスペクトルは大きく変化した。特にクロムからのスペクトルでは、純クロムを示すピークが顕著となり、深さ方向に行くに従い、酸化クロムのピークと比較し、純クロムのピークが徐々に高くなっている。鉄からのスペクトルにおいても、20 秒のエッチング後には純鉄のピークが最大値を示した。これらの分析結果は、高圧水素ガス曝露によりステンレス表面の不動態膜が還元され、その一部が失われたことを示すものと思われる。最表面に見られた酸化物層は、曝露容器から取り出した後、大気にすることにより再形成されたものと考えられる。

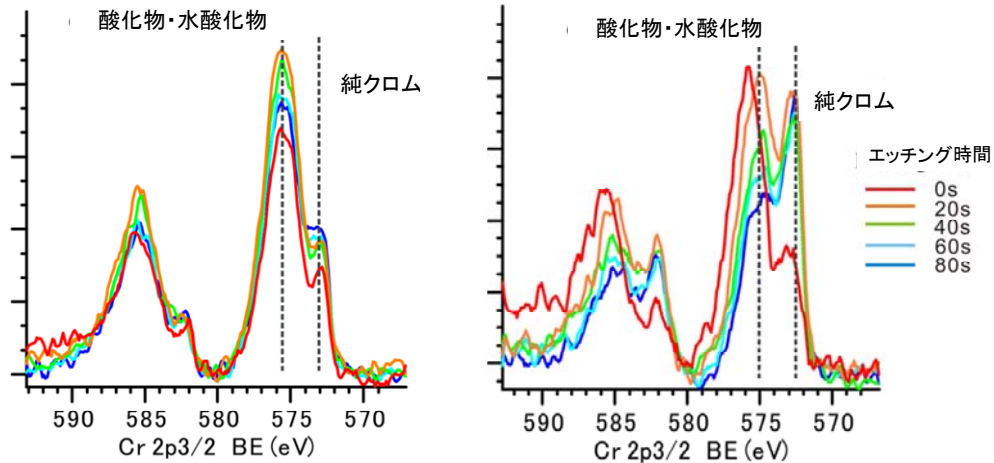
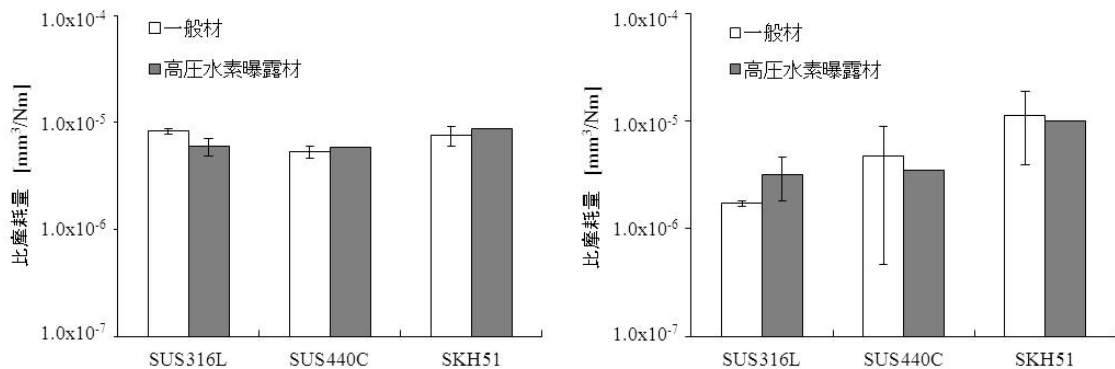


図 2.4.(2).12 SUS316L 高圧水素曝露材(右)と未曝露材(左)の XPS 分析

一方、摩擦試験後の光学顕微鏡観察と XPS 分析を行った結果、高圧水素曝露材ではディスク表面への PTFE 転移膜形成が促進されており、これにより PTFE の比摩耗量減少したことが示された。したがって高圧水素曝露によりステンレス表面の酸化膜を還元除去され、これが密度の高い転移膜形成を促し、PTFE の摩耗を抑制したものと考えられる。

(ii) PTFE 複合材

ブロンズ 60wt%添加 PTFE とグラファイト 15wt%添加 PTFE について、相手面材料の影響と、高圧水素曝露の影響を調べた。相手面金属として、ステンレス鋼 SUS316L, SUS440C、及び工具鋼 SKH51 を用いた。図 2.4.(2).13 に結果を示す。



(a) グラファイト 15wt%添加 PTFE

(b) ブロンズ 60wt%添加 PTFE

図 2.4.(2).13 比摩耗量に及ぼす相手面材料と高圧水素曝露の影響
接触面圧 1MPa, 滑り速度 200mm/s, 滑り距離 1000m

ブロンズ 60wt%添加 PTFE の摩擦摩耗は、グラファイト添加 PTFE と比較して水素雰囲気における比摩耗量が概して少なく、相手面材料の影響を受けやすいことがわかる。本試験では相手材を SUS316L としたときが最も良好な摩擦摩耗特性を示した。

ブロンズの移着は摺動相手面の影響を受けやすく、相手面材質および高圧水素曝露により移着量が変化した。その結果、ブロンズ添加 PTFE の摩擦・摩耗挙動にも相手面材質や高圧水素曝露の影響が認められたと考えられる。一方、グラファイトの移着に対する相手面材質および高圧水素曝露の影響は少なく、グラファイト添加 PTFE の比摩耗量および摩擦係数は、いずれの相手面に対してもほぼ一定であった。

(2-3) 樹脂材料の高圧水素中の摩擦摩耗特性

前述の超高圧水素摩擦試験機を用い、高圧水素ガス雰囲気における各種 PTFE とオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 間の摩擦試験を行った。上部ピン試験片に樹脂材料、下部ディスク試験片にステンレス鋼を用いた。ピン試験片の形状は、直径 6 mm、長さ 15 mm の円柱状であり、ディスク試験片は外径 58 mm、内径 20 mm の円環状とした。ディスク表面は複数の耐水ペーパーにより研磨し、 $R_a = 0.05 \cdot \mu\text{m}$ に仕上げた。

実験は雰囲気温度 323 K とし、雰囲気圧力 1 MPa または 40 MPa の高純度水素中にて行い、試験片間に生じる摩擦係数を評価した。また同条件の高圧ヘリウムガス中においても実験を行って結果を比較した。実験終了後のディスク表面の化学組成について、X 線光電子分光法 (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) により分析し、ディスク表面に形成された樹脂転移膜の状態に対する雰囲気の影響を検討した。実験は各雰囲気において 2 回ずつ行った。

(i) 無充てん PTFE

図 2.4.(2).14 に無充てん PTFE の結果を示す。高圧水素ガス雰囲気では、大気中およびヘリウムガス中と比較して若干摩擦係数が高くなるものの比摩耗量は小さい。また大気圧下と比較して高圧下において水素ガス雰囲気中での比摩耗量が小さい。

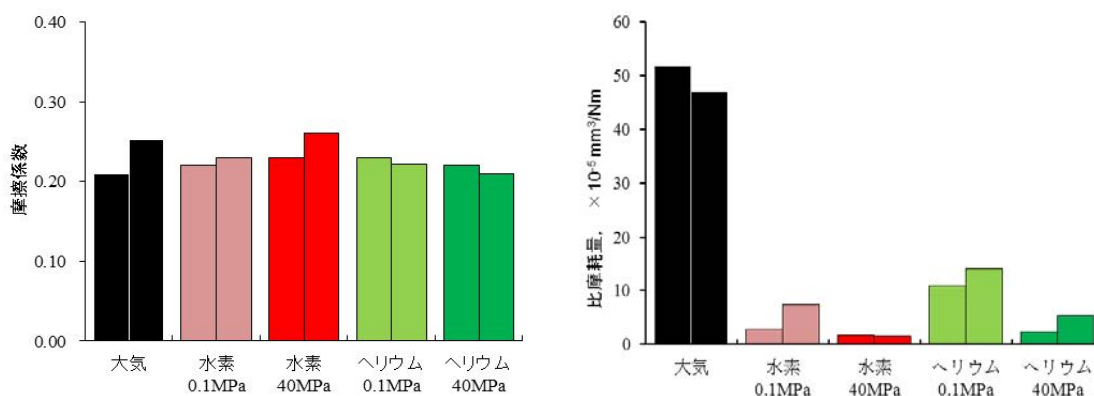


図 2.4.(2).14 無充てん PTFE の摩擦係数と比摩耗量に及ぼすガス種と圧力の影響

XPS によるディスク表面の化学分析の結果、大気圧条件下では、水素ガス雰囲気とアルゴンガス雰囲気の間で、ディスク表面へのフッ化金属および PTFE 転移膜形成に相違が認められず、いずれのガス雰囲気においても、大気中と比較しフッ化金属量が少なく PTFE の転移量が大きくなった。このことが、大気中と比較し両ガス雰囲気での PTFE 比摩耗量が少なくなった

主な原因と考えられる。

水素ガス雰囲気中の圧力を大気圧から40MPaに昇圧すると、PTFEの転移量が増加した。また40MPaの高圧条件下では、水素ガス雰囲気とアルゴンガス雰囲気の間でXPSスペクトルに相違が認められ、アルゴンガス雰囲気と比較し水素ガス雰囲気では、フッ化金属の形成が少なくなるとともにPTFE転移量が増加した。またAFM画像より、高圧アルゴンガス雰囲気と比較し高圧水素ガス雰囲気では、PTFE転移膜の構造がより均一で平滑であることが分かった。このように、しゅう動相手面であるSUS316L表面への転移膜形成が高圧水素ガス雰囲気の影響を受けることで、PTFE比摩耗量が最も少なくなったものと考えられる。

(ii) PTFE 複合材

グラファイト添加PTFEおよびブロンズ添加PTFEの摩擦摩耗特性を測定し、高圧ヘリウムガス雰囲気および大気中の特性と比較した。図2.4.(2).15に結果を示す。ブロンズ添加PTFEはガス種やガス圧の影響を顕著に受け、特に高圧ヘリウムの中では摩擦摩耗特性が悪化したものの、高圧水素ガス雰囲気においてはグラファイト添加PTFEと比較し、良好な低摩擦・低摩耗特性を示した。

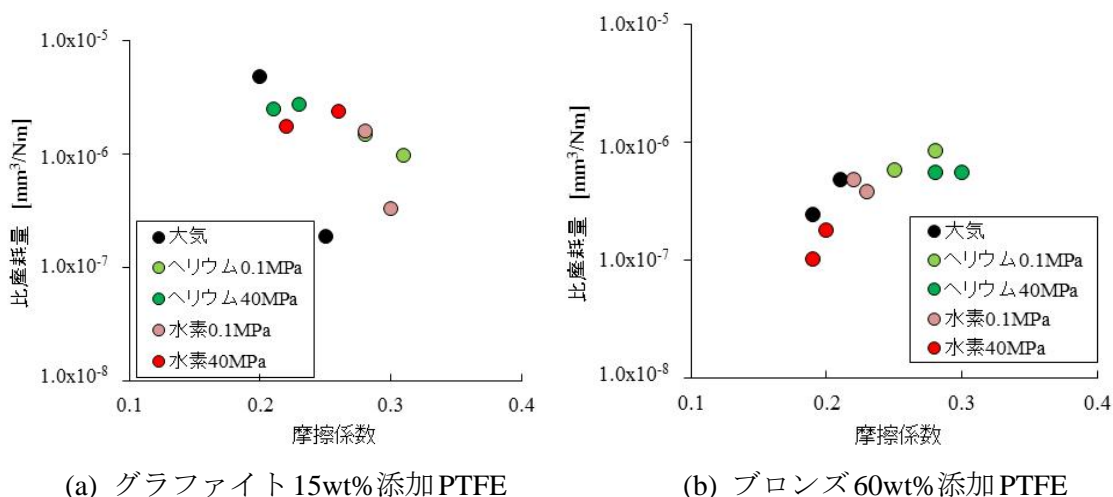


図 2.4.(2).15 無充てん PTFE の摩擦係数と比摩耗量に及ぼすガス種と圧力の影響

XPSによる化学組成分析の結果、グラファイト15wt%添加PTFEから形成される転移膜は、強固に吸着したグラファイト層の上にPTFE層が転移した構造的特徴を持っており、この特徴は水素雰囲気においてもヘリウム雰囲気においても共通している。また両ガス雰囲気においてガス圧が上昇しても転移膜の組成への影響は少なく、わずかにフッ化金属の形成量が増えるのみであった。このように、グラファイト15wt%添加PTFEからの転移膜形成は、ガス種、ガス圧の影響を受けにくく、このことはAFMによる転移膜表面の形態観察からも確認できる。これが、グラファイト15wt%添加PTFEが高圧水素雰囲気と高圧ヘリウム雰囲気において同様の摩擦・摩耗特性を示す原因と考えられる。

一方、ブロンズ60wt%添加PTFEから形成される転移膜は、ディスク表面に強固に付着した

ブロンズとフッ化金属が主であり、低圧雰囲気ではその上に炭素が付着している。ガス圧が上昇すると最表面の PTFE 量が増加する点は水素、ヘリウム量雰囲気に共通しているものの、水素雰囲気ではガス圧の上昇により下層で形成されるフッ化金属量が減少し、ブロンズの移着量が減少するのに対し、ヘリウム雰囲気ではフッ化金属の形成量の変化が少なく、ブロンズの移着量が増加した。このように、ブロンズ 60wt% 添加 PTFE から形成される転移膜の組成と構造はガス種、ガス圧の影響を顕著に受けている。このことは AFM による観察からも確認できる。特に高圧状態では水素雰囲気とヘリウム雰囲気において転移膜の状態が大きく異なっており、これが両雰囲気間の摩擦・摩耗特性の相違につながったものと思われる。特に、高圧ヘリウム雰囲気におけるブロンズの過剰な移着が、同雰囲気における高い摩擦係数の原因となったと考えられる。

以上より、ブロンズ 60wt% 添加 PTFE は高圧水素ガス雰囲気において良好な摩擦・摩耗特性を示すものの、転移膜形成が雰囲気ガスのガス種およびガス圧の影響を受けやすいことから、動的シールとしての使用に際してはこの点を十分に注意する必要があると考えられる。一方、グラファイト 15wt% 添加 PTFE は高圧水素ガス雰囲気における摩擦・摩耗特性がブロンズ 60wt% 添加 PTFE と比較し劣っていたものの、転移膜形成がガス種およびガス圧の影響を受けにくく、いずれの雰囲気においても安定した性能が期待できる。

無充てん PTFE と 2 種類の PTFE 複合材について、40 MPa 水素中での摩擦・摩耗特性を比較する(図 2.4.(2).16)。高圧水素中で、複合材はいずれも無充てん PTFE に比べて低摩耗である。特にブロンズ添加 PTFE は高圧水素中で低摩耗であるとともに低摩擦である。

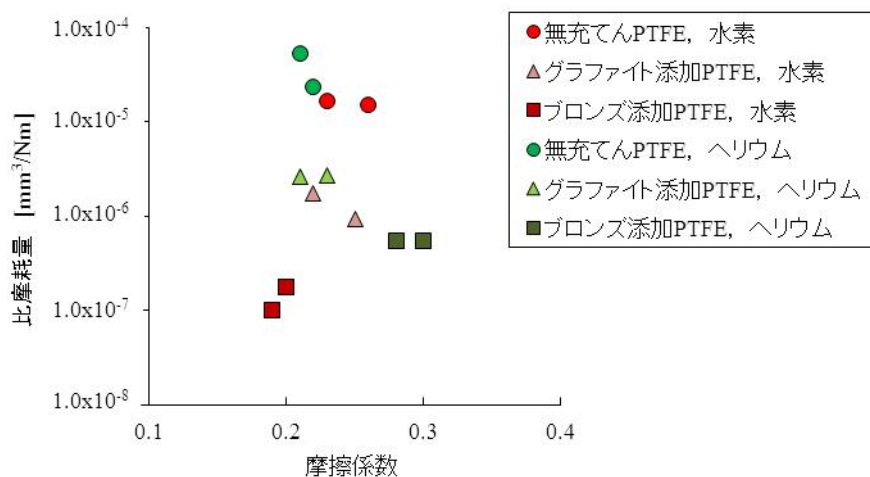
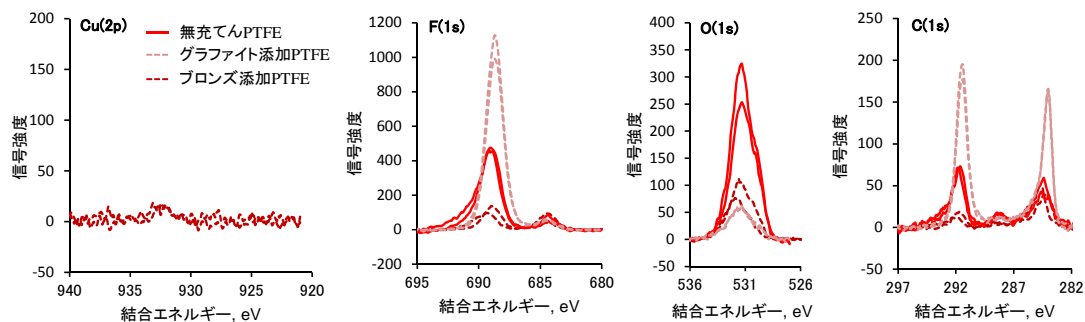


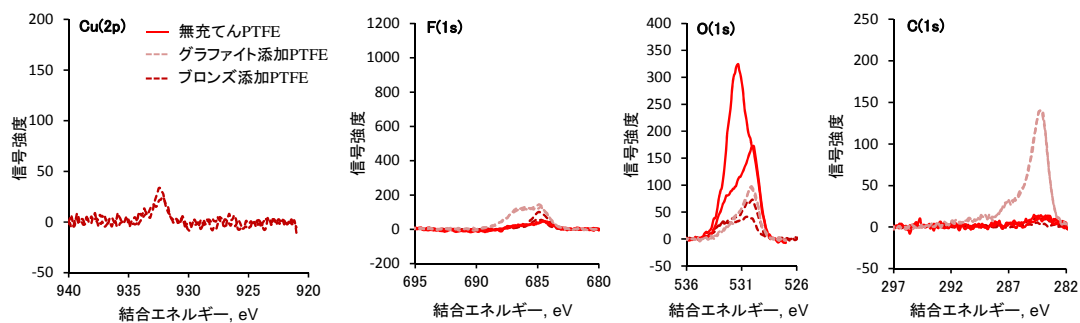
図 2.4.(2).16 充てん材による摩擦・摩耗の改善効果

図 2.4.(2).17,18 にステンレス鋼の XPS 分析結果を示す。無充てん PTFE と PTFE 複合材の間でディスク表面に形成された転移膜の組成と構造を比較すると、グラファイトを充てん材として添加した場合には、高圧水素ガスおよび高圧ヘリウムガスのいずれの雰囲気においても、グラファイトが強固にディスク表面に移着するとともに PTFE 転移膜の形成も促進されている。この転移膜形成の促進が、グラファイト添加による摩耗特性改善の主因と考えられる。一方、

ブロンズを添加した場合 PTFE 転移膜量はむしろ減少しており、高圧水素ガス雰囲気では認められた顕著な摩擦係数と比摩耗量を減少は、ディスク表面にわずかに移着したブロンズによりもたらされた可能性がある。しかし高圧ヘリウムガス雰囲気では、ブロンズの移着量が過大となり、逆に摩擦係数を著しく上昇させた。

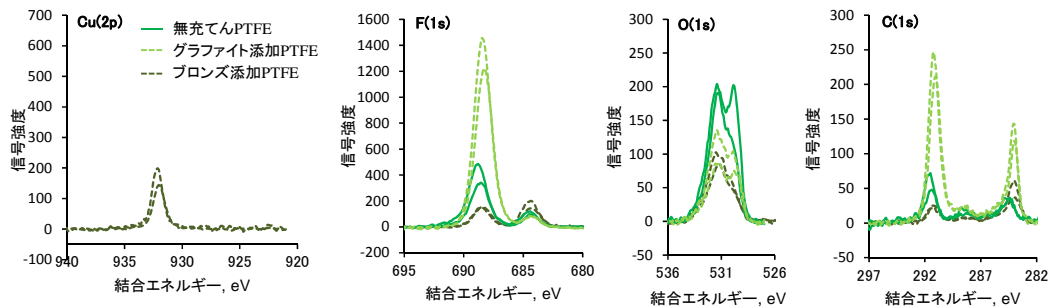


(a) 最表面

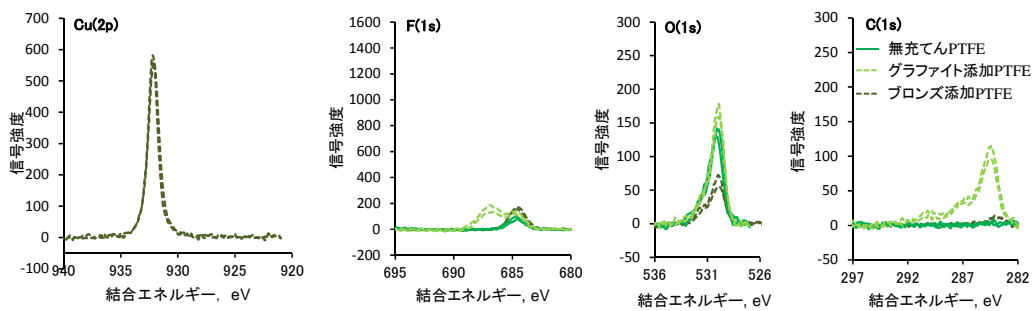


(b) エッチング 80 秒後

図 2.4.(2).17 40MPa の高圧水素ガス雰囲気において形成された転移膜の化学組成比較



(a) 最表面



(b) エッチング 80 秒後

図 2.4.(2).18 40MPa の高圧ヘリウムガス雰囲気において形成された転移膜の化学組成比較

このように、ブロンズ添加 PTFE はブロンズの移着量が摩擦摩耗に大きな影響を持っており、それに対する雰囲気の影響を十分に把握しておく必要がある。

(2-4) 樹脂シールのガスシール性

動的シールのシール面を模擬した樹脂の円筒試験片と金属のディスク試験片の接触しゅう動試験機を製作した。円筒内外に差圧を与えることにより漏れ量を計測することができる。これまでに、金属面の表面粗さの方向性の影響、転移膜形成の影響について結果を得ており、摩擦の進行と漏れ量との関係、樹脂材料による影響などについて現在調査中である。

(2-5) ゴム材料の水素中の摩擦摩耗特性

(i) EPDM ゴムの各種雰囲気におけるすべり摩擦

EPDM と SUS316L のしゅう動試験を、水素、アルゴン、高真空及び相対湿度を変化させた大気中で行った。図 2.4.(2).19 に結果を示す。SUS316L 表面にゴムが凝着することにより摩擦摩耗特性に影響を及ぼすこと、ゴムの凝着は SUS316L の加工の目とガス種により影響を受けること、などを明らかにした。ゴムは加工の目に平行にしゅう動した場合に多く凝着し、垂直にしゅう動した場合に少なく凝着する。

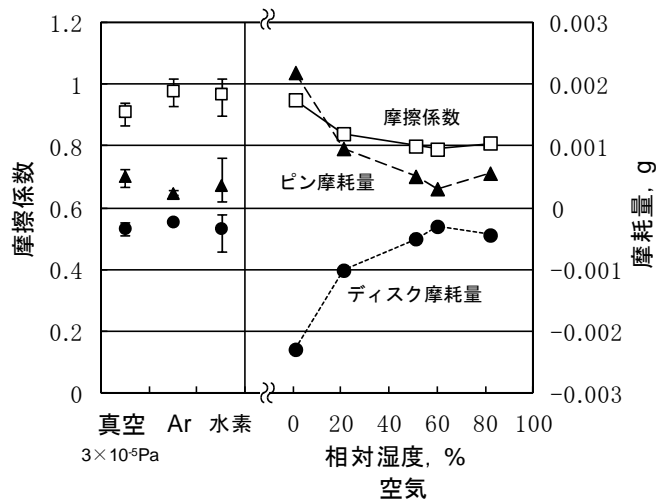


図 2.4.(2).19 EPDM ゴムと SUS316L の摩擦係数と比摩擦量

雰囲気による影響については、真空あるいはガス種の違いによる差は少なく、大気中の相対湿度の違いによる影響が大きかった。水や酸素が微量であるとEPDMとSUS316Lの凝着を促進し、大量になると凝着を妨げる効果があると推定された。水素中では他の雰囲気と比べて摩擦摩耗データのバラツキが大きかった。

(ii) Oリングの微小振幅摩擦試験

Oリングによる水素密封部に外来振動が加わった状態を想定してOリングを微小振幅で往復動させ、その接触部の変化を観察した。P18サイズ(内径17.8mm, 線径2.4mm)のOリングを円筒面シールとして使用し、2台の試験機を用いて雰囲気チャンバーの中で摩耗試験を行った。Oリングの材質は、水素に対してメーカーが推奨するエチレンプロピレンゴム(EPDM)とした。

実験には2種の試験機を使用した。部分滑り試験機ではストローク160 μ m 周波数100Hzで外側ハウジングを往復動させ、全体滑り試験機(図2.4.(2).20)は加速試験を目的とし、ストローク2mm、サイクルタイム2秒で内側円筒を往復させた。実験後の接触部の観察とともに外側ハウジングにはたらく軸方向力を摩擦力としてロードセルで測定した。

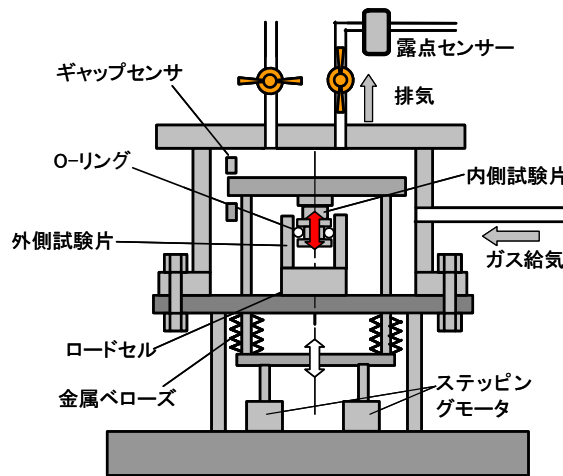


図 2.4.(2).20 Oリング長振幅摩擦試験機

いずれの試験機においてもOリング溝は内側円筒に設け、Oリングが接触する外側ハウジングと内側溝円筒の材料は水素用構造材料として推奨されているSUS316Lとした。Oリングの接触する溝寸法および表面粗さは推奨設計値としたが、一部外側ハウジングの表面粗さを推奨値である $Rz=1.6\cdot m$ のほかに $12.5\cdot m$ へ粗くした実験も行った。

図 2.4.(2).21 に長振幅摩擦試験の結果を、図 2.4.(2).22 に試験後のOリング外周面のSEM像を示す。Oリングの摩擦摩耗は水素中で最も高く、空気中で最も低い。また雰囲気ガス中の微量水分が多いほど摩擦摩耗は増加するが、水分量が数万ppmと極端に高い場合は摩擦摩耗は低くなる。また、相手面粗さが大きいほどゴムの損傷は大きく、雰囲気ガスによる差異が顕著になる。

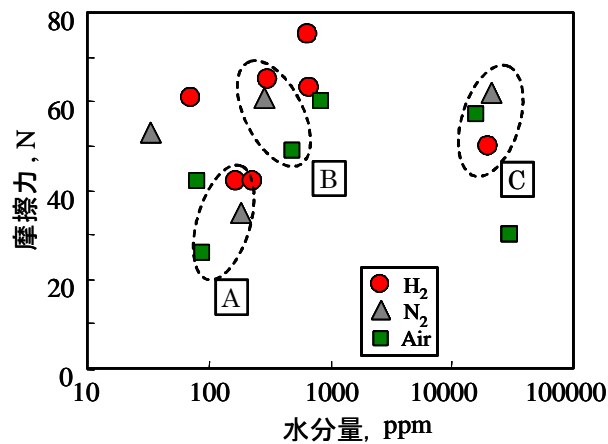


図 2.4.(2).21 Oリング長振幅摩擦試験の結果
ストローク 2mm, 周波数 0.5Hz, サイクル数 3×10^3

水分量	H2	N2	Air
A 100ppm ~ 200ppm	165ppm 変化領域 0.2mm	180ppm	90ppm
B 300ppm ~ 500ppm	300ppm	290ppm	490ppm
C 20,000ppm	20,000ppm	21,000ppm	16,000ppm 相対湿度 44%

図 2.4.(2).22 Oリング外周面の SEM 像
ストローク 2mm, 周波数 0.5Hz, サイクル数 3×10^3

(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

本小項目では、水素環境下での利用に最適なトライボマテリアルを探索するため、材料選択および新材料開発にフレキシビリティの高い表面改質法に着目し、その適用の可能性を調査した。ここで開発目標とする耐水素表面とは、材料表面における水素侵入によるトライボロジー特性劣化を防止するとともに、水素雰囲気中において十分な低摩擦係数と耐摩耗性を発現するコーティング膜を付与した改質表面である。摩擦試験は、常温および 220 K で行い、硬質コーティング膜のほか固体潤滑剤 MoS_2 の評価も行った。小項目 (1) (2) と連携して、(5) ヘデータを提供する。

(3-1) 水素透過を抑制する水素バリア性コーティング膜の探索と開発

水素バリア性については、コーティング膜の水素拡散係数を一つの評価指標とした。ただし、水素拡散係数については、いくつかの金属材料や高分子膜等では測定データが存在するものの、トライボマテリアルとして用いられるような膜厚数 μm の硬質膜の水素拡散係数については、測定データはもとより確立された測定手法さえないのが実状であった。そこで本研究では、硬質薄膜の水素透過性を評価するための計測方法の検討からはじめた。水素透過性の評価手法としては、薄板にコーティング膜を施した試験片を用い、高温環境下において実際の水素透過量を計測する手法をはじめ、水素チャージしたコーティング試験片から水素放出量を計測する手法など、いくつかの方法について実験的検討を行った。その結果、高圧水素チャージしたコーティング試験片から一部を切り出し、これを昇温脱離法 (Thermal Desorption Spectrometer, TDS) を用いて評価する手法が、コーティング膜の特性を把握する上で優れることを明らかにした。図 2.4.(3).1 に評価結果の一例を示す。コーティング膜として

は、SUJ2 に DLC 及び TiN を片面コートしたものをを用いた。TDS 測定は、高圧水素暴露(40 MPa、100 °C、200 時間)により水素チャージした SUJ2、DLC 被覆 SUJ2、TiN 被覆 SUJ2 の各試料から、厚さ約 1 mm の測定試料を切り出して行った。高圧水素暴露した SUJ2 では、470 K 付近、600 K 付近に 2 つの水素放出ピークが存在する。それぞれ、第 1 ピーク、第 2 ピーク、とする。DLC 被覆 SUJ2 では、第 1 ピークと第 2 ピークが観察されるが、第 1 ピークが減少している。さらに TiN 被覆 SUJ2 では、第 1 ピークが 450K 付近に現れ、低温側にシフトしている。さらに第 2 ピークは著しく減少し、570 K 付近にピークが現れる。得られた昇温脱離プロファイルより、各試料の水素含有量を見積もると、SUJ2 では 1.26 ppm、DLC 被覆 SUJ2 では 1.06 ppm、TiN 被覆 SUJ2 では、0.75 ppm であった。TiN コーティングで水素含有量が減少していることから、TiN コーティングは水素バリア性を有していると考えられる。

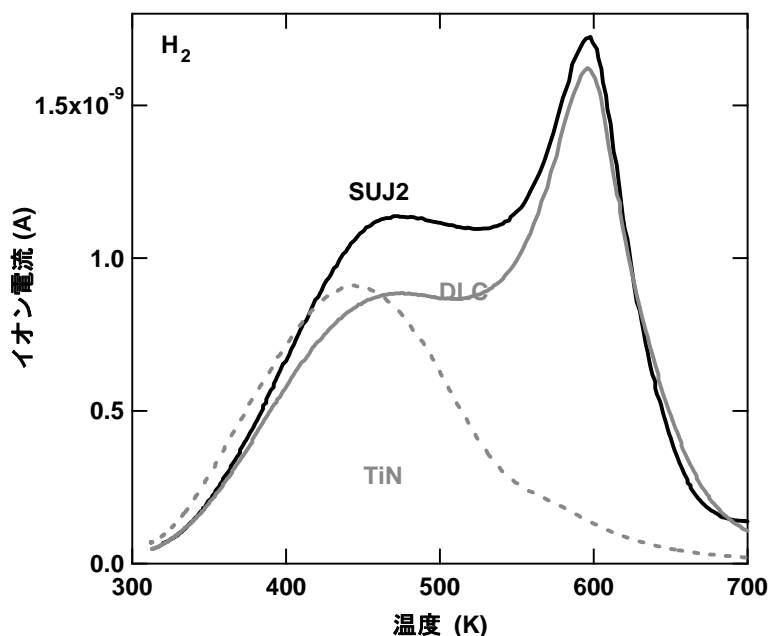


図 2.4.(3).1 コーティング膜の昇温脱離プロファイル特性

水素バリア性を有する候補材料としては、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を考えている。平成 21 年度に導入した電子ビーム蒸着法を用いて成膜プロセスの最適化を図りつつ、水素バリア性の評価試験を開始した。

(3-2) 耐水素表面のトライボロジー特性評価

水素バリア性は温度の影響を受けるため、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た。図 2.4.(3).2 に母材の軸受鋼、TiN、水素フリーPVD-DLC、CVD-DLC の各種雰囲気中における摩擦係数を示した。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く、真空中との比較では水素による摩擦低減効果が顕著に見られた。トライボロジー特性への水素の直接の影響は、摩擦表面における水素吸着もしくは水素化物の形成に

よるものと考えられる。すでに DLC では、表面炭素原子のダングリングボンドが水素終端されることにより、摩擦係数が低減することが報告されているが、本研究でもこれを裏付ける結果が得られたものと考えられる。低温(220K)水素雰囲気中では、すべての材料において室温時よりも摩擦係数の低下が確認されたが、この原因については雰囲気中の微量水分の吸着の影響も排除できない。

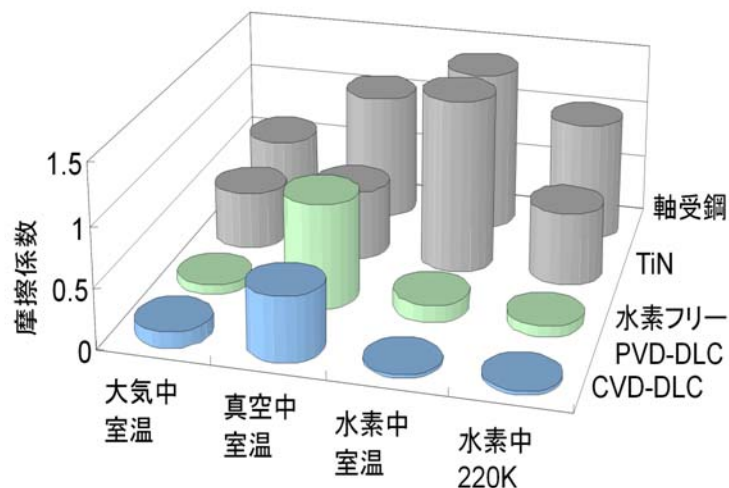


図 2.4.(3).2 各種コーティング膜の摩擦特性

高融点金属膜のジルコニウムニオブ、チタン合金などの場合でも、水素雰囲気中における摩擦低減効果が観察された。摩擦表面の X 線回折分析結果より、金属水素化合物の形成が確認されているが、特にジルコニア同士を摺動させた場合、得られる摩耗粉は層状の結晶構造を持つ水素化物 ZrH_2 より構成されることがわかった。これらのことから、水素雰囲気中でのトライボロジー特性向上には、水素と適度な反応性を有し、かつ固体潤滑性を発現する層状構造を有する水素化合物を形成する材料系を選択することが有効であることを明らかにした。

(4) トライボシステム中の気体分子の挙動解析

本研究実施項目では、トライボシステムにおける気体分子の拡散、吸着、摺動表面の凝着力に及ぼす気体分子の影響をとらえることを目的として分子動力学解析によるシミュレーションを実施した。

(4-1) 拡散と吸着に及ぼすせん断の影響

潤滑剤中に溶存した水素分子の拡散と固体表面への吸着について検討するため、水素分子が溶存した潤滑剤をモデル化し、分子動力学(Molecular Dynamics:MD)法を用いた解析を行った。吸着については潤滑面モデル、拡散はバルク潤滑剤モデルを設定して計算した。以下では潤滑面モデルについて示す。潤滑面モデルでは計算系を 2 つの固体壁面とその間に

潤滑剤分子を配置した直方体とし、計算系の四方の側面には周期境界条件(二次元周期境界条件)を適応した。潤滑剤の上下方向への移動は固体壁面によって制限され、潤滑剤分子の挙動は壁面原子と潤滑剤分子間の相互作用力の影響を受ける。また、下側壁面を設定の速度で移動させることによりせん断を与えた。潤滑剤分子を固体壁面間に配置して緩和させた後、水素分子を潤滑膜の内部(中央部)に配置し、上側壁面に外部より垂直方向に一定荷重を与えたまま600ps間計算した後、下側壁面を[100]方向へ移動させることによりせん断をかけた(600ps間)。この計算系を用いて水素分子の壁面への吸着量の時間変化を検討した。

潤滑剤はパーフルオロヘキサン C_6F_{14} およびヘキサン C_6H_{14} とし、潤滑剤分子間および潤滑剤分子内のポテンシャル関数としてOPLS-AA力場を用いた。また、水素分子内における水素原子間の結合はばねで表されるモデルを用いた。固体壁面はbcc構造をもつ鉄で、(001)面を摩擦面とする。壁面原子間のポテンシャルはJohnsonポテンシャルを用い、潤滑剤分子と溶存分子の相互作用力の計算はLennard-Jonesポテンシャルを用いた。せん断速度、温度、圧力を変えた計算を行い、これらが水素分子の挙動に及ぼす影響を検討した。

せん断速度が10から200m/sの場合における固体壁面に吸着する水素分子の変化を図2.4.(4).1に示す(潤滑剤 C_6F_{14} 、圧力1GPa、温度300K)。縦軸は系内の水素分子の総数に対する吸着している分子の割合で、横軸は経過時間である。ここで、潤滑面の固体原子から4Å以内に存在する原子を吸着原子としている。計算開始後0~600psはせん断なしの状態であり、600~1200psまでは所定の速度でせん断を与えた。せん断のない600psまでは吸着量は数%でほぼ一定であるが、600ps以降は吸着量が増加している。また、せん断速度が大きいほど、吸着量の増加が大きい。

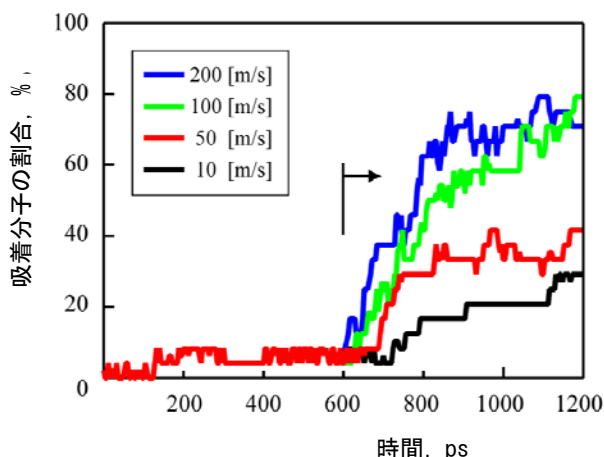


図 2.4.(4).1 吸着量の時間変化 (せん断速度の影響)

潤滑剤分子が水素分子の挙動に及ぼす影響を検討するため、パーフルオロヘキサンとほぼ同じ分子鎖長をもつ炭化水素であるヘキサンを潤滑剤として設定した計算を行った。わずかながら、ヘキサンの方がパーフルオロヘキサンに比べて吸着が早い。

(4-2) 固体表面への吸着と侵入に及ぼす吸着膜の影響

添加剤などによってしゅう動面に形成される吸着分子に着目し、温度、圧力、吸着分子長さが吸着分子近傍における水素の挙動に及ぼす影響について、分子動力学法を用いて検討を行った。

図 2.4.(4).2 にシミュレーションモデルを示す。吸着分子近傍の潤滑面をモデル化するため、2つの吸着分子膜とその間に配置した潤滑剤分子、水素分子で立方体の計算系を構成し、四方側面に周期境界条件(二次元周期境界条件)を適用した。各分子を速度スケールリング法によって温度制御を行い、吸着分子に設定圧力に相当する荷重を付与することで系内の圧力を一定にした。吸着分子はn-ヘキサン C_6H_{14} 、n-ドデカン $C_{12}H_{26}$ 、潤滑剤はn-ヘプタン C_7H_{16} とし、吸着分子、潤滑剤分子間および分子内のポテンシャル関数として OPLS-AA 力場を用い、水素分子は、原子間がばねで結ばれているモデルを用いた。吸着分子または潤滑剤分子と水素分子の間のポテンシャル関数は Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。温度 300K、500K、圧力 0.5GPa、1.0GPa とした。

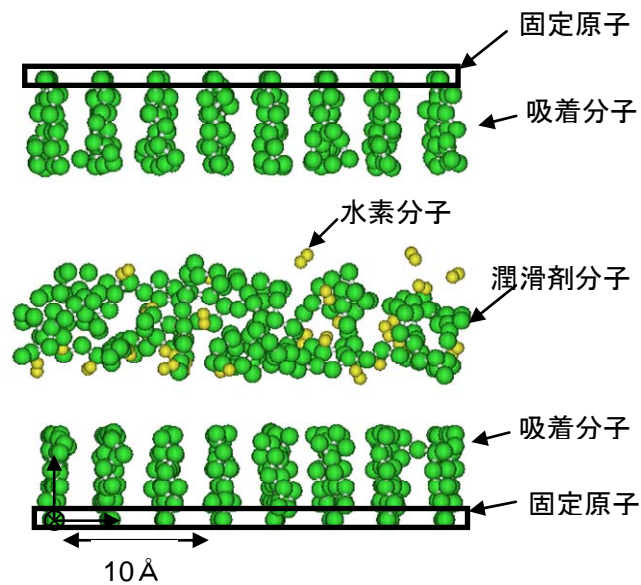


図 2.4.(4).2 計算モデル

固体壁面上に吸着分子が存在する場合の潤滑剤中に溶存した水素分子の挙動について検討した。潤滑膜の内部に水素分子を配置した初期状態から計算を始めた場合の潤滑膜内部の水素分子の分布求めた。水素原子と潤滑剤分子、吸着分子の炭素原子の膜厚方向に対する個数分布から、吸着分子近傍に水素原子の密度のピークが見られ、水素分子が吸着分子に集まることがわかった。この傾向は、潤滑膜にせん断を与えた場合に顕著に見られた。

吸着分子近傍に達した水素分子は吸着分子内に侵入、または吸着分子を通過することがある。これらの水素分子は固体表面に到達し、水素脆化を引き起こす可能性のある水素原子である。これらの分子の時間変化を、さまざまな温度、圧力、吸着分子を設定して計算した。そ

の結果、水素分子が吸着分子を通過して固体壁面に到達しにくくなるのは、温度が低い場合、圧力が低い場合、吸着分子の長さが長い場合であることがわかった。

また、鉄表面近傍における水素の挙動の MD シミュレーションを行った。分子状態で存在する水素は鉄表面に吸着する際に解離して原子状態となり、鉄表面を拡散し、表面の欠陥に侵入する。

(4-3) PTFE の凝着力

摺動部材および固体潤滑材として広く用いられる PTFE(四フッ化エチレン)のトライボロジー特性に及ぼす水素の影響を検討するため、PTFE と固体壁面との凝着力およびせん断力に及ぼす水素の影響について分子動力学法(MD 法)を用いた計算を行った。

計算モデルを図 2.4.(4).3 に示す。計算系は、上方に配置した PTFE と下方に配置した固体壁面で構成する。水素分子を設定密度で固体壁面上に配置後、PTFE を所定の圧力で壁面に接触させる。その後、PTFE 分子を引き上げることで凝着力の検討を、また PTFE 分子を x 方向に移動させることでせん断力の検討を行った。計算系の x、y 方向には周期境界条件を適応し、z 方向上方は鏡面反射するとした。PTFE 分子内の相互作用力の計算には REBO ポテンシャルを用い、PTFE、水素と固体壁面との分子間相互作用力の計算には Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。

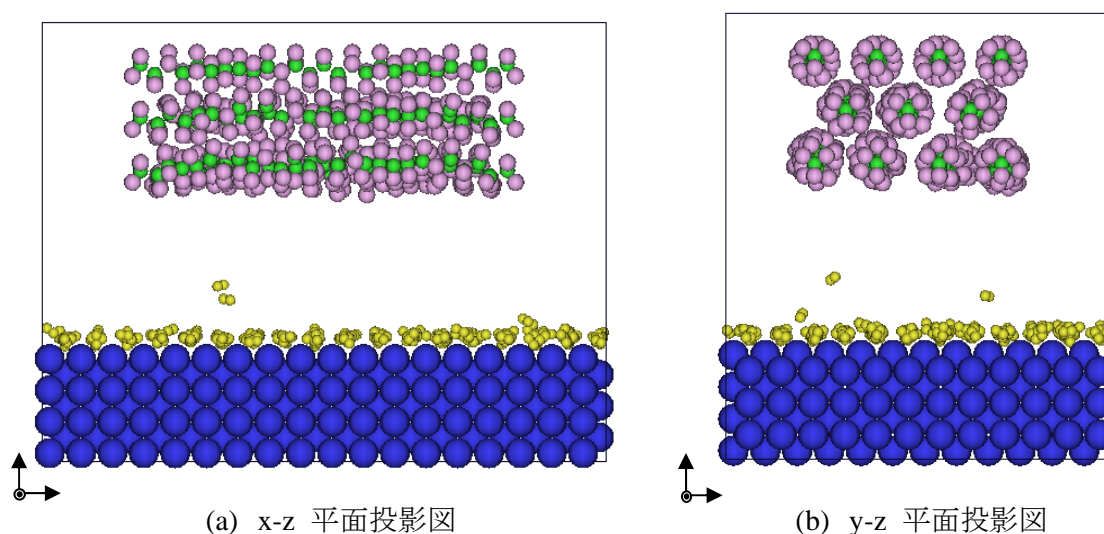


図 2.4.(4).3 計算モデル

計算条件は、PTFE と固体壁面の接触圧力を 100、150、200、600MPa とし、せん断速度を 20m/s とした。壁面上に配置した水素原子の個数密度は 0.0、 6.11×10^{-2} 、 12.2×10^{-2} 、 24.5×10^{-2} 個/ \AA^2 とし、温度制御の設定温度は 300K とした。

PTFE 分子の固体表面への凝着力に及ぼす水素の影響を検討するため、PTFE を固体壁面から引き上げるのに要した仕事を求めた。また、

計算の結果、固体表面の水素密度が大きいほど凝着力が小さいことがわかる。これは、接

触域の水素密度が増加すると固体壁面とPTFE間の距離が長くなり、固体表面とPTFE間の相互作用力が小さくなるためである。凝着力は転移膜形成と関係があり、水素が存在することによって転移膜の形成が阻害されることを示しているが、この結果は小項目(2)の試験結果と一致する。

次に、水素密度が高いほどせん断力が大きいという結果が得られた。これは、接触域内に水素量が多いほどフッ素原子がよく移動するため、エネルギーの散逸が大きいためであると考えられる。

(5) 耐水素トライボロジー信頼性評価

本小項目は、本プロジェクトで得た試験結果をトライボアトラス(データベース)として整理し、水素利用機械の設計の指針を提供することを目的としている。

(5-1) トライボアトラス

(i) 目標・・・トライボアトラスとは

本課題で得られた結果を、実際の設計において有効に活用できるようにするためのデータベースである。従来、トライボロジーのハンドブック等に掲載されている摩擦や摩耗のデータは、単一の数値であることがほとんどであり、また試験条件もまちまちであった。そのため、異なる材料のトライボロジー特性を総合的に比較することや、必要な条件にあわせた検索が不可能であった。

そこで本課題では、実用性を高めるために、対象とする材料や作動条件に応じてデータをひくことができ、また必要に応じて数値だけでなく摩擦面の損傷の特徴などがわかるデータ集を構築する。

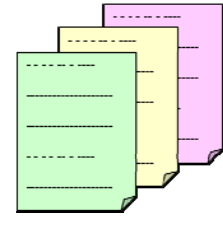
(ii) データの構成と項目

データ原簿には、試験片の性状、試験条件、摩擦係数や比摩耗量、試験後の摩擦面の様相など、200 を越える入力項目を設けた。試作版は、操作方法がよく知られている Microsoft Excel を用いて構築したが、閲覧や検索での操作性に問題があった。そこでデータベースソフトウェア FileMaker を用いて更新を行った。データ入力には Excel でも可能とした。また入力、閲覧いずれもリモートデスクトップ機能を利用したインターネット経由で可能である。(図 2.4.(5).1)

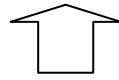
データ選択・表示インターフェース

実験条件																
試料名	試料形状	水分量			摩擦条件			試験条件			試験結果					
		大	小	平均	速度	距離	時間	速度	距離	時間	摩擦係数	平均	標準偏差			
連続試験(L/1min)	H2 0.12	変態	-	100	3.2	10	0.08	32	1.0E+02	167	1	0.85	0.57	1.82	SIJ2	865
水分量増大化/増小	H2 0.1	変態	行	100	3.2	10	0.08	32	1.0E+02	167	3	0.76	0.52	1.66	SIJ2	865
水分量制御<0.785P	H2 0.1	変態	-	26	3.2	10	0.08	32	1.0E+02	167	3	0.76	0.52	1.66	SIJ2	865
水分量制御<0.435P	H2 0.1	変態	-	1.4	3.2	10	0.08	32	1.0E+02	167	0.5	0.43	0.23	0.928	SIJ2	865

実験結果									
摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数
レーザ	SEM	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数	摩擦係数
摩擦係数C1.jpg									
摩擦係数C2.jpg									
摩擦係数C3.jpg	摩擦係数V1 SEM.jpg	1.34E-05	1.36E-10	0.102	0.464	0.631	0.457	摩擦係数WordE1.7.xls	
摩擦係数C4.jpg	摩擦係数V1 SEM.jpg	-4.10E-05	-4.27E-10	0.102	0.924	1.187	0.596	摩擦係数WordE1.8.xls	
摩擦係数C5.jpg	摩擦係数V2 SEM.jpg	-6.67E-06	-4.17E-10	0.026	0.560	1.181	0.577	摩擦係数WordE2.1.xls	



要点をデータシート化して提供



実験条件															実験結果																			
試料名	試料形状	水分量			摩擦条件			試験条件			試験結果			摩擦係数			摩擦係数																	
		大	小	平均	速度	距離	時間	速度	距離	時間	摩擦係数	平均	標準偏差	摩擦係数	平均	標準偏差																		
H2 0.12	変態	-	-	100	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	1	-	0.85	0.57	0.0018	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.12	変態	-	-	100	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	1	-	0.85	0.57	0.0018	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.12	変態	-	-	100	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	1	-	0.85	0.57	0.0018	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.1	変態	-	-	13	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	3	-	0.76	0.52	0.0057	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.1	変態	-	-	26	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	3	-	0.76	0.52	0.0057	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.1	変態	-	-	1.4	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	0.5	-	0.43	0.23	0.017	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.1	変態	-	-	13	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	0.5	-	0.43	0.23	0.017	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											
H2 0.1	変態	-	-	2.4	-	3.2	0	32	1.0E+02	-	167	0.5	-	0.43	0.23	0.017	-	-	SIJ2	C4805	865	-	摩擦係数C1.jpg											

実験条件

実験結果

図 2.4.(5).1 データベースとデータシート

このデータベースを使って、例えば図 2.4.(5).2 に示すような情報を得ることができる。これは PTFE について水分量の大小が摩耗量を支配していることを示しているが、その代表的な摩擦表面を示す写真や試験装置の図面を見ることができる。

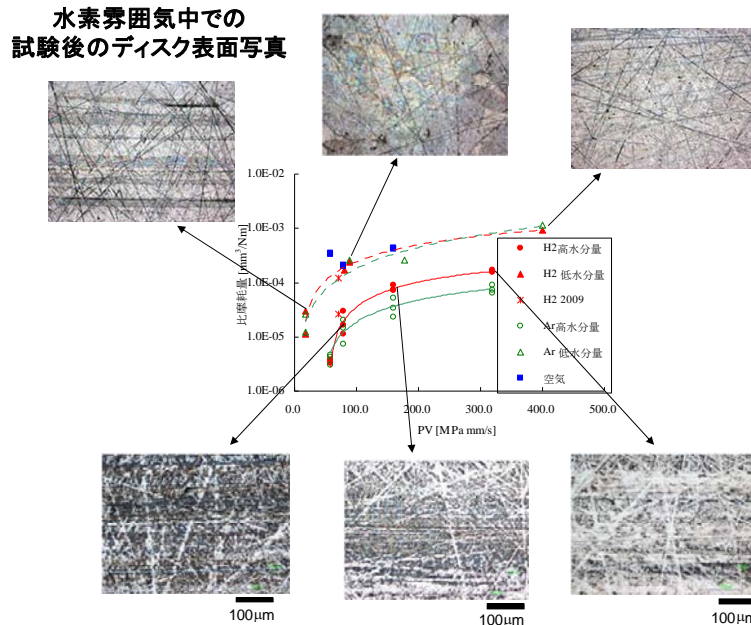


図 2.4.(5).2 データの例

(iii) データ提供の形

産業界へのヒアリングから、材料、しゅう動形態、条件などが多岐にわたる本データベースを一般のユーザが使用することは容易ではないことがわかった。またニーズとしては、材料のジャンル、しゅう動条件などを限定して材料の優劣を知りたい、しゅう動条件の違いによる摩擦摩耗特性の違いとその要因を知りたい、トラブル対策において有用な情報を知りたい、などであった。

そこで、当面トライボアトラスのシステム全体を一般へ提供することはさし控えることとした。その代わりに、摩擦摩耗挙動と関連因子の要点、例えば「オーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素中の摩擦摩耗特性」といったポイントごとに主要データと解釈を記載したデータシートの形で提供することにした。これまでに、基本的な要点に関するデータシートを揃えたが、さらに産業界の要望を調査しながら新たな観点のデータシートを追加していく予定である。

(5-2) 設計指針

一般的な指針を以下にまとめる。材料ごとの指針は上述の内容、及びデータシートを参照いただきたい。

(i) 共通事項

1) 水素雰囲気における材料のトライボロジー特性は水素中の微量水分、酸素に大きく影響を受けるため、使用ガスの性状を正しく把握することが必要である。

2) 高圧水素 40MPa においては、水素の影響、ないし水素中の微量水分、酸素の影響が常圧水素中よりも顕著に現れる。高圧中の試験を行って特性を確認することが望ましい。

3) 生成摩耗粉の大きさ、形は、材料としゅう動条件によって異なる。

(ii) 金属材料等の摩擦摩耗

1) 材料の水素との反応性の大小によって、摩擦摩耗特性に及ぼす水素および水素中の微量水分、酸素による影響が異なる。また温度依存性は大きい。条件に応じて、表面酸化膜の減少ないし増加、材料組織や硬度の変化、炭素等の析出などの有無を知っておく必要がある。

2) 既存のバルブ材料では、ステライト、タングステンカーバイド、オーステナイト系ステンレス鋼が相対的に良い摩擦特性を示す。ニッケル系合金、アルミ合金等は水素用しゅう動材料には適さない。

3) 一般に、水素中の微量水分、酸素の濃度が高ければ摩耗増加が問題となり、少なければ凝着力の増大による摩擦増加が問題となる。常圧水素中においては、水素ガス中の水分濃度が標準的なレベル 1~10ppm からはずれないほど、概してトライボロジー特性は悪化する。

4) 水素雰囲気における低摩擦しゅう動材料として DLC 膜は有望である。ただし、水素中で耐剥離性と低摩耗性であることが必要である。

(iii) 鋼の転がり疲れ

1) 軸受鋼の転がり接触におけるフレーキング寿命は、鋼への水素侵入量が多いほど短い。

2) フレーキング寿命は水素雰囲気中で概して低下するが、低下の程度は転がり滑り接触の形態と潤滑条件、及びこれらによって決まる水素侵入量と表面酸化膜形成状態によって変わる。

3) 微小滑りは、新生面の形成を通じて水素発生と水素侵入を促進させる作用と、酸化膜形成を通じて水素侵入を抑制する作用の両面がある。

4) 雰囲気が水素の場合、潤滑剤に溶解した水素が容易に鋼表面に到達する。

(iv) 樹脂対金属の摩擦摩耗

1) 四フッ化エチレン (PTFE) を代表とする樹脂材料の摩擦摩耗特性は、相手面材料 (一般に金属) の表面での転移膜形成状態に依存し、これらは酸化物、水酸化物、フッ化金属などの形成によって影響を受ける。

2) 樹脂材料の摩擦摩耗は、相手面材料の種類によって変化する。材料を変える場合、組合せの影響を確認せずに一方の材料、例えば樹脂材料側だけを変えることは危険である。

3) 樹脂系複合材料では添加されている材料によって水素雰囲気中の摩擦摩耗特性が異なる。PTFE 複合材では、グラファイト添加 PTFE は雰囲気や条件の違いによって摩擦摩耗の変化が少なく、ブロンズ添加 PTFE は高圧水素中で低摩擦低摩耗を示す。

(5-3) 有明水素ステーション使用部品の調査

有明水素ステーションにおいて使用されたバルブ等の調査を、メーカーの協力を得て行った。以下に調査項目ごとに要点を記す。

調査結果を本事業の成果に照らして検討したが、いずれの部品も正常に使用されていたものであり、大きな問題点を見出すことはできなかった。実使用部品の調査から有効な情報を得るためには、部品ごとに経過を追跡すること、不具合が生じた部品を調査すること、などが必要である。また、メーカーごとに異なる部品、構造のものが多く、各社の協力がなければ調査は難しい。今後の課題としたい。

(i) 自動流量調節弁

分解調査および気密試験・弁座漏洩試験を行った。試験後、主にバルブシステム及びシステムとしゅう動する部品について、顕微鏡観察、表面粗さ測定、表面分析などの調査を行った。バルブシステムに、しゅう動方向の傷、不均一な堆積物、摩耗粉やグリースの付着が見られたが、いずれも調整弁の機能を大きく損なうものではなく、また外部漏洩を生じるものではなかった。

(ii) 手動弁

分解調査と気密試験を行った。いずれも異常は認められなかった。

(iii) ディスペンサー充填カプラ

分解調査、気密試験を行った。分解後、顕微鏡観察、表面粗さ測定、表面分析などの調査を行った。摩耗が認められた部品があったが、カプラの機能を損なったり水素の外部漏洩を生じるものではなかった。

(5-4) まとめ

1) 試験ガス中の微量不純物(水、酸素)の量を制御可能な摩擦試験装置、摩擦試験片を大気に曝露せずに表面分析が可能な実験分析システム、圧力40MPa、温度373Kまでの摩擦力測定技術を確立までの高圧水素雰囲気中で摩擦試験が可能な摩擦試験機などを独自に開発し、水素トライボロジーの研究体制を築いた。

2) 広範な摺動材料のトライボロジー特性の基礎データを蓄積し、諸現象の支配的影響因子を明らかにするとともに影響因子の作用機構を検討した。

3) 産業界と連携し、軸受、バルブ、動的シール、ピストンリング等の候補材料について、常圧中、及び40MPaまでの高圧水素中における摩擦摩耗特性データを蓄積し、実機の開発に貢献した。

4) 水素ガス中の微量水分、酸素が水素中のトライボロジー現象の重要な支配因子であることを見出し、代表的な摺動材料についてこれらの微量成分の影響を明らかにした。

5) 高圧水素中に曝露された鋼材表面を分析し、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。

6) 四フッ化エチレンを代表とする動的シール用樹脂材料の摩擦摩耗特性の支配因子として、転移膜形成とこれに及ぼす相手面金属表面での化学反応の影響を明らかにした。

7) 軸受鋼の転がり疲れ寿命に及ぼす潤滑条件、水素侵入量、表面酸化膜形成状態の影響を明らかにした。

8) 水素トライボロジー基礎データのデータベース(トライボアトラス)を構築し、産業界からの要望にもとづいて改良を加え、データシート化して関連企業に提供した。

(5-5) 今後の課題

(i) 本事業期間中

1) 産業界のニーズの高い軸受・バルブ・シール摺動材料について、超高压水素中摩擦試験、高压水素中に曝露した試験片及び非曝露試験片の常圧水素中での摩擦試験を続行してデータを蓄積し、実際の開発における材料選択に引き続き貢献する。

2) 高压中試験の効率化と、高压水素曝露試験片による評価方法の確立をはかる。

3) 高压中摩擦試験、高压水素曝露試験における雰囲気ガス中の不純物の把握とその影響解明をさらに進める。

4) 基本原理を体系づけて整理する。その一環として、転がり疲れにおける諸因子の関与をより具体的、定量的にまとめ、水素による寿命低下の防止策検討につなげる。

5) 製品レベルでの実用化の問題点を産業界と連携して分析し、評価計画に反映させる。その一環として、樹脂シールについてトライボ特性とシール性の関係を明確にする。

6) 産業界にトライボアトラスのデータシートと耐水素設計指針の評価を依頼し、さらに改善をはかる。

(ii) 本事業終了後

1) 水素エネルギーの普及へ向けて、水素トライボロジーのデータ拡充と評価法、保全・故障対策の検討を行って、安全性・信頼性・経済性の向上に資する。

2) 実部材の試験や実機試験をメーカーと連携して行い設計開発を支援する。

3) バルブの固着や軸受の剥離など突発事故の原因となるトライボ損傷に関する基盤研究を行って安全性・信頼性の向上に資する。

4) トライボロジー特性にもとづいた改良やトライボロジー特性を活かした機構を検討する。

IV. 実用化の見通しについて

1. 事業全体における実用化の見通しについて

本事業では、水素エネルギー社会に不可欠である「水素を長期間安全に利用するための学術的な基盤」を確立することを目的としている。また水素を取り扱う容器や機器における材料の水素脆化やトライボロジーなど、水素に関わる現象や挙動の基礎的メカニズムを解明するとともに、基礎的な水素物性のデータベースを構築することで関係産業界の誰もが、その成果を活用できるようにすることで水素利用技術の信頼性向上、安全性確立に資することを意図している。

具体的には、2008年7月に発表された燃料電池実用化推進協議会が描く「燃料電池自動車を2015年に一般ユーザーに普及開始」、「商用水素ステーションの設置開始」のシナリオに向けて、産業界と連携を取りながら必要なデータ、考え方を提示していく(図1)。2010年に予定される「商用水素ステーションの仕様決定」、「高圧容器および付属品の新基準発行」に関しては、産業界における設計、評価に資するために、各材料の疲労寿命を考えた使い方や設計方針を提言していく。2011年後半以降、水素製造・輸送・貯蔵等技術開発事業に参画する企業及び規制機関等への水素構造材料及び水素物性に関するデータを250件以上提供し、高圧水素の使用に関わる規制見直し、水素関連機器の技術開発、および、2015年に向けて設置される水素ステーション用機器の特認申請に広く活用されている。今後さらに、2015年以降の、安全性と低コスト化を実現した水素機器への規制見直しと産業界の技術開発への基盤として本事業で取得されたデータに期待される部分は大きい。また、随時最新の水素物性データベースを広く世に公開していくこと。金属材料だけでなく、バルブなど摺動材やOリングのようなシール材に関する水素環境下での劣化特性を明らかにし、データベース化を進めていくことを通して、水素インフラに使用する機器の設計手法構築や、構成部材の疲労寿命予測、メンテナンス指針を確立し、安全な水素社会を構築するための基盤となる知見を産業界に提供する。

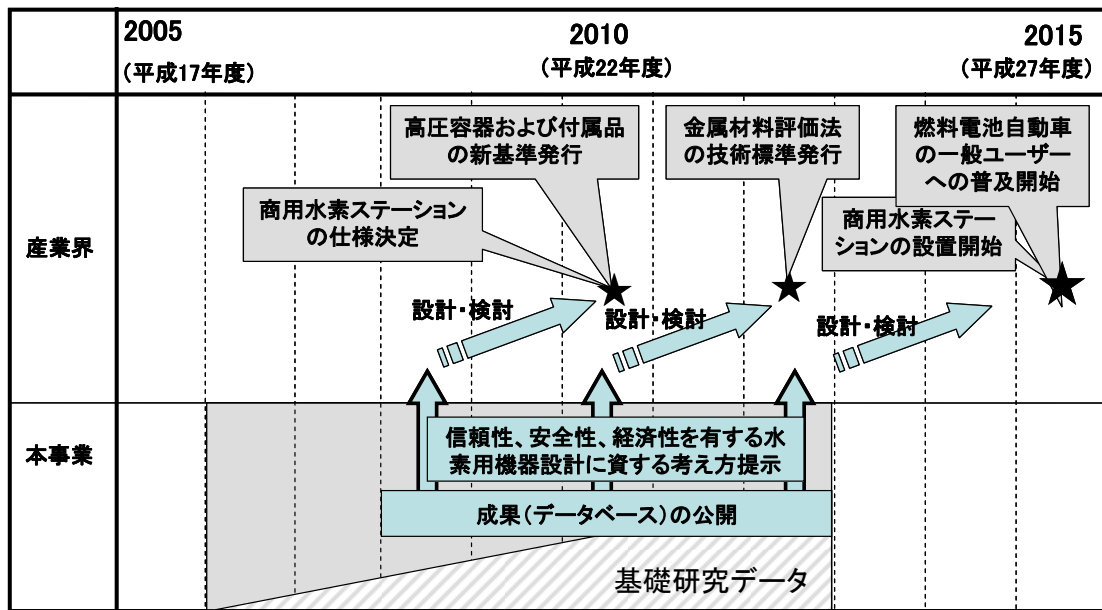


図1 事業全体における実用化の見通し

2. 波及効果

基礎研究により技術的基盤を形成する過程において、研究の初期から海外の基準作成に影響のある研究者と一緒に考察・評価することにより、日本が国際標準の場に出遅れることなく、むしろ初めから同じ考え方に基づいた国際標準提案や国内基準整備等が行えるような研究体制とすることにより、結果として日本にとって技術的に有利になる産業界展開が可能となる。

また、産学官と地域が連携した水素エネルギー社会の実現に取り組む福岡水素エネルギー戦略会議(企業 516, 大学 111, 行政, 研究・支援機関 35)と連携し、研究成果の普及や定着のために若手技術者を対象とした水素人材育成セミナーを定期的を開催しており、さらに中小企業等の水素機器開発を支援するために設立された水素エネルギー製品研究試験センター(平成21年4月設立)に対して技術的なサポートを行うなど、人材育成や本技術分野の基礎・基盤技術の底上げを図り、近い将来、文字通り産業界で活躍する戦力となる技術者育成にも活用反映させている(図2)。



図2 産学官ならびに地域と連携した成果の波及効果

(付録) 特許、文献、発表リスト

【特許】

平成 18 年度 国内特許(1件)

発明の名称	出願番号	発明者名
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	特願 2007-022467	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二

平成 18 年度 外国特許(0 件)

平成 19 年度 国内特許(3 件)

発明の名称	出願番号	発明者名
金属表面に四フッ化エチレン樹脂転移膜を形成する方法、及びそれを用いた摺動部材	特願 2007-139752	澤江義則、中嶋和弘、村上輝夫、山口晃、伊藤 竜馬
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	特願 2007-262057	村上敬宜、松岡三郎、峯洋二、金崎俊彦、村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二
水素ガス中疲労試験方法	特願 2008-011048	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦

平成 19 年度 外国特許(6 件)

発明の名称	出願国	発明者名
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	アメリカ	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	カナダ	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	中国	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	インド	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	韓国	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	欧州	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、金崎 俊彦

平成 20 年度 国内特許(3 件)

発明の名称	出願番号	発明者名
高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	特願 2009-522691	村上 敬宜、山辺 純一郎
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素添加方法	特願 2008-202713	村上 敬宜、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	特願 2010-500636	村上敬宜、松岡三郎、峯洋二、金崎俊彦

平成 20 年度 外国特許(18 件)

発明の名称	出願国	発明者名
高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	アメリカ	村上 敬宜、山辺 純一郎
高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	カナダ	村上 敬宜、山辺 純一郎

高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	中国	村上 敬宜、山辺 純一郎
高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	インド	村上 敬宜、山辺 純一郎
高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	韓国	村上 敬宜、山辺 純一郎
高圧タンクの損傷検知方法、及びそのための装置	欧州	村上 敬宜、山辺 純一郎
水素ガス中疲労試験方法	アメリカ	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦
水素ガス中疲労試験方法	カナダ	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦
水素ガス中疲労試験方法	中国	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦
水素ガス中疲労試験方法	インド	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦
水素ガス中疲労試験方法	韓国	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦
水素ガス中疲労試験方法	欧州	松岡 三郎、村上 敬宜、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	アメリカ	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	カナダ	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	中国	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	インド	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	韓国	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	欧州	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦

平成 21 年度 国内特許(2 件)

発明の名称	出願番号	発明者名
水素充填システムの水素用熱交換器	特願 2009-231123	高田 保之、Woodfield Peter、村上 敬宜
耐水素疲労フェライト鋼とその製造方法	特願 2010-018322	松岡三郎、早川 正夫、竹内 悦男、長島 伸夫

平成 21 年度 外国特許(6 件)

発明の名称	出願国	発明者名
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素添加方法	アメリカ	村上 敬宜、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素添加方法	欧州	村上 敬宜、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素添加方法	インド	村上 敬宜、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素添加方法	韓国	村上 敬宜、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素添加方法	カナダ	村上 敬宜、峯 洋二、金崎 俊彦
オーステナイト系ステンレス鋼、及びその水素除去方法	アメリカ	村上 敬宜、松岡 三郎、峯 洋二、 金崎 俊彦

平成 22 年度 国内特許(0 件)

平成 22 年度 外国特許(4 件)

発明の名称	出願国	発明者名
水素充填システムの水素用熱交換器	アメリカ	高田保之,WoodfieldPeter,村上敬宜
水素充填システムの水素用熱交換器	カナダ	高田保之,WoodfieldPeter,村上敬宜
水素充填システムの水素用熱交換器	欧州	高田保之,WoodfieldPeter,村上敬宜
ゴム製品の検査方法及びゴム製品の検査装置	PCT	山辺純一郎,松本隆志,西村伸

平成 23 年度 国内特許(0 件)

平成 23 年度 外国特許(0 件)

合計 国内特許 9 件、外国特許 34 件

【文献】

(1)「高圧水素物性の基礎研究」(水素物性研究チーム)

(2006 平成 18 年度 なし)

(2007 平成 19 年度 1 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.12	Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University, Vol. 67, No. 4, pp209-220	Numerical simulation for design of probe to measure hydrogen thermal conductivity at high pressure by the transient short-wire method	P.L.Woodfield, J.Fukai, M.Fujii, Y.Takata, K. Shinzato, et.al.

(2008 平成 20 年度 6 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.05	Heat Transfer-Asian Research	Enhancement of Heat Transfer in Hydrogen Storage Tank with Hydrogen Absorbing Alloy (Optimum Fin Layout)	Y. Mitsutake, M.Monde, K.shigetaka, S.Tsunokake, T.Fuura
2008.05	圧力技術	高圧水素の急速充電及び放出中の温度特性に関する無次元支配因子について	高野俊夫, 門出政則
2008.07	International Journal of Thermophysics, Vol. 29 (2008), pp1278-1298.	A Two-Dimensional Analytical Solution for the Transient Short-Hot-Wire Method,	P.L.Woodfield, J.Fukai, M.Fujii, Y.Takata, K.Shinzato
2008.07	International Journal of Thermophysics, Vol. 29 (2008), pp1299-1320.	Determining Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Low-Density Gases Using the Transient Short-Hot-Wire Method	P.L.Woodfield, J.Fukai, M.Fujii, Y.Takata, K.Shinzato
2008.11	熱物性	Numerical Simulation of Natural Convection in a Transient-Short-Hot-Wire Thermal Conductivity Cell	Woodfield Lloyd Peter, 深井潤, 藤井丕夫, 高田保之, 新里寛英
2009.03	International Journal of Thermophysics, Vol. 30 (2009), pp397-415.	Application of the Three-Omega Method to Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Hydrogen Gas	E. Yusibani, P.L.Woodfield, M.Fujii, K. Shinzato, X.Zhang, Y.Takata

(2009 平成 21 年度 13 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.04	International Journal of Thermophysics, Vol.30, No.2, pp397-415	Application of the Three-Omega Method to Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Hydrogen Gas	E. Yusibani, Peter L. Woodfield, M. Fujii, K. Shinzato, X. Zhang and Y. Takata
2009.06	Journal of Thermal Science and Technology, Vol.4, No.1, pp146-158	A Procedure for Application of the Three-Omega Method to Measurement of Gas Thermal Conductivity	E. Yusibani, Peter L. Woodfield, S. Moroe, K. Shinzato, M. Kohno and Y. Takata and M. Fujii

2009.06	International Journal of Thermophysics, Vol.30, No.3, pp796-809	An Accelerated Two-Dimensional Unsteady Heat Conduction Calculation Procedure for Thermal-Conductivity Measurement by the Transient Short-Hot-Wire Method	Peter L. Woodfield, J. Fukai, M. Fujii, Y. Takata
2009.06	International Journal of Thermophysics, Vol.30, No.3, pp833-850	End Effects in the Three-Omega Method to Measure Gas Thermal Conductivity	E. Yusibani, Peter L. Woodfield, M. Kohno, K. Shinzato, Y. Takata, M. Fujii
2009.06	Abstracts of the 17th Symposium on Thermophysical Properties, pp369-370	Thermal Conductivity Measurement of Hydrogen Gas using the Transient Short Hot-Wire Method	Shogo Moroe, Peter L. Woodfield, Koichi Kimura, Jun Fukai, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii and Yasuyuki Takata
2009.06	Abstracts of the 17th Symposium on Thermophysical Properties, pp370-371	PVT Measurements of Hydrogen at High Pressures	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2009.06	The Eleventh UK National Heat Transfer Conference (UKHTC2009)	Measurement of hydrogen thermophysical properties at high pressure	高田保之, Peter L. Woodfield, 迫田直也, 新里寛英, 藤井丕夫
2009.11	ICOPE-09	PVT MEASUREMENTS OF HIGH PRESSURE GAS BY THE BURNETT METHOD	Naoya Sakoda, Kenta Shindo, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Motoo Fujii
2009.12	International Journal of Thermophysics, Vol.30, No.6, pp1748-1772	Techniques for Accurate Resistance Measurement in the Transient Short-Hot-Wire Method Applied to High Thermal Diffusivity Gas	Peter L. Woodfield, Moroe Shogo, Fukai Jun, Motoo Fujii, Shinzato Kanei, Kohno Masamichi, Takata Yasuyuki
2009.12	水素エネルギーシステム, Vol.34, No.4, pp4-10, 2009	高圧水素の熱物性測定	高田保之, 迫田直也, 新里寛英, 藤井丕夫
2010.01	International Journal of Thermophysics, Published online	Review of the Thermodynamic Properties of Hydrogen Based on Existing Equations of State	N. Sakoda, K. Shindo, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, and M. Fujii
2010.02	熱物性, Vol.24, No.1, pp21-28	高温高圧水素の粘性係数推算式の提案	Elin Yusibani, Peter L. Woodfield, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2010.02	熱物性, Vol.24, No.1, pp28-34	高圧水素用バーネット式PVT性質測定装置の開発	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫

(2010 平成 22 年度 4 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.11	International Journal of Thermophysics Volume 31, Numbers 11-12, pp.2394-2401	An Application of Hydrogen Thermophysical Properties Database - All in One Live CD -	桃木悟, ジャンバル オダゲレル, 山口朝彦, 赤坂亮, 高田保之
2011.02	Experimental Heat Transfer, Volume 24, Issue 2, 2011, pp.168 - 178	Thermal Conductivity Measurement Of Gases By The Transient Short-Hot-Wire Method	Shogo Moroe, Peter L Woodfield, Jun Fukai, Kanei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii, Yasuyuki Takata
2011.03	Proceedings of the ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, AJTEC2011-44206.	Dew And Frost Points Measurements And Estimation For Residual Gases In High-Pressure Hydrogen	Kenji Ishida, Masataka Kosaka, Masanori Monde
2011.03	Proceedings of the ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, AJTEC2011-44415.	Thermal Conductivity Measurement of Hydrogen at High Pressure and High Temperature	Koichi Kimura, Shogo Moroe, Peter Lloyd Woodfield, Jun Fukai, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii, Yasuyuki Takata

(2011 平成 23 年度 9 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.06	International Journal of Thermophysics, Vol.32, No.6 pp.1111-1124	A Capillary Tube Viscometer Designed for Measurements of Hydrogen Gas Viscosity at High Pressure and High Temperature	Elin YUSIBANI, Yosuke NAGAHAMA, Masamichi KOHNO, Yasuyuki TAKATA, Peter L Woodfield, Kanei SHINZATO, Motoo FUJII
2011.06	Proceedings of the 11th Asian Symposium on Visualization, ASV11-po-12	Dew and Frost Point Measurements of Residual Water in High Pressure Hydrogen Utilizing Visualization and Image Analysis	石田賢治, 高坂祐顕, 門出政則
2011.09	International Journal of Thermophysics, Vol.32, No.9, 1887-1917	Measurements of Hydrogen Thermal Conductivity and High Pressure and High Temperature	S. Moroe, P. L. Woodfield, K. Kimura, M. Kohno, J. Fukai, M. Fujii, K. Shinzato and Y. Takata
2011.09	水素エネルギーシステム, Vol. 36 pp. 32-36	車載水素容器の亀裂発生時における圧力変化の解析	迫田直也, 尾上清明, 高田保之

2011.10	ECS Transactions, vol.41 pp.1423-1430	Measurement of Hydrogen-gas Solubility and Diffusivity in Polymer Electrolyte Membrane by NMR Method	Ryosuke Nagahisa, Daiki Kuriya, Kuniyasu Ogawa, Yasuyuki Takata and Kohei Ito
2011.11	International Journal of Thermophysics	An Application of Hydrogen Thermophysical Properties Database	Satoru Momoki, Odgerel Jambal, Tomohiko Yamaguchi, Ryo Akasaka
2012.1	長崎大学工学部研究報告	球形共鳴器による水素の音速測定装置の開発 ～測定原理とヘリウムによる半径較正～	山口朝彦, 桃木悟, 松崎勇人, 上滝祐介, 今道統也, 金丸邦康
2012.1	International Journal of Thermophysics Int Jthermophys(2012) 33:6-21	Burnett Method with Absolute Pressure Transducer and Measurements for PVT Properties of Nitrogen and Hydrogen up to 473 K and 100 MPa	N. Sakoda, K. Shindo, K. Motomura, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii
2012.3	International Journal of Thermophysics Int Jthermophys Online 01-15	Burnett PVT Measurements of Hydrogen and the Development of a Virial Equation of State at Pressures up to 100 MPa	N. Sakoda, K. Shindo, K. Motomura, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii

(2)「高圧化状態における金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び長期使用および加工、温度などの影響による材料強度特性研究」(水素材料強度特性研究チーム)

(2006 平成 18 年度 2 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2006.12	日本金属学会誌, Vol.70, No.12	900MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性に及ぼす水素の影響	松岡三郎, 福島良博, 村上敬宜, 他
2007.03	Vol.93, No.3, pp247-256	高圧水素ガス雰囲気暴露したオーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展挙動と水素侵入特性	峯 洋二, 金崎俊彦, 松岡三郎, 村上敬宜, 他

(2007 平成 19 年度 5 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.12	Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University Vol. 67, No. 4, pp191-197	”SIMS Analysis of Hydride in Commercially Pure Titanium”	Shigeru HAMADA and Katsu Ohnishi, et.al.
2007.12	日本機械学会論文集 (A 編), 第 73 巻 736 号, pp1335-1342.	加工硬化したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の疲労特性に及ぼす水素の影響	早川正夫, 松岡三郎, 他
2007.12	日本機械学会論文集 (A 編) 73 巻 736 号 pp1358-1365	水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼の疲労特性に及ぼす水素と繰り返し速度の影響	松岡三郎, 村上敬宜, 他

2008.03	TMS2008 Collected Proceedings, Vol.3, pp217-222, USA	EFFECTS OF LATTICE DEFECTS INDUCED BY HYDROGEN AND STRESS ON ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF METALS	K. Takai, et.al.
2008.03	材料, 第 57 巻, 第 3 号, pp255-261	ステンレス鋼 SUS304 および SUS316L の微小領域における塑性変形挙動に及ぼす水素の影響	峯 洋二, 松岡三郎, 村上敬宜, 他

(2008 平成 20 年度 19 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.04	International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33 (2008), pp2604-2619.	Effects of Hydrogen on Fatigue Crack Growth Behavior of austenitic Stainless Steels	T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka and Y. Murakami
2008.06	Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 39 (2008), pp1327-1339.	Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels	Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine and S. Matsuoka
2008.06	日本金属学会誌, 第 72 巻- 6 号, pp448- 456.	Inconel 625 と SUS 316L の水素昇温脱離特性と電解チャージによる高圧水素ガス環境の模擬	高井健一, 村上耕太, 矢部宣明, 鈴木啓史, 萩原行人
2008.07	Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures(2008)	The effect of frequency on the giga-cycle fatigue properties of a Ti-6Al-4V alloy	E. Takeuchi, Y. Furuya, N. Nagashima and S. Matsuoka
2008.07	日本機械学会論文集 A 編, 第 74 巻-第 743 号 (2008), pp971-981.	10 MPa 水素ガス中で曝露したエチレンプロピレンゴムの水素侵入特性とブリスタ破壊に及ぼす充てん剤の影響	山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸
2008.07	日本機械学会論文集 A 編, 第 74 巻- 743 号(2008), pp1016- 1025.	1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 STPG370(0.19C-0.21Si-0.56Mn, mass%) の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響	西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜
2008.08	日本機械学会論文集 A 編, 74 巻- 第 743 号 (2008), pp1164-1173.	0.1 MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 SGP(0.078C-0.012Si-0.35Mn, mass%) の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響	松尾尚, 本間紳浩, 松岡三郎, 村上敬宜
2008.08	Tribotest 2008; Vol.14 , Issue 3, pp177-191	Fretting fatigue strength of SCM435H steel and SUH660 heat resistant steel in hydrogen gas environment	M. Kubota, Y. Tanaka and Y. Kondo
2008.09	日本機械学会論文集 A 編, 74 巻 745 号(2008), pp1249-1255	12Cr 鋼の遅れ破壊のき裂経路遷移に及ぼす応力変動の影響	近藤良之, 久保田祐信, 永末知広

2008.10	Acta Materialia, Vol.56(2008), pp5158-5167.	Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals	K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo
2008.10	International Journal of Fatigue, Vol. 30, Issues 10-11, pp1978-1984	High-temperature fatigue properties of austenitic superalloys 718, A286 and 304L	K. Kobayashi, K. Yamaguchi, M. Hayakawa and M. Kimura
2008.10	日本機械学会論文集 A 編, 74 巻 746 号(2008), pp1358-1365	疲労限度以下の応力による2段2重変動 応力下の疲労破壊に及ぼす微小切欠き の形状と水素の影響	近藤良之, 久保田祐信, 江田光
2008.10	日本機械学会論文集 A 編, 74 巻 746 号 (2008),pp1366-1372	微小疲労き裂の下限界近傍進展特性に 及ぼす侵入水素の影響(低合金鋼, 炭 素鋼, 析出強化型耐熱鋼 A286 につい ての検討)	近藤良之, 久保田祐信, 志々目佳 子, 山口純一郎
2008.12	日本機械学会論文集 A 編, 74 巻 748 号(2008), pp1528-1537.	炭素量 0.08mass%の配管用炭素鋼鋼管 の疲労き裂進展とストレッチゾーンに及 ぼす水素の影響	松岡三郎, 堤紀子, 村上敬宜
2009.01	Scripta Materialia, Vol. 60, Issue 8, April (2009), pp717-720	High-voltage Electron-microscopic Observation of Cyclic Slip Behavior around a Fatigue Crack Tip in an Iron Alloy	Y. Takahashi, M. Tanaka, K. Higashida and H. Noguchi
2009.01	日本機械学会論文集 A 編, 75 巻 749 号(2008), pp93-102.	水素ステーション水素漏洩トラブルの解 析と SUS316L フレキシブルホースの疲労 寿命予測	村上 敬宜, 金崎 俊彦, 福島 良 博, 田中裕之, 戸室仁一, 久保山 孝治, 松栄雅樹, 伊藤義雄, 安藤 晴彦
2009.02	International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34-4(2009), pp1977-1989	Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas	J. Yamabe and S. Nishimura
2009.02	International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34 (2009), pp1097-1107.	Hydrogen transport in solution-treated and pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth	Y. Mine, C. Narazaki, K. Murakami, S. Matsuoka and Y. Murakami
2009.03	圧力技術	クリープ疲労したフェライト系耐熱鋼 (12Cr-2W)のサブグレイン組織解析	早川正夫, 木村恵, 小林一夫

(2009 平成 21 年度 33 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.04	SCRIPTA MATERIALIA, 60 巻 8 号 pp717-720	High-voltage electron-microscopic observation of cyclic slip behavior around a fatigue crack tip in an iron alloy	高橋 可昌, 田中 将己, 東田 賢二, 野口 博司

2009.04	Tribology International, Volume 42, Issue 9, pp1352-1359	The effect of hydrogen gas environment on fretting fatigue strength of materials used for hydrogen utilization machines	Masanobu Kubota, Yasuhiro Tanaka and Yoshiyuki Kondo
2009.04	圧力技術 ,47 巻 2 号 pp107-114	クリープ疲労したフェライト系耐熱鋼 (12Cr-2W)のサブグレイン組織解析	早川 正夫,木村 恵,小林 一夫
2009.06	Acta Materialia, 57 巻 10 号 pp2993-3002	Effect of hydrogen on martensite formation in austenitic stainless steels in high pressure torsion	峯 洋二,堀田善治,村上敬宜
2009.06	日本機械学会論文集A 編, 75 巻 754 号 pp752-760	低合金鋼 SCM440H の長周期変動およ び静応力下の水素に助長されたき裂進 展挙動	近藤 良之,久保田 祐信 ,嶋田 勝也
2009.06	Proceedings of International Conference on Fracture 12, CD-ROM	Effects of Earthquake Loads and Absorbed Hydrogen on the Fatigue Strength Reduction of Notched Component	Yoshiyuki Kondo, Takashi Yamanouchi
2009.06	圧力技術, 47 巻 3 号 pp154-160	クリープ疲労特性に優れるフェライト系耐 熱鋼(12Cr-2W)のサブグレイン組織解析	早川 正夫,木村 恵,小林 一夫
2009.07	SCRIPTA MATERIALIA , 61 巻 2 号 pp145-148	Hydrogen-induced slip localization around a quasi-brittle fatigue crack observed by high-voltage electron microscopy	高橋 可昌,田中 將己,東田 賢二, 野口 博司
2009.07	Proceedings of PVP2009 of ASME, 電 子媒体	Effects of Gaseous Hydrogen on Fatigue Crack Growth Behavior of Low Carbon Steel	李 東善,西川 嗣彬,尾田 安司, 野口 博司
2009.07	Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference - Effects of Hydrogen on Materials, pp105-112	Influence of Hydrogen and Prestrain on Tensile Properties of Type 316L Austenitic Stainless Steel	松尾尚,山辺 純一郎,松岡 三郎, 村上 敬宜
2009.07	Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference - Effects of Hydrogen on Materials, pp373-380	The Effect of Residual Hydrogen on High-Cycle Fatigue Property of Welded Joints for Gas Pipeline steel	山岡鉄史,Sergiy Mikolayovich Stepanyuk,松岡 三郎
2009.07	Proceedings of the 12th International Conference on Fracture ,CD-ROM	Microscopic study on the effect of hydrogen on deformation process near Stage II fatigue crack tip	高橋 可昌,田中 將己,東田 賢二, 野口 博司
2009.07	Proceedings of the 12th International Conference on Fracture , CD-ROM	Microscopic study on the effect of hydrogen on fatigue crack growth process in a chromium-molybdenum steel	山口慶悟,重長正人,高橋 可昌,田 中 將己,東田 賢二,野口 博司

2009.07	Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference - Effects of Hydrogen on Materials , pp203-210	Effect of hydrogen on microscopic deformation process near Stage II fatigue crack tip	高橋 可昌,田中 将己,東田 賢二, 野口 博司
2009.08	日本機械学会論文集 A編,75 卷 756 号 pp1082-1089	Fe-3.2wt.%Si 合金単結晶の疲労き裂先 端における繰返しすべり挙動におよぼす 水素ガスの影響	高橋 可昌,田中 将己,東田 賢二, 山口慶悟,野口 博司
2009.08	Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, Volume 32, Issue 9, pp736-743	Effect of Small Notch and Absorbed Hydrogen on the Fatigue Fracture in Two-step Stress Test within Fatigue Limit Diagram	Yoshiyuki Kondo, Hikaru Eda, Masanobu Kubota
2009.09	Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference - Effects of Hydrogen on Materials , pp131-138	Hydrogen-Induced Fatigue Crack Growth Acceleration and Martensitic Transformation of Austenitic Stainless Steels	金崎 俊彦,峯 洋二,松岡 三郎,村 上 敬宜
2009.09	Eurocorr 2009 CD-R, p1-8	Effect of Enhanced Lattice Defect Formation on Hydrogen Degradation of Alloy 625 and Type 316L	Kenichi Takai and Hiroki Shoda
2009.09	Proceedings of Crack Paths 2009, CD-ROM	Crack Propagation Behavior of SCM440H Low Alloy Steel Enhanced by Hydrogen under Long-term Varying Load and Static Load	Yoshiyuki Kondo, Masanobu Kubota, Katsuya Shimada
2009.10	Journal of materials science, 44 卷 20 号 pp5692-5696	SIMS Analysis of Low Content Hydrogen in Commercially Pure Titanium	濱田 繁,大西 勝,西川 嗣彬,尾田 安司,野口 博司
2009.10	日本機械学会 論文集 A編,75 卷 758 号 pp1300-1308	水素ガス環境における高強度鋼の切欠 き引張特性に及ぼす水素曝露の影響	鈴木裕一, 井藤賀久岳, 野口 博 司
2009.10	日本機械学会 論文集 A編,75 卷 758 号 pp1440-1442	S10C における微小穴からの極低速度疲 勞き裂伝ば挙動に及ぼす水素ガス雰 囲気の影響	李 東善,西川 嗣彬,尾田 安司, 野口 博司
2009.11	日本機械学会 論文集 A編,第 75 卷 759 号, pp1608-1614	低合金鋼切欠き材における繰返し過大 応力と水素侵入による疲労強度の低下	山之内隆志, 近藤良之
2009.11	日本機械学会 論文集 A編,75 卷 759 号 pp1615-1623	水素ガス中における低炭素鋼 S10C の疲 勞き裂伝ば挙動に及ぼす繰返し速度の 影響*	西川 嗣彬,尾田 安司,野口 博司

2009.11	Proceedings of Asian Pasific Conference for Materials and Mechanics 2009, Flash memory	Effect of Absorbed and Environmental Hydrogen on Short Fatigue Crack Propagation Near Threshold in Low Alloy Steel	Yuta Ueda, Masanobu Kubota and Yoshiyuki Kondo
2009.11	Proceedings of Asian Pasific Conference for Materials and Mechanics 2009, Flash memory	Effect of Hydrogen Concentration on Fretting Fatigue Strength	Masanobu Kubota, Tsuyoshi Nishimura, Yoshiyuki Kondo
2009.12	日本金属学会誌(まとめ), 48巻12号 p609	超高圧電子顕微鏡を用いた疲労き裂先端のすべり挙動解析	高橋 可昌, 田中將己, 東田 賢二, 野口 博司,
2009.12	材料, 58巻12号 pp1009-1016	軸受鋼のモードII疲労過程における水素誘起組織変化	藤田慎治, 峯洋二, 松岡三郎, 村上敬宜
2009.12	日本機械学会 論文集 A編, 75巻760号 pp1754-1762	水素ガス雰囲気中における低炭素鋼 S10C の疲労き裂粒界進展機構の検討	西川 嗣彬, 尾田 安司, 野口 博司
2010.12	鉄と鋼 95巻12号, pp870-879	A New Inclusion Rating Method by the Tensile Test with Hydrogen-precharged Specimens	Shinji Fujita, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami
2010.01	Acta Materialia, 58巻2号 pp649-657	Effect of high-pressure torsion on hydrogen trapping in Fe-0.01 mass% C and type 310S austenitic stainless steel	峯 洋二, 堀田善治, 村上敬宜
2010.01	Materials Science and Engineering A	High pressure torsion of hafnium	Kaveh Edalati, 堀田善治, 峯 洋二
2010.02	日本機械学会論文集 A編, 76巻762号 pp251-253	Fe-3.2wt.%Si 合金単結晶の stage I 疲労き裂先端における繰返し変形の TEM 観察	高橋 可昌, 坂本惇司, 田中將己, 東田 賢二, 野口 博司,

(2010 平成 22 年度 36 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.07	Engineering Fracture Mechanics, 77巻11号, pp.1926-1940	Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals	村上敬宜, 松岡三郎
2010.10	Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 41, Number 10, pp.2548-2562	Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement	Yukitaka Murakami, Toshihiko Kanezaki and Yoji Mine
2010.04	ACTA MATERIALIA, 58巻, 6号, pp.1972-1981	An intrinsic effect of hydrogen on cyclic slip deformation around a {110} fatigue crack in Fe-3.2wt.%Si alloy	高橋可昌, 田中將己, 東田賢二, 山口慶悟, 野口博司

2010.05	日本機械学会論文集, A編 76巻 765号 pp.602-609	低合金鋼の下限界近傍の微小疲労き裂 進展に及ぼす水素侵入と水素雰囲気の影響	植田裕太,久保田祐信,近藤良之
2010.05	日本機械学会論文集, A編 76巻 765号 pp.594-601	低合金鋼の水素誘起き裂進展加速とき 裂の開口状態について	近藤良之,久保田祐信,溝部浩志郎
2010.06	材料, Vol.59 No.6 pp.439-446	SUS304の水素ガス中フレッティング疲労 における疲労限度低下機構	久保田祐信, 田中康宏, 桑田喬 平, 近藤良之
2010.06	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering , 4巻6号 pp.816-829	Effect Of Hydrogen Concentration On Fretting Fatigue Strength	久保田祐信, 西村剛, 近藤良之
2010.06	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 4巻6号 pp.830-839	Effect Of Absorbed And Environmental Hydrogen On Short Fatigue Crack Propagation Near Threshold In Low Alloy Steel	植田祐太, 久保田祐信, 近藤良之
2010.07	日本機械学会論文集, A編 76巻 767号 pp.918-927	70MPa水素ステーション蓄圧器用 SNCM439鋼の疲労特性に及ぼす水素と 繰返し速度の影響	矢野大樹, 本間紳浩, 福島良博, Arnaud Macadre, Jader Furtado, 松岡三郎
2010.07	日本機械学会論文集 A編 76巻 767号 pp.1002-1004	Fe-3.2wt.%Si合金単結晶の傾斜疲労き 裂先端における繰返し変形におよぼす 水素の影響のTEM解析	高橋可昌,坂本惇司,田中將己, 東田賢二,野口博司
2010.07	Engineering Fracture Mechanics, Vol. 77, No.11, pp.1963-1974	Hydrogen enhanced crack propagation of SCM440H low-alloy steel under long-term varying load	近藤良之, 久保田祐信, 嶋田勝也
2010.07	日本機械学会論文集, A編 76巻 767号 pp.126-135	水素ガス中におけるフェライト・パーライト 鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素圧 力と試験周波数の影響	吉川倫夫, 堤紀子, 松岡三郎, 村上敬宜
2010.08	Fatigue and fracture of engineering materials, Vol. 33, issue8, pp.522-529	The effects of multiple overloads and absorbed hydrogen on the fatigue strength of notched specimens	近藤良之, 山之内隆志
2010.08	18th European Conference on Fracture, CDROM	Effect of Gaseous Hydrogen on Cyclic Slip Behavior around a Stage I Fatigue Crack Tip in an Iron Alloy	坂本惇司,高橋可昌,田中將己, 東田賢二,野口博司
2010.08	18th European Conference on Fracture, CDROM	Consideration On Hydrogen Condition In Fatigue Crack Growth Test In Hydrogen Gas Environment: Focusing On Concentrated Hydrogen Zone Near Crack Tip	A. Nishimoto, H. Nishikawa, Y. oda, H. Noguchi

2010.09	18th European Conference on Fracture, CDROM	Fatigue Crack Growth Properties Of Quenched And Tempered Cr-Mo Steel In 0.7 Mpa Hydrogen Gas	松尾尚, 松岡三郎, 村上敬宜
2010.09	18th European Conference on Fracture, CDROM	Fatigue Crack Growth Behavior Of A 1900-Mpa-Class High-Strength Steel Pre-Charged By High-Pressure Hydrogen Gas	松本拓哉, 藤田慎治, 松岡三郎, 村上敬宜
2010.09	18th European Conference on Fracture, CDROM	Effects Of Hydrogen On Fatigue Properties Of Ni-Cr-Mo Steel Candidate For A 70 Mpa Storage Cylinder Of A Hydrogen Filling Station	Arnaud Macadre, 松岡三郎, Barbier Françoise, Furtado Jader
2010.09	日本機械学会論文集, A編76巻769号 pp.1204-1213	低合金鋼 SCM440H の長周期変動応力下の水素誘起き裂進展加速に及ぼす水素濃度, 板厚, 周波数および温度の影響	近藤良之, 久保田祐信, 溝部浩志郎
2010.09	Metallurgical And Materials Transactions A, vol.41 pp.2248-2256	Gigacycle Fatigue Properties of Hydrogen-Charged JIS-SCM440 Low-Alloy Steel Under Ultrasonic Fatigue Testing	古谷佳之, 蛭川寿, 早川正夫
2010.09	SCRIPTA MATERIALIA, Vol.63 Issue 5, pp.552 - 555	Hydrogen trapping on lattice defects produced by high-pressure torsion in Fe-0.01 mass% C alloy	Mine, Yoji; Tsumagari, Takayuki; Horita, Zenji
2010.10	日本機械学会論文集 A編 76巻770号 pp.1325-1334	低炭素鋼の水素ガス中疲労におけるぜい性スライエーション形成機構の検討 (負荷波形と試験環境の制御により破壊過程を可視化した破面の観察)	西川嗣彬, 尾田安司, 野口博司
2010.10	日本機械学会論文集 A編 76巻770号 pp.1335-1342	低炭素鋼の水素ガス中疲労におけるぜい性スライエーション形成機構の微視的検討 (疲労破面観察と対応させた TEM および EBSD 観察)	西川嗣彬, 尾田安司, 高橋可昌, 野口博司
2010.10	Ultramicroscopy 110巻11号 pp.1420-1427	A combined environmental straining specimen holder for high-voltage electron microscopy	高橋可昌, 田中将己, 東田賢二, 安田和弘, 松村晶, 野口博司
2010.11	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 4巻11号 pp.1627-1635	Effect of hydrogen absorption on the fatigue strength reduction caused by multiple overloads in notched component	久保田祐信, 佐久間亨, 山口純一郎, 近藤良之

2010.11	Materials Letters 64 卷 22 号 pp.2416-2419	Microscopic characterization of hydrogen-induced quasi-brittle fatigue fracture in low-strength carbon steel	高橋可昌,西川嗣彬,尾田安司,野口 博司
2010.11	日本機械学会論文集 A 編 76 卷 771 号 pp.1459-1468	Effect of Hydrogen on Tensile Properties of Ferritic-Pearlitic Carbon Steels	西口廣志,福島良博,松岡三郎,村上敬宜
2010.12	材料,Vol. 59 (2010) , No. 12 pp.916-923	水素圧力センサーダイヤフラムの破損解析	宮本泰介,金崎俊彦,田崎治彦,小林信夫,松岡三郎,村上敬宜
2010.12	材料,Vol. 59 (2010) , No. 12 pp.924-931	35MPa 水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼のシャルピー衝撃特性に及ぼす組織の影響と LBB 評価	松尾尚,山辺純一郎,福島良博,松岡三郎,村上敬宜
2010.12	Metallurgical and Materials Transactions A Volume 41, Issue 12, pp.3110-3120	Effect of high-pressure torsion processing and annealing on hydrogen embrittlement of type 304 metastable austenitic stainless steel	Mine Yoji, Tachibana Kazutaka; Horita Zenji
2010.12	日本機械学会論文集 A 編 76 卷 772 号 pp.1636-1642	水素ガス環境における 1,300MPa 級 SCM435 高強度鋼切欠き材の引張強度に及ぼす様々な環境因子の影響	鈴木裕一, 井籐賀久岳, 野口博司
2011.01	Scripta Materialia, Volume 64, Issue 2, pp.157-160	Characterization of dislocation structures around a mixed-mode fatigue crack tip in a single-crystalline iron-silicon alloy	高橋可昌,坂本惇司,田中將己,東田賢二,野口博司
2011.02	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering , 5 卷 3 号 pp.104-116	Loading-Frequency Effects on Fatigue Crack Growth Behavior of a Low Carbon Steel JIS S10C in Hydrogen Gas Environment	Hide-aki Nishikawa, Yasuji Oda And Hiroshi Noguchi
2011.03	Scripta Materialia 64 卷 6 号, pp.537- 540	On the micro-mechanism of hydrogen-assisted cracking in a single-crystalline iron-silicon alloy thin sheet	高橋可昌,山口慶悟,田中將己,東田賢二,野口博司
2011.03	日本機械学会論文集 A 編 77 卷 775 号 pp.483-494	水素侵入した低合金鋼 SCM440 の破壊じん性に及ぼす負荷速度と焼戻し温度の影響	池宮秀也,久保田祐信,近藤良之
2011.03	Analytical Chemistry, Online DOI:10.1021/ac 103100b	Highly Sensitive Detection of Net Hydrogen Charged into Austenitic Stainless Steel with Secondary Ion Mass Spectrometry	Tohru Awane, Yoshihiro Fukushima, Takashi Matsuo, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami, and Shiro Miwa

(2011 平成 23 年度 20 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
------	------	--------	-----

2011.04	SCRIPTA MATERIALIA , 64 卷 8 号 pp.721-724	Effect of hydrogen on dislocation structures around a mixed-mode fatigue crack tip in a single-crystalline iron-silicon alloy	高橋 可昌, 坂本惇司, 田中 將 己, 東田 賢二, 野口 博司
2011.05	日本材料学会 第60期 通常総会・講演会 講 演論文集	水素侵入下の低合金鋼の破壊じん性特 性および Ni 添加による改善	近藤良之, 久保田祐信, 池宮秀也
2011.06	4th JSME / ASME International Conference on Materials and Processing (ICM&P2011), ICMP2011-51138	EFFECT OF HYDROGEN ON FRETTING FATIGUE STRENGTH OF SUS304 AND SUS316L AUSTENITIC STAINLESS STEELS	Koshiro Mizobe, Yuki Shiraishi, Masanobu Kubota, Yoshiyuki Kondo
2011.06	Journal of Computational Science and Technology, Vol.5, No.1, pp.62-76	Finite Element Analysis of a Coupled Elastoplastic-Transient Hydrogen Diffusion in Materials	劉麗君, MIRE SMAEILI Reza, 荻野 正雄, 金山寛
2011.07	International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 14, pp, 8630-8640	Analyses of hydrogen distribution around fatigue crack on type 304 stainless steel using Secondary Ion Mass Spectrometry	N. Saintier, T. Awane, J.M. Olive, S. Matsuoka, Y. Murakami
2011.07	International Journal of Fatigue, Volume 33, Issue 12, pp.1608-1619	The effect of hydrogen on the fatigue life of Ni-Cr-Mo steel envisaged for use as a storage cylinder for a 70 MPa hydrogen station	MACADRE Arnaud, 矢野 大樹, 松岡 三郎, FURTADO Jader
2011.09	日本機械学会論文集 A 編, 77 卷 781 号 pp.1554-1558	オーステナイト系ステンレス鋼における溶 接接合管材の疲労強度に及ぼす微小欠 陥と水素の影響	松本圭純, 久保田祐信, 近藤良之
2011.09	Proceedings of ATEM2011	Effects of hydrogen and multiple overloads on the fatigue strength of notched component	久保田祐信, 佐久間亨, 山口純一 郎, 近藤良之
2011.10	Tribology International, Volume 44, Issue 11, pp1495-1502	Mechanism of reduction of fretting fatigue limit caused by hydrogen gas in austenitic stainless steel SUS304	久保田祐信, 桑田喬平, 田中康 博, 近藤良之

2011.10	材料, 第 60 卷, 第 10 号, pp898-904	熱処理で硬化した低炭素鋼 S25C の長周期変動応力下の水素誘起疲労き裂進展	近藤良之, 久保田祐信
2011.10	日本機械学会論文集 A 編, 77 巻 782 号 pp.1747-1759	オーステナイト系ステンレス鋼切欠き材の高サイクル疲労強度に及ぼす過大応力と水素の影響	久保田祐信, 佐久間亨, 山口純一郎, 近藤良之
2011.10	MS&T2011Conference proceedings, pp.1218-1225	Hydrogen dragging and transportation by moving dislocation in Type 316L and 304	M.Kitamura, H.Suzuki, Y.Hagihara, K. Takai
2011.10	The 2nd Japan-China Joint Symposium on Fatigue of Engineering Materials and Structures	Fracture Toughness of Low Alloy Steels in Absorbed Hydrogen Condition	青木辰郎, 池宮秀也, 久保田祐信, 近藤良之
2011.12	Engineering Fracture Mechanics, Volume 78, Issue 18, pp.3196-3211	Effects of hydrogen pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of Ni-Cr-Mo steel candidate for a storage cylinder of a 70 MPa hydrogen filling station	MACADRE Arnaud, ARTAMONOV Maxim, 松岡 三郎, FURTADO Jader
2012.3	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering	Effects of Mechanical and Environmental Factors on the Notch Tensile Strength of 1,300 MPa Class SCM435 High-strength Steel in Hydrogen Gas	鈴木裕一, 井藤賀久岳, 野口博司
2012.03	日本機械学会九州支部第65期総会講演会講演論文集 No.128-1 431-432	水素ガスによるフレッティング疲労強度低下に対する凝着の寄与	白石 悠貴, 薦田 亮介, 久保田祐信, 近藤 良之
2012.03	日本機械学会九州支部第65期総会講演会講演論文集 No.128-1 439-440	溶接構造用圧延鋼材 SM400A 溶接部の疲労強度に及ぼす溶接欠陥と水素の影響	松本 圭純, 久保田 祐信, 近藤良之
2012.03	日本機械学会九州支部第65期総会講演会講演論文集 No.128-1 435-436	10MPa 水素ガス中における炭素鋼 S35C の高サイクル疲労特性	石崎 敬之, 久保田 祐信, 近藤良之
2012.03	日本機械学会九州支部第65期総会講演会講演論文集 No.128-1 437-438	水素ガス中フレッティング疲労の疲労強度低下メカニズムに関する研究	薦田 亮介, 近藤 良之, Jader Furtado, 久保田 祐信

2012.03	日本機械学会九州支部第65期総会講演会講演論文集 No.128-1 433-434	水素ガスの不純物がフレット疲労強度に及ぼす影響	足立 裕太郎, 薦田 亮介, Jader Furtado, 久保田 祐信, 近藤 良之
---------	--	-------------------------	---

(3)「高圧化状態における高分子材料等の長期使用及び加工、温度などの影響による材料強度及び化学構造評価」(水素高分子材料研究チーム)

(2009 平成 21 年度 10 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.04	SAE Paper,2009-01-0999	A Study on Sealing Behavior of Rubber O-Ring in High Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸, 古賀敦
2009.05	日本機械学会論文集 A 編, 75 巻 753 号 pp633-643	高圧水素ガス環境下における EPDM のプリスタ発生限界	山辺純一郎, 西村伸
2009.08	EFFECTS OF HYDROGEN ON MATERIALS, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference, pp307-315	A Study on Blister Damages of Rubber O-ring by High Pressure Hydrogen Durability Tester	古賀敦, 中山純一, 徳光英之, 大塚雅也, 山辺純一郎, 西村伸
2009.08	EFFECTS OF HYDROGEN ON MATERIALS, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference, pp389-396	Blister Fracture of Rubbers for O-ring Exposed to High Pressure Hydrogen Gas Effects of Hydrogen on Materials	山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸
2009.08	Semiconductor FPD World, pp45-47	燃料電池自動車普及のカギ 水素技術の最新動向	山辺純一郎, 西村伸
2009.08	日本機械学会論文集 A 編, 75 巻 756 号 pp1063-1073	高圧水素ガス圧力容器用ゴム製シール材の損傷解析	山辺純一郎, 西村伸, 藤原広匡
2009.09	高分子論文集, 66 巻 9 号 pp363-372	加硫アクリロニトリルブタジエンゴムの膨潤状態, 溶液および固体 ¹ H, ¹³ C NMR による構造解析	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2009.10	SAE International Journal of Materials & Manufacturing, 2 巻 1 号 pp452-460	A Study on Sealing Behavior of Rubber O-ring in High Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸

2009.11	日本機械学会論文集 A編, 75巻 759号 pp1531-1541	Oリング用エチレンプロピレンゴム(EPDM)の静き裂 進展特性および下限界引裂きエネルギーに及ぼす架 橋剤と水素曝露の影響	山辺純一郎, 西村伸
2009.12	日本機械学会論文集 A編, 75巻 760号 pp1726-1737	高圧水素ガス中で露したシリカ充填エチレンプロピ レンゴムのき裂発生限界	山辺純一郎, 西村伸

(2010 平成 22 年度 10 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.04	NOK TECHNICAL REPORT, vol.22 pp.16-23	高圧水素ガス雰囲気下におけるゴム O リングのシー ル挙動に関する研究	古賀敦, 山辺純一郎, 西 村伸
2010.06	日本ゴム協会誌, 第 83 巻, 第 6 号, pp.159-166	高圧水素ガス環境下におけるエチレンプロピレンゴム 製のシール材の破壊現象と水素透過特性	山辺純一郎, 古賀敦, 西 村伸
2010.09	ECF18, CDROM	Estimation of Critical Pressure of Decompression Failure of EPDM Composites for Sealing under High-Pressure Hydrogen Gas	Junichiro Yamabe, Shin Nishimura
2010.09	Chemical Physics Letters, vol.498 pp.42-44	Determination of chemical shift of gas-phase hydrogen molecules by 1H nuclear magnetic resonance	Hirohada Fujiwara, Junichiro Yamabe, Shin Nishimura
2010.11	Journal of Materials Science, Volume46, Number 7, pp.2300-2307,	Nanoscale Fracture Analysis by Atomic Force Microscope of EPDM rubber due to High-Pressure Hydrogen Decompression	山辺純一郎, 西村伸
2010.12	材料, Vol. 59 (2010) ,No. 12 pp.956-963	高圧水素ガスシール用エチレンプロピレンゴムの内部 き裂発生・進展挙動とき裂損傷に及ぼす試験片形状 の影響	山辺純一郎, 松本隆志, 西 村伸,
2011.01	材料, Vol. 60 (2011) ,No. 1, pp.63-70	シール用ゴム材料のガス吸収による体積増加と引張 特性に及ぼす高圧水素ガス曝露の影響	山辺純一郎, 中尾匡利, 藤 原広匡, 西村伸,
2011.01	Journal of Environment and Engineering, Vol.6 (2011), No.1, pp.53-68.	Fracture Analysis of Rubber Sealing Material for High Pressure Hydrogen Vessel	Junichiro Yamabe, Hirohada Fujiwara, Shin Nishimura
2011.02	Polymer Testing, Volume 30, Issue 1, pp.76-85	Application of acoustic emission method to detection of internal fracture of sealing rubber material by high-pressure hydrogen decompression	山辺純一郎, 松本隆志, 西 村伸
2011.02	日本機械学会論文集 A編, Vol. 77 (2011), No. 774, pp.323-334.	高圧水素ガス中で曝露したシール用ゴム材料のき裂 損傷に及ぼすカーボンブラックの影響	山辺純一郎, 西村伸

(2011 平成 23 年度 5 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.05	自動車技術会国際会議 EVTeC'11	Evaluation on High-Pressure Hydrogen Decompression Failure of Rubber O-ring using Design of Experiments	Atsushi KOGA, Kenichi UCHIDA, Junichiro YAMABE, Shin NISHIMURA
2011.09	Proceeding of ATEM'11, OS12F063, CD-ROM	Tensile properties and swelling behavior of sealing rubber materials exposed to high-pressure hydrogen gas	山辺純一郎, 西村伸
2011.09	Proceeding of ATEM'11, OS12F035, CD-ROM	Visualizing evaluation on blister generating behavior inside of rubber O-ring under high-pressure gas	Atsushi KOGA, Junichi NAKAYAMA, Hiroyuki SATO, Junichiro YAMABE, Shin NISHIMURA
2011.12	Journal of Applied Polymer Science, Vol.122, Issue.5 pp.3172-3187	Influence of Carbon Black on Crack Damage and Hydrogen Permeation Properties of Filled EPDM rubbers Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸
2011.12	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol5, No.12, pp.690-701	Crack Growth Behavior of Sealing Rubber under Static Strain in High-Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸

(4)「高圧水素トライボロジーの解明」(水素トライボロジー研究チーム)

(2006 平成 18 年度 なし)

(2007 平成 19 年度 なし)

(2008 平成 20 年度 なし)

(2009 平成 21 年度 14 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.05	月刊トライボロジー, 261 巻 pp16-19	高圧水素雰囲気におけるトライボロジー	澤江義則, 杉村 丈一
2009.06	Proceedings of ECOTRIB 2009, pp903-908	Sliding experiments in hydrogen and surface analysis of DLC coating films	田中宏昌, 杉村 丈一
2009.07	Tribology Online, 4 巻 4 号 pp82-87	New Experiment System for Sliding Tests in Hydrogen and Surface Analysis with Transfer Vessel	田中宏昌, 澤江義則, 福田 応夫, 山神成正, 森田健 敬, 和泉直志, 杉村 丈一
2009.08	Tribology Online, Vol.4, No.4, pp92-95	Molecular dynamic simulation of gas molecules dissolved in lubricant under shear	奥村哲也, 杉村 丈一

2009.09	トライボロジスト, 5 巻 9 号 pp637-641	ステライト 6B と SUS316 の摩擦摩耗に及ぼす雰囲気 中酸素濃度の影響	森田健敬,和泉直志,松隈 直樹,杉村 丈一
2009.10	トライボロジスト,54 巻 10 号 pp701-709	水素ガス雰囲気における DLC コーティング膜の摩 擦摩耗	田中宏昌,和泉直志,杉村 丈一
2009.10	トライボロジスト,54 巻 10 号 pp710-718	水素雰囲気における無充てん PTFE の摩耗特性	澤江義則,山口晃,土井俊 一郎,中嶋和弘,村上輝 夫,黒野好恵,杉村 丈一
2009.10	Tribology Online, Vol.4, No.5, pp103-108	Effect of Residual Gas on Tribochemical Reactions of SUJ2 Steel in Vacuum and in Argon Gas Atmosphere	Hiroki Mano, Koji Miyake, Miki Nakano, Atsushi Korenaga, Takashi Murakami, Shinya Sasaki, Joichi Sugimura
2009.10	Tribology Online, Vol.4, No.5, pp109-114	Fretting Wear Tests of Steels in Hydrogen Gas Environment	和泉直志,三室日朗,森田 健敬,杉村 丈一
2009.12	トライボロジスト,54 巻 12 号 pp848-856	DLC 膜に及ぼす 40MPa 水素ガス曝露の影響	田中宏昌,森田健敬,澤江 義則,杉村 丈一
2010.01	トライボロジスト,55 巻 1 号 pp53-61	鋼の摩擦摩耗特性に及ぼす水素雰囲気中の微量 不純物の影響	福田応夫,橋本正明,杉村 丈一
2010.01	Materials Science Forum, Vols.638-642, pp3412-3417	Friction and Wear Properties of Ar and TiC-Based Cermet Specimens in a Hydrogen Gas Atmosphere	Takashi Murakami, Katsuo Kaneda, Hiroki Mano, Masayuki Hata, Shinya Sasaki, Joichi Sugimura
2010.01	Wear, Vol. 268, pp721-729	Friction and wear properties of zirconium and niobium in a hydrogen environment	Takashi Murakami, Hiroki Mano, Katsuo Kaneda, Masayuki Hata, Shinya Sasaki, Joichi Sugimura
2010.03	Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J, Journal of Engineering Tribology	Effect of High-Pressure Hydrogen Exposure on Wear of PTFE Sliding against Stainless Steel	Kazuhiro Nakashima, Akira Yamaguchi, Yoshie Kurono, Yoshinori Sawae, Teruo Murakami, Joichi Sugimura

(2010 平成 22 年度 4 件)

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.04	Tribology Online, Vol5,No,2 pp.80-86	Influence of Trace Water and Oxygen in a Hydrogen Environment on Pure Fe Friction and Wear	福田応夫,黒野好恵,和泉 直志,杉村丈一
2010.05	Journal of the Vacuum Society of Japan, 53	水素雰囲気でのトライボロジー	澤江義則,杉村丈一

	卷第4号, pp280-287		
2011.01	Tribology Online, Vol6,No,2 pp.142-147	Friction and Wear of Ferrous Materials in a Hydrogen Gas Environment	福田応夫,橋本正明,杉村丈一
2011.01	Tribology Online, Vol6,No,2 pp.148-154	Fretting Wear of a Bearing Steel in Hydrogen Gas Environment Containing a Trace of Water	和泉直志,森田健敬,杉村丈一

(2011 平成 23 年度 8 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.06	プラントエンジニア, 43 巻 6 号 pp.10-16	水素用シール材料のトライボロジー	杉村 丈一, 澤江義則
2011.09	Tribology Online, Vol.6,No.7 pp.291-296	Observation of Hydrogen Permeation into Fresh Bearing Steel Surface by Thermal Desorption Spectroscopy	谷本啓, 田中宏昌, 杉村丈一
2011.11	Tribology Online, Vol.6,No.7, pp.311-316	Simple Experiment on Permeation of Hydrogen into Steel in Cyclic Contact	大津健史, 田中宏昌, 大西 勝, 杉村 丈一
2011.11	21st International Conference on Fluid Sealing, pp.167-178	Effects of metal counter surfaces on friction and wear of polymeric seal materials in hydrogen	森田健敬, 佐藤文則, 澤江義則, 杉村丈一
2012.3	日本機械学会球種支部第 65 期講演会講演論文集 No.128-1 117-118	摩擦顕微鏡により捉えられた軸受鋼表面に対する高圧水素ガスの影響	坂井伸朗, 今関裕司, 田中宏昌, 宮越栄一, 澤江義則, 村上輝夫, 杉村 丈一
2012.3	日本機械学会球種支部第 65 期講演会講演論文集 No.128-1 217-218	水素雰囲気下におけるグリース潤滑下の転がり疲れ	田中宏昌, 大原祐樹, 橋本正明, 杉村 丈一
2012.3	日本機械学会球種支部第 65 期講演会講演論文集 No.128-1 215-216	水素雰囲気における PTFE 複合材の摩擦摩耗に及ぼす充てん材の影響	澤江義則, 日高泉展, 森田健敬, 杉村 丈一, 宮越栄一, 黒野好恵, 村上輝夫, 杉村 丈一
2012.3	日本機械学会球種支部第 65 期講演会講演論文集 No.128-1 221-222	樹脂/金属の滑り接触における表面膜形成に及ぼす雰囲気気体と材料の影響	森田健敬, 鍋島瑞貴, 黒野好恵, 澤江義則, 杉村丈一

(5)「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」(水素シミュレーション研究チーム)

(2006 平成 18 年度 なし)

(2007 平成 19 年度 3 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.01	日本機械学会論文集 A 編, Vol.74, No.737 , pp28-36.	鈍化き裂まわりの非定常な水素拡散-弾塑性連成解析	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸, 他
2008.02	Journal of Materials Science, Vol.43, No.3 pp1166-1169.	Atomistic Simulation of the Effects of Hydrogen on the Mobility of Edge Dislocation in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI
2008.02	Theoretical and Applied Mechanics, Vol.56, pp389-400	Numerical Analysis of Hydrogen Diffusion Problems Using the Finite Element Method	Hiroshi KANAYAMA, Masao OGINO, Ryuji SHIOYA and Hiroshi KAWAI

(2008 平成 20 年度 6 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.08	International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 85, No.8 (2008), pp540-549.	Transient Hydrogen Diffusion Analyses Coupled with Crack-tip Plasticity under Cyclic Loading	Hirokazu KOTAKE, Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI
2008.08	材料, Vol. 57, No.8 (2008), pp768-773.	α 鉄における(112)[111]刃状転位芯近傍の水素占有位置に関する原子モデルを用いた研究	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2008.09	Acta Materialia, Vol. 56, No. 15 (2008), pp3761-3769.	Atomistic Study of Hydrogen Distribution and Diffusion around a $\langle 112 \rangle \langle 111 \rangle$ Edge Dislocation in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI
2008.09	Journal of Computational Science and Technology, Vol. 2, No. 4 (2008), pp447-458.	A Stabilization Method for the Hydrogen Diffusion Model in Materials,	Stephane NDONG-MEFANE, Hiroshi KANAYAMA, Masao OGINO and M.F.El-AMIN
2008.11	Journal of Computational Vol. 2, No. 4 (2008), pp499-510.	Hydrogen Transport in a Coupled Elastoplastic-Diffusion Analysis near a Blunting Crack Tip	Hiroshi KANAYAMA, Masao OGINO, Reza MIRESMAEILI, Takuya NAKAGAWA and Takahiro TODA
2008.12	Memories of the Faculty of Engineering, Kyushu University, Vol. 68, No. 4 (2008), pp151-161.	Finite Element Analysis of the Stress and Deformation Fields around the Blunting Crack Tip	Reza MIRESMAEILI, Masao OGINO, Ryuji SHIOYA, Hiroshi KAWAI and Hiroshi KANAYAMA

(2009 平成 21 年度 7 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.04	Scripta Materialia, Vol.60 Issue 7, pp555-558	Influence of Shear Strain on the Hydrogen Trapped in Bcc-Fe: A First-Principles-Based Study	松本龍介, 井上義規, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.07	Effects of Hydrogen on Materials, (Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference) pp663-670	Estimation of Hydrogen Distribution around Dislocations Based on First Principles Calculations	松本龍介, 井上義規, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.07	Effects of Hydrogen on Materials, (Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference) pp580-587	Finite Element Analysis of Hydrogen Diffusion in Materials	金山寛, Stephane Ndong-Mefane, 荻野正 雄
2009.07	Effects of Hydrogen on Materials, (Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference) pp655-662	Atomistic Study of Hydrogen Diffusion around Dislocations in Alpha Iron, Effects of Hydrogen on Materials	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.12	International Journal of Hydrogen Energy, Vol.34, Issue 23, pp9576-9784	Atomic Simulations of Hydrogen Embrittlement	松本龍介, 武富紳也, 松本壮平, 宮崎則幸
2009.12	Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University, Vol.69, No.4, pp149-161	Reconsideration of the Hydrogen Diffusion Model Using the McNabb-Foster Formulation	金山寛, Stephane Ndong-Mefane, 荻野正 雄, Reza Miresmaeili
2010.02	International Journal of Mechanical Science, Vol.52, pp334-338	Atomistic Study of the Effect of Hydrogen on Dislocation Emission from a Mode II Crack Tip in Alpha Iron	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸

【口頭発表・講演】

(1)「高圧水素物性の基礎研究」(水素物性研究チーム)

(2006 平成 18 年度 1 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2006.10	第 27 回日本熱物性シンポジウム	超高压水素熱物性研究プロジェクト	藤井 夫, 高田保之, 藤井賢一, 新里寛英

(2007 平成 19 年度 8 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.08	Proceedings of the 8th Asian Thermophysical Properties Conference	Review of Thermophysical Properties of Hydrogen and the Related Work of HYDROGENIUS	Naoya SAKODA, Elin YUSIBANI, Peter Lloyd WOODFIELD, Kan'ei SHINZATO, Masamichi KOHNO, Yasuyuki TAKATA, and Motoo FUJII
2007.09	化学工学会第 39 回 秋季大会	高压下での水素溶解度測定装置の準備状況	伊藤衡平, 城田農, 高田保之, 藤井丕夫, 他
2007.09	Sixth International Conference on Enhanced, Compact and Ultra-Compact Heat Exchangers: Science, Engineering and Technology, Potsdam Germany	Research Project of Hydrogen Thermophysical Properties at Ultra High Pressure	Y. Takata, N. Sakoda, K. Shinzato, K. Fujii and M. Fujii
2007.10	28th Japan Symposium on Thermophysical Properties	STUDY ON CHAPMAN-ENSKOG EQUATION TO ESTIMATE HYDROGEN GAS VISCOSITY IN THE LIMIT OF ZERO DENSITY,	Elin Yusibani, Peter L. Woodfield, Kan'ei Shinzato, Yasuyuki Takata and Motoo Fujii
2007.10	28th Japan Symposium on Thermophysical Properties,	Numerical simulation of natural convection in a transient-short-hot-wire thermal conductivity cell	P. L. Woodfield, J. Fukai, M. Fujii, Y. Takata, K. Shinzato
2007.11	九州伝熱セミナー in 由布院	高压水素熱物性の研究	迫田直也
2007.11	Japan-Korea Joint Seminar on Heat Transfer IV-Thermal Solutions for Renewable Development.	Hydrogen Thermophysical Properties at very High Pressure	M.Kohno, Y. Takata

2007.12	第27回水素エネルギー協会大会	On the Prediction of Hydrogen Gas Viscosity by Chapman-Enskog Theory,	Elin Yusibani, Peter L. Woodfield, Kan'ei Shinzato, Yasuyuki Takata and Motoo Fujii
---------	-----------------	---	---

(2008 平成20年度 24件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.05	第45回日本伝熱シンポジウム	非定常短細線法による気体の熱伝導率測定	諸江将吾, Woodfield Lloyd Peter, 深井潤, 藤井 丕夫, 河野正道, 高田保之, 新里寛英
2008.06	The 17th World Hydrogen Energy Conference	Estimation of Rarefied Gas Effects on Thermal Conductivity of Hydrogen in a Transient-Hot-Wire cell	P. L. Woodfield, J. Fukai, M. Fujii, Y. Takata, K. Shinzato
2008.06	第13回動力・エネルギー技術シンポジウム	高圧水素の充てん・放出時の水素の温度挙動を支配する無次元パラメーターについて	門出政則, 大井手竜二, 光武雄一
2008.06	第13回動力・エネルギー技術シンポジウム	水素の水に対する溶解度	城田農, 今田智之, 伊藤衡平, 村松秀隆, 高田保之, 藤井丕夫
2008.07	The 2nd JOINT SEMINAR KYUSHU UNIVERSITY BORDEAUX UNIVERSITY	Hydrogen Thermophysical Properties at Very High Pressure	M. Kohno
2008.09	KAIST-Kyushu University Joint Seminar 2008	Study on Thermal Conductivity Measurement of Fluids using Transient Short-Hot Wire Method	諸江将吾, Woodfield Lloyd Peter, 深井潤, 藤井丕夫, 河野正道, 高田保之, 新里寛英
2008.09	The 18th European Conference on Thermophysical Properties	Development of PVT Measurement Apparatus and Preliminary Measurements for Hydrogen	迫田直也, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2008.09	The Second International Forum on Heat Transfer	The Effect of Wire Heat Capacity in the Three-Omega Method Applied to Measurement of Thermal Conductivity of Hydrogen Gas	Yusibani Elin, Woodfield Lloyd Peter, Xing ZHANG, 新里寛英, 高田保之, 藤井丕夫
2008.09	The Second International Forum on Heat Transfer	Application of a Two-Dimensional Analytical Solution to the Transient Short-Hot-Wire Method for Determining Thermal Conductivities of Fluids	Woodfield Lloyd, 深井潤, 高田保之, 藤井丕夫, 新里寛英

2008.10	The 29th Japan Symposium on Thermophysical Properties	Hydrogen Gas Viscosity At High Temperature and High Pressure	Yusibani Elin, 大塚章, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2008.10	The 29th Japan Symposium on Thermophysical Properties	Three- Dimensional Numerical Simulation of Heat Conduction in a Short-Hot-Wire Thermal Conductivity Measurement Cell	Woodfield Lloyd Peter, 諸江将吾, 河野正道, 深井潤, 藤井丕夫, 高田保之, 新里寛英
2008.10	The 29th Japan Symposium on Thermophysical Properties	非定常短細線法による流体の熱伝導率測定	諸江将吾, Woodfield Lloyd Peter, 木村浩一, 深井潤, 藤井丕夫, 河野正道, 高田保之, 新里寛英
2008.10	第 29 回日本熱物性シンポジウム	An application of the thermophysical properties database for hydrogen	Odgerel Jambal, 山口朝彦, 赤坂亮, 桃木悟
2008.10	第 29 回日本熱物性シンポジウム	高圧水素用 PVT 測定装置の開発	迫田直也, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	固体高分子形燃料電池のその場計測 ―厚さ方向を中心に―	伊藤衡平
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	高圧・高温における気体水素の粘性係数	Yusibani Elin, 新里寛英, 藤井丕夫, 大塚章, 河野正道, 高田保之
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	高圧水素の熱物性測定	河野正道
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	高圧水素用PVT測定装置の開発	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	質量分析による水に対する水素溶解度測定法	城田 農, 今田智之, 伊藤衡平, 藤井丕夫, 高田保之
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	非定常短細線法による水素の熱伝導率測定	諸江将吾, Woodfield Lloyd Peter, 木村浩一, 深井潤, 新里寛英, 河野正道, 藤井丕夫, 高田保之

2008.10	第7回日韓熱流体工学会議プレセミナー	水素利用技術と熱物性	高田保之
2008.12	第28回水素エネルギー協会大会	高圧水素充てん中の容器内水素温度と容器壁温度特性について	大井手竜二, 門出政則, 光武雄一
2008.12	第28回水素エネルギー協会大会	水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵容器の熱特性	伊藤潤, 門出政則, 光武雄一
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Hydrogen Thermophysical Property Measurements and Database	Y. Takata

(2009 平成 21 年度 23 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.06	第46回日本伝熱シンポジウム	低温高圧域における露点測定と露点推算法	石田賢治, 門出政則
2009.06	第46回日本伝熱シンポジウム	遠隔操作機能を兼ね備えた高圧 PVT 測定装置の開発および水素の PVT 測定	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2009.06	第46回日本伝熱シンポジウム	Comparison of Calculation Methods for the Transient Short-Hot-Wire Thermal Conductivity Measurement Problem	Peter L. Woodfield, Shogo Moroe, Jun Fukai, Motoo Fujii, Yasuyuki Takata, Kanei Shinzato
2009.06	第46回日本伝熱シンポジウム	細管法による高圧水素ガスの粘性係数測定	Elin Yusibani, Peter L. Woodfield, Kanei Shinzato, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Motoo Fujii
2009.06	第46回日本伝熱シンポジウム	低圧水素ガスの熱伝導率測定	諸江将吾, ウッドフィールドドピーター, 木村浩一, 深井潤, 新里寛英, 河野正道, 藤井丕夫, 高田保之
2009.06	17th Symposium on Thermophysical Properties	PVT Measurements of Hydrogen at High Pressures	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2009.06	17th Symposium on Thermophysical Properties	Thermal Conductivity Measurement of Hydrogen Gas using the Transient Short Hot-Wire Method	Shogo Moroe, Peter L. Woodfield, Koichi Kimura, Jun Fukai, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii and Yasuyuki Takata.
2009.06	17th Symposium on Thermophysical Properties	An Application of Hydrogen Thermophysical Properties Database - All in One Live CD -	Satoru Momoki, Odgerel Jambal, Tomohiko Yamaguchi, Ryo Akasaka

2009.06	第14回動力・エネルギー技術シンポジウム	小型 NMR センサーによる高分子材料内の水素溶解度の計測—その場計測手法の開発—	伊藤衡平,村松秀隆,小川邦康
2009.06	The Eleventh UK National Heat Transfer Conference (UKHTC2009)	Measurement of hydrogen thermophysical properties at high pressure	高田保之, Peter L. Woodfield, 迫田 直也, 新里 寛英, 藤井 丕夫
2009.10	長崎講演会	高圧水素の PVT 測定とビリアル係数	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2009.10	第30回日本熱物性シンポジウム	バーネット法による 200 °C, 100 MPa までの高圧水素の PVT 測定	進藤健太, 迫田直也, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2009.10	第30回日本熱物性シンポジウム	PVT 実測値に基づく高圧水素のビリアル係数	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2009.10	第30回日本熱物性シンポジウム	非定常細線法による水素異性体の熱伝導率	諸江将吾, ウッドフィールド ピーター, 木村浩一, 深井潤, 藤井丕夫, 河野正道, 高田保之, 新里寛英
2009.10	第30回日本熱物性シンポジウム	気体の粘性係数測定のための半円型振動細線法	Peter L. Woodfield, Elin Yushibani, Kanei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii, Yasuyuki Takata
2009.10	第30回日本熱物性シンポジウム	The Challenges for High-Pressure Hydrogen Gas Viscosity Measurement	Elin Yushibani, Peter L. Woodfield, Yosuke Nagahama, Kanei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii, Yasuyuki Takata
2009.10	第30回日本熱物性シンポジウム	水素物性データベースの開発 --物性計算インターフェースの改善--	ジャンバルオダゲレル, 桃木悟, 赤坂亮, 山口朝彦
2009.11	日本機械学会 熱工学コンファレンス 2009	水素中の微量高沸点ガスの露点測定	高坂祐頭, 石田賢治, 門出政則
2009.11	ICOPE-09	PVT Measurement of High Pressure Gas by the Burnett Method	Naoya Sakoda, Kenta Shindo, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Motoo Fujii
2009.12	第29回水素エネルギー協会大会	バーネット法による高温高圧水素の PVT 測定	河野正道, 迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 高田保之, 藤井丕夫

2009.12	第 29 回水素エネルギー協会大会	ゴム内に溶解した水素ガスの NMR 計測	村松秀隆, 栗屋大樹, 滝田千夏, 藤原広匡, 西村伸, 小川邦康, 高田保之, 伊藤衡平
2009.12	第 29 回水素エネルギー協会大会	水素物性データベースの開発 - 既存の整理式を利用した熱物性値推算システム -	桃木悟, Jambal Odgerel, 赤坂亮, 高田保之
2009.12	第 29 回水素エネルギー協会大会	細管法による高温高圧水素ガスの粘性係数測定	Elin Yusibani, 新里寛英, Peter L. Woodfield, 藤井丕夫, 長浜洋輔, 河野正道, 高田保之

(2010 平成 22 年度 18 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.05	第 47 回日本伝熱シンポジウム	NMR によるゴム内への水素溶解度および拡散係数の計測	栗屋大樹, 村松秀隆, 滝田千夏, 藤原広匡, 西村伸, 小川邦康, 高田保之, 伊藤衡平
2010.05	第 47 回日本伝熱シンポジウム	水素の PVT 性質測定とビリアル状態方程式の開発	迫田直也, 進藤健太, 本村晃一, Supriatno, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2010.05	第 47 回日本伝熱シンポジウム	細管法による高温高圧水素ガスの粘性係数測定	E. Yusibani, 長浜洋輔, 河野正道, 高田保之, P. L. Woodfield, 新里寛英, 藤井丕夫
2010.05	第 47 回日本伝熱シンポジウム	水素の熱伝導率に及ぼすオルソ・パラ存在比率の影響	諸江将吾, 木村浩一, P.L.Woodfield, 深井潤, 新里寛英, 河野正道, 藤井丕夫, 高田保之
2010.08	Kyushu University - KAIST Joint Seminar	Experimental analysis of hydrogen gas properties in rubber by NMR method	伊藤衡平, 栗屋大樹, 滝田千夏, 藤原広匡, 西村伸, 小川邦康, 高田保之
2010.08	Kyushu University - KAIST Joint seminar	Measurements of Hydrogen Viscosity under High Pressures with Capillary Tube Method	Yosuke Nagahama, Elin Yusibani, Kan' Ei Shinzato, Masamichi Kohno, Motoo Fujii, Yasuyuki Takata
2010.09	電気化学会九州支部トークショー・イン・九州 2010	ゴムに対する水素ガスの溶解度および拡散係数の NMR 法による計測 (ポスター)	栗屋大樹, 村松秀隆, 滝田千夏, 藤原広匡, 西村伸, 小川邦康, 高田保之, 伊藤衡平
2010.10	水素エネルギー先端技術展	オルト・パラ水素と熱物性	河野正道
2010.10	The 9th Asian	Hydrogen Viscosity At 295 To 400 K Up To 100	E.Yusibani, 長浜洋輔, 河野

	Thermophysical Properties Conference (ATPC2010)	Mpa	正道,高田保之, P.L.Woodfield,新里寛英,藤井丕夫
2010.10	The 9th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2010)	Dependence of Hydrogen Thermal Conductivity on Ortho-Para Composition Ratio	諸江将吾,木村浩一,深井潤,河野正道,高田保之, P.L.Woodfield,新里寛英,藤井丕夫
2010.10	The 9th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2010)	Measurement of PVT Property of Hydrogen at High Pressures up to 100 MPa and Development of a Virial Equation of State	迫田直也,進藤健太,本村晃一, Supriatno,新里寛英,河野正道,高田保之,藤井丕夫
2010.11	第31回日本熱物性シンポジウム	定容積法による高温水素のPVT性質の測定	本村晃一,迫田直也,Supriatno,深谷侑輝,新里寛英,河野正道,高田保之,藤井丕夫
2010.11	第31回日本熱物性シンポジウム	高圧水素用磁気式密度計の開発	迫田直也,Supriatno,本村晃一,新里寛英,河野正道,高田保之,藤井丕夫
2010.11	第31回日本熱物性シンポジウム	高温・高圧における水素の熱伝導率測定	木村浩一,諸江将吾, P.L. Woodfield,新里寛英,深井潤,河野正道, 藤井丕夫,高田保之
2010.11	第31回日本熱物性シンポジウム	細管法による高圧水素の粘性係数測定	長浜洋輔,E. Yusibani,吉村幸祐,新里寛英,河野正道,藤井丕夫,高田保之
2010.11	第31回日本熱物性シンポジウム	水素ステーションの高圧水素中における微量水分の露点推算について	石田賢治,高坂祐顕,門出政則
2011.03	The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference (AJTEC2011)	Thermal Conductivity Measurement of Hydrogen at High Pressure and High Temperature	Koichi Kimura,Shogo Moroe, Peter Lloyd Woodfield, Jun Fukai, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohn,Motoo Fujii, Yasuyuki Takata
2011.03	The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference (AJTEC2011)	Dew And Frost Points Measurements And Estimation For Residual Gases In High-Pressure Hydrogen	Kenji Ishida, Masataka Kosaka, Masanori Monde

(2011 平成 23 年度 22 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.06	第48回日本伝熱シンポジウム	Nafion 膜内の水素ガス溶解度および拡散係数の NMR 法によるその場計測	永久亮介, 栗屋大樹, 村松秀隆, 滝田千夏, 小川邦康, 高田保之, 伊藤衛

			平
2011.06	第48回日本伝熱シンポジウム	高圧 H ₂ +H ₂ O 系の露点推算における相互作用パラメータに関する実験的研究	高坂祐顕, 石田賢治, 門出政則
2011.06	第48回日本伝熱シンポジウム	Measurement of Hydrogen PVT Properties at High Temperatures up to 500°C	Supriatno, Naoya Sakoda, Koichi Motomura, Yuki Fukatani, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Motoo Fujii
2011.06	The 11th Asian Symposium on Visualization	Dew and Frost Point Measurements of Residual Water in High Pressure Hydrogen Utilizing Visualization and Image Analysis	石田賢治, 高坂祐顕, 門出政則
2011.08	日本混相流学会	高圧水素の熱物性測定	高田 保之
2011.08	19th European Conference on Thermophysical Properties	Measurement of hydrogen viscosity with capillary tube method in the range from 295K to 400K and from 5MPa to 100MPa	Y. Nagahama, E. Yusibani, K. Yoshimura, K. Shinzato, M. Kohno, M. Fujii and Y. Takata
2011.08	19th European Conference on Thermophysical Properties	Development of Apparatuses for PVT Properties of Hydrogen and Measurements at High Temperatures and High Pressures	Naoya Sakoda, Koichi Motomura, Supriatno, Yuki Fukatani, Kan'ei Shinzato, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Motoo Fujii
2011.08	19th European Conference on Thermophysical Properties	Measurement and correlation of high-pressure high-temperature hydrogen thermal conductivity	P. Woodfield, S. Moroe, K. Kimura, M. Kohno, J. Fukai, Y. Takata, K. Shinzato and M. Fujii
2011.09	19th European Conference on Thermophysical Properties	Measurement of sound speed of n-hydrogen from 100kPa to 1MPa and from 323K to 373K	山口朝彦, 桃木悟, ジャンバル・オダゲレル, 上瀧祐介, 今道統也, 松崎勇人, 金丸邦康, 茂地
2011.09	the 4th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale HTFFM-IV	MEASUREMENT OF HYDROGEN GAS VISCOSITY WITH A CURVED VIBRATING WIRE METHOD	Elin Yusibani, Peter P. L. Woodfield, Yosuke Nagahama, Kosuke Yoshimura, Kanei Shinzato, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata
2011.10	220th ECS Meetings	Measurement of Hydrogen-gas Solubility and Diffusivity in Polymer Electrolyte Membrane by NMR Method	Ryosuke Nagahisa, Daiki Kuriya, Kuniyasu Ogawa, Yasuyuki Takata and Kohei Ito

2011.11	第32回日本熱物性シンポジウム	定容積法による500 °C, 100 MPaまでの高温高圧水素のPVT性質測定	本村晃一, 迫田直也, Supriatno, 久保圭佑, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2011.11	第32回日本熱物性シンポジウム	細管法による500K, 100MPaまでの水素の粘性係数測定	吉村幸祐, エリン・ユシバニ, 長浜洋輔 新里寛英, 河野正道, 高田保之
2011.11	水素エネルギー協会 第31回大会	高圧水素雰囲気中における残留水分の露点計測	高坂祐顕, 石田賢治, 門出政則
2012.02	水素先端世界フォーラム2012 物性チームワークショップ	Database for Thermophysical Properties of Hydrogen - Application for Engineering Calculation Softwares -	桃木悟, 山口朝彦, 今道統也, 上滝祐介, 神宮和行
2012.02	水素先端世界フォーラム2012 物性チームワークショップ	Development of Measurement Apparatus for Sound Speed of Hydrogen with Spherical Resonator	山口朝彦, 上滝祐介, 今道統也, 神宮和行, 桃木悟
2012.03	The 8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC8)	Frost Point Measurements and Estimation of Residual Water in High Pressure Hydrogen concerning Hydrogen Filling Stations	石田賢治, 高坂祐顕, 門出政則
2012.02	INTERNATIONAL HYDROGEN ENERGY DEVELOPMENT FORUM 2012 Workshop on Thermal Issues for Hydrogen Energy Systems	PVT Property Measurements of Hydrogen at High Temperatures and High Pressures up to 773 K and 100 MPa by the Isochoric Method	N. Sakoda, K. Motomura, Supriatno, K. Kubo, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii
2012.02	INTERNATIONAL HYDROGEN ENERGY DEVELOPMENT FORUM 2012 Workshop on Thermal Issues for Hydrogen Energy Systems	Measurements of Hydrogen Viscosity in the Range of Room Temperature up to 500 C, and Pressures up to 100 MPa with a Capillary Tube Method	Elin YUSIBANI, Yosuke NAGAHAMA, Kosuke YOSHIMURA, Temujin UEHARA, Kan'ei SHINZATO, Yasuyuki TAKATA, Masamichi KOHNO
2012.02	INTERNATIONAL HYDROGEN ENERGY DEVELOPMENT FORUM 2012 Workshop on Thermal Issues for Hydrogen Energy Systems	Experimental Analysis of Hydrogen-gas Dissolving Process into Polymer Electrolyte Membrane by NMR Techniqu	Ryosuke Nagahisa, Daiki Kuriya, Kuniyasu Ogawa, Yasuyuki Takata and Kohei Ito

2012.03	日本機械学会九州支部第 65 期総会・講演会	773 K, 100 MPa まで適用可能な定容積式 PVT 性質測定装置の開発と水素の PVT 性質測定	迫田直也, 本村晃一, Supriatno, 久保圭祐, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2012.03	日本機械学会九州支部第 65 期総会・講演会	細管法を用いた 100MPa, 500K までの 水素の粘性係数測定	吉村幸祐, エリン・ユシバニ, 長浜洋輔, 上原帝臣, 新里寛英, 河野正道, 高田保之

(2)「高圧化状態における金属材料等の水素脆化の基本原理の解明及び長期使用および加工、温度などの影響による材料強度特性研究」(水素材料強度特性研究チーム)

(2006 平成 18 年度 7 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.02	International HydrogenEnergy Development Forum	Effects on Hydrogen on Metal Fatigue	Y. Murakami
2007.02	International HydrogenEnergy Development Forum	Influence of high pressure hydrogen charging on fatigue crack growth on a type304 stainless steel	J. M. Olive, Y. Mine and K. Murakami, et.al.
2007.02	International HydrogenEnergy Development Forum Workshop	Effects of hydrogen on high cycle fatigue properties-Torsional fatigue under cathodic polarization and fretting fatigue in hydrogen gas	Y. Kondo and, M. Kubota
2007.02	International HydrogenEnergy Development Forum Workshop	Effect of hydrogen on the tensile properties of 900-MPa-class JIS-SCM435 low-alloy steel for use in the storage cylinders of hydrogen station	S. Matsuoka, Y. Fukushima and Y. Murakami, et.al.
2007.03	日本機械学会九州学生会第 38 回学生員卒業研究発表講演会	水素による疲労強度低下機構への応力ひずみ特性の寄与	久保田祐信, 近藤良之, 他
2007.03	日本機械学会九州学生会・第 38 回学生員卒業研究発表講演会	ステンレス鋼のフレッティング疲労強度に及ぼす水素チャージの影響	久保田祐信, 近藤良之, 他
2007.03	日本機械学会九州支部第 60 期総会・講演会	微小疲労き裂進展下限条件に及ぼす水素の影響に対する材料組織因子の検討	久保田祐信, 近藤良之, 他

(2007 平成 19 年度 31 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.05	日本材料学会・第 56 期通常総会・学術講演会	水素による疲労強度低下機構解明へのアプローチ	久保田祐信, 近藤良之, 他

2007.06	Materials Structure & Micromechanics of Fracture (MSMF-5)	Effect of Absorbed Hydrogen on the Near Threshold Fatigue Crack Growth Behavior of Short Crack	久保田祐信, 近藤良之, 他
2007.09	The 3rd International Scientific Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials	Influence of High pressure Hydrogen Charging on Fatigue Crack Growth on JIS-SUS304 Austenitic stainless steel	J. -M. Olive, Y. Mine, Y. Murakami, et.al.
2007.09	日本機械学会・2007年度年次大会	応力振幅が疲労限度以下での切欠き材の2段2重変動応力疲労	久保田祐信, 近藤良之, 他
2007.09	International conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2007 (ATEM' 07)	Effect of hydrogen on stress-strain behavior of materials used in hydrogen environment	久保田祐信, 近藤良之, 他
2007.09	International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2007	Effect of Hydrogen on Fatigue Crack Growth Behavior and Fracture Surface Morphology of Austenitic Stainless Steels	T.KANEZAKI, Y.MINE, S.MATSUOKA, Y.MURAKAMI, et.al.
2007.09	第154回日本鉄鋼協会秋季講演大会	高強度鋼の格子欠陥生成促進と遅れ破壊に及ぼす水素とひずみの影響	高井健一, 他
2007.09	第154回日本鉄鋼協会秋季講演大会	加工硬化したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の疲労特性に及ぼす水素の影響	早川正夫, 松岡三郎, 他
2007.09	第154回日本鉄鋼協会秋季講演大会	純鉄の弾性・塑性変形過程における水素の放出挙動	高井健一, 他
2007.10	福岡水素エネルギー社会近未来展 2007	SUS316L 鋼加工硬化材の疲労特性に及ぼす水素の影響	早川正夫, 松岡三郎, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂先端の塑性変形挙動に及ぼす水素の影響	峯 洋二, J-M.Olive, 松岡三郎, 村上敬宜, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	ガス配管用炭素鋼鋼管溶接継ぎ手の高サイクル疲労特性に及ぼす水素の影響	S. M. Stepanyuk, 松岡三郎, 村上敬宜, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	低炭素鋼の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響	松岡三郎, 村上敬宜, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	高応力比・低繰返し速度下における水素ガス蓄圧器用SCM435 鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響	松岡三郎, 村上敬宜, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	軸受鋼の動的ねじり-静的圧縮荷重下での疲労挙動に及ぼす水素の影響	松岡三郎, 村上敬宜, 他

2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カ ンファレンス	炭素量 0.08mass%の低炭素鋼板の疲労き裂進展とス トレッチゾーンに及ぼす水素の影響	松岡三郎, 堤紀子, 村 上敬宜
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カ ンファレンス	純鉄の水素脆化に及ぼす格子欠陥の同定	高井健一, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カ ンファレンス	水素と応力の相互作用によるトラップサイト生成促進 と脆化への寄与	高井健一, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カ ンファレンス	析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS630 の疲労き裂進展挙動に及ぼす水素の影響	金崎俊彦, 峯洋二, 松 岡三郎, 村上敬宜, 他
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Workshop	Development of Hydrogen Measurement Method by SIMS	Shigeru HAMADA
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008	Basic Mechanism of Hydrogen Embrittlement and Its Application to Design and Structural Integrity	Y.Murakami
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Workshop	Acceleration of Lattice Defects Induced by Hydrogen and Strain on Hydrogen Degradation	K.T akai
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Workshop	Some aspects of the influence of internal hydrogen on fatigue crack growth in stainless steels	J-M.Olive,Y.Mine,他
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Workshop	Effects of Diffusible and Nondiffusible Hydrogen on the Mechanical Properties of Pipeline Steels Welded Joints	S.M.Stepanyuk,S.Matsu oka, et.al.
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Workshop	Hydrogen-induced Fatigue Crack Growth Acceleration and Martensitic Transformation in Austenitic Stainless Steels	T.KANEZAKI,Y.MINE, S.MATSUOKA,Y.MUR AKAMI
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Workshop	Blister Fracture of Rubbers for O-ring Exposed to High Pressure Hydrogen Gas	S.Nishimura,J.Yamabe
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008, Kyushu University Ito Campus	“Development of hydrogen measurement method by SIMS”	Shigeru HAMADA, Katsu OHNISHI, Saburo MATSUOKA, et.al.
2008.03	日本機械学会 九州支 部 第 61 期総会・講演 会	水素ガス環境中における高強度切欠き材の引張特 性	井藤賀 久岳, 濱田 繁, 野口 博司, 他

2008.03	TMS2008	EFFECT OF LATTICE DEFECTS INDUCED BY HYDROGEN AND STRESS ON ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF METALS	K.Takai, et.al.
2008.03	日本機械学会九州学生会・第39回学生員卒業研究発表講演会	微小疲労き裂進展下限界近傍のき裂開閉挙動に及ぼす水素の影響	久保田祐信, 近藤良之, 他
2008.03	日本機械学会九州支部・第61期総会講演会	高圧水素ガス暴露試験片のフレッティング疲労強度	久保田祐信, 近藤良之, 他

(2008 平成 20 年度 58 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.05	第57回高分子学会年次大会	Oリング用ゴム材料の100MPa水素雰囲気下における変形・破壊挙動	藤原広匡, 中尾匡利, 山辺純一郎, 西村伸
2008.05	日本材料学会 第57期学術講演会	10MPa水素ガス中で曝露したOリング用ゴム材料のブリスタ破壊と水素量に及ぼすカーボンブラックの影響	山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸
2008.05	日本材料学会 第57期学術講演会	水素ガス中における過大荷重負荷後の切欠き材の疲労強度について	山口純一郎, 久保田祐信, 近藤良之
2008.06	日本化学会講演会	水素は、いかに材料の強度に影響するか	村上敬宜
2008.08	Summer school on Hydrogen organized by NEDO, Kyushu University, AIST, and Hydrogen Technology Research Center Cooperation, Fukuoka, 28 August 2008.	Research and development on Hydrogen in France and in Europ	Jean-Marc Olive
2008.08	日本機械学会 2008 年度年次大会	高圧水素ガス環境中で曝露したゴム材料のブリスタ破壊と引張特性・水素侵入特性に及ぼす充てん剤の影響	山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸
2008.08	日本機械学会 2008 年度年次大会	水素チャージしたIF鋼のナノインデンテーション	長島伸夫, 早川正夫, 竹内悦男
2008.08	日本機械学会 2008 年度年次大会	高濃度に水素侵入させたステンレス鋼のフレッティング疲労強度	西村剛, 久保田祐信, 近藤良之
2008.09	(社)日本鉄鋼協会第156回秋季講演会	水素による延性低下と格子欠陥生成促進との関係	生田裕樹, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人
2008.09	ECF17(17th European Conference on Fracture)	Effect of Hydrogen on Fatigue Crack Growth of Metals	Y. Murakami
2008.09	ECF17(17th European Conference on Fracture)	The decrease of tensile strength for the notched specimens in the hydrogen gas	H. Itoga, Y. Suzuki and H. Noguchi

2008.09	ECF17(17th European Conference on Fracture)	Effect of Hydrogen on Mode II Fatigue Behavior of Bearing Steel under Cyclic Torsion with Compressive Mean Stress	S. Fujita, S. Matsuoka and Y. Murakami
2008.09	ECF17(17th European Conference on Fracture)	Effect of Notch Shape and Absorbed Hydrogen on the Fatigue Fracture below Fatigue Limit	Y.Kondo, M.Kubota and H.Eda
2008.09	ECF17(17th European Conference on Fracture)	Fatigue Strength Reduction of Notched Component in Hydrogen Gas after Multiple Overloading	M. Kubota, J. Yamaguchi and Y. Kondo
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	Effect of hydrogen on microscopic deformation process near Stage II fatigue crack tip	K. Takahashi, M. Tanaka, K. Higashida and H. Noguchi
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	A Study On Blister Damages of Rubber O-ring by High Pressure Hydrogen Durability Tester	Koga, J. Nakayama, H. Tokumitsu, M. Otuka and J. Yamabe
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	Blister Fracture of Rubbers for O-ring Exposed to High Pressure Hydrogen Gas	J. Yamabe, M. Nakao, H. Fujiwara and S. Nishimura
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	Structural Materials Issues in Development of Hydrogen Energy Infrastructure in Japan	Y. Murakami
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	Hydrogen-Induced Fatigue Crack Growth Acceleration and Martensitic Transformation of an Austenitic Stainless Steel	T. Kanezaki, Y.Mine, S. Matsuoka and Y. Murakami
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	The effect of residual hydrogen on high-cycle fatigue property of welded joints for gas pipeline steel	T. Yamaoka, S. Stepanyuk, and S.Matsuoka
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	INFLUENCE OF HYDROGEN AND PRESTRAIN ON TENSILE PROPERTIES OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL JIS-SUS316L	T. Matuo, J. Yamabe, S. Matsuoka and Y. Murakami
2008.09	International Hydrogen Conference 2008	Lattice defect formation and degradation enhanced by hydrogen and strain of metals	K. Takai and H. Shoda
2008.09	第 57 回高分子討論会	高圧水素下における Oリング用ゴム材料の機械的特性に対するフィラーの影響	藤原広匡, 中尾匡利, 山辺純一郎, 西村伸
2008.09	日本機械学会 M&M2008 材料力学カンファレンス	低合金鋼の微小疲労き裂進展及びき裂開口挙動に及ぼす水素の影響	植田祐太, 久保田祐信, 近藤良之
2008.09	日本機械学会 M&M2008 材料力学カンファレンス	Oリング用ゴム材料の機械的性質に及ぼす高圧水素ガス曝露の影響	中尾匡利, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2008.09	日本機械学会 M&M2008 材料力学カンファレンス	高強度鋼 SCM435 切欠き材の引張強度に及ぼす水素の影響	鈴木裕一, 井藤賀久岳, 濱田繁, 野口博司

2008.09	日本機械学会 M&M2008 材料力学カ ンファレンス	加工硬化したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の疲労特性に及ぼす水素の影響	竹内悦男, 早川正夫, 長 島伸夫, 古谷佳之, 松岡 三郎
2008.09	日本鉄鋼協会「構造材 料の組織と破壊」フォー ラム	低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の加工硬化材 の組織と強度解析	長島伸夫, 早川正夫
2008.09	日本鉄鋼協会第 156 回 秋季講演大会	550°Cで焼き戻した炭素鋼 S45C の疲労特性に及ぼ す水素の影響	竹内悦男, 早川正夫, 長 島伸夫, 松岡三郎
2008.10	3rd EPRI Expert Workshop on Creep-Fatigue Damage Interaction	The Effect of Compressive Strain Hold on the Low Cycle Fatigue Life of Various Materials at Elevated Temperature	M. Hayakawa, K. Kobayashi and M. Kimura
2008.10	Proceedings of Materials Science & Technology 2008, MS&T'08 CD-ROM, pp.1348-1358(2008).	Role of Vacancies and Dislocations in Hydrogen Degradation	K.Takai and H.Shoda
2008.10	Proceedings of the 3rd International Conference on Material and Processing	Mechanism of Reduction of Fretting Fatigue Limit in Hydrogen Gas Environment	M. Kubota, Y. Tanaka, K. Kuwada and Y. Kondo
2008.10	水素エネルギー協会第 126 回定例研究会	ブリスタに強いゴム材料	西村伸
2008.10	水素エネルギー先端技 術展 2008 燃料電池・ 水素エネルギー専門技 術セミナー	高圧水素環境下における Oリング用ゴム材料の破壊 ・変形挙動	山辺純一郎
2008.11	Welding and Related Technologies Into the Third Millennium	Effects of Hydrogen on Mechanical Properties of Welded Joints of STPG370 and SGP Pipe Steels	S. M. Stepanyuk, T. Yamaoka, S. Matsuoka, H. Nishiguchi and Y. Murakami
2008.11	日本機械学会 第 21 回 計算力学講演会	疲労破壊と引張破壊メカニズムに及ぼす水素の影 響	松岡三郎
2008.11	日本機械学会 第 21 回 計算力学講演会	金属材料中の水素存在状態と水素脆化	高井健一
2008.11	日本材料学会 第 29 回 疲労シンポジウム	高圧水素ガスに曝露した 1900MPa 級高強度鋼の疲 勞き裂進展挙動	松本拓哉, 藤田慎治, 福 島良博, 松岡三郎, 村上 敬宜
2008.11	日本材料学会 第 29 回 疲労シンポジウム	70MPa 水素ステーション蓄圧器用 SNCM439 鋼の疲 勞特性に及ぼす水素の影響	矢野大樹, 本間紳浩, 福 島良博, 松岡三郎, 村 上敬宜
2008.12	2008 年度高分子の崩 壊と安定化研究討論 会	Oリング用ゴム材料の高圧水素による劣化挙動	藤原広匡, 中尾匡利, 山 辺純一郎, 西村伸

2008.12	第20回エラストマー討論会	高圧水素ガスシール用ゴム材料の変形・破壊挙動 (2) -ブリスタ発生・進展のメカニズム-	山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸
2008.12	第20回エラストマー討論会	高圧水素ガスシール用ゴム材料の変形・破壊挙動 (1) -水素量とブリスタ破壊の関係-	藤原広匡, 中尾匡利, 山 辺純一郎, 西村伸
2008.12	日本ゴム協会トライボロ ジー研究会	ブリスタに強いゴム材料	西村伸
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Fatigue Crack Growth Mechanism in Hydrogen : For the Safe Design of Hydrogen Infrastructure	S. Matsuoka
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009 Symposium of HYFROGENIUS Research Team	Sealing Behavior of Rubber O-ring for High Pressure Hydrogen Gas	S. Nishimura and J. Yamabe
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009 Symposium of HYFROGENIUS Research Team	The Effect of Hydrogen and Test Frequency on Fatigue Crack Growth in Austenitic Stainless Steels	T. Kanazaki, Y. Mine, S. Matsuoka and Y. Murakami
2009.02	水素セミナー2009 in SAGA	水素エネルギー実用化に向けた課題と HYDROGENIUS の取り組み	西村伸
2009.03	(社)日本鉄鋼協会第 157回春季講演会	安定および準安定オーステナイトステンレス鋼の昇 温脱離プロファイルと水素脆化	高井健一, 廣瀬貴規, 鈴 木啓史, 萩原行人
2009.03	日本機械学会九州学 生会 第40回学生員卒 業研究発表講演会	SCM435 鋼の疲労き裂伝ばの微視的機構におよぼ す水素ガス雰囲気の影響	重長正人, 山口慶悟, 高 橋可昌, 野口博司
2009.03	日本機械学会九州学 生会 第40回学生員卒 業研究発表講演会	疲労き裂伝ば速度に及ぼす雰囲気水素と材料内水 素の影響	堀内優, 西川嗣彬, 尾田 安司, 野口博司
2009.03	日本機械学会九州学 生会 第40回学生員卒 業研究発表講演会	連続水素チャージ条件下の低合金鋼の破壊靱性	山之口和輝, 久保田祐信 近藤良之
2009.03	日本機械学会九州学 生会 第40回学生員卒 業研究発表講演会	過大荷重による疲労強度低下に及ぼす水素の影響	佐久間亨, 久保田祐信, 近藤良之
2009.03	日本機械学会九州支 部 第40回総会・講演 会	高濃度水素を含むステンレス鋼のフレットイング疲 労強度	西村剛, 久保田祐信, 近 藤良之
2009.03	日本機械学会九州支 部 第40回総会・講演 会	地震による過大荷重を考慮した水素利用機器部材 の疲労設計基準に関する研究	山口純一郎, 久保田祐 信, 近藤良之

2009.03	日本機械学会九州支部 第62回総会・講演会	SCM435 鋼の疲労き裂伝ばの微視的機構におよぼす水素の影響	山口慶悟, 重長正人, 高橋 可昌, 田中將己, 東田賢二, 野口博司
2009.03	日本機械学会九州支部 第62回総会・講演会	低炭素鋼 S10C の疲労き裂伝ば特性に及ぼす水素ガスの影響	李東善, 西川嗣彬, 尾田安司, 野口博司
2009.03	日本機械学会九州支部 第62回総会・講演会	水素ガス中での疲労き裂進展速度に及ぼす繰返し速度の影響	西川嗣彬, 藤嶋正博, 尾田安司, 野口博司
2009.03	日本機械学会九州支部 第62回総会・講演会	水素ガス中におけるステンレス鋼のフレタィング疲労強度低下機構	桑田喬平, 久保田祐信, 近藤良之

(2009 平成 21 年度 35 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.05	日本材料学会 第58期 学術講演会	軸受鋼のモードII 疲労き裂の発生・進展挙動に及ぼす水素の影響	藤田慎治, 松岡三郎, 村上敬宜
2009.05	日本材料学会 第58期 学術講演会	シリコン鉄合金中の疲労き裂先端におけるすべり挙動の透過型電子顕微鏡観察	高橋 可昌, 東田 賢二, 野口 博司, 田中將己
2009.05	日本材料学会 第58期 学術講演会	SUS316L の過大荷重による疲労強度低下に及ぼす水素の影響	佐久間亨, 山口純一郎, 久保田祐信, 近藤良之
2009.06	International Conference on Fracture 12	Effects of Earthquake Loads and Absorbed Hydrogen on the Fatigue Strength Reduction of Notched Component	Yoshiyuki Kondo, Takashi Yamanouchi
2009.07	12th International Conference on Fracture	Loading-Frequency Effects on Fatigue Crack Growth Behavior of a Low Carbon Steel in Hydrogen Gas Environment	西川 嗣彬, 尾田 安司, 野口 博司
2009.07	12th International Conference on Fracture	Hydrogen exposure effect on tensile strength of high strength steel sharp notched specimen	鈴木 裕一, 井藤賀久岳, 野口 博司
2009.07	12th International Conference on Fracture	Characterization of Subgrains for Ferritic Heat-Resisting Steels with Different Creep-Fatigue Susceptibility	早川 正夫, 木村 恵, 小林 一夫
2009.07	12th International Conference on Fracture	Microscopic study on the effect of hydrogen on fatigue crack growth process in a chromium-molybdenum steel	山口慶悟, 重長正人, 高橋 可昌, 田中 將己, 東田 賢二, 野口 博司
2009.07	日本機械学会 M&M2009 材料力学カンファレンス	炭素鋼 S45C の疲労特性に及ぼす水素の影響	竹内 悦男, 早川 正夫, 長島 伸夫, 松岡 三郎
2009.07	日本機械学会 M&M2009 材料力学カンファレンス	ナノインデンテーション法による鋼の塑性変形開始点挙動に及ぼす水素の影響評価	長島 伸夫, 早川 正夫, 竹内 悦男

2009.07	日本機械学会 M&M2009 材料力学カ ンファレンス	TEM 法による疲労き裂先端のすべり挙動におよぼ す水素の影響評価	高橋 可昌, 田中 将己, 東田 賢二, 野口 博司
2009.07	PVP2009 conference of ASME	Effects of Gaseous Hydrogen on Fatigue Crack Growth Behavior of Low Carbon Steel	李 東善, 西川 嗣彬, 尾田 安司, 野口 博司
2009.09	Crack Paths 2009	Crack Propagation Behavior of SCM440H Low Alloy Steel Enhanced by Hydrogen under Long-term Varying Load and Static Load	Yoshiyuki Kondo, Masanobu Kubota, Katsuya Shimada
2009.09	7th EUROMECH Solid Mechanics Conference (ESMC2009)	Effect of Crosshead speed on tensile strength in high pressure hydrogen gas environment for high strength steel	井藤賀 久岳, 野口 博 司, 濱田 繁
2009.09	機械学会年次大会	疲労き裂伝ばの微視的機構におよぼす水素の影響	高橋 可昌, 田中 将己, 東田 賢二, 野口 博司
2009.09	日本鉄鋼協会第 158 回 秋季講演大会	電解チャージを施した純鉄の水素存在状態変化と 力学特性との関係	種市直紀, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人
2009.09	日本鉄鋼協会第 158 回 秋季講演大会	焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化感受性に及ぼす 温度とひずみ速度の影響	伊藤博史, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人
2009.09	日本鉄鋼協会第 158 回 秋季講演大会	純鉄および伸線パーライト鋼の水素とひずみの相互 作用により促進された格子欠陥の同定	宮下友徳, 生田裕樹, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人, 平出哲也
2009.09	第 56 回材料と環境討 論会	高強度鋼の水素脆化特性に及ぼす水素存在状態と 水素ひずみ誘起格子欠陥の影響	土信田知樹, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人
2009.09	第 56 回材料と環境討 論会	応力下における安定および準安定オーステナイトス テンレス鋼の水素存在状態変化と水素脆化特性	廣瀬貴規, 鈴木啓史, 高 井健一, 萩原行人
2009.10	第 53 回日本学術会議 材料工学連合講演会	微細結晶粒ステンレス鋼 SUS304 の引張特性に及ぼ す水素の影響	橘 和孝, 峯 洋二, 堀 田善治, 村上敬宜
2009.10	日本材料学会	高圧水素ガス中におけるき裂を有する高強度鋼の 引張強度のひずみ速度依存性	井藤賀 久岳, 野口 博 司
2009.10	水素エネルギー先端技 術展 2009	SUS304 鋼の水素ガス中フレッティング疲労における 疲労限度低下機構と水素量の影響	久保田祐信
2009.10	水素エネルギー先端技 術展 2009	耐水素疲労設計法構築のための部品・部材の強度 評価	近藤良之, 久保田祐信
2009.11	日本ばね学会	パーライトバネの疲労破壊メカニズム特性	井藤賀 久岳, 野口 博 司
2009.11	第 17 回機械材料・材料 加工技術講演会 (M&P2009)	SUS304 鋼の水素ガス中におけるフレッティング疲労 限度低下機構の検討	久保田祐信, 田中康宏, 桑田喬平, 近藤良之
2009.11	Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics APCMM2009	Effect of Absorbed and Environmental Hydrogen on Short Fatigue Crack Propagation Near Threshold in Low Alloy Steel	植田裕太, 久保田祐信, 近藤良之

2009.11	Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics APCMM2009	Effect of Hydrogen Concentration on Fretting Fatigue Strength	久保田祐信,西村剛,近藤良之
2010.03	日本機械学会九州学生会 第41回学生会卒業研究発表講演会	高圧水素ガス配管溶接継ぎ手の疲労強度特性	松本圭純,久保田祐信,近藤良之
2010.03	日本機械学会九州学生会 第41回学生会卒業研究発表講演会	多量に水素侵入させた SUS304 鋼の水素ガス中フレッティング疲労強度	白石悠貴,久保田祐信,近藤良之
2010.03	日本機械学会九州支部 第63期総会講演会	ステンレス鋼の二段多重変動応力疲労に及ぼす水素の影響	荻原 龍,久保田祐信,近藤良之
2010.03	日本機械学会九州支部 第63期総会講演会	低合金鋼の破壊じん性に及ぼす水素と負荷速度の影響	池宮 秀也,久保田祐信,近藤良之
2010.03	日本機械学会九州支部 第63期総会講演会	微小疲労き裂の進展挙動に及ぼす侵入水素, 周囲環境および応力比の影響	植田 祐太,久保田祐信,近藤良之
2010.03	日本機械学会九州支部 第63期総会講演会	切欠き材の疲労強度に及ぼす過大荷重と水素の影響	佐久間亨,久保田祐信,近藤良之
2010.03	日本鉄鋼協会第159回 秋季講演大会	冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性と格子欠陥形成促進との関係	土信田知樹,鈴木啓史,高井健一,荻原行人

(2010 平成 22 年度 31 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.04	The 6th International Symposium on Fretting Fatigue	Mechanism of fretting fatigue limit reduction in hydrogen gas in SUS304	M. Kubota, Y. Tanaka, K. Kuwada, Y. Kondo
2010.05	日本顕微鏡学会第66回学術講演会	水素による擬脆性的疲労亀裂進展の超高压電子顕微鏡観察	高橋可昌,田中將己,野口博司,東田賢二,大尾岳史,松村晶
2010.05	日本材料学会第59期学術講演会	透過型電子顕微鏡による傾斜疲労き裂先端の微視的すべり挙動におよぼす水素の影響解析	坂本惇司,高橋可昌,田中將己,東田賢二,野口博司
2010.06	平成22年度日本金属学会九州支部学術講演会	High-Pressure Torsion による準安定オーステナイト系ステンレス鋼のマルテンサイト変態に及ぼす水素の影響	峯洋二, 堀田善治
2010.06	The Sixth International Conference on Materials Structure & Micromechanics of Fracture (MSMF-6)	Effects of Hydrogen Concentration, Specimen Thickness, Loading Frequency and Temperature on the Hydrogen Enhanced Crack Propagation of Low Alloy Steel	Yoshiyuki Kondo, Masanobu Kubota and Koshiro Mizobe
2010.07	TMS-ABM International Materials Congress	Hydrogen behavior and hydrogen embrittlement of metals	K.Takai

2010.07	TMS-ABM International Materials Congress	Dynamic Behavior of Hydrogen Desorption from Pure Iron and Inconel 625 during Elastic and Plastic Deformation	K.Takai, H.Shoda
2010.08	18th European Conference on Fracture	Consideration On Hydrogen Condition In Fatigue Crack Growth Test In Hydrogen Gas Environment: Focusing On Concentrated Hydrogen Zone Nearn Crack Tip	A. Nishimoto, H. Nishikawa, Y. oda, H. Noguchi
2010.09	18th European Conference on Fracture	Effects Of Hydrogen On Fatigue Properties Of Ni-Cr-Mo Steel Candidate For A 70 Mpa Storage Cylinder Of A Hydrogen Filling Station	Arnaud Macadre,松岡 三郎,Barbier Francoise,Furtado Jader
2010.09	18th European Conference on Fracture	Fatigue Crack Growth Behavior Of A 1900-Mpa-Class High- Strength Steel Pre-Charged By High-Pressure Hydrogen Gas	松本拓哉, 藤田慎治, 松岡三郎, 村上敬宜
2010.09	18th European Conference on Fracture	Fatigue Crack Growth Properties Of Quenched And Tempered Cr-Mo Steel In 0.7 Mpa Hydrogen Gas	松尾尚, 松岡三郎, 村上敬宜
2010.09	18th European Conference on Fracture	Mechanistic Role of Hydrogen on the Enhanced Crack Propagation of Low Alloy Steel SCM440H	Yoshiyuki Kondo, Masanobu Kubota and Koshiro Mizobe
2010.09	日本機械学会 2010 年 度年次大会	水素侵入した低合金鋼の破壊じん性に及ぼす負荷 速度と焼戻し温度の影響	池宮秀也,久保田祐信, 近藤良之
2010.09	日本鉄鋼協会第 160 回 秋期講演大会	純鉄の流動応力および応力緩和に及ぼす水素存在 状態の影響	種市直紀, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人
2010.09	日本鉄鋼協会第 160 回 秋期講演大会	一定弾性応力下における高強度鋼の水素量変化	土信田知樹, 鈴木啓 史, 高井健一, 萩原行人
2010.09	日本鉄鋼協会第 160 回 秋期講演大会	水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼のギガサイク ル疲労特性に及ぼす水素の影響	蛭川寿, 古谷佳之, 松 岡三郎
2010.10	日本機械学会 M&M 2010 材料力学カンファ レンス	ステンレス鋼の二段多重変動応力下の疲労挙動に 対する水素の影響	萩原龍,久保田祐信, 近藤良之
2010.10	Conference of Metallurgists (COM)2010	Strain-induced defects associated with hydrogen embrittlement of cold-drawn pearlitic steel	T. Doshida, H. Suzuki,K. Takai, Y. Hagihara
2010.10	日本機械学会 中国四 国支部・九州支部 合 同企画 徳島講演会	炭素鋼の引張強度特性に及ぼす水素の影響	堤紀子,金子祥太郎, 曾根雅史
2010.10	日本材料学会 疲労部 門委員会 第30回疲労 シンポジウム	低炭素鋼(S25C)溶接模擬熱処理材の水素誘起 裂進展	近藤良之, 久保田祐信

2010.11	日本機械学会 第18回 機械材料・材料加工技 術講演会 (M&P2010)	オーステナイト系ステンレス鋼のフレッティング疲労 に及ぼす水素の影響	白石悠貴,久保田祐信, 近藤良之
2010.11	日本機械学会 第18回 機械材料・材料加工技 術講演会 (M&P2010)	溶接接合管材の疲労強度に及ぼす微小欠陥と水素 の影響	松本圭純,久保田祐信, 近藤良之
2011.03	International HYDROGENIUS and I2CNER Joint Symposium on Hydrogen- Material Interaction	Visualization of Hydrogen Diffusion in a Hydrogen-enhanced Fatigue Crack Growth in Type 304 Stainless Steel	Hisao Matsunaga
2011.03	日本機械学会九州支 部第64期総会・講演会	10MPa 水素ガス中における炭素鋼の高サイクル疲 労特性	石崎敬之,久保田祐信, 近藤良之
2011.03	日本機械学会九州支 部第64期総会・講演会	オーステナイト系ステンレス鋼のフレッティング疲労 強度に及ぼす水素の影響とその機構	溝部浩志郎,白石悠貴, 久保田祐信,近藤良之
2011.03	日本機械学会九州支 部第64期総会・講演会	低合金鋼の切欠き材の高サイクル疲労強度に及ぼ す過大荷重と水素の影響	佐久間亨,久保田祐信, 近藤良之
2011.03	日本機械学会 第42回 学生員卒業研究発表 講演会	水素によって加速された長周期変動応力下の疲労 き裂進展挙動	大田浩司,久保田祐信, 近藤良之
2011.03	日本機械学会 第42回 学生員卒業研究発表 講演会	水素用高圧バルブの漏洩発生条件の検討	足立裕太郎, 久保田祐 信, 近藤良之
2011.03	TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition	Effect of Hydrogen on Tensile Properties of a Ductile Cast Iron	Hisao Matsunaga, Kenshin Matsuno and Katsuya Hayashida
2011.03	第161回日本鉄鋼協会 春季講演大会	弾性・塑性変形過程における SUS16L および SUS304 中の水素放出挙動	北村恵, 鈴木啓史, 高 井健一, 萩原行人
2011.03	2011年春期(第148回) 日本金属学会大会	金属材料中の水素存在状態解析	高井健一

(2011 平成 23 年度 32 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.05	(社)腐食防食協会	弾性・塑性変形過程における SUS316L および SUS304 の転位と水素の相互作用 解析	北村恵, 鈴木啓史, 高井 健一, 萩原行人
2011.05	International Symposium on Fatigue Design & Material Defects	Material defects as the basis of fatigue design	村上敬宜

2011.05	日本材料学会第60期通常総会・講演会	水素侵入下の低合金鋼の破壊じん性特性およびNi添加による改善	池宮秀也, 久保田祐信, 近藤良之
2011.05	日本材料学会第60期通常総会・講演会	炭素鋼の高サイクル疲労特性に及ぼす10MPa水素ガス環境の影響	石崎敬之, 近藤良之, 久保田祐信
2011.05	第16回計算工学講演会	4面体要素を用いた高圧FRPタンク解析システムの構築に関する研究	荻野正雄, 市田翔平, 金山寛
2011.06	11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials	A perspective on hydrogen embrittlement in fatigue	村上敬宜
2011.06	4th JSME / ASME International Conference on Materials and (ICM&P2011)	EFFECT OF HYDROGEN ON FRETTING FATIGUE STRENGTH OF SUS304 AND SUS316L AUSTENITIC STAINLESS STEELS	Koshiro Mizobe, Yuki Shiraishi, Masanobu Kubota, Yoshiyuki Kondo
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	水素に関する最新の話	村上敬宜
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	水素は如何に材料の疲労強度に影響するか?	村上敬宜
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	水素チャージした水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼のギガサイクル疲労特性	蛭川 寿, 古谷佳之, 松岡三郎
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	オーステナイト系ステンレス鋼切欠き材の高サイクル疲労強度に及ぼす過大応力と水素の影響と疲労限度低下の予測	久保田祐信, 佐久間亨, 山口純一郎, 近藤良之
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	水素用高圧バルブの繰返し開閉による損傷に関する研究	足立裕太郎, 近藤良之, 久保田祐信
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	水素ガス中における炭素鋼の疲労き裂進展挙動に及ぼすVおよびMoの微量添加の影響	丸田賢, 宮本泰介, 松岡三郎, 村上敬宜

2011.07	6th International Conference on Advanced Materials Development and Performance	Effect of Hydrogen on Uniaxial Tensile Behaviors of a Ductile Cast Iron	Kenshin Matsuno, Hisao Matsunaga, Masahiro Endo, Keiji Yanase
2011.07	日本機械学会 M&M2011	SUS316L および SUS304 の水素脆化におよぼす転位と水素の相互作用	北村恵, 鈴木啓史, 高井健一
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス	水素ステーション蓄圧器用 SCM435 の短いき裂の疲労特性に及ぼす水素の影響	堤圭之介, 松尾尚, 松岡三郎
2011.09	日本機械学会2011年度年次大会	SUS316 鋼のフレTTィング疲労強度に及ぼす水素の影響	白石悠貴, 久保田祐信, 近藤良之
2011.09	International conference on advanced technology in experimental mechanics ATEM2011	Effects of hydrogen and multiple overloads on the fatigue strength of notched component	久保田祐信, 佐久間亨, 山口純一郎, 近藤良之
2011.9	日本鉄鋼協会	SUS316L, SUS304 ステンレス鋼における転位と水素の相互作用と水素脆化感受性	北村恵, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人
2011.09	International Conference on steel and Hydrogen 2011	Hydrogen Embrittlement: Observation and Mechanism in Wide Range of Strength and Microstructure	村上敬宜
2011.10	The 2nd Japan-China Joint Symposium on Fatigue of Engineering Materials and Structures	Fracture Toughness of Low Alloy Steels in Absorbed Hydrogen Condition	青木辰郎, 池宮秀也, 久保田祐信, 近藤良之
2011.11	Nordic Green Japan	Hydrogen Research at HYDROGENIUS and I2CNER: Basic and Applied Research and International Collaborations	村上敬宜
2011.11	8th Korea-Japan joint symposium of composite materials in 2011	A Study on the Ductility Loss in Metals by Hydrogen	Kenshin Matsuno, Keiji Yanase, Hyonji Kim, Hisao Matsunaga
2012.2	International Hydrogen Energy Development Forrum 2012	Hydrogen dragging and transportation by moving dislocation in Type 316L and 304 stainless steels	K.Takai and M.Kitamura

2012.2	Joint HYDROGENIUS and I2CNER International Workshop on Hydrogen-Materials Interactions	Ultrasonic fatigue tests of hydrogen-charged specimens	Y. Furuya, H. Hirukawa and M. Hayakawa
2012.2	Joint HYDROGENIUS and I2CNER International Workshop on Hydrogen-Materials Interactions	Effect of hydrogen on fatigue crack initiation, small crack growth and long crack growth	Masanobu Kubota, Yoshiyuki Kondo, Saburo Matsuoka and Yukitaka Murakami
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会講演会	水素ガスによるフレッティング疲労強度低下に対する凝着の寄与	白石 悠貴, 薦田 亮介, 久保田 祐信, 近藤 良之
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会講演会	溶接構造用圧延鋼材 SM400A 溶接部の疲労強度に及ぼす溶接欠陥と水素の影響	松本 圭純, 久保田 祐信, 近藤 良之
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会講演会	10MPa 水素ガス中における炭素鋼 S35C の高サイクル疲労特性	石崎 敬之, 久保田 祐信, 近藤 良之
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会講演会	水素ガス中フレッティング疲労の疲労強度低下メカニズムに関する研究	薦田 亮介, 近藤 良之, Jader Furtado, 久保田 祐信
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会講演会	水素ガスの不純物がフレッティング疲労強度に及ぼす影響	足立 裕太郎, 薦田 亮介, Jader Furtado, 久保田 祐信, 近藤 良之
2012.3	TMS2012	Mechanism of Hydrogen Embrittlement in Fatigue	村上敬宜

(4)「高圧化状態における高分子材料等の長期使用及び加工、温度などの影響による材料強度及び化学構造評価」(水素高分子材料研究チーム)

(2009 平成 21 年度 19 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.04	SAE World Congress 2009	A Study on Sealing Behavior of Rubber O-Ring in High Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸, 古賀敦
2009.05	日本材料学会学術講演会	高圧水素ガスシール用ゴム材料のプリスタ発生限界の推定	山辺純一郎, 西村伸
2009.05	日本ゴム協会年次大会	高圧水素ガス圧力容器用ゴムシール材料の損傷解析	山辺純一郎, 西村伸, 藤原広匡

2009.05	日本ゴム協会年次大会	高圧水素ガス曝露によるゴムシール材料の劣化評価	西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡
2009.05	日本ゴム協会年次大会	高圧水素耐久試験機によるゴムシール材料の破壊評価	古賀敦, 山辺純一郎, 西村伸
2009.05	高分子学会年次大会	固体 NMR を用いた高圧水素ガスシール用ゴム材料中の水素量評価	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2009.09	高分子学会高分子討論会	Oリング用ゴム材料の高圧水素ガスによるプリスタ破壊現象	西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡
2009.10	The 1st FAPS Polymer Congress (Federation of Asian Polymer Societies)	Influence of Fillers on Decompression Failure of Rubber Composites for O-Ring Exposed to High Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸, 藤原広匡
2009.10	The 1st FAPS Polymer Congress (Federation of Asian Polymer Societies)	The Influence of High Pressure Hydrogen Gas on Rubber Material for Pressure-Resistant Vessels Sealing -The Evaluation of Hydrogen Contents in Rubber Material Using Solid State NMR Spectroscopy	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2009.10	第 14 回破壊力学シンポジウム	水素曝露した未充填およびシリカ充填エチレンプロピレンゴム EPDM のき裂発生限界の破壊力学的検討	山辺純一郎, 西村伸
2009.11	NMR 討論会	高圧水素ガスシール用ゴム材料中に溶解した水素の固体 NMR による解析	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2009.12	日本ゴム協会エラストマー討論会	高圧水素ガス環境中で曝露した O リング用ゴム材料の引張特性	中尾匡利, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2009.12	日本ゴム協会エラストマー討論会	L18 直交実験によるゴム O リングのプリスタ破壊の要因解析	古賀敦, 山辺純一郎, 西村伸
2009.12	日本ゴム協会エラストマー討論会	高圧水素ガス中で曝露したエチレンプロピレンゴムのプリスタ発生限界	山辺純一郎, 西村伸
2009.12	日本ゴム協会エラストマー討論会	水素ガスシール用エチレンプロピレンゴムの 70MPa 水素ガス環境中での水素透過特性とプリスタ損傷	山辺純一郎, 西村伸, 古賀敦
2009.12	The 11th Pacific Polymer Conference	The Influence of High Pressure Hydrogen Gas on Rubber Composite Materials for O-rings of High Pressure Hydrogen Vessels	西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡
2009.12	Osaka University Macromolecular Symposium on Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science(OUMS'09)	A Study on Rubber Composites as Sealing Materials for High-pressure Hydrogen Gas Vessels	西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡

2010.02	第12回機械・構造物の強度設計, 安全性評価のシンポジウム(日本材料学会)	高圧水素ガス圧力容器用ゴム製 Oリングの損傷解析	山辺純一郎, 西村伸, 藤原広匡
2010.03	第1回 日本複合材料合同会議(日本材料学会, 日本複合材料学会)	高圧水素ガス中で曝露したフィラー充填エチレンプロピレンゴムのプリスタ損傷と水素透過特性に及ぼすカーボンブラック粒径の影響	山辺純一郎, 西村伸

(2010 平成 22 年度 24 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.04	Symposium on Mechanics and Structure of Rubber Materials in HYDROGENIUS	Opening Remarks/Activities of Hydrogen Polymer Team, HYDROGENIUS	西村伸
2010.04	Symposium on Mechanics and Structure of Rubber Materials in HYDROGENIUS	Analysis of Dissolved Hydrogen Molecules in Rubber Materials by 1H NMR	藤原広匡
2010.04	Symposium on Mechanics and Structure of Rubber Materials in HYDROGENIUS	Blister Fracture of Rubber Materials by High-Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎
2010.04	Symposium on Mechanics and Structure of Rubber Materials in HYDROGENIUS	Study on the Effect of Filler Materials on the Higher Order Structure of Rubber Materials by FT-IR Spectroscopy	伊藤雄三
2010.05	NMR 研究会	ゴム中に溶解した水素の NMR による解析	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2010.05	第47回 固体NMR・材料フォーラム	固体 NMR による高圧水素シール用ゴム材料の評価	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2010.05	第 59 回高分子学会年次大会	アクリロニトリルブタジエンゴム中に溶解した水素の固体 NMR を用いた評価 高圧水素容器用 Oリングゴム材料(1)	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2010.05	第 59 回高分子学会年次大会	FT-IR による検討—高圧水素容器用 Oリングゴム材料(2)	伊藤雄三, 佐藤亮太, 川井忠智, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2010.05	(社)日本ゴム協会 2010 年年次大会(第 77 回通常総会)	フィラー充てん EPDM のプリスタ損傷と水素透過特性に及ぼすカーボンブラック粒径の影響	山辺純一郎, 西村伸

2010.05	(社)日本ゴム協会 2010 年年次大会(第 77 回通常総会)	高圧水素曝露によるアクリルニトリルブタジエン中に 溶解した水素の固体 NMR を用いた評価	山辺純一郎, 西村伸
2010.05	(社)日本ゴム協会 2010 年年次大会(第 77 回通常総会)	高圧水素ガス環境下におけるゴム O リングのシール 機能への影響因子評価	古賀敦, 山辺純一郎, 西 村伸
2010.05	第 59 期学術講演会	高圧水素ガス中で曝露したシール用エチレンプロピ レンゴムの内部き裂発生・進展に及ぼす試験片形状 の影響	山辺純一郎, 西村伸, 藤 原広匡
2010.09	(社)日本機械学会 2010 年度年次大会	高圧ガス中で曝露したシール用ゴム材料の内部き裂 検知に対するアコースティックエミッション(AE)法の 適用	山辺純一郎, 松本隆志, 西村伸
2010.09	第 59 回高分子討論会	高圧水素曝露したポリテトラフルオロエチレンの水素 侵入特性と水素透過性 - 高圧水素容器用 O リング ゴム材料(3)	西村伸, 山辺 純一郎, 藤 原広匡, 湯川宏和
2010.09	第 59 回高分子討論会	NBR 中に溶解した水素の曝露圧力依存性評価への 固体 NMR の利用高圧水素容器用 O リングゴム材料 (3)	藤原広匡, 山辺純一郎, 西 村伸
2010.09	第 59 回高分子討論会	水素貯蔵用ゴムの水素暴露による高次構造変化の FT-IR による検討(2)-高圧水素容器用 O リングゴム 材料(4)	伊藤雄三, 佐藤亮太, 川井 忠智, 藤原広匡, 山辺純一 郎, 西村伸
2010.09	第 59 回高分子討論会	アコースティックエミッション法による高圧水素ガス容 器用ゴムシール材の内部破壊検出-高圧水素容器 用 O リングゴム材料(5)	西村伸, 山辺純一郎, 松本 隆志
2010.10	第 54 回日本学術会議 材料工学連合講演会	高圧水素ガス中で曝露したシール用ゴム材料の内 部き裂発生・進展に及ぼすマイクロ不均一構造の影響	山辺純一郎, 西村伸
2010.10	水素エネルギー先端技 術展 専門技術セミナ ー	高圧ガス用 O リングで生じるプリスタ現象の可視化	佐藤博幸
2010.12	第 22 回エラストマー討 論会	高圧水素ガス環境下におけるゴム O リングのガス透 過挙動	古賀敦, 山辺純一郎, 西 村伸
2010.12	日本ゴム協会 エラストマーの補強研 究分科会	高圧水素ガス環境下におけるシール用ゴム材料の 内部破壊 および水素透過特性に関する研究	山辺純一郎
2011.02	水素先端世界フォーラ ム 2011	Design of hydrogen seal for high pressure hydrogen vessels	西村伸, 山辺純一郎, 泉 義徳, 佐藤博幸, 古賀 敦, 中山純一
2011.02	水素先端世界フォーラ ム 2011	O-ring groove design evaluation influencing on fracture of rubber O-ring by high-pressure hydrogen durability tester	古賀敦, 中山純一, 佐藤 博幸, 山辺純一郎, 西村伸
2011.03	第 60 回理論応用力学 講演会	高圧水素ガスシール用ゴム材料の内部破壊発生限 界	山辺純一郎, 西村伸

(2011 平成 23 年度 31 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.05	日本ゴム協会 ゴム協年次大会	ブリスタによるゴム内部クラックの成長挙動の可視化 評価	古賀敦, 中山純一, 佐藤 博幸, 山辺純一郎, 西村 伸
2011.05	自動車技術会国際会 議, EVTeC'2011	Evaluation on High-Pressure Hydrogen Decompression Failure of Rubber O-ring using Design of Experiments	Atsushi KOGA, Kenichi UCHIDA, Junichiro YAMABE, Shin NISHIMURA
2011.05	2011 年日本材料学会 年次大会	大気中と水素ガス環境中で熱劣化させたカーボンブ ラック充てん硫黄加硫エチレンプロピレンゴムの引張 特性と疲労き裂進展特性	山辺純一郎, 西村伸
2011.05	第 60 回高分子年次大 会	固体 NMR を用いた高圧水素曝露によるアクリロニト リルブタジエンゴムの影響評価 高圧水素容器用 O リングゴム材料(6)	藤原 広匡, 山辺 純一 郎, 西村 伸
2011.05	第 60 回高分子年次大 会	アコースティックエミッション法による高圧水素ガス容 器用ゴムシール材の内部破壊検出—高圧水素容器 用 O リングゴム材料(7)	西村 伸, 渡辺博之, 山 辺 純一郎, 藤原 広匡
2011.05	2011 年日本ゴム協会年 次大会	高圧水素ガスシール用 EPDM の引張特性と疲労き 裂進展特性に及ぼす劣化の影—大気中で熱劣化さ せた試験片の引張特性と疲労き裂進展特性—響	山辺純一郎, 田中史浩, 西村伸
2011.05	2011 年日本ゴム協会年 次大会	水素ガスシール O リング用ゴム材料の熱膨張挙動	西村 伸, 泉義徳, 山辺 純一郎
2011.06	JSME/ASME 2011 International Conference on Materials and Processing, ICM&P2011	Crack Growth Behavior of Sealing Rubber under Static Strain in High-Pressure Hydrogen Gas	山辺純一郎, 西村伸
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カ ンファレンス	タグチメソッドによるゴム O リングの高圧水素ガスによ る損傷の感度解析	古賀敦, 山辺純一郎, 西村伸
2011.07	日本機械学会 M&M2011 材料力学カ ンファレンス	高圧ガスによるゴム O リング内部損傷の可視化	山部匡央, 古賀敦, 山辺純一郎, 西村伸

2011.09	日本機械学会国際会議, ATEM'11	Visualizing evaluation on blister generating behavior inside of rubber O-ring under high-pressure gas	Atsushi KOGA, Junichi NAKAYAMA, Hiroyuki SATO, Junichiro YAMABE, Shin NISHIMURA
2011.09	日本機械学会国際会議, ATEM'11	Tensile properties and swelling behavior of sealing rubber materials exposed to high-pressure hydrogen gas	山辺純一郎, 西村伸
2011.09	6th International conference on the Fracture of Polymers, Composites and Adhesives	Study on Decompression Failure of Rubber O-ring for High-pressure Hydrogen Gas Sealing	西村伸, 山辺純一郎
2011.09	第 60 回高分子討論会	水素貯蔵用ゴムの水素曝露による高次構造変化の FT-IR による検討(3) 高圧水素容器用 O リングゴム材料(14)	伊藤雄三, 佐藤亮太, 川井忠智, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2011.09	第 60 回高分子討論会	GC-MS による水素曝露したゴム材料の劣化 高圧水素容器用 O リングゴム材料(13)	甲斐絢也, 西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡
2011.09	第 60 回高分子討論会	高圧水素に曝露したアクリロニトリルゴムの分子運動性評価 高圧水素容器用 O リングゴム材料(12)	小野皓章, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2011.09	第 60 回高分子討論会	高圧水素環境下での NBR の化学構造変化 高圧水素容器用 O リングゴム材料(11)	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2011.09	第 60 回高分子討論会	高圧水素シール用ゴム材料の水素による膨潤挙動 - 高圧水素容器用 O リングゴム材料(10)	西村伸, 山辺純一郎, 泉義徳, 藤原広匡
2011.09	第 60 回高分子討論会	高圧水素曝露にさらされたシール用ゴム材料の NMR による評価高圧水素容器用 O リングゴム材料(9)	藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2011.09	第 60 回高分子討論会	高圧水素シール用ゴム材料の熱膨張挙動 - 高圧水素容器用 O リングゴム材料(8) -	西村伸, 山辺純一郎, 泉義徳
2011.10	NEDO22 年度成果報告会	水素雰囲気下におけるゴム材料の研究	古賀敦, 山部匡央, 中山純一

2011.10	トライボロジー学会国際会議, ITC2011	A visualization study on blister initiation behavior by gas decompression	Atsushi KOGA, Junichi NAKAYAMA, Hiroyuki SATO, Junichiro YAMABE, Shin NISHIMURA
2011.11	ISNMR 2011	Evaluation the mobility of rubber molecules exposed to high-pressure hydrogen gas	小野皓章, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2011.11	ISNMR 2011	Evaluation of hydrogen gas dissolved in rubber material of O-ring for high-pressure Vessels	Hirofusa Fujiwara, Junichiro Yamabe, Shin Nishimura
2011.12	第23回エラストマー討論会	高圧水素曝露したカーボンブラック充填アクリロニトリルブタジエンゴムにおける水素溶解状態の検討	大山恵子, 西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡
2011.12	第23回エラストマー討論会	NMRによる高圧水素貯蔵タンク用ガスシール用ゴム材料の評価	藤原 広匡, 山辺 純一郎, 西村 伸
2011.12	第23回エラストマー討論会	高圧水素ガスシール用 EPDM の引張特性と疲労き裂進展特性に及ぼす劣化の影響—大気中と水素中で熱劣化させた試験片の疲労き裂進展特性の比較—	山辺純一郎, 田中史浩, 藤原広匡, 西村伸
2011.12	第23回エラストマー討論会	高圧水素ガス圧力容器用ゴムシール材料の熱分解における分解生成物の解析	甲斐絢也, 西村伸, 山辺純一郎, 藤原広匡
2011.12	第23回エラストマー討論会	高圧水素シール用ゴム材料のパルス NMR 法による分子運動性評価	小野皓章, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸
2011.12	第23回エラストマー討論会	高圧水素ガスの加減圧サイクルによるゴムOリングのシール耐久性評価	古賀敦, 山辺純一郎, 西村伸
2011.12	11-2NMR研究会	高圧水素ガスシール用ゴム材料中に溶解した水素ガスの評価	藤原 広匡, 山辺 純一郎, 西村 伸

(4)「高圧水素トライボロジー」(水素トライボロジー研究チーム)

(2006 平成 18 年度 1 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.02	International Hydrogen Energy Development Forum	Hydrogen in Tribology	杉村丈一

(2007 平成 19 年度 17 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.09	34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology	Novel Acoustic Emission Measurement for Evaluation of Rolling Bearing's Lubricating Condition	間野 大樹, 佐々木 信也, 他
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	金属の摩擦摩耗に及ぼす水素の影響	福田応夫, 杉村丈一
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	水素雰囲気におけるシール用樹脂材料の摩擦・摩耗	澤江義則, 中嶋和弘, 村上輝夫, 杉村丈一, 他
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	軸受鋼の転がり疲れに及ぼす水素雰囲気の影響	田中宏昌, 橋本正明, 杉村丈一
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	各種雰囲気中における SUJ2 及び SUS440C の摩擦特性	橋本正明, 田中宏昌, 杉村丈一
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	各種雰囲気におけるバルブ摺動材料の摩擦摩耗	森田健敬, 杉村丈一, 他
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	水素雰囲気による金属摩擦表面の変化と摺動特性への影響	間野 大樹, 村上 敬, 佐々木 信也, 杉村丈一, 他
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	鋼系材料の各種雰囲気中における摩耗特性の温度依存性	村上 敬, 間野 大樹, 佐々木 信也, 福田応夫, 杉村丈一, 他
2007.09	トライボロジー会議 2007 秋 佐賀	せん断場における潤滑剤バルクの分子動力学シミュレーション	奥村哲也, 他
2007.10	福岡水素エネルギー社会近未来展 2007	水素トライボロジーの課題	澤江義則
2007.10	International Joint Tribology Conference 2007	Effects of Hydrogen Atmosphere on Wear Behavior of PTFE Sliding against Austenitic Stainless Steel	澤江義則, 中嶋和弘, 村上輝夫, 杉村丈一, 他
2007.11	日本機械学会第 15 回機械材料・材料加工技術講演会	水素雰囲気中のフレッチング摩耗試験	和泉直志, 三室日朗, 森田健敬, 杉村丈一
2008.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2008	Behavior of hydrogen in tribosystems	杉村丈一
2008.02	Hydrogen Tribology Workshop	Influences of Hydrogen on Some Pure Metals in Dry Friction	福田応夫
2008.02	Hydrogen Tribology	Development of Tribometer for Measuring in	村上敬

	Workshop	Hydrogen Gas at Low Temperature	
2008.02	Hydrogen Tribology Workshop	Wear and Friction of Polymeric Sealing Material in Hydrogen Enviroment	中嶋和弘
2008.02	Hydrogen Tribology Workshop	Friction Test and Analysis System with Transfer Vessel	田中宏昌

(2008 平成 20 年度 27 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	シール用樹脂材料の摩擦・摩耗に対する高圧水素 曝露の影響	中嶋和宏, 山口晃, 澤 江義則, 村上輝夫, 杉 村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	各種雰囲気における SUS316L の摩擦面上の酸化膜 形成	山神成正, 橋本正明, 田中宏昌, 杉村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	トランスファーベッセルを用いた摩擦試験・表面分析 システム	田中宏昌, 澤江義則, 福田応夫, 山神成正, 森田健敬, 和泉直志, 杉村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	摩擦力と試験片変位の面内分布を用いた水素雰 囲気における摩擦摩耗現象解析	福田応夫, 森田健敬, 杉村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	鋼のトライボロジー特性に及ぼす水素雰 囲気とその 純度の影響	福田応夫, 長野清翔, 田中宏昌, 橋本正明, 杉村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	金属の摩擦摩耗に及ぼす水素の影響 その2	福田応夫, 長野清翔, 杉村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	水素雰 囲気中のフレッチング摩耗試験 (第 3 報)	和泉直志, 三室日朗, 森田健敬, 山神成正, 杉村丈一
2008.05	トライボロジー会議 2008 春東京	各種雰 囲気におけるバルブ摺動材料の摩擦摩耗 (第 2 報)	森田健敬, 松隈直樹, 山神成正, 杉村丈一
2008.08	日本機械学会年次大 会	ジルコニウム系合金の水素ガス中におけるトライボ ロジー特性	村上敬, 間野大樹, 佐 々木信也, 杉村丈一
2008.09	35th Leeds-Lyon Symposium on Tribology	Effect of High Pressure Hydrogen Exposure on Wear of PTFE Sliding against Stainless Steel	K.Nakashima, A.yamaguchi, Y.Sawae, T.Murakami, J.Sugimura
2008.09	35th Leeds-Lyon Symposium on Tribology	Behaviour of gas at tribo-interface in hydrogen environment	J.Sugimura, K. Fukuda, H.Tanaka, Y.Sawae, N.Izumi
2008.09	トライボロジー会議 2008 秋 名古屋	水素雰 囲気中におけるジルコニウム-ニオブ系材料 の摩擦・摩耗特性	村上敬, 間野大樹, 金 田克夫, 畑政行, 佐々 木信也, 杉村丈一

2008.09	トライボロジー会議 2008 秋 名古屋	シール用樹脂材料の摩擦・摩耗に対する高圧水素 曝露の影響(第二報)	中嶋和弘, 澤江義則, 村上輝夫, 杉村丈一
2008.09	トライボロジー会議 2008 秋 名古屋	気体分子を溶存した潤滑剤バルクの分子動力学シミュレーション	奥村哲也, 杉村丈一
2008.09	トライボロジー会議 2008 秋 名古屋	PTFE の転移膜形成と摩耗量に及ぼす水素雰囲気 の影響	澤江義則, 中嶋和弘, 土井俊一郎, 山口晃, 村上輝夫, 杉村丈一
2008.09	トライボロジー会議 2008 秋 名古屋	金属の摩擦摩耗に及ぼす水素の影響 その3	福田応夫, 杉村丈一
2008.10	STLE/ASME International Joint Tribology Conference 2008	Sliding properties of pure metals in hydrogen environment	K. Fukuda, J.Sugimura
2008.10	STLE/ASME International Joint Tribology Conference 2008	Wear behavior of polymeric sealing material in gaseous hydrogen	Y.Sawae, A.Yamaguchi, K.Nakashima, T.Murakami, J.Sugimura
2008.10	水素エネルギー先端技 術展 2008 燃料電池・ 水素エネルギー専門技 術セミナー	水素中の摩擦摩耗試験	和泉直志
2008.10	水素エネルギー先端技 術展 2008 燃料電池・ 水素エネルギー専門技 術セミナー	シール用樹脂材料の摩耗に及ぼす高圧水素ガスの 影響	中嶋 和弘, 山口 晃, 澤江 義則, 村上 輝 夫, 杉村 丈一
2008.12	2nd International Conference on Advanced Tribology 2008 (iCAT 2008)	Tribological properties of zirconium alloys in a hydrogen gas atmosphere	T.Murakami, H.Mano, K.Kaneda, S.Sasaki, J.Sugimura
2009.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Sliding friction and wear of DLC coating films in hydrogen environment	H.Tanaka, J.Sugimura
2009.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Tribological properties of Zr and Nb disk specimens in various gas atmospheres	T.Murakami, H.Mano, K.Kaneda, K.Miyake, M.Hata, S.Sasaki, J.Sugimura
2009.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Wear of polymer composite in hydrogen	Y.Sawae, K.Nakashima, D.Yamamoto, Y.Kurono, S.Do, T.Murakami, J.Sugimura
2009.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Fretting wear tests of steels exposed to high pressure hydrogen	N.Izumi, T.Morita, N.Mimuro, J.Sugimura

2009.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Effects of small amount of water on tribological behaviors in hydrogen	K. Fukuda, M.Hashimoto, J.Sugimura
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Tribosurfaces exposed to high pressure hydrogen	J.Sugimura

(2009 平成 21 年度 32 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.05	トライボロジー会議 2009 春東京	水素雰囲気における鋼の摩擦摩耗	橋本正明,福田応夫,杉村 丈一
2009.05	トライボロジー会議 2009 春東京	水素雰囲気における純鉄の摩擦摩耗	福田応夫,杉村丈一
2009.05	トライボロジー会議 2009 春東京	コバルト基合金の摩擦摩耗に及ぼす雰囲気ガスの影響	森田健敬,福田応夫,杉村 丈一
2009.05	トライボロジー会議 2009 春東京	PTFE 複合材の水素雰囲気における摩耗特性	澤江義則,山本大智,中嶋和弘,黒野好恵,村上輝夫,杉村 丈一
2009.06	2nd European Conference on Tribology (ECOTRIB 2009)	Sliding experiments in hydrogen and surface analysis of DLC coating films	田中宏昌,杉村 丈一
2009.08	THERMEC 2009(International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials)	Friction and wear properties of zirconium and niobium disk specimens in a hydrogen gas atmosphere	Takashi Murakami, Katsuo Kaneda, Hiroki Mano, Masayuki Hata, Shinya Sasaki, Joichi Sugimura
2009.09	36th Leeds-Lyon Symposium on Tribology	Tribological Properties and Trace Impurities in Gaseous Environment	福田応夫,杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	New Challenges to Tribology in Hydrogen	杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Friction and Wear of Ferrous Materials in Hydrogen Gas Environment	福田応夫,杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Wear Characteristics of PTFE and PTFE Based Composites in Gaseous Hydrogen	澤江義則,山本大智,中嶋和弘,黒野好恵,土井俊一郎,村上輝夫,杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Fretting wear tests of steels in hydrogen gas environment	和泉直志,三室日朗,森田健敬,杉村 丈一

2009.09	World Tribology Congress 2009	Evaluation of tribo-coatings in hydrogen atmosphere	間野大樹,村上敬,畑政行,佐々木信也,杉村丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Influence of water vapor in hydrogen gas on the friction and wear of cobalt-based alloy	森田健敬,岩尾拓也,福田応夫,杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Simple Experiment on Permeation of Hydrogen into Steel in Contact	大津 健史,田中宏昌,杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Sliding Friction and Wear of DLC Coating Films in Hydrogen Environment	田中宏昌,杉村 丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Effect of Moisture Content on Wear of PTFE in Hydrogen	中嶋和弘,黒野好恵,澤江義則,村上輝夫,杉村丈一
2009.09	World Tribology Congress 2009	Molecular dynamics simulations of dissolved hydrogen molecules under shear condition	奥村哲也,杉村 丈一
2009.10	日本機械学会長崎講演会	水素雰囲気におけるPTFEの摩擦・摩耗特性に及ぼす転移膜形成の影響	中嶋和弘,野田博敬,澤江義則,黒野好恵,Carlos Morillo,村上輝夫,杉村 丈一
2009.10	日本機械学会長崎講演会	水素曝露された材料の表面特性と摩擦挙動	坂井伸朗,松尾智弘,澤江義則,中嶋和弘,村上輝夫,杉村 丈一
2009.10	日本機械学会長崎講演会	PTFE 複合材の水素雰囲気における摩耗特性	澤江義則,山本大智,中嶋和弘,黒野好恵,土井俊一郎,村上輝夫,杉村丈一
2009.10	日本機械学会長崎講演会	Co 基合金の摩擦摩耗に及ぼす各種雰囲気気体としゅう動条件の影響	森田健敬,長野清翔,杉村 丈一
2009.10	日本機械学会長崎講演会	水素雰囲気中微量不純物が SUS316L の摩擦摩耗に与える影響	福田応夫,松尾幸浩,三室日朗,杉村 丈一
2009.10	日本機械学会長崎講演会	Oリングの水素雰囲気中微小振幅摩耗試験	和泉直志,九十九慧輔,森田健敬,杉村 丈一
2009.10	2009 STLE/ASME International Joint Tribology Conference	Effects of High Pressure Hydrogen on Wear of PTFE and PTFE Composite	澤江義則,中嶋和弘,土井俊一郎,村上輝夫,杉村 丈一
2010.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2010	Progress in Hydrogen Tribology in Hydrogenius	Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Effects of exposure to high pressure hydrogen on DLC films	Hiroyoshi Tanaka, Takehiro Morita, Yoshinori Sawae and Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Evaluation of tribo-coatings in hydrogen atmosphere	Shinya Sasaki, Takashi Murakami, Koji Miyake,

			Hiroki Mano, Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Influence of high-pressure hydrogen gas on microstructure of metallic surface analyzed by AFM and SEM	Nobuo Sakai, Tomohiro Matsuo, Yoshinori Sawae, Hiroyoshi Tanaka, Teruo Murakami, Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Chemical characterization of polymer transfer film formed on stainless steel surface in hydrogen	Carlos Morillo, Yamamoto Daichi, Yoshie Kurono, Kazuhiro Nakashima, Yoshinori Sawae, Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Permeation of hydrogen into steels in simple contact experiments	Takefumi Otsu, Hiroyoshi Tanaka, Katsu Ohnishi, Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Tribology in a practical hydrogen environment - Influence and control of trace impurities -	Kanao Fukuda, Joichi Sugimura
2010.02	Hydrogenius Tribology Symposium	Experimental characterization of friction and wear in gaseous hydrogen at pressure up to 40 MPa	Yoshinori Sawae, Eiichi Miyakoshi, Kanao Fukuda, Shunichiro Doi, Hideki Watanabe, Kazuhiro Nakashima, Yoshie Kurono, Joichi Sugimura

(2010 平成 22 年度 32 件)

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010.04	6th International Symposium on Fretting Fatigue	Fretting Wear Tests of Steels in a Hydrogen Gas Environment	和泉直志, 三室日朗, 森田健敬, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	水素雰囲気中のフレッチング摩耗試験(第 4 報)	和泉直志, 石崎敬之, 森田健敬, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	Oリングの水素雰囲気中微小振幅摩耗試験	和泉直志, 九十九慧輔, 森田健敬, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	実用水素ガス雰囲気想定した金属の摩擦摩耗データ	福田応夫, 森田健敬, 田中宏昌, 橋本正明, 三室日朗, 杉村 丈一

2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	軸受鋼の高圧水素雰囲気における摩擦摩耗	福田応夫, 澤江義則, 田中宏昌, 宮越栄一, 橋本正明, 渡辺秀樹, 土井俊一郎, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	ゴム対オーステナイト系ステンレス鋼の各種雰囲気におけるすべり摩擦	福田応夫, 松尾幸浩, 黒野好恵, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	高圧水素ガス雰囲気におけるシール用樹脂材料の摩擦・摩耗評価	澤江義則, 福田応夫, 宮越栄一, 土井俊一郎, 渡邊秀樹, 黒野好恵, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	ステライト 6B の摩擦摩耗に及ぼす水素雰囲気の影響	森田健敬, 長野清翔, 田中宏昌, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	高圧水素ガス雰囲気が鋼表面に及ぼす影響の AFM による評価	坂井伸朗, 松尾智弘, 田中宏昌, 澤江義則, 村上輝夫, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	高圧水素ガス雰囲気が鋼の表面特性に及ぼす影響	田中宏昌, 坂井伸朗, 黒野好恵, 澤江義則, 福田応夫, 杉村丈一
2010.05	トライボロジー会議 2010 春 東京	昇温脱離分析法による軸受鋼新生面への水素侵入挙動観察	田中宏昌, 谷本啓, 杉村丈一
2010.06	14th Nordic Symposium on Tribology - Nordtrib 2010	Behaviours of tribosurfaces exposed to high pressure hydrogen	杉村丈一, 森田健敬, 田中宏昌, 澤江義則, 中嶋和弘, 坂井伸朗, 和泉直志, 福田応夫
2010.09	トライボロジー会議 2010 秋 福井	Tribological Characteristics of PTFE and PTFE Composite in High Pressure Hydrogen Gas	澤江義則, 宮越栄一, 福田応夫, 土井俊一郎, 渡邊秀樹, 黒野好恵, 杉村丈一
2010.09	トライボロジー会議 2010 秋 福井	金属の摩擦摩耗に及ぼす水素の影響 その4	福田応夫, 森田健敬, 杉村丈一
2010.09	トライボロジー会議 2010 秋 福井	水素雰囲気におけるトライボケミカル反応	福田応夫, 秋吉進典, 杉村丈一
2010.09	トライボロジー会議 2010 秋 福井	ステライト 6B と SUS316 の摩擦摩耗に及ぼす酸素濃度と水分の影響	森田健敬, 田中宏昌, 杉村丈一
2010.09	水素エネルギー先端技術展 2010 九大・産総	高圧水素に曝露した鋼表面の AFM による評価	坂井伸朗, 田中宏昌, 澤江義則,

	研・NEDO 専門セミナー		福田応夫, 村上輝夫, 杉村丈一
2010.09	37th Leeds-Lyon Symposium on Tribology	Friction and wear of some alloys in gaseous hydrogen	杉村丈一, 森田健敬, 田中宏昌, 福田応夫
2010.09	日本機械学会 2010 年度年次大会	PTFE の摩擦・摩耗に及ぼす水素雰囲気の影響	澤江義則, 野田博敬, 田中宏昌, 黒野好恵, 中嶋和弘, 村上輝夫, 杉村丈一
2010.10	STLE/ASME 2010 International Joint Tribology Conference	Tribological Characterization of Polymeric Sealing Materials in High Pressure Hydrogen Gas	澤江義則, 福田応夫, 宮越栄一, 土井俊一郎, 渡邊秀樹, 中嶋和弘, 杉村丈一
2010.10	STLE/ASME 2010 International Joint Tribology Conference	Tribological Properties of Austenitic Stainless Steel in Pressurized	福田応夫, 澤江義則, 宮越栄一, 橋本正明, 田中宏昌, 渡邊秀樹, 土井俊一郎, 杉村丈一
2010.11	Advance Forum on Tribology 2010, Morioka	Progress in tribology in hydrogen gas	杉村丈一
2010.12	International Tribology Conference - Asiatrib 2010	Effects of high pressure hydrogen gas on surface properties of steels	田中宏昌, 坂井伸朗, 澤江義則, 杉村丈一
2010.12	International Tribology Conference - Asiatrib 2010	Friction and Wear of PTFE and PTFE composites in High Pressure Hydrogen Gas	澤江義則, 福田応夫, 宮越栄一, 土井俊一郎, 渡邊秀樹, 黒野好恵, 杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Progress in Tribology Researches at Hydrogenius	杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Hydrogen Tribology Database-Triboatlas	和泉直志, 坂井伸朗, 黒野好恵, 杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Observation of Hydrogen Permeation into Fresh Bearing Steel Surface by Thermal Desorption Spectrometry	田中宏昌, 谷本啓, 杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Effect of Hydrogen Environment on Friction and Wear of PTFE	澤江義則, 野田博敬, 田中宏昌, 黒野好恵, 中嶋和弘, 村上輝夫, Carlos Morillo, 杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Effects of Oxygen Concentration and Water Content on Friction and Wear of Stellite 6B and SUS316	森田健敬, 田中宏昌, 杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Effects of high pressure hydrogen gas on surface properties of steels	田中宏昌, 坂井伸朗, 澤江義則, 杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius	Tribological Characterization of Polymeric Sealing	澤江義則, 宮越栄一, 福

	Tribology Symposium	Materials in High Pressure Hydrogen Gas	田応夫,土井俊一郎,渡邊秀樹,黒野好恵,杉村丈一
2011.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium	Tribo-chemical Reaction in Hydrogen Environment	福田応夫,秋吉進典,杉村丈一

(2011 平成 23 年度 37 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.04	The Second Advanced Forum on Tribology 2011	Friction and wear of polymeric sealing materials in hydrogen	杉村 丈一, 澤江義則, 中嶋和弘, 森田健敬, 福田応夫
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	水素雰囲気下における転がり疲れに及ぼす温度の影響	田中宏昌, 諸藤達彦, 橋本正明, 杉村 丈一
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	樹脂材料とステライト 6B の水素雰囲気における摩擦摩耗	森田健敬, 佐藤文則, 澤江義則, 杉村 丈一
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	水素雰囲気におけるステンレス表面への PTFE 転移膜形成に及ぼす不動態膜の影響	澤江義則, 野田博敬, 田中宏昌, 黒野好恵, 中嶋和弘, 杉村 丈一
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	シール用樹脂材料の水素雰囲気における摩擦摩耗特性に及ぼすガス中の水分量の影響	中嶋 和弘, 澤江 義則, 黒野 好恵, 村上 輝夫, Carlos Morillo, 杉村 丈一
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	水素雰囲気におけるトライボケミカル反応 その2	福田応夫, 秋吉進典, 杉村 丈一
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	水素雰囲気における純鉄の摩擦摩耗 その2	福田応夫, 田中宏昌, 黒野好恵, 杉村 丈一
2011.05	トライボロジー会議 2011 春 東京	繰返し接触に伴う表面膜形成と組織変化に及ぼす水素雰囲気の影響	田中宏昌, 谷本啓, 若松裕太, 大津健史
2011.08	6th China International Symposium on Tribology	Tribology in High Pressure Hydrogen Gas	杉村 丈一
2011.09	38th Leeds-Lyon Symposium on Tribology	Oxidation of steel surface under repeated contact in hydrogen	田中宏昌, 谷本啓, 大津健史, 橋本正明, 杉村丈一

2011.10	ASME/STLE 2011 International Joint Tribology Conference	Friction and Wear of Bronze Filled PTFE and Graphite Filled PTFE in 40 MPa Hydrogen Gas	澤江義則, 宮越栄一, 土 井俊一郎, 渡邊秀樹, 黒野好恵, 杉村 丈一
2011.10	ASME/STLE 2011 International Joint Tribology Conference	Influences of Gases on the Tribological Properties of Pure Iron	福田応夫, 杉村 丈一
2011.10	ASME/STLE 2011 International Joint Tribology Conference	Surface Film Formation and Hydrogen Permeation of Austenitic Stainless Steel Under High Pressure Hydrogen	田中宏昌, 澤江義則, 杉村 丈一
2011.10	ASME/STLE 2011 International Joint Tribology Conference	Wear Mechanisms of PTFE in Humidified Hydrogen Gas	中嶋和弘, カルロスモリ ジヨ, 黒野好恵, 澤江義 則, 杉村 丈一
2011.11	International Tribology Conference, Hiroshima 2011	Effects of Water Concentration and Sliding Conditions on Friction and Wear of Some Alloys in Hydrogen	森田健敬, 田中宏昌, 澤 江義則, 杉村 丈一
2011.11	International Tribology Conference, Hiroshima 2011	Influences of Trace Water in a Hydrogen Environment on the Tribological Properties of Pure Iron	福田応夫, 杉村 丈一
2011.11	International Tribology Conference, Hiroshima 2011	Friction and Wear of PTFE and PTFE Composites in 40 MPa Hydrogen Gas	澤江義則, 宮越栄一, 土 井俊一郎, 渡邊秀樹, 黒野好恵, 杉村 丈一
2011.11	International Tribology Conference, Hiroshima 2011	Effect of Temperature on Surface Initiated Rolling Contact Fatigue in Hydrogen Environment	田中宏昌, 諸藤達彦, 橋 本正明, 杉村 丈一
2011.11	International Tribology Conference, Hiroshima 2011	Effect of Humidity on Wear Properties of PTFE in Hydrogen Gas	中嶋和弘, カルロスモリ ジヨ, 黒野好恵, 澤江義 則, 村上輝夫, 杉村 丈 一
2011.11	第41回石油・石油化学 討論会(山口大会)	水素雰囲気におけるトライボ界面の 諸現象	杉村丈一
2011.11	21st International Conference on Fluid Sealing	Effects of metal counter surfaces on friction and wear of polymeric seal materials in hydrogen	森田健敬, 佐藤文則, 澤 江義則, 杉村丈一

2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会・講演会	摩擦力顕微鏡により捉えられた軸受鋼表面に対する高圧水素ガスの影響	坂井伸朗, 今関裕司, 田中宏昌, 宮越栄一, 澤江義則, 村上輝夫, 杉村 丈一
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会・講演会	水素雰囲気下におけるグリース潤滑下の転がり疲れ	田中宏昌, 大原祐樹, 橋本正明, 杉村 丈一
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会・講演会	水素雰囲気における PTFE 複合材の摩擦摩耗に及ぼす充てん材の影響	澤江義則, 日高泉展, 森田健敬, 杉村 丈一, 宮越栄一, 黒野好恵, 村上輝夫, 杉村 丈一
2012.3	日本機械学会九州支部第65期総会・講演会	樹脂/金属の滑り接触における表面膜形成に及ぼす雰囲気気体と材料の影響	森田健敬, 鍋島瑞貴, 黒野好恵, 澤江義則, 杉村 丈一
2011.11	水素エネルギー先端技術展 2011 九大・産総研・NEDO 専門セミナー	合金摺動材料のトライボロジー特性に及ぼす水素雰囲気の影響	森田健敬
2012.2	第81回メンテナンス・トライボロジー研究会	鋼表面における酸化膜形成と水素侵入	田中宏昌
2012.2	第81回メンテナンス・トライボロジー研究会	水素トライボロジー研究の概要	杉村丈一
2012.2	第81回メンテナンス・トライボロジー研究会	PTFE複合材の水素トライボロジー特性	澤江義則
2012.2	2012 Hydrogenius Tribology Symposium	Influences of Ultra Pure Gases on the Tribological Properties of Pure Iron	福田応夫, 杉村丈一
2012.2	2012 Hydrogenius Tribology Symposium	Friction and wear of Bronze Filled PTFE and Graphite Filled PTFE in 40 MPa Hydrogen Gas	澤江義則, 宮越栄一, 土井俊一郎, 渡邊秀樹, 黒野好恵, 杉村 丈一
2012.2	2012 Hydrogenius Tribology Symposium	Surface Film Formation and Hydrogen Permeation of Austenitic Stainless Steel under High Pressure Hydrogen	田中宏昌, 澤江義則, 杉村 丈一

2012.2	2012 Hydrogenius Tribology Symposium	Effects of Water Concentration and Sliding Conditions on Friction and Wear of Some Alloys in Hydrogen	森田健敬, 田中宏昌, 澤江義則, 杉村 丈一
2012.2	2012 Hydrogenius Tribology Symposium	Effect of Humidity in Hydrogen Gas on PTFE Transferred Film Formation	中嶋和弘, 黒野好恵, 澤江義則, 村上輝夫, 杉村丈一
2012.2	2012 Hydrogenius Tribology Symposium	Progress in Tribology Researches at Hydrogenius	杉村丈一
2012.3	第8回国際水素・燃料電池展 アカデミックフォーラム	水素ガス中のトライボロジーの諸現象	杉村丈一
2012.3	SATELLITE KICK-OFF SYMPOSIUM	Oxidation at tribo-interface under repeated contact in hydrogen	杉村丈一

(5)「材料内の水素挙動シミュレーション研究」(水素シミュレーション研究チーム)

(2006 平成 18 年度 5 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.01	International Seminar “Simulation Technology towards the Hydrogen Use World” 2007	Finite Element Analysis of Hydrogen Diffusion in Materials and Related Topics	Hiroshi KANAYAMA (Kyushu Univ.)
2007.02	International Hydrogen Energy Development Forum	Applications of Molecular Dynamics Method to Strength of Materials (Toward Studying Hydrogen Effects)	Noriyuki MIYAZAKI, Ryouyuke MATSUMOTO, Kenji NISHIMURA, et.al.
2007.03	第56回理論応用力学講演会	安定化有限要素法を用いた移流拡散現象の数値解析	金山寛, 他
2007.03	日本機械学会関西支部第82期定時総会講演会	分子動力学法による水素が α 鉄中のき裂進展挙動に与える影響の検討	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸, 他
2007.03	日本機械学会関西支部第82期定時総会講演会	有限要素法によるき裂まわりの応力-水素拡散連成シミュレーション	松本龍介, 宮崎則幸, 他

(2007 平成 19 年度 30 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2007.05	日本材料学会第12回分子動力学シンポジウム	原子モデルによる α 鉄中の転位の可動性に及ぼす水素の影響	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸, 他

2007.06	IIASA-Kyoto University The Forth Joint International Seminar on Applied Analysis and Synthesis of Complex Systems	Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Related Fracture of Iron	Ryosuke MATSUMOTO
2007.06	日本材料学会塑性力学分科会(主催)・日本機械学会計算力学部門 A-TS01-15 研究会(協賛), 個々の転位挙動に基づく材料強度評価のためのマルチスケール解析	金属材料の水素による強度劣化機構に関する原子論的・転位運動論的検討	松本龍介
2007.06	日本機械学会関西支部材料力学談話会	原子モデルを用いた金属材料の破壊挙動解析(水素脆化機構および鉄ナノ多結晶体の破壊挙動についての検討)	松本龍介
2007.07	9th US National Congress on Computational Mechanics	Effects of Hydrogen Atom on Dislocation Mobility in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI
2007.10	日本機械学会九州支部・四国支部合同企画 沖縄講演会講演論文集	ADVENTURE システムによる CFRP 圧力容器の 3 次元弾塑性有限要素解析	荻野正雄, 塩谷隆二, 金山寛河合浩志, 他
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	分子動力学法を用いた α 鉄中の刃状転位近傍の水素拡散挙動解析	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2007.10	日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス	原子モデルを用いた水素による滑り面での破壊機構に関する考察	松本龍介, 武富紳也, 松本壮平, 宮崎則幸
2007.11	日本機械学会第 20 回 計算力学講演会 (CMD2007)	材料内の水素拡散の有限要素解析	金山 寛, 荻野 正雄, 塩谷 隆二
2007.11	日本機械学会第 20 回 計算力学講演会	水素と転位の相互作用が bcc 鉄単結晶中のモード I き裂進展に与える影響の検討	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸, 他
2007.11	日本機械学会第 20 回 計算力学講演会(ポスター)	き裂に繰り返し負荷が作用するときの非定常水素拡散解析	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸, 他
2007.11	日本機械学会第 20 回 計算力学講演会	第一原理計算による Fe と Fe-H 系の基本物性と原子間ポテンシャルの評価	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸, 他
2007.12	APCOM'07 in	Numerical Analysis of Hydrogen Diffusion Problems	Hiroshi KANAYAMA,

	conjunction with EPMESC XI, Session MS10-1 “Simulation Technology towards the Hydrogen Use World”, 2007	in Materials Using the Finite Element Method	Masao OGINO and Ryuji SHIOYA ,et.al.
2007.12	APCOM’07 in conjunction with EPMESC XI, Session MS10-1 “Simulation Technology towards the Hydrogen Use World”, 2007	Modeling of the Hydrostatic Stress and Equivalent Plastic Strain Distributions around the Blunting Crack Tip in Impure Iron	Masao OGINO, Ryuji SHIOYA, Hiroshi KAWAI and Hiroshi KANAYAMA, et.al.
2007.12	APCOM’07 in conjunction with EPMESC XI, Session MS10-1 “Simulation Technology towards the Hydrogen Use World”, 2007	Unsteady Hydrogen Diffusion-Elastoplastic Coupling Analysis near the Crack Tip during Cyclic Loading	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI ,et.al.
2007.12	APCOM’07 in conjunction with EPMESC XI, Session MS31-4, 2007	Atomistic Study of Hydrogen Effects on the Fracture Behavior of Bcc-Fe	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Noriyuki MIYAZAKI , et.al.
2007.12	APCOM’07 in conjunction with EPMESC XI, Session MS10-2 “Simulation Technology towards the Hydrogen Use World”, 2007	Molecular Dynamics Study of Hydrogen Diffusion around an Edge Dislocation in Bcc-Fe	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI
2007.12	APCOM’07 in conjunction with EPMESC XI, Session MS10-2 “Simulation Technology towards the Hydrogen Use World”, 2007	First Principle Estimation of the Basic Physical Properties of Fe and Fe-H Systems and Evaluation of Interatomic Potentials	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, et.al.
2007.12	APCOM’07 in conjunction with EPMESC XI, Session MS10-2 “Simulation Technology towards the	Molecular Dynamics Simulations Effects of Hydrogen on Mode I Crack Growth Behavior in Alpha-Iron Single Crystals	Sohei MATSUMOTO, Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI

	Hydrogen Use World”, 2007		
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008	Hydrogen Diffusion Analysis in Materials	Hiroshi KANAYAMA, Masao OGINO and Ryuji SHIOYA ,et.al.
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008	Simulation of Hydrogen-Plasticity Interactions. The Effect of Microstructure	Jean-Marc OLIVE, Hiroshi KANAYAMA , et.al.
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008	A CFRP Tank Simulation for High Pressure Hydrogen Gas Storage	Ryuji SHIOYA, Masao OGINO, Hiroshi KAWAI
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008	Dynamic Analysis of H:Fe by Molecular, Dynamics and First Principal Calculation	K.KAKIMOTO, et.al.
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008, Fukuoka	Introduction of MD Research at AIST	Kenji NISHIMURA
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008, Fukuoka	Molecular Dynamics Study of Hydrogen Effects on Mode I Crack Growth Behavior in Bcc-Fe	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIZAKI
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008, Fukuoka	Transient Hydrogen Diffusion Analyses with Crack-tip Plasticity	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI,et.al.
2008.02	International Hydrogen Energy Development Workshop 2008, Fukuoka	Molecular Statics Study of Hydrogen Occupation Sites around a (112)[111] Edge Dislocation in Bcc-Fe	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI
2008.03	International Conference on Computational & Experimental Engineering and Science (ICCES'08), Honolulu	Application of Computational Mechanics to Hydrogen Embrittlement	Noriyuki MIYAZAKI, Ryosuke MATSUMOTO and Shinya TAKETOMI

2008.03	International Conference on Computational & Experimental Engineering and Science (ICCES'08), Honolulu,	Molecular Dynamics Study of Hydrogen Effects on the Fracture Behavior of bcc-Fe Single Crystals	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, et.al.
2008.03	International Conference on Computational & Experimental Engineering and Science (ICCES'08)	Molecular Dynamics Study of Hydrogen Diffusion around a (112)[111] Edge Dislocation in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO, Noriyuki MIYAZAKI

(2008 平成 20 年度 27 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2008.04	第 52 回材料強度と破壊総合シンポジウム	水素脆化現象評価に関わるナノからマクロレベルシミュレーション	宮崎則幸, 松本龍介, 武富紳也
2008.05	第 13 回日本計算工学講演会	材料内水素拡散現象の有限要素解析	金山寛, 塩谷隆二, 荻野正雄, 富田隆浩, 中川拓也
2008.05	第 13 回分子動力学シンポジウム	き裂先端まわりの水素分布と転位射出応力拡大係数に関する原子モデルによる検討	武富紳也, 松本龍介, 松本壮平, 宮崎則幸
2008.05	第 13 回分子動力学シンポジウム	原子モデルにもとづく刃状転位芯近傍水素トラップエネルギー解析	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2008.05	第 13 回分子動力学シンポジウム	弾性ひずみによる水素トラップに関する検討 (転位芯まわりとき裂先端での水素濃度分布)	松本龍介, 井上義規, 武富紳也, 松本壮平, 宮崎則幸
2008.05	第 13 回分子動力学シンポジウム	粒界特性が水素拡散挙動に与える影響の分子動力学解析	陸茉莉花, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2008.05	第 13 回分子動力学シンポジウム	第一原理計算による弾性ひずみが水素の溶解熱に及ぼす影響の評価	井上義規, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2008.06	8th World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) in Conjunction with 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy	Atomistic Study of Interaction between Hydrogen Atoms and Dislocations around Mode I Crack Tip	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Sohei MATSUMOTO, Yoshinori INOUE and Noriyuki MIYAZAKI

2008.06	8th World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) in Conjunction with 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy	Effect of Hydrogen on (110)[111] Edge Dislocation Mobility in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI
2008.06	8 th World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) in Conjunction with 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy	Finite Element Analysis of Hydrogen Diffusion Problems in Materials	Hiroshi KANAYAMA, Stephane NDONG-MEFANE, Masao OGINO, and Takuya NAKAGAWA
2008.06	8 th World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) in Conjunction with 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy	Molecular Dynamics Study on Dislocation Activities in Iron Specimens Including Hydrogen	Kenji NISHIMURA, Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI
2008.06	8 th World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) in Conjunction with 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy	Numerical Simulation of the Crack Tip Elastic-Plastic State	Reza Miresmaeili, Masao OginO, Ryuji Shioya, Hiroshi Kawai, Hiroshi KANAYAMA
2008.09	2008 International Hydrogen Conference Wyoming USA, September (2008)	Atomistic Study of Hydrogen Diffusion Around a Dislocation in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI

2008.09	2008 International Hydrogen Conference Wyoming USA, September (2008)	Estimation of Hydrogen Distribution Around Dislocations Based on First Principle Calculations	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Yoshinori INOUE and Noriyuki MIYAZAKI
2008.09	2008 International Hydrogen Conference, Wyoming USA, September (2008)	Finite Element Analysis of Hydrogen Diffusion in Materials	Hiroshi KANAYAMA, Stephane NDONG-MEFANE, Masao OGINO
2008.10	水素エネルギー先端技術展 2008 燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー	材料内の水素拡散現象の数値解析	金山寛
2008.11	日本機械学会第 21 回 計算力学講演会	Phase-field 法を用いたステンレス鋼のマルテンサイト変態下での水素拡散解析	小竹広和, 高木知弘, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2008.11	日本機械学会第 21 回 計算力学講演会	α 鉄における $\langle 112 \rangle \langle 111 \rangle$ 刃状転位射出応力拡大係数に及ぼす水素の影響の考察	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2008.11	日本機械学会第 21 回 計算力学講演会	原子モデルを用いた格子欠陥への水素トラップ状態に関する検討	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2008.11	日本機械学会第 21 回 計算力学講演会	原子モデルを用いた粒界特性と水素トラップ量の関係の検討	陸茉莉花, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2008.11	日本機械学会第 21 回 計算力学講演会	第一原理計算と原子間ポテンシャルを用いた応力特異点まわりの水素トラップエネルギー分布の評価	井上義規, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2008.11	日本機械学会第 21 回 計算力学講演会	材料内の水素拡散の有限要素解析	金山 寛, NDONG-MEFANE BORIS STEPHANE, 中川 拓也, 荻野 正雄
2008.12	5th International Symposium on Advanced Fluid Solid Science and Technology in Experimental Mechanics	Atomistic Simulations of Hydrogen Embrittlement	Noriyuki MIYAZAKI, Ryosuke MATSUMOTO and Shinya TAKETOMI
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Computational Mechanics Simulations for Hydrogen Embrittlement : Nano to Macro-Scale Simulations	Noriyuki MIYAZAKI, Ryosuke MATSUMOTO and Shinya TAKETOMI
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Reconsideration of the McNabb and Foster Formulation for Hydrogen Diffusion in Materials	Hiroshi KANAYAMA, Stephane Boris NDONG-MEFANE, Reza MIRESMAEILI and Masao OGINO

2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Interaction between Hydrogen and Lattice Defects in Alpha Iron	Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Yoshinori INOUE and Marika RIKU
2009.02	International Hydrogen Energy Development Forum 2009	Effect of Hydrogen on Edge Dislocation Emission from Mode II Crack Tip in Alpha Iron	Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI

(2009 平成 21 年度 38 件)

発表年月	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009.05	第 14 回 計算工学講演会	材料内水素拡散現象の有限要素法による双方向連成解析	小柿啓嗣, 中川拓也, 荻野正雄, 金山寛
2009.05	第 14 回分子動力学シンポジウム	電子・原子レベル解析を用いた格子欠陥の水素トラップエネルギーの評価	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.05	第 14 回分子動力学シンポジウム	第一原理計算を用いた AI 中の格子欠陥と水素の相互作用エネルギーの評価	榎本龍博, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.05	第 14 回分子動力学シンポジウム	水素環境下の α 鉄における粒界凝集エネルギーに関する原子モデル解析	陸茉莉花, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.05	第 14 回分子動力学シンポジウム	水素による原子空孔の増殖機構に関する原子モデル解析	西口直, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.05	第 14 回分子動力学シンポジウム	α 鉄中の転位及び水素の運動に要するエネルギー障壁に関する研究	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.06	応用解析セミナー	流れ問題のための特性曲線有限要素スキームとその応用	野津裕史
2009.06	日本材料強度学会平成 20 年度総会学術講演会・シンポジウム	α 鉄中の転位及び水素の競合運動に関する原子モデルを用いた研究	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.07	10th US National Congress on Computational Mechanics	A Coupled Elastoplastic-Transient Hydrogen Diffusion Analysis to Simulate the Onset of Necking in Tension by Using the Finite Element Method	Reza Miresmaeili, 荻野正雄, 中川拓也, 金山寛
2009.07	10th US National Congress on Computational Mechanics	Atomistic Study of Hydrogen Effect on Cohesive Energy of Grain Boundaries in Alpha Iron	松本龍介, 陸茉莉花, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.07	10th US National Congress on Computational Mechanics	Atomistic Study of the Effect of Hydrogen on Dislocation Emission from Crack Tip in Alpha Iron	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.07	12th International Conference on Fracture	Atomistic Study of Hydrogen Distribution around Lattice Defects and Defect Energies under Hydrogen Environment	松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸

2009.07	12th International Conference on Fracture	Hydrogen Effect on Dislocation Emission from a Crack Tip in Alpha Iron	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.07	12th International Conference on Fracture	Transient Hydrogen Diffusion Analyses of a Surface Crack in a Three-Dimensional Body	宮崎則幸, 小竹広和, 松本龍介, 武富紳也
2009.07	偏微分方程式セミナー	流れ問題のための特性曲線有限要素スキームと材料内の水素拡散問題への応用	野津裕史
2009.09	応用数学会	保存型特性曲線有限要素法を用いた多結晶金属内の水素拡散解析	野津裕史, 田端正久, Reza Miresmaeili I, Nicolas Saintier, Jean-Marc Olive, 金山寛
2009.09	産業技術数理研究センター第7回ワークショップ 水素利用社会の実現に向けた数値解析からの貢献	応力誘起マルテンサイト層を含むオーステナイト系ステンレス鋼内の水素拡散有限要素解析	野津裕史, Reza Miresmaeili, 中川拓也, Jean-Marc Olive, 荻野正雄, 金山寛
2009.09	産業技術数理研究センター第7回ワークショップ 水素利用社会の実現に向けた数値解析からの貢献	A One-Way Coupled Crystalline Plasticity-Transient Hydrogen Diffusion Analysis to Simulate the Effect of the Heterogeneity of Stress-Strain States on Hydrogen Distributions in Microstructure	Reza Miresmaeili, Nicolas Saintier, 野津裕史, Jean-Marc Olive, 金山寛
2009.09	産業技術数理研究センター第7回ワークショップ 水素利用社会の実現に向けた数値解析からの貢献	水素が空孔の生成と拡散挙動に及ぼす影響に関する原子モデル解析	松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.09	産業技術数理研究センター第7回ワークショップ 水素利用社会の実現に向けた数値解析からの貢献	α 鉄中の刃状転位と水素の相互作用に関する原子モデルを用いた研究	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.10	水素エネルギー先端技術展 九大・産総研 専門セミナー 九州大学・産総研における最新の研究動向	材料内の水素拡散を考慮した弾塑性解析	金山寛
2009.10	水素エネルギー先端技術展 九大・産総研 専門セミナー 九州大学・産総研における最新の研究動向	応力誘起マルテンサイト層を含むオーステナイト系ステンレス鋼内の水素拡散解析	野津裕史, Reza Miresmaeili, Nicolas Saintier, Jean-Marc Olive, 金山寛

2009.10	第22回計算力学講演会	A One-Way Coupled Crystalline Plasticity-Transient Hydrogen Diffusion Analysis to Simulate the Effect of the Heterogeneity of Stress-Strain States on Hydrogen Distributions in Microstructure	Reza Miresmaeili, Nicolas Saintier, 野津 裕史, Jean-Mark Olive, 金山寛
2009.10	第22回計算力学講演会	A Finite Element Analysis of Hydrogen Diffusion in a Stainless Steel Containing Strain-Induced Martensite	Reza Miresmaeili, 野津 裕史, 中川拓也, Jean-Mark OLIVE, 荻野正雄, 金山寛
2009.10	日本機械学会 第22回計算力学講演会	繰り返し荷重下における材料内の水素拡散問題の有限要素解析	野津裕史, 荻野正雄, 金山寛
2009.10	日本機械学会第22回計算力学講演会	水素が α -Fe 中の空孔濃度に及ぼす影響に関する原子モデル解析	西口直, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.10	日本機械学会第22回計算力学講演会	第一原理計算に基づく水素ガス環境下におけるAl中の格子欠陥まわりの水素占有率の評価	榎本龍博, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.10	日本機械学会第22回計算力学講演会	水素ガス環境下の α 鉄における粒界凝集エネルギーに関する電子・原子シミュレーション	陸茉莉花, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸
2009.10	日本機械学会第22回計算力学講演会	α 鉄における刃状転位芯近傍の水素拡散障壁に関する検討	武富紳也, 松本龍介, 宮崎則幸
2009.11	加速法ワークショップ	材料内の水素拡散現象に現れる制約付き最小化問題の解法について	野津裕史, Reza Miresmaeili, 中川拓也, Jean-Marc Olive, 荻野正雄, 金山寛
2009.11	研究集会:「数値解析の現状と展望」-九州大学数値解析セミナーとその協力者からの発信-	特性曲線有限要素法と材料内の水素拡散問題	野津裕史, Reza Miresmaeili, Nicolas Saintier, Jean-Marc Olive, 金山寛
2010.02	研究集会「数値シミュレーションの理論と実践」	材料内の水素拡散問題への特性曲線有限要素法の適用	野津裕史, Reza Miresmaeili, 荻野正雄, 金山寛
2010.02	水素先端世界フォーラム	Hydrogen Diffusion Analysis in an Austenitic Stainless Steel Including a Strain Induced Martensite	野津裕史
2010.02	水素先端世界フォーラム	One-Way Coupled Crystal Plasticity-Hydrogen Diffusion Analysis to Simulate the Effects of Stress and Strain Heterogeneities on Hydrogen	Reza Miresmaeili
2010.02	水素先端世界フォーラム	Atomistic Study of Hydrogen Effects on Vacancy Concentration in α -Fe	松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸
2010.03	KSME-JSME Joint Symposium on CM & CAE 2010	An Uncoupled Crystal Plasticity-Transient Hydrogen Diffusion Analysis to Investigate the Effect of Crystallographic Orientation on Hydrogen Redistributions	Reza Miresmaeili, 野津裕史, Nicolas Santier, Jean-Marc Olive, 金山寛
2010.03	日本機械学会 九州	有限要素法を用いた材料内水素拡散解析	金山寛, 荻野正雄, 野津裕史,

	支 第 63 期総会・講演会		中川拓也
2010.03	日本機械学会 九州支部第 63 期総会・講演会	繰り返し荷重下におけるき裂を含む材料内の水素拡散解析	金山寛, 荻野正雄, 野津裕史, 瀬戸島敏宏

【受賞実績】

平成19年度（7件）

受賞年月	学会賞名	受賞者
2007.05	日本機械学会論文賞	近藤 良之, 栄 中, 久保田 祐信, 北原 寛樹, 柳原 一智
2007.05	日本伝熱学会学術賞	Peter Woodfield
2007.05	The 3rd International Scientific Conference on Environmental Degradation of Engineering materials EDEM 2007, Silver Medal and Special Award	Jean-Marc Olive
2007.10	日本機械学会創立 110 周年記念会員功労者表彰	宮崎 則幸
2007.10	日本熱物性学会奨励賞	迫田 直也
2007.12	APACM Award for Computational Mechanics	宮崎 則幸
2007.12	JACM Award for Computational Mechanics	宮崎 則幸

平成 20 年度（6件）

受賞年月	学会賞名	受賞者
2008.	鉄鋼協会学術記念賞	高井 健一
2008.	Metallurgical Transactions A で Important Paper に選定	村上 敬宜他
2008.	日本機械学会熱工学部門研究功績賞	門出 政則
2008.	日本機械学会奨励賞	松本 龍介
2008.05	日本伝熱学会学術賞	藤井 丕夫
2008.05	日本材料学会論文賞	近藤 良之, 久保田 祐信

平成 21 年度（4件）

受賞年月	学会賞名	受賞者
2009.04	日本機械学会九州支部フェロー賞	桑田 喬平
2009.	JACM Award for Young Investigators in Computational Mechanics	松本 龍介
2009.05	日本トライボロジー学会論文賞	杉村 丈一/塩見/牧野
2009.06	第 8 回産学官連携推進会議、産学官連携功労者表彰、日本経済団体連合会会長賞	村上 敬宜、(麻生 渡 福岡県知事)

平成 22 年度（12 件）

受賞年月	学会賞名	受賞者
2010.05	日本伝熱学会学術賞	伊藤 衡平
2010.05	CERI 若手奨励賞	山辺 純一郎
2010.05	日本材料学会論文賞	藤田 慎治, 峯洋二, 松岡三郎, 村上敬宜
2010.06	日本シミュレーション学会論文賞(平成 21 年度発表論文)	金山 寛
2010.06	日本計算工学会論文賞(平成 21 年度発表論文)	荻野 正雄
2010.07	JACM Fellows Award	Hiroshi Kanayama
2010.07	APACM Award for Young Investigators in Computational Mechanics	Masao Ogino

2010.07	APACM Award for Young Investigators in Computational Mechanics	Ryosuke Matsumoto
2010.09	日本機械学会機械材料・加工部門 部門一般表彰 (優秀講演論文部門)	久保田 祐信, 田中 康博, 桑田 喬平, 近藤 良之
2010.10	日本機械学会熱工学部門業績賞	高田 保之
2010.11	日本熱物性学会賞論文賞	迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫
2010.12	「奨励賞」, 日本 MRS (第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム)	阪上恭之, 榎本龍博, 松本龍介 武富紳也, 宮崎則幸

平成 22 年 6 月、福岡水素エネルギー戦略会議の「水素経済のための国際パートナーシップ (IPHE)」優秀リーダーシップ賞受賞に貢献した。

平成 23 年度 (2 件)

受賞年月	学会賞名	受賞者
2011.04	文部科学大臣表彰「科学技術賞(研究部門)」	松岡三郎
2011.12	日本ゴム協会第23回エラストマー討論会若手優秀発表賞	小野皓章, 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸

【シンポジウム等の開催】

平成 18 年度 (1件)

開催年月	名称
2007.02	水素先端世界フォーラム(福岡市)

平成19年度 (3件)

開催年月	名称
2007.10	水素エネルギー社会近未来展(北九州市)
2007.12	水素材料先端科学研究センター実験棟開所式(福岡市)
2008.02	第 2 回水素先端世界フォーラム(福岡市)

平成 20 年度 (2件)

開催年月	名称
2008.10	水素エネルギー先端技術展(北九州市)
2009.02	水素先端世界フォーラム 2009(福岡市)

平成 21 年度 (4件)

開催年月	名称
2009.09	第 4 回世界トライボロジー会議(京都市)
2009.10	水素エネルギー先端技術展(北九州市)
2009.10	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(東京)
2010.02	水素先端世界フォーラム 2010(福岡市)

平成 22 年度 (6 件)

開催年月	名称
2010.04	Symposium on Mechanics and Structure of Rubber Materials in HYDROGENIUS
2010.09	水素エネルギー先端技術展 2010(北九州市)
2010.02	水素先端世界フォーラム 2011(福岡市)
2010.02	水素・燃料電池システムの熱問題に関するワークショップ
2010.02	International HYDROGENIUS and I2CNER Joint Symposium on Hydrogen- Material Interaction
2010.02	2011 Hydrogenius Tribology Symposium

平成 23 年度 (7 件)

開催年月	名称
2011.11	Symposium “Hydrogen Tribology for Future Energy” in International Tribology Conference, Hiroshima 2011
2011.11	水素エネルギー先端技術展 2011
2012.02	水素先端世界フォーラム 2012
2012.02	HYDROGENIUS & I2CNER Research Symposium - Workshop on Hydrogen Thermal Issues for Hydrogen Energy Systems(水素・燃料電池システムの熱問題に関するワークショップ)
2012.02	Joint HYDROGENIUS and I2CNER International Workshop on Hydrogen-Materials Interactions
2012.02	International Symposium of Hydrogen Polymers Team
2012.02	2012 HYDROGENIUS Tribology Symposium

【展示会等への出展】

平成19年度 (2件)

開催年月	名称
------	----

2007.10	第2回新エネルギー世界展示会(千葉市)
2008.02	FC EXPO2008(東京)

平成20年度 (4件)

開催年月	名称
2008.06	NEDO 成果報告シンポジウム(東京)
2008.07	第3回新エネルギー世界展示会(東京)
2008.10	産総研オープンラボ(つくば市)
2009.02	FC EXPO2009(東京)

平成21年度 (4件)

開催年月	名称
2009.06	第8回産学官連携推進会議(京都市)
2009.07	NEDO 成果報告シンポジウム(東京)
2009.10	産総研オープンラボ(つくば市)
2010.02	FC EXPO2010(東京)

平成22年度 (3件)

開催年月	名称
2010.07	NEDO 成果報告シンポジウム(東京)
2010.10	産総研オープンラボ(つくば市)
2011.02	FC EXPO2011(東京)

九州大学は平成22年7月、文部科学省の「世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)」の拠点として「カーボンニュートラルエネルギー研究拠点」が採択された。この事業とも連携することで、本NEDO事業の成果を広く発信することが可能となった。

平成23年度 (3件)

開催年月	名称
2011.10	NEDO 成果報告シンポジウム(東京)
2011.10	産総研オープンラボ(つくば市)
2012.02	FC EXPO2012(東京)