

称号及び氏名 博士（工学） 小出 賢一

学位授与の日付 2017年3月31日

論文名 「高圧水素ガス中での汎用耐食金属材料の水素脆化感受性に関する研究」

論文審査委員 主査 岩瀬 彰宏

副査 井上 博史

副査 金野 泰幸

副査 井上 博之

## 論文要旨

2020年の東京オリンピックの開催コンセプトの一つに、水素社会の実現がある。水素インフラの整備や燃料電池車の利用などを推進し、水素をエネルギー源とした環境負荷の低い社会構築がうたわれている。燃料電池車は、燃料電池で水素と酸素を化学反応させて発電した電気エネルギーを使って走行する車である。走行時に発生する物質は水(H<sub>2</sub>O)のみで、地球温暖化の原因となる二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を排出しない。我が国の2020年に向けた温室効果ガスの排出削減目標は、2005年度比の3.8%減とすることが国際公約されており、対策の一つとして水素エネルギーの利用拡充が注目されている。

水素は最も軽い気体である。水素ガスは、無色無臭で漏れやすく、酸素を含む空気と混合すると爆発しやすい。また、金属材料に侵入して機械的特性を低下させる、いわゆる水素脆化を引き起こす可能性がある。水素脆化は、一般的に、水素侵入量が多くなるほど起こりやすくなる。侵入水素量はジューベルの法則に従い水素ガス圧の2分の1乗に比例するため、水素ガス圧の上昇とともに水素脆化の危険性は増加する。水素脆化の統一的なメカニズムは解明されていないが、鉄鋼材料では格子脆化説や水素助長局所塑性変形説(HELP説)などが、非鉄金属のチタンでは水素化物破壊説などが唱えられている。

水素ガスを工業的に扱う際、水素脆化が問題となるのは、高圧水素ガスに曝される場合と、漏れにより水素ガスが混入する場合の二つの状況が想定される。一つ目の問題となる高圧水素ガスに曝される場合、水素脆化への対策には、耐水素脆化特性に優れた金属材料の適用が有効である。SUS316Lは耐水素脆化特性に優れるだけでなく、耐食性と良好な加工性も兼ね備えていることから、燃料電池車や水素ステーションなどの高圧水素ガスのバルブや配管などに使用されている。ただし SUS316L

には、比強度が低く価格が高いという問題がある。

比強度が高い材料としてチタンが知られている。チタンは水素との反応性に富み脆化しやすい印象がある。しかしながら、化学プラントでのチタンの水素損傷事例を参照すると、水素脆化の多くは **80°C** から **400°C** の温度域で経験され、**80°C** 以下での水素脆化の事例は報告されていない。燃料電池車においても、低圧水素ガスに曝される燃料電池スタックのセパレーターにチタンが使用され、トラブルは報告されていない。その一方、燃料電池車の充填圧力 **70MPa** に匹敵するような高圧水素ガス中ではチタンは使用されていない。それは水素脆化が懸念されるためである。しかしながら、高圧水素ガス中でのチタンの脆化挙動に着目した研究は少なく、特に水素化物の生成が顕著となる **80°C** 以上での検討は皆無である。燃料電池車で想定される上限の条件温度が **85°C** であることから、この温度近傍における高圧水素ガス中でのチタンの水素脆化感受性の検討は、燃料電池車におけるチタンの使用拡大にも繋がる可能性があり社会的意義が大きいと考えられる。

二つ目の問題となる漏れにより水素ガスが混入する場合、懸念される水素脆化は水素インフラで想定される。水素インフラなどで、空気など不活性ガスを高圧で扱う場合、配管やバルブには、耐食性と加工性に優れた **SUS304** を使用することが多い。**SUS304** は **SUS316L** より価格が **3** 割から **5** 割程度安く、その生産量はステンレス鋼全体の **8** 割以上を占め入手しやすい点も、**SUS304** が使用される理由である。ただし **SUS304** には水素脆化しやすいという欠点がある。水素ガスはその分子径の小ささから非常に漏れやすく、スローリークによる配管内への水素ガスの混入は不可避である。混入した水素ガスの割合が微量であれば **SUS304** は脆化しないと予想されるが、混入割合が多い場合や、混入ガスが昇圧され水素分圧が上昇した場合、水素脆化が発現する可能性がある。今後、水素インフラの拡充とともに、水素ガスの混入が課題となる装置の増加が予見されることから、**SUS304** の水素脆化に及ぼす水素分圧の影響を検討し、許容できる臨界水素分圧を把握することが切望されている。

本研究では、水素脆化が発現する水素分圧ならびに使用可能な温度条件を明確にすることを目的に、**SUS304** ならびにチタンを対象に、開発した高圧水素ガス中試験機を用いて基礎的な検討を行った。**SUS304** については、混合水素ガスを用いて室温での水素脆化感受性への水素分圧の影響ならびに高圧水素ガスを用いて水素脆化感受性への温度の影響を検討した。チタンについては、純チタンならびにチタン合金に対し、高圧水素ガスを用いて水素脆化感受性への温度の影響を検討した。なお、本研究においては、水素ガスが混入した高圧の不活性ガスならびに高圧の純水素ガスを高圧水素ガスと称する。各章の具体的な内容は以下の通りである。

第 **1** 章は序論で、高圧水素ガス中での **SUS304** とチタンに関する知見の現状と課題についてまとめた。また、**SUS304** および **SUS316L**、純チタン、チタン合金などの水素脆化に関する最近の報告事例ならびに水素脆化に対する評価方法についてもまとめた。

第 **2** 章では、高圧水素ガス中での材料特性評価が可能な試験機開発について述べた。研究開発当初、燃料電池車の最高充填圧 **70MPa** に対応した高圧水素ガス中での試験機は、**NEDO** 事業において開発が進められる段階で市販されていなかった。我々は、シール方法や荷重測定方法などの課題を克服し、高圧水素ガス中での曝露試験機および引張試験機、疲労試験機の **3** 種類の試験機を開発した。この開発により、充填圧 **70MPa** に対応する高圧水素ガス中での材料特性評価が可能となった。また開発過程で得られた新機構を権利化し、**4** 件の特許を取得した。

第 **3** 章では、水素分圧  $P_{H_2}$  を **5 kPa** から **75 MPa** まで変化させた室温の混合水素ガスならびに純水

素ガス中で **SUS304** の低ひずみ引張試験を行い、 $P_{H_2}$  による水素脆化感受性の変化を測定した。**5 %H<sub>2</sub>-Ar** ガス中で  $P_{H_2}$  が **0.3 MPa** 以上になると、**SUS304** の伸び、相対絞りが低下し、擬へき開を伴う脆性破面を呈した。純水素ガスおよび **50%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>** ガス中での **SUS304** の相対絞りは、おおよそ **5 %H<sub>2</sub>-Ar** ガス中での結果と一致した。以上の結果より、水素脆化感受性はガス組成に関わりなく  $P_{H_2}$  の関数になることが示された。水素が混入した室温の不活性ガス環境で、**SUS304** が脆化する臨界水素分圧は、**0.05 MPa** から **0.1 MPa** と推察された。

第 4 章では、水素分圧  $P_{H_2}$  を **50 Pa** から **70 MPa** まで変化させた室温の混合水素ガスならびに純水素ガス中で **SUS304** の疲労き裂進展試験を行い、 $P_{H_2}$  による水素脆化感受性の変化を測定した。き裂進展速度は  $P_{H_2}$  に支配され、 $P_{H_2}$  が **50 Pa** で大気中の **2.8** 倍に、 $P_{H_2}$  が **3 MPa** 以上で大気中の **20** 程度に増加した。 $P_{H_2}$  が増加してもき裂進展速度が増加しない上限の臨界水素濃度は存在するが、大気中のき裂進展速度と同じになる、つまり下限の臨界水素分圧は認められなかった。以上の結果より、室温の水素ガスを含む環境で、繰り返し応力が付与される部位に **SUS304** を使用することは適さないと考えられる。

第 5 章では、室温ならびに **250°C** の **75 MPa** 水素ガス中での **SUS304** の低ひずみ引張試験を行い、温度による水素脆化感受性の変化を測定した。室温・**75 MPa** 水素ガス中では **SUS304** は顕著な脆化を示すものの、**250°C**・**75 MPa** 水素ガス中では **SUS316L** と同等に脆化を示さなかった。以上の結果より、水素ガス導入時の温度を **250°C** 近傍に維持すれば、高圧水素ガスを扱う機器や配管の材料として、**SUS304** を使用することが可能と考えられる。

第 6 章では、**JIS 1** 種ならびに **2 種**、**3 種**、**4 種** の工業用純チタンについて検討を行った。本材料の引張強度は **JIS 1** 種から **4 種** になるに従い高く、**JIS 4** 種の強度は **1 種** の約 **2.4** 倍である。水素ガス中で脆化しなければ、材料は高強度であるほど望ましいことから、強度が異なる **4** 種類の工業用純チタンの低ひずみ引張試験を、温度が **100°C** および **300°C**、圧力が **75 MPa** の水素ガス中で行い、強度および温度による水素脆化感受性の変化を測定した。強度に係わらずいずれの種別の工業用純チタンにおいても、引張強度ならびに伸び、絞りに有意な低下は認められず、破断部のマクロ形態および破面のミクロ形態は、いずれも延性破壊を示唆する特徴を有した。以上の結果から、**100°C** および **300°C** の **75 MPa** 水素ガス中において、各種工業用純チタンを使用できる可能性が示唆された。

第 7 章では、チタン合金のなかでも一般的な高強度材料である **Ti-6Al-4V** について検討を行った。室温および **100°C**、**300°C** の **75 MPa** 水素ガス中で、**Ti-6Al-4V** の引張試験を行い、温度による水素脆化感受性の変化を測定した。第 6 章に示した結果と同様に、**Ti-6Al-4V** においても、引張強度ならびに伸び、絞りに有意な低下は認められず、破断部のマクロ形態および破面のミクロ形態も延性破壊を示唆する特徴を有した。以上の結果から、各種工業用純チタンより高強度の **Ti-6Al-4V** であっても、**100°C** および **300°C** の **75 MPa** 水素ガス中において使用できる可能性が示唆された。

第 8 章では、本論文の結論として本研究の成果を総括した。

## 審査結果の要旨

水素エネルギーの普及に伴い、水素ガスによる材料への影響が顕在すると予想される。本論文は、**SUS304**、チタン材料を対象として、水素脆化が発現する水素分圧、使用可能温度条件を明

らかにすることを目的に基礎的な検討を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 様々な水素分圧中での **SUS304** の低ひずみ引張試験を実施した結果、**SUS304** の水素脆化感受性はガス組成に関わらず水素分圧の関数になり、水素が混入した室温不活性ガス環境での脆化臨界水素分圧は **0.05MPa** から **0.1MPa** であることを明らかにした。
- (2) 様々な分圧中での **SUS304** の室温疲労亀裂進展試験を行い、亀裂進展速度が増加しない上限臨界水素濃度は存在するが、下限臨界水素分圧は認められなかった。このことから、室温の水素ガスを含む環境での繰り返し応力が付与される部位に **SUS304** を使用することは不適であるとの結論を得た。
- (3) 室温ならびに **250℃**での **75MPa** 水素ガス中での **SUS304** 低ひずみ引張試験を実施した結果、水素ガス導入時の温度を **250℃**近くに維持すれば、高圧水素ガス用配管材料等として **SUS304** を使用することは可能という結論を得た。
- (4) **JIS1** 種ならびに **2 種、3 種、4 種**の工業用純チタンの低ひずみ引張試験を **100** および **300℃、75MPa** の水素ガス中で行い、強度および温度による水素脆化感受性の変化を測定した。その結果、いずれのチタン材においても引張強度ならびに伸び、絞りに有意な低下は認められなかった。以上の結果から、**100℃**から **300℃**の **75MPa** 水素ガス中において工業用純チタンを使用できることを明らかにした。
- (5) チタン合金 **Ti-6Al-4V** の室温、**100、300℃**の **75MPa** 水素ガス中引張試験を行い、引張強度や伸び、絞りに有意な低下は認められなかった。以上の結果から、工業用純チタンよりも高強度の **Ti-6Al-4V** 合金においても、**100℃**および **300℃**の **75MPa** の水素ガス中で使用できることを明らかにした。

以上の研究成果は、今後の水素エネルギーを活用した環境負荷の低い社会構築のために、マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものであり、将来の基幹エネルギー確保や、それに伴う産業発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。