

金属材料の水素脆化と今日の課題

秋山 英二*

1. はじめに

今日、水素利用社会システム利用を目指した取り組みが進められている。2016(平成28)年3月に公表された経済産業省の「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」によれば⁽¹⁾、燃料電池自動車の普及目標が「累計で、2020年までに4万台程度、2025年までに20万台程度、2030年までに80万台程度」、水素ステーションの整備目標が「2020年度までに160箇所程度、2025年度までに320箇所程度」とされている。少数ながら既に水素燃料電池車は商用となって公道を走り、水素ステーションの数も増え、普及へのステップが踏み出されている。

水素利用の普及が進められるためにはコストを抑えられる材料の選択肢が増えることが必要であるが、高圧ガス環境中で用いられる材料に取り込まれた水素は水素脆化による損傷を引き起こすことが懸念され、水素燃料電池車や水素ステーションに用いられる材料の信頼性を確保することが大きな課題となっている。水素ガス中では乖離吸着した吸着水素を経て水素が金属に取り込まれるが、腐食による金属の溶解に伴う還元反応によって生成する吸着水素もまた水素源となる。高強度鋼の水素脆化感受性は強度にとまって増加することが知られており、今日様々な金属材料の高強度化が進む中で、高強度ボルトやワイヤ、あるいは自動車等に用いられるばねや高張力鋼板などでもまた水素脆化は大きな課題である。

水素が関与する金属材料の損傷の古い例では、1911年に始動したハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成の試験工場での反応管はじめ各種部品の破損がある⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。この合成は、水素と窒素のガスに触媒添加し高温高圧で行われるが、試験工場では200 atm、500–600°Cの条件で鉄鋼中の炭素がメタンとなって脱炭素し反応管が脆くなったことが原因と考えられており、水素侵食と呼ばれる⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。水素侵食

は、先にあげた高圧ガス環境や腐食により金属材料に侵入した水素による水素脆化とは機構的に異なるものであるが、ここでは広義に解釈して取り上げる。

アンモニア合成のための高温高圧装置の製作にはカール・ボッシュ(Carl Bosch)が携わったが、ボッシュは軟鉄を内張りにし、圧力を維持できる有孔鋼鉄で外側を覆った「二重管」を用いてその問題を解決し、彼の勤めるBASF社は1913年にアンモニア工業化に成功している⁽⁹⁾。ボッシュはその後もメタノール合成や石炭液化に代表される成果をあげて1931年にノーベル化学賞を受賞した。ボッシュはシャルロッテンブルク工科大学(現：ベルリン工科大学)で冶金学と機械工学を学び、ライプツィヒ大学で有機化学を学んだ後にBASF社に入社するという経歴を持つが⁽¹⁰⁾、材料科学の観点から問題を克服し、20世紀初頭の化学工業の発展の礎を築いた先駆者の一人となったと言っても良いだろう。

材料科学が発展した現在は当時とは状況が大きく異なるものの、これまで身近には使われていない高圧水素ガスの利用を普及させるためには、使用材料の信頼性の確保が不可欠であるのに変わりはない。これまで高圧水素ガス利用には水素脆化が起こりにくい鋼種の使用に制限することで安全が確保されていたが、水素エネルギーの普及に向けてはコスト削減が必須であり、使える材料を把握することが不可欠である。また、高圧水素環境のみならず、高強度化が進む中で高強度鋼の水素脆化特性の理解とその克服は重要課題である。本稿では、水素が関わる金属材料の損傷と材料科学の変遷を概観することにする。

2. 様々な材料での水素脆化

鋼の水素脆化としては、先の水素侵食に続いて古くから見出されたものは第一次世界大戦時に見出された白点状欠陥(白点)⁽⁵⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾があげられる。鉄鋼用語(熱処理)(JIS G

* 東北大学金属材料研究所；教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Hydrogen Embrittlement of Metallic Materials and Recent Subjects; Eiji Akiyama (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: hydrogen, hydrogen energy, hydrogen embrittlement, hydrogen induced cracking, delayed fracture

2016年9月12日受理[doi:10.2320/materia.56.230]

0201)1210によれば、白点は、「鋼材の破面に現れる白色の光沢をもったはん点。備考1. 以前には、低合金鋼の大形鍛鋼品などにしばしば認められた。2. 熱間加工後の冷却過程で生じる変態応力、水素の析出に伴う内部応力などで誘発される内部き裂と考えられる。」とされている。「以前には」とあるように、現在では見られなくなったためかあまり研究対象になっていないようであるが、この発生が水素に影響されることが分かったことによって鋼材の損傷における水素の役割が重要視されるきっかけとなった⁽¹³⁾。

1940年代はじめには高温で抽出した水素含有量と白点発生感受性の関係などについても検討されている⁽¹³⁾。白点を含む水素脆化現象については1971年の鉄と鋼に掲載された下川による技術資料に詳しく⁽¹²⁾、白点発生は鋼中水素量のみによるものでなく、冷却応力、変態応力、特に偏析による局所変態応力あるいは組織などによって著しく発生傾向が変わることが明らかであるとされている。

水素が引き起こす鉄鋼材料の劣化としてはまた、硫化水素を含む湿潤環境(サワー環境)、めっきや酸洗によって生じるふくれ(Blistering)、水素誘起割れ(Hydrogen Induced Cracking, HIC)や硫化物割れ(Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC または Sulfide Stress Cracking, SSC)、溶接の低温割れ(Cold cracking)などがあげられる。HICやSSCCは1940年代末よりサワー環境の石油精製機器やラインパイプで問題化し、1972年にペルシャ湾に敷設されたラインパイプでHICが発生し原油が流出したのを契機として、さらに精力的に研究が行われるようになった⁽¹⁴⁾。NACE(National Association of Corrosion Engineers)が1943年に設立された背景にも、このサワー環境での腐食や割れの問題を解決する目的があった⁽¹⁴⁾。

HICは炭素鋼や低合金鋼で見られる現象で、表面のふくれ、伸展した非金属介在物を起点とした内部の割れや、階段状に連結した割れなどの形態を示す。HICの発生機構としては、非金属介在物と母相との界面に析出する分子状の水素の内圧によると考えられている⁽¹⁵⁾。Zapffeらは、前述の白点などの欠陥が材料内の不均一部分に析出した水素ガスとそれによって生じた内部応力に起因することを指摘しており⁽¹⁶⁾、機構の類似性が見られる。外部応力の作用しない場合をHICと呼び、外部応力の作用している場合を硫化物割れと呼んでいる。SSCCはHICと同様にサワー環境の溶接部など硬化した部位に起こりやすく、内部の欠陥など応力集中部を起点として発生し、応力方向に垂直に進展する。SSCCもまた水素脆化によるとする説が有力である⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

サワー環境で用いられる鋼材の損傷の抑制は、硫黄をはじめとする不純物元素の低減、低偏析や介在物の形状を制御した耐サワー環境用鋼材の製造方法が飛躍的に進んだことや、パイプラインの脱水、インヒビターの利用や水素侵入モニタリングなどの技術の導入によって抑制が進められた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

金属材料の水素脆化としては、ジルコニウム合金⁽¹⁹⁾やチタン⁽²⁰⁾のように脆弱な水素化合物の生成が損傷に寄与する水素化合物脆化や、銅の場合共晶としてCu₂Oが存在すると水素を含む還元性のガス中の加熱により侵入した水素がCu₂Oを還元して金属Cuと高圧の水蒸気が生じ、微小なバブルの形

成や表面のふくれを生じる⁽²¹⁾⁽²²⁾など、材料により様々なタイプの現象があるが、次には鋼の水素脆化として代表的なものとして、高力ボルトなどの水素脆化を取り上げる。これは、応力を負荷した後に時間を経てから破壊が生じるために、「遅れ破壊」とも呼ばれる。高強度鋼が遅れ破壊に敏感であることは、1950年代の航空機に始まり、1960年代の橋梁・建築構造物、1980年代の自動車などでの破壊で知られてきた⁽²³⁾。建築に用いられる高力ボルトは、1960年代に13T級(引張強度>130 kgf/mm²)までがJIS化されたが、遅れ破壊が起きたことからJIS規格から外され、各強度等級の引張強度に上限が定められた。その後遅れ破壊が起きないと思われていた11T級のボルト(100~130 kgf/mm²)でも破壊が生じ、1979年のJIS改定では11Tを使用しないよう勧告がなされた⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。工期短縮や資源節約の他、新たな建築設計への期待もあり、高力ボルトの高強度化の需要は高いが、引張強度が1200 MPa程度を越えると強度向上ともなって水素脆化感受性が増すために⁽²³⁾⁽²⁵⁾、新規材料の開発や、より水素侵入を招く厳しい腐食環境において使用される場合には重要な問題となる。

このような高力ボルトの遅れ破壊の事例は最近でも見られており、2013年にカリフォルニアで新しく作られたThe San Francisco-Oakland Bay Bridgeで、耐震用の衝撃吸収機構に用いられる溶融亜鉛めっきしたアンカーボルトの96本中の32本が破断した⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。これによる開通の遅れで64億ドルの損害もたらされた。

先にあげた水素侵食や、水素侵入が著しいサワー環境で発生するHIC、SSCCとは異なり、上記のような高強度鋼の水素脆化(遅れ破壊)は大気腐食中の比較的マイルドな環境で発生する。高強度鋼に見られる水素脆化は古くから研究が進められていく中で数々の機構が提案されている⁽¹⁶⁾⁽²³⁾⁽²⁵⁾⁽²⁸⁾⁻⁽³²⁾。その中にはHIC同様に水素分子の圧力が寄与するとする水素ガス圧説も含まれるが、現在のところは、金属原子の結合力が水素によって低下し破壊が生じるHydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾、水素と転位の相互作用により局所的な塑性変形が助長されるHydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)⁽³³⁾⁽³⁴⁾、水素が塑性変形による空孔生成を助長して延性的な破壊を引き起こすHydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy (HESIV)⁽³¹⁾⁽³⁸⁾の3つが主と思われる。いずれの機構にしても金属中の原子状の水素が寄与するとしている。

水素脆化の研究の進展には、鋼中に取り込まれた水素の昇温脱離分析の普及が寄与している。水素の昇温脱離分析は80年代より用いられるようになり、チャージされた水素量や水素トラップサイトの解析に用いられるようになった⁽³⁹⁾⁻⁽⁴³⁾。これともなって、遅れ破壊発生限界拡散性水素量⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾が遅れ破壊感受性を評価する指標として用いられるようになった。近年鋼構造協会から出された高力ボルトの遅れ破壊評価法ガイドラインにも水素量基準の評価法が用いられている⁽⁴⁶⁾。最近では、高井らにより開発された低温からの昇温が可能な水素昇温脱離分析装置によって、比較的弱いトラップサイトの分析もできるようになり水素の存

在状態や役割の理解が進みつつある⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。

また、金属材料中の水素を可視化する手法として、1960年代よりトリチウムオートラジオオートラジオグラフィ⁽⁴⁹⁾が、1980年代はじめより水素マイクロプリント法⁽⁵⁰⁾や銀デコレーション法⁽⁵¹⁾、二次イオン質量分析法(SIMS)⁽⁵²⁾が取り入れられ、金属組織中の水素の存在位置や拡散パスに関する理解が進んだ。最近では、3次元アトムプローブを用いたナノサイズの析出物にトラップされた水素の観察が報告され⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾、またケルビンプローブを用いた表面電位測定から水素観察を行う方法が開発されるなど⁽⁵⁵⁾、水素の挙動の研究が発展しつつある。

水素脆化(遅れ破壊)は今も機構に関する議論が続いている状態であり、また鋼種によっても破壊の形態が異なることなどから、機構に基づいた統一的に用いられる評価手法の確立が難しいところである一方、今日高強度化の進む自動車用の薄板など種々の材料の水素脆化特性評価⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾に対する要望も高まっており、研究の進展が期待されている。

3. 水素ガス環境中の水素脆化と取り組み

水素ガス環境での水素脆化が大きく取り上げられる契機となったのはNASAのスペースシャトル開発の頃と思われる、高温強度、耐酸化性が優れるものの水素脆化感受性が大きいNi基超合金の水素脆化の研究が行われた。日本でもロケットの液体水素エンジンに用いられるNi基超合金に関する研究が行われ、室温から高温の高圧ガス中⁽⁵⁸⁾あるいはオートクレーブ中で水素を吸収させた試験片を用いた引張試験が行われた⁽⁵⁹⁾。アメリカでは、1993年のクリントン大統領の提唱や、エネルギー省主導のFreedom CAR 9で、水素燃料電池自動車に関連した技術開発が推進されたことも後押しした⁽⁶⁰⁾。

日本では、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WENET)研究開発」(1994-2002年度)および「水素安全利用等基盤技術開発」(2003-2007年度)のプロジェクトで水素エネルギー利用のための安全技術開発が進められた。後者プロジェクトでは、45 MPaの高圧水素ガス雰囲気下においてSUS304やSUS304Lでは延性や疲労特性が劣化するが、アルミニウム合金A6061-T6とSUS316Lについてはそれが見られないことなど、種々の金属材料の高圧水素ガス中での水素脆化特性のデータが集積され⁽⁶¹⁾、続く「水素社会構築共通基盤整備事業」(2005-2009年度)では規制見直しのためのデータ取得が行われた。

NEDOの水素関連事業は、「水素先端科学基礎研究事業」(2006-2012年度)、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」(2008-2014年度)、「水素利用技術研究開発事業」(2013-2017)へと続いて現在に至るが、これらのプロジェクトで得られた技術開発成果は解説⁽⁶²⁾に詳しいのでそちらを参照されたい。2006年には産総研と九州大学が共同で運営する水素材料先端科学研究センター(HYDROGENIUS)が設立され、基礎研究から評価手法、100-140 MPa水素ガス中での金属材料の低速引張特性、疲労寿命、疲労き裂進展特性

および水素拡散特性などのデータベースが構築など、実用のための水素利用技術に取り組む研究拠点となっている。

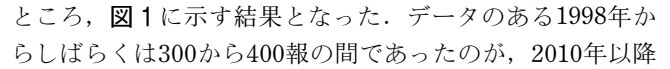
2000年頃から開発が進められた35 MPaの水素ステーションでは、水素中の低ひずみ速度引張試験で引張強度、降伏点、伸びおよび絞り、疲労寿命、疲労進展速度が大気中と同程度の「水素の影響がない材料」のみが認められたが、2010年頃からの70 MPa水素ステーションでは「水素の影響が少ない材料」へと使用範囲が拡大され、2013年からはさらに「ある程度水素の影響を受けるが安価な材料」へと拡大が進められた。

高圧水素中で用いる強度設計に関しては、特集記事⁽⁶³⁾に詳しいのでそちらを参照されたい。設計基準を設けるためのバックグラウンドとなる多くの試験が行われ、水素ガス中でのき裂先端近傍の狭い領域における滑りの局在化により、き裂が開口せず鋭いまま進展する水素誘起継続き裂進展モデルが提案され⁽⁶⁴⁾、SUS304も安全に用いられるとする基準の提案へと鋼種拡大の取り組みがなされている。さらに、水素の影響が懸念され国内では用いられていない溶接継手の安全な使用に向けた研究も行われている⁽⁶³⁾。

最初に示したように、水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版⁽¹⁾では普及目標が目前に迫っている。安全性と経済性を両立させたシステムの普及には、水素の効果を把握した上での基準の確立が重要であろう。

4. おわりに

最初に例をあげた水素侵食も含めて振り返ると、水素に起因する問題との付き合いは長く、金属材料の水素脆化課題は材料の用いられる環境に応じて種々の損傷事例を経験し、材料の損傷への対処と材料科学の進展はともにあった。現代では安全重視のため、事前に安全の確保をすべくより厳しい評価基準、規制が設けられがちであるが、実使用条件では設計上十分安全を見極めた上で用いられる材料の選択肢を広げられる、妥当で精度のある評価方法を確立することもまた重要な取り組みであろう。また、それを支える理論構築が、新規な材料を生み出す際の指針になると考えられる。

さて、試みにScienceDirectでkeywordがhydrogen embrittlement(水素脆化)の1年間の論文数の推移を見てみたところ、1に示す結果となった。データのある1998年からしばらくは300から400報の間であったのが、2010年以降単調増加し、2015年には800を超えた。この顕著な増加からも、最近の水素脆化への関心の高まりと取り組みの多さ、さらに水素ガス環境で用いられる材料やより強度の高い材料への社会からの要求が増していることが見て取れ、それだけ水素脆化の克服が将来の社会への寄与が大きいことを示すものと思われる。

本稿では長い歴史を大まかに振り返っているのですが、説明不足のところ、また独断に偏ったところもあるかと思うが、参考になれば幸いです。

