

水素環境中の金属材料の強度特性に関する研究動向と課題

松 永 久 生*

1. はじめに

水素は、カーボンニュートラルやエネルギー安定供給の実現を可能にする二次エネルギー媒体として期待されている。その貯蔵、輸送、供給のいずれにおいても、金属部材の水素への曝露は避けられない。水素は材料の内部に侵入・拡散し、強度や延性の低下、いわゆる「水素脆化」を引き起こす。したがって、機器を安全に使用するためには、水素脆化特性を的確に把握し、材料選択や強度設計に反映させる必要がある。本稿では、水素環境で使用される機器を念頭に置き

つ、水素脆化に関連する研究や取り組みの動向を分類し、今後の課題について述べる。

2. 課題の分類と研究動向

解決すべき課題は、水素利用機器の開発や関連する技術、政策、規制の動向に応じて刻々と変化する。したがって、工学的観点からは、特定の材料や現象に関する一過性のブームに流されることなく、新技術や社会情勢を踏まえて柔軟に研究テーマを設定することが肝要である。表1は、横軸を基礎研究から応用研究に分類し、縦軸を時間軸とした課題分類の

表1 水素脆化研究の課題の分類の例。

	基礎 -----> 応用				
	(1) 水素脆化メカニズム	(2) 耐水素材料の探索と開発	(3) 更なる水素脆化特性の解明	(4) 材料選択と強度設計	(5) 規格・基準の合理化
短期	基本メカニズムの更なる解明と整理	水素脆化メカニズムに基づく新しい耐水素材料の設計、試作および評価	影響因子の解明と整理 ■ 水素圧力 ■ 温度 ■ 負荷速度 ■ 不純物元素 ■ ミクロ組織 ■ 強度レベル ■ 合金成分	新たな試験法の開発(低温・高温, 高サイクル, 混合ガス, etc.) 材料の水素適合性に求められる条件の整理と柔軟化	新材料の規格化(例: JIS化) 基準検討・開発申請の多元化と柔軟化
↓ 中長期	新たな試験法の開発(高精度化, ハイスループット化)	耐水素性と生産性を両立可能な新材料の開発指針の確立	新たな影響因子の探索と調査 更なるデータ取得とデータベースの拡充	材料の水素適合性の整理と柔軟化	より合理的な規格・基準の作成
	シミュレーション技術の高度化			影響因子の細分化	国際調和の促進
	異分野連携によるメカニズム解明の加速と高度化 ■ 計測評価 ■ 材料創製 ■ シミュレーション ■ データ科学	材料開発シミュレータの高度化		材料選択指針の合理化 材料選択や強度設計の高度化と自動化	新規採用材・開発材の迅速な採用や保安検査をを可能にする開発・承認スキームの確立

* 九州大学大学院工学研究院；教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)
 Research Trends and Challenges in the Strength Properties of Materials Used in Hydrogen Environments; Hisao Matsunaga (Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka)
 Keywords: hydrogen embrittlement, hydrogen environment, metallic materials, hydrogen compatibility, strength design, cost reduction, codes and standards, industry-academia-government collaboration
 2024年8月5日受理[doi:10.2320/materia.63.776]

例である。以降では、表中の(1)~(5)の項目について順に、動向と課題を述べる。

(1) 水素脆化メカニズム

水素脆化は、原子からマクロに至るまでの様々なスケールと幅広い時間軸での解釈を要する複雑な現象である。研究の歴史は約150年にわたり、これまでに様々な基本メカニズムが提案されている⁽¹⁾。現在でも多くの研究者が多様な材料について、マクロ、ミクロ、原子の各スケールにおける実験と観察・解析、原子シミュレーションを駆使して研究に取り組んでおり、現象の解釈は年々高度化・細分化している⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

図1に、“Hydrogen embrittlement”をキーワードとして、関連する論文の出版数の推移をElsevier社のSciValによって調査した結果を示す。2023年の論文数は、検索にヒットしたものだけで623報に上る。大方の論文が、何らかの形で水素脆化の現象やメカニズムに言及していると思われるが、もはや個人がこのような膨大な研究成果を網羅的に把握することは難しい状況である。今後も研究量の増加と多様化が進むと予想される。個々の研究者にとって、混淆する玉と石を見極める工夫やチームワークがますます重要になるであろう。

最近では、計測評価や材料創製、シミュレーション、データ科学などの異分野の研究者が一体となってメカニズム解明に挑戦する取り組みが増えつつある⁽⁵⁾⁽⁶⁾。これにより、研究の高度化が進み、材種や環境条件、力学条件などに応じて複雑に変化する寄与メカニズムの理解と分類がさらに進むことが期待される。

(2) 耐水素材料の探索と開発

ものづくりにおいては、安価で高強度、さらに加工性や機械的性質に優れた材料が好まれる。しかしながら、一般に、金属の水素脆化感受性は高強度になるほど高まることが知られており⁽⁷⁾、耐水素性に優れた材料は総じて低強度で高価であるという現実がある。これに対し、様々な水素利用機器の開発において、軽量化や性能向上、耐摩耗性の確保といった観点から、より高強度・高機能の材料へのニーズが高まっている。

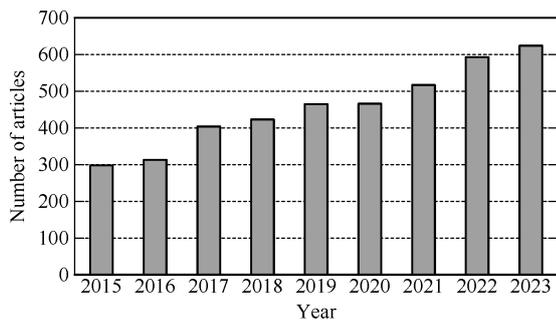


図1 “Hydrogen embrittlement”に関連する論文数の推移 (SciVal)。

このような状況の中、耐水素材料の探索と開発が進んでいる。例えば、(i)高強度かつ溶接可能であり、既に水素ステーションの配管等に多くの使用実績があるHRX19⁽⁸⁾、(ii) SUS316Lに比べて高強度で高い耐水素性を有し、厚鋼板として液体水素用途などへの活用が期待されているSTH2⁽⁹⁾、(iii)耐水素脆性ばね用ステンレス鋼線HYBREM-S⁽¹⁰⁾、(iv)生産性と形状設計の柔軟化の両立を可能にするSUH660(A286)の3D造形材⁽¹¹⁾が挙げられる。これらの材料は、いずれもオーステナイト系の鋼であり、安定 γ 相の高い耐水素性を活かして材料設計がなされている。

一方、低合金鋼やマルテンサイト系ステンレス鋼など、より安価な鋼についても、高強度かつ高耐水素性を有する材料の探索と開発が期待されている。これを実現するためには、水素による特性劣化や耐水素性発現のメカニズムの解明を進め、決定因子を見極めることが必要である。また、最近では、従来のメカニズムに裏付けられた材料開発だけでなく、メカニズムが完全に明らかでない状況を許容しながら化学組成やミクロ組織の最適化を可能にするデータ駆動型の開発についても研究が始まっている⁽⁶⁾⁽¹²⁾。水素脆化分野においても、このような方法により開発の効率化を図る方法の確立が期待される。それを実現するためには、従来のマクロ試験片を用いた強度試験や解析・観察にとどまらず、シミュレーションによる仮想実験や影響因子探索のハイスループット実験をさらに強化する必要がある。

(3) 更なる水素脆化特性の解明

水素環境における特性低下は、(i)環境条件(例：水素圧力、温度、水素環境中の不純物元素)、(ii)材料(例：ミクロ組織、強度レベル、合金成分)、(iii)負荷形式(例：引張試験、疲労寿命、疲労き裂進展、破壊靱性)、(iv)負荷条件(例：負荷時間、負荷速度、負荷応力・ひずみ、応力拡大係数、 J 積分)といった様々な因子に左右される。開発する機器や部品に応じて、各種因子の組み合わせの下で水素脆化特性を把握する必要がある。また、現象の定量化や解釈に必要な水素の固溶度や拡散係数、水素のトラップ特性なども、重要な研究テーマである⁽⁷⁾。

図2に、様々な温度と圧力における水素利用のイメージ図

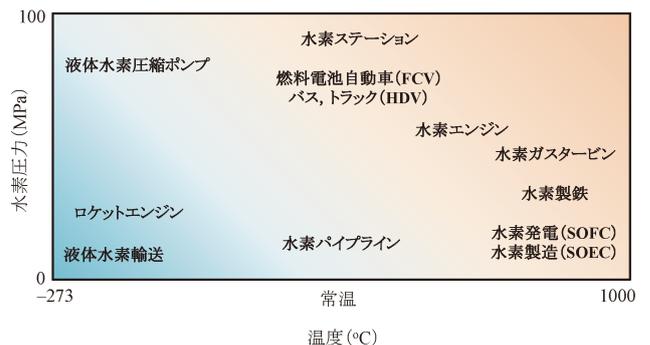


図2 様々な温度と圧力における水素利用。(オンラインカラー)

を示す。これまでに国内外において高圧水素環境中で取得されてきた実験データの多くは、著者が把握する限り、室温を中心に $-80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度域に散在している⁽⁷⁾。一方、最近は、液体水素の温度である -253°C までの極低温域でのデータ取得を目指した研究プロジェクト⁽¹³⁾や、SOFC/SOEC、水素発電等を視野に入れた 800°C 程度までの高温域でのクリープ特性を調査するプロジェクト⁽¹⁴⁾も展開されており、知見の拡充が期待される。それを実現するための試験方法や試験機の開発も重要な課題である。また、今後、水素の大量輸送に不可欠な水素パイプラインの健全性評価に関する知見の蓄積も重要である。パイプラインについては、欧米を中心に日本に先駆けて様々なプロジェクト⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾が進められているが、日本では地震荷重負荷後の予寿命評価といった特有の問題⁽¹⁷⁾もあり、独自の基準を発展させて健全性を担保する必要がある。

(4) 材料選択と強度設計

(2)で述べた耐水素材料の開発に加えて、水素分野以外で実績があり安価な既存材料を水素環境で使いこなすことも極めて重要である。高圧ガス機器の設計には、公式による設計と解析による設計がある⁽¹⁸⁾。図3に、強度設計のフローチャート⁽¹⁹⁾を示す。公式による設計では、安全係数 $F_s(=\sigma_B/\sigma_{\text{allowable}}$, σ_B :引張強さ, $\sigma_{\text{allowable}}$:許容設計応力)をもとに無限寿命設計が適用される。起こりうる全ての破壊モードを想定しないかわりに、 F_s を ~ 4 と高めに取ることで安全性が確保される。一方、解析による設計では、破壊モ

ードを想定した詳細な評価で安全性を確保することによって安全係数を $F_s=2.4\sim$ と低めに設定し、性能や経済性を向上させることができる。有限寿命が想定されているため、材料の選定や肉厚の決定に加えて、疲労解析による疲労寿命の算出や破壊前漏洩(LBB)の成立の確認、疲労き裂進展解析が必要となる。

国内で水素ステーションの建設が開始された当初は、実験データや知見の不足もあり、使用材料には「水素の影響を受けない」ことが求められ、材料選択は保守的に行わざるを得なかった⁽²⁰⁾。その後、様々な研究プロジェクトが実施され、知見の充実とともに基準の見直しが進んでいる⁽²¹⁾⁽²²⁾。今後は、さらなる機器の低コスト化を目指して、使用可能材料とその使用範囲を拡大する必要がある。

それでは、高圧水素機器において強度設計を成立させ、安全に使用できる材料(水素適合性を有する材料)とは、どのような材料であろうか。これまで、日本国内においても水素適合性の要件として、水素環境中での延性の確保⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾、水素環境中での引張強さの確保⁽²³⁾など、種々のクライテリオンが提案されてきた。しかし、それらは必ずしも実際の強度設計と結びついておらず、過度に保守的である可能性がある。メーカーがより柔軟に材料選択を行えるようにするために、各用途での使用条件や破損形態を考慮した合理的な基準を設けることが必要である。例えば、「この材料は室温・70 MPaの水素環境中において使用可能か?」という問いに対する答えは、必ずしもYes or Noの二者択一である必要はない。使用条件や求められる寿命に応じて「〇〇の使用条件で△△回までならば安全に使用可能」といった柔軟な判断を行えることが望ましい。このような点について、今後、議論の深化が必要と思われる。

機械・構造物の破壊事故の約8割は金属疲労で起こっている⁽²⁴⁾。また、高圧ガス機器が繰返し負荷によって破断する際の安全性は破壊前漏洩の成立に左右される⁽⁷⁾⁽¹⁹⁾。したがって、材料選択や強度設計をより合理化なものにするためには、引張特性だけでなく、疲労寿命特性や疲労き裂進展特性、破壊靱性など、想定される破壊モードに即した強度特性の考慮が有効である。このような状況の中、著者らは、材料が水素環境中で図4に示す4つの特性を満足すれば構造材料としての資格があることを提案している。各メーカーが、安全を確保しつつ低コスト化と性能のバランスを最適化する工夫を行い、より優れた製品を開発できるように、守るべき最低ラインとしてのState of the artの基準を発展させていくことが重要である。

(5) 規格・基準の合理化

各国で展開されるプロジェクトにおいて、様々な機器で使用される材料の水素脆化に関する研究が実施され、知見の蓄積が進んでいる。それらの多くは、学術論文や技術文書⁽²³⁾、データベース⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾としてまとめられ、公開されている。最新の知見を現場で速やかに活用できるよう、順次規格に反映させていくことが重要である。そのスピードと内容

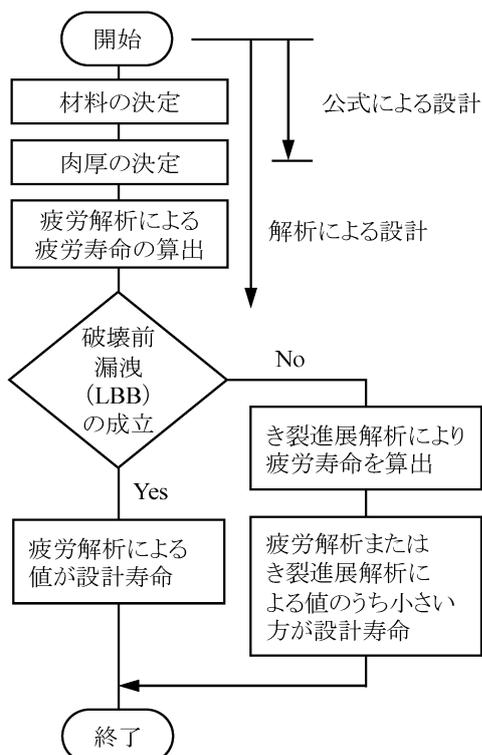


図3 強度設計のフローチャート⁽¹⁹⁾。

