水素用アルミニウム合金の使用環境と 国際標準化に向けた試験方法

伊藤吾朗*

* 茨城大学 工学部 機械工学科

Service Environment and Testing Method for Global Standardization of Aluminum Alloys Related to Hydrogen

Goroh Itoh*

* Ibaraki University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering

Status quo has been described on the national project for global standardization to define usable aluminum alloys for the use related hydrogen, focusing on the testing method. In the project, test of stress corrosion cracking under humid gas (HG-SCC, Humid Gas Stress Corrosion Cracking) has been proposed as the most suitable testing method. In 6000-series alloys with excess Si, those with and without Cu have been found to have and not to have resistance to HG-SCC, respectively. Since the knowledge on the stress corrosion cracking in 6000-series alloys is lacking compared to 7000-series alloys, further fundamental study is needed.

Key words : hydrogen, aluminum alloy, global standardization, environment, testing

1. は じ め に

地球温暖化問題対策の切り札として、水素エネルギーの利用が関心を集めている。このような背景から国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)では、2003年度から継続して水素社会構築のための基盤技術開発の目的で大規模な研究プロジェクトを実施している¹⁾。このプロジェクトでは、自動車を現行の内燃機関車から水素燃料電池車(FCV)に置き換える計画が大きなウェイトを占めている。国が掲げる2050年における運輸部門の温室効果ガス排出量80%削減の目標達成のために、2010年にFCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオが燃料電池実用化推進協議会により策定され^{2),3)}、2016年に改訂された⁴⁾。2010年版のシナリオを前倒しにして、2014年にFCVが市販される一方、VW社のクリーンディーゼル車不正問題が明るみになり、今後このシナリオ以上にFCVの普及が加速されることが期待される。

ステーションやFCVにおける水素貯蔵方式には、(1)圧縮水素、(2)液体水素、(3)水素吸蔵・吸着材料の三つがあるが、現状では圧縮水素を用いる方式が採られている。圧縮水素容器には、金属単体のType-1、金属容器の胴体を繊維強化樹脂(FRP)で補強したType-2、金属ライナーの全体を炭素繊維強化樹脂(CFRP)で補強したType-3、樹脂ライナーの全体をCFRPで補強したType-4の4種類が使用される^{5),6)}。容器自体のコストは、Type-3とType-4がType-1の3~4倍といわれ、Type-2はType-1とType-3・4との間と考えてよい。ステーションでは、国際的にはいずれの種類の容器も使用が認められている。所定の量の水素を充填する場合の容器質量は、Type-1に

比べて、Type-2が約2/3、Type-3・4は約1/3となる。容器が軽量であるほど壁の厚さも薄くなるため、同じ水素充填量に対して、省スペースが実現できる。このためFCVでは省燃費と省スペースの観点から、Type-3またはType-4の容器が搭載される。Type-4の容器であってもバルブが取り付けられる口金部分には、金属が用いられる。一方、ステーションにおいても、住宅から所定の離隔距離を取らなければならず、地価の高い都市部に設置するには、容器を多層に積み上げたり、事務所建屋の屋上に容器を設置したりする必要が生じてくる。このような場合、Type-3やType-4容器が用いられることになる。

Type-3やType-4容器が軽量である反面、高価である理由は、施工費も含めて外層のCFRPが高価であることによる。Type-4ではライナーはほとんど強度を担わないのに対して、Type-3では、現行の6061アルミニウム合金ライナーにおいて1割程度の強度を担っているといわれている。したがってより高強度のアルミニウム合金を使用し、強度負担比率を高めれば、高価なCFRPの使用量を削減できる。すなわち今後のFCV普及の加速に向けて、より高強度のアルミニウム合金の使用による低コスト化が期待される^{5),6)}。しかし金属材料は一般に高強度になると水素脆化を引き起こす恐れがある⁷⁾⁻⁹⁾。また、一方でアルミニウム合金製のスキューバダイビング用高圧空気容器(Type-1)において、過去に事故が多発したこと^{10),11)}を踏まえ、その後策定されたType-3も含めたアルミニウム製天然ガス容器の基準(JGA指-NGV07-05)には、後述する腐食関係の基準が盛り込まれた¹²⁾。本稿では、これまでの水素関係アルミニウム合金に関する基準策定に至る経緯を述べ、その後、現在筆者らが取り組んでいる国際標準化の状況を述べる。

* 〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1(4-12-1, Naka-Narusawa-cho, Hitachi, 316-8511 Japan)

2. 国内基準

上述のように、NEDO では、平成 2003 年度から「水素安全利用等基盤技術開発」を立ち上げ、2004 年に 35MPa 級の高压水素容器、関連部品に関する使用材料の技術基準^{13),14)}を策定した。その中で、Type-3 関係のアルミニウム合金として圧縮天然ガス容器において実績のある 6061 合金 T6 調質材の使用が認められた。この材料については、45MPa の水素中での低ひずみ速度法(SSRT: Slow Strain Rate Technique)引張試験、平滑材の疲労試験、疲労き裂進展試験が行われ、大気中での特性に比べて、水素中での特性が劣化しないことが確認された^{15),16)}。しかし、それ以前にほかの容器において実績のない合金については全く試験が行われず、使用も認められない状態となった。また、大きな問題にはなっていないが、条文の点からも、多少の矛盾がある。その一つに「また、過剰 Si のアルミニウム合金であって、耐力が 250N/mm²を超えるものは使用しないこと。」の一文が記されていることである。これは、JARI S 以前にあった圧縮天然ガス容器の JGA 指-NGV07-05(前述)¹²⁾の影響を受けたと思われる。過剰 Si の合金とは、6000 (Al-Mg-Si) 系合金において、母相 Al と平衡する相が Mg₂Si 相であることに基づいて、合金添加量において Mg/Si 原子比が 2 (質量比で 1.7) より小さい合金を指す¹⁷⁾。主要な 6000 系合金の組成の Aluminum Association 規格値¹⁸⁾を Table 1 に示した。また、Mg と Si の規格組成範囲を、Mg/Si 原子比が 2 の直線とともに、Fig. 1 に示した。使用が認められている 6061 合金の中でも、Si が過剰となる組成が生じる

Table 1 Standard composition of major 6000 series aluminum alloys registered in Aluminum Association list¹⁸⁾.

	Mg	Si	Cu	Mn	Cr	Fe	Zn	Ti	V	Sr
6061	0.8-1.2	0.4-0.8	0.15-0.4	<0.15	0.04-0.35	<0.7	<0.25	<0.15	—	—
6066	0.8-1.4	0.9-1.8	0.7-1.2	0.6-1.1	<0.4	<0.5	<0.25	<0.2	—	—
6069	1.2-1.6	0.6-1.2	0.55-1.0	<0.05	0.05-0.3	<0.4	<0.05	<0.1	0.1-0.3	<0.05
6351	0.4-0.8	0.7-1.3	<0.1	0.4-0.8	—	<0.5	<0.2	<0.2	—	—
6151	0.45-0.8	0.6-1.2	<0.1	0.4-0.8	—	<0.5	<0.25	<0.15	—	—
6082	0.6-1.2	0.7-1.3	<0.1	0.4-1.0	<0.25	<0.5	<0.2	<0.1	—	—

Fig. 1 Mg and Si compositions of major 6000 series aluminum alloys registered in Aluminum Association list¹⁸⁾, together with those of the specimens (number in circle) used in NEDO project¹⁹⁾.

ことが分かる。6061 合金は T6 調質で耐力が 250N/mm² 以下となることはほとんどなく(押出管の JIS 規格下限が 245 N/mm²)²⁰⁾、また、Mg を減らし過剰 Si としたほうが、強度を保ちつつ熱間加工性を高めることができるので、市販されている 6061 合金 T6 材の多くは、過剰 Si 合金で耐力が 250N/mm² を超えることになる。JARI S 001 および 002 では、Fig. 1 において、6351 や 6066 合金のように規格組成範囲全体が過剰 Si 域にある合金を「過剰 Si のアルミニウム合金」と解釈することにし、6061 合金の多くが使えなくなるという状況は回避されたが、問題の一文は蛇足となっている。

その後 1 回充填当たりの走行距離をガソリン車並みの 500km 程度にするために、充填圧力を 2 倍の 70MPa にする動きが世界的に見られ、国内でもこれに対応できるように、NEDO 事業「水素社会構築共通基盤整備事業／水素インフラ等に係わる規制再点検及び標準化のための研究開発／水素用アルミ材料の基礎研究」が 2005～2009 年度に行われた。その中で、6061 合金の中で過剰 Si 側の端部に位置する組成の合金について、90MPa の水素中で SSRT 引張試験、平滑材の疲労試験、疲労き裂進展試験が行われ、大気中での特性に比べて、水素中での特性が劣化しないことが確認された²¹⁾。これを受けて 2013 年 5 月に 70MPa 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準(KHK S 0128)が策定された²²⁾。この基準においては、JARI S 001 と比較して、上述の蛇足の一文が削除された程度で、使用可能なアルミニウム合金に関する記述が、ほとんど踏襲された。すなわち、使用可能なアルミニウム材料は 6061-T6 のみのままである。

3. 国際標準化

自動車は多量に輸出入されるため、FCV および関連部品も今後当然国際的な移動が頻繁に起こると予想される。それに備えて使用可能な材料についても、国際標準が策定され、国内標準がそれに整合していなければならない。現在、国連欧州経済委員会に設けられた自動車基準調和世界フォーラム(UN/ECE/WP29)の場を活用し、HFCV-GTR(水素・燃料電池自動車の世界統一技術基準)が策定されようとしている。この GTR(Global Technical Regulation)では、これまでの国内基準で設計要件を課してきたのに対して、性能要件を課そうとしていることが大きく異なる。すなわちアルミニウム合金についてみると、これまでの JARI S や KHK S で 6061-T6 と材料種を指定したのに対して、評価法を定めて、それに合格した材料は材料種によらず使用が認められるようになる。そうすると今度は評価(試験)法を定めることが重要となる。また一方で容器を製造しようとする度に、評価を受けなければならないのは、煩雑であるので、一度合格した材料は無試験で使用できるようにしたいところである。

FCV が話題になる以前に、圧縮天然ガスに関わる既述の基準 JGA 指-NGV07-05 では、6061-T6、6151-T6(ただし 6151-T6 については耐力 250MPa 以下に限る)は評価試験なしで使用が認められ、それ以外のアルミニウム合金については、粒界腐食(IGC: Intergranular Corrosion)試験、応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)試験、

長期負荷割れ試験(SLC: Sustained Load Cracking)のいずれにも合格することが使用の条件となっている。すなわち、無試験で使用できる材料を規定する一方で、それ以外の材料でも評価試験に合格すれば使用できるという道を残している。この評価試験は、おおむね国際規格の評価試験法 ISO-7866²³⁾ Annex A, B に準拠している。上述のように今後策定される国際標準も、大枠としてはこのように2段階の仕組みになろう。なお、6061 とともに耐力の制限があるものの無試験で使用可能となっている6151 合金は Table 1 から分かるように、ほぼ6351 合金と同じく、規格組成範囲全体が過剰 Si 域にある合金である。JARI Sにおいて、「また、過剰 Si のアルミニウム合金であって、耐力が250N/mm²を超えるものは使用しないこと。」の一文が残ったのは、JGA 指-NGV07-05 の6151 に関する条件に影響されたものと推察される。

4. アルミニウム材料評価試験法の検討

このような状況下において、NEDO の事業として、「水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／自動車用圧縮水素容器の基準整備・国際基準調和に関する研究開発」事業が2013 年度から開始された。自動車用圧縮水素容器およびこれに関連するアルミニウム材料の基準整備・国際基準調和のための審議に必要なデータ取得が主目的である。

アルミニウム材料使用の基準を策定するに当たって、まずアルミニウム材料が使用される環境を、Fig. 2 に示すように、水素に曝されるが大気には曝されない内部環境と、逆に大気に曝されるが水素に曝されない外部環境に分ける必要があるとの結論に達した²⁴⁾。外部環境は、特に水素容器に限られた環境ではない。使用環境としては、通常の自動車に使用される足回り部品のように、融雪剤などの過酷な環境になるが、これに耐えるアルミニウム材料の選定については、自動車製造企業が独自の基準を設け、重大な事故例は報告されていない。したがって今回新たに策定しなければならないのは、内部環境に曝される材料の基準(評価法)である。

アルミニウム合金が容器内部に使用可能となるプロセスについては、Fig. 3 の流れを提案している。この中の水素適合性については、前述の KHK S 0128 策定時のように70MPa の高圧水素であるので、水素適合性を評価すればよいことになり、既述のように、90MPa の水素中で SSRT 引張試験、平滑材の疲労試験、疲労き裂進展試

Fig. 2 Environment during the use of type-3 container.

Fig. 3 Procedures for aluminum alloys to be a usable material for high pressure hydrogen container.

験を行い、大気中とそんな色ない特性が得られれば使用可能になる。これまでのアルミニウム合金に関するデータでは、大気中に比べて高圧水素中で力学特性が劣るという結果は見られていない^{15), 16), 21), 25)-28)}ことから、実用アルミニウム合金はこの試験を経ずに(すべて適合性リストに載る)、次の耐食性の評価に進むことができると考えている。

しかしここで注意しなければならないのは水素中の不純物水分である。試験環境中の水蒸気は金属アルミニウムと式(1)の反応を起こし、熱力学的計算ではそのときに生じる水素ガスのフガシティが10⁵³Pa 以上と桁外れに高くなり(相対湿度87%, 温度25℃においてX=3の水和酸化物バイエライトが生じる場合)²⁹⁾、生じた水素ガスの一部が原子状水素として材料内に侵入し、水素脆化を引き起こす可能性があると考えられている。

一般にアルミニウムの酸化皮膜は保護性が高く、式(1)の反応が生じて、その部分が直ちに保護性皮膜に覆われ反応は持続しない。しかし低ひずみ速度で引張試験すれば、絶えず金属新生面を露出させることができる。このことを利用してFig. 4³⁰⁾に示すように、湿潤大気中の低ひずみ速度試験法が耐水素脆化特性を評価する手法として提案されている。Fig. 5²⁷⁾に、6061 および7075 アルミニウム合金のいずれもT6材について、大気圧下での乾燥窒素および湿潤空気中(相対湿度90%), 85MPa の高圧下での水素および窒素中で、引張試験したときの

Fig. 4 Schematic for the SSRT (Slow Strain Rate Technique) tensile test³⁰⁾.

Fig. 5 Relationship between elongation to failure and strain rate of 6061 and 7075 alloy specimens with T6 temper of 1mm thickness under ambient and high (85MPa) pressures²⁷⁾.

破断伸びとひずみ速度の関係を示した。7075-T6材では、湿潤空气中で試験した場合に、ひずみ速度が遅くなるほど破断伸びが低下することが分かる^{21), 25), 31)}。現在FCVに使用が認められている水素ガス中の不純物水分の許容量は5ppmであるが、Fig. 6に示すように、5ppmの水分を含む水素ガスを国際基準で定められている15℃で70MPaに充填すると、-7℃で相対湿度が90%に達する。ベース環境が大气でなく水素であっても、合金によっては、乾燥環境で進展しないき裂が湿潤環境にすると進展するとの報告がある³²⁾。したがってアルミニウム合金の場合、水素に曝され大气と遮断される内面において、水素中の水分による脆化を懸念する必要がある。高压水素ガス中で湿度を調整する試験は、実施困難であり、Fig. 5のように大気中でも高湿度とすることにより脆化が見られることから、湿潤大気環境での試験が評価環境として妥当と考えられる。

一方、荷重の負荷方法については、Fig. 5のような低

Fig. 6 Temperature dependence of saturate water vapor pressure, P_s , partial water vapor pressure in hydrogen gas of 70 MPa with impurity hydrogen of 5ppm, P_w , and relative humidity, RH.

ひずみ速度での試験は、実施は困難ではないが、例えばひずみ速度 10^{-6} s⁻¹ で湿潤環境下での破断伸びが10%でも、破断までの時間は 10^5 s = 27.8hであり、現在FCVの水素容器に求められている15年無検査という条件からはほど遠い。ひずみ速度の低下とともに脆化が顕著となるのは、式(1)の反応により発生した水素がき裂前方に拡散するのに時間を要するためと考えられるが、有限の平行部長さを持つ試験片で低ひずみ速度で試験しても、き裂が発生するとそこに変形が集中する(変形領域が著しく短くなる)ので、ひずみ速度は急増し、低ひずみ速度の条件が崩れてしまう。Fig. 7²⁵⁾は、Fig. 5の湿潤大気環境での試験を、試験片板厚を5倍、平行部幅を2.4倍にした試験片を用いて行った結果である。破断伸びで測定した限りひずみ速度

を遅くしても脆化が現れないことが注目される。破面観察の結果、5mm厚の試験材の破面にも、1mm厚材と同様に水素脆性を裏付ける粒界破面が見られたが、試験片断面積が大きいことにより、破面全体に対する粒界破面の割合が著しく小さくなった²⁵⁾。この結果は、上述の推測どおり、き裂がある程度進展すると、変形がその先端に集中するため、局所的なひずみ速度が急増し、水素の供給が追いつかなくなることによって考えられる。このようなことから、低ひずみ速度法による負荷は、湿潤環境下で長期間曝されるアルミニウム合金の安全性を評価するには適当でないと考えられる。一般に耐応力腐食割れ性の試験として用いられる平滑試験片に対して一定荷重を負荷する方法も、き裂発生によるひずみ速度の急増を招く点では同様である。

そこで評価法の候補として挙げられたのが、前述のISO 7866 Annex Bに規定されている予き裂を与えた試験片における引張荷重負荷中のき裂進展量で評価する長期負荷割れ方式である。この方式では、疲労予き裂を導入しておき、その先端に所定の応力拡大係数値(K_{IApp})を与えるものであり、平滑材のようにき裂の発生により局所

Fig. 7 Relationship between elongation to failure and strain rate of 7075-T6 specimen with 5mm thickness.

的ひずみ速度が急増することがない。またすでに ISO 7866 Annex B や JGA 指-NGV07-05 の別表第 3 として規定されている方式なので、GTR に採用される可能性が高いと判断し、この方式を NEDO 事業では、HG-SCC 試験として、GTR に提案しようとしている。なお、従来の長期負荷割れでは、長期間保持の環境について規定がない。これは、長期負荷割れの機構が解明されないまま、かつ不純物の Pb や Bi に原因があると考えられた³³⁾ ことにも関係があるように思われる。

合格・不合格の判定について、長期負荷割れ試験では、90d の負荷中に 0.16mm 以上のき裂進展がなければ合格とすることにしているが、負荷中のき裂進展量の測定には、負荷終了後に再び疲労負荷を与えた後、急速破断させて二つの疲労破面に挟まれた領域を長期負荷割れと判断することになっているが、現在行っている NEDO 事業での試験結果では、疲労き裂と長期負荷き裂の区別が困難な場合が比較的高い頻度で表れている。そこで、負荷終了後については、破断が予測される面と表面との交線に、液体ガリウムを塗布して、液体金属脆性を利用して極めて低い荷重で塑性変形が関与しない粒界破壊を起こさせ³⁴⁾て、観察する方法を採用しつつある。

5. HG-SCC の機構

NEDO 事業とは別に、すでに過剰 Si 型の 6351 合金と 6066 合金について湿潤環境中で長期負荷割れ試験を行った結果が報告されている³⁵⁾。その結果によると、6351 合金では長期負荷中にき裂が著しく進展し、前述の判定基準によると不合格となるのに対して、6066 合金ではき裂がまったく進展しない。報告には 0.2% 耐力は明記されていないが、負荷している K_{IApp} から、6351 合金が 311MPa、6066 合金が 339MPa と見積もられ、6066 合金が特に耐力が低いわけでない。この差の原因については特に論じられていないが、Table 1 の規格組成から、強度向上のために添加される Cu³⁶⁾ の量が大きく異なることであると推察される。すなわち 6351 合金では、Cu は 0.1% 以下に抑えなければならないが、6066 合金では 0.7~1.2% 添加しなければならない。

これに関連して、ある合金の試験材が評価試験で合格になったとしても、必ずしもその合金と同じ規格番号の合金がすべて使用可能になるとは限らない。Table 1 や Fig. 1 で分かるように、規格合金には許容組成範囲がある。したがってその中の 1 組成の合金の試験材で合格になったとしても、その範囲内のほかの組成(さらには熱処理条件)の材料が合格するとは限らない。仮にある元素の組成(含有量)と耐 HG-SCC 性など評価特性が単調な関係にあるとしても、1 元素について範囲の両端の(2 通りの)組成を評価しなければならない。Table 1 に示すように Aluminum Association の規格に登録されている合金は、ごくまれにしか添加されない V や Sr を除いても 8 種類の元素について規定されている。1 元素について規格の両端の 2 組成について試験しなければならないとすると、一つの規格合金の使用可能性を決定するには、組み合わせとして $2^8 = 256$ 通りの組成の試験材を製造して、合否を判定しなければならないことになる。これを回避し、より少ない試験材で済ますためには、各元素

が耐 HG-SCC 性に有害なのか、影響がないのか、有益なのかを明らかにしなければならない。一般に応力腐食割れは、高強度になるほどすなわち合金元素量が多くなるほど顕著になる。しかし上述の Cu のように、逆に添加したほうが湿潤環境下での耐長期負荷割れ性を改善する元素が存在するという事は、ある規格合金を使用可能とする基準作成において、材料評価を複雑にする。そこで NEDO 事業では、まず 6000 系合金の基本であり、強度に直結する Mg, Si, Cu の 3 元素について、Fig. 1 に丸数字で記した 18 種類の組成の合金を調製し、その耐 HG-SCC 性を評価しつつある(同じ Mg, Si の組成に三つの丸数字があるのは、Cu の添加量が、0, 0.3, 1.0% と異なることを意味する)。

学術的には、前述の 6351 合金と 6066 合金との違い(添加 Cu の影響)が興味深い。粒界近傍では、粒界上に Cu を含む化合物相が析出するため、それに隣接する無析出帯では母相の Cu 濃度が低くなり、粒界から遠ざかるにつれて、Cu 濃度は高くなる。Cu を固溶した母相や Cu を含む析出物は電気化学的に貴なため、腐食環境下では隣接するアルミニウム母相が溶出することが知られている³⁷⁾が、湿潤ガス環境下では溶液がないので溶出は起こらない。破面についても、7000 系合金の水素脆化の破面は塑性変形の痕跡がほとんどない破面²⁵⁾となるのに対して、6351 合金の HG-SCC 破面は微細デインブルを伴う(粒界に沿った無析出帯で塑性変形が起こる)粒界破面になると報告されている³⁵⁾。HG-SCC ではないが、Aucote と Evans は、過剰 Si 合金で低延性・低靱性になること、その原因として粒界破面について EDX 分析を行った結果から Si 相の粒界析出が低靱性の原因としている³⁸⁾が、Si 相の析出は T6 程度の時効状態では生じないとする報告^{39), 40)}もある。一方、松田らは、平滑材の引張試験において Si 過剰合金では粒界に沿った無析出帯に変形が集中するのに対して、それに Cu を添加した合金では無析出帯の幅が狭くなり、変形が粒内全体に分散し、延性が向上するとしている⁴¹⁾。このように静的な機械的特性に関する研究結果はいくつか報告されているが、6000 系合金では、7000 系合金に比べて応力腐食割れや水素脆化に鈍感であるため、これまで HG-SCC に及ぼす組成の影響や、HG-SCC 機構について詳しく調べられてこなかった。過剰 Si の影響と、Cu 添加の影響については、今後引き続き調査しなければならない。

6. まとめと今後の課題

これまでの水素関係アルミニウム合金(主に 6000 系アルミニウム合金)に関する基準策定に至る経緯を踏まえ、現在筆者らが取り組んでいる国際標準化、使用可能なアルミニウム材料の評価試験として、湿潤大気中での応力腐食割れ試験(耐 HG-SCC 性試験)が適当であること、過剰シリコン型合金でも Cu 無添加の合金では HG-SCC に敏感であるが、Cu が添加されている合金では、HG-SCC が起こらないことなどが主要な内容である。上述のとおり、6000 系合金では、応力腐食割れに関する知見が不足しており、本稿を機に腐食防食分野の専門家諸兄から助言をいただければ幸いである。

謝辞

本稿の内容は、おおむね NEDO 事業「水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／自動車用圧縮水素容器の基準整備・国際基準調和に関する研究開発」で得られた成果に基づいていることを記し、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) *30 Years of NEDO*, NEDO, p.88 (2010).
- 2) Scenario for the Diffusion of Fuel Cell Vehicles and Hydrogen Infrastructures 2010, (http://www.fccj.jp/pdf/22_csj.pdf).
- 3) A. Sakakida, *Materials for Storage and Safety of Hydrogen*, Science & Technology, p.227 (2010).
- 4) Scenario for the Diffusion of Fuel Cell Vehicles and Hydrogen Infrastructures 2010, (http://www.fccj.jp/pdf/fccj_pamphlet.pdf).
- 5) T. Yamamoto and Y. Sakaguchi, *Aluminium*, **14**, p.109 (2007).
- 6) Y. Sakaguchi, *Materials for Storage and Safety of Hydrogen*, Science & Technology, p.245 (2010).
- 7) *Introduction to Materials Ecology (Jpn.)*, JSCE, Maruzen, p.45 (1993).
- 8) M. Nagumo, *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement*, Uchida Rokakuho Publishing, p.185 (2008).
- 9) Y. Murakami, S. Matsuoka, Y. Kondo and S. Nishimura, *Mechanism of Hydrogen Embrittlement and Guide for Fatigue Design*, Yokendo, p.1 (2012).
- 10) G.S. Bhuyan and D.H. Carter, *Intern. J. Pressure Vessels Piping*, **60**, p.183 (1994).
- 11) *Report of Investigation on Aluminum Alloy Gas Containers for Scuba Diving*, Committee of Investigation on Aluminum Alloy Gas Containers for Scuba Diving, p.1 (2001).
- 12) *Technical Standard for Containers of the Combustion Device for Compressed Natural Gas Vehicles*, (search.e-gov.go.jp/servlet/PcmFileDownload?seqNo=0000010013).
- 13) *Technical Standard for Containers of the Fuel Device for Compressed Hydrogen Vehicles (JARI S 001)*, Japan Automobile Research Association (2004).
- 14) *Technical Standard for Accessories of the Fuel Device for Compressed Hydrogen Vehicles (JARI S 002)*, Japan Automobile Research Association (2004).
- 15) S. Omiya and H. Fujii, *CAMP-ISIJ*, **18**[3] p.596 (2005).
- 16) S. Omiya and H. Fujii, *CAMP-ISIJ*, **18**[3] p.597 (2005).
- 17) K. Ohori, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **38**, p.748 (1988).
- 18) *Aluminium Handbook*, JAA, p.229 (2001).
- 19) *Research and Development Project for the Usage Technology of Hydrogen/ Research and Development on Optimization of Domestic Regulation, International Standard Harmony, and International Standardization/ Research and Development on Standard Maintenance and International Standard Harmony for Compressed Hydrogen Gas Containers for Automobiles (FY2013-FY2017) FY2015 Annual Report*, NEDO, p.9 (2016).
- 20) *Aluminium Handbook*, JAA, p.295 (2001).
- 21) G. Itoh, *Materials for Storage and Safety of Hydrogen*, Science & Technology, p.234 (2010).
- 22) *Technical Standard for Containers of the Fuel Device for Compressed 70MPa Hydrogen Vehicles (KHK S 0128)*, The high Pressure Gas Safety Institute of Japan (2010).
- 23) *ISO 7866, Gas cylinders—Refillable seamless aluminum alloy gas cylinders — Design, construction and testing, 2nd Ed.* (2012).
- 24) *Preprint in the Field of Fuel Cell and Hydrogen of the Meeting of Reports on New Energy in Fiscal Year 2015*, NEDO, p.230 (2015).
- 25) *Report on "Establishment of codes and standards for hydrogen economy society—Fuel cell vehicles, Distributed fuel cell system installed in houses, Hydrogen infrastructures—Basic Research on Aluminum-Based Materials for Hydrogen" in Fiscal Year from 2005 to 2009*, NEDO, p.264, 491 (2010).
- 26) M. Yabumoto, K. Yokogawa, T. Ogata, H. Nakagawa, H. Eguchi, H. Fujii, S. Okaguchi, K. Ishio, M. Hayashi and M. Saito, *J. High Press. Inst. Jpn.*, **38**, p.319 (2000).
- 27) *Guidebook for Effective Use of Hydrogen*, NEDO, p.81 (2008).
- 28) *Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems*, NASA (2005).
- 29) R. E. Ricker and D. J. Duquette, *Metall. Trans. A*, **19A**, p.1775 (1988).
- 30) G. Itoh, S. Osaki, K. Ito, Q. Cui, K. Koyama, T. Tsuchida, M. Nakai and T. Hashimoto, *Preprint in the Meeting of Reports on the Technological Development in Fuel Cell and Hydrogen/ Development in Basic Technology in the Safety Use of Hydrogen/ in Fiscal Year 2003*, NEDO, p.33 (2004).
- 31) S. Osaki, J. Ikeda, K. Kinoshita and Y. Sasaki, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **56**, p.721 (2006).
- 32) M. O. Speidel, *The theory of stress corrosion cracking in alloys*, NATO, p.289 (1971).
- 33) J. J. Lewandowski, Y. S. Kim and N. J. H. Holroyd, *Metall. Trans. A*, **23A**, p.1679 (1992).
- 34) T. Mae and S. Hori, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **37**, 141 (1987).
- 35) T. Kanazaki, S. Mano, K. Miyagawa, N. Hayashi and T. Ogawa, *Honda R&D Technical Review*, **26**, p.139 (2014).
- 36) H. Suzuki, M. Kanno, Y. Shiraishi and K. Hanawa, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **29**, p.575 (1979).
- 37) Y. Kojima, *Furukawa-Sky Review*, **2**, p.62 (2006).
- 38) J. Aucote and D. W. Evans, *Metal Sci.*, **12**, p.57 (1978).
- 39) M. Kanno, H. Suzuki and Y. Shiraishi, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **28**, p.553 (1978).
- 40) Y. Uetani, M. Isurugi, K. Matsuda, S. Tada and S. Ikeno, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **42**, p.578 (1992).
- 41) K. Matsuda, Y. Myotoku, K. Kido, Y. Uetani and S. Ikeno, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **53**, p.2 (2003).

(2016年5月12日受理)

要 旨

水素関係用途の使用可能なアルミニウム合金を定義するための国際標準化を目的とした国家プロジェクトについて、試験方法に焦点を当てて述べた。このプロジェクトでは、湿潤ガス環境下での応力腐食割れ (HG-SCC, 湿潤ガス応力腐食割れ) 試験が最も適切な試験として提案されている。過剰シリコン (Si) 型の 6000 系合金では、Cu を含む合金では耐 HG-SCC 性を有するのに対して、Cu を含まない合金では、耐 HG-SCC 性を持たないことが分かった。6000 系合金の応力腐食割れに関する知見は、7000 系合金に比べて不足しているため、今後更なる研究が必要である。

キーワード 水素, アルミニウム合金, 国際標準化, 環境, 試験