試験片内の高圧水素環境による水素脆化評価方法の検証

緒形俊夫

独立行政法人物質・材料研究機構材料信頼性センター極限環境グループ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 2 (2008), pp. 125–131 ${\rm (\!\hat{C})}$ 2008 The Japan Institute of Metals

Evaluation of Hydrogen Embrittlement by Internal High-Pressure Hydrogen Environment in Specimen

Toshio Ogata

Special Environment Group, Materials Reliability Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305–0047

A simple testing method for mechanical properties of materials in high–pressure hydrogen environments has been developed. This method does not require any high–pressure vessel but the high–pressure hydrogen environment is produced inside the hole in the specimen. The specimen temperature is easily controlled by outside environment. The effects of hydrogen environment embrittlement (HEE) for SUS304 and 304L at 298, 190, and 77 K were evaluated by the ratio of reduction of area obtained in tensile tests in hydrogen to that obtained in helium. The results of the evaluation by this testing method agreed fairly well with the results by the usual method using a high pressure vessel. The hole in the specimen was machined by electric discharge, wire–cut, and honing. The influence of surface roughness on HEE was compared among these processes and the wire–cut machining was found to be enough for this new method. Changes of HEE with temperature and fracture surface by hydrogen proved the usefulness of this new simple method.

(Received August 7, 2007; Accepted November 27, 2007)

Keywords: high-pressure hydrogen, hydrogen environment embrittlement, testing method, tensile test, austenitic stainless steels, type 304, type 304L

1. 緒 言

材料を使用する際には、その環境雰囲気下で使用予定材料 の特性評価試験を行い、基本的な特性と個々の特性に対する 環境による影響を把握しておくことが必須である.しかし、 極限環境になるほど環境の生成と維持に必要な装置が大型化 し、設備の導入・運用・維持の経費や労力が増大し、試験の 実施が難しくなる.

近年,地球温暖化問題対策の一つとして,二酸化炭素を生成しない水素エネルギーが注目され,燃料電池車の開発と普及が促進されている.燃料電池車の普及のためには,コストの削減とともに航続距離の拡大が大きな課題であり,航続距離をこれまでの300 km から目標の500 km にするために,車載の水素タンクの充填圧力を35 MPa から70 MPa 以上に上げることが検討され,タンクのライナー材料,配管,バルブ,圧力計,その他の機器材料の選定と評価が進められている¹⁾.燃料電池車等水素エネルギーの社会への普及のためには,実際に用いる材料について70 MPa 以上の超高圧化での材料への水素の侵入による水素環境脆化を十分に評価しておく必要がある.

水素環境で70 MPa 付近までのデータは,NASA の宇宙 ロケットエンジンの水素タービンに使用される材料について の報告^{2,3)},水素脆性/水素環境脆性⁴⁻¹¹⁾の報告があるが, 34.5 MPa(5000 psi)~40 MPa 付近までのデータが大部分で あった.近年,1MPa以上の高圧ガス環境下での材料試験 装置が世界的に少ない中で,70 MPa から 100 MPa 級の水 素環境中試験機が国内でも設置され、材料評価が始まってい る¹²⁻¹⁶)が、台数が限られ、差し迫った材料選択への十分な 対応が難しい状況である.通常,高圧水素環境下の試験は, ASTM G142-2004¹⁷⁾ や ISO 11114-4:2005¹⁸⁾ にも記述さ れているように, 高圧容器の中に試験片を置いて容器を貫通 させたプルロッドにより荷重を負荷するが、プルロッドと容 器とのシールの構造が難しいとともに、試験片に実際にかか る荷重の容器内圧やシールの摩擦による測定誤差、高圧水素 環境下で使用可能な伸び計が入手し難いなど試験実施は容易 ではない. またオーステナイト系ステンレス鋼は低温で水素 脆性が顕著になり、1.1 MPaの水素圧で室温から80 K まで の水素環境脆化8-10)の報告や常温での水素圧の影響の報 告11,16)があるが、同様の圧力下での試験をすること自体も難 しく, さらに高圧の水素環境かつ極低温下での報告はない. 近年、燃料電池車用の水素ステーションでの高圧水素充填法 として、液体水素の急速気化による高圧水素の充填が検討さ れ,数10 MPaの高圧水素かつ極低温環境下での材料特性取 得と水素脆化感受性の評価が求められているが、従来法では 困難であった.

水素エネルギーを活用した社会構築を促進するためには, 使用可能な材料を見極め,多くのデータを早急に取得し,長 時間の使用における信頼性を多くの研究者によって確認する 必要がある.そこで著者は、極限環境下での材料試験を簡便 に実施する方法を考案し、オーステナイト系ステンレス鋼の 低温高圧水素環境下の試験に適用するとともに、本試験法の 課題の一つであった試験片内の穴の内表面性状の影響を把握 し、試験法の有効性を検証したので報告する.

2. 試験方法

2.1 簡便な極限環境中材料試験法

簡便な高圧水素下材料試験法として試験片内の微小空隙に 高圧水素環境を設定する方法(特願 2006-320281:「材料試 験装置と材料試験片」)の概略図を Fig.1 に示す.本試験法 の特徴は、試験片を極限環境に設定した容器内に入れて試験 をするのではなく, 試験片内の微小空隙に環境設定すること により、試験片外部に環境設定した場合と同様の結果が簡便 に得られることである. 高圧容器も容器内に極限環境を生成 するための設備も不要になるだけでなく、試験片の加熱・冷 却も容易で、伸び計その他の測定機器を高圧水素に曝すこと なく試験片の傍に設置できる利点がある.空隙の断面積を試 験片の断面積と比べて、およそ10分の1以下とすること で、得られる引張特性などの基本的材料特性への影響は小さ い. また, ジョイント部を含めた試験片内の空隙の体積をお よそ 0.5 cm³ 以下にできるので, 封入するガスの量は 10 MPaの試験で大気圧での 50 cm³ 程度で済み,取り扱いも容 易である.実際の装置の概観を Fig.2 に示す.試験に必要 なものは、ガスボンベ、バルブ、圧力計、配管と排気ポンプ のみで試験中はこれらを切り離す. ボンベ圧以上の圧力の試 験を行う場合には、小型の増圧器を用いる. Fig.1 に示すよ うに治具を貫通させた試験片の端部からガスを封入すると, 既製の配管ジョイントが使え試験片の脱着も容易である.本 試験法は、高圧水素ガス環境の引張試験のみならず、他のガ ス環境や、疲労試験、遅れ破壊試験等々の材料試験にも適用 できる.



Fig. 1 Schematic diagram of a new mechanical properties testing method for high pressure hydrogen environment embrittlement.

2.2 試験片

供試材は, 市販の SUS304 と SUS304L の溶体化処理をした板厚 28 mm の熱間圧延板である. 化学組成を Table 1 に示す.

試験片形状を Fig. 3 に示す. 試験片の平行部直径は 6.25 mm で, 試験片内に高圧ガス環境を設定する微小空隙として, 試験片端部より中心軸に内径 1 mm または 2 mm の穴をあけた. 本研究では, 穴の内面性状の影響を評価し試験法を確立するため, 放電加工, ワイヤカットまたはホーニングにより加工した. ワイヤカットは, 放電加工により他の端部まで貫通させた穴に放電加工のワイヤを通して, 所定の内径になるようにくりぬくもので, ホーニングは, 穴あけの仕上げ加工に砥石を用いるものである. ホーニング加工の穴の内径は 2 mm のみであるが, 放電加工とワイヤカットについては, 内径 1 mm の穴の試験片も用意した. 貫通させた一方の端部は加工後封じられ, 高圧ガスを注入する端部には, 配管



Fig. 2 A view of testing system under 10 MPa level hydrogen; ① pull rod, ② specimen, ③ extensometer, ④ connecting pipe, ⑤ pressure gauge, ⑥ stop valve, ⑦ vacuum valve, ⑧ purge valve, ⑨ hydrogen cylinder.

Table 1 Chemical compositions of SUS304 and 304L (mass%).

	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr
SUS304	0.04	0.48	0.99	0.023	0.002	8.21	18.07
SUS304L	0.012	0.39	1.29	0.034	0.002	9.68	18.01



Fig. 3 Geometry and machining of specimen; a) dimensions of specimen in mm, b) a half-cut view of specimen.

ジョイントを溶接した.ワイヤカットで2mmの穴を開けた 試験片を半割りにし,穴の様子とジョイント部の例を Fig. 3(b)に示す.試験片の脱着が簡便で高圧水素が漏れないよ うに接合部には慎重な配慮をした.

穴の内径を、ピンゲージを用いて 100 分の 1 mm の精度 で計測し、試験前後の穴の内径変化を含めた試験片の断面積 を算出し引張特性を求めた.

2.3 ガス環境の設定と環境脆化の評価

水素環境脆化を,ほぼ同圧の水素ガス中とヘリウムガス中 での変形挙動と得られる引張特性,および破面の様相と比較 することで評価した.水素環境中で得られた絞りの値をヘリ ウム環境中で得られた絞りで除することにより得られる相対 絞りの変化を従来の報告と比較することで,考案した本試験 法の有効性を検証した.

設定したガス圧力は,1 MPa と10 MPa 級である.10 MPa 級というのは,試験片に直結したボンベの圧力の変動 があるためで,11~14 MPa である.

ガスの封入は,まず配管系内の真空度を 10⁻⁵ Pa 台に し,試験に用いるガスを大気圧以上に試験片内まで導入後, 再度真空引きをした後に,系内に所定の圧のガスを注入し, 試験片から圧力計までで遮断し,試験片ジョイント部からの 漏れの有無を確認した.引張試験は,水素ガス導入後,約6 時間後に開始した.

2.4 引張試験条件

機械サーボ式の試験機を用い,引張試験のクロスヘッド速度は 3.6 mm/h(初期歪み速度で 2.8×10⁻⁵ s⁻¹)である.

試験温度は、室温(298 K)、190 K、及び液体窒素温度(77 K)である.77 Kの試験は液体窒素中に、190 Kの試験は冷 凍器により温度制御されたアルコール中に、試験片を漬けて 行った.試験片が冷えることで試験片内のガス圧力は低下す るが、試験開始前に所定の圧に再設定した.

3. 試験結果

3.1 穴の内面性状

SUS304の放電加工,ワイヤカットまたはホーニングにより加工し試験片を縦割りにした穴の内面の様子を Fig. 4 に示す.a)の放電加工による穴の内面は,黒く焼けたような跡が見られる荒れた様相を示し,b)のワイヤカットは3回まわしたもので表面が灰色に見え細かい凹凸がある様相であるが,表面粗さは R_{max} が8 μ m であり横方向の研磨傷がなく粗研磨の状態といえる.c)のホーニング加工では大部分は研磨されたように見えるが,砥粒による浅い研磨傷のようなものが所々に観察された.

Fig. 4d)は、ホーニング加工した SUS304 の室温の 13 MPa 水素中での試験後の破断面近傍の内表面を示す.荷重に対し垂直方向に伸びる多数のクラックが穴の内表面に観察される.この破断面近傍のクラックは、ヘリウム中の試験では見られず、室温と 190 K の水素中で試験をした試験片で観察された.放電加工やワイヤカットの試験片でもクラックが同様に観察され,内面性状による差は見出せなかった.

3.2 荷重-変位曲線

Fig. 5 に,ホーニングで穴加工した SUS304L の1 MPa



Fig. 4 Inner surface conditions of specimen; a) electro–discharge machining, b) wire–cut, c) honing, d) honing and after testing under 13 MPa H_2 at RT.

と13 MPa 水素中と参照ガスとして12 MPa ヘリウム中の荷 重-変位曲線を示す.12 MPa ヘリウム中で得られた荷重-変 位曲線は、1 MPa ヘリウム中あるいはアルゴンガス中や大 気中で得られる荷重-変位曲線とほぼ同じであった.クロス ヘッド速度が3.6 mm/h であるから、約30 mm の変形には 8 時間以上要している.また SUS304L は低温でひずみ誘起 マルテンサイト変態を生じることから、加工硬化が著しくな っている.水素環境中の荷重-変位曲線は、室温と190 K で はヘリウム中と途中まで同じであるが、変形の途中で破断に 至り水素ガス圧が高いほど早い段階で破断した.また室温よ



Fig. 5 Load–displacement curves for SUS304L in 1 MPa and 13 MPa hydrogen and in 12 MPa helium at 298 K, 190 K, and 77 K.

り 190 K の方が,水素中では変形の早い段階で破断に至った.77 K では,ヘリウム中とほぼ同じ荷重-変位曲線であった.荷重-変位曲線の温度による変化と水素ガス圧の影響は,SUS304 でも同様であった.

3.3 破面観察

Fig. 6 に放電加工で 1 mm の穴を開けた SUS304 の室温 での試験後の破面を示す. Fig. 6(a)は 12 MPa のヘリウム 中での試験後の破面であるが, SUS304 あるいは SUS304L の典型的な cup and cone 型の延性破面で, Fig. 6(b)の高倍 率の画面では全面細かいディンプルで覆われていた. この試 験で得られた伸びと絞りは, それぞれ 78%と 69%であった. Fig. 6(c)(d)は, 13 MPa 水素中の破面であり, Fig. 6(c)の 低倍率でも割れが見られるように, 多数のクラックを含む脆 性破面であった. 破壊は穴の内側から始まっており, 図の上 方の試験片外周部は延性破壊をしていた. この試験で得られ た伸びと絞りは, それぞれ 32%と 38%であった. SUS304 や SUS304L においては, 1 MPa の水素中でも, 同様の多数 のクラックを含む脆性破面が観察された.

Fig. 7 にホーニングで 2 mm の穴を開けた SUS304L の 13 MPa 水素中での室温, 190 K 及び 77 K での試験後の破 面を示す. 室温と 190 K では, 多数のクラックを含む脆性 破面であるが, 77 K では, ヘリウム中や大気中と同様の全 面ディンプルの延性破面を示していた.



Fig. 6 SEM images of fracture surfaces of SUS304 in helium and in hydrogen at 298 K. a), b) in helium of 12 MPa, and c), d) in hydrogen of 13 MPa.



Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of SUS304L in hydrogen of 13 MPa; a), b) at 298 K, c), d) at 190 K, and e), f) at 77 K.

4. 考 察

4.1 穴の形状と表面性状の影響

引張試験片の中に空隙があることで影響を受けるのは,最 終変形部でくびれる絞りの挙動と空隙内表面からのき裂発生 である.これらにより得られる絞りの値は,空隙がない試験 片よりやや小さくなる.平行部径が 6.25 mm で穴の内径が 0 mm と 1 mm と 2 mm の試験片の断面積の比は約 10: 9.75:9 で,得られた SUS304L の室温大気中の絞りは, 82%,80%,76%であり,穴の径が小さい方が得られる絞 りの値がやや大きい.絞りのバラツキや特性の意義を考慮す れば,ほぼ同じとみなすこともできるが,材料試験により得 られた値の精度としては,穴の径が小さい方が望ましいと考 えられる.穴の径が小さいことで,今回開発した簡便な試験 法は,環境設定が微小空隙内のみで容易という特徴と材料の 基本的な機械的特性を評価する材料試験という点で,配管状 の試験体を用いる耐圧疲労試験や破裂試験等の構造要素試験 とは試験対象が異なっている.

水素脆性を評価する指標の一つとして、水素中で得られた 絞り値を参照ガス中で得られた絞り値で除する相対絞りが用 いられる⁶⁾が、本研究で得られた相対絞りにおける穴の径が 2 mm と 1 mm の試験片により得られる相対絞りの値の差 は、パーセントにして±2ポイント以内であり、ほぼ同じで あった.

Fig. 8 に, SUS304 と 304L の室温(298 K), 190 K, およ び 77 K における相対絞りへの水素ガス圧と 2 mm 穴の加工 法の違い(放電加工, ワイヤカット, ホーニング)の影響を示 す.相対絞りは, 値が 1 より小さくなるにつれて水素によ る延性低下が大きく水素環境脆化が大きいことを示すもので ある.得られた相対絞りの穴の加工法による違いは, 放電加 工<ワイヤカット<ホーニングの順の傾向にある.この結果



Fig. 8 Relative reduction area of SUS304 and SUS304L under 1 or 13 MPa at 298, 190, and 77 K. (A 2 mm-diameter hole was machined by E: electro discharge, W: wire-cut, H: honing.)

は、Fig. 4 で確認した表面性状の粗さの差異に沿うものと言 えるが、相対絞りで評価すると予想したより差が小さい.こ れは供試材が延性の大きいステンレス鋼であるため塑性変形 量も大きく、凹凸が緩和され表面性状の影響が現れにくかっ たと考えられる.また従来の水素環境中の試験では試験片表 面にクラックが観察される⁶⁰が、本試験では穴の内表面に多 数のクラックができている.しかし、このクラックの発生と 表面性状の差は見出せず、表面粗さよりもクラックの発生が 破壊の進行に関与していると考えられる.

これらから, 放電加工のままの状態では材料試験にふさわ しくないと判断される.また,ワイヤカットは,延性の小さ い材料や疲労試験では,表面性状の影響が現れ易いので結果 への配慮が必要であろうが,得られる特性が危険側にでるこ とと,評価の目安として用いることに対しては,十分有効と みなされる.ホーニングは,砥石の消耗による内径の変動や 欠けた砥石で傷を付けることがありコストが高い.以上の結 果から穴の加工法としては,当面はワイヤカットがコスト面 からも最適と考えられる.

4.2 試験温度と水素圧の影響

Fig.8に示す相対絞りで評価した水素環境脆化の全体的な 傾向として、1 MPa と 10 MPa 級とも室温より 190 K の方 が脆化が大きく 77 K では、ほとんど無い. この結果は、1.1 MPaの高圧容器内で試験した従来の報告8-10)と同様の傾向 である.また水素圧が高い10MPa級の方が水素環境脆化が 大きい. オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 や 304L が, 200 K 付近までの低温で水素環境脆化が増大する のは、低温における歪み誘起マルテンサイト変態挙動に依存 していると考えられている⁸⁻¹⁰⁾. 著者が報告した SUS304L の低温変形中の歪み誘起マルテンサイト量の挙動19)では, 190 K 付近での 20%の歪み量で大部分がマルテンサイト変 態することを示し、

水素環境脆化との密接な関係を明らかに している. さらに従来の報告⁸⁻¹⁰⁾は, 200 K 以下の温度では 水素環境脆化の律速過程は水素の拡散速度に依存し、水素は 臨界濃度以上になることが出来ず、温度の低下と共に水素環 境脆化は認められなくなる、としている.しかし、材料や試 験条件で多少異なるが、120~150Kで急激に水素環境脆化 がなくなることから、拡散速度の低下のみでは、この変化を 説明しきれず、水素凝集挙動と詳細な相変化との対応または 降伏応力の増加による応力場の変化の影響を含めた検討を, 今後行いたい.

本研究において,水素環境中で得られた Fig.5 に示す荷 重-変位曲線の挙動および Fig.6 と Fig.7 に示す多数のクラ ックを呈する破面の様相と温度による変化の結果は,高圧容 器を用いた従来の方法での結果と一致しており,これらによ り本研究の簡便な評価法の有効性が確認できた.同時に,本 研究によって,室温から80Kまでの温度で1.1 MPaの高圧 水素環境試験機が無いと追証が難しかった従来のデータの妥 当性を初めて確認するとともに,77Kと190K,13 MPaに おけるデータを新たに加えた.水素環境脆化の大きさは,材 料の組成の違いや歪み速度等の試験条件でも変わるので,そ の数値の従来の報告^{8,9)}との厳密な比較はできない.今後, 低温での試験温度と圧力をさらに変化させたデータを収集し 考察を行う予定である.

4.3 試験片内圧力の影響

従来の高圧容器内に試験片を置く方法と異なり,試験片内 に圧力をかけることで得られる特性に違いが出ることが懸念 されるが,試験材料として例えば SUS304L では室温での耐 力が 200 MPa 以上,引張強さが 600 MPa 以上あることか ら,現状の 10 MPa 級の試験では,単純に考えても実際に力 がかかる内表面積を計算しても試験誤差範囲内として無視で きる. Fig. 5 に示す 1 MPa と 13 MPa の水素中での荷重-変 位曲線に差がないことからも明らかである.むしろ本研究の 方法では高圧容器を用いないことで,プルロッドと容器との

シールによる荷重の測定誤差が無いことや通常の試験と同じ 伸び計を使用できることから、得られる特性の精度が向上す る利点がある. また, 試験片内が高圧で試験片外が常圧であ ることから、水素環境試験における試験片内外の濃度勾配の 影響も懸念されるが、面心立方格子のステンレス鋼では常温 以下での水素拡散が遅いことから,従来法においても表面近 傍のみの拡散にとどまると見積もられる.本研究において, 13 MPaの水素を試験片に封入し、数時間の試験中あるいは 数日の試験中においても,水素圧の低下は見られなかった. さらに Fig. 6 と Fig. 7 に示す水素環境中の多数のクラック を含む脆性破面は、試験片内空隙から外表面に向けて、急速 に進展している様子が窺え、これは濃度勾配の影響というよ うな定常的な拡散によるのではなく、転位と水素の相互作 用20)による脆性割れ機構が考えられ、水素脆性機構を解明 する一つの手掛りになるのではないかと考えている.現在の ところ、本試験法において 70 MPa の水素を試験片空隙内へ の封入が可能であることを確認しており、今後、適用する圧 力を高めたデータを蓄積するとともに、破壊挙動の解明に向 けた解析を進める予定である.

4.4 開発した簡便な試験法の長所

開発した簡便な試験法は、従来の高圧容器内で試験する方 法と比べて高圧容器が不要であることから,1)試験片周囲 の温度を冷媒や加熱装置で変えることで高圧水素環境の温度 を約20Kから1200K以上まで容易に変えられる,2)容器 に関わる設備コストが不要で既存の試験機でも適用できる、 3) 試験片内の穴の内径は2mm以下で、10 MPa時にジョイ ント部を含めて封入する水素量は大気圧にして 50 cm³ 程度 なので、取り扱いも容易で破断時に漏れても危険性が小さい、 4) 容器とプルロッドの高圧シール部の荷重計測への影響が なく、また試験片に通常の伸び計も装着できる、5)試験片 に水素をチャージする方法と異なり、実使用環境における水 素環境脆性を評価できる,6)配管状試験体を用いる構造要 素試験と異なり空隙内径が小さいことから、中実試験片と同 様な材料の基本的特性が求められる,7)他のガス環境や, クリープ試験,疲労試験等の材料試験にも適用できる,等々 の長所がある.

5. 結 言

簡便な高圧水素環境下材料特性試験法を開発し、オーステ ナイト系ステンレス鋼の低温における1MPaと10MPa級 高圧水素の引張特性への影響を調べ、絞りの水素脆化の度合 いが低温で大きくなるが、77Kでほぼ延性的に破断する 等,従来の1.1MPaでの報告とも良く一致した結果を得 て、簡便な本試験法の有効性を確認した.

試験片内の微小空隙として丸棒試験片の軸に穴を加工する

方法として,放電加工,ワイヤカット,ホーニングについて 表面性状の影響を比較した結果,ワイヤカットが妥当であ る.また穴の径は2mmより1mmの方が望ましい.

開発した簡便な試験法は、当面は高圧水素環境下で用いら れる材料のスクリーニング手法として期待されているが、今 後、適用する圧力を高めたデータや他の材料試験特性のデー タを蓄積するとともに、水素脆性挙動の解明に向けた解析を 深める予定である.

本研究は,新エネルギー・産業技術総合開発機構(New Energy and Industrial Technology Development Organization; NEDO)が中心に推進している「水素安全利用等基盤技術開発—水素用材料基礎物性の研究」および「水素社会構築 共通基盤整備事業」プロジェクトにおいて実施した.

文 献

- NEDO Report: P03015 Development for Safe Utilization Technology and an Infrastructure for Hydrogen Use FY2003-2004.
- R. J. Walter and W. T. Chandler: NASA CR-124410, Contract NAS8-25579, Rocketdyne, California (1973).
- J. A. Harris, Jr. and M. C. Van. Wanderham: FR-5768, Contract NAS8-26191, Pratt & Whitey Aircraft, Florida (1973).
- R. M. Vennett and G. S. Ansell: Trans. ASM 60 (1967) 242–251.
 R. B. Benson, Jr., R. K. Dann and L. W. Roberts, Jr.: Trans.
- Met. Soc. AIME **242**(1968) 2199–2205. 6) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: J. Japan Inst. Metals
- 6) K. Fokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: J. Japan Inst. Metals 44(1980) 864–869.
- 7) S. P. Lynch: Acta Metall. 36(1988) 2639–2661.
- G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Acta Mater. 46(1998) 4559–4570.
- D. Sun, G. Han, S. Vaodee, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Mater. Sci. Tech. 17 (2001) 302–308.
- 10) S. Fukuyama, D. Sun, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: J. Japan Inst. Metals 67 (2003) 456–459.
- S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: J. Japan Inst. Metals 67 (2003) 151–164.
- 12) S. Fukuyama, L. Zhang and K. Yokogawa: J. Japan Inst. Metals 68 (2004) 62–65.
- 13) M. Imade, S. Fukuyama, L. Zhang and K. Yokogawa: Collected Abstracts of the 2006 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals, (2006) pp. 163.
- 14) T. Omura, K. Kobayashi, M. Miyahara and T. Kudo: Proc. Int. Conf. World Hydrogen Technologies Convention (WHTC) 2005, Singapore, (2005) CD-ROM.
- 15) H. Fujii, S. Omiya and T. Kayama: World Hydrogen Energy Conference 2006, Lyon, June 2006.
- 16) H. Nakagawa: Proc. PVP2007/CREEP8: 2007 ASME Pressure Vessels and Piping/CREEP8 Conference, San Antonio, Texas, July 2007.
- 17) ASTM G 142–98 Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both.
- 18) ISO 11114-4 (2005) Transportable gas cylinders -Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents -Part 4: Test methods for selecting metallic materials resistant to hydrogen embrittlement.
- 19) T. Ogata, T. Yuri and Y. Ono: J. Cryo. Soc. Jpn. 42(2007) 10– 17.
- 20) M. Nagumo: Zairyo-to-Kankyo, 56(2007) 132-147.