

TODAY

水素社会の実現を目指して ～金属材料がその要となる～



一般財団法人 石油エネルギー技術センター
常務理事 餅田 祐輔

本年は水素社会元年と謳われています。燃料電池自動車（以下、FCV）の市販が始まり、毎日のように水素関係のニュースがマスコミを賑わし、多くのステークホルダーが積極的に参加していることが伺えます。

去る6月30日、日本再興戦略改訂2015と規制改革実施計画が閣議決定されました。2020年の東京オリンピック・パラリンピックを見据え、日本の最先端科学技術を世界に発信するためのプロジェクトの一つとして水素エネルギーシステムの推進が、また水素社会実現に向けた対応の一つとしてFCVへの導入補助や水素ステーション（以下、HRS）関係の規制見直しが、2013年より取り上げられています。HRSの設置・維持管理に対して国・地公体・自動車会社の支援措置が打ち出され、設置が進行していますが、自立的な普及拡大のためには約4～5億円の設置コストに加え、維持管理コストの大幅な削減が必要です。

（一財）石油エネルギー技術センター（以下、JPEC）は、2003年よりNEDO委託の水素関連研究開発事業に参画し、関係機関と連携して、使用実績や試験データの分析などを基に、設計係数の緩和、複合容器蓄圧器の基準整備などのHRSの安全性に関する法令改正に資する資料の取りまとめや自主基準の整備を行うことにより、規制見直しに取り組んで参りました。

ここでは規制見直しのうち、金属材料の鋼種拡大に着目し、その検討状況を説明します。事業目的は、FCVの長所である航続距離を確保するため35から70MPaに高圧化したHRSの普及に際し、望まれる使用圧力/温度領域で、安全かつ安価な金属材料の利用方法を見出すことです。このため、既設定の

鋼種/許容範囲に対して「種類の拡大」、「範囲の拡大」及び「使い方の拡大」の3つの観点から、優先度の高い以下の4項目を特定し実施しています。

- ①高圧ガス保安法一般則例示基準の改訂：「範囲の拡大」として図1のとおり、SUS316系Ni当量材の許容範囲を拡大。-40℃以下の低温となるプレクール設備や200℃の高温となる圧縮器の実使用範囲に適応するもの。また「種類の拡大」として図2・3のとおり、SUH660及び銅/黄銅系材料(C3604・C3771)を追加。
- ②溶接によるコーン&スレッド継手の代替：「使い方の拡大」の要望が強い項目。当該継手はHRSに数百家あるが、施工に熟練を要すること、長期使用時の信頼性の維持等が課題。溶接の場合、配管外径の

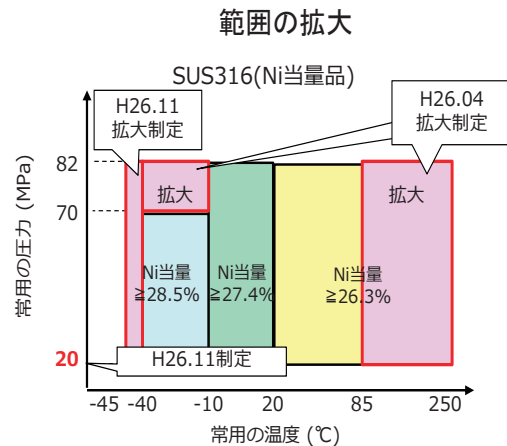


図1. (平成26年11月改定) 一般則例示基準 (SUS (Ni当量品))

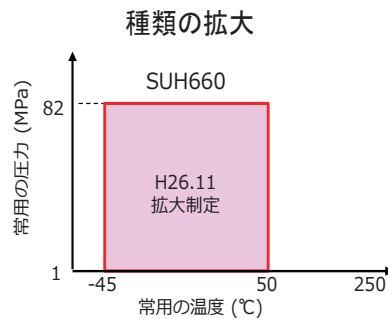


図2. (平成26年11月改訂) 一般則例示基準 (SUH660)

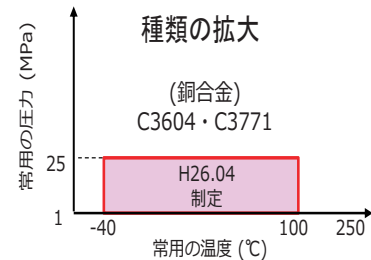


図3. (平成26年11月改訂) 一般則例示基準 (C3604,C3771)

サイズダウンが可能と見込まれる一方、水素適合性の検証・強度の検討が必要であり、更に検討を進める予定。

③低合金鋼の活用：「種類の拡大」の一環。Cr-Mo 鋼に代表される低合金鋼は、安価な高強度材料として国内一般産業や海外で使用されており、法的環境整備への期待大。一方、水素適合性改善のために材料強度を一定範囲に制限する必要があることなどの水素固有の追加要求が必要。このため、特定則による蓄圧器製造を想定し、水素固有の技術課題を例示した低合金鋼ガイドラインを作成する方針。

④ SUS316L 材の使用範囲拡大に関する可能性の検証：

「範囲の拡大」の一環。35MPa の HRS 建設時に広く使用されたが、高圧化に伴う Ni 当量等の規制により使用が制限。一方、中間的な圧力 / 温度領域で使用される機器も多いことから、使用条件を限定し Ni 当量規制等を緩和することによる入手性の改善が期待されており、その可能性の検討に着手。

最後になりますが、HRS 等で使用する金属材料の鋼種拡大は、コスト削減の要であり、その実現には JRCM、金属材料及びその利用メーカーをはじめ皆様方の英知の結集が必要です。水素社会実現に向け、本分野で世界をリードし続けることを期待しております。JPEC も微力ながら、その一翼を担えれば幸いです。

JRCM REPORT

高圧容器を使わない簡便な高圧水素環境中材料特性評価法の開発 および低温における材料特性の評価

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

材料信頼性評価ユニット 緒形 俊夫

1. はじめに

クリーンエネルギーとしての水素を活用する新エネルギー・産業技術総合開発機構 (New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) のプロジェクト「水素利用技術研究開発事業」の JRCM グループ (新日鐵住金 (株)、(株) 日本製鋼所、新日鐵住金ステンレス (株)、愛知製鋼 (株)、(研) 物質・材料研究機構) に参画し、水素ステーションにて使用可能な鋼材の拡大に関する研究開発に取り組んでいる。その取り組みの中で、当機構は水素ステーションにて使用される高圧容器等の材料の、低温および高温における高圧水素ガス環境下での材料特性を評価するとともに高圧容器を使わない簡便な高圧水素環境中材料特性評価法を確立しようとしている。

当機構は、金属材料技術研究所 当時から 40 年以上も極低温 (液体窒素温度 -196 °C 以下) における材料試験に取り組み、ヘリウム再凝縮冷凍機付き疲労試験機¹⁾ほかの多くの試験機を駆使するとともに、NBS (現 NIST、米国標準技術研究所) をはじめ各国の試験機関と連携してきて、世界で No.1 の極低温試験技術とその知見を有する研究機関

である。当初は、超電導利用機器に使われる構造材料の開発と評価を行っていたが、1994 年以降は WE-NET が加わり、2000 年以降は NASDA (現 JAXA、宇宙航空研究開発機構) との共同研究による H2A の国産宇宙ロケットエンジン用材料の評価が主になり、宇宙関連材料強度特性データシートを No.24 まで毎年発行している。当機構がロケットエンジン材料の特性評価に関わって以来、28 機の H2A ロケットのエンジントラブルによる打ち上げ失敗は無く、何らかの役に立っている²⁾。

2. 簡便な高圧水素環境中材料特性評価法の開発

高圧水素中の材料試験は、試験片及び負荷治具を高圧容器内に置くのが主流であるが、試験設備に 1 億円前後を要するだけでなく、高圧容器を用いるため取り扱いが容易ではなく、試験片の温度を変え難く試験片に荷重を負荷するプルロッドと高圧容器との間の摺動部のシールが低温 / 高温では難しい等々の課題がある。

2005 年頃に、液体水素を急速に昇温して高圧水素を作る方法を実現するために、低温高圧水素

中の材料特性取得の要望があり、高圧設備を導入する予算がない中で考案したのが、試験片内に高圧水素環境を作る方法である。ガスの入れ方にひと工夫が必要であり、35 年前に液体ヘリウム中での材料試験における温度上昇を測定するために熱電対を試験片内に入れた方法³⁾⁴⁾を転用し、図 1 に示すように試験片を固定する治具の裏から入れることにした。試験片の平行部直径は 6.25 mm で、試験片端部より中心軸に内径 2mm の穴をワイヤカットにより空けて配管を接続している。単軸試験の引張特性に穴の影響は無いが、

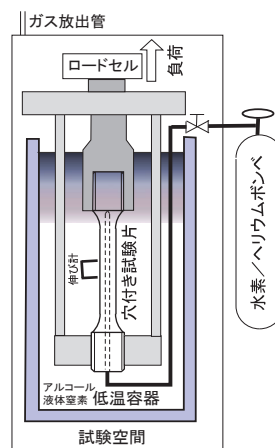


図 1 簡便な高圧水素環境中材料特性評価法の模式図

穴の内径を1 mm以下にすると穴の面積を無視した絞りも得られる⁵⁾。ボンベ圧での試験であれば必要なものはバルブと配管だけで、後述するように圧力が1 MPa以下で封じ切って配管を外してしまえば、どの試験機でも試験が可能となる。

図2に市販のSUS304Lの1 MPaと13 MPa水素環境中引張試験の荷重-変位曲線を12 MPaヘリウム中の結果と重ねて示す。

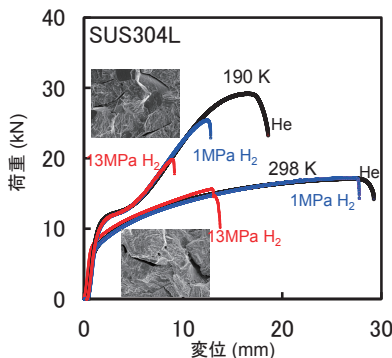


図2 SUS304Lの1 MPaと13 MPa水素環境中引張試験の荷重-変位曲線と破面写真⁹⁾

水素中ではヘリウム中での試験の途中で破断する。室温(298 K)では1 MPa水素の影響は小さいが、-83℃(190 K)ではハッキリ現れている。13 MPa水素中の方が低い荷重で破断し、70 MPaではさらに破断荷重が低下するが水素圧力の影響は対数関数的である。ヘリウム中や100 K以下では細かいディンプル破面を示すが、水素中では図中に13 MPaでの破面写真を示すように、多数のクラックを含む脆性的な破面となる。この破面の様相は1 MPa水素中でも同様である。

水素の影響を評価する指標の一つとして、水素中で得られた絞りを参照ガス中で得られた絞りで除する相対絞りが用いられる⁶⁾。図3に、SUS304、304Lおよび316Lの水素の影響の温度による変化を示す。SUS304と304Lは、室温から低温でオーステナイト相が加工誘起マルテンサイト変態し易いことから水素の影響が大きくなり200 K付近で影響が最大となるとされている⁷⁾。本試験法において

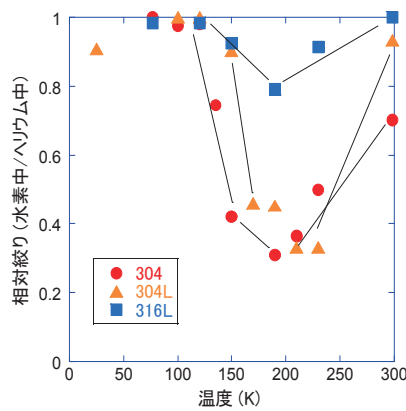


図3 SUS304、304L及び316Lの13 MPa水素とヘリウム環境中の相対絞りの温度による変化

も190 Kでの値が小さく、高压容器を用いる従来法と殆ど同じ結果が得られた。

3. 高压水素環境中材料特性

2008年までの2年間に、燃料電池車用の候補構造材料として市販のSUS304、304L、316L、430、630、SUH660、INCO718等の高压水素環境中の特性評価のスクリーニングテストとしての引張試験と疲労試験はほぼ済ませた^{5),8)-12)}。

図4は、SUS304Lの10 MPa水素とヘリウム環境中の引張試験における変位と加工誘起マルテンサイト量の変化を示す。低温引張試験における加工誘起マルテンサイト量の測定は、試験中に冷媒の入った真空断熱容器から手際よく試験片部を取りだし、フェライトスコープのプロブを冷却状態の平行部に10点押し当て、その最高値をフェライト量として測定し、試験片部を速やかに冷媒中に戻すこと

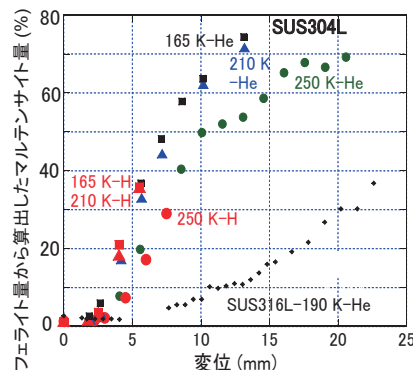


図4 SUS304Lの10 MPa水素とヘリウム環境中の引張試験における変位と加工誘起マルテンサイト量の変化¹³⁾

を繰り返した。フェライトスコープで得られた値からマルテンサイト量への変換は、別の試験¹³⁾でX線回折によって求めたε相やα'相またγ相との数値との相関式を用いた。マルテンサイト量が30~40%の間で破断しており、10 MPa水素中の破断時の応力は500~700 MPaである。

オーステナイト系ステンレス鋼において200 K付近で水素の影響が最大になるのは、様々な要因があり、単に水素の拡散係数や試験片表面からの水素の侵入する力が低温で小さくなるだけでなく、SUS304Lにおいては水素の移動を容易にすると考えられる加工誘起マルテンサイト変態量が190 K以下で変わらない¹³⁾ことも考えられる。

図5に、SUS304Lの室温、190 Kと20 Kにおける13 MPaと70 MPa水素とヘリウム環境中のS-N線図を示す。水素環境下でも低温の方が疲労強度は上昇した。試験応力が小さいときは水素環境による影響は小さく、塑性変形が生じ加工誘起マルテンサイトが生じる高応力で水素の影響が見られるが、塑性変形量が小さい0.2%耐力付近より小さい応力での疲労特性に及ぼす高压水素環境の影響はないと言える。

4. 簡便な高压水素環境中材料特性評価法の特許

この方法に関する特許は2006年に出願し、試験片内に水素環境を設定することについては、管状試験片

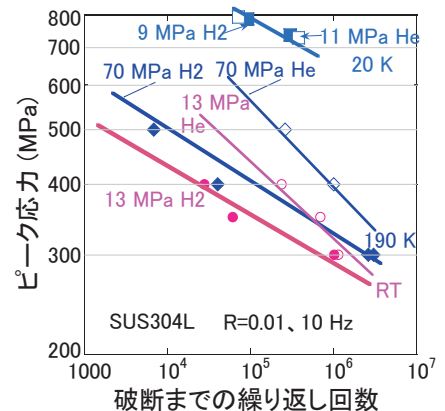


図5 SUS304Lの室温、190 Kと20 Kにおける13 MPaと70 MPa水素とヘリウム環境中のS-N線図¹¹⁾

や構造体で高温や腐食環境等を設定する試験法の既存特許があり、穴の直径を小さくすることで穴のない通常材と同等の評価ができる」と主張しても認められなかった。しかし、試験片内にガスを入れるだけでなく封じ込める仕組みを有する方法ということで2011年に関連特許を取得した(4817253号と4696272号)。特許を申請したのは、関連特許を他に押さえられて自由な試験ができなくなることを防ぐためである。穴の径が1mmなら約0.1ccの空隙で1MPa以下の水素を封じ込めた試験片であれば、高圧ガス保安法の規制に掛からず、材料試験機がある施設で通常の試験片と同様に引張試験や疲労試験ができるはずで、学生実験も可能となり、多くのデータが取得でき水素の影響のメカニズム解明の知見も蓄積できると期待している。さらに本簡便法は高圧水素環境に限らず様々な環境に対応しているし、超音波疲労試験も可能である。興味のある方はNIMSに相談して頂ければ幸いである。

5. おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼の引張試験において、fccのオーステナイト相に高圧水素の影響は殆ど無い。塑性変形により生じた結晶格子の隙間の大きいbcc(bctも含める)相に所定の力が加わり所謂格子というものが歪んだ時に高圧のエネルギーが加わった水素が侵入し、さらに水素結合をしている氷が解けるように、入り込んだ僅かな水素が材料を解かすように金属結合を弱めて回り転位が動き易くなるか、き裂の進展を早め急激な破壊を助長する、とイメージしている。多少のbcc相があっても実機での使用中に所定の力が加わらなければ或いはbcc相が新たに生じなければ水素の影響は無いと考える。

引張試験などで、材料に静的な単軸応力を与える場合、塑性変形で生

じたマルテンサイト相への水素の影響による割れが繋がるまで破壊に至らない。一方、疲労試験では、ミクロ的な不均質性の影響も大きく、動的な繰返しの負荷ごとに、局所的に転位の蓄積や内部応力の形成が進行し、結果として水素の侵入する機会が生じるので、ピーク応力は引張強さより低い値であるが、水素の影響がより顕在化する。300MPa以上の繰返し引張応力で疲労特性が劣化する可能性があり、500MPaを超えると可能性が高くなるので、高強度材料を高圧水素環境で使用するには、ガス環境や設計応力に表面性状を考慮した実環境での疲労試験のデータも確認する必要がある。

今後、水素環境下の材料特性のデータと知見が蓄積し、材料の信頼性がより高まることを期待している。

文献

- 1) 緒形俊夫、石川圭介、平賀啓二郎、長井 寿、中曽根祐司、由利哲美：鉄と鋼、71(1985)236-241
- 2) ふ え ら む、20(2015)No.6 216-219
- 3) 緒形俊夫、石川圭介、長井 寿：鉄と鋼、71(1985)1390-1397
- 4) 緒形俊夫、石川圭介、長井 寿、由利哲美：鉄と鋼、73(1987)160-166
- 5) 緒形俊夫：日本金属学会誌、72(2008)125-131
- 6) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: J. Japan Inst. Metals, 44(1980)864-869
- 7) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Acta Mater., 46(1998)4559-4570
- 8) 緒形俊夫：圧力技術、46(2008)200-204
- 9) T. Ogata, Advances in Cryogenic Engineering Materials 54(2008)124-131

- 10) 同上 56(2010)25-32
- 11) 同上 58(2012)39-46
- 12) 同上 62(2016) in print
- 13) 緒形俊夫、由利哲美、小野嘉則：低温工学会誌、42(2007)10-17
- 14) 緒形俊夫、平賀啓二郎、長井 寿、石川圭介：鉄と鋼、69(1983)641-646

筆者の横顔

小6から秋葉原の電気部品街を歩き当時は錫メッキ銅線の耐食性に悩んでいた。卒論の時はクリープ試験機の温調用の真空管を求めてジャンク屋を巡り炙って使った。1979年に金材技研に入所して、オーステナイト系ステンレス鋼の液体ヘリウム温度(4K)での特性評価を業務としたが、単に引張試験するだけでは研究的興味が無いので、セレーション時の試験片の温度を測定しようと試験片にロングドリルで穴を空け熱電対を挿入した²⁾³⁾。この試験片内温度の測定によりASTM E 1450, JIS Z 2277, ISO19819と液体ヘリウム中の引張試験法が制定された。真空断熱容器を使わない4Kでの簡単なシャルピー衝撃試験を開発した¹⁴⁾。金材技研の極低温材料評価の柱の一つのヘリウム再凝縮冷凍機付き疲労試験機¹⁾では、予算不足で装備されなかったミニコンピュータによる再凝縮冷凍システムのリアルタイム温度監視を、初期の8bitパソコンのマシン語を駆使した手作りのデータ入出力と画面表示により勝るシステムを構築した。NBSのコロラド州ボールダー研究所に1986年から1年間滞在し極低温材料試験技術を研鑽するとともに、どんな材料の如何なる環境の試験も実施することを学び、帰国後、簡便な極低温材料試験法の国内の普及に努めた。液体ヘリウムや液体窒素が入った断熱容器を自らの手足で瞬時に上げ下げして低温引張試験中のフェライト量の変化を測定し歪み誘起マルテンサイト変態量を算出¹²⁾した。ISO TC164(金属材料の機械試験)の国際議長を2009年から務めている。

The Japan Research and Development Center for Metals

JRCM NEWS / 第346号

内容に関するご意見、ご質問はJRCM 総務企画部までお寄せください。
本書の内容を無断で複製・複製・転載することを禁じます。

発行 2015年8月1日

発行人 小紫正樹

発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター

〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11 東洋海事ビル6階

TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285

ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>

E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp