

G 高圧水素ガス環境下における材料の水素適合性評価

近年、水素エネルギー社会の実現に向けて、輸送機、電力といった様々な分野において、水素利用技術開発（水素製造、輸送、貯蔵等）が進められている。しかしながら、水素は素材の特性を劣化させること（鋼材の水素脆化や樹脂材のブリストー発生等）が知られており、水素機器に使用する材料の安全性の確保が重要な課題である。

一例として、水素ステーションでは車載タンクへの高速充填のため、貯蔵タンクの高圧化やプレクール導入が進められており、より厳しい環境下（高圧、低温）での材料評価が必要とされている。

本稿では、高圧低温水素ガス環境下材料試験装置を用いた材料評価方法および中空試験片を用いた簡便な材料評価方法について述べる



技術本部
材料ソリューション事業部
材料評価技術部
つちたに のぶひこ
樋谷 信彦



技術本部
材料ソリューション事業部
材料評価技術部
おかだ きよたか
岡田 聖貴

G-1 高圧低温水素ガス環境下材料評価の必要性

現在、水素ステーションにおいて水素ガス充填圧力は70MPaである。そのため、機器（蓄圧器、配管等）は、70MPa以上の高圧に耐えるものでなければならない。また、水素ガスが急速に充填された場合、断熱圧縮により水素ガスの温度が上昇するため、車載容器の使用可能温度以下（-40℃～85℃）に水素ガスの温度を抑える必要があり、水素ガスの温度を下げるプレクール設備が充

填ノズルを備えたディスペンサーに付帯されている。¹⁾

70MPa級水素ステーションで用いられる機器は低温領域（-40℃付近）において水素の影響を受けにくい材料の選定や材料の使用条件（温度、圧力）における評価基準の検討等が進められており、より厳しい水素ガス環境下（高圧、低温）での材料評価が求められている。²⁾

G-2 高圧・低温水素ガス環境下材料試験

国内最高レベルのスペック（圧力：140MPa、温度：-80℃）を誇る高圧低温水素ガス環境下材料試験装置の商用を2018年11月から開始した。試験装置は、油圧サーボ式疲労試験機に水素ガスを封入する圧力容器を組み込んだ構成となっている。装置仕様を第1表に示すとともに、装置外観写真を第1図に示す。

第1表 装置仕様

最高圧力	140MPa
温度範囲	-80 ～ 90℃
容器内寸法	φ150×L720mm
容器材質	ASME SA 638 (SUH660)
試験ガス種	水素、アルゴン、窒素、ヘリウム
温度制御方法	冷熱媒式超低温・高温冷熱媒循環 (低温側 -100℃, 高温側 +100℃)
試験機荷重	最大荷重±100kN
周波数	0.01 ～ 1Hz
ひずみ速度	丸棒平滑試験片：10 ⁻⁵ /s
対応可能試験	引張試験 (SSRT*含む) 高サイクル疲労試験 低サイクル疲労試験 疲労き裂進展試験 破壊靱性試験 プログラミング試験

※SSRT：Slow Strain Rate Test (低ひずみ速度引張試験)

第1図 試験装置外観



2.1 試験環境調整

水素ガスボンベと接続している圧縮機により、圧力容器内へ試験ガスを供給し、所定の圧力まで昇圧する。圧力容器外側のジャケット内に冷熱媒循環装置で冷却または加温されたブラインを送り、圧力容器内を所定の温度に調整する。

水素脆化の評価では、水素環境下（高圧水素ガスを使用）での評価とともに、水素のない環境（不活性な窒素ガス、またはヘリウムガスを使用）での評価（比較試験）を行うことができる。

2.2 荷重負荷機構および荷重計測

圧力容器模式図を第2図に示す。圧力容器内にてチャック治具と試験片を取付ける。疲労試験アクチュエーターと接続されたプルロッドは、圧力容器蓋板を貫通しチャック治具と接続され、試験片へ荷重を負荷することができる。

ただし、高圧の水素ガス環境を保持するため、圧力容器とプルロッドとは樹脂製シールにより圧力容器の気密を保つ構造となっている。そのため、試験圧力に応じて上記シール部で摺動抵抗（摩擦抵抗）が加わり、試験容器外部に設置した荷重計（外部ロードセル）では正確な荷重が計測できない。そこで高圧の水素ガス環境下では、圧力容器内に耐水素環境用ロードセル（内部ロードセル）を取り付けることで、摺動抵抗の影響を受けることなく荷重計測を行うことができる。

また、圧力容器内を高圧にした際、プルロッドには内圧により圧力容器外側へ押し出す力が作用する。その力を機械的にキャンセルする機構を有している。

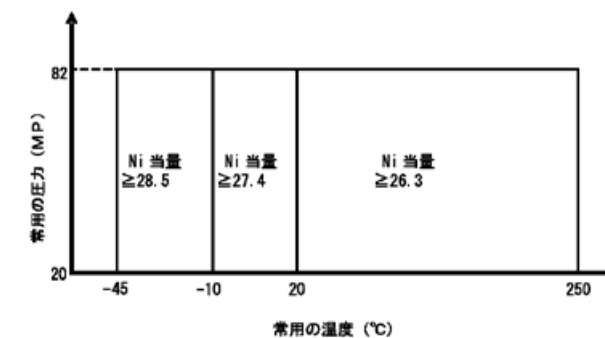
2.3 高圧水素ガス環境下材料試験

(1) 金属材料の高圧低温水素ガス環境下 SSRT

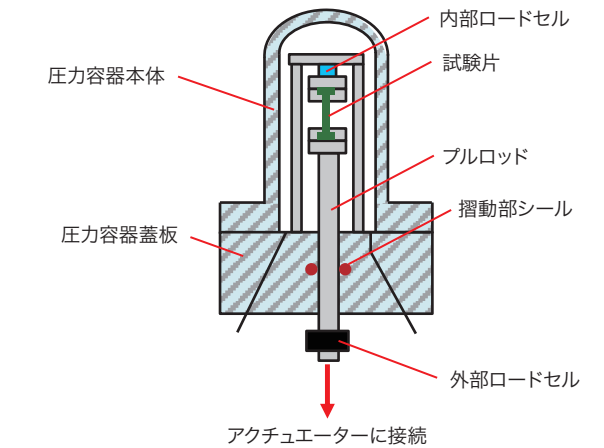
水素ステーションに使用される配管、継手、バルブなどの材料は、一般高圧ガス保安規則関係例示基準の中で「SUS316系材料では、規格材料の引張試験又はミルシートにおける絞り値が75%以上、かつニッケル当量*がその常用の温度により第3図³⁾の条件を満足すること。」と定められている。

例示基準への反映に向けて材料の水素適合性を確認する試験として高圧水素ガス環境下 SSRTが実施されている。当社試験装置で温度-80℃、圧力105MPaガス環境下におけるSUS304（市販材/Ni当量*：22.6%）のSSRTを実施した例を第4図に示す。

第3図 SUS316 (Ni 当量材) の使用条件³⁾



第2図 圧力容器模式図



水素ガス環境下において表面き裂の発生・進展の助長により⁴⁾、明らかに不活性ガス環境下より伸びが低下していることがわかる。

※ニッケル (Ni) 当量

Ni 当量とは、オーステナイトの安定化度指標として用いられており、代表的に下記に示す平山の式によって算出される。
Ni 当量 (mass%) = 12.6C + 0.35Si + 1.05Mn + 1.0Ni + 0.65Cr + 0.98Mo
相対絞り (RRA) と Ni 当量との間には相関関係があることがわかって

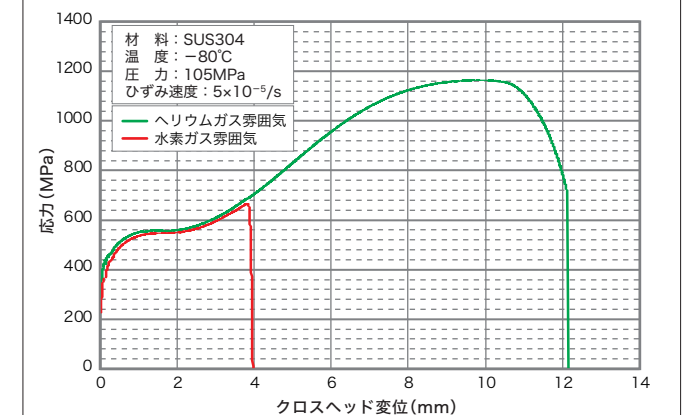
SSRTの評価は、応力-クロスヘッド変位線図、突き合わせ伸びに加えて、絞り値を相対比較することで評価される。

特に絞り値は材料特性値の中で一番水素の影響を受けるため、水素適合性の指標値として不活性ガス環境下と比較した相対絞り (RRA：Relative Reduction of Area) が用いられている。

RRA = (水素中の絞り) / (大気または不活性ガス中の絞り)
水素中の絞り ≥ 規格値

SUS316系材料の場合、JIS 材料規格の絞り値は60%以上と規定されているのに対し、一般的に流通しているSUS316の大気中絞り値は75%以上であることからRRA ≥ 0.8で合格と判断している。⁵⁾

第4図 -80℃、105MPa水素ガス中におけるSUS304のSSRT結果 (SUS304)



水素ステーションにおいて使用されるSUS316(Ni当量材)については、第3図に示した常用の温度範囲(－45～250℃)では82MPaまでの圧力下での使用が認められている。国のプロジェクトでは同環境下において市中に流通する汎用材(SUS316系)の適用を目的とした検討が行われている。⁶⁾

(2)金属材料の低温高圧水素ガス環境下疲労試験

水素ステーション普及における課題として建設コストの低減がある。水素ステーションに使用されているNi当量材は水素の影響が極めて少ないが、調達コストが高いため、汎用性の高い鋼材の使用が求められている。そこで国のプロジェクトにおいて新たな水素特性判断基準の導入が検討され、疲労限度については、水素環境下の疲労限度が大気環境下の疲労限度と同等であることを確認できればその廉価な材料を認可する方向で進んでいる。⁶⁾

ただし、先行研究機関(九州大学)において低温大気中や室温高圧水素ガス環境下の軸力疲労試験では、200万サイクルまでの試験データは公開されているが、200万サイクル超の高サイクルのデータはない。通常、疲労限度は 10^7 サイクルとされているが、高圧水素ガス環境下では、試験機の構造上繰り返し振幅を与え続けると圧力容器の気密を保つシールが摩耗するため、周波数を1Hz、繰り返し数は、200万サイクルまでとしている。³⁾

当社の装置においても、水素ガスを車載タンクへの急速充填で必要とされる温度－45℃、圧力90MPa以上での水素ガス環境下での疲労試験のデータ取得を進めている。2018年の実績として、周波数1Hz、温度－45℃、圧力100MPaの高圧水素ガス雰囲気下において、約30万サイクルまでの疲労試験が可能であることを確認した。

今後も引き続き装置メーカーと協力して装置のシール性能の向上をはかり、高サイクル側(目標：200万サイクル)の疲労試験に対応できるように検討を進めている。

(3)樹脂材料の高圧水素ガス環境下強度試験

燃料電池自動車や水素ステーションにおいて、樹脂材料は、

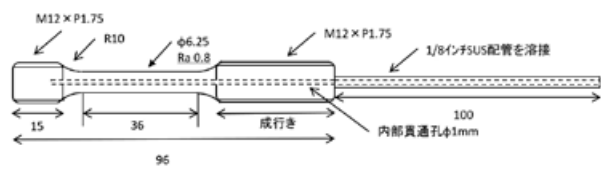
G-3 中空試験片を用いた SSRT

圧力容器を用いた高圧・低温水素ガス雰囲気下での材料試験は、試験機が非常に高額なうえに、試験の難易度が高く、試験環境を調整するのに時間がかかってしまうのが現状である。そこで丸棒試験片の中心に極小径(φ1～2程度)の貫通孔をあけ、その中に高圧水素ガスを封入することにより簡便に高圧水素環境下での材料試験を実施する方法を紹介する。⁷⁾

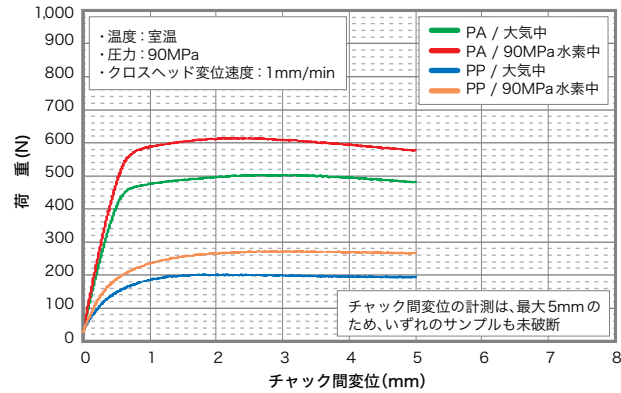
(1) 試験片

試験片形状の一例を第6図に示す。

第6図 試験片形状



第5図 室温・90MPa水素ガス環境下引張試験結果(PA材・PP材)



TYPE4複合容器(樹脂製ライナー全面に炭素繊維強化プラスチック[CFRP]を巻いた容器)やホース等で、ガスバリア性を目的に使用されている。

これまで樹脂の材料特性データの取得は、水素ガスに曝露した後、大気中で材料試験を行うことが多く、実環境と同様の高圧水素ガス環境下での強度試験データは殆ど見受けられない。樹脂材料、ゴム材料等の高圧水素環境下での強度試験技術の確立が強く求められている中、ロードセルや伸び計測方法等の設備的な課題と試験方法における課題を解決しながら、引張試験技術確立した。

実施例としてPA(ポリアミド)材、PP(ポリプロピレン)材の室温高圧水素ガス環境下(圧力90MPa)の引張試験結果を第5図に示す。この図から分かるように、高圧水素ガス環境下の方が、大気中より荷重が高くなる結果であった。この原因として、高圧ガス環境下で試験片の密度が変化し高密度化すること等が原因として考えられるが、継続して試験データを取得し、原因を明確にしていきたいと考えている。

一般的丸棒引張試験片の中心軸に放電加工等により貫通孔をあけ、両端を溶接や高圧継手にて、封または配管接続をする。

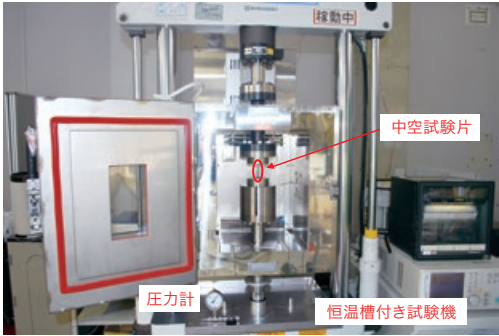
(2)試験条件

試験条件範囲について第2表に示す。試験片内部に所定圧力となるように試験ガスを封入し、恒温槽にて所定温度および調整する。所定温度、所定圧力条件にて、安定したことを確認した後、ひずみ速度 $5.0\times 10^{-5}\text{ sec}^{-1}$ 以下にてSSRTを実施する。試験状況写真を第7図に示す。

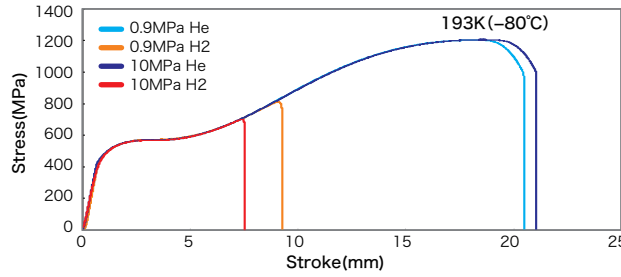
第2表 試験条件範囲

最高圧力	10MPa
温度範囲	－80℃～RT
試験ガス種	水素、アルゴン、窒素、ヘリウム
試験機荷重	最大荷重±50kN
クロスヘッド変位速度	Min2μm/min.

第7図 試験状況



第8図 SUS304のSSRT結果



(3)試験結果

試験温度193K(－80℃)、試験圧力0.9MPaおよび10MPaにおけるSUS304(市販材/Ni当量：22.6%)のSSRT結果を第8図に示す。また、代表例として試験圧力0.9MPaの試験後試験片外観を第9図、破面SEM観察結果を第10図に示す。ヘリウムガス中と比較して水素ガス中の方が伸び、および絞りが小さくなっており、SEM観察結果においても貫通孔周囲の破面をヘリウムガス中と水素ガス中で比較すると、ヘリウムガス中はディンプル破面であるのに対し、水素ガス中は粒界破面が認められ、水素ガスが材料の脆化に影響することが確認された。

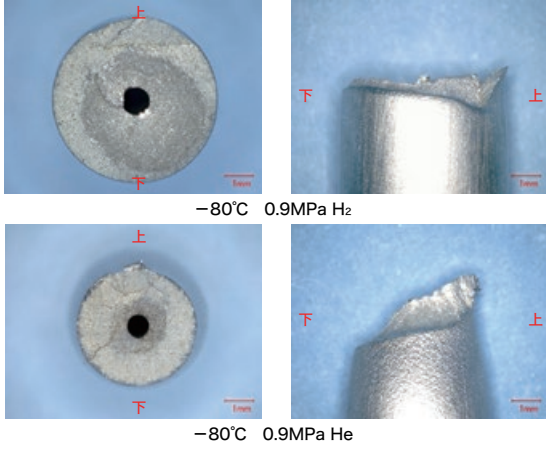
(4)今後の展望

本試験法は、高圧・低温水素ガス雰囲気下材料試験と比較して、温度・圧力といった試験環境の調整が容易で安価で短期間に試験実施できる。また高圧容器を使用しないことにより摺動シールの制約による速度制御を受けることがない。今後、単軸疲労試験に展開して、試験速度(周波数)を上げることにより短期間で水素適合性評価を実施することが可能になる。

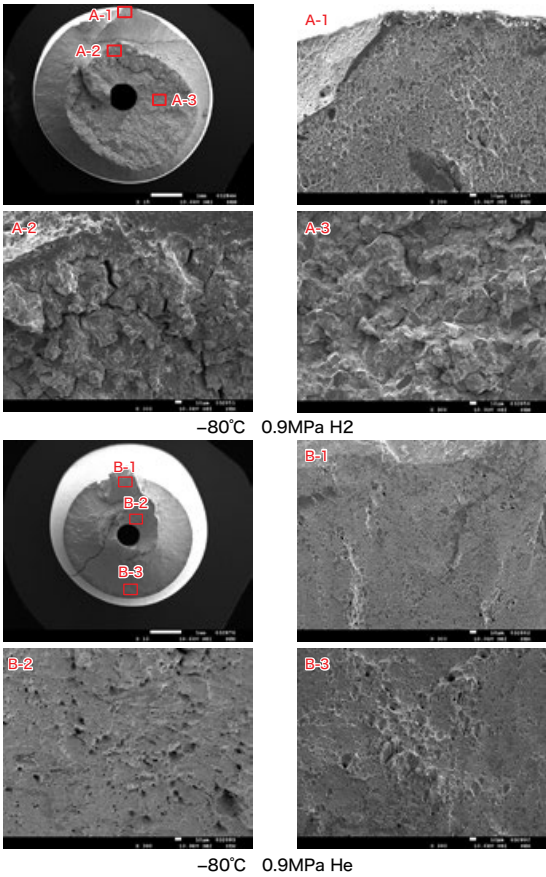
本稿では、高圧水素ガス環境下における材料評価方法について紹介した。水素社会に向け今後も材料の水素適合性評価や評価基準を決めるためのデータ取得が必要とされる。今後、試験評価の経験を増やし、金属材料だけでなく樹脂材料についても顧客の要求に応えるために更なる高度な評価技術を築いていく。

参考文献 *1) 水素エネルギーシステムVo1.34No.4 (2009) P53
*2) 材料と環境, 63, 483－490(2014) P488-489
*3) 経済産業省 一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用について(20180323保局第14号) 平成30年3月30日
*4) 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/水素ステーション用金属材料の鋼種拡大に関する研究開発 平成25年度～平成29年度成果報告書 P21, P100, P271-274 新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成30年2月

第9図 試験後試験片外観



第10図 破面SEM観察結果



*5) 経済産業省 資源エネルギー庁 平成25年度技術開発・調査事業成果発表会 水素インフラの技術基準(鋼種拡大)に関する研究開発 H25年7月
*6) 経済産業省、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)主催 「水素・燃料電池プロジェクト評価・課題共有ウィーク」講演資料 「超高圧水素インフラ本格普及技術研究開発事業/国内規制適正化に関わる技術開発/ 新たな水素特性判断基準の導入に関する研究開発」 平成31年6月19日
*7) 日本金属学会誌 第72巻 第2号(2008)P125-131