

D 金属材料の高圧水素ガスおよび極低温環境における水素適合性評価

地球温暖化対策として、2050年のカーボンニュートラル実現に向け、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする取り組みが進められている。その中で水素は重要分野の1つとして、製造・輸送・貯蔵、利用においてインフラ整備、研究開発、実証試験等が進められている。

水素は、金属材料中に侵入し材料特性を劣化させる懸念があり、水素ガスに曝される水素利用機器については安全性確保のため使用材料の水素適合性評価が実施されている。

本稿では、水素ガス環境、あるいは液体水素環境で使用される材料の評価技術、特に高圧水素ガス環境下での材料試験や中空試験片をもちいた簡便な高圧水素材料試験、液体水素環境を模擬し水素と温度の影響を評価する水素プレチャージ+極低温材料試験などの評価技術を紹介する。



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
機械・プロセスソリューション事業部
機械技術部
いわた たかし
岩田 多加志

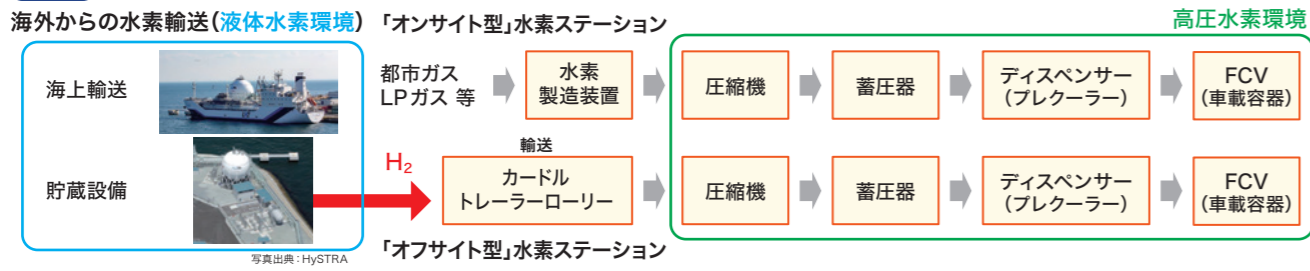
D-1 金属材料の水素適合性評価

1.1 カーボンニュートラルに向けた水素産業における取り組み

金属材料の水素脆化は、環境から侵入した水素によって脆化する現象であり、通常の破壊にくらべて破断応力、破断延性が極端に小さくなるため、大変危険な現象となる。高圧水素環境下では金属材料表面で水素分子が乖離、水素原子として金属内に固溶、拡散する

ため、水素に接する材料は水素脆化の克服が課題となっている。¹⁾ そのため、第1図²⁾に示すように海外から液体水素を輸送するための貯槽、製造した水素を供給するパイプライン、水素ステーションでは蓄圧器、プレクーラー、燃料電池自動車では車載容器等に使用する材料の水素適合性、設備設計のための破壊靱性値や疲労き裂進展速度を求める評価が行われている。

第1図 水素の輸送・貯蔵・利用の例



D-2 当社における水素ガス環境で使用される材料の評価技術

2.1 高圧水素ガス環境下での材料強度評価

(1)国内の高圧水素機器に関する基準と海外規格

高圧水素ガス環境中における材料の使用基準、試験方法は、国内、海外の規格で定められている。第1表に高圧水素関連機器に使用する金属材料の評価基準例を示す。

国内における高圧水素関連機器に関する規定は、高圧ガス保安協会(KHK)が定めたKHKS0220であり、圧縮水素スタンド用設備の材料やその水素適合性評価、設計に関する基準が規定されている。海外規格ではASME BPVC SECTION VIII DIVISION

3 ARTICLE KD-10で高圧水素容器、SAEJ2579では燃料電池自動車用高圧水素タンク用材料の水素適合性試験が明記されている。³⁾⁴⁾⁵⁾主に材料の水素適合性の評価として高圧水素ガス中低ひずみ速度引張試験(SSRT)が行われており、高圧水素容器、パイプライン、溶接材料の評価では、疲労き裂進展試験、破壊靱性試験(水素誘起割れの下限界応力拡大係数 K_{IH} 試験)も行われている。

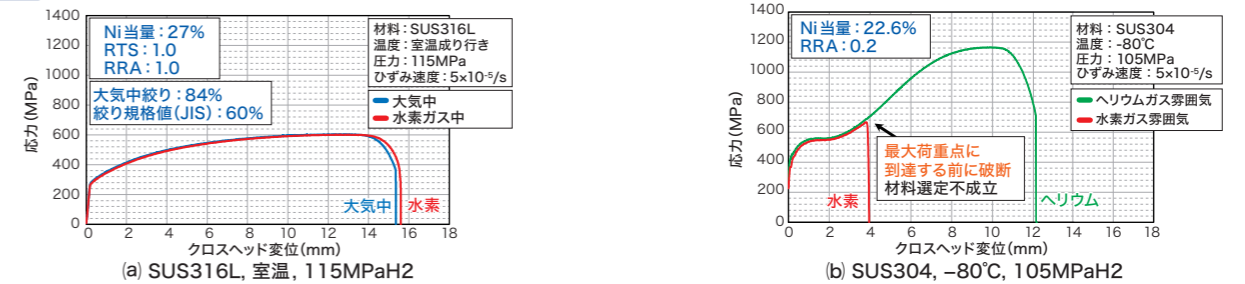
水素適合性の判定基準の一例としてKHKS0220では、SSRTの試験結果による水素適合性判定の前提として次の3点の材料選定が規定されている。³⁾

第1表 高圧水素関連機器における金属材料の評価基準例

| 規格名称 | SSRT | 疲労試験 | 疲労き裂進展試験 | 破壊靱性試験 |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--|
| 高圧ガス保安協会 KHKS 0220(2020) | ○ 参照規格 ASTM G142 | ○ | ○ 参照規格 ASTM E647 | ○ K_{IH} ライジングロード試験 |
| ASME(米国機械学会) Boiler & Pressure Vessel SECTION VIII, Division 3 Article KD-10 | — | — | ○ 参照規格 ASTM E647 | ○ 参照規格 K_{Ic} ASTM E399,E1820 K_{IH} ASTM E1681 |
| ANSI/CSA (米国家規格協会およびカナダ規格協会) CHMC 1-2014 | ○ 参照規格 ASTM E8 ASTM G142 | ○ 参照規格 ASTM E466 ASTM E606 | ○ 参照規格 ASTM E647 | ○ 参照規格 ASTM E1820 |
| SAE : Society of Automotive Engineers (自動車技術者協会)J2579(JUN2018) | ○ 参照規格 CSA CHMC 1 | ○ 参照規格 CSA CHMC 1 | — | — |
| HFCV gtr: global technical regulations gtr Phase 2 現在審議中 | ○ Option2 SSRT+疲労試験 | ○ Option1: 切欠き材 Option2: 平滑材 | — | — |

K_{IH} : 水素誘起割れの下限界応力拡大係数

第2図 SUS316LとSUS304の水素ガス環境中のSSRT結果



第3図 高圧水素ガス環境下材料試験装置外観



第2表 高圧水素ガス環境下材料試験装置の仕様

| | |
|--------|---|
| 最高圧力 | 140MPa |
| 温度範囲 | -80~90°C |
| 容器内寸法 | φ150xL720mm |
| 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°C, 高温側 +100°C) |
| 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 き裂伝播試験 破壊じん性試験 プログラミング試験 |

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

- ①不活性ガス環境中SSRTにおいて最大荷重点で延性不安定破壊を開始する形状であること
- ②水素ガス環境の降伏強度が不活性ガス環境の降伏強度と相違しないこと
- ③水素ガス環境中SSRTの荷重-伸び曲線が不活性ガス環境のSSRTの最大荷重点に達する前の荷重または伸びで破壊しない

SUS316LとSUS304の水素ガス環境中におけるSSRT結果を第2図に示す。温度、雰囲気は異なるものの、SUS316Lでは耐力、最大荷重点が空気中と水素中で同等の値を示しており、材料選定の規定①~③を満たしているのに対して、SUS304は水素ガス中では、不活性ガス中における最大荷重点に到達する前に破断しており、前述のKHKにおける基準では、SUS304は材料選定としては不成立となる。

材料選定が成立した場合、絞りや伸びを指標とする水素適合性の判定基準が規定されている。絞りを指標とする判定基準は、引張試験の実測値(%)×RRA(相対絞り)≥材料規格の絞りの規格値(%), RRA=水素ガス環境の絞り/不活性ガス中環境の絞り。

材料認証の判断については、各認証機関への確認が必要となる。

(2)高圧水素ガス環境中材料強度評価

圧力容器内で材料試験を行うことができる高圧水素ガス環境下材料試験装置の外観と主な仕様を第3図、第2表に示す。

試験は圧力容器内を高圧の水素ガス雰囲気にし、容器を貫通したプルロッドにより試験片へ荷重を負荷し材料試験を行う。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。荷重負荷の際、しゅう動部シールの摩擦抵抗が生じるため、荷重の測定は摩擦抵抗の影響を受けないように圧力容器内にあるロードセルで測定し、SSRT、疲労試験、疲労き裂進展、破壊靱性試験などに対応可能である。

1)高圧水素ガス環境下SSRT

高圧水素ガス環境下における金属材料の脆化感受性を評価する材料試験方法はASTM G142-98に規定されている。この規格を参考、または準拠し、設計圧力および設計温度範囲におけるSSRTを行い、その結果から水素適合性の判定を行う。

本試験装置にて温度-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(第2図(b))。

水素ガス環境中ではヘリウムガス環境中での最大荷重点を超えることなく破断している。SUS304は塑性変形することで加工誘起マルテンサイト変態が生じ水素脆化感受性が高まるためと判断する。

2) 高圧水素環境下疲労試験

水素ステーション建設コスト低減のため汎用鋼材(オーステナイトステンレス鋼、低合金鋼)、冷間加工材、溶接材の利用が検討され、これらの材料を使用するための基準化、技術指針の作成をNEDO事業で進められており、SSRTによる水素適合性評価だけでなく、疲労寿命特性評価も行われている。

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取得されていない。通常、材料の疲労限度は 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。⁶⁾

当社では、試験圧力範囲を設け、圧力下限値になる手前で試験を中断→再充填後再開を繰り返すことで、試験温度:室温、圧力:100MPa以上の水素ガス環境下では200万サイクル超、試験温度-45℃、圧力100MPa以上の高圧水素ガス環境下においては、100万サイクル超までの疲労試験が行えることを確認した。

3) 破壊力学的試験

高圧容器や溶接構造の配管など安全性を確保するため、破壊前漏洩(LBB: Leak Before Brake)の評価として高圧水素ガス環境下での破壊靱性値(K_{IH})を求めることが重要である。 K_{IH} を求める試験は決まっておらず、試験規格、技術基準により異なる。

KHKS0220では、水素ガス環境中における開口変位制御で負荷するライジングロード試験が、ASME BPVC SECTION VIII DIVISION 3 ARTICLE KD-10では、水素ガス環境中における定荷重法もしくは定変位法が規定されている。³⁾⁴⁾ 米国国家規格協会およびカナダ規格協会のANSI/CSA CHMC 1-2014では水素ガス環境中においてASTM E1820による J_{IC} 試験を行い、規格に記載されているJとKの関係式から K_{IH} を求めることが記載されている。⁷⁾

当社では水素ガス環境中 J_{IC} 試験の実績があり、その他の水素ガス環境中での破壊力学的評価試験の実績も築いていく。

(3) 中空式試験片をもちいた高圧水素ガス環境下材料強度評価

圧力容器をもちいた高圧・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。そこで圧力容器を使用しない評価方法として、高圧水素ガス環境を模擬した中空試験片による材料強度評価を紹介する。特徴は第4図に示すように、試験片の中央にあげた $\phi 1mm$ の穴に水素ガスを充填し、試験片内部を水素ガス環境にした状態で、SSRTや疲労試験を行うものであり、高圧水素ガスの影響を評価するスクリーニング法として使用されている。

1) 試験装置仕様

第5図に中空試験片をもちいた材料強度試験の模式図、第6図に試験装置外観写真を示す。試験片内部を水素ガス環境にするため圧力容器が不要であり、既存の試験機と冷却槽などを組み合わせることで低温環境を短時間に調整できるなど、水素ガス環境を模擬した材料試験を簡便に行うことができる。当社では、低圧用および高圧用中空設備を各1台保有している。低圧用中空設備(第6図(b))は万能試験機と低温槽を組み合わせた設備で、圧力:10MPa、温度範囲:-80℃～室温であり、SSRTを行うことが可能

である。高圧用中空設備(第6図(a))は圧力:100MPa、温度範囲:低温側-80℃～室温、高温側100℃～250℃の水素ガス環境中でSSRT、疲労試験を行うことが可能であり、疲労試験では荷重容量50kN、周波数10Hzと、高圧水素ガス環境下材料試験装置よりも高周波数で試験を行うことができ、短時間での評価が可能となる。

2) 試験実施例

ステンレス鋼SUS304の中空試験片をもちいて水素ガス環境中とヘリウムガス環境中でSSRTを行った例を第7図に示す。

水素ガス環境中では、ヘリウムガス環境中における最大荷重点に達する前に破断している。不活性ガス環境中と比較して伸び、および絞り小さくなっており、第2図(b)に示した高圧水素ガス環境中と同様の結果が得られている。

現在、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)の事業において、高圧水素ガス環境中との評価結果の整合性が検討されている。

2.2 水素が侵入した材料の極低温環境下での材料強度評価

既述のとおり、水素を輸送・貯蔵する際には液体状態の水素を利用する必要があり、液体水素温度(-253℃)下での材料の適合性を担保しておく必要がある。一方、材料中へ侵入した水素の影響についても併せて検討する必要があるが、極低温下では水素の材料中への浸透速度は非常に遅くなると推定でき、設備的制約以外にも材料中の水素(量・分布)の制御をどうするかが課題となる。

当社では、永年培った金属材料中への水素チャージ処理技術を保有している。また、液体ヘリウム(-269℃)環境での材料試験装置も保有している。そこで、水素と極低温の双方の影響を評価する試験として水素をプレチャージ処理した試験片での極低温試験案を検討した。同様の試験は、内部水素状態での試験として学術的な研究も実施されている⁸⁾。

第8図に、当社の極低温試験(液体ヘリウム浸漬)装置の概要を示す。極低温試験ではクライオスタットと呼ばれる冷却槽をもちいて試験片を液体ヘリウムに浸漬させ均一な温度環境にて試験を行うことができ、金属材料だけではなく樹脂材料などの評価も実施可能である。冷媒に使用するヘリウムの使用量を抑えるため、ターレットディスクと呼ばれる回転盤に試験片を複数取付け、浸漬環境で試験片の取り換えができる構造となっている。本装置の最大荷重は100kNで引張試験、疲労試験、破壊力学試験などの材料強度評価を行うことができる。

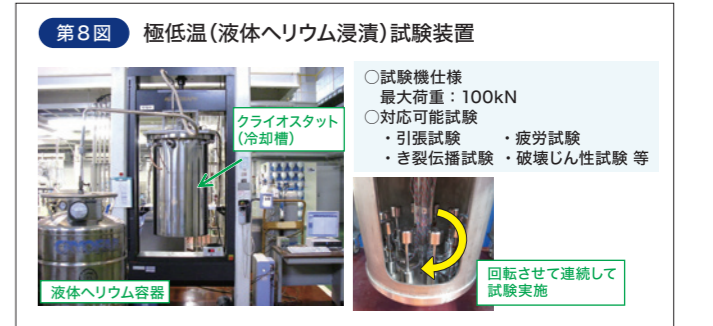
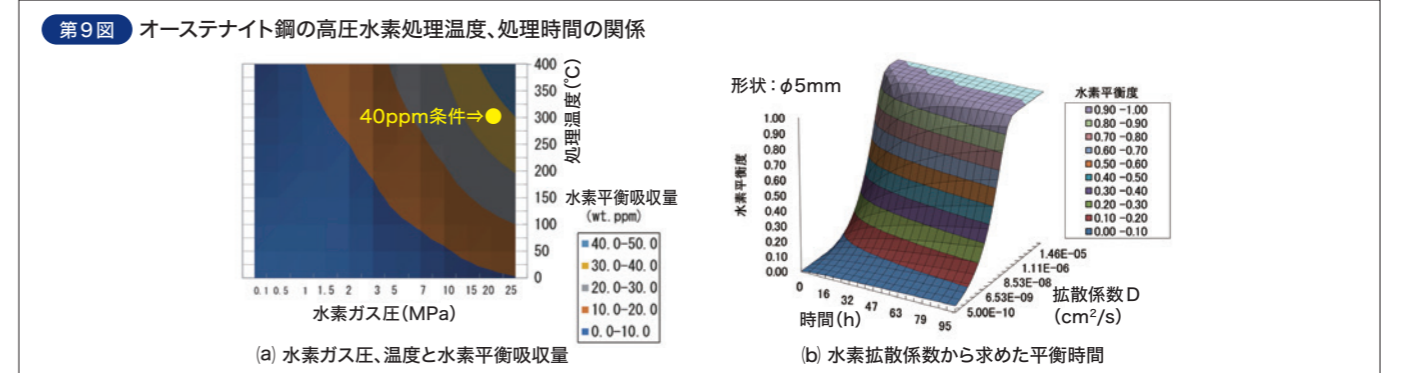
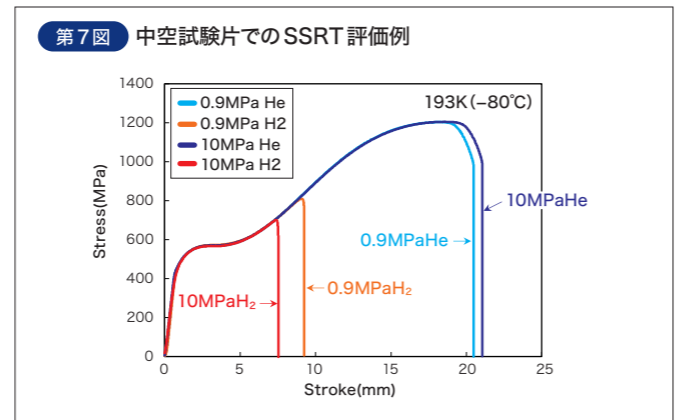
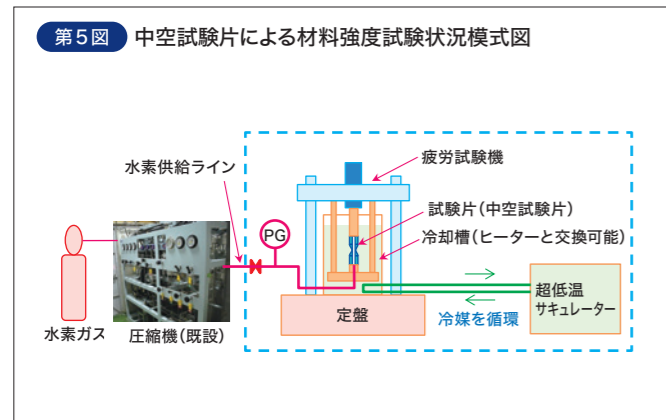
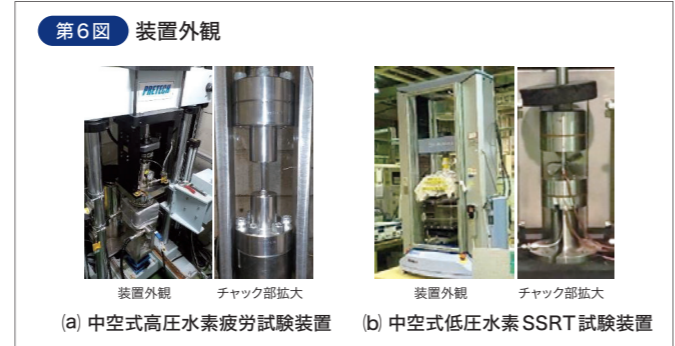
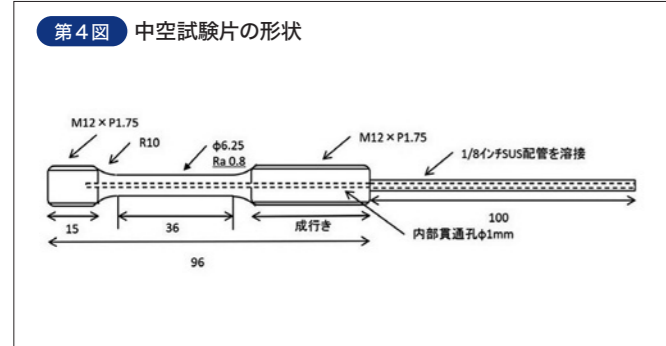
水素プレチャージした材料による極低温(液体ヘリウム浸漬)試験結果を紹介する。金属材料中への水素侵入は、表面吸着した分子状水素(H_2)⇌原子状水素(H)⇌侵入水素(H_{in})の表面反応にて侵入するが、反応速度は十分速いと的前提にて、表層での平衡条件(Sieverts則)と拡散による材料内部への侵入過程にて理解することができる。極低温(液体水素の場合-253℃)での材料中への水素侵入は極少量と推定できるが、各種材料は常時極低温環境に晒されていることはなく、相応の内部水素を保持したまま極低温環境にて利用されることも有り得るため、水素含有状態での材料試験が必要と考えられる。

オーステナイト系ステンレス鋼である、SUS304Lと316Lをもちい水素プレチャージ後の極低温(液体ヘリウム浸漬)引張試験を実施した。オーステナイト系ステンレス鋼の水素吸収性(平衡条件および拡散係数)は、実験式が公知であり、代表的な式としてステンレス鋼便覧⁹⁾の式を適用した。

水素プレチャージ条件は、水素40wt.ppmとなる平衡条件として、実験式から水素ガス暴露処理条件および処理時間を決定した。この際、水素の平衡吸収量はSieverts則により[水素量] \propto [水素ガス圧]^{0.5}の関係となり、処理時間は試験片形状と拡散係数Dの数値から拡散方程式の解の計算を実施して決定した。第9図には、オーステナイト鋼の水素ガス圧・温度と水素平衡量の関係、処理時間と水素平衡量の関係を図示した。

水素プレチャージ・極低温(液体ヘリウム浸漬)引張試験結果を第10図に示す。水素チャージ量は、SUS304Lでは44.2ppm、SUS 316Lでは41.1ppmとなり、ともに、ほぼ狙いとりの水素量であった。

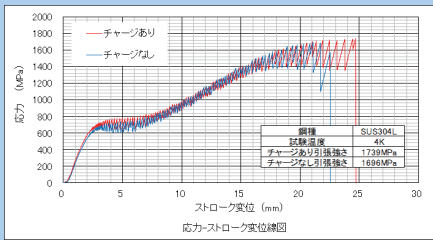
また、引張試験チャート(応力-ストローク線図)は、極低温試験にて特徴的な、塑性変形時の材料発熱に起因すると推定できるセレーション(のこぎり状の応力変動)を示した。一方、水素チャージ前/後の材料強度はSUS304L・316Lとも大きな差はなく、極低温環境中では水素が材料中に固溶した状態であっても、材料の強度特性にはほとんど影響しないことが示唆された。



第10図 水素プレチャージ後の水素量および液体ヘリウム中での引張試験結果

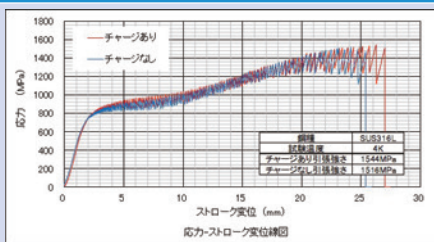
| 鋼種 | 履歴 | 水素量 wt.ppm | 引張強度 MPa |
|----------|---------|------------|----------|
| SUS 304L | 水素チャージ前 | 0.7 | 1696 |
| | 水素チャージ後 | 44.2 | 1739 |

液体He中での引張試験結果



| 鋼種 | 履歴 | 水素量 wt.ppm | 引張強度 MPa |
|----------|---------|------------|----------|
| SUS 316L | 水素チャージ前 | 8.0 | 1516 |
| | 水素チャージ後 | 41.1 | 1544 |

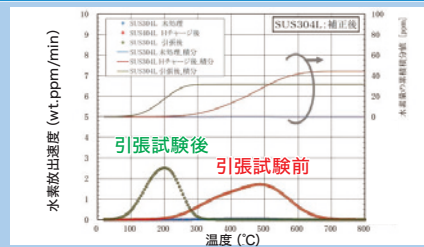
液体He中での引張試験結果



第11図 引張試験前後での水素量および水素放出特性

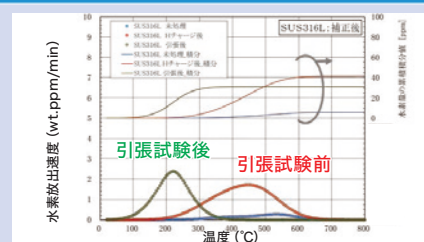
| 鋼種 | 履歴 | 水素量 wt.ppm | 引張強度 MPa |
|----------|---------|------------|----------|
| SUS 304L | 水素チャージ前 | 0.7 | 1696 |
| | 水素チャージ後 | 44.2 | 1739 |
| | 引張試験後 | 36.8 | |

水素放出特性



| 鋼種 | 履歴 | 水素量 wt.ppm | 引張強度 MPa |
|----------|---------|------------|----------|
| SUS 316L | 水素チャージ前 | 8.0 | 1516 |
| | 水素チャージ後 | 41.1 | 1544 |
| | 引張試験後 | 30.9 | |

水素放出特性



水素分析は、引張試験片の平行部から採取した小片を分析試料とし、昇温分析法にて実施している。第11図に、極低温での引張試験前後の水素量と水素放出特性(昇温分析結果, 水素放出速度dH/dt-温度図)を示す。引張試験後における、水素量の減少(外気への離散)は20%程度であった。

水素分析の結果にて特徴的なこととして、“チャージ前(未チャージ)でもオーステナイト鋼中には相応する水素量が存在している”、“引張試験後では、水素の放出特性が変化する(500°C前後であった水素放出ピークが試験後では200°C前後へと低温側へシフトする)”の2点が挙げられる。

昇温分析結果での水素放出ピーク温度は、材料中での水素の存在状態(マトリックス金属との結合性)の違いであり、ピークが高

温側に生じるほど、より安定的に金属中に存在している水素であると考えられる。引張試験では、塑性変形による転位生成あるいはオーステナイト相の加工誘起マルテンサイト変態が生じているはずであり、水素の局所的な分布が変化したことが推定できる。ただし、水素の存在位置など詳細な状態の解析は今後の課題である。

水素プレチャージ・極低温試験(液体ヘリウム浸漬、-269°C)は、液体水素環境(-253°C)における極低温+水素環境の模擬環境試験として適用可能な試験案であると考えている。プレチャージ方法としては電解チャージ法の適用も可能である。また、母材の評価のみではなく、溶接材やその他鋼材への適用も可能であり、今後も顧客の開発課題に沿った試験を実施していきたい。

本稿では、高圧水素ガス環境や極低温環境における水素適合性評価について紹介した。国内、海外問わず、水素社会の構築に向けた取り組みを進めており、高圧水素機器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の必要性がますます高まることが予想される。今後も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) 高井健一：水素利用技術集成 Vol.5, エヌ・ティー・エス, (2018), p.22
 *2) 技術研究組合CO2フリー水素サプライチェーン推進機構(HySTRA)ホームページ, <http://www.hystra.or.jp/news/article.html#news09>
 *3) 高圧ガス保安協会:KHKS Q220(2020), 超高圧ガス設備に関する基準, (2020)
 *4) 2019 ASME BPVC SECTION VIII-Division 3, Article KD-10, SPECIAL REQUIREMENTS FOR VESSELS IN HYDROGEN SERVICE, (2019)
 *5) SAE International:SAE J2579 JUN2018, Standard for Fuel Systems in Fuel Cell and Other Hydrogen Vehicles, (2020)
 *6) 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, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成30年2月
 *7) ANSI/CSA CHMC 1-2014(reaffirmed 2018), Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications - Metals, (2018)
 *8) 松岡三郎ほか：日本機械学会論文集, Vol.86 (2020) No.892
 *9) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, 長谷川正義監修, 第三編 材料の基礎(II) (1995), p.274, 日刊工業新聞社