

水素スタンド構成金属材料の評価

(日本製鋼所) 和田洋流, 兜森俊樹, 田中泰彦, 石垣良次

1. 研究開発の目的

水素スタンドに使用される金属材料は、高温高压水素雰囲気下や極低温液体水素雰囲気下では、水素脆化や低温脆化により材料特性が低下することが知られているが、常温高压の水素ガス雰囲気においても、材料特性の劣化を引き起こす可能性が示唆されている。市中のガソリンスタンド等に水素スタンドを併設する場合、高压水素蓄圧器等には大量の水素が貯蔵されるため、材料劣化による水素漏洩・爆発は、極めて危険である。そのため、これら高压ガス設備の耐圧部材として用いられている高強度クロムモリブデン鋼、ステンレス鋼およびアルミニウム合金材料ならびにシール材料などがこの様な劣化を生じないかについて検証を行っておく必要がある。平成15年度は高压水素ガス環境で暴露された材料の特性評価試験を行い、水素侵入特性と脆化の相関についての検討を行う。また特殊な高压容器内で金属試験片に荷重を負荷することの出来る疲労試験装置を国内に先駆けて導入し、表1に示す様な室温条件での引張試験、疲労試験および破壊靱性試験データなどを収集する。平成16年度は引き続きデータ収集を継続し、表2に示す様に少なくともクロムモリブデン鋼1鋼種についての必要データの評価を完了させ、水素スタンドに使用する材料の選定や使用基準等に資する。金属材料研究センター(JRCM)の行う別事業(材料物性)については、材料基盤データ構築の観点から共通する点も多いのでJRCMおよびその連名委託者等と充分提携を取りながら進める。

2. 研究開発の内容

ア. 基礎特性の調査

高压水素ガス環境で水素を吸蔵した場合の材料特性を評価するために、水素暴露後の基礎特性試験(引張、衝撃、疲労試験)を大気中で行い、吸蔵水素量と材料の劣化度との関係について評価を行う。

イ. 引張試験

室温高压ガス雰囲気下での材料の引張強さ、耐力、伸び、絞り等の基本特性を調査するため、先ず引張試験機により引張速度を決定する雰囲気温度、引張速度を変動させた引張試験を行う。ここで得た速度を条件とした同様の環境下での同機を用いて材料が破断する際の荷重の測定を行い、引張強さを評価する。耐力の測定にあつては、高压水素中でも耐える歪み計測計を備えた疲労試験装置を用いて、歪みが0.2%に達する迄の荷重の測定試験を行う。

ウ. 遅れ破壊試験

常温高压水素ガスで生ずる脆化現象を破壊力学による手法によって検討し、材質による割れ感受性の調査を行う。過酷な使用条件を想定し、低温～高温下での長時間

表 1 水素スタンド構成金属材料評価事業における材料評価試験内容

機械試験の種類	目的	方法
引張試験	水素環境脆性の基礎的把握 水素環境下における許容応力値の把握	水素環境脆化試験法ASTM G142に準拠
疲労試験	高圧水素雰囲気下サイクル荷重下においてき裂が発生する迄の限界使用回数の把握	圧力容器の疲労設計に必要な完全両振り型 低サイクル歪み制御疲労試験 高サイクル荷重制御疲労試験
遅れ割れ試験	発生したき裂が高圧水素雰囲気下で進展しない荷重の把握	予めき裂を付けた金属ブロックにくさびを打ち込み、荷重を加えながら水素中に長時間暴露させる。
破壊靱性試験	高圧水素雰囲気下における材料の強靱さの調査	予めき裂を付けた金属ブロック試験片(コンパクト試験片)に荷重を負荷したときの水素中破壊挙動を測定する。ASTM-E399
疲労き裂進展試験	水素ガス圧力変動荷重下におけるき裂の進展速度の把握	予めき裂を付けた金属ブロック試験片(コンパクト試験片)に繰り返し荷重を加えた際の水素中き裂進展速度を測定する。
内圧疲労試験	高圧水素雰囲気下での各種試験等の試験結果で、実機の破壊事故の可能性を充分否定出来ないために、実機を模擬した蓄圧器を製作し、内圧疲労試験を行う。	内径100mm, 肉厚7mm程度の模擬蓄圧器試験片内表面に1mm深さのきずをつけておき、1分間に4回程度のサイクル圧力を加えて破壊させ、破面等の調査を行う。

高圧水素雰囲気中において遅れ割れが生じないかについての調査を行う。

エ．疲労試験

高圧水素雰囲気下での疲労試験を行うために、45MPaに耐えるオートクレーブを備えた疲労試験装置を開発する。この際、長時間疲労耐久試験に不可欠な疲労試験装置の温度調整機構を設ける。高圧水素雰囲気中で金属が繰り返し荷重を受けた場合の疲労特性に及ぼす影響を評価する。

オ．破壊靱性試験

余寿命評価に関する基礎的知見を得るために、室温水素雰囲気中でのき裂進展速度、破壊靱性の測定を行い、環境脆化の時間依存性等についての評価を行う。

カ．実蓄圧器の評価試験

高圧水素雰囲気下での疲労試験、引張試験、破壊靱性試験等の試験結果で、実機の破壊事故の可能性を充分否定出来ないために、実機を模擬した蓄圧器を製作し、内圧疲労試験を行う。また実蓄圧器の成形加工歪みを受けた部分からの損傷発生が予測されるため、実蓄圧器から切り出したサンプルの高圧水素ガス中での強度評価を行う。

キ．シール材の劣化特性試験

リング用材として用いられる各種エラストマー(シリコンゴム、フッ素ゴムなど)に一定歪みを加えた状態で高圧水素ガス中に長時間暴露し、暴露後の体積変化、硬さの変化を測定し、劣化挙動を評価する。(劣化特性試験・硬度試験を外注)

3．研究開発の結果

水素スタンドを構成するコンプレッサー、蓄圧器等にはステンレスやクロムモリブデン鋼などの金属材料が使用されている。特に蓄圧器は、大量の水素が貯蔵されているため、材料劣化による水素漏洩・爆発は、極めて危険である。そこで、平成15,16年度は世界にも稀少な、特殊な高圧容器内で金属試験片に荷重を負荷すること

の出来る疲労試験装置(図1)を導入し、実際の水素ステーション蓄圧器材に採用されているSCM435鋼を中心に45MPa高純度高圧水素雰囲気下のデータ収集と評価を進めてきた。

表2 水素スタンド構成金属材料評価事業における材料評価試験内容

試験条件・材料 試験項目	蓄圧器			弁体及び継手類,管等		ライナー材	シール材
	クロムモリブデン鋼			冷間加工 ステンレス	オーステナイト ステンレス	アルミ合金	エラストマー ・テフロン
	SCM435	SCM440	SNCM439				
引張試験					/		
遅れ割れ試験					/	/	
疲労試験					-		-
破壊靱性試験					-		-
シール材評価		-			-	-	
内圧疲労試験						-	-

○:当事業にて実施、△:当事業にて規制緩和迄に重点的に実施、◇:別事業にて実施

ア．基礎特性の調査

SCM435鋼およびSCM440鋼について85℃、45MPa水素雰囲気下において1000時間の暴露を行い、水素吸蔵量の測定と取り出した試験片の機械試験を大気中で行った。SCM440鋼では取り出し後に0.7ppmの水素が検出されたが、SCM435鋼は殆ど水素が検出されなかった。これらはそれぞれ別の機会に水素暴露されたものであり、試験片取り出し方法の違いなどによる試験時の水素離脱が懸念される。取り出し後に

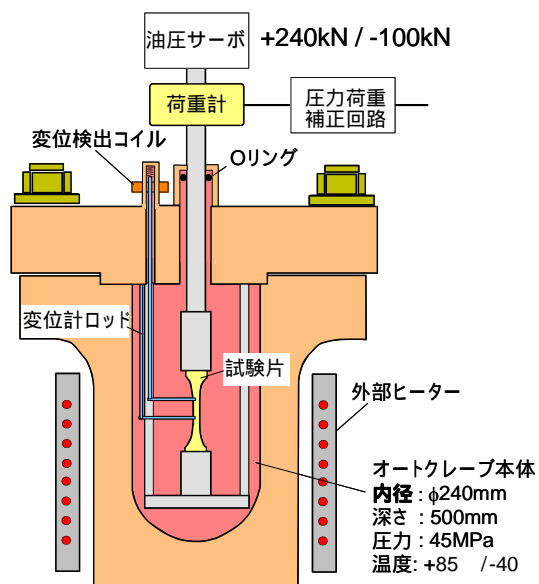


図1 高圧水素実験設備(左)および疲労試験装置の内部構造(右)

大気中で引張、衝撃および疲労試験を行った結果、水素暴露による機械的性質の劣化は明確に認められず、水素離脱の影響を検討するために試験片の板厚を変動させた条件で水素暴露試験を行う必要性が示された。

イ．引張試験

引張試験の結果、クロムモリブデン鋼は、何れの引張速度下においても45MPa水素雰囲気下での降伏荷重および破断する際の荷重は、大気中と差はなかった。しかし、破断面の観察や伸び比から水素脆化の影響があることがわかった。表面を電解研磨し、研磨加工の際に生じた歪みを取り除いた試験片にて、45MPa水素雰囲気下で引張試験を実施した結果、表面のひび割れは無くなったが、介在物のある部分が破壊の起点となっていた。この様に水素環境中では、素材表面の非金属介在物、切り欠等が脆化起点として作用することが明らかとなった。

ウ．遅れ破壊試験

予め亀裂を付けた試験片に一定のボルト荷重を加え、45MPa高純度水素雰囲気下にオートクレーブ装置を用いて長時間暴露を行った。試験片取り出し後に亀裂の進展長さを測定し、亀裂が進展しない荷重を評価した。試験結果を表3に示す。常温下で500時間および1000時間の暴露試験を行った結果、ボルト荷重が39MPa m以下では、SCM435およびSCM440鋼の何れの試験片についても水素脆性き裂の進展は認められなかった。したがって常温45MPa水素雰囲気下での臨界応力拡大係数 K_H は少なくとも39MPa m付近以上にあると考えられる。また暴露温度が-40、+85では何れの試験片においてもき裂進展は認められなかった。今後、引っ張り試験やき裂進展試験等においても雰囲気温度を変動させた試験によって追加データを採取し、水素環境脆性におよぼす環境温度の影響についての知見を深める計画である。

表3 遅れ破壊試験結果

圧力・時間	45MPa × 1000h暴露		
	-40	+20	+85
SCM435 (板厚=35mm)	(>49)	(>40)	*(>43)
SCM440 heatB (板厚=70mm)	(>35)	(39)	*(>30)
SCM440 heatC (板厚=28mm)	(>50)	*(>54)	*(>42)

:水素性き裂進展なし、()内数字は負荷応力拡大係数

:水素性き裂進展あり、()内数字は臨界応力拡大係数

*印は500時間暴露迄のデータ

エ．疲労試験

常温45MPa水素雰囲気中で繰り返し引張・圧縮の荷重を負荷して、試験片の表面にき裂が発生し、やがて破断するまでの回数を測定した。尚、表面の状態によって破断回数に影響を与えることが予想されるため、試験片を丸棒に削りだした後、表面のきずや機械加工跡をペーパー研磨でおとした条件にて行った。試験結果を図2に示す。荷重が降伏点を超える塑性疲れ(低サイクル)の領域では、大気中に比べて

試験片が早期に破断する現象が認められた。しかしこうした傾向は繰り返し歪みの振幅が小さくなるにつれて次第に水素の影響が顕著でなくなり、荷重が弾性の限度内にある高サイクル域においては、疲れ強さは大気中と差はない傾向にあった。このことより、最大繰り返し応力強さが、材料に欠陥や応力集中部等が含まれなければ繰り返し応力強さが材料の疲労限度以下であれば、水素による疲れ強さの低下は殆ど無いことが示された。

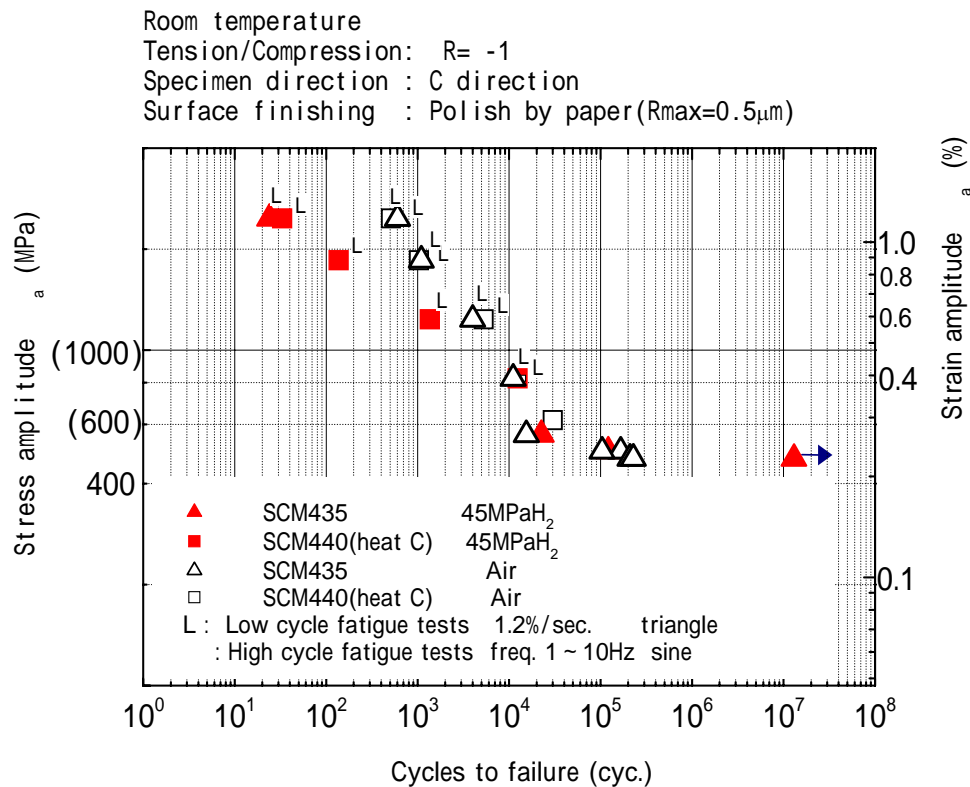


図 2 疲労試験結果

オ．破壊靱性試験・疲労き裂進展試験

蓄圧器が欠陥を起点として破壊する際の破壊限界条件を把握するために、コンパクト試験片（試験片厚さ：25.4mm，幅：50.8mm，予き裂:大気中疲労）を用いて破壊靱性試験を行った。水素中で破壊靱性値と判定される値は大気中の171～211MPa_mに対し、44～88MPa_mであった。これは遅れ破壊試験で得られた臨界応力拡大係数である39MPa_mに近い値を示しており、破面観察の結果などから判定された破壊靱性値は水素脆性き裂が進展開始する応力拡大係数であることがわかった。このうち、板厚の厚いSCM440鋼(heatB)は脆性による不安定破壊を示したが、水素による影響ではなくフェライトを含む厚肉材の組織であることから、もともとの靱性が低い事が判明した。一方、これとは別の板厚の薄いSCM440鋼(heatC)およびSCM435鋼は、大気中では塑性変形で引き延ばされたストレッチゾンの後にディンプル模様破面で示される延性き裂成長を示した。これらは水素中であってもへき開破壊は生じず、水素脆性によるき裂成長が継続することにより準安定的に破壊

した。これより蓄圧器の脆性破壊を防止する観点からは、鋼のもともとの靱性や組織に留意する必要性が示された。

SCM435鋼の水素中の疲労き裂進展速度は、応力拡大係数範囲 K が大きい範囲においては、大気中に比べてかなり速いことがわかった。一方、応力拡大係数範囲が小さくなるにつれて疲労き裂進展速度におよぼす水素の影響は次第に小さくなり、下限界応力拡大係数範囲 K_{th} は大気中とかわりのない値になる傾向を示した。ただし、本実験は加速条件下で行われた試験データであり、荷重条件も実機で想定される条件を模擬していないため、実際の繰り返し速度、応力比下での水素中き裂進展速度を示しているものとはいえ、安全性評価に用いるデータとするにはより広範囲の荷重条件でのデータを総合的に判断する必要があることが示された。

カ．実蓄圧器の評価試験

内表面にきずをつけた模擬蓄圧器試験片(材質はSCM435H)に水素内圧45MPaを充填し、水圧による外圧変動試験を行った。試験片外観と試験後の破面を図3に示す。水素内圧 - 外圧繰り返しにより、水素ガスのリークが検出された。破面を開口した結果、き裂が板厚を貫通してリークに至っている事が判明し、実蓄圧器が水素内圧によって引き起こされる破壊過程の解明に資するデータを得る事が出来た。

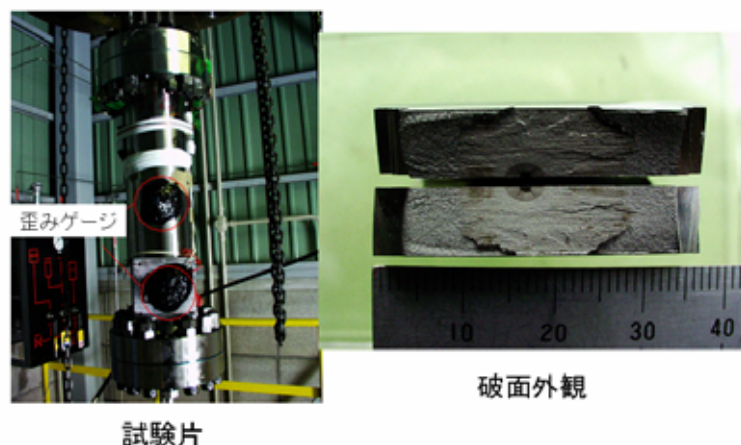


図3 内圧 - 外圧疲労試験 (左：試験片外観、右：45MPa 水素内圧-外圧疲労試験後の破面)

キ．シール材の劣化特性試験

各種シール用エラストマー材を20MPa、85℃水素中にて126時間暴露し、暴露前後の硬さ、引張強さおよび体積変化率などを測定した。ニトリルゴム (NBR70度1種A)、フッ素ゴム (FKM70度4種D(F7-135))については水素による劣化は認められなかったが、エチレンプロピレンゴム (EPDM70度E7-465)、水素化ニトリルゴム (HNBR70度H7-239)、およびブチルゴム (IIR65度B6-155)については伸びが低下する傾向を示した。

4 . まとめ

- ・世界にも稀少な、特殊な高圧容器内で金属試験片に荷重を負荷することの出来る疲労試験装置を国内に先駆けて導入し、35MPa・燃料電池自動車に対応した水素インフラの規制再点検（平成 17 年）に資するための水素スタンドの構成金属材料等の評価および使用基準等の検討に必要なデータを提供した。
- ・引張試験を行ったところ、水素雰囲気中では表面の凹凸等の状態がき裂発生大きく関与する事が明らかとなった。これらを抑止する方法として、内面仕上げ技術、しわの発生しない加工技術の必要性を示唆し、安全技術を確立する上での実用化技術のベースとなるものである。
- ・遅れ破壊試験を行った結果、SCM435 およびSCM440 鋼の臨界応力拡大係数 K_H は少なくとも 39MPa \sqrt{m} 付近以上にあると考えられる。破壊靱性試験の結果より蓄圧器の脆性破壊を防止する観点からは、鋼のもともとの靱性や組織に留意する必要性が示された。また、疲労試験の結果より最大繰返し応力強さが、材料の疲労限度内に入っていれば、水素による疲れ強さの低下は殆ど無いことを示した。これらよりクロムモリブデン鋼製の蓄圧器は数年置きに深傷検査を行う必要性があることを示し、安全運転基準への提言を行うことができた。

以上のとおり、金属材料等に関する安全技術研究を行うことができ、水素インフラに係る安全の確保に資することができた。また、材料鋼種の拡大や更なる高圧化を目指す水素インフラにおいてもこれらの技術が大いに活用できるものと考えております。