

45 MPa 高圧水素ガス雰囲気下での金属材料の機械的特性評価

田村元紀^{1,*1} 柴田浩司^{2,*2}

¹財団法人金属系材料研究開発センター

²東京大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 12 (2005), pp. 1039-1048
© 2005 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Evaluation of Mechanical Properties of Metals at 45 MPa Hydrogen

Motonori Tamura^{1,*1} and Koji Shibata^{2,*2}

¹The Japan Research and Development Center for Metals, Tokyo 105-0003

²The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Mechanical properties of candidate materials for hydrogen container were studied in high pressure of gaseous hydrogen by using newly designed and installed facilities. Tensile properties, slow strain rate tensile properties, fatigue properties and fatigue crack growth properties of aluminum alloy AA6061-T6 and austenitic stainless steel of type 316L in 45 MPa gaseous hydrogen were similar to those properties tested in air. These data can give guideline not only to the reference standard and technical standard dealing with 35 MPa-class compressed hydrogen container but to future material development of various apparatuses for hydrogen.

(Received August 18, 2005; Accepted October 12, 2005)

Keywords: hydrogen embrittlement, fatigue crack growth, aluminum alloy, stainless steel, hydrogen container, tensile, fatigue

1. 緒 言

燃料電池を中心とする水素エネルギー利用分野における我が国の産業競争力強化、エネルギー安定供給、環境問題の解決等のため、様々な水素利用技術開発がなされている。水素の輸送・貯蔵には、圧縮水素ガスまたは液体水素が、実用的とされているが、水素用容器や機器の安全設計に資する材料特性データが十分構築されていないのが現状である。金属材料が水素により脆化することは良く知られているが、これまで研究ニーズが少なかったこと、特殊な環境下での実験装置が必要であったことなどが一因と考えられる。これまで、経済産業省の補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)研究開発」(平成6~14年度)および「水素安全利用等基盤技術開発」(平成15~16年度)において、候補材料の様々な水素環境下での機械的物性等を評価する研究が実施されてきた¹⁻⁵⁾。後者プロジェクトでは、東京大学 菅野幹宏、産業技術総合研究所 横川清志、福山誠司、物質・材料研究機構 緒形俊夫、九州大学 村上

敬宜、野口博司、杉村丈一、愛知製鋼㈱ 中川英樹、新日本製鐵㈱ 藤井秀樹、大宮慎一、住友金属工業㈱ 工藤越夫、宮原光雄、大村朋彦、高圧ガス保安協会 竹花立美諸氏を中心メンバーとし、東京大学 柴田浩司を委員長とする水素用材料開発委員会を設置し、取り纏めは財団法人金属系材料研究開発センター 田村元紀が行った。本報告は、平成15年度から16年度に実施した研究の報告書⁶⁾の中から、45 MPa 高圧水素ガス雰囲気下での金属材料の機械的特性評価を抜粋し紹介したものである。水素吸収特性とその機械的特性への影響は愛知製鋼㈱が、水素吸収材の疲労、トライボロジー特性は九州大学が、高圧水素ガス雰囲気下での引張、疲労、疲労き裂伝播特性は新日本製鐵㈱が、高圧水素ガス雰囲気下での低ひずみ速度引張特性は住友金属工業㈱が、主として担当した。これらの知見は、圧縮水素自動車燃料装置用容器等に係る省令、告示等の見直しの技術的根拠となったため、具体的な実験方法も併記した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、Table 1~4 に示す材料を用いた。製造履歴や組織は、既報告⁶⁾に示す。ステンレス鋼は、電気炉溶解、AOD(Argon Oxygen Decarburization)精錬、熱間圧延、溶体化処理(1050~1100°C(1323~1373 K))、水冷の工程を経て製造されている。アルミニウム合金は、T6 処理(溶体化、

*1 現在、文部科学省材料開発推進室(Senior Researcher, Present address: Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Tokyo 100-8959)

*2 東京大学名誉教授(Professor Emeritus, The University of Tokyo)

Table 1 Chemical compositions of stainless steel (mass%).

No.	Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
1	SUS304	0.06	0.36	1.09	0.030	0.023	8.19	18.66		
2	SUS304	0.06	0.59	1.01	0.018	0.009	8.35	18.33		
3	SUS304L	0.02	0.44	0.84	0.027	0.0024	9.18	18.27	0.13	0.27
4	SUS316	0.05	0.57	0.82	0.024	0.0006	11.27	17.49	2.07	0.27
5	SUS316	0.058	0.48	0.86	0.027	0.0007	10.43	16.07	2.17	0.22
6	SUS316	0.04	0.48	0.66	0.010	0.021	10.05	17.10	2.02	
7	SUS316L	0.02	0.59	0.84	0.028	0.0007	12.38	17.54	2.23	0.24
8	SUS316L	0.019	0.78	1.40	0.037	0.010	12.08	17.00		
9	SUS316L	0.022	0.77	1.39	0.032	0.011	12.16	17.04	2.04	
10	SUS316LN	0.013	0.46	1.25	0.010	0.010	10.50	17.46	2.82	
11	SUS630	0.04	0.33	0.76	0.031	0.006	4.72	15.58		3.27

Table 2 Chemical compositions of aluminum alloy (mass%).

No.	Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
12	A6061-T6	0.65	0.30	0.29	0.05	1.06	0.17	0.02	0.02	bal.
13	A6061-T6	0.63	0.28	0.27	0.09	1.04	0.17	0.02	0.02	bal.

Table 3 Chemical compositions of copper alloy (mass%).

No.	Material	Cu	Pb	Fe+Sn	Zn
14	C3771	58.91	2.29	0.46	bal.

Table 4 Chemical compositions of SCM440 (mass%).

No.	Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
15	SCM440	0.39	0.17	0.62	0.013	0.005	0.06	1.01	0.17	0.14

水冷の後 170°C(443 K), 8 時間の時効)が施されている。

2.2 水素吸収特性とその機械的特性への影響

高圧水素ガス雰囲気中に試験片(No. 3, 5, 7, 11, 13, 14)を暴露し, その水素吸収特性と, 大気中での引張試験, 疲労試験を実施した。暴露条件は, 45 MPa 高圧水素ガス中で, 温度 85°C(358 K), 1000 時間とした。水素分析には, 長さ 10 mm, 径 4 mm の試験片を使い, 引張試験片として, 平滑ツバ付試験片と切欠試験片を準備した⁶⁾。平滑試験片をツバ付とした理由は, クロスヘッドスピード制御で引張試験を行った場合, 公称ひずみ速度と実際のひずみ速度がほぼ一致すること, また, 破断に至るまでのひずみ速度および平行部の変位が実測できることにある。また, 切欠試験片を準備した理由は, 平滑に比べ, 切欠による応力集中により水素の影響が顕在化できることにある。

水素吸収材の疲労, トライボロジー特性を機械工学的見地からみた一連の研究がある⁷⁻⁹⁾。ここでは, 疲労試験でのき裂伝播形態について観察した例を述べる。き裂伝播形態を調べるために, 試験片(No. 1, 8)に陰極チャージによって水素濃度を上げ, 100 μm~1000 μm の微小穴を導入し, 疲労き裂進展を観察した。

2.3 高圧水素ガス雰囲気下での引張, 疲労および疲労き裂伝播試験

引張試験, 疲労試験, 疲労き裂伝播試験は, 新たに新日本製鐵株式に設置した高圧水素ガス雰囲気下材料試験機で実施した。この試験機は, 圧力容器内の支持ロードに装着した試験片を, リンク部材を介してプルロードにより載荷する方式としている。直接試験片に載荷する方式に対して, 摺動抵抗が少なく, 昇圧・減圧時の試験片に対する荷重変動も著しく小さくできる。また, 疲労試験, K_{IC} 試験, J_{IC} 試験など, 試験片にかかる荷重を正確に測定・制御する必要のある試験では, 圧力容器内のロードセルを使用することにより, 摺動抵抗を排除した荷重を測定・制御し, 正確な試験が可能である等の特徴がある¹⁰⁾。

引張試験用試験片(No. 7, 13)は丸棒試験片(JIS 4 号相当)を使用した⁶⁾。試験は, 大気中および 45 MPa 水素ガス中で行い, 水素ガスは 7 N の高純度ガスを使用した。温度は, 室温および 85°C(358 K), ひずみ速度は, 8×10^{-4} および $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で行った。引張試験では, 圧力容器外部のロードセルにて荷重測定を行い, 摩擦荷重を差し引き荷重補正した。試験後の破断試料は, 突き合わせにより伸びおよび絞りを測定し, 走査型電子顕微鏡による破面観察を行った。

疲労試験は, 高圧水素充填時および枯渇時にライナー材に負荷される繰り返し荷重に対する耐性を評価する試験として位置づけた。自緊処理されたライナー材の場合, 引張-圧縮の両振り荷重の繰り返し実体に近い条件となる。また, 1 日 2 回の充填を 15 年間繰り返す条件に耐えることが求められていることから, 約 11,250 回までの繰り返し数の試験で十分であり, 最高 10^5 回の繰り返し数の試験を行った。試験片(No. 7, 13)形状を Fig. 1 に示す。実容器材からは長尺の試験片が採取しにくいこと, 軸心精度の得にくい試験機の構成の中, 軸心精度の要求される圧縮荷重を載荷することを考慮し, できるだけ短い砂時計型の試験片形状とした。応力は, 実際のライナー材の使用環境に近い両振($R = -1$)軸方向載荷疲労試験を行った。試験温度は室温, 試験雰囲気は大気中および 45 MPa 高圧水素ガス中で行った。試験周波数は 1 Hz で, 繰り返し数は 10^5 回以内とした。

疲労き裂伝播試験の試験片(No. 7, 13)の形状を Fig. 2 に示す。試験片は, 0.5 T CT 試験片で, 採取方向は LT 方向である。大気中および水素ガス中試験に使用したいずれの試験片も, 予き裂は室温大気中にて導入した。試験は室温で,

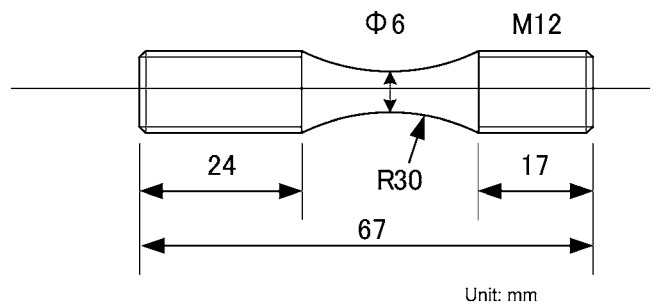


Fig. 1 Shape and size of fatigue life test specimen.

試験雰囲気は大気中および 45 MPa 高圧水素ガス中で行った。使用した水素ガスは、7 N の高純度ガスである。環境以外の条件は基本的に ASTM-E647 準拠した。周波数は 1 Hz とした。大気中の試験では、1 Hz のほか 4~50 Hz の周波数でも試験を行った。応力比は $R=0.1$ とし、き裂長測定は、クリップゲージの開口変位計測によるコンプライアンス法にて実施した。測定した ΔK 領域は、試験目的および試験時間を勘案し、数 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上とした。測定後の一部試験片

は、破断させた後、疲労き裂伝播部破面の観察を行った。

2.4 高圧水素ガス雰囲気下での低ひずみ速度引張試験

低ひずみ速度引張試験(SSRT)用の試験片(No. 3, 4, 7, 12)は、試験片の軸方向が圧延方向と一致するように Fig. 3 に示す、板状および丸棒引張試験片を採取し、室温および 85°C (358 K) の 45 MPa の高圧水素中で、ひずみ速度 $3 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の条件で SSRT 試験を行い、引張強さお

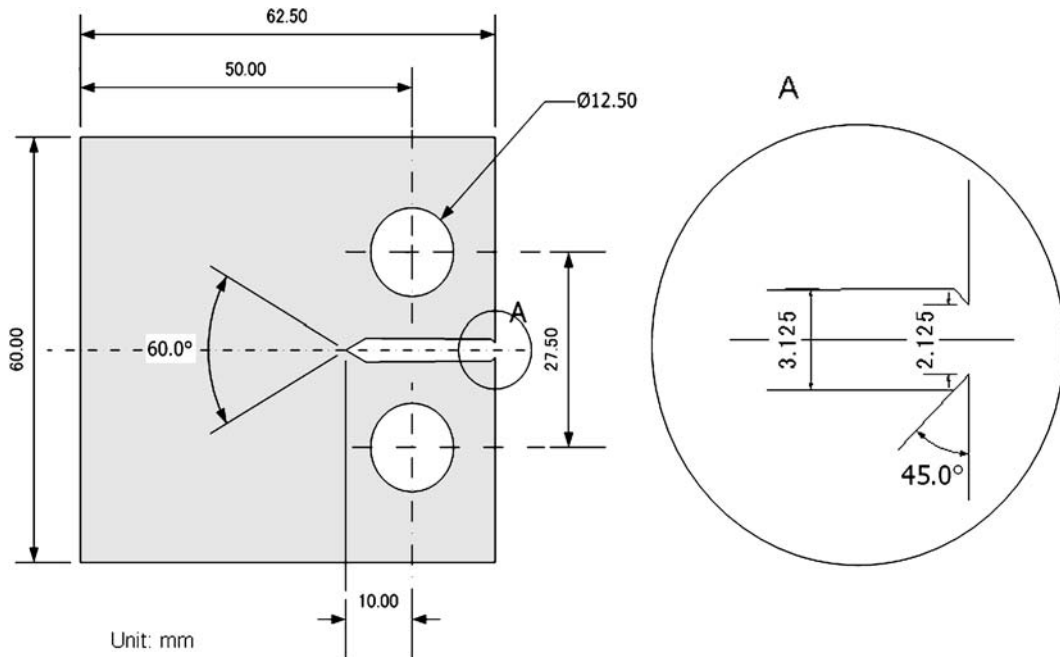


Fig. 2 Shape and size of 0.5T CT specimen used for fatigue crack growth test.

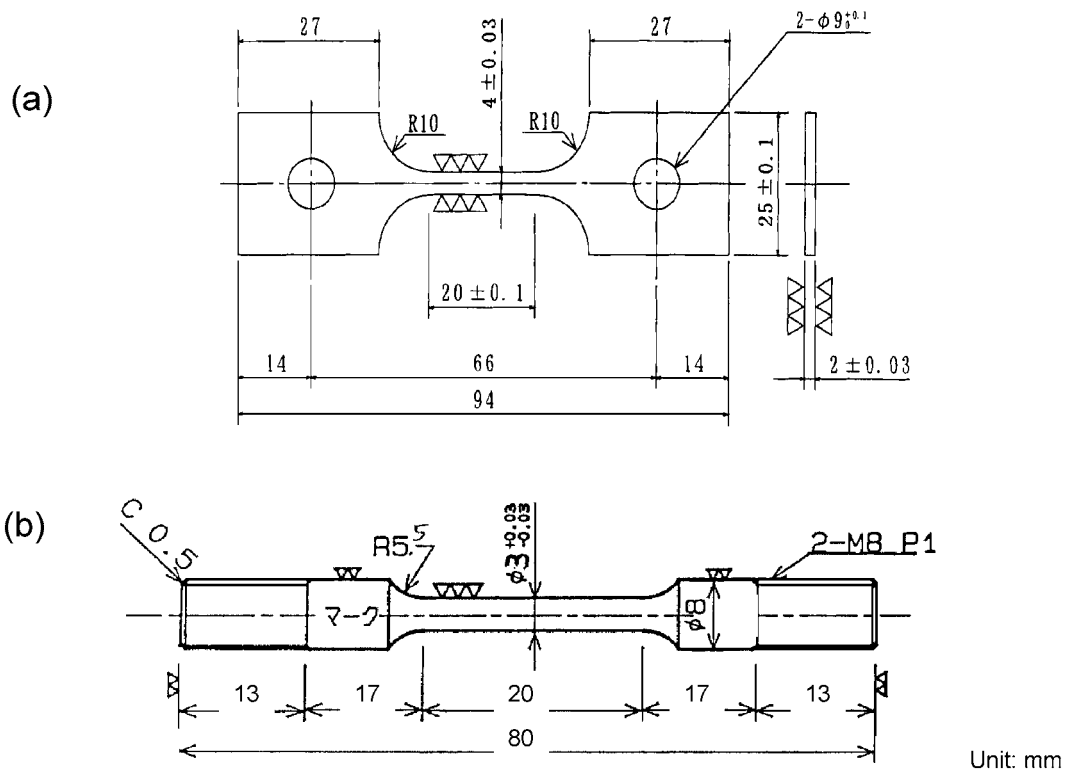


Fig. 3 Shape and size of SSRT test specimen. (a) plate, (b) round bar.

Unit: mm

よび伸びを測定した. さらに, 室温および 85°C(358 K)の大気中で, ひずみ速度 $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で SSRT 試験を行い, 水素中の SSRT 試験結果と比較した. 試験後の破面写真を画像解析処理することにより破断面の面積を算出し, 絞り測定した¹¹⁾.

この試験法は, 高圧水素ガス雰囲気下で表面皮膜を破壊しながら引張試験を行うため, 材料に定常的に水素を吸収させながら水素脆化の評価が可能である点, ひずみ速度を低速とすることにより通常のひずみ速度の引張試験より水素脆化挙動を明瞭に観察可能である点で有用である⁶⁾.

3. 結果および考察

3.1 水素吸収特性とその機械的特性への影響

高圧水素ガス雰囲気中に暴露前のステンレス鋼に含まれる水素濃度は, いずれも 3 ppm 前後であった. 暴露後は, SUS304L, SUS316, SUS316L とともに 13~14 ppm の水素濃度となっており, 暴露試験により 10 ppm 近い水素がステンレス鋼中に吸収された. 試験片サイズや暴露温度を変えると, 水素濃度が変わることから飽和には達していない. 一方, アルミニウム合金 A6061 や銅合金 C3771 については, 暴露後の水素濃度は, 1 ppm 以下となっており, 水素吸収はほとんど生じていないと考えられる.

高圧水素ガス雰囲気中に暴露した上記試験片の大気中引張試験では, SUS304L, SUS316, SUS316L とともに, 高圧水素ガス環境暴露による水素吸収に伴い, 延性低下を示した. また, この延性低下は, ひずみ速度の影響を受け, 低ひずみ速度ほど顕著な低下を示す. この延性低下の程度は, SUS316L < SUS316 < SUS304L の順で大きくなり, SUS304L および SUS316 では, 水素吸収に伴う引張強さの低下も確認される. 一方, SUS316L では, わずかな延性低下を示すのみであった.

高圧水素ガス雰囲気中に暴露した上記試験片の大気中疲労

試験では, SUS304L においては, 疲労曲線が変化し, 水素吸収によって高応力側では短寿命となる一方, 低応力側では長寿命となり, 疲労限度も上昇した (Fig. 4). 一方, SUS316, SUS316L においては, 水素吸収に伴う疲労曲線の変化は認められなかった.

実用バルブ材料について同様の評価をしたところ, 熱間鍛造された銅合金 C3771 は SUS316L と同様に水素による延性低下はほとんど認められなかった.

陰極チャージで水素富化した試験片のき裂進展の観察では, 材料によって違いが見られた. Fig. 5 に, SUS304 および SUS316L の未チャージ材および水素チャージ材において, 微小穴から発生したき裂の伝播曲線を示す. 図中には, 疲労試験の条件および疲労試験直後に測定した水素濃度も併せて記している. SUS304 では, 水素チャージによってき裂が長さ $2a = 1000 \mu\text{m}$ に成長するまでの寿命が約半分に低下した. 一方, SUS316L では, 水素チャージを施してもき裂進展の加速はほとんど見られなかった.

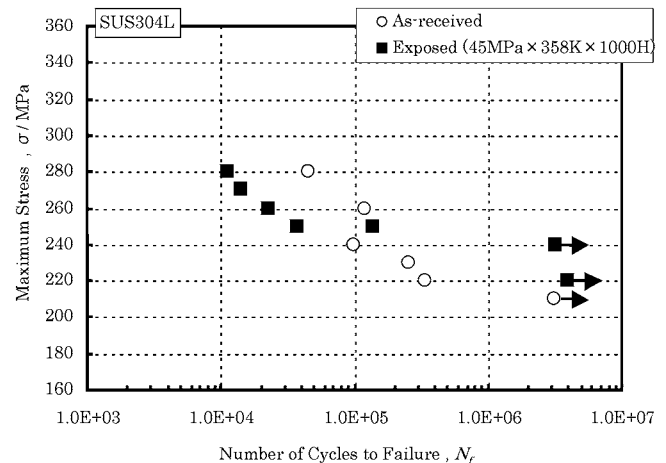


Fig. 4 S-N curves of SUS304L before and after exposure to 45 MPa hydrogen gas at 358 K for 1000 hours.

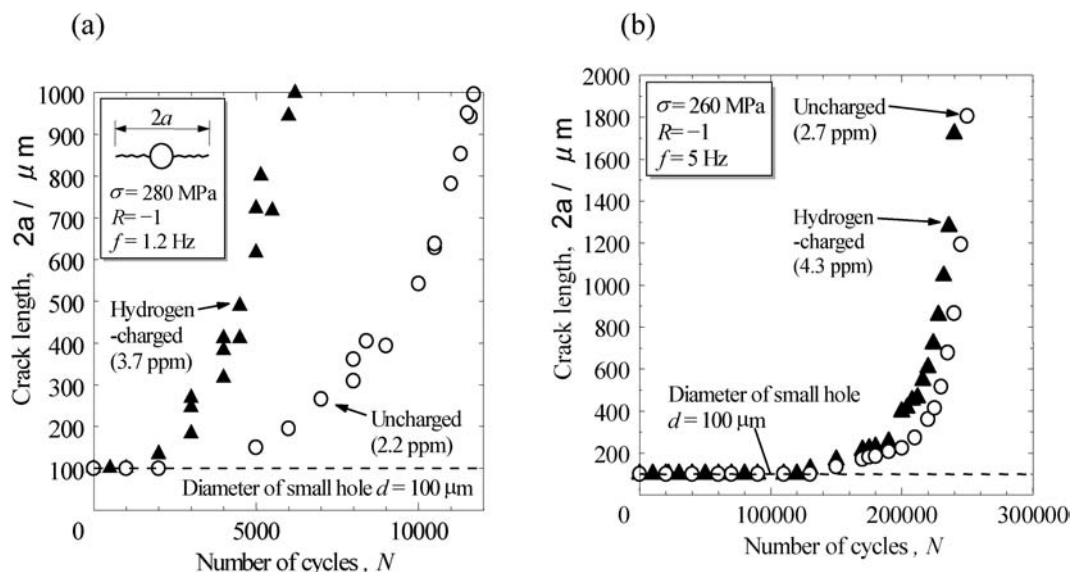


Fig. 5 Influence of hydrogen charging on crack growth from 100 μm hole. (a) SUS304, (b) SUS316L.

さらに、き裂伝播経路にも違いが認められた。Fig. 6 に、SUS304 の未チャージ材および水素チャージ材において、微小穴から発生したき裂の写真を示す。SUS304 においては、水素濃度 (C_H) 3.7 ppm とした水素チャージ材におけるき裂伝播経路が未チャージ材に比べ、直線的であることが確認できた。また、SUS304 の未チャージ材においては、試験片表面に多くのすべり帯が観察されたのに対し、水素チャージ材ではすべり帯はほとんど観察されなかった。一方、SUS316L においては、未チャージ材と水素チャージ材におけるき裂伝播経路およびすべり帯形成の違いは、SUS304 ほど顕著ではなかった。

き裂伝播経路のマイクロ解析と疲労曲線との相関やこれに基づく疲労機構解明には、まだまだ多くの課題があるが、水素中での個々の材料物性劣化要因を理解し、材料および機器の安全設計に重要な指針を与える可能性がある。今後、燃料電池システムにおいて金属材料の長期間の安全利用を保証していくためには、さらに多方面からの材料の疲労特性を把握する必要がある。

3.2 高圧水素ガス雰囲気下での引張特性

Fig. 7 に A6061-T6 の応力-ひずみ (S-N) 曲線を示す。室温、85°C (358 K) のいずれの試験温度においても、大気中と 45 MPa の水素ガス中における 0.2% 耐力、引張強度、伸び、絞りには差はなく、高圧水素環境下における引張特性の変化は認められなかった。また、高圧水素環境下において実施した 2 水準のひずみ速度において、延性はほぼ一致しており、歪み速度の延性に及ぼす影響も本試験範囲では認められなかった。

ただし、85°C (358 K) における 0.2% 耐力、引張強さは、室温に比べ 10~20 MPa 低下しており、水素充填時など 85°C (358 K) 程度に温度上昇することを想定した設計を行う場合、その強度低下に注意する必要がある。

室温・大気中および室温・水素ガス中で破断した試験片の破面観察では、両者、中央から周辺部にかけてすべての領域ではほぼ同様のディンプル破面を呈しており、水素中試験片に

おいても、水素の影響を示すような脆性的な破面は認められなかった。このことは、水素中においても大気中と同様の高い延性が得られたことに対応している。

3.3 高圧水素ガス雰囲気下での疲労特性

結果を Fig. 8 に示す。大気中、水素中、窒素中ともほとんど同じ疲労特性を示しており、特に水素中で疲労寿命が低

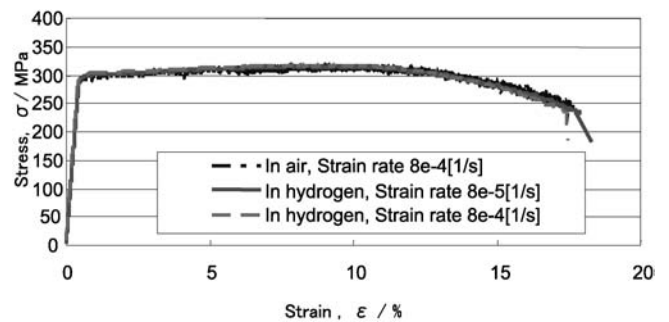


Fig. 7 Stress vs. strain curves of A6061-T6 at room temperature, in air at atmospheric pressure in gaseous hydrogen at 45 MPa.

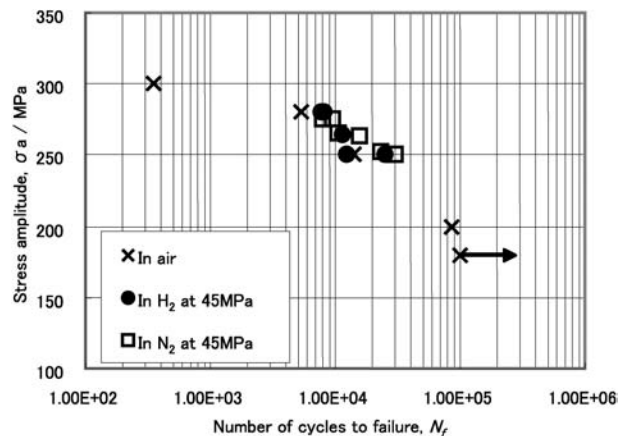


Fig. 8 S-N curves of A6061-T6 at room temperature.

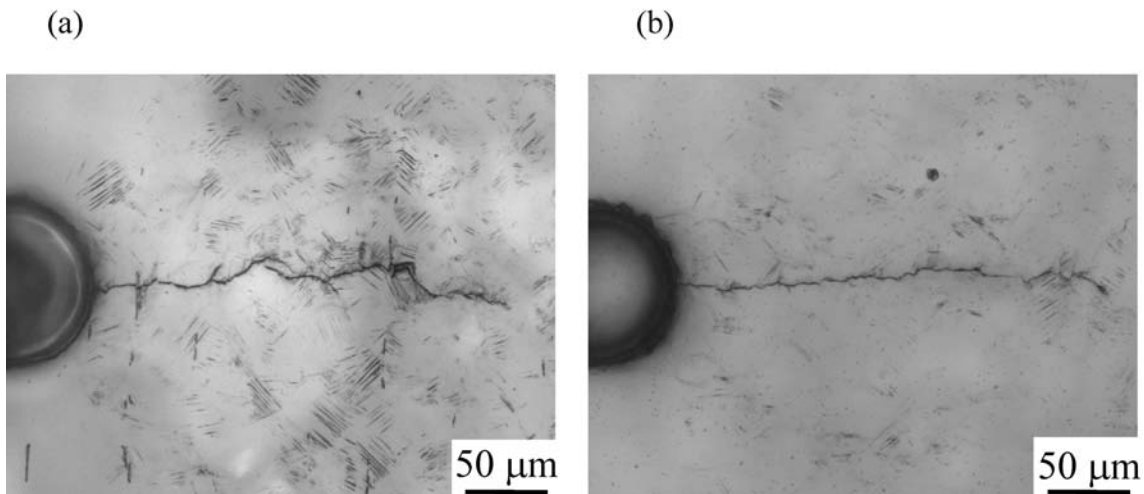


Fig. 6 Crack emanating from an artificial hole in the uncharged and hydrogen-charged specimen of SUS304. (a) Uncharged ($C_H = 2.2$ ppm, $\sigma_a = 280$ MPa, $N = 10500$). (b) Hydrogen-charged ($C_H = 3.7$ ppm, $\sigma_a = 280$ MPa, $N = 5500$).

下するような現象は認められなかった。破断試料の破面も、大気中、水素中、窒素中とも同様であり、水素中試験片においても水素との相互作用を示唆するような脆性的な破面は認められなかった。

以上のように A6061-T6 の室温・45 MPa 高圧水素ガス中における疲労特性は、 10^5 回までの繰返し数の範囲において、常圧大気中とほぼ同等であり、水素による疲労特性の低下は認められていない。

水素ガスの圧力変動を利用して鋼管状の試験片に応力変動を負荷する内外圧疲労試験機が住友金属工業㈱に導入され、水素ガス環境が疲労寿命に及ぼす影響や、欠陥寸法と疲労寿命の関係について一連の研究がなされている^{12,13)}。この方法では、サイクルタイムが長くなるが、負荷ロードやロードセルを使用しないため前記疲労試験機よりも高圧水素ガス中での試験を比較的容易に実施することができる。50~87 MPa の高圧水素ガスを用いて、内面に軸方向の初期切欠きを設けた鋼管状試験片の外圧疲労試験を室温で実施した。この結果、A6061-T6, SUS316L 鋼の水素中の疲労寿命とアルゴン中の寿命には大差はないが、SUS304 鋼では水素中の疲労寿命はアルゴン中の寿命より低下することが明らかになっている。この SUS304 鋼の水素中の疲労寿命低下は、室温での疲労試験中に加工誘起マルテンサイト変態が生じ、このマルテンサイト相が水素によって脆化することによって生じたものと考えられた。

3.4 高圧水素ガス雰囲気下での疲労き裂伝播特性

Fig. 9 に、A6061-T6 の常圧大気中、45 MPa の水素ガス中における疲労き裂伝播試験結果を示す。大気中(2 条件)、水素中(3 条件)ともほとんど同じ疲労き裂伝播特性を示しており、水素中で疲労き裂伝播速度が加速されるような現象は認められなかった。試験周波数 1 Hz と 4-50 Hz との違いも認められない。Fig. 10 に、破断試料の破面を示す。観察位

置は、大気中と水素中のいずれも $\Delta K = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度で、き裂が進展した位置とした。大気中、水素中とも同様の破面であり、水素中の試験片においても水素との相互作用による脆性的かつ急激な、き裂進展を示唆する破面は認められなかった。

Fig. 11 に、SUS316L の常圧大気中、45 MPa の水素ガス中における疲労き裂伝播試験結果を示す。SUS316L についても、A6061-T6 と同様に、大気中、水素中ともほとんど同じ疲労き裂伝播特性を示しており、水素中で疲労き裂伝播速度が加速されるような現象は認められなかった。試験周波数の影響も認められない。

Fig. 12 に、破断試料の破面を示す。観察位置は、大気中と水素中のいずれも $\Delta K = 25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度で、き裂が進展

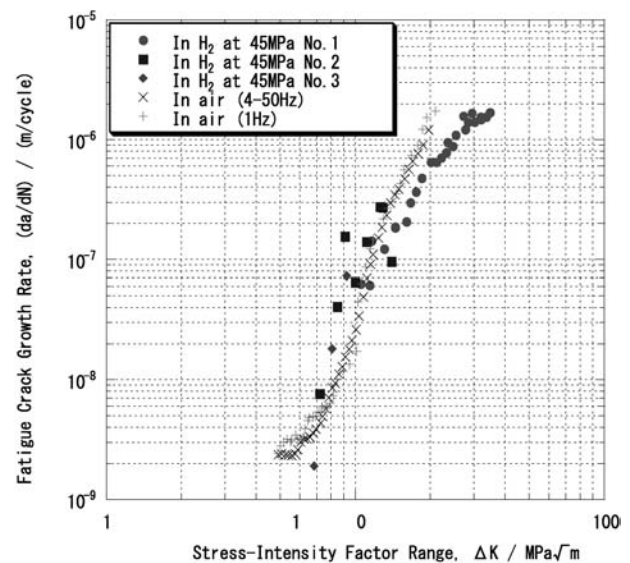


Fig. 9 Fatigue crack growth properties of A6061-T6 aluminum alloy at 45 MPa hydrogen.

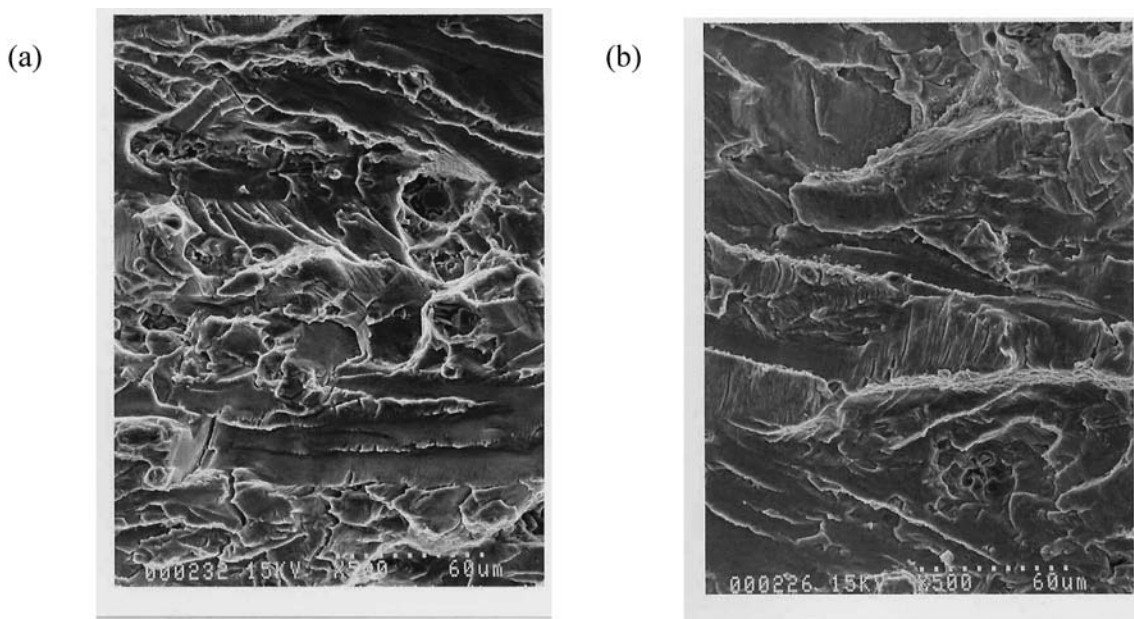


Fig. 10 Fractographs for the fatigue crack growth test specimen of A6061-T6. (a) in air at atmospheric pressure ($\Delta K = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). (b) in gaseous hydrogen at 45 MPa pressure ($\Delta K = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

した位置とした。大気中、水素中とも同様の破面であり、水素中の試験片においても水素との相互作用による脆性的かつ急激なき裂進展を示唆する破面は SUS316L についても認められなかった。

以上のように、疲労き裂の伝播特性を A6061-T6 と SUS316L について大気中と水素中で調査したが、両者共に水素の影響は観察されなかった。

3.5 高圧水素ガス雰囲気下での低ひずみ速度引張特性

最高 98 MPa, $-40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ($233 \sim 423\text{ K}$) の高圧水素ガ

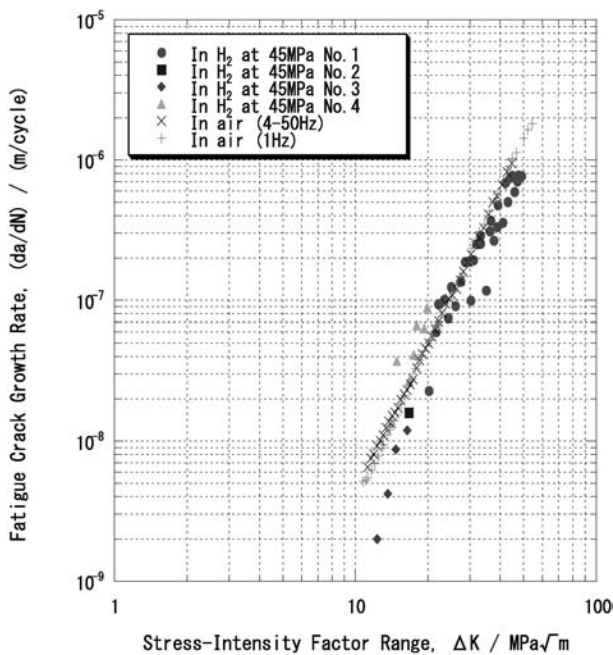


Fig. 11 Fatigue crack growth properties of SUS316L at 45 MPa hydrogen.

ス中での低ひずみ速度引張試験機を導入し、稼働させた¹¹⁾。試験結果を以下に示す。

室温では SUS304L の相対伸びは約 0.7 となり、水素による伸びの低下が認められた。A6061-T6, SUS316, SUS316L はいずれも相対伸びはほぼ 1 であった。85°C (358 K) ではいずれの材料も相対伸びはほぼ 1 であり、水素による低下は認められなかった。相対 TS (水素中の引張強さ/大気中の引張強さ) については、いずれの材料もひずみ速度に関わらずほぼ 1 の値となり、水素による引張強さの低下は認められなかった。相対絞り (水素中の絞り/大気中の絞り) については、室温では SUS304L の相対絞りが 0.4 以下となり、水素による絞りの顕著な低下が認められた。また、SUS316, SUS316L (ひずみ速度 $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), SUS316L 冷間加工材の相対絞りが 0.8~0.9 となった。85°C (358 K) では SUS304L の相対絞りが 0.8 以下となった。その他の材料では水素による絞りの顕著な低下は認められなかった。

破面観察では、SUS304L の室温水素中における試験後の破面は全面が脆性破面 (擬劈開破面) を呈した。また、SUS304L の 85°C (358 K) 水素中の破面にも一部脆性破面が観察された。SUS316, SUS316L については 85°C (358 K) 水素中では全面が延性破面であったが、室温水素中では一部脆性破面が観察された。破面形態 (脆性破面の面積) は絞り比の低下と傾向が一致した。

A6061-T6 のひずみ速度依存性を調査した。極低ひずみ速度 ($3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) の試験では、 $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の試験に比べて伸び・絞りの低下は認められなかった。

Fig. 13 に、相対伸び (水素中の伸び/大気中の伸び) とひずみ速度の関係として整理した結果を示す。図の横軸は、変位計の測定値を試験片平行部長さの 20 mm で除した値を示している。今回の試験条件の範囲内ではひずみ速度の影響は小さかった。

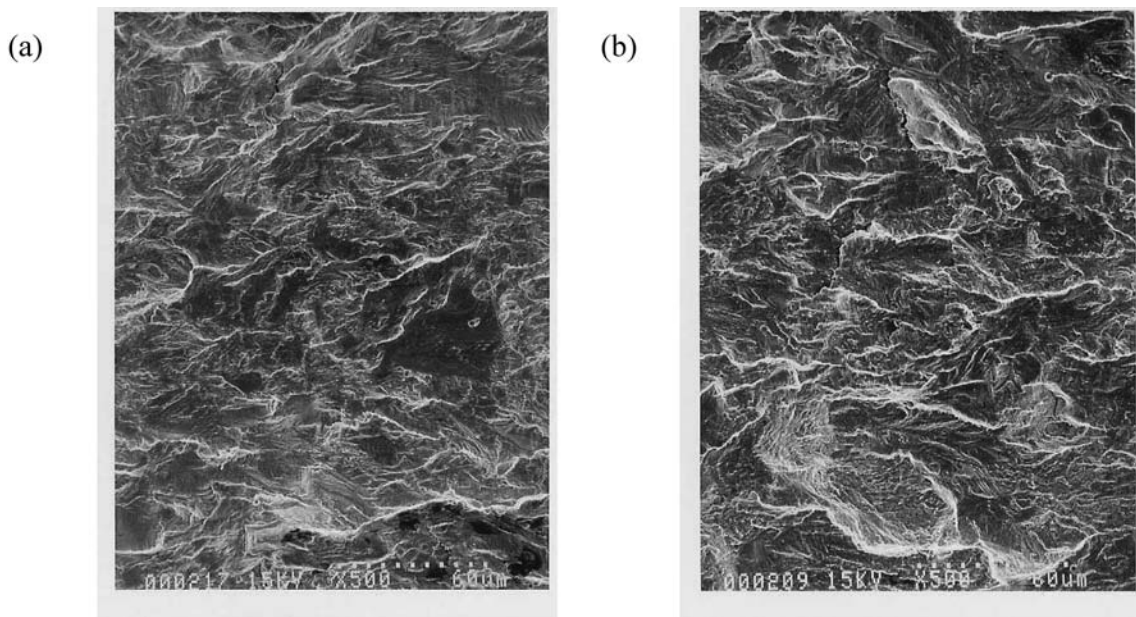


Fig. 12 Fractographs for the fatigue crack growth test specimen of SUS316L. (a) in air at atmospheric pressure ($\Delta K = 25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). (b) in gaseous hydrogen at 45 MPa pressure ($\Delta K = 25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

3.6 高圧水素脆化評価

オーステナイト系ステンレス鋼の相対絞り(水素中の絞り/アルゴン中の絞り)に及ぼす 70 MPa までの水素圧の影響については、産業技術総合研究所での研究蓄積がある(Fig. 14)¹⁴⁻¹⁷。SUS304 および SUS316 では相対絞りは水素圧の増加と共に大きく減少する。SUS316LN および SUS316L では水素圧の増加と共に僅かな減少にとどまる。このため、水素環境脆化は SUS316L < SUS316LN < SUS316 < SUS304 の順に大きくなった。本研究に用いたオーステナイト系ステンレス鋼は、低温において 1.1 MPa 水素中で行った水素環境脆化の結果と同様の水素環境脆化挙動を示した。

SUS304, SUS316, SUS316L および SUS316LN の 70 MPa アルゴン中および水素中で試験した破面観察では、SUS304, SUS316, SUS316L および SUS316LN のアルゴン中のマクロ破面はカップアンドコーン型を呈している。一方、SUS304 および SUS316 の水素中では表面に亀裂の起点を持つ、放射状模様のあるマクロ破面形態を示している。

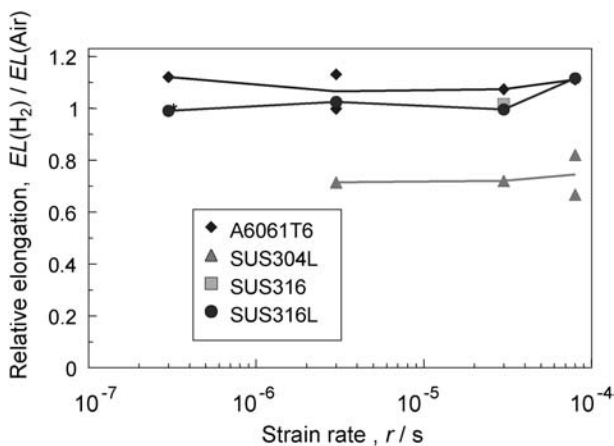


Fig. 13 Results of SSRT test.

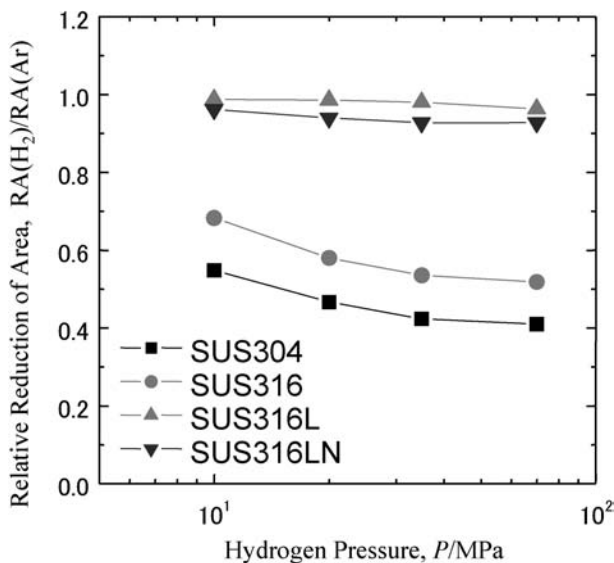


Fig. 14 Effect of hydrogen pressure on relative reduction of area of austenitic stainless steels at room temperature.

アルゴン中ではいずれの材料共に延性的なディンプル破面であるが、水素中では脆性的な粒内破面が観察される。なお、相対絞りの小さい SUS304 および SUS316 では最終破断部近傍まで脆性的な粒内破面が観察されたが、相対絞りの大きい SUS316L および SUS316LN では表面近傍のみに脆性的な粒内破面が観察され、大部分はディンプル破面が観察された。これらの脆性的な粒内破面は、従来観察された水素による脆性破面と同じパターンであった。また、水素圧の増加と共に破面に占める脆性的な粒内破面の割合は増加した。

材料の水素環境脆化は水素圧の増加と共に増加し、破壊はひずみ誘起マルテンサイトに沿って生じた。また、固溶水素濃度は水素圧の増加と共に増加するため、水素圧の増加と共にき裂先端における水素の固溶度が増加し、水素環境脆化が大きくなるものと考えられる。

低合金鋼である SCM440 鋼について 70 MPa までのアルゴン中および水素中で同様の引張試験を行い、引張性質に及ぼす水素圧およびひずみ速度の影響を検討した。その結果、引張性質は水素圧の増加と共に低下し、水素の影響は焼鈍し材<焼ならし材<焼入れ材の順に大きくなった。また、引張性質はひずみ速度の減少と共に低下した。さらに、引張性質は焼戻し温度の上昇と共に延性が改善され水素の影響は小さくなることが確認された。

NASA はスペースシャトルの開発において 69 MPa までの水素中で各種金属材料の水素脆化を調べ、特に Rocketdyne 社は高圧水素脆化データを一覧表とし、その水素脆化挙動を 4 種類のカテゴリーに分けた。NASA の高圧水素脆化データを Table 5 に示す。従来このデータ量に匹敵する結果は世界にはなく、この値が技術指標として流布されてきた。これに倣って、産業技術総合研究所は独自に収集したデータを整理し、AIST 高圧水素脆化データ表として Table 6 に示すような表を提案している。今後さらに、データの信頼性を検討し、将来の材料選定に繋がる水素脆化挙動の分類分けを目指している。

3.7 規制再点検、例示基準作成への材料基礎物性データの提供

平成 16 年度末までに商用レベルの燃料電池自動車を導入するために、高圧ガス保安法における水素燃料用容器の例示基準の作成、水素燃料容器用バルブの耐圧試験基準の見直し、道路運送車両法における燃料電池自動車に係る車両適合基準策定による型式認定制度の整備、消防法における駐車場の消化設備の基準の検討等 28 項目にわたる燃料電池の実用化・普及に関連する規制の検討要望事項が示された。

これらの事項について、科学的知見に基づく合理的な基準作成等のために必要な技術実証が求められた。「水素ガススタンド基準に係る技術検討委員会・燃料電池用水素容器技術検討委員会報告書」(高圧ガス保安協会、平成 14 年 12 月)によると、材料の耐水素特性が容器、附属品および高圧ガス設備の技術基準作成に関して不可欠であるとされている。

例えば天然ガス自動車に搭載される容器の技術基準(通称、別添 9)等では、容器の安全性は設計確認試験と出荷時の組(バッチ)試験により確認している。最も基本的な安全性

Table 5 NASA HE data.

Material	Hydrogen pressure ksi	Notched specimen				Unnotched specimen		
		Strength, ksi				Reduction of Area, %		
		Kc	He	H ₂	Ratio H ₂ /He	He	H ₂	Ratio H ₂ /He
18Ni-250 MAR Steel	10	8.4	423	50	0.12	55	2.5	0.05
H-11 Steel	10	8.4	252	63	0.25	30	0	0
440C SS	10	8.4	149	74	0.50	3.2	0	0
17-7 PH SS	10	8.4	302	70	0.23	45	2.5	0.06
Inconel X-750	7	6.3	222	57	0.26	24	4	0.17
Fe-9Ni-4Co-0.20C	10	8.4	367	89	0.24	67	15	0.22
Inconel 718-STA2	10	8.4	274	126	0.46	26	1	0.04
AISI 4140 O & T	10	8.4	313	125	0.40	48	9	0.19
MAR-M246 (Hf) (DS)	7	6.3	176	43	0.24	12	4	0.33
Rene 41	10	8.4	280	77	0.27	29	11	0.38
EDNi-As Deposited	1.2	8.4	148	64	0.43	90	38	0.42
ASTM A-372 Class IV	10	8.4	200	148	0.74	53	18	0.34
Inconel 625	7	6.3	155	121	0.78	63	23	0.37
AISI 1042-Normalized	10	8.4	153	115	0.75	59	27	0.46
Inconel 718-STA1	5	8.4	339	258	0.76	34	16	0.47
Waspaloy TMP	7	6.3	278	221	0.79	34	15	0.44
ASTM A-212-61T-Norm.	10	8.4	111	75	0.68	57	34	0.60
Niokol 270	10	8.4	77	54	0.70	89	67	0.75
Arrnko Iron Annealed	10	8.4	121	105	0.87	83	50	0.60
Haynes 188	7	6.3	164	151	0.92	63	40	0.63
HY-100	10	8.4	224	164	0.73	76	63	0.83
EDNi-482C(900F) Anneal	1.2	8.4		96		80	65	0.81
AISI 1020 Hot Rolled	10	8.4	105	90	0.86	40	32	0.80
Ti-5Al-2.5Sn ELI	10	8.4	201	162	0.81	45	39	0.87
Ti-6Al-4V STA	10	8.4	243	183	0.75	48	48	1.0
304L SS	10	8.4	102	89	0.87	78	71	0.91
310 SS	10	8.4	116	108	0.93	64	63	0.98
Nitronic 40-Cast-CW	7	6.3	234	229	0.98	32	30	0.94
Be-Cu Alloy 25	10	8.4	195	181	0.93	72	71	0.99
7075-T73	10	8.4	116	114	0.98	37	35	0.95
A-286	10	8.4	233	227	0.97	44	43	0.98
OFHC Cu	10	8.4	87	86	0.99	94	94	1.00
NARloy-Z-Cu Alloy	5.8	8.4	53	56	1.06	70	69	0.99
316 SS	10	8.4	161	161	1.00	72	75	1.04
Incoloy 903	7	6.3	208	201	0.97	41	47	1.15
5061-T6	10	8.4	72	78	1.08	61	66	1.08

を確認する試験は、破裂試験と圧力サイクル試験であり、いずれの試験も加圧は水によって行われる。高圧水素中での材料の疲労特性が大気中または水中での疲労特性と異なっている場合は、設計確認試験および組試験の方法を材料の特性に合わせて、圧力サイクル試験の繰返し回数を増加させる等の変更が必要となる。候補材としてスクリーニングした A6061-T6 および SUS316L の高圧水素ガス雰囲気下における材料基礎物性データを採取し、財金属系材料研究開発センターが取り纏め、基準原案作成機関である財日本自動車研究所 (JARI)、財石油産業活性化センター、および日本産業ガス協会 (JIGA) に提供した。提供した材料基礎物性データは、高圧ガス保安協会の燃料電池システム技術基準調査委員会および容器規格検討委員会で審議された。その後、経済産業省原子力安全・保安院保安課に意見具申されパブリックコメントを得た後、平成 17 年 3 月に容器例示基準として

Table 6 AIST HE data.

Material	Hydrogen pressure (MPa)	Reduction of area (%)		Relative reduction of area
		Ar	H ₂	
		H ₂ /Ar		
SCM440(Q)	70	6.5	0.0	0.00
SNM439(Q)	20	5.0	0.0	0.00
18Ni-Maraging (H590)	20	30.0	0.0	0.00
SUS630 (H900)	45	49.6	2.2	0.05
26Cr-1Mo	39	82.5	12.8	0.15
SUS630 (H1150)	45	64.6	11.9	0.18
SUS304 (Sensitized)	39	61.1	12.7	0.21
SUS329J1(A)	39	75.2	16.0	0.21
SUS630	70	67.8	18.6	0.27
S80C	70	30.6	8.4	0.27
SCM440(N)	70	47.8	13.8	0.29
SUH3	39	58.6	17.0	0.29
Fe-30Cr Alloy	39	78.2	22.8	0.29
S35C	70	47.5	14.1	0.30
19Cr-1Mo	39	85.0	25.5	0.30
SCM440H(QT)	70	59.5	18.4	0.31
S55C	70	51.5	17.9	0.35
SUS304L	45	83.7	31.1	0.37
SUS316 (Sensitized)	10	64.6	26.0	0.40
SUS304	70	82.6	33.9	0.41
MarM247LCDS	20	12.0	5.0	0.42
S15C	70	73.1	36.2	0.50
Udimet720	20	14.0	7.0	0.50
SUS316	70	81.9	41.8	0.51
SUY	70	87.5	46.2	0.53
IN100	20	12.0	7.0	0.58
SCM440(A)	70	48.6	28.9	0.59
Inconel 718	70	68.6	41.0	0.60
SUS405	39	78.2	50.9	0.65
2.25Cr-1Mo(A)	39	74.0	52.8	0.71
SUS316LN	70	83.4	75.8	0.91
SUS316L	70	81.1	78.8	0.97
A6061-T6	70	77.8	77.1	0.99
SUS310S	70	84.6	84.8	1.00
SUH660	70	55.2	55.9	1.01
C3771	45	49.2	51.2	1.04

JARI 基準「圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準」(JARI S 001(2004)), および JIGA 基準「圧縮水素運送自動車用容器の技術基準」(JIGA-T-S/12/04), 附属品の例示基準として JARI 基準「圧縮水素自動車燃料装置用附属品の技術基準」(JARI S 002(2004)), および JIGA 基準「圧縮水素運送自動車用附属品の技術基準」(JIGA-T-S/13/04)として施行されるに至った。

金属材料については、A6061-T6 および SUS316L の高圧水素ガス雰囲気下における低ひずみ速度引張試験、疲労試験、疲労き裂進展試験等の結果を提供したが、上に示すように 45 MPa の高圧水素ガス雰囲気下の試験データは大気中におけるデータと大きく異なることはなかった。この結果 A6061-T6 および SUS316L は設計確認試験および組試験の試験項目を大きく変更することなしに使用できる材料と評価された。

材料を絞り試験を実施してきたが、これ以外の材料を使用しようとした場合、例えば水で実施する内圧サイクル試験等のサイクル試験において水素で 11250 回のサイクルに耐えるためには、水で何回の試験回数が必要になるかを立証するための技術的根拠が必要になると考えられる。これは、設計確認試験および組試験の各試験項目間に相互に関係する問

題であり、それぞれについて検証が必要である。最高充てん圧力を上げる場合にも同様である。例えば 35 MPa 級の容器では問題の無かった A6061-T6 であっても、疲労寿命が短くなる可能性がある。劣化を起させないためには、例えば容器ライナーとして使用するときの応力範囲を制限することによって問題が解決できるのか、試験方法を変えるのかといった選択も考慮する必要がある。また、ASME (DOE) 等では、常用圧力 105 MPa の貯槽の基準化のための調査を開始している。貯蔵施設側では、充てん時の断熱圧縮により最高充てん圧力の 125% まで圧力が上がることを想定している。したがって、105 MPa の 125% よりさらに高い圧力での材料物性データが今後必要になることが容易に推定できる。定置式の貯槽等の場合は、非破壊検査と組合せ、設備の検査インターバルの妥当性が示されなければ、保安の合理化と安全の確保を両立させることはできない。

わが国では 35 MPa 級の商用レベルの燃料電池自動車走り始めることになるが、世界各国とも高圧水素雰囲気下における材料特性は十分得られていない。上記以外の材料の採用およびより高圧化に向けて材料データの提供は保安の合理化と安全確保に極めて重要な要素になると考えられる。

4. 結 言

高圧水素ガス環境中では、金属材料中の水素吸収量が高く、引張強度や疲労き裂進展速度に影響を与えることが懸念されていた。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 や SUS304L では、前述したように、水素中での延性や疲労特性は、不活性ガスや大気中に比べ、劣化する傾向が見られている。しかし、本研究では、アルミニウム合金 A6061-T6、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L については、45 MPa 高圧水素ガス中での引張、疲労および疲労き裂伝播特性は、不活性ガスや大気中での特性に比べ顕著な違いは認められなかった。この結果は、この 2 種類の材料については、従来から蓄積のある不活性ガスや大気中での機械特性データが利用できることを示すものである。しかし、一方、さらに高い水素ガス圧力や、応力が負荷された状態、材料の組成、結晶組織等によって水素環境脆化感受性が異なる結果も得られている。次は、どの範囲まで特性劣化が無いのか、許容欠陥はどの程度なのかを明示する必要がある。使用環境での材料特性データを機器の設計に反映させることが必要で、このための基本データの提供は極めて重要である。国内外を問わず既存の信頼できるデータがあれば利用できるが、高圧水素ガス環境下での材料試験は、前例が極めて少なく、試験機の設計・導入や試験法の確立、その信頼性確保からスタートする必要があった。平成 16 年度末までに商用レベルの燃料電池自動車を導入するという限られた期間の中で、研究資金や技術知見を集中して得られた結果は、今後の水素環境脆化機構や評価法といった基盤研究から、水素用材料の開発と実用化の研究の先導となり得る。

燃料電池を含む新エネルギー技術は、科学技術基本計画、エネルギー基本計画等における重点分野として位置付けられ、燃料電池の新技術開発とともに、規制・技術基準の整備

および標準化の推進の重要性が認識され、官民挙げてその整備が進められてきた。今後は、様々な水素利用環境に応じた技術基準や例示基準の根拠となる材料の安全確認データの取得、各種水素環境下での試験・評価手法の確立と国際標準化を推進することが重要となる。

水素の利用形態として、液体水素や高圧水素ガスでの利用が検討されているが、数年前までは、金属材料の水素ガス環境脆化についての特性データは十分構築されていなかった。本研究開発では、高圧水素ガス雰囲気下で使用される材料特性に着目し、これを評価する材料の機械的特性試験機および試験法を開発し、先導的に特定材料について評価を行った。繰り返しになるが、水素の製造、搬送、貯蔵、利用等に関わる水素用機器には、本研究開発で扱った材料の他に、候補材料は無数にある。また、新規に開発された材料や水素脆化防止技術等の評価も重要となる。しかも実用的には、各種熱処理や加工、接合がなされているので、多くの材料種の評価のみならず、それぞれの材料の利用加工処理等の影響を把握することが、実用上必要であり、適用可能範囲の提示を含めて、今後の課題である。また、材料表面の許容欠陥の特定やその検査技術も重要である。今後、さらに様々な水素環境、材料に係わる共通的で基盤的な材料基礎物性を取得して、燃料電池の初期段階の普及が円滑に進むよう安全技術に関する技術開発、安全の確保と標準化に資する研究開発の重要性がますます高まると思われる。

文 献

- 1) T. Kudo and T. Omura: *Materia Japan* **43**(2004) 859.
- 2) NEDO Report: NEDO-WE-NET-0210 International Clean Energy Network Using Hydrogen Conversion (WE-NET) FY2002.
- 3) H. Fujii: High Pressure Institute of Japan **42**(2004) 50-57.
- 4) T. Ogata, T. Yuri, M. Saito and Y. Hirayama: *Advances in Cryogenic Engineering* **48**(2002) 146-153.
- 5) K. Shibata and H. Fujii: *Advances in Cryogenic Engineering* **50**(2004) 137.
- 6) NEDO Report: P03015 Development for Safe Utilization Technology and Infrastructure for Hydrogen Use FY2003-2004.
- 7) Y. Murakami: *Comprehensive Structural Integrity* Vol. 4, (ELSEVIER, 2003) pp. 41-76.
- 8) Y. Murakami and J. Osada: *The Japan Society of Mechanical Engineers (A)* **70**(2004) 1093-1101.
- 9) Y. Oda and H. Noguchi: *International Journal of Fracture* **132**(2005) 99-113.
- 10) S. Omiya and H. Fujii: *Proceedings of the 2005 Spring Meeting of the Iron and Steel Institute of Japan* (2005) pp. 596-597.
- 11) T. Omura, K. Kobayashi, M. Miyahara and T. Kudo: *Proceedings of World Hydrogen Technology Convention* (2005) Singapore (in print).
- 12) M. Miyahara, T. Omura, H. Okada, K. Ogawa, M. Igarashi and T. Kudo: *Proceedings of World Hydrogen Technology Convention* (2005) Singapore (in print).
- 13) M. Miyahara, T. Omura, H. Okada, K. Ogawa, M. Igarashi and T. Kudo: *Proceedings of the 2005 Spring Meeting of the Iron and Steel Institute of Japan* (2005) pp. 271.
- 14) S. Fukuyama, D. Sun, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 456-459.
- 15) S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 157-160.
- 16) S. Fukuyama, L. Zhang and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **68**(2004) 62-65.
- 17) M. Imade, S. Fukuyama, D. Sun, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: *J. Japan Inst. Metals* **69**(2005) 190-193.