

水素スタンド用鋼製蓄圧器の 材料選定と安全性評価について

和田 洋流

株式会社 日本製鋼所

〒051-8505 北海道室蘭市茶津町4

Yoru WADA

The Japan Steel Works, Ltd.

4-Chatsur-machi Muroran city, Hokkaido 051-8505

This paper addresses the material selection and safety validation of hydrogen steel tanks for stationary applications. In order to take advantage of its enhanced hardenability, which would allow thicker walls, Ni-Cr-Mo steel (JIS SNCM439 steel) was selected as the candidate steel. However, significant losses of ductility and notched tensile strength are observed in gaseous hydrogen when the tensile strength of the steel in air exceeds around 1000MPa. Therefore, the strength level should be limited to less than 1000MPa, which would limit the susceptibility to hydrogen gas embrittlement. For safety validation, several kinds of fracture-mechanics tests were performed on the SNCM439 (reduced strength) steel, which has a tensile strength in air of 942MPa. No cracks were found after the fatigue test which was performed under twice the usual design cyclic stress for hydrogen, while the fatigue crack life in gaseous hydrogen was decreased due to the enhanced crack propagation rate. Based on the crack propagation analysis, it is necessary to perform crack inspections at regular intervals. Moreover, special attention should be paid to the final machining of the internal surface, because surface defects in the machined layer could be the origin of embrittling defects.

Keywords: hydrogen tanks, Ni-Cr-Mo steel, SNCM439, hydrogen gas embrittlement

1. はじめに

現在考えられている燃料電池自動車(FCV)に搭載される水素容器の充てん圧力は70MPa程度であり、水素を供給する側の設備は当面90MPa程度の設計圧力に耐える高圧設備とする必要がある。水素スタンドは蓄圧器、圧縮機、配管、ディスペンサー、プレクール設備、弁、安全弁、シール材などで構成されているが、その多くに金属材料が使用されており、水素ガスに接する構造材料の環境脆化に関する挙動を確認することが重要である。一方で、水素インフラ整備においては、①スタンドの建設コストが高い②水素貯蔵方法の技術革新などブレークスルーが必要とされており、FCVに搭載するエネルギー密度、コストの面から最も有利な水素の充てん方法の開発

が急務となっている。こうした趨勢において、安価で高圧水素に対して高い抵抗性を示す材料が望まれているが、水素に対して脆性を示す材料であっても、経済的理由によって使用せざるを得ないのが現状であり、実用に供する上では、安全であるという立証が必要となる。蓄圧器に関しては、最近米国をはじめとして、超高圧化に対応した炭素繊維を用いた大型複合容器の開発やその規格整備が盛んに進められている[1]が、国内、海外ともに現状では主に高強度鋼を採用した鋼製蓄圧器が適用されている。しかし、高強度鋼は水素脆性を示す事が知られており、鋼材の超高圧水素ガス環境下での材料特性を踏まえた機器の安全性、信頼性、耐久性の確認と、設計、製作技術の確立が必須である。そこで本報では、鋼製蓄圧器の材料選定と安全性検証の考え方について紹介する。

2. 水素蓄圧器のケース・スタディー

水素スタンドにおけるFCVへの充てんは、短時間で済ませる必要があり、これを満足する蓄圧水素量と水素流量を確保可能な最適な蓄圧システムの構成を検討する必要がある。現在考えられている蓄圧システムの一例としては、1時間あたり5台の充てんを想定した場合、スタンドでの蓄圧器の容量は蓄圧圧力を82MPaとした場合、合計900程度は必要と試算されている[2]。表1には内径を300mmとした場合の円筒形圧力容器の容器肉厚について、JIS SUS316L, SCM435およびSNCM439を使用し、設計圧力を20, 45, 90MPaとした場合の試算例を示している。SCM435鋼においては高強度化が図られ、設計圧力が45MPaでは肉厚33mmで製造可能である。しかし同鋼は容器に通常行われる焼入熱処理では40mm程度の肉厚までは対応できるが、それ以上の肉厚にするには焼入性が不十分であり、圧力容器の脆性破壊を防ぐための粘り強さ (=靱性) と高圧力に耐えうる必要強度を兼ね備える事が困難である。図1にはそれぞれの鋼種による設計圧力と焼入性によるサイズ限界の関係を示した。尚、蓄圧器の長さは、工場でのハンドリングや、設置スペース等を考慮すると5m程度が限界と考えられ、図1では、何れも長さ4.5mと仮定した。この図より、設計圧力が90MPaの場合、SCM435鋼では最大でも100程度までしか対応できず、基数が多くなりメンテナンスの面で不利であると考えられる。したがって、より大きい肉厚であっても高強度化かつ、高い靱性を得るためには、Niを含み、焼入性が良好なSNCM439鋼等の適用を考える必要がある。尚、図1中のSNCM439(強度低減材)については、後に詳細を述べる。

表1. 水素蓄圧器のケース・スタディー

設計圧/材料	肉厚(mm)		
	SUS316L TS≥480MPa σ=100MPa	SCM435 TS≥930MPa σ=232MPa	SNCM439 TS≥980MPa σ=245MPa
20MPa	35	14	13
45MPa	94	33	31
90MPa	504	76	71

○ SUS316L: JIS G 4303ステンレス鋼棒
 ○ SCM435: JIS G 4053 クロムモリブデン鋼鋼材
 ○ SNCM439: JIS G 4053 ニッケルクロムモリブデン鋼鋼材

TS=引張強さ、σ=許容引張応力[3] 容器の内径を300mmとした場合

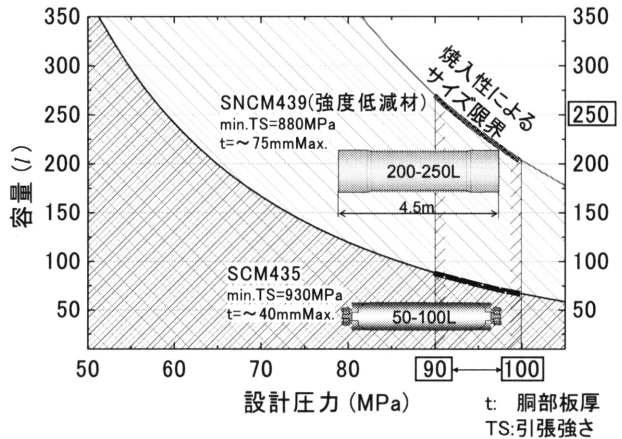


図1. 候補材の設計圧力と焼入性によるサイズ限界

3. 水素ガス脆性の現象的特徴

上述の如く、高圧水素ガス充てん用蓄圧器では、容器の大きさや重量に対する配慮から高強度鋼が用いられるが、高強度鋼では高圧水素ガスとの接触によって脆化が起ることが知られている[4]。1960年代に起こったNASAの18Niマルエージング鋼水素貯蔵容器の破壊事故がその最初の例であり、この現象は、従来型の水素脆性(鋼材が水素を吸収した状態で起こるボルトの遅れ破壊現象など)とは区別して”水素環境脆性”[5]或いは水素ガス脆性と呼ばれている。図2(a)には45MPa水素ガス中で破断させた引張試験片(SCM435鋼)の破断部外観写真を示すが、水素中では殆ど絞りを示さず脆性的な破断面を呈しており、表面にき裂の発生が認められる。

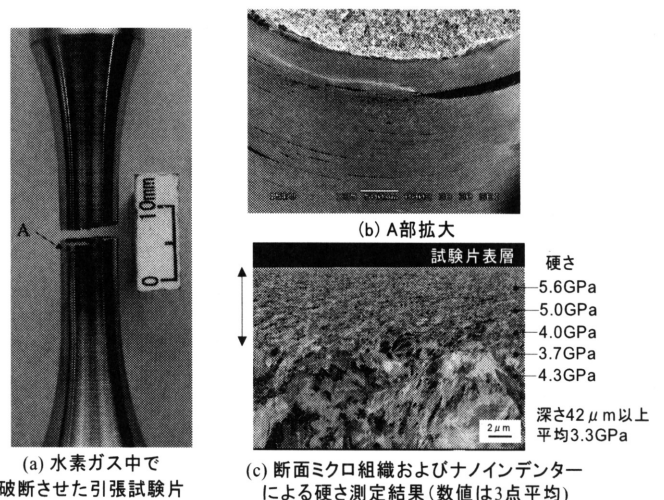


図2. 45MPa水素ガス中で破断させた引張試験片の観察

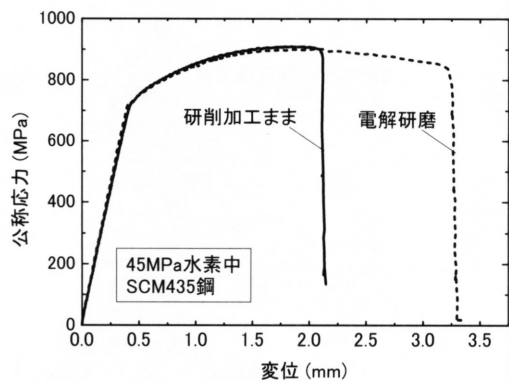


図3. 水素ガス中引張試験の応力-変位線図

断面マイクロ組織観察結果を図2(c)に示す。この観察から明らかな様に、表層から約 $10\mu\text{m}$ の領域(矢印で示した部分)が非常に微細な組織に変化しており、その性状からこの微細組織は加工変質層と考えられる。またナインデーターにより表層部の硬さを測定した結果、微細組織部の硬さは表層直下において最大 5.6GPa を示しており、母材の 3.3GPa と比較して、非常に硬い層である事が明らかとなった。また、表層直下の残留応力は、別途の測定により引張応力である事が確認されており、これらの影響によって水素ガス脆性き裂が生じ易くなったものと考えられる。図3には引張試験の応力-変位線図を示すが、電解研磨によって加工層を取り除くと水素ガス中の引張延性が回復することが確認された。したがって、熱処理が終了した後に機械加工を受ける部位については、研磨等により加工層、有害な残留ひずみを除去することが望ましい。また表面の傷、スクラッチ等も水素ガス脆性き裂の起点となる事が明らかとなっており、接ガス表面の取り扱い等には十分留意したい。図4には、焼戻し熱処理温度を変えて、鋼材強度を3種に変動させたSCM440鋼の引張試験線図を示すが、鋼材強度の上昇に伴って、水素中(図中の実線)の破断伸びが大気中の破断伸び(破線)と比較して、減少しているのが認められる。最も強度の高い 500°C 焼戻しの材料では、大気中で得られる最高荷重点(=引張り強さ)に到達する前に破断している。この様に、鋼材は高強度になる程水素ガス中の延性が低下し、水素ガス脆化感受性が高くなる事を示している。以下には、国内外の水素容器材料の規格[6]などを参考にして、蓄圧器の安全性検証試験の方法を検討し、以下にその考え方と事例を紹介する。

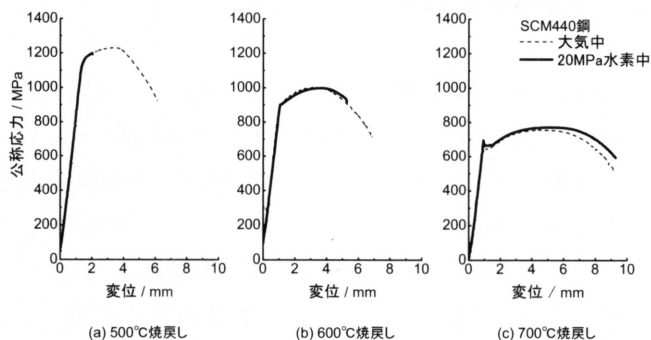


図4. 引張試験線図におよぼす鋼材強度の影響

4. 水素ガス環境における材料の安全性検証試験

4.1. 材料のスクリーニング試験

高压化に伴う容器の厚肉化への対応を考え、SNCM439鋼の安全性検証方法および、その実施例を以下に紹介する。

材料は市販のSNCM439鋼板であり、厚さ 75mm の鍛造材である。この材料の強度を調節するために、鍛造時の歪み等の製造履歴の影響を消去する拡散焼なまし [$1150^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ (空冷)]を施した後、焼入・焼戻し熱処理を実施した。なお、焼入は、 850°C で 2h 加熱後、実際の蓄圧器の板厚を想定し、図1を参考に 75mm の $1/2t$ (厚さ)における油焼入時の推定冷却速度 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ にて行った。鋼材の大気中引張り強さを調整するために、焼戻し条件を 550°C 、 600°C 、 640°C 、 655°C 、 $670^\circ\text{C}\times 4\text{h}$ (空冷)に変化させ、引張り強さを $852\sim 1224\text{MPa}$ にした。安全性検証試験の第一ステップとして、図5(a)に示す水素ガス中の引張試験を行い、材料のスクリーニングを行う。

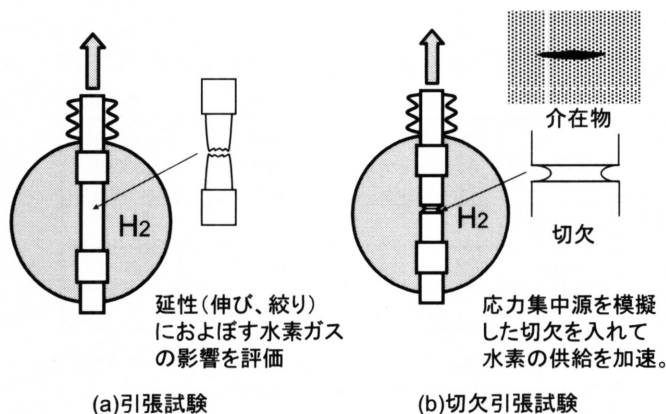


図5. 材料のスクリーニング試験

これは前項で述べた様に、主として材料の延性（伸び、絞り）におよぼす水素ガス脆化の影響を評価するために行う。SNCM439鋼の引張試験の結果、図4と同様に、引張り強さが1000MPaを超える（図4(a)に相当）材料では、延性が著しく低下する結果が得られた。次に大気中、45MPa水素中および90MPa水素中の切欠引張り試験を行う。切欠試験とは、図5(b)に示す様に、材料中に含まれる介在物や欠陥への水素の供給を加速するために試験片表面に切欠を付している。切欠の応力集中係数 K_t は介在物を想定して3.3と設定した。図6にその結果を示す。45MPa、90MPa水素中の切欠引張強さ（ NTS ）は、鋼材の大気中引張り強さ（ TS ）が1000MPa付近を超えると急激に低下する傾向を示した。従ってSNCM439鋼を水素容器として使用する場合は、少なくとも $TS=1000MPa$ 以上の強度での使用は避けるのが望ましい。そこで、強度を熱処理によって、 $TS=942MPa$ （焼戻し温度が640°Cの条件）まで低減させた材料（以後、強度低減材と呼ぶ）を候補材として選定し、水素中での安全性検証試験を実施した。

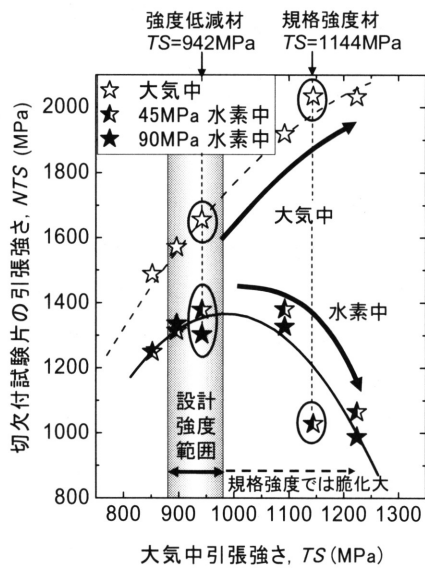


図6. SNCM439鋼の切欠引張試験結果

4.2 安全性評価の方法と手順

蓄圧器には繰り返し充てんに伴い荷重が作用するので、疲労破壊を考慮しなければならない。図7には疲労き裂の発生寿命と伝播寿命を模式的に現した図である。疲労設計においては、設計条件以上の繰り返し荷重を試験片に負荷し、き裂が発生するまでの繰り返し数 M と、破断に至るまでの回数 N を図8(a)に示す様な平滑材の疲労試験によって求める。しかし、実機でき裂がいつ発生して

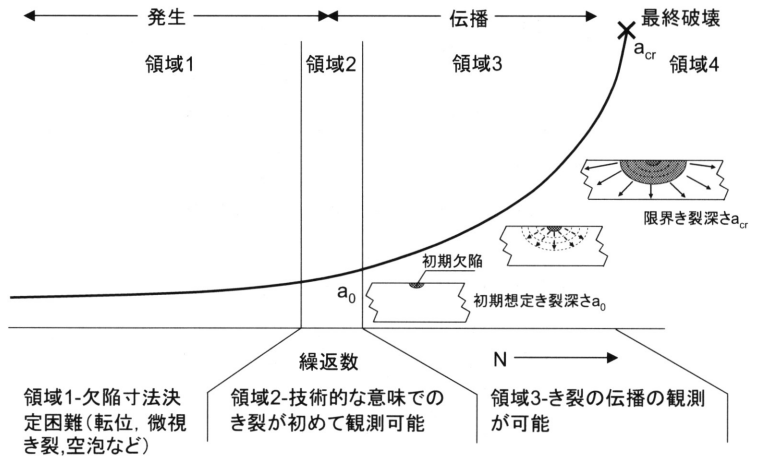


図7. 疲労き裂の発生寿命と伝播寿命（文献[7]を引用）

伝播するのは明確でないため、後述する様に、検査法の精度に依存する初期欠陥深さ(a)を想定して、そのき裂が限界長さ(a_{cr})に達するまでの繰返し数、即ち伝播寿命を計算する。ここで、き裂の伝播速度の評価は、図8(a)の試験片では測定困難で、図8(b)に示した様なブロックに予き裂を入れた試験片(コンパクトテンションC(T)試験片)に繰返し荷重をかけて、水素ガス中での疲労き裂伝播速度、 da/dN を測定する。疲労き裂が伝播し、やがてそのサイズが限界長さに達すると、容器が破壊する。この破壊限界を求めるために、荷重の負荷方法が異なる図8(c)のライジングロード試験と図8(d)の遅れ割れ試験の2種の試験を行う。ライジングロード試験は、図8(b)と同じC(T)試験片に一方の漸増荷重を負荷して、大気中の破壊靱性値： K_{IC} 或いは水素ガス脆性によるき裂進展下限界応力拡大係数： K_{IHH} を求める。一方、遅れ破壊試験では、予き裂を入れたブロックの試験片(WOL試験片)にボルトで荷重を加えながら室温高圧水素ガス環境中に長時間暴露させ、暴露後にき裂の進展長さを測定し、一定歪（あるいは荷重）下でき裂進展がやがて停止する荷重より、その下限界応力拡大係数： K_{IHH} を求める。蓄圧器への充てん中の様な荷重漸増条件下での破壊限界(K_{IHH} 又は K_{IC})、或いは、静置状態の様な、一定の歪み下の破壊限界(K_{IHH})の何れの荷重条件による破壊が支配的であるかは、明らかでなく、これらの結果を比較して K_{IC} 、 K_{IHH} または K_{IHH} のうち最も小さい値により、容器の破壊限界欠陥寸法 a_{cr} を見積もる。図6に示したSNCM439鋼の強度低減材および、比較のために規格強度材について、90MPa室温高圧水素ガス環境下で図8(a)~(d)の試験を行い、その結果を以下に述べる。

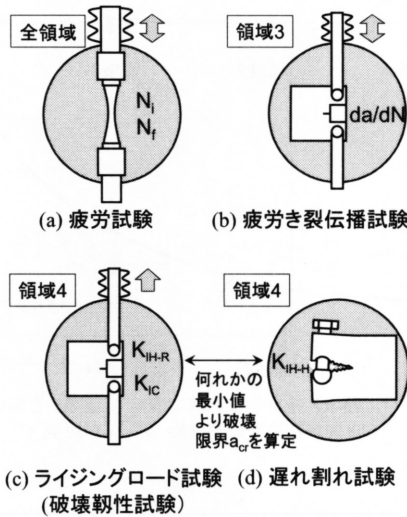


図8. 水素ガス中での安全性検証試験

4.3. 疲労試験

図9に強度低減材の疲労試験結果を示す。尚、疲労試験片の加工にあたっては、図2(c)で示した様な加工変質層を除去するために、表面を十分に研磨してある。その結果、歪み振幅の大きい低サイクル疲労域においては水素による影響が現れているが、応力振幅が小さくなると破断繰返し数は大気中と変わりのない値となる事が示された。ここで、応力集中部のない水素容器の円筒胴部最内表面で内圧により発生する荷重を考慮し、90MPa高压水素ガス環境中で設計充てん回数（本解析例では3000回）の20倍（60,000回）、想定荷重振幅の2倍以上の応力振幅下でも試験片にき裂の発生は認められず（図中の矢印のプロット）、水素ガス環境下で伝播しうるき裂が生じないことを確認した。

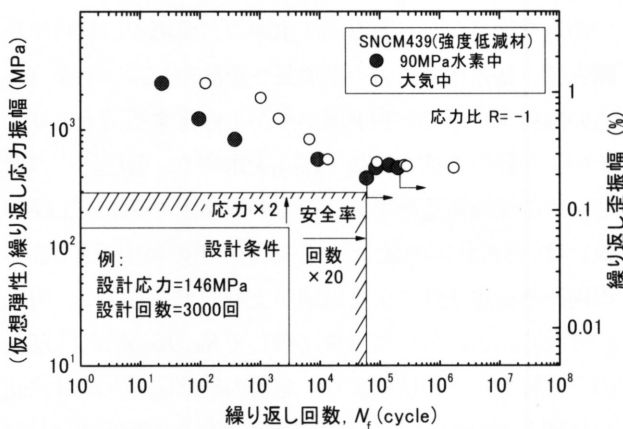


図9. 強度低減材の疲労試験結果

4.4. 疲労き裂伝播試験

疲労き裂伝播試験結果を図10に比較した。水素中での疲労き裂伝播速度は何れの材料も大気中と比べて増大した。増大の程度は規格強度材の方が大きく、強度低減材の方が小さい。これは強度低減材の優位性を示すが、一方で、高压水素ガス環境でき裂の有無の確認と伝播の評価が安全性を確保するために重要であることを示唆する。

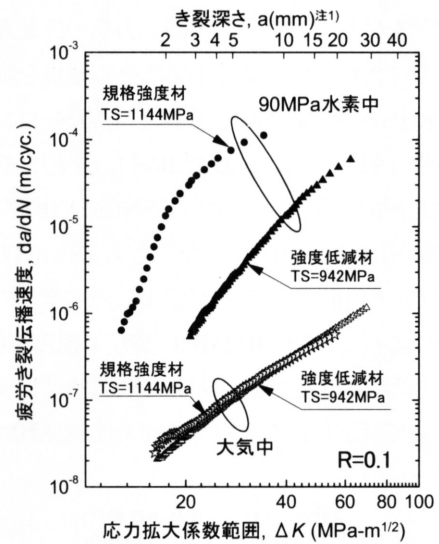


図10. 疲労き裂伝播試験結果

注1: 図13の安全解析事例における応力拡大係数範囲とき裂深さの対応

4.5. 遅れ割れ試験

図11にはSNCM439鋼の規格強度材および強度低減材をそれぞれ85MPa～90MPa室温高压水素ガス環境中に初期の荷重荷重を最大 K_{IH} =70、 $60\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で1000時間暴露させた後のき裂進展状況を比較したが、規格強度材では水素中でき裂進展が認められ、 K_{IH-H} は $16\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。一方の強度低減材では水素ガス環境下でのき裂進展が認められず K_{IH-H} は、 $60\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上とみなされ、強度低減材の水素ガス中遅れ割れに対する抵抗が大きいことが確認された。

4.6. ライズングロード試験

SNCM439鋼の規格強度材および強度低減材の試験結果を図12に示した。図12(b)より強度低減材の大気中破壊靱性値 K_{IC} = $232\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、压力容器材料として十分な靱性を有する事が確認された。また図12(a),(b)より、両材料ともに水素中では大気中と比べて図中の矢印点付近から荷重が低下しており、破面観察により水素環境脆化によるき裂の発生、進展によるものであることが確認

された。なお、荷重低下点から強度低減材のき裂進展下限値 $K_{IHR}=46\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、規格強度材の $K_{IHR}=21\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ より高い値を示す。

したがって、強度低減材の荷重漸増下におけるき裂進展限界： K_{IHR} が最も小さい値 ($K_{IHR} < K_{IHH} < K_{IC}$) となるので、破壊限界欠陥寸法 a_{cr} は、 K_{IHR} より計算する事になる。

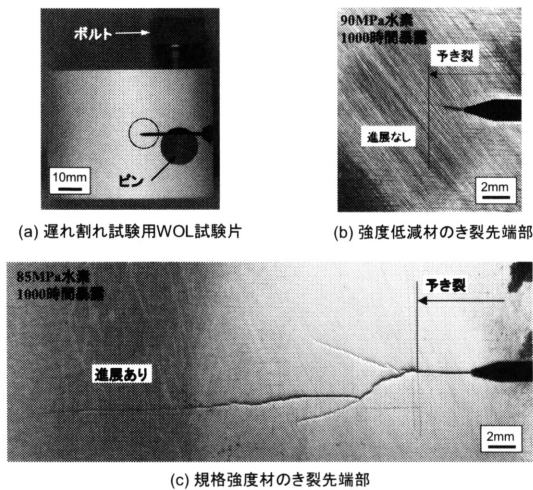


図11. WOL試験片(a)とき裂先端部の拡大(b),(c)

達するまでの回数を計算している。尚、 a_r は図12(b)の $K_{IHR}=46\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ より、破壊限界欠陥深さ a_{cr} は14mmと計算される。また a_0 が a_{cr} に達するまでの回数を計算するには、図10に示す $da/dN=C\Delta K^m$ (C, m は定数) の式で近似し、き裂の微小増分区間毎にき裂伝播速度式を積分して微小増分量だけき裂が伝播するのに要する繰り返し回数を求める。この繰り返しにより、初期想定欠陥寸法が破壊限界欠陥寸法 a_{cr} に到達するまでの寿命を求めた。この結果より、水素ガス中ではき裂伝播寿命が6,547回となり、少なくともこの使用回数以内に定期的なき裂の検査を行う必要がある。

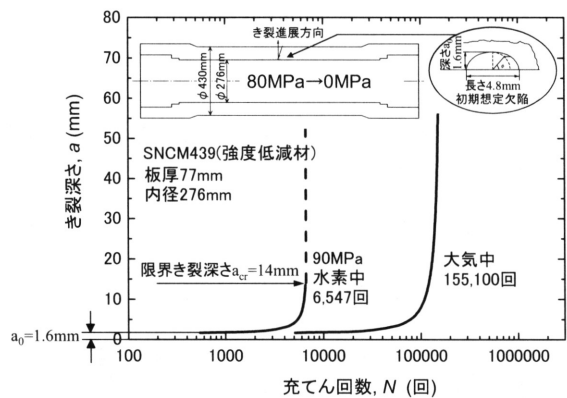


図13. 水素ガス環境中における安全解析の一例

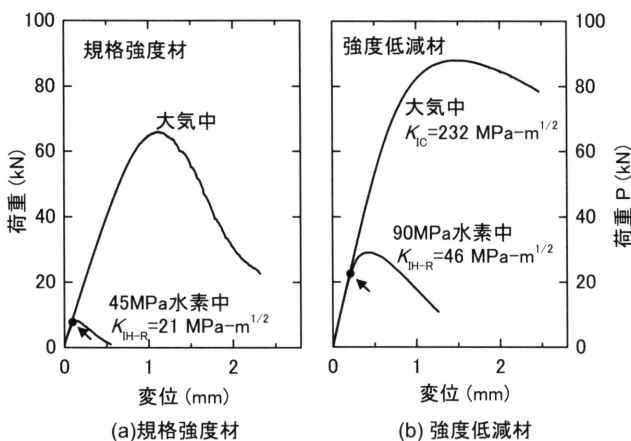


図12. SN1CM439鋼のライジングロード試験結果

4.7. 水素蓄圧器の安全解析事例

疲労き裂伝播寿命の解析事例を図13に示す。この解析では図中に示す様に、SN1CM439(強度低減材)を用いた240lの蓄圧器の中央部内表面に深さ a_0 が1.6mm、長さ $2a_0$ が4.8mmの初期欠陥が軸方向に存在した場合を想定し、0→80MPaの充てんを繰り返した場合に初期欠陥が伝播して破壊限界き裂寸法 a_{cr} (大気中の場合は板厚寸法) に

5. おわりに

水素スタンド用鋼製蓄圧器の材料選定と安全性評価の考え方について解説した。材料の選択にあたっては、圧力容器の脆性破壊を防ぐための粘り強さ (= 靱性) と高圧力に耐える必要強度を兼ね備える必要があり、このために焼入性が良好なSN1CM439鋼(ニッケルクロムモリブデン鋼)を候補材として選択した。しかし大気中引張強さが1000MPaを超える鋼材の場合は、水素ガス中での延性や切欠引張強度の低下が著しく、SN1CM439鋼を水素スタンド用蓄圧器として使用する場合は、引張強さを1000MPa以下の強度に制限した強度低減材を使用するのが望ましい。強度低減材の場合、通常的设计条件の2倍程度の繰り返し応力を負荷しても、試験片にき裂の発生は認められなかったが、き裂伝播試験を行った結果、水素ガス中のき裂の伝播寿命は大気中と比べて大幅に低下することが示された。しかし、検査法の精度に依存する初期欠陥深さ (a) を想定して、その初期想定き裂がその

後の充てんの繰り返しによってどのように進展していくのかを安全解析等で明らかにしておけば、定期的に（少なくともき裂伝播寿命以内に）、き裂の検査を行うことにより、安全性を確保できる。また、冒頭に紹介した加工変質層の存在など、内表面が水素ガス脆性を発現しやすい状況にあると、それらが初期欠陥の発生原因となり得るので、蓄圧器の表面加工には十分留意すべき事を示した。図14には、JHFC/横浜・旭水素ステーション[8]向けに、SNCM439（強度低減材）で、製作した80MPa水素蓄圧器（240×2基）外観写真を示した。今後、FCVの普及に向けて、高容量、高信頼性の水素スタンドを低コストで実現することが求められ、スケールメリットを生かす為には更なる高容量蓄圧器の製造技術が求められる。同時に高耐久、長寿命とする事が実用化に不可欠である。また鋼製蓄圧器の材料選定や安全性評価の手順に関しては、これらを規格化或いは標準化する事が今後の普及に必要不可欠であり、材料データの収集を更に進め、これらの推進に資するものとしていきたい。なお、この成果はNEDOの委託業務の結果得られたものである。

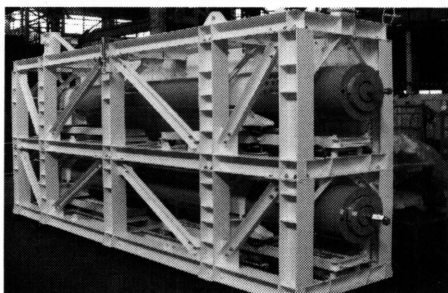


図14. 80MPa鋼製水素蓄圧容器（240×2本）

参考文献

1. N.L. Newhouse, G.B. Rawls,; *Proc. ASME 2010 PVP & Piping Div. / K-PVP Conf.*, (2010)
2. NEDO燃料電池・水素技術開発21年度成果報告シンポジウム要旨集(2日目),p113, (2010)
3. 高圧ガス保安協会;”特定設備検査規則関係例示基準集 別添1 特定設備の技術基準の解釈 別表第一”, 86,(2007)
4. A.W.Loginow, and E.H.Phelps ; *J.eng. for Industry*, Feb. , p274-282(1975).
5. H.R. Gray, *ASTM STP 543*, p133 (1974).
6. American Society for Mechanical Engineers; “*ASME Boiler & Pressure Vessel Code, 2007*

edition, Sec.VIII Div.3, ARTICLE KD10” , (2007)

ASME.

7. S.T.ロルフ,J.M.バーソム共著; 横堀武夫,川崎正,渡辺十郎訳, ”構造物における破壊と疲労の防止”, 倍風館 1981,p22
8. JHFC横浜旭水素ステーションホームページ;
<http://www.jhfc.jp/station/kanto/asahi.html>

記号

- TS : 大気中引張強さ NTS : 切欠引張強さ
- M : 繰返し破断回数 da/dN : 疲労き裂伝播速度
- K : 応力拡大係数 K_{IC} : 大気中の破壊靱性値
- K_{IHR} : ライジングロード試験によるき裂進展下限界応力拡大係数
- K_{IHH} : 遅れ割れ試験によるき裂進展下限界応力拡大係数