

議題6-2-2.

平成17～21年度
水素社会構築共通基盤整備事業

－水素インフラ等に係わる規制再点検及び標準化のための研究開発－

－水素用材料基礎物性の研究－

平成22年12月3日

財団法人金属系材料研究開発センター
独立行政法人産業技術総合研究所
独立行政法人物質・材料研究機構
国立大学法人九州大学

愛知製鋼株式会社
新日本製鐵株式會社
新日鐵住金ステンレス株式会社
住友金属工業株式会社
高压ガス保安協会



愛知製鋼



新日本製鐵



九州大学

住友金属



1. 背景と目標

背景

- 燃料電池車用車を中心とした水素社会構築に向け、様々な規制再点検及び標準化のための研究開発が進められている。
- 燃料電池車の車載水素燃料タンクや水素供給ステーションの各種機器に用いられる材料に関する材料についても、規制再点検及び標準化に必要な特性データ採取が進行中。
- 特に、高圧水素や液体水素等に材料が曝される極めて特殊な水素環境にて材料特性評価を推進。H16～H17年には 35MPa機器用材料(A6061-T6, SUS316L)の基準化に貢献(JARI S001, 002, JIGA-T-S/12/04, 13/04等)
- 基準材料種の拡大、70MPa級機器用材料の基準化等に向け、更なる材料評価・関連知見の蓄積を推進。

目標 燃料電池車用車載水素燃料タンクおよび関連部品、水素供給ステーション各種部品に使用される材料に関して、規制再点検及び標準化の根拠となる材料特性を評価し、裏付けデータ及び関連基礎知見を取得・提供する。特に、70MPa圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準等の制定に貢献する。

2. 研究項目・実施内容

(1) 例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得・提供

70MPa級機器用材料データ取得



候補材SUS316L, A6061-T6,
A6061-HS 等の評価

(2) 評価材料種の拡大



候補材料拡大のためのデータ採取

(3) 複合容器向け材料の評価



CFRPストレスプッチャー, 疲労データ拡充

(4) 材料特性簡易評価法の適用拡大



評価条件拡大(高圧, 低~高温, 疲労)

(5) 基準化の技術的根拠とするための金属学的基盤解析・研究

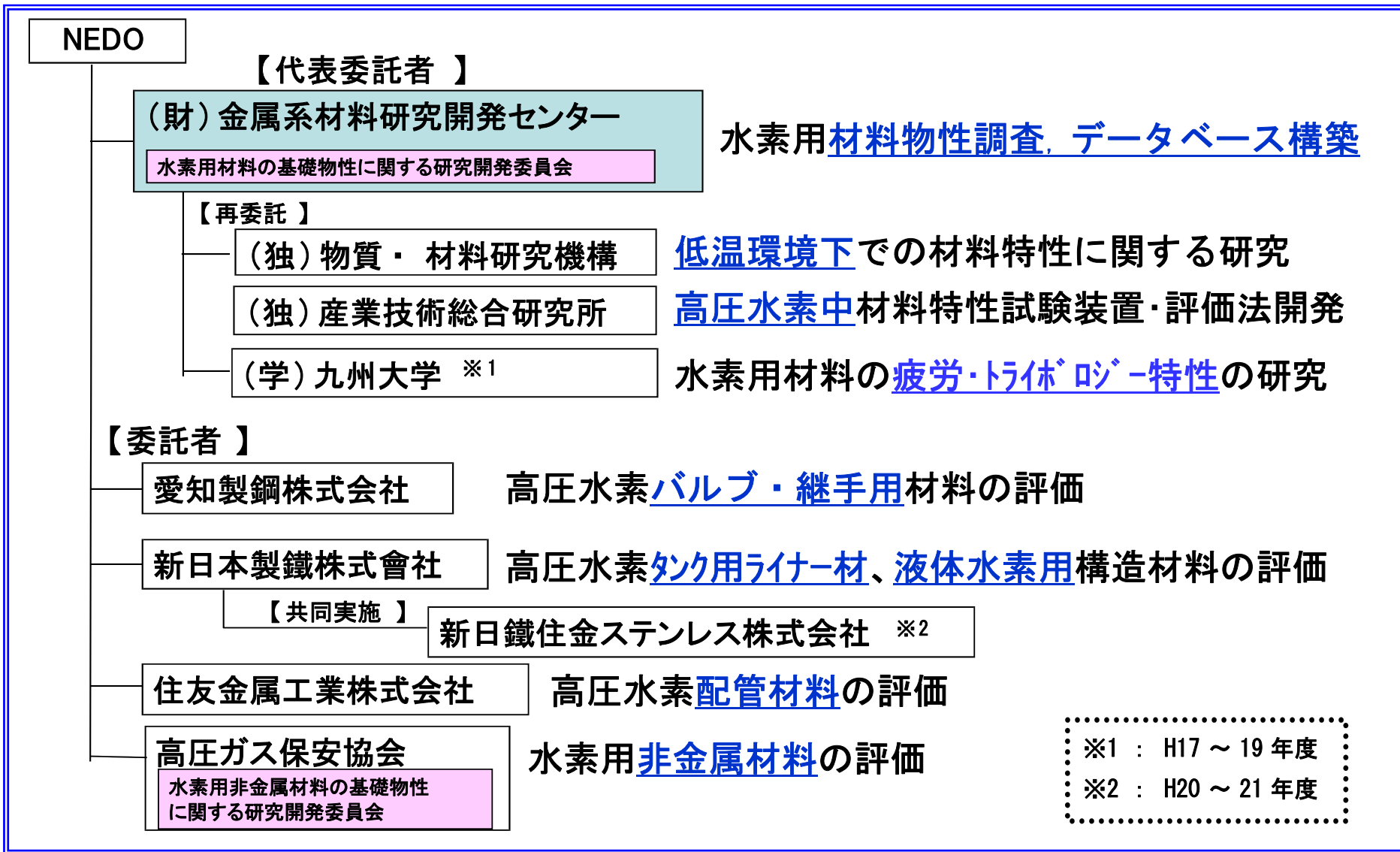


水素脆性影響因子解析, 疲労特性周波数
依存性評価等疲労特性に関する研究, 他

(6) その他活動, ノハウ・重要知見の蓄積と情報公開

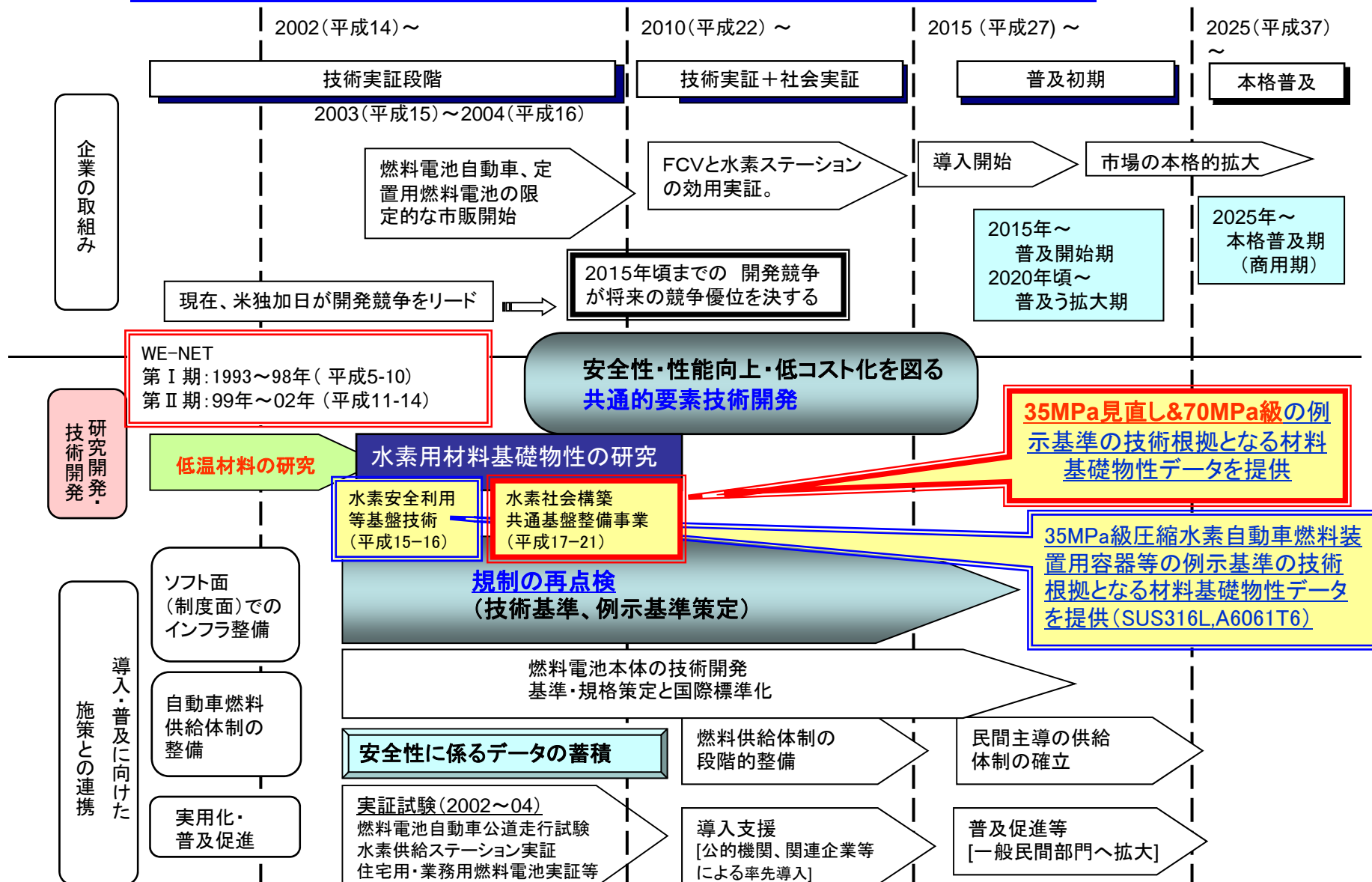
- 長期使用水素関連機器の劣化度調査
- トライボロジー特性研究
- 液体水素用材料データ取得
- 取得データ、技術情報の関係者及び一般への開示, データベース構築 等

3. 研究開発推進体制及び役割分担



4. 水素用材料基礎物性の研究の位置づけ

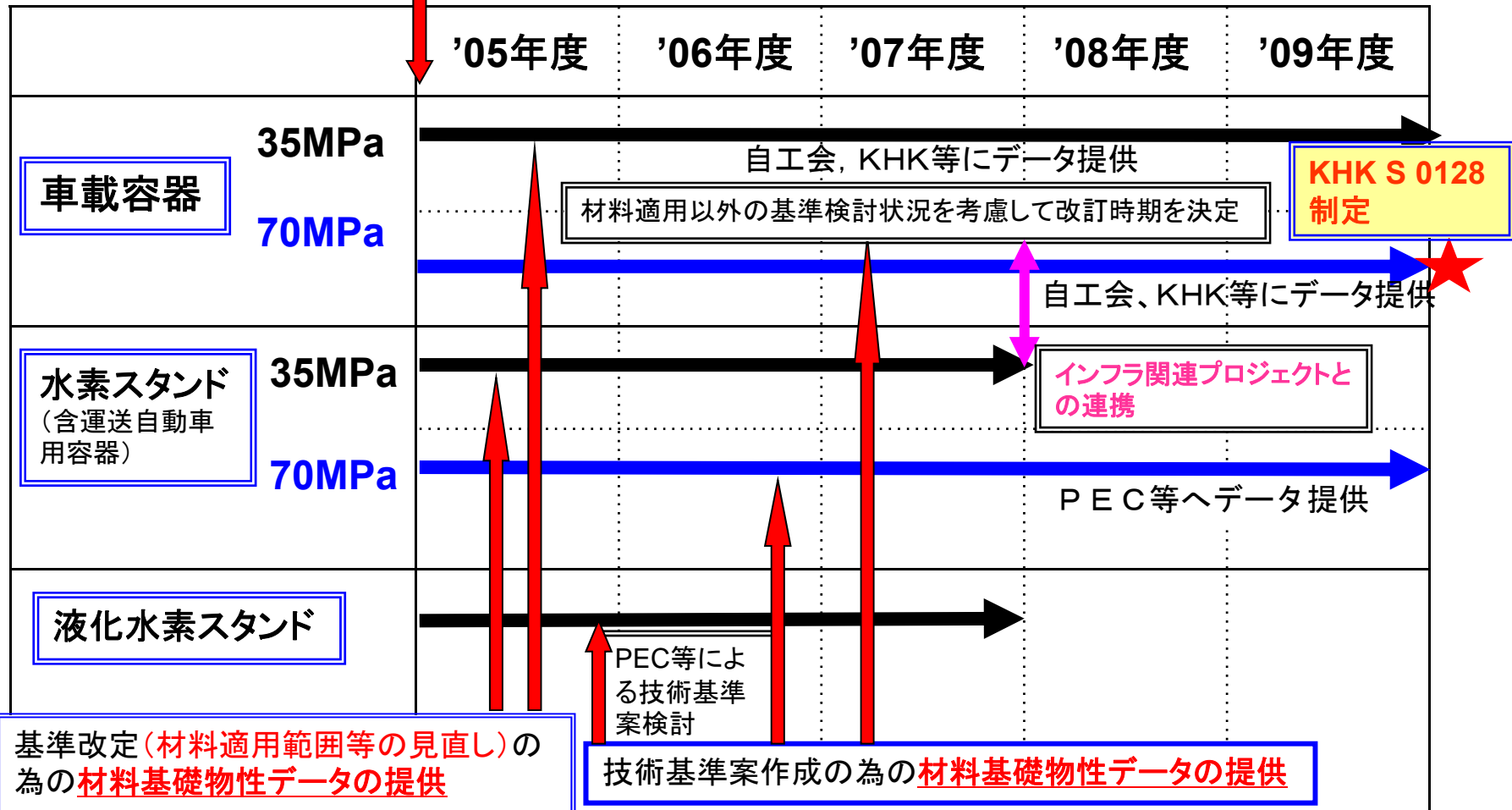
固体高分子形燃料電池／水素エネルギーの導入と材料研究との関わり



5. 車載容器、水素スタンド等の基準策定スケジュールと材料データ提供







JRCMが材料基礎物性データを取り纏め、基準原案作成機関に提供

2005年にJARI基準、2010年にKHK基準制定に貢献（詳細は下段の注を参照）



(注) A6061-T6及び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基準原案作成機関に提供。2005年3月に、容器例示基準として、JARI基準(JARI S 001 (2004))、JIGA基準(JIGA-T-S/12/04)が、付属品の例示基準として、JARI基準(JARI S 002 (2004))、JIGA基準(JIGA-T-S/13/04)が、施行された。また、KHKより70MPa圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準(KHK S 0128 (2010))が制定された、

研究スケジュール

研究実施項目	H17年度	H18年度	H19年度	H20年度	H21年度
(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得・提供		 99MPa試験機導入			
(2)評価材料種の拡大 (新規開発材料評価含む)					
(3)複合容器向け材料の評価					
(4)材料特性簡易評価法の適用拡大					
(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究					
(6)その他活動,ノウハウ・重要知見の蓄積と情報公開		高松水素stn解体調査 	LH ₂ 関連機器解体調査 		
			 70MPa級車載容器 基準改定支援 		
			水素有効利用ガイドブック材料関連記事執筆		

6. 事業内容の概要

対象部材 調査項目	①高圧水素 タンクライナー材 (SUS,Al合金等)	②高圧水素 配管 (SUS等)	③高圧水素 バルブ継手 (SUS等)	④液体水素 タンク、配管 (SUS等)	⑤高圧水素 容器 (FRP等)
高圧水素中の 機械的性質	◎	◎	○	—	○
高圧水素中の 疲労特性	◎	◎	○	—	—
水素吸収特性 と機械的性質	○	○	◎	—	◎
液体水素中の 機械的性質	—	—	—	◎	—
(研究主担当)	新日本製鐵 株式會社	住友金属工業株 式会社	愛知製鋼 株式会社	新日本製鐵 株式會社	高圧ガス 保安協会

・材料の基礎物性に関する研究(①～⑤)

- ①高圧水素タンク用ライナー材の研究開発(新日本製鐵株式會社)
- ②高圧水素配管材料の研究開発(住友金属工業株式會社)
- ③高圧水素バルブ・継手用材料の研究開発(愛知製鋼株式會社)
- ④液体水素用構造材料の研究開発(新日本製鐵株式會社)
- ⑤水素用非金属材料の基礎物性に関する研究開発(高圧ガス保安協会)

・材料物性共通基盤技術に関する研究(⑥～⑨)

- ⑥水素用材料物性調査およびデータベース化(財団法人 金属系材料研究開発センター(JRCM))
- ⑦水素特性試験装置の開発及びそれを用いた水素用材料の基礎物性評価
(独立行政法人 産業技術総合研究所(JRCMより再委託))
- ⑧極低温ガス環境下での材料特性に関する研究
(独立行政法人 物質・材料研究機構(JRCMより再委託))
- ⑨水素用材料の疲労特性研究(九州大学(JRCMより再委託))

事業内容詳細

容器例示基準、付属品の例示基準の材料：
A6061-T6及びSUS316L

対象材料	引張	SSRT	水素吸収材の引張	水素吸収材の疲労	疲労	破壊靱性	疲労き裂	遅れ破壊	暴露試験	内外圧疲労
<u>A6061T6</u> 標準材	I	I	/	/	I	/	I	/	I	I
SUS304L 標準材	I	I	I	II	/	/	/	/	I	I
SUS316 標準材	I	I	I	II	/	/	II	II	I	II
<u>SUS316L</u> 標準材	I	I	I	II	I	/	I	II	I	I
<u>SUS316L</u> 組成変化	II	II	II	II	II	/	II	II	II	II
<u>SUS316L</u> 加工材	I	I	I	II	II	/	II	II	I	II
SUS 高強度材	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
Cr-Mo鋼	II	II	II	/	/	II	II	/	II	II
<u>SUS316L</u> 溶接部	/	I	/	/	/	/	II	/	/	II
バルブ 用材料	/	II	I	II	II	/	II	/	I	/
試験実施 担当	新日鐵	住金	愛知	愛知	新日鐵	新日鐵	新日鐵	新日鐵	愛知	住金

I・・・優先実施

II・・・平成17-21年度実施

7. 研究成果

研究成果(1) 例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価
データ取得・提供

研究成果(2) 評価材料種の拡大
(新規開発材料評価含む)

研究成果(3) 複合容器向け材料の評価

研究成果(4) 材料特性簡易評価法の適用拡大

研究成果(5) 基準化の技術的根拠のための金属学的
基盤解析・研究

研究成果(6) その他活動、ノウハウ・重要知見の蓄積と
情報公開

特許出願: 7件、 論文投稿: 38件、 学会発表: 128件

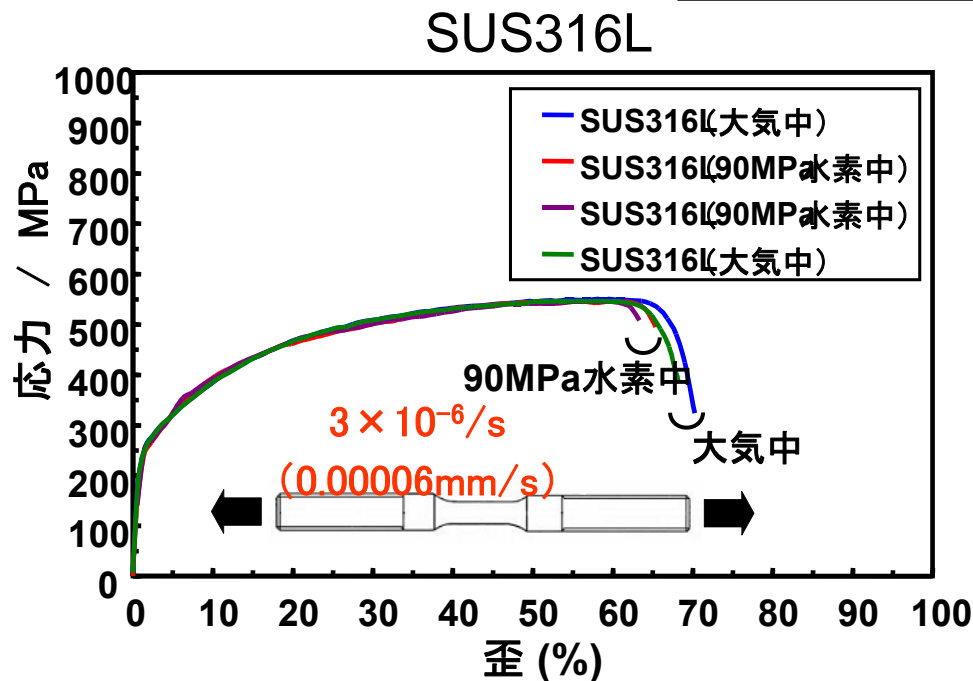
研究成果(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得

本Prj.で導入または使用した高圧水素雰囲気下材料試験装置例

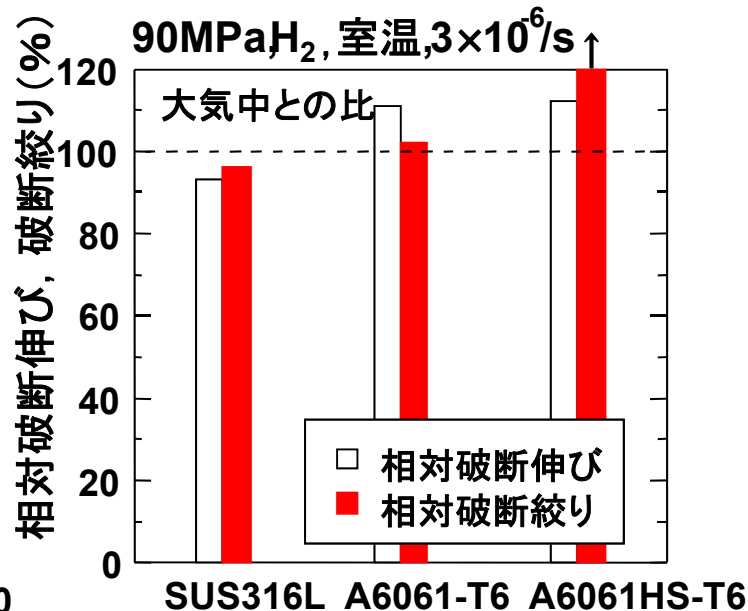
装置名	保有機関	仕様	試験目的	類似装置保有機関
高圧水素雰囲気下材料試験装置	産業技術総合研究所	最高水素圧: ~230MPa, 最高温度: 120°C (計3台保有)	SSRT, 疲労	—
高圧水素中SSRT装置	住友金属工業	最高水素圧98MPa, 最高温度150°C	SSRT	住友金属テクノロジー
高圧水素雰囲気下材料試験装置	新日本製鐵	最高水素圧: 45MPa, 99MPa 試験温度範囲: -45~95°C	引張, 疲労, 破壊 靱性, 疲労亀裂進展	日本製鋼所 九州大学
内圧外圧疲労試験装置	住友金属工業	最高水素圧: ~98MPa, 最高温度: ~100°C (計2台保有)	疲労	日本製鋼所

研究成果(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得

SSRT結果例



SSRT試験における応力-歪み曲線の例

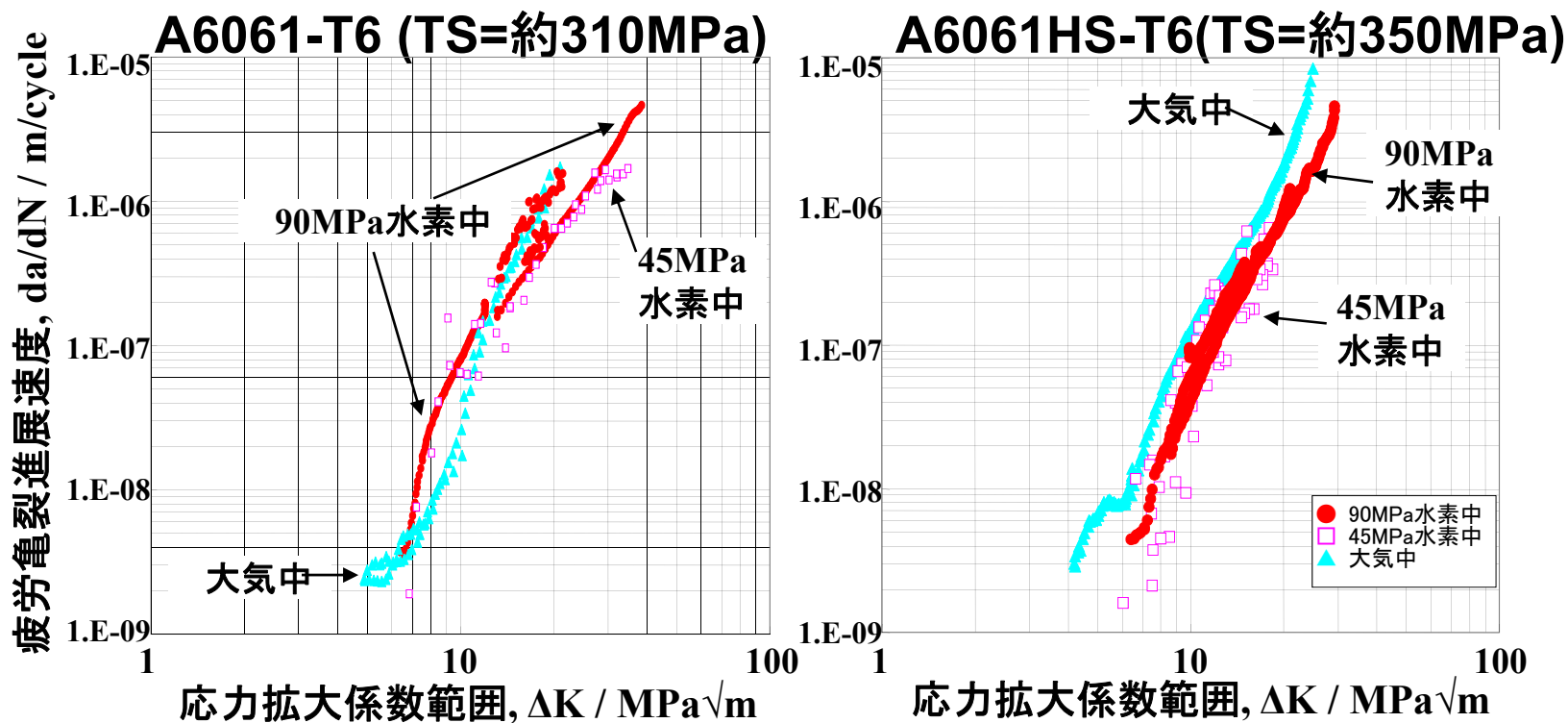


SSRT試験結果

- ・ SUS316L: 90MPa水素中で僅かに破断延性が低下 (偏析の影響)
- ・ A6061-T6, A6061HS-T6(Si増量材): 90MPa水素中で破断延性低下は認められず

研究成果(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得

疲労き裂伝ぱ試験結果例

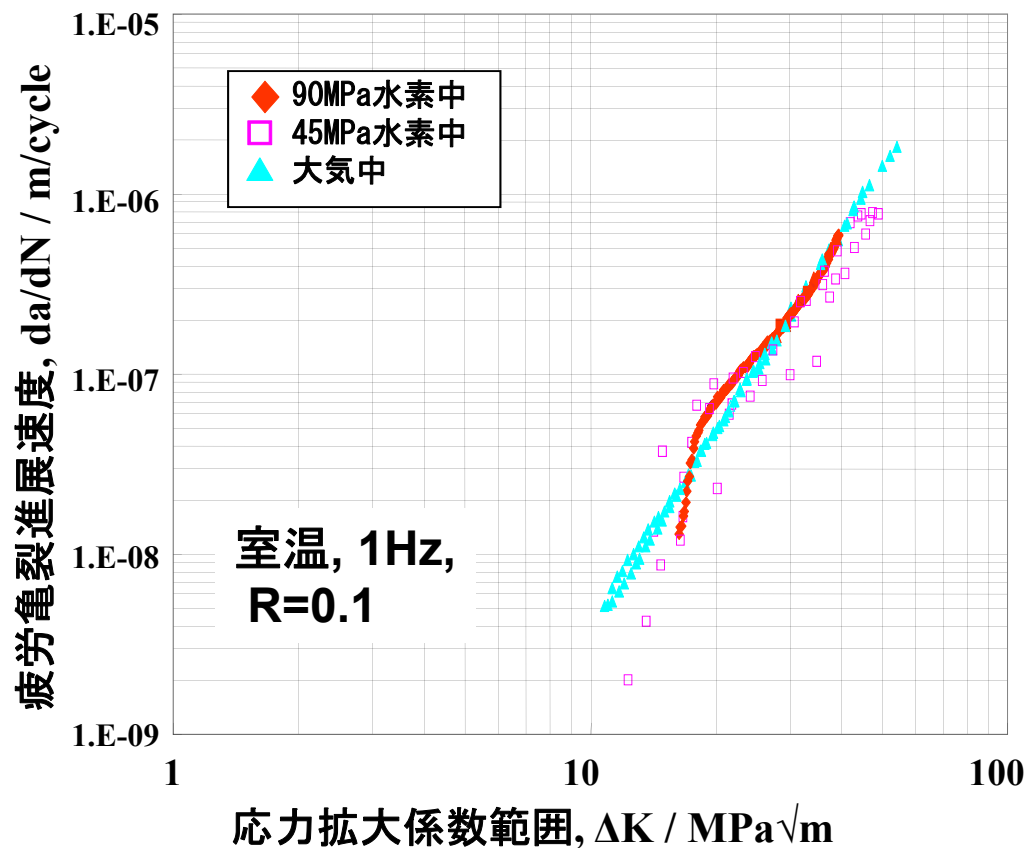


Al合金は、S-N疲労特性(室温), 疲労き裂伝ぱ特性(室温)は、大気中, 45MPa, 90MPa水素中で顕著な差なし

研究成果(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得

疲労き裂伝ぱ試験結果例

SUS316L (同一ロット)

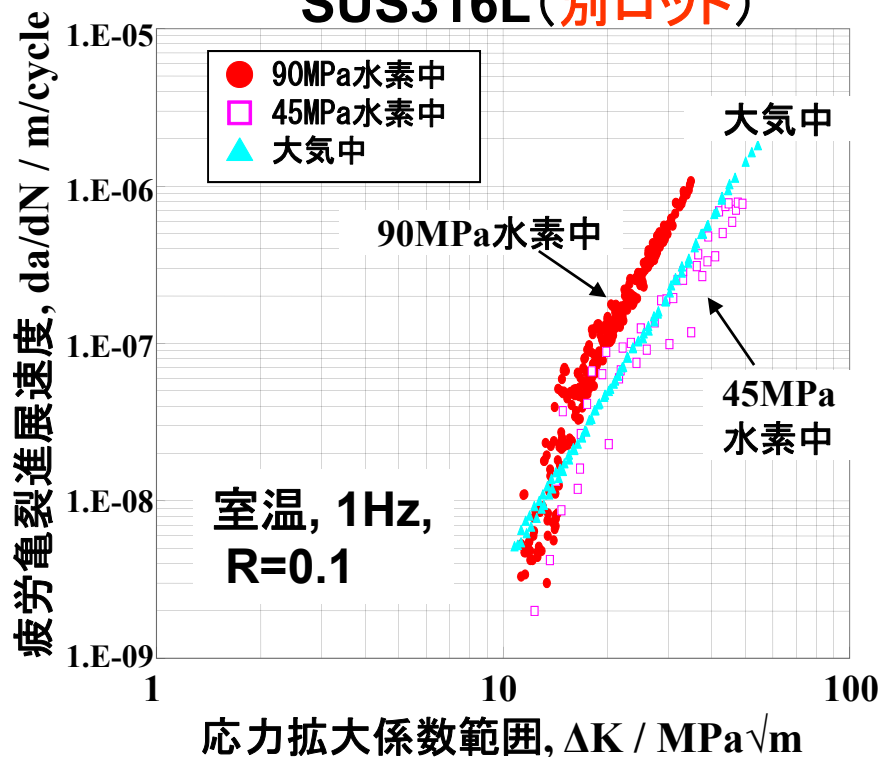


大気中, 45MPa水素中,
90MPa水素中の
疲労き裂伝ぱ速度は、
ほぼ同じ

研究成果(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得

疲労き裂伝ぱ試験結果例

SUS316L (別ロット)



大気中, 45MPa水素中試験に供した厚板:

12.4Ni-17.5Cr-2.23Mo-0.02C-0.59Si

90MPa水素中試験に供した厚板:

12.0Ni-17.5Cr-2.18Mo-0.01C-0.48Si

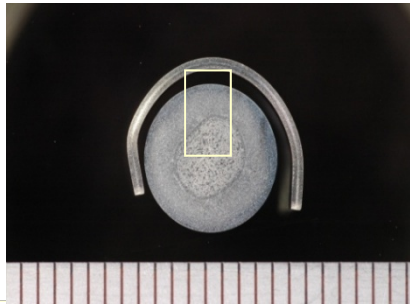
- γ 相の安定度低い
 - +
 - 厚肉材中心部のマイクロ偏析
- ↓
- 本来生じないはずの
 α' マルテンサイト相が生成

大気中, 45MPa水素中に比べ, 90MPa水素中で僅かに
き裂伝ぱ速度が速くなる場合がある (偏析の影響)

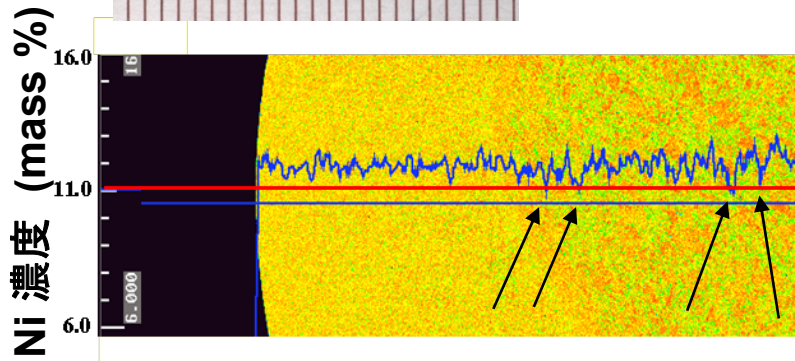
研究成果(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究

SUS316L(17Cr-12Ni-2Mo) 厚肉材の中心ミクロ偏析

8mm ϕ 線材

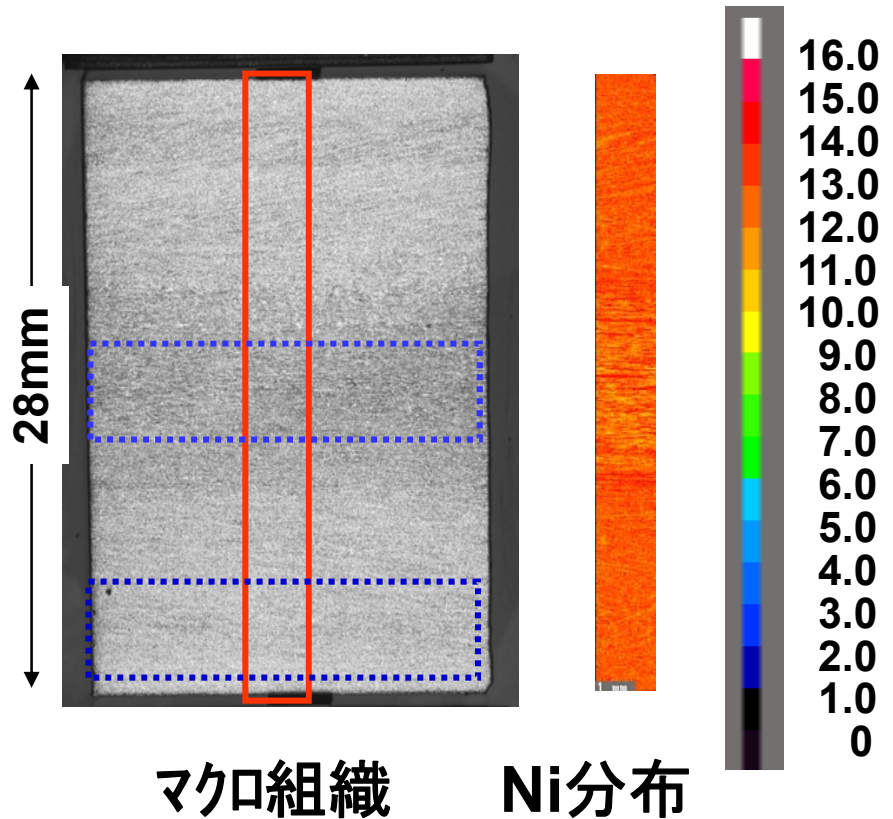


マクロ組織



SUS316Lの規格材でも、局部的にNiの少ない部分が存在
→ 水素環境脆化, 疲労特性低下

28mmt厚板

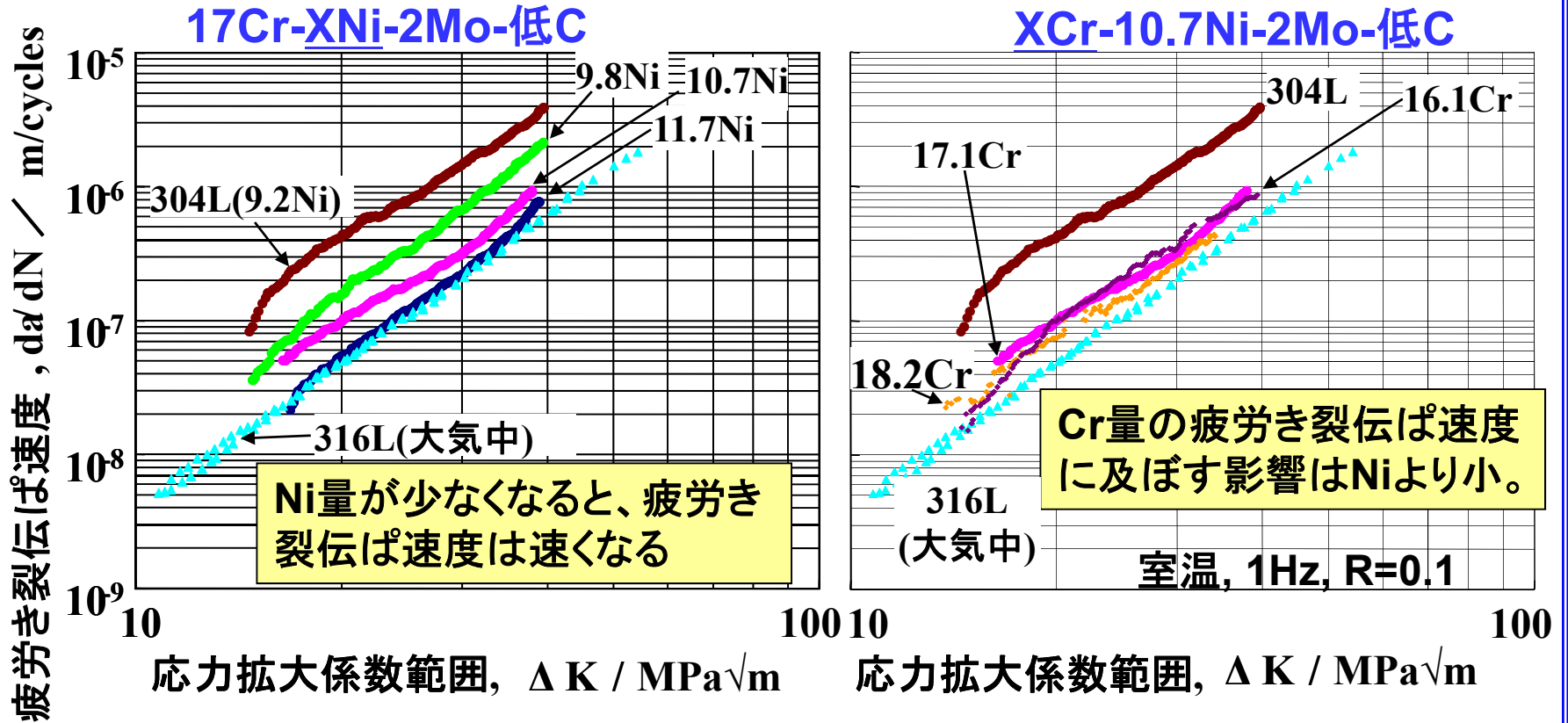


マクロ組織

Ni分布

研究成果(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究

Ni, Cr量の異なる316系SUSの90MPa水素中疲労き裂伝ば特性



→ 偏析部(特にNi負偏析部)の疲労き裂伝ば速度の加速に対応

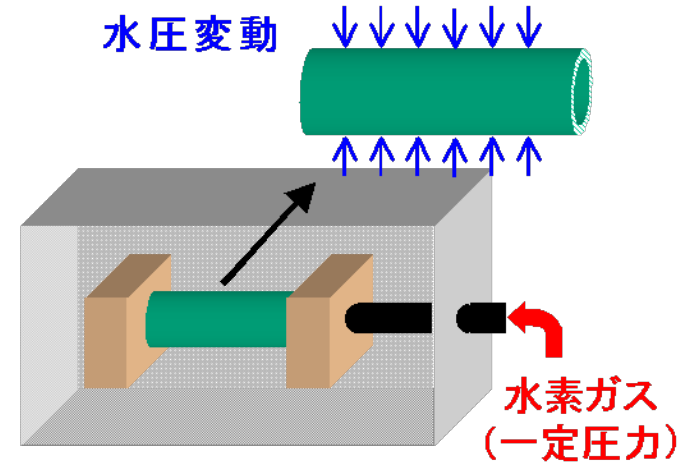
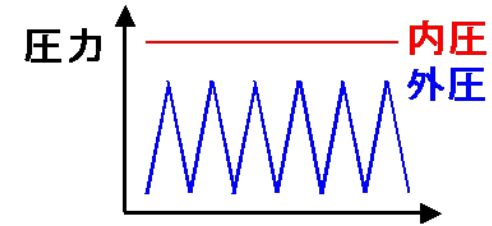
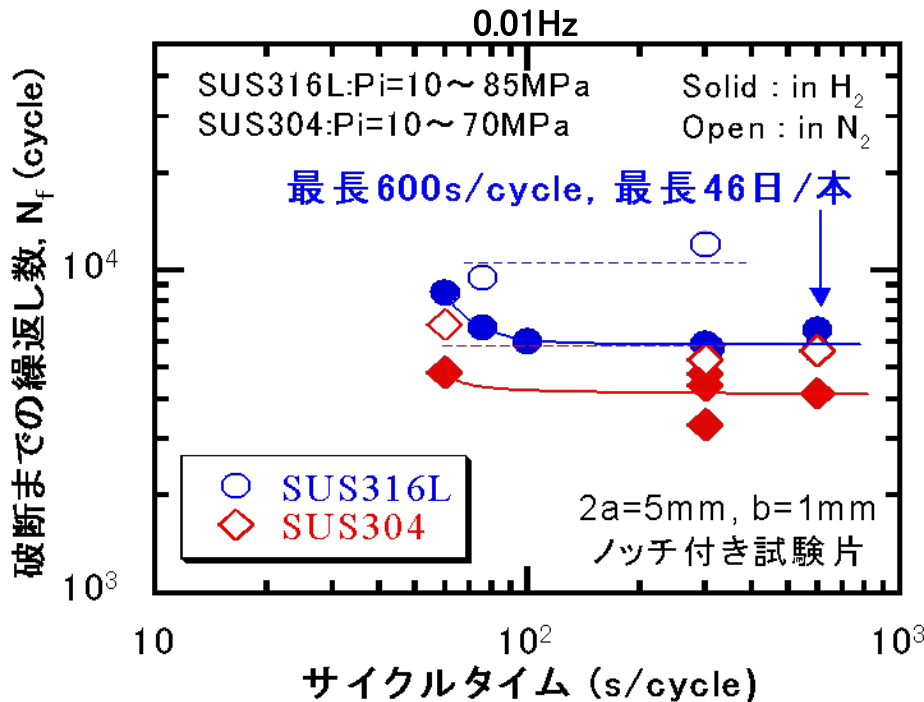
研究成果(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究

試験周波数の疲労特性に及ぼす影響

鋼管状試験片を用いた長周期内圧疲労試験

SUS316L, 304とも, サイクルタイム増加に伴う疲労寿命の低下は, ある時間で飽和する傾向。

→実機器の寿命設計上, 重要知見。



偏析が軽微でも、低周波数の疲労試験では、316Lの疲労特性は低下。ただし、低下代は僅かで、ある周波数で飽和。

研究成果(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究

試験周波数の疲労特性に及ぼす影響

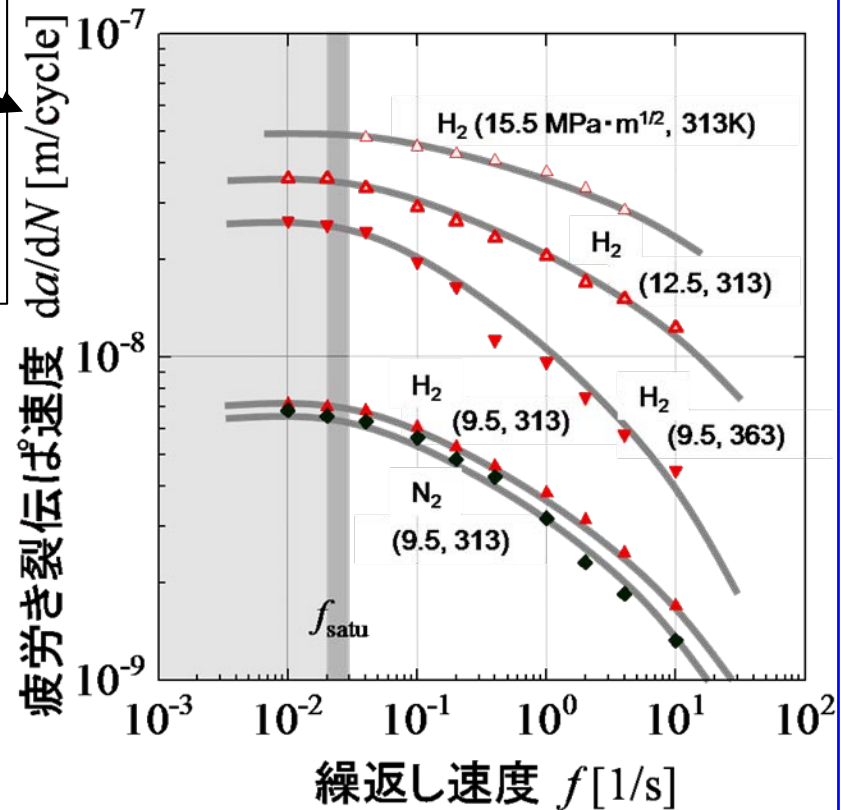
「疲労周波数依存性」は、35MPa機器の例示基準策定時(2005年)の指摘課題

- ・ 疲労データ取得用適性繰返し周波数の把握(九州大学)
 - ・ 低周波数の内圧外圧疲労試験(住友金属)
 - ・ 水素チャージ材の低周波数亀裂進展試験(新日鐵)
 - 海洋構造物の腐食疲労評価試験装置活用 等
- 等を実施。

疲労き裂伝ばの特徴

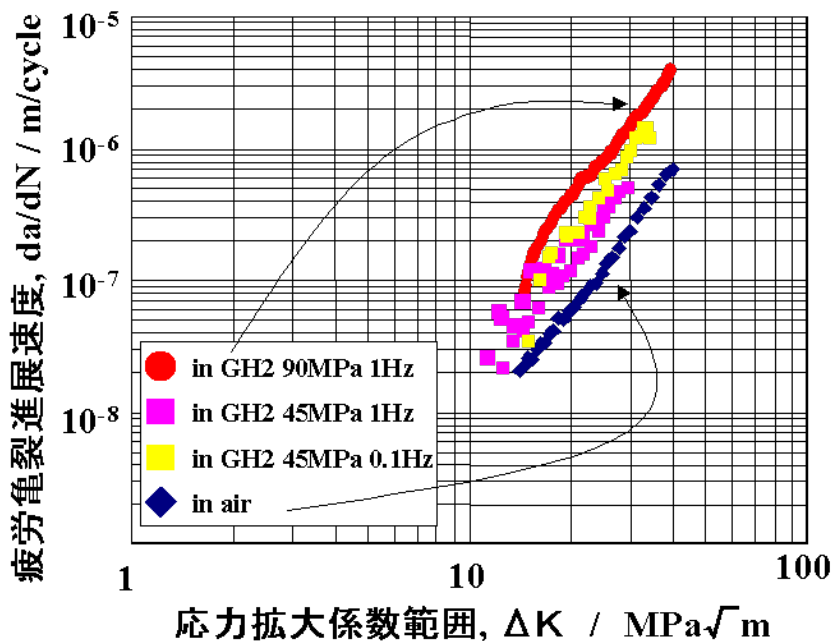
- ・ 水素中の疲労き裂伝ば速度は窒素中より速い。
- ・ 疲労き裂伝ば速度が、それ以下では飽和する繰返し速度が存在する。
- ・ 繰返し速度依存性の要因として、①塑性流動のひずみ速度依存、②水素輸送に関連した時間依存が考えられるが、A6061-T6の繰返し速度依存性は主として塑性流動のひずみ速度依存性に起因するものと考えられる。

A6061-T6の水素ガス中疲労における繰返し速度依存性

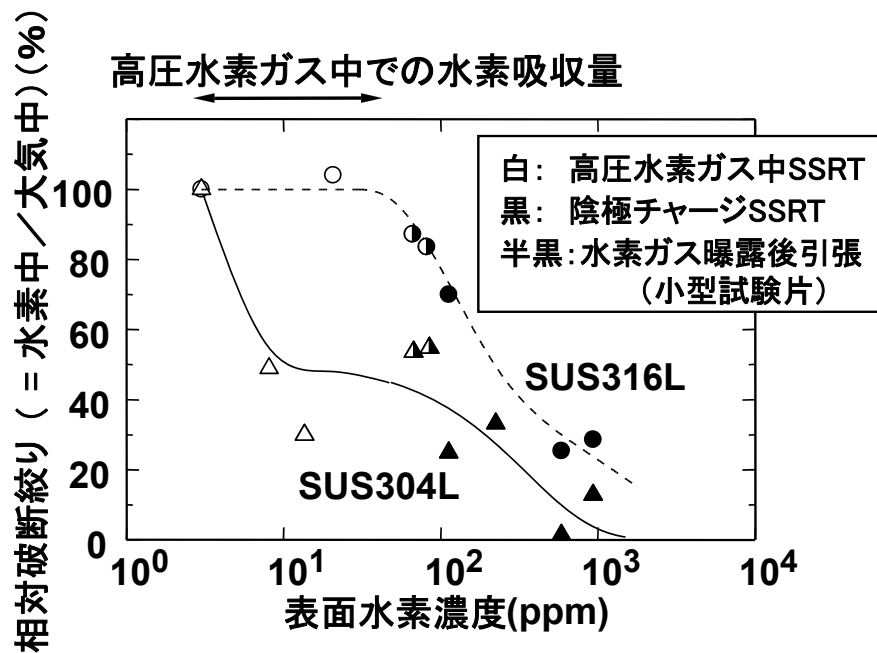


γ系SUSの水素脆化影響因子の探究

SUS304系材料を用いた水素脆化影響因子解析



SUS304Lの高圧水素中における疲労き裂伝ば特性 (R=0.1)



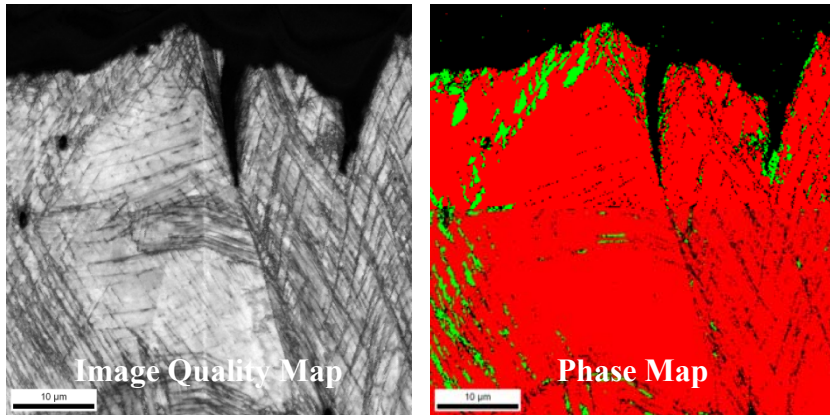
SUS304Lの相対絞りに及ぼす水素濃度の影響 (水素チャージ材の脆化挙動)

γ 系SUSの水素脆化影響因子の探究

SUS304系材料を用いた水素脆化影響因子解析

X線回折によるマルテンサイト測定は、定量議論が困難 → EBSD, EBSP (後方散乱電子線回折パターン)法を適用

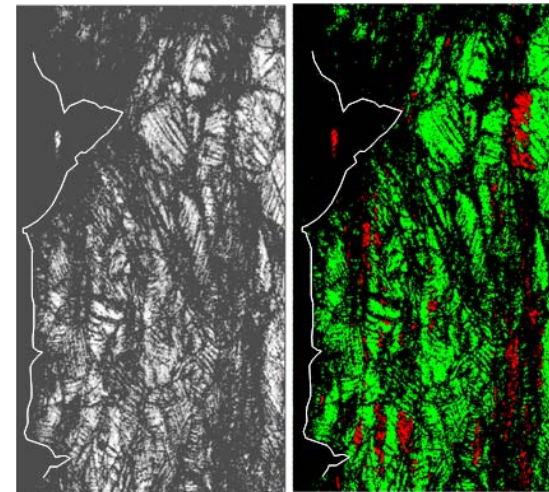
室温, 45MPa水素環境で引張破断した
SUS304破面直下のEBSP分析結果



赤: オーステナイト 緑: α' 加工誘起マルテンサイト 10 μ m

破面近傍(断面)に生成した α' 相量は僅少

85°C, 45MPa水素環境で破断したSUS
304L側面割れ近傍断面のEBSP分析結果



左: Image Quality 像
右: Phase map

赤: 加工誘起
 α' マルテンサイト
緑: オーステナイト

注: 左の測定結果と
赤, 緑の表示が逆

CI > 0.1

← 250 μ m →

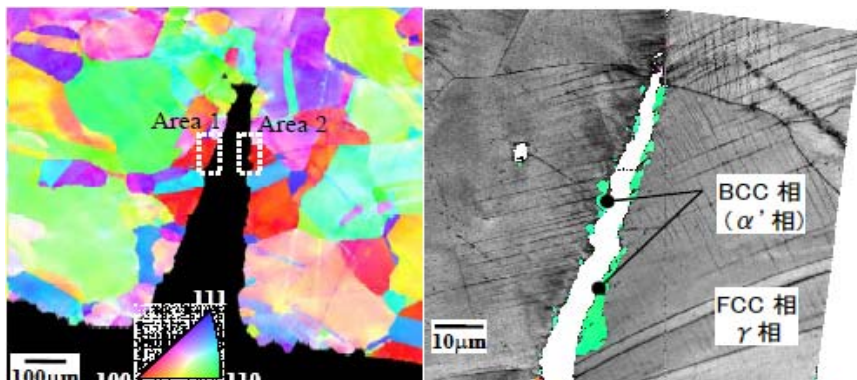
亀裂面, 先端に多量の α' 相を確認できず

→ 304系SUSの水素脆化は, α' マルテンサイトだけでなく γ 相も関与の可能性

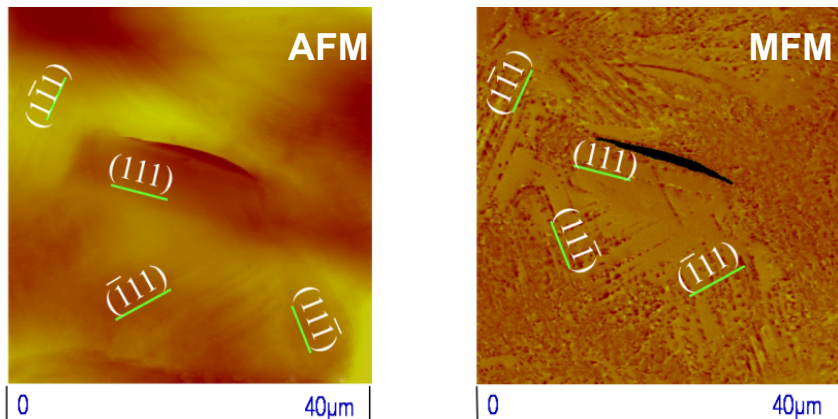
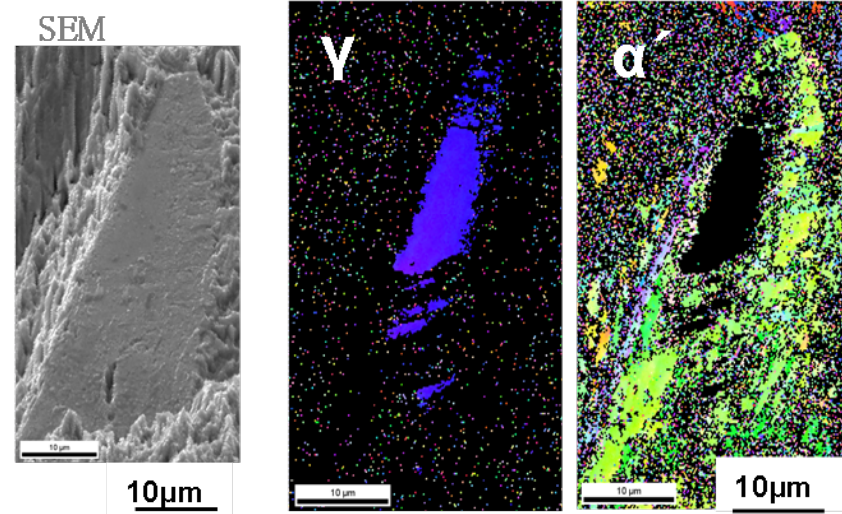
研究成果(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究

γ 系SUSの水素脆化影響因子の探究

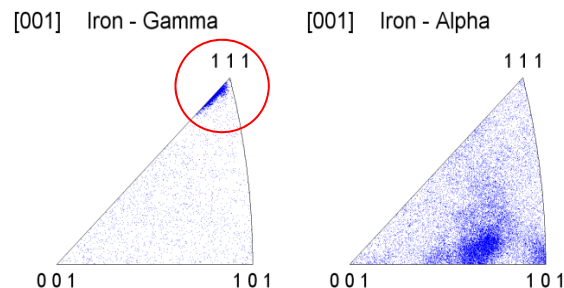
SUS304系材料を用いた水素脆化影響因子解析



SUS304 水素中疲労き裂進展経路のEBSD観察



原子間力顕微鏡(AFM)および磁気力顕微鏡(MFM)によるSUS304水素チャージ材の亀裂の観察

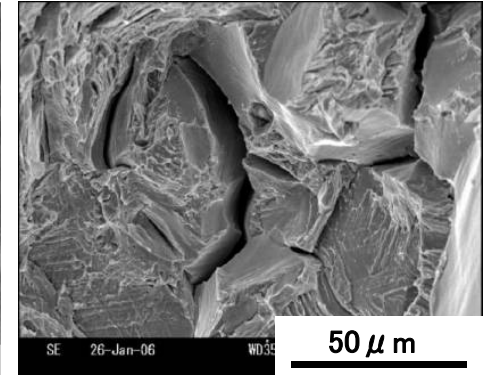
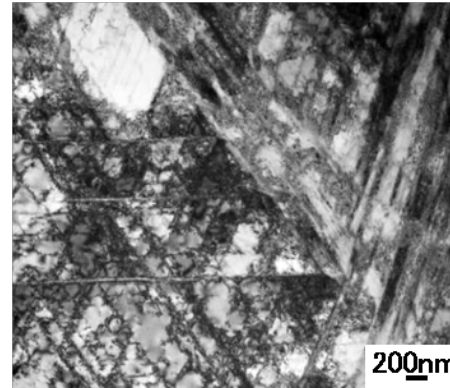
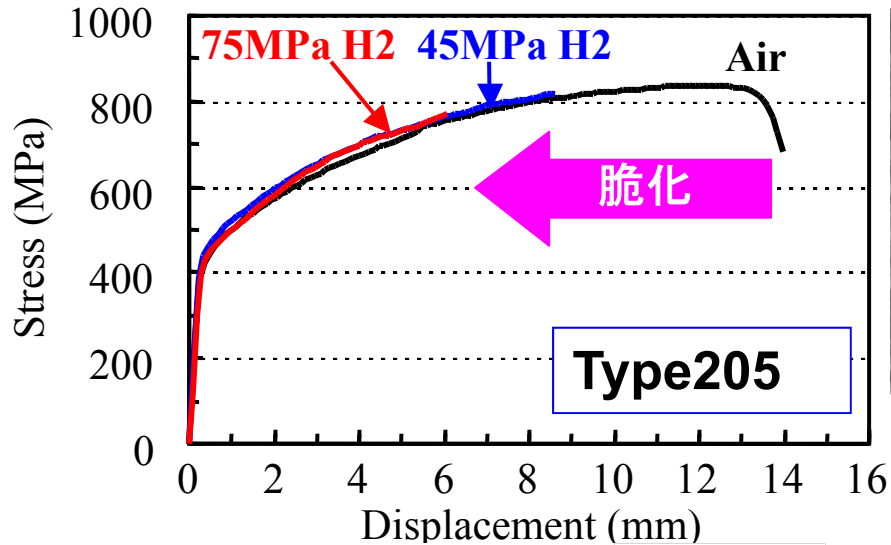


SUS304L 45MPa
水素中疲労破面
(平板状破面)の
EBSD解析

亀裂は、 α' 内ではなく、 γ/α' マルテンサイト
の界面近傍を $\gamma\{111\}$ に沿って進展

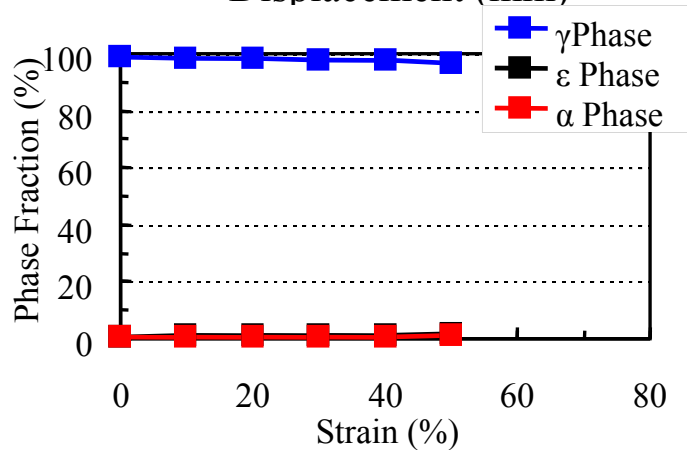
γ系SUSの水素脆化影響因子の探究

安定γ系SUS(Type205:17Cr-15Mn-1.5Ni-0.35N)の水素脆化影響因子解析



30% 変形材の転位組織

45MPa水素中試験材の破面

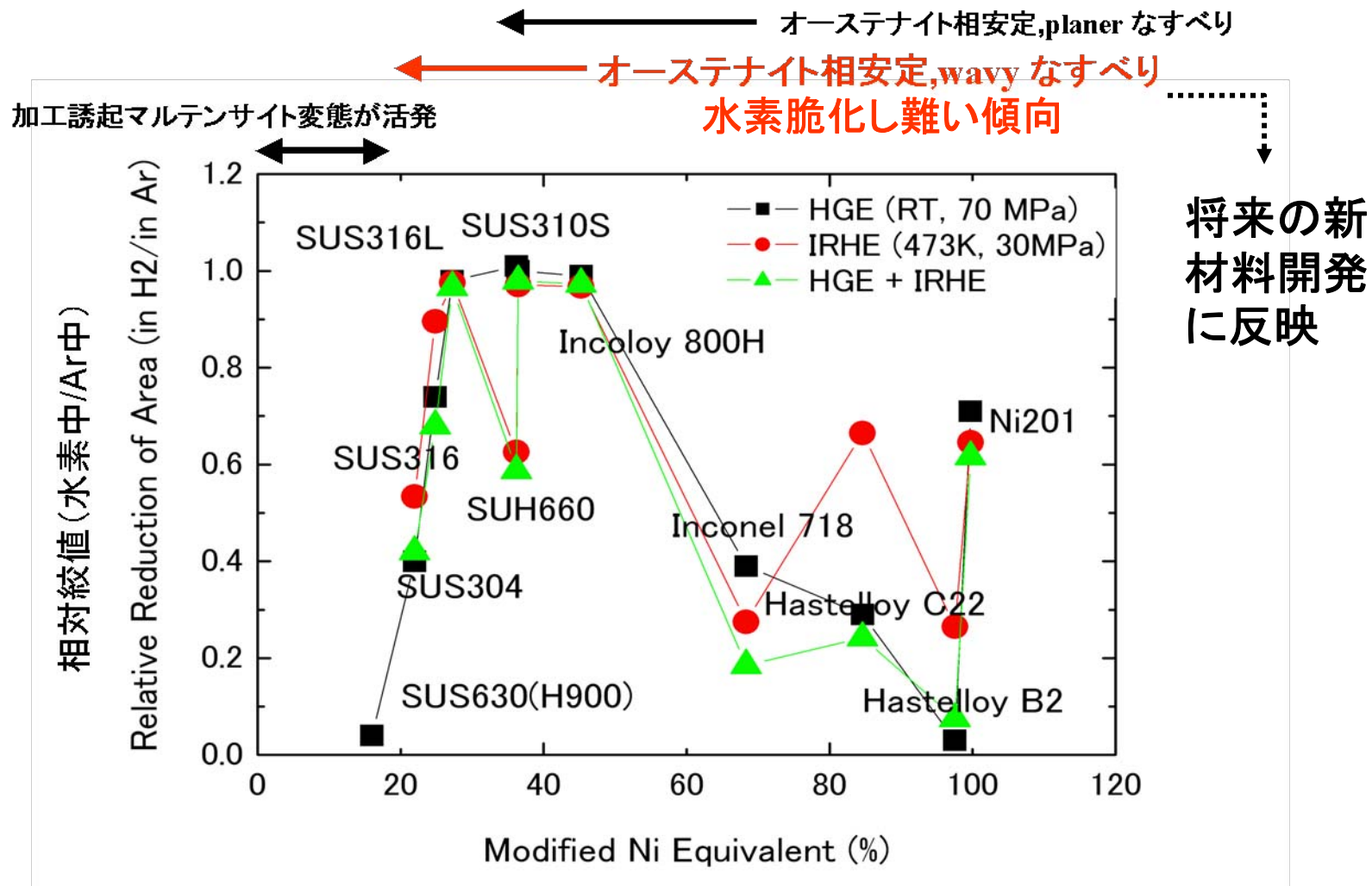


Ni基合金などと同様、完全 fcc γ 相でも
水素脆化

↓
γ相中の「プラナーな(平坦な)転位」の集積によるγ相の水素環境脆化

研究成果(2)評価材料種の拡大(新規開発材料評価含む)

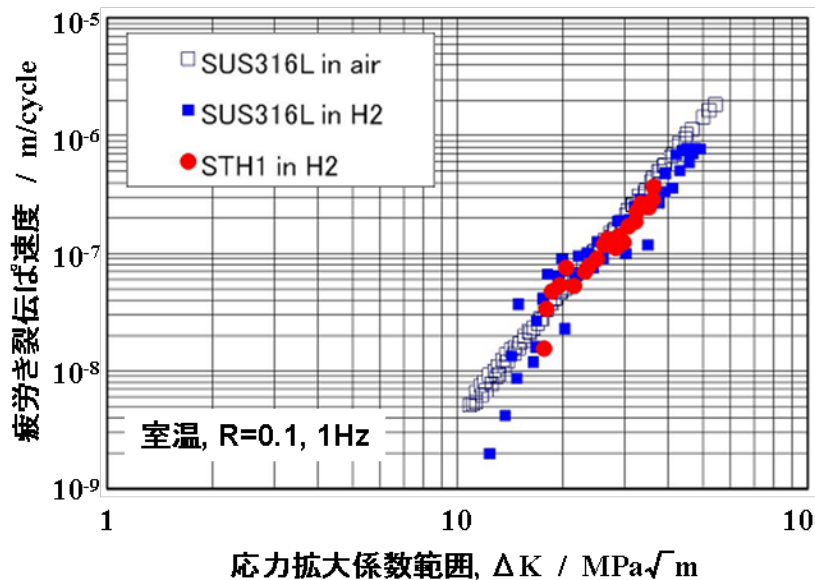
材料選択のための化学成分依存性および金属組織依存性の水素脆化評価



研究成果(2)評価材料種の拡大(新規開発材料評価含む)

N添加省Mo低Ni鋼 (STH1,STH2)の評価

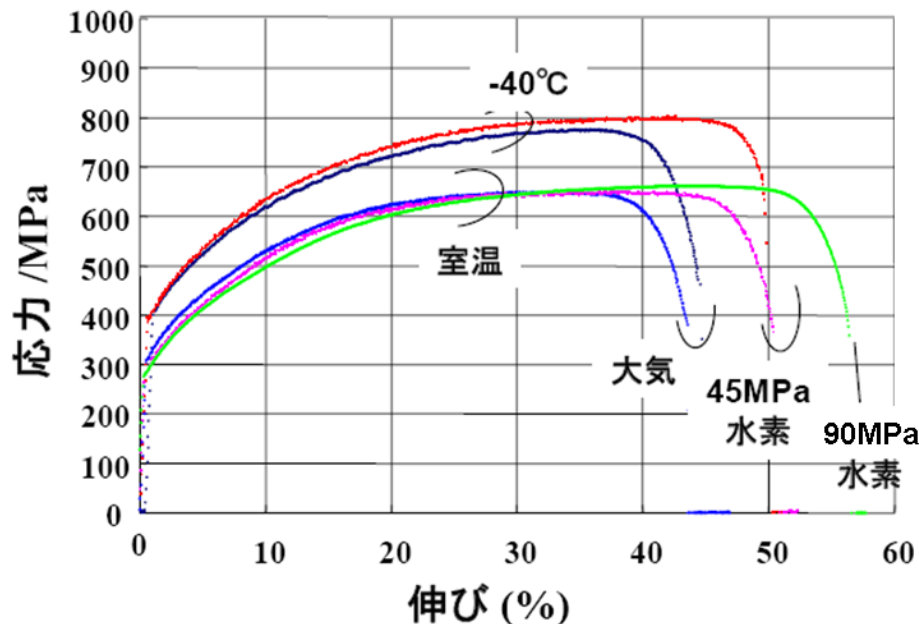
STH1: 15Cr-9Mn-6Ni-2Cu



STH1の水素中疲労き裂伝ば特性

45MPa水素中で、疲労き裂伝ば速度の加速無し

STH2: 15Cr-9Mn-6Ni-2Cu-0.2N

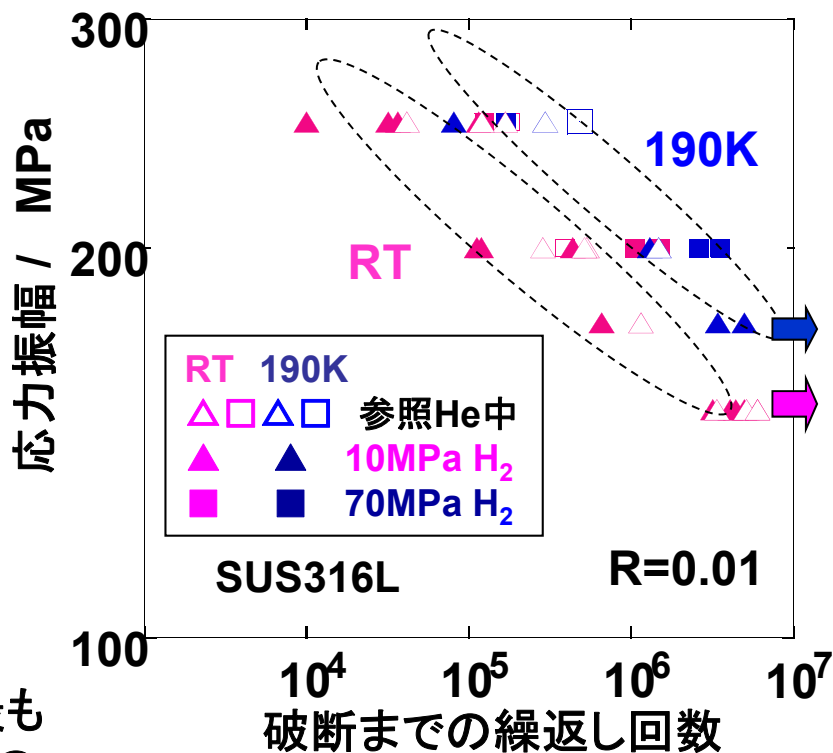
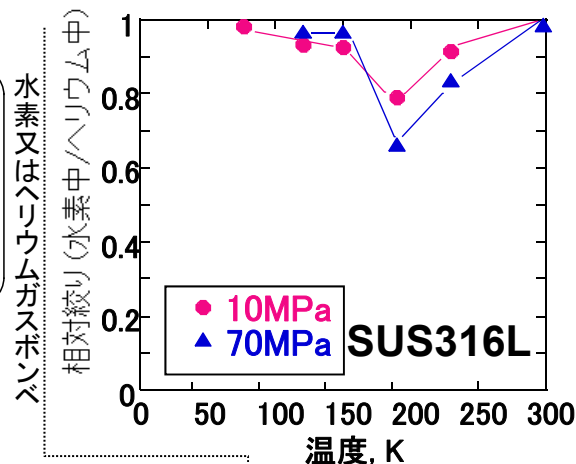
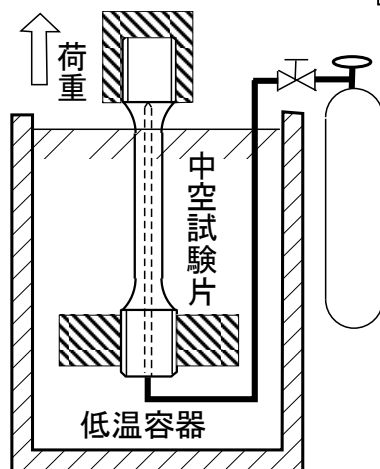


STH2の水素中引張特性-SSカーブ

-40°C, 45MPa水素中, 室温, 90MPa水素中で延性低下なし → 高耐力と耐水素脆性が両立

研究成果(4)材料特性簡易評価法の適用拡大

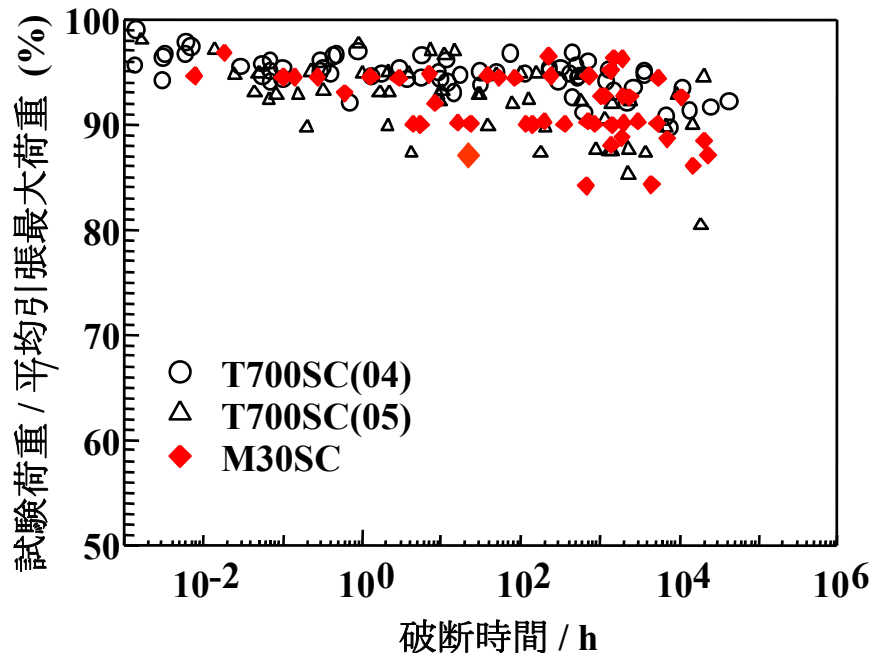
水素環境脆化簡便評価法の展開



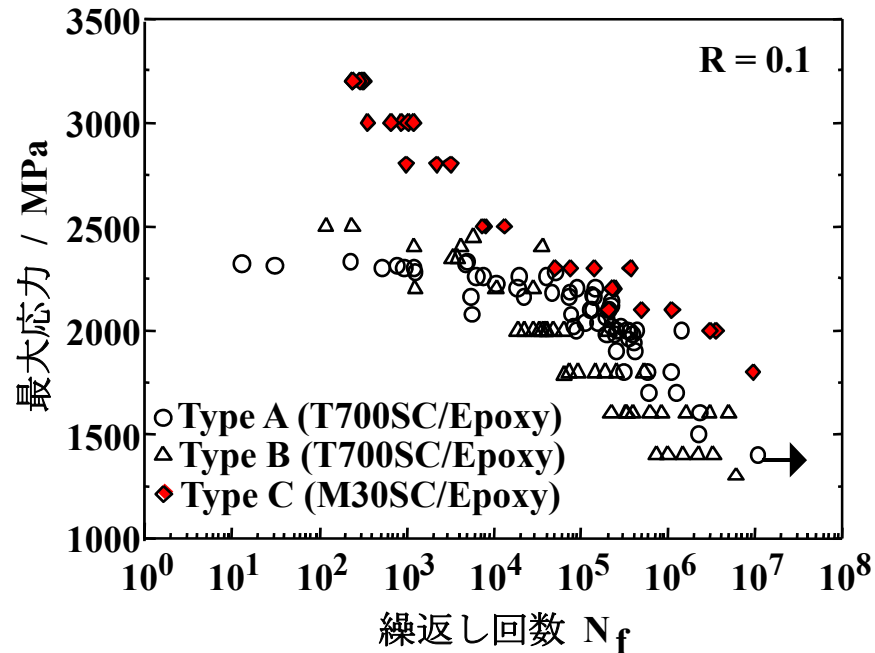
SUS316Lの最も水素環境脆化の大きい低温(190K)含む、極低温・高圧の水素ガス中における引張・疲労特性評価法を確立

研究成果(3)複合容器向け材料の評価

複合容器材料の評価 — データ追加採取



CFRPのストレスラプチャー試験結果



一方向強化CFRPの疲労試験結果

CFRPのストレスラプチャー試験及び疲労試験データを追加採取し、経済産業省のFRP製水素用貯槽の設計基準に関する調査研究委員会に提供した。

ストレスラプチャーの強度低下は、マトリクス材料の常温クリープによるものと推定され、40,000時間までの試験においてはストレスラプチャーは示さない。破断した試験片のSEM観察を行った結果、劣化の兆候は見られなかった。高強度のCFRPの疲労特性は、炭素繊維とマトリクス材料(樹脂)のはく離(または割れ)に伴い疲労特性が低下する領域が存在することが明らかになった。

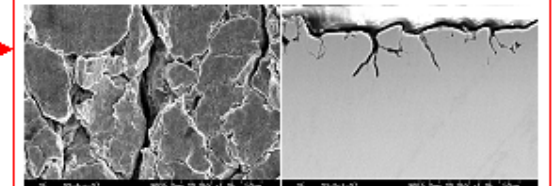
研究成果(6)その他の活動:長期使用水素関連機器の解体調査

- ・WE-NET 高松水素ステーション 蓄ガス器・
 ディスペンサーの容器・配管・弁・計器類
 [報告会開催, 540余頁の報告書作成]
- ・18年使用液体水素コンテナ容器
- ・22年使用液体水素ローリー 容器・配管・
 弁・計器類
 (日本エア・リキード(株), 太平洋液化水素(株)ご協力)
- ・JHFC 君津液体水素製造設備 配管・
 弁類
- ・JHFC 有明水素ステーション配管類

加工痕の例①: 圧力計バルブ管内面の亀甲状のしわ



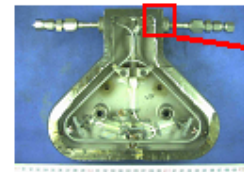
バルブ管外観



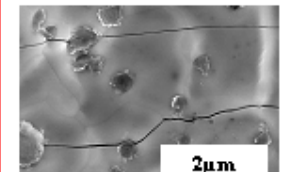
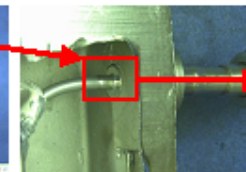
バルブ管内面・断面の観察

50μm

加工痕の例②: 流量計配管の溶接部近傍の円周状割れ



流量計内部の配管



流量計配管内面の観察

2μm



15tonトラック




SUS製内容器



付属部品

- ・長期間、水素環境、極低温環境下で使用したことによる材料損傷・劣化は無し
- ・機器製作時の注意点・改善点等の提言を実施

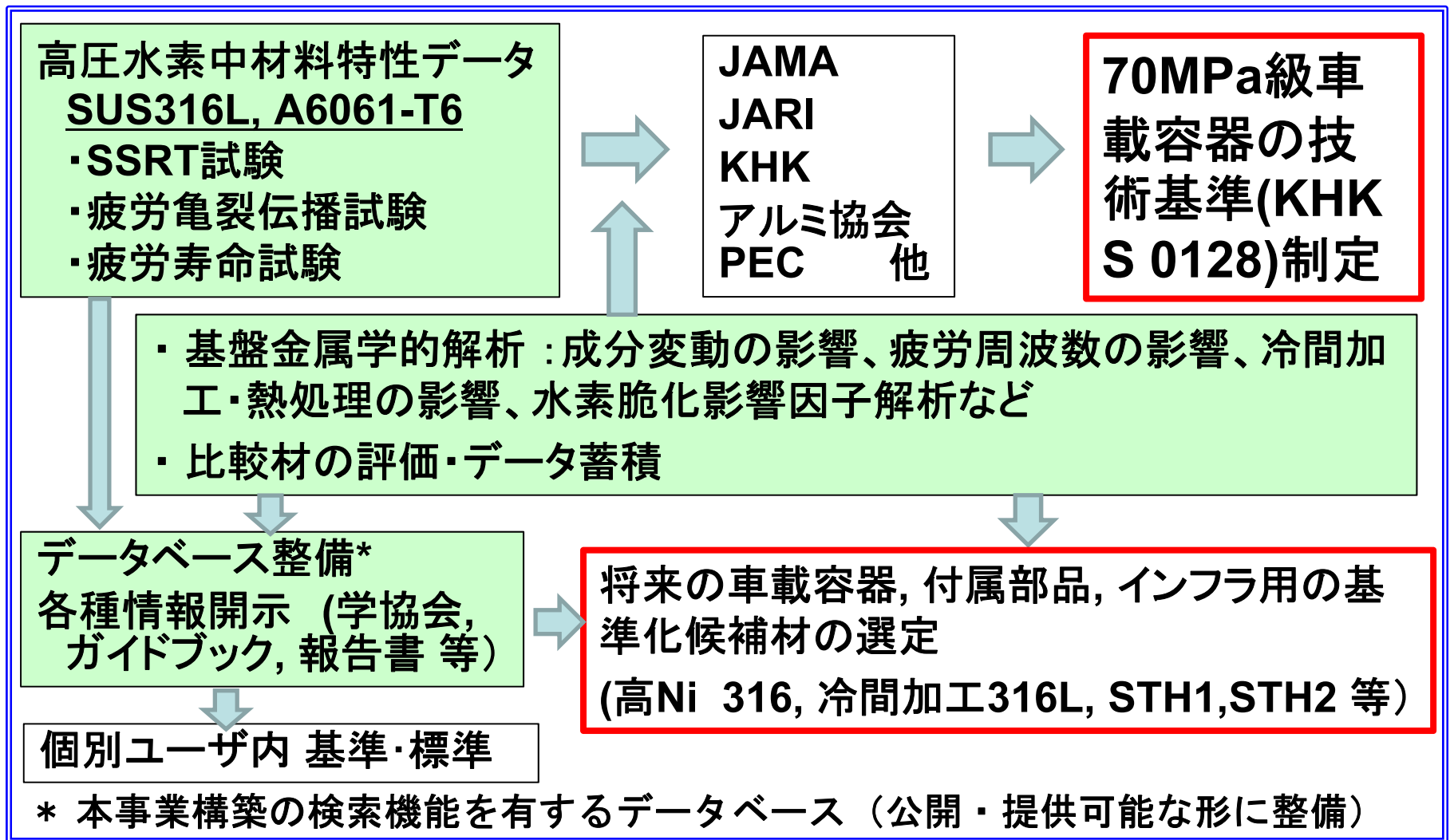
成果のまとめ-1

項目	目標	成果	自己評価
(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価データ取得・提供	<ul style="list-style-type: none"> ・70MPa級機器用材料データ取得  <ul style="list-style-type: none"> 候補材である SUS316L、A6061-T6、A6061-HS等の評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・99MPa高圧水素雰囲気下材料試験装置の導入他評価手法の充実 ・70MPa 機器用材料の基準化に向けた候補材・比較材の特性データ取得 ・車載容器に関する技術基準策定に貢献 ・「70MPa圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準」(KHK S 0128、H22.7.23制定) 	◎ 目標達成
(2)評価材料種の拡大(新規開発材料評価含む)	<ul style="list-style-type: none"> ・上記候補材以外の材料データ取得 	<ul style="list-style-type: none"> ・各種SUS(含新鋼種STH1, STH2), Al合金, 合金鋼(含高Mo-V添加鋼), チタン・チタン合金 他のデータ取得 	◎ 目標達成
(3)複合容器向け材料の評価	CFRPの特性データ拡充	CFRPのストレスラプチャー, 疲労データ蓄積 METI FRP製水素用貯槽設計基準に関する調査委員会にデータ提供	○ 目標達成
(4)材料特性簡易評価法の適用拡大	試験片内微小空隙に高圧水素環境を設定する方法の適用拡大	評価条件の拡大(低温～高温・高圧, 疲労など)	○ 目標達成

成果のまとめ-2

項目	目標	成果	自己評価
(5)基準化の技術的根拠のための金属学的基盤解析・研究	「(1)例示基準策定・改訂の根拠となる材料評価」の裏付けデータおよび関連基礎知見の取得	<ul style="list-style-type: none"> ・試験周波数の疲労特性に及ぼす影響把握 ・γ系SUSの水素環境脆化因子の解析 成分偏析, Ni,Cr量・Ni当量・N量の影響把握, すべり変形モード・マルテンサイト変態の影響把握など 	◎ 目標達成
(6)その他活動,ノウハウ・重要知見の蓄積と情報公開	<ul style="list-style-type: none"> ・長時間使用水素関連機器の劣化度調査 ・トライボロジー特性研究 ・液体水素用材料データ取得 ・取得データ、技術情報の関係者及び一般への開示、データベースの拡充等 	<ul style="list-style-type: none"> ・長期使用水素関連機器解体調査（高松stn., LH2ローリー, 有明水素stn. 他） ・トライボロジー特性研究 ・液体水素中材料特性評価（STH1,2, γ系SUS溶接材疲労, 変形数値シミュレーション等） ・水素有効利用ガイドブックの材料技術関連章項全70余頁の執筆 ・鉄鋼協会, 圧力技術誌等への組織的成果発信 ・データベースの拡充 	○ 目標達成

8. 取得データ提供による技術基準作成への貢献



9. 実用化の見通し

[鉄鋼材料を中心とした金属材料]

- 本研究開発の成果は、(社)日本自動車工業会、(財)日本自動車研究所、(財)石油産業活性化センター、高圧ガス保安協会等にて検討されている70MPa級機器の基準・標準化に向けた一連の活動に対し、技術的な裏付けデータとして活用、反映される。(車載容器に関してはKHK基準制定済み H22.7)
- さらに、基礎解析も含めた一連の研究開発を継続することにより、関係産業界による水素社会構築に向けた基準・標準化の進展が図られるものと考えられる。
- 本研究開発で得られた基礎知見を活用し、近い将来、耐水素脆性に優れ、特性面およびコスト・製造性などの工業的観点から利点の多い新しい水素用材料が実用化される見通しである。

[複合材料]

- 本研究開発の成果は、容器設計の安全率・寿命決定に必要な根拠データとして、車両搭載用容器やFRP製水素貯槽の設計に反映される見込みである。

以上、本研究開発成果は、2015年に普及開始期を迎えるとされる水素燃料電池自動車の実用化、およびその後の本格普及に直接的に寄与することができる。

「研究開発」：本分科会では、「データ取得及びそれに関わる技術開発」を「研究開発」と見なす。

「実用化」：本分科会では、「高度な技術基準及び標準化案の国内外への提案」を「実用化」と見なす。