2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No. H1-14

超高圧水素インフラ本格普及技術開発事業（超高圧水素）/ Ⅰ 国内規制適正化に関わる技術開発/ 連続陰極水素チャージ法による水素インフラ用鋼材の水素特性判断の簡易評価手法の開発

長尾 彰英[1]
1 JFEスチール株式会社
再委託：学校法人 東京電機大学
2019/7/18

連絡先
JFEスチール株式会社
E-mail: a-nagao@jfe-steel.co.jp
TEL: 044-322-6131

事業概要

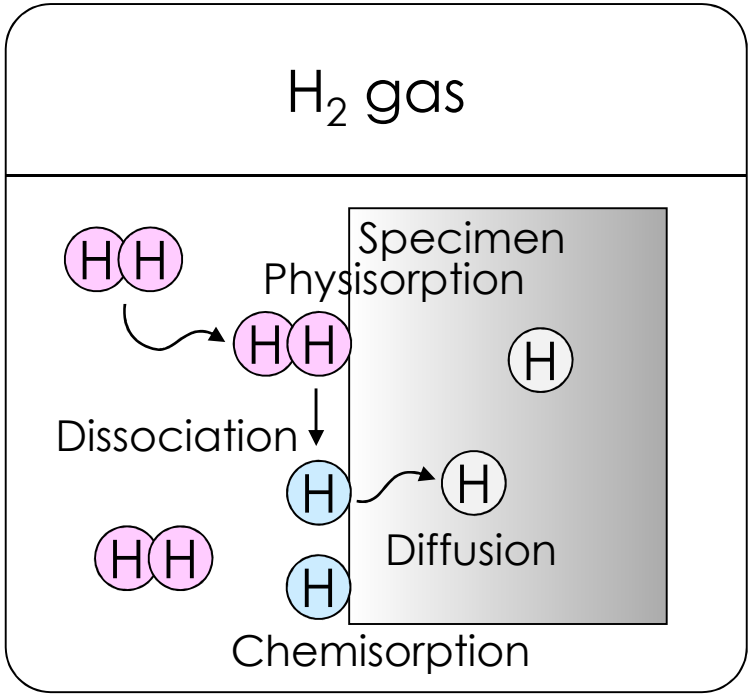
1. 期間
開始：2018年6月、終了（予定）：2020年3月

2. 中間目標および最終目標
【中間目標Ⅰ（2018年度末）】
室温における高圧水素環境下SSRT試験結果を再現可能な連続陰極水素チャージSSRT試験条件を明確化。
【中間目標Ⅱ（2019年度末）】
室温における高圧水素環境下疲労試験結果を再現可能な連続陰極水素チャージ疲労試験条件を明確化。また、低温（-30℃）における高圧水素環境下SSRT試験結果を再現可能な連続陰極水素チャージSSRT試験条件を明確化。
【最終目標（2020年度末）：参考】
ラウンドロビンテストにより室温での連続陰極水素チャージSSRT試験及び疲労試験の再現性を検証し、連続陰極水素チャージSSRT試験及び疲労試験の基準化案を策定。

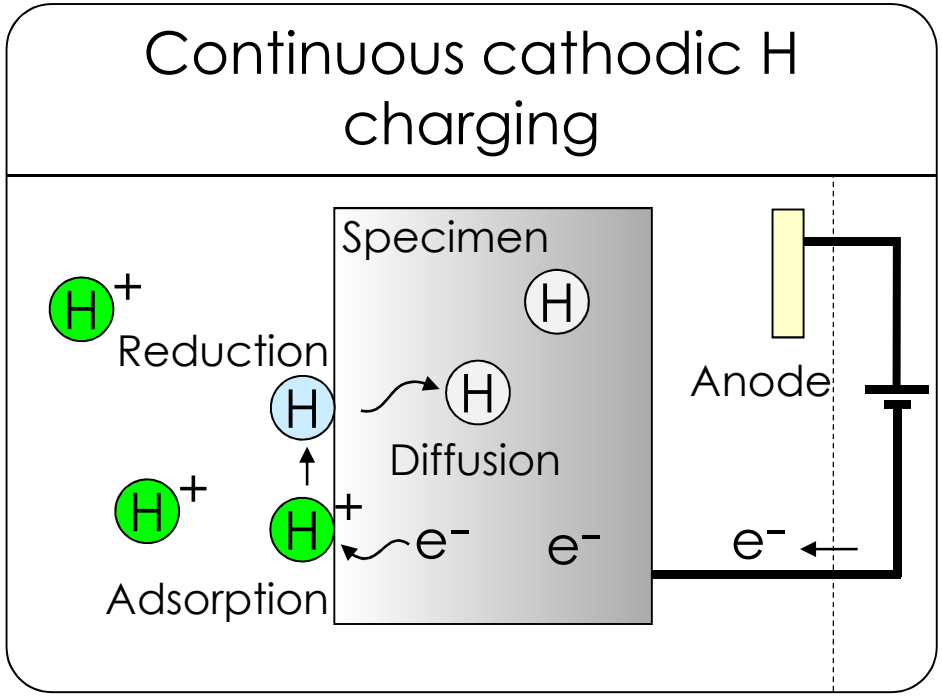
3. 成果・進捗概要
①高圧水素環境下での水素侵入を再現する連続陰極水素チャージ試験条件の明確化（JFEスチール）⇒◎
室温での連続陰極水素チャージ試験における水素侵入に及ぼす溶液の種類及び電流電圧の影響を評価し、高圧水素環境下と同等の水素量が得られる連続陰極水素チャージ条件を確立した。また、低温（-30℃）において連続陰極水素チャージ試験が可能となる溶液条件を明確化した。
②連続陰極水素チャージ法によるSSRT試験方法の確立（JFEスチール）⇒◎
室温における高圧水素環境下SSRT試験との比較検討を行う事により、高圧水素環境下SSRT試験結果を再現可能な連続陰極水素チャージSSRT試験条件を明確化した。また、低温（-30℃）における連続陰極水素チャージSSRT試験が可能となる試験環境を整備した。
③連続陰極水素チャージ法による水素特性判断の妥当性検証（再委託：東京電機大学）⇒◎
室温での連続陰極水素チャージSSRT試験による水素特性判断の妥当性を検証した。また、低温（-30℃）における連続陰極水素チャージSSRT試験中のき裂発生進展挙動の解析が可能となる試験環境を整備した。

背景および目的

従来法



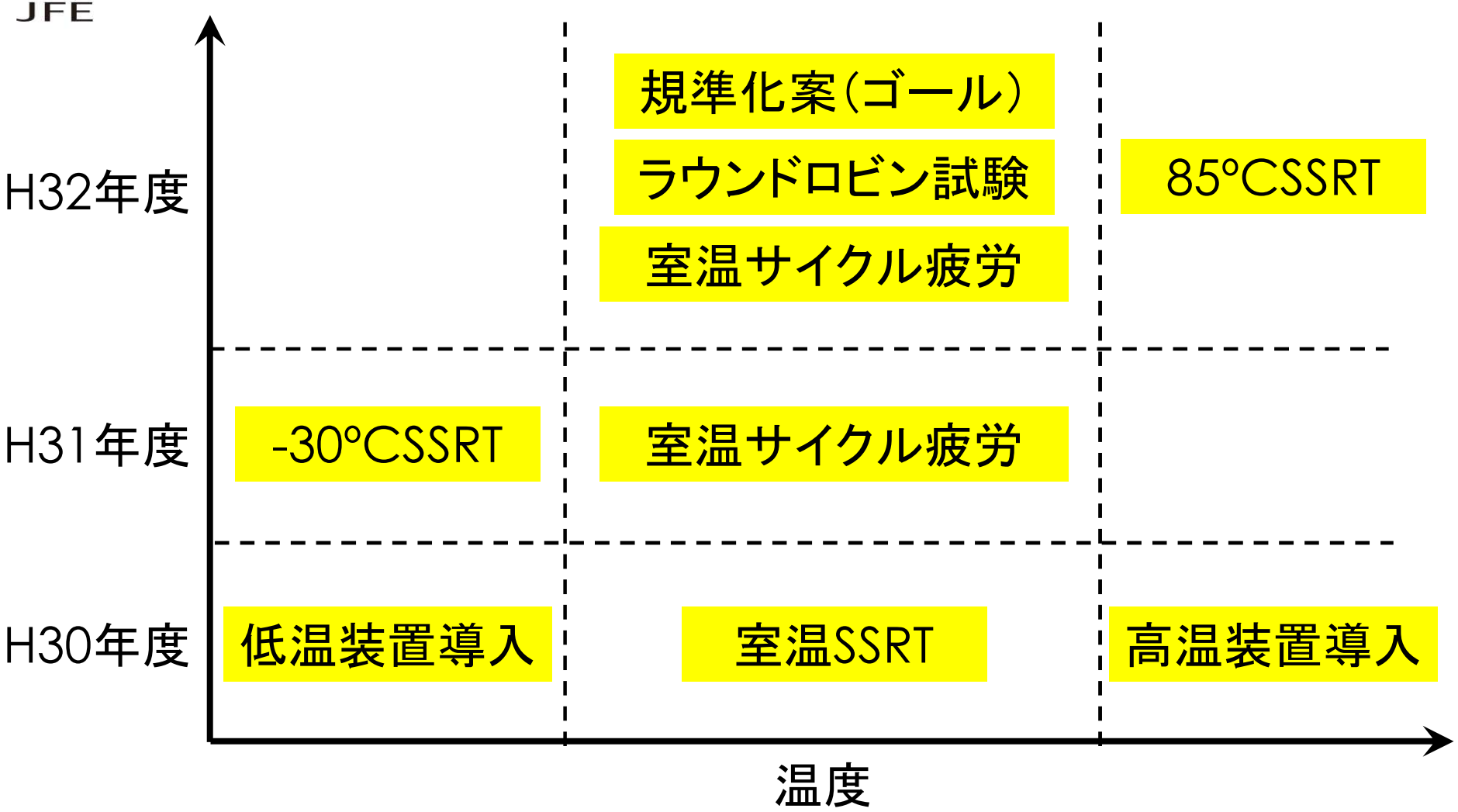
本研究開発



・高圧水素ガス環境下試験装置は世界的に限定かつ極めて高額
・データ採取には長時間の試験要
⇒ステーション用材料の開発長期間化、開発費用上昇要因

・陰極水素プレチャージ⇒機械的試験中に水素が連続的に放出されるため、再現困難（特にBCC鋼）
・陰極水素プレチャージ直後に、Zn/Cdめっき等により水素封入⇒水素の影響を適切に評価可能だが、試験中に連続的に水素が侵入する水素ガス環境とは差異
・連続陰極チャージ⇒高圧水素ガス中試験を代替できる可能性
・連続陰極チャージ法を用いた代替試験方法を確立
・基準化に資するデータを採取
⇒ステーション用材料の開発期間短縮、開発費用低減
⇒水素ステーションの整備費低減に貢献

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.



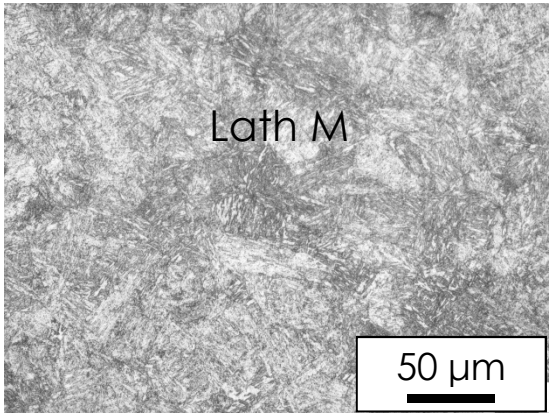
【事業目的】3年計画で計画的に規準化案策定まで実施。
【研究体制】委託先：JFEスチール株式会社-再委託先：学校法人 東京電機大学

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

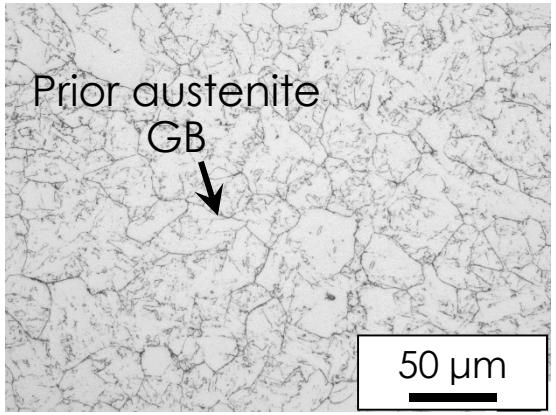
供試材

OM (1/4t)

Nital

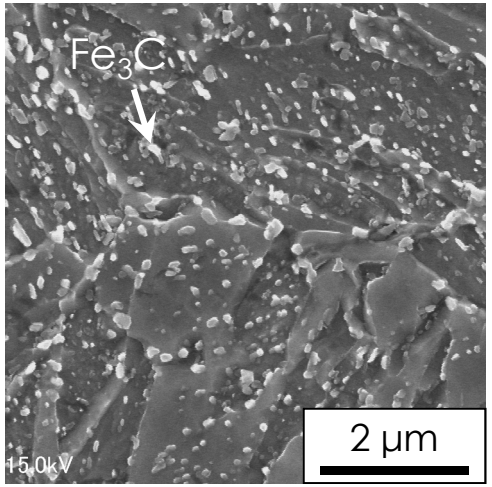


Picric acid



SEM (1/4t)

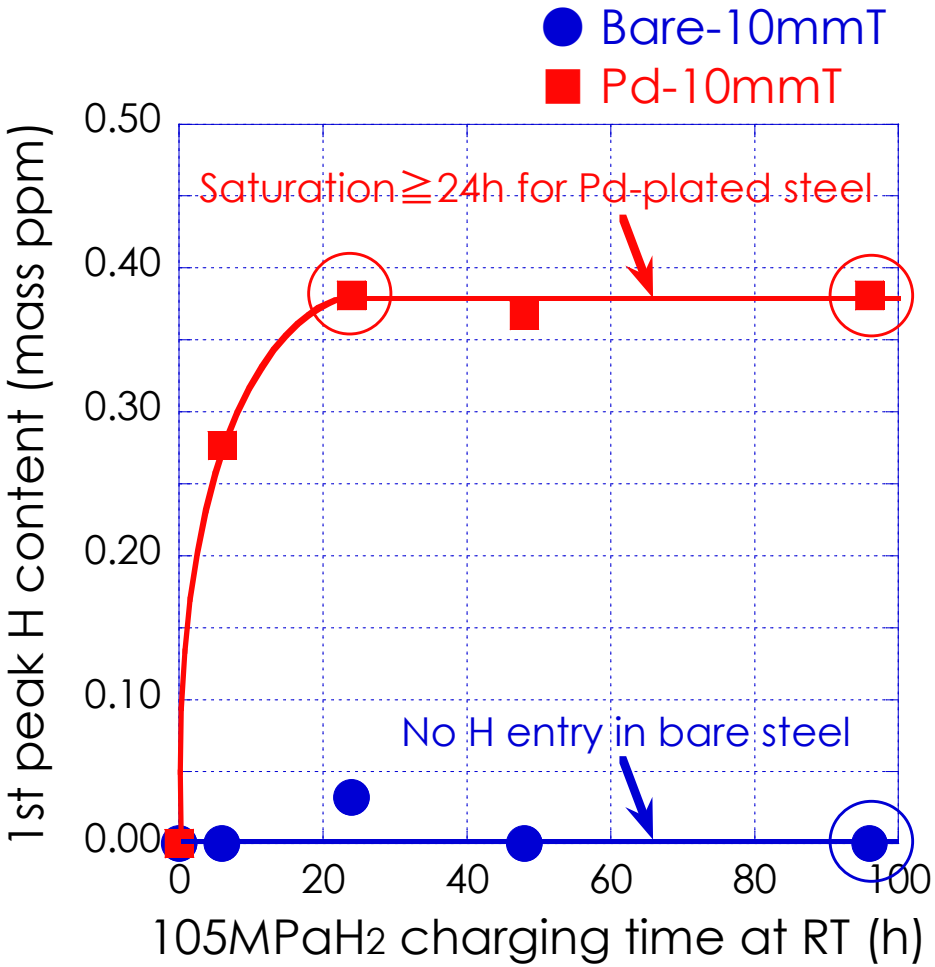
Nital

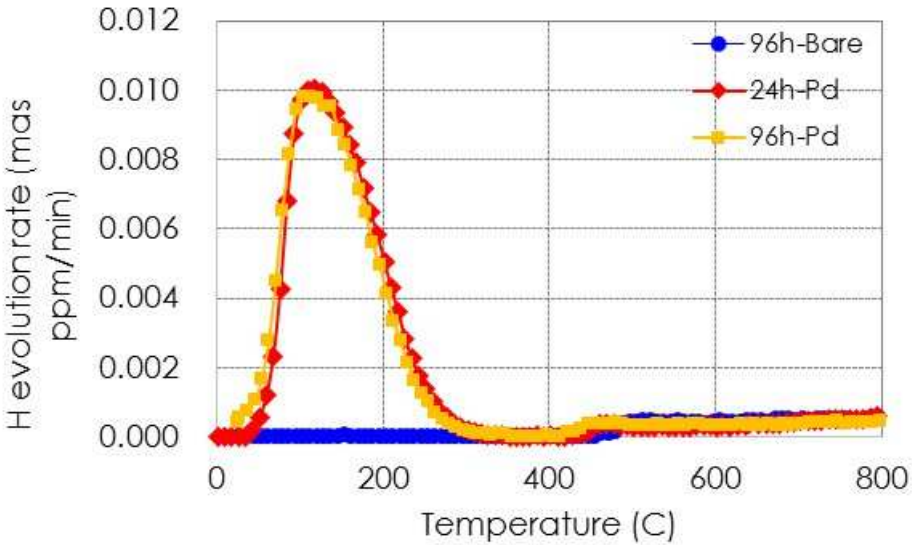


- 材料: SNCM439 (Ni-Cr-Mo steel)
- 化学組成: 0.40C-0.23Si-0.71Mn-1.73Ni-0.73Cr-0.22Mo (mass%)
- 機械的特性: 0.2%YP=776, TS=921MPa, tEl=24.4%, RA=70.3%
- ミクロ組織: 焼戻しマルテンサイト鋼

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

高圧水素ガス環境下での水素侵入挙動



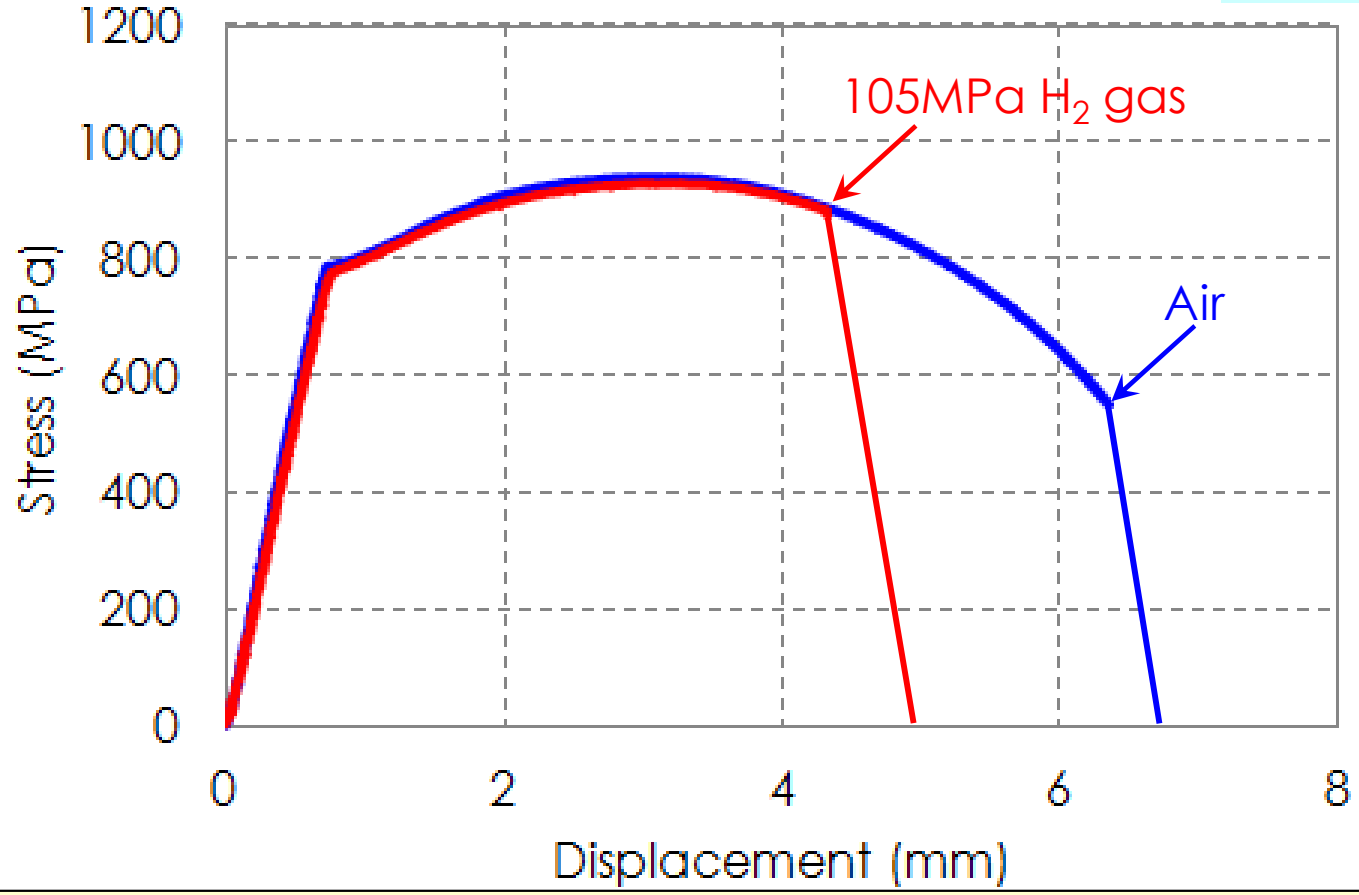


・105MPa高圧水素ガス環境下では、水素は24hで飽和(0.38 mass ppm)

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

高圧水素ガス環境下SSRT

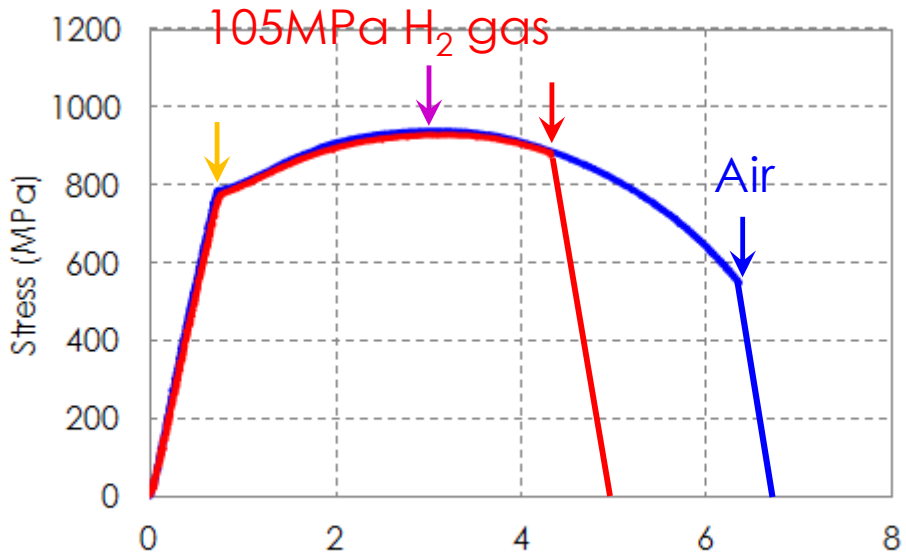
RT; $\dot{\varepsilon}$=1.0x10^{-5} /s

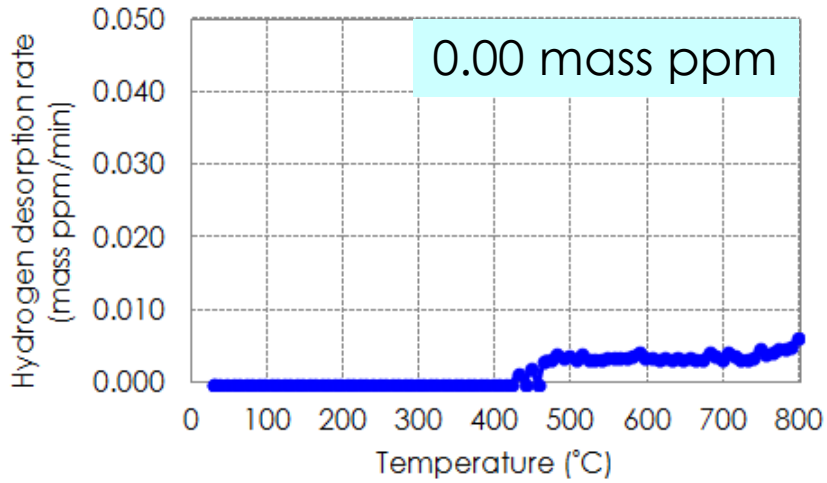


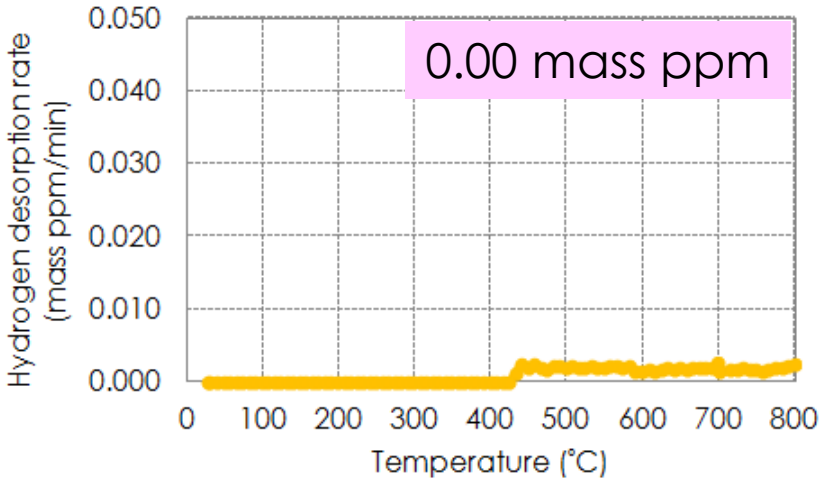
・105MPa高圧水素環境下では早期破断（RA: 71%⇒29%）
・引張試験のどの段階でどれだけの水素が侵入しているのか？
・破壊の発生および進展挙動は？
・破面形態は？

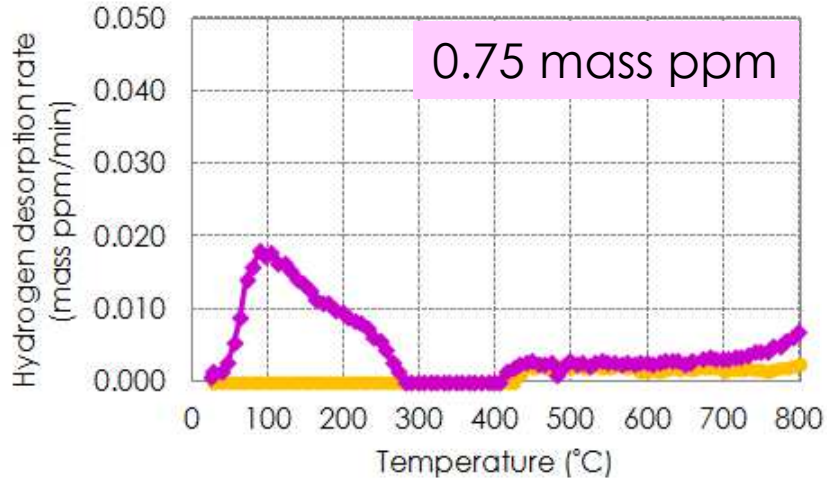
Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

高圧水素ガス環境下SSRTの水素侵入挙動(1)





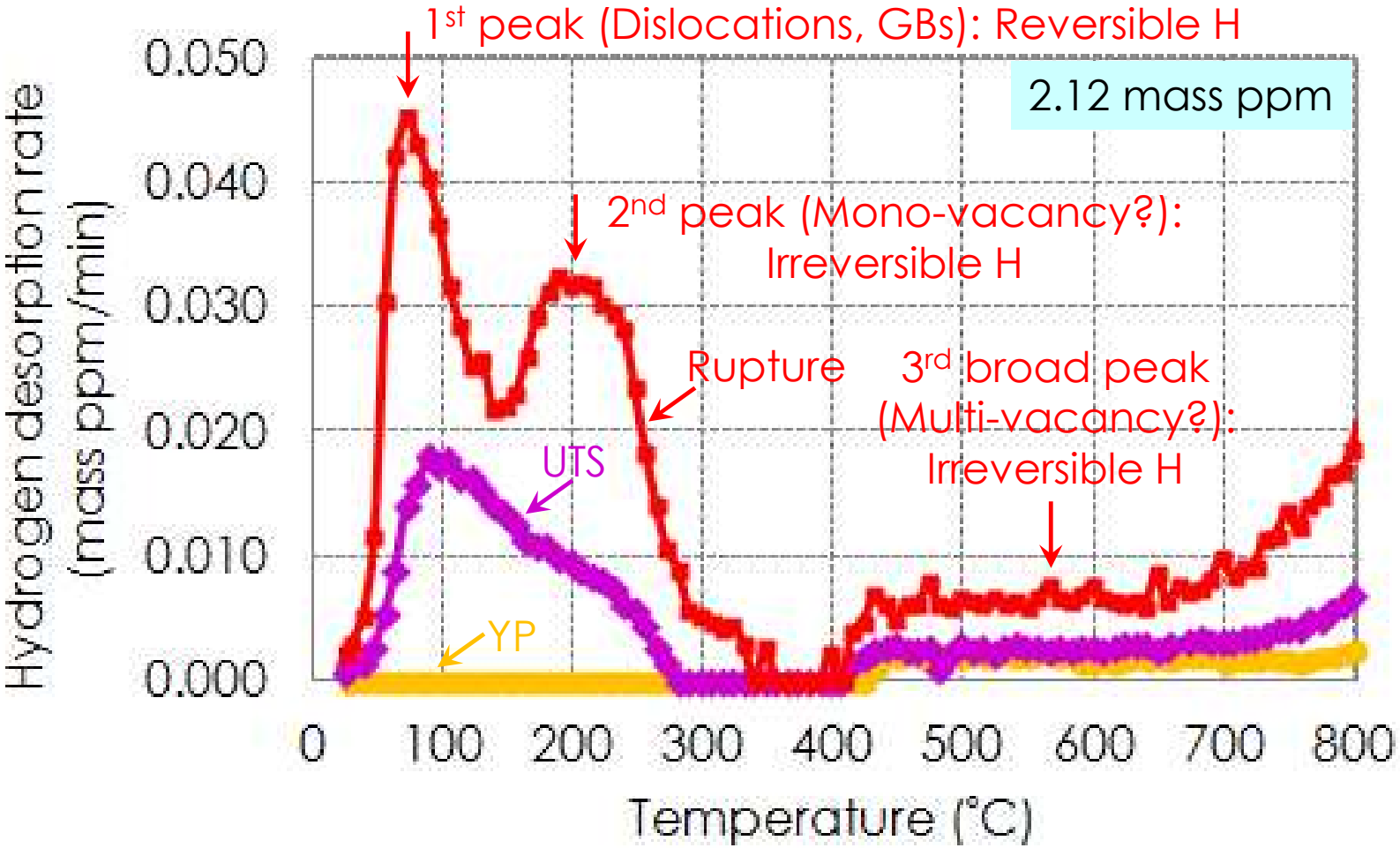




・大気中では、試験中の水素侵入無し
・高圧水素ガス環境下の水素侵入は、降伏点～最大荷重の間で生じる

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

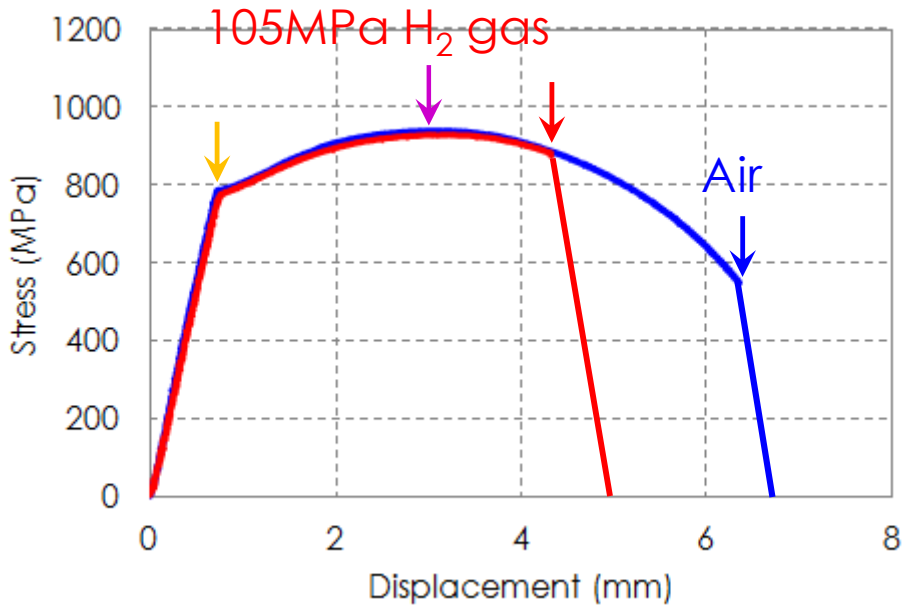
高圧水素ガス環境下SSRTの水素侵入挙動(2)

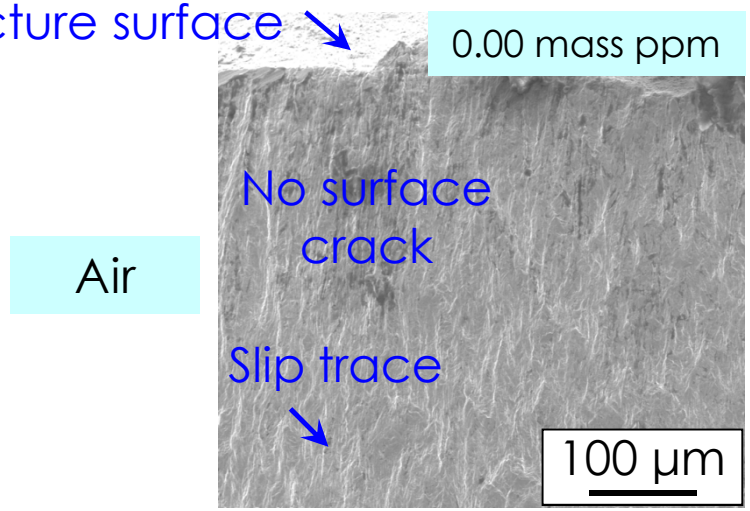


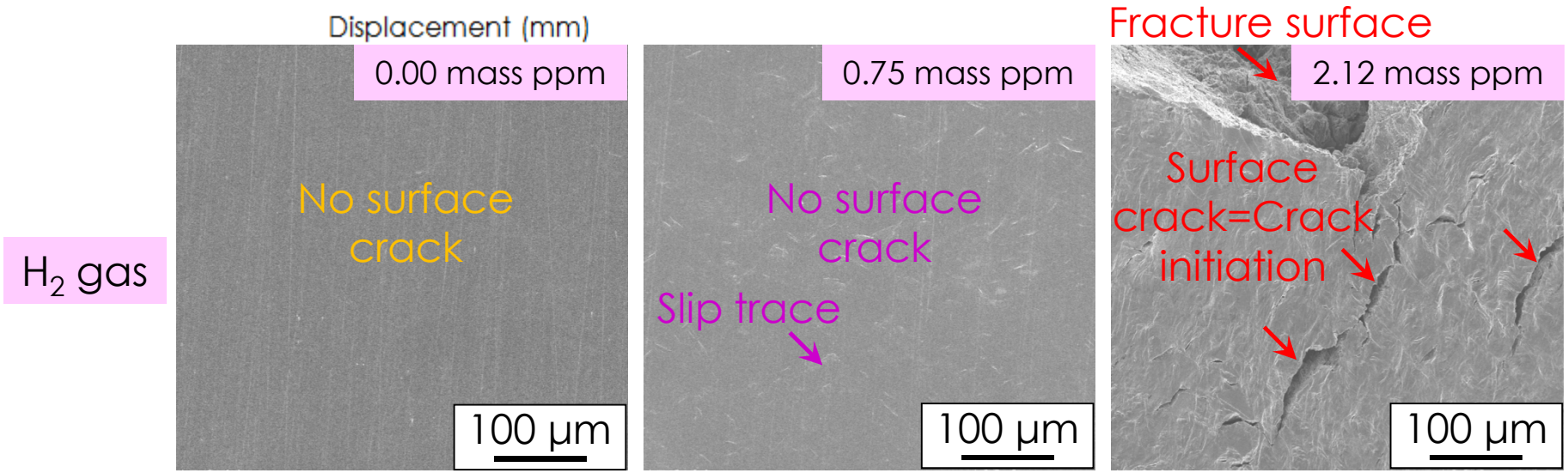
・高圧水素ガスでは破壊に至るまで水素量が増加(2.12 mass ppm)
・破断材では拡散性水素および非拡散性水素のいずれも増加
⇒SSRT試験と同時もしくはYP到達点から、連続陰極水素チャージを開始
(連続陰極水素チャージ試験時のプレチャージは不要)

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

水素誘起き裂の発生と伝播







・破断材の試験片側面に表面き裂が観察される⇒ネッキング時に発生

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

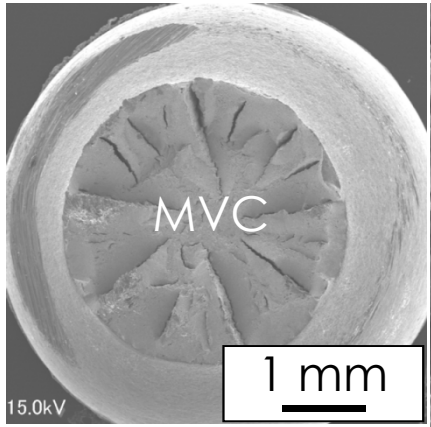
破面観察

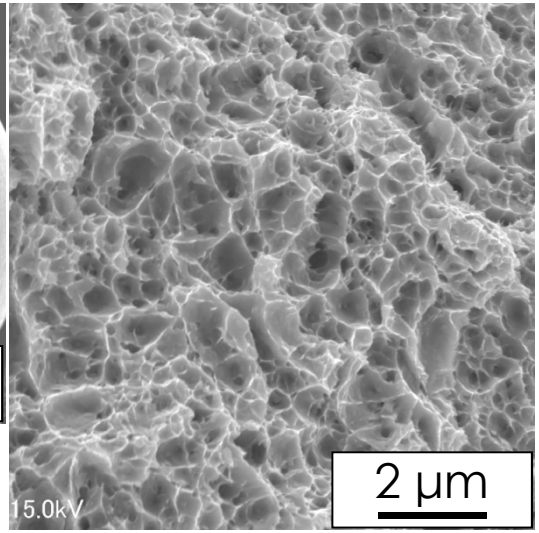
Air

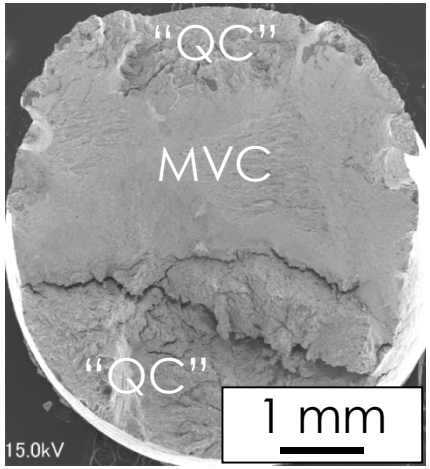
H_2 gas

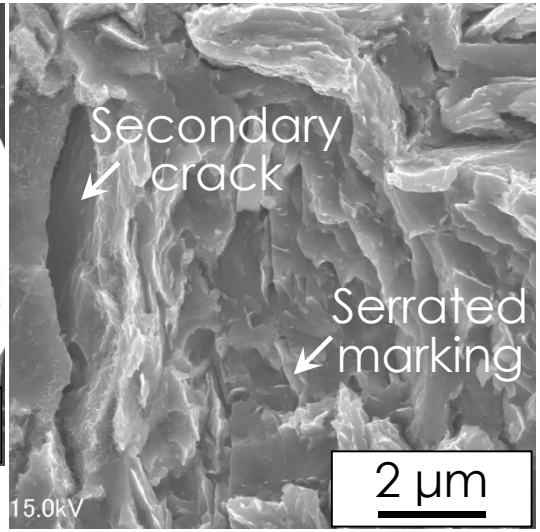
Dimple

"QC"









RA=71%

RA=29%

・水素ガス環境下での破壊により、破面は、マイクロボイド合体型から"擬へき開破壊"およびディンプルの混合破壊に変化

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

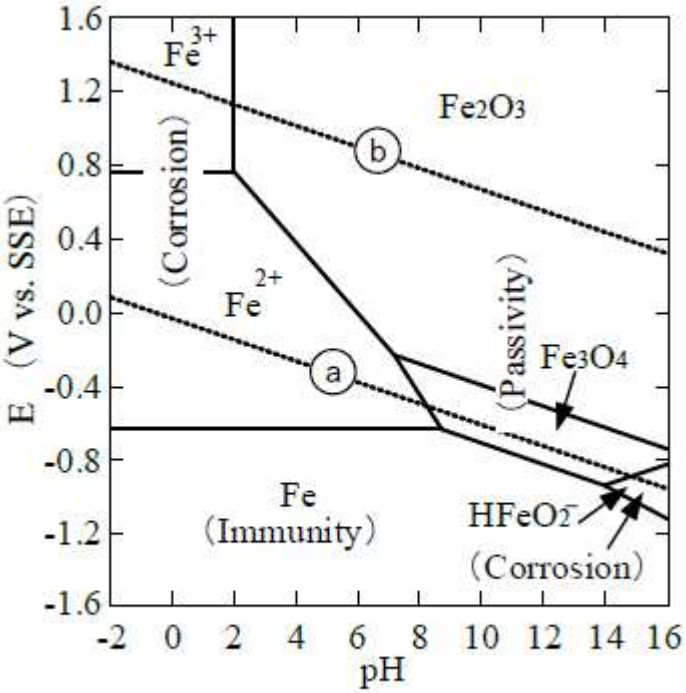
連続陰極水素チャージ

溶液種、電位、pH

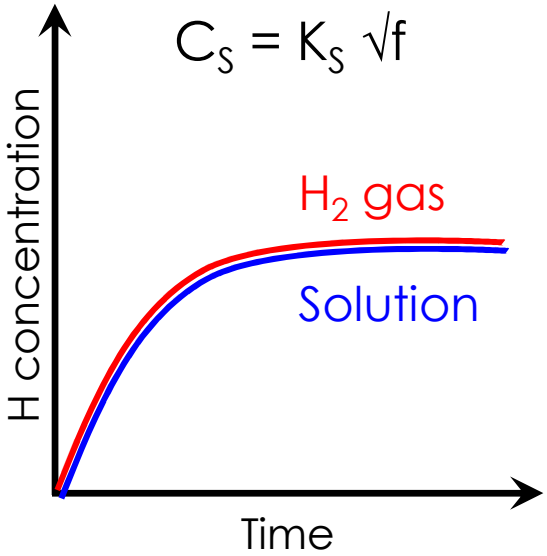
フガシティー
き裂先端の水素濃度

水素侵入効率
き裂先端の水素侵入

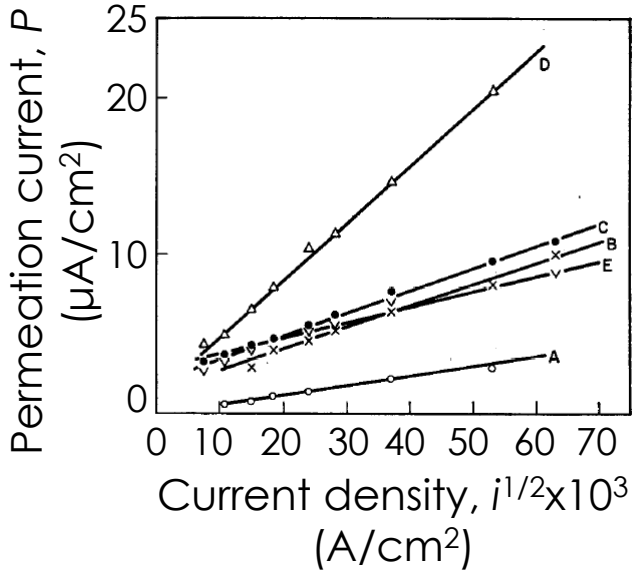
P. Marcel (1966)

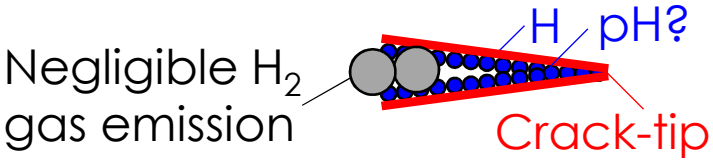


Pourbaix diagram



T.P. Radhakrishnan and L.L. Shreir (1966)





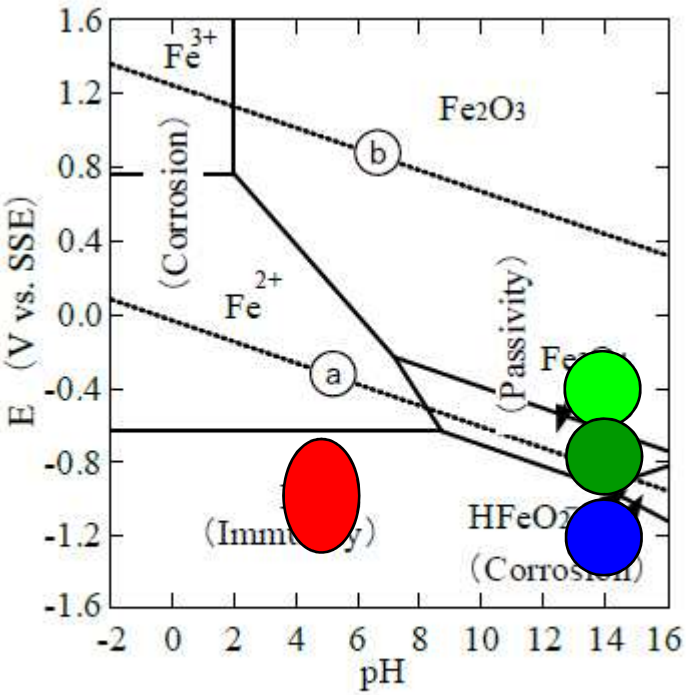
・溶液種、電位、pH、フガシティー、水素侵入効率の観点から、適切な連続陰極水素チャージ条件を基礎的に検討

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

溶液-電位-pH

Pourbaix diagram

P. Marcel (1966)

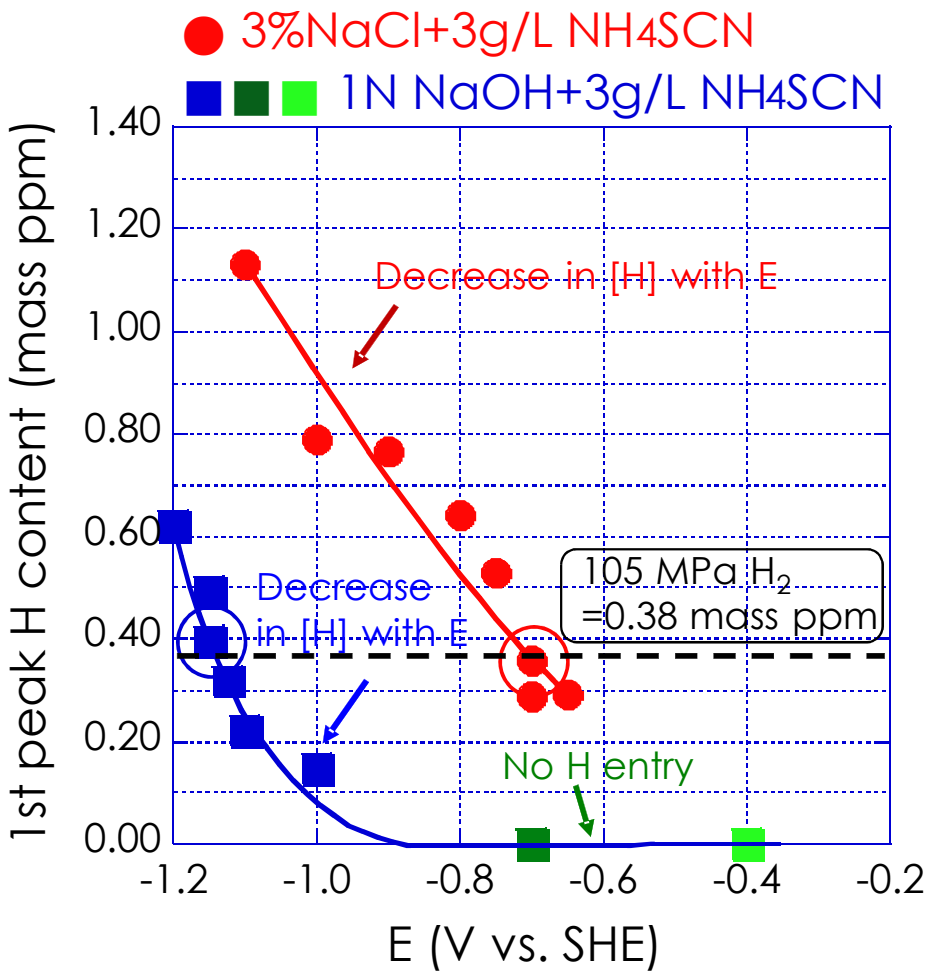


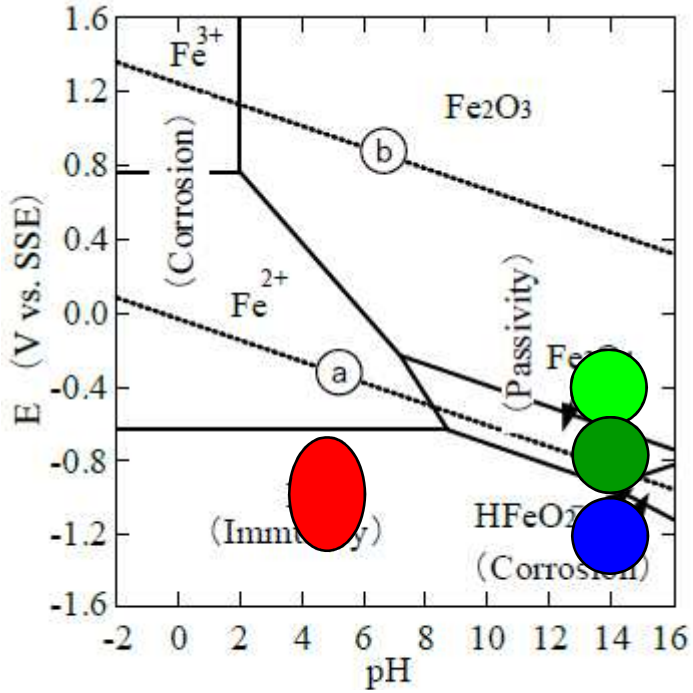
Solution (25C)	E (vs. SHE), 24h	pH
3%-NaCl+3g/L-NH_4SCN	-1.1	**5.2-3.1**
3%-NaCl+3g/L-NH_4SCN	-0.9	5.4-3.5
3%-NaCl+3g/L-NH_4SCN	-0.7	5.3-3.9
1N-NaOH+3g/L-NH_4SCN	-1.15	**13.7-13.5**
1N-NaOH+3g/L-NH_4SCN	-1.1	14.4-13.9
1N-NaOH+3g/L-NH_4SCN	-1.0	14.4-14.0

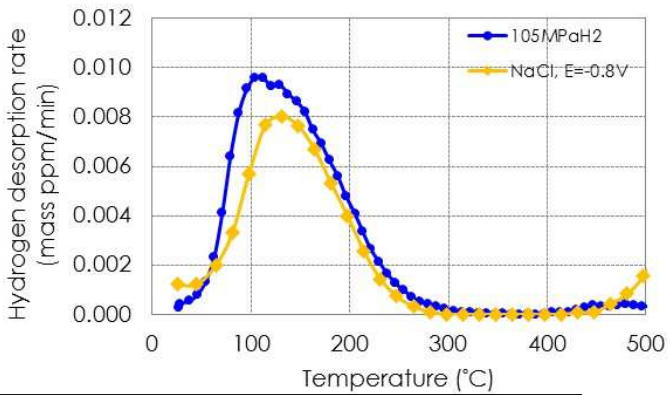
・水素侵入に影響を及ぼす因子：溶液種、電位、pH等
・溶液種、電位、pH⇒フガシティー
・電位、pH ⇒試料の表面状態（Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4）と水素侵入に影響

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

陰極水素チャージ試験結果

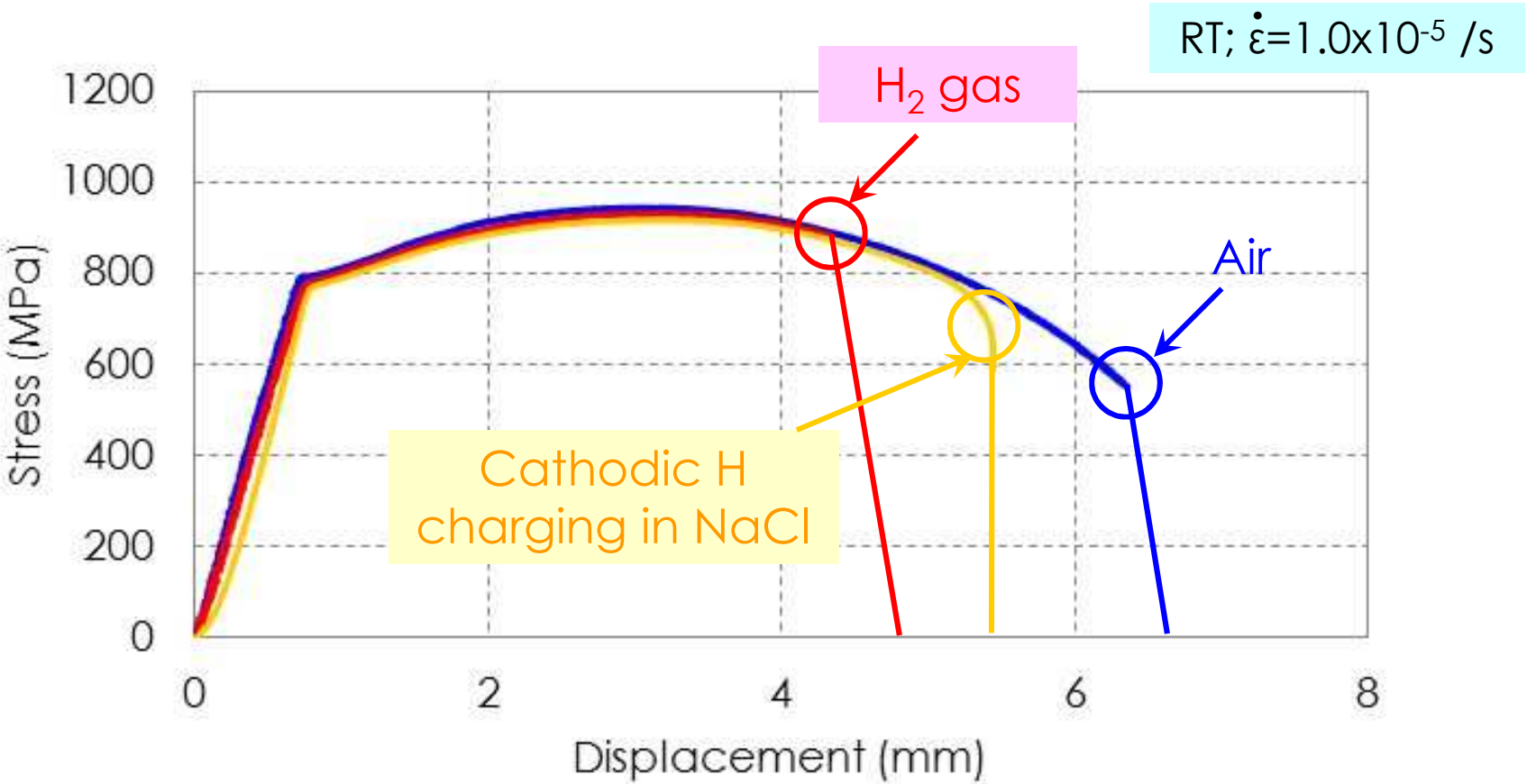




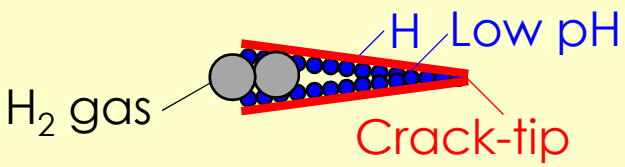


- NaCl, NaOH⇒電位の低下に伴い、水素量が増加
- NaOH⇒-0.7～-0.4Vでは、水素侵入無し
- 105MPaH_2と同様の水素侵入量の陰極水素チャージ条件を同定

連続陰極水素チャージSSRT(NaCl)



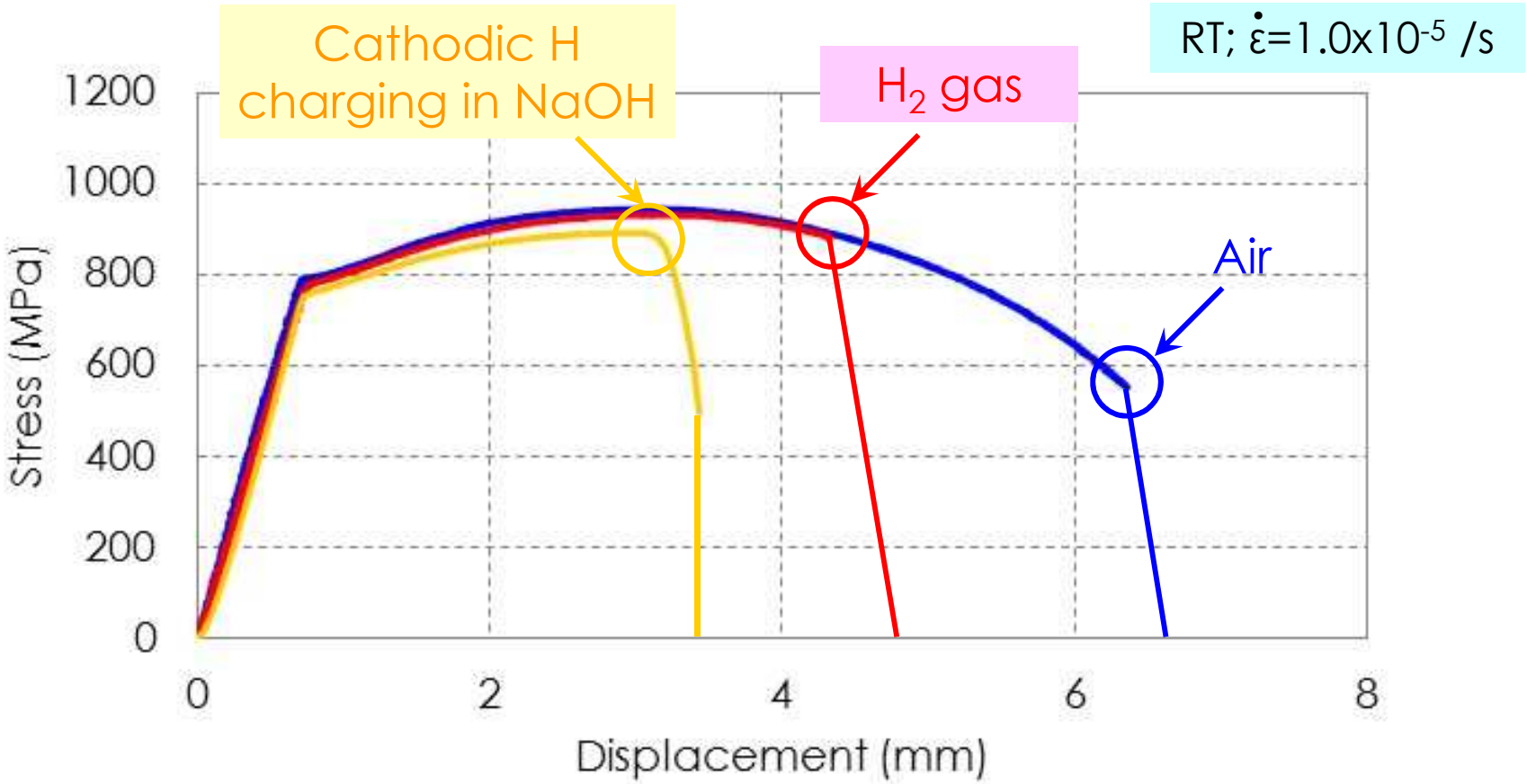
・SSRT試験開始と同時に陰極水素チャージを開始
・105MPa高圧水素ガス中絞り=29%
・NaCl水溶液中(E=-0.70V)絞り=47%



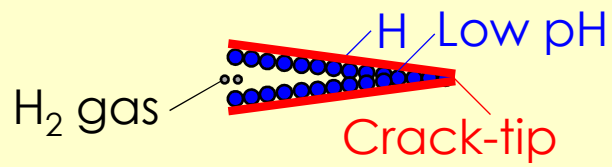
⇒高圧水素ガス中の試験結果より延性が上昇⇒き裂先端のpH低下により水素ガスが水素侵入を抑制

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

連続陰極水素チャージSSRT(NaOH)



・SSRT試験開始と同時に陰極水素チャージを開始
・105MPa高圧水素ガス中絞り=29%
・NaOH水溶液中(E=-1.15V)絞り=22%

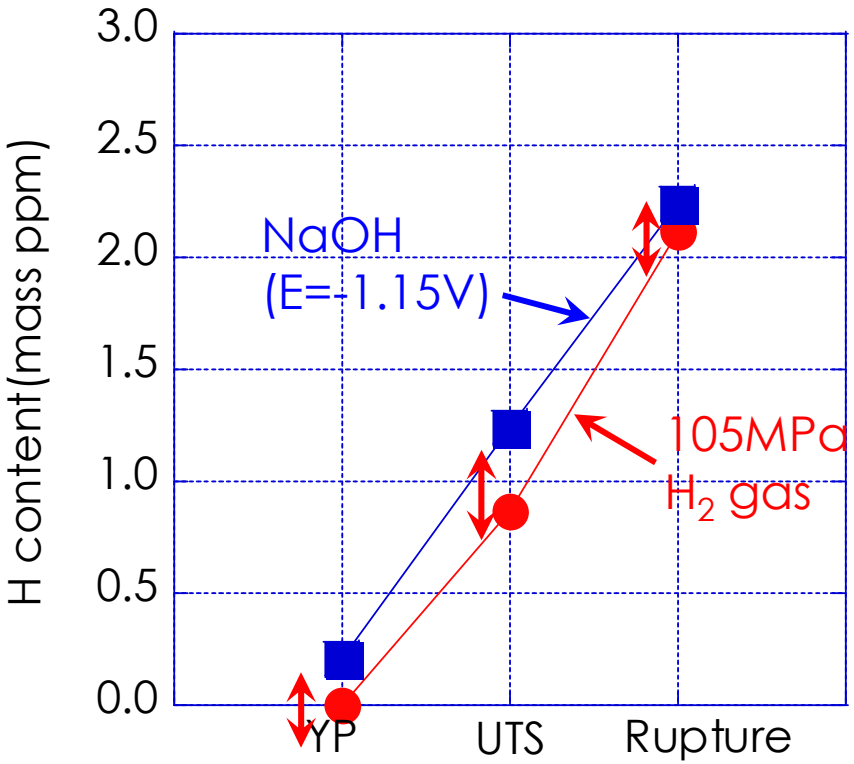


⇒高圧水素ガス中の試験結果より延性が低下⇒水素脆化感受性増大
⇒水素量の影響？

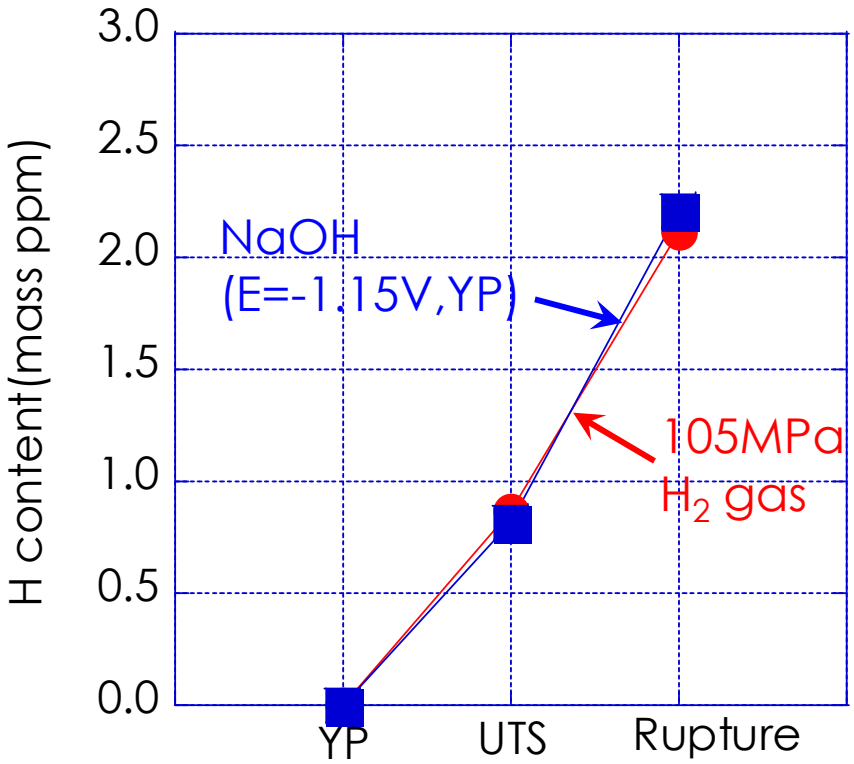
Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

高圧水素ガス vs. 連続陰極水素チャージ

SSRTと同時に陰極水素ﾁｬｰｼﾞ開始



YPから陰極水素ﾁｬｰｼﾞ開始

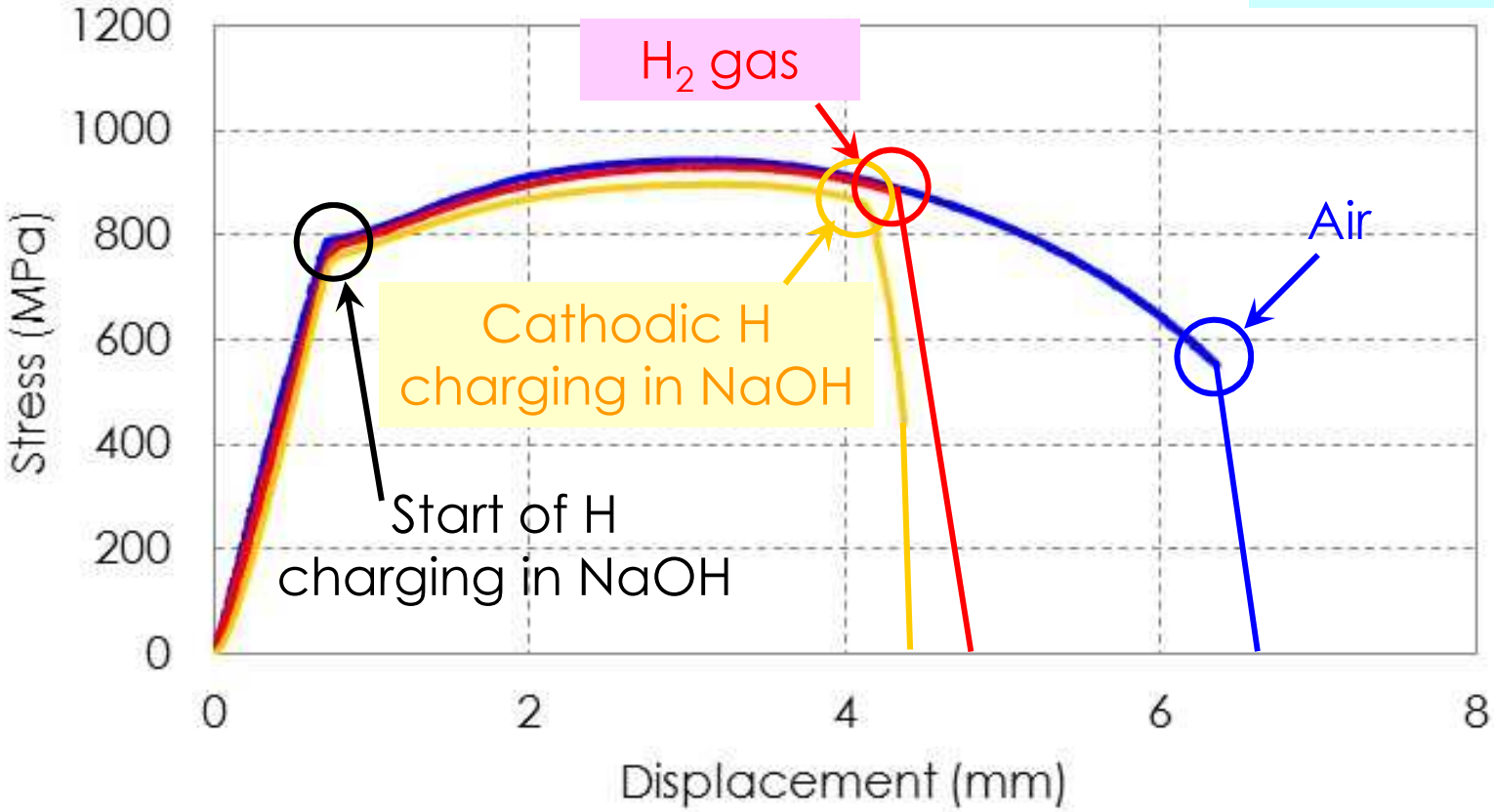


・SSRT試験開始と同時に陰極水素チャージを開始すると高圧水素ガスと異なりYP到達時点で水素侵入が認められる
・YP到達時点から陰極水素チャージを開始すると水素の侵入挙動が高圧水素ガス中の試験を正確に再現可

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

連続陰極水素チャージSSRT-YP（NaOH）

RT; ε=1.0x10^{-5} /s



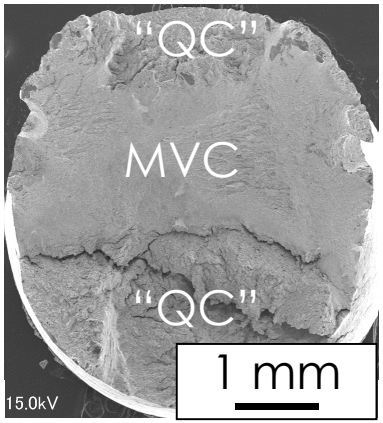
・YP到達と同時に陰極水素チャージを開始
・105MPa高圧水素ガス中絞り=29%
・NaOH水溶液中（E=-1.15V）絞り=25%
⇒高圧水素ガス中の試験結果を正確に再現⇒側面・破面の比較も実施

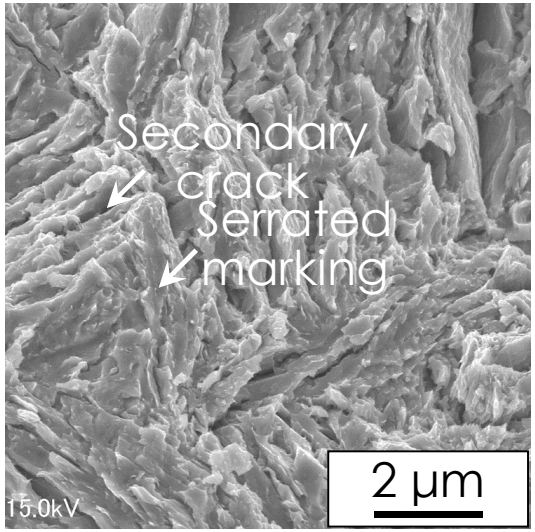
Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

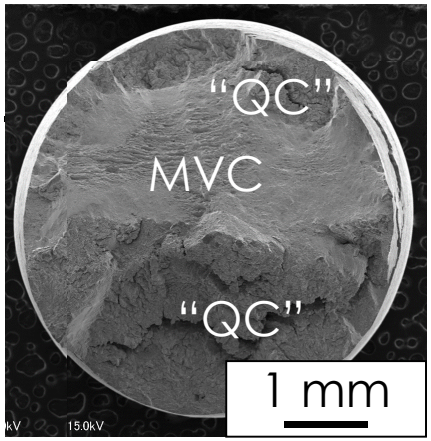
連続陰極水素チャージSSRT-YP（NaOH）

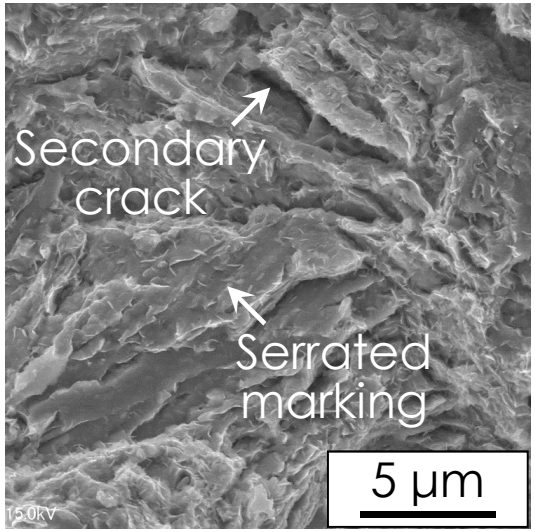
H_2 gas

NaOH (E=-1.15V, YP)









RA=29%

RA=25%

・破面は、"擬へき開破壊"およびディンプルの混合破壊を呈し、105MPa高圧水素ガス中の破面形態を再現

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

まとめ(1)

・ベースとなる高圧水素ガス環境下SSRT中の試験片への水素侵入挙動および破壊過程を明確化(完了)

・$NaCl+NH_4SCN$水溶液および$NaOH+NH_4SCN$水溶液を用いて、陰極水素チャージによる水素侵入量の基礎データを採取(完了)

・$NaCl+NH_4SCN$水溶液および$NaOH+NH_4SCN$水溶液を用いた連続陰極水素チャージSSRT試験を実施した結果、①pHの安定なNaOH水溶液を用いて、②降伏点から水素チャージを開始し、③水素濃度を揃えることによって、高圧水素ガス中SSRT試験を忠実に再現できることが示され、規準化に資する試験条件の確立およびデータ採取を行った(完了)

・その他の試験、試験装置導入も計画通りに契約期間内に完了

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

まとめ(2)

項目(大分類)	項目(小分類)	進捗
【課題①】高圧水素環境下での水素侵入を再現する連続陰極チャージ試験条件の明確化(JFEスチール)	(1) 水素侵入に及ぼす溶液の種類及び電流電圧の影響明確化(室温)	◎
	(2) 水素侵入に及ぼす塑性歪みの影響明確化(室温)	◎
	(3) 低温における水素侵入明確化	◎
【課題②】連続陰極水素チャージ法によるSSRT試験方法の確立(JFEスチール)	(4) 室温における高圧水素SSRT試験	◎
	(5) 室温における連続陰極チャージSSRT試験	◎
	(6) 低温における連続陰極チャージSSRT試験	○
【課題③】連続陰極水素チャージ法による疲労試験方法の確立(JFEスチール)	(7) 室温における高圧水素疲労試験	◎
	(8) 室温における連続陰極チャージ疲労試験	○
【課題④】連続陰極水素チャージ法による水素脆化挙動の妥当性検証(東京電機大学)	(9) 室温SSRT試験でのき裂発生進展挙動の検証	◎
	(10) 室温SSRT試験での破面形態の検証	◎
	(11) 低温SSRT試験での破面形態の検証	○
機械装置等	(13) 恒温槽	○
	(14) 低温・高温試験用引張冶具	○
	(15) 疲労試験機軸心調整器	○
	(16) 疲労試験装置保守	○

・契約期間内に全テーマ達成(16/16)

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

Copyright © 2019 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

Any reproduction, modification, translation, distribution, transmission, uploading of the contents of the document, in whole or in part, is strictly prohibited