

令和元年5月29日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04237

研究課題名(和文)次世代水素利用技術の安全性確保のための高温水素環境における材料強度劣化現象の解明

研究課題名(英文) Characterization of degradation of material strength properties in high-temperature hydrogen environment for ensuring safety of advanced hydrogen utilization systems

研究代表者

久保田 祐信 (Kubota, Masanobu)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：50284534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：低炭素社会の確立に向けて、水素利用が推し進められている。本研究では、先進水素利用技術として注目されているリバーシブル燃料電池などの動作環境である高温水素中で生じる材料損傷の基礎的な評価を目的とした。

研究成果を示す。(1) 600℃までの水素ガス中でクリープ試験などが実施できる試験装置を開発した。(2) 高温水素中で安全に実験ができる手順を確立した。(3) 常温から600℃の範囲でAr中と水素中でSUS304鋼とチタン合金の低ひずみ速度引張試験を実施し、強度特性を明らかにした。(4) 600℃のAr中と水素中でSUS304鋼のクリープ試験を実施し、Ar中に比べて水素中では寿命が低下する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温室効果ガスの削減は世界中の国々にとって大きな課題であり、CO2排出抑制策として炭素税や石油・石炭・天然ガスなどに対するエネルギー税の賦課が考えられている。このことは、企業の生産活動に対して重荷となる可能性があり、低炭素技術の確立が急務である。水素利用は低炭素化の一つの方向性であり、本研究では、高温水素中で動作するデバイスを想定し、その環境で生じる材料損傷の基礎的な研究を実施した。本研究により、高温水素中の構造材料の研究を実施する環境を世界に先駆けて確立した。水素中のクリープ寿命が低下する現象を確認し、また、高温でも水素が材料の変形挙動に影響を与えることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Use of hydrogen as an energy carrier is promoted as one of the ways toward low-carbon society. The target of this study was characterization of material strength properties in hydrogen gas at elevated temperature. The test environment assumed advanced energy conversion system such as reversible fuel cell.

The accomplishments of this study are as follows: (1) A testing machine that enables material testing in hydrogen gas at 600 deg C was developed. (2) A test protocol for safe implementation of material testing in high-temperature hydrogen gas was established. (3) Slow strain rate testing was carried out in Ar and hydrogen gases at the temperature range from room temperature to 600 deg C. And then, the material strength properties were characterized in each environment. The materials were SUS304 austenitic stainless steel and Ti-6Al-4V. (4) Creep data of SUS304 in Ar and H2 at 600 deg C were obtained. Reduction in the creep life in H2 was confirmed.

研究分野：材料力学，水素脆化

キーワード：水素脆化 高温 クリープ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー利用の実用化については、研究開始以前より日本が他の先進諸国をリードしようと努力をしている状況である。研究開始当時、家庭用燃料電池発電システムは累計 13 万台以上が販売され、世界に先駆けて日本で燃料電池自動車 (FCV) の市販化がなされていた。さらに水素が普及していくには、水素価格の低減が必要であると言われ、そのためには大量の安定的な水素需要の創出が方法の一つとして考えられていた。同時に、その大量の水素需要をまかなうことができる水素の供給も併せて確保する必要があると言われており、将来的には二酸化炭素フリーの水素製造が求められている。水素による発電はこの水素の大量需要源として有望視されているが、発電のための物質・エネルギー変換デバイスの効率や白金触媒の必要・不必要の観点から、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) による発電に期待がかけられていた。SOFC は一般的に定常運転に適するとされており、短い時間で変化する電力需要には水素ガスタービンと組み合わせて対応するアイデアが出されていた。二酸化炭素を排出しない水素製造方法として、水素と酸素を供給して電気と水を生産する燃料電池を逆動作 (電気と水を供給して水素と酸素を生産する) させる固体酸化物電解セル (SOEC) の研究が進められている。さらに、発電・水素製造の両方に用いることができるリバーシブル燃料電池の開発が進められている。これらの先進水素利用技術に共通する環境は、高温水素環境である。900°C で動作する SOFC に冷たい水素を供給すると効率が低下するため、数百度に予熱された水素が供給される。つまり、水素プリヒーターやその配管等、高温水素機器において構造材料が高温水素環境に曝される範囲は意外に広い。ここで気になるのは、高温水素中の構造材料の損傷である。よく知られた高温水素中の材料損傷として、水素浸食 (HA または HTHA) があり、HA については機構の解明がなされ、設計法も確立されている。しかし、2010 年の HA を原因とした事故以来、再びその研究に注目が集まっている。一方、高温の代表的な材料損傷としては、クリープがあげられる。高温水素機器においても、水素中クリープの挙動が機器の安全性の上で大きな懸念である。しかし、水素中クリープについては 1980 年代に横川らによって取得された短時間のデータがいくつか見られるのみであり、火力発電所の設計に使われるような 100,000 時間におよぶ長時間のデータは見つけることができなかった。

中国の自動車生産台数は 2009 年の世界第 9 位から 2014 年には首位となった。一方で、Apple 社 iPhone の部品の 30% 以上、Boeing 社 787 中型旅客機の部品の 30% 以上が日本製である。将来も日本が工業を主軸として立国していくためには、ものづくりの環境の変化に対応し、先進技術の開発・実用化に不断の努力を行うことが必要不可欠である。水素利用技術についても、国際的な優位性を保つために、先進技術の開発に積極的に取り組むことは重要である。

### 2. 研究の目的

水素中クリープに関する過去の研究データ (横川, 福山, 水素エネルギーシステム 22-2 (1997) 18-26) を図 1 に示す。図のように、水素ガス中ではクリープ寿命の大幅な減少がみられる。しかし、寿命がクリープ試験としては短い範囲にあり、より長寿命でのデータ取得やメカニズム解明が必要である。本研究の目的は、第一に、次世代水素利用技術に共通する高温水素環境において、材料試験を行うことができる試験装置を開発すること、第二に、その環境中で材料試験を実施し、高温水素中の材料損傷に対して基礎的な研究を実施することである。これらの成果をもって、次世代次世代水素利用技術の開発の加速に貢献する。

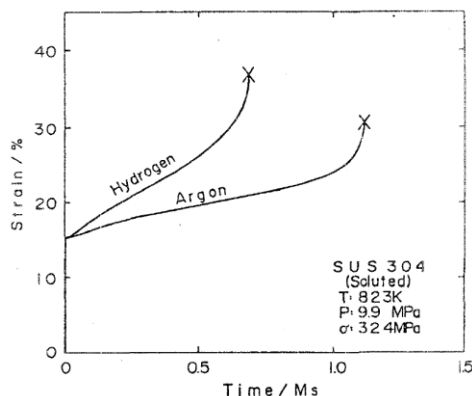


図 1 SUS304 ステンレス鋼溶体化材の水素およびアルゴン中におけるクリープ曲線 (横川, 福山, 水素エネルギーシステム 22-2 (1997) 18-26)

### 3. 研究の方法

(1) 600°C 水素環境中材料試験機の開発 水素が非常に漏れやすい気体のために、水素中で材料強度評価を行うために様々な方式の試験機が考案されてきた。本研究の実施者も、高圧水素中の高サイクル疲労試験のために共振式疲労試験装置を開発した実績などがあり、そのよう

な経験に基づき、高温水素材料試験機の開発に取り組んだ。実施できる材料試験の種類として、常温の水素脆化評価で一般的に行われている低速度ひずみ試験と高温の材料評価で一般的に行われているクリープ試験を設定した。研究を実施する上で最も重要な事項の一つに、安全がある。本研究では高温水素を取り扱うために、特に安全性に配慮した。

(2) 高温水素中の材料試験を安全に実施する試験手順の確立 常温の Ar 中の試験からスタートして、600℃の水素中の試験まで、さらに、短時間の試験から長時間の試験へと、段階的に実験を進めて実験手順を確立する。

(3) 低ひずみ速度引張試験 (2)を進めるにあたり、予備的な試験として、短時間で終了する低ひずみ速度引張試験を実施する。温度範囲は室温から 600℃とする。供試材は SUS304 鋼を用いた。この材料に加えて、まったく異なる高温水素中での損傷挙動を期待して、チタン合金 (Ti-6Al-4V) も実験に供した。ここでは、さらに高温水素中でのひずみ計測法の検討も行った。

(4) クリープ試験 Ar 中でクリープ試験を実施し、試験装置の長時間の安定性、安全性を確認する。取得したデータは水素中クリープとの比較用に用いる。最後に、水素中クリープ試験を実施する。

#### 4. 研究成果

(1) 600℃水素環境中材料試験機の開発 図 2 に完成した 600℃水素中材料試験装置の写真を示す。試験装置は二重の鋼製キャビネット内に納められ、試験中はキャビネットを強制換気する方式とした。試験中にキャビネット内部を監視するため、また、長時間にわたるクリープ試験中に遠隔でも監視ができるように、キャビネット内には web カメラを設置した。水素の漏洩を検知するための水素センサを設置し、漏洩が検知された場合は緊急遮断弁が動作し、水素の供給と加熱を停止する仕組みとした。水素容器には 2 系統の熱電対を装備し、温度異常の監視を行った。冷却水循環装置の異常の監視等、その他にも安全装置を設置した。水素漏洩のリスクをできるだけ低減するため、常温の水素ガス中で水素脆化を評価する試験機で一般的に用いられているような摺動式シールは使用せず、固定式のメタルシールとした。そのため、水素容器内に変位を導入する機構として容器の一部を柔軟な構造とした。それでも容器の耐圧は 1 MPa を確保した。開発の過程で最大の難関となったのは、水素ガスの加熱方法である。開発当初は、小容量のヒーターで効率的に水素ガスを加熱することを目的に、水素容器内部に加熱源を設置する内熱式を試みた。しかしながら、この方式では、数々の対策を試みたものの、高温水素中で生じたヒーターを被覆する金属からの金属元素の揮発や断熱材と水素の反応などにより、予定した試験環境を作成することができなかった。そのため、加熱源を水素容器の外側に置く外熱式への転換をはかった。より高い温度での加熱が必要になるなどの開発の困難な点も予測されたが、設計によって対処できる見込みをつけて、改造を実施した。結果として、600℃水素中の材料試験を可能とする試験装置を完成させることができた。

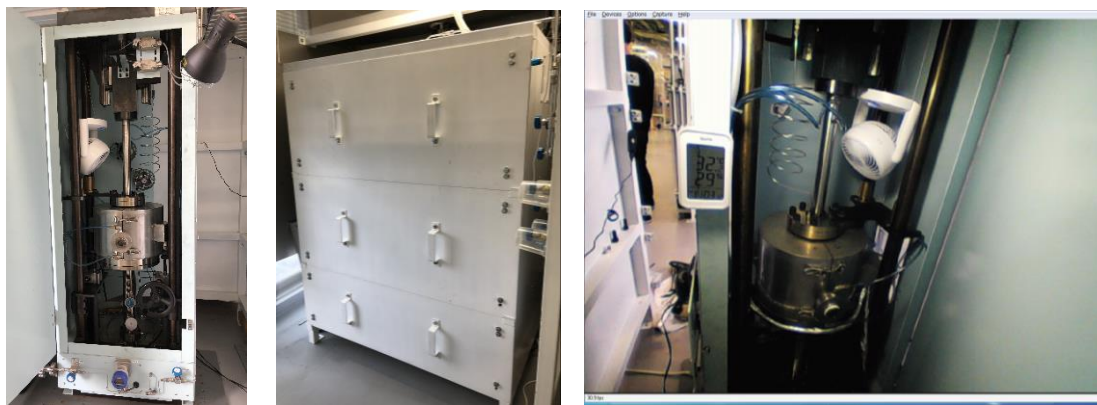


図 2 600℃水素中材料試験装置 (試験機外観, 試験中の様子, 監視カメラの映像)

(2) 高温水素中の材料試験を安全に実施する試験手順の確立 次項に示す低ひずみ速度試験を通じて手順の確立を行った。

(3) 低ひずみ速度引張試験 室温から 600℃の温度範囲で、Ar 中と水素ガス中の低ひずみ速度引張試験を実施した。Ar および水素ガスの供給には、ガス純度維持に効果的であるとされる (Komoda et al., FFEMS (2019)) オープンガスシステムを採用した。供試材は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 鋼とチタン合金 Ti-6Al-4V とした。結果を図 3 に示す。SUS304 において、25℃では水素脆化が生じたが、100℃以上では水素脆化は見られなかった。実験結果は、高温では水素が転位との相互作用を持たないために水素脆化を生じないという過去の知見と同様であった。本研究の供試材の場合は、これに微視組織の変態 (加工誘起マルテンサイト変態)

も関わるものと思われる (SUS304 が常温で顕著な水素脆化を生じる理由として、微視組織がオーステナイトから水素脆化に敏感な加工誘起マルテンサイトに変態することが見出されている。そして、高温では加工誘起マルテンサイト変態を生じない)。本研究で得られた知見として、600°Cにおいて、水素中では Ar 中に比べて加工硬化率が低下する現象を発見した。これは事項のクリープ挙動のメカニズムにも関わる重要な情報である。Ti-6Al-4V 合金において、25°C および 100°C では水素による延性の低下は見られなかった。一方、600°C では水素により延性が顕著に低下した。以上の低ひずみ速度引張試験を通じて 600°C の水素中で材料試験を安全に実施できることを確認し、材料試験の手順を確立することができた。

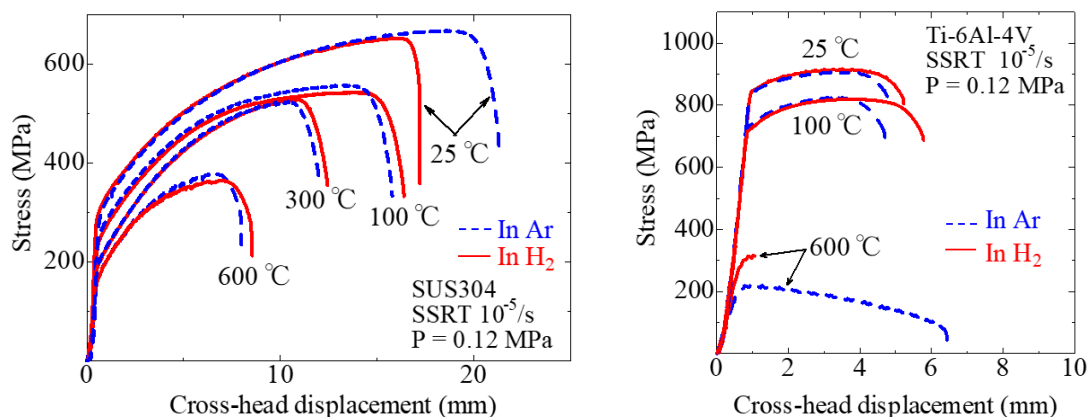


図 3 低ひずみ速度引張試験結果 (SUS304 鋼, チタン合金, 室温~600°C, ひずみ速度  $10^{-5}/s$ )

ここでは、さらに高温水素中でのひずみ計測法の検討も行った。実際のところ、大気中の高温材料試験で通常使用されているセンサを、高温水素中で使用することは非常に困難である。そのため、本研究では、水素容器に観察用の窓を設置し、容器外部からの光学的なひずみ計測を試みた。本研究の光学的なひずみ計測の精度を検討するために、水素容器内で引張試験を常温で行い、光学的ひずみ計測と試験片に貼り付けたひずみゲージによるひずみ計測の結果を比較した (図 4)。本研究の光学的手法によるひずみの測定値は、弾性域でもひずみゲージの測定値と一致し、高精度に水素容器内の試験片のひずみ計測ができる光学的ひずみ計測手法を確立した。

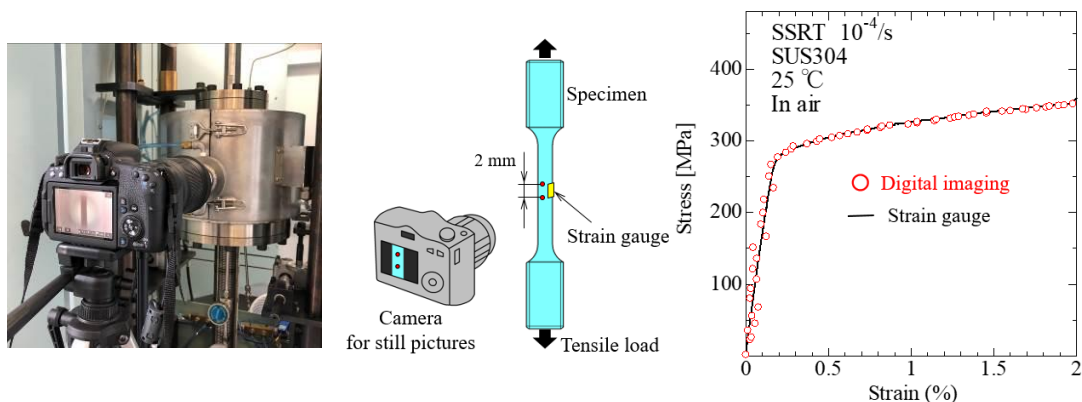


図 4 高温水素中の高分解能画像ひずみ計測 (計測の様子, セットアップ, 測定結果)

(4) クリープ試験 SUS304 鋼を供試材として、最初に Ar 中でクリープ試験を実施し、長期間の制御の安定性、試験の安全性を確認した。取得したデータは水素中クリープ試験の結果との比較に用いた。続いて、水素中クリープ試験を実施した。600°C Ar 中、ならびに、600°C 水素中のクリープ試験結果を図 5 に示す。クリープの初期ひずみは水素中の方が Ar 中よりも高く、クリープ速度は水素中の方が Ar 中よりも速く、その結果としてクリープ寿命は水素中の方が Ar 中よりも短くなった。クリープ初期ひずみが水素中の方が高いことには、低ひずみ速度試験の結果 (図 3) にみられたように 600°C の水素中で加工硬化率が低下したことが対応している。これまでの水素脆化の温度に関する研究では、高温では水素による延性低下が生じないという部分に焦点が当てられてきたが、本研究の SUS304 鋼の 600°C 水素中のクリープおよび低ひずみ速度試験の結果から、高温でも水素は材料の変形挙動に影響を及ぼす (軟化) ことが明らかになった。この軟化挙動は水素中クリープ寿命の低下のメカニズムの説明に重要であると考えら

れ、今後の研究の必要性を具体的に見出すことができた。

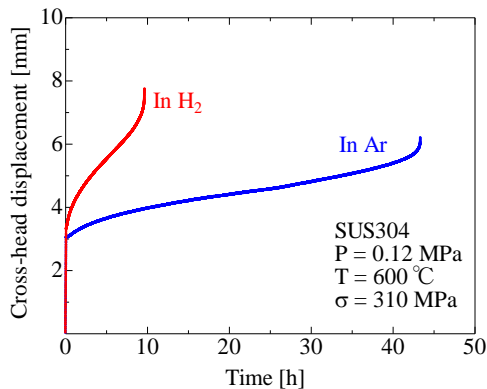


図 5 クリープ試験結果 (SUS304 鋼, 600°C, 負荷応力 310 MPa)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。