

NACHI
**TECHNICAL
REPORT**
Materials

Vol. **27** B4
May/2014

マテリアル事業

■ 新商品・適用事例紹介

水素ステーション用耐水素脆性材料
「EXEO-316」

"EXEO-316" Hydrogen embrittlement
resistance alloy for hydrogen station

〈キーワード〉 水素ステーション・燃料電池車・水素脆性・
電気自動車・水素・真空溶解・VIM溶解炉・
ESR溶解炉

マテリアル事業部／製品技術部
浅田 泰弘 Yasuhiro Asada

要 旨

「EXEO-316」は燃料電池車に水素を充填するための水素ステーションに使用される材料として開発された。

水素は原子量が最も小さい元素であり材料内部に侵入すると鋼を脆くする性質があるため、水素ステーションに使用される材料は特別な特性が必要となる。

今回、マテリアル部門の特殊溶解技術や材料設計技術を活用した水素中でも脆化が起こらない材料の開発が完了し、2015年から実用化される水素ステーションへの適用を開始した。

Abstract

"EXEO-316" is a material that was developed to be used in a hydrogen station where hydrogen is filled into a fuel-cell electric vehicle. Since hydrogen is an element that has the smallest atomic weight and has a special property that embrittles steel by exposure, the material used for the hydrogen station must have a special characteristic.

With use of a special melting technology and material designing technology, our material division has completed the development of the material which has resistance to embrittlement when it is exposed to hydrogen. The application process of "EXEO-316" has begun for the hydrogen station which will be put to practical use in 2015.

1. 水素ステーション用材料

次世代の自動車としてはハイブリッド車や電気自動車が市販されてきたが、水素を燃料とする燃料電池車も二酸化炭素を出さないことから地球温暖化防止に役立つ技術として注目を浴びている。

しかし水素環境下で使用される鋼は脆くなることが様々な研究により判明してきており、水素中でも脆化が発生しない安全性の高い材料の開発が急務となった。

今後はその需要が大幅に拡大すると予測される燃料電池車や水素ステーションに適用可能な材料を開発したので、その特長の紹介を行なう。



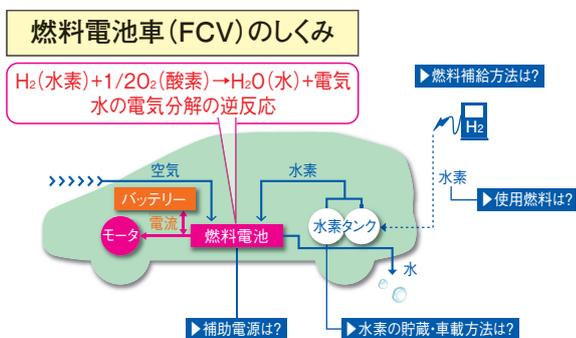
2. 燃料電池車のしくみ

燃料電池車 (Fuel cell vehicle) のしくみを図1に示す。

電気自動車 (Electric vehicle) はバッテリーに充電した電気でモータを動かして走行するのに対して、燃料電池車は燃料電池で発電した電気でモータを動かして走行する。燃料電池の発電のしくみは水を電気分解して水素と酸素を発生させる逆の反応であり、水素と酸素を結合して水を作る際に発生する電気を使用している。

燃料電池車の特長は、

- ① 電気自動車の走行可能距離が200km程度に対して、ガソリン車並みの500km以上の走行が可能である。
 - ② 水素ガスを車へ充填する時間は3分程度とガソリン車並みであり、電気自動車の充電時間より短時間である。
 - ③ 走行中に排出するのは水のみである。
- などが挙げられ、地球環境に優しい移動手段として将来の拡大が期待されている。



出典 JHFC水素燃料電池実証プロジェクト資料

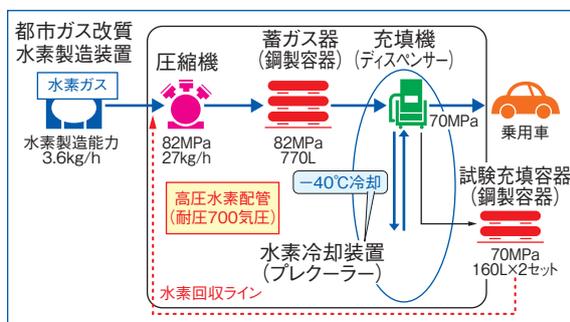
	車両価格	動力源	走行距離	充填時間	インフラ
燃料電池車 (FCV)	500万円	電気(水素)	500km	3分	100箇所(2015年)
電気自動車 (EV)	260~400万円	電気	200km	30分~8時間	1200箇所(2012年)

図1 燃料電池車のしくみ

3. 水素ステーションのしくみ

水素ステーションのしくみを図2に示す。

燃料電池車に充填する水素ガスは先ず圧縮機で70MPa(約700気圧)に加圧され、更にマイナス40℃に冷却された状態で車に充填される。高圧にする理由はガソリン車並みの走行距離に必要な水素量を圧縮して詰め込むためであり、充填前に冷却する理由は水素ガスが高圧になることで温度が上昇するが、安全な温度範囲を超えないために冷却することが必要となる。



出典 東邦ガス提供カタログ「都市ガス改善水素ステーションの実用化に向けて」

図2 水素ステーションのしくみ

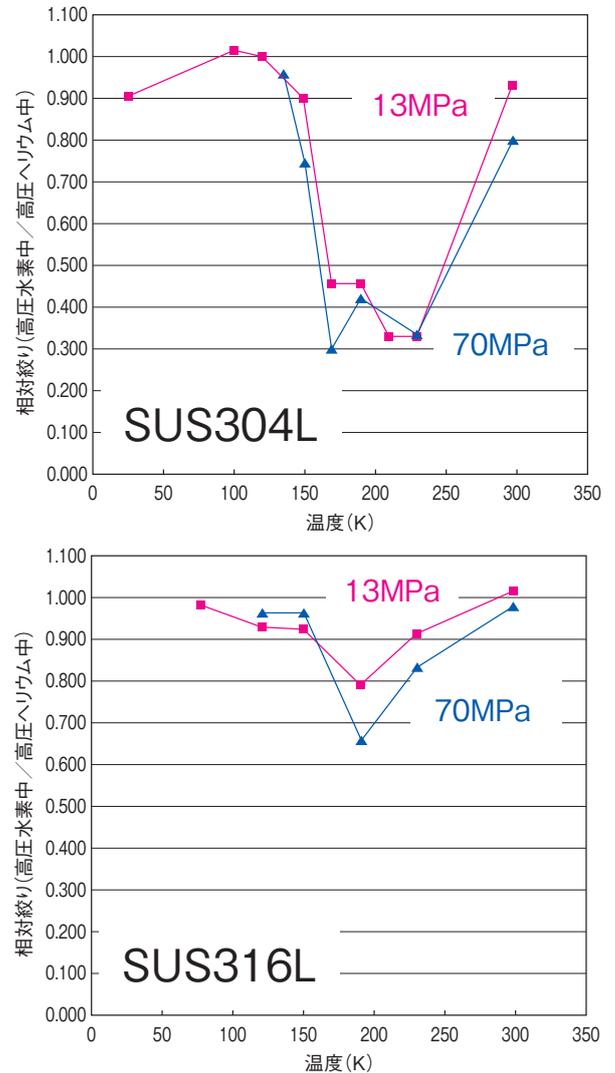
4. 水素による材料脆化

高圧で低温の水素中での引張り試験の結果を図3に示す。

室温（約300K）でヘリウムガス中での引張り試験の絞り値を「1.0」とした場合にマイナス40℃（233K）で70MPaの水素ガス中での相対絞り値は、SUS304Lの場合は「0.33」と約3分の1に低下し、比較的水素脆化の影響が小さいとされてきたSUS316Lでも「0.8」と約20%の絞り低下が認められる。

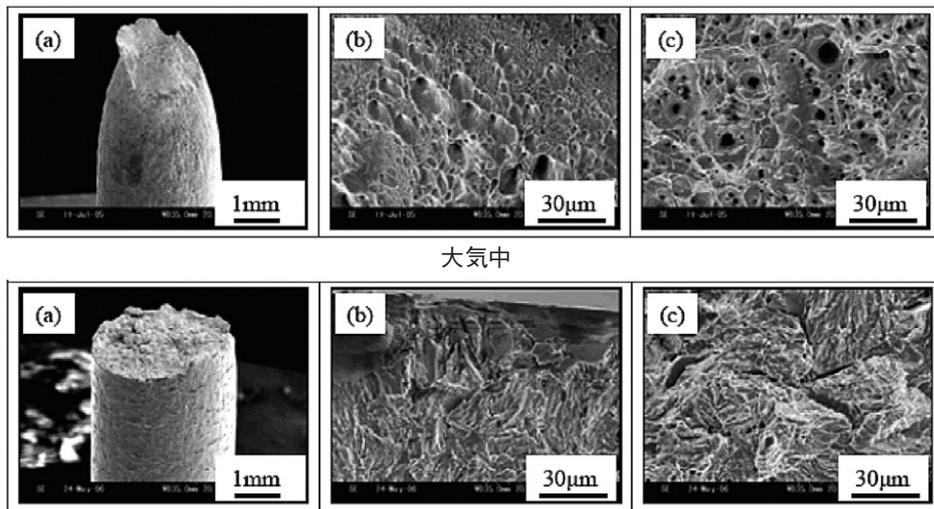
またSUS304の引張り試験破断面の写真を図4に示す。

大気中での引張り試験では材料は引張り方向に延性を示して細く絞れた後に破断しているが、水素中では引張り方向に材料はほとんど伸びが認められず、水素による脆化が進むことで典型的な脆性破壊により破断している。



出典 NEDO平成17-21年成果報告書「水素社会構築整備事業」

図3 高圧水素中での引張り試験結果



70MPa高圧水素ガス中

出典 NEDO平成17-21年成果報告書「水素社会構築整備事業」

図4 水素中での引張り試験破断結果(SUS304)

5. 耐水素脆性材料の考え方

これまでの大学や研究機関による学術調査の結果を踏まえ、比較的に水素脆化の影響が小さいSUS316をベースにして更にNACHI独自の考え方を反映させて化学成分と製造工程設計を進めた。その考え方を表1に整理した。

- ① 材料の使用中に金属疲労により生成する水素脆化組織（加工誘起マルテンサイト）を抑制するために、Ni量を規格値中間より上側をねらって組織制御をはかる。
- ② 水素がトラップされる要因となる介在物を極力抑制するために、真空溶解（VIM炉）とESR溶解のダブル溶解を実施する工程とする。
- ③ 材料強度を向上するために窒素を添加する。

表1 水素ステーション用耐水素脆性材料の考え方

水素ステーション用耐水素脆性材料の検討(2012年1月時点)										
清浄度が高く、耐水素脆性に優れた材料を開発する			⇒		VIM+ESRのダブルメルトで差別化をはかる					
■化学成分										
SUS316(JISG4303)	mim.	—	—	—	—	—	10.0	16.0	2.0	—
	max.	0.08	1.0	2.0	0.045	0.03	14.0	18.0	3.0	—
SUS316試作成分狙い範囲	mim.	0.03	—	—	—	—	12.0	16.0	2.0	0.05
	max.	0.08	1.0	2.0	0.045	0.03	13.0	18.0	3.0	0.2
■化学成分狙い値の考え方										
Ni	<ul style="list-style-type: none"> ・12%以上の含有量で水素中での脆化は発生せず、アルゴン中と同等 →Ni%は12.0%以上を確保し、偏析の影響でNi%が12.0%以下となつてはいけない 									
P,S,O	<ul style="list-style-type: none"> ・介在物や不純成分による強度低下を制御するために、P,S,Oの値を低くする →VIM炉による酸素の低減（酸化物系介在物の低減） →ESR再溶解での介在物の除去と偏析の軽減 									
N	<ul style="list-style-type: none"> ・窒素を添加することで強度向上をはかる →窒化クロムなどを使用し、窒素を一定量以上添加する 									
製造工程										
VIM溶解 → ESR再溶解 → 熱間鍛造 → 外周旋削 → バイブ加工										
酸素低減 介在物・偏析低減										

6. 特殊溶解工程について

特殊溶解設備の概要を図5に示す。

VIM炉は国内最高水準の真空到達度を誇る真空溶解炉であり、鋼中の酸素を低減することにより酸化物系介在物の低減をはかることができる。

ESR炉は鋼中の硫黄系介在物を浮上分離させて、水素による遅れ破壊の起点を抑制する。

この2つの特殊溶解工程を連続で行なうことにより、清浄度が高く水素脆化に優れた特性の材料を実現することが可能になる。



VIM炉（真空誘導溶解）

7. 開発材の材料特性

開発材の材料特性を表2に示す。

開発を開始後の段階で、産業技術総合研究所や九州大学などの研究発表などから、実用水素ステーションで使用が認可される材料特性の基準が発表になったが、開発当初からの考え方で設計したNACHI開発材はその材料特性基準値を全て満足する結果となり、昨年度に全国で建設された3基の水素ステーションの内2基で採用となった。

NACHI開発材の高圧低温での引張り試験片の破断面写真を図6に示す。

開発材の破断面は写真前後に当たる引張り方向に良く伸びており、破断面も延性破壊であるディンプルと呼ばれる形態であり、水素による脆化が認められない。

NACHI開発材の特長は以下のとおりである。

- ① 市販の同等材に比較して強度が高い。
- ② 強度が高いと一般的には低下する絞り値が高く、強度と靱性の両方に優れている。
- ③ 高圧低温水素環境下での絞り値の低下が認められず、水素による脆化が全く発生しない。



ESR炉（エレクトロスラグ再溶解）

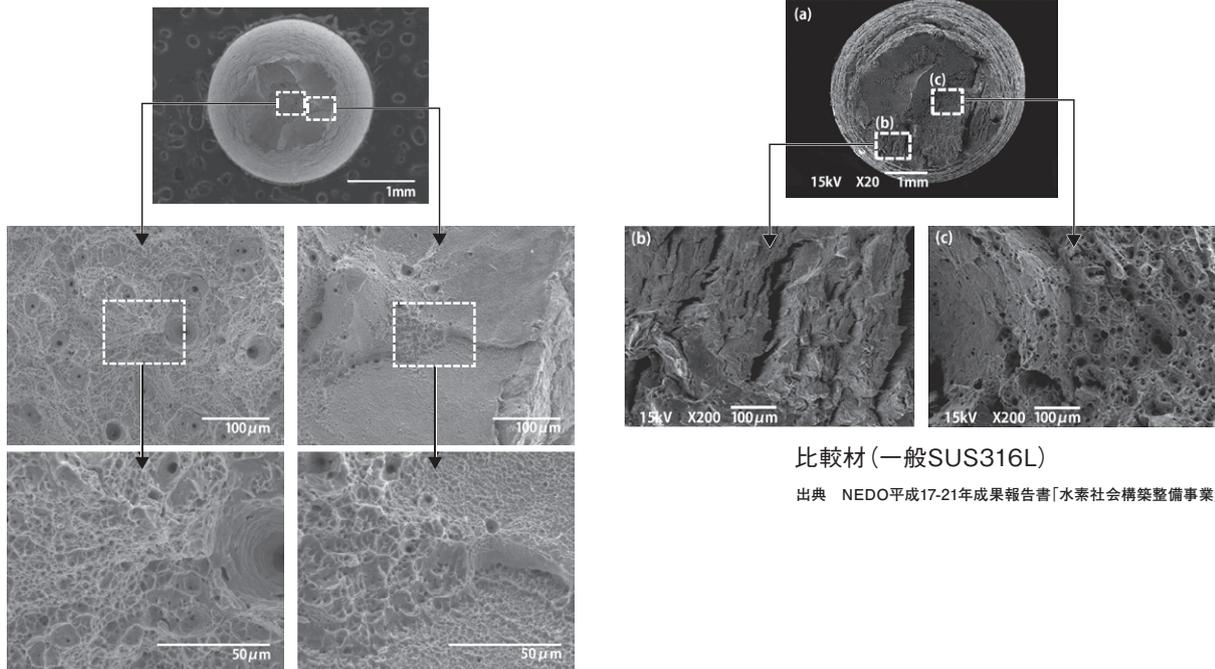
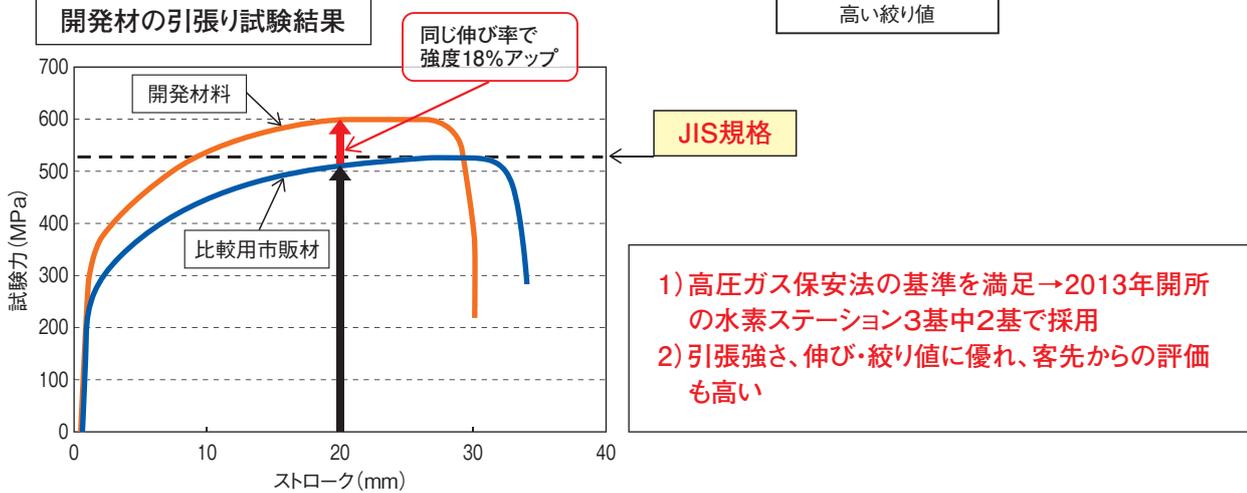
図5 特殊溶解設備の概要

表2 開発材の材料特性

高圧ガス保安法の要求基準と開発材の比較					
要求特性	使用温度範囲		JIS規格	不二越材 (EXEO-316)	市販材
	-40~-10℃	-10~85℃			
鋼種	SUS316またはSUS316L		←	←	←
Ni当量	28.5%以上	27.4%以上	24.36%	28.77%	28.5%以上の材料は流通していない
絞り	75%以上	75%以上	60%以上	82.0%	75%以上の材料が多い
引張強さ	520MPa以上	520MPa以上	520MPa以上	599MPa	JIS規格は満足する

Ni当量(%) = 12.6C% + 0.35Si% + 1.05Mn% + Ni% + 0.65Cr% + 0.98Mo%

高い強度にも係らず
高い絞り値



出典 NEDO平成17-21年成果報告書「水素社会構築整備事業」

図6 開発材の高圧低温水素環境下での引張り試験破断面 (70MPa、マイナス40℃ 水素ガス中)

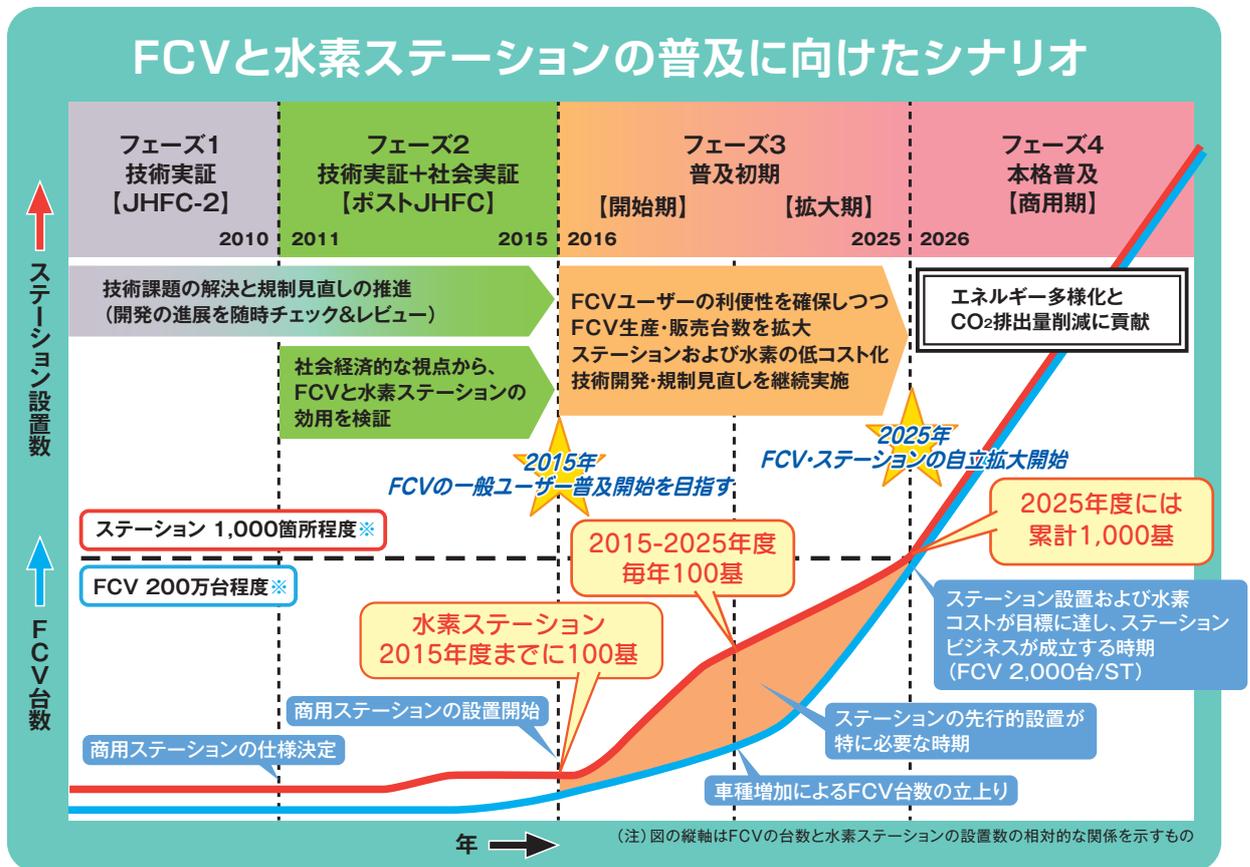
8. 今後の水素エネルギーの普及について

来年2015年にはトヨタ、ホンダなどが燃料電池車を市場投入すると言われている。燃料電池車の普及については、政府、研究機関、自動車メーカー、エネルギー業界などが連携して将来の産業として育成するための取り組みを進めている。(図7)

水素ガスを化石燃料からではなく、自然エネルギーを活用して安価に製造することが可能になれば、燃料電池車は重要な移動手段として将来拡大することが大いに期待される。

NACHIの材料技術がこうした新たな産業の発展に貢献できれば幸いである。

水素エネルギー社会の到来にむけて



※前提条件:FCVユーザーのメリット(価格・利便性など)が確保されて、順調に普及が進んだ場合

出典:燃料電池車実用化推進協議会(FCCJ)「FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ 2010」

図7 燃料電池車の需要予測