水素ステーション用蓄圧器 JS³H₂ARK[®]

High Pressure Hydrogen Vessel for Hydrogen Station, JS³H₂ARK[™]

岡野 拓史 OKANO HiroshiJFE スチール スチール研究所 マテリアルズインテグレーション研究部 主任研究員(副課長)影山 泰輔 KAGEYAMA TaisukeJFE スチール 知多製造所 商品技術部 第2商品技術室 主任部員(副部長)高野 俊夫 TAKANO ToshioJFE コンテイナー 高圧ガス容器事業本部 シニアフェロー・博士(工学)

要旨

CO₂ 排出削減のために水素燃料電池自動車(FCV)に水素を供給する水素ステーション建設が全国で進められ, 施設内には水素を蓄える水素蓄圧器が設置される。水素蓄圧器は,80 MPa 超えの高圧で水素を保持した後,FCV への払い出しにより圧力が低下し再充填によって圧力が上昇することで大きな圧力変動が生じ,疲労損傷の懸念が ある。また,蓄圧器の胴体部材に水素が侵入し,疲労き裂進展速度が加速する等の水素脆化の懸念がある。そこ で,JFE スチールとJFE コンテイナーは優れた耐疲労特性と耐水素脆化特性を両立した蓄圧器の製造を目指し,知 多製造所で製造した極厚継目無鋼管による超高圧力設計ならびに材料組織制御による耐水素脆化特性の向上技術を 開発した。JFE 製水素蓄圧器は全国の水素ステーションや研究施設に納入され CO₂ 排出削減に貢献している。

Abstract:

To reduce CO_2 emission, construction of hydrogen stations, which has the purpose of supply hydrogen fuel-cell vehicles, is underway nationwide. High-pressure hydrogen vessels to store hydrogen have been installed in all station facilities. High-pressure hydrogen vessels are subjected to high pressure gas, exceeding 80 MPa. However, there are concerns about fatigue damage due to large pressure variations, caused during supply and re-pressurization of hydrogen, and hydrogen embrittlement, which is deterioration of steel properties, such as acceleration of crack growth rate, caused by hydrogen penetration. JFE Steel and JFE Container have developed a pressure vessel with both excellent fatigue resistance and hydrogen embrittlement resistance by optimizing vessel design and controlling microstructure, using ultra-thick seamless steel tubes manufactured at the Chita Works. JFE high-pressure hydrogen vessels have been delivered to hydrogen stations and research facilities nationwide, contributing to the reduction of CO_2 emissions.

1. はじめに

1.1 水素ステーションの普及目標と課題

地球温暖化抑制のため,種々の取り組みが行われている。 その一つとして,水素エネルギー社会の構築がある。日本 は,水素エネルギー社会構築に必要な,水素製造,貯蔵, 輸送,使用のそれぞれの分野で,世界最先端の技術開発お よび実用化に向けた活動を行うとともに,毎年水素閣僚会 議を主催し,世界の水素社会構築連携を主導している。日 本政府は2017年に「水素基本戦略(案)」を作成し,その 後,2023年6月6日に改定案を提出するなど,水素社会構 築を目指した積極的な推進活動を行っている¹⁾。ロードマッ プでは水素燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle: FCV)の普 及に先行して水素ステーションを建設する計画であり,2030 年度までに1000ヵ所建設することを目指している。

水素ステーションの普及にはコスト面で大きな課題があ

る。例えば,現在の300 Nm³/hの供給能力を有する設置式 の水素ステーションの建設費は,2010 年頃で5~6 億円程度 と高額であり,その後の取り組みにより4 憶円程度まで下 がっているものの,一般的なガソリンスタンドの建設費が1 億円を下回ることと比べると非常に高額であるため,現在も 低コスト化に向けた各種の取り組みが進められている²⁰。

1.2 高圧水素蓄圧器の役割と種類

水素ステーションの機器構成の概略を図1に示す。水素 ステーションでは、ステーション外部から運搬された水素ガ スもしくはステーション内で生成された水素を圧縮機で昇圧 して水素蓄圧器(以下,蓄圧器)に圧力82 MPa(820気圧) で蓄え、圧力・温度を制御するディスペンサーを介して、 70 MPa仕様のFCV搭載容器に充填する。充填圧力を 70 MPaとすることで、FCVは乗用車ではガソリン車並みの 航続距離を獲得している。なお、蓄圧器に用いられる圧力 を検討する際には、ガソリン車で燃料をフル充填するために かかる時間と同等の約3分で水素充填が完了できることを

²⁰²⁴年3月28日受付



図1 水素ステーションの概要 Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen station

目標とした。蓄圧器から FCV に水素充填すると蓄圧器内の 圧力が低下するため、次の充填に備えて再度蓄圧器に水素 を追加し昇圧する。そのため蓄圧器には圧力変動が生じる。 蓄圧器の使用期間は数十年と想定されており、その期間で の変動数は数十万回と試算されることから、所定の期間疲 労破壊しない設計が必要であるため、蓄圧器は超高圧下で の耐圧性能と圧力変動に耐える疲労特性が要求される。

なお、水素用圧力容器には、**図2**に示すようにType1か らType4の4種類の様式がある。Type1は金属製,Type2 は金属製ライナの胴部を炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics : CFRP)で補強したもの, Type3は金属製ライナの全周をCFRPで補強したもの, Type4は樹脂ライナの全周をCFRPで補強したものである。 日本ではType1からType3の水素用圧力容器が水素ス テーション用の蓄圧器として使用され、Type4は軽量であ るため車載用途に用いられる。

1.3 燃料電池自動車の需要変化

FCVの普及のためには水素ステーションの増加が不可欠 である。水素ステーションの数は全国でまだ160カ所程度 であり¹⁾,乗用車への水素供給を賄うには不十分である。し かし,2023年に改定された水素基本戦略では,FCバス・ FCトラックの需要が将来的にFCV全体の32%に増加する

Туре	1	2	
Material	Steel	Steel + CFRP	
Shape			
Туре	3	4	
Material	Metal + CFRP	Non-metallic + CFRP	
Shape			

図2 水素蓄圧器の概要

Fig. 2 Schematic diagram of high-pressure hydrogen vessel

と想定している¹⁾。これは乗用車と比較して,商用のバス・ トラックなどは移動経路がおおむね限定されており,少ない 水素ステーションで多くの商用車に水素を供給でき,普及し やすいと考えられるためである。バスやトラックは乗用車よ り大型で多くの水素を必要とする。したがって,今後はバス やトラックへの水素供給を対象とした大型の水素ステーショ ンの建設が増える見込みである。

バス対応の水素ステーションでは、乗用車用と異なり扱え る水素量が多くなるとともに、FCV への燃料供給時の水素 蓄圧の圧力変動についても、大きく異なることが想定され る。乗用車用の水素ステーションは、圧力変動が最も大き い場合で、82 MPa から 60 MP 程度まで圧力が低下するとさ れる。そのため、蓄圧器の下限圧力は 50 MPa に設定される 場合が多い。しかし、バスやトラックでは、一度の供給に必 要な水素量が多くなることが想定されるため、下限圧力が 50 MPa を下回る可能性が生じる。さらに、近年では蓄圧器 の常用圧力 82 MPa に対しても高圧化が要望されており、蓄 圧器の上限規制緩和に伴い 87.5 MPa 仕様の蓄圧器の需要も 増加している。このように従来の 50~82 MPa の圧力範囲の 蓄圧器よりも広い範囲で使用できる蓄圧器のニーズが高 まっている。

1.4 鉄鋼材料の水素脆化

鉄鋼材料を水素環境で用いる場合には、水素原子が鋼中 へ侵入することで材質が劣化する水素脆化が発生する懸念 がある³⁾。そのため、高圧水素に暴露される部位に用いられ る鋼材には耐水素脆化特性が求められる。松岡ら4)は高圧 水素環境中では低ひずみ速度引張試験(Slow Strain Rate tensile Testing: SSRT) における絞りや延性の低下は材料強 度に強く影響し,疲労き裂進展速度が大気中と比較して 10 倍以上加速する⁵⁾と述べている。また,松永ら⁶⁾は, Carbon steel (JIS-SM490B, TS:534 MPa) および Cr-Mo 鋼 (IIS-SCM435, TS:824 MPa) における SSRT や疲労特性に及 ぼす水素ガスの影響に関して多くの知見を得ている。 Carbon steel は 115 MPa の高圧水素中では最大引張強度を 示す前に破断するのに対して、Cr-Mo 鋼は最大引張強度を 示した後に破断することを明らかにした。これは、Carbon steel は Cr-Mo 鋼よりも材料強度が低いにもかかわらず、水 素脆化感受性が高いことを示している。すなわち、材料強 度以外の微視組織的要因も水素脆化感受性に強く影響する ため, 高圧水素ガス環境で鋼材を使用する場合には, 水素 脆化挙動を考慮した材料選定が不可欠である。そのため, 蓄圧器に低合金鋼を適用する際には, "超高圧ガス設備に関 する基準"KHKS 0220(2020)⁷⁾に記載の方法によって水素 ガス環境中で種々の安全性評価が必要であり、例えば SSRT で最高荷重点に達する前に破断しないこと等が要求されて いる。

以上の背景から, 蓄圧器は低コスト化が切望される一方



Fig. 3 Effect of carbide dispersion state on SSRT results in 105 MPa hydrogen gas SEM image: (a) Homogeneously distributed carbide steel (b) Heterogeneously dispersed carbide steel Nominal stress-stroke displacement curves: (c); steel of (a), (d); steel of (b)

で,耐圧および耐疲労特性と材料の耐水素脆化特性を両立 する必要性がある。さらに今後はFCバス・トラックに代表 される水素消費量の増加に対応した高圧蓄圧器も必要な状 況にある。

上記課題を解決するために,JFE スチールは大量生産可 能な継目無鋼管(Seamless Pipe: SML,以下 SML 鋼管)を 蓄圧機胴部に用いることで,低コスト化と耐圧性能を両立す る Type 1 蓄圧器を開発した。JFE スチールの SML 鋼管は, プラグミル方式を採用しており,大径・厚肉鋼管の製造に 優れる特徴があり,この大量生産可能な SML 鋼管を蓄圧器 に用いることで低コスト化を図った。さらに,Type 1 蓄圧 器の外表面に CFRP 層を巻き付けた Type 2 蓄圧器を開発し た。Type 2 蓄圧器は CFRP 層で鋼管外面を補強することで, より高い圧力に耐えられる設計である。本稿では,これらの 製品技術を中心に述べる。

2. 耐水素脆化特性に優れた鋼材組織

蓄圧器開発にあたり,高圧水素ガス中での特性劣化の少ない鋼材組織を検討した⁸⁾。その結果の一例を示す。JIS-SCM435 鋼の焼入れ焼き戻し処理を行って,TS 900 MPa 級 で炭化物分散状態の異なる鋼を作製し,105 MPa 高圧水素 ガス中で SSRT を行った。図3 に供試材の電子顕微鏡組織 (SEM),得られた応力-変位曲線および大気中の変位に対す る高圧水素ガス中の変位の割合を示す。均質なマルテンサ イト組織化によって炭化物を均一に分散させた鋼(開発鋼) は不均一分散させた鋼よりも高圧水素ガス中の伸びが優れ ていた。また,大気中の伸びに対する高圧水素ガス中の伸 びの割合(Relative Elongation: REL)でも,炭化物均一分 散鋼が70%,炭化物不均一分散鋼は60%で,炭化物均一分 散鋼の特性が優れていた。これらの結果から,炭化物均一 分散した組織が高圧水素ガス中での特性に優れることが明 確となった。この差が生じる理由として,図4に示すように 炭化物が均一分散することで水素の局所的な集積が抑制さ れることが考えられる。この炭化物均一分散組織は,焼き 入れ時の冷却速度を十分に確保してマルテンサイト単一組 織とすることにより得られた。

3. 極厚 SML 鋼管の熱処理技術

蓄圧器の胴部は,耐圧性能を確保するために 50 mm を超 える鋼管厚さ(以下,管厚)が必要となるが,管厚が厚くな ると管厚方向に均一な組織を得ることが困難となる。そのた め,2章で述べた耐水素脆化特性に優れる,炭化物均一分散 組織を管厚方向に均質に有する蓄圧器用極厚 SML 鋼管を製 造する技術が不可欠である。外径 350 mm × 60 mmt の JIS-SNCM439 鋼(TS:928 MPa)の SML 鋼管を JFE スチール知 多製造所で製造し,熱処理および冷却を実施した。**写真1**



図4 水素環境下で真ひずみε_t=0.21 まで引張変形させた供試材 断面の走査型電子顕微鏡像: (a)炭化物均一分散鋼 (c)炭化物不均一分散鋼⁸⁾ 炭化物と水素原子(H)分布の模式図: (b)炭化物均一分散鋼 (d)炭化物不均一分散鋼⁸⁾

Fig. 4 Specimens after tensile deformation to true strain $\varepsilon_t = 0.21$ in hydrogen environment SEM images of cross sections of specimen: (a) Homogeneously distributed carbide steel, (c) Heterogeneously distributed carbide steel⁸⁾ Schematic diagrams of carbide and hydrogen atom (H) distribution: (b) Homogeneously distributed carbide steel, (d) Heterogeneously distributed carbide steel⁸⁾



写真 1 シームレス鋼管の急速冷却時の外観図 Photo 1 Appearance of seamless steel pipe during rapid

cooling



図 5 実機製造した蓄圧器用鋼管の組織写真およびビッカース 硬さ分布

Fig. 5 SEM image of microstructure and Vickers hardness distribution of actual-machine manufactured SML steel pipe for high-pressure hydrogen vessel

に急速冷却時の外観を示す。冷却設備に回転式水焼入れ方 式を用いることで、鋼管の外面のみならず、鋼管内面からも ジェット水流で冷却することが可能である。本技術により、 極厚鋼管の内面および外面の両面から急速に冷却できるこ とから、微細な炭化物を管厚中心まで均一に作りこむことに 成功した。実機製造した蓄圧器用鋼管の組織写真および ビッカース硬さ分布を図5に示す。化学成分および焼入れ 焼戻し熱処理の最適化により、管厚方向まで均一に焼入れ されていることが示された。組織観察の結果,管厚方向で 均一な焼戻しマルテンサイト組織の形成が観察され,2章で 述べた耐水素脆化特性に優れた鋼材組織を実機で製造でき ることを確認した。

4. 実機鋼管の高圧水素ガス中材料特性

3章で得られた実機鋼管を高圧水素ガス中で種々の試験方 法で評価した結果を以降に示す。図6,図7に105 MPa水 素ガス中のSSRT結果および疲労試験結果を示す。SSRTの ひずみ速度は 1.0×10^{-5} /s,疲労試験の応力比はR=-1で 行った。水素ガス中での破断変位は大気中と比較して低下 した一方で,水素適合性の判定⁷⁾に用いられる最大荷重を 超えて破断していることを確認した。疲労限については



図 6 大気中および 105 MPa 高圧水素ガス中における SSRT 試 験結果

Fig. 6 SSRT test results under air and 105 MPa high-pressure hydrogen gas



図7 大気中および 105 MPa 高圧水素ガス中における疲労試験 結果

Fig. 7 Fatigue test results under air and 105 MPa high-pressure hydrogen gas

105 MPa 水素ガス中では大気中と同程度であり、水素適合 性を満足した。

大気中および 93 MPa 水素ガス中における R=0.1 の疲労 き裂進展試験結果(大気:周波数 f=20 Hz,水素:周波数 f=1 Hz)を図8に示す。疲労き裂進展の大気に対する加速 度は $\Delta K=20$ MPa \sqrt{m} 以降で 30 倍程度であることが確認さ れるとともに、疲労き裂進展速度は KHKS 0220(2020)の水 素ガス中の規定値よりも良好な特性を示した。

5. 水素蓄圧器の実機製造および検査

5.1 SML 鋼管と炭素繊維強化樹脂層の最適複合

鋼管に CFRP を巻き付けた Type 2 蓄圧器製造には固有の



図 8 大気および 93 MPa 高圧水素ガス中疲労き裂進展試験結 果







課題がある。複合蓄圧器では、CFRP を巻き付けた後に温度 を100℃以上に上げて樹脂を硬化させる。その後室温まで冷 却すると、鋼管の熱膨張係数が CFRP の熱膨張係数よりも 大きいため、樹脂の効果処理温度から室温までの鋼管の収 縮が CFRP よりも大きく,鋼管と CFRP の間に隙間が生じ る。隙間が生じた状態では CFRP に応力分担されないため, CFRP を巻き付けた効果が得られない。複合容器としての性 能を十分に活かすためには隙間を極力低減することが必要 である。図9に鋼管とCFRPとの隙間を生じないように密 着処理した蓄圧器および密着処理しない蓄圧器に内圧を付 与し, CFRP 外面のひずみをひずみゲージにより計測した結 果を示す。密着処理しない場合は、35 MPa 程度の圧力でひ ずみゲージからの出力が確認された。鋼管が内圧によって 膨張し, 35 MPa 程度で CFRP に接触したと考えられる。一 方,密着処理した場合は,内圧付与と同時にひずみゲージ の出力が確認された。このことは、本製品の使用圧力範囲 内で CFRP が密着して機能していることを示している。 CFRP 層が密着したことで応力を蓄圧器の鋼管と CFRP 層に 分散させることができ,最小圧力 35 MPa から最大圧力 93 MPa で使用できる高圧力・高圧力範囲の超高圧仕様蓄圧 器の開発に成功した。

5.2 蓄圧器の内面検査

蓄圧器は、水素の影響によって疲労き裂が進展しやすい 状況にあるため、蓄圧器に用いられる鋼管内面に許容される 欠陥は非常に小さく、要求される繰り返し数によっては 0.3 mm 程度の欠陥を検知する必要がある。そのため外部か らの超音波探傷試験のみでは検査できないため、欠陥検出 感度の高い磁粉探傷試験装置を開発し、鋼管内面を検査し ている。その外観を**写真2**に示す。蓄圧器の端部は開口部 が広いため、磁粉探傷試験機を鋼管内に直接導入できる。 鋼管内を長手方向に移動しながら、磁粉供給と磁化を同時 に行うことができ、また磁化したタイミングでブラックライ トを照射し、鋼管内面の状態をファイバースコープで監視す



写真 2 JFE 製蓄圧器の磁粉探傷検査装置 Photo 2 Magnetic particle inspection system for JFE's pressure vessel

No	1	2	3	4
Defect dimensions (mm)	0.40	0.35	0.20	0.10
Defect detection availability	0	0	0	\bigtriangleup



図 10 磁粉探傷試験に用いた人工欠陥寸法および欠陥検出の可 否

Fig. 10 Artificial defect dimensions and defect detectability using magnetic particle inspection testing

ることで鋼管内面を検査できるため,全周・全長にわたって 磁粉探傷試験が可能である。

磁粉探傷試験機の鋼管内面における欠陥検出能を明らか にするために,0.10~0.40 mm 長さで,深さは長さの1/3の 人工欠陥を導入し,磁粉探傷試験を実施した。その結果を 図10に示す。磁粉探傷試験を用いて鋼管内面の深さ 0.1 mm 程度の微小欠陥を検知できる技術を開発した。

6. 製品性能・納入実績

開発した JFE 製の水素ステーション用蓄圧器 JS³H₂ARK[®] の外観と構造の模式図を図11に、製品ラインナップを表1 に示す。JFE 蓄圧器のサイズは直径 300~400 mm,長さ4~ 6 m,内容量 200~300 L が標準であり、一方で自社製造し ている SML 鋼管を素管としているため、蓄圧器の厚さ、 径、長さのフレキシビリティが高く、ニーズに合わせた圧



- 図 11 JFE 製の水素ステーション用蓄圧器 JS³H₂ARK[®]の外観 および構造
- Fig. 11 Appearance and structure of JFE's pressure vessel for hydrogen stations, $JS^{3}H_{2}ARK^{TM}$

表 1	JFE 製蓄圧器の製品ラインナップ
1	

Table 1 JFE's product lineup of pressure vessel

	Operating pressure range	Capacity
Type 1	50~87.5 MPa	50~325 L
Type 1 (Low pressure model)	15~45 MPa	50~450 L
Type 2	35~93 MPa	150~200 L

力,容量で設計できる。加えて CFRP との複合化により最 大93 MPa の常用圧力,および蓄圧器内の有効水素量を増大 できる広圧力範囲を実現した。また,一般的な圧力容器は, 端部を鍛造もしくは絞り加工によって縮径し,封止部の負荷 応力を低減するボンベ型が多いのに対し,JFE 製蓄圧器は 端部を縮径しないストレート型の形状が特徴である。JFE 製 蓄圧器は封止部が大口径であるため,種々の検査器具を蓄 圧器内部に導入しやすく,定期的な蓄圧器の検査が容易で あるという利点がある。

本製品は2018年度に高圧ガス保安協会の認可ならびに経 済産業省大臣特認を取得し,2019年度に販売を開始した。 すでに全国で複数の水素ステーションへの納入実績があり, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の事業で建設された水素充填研究設備「福島水素 充填技術研究センター」内に中圧水素蓄圧器,高圧水素蓄 圧器および模擬容器として採用された。

7. おわりに

耐水素脆化特性に優れた鋼材組織,極厚 SML 鋼管の熱処 理技術,シームレス鋼管と炭素繊維強化樹脂層の最適複合, 蓄圧器の内面検查技術の高度化により,高性能な蓄圧器を 開発した。これにより水素ステーション普及を通して世界の CO₂ 排出量の削減に貢献できる見込みである。現在はさら なる普及に向けて生産能力の増強を図るとともに、今後予想 される燃料電池バス・トラック用の水素ステーション用蓄圧 器の要求仕様の変化に対応するため,蓄圧器の内容積増加 や圧力範囲のさらなる拡大,長寿命化などの開発を進めて いく予定である。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業 技術総合開発機構のプロジェクト「水素利用技術研究開発 事業」(2015 年度~2017 年度)および「超高圧水素インフ ラ普及技術研究開発事業」(2018 年度~2020 年度)の一環 として行われたものであることを記し、謝意を表します。

参考文献

1) 水素基本戦略 (案),再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議,

2023年6月6日.

- 2)「水素利用技術研究開発事業」事業原簿【公開】, 2017年7月28日.
- 3) 南雲道彦.水素脆性の基礎.内田老鶴圃出版, 2008, 356p.
- 松岡三郎. HYDROGENIUS プロジェクトにおける水素材料強度特性 チームの成果. 水素エネルギーシステム. 2009, vol. 34, no.4, p. 11-23.
- 5) 宮本泰介,松尾尚,小林信夫,向家佑貴,松岡三郎.高圧水素ガス中 における SCM435 鋼の疲労寿命特性と疲労き裂進展特性.日本機械学 会論文集(A編). 2021, vol. 78, no. 788, p. 157–172.
- 6) Matsunaga, H.; Yoshioka, M.; Kondo, R.; Yamabe, J.; Matsuoka, S. Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere. International. Journal of Hydrogen Energy. 2015, vol. 40, p. 5739–5748.
- 7) 超高圧ガス設備に関する基準, KHKS 0220 (2020). 高圧ガス保安協会.
- 8) 高木周作, 岡野拓史, 高野俊夫, 松原和輝, 西原佳宏, 野崎彩花. 水 素ステーションへの低合金適用拡大への取り組み. ふぇらむ. 2021, vol. 26, no. 4, p. 174.