「WE-NET」プロジェクトについて —極低温材料技術の開発—*

堀 谷 貴 雄**

「WE-NET」Project-Development of cryogenic materials for liquid hydrogen*

by Takao Horiya**

キーワード：WE-NET プロジェクト，水素，液体水素，オーステナイト系ステンレス鋼，アルミニウム合金，液体水素貯蔵タンク，液体水素輸送タンカー，極低温材料

1. はじめに

「WE-NET」プロジェクトは，平成5年に通産省工業技術院の「ニューサンシャイン計画」の一環としてスタートしたもので，水力，太陽光などの再生可能なエネルギーを利用してクリーンエネルギーである水素を製造し，それを輸送可能な媒体に変換してエネルギー多消費地域に輸送し，利用する技術を開発することにより，世界的規模のエネルギーの有効利用を図ろうとするものである。これまで水素エネルギー関連の国際大型プロジェクトとしては，カナダの水力利用の電力をもとに水素を製造し，欧州へ運ぼうという「EQHHP」プロジェクトや，サウジアラビアとドイツが共同で行っている太陽光発電からの水素製造，それらの輸送，利用技術の開発を目指す「HYSOLAR」プロジェクトなどがあるが，いずれも現在は一段落，または休止状態にあり，日本の「WE-NET」プロジェクトが最近では最も活発な活動をおこなっている。昨年6月にドイツのシュツットガルトで開催された第11回水素エネルギー国際会議（11th WHEC）でも，本プロジェクトからの発表が16件もあり，その開発動向は世界の注目を浴びつつある。

本プロジェクトは，図1に示すように通商産業省工業技術院ニューサンシャイン計画推進本部の指導のもとNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）が中立期間に各開発項目を委託し，委託を受けた機関がさらに各企業に再委託するという開発体制で推進されている。全体は，9つのサブタスクにわかれており，サブタスク1～3はソフト面での技術開発や評価を，サブタスク4～9は主にハード面での技術開発をすすめることになっている。

る。（財）金属系材料研究開発センター（JRCM）はこのうち「サブタスク6」の液体水素温度（20 K）で使用される低温材料の研究・開発に関しNEDOより委託を受け，再委託会社7社（愛知製鋼，IHI，新日本製鐵，住友金属工業，日本製鋼所，古河電気工業，三菱重工業）とともに開発を進めている。

ここでは，本プロジェクトの概要とサブタスク6のこれまでの研究開発状況について解説する。

2. 「WE-NET」プロジェクトの概要

「WE-NET」プロジェクトは，2020年までの28年間で3期に分けて開発を進める予定で，第I期（H5～H10）では水素製造技術，水素輸送・貯蔵技術，水素利用技術などに関する基礎的技術の確立を図るとともに，第II期以降に予定されているパイロットプラントの設計，製造に必要な技術を確認することになっている。

本プロジェクトでは，水素の製造から利用までの広範囲でかつ高レベルの技術の確立を目指している。例えば，水素製造技術では高効率の「固体高分子電解質電解法」を用いて，電流密度1 A/cm²以上，エネルギー効率90%を維持する2500 cm²の電解セルを実現することを目指している。また，水素燃焼タービンの技術では，タービン入口温度が1700℃で，発電端効率60%以上という高効率の達成できるサイクルの開発を行っている。さらに，スケールメリットを出すため水素液化装置は約300 t/d（現状：30 t/dが最高），水素燃焼タービンが1基あたり500 MW程度の出力を想定した開発が実施されており，それに伴い液体水素貯蔵タンクや輸送タンカーも非常に大型のものが考えられている。現在のところ貯蔵タンクは約5万 m³，輸送タンカーは15～20万 m³の大きさのものが想定されている。貯蔵タンクについては，現在国内が540 m³（NASDA設置），国外は3200 m³（NASA設置）

*原稿受付 平成8年12月2日

** JRCM（金属系材料研究開発センター） Japan Research and Development Center for Metals

図1 「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)」

のものが最大であり、本プロジェクトで計画しているものははるかに大型のものになっている。

ところで本プロジェクトでは、水素の製造場所は電力の安価な国外を想定しており、したがって、製造現地で水素を運搬しやすい形に変換した後、日本へ輸送される予定である。輸送時の水素の形態については、現在種々のもの（液体水素、メタノール、アンモニアなど）が検討されているが、今のところコストの面からは液体水素が最も有望である。したがって、水素を液化する現地および日本の港には液体水素の貯蔵タンクが、また液体水素の輸送にはタンカーが必要となる。サブタスク5では、これまで貯蔵タンクや輸送タンカーの概念設計を進めてきており、貯蔵タンク関連では、地上貯槽および地下貯槽の基本設計、またLNG貯蔵タンク並のB. O. R.（蒸発率）を確保するための各種断熱構造などについて検討している。また、輸送タンカー関連では、搭載する球形および角形貯蔵タンクの構造、タンクの断熱法および支持方法などについて基本検討を進めている。サブタスク6では、これらの大量貯蔵、輸送システムで使用する大型構造物の低温材料の開発を委託されており、特に液体水素温度域での優れた破壊・疲労特性と耐水素脆化特性の両立に着眼した研究開発が不可欠であると考えて開発を進めている。これは、構造物が大型になると材料の板圧が大きくなり、溶接部やコーナー部での応力集中が増大するため、耐破壊特性や耐水素脆化特性がいっそう厳しく求められるためである。

3. サブタスク6のこれまでの研究成果

液体水素温度域での材料特性に関する研究は、液体燃料ロケット開発の要素技術としてアメリカ及び旧ソ連邦を中心に1960-1970年代に大規模に実施され、既存材料の基本的な特性はおおむね把握されたと推察される。しかし、大型構造物に必要な溶接構造を含む厚肉材料の破壊靱性や疲労特性については、まだほとんど把握されていない。また、国内では110KのLNG（液化天然ガス）

タンク用材料の実績は多いものの、液体水素温度領域での材料評価は国産ロケット開発に関連して比較的薄肉の材料について一部実施されたにすぎず、わずかに超伝導技術に関連して液体He温度域での各種試験が行われているのが実状である。

一方、水素脆化に関しては、これまで常高温域でのデータが数多く報告されている。本プロジェクトの操業温度は室温～20 Kの低温であり、これらの温度での水素脆化はほとんど生じないと考えられるが、低温でも靱性に影響するという報告もある。また、室温以下の温度域での水素の金属材料中への侵入挙動を始め、極低温域での水素脆化挙動の詳細はまだ解明されておらず、多くの課題が残されていると思われる。

サブタスク6では以上の背景を踏まえ、本プロジェクトの第I期においては、

- ① 液体水素条件で使用できる候補材の選定
- ② 最適溶接法および溶接条件の確立
- ③ 液体水素温度での材料データの蓄積

を目標に挙げ、研究開発を進めている。

研究開発のスタートである平成5年には主に既存低温材料の極低温（<20 K）における特性データの収集と評価方法に関する調査を実施し、以下のことが明らかになった。

- ① 液体水素温度域の材料の機械的特性データは比較的少なく、特に溶接部のデータは非常に少ない。世界的にもデータのある研究機関が限られている。
- ② 極低温での水素脆化に関するデータも同様に少なく、特に低温用材料のデータが少ない。
- ③ 液体水素用の構造部材には、従来はオーステナイト（ γ ）系ステンレス鋼やアルミニウム（Al）合金などが使用されている。

上記の調査結果をもとに、平成6年度からは既存材料から候補材料を選び、厚板材の特に溶接部について、低温脆化および水素脆化に関する系統的な試験を開始し、構造材料としての評価と材料データの蓄積を図ってい

る。

候補材料としては、液体 He 温度 (4 K) での使用実績の多い γ 系ステンレス鋼の SUS 304 L と SUS 316 L、また LNG タンカーで使用実績のある非熱処理型の Al 合金 A 5083、の計 3 種を選定した。評価試験では、低温脆化、水素脆化挙動に大きな影響を及ぼす溶接条件と金属中の水素量に特に注目し、それらを変化させたときの脆化感受性を検討している。

実験方法は、まず各候補材の 25 mm の厚板を用いて、最も一般的な溶接法、すなわちステンレス鋼は TIG 法、Al 合金は MIG 法で溶接継手を作成し、母材および溶接部から試験片を採取した。また、ステンレス鋼では溶接金属中の δ フェライト量を 0~10% に変化させ、Al 合金では溶接金属中の介在物の形状、分布を変化させるため溶接時の入熱量を変化させた。

水素脆化感受性は、高温高压のオートクレイブ中での水素チャージ処理により各試験片に水素をコントロールしながら添加した後、機械試験を実施して評価した。添加量は、水素脆化挙動を明確に把握するため、通常の操業条件下で予想される水素侵入量よりかなり多くした。添加後の水素量は、ステンレス鋼では 10~30 ppm、Al 合金は約 1 ppm である。さらに、水素ガス中での脆化挙動を検討するため、高压水素ガス雰囲気下 (1 および 10 MPa) で引張および疲労試験を行った。

また各試験は、液体水素温度 (20 K) での試験が可能ない試験機がほとんどないため、既設の液体 He 温度 (4 K) 試験機を用いて 4 K および室温で実施した。

以下にこれまで得られた結果の概要を示す。

(1) ステンレス鋼 (SUS 304 L, SUS 316 L)

① 引張特性

室温および 4 K での母材の試験結果は、従来データと同等であった。極低温域では引張強さが常温の 3 倍近く高くなる反面、伸び、絞りはやや低下する傾向にある。また、水素チャージ量の増加に伴い SUS 304 L で室温の伸び、絞りが低下する傾向があるものの、両鋼とも 4 K での特性には水素チャージ量の影響がほとんど認められ

図2 SUS 304 L 鋼の母材及び溶接金属の 4 K のシャルピー衝撃値に及ぼす水素チャージ量の影響

ず、構造材料として十分な特性を保持していると考えられる。

一方、溶接金属は SUS 304 L の δ フェライト量 10% および 5% 材では水素チャージ量の増加に伴い伸び、絞り値がやや低下する傾向を示したが、それ以外では水素チャージによる脆化は認められなかった。また、両鋼の溶接材料ともに δ フェライト量低減による延性の改善効果は明瞭には現れなかった。なお、鋼種、 δ フェライト量に関わらず 4 K での溶接金属の伸び、絞り量は 10~30% でいずれも母材より低い値を示した。

② シャルピー衝撃特性

両鋼の母材の 4 K におけるシャルピー吸収エネルギーは室温に比べて 20% 程度低下する。また、試験温度によらず水素チャージ量による吸収エネルギーの変化は母材では顕著に認められなかった。

溶接金属の場合、4 K 試験材や水素チャージ材で脆化が顕著に現れた。例えば、SUS 304 L では 4 K で室温の吸収エネルギーの 15% にまで低下し (図 2)、SUS 316 L では水素チャージ材は水素チャージ前の約 50% まで低下する。また、両鋼とも溶接金属中の δ フェライト相の増加に伴い、低温脆化感受性が大きくなる傾向を示した。脆化を示した試料の破面には、 δ フェライト相に対応した部分が認められることから、溶接金属の水素脆化、低温脆化に δ フェライトの生成が関与していると思われる。

③ 破壊靱性

母材及び溶接金属の破壊靱性 (K_{Ic} (J)) に及ぼす影響を評価した。両鋼の母材は延性破壊を示し、水素チャージの有無に関わらず 250 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の良好な値を示した。このうち、SUS 304 L の室温において水素チャージによる破壊靱性値の低下と破面形態の変化が認められた。

溶接金属では、室温では水素チャージによる K_{Ic} (J) の低下と破面形態の変化が認められた。4 K ではいずれ

図3 SUS 316 L 鋼の母材及び溶接金属 (δ 量: 10%) の 4 K の破壊靱性値に及ぼす水素チャージ量の影響

表1 候補材の低温脆化評価試験結果のまとめ

Materials	Position	Mechanical properties								
		Tensile strength		Elongation and reduction of area		Charpy absorbed energy		Fracture toughness		Fatigue life (in air)
		RT	4K	RT	4K	RT	4K	RT	4K	RT
S304L (Fe-18Cr-8Ni)	Base metal	B	○	B	○	B	○	B	○	B
	Weld metal (δ : 9.5%)	○	○	○	●	○	●	○	●	○
S316L (Fe-17Cr-12Ni-2Mo)	Base metal	B	○	B	○	B	○	B	○	B
	Weld metal (δ : 8.6%)	○	○	○	●	○	●	○	●	○
A5083 (Al-5Mg)	Base metal	B	○	B	○	B	○	B	○	B
	Weld metal	○	○	○	●	○	●	○	●	○

 δ : Amount of δ phase in weld metal

The value of base metal at RT is set as the basic value (B).

Decline in properties before hydrogen charging

(comparison with the values of B)

○ less than 20%

○ 20% to 50%

● more than 50%

表2 候補材の水素脆化感受性評価試験結果のまとめ

Materials	Position	Evaluation of hydrogen-charged materials									Fatigue life (in hydrogen gas)
		Tensile strength		Elongation and reduction of area		Charpy absorbed energy		Fracture toughness		Fatigue life (in air)	
		RT	4K	RT	4K	RT	4K	RT	4K	RT	
S304L (Fe-18Cr-8Ni) H: 30ppm	Base metal	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Weld metal	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
S316L (Fe-17Cr-12Ni-2Mo) H: 30ppm	Base metal	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Weld metal	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
A5083 (Al-5Mg) H: 1ppm	Base metal	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○
	Weld metal	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○

H: hydrogen content

Decline in properties after hydrogen charging

○ less than 20%

○ 20% to 50%

● more than 50%

- Occurrence of hydrogen embrittlement unknown due to small original values available

の条件でも K_{IC} (J) が約 $100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、母材に比べかなり低い値を示したが、水素チャージ量の影響は認められなかった (図 3)。溶接金属の脆化破面では、き裂が δ フェライトまたは δ フェライト/オーステナイト相界面を優先的に伝播しているのが確認された。

(2) Al 合金 (A 5083)

① 極低温特性

母材および溶接金属の引張特性は、4 K で継手部の伸びが母材の伸びと比較して約 60% 低下した以外は、特に問題は認められなかった。

母材の室温でのシャルピー吸収エネルギーは約 36 J で、4 K では約半分に低下した。溶接金属は 4 K では 5.5 J という非常に低い値であった。

母材の破壊靱性は、4 K でも室温とほぼ同じであり、試験温度の低下による靱性の低下は認められなかった。一方、溶接金属の靱性値は室温では母材の約 75% であり、4 K では室温の約 50% に低下する。

② 水素チャージの影響

室温、4 K のいずれの温度においても、引張特性、シャルピー衝撃特性および破壊靱性特性は、水素チャージ処理により変化せず、本合金の材料特性は水素チャージ処理の影響を受けないことが確認できた。

③ 溶接入熱の影響

実際の大型 LNG タンクの溶接で頻繁に使用されている大電流 MIG 法で溶接継手を作製し、特性の評価を行い通常の MIG 法の場合と比較した。大電流 MIG 溶接継手の 4 K での引張特性は通常 MIG 溶接継手の特性とほとんど同じ値を示した。シャルピー吸収エネルギーは室温、4 K とも大電流 MIG の方が通常 MIG よりもやや高い値 (約 20%) を示し、破壊靱性値は室温、4 K とも大電流 MIG の方が通常 MIG よりも約 40% 高い値を示した。以上より、溶接入熱を大きくしても 4 K での溶接部の特性劣化はないことが確認できた。

(3) 水素ガス中の引張特性と疲労特性 (SUS 304 L, SUS 316 L, A 5083)

室温～80 K までの温度範囲で低歪み速度引張試験 (初期歪み速度: $4.2 \times 10^{-5} / \text{s}^{-1}$) を行い、ステンレス鋼の引張特性に及ぼす温度の影響について検討した。また、SUS 304 L の 1.1 MPa 水素ガス中およびアルゴン中における室温の高サイクル疲労試験 ($< 1 \times 10^6$) を行い、疲労特性に及ぼす δ フェライト相量の影響について検討した。

① 引張特性

常温では、SUS 304 L では水素によって伸び・絞り・引張強さは大きく低下した。破面形態に水素の影響が認められ、アルゴン中では基地および δ 相共にディンプル破面であったが、水素中では基地は擬へき開破面、 δ 相はへき開破面であった。一方、SUS 316 L, A 5083 では引張特性に劣下は認められなかった。

また、試験温度を変えた場合、SUS 304 L では 220 K において水素によって伸び・絞りが著しく低下した。150 K 以下の温度では不活性ガス中と水素ガス中の引張特性に大きな差異は認められなかった。SUS 316 L では 220 K においては水素によって絞りが少し低下したが、220 K より低温ではヘリウム中と水素中の引張特性に大きな差異は認められなかった。この結果より、水素ガスの影響は温度の低下にともない小さくなること、高圧水素ガス中では、SUS 304 L は SUS 316 L に較べて高い水素脆化感受性を示すことが明らかになった。

② 疲労特性

SUS 304 L の母材では、水素ガスによって破断までの繰返し数 (破断寿命) は大きく減少した。溶接金属でも δ フェライト量が 5% および 12% の場合、破断寿命が低下した。 δ フェライト 0% においては破断寿命に大きな差異は認められず、疲労寿命に及ぼす水素ガスの影響は δ フェライト量の減少と共に小さくなる傾向が認められた。なお、脆化材ではいずれも疲労き裂進展破面に水素ガスの影響が認められた。また、SUS 316 L および A 5083 では、母材および溶接金属ともアルゴン中と水素ガス中の差異は認められなかった。

以上の試験結果の概要をまとめて表 1, 2 に示す。表 1

はステンレス鋼(溶接金属中の δ フェライト量が約10%の場合)とアルミニウム(通常 MIG 溶接の場合)の水素チャージ前の試験結果を示す。表2は水素チャージ前と後(水素量がステンレス鋼が30 ppm, Al 合金が約1 ppmの場合)の試験結果の比較を示す。

4. 今後の展開

サブタスク6では、来年度から液体水素雰囲気での材料試験が可能な新試験装置を稼働させることになっている。この装置は、液体水素温度(20 K)での引張試験、破壊靱性試験および疲労試験が可能な試験機(最大荷重:25 ton)で、今後この試験機を用いて、新しい高靱性溶接材料の開発を中心に候補材の液体水素温度(20 K)での評価試験を実施する予定である。そして、第II期で必要となる材料データを蓄積するとともに、候補材の液

体水素雰囲気での適用の可否を判断する予定である。また、並行して進めている低温脆化および水素脆化挙動の機構解明や操作条件下での水素の侵入、放出挙動に関する基礎検討も継続して推進する予定である。

5. おわりに

地球環境を守るために、再生可能エネルギー源に立脚したクリーンエネルギーシステムへの移行は、今後確実に進むと思われる。その際の貯蔵および輸送媒体として水素は重要な役割を果たすことは言うまでもない。前述したように、「WE-NET」プロジェクトは世界の注目を集めており、将来のエネルギー改革実現のため今後着実に研究開発を進めて行く必要がある。我々も全体システム開発における材料開発の重要性を認識して、最終目標実現のため今後とも努力するつもりである。

[国際会議案内]

会議名: 4th International Seminar "Numerical Analysis of Weldability"

開催期日: 1997年9月29日~10月1日

開催場所: Graz-Seggau (オーストリア)

問い合わせ先: IIW Subcommission IXB Workinggroup "Numerical Analysis of Weldability"

(主催者)

and TU Graz Dep. Material Science and Welding Technology

Chairman H. Cerjuk, TU Graz

Abteilung Werkatuffkande und Schweisstechnik

Kopernikusgasse 24, A-8010 GRAZ

Responsible person Uernhard Schaffernak

Tel. No: +43 316 873 7182, Fax No: +43 316 873 7187

<http://www.cis.tu-graz.ac.at/weld/seggau.html>