

## どのような圧力センサーが水素に適しているのでしょうか？

エネルギーキャリアによる水素の普及に伴い、適切な圧力センサーの必要性も高まっています。水素は化学およびプロセス産業で長年に渡り低圧で使用されてきましたが、H<sub>2</sub> モビリティのアプリケーションでは新しい課題が発生しています。1,000 barを超える測定範囲、限られたスペース、多様な仕様が要求される高コスト圧力監視には、新しい革新的なセンサーの概念が必要です。



水素分子は、すべての物質の中で最小の分子であるため、一般的な多くの鋼材やその他の材料の構造に浸透するという特性があります。その対策として、構造体により恒久的に漏れを防ぐ、または構造体への浸透を考慮する、若しくは2つの効果の組み合わせがあります。水素脆化はよく知られており、浸透した水素が鋼材の構造を変化させるという事態が引き起こされます。透過、すなわち膜表面に水素の吸着（吸収）や膜材料を介した拡散および膜背面への放散の問題は、壁の厚さが十分に確保できる圧力タンクなどのアプリケーションでは問題になりません。しかし、各部材の厚さが本質的に薄い圧力センサーの場合、測定メンブレンを介した水素の浸透は、圧力センサーの計測機能に障害をもたらす可能性があります。

圧力センサーの構造と物理的な動作原理に応じて、さまざまな影響が出る可能性があります。次のセクションでは、水素がエネルギーキャリアとして使用されるときに一般的に用いられる圧力センサーの最も重要な影響について説明します。また、水素透過（の有害な影響）を防ぐためにどのような技術的解決策を採用しているか、そしてこのことからどのような長所と短所が生じるかを説明します。最後に、適切な圧力センサーの最も重要な選択基準と評価および認定時に注意すべき点をご案内しています。

工業用水素アプリケーションでは、ピエゾ抵抗式センサーまたは金属薄膜歪式センサー（P.3 動作原理を参照）のいずれ

かがほぼ独占的に使用されます。他のセンサーの原理は、技術的に不適切であったり（たとえば、焼結材料の多孔性が高いセラミック歪式センサーは不適切）、ニッチな製品は高価すぎるので採用できません。

### ピエゾ抵抗式圧力センサー

ピエゾ抵抗式センサーの場合、分離膜の壁の厚さが非常に薄くなります。分離膜の壁の厚さ70マイクロメートルは大きな課題です。分離膜自体は標準で水素対応AISI316Lでできているため、脆化のリスクがほとんどありません。ただし、高圧では、水素が薄い分離膜を通して封入オイル内に拡散する可能性があります。オイルに溶解した水素はそこで気泡を形成する可能性があり、これにより突然の信号オフセットが起こり、気泡が再び溶解するとすぐに圧力曲線に応じて自然にオフセット復帰することがあります。対策として、分離膜の水素側に吸着バリアとして機能する金コーティングを施す方法があります。Trafagによるテストでは、保護として機能するためには、この金コーティングの層に特定の最小厚さが必要であることが確認されています。薄すぎる場合、マイクロクラッチによって損傷する、または金属の接着力が不十分であることによるメッキプロセス時の不純物で気泡ができると保護効果が低下します。

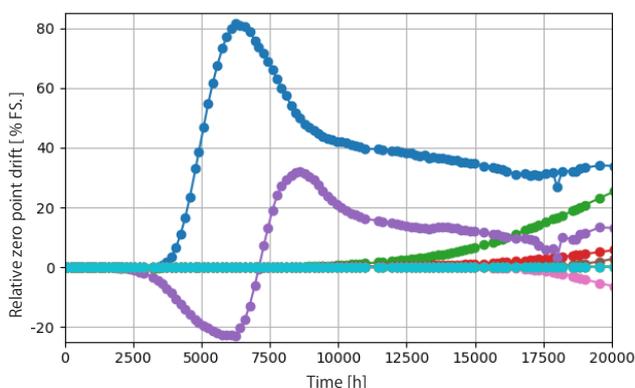
## 金属薄膜歪式センサー

一方、金属薄膜歪式センサーは、センサーカップを十分な厚みで作れます。通常は水素に適さない材料（17-4PHまたは1.4542）、つまりニッケル含有量がかなり少ないマルテンサイト系高性能鋼でできています。対して、ニッケル含有量が約13パーセント以上のオーステナイト鋼は水素適合性があると見なされます。したがって、代替の鋼合金を使用する必要があります。但しセンサーカップにスパッタリングされた抵抗ブリッジがよくストレッチし、使用可能な信号が生成されるように高い降伏点が必要です。残念ながら、AISI316Lなどの多くの $H_2$ 互換鋼はこの要件を満たしていません。AISI316Lメンブレンを備えた鋼製センサーを使用する場合、通常、長期安定性に適したスパッタ抵抗ブリッジは装備されません。また、歪による抵抗の変化を大きく出力できるコーティングが施されていますが、信号ドリフトの影響を受けやすいことがよくあります。

我々の最大の目標は、 $H_2$ に順応性があり、同時に薄膜式センサーの構築に適した適切な合金鋼を見つけることです。スパッタ抵抗を備えた金属上薄膜セルの場合、ニッケル含有量が高く十分な降伏点を持つ非常に適しているオーステナイト鋼合金がいくつかあります。しかし、センサーメーカーにとって、これらの鋼材の難しさは、低ドリフトセンサーを製造できる高品質材料を品質を含め長期的に安定して鋼材メーカーから仕入れることが出来るかです。通常、重要なパラメータは、構造、合金、熱処理の均一性です。さまざまな合金で作られた既存の弊社独自のセンサーや競合他社のセンサーをTrafagで水素媒体による試験をした結果、今日提供されているソリューションの多くは、空気または油の従来の測定流体よりも長期使用では大幅にドリフトがあることが分かっています。しかしながら豊富な経験、長年の集中的な研究、及び数え切れないほどのテストで、Trafagは、より優れた水素適合鋼で作られた金属薄膜歪式センサーの開発に成功しました。

## 性能目安(基準)となる長期安定性

水素用圧力センサーの長期安定性は、圧力トランスミッターを評価する際の主要な基準になっています。形状と寸法、電子部品および機械的構造は、工業用圧力センサーとして長年に渡る多くの採用実績から、ほとんどの場合、水素アプリケーションでの要件も満たしていると考えます。



100 barの水素での標準的な薄膜センサーのゼロドリフト

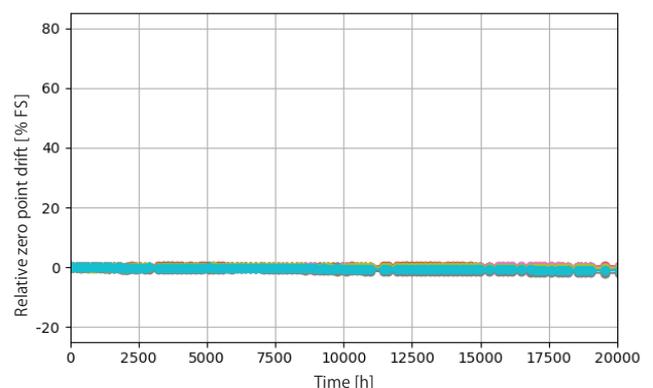
但し、センサーの長期安定性、即ち測定精度が変化しないことが、特に水素アプリケーションでは重要であり、使用期間中にわずかに変化することをも避けなければなりません。長期安定性の低さは、主にゼロ点ドリフトに反映されます。これは、圧力がないときに信号がゼロを示さなくなることを意味します。

実施されたテストでは、文献で最大の問題として頻繁に言及されている脆化は、Trafagセンサーは発生しませんでした。標準形センサー、つまり水素非適合材料で作られたセンサーでの破壊テストでは、出力信号はすぐに大きなドリフトを示しましたが、水素適合材料で作られたセンサーは、水素環境で長期間使用した後でも、破壊圧力の低下も示されませんでした。このテスト結果から、特に3つのパラメータが水素用圧力センサーの長期安定性に大きな影響を及ぼしていると言えます。

- **圧力:** 圧力が高いほど、拡散が強くなり速くなります。機構部の動きが浸透した水素の移動を容易にするため、加減圧を交互に繰り返すことで拡散がさらに加速します。
- **温度:** 温度が高いほど、水素の有害な影響が早く現れます。脆化は約60°Cから減少しますが、拡散は増加し続けます。
- **時間:** 水素への暴露時間は重要です。出力信号の偏差は特定の時間の後にのみ明らかになりますが、線形偏差ではありません。

圧力と温度の影響は明らかであり、試験基準の評価では考慮されますが、暴露時間は十分に考慮されていないことがよくあります。Trafagでのテストは、水素に対して不適切な標準膜鋼で作られたセンサーは、10,000時間の水素曝露後のみ特徴的なゼロ点ドリフト現象を示すことがあります。また、ゼロ点ドリフトが実際にいつ始まるかについて大きなばらつきがあることが示されています。

これらのドリフト現象の多くは、鋼製センサーでは元に戻すことができます。センサーが水素にさらされなくなると、水素濃度はゆっくりと低下し、特に約80°Cを超える高温では比較的急速に低下します。



100 barの水素でのH2適合鋼製の薄膜センサーのゼロドリフト

## 水素用圧力センサーの評価結果

適切な水素圧力センサーの選定は、ユーザーにとって大きな課題です。更に、誤った圧力測定は、人命を危険にさらすなど、深刻な結果につながる可能性があります。したがって、価値のあるテストは、理想的なアプリケーション指向でのテストセットアップで数千時間にわたって実施することです。アプリケーション指向とは、とりわけ圧力レベル、圧力サイク

ル、および温度条件が、ターゲットアプリケーションの最悪の場合の条件に合わせることを意味します。このような複雑な方法でテストをする必要のあるさまざまなデバイスの選定には、過去からの継続した集中的な内部認定テストを実施している豊富な経験とノウハウを持つメーカーの製品のみを検討することが重要であると考えます。

## 信頼性が高く堅牢な水素圧力センサーをお探しですか？

当社のスペシャリストが、お客様のご要望を確認するとともに、自社の様々なノウハウを活かし、そのアプリケーションに最適なソリューションを提案します。

Trafag AG Industriestrasse 11  
8608 Bubikon (Switzerland)  
電話番号+4144922 32 32  
trafag@trafag.com | www.trafag.com

## 各種圧力センサーの機能原理



### ピエゾ抵抗式圧力センサー

測定流体の圧力がダイヤフラムシールに作用し、ダイヤフラムシールの動きによる圧力を封入オイルに伝達します。封入オイル内の半導体抵抗素子の活性層は、圧力によって変形します。その形状の変化により、抵抗値が変化します。ダイヤフラムシールは、正確な圧力を封入オイルに伝達できるように、非常に薄くする必要があります。



### 金属薄膜歪式センサー

測定流体の圧力が鋼膜に作用します。これは厳密に定義された剛性を持ち、その特殊な形状のために非常に限られた局所のみが変形します。抵抗値は、最大の変形点で測定流体とは反対側に面する側で測定されます。ダイヤフラムの動きに応じて、抵抗値が増加または減少し、抵抗の絶対変化の合計は、ホイートストンブリッジを使用して測定されます。



ダイヤフラムシール、オイル充填、および活性層を備えたピエゾ抵抗圧力センサーの概略断面図。



有限要素モデルとしての鋼製センサーの断面図。上は減圧状態、下は最大圧力状態です。