

連携記事

高圧水素用高強度ステンレス鋼

High Strength Stainless Steel for High Pressure Gaseous Hydrogen Environments

新日鉄住金(株)
技術開発本部鉄鋼研究所
主任研究員

中村 潤
Jun Nakamura

新日鉄住金(株)
技術開発本部鉄鋼研究所
主任研究員

浄徳佳奈
Kana Jotoku

1 はじめに

日本の将来的な二次エネルギーとして、電気、熱に加え水素が中心的役割を担うことが期待されており、水素社会の実現に向けた取り組みが加速している。2009年に市場投入された家庭用燃料電池は順調に設置数を増やし、2014年12月には燃料電池自動車 (FCV、Fuel Cell Vehicle) の商用販売が開始され、燃料供給基地となる水素ステーションは2015年度までに累計100ヶ所を目指すべく建設が進められている。東京オリンピックは水素の可能性を世界に発信しており、水素ステーションは今後さらに建設が加速されると考えられる。2025年迄に累計約1000基の建設が目標とされている。

図1に水素ステーションの構成を示す。水素ステーションで使用される金属材料は水素ガスに曝されるため、優れた耐水素脆性が必要となる。また、航続距離向上を狙い従来の35MPaよりも圧力が高い70MPa級の水素タンクが現在のFCVには搭載されている。このため、水素ステーションで充填する水素の高圧化も必要となる。更に、短時間での充填を可能とするためには水素ガスの流路面積を確保する必要がある。すなわち、水素配管の内径を拡大しなければならない。装置の大型化(管の大径・厚肉化)を伴わずこれらを実現するためには、使用される金属材料に、従来材以上の高強度が必要となる。例えば、図1中の赤矢印部分の高圧水素部分で

は高強度材料の要望が高い。

これまでの水素ステーションには、後述のように化学成分を規定したSUS316Lが使用されてきた。SUS316Lの固溶化熱処理まま材では、必要な強度が得られない。このため、冷間加工を施して高強度化して使用されることが多い。冷間加工を施した材料は溶接時の熱影響により強度が低下することから溶接施工が適用できず、コーン&スレッド法などのねじ継手用いることが一般的である。ねじ継手では、組み立てやメンテナンスに工数がかかることから、溶接施工可能な高強度材料が求められていた。

耐水素脆化特性に優れ、高強度で、かつ溶接可能なステンレス鋼の要望に応えるべく、新日鉄住金では新材料HRX19[®]の開発と実用化を行った。本報では、本鋼の開発思想と諸性能について述べる。

2 開発思想

表1に開発コンセプトを、表2に化学成分を示す。表3には機械特性を示す。耐水素脆性については、オーステナイト組織の安定度を示すNi当量 ($\text{Ni当量} = [\text{Ni}] + 0.35 [\text{Cr}] + 0.98 [\text{Mo}] + 1.05 [\text{Mn}] + 0.35 [\text{Si}] + 12.6 [\text{C}]$ 、[] は各元素のmass%を示す) で整理される¹⁾。高圧ガス保安法では、水素ステーションで-40℃以上の温度域で使用される

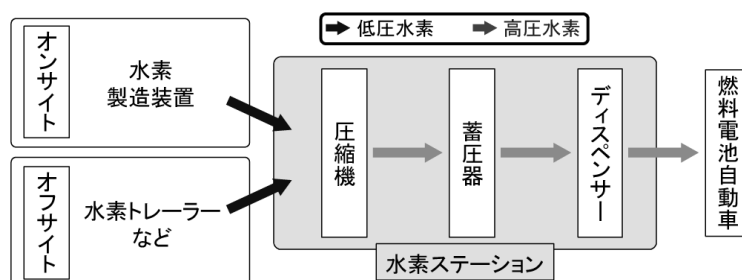


図1 水素ステーションの構成

表1 開発コンセプト

性能	メリット	材料 Spec.	SUS316L		HRX19®
			固溶化熱処理	冷間加工	固溶化熱処理
耐水素脆性	・低温、高圧水素中で脆化リスクを払拭 ・長期使用でも安全性確保	Ni 当量 ≥28.5%	○	○	◎
高強度	・大流量充填可 ・薄肉設計が可能となり小型化，軽量化	TS≥ 800MPa	×	△	○
溶接施工	・施工，メンテナンス工数削減 ・ねじ代の削減に伴う軽量化	溶接部 TS≥ 800MPa	×	×	○

表2 化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Ni 当量
0.005	0.2	4.3	12.0	21.5	1.5	0.15	0.15	0.25	≥32
-0.06	-1.0	-6.0	-13.5	-23.5	-3.0	-0.30	-0.30	-0.4	

表3 本強度特性

規定温度	-40～50℃	50～150℃
降伏強さ (MPa)	≥430	≥0.5X(50-T/℃)+430
引張強さ (MPa)	≥800	≥0.667X(50-T/℃)+800
伸び (%)	≥35	-
絞り (%)	≥55	-

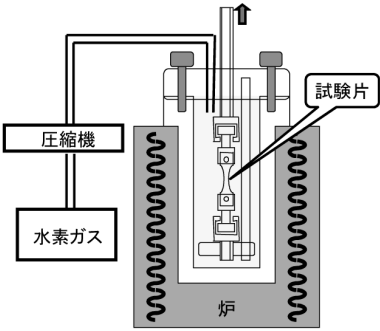


図2 SSRT 試験機

材料に対してNi当量≥28.5%（－40℃でSUS316Lが水素脆化を生じない必要値）と規定されている。本鋼はNi添加量をSUS316Lレベルに抑えつつ、Niと比較して安価な元素であるMnやCrの添加量を適正化することで、SUS316Lより十分高いNi当量を持つ材料とした。強度に関しては、N含有量を従来のステンレス鋼よりも高くすることで、目標の引張強さ（TS）800MPa以上を満足した。また、固溶化熱処理状態で高強度化を達成しているため、溶接施工も可能となる。

3 本鋼の性能

3.1 水素中引張特性

高圧水素用の金属材料の耐水素脆性の評価には低ひずみ速度引張試験（Slow Strain Rate Test、SSRT）が用いられる²⁻⁸⁾。試験機の構成を図2に示す。SSRTでは板状あるいは丸棒の引張試験片を水素中および大気中（もしくは不活性ガス中）で低ひずみ速度で引張り、絞りや伸びの値を比較する。一般的に、大気中（不活性ガス中）の絞りの値に対する水素中の絞りの値の比を示す相対破断絞りが高いほど耐水素脆性に優れる。定格荷重10kNの試験機を用いて高圧水素ガス（最大

90MPa）中で－40℃から150℃においてひずみ速度 $3\times10^{-6}/s$ で試験を実施した。

図3に高圧水素中におけるSSRTの結果を示す。比較としてNi当量28.9%のSUS316Lの結果もあわせて示す。Ni当量が32%を超える本鋼は、－50～150℃の広い範囲で相対破断絞りは90%を超える値を示しており、SUS316Lと同等以上の優れた耐水素脆性を有する。特に、－50℃ 100MPaといった過酷な高圧水素環境下においても水素脆性破壊しない。SSRT後の破面観察結果を図4に示す。水素中の破面には不活性ガス中と同様にディンプルが観察される。この結果より、－50℃から150℃までの高圧水素中において水素脆化していないことが示唆される。

3.2 ミクロ組織

窒素含有量の高いステンレス鋼は水素脆化しやすいことが従来の研究で指摘されている¹⁰⁾。本鋼も高窒素型ステンレス鋼であり、窒素の固溶強化により高強度化している材料である。本鋼の耐水素脆化特性が優れている原因について転位構造の観点から調査を行った。

検討には本鋼とType205（17Cr-2Ni-15Mn-0.35N）を用い

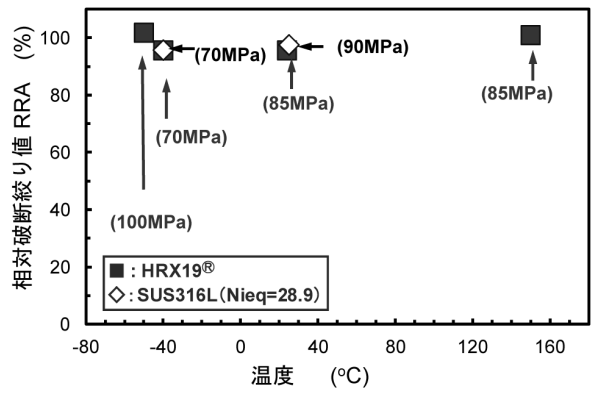


図3 相対破断値の温度依存性

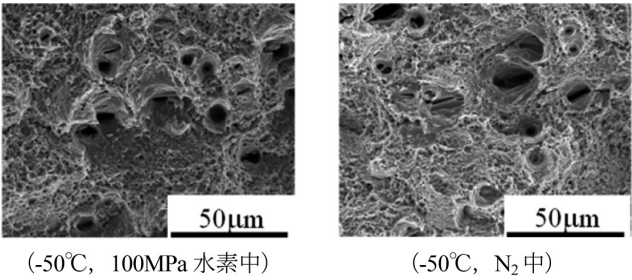


図4 SSRT後破面観察結果例

た。Type205はNiを減らし、窒素の固溶強化を高めるために、Mnを増やした材料である。200℃の85MPa環境中で96時間の高圧水素ガス曝露処理を施した0.5mm厚の板状試験片を用いて、上述したSSRTと同じひずみ速度で大気中において引張試験を実施した。比較のために、200℃の常圧 Ar環境中で96時間の熱処理を施し、低ひずみ速度で大気中においてSSRTを実施した。途中止めした試験片、破断後試験片を用いて、薄膜法により電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施し、転位構造を比較した。

表4に曝露後の吸蔵水素濃度を示す。本鋼、Type205ともに100ppm程度の水素が吸蔵されている。図5および図6にひずみ量5%、17%、破断材の転位組織の変化を示す。本鋼およびType205ともに曝露ガスの違いによる引張変形時の転位構造に差はない。本鋼の場合、ひずみ量が大きくなるにつれて転位構造がセル構造となる。一方、Type205の場合、従来研究の通り顕著なプラナー組織を示す。ひずみ量が小さい5%の場合においても転位構造にはプラナー化が見られ、ひずみ量が大きくなるとプラナー化は顕著になる。Type205が水素脆化を起こし易い機構として、転位のプラナー化に伴う変形の局所化が指摘されている¹⁰⁾。一方、窒素型の材料でも転位構造がプラナー化しなければ、水素脆化特性が優れることが判明した。SUS316Lに水素チャージした材料に5%ひずみ量を与えた際のTEM観察結果も転位はセル構造を示す

表4 吸蔵水素量 (ppm) 曝露条件：85MPa H₂, 200℃, 96hr

供試材料	吸蔵水素濃度(ppm)
HRX19 [®]	100
Type 205	111

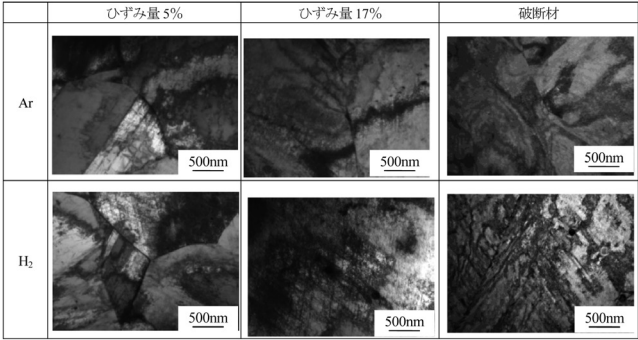


図5 転位組織の変化 (本鋼)

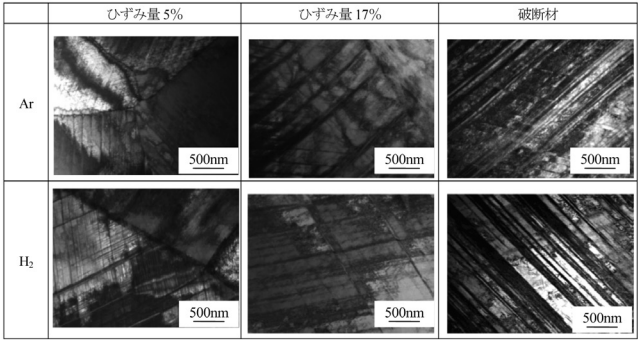


図6 転位組織の変化 (Type205)

ことが報告されており¹¹⁾、水素脆化特性に優れる材料は、引張変形時の転位構造がセル構造になると考えられる。本鋼の転位構造がセル化する理由として、Ni等の積層欠陥エネルギーを上げる元素がType205よりも多く含有されていることが推察される。

3.3 疲労特性

FCVや水素ステーションに使用される機器の安全性を評価するためには、内圧による繰返し応力が作用する疲労を考慮する必要がある。大気中の疲労特性を回転曲げ疲労試験、軸力疲労試験により、高圧水素中の疲労特性を外圧疲労試験により評価した。高圧水素中の疲労試験には、内圧外圧疲労試験機を使用した⁹⁾。本試験機では試験片内部の水素ガスの圧力を変動させる内圧疲労試験と、外圧疲労試験の両者を実施できるが、今回は図7に示す外圧疲労試験を実施した。すなわち、試験片内部のガス圧を一定に保持し、外部の水圧を変動させて疲労試験を実施した。試験に用いたガスは水素お

よびArである。水素ガスは純度99.99999% (7N) のものを用いた。圧力波形は三角波であり、サイクルタイムは20s/cycleとした。また、応力比 R (=最小応力/最大応力) がほぼ0となるように内圧、外圧の条件を調整し、き裂が試験片を貫通した繰返し数を疲労寿命とした。試験温度は室温であり、最高試験ガス圧力は88MPaで実施した。

図8に大気中で実施した疲労試験の結果に高圧水素中で実施した外圧疲労試験結果を合せて示す。 10^7 回の疲労限度は300MPaを超えており、安全率4で設計する場合の上限強度となる200MPaを十分超える疲労限度を有する。一方、高圧水素中の疲労強度は不活性ガス中のそれと同程度である。本鋼は高圧水素中において疲労強度に及ぼす水素の影響は小さいといえる。

4 溶接継手性能

4.1 フィラー溶接継手

フィラー溶接継手は厚さ4mmの供試鋼板の端部にU開先を機械加工により設け、突き合わせた後、開先内に表5に示す溶接材料を用いて、自動TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接にて作製した。溶接入熱は4~8kJ/cmとし、シールドガスには純ArもしくはAr+2~8vol.% N_2 、ならびにバックシールドガスには純 N_2 を用いた。溶接材料にYS309MoLを用い、シールドガスに純ArもしくはAr+2vol.% N_2 、バックシールドガ

スに純 N_2 を用いた溶接継手の引張試験結果を図9に示す。余盛りを有した溶接継手では、シールドガスに関わらず溶接金属で破断するものの、母材の目標引張強さである800MPaを満足する。シールドガスにAr+2vol.% N_2 を用いた場合、純Arの場合と比べて引張強さが向上した。一方、余盛りを削除した場合もシールドガスにAr+2vol.% N_2 を用いると溶接継手の引張強さはわずかに上昇するものの、目標引張強さを満足せず、溶接金属で破断する。以上より、溶接施工条件の裕度拡大には溶接金属の高強度化が必要となる。

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属において固溶強化に寄与する窒素量を増加させることを目的とし、シールドガスへの窒素添加による高強度化の可否を検討した。シールドガス中の窒素混合率を変化させて作製した溶接継手の引張試験結果および溶接金属中の窒素量を分析した結果を図10に示す。ここで、使用した引張試験片は余盛りを削除し、破断位置はすべて溶接金属であったことから、得られた引張強さを溶接金属の引張強さと見なして、結果を整理した。シールドガス中の窒素混合率を増加させると、引張強さは混合率2vol.%までは高くなり、その後は増加の程度が小さくなる。溶接金属中の窒素量は、シールドガスの混合率の増加とともに、増加する。図11に、異なる溶接材料を使用して同様に検討した結果を示す。溶接材料にYS308N2を用いると、YS309MoLを用いた場合と同様、溶接金属中の窒素量増加に伴い、溶接金属の引張強さは上昇する。YS308Hを用いた場合、引張強さは窒素量が増加すると低くなり、0.22mass%を超えると増大する傾向が認められ、溶接材料によって、引張強さへの窒素の影響が異なる。オーステナイト系ステンレス鋼の引張強さ

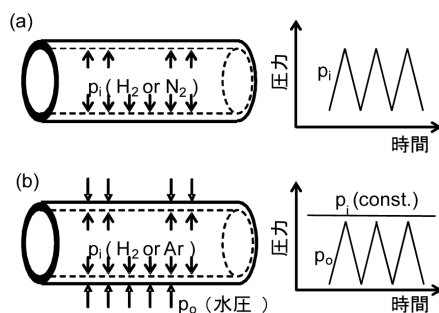


図7 外圧疲労試験

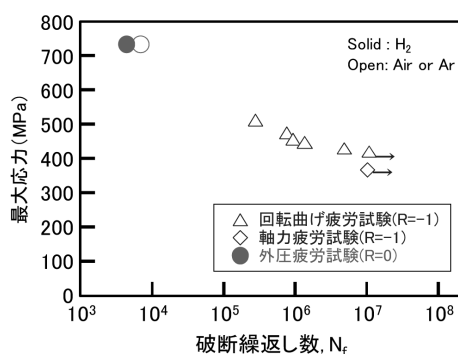


図8 疲労試験結果

表5 溶接材料の化学成分 (mass%)

Type	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
YS309MoL	0.02	0.5	1.5	13.8	23.1	2.2	0.08
YS308H	0.06	0.4	2.0	10.2	19.7	-	0.03
YS308N2	0.07	0.2	2.1	9.7	21.4	-	0.15

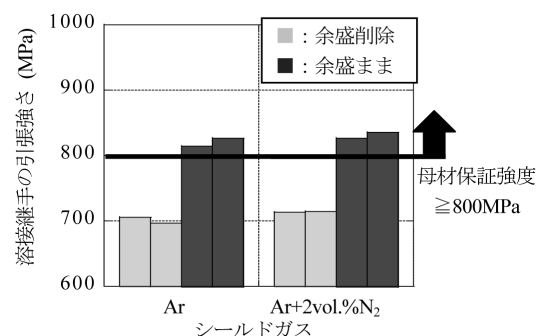


図9 溶接継手の引張試験結果

には、固溶元素、 δ フェライトおよび双晶間隔が影響するため¹²⁾、溶接金属中の δ フェライト量を比較した結果を図12に示す。溶接金属中の窒素量が低い場合、いずれの溶接材料を用いた場合でも、5～10%程度の δ フェライトを含有していた。同程度の窒素量および δ フェライト量を含有することから、溶接金属の引張強さの差は窒素以外の固溶元素の影響によると考えられる。一方、窒素量が増加すると、YS309MoLおよび308N2を用いた場合は、数%程度 δ フェライトを含有していたのに対し、YS308Hでは0.2%であった。このことから、YS308Hを用いた場合、溶接金属中の窒素量が0.22mass%までは窒素の増加に伴って δ フェライトが消失し、 δ フェライトによる強度増大の効果が失われるため、引張強さが低くなったと考えられる。窒素量が0.22mass%を超えると溶接金属には δ フェライトがほぼ認められなくなるため、組織の影響が小さくなり、窒素量の増加とともに引張強さが上昇する。その結果、YS308HではYS309MoLおよび308N2と異なった挙動を示したと考えられる。

以上より、溶接金属の高強度化には溶接金属中の窒素を活用するのみならず、 δ フェライトの影響および窒素以外の固溶元素の影響を考慮することにより、更なる高強度化が可能である。

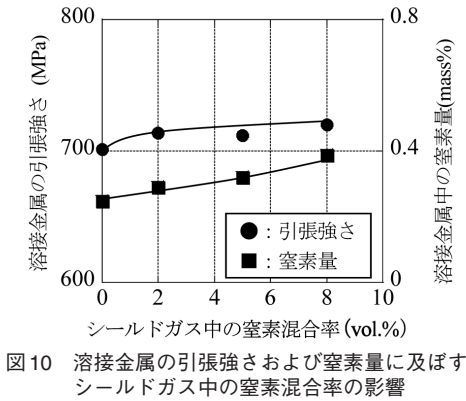


図10 溶接金属の引張強さおよび窒素量に及ぼすシールドガス中の窒素混合率の影響

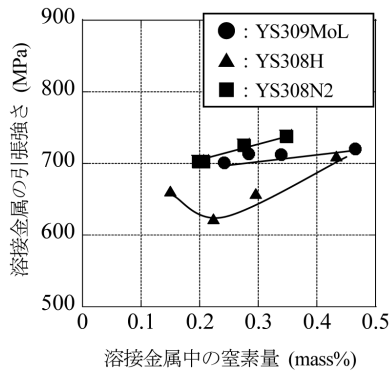


図11 溶接金属の引張強さと窒素量の関係

4.2 ノンフィラー溶接継手性能

ノンフィラー溶接継手は厚さ2.2mmの供試鋼板の端部にI開先を機械加工により設け、突き合わせた後、自動TIG溶接にて作製した。溶接入熱は3～5kJ/cmとし、シールドガスには純ArもしくはAr+2～8vol.% N₂、ならびにバックシールドガスには純N₂を用いた。溶接材料を用いず、シールドガス中の窒素混合率および溶接入熱を変化させ、溶接継手の引張試験を実施した結果を図13に示す。シールドガス中の窒素混合率が同じ場合、いずれの混合率でも入熱が小さい方が引張強さは高強度である。また、入熱が大きい場合、引張強さは混合率の増加に伴い高くなった。一方で、入熱が小さい場合では引張強さは混合率2vol.%までは上昇し、その後飽和する。表6に、溶接金属の δ フェライト量を測定した結果を示す。 δ フェライト量は、入熱が大きい場合では混合率の増加に伴い減少したが、入熱が小さい場合では混合率2vol.%を超えると、ほぼオーステナイト単相となり、複相化の効果がなくなり、結果、引張強さが向上しなくなったと考えられる。よって、ノンフィラー溶接継手の高強度化には、フィラー溶接継手同様に溶接金属中の窒素を活用するのみならず、 δ

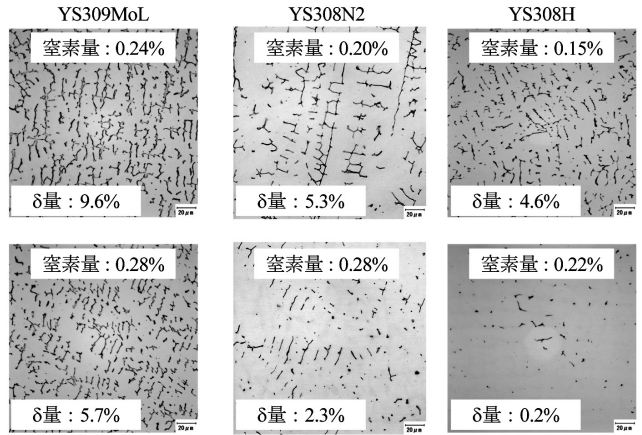


図12 溶接金属のミクロ組織

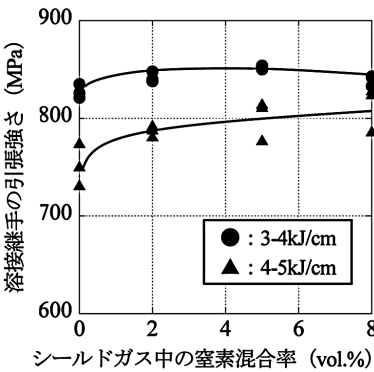


図13 ノンフィラー溶接継手の引張試験結果

表6 ノンフィラー溶接継手溶接金属の δ フェライト量 (%)

溶接入熱 (kJ/cm)	シールドガス中の窒素混合率 (vol.%)		
	0	2	8
3-4	0.5	0.1	0.1
4-5	0.9	0.6	0.2

フェライトの影響を考慮すること、更には、入熱の影響を考慮することにより、高強度化が可能である。

4.3 溶接継手の耐水素脆化特性

図14には、フィラー（溶接材料：YS309MoL）およびノンフィラー（溶接入熱：4-5kJ/cm）溶接継手の耐水素脆化特性を評価した結果を示す。いずれの溶接継手の相対破断絞りも90%を超えており、優れた耐水素脆化特性を有する。これまでの研究により整理されている、溶接部の水素特性と δ フェライト量の関係¹³⁾と一致する結果が得られている。

5 適用状況

本鋼は高圧ガス保安協会の材料についての母材事前評価承認を取得し、多くの水素ステーションに配管が採用されている。また熱交換器や圧縮機などの複数のメーカーにも納入実績がある。

6 まとめ

水素ステーション用材料として耐水素脆性に優れ、高強度かつ溶接可能な新材料HRX19[®]を開発した。

- 1) 本鋼は、高圧水素ガス環境で優れた機械特性を示す。低ひずみ速度引張試験（SSRT）では、 -50°C 、100MPaの過酷環境においても水素脆化せず、高い相対破断絞り値を示す。また、優れた水素中疲労特性を有しており、水素の影響は軽微である。大気中の疲労限度は安全率4で設計される許容応力より高い。
- 2) 引張変形時の転位構造は、従来の高窒素型ステンレス鋼とは異なり、セル構造を示す。これが、良好な水素環境中の機械特性を示した機構と考えられる。
- 3) 溶接部はフィラーおよびノンフィラー溶接継手ともに最適な溶接条件を選択することにより、母材保証強度である800MPaを上回る。実構造物においては本鋼最低保証強度を満足する。かつ、溶接部は優れた高圧水素ガス脆化特性を有する。

本研究の一部はNEDO「水素利用技術研究開発事業」プロジェクトにおいて実施した。

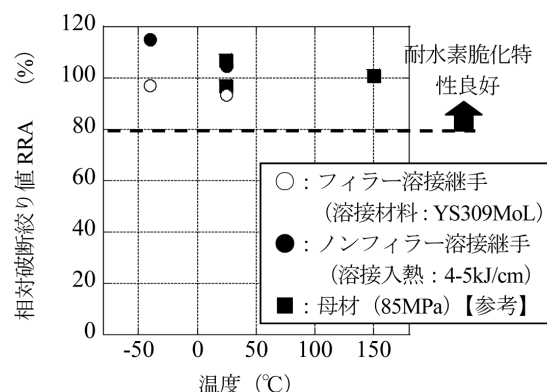


図14 溶接継手の相対破断絞り値に及ぼす温度の影響

参考文献

- 1) 山田敏弘, 小林英男: 高圧ガス, 49 (2012) 10, 885.
- 2) T.Omura, K.Kobayashi, M.Miyahara and T.Kudo: Proceedings of World Hydrogen Technologies Convention 2005, (2005)
- 3) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境, 55 (2006) 139.
- 4) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境, 55 (2006) 537.
- 5) 大村朋彦, 宮原光雄, 平田弘征, 工藤赳夫: 材料と環境, 57 (2008) 30.
- 6) T.Omura, M.Miyahara, H.Semba, M.Igarashi and H.Hirata: Proceedings of ASME PVP 2007, (2007), PVP2007-26496.
- 7) 大村朋彦, 宮原光雄, 仙波潤之, 五十嵐正晃, 平田弘征: 圧力技術, 46 (2008) 205.
- 8) 大村朋彦, 中村潤: 配管技術, 53 (2011) 1, 51.
- 9) 中村潤, 宮原光雄, 大村朋彦, 仙波潤之, 脇田昌幸: 材料, 60 (2011) 12, 1123.
- 10) H.Nakagawa: Proceedings of ASME PVP 2007, (2007), 2007-26462.
- 11) M.Hatano, M.Fujinami, K.Arai, H.Fujii and M.Nagumo: Acta.Met., 67 (2014), 342.
- 12) F.B.Pickering: Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Pub., (1978), 231.
- 13) 平田弘征, 大村朋彦, 浄徳佳奈, 中村潤, 小薄孝裕: 溶接学会論文集, 31 (2013) 4, 246.

(2015年10月29日受付)