

連携記事

高圧水素用高強度ステンレス鋼の溶接技術開発

Development of Technologies of High-strength Stainless Steel for High Pressure Gaseous Hydrogen Environments

日本製鉄(株)
技術開発本部
主任研究員 浄徳佳奈
Kana Jotoku

日本製鉄(株)
技術開発本部
上席主幹研究員 平田弘征
Hiroyuki Hirata

日本製鉄(株)
技術開発本部
主幹 中村 潤
Jun Nakamura

日本製鉄(株)
技術開発本部
リーディングリサーチャー 大村朋彦
Tomohiko Omura

日本製鉄(株)
技術開発本部
主幹研究員 小薄孝裕
Takahiro Osuki

1 はじめに

水素は、化石燃料に替わる環境負荷の低い次世代エネルギーとして期待され、その利用に向けて様々な取組みが行われている。日本国内では、水素を動力源とする燃料電池車(以下FCV(Fuel Cell Vehicle)と称する)の商用発売を受けて、燃料供給基地となる水素ステーションの建設が急ピッチで進められている。一方で、FCVの普及には、航続距離の延長が必要不可欠であり、そのためには水素ステーションのガス圧を70MPa以上に高圧化する必要がある¹⁾。

水素ステーションで使用される金属材料は高圧水素ガスに曝されるため、優れた耐水素脆化特性が必要となる。水素脆化とは、金属材料中に水素原子が入り込み、材料の変形を阻害して脆化する現象である。従来、水素環境下で使用可能な鋼材は、高圧水素環境下においても材料特性が劣化しないオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316LやA6061-T6(溶体化処理後時効したAl-Mg-Si合金)に限定されてきた。国内では、特に水素脆化が起り易い低温領域においてNi当量(= [Ni] + 0.65 [Cr] + 0.98 [Mo] + 1.05 [Mn] + 0.35 [Si] + 12.6 [C]、[]は各元素の質量%) $\geq 28.5\%$ を満足するSUS316Lのみが使用可能であった²⁾。しかしながら、SUS316Lは強度が低いため、70MPa以上の水素ガス圧力下でガソリンと同等の充填時間を確保可能な流路面積を確保する場合、配管の厚肉化による大型化が不可避である。そこで、SUS316Lを冷間加工にて高強度化したままで使用されていたが、配管締結時に溶接した場合、溶接部の強度が低下するため、機械継手にて締結する必要があった。そのため、ステー

ション建設に多数の機械継手を必要とし、かつ水素リークに対する懸念もあることから、溶接施工可能な高強度材料およびそれに適した溶接材料が望まれていた。

このような背景を受け、当社では、SUS316Lの約1.6倍となる引張強さ800MPaを有し、かつ高圧水素環境下に対応できる優れた耐水素脆化特性も有する鋼材を開発した。本鋼は、固溶窒素を活用することにより、冷間加工による高強度化ではなく、溶体化熱処理ままで高強度を達成しているため、溶接施工可能な鋼材となっている。そこで、母材同等の高強度と耐水素脆化特性を両立する溶接施工技術の開発を、ノンフィラー溶接およびフィラー溶接のそれぞれにおいて取り組んだ。

2 高強度と耐水素脆化特性の両立

本開発鋼の化学成分を表1に示す。本鋼の成分設計の特徴は、SUS316Lと同等のNi添加量とし、CrやMn、Mo添加量を適正化、かつNi当量 $\geq 32.1\%$ を確保し、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800MPaと優れた耐水素脆化特性を両立した点である。本開発鋼は、溶体化熱処理を行い、Nによる固溶強化ならびにNbおよびV炭窒化物の析出強化により高強度化を図ったオーステナイト系ステンレス鋼である。

オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化特性は、オーステナイト安定度を表す指標の一つとしてNi当量式(= [Ni] + 0.65 [Cr] + 0.98 [Mo] + 1.05 [Mn] + 0.35 [Si] + 12.6 [C]、[]は各元素の質量%)により整理することができる³⁾。高圧ガス保安

表1 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	≥ 32.09
-0.06	-1.0	-6.0	-13.5	-23.5	-3.0	-0.30	-0.30	-0.4	

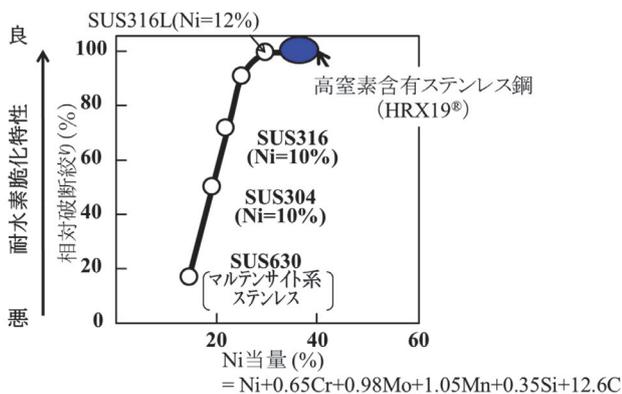


図1 耐水素脆化特性に及ぼすNi当量の影響

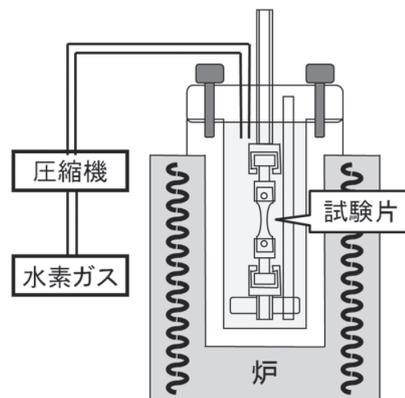


図2 SSRT試験機の構成

法では、 -10°C 以下の高圧水素環境下で使用可能な SUS316L では Ni 当量 $\geq 28.5\%$ を満足することが規定されている²⁾。図1は各種ステンレス鋼の水素脆化特性に及ぼす Ni 当量の影響を示す。Ni 当量が増加するとオーステナイト安定度が高くなり、ひずみ誘起マルテンサイト変態が抑制されるため、耐水素脆化特性が向上することがわかる。しかしながら、高窒素含有ステンレス鋼の水素脆化特性は Ni 当量での整理が困難であり、塑性変形時の転位構造がプラナー化してすべり変形が局在化するため、水素脆化特性が低下することが報告されている⁴⁾。そこで本開発鋼は、合金元素量のバランスを最適化して転位構造をセル化することで、耐水素脆化特性が向上することに成功した⁵⁾。

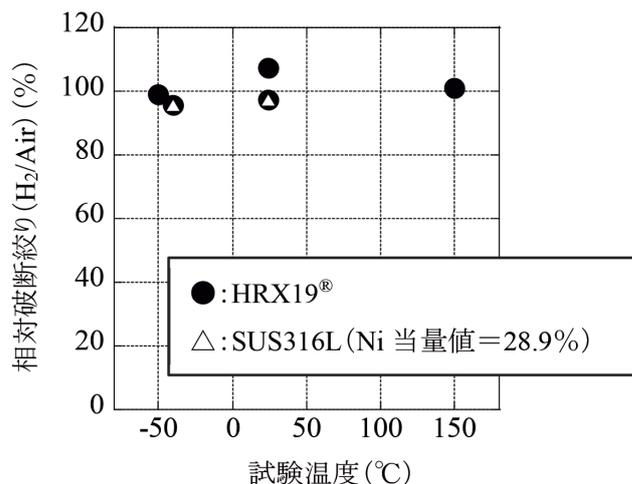


図3 相対破断絞りの温度依存性

3 本鋼の耐水素脆化特性

高圧水素環境下での金属材料の水素脆化特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^{6,8)}。試験機の構成を図2に示す。SSRTでは、板状もしくは丸棒状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 (もしくは不活性ガス中) で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化特性に優れる。試験は、定格荷重10kNの試験機を用い、 -40°C から 150°C では最大90MPa、 -50°C では100MPaにて実施した。尚、ひずみ速度は $3.0 \times 10^{-6} / \text{s}$ とした。

図3は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 の結果も併せて示す。Ni 当量

が 32.1% 以上の本開発鋼は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の広い範囲で相対破断絞りが 90% を超えており、Ni 当量 28.9% の SUS316L と同等以上の優れた耐水素脆化特性を有している。

4 本開発鋼の溶接技術開発

本開発鋼を溶接するためには、溶接継手においても、母材と同等の強度と耐水素脆化特性を確保する必要がある。強度確保には、母材と同じく固溶窒素を活用し、耐水素脆化特性の確保には、溶接金属において耐水素脆化特性を低下させると考えられる δ フェライト⁹⁾ を抑制することで、高強度と耐水素脆化特性を両立した。本報では、溶接材料を使用しない

ノンフィラー溶接および溶接材料を使用するフィラー溶接の溶接技術について述べる。

4.1 ノンフィラー溶接

薄肉の鋼管や鋼板では溶接材料を用いずに、溶接施工される場合がある。本検討では、板厚2.2mmの本開発鋼板を用いて、ノンフィラー-GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) による突合せ溶接継手を作製した。溶接入熱は0.3～0.5 kJ/mmとし、シールドガスは純ArおよびAr+N₂混合ガス (N₂: 2～8 vol.%) を用い、バックシールドガスは純N₂を用いた。

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た溶接継手の引張試験結果を図4に示す。いずれの入熱においても、シールドガス中の窒素混合率2 vol.%までは引張強さは大きくなり、その後飽和した。一方、シールドガス中の窒素混合率が同じ場合、0.3～0.4 kJ/mmのノンフィラー溶接継手の方が引張強さは高く、母材の目標引張強さである800 MPaを満足した。以上より、同窒素混合率で溶接する場合、溶接入熱が小さい方が高強度化には有利であると考えられる。図5は、0.4～0.5 kJ/mmのノンフィラー溶接継手の溶接金属中の δ フェライト量を測定した結果を示す。純Arの

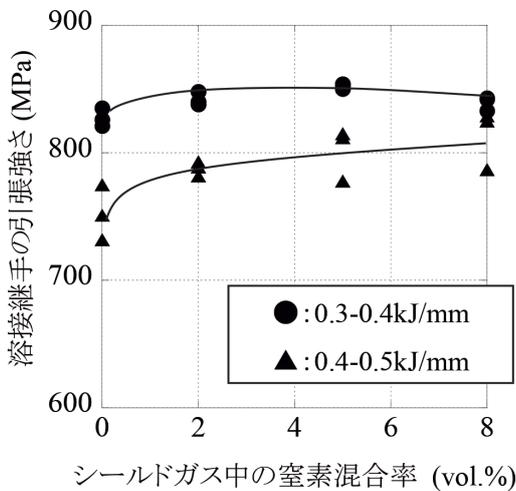


図4 溶接継手の引張試験結果

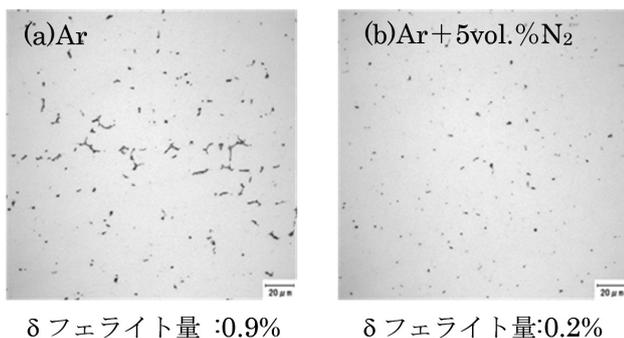


図5 高入熱条件 (0.4～0.5kJ/mm) の溶接金属組織と δ フェライト量

シールドガスを使用した場合には、 δ フェライトが若干残存するものの、シールドガス中の窒素混合率が5 vol.%を超えるとほぼオーステナイト単相となった。そのため、 δ フェライト相の分散強化が消失して、窒素量の増加による固溶強化が相殺されるため、更なるシールドガス中の窒素混合率の増加による、引張強さが変化しなかったと考えられる。

図6は、ノンフィラー溶接継手の耐水素脆化特性を評価した結果を示す。いずれの溶接条件においても、相対破断値が80%以上であり、優れた耐水素脆化特性を示した。そのため、本開発鋼をノンフィラー溶接する場合は、入熱0.4 kJ/mm以下かつシールドガス中に窒素を混合させることが、母材と同等の引張強さと耐水素脆化特性の両立する上で望ましいことがわかる。

4.2 フィラー溶接

ノンフィラー溶接にて全肉厚の溶融が難しい場合は、溶接材料を用いたフィラー溶接が用いられる。本開発鋼と同等の性能を有する溶接材料を探索するため、板厚4 mmの本開発鋼板の端面にU開先を機械加工により設け、表2に示す汎用ステンレス溶接材料を用いて、GTAWによる突合せ溶接継手を作製した。使用した溶接材料の径は1.2 mmである。尚、溶接入熱は0.4～0.8 kJ/mmとし、シールドガスは純ArおよびAr+N₂混合ガス (N₂: 2～8 vol.%) を用い、バックシールドガスには純N₂を用いた。溶接パス間温度は150℃以下とし、溶接パス数は4パスにて溶接した。

シールドガス中の窒素混合率を変化させ、かつ溶接材料YS309LMoを用い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7に示す。供試した引張試験片は余盛りを削除した。尚、破断位置はすべて溶接金属であったことから、得られた溶接継手の引張強さを溶

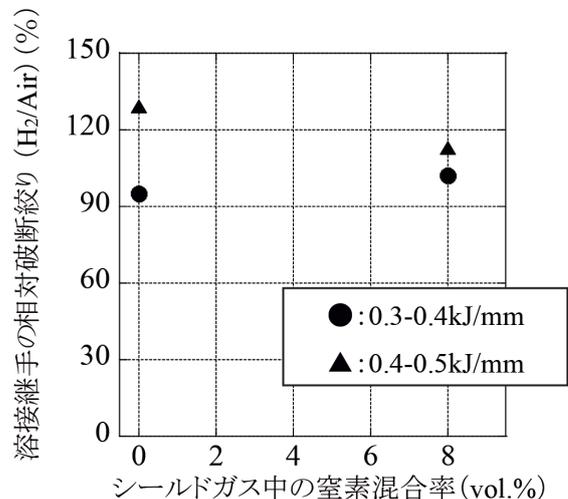


図6 相対破断値に及ぼす溶接条件およびシールドガスの影響

表2 溶接材料の化学成分 (mass%)

溶接材料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Ni 当量
YS309LMo	0.02	0.5	1.5	13.8	23.4	2.2	0.08	33.2
YS308H	0.06	0.4	2.0	10.2	19.7	-	0.03	26.0
YS308N2	0.07	0.2	2.1	9.7	21.4	-	0.15	26.8

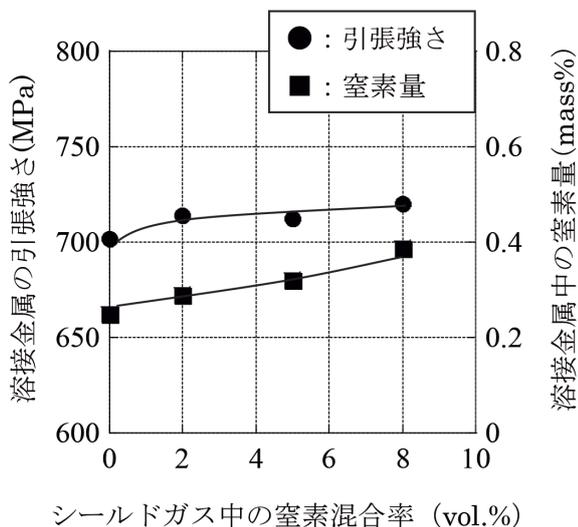


図7 溶接金属の引張強さおよび窒素量に及ぼすシールドガス中の窒素混合率の影響 (YS309LMo)

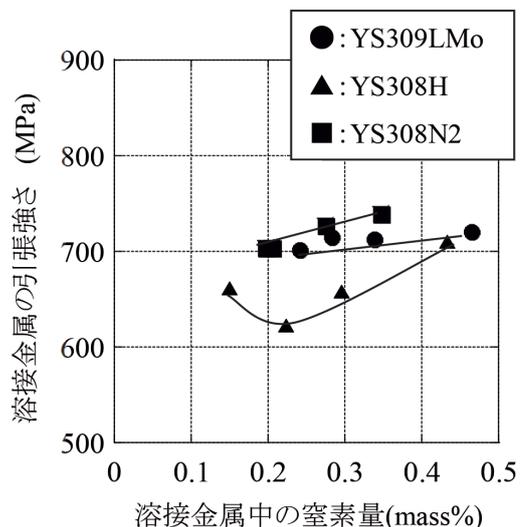


図8 溶接金属の引張強さと窒素量の関係

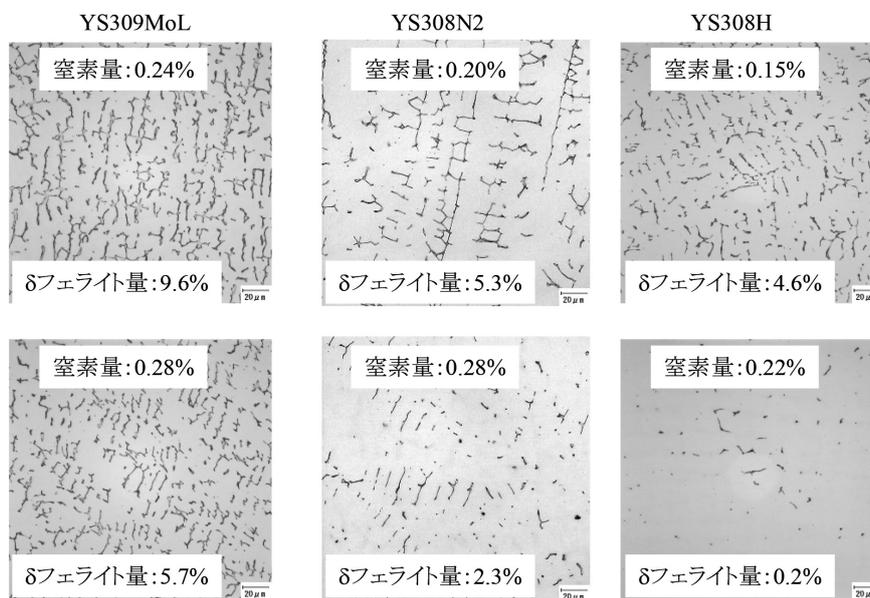


図9 溶接金属のマイクロ組織

接金属の引張強さとして整理した。シールドガス中の窒素混合率の増加により、引張強さは増加するが、シールドガス中の窒素混合率が2 vol. %を超えると引張強さの増加は緩やかになった。一方、溶接金属中の窒素量は、シールドガス中の窒素混合率の増加とともに増加した。図8に、各種溶接材料

を使用した場合の溶接金属中の窒素量と引張強さの関係を示す。尚、破断位置はすべて溶接金属であったことから、得られた溶接継手の引張強さを溶接金属の引張強さとして整理した。YS308N2を用いた溶接金属の引張強さは、YS309LMoを用いた場合と同じく、溶接金属中の窒素量増加に伴って

増加した。YS308Hを用いた溶接金属の引張強さは窒素量の増加に伴って減少し、窒素量が、0.22mass%を超えると逆に増加することがわかった。すなわち、溶接材料の種類によって、引張強さに対する窒素の影響が異なった。オーステナイト系ステンレス鋼の引張強さは、固溶元素量、 δ フェライト量および双晶間隔が影響するため¹⁰⁾、溶接金属中の δ フェライト量を比較した。図9に溶接金属のマイクロ写真と δ フェライト量を示す。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 フェライトが残存していた。そのため、同程度の窒素量および δ フェライト量であることから、溶接材料の違いによる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、YS309LMoおよびYS308N2溶接材料を用いた場合は、数%程度の δ フェライトが残存したが、YS308H溶接材料を用いた場合は0.2%と極少量の残存しか認められなかった。このことから、YS308H溶接材料を用いた場合、溶接金属中の窒素量が0.22mass%までの窒素量の増加により、 δ フェライトが減少して δ フェライトによる分散強化が減少したため、引張強さが低くなったと考えられる。しかしながら、窒素量が0.22mass%を超えると δ フェライトによる分散強化は消失し、窒素による固溶強化が増加するため、窒素量の増加とともに引張強さが上昇した。その結果、YS308H溶接材料を用いた場合の溶接金属の引張強さと窒素量の関係は、YS309LMo溶接材料およびYS308N2溶接材料を用いた場合と異なった挙動を示したと考えられる。

以上より、フィラー溶接金属の高強度化には δ フェライトの分散強化および窒素による固溶強化の組み合わせが重要であることが明らかとなった。しかしながら、今回検討したいずれの汎用ステンレス溶接材料を用いた場合、母材の目標引張強さである800MPaに未達であった。そのため、溶接材料の更なる高強度化を図るべく、最もNi当量が高いYS309LMo溶接材料の固溶窒素量を増加する最適化学成分を検討した。従来、溶接金属中の窒素吸収については多くの研究がなされており、溶接金属中の窒素量に及ぼす合金元素の影響は、平衡窒素溶解度に及ぼす影響とほぼ同様であると言われている^{11,12)}。式(1)に示す溶融鉄合金における窒素吸収反応の平衡定数K

は式(2)および式(3)で表わさせる¹³⁾。

$$1/2N_2(\text{gas}) = N(\text{in liquid metal}) \dots\dots\dots (1)$$

$$K = a_N \cdot (P_{N_2})^{-1/2} = f_N \cdot [\%N]_e (P_{N_2})^{-1/2} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log K = -518/T - 1.063 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 a_N は溶融合金中の窒素活量、 f_N は溶融鉄合金中の窒素の活量係数、 P_{N_2} は雰囲気中の窒素分圧(atm)を示す。式(2)および式(3)より、溶融合金中の溶解窒素量は式(4)のように表わされる。

$$\log[\%N] = -518/T - 1.063 - \log f_N + 1/2 \cdot \log \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots (4)$$

以上より、温度T一定および窒素分圧 P_{N_2} を一定とした場合、溶融鉄合金中の溶解窒素量は f_N を小さくすると増大する。このことから、溶接金属においても f_N が小さいほど窒素の溶解度を高めることができると推定される。ここで、活量係数項は粉川らの報告¹²⁾にあるように、溶融鉄合金中のほかの合金元素の相互作用助係数と濃度から記述できる。

以上より、YS309LMo溶接材料をベースに f_N および添加窒素量を変化した溶接材料を作製し、溶接金属中の窒素量と引張強さの関係を調査した。作製した溶接材料成分を表3に示す。

板厚12mmの汎用ステンレス鋼板の端面にV開先を機械加工により設け、径1.2mmのスプール形状に加工した溶接材料を用い、GTAWにより開先内に多層溶接した。尚、溶接入熱は、0.9kJ/mmとし、シールドガスには純Arを使用し、パス間温度は150℃以下に管理した。全溶着金属の中央部から、溶接線に平行に引張試験片およびSSRT試験片を採取した。

図10は、溶接材料中の f_N を変化させた場合の溶着金属中の窒素量と引張強さの関係を示す。溶接材料中の f_N が小さくなると、溶接金属中の窒素量は増加して引張強さは向上し、符号a以外の溶接材料において、母材の目標引張強さである800MPaを達成した。加えて、溶接金属の δ フェライト量を測定した結果、いずれの溶接金属にも5~15%の δ フェライトが残存した。多量の残存 δ フェライトは耐水素脆化特性を低下させる懸念があるため、SSRTを用いて耐水素脆化特性

表3 試作した溶接材料成分 (mass%)

MARK	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	f_N	Ni 当量
a	0.008	0.38	2.34	12.5	24.2	2.81	少	0.098	33.7
b	0.005	0.06	2.37	12.3	24.5	2.97		0.091	33.7
c	0.009	0.39	2.35	12.6	24.4	2.81	多	0.097	33.9
d	0.007	0.05	2.45	12.3	24.7	2.96		0.090	33.9
YS309LMo	0.02	0.50	1.50	13.8	23.1	2.20	less	0.110	33.0

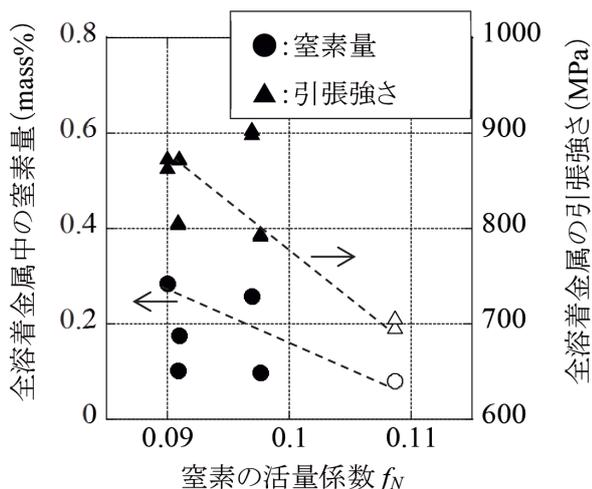


図10 全溶着金属における窒素量および引張強さに及ぼす窒素の活量係数の影響 (open: YS309LMo)

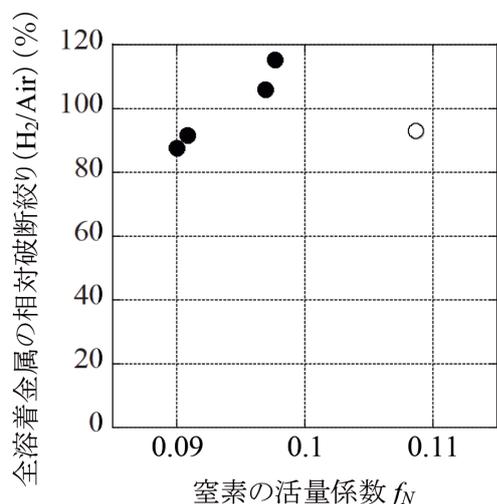


図11 全溶着金属の相対破断絞りに対する窒素活量係数の影響 (open: YS309LMo)

を評価した。図11は、引張強さが800MPa以上であった符号 b, c および d での SSRT による耐水素脆化特性を評価した結果を示す。窒素により高強度化し、かつ数%のフェライトを含む溶接金属においても、相対破断絞り80%以上を確保し、優れた耐水素脆化特性有していることがわかった。そのため、本開発鋼をフィラー溶接施工する場合、YS309LMo溶接材料の使用およびシールドガス中に窒素を混合させることが望ましく、さらに本報で検討した高窒素含有ステンレス溶接材料を使用することが、溶接金属において母材と同等の引張

強さと耐水素脆化特性の両立する上で望ましいことがわかる。

5 まとめ

高压水素ステーション用材料として、高強度であり、耐水素脆化特性に優れた HRX19[®] の溶接技術を開発した。

- 1) 本開発鋼をノンフィラー溶接する場合に、母材の目標引張強さである800MPaと優れた耐水素脆化特性を両立するためには、入熱0.4kJ/mm以下かつシールドガス中に窒素を混合させることが望ましいとわかった。
- 2) 本開発鋼をフィラー溶接する場合には、本報にて最適化した高窒素含有ステンレス溶接材料を使用することで、母材と同等の性能を有することがわかった。

参考文献

- 1) 例えば、2012年版水素燃料関連市場の将来展望, 富士経済
- 2) 山田敏弘, 小林英男: 高压ガス, 49 (2012), 885.
- 3) 平山俊成, 小切間正彦: 日本金属学会誌, 34 (1970), 507.
- 4) H.Nakagawa: Proceeding of ASME PVP, (2007), Paper No.2007-26462.
- 5) 中村潤, 浄徳佳奈: ふえらむ, 21 (2016) 1, 6.
- 6) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境, 55, (2006), 139.
- 7) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境, 55, (2006), 537.
- 8) 大村朋彦, 中村潤: 配管技術, 53 (2011) 1, 51.
- 9) M.I.Luppo, A.Hazarabedian and J.O-Garcia: Corros. Sci., 41 (1999), 87.
- 10) F.B.Pickering: Physical metallurgy and The design of steel, Applied Science Pub., (1978), 231.
- 11) T.Kuwana, H.Kokawa and Y.Nakaya: Q. J. Jpn. Weld. Soc., 10 (1992) 3, 403.
- 12) H.Kokawa: J. Jpn. Weld. Soc., 72 (2003) 5, 112.
- 13) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破佑: 鉄と鋼, 68 (1982) 10, 1551.

(2020年12月25日受付)