

高圧水素用ステンレス鋼の適用拡大に向けた研究開発

新日鐵住金ステンレス株式会社 研究センター

秦野正治、松本和久

1. はじめに

当社は、2013年から新日鐵住金(株)との共同実施の下、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト「水素利用技術研究開発事業」にJRCMグループ(JRCM、日本製鋼所、愛知製鋼、物質・材料研究機構)として参画し、高圧水素ガス環境に用いるステンレス鋼の適用拡大に向けた研究開発を推進している。

SUS316L (17.5Cr-12~14Ni-2Mo) や 12%以上 Ni を含有する SUS316 は、高圧水素ガスの影響を受けにくい代表的なステンレス鋼である^{1,2)}。これらステンレス鋼は、SUS304 (18Cr-8Ni) と比較して引張試験などの塑性変形によってオーステナイト (γ) 相からマルテンサイト (α') 相の生成が抑制される。ステンレス鋼の水素脆性は γ 相の安定度と関連づけて理解されている^{1,2,3)}。最近、陽電子消滅法や放射光 X 線回折による組織解析から、 γ 系ステンレス鋼の水素脆性は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に係る組織要因(積層欠陥、 ε 相など)の影響も明らかになりつつある^{4,5)}。

現在、水素ステーションでの鋼材の使用環境は -45~250°C、20~82MPa 水素ガスの範囲にあり、 γ 相の安定度を Ni 当量で規定した SUS316L および SUS316 の使用が例示基準化されている^{6,7)}。当社では、-45°C・高圧水素ガス環境中の例示基準を満たすために、Ni 当量を 28.5 以上に高めた SUS316L (316L-HNi) の厚板および薄板を商品化した。また、先の NEDO 事業では、高圧水素ガスや液体水素環境に適合する低 Ni 省 Mo 型の水素エネルギー用材料 (STH1,STH2) を提案するに至っている^{2,8,9)}。

上述した背景から、本事業では 316L-HNi や STH2 の水素ステーションへの適用拡大に資する利用技術データを取得した。本稿では、316L-HNi の薄板を使用した拡散接合材および TIG 溶接材ならびに STH2 厚板の溶接継ぎ手を作製し、その耐水素脆性を明らかにした結果について述べる。

2. 316L-HNi 拡散接合・溶接材の耐水素脆性

SUS316L (17Cr-12Ni-2Mo) は代表的な高耐食ステンレス鋼であり、石油精製プラントや化学プラントなどに広く利用されている。このような一般の SUS316L は、-40°C 付近の高圧水素ガス環境中において例示基準の判定を満たさない。例示基準の判定は、75%以上の絞りをも有し、大気中または不活性ガス中の絞りで高圧水素ガス中の絞りを除した相対絞り 80%以上とされている^{6,7)}。

表 1 に、高圧水素用途に商品化した 316L-HNi の化学組成を示す。316L-HNi は一般の SUS316L より γ 相の安定度を高めた成分 (Ni 当量 > 28.5) である。室温では 80%以上の絞りを有し、-40°C・高圧水素ガス中の相対絞りは 80%を超える¹⁰⁾。水素ステーションには、高圧水素ガスの断熱圧縮による温度上昇を防ぐため、水素ガスを -40°C まで冷却するプレクーラーが設置される。プレクーラーには、拡散接合した γ 系ステンレス鋼の薄板を使用するが多い。図 1 は、316L-HNi 拡散接合材の模式図を示している。拡散接合材の耐水素脆性は 70MPa の -40°C・高圧水素ガス中と大気中の SSRT により評価した。SSRT に供した丸棒引張試験片は平行部の直径 3mm、長さ 20mm とし、図 1 に示す通り長手方向は拡散接合界面に垂直方向である。歪速度は、高圧水素ガス中と大気中ともに $5.0 \times 10^{-5}/s$ とした。表 2 に、316L-HNi 拡散接合材から得られた -40°C 高圧水素ガス中 SSRT の結果を示す。70MPa 水素中の引張強さ、破断伸び、破断絞りは大気中と同等以上であった。例示基準の判定に用いる相対絞りは 100%を超えており、高圧水素ガスの影響は皆無であった。図 2 は、SSRT 後の破面から側面を SEM 観察した結果である。70MPa 水素中の破断材は、大気中と同様に断面収縮し、拡散接合界面での剥離は見られなかった。また、側面の割れは発生しておらず、水素脆化の兆候は現れなかった。

以上の結果から、316L-HNiは、拡散接合後も母材と変わらず優れた耐水素脆性を有することが分かった。

さらに、316L-HNiにおいて溶接を想定した場合の耐水素脆性について一般のSUS316Lと比較評価した。供試材は前述した1.2mm厚の薄板を用いた。TIG突き合わせ溶接は、溶接ビードを圧延方向とし、裏ビード幅が約2.5mmとなる条件に設定した。SSRTには、平行部の幅4mm、長さ20mmの板状引張試験片を供した。溶接ビードは試験片平行部の中央に位置し、長手方向は溶接ビードに垂直方向とした。SSRTは-40℃で70MPa水素中と大気中で行い、歪速度はいずれも $5.0 \times 10^{-5}/s$ である。図3は、-40℃、70MPa水素中SSRT後の外観と破面のSEM観察結果を示している。316L-HNiは、大気中と変わらずせん断方向に破断し、デインプル形状の破面を示した。一般のSUS316Lは溶接部の中央から破断し、破面には多数の亀裂が発生した。板状試験片における絞りは矩形破面と近似して算出した。316L-HNiの相対絞りは100%を超え、高圧水素ガスの影響は全く認められなかった。従来、SUS316L系ステンレス鋼において、水素脆化の主要因は溶接金属の場合も母材と同様に γ 相の安定度であることが示されており¹¹⁾、今回の試験結果と整合する。

以上の結果から、316L-HNiは、TIG溶接後も母材と変わらず優れた耐水素脆性を有することが確認できた。

表1 316L-HNiの化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Ni _{eq}
0.020	0.49	1.60	13.5	17.4	2.23	0.032	29.1

$Ni_{eq} = 12.6C + 0.35Si + 1.05Mn + Ni + 0.65Cr + 0.98Mo$

図1 316L-HNi 拡散接合材の模式図



表2 316L-HNi 拡散接合材のSSRT結果

環境	引張強さ MPa	破断伸び %	破断絞り %	相対伸び %	相対絞り %
70MPa 水素	620	103	75	110	109
大気	617	94	69		

相対伸び・相対絞りは70MPa水素中を大気中で除した値

70MPa水素

大気

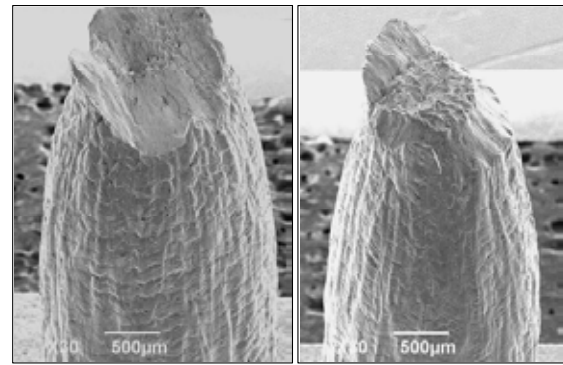


図2 316L-HNi 拡散接合材のSSRT後の破面から側面のSEM観察結果

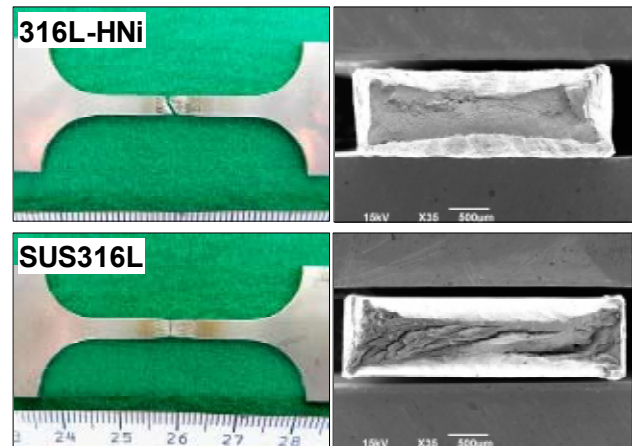


図3 TIG突き合わせ溶接材の70MPaH₂中SSRT後の外観(左)と破面(右)のSEM観察結果
試験材: 1.2mm厚の316L-HNi,SUS316L

3. STH2 溶接継ぎ手の耐水素脆性

STH2 (15Cr-9Mn-6Ni+Cu+N) は、SUS316Lと比較して、低Ni省Mo型でN添加により引張強さを2~3割高めている。STH2の母材については、高圧水素ガス中で優れた耐水素脆性を有することを報告している^{2,8)}。本事業においてSTH2溶接継ぎ手の耐水素脆性は、自動TIG溶接実験を行い、-50℃と室温の高圧水素中SSRTにより評価した。

STH2の母材は、熱間圧延後に固溶化熱処理を施した12mm厚の厚板を用いた。溶接材料は、STH2と同等以上の引張強度を持つ309MoLを選定した。表3に309MoLの成分を示している。溶接はV開先で多パスにて施行し、シールドガスはArまたは2%N₂+Arの混合ガスとした。図4に光学顕微鏡による溶接部の組織観察例を示す。溶接部において凝固割れなどの溶接欠陥は観察されなかった。次に、溶接部の余盛を削

除して直径 6mm の丸棒引張試験片を作製し、大気中引張試験により破断位置を調べた。図 5 は、大気中引張試験後の外観例を示している。溶接部は光沢のある矢印の領域であり、破断位置は母材であることが確認できた。

表 3 溶接材料 309MoL の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ni _{eq}
0.021	0.38	2.06	0.008	0.002	13.51	23.35	2.19	33.4

$$Ni_{eq} = 12.6C + 0.35Si + 1.05Mn + Ni + 0.65Cr + 0.98Mo$$

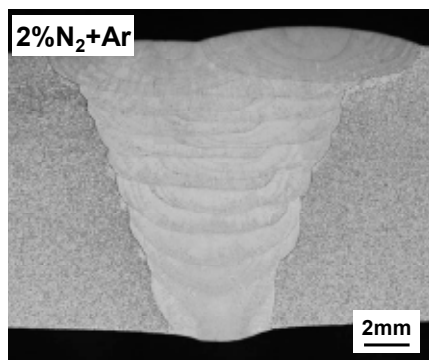


図 4 STH2 厚板の溶接部組織観察例



図 5 STH2 溶接継ぎ手の室温・大気中引張試験後の外観例、赤い矢印先：溶接部

続いて、溶接部の板厚中心付近から直径 2.5mm の丸棒引張試験片を採取し、溶接継ぎ手の耐水素脆性を評価した。図 6 は、 -50°C ・70MPa 水素中および室温・90MPa 水素中 SSRT により評価した相対絞りの結果を示している。図中には、STH2 母材の 70MPa 水素中で得られた結果を併記した。溶接継ぎ手の相対絞りは -50°C および室温の高圧水素ガス中で概ね 100% であった。

以上の結果から、STH2 の溶接継ぎ手は、母材と同様に高圧水素ガス中において絞りの低下が極めて生じ難く、優れた耐水素脆性を有することが分かった。

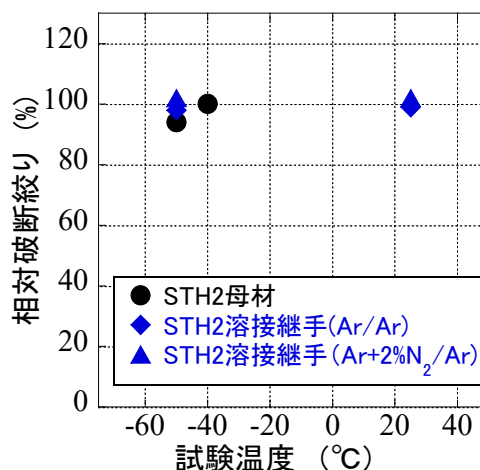


図 6 STH2 溶接継ぎ手の SSRT による相対絞り

4. おわりに

本稿では、316L-HNi の拡散接合材および TIG 溶接材、STH2 厚板の溶接継ぎ手の耐水素脆性について概説した。本事業で取得した利用技術データは、水素ステーションや燃料電池自動車において溶接構造の適用検討に資するものである。今後も、JRCM グループでの基盤研究を通じて、水素エネルギー社会の構築に対してステンレス鋼の適用拡大を推進するために不可欠な利用技術データを蓄積していきたいと考えている。

参考文献

- 1) NEDO 「水素社会構築共通基盤整備事業」 H17 ~ H21 成果報告書
- 2) NEDO 「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」 H22 ~ H24 成果報告書
- 3) S.Fukuyama, M.Imade, K.Yokogawa; PVP2007-26820
- 4) M.Hatano, M.Fujinami, K.Arai, H.Fujii and M.Nagumo; Acta Materialia 67(2014), 342.
- 5) M.Hatano, Y.Kubota, T.Shobu, S.Mori; Philosophical Magazine Letters, 96(2016), 220.
- 6) 山田敏弘、小林英男：高圧ガス 49, 10(2012), 29.
- 7) 一般ガス保安規則 (2016).
- 8) 秦野正治、高橋明彦、松本和久、藤井秀樹、大宮慎一：燃料電池 12, 4(2013), 70.
- 9) 秦野正治：JRCM NEWS, No.341(2015).
- 10) 平成 26 年度 NEDO 新エネルギー成果報告会 9.16
- 11) 大村朋彦、平田弘征、宮原光雄、工藤超夫：材料と環境 57(2008), 30.

The Japan Research and Development Center for Metals
JRCM NEWS / 第 375 号

内容に関するご意見、ご質問は JRCM 総務企画部までお寄せください。
本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2018 年 1 月 1 日
発行人 小紫 正樹
発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター
〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目 5 番 11 号 第 11 東洋海事ビル 6 階
TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285
ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>
E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp