

技術資料

Technical Data

耐水素脆化特性に優れた省資源型オーステナイト系 ステンレス鋼の開発

工藤大輔*¹, 高橋伸幸*¹, 安東知洋*², 小柳禎彦*²

Development of Resource-Saving Austenitic Stainless Steel with Hydrogen Embrittlement Resistance

Daisuke KUDO, Nobuyuki TAKAHASHI, Tomohiro ANDO
and Yoshihiko KOYANAGI

Synopsis

Hydrogen supply networks are being constructed to realize a sustainable hydrogen society. However, because hydrogen causes hydrogen embrittlement, which degrades the mechanical properties of metals, only limited metal materials can be used for equipment handling high-pressure hydrogen gas. In general, the hydrogen embrittlement resistance of austenitic stainless steels is superior to that of structural steels. Among austenitic stainless steels, SUS316, XM-19, and SUH660 comply with the exemplified standards in the Regulation on Safety of General High Pressure Gas. However, these types of steel contain large amounts of rare metals such as Ni and Mo, making them less resource efficient. To overcome this, a resource-saving austenitic stainless steel was developed by optimizing alloying elements. It saves resources without degrading hydrogen embrittlement resistance from that of SUS316, XM-19, and SUH660. Various properties of the developed steel were evaluated in laboratory-scale tests, and it was confirmed that the developed steel exhibits similar mechanical properties when tested in nitrogen and in high-pressure hydrogen gas. In addition, it was confirmed that cold-working the developed steel increases its strength without changing its hydrogen embrittlement resistance. The developed steel is expected to contribute to the realization of a hydrogen society by reducing the use of rare metals in equipment handling high-pressure hydrogen gas.

1. 緒言

持続可能性の観点から世界的に再生可能エネルギーの実用化が急務となっている。水素は長期間の貯蓄や長距離輸送によるエネルギー損失が電気と比較して少ないため、エネルギーキャリアとしての活用が期待されている。現在、水素をエネルギーキャリアとして用いる社会、すなわち水素社会の実現に向け水素の供給網の構築

がなされている。しかし、水素の利用にはさまざまな課題が残っており、最も大きな問題の一つに高圧水素ガスの使用に伴う安全性が挙げられる。

水素ガスは体積当たりのエネルギー密度がガソリンの1/3000程度であるため、エネルギー密度を高める目的で高圧に圧縮されたガス状態で使用されることが多い。さらに、例えば水素ステーションでは水素供給時の爆発対策のため、低温にした高圧水素ガスを取り扱う。しか

2024年4月16日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

し、高圧水素ガス環境では水素分子が金属表面に吸着し、その後金属内に水素原子として固溶・拡散することで、金属の強度、靱性、延性を低下させる水素脆化を引き起こすことが知られている¹⁾。水素脆化による金属材料の機械特性の低下は、設備の故障や水素ガスの漏洩による火災・爆発を引き起こす可能性があるため、現在高圧水素ガスを取り扱う設備に関する技術基準が、高圧ガス保安法²⁾にて例示されている。オーステナイト系ステンレス鋼は構造用鋼などに対し、比較的低温靱性および耐水素脆化特性に優れる傾向にあり³⁾、高圧ガス保安法一般則では、SUS316、XM-19 および SUH660 などの使用が認められている。いずれの鋼種も高圧水素ガス環境中で大気中と同等の機械特性を維持するため、高圧水素ガス利用時の安全性向上に貢献している。一方でこれらの材料は、レアメタルである Ni や Mo を多量に含有しており、省資源性に劣る。世界各国の経済成長とともに今後レアメタルの使用量は増加することが予想されているため⁴⁾、省資源と耐水素脆化特性を両立する材料の開発は水素社会実現に向け重要な役割を持つ。

さらにオーステナイト系ステンレス鋼は一般的に熱伝導率が低く延性が高い鋼種が多いため、低合金鋼などと比較すると切削性が劣ることが知られており、水素の供給網の構築には材料費だけでなく、材料加工費も含めたトータルコストの削減が求められている。

そこで本研究では例示基準材同等の耐水素脆化特性を目指しながら省資源化した、加工性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼を開発したためその特性を報告する。

2. 合金設計思想

Table 1 に開発鋼と比較鋼 (SUS304, SUS316 (high-Ni_{eq}) (後述)) の化学成分と、大嶋の式⁵⁾で示されるニッケル当量 Ni_{eq} を示す。開発鋼は SUS316 と比較し、省 Ni, Mo な JIS 鋼である SUSXM7 をベースとしており、JIS 規格の範囲内で成分が調整されている。以降、開発鋼の合金設計思想について述べる。

Table 1. Chemical composition and Ni_{eq} calculated by Oshima's equation of experimental steels.

Steel	Chemical composition (mass%)								Ni _{eq}
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	N	
Developed steel	0.08	1.0	1.9	3.9	10.4	18.8	<0.1	0.05	26.3
SUS304	0.05	0.3	1.3	0.5	8.1	18.4	0.4	0.08	20.5
SUS316 (high-Ni _{eq})	0.05	0.6	1.3	0.2	13.5	16.9	2.4	0.02	25.3

2. 1 オーステナイト安定化度

オーステナイト系ステンレス鋼は加工誘起マルテンサイトが生成しやすい鋼種ほど、顕著な水素脆化が起こりやすい傾向にあることが知られている⁶⁾。オーステナイト系ステンレス鋼は室温大気中と比較し、低温や水素ガス環境中において加工誘起マルテンサイト変態が顕著となるため、例えば高圧ガス保安法一般則においては、水素環境中で使用される SUS316 の成分がオーステナイト安定度の指標である Ni_{eq} で限定されている (以下、高圧ガス保安法一般則で規定される技術基準を満足する SUS316 を SUS316 (high-Ni_{eq}) という)。Ni_{eq} は化学成分値により計算され、高圧ガス保安法では平山の式⁷⁾が用いられている。一方、他にも Ni_{eq} の式はいくつか存在し、代表的な式の一つとして式 (1) に示される大嶋の式⁵⁾が挙げられる。大嶋の式では平山の式では考慮されていない元素 (Cu や N) も考慮されており、開発鋼には主要元素として Cu が含有されるため、本研究では Ni_{eq} 式として大嶋の式を採用した。

$$\begin{aligned} \text{Ni}_{\text{eq}} = & 15.9 \times (\%C) + 0.32 \times (\%Si) + 0.66 \times (\%Mn) \\ & + (\%Cu) + (\%Ni) + 0.47 \times (\%Cr) + 0.64 \times (\%Mo) \\ & + 15.9 \times (\%N) \end{aligned} \quad (1)$$

Fig. 1^{8), 9)} にオーステナイト系ステンレス鋼の Ni_{eq} に対する室温中の耐水素脆化特性のグラフを示す。なお耐水素脆化特性には、不活性ガス環境中の絞り値に対する水素環境中の絞り値である相対絞り値 (以下、RRA という) を用いている。Fig. 1 よりオーステナイト系ステンレス鋼の耐水素脆化特性は Ni_{eq} の増加とともに RRA が向上し、一定値以上の Ni_{eq} を示すオーステナイト系ステンレス鋼では、いずれも耐水素脆化特性に優れることが示された。

水素脆化は低温においてより顕著になるため、低温水素環境中において優れた耐水素脆化特性を示すには、より高い Ni_{eq} を要することが知られている⁶⁾。開発鋼は低温水素環境中において優れた耐水素脆化特性を示すことを目標とするため、Ni_{eq} が比較例中の SUS316 (high-Ni_{eq}) 以上となるよう成分調整されている。

2. 2 合金元素の省資源化

高圧ガス保安法一般則において使用が認められているオーステナイト系ステンレス鋼として、SUS316, XM-19 および SUH660 などが挙げられるが、いずれの鋼種もレアメタルである Mo, Ni を多量に含んでいる。大嶋の式において化学成分がおよぼす Ni_{eq} への影響に

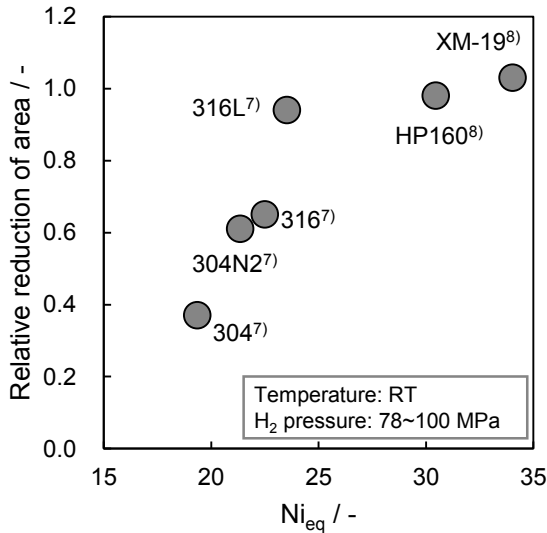


Fig. 1. Relationship between Ni_{eq} and relative reduction of area of austenitic stainless steel.

ついて着目すると、Cuの係数はNiと同等であり、またMo対比で大きいため、Cuの添加は省資源化と耐水素脆化特性の両立に効果的であると予想される。一方Cuの過剰な添加は熱間加工性の劣化を引き起こすため、開発鋼のCu含有量は4 mass%程度に調整した。

2. 3 優れた加工性

開発鋼のベースであるSUSXM7は、Cu添加により優れた冷間加工性と被削性を示すオーステナイト系ステンレス鋼として知られている。開発鋼はJIS G 4303に示されるSUSXM7の成分規格範囲を満足するように成分を調整されているため、優れた冷間加工性と被削性が期待できる。

3. 実験方法

3. 1 供試材

開発鋼は真空誘導炉で溶解し、直径130 mmの50 kg鋼塊を作製した。作製した鋼塊に対し、均質化処理を施した後、熱間鍛造にて直径25 mmの棒状に加工し、1353 Kで3.6 ks保持後、水冷による固溶化熱処理を行った。加えて熱処理後に減面率を26%または34.1%として冷間引抜加工を施した試料も作製した。なお、開発鋼はX線回折法(XRD)により、冷間引抜加工後に加工誘起マルテンサイトが発生していないことを確認している。

SUS304は1353Kで固溶化熱処理を施された市販材を用いた。

SUS316 (high-Ni_{eq})は高压ガス保安法一般則において規定される技術基準を満たし、1353Kで固溶化熱処理を施された市販材を用いた。

3. 2 試験方法

開発鋼の特性は引張試験、冷間圧縮試験、切削試験、低温高压水素ガス中低ひずみ速度引張試験(SSRT)により評価した。

冷間圧縮試験は直径15 mm、高さ22.5 mmの円柱状試験片を用い、端面拘束条件で室温にて圧下率65%となるまで実施した。ただし端面拘束圧縮試験ではひずみが不均一となるため、得られた荷重-変位曲線を剛塑性有限要素法解析¹⁰⁾により平均変形抵抗と平均ひずみに変換し示している。

切削性は直径60 mm、高さ200 mmの円柱状試験片を用いて旋削試験を実施し、切削距離に対する切削工具寿命から評価した。工具は三菱マテリアル(株)製SPGN120304-UTI20Tを使用し、切削油を用いず乾式試験を行った。切削工具寿命は試験後の切削工具の横逃げ面摩耗幅より評価した。

低温高压水素ガス中SSRTは直径4 mm、長さ20 mmを有する試験片を用い、213 Kの窒素ガス中もしくは115 MPa水素ガス中で実施した。ストローク制御によりクロスヘッド速度を0.0014 mm/sとして変位に対する応力を測定した。また試験後には走査型電子顕微鏡(SEM)により破断部の外観を観察した。耐水素脆化特性としては、窒素中の引張特性に対する水素環境中の引張特性の変化の有無と、試験後の破断面の形態に着目し評価した。

4. 開発鋼の諸特性

4. 1 機械的特性

Fig. 2に開発鋼の引張強度に対する減面率依存性を示す。開発鋼は固溶加熱処理状態においてSUS316 (high-Ni_{eq})と同等の強度を示した。また、冷間引抜加工を施した開発鋼は引張強度が上昇し、34.1%の加工により800 MPaを超える引張強度を示した。

4. 2 冷間加工性

Fig. 3に冷間圧縮試験により求めた開発鋼の平均圧縮ひずみに対する変形抵抗を示す。開発鋼はSUS316 (high-Ni_{eq})と同等の冷間圧縮特性を示す。一方SUS304と比較すると開発鋼の変形抵抗はいずれのひずみにおいても小さく、開発鋼は一般的なオーステナイト系ステンレス鋼の中でも冷間加工性に優れるといえる。また、開発鋼は圧下率65%での冷間圧縮試験後も外観から割れは確認されなかった。

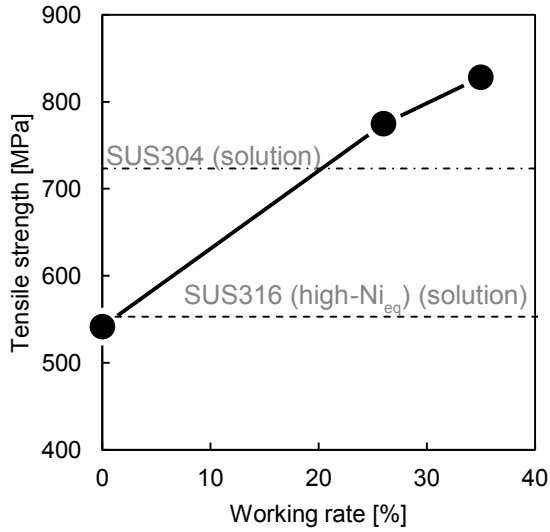


Fig. 2. Influence of working rate on tensile strength of developed steel.

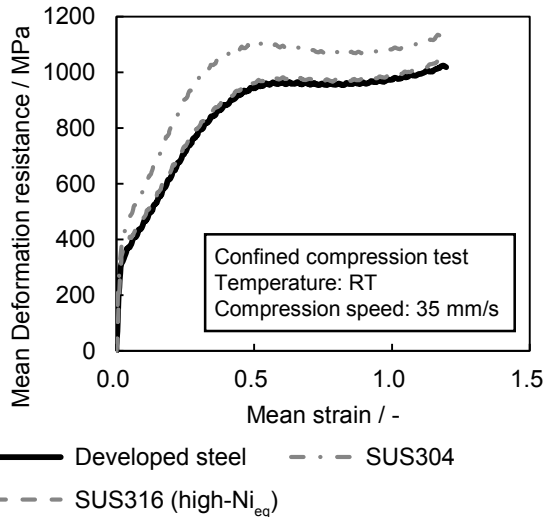


Fig. 3. Compression deformation resistance curve of developed steel.

4. 3 切削性

Fig. 4 に切削試験により求めた開発鋼の切削距離に対する旋削工具の横逃げ面最大摩耗幅を、Fig. 5 に切削距離 2400 m または 5000 m における切削工具の横逃げ面の外観写真を示す。開発鋼は切削距離 2400 m 程度までは横逃げ面最大摩耗幅が増加するものの、2400 m から 5000 m まで摩耗幅はほとんど増加しなかった。SUS316 (high-Ni_{eq}) と比較すると、2400 m 程度まで横逃げ面最大摩耗幅は同程度であった。しかし SUS316 (high-Ni_{eq}) の切削後の工具の外観より、著しい横逃げ面の境界摩耗が確認された。また SUS304 と比較すると、SUS304 は切削距離 2400 m 以上において横逃げ面最大摩耗長さは顕著に増加しているため、開発鋼は一般的なオーステナイト系ステンレス鋼対比優れた切削性を有するといえる。

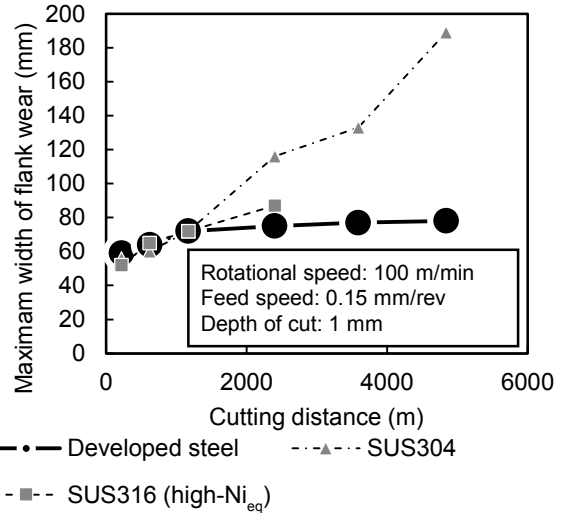


Fig. 4. Tool wear progression curve during turning of developed steel.

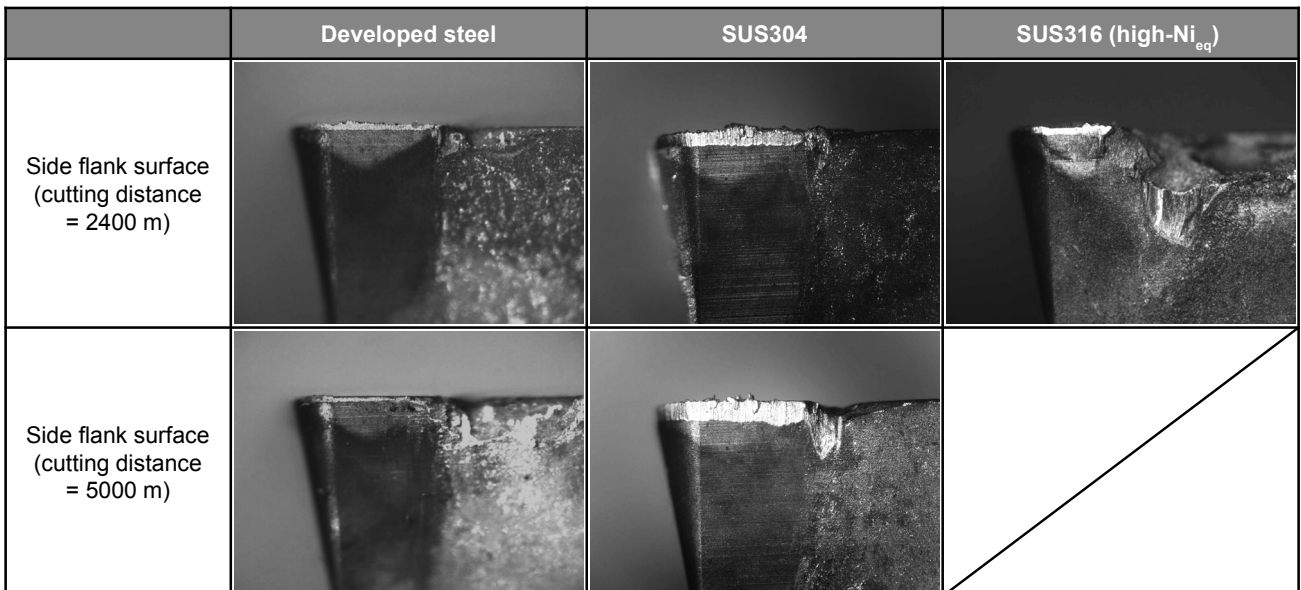


Fig. 5. Exterior photo of the side flank surface of the cutting tool during turning of the developed steel.

4. 4 耐水素脆化特性

Fig. 6, 7にそれぞれ固溶加熱処理状態と34.1%の冷間引抜加工を施した開発鋼の、窒素中および水素中SSRTにおける応力-変位曲線を示す。一般的に水素脆化は室温対比低温中の方が起こりやすく、加えて試験前に冷間加工を施した材料ではさらに起こりやすいと考えられる。一方で開発鋼は低温環境中においても水素中の応力-変位曲線は窒素中と同等の挙動を示した。さらに34.1%の冷間加工を施した試料においても、応力-変位曲線から水素脆化は確認されなかった。Fig. 6, 7中に開発鋼水素中のRRAを示しているが、開発鋼はいずれの状態においても水素による絞り値の低下はほとんど見られなかった。

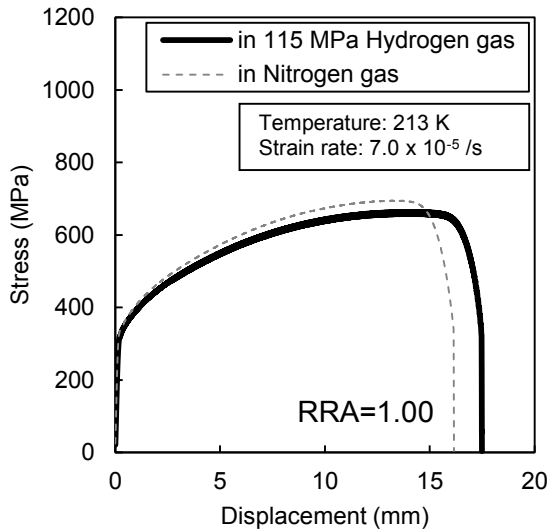


Fig. 6. Stress-displacement curves of solution-treated developed steel.

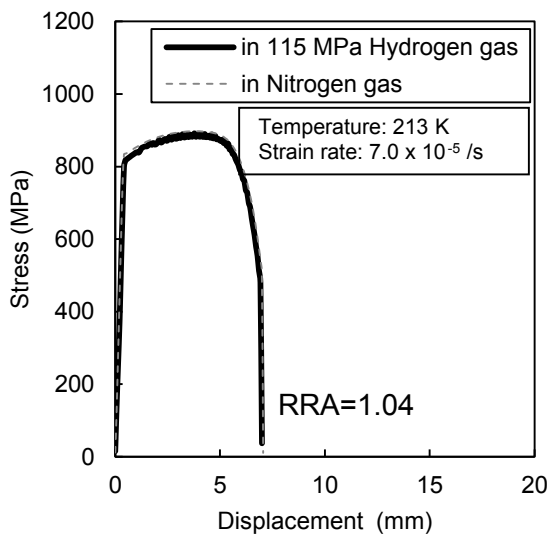


Fig. 7. Stress-displacement curves of cold-worked developed steel.

また Fig. 8, 9に固溶加熱処理状態と34.1%の冷間引抜加工を施した開発鋼の、低温高压水素ガス中SSRT後の破断面の外観を示す。一般的にオーステナイト系ステンレス鋼において、水素脆化が起こると引張試験後に細かい筋状の模様を伴ったファセットを含む破面が確認される。一方で開発鋼は水素中でも窒素中と同様の延性破面を示し、優れた耐水素脆化特性が確認された。また、冷間加工を施した開発鋼でも同様の延性破面が観察されることから、開発鋼は冷間加工により優れた耐水素脆化特性とSUS316 (high-Ni_{eq})対比高い強度を両立することが示された。

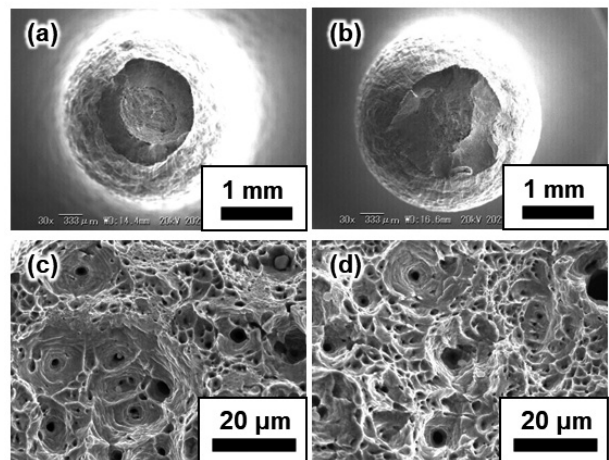


Fig. 8. Fracture surface appearance of solution-treated developed steel tested in (a) nitrogen and (b) hydrogen gas with magnified images of the centers. ((c) corresponds to (a) while (d) corresponds to (b).)

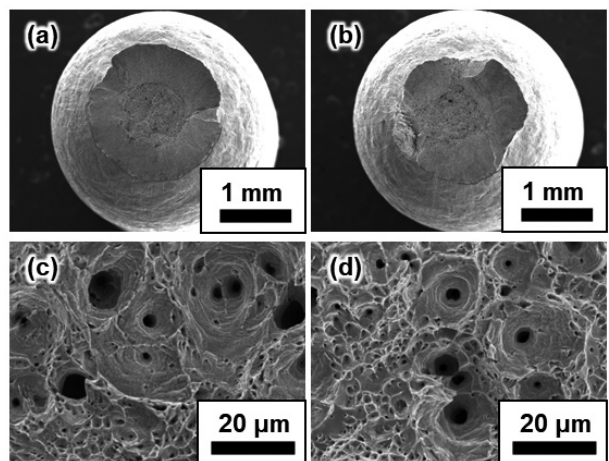


Fig. 9. Fracture surface appearance of cold-worked developed steel tested in (a) nitrogen and (b) hydrogen gas with magnified images of the centers. ((c) corresponds to (a) while (d) corresponds to (b).)

5. 結 言

Fig. 10 に開発鋼と例示基準材の Ni, Mo 含有量と強度の位置付けイメージを示す。開発鋼はいずれの鋼種と比較しても Ni, Mo 含有量が最も少ない。さらに開発鋼は加工性および低温高圧水素ガス環境中においても優れた耐水素脆化特性を示す。加えて冷間加工を施すことで、耐水素脆化特性と SUS316 (high-Ni_{eq}) および XM-19 と比較して同等以上の強度を両立する。

以上より、開発鋼は高圧水素ガスを取り扱う設備の省資源化やコスト低減への貢献が期待されるため、水素社会実現に向け更なるデータ拡充に努めたい。

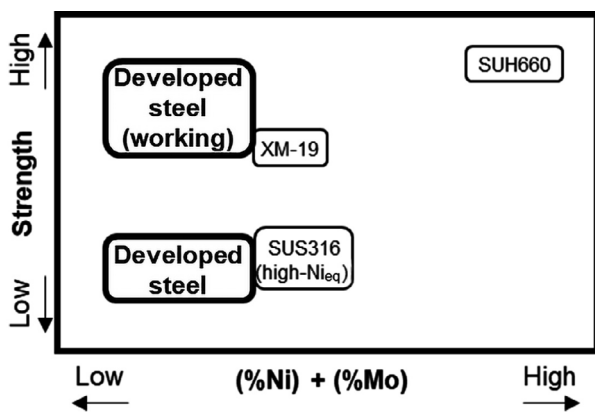


Fig. 10. Positioning of Ni and Mo content and strength of developed steel.

(文 献)

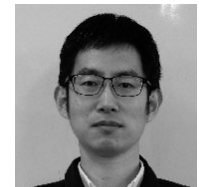
- 1) 小林英男: 圧力技術, 57(2019), 212.
- 2) 高圧ガス保安協会: 超高压ガス設備に関する基準, 高圧ガス保安協会, 2020, 4.
- 3) J. A. Lee: NASA/TM-2016-218602, 2016, 9.
- 4) 大嶋健志: 立法と調査, 311(2010), 43.
- 5) 大嶋貴之, 羽原康裕, 黒田光太郎: 鉄と鋼, 93(2007), 544.
- 6) L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Acta Mater., 56(2008), 3414.
- 7) 平山俊成, 小切間正彦: 日本金属学会誌, 34(1970), 507.
- 8) J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga and S. Matsuoka: Int. J. Hydrogen Energy, 42(2017), 13289.
- 9) 井藤賀久岳, 松尾尚, 織田章宏, 松永久生, 松岡三郎: 日本機械学会論文集(A編), 79(2013), 1726.
- 10) 森謙一郎, 鳥進, 小坂田宏造: 日本機械学会論文集(A編), 45(1979), 965.



工藤大輔



高橋伸幸



安東知洋



小柳禎彦