

高圧水素ガス蓄圧器用高強度低合金鋼の開発

Development of High-Strength Low-Alloy Steel for High-Pressure Hydrogen Gas Accumulator

山村 実早保*
Misaho YAMAMURA

大村 朋彦
Tomohiko OMURA

中山 英介
Eisuke NAKAYAMA

抄 録

水素社会実現に向けて水素ステーションの設置費用低減が求められている。水素ステーションで使用される高圧水素蓄圧器のコスト低減方法として、蓄圧器の大容量化による水素ステーション1箇所あたりの設置数低減が挙げられる。一方、鋼材の焼入れ性および製造性を考慮すると、大容量化を実現するためには、薄肉設計が可能な高強度低合金鋼が必要である。高強度で水素適合性を示す鋼種を見出すため、MoとVを添加した鋼種および比較として蓄圧器既存鋼のJIS規格鋼で水素適合性および蓄圧器適合性を評価した。Mo-V添加鋼は既存鋼よりも優れた耐水素脆化特性を示し、高圧水素蓄圧器の大容量化を実現する有望な鋼材であることを確認した。

Abstract

Reducing the cost of installing hydrogen stations is required in order to realize a hydrogen society. One way to reduce the cost of high-pressure hydrogen accumulators used in hydrogen stations is to reduce the number of hydrogen accumulators installed per location by increasing the capacity of the accumulators. On the other hand, considering the hardenability and manufacturability of steel materials, high-strength low-alloy steel with thin-wall design is required to achieve larger capacity. In order to find high-strength and hydrogen-compatible steels, hydrogen compatibility and accumulator compatibility were evaluated for Mo-V added steels and JIS standard steels for existing accumulator steels as a comparison. The results of this study are as follows.

1. 緒 言

水素は再生可能エネルギーとの組み合わせにより、CO₂フリーを実現するエネルギーシステムの一部を担う役割を期待されている。一方、足元の水素利活用において普及拡大の中核を担うのは、燃料電池自動車の普及と燃料電池自動車に水素を供給する水素ステーションの整備である。水素ステーションは2023年時点で国内の167箇所に設置されている。今後のさらなる拡大に向けて、水素ステーションの設置費用を低減する必要があり、個別機器についてもコスト低減が求められている。

水素ステーションにおいて、蓄圧器は一時的に最大82MPaの水素ガスを保管する役割を担っており、優れた耐圧性能と水素環境下での使用における安全性が求められる。よって、鋼製の蓄圧器に使用される低合金鋼は、高強度および耐水素脆化特性を両立する必要がある。

蓄圧器のコスト低減方法として、大容量化による水素ス

テーション1箇所あたりの設置本数の低減が挙げられる。一方、大容量化により、耐圧性能を保つため設計肉厚は厚肉化する。低合金鋼の焼入れ性および既存製造設備の製造可能範囲を考慮すると、大容量化によるコスト低減を実現するためには、高圧水素環境下において引張強度1000MPa以上で使用でき、薄肉化を可能とする鋼材が必要であると試算されている¹⁾。しかし、低合金鋼は高強度化に伴い、水素による特性劣化が顕著になることが知られている^{2,4)}。このことから、一般的に蓄圧器に適用されている既存鋼のJIS規格鋼SCM435、SNCM439は耐水素脆化特性(水素適合性)を担保するため、引張強度900MPa以下に強度を低減して使用されている。

低合金鋼の耐水素脆化特性について、油井管や高力ボルトなどの分野ではMoとVを添加した低合金鋼(以下、Mo-V添加鋼)が優れた耐水素脆化特性を示すことが広く知られている^{5,7)}。Mo-V添加鋼が耐水素脆化特性に優れる機構として、微細なMo-V系炭化物による水素トラップ効果^{8,9)}、

* 鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 応用力学研究室 主任研究員 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

焼もどし軟化抵抗の向上で高温焼もどしが可能なことによる転位密度低減効果¹⁰⁾、粒界炭化物の抑制および球状化による粒界破壊抑制効果⁷⁾が作用していると考えられている。また、45MPaの水素ガス環境下では、同強度の耐水素脆化特性を比較したとき、既存鋼 SCM435 よりも Mo-V 添加鋼の方が優れた特性を示すことが明らかにされている¹¹⁾。しかし、Mo-V 添加鋼において、70MPa 級水素ステーションの常用圧力（最大 82MPa）における使用を想定した検討はされておらず、かつ焼入れ性や耐水素脆化特性に及ぼす化学成分の影響も調査されていない。また、蓄圧器への適用に向けては、試設計による蓄圧器の寿命評価（以下、試設計評価）から設計成立可否を判定する必要がある。

本検討では、種々の合金元素を変化させた Mo-V 添加鋼において、焼入れ性および“水素スタンドで使用される低合金鋼製圧縮水素用設備（蓄圧器および圧縮機）に関する技術文書 JPEC-TD0003（以下、低合金鋼技術文書）¹²⁾”に準拠した水素適合性を評価した。また、良好な特性が得られた鋼材について、“超高压ガス設備に関する基準 KHKS 0220（以下、KHKS 0220）¹³⁾”に準拠した疲労き裂進展解析によって、Mo-V 添加鋼を適用した大容量蓄圧器の設計成立可否を判定する試設計評価を行った。

なお、本研究開発は国立研究開発法人新エネルギー・産業総合開発機構（NEDO）のプロジェクト“超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業”において、高压水素蓄圧器のコスト低減を実現する高強度低合金鋼の適用に関する検討の一環として実施されたものである。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分を表 1 に示す。表 1 のうち Mo-V 添加鋼は、Mo-0.10V 鋼または JIS G 4107 の SNB16 鋼を基本成分とし、合金含有量を 0.09～0.38%V、0.50～1.27%Cr、0.66～1.55%Mo の範囲で変化させた。また、0.5Cr-1.3Mo-B 鋼

には、焼入れ性向上の効果が期待できる B（ボロン）^{14,15)} を添加した。比較鋼は、蓄圧器の既存鋼 SCM435 鋼、SNCM 439 鋼の化学成分とした。これらの鋼を実験室で真空溶製し、熱間鍛造でそれぞれ丸棒と板材を作製した。丸棒はソーキング熱処理を行ったのち、25mmΦ×100mm の焼入れ性評価用の試験片を採取した。板材は熱間圧延により 12mm または 35mm 厚さとし、Mo-V 添加鋼は 920℃、比較鋼は 900℃の条件で加熱後、水冷により焼入れを行った。それぞれ焼もどし温度条件を 1～4 水準変えることで強度を変化させて、12mm 厚さの板材から水素適合性評価用の丸棒引張試験片、35mm 厚さの板材から試設計評価用の 1T-CT 試験片を採取した。表 1 には合金組成から予測される焼入れ性の指標を 90%マルテンサイト組織が得られる臨界冷却速度 $V_{C,90}$ (°C/s)¹⁶⁾ として、式 (1) または (2) より算出した値およびそれぞれの鋼種で実施した試験を併記した。

$$\text{B-added steel } V_{C,90} (\text{°C/s}) = \exp \{2.94 - 0.75(2.7C + 0.4Si + Mo + 0.45Ni + 0.8Cr + 2.0Mo)\} \quad (1)$$

$$\text{B-free steel } V_{C,90} (\text{°C/s}) = \exp \{2.94 - 0.75(2.7C + 0.4Si + Mn + 0.45Ni + 0.8Cr + Mo) - 1\} \quad (2)$$

2.2 焼入れ性評価

焼入れ性評価として、ジョミニ試験を実施した。試験片を Ar 雰囲気中の加熱炉で Mo-V 添加鋼は 920℃、比較鋼は 900℃に保持した後、試験片の片端面からジェット水流で冷却することで一端焼入れをした。焼入れ後の試験片の側面を長さ方向と平行に深さ約 1.6mm まで切削し、平行研磨仕上げとした。研磨面において、試験片の焼入れ端面から所定の間隔でロックウェル硬さを測定し、焼入れ端面からの硬度変化により焼入れ性を評価した。

2.3 水素適合性評価

水素適合性評価として、室温大気中および 85MPa 高压水素ガス中において、ひずみ速度 3.0×10^{-6} s の低ひずみ速

表 1 供試材の化学成分
Chemical compositions

	Material	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Other	$V_{C,90}$ (°C/s)	Experiment
Mo-V added steels	Mo-0.10V	0.40	0.19	0.44	1.25	0.73	0.10	0.025	–	3.27	SSRT
	Mo-0.26V	0.40	0.20	0.45	1.27	0.76	0.26	0.025	–	3.16	Jominy, SSRT
	SNB16	0.38	0.19	0.61	1.05	0.66	0.26	0.026	–	3.60	Jominy, SSRT, K_{IH}
	1.5Mo	0.36	0.20	0.62	1.05	1.55	0.38	0.026	–	1.90	Jominy, SSRT
	0.5Cr	0.39	0.20	0.63	0.51	0.67	0.37	0.026	–	4.76	Jominy, SSRT
	0.5Cr-1.5Mo	0.38	0.20	0.58	0.50	1.49	0.36	0.024	–	2.74	Jominy, SSRT
	SNB16-B	0.32	0.19	0.65	1.02	0.66	0.09	0.027	Ti: 0.026, B: 0.0015 N: 0.0040	1.11	Jominy
Comparison steel	0.5Cr-1.3Mo-B	0.30	0.19	0.63	0.52	1.32	0.09	0.025	Ti: 0.026, B: 0.0012 N: 0.0041	0.57	Jominy, SSRT, K_{IH} FCGR*
	SCM435	0.38	0.20	0.61	0.92	0.30	–	–	–	5.08	Jominy, SSRT
	SNCM439	0.37	0.21	0.62	0.92	0.30	–	–	Ni: 2.0 O: 0.001	2.62	Jominy, SSRT, K_{IH} FCGR*

* Fatigue crack growth rate, FCGR

度引張試験 (Slow Strain Rate Test, SSRT) を行った。図 1 に低合金鋼技術文書¹²⁾に記載されている水素適合性を判定する応力-変位線図の模式図を示す。図 1 (a) より、大気中の応力-変位線図で極大値を示す応力における変位値を水素中の応力-変位線図の変位値が超え、大気中と同様に水素中でも極大値を示す場合、水素適合性ありと判定した。一方、図 1 (b) のように極大値を示さない場合は水素適合性なしと判定した。それぞれ強度を変化させた鋼材で SSRT を行い、水素適合性を示す限界引張強さ (以下、限界引張強さ) を評価した。

2.4 試設計評価

試設計評価として、疲労き裂進展解析を行った。図 2 に疲労き裂進展解析の概念図を示す。疲労き裂進展解析では、蓄圧器実機の荷重変動を想定して、限界き裂長さを水素環境下破壊靱性特性 (水素助長割れ下限界応力拡大係数, K_{IH}) で、限界き裂長さに至る繰返し数を水素環境下疲労き裂進展特性でそれぞれ評価し、安全係数を考慮した値を許容繰返し数とする。

疲労き裂進展試験は、KHKS 0220¹³⁾ および ASTM E647¹⁷⁾

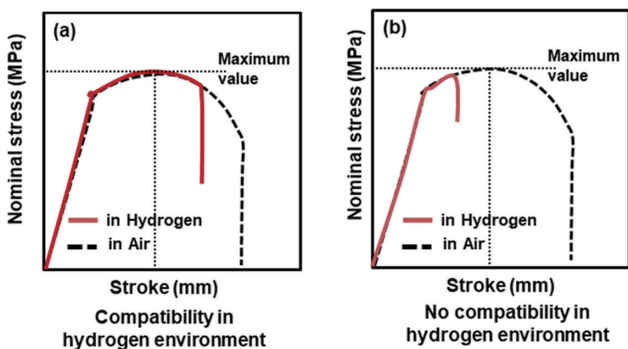


図 1 大気環境および水素ガス環境における SSRT の応力-変位線図より水素適合性を判定する模式図 (a) 水素適合性あり, (b) 水素適合性なし

Schematic diagram for determining hydrogen compatibility based on nominal stress-stroke diagrams for SSRT in air and hydrogen environments (a) compatibility in hydrogen environment, (b) no compatibility in hydrogen environment

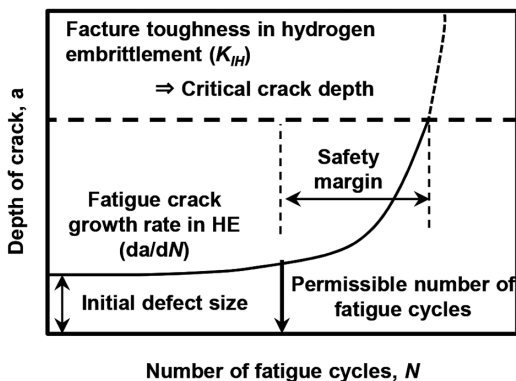


図 2 疲労き裂進展解析の模式図

Schematic diagram of fatigue crack growth analysis

に準拠して、室温 90MPa 高圧水素ガス中で、応力比 0.1、荷重 (ΔP) 一定制御の試験を正弦波、周波数 1Hz の条件で行った。

K_{IH} 評価として、実施したライジングロード試験は、KHKS 0220¹³⁾ に準拠し、室温大気中および 90MPa 高圧水素ガス中で、変位制御で開口変位速度を 0.0002mm/s (応力拡大係数速度 $dK/dt=0.06 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s}$) に制御して行った。大気中と水素中の荷重-変位線図を重ね合わせ、同一荷重において、大気中の荷重-変位線図から水素中の荷重-変位線図が逸脱する点を水素誘起割れ進展開始点とし、試験後に試験片を強制破断して測定したき裂長さより、ASTM E399¹⁸⁾ に基づき K_{IH} を求めた。

疲労き裂進展解析の前提条件として、日本国内で主流の 300L 蓄圧器に対し、容量が 1.5 倍となる 450L 蓄圧器において、円筒胴部内面が圧力 82MPa と 50MPa の繰返し応力負荷を受けることを想定した。初期欠陥は表面長さ 1.60mm、深さ 0.53mm の軸方向に半楕円形状のき裂とし、今回は試験で得られた水素環境下の特性より、限界き裂深さの 1/4 が初期き裂深さよりも大きくなる場合を設計成立 (valid) と判定した。

3. 結 果

3.1 焼入れ性評価結果

図 3 に、表 1 の合金組成から予測される V_{C-90} (以下、計算値) およびジョミニ試験より実験的に求めた V_{C-90} (以下、実測値) の関係を示す。ここで、実測値は炭素量とロックウェル硬さから推定されるマルテンサイト率¹⁹⁾より、90%マルテンサイト組織となるジョミニ距離から求めた²⁰⁾。Mo-V 添加鋼のうち、0.66~0.76%Mo の Mo-0.26V 鋼, SNB16 鋼, 0.5Cr 鋼については、 V_{C-90} の計算値と実測値がよく一致した。一方、1.5%Mo の 1.5Mo 鋼, 0.5Cr-1.5Mo 鋼, 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼, SNB16-B 鋼については、 V_{C-90} は計算値よりも実測値の方が大きく、計算値よりも実際の焼入れ性は劣ることが示唆された。比較材については、 V_{C-90} は計算値よりも実測値の方が小さく、計算値よりも実際の焼入れ性は優れることが示唆された。これは、今回評価した比較材の結晶粒度番号が小さかったことに起因すると考えられる。鋼種間の焼入れ性を実測値 V_{C-90} で比較すると、SNCM439 鋼の V_{C-90} が最も小さく、焼入れ性に優れると言える。また、Mo-V 添加鋼と SCM435 鋼を比較すると、1.05~1.27%Cr の Mo-0.26V 鋼, SNB16 鋼, 1.5Mo 鋼については、SCM435 鋼と V_{C-90} が同等程度であり、同等の焼入れ性を持つと言える。0.5%Cr の 0.5Cr 鋼および 0.5Cr-1.5Mo 鋼は SCM435 鋼よりも V_{C-90} が大きく焼入れ性は劣っていた。B を添加した 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼, SNB16-B 鋼は SCM435 よりも V_{C-90} が小さく、優れた焼入れ性を持つことが示唆された。図 4 に Mo-V 添加鋼の焼入れ性に及ぼす化学成分の影響を明らかにするため、実測値の V_{C-90} と合金含有量の関係を示す。図

4より、Cr, Mo, Bの増加に伴い、 V_{C-90} は小さくなり、焼入れ性が改善した。また、合金含有量の増加に伴う V_{C-90} の変化を計算値と実測値で比較したところ、図4(a)より、Crは V_{C-90} の計算値と実測値の変化が一致しており、従来知見¹⁶⁾と同様の焼入れ性改善効果が得られていることが確認できた。一方、図4(b), (c)より、MoおよびBは V_{C-90} が計算値よりも実測値の方が合金含有量の増加に伴う V_{C-90} の減少が小さく、従来知見¹⁶⁾よりも焼入れ性改善効果が小さいことが明らかになった。MoおよびBの焼入れ性に及ぼす作用機構については後に考察を行う。

3.2 水素適合性評価結果

図5にMo-V添加鋼および比較鋼の限界引張強さを示す。鋼種間の限界引張強さを比較すると、限界引張強さは0.5Cr-1.5Mo鋼が最も高く、耐水素脆化特性に優れていると言える。また、SCM435鋼よりもMo-V添加鋼の限界引張強さが高くなり、耐水素脆化特性が優れる傾向は従来知見と一致している¹¹⁾。目標性能の限界引張強さ1000MPa以上に

対しては、Mo-V添加鋼では、0.5Cr鋼のみ目標性能を達成しなかった。一方、比較鋼ではSNCM439鋼が目標性能を達成した。この結果は従来知見²⁾で知られているSNCM439鋼の耐水素脆化特性よりも、今回評価したSNCM439鋼の方が優れた耐水素脆化特性を持つことを示唆している。この理由として、実験室溶製で作製した供試材は過去知見で評価されている市中材と比較すると、SNCM439鋼の蓄圧器適用に関する既往研究²¹⁾で明らかにされているように、O量が少なく破壊起点となる酸化物系介在物が少なかったため耐水素脆化特性が良好であったと考えられる。なお、0.5Cr-1.3Mo-B鋼について、限界引張強さは確認できていないが、後述する試設計評価を行った引張強度(TS)が1175MPaで水素適合性を示すことを確認している。図6に、Mo-V添加鋼の限界引張強さに及ぼす化学成分の影響を明らかにするため、限界引張強さと合金含有量の関係を示す。図6(a)より、CrはMo量によって異なる傾向を示し、

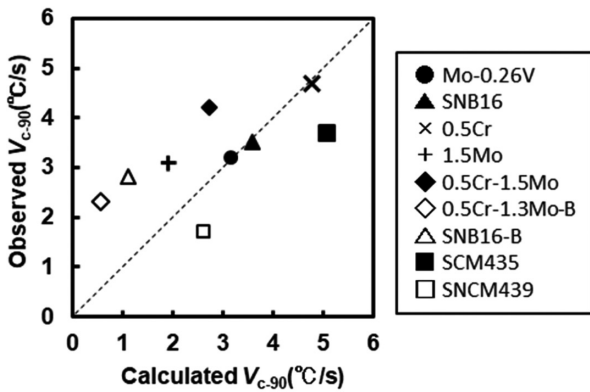


図3 V_{C-90} の実測値および計算値の関係
Relationship between observed and calculated values of V_{C-90}

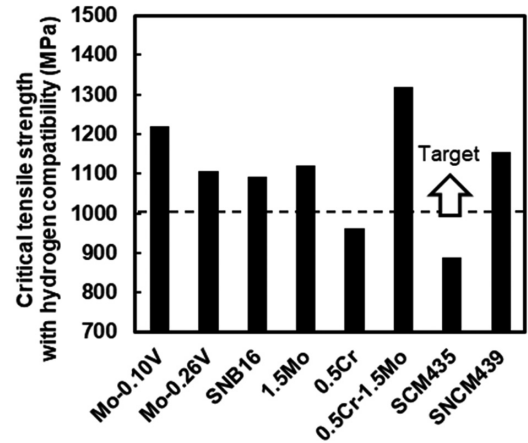


図5 水素適合性を示す限界引張強さ
Critical tensile strength with hydrogen compatibility of Mo-V added steels and comparison steels

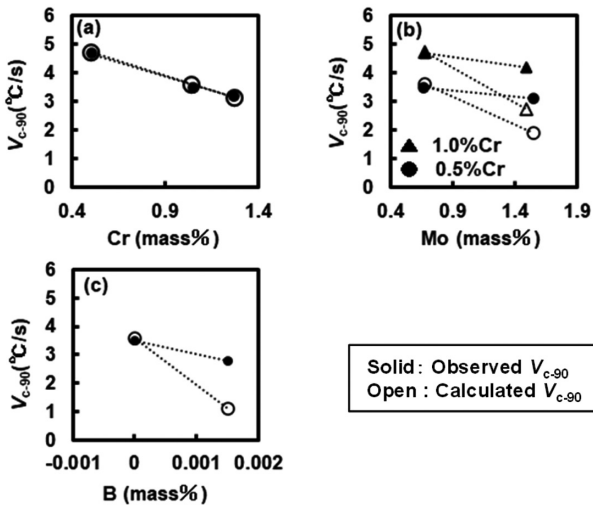


図4 V_{C-90} および合金添加量の関係 (a) Cr, (b) Mo, (c) B
Relationship between V_{C-90} and alloy content of (a) Cr, (b) Mo and (c) B

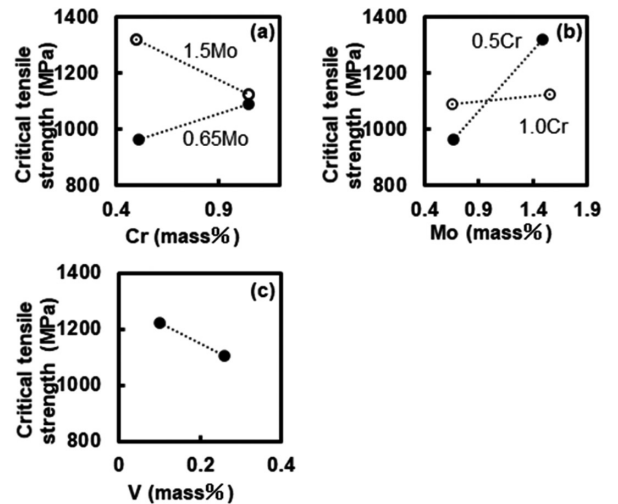


図6 限界引張強さおよび合金添加量の関係 (a) Cr, (b) Mo, (c) V
Relationship between critical tensile strength and alloy content of (a) Cr, (b) Mo and (c) V

0.65%Mo のときは Cr 量の増加に伴い限界引張強さは上昇し、1.5%Mo のときは低下した。図 6 (b) より、Mo は 0.5% Cr および 1.0%Cr とともに Mo 量の増加に伴い限界引張強さは上昇し、特に 0.5%Cr でその傾向は顕著であった。図 6 (b) より、V は V 量の増加に伴い、限界引張強さが低下した。

3.3 試設計評価結果

図 7 に 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼 (TS:1175MPa)、SNCM439 鋼 (TS:1026MPa) の室温 90MPa 高圧水素ガス環境下における疲労き裂進展試験より得られたき裂進展速度と応力拡大係数の関係を示す。0.5Cr-1.3Mo-B 鋼の水素環境下疲労き裂進展速度は SNCM439 鋼よりも速くなったが、これは強度特性の違いによるものと考えられる。水素環境下の疲労き裂進展速度より、KHKS 0220¹³⁾ に準拠した疲労き裂進展解析を行って、限界き裂深さの 1/4 が初期き裂深さよりも大きくなる条件を算出した。いずれの鋼種も $K_{III} \geq 30 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合、設計が成立することが分かった。

図 8 にライジングロード試験より得られた供試材の K_{III} および引張強さの関係を示す。SNB16 鋼の強度変化材と 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼 (TS:1175MPa) を比較すると、化学成分の違いによらず Mo-V 添加鋼の K_{III} と引張強さは比例関係にあり、引張強さの上昇に伴って、 K_{III} は低下する傾向であった。また、Mo-V 添加鋼と SNCM439 鋼の強度変化材を比較すると、SNCM439 鋼よりも Mo-V 添加鋼の方が強度-靱性バランスに優れていた。SNCM439 鋼の引張強さおよび K_{III} の関係は実験室溶製材で従来知見²²⁾ の傾向と概ね一致していた。

疲労き裂進展解析より、算出した設計成立条件の $K_{III} \geq 30 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となる引張強さはそれぞれ Mo-V 添加鋼が約 1100MPa、SNCM439 鋼が約 1000MPa であり、いずれも目標性能以上の強度において、設計が成立することを確認できた。

4. 考 察

4.1 焼入れ性に及ぼす合金元素の影響

Mo および B が焼入れ性に及ぼす影響について、図 3 より Mo を 1.5mass% 添加した鋼種および B を添加した鋼種は、合金組成より予測される焼入れ性よりも実際の焼入れ性が劣ることが示唆された。また、図 4 (b), (c) より Mo 量および B 量の増加に伴う焼入れ性改善効果は、従来知見よりも小さいことが明らかになった。この原因として、Mo については、C および Mo が一部、焼入れ時に未溶解炭化物になっていることが影響していると考えられる。井上ら²³⁾ は 0.3~0.6%C、0~2.0%Mo の鋼材における未固溶炭化物量の定量分析より、焼入れ性向上に有効な固溶 C 量および Mo 量 (以下、有効 C、Mo 量) を算出し、焼入れ性を求め直すと、実測値と計算値の焼入れ性がよく一致することを明らかにしている。井上ら²⁴⁾ より提案されている未溶解炭化

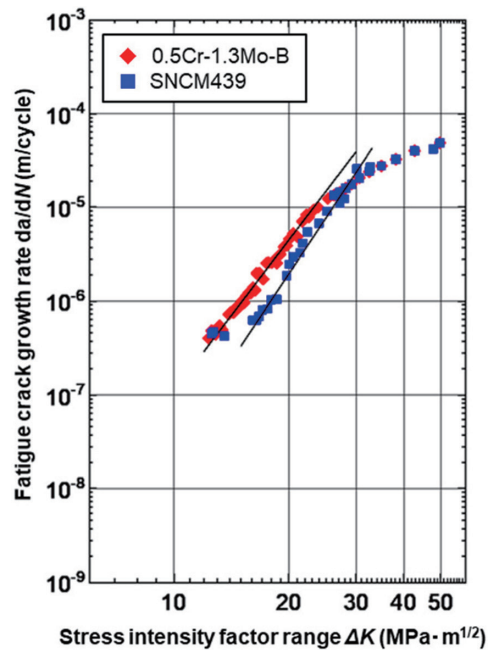


図 7 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼および SNCM439 鋼の応力拡大係数範囲 ΔK と疲労き裂進展速度 da/dN の関係
Fatigue crack growth rate, da/dN , versus stress intensity factor range, ΔK , for 0.5Cr-1.3Mo-B and SNCM439

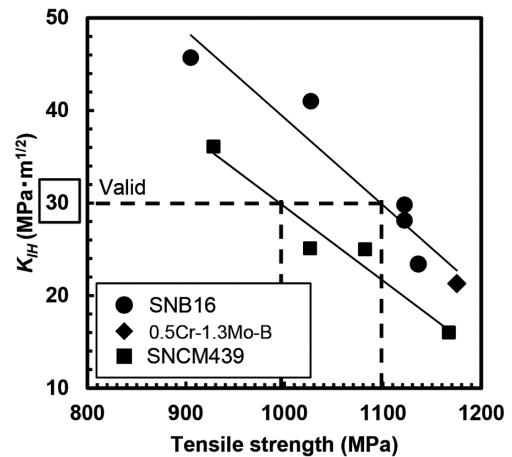


図 8 SNB16、0.5Cr-1.3Mo-B、SNCM439 の K_{III} と引張強さの関係

Relationship between K_{III} and tensile strength of SNB16, 0.5Cr-1.3Mo-B and SNCM439

物量の予測方法より、1.5Mo 鋼および 0.5Cr-1.5Mo 鋼で有効 C 量および Mo 量を求め、 V_{C-90} の計算値と有効 C 量から V_{C-90} の実測値を求め直した結果を表 2 に示す。有効 C 量および Mo 量で求め直した V_{C-90} の計算値と実測値はほぼ一致しており、前述の通り Mo を 1.5mass% 添加した鋼種では、未溶解炭化物の影響で、従来知見¹⁶⁾ よりも焼入れ性改善の効果が小さかったと考えられる。また、B について、焼入れ性改善には粒界に固溶 B が 5ppm 以上存在する必要があるとされている²⁵⁾。SNB16-B 鋼の固溶 B 量を B、Ti、N から推定すると²⁶⁾、0.0015% (15ppm) と算出された。よって、焼入れ性改善には十分な B 量が固溶していたと考えられ

表2 V_{C-90} の含有 C 量, Mo 量および有効 C 量, Mo 量の比較
Comparison of added and effective C and Mo content of V_{C-90}

Material	Added C	Added Mo	Calculated V_{C-90} (°C/s)	Observed V_{C-90} (°C/s)	Effective C	Effective Mo	Calculated V_{C-90} (°C/s)	Observed V_{C-90} (°C/s)
1.5Mo	0.36	1.55	1.90	3.1	0.34	1.00	3.0	2.9
0.5Cr-1.5Mo	0.38	1.49	2.74	4.2	0.36	1.08	3.9	3.9

る。しかし、B による焼入れ性改善の効果には、他元素との相互作用²⁵⁾ や焼入れ条件²⁷⁾ が影響することが知られている。B 添加の効果を最大限活用するためには、Mo-V 添加鋼において、これらの影響を明らかにしていく必要がある。

蓄圧器の大容量化のため、必要な焼入れ性と合金設計について述べる。まず、鋼材に要求される焼入れ性は、蓄圧器を製造する設備および使用する冷媒液によって決まる冷却能によるため、一概に閾値を決定することは困難である。一方、既存設備を活用して大容量の蓄圧器を製造することを想定すると、既存鋼と同等程度またはそれ以上の焼入れ性であることが望ましいと考えられる。図3より、Mo-V 添加鋼の焼入れ性は SCM435 鋼と比較すると、0.5Cr 鋼、0.5Cr-1.5Mo 鋼以外は同等程度またはより優れる結果であった。特に B を添加した 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼および SNB16-B 鋼の焼入れ性が良好であったことから、B を活用した焼入れ性改善が合金設計として望ましいと考えられる。

4.2 耐水素脆化特性に及ぼす合金元素の影響

Cr が限界引張強さに及ぼす影響については、図6より Cr 量の増加に伴い、1.5%Mo では限界引張強さは低下し、0.65%Mo では反対に上昇した。1.5%Mo において Cr 量の増加に伴い耐水素脆化特性が劣化する原因として、旧 γ 粒界に析出する炭化物の存在状態が影響していると考えられる。旧 γ 粒界に生成する炭化物 M_3C および $M_{23}C_6$ の抑制により、粒界破壊型の水素脆化を防止する効果があることが知られている²⁸⁾。また、 M_3C および $M_{23}C_6$ は Cr, Mo 添加量の増加に伴い多くなることが知られている。よって、1.5%Mo は Cr 量の低下に伴い、有害な粒界炭化物の生成が抑制され、耐水素脆化特性が良好になったと考えられる。一方、0.65%Mo においては、その他に耐水素脆化特性へ影響する組織因子が作用していると考えられるが、今回は明確にできていない。

Mo が限界引張強さに及ぼす影響については、図6(b)より 1.0%Cr, 0.5%Cr いずれの場合も Mo 量の増加に伴い耐水素脆化特性は良好になり、特に 0.5%Cr でその傾向が顕著であった。Mo 量の増加に伴い耐水素脆化特性が良好になることは、従来知見と同様の傾向である²⁹⁻³¹⁾。Mo により耐水素脆化特性が良好となる理由として、高温焼もどしによるセメントイトの球状化により粒界破壊が抑制される効果³²⁾、 Mo_3C による水素トラップで破壊に至る限界水素濃

度が高くなる効果^{29,30)}、Mo により旧 γ 粒界の結合力が上昇し、粒界破壊を抑制する効果⁵⁾ が考えられている。今回も同様の機構が働き Mo 添加によって耐水素脆化特性が良好になったと考えられる。

V が限界引張強さに及ぼす影響については、図6(c)より 0.10%V から 0.26%V への添加量の増加に伴い耐水素脆化特性は劣化した。しかし、多くの従来知見では V 添加の増加に伴い、耐水素脆化特性は良好になる³³⁻³⁵⁾ とされており、今回の結果は従来知見とは異なる。一方、Seo ら³⁶⁾ によって、V は焼入れ時の未固溶炭化物が残存しやすく、焼もどし時に粗大化し、水素環境下において破壊起点になることで、耐水素脆化特性が劣化することが示唆されている。今回、未固溶炭化物を残存しやすくする V, Mo 量が比較的多い合金組成であったことから、同様の機構で 0.10%V から 0.26%V への V 量の増加に伴い、耐水素脆化特性が劣化したと考えられる。なお、SCM435 鋼を V 無添加材として比較すると、0.10%V の添加による耐水素脆化特性向上効果は大きいと言える。

4.3 高圧水素蓄圧器用低合金鋼の合金設計

4.1 および 4.2 では、焼入れ性および耐水素脆化特性に及ぼす合金元素の影響についてそれぞれ考察した。蓄圧器に求められる両者の特性を加味した合金設計について述べる。焼入れ性の面からは、Cr および B の添加、耐水素脆化特性の面からは Mo の添加が有効である。しかし、Mo は未固溶炭化物を生成すると焼入れ性が劣化することが明らかになった。よって、焼入れ設備の最大熱処理温度において、焼入れ時に固溶可能な Mo を上限として、最大限添加をすることが望ましいと考えられる。また、Mo を固溶させると、Cr は耐水素脆化特性を劣化させると推定されるため、B 添加による焼入れ性向上を最大限活用したのち、不足する焼入れ性を補う Cr を最低限添加するのが良い。また、V は焼入れ時に固溶する場合は耐水素脆化特性の向上に非常に有効である一方、未固溶炭化物を生成すると耐水素脆化特性は劣化すると考えられる。よって、Mo と同様に焼入れ時に固溶可能な量を最大限添加することが望ましい。これらをもとに作製した 0.5Cr-1.3Mo-B 鋼は 1175 MPa において、-40°C の低温環境にて水素適合性を示し、良好な焼入れ性を持つことが確認されたことから、本合金設計が高強度蓄圧器用低合金鋼の設計に有効であることを確認した。

4.4 水素環境下の破壊靱性特性および試設計評価

図7, 図8よりMo-V添加鋼の疲労き裂進展速度および水素環境下の破壊靱性特性を評価し, 疲労き裂進展解析からSNCM439で約1000MPa, Mo-V添加鋼で約1100MPaで設計が成立することが確認でき, 大容量化によるコスト低減を実現するために必要な目標性能の1000MPa以上を達成した。これより, 特にMo-V添加鋼は大容量の高圧水素蓄圧器に向けた鋼材として特に有望であると結論付けた。

緒言に記載の通り, 蓄圧器に適用されている既存鋼は水素適合性を担保するため, 強度を低減して使用されている。これは高強度化に伴い K_{IH} は低下し, またその傾向は鋼種に関わらず同強度であれば同等程度の K_{IH} となる^{37,38)}という過去知見に基づいていると考えられる。しかし, 本研究では図8よりMo-V添加鋼の強度-靱性バランスは既存鋼のSNCM439よりも優れることを明らかにした。なお, この結果は応力拡大係数速度(dK/dt)を0.005~3MPa・m^{1/2}/sの範囲で変化させて, K_{IH} を評価した場合においても同様の結果となることが明らかにされている³⁹⁾。よって, 従来知見とは異なりSNCM439およびMo-V添加鋼の K_{IH} には明らかに鋼種による特性の違いがあると言える。これはMo-V添加鋼が従来よりも高強度で水素環境下に適用できる安全性の立証に繋がる成果である。ただし, 高強度鋼の適用においては, さらに安全性を立証するデータを拡充していく必要があると考えている。

5. 結 言

高圧水素蓄圧器の大容量化によるコスト低減を実現するべく, 低合金鋼に要求される焼入れ性および耐水素脆化特性に及ぼす化学成分の影響をMo-V添加鋼において調査し, 合金設計指針を明確化した。また, 得られた合金設計指針より作製した鋼種で試設計評価より, 目標性能において設計が成立することを確認した。これより, Mo-V添加鋼が大容量の高圧水素蓄圧器用鋼材として有望であると結論付けた。

これは, 国立研究開発法人新エネルギー・産業総合開発機構(NEDO)の委託業務“超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業”にて, 得られた成果を活用しています。

参考文献

- 1) 新エネルギー・産業総合開発機構(NEDO): 成果報告書, 超高压水素インフラ本格普及技術研究開発/水素ステーションのコスト低減等に関連する技術開発/高強度低合金鋼を用いた新型高圧蓄圧器に関する研究開発, 2023
- 2) 荒島裕信 ほか: 鉄と鋼. 96 (2), 76 (2010)
- 3) Somerday, B.P. et al.: International Journal of Hydrogen Energy. 42, 7314 (2017)
- 4) 松岡三郎 ほか: 日本機械学会論文集. 83 (854), 1 (2017)
- 5) 松本齊 ほか: 住友金属. 48 (4), 207 (1996)
- 6) 大村朋彦 ほか: 鉄と鋼. 91 (5), 478 (2005)
- 7) 大村朋彦 ほか: あたりあ. 44 (1), 56 (2005)
- 8) 山崎真吾 ほか: 鉄と鋼. 83 (7), 454 (1997)
- 9) 土田豊: 圧力技術. 52 (6), 323 (2014)
- 10) 櫛田隆弘 ほか: 鉄と鋼. 82 (4), 297 (1996)
- 11) 大村朋彦 ほか: 材料と環境. 63 (10), 528 (2014)
- 12) 一般財団法人石油エネルギー技術センター: 水素スタンドで使用される低合金製圧縮水素設備(蓄圧器および圧縮機)に関する技術文書, JPEC-TD 0003, 2020
- 13) 高圧ガス保安協会: KHKS 0220, 超高压ガス設備に関する基準, 2020
- 14) Llewellyn, D.T., Cook, W.T.: Metals Technology. 1 (12), 517 (1974)
- 15) Kapadia, B.M.: J. Heat Treat. 5 (1), 41 (1987)
- 16) 上野正勝, 伊藤亀太郎: 鉄と鋼. 74 (6), 133 (1988)
- 17) ASTM E647-15^{e1}: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates, 2015
- 18) ASTM E399-20: Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, 2020
- 19) 日本金属学会, 日本鉄鋼協会: 鉄鋼材料便覧. 丸善, 1967, p.87-89
- 20) 上野正勝, 伊藤亀太郎: 鉄と鋼. 74 (5), 166 (1988)
- 21) 新エネルギー・産業総合開発機構(NEDO): 成果報告書, 水素利用技術研究開発事業/燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化, 国際基準調和・国際標準化に関する研究開発/燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用可能鋼材の拡大に関する研究開発, 2018
- 22) 荒島裕信: 高強度低合金鋼の高圧水素ガス中における脆化挙動に関する研究. 北海道大学, 博士論文, 2022
- 23) 井上毅: 鉄と鋼. 78 (2), 288 (1992)
- 24) 井上毅: 鉄と鋼. 78 (4), 616 (1992)
- 25) 上野正勝, 伊藤亀太郎: 鉄と鋼. 74 (5), 910 (1988)
- 26) Lin, H., Cheng, G.: Materials Science and Technology. 3, 755 (1987)
- 27) 石川恭平 ほか: 鉄と鋼. 109 (1), 62 (2023)
- 28) 大村朋彦 ほか: 新日鉄住金技報. (397), 17 (2013)
- 29) 櫛田隆弘, 工藤越夫: 材料と環境. 41, 677 (1992)
- 30) Gojic, M., Kosic, L.: ISIJ International. 37 (4), 412 (1997)
- 31) 木村利光, 中村貞行: 電気製鋼. 65 (1), 31 (1993)
- 32) 大村朋彦: 材料と環境. 58, 138 (2009)
- 33) Ito, K.: Computational Materials Science. 218 (111951), 1 (2023)
- 34) 酒井忠通 ほか: 鉄と鋼. 72 (9), 145 (1996)
- 35) Asahi, H. et al.: ISIJ International. 43 (4), 527 (2003)
- 36) Seo, H.J.: International Journal of Hydrogen Energy. 46, 19670 (2021)
- 37) Loginow, A.W., Phelps E.H.: Corrosion. 31 (11), 404 (1975)
- 38) Nibur, K.A.: Sandia Report. SAND2010-4633, Sandia National Laboratories, (2010)

39) 中村祐太 ほか：日本鉄鋼協会第 185 回春季講演大会，東京，
2023-3



山村実早保 Misaho YAMAMURA
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
応用力学研究室 主任研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



中山英介 Eisuke NAKAYAMA
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
応用力学研究室長 博士(工学)



大村朋彦 Tomohiko OMURA
鉄鋼研究所 主席研究員 博士(工学)