

水素用NSSC STH[®]2厚鋼板の利用技術Development of Technologies of NSSC STHTM2 Thick Steel Plate for Hydrogen Use秦野 正治*
Masaharu HATANO菅生 三月
Mitsuki SUGEOI山本 洋一
Yoichi YAMAMOTO濱田 辰巳
Tatsumi HAMADA

抄 録

本稿では、STH2厚鋼板の液体水素用途への利用技術として、TIG溶接継手の特性評価結果と低温での耐破壊特性および耐水素脆化特性についてまとめた。STH2の共金を用いたTIG溶接継手は、液体水素(-253℃)においてSUS316Lと比較して約2倍の0.2%PSと高いシャルピー吸収エネルギーを示した。-196℃での予歪とシャルピー衝撃試験により、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を抑制して良好な耐破壊特性を有し、約30ppm水素を吸蔵した際も耐破壊特性を維持した。STH2の低温での0.2%PSの上昇は γ_{SFE} の低下による転位組織の変化に基づくと考えられる。また、STH2は過度なプラナー転位列の発達による応力集中の局在化が抑制された結果、良好な耐破壊特性を発現したと推察する。

Abstract

In this paper, hydrogen embrittlement of a new stainless steel, STH2, has been examined with respect to the effects of TIG welded joints, the fracture resistance and hydrogen embrittlement resistance at low temperature technologies for liquid hydrogen use. TIG welded joints using STH2 co-metal showed a high Charpy absorption energy of 0.2% PS, about twice that of SUS316L, in liquid hydrogen (-253°C). Prestrain at -196°C and Charpy impact tests showed high fracture resistance due to the suppression of $\gamma \rightarrow \alpha'$ transformation, and fracture resistance was maintained even when about 30 ppm hydrogen was charged. The increase of 0.2% PS at low temperatures of STH2 is considered to be due to changes in the dislocation structure due to a decrease in γ_{SFE} . In addition, it is presumed that STH2 exhibited good fracture resistance properties as a result of suppressed localization of stress concentration due to the excessive development of planar dislocation sequences.

1. 緒 言

現在、高圧水素ガス環境下においてSUS316L(17.5Cr-12~14Ni-2Mo)の使用が例示基準化されている^{1,2)}。SUS316Lは代表的な高耐食ステンレス鋼であり³⁾、レアメタルであるNiやMoの含有量も多く、構造設計の基準となる0.2%耐力(以下、0.2%PS)も比較的低い。これまで著者らは、SUS316Lに替わる新たな水素エネルギー用材料としてNを添加した低Ni省Mo型ステンレス鋼(以下、STH2^{*1)})を開発した^{4,7)}。

STH2の合金設計は、-40℃、70MPaH₂中の耐水素ガス脆性を得るために15Cr-9Mn鋼の基本組成に対して、NiおよびN等の添加によりNi当量(三加の式):Ni+0.72Cr+0.88Mo

+1.11Mn-0.27Si+0.53Cu+12.93C+7.55N \geq 30.2とした。耐水素ガス脆性は三加の式⁸⁾で表されるオーステナイト(γ)相安定度と良い相関にあり、実機製造したSTH2鋼板(Ni当量30.5)は高強度と高圧水素ガス環境の適合性を兼備した⁷⁾。最近では、STH2鋼板の燃料電池自動車等への利用技術として、TIG溶接や冷間圧延率70%の強加工を施した際の耐水素ガス脆性について報告した⁹⁾。

水素の利用拡大としては、日本政府による水素基本戦略の改定(2023年6月)によって2030年300万tonに加えて、2040年1200万tonの導入目標が掲げられた。その中で液体水素は、一次エネルギー資源の豊富な国で大量に製造してタンカーにより日本の産業集積地の港湾部へ持ち込むシナリオが描かれている。その際には、現在LNGで見られるような大型低温貯槽がその中核をなす設備として位置づけられる¹⁰⁾。

*1 STHは登録商標を示す。STH: Stainless Steel with Twinning Induced Plasticity for Hydrogen Energy Systems

上述した背景から、日鉄ステンレス(株)では STH2 の液体水素用途への適用を推進するため STH2 厚鋼板を実機製造した。本稿では、実機製造した STH2 厚鋼板の液体水素用途への利用技術として、TIG 溶接継手の特性評価結果と低温での耐破壊特性および耐水素脆化特性について述べる。

2. 液体水素用途の候補材料

SUS304L や SUS316L は、汎用のステンレス鋼として市場の入手性に優れ、液体水素貯蔵・輸送用容器や配管類に使用されている代表的な液体水素用材料である¹¹⁾。これらステンレス鋼は、母材のみならず溶接部も -253℃ という極低温の液体水素環境下で高い靱性を有している¹²⁾。

液体水素貯槽では、液面より上部や配管は低温の水素ガス雰囲気曝露に曝されるため、気相部での水素ガス脆化による破壊特性の低下が起こるかを考慮しておく必要がある。過去、液体水素貯槽は点検やヒートアップがなされる長期使用を想定した 100℃、10MPaH₂ 中暴露試験において 2mm 厚深さまで 7.5ppm の水素侵入が報告されている¹³⁾。SUS 304L および SUS316L の母材と溶接部については、破壊特性に対して約 10ppm の水素チャージの影響が殆ど現れないことも明らかにされている^{12,13)}。また、低温域での水素ガス脆化は種々の γ 系ステンレス鋼で 1MPaH₂ 中の低歪速度引張試験 (SSRT) によって評価されている^{11,14)}。 γ 系ステンレス鋼の水素ガス脆化は、-40~-80℃ にかけて最大となり、以後温度の低下とともに小さくなり -150℃ 付近で示さなくなる。SUS304L は -40~-80℃ での水素ガス脆化の感受性が高いため、低温域の水素ガス脆化を考慮すると SUS316L の使用が推奨される。

上述した知見に基づいて、図 1 は水素環境に対する日鉄ステンレスの候補材料と用途例ならびに技術要素を併記した。水素ステーションに代表される高圧水素ガス環境下では、例示基準に準拠した 316L-HiNi (17.5Cr-13.5Ni-2Mo) に加えて STH2 (Ni 当量 30.5) が推奨される。液体水素貯槽に代表される極低温環境下では、SUS304L (18Cr-9Ni) や SUS316L (17.5Cr-12Ni-2Mo) が使用されてきた。低温域で

の水素ガス脆化を考慮すると、SUS316L や STH2 の適用が望ましい。耐水素ガス脆性を有する STH2 は、極低温環境下においても SUS316L に替わる有力な候補材料である。

表 1 に候補材料の規格を示す。STH2 は日鉄ステンレス独自の NSSC 規格、上述した 3 鋼種は JIS 規格 (JIS G 4303) に準拠する。Ni 当量は三加の式を用いて実機材の代表的な化学組成から求めた。STH2 は N 添加による高強度を特長とし、ほかの 3 鋼種と比較して 0.2%PS が約 1.5 倍、引張強さ (以下、TS) が 1.1 倍を超える。STH2 の EL は、固溶化熱処理状態においてほかの 3 鋼種と同等であり、規格値は 40% 以上である。直近の液体水素貯槽の大型化に対して、STH2 の適用検討は、省資源化と薄肉化による材料コストの低減ならびに溶接作業性の改善からも意義深い。

3. 実験方法

3.1 TIG 溶接継手の特性評価

供試材は実機製造した 20mm 厚の STH2 厚鋼板であり、鋳片の熱間圧延後に焼鈍と酸洗を実施している。液体水素貯槽で想定される TIG 溶接継手は、STH2 厚鋼板より 20mm 厚×200mm 幅×600mm 長さを切り出し、2 枚 1 組で溶接長さ約 600mm とした。溶加材には、1.2mm 厚の STH2 鋼板⁷⁾から切り出した 1.2mm 角材を使用した。表 2 は TIG 溶接継手の溶接条件、図 2 には開先形状および積層状態の模式図を示している。溶接入熱は 13.2kJ/cm、溶加材の供給量は 7~10g/min、シールドガスは 100%Ar とし、層間温度は 150℃ 以下にして積層した。開先は V 型とレ型

表 1 候補材料の規格
NSSC recommended material standards

NSSC standard	Main chemical compositions / %	Ni _{eq} 1)	0.2%PS MPa	TS MPa	EL %
JIS standard					
NSSC STH2	15Cr-9Mn-Ni+N	30.5	≥ 275	≥ 550	≥ 40
SUS316L-HiNi	18Cr-13.5Ni-2.2Mo	30.4			
SUS316L	18Cr-12Ni-2.1Mo	28.0	≥ 175	≥ 480	≥ 40
SUS304L	18Cr-9Ni	24.5			

1) Ni_{eq} = Ni+0.72Cr+0.88Mo+1.11Mn-0.27Si+12.93C+0.53Cu+7.55N

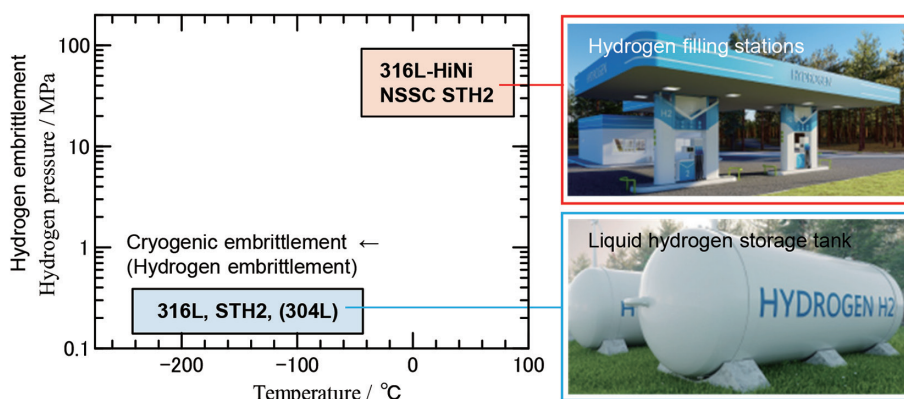


図 1 水素環境に対する日鉄ステンレスの候補材料と用途例

Nippon Steel Stainless Steel Corporation (NSSC) recommended materials and application examples for hydrogen environments

の2種類とし、前者は溶接金属および継手の引張試験、後者はシャルピー試験に使用した。

室温の引張試験は、厚鋼板と溶接金属および溶接継手で JIS Z 2241 に準拠して行った。液体窒素 (-196℃) および液体水素 (-253℃) 中の引張試験は厚鋼板と溶接継手で行った。引張試験片はそれぞれ平行部 6mmΦ と 7mmΦ の平滑丸棒試験片を t/2 から C 方向取りし、ゲージ長さはそれぞれ 30mm と 25mm である。液体窒素中の歪速度は 0.2%PS を超えるまで $5.0 \times 10^{-5}/s$ それ以降 $6.6 \times 10^{-4}/s$ 、液体水素の場合は 0.2%PS を超えるまで $5.0 \times 10^{-4}/s$ それ以降 $1.0 \times 10^{-3}/s$ である。シャルピー試験は、JIS Z 2242 に準拠し、液体窒素を使用した -196℃ と液体 He を使用した -253℃ で行った。シャルピー試験片は JIS4 号 2mmV ノッチ試験片とし、厚鋼板および溶接継手の t/2 から長手方向が圧延方向および溶接方向に垂直とした。測定はシャルピー吸収エネルギーと横膨出量とし、破面は SEM で観察した。

3.2 低温での耐破壊特性および耐水素脆化特性の評価

STH2 厚鋼板の耐破壊特性は、-196℃での引張予歪とシャルピー衝撃試験を組み合わせ評価した。供試材は 20mm 厚鋼板を用い、t/2 から 5mm 厚の板状引張試験片 (ゲージ

表 2 TIG 溶接継手の溶接条件
Welding conditions of TIG welded joint

Current A	Voltage V	Speed cm/min	Heat input kJ/cm	Wire feeding rate, g/min	Shielding gas L/min
200	11	10	13.2	7-10	Ar, 25

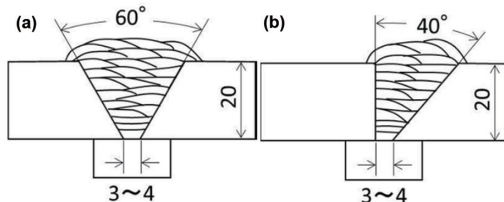


図 2 TIG 溶接継手の開先形状および積層状態の模式図
Schematic illustration of TIG welded joint bevel shapes and fused depositions

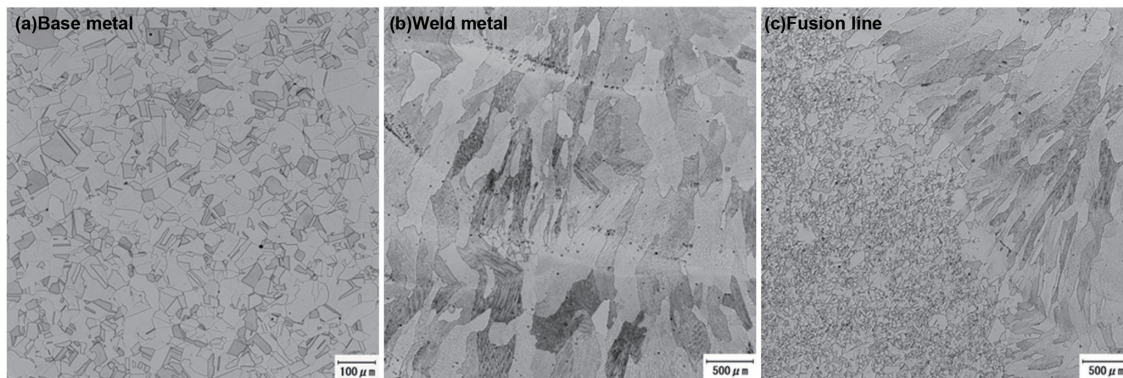


図 3 20mm 厚鋼板の母材と溶接継手の断面ミクロ組織
Optical microscope images of 20 mm thick plate base metal and welded joint

長さ 50mm) を L 方向取りした。-196℃の予歪は、液体窒素中でクロスヘッド変位が 2.5~10mm の範囲で付与し、予歪による伸びは試験後に実測した。引張速度はクロスヘッド制御で 1.2mm/min とした。-196℃予歪材のフェライト量 (α' 量) はフェライトメーターで測定した。シャルピー試験片は予歪材の平行部からサブサイズの 2mmV ノッチ試験片を採取して -196℃でシャルピー試験を行い、破面は SEM 観察した。さらに、転位組織は加速電圧 200kV の透過型電子顕微鏡 JEM-F200 を用いて観察した。

耐水素脆化特性は、-40℃の 1MPaH₂ 中 SSRT に加えて、水素チャージ材の低温靱性を評価した。SSRT は 20mm 厚鋼板の t/2 から平行部 3mmΦ×20mm 長さの平滑丸棒試験片を採取し、-40℃の 1MPaH₂ および 0.1MPaN₂ 中において歪速度 10⁻⁵/s で実施した。水素チャージ¹⁹⁾は、2mm 厚鋼板を使用して実使用条件よりも多い 30ppm¹⁹⁾の水素を短時間で板厚均一にチャージできる 300℃×10MPaH₂×96h で行った。水素量および水素の存在状態は昇温脱離水素分析法 (以下、TDA) で測定した。水素チャージ材の低温靱性は -196℃のシャルピー衝撃値で評価し、破面は SEM 観察した。さらに、300℃×96h の大気熱処理材を比較材として作製し、-196℃のシャルピー試験と抽出レプリカ TEM 分析を行った。

4. 結果および考察

4.1 TIG 溶接継手の特性評価結果

TIG 溶接継手は溶け込み不良や割れなどの欠陥は認められず、溶接作業性は SUS316L の汎用鋼と変わらなかった。また、溶接継手は放射線透過試験 (JIS Z 3106) を行い、ブローホールに類する欠陥がないことを確認して特性評価に供した。

図 3 は、溶接継手の代表的な断面ミクロ組織を示している。観察場所は、板厚中心付近の (a) 母材と (b) 溶接金属ならびに (c) 溶融線付近である。母材は焼鈍双晶を含む γ 相単相組織を有し、結晶粒度 (JIS G 0551) は GSN0.6 程度であった。溶接金属は柱状に成長した初相の γ 相のみであ

り、 δ フェライトは観察されなかった。フェライトメーターによるフェライト量は非検出であり、マイクロ組織の観察結果と矛盾しない。溶接線付近は、溶接金属で見られた柱状晶の γ 相と母材の γ 相からなり、結晶粒の粗大化は見られなかった。以上から、STH2の共金を用いたTIG溶接継手は δ フェライトを生成せず、マイクロ組織は γ 単相組織であることを確認した。

表3は、TIG溶接継手の引張特性を示している。引張試験片は、4号試験片(母材)とA2号試験片(溶接金属)ならびに1A号試験片(溶接継手)である。圧延方向(RD)に対して、母材と溶接金属は平行、溶接継手は垂直方向(TD)に引張試験した。溶接金属の0.2%PSとTSは母材よりも大きく、溶接継手の破断位置は母材であった。母材よりも結晶粒径の大きい溶接金属の強度上昇には、塑性拘束による溶接残留応力の作用が挙げられる。破断伸びは、母材の60%に対して、溶接金属でも40%を超える高い値である。これより、STH2の共金を用いたTIG溶接継手は、室温において母材破断のオーバーマッチとなる高強度・高延性を実現した。

図4に、母材と溶接継手の液体水素(-253℃)、液体窒素(-196℃)および室温大気中の0.2%PSとTSを示す。各温度において、母材と溶接継手はいずれもn2ずつプロットしている。0.2%PSとTSは-196℃以下において大きく上昇し、室温の強度に対して母材では2.0~3.2倍、溶接継手では1.6~2.0倍の範囲で高くなった。特に、母材は-253℃において1000MPaを超える0.2%PSと1500MPaを超える

TSを有し、0.2%PSはSUS316Lの約2倍¹²⁾であった。溶接継手の強度は、-196℃で母材と同等、-253℃では溶接金属で破断して母材の約90%であったが、SUS316Lと比べて十分高い強度(約1.8倍)を維持している。過去、SUS316系ステンレス鋼の0.2%PSとTSは0.05~0.17%のN含有量の増加とともに大きくなることが知られている¹⁶⁾。STH2の母材および溶接継手の強度上昇は、SUS316系ステンレス鋼の0.17%および0.12%N添加鋼の挙動¹⁶⁾と類似しており、N含有量の影響が主要因であると考えられる。以上から、STH2は母材および溶接継手とも-196~-253℃においてSUS316Lの約2倍の0.2%PSを有し、N添加により高強度化していることが示唆された。

-253℃および-196℃のシャルピー吸収エネルギーを図5に示す。シャルピー吸収エネルギーは母材、溶接金属および溶融線付近のそれぞれにおいてn2の平均値である。-196℃と-253℃のシャルピー吸収エネルギーは温度依存性を示さず同程度であり、母材では200Jを超える高い値であった。溶接金属および溶融線付近では100J程度まで低下したが、過去WE-NET(World Energy Network:水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術)/PJで取得されたSUS316Lの吸収エネルギー^{12,13)}と比べると高い値であった。溶接金属の靱性低下因子は δ フェライトおよび介在物(炭化物、酸化物)であると考えられている。316系溶接金属の極低温でのシャルピー吸収エネルギーは(i)式の予測式¹³⁾が報告されている。STH2の溶接金属は δ フェライトを生成せず、母材と同程度の炭素や酸素量をキープしたことから、SUS316Lより高いシャルピー吸収エネルギーを達成したと解釈できる。

$$vE(J) = 90.6 - 4.56(FN) - 44.2(\%C) - 824(\%O) \quad (i)$$

FN: 溶加材のフェライトナンバー %C, %O: 炭素, 酸素量

図6は、-253℃のシャルピー吸収エネルギーと横膨出量の関係を示している。シャルピー吸収エネルギーは従来から知られている横膨出量の増加とともに上昇する直線関係¹³⁾を示した。JIS B 8267に準拠した圧力容器の設計には、

表3 TIG溶接継手の引張特性
Tensile properties of TIG welded joint

	Tensile test piece	0.2%PS MPa	TS MPa	EL %	Fracture
Base metal	JIS No.4, RD	338	663	60.0	-
Weld metal	JIS No.A2, RD	526	700	43.3	-
Welded joint	JIS No.1A, TD		671		Base metal

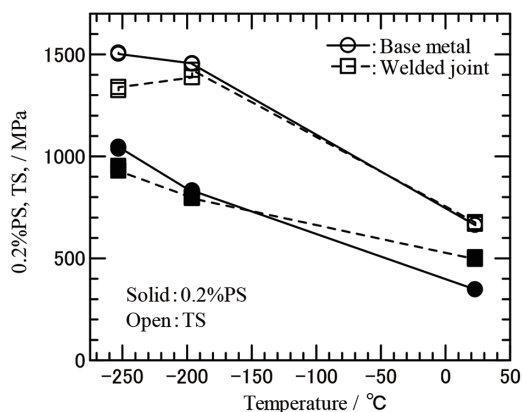


図4 母材と溶接継手の極低温冷媒中および室温大気中の引張特性
Tensile properties of base metals and welded joints in cryogenic refrigerants and at room temperature

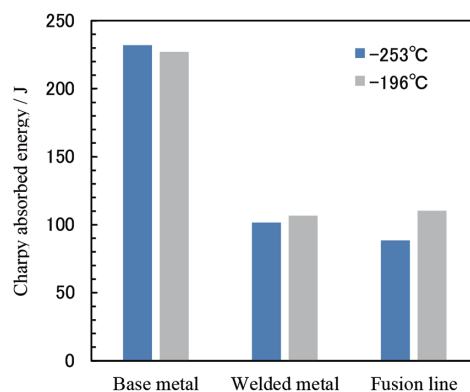


図5 母材と溶接継手の-253℃および-196℃のシャルピー吸収エネルギー
Charpy absorption energy of base metal and welded joints at -253℃ and -196℃

最小の横膨出量 0.4mm と規定されている。STH2 の溶接金属および溶融線付近の横膨出量は 0.9mm を超えており、実用上十分に高い値を有している。-253℃シャルピー試験による破面の SEM 写真を図 7 に示す。母材の破面は、延性破壊によるディンプルパターンである。溶接金属は、母材と比較して起伏の大きな破面形態を呈するが、破面を拡

大するとディンプルパターンを示している。 δ フェライトを含む SUS316L の溶接金属では、 δ フェライトに沿った破壊やき裂も観察されている¹³⁾が、STH2 の溶接金属にはそのようなマイクロクラックは確認されなかった。

以上の結果から、STH2 の共金を用いた TIG 溶接継手は、液体水素 (-253℃) において SUS316L と比較して約 2 倍の 0.2%PS と高いシャルピー吸収エネルギーを有し、極低温環境下においても SUS316L に替わる有力な候補材料として推奨される。

4.2 低温での耐破壊特性および耐水素脆化特性の評価結果

液体水素貯槽の耐破壊特性として明確にすべきは、 γ 系ステンレス鋼の低温で生成する加工誘起マルテンサイト (α') の影響であると考えられる。過去、SUS316L の α' 生成量は -256℃ から -196℃ の引張試験で変わらない¹¹⁾。そこで、-196℃での引張予歪とシャルピー衝撃試験を組み合わせることで STH2 厚鋼板の耐破壊特性を評価した。得られた結果を図 8 に示す。-196℃予歪材の応力は、2.5~10mm のクロスヘッド変位により 770~1120MPa の範囲で増加した。

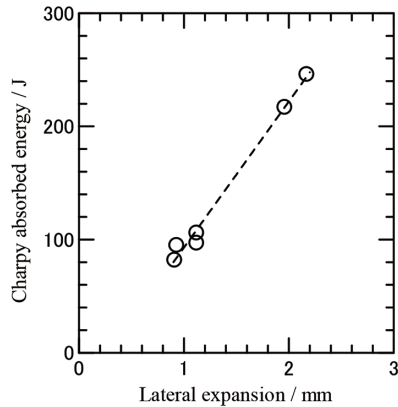


図 6 -253℃のシャルピー吸収エネルギーと横膨出量の関係
Relationship between Charpy absorption energy at -253℃ and lateral expansion

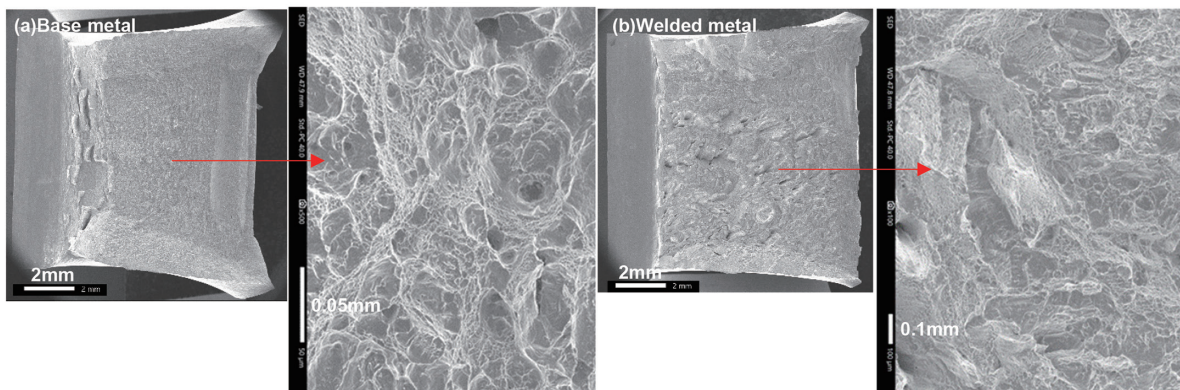


図 7 母材と溶接金属の破面の SEM 観察結果 (-253℃)
SEM observation results of fracture surface of base metal and welded metal at -253℃

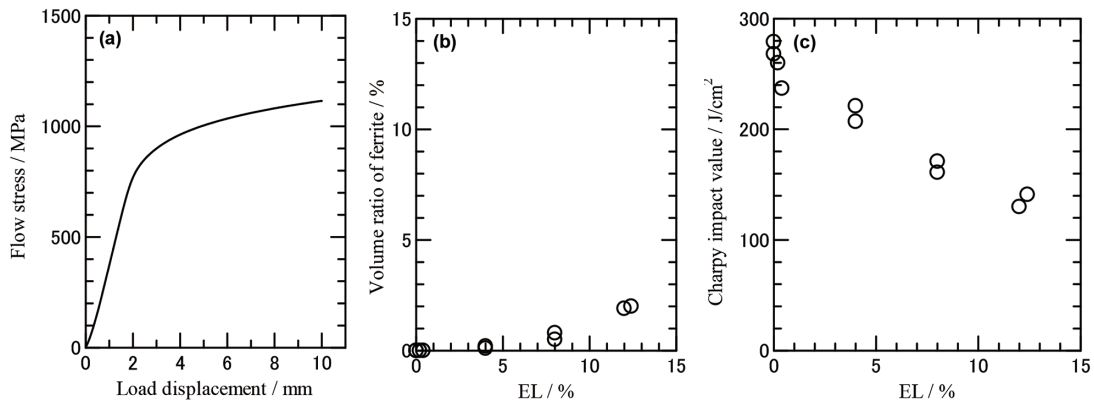


図 8 低温破壊特性に及ぼす -196℃予歪の影響
(a) -196℃予歪材の応力 - 変位線図 (b) -196℃予歪材の α' 量 (c) -196℃のシャルピー衝撃値
Effect of prestrain at -196℃ on cryo-fracture properties

(a) Stress-displacement curve of a prestrain specimen at -196℃ (b) Volume ratio of ferrite of prestrain specimens at -196℃ (c) Charpy impact value at -196℃

伸びの実測値は 0.2~12.4% の範囲であり、これら予歪材の α' 量は伸び 12.4% でも 2% 以下であった。-196°C 以下の場合、SUS316L の α' 量は伸び 10% 付近において 10% 程度まで上昇する¹¹⁾。STH2 の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態は SUS316L より大幅に抑制された。シャルピー衝撃値は伸び 4.0~12.4% の塑性変形により低下するものの、LNG タンク用材料の延性破壊の目安 (EN1460-2 規格 >60J/cm²) を大きく上回った。図 9 は 12.4% 予歪材 (1120MPa 付与) のシャルピー試験破面を示している。シャルピー試験後は横膨出による塑性変形が認められ、破面はディンプル形状の延性破壊破面を呈した。以上から、STH2 厚鋼板は -196°C での予歪とシャルピー衝

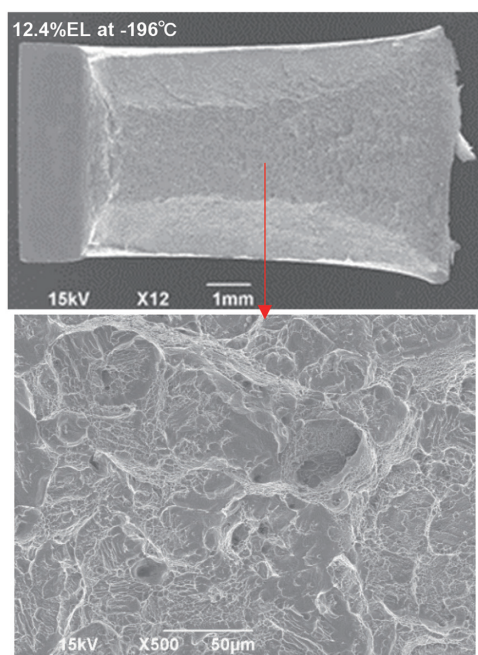


図 9 -196°C 予歪材 (12.4%EL) の破面の SEM 観察結果
SEM observation results of fracture surface of a prestrain specimen at -196°C

撃試験により、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を抑制して良好な耐破壊特性を有することが分かった。

図 10 は、-196°C 予歪での γ 相の変形素過程を明らかにするため、0.4% 予歪材 (770MPa 付与) の転位組織を TEM によって観察した結果である。(a) に示す通り電子線は $\langle 110 \rangle$ 入射とし、転位組織は明視野像で撮影した。転位は、(b) に示すようにすべり面 $\{111\}$ 内に分散し、直線的なものから湾曲して一部絡み合いも生じている。直線的な転位は、高倍率の視野 (c) で観察される通り、部分転位が拡張した積層欠陥を示している。これら変形初期に生成した積層欠陥は、-196°C 以下での積層欠陥エネルギー (γ_{SFE}) の低下によると理解できる。 γ_{SFE} の低い高窒素ステンレス鋼では、直線上に整列したプラナーな転位列の生成と発達により降伏強度と加工硬化率が增大すると報告されている¹⁷⁾。STH2 の低温での 0.2%PS と TS の上昇は γ_{SFE} の低下による γ 相の転位組織の変化に基づくと考えられる。また、STH2 は過度なプラナー転位列の発達による応力集中の局在化が抑制された結果、前述した良好な耐破壊特性を発現したと推察する。

低温での耐水素ガス脆性は、WE-NET/PJ で実施された -40°C の 1MPaH₂ 中 SSRT 特性を取得した。水素適合性は、一般ガス保安規則の改定²⁾ に基づいて新たな判断基準である伸びを指標として評価した。STH2 および SUS304L 厚鋼板の 1MPaH₂ 中 SSRT 特性を図 11 に示す。STH2 は、1MPaH₂ 中において SUS304L の約 1.5 倍の 0.2%PS と 60% を超える高い伸びを有した。0.1MPaN₂ 中で規格化した相対引張強さ (RTS) と相対伸び (REL) は、それぞれ 1.0 と 0.95~1.03 であった。新たな判断基準は、水素ガスの影響を受けた伸びが規格を満足することにあり、本結果から (1)、(2) および (3) 式の通り見積ることができる。ここで、材料伸びは室温の引張試験で得られた値である。

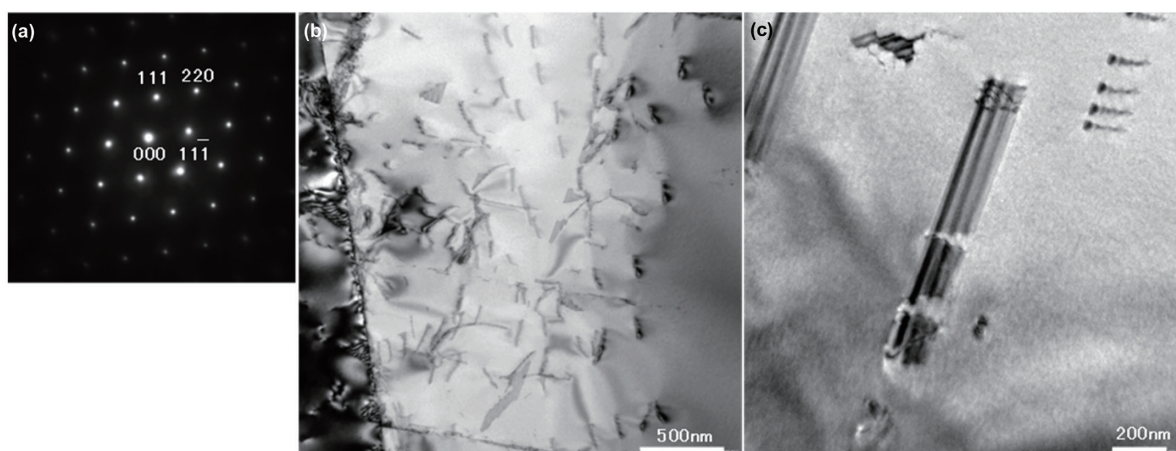


図 10 -196°C, 0.4% 予歪材の転位微細組織

(a) 電子回折像 $\langle 110 \rangle$ 入射 (b) 転位組織を示す明視野像 (c) 積層欠陥を示す明視野像

Dislocation microstructure of the specimen after 0.4% deformation at -196°C

(a) Electron diffraction pattern from $\langle 110 \rangle_{fcc}$ reflection (b) Bright-field image of dislocation configurations (c) Bright-field image of stacking faults

- STH2-1 : 60% (材料伸び) × 1.0 (REL) = 60% (1)
- STH2-2 : 61% (材料伸び) × 0.95 (REL) = 58% (2)
- SUS304L : 62% (材料伸び) × 0.59 (REL) = 37% (3)

STH2 の伸びは 60% および 58% であり、材料規格 (表 1) の 40% を大きく上回る。一方、SUS304L は 37% であり、材料規格 (表 1) の 40% に達しないことが分かる。以上から、STH2 厚鋼板は低温水素ガス中において水素適合性を有している。

水素の影響を加味した低温での耐破壊特性は、液体水素貯槽で予想される 3 倍の約 30ppm¹³⁾ の水素をチャージし、-196℃ のシャルピー衝撃試験により評価した。2mm 厚鋼板の STH2 および 316L-HiNi で得られた結果を図 12 に示す。TDA で測定した水素量は STH2 : 32.5ppm, 316L-HiNi : 28.0ppm で狙いとする水素をチャージすることができた。水素の放出スペクトルは 450℃ ピークの単一形状を有し、水素は 600℃ 以下でほぼ放出された。過去、 γ 系ステンレ

ス鋼の拡散性水素は 450℃ ピーク、600℃ ピークが現れる場合は非拡散性水素に起因することが報告されている¹³⁾。本結果から、チャージした水素は拡散性水素に分類できる。

-196℃ のシャルピー試験による衝撃値は n2 の平均値を示している。シャルピー衝撃値は 140~150J/cm² の範囲で延性破壊の目安 (EN1460-2 規格 > 60J/cm²) を大きく上回り、約 30ppm の水素を吸蔵した際も低下しなかった。破面の SEM 観察から、STH2 は全面ディンプル形状の破面形態に対し、316L-HiNi は白矢印で示すような板厚中心を起点とした内部割れも散見された。以上から、STH2 は約 30ppm 水素を吸蔵した際も低温で良好な耐破壊特性を維持することが分かった。

過去、SUS316L は 400~600℃ での水素チャージによりシャルピー吸収エネルギーの低下や内部割れの発生が報告されており、その原因は熱履歴に伴う組織変化の影響が指摘されている¹³⁾。本実験ではこれら熱履歴の影響を極力排

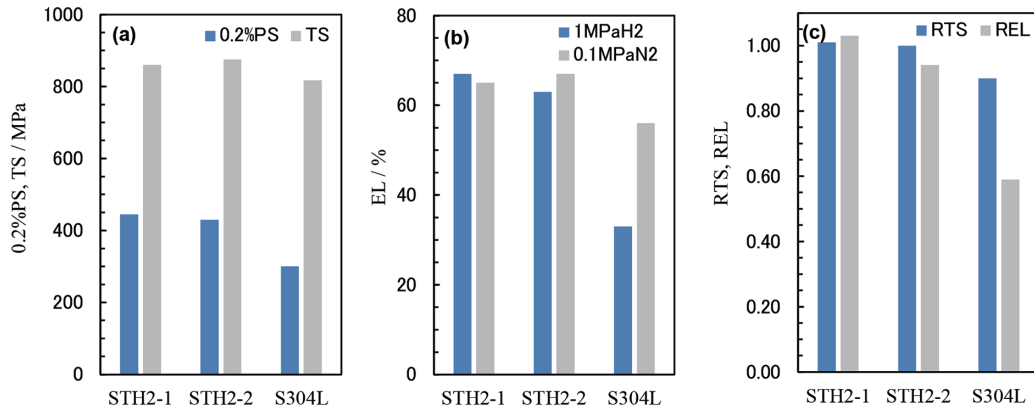


図 11 -40℃, 1MPaH₂ 中の SSRT 特性

- (a) 1MPaH₂ 中の 0.2%PS と TS (b) 1MPaH₂ および 0.1MPaN₂ 中の伸び (c) 相対引張強さと相対伸び

SSRT properties in gaseous hydrogen of 1 MPa at -40°C

- (a) 0.2% PS and tensile strength in 1MPaH₂ (b) Elongation in 1MPaH₂ and 0.1MPaN₂ (c) Relative tensile strength and elongation

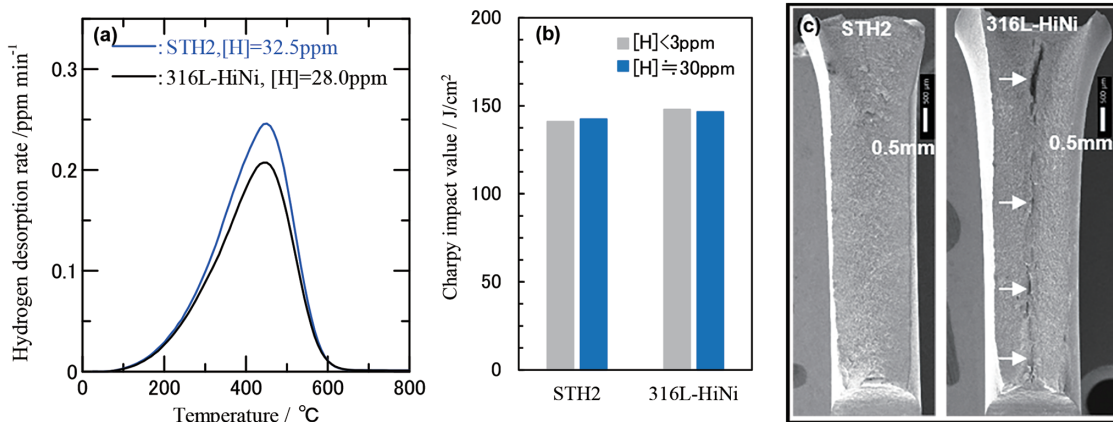


図 12 低温破壊特性に及ぼす水素チャージの影響

- (a) 水素チャージ材の TDA 水素放出スペクトル (b) -196℃ のシャルピー衝撃値 (c) 破面の SEM 観察

Effect of hydrogen precharging on cryo-fracture properties

- (a) TDA profiles of hydrogen charging specimens (b) Charpy impact value at -196°C (c) SEM observation results of fracture surface

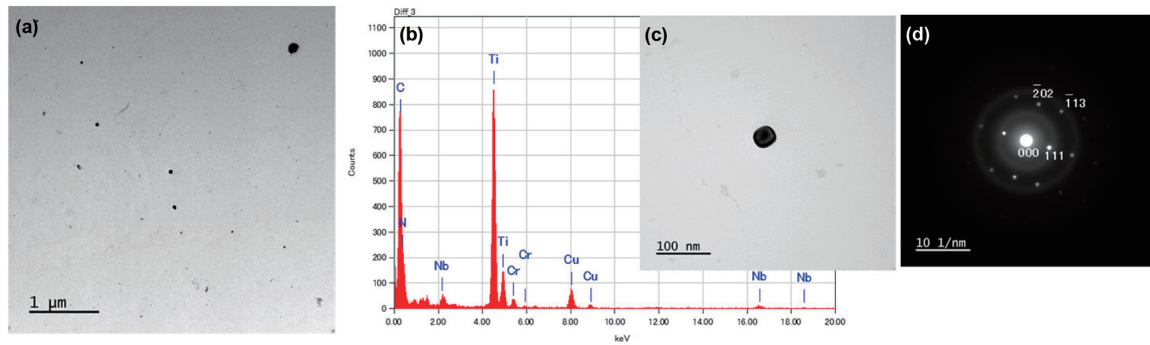


図 13 300℃, 96h 熱処理した 316L-HiNi の板厚中心から採取した抽出レプリカ TEM 分析結果
(a) 析出物の TEM 像 (b) 析出物の EDX 元素分析 (c) 分析した析出物 (d) 析出物の電子回折像

Analysis results of replica TEM from the thickness center of 316L-HiNi heat-treated at 300℃ for 96 h

(a) TEM image of precipitates (b) EDX elemental analysis of the precipitate (c) Analyzed precipitate (d) Electron diffraction pattern from the precipitate

除するために 300℃まで低温化した。316L-HiNi ではシャルピー衝撃値の低下は認められなかったが、板厚中心付近で内部割れは発生した。図 13 には、300℃×96h の熱履歴による析出挙動について抽出レプリカ TEM 分析により調べた結果を示す。TEM 像から、粒子径 50nm 未満の微細析出物が粒子間距離 1μm 未満の頻度で観察される領域が散見された。微細析出物は、電子回折パターンから MX 型炭窒化物であり、エネルギー分散型 X 線分析から構成元素は Ti, Nb, Cr であることが分かった。古典的な水素脆化のメカニズムは応力集中部への水素の濃化による水素助長割れであり¹⁸⁾、水素が拡散しない -196℃の低温でも報告事例¹⁹⁾がある。本実験の 316L-HiNi で発生した内部割れは、300℃×96h で析出した MX 型炭窒化物のトラップ水素がシャルピー衝撃試験により析出物と母材の界面強度を低下させ、析出物を起点としたき裂(ポイド)の発生と進展を促進した水素助長割れが考えられる。

5. 結 言

本稿では、STH2 厚鋼板の液体水素用途への利用技術として、TIG 溶接継手の特性評価結果と低温での耐破壊特性および耐水素脆化特性についてまとめた。

STH2 の共金を用いた TIG 溶接継手は、液体水素(-253℃)において SUS316L と比較して約 2 倍の 0.2%PS と高いシャルピー吸収エネルギーを示した。-196℃での予歪とシャルピー衝撃試験により、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を抑制して良好な耐破壊特性を有し、約 30ppm 水素を吸蔵した際にも耐破壊特性を維持した。STH2 の低温での 0.2%PS と TS の上昇は γ_{SFE} の低下による γ 相の転位組織の変化に基づくと考えられる。また、STH2 は過度なプラナー転位列の発達による応力集

中の局在化が抑制された結果、良好な耐破壊特性を発現したと推察する。今後、STH2 厚鋼板の液体水素貯槽への適用推進は、省資源化と薄肉化による材料コストの低減ならびに溶接作業性の改善に繋がることが期待できる。

参考文献

- 1) 山田敏弘 ほか：高圧ガス. 49 (10), 29 (2012)
- 2) 高圧ガス保安協会：一般ガス保安規則. 2020
- 3) 日刊工業新聞社：ステンレス鋼便覧. 3, ステンレス協会編, 1995, p.568
- 4) 秦野正治 ほか：燃料電池. 12 (4), 70 (2013)
- 5) Matsumoto, K. et al.: ASME PVP. 97656 (2013)
- 6) NEDO：水素利用技術研究開発事業 成果報告書. 2018
- 7) 秦野正治 ほか：日本製鉄技報. (416), 58 (2020)
- 8) 土田紀之 ほか：日本金属学会誌. 72 (9), 769 (2008)
- 9) 秦野正治 ほか：自動車技術会論文集. 54 (5), (2023) in press
- 10) 木村光男 ほか：圧力技術. 60 (1), 24 (2022)
- 11) NEDO：水素社会構築共通基盤整備事業 水素の有効利用ガイドブック. 2008, p.100
- 12) 藪本政男 ほか：圧力技術. 38 (5), 59 (2000)
- 13) NEDO：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 平成 9 年度成果報告書. 1998, p.219
- 14) 福山誠司 ほか：日本金属学会誌. 67 (9), 456 (2003)
- 15) Hatano, M. et al.: Phil. Mag. Lett. 99, 404 (2019)
- 16) 三浦立 ほか：鉄と鋼. 6, 131 (1987)
- 17) 増村拓朗 ほか：熱処理. 59 (4), 222 (2019)
- 18) Nelson, H.G.: American Society for Testing and Materials. 543, 152 (1972)
- 19) Harvery, D.P. et al.: J. Mater. Sci. 29, 5485 (1994)



秦野正治 Masaharu HATANO
日鉄ステンレス(株)
研究センター 新エネルギー材料研究部
上席主幹研究員 工学博士
山口県光市島田3434 〒743-8550



山本洋一 Yoichi YAMAMOTO
日鉄ステンレス(株)
八幡製造所 厚板管理室 室長(部長)



菅生三月 Mitsuki SUGEOI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 新エネルギー材料研究部
主任研究員



濱田辰巳 Tatsumi HAMADA
日鉄ステンレス(株)
八幡製造所 厚板管理室 主幹