

技術論文

# 液化水素輸送～ガス化で要求される高強度，耐水素脆化特性，低温靱性を満足するHYDLIQUID®の開発

## Development of HYDLIQUID™: Satisfies the High Strength, Hydrogen Embrittlement Resistance, and Cryogenic Toughness Required for Liquefied Hydrogen from Transport to Gasification

井澤 貴央\*  
Takahiro IZAWA

小薄 孝裕  
Takahiro OSUKI

浄徳 佳奈  
Kana JOTOKU

中村 潤  
Jun NAKAMURA

### 抄 録

脱炭素社会実現に向けて、クリーンエネルギーの水素を活用したサプライチェーン構築における技術的進歩は目覚ましいものがある。日本製鉄(株)では圧縮ガスを利用した水素ステーションをターゲットに耐水素脆性に優れ、高強度かつ溶接が可能な HRX19® を開発し、国内の多くの水素ステーションで採用されている。一方、燃料電池車の水素ステーション利用の増加によって多量の水素を充填する必要がある場合、水素ガスの輸送効率が高い液化水素を用いた水素ステーションが増加することが期待される。その場合は高強度と耐水素脆性に加えて低温靱性も要求されるため、新たに -253℃以上で優れた耐水素脆性と低温靱性を満足する高窒素含有ステンレス鋼 HYDLIQUID® を開発した。

### Abstract

Amid global efforts toward a decarbonized society, there have been remarkable technological advances in the construction of supply chains utilizing hydrogen. Nippon Steel Corporation has developed the austenitic stainless steel with good hydrogen embrittlement resistance, high strength, and good weldability, called HYDREXEL™, for hydrogen gas application. HYDREXEL has already been applied in many hydrogen gas stations in Japan. On the other hand, hydrogen gas stations feeding the liquefied hydrogen with better transportation efficiency compared to high pressure hydrogen gas are increasing because of the increase of Fuel Cell Vehicles. Excellent low-temperature toughness is required in addition to both high strength and hydrogen embrittlement resistance for the utilized stainless steel in hydrogen gas application using liquefied hydrogen. Therefore, we have developed a new austenitic stainless steel containing high nitrogen content with superior hydrogen gas embrittlement over -253 deg.C and good low-temperature toughness called HYDLIQUID™.

## 1. 緒 言

水素は、石炭や石油のような化石燃料に代わる CO<sub>2</sub> 排出を伴わない次世代エネルギーの一つとして注目されており、国家戦略として水素社会実現に向けた取り組みが加速している。2009年に市場投入された家庭用燃料電池は順調に設置数を増やしている。また、日本の CO<sub>2</sub> 排出量の約 20% は運輸部門からであり、その約 85% を占める自動車業界は、CO<sub>2</sub> 排出ゼロである電気自動車や燃料電池車の普及拡大に積極的に取り組んでいる。2014年には水素を動力源とする燃料電池車の商用販売が開始され、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。日本

水素ステーションネットワーク合同会社によると、2023年5月17日時点で稼働している水素ステーションは156基、167箇所であり、2025年までに320箇所、グリーン成長戦略において2030年までに1000基の建設が目標とされている。

図1は水素ステーションの構成を示す。水素ステーションは水素ガスをタンクローリーで運んでくるオフサイト型と水素ステーション内部に水素製造装置を用いて水素ガスを製造するオンサイト型の2種に分けられる。今後、燃料電池車の水素ステーション利用が増加すれば多量の水素を運搬する必要があり、水素ガスの輸送効率が悪いことが課題である。そのため、将来的には体積が水素ガスに対して

\* 関西製鉄所 品質管理部 油井管・ラインパイプ商品企画室 主査 兵庫県尼崎市東向島西之町1 〒660-0856

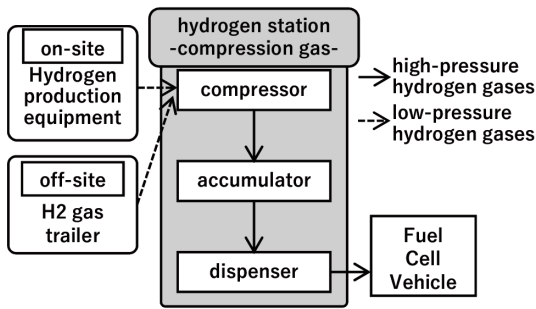


図1 圧縮水素ガスを利用した水素ステーションの構成と水素ガス供給の流れ  
Configuration of hydrogen gas station utilizing high pressure hydrogen gas and hydrogen gas flow

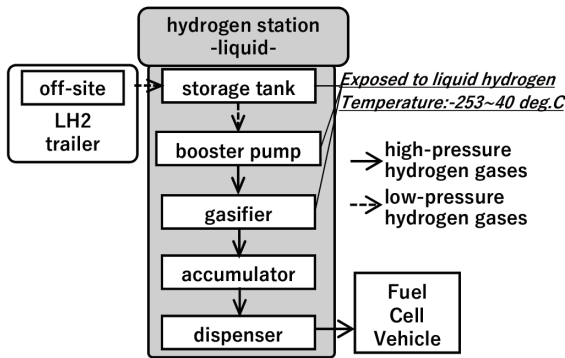


図2 液化水素を利用した水素ステーションの構成と水素ガス供給の流れ  
Configuration of hydrogen gas station utilizing liquefied hydrogen and hydrogen gas flow

約 800 分の 1 となる液化水素で運搬することが本格的に検討される可能性が高い。

一方、液化水素を水素ステーションで用いる場合は液体から気体に水素を変換する気化器が必要となり、そこで使用される鋼材には優れた低温靱性と  $-253^{\circ}\text{C}$  以上の低温域で良好な耐水素脆性が必要となる。更に水素ステーションのコンパクト化や建設コスト削減のため、運搬した液化水素を昇圧ポンプで高圧化した図 2 のような液化水素ステーションも検討されている。その場合は、低温靱性と耐水素脆性に加えて高強度も必要となる。そこで、圧縮水素ガスを利用した水素ステーション用に開発した HRX19 (海外表記名 HYDREXEL) の知見を活用し、上記の環境下で使用可能な新たな高窒素含有ステンレス鋼 HYDLIQUID を開発した。

## 2. HYDLIQUIDの開発思想

### 2.1 低温環境で使用する鋼材への必要性

高圧水素ガス環境下でのステンレス鋼の耐水素脆性は温度低下によって増加する加工誘起マルテンサイト量と減少する鋼材中の水素拡散速度に影響し、約  $-80^{\circ}\text{C}$  で耐水素脆性が最も低下することが知られている<sup>2)</sup>。液化水素ステーションの気化器では  $-253^{\circ}\text{C}$  ~ 常温にわたる温度変化が生

じるため、約  $-80^{\circ}\text{C}$  で優れた耐水素脆性を確保する必要がある。

また、液化水素ステーション中の気化器のような高圧ガス特定設備では、高圧ガス保安協会が定める特定設備検査規則関係例示基準集別添 1 第 4 条 3 項に記載された ASME Section VIII Division 1 (1998 年) 中の鋼材が使用可能である。また最低設計金属温度 (Minimum Design Metal Temperature: MDMT) が  $-196^{\circ}\text{C}$  以下の場合は  $-196^{\circ}\text{C}$  におけるシャルピー衝撃試験にて横膨出量  $0.46\text{mm}$  以上を満足する必要がある。そのため、液化水素ステーションの気化器に使用する鋼材は上記を満足する必要がある。

### 2.2 耐水素脆性確保のための設計思想

優れた耐水素脆性と低温靱性を有する高強度ステンレス鋼を開発すべく、ASME Section VIII Division 1 (1998 年) Part UHA に規定された高窒素ステンレス鋼 XM-19 をもとに開発された HRX19 に着目した。HRX19 は高窒素に起因した塑性変形中の転位のプラナー化による耐水素脆性の低下に対し、Cr, Mn 量等を最適化して転位構造をセル化することで優れた耐水素脆性を確保した高窒素含有ステンレス鋼である<sup>3-6)</sup>。このような転位構造の変化は積層欠陥エネルギーと相関があることが報告されており、SUS316L より優れた耐水素脆性を有する HRX19 と同等以上の積層欠陥エネルギーと加工誘起マルテンサイトの生成を抑制するオーステナイト組織の安定性 ( $\text{Ni 当量} = [\text{Ni}] + 0.65[\text{Cr}] + 0.98[\text{Mo}] + 1.05[\text{Mn}] + 0.35[\text{Si}] + 12.6[\text{C}]$ , [ ] は各元素の mass%) を確保可能な XM-19 に基づく成分設計とすることで約  $-80^{\circ}\text{C}$  での耐水素脆性を確保することが可能であると考えた。

### 2.3 低温靱性向上の設計思想

一般にオーステナイト系ステンレス鋼は極低温域でも延性破壊するため、良好な低温靱性を有している<sup>7)</sup>。しかしながら、XM-19 のような高濃度の窒素を固溶する高窒素ステンレス鋼はオーステナイト組織にも関わらず低温脆化を示すことが知られている<sup>8)</sup>。その要因としては様々な仮説が提唱されているが、例えば変形双晶が発生し、交差点での応力集中によるき裂の進展<sup>9)</sup>、 $\{111\}$  すべり面上にすべり帯が集積することによるオーステナイト相のすべり面分離破壊の発生<sup>10)</sup>、転位のプラナー化による交差すべりの抑制によって転位が交差すべりの交点や粒界にパイルアップし、応力集中によって破壊の起点が形成されて脆的な破壊に至る<sup>11,12)</sup>、等が報告されている<sup>9-12)</sup>。いずれも、高窒素ステンレス鋼の低温脆化を抑制するためには可動転位密度の増加による応力緩和が有効であることを示しており、積層欠陥エネルギーの増加による交差すべりの促進や転位の移動を阻害して応力集中の起点となる粗大介在物 / 析出物の低減が有効である<sup>13,14)</sup>。

そこで本開発では、HRX19 をベースに、N 量の低減によ

表 1 化学成分  
Nominal composition of materials used

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Ni equivalent (mass%)
HYDLIQUID	0.005 -0.060	0.20 -1.00	4.30 -6.00	≤0.030	≤0.001	12.00 -13.50	21.50 -23.50	1.50 -3.00	0.10 -0.20	0.10 -0.20	0.20 -0.40	≥32.09
ASME XM-19	≤0.06	≤1.00	4.0 -6.0	≤0.045	≤0.030	11.5 -13.5	20.5 -23.5	1.50 -3.00	0.10 -0.30	0.10 -0.30	0.20 -0.40	N.A.
HYDREXEL	0.005 -0.060	0.20 -1.00	4.30 -6.00	≤0.030	≤0.001	12.00 -13.50	21.50 -23.50	1.50 -3.00	0.15 -0.30	0.15 -0.30	0.25 -0.40	≥32.09

る積層欠陥エネルギーの更なる増加と Nb, V 量と製造条件の最適化による粗大窒化物の低減を図ることで低温靱性を確保することが可能であると考えた<sup>15)</sup>。

### 2.4 HYDLIQUID の狙い成分と機械的性質

上記思想に基づいて開発した HYDLIQUID の化学成分を表 1、機械特性を表 2 に示す。HYDLIQUID の化学成分は XM-19 を満足しており、HRX19 と比較して低 N, 低 Nb, 低 V 化した化学成分としている。HYDLIQUID の保証 Ni 当量は HRX19 と同じく 32.09mass% 以上であり、HRX19 と同等の加工誘起マルテンサイトの抑制効果を確保するとともに、N 量の減少によって積層欠陥エネルギーも増加していることから少なくとも HRX19 と同等以上の耐水素脆性を有している。また、低 N, 低 Nb, 低 V 化によって固溶強化や析出強化が HRX19 と比べて小さくなるため保証引張強度は XM-19 と同じ 690MPa 以上であるが、低 N 化による積層欠陥エネルギーの増加と Nb, V 量減少による窒化物の粗大化抑制効果によって ASME Section VIII Division 1 (1998 年) Part UHA で要求される -196℃でのシャルピー試験にて横膨出量 0.46mm 以上を保証することが可能となった。

## 3. HYDLIQUIDの性能

### 3.1 機械的性質

HYDLIQUID をベースに Nb 及び V 量を変化させた供試材をラボの真空誘導溶解装置にて溶製し、熱間鍛造にて外径 120mm の鋼棒を製造し、溶体化熱処理を施した。試験片は主鍛造方向に対して平行方向から引張試験片、垂直方向からシャルピー衝撃試験片をそれぞれ 4 本採取した。図 3 は常温での引張試験にて得られた平均引張強度と Nb+V 量の関係を示す。Nb+V 量の減少に伴い、引張強度は減少することがわかる。図 4 は -196℃でのシャルピー衝撃試験にて得られた横膨出量と Nb+V 量の関係を示す。Nb+V 量の減少によって横膨出量は増加しており、Nb+V 量の下限値を HRX19 の 0.30mass% から 0.20mass% に引き下げることによって良好な低温靱性を確保することが可能となることわかる。

次に、Nb+V 量を約 0.20mass% に固定し、N 量を変化させた供試材をラボの真空誘導溶解装置にて溶製し、熱間鍛

表 2 代表的機械的性質  
Mechanical property

	Tension testing at room temperature (Tensile Strength)	Impact testing at -196 deg.C (Lateral Expansion)
HYDLIQUID	Min 690 MPa	Min 0.46 mm
ASME XM-19	Min 690 MPa	N.A.
HYDREXEL	Min 800 MPa	N.A.

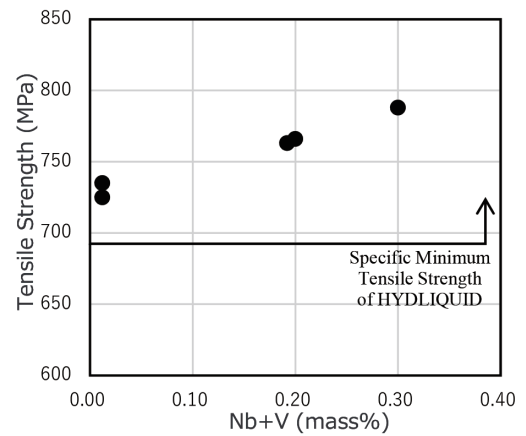


図 3 引張強さに及ぼす Nb と V の影響  
Effect of Nb+V content on tensile strength at room temperature

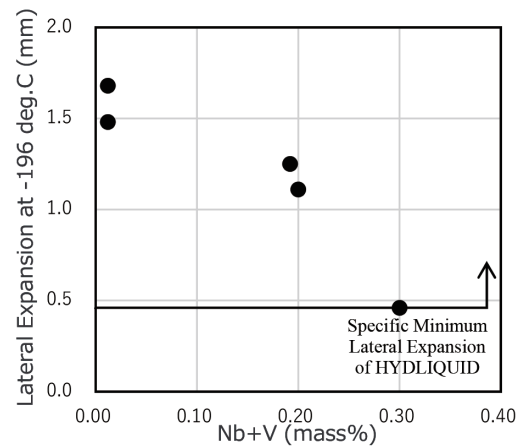


図 4 低温靱性に及ぼす Nb と V の影響  
Effect of Nb+V content on low-temperature toughness at -196 deg.C

造にて外径 120mm の鋼棒を製造し、溶体化熱処理を施した。試験片は同じく主鍛造方向に対して平行方向から引張

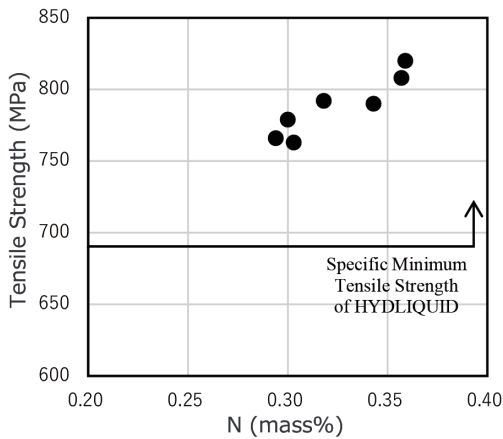


図5 引張強さに及ぼすNの影響

Effect of N content on tensile strength at room temperature

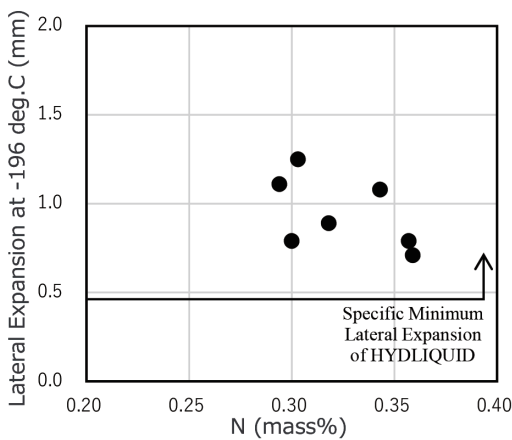


図6 低温靱性に及ぼすNの影響

Effect of N content on low-temperature toughness at -196 deg.C

試験片，垂直方向からシャルピー衝撃試験片をそれぞれ4本採取した。図5は常温での引張試験にて得られた平均引張強度とN量の関係を示す。N量の増加に伴って引張強さは増加するが，図6に示す-196℃でのシャルピー衝撃試験にて得られた横膨出量とN量の関係を見ると，N量の増加によって横膨出量は減少することがわかる。そのため，N量の下限値をHRX19の0.25mass%から0.20mass%に引き下げることによってXM-19の保証引張強度を確保しつつ，低温靱性を安定的に確保することが可能となることわかる。

### 3.2 耐水素脆性

高圧水素ガス環境下での鋼材の耐水素脆性の評価には低ひずみ速度引張試験 (Slow Strain Rate Test：以降SSRTと称す)が有効である<sup>2,6)</sup>。図7はSSRT試験機の構成を示す。SSRTでは，板状または丸棒の引張試験片を高圧水素ガス中，及び大気中または不活性ガス中で低ひずみ速度で引張り，各環境中での破断絞りや破断伸びの値を比較する。水素脆化しやすい鋼材は，高圧水素ガス環境中では破断伸び

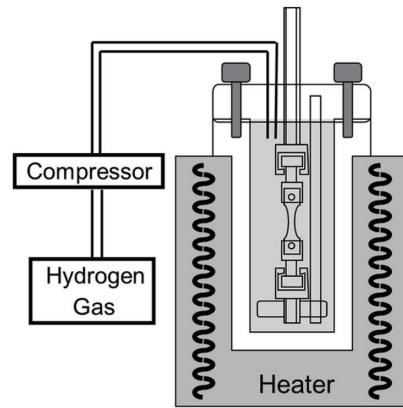


図7 SSRT試験機の構成<sup>5)</sup>  
Configuration of SSRT equipment<sup>5)</sup>

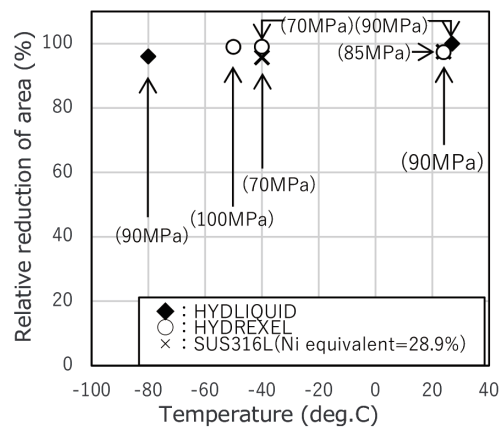


図8 相対破断絞りの温度依存性<sup>5)</sup>  
Effect of temperature on relative reduction of area<sup>5)</sup>

や破断絞りが大気中または不活性ガス中と比べて小さくなる。そこで，大気中または不活性ガス中の破断伸びや破断絞りに対する高圧水素ガス環境中での破断伸びや破断絞りの比である相対破断伸びや相対破断絞り (Relative Reduction of Area：以降RRAと称す)を用いて耐水素脆性を相対的に評価することが可能である。すなわち，相対破断伸びや相対破断絞りが高いほど，耐水素脆性に優れることを表している。またこれらの値が80%以上であれば耐水素脆化特性に優れる鋼材であることが報告されている<sup>2)</sup>。

図8は-80℃～室温の高圧水素ガス環境中におけるHYDLIQUIDのSSRT結果を示す。比較としてNi当量28.9%のSUS316LとHRX19の結果も併せて示す。試験は高圧水素ガス(最大100MPa)中で-80℃から室温においてひずみ速度 $3.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-5}$ /sで実施した。HYDLIQUIDは，特に最も水素脆化特性が低下する-80℃においてRRAが80%以上を満足しており，SUS316Lより優れた耐水素脆性を有することがわかった。

### 4. HYDLIQUID溶接継手の性能

HYDLIQUID溶接継手の性能を評価すべく，液化水素タ

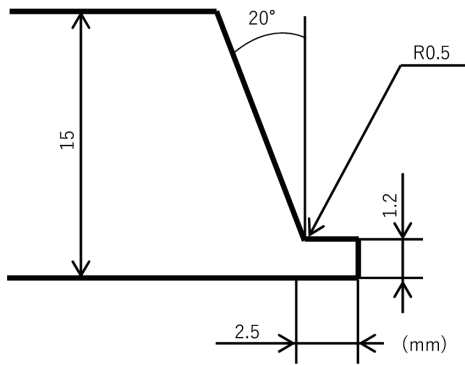


図9 溶接評価に用いた開先形状  
Groove shape of weld evaluation

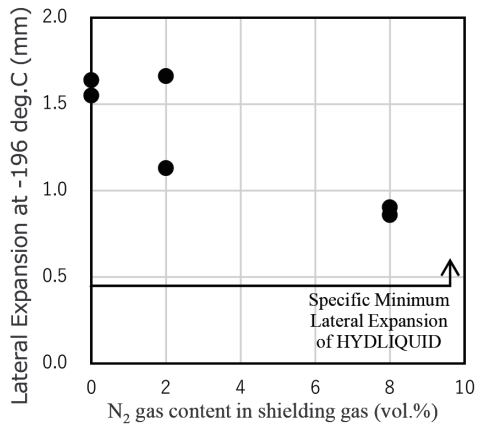


図10 溶接継手の低温靱性  
Low-temperature toughness of welded joints

シクや気化器で使用されている SUS316L の共金溶接材料 YS316L を用いてガスタングステンアーク溶接 (Gas Tungsten Arc Welding : 以降 GTAW と称す) 継手を作製した。使用した母材は真空誘導溶解後、熱間鍛造・熱間圧延を行い、溶体化熱処理を行った板材である。図9に示す開先形状に加工した HYDLIQUID 鋼板に対して線径 1.2mm の Ni 当量 28.6% の YS316L 溶接材料を用いて多層盛溶接を実施した。入熱は 7-12kJ/cm、バックシールドガスは Ar ガスを用い、パス間温度は 150℃以下に管理した。また予熱及び後熱は実施していない。YS316L 溶着金属の強度は HYDLIQUID 母材保証強度よりも低いため、本試験では Ar シールドガスへの窒素ガスの混合率を 0%、2%、8% に変化して各々の溶接継手を作製した。その後、溶接線に垂直方向から引張試験片及びシャルピー衝撃試験片 (ノッチ位置: 溶接金属) を採取した。

図10は-196℃での HYDLIQUID 溶接継手のシャルピー衝撃試験結果を示す。HYDLIQUID 溶接継手の低温靱性は Ar シールドガス中の窒素ガス混合率の増加によって低下するが、窒素ガス混合率が 8% の場合でも横膨出量 0.46mm 以上を満足することがわかった。

図11は HYDLIQUID 溶接継手の常温での引張試験結果

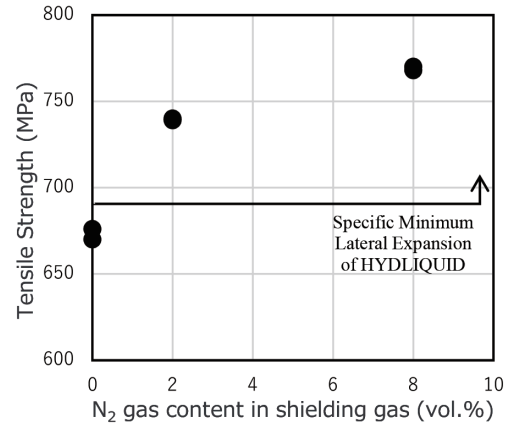


図11 溶接継手の引張強さ  
Tensile strength of welded joints

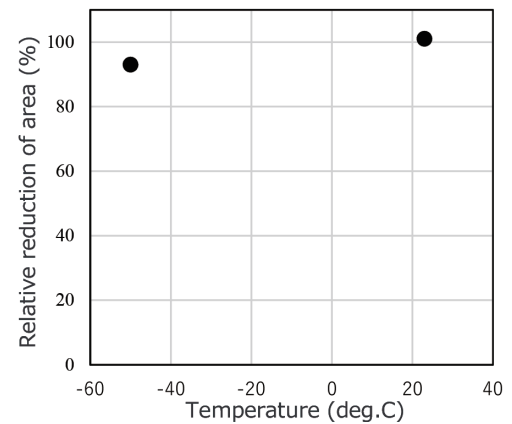


図12 溶接継手における相対破断絞りの温度依存性  
Effect of temperature on relative reduction of area in welded joints

を示す。100%Ar シールドガスを用いた場合、溶接金属強度は母材保証引張強度 690MPa 以上を満足することが困難であるが、少なくとも 2%以上の窒素ガス混合率を確保することで溶接継手の引張強さが 690MPa 以上を満足することが可能であることがわかった。

図12は、Ar+2%N<sub>2</sub> 混合シールドガスを用いて作製した HYDLIQUID 溶接継手の SSRT 結果を示す。試験温度(水素ガス圧力)は -50℃ (70MPa) 及び常温 (90MPa)、ひずみ速度は 3×10<sup>-6</sup>/s で実施した。HYDLIQUID 溶接継手の耐水素脆性は相対破断絞り 80%以上を満足しており、良好な耐水素脆性を有することがわかった。

## 5. 結 言

液化水素を利用した水素ステーションで使用される鋼材に必要な -253℃以上での優れた耐水素脆性と低温靱性を確保した高強度高窒素ステンレス鋼 HYDLIQUID を開発した。HYDLIQUID は液化水素を利用した水素ステーション用途向けに出荷した実績もあり、HRX19 と併せて水素ステーションの普及拡大に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 日本水素ステーションネットワーク合同会社ホームページ  
<https://www.jhym.co.jp/post-2930/>
- 2) 山田敏弘 ほか：高圧ガス. 49 (10), 885 (2012)
- 3) Nakagawa, H.: Proceedings of ASME PVP 2007, Paper No.2007-26762 (2007)
- 4) 小薄孝裕 ほか：水素の製造とその輸送，貯蔵，利用技術. 東京，技術情報協会，2022，第4章1節
- 5) 上山正樹 ほか：配管技術. 57 (12), 56 (2015)
- 6) 中村潤 ほか：まてりあ. 57 (2), 69 (2018)
- 7) 喜多清 ほか：鋳物. 46 (11), 975 (1974)
- 8) 友田陽：鉄と鋼. 80 (10), N538 (1994)
- 9) Mullner, P. et al.: Acta metal. Mater. 42 (7), 2211 (1994)
- 10) 小島真由美 ほか：日本金属学会誌. 73 (4), 283 (2009)
- 11) 石坂淳二 ほか：鉄と鋼. 78 (12), 1846 (1992)
- 12) Gavriljuk, V.G. et al.: Acta metal. Mater. 46 (4), 1157 (1998)
- 13) 斎藤鉄哉 ほか：鉄と鋼. 57 (6), 60 (1971)
- 14) 増村拓郎 ほか：熱処理. 59 (4), 222 (2019)
- 15) Yonezawa, T. et al.: Metallurgical and Materials Transactions A. 44A (13), 5884 (2013)



井澤貴央 Takahiro IZAWA  
関西製鉄所 品質管理部  
油井管・ラインパイプ商品企画室 主査  
兵庫県尼崎市東向島西之町1 〒660-0856



小薄孝裕 Takahiro OSUKI  
鉄鋼研究所 高靱性鋼材研究部  
高機能化研究室長 博士(工学)



浄徳佳奈 Kana JOTOKU  
元 関西技術研究部 材料研究室  
主任研究員  
現 大阪大学 接合科学研究所 特任助教



中村 潤 Jun NAKAMURA  
元 鉄鋼研究所 鋼管研究部 主幹研究員  
現 新エネルギー・産業技術総合開発機構  
環境部 主査