

高圧水素用高強度ステンレス鋼HRX19[®]の溶接性

Weldability of High-strength Stainless Steel for High Pressure Gaseous Hydrogen Environments

浄 徳 佳 奈* 中 村 潤 小 薄 孝 裕
Kana JOTOKU Jun NAKAMURA Takahiro OSUKI
 大 村 朋 彦 平 田 弘 征
Tomohiko OMURA Hiroyuki HIRATA

抄 録

水素社会実現に向け、燃料電池車普及のために必要な水素ステーションの建設が進められている。近年、水素ステーションにおいては、燃料電池車の航続距離の延長に伴う充填能力向上の観点から、充填圧力を 35MPa から 70MPa へと高圧化が指向されている。装置の大型化を伴わず、それを実現するためには配管用材料の高強度化が必要である。窒素による固溶強化を活用し、目標引張強さ 800MPa という高強度と耐水素脆化特性の両立を実現し、さらには溶接施工を可能とする高窒素含有ステンレス鋼 HRX19[®] を開発した。本開発品は 2014 年に高圧水素ステーションに採用、さらに 2015 年には、初めて溶接にて建設され、現在では国内の水素ステーションに広く適用されている。

Abstract

Construction of gaseous hydrogen stations for Fuel Cell Vehicles (FCV) is globally promoted to realize the hydrogen society. In recent years, higher pressure stations with design pressure of 70 MPa is being required from a viewpoint of increasing loading efficiency. For increasing gas pressure without enlarging equipment, higher strength material for piping is mandatory. HRX19TM, which contains high nitrogen content, has been developed as the material to satisfy high strength over 800 MPa, excellent resistance for hydrogen embrittlement and good weldability. It was practically used as piping of high pressure station in 2014. Then, in 2015, it was constructed by welding first time. Currently, HRX19TM is being widely used in high pressure gaseous hydrogen stations in Japan.

1. 緒 言

水素は次世代の中核エネルギーとして期待され、そのインフラストラクチャ整備が進められており、水素社会の実現に向け歩みを進めている。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、2014 年 12 月には

燃料電池車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) の商用発売が開始され、燃料供給基地となる水素ステーションは 2020 年度までに累計 160 か所を目標として建設が進められている。東京オリンピックでの水素タウン構想もあり、今後さらに建設が加速されるものと考えられる。

図 1 に水素ステーションの構成を示す。水素ステーション

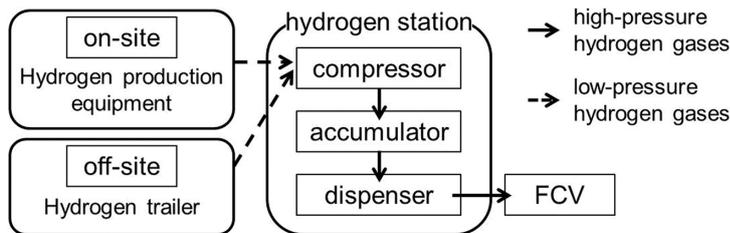


図 1 水素供給の流れとステーションの構成
Flow of hydrogen gas supply and configuration of high pressure hydrogen station

* 鉄鋼研究所 鋼管研究部 主任研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

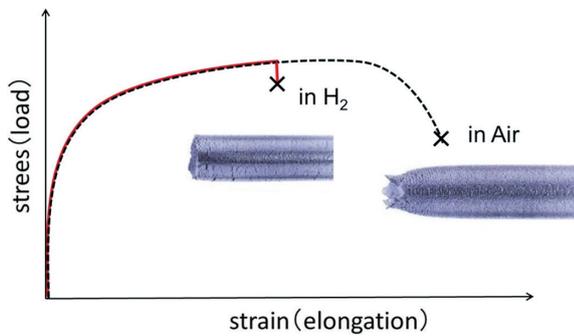


図2 水素脆化を示す模式図
Schematic illustration of hydrogen embrittlement

ンで使用される金属材料は高圧水素に曝されるため、優れた耐水素脆化特性が必要となる。水素脆化とは、金属材料中に水素原子が入り込み、図2に示すように材料の変形を阻害し脆化(伸び、絞り)が低下する現象である。一方で、FCVにおいては航続距離向上を狙い、70MPa級の水素タンクが搭載されている。これに伴い、水素ステーションで充填する水素は従来の35MPaからの更なる高圧化が必要となる。加えて、短時間での充填を可能とする必要があり、そのためには水素ガスの流路面積を確保する必要がある。つまり、配管の内径を確保しなければならない。装置の大型化(配管の大径、厚肉化)を伴わず、これらを実現するためには、耐圧性能から必要とされる配管肉厚の増加を抑制し、内径確保可能な高強度の金属材料が要求される(図1実線矢印部分は高強度材料が必要)。

70MPa級の高圧水素ステーションでは、後述のように化学成分を規定したSUS316Lが使用されてきた。しかしながら、SUS316Lの固溶化熱処理材では、必要な配管内径が確保できず、装置の大型化が避けられない。このため、冷間加工によって高強度化した材料が使用されることが多いが、この材料を溶接すると、溶接時の熱影響により強度が低下する。そのため、バルブや継手など各種機械継手により締結されてきた。例えばコーン&スレッド継手では、振動や熱応力による締結性能低下など、長時間使用時の信頼性が懸念されており、溶接施工が強く望まれていた。そこで、耐水素脆化特性に優れ、高強度、かつ溶接施工可能な

ステンレス鋼の要望に応えるべく、筆者らは高圧水素用高強度ステンレス鋼HRX19[®]を開発、実用化した。本報では、本鋼の開発コンセプトと諸特性、特に溶接性について述べる。

2. 高圧水素用高強度ステンレス鋼HRX19[®]開発コンセプト

HRX19[®]の特長ならびに化学成分をそれぞれ表1および2に示す。耐水素脆化特性については、オーステナイト組織の安定度を示すNi当量(Ni当量=[Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo]+1.05[Mn]+0.35[Si]+12.6[C],尚[]は各元素の質量%を示す)で整理される。高圧ガス保安法では、水素ステーションで-45℃以上の温度域で使用される材料に対してNi当量 $\geq 28.5\%$ (-45℃でSUS316Lが水素脆化を生じない必要値)であることが規定されている。本鋼はNi添加量をSUS316Lレベルに抑える一方で、Niと比して安価な元素であるMn、CrやNの添加量を適正化することにより、Ni当量 $\geq 32.09\%$ を実現した。強度に関しては、N含有量を従来のステンレス鋼よりも高くすることで、目標の引張強さ(TS)800MPa以上を達成した。また、固溶化熱処理状態で高強度を達成しているため、溶接施工も可能となる。

3. 耐水素脆化特性

高圧水素環境での金属材料の耐水素脆化特性の評価には低ひずみ速度引張試験(SSRT: Slow Strain Rate Test)が用いられる²⁴⁾。試験機の構成を図3に示す。SSRTでは板状あるいは丸棒の引張試験片を水素中および大気中(もしくは不活性ガス中)で低ひずみ速度で引張り、絞りや伸びの値を比較する。一般的に、大気中(もしくは不活性ガス中)での絞りの値に対する水素中の絞りの値の比を示す相対破断絞りが高いほど耐水素脆化特性に優れる。試験は、定格荷重10kNの試験機を用い、-40℃から150℃では最大90MPa、-50℃では100MPaにて実施した。ひずみ速度は $3 \times 10^{-6} \text{ s}$ とした。

図4に高圧水素中におけるSSRTの結果を示す。比較としてNi当量28.9%のSUS316Lの結果も併せて示す。Ni当

表1 HRX19[®]の特長
Characteristics of HRX19TM

Performance	Specification	SUS316L		HRX19 TM
		Solution heat treatment	Cold work	Solution heat treatment
Resistance to hydrogen embrittlement	Ni equivalent $\geq 28.5\%$	○	○	◎
High-strength material	TS $\geq 800 \text{ MPa}$	×	△	○
Weldability	TS of welded joint $\geq 800 \text{ MPa}$	×	×	○

◎: Outstanding, ○: Good, △: Acceptable, ×: Not acceptable

表2 化学成分 (mass%)
Nominal compositions of materials used (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Ni equivalent
0.005-0.06	0.2-1.0	4.3-6.0	≤ 0.03	≤ 0.001	12.0-13.5	21.0-23.5	1.5-3.0	0.15-0.30	0.15-0.30	0.25-0.40	≥ 32.09

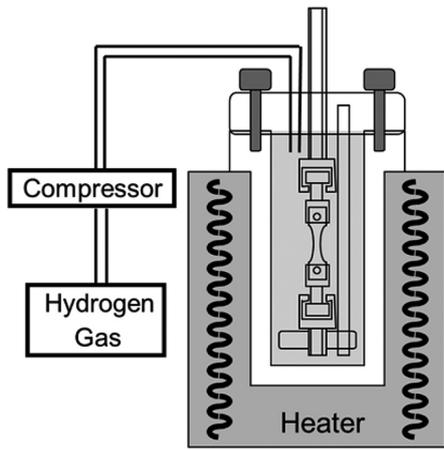


図3 SSRT試験機の構成
Configuration of SSRT equipment

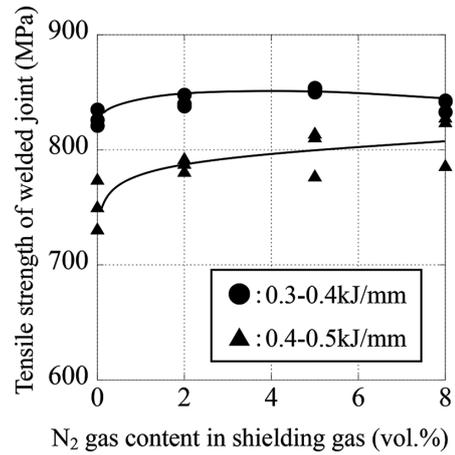


図5 溶接継手の引張試験結果
Tensile test results of welded joints

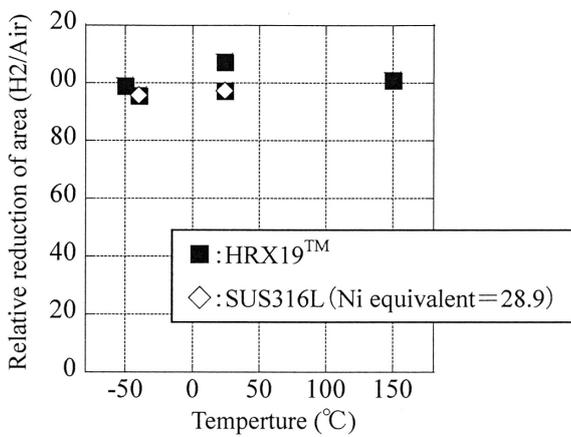


図4 相対破断絞りの温度依存性
Effect of temperature on relative reduction of area

量が32%を超える本鋼は、 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の広い範囲で相対破断絞りが90%を超え、SUS316Lと同等以上の優れた耐水素脆化特性を有する。

4. 溶接部の特性

4.1 ノンフィラー溶接継手

ノンフィラー溶接継手は板厚2.2mmの供試鋼板の端部にI開先を機械加工により設け、突き合わせた後、溶接材料を使用せずにGTAW (Gas Tungsten Arc Welding)にて作製した。尚、溶接入熱は0.3~0.5kJ/mmとし、シールドガスは純ArもしくはAr+2~8vol.%N₂、ならびにバックシールドガスは純N₂を用いた。

シールドガス中の窒素混合率および溶接入熱を変化させた溶接継手の引張試験結果を図5に示す。いずれの入熱においても、引張強さはシールドガス中の窒素混合率2vol.%までは大きくなり、その後飽和する。一方、シールドガス中の窒素混合率が同じ場合、0.3~0.4kJ/mmの継手の方が引張強さは高く、母材の目標強度である800MPaを満足する。図6は、0.4~0.5kJ/mmの継手の溶接金属中の δ フェライト量を測定した結果を示す。純Arのシールドガ

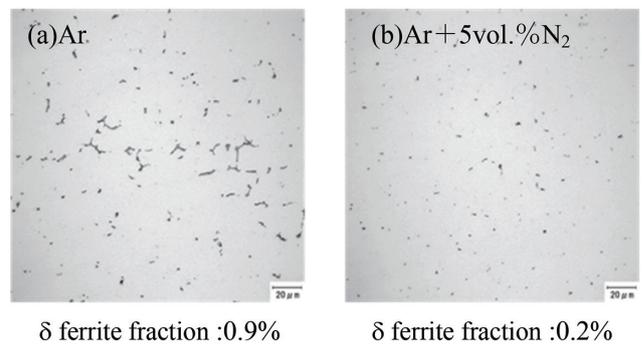


図6 高入熱条件(0.4~0.5kJ/mm)の溶接金属組織
Microstructures of weld metals
(weld heat input: 0.4~0.5kJ/mm)

表3 溶接材料の化学成分 (mass%)
Compositions of consumables used (mass%)

Type	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
YS309MoL	0.02	0.5	1.5	13.8	23.1	2.2	0.08
YS308H	0.06	0.4	2.0	10.2	19.7	—	0.03
YS308N2	0.07	0.2	2.1	9.7	21.4	—	0.15
ER209	0.04	0.4	5.8	9.9	21.3	1.6	0.20

スを使用した場合には、若干 δ フェライトが残存するものの、シールドガス中の窒素混合率が5vol.%を超えるとほぼオーステナイト単相となるため、 δ フェライト相の微細分散による強化が消失して窒素量の増加による固溶強化と相殺されるため、更なるシールドガス中の窒素混合率の増加に対し見かけ上引張強さが飽和したと考えられる。

4.2 フィラー溶接継手

4.2.1 溶接継手の高強度化

フィラー溶接継手は厚さ4mmの供試鋼板の端部にU開先を機械加工により設け、突き合わせた後、表3に示す市販溶接材料を用いて、GTAWにて作製した。いずれの溶接材料も外径は1.2mmである。尚、溶接入熱は0.4~0.8kJ/mmとし、シールドガスには純ArもしくはAr+2~8vol.%N₂、ならびにバックシールドガスには純N₂を用いた。

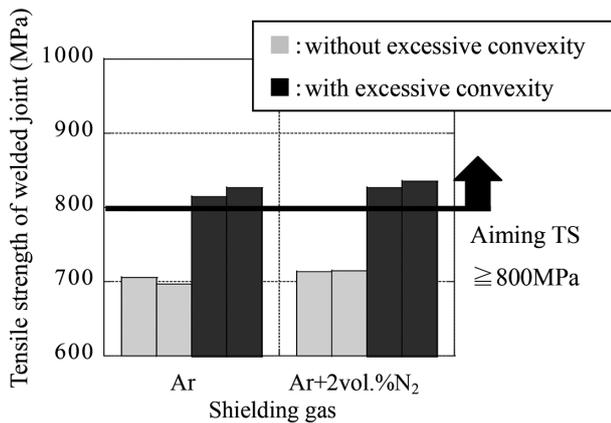


図7 溶接継手の引張試験結果
Tensile test results of welded joints

図7には、溶接材料にYS309MoLを用い、シールドガスに純ArもしくはAr+2vol.%N₂、バックシールドガスに純N₂を用いた溶接継手の引張試験結果を示す。試験には溶接時に形成される余盛りを有したままの試験片および削除した試験片を用いた。余盛りを有した試験片では、シールドガスに関わらず、溶接金属にて破断するものの、母材の目標引張強さである800MPaを満足する。シールドガスにAr+2vol.%N₂を用いた場合、純Arの場合と比べて引張強さが向上した。一方、余盛りを削除した試験片では、シールドガスにAr+2vol.%N₂を用いると引張強さは大きくなるものの、母材の目標引張強さを満足せず、溶接金属にて破断する。以上より、溶接施工条件の裕度拡大には溶接金属の高強度化が必要となる。

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属において、固溶強化に寄与する窒素量を増加させることを目的とし、シールドガスへの窒素添加による高強度化可否を検討した。シールドガス中の窒素混合率を変化させてYS309MoLを用いて作製した場合の溶接継手の引張試験結果および溶接金属中の窒素量を分析した結果を図8に示す。尚、破断位置はすべて溶接金属であった。シールドガス中の窒素混合率の増加により、引張強さは増加するが、シールドガス中の窒素混合率が2vol.%を超えると引張強さの増加は緩やかになる。一方、溶接金属中の窒素量は、シールドガス中の窒素混合率の増加とともに増加する。

図9に、異なる溶接材料を使用して同様に検討した結果を示す。溶接材料にYS308N2を用いると、YS309MoLを用いた場合と同様に溶接金属中の窒素量増加に伴い、溶接金属の引張強さは大きくなる。それに対して、YS308Hを用いた場合、引張強さは窒素量の増加に伴い、一旦低下し、それ以上になると増大する傾向が認められ、溶接材料によって、引張強さへの窒素の影響が異なる。さらに、ER209を用いた場合では、窒素量が0.43mass%を超える、つまりシールドガスの窒素混合率が5vol.%を超えると、溶接金属にブローホールが発生し、健全な溶接継手が得られなく

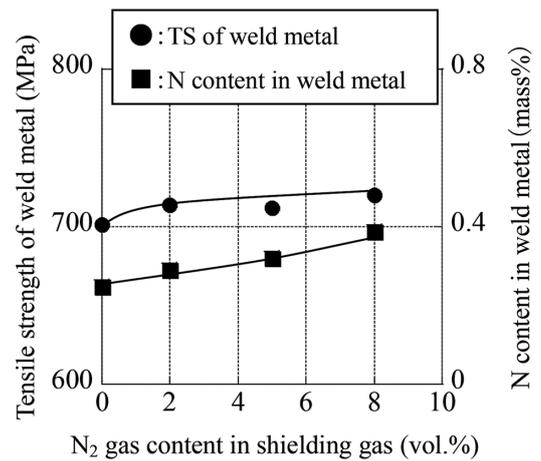


図8 溶接金属の引張強さおよび窒素量に及ぼすシールドガス中の窒素混合率の影響

Effect of N₂ gas content in shielding gas on tensile strength of weld metal and N content in weld metal

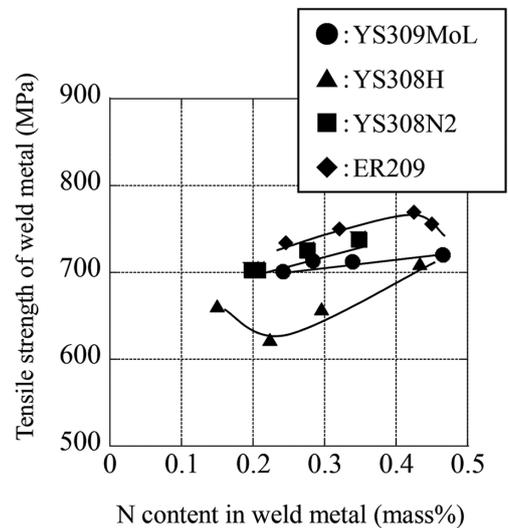


図9 溶接金属の引張強さと窒素量の関係
Relationship between tensile strength of weld metal and N content in several weld metals

なり、引張強さは低下する。

図9の結果より、YS308Hを用いた場合にのみ、溶接金属の引張強さに対する窒素量の影響が異なった。この理由は以下のように考えられる。従来、オーステナイト系ステンレス鋼の引張強さには、固溶元素、 δ フェライト、双晶間隔が影響すると言われている⁵⁾。凝固ままの組織である溶接金属においては、固溶元素および δ フェライトが影響すると考えられることから、溶接金属中の δ フェライト量を比較した。結果を図10に示す。それぞれの溶接材料において、溶接金属中の窒素量が最も低い場合、つまりシールドガスが純Arの場合、いずれの溶接材料においても5~8%程度の δ フェライトを含有している。

一方、窒素混合率が2vol.%の場合ではYS309MoLおよび308N2を用いた場合は、2~6%程度の δ フェライトを含有しているのに対し、YS308Hではほぼオーステナイト

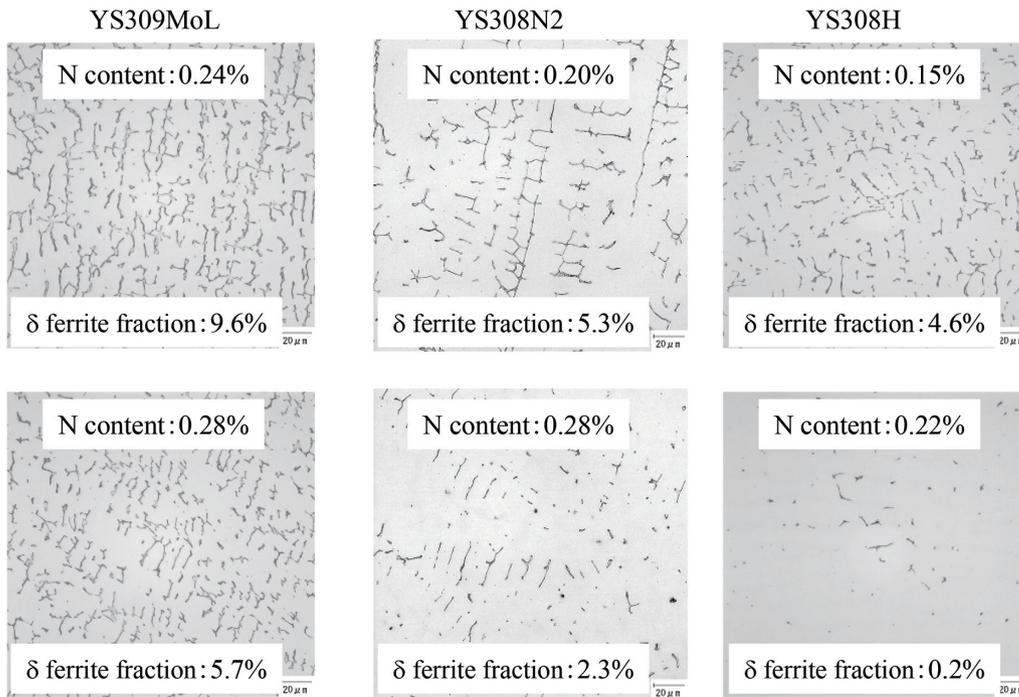


図 10 溶接金属のマイクロ組織
Microstructures of weld metals

単相である。このことから、YS308Hを用いた場合、溶接金属中の窒素量が約 0.22mass%までは窒素の増加に伴って、 δ フェライトが消失するため、それによる強度増大の効果が失われ、見かけ上、引張強さへの窒素の影響がほとんど認められなかったものと考えられた。一方、窒素量が約 0.22mass%を超えると溶接金属はオーステナイト単相となるため、組織の影響が小さくなり、窒素量の増加とともに引張強さが大きくなると推察された。その結果、YS308N2ではYS309MoLおよび308N2と異なった挙動を示したと考えられる。

以上より、溶接金属の高強度化には溶接金属中の窒素を活用するのみならず、 δ フェライトの影響および窒素以外の固溶元素の影響を考慮することにより、更なる高強度化が可能である。

4.2.2 溶接金属の高強度化

これまでの検討により、溶接金属の高強度化には溶接金属中の窒素量の増加が有効であると考えられる。そこで、溶接金属の引張強さの更なる向上を図るべく、溶接材料の化学成分の最適化を検討した。従来、溶接金属中の窒素吸収については多くの研究がなされており、溶接金属中の窒素量に及ぼす合金元素の影響は、平衡窒素溶解度に及ぼす影響とほぼ同様であると言われている⁹⁾。(1)式に示す溶融鉄合金における窒素吸収反応の平衡定数 K は(2)式で表わされる⁷⁾。

$$N_2(\text{gas}) = 2N(\text{in liquid metal}) \quad (1)$$

$$K = a_N \cdot (P_{N_2})^{-1/2} = f_N \cdot [\%N]_e \cdot (P_{N_2})^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、 a_N は溶融合金中の窒素活量、 f_N は溶融鉄合金中の

窒素の活量係数、 P_{N_2} は雰囲気中の窒素分圧 (atm) を示す。

一方、平衡状態における溶融鉄合金中の窒素の溶解度は(3)式で表わされる⁸⁾。(2)および(3)式より、溶融鉄合金中の溶解窒素量は(4)式のように表わされる。

$$\log K = -518/T - 1.063 \quad (3)$$

$$\log[\%N] = -518/T - 1.063 - \log f_N + 1/2 \cdot \log \sqrt{P_{N_2}} \quad (4)$$

以上より、温度 T 一定および窒素分圧 P_{N_2} を一定とした場合、溶融鉄合金中の溶解窒素量は f_N を小さくすると増大する。このことから、溶接金属においても f_N が小さいほど窒素の溶解度を高めることができると推定される。ここで、活量係数項は粉川らの報告にあるように、溶融鉄合金中の他の合金元素の相互作用助成係数と濃度から記述できる⁷⁾。

そこで、YS309MoLをベースに f_N を変化した各種溶接材料を作製し、溶接して得られた溶接金属中の窒素量ならびに溶接金属の引張強さとの関係を調査した。その結果を図11に示す。溶接材料の窒素の活量係数 f_N が小さくなると、溶接金属中の窒素量は増加して引張強さは向上しており、 f_N の低減が溶接金属の更なる高強度化に有効であることが明らかとなった。

4.3 溶接継手の耐水素脆化特性

図12には、ノンファイラー（溶接入熱：0.4～0.5kJ/mm、シールドガス：Ar+8vol.%N₂）およびファイラー（溶接材料：YS309MoL、シールドガス：純 Ar）溶接継手の耐水素脆化特性を評価した結果を示す。溶接継手の SSRT は、-40℃では70MPaにて、RTでは90MPaにて実施した。いずれの溶接継手の相対破断絞りも90%を超えており、優れた耐水素脆化特性を有する。

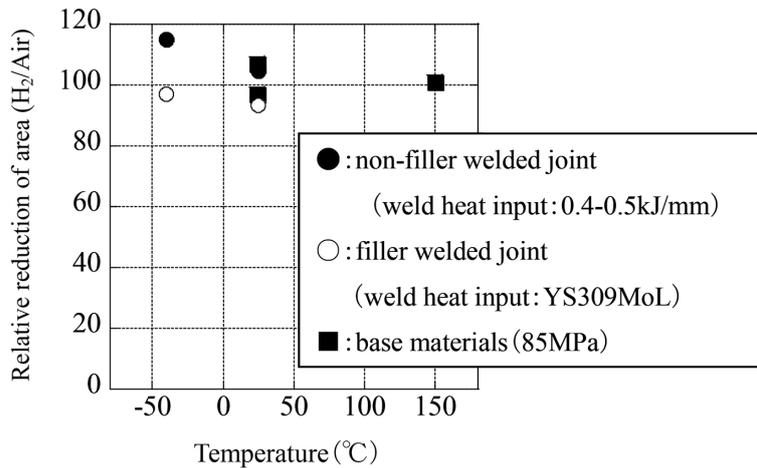


図 12 溶接継手の相対破断絞り値に及ぼす温度の影響
Effect of temperature on relative reduction of area of welded joint

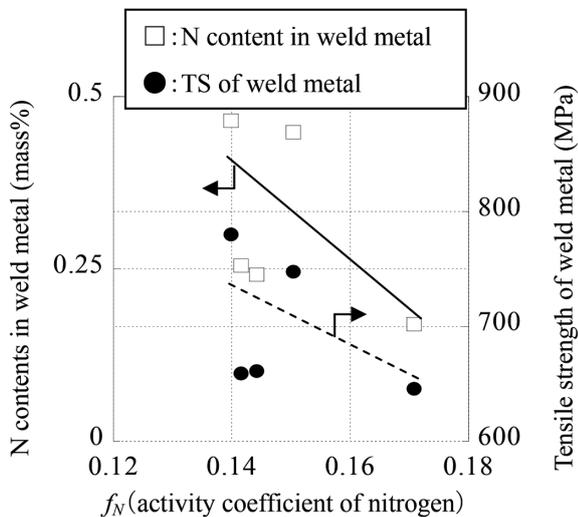


図 11 溶接金属中の窒素量および引張強さに対する窒素活量係数の影響
Effect of activity coefficient of nitrogen on N content in weld metal and tensile strength of weld metal

5. 結 言

高圧水素用高強度ステンレス鋼 HRX19[®] の開発コンセプトならびにその溶接性を中心に述べた。本鋼は、従来使用されていた SUS316L に比べ、高強度かつ溶接施工が可能であり、水素ステーションの小型化および信頼性向上に寄与する材料である。今後更なる適用拡大により水素社会への貢献が期待される。

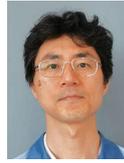
本研究の結果の一部は、NEDO 委託業務“水素利用技術研究開発事業”により得られたものである。

参考文献

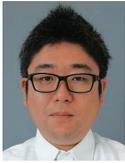
- 1) 山田敏弘, 小林英男: 高圧ガス, 49 (10), 885 (2012)
- 2) Omura, T., Kobayashi, K., Miyahara, M., Kudo, T.: Proceedings of World Hydrogen Technologies Convention 2005. 2005
- 3) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤越夫: 材料と環境, 55, 139 (2006)
- 4) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤越夫: 材料と環境, 55, 537 (2006)
- 5) Pickering, F.B.: Physical Metallurgy and the Design of Steels. Applied Science Pub. 231 (1978)
- 6) Kuwana, T., Kokawa, H., Nakaya, Y.: Nitrogen Absorption of Fe-Cr-Ni Ternary Alloys during Gas Tungsten Arc Welding. Quarterly Journal of the Japan Welding Society. 10 (3), 403-409 (1992) (in Japanese)
- 7) Kokawa, H.: Nitrogen Absorption and Desorption by Steels during Arc and Laser Welding. Journal of the Japan Welding Society. 72 (5), 112-121 (2003) (in Japanese)
- 8) 日本学術振興会 製鋼第 19 委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値. 日刊工業新聞社, 1984, p. 17



浄徳佳奈 Kana JOTOKU
鉄鋼研究所 鋼管研究部
主任研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



大村朋彦 Tomohiko OMURA
鉄鋼研究所 上席主幹研究員
リーディングリサーチャー 博士(工学)



中村 潤 Jun NAKAMURA
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
鋼管研究部 兼務 主任研究員



平田弘征 Hiroyuki HIRATA
鉄鋼研究所 接合研究部長
博士(工学)



小薄孝裕 Takahiro OSUKI
尼崎製造所 カスタマー技術部 製品技術室
主幹 博士(工学)