

# 水素用低Ni省Mo型オーステナイト鋼の開発

## Development of Austenitic Steel Reduced Amount of Nickel and Molybdenum for Hydrogen Use

秦野正治\* Masaharu HATANO 松本和久 Kazuhisa MATUMOTO 菅生三月 Mitsuki SUGEI 服部憲治 Kenji HATTORI

### 抄 録

水素用低 Ni 省 Mo 型 STH2 の合金設計に係る主要な研究成果ならびに実機試作した STH<sup>®</sup>2 鋼板の諸特性についてまとめた。STH2 の合金設計は、 $-40^{\circ}\text{C}$  の耐水素ガス脆性を得るために基本組成 (15Cr-9Mn+Ni) に対して、N や Cu の添加により Ni 当量 (三加の式)  $\geq 30.2$  とした。N や Cu の添加は、 $\gamma$  相安定度を高めるとともに歪の局所化を抑制しうる効果を見出した。耐水素ガス脆性は  $\gamma$  相安定度 (三加の式) と良い相関にあり、Ni に加えて N および Cu は耐水素ガス脆性に有効な元素であった。実機試作した STH2 鋼板 (Ni 当量 30.5) は高強度と高圧水素ガス中の適合性を兼備した。

### Abstract

We summarized the results related to the alloy design of austenitic steel reduced amount of Ni and Mo (STH2) for hydrogen use and the materials properties of the STH<sup>®</sup>2 steel sheet. The alloy design of STH2 was Ni equivalent (Sanga's equation  $\geq 30.2$ ) by added N and Cu to the basic composition (15Cr-9Mn+Ni) to obtain hydrogen gaseous embrittlement resistance at  $-40^{\circ}\text{C}$ . It has been found that the addition of N and Cu enhances the  $\gamma$  phase stability and suppresses the localization of strain. The hydrogen gaseous embrittlement resistance has a good correlation with the  $\gamma$  phase stability (Sanga's equation), and in addition to Ni, N and Cu were effective elements for the hydrogen gaseous embrittlement resistance. The STH2 steel sheet (Ni equivalent 30.5) has both high strength and compatibility with hydrogen gaseous embrittlement resistance.

## 1. 緒 言

日鉄ステンレス(株)は、2013年から日本製鉄(株)(旧新日鐵住金(株))との共同実施の下、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトに参画して高圧水素ガス環境に用いるステンレス鋼の研究開発を推進した<sup>1-3)</sup>。SUS316L(17.5Cr-12~14Ni-2Mo)や12%以上のNiを含有するSUS316は、高圧水素ガスの影響を受けにくい代表的なステンレス鋼である。これらステンレス鋼は、SUS304(18Cr-8Ni)と比較して引張試験などの塑性変形によってオーステナイト( $\gamma$ )相からマルテンサイト( $\alpha'$ )相の生成が抑制される。ステンレス鋼の水素脆性は $\gamma$ 相の安定度と関連づけて理解されている<sup>1-3)</sup>。最近、陽電子消滅法や放射光X線回折による組織解析から、 $\gamma$ 系ステンレス鋼の水素脆性は積層欠陥、イプシロン( $\epsilon$ )相、空孔性格子欠陥に係る組織因子の影響も解明されつつある<sup>4-6)</sup>。

現在、水素ステーションでの鋼材の使用環境は $-40\sim$

$250^{\circ}\text{C}$ 、 $20\sim 82\text{MPa}$ 水素ガスの範囲にあり、SUS316LおよびSUS316の使用が例示基準化されている<sup>7,8)</sup>。 $\gamma$ 相の安定度は、Ni当量式(平山の式): $12.6\text{C}+0.35\text{Si}+1.05\text{Mn}+\text{Ni}+0.65\text{Cr}+0.98\text{Mo}$ で求められている。日鉄ステンレスでは、高圧水素ガス環境の例示基準を満たすために、前記のNi当量を28.5以上に高めたSUS316L(316L-HNi)の厚板および薄板を商品化した。また、先のNEDO事業では、高圧水素ガス環境の適合性と高強度を兼備した水素用低Ni省Mo型 $\gamma$ 鋼(STH2)の提案に至っている<sup>3,9)</sup>。

上述した背景から日鉄ステンレスでは、レアメタルであるNiやMoを低減した省資源型の水素用STH<sup>®</sup>2<sup>\*1</sup>の開発を実施した。本稿では、水素用材料設計の考え方とSTH2の合金設計に係る主要な研究成果<sup>3,10)</sup>について述べる。最後に、本研究成果に基づいて実機試作したSTH2鋼板の諸特性について紹介する。

\*1 STH: Stainless Steel with Twinning Induced Plasticity for Hydrogen Energy Systems は日鉄ステンレス(株)の登録商標

## 2. 水素用材料設計の考え方

SUS316L は、構造設計の基準となる 0.2% 耐力が比較的小さく、高圧水素関連機器の軽量化や高圧化を指向していく上で課題もある。これまで、種々の高強度ステンレス鋼において水素ガス脆性が評価されてきた。高圧水素ガス中で引張試験した場合、SUS630 (マルテンサイト系) はラスマルテンサイトに沿う脆性破面<sup>1)</sup>、SUS329J4L (フェライト・オーステナイト二相系) ではフェライト相主体の脆性破面<sup>12)</sup>が観察されている。いずれの場合も、マルテンサイトやフェライトの bcc が脆化要因であることを示唆している。一方、Ni を Mn で置換して N を添加した TYPE205 系ステンレス鋼 (17.2Cr-14.6Mn-1.3Ni-0.37N) は高強度かつ  $\gamma$  相安定であるものの、水素ガス脆化しやすいことも知られている<sup>13)</sup>。著者らの研究成果から、SUS304 の水素ガス脆化は必ずしも加工誘起マルテンサイト ( $\alpha'$  相) の生成を伴うことなく  $\gamma$  相自体の塑性変形と強い相関があり、水素による歪の局所化に基づくことを明らかにした<sup>4,6)</sup>。上述した知見を踏まえて、良好な耐水素ガス脆性を得るための材料設計は、 $\alpha'$  相を生成し難い加工安定性の高い  $\gamma$  相を有し、高強度化した際にも歪の局所化を抑制しうる加工組織への制御がポイントであると着想した。

## 3. STH2 の合金設計

### 3.1 高強度化と加工組織の制御

STH2 は低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼を合金設計の指針とし、① SUS316L と比較した強度上昇と②歪の局所化を抑制しうる加工組織を両立する化学組成を検討した。具体的には、表 1 に示す Cr-Mn-Ni 鋼を真空溶製し、0.2% 耐力と加工組織について評価した。本検討では、 $\gamma$  相安定度を高める固溶元素として Mn や N および Cu の活用を考えた。 $\gamma$  相安定度の指標には N や Cu の係数を含む Ni 当量式 (三加の式<sup>14)</sup>) :  $Ni + 0.72Cr + 0.88Mo + 1.11Mn - 0.27Si + 0.53Cu + 12.93C + 7.55N$  を使用した。供試材の Ni 当量は 27.5 ~ 31.5 の範囲である。

図 1 は、低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼の合金元素と 0.2% 耐力の関係を示している。0.2% 耐力は、結晶粒度 GSN<sub>0.8</sub> に調整した 2mm 厚の冷延焼鈍板を JIS13 号 B 引張試験により測定した。測定した 0.2% 耐力は Cr, Mn, Ni, N, Cu の合金元素量の和として重回帰分析し、各元素の係数を求めた。C 量は意図的に変化させていないが、溶解のばらつきも考慮して C+N で重回帰分析した。0.2% 耐力の回帰式は、浸入型

表 1 供試材の化学組成  
Chemical compositions of test materials  
(mass%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	N	Ni <sub>eq</sub>
0.06	0.5	8.0-12.0	14.0-16.0	4.0-7.5	0-3.0	0.03-0.25	27.5-31.5
Ni <sub>eq</sub> = Ni + 0.72Cr + 0.88Mo + 1.11Mn - 0.27Si + 0.53Cu + 12.93C + 7.55N							

固溶元素である N 量の係数が大きく、次いで Cr と Mn も強化元素として作用した。他方、Ni と Cu は負の係数となり、高強度化への作用は小さいと見積られた。各元素の作用効果は、従来、Ni を主要な  $\gamma$  相安定元素とする 300 系ステンレス鋼で報告されている実験結果<sup>15)</sup> と概ね類似する傾向であった。

図 2 は、低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼の電子線後方散乱回折 (EBSD) 法による加工組織の解析事例であり、N および Cu 添加の作用効果について示している。供試材は a) Base 鋼 (15Cr-9Mn-6Ni), b) N 添加鋼 (0.1%N), c) Cu 添加鋼 (1%Cu) である。EBSD 法による組織解析は、室温・大気中の JIS13 号 B 引張試験により均一伸びの 30%EL を付与した試料で行った。Phase-MAP において、緑色が  $\gamma$  相 (fcc)、赤色が  $\alpha'$  相 (bcc) に対応する。Base 鋼では  $\alpha'$  相が約 10% 生成したが、N 添加鋼や Cu 添加鋼では  $\gamma$  単相であることが分かる。方位差の程度を示す KAM-MAP から  $\gamma$  相の加工組織に着目すると、Base 鋼は N 添加鋼および Cu 添加鋼と比較して結晶粒界近傍や結晶粒内の局所で方位差が高くなり (緑~黄)、歪の局所化がうかがえる。つまり、低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼において N や Cu の添加は、 $\gamma$  相安定度を高めるとともに歪の局所化を抑制しうる効果が見出された。

以上から、低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼の基本成分は、300N/mm<sup>2</sup> を超える 0.2% 耐力と歪の局所化を抑制しうる加工組織への制御から 15Cr-9Mn+Ni+N+Cu, Ni 当量  $\geq 29.0$  と選定した。

### 3.2 -40°C の耐水素ガス脆性

通常、 $\gamma$  系ステンレス鋼の水素ガス脆性は室温に比べて -40 ~ -70°C 付近の低温において顕在化する<sup>16)</sup>。この現象は、 $\alpha'$  相の分率と水素拡散係数との関係で説明されている。STH2 の合金設計は、前述した基本成分において -40°C の耐水素ガス脆性を得るものとした。具体的な評価は、15Cr-9Mn 鋼に対して、表 1 に示す範囲の Ni, N, Cu の添加によ

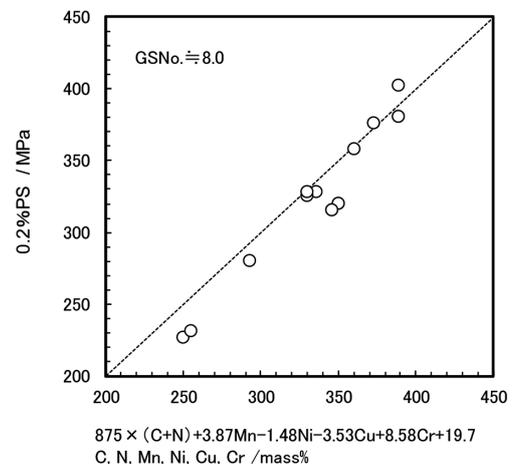


図 1 低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼の合金元素と 0.2% 耐力の関係  
Relationship between alloying elements and 0.2% proof stress of  $\gamma$  steels reduced amount of nickel and molybdenum

り Ni 当量を 29.0～31.5%の範囲で変化させた 13 鋼種の 30～45kg 真空溶解材で行った。真空溶解材は熱間鍛造および熱間圧延により 15mm の熱延板とし、1100℃で 4min の溶体化処理後水冷とした。溶体化処理材の板圧延方向より平行部径 3mm、平行部長さ 20mm の丸棒試験片を採取した。低歪速度引張試験 (SSRT) は -40℃で大気および 70 MPaH<sub>2</sub> 中、歪速度は 5.0×10<sup>-5</sup>s<sup>-1</sup>とした<sup>7)</sup>。

図 3 は、SSRT 後の破断部近傍における側面の観察例を示す。左上にはフェライトメータにより測定した α 相 (フェライト量) の値も記載した。大気中の破断試料はいずれもカップとコーンの破断形態を示し、α 相は Ni 当量の 29.0 から 30.7 への上昇により 28.2% から 2.8% まで低下した。70 MPaH<sub>2</sub> 中の破断試料は Ni 当量 29.0～29.6 で大気中と比較した伸びの低下を示し、図中矢印で示すような側面割れも観察された。Ni 当量 30.2～30.7 の破断試料は側面割れも皆無で大気中と変わらない破断形態を有した。これら破断試料の α 相は大気中と殆ど変わらなかった。図 4 には、

図 3 の破断試料の破面観察結果を示す。大気中はいずれもデンプル形状を有する延性破面であり、80%程度の破断絞りを有した。70 MPaH<sub>2</sub> 中は Ni 当量 29.0～29.6 で擬へき開破面<sup>13)</sup>を有し、破断絞りは 35～40%まで低下した。Ni 当量 30.2～30.7 において擬へき開破面は出現せず、大気中と変わらない延性破面と破断絞りを有した。

以上の結果から、-40℃の耐水素ガス脆性は Ni 当量 30.2 以上の低 Ni 省 Mo 型 γ 鋼で得られることが分かった。

-40℃の SSRT 試験で得られた相対絞り (70 MPaH<sub>2</sub> 中の絞り / 大気中の絞り) は Ni, N, Cu 量により重回帰分析し、耐水素ガス脆性に及ぼす Ni, N, Cu 添加の作用効果を見積もった。図 5 は、13 鋼種の相対絞りを Ni, N, Cu 量で重回帰分析した結果である。相対絞りとはこれら元素の添加量の関係は、相対絞り = 28.7Ni + 179N + 22.5Cu - 173.8 = 28.7 (Ni + 6.24N + 0.78Cu - 6.1) (各元素の単位 mass%) で重回帰された。重回帰分析より求めた Ni に対する N, Cu の係数はそれぞれ 6.24, 0.78 となり、γ 相安定度の指標である三加の

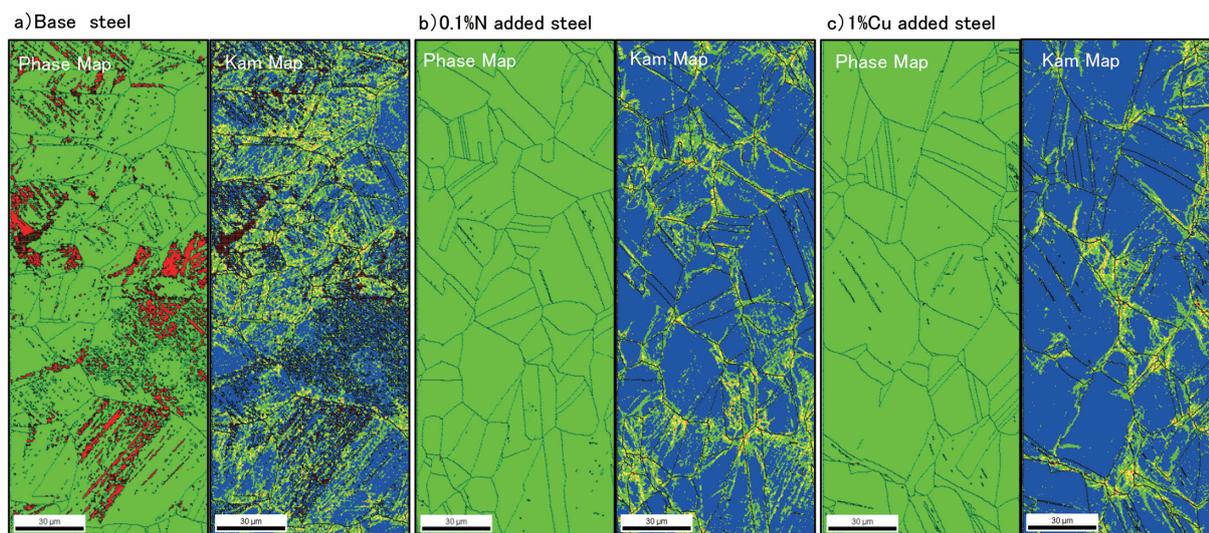


図 2 低 Ni 省 Mo 型 γ 鋼の EBSD 法による加工組織の解析  
Analysis of deformation structure of γ steels reduced amount of nickel and molybdenum by EBSD method

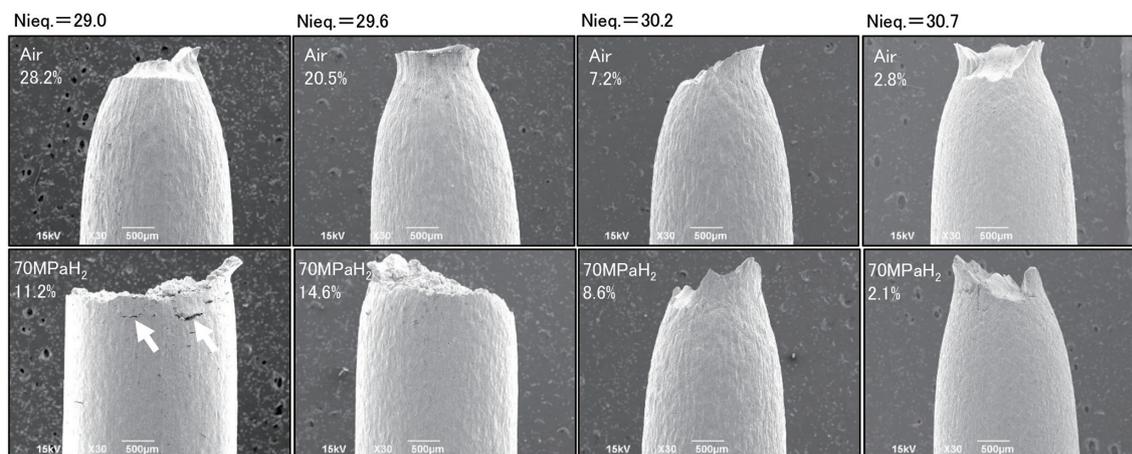


図 3 -40℃、大気中および 70 MPaH<sub>2</sub> 中 SSRT 後の破断部近傍の側壁  
Side view of fractured specimens after SSRT in gaseous hydrogen at 70 MPa and in air at -40℃

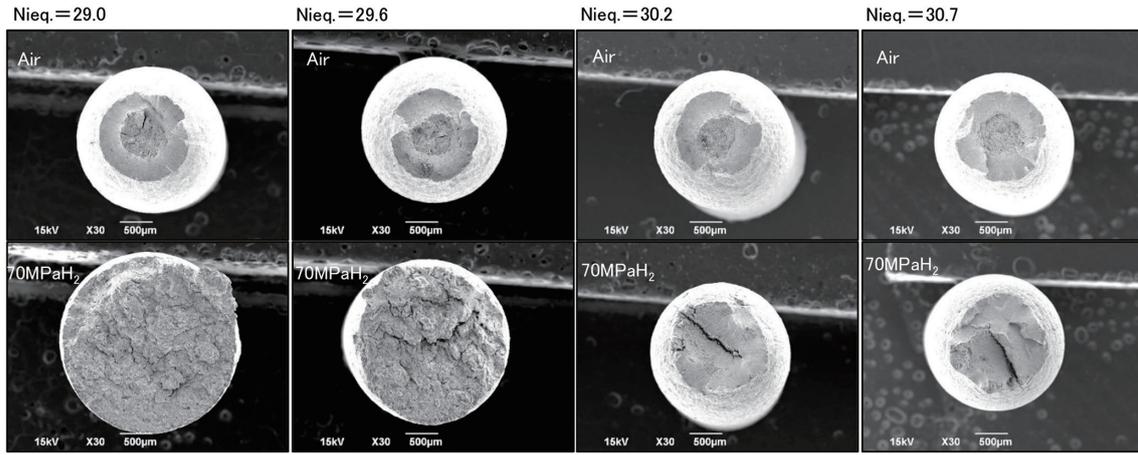


図4 -40℃, 大気中および 70MPaH<sub>2</sub> 中 SSRT 後の破面  
Fracture surface of the specimens after SSRT in gaseous hydrogen at 70MPa and in air at -40℃

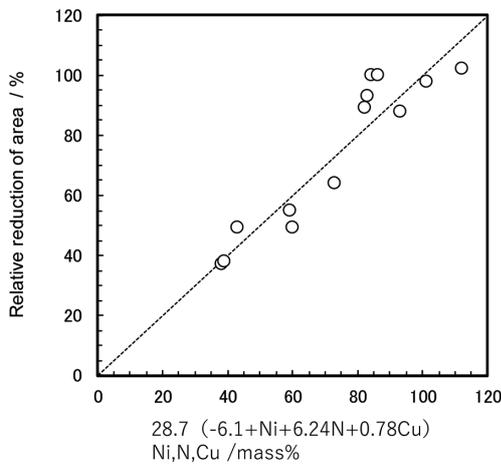


図5 -40℃, SSRT 後の相対絞りの Ni, N, Cu 量による重回帰分析

Multiple regression analysis of relative reduction of area after SSRT at -40℃ by Ni, N and Cu contents

式の係数 7.55, 0.53 と概ね一致した。これより, 低 Ni 省 Mo 型  $\gamma$  鋼の耐水素ガス脆性は  $\gamma$  相安定度と良い相関にあり, Ni に加えて N および Cu は耐水素ガス脆性に有効な元素であるといえる。

以上から, STH2 の合金設計は, -40℃の耐水素ガス脆性を得るために基本組成 (15Cr-9Mn+Ni) に対して, N や Cu の添加により Ni 当量 (三加の式)  $\geq 30.2$  とした。

#### 4. STH2鋼板の諸特性

本章では, 前章に述べた STH2 の合金設計に基づいて実機試作した STH2 鋼板 (Ni 当量 30.5) の特長ある諸特性について示す。特性評価には板厚 1.2mm, 2B 仕様の鋼板を使用した。

図6は, 0.2%耐力と引張強さの測定結果を示す。測定は JIS13 号 B 引張試験 (L 方向) とし, 歪速度は  $8.3 \times 10^{-3}/s$  である (JIS Z 2241 準拠)。-40~100℃において 0.2%耐力は 315~490MPa, 引張強さは 635~860MPa の範囲にあり, STH2 の強度は SUS316L (17.5Cr-12Ni-2Mo) の 1.2~1.5 倍に達した。また, STH2 の破断伸びは -40~100℃の温度によらず 45%程度であった。

図7には, -40℃の 70MPaH<sub>2</sub> 中 SSRT の応力-伸び曲線を示す。SSRT は平行部長さ 20mm, 幅 4mm の板状引張試験片 (L 方向) を作製し, 歪速度  $3 \times 10^{-3}/s$  で実施した。STH2 は引張強さ 900MPa, 破断伸び 60%超の高強度・高

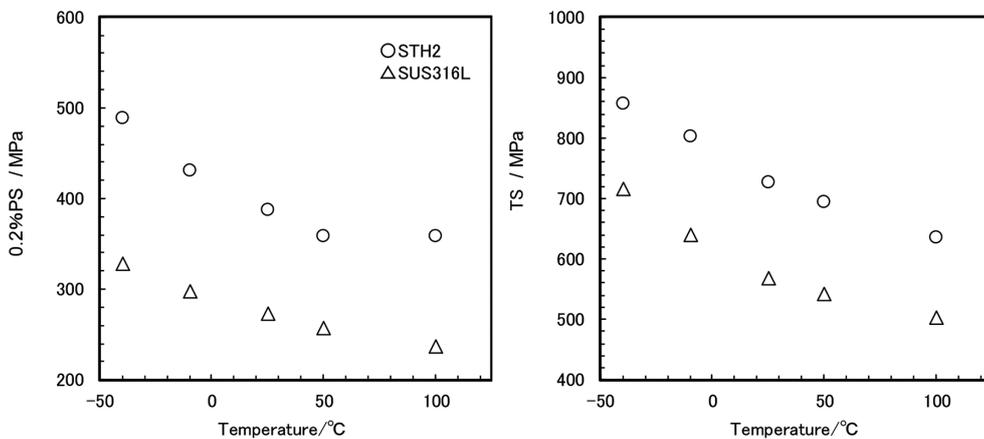


図6 STH2 と SUS316L の 0.2%耐力と引張強さ  
0.2% proof strength and tensile strength of STH2 and SUS316L

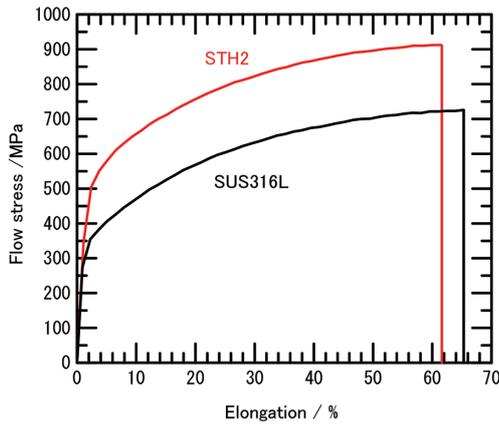


図7 -40°Cの70MPaH<sub>2</sub>中SSRTの応力-伸び曲線  
Stress-elongation curves after SSRT in gaseous hydrogen at 70MPa at -40°C

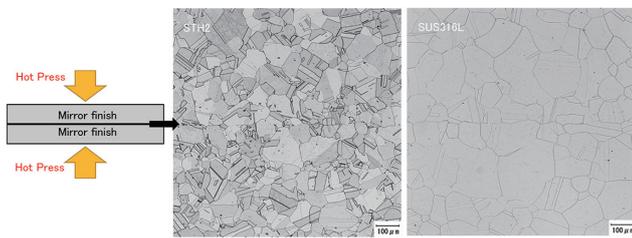


図8 拡散接合実験の模式図と接合界面のマイクロ組織  
Schematic diagram of diffusion bonding experiment and optical microscope structure of bonding interface

延性を発現した。SUS316Lとの比較において引張強さは1.3倍、破断伸びは同等まで上昇した。STH2の高強度・高延性は、過去の研究成果と同機構<sup>17)</sup>に基づく、低歪速度引張試験での交差すべりによる転位密度の上昇とともにγ相の変形双晶(TWIP)が担っていると推察している。また、0.1MPaH<sub>2</sub>中SSRTの値で除した相対破断強さは1.00、相対破断伸びは0.95であった。これより、STH2は-40°C、70MPaH<sub>2</sub>中SSRTで高強度・高延性を発現し、良好な耐水素ガス脆性を有した。

図8は、拡散接合実験の模式図と接合界面でのマイクロ組織の観察例を示す。高圧水素ガスを冷却するプレクーラーには、拡散接合したγ系ステンレス鋼板を使用する場合が多い<sup>18)</sup>。拡散接合実験は、試料表面を鏡面研磨として炉内に設置後300°C/hで1100°Cまで昇温し、面圧0.5MPaで3h保持により実施した。保持中の真空度は10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup>Paであった。結晶粒は、STH2およびSUS316Lにおいて接合界面を横断して観察された。これより、接合界面は概ね消滅し、STH2はSUS316Lと同等の拡散接合性を示した。

図9は、TIG(Tungsten Inert Gas)溶接材の断面組織観察例を示す。TIG溶接は、溶接ビードを圧延方向とし裏ビード幅が約2.0mmとなる条件(溶接電流200A、速度150cm/min)に設定した。シールドガスはArガスとした。溶接部には、凝固割れや気泡などの溶接欠陥は観察されなかった。また、SUS316Lの裏ビード幅は同溶接条件において約2.0



図9 TIG溶接材のマイクロ組織  
Optical microscope structure of TIG welding material



図10 複合サイクル試験後(JASO, 30cyc)の外観 評価面 #600  
Appearance after cyclic corrosion cycle test (JASO, 30cyc), evaluation surface #600

表2 応力腐食割れ(JIS G 0576 準拠)の発生時間  
Time of occurrence of stress corrosion cracking (JIS G 0576 compliant)

MgCl <sub>2</sub>	STH2		SUS304	
	1	2	1	2
20%	○	○	○	○
42%	24h	24h	1h	1h

○ No cracking after 100 hours

mmであった。これより、STH2はSUS316Lと変わらずTIG溶接できる。

図10は、複合サイクル試験後の外観(日本自動車技術会規格:JASO, 30cyc)を示す。試験条件は、①5%中性塩水噴霧35°C、2h、②乾燥60°C、25%RH、4h、③湿潤50°C、95%RH、2hの1サイクル8hである。評価面は湿式#600研磨とした。STH2のさび程度は、SUS430(17Cr)より軽微であり、代表的なγ系ステンレス鋼SUS304(18Cr-8Ni)と同等であった。

表2は、応力腐食割れ(JIS G 0576)の発生時間を示す。試験条件は、42%および20%の沸騰MgCl<sub>2</sub>中、10mm幅、75mm長さのU曲げ試験片を使用し、上限は100hとした。割れ発生時間はSUS304と遜色なく、STH2の耐応力腐食割れ性はSUS304と同水準であった。

以上から、実機試作したSTH2鋼板(Ni当量30.5)はSUS316Lとの比較で高強度と高圧水素ガス環境の適合性を兼備した。STH2の接合性や耐候性はSUS316LやSUS304と同水準にあり、実使用に適合した材料特性を有している。

## 5. 結 言

本稿では、水素用低 Ni 省 Mo 型 STH2 の合金設計に係る主要な研究成果ならびに実機試作した STH2 鋼板の諸特性についてまとめた。

STH2 の合金設計は、 $-40^{\circ}\text{C}$  の耐水素ガス脆性を得るために基本組成 (15Cr-9Mn+Ni) に対して、N や Cu の添加により Ni 当量 (三加の式)  $\geq 30.2$  とした。N や Cu の添加は、 $\gamma$  相安定度を高めるとともに歪の局所化を抑制しうる効果を見出した。耐水素ガス脆性は  $\gamma$  相安定度 (三加の式) と良い相関にあり、Ni に加えて N および Cu は耐水素ガス脆性に有効な元素であった。実機試作した 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。今後、STH2 の適用推進は、来る水素エネルギー社会の構築に対してレアメタルの低減と有効利用に繋がることが期待できる。

## 謝 辞

3 章で述べた STH2 の合金設計に係る高圧水素ガス中 SSRT は、NEDO からの委託研究“水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発”および“水素利用技術研究開発事業”にて実施した。本委託研究の関係者に対し、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) NEDO：水素社会構築共通基盤整備事業. 平成 17～平成 21 年度成果報告書, 2010
- 2) NEDO：水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発. 平成 22～平成 24 年度成果報告書, 2013
- 3) NEDO：水素利用技術研究開発事業. 平成 25～平成 29 年度成果報告書, 2018
- 4) Hatano, M. et al.: Acta Materialia. 67, 342 (2014)
- 5) Hatano, M. et al.: Philosophical Magazine Letters. 96, 220 (2016)
- 6) Hatano, M. et al.: Philosophical Magazine Letters. 99, 404 (2019)
- 7) 山田敏弘 ほか：高圧ガス. 49 (10), 29 (2012)
- 8) 高圧ガス保安協会：一般ガス保安規則. 2016
- 9) 秦野正治 ほか：JRCM NEWS. (375), 2 (2018)
- 10) 秦野正治：水素脆化の破壊機構と実用課題フォーラムシンポジウム予稿集. 13, (2019)
- 11) 今出政明 ほか：材料とプロセス. 20, 1058 (2007)
- 12) 中川秀樹 ほか：材料とプロセス. 19, 1160 (2006)
- 13) Nakagawa, H. et al.: Pressure Vessel and Piping Conference. 26492 (2007)
- 14) 土田紀之 ほか：日本金属学会誌. 72 (9), 769 (2008)
- 15) Ohkubo, N. et al.: ISIJ Int. 34, 764 (1994)
- 16) 福山誠司 ほか：日本金属学会誌. 67, 456 (2003)
- 17) 秦野正治 ほか：日本金属学会誌. 77, 593 (2013)
- 18) 三浦真一 ほか：R&D 神戸製鋼技報. 64 (1), 49 (2014)



秦野正治 Masaharu HATANO  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 機能創製研究部  
首席主幹研究員 工学博士  
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



松本和久 Kazuhisa MATUMOTO  
日鉄ステンレス(株)  
商品開発部 自動車商品開発Gr 主幹



菅生三月 Mitsuki SUGEOI  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 機能創製研究部  
研究員



服部憲治 Kenji HATTORI  
日鉄ステンレス(株)  
商品開発部 薄板商品開発Gr 首席主幹