

TODAY

40年の研究活動を振り返って



国立大学法人九州大学
大学院 工学研究院
教授 高木 節雄

あけましておめでとうございます。この度は新年号の巻頭言を書かせていただく機会をいただき、大変光栄に思っております。私ごとではございますが、来年春で定年退職となりますので、この機会に、40年間行ってきた鉄の研究を振り返り、皆様のお役に立つことを少しでもご紹介できればと思い、執筆をお引き受けいたしました。

九州大学での卒論研究は、「焼結鉄の延性破壊」に関するもので、残存する気孔の分布状態や形状によって延性破壊の挙動が大きく異なることを勉強しました。この時の経験は、後にDP鋼の延性破壊機構を研究する際に大いに役立ちました。修士課程に進学すると、「マルエージング鋼の時効反応」に関する研究に突然テーマが変更になり、この研究課題で博士課程にまで進学して、工学博士の学位を取得することになりました。マルエージング鋼は、炭素や窒素をほとんど含まないFe-18%Ni-8%Co-5%Mo合金が基本成分であり、多量のNiを含むために空冷でもマルテンサイトに変態します。そして、470℃付近の温度で時効してNi₃Moという金属間化合物を析出させて強化するのが特徴ですが、最終的に安定な相が析出する前に、短範囲規則相の形成や遷移化合物の析出といった様々な前駆段階が存在することを学びました。添加元素は、すべてが置換型固溶元素ですので拡散が遅く、析出現象の初期段階から最終段階までを連続的に追跡できたのは幸いでした。実用のマルテンサイト鋼は、Fe-C系合金を基本成分としており、炭素の拡散が非常に速いためにその挙動を把握するのは容易ではありません。炭素を含まないマルテンサイト鋼で得た知識は、実用マルテンサイト鋼の研究を行う上で大変参考になりました。

博士課程修了後は教員として九大に残していただきましたが、学位論文と同じ課題は継続させないという指導方針で、研究テーマを変えることになりま

した。まだやりたいことも残っていて心残りではありませんでしたが、結果的にはテーマを変えたおかげで研究の幅が広がりました。故徳永洋一先生には、改めて感謝の意を表したいと思います。新たに着手した課題は、超微細粒鋼に関する研究でした。当時は、TMCPによる鉄鋼材料の組織制御が脚光を浴び、低炭素鋼で10 μm程度の細粒化が実現されていましたが、無謀にも1 μm以下の超微細粒鋼を製造することに挑戦しました。その際、まず加工誘起マルテンサイトの逆変態を利用することを考えましたが、それには加工誘起マルテンサイトの量を正確に測定する必要がありました。そこで、直流型の飽和磁化測定装置を自作し、組織の定量評価に応用することにしました。測定結果の信頼性を検証するために使用した材料は焼結鉄で、体積割合で1%の残存気孔を検出できることを確認しました。卒論で焼結鉄を扱っていなければ、こうした発想は生まれていなかったと思います。そのとき作製した飽和磁化測定装置は、TRIP鋼中の残留γの定量などで今でも使用しています。その後、1年間カリフォルニア大学に留学し、その間に鉄の超微細粒化に関する勉強をしました。その結果、通常の方法で鉄の結晶粒を1 μm以下にまで微細化するのは困難と悟りましたので、メカニカルミリングという方法で鉄粉を超強加工し、その鉄粉を固化成形するという手法を開発しました。研究経費の面も含めていろいろ苦労しましたが、新日鐵（現：新日鐵住金）が公募していた「準公募型研究」に採択していただき、最終的に0.2 μmの超微細粒鉄をバルク材で製造することに成功いたしました。ご支援に対して、改めてお礼を申し上げます。

これまで40年の間、焼結材料、マルエージング鋼、高Mn鋼、超微細粒鋼など様々な鉄鋼材料の研究を行ってきましたが、違った分野でいろいろな経験をしたことが最終的に大いに役立ちました。若い研究者には、学術分野の幅を広げるために、新しい分野にチャレンジする勇気を持ってもらいたいと思います。若い時の経験は、どんなことでも将来必ず役に立ちます。また、多くの人の支えなしには優れた研究ができないことも実感しました。この場を借りて、お世話になった方々に改めて感謝の意を表すとともに、皆様方の益々のご発展を祈念いたします。

高压水素用高強度ステンレス鋼 HRX19®

新日鐵住金株式会社 鉄鋼研究所
大村 朋彦、中村 潤

1. はじめに

水素ステーションや燃料電池自動車に使われる金属材料には、水素ガスによる脆化（水素ガス脆化）に対する耐久性、軽量化や高速水素充填の観点から高強度、さらには水素ガスの漏洩防止や施工コスト低減のため溶接性、が求められる。新日鐵住金（株）はこれらすべての要求を満足する、耐水素ガス脆化特性に優れた引張強さ 800MPa 級の高強度ステンレス鋼 HRX19® を開発した¹⁾²⁾。HRX19® は配管を中心に各種高压水素用機器に適用が進められている。さらに、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) のプロジェクトの中の JRCM グループ (JRCM、日本製鋼所、愛知製鋼、新日鐵住金、新日鐵住金ステンレス、物質・材料研究機構) の共同研究において、耐水素ガス脆化機構の解明と各種溶接継手の特性評価が進められている。本報ではその概要を報告する。

2. HRX19® の耐水素ガス脆化機構

2.1 金属組織学的評価

各種金属材料の水素ガス脆化の感受性を、横軸にオーステナイト相の安定度を示す Ni 当量で整理して図 1 に示す³⁾。

縦軸は高压水素ガス中の低ひずみ速度引張試験 (Slow Strain Rate Test, SSRT) により評価した、水素中と大気中の絞りの比 (相対絞り) である。Ni 当量が低い材料は、水素脆化感受性の高い体心立方 (bcc) 構造を有するか、変態により bcc 相 (ひずみ誘起マルテンサイト相) を生成するため、相対絞りは小さい。Ni 当量が適正域にあるオーステナイト系ステンレス鋼では破断伸びや絞りは水素により低下せず、良好な耐水素ガス脆化特性を示す。HRX19® (0.03 % C-5 % Mn-13% Ni-22% Cr-2% Mo-0.3% N) はこの範囲内に位置する。一方、Ni

含有量が過剰な材料も水素ガス脆化の感受性は高く、固溶化熱処理材に比べて析出強化材では感受性がさらに高まる。

化学組成が図 1 の最適範囲内であっても、Type205 (0.13 % C-15 % Mn-1.5 % Ni-17 % Cr-0.35 % N) のような高 Mn のステンレス鋼は水素ガス脆化を起こし易い⁴⁾。この理由は積層欠陥エネルギーが低いため、変形に伴い転位がプラナー (平坦) 化を起こし粒界等の局所に集積するためである。Ni 当量が低い SUS304 系の材料も積層欠陥エネルギーが低いため、マルテンサイト変態が起こらなくてもひずみの局在化によって水素脆化が起こる場合がある⁵⁾。HRX19® と Type205 の水素吸収後変形材の転位構造を図 2 に示す¹⁾。両鋼種とも事前に高温高压の水素ガス環境に曝露し約 100ppm の水素を吸収させた後、大気中 SSRT の途中止めを行った。HRX19® では変形後の転位組織は SUS316L と同様のセル構造⁴⁾を示す。Type205 は従来研究⁴⁾ のとおり顕著なプラナー組織を示す。図示略すが、水素吸収材と非吸収材の間に顕著な組織差は無い。両鋼種の転位構造の差は、HRX19® が Ni 等の積層欠陥エネルギーを上げる合金元素を多く含有することに起因すると推定される。

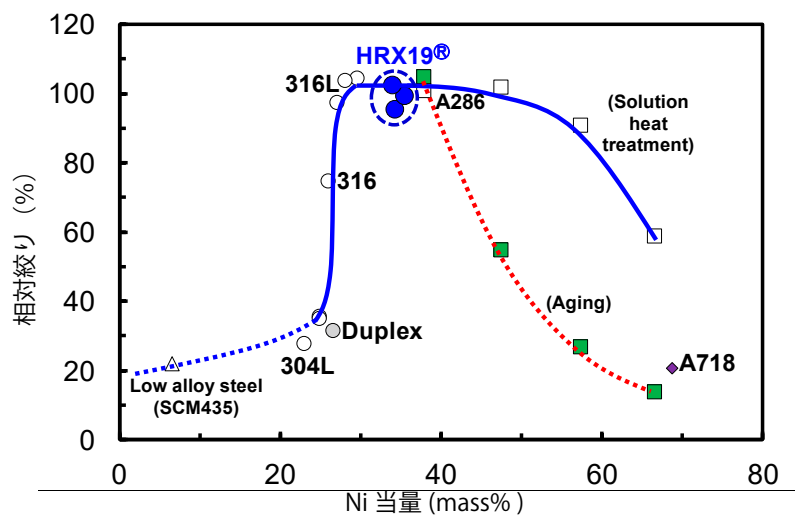


図 1 水素ガス脆化特性に及ぼす Ni 当量の影響 (45 ~ 90MPa H₂, 常温)

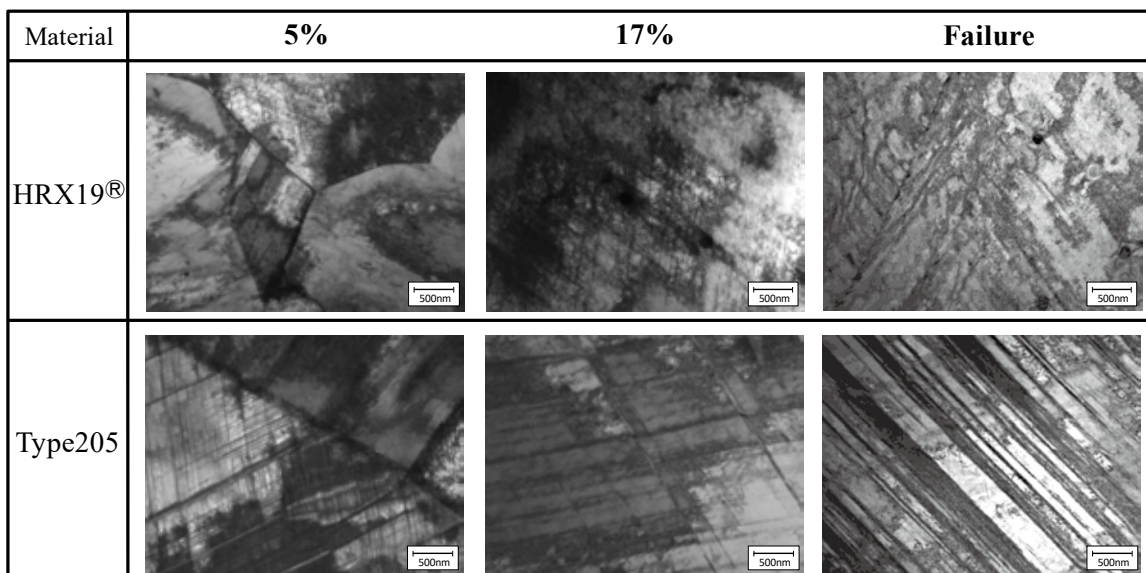


図2 水素吸収後変形材の転位構造

2.2 水素吸収の影響

水素を簡便に添加する方法として水溶液中の陰極チャージ法があり、この方法で各種材料の水素吸収量と水素脆化特性の相関を調査した³⁾。陰極チャージ条件を種々変化させ、表面水素濃度でSSRTによる相対破断伸び(陰極チャージ下と大気中の破断伸びの比)を図3のように整理した。材料によって表面水素濃度に対する相対破断伸びが大きく異なり、HRX19®が最も優れた特性を示すが、2000ppmを超える表面水素濃度では破断伸びが低下する。

水素による破断伸びの低下が起こらない、すなわち相対破断伸びが90%以上となる最大表面水素濃度を限界水素濃度Hcと定義し、これをNi当量で図4に整理した。所定のNi当量の範囲(30~40%)でHcが最大となり、高Niかつ時効熱処理を施した材料ではHcが低下するなど、図1の水素ガス脆化と類似の傾向が認められる。

Hcと環境から吸収される水素濃度Heを比較することにより、水素脆化に対する余裕度(安全係数)を見積もることができる。例えばHRX19®ではHcは2000ppm、これに対して高圧水素ガス環境からの吸蔵水素濃度Heは100~200ppm

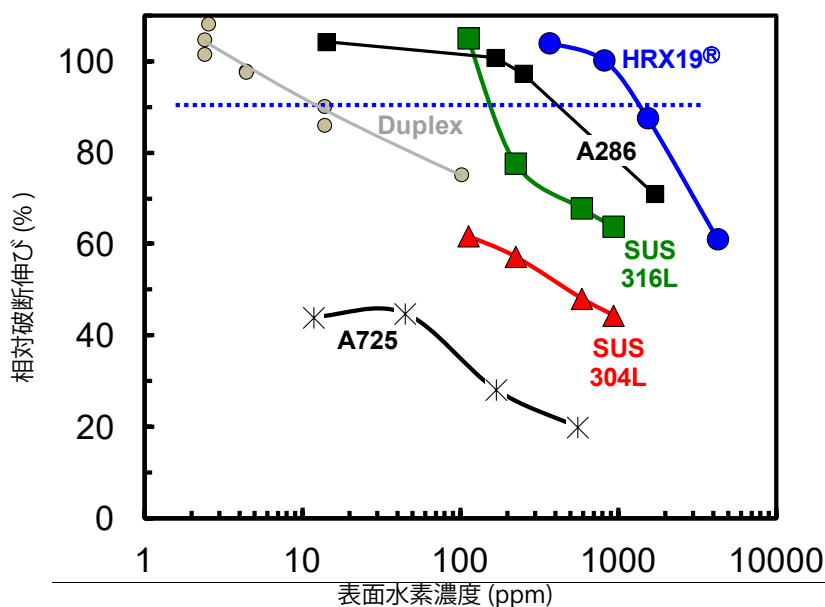


図3 水素脆化特性に及ぼす表面水素濃度の影響

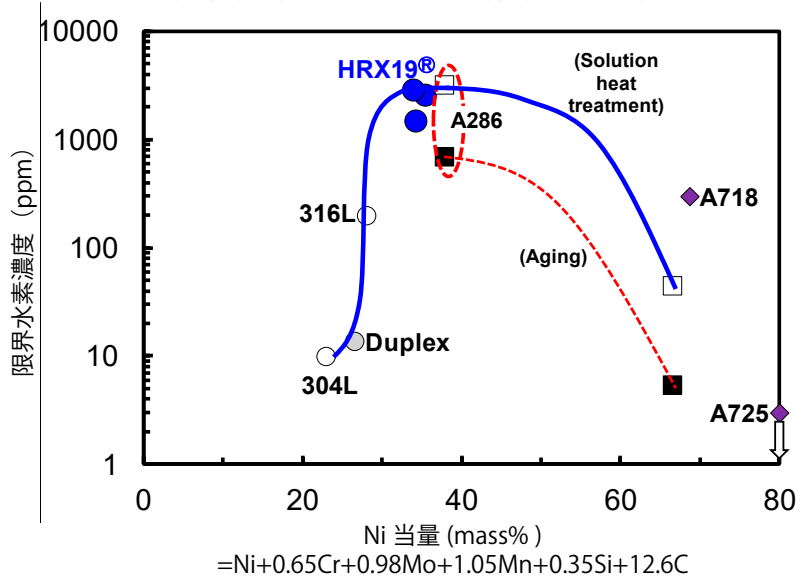


図4 限界水素濃度に及ぼすNi当量の影響

であり³⁾、HcはHeの10倍の余裕度(安全係数10)を有する。従ってこの材料は高圧水素ガス環境において水素脆化の懸念は極めて小さいと言える。

2.3 溶接継手の特性評価

HRX19[®]は窒素の固溶強化を活用しているため、冷間加工や時効熱処理により強化した材料とは異なり、溶接が可能である。2.2mm厚の素材鋼板を用いて、溶加材無し(ノンフィラー)で溶接した継手の水素ガス脆化特性を図5に示す⁶⁾。溶接部が試験片中央に位置するように、溶接ビードと直角方向に板状のSSRT用試験片を採取した。溶接方法は自動TIG(1G)で、バックシールドガスにはN₂、シールドガスにはArとN₂の混合ガスを用いている。図5中には母材の試験結果¹⁾²⁾も併記した。溶接継手は母材と同様に、水素脆化の起こり易い低温でも良好な耐水素ガス脆化特性を示す。

図6には15mm厚の素材鋼板を用いて、溶加材(フィラーワイヤ)を用いて溶接した継手の水素ガス脆化特性を示す⁶⁾。溶接部が試験片中央に位置するように丸棒のSSRT用試験片を採取した。溶接材料は309MoL(0.02% C-23% Cr-13% Ni-2.2% Mo-1.5% Mn)、溶接方法は自動TIG(1G)である。バックシールドガスにはAr、シールドガスにはArとN₂の混合ガスを用いている。溶接継手は-40℃～150℃の広い温度範囲で良好な耐水素ガス脆化

特性を示す。309MoLの他に、309Mo(0.1C-23Cr-14Ni-2Mn-2Mo)、308N2(0.07C-21Cr-10Ni-2Mn)、317LN(0.001C-20Cr-13Ni-2Mn-3.6Mo)でも良好な特性を示すことを確認済みである²⁾。

3. おわりに

HRX19[®]は本報のように、金属組織学的にも、限界水素濃度の観点からも非常に優れた耐水素脆化特性を有することが説明できる。また、ノンフィラーおよびフィラー溶接継手のいずれも、高範囲の水素ガス条件で優れた耐水素ガス脆化特性を有する。HRX19[®]は水素ステーション用の配管や機器を中心に使用が進んでいるが、今後は溶接下での適用拡大が期待される。溶接法に関しては今回示した方法は適正条件の一例であり、JRCMグループでの基盤研究や客先との共同研究を通じて、利用技術面のデータをさらに蓄積する予定である。

<参考文献>

- 1) 中村潤、浄徳佳奈：ふえらむ, 21(2016)6.
- 2) 大村朋彦：JRCM NEWS, No.337(2014).
- 3) T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki and M. Terunuma : ISIJ Int., 56 (2016)405.
- 4) H. Nakagawa : Proceedings of ASME PVP 2007, San Antonio, Paper No. PVP2007-26462 (2007).
- 5) M. Hatano, M. Fujinami, K. Arai, H. Fujii and M. Nagumo : Acta Mater., 67(2014)342.
- 6) 平成28年度 NEDO 新エネルギー成果報告会資料 燃料電池・水素分野 (2016).

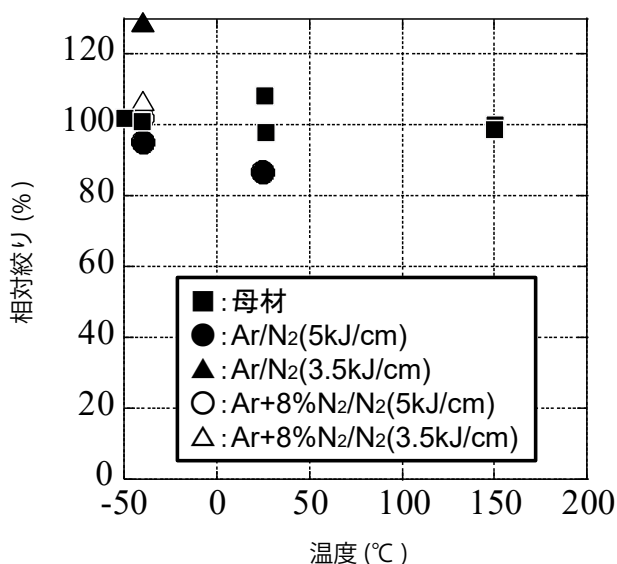


図5 HRX19[®]の溶接継手の水素ガス脆化特性 (ノンフィラー, 70～90MPa H₂)

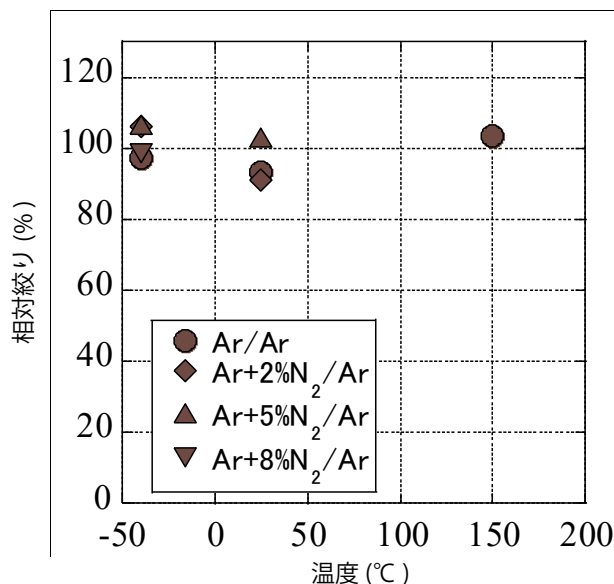


図6 HRX19[®]の溶接継手の水素ガス脆化特性 (フィラー, 70～90MPa H₂)

The Japan Research and Development Center for Metals
JRCM NEWS / 第363号

内容に関するご意見、ご質問はJRCM 総務企画部までお寄せください。
本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2017年1月1日
発行人 小紫正樹
発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター
〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11 東洋海事ビル6階
TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285
ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>
E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp