

# 高圧水素用高強度ステンレス鋼 HRX19<sup>®</sup>

中村 潤<sup>1)</sup> 浄徳佳奈<sup>2)</sup> 大村朋彦<sup>3)</sup>  
 平田弘征<sup>4)</sup> 小薄孝裕<sup>5)</sup> 照沼正明<sup>6)</sup>

## 1. 緒 言

日本の将来的な二次エネルギーとして、電気、熱に加え水素が中心的役割を担うことが期待されており、水素社会の実現に向けた取り組みが加速している。2014年12月に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はこれまで首都圏を中心に約90基建設されている。東京オリンピックは水素の可能性を世界に発信する絶好の機会であり、今後建設が加速すると考えられる。

燃料電池車の普及による環境負荷軽減のためには水素ステーションなどの各種機器において高圧水素環境下で使用できる材料が必要とされている。また、これらの各種機器の安全性を確保するためには、水素の影響を考慮した強度設計や材料選定が必要であるが、高圧水素環境中の材料強度に関するデータは十分に得られていないのが現状である。現行の水素ステーションの高圧配管には SUS316 や SUS316L といった低強度ステンレス鋼が使用されているが、ガソリンスタンドと同様の充填時間を達成するためには、内径を大きくし、流路面積を拡大する必要がある。現行の低強度ステンレス鋼を用いた場合、機器の厚肉化は避けられず、機器の肉厚を抑えたまま、流路面積を確保するためには、高強度材の使用が必要不可欠であるといえる。

また、現行の水素ステーションでは、コーン&スレッド継手のような機械継手により配管を締結している。機械継手に

よる締結のため、水素ガスが漏えいしやすいことから信頼性は低く、メンテナンスコストが高くなる可能性がある。そのため、溶接による締結に対するニーズが極めて高い。

このような背景の下に当社で開発した HRX19 は、SUS316L の約1.6倍の引張強度を有しており、かつ高圧水素用材料に要求される耐水素脆化特性に優れている。さらに、溶接施工ができる材料である。本開発鋼は水素ステーションの高圧水素ライン用として2014年に初めて実用化に成功するとともに、世界で初めて周溶接にて施工した高圧水素ラインとして水素ステーション建設に寄与している。これまでに建設された水素ステーション向けに75トンの使用実績がある。本稿では、HRX19 成分設計指針、特徴および実用化状況について述べる。

## 2. 開発鋼の成分設計指針

本開発鋼の成分設計の最大の特徴は Ni, Cr, Mn, Mo を適正化することで耐水素脆化特性を確保した上で、0.3%の N を添加し更に Nb, V を添加することで引張強度を大幅に向上させた点である。本開発鋼は、熱処理を行い、N による固溶強化、Nb, V 炭窒化物の析出強化および細粒化により高強度化を図ったオーステナイト系ステンレス鋼である。一方、材料強度が高くなるほど、水素脆化特性は低下することが知られている<sup>(1)</sup>。オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化特性は、オーステナイト安定度を表す指標の一つとして Ni 当量式 ( $[Ni] + 0.65[Cr] + 0.98[Mo] + 1.05[Mn] + 0.35[Si] + 12.6[C]$ ) により整理することができる<sup>(2)</sup>。高圧ガス保安法では、 $-45^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域で使用される材料に対して、Ni 当量が 28.5 mass% 以上であることが規定されている<sup>(3)</sup>。

図 1 に各種ステンレス鋼を対象に水素脆化特性に及ぼす Ni 当量の相関について示す。これより、Ni 当量が増加するとオーステナイト安定度が高く、ひずみ誘起マルテンサイト変態しなくなることから、水素脆性破壊を示さなくなることがわかる。しかし、高窒素ステンレス鋼では上記オーステナイト安定度で整理できず、塑性変形時の転位のプラナー化が局

\* 新日鉄住金株式会社  
 技術開発本部鉄鋼研究所；  
 1) 水素・エネルギー材料研究部主幹研究員 2) 鋼管研究部主任研究員 3) 上席主幹研究員(リーディングリサーチャー)  
 4) 接合研究部部長  
 鋼管事業部尼崎製造所カスタマー技術部；  
 5) 主幹 6) シニアスタッフ  
 High Strength Stainless Steel HRX19<sup>®</sup> for High Pressure Gaseous Hydrogen; Jun Nakamura, Kana Jotoku, Tomohiko Omura, Hiroyuki Hirata, Takahiro Osuki, Masaaki Terunuma (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation)  
 2017年10月31日受理[doi:10.2320/materia.57.69]

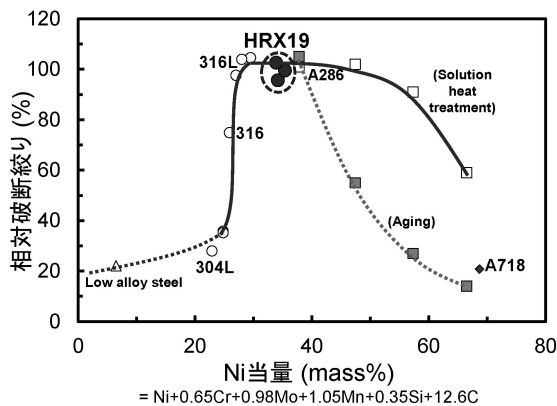


図1 水素脆化特性に及ぼす Ni 当量の影響.

在すべりを助長し、水素脆化特性が劣化する可能性があることが報告されている<sup>(4)</sup>。転位のプラナー化は積層欠陥エネルギーが低いほど起こりやすい。そこで、塑性変形時に転位がプラナー化しないように、Ni, Mo 添加量を調整した。しかし、これら元素は添加量を上げるほど、積層欠陥エネルギーは上昇するが、水素吸収後の引張試験時に転位がプラナー化しない最適な添加量を見出した。図2にHRX19水素吸収材の引張試験時の転位観察結果を示す。水素吸収したHRX19の転位構造はプラナー化していないことを確認した。さらに、耐水素脆化特性を向上させるために、Cr, Mnなどの他の合金元素を調整し、Ni当量を32.09[mass%]以上を実現した。表1にHRX19の化学成分を示す。

### 3. 開発鋼の特徴

#### (1) 水素脆化特性

高圧水素用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(Slow Strain Rate Test, SSRT)が用いられる<sup>(5)</sup>。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(不活性ガス中)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。HRX19の評価には、最大100MPa高圧水素ガス中で-50℃から150℃においてひずみ速度 $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で試験を実施した。

図3に高圧水素中におけるSSRTの結果を示す<sup>(6)</sup>。比較としてNi当量28.9%のSUS316Lの結果もあわせて示す。Ni当量が32%を超えるHRX19は、-50~150℃の広い範囲で相対破断絞りは90%を超える値を示しており、SUS316L

表1 HRX19の化学成分(mass%)。

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Ni 当量
0.005	0.2	4.3	12.0	21.5	1.5	0.15	0.15	0.25	$\geq 32.09$
-0.06	-1.0	-6.0	-13.5	-23.5	-3.0	-0.30	-0.30	-0.4	

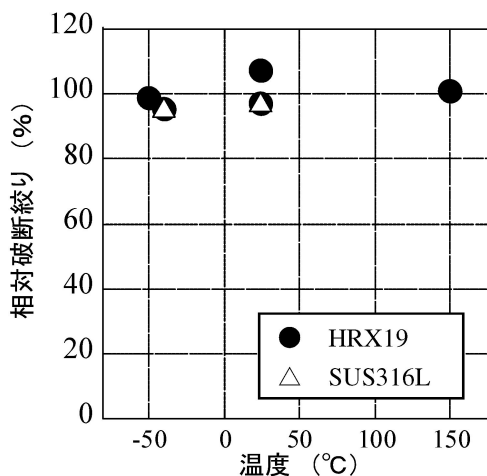
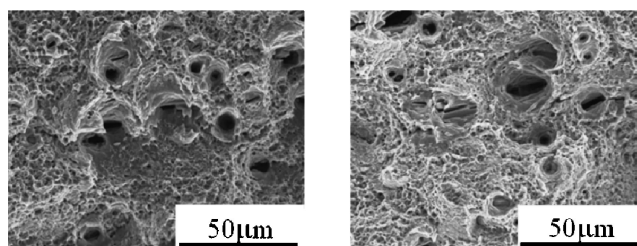


図3 HRX19の水素脆化特性<sup>(6)</sup>。



(a) -50℃, 100MPa 水素中 (b) -50℃, N<sub>2</sub> 中

図4 SSRT後破面観察結果例。

と同等以上の優れた水素脆化特性を有する。本試験条件で最も過酷な環境である-50℃, 100MPa水素中SSRT後の破面観察結果を図4に示す。水素中の破面には不活性ガス中と同様にディンプルが観察され、過酷な高圧水素環境下においても水素脆性破壊しないことが確認できる。この結果より、-50℃, 100MPa高圧水素環境下においても極めて優れた水素脆化特性を示すことがわかる。

#### (2) 溶接性

HRX19溶接継手は溶接時の脱Nを防ぐため、一般的に用

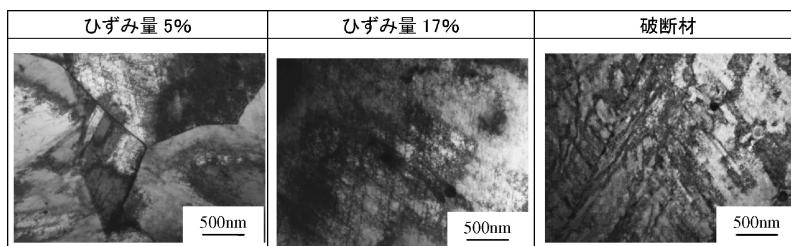


図2 HRX19水素吸収材の転位構造。

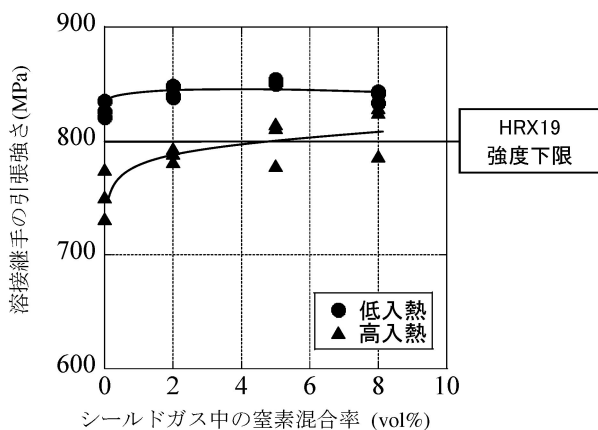


図5 HRX19 ノンフィラー溶接継手の引張強度特性.

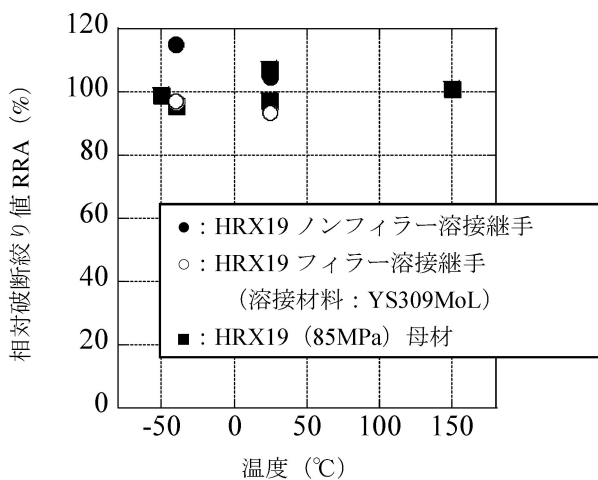


図6 HRX19 溶接継手の水素脆化特性.

いられる Ar シールドガスに N<sub>2</sub> ガスを混合し、溶接施工を行う必要がある。図5に HRX19 のノンフィラー溶接継手の引張試験結果の一例を示す。HRX19 溶接継手では、シールドガスへの窒素混合率と溶接入熱を管理することにより、母材同等の引張強度を確保可能である。溶接後熱処理を行わないことから溶接ままの状態で設計することが可能であり、工場内など限られた環境のみならず、現地施工も可能となり、広範囲に使用することが期待できる。図6に HRX19 溶接継手の水素脆化特性を示す。各試験温度において、HRX19 母材と同様に、水素脆化特性は極めて良好であることがわかる。

#### 4. 実用化状況

本開発鋼はすでに実用化、量産されており、水素ステーションの高圧水素ラインに2014年より採用されている。2015



図7 水素ステーション適用例(東京ガス株式会社様ホームページより引用).

年より図7に示す高圧水素ラインに世界で初めて溶接施工を用いて適用された実績があり、溶接施工を用いた高圧水素部材など数多く採用されている。国内の水素インフラ分野において累計75トンの採用実績があり、水素社会基盤構築に向けて大きく寄与している。また、今後水素社会が到来する際は、CO<sub>2</sub>削減など環境負荷低減に大きく寄与していくこととなる。

#### 5. 対外発表および特許

本開発鋼にかかわる研究は、日本鉄鋼協会講演会<sup>(7)</sup>や高圧力技術協会セミナー<sup>(8)</sup>および ASME PVP<sup>(9)</sup>における発表をはじめ、国内外で多数発表がある。本開発鋼にかかわる特許は、特許第5131794号、特許第6004140号などが国内、海外で権利化されている。

#### 文 献

- (1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，(1989)。
- (2) 平山俊成，小切間正彦：日本金属学会誌，**34**(1970)，826-829。
- (3) 山田敏弘，小林英男：高圧ガス，**49**(2012)，885-893。
- (4) H. Nakagawa: Proceedings of ASME PVP 2007, Paper No. 2007-26462, (2007)。
- (5) 大村朋彦，小林憲司，宮原光雄，工藤越夫：材料と環境，**55**(2006)，139-145。
- (6) 中村 潤，浄徳佳奈：ふえらむ，**21**(2016)，6-11。
- (7) 中村 潤，宮原光男，大村朋彦，仙波潤之，脇田昌幸：日本鉄鋼協会秋季講演大会，“水素エネルギー関連構造材料研究開発の新展開”，討73，(2012)。
- (8) 中村 潤：HPIセミナー“水素社会に向けた材料強度評価技術の新展開”，日本高圧力技術協会，(2017)。
- (9) J. Nakamura, T. Omura, Y. Tomio, H. Hirata, M. Terunuma, E. Dan and T. Osuki: Proceedings of ASME PVP 2013, Paper No. 2013-97365, (2013)。