水素エネルギー用低 Ni 省 Mo 型 オーステナイト系ステンレス鋼の変形組織

秦 野 正 治¹ 高 橋 明 彦¹ 藤 井 秀 樹² 大 宮 慎 一²

¹新日鐵住金ステンレス株式会社研究センター

²新日鐵住金株式会社技術開発本部鉄鋼研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 12 (2013), pp. 593-598
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Deformation Microstructures of Austenitic Stainless Steels – Reduced Amount of Nickel and Molybdenum for Hydrogen Energy Systems

Masaharu Hatano¹, Akihiko Takahashi¹, Hideki Fujii² and Shinichi Omiya²

¹Research & Development Center, Nippon Steel and Sumikin Stainless Steel Corporation, Hikari 743-8550

²Steel Research Laboratories, Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation,
Futtsu 293-8511

High pressure gaseous hydrogen is regarded as one of the effective means of energy transportation and storage. To confirm the compatibility of newly developed austenitic stainless steels with reduced amount of nickel and molybdenum for hydrogen energy systems, tensile properties were evaluated in high pressure gaseous hydrogen and helium up to 90 MPa and in air at room temperature. Elongation of new austenitic stainless steels “STH1” increased with increasing the hydrogen and helium pressure up to 90 MPa than in air. The deformation microstructure of STH1 after tensile test in gaseous hydrogen and helium was closely observed by transmission electron microscope. The effect of twinning induced plasticity on high pressure gaseous hydrogen and helium is discussed. [doi:10.2320/jinstmet.JC201312]

(Received June 3, 2013; Accepted August 6, 2013; Published December 1, 2013)

Keywords: austenitic stainless steels, hydrogen energy system, hydrogen gas embrittlement, high pressure gaseous hydrogen, tensile test, tensile properties

1. 緒 言

オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼は低温靱性に優れ、液体水素の貯槽や配管・バルブ等の装置用材料として広く利用されている。液体水素用途に加え、水素ガス中においても γ 系ステンレス鋼は脆化しにくい特性を有していることから、高圧水素関連機器用途でも広く使用するための検討が進んでいる。中でも SUS316L (17Cr-12Ni-2Mo) や SUS304 (18Cr-8Ni) を始めとする γ 系ステンレス鋼は、高圧水素ガス環境下において様々な材料特性データが採取されている¹⁻³⁾。すでに、SUS316L や SUS316 の高 Ni 材は燃料電池自動車や水素ステーション等で使用することも法令で認められている⁴⁾。

一方、 γ 系ステンレス鋼の構成元素である Cr と Ni や Mo は我が国においてレアメタルに指定され、近年の価格高騰も背景として省資源および経済性の観点から、SUS316 系ステンレスに替わる鋼種拡大ならびに材料開発のニーズは強い。このような背景のもと、著者らは Ni の添加量を大幅に削減し、Mo を省略した 15Cr-9Mn-6Ni-2Cu 鋼 (以下、STH1) や STH1 に 0.2% 程度の N を添加して高強度化した STH2

を水素エネルギー用材料として提案している^{5,6)}。

従来、 γ 系ステンレス鋼の水素ガス脆化に関する研究は、SUS316 系および SUS304 系ステンレス鋼を中心に進められてきた。一般に、加工誘起マルテンサイトによる変態誘起塑性 (TRIP : Transformation Induced Plasticity) の発現は、 γ 系ステンレス鋼の延性向上に対して大変有効である。しかしながら、これら γ 系ステンレス鋼で生じる水素脆化の主たる要因は、加工誘起マルテンサイトの生成に関係することが数多くの報告で明らかにされている⁷⁻¹²⁾。一方、これまで著者らの検討から、上述した STH1 および STH2 は、加工誘起マルテンサイトの生成を抑制した安定な γ 相を有しており、 γ 相の変形組織には転位セルや双晶が形成しやすいことを明らかにしている⁵⁾。さらに、これらステンレス鋼は、45 MPa および 90 MPa の高圧水素ガス中の引張試験において、大気中と比較して伸びが顕著に向上する特長を有している⁶⁾。 γ 鋼において変形双晶による伸びの上昇は TWIP (Twinning Induced Plasticity) 効果として知られている¹³⁾。例えば、Fe-18Mn-0.6C 鋼¹⁴⁾ や Fe-22Mn-0.6C 鋼¹⁵⁾ では、変形双晶により 1.1 GPa 程度の引張強度と 60% を超える高い伸びが得られている。

このように、 γ 系ステンレス鋼の水素ガス脆化に及ぼす加

工誘起マルテンサイトの関与は明らかになりつつあるが、水素ガス脆化感受性の小さい γ 系ステンレス鋼において、高圧水素ガス中での延性の向上に対する水素の影響や変形組織との関連については十分理解されていない。そこで本稿では、良好な耐水素ガス脆性を有する STH1 において、まず高圧水素ガス中での延性の向上に対する水素の影響について検討した。具体的には、大気中に加えて、45 MPa および 90 MPa の高圧水素ガスと同圧力のヘリウムガス中で引張試験を行い、材料特性に及ぼすガス種の影響を評価した。次いで、これら引張試験材の変形組織を透過型電子顕微鏡により詳細に解析し、高圧水素ガス中での延性の向上に対する組織因子について検討した。

2. 実験方法

実験に供した STH1 の化学組成を Table 1 に示す。供試鋼は 100 kg 真空溶解でインゴットを溶製し、熱間鍛造と熱間圧延により 15 mm 厚の熱延板を作製した。熱延板は、1100°C で溶体化処理し、高圧ガス中引張試験に供した。引張試験は、平行部長さ 35 mm、直径 7 mm の丸棒試験片 (L 方向) を使用した。試験環境は大気中と 45 MPa および 90 MPa の高圧水素ガス中に加えて同圧力のヘリウムガス中とし、試験温度は室温とした。歪速度は、大気中 $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、高圧ガス中 $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で行った。引張試験材は、外観観察、破面の SEM 観察、引張試験後の平行部 (均一伸び領域) ならびに破面直下 (局部伸び領域) から薄膜試料を採取して透過型電子顕微鏡 (TEM) による変形組織の詳細な観察と解析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 高圧水素ガス中の引張特性

45 MPa および 90 MPa の高圧水素ガス中での応力-伸び曲線を Fig. 1 に示す。高圧水素ガス中では大気中と比べて約 10% 高い伸びを示した。このように STH1 の伸びは、90 MPa までの高圧水素ガス中において大気中と比較して顕著に向上した。ここで、伸びは 45 MPa および 90 MPa の高圧水素ガス中で大きく変わらず、伸びの向上に対して 45 MPa から 90 MPa までの圧力の効果は小さいと判断される。これら引張破断試験片の側面の外観を Fig. 2 に示す。STH1 の引張破断試験片には、SUS304 系ステンレスで観察されている側面割れ^{11,12)}は一切認められなかった。Fig. 3 には、STH1 の高圧水素ガス中引張試験片の代表的な破面観察結果を示している。STH1 の引張破面は、大気中と同様なディンプル形状を有した。以上の結果から、STH1 は従来⁵⁾と同じく、高圧水素ガス中において伸びが顕著に向上する良好な耐

水素ガス脆性を確認した。

45 MPa および 90 MPa の高圧水素ガス中での引張特性を、同圧力のヘリウムガス中および大気中の試験結果とともに Table 2 に示す。ヘリウムガス中の応力-伸び曲線は、同圧力の水素中と変わらなかった。引張強度はガス種によらずほとんど同等であるのに対して、全伸び (T-EL) は大気中と比較して高圧ガス中において顕著に上昇していることが分かる。ここで、大気中と高圧ガス中で均一伸び (U-EL) は 5% 未満の違いであることから、高圧ガス中では最高強度に到達して以降の局部伸びが大きく上昇している。Fig. 4 は、大気中あるいは同圧力のヘリウムガス中の値で減じた高圧水素ガス中の相対伸びを示している。相対伸びは、大気中との比較で 1.1~1.2 に対して、同圧力のヘリウムガス中では概ね 1.0 である。

以上の結果から、高圧水素ガス中での STH1 の高い伸びは、水素誘起ではなく、静水圧の大きな高圧ガス環境下において発現し、特に最高強度に到達して以降の局部伸びの上昇に起因していることが分かった。

3.2 高圧水素ガス中の変形組織

高圧水素ガス中で局部伸びの上昇により高い伸びを発現す

Fig. 1 Stress-elongation curves for STH1 in gaseous hydrogen at 45 MPa and 90 MPa and in air at room temperature.

Fig. 2 Side view of fractured specimens of STH1, tested in gaseous hydrogen at (a) 45 MPa, (b) 90 MPa and (c) in air at room temperature.

Table 1 Chemical compositions of STH1 in the experimental study. (mass%)

C	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	N
0.062	9.1	15.0	6.0	2.6	0.2	0.04

Fig. 3 Fracture surfaces of the specimen tested in gaseous hydrogen at 45 MPa. The right fractograph is a magnified image of the left one.

Table 2 Mechanical properties of STH1 in high pressure gaseous hydrogen and helium at room temperature.

Atmosphere	Pressure/MPa	TS/MPa	T-EL(%)	U-EL(%)
in air	0.1	584	78.2	73.2
in H ₂	45	584	85.8	75.1
	90	592	89.3	77.4
in He	45	591	87.3	75.6
	90	599	89.1	79.2

Fig. 4 Ratio of total elongation of STH1 in gaseous hydrogen at 45 MPa and 90 MPa to those in air or in gaseous helium at 45 MPa and 90 MPa.

るに至った組織因子について TEM 観察により調べた。具体的には、高圧水素ガス中の引張破断試験片において、均一伸びおよび破面直下局部伸びの領域からそれぞれ薄膜試料を製作して TEM 観察に供した。45MPaH₂ 中引張試験片から得られた代表的な変形組織の明視野像を Fig. 5 に示す。(a)に示す均一伸びの領域では、転位密度の高い領域が黒いコントラストとして観察されている。このような黒いコントラストの領域を高倍率(10 万倍)で観察すると、(b)に示すように、転位が複雑に交差・交切してセルを形成している様相が確認された。すなわち、STH1 は、交差すべりを主体とする転位

密度の上昇により、最高強度に到達するまでの塑性変形が進行したと解釈される。

一方、局部伸びの領域では、(c)に示すような直線状の帯状組織が均一伸びの領域と比較して高い頻度で観察された。(d)に示す高倍率(3 万倍)の観察から、直線状の帯状組織は、転位が交差・交切した高転位密度の領域に対して幅 20 ~ 100 nm の間隔で生成している。このような帯状組織を含む視野から得られた電子回折像を Fig. 6 に示す。電子回折像は γ 相の[110]入射である。これら回折パターンの解析から、帯状組織は γ 相の双晶構造であることが分かる。つまり、高圧水素ガス中の 80%を超える高い伸びは、微細な変形双晶の関与が示唆される。これら詳細な観察からも、加工誘起マルテンサイトの存在は確認されなかった。また、90MPaH₂ 中の変形組織は 45MPaH₂ 中と概ね同様であった。

以上の結果から、80%を超える高圧水素ガス中での高延性発現には、交差すべりによる転位密度の上昇に加えて、 γ 相の変形双晶がその塑性変形を担う重要な組織因子であると考えられる。さらに、水素ガス脆化の感受性は、加工誘起マルテンサイトの生成しない変形組織に対して極めて小さいことも理解できる。

3.3 高圧ガス中と大気中の変形組織

ヘリウムガスおよび大気中引張破面直下の TEM 観察により、高圧ガス中と大気中での変形組織の違いについて更に詳しく調べた。Fig. 7 に 45MPaHe および大気中において破面直下の局部伸び領域から得られた変形組織の明視野像を示す。いずれも転位密度の高い変形組織を示している。45MPaHe 中の変形組織は、大気中と比較して、高圧水素ガス中と同様に微細な変形双晶の形成が高い頻度で観察された。45MPaHe 中の電子回折像では、 γ 相の回折スポットは分裂し、双晶構造の出現を示している。また、90MPaHe 中の変形組織は 45MPaHe 中と概ね同様であった。このような一連の組織観察から、高圧ガス中の 80%を超える高い伸びは、 γ 相の双晶変形によるところが大きいと理解される。

Fig. 8 は、45MPaHe 中同試料で観察された特長ある変形組織を示している。(a)の変形組織は、Fig. 6(a)および(b)と同様な帯状組織が複雑に交差し、転位密度も高くなっている。但し、(b)に示す電子回折像の解析からは、 γ 相に加え

Fig. 5 Bright field TEM image of STH1 after tensile test in gaseous hydrogen at 45 MPa. A thin foil sample was taken from the uniform deformed area and the area close to the fracture portion in the fractured tensile test specimen. (a) Uniform deformed area, (c) the area close to the fracture portion, and (b) (d) a magnified image of the left one.

Fig. 6 Diffraction pattern obtained from the area shown in Fig. 5 (d), beam $\parallel [110] \gamma$. The pattern indicates that the twins are included in the area shown in Fig. 5 (d).

て ϵ 相 (hcp 相) の存在を示す回折斑点も見出された。このような hcp 相の存在は、大気中の引張破断試験片において全く認められず、水素およびヘリウムの高圧ガス中においてごく僅かながら確認することができた。このような転位密度の高い試料において、暗視野像法により hcp 相の存在形態を特定するには至らなかった。

以上の結果から、高圧ガス中と大気中での変形組織の違いは、高圧ガス中での 80% を超える高い伸びに起因して出現した微細な γ 双晶と僅かな hcp 相の存在にある。従来、高圧下で生じる静水圧は、 M_s 点を下げて FCC から体積膨張となる加工誘起マルテンサイト変態を抑制することが知られている¹⁶⁾。また、35 MPa の高圧下において、純 Fe の場合、hcp 相が出現する測定結果も報告されている¹⁷⁾。材料力学の

視点からすべり変形は、材料固有のせん断ひずみエネルギーで決まるため、静水圧の影響は受けないことになる。しかしながら、本実験のような 45 MPa から 90 MPa の高圧下に曝された γ 系ステンレス鋼は、加工誘起マルテンサイト変態の抑制と hcp 相の出現を助長し、体積膨張を伴わない変形双晶が新たなすべり系として活動することで 80% を超える高い伸びを発現したと考えられる。ここで、45 MPa と 90 MPa の圧力差が伸びにほとんど影響しなかったことは、80% を超える伸びそのものが室温で材料のすべり変形から限界にあると推定する。

以上から、 γ 相の双晶や hcp 相は、体積膨張が抑制される静水圧の大きな 45~90 MPa 高圧ガス環境下において、大気中と比較して生成しやすくなり、80% を超える高い伸び

Fig. 7 Bright field TEM image of STH1 after tensile test in gaseous helium at 45 MPa and in air. A thin foil sample was taken from the area close to the fracture portion in the fractured tensile test specimen. (a) Gaseous helium at 45 MPa, (b) in air, diffraction pattern obtained from the left image.

Fig. 8 Bright field TEM image and diffraction pattern of STH1 after tensile test in gaseous helium at 45 MPa. A thin foil sample was taken from the area close to the fracture portion in the fractured tensile test specimen. (a) Bright field image, and (b) diffraction pattern for beam $//[110]$ γ . Circles and arrows correspond to fcc (γ) and hcp (ϵ) structures, respectively.

の発現に至ったと考えられる。

4. 結 言

低 Ni 省 Mo 型の γ 系ステンレス STH1 において、90 MPa までの高圧水素ガスと同圧力のヘリウムガス中で引張試験を行い、材料特性に及ぼすガス種の影響を評価し、高圧水素ガス中における高延性発現の組織因子について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) STH1 は、90 MPa までの高圧水素ガス中において大気中と比較して伸びが約 10% 向上し、良好な耐水素ガス脆性を示した。高圧水素ガス中での 80% を超える高い伸びは、水素誘起ではなく、静水圧の大きな高圧ガス環境下において発現し、特に最高強度に到達して以降の局部伸びの上昇

に起因している。

(2) 高圧水素ガス中で高い伸びを示した破面直下の変形組織には微細な γ 双晶が高い頻度で観察された。したがって、高圧水素ガス中での高延性発現には、交差すべりによる転位密度の上昇に加えて、 γ 相の変形双晶がその塑性変形を担う重要な組織因子であると考えられる。

(3) ヘリウムガスおよび大気中の引張破断試料の詳細な TEM 観察から、高圧ガス中と大気中での変形組織の違いは、高圧ガス中で破面直下に出現した微細な γ 双晶と僅かな hcp 相の存在にある。これら γ 相の双晶や hcp 相は、体積膨張が抑制される静水圧の大きな 45~90 MPa 高圧ガス環境下において、大気中と比較して生成しやすくなり、80% を超える高い伸びの発現に至ったと考えられる。

本研究において、高圧ガス中引張試験は、独新エネルギー・産業技術総合技術総合開発機構からの委託研究「水素社会構築共通基盤整備事業」ならびに「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」にて実施した。

文 献

- 1) M. Tamura and K. Shibata: J. Japan Inst. Metals **69**(2005) 1039–1048.
- 2) M. Imade, T. Iijima, S. Fukuyama and K. Yokogawa: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 139–145.
- 3) NEDO Report: Establishment of Codes and Standards for Hydrogen Economy Society FY2005–2009.
- 4) T. Yamada and H. Kobayashi: Journal of the Institution for Safety of High Pressure Gas Engineering **49**(2012) 29–37.
- 5) M. Hatano, A. Takahashi, K. Mastumoto, H. Fujii and S. Omiya: The Journal of Fuel Cell Technology **12**(2015) 70–74.
- 6) K. Matsumoto, S. Ohmiya, H. Fujii and M. Hatano: Proc. 2013 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, PVP2013, (2013) pp. 97656–97662.
- 7) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Acta Mater. **46**(1998) 4559–4570.
- 8) D. Eliezer, D. Chakrapani, C. Altstetter and E. Pugh: Metall. Trans. A **10**(1979) 935–941.
- 9) C. Briant: Metall. Trans. A **10**(1979) 181–189.
- 10) S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 157–160.
- 11) S. Fukuyama, D. Sun, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 456–459.
- 12) H. Fujii and S. Ohmiya: J. High Pressure Inst. Japan **47**(2009) 85–94.
- 13) P. H. Adler, G. B. Olson and W. S. Owen: Metall. Trans. A **17**(1986) 1725–1731.
- 14) L. Chen, H. S. Kim, S. K. Kim and B. C. De Cooman: ISIJ Int. **47**(2007) 1804–1812.
- 15) I. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe: Acta Mater. **59**(2011) 6449–6462.
- 16) T. Kakeshita, K. Shimizu, Y. Akahama, S. Endo and E. Fujita: Trans. JIM **29**(1988) 109–115.
- 17) S. Nasu, M. Nagatomo, T. Kawamura, S. Endo and E. Fujita: J. Phys. Soc. Jpn. **38**(1983) 241.