

高圧水素用 鉄鋼材料

2024年 2月 2日

日本製鉄(株) 鉄鋼研究所

大村 朋彦

本プレゼンの内容

1. 高圧水素用鉄鋼材料
2. 水素脆化特性に及ぼす
水素吸収の影響
3. 水素吸収に及ぼす
合金元素の影響

1. 高压水素用鉄鋼材料

- 1) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫 : 材料と環境, 55 (2006), 139.
- 2) 大村朋彦, 平田弘征, 宮原光雄, 工藤赳夫 : 材料と環境, 57 (2008), 30.
- 3) T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki and M. Terunuma : ISIJ Int., 56 (2016), 405.
- 4) 中村潤, 浄徳佳奈, 大村朋彦, 平田弘征, 小薄孝裕, 照沼正明 : まてりあ, 57 (2018), 69.

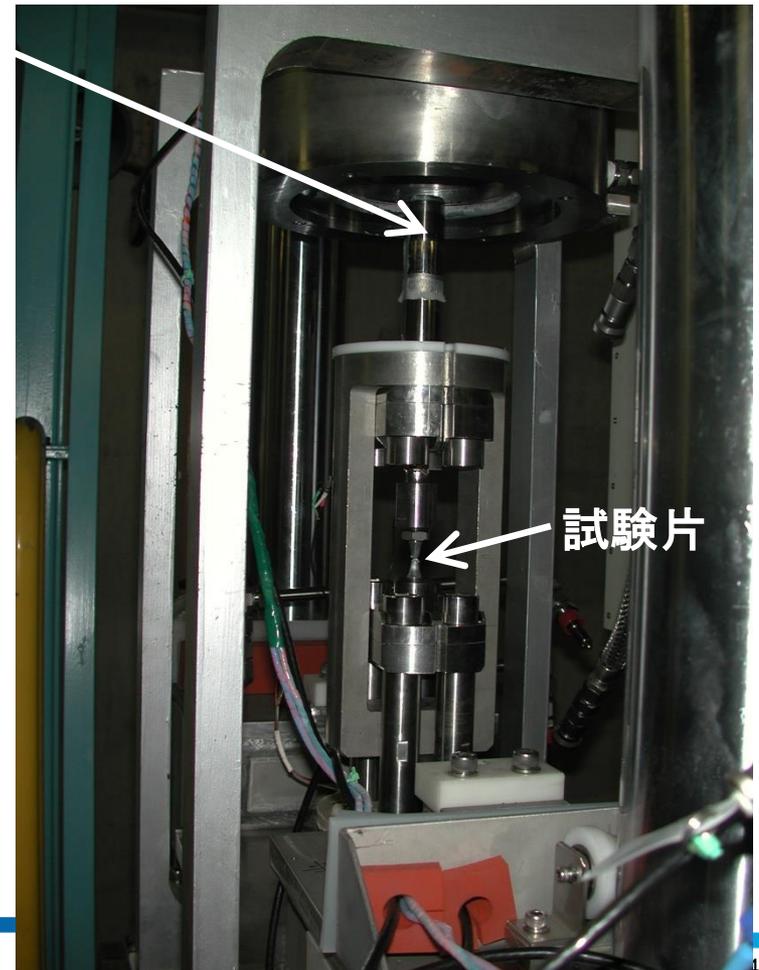
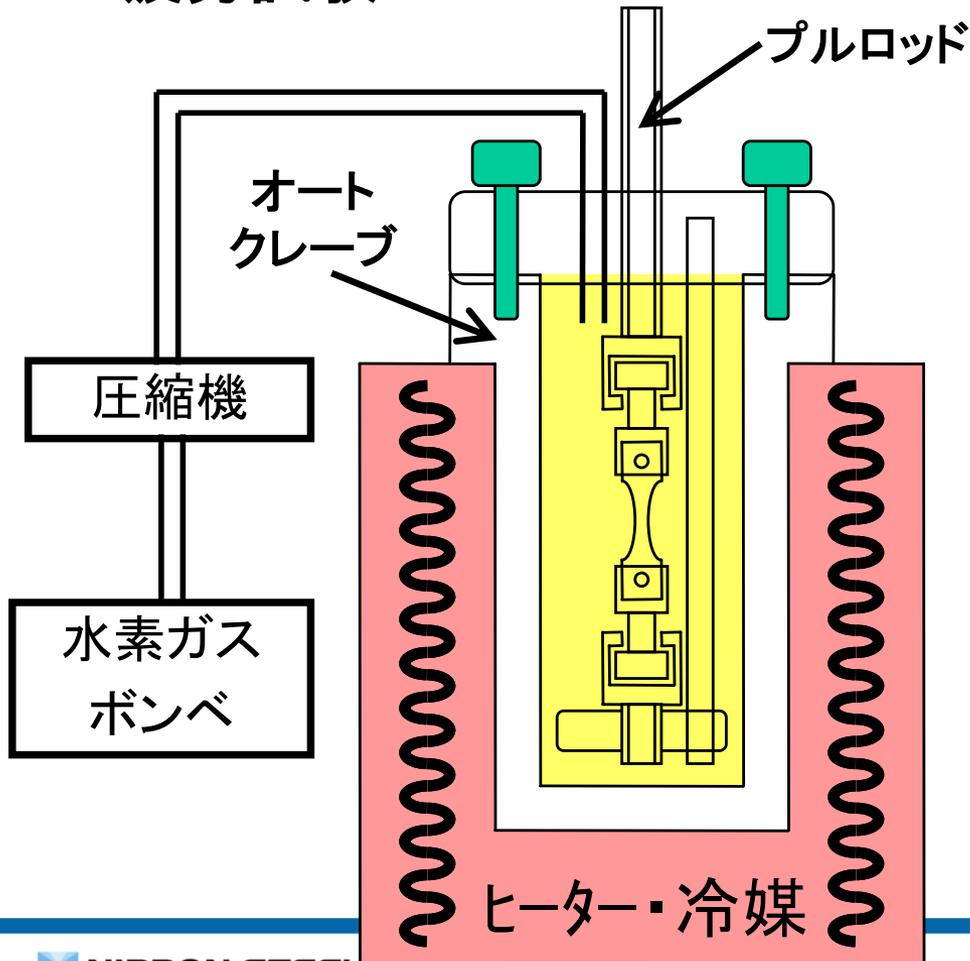
【背景】

- ・水素社会の到来を見据え、高圧の水素タンクを搭載した燃料電池自動車や、水素を供給する水素ステーションの普及活動・改良研究が推進されている。
- ・この用途のステンレス鋼には、高強度・耐水素ガス脆性・溶接性が求められる。

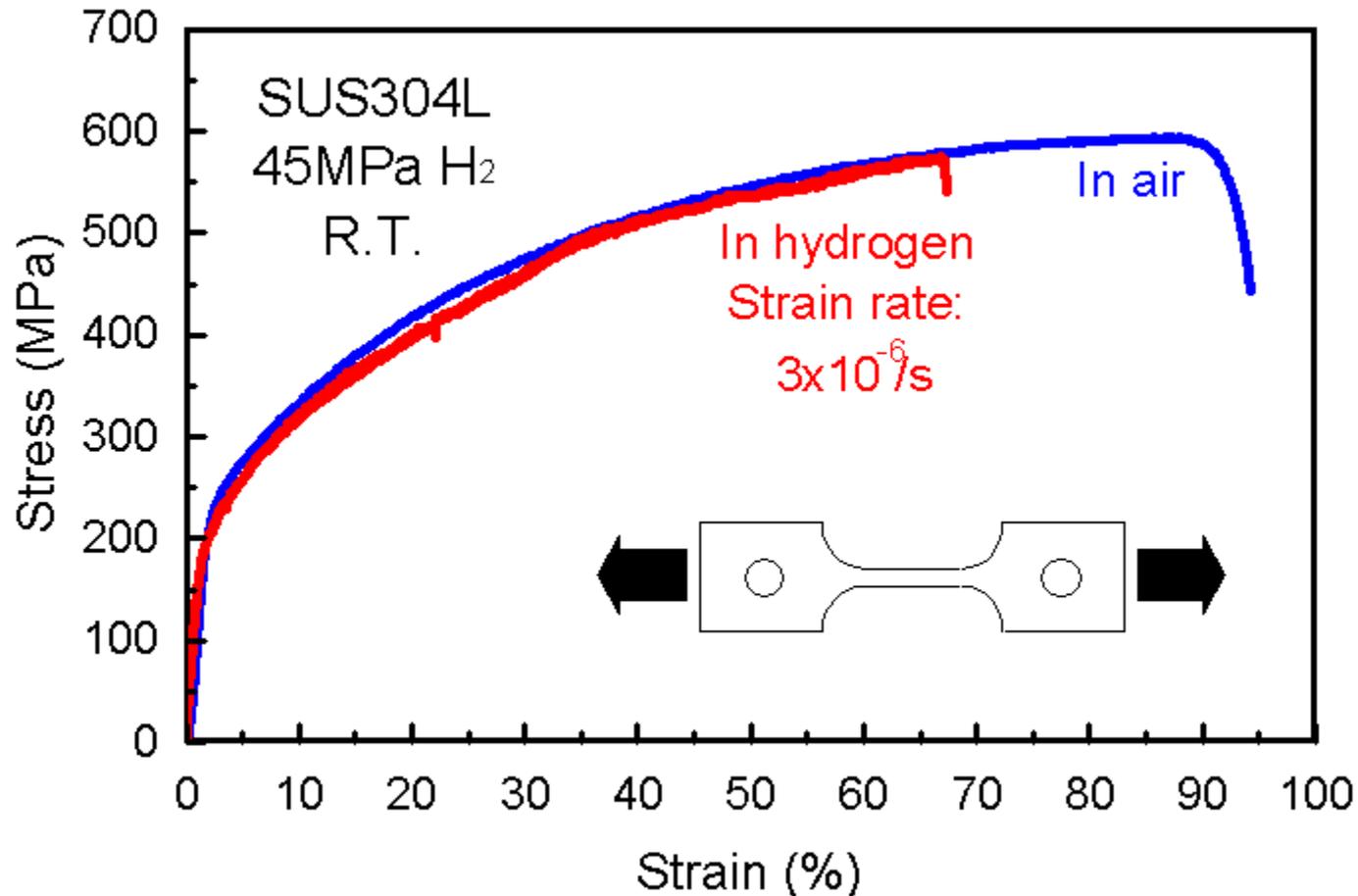
【高圧水素ガス中の引張・疲労試験】

高圧水素ガス環境で各種機械試験を行う

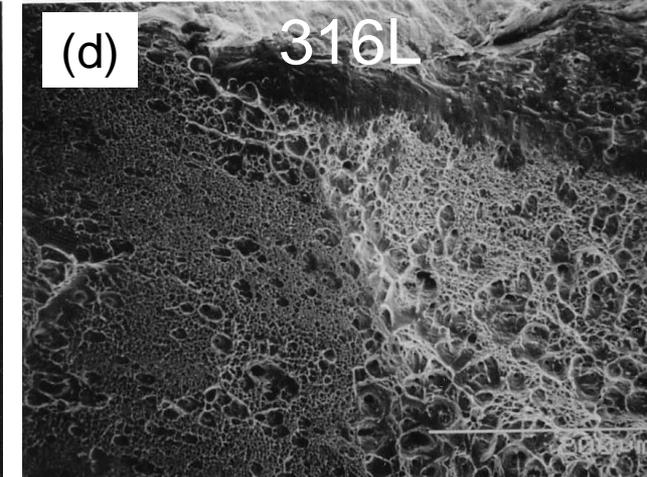
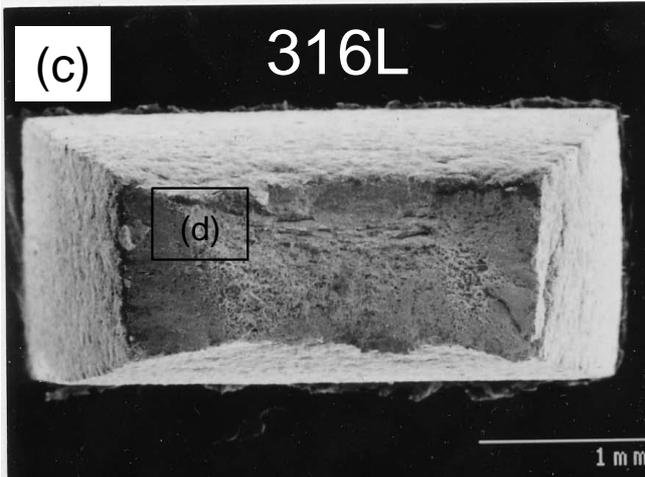
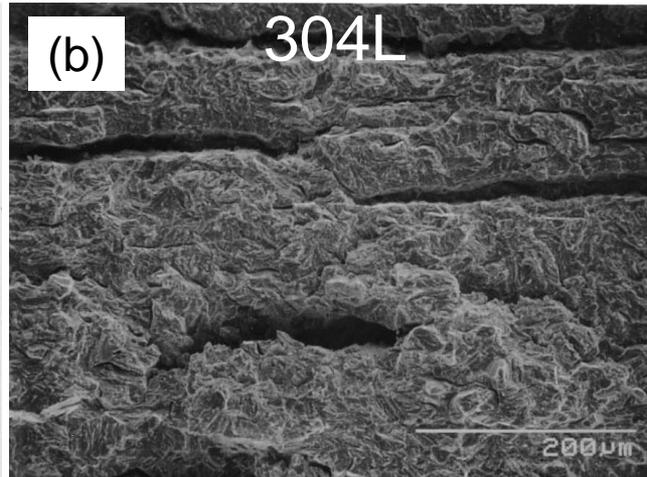
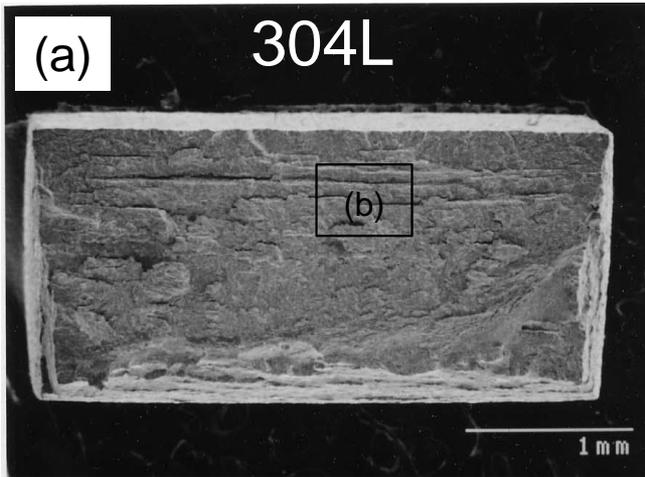
- ・低ひずみ速度引張試験(Slow Strain Rate Test, SSRT)
- ・疲労試験



【高圧水素ガス中のSSRTの結果の例】



応力ひずみ曲線の例



低ひずみ速度引張試験後の破面の例
(a)(b) 304L, (c)(d) 316L.(45MPa H₂, 常温)

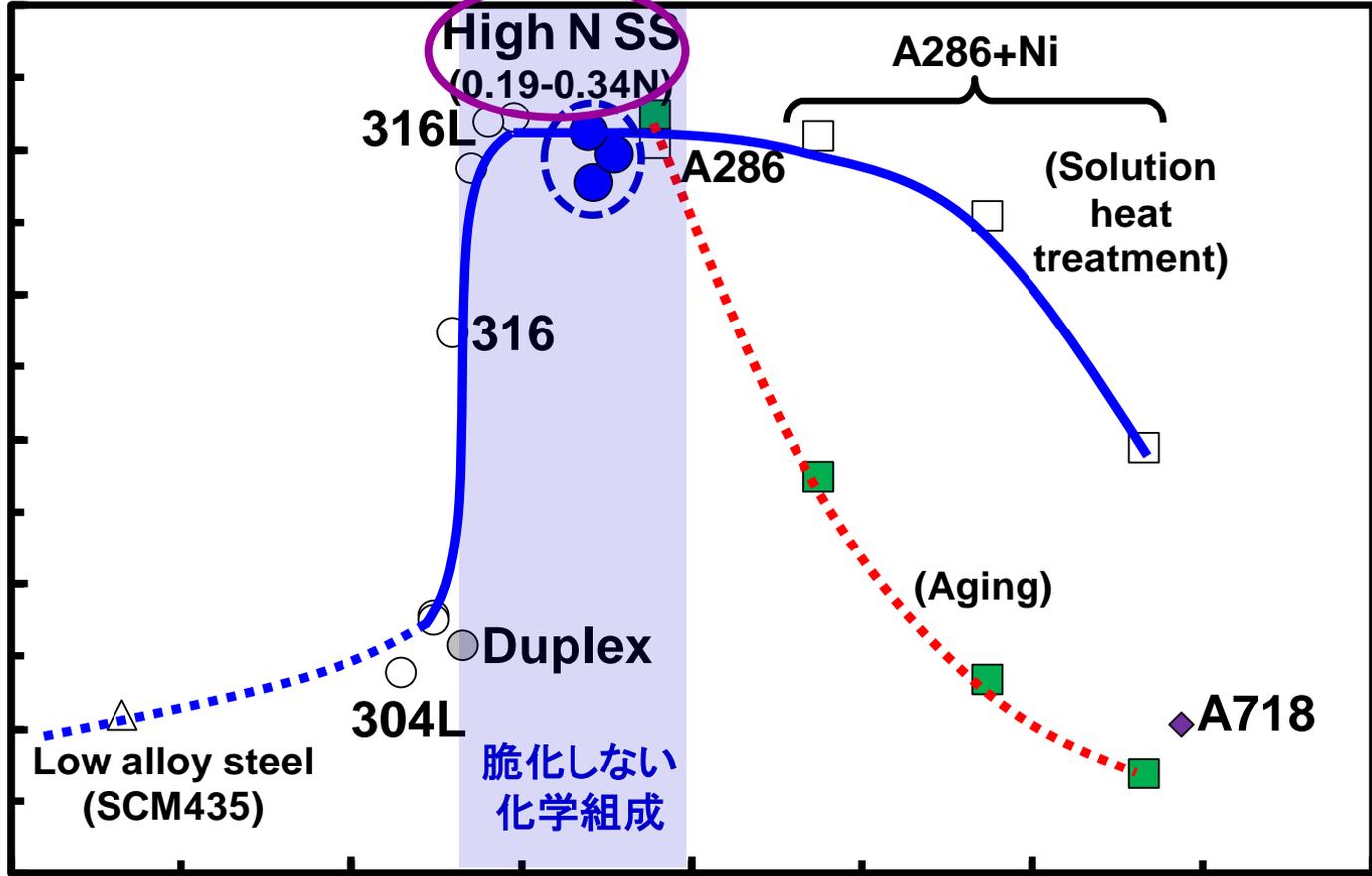
マルテンサイト相(変態)による脆化

高Ni化による脆化



水素中と
大気中の
絞りの比

Relative R.A. (%)

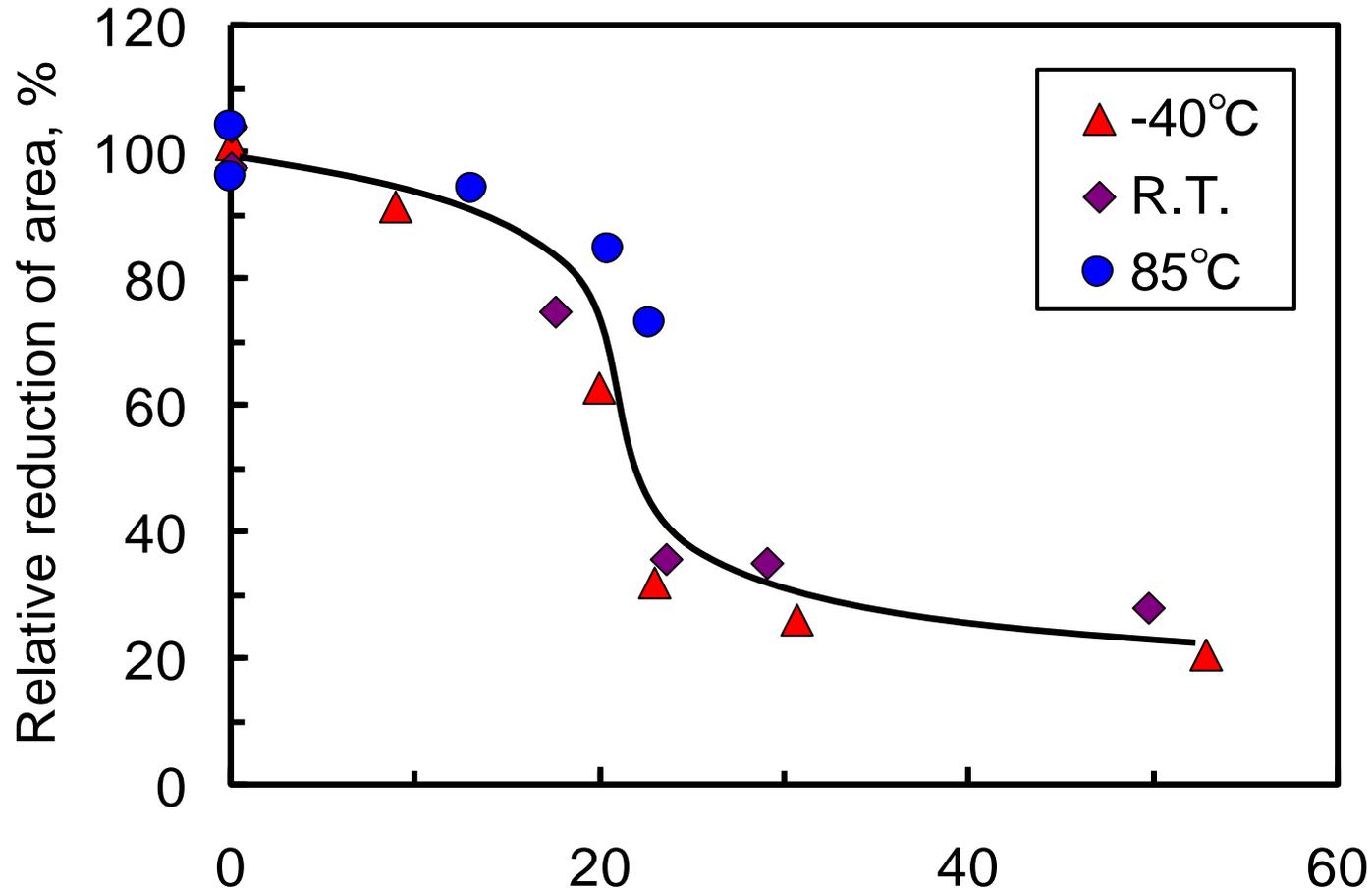


高圧水素用
ステンレス鋼の
選定基準

$$Ni_{eq} \text{ (mass\%)} = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6C$$

各種材料の水素ガス脆化特性 (45~90MPaH₂, 常温)

【ひずみ誘起マルテンサイト相の影響】



脆化特性に及ぼすマルテンサイト変態の影響

304(L)~316(L)系ステンレス, 45MPa H₂

2. 水素脆化特性に及ぼす 水素吸収の影響

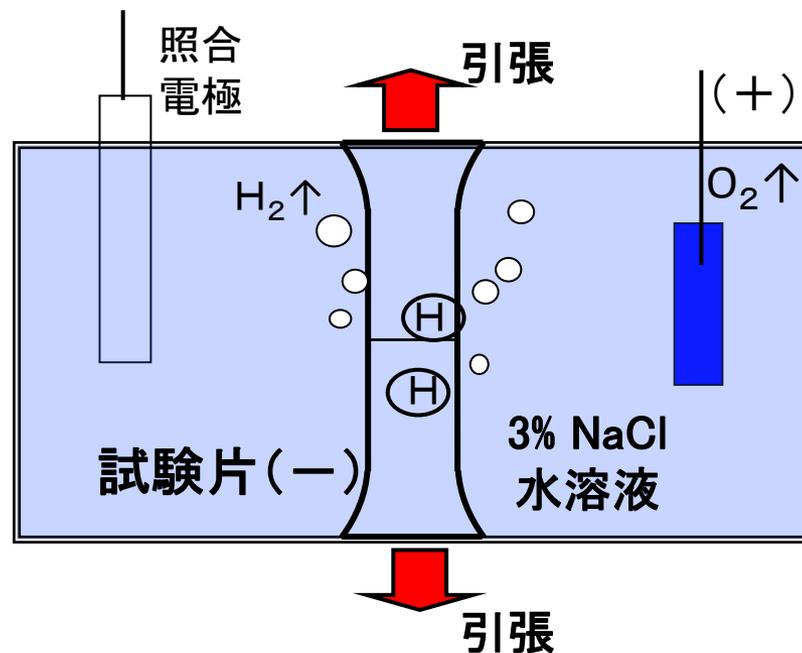
1) T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki and M. Terunuma : ISIJ Int., 56 (2016), 405.

【水溶液中の陰極チャージ下のSSRT】

水素濃度を広範囲に変化させることが可能



陰極チャージSSRT・定荷重試験



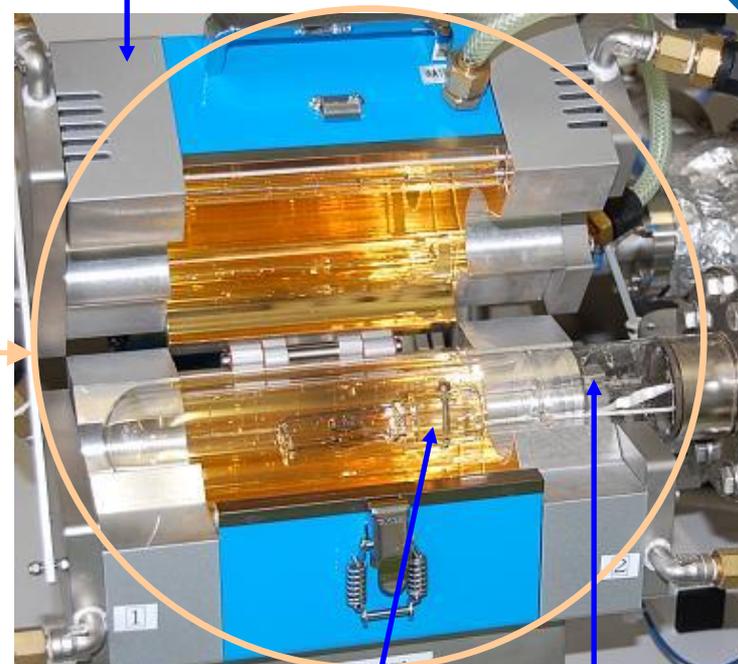
試験セル内の模式図

試験片にカソード反応を起こし水素をチャージ

四重極質量分析装置



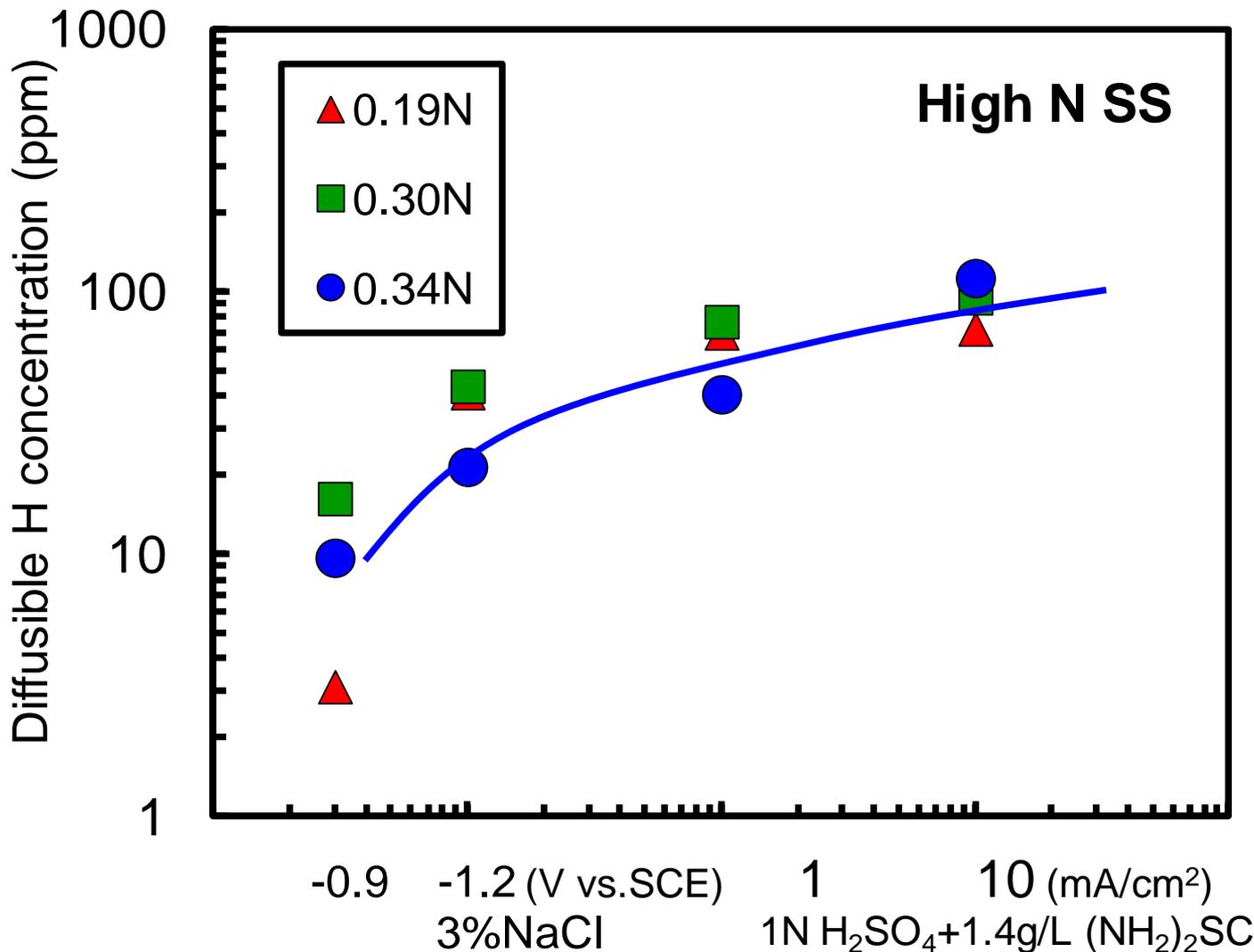
赤外炉



試験片 石英管

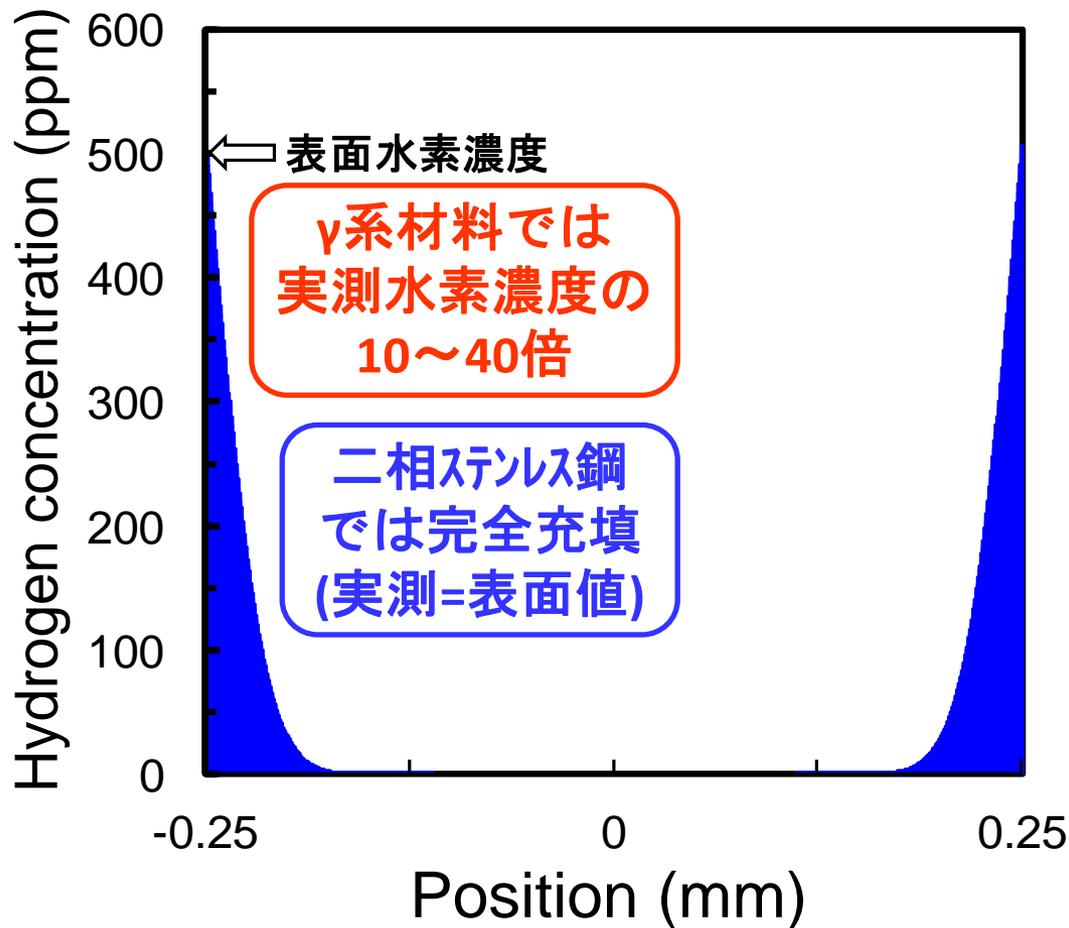
昇温脱離水素分析装置

【吸蔵水素濃度】



吸蔵水素濃度の測定例 (96時間, 0.5mm厚, 高窒素ステンレス鋼)

【表面水素濃度の計算】



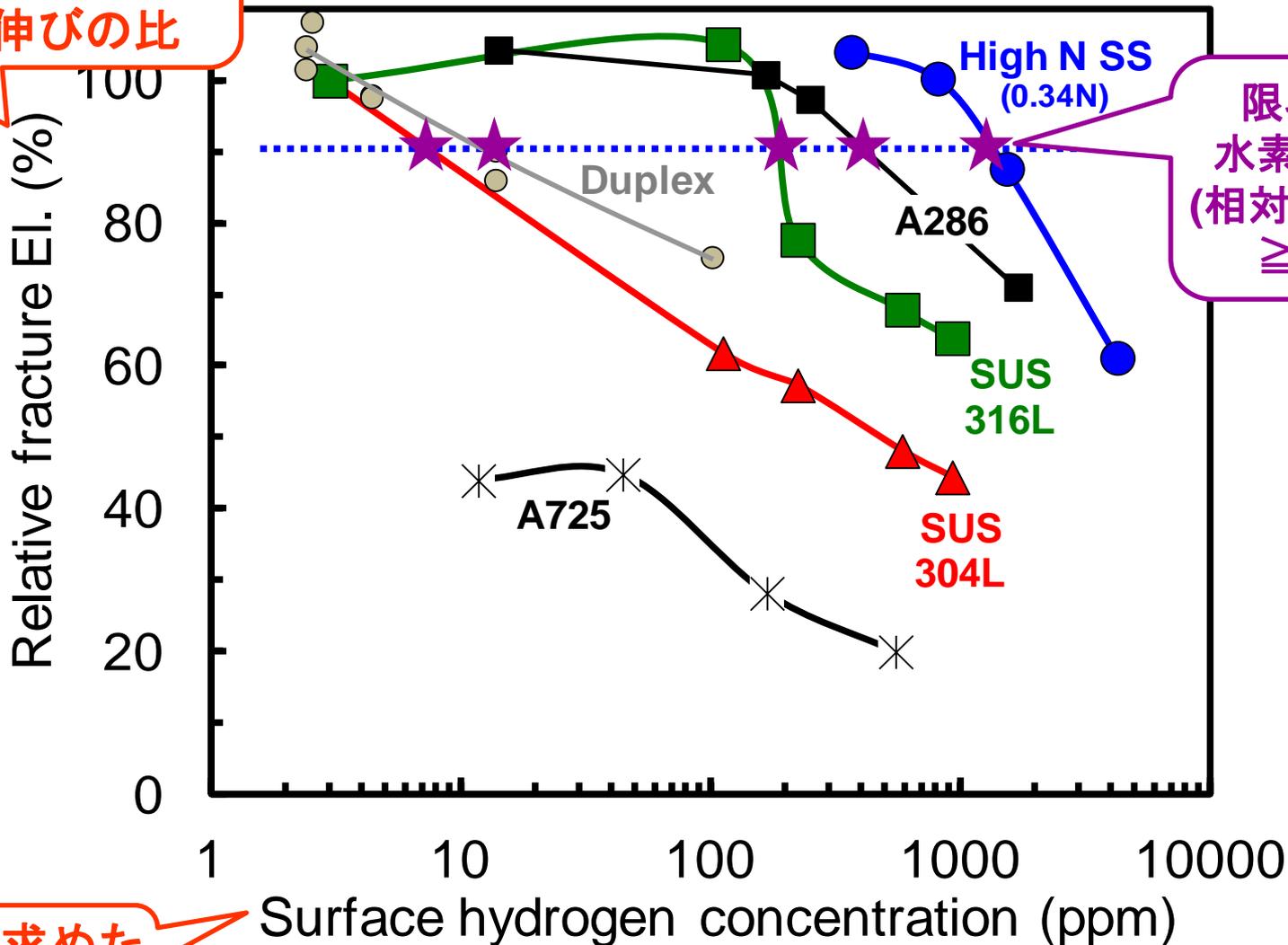
水素拡散係数 (文献値)

| Material | D (cm ² /s) | 組織 |
|-----------|------------------------|-----|
| Duplex SS | 3.0×10^{-9} | α+γ |
| 304L | 1.8×10^{-12} | γ |
| 316L | | |
| High N SS | | |
| A286 | 9.4×10^{-12} | |
| A718 | 2.0×10^{-11} | |
| A725 | | |

水素濃度分布の計算例

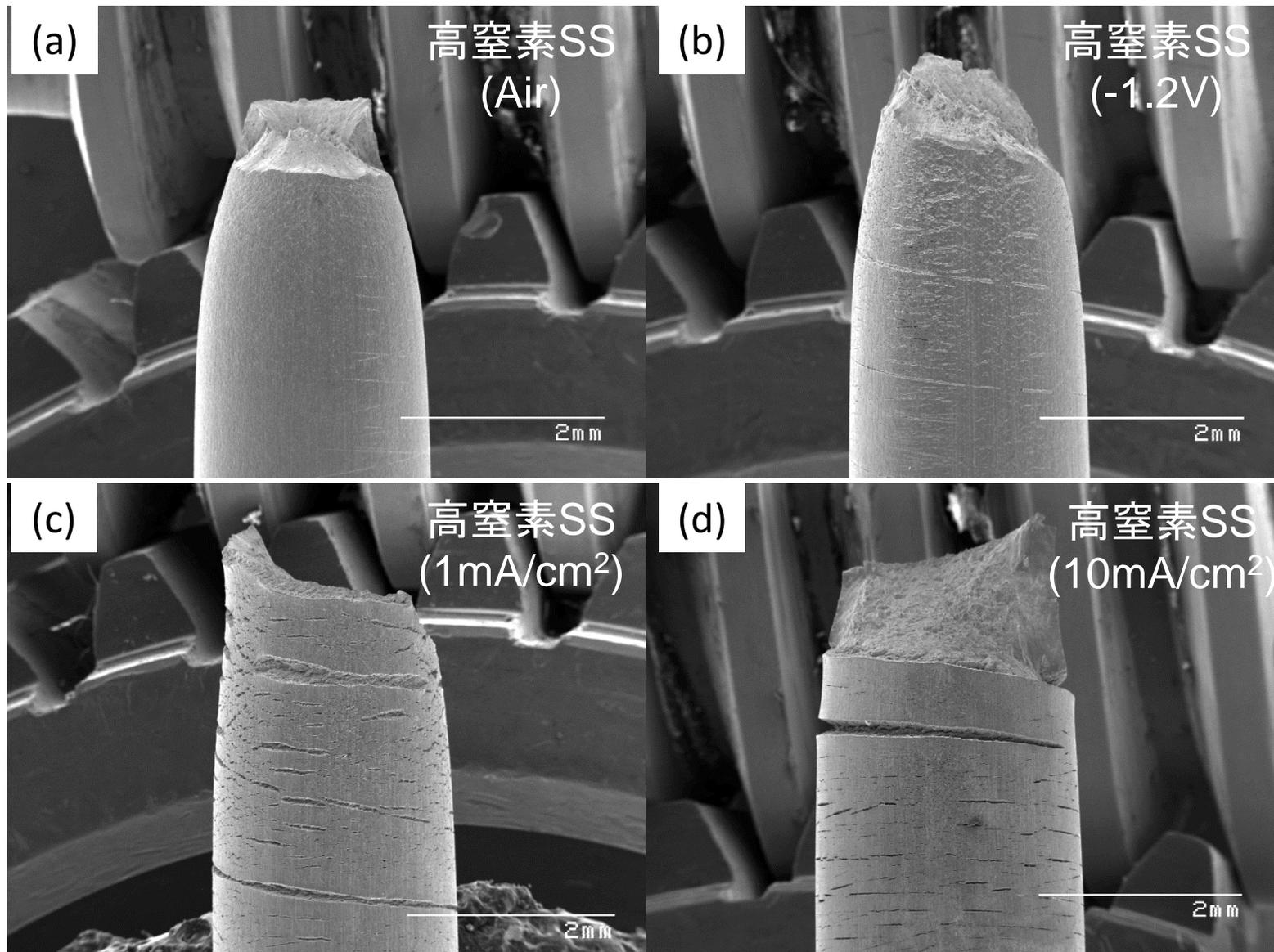
【陰極チャージSSRT】

陰極チャージ下と
大気中の
破断伸びの比



計算で求めた
表面水素濃度

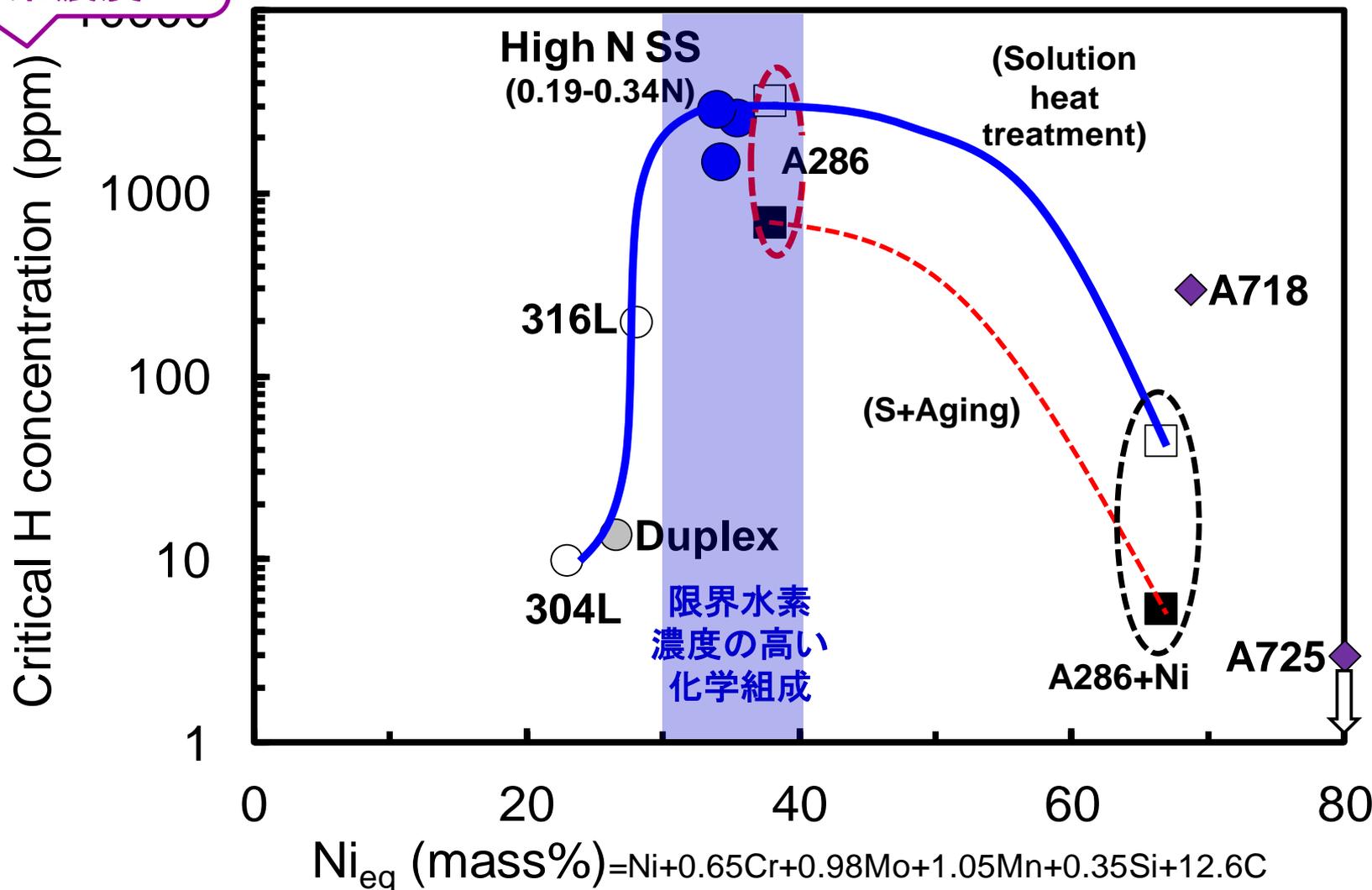
陰極チャージSSRT (代表鋼)



SSRT後の側面 (Air: 大気中, その他: 陰極チャージ)

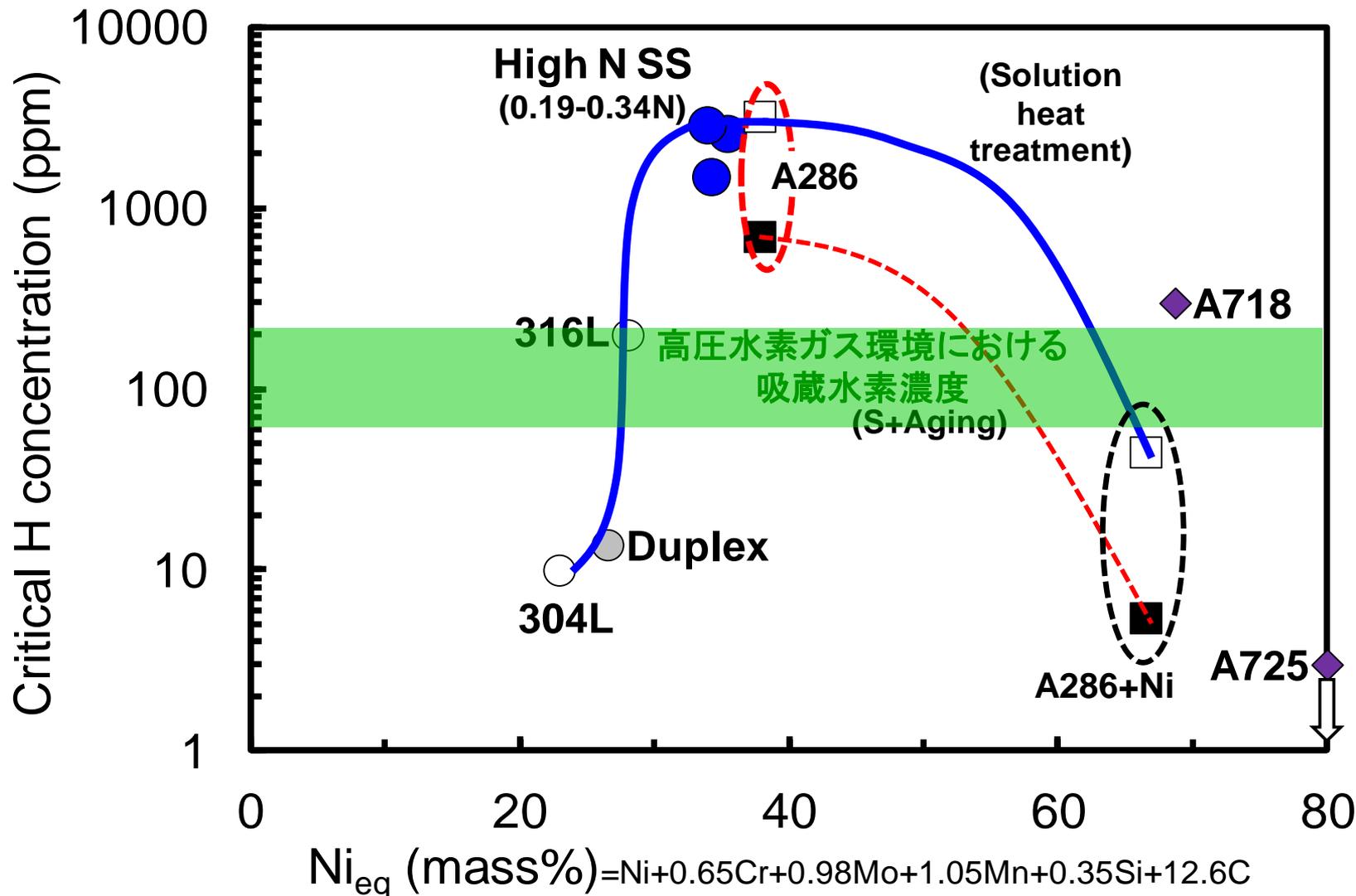
限界表面
水素濃度Hc

【限界表面水素濃度】



限界表面水素濃度 (Ni当量で整理)

【限界水素濃度と吸蔵水素濃度の比較】



限界表面水素濃度 (Ni当量で整理)

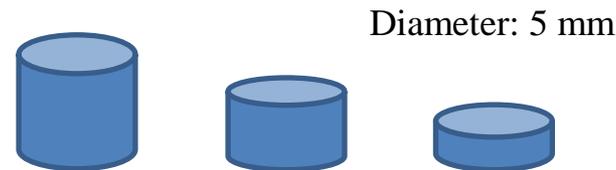
3. 水素吸収に及ぼす 合金元素の影響

- 1) 大村朋彦, 山村実早保, 伊藤一真, 澤田英明, 山辺純一郎, 松永久生 : CAMP-ISIJ, 36 (2023), 226.
- 2) 大村朋彦, 山村実早保, 伊藤一真, 澤田英明, 山辺純一郎, 松永久生 : CAMP-ISIJ, 36 (2023), 649.
- 3) K. Ito, M. Yamamura, T. Omura, J. Yamabe and H. Matsunaga : J. Int. Hydro. Energy, (2023), in press.

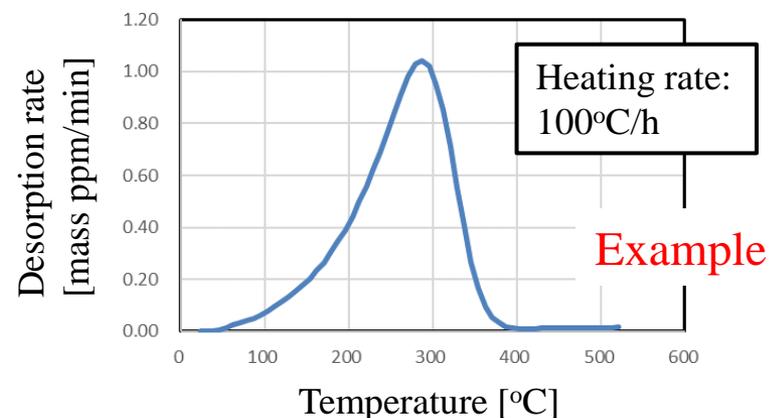
【測定方法：水素固溶量】

20

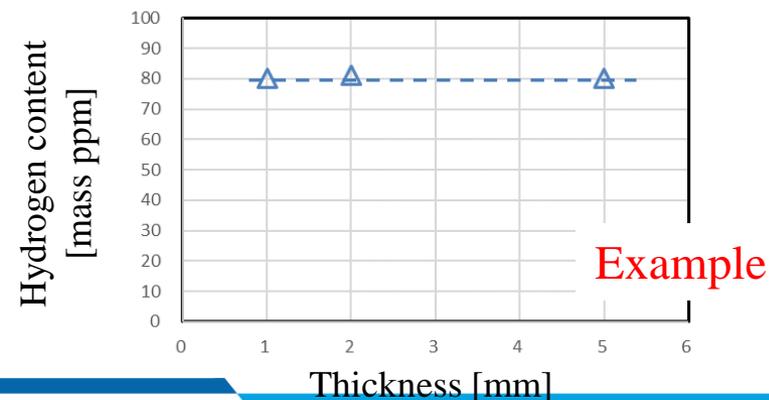
直径が同じで厚さの異なる円柱試験片を高圧水素ガス中に曝露。曝露時間については従来の水素拡散係数データから決定



室温～600°C程度の中に放出される水素量を測定(昇温速度:100°C/h)

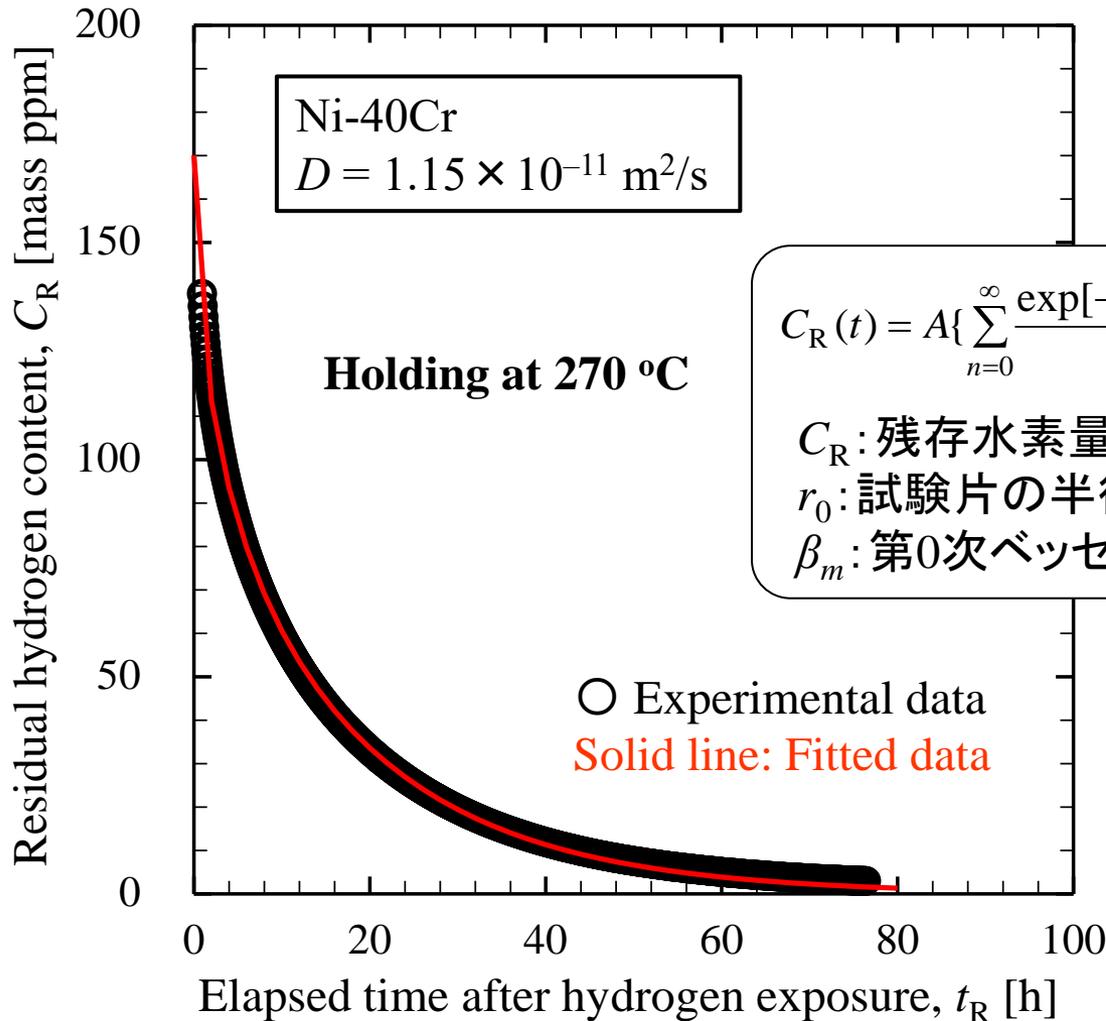


試験片の厚みによらず水素固溶量が同じであることを確認し、水素量が飽和していることを判断



【測定方法：水素拡散係数(放出法)】 21

拡散方程式の解により,実験結果を近似できることを確認。



Specimen: $\phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$
Hydrogen exposure condition:
100 MPa, 270°C for 300 h

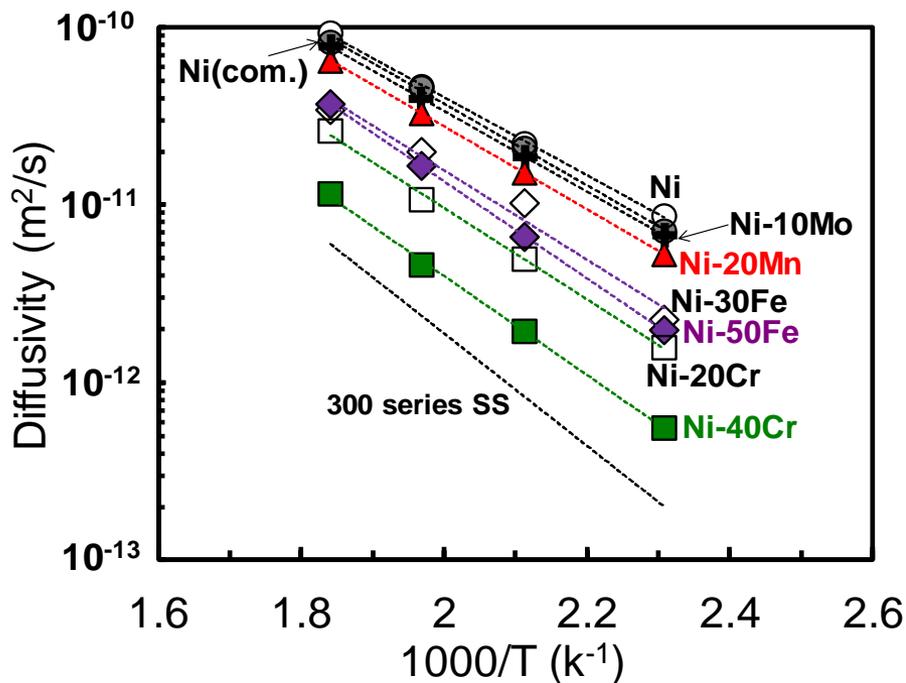
$$C_R(t) = A \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D t / z_0^2]}{(2n+1)^2} \right\} \cdot \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp[-D \beta_m^2 t / r_0^2]}{\beta_m^2} \right\}$$

C_R : 残存水素量, A : 定数, D : 水素拡散係数,
 r_0 : 試験片の半径, z_0 : 試験片の厚さ,
 β_m : 第0次ベッセル関数の根

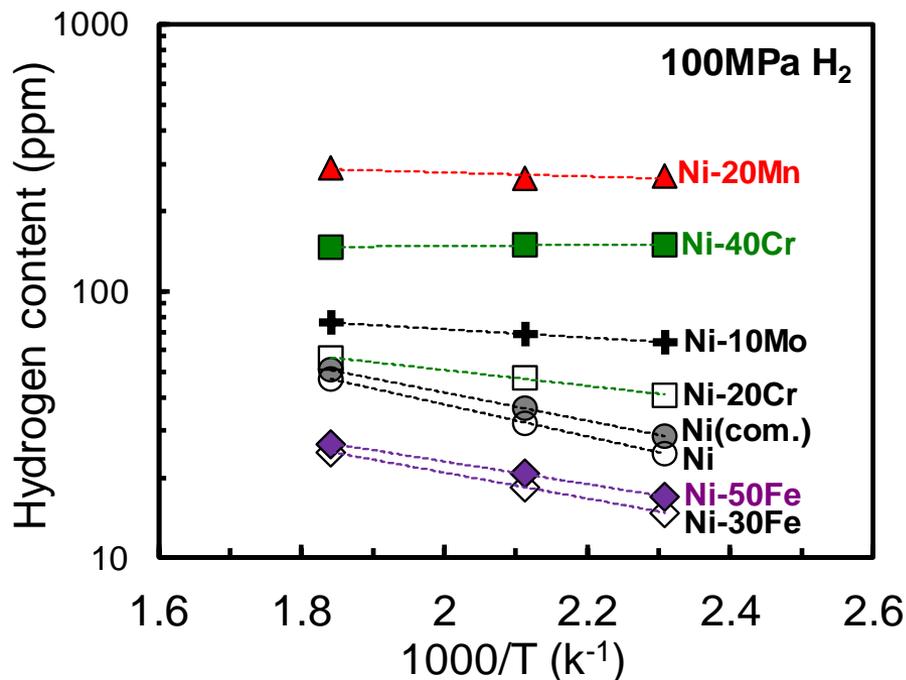
【Niの水素拡散・水素固溶に及ぼす合金元素の影響】

すべての元素は
水素拡散係数を低下

Mn, Cr, Moは水素固溶度
を増加, Feは低下



水素拡散係数

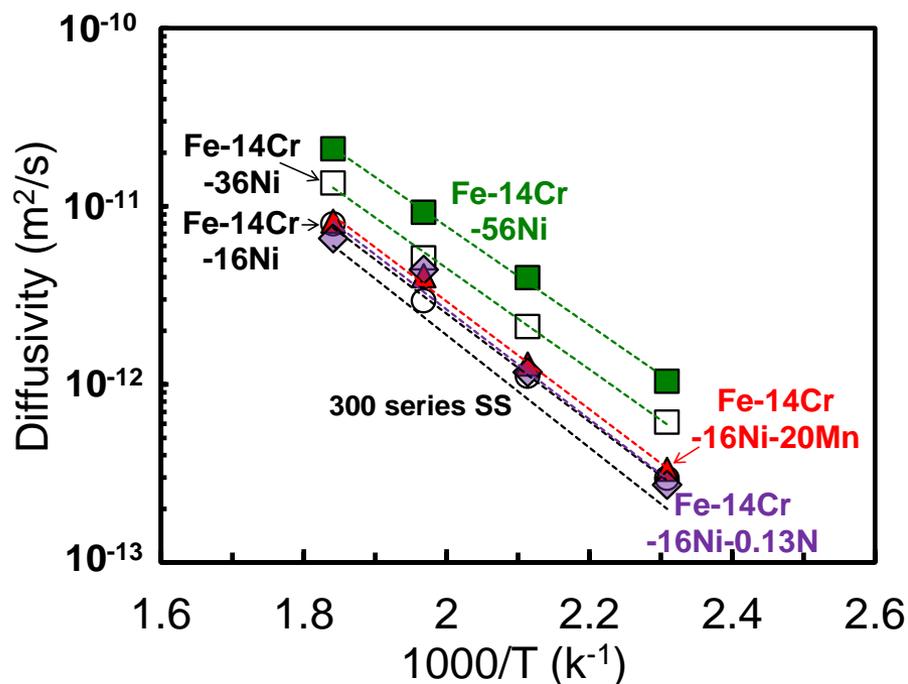


水素固溶度

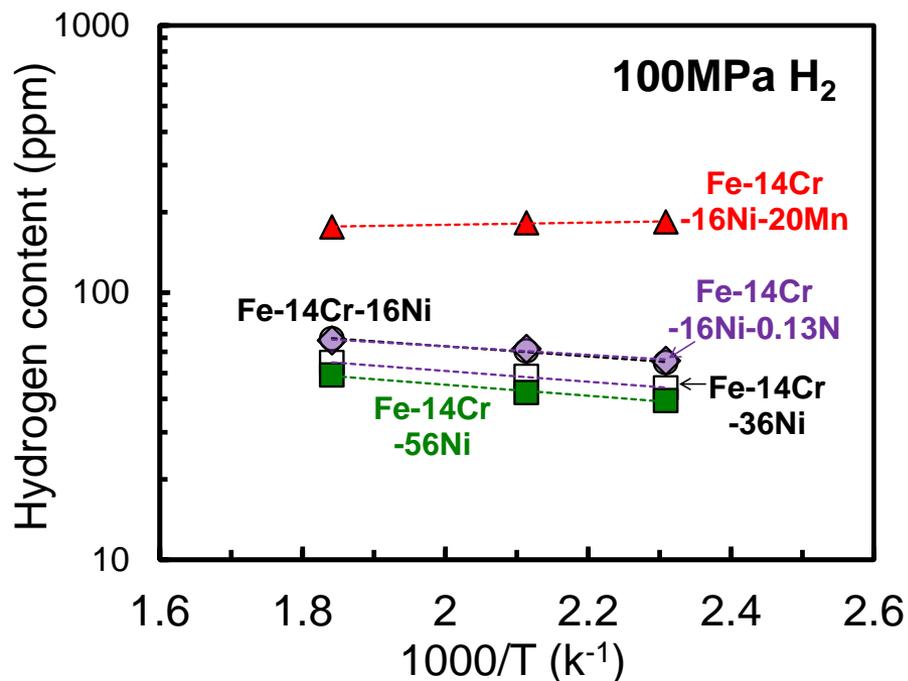
【Fe-14Cr-16Ni合金の水素拡散・水素固溶に及ぼす合金元素の影響】

Ni:水素拡散係数を増加
Mn,Nの影響小

Mnは水素固溶度を増加,
Niは減少,Nの影響小



水素拡散係数



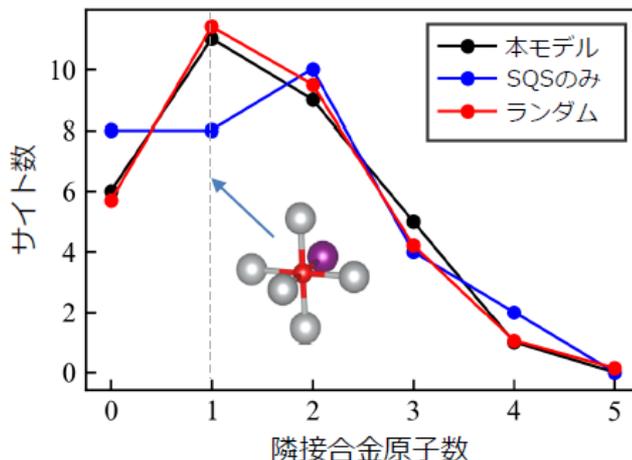
水素固溶度

【ランダム合金の原子構造モデル】

- ・計算コストと元素間比較を容易にする観点で、32原子での合金元素25 at.%のモデルを構築
- ・Special Quasi-random Structure(SQS)モデルの相関関数に基づきランダムらしさが上位100構造を特定。そこから隣接合金原子数に関するヒストグラムがランダムを良く再現するものを採用

得られたランダム合金モデルの性質

侵入型サイトの観点でもランダムな
元素配置を極めてよく再現

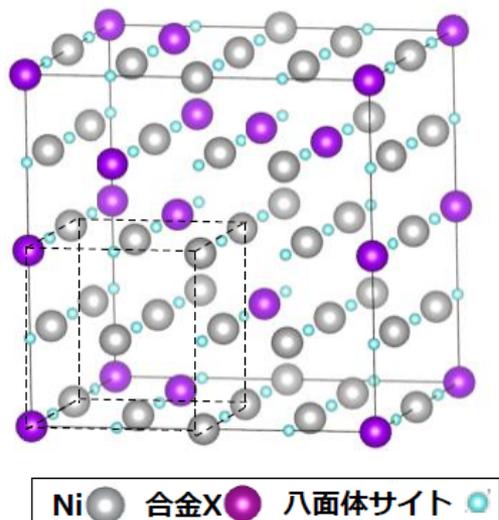


侵入型サイトに存在する水素からみた隣接合金原子数に関するヒストグラム

構築した原子構造モデルのSQS相関関数と完全ランダムとの差

| | SQS-32 | Random | Difference |
|---------------------|----------|--------|------------|
| $\bar{n}_{2,1}[6]$ | 0.25 | 0.25 | 0 |
| $\bar{n}_{2,2}[3]$ | 0.25 | 0.25 | 0 |
| $\bar{n}_{2,3}[12]$ | 0.25 | 0.25 | 0 |
| $\bar{n}_{2,4}[6]$ | 0.083333 | 0.25 | -0.16667 |
| $\bar{n}_{3,1}[8]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,2}[12]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,3}[24]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,4}[24]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,5}[24]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,6}[24]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,7}[8]$ | -0.125 | -0.125 | 0 |
| $\bar{n}_{3,8}[48]$ | -0.04167 | -0.125 | 0.083333 |
| $\bar{n}_{4,1}[2]$ | 0 | 0.0625 | -0.0625 |
| $\bar{n}_{4,2}[12]$ | 0.041667 | 0.0625 | -0.02083 |
| $\bar{n}_{4,3}[3]$ | 0 | 0.0625 | -0.0625 |

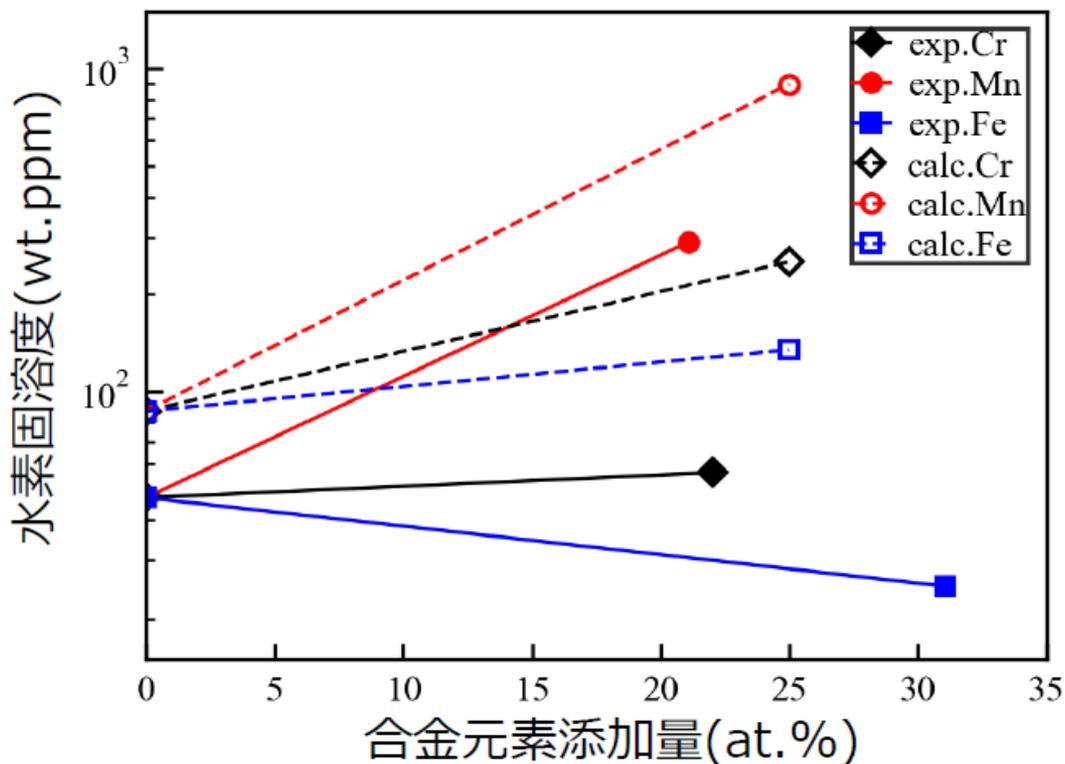
ランダムな元素配置を極めてよく再現



Ni-25 at.%X(XはCr,Mn,Fe)の原子構造モデル

【Ni-X合金の計算結果と実験の比較】²⁵

- ・純Niの計算結果は先行研究とよく一致も、実験結果の水素固溶度を過大評価。
- ・添加量当たりの水素固溶度への効果は、 $Fe < Cr < Mn$ となっており実験と整合。特に、Mn添加による顕著な水素固溶度の増加をうまく再現。
- ・水素固溶度が $Ni-25 \text{ at.}\%Fe > Ni$ となっており、実験と定性的にも一致しないが、Fe添加量の違いで説明可能。W. Beck et al.: Metall. Mater. Trans. 2(3) (1971) 883-888.



計算結果と実験の比較

【まとめ】

1. 高圧水素ガス環境における水素ガス脆化特性はNi当量に基づき整理される。
2. 水素ガス脆化特性と、限界水素濃度 H_c の順列は一致。 H_c と H_e の比較により水素脆化の裕度を評価。
3. 吸蔵水素濃度 H_e は合金元素の影響を受ける。第一原理計算により合金の作用機構を推定。