

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630351

研究課題名(和文)水素社会実現に貢献する水素インフラ用構造材料としての「耐水素鋼」の開発研究

研究課題名(英文)Development of hydrogen resistant steels as a new class of advanced steels for hydrogen infrastructure

研究代表者

津崎 兼彰(TSUZAKI, KANEAKI)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40179990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池自動車と水素ステーションの普及拡大には、水素脆化しにくく低コストの新しい構造材料の開発が必要である。本研究では、現在使用が認められている高合金高コストのSUS316L鋼と同等の材料強度特性を有し、コストをその半分以下にできる新しい汎用の鉄鋼材料の萌芽としてFe-高Mn系オーステナイト合金の開発検討を行った。その結果、水素環境下で疲労き裂進展速度が加速しない優れた合金としてFe-30Mn-4Si-2Al合金とFe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si合金を見出した。

研究成果の概要(英文)：New structural materials are required for further extension of fuel cell vehicles and hydrogen stations. In this study, we have investigated mechanical properties of high manganese austenitic steels as a candidate of the new material that gives us the same properties as the conventional SUS316L and the low cost of less than half of SUS316L. As a result, we have found that the Fe-30Mn-4Si-2Al and Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si alloys do not show any acceleration of fatigue crack growth rate under hydrogen circumstances.

研究分野：機械材料学

キーワード：水素ステーション ミクロ金属組織 高圧水素ガス 耐水素鋼 オーステナイト鋼 水素脆化 金属疲労 疲労き裂進展

1. 研究開始当初の背景

燃料電池車には車両に水素を供給するための水素ステーションが必要である。エネルギー事業者は 2015 年までに国内 100 力所を整備すると発表、2030 年には 5,000 力所の設置を目指している [1]。水素ステーションでは 700 気圧の高圧で水素ガスを充てんする。つまり高圧水素のために貯蔵容器用の材料には水素原子が侵入固溶する。多くの金属材料は水素侵入によってその材質が劣化する。現在使用が認められている金属材料は水素の影響を受けにくい二種類に限られている [2]。すなわち高合金ステンレス鋼の SUS316L と時効析出処理を施したアルミ合金の A6061-T6 である。これらは高コストであり水素ステーションの効率的な建設には不都合である。すなわち燃料電池自動車の普及拡大のためには水素ステーション用の構造材料の低コスト化が必要である。

短期的な対応策は、より低廉な汎用規格材料、例えば SUS304 鋼や低合金鋼への適用拡大である。これらの材料は水素環境下での材質劣化が起るため、使用にあたっての許容応力の設定など品質管理のための研究が NEDO プロジェクトなどで現在すでに行われている [2]。しかし、SUS316L 鋼と比べて許容応力は低くなり部材の厚肉化と非効率化は避けられない。

水素インフラのさらなる普及や更新を見据えた中長期的な対策としては、水素脆化しにくく低コストの新材料の開発が求められる。構造材料は安全のために高い信頼性が求められ、多くの関連データの取得が必要となるため、材料の開発から実用化には平均 15 年がかかるといわれている。このため水素社会実現に貢献する新材料のシーズ探索の研究は直ぐにでも着手する必要がある。

耐熱鋼や耐食鋼という鋼種は現存する。つまり高温や腐食環境に対して強い鉄鋼の開発は従来から行われてきた。しかし「耐水素鋼」という言葉は存在しない。本研究は、水素環境に強い「耐水素鋼」を設計開発する画期的かつ挑戦的な取り組みである。

研究代表者はこれまでに、組織制御による高強度高靱性鋼の開発 [3]、汎用高強度鋼の水素脆化評価法 [4]、新規の高強度オーステナイト鋼である TWIP 鋼の水素脆化メカニズム [5] などの研究を行ってきた。そして「耐水素鋼」の萌芽として、固溶水素量が多く低コスト化が可能な高 Mn 系のオーステナイト鋼に着眼するに至った。2 年間で、オーステナイト相 (FCC) の相安定性と塑性変形様式に着目した新合金の設計と作製、作製した 7 種類の新合金の高圧水素ガス中での引張試験と疲労き裂進展試験を行う。数値目標として、コストは SUS316L の 1/3 (SUS304 相当)、材料強度特性は SUS316L と同等を設定して研究を遂行し、水素社会実現に貢献する新規鉄鋼分野としての「耐水素鋼」の確固とした萌芽を見出すことが求められる。

【文献】 [1] 日本経済新聞 2013 年 5 月 1 日。 [2] 村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村伸: 「水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方」 養賢堂 (2012)。 [3] Y Kimura, T Inoue, F Yin, K Tsuzaki: *Science*, **320** (2008), 1057。 [4] M Wang, E Akiyama, K Tsuzaki: *Corrosion Science*, **49** (2007), 408。 [5] M Koyama, E Akiyama, T Sawaguchi, D Raabe, K Tsuzaki: *Scripta Mater*, **66** (2012), 459。

2. 研究の目的

燃料電池自動車と水素ステーションの普及拡大には、水素脆化しにくく低コストの新しい構造材料の開発が必要である。本研究は、現在使用が認められている高合金高コストの SUS316L 鋼と同等の材料強度特性を有し、コストをその半分以上にできる新しい汎用の鉄鋼材料の萌芽として Fe-高 Mn 系オーステナイト合金の開発検討を行う。オーステナイト相 (FCC) の相安定性と塑性変形様式の新規着眼点からの新合金の設計と作製、新合金 7 種類の高圧水素ガス中での材料強度試験を行い、水素社会実現に貢献する水素ステーション用の「耐水素鋼」の材料萌芽を見出すものである。

3. 研究の方法

本研究は新合金探索の挑戦的萌芽研究であり、その可能性の見極めは迅速であるべきことから、期間を 2 年間に限って遂行した。<平成 26 年度>には、新合金候補材料の製造と引張強度特性の試験を行った。合金製造では、CALPHAD 法による FCC 相の安定性の計算を主体とした合金成分の設計を行い、候補材料を 7 種類 20kg インゴットとして製造する。これらを水素ステーション用の構造材料の評価法として確立している手法の一つであり、比較的短時間で結果を出せる低ひずみ速度引張試験を高圧水素ガス中で行い、候補材料のスクリーニングを行った。<平成 27 年度>には、スクリーニングされた新合金候補材料について、CT 試験片を作製して高圧水素ガス中での疲労き裂進展試験を実施し材料強度特性の水素による影響を調査して、新合金実現の可能性の見極めを行った。

4. 研究成果

4-1. 水素環境下での引張特性

相安定性を系統的に変化させるために 7 種類の Fe-30Mn-(6-x)Si-xAl 合金 (x:0~6) を真空溶解により作製した。ここで Al 量が増加するほど積層欠陥エネルギーが大きくなり、オーステナイト相がより安定になる。高 Mn 鋼では、積層欠陥エネルギーが増加するに従い、変形様式が、変形誘起 FCC→HCP マルテンサイト変態、双晶変形、転位すべりと変化する。スクリーニングの結果、相安定性ととの対比を明確にできる 4 種類の合金 (xAl:0, 2,3,6) についての成果を示す。なおこれまで

の研究により、4種類の合金では、Fe₃₀Mn₆Si₀Al と Fe₃₀Mn₄Si₂Al で変形誘起 FCC→HCP マルテンサイト変態、Fe₃₀Mn₃Si₃Al で変形双晶、Fe₃₀Mn₀Si₆Al で転位すべりが起こることがわかっている。

1273Kでの溶体化処理後に直径5.5mm長さ30mmの丸棒試験片を作成した。水素チャージは、543K、10MPaで200h施した。水素量は9.86 wt.ppm (0Al), 11.16 wt.ppm (2Al), 14.94 wt.ppm (3Al), 31.23 wt.ppm (6Al)であった。これらの水素は拡散性水素であり、昇温水素脱離解析により定量した。3Al合金と6Al合金は水素チャージ後に、試験片を193Kの冷凍庫で保存して、冷凍庫から取り出して1h以内に引張試験を行った。0Al合金と2Al合金はサブゼロ処理すると熱誘起マルテンサイト変態が起こるために、水素チャージ後は冷凍庫に保存することなく1h以内に引張試験を行った。引張試験はひずみ速度 $6.7 \times 10^{-5}/s$ で行った。

図1に公称応力-公称ひずみ線図を示す。変形誘起HCPマルテンサイトが生じる0Al合金と2Al合金では、水素チャージによって早期破断が起こり、延性が低下している。また加工硬化の程度が若干大きくなっている。このような変形誘起マルテンサイトを生じる合金では、水素チャージによって延性が低下することがすでに報告されている。また双晶変形を起こす3Al合金では、水素チャージによる変化がほとんど認められない。これらに対してFe₃₀Mn₀Si₆Al合金では水素チャージによってむしろ延性が増加している。

この原因を検討するために変形組織の観察を行った。結果を図2に示す。水素未チャージ材では観察されなかった変形双晶が、水素チャージ材では光学顕微鏡とTEMで認められた。この変形双晶は引張変形の後期での加工硬化を高く維持することに寄与し、その結果として均一伸びを増加させる。この変形双晶の発現は、水素による積層欠陥エネルギーの低下が本合金でも起こっていることを示唆する。熱力学計算で求めたFe₃₀Mn₀Si₆Al合金の積層欠陥エネルギーは60mJ/mm²であった。この値は、変形双晶を生成する上限値の55mJ/mm²よりも高く、水素未チャージ材で変形双晶が認められなかったことと対応している。さらに水素チャージ材での変形双晶の出現は、水素添加によって積層欠陥エネルギーが5mJ/mm²程度減少したことを示唆する。これらの結果は、今後第一原理計算も援用しながら、検証してゆく。

4-2. 水素環境下での疲労き裂進展特性

前述の4種類のFe-30Mn-(6-x)Si-xAl合金についてCT試験片を作成し、水素環境下での疲労き裂進展試験を行った。その結果、4合金のうちでFe-30Mn-4Si-2Al合金のみで水素

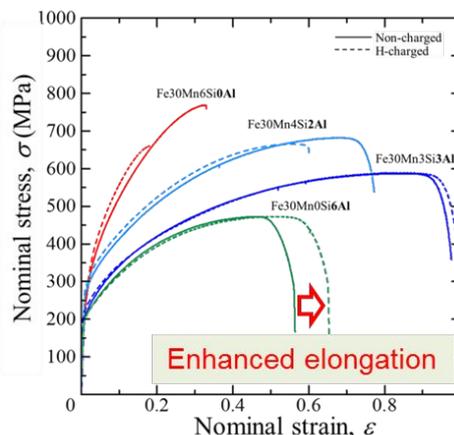


図1 4種類のFe-Mn-Si-Al合金の引張応力ひずみ曲線【雑誌論文(1)】。

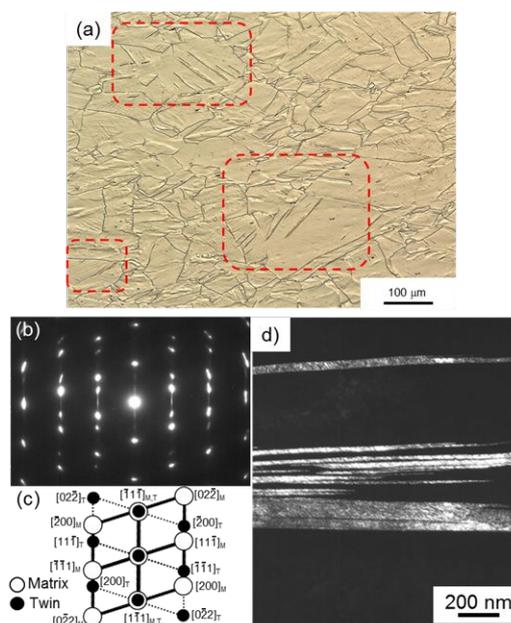


図2 Fe-30Mn-0Si-6Al合金の水素チャージ材の引張変形組織【雑誌論文(1)】。

環境下で疲労き裂進展速度の加速がなかった。つまり、他の3合金では水素環境下で疲労き裂進展速度が加速して、水素による材質劣化が観察された。

そこでFe-30Mn-4Si-2Al合金に注目した検討を行ったが、本合金はMn量が多く、工業的なアーク電気炉溶解に不向きである。そこでFe-30Mn-4Si-2Al合金と同等の相安定性を持ち、大量生産可能な成分としてFe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si合金に着目して、より詳細な疲労き裂進展特性の検討を行った。

図3に水素環境下での疲労き裂進展結果を示す。SUS304鋼は水素環境下で進展速度が顕著に増加するが、Fe-30Mn-4Si-2Al合金では進展速度に変化がない。また試験周波数の依存性も認められない。

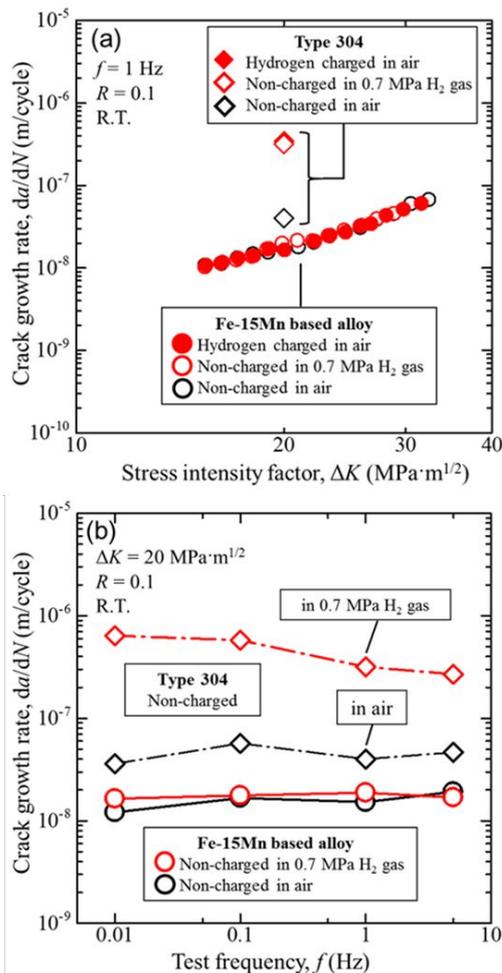


図3 Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si合金の疲労き裂進展速度に及ぼす水素の影響【雑誌論文(2)】.

この原因を検討するために破面および変形組織の観察を行った。その結果、マクロなき裂進展速度には水素の影響はなかったが、変形組織と破面には明瞭な違いが認められた。まず、変形組織ではき裂周りにHCPマルテンサイトの生成が認められたが、水素環境下ではマルテンサイト生成量が増加していた。さらに、破面では二次き裂が観察されたが、これも水素環境下では二次き裂の発生が促進されていた(図4)。

これらの結果を元に二次き裂の主き裂進展に及ぼす検討を行った。そして、二次き裂にはき裂進展とき裂抑制の相反する効果があり、本合金の場合には、この正負の効果がバランスした結果、水素侵入によるき裂進展速度の変化が認められなかったと推論した。

4-3. 研究成果のまとめ

相安定性を系統的に変化させたFe-Mn系合金の水素環境下での引張特性と疲労き裂進展特性を検討して以下の革新的成果を得た。(1) すべり変形が主体の相安定性のオーステナイト合金では、水素によって積層欠陥エネルギーが低下して変形双晶が即されるこ

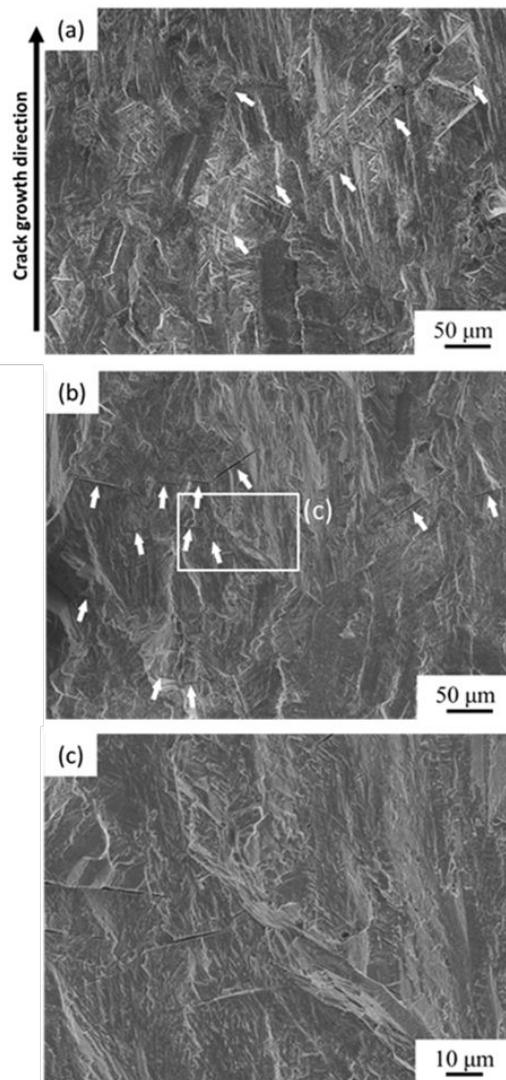


図4 Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si合金の二次き裂の発生を示す破面SEM観察。(a)水素未チャージ材、(b)水素チャージ材、(c)(b)の拡大。【雑誌論文(2)】.

とにより、均一伸びが増加した。つまり、相安定性によっては、水素脆化することなく合金の引張特性が向上する場合がある。

(2) 応力誘起 FCC HCP マルテンサイト変態が起こる合金では、相安定性によって水素環境下でも疲労き裂進展速度が加速しない場合がある。そして、そのメカニズムには二次き裂の発生挙動が深く関係している。

以上、水素環境下での鉄鋼の材料特性はオーステナイト相安定性と深く関係することを明らかにするとともに、相安定性が低くともHCP相を生成する合金は「耐水素鋼」の材料萌芽となることを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) Kensuke Yamada, Motomichi Koyama, Takahiro Kaneko, Kaneaki Tsuzaki: “Positive and negative effects of hydrogen on tensile behavior in polycrystalline Fe-30Mn-(6 - X)Si-xAl austenitic alloys” *Scripta Materialia*, **105** (2015), pp.54-57.
- (2) Kaneaki Tsuzaki, Koki Fukuda, Motomichi Koyama, Hisao Matsunaga : “Hexagonal close-packed Martensite-related Fatigue Crack Growth under the Influence of Hydrogen: Example of Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si Austenitic Alloy” *Scripta Materialia*, **113** (2016) pp. 6-9.

〔学会発表〕(計 8 件)

招待講演の 4 件を以下に示す。

- (1) 津崎兼彰: 「高強度鋼の水素脆化：炭化物・粒界・双晶の働き」, 日本金属学会 / 日本鉄鋼協会 / 軽金属学会九州支部合同学術講演会, 2014 年 6 月 7 日, 九州大学, 【招待講演】.
- (2) K. Tsuzaki: “Negative and Positive Effects of Hydrogen on Tensile Behavior in High-Mn Austenitic Steels”, 日本鉄鋼協会第 170 回秋期講演大会, 2015 年 9 月 16 日 ~ 18 日, 九州大学, 【招待講演】.
- (3) 津崎兼彰: 「相安定性を变化させたオーステナイト鋼の水素環境下での疲労特性」, 日本鉄鋼協会第 170 回秋期講演大会, 2015 年 9 月 16 日 ~ 18 日, 九州大学, 【招待講演】.
- (4) K. Tsuzaki: “Hydrogen effects in austenitic steels with martensitic transformation and deformation twinning.”, EUROMAT 2015, 2015 年 9 月 21 日 ~ 24 日, ワルシャワ工科大学, 【招待講演】.

〔その他〕

ホームページ等:

九州大学大学院工学研究院機械工学部門
材料強度学研究室

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~force/>

受賞:

日本鉄鋼協会学術功績賞「鉄鋼のマルテンサイトと水素脆化の研究」津崎兼彰, 2015 年 3 月 18 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津崎 兼彰 (TSUZAKI Kaneaki)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 40179990

(2) 研究分担者

福島 良博 (FUKUSHIMA Yoshihiro)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 40156774