

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04178

研究課題名（和文）耐水素脆化オーステナイト系鋼の開発

研究課題名（英文）Development of a hydrogen-resistant austenitic steel

研究代表者

マカドレ アルノー（MACADRE, Arnaud）

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：20635891

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：水素適合性のある準安定オーステナイト系ステンレス鋼の開発研究である。元の材料は水素適合性のない（水素脆化が起こる）準安定オーステナイト系ステンレス鋼SUS304であり、それに最適な添加する窒素量を調査し、組織微細化処理を行い、水素適合性のある安定オーステナイト系ステンレス鋼と同様な水素適合性を得ることが可能になり、さらに水素適合性のある安定オーステナイト系ステンレス鋼より高強度な材料（降伏応力を200MPaから470MPa程度に増加）を作成できた。窒素添加および組織微細化の組み合わせにより耐水素脆性な高強度低ニッケルオーステナイト系ステンレス鋼の実現ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素適合性のための添加窒素量は0.3mass%とされていたが、初めて0.3mass%以上でも組織微細化を組み合わせれば、水素脆化を妨げることを示した。耐水素脆性合金のデザインのために重要な知識である。また低ニッケルオーステナイト系ステンレス鋼（SUS304）でも応用できる方法（高温窒素ガスによる窒素添加＋冷間圧延と再結晶熱処理）により水素適合性と強度増加を同時に得ることができることを示した。その結果から、水素設備に利用できる材料が増え、水素社会の実現に繋がる。

研究成果の概要（英文）：This research aimed at developing a hydrogen-compatible metastable austenitic stainless steel. The base material was the metastable SUS304 which is not hydrogen compatible (hydrogen embrittlement occurs). First, the optimum nitrogen content to be added was investigated; it was followed by microstructure refinement: both led to hydrogen compatibility similar to hydrogen-compatible stable austenitic stainless steels. The strength level was also higher than hydrogen-compatible stable austenitic stainless steels (yield stress increasing from 200MPa to 470MPa). The combination of nitrogen addition and microstructure refinement led to the realization of high-strength, hydrogen-compatible, low-nickel austenitic stainless steel.

研究分野：材料工学

キーワード：水素脆化 鉄鋼材料 オーステナイト 相変態 窒素添加 組織微細化

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始の時は、安定なオーステナイト系ステンレス鋼が水素適合性のある鉄鋼材料として認められていた。特に、SUS316L のニッケル含有量が 10mass% 以上であり、安定なオーステナイト相を有するが、高ニッケル含有量のため、水素設備に対する大規模な展開が困難である。一方、SUS304 鋼は準安定オーステナイト系ステンレス鋼であり、ニッケル含有量は基本的に 8mass% 程度である。SUS304 は SUS316L より安価であるが、準安定オーステナイト相を有するため、ひずみ誘起マルテンサイト変態が起こる。マルテンサイト相が特に水素に弱いとされ、SUS304 鋼にマルテンサイト変態が起きることで、SUS304 鋼が水素脆化し、適合性のない鉄鋼材料とされている。また SUS316L の強度 (降伏応力) が 300MPa 以下であり、高圧水素設備に不適切である。

オーステナイト系ステンレス鋼に窒素添加による固溶強化及びオーステナイト相の安定化に関する先行研究結果が発表されており、窒素添加が効果的な強化および安定化方法であると知られている。水素適合性に関して、Hannula ら [1] が窒素添加した SUS304 の水素適合性を調べたが、利用された SUS304 の科学成分にばらつきが多く、窒素の影響を明確に理解されなかった。同時に、水素導入方法は陰極水素チャージであり、オーステナイト相に不適切な方法である (オーステナイト相の水素固溶限が高く、水素拡散係数が低いため、試料表面に過飽和水素量が導入する可能性が高くなり、また試料中に均一な水素量を導入できない)。Hannula らが添加窒素量を増やすことにより、水素適合性が変化し、脆性擬へき開破壊から結晶粒界破壊に変化すると報告した。また Odegard ら [2] も窒素添加した 21-6-9 合金の場合、添加窒素量は 0.31mass% を超えると水素適合性が低下すると報告した。

組織微細化と水素適合性に関しては、準安定オーステナイト系ステンレス鋼において、組織微細化による強化と水素脆化の抑制はすでに著者が報告した [3]。

窒素添加と組織微細化を同時実施したステンレス鋼に関しても少し先行研究結果が存在するが、範囲が狭い。Nystrom ら [4] が窒素添加した安定なオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316LN には、結晶粒子の微細化の効果が窒素量の増加とともに上がるが、転位すべりが平面化していくと報告した。Werner [5] はさまざまなオーステナイト系ステンレス鋼に窒素添加と組織微細化を実施した結果、窒素による固溶強化と組織微細化強化が同時働くと報告したが、焼鈍し温度が 1200 以下であったため窒素が固溶窒素ではなく、窒化物として存在していると疑問が残る。

以上より、窒素添加、組織微細化はある程度研究されているが、水素適合性に関する窒素添加した準安定オーステナイト系ステンレス鋼の組織微細化は実施されていなかった。

## 参考文献

- [1] S-P. Hannula, et al., Metallurgical Transactions A, 15A (1984) 2205-2211
- [2] B.C. Odegard, et al., Conference on effects of hydrogen on behavior of materials (1976) 116-175
- [3] A. Macadre, et al., International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015) 10697-10703
- [4] M. Nystrom, et al., Materials Science and Technology, 13 (1997) 560-567
- [5] E. Werner, Materials Science and Engineering A, 101 (1988) 93-98

## 2. 研究の目的

水素適合性のない準安定オーステナイト系ステンレス鋼に窒素添加および組織微細化を共に応用し、強度増加・オーステナイト相安定化・水素適合性を共に得ることが目的である。準安定オーステナイト系ステンレス鋼は低ニッケル量を含むため、耐水素脆性合金に改善できれば、水素設備の大規模な展開に繋がる。

## 3. 研究の方法

低ニッケル準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を用い、高温窒素ガス中において窒化処理を行った。窒化物の析出の予防のため、1200 で窒化処理を行い、窒素ガス圧力を 0.03 ~ 0.1MPa の範囲で変化した。

組織微細化の場合、厚み 3 mm 板材に窒素添加したのち、冷間圧延を行い、その後再び 1200 で再結晶処理を実施した。

すべての窒素添加量および組織 (粗大結晶粒と微細化した結晶粒子) を有する試料に高温高圧水素ガス暴露した (270、100MPa)。水素暴露された試料の水素量を測定し、固溶水素量に及ぼす固溶窒素量および結晶粒径の影響を確認した。

水素有無試料の引張試験を行い、破断機構を走査電子顕微鏡で確認した。また破断面下の二

次き裂も電子後方散乱回折を用いて測定した。X線回折も実施し、相変態が起こったかどうか調査を行った。

#### 4. 研究成果

窒化処理の窒素ガス圧力は、0.03MPa、0.07MPa、0.1MPaにした結果、SUS304の固溶窒素量はそれぞれ0.25mass%、0.36mass%、0.44mass%になった。組織微細化を行った材料は0.36mass%窒素添加したSUS304にした。組織微細化を行っていない材料は、窒素量に関わらず、結晶粒径は $d = 60\sim 70\ \mu\text{m}$ であり、微細化を行った材料の結晶粒径は $d = 11\ \mu\text{m}$ 程度であった。また電子後方散乱回折測定 (Electron BackScattered Diffraction、EBSD)により、組織のテクスチャ(結晶方位の偏り)について、特に窒素量の影響はなかったが( $(101)$ が多い)微細化した材料の方がテクスチャは少なかった(結晶方位の偏りが少ない)(図1)。最後に微細化された材料以外の窒素添加SUS304は焼鈍し双晶界数が同量であった。以上より、窒素添加に関しては、窒素量が異なっても結晶粒径や組織には変化しなかった。また窒素添加した材料に組織微細化を行った結果、組織のテクスチャが減少したが、窒素量に変化はなかった。

試験片は板材であり、板の中心まで窒素が固溶されているかどうかを確認するために、厚み方向に両面の間にピッカーズ硬さ試験を行い、すべての条件において厚み方向の硬さにばらつきがなく、窒化処理および組織微細化が成功した。また微細化した窒素添加材に関して、再結晶処理後でも冷間圧延前と同じ窒素量(0.36mass%)を有し、再結晶処理による脱窒素が起こらなかったと考えられる。

すべての材料(以上の4条件と市販のSUS304)の水素有無引張特性を図2に示す。水素未チャージの場合、窒素量が増加することによって降伏応力が増加し、引張強さも増加するが、破断伸びが減少していく。水素チャージの場合、水素による固溶強化が確認できた。また0.36mass%窒素添加材の破断伸びが0.25mass%窒素添加材および0.44mass%窒素添加材ほど減少されなかったため、水素適合性のために最適な窒素量だと考えられる。最後に、0.36mass%窒素添加および組織微細化した材料の引張特性を上回り、水素による破断伸びの減少が起こらなかった。ちなみに、ベースSUS304と比較すると、窒素添加材の破断伸びはるかに小さくなった。その理由は窒素添加によるオーステナイト相の安定化である: マルテンサイト変態が起こらないため破断の伸びが減少する。一方、SUS304で確認できる極端な水素脆化は窒素添加材並びに窒素添加と組織微細化を実施した材料に見られない。逆に、図2の“SUS304+0.36N & small grains”においては、水素による固溶強化および少々の破断伸びの増加が生じる。応力・ひずみ曲線において、窒素添加と組織微細化を組み合わせることにより、水素脆化の抑制と遥かな強化を同時に得ることが可能であると明確にした。

すべての材料の水素脆化感受度を測定するために、引張試験後の破断面を観察し、刃断面積を測定した。代表的な破断面を図3に示す。水素が無い場合は、基準のSUS304と比べて、窒素添加材や窒素添加と組織微細化を行った材料において、破断面に違いが見られず、等軸ディンプルを観察できる。一方、水素暴露したとき、SUS304の破断面に擬へき開破壊(結晶粒子内ファセット)が現れ

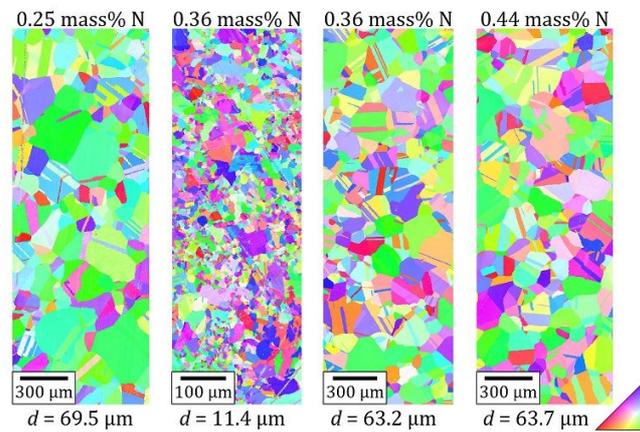


図1 窒素添加および組織微細化を実施したSUS304の電子後方散乱回折マップ (Inverse Pole Figure)

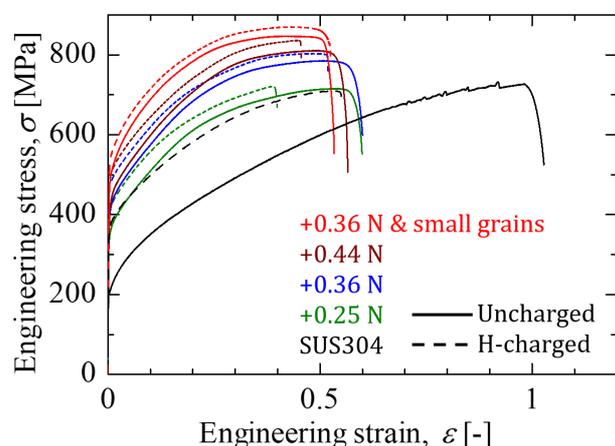


図2 SUS304と窒素添加および組織微細化を実施したSUS304の水素有無の引張特性

る。窒素添加材において、多軸ディンプル及び二次き裂のみを観察し、擬へき開破壊は起こらなかったことが分かる。

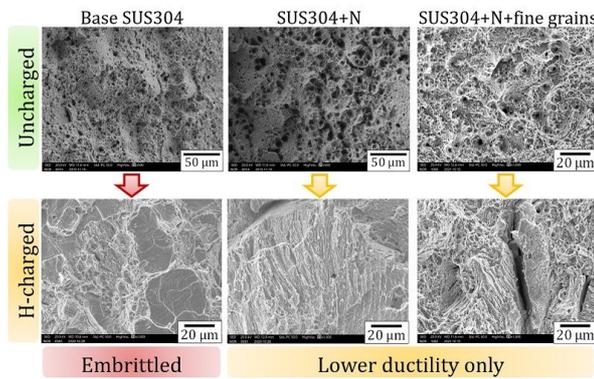


図3 水素有無材料の代表的な破断面

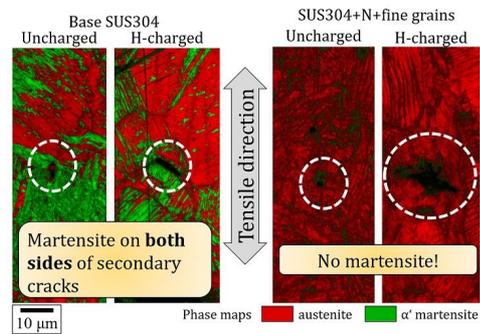


図4 二次き裂周りの相のマッパ (EBSD分析): 水素有無 SUS304 と窒素添加および組織微細化を行った SUS304

また水素暴露したときの SUS304 および窒素添加と組織微細化を実施した材料の二次き裂周りの組織分析 (EBSD) を行った。破断面辺りのマルテンサイト相体積率を X 線回折した結果は次の通りである: 未チャージ SUS304: 61% マルテンサイト、水素チャージ SUS304: 19% マルテンサイト、水素有無窒素添加材 (微細化なし): 5% マルテンサイト、水素有無窒素添加と組織微細化した材料: 10% マルテンサイト。以上より、窒素添加によるオーステナイト相の安定化が確認できた。また組織微細化によるマルテンサイト変態が増加する傾向があったが、水素脆化が少なかった。図4に示す相のマッパにおいて、SUS304の二次き裂の周りにはマルテンサイト相のみが存在する一方、窒素添加と組織微細化した材料の二次き裂の周りにはオーステナイト相のみが存在する。窒素によるオーステナイト相安定化および組織微細化による応力集中抑制より水素の影響を緩和できると考えられる。

最後に水素適合性評価について述べる。水素適合性基準は二つ進められている: 一つ目はニッケル当量 (Nickel equivalent,  $Ni_{eq} > 27\text{mass}\%$ ) といい、鉄鋼材料の科学成分で計算し、最低限 (27mass%) を越えなければならない。ニッケル当量は、マルテンサイト変態が水素脆化の大きな影響を引き起こすと考えられ、オーステナイト相の安定性を示す値である[6]。ニッケル当量の計算式 (1) を下記に記載する。

$$Ni_{eq}[\text{mass}\%] = Ni + 12.60C + 1.05Mn + 0.65Cr + 0.98Mo + 0.35Si + 33.6N \quad (1)$$

以上の元素は重量分率 (mass%) で計算行う。

二つ目の基準は、比較り率 (Relative Reduction of Area, RRA) である。絞り率は破断した試料の破断面積と元の断面積に対する減少率であり、比較り率は、水素有無の絞り率の割合である ( $RRA = RRA_{\text{水素}} / RRA_{\text{未チャージ}} > 0.63$ ) [7]。比較り率は1に近いほど水素の影響が小さく、0に近いほど水素脆化が強いことを示す。ニッケル当量は試験が不要であるが、比較り率は引張試験が不可欠である。

図5に本研究において作成した材料のデータ (ニッケル当量対比較り率) を示す。比較のため、高ニッケル含有量を有する耐水素脆性合金である SUS316L および SUS310S のデータも記載してある。SUS304 は両基準を満たさないが、窒素添加により水素適合を得られる。しかし、窒素を増やすほど、比較り率が低下し、比較り率の基準を満たさないことになる。ここで組織微細化を加えて比較り率を増加させ (延性を取り戻す)、両基準を満たす合金を実現できる。

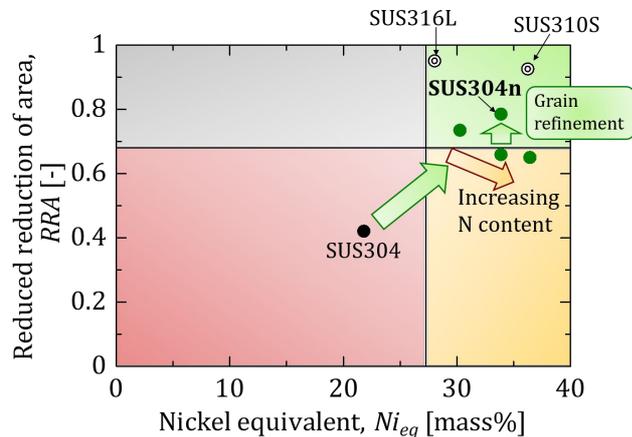


図5 ニッケル当量と比較り率の比較。緑: 水素適合材料、灰: 材料が存在しない領域、黄: ニッケル当量基準のみを満たす材料、赤: 絶対に水素脆化起こる材料

以上の結果より、水素適合性のある低ニッケルオーステナイト系ステンレス鋼を作成できた。下記に結果をまとめる。

- 窒素添加により遥かなオーステナイト相の安定化を確認できた。
- 固溶窒素量が増加することにつれて降伏応力や引張強度も増加するが、破断伸びが低下していく。
- 水素暴露した窒素添加材において、0.36mass%窒素添加材の破断伸びにおいて水素の影響が一番小さかった。
- 0.36mass%窒素添加材に組織微細化処理を行い、結晶粒径を 70 μm 程度から 11 μm 程度まで微細化し、降伏応力および引張強度がかなり増加した。また水素暴露後、破断伸びが減少しなかった。
- 二つの水素適合性基準（オーステナイト相の安定性に関する基準と延性に関する基準）に対して評価し、最低窒素量を有する窒素添加材および 0.36mass%窒素添加と組織微細化した材料のみが両基準を満たした(0.36mass%窒素添加材はオーステナイト相の安定し基準しか満たさない)。
- 水素の影響を抑制した主な理由は、窒素添加によるオーステナイト相の安定化であると確認できた。ただし、オーステナイト相の安定性のみで水素適合性を得ることが不可能であり、延性の維持も大きな要因であると考えられる。

窒素添加量において、0.31mass%の上限が先行研究で報告されたが、本研究において、組織微細化の効果より窒素添加量の上限を伸ばせることが出来ることを初めて明確にした。

#### 参考文献

- [6] J.-H. Kang, et al., Journal of Alloys and Compounds, 696 (2017), 869-874
- [7] S. Matsuoka, et al., Engineering Fracture Mechanics, 153 (2016), 103-127

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 原 直也, 合田 公一, Arnaud MACADRE
2. 発表標題 窒素添加及び微細化した SUS304 の強度評価と水素適合性
3. 学会等名 日本材料学会 九州支部第 8 回学術講演会・総会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Arnaud MACADRE, Naoya HARA, Ryo OKAMOTO
2. 発表標題 Towards hydrogen resistant low Ni austenitic steels
3. 学会等名 I2CNER THRUST WORKSHOP: TOWARD CARBON NEUTRALITY (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原 直也, MACADRE Arnaud, 合田 公一
2. 発表標題 窒素添加した準安定オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の水素適合性
3. 学会等名 日本機械学会中国四国支部 第59期総会・講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------