

耐水素脆性を考慮した AM 材料の可能性

株 NTT データ ザムテクノロジーズ Kuse 久世 Tetsuji 哲嗣

技術開発統括部 開発部 プロセス・材料
〒 555-0034 大阪市西淀川区福町 1-1-16 ☎ 070-2662-9954

はじめに

将来的なエネルギー源として水素が期待されており、水素社会の実現に向けた取組みが加速している。事実、欧州や米国は数千億円規模の投資を国家戦略として取り組んでいる。対して、国内では2020年に経済産業省資源エネルギー庁が、目指すべきターゲットや達成に向けた取組みを具体化し、ロードマップとして発表している。

水素は非常にクリーンなエネルギー源だが、使用環境が高圧下になると、金属を脆化させやすいという特徴がある。このような理由から、現行の水素ステーションの高圧配管には耐水素脆性のあるSUS316やSUS316Lのステンレス鋼が多く使用されている。しかし、SUS316やSUS316Lは高強度材ではないため、強度を担保させるためには配管の肉厚を厚くするなどの工夫が必須になることは明確である。

オーステナイト系ステンレス鋼の耐水素脆性特性を示す指標として、下記の式¹⁾で管理するのが一般的である。

$$\text{Ni当量} = [\text{Ni}] + 0.65[\text{Cr}] + 0.98[\text{Mo}] + 1.05[\text{Mn}] + 0.35[\text{Si}] + 12.6[\text{C}] \quad (\text{各元素はmass\%})$$

このNi当量の値が高いほどオーステナイト相の安定度が高くなるため、耐水素脆性に悪影響をおよぼすひずみ誘起マルテンサイト変態が生じ難くなる。また、低温・高圧水素中の絞りに関するNi当量の影響として、 -40°C 、70MPaで相対絞り

比0.8以上を示すNi当量は28.5%以上であることが報告されている²⁾。同じオーステナイト系ステンレス鋼でも、SUS316やSUS316Lはその数値を満足するが、SUS304Lは満足しない。よって、SUS316やSUS316Lは耐水素脆性に優れているが、SUS304は劣っているということがわかる。

本稿では、当社で検討している耐水素脆性の可能性がある材料について、開発方針と諸特性の一部を報告する。

AM 適用への懸念

1. 造形時の割れ感受性について

SUS316Lよりも耐水素脆性かつ高強度を示す材料としてSUH660が挙げられる。SUH660は適切な熱処理で金属間化合物(Ni_3Ti , Ni_3Al)を析出させることで、高強度を発揮する合金である。しかし、熱処理条件によっては、マトリックスと金属間化合物の界面で割れが生じることがあるため、扱いに難しい材料でもある。この割れはAMプロセス中でも頻繁に生じるため、ことAMに関してはなおさらハードルが高いと思われる。

市場には、SUH660以外の開発鋼が多く存在するが、いずれも共通して耐水素脆性に優れたNi当量を含んでいる。ここで注意すべきことは、これら材料がAMにそのまま転用できるかということである。

図1はシェフラーの組織図であり、ステンレス鋼溶接金属中のフェライト量を予測するために

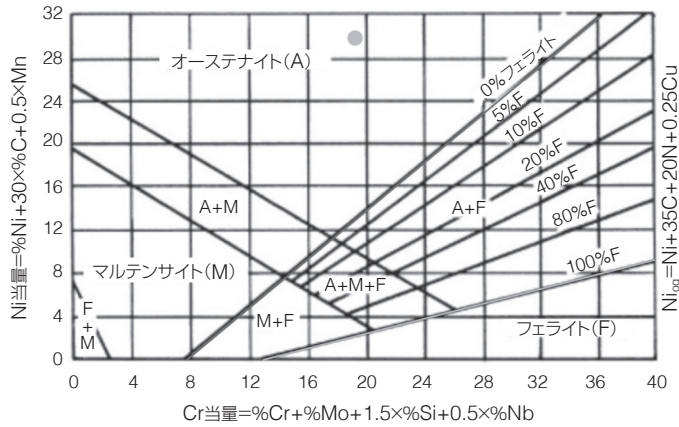


図1 シェフラーの組織図(通常溶接金属のCR)

用いられる組織図である。横軸をCr当量= $\%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb$ 、縦軸をNi当量= $\%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn$ とし、それぞれの数値から構成される相を予測することができる。SUH660はCr当量=20、Ni当量=30(●)に位置するので、オーステナイト単相のステンレス鋼ということがわかる。よって、高温割れを避けるために不純物の低減に注意を払う必要があることもわかる。この点からもSUH660のAM適用が難しいということがわかる。

しかし、数%~10%程度の δ フェライト相含有によって高温割れを抑制することができる。 δ フェライト相は高温割れの原因であるPやSなどの固溶度が大きいので、 δ フェライト相を含有することで、オーステナイト単相の場合に比べてPやSの粒界への偏析量が低減されるため、高温割れが抑制される。たとえば、SUH660に δ フェライト相を含有させたい場合、Cr当量が大きくシフトするように構成元素を変更する必要がある。

2. 冷却速度の影響について

図1で示したシェフラーの組織図は、通常溶接金属の冷却速度が採用されており、AMの場合の冷却速度(一般的におおよそ $10^5 \sim 10^6 \text{K/s}$)とは大きく異なる³⁾。AMの冷却速度を考慮すると、オーステナイト相とオーステナイト相+フェライト相の境界線の傾きが緩やかに、また、オーステナイト相+フェライト相とフェライト相の境界線の傾きが急になる。つまり、オーステナイト相+フェライト相が構成する範囲が、図1の状態よ

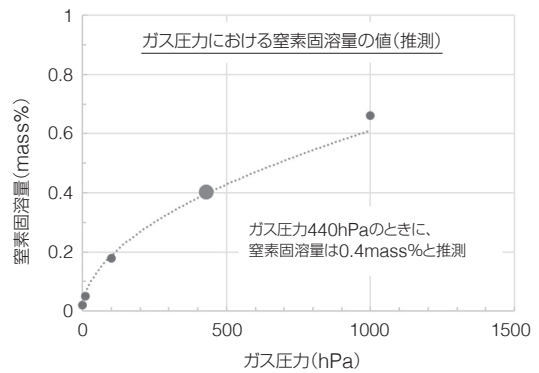


図2 本検討組成のガス圧における窒素固溶量

りも狭くなる。よって、数%~10%程度の δ フェライトを含有させようとする、成分の規定が非常に難しいということがわかる。

3. 材料設計について

SUS316Lより耐水素脆性と強度を担保するため、以下の特徴を発揮できるような組成の粉末を入手、造形後の諸特性を確認した。

①耐水素脆性を確保するためNi当量は28.5%以上

②オーステナイト相に数%~10%程度の δ フェライト相を混合

③窒素による固溶強化

④熱処理による安定な炭化物生成

①および②は、先述した内容であるため割愛。

③について、①および②で設計した組成に対し、Termo-Calc.を用いて圧力量における窒素固溶量を算出した。図2に、各圧力値における窒素固