



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

液体水素・高圧水素ガス環境への 低熱膨張 Fe-36% Ni 合金の適用を目指して

For the Application of the Low Thermal Expansion Fe-36 % Ni Alloy to Liquid Hydrogen, High-pressure Hydrogen Gas Environments

前田大樹
Taiki Maeda

日本冶金工業 (株)
技術研究所
課長代理

1 はじめに

この度はふえらむ「躍動」の執筆機会をいただき感謝を申し上げます。筆者は2018年に日本冶金工業に入社し技術研究所に配属された。現在はステンレス鋼や今回紹介する Fe-36% Ni 合金の水素環境適合性評価として耐水素脆性や極低温での機械的性質の評価を行っている。

水素は使用時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーとして近年注目されており、水素の貯蔵・輸送においては圧縮水素ガス、液体水素のほか、有機ハイドライド (MCH)、アンモニア、メタネーション (合成メタン) など別の物質に変えて行う方法が検討されている。中でも液体水素は体積をガス状態の約1/800とすることができ、直接利用が可能といったメリットがあることから、最近ではトラック輸送等で一部実用化や海外で製造された水素を運搬船で日本まで輸送する実証試験が行われている。このような液体水素のインフラはLNGの技術をもとに開発がなされている¹⁾。LNG設備にて使用される材料としては、低温で優れた靱性を示す9% Ni鋼やオーステナイト系ステンレス鋼、Fe-36% Ni合金が挙げられるが、液体水素の温度は20 KとLNGの111 Kと比べても低く使用可能な材料はさらに限られる。また、陸上での輸送や燃料電池自動車では高圧ガスの状態にて取り扱われるが、このような環境では金属材料中に水素が侵入、強度や延性を低下させる、水素脆化が起こる可能性がある。そのため、このような環境でも耐水素脆性に優れるとされるオーステナイト系のステンレス鋼が使用され、水素ステーションなどの高圧水素ガス環境にて使用可能なSUS316などにおいても常用温度に応じてオーステナイト安定度を表すNi当量が定められている²⁾。一方でFe-36% Ni合金は優れた低温靱性に加えて、低熱膨張特性 (オーステナイト系ステ

ンレス鋼の1/10程度) により熱伸縮対策が不要となることから、LNG運送船³⁾や海底トンネル内の配管⁴⁾に適用されており、水素環境での利用も期待できる。しかしながら、液体水素や高圧ガスの取り扱いには法的規制があることやコストも大きいことから、水素環境を想定した材料評価は限られた材料や条件下でのデータしかない。今回はFe-36% Ni合金の水素環境適合性評価について紹介する。

2 Fe-36% Ni合金の極低温引張特性

Fe-36% Ni合金の極低温での引張特性および相安定性を調査するため、温度は室温、77 K (液体窒素中)、20 K (ヘリウムガス中)、4 K (液体ヘリウム中)、初期ひずみ速度は 2.2×10^{-4} /sの条件にて引張試験を実施した。なお、極低温での引張試験は物質・材料研究機構で実施して頂いた。図1にはそ

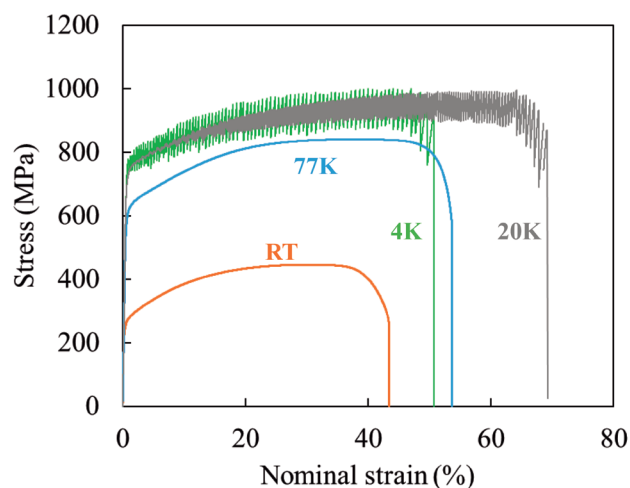


図1 Fe-36% Ni合金の応力-ひずみ曲線⁵⁾ (Online version in color.)

それぞれの試験温度におけるFe-36% Ni合金の応力-ひずみ曲線を示す⁵⁾。なお、公称ひずみは伸び計(1%まで)とストローク(1%以降)より算出した。温度の低下にともない、0.2%耐力、引張強度は増加した一方で77 K以下の低温では室温に比べて高い伸びを示し、20 Kにて最も高い値であった。また、20 Kと4 Kでは従来報告されているような塑性変形による発熱に起因すると考えられるセレーション^{6,7)}が確認された。図2に室温と最も高い伸びを示した20 Kで破断した試験片の均一変形部におけるEBSD測定によるIPF (Inverse Pole Figure), Phase, IQ (Image Quality) 像を示す。それぞれの温度での変形組織は大きく異なり、室温ではオーステナイト相のみであるのに対して、20 Kでは α' マルテンサイト変態が生じている様子が観察された。さらにIQ像に示すようにオーステナイト相の領域には変形双晶($\Sigma 3$ 粒界を赤線で示す)が多数観察された。Fe-Ni合金ではNi量によってマルテンサイト(α')変態開始温度(Ms点)や α' 相の形態は大きく変化することが知られており、Ni量が30%程度のFe-Ni合金では室温以下の温度(Md以下、Ms以上の温度)において、変形中にマルテンサイト変態が起こることにより著しい伸びの増大が得られることが報告されている⁸⁾。Fe-36% Ni合金のMs点は4 K以下であるが、77 K以下では塑性変形により α' マルテンサイト変態および双晶変形により伸びが増大したと考えられる。一方で、それぞれの温度での引張特性とマルテンサイト量や変形双晶量の違いなどの組織の対応は十分に把握できていない。これまでは変形組織が微細であることから広範囲での評価が困難であるといった問題があったが、現在は装置の処理能力向上により以前より広い範囲での評価

が可能となっており、今後は変形組織の定量的な評価についても取り組んでいく。また、マルテンサイト相はオーステナイト系ステンレス鋼において水素脆化を助長することも知られており⁹⁾、低温での塑性変形によってマルテンサイト変態が起こった場合の耐水素脆性についても把握しておく必要があると考えている。

3 Fe-36% Ni合金の耐水素脆性

Fe-36% Ni合金の耐水素脆性評価のため高圧水素ガス中での低ひずみ速度引張試験(SSRT)を行った。初期ひずみ速度は 1×10^{-5} /s、温度は室温、水素ガスの圧力は70MPaの条件にて行い、比較として大気中でも試験を行った。図3にはSSRTで得られた応力-ひずみ曲線、図4には試験後の破面を示す。なお、公称ひずみはストロークより算出した。水素ガス中での引張強度、伸び、絞りは大気中と同等であり、水素による特性低下は見られなかった。また、水素中で形成された破面についても大気中と変わらず、ディンプルをとまなう延性的な破面であり、優れた耐水素脆性を示した。一方で水素脆化の感受性は温度による影響も大きいことも知られており⁹⁾、加えて、先ほど述べたように低温におけるマルテンサイト変態、変形双晶などの変形組織は、室温とは大きく異なることから、低温における水素の影響を受ける可能性もある。また、一般に液体水素のような低い温度では水素が材料内部へ侵入することはないと考えられるものの、実際の使用環境では液体水素と水素ガスに繰り返し曝されることや温度上昇により水素が材料内部に侵入することが想定される。そ

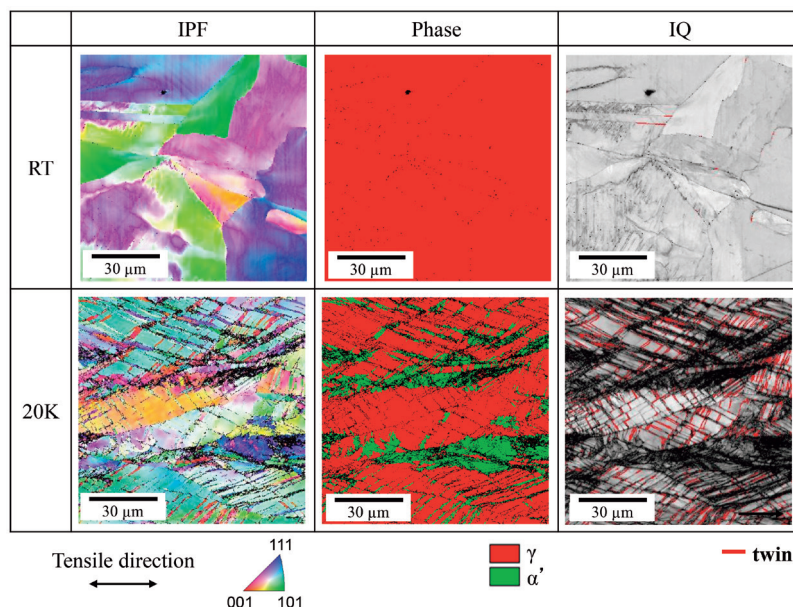


図2 Fe-36% Ni合金の室温と20Kにおける引張試験後均一変形部のEBSD解析
(Online version in color.)

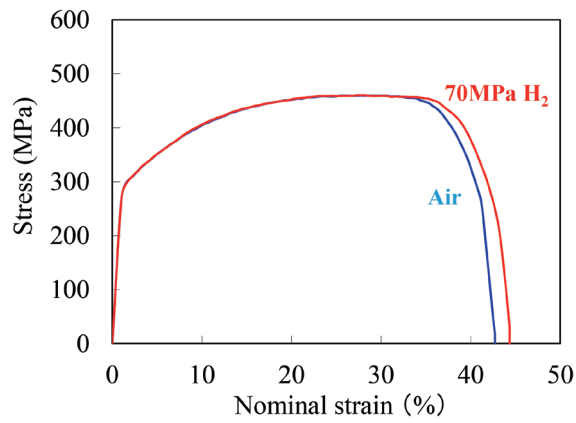


図3 Fe-36% Ni合金のSSRTにおける応力-ひずみ曲線
(Online version in color.)



図5 水素実験棟完成予想図 (Online version in color.)

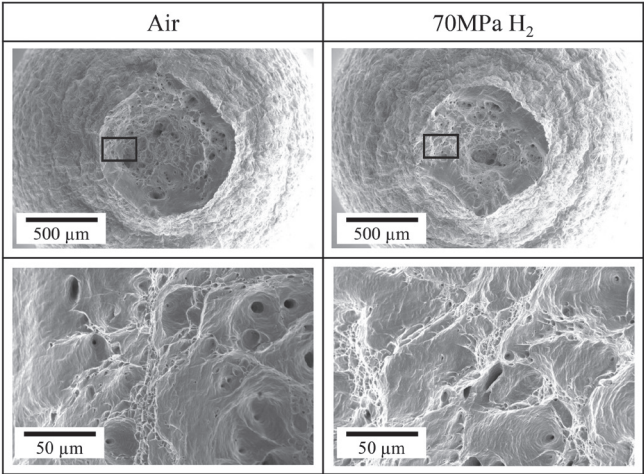


図4 Fe-36% Ni合金のSSRT後破面

のため、現在極低温引張特性に及ぼす水素の影響についても調査を行っている¹⁰⁾。

4 終わりに

水素ガスが可燃性ガスであり、爆発等の危険があることから慎重な取り扱いが必要となる。一方、極低温での特性評価についても高圧水素ガスとは別の点で設備的なハードルが高く、これらの環境での試験が可能な機関は限られている。当社は高圧水素ガス環境および液体水素環境のそれぞれを想定した試験設備の導入を予定しており、これらの試験を安全に運用するための防爆構造の試験室を備えた専用試験棟の建設を進めている (図5)。これにより当社における水素エネル

ギー活用を支えるための材料の評価・開発が加速できる。

最後に本稿にて紹介した成果は多くの方々のご助言やご指導のもと得られたものである。この場を借りて深く感謝申し上げる。今後はこのような特性評価を通じて得られた知見をもとに新たな材料開発に取り組んでいきたい。

参考文献

- 1) 木村光男, 川畑友弥, 吉川暢宏, 新井祐介, 黒田匠, 藤極之徳, 堀野聡: 圧力技術, 60 (2022), 24.
- 2) 高圧ガス保安法令関係 例示基準資料集 (第9次改訂版), 高圧ガス保安協会, (2019).
- 3) 王昆, 飯塚大, 吉田裕志: ふえらむ, 8 (2016), 506.
- 4) 本郷進, 山本修二, 岸本節二, 津田真二, 竹内宣孔, 會田武彦, 中村恵一, 小林英男: 圧力技術, 41 (2003), 96.
- 5) 前田大樹, 韋富高, 小野嘉則, 大塚秀幸, 由利哲美, 小松誠幸: CAMP-ISIJ, 36 (2023), 256.
- 6) 緒形俊夫, 梅澤修, 由利哲美, 石川圭介: 低温工学, 22 (1987), 128.
- 7) 緒形俊夫, 由利哲美, 小野嘉則: 低温工学, 42 (2007), 11.
- 8) 田村今男, 牧正志, 波戸浩, 油井孝輔: 日本金属学会誌, 33 (1969), 1383.
- 9) L. Zhang, M. Imade, B. An, M. Wen, T. Iijima, S. Fukuyama and K. Yokogawa: ISIJ International, 52 (2012), 240.
- 10) 前田大樹, 韋富高, 小野嘉則, 和田健太郎, 由利哲美, 小松誠幸, 大塚秀幸: CAMP-ISIJ, 38 (2025), 286.

(2025年5月27日受付)