

(論文)

# 液化水素タンク向け 308L 系ステンレス鋼溶着金属のじん性に及ぼす諸因子の影響

馬庭啓史\*<sup>1</sup>・鈴木正道\*<sup>1</sup>・阿部真弓\*<sup>1</sup>

## Influence of Various Factors on Toughness of 308L-Series Stainless Steel Deposited Metal for Liquefied Hydrogen Tank

Hirofumi MANIWA・Masamichi SUZUKI・Mayumi ABE

### 要旨

本稿では、SUS304L 製液化水素タンクへの適用を目的に、308L 系ステンレス鋼溶着金属におけるオーステナイト相の安定度およびフェライト形態が  $-196^{\circ}\text{C}$  における吸収エネルギーと横膨出量に及ぼす影響を、シャルピー衝撃試験により調査した。その結果、吸収エネルギーはフェライト形態の影響を大きく受けるが、横膨出量はオーステナイト相が不安定になるほど上昇する傾向が見られ、加工誘起マルテンサイト変態の影響が支配的であることが推察された。得られた結果から、低温において良好な吸収エネルギーと横膨出量が得られる Cr と Ni の範囲を提案した。

### Abstract

With the purpose of application to liquefied hydrogen tanks made of SUS304L, the stability of the austenitic phase and ferrite morphology in 308L stainless steel deposited metal, and their influence on the absorbed energy and lateral expansion at  $-196^{\circ}\text{C}$  have been investigated by Charpy impact tests. The results show that absorbed energy is greatly affected by ferrite morphology, while lateral expansion tends to increase as the austenitic phase becomes more unstable, suggesting that the influence of strain-induced martensitic transformation is dominant. On the basis of these results, a range of Cr and Ni that provide suitable absorbed energy and lateral expansion at low temperatures has been proposed.

### 検索用キーワード

液化水素タンク、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属、低温じん性、横膨出量、Md30、加工誘起マルテンサイト、フェライト形態

まえがき = 近年、カーボンニュートラルの実現に向けてエネルギー源としての水素が注目されている。水素は  $-253^{\circ}\text{C}$  に冷却することで液化し、体積が約 800 分の 1 になるため、液化水素による大規模貯蔵が検討されている。液化水素貯蔵タンクの構造材には、低温じん性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の適用が検討されており、SUS304 や SUS304L が候補の一つとなっている。この鋼種はオーステナイト相が準安定であり、塑性変形時に加工誘起マルテンサイト変態を生じることで優れた延性やじん性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。一般的に SUS304L には SUS304L よりも Cr、Ni を増量した 308L 系の溶接材料が適用されるが、液化水素タンクに適用する場合には溶接金属にも優れた低温じん性 ( $-196^{\circ}\text{C}$  シャルピー衝撃試験における横膨出量  $\geq 0.53\text{ mm}^2$ ) が要求される。このため、従来以上に低温じん性に優れたステンレス鋼溶接材料の開発が求められている。恩沢らは、308L 系溶接金属はフェライト量が低いほどシャルピー衝撃試験における吸収エネルギーが高くなると報告しているが<sup>3)</sup>、液化水素タンクの溶接金属にはフェライトナンバー (WRC-1992 線図による) が 4~14 であることを求められるため<sup>2)</sup>、フェライト量の低減には限界がある。

いっぽう、著者らはこれまでにステンレス鋼溶着金属において、オーステナイト相を適度に準安定の状態に制御して加工誘起マルテンサイトを生じさせることで、低温における吸収エネルギーが向上することを明らかにしている<sup>4)</sup>。また、神谷らはオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属中のフェライト形態が低温における吸収エネルギーに影響を与えると報告しており<sup>5)</sup>、西本は溶接金属中の Cr 当量と Ni 当量の比がフェライト形態に影響を及ぼすと報告している<sup>6)</sup>。

上記の先行研究はいずれも、じん性の指標としてシャルピー衝撃試験における吸収エネルギーを用いている。吸収エネルギーと横膨出量は直線関係に近い正の相関があることが一般的に知られているが、準安定オーステナイトである 308L 系溶接金属においても同様に相関があるかは不明である。

そこで本稿では、SUS304L 製液化水素タンク向けの 308L 系溶着金属において、オーステナイト相の安定度およびフェライト形態を制御して低温における吸収エネルギーと横膨出量におよぼす影響を調査するとともに、それらを向上させるための成分設計について検討した結果を報告する。

\*<sup>1</sup> 溶接事業部門 技術センター溶接開発部

# 1. 実験方法

## 1.1 供試材

フラックス中の合金成分添加量を変化させたフラックス入りワイヤ（ワイヤ径1.2 mm）によるMAG溶接を行い、308L系ステンレス鋼溶着金属を作製した。溶接条件は、電源極性DCEP、溶接電流200A、アーク電圧28V、シールドガスを100%CO<sub>2</sub>とした。開先形状および積層方法は図1に示すとおりとした。

## 1.2 シャルピー衝撃試験、引張試験および化学成分分析

シャルピー衝撃試験には、JIS Z 2242の標準Vノッチ

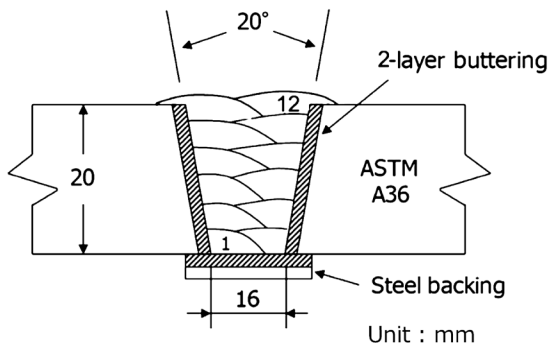


図1 開先形状と積層要領

Fig.1 Groove configuration and pass sequence

試験片を用いた。引張試験には、JIS Z 3111のA0号試験片を用いた。試験片は図2のとおり、JIS Z 3111に則り試験片の中心が溶接中心線となる位置から採取した。シャルピー衝撃試験の試験温度は-196℃、引張試験の試験温度は室温（20℃）とした。シャルピー衝撃試験の横膨出量および吸収エネルギー（ $vE-196^\circ\text{C}$ ）はサンプル数 $n=3$ における平均値を用いた。化学成分はJIS G 1253に則り、引張試験片採取位置と同位置で固体発光分光分析を行った。作製した溶着金属の化学成分および機械的性質を表1に示す。なお、表中の $Md_{30}$ はオーステナイト単相の試料に0.3の引張の真ひずみを与えた際に、組織の50%がマルテンサイトに変態する温度を示す。 $Md_{30}$ は、オーステナイト相の安定度を表す値と言える。今回の $Md_{30}$ には式（1）に示す増村らが提案した予測式を用いた。式中のC, N, Si, Mn, Cr, Ni, Moは溶着金属中の各元素の質量パーセントを示し、 $Md_{30}$ が高温になるほどオーステナイト相が不安定となる。<sup>7)</sup>

$$Md_{30}(\text{°C}) = 483 - 555C - 528N - 10.3Si - 12.5Mn - 10.5Cr - 24.0Ni - 5.6Mo \dots\dots\dots (1)$$

## 1.3 組織観察

溶着金属断面を王水でエッチングし、光学顕微鏡を用いてマイクロ組織観察を実施した。

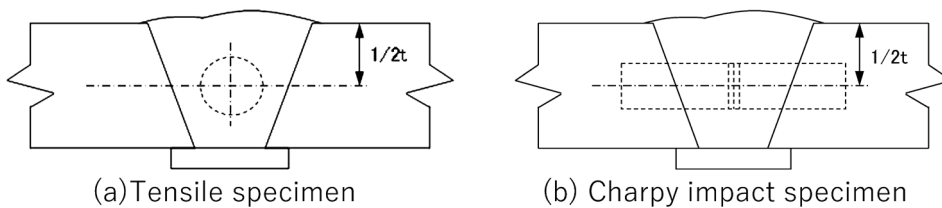


図2 試験片採取位置

Fig.2 Location of specimen

表1 溶着金属の化学成分と機械的性質

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of deposited metals

No.	Chemical composition (mass%)								FN*	$Cr_{eq}$ *	$Ni_{eq}$ *	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	$Md_{30}$ * (°C)	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	$vE-196^\circ\text{C}$ (J)	Lateral expansion (mm)
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	O										
1	0.03	0.4	0.9	10.2	19.0	-	0.065	0.08	3	19.5	13.5	1.45	-27	389	531	44	42	0.58
2	0.03	0.3	0.9	10.3	18.2	-	0.017	0.08	3	18.7	12.0	1.55	7	336	497	52	44	0.88
3	0.04	0.3	2.9	10.3	18.3	-	0.042	0.11	2	18.7	14.0	1.34	-36	382	543	42	48	0.66
4	0.03	0.3	2.5	10.3	18.4	-	0.040	0.09	2	18.8	13.7	1.38	-29	368	522	47	45	0.64
5	0.03	0.7	1.1	9.5	20.0	-	0.019	0.07	13	21.0	11.5	1.82	-2	411	598	36	47	0.71
6	0.03	0.3	2.6	10.4	18.4	0.29	0.040	0.09	3	19.2	13.8	1.39	-35	383	528	44	40	0.55
7	0.03	0.7	1.1	9.6	19.9	0.30	0.018	0.08	14	21.2	11.6	1.83	-4	449	646	37	59	0.69
8	0.03	0.3	2.7	10.4	18.3	0.44	0.040	0.10	3	19.2	13.9	1.38	-37	382	527	42	43	0.60
9	0.03	0.6	1.0	9.6	19.8	0.45	0.018	0.07	14	21.2	11.5	1.84	-2	457	646	31	57	0.72
10	0.02	0.6	0.9	9.2	18.0	-	0.014	0.07	7	19.0	10.8	1.76	35	332	579	47	39	0.88
11	0.03	0.7	0.9	9.2	19.1	-	0.014	0.07	11	20.1	10.9	1.85	22	395	651	38	55	0.86
12	0.03	0.7	1.0	9.2	20.0	-	0.015	0.07	16	21.0	10.9	1.93	12	418	658	37	56	0.90
13	0.02	0.7	0.9	9.7	18.0	-	0.014	0.07	5	19.0	11.2	1.69	23	338	545	51	40	0.93
14	0.02	0.7	0.9	9.6	19.0	-	0.015	0.07	10	20.0	11.3	1.78	12	358	554	45	40	0.78
15	0.03	0.7	0.9	9.6	19.9	-	0.015	0.08	13	20.9	11.3	1.86	3	425	642	38	51	0.77
16	0.02	0.7	0.9	10.3	18.0	-	0.014	0.08	3	19.0	11.8	1.61	10	332	510	50	42	0.87
17	0.02	0.7	0.9	10.2	19.0	-	0.014	0.08	8	20.0	11.7	1.70	1	363	523	47	34	0.69
18	0.02	0.7	0.9	10.2	19.9	-	0.014	0.07	11	21.0	11.8	1.78	-9	365	542	47	34	0.63
19	0.02	0.7	0.9	9.2	18.0	-	0.017	0.11	7	19.0	10.9	1.75	33	346	589	45	40	0.81
20	0.03	0.7	0.9	9.1	20.0	-	0.017	0.11	16	21.1	10.9	1.93	11	441	656	34	44	0.64
21	0.02	0.7	1.0	10.2	18.1	-	0.015	0.11	4	19.1	11.9	1.62	8	348	527	48	42	0.83
22	0.03	0.7	1.0	10.2	20.1	-	0.016	0.11	12	21.2	11.9	1.79	-13	388	559	39	38	0.57
23	0.03	0.7	0.9	9.6	19.0	-	0.017	0.11	9	20.1	11.4	1.77	10	371	558	43	41	0.76
24	0.02	0.7	0.9	9.6	18.9	0.17	0.015	0.11	10	20.1	11.2	1.79	13	389	577	39	40	0.74
25	0.02	0.7	0.9	9.7	18.9	0.30	0.018	0.11	10	20.2	11.4	1.77	9	395	582	37	44	0.74
26	0.02	0.7	0.9	9.6	18.6	0.39	0.017	0.11	9	20.0	11.3	1.77	14	400	591	34	41	0.74
27	0.03	0.7	0.9	9.7	18.0	2.10	0.018	0.10	13	21.1	11.5	1.83	6	468	662	37	47	0.62
28	0.03	0.6	0.9	9.0	21.5	0.34	0.015	0.07	28	22.7	10.8	2.11	-2	467	663	37	43	0.68

\*FN: Ferrite number by WRC-1992 diagram,  $Cr_{eq}=Cr+Mo+1.5Si+0.5Nb$ ,  $Ni_{eq}=Ni+30C+30N+0.5Mn$ ,  $Md_{30}(\text{°C})=483-555C-528N-10.3Si-12.5Mn-10.5Cr-24.0Ni-5.6Mo$

## 2. 結果および考察

### 2.1 シャルピー衝撃試験結果

#### 2.1.1 横膨出量および吸収エネルギーとフェライトナンバーの関係

作製した溶着金属の横膨出量とフェライトナンバー（WRC-1992線図による）の関係を図3に、吸収エネルギーとフェライトナンバーの関係を図4に示す。

図3より、横膨出量とフェライトナンバーの間に明確な相関は見られない。いっぽう、吸収エネルギーについてはフェライトナンバーが0~10程度まではフェライトナンバーの増加に伴ってゆるやかに低下し、10~15の範囲で急上昇して、15以上では再度減少に転じる傾向が図4で見られた。田村ら<sup>8)</sup>によると、316L系オーステナイト系ステンレス鋼溶着金属においても吸収エネルギーとフェライトナンバーに同様の傾向が見られ、その理由は吸収エネルギーが凝固モードによって変化するδフェライトの組織形態に大きく影響を受けるためであると説明している。そこで、今回の試験結果の中で凝固モードに影響を及ぼすCr当量 ( $Cr_{eq}$ ) とNi当量 ( $Ni_{eq}$ ) の比 (Cr当量/Ni当量) と、吸収エネルギーの関係を図5に示す。

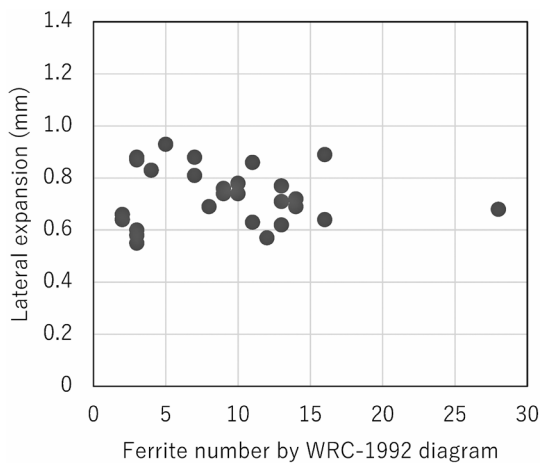


図3 溶着金属の横膨出量とフェライトナンバーの関係

Fig.3 Relationship between lateral expansion and ferrite number by WRC-1992 diagram

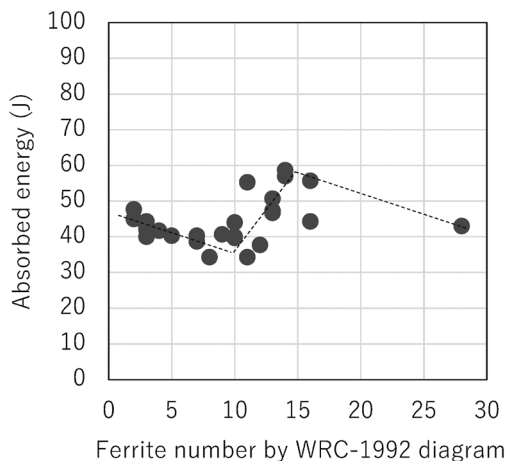


図4 溶着金属の衝撃吸収エネルギーとフェライトナンバーの関係

Fig.4 Relationship between absorbed energy and ferrite number by WRC-1992 diagram

Cr当量とNi当量の算出には以下の式を用いた。

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 30N + 0.5Mn \quad \dots\dots\dots (3)$$

吸収エネルギーは、Cr当量/Ni当量が約1.80まではその増加に伴ってゆるやかに低下しており、約1.80から1.90の範囲で急上昇する傾向が見られた。そして、Cr当量/Ni当量が約1.90以上になると、再度ゆるやかな減少に転じている。低温域における溶着金属としては、Cr当量/Ni当量が1.80~1.90の範囲で吸収エネルギーが良好になるといえる。このことから、Cr当量/Ni当量の影響を受けた凝固モードによるδフェライト形態の変化が、吸収エネルギーに大きく影響していることが示唆される。

吸収エネルギーと横膨出量の関係を図6に示す。吸収エネルギーと横膨出量の間には緩やかな正の相関が見られるが、その相関係数は約0.16と低い。一般的に炭素鋼などのフェライト系材料では、吸収エネルギーと横膨出量は直線関係に近い高い相関を示すことが知られている。いっぽう、308L系溶着金属の場合は、前述のとおり

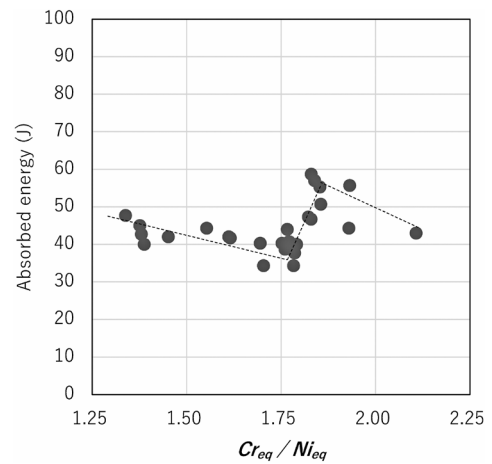


図5 溶着金属の吸収エネルギーとCr当量/Ni当量の関係

Fig.5 Relationship between absorbed energy and Cr equivalent ( $Cr_{eq}$ ) / Ni equivalent ( $Ni_{eq}$ )

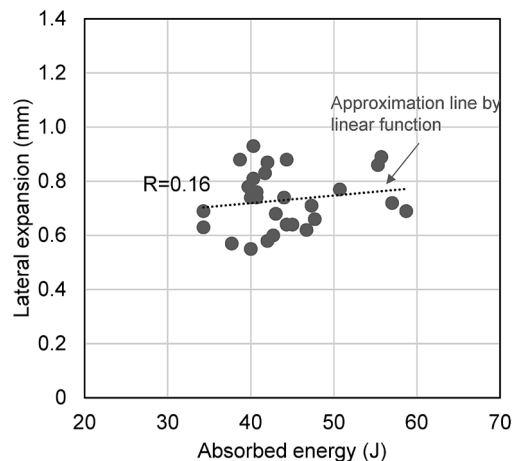


図6 溶着金属の横膨出量と衝撃吸収エネルギーの関係

Fig.6 Relationship between lateral expansion and absorbed energy

$\delta$ フェライト組織形態の及ぼす影響が吸収エネルギーと横膨出量では異なり、吸収エネルギーの増加と横膨出量の増加が必ずしも対応しないことから相関関係が低下していると考えられる。

### 2.1.2 横膨出量および吸収エネルギーとオーステナイト相の安定度の関係

作製した溶着金属の横膨出量とオーステナイト相の安定度 ( $Md_{30}$ ) の関係を図7に、吸収エネルギーと  $Md_{30}$  の関係を図8に示す。

図7より、試験温度 $-196^{\circ}\text{C}$ における横膨出量は  $Md_{30}$  の上昇とともに増加する傾向が見られ、とくに  $-10^{\circ}\text{C} < Md_{30} \leq 20^{\circ}\text{C}$  の範囲で顕著な増加が見られる。液化水素タンク向けの溶着金属としては、良好な横膨出量を示す  $-10^{\circ}\text{C} < Md_{30}$  が狙いになると考えられる。

上記の結果は、オーステナイト相が不安定になるほど、横膨出量が増加することを意味する。これは、308L系溶着金属において、シャルピー衝撃試験中の加工誘起マルテンサイトの生成が横膨出量の向上に大きく寄与することを示唆している。

いっぽう、図8に示すように吸収エネルギーと  $Md_{30}$  には明確な相関は見られない。これは、著者らの既報<sup>4)</sup>のCr-Ni-Mo系オーステナイト系ステンレス鋼溶着金属における傾向と異なる。既報では、凝固モードがFモー

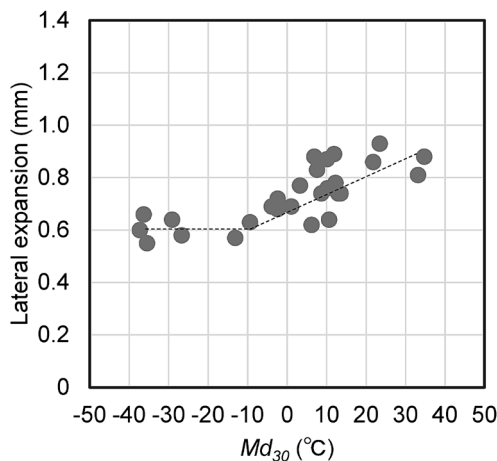


図7 溶着金属の横膨出量と  $Md_{30}$  の関係  
Fig.7 Relationship between lateral expansion and  $Md_{30}$

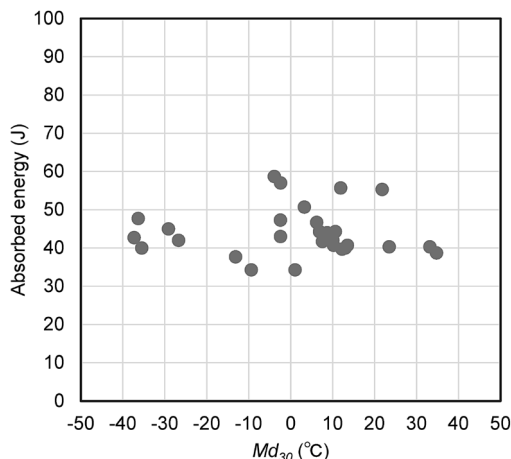


図8 溶着金属の衝撃吸収エネルギーと  $Md_{30}$  の関係  
Fig.8 Relationship between absorbed energy and  $Md_{30}$

ドの領域で  $Md_{30}$  を変化させていたが、本研究では後述のとおり凝固モードがFA $\rightarrow$ Fに変化する領域と考えられる。そのため、凝固モードの変化による  $\delta$ フェライト組織形態の変化の影響が大きく、相対的に  $Md_{30}$  の寄与率が低下したと推察される。

### 2.2 フェライト形態とCr当量/Ni当量の関係

作製した溶着金属のフェライト形態とCr当量 ( $Cr_{eq}$ ) /Ni当量 ( $Ni_{eq}$ ) の関係を、 $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  が降順となるように表2に示す。

表2より、Cr当量/Ni当量 $\leq 1.76$ ではフェライト形態は図9に示すようなバミキュラーフェライトが主体と

表2 溶着金属のCr当量/Ni当量とフェライト形態  
Table 2 Cr equivalent( $Cr_{eq}$ )/Ni equivalent( $Ni_{eq}$ ) and ferrite morphology of deposited metals

No.	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	Ferrite morphology
28	2.11	A
12	1.93	A
20	1.93	A
15	1.86	A
11	1.85	A+L
9	1.84	A+L
7	1.83	A+L
27	1.83	A+L
5	1.82	A+L
24	1.79	L+V
22	1.79	L+V
18	1.78	L+V
14	1.78	L+V
23	1.77	L+V
26	1.77	L+V
25	1.77	V
10	1.76	V
19	1.75	V
17	1.70	V
13	1.69	V
21	1.62	V
16	1.61	V
2	1.55	V
1	1.45	V
6	1.39	V
8	1.38	V
4	1.38	V
3	1.34	V

\*V : Vermicular ferrite  
L : Lacy ferrite  
A : Acicular ferrite

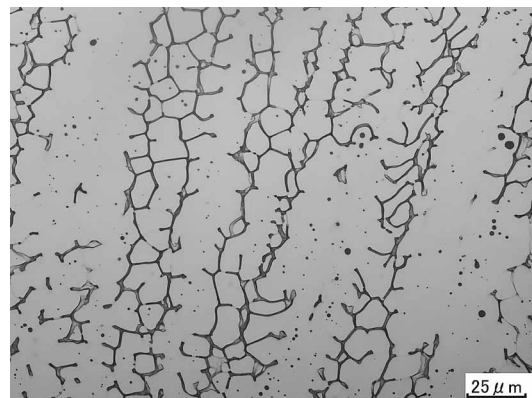


図9 バミキュラーフェライトのマイクロ組織 (試料No.16)  
Fig.9 Microstructure of vermicular ferrite (No.16)



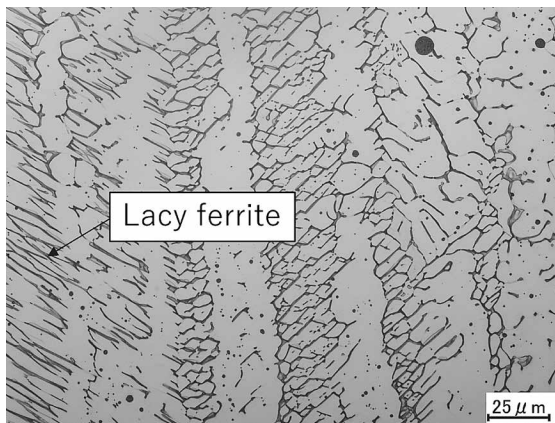


図10 レーシーフェライトとバミキュラーフェライトのマイクロ組織 (試料No.14)

Fig.10 Microstructure of lacy ferrite and vermicular ferrite (No.14)

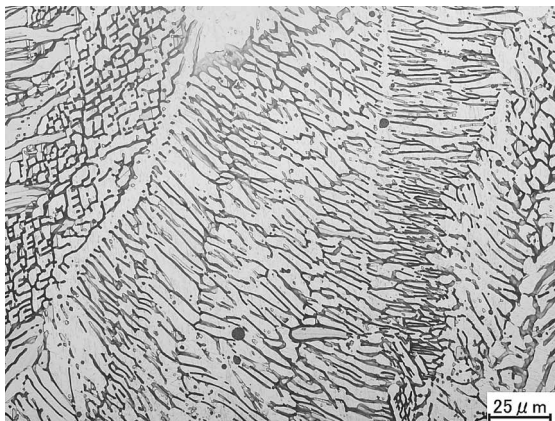


図11 アシキュラーフェライトのマイクロ組織 (試料No.12)

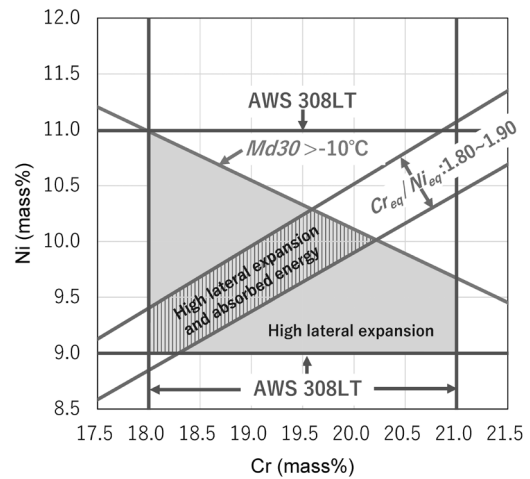
Fig.11 Microstructure of acicular ferrite (No.12)

なり、 $1.77 < \text{Cr 当量} / \text{Ni 当量} \leq 1.80$ では図10に示すようにバミキュラーフェライトとレーシーフェライトが混在していた。また、 $1.80 < \text{Cr 当量} / \text{Ni 当量}$ では図11に示すようなアシキュラーフェライトが出現した。室温でのフェライト形態と凝固モードの関係<sup>6)</sup>より、Cr当量/Ni当量の1.80付近で凝固モードがFAモードからFモードに変化したと考えられる。Cr当量/Ni当量の1.80~1.90において吸収エネルギーが上昇する傾向が図5で見られたのは、凝固モードがFAからFに変化する過程で微細なアシキュラーフェライトが出現したことによる効果であると考えられる。

### 2.3 横膨出量および吸収エネルギーに優れたCr-Ni範囲の提案

今回の結果から、308L系ステンレス鋼溶着金属において $-10^\circ\text{C} < Md_{30}$ で良好な横膨出量を得られると考えられる。また、Cr等量/Ni等量：1.80~1.90の範囲で良好な吸収エネルギーを得られると考えられる。AWS A5.22に規定される308L (E308LT) 溶着金属の化学成分におけるCrおよびNiの上下限も加味すると、横膨出量および吸収エネルギーが良好となるCrとNiの範囲は図12のハッチング部で示すとおりとなる。ここで、図12のCrとNi以外の成分については、 $\text{Mo}=0.03$ ,  $\text{Mn}=0.92$ ,  $\text{Si}=0.67$ ,  $\text{C}=0.025$ ,  $\text{N}=0.015$ ,  $\text{Nb}=0.015$ とした。

実構造においてはSUS304L母材の希釈を受けるため



\*Mo=0.03, Mn=0.92, Si=0.67, C=0.025, N=0.015, Nb=0.015

図12 横膨出量および吸収エネルギーに優れた308L系ステンレス鋼溶着金属のCr-Niの範囲

Fig.12 Cr-Ni range of type 308L stainless steel deposited metal for high lateral expansion and absorbed energy

溶接金属の化学成分は溶着金属のそれとは異なるが、溶接金属の化学成分を適切に調整してCr当量とNi当量をハッチング部の領域内に制御することにより、 $-196^\circ\text{C}$ における優れた横膨出量および吸収エネルギーを得られると考えられる。

むすび = SUS304L製液化水素タンク向けの308L系溶着金属において、オーステナイト相の安定度およびフェライト形態を制御することにより、低温におけるじん性(シャルピー衝撃試験の吸収エネルギーと横膨出量)を向上させる検討を行い、つぎの結果を得た。

- ・横膨出量と吸収エネルギーには正の相関が見られたが、フェライト系材料のような直線関係ではなく、ばらつきが見られた。
- ・吸収エネルギーはCr当量/Ni当量の影響を大きく受け、凝固モードがFAモードからFモードに変化する過程で、微細なアシキュラーフェライトが出現することにより上昇することが示唆された。
- ・横膨出量は $Md_{30}$ の上昇とともに増加する傾向が見られ、加工誘起マルテンサイト変態が横膨出量の増加に大きく寄与することが示唆された。
- ・308L系溶着金属において、低温域における良好な吸収エネルギーと横膨出量を得られるCrとNiの範囲を示した。

### 参考文献

- 1) 牧 正志. 鉄鋼の組織制御 その原理と方法. 第2版, 内田老鶴圃, 2017, p.253-258.
- 2) ASME BPVC Sec.VIII Div.1. 2021, UHA-51.
- 3) 恩沢忠男ほか. 溶接学会論文集. 1987, Vol.5, No.4, p.511-515.
- 4) 小田怜佳ほか. オーステナイト系ステンレス鋼溶着金属の加工誘起マルテンサイト変態による極低温じん性増加. 2022年度溶接学会春季全国大会講演概要. 2022, p.46-47.
- 5) 神谷 修ほか. 溶接学会論文集. 1991, Vol.9, No.4, p.525-531.
- 6) 西本和俊. 溶接学会誌. 1991, Vol.60, No.8, p.637-641.
- 7) 増村拓朗ほか. 鉄と鋼. 2019, Vol.105, No.12, p.1163-1172.
- 8) 田村 博ほか. 溶接学会論文集. 1986, Vol.4, No.2, p.353-359.