
LNG 用 Fe-36% Ni アンバー型合金 KLN 36 の開発

Development of Fe-36% Ni Invar Type Alloy "KLN 36" for LNG Facilities

野原 清彦(Kiyohiko Nohara) 江島 彬夫(Akio Ejima)

要旨：

Fe-36% Ni 鋼(アンバー型合金)は、低熱膨張を有するところから、LNG 用メムブレン材料として使用されるが、完全オーステナイト組織を有するため、溶接高温割れ感受性が高いことが欠点となっている。この点を改善するため、本鋼の溶接高温割れ性の及ぼす成分組成および製造条件の影響を調べ、不純物元素の低減と Ta の添加により、耐溶接高温割れ性を著しく向上させることを示した。熱サイクル再現試験によってもこのことは確かめられた。そして、この改良 Fe-36% Ni 鋼(川鉄低熱膨張合金: KLN 36)の熱膨張係数を含む物理的性質および機械的性質についても検討し、LNG 用材料として十分な特性を有することを示した。

Synopsis：

Since Fe-36% Ni steel (Invar type alloy) exhibits low thermal expansivity, it has been used as the membrane material for LNG facilities. However, there is a drawback of so high susceptibility to hot cracking during welding due to its complete austenitic structure. As a result of study on the influence of chemical compositions of various elements and some conditions in manufacturing processes, it is made clear that both lowering of impurity elements and addition of tantalum can markedly improve the resistance to hot cracking during welding. This is in accordance with the result of a thermal cycle simulation experiment. The study is also made on physical properties including thermal expansivity and mechanical properties of this improved steel (KCS's low thermal expansion alloy: KLN 36) to show that it is totally furnished with assorted characteristics as the LNG material.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

LNG 用 Fe-36% Ni アンバー型合金 KLN 36 の開発^{*1}

川崎製鉄技報
17 (1985) 2, 169-177

野原 清彦^{*2} 江島 彬夫^{*3}

Development of Fe-36% Ni Invar Type Alloy “KLN 36” for LNG Facilities

Kiyohiko Nohara, Akio Ejima

要旨

Fe-36% Ni 鋼 (アンバー型合金) は、低熱膨張を有するところから、LNG 用メメン材料として使用されるが、完全オーステナイト組織を有するため、溶接高温割れ感受性が高いことが欠点となっている。この点を改善するため、本鋼の溶接高温割れ性に及ぼす成分組成及び製造条件の影響を調べ、不純物元素の低減と Ta の添加により、耐溶接高温割れ性を著しく向上させることを示した。熱サイクル再現試験によってもこのことは確かめられた。そして、この改良 Fe-36% Ni 鋼 (川鉄低熱膨張合金: KLN 36) の熱膨張係数を含む物理的性質および機械的性質についても検討し、LNG 用材料として十分な特性を有することを示した。

Synopsis:

Since Fe-36% Ni steel (Invar type alloy) exhibits low thermal expansivity, it has been used as the membrane material for LNG facilities. However, there is a drawback of so high susceptibility to hot cracking during welding due to its complete austenitic structure. As a result of study on the influence of chemical compositions of various elements and some conditions in manufacturing processes, it is made clear that both lowering of impurity elements and addition of tantalum can markedly improve the resistance to hot cracking during welding. This is in accordance with the result of a thermal cycle simulation experiment. The study is also made on physical properties including thermal expansivity and mechanical properties of this improved steel (KSC's low thermal expansion alloy: KLN 36) to show that it is totally furnished with assorted characteristics as the LNG material.

1 緒 言

Fe-36% Ni 鋼 (アンバー型合金) は、LNG (液化天然ガス) の沸点 (約 -162°C) から室温近傍にかけて、ステンレス鋼やアルミニウム合金の 1/10 程度のきわめて小さい熱膨張係数を有している¹⁾。かつ低温において安定した単一オーステナイト組織を有するために延性とじん性に富み脆化を生じず、安定な機械的性質を示す。切欠感受性も低い。そこで近年 LNG 船のタンクや LNG 陸上タンクの極低温メメン材料として大量に使用されつつある²⁾。

しかるに本鋼は上記したように完全オーステナイト相からなることと関連して、溶接高温割れ感受性が高いことが問題である。LNG タンクの実施工時に、自動もしくは手動溶接に際し、あるいは補修溶接を行うに当って、高温割れを生ずることが懸念される。溶接割れの抑制には、溶接施工法や溶接条件も関連するが³⁾、ここでは主として材料自身の耐溶接割れ改善の検討を成分組成、製造条件の観点から行う。

さらに本鋼の施工に際して耐錆性が問題になる。この対応策としてエアコンディショニングや鋼板の表面処理法⁴⁾も考えられるが、ここでは成分調整、添加元素効果による耐錆性の改善について検討する。

以上のように耐溶接高温割れ性および耐錆性と成分組成に関連し

て、またその結果として開発された改良 Fe-36% Ni 鋼 (川鉄極低温用低熱膨張合金: KLN 36) の熱膨張係数を含む物理的性質およびフオーミング性を含む機械的性質について調べ、かつこれをモデルタンクの建造にも適用することによって LNG 用メメン材料としての適性を検討する。

2 実験方法

2.1 実験材

本鋼の基本成分と不純物元素および合金元素添加の溶接割れ性および耐錆性に及ぼす影響をしらべるため C, Si, Mn, Ni, Al, P, S, O, N などを変化させた成分系、および Cr, Co, Ta, Ti, Nb, V, Zrなどを添加した成分系を Table 1 の組成範囲で、50 kg の小型鋼塊に真空溶製した。その後、分塊、熱延、冷延によって 10 mm 厚および 1.5 mm 厚の供試鋼板を作製した。この場合、不純物元素 (とくに S) の高い供試材においてかなりの耳割れが発生した。

また、小型溶製実験の結果に基づいた成分系 (後出) からなる供試鋼を 5 t 真空電磁誘導炉にて真空溶解および真空造塊し、現場工程において分塊、熱延および冷延後、光輝連続焼鈍プロセスでの仕上げ焼鈍によって、板厚 0.5 mm, 1.0 mm, 1.5 mm の冷延コイルを製造した。これを用いて GT (Gaz Transport) 方式の LNG 船メン

*1 昭和60年1月9日原稿受付

*2 技術研究所第2研究部厚板特殊鋼研究室主任研究員 (部長補)・工博

*3 技術研究所水島研究部部長

Table 1 Chemical composition range of specimens

(wt%)

Basic elements					Impurity elements				Additional elements				
C	Si	Mn	Ni	Al	P	S	O	N	Ta	Ti, Nb, V, Zr	Cr	Co	
0.017 }	0.16 }	0.31 }	34.97 }	0.001 }	0.0005 }	0.0004 }	0.0012 }	0.0007 }	0.001 }		0.1 }	0.1 }	
0.047	0.51	1.04	36.30	0.026	0.012	0.008	0.0067	0.0086	0.05	0.05	0.5	0.5	

ブレンモデルタングの試作を日立造船株式会社広島工場にて行い、フォーミング性や溶接性の検討を行った。

2.2 溶接割れ実験

溶接割れ試験は主としてクロスビード型のバレストレイン割れ試験法にて行った。すなわち、表面研削した 10 mm 厚の試験片に、TIG 溶接によって Ar ガスシールド下で第 1 パスの溶接を行う。次いで、寸法形状 10 mm $\times$ 50 mm $\times$ 350 mm $\times$ L の割れ試験片を採取する。第 2 パスは、割れ試験片上に第 1 パスにクロスする方向に、同じく TIG 溶接の Ar ガスシールド下で置く。あらかじめ設定しておいた第 1 ビードの幅中央で最大歪のかかる位置に電極が到達したときに急速曲げ加工を行い、バレストレインが与えられるようにする。

このほかクロスビード型拘束引張割れ試験法³⁻⁷⁾を併用した。すなわち、実施工時と同じ 1.5 mm 厚の薄板試験片に裏波溶接による TIG 溶接を行う。溶接部の O, N 量の変化の影響をなくするため第 1 パスの溶接は純 Ar ガスを満たしたチャンパーの中で行う。次いで、寸法形状 1.5 mm $\times$ 50 mm $\times$ 150 mm $\times$ L の割れ試験片を採取する。第 2 パスは割れ試験片上に第 1 パスにクロスする方向に同じく TIG 溶接の Ar ガスシールド下で置く。溶接中、試験片に一定引張荷重を付加する。

両試験法の試験片の形状寸法と各ビードの溶接条件を Fig. 1, Table 2 に示す。いずれにおいても、第 1 ビードに発生した割れ数もしくは割れ総長さを測定し、割れ性を判断した。また、割れ部の光学顕微鏡観察、マイクロアナライザー分析、マクロアナライザー

Table 2 TIG welding conditions for weld-cracking test

Test		Voltage (V)	Current (A)	Speed (mm/min)
Varestraint-type	1st pass	12	200	100
	2nd pass	10	150	100
Tension-type	1st pass	7	40	100
	2nd pass	11	60	100

分析などを試みた。溶接割れ性との関連を検討するために、グリーンブル試験機による急速加熱-急速引張試験を行い、供試材の高温延性をしらべた。

2.3 物理的および機械的性質の測定

本鋼の特質である熱膨張特性は、5 mm ϕ $\times$ 50 mm $\times$ L の試験片を用い、液体窒素雰囲気にて温度制御する横型熱膨張測定装置によって測定した。測定温度範囲は $-185\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。その他、物理的性質として代表成分系についてヤング率、比熱、電気抵抗、密度、熱伝導率、キュリー点の測定を行った。

また、機械的性質として室温および極低温（液体窒素温度）における引張試験、シャルピー衝撃試験、疲労試験、硬度測定などを行った。同時に切欠感受性を判定するために 0.2 mm $\times$ R の V ノッチ付引張試験を行った。機械的試験のための試験片形状寸法と試験方法はいずれも JIS に従った。

3 実験結果と考察

3.1 溶接実験

3.1.1 溶接割れ現象

クロスビード型引張溶接割れ試験によって発生した割れの典型例を示す。Photo 1 は、クロスビード部を樹脂埋込・バフ研磨後 10% シュウ酸電解腐食したもので、第 1 ビード上にほぼビード長手方向に割れを発生している。この割れ部は第 2 ビードに対して熱影響部にあたる。このように Fe-36% Ni 鋼の溶接再加熱割れは後パスの熱影響によって先行パス部に発生しやすく、実施工に際しては補修溶接時の発生が懸念される。割れの発生要因としては材料、溶接条件、拘束状態（応力と歪）などが考えられる。

この溶接高温割れは Photo 1 からは一見凝固晶境界で発生しているかにみられるが、事実は Photo 2 に示すように再熱過程で生成する γ 移動粒界上に発生するものである。すなわち、なんらかの理由で γ 移動粒界が再熱時に脆化現象を起こし、拘束応力に耐えきれずに高温割れを生ずるものと考えられる。そして Photo 3 の割れ破面の走査電子顕微鏡写真にみられるように、この割れは延性低

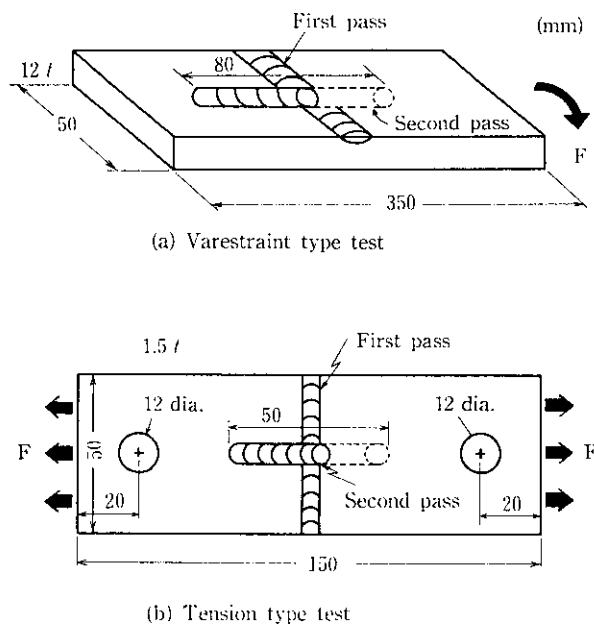


Fig. 1 Shapes and sizes of weld-cracking test specimens

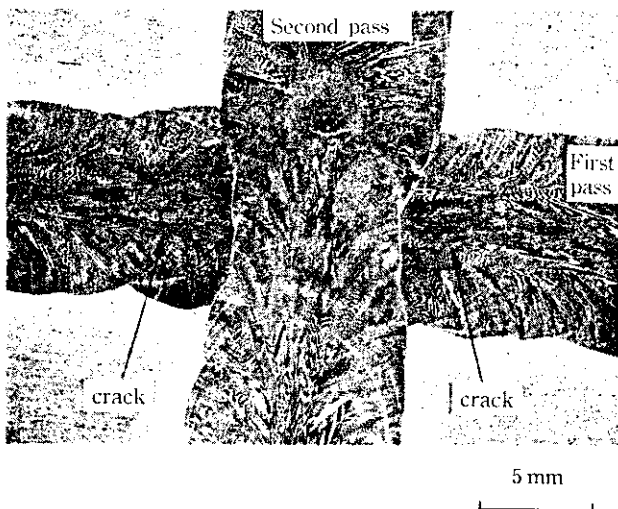


Photo 1 Macro photograph of welded specimen



Photo 2 Micro hot cracks in welded cross bead



Photo 3 SEM image of fractured surface of hot cracking weld test specimen

下割れであり、まれに fusion boundary 近傍で液化割れを示すことがある。

3.1.2 不純物成分、基本成分及び製造条件の影響

溶接条件や溶接施工法によってではなく、材料の成分制御および製造条件の制御によって、溶接高温割れを低減・回避する条件を見いだすため、実験方法の項で述べた溶接割れ実験を行った。

上述のごとく本鋼の割れは γ 移動粒界上に発生する延性低下割れと見なされるので、安定オーステナイト鋼の粒界脆化の原因となることの多い不純物元素の P と S の影響をまず調べた。Fig. 2 および

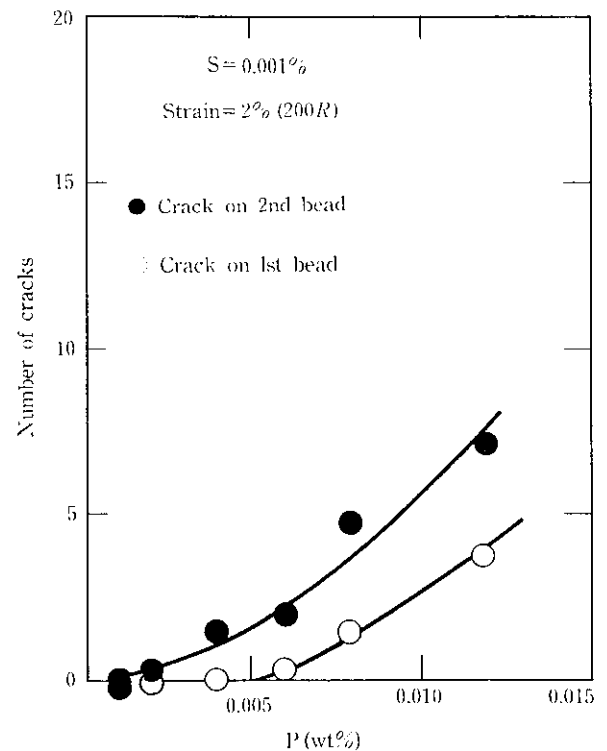


Fig. 2 Influence of P on hot cracking during welding

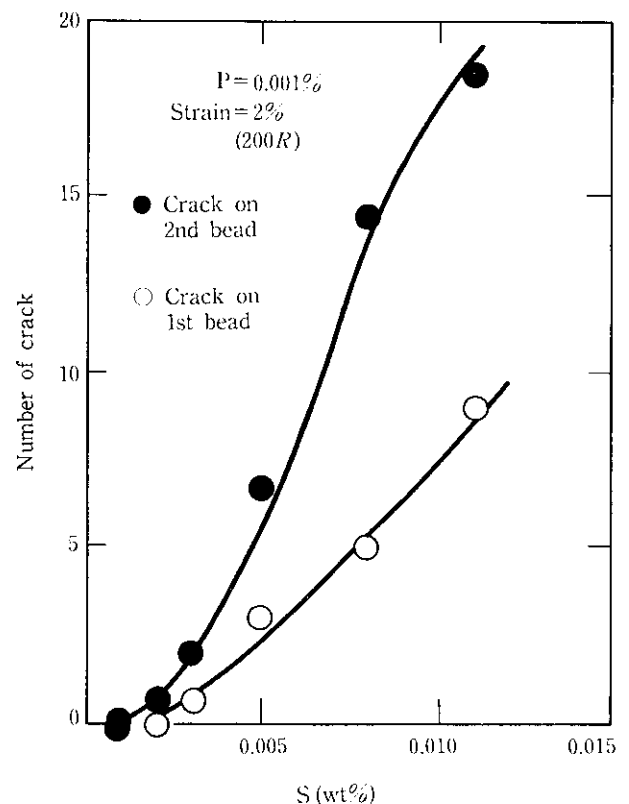


Fig. 3 Influence of S on hot cracking during welding

Fig. 3 はバレストレイン型の割れ試験による P と S の単独効果をそれぞれ示したものである。第1ビード内に生じた再加熱割れが実施工に際して懸念されるわけであるが、この試験法では第2ビード上にも凝固過程で割れが発生するので、両方の割れをカウントした。P と S は 0.005% 程度の微量でも割れを生じさせること、含有量

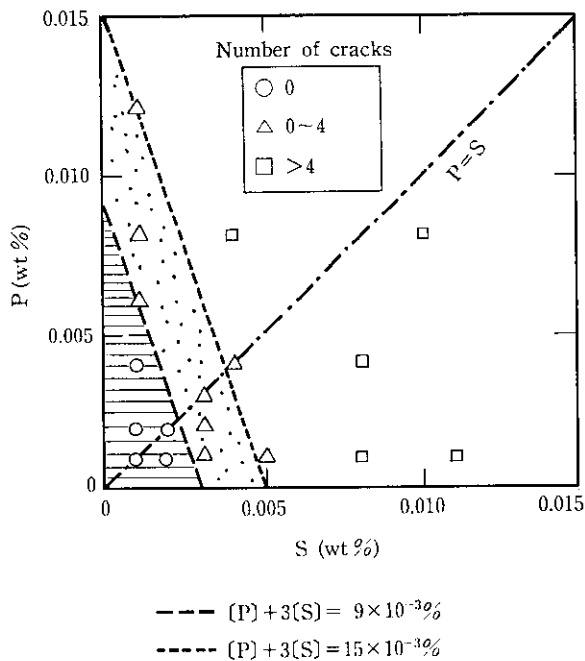


Fig. 4 Simultaneous effect of both P and S on reheating hot cracking during welding

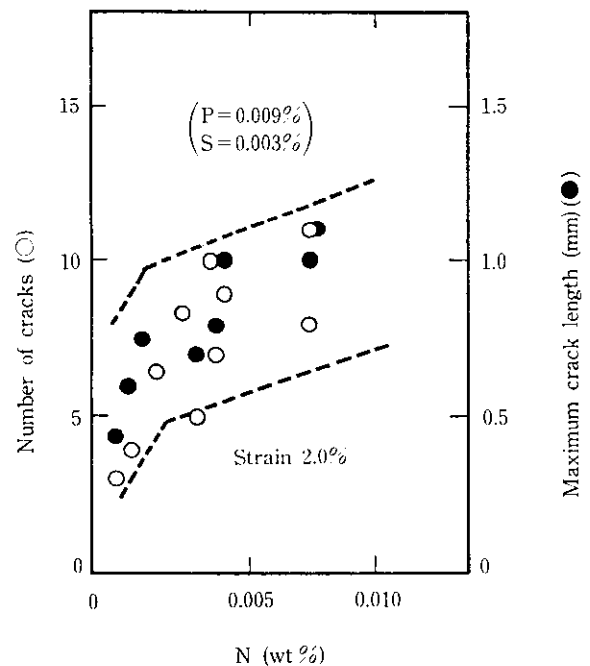


Fig. 6 Influence of nitrogen content in mother metal on reheating hot cracking in vareststraint weld-crack test

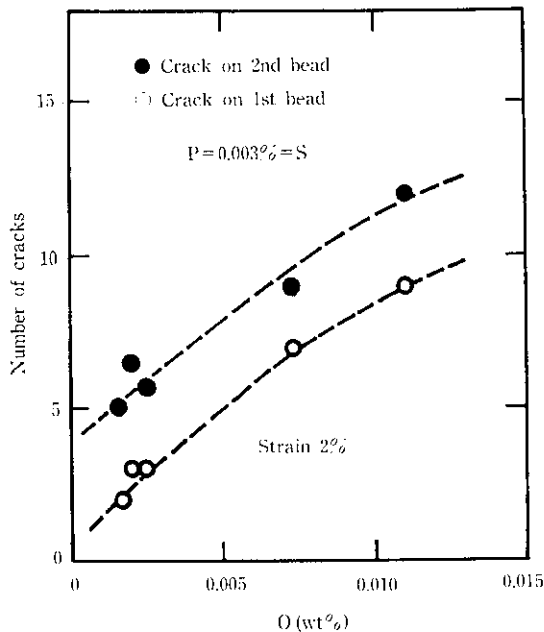


Fig. 5 Influence of oxygen content in mother metal on hot cracking in vareststraint weld-crack test

が同じであれば凝固割れのほうが再加熱割れより発生しやすいこと(拘束引張型試験では凝固割れは生じにくい。この差は両試験法の負荷応力と歪状態の違いによるものとみなされる。いずれの試験法においても、実施工時に問題となる恐れのある再加熱割れ現象をシミュレートしようと考えられる), P よりも S のほうが割れに対する感受性が大きいこと, などがわかる。この P と S の影響を同時に比較した結果を Fig. 4 に示す。すなわち, バレストレイン試験における付与歪 2% の場合に発生した第 1 ビード内の再加熱割れの発生個数を層別し, P と S 含有量に対し等割れ個数域を示したものである。これから割れを抑制するには S 含有量をより厳しく規制

する必要があることがわかる。具体的にはこの条件下では,

$$[P]\% + 3[S]\% \leq 9 \times 10^{-3}\% \quad (\text{割れ個数}=0)$$

$$[P]\% + 3[S]\% \leq 15 \times 10^{-3}\% \quad (\text{割れ個数} \leq 4)$$

の関係式がなりたつ。これからも S は P にくらべて 3 倍程割れに対する感受性が大きいといえる。

ついで不純物ガス成分の O および N の影響をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。いずれも P と S の含有量を一定値にして, バレストレイン試験によって割れ性を判定したもので, O および N 含有量は母材中のものである。O の増加につれて再加熱割れ, 凝固割れともに発生頻度が高くなっており, 高温割れに対して O が有害であることがわかる。N については 2% 歪を付与したときの再加熱割れの発生個数と割れ総長さを示した。O の場合ほど明瞭ではないが, N 含有量の増加につれて再加熱高温割れの発生頻度は高くなる傾向が認められる。このように母材中不純物ガス成分は Fe-36% Ni 鋼の溶接高温割れを助長するので, できるだけ低減することが望ましいが, 同時に溶接中に大気からのガス成分の侵入をできるだけシールドすることも必要であろう⁷⁾。なお, O 含有量の影響に関連して, 母材の清浄度を JIS の表示インデックスで 0.02~0.13% の間に変えて溶接割れ状況をしらべたところ, 清浄度の劣化につれて割れの発生が起こりやすいことが確かめられた。これは清浄度が劣化するほど固溶酸素量や酸化物系非金属介在物量が増加するので, 結果として O 含有量が増加することと関係しているものとみなされる。

本鋼の基本成分(とくに LNG タンク用メムレン材料を想定した場合)として C, Si, Mn, Ni をあげることができ, このほかに Ni の随伴元素としての Co, 脱酸成分としての Al を含む各成分元素の溶接高温割れに対する影響を同様に検討した。結果を Table 3 に示す。ここには上述した微量不純物元素の P, S, O, N, 清浄度(d)の結果を含めて, 基本 4 成分および Co, Al の含有量の実験範囲と割れ発生傾向を示す。矢印で右上りの場合はその成分元素の増加につれて割れ発生頻度が増大することを示し, 右下りの場合は逆に減少することを示す。矢印が水平の場合は相関関係のないこと

Table 3 Influence of compositional elements and final cold rolling conditions on reheating hot cracking during vareststraint weld-crack test

	Composition (wt%)										d*	Cold rolling		
	C	Si	Mn	Ni	N	Co	Al	P	S	O		CR (%)	Ann. temp. (°C)	GS
Range	0.002 ↓ 0.06	0.10 ↓ 0.20	0.20 ↓ 0.35	35.5 ↓ 38.4	0.003 ↓ 0.010	0 ↓ 1.2	0.003 ↓ 0.02	0.001 ↓ 0.012	0.001 ↓ 0.012	0.002 ↓ 0.012	0.02 ↓ 0.13	40 ↓ 80	850 ↓ 1 100	5 ↓ 10
Crack**	↗	→	→	→	↗	→	→	↗	↗	→	↗	→	→	→
Note***			→ 0.6~ 1.0				↗ below 0.005							

* Cleanliness

** Susceptibility to crack:

↗ ; increase with increasing element

→ ; no correlation with element

↘ ; decrease with increasing element

*** Ref. 8)

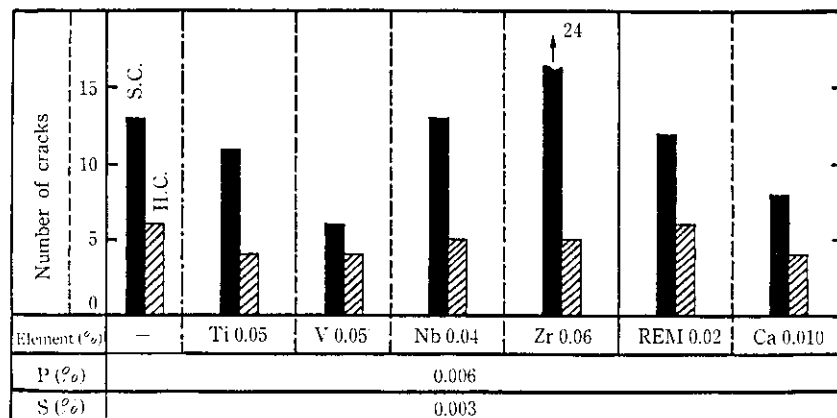
を示す。この結果によると C の増量によって割れ傾向が助長され、表示の成分範囲内では Si, Mn, Ni, Co, Al の各元素は高温割れに影響しない。(ただし、Mn については本実験範囲を越えた 0.6~1.0% において、アークストレーキ凝固割れ試験時に割れ抑制作用のあることと、Al について同じ試験で 0.005% 以下の範囲で若干の割れ助長作用のあることが報告されている⁹⁾。)従って割れ抑制のためにはなるべく C を低減するのがよいが、低温強度の点からおのずから限界があり、C 以外の成分制御を考慮する必要がある。また、矢印の勾配の大きいものは割れに対する影響度合の大きいことを示しており、この点では P と S の作用効果が大きく、ついで O, N, C が続く。

本鋼に発生しやすい溶接高温割れは、いったん溶融凝固したビード中に生ずるので、材料(母材)の製造条件の影響は受けにくいと推察される。ここでは本薄鋼板の冷間圧延率、仕上光輝焼鈍温度、結晶粒度の影響をしらべた。その結果は Table 3 に表示されているように、これら 3 要因はそれぞれ 40~80%, 850~1 100°C, 5~10 の範囲内で凝固割れに対しても再加熱割れに対してもほとんど影響を及ぼさないことが確かめられた。

3.1.3 添加元素の影響

上述のように本鋼の溶接高温割れの発生を回避するには、とくに P, S, O, N 等の不純物成分を低減する必要がある。しかしながら、これら元素成分なかんずく鋼中の P (および S) 含有量を現場製鋼プロセスで、たとえば 0.005% 以下にまで低減するには技術的困難さとコスト上昇を招きかねない。このような観点から P および S の低減条件を若干ゆるめて P=0.006%, S=0.003% 程度とした場合 (O=0.0022%, N=0.0018%) の微量添加元素の添加効果について検討した。

Fig. 7 に細粒化作用を有し S 固定作用が強いといわれる元素 (Ti, V, Nb, Zr) および shape control 作用と S 固定作用があるといわれる元素 (REM, Ca) の効果を示す。これらの諸元素は Fe-36% Ni 鋼の溶接割れの抑制に効果があると報告されているものである^{9,10)}。Fig. 7 において元素添加なしの結果を基準にしてみると、細粒化 4 元素中では V の 0.05% 添加はある程度の効果は認められるものの再加熱割れ (H.C.) に対する効果は小さい。その他の添加効果も小さく、Zr 添加における凝固割れは無添加の場合よりも生じやすい結果となった。これは後述のように Zr 添加によって



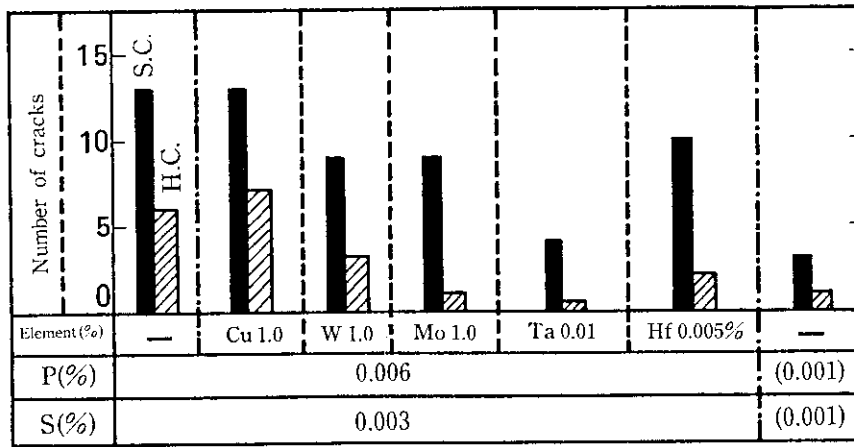
S.C. : Solidification crack on the 2nd bead

H.C. : Reheating crack on the 1st bead

O=0.0022%

N=0.0018%

Fig. 7 Influence of alloying elements on hot cracking in welding



O=0.0022%

N=0.0018%

Fig. 8 Influence of Cu, W, Mo, Ta and Hf on hot cracking in welding compared with the specimen containing reduced P and S contents

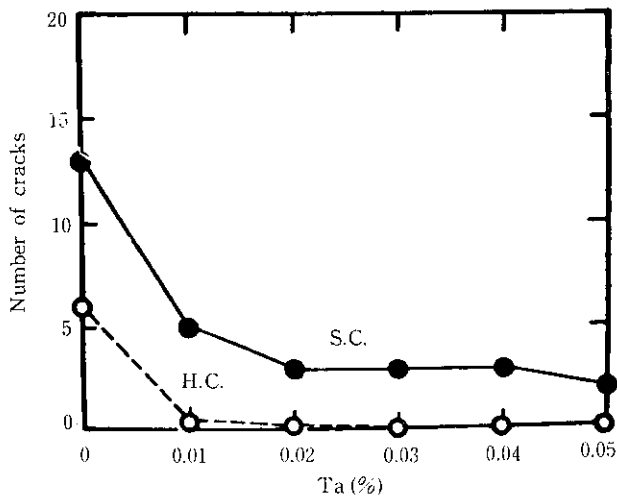


Fig. 9 Relation between number of hot cracks in welding and contents of alloying elements added (S.C.=solidification crack, H.C.=reheating crack)

清浄度が劣化したためと推察される。また、REM 添加はほとんど効果なく、Ca 添加も若干の割れ抑制作用が得られたにすぎない。さらに Fig. 8 には、従来あまり検討がなされていない Cu, W, Mo, Ta, Hf の添加効果を Fig. 7 と同様に元素添加なしの比較材とともに示した。とくに再加熱割れ (H.C.) に着目すると、Cu 添加は全く効果なく、W 添加は若干の効果がある。Mo, Ta もしくは Hf の添加はかなり効果的であり、なかでも Ta の効果が著しい。この Ta の添加効果は P, S の極度の低減効果に匹敵するものであり、凝固割れに対しても P, S 低減材と同様著効がある。

このようにとくに Ta の添加が効果的であることが新たに知見されたので、溶接割れ性に及ぼす添加量の影響をしらべた。Fig. 9 に結果を示すように、0.01% までの添加で割れの発生は大幅に減り、その後漸減し、再加熱割れは 0.02% 程度の添加で事実上皆無となる。Photo 4 には Fig. 8 および Fig. 9 のうちから数種類を選び、試験後のそれらの光学顕微鏡ミクロ組織を示す。元素添加なしのもの、Zr 添加材、Ca 添加材は Fig. 8 に示したように割れの発生頻

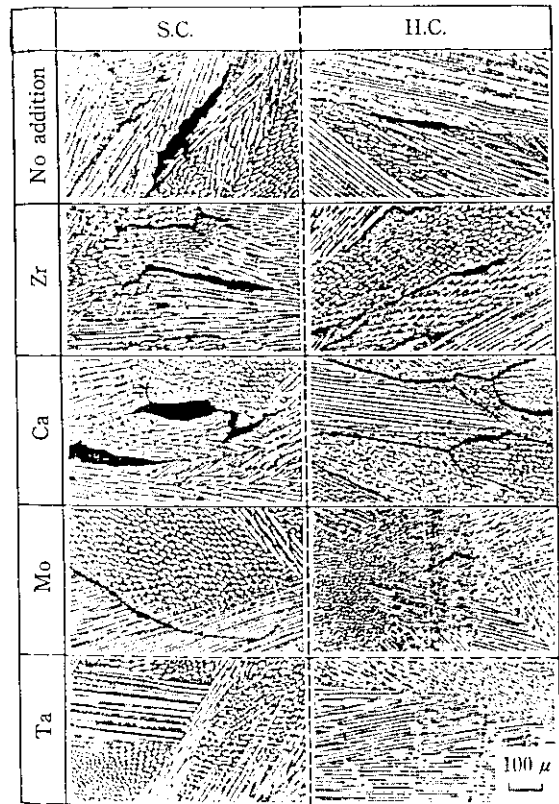


Photo 4 Optical micrographs of solidification cracks (S.C.) and reheating cracks (H.C.) during varestraint test

度が高く、ミクロ組織上にも明瞭なクラックの発生が認められる。これらに対し、Mo もしくは Ta 添加材はミクロ組織的にもクラックの生成は非常に少なく、たとえクラックが生成してもその長さや幅が短かくて軽微であることがわかる。Photo 2 にも示したように、クラックはいずれの材料においても、凝固晶境界から若干離れた γ 相の移動粒界上に生じていることが明らかである。また、このバレストレイン割れ試験によって第 1 ビード上に生じた再加熱割れ (H.C.) と第 2 ビード上に生じた凝固割れ (S.C.) のクラック発生状況にはとくに差異は認められないが、熱履歴の違いを反映して凝

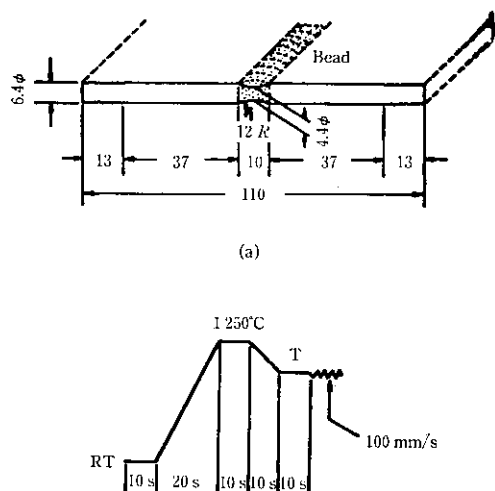


Fig. 10 Shape and size of welded specimen (a) and heat cycle (b) in Gleeble type tension test after quick heating

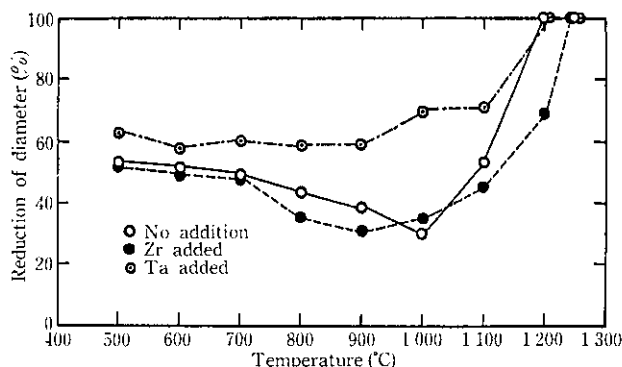


Fig. 11 Change in high temperature ductility obtained from Gleeble type tension test

固割れの場合は γ 粒界の移動距離が短いためにクラックの発生位置がより凝固晶境界に近い傾向がみられる。

Ta の添加が溶接高温割れの抑制に著効のある原因について若干の検討を行った。まず熱サイクル再現装置によって材料の高温延性をしらべた。試験方法は、Fig. 10 に示すように 6.4 mm ϕ × 110 mm の丸棒の中央に溶接ビードを設けた試験片を作製し、グリーブル試験機（直接通電型急速加熱冷却引張圧縮試験装置）を用いて溶接熱サイクル試験を行った。その際の熱履歴を図中に示した。すなわち、高温（1250°C）に急速加熱後急冷し、各温度で引張速度 100 mm/s の高温急速引張試験を行った。Fig. 11 に試験結果を示す。耐溶接割れ性のよくない元素添加なしの比較材及び Zr 添加材の直径減少率は、900~1100°C の温度範囲で減少しており、高温延性が劣化することがわかる。これに対し、耐溶接割れ性の良好な Ta 添加材は、このような高温脆化現象を示さず、900~1100°C での直径減少率は、非添加材や Zr 添加材の 2 倍程度の大きな値を有している。このことが拘束応力下で発生しやすい本鋼の高温割れに対し有利に作用するものと考えられる。ちなみに Fig. 9 に示したように P, S も 0.001% 程度に極度に低減した場合の直径減少率の温度依存性もほぼ Ta 添加材と同等であり、両者の高温延性と溶接割れ性傾向は互いに符合している。このように非添加材が割れやすく、Ta 添加材や P, S 低減材が割れにくい微視機構について、マイクロアナライザーおよびマクロアナライザー分析を試みたが、解明でき

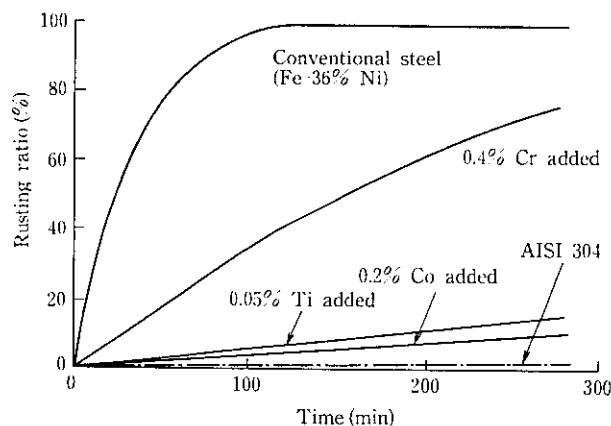


Fig. 12 Results of salt spray test of Fe-36%Ni specimens with and without alloying elements

る段階には到っておらず、今後の検討課題である。クラックを生ずる γ 移動粒界に沿って微細な点列状の析出物が生成することが破面の抽出レプリカ電顕像でとらえられており¹¹⁾、このものの分析同定と割れ現象との関係について検討を進めることにしている。

3.2 耐錆性、物理的および機械的性質、フォーミング性

3.2.1 耐 錆 性

アンバー型 Fe-36% Ni 鋼の溶接割れと並ぶもう一つの問題点は耐錆（食）性である。LNG タンクの場合、いったんクールダウンしてしまえば腐食する恐れはないと思われるが、使用中に LNG の液面が大幅に下がったときの結露による発錆が心配される。さらに材料搬入からタンクの完成・クールダウンまでの施工過程がより問題となろう。対策としては、施工上では工場のエアコンディショニングが考えられ、材料面では表面処理あるいは成分調整による耐錆性の向上¹²⁾ が考えられる。ここでは JIS の塩水噴霧試験及び大気暴露試験によって評価した微量元素成分添加による耐錆性向上を意図した実験結果を示す。Fig. 12 は塩水噴霧試験における発錆率の噴霧時間変化を示したもので、通常の Fe-36% Ni 鋼は 100 分程度ではほぼ試料全面が発錆してしまう。これに対し Cr, Ti もしくは Co 添加鋼は通常材に比べて発錆速度が大幅に遅滞する。同様の傾向は大気暴露試験によっても確認されており、これら元素の少量添加によってかなりの程度耐錆性が改良されることが見いだされた。図示の程度のこれら元素の添加は本鋼の特徴である熱膨張係数を上昇させることはない。ただし、Ti 添加は酸素量をふやし、清浄度を劣化させて Table 3 に示したように耐溶接割れ性を損うので好ましくない。また応力腐食割れ試験の結果によると、Co が 1% 以上含まれると割れ感受性が增大する。従って、耐錆性および Ni 原料との関連でコスト面から Co の若干の含有は好ましいというものの、応力腐食割れ感受性の点から含有量は 1% 未満にするのがよい。

3.2.2 物理的および機械的性質

アンバー型 Fe-36% Ni 鋼の問題点である耐溶接高温割れ性および耐錆（食）性について実験・検討を行った結果、不純物元素成分制御および微量合金元素添加によってこれら特性の改善を計れることがわかった。その結果を踏まえて、Table 4 のように成分設計をしたのが、新たに開発したアンバー型 Fe-36% Ni 鋼 (KLN 36) である¹³⁻¹⁴⁾。すなわち、耐溶接割れ改善のために P, S, O, N を低減し、Ta を添加する。耐錆性改善のため Cr, Co を少量含有させる。(Ta 添加によりコストアップを招くほどの P, S 低減の必要がなくなる。)

Table 4 Chemical composition of newly developed Fe-36% Ni steel "KLN 36"

	C	Si	Mn	P	S	Ni	N	O	Al
Composition range	≤0.04	≤0.3	≤0.5	≤0.015	≤0.005	35.5-36.0	≤0.003	≤0.003	≤0.05
Typical example	0.03	0.2	0.35	0.005	0.002	35.9	0.0020	0.0018	0.03

(wt%)

Others: Ta, Cr or Co addition (Ex. Ta=0.02, Cr=0.25, Co=0.22).

ASTM Standard: C=0.10, Mn=0.50, P=0.025, S=0.025, Si=0.40, Ni=35.5-36.5, Cr=0.50, Mo=0.50, Co=0.50

Table 5 Physical properties of newly developed Fe-36%Ni steel "KLN 36"

No.	Properties	Temperature	Value
1	Thermal expansivity ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	-185~20 $^{\circ}\text{C}$	1.4×10^{-6}
2	Young's modulus (kgf/mm^2)	20 $^{\circ}\text{C}$	14 700
3	Specific heat ($\text{cal}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	"	0.10
4	Electric resistivity ($\mu \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	"	6.8
5	Density (g/cm^3)	"	8.11
6	Thermal conductivity ($\text{cal}/\text{cm} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	"	0.030
7	Curie point ($^{\circ}\text{C}$)	—	250 (ferromagnetic)

この鋼の物理的性質を Table 5 に示す。室温以下で非常に小さい熱膨張係数を示すが、Table 4 に示した代表例の $-185^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲の平均線熱膨張係数は表示のごとく $1.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と十分に低い値が得られている。キュリー点は 250°C と測定された。

LNG 船や LNG 陸上タンクの場合、本鋼の通常使用温度は約 -162°C であるが、Table 6 にはこれより若干低温の液体窒素温度と室温における機械的性質（引張特性、延性、じん性、切欠特性など）を示す。これからみられるように開発鋼は室温、低温のいずれにおいても十分な強度、延性およびじん性を有する。切欠感受性を判定するために 0.2mmR の V ノッチ付試験片と平滑試験片を用いた引張試験を室温および低温で行った。結果は表に示すように本鋼の切欠感受性は十分に小さいとみてよい。また、両振り平面曲げ疲労試験および部分片振り 0- 引張疲労試験結果を Fig. 13 に示す。試験は室温と -196°C で、平滑試験片を用いて行った。静的引張強さに対する疲労限の比は、いずれのケースにおいても $0.5 \sim 0.6$ でオーステナイトステンレス鋼や Al 合金と大差ない。

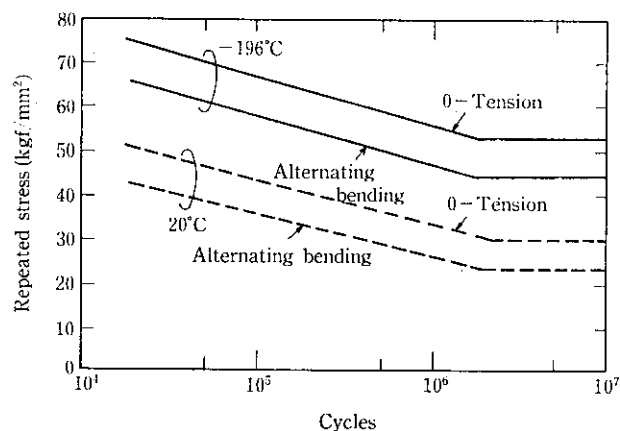


Fig. 13 Fatigue test results of newly developed Fe-36%Ni steel "KLN 36" by tension and bending fatigue

3.2.3 フォーミング性およびモデルタンクへの適用

LNG メンブレンタンクの施工に際しては、材料のフォーミング性が要求される。上記した引張極限伸びや硬度、じん性試験結果からも容易に推察されるように、開発鋼のフォーミング性は本質的にすぐれている。事実、室温における密着曲げ試験を行った結果、板厚 $0.5 \sim 1.5\text{mm}$ において圧延方向からの角度のいかんを問わず曲げ可能であった。また、フォーミングマシンを用いて板厚 0.5mm の素材につき、 $50 \times 5000\text{mm}$ の 90° および 180° トング加工を行ったところ、曲げ加工性は良好で割れ発生はみられず、カエリおよび外観形状も良好であった。同じ板厚での深さ 3mm 、幅 4mm の溝加工についても問題はない。さらに、 0.7mm および 1.0mm 厚の幅約 500mm 材の両フランジ曲げ (2000mm 長) および片フランジ曲げ (7000mm 長) を行ったところ、ソリ、曲り、直角度、表面キズおよびフランジ高さ偏差などで示すことのできるフォーミング性は良好であった。

これら長尺素材の形状、寸法精度はできるだけ良好である必要があり、開発鋼の場合ゼンジミア多段ロール圧延、光輝焼鈍、ハイテンション・スキンパス圧延などの工程処理により、たとえば GT

Table 6 Mechanical property of newly developed Fe-36%Ni steel "KLN 36" together with notch toughness

	Mechanical property					Notch toughness		
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	0.2% Proof stress $\sigma_{0.2}$ (kgf/mm^2)	Tensile stress σ_u (kgf/mm^2)	Elongation λ (%)	Hardness (HV)	Charpy value ($\text{kgf} \cdot \text{m}/\text{cm}^2$)	$\sigma_{0.2,n}/\sigma_{0.2,f}$	$\sigma_{u,n}/\sigma_{u,f}$	λ_n/λ_f
20	30	30	35	135	33	1.07	1.06	0.95
-196	63	90	37	—	24	1.12	1.08	0.93

n: notch specimen

f: flat specimen



Photo 5 LNG model tank built using newly developed Fe-36%Ni steel "KLN 36"

(Gaz Transport) 方式の LNG 船メンブレンタンクの Dimensional Tolerances 等に対処している¹³⁾。かかる現場工程材を用い上述のごときフォーミング加工を行った後、GT 方式 LNG 船のメンブレン・モデルタンクの建造を行った (Photo 5)。その結果、開発鋼の性状は従来鋼に比べて良好で、溶接割れは発生せず、所定のリークテストの結果も問題なかった。これらの結果から、開発鋼は従来鋼の欠点を克服して実用タンクにも有効に適用しうるものと考えら

れる。

4 結 言

アンバー型 Fe-36% Ni 鋼の問題点である溶接高温割れおよび耐錆性について成分組成の影響を検討し、その結果に基づいてこれらの特性を改善した新たなアンバー合金 (KLN 36) を開発した。結果は次のように要約される。

- (1) 溶接高温割れに対しては不純物元素の P, S, O, N および基本成分の C の効果が大きく、耐割れ性を向上させるにはこれら諸成分を低減する必要がある。 $[P]\% + 3[S]\% \leq 9 \times 10^{-3}\%$ なる条件を満たすことにより、割れ発生を大幅に低減できる。
 - (2) また、溶接高温割れに対しては Mo, Ta, Hf などの合金元素の微量添加が効果的で、とくに Ta の効果が著しい。このことはグリーンブル試験による高温延性挙動からも裏づけられた。V, Nb, Ti, Zr, Ca などの添加は効果的でない。
 - (3) 本鋼の耐錆性を改善するのに Cr, Co, Ti などの少量添加が効果的であることがわかった。清浄度を低値に保つために Ti 添加は好ましくないので Cr, Co の添加がよく、これら両元素の若干の添加は本鋼の特徴である低熱膨張性を劣化させない。
 - (4) 以上から、耐溶接高温割れ性と耐錆性の良好な新しいアンバー合金として P, S, O, N などの不純物元素を低減した Ta, Cr, Co 添加鋼 (KLN 36) を開発した。そしてこの材料の室温および極低温 (-196°C) における物理的および機械的性質を示した。
 - (5) また、開発鋼の実工程品を用いてフォーミング試験を行ったところ良好な結果を得た。さらにフォーミング後、GT 方式の LNG 船のモデルタンクの建造に使用した結果、溶接割れは発生せず、リークテストの結果も良好であった。
- 終りに、溶接割れの検討に際し種々のご助力を頂いた大阪大学・溶接工学研究所の松田福久教授および中川博二助手、日立造船株式会社技術研究所の峰久節治氏および坂端伸治氏に謝意を表します。また、フォーミング試験およびモデルタンク建造への参画の機会を与えて頂いた日立造船株式会社広島工場の片堅泰治氏、早川浩司氏、太宰俊造氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. A. Hunter: "Metals Handbook", 1 (1961), 816, [ASM]
- 2) F. Duffaut: "LNG Workshop", Paris, (1983)
- 3) 松田福久, 中川博二, 峰久節治, 坂端伸治, 江島彬夫, 野原清彦: 鉄と鋼, 69 (1983) 13, S1160
- 4) 丸橋茂照, 星野和夫, 大崎隆治, 出口武典, 内田和子, 伊木田孝夫: 鉄と鋼, 67 (1981) 12, S1391
- 5) H. Nakagawa, F. Matsuda, A. Nagai and N. Sakabata: Trans. JWRI, 9 (1980) 1, 197
- 6) 松田福久, 中川博二, 峰久節治, 坂端伸治, 江島彬夫, 野原清彦: 鉄と鋼, 70 (1984) 5, S648
- 7) H. Nakagawa, F. Matsuda, S. Minehisa, N. Sakabata, A. Ejima and K. Nohara: Trans. JWRI, 13 (1984) 2, 69
- 8) 金刺久義, 井上満男: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S476
- 9) ソシエテ・デ・フォルジュ・エ・アトリエ・デュ・クルーゾー: 特公昭 46-26220
- 10) 日本冶金: 特開昭 53-83921
- 11) 松田福久, 中川博二, 峰久節治, 坂端伸治, 江島彬夫, 野原清彦: 鉄と鋼, [投稿中]
- 12) 川崎製鉄: 特開昭 56-044749
- 13) 川崎製鉄: 特開昭 57-207154
- 14) 川崎製鉄: 仏経級協会提出資料
- 15) Gaz Transport: Ext. Doc. No. 338A (1979) および No. 338C (1982)