

連携記事

メンブレン型LNG船用インバー合金

Fe-36% Ni Alloy for Membrane Type LNG Carrier

日本冶金工業(株)
常務執行役員
技術研究部長

王 昆
Kun Wang

日本冶金工業(株)
営業本部 販売企画部
次長

飯塚 大
Masaru Iizuka

日本冶金工業(株)
川崎製造所
品質保証部長

吉田裕志
Hiroshi Yoshida

1 はじめに

LNG (Liquefied Natural Gas、液化天然ガス) は石油や石炭と比べて、燃焼時のCO₂やNO_xの排出が少なく、またSO_xにいたっては、その排出がほぼゼロであることから、クリーンなエネルギーとして需要が高まっている。LNGはメタンを主成分とした天然ガスを冷却・液化したもので、液化温度は約-163℃、液化により気体体積の約1/600という小容量になることから、大量の天然ガスをLNGとして、断熱性の高いタンクで構成したLNG船で輸送している。LNGの世界初の商業海上輸送は1964年に始まり、現在、アルミ合金を使用して船体と独立した球形タンクを有するモス型と、ステンレス鋼またはインバー (INVAR) 合金*¹ (Fe-36% Ni合金) を使用して船体と一体化したタンクのメンブレン型が主流を占めている。その大きさは、150,000m³が主流であり、最大260,000m³のLNG船も建造されている。現在約400隻のLNG船が世界中で運航され、その約7割はメンブレン型である。本報告では図1に示すようなGTT*²のNo.96メンブレン型LNG船用インバー合金とその主な要求特性を中心に紹介する。

2 はじめに

図2にGTT No.96のメンブレン方式のタンクを示す^{1,2)}。船体内部に防熱材料を取付けて、その内面をメンブレンと称する0.7mm厚の薄膜で覆って液密性・気密性を確保している。メンブレンに使われる材料は極低温から常温付近までの

熱膨張係数が極めて低いインバー合金製で、ステンレス鋼製メンブレンでは熱収縮を吸収するために設けられているコルゲート構造(“ひだ”、コルゲーション)は不要であり、熱伸縮対策をする必要がない。防熱構造は、パーライトを充填した防熱箱をレンガ状に2層に積み重ねた構造となっている。この防熱箱は船倉内壁にボルト止めされ、さらに防熱箱にメンブレンが固定される。二次防壁には一次防壁と同一材料のインバー合金を使用していることも本方式の特徴である。

図2に示すように、0.7mm薄板のコイル材から製造された500mm幅、約40m長さのチャンネル状の曲げ板で構成され、シート全長を重ね、折り曲げ部でシーム溶接によって接合される。さらに、各シートの端部とコーナー部は全て重ね隅肉TIG溶接、頂点はヘリ溶接によって接合され、気密性が確保される。

150,000m³LNG船のメンブレン溶接長は全体で約108km



図1 GTT No.96 メンブレン型LNG船 (写真：三井造船提供)

* 1 INVAR (INVAR) : INVARはAperam Alloys Imphyの登録商標である。

* 2 GTT : GazTransport et Technigaz社の略称。フランスのLNG船カーゴタンク設計会社で、メンブレンタイプのLNG船の大半はこのGTT方式(ステンレス方式Mark IIIとインバー方式No.96)となっている。

によぶが、溶接部の気密性を確保するため、目視チェックだけではなくメンブレン工事完了後、ヘリウムリーク試験を実施し、各タンク・防熱層毎に全溶接部の健全性を確認する。従って、メンブレンの溶接ビードに対して無欠陥を要求されると同時に、耐疲労特性を確保するために、溶接部形状も特定の仕様を満足することが要求されている。

図3のaには代表的な0.7mmt板と1.5mmt板の重ね隅肉TIG溶接ビード部の直交断面を示し、その寸法を脚長L、のど厚Rおよび溶け込み深さPで表している。図3のbには代

表的な0.7mmt板、0.5mmt板および0.7mmt板の3枚重ね合わせのシーム溶接ナゲットの直交断面を示し、その寸法を幅Lと厚Tで表している。それぞれの寸法代表値を表1に示す。インバー合金には良好な溶け込み性を求められ、図3のaに示すTIG溶接ビード部のLとR、図3のbに示すシーム溶接ナゲットのLとTが大きいほど溶接部の強度は高い。一方、溶け込み性は良過ぎると、溶接金属が母材を貫通しやすくなり溶接金属部の強度は著しく低下する。また、溶接割れなどの溶接欠陥の発生もしやすくなる。

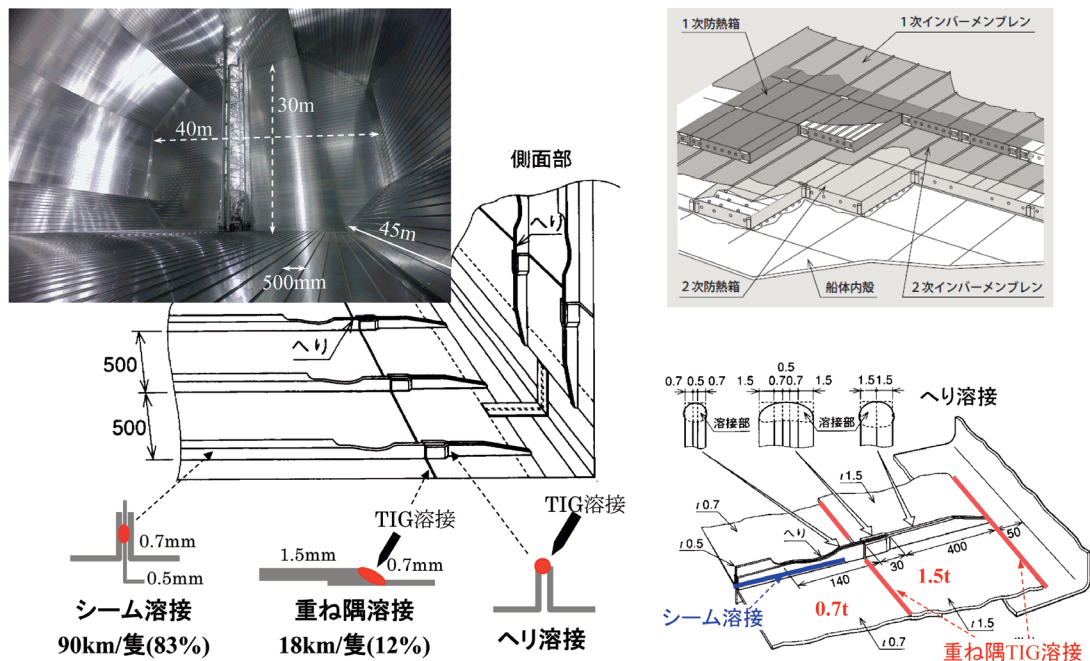


図2 GTT No.96のメンブレン型LNG船タンクの構造^{1,2)}とインバー合金の溶接方法

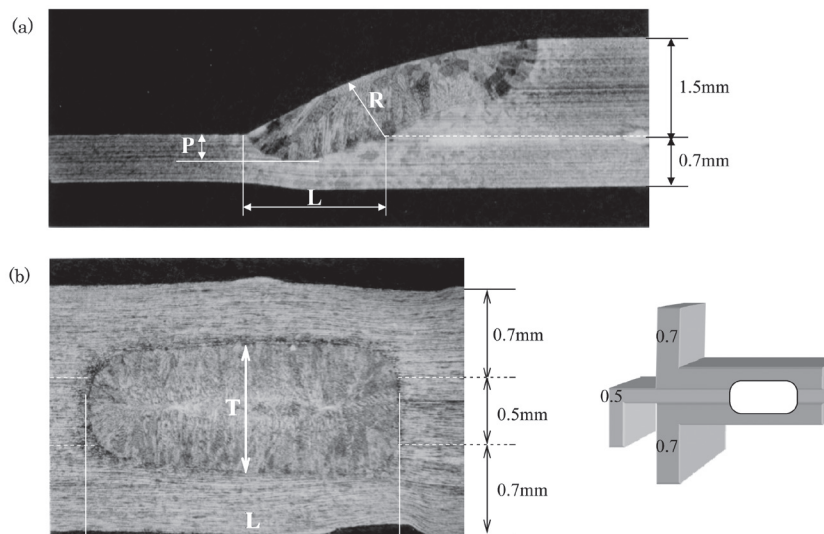


図3 重ね隅肉TIG溶接 (a) とシーム溶接のナゲット (b) の直交断面断面

表1 重ね隅肉TIG溶接ビードとシーム溶接ナゲットの直交断面の寸法

合金	重ね隅TIG溶接				シーム溶接		
	板厚 (mm)	L (mm)	R (mm)	P (mm)	板厚 (mm)	L (mm)	T (mm)
NAS36LG	0.7/1.5	1.85	0.96	0.35	0.7/0.5/0.7	2.32	1.18

NASは日本冶金工業（株）の登録商標である。

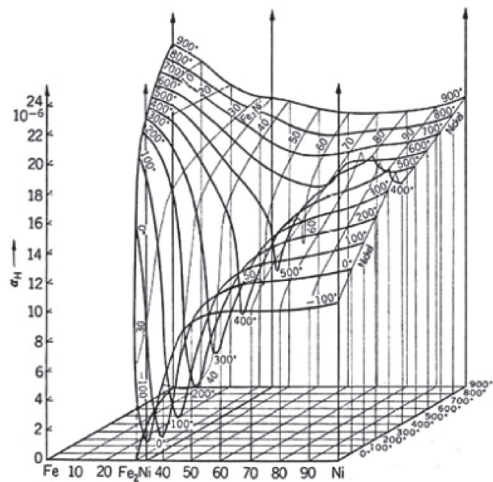


図4 Fe-Ni合金における熱膨張係数の温度と成分の依存性⁴⁾

3 LNG船用インバー合金と要求特性

3.1 インバー合金

1896年にスイスの物理学者Guillaume³⁾は、極低温から室温以上までの広い温度範囲にわたってほとんど熱膨張しない特異な合金を発見し、1920年にノーベル物理学賞を受賞した。この合金はFe-36% Niの組成であり、温度によって長さが変わらないことから、invariableを略してインバー合金と呼ばれてきた。それ以来、この特異な現象を理解するために長い間研究対象とされてきた。図4⁴⁾にFe-Ni合金の熱膨張係数 α_H に及ぼす合金組成と温度の影響を示す。Fe-Ni合金の常温付近の熱膨張係数は、Ni量が約36wt%のときに極小となり、この組成から増加しても減少しても増大する強い組成依存性を持つ。1963年、ワイス (Weiss)⁵⁾が、簡単なモデルでこのインバー効果の説明に成功したことに始まり、最近になって、横山ら⁶⁾がついにインバー効果のメカニズムを世界で初めて解明した。

3.2 LNG船用インバー合金の成分と特性

100年以上前に誕生したインバー合金は古い合金として、様々な新分野に使われている。また、分野によってFe-36% Niの主成分以外の微量元素の含有量は若干異なっている。Fe-

36% Ni合金における微量元素の増加により熱膨張係数が大きくなることも知られており⁷⁾、低熱膨張特性を維持する観点からは、C、Si、Mnなどの微量元素を低減することが望ましいが、その他の要求特性または製造上の要求によって、これらの微量元素は最適に設計されている。表2にはLNG船用インバー合金であるNAS36LGの化学成分例を示し、その成分特徴を一言で言えば、高C、高Si、低P、低Sである。表3にはNAS36LGの機械的性質と熱膨張係数を示す。低温における優れた強度、靱性、耐疲労性、組織の安定性、または施工時の溶接性、耐錆性を維持するために設計された最適な化学成分である。且つ、製鋼段階で鋼中の介在物を低減した清浄鋼であり、熱間加工、冷間加工、熱処理などを工夫されている。

表2に示す高Cは組織の低温安定性と高強度化を得るために、熱膨張だけを考慮した一般的なインバー合金の約3倍の0.03% Cを含有している。過剰のCを含有すると靱性と耐疲労特性が劣化するため、優れた強度、耐疲労特性及び低温特性を得るためには、このCの含有量を狭い範囲で厳密に制御する必要がある。

メンブレン構造では、溶接部における母材と同等の低熱膨張特性と耐疲労特性を確保するために、溶接棒を使用しない自動溶接の場合と、母材と同組成の 共金溶接材料を使用する手動溶接がある。その溶接ビードはビードが重なる部分、交叉する部分、補修溶接部などで後パスによって前パスの溶接金属が再加熱される部分がある。従って、液密性・気密性を要求されるメンブレン構造ではインバー合金は凝固割れだけではなく、再熱割れも完全防止することが求められている。また、メンブレン構造でTIG溶接を行う場合、拘束された板に溶接するケースがほとんどであるため、凝固割れおよび再熱割れ防止への要求レベルは極めて高い。

インバー合金の溶接凝固割れと再熱割れの感受性を同時に評価するために、ダブルビード・パレストレイン試験を行った。その試験手順は、予めTIG溶接により1本のビードをおいた試験片に、ビードの約1/2が重なるように2本目のビードをおき、このビードが試験片の中央部まで走ったところで2.5%歪みを負荷する。試験後のビード表面の総割れ長さあるいは最大割れ長さを測定し、1本目のビードの割れにより再熱割れを、2本目のビードの割れにより凝固割れを評価する

表2 代表的な LNG 船用インバー合金 NAS36LG の化学成分 (mass%)

合金元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Fe
NAS36LG	0.03	0.20	0.34	0.003	0.0005	36.07	Bal.

表3 NAS36LG の機械的性質と熱膨張係数

合金	室温				-196℃			-180℃～0℃ 熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /℃
	0.2%耐力 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	伸び % (5.65√S)	硬さ Hv	0.2%耐力 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	伸び % (5.65√S)	
NAS 36LG	304	493	52.4	142	635	933	54.1	1.8

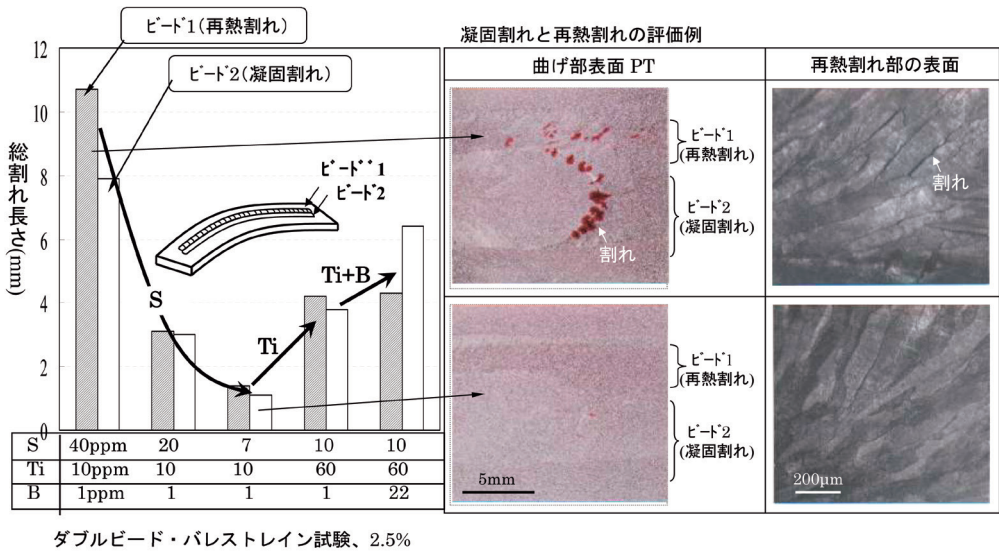


図5 溶接の凝固割れと再熱割れに及ぼすS、Ti、Bの影響

ものとした。同様に、3本目のビードをおくトリプルビードおよび4本目のビードをおく4パスビードのバレストレイン試験も実施し、1本目のビードの繰り返し再熱割れを調べた。

図5にはインバー合金の溶接割れ感受性に及ぼす微量元素の影響の一例を示す。微量元素であるSの含有量を低減することによって、凝固割れと再熱割れとも大幅に低減する。また、微量のTiとBを含有することによって、凝固割れと再熱割れともに急激に増加する。従って、インバー合金の割れ感受性を低く抑えるためには、S、Ti、B等の微量元素を極力下げることが極めて重要である。

また、バレストレイン試験後、再加熱された1本目のビードの断面マクロ組織におけるキャビティ、割れ長さに及ぼす脱酸方法と、溶接熱サイクル数の影響を調べた結果を図6に示す。図6にはSi脱酸により精錬した材料と、Al脱酸により精錬した材料とを比較しているが、Si脱酸材はAl脱酸材より耐再熱割れ性に優れていることが判る。また、試験結果から、

溶接施工方法として、再熱割れ防止の観点ではできるだけ溶接熱サイクル数を抑えることが好ましい。

図3に示すように、溶け込み性とビード形状を同時に制御するのがLNG船用インバー合金の特徴である。TIG溶接ビードの形状とシーム溶接のナゲット寸法を同時に満たすためには、電圧、電流、速度および電極の狙い位置等のTIG溶接条件と加圧力、電流、速度等のシーム溶接条件の最適化以外に、熔融金属の流れ性、熔融金属の表面張力、溶け込み性等々を同時に考慮することが必要である。図7にはシーム溶接ビードにおけるブローホール発生メカニズムを示す。図3bに示すシーム溶接の直交断面のナゲットの大きさをLとT以外に、シーム溶接板の平行断面における個々のナゲットの重なり代、LminとLmaxも制御する必要がある。グラフに示すように、ブローホールの発生はLminに大きく依存する。また、後方のナゲットから先方のナゲットに熔融金属が流入するナゲット形成機構から、シーム溶接も溶け込み性（または

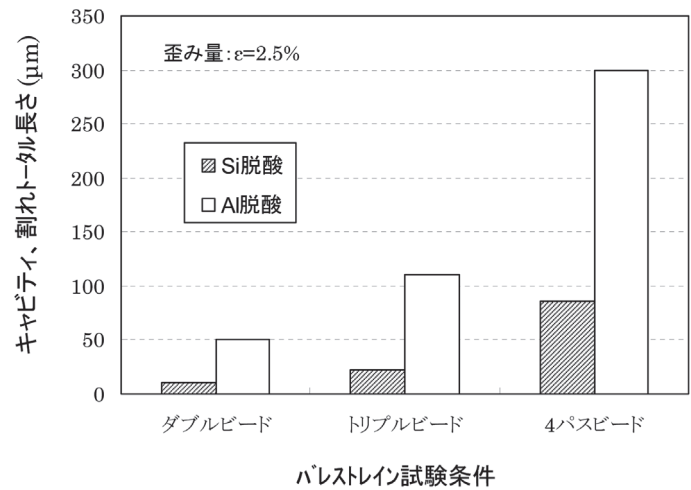


図6 バレストレイン試験による1本目のビードのキャビティ、割れ長さに及ぼす溶接熱サイクル数の影響

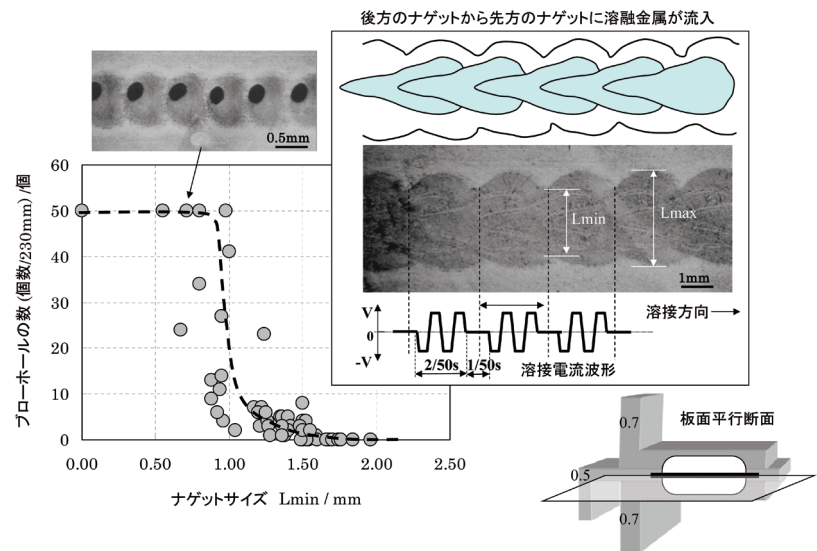


図7 シーム溶接ビードにおけるブローホール発生メカニズム

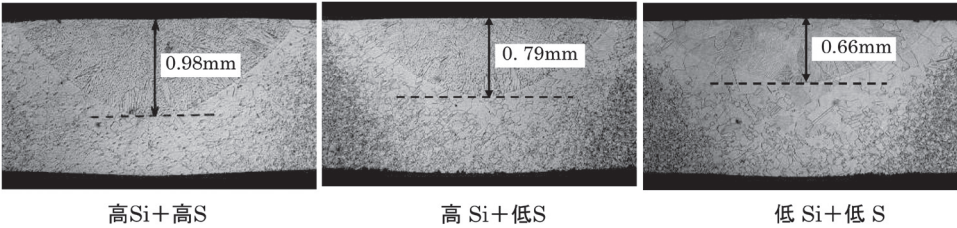
溶融金属の流れ性) も求めている。

鉄鋼材料の溶け込み性、または溶け込み形状はSの増加により大きくなることが古くから知られており、溶け込み形状の改善に利用されている。一方、先の試験結果からSの増加は溶接割れ感受性を高めることが判っている。また、S量の増加は耐食性を劣化させる。図8にはS含有量とSi含有量の異なるインバー材のビードオンテスト結果を示す。溶け込み深さに及ぼすSiとSの影響は明らかである。そこで、溶接割れに有害なSの含有量を $\leq 0.0005\%$ まで極力低減することによって溶接割れ感受性を抑え、一方で、Siの含有量を高めることによって溶け込み性を確保することにより上述の問題点が解決された。

3.3 溶接継手の疲労特性

LNG船は、海洋航路を20年に渡って安全運航することを想定し設計され、最近では40年以上の運航を計画しているプロジェクトが存在する。長期運航のメンブレン型LNG船の延命のためには船体以外に、インバー合金の薄板で構成したメンブレン部の耐疲労性も非常に重要である。

LNG船の場合は、船体構造の疲労強度評価を行う以外に、メンブレン構造の疲労強度評価も行う。約 -163°C の極低温状態のLNGと直接的に接触するメンブレンには、通常運転時の液の出し入れによる温度変化による熱収縮、スロッシング衝撃、圧力変化の繰り返し荷重、運航中の波浪のサギングとホギングによる生じる繰り返し曲げ応力等に対して十分な疲労強度を有することが要求されている。これらの荷重を受けるメンブレン構造は、薄板のTIG溶接とシーム溶接により組



	mass%	溶け込み性	耐溶接割れ感受性
高Si-高S	0.2Si-0.0040S	◎	×
高Si-低S	0.2Si-0.0005S	○	◎
低Si-低S	0.06Si-0.0007S	×	◎

図8 溶接の溶け込み性に及ぼすSi、Sの影響

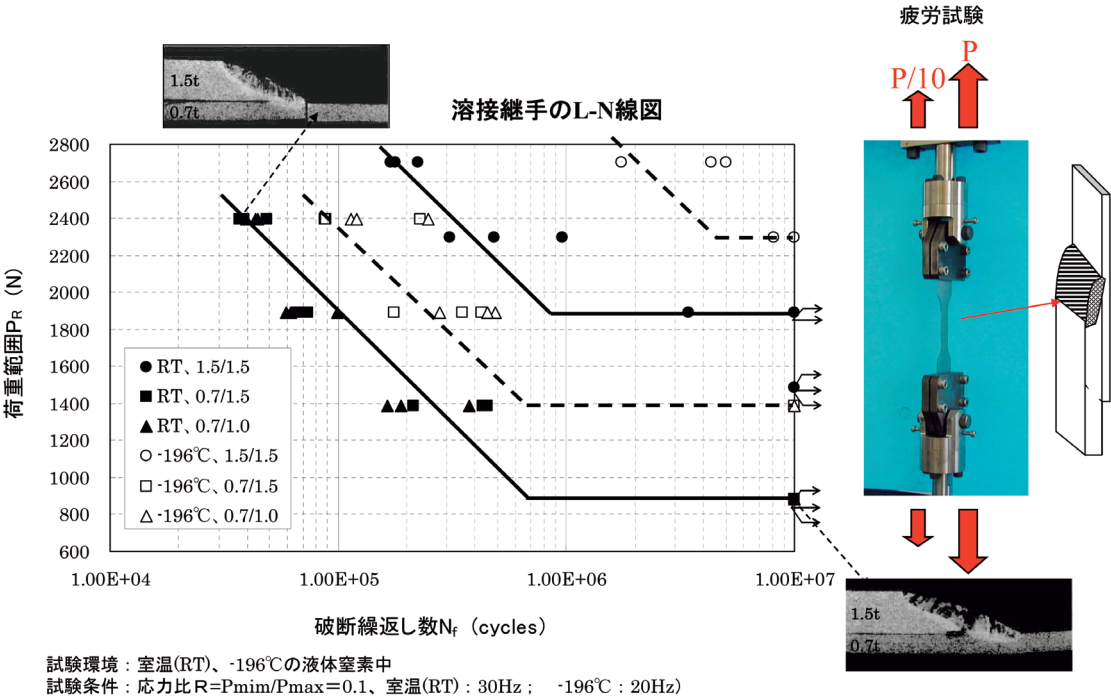


図9 NAS36LGの重ね隅肉TIG溶接継手の疲労試験結果

み立てられるため、応力集中箇所が無数にあり疲労損傷が生じる可能性が想定される。

特に局部の構造不連続による応力集中を考慮して、母材のみならず、異なる板厚の溶接継手の疲労強度も評価することが必要である。図9には0.7t/1.0t、0.7t/1.5tおよび1.5t/1.5tを重ね合わせた溶接継手材を用いて、室温 (RT) と -196℃における引張疲労試験の平均S-N線図を示す。インバー合金の継手は十分な疲労強度を有することがわかる。

また、一般的に介在物径が大きいほど疲労限度が低下する。優れた疲労特性が要求されるインバー合金に対して、清浄度を向上するとともに、介在物を低融点化させ、微細分散する技術が疲労特性の改善に適用された⁸⁾。

3.4 耐錆性

インバー合金はNi含有率が高いので、普通鋼材に比べれば耐食性が優れる (NiはCrほどの効果はないが、添加することによるFeの耐食性が向上することが知られている) が、Crを含有していないので、ステンレス鋼ほどの耐食性はなく、通常の大気中であっても、湿度の高い環境で用いられる場合、長時間放置されると、錆が発生し易くなる。したがって、LNG船の製造時だけでなく、輸送時・保管時・施工時あるいは航行時にも錆が発生する恐れがある。ここで、インバー合金の耐錆性を向上させる技術として、板の最終BA (光輝焼鈍) 工程で、通常はN₂+75% H₂で行う熱処理の雰囲気を変更する方法がある。熱処理雰囲気中の酸素分圧を制御するこ

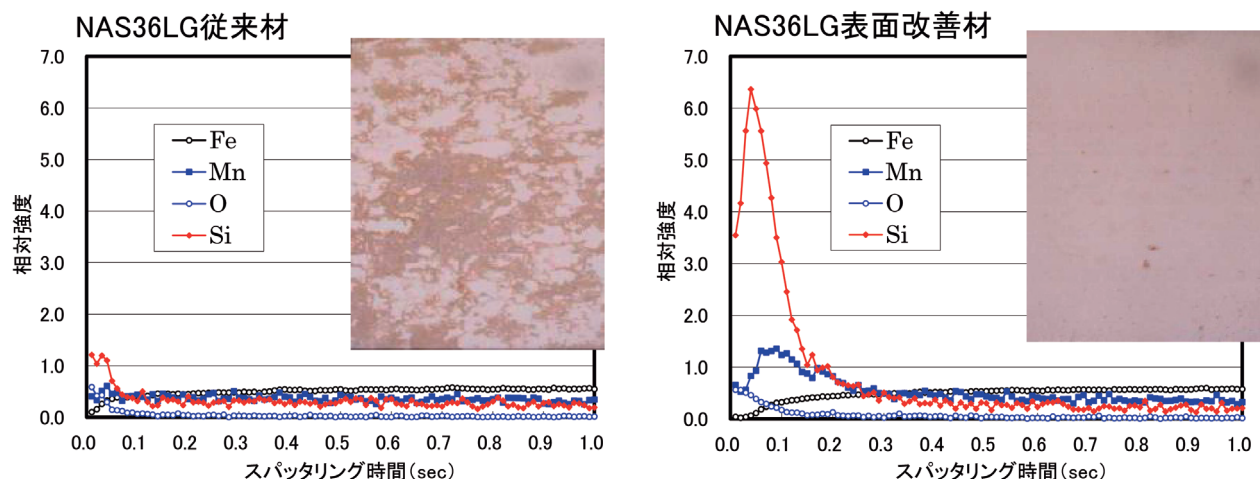


図10 BA雰囲気制御によるNAS36LGの耐錆性改善前後の表面のGDS分析結果と発錆試験結果
発錆試験条件：温度70℃、相対湿度100%、100時間保持

とによって、薄板表面にFe以外の微量元素、例えばSiを優先的に酸化させ、本来のシーム溶接性やTIGの溶接特性を損なわず、耐錆性を有する酸化皮膜を成形させる。この形成させた極薄い酸化物層によって、Feと大気環境中の H_2O とを遮断して、鉄の錆生成を効果的に抑制することができる^{9,10)}。図10にはBA雰囲気制御によるNAS36LGの耐錆性改善前後の表面のGDS分析結果と発錆試験結果を示す。通常のBA材上では無数の点状の赤錆が発生したが、酸化皮膜を生成した材料では赤錆はほとんど発生しなかった。

また、非金属介在物が孔食など腐食の起点となり、有害であることは以前からよく知られている。この非金属介在物による耐食性の劣化を防ぐには、清浄度を向上するとともに、耐食性上、より有害とされる MgO 、 CaO 系の非金属介在物の生成を抑制することにより、耐食性に関してより無害な $MgO \cdot Al_2O_3$ からなる氧化物系非金属介在物を主として生成させることによって、インバー合金の耐食性を改善することも行っている¹¹⁾。

4 おわりに

100年以上昔に発見された古い合金といっても、新しい分野に使用する場合には、最新のプロセス、新しい知見を踏まえ、溶接性、加工性、耐食性、耐疲労性、等々の諸特性を同時に考慮して技術開発を行うことが非常に重要である。そし

て、このような材料やプロセスの見直しによって、古い合金を新しい材料に生まれかわらせることもできる。インバー合金に限らず、他の材料においても、これから新分野に適用されるべく、多くの改良が行われることを期待する。

参考文献

- 1) 児玉克, 河野隆之, 岩淵寛：三菱重工技報, 7 (2000), 240.
- 2) 石丸純史朗, 川端喜世和, 森田秀敏, 一海英文, 末竹義弘：三菱重工技報, 41 (2004), 316.
- 3) C.E.Guillaume：CR Acad.Sci., 125 (1897), 235
- 4) H.Saito：Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 18.
- 5) R.J.Weiss：Proc.R.Soc.Lond. A, 82 (1963), 281.
- 6) T.Yokoyama and K.Eguchi：Physical review letters, (2011), 107.
- 7) 津田正臣：鉄と鋼, 80 (1994), 944.
- 8) 稲田爽一, 轟秀和：第182・183回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (2004), 227.
- 9) 王昆, 小林裕, 河野順一：特許公報, 3597777.
- 10) 小林裕, 王昆, 谷内俊彦：CAMP-ISIJ, 14 (2001), 724.
- 11) 轟秀和, 稲田爽一：ふえらむ, 8 (2003), 575.

(2016年6月17日受付)