

極低温における破壊靱性に優れたアルミニウム合金溶接部材の開発 (液体水素輸送・貯蔵用アルミニウム材料の研究)

Development of Aluminum Alloy Welding Member with Superior Fracture Toughness at Cryogenic Temperature
(Study of Aluminum Material for Liquid Hydrogen Transportation and Storage Vessels)

林 稔

Minoru Hayashi

概要 AA5083アルミニウム合金は非熱処理系アルミニウム合金の中で高強度・高耐食性を有し、低温特性も優れることから、大型溶接構造物であるLNGタンク用材料に用いられており、低温での使用には数多くの実績がある。しかし、さらに温度の低い液体水素の輸送・貯蔵用タンク材への適用を考慮した場合、極低温では特に溶接金属部において破壊靱性が低下するという問題があった。

溶接金属部の極低温破壊靱性を改善する目的で、AA5083母材および溶接材として従来MIG法およびFSW法によって作製した溶接金属部について室温、77 K、4 Kで、引張試験、シャルピー試験および破壊靱性試験を実施した。

従来MIG溶接材における極低温での破壊靱性の低下は、熔融凝固時にAl-Mg系金属間化合物が粒界に偏析することが原因であることが分かった。このため熔融温度以下での接合が可能なFSWを適用することで、粒界偏析の低減および結晶粒の微細化が図られ、極低温破壊靱性を大きく向上できることを明らかにした。

Abstract: AA5083 aluminum alloy has high strength and high corrosion resistance among non-heat treatable aluminum alloys. Therefore it is widely used for LNG tank with its good low temperature properties. But when considering the candidate material for liquid hydrogen vessels, there is a problem that is fracture toughness decrease at cryogenic temperature especially in welded metal part.

To improve the fracture toughness of weld metal at cryogenic temperature, mechanical properties, Charpy impact properties and fracture toughness of base metal and weld metals prepared by using conventional MIG and FSW were investigated at RT, 77 K and 4 K.

Al-Mg intermetallic compounds at grain boundaries cause decrease of fracture toughness of MIG welded part at cryogenic temperature. It is capable to reduce grain boundary segregation and get very fine grains by applying the FSW method which can join under melting point. In the case of aluminum alloy, FSW is very effective way to improve fracture toughness at cryogenic temperature.

1. はじめに

地球温暖化防止を目的に従来の化石燃料に替わる次世代のクリーンエネルギーとして水素の利用が期待されている。水素エネルギーを利用するために、水力、風力、地熱などを用いた電力によって液体水素を製造し、液体水素の形でエネルギー源を消費地まで輸送あるいは貯蔵し、利用する構想がある。この液体水素を媒体とした地球規模でのエネルギーのネットワークを構築するため、

大型タンカーによる輸送や貯蔵タンクによる輸送・貯蔵システムの構築が検討されている。これら輸送・貯蔵用タンクのような大型構造物の設計においては、材料の極低温特性および水素環境下での特性について定量的に把握しておく必要がある。

AA5083アルミニウム合金は、LNG (Liquefied Natural Gas) タンク用材料として実績があるもののLNGは111 K (-162°C)であり、液体水素は20 K (-253°C)の極低温となるためさらに過酷な環境となる。またステンレス鋼で

は水素脆化という問題点も挙げられる。アルミニウム合金の場合は過酷な電解水素チャージによっては脆化する¹⁾との報告があるが、高温高圧環境下での水素チャージにおいては脆化の懸念は非常に小さく、実用上水素脆化は問題ないと考えられる²⁾。

しかしながら溶融溶接による溶接金属部は結晶粒が粗大となり易く、特に極低温域において溶接金属部が脆くなる、いわゆる低温脆性の恐れが生じる。本研究は、現行LNGタンク用材料で用いられているAA5083合金溶接金属部の極低温における破壊靱性の改善について種々検討を行った結果^{2)~23)}の中から、摩擦撈拌接合法FSW (Friction Stir Welding)による破壊靱性の改善を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

アルミニウム合金の母材は、LNGで実績のあるAA5083合金で厚さ30 mmのO材を用いた。また溶接方法としては、従来法の大電流MIG溶接法と摩擦撈拌接合法(FSW)法を使用して継ぎ手を作製した。大電流MIG溶接は溶加材にφ3.2 mmのAA5183WYを用いて板厚30 mmの厚板を片面1パスずつ、合計2パスで継ぎ手を作製した。FSWはTWI (The Welding Institute: 英国溶接研究所)において同様に厚さ30 mmの厚板を片面1パスずつ、合計2パスで継ぎ手の作製を行った。得られた継ぎ手から主に溶接金属部の特性評価を目的として、室温、液体窒素温度(77 K)および液体ヘリウム温度

(4 K)での機械的特性、シャルピー衝撃特性および平面歪み破壊靱性について調査を行った。

母材および溶接金属部の化学組成を表1に示す。

図1にAA5083母材のマイクロ組織、大電流MIG溶接およびFSW溶接金属部のマイクロ組織を示す。FSWによって作製した溶接金属部は、結晶粒が著しく微細となっている様子が認められた。

2.2 試験方法

(a) 引張試験

引張り試験片の採取は母材については圧延方向と直角になるようLT方向に採取し、MIGおよびFSWは試験片すべてが溶接金属部となるように溶接方向に並行となるように採取した。試験は大気中、液体窒素中(77 K)および液体ヘリウム中(4 K)で、油圧式の試験機(島津製作所製サーボパルサー:最大荷重49 kN)を用いて、ゲージレングス35 mmの伸び計を取り付けて、引張速度2 mm/min(初期歪み速度 $7.94 \times 10^{-4}/s$)で実施した。試験は大気中、液体窒素中および液体ヘリウム中で実施した。液体窒素中および液体ヘリウム中での試験は、クライオスタット、試験治具および試験片を十分予冷したのち、それぞれ液体窒素あるいは液体ヘリウムを供給し、その液体中に試験片を浸漬した状態で実施した。

(b) シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験片は、母材は亀裂の進展がL方向となるように採取し、MIGおよびFSWは亀裂が溶接金属部を伝播するように採取した。試験機はハンマー重量6.740 kg、中心からの距離0.408 m、持上角144.9°の容量49 J級の試験機を用いて実施した。77 Kでの試験は試験

表1 母材および溶接金属部の化学組成 (mass%)
Table 1 Chemical composition of base metal and weld metals.

	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
AA5083母材	0.07	0.19	0.67	4.75	0.06	0.01	Bal.
FSW溶接金属部	0.09	0.21	0.61	4.65	0.05	0.02	Bal.
大電流MIG溶接金属部	0.04	0.18	0.59	4.72	0.07	0.05	Bal.

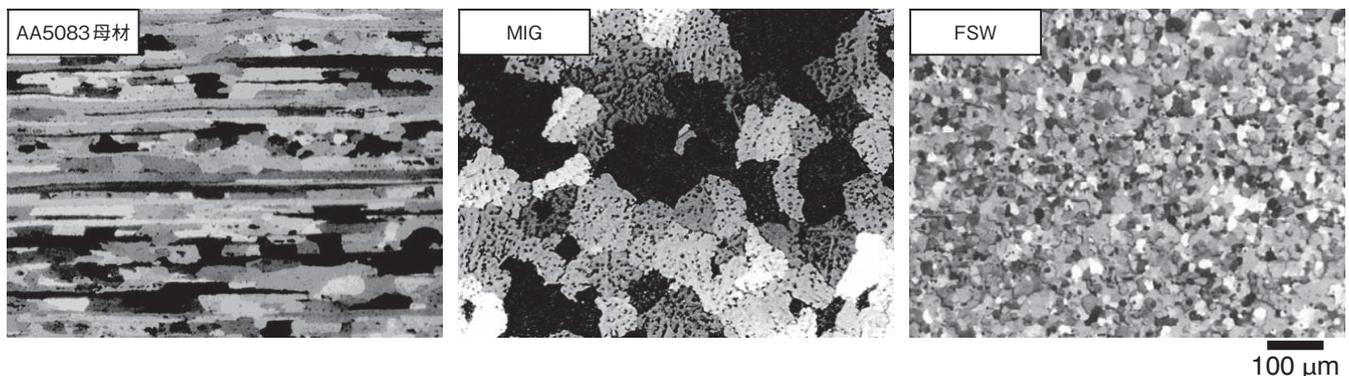


図1 AA5083母材、MIGおよびFSW溶接金属部のマイクロ組織
Fig.1 Microstructure of AA5083 base metal, MIG and FSW weld metals.

片を液体窒素中で十分冷却したのち、すみやかに大気中で試験を実施した。また4 Kでの試験は発泡スチロールカプセルに試験片を入れ、液体ヘリウムを流しながら容器ごと試験を実施した。さらに発泡スチロールカプセルのみの試験も行い、発泡スチロール分の吸収エネルギーの補正を行った。

(c) 破壊靱性試験

破壊靱性試験片は、母材は亀裂が圧延方向に伝播するようにT-L方向に採取し、MIGおよびFSWは亀裂が溶接金属部を伝播する方向に採取した。1インチ厚のCT (Compact Type) 試験片に疲労予亀裂を導入後、サイドグループ加工 (10%×両面) を施した試験片を使用した。試験は徐荷コンプライアンス法により行い、ASTM E813-89に準じて開口変位制御にて行った。試験機は島津製作所製のサーボパルサー (試験容量49 kN) にASTMの規格に準じた荷重制御装置を組み込んだものを使用した。試験は大気中、液体窒素中および液体ヘリウム中で実施した。液体窒素中および液体ヘリウム中での試験は、クライオスタット、試験治具および試験片を十分予冷したのち、それぞれ液体窒素あるいは液体ヘリウムを供給しその液体中に試験片を浸漬した状態で実施した。

それぞれの試験に用いた試験片形状を図2に示す。

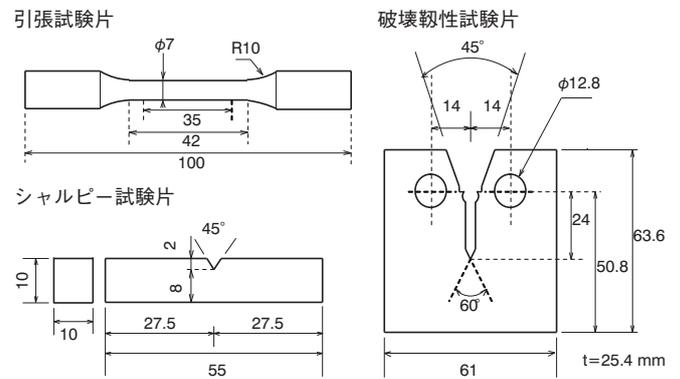


図2 引張、シャルピーおよび破壊靱性試験片形状
Fig.2 Dimensions of tensile, Charpy and fracture toughness test specimens.

3. 実験結果および考察

3.1 機械的特性

図3に各試験温度での応力-歪み曲線を、図4に機械的特性と試験温度の関係を示す。これよりまず母材では室温でTS: 約320 MPa, 伸び25%の特性を示した。77 Kでは強度・伸びともに向上しTS: 約430 MPa, 伸び40%と優れた低温特性を示した。伸びが向上した理由は、加工硬化指数の向上による均一伸びが増加したことによるものである。4 Kにおいてはさらに強度が約560 MPa

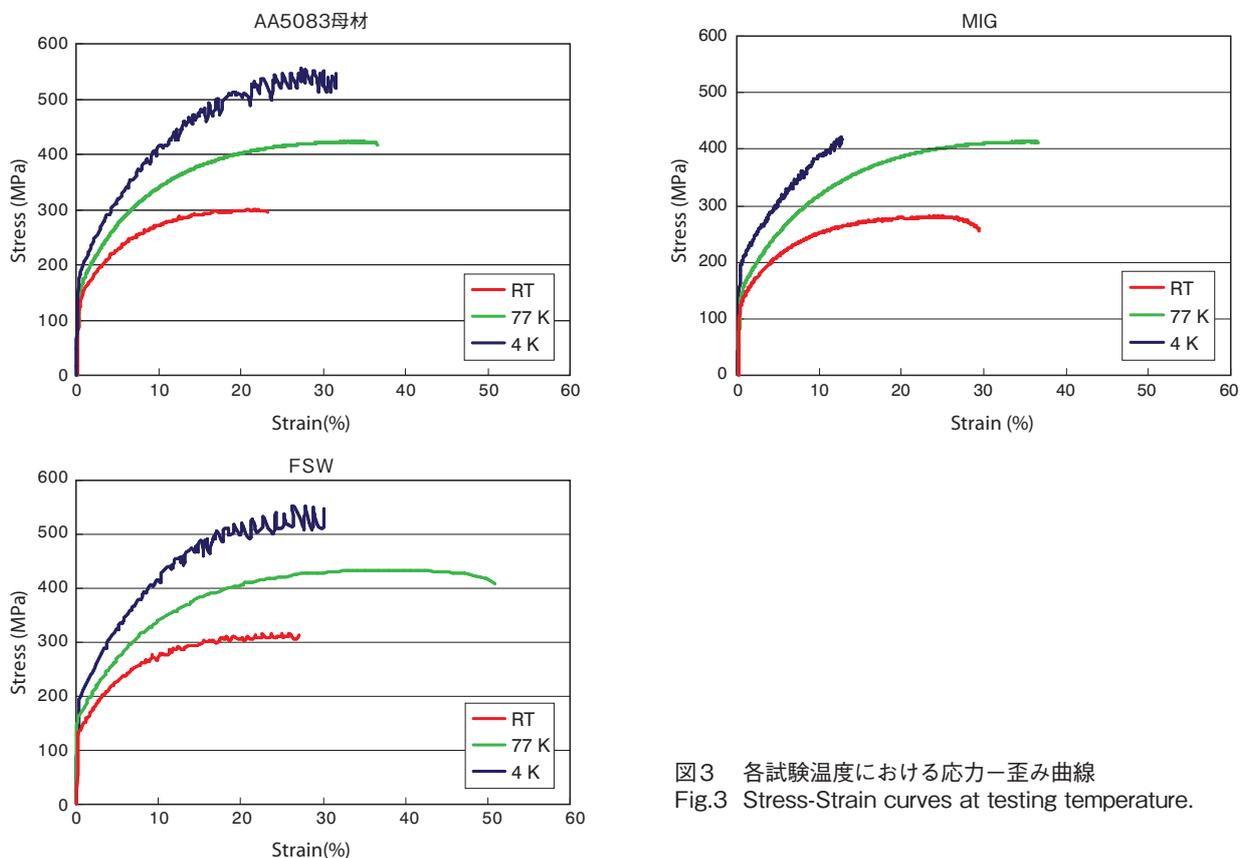


図3 各試験温度における応力-歪み曲線
Fig.3 Stress-Strain curves at testing temperature.

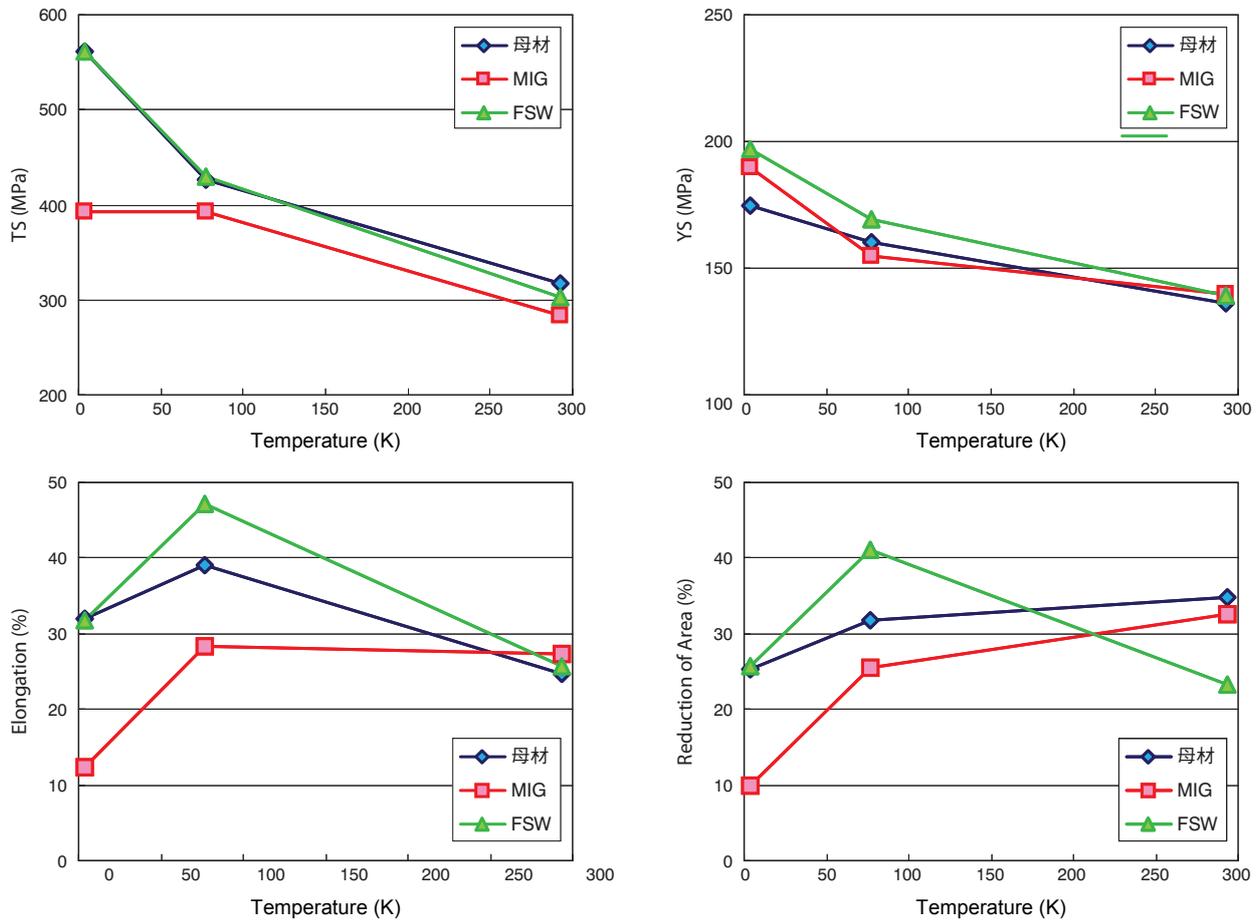


図4 試験温度と機械的特性の関係
Fig.4 Relationship between testing temperature and mechanical properties.

と増加し室温強度の約1.8倍まで向上した。伸びについては4 Kにおいても室温と同等以上であり優れた延性を示している。また4 Kにおいて顕著に認められるセレーションは局所的な変形に対応した発熱によるものと考えられている²⁴⁾。

次にMIG溶接材の場合、室温および77 KではTSおよび伸びとも母材と同等の値を示したが、4 Kでは伸びは低下し強度は77 Kからほとんど向上しなかった。この原因は破面観察^{6), 10)}より4 Kでは粒界破壊が増加していることから粒界割れが支配的となったためと考えられる。粒界が脆化した原因は溶接時の熔融・凝固時に粒界に成分偏析や金属間化合物の生成が生じたためと考えられる。

FSW材の場合、室温では母材とほぼ同等の特性を示し、77 Kでは母材以上の伸びを示しており、非常に優れた延性を示した。また4 Kにおいても母材と同等の強度と伸びを有しており、MIG溶接材に比べて著しく強度と伸びが改善されていることが分かる。その理由は結晶粒微細化による効果および攪拌による偏析の低減などが考えられる。

母材および溶接材の断面減少率については、応力-歪

み曲線からも認められるように、特に低温域では均一伸びが大きく局部伸びは少ないため破断伸びと同様の傾向を示した。

3.2 シャルピー衝撃特性

図5に母材、MIG溶接材およびFSW材のシャルピー衝撃試験の結果を示す。母材の場合シャルピー吸収エネルギーは温度の低下に伴ってほぼ直線的に低下する様子が認められた。試験後の破面観察^{6), 10)}から層状の割れが観察された。これは結晶粒界での割れと考えられ、この粒界割れの頻度が増加したためにシャルピー吸収エネルギーが減少したものと考えられる²⁵⁾。

MIG溶接材においては室温では母材と同等以上の吸収エネルギーを示したが、温度の低下に伴って低下し77 Kおよび4 Kでは母材の約1/2の吸収エネルギーとなった。原因は破面観察結果より母材以上に粒界割れが支配的となっている様子が観察されており、粒界割れによるものと考えられる。

FSW材の場合は本試験機では室温では破断せず、母材よりはるかに優れた衝撃特性を示した。77 Kでは破断したものの母材の約2倍の吸収エネルギーを示しており、低温においても優れた特性であった。4 Kでは吸収

エネルギーはやや低下するものの、依然として母材以上の値を保っており本試験温度範囲ではいずれも優れた特性を示した。破面観察結果からは室温および77 Kではディンプル破面で、4 Kでは粒界割れと思われる破面形態であった。

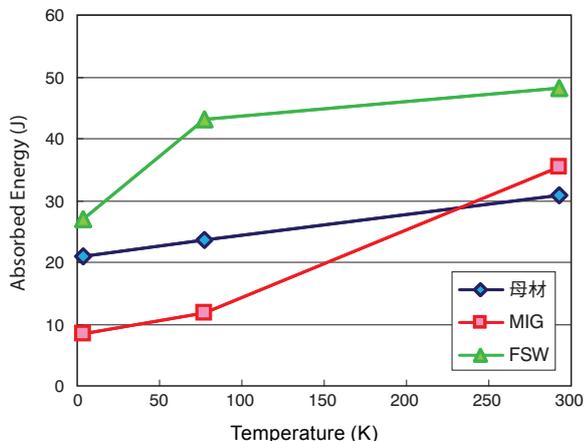


図5 シャルピー衝撃試験結果
Fig.5 Result of Charpy impact test.

3.3 平面歪み破壊靱性

平面歪み破壊靱性値は構造材料の設計において非常に重要な特性値であり、近年の損傷許容設計に用いられるパラメータである。

AA5083 アルミニウム合金は強度と靱性のバランスに優れた合金であり極低温においても平面歪み破壊靱性試験 (K_{IC} 試験: ASTM E399) では有効な値が得られないため、弾塑性破壊靱性試験 (J_{IC} 試験: ASTM E813) を実施し、得られた J_{IC} 値より計算にて K_{IC} 値を求めた(これを K_{IC} (J) と表記する)。

図6に母材、MIG溶接材およびFSW材の各温度と破壊靱性値の関係を示す。

室温では母材およびMIG材ともに高い破壊靱性値を示し、FSW材は母材の約1.8倍とさらに高い破壊靱性値を示した。77 Kでは母材では若干向上し、MIG材およびFSW材では破壊靱性値はわずかに低下したものの依然として高い値を示しており、LNG温度域では従来MIG材でも優れた靱性を持つことが分かる。

4 Kでは母材、MIG材およびFSW材のいずれも77 Kに比べると破壊靱性値は低下する様子が認められた。しかし母材においては室温とはほぼ同じ破壊靱性値であり、FSW材においても母材と同等で高い値を示した。なおFSW材の4 Kでの試験時にはFSW時の強いメタルフローにより亀裂が平面上を伝播しなかったため参考値として示している。

破壊靱性試験後の破面の走査電子顕微鏡組織写真を図7に示す。これより母材、MIG材およびFSW材ともにRTおよび77 Kではディンプルが観察された。4 Kでは結晶粒界での割れが認められており、極低温域での靱性低下は粒界割れが支配的になるためと考えられる。この粒界割れは溶接後の凝固時にAl-Mg系金属間化合物が偏析することに起因すると推定される。このため溶融点以下で接合されるFSW材の破壊靱性値が大きく向上したものと考えられる。また結晶粒の微細化による偏析の低減効果も大きいことも考えられる。

以上の結果からAA5083合金のMIG溶接材の極低温における靱性の低下は凝固時のMg偏析および粒界に存在する金属間化合物による影響が大きいことが考えられた。このためMg含有量の影響を調査する目的でAA5454およびAA5086母材を用いた実験も実施し、従来MIG溶接方法においても溶接金属部のMg量が低減すると結晶粒界の清浄度が向上し、極低温における強度および破壊靱性が向上することも確認した^{10), 21), 22)}。

さらにAA5083合金溶接材の極低温特性を改善する方法としては、従来MIG溶接法からFSW法へ変更することが有効であることが明らかになった。

またMg含有量をやや低減し、室温における強度と極低温における破壊靱性のバランスを最適化することで従来溶接方法においても改善できることが分かった。

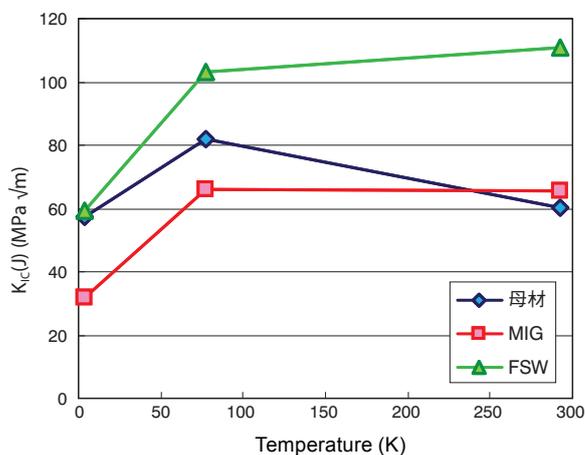


図6 破壊靱性試験結果
Fig.6 Result of fracture toughness test.

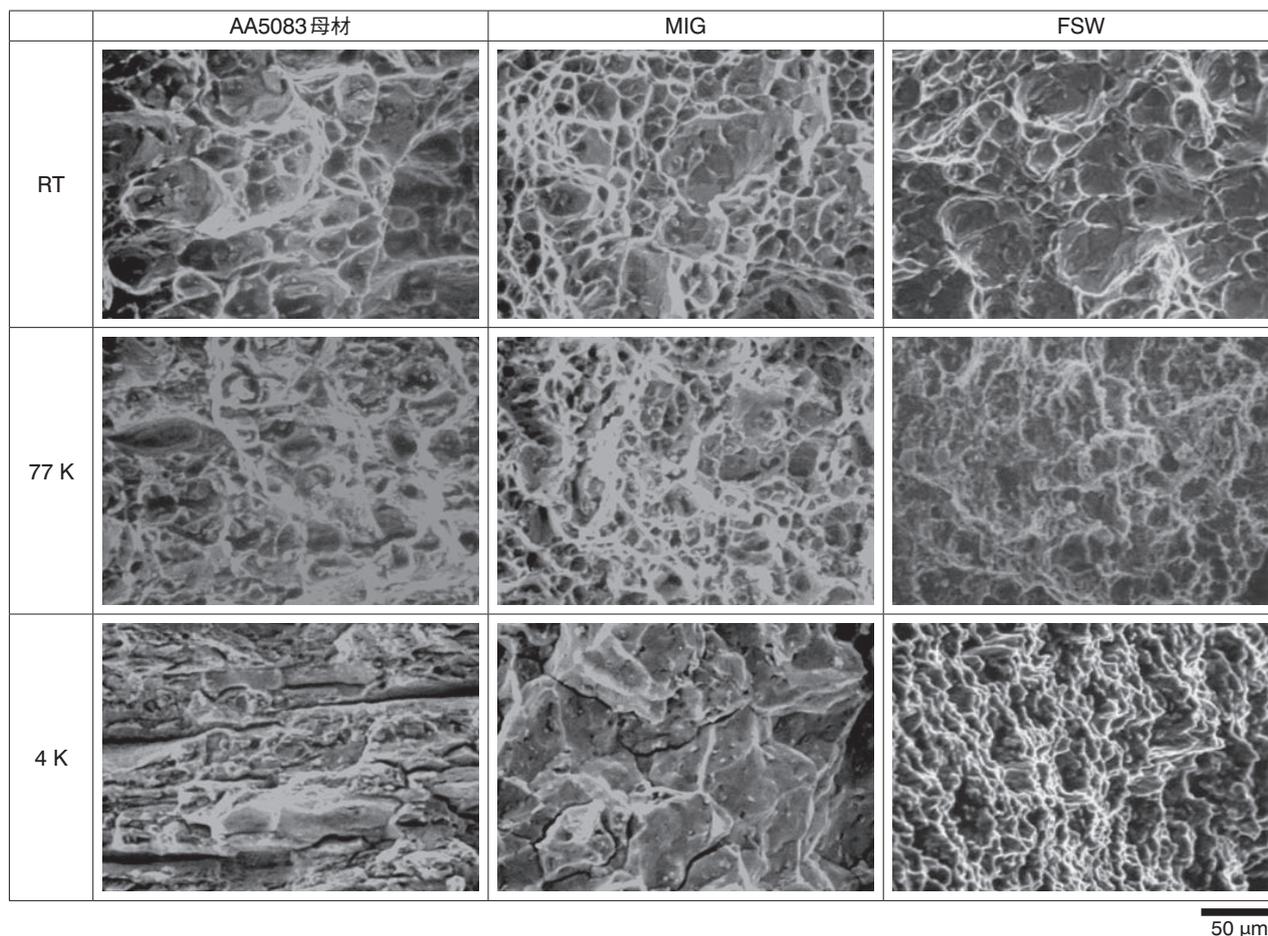


図7 J_{IC}試験後の破面SEM観察結果
Fig.7 SEM images of fracture surface after J_{IC} test.

4. おわりに

日本はエネルギー資源が乏しい国であり、これまで海外からの化石燃料の輸入に頼ってきたが、化石燃料自体もいずれ枯渇することから新たなエネルギー源を必要としている。また今後は原子力の利用も縮小することが予想される。

水素は危険なイメージが付きまとうが、取り扱いに注意すればクリーンで安全なエネルギーであると言われており、本研究の成果が、近い将来、風力・水力・地熱などの再生可能エネルギーを用いて製造した液体水素を媒介としたエネルギーシステム構築のお役に立てれば幸いである。

なお、本研究はNEDOのニューサンシャイン計画の中の次世代クリーンエネルギーとして液体水素の大量輸送・貯蔵を目的としたWE-NET (World Energy Network) プロジェクトで実施したものである。

本研究の実施にあたり、ご協力頂いた石川島播磨重工業株式会社(現、株式会社IHI)殿ならびにWE-NET低温材料の開発メンバーに感謝します。

参考文献

- 1) 大西 忠一: 軽金属 **27** (1989), 473
- 2) 林 稔: 軽金属学会第96回春季大会講演概要集, (1999), 231.
- 3) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成5年度成果報告書, P19.
- 4) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成6年度成果報告書, 19.
- 5) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成7年度成果報告書, 167.
- 6) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成8年度成果報告書, 175.
- 7) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成9年度成果報告書, 137.
- 8) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成10年度成果報告書, 155.
- 9) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第II期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成11年度成果報告書, 212.
- 10) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第II期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成12年度成果報告書, 152.
- 11) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第II期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成13年度成果報告書, 138.
- 12) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第II期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成14年度成果報告書, 180.
- 13) 石毛 健吾: 低温工学・超電導学会講演概要, (1997)
- 14) M.Hayashi: Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, 1998.
- 15) 大山 耕史: 軽金属学会第96回春季大会講演概要集, (1999), 233.
- 16) 林 稔: 軽金属学会第98回春季大会講演概要集, (2000), 229.
- 17) M.Hayashi: Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 2000.
- 18) H.Eguchi: Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 2000.
- 19) 林 稔: 軽金属学会第100回春季大会講演概要集, (2001), 11.
- 20) M.Hayashi: Proceedings of the 3rd International Friction Stir Welding Symposium, Kobe, Japan, 2001.
- 21) 林 稔: 軽金属学会第102回春季大会講演概要集, (2002), 219.
- 22) M.Hayashi: Proceedings of the 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, Canada, 2002.
- 23) H.Eguchi: Proceedings of the 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, Canada, 2002.
- 24) 佐治 重興: 軽金属 **38** (1988), 729.
- 25) 小林 俊郎: 軽金属 **22** (1972), 541.



林 稔 (Minoru Hayashi)
技術研究所