

金属加工部材の水素・アンモニア利用環境適合性評価技術の確立（第1報）

Development of Environmental Conformity Assessment Technology for Hydrogen and Ammonia Utilization in Metalworking Parts (1st Report)

材料技術部 金属・物性科 工藤弘行 西村将志 佐藤浩樹
分析・化学科 伊藤弘康

南相馬技術支援センター 機械加工・ロボット科 穴澤大樹

本研究は、水素・アンモニア環境下など過酷な環境で使用される金属加工部の適合性を、安価、短時間で評価する技術開発を行う。初年度は、二相ステンレス鋼の液体アンモニア浸漬試験を行う他、溶接中の複雑な組織変化に着目した評価手法の検討を行い、組織観察や硬さ測定と、材料物性値計算、溶接 CAE を統合的に用いる評価手法を提案した。

Key words: 材料物性値計算、溶接 CAE、二相ステンレス

1. 緒言

近年、脱炭素社会の機運が高まり、化石燃料に替わる次世代燃料として、水素およびアンモニアに注目が高まっており、国内に比べて調達コストの安い海外で製造した水素やアンモニアを大規模輸送する取り組みが国家的プロジェクトとして進行中である。

水素・アンモニアの利用拡大へ向けた課題として、いずれも金属材料にとって耐食性の面で扱いが難しい点が挙げられる。いち早く実用化が広がる水素は、金属を脆くする「水素脆化」のため、使用材料が制限され普及の妨げになっている。

一方、アンモニアは、ここ2年ほどで急に注目が高まっているが、評価方法について未だ十分な検討が進んでいない。一般的には、オーステナイト系ステンレス鋼を用いれば特に問題が生じないとされるが、大規模輸送のためには、より高強度な材料が必要とされる。先行的な事例では、オーステナイト・フェライト系二相ステンレス鋼（以下、二相ステンレス）が有望な候補材料であるが、応力腐食割れの恐れがあることが報告されている¹⁾。応力腐食割れは、応力負荷と腐食環境の相互作用により破壊が生じる現象であり、特にステンレス鋼の溶接部の熱影響部で発生しやすい。従って、液体アンモニア利用において優先すべき課題である。

溶接部の品質検査は、板厚や溶接継手の様式ごとに個別に評価するのが一般的であるが、現在、水素・アンモニア環境の適合性評価が実施できる試験機関は全国的にも限定されており、評価を希望する企業が板厚や溶接継手の種類が変わるたびに、毎回、似たような評価をやり直すのは非効率である。

以上より、本研究では水素、アンモニアなど過酷環境で使用される金属加工部材の適合性を安価、短時間で評価できる技術を開発することとした。図1に、溶

接継ぎ手の性能発現に対する、従来の考え方と本研究が目指す新しい考え方を示す。従来は各種条件と性能の因果関係が不明であったが、本研究ではマイクロ組織形成メカニズムや、腐食、破壊のメカニズムへの理解により、各種条件と性能の因果関係を明確にすることで、トータルとして試験・評価を効率化することを目指す。着眼点として、継手全体ではなく、継手の場所ごとの違いに着目し、「加工部材の評価」と呼ぶこととした。「加工部材」とは、加工の結果、新しく生まれ変わった「材料」という意味である。

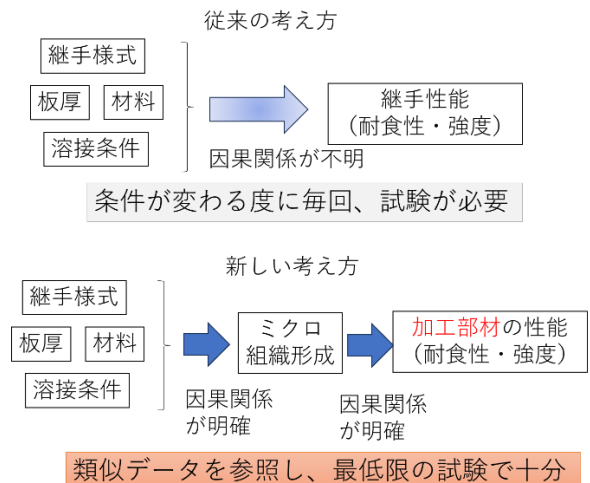


図1 溶接継手の性能発現の考え方

本研究が対象材料として注目したのは表1に示す「リーン」二相ステンレスである。「リーン」とは高価なNiを減じたことを指す。図2は二相ステンレスの溶接による組織変化と熱履歴や状態図の関係を示した図であるが、図2上部の状態図には、23%Crの1300[°C]付近(図中赤丸)にフェライト単相領域(図中α)があり、溶接中に最高温度がその領域に達するかどうか

の違いで、組織変化は左右され、より複雑でダイナミックな変化を示す。例えば、B 地点は常温では二相組織だが、高温で単相になり、冷却後は微細なオーステナイトが形成される。一方C 地点では、高温でも二相組織のままであり、冷却後の比較的大きなオーステナイトが維持される。

以上の組織変化を適切に捉えるため、本研究では「熱履歴」とともに状態図自体に影響を与える「元素組成」に着目し評価法を検討した。

表1 リーン二相ステンレス鋼と代表鋼の比較

リーニ二相ステンレス	
材種番号	主要な化学成分
SUS821L1	21Cr-2Ni-3Mn-Cu-0.17N
SUS329J1	23Cr-5Ni-1Mo-0.17N
オーステナイト系ステンレス	
材種番号	主要な化学成分
SUS304	18Cr-8Ni
SUS316L	18Cr-12Ni-2Mo

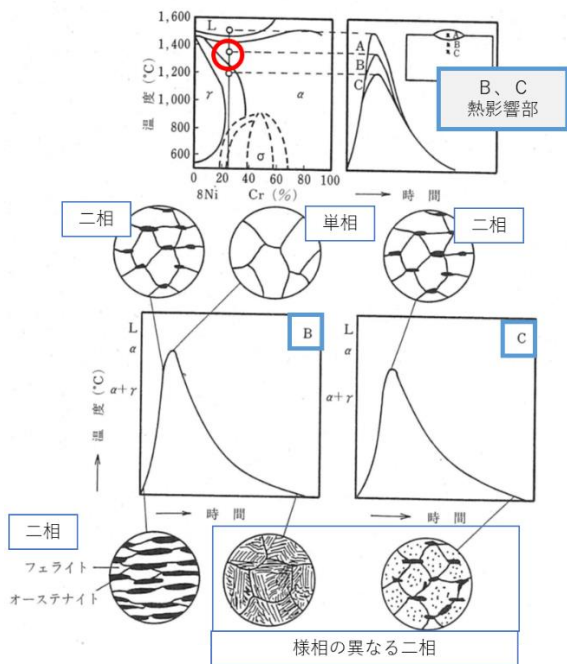


図2 二相ステンレスの組織変化と状態図、熱履歴の関係²⁾
(参考文献からの引用に一部追記)

2. 実験

2. 1. 二相ステンレス溶接材の評価

図1で示した組織変化を確認するため、板厚 2[mm] の SUS821L1 突合せ溶接部のマイクロ組織観察と硬さ測

定を実施した。硬さ測定は、マイクロビッカース硬度計 (HMV-G31-FA-D) の自動計測機能を用いて、試験力 100[gf]、測定ピッチ 0.06[mm] のマッピング測定を行った。

2. 2. 液体アンモニア浸漬試験

液体アンモニアは、常圧における沸点温度が $-33[^\circ\text{C}]$ と室温に比較的近く、気化すると有毒性の高いアンモニアガスが発生する恐れがある。このため、浸漬試験を行うには、圧力容器が必要となり、実施されることは少ない。本研究では、外部機関で試験を実施した。

浸漬試験として、単純浸漬試験と、曲げ試験片を試験治具とともに浸漬する応力腐食曲げ試験の2種類の試験を実施した。図3に、応力腐食曲げ試験片と試験治具の外観写真を示す。治具設計のために行った CAE 解析結果を図4に示すが、四点曲げ試験片は、中央2支点間の応力分布が一定となるため、広い面積で耐食性評価が可能であり、浸漬試験に適している。

単純浸漬試験は、SUS329 材、SUS821 材、SUS821 溶接材の3種類の板形状材を対象とした。

応力腐食試験は、SUS821 材を対象とし、負荷応力は 200[MPa]とした。

2種類の材料は、図5に示したように同じ圧力容器に設置し、純度 99.999[%]の液体アンモニアを用い、試験温度を $-20[^\circ\text{C}] \sim -33[^\circ\text{C}]$ 、試験時間は96時間として浸漬試験を実施した。浸漬試験後、試験片の外観観察、断面マイクロ組織観察を実施した。



図3 応力腐食曲げ試験片の外観写真

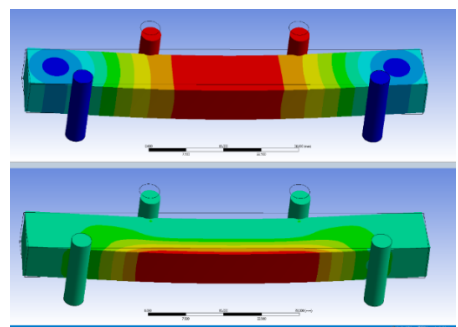


図4 四点曲げ試験 CAE 解析結果
(上) 変位分布 (下) 応力分布

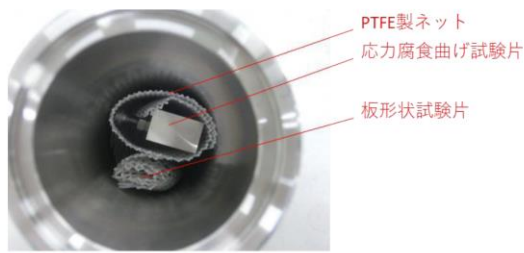


図5 液体アンモニア浸漬試験サンプルの設置状況

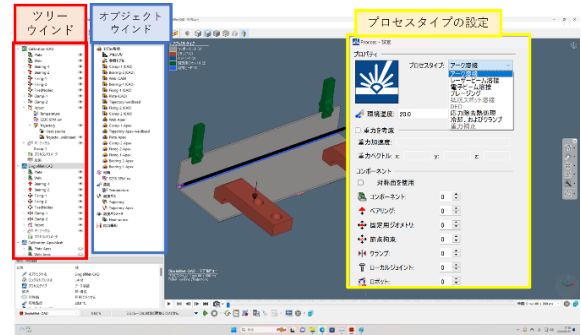


図6 溶接 CAE ソフト画面

3. CAE解析

3. 1. 溶接CAEの利用

本研究では、溶接現象の解析に特化した有限要素解析ソフト MSC 社製「Simufact.Welding」を用いた。溶接に特化したCAEはそれほど普及しておらず、あまり知られていないため、その特徴を紹介する。

溶接CAEは、液体である金属溶融部について冷却し固化した時点以降のみ力の伝達を行うなど、計算上の工夫をして、固体力学の範疇で計算を行うことが特徴である。計算手法としては、溶接変形の計算に特化した「固有ひずみ法」と呼ばれる簡易的な手法と、「弾塑性解析法」と呼ばれる本格的な手法の2つの手法に大別される。本研究で用いた「Simufact.Welding」は後者で、数十年の歴史がある Marc ソルバーを活用し、溶接中の温度、応力、ひずみを逐次計算するもので、残留応力の計算なども可能であるが計算負荷が大きい。また、近年では、材料組織予測や、物性値予測などの高機能化も進んでいる。

図6に、「Simufact.Welding」の操作画面を示す。本ソフトは、プロセスタイプの設定のリストで表示されるように、アーク溶接、レーザービーム溶接、電子ビーム溶接など様々な熱源の溶接や、応力除去熱処理や冷却過程に関する解析が可能である。オブジェクトウィンド設定では、形状、材料、温度などCAEで一般的な設定に加えて、溶接パス、溶接パラメータなど溶接に特化した設定を行う。オブジェクト設定の各項目をツリーウィンドにドラッグ&ドロップすることで設定内容を共有でき、複数の解析をひとつのプロジェクトとして管理することができる。

設定の一例として溶接において重要な熱源に関するパラメータ設定画面を図7に示す。アーク溶接、レーザー溶接に応じた熱源形状寸法や、移動速度、入熱量などを数値で設定する。

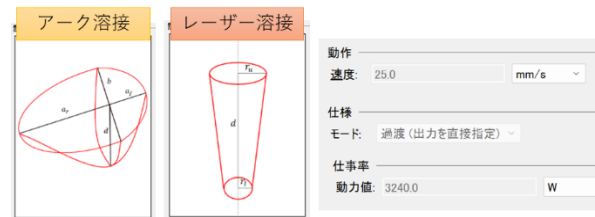


図7 熱源に関するパラメータ設定
(左) 熱源形状 (右) 移動速度と入熱量

次に、重要なのが材料物性値である。溶接は室温から溶融温度近くまでの非常に広い温度範囲を移行する現象であるため、各種物性値は、その温度範囲をカバーする温度依存性データが必要である。

鉄鋼材料の物性値の例として、図8に熱膨張係数、ヤング率の温度依存性グラフを、図9に応力ひずみ線図の温度依存性グラフを示す。これらの例では、23[°C]~1400[°C]までのデータがある。このようなデータをユーザーが準備するのは困難であるため、Simufactは温度依存性データを完備した材料データベースを保有している。

図10は材料データベースの検索画面であるが、材料の種類、CAE種類、温度範囲などによる検索が可能である。ステンレス鋼の溶接解析用データの検索結果として、8データ存在したが、表1で紹介したSUS316Lなど使用頻度の高い代表鋼種のデータのみで、リーン二相ステンレス鋼のデータはなかった。このような場合は次項目で紹介する材料物性値計算が有効である。

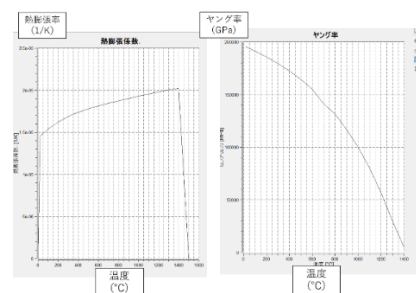


図8 物性値の温度依存性データ (炭素鋼の例)
(左) 熱膨張係数 (右) ヤング率

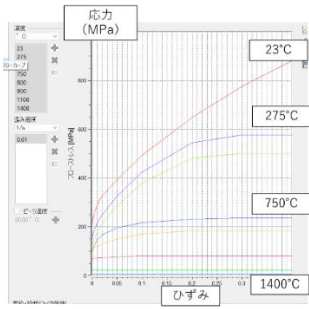


図9 応力-ひずみ線図の温度依存性データ (炭素鋼の例)

材料	最低温度 [°C]	最高温度 [°C]
316H_sw	20	1400
316L_sw	23	1400
316LN5PH_sw	20	1500
316L-w_sw	23	1400
H400_sw	20	1450
X2CrTiNb18_sw	25	1500
X5CrNi18-10_sw	20	1500
X5CrNi18-9-sw	20	1500

図10 材料データベースの検索結果 (ステンレス鋼、溶接解析用のリスト)

3. 2. 材料物性値 CAE による物性値計算

本技術は、計算状態図技術をベースに元素組成から各種材料物性値を計算する技術である。本研究では、Sente Software 社製 ソフト「JMatPro」を用いた。

図11にソフト画面を記す。図中赤枠が元素組成の入力部であり、18元素の組成の数値入力が可能である。図中黄枠は計算機能を示し、平衡状態図、凝固物性値、機械的特性、相変態特性などが計算可能である。

「JMatPro」で計算されたデータは、溶接だけでなく、塑性加工や鋳造などの各種 CAE でも利用されている。前項で紹介した Simufact 形式のデータ出力も可能である。本研究では、Simufact データベースに無い二相ステンレス SUS821、SUS329 について計算を行い、同等のデータ出力ができるか確認した。

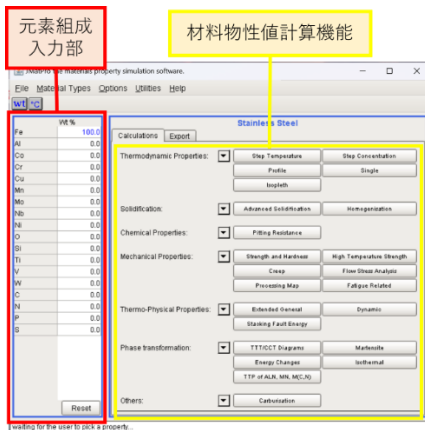


図11 物性値計算ソフトの操作画面

3. 3. 溶接 CAE による熱履歴計算

溶接 CAE を用いて、耐食性が問題になりやすい熱影響部の熱履歴に関する計算を行った。図12に示す隅肉溶接部を解析モデルとした。本モデルでは固定治具も含んでいるが、これは溶接において重要な熱伝導を正確に計算するための工夫である。

溶接ビード部の CAD モデルは図13に示すように溶接後の完成形状を作成しておき、図14の溶接線の設定に応じて、一つの計算ステップ毎に、約 1[mm]ずつ、先端形状を更新させながら計算を行う仕組みであり、本計算は 250 ステップで計算を行った。

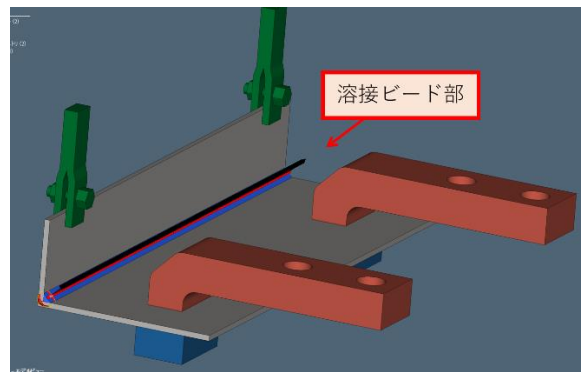


図12 溶接 CAE 解析モデル

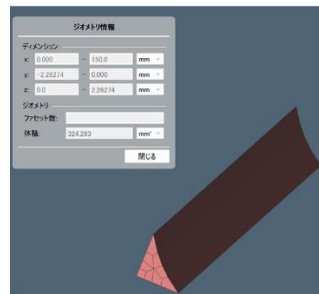


図13 溶接ビードモデル

順番	座標
1	0.0
2	1.00606
3	2.00972
4	3.01338
5	4.00983
6	5.00629
7	5.99553

図14 溶接線の設定

4. 実験解析結果

4. 1. 二相ステンレス溶接材の評価

初めに断面マイクロ組織写真を示す。

図15は SUS821 溶接部の全体図で、金属溶融部と母材の間に位置する白い部分が熱影響部である。

図16は熱影響部の拡大写真であるが、温度が低い母材側は、温度が高い溶融金属側と異なる様相である。

図17に母材部の組織写真を示すが、丸みを持つ細長い部分がオーステナイトで、その周囲がフェライトであり、両者の面積はおおよそ同等である。

図16の組織変化は、図2の状態図を参考に、母材→熱影響部→溶融金属部と温度が上昇する過程をイメージすると理解しやすい。母材から熱影響側に入ると徐々に、オーステナイト相の消失が見られ、オーステ

ナイト相は減少する。さらに、金属溶融部に近づくと結晶粒の粗大化が見られる。これらの変化は、二相ステンレスの一般的傾向である。

図18に硬さマッピング測定の結果を示す。母材、熱影響部、溶融金属部の境界で硬さ分布の違いがはっきり確認できる。炭素鋼の溶接では熱影響部が硬化するが、SUS821材では母材の硬さが高く、溶接により軟化した。また、熱影響部では若干ばらつきが大きいのが、これは2種類の材料が混在しているためと考えられる。

図19に硬さ測定後の熱影響部写真を示すが、圧痕の部分が二相のどちらか、あるいは二相の割合は場所により様々である。今後は、粗大化した結晶の測定など、目的を絞った評価法の検討が必要と考える。

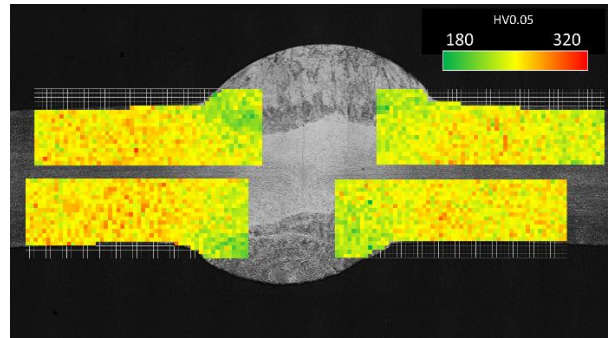


図18 硬さ分布マッピング結果

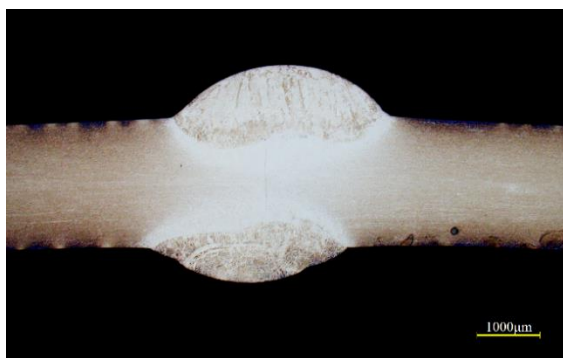


図15 SUS821 溶接部全体写真

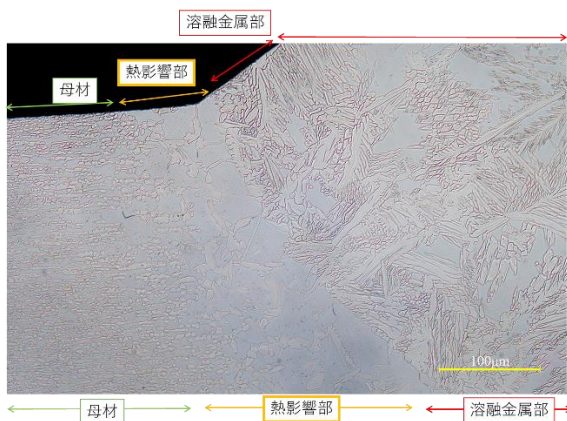


図16 SUS821 熱影響部拡大写真

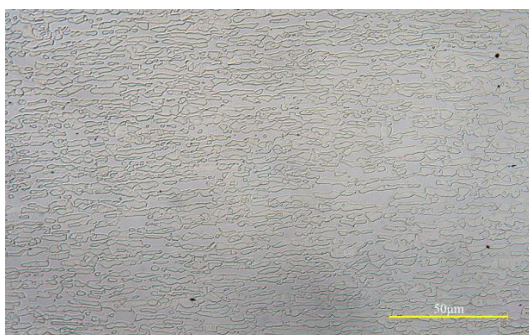


図17 SUS821 母材部組織写真

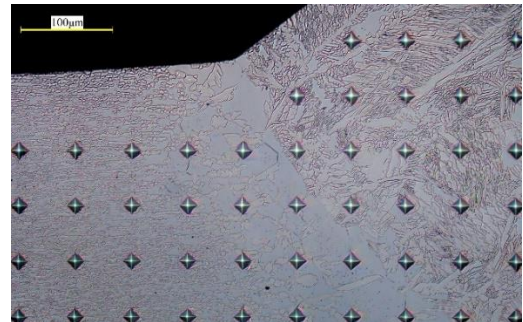


図19 硬さ試験後の圧痕の様子

4. 2. 液体アンモニア浸漬試験結果

今回の試験条件では、全てのサンプルで腐食や割れは見られず、一定水準以上の耐食性があることを確認した。代表して SUS821 溶接材と SUS821 応力腐食曲げ試験の結果を示す。

図20は浸漬試験後の SUS821 溶接材の外観写真である。図21は同じく浸漬試験後の SUS821 溶接材のミクロ組織観察結果である。

図22は、応力腐食曲げ試験片の最大引張応力が付与された表面近傍の組織観察写真である。試験時の引張応力方向は左右方向であり、応力腐食割れが生じた場合、表面から開口型の亀裂が確認できるはずであるが、今回のサンプルでは異常は見られなかった。

今後は、浸漬試験中の電気化学的測定を行い、試験片に電位を与えた試験を実施し、使用限界の定量的評価を行う予定である。

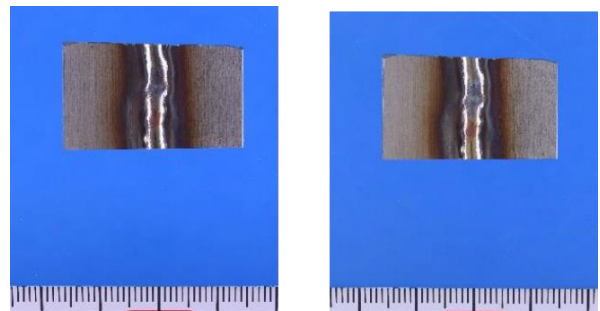


図20 SUS821 溶接材の液体アンモニア浸漬試験結果
(左) 試験前 (右) 試験後



図 2 1 浸漬試験後 SUS821 溶接材の断面観察写真
(熱影響部拡大図)

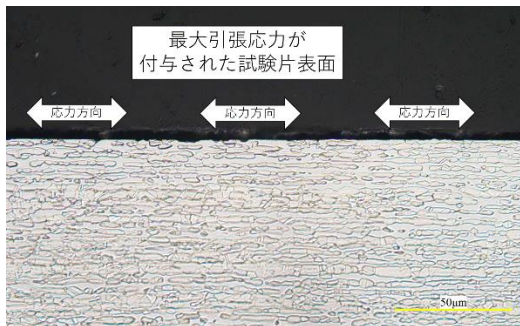


図 2 2 浸漬試験後 SUS821 溶接材の断面観察写真

4. 3. 材料物性値計算による物性値計算結果

図 2 の状態図は 8%Ni における疑似二元系状態図であるため、2~5Ni であるリーマン型二相ステンレスではそのまま参考にするできない。そこで、SUS821 材を参考に、2Ni-3Mn-0.17N を固定した Fe-Cr 疑似二元系状態図を計算した結果を図 2 3 に示す。図中には SUS821 の基本組成 21%Cr の線を図示した。この結果、概ね 1340[°C]を超えるとフェライト単相 (図中 α) が安定になることを確認した。

次に、Simufact に無いデータの計算例として、SUS821 材の物性値計算を行った。図 2 4 に熱膨張係数とヤング率の温度依存性グラフを、図 2 5 に応力-ひずみ線図の温度依存性グラフを示す。これは、図 8、図 9 に対応するものであり、物性値計算を用いて、不足するデータを補うことができることを確認した。

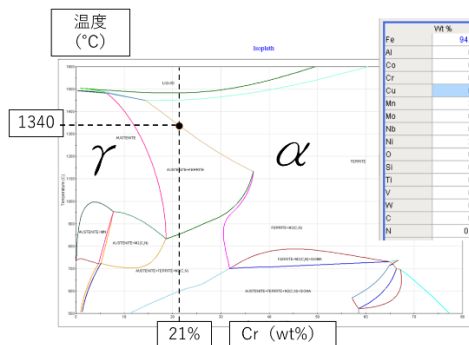


図 2 3 平衡状態図計算結果 (横軸 Cr)

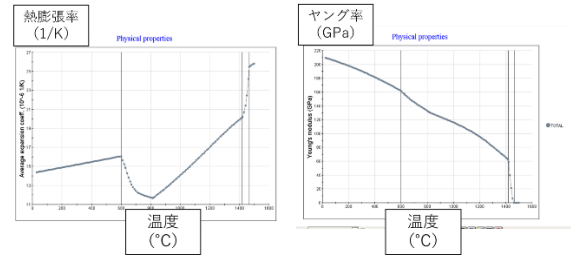


図 2 4 物性値計算結果 (SUS821 相当材)
(左) 熱膨張係数 (右) ヤング率

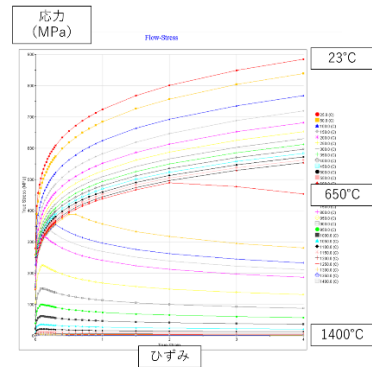


図 2 5 応力-ひずみ線図の計算結果 (SUS821 相当材)

4. 4. 溶接 CAE による熱履歴計算結果

熱履歴計算の解析例として、炭素鋼の隅肉溶接の解析例を示す。

図 2 6 は試験中盤、終盤の温度分布を示したものである。熱源、溶接パスなどの設定に従い、時系列計算されたことが確認できた。

溶接現象は溶融金属部の冷却に伴う収縮や、相変態による体積膨張により、溶接変形や残留応力が問題となることが多いが、溶接 CAE にて、溶接終了後、冷却が終了した時点の結果をみることで溶接変形や残留応力を予測することができる。図 2 7 は冷却終了時の変位分布を示したもので、最大変位は 0.23[mm]であり、これが溶接変形である。図 2 8 は冷却終了時の相当応力分布を示したもので最大応力は 270[MPa]である。これが溶接残留応力である。

次に、熱影響部の熱履歴データの抽出を行った。図 2 9 は、熱影響部の温度分布を「溶接モニター」機能を用いて 500~800 [°C] の部分を黄色表示している。この分布を頼りに直線上に 5 点の評価点を配置し、計算結果を抽出し、図 3 0 に熱履歴グラフを作成した。得られたグラフは伝熱の法則に基づくシンプルな変化を示しており、各点の温度の違いやピーク時間の遅れなどが見られ、妥当な結果が得られた。

以上のように、熱影響部の任意の地点の熱履歴を狙い通りに取得できることを確認した。

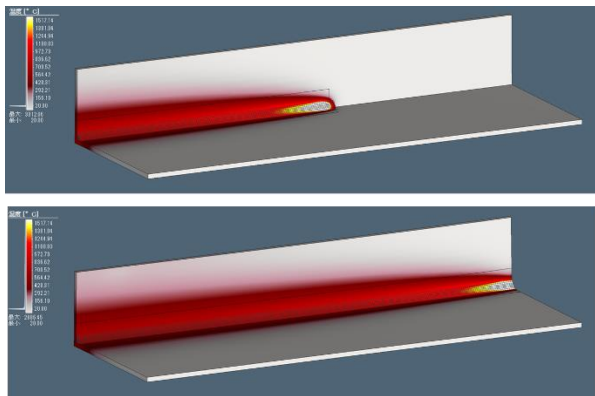


図 2 6 溶接の進行に伴う温度分布の変化
(上) 中盤 (下) 終期

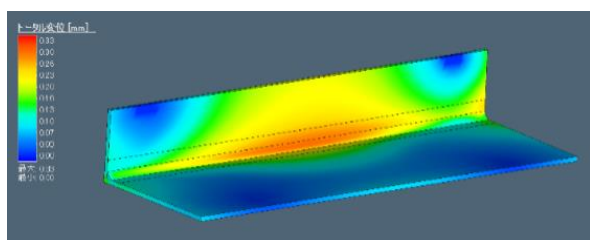


図 2 7 溶接終了後の溶接変形結果 (変位分布)

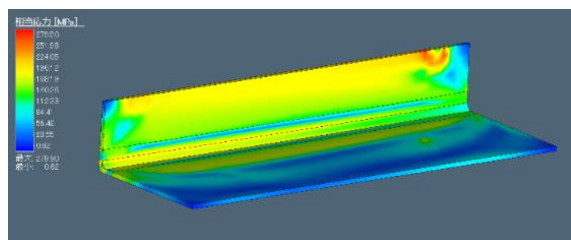


図 2 8 溶接終了後の残留応力結果 (相当応力分布)

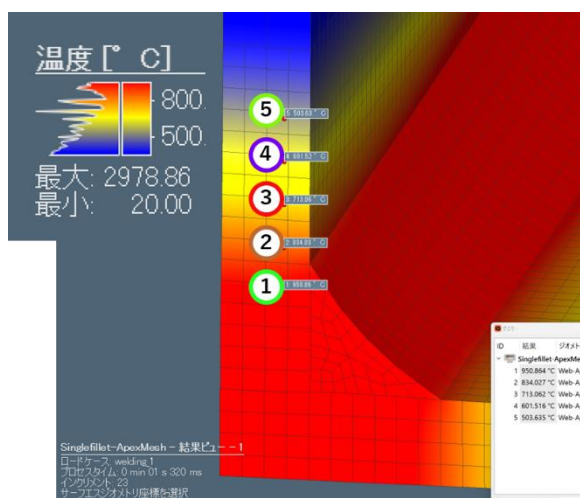


図 2 9 熱影響部の温度分布

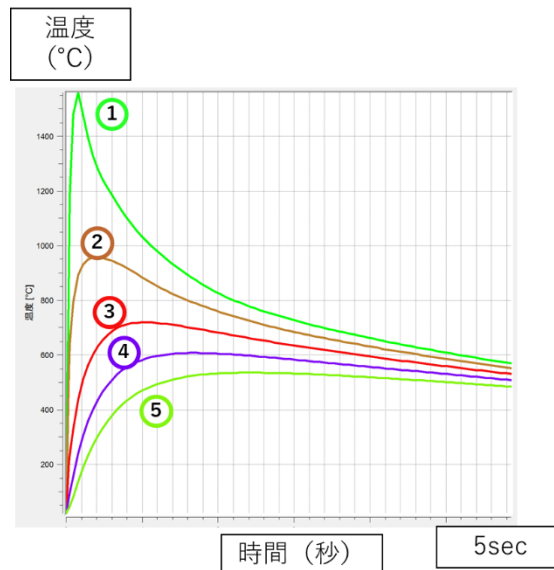


図 3 0 熱影響部の温度履歴グラフ

6. 考察

本研究は3年計画の1年目が終了する段階にあり、1年目の成果を踏まえ、今後取り組む適合性評価の方向性を検討した。

図3 1は、図2をベースに当所が保有する要素技術を整理した図である。本報告で示したとおり、熱影響部の温度履歴を溶接CAEで、元素組成の変化による状態図や物性値の変化を材料物性値CAEで計算することができるため、材料や継手様式、板厚に応じた定量的な情報を得ることができる。一方、組織観察や硬さ測定により、熱影響部の組織学的徴を把握することが可能である。

両者を統合することで、熱影響部中の各部位を熱履歴や組織の観点で、例えば①～⑤と分類することが可能である。

従って、今後は、図3 2に示すように熱履歴が異なる5種類の材料の耐食性評価を予め実施すること望ましいと判断した。いかなる継手様式・板厚であっても、①～⑤に相当する「材料」が、アンモニア環境に晒される表面に露出するので、該当する熱履歴の耐食性評価を参照することができる。

応力腐食割れは応力も関与するため、CAE 応力解析により応力分布を求めて、応力の大小も加味すれば、継手のどの位置が最も応力腐食割れリスクが高い最弱部か判断できると思われる。

上記の説明は、溶接について述べたが、 casting or heat treatment, plastic processing also have the same approach.

来年度以降は、画像処理による二相組織の特徴付けや溶接CAEによる組織予測・硬さ予測にも新たに取り組む計画である。

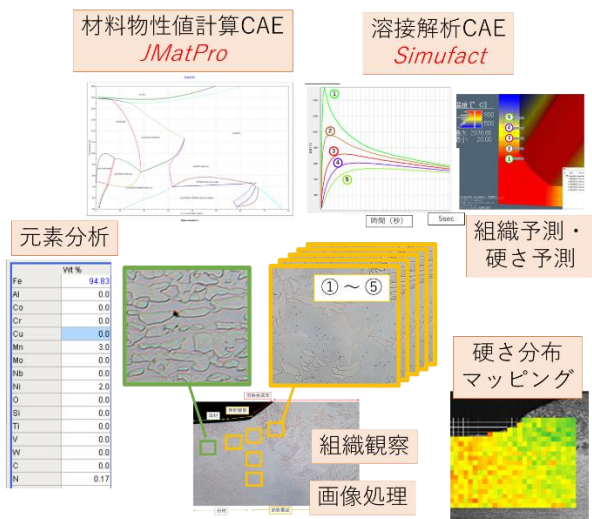


図3-1 本研究の要素技術の関係性

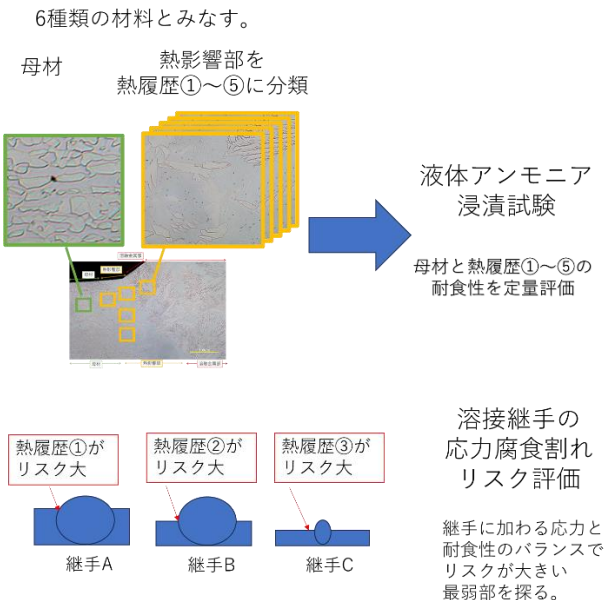


図3-2 本研究が提案する新しい評価手法

(上) 液体アンモニア浸漬試験

(下) 応力腐食割れリスク評価

7. 結言

本研究は、水素・アンモニア環境下など過酷な環境で使用される金属加工部の適合性を評価する技術開発を行うものである。

初年度は、二相ステンレス鋼の液体アンモニア浸漬試験、各種CAE技術の基本的な解析を行う他、溶接中の複雑な組織変化に着目した評価手法の検討を行い、結果、以下の成果を得た。

- ① 二相ステンレス溶接材のマイクロ組織観察を行い、熱影響部では、オーステナイト相の消失や結晶粒の粗大化が見られることを確認した。
- ② 二相ステンレス鋼 SUS821 材、SUS329 材、SUS329 溶接材などを対象にした液体アンモニア浸漬試験を行った結果、96 時間の浸漬では腐食や割れは観察されず、十分な耐食性を持つことを確認した。
- ③ 材料物性値計算ソフト「JMatPro」を用いて、SUS821 材の物性値計算を行い、平衡状態図や、各種物性の温度依存性グラフなどを計算できることを確認した。
- ④ 溶接 CAE ソフト「Simufact.Welding」を用いて、隅肉溶接の解析を行い、熱影響部の任意の地点の熱履歴を算出できることを確認した。
- ⑤ 本研究で使用した要素技術を整理し、組織観察や硬さ測定と、材料物性データベース、溶接 CAE を統合的に用いて、「マイクロ組織形成メカニズム」の理解に基づき、新たな評価手法を提案した。

参考文献

- 1) アンモニアタンク大型化の実現と試験法の確立. IHI 技報. 2023, Vol. 63, No. 1, 10-13.
- 2) ステンレス協会編. “溶接部の性質”. ステンレス鋼便覧. 第3版. 1995. 1052-1057