

液化水素タンク用高強度15%Ni鋼の適合性評価*1

Suitability Evaluation of High-strength 15% Ni Steel for Liquid Hydrogen Tank

滑川 哲也* 星野 学 大川 鉄平
Tetsuya NAMEGAWA Manabu HOSHINO Teppei OKAWA

抄 録

本研究では、大型液化水素タンクにおける高強度15%Ni鋼の適合性を評価する。15%Ni鋼の許容応力は、国際海事機関(IMO)のタイプC規定に基づくと230MPaであり、これはSUS304Lの1.68倍である。20Kで求められる破壊靱性 K_{Ic} (J)は $171\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と推定され、15%Ni鋼の母材および溶接継手はいずれも十分な靱性を示した。15%Ni鋼の考えられる適用メリットとしては、大型の液化水素タンクにおいてSUS304Lより板厚を薄くすることが可能で鋼材の軽量化が図れることが挙げられる。

Abstract

This study evaluates the suitability of using high-strength 15% Ni steel in large, liquefied hydrogen tanks. The allowable stress of the 15% Ni steel was 230 MPa based on the International Maritime Organization (IMO) Type C formula, which was 1.68 times higher than that of SUS304L. The required fracture toughness, K_{Ic} (J), at 20 K was estimated to be $171\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, and both the base material and weld joints of the 15% Ni steel exhibited sufficient toughness. The potential application merit of 15% Ni steel is to reduce the steel weight of a large, liquefied hydrogen tank instead of using a thicker SUS304L plate.

1. はじめに

近年クリーンエネルギーとして、液化水素の利用への期待が高まっている。液化水素などの液化ガスを貯蔵・輸送するタンクに使用される鋼板には優れた極低温靱性が求められ、脆性破壊に強いオーステナイト系ステンレス鋼が必要とされる。オーステナイト系ステンレス鋼は十分な極低温靱性を備えているが¹⁾、汎用材料の室温での降伏応力は約200MPaである。

強度が不足するオーステナイト系ステンレス鋼を液化水素タンクに用いる場合、大型化に限界がある。鋼の降伏応力が200MPa程度の場合、タンクサイズを大きくすると板厚を厚くする必要があり、最終的にタンク重量が増加し製造コストが増加する。この問題に対処するために、室温での0.2%耐力が450MPaのオーステナイト系高マンガン鋼が開発されている^{2,3)}。しかし、オーステナイト系高マンガン鋼には溶接ヒュームなどの溶接性の問題がある。また、フェライト鋼よりも熱膨張係数が高くなる。大型の液化水

素タンクの場合、疲労やその他の問題のために、熱膨張係数が低いフェライト鋼が有利である。

低温用フェライト鋼として9%Ni鋼が、代表的な液化ガスである液化天然ガス(LNG)のタンク材料に使用されている⁴⁾。LNGは液化水素より高温であるが、9%Ni鋼は優れた極低温靱性を備えている。LNGタンクに適した様々な9%および7%Ni鋼がこれまでに提案されている⁵⁻⁷⁾。9%Ni鋼の室温での降伏強さは590MPa以上とすることが可能であり、大型LNGタンクへ適用できる。しかし9%および7%Ni鋼は、液化水素の温度である20Kでは十分な靱性を持たないおそれがある。

そこで我々は、20Kでの十分な靱性と、十分な水素脆性を有し、室温で590MPa以上の降伏応力を有する極低温用Ni含有鋼を提案する。Ni含有量は約15%であり従来の9%Niに比べて高い。

2. 実 験

2.1 開発した鋼材と材料特性

インゴットは実験室の真空溶解によって製造したもので、15%のNi量を有する。厚さ100mmのインゴットを熱間圧

*1 ISOPE-2023 The Thirty Third (2023) International Ocean and Polar Engineering Conference, 2023-TPC-0844 より、著作権者の許諾を得て転載。

延して厚さ 20mm の板にした。板を 3 回熱処理(QLT)して、微細なマイクロ組織と適切な量の安定な残留オーステナイトを得た。まず、オーステナイト温度から急冷して焼入れままのマルテンサイト組織を得た。続いて、二相温度から急冷、いわゆるラメラライジング処理を経て、十分な量の逆変態オーステナイトを得た。最後に、 A_{c1} 付近の温度で焼戻しを行い、オーステナイト安定化元素を濃縮した。図 1 に示すように、細粒の焼戻しマルテンサイト組織が得られた。

引張試験を行い、様々な温度での応力-ひずみ曲線を得た。試験片は板厚中央から圧延方向に対して垂直に採取した。特に、液化水素中での引張試験は、20K で実施した。引張試験の結果を図 2 に示す。室温では、降伏応力(ここでは 0.2% 耐力として評価)は約 690MPa、引張応力は約 790MPa であった。77K では、降伏応力と引張応力はそれぞれ約 770MPa と 1290MPa であった。20K では、降伏応力と引張応力はそれぞれ約 850MPa と 1600MPa であった。破線は伸び計の測定限界のため、ストロークから推定されたものであることに注意されたい。試験温度が低下すると、降伏応力と引張応力の両方が増加した。ただし、降伏応力の増加は引張応力の増加ほど大きくなかった。その結果、降伏応力と引張応力の比である降伏比は、低温で小さくなった。SUS304L と比較した 15%Ni 鋼の一般的な特性を表 1 にまとめる。15%Ni 鋼の室温における降伏応力は SUS304L の約 3 倍であった。破壊靱性の値については後で詳しく説明するが、15%Ni 鋼は溶接継手を含めて SUS304L と同等以上の靱性を有する。

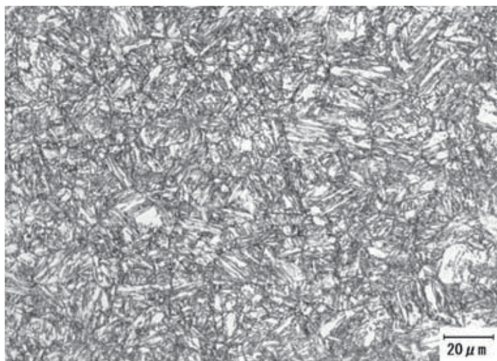


図 1 15%Ni 鋼母材のマイクロ組織
Microstructure of 15% Ni steel base metal

2.2 耐水素脆化評価試験

15%Ni 鋼の水素脆性を評価するために、高圧水素下で低ひずみ速度引張試験を実施した。

試験片は板厚中央から圧延方向に対して垂直に採取した。水素の影響をわかりやすくするために、45MPa の高圧水素中でのひずみ速度は $8 \times 10^{-3} s^{-1}$ 、空気中のひずみ速度は $8 \times 10^{-3} s^{-1}$ とした。高圧水素下での面積減少率 (RA) である絞りと空気中での絞りの比である相対面積減少率 (RRA)、すなわち相対絞りを評価した。高圧水素および空気中での RA 値は、それぞれ 74.1% および 77.8% であった。その結果、RRA は 0.95 となった。15%Ni 鋼の水素脆性は十分に高かった。高圧水素下での引張破面を図 3 に示す。水素脆化の特徴である破面は観察されなかった。

2.3 J-R 曲線試験

ASTM:E1820-13⁹⁾ に基づいて 15%Ni 鋼の溶接継手の破壊靱性を評価するために、J-R 曲線試験を実施した。15%Ni 鋼母材と 70%Ni 溶接材料からなる溶接継手を次の溶接条件で製作した。溶接方法は、電流 140A、電圧 25V、入熱 12~21kJ/cm で 60°X 型開先のシールドメタルアーク溶接とした。半インチのコンパクト引張試験片(厚さ: 12.7mm、幅: 25.4mm)を溶接継手の中央から圧延方向に垂直に採取した。フュージョンライン(Fusion Line: FL)ノッ

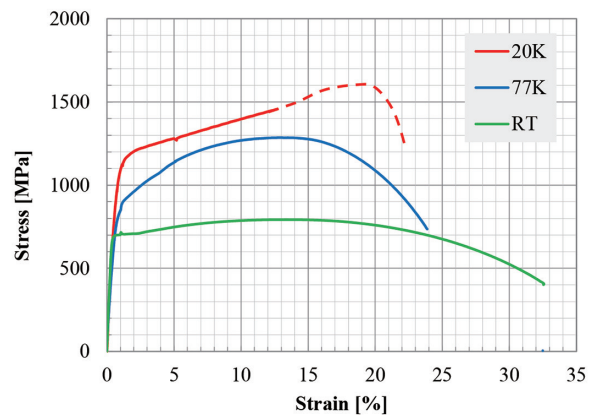


図 2 15%Ni 鋼の引張試験結果(破線はストロークから推定)
Result of tensile test of 15% Ni steel (dashed lines are estimated from the strokes)

表 1 SUS304L と比較した 15%Ni 鋼の特性
Properties of 15% Ni steel compared to SUS304L

Steel	Component	Base metal				Weld joint		
		Strength				Toughness		
		RT		20K (in LH2)		20K (in LH2)	20K (in LH2)	
		YS (MPa)	TS (MPa)	YS (MPa)	TS (MPa)	K_{Ic} (J) (MPa \sqrt{m})	K_{Ic} (J) (MPa \sqrt{m})	
SUS304L	Fe-18%Cr-8%Ni steel	Austenite	175-	480-	-	-	150-200	150-200
15%Ni steel	Fe-15%Ni steel	Ferrite (a small amount of Austenite)	550-750	700-850	850-1350	1350-1650	200-	150-200

チは、ノッチ先端に溶接金属の半分を含むノッチとして定義した。熱影響部 (Heat-Affected Zone: HAZ) 1 ノッチは FL ノッチから 1mm の HAZ 側ノッチとし、他のノッチも同様に定義した。初期亀裂の長さは 14mm で、先端 2mm を疲労試験にて導入した。試験温度は 20K であり、液化水素中で評価した。ダブルカンチレバー式クリップ型変位計を、一体型ナイフエッジに取り付けた。亀裂長さの増加を評価するために、除荷コンプライアンス法を使用した。また、測定した荷重と変位から J-積分値を計算した。最後に、J-R 曲線と 0.2mm オフセットラインとの交点として決定した J_{Ic} から K_{Ic} を変換した。

J-R 曲線試験の結果を図 4 に示す。図中の WM は溶接金属 (Weld Metal), BM は (Base Metal) である。亀裂長さが増加するにつれて、J-積分も増加している。評価したノッチ位置の中で、WM の J-積分が最も大きかった。HAZ の J-積分は様々な値となった。WM に近づくほど値は良くなり、WM から遠ざかるほど悪くなった。HAZ の J-積分は軟質な WM の優先的変形によってサポートされていると推定される。

J_{Ic} から変換した K_{Ic} を図 5 に示す。母材および溶接継手ともに、20K における K_{Ic} (J) は SUS304L と同等以上であり、ASME 規格値の $132\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ を達成する十分な靱性を有し

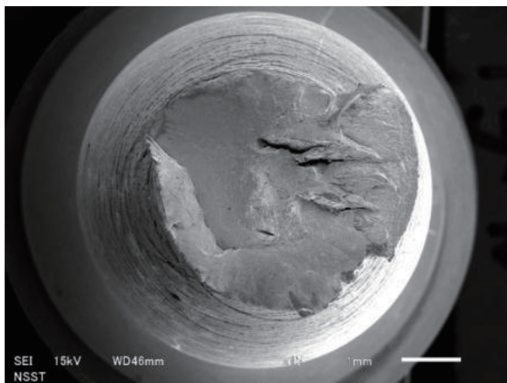


図 3 高圧水素下での引張破面

Tensile fracture surface under high-pressure hydrogen

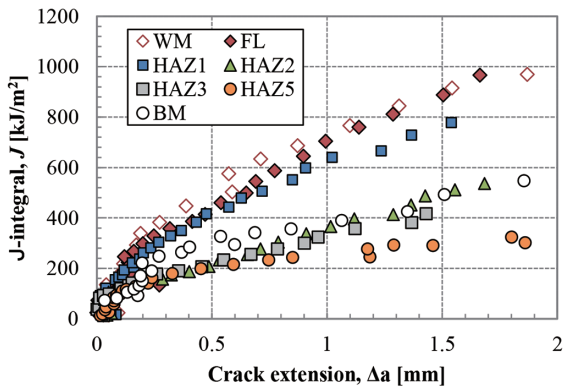


図 4 15%Ni 鋼の溶接継手の J-R 曲線
J-R curve of weld joint of 15% Ni steel

ていた。

図 6 に示すように、15%Ni 鋼の溶接継手の破面を走査

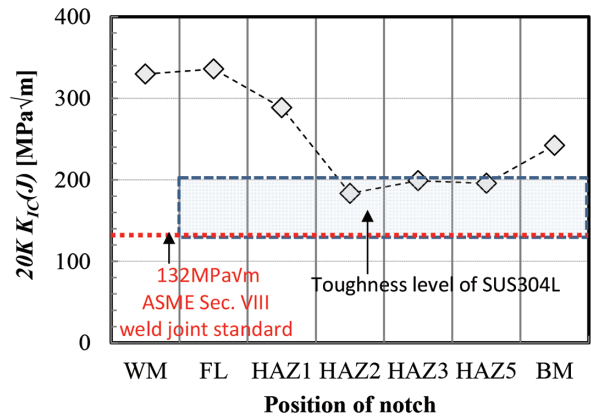
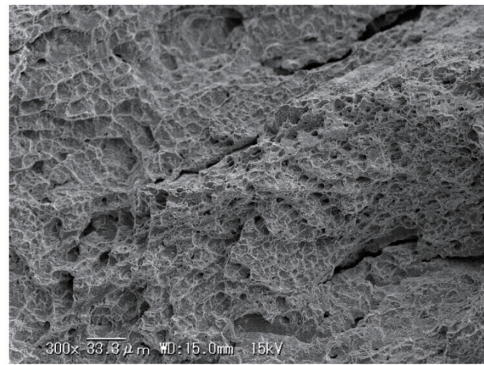
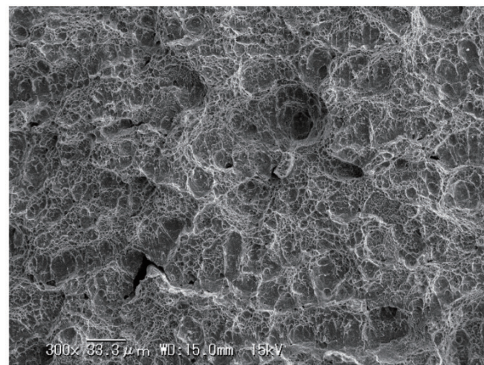


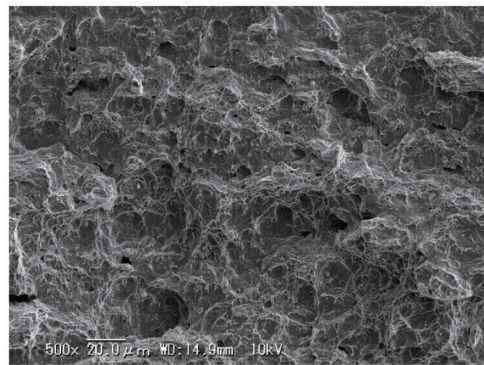
図 5 15%Ni 鋼の溶接継手の 20K K_{Ic} (J)
20 K K_{Ic} (J) of weld joint of 15% Ni steel



(a) Weld metal



(b) HAZ2



(c) Base metal; note that scale bar is different from the above two

図 6 15%Ni 鋼溶接継手の破面の SEM 画像
SEM images of the fracture surface of 15% Ni steel weld joint

型電子顕微鏡で観察した。破壊モードはすべてのノッチ位置で、微細ディンプルを主体とする延性破壊であった。へき開破壊は観察されなかった。

3. 結果と考察

3.1 許容応力の検討

様々な規格から計算した許容応力を表 2 に示す。この許容応力の検討では、IMO タイプ C の計算式¹⁰⁾を使用した。15%Ni 鋼の室温での引張強さ (700MPa) の実測値は 9%Ni 鋼とほぼ同じであるため、許容応力は 9%Ni 鋼と同じ (230MPa) とした。70%Ni 溶接材の室温における TS は、9%Ni 鋼および 15%Ni 鋼と同等であるため、継手としての許容応力も 230MPa である。SUS304L の許容応力 137MPa と比較すると、15%Ni 鋼の許容応力は 1.68 倍となる。

3.2 必要 K_{Ic} (J) の検討

許容応力の増加による 20K における必要 K_{Ic} (J) の ASME 規格値 $132\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ からの増加を、 K_{Ic} が次のように許容応力と想定欠陥サイズの平方根の積に比例すると仮定して評価した：

$$K_{Ic}(J) \propto \sigma\sqrt{a} \quad (1)$$

図 7 に示すように、欠陥サイズは板厚に比例すると仮定した。

15%Ni 鋼の板厚は、SUS304L の許容応力と板厚の積と 15%Ni 鋼における同じ積が等しくなるまで薄くできると仮定した。具体的には、15%Ni 鋼では許容応力が増加するた

表 2 様々な規格から計算した許容応力
Allowable stresses calculated from various standards

Material	Unit: MPa				
	IMO Type C ¹⁾	IMO type B ²⁾	API 620Q ^{3,4)}	ASME Div. 1 ⁵⁾	ASME Div. 2 ⁶⁾
9Ni	230	333	230	197	267
SUS304L	137	171	154	137	137

Strength standard value of each material

Materials	SMYS	SMTS	1) Min. (SMTS/3.0, SMYS/1.5) 2) Min. (SMTS/2.5, SMYS/1.2) 3) Min. (SMTS/3.0, SMYS/1.5) (15% Ni steel) 4) $0.75 \times \text{SMYS}$ (Stainless steel) 5) Min. (SMTS/3.5, SMYS/1.5) 6) Min. (SMTS/2.4, SMYS/1.5)
	[MPa]	[MPa]	
9Ni	Base metal	590	690
	Weld metal	400	690
SUS304L	Base metal	205	515
	Weld metal	360	550

SMYS (Specified Minimum Yield Strength), SMTS (Specified Minimum Tensile Strength)

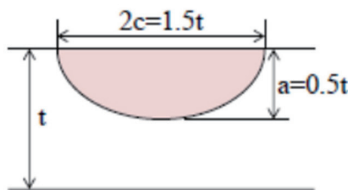


図 7 想定した欠陥のサイズと形状
Assumed defect size and shape

め、SUS304L に比べて板厚が 0.60 倍 (132MPa/230MPa) となった。その結果、想定欠陥サイズの平方根は SUS304L の 0.77 倍 ($\sqrt{0.6}$) となった。結果的に、15%Ni 鋼の必要 K_{Ic} は $171\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と推定された。 K_{Ic} の推定に使用した値を表 3 に列挙する。15%Ni 鋼の母材と溶接継手は、 $171\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上を達成する十分な靱性を示した。SUS304L に対する板厚比の減少に伴う必要 K_{Ic} の増加を図 8 に示す。座屈防止のために板厚を薄くできない場合を考慮し、15%Ni 鋼の板厚による必要 K_{Ic} (J) の変化を上記と同様の方法で計算した。例えば、SUS304L の板厚を 0.8 倍に薄くする場合、必要 K_{Ic} (J) は $148\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。

3.3 必要亀裂先端開口変位の検討

船舶用の独立型タイプ C タンクを考慮し、図 9 に示すように 2 種類の溶接欠陥を想定した。溶接継手の脆性破壊発生および疲労き裂進展に対する欠陥評価方法である WES 2805-2011¹¹⁾ に基づいて、降伏点 (YP) の上昇が必要亀裂先端開口変位 (CTOD) 値に及ぼす影響を推定した (図 10 を参照)。15%Ni 鋼の YP (20K) = 1100MPa から見積もった必要 CTOD 値は、厚さ 40mm では 0.09mm、厚さ 25mm では 0.06mm となった。15%Ni 鋼の母材および溶接継手の限界 CTOD 値は、最大荷重と J-R 曲線のクリップゲージ変位の塑性成分から計算されるが、十分な靱性を実現する 0.09mm 以上となった。

表 3 K_{Ic} の推定に使用した値
Values used for K_{Ic} estimation

Steel	σ (MPa)	Thickness (mm)	\sqrt{a} ($\sqrt{\text{mm}}$)	K_{Ic} (J) ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)
SUS304L	137	1.0 t	\sqrt{t}	132
15% Ni steel	230	0.6 t	$\sqrt{0.6t} = 0.77\sqrt{t}$	$132 \times 1.68 \times 0.77 = 171$
Ratio to SUS304L	1.68	0.60	0.77	1.30

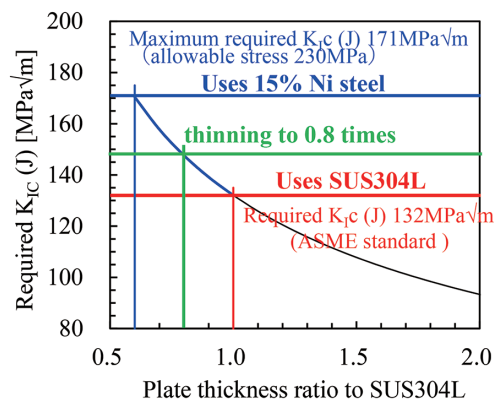
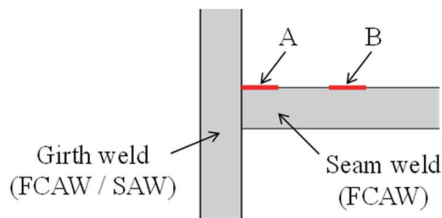


図 8 必要 K_{Ic} と SUS304L に対する板厚比の関係
Relationship between required K_{Ic} and plate thickness ratio to SUS304L



FCAW (Flux Cored Arc Welding), SAW (Submerged Arc Welding)

図9 溶接部の2種類の欠陥
Two types of defects in the weld

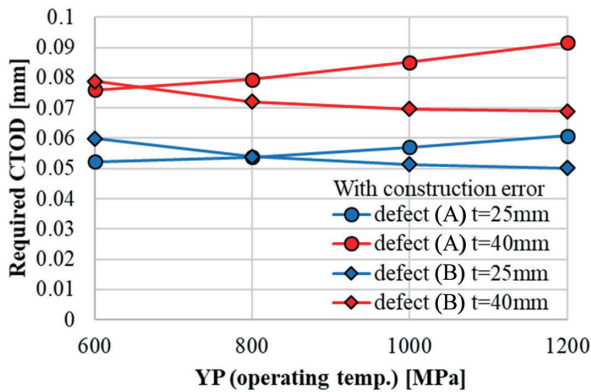


図10 YPの増加が必要CTOD値に及ぼす影響
Effect of the YP increase on the required CTOD value

4. 15%Ni鋼を用いるメリット

大型運搬船の内槽材 (30000m³×4基) への適用を想定して、15%Ni 鋼採用のメリットを評価した。例えば、大型液化水素タンクの場合、表4に示すように、厚さ40mmのSUS304Lを厚さ24mmの15%Ni 鋼に置き換えることで鋼材重量を軽減できる。

5. おわりに

大型液化水素タンクの材質として、SUS304Lに比べて許容応力が高く、タンクの薄型軽量化が期待できる高強度15%Ni 鋼を適用するメリットを概算した。15%Ni 鋼を適用することにより、その許容応力はSUS304Lの1.68倍に向上し、15%Ni 鋼の板厚はSUS304Lの0.6倍に薄肉化できる。15%Ni 鋼の必要 K_{Ic} は $171 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と推定された。15%Ni 鋼の母材と溶接継手は、 $171 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上を達成する十分な靱性を示した。また、15%Ni 鋼の水素脆性は十分に高いことがわかった。例えば、大型液化水素タンクの場合、板厚40mmのSUS304L板を板厚24mmの15%Ni 鋼板に置き換えることで鋼材の軽量化が可能である。

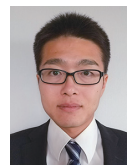
参考文献

- 1) Fujii, H.: Mechanical Properties of Metallic Structural Materials in Hydrogen. J High Pressure Inst. 42 (3), 154 (2004)
- 2) Masumoto, H. et al.: Development of aHigh-Manganese Steels, Seitetsu Kenkyu. (309), 86 (1982)

表4 15%Ni 鋼の使用メリットの評価に用いた値
Values used for the application merit estimation of 15% Ni steel

Steel	Allowable stress (MPa)	Thickness (mm)	Steel weight (ton)	Reduced weight (ton)
SUS304L	137	40	5891	▼2356
15% Ni steel	230	24	3534	

- 3) An, G., Park, J., Park, H., Han, I.: Fracture Toughness Characteristics of High-Manganese Austenitic Steel Plate for Application in a Liquefied Natural Gas Carrier. Metals. 11 (12), 2047-2059 (2021)
- 4) Hongo, S.: Recent Trend in Increasing the Capacity of LNG Aboveground Storage Tank. J Weld Soc. 63 (2), 95 (1994)
- 5) Machida, S. et al.: Brittle Fracture Characteristics of Heavy Thickness 9% Ni Steel Plate and its Applicability to Large Scale LNG Storage Tanks. J High Pressure Inst. 29 (6), 341 (1991)
- 6) Machida, S. et al.: Fracture Characteristics of Heavy Thickness 9% Ni Steel Plate and its Applicability to Large Scale LNG Storage Tanks. J High Pressure Inst. 31 (1), 19 (1993)
- 7) Okawa, T. et al.: Properties of 7% Ni-TMCP Steel and its Applicability to Large Scale LNG Storage Tanks. J High Pressure Inst. 57 (4), 221 (2019)
- 8) American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness. E1820-13 (2014)
- 9) The American Society of Mechanical Engineers: ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Section VIII, Div. 1 (Rules for Construction of Pressure Vessels), (2001)
- 10) International Maritime Organization: The International Code of the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk. IGC Code 4.23.3.1 (1983)
- 11) 日本溶接協会: 脆性破壊および疲労亀裂進展に関する融接継手欠陥の評価方法. WES 2805-2011



滑川 哲也 Tetsuya NAMEGAWA
鉄鋼研究所 高靱性鋼材研究部
メタラジー研究室 主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



星野 学 Manabu HOSHINO
日鉄テクノロジー(株)
名古屋事業所 技術営業部 上席主幹



大川 鉄平 Teppei OKAWA
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
応用力学研究室 主幹研究員 博士