

# 新LNGタンク用鋼板

## New Steel Plate for LNG Storage Tank

加賀谷 崇之\*      古谷 仁志      加茂 孝浩      高橋 康哲  
 Takayuki KAGAYA      Hitoshi FURUYA      Takahiro KAMO      Yasunori TAKAHASHI  
 若松 弘宜      長尾 年通      大西 一志  
 Hironori WAKAMATSU      Toshimichi NAGAO      Kazushi OHNISHI

### 抄 録

LNGタンクとして数十年の使用実績を持つ9%Ni鋼と同等の性能を有する新LNGタンク用鋼(Ni量:6.0~7.5%)を開発した。本鋼は、コスト低減、省資源のためにNi添加量を低減するとともに、合金成分の最適化と最新のTMCP技術の適用を行うことで、9%Ni鋼と同等の優れた性能を有する。開発鋼は、顧客との共同研究、委員会等を経て既に実用化され、適用拡大が進んでいる。

### Abstract

A new low-nickel (6.0-7.5%Ni) steel plate for LNG storage tanks has been developed with performance equivalent to 9% Ni steel, which has been used for LNG storage tanks for several decades. This excellent performance equivalent to 9% Ni steel was achieved by reducing the amount of added nickel, optimizing the chemical composition, and by applying the latest Thermo-Mechanical Controlled Process (TMCP) technology to the steel plate, in order to contribute to cost savings and natural resource savings. Developed steel has been practically applied through joint research with customers and committees, and the expansion of its applications is progressing.

## 1. 緒 言

天然ガスは燃焼時の環境負荷が小さくクリーンエネルギーとして従来から注目されてきた。さらに今般の北米でのシェールガス開発により、一次エネルギーとしての重要度は一層増大している。今後、世界規模でのLNG需要増大に伴い、地上式LNGタンクの建造が増加すると考えられている。地上式LNGタンク内槽材には極低温での優れた強度と低温靱性を有する9%Ni鋼が使用されている。9%Ni鋼はアメリカのInternational Nickel Company (INCO)により開発され、半世紀以上にわたる使用実績があり、その高い安全性が認められている。LNGタンクには、タンクの終局的破壊を防ぐためにダブルインテグリティ構造が提唱されている。このため、鋼材には脆性き裂の発生を抑制する性能と共に、万が一脆性き裂が発生したとしても、その脆性き裂の伝播を途中で停止させる性能が求められる(図1)。

鋼板に高い安全性が求められるなかで、LNGタンクの建造費用削減の観点から、高価かつ価格変動が大きいNi

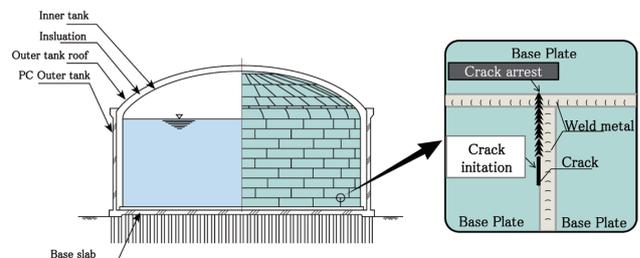


図1 LNGタンク用鋼への要求特性  
 Prescribed properties for material of LNG tank

の使用量低減の機運が高まっていた。新日鉄住金(株)では1960年代からNi低減鋼の開発に取り組み、2010年の開発完了、ガス事業法適合性評価委員会の審議を経て、2011年に国内最大クラスの大阪ガス(株)泉北第一工場5号LNGタンクに適用された。

本報では、新LNGタンク用鋼の開発経緯、鋼板の性能、実用化状況、規格、今後の展望について述べる。なお、本報では、7.1%Ni成分系をHeat A、6.3%Ni成分系をHeat Bと呼称する。

\* 鉄鋼研究所 厚板・形鋼研究部 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

## 2. 新LNGタンク用鋼の開発

### 2.1 新 LNG タンク用鋼の開発経緯

新 LNG タンク用鋼の成分・製造方法概要を表 1 に示す。9%Ni 鋼の成分が C-Si-Mn-Ni 系であるのに対して、新 LNG タンク用鋼は Ni を低減して Mn を増量するとともに、Cr と Mo を添加した成分となっている。また、9%Ni 鋼の主な製造方法が RQ-T (Reheat Quenching-Tempering, 再加熱焼入れ - 焼戻し) であるのに対して、新 LNG タンク用鋼は TMCP-L-T (Thermo Mechanical Control Process-Lamellarizing-Tempering, 直接焼入れ - 中間熱処理 - 焼戻しを指す) で製造を行う。TMCP 法とは圧延温度や圧延後の冷却速度を制御する製法で金属組織の微細化が可能である。以下、時系列的に Heat A, Heat B の開発経緯を紹介する。

Heat B の開発は、9%Ni 鋼が国内で初めて実用化された 1960 年代に開始した。基本コンセプトは、Ni の低減を同じオーステナイト生成元素の Mn で補うこと、Mn 量増大による焼戻し脆性を Mo, W などによって抑制すること、の 2 点である<sup>2)</sup>。種々の合金元素の影響が検討され、1970 年代には 6Ni-1.2Mn-0.2Mo or 0.45W という基本成分が示された<sup>3)</sup>。製造方法は焼入れ - 焼戻しである。この時点で、液体窒素温度で優れた母材靱性を発現することに成功していたものの、最適焼戻し温度範囲が狭いという課題が残っていた。

これを解決したのが中間熱処理<sup>4)</sup> (L 処理=Lamellarizing 処理, 特殊熱処理とも呼ばれた) である。中間熱処理時に層状に生成した逆変態オーステナイトによって旧オーステナイト粒界が覆われることで焼戻し脆化が大幅に抑制されるとともに、中間熱処理時に生成したオーステナイトが水冷により一旦マルテンサイトになった後、引き続き焼戻しの際に微細、安定なオーステナイトを多量に生成することで、幅広い焼戻し温度範囲で優れた靱性を示す (図 2)。さらに、溶接継手の靱性を考慮すると、当時設定した基本成分系の 0.06C-5.5Ni-1.1Mn-0.2Mo では板厚が薄い場合 (たとえば 12mm など) に溶接継手の靱性が低下することがわかり、Cr 添加成分に変更した (図 3<sup>5)</sup>)。その後、学識経験

者を含めた委員会で陸上タンクや船舶用タンクへの適用検討<sup>6,7)</sup>が行われ、LNG タンクに適用可能と判断された。しかしながら、検討時期が 9%Ni 鋼の黎明期にあたる 1970 年代であり、実用化には至らなかった。その後、2008 年から実用化に向けた検討を再開し、成分、製造方法を見直した。CTOD 試験でも優れた靱性を発現するため、Ni 量を 5.5% から 6.3% に増大するとともに、焼戻し脆化感受性低下のため Si 量を低減するなど、その他成分の最適化を行った。製造方法は前出の中間熱処理に直接焼入れを組み合わせた TMCP+L+T とした<sup>8)</sup>。成分・製造方法の見直しにより、優れた低温靱性ととも高い強度を確保することが可能となった。後述のように、Heat B は既存鋼の強度レベル (ASTM A841 Grade G Class 9) のみならず、より高強度の ASTM A841 Grade G Class 10 に既に対応している。

一方で、大阪ガスで採用された Heat A は、1990 年代に基礎研究が開始された。Ni の単純な減少は靱性低下を起すため、TMCP の適用と Ni 減少分を Mn 添加で補填することにより高い安全性を確保した<sup>9)</sup>。新 LNG タンク用鋼の製造プロセスと金属組織を図 4 に示す。Ni 低減鋼の金属

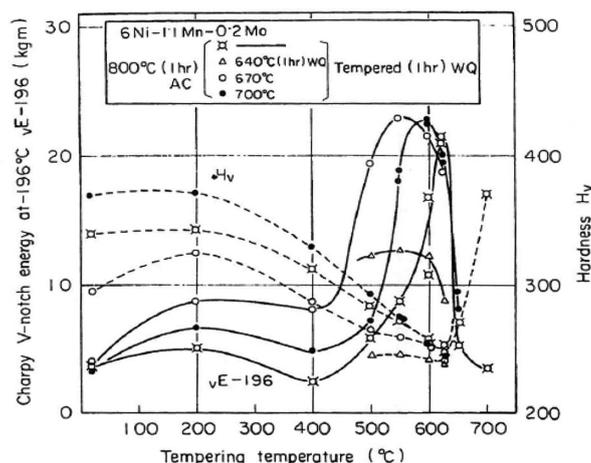


図 2 中間熱処理による靱性改善<sup>4)</sup>  
Toughness improvement by intermediate heat treatment

表 1 化学成分と製造方法  
Chemical compositions and production process

		Chemical compositions (mass%)					Production process	
		C	Si	Mn	Ni	Cr		Mo
Developed steel	Heat A (7.1%Ni-steel)	0.05	0.05	0.8	<u>7.1</u>	added	added	TMCP (DQ-L-T)
	Heat B (6.3%Ni-steel)	0.05	0.06	1.0	<u>6.3</u>	added	added	TMCP (DQ-L-T)
Conventional steel	9%Ni-steel	0.05	0.22	0.65	9.2	Tr.	Tr.	RQ-T

DQ: Direct Quenching, RQ: Reheat Quenching  
L: Lamellarizing, T: Tempering

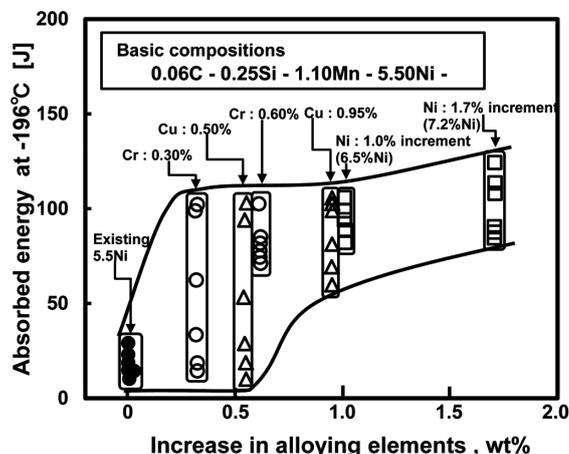


図 3 溶接熱影響部の靱性に及ぼす成分の影響<sup>5)</sup>  
Effects of substances on HAZ toughness

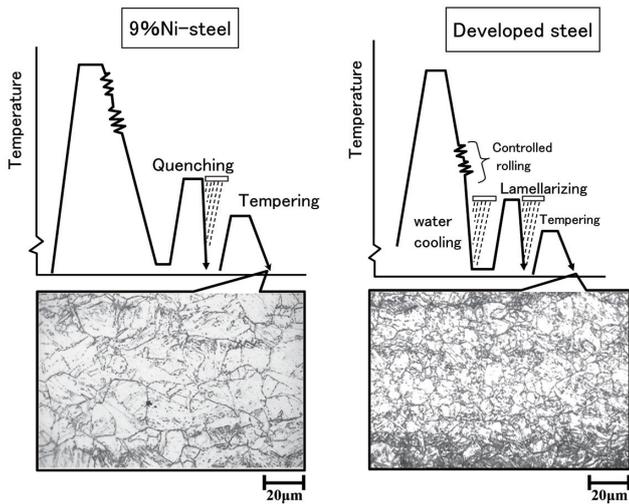


図4 製造方法と金属組織  
Production process and microstructure

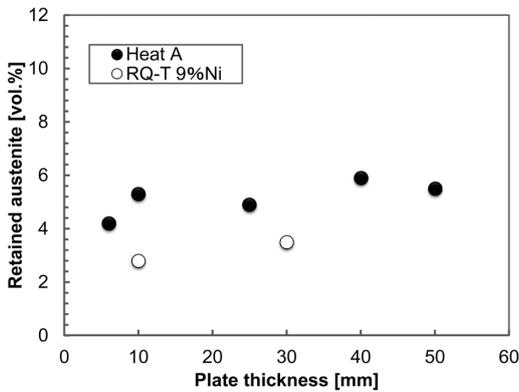


図5 残留オーステナイト量  
Amount of retained austenite

組織は RQ-T9%Ni 鋼と比べ顕著な細粒化効果が得られている。加熱、圧延工程において初期オーステナイト粒径や未再結晶域の圧下量を精密に制御し、加速冷却工程において直接焼入することにより極めて微細なマルテンサイト組織を得ている。その後、2相域熱処理および焼戻熱処理工程を経ることで、図5に示すように RQ-T9%Ni 鋼を上回る残留オーステナイト(残留 $\gamma$ )を確保している。微細で安定な残留 $\gamma$ は低温韌性改善に有効であると言われている<sup>4,10)</sup>。

Niの低減は母材だけでなく HAZ (Heat Affected Zone, 溶接熱影響部)の韌性劣化も引き起こす。HAZでは TMCP 適用による性能向上効果が溶接熱サイクルに伴う再変態によって無効化されることが懸念される。Siを低減し、Cr, Moを添加することにより HAZ 最脆化部の韌性を確保した Heat A の基本成分を決定した<sup>11)</sup>。Heat A の脆性き裂発生抑制特性を評価した GTAW (ガスタングステンアーク溶接)継手 CTOD (Crack Tip Opening Displacement) 評価試験の結果を図6に9%Ni鋼の限界 CTOD 値の範囲と共に示す。単純な Ni を低下させた A1 鋼において Fusion Line (FL) にノッチが位置する試験片では9%Ni鋼に比べ韌性低下量がわずかであったのに対し、溶接止端部 (Toe) に

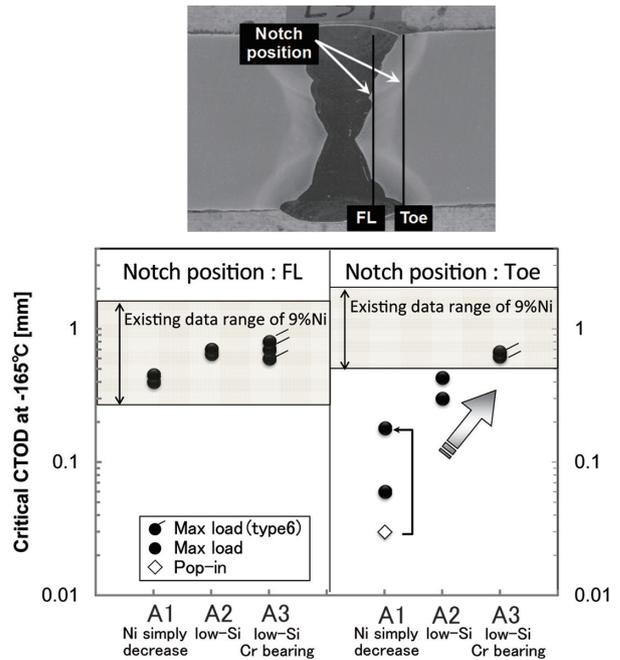


図6 Si低減, Cr増加による継手 CTOD 特性改善  
Improvement of CTOD properties of weld joint by decreased Si and increased Cr

ノッチが位置する試験片では顕著な韌性劣化が確認された。Toeノッチ試験片の脆性き裂発生点は止端部直下であった。最終パス近接部であり後続パスによる熱履歴が付与されない CGHAZ (Coarse Grain Heat Affected Zone) である。

Siを低減させた A2, A3 鋼では低 Si 系特有のセメンタイト析出効果が発揮され CGHAZ 組織において冷却中にオートテンパーが進行し、韌性が回復している。また焼入性の観点では一般的な高張力鋼を対象とした研究<sup>12)</sup>により HAZ 組織はマルテンサイト組織と下部ベイナイト組織の混合状態が最良とされている。Ni低減鋼においても同様の傾向が認められ焼入性が高すぎるとマルテンサイト組織のみとなりオートテンパーが抑制され、低い場合は上部ベイナイト組織が顕在化し韌性劣化が確認された。A3 鋼では Si 低減によるオートテンパー促進, Cr, Mo 添加による焼入性最適化により、9%Ni 鋼と遜色ない HAZ 韌性を確保している。

## 2.2 新 LNG タンク用鋼の特性

### 2.2.1 母材基本性能

次に実験製造した Heat A, Heat B の特性を紹介する。図7, 8に Heat A, B の母材引張試験およびシャルピー衝撃試験結果を示す。両試験結果とも9%Ni鋼の JIS 規格範囲 (YS (Yield strength)  $\geq 590$ MPa,  $690 \leq TS$  (Tensile strength)  $\leq 830$ MPa) を十分に満足している。Heat B については、より高強度の ASTM A841 Grade G Class 10 にも対応している。

### 2.2.2 脆性き裂発生抑制特性

BS 7448 Part 1 に準拠した母材 CTOD 試験結果を図9に

示す。新 LNG タンク用鋼の -165°C での限界 CTOD 値は 9% Ni 鋼と同等レベルであった。図 10 には溶接継手の CTOD 試験結果を示す。いずれの板厚，ノッチ部においても 9% Ni 鋼の性能に比べ遜色ないことを示している。

さらに実際の LNG タンク溶接部を想定した大型破壊試験として十字継手広幅引張試験も実施した。試験片形状を図 11 に，試験結果を表 2，図 12 に示す。縦向き GTAW 継手 SMAW (Shielded Metal Arc Welding) 継手の FL に板

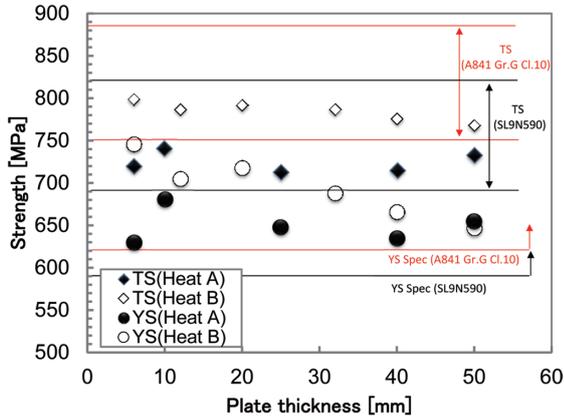


図 7 母材強度  
Tensile results of base plates

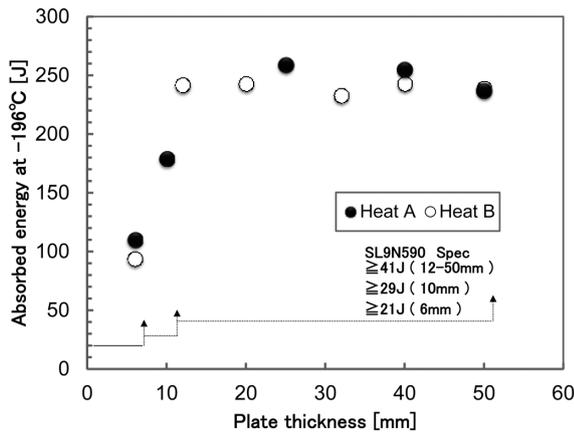


図 8 母材シャルピー衝撃吸収エネルギー  
Charpy impact results of base plates

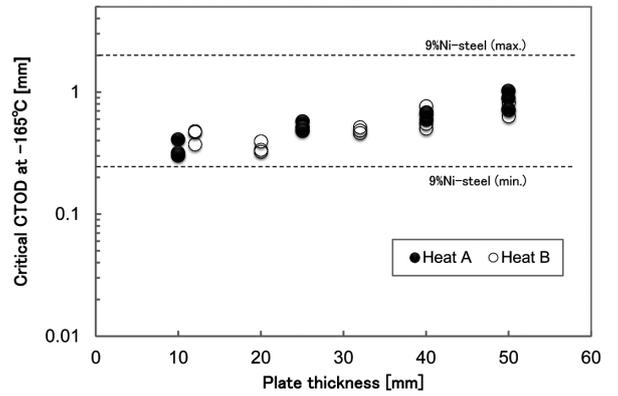


図 9 母材 CTOD 特性  
CTOD results of base plates

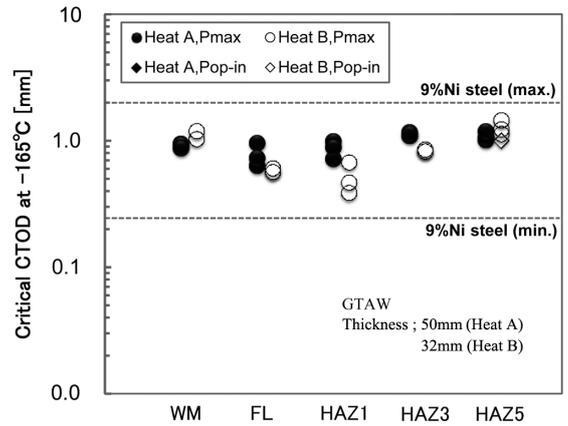


図 10 継手 CTOD 特性  
CTOD test of welded joints

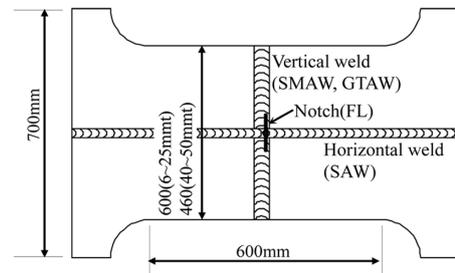


図 11 十字継手広幅引張試験体  
Specimen of cross weld notch wide test

表 2 十字継手広幅引張試験結果  
Results of cross weld notch wide test

	Thickness (mm)	Width (mm)	Welding method	Notch		Temperature (°C)	Fracture stress (net) (MPa)
				Position	Length (mm)		
Heat A (7.1%Ni)	6	600	SMAW	Fusion line	36	-166	822
	25	600	GTAW	Fusion line	50	-167 ~ -181	752
	25	600	SMAW	Fusion line	50	-168 ~ -185	756
	40	460	GTAW	Fusion line	80	-165 ~ -179	768
	40	460	SMAW	Fusion line	80	-166 ~ -179	812
	50	460	GTAW	Fusion line	100	-163 ~ -173	807
Heat B (6.3%Ni)	6	600	SMAW	Fusion line	36	-165	1002
	12	600	SMAW	Fusion line	24	-165	954
	12	600	GTAW	Fusion line	24	-165	983
	32	600	SMAW	Fusion line	64	-165	857
	32	600	GTAW	Fusion line	64	-165	851

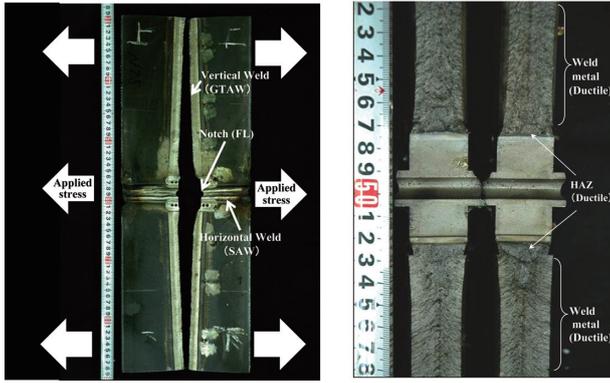


図 12 十字継手広幅引張試験体破断経路と破面  
Fracture path and fracture surface of cross weld notch wide test (Heat A, 25 mmt)

厚の二倍長さの貫通切欠きを導入し、 $-165^{\circ}\text{C}$ における破壊応力 ( $\sigma_{\text{net}}$ ) はいずれも 750MPa 以上と非常に高い値であり、9%Ni 鋼の特性とほぼ同じレベルであった。またいずれの試験片もき裂が切欠先端から溶接金属に逸れ最終的に全面降伏し、最大荷重を経て破断する挙動を示した。

以上から、新 LNG タンク用鋼では母材および溶接継手部における 9%Ni 鋼と同等以上の脆性き裂発生抑制特性を有することを確認した。

### 2.2.3 脆性き裂伝播停止特性

脆性き裂伝播停止特性を実証的に評価するため、9%Ni 鋼と同様の混成 ESSO 試験を実施した。試験体形状を図 13 に、試験結果を表 3、図 14 に示す。LNG 地上式貯槽指針における地震時の許容応力と同じレベルである付加応力 393MPa、試験温度  $-165^{\circ}\text{C}$  において、脆化板から突入した脆性き裂が試験体に突入した後、直ちに停止していることを確認した。以上から新 LNG タンク用鋼は 9%Ni 鋼と同様に優れた脆性き裂伝播停止特性を有していることを確認した。

## 2.3 新 LNG タンク用鋼の実用化

### 2.3.1 新 LNG タンク用鋼実用化へむけた取り組み

Heat A は 7%Ni 鋼として大阪ガス、トーヨーカネツ(株)、学識経験者との共同研究や外部委員会での長期間の審議を経て上記に示した板厚 6 ~ 50mm の鋼材基本特性だけでなく、タンク施工時に考慮すべき項目も多数評価した。厚肉 9%Ni 鋼に対して LNG タンクへの適合性を評価した際の評価項目を参考に、2.2 で示した試験以外に表 4 に示す試験を実施した。

7%Ni 鋼と 9%Ni 鋼を併用することを想定した異材溶接継手特性についても評価し、同材継手特性と同等であることを確認した。また実際のタンクの施工を考慮し、継手靱性に及ぼす補修溶接の影響を評価し、問題ないことが示された。さらにタンク設計に必要な物性値 (ヤング率、ポアソン比、熱膨張率) や疲労特性についても評価し、9%Ni

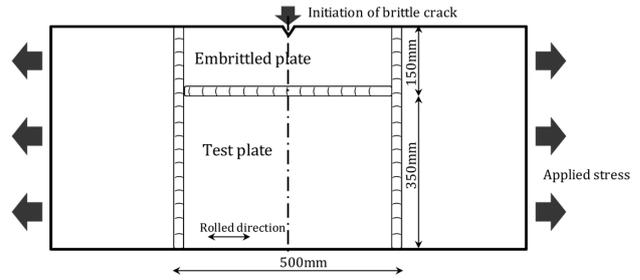


図 13 混成 ESSO 試験体  
Specimen of duplex ESSO test

表 3 混成 ESSO 試験結果  
Results of duplex ESSO test

	Thickness (mm)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Applied stress (MPa)	Crack length (mm)	Judgement
Heat A	25	$-165$	393	151	No-go
	40	$-165$	393	152	No-go
	50	$-165$	393	155	No-go
Heat B	32	$-165$	408	167	No-go
	40	$-165$	393	155	No-go
	50	$-165$	393	155	No-go

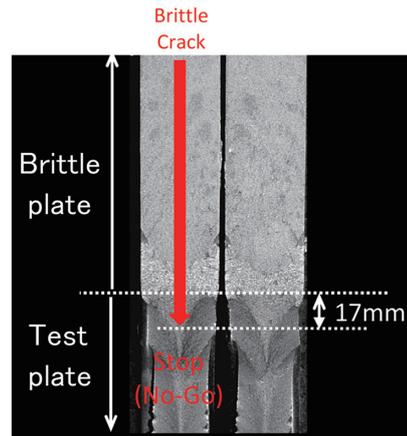


図 14 混成 ESSO 試験破断経路と破面  
Fracture path and fracture surface of duplex ESSO test (Heat B, 32 mmt)

鋼と同等であることを確認した。

### 2.3.2 新設地上式 LNG タンクへの適用

上述の技術開発成果を基に、大阪ガスが建設する LNG タンクに 7%Ni 鋼を適用するために 2010 年度ガス事業法技術基準適合性評価委員会の審議を受けた。その結果、Ni 量 7.0 ~ 7.5% においては、新 LNG タンク用鋼は関連するガス工作物の技術上の基準を定める省令に適合し JIS G 3127 の 9%Ni 鋼と同等の性能を有し、溶接継手も含めて 9%Ni 鋼と同じ許容応力を適用できることが承認された。大阪ガスが泉北製造所第一工場において新設する地上式 LNG タンクとしては国内最大級となる 23 万  $\text{m}^3$  LNG タンク (図 15) に採用された。タンクは 2015 年度の完成を目標に建設が進められている。これに加えて国内 2 件の LNG タン

表4 7%Ni 鋼評価試験項目  
Evaluation program of 7%Ni steel

	Thickness (mm)	Basic property test	Fracture toughness test
Base metal	6, 10, 25, 40, 50	Chemical compositions, Macrostructure, Microstructure, Sulfur print, Non-metallic inclusions, Hardness, Side bend test, Tensile test, Low temperature tensile test, 2mmV Charpy test, Strain aged Charpy test	CTOD test*, Dynamic tear test**, Duplex ESSO test***
	10, 40	Physical constant (young's modulus, poisson ratio, coefficient of linear expansion) fatigue properties (S-N curve)	
Welded joint	6, 10, 25, 40, 50	Macrostructure, Microstructure, Hardness, Longitudinal bend test, Tensile test, 2mmV Charpy test	CTOD test* Cross weld notched wide plate test**
Welded joint between 7%Ni and 9%Ni	40	Macrostructure, Microstructure, Hardness, Longitudinal bend test, Tensile test, 2mmV Charpy test	CTOD test Cross weld notched wide plate test
Repair welded joint	25	Macrostructure, Microstructure, Hardness, Tensile test, 2mmV Charpy test	CTOD test

\* Other than 6 mm thickness  
\*\* Other than 10 mm thickness  
\*\*\* Other than 6 and 10 mm thickness

表5 JIS および ASTM 規格  
JIS and ASTM standard

	Designation	Ni (mass%)	Heat treatment	Mechanical properties		
				YS (MPa)	TS (MPa)	vE <sub>-196°C</sub> (J)
JIS	SL7N590	6.0-7.5	TMCP+Tempering	≥ 590	690-830	≥ 41
	SL9N590	8.5-9.5	Quenching Tempering			
ASTM	A841 Grade G	Class 9	TMCP+Tempering	≥ 585	690-825	≥ 27
		Class 10		≥ 620	750-885	≥ 27
	A553 Type-1	8.5-9.5	Quenching Tempering	≥ 585	690-825	≥ 27

クへの 7%Ni 鋼適用が決定している。

#### 2.4 規格化への取り組み

新 LNG タンク用鋼は、Ni 量 6.0~7.5% の範囲で JIS, ASME および ASTM に規格化された。規格の概要を表5に示す。JIS は JIS G 3127 (低温圧力容器用ニッケル鋼鋼板) に SL7N590 として登録された。Ni 量を 6.0~7.5% とし、化学成分、製造方法以外はすべて 9%Ni 鋼 (SL9N590) と同じ規定である。海外においても、2013 年に ASTM (米国材料試験協会)、ASME (米国機械学会) に登録された。ASTM では A841 (Standard Specification for Steel Plate for Pressure Vessels, Produced by TMCP) の Grade G として登録されており、成分、製造方法以外はすべて 9%Ni 鋼 (A553) の規定が踏襲された。Ni 含有量は JIS と同じく 6.0~7.5% に規定された。なお、ASTM においては、強度レベルが従来の Class 9 に加えて高強度の Class 10 が規定された。前出の Heat B は既に Class 10 に対応する鋼材となっており、ASME、および、API への Class 10 登録も順次進めていく予定である。なお、Class 9 については、ASME においては “Case of ASME Boiler and Pressure Vessel Code” Code Case 2736 (Div.I), 2737 (Div.II) に登録された。API (API 620 Appendix.Q) へも 2014 年度内に登録予定である。新日鐵住金では、9%Ni 鋼同様新 LNG タンク用鋼板についても NK



図 15 LNG タンク (大阪ガス 泉北第一工場)  
LNG tank (Senboku Terminal 1 of Osaka Gas Co., Ltd)

船級 (2014 年 5 月) および DNV 船級 (2014 年 2 月) を取得済みである。

#### 2.5 今後の展望

新 LNG タンク用鋼はフェライト系鋼材のため、アルミニウム合金やステンレス鋼などの他の材料よりも強度上優位であるのに加え、前述のように ASTM A841 の Class 10 にも対応でき、一層のタンク重量低減への貢献が期待される。

### 3. 結 言

9%Ni 鋼に代わる新 LNG タンク用鋼板を開発した。TMCP 技術の適用と最適成分設計により、新 LNG タンク用鋼は脆性破壊の発生抑制および伝播停止特性に優れ、Ni 量 6.0~7.5%の範囲で JIS (JIS G 3127), ASTM (ASTM A841 Grade G), ASME (Code Case 2736, 2737) に規格登録された。新 LNG タンク用鋼は 9%Ni 鋼と同等の性能を有することを確認、実用化されてきている。省資源型の新しい LNG タンク内槽材料としてさらなる適用拡大が期待される。

#### 謝 辞

地上 LNG タンクへの 7%Ni 鋼適用にあたり多大なるご協力を頂きました大阪ガスに深く感謝致します。

#### 参照文献

- 1) U.S.Patent: 687876. 1946
- 2) 日本鉄鋼協会：わが国における厚板技術史. 2001, p. 219
- 3) 長島晋一 ほか：鉄と鋼. 58 (1), 128 (1972)
- 4) 矢野清之助 ほか：鉄と鋼. 59 (6), 752 (1973)
- 5) 木村勲 ほか：鉄と鋼. 58 (4), S228 (1972)
- 6) Takashima, H.: Proceedings for Symposium on Low Temperature Containment Welding. Nov. 1973, p. 265
- 7) 栗山良員 ほか：石川島播磨技報. 17 (2), 125 (1977)
- 8) Furuya, H. et al.: OMAE2011-49594, Rotterdam, 2011
- 9) 川畑友弥 ほか：日本高圧力技術協会秋季公演会概要集. 12, 2005
- 10) Morris, J. W. et al.: Proceedings of international Conference on Martensitic Transformation. Cambridge, 1979, p. 572
- 11) 川畑友弥 ほか：日本高圧力技術協会秋季公演会概要集. 10, 2008
- 12) 邦武立郎 ほか：鉄の強靱性. Climax Molybdenum Development Company (Japan) Ltd. 1971, p. 83



加賀谷崇之 Takayuki KAGAYA  
鉄鋼研究所 厚板・形鋼研究部  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



古谷仁志 Hitoshi FURUYA  
名古屋技術研究部 主幹研究員 博士(工学)



加茂孝浩 Takahiro KAMO  
鹿島技術研究部 主幹研究員



高橋康哲 Yasunori TAKAHASHI  
名古屋製鉄所 品質管理部 厚板管理室  
主幹



若松弘宜 Hironori WAKAMATSU  
鹿島製鉄所 品質管理部 厚板管理室 主査



長尾年通 Toshimichi NAGAO  
厚板事業部 厚板技術部 厚板商品技術室  
上席主幹



大西一志 Kazushi OHNISHI  
大阪支社 厚板商品技術室長