

(技術資料)

液化アンモニア混載LPG船用YP325 MPa級低温用鋼

東南智*¹・田代喜一郎*²・川野晴弥*²・下山哲史*³

YP325 MPa Steel Plate for Cargo Tanks Designed to Carry LPG and NH₃

Tomoyuki TONAN・Kiichiro TASHIRO・Haruya KAWANO・Satoshi SHIMOYAMA

要旨

脱炭素化社会の構築に向けた新たな燃料として、アンモニアへの期待が高まっている。このアンモニアを輸送するカーゴタンクの鋼板には、応力腐食割れの懸念からYPの上限が規定されている。将来の輸送量増加によるカーゴタンクの大型化に伴い、高強度化と施工効率向上が求められている中、YP325 MPa級の大入熱溶接が可能な液化アンモニア混載LPG船用低温用鋼を開発した。本開発鋼は、低C化によるMA生成の抑制、Ca添加を活用したTiN粒子の微細分散およびBNを活用した粒内核生成促進の組み合わせによるHAZ韌性（じんせい）向上技術、TMCPの厳格管理により、YPを440 MPa以下にしたうえで、優れた母材特性と溶接継手特性を有している。本開発鋼はカーゴタンクの製作効率向上と輸送安全性確保に貢献できる。

Abstract

Expectations are growing for the use of ammonia as a new fuel for building a carbon-free society. The steel plates for cargo tanks transporting ammonia are subjected to stress corrosion cracking, and hence, the upper limit of their yield point (YP) is specified. Larger cargo tanks to meet the future increase in transport volume require higher strength and construction efficiency, which has led to the development of a YP325 MPa class, low-temperature service steel for consolidated-carrying ships for LPG and liquefied ammonia, a steel allowing high-heat-input welding. The newly developed steel has excellent base metal properties and welding joint properties with a YP less than 440 MPa. This is a result of the strict control of HAZ toughness improvement technology and TMCP, combining the suppression of MA formation by low C, fine dispersion of TiN particles by Ca addition, and promotion of intragranular nucleation by BN. The newly developed steel will contribute to the improved fabrication efficiency and safety assurance of cargo tanks.

検索用キーワード

液化アンモニア, LPG船, 低温用鋼, 大入熱溶接, TMCP, 熱影響部, HAZ, 韌性, 二相域圧延

まえがき = アンモニアは、化学原料や肥料原料として使用されるだけでなく、燃焼時に二酸化炭素を排出しない次世代のクリーンエネルギーとして石炭火力発電所における混焼燃料、船舶用燃料、燃焼水素キャリアとして大規模な需要が見込まれている。2021年10月に閣議決定された「第6次エネルギー基本計画」においても、アンモニアはカーボンニュートラル実現に向けた有力な選択肢に位置づけられており、2030年時点では300万トン、2050年時点では3,000万トンの国内年間需要が見込まれている。このような背景から、近年では従来の液化石油ガス（以下LPGという）船に液化アンモニアを積載できるカーゴタンクを搭載した液化アンモニア混載LPG船の需要が高まっている。液化アンモニアタンクに使用される鋼材では、応力腐食割れが問題になることがあり、鋼材の降伏強度（以下YPという）が高いほど発生しやすいことが知られている¹⁾。そのため、液化ガスを運搬する船舶の構造、設備に関する国際規則であるIGCコード²⁾では、耐応力腐食割れ性の観点から液化アンモニアタンクに使用される低温用鋼（母材）のYPを440 MPa以下に規制している。また、タンクの大型化に伴い、より高強度化が求められるとともに、タンクの溶

接施工効率化の観点から大入熱溶接の適用が求められる。

以上の背景を踏まえ、YP325 MPa級の大入熱溶接可能なアンモニア混載LPG船用低温用鋼を開発した。本稿では、この鋼板開発の考え方と鋼板特性を紹介する。

1. 開発目標

YPが325 MPa級、設計温度（最低使用温度）が-50℃仕様の液化アンモニア混載LPG船用低温用鋼の開発目標を表1に示す。母材特性はIGCコードや船級協会規則^{3)~5)}の通りであり、YPを325~440 MPaとした上で、引張強度（以下TSという）が440~560 MPaを満たす必要がある。また、板厚に応じて試験温度-55~-70℃で27 J以上の衝撃値が必要になる。適用される高効率な溶接としては、LPGタンクの代表的大入熱継手である片面1パスサブマージアーク溶接（FCBTM法）を想定した。この溶接が適用される最大板厚を20 mmと想定して、12 kJ/mm程度の大入熱を目標に、板厚20 mmの試験温度である-55℃において27 J以上の衝撃値を確保することとした。

*1 鉄鋼アルミ事業部門 加古川製鉄所 鋼板技術部（現 鉄鋼アルミ事業部門 厚板ユニット 厚板商品技術部） *2 鉄鋼アルミ事業部門 加古川製鉄所 鋼板技術部
*3 鉄鋼アルミ事業部門 厚板ユニット 厚板商品技術部

表 1 開発目標
Table 1 Target properties

Mechanical properties of base metal				Mechanical properties of welded joints		
Tensile test		Charpy impact test			Tensile test	Charpy impact test
YP (MPa)	TS (MPa)	Thickness t (mm)	Test temp. (°C)	vE (J)	TS (MPa)	vE (J)
325~440	440~560	t ≤ 25	-55	Transverse Ave. ≥ 27 Min. ≥ 19	440~560	Transverse Ave. ≥ 27 Min. ≥ 19
		25 < t ≤ 30	-60			
		30 < t ≤ 35	-65			
		35 < t ≤ 40	-70			

2. 開発の考え方

本鋼板開発の考え方を図1に示す。鋼材に大入熱溶接を適用した場合、溶接部、とくに溶接熱影響部（Heat Affected Zone, 以下HAZという）の組織が著しく粗大化し、継手靱性が劣化するという問題がある。一般的にHAZ靱性の改善には、下記の3手段が有効である⁶⁾。

- ① MA (Martensite-Austenite constituent) の生成抑制
- ② 溶接線近傍のオーステナイト (γ) 粒粗大化抑制
- ③ オーステナイト (γ) 粒内組織の微細化

そこで、これらの改善手段をもとにさらなるHAZ靱性の改善に取り組んだ。

①の硬質組織であるMAは、HAZ靱性を劣化させる組織として知られている。MAは溶接により高温にさらされたHAZがいったん γ 相となり、その後の冷却により変態が進行する過程で未変態 γ 相へのCの濃縮が起これ、 γ 相が安定化した結果生成する。したがって、鋼板中のC量を低減し、未変態 γ 相へのCの濃縮を抑制することによりMA生成量の低減を図った。

②の溶接線近傍の γ 粒粗大化抑制および③の γ 粒内組織の微細化について、当社では、微量のTiを添加してTiNを析出させることにより溶接時の γ 粒粗大化抑制やフェライト(α)析出核増加効果を発揮させるKST(Kobe Super Toughness)処理⁷⁾を開発している。この技術は、

微量のTi添加によりTiN粒子を微細分散させ、HAZの γ 粒の粗大化を抑制するとともに、TiNを粒内 α の変態核として活用することにより組織の微細化を図ることができる。さらに、粒内に析出させたTiNを核にしてBNを複合析出させる技術^{8),9)}を活用し、BNによる粒内核生成促進により、粒内組織の微細化を図っている。しかし、大入熱溶接継手のHAZで低温靱性を確保するためには、さらなるHAZ組織の微細化が必要である。その手段として、Ca添加によるTiN粒子の微細分散技術を活用し¹⁰⁾、Ca添加により γ 粒の微細化に寄与する微細なTiNを増加させることを狙った。これにより、飛躍的にHAZ組織の微細化が可能となり、大入熱溶接でも低温靱性の確保が実現可能となった。

HAZ靱性を確保できる前記成分系を前提とし、母材のYPが440 MPa以下になるよう低YP化した上で、TS・低温靱性を確保するためには、強度・靱性の影響因子である転位密度および結晶粒径の制御が必要である。これらを制御するために、TMCP (Thermo Mechanical Control Process) を最大限活用した。当社では、非水冷型TMCPのKONTROLLプロセスと、水冷型TMCPのKCL (Kobe Steel's Controlled Rolling and Accelerated Cooling) プロセスを実用化している。

制御圧延の熱加工履歴と目標金属組織の模式図を図2に示す。制御圧延は、再結晶 γ 域圧延、未再結晶 γ 域圧延、 $\alpha + \gamma$ 二相域圧延の3段階から成り立ち、従来の低

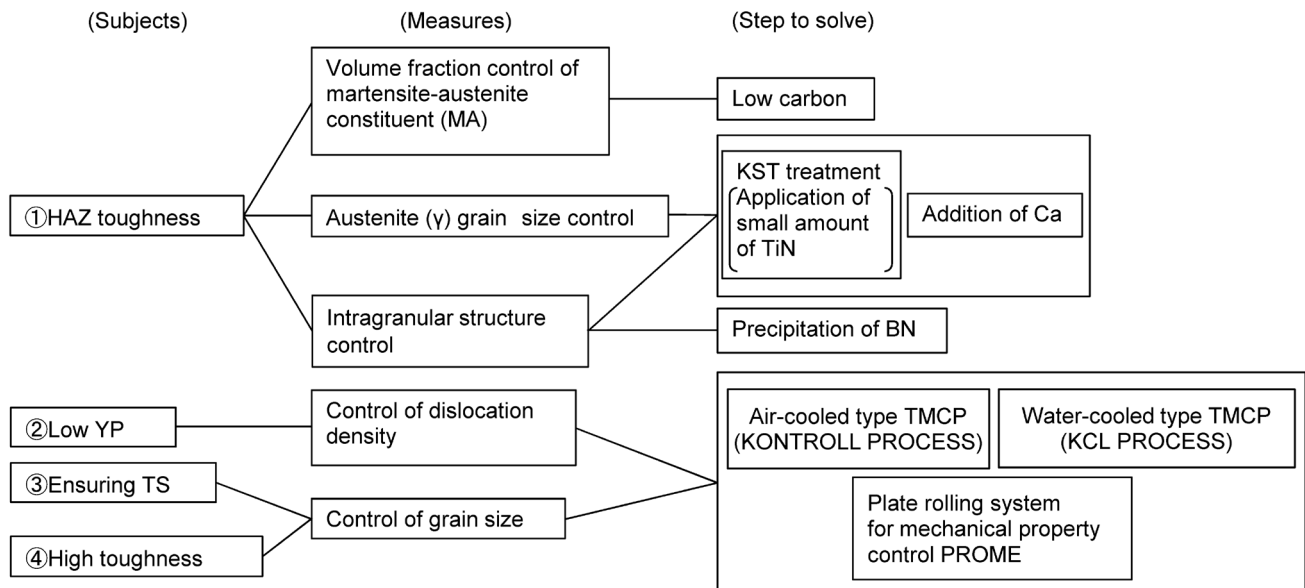


図 1 開発思想
Fig.1 Concept for steel plate development

温用鋼は、高強度と低温靱性確保の観点から $\alpha + \gamma$ 二相域圧延材が一般的である^{11), 12)}。変態後の組織については、 γ 域圧延材では α 粒は転位密度の低い等軸粒であるのに対して、 $\alpha + \gamma$ 二相域圧延材では等軸粒と温間加工粒(加工 α)との混合組織になる¹¹⁾。加工 α は、生成した α に圧下に加えられることにより、 α 中に導入される圧延ひずみを通して転位密度が向上し、とくにYPが増加するため¹³⁾、低YP化とTSおよび低温靱性との両立の観点から、加工 α を含まない微細な等軸粒を目標組織とした。

変態後の組織を微細化させるためには、再結晶 γ 域および未再結晶 γ 域での適切な圧延条件による γ 粒径の微細化、および変形帯導入による変態核形成サイトの増大が有効であると考えられる¹¹⁾。加えて、過度な微細化によるYP上昇を防ぐために、制御圧延条件を厳格に管理する必要がある。当社では、鋼板内部の温度と各 γ 域で

の圧下率を厳格に制御できるPROME (Plate Rolling system for Mechanical property control)¹⁴⁾システムを実用化している。このPROMEシステムを適用して、再結晶/未再結晶温度域圧下率の適正化を行った。また、空冷時の冷却速度が遅くなる厚肉材については、制御圧延のみでは微細組織を得ることが困難なため、KCLプロセスの適用により α 生成温度の低下による細粒化を図った。

開発鋼のマイクロ組織を図3に示す。比較のために、 $\alpha + \gamma$ 二相域圧延を実施した従来鋼のマイクロ組織も図3に示す。従来鋼は、等軸 α 粒と圧延により伸延した α 粒との混合組織によりYPが440 MPa以上となるのに対して、開発鋼は、微細なフェライト-パーライト組織になり、YPを440 MPa以下に抑えたまま、TSおよび低温靱性を確保している。

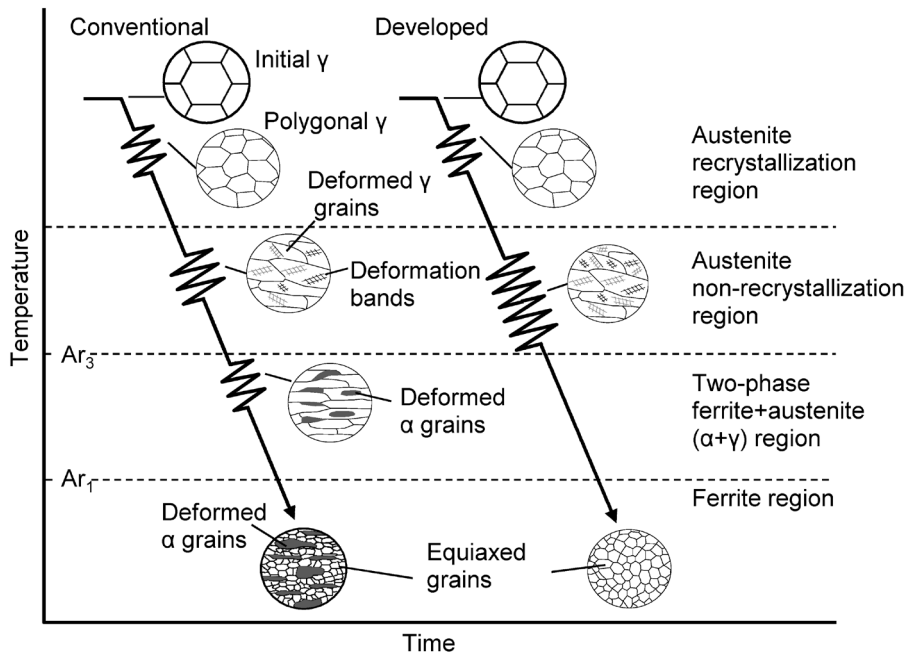


図2 制御圧延の熱加工履歴と目標金属組織の模式図

Fig.2 Schematic illustrations showing temperature profile and target microstructure in the controlled-rolling

Steels	Conventional	Developed
Microstructure		
Mechanical properties	YP=465 MPa, TS=509 MPa, vTrs=-72°C	YP=381 MPa, TS=472 MPa, vTrs=-100°C

図3 開発鋼と従来鋼の金属組織と機械的性質の比較

Fig.3 Comparison of microstructure and mechanical properties of developed and conventional steels

3. 開発鋼板の特徴

3.1 母材特性

開発鋼の化学成分を表2に示す。低温での大入熱溶接HAZ韌性確保の観点から、MA生成による韌性劣化防止の考え方に基づき、C量を0.07~0.08%に抑え、Ca添加によりTiNの微細化を促進し、粒内TiNを核とするBNの生成促進のためBを添加した。

開発鋼の母材特性を表3に示す。TMCP技術を駆使

することにより、開発鋼のYPは要求範囲に適合していると同時に、十分なTSを有している。また、板厚に応じた試験温度-55~-65℃の平均吸収エネルギーが200Jを超えており、良好な低温韌性を有している。

3.2 大入熱溶接継手特性

開発鋼の溶接条件および溶接継手特性を表4および図4、マクロ組織の一例を図5に示す。実際のLPGタンク溶接を模擬して、サブマージアーク溶接(FCBTM法)にて片面1パスでの大入熱溶接を行った結果、入熱量は

表2 開発鋼の化学成分の一例
Table 2 Example of chemical compositions of developed steel plates

Steel	Chemical compositions (mass%)						Ceq ^{*1}
	C	Si	Mn	P	S	Others	
A	0.07	0.24	1.37	0.006	0.002	Ti, B, Ca	0.30
B	0.08	0.19	1.50	0.006	0.001	Ni, Nb, Ti, B, Ca	0.35
Spec.	≤0.14	0.10~0.50	0.70~1.60	≤0.025	≤0.025	-	≤0.41

※1 $Ceq=C+Mn/6+(Cu+Ni)/15+(Cr+Mo+V)/5$

表3 開発鋼の機械的特性の一例
Table 3 Example of mechanical properties of developed steel plates

Steel	Thickness (mm)	Tensile test ^{*1}		Charpy impact test ^{*2}	
		YP (MPa)	TS (MPa)	Test temp. (°C)	vE (J)
A	12	407	475	-55	321
A	20	381	480	-55	267
B	35	407	488	-65	330
Spec.		325~440	440~560	-	≥27

※1 Flat tensile specimen: NK U1

※2 Charpy test specimen: NK U4

表4 溶接条件および継手特性
Table 4 Welding conditions and mechanical properties of welded joints

Thickness (mm)	Welding method	Welding condition				Properties of welded joints								
		Angle of groove	Welding consumable	Pass number	Heat input (kJ/mm)	Tensile test		Test temp. (°C)	Charpy impact test ^{*2}					
						TS ^{*1} (MPa)	Fracture area		Position	Weld metal	Fusion line	FL +1mm	FL +3mm	FL +5mm
20	FCB TM	60°Y	Wire: TRUSTARC TM US-255 Flux: FAMILIARC TM PF-I50LT FAMILIARC TM PF-I50R	1	12.0	472	Base metal	-55	Surface	57	87	82	100	197
						474	Base metal		Back Surface	63	224	167	224	277
						Target properties			440~560	—	≥27(Ave.) ≥19(Each.)			

※1 Flat tensile specimen: NK U2B

※2 Charpy test specimen: NK U4

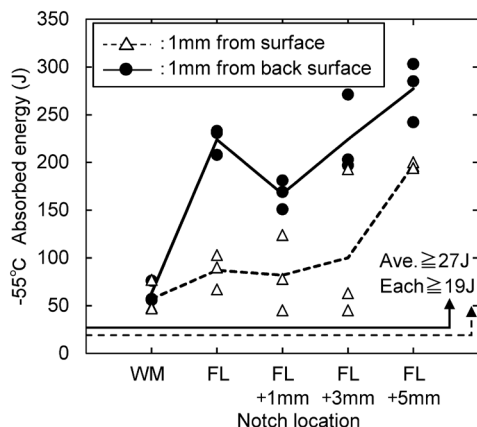


図4 FCBTM溶接継手部の衝撃試験結果
Fig. 4 Impact test results of FCBTM welded joints

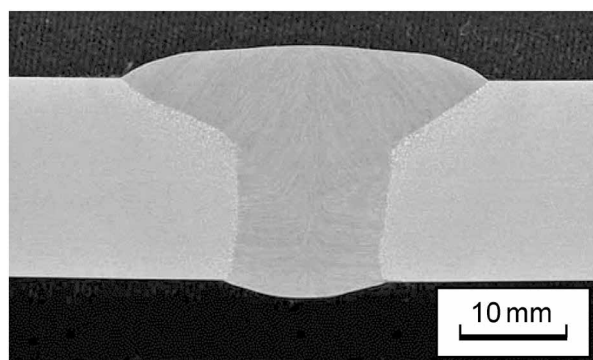


図5 FCBTM溶接継手の断面マクロ組織の一例
Fig. 5 Examples of cross section macrostructure of FCBTM welded joints

12 kJ/mmと大きくなっている。開発鋼を適用した溶接継手のフュージョンライン（以下FLという）近傍のマイクロ組織の一例を図6に示す。開発鋼のマイクロ組織では γ 粒の粗大化が抑制され、粒内フェライトの生成促進により微細な組織になっている。

溶接金属、FLを含むHAZ全てのノッチ位置において、 -55°C の平均吸収エネルギーは50 Jを超えており、継手靱性は良好である。継手硬さ分布を図7に示す。熱影響部における硬さ分布に大きな変化は確認されず、継手強度は確保されている。

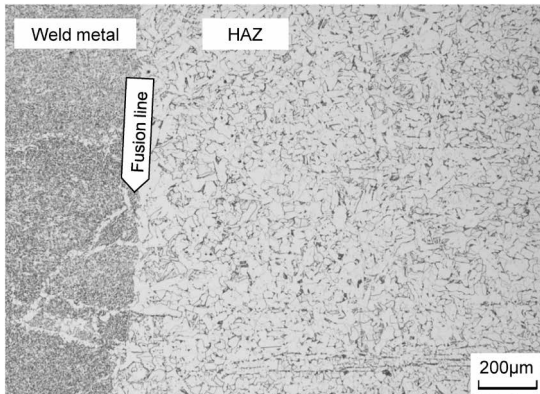


図6 FCB™溶接継手部のフュージョンライン近傍のマイクロ組織の一例
Fig.6 Example of microstructure near the fusion line of FCB™ welded joints

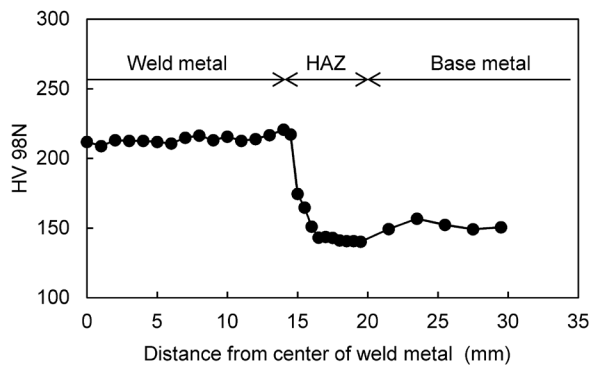


図7 FCB™溶接継手部の継手硬さ試験結果
Fig.7 Hardness test results of FCB™ welded joints

むすび=次世代のクリーンエネルギーとして液化アンモニアの需要増加が見込まれる中、液化アンモニア混載LPG船用タンクに使用される鋼板として、大入熱サブマージアーク溶接（FCB™法）でも十分な継手特性を確保できるYP325 MPa級低温用鋼を開発した。本開発鋼は、低C化によるMA生成抑制、Ca添加を活用したTiN粒子多量微細分散析出による γ 粒粗大化抑制、BNによる粒内核生成促進の組み合わせにより、大入熱HAZ組織微細化を達成している。また、HAZ組織微細化技術とTMCPにより、YPを440 MPa以下に制御した上で良好な母材強度・低温靱性、優れた溶接継手特性を有する鋼板になっている。本開発鋼はその優れた母材特性と溶接継手性能により、液化アンモニアタンクの製作効率向上と安全性確保の両立に寄与するものであり、今後の適用拡大が見込まれる。

参考文献

- 1) 今川博之. 日本金属学会誌. 1977, Vol.41, No.10, p.992-998.
- 2) International Maritime Organization. International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk (IGC Code). 2016.
- 3) 日本海事協会. 鋼船規則 K編 材料. 2021.
- 4) 日本海事協会. 鋼船規則 N編 液化ガスばら積船. 2018.
- 5) 日本海事協会. 鋼船規則 M編 溶接. 2020.
- 6) 安部研吾ほか. R&D神戸製鋼技報. 2005, Vol.55, No.2, p.26-29.
- 7) 笠松 裕ほか. 鉄と鋼. 1979, Vol.65, No.8, p.1232-1241.
- 8) 小関敏彦. 第191, 192 回西山記念技術講座. 2007, p.37.
- 9) 高橋祐二ほか. R&D神戸製鋼技報. 2008, Vol.58, No.1, p.42-46.
- 10) 加藤 拓ほか. R&D神戸製鋼技報. 2011, Vol.61, No.2, p.32-35.
- 11) 田中智夫. 材料. 1981, Vol.30, No.333, p.611-617.
- 12) 橋本 保ほか. 鉄と鋼. 1979, Vol.65, No.9, p.1425-1433.
- 13) 下山哲史ほか. R&D神戸製鋼技報. 2011, Vol.61, No.2, p.11-15.
- 14) 藤内秀人ほか. 材料とプロセス. 2001, Vol.14, No.5, p.1040.