



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

液化水素タンクの実用化に向けた 極低温用鋼の開発

Development of Steels for Cryogenic Use for Practical Use of
Liquefied Hydrogen Tanks

滑川 哲也

Tetsuya Namegawa

日本製鉄（株）

技術開発本部 鉄鋼研究所

高靱性鋼材研究部 主任研究員

筆者の所属する高靱性鋼材研究部では、メタラジーをベースに厚板材料をはじめとする靱性が求められる鋼材を高靱性化する研究を行っている。高靱性鋼が求められる分野のひとつに低温用鋼があるが、近年クリーンエネルギーである液化水素への期待が高まっている。極低温用途では脆性破壊を起こさないオーステナイト系ステンレス鋼¹⁾のみが候補材と考えられてきたが、室温での降伏応力は約200MPaと低い点が課題である。当社には1990年代にWE-NETプロジェクトにて導入した世界で有数の液化水素試験機があることもあり、将来に向けた弾込め研究を2010年代中頃から開始し、液化水素タンク向けに高強度かつ優れた極低温靱性を有する鋼材として高Ni鋼の開発を進めてきた。高Ni鋼の最大の課題は極低温下における脆性破壊の抑制である。研究開始当初では高Ni鋼では無理だという意見が多く、着手されないままであったのだが、いざ評価を進めていくと多分に可能性を秘めた材料であることがみえてきた。高強度な高Ni鋼が適用できれば降伏応力は約600MPaと高いためタンクの大型化がしやすく、水素のサプライチェーンの確立に貢献できる。

液化天然ガスのタンク材料として使用されている9% Ni鋼は110Kでの十分な靱性を有しているが^{2,3)}、液化水素の温度である20Kにおいても十分な靱性を確保するにはさらなるNi添加やマイクロ組織の造り込みが必要になると想定される。検討した一例ではNiを増量した極低温用15% Ni鋼にて良好な20K靱性が得られている。ここに、高Ni鋼の極低温靱性とその支配因子の一部を紹介するとともに、今後の展望を述べる。

1 極低温用15% Ni 鋼の研究開発

供試鋼は真空溶解によって製造した15%のNiを有する厚さ100mmのインゴットを熱間圧延して厚さ20mmの板にしたものである。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、二相温度からの急冷、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。ラメラライジング処理をすることで、低温靱性を向上させるとされる安定な残留オーステナイトを確保している⁴⁾。図1に示すように、細粒の焼戻しマル

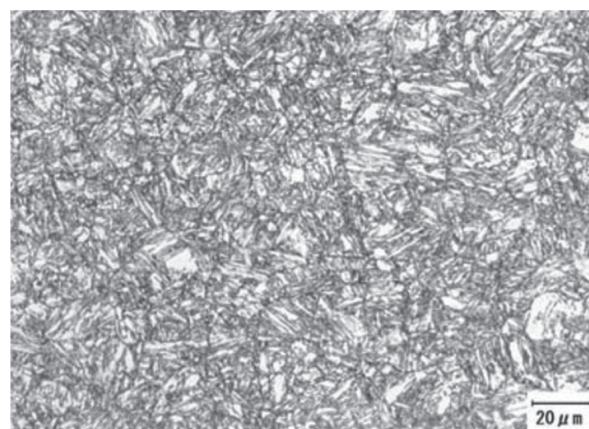


図1 15% Ni鋼母材のマイクロ組織

テンサイト組織が得られた。

板厚中央から圧延垂直方向に採取した引張試験を行い、様々な温度での応力－ひずみ曲線を得た。低温靱性に大きく影響すると考えられる20Kでの評価は、液化水素中で実施した。引張試験の結果を図2に示す。室温では降伏応力(0.2%耐力)は約690MPa、引張応力は約790MPaであり、20Kでは降伏応力は約850MPa、引張応力は約1600MPaであった。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が降伏応力の増加は引張応力の増加ほど大きくはなかった。

15% Ni鋼の水素脆性を高圧水素下での低ひずみ速度引張試験にて評価した。試験片は板厚中央から圧延垂直方向に採取し、水素ガス圧45MPa、ひずみ速度 $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と大気中、ひずみ速度 $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて評価した。高圧水素下での絞りりと大気中での絞りの比である相対絞りは0.95と良好であった。高圧水素下での引張破面を図3に示すように、水素脆化の特徴である破面は観察されなかった。

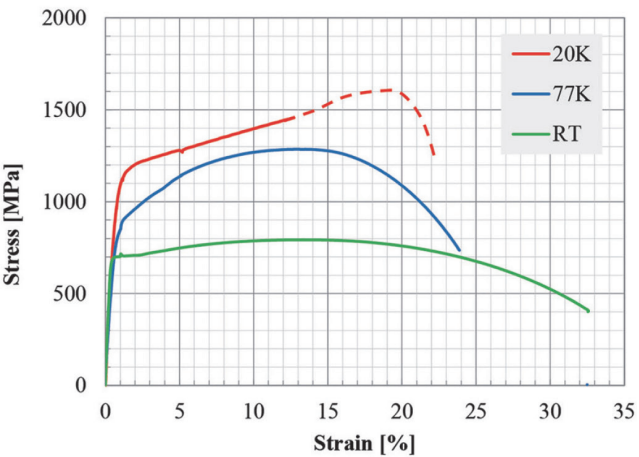


図2 15% Ni鋼の引張試験結果(破線はストロークから推定)
(Online version in color.)

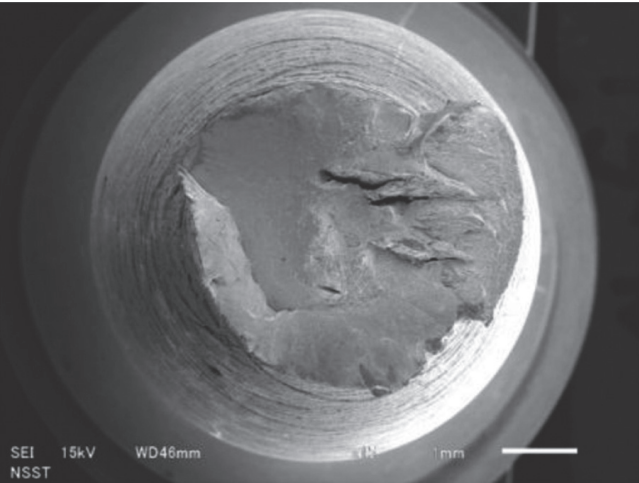


図3 高圧水素下での引張破面

15% Ni鋼の溶接継手の破壊靱性をASTM:E1820-13⁵⁾に基づいてJ-R曲線試験にて評価した。15% Ni鋼母材とLNG用高Ni鋼と同様の70% Ni溶接材料を用いて溶接継手を作製した。溶接方法は電流140A、電圧25V、入熱12～21 kJ/cmで60°X開先のSMAW溶接である。1/2インチのCT試験片(厚さ12.7mm)を圧延垂直方向に採取した。フュージョンライン(FL)ノッチは、ノッチ先端に溶接金属を半分含むものであり、そこから熱影響部(HAZ)側に1mmの位置はHAZ1mmノッチとした。初期亀裂長さは14mmで、先端2mmは疲労亀裂である。試験温度は20Kであり、亀裂長さは除荷コンプライアンス法にて推定した。荷重と変位からJ-積分値を計算し、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} に換算した。

J-R曲線試験の結果を図4に示す。図中のWMは溶接金属、BMは母材である。WMのJ-積分が最も大きく、HAZのJ-積分はWMに近づくほど良好であった。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。図5に示す K_{Ic} は母材および溶接継手ともに、

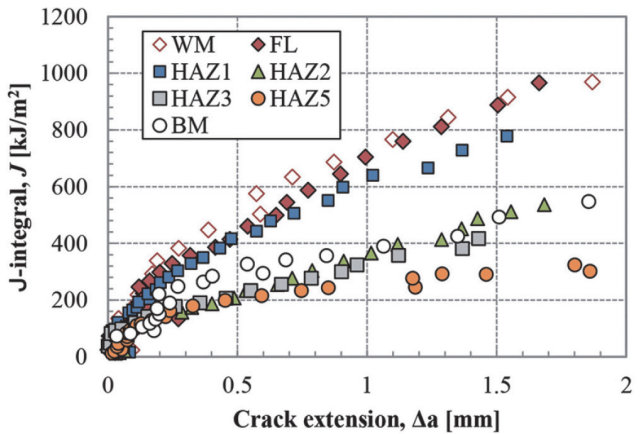


図4 15% Ni鋼の溶接継手におけるJ-R曲線 (Online version in color.)

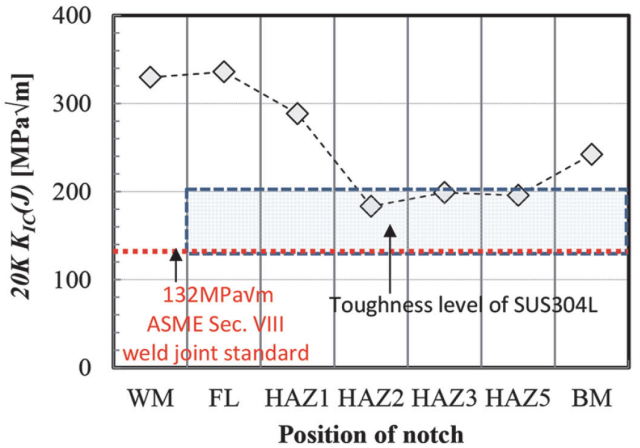


図5 15% Ni鋼の溶接継手における20K K_{Ic} (J) (Online version in color.)

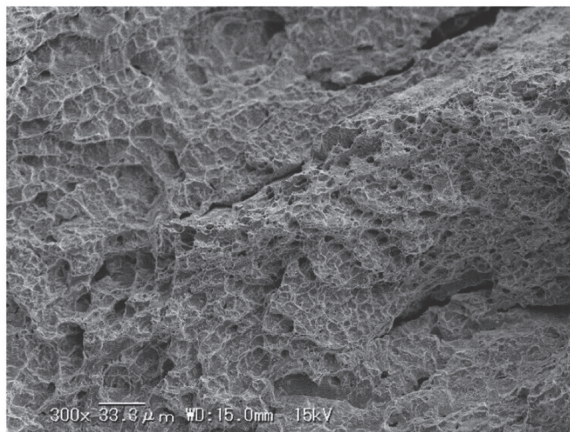
2 今後の展望

液化水素タンク向けの材料として15% Ni鋼は良好な極低温靱性を示すことがわかりつつある。Niを多量添加することで9% Ni鋼以上に細粒化や安定な残留オーステナイトの確保、さらには低温強度の上昇抑制がなされ、靱性が改善しているものと考えられる。高Ni鋼を液化水素用途で使用していくには、上記靱性支配因子の明確化や必要Ni量の検討、水素適合性のさらなる評価が求められる。靱性支配因子については破壊形態と併せての検討が重要で、高Ni鋼では最弱リンク型の脆性破壊というよりは局所的な脆性き裂のアレストを繰り返すような破面となっており、知見を深めていき高Ni鋼の安全性確立につなげたい。必要Ni量についてはユーザー及びミルメーカー双方のコストに直結するため、メタラジと破壊力学の観点から必要量を見極めたい。水素適合性については低温タンクが大地震を受ける実際のケースを想定すると、予歪かつ低温下における水素適合性の評価を拡充していきたい。液化水素タンク向け高Ni鋼の評価は国プロでの実施が決まっており⁷⁾、水素適合性の評価に加えて、実大スケールのアレスト性評価等を含めて実用化に向けて活動をしていく予定である。

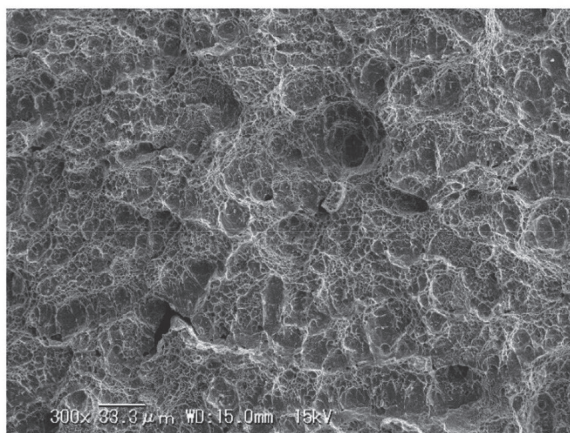
参考文献

- 1) 藤井秀樹：圧力技術, 42 (2004), 154.
- 2) 本郷進, 久保尚重：溶接学会誌, 63 (1994), 95.
- 3) 町田進, 石倉則義, 久保尚重, 片山典彦, 萩原行人, 有持和茂：圧力技術, 29 (1991), 341.
- 4) 矢野清之助, 桜井浩, 三村宏, 脇田信雄, 小沢勉, 青木宏一：鉄と鋼, 59 (1973), 752.
- 5) American Society for Testing and Materials : Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness. E1820-13 (2014).
- 6) The American Society of Mechanical Engineers : ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Section VIII, Div. 1 (Rules for Construction of Pressure Vessels), (2001).
- 7) T. Kawabata : Material Reliable Evaluation Program for a Large Capacity Liquefied Storage Tank in Japan. Proc 33rd Int Offshore and Polar Eng. Conf., Ottawa, ISOPE2023, (2023).

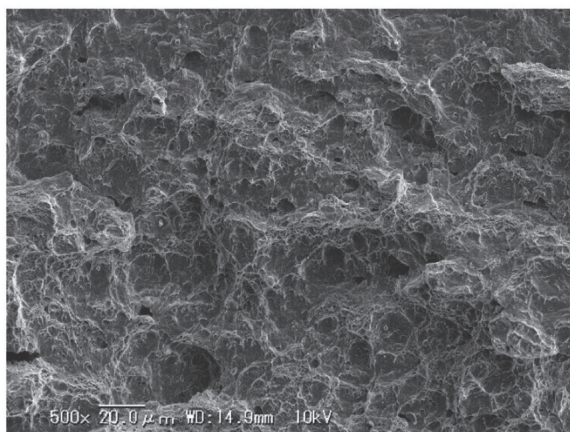
(2023年12月19日受付)



(a) Weld metal



(b) HAZ2



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

図6 15% Ni鋼の溶接継手における破面SEM像

20KにおいてSUS304Lと同等以上であり、ASME規格値の $132\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ⁶⁾を達成する十分な靱性を有していた。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り、へき開破壊は観察されなかった。

先輩研究者・技術者からのエール

東京大学 大学院工学研究科 教授

川畑 友弥

滑 川さんが躍動の記事を執筆されるとお聴きし、多くの面でお世話になっている身として、コメント役をお引き受けしたいと考えた。そもそも、滑川さんとお会いしたのは15年ほど前、コンテナ船大型化を背景とし、日本海事協会さんが企画・主催された極厚鋼材の脆性亀裂伝播停止能に関する研究会でのことで、当時は私が企業に在籍し、滑川さんはまだ東京大学の大学院生であった。その後の時の流れにより、滑川さんと私の所属が入れ替わる形になり、後に私は滑川さんの指導教員であった栗飯原先生から研究室をパトタッチいただくこととなった。私が東大に赴任してから研究室では卒業して不在であるはずの滑川さんの名前を良く聞くことになった。それは修士論文で手掛けられた局所限界破壊応力理論に立脚した脆性亀裂伝播に関する統合モデルを「滑川モデル」と呼び、さらにそれを後輩たちが修正したものを「修正滑川モデル」などと呼んでそのプログラムが発展していったからである。滑川さんは既に富津に赴任されていたが、遠くでくしゃみをされていたはずだ。

脆性亀裂伝播はまだ完全に理解されていない複雑な物理現象であり、研究者の興味を惹きつけ続けている。高速亀裂伝播に関する理論研究はMott (1948) やYoffe (1951) など理論物理研究者たちの論文に端を発すると

言われるが、その高い工業的価値によりすぐに工学研究に応用された。我が国においても大戦後の造船業劇的成長を背景に、1954年には初めての系統的な実験結果が、1958年には良質な理論研究が運輸技術研究所（現在の海上・港湾・航空技術研究所）から報告され、1960年からは東京大学からも次々と研究論文が出された。その後、船舶のみならずラインパイプ、原子力、水圧鉄管、貯槽構造物へのその技術が展開され大型鋼構造物の信頼性向上に貢献した経緯は誰もが知るところである。私も滑川さんもその流れの中に居る。

今、滑川さんが手がけているのは水素社会への変革を支える全く新しい大型貯槽用材料の提案とその信頼性研究である。温度や腐食環境という観点で鋼材にとって未踏領域への挑戦と言える。また頻発する大地震時による構造物の損傷進行やリスク評価についてもさらに慎重な取り扱いが必要になってきている。何よりも不安定破壊による全体崩壊事故防止の観点から鋼材への必要性能やミクロ組織設計指針を明確化しなくてはならない。こうして時代が変わりニーズが変化しても、確かな技術だけが将来を切り拓いていくことができると信じている。滑川さんには、ますますのご発展をお祈りし、今後も応援する次第である。

JFEスチール(株)スチール研究所 主席研究員

田川 哲哉

滑 川さんとは、彼が東京大学栗飯原研究室の学生であった時代（恐らく、2011年頃）に出会いました。当時大学教員であった私は、頻繁に栗飯原研の設備をお借りして実験を行っていました。訪問した日の夜は、欠かすことなく、栗飯原研の大学院生の皆様とお酒を交わし、議論を楽しんでいた記憶があります。滑川さんはその中の一人でした。彼は2013年に日本製鉄に入社、私は訳あって2015年にJFEスチールに転職しましたので、再会する機会がなかなかありませんでした。2022年のISIJ春季大会で偶然お会いする機会があり、学生時代の彼の愛称「なめちゃん」と呼びとめて、思い出話や技術議論を楽しめました。

私は35年間、「鉄鋼」「破壊・破壊力学」「溶接」をキーワードとして仕事をしてきました。厚板分野ではこれらキーワードに精通したエンジニアが必須ですが、これらのワードも既に十数年前から大学では絶滅危惧分野と言われており、この分野で次代を担うエンジニアの減少が懸念されています。その中で、滑川さんはこれらキーワード分野の魅力を大学で感じ取り、製鉄業に足を踏み入れた貴重な人材だと思っています。

2050年のカーボンニュートラルに向け、エネルギーメディアが段階的に変遷しようとしています。水素に関わるメディア、すなわち、アンモニア、高圧水素ガス、液体

水素など、いずれも移送・備蓄設備はこれまでにない過酷な条件に曝されます。現状、安全性の担保、合金コスト抑制の相反する観点から複線的な候補材料が挙げられている段階です。滑川さんが取り組んでいる高Ni鋼は、その候補材料の一つです。LNG温度（-162℃）までは9% Ni鋼が既に実用されていますので、液体水素温度（-253℃）をターゲットにした15% Ni鋼はその延長にあるとも言えますが、へき開型の不安定破壊を生じ得るBCC鋼にとって、-253℃は未知の領域です。優れた低温靱性が既にラボでは確認されているようですが、備蓄設備への実適用に至るまでには、数々の壁が待ち受けていると思います。また、1960年代に開発された9% Ni鋼ではありますが、極低温・応力下での残留オーステナイトの振舞いや高靱化への寄与など、冶金学観点到まだ不明な点が残されています。

ラボ検討から実用に至る道筋、冶金学的知見の究明の両面で、滑川さんには今後、問題と苦勞が待ち受けていることと思います。これらを乗り越えることで、「鉄鋼」「破壊・破壊力学」「溶接」分野のプロ意識が醸成され、次代を担うエンジニアとして成長していくことと思います。同業他社の身ではありますが、心より期待していますよ。がんばれ！なめちゃん。