

特集：低温用鋼

低温用鋼の製造方法

日本製鉄株式会社
加茂孝浩

1. はじめに

低温用鋼は、JIS では低温下で使用される容器設備及び構造用として低温じん性および溶接性を重視して製造された鋼材として定義され、使用温度によって炭素鋼、低合金鋼、ニッケル (Ni) 鋼などが用いられる。液化石油ガス (LPG) や液化天然ガス (LNG) などの旧来化石エネルギーの貯蔵・運搬のみならず、アンモニア (NH₃) や水素 (H₂) などの非化石エネルギーの貯蔵・運搬、更には CCS (二酸化炭素回収・貯蔵) 対応のための二酸化炭素の輸送運搬など様々な用途に使用される。低温用鋼には、その内容物の種類に応じて強度や破壊じん性のみならず環境腐食特性など様々な特性が要求される。必要特性を満足する高品質な鋼板を安定的に製造するには、その製造方法が重要となる。本稿では、低温用鋼の製造方法について、その種類や特徴を整理したうえで、具体的な鋼板の開発・実用化事例を述べる。

2. 鋼板の製造方法

図 1 に鋼板の各種製造方法、図 2 には各種製造方法におけるマイクロ組織を示す¹⁾。代表的な製法として、熱処理と TMCP (Thermo Mechanical Control Process:熱加工制御法) があげられる。

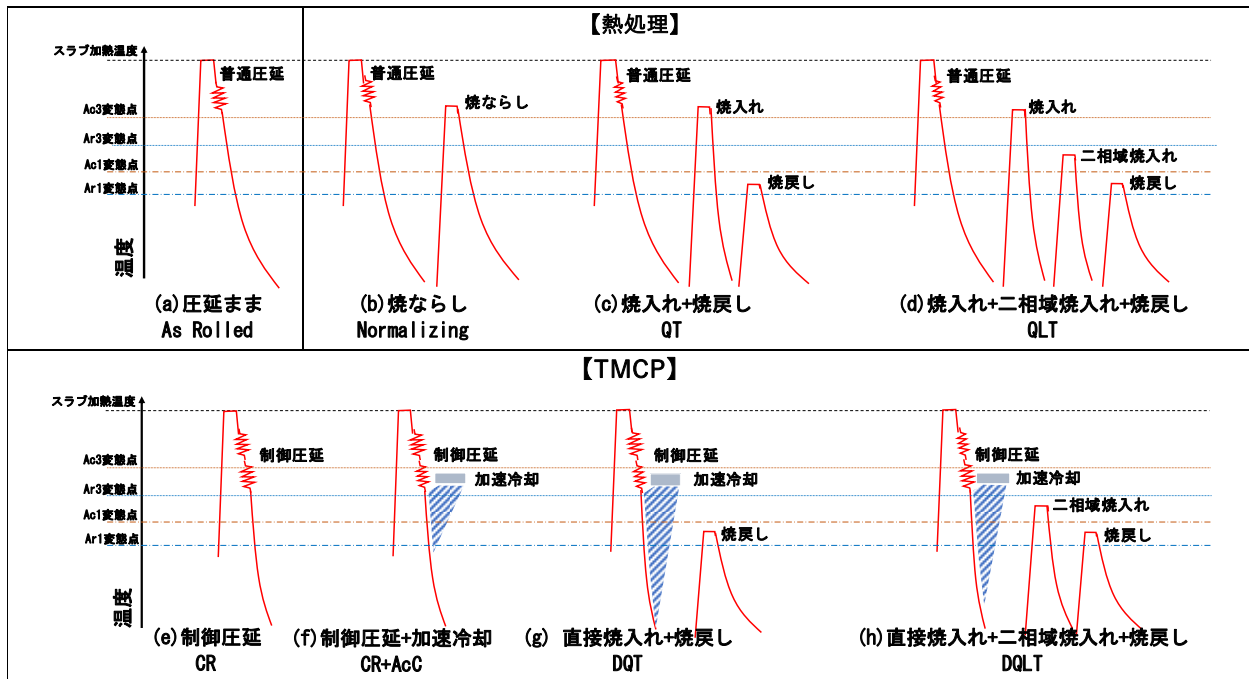


図 1 鋼材の製造方法

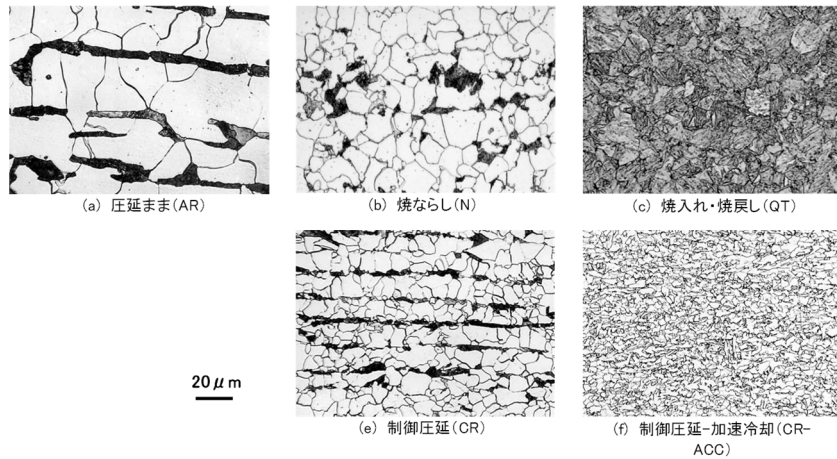


図2 製造方法別の鋼材マイクロ組織¹⁾

2.1 熱処理

熱処理としては、用途に応じて焼ならし（ノルマ）、焼入焼戻し（QT）などが選定される。焼ならしは加工による残留応力低減やマイクロ組織の均一化による強度やじん性の安定化を目的とし、オーステナイト（ γ ）温度域（ A_{c3} 温度以上）に加熱保持後に空冷を行う（図1（b））。等軸状フェライト（ α ）とパーライト組織が代表的なマイクロ組織である（図2（b））。焼入れは、水冷など静止空気中よりも迅速に冷却することによりベイナイトやマルテンサイト（ α' ）などの硬質組織を生成させることによる強度上昇を目的とし、 γ 温度域に加熱保持後に急冷する。焼戻しは、焼入れまま組織で課題となる過度の硬化や、低じん性および残留応力などを緩和し安定化させることを目的とし、 A_{c1} 温度以下に加熱保持後に空冷を行う（図1（c））。

QT材において、用途によってはQ処理とT処理の間で二相域熱処理が実施される。低YR（＝降伏比、降伏強度YS/引張強度TS）が要求される建築構造物用鋼板²⁾ やじん性安定化のために残留 γ を分散させるLNGタンク向け9%Ni鋼³⁾ におけるL処理（図1（d）のLamellarizing）が代表例である。図3には二相域熱処理の模式図を示す⁴⁾。 α' 組織を出発材として二相域加熱によりラス α' のラス境界に沿ってNiが濃縮した γ が微細に析出する。加熱温度が高いほど加熱温度における γ 量は多いが、 γ におけるNi濃度は低下するため、Case1の場合には γ は冷却中に α' 変態して焼戻し α' およびフレッシュ α' の二相組織となる。一方、加熱温度が低めのCase2では γ へのNi濃化が進むため、冷却後には焼戻し α' および残留 γ の二相組織となる。9%Ni鋼ではCase1に相当するL処理にてNi濃度の高い α' を生成させたいうで、局所的な成分濃化域ではCase2に相当する焼戻しを実施することでより多くの γ を生成させる。なお、残留 γ 生成による低温じん性向上機構については、本特集号の『低温用鋼の組織と強度・じん性 5.2項』を参照頂きたい。

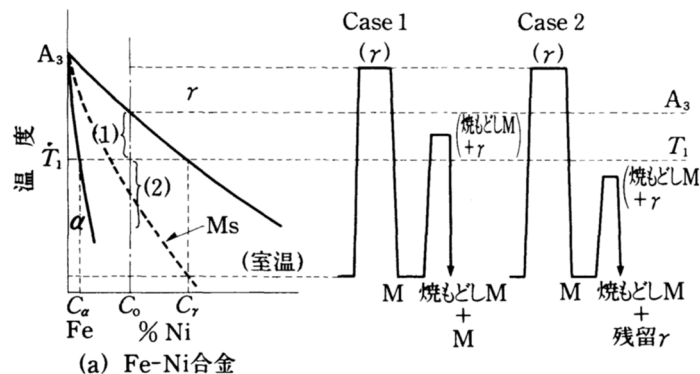


図3 二相域熱処理の模式図⁴⁾

2.2 TMCP

TMCP は制御圧延と加速冷却を組み合わせたプロセスであり、マイクロ組織の微細化を通じて鋼材の強度やじん性を向上させる方法である。図 4 には TMCP 鋼とノルマ鋼における炭素当量と強度および必要予熱温度の相関を示す⁵⁾。炭素当量とは炭素以外の元素の影響力を炭素量に換算したものとして (1)、(2) 式が代表的であり、標準的な溶接条件 (SMAW, 17kJ/cm) において C_{eq} (JIS, WES) 値が 0.5% 以下の場合に (3) 式に示す最高硬さの推定式が成立する。

$$C_{eq}(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu + Ni}{15} + \frac{Cr + Mo + V}{5} \dots (1)$$

$$C_{eq}(JIS, WES) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Si}{24} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{4} + \frac{V}{14} \dots (2)$$

$$Hv \max = (666 \times C_{eq}(JIS, WES) + 40) \pm 40 \dots (3)$$

TMCP を用いるとノルマ鋼に比べより低い炭素当量値で高強度化を図ることができ、溶接施工における予熱作業の負荷軽減などのメリットが生まれる。TMCP 鋼は造船、建築、海洋構造物、ラインパイプ、建設・産業機械等様々な分野で適用され、低温用鋼においても広く活用されている。

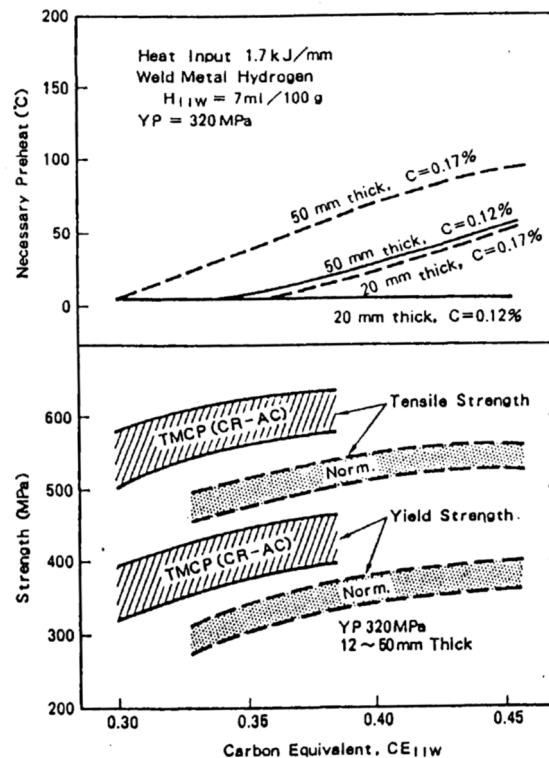


図 4 TMCP 鋼とノルマ鋼における炭素当量と強度および必要予熱温度の相関⁵⁾

3. TMCP における組織制御

図 5 には TMCP における厚板製造プロセス概要およびマイクロ組織の変化も含めて示す⁶⁾。制御圧延は γ の未再結晶温度以下での圧延制御による歪導入を通じて $\gamma \Rightarrow \alpha$ 変態の核生成サイトを増加させて結晶粒径の微細化を実現する。加速冷却においては α 変態温度の低下を通じた結晶粒微細化や、

ベイナイトや α' 生成による強度上昇を実現する。製造ラインにおいては、連続鋳造 (CC) で製造したスラブの加熱を行う加熱炉、再結晶域における幅出し圧延を主に行う粗圧延機、未再結晶域圧延も活用した最終仕上げを行う仕上圧延機、圧延後に種々の冷却条件を制御可能なオンライン加速冷却設備などから構成され、加速冷却装置の前段に設置されたホットレベラーによる形状矯正を通じた加速冷却の均一化が図られる。

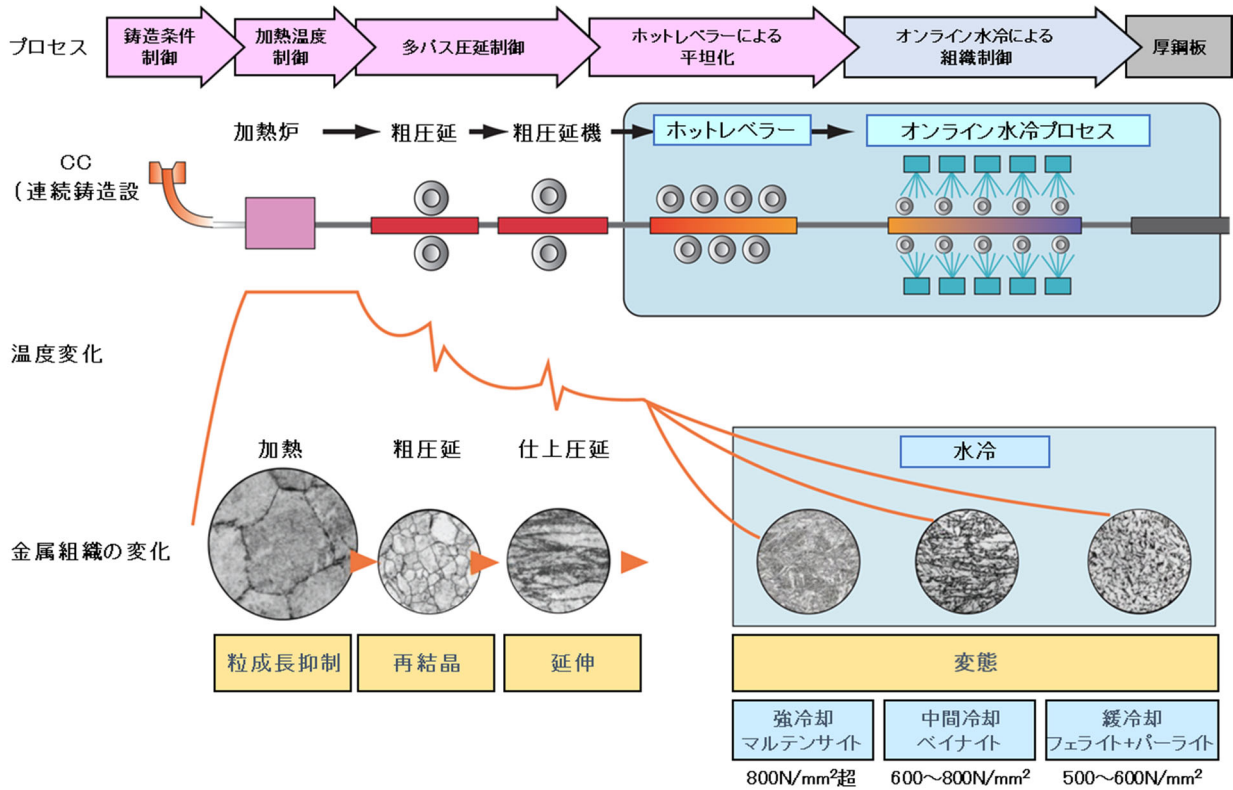


図5 厚板製造プロセス”TMCP”の概要と金属組織の変化の様子⁶⁾

図6には仕上げ圧延温度と圧延後の冷却速度が強度およびシャルピー衝撃試験結果に及ぼす影響、図7はその際のマイクロ組織変化の一例を示す⁷⁾。圧延後空冷の場合には、強度は圧延仕上温度の低下とともに上昇し、じん性は仕上温度の低下とともに A_3 温度までは改善する。再結晶温度域 (図中温度域 I) では再結晶による等軸細粒化、未再結晶温度域 (図中温度域 II) では γ 粒の扁平化と歪の導入、および冷却過程における細粒 α の生成を通じた細粒化によりじん性が改善する。 A_3 温度以下の二相域圧延域 (図中温度域 III) で圧延した場合には、シャルピー衝撃試験の破面にセパレーションと呼ばれる圧延面に平行な層状の割れが発生する場合がある。セパレーションが発生した場合、吸収エネルギー値は低下するが延性ぜい性破面遷移温度は低下 (=改善) する。圧延仕上温度をさらに下げた場合には強度は上昇するもののじん性は劣化しており、圧延段階における混粒化がじん低下の一因となる。圧延後水冷の場合、仕上圧延温度が A_3 温度以上の場合は圧延仕上温度が高いほど高 TS、低 YS となり、じん性は劣化する。これは高温域の粗粒組織から水冷するほど焼入性が上がり、ベイナイトと α の二相組織になるためである。非水冷材と比較すると水冷材のほうが強度は上昇するが、じん性は劣位傾向にあり、圧延仕上温度の制御による細粒化が重要となる。

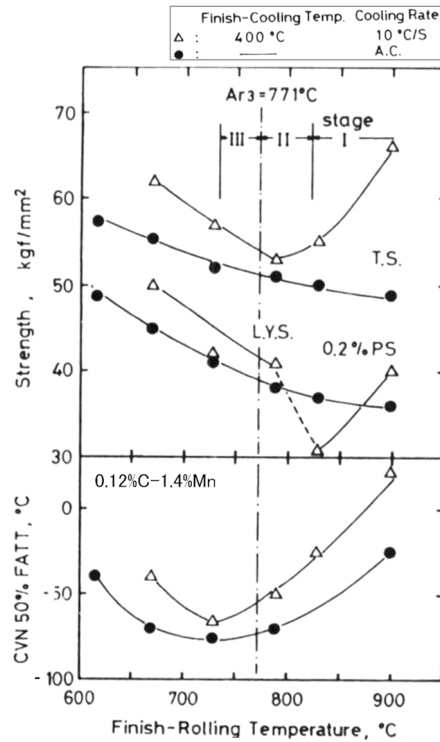


図 6 圧延仕上げ温度と圧延後冷却速度が強度およびシャルピー衝撃試験結果に及ぼす影響⁷⁾

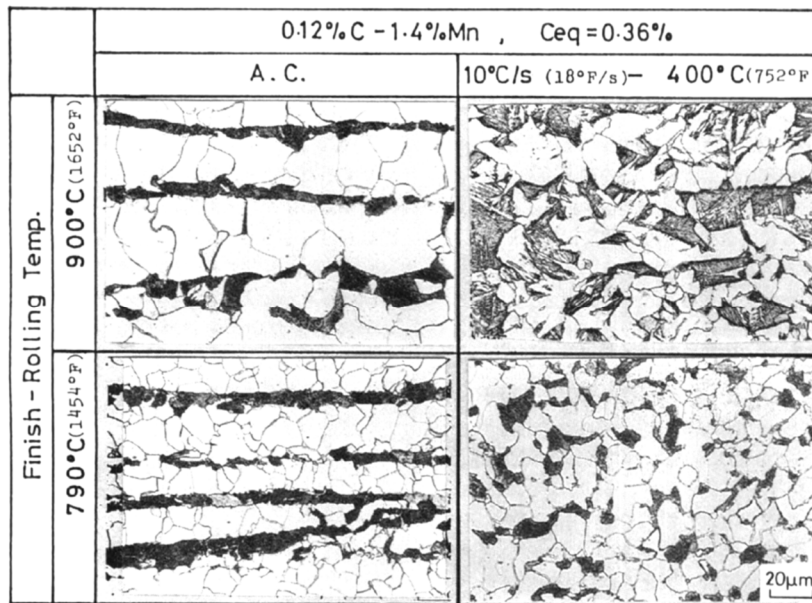


図 7 圧延仕上げ温度と冷却条件がマイクロ組織に及ぼす影響⁷⁾

図 8 には圧延後の冷却速度が強度とじん性に与える影響を示す⁷⁾。TS は冷却速度の増加とともに上昇し、冷却停止温度が低いほど TS の上昇度は大きい。冷却速度の増加にともなう TS 上昇は、 α の微細化とベイナイトなどの硬質相の体積率増加によるものである。じん性は冷却停止温度を 400°C 以下にすると劣化が大きくなるが、これは島状マルテンサイトが増加したことによる。

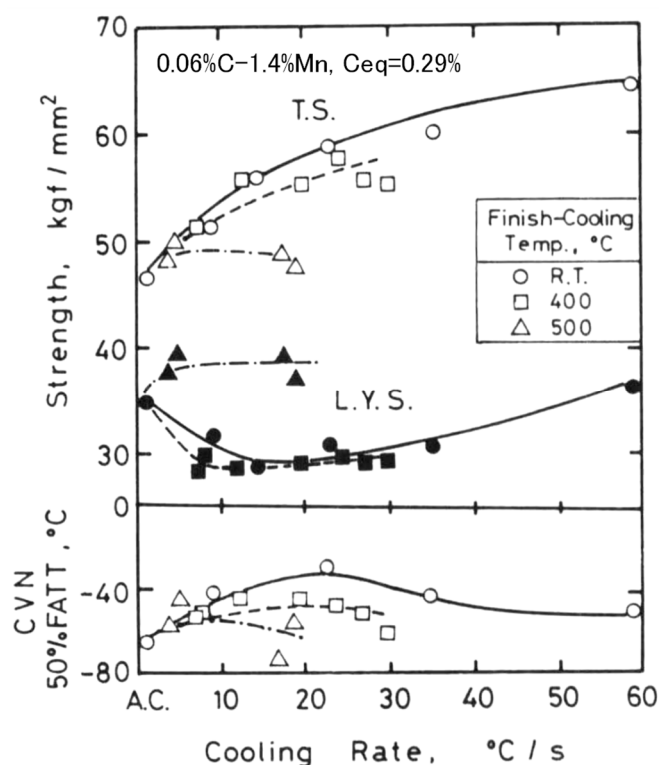


図8 冷却速度および冷却停止温度が強度、じん性に与える影響⁷⁾

4. TMCP を活用した低温用鋼

低温用鋼として、TMCP を活用した高機能鋼が開発、実用化されている。本章ではそのいくつかを紹介する。

4.1 アンモニアタンク用 TMCP 鋼

アンモニアは以前から肥料や化学製品の基礎材料として利用されてきたが、近年は水素キャリアとしてや燃焼しても CO₂ を発生しないエネルギー源として注目されている。これはアンモニアが比較的容易に液化できることから大量輸送・貯蔵に適しており、さらに既存インフラを活用した大規模なバリューチェーン（価値連鎖）構築が可能であるためである⁸⁾。一方、液化アンモニアは鋼板に応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking:SSC）を発生させることが古くから知られており、特に高強度鋼において SCC 感受性が高いことが報告されている⁹⁾。このため、貯蔵タンクの大型化に向け、耐 SCC 特性に優れた高強度鋼が必要となる。

表 1 および図 9 にはアンモニアタンク用 TS610MPa 級 TMCP 鋼板の化学成分、機械特性およびマイクロ組織の一例を QT 鋼と比較して示す¹⁰⁾。なお図中の AFB はオースフォームドベイナイトの略語であり、TMCP 鋼であることを意味する。TMCP 鋼では QT 鋼に比べ炭素 (C) 量および溶接割れ感受性指数 P_{CM} 値が低位である。強度レベルは同一ながら TMCP 鋼のほうがじん性が高位であり、TMCP 鋼ではベイナイト組織の微細化により高靱じん化が達成されている。

表 1 鋼板の化学成分および代表的機械特性¹⁰⁾

	製造法	板厚	化学成分[mass%]					引張試験		シャルピー衝撃試験	
			C	Si	Mn	others	P _{cm}	YS[N/mm ²]	TS[N/mm ²]	vE-40°C[J]	vTrs[°C]
開発鋼	TMCP	45mm	0.09	0.32	1.50	Mo,Nb,V,Ti	0.19	515	645	248	-57
比較鋼	QT	40mm	0.11	0.30	1.41	Cu,Ni,Nb,V	0.23	545	642	156	-22

$$P_{CM} = C + Si/30 + 1/20 Mn + 1/60 Ni + 1/20 Cr + 1/15 Mo + 1/20 Cu + V/10 + 5B$$

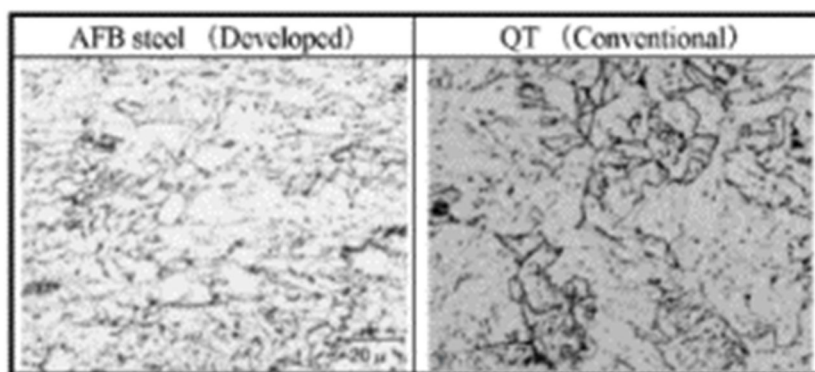


図 9 鋼板のマイクロ組織 (1/4t、L 方向)¹⁰⁾

図 10 にはアンモニア SCC 試験結果を示す¹⁰⁾。母材および溶接継手の表層近傍から採取した板状試験片について、25°Cの液化アンモニア中に4点曲げ応力付与状態で浸漬し、定電位負荷（アノード分極）により SCC を促進させた。耐アンモニア SCC 特性は QT 鋼に比べ TMCP 鋼で優位であり、TMCP 鋼では母材と溶接継手ともに負荷応力 $1.0\sigma_y$ （降伏応力）でも割れが発生しなかった。TMCP 鋼では QT 鋼に比べ低 C かつ低 P_{CM} 値のため溶接部の硬さが低いこと、また図 11¹⁰⁾ 示す鋼板表裏面硬さが TMCP 鋼では QT 鋼に比べ低いことが良好な耐 SCC 特性を実現している。以上のように、TMCP の活用により高強度のアンモニアタンク用鋼が製造可能となる。

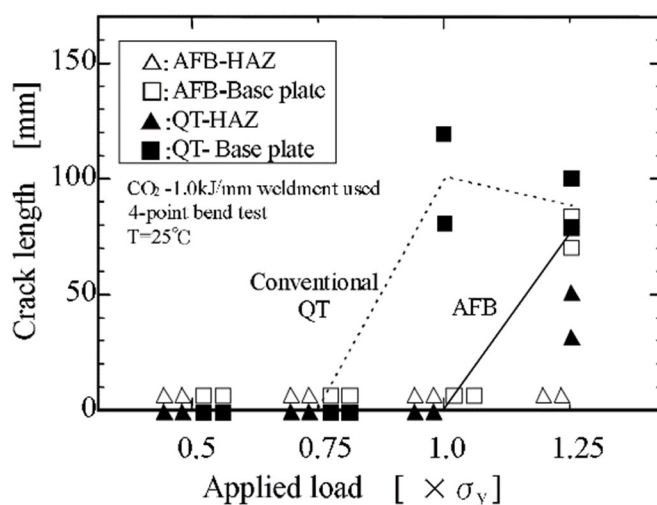


図 10 アンモニア SCC 試験結果¹⁰⁾

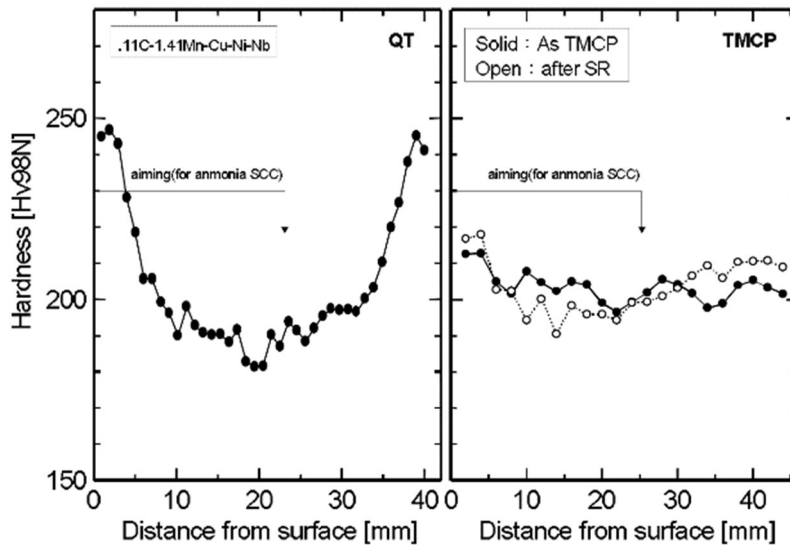


図 11 板厚方向の硬さ分布の比較 (TMCP 鋼 (AFB) と QT 鋼) ¹⁰⁾

4.2 LNG タンク向け 7%Ni-TMCP 鋼

9%Ni 鋼は、1944 年に米国クリーブランドで発生した 3.5%Ni 鋼製 LNG タンクの爆発事故を契機に米国 INCO 社で開発され、1952 年に ASTM (米国試験材料協会) に規格化されて以来、長年にわたり LNG タンクに適用されている。ただしレアメタルであるニッケルを多量に含有することから省資源化や鋼材価格変動の課題があり、LNG タンクに適用可能な低ニッケル鋼板として 7%Ni-TMCP 鋼が開発・実用化された。

表 2 に 7%Ni 鋼の規格規定について 9%Ni 鋼と比較して示す。熱処理方法が異なる以外、強度やじん性等の要求値は同等である。表 3 および図 12 には 7%Ni 鋼と 9%Ni 鋼の化学成分および製造方法を示す ¹¹⁾。7%Ni 鋼では、9%Ni 鋼に比べ Ni 量を低減した分、Mn や Cr、Mo で焼入性を補填している。また製造方法は 9%Ni 鋼の QT に対し、TMCP が適用されている。TMCP 条件の最適化による α' 組織の微細化に加え、中間熱処理 (L 処理) を適用することで残留 γ 生成促進が図られている。

表 2 7%Ni 鋼および 9%Ni 鋼の規格規定 (低温压力容器用ニッケル鋼板 JIS Z 3127:2013)

鋼種の記号	Ni量[%]	熱処理	最低使用 可能温度	機械的性質		
				降伏点または 耐力[N/mm ²]	引張強さ [N/mm ²]	シャルピー 吸収エネルギー[J]
SL7N590	6.0~7.5	熱加工制御後焼戻し (必要に応じて中間熱処理)	-196°C	590以上	690~830	41以上 (-196°C)
SL9N590	8.5~9.5	焼入焼戻し (必要に応じて中間熱処理)				

表 3 7%Ni 鋼の化学成分 (mass%) ¹¹⁾

材料		化学成分 [mass%]						製造方法
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	
開発鋼	成分A (7.1%Ni)	0.05	0.05	0.8	7.1	added	added	TMCP (advanced)
	成分B (6.3%Ni)	0.05	0.06	1.0	6.3	added	added	
9%Ni (比較鋼)		0.05	0.22	0.65	9.2	Tr.	Tr.	RQ-T

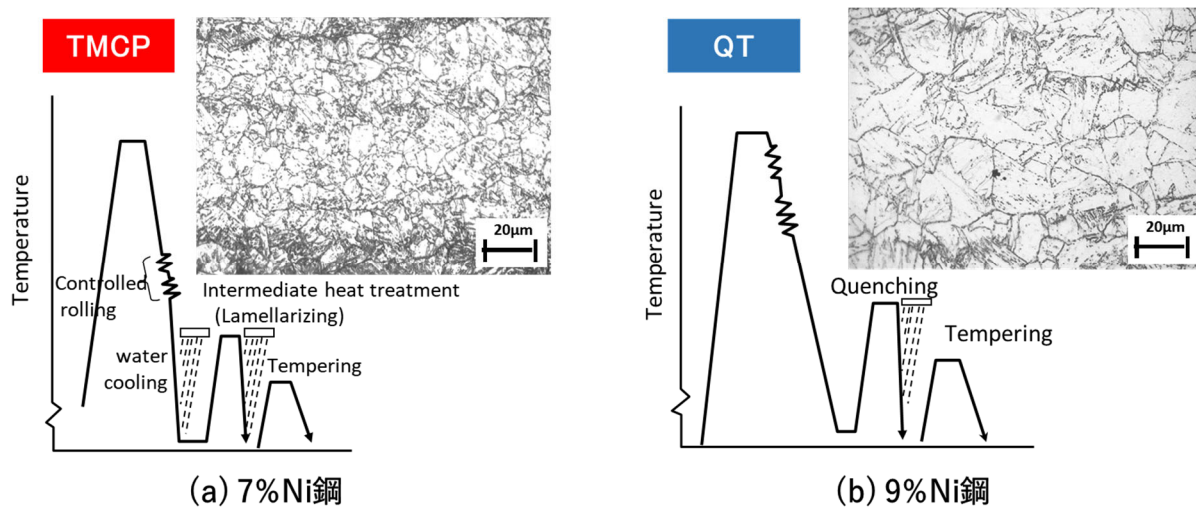


図 12 7%Ni 鋼の製造方法 ¹¹⁾

図 13 には 7%Ni 鋼の実機圧延材における残留 γ 量を 9%Ni 鋼と比較して示す ¹¹⁾。板厚 6~50mm の広い範囲で 9%Ni 鋼と同等以上の残留 γ 量が確保されている。図 14 には 7%Ni 鋼の溶接継手 CTOD 特性に及ぼす化学成分の影響を示す ¹¹⁾。Ni 量を単純に低減させた材料 (A1) では継手 CTOD 特性が劣化する。ただしノッチ位置を FL (溶融線、溶接金属と溶接熱影響部の境界) とした場合には特性劣化が明確ではない。これは LNG タンク用鋼においては溶接金属に軟質のニッケル基溶接材料が用いられるためであり、ノッチ位置を Toe 部 (溶接止端部) として溶接金属から離れた場合には CTOD 特性劣化が顕在化する。そこで低 Si 化 (A2 材)、さらに焼入性の調整を図る (A3 材) ことで Toe 部 ノッチにおいても良好な継手 CTOD 特性が確保可能となる。7%Ni 鋼はぜい性亀裂の発生阻止特性、亀裂伝播停止特性など様々な試験が評価され、溶接部の想定欠陥からのぜい性破壊に対する安全性を破壊力学に基づき検討した結果、9%Ni 鋼と同等の破壊特性を有し、LNG タンクの内槽用材として安全に使用できることが確認された ¹²⁾。

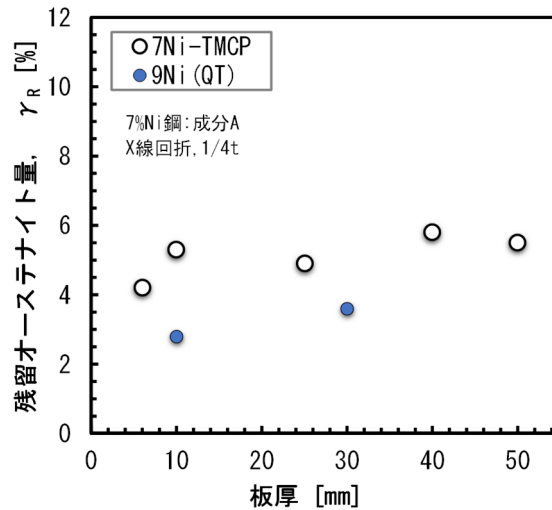


図13 7%Ni鋼の残留 γ 量¹¹⁾

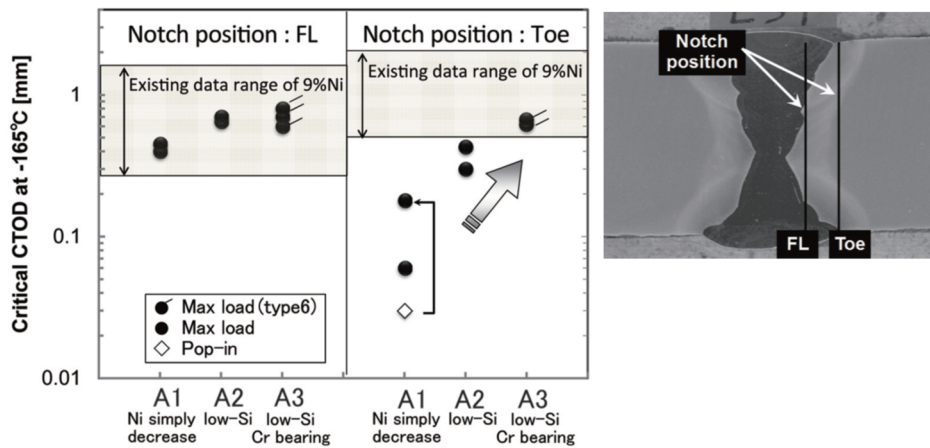


図14 Si低減、Cr増加による継手CTOD特性¹¹⁾

5. おわりに

低温用鋼の製造方法について、その種類や特徴を整理したうえで、TMCPを活用したエネルギー分野向け商品について解説した。TMCPは強度・じん性の向上のみならず、環境腐食性や省資源化などの機能向上を実現可能な鋼板製造方法である。さらに溶接施工効率の向上に向けた大入熱溶接に対応する鋼材開発や溶接技術開発も進んでいる¹³⁾。今後も鋼材製造方法の最適化を通じて様々な高機能低温用鋼が開発・実用化されることが期待される。

参考文献

- 1) 白幡浩幸:溶接学会誌 78-3(2009),pp.206-212 <https://doi.org/10.2207/jjws.78.206>
- 2) 渡部義之,石橋清司,吉井健一,井上肇,吉田城讓:新日鉄技報 380(2004),pp.45-49
<https://www.nipponsteel.com/tech/report/nsc/pdf/38011.pdf>
- 3) 斎藤直樹,山場良太,村岡寛英,佐伯修:新日鉄技報 348(1993),pp.25-31
<https://www.nipponsteel.com/tech/report/nsc/pdf/34805.pdf>
- 4) 牧正志:日本金属学会会報 27-8(1988),pp.623-630 <https://doi.org/10.2320/materia1962.27.623>

- 5) 堀井行彦：圧力技術 31-3(1993),pp.128-137 <https://doi.org/10.11181/hpi1972.31.128>
- 6) 植森龍治,藤岡政昭,井上健裕,皆川昌紀,白幡浩幸,野瀬哲郎:新日鉄技報 391(2010),pp.37-47
https://www.nipponsteel.com/tech/report/nsc/pdf/391-09_1-2.pdf
- 7) 志賀千晃：溶接学会誌 65-3(1996),pp.210-227 https://doi.org/10.2207/qjws1943.65.3_210
- 8) 経済産業省：燃料アンモニア導入官民協議会 中間取りまとめ(2021)
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/nenryo_anmonia/pdf/20200208_1.pdf
- 9) 榎本弘毅：圧力技術 18-6(1980),pp.295-300 <https://doi.org/10.11181/hpi1972.18.295>
- 10) 川畑友弥,弓野公久,勝元弘,永吉明彦,藤原知哉,前田隆雄ら：圧力技術,40-6(2002),pp.324-332
<https://doi.org/10.11181/hpi.40.324>
- 11) 加賀谷崇之,古谷仁志,加茂孝浩,高橋康哲,若松弘宣,長尾年道,大西一志：新日鉄住金技報 No.400(2014),pp.38-44 <https://www.nipponsteel.com/tech/report/nssmc/pdf/400-07.pdf>
- 12) 大川鉄平,加茂孝浩,古谷仁志,若松弘宣,高橋康哲,長尾年通,西上博之,飯田仁志,三田俊幸:圧力技術 57-4(2019),pp.221-230 <https://doi.org/10.11181/hpi.57.221>
- 13) 重里元一:新日鉄住金技報 409(2017),pp.23-26
<https://www.nipponsteel.com/tech/report/nssmc/pdf/409-04.pdf>

<略歴>

加茂孝浩 (かも たかひろ)

1998年 九州大学大学院 材料物性工学科 修了

1998年 住友金属工業株式会社 入社 総合技術研究所 配属

2021年 日本製鉄株式会社 技術開発本部 鉄鋼研究所 接合研究部 室長

現在に至る