まわ エンジニア!

省合金型二相ステンレス鋼 溶接熱影響部の特性*

及川 雄介**, 柘植 信二**, 梶村 治彦**, 井上 裕滋***

及川 雄介

Properties of the Heat-affected Zone of Welded Joints in Lean Duplex Stainless Steels*
by OIKAWA Yusuke**, TSUGE Shinji**, KAJIMURA Haruhiko** and INOUE Hiroshige***

キーワード 二相ステンレス鋼, 省合金型二相ステンレス鋼, 溶接熱影響部, クロム窒化物, 析出, 靱性, 耐食性

1. はじめに

二相ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼と比ベニッケル含有量が低く高強度であることから、レアメタル節減、薄肉化による鋼材重量節減の観点から近年注目が高まっている材料である。

SUS329J3L に代表される従来の二相ステンレス鋼は、汎用オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316L より耐孔食性の高い材料であり、ケミカルタンカーのような特に高い耐食性を要する限定的な用途に利用されてきた。それに対し省合金型二相ステンレス鋼（リーン二相ステンレス鋼）は、SUS304, SUS316L 並みの耐食性に設計された鋼種であり、高価なニッケルおよびモリブデンをクロム、マンガン、窒素に置き換えている。SUS316L 相当材としては ASTM で規定された UNS S32304^①, SUS304 相当材としては同じく UNS S32101^②等がある。両鋼の成分範囲を表 1 に示す。省合金型は SUS304, SUS316L よりニッケル、モリブデン含有量が少ないことだけでなく、薄肉化が可能である

ことから、二重の意味でレアメタル使用量の低減が可能である。

現時点で省合金二相ステンレス鋼が最も多く使われている用途は、近年、中東において数多くの建設事例が見られる蒸発方式の海水淡水化プラントである。蒸発缶体は板厚 10mm 程度の鋼板を溶接し作製されるものであり、従来は SUS316L が使用されていたが、直近では大多数のプラントで二相ステンレス鋼が適用されている。缶体下部に従来の SUS329J3L が使用され、S32304, S32101 等の省合金型は塩分の低い缶体上部に適用されている^③。

S32101 は SUS304 の代替材として開発され、省合金二相ステンレス鋼の中でも特に経済性の高い鋼種である。成分の特徴はマンガン（約 5%）および窒素（約 0.22%）の含有量が高いことである^④。当該鋼は適正溶接入熱量の上限が 1.5～2 MJ/m（15～20 kJ/cm）程度とされており^⑤、SUS329J3L の 2.5～3.5 MJ/m（25～35 kJ/cm）より低い。本報では、S32101 の溶接熱影響部（HAZ）の特性低下とそのメカニズムに関して、従来の二相ステンレス鋼との差異を述べ、更に当該課題に対応した新しい省合金型二相ステンレス鋼 UNS S82122 の概要について述べる。

表 1 各鋼種の成分範囲 (mass%)

		C	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N
Lean	UNS S32101	- 0.040	4.0 - 6.0	1.35 - 1.70	21.0 - 22.0	0.10 - 0.80	0.10 - 0.80	0.20 - 0.25
	UNS S82122	- 0.030	2.0 - 4.0	1.5 - 2.5	20.5 - 21.5	- 0.60	0.50 - 1.50	0.15 - 0.20
	UNS S32304	- 0.030	- 2.50	3.0 - 5.5	21.5 - 24.5	0.05 - 0.60	0.05 - 0.60	0.05 - 0.20
Medium	SUS329J3L	- 0.030	- 2.00	4.50 - 6.50	21.00 - 24.00	2.50 - 3.50		0.08 - 0.20
Austenite	SUS304	- 0.08	- 2.00	8.00 - 10.50	18.00 - 20.00			
	SUS316L	- 0.030	- 2.00	12.00 - 15.00	16.00 - 18.00	2.00 - 3.00		

*原稿受付 平成 25 年 6 月 5 日

** 新日鐵住金ステンレス(株) Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation

***正 員 新日鐵住金(株) Member, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

2. 省合金型二相ステンレス鋼溶接熱影響部の特性低下とそのメカニズム

2.1 二相ステンレス鋼における溶接熱影響部特性低下メカニズムの一般論

二相ステンレス鋼において窒素は、耐孔食性指標 PREN (Pitting Resistance Equivalent Number: $\text{Cr}+3.3\text{Mo}+16\text{N}$) の向上、オーステナイト相の増加等のために積極的に添加される重要な元素である。更に、窒素は安価な元素であることから、モリブデン、ニッケルの一部を代替すべく省合金型では積極的に添加されており、S32101 だけでなく他にも窒素を 0.20% 以上添加している鋼種は多い^{5, 6)}。一方、以下の通り HAZ の特性低下を引き起こす元素でもある。

二相ステンレス鋼の HAZ の特性低下は一般的に次のような機構で起こる⁷⁾。当該鋼の窒素は溶体化状態の母材でほとんどがオーステナイト相中に分配している。当該鋼は融点近傍の高温ではフェライト単相であることから、溶接時の加熱によってオーステナイト相は減少または消失し、フェライト相中の固溶窒素量が増加する。その後の冷却時には、急冷される過程でオーステナイト相は元の量まで戻らず、フェライト相中に過飽和に固溶した窒素がクロム窒化物となり析出し靱性を低下させ、窒化物周囲にクロム欠乏層を生成するいわゆる鋭敏化により耐食性を低下させる。

この窒化物析出を抑制する方法としては、一見矛盾しているが窒素を増加させることが有効と言われている⁷⁾。窒素は HAZ のオーステナイト再析出を促進し、これに窒素が吸収されフェライト相中の固溶窒素量を低下させることで窒化物の析出を抑制できる^{7, 8)}。

2.2 省合金型二相ステンレス鋼における熱影響部特性低下メカニズム

省合金型二相ステンレス鋼の場合、①クロム、モリブデンの低減により窒素の固溶限が低下していることに加え、②ニッケル節減、窒素増加によりさらにクロム窒化物が析出しやすくなっている。図 1 に熱力学計算プログラムの Thermo-Calc で計算した、クロム窒化物の平衡析出温度に及ぼすニッケル、窒素の影響を等高線で示したものを示す。同一窒素量でニッケル低減により平衡析出温度が上昇するのが判る。

高窒素の省合金型二相ステンレス鋼 HAZ においては、前項の一般論と異なるメカニズムの耐食性低下を生じている。以下に S32101 の溶接継手および再現熱サイクル試験材の評価を行った結果を示す。溶接部試験片を ASTM G48 Method E に準拠した 6% FeCl_3 +1% HCl 0℃ 溶液中で 24 時間浸漬し、孔食を発生させたところ、ほとんどの孔食は溶融境界最近傍ではなく、0.2~0.5 mm 離れた部位で生じていた。溶融境界の最近傍は、融点直下まで加熱されることから、オーステナイト相が一旦消失するフェライト単相加熱域、その外側は加熱—冷却時にオーステナイト相が常に存在する二相加熱域である。孔食が主に発生しているのは二相加熱域のうち、フェライト単相加熱域に近い部位である。図 2 に FCAW の冷却カーブを模擬し、さらに最高

加熱温度を 1150~1360℃ の範囲で変化させた再現熱サイクル試験を行ったサンプルに、同様の塩化第二鉄腐食試験を行った際の腐食減量を示す⁹⁾。最も耐食性低下代が大きい条件は、SUS329J3L の場合は加熱温度が最も高い 1360℃ 加熱材であるのに対し、S32101 では比較的低温の 1250℃ 加熱材であった。1360℃ 加熱はフェライト相単相加熱域に、1250℃ は二相加熱域に相当する。従来の二相鋼では、最高加熱温度が高いほど窒化物析出量が多くなり、それに伴い耐食性が劣化するとされている⁷⁾。それに対し、S32101 では窒化物析出量については従来鋼と同様の傾向を示すが、耐食性は析出量と対応しなかった。再現熱サイクル試験材の組織と析出物を評価したところ、1360℃ 加熱材ではフェライト/フェライト粒界がほとんど存在せず、析出物は粒内析出した Cr_2N 、 CrN が主体であったのに対し、1250℃ 加熱材ではフェライト/フェライト粒界に溝状の侵食が見られ、フィルム状の Cr_2N が析出していた(図 3)。

以上の結果から、次のようなメカニズムが考えられる。フェライト単相加熱域ではフェライト相が加熱時に粒成長し粒界面積が減少した後オーステナイト相が再析出する。高窒素材はオーステナイト再析出が速く、フェライト/フェライト粒界がオーステナイト相で覆われることになり、粒界のほとんどはフェライト/オーステナイト粒

図1 クロム窒化物の平衡析出温度に及ぼすニッケル、窒素量の影響 (Thermo-Calc 計算結果)

図2 再現熱サイクル試験材の塩化第二鉄浸漬試験による腐食減量に及ぼす最高加熱温度の影響

図3 UNS S32101 再現熱サイクル試験材の組織とレプリカ-TEM 観察結果 (1250°C 加熱材)

界となる。当粒界近傍は窒素がオーステナイト相の成長に消費され欠乏するため、窒化物のほとんどは粒内析出となる。一方、二相加熱域では二相共存のため粒成長は少なくフェライト/フェライト粒界は残存していることから、当該粒界に窒化物がフィルム状に析出することにより大きく鋭敏化が生じると考えられる。結局、高窒素の省合金型二相ステンレス鋼では、オーステナイト相再析出能の効果を発揮し難い二相加熱域で、窒化物析出感受性が高いことが直接影響すると言える。大入熱溶接ほど、この窒化物析出を生じる温度域に長時間保持されることとなり、特性低下が大きくなる。

3. 大入熱での溶接が可能な新しい省合金二相ステンレス鋼

2.の結果を基に、クロム窒化物析出を抑えた成分設計を行った、大入熱での溶接が可能な新しい省合金二相ステンレス鋼 UNS S82122 の概要を以下に示す^{11, 12)}。

成分設計のポイントは、①クロム窒化物の析出駆動力を抑制すること、②フェライト単相加熱域のオーステナイト析出量は確保することである。①については、窒素の低減が有効であるのは勿論であるが、それだけでなく他の元素の相互作用やオーステナイト相率も影響することから、Thermo-Calc による状態図計算を活用し、平衡的にクロム窒化物が析出する上限温度である窒化物平衡析出温度を指標としこれを低減することとした。図4に母材と再現熱サイクル試験材の孔食電位に及ぼす平衡析出温度の影響を示す¹⁰⁾。当該温度が低いほど耐食性の低下を抑制できている。②については、窒素以外のオーステナイト安定元素であるニッケル、マンガン、銅の調整によりオーステナイト相の比率を高めた。S82122 の成分についても表1に示している。当該鋼試作材について実際に等温熱処理実験により窒化物析出開始温度を測定し、S82122 は925°C と S32101 より約35°C 低い事を確認している¹⁰⁾。

以下に S82122 10 mm 厚板の析出、溶接部特性を示す。図5には二相鋼各鋼種の等温時効特性評価結果を示す。各曲線は-20°C もしくは0°C における衝撃値が半分に減少する

図4 母材と再現熱サイクル試験材の孔食電位に及ぼす平衡析出温度の影響

図5 各鋼種の等温時効特性評価結果

る時間である。SUS329J3L および高耐食二相ステンレス鋼の UNS S32750 はシグマ相析出により 900°C 付近をノーズとして特性低下を生じるのに対し、省合金型は 750°C 付近をノーズとした窒化物の析出による特性低下を生じる。S82122 の特性低下は S32101 の約10倍長時間側に移行している。再現熱サイクル試験材の耐食性については、図2

図6 HAZ 靱性評価結果

に S82122 の結果も示している。S32101 と比較し S82122 の腐食減量はかなり小さい。更に S32101 の推奨入熱量上限を超えた 3.5 MJ/m (35 kJ/cm) の SAW 溶接も含めた溶接継手について、HAZ 靱性を評価した結果を図 6 に示す。S82122 の靱性低下は比較的少ない。

S82122 は、クロム窒化物の析出を抑制した成分系に設計することにより大入熱溶接が可能となり、溶接の作業効率を向上させる事が出来る。このメリットにより、SAW 溶接が適用されるケミカルタンカー等への SUS304 代替としての適用が期待される。

4. おわりに

省合金型二相ステンレス鋼は SUS304, 316L よりレアメタル使用量を低減しうるメリットがあるが、普及のためには溶接熱影響部の特性低下を如何に克服するかが一つの大きなポイントである。二相ステンレス鋼が普及している欧州では、材料、装置メーカー、ユーザが多くの技術知見を

蓄え、当該鋼を使いこなすことによりコストメリットを享受しており、日本でも材料、溶接法、使用法それぞれの観点から技術開発を進めていくことが重要と考える。

参考文献

- 1) S. Bernhardsson: Duplex Stainless Steels '91, 137.
- 2) P. Johansson, M. Liljas: 4th European Stainless Steel Science and Market Congress, (2002), 2-153.
- 3) S. Jacques, J. Peultier, P. Soullignac: "Desalination plants: why using duplex stainless steels?", Duplex 2007 International Conference & Expo.
- 4) B. Holmberg, M. Liljas, F. Hägg: "Consequences on welding procedures when changing material from austenitic to duplex stainless steel", Duplex 2007 International Conference & Expo.
- 5) A. Fanica, A. Day, B. Chareyre: "Mechanical properties and structural stability of a new Mo free duplex steel UNS S32202", Stainless Steel World America 2008 Conference & Exhibition.
- 6) D. S. Bergstrom, C. A. Botti, J. J. Dunn: "Properties and applications of ATI 2102™ Alloy, A new lean duplex stainless steel", Stainless Steel World 2009 Conference & Exhibition.
- 7) 幸, 東, 小川, 工藤, 西: 住友金属, 42, 4 (1990), 272.
- 8) R.-I. Hsieh, H.-Y. Liou, Y.-T. Pan: J. Mater. Eng. Perform., 10 (2001), 526.
- 9) 及川, 柘植, 梶村: 材料とプロセス, 24 (2011), 406.
- 10) 及川, 柘植, 梶村, 井上: 材料とプロセス, 25 (2012), 1183.
- 11) S. Tsuge, Y. Oikawa, H. Kajimura, H. Inoue, R. Matsubashi: "A new lean duplex stainless steel exhibits excellent properties under large heat input welding", 7th European Stainless Steel Conference - Science & Market 2011.
- 12) Y. Oikawa, S. Tsuge, Y. Yamamoto, H. Inoue, H. Kajimura: "Mechanical properties and corrosion resistance of a new lean duplex stainless steel plate", Stainless Steel World 2011 Conference & Exhibition.