低温貯槽用鋼板の溶接熱影響部靱性に及ぼす C, Nb および Ni の影響*

久保高宏**, 古君 修***, 山浦晃央**, 斉藤良行***

Effects of C, Nb and Ni on the Toughness of Heat Affected Zone of Welded Joints in Steels of Storage Tanks for Low Temperature Use*

by Takahiro Kubo**, Osamu Furukimi***, Teruo Yamaura** and Yoshiyuki Saitoh***

This paper describes an extensive study on the effects of C, Nb and Ni on the toughness of heat affected zone of welded joints in low Ni (1.5~3.5%) steels for LPG storage tanks and 9%Ni steel for LNG storage tanks. The toughness of heat affected zone of welded joints is mainly studied with use of the specimens prepared by thermal cycle simulation.

The decrease in C content to 0.01% improves the toughness of fusion line of welded joint of the 2.5% Ni steel, while it deteriorates the toughness of 9%Ni steel. In both steels, the fraction of island martensite in the welded joint decreases, resulting in the improvement of toughness. However, coarsening of microstructure, which lowers toughness, is more extensive for the 9%Ni steel. The difference in microstructure coarsening of both steels seems to be a cause for the difference in the toughness.

The addition of 0.03%Nb improves the toughness of the 0.01~0.05%C-2.5%Ni steel through the refining of microstructure, but does not improve the toughness of the 0.01~0.06%C-9%Ni steel.

The increase in Ni content from 1.5% to 2.5% improves the toughness of the 0.01%C steel, while a further increase of Ni content to 3.5% lowers toughness. This comes from the intensive formation of island martensite.

These results are applied to the production of 0.01%C-2.5%Ni and 0.06%C-9%Ni steels with good toughness of fusion line of welded joints for LPG and LNG storage tanks, respectively.

Key Words: Steel for low temperature use, Toughness, Welded joint, Low C, Ni, Nb, Storage tank

1. 緒 言

LPG (液化石油ガス) あるいは LNG (液化天然ガス) 用大型低温貯槽に使用される低温用鋼板には、安全性を確保するため、溶接熱影響部での脆性亀裂発生を阻止するに足る靱性が要求される。この溶接熱影響部靱性を改善する方法として、C量の低減が挙げられる¹⁻³⁾。Al-キルド低温用鋼板については、C量を0.03%以下に低減することにより、溶接熱影響部靱性が著しく改善されることが明らかにされている⁴⁾。C量の低減による溶接熱影響部靱性改善は、島状マルテンサイト組織の生成を抑制することに起因すると考えられる⁵⁾。

つぎに、使用鋼板には、万一溶接熱影響部を含む継手部から脆性破壊が発生した場合に、この脆性亀裂を停止できる特性が要求される。大型低温貯槽の側板は、垂直方向の溶接線が直線にならないように段違いに溶接される。そのため、要求される脆性亀裂伝播停止特性は、溶接継手部で発生した脆性亀裂が溶接線に沿って貯槽の側板1枚分伝播した後、母材において停止するに足るものである⁶⁾。脆性亀裂伝播停止特性を改善する方法として

は、Niの添加⁷⁾に加え、制御冷却の適用が有効であることが最近明らかにされ⁸⁻¹²⁾、LPG、LNG大型低温貯槽用鋼板として、それぞれ制御冷却型の1.5~2.5%のNiを添加した低Ni鋼板および9%Ni鋼板が開発されている。制御冷却プロセスの適用は母材の強度上昇をもたらす、従来プロセスで製造される鋼材に比べ、強度の面からC量を低減できる。Cは靱性を阻害するので、低C化により靱性を向上できる。

しかし、低Ni(≤6%)領域でのNi添加は、溶接熱影響部の脆性亀裂発生特性、限界CTOD値(δ_c)を低下させるという報告がある¹³⁾が、低Ni鋼板での、溶接熱影響部靱性からみた最適Ni量およびC量の検討は十分ではない。さらに、溶接熱影響部の組織がマルテンサイトあるいは下部ベイナイトである9%Ni鋼の溶接熱影響部靱性改善に対するC量低減効果については、まだ明らかにされていない。

以上の観点から、溶接熱影響部の組織が上部ベイナイト主体である低Ni鋼および下部ベイナイトとマルテンサイト主体である9%Ni鋼について、溶接熱影響部の脆性亀裂発生特性、 δ_c に優れた鋼板の開発を目的に、溶接熱影響部靱性に及ぼすCおよびNi量の影響を明らかにした。また、C量の低減は結晶粒を粗大にする可能性があるため、結晶粒粗大化阻止元素で、かつC量の低減による強度低下を補う元素としてのNbの添加効果を明らかにした。

*原稿受付 平成1年3月22日 昭和62年8月溶接冶金研究委員会発表

**正 員 川崎製鉄㈱ Member, Kawasaki Steel Corp.

*** 川崎製鉄㈱ Kawasaki Steel Corp.

2. 実験方法

2.1 供試鋼

Ni 量を1.5～3.5%と変化させた Table 1 に化学組成を示す低 Ni 鋼および Table 2 に化学組成を示す 9%Ni 鋼を用いて、溶接熱影響部靱性に及ぼす C, Ni 量および Nb 添加の影響を調べた。これらの鋼は 100 kg 真空溶解炉で溶製した。

低 Ni 鋼については、厚さ 110 mm のスラブを、1473 K で 60 min 加熱後、6 パスの熱間圧延により厚さ 16 mm の鋼板とした。さらに、1203 K で 60 min 加熱後空冷する焼ならし処理を施し、溶接再現熱サイクル試験に供した。

また、Table 1 の No. 6, 8 および 9 に示した化学組成の厚さ 110 mm のスラブを、1323 K で 60 min 加熱後、圧延仕上げ温度 1023 K の条件で板厚 20 mm に圧延し、その後 5 K/s の冷却速度で室温まで制御冷却を施し、溶接継手試験に供した。

9% Ni 鋼については、1523 K で 60 min 加熱後、圧延仕上げ温度 1173 K の条件で 110 mm から 16 mm まで圧延し、20 K/s の冷却速度で室温まで制御冷却を施

した。さらに、1053 K で 60 min 加熱後水冷する中間焼入れ処理と、843 K で 60 min 加熱後空冷する焼もどし処理を行い、供試鋼板とした。これらの 9% Ni 鋼板を用いて、溶接再現熱サイクル試験および溶接継手試験を行った。

2.2 溶接再現熱サイクル試験

高周波誘導加熱—冷却装置を用いて、最高加熱温度 1623 K、1073～773 K を 30 s で冷却する溶接再現熱サイクルを付与し、溶接熱影響部靱性に及ぼす C, Ni および Nb の影響を調べた。この溶接再現熱サイクルは、板厚 16 mm の鋼板を入熱量 4.6 kJ/mm で被覆アーク溶接したときのボンド部における温度履歴に相当するものである¹⁴⁾。

溶接熱影響部靱性は、シャルピー衝撃試験による延性—脆性破面遷移温度 (CVN 50% FATT) で評価した。また、3%硝酸アルコールで腐食し、光学顕微鏡により組織観察を行った。さらに、EDTA (ethylene-diamine-tetraacetic acid)+フッ化ナトリウム溶液で腐食した後、ピクリン酸+水酸化ナトリウム溶液で二段エッチング¹⁵⁾して、30 kV の加速電圧条件で走査型電子顕微鏡観察を行った。

つぎに、島状マルテンサイトを分解することを目的に、溶接再現熱サイクル付与後、623 K で 5 min 間加熱処理を行った。これは、靱性に及ぼす島状マルテンサイト組織の影響を推定するためである。

2.3 溶接継手試験

Table 1 の No. 6, 8 および 9 に示した化学組成の低 Ni 鋼板について、Table 3 に示す溶接条件で MIG 溶接継手を製作し、その時の溶接継手ボンド部 (溶接金属: 母材=1:1) の脆性亀裂発生特性、限界 CTOD 値 (δ_c) を、英国規格 BS 5762 に従い小型 3 点曲げ試験により求めた。試験温度は 213 K で、 δ_c のばらつきも評価するため、試験片本数は 12 本とした。

つぎに、Table 2 に化学組成を示した 9% Ni 鋼について、Table 3 に示す条件で MIG 溶接継手を製作し、溶接継手ボンド部 (溶接金属: 母材=1:1) の δ_c を小型 3 点曲げ試験により求めた。試験温度は 103 K、試験本数は 3 本とした。

3. 実験結果

3.1 溶接再現熱サイクルで評価した溶接熱影響部靱性に及ぼす C, Ni および Nb の影響

0.01% C 鋼の溶接熱影響部靱性を溶接再現熱サイクルで評価したときの CVN 50% FATT と

Table 1 Chemical compositions of low Ni steels tested (wt. %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Nb	Mo	Al
1	0.014	0.27	0.73	0.003	0.001	1.55	0.033	0.15	0.027
2	0.009	0.27	0.70	0.010	0.004	2.52	—	0.15	0.033
3	0.032	0.25	0.68	0.008	0.002	2.53	—	0.15	0.040
4	0.054	0.27	0.73	0.004	0.001	2.63	—	0.16	0.028
5	0.004	0.27	0.68	0.009	0.004	2.56	0.011	0.15	0.033
6	0.007	0.27	0.73	0.003	0.001	2.54	0.032	0.15	0.027
7	0.014	0.25	0.72	0.010	0.004	2.51	0.033	0.16	0.029
8	0.029	0.25	0.68	0.008	0.002	2.52	0.032	0.15	0.031
9	0.050	0.25	0.69	0.008	0.002	2.54	0.032	0.15	0.032
10	0.012	0.23	0.62	0.010	0.003	3.43	0.020	0.15	0.036

Table 2 Chemical compositions of 9%Ni steels tested (wt. %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Nb	Mo	Al
1	0.009	0.26	0.64	0.007	0.001	9.16	—	0.10	0.030
2	0.028	0.25	0.61	0.007	0.001	9.13	—	0.10	0.030
3	0.042	0.26	0.63	0.004	0.002	9.15	0.031	0.063	0.035
4	0.060	0.25	0.61	0.004	0.002	8.95	—	0.10	0.035
5	0.063	0.25	0.62	0.006	0.002	9.25	0.031	0.063	0.035

Table 3 Welding conditions and chemical composition of wire

Welding method	Welding position	Current (A)	Voltage (V)	Speed (mm/min)	Heat input (kJ/mm)		
MIG	Flat	300	21	350	1.23		
Chemical composition of wire (wt%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	REM	N
0.029	0.034	0.50	0.001	0.001	12.26	0.046	0.0032
Groove							
2.5Ni steel				9Ni steel

(mm)				(mm)			

Ni 量の関係を Fig. 1 に示す. Ni 量が 1.5% から 2.5% に増加すると靱性は向上するが, Ni 量が 3.5% まで増加すると靱性は低下する. つぎに, 2.5% Ni 鋼の溶接熱影響部靱性に及ぼす C 量および Nb 添加の影響を Fig. 2 に示す. C 量の低減により靱性は改善され, また, 0.03% の Nb 添加により, CVN 50% FATT はわずかに低温側に移行する. しかし, Al-キルド鋼⁴⁾の場合に認められた, C 量が 0.03% 以下の領域で Nb 添加により CVN 50% FATT が 30 K 以上低温側に移行する現象は認められない. これは, Fig. 3 に示す 0.01% C-0.03% Nb-2.5% Ni 鋼と 0.01% C-2.5% Ni 鋼の溶接再現熱サイクルを付与した組織からわかるように, Nb の有無による結晶粒径に大きな差がないことによる.

9% Ni 鋼の溶接熱影響部靱性に及ぼす C 量の影響を Fig. 4 に示す. C 量の低減に従い CVN 50% FATT は高温側に移行し, Al-キルド鋼⁴⁾および 2.5% Ni 鋼の場合と逆の傾向を示す. また, Nb 添加は靱性に影響を及ぼさない.

Fig. 1 Effect of Ni content on CVN 50% FATT of simulated bond of 0.01% C steel

Fig. 2 Effects of C and Nb contents on CVN 50% FATT of simulated bond of 2.5% Ni steel

3.2 MIG 溶接継手熱影響部靱性と C 量

2.5% Ni 鋼の MIG 溶接継手ボンド部の δ_c と C 量の関係を Fig. 5 に示す. 12本の試験片について求めた δ_c は, C 量が 0.05% の場合にはばらつきが大きい, C 量の低減に従い最高値は変わらず, 最低値が高い値に収束するようになる. つまり, C 量の低減は 213 K での δ_c の最低値を高くすると言える. また, 平均値でみた場合でも C 量の低減により δ_c は増加し, Fig. 2 に示した溶接再現熱サイクル材についてシャルピー衝撃試験で評価した傾向と一致する. なお, 溶接再現熱サイクル試験と溶接継手試験では母材の製造プロセスは異なったが, 両者とも 1623 K 以上の高温に加熱されるため, Ti などの

Fig. 3 Optical micrographs of simulated bonds of 0.03% Nb bearing (a) and Nb free (b) 0.01% C-2.5% Ni steels

Fig. 4 Effect of C content on CVN 50% FATT of simulated bond of 9% Ni steel

Fig. 5 Effect of C content on critical CTOD, δ_c of MIG welded joint of 0.03%Nb-2.5%Ni steel (Notch position: Bond (Weld metal/Base metal)=1/1))

Fig. 6 Effect of C content on critical CTOD, δ_c of MIG welded joint of 9%Ni steel (Notch position: Weld metal/Base metal=1/1)

固溶温度の高い析出物形成元素を含まない場合には、その靱性は母材特性にあまり影響されないものと考えられる。

Nb 非添加 9% Ni 鋼の MIG 溶接継手ボンド部について、103 K での δ_c と C 量の関係を Fig. 6 に示す。試験本数は 3 本であるが、その平均の δ_c 値でみると、C 量の低減によりその値は低下する。この傾向は、Fig. 4 に示した溶接再現熱サイクル材についてシャルピー衝撃試験で評価した傾向と一致する。

3.3 島状マルテンサイト組織の観察

0.01% C-1.5% Ni 鋼および 0.01% C-3.5% Ni 鋼に溶接再現熱サイクルを付与したときの組織を二段エッチング処理して走査型電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 7 に示す。3.5% Ni 鋼では白く腐食された塊状の島状マルテンサイト組織が多く認められるが、1.5% Ni 鋼では少

Fig. 7 Scanning electron micrographs of simulated bonds of 0.01% C-Nb-1.5% Ni (a) and 0.01% C-Nb-3.5% Ni (b) steels prepared by two-step etching

Fig. 8 Relation between fraction of island martensite in simulated bond and Ni content for 0.01% C steel

なくなる。この島状マルテンサイト組織の面積率と Ni 量の関係を Fig. 8 に示す。Ni 量が 3.5% に増加すると、島状マルテンサイト組織の面積率は増加する。

一方、C 量の増加も島状マルテンサイト組織の増加の原因になるものと考えられる。0.05% C-2.5% Ni 鋼お

Fig. 9 Scanning electron micrographs of simulated bonds of 0.01%C (a) and 0.05%C (b) -0.03%Nb-2.5%Ni steels prepared by two-step etching

Fig. 10 Relation between fraction of island martensite in simulated bond and C content for 2.5%Ni steel

および 0.01%C-2.5% Ni 鋼について、溶接再現熱サイクルを付与したときの組織を二段エッチングして走査型電子顕微鏡により観察した結果を Fig. 9 に示す。0.05%C-2.5% Ni 鋼には島状マルテンサイト組織が認められる。島状マルテンサイト組織の面積率と C 量の関係を Fig. 10 に示す。C 量を低減することにより、島状マルテンサイト組織の面積率は減少する。

0.01%C-9% Ni 鋼, 0.03%C-9% Ni 鋼および 0.06%C-9% Ni 鋼に溶接再現熱サイクルを付与した組織を二段エッチングして走査型電子顕微鏡で観察した結果を

Fig. 11 Scanning electron micrographs of simulated bonds of 0.01%C (a), 0.03%C (b) and 0.06%C (c) -9%Ni steels prepared by two-step etching

Fig. 11 に示す、9% Ni 鋼においても、C 量を低減することにより、2.5% Ni 鋼と同様に島状マルテンサイト組織は減少する。

4. 考 察

4.1 島状マルテンサイト組織と溶接熱影響部靱性

C 量を 0.01% とした鋼に Ni を添加する場合には、2.5% まで添加すると溶接熱影響部靱性は向上するが、3.5% まで増加すると溶接熱影響部靱性はむしろ低下することが明らかになった。靱性には、C 量の他に Ni 量、組織などが関与する。Ni は靱性を改善させるので、この要因だけでは Fig. 1 の結果を説明できない。また、Fig. 12 に示すように、下部組織も 1.5% Ni, 2.5% Ni および 3.5% Ni 鋼で大きな差は認められない。以上のことから、Ni 量を 2.5% から 3.5% に増加したことによる靱性低下は、Fig. 8 に示したように、Ni 量の増加に伴い島状マルテンサイト組織が生成されることが主因子であると考えられる。一方、2.5% Ni 鋼が 1.5% Ni 鋼より

Fig. 12 Optical micrographs of simulated bonds for 0.01%C-1.5%Ni (a), 2.5%Ni (b) and 3.5%Ni (c) steels

りすぐれた溶接熱影響部靱性を示すのは、Ni の靱性改善効果による。したがって、0.01% C-低 Ni 鋼の溶接熱影響部靱性を改善するためには、島状マルテンサイト組織の生成しない範囲で Ni を最大限添加することが有効であると言える。

また、2.5% Ni 鋼の溶接熱影響部靱性は、Figs. 2 および 5 に示したように、C 量の低減により改善される。これも Fig. 10 に示したように、C 量の低減に従う島状マルテンサイト量の低減が主因子である。

島状マルテンサイトが靱性を低下させる主因子であれば、加熱処理により靱性は改善される⁵⁾。溶接再現熱サイクル付与後、623 K で 5 min 間の加熱処理を施したときの、2.5% Ni 鋼の CVN 50% FATT の変化 (Δ CVN

Fig. 13 Change of CVN 50%FATT of simulated bond of 2.5%Ni steel induced by heat treatment (623K x 5 min)
 $(\Delta \text{ CVN 50\%FATT} = \text{CVN 50\%FATT (After heat treatment)} - \text{CVN 50\%FATT (As simulated)})$

50% FATT = CVN 50% FATT (After heat treatment) - CVN 50% FATT (As simulated)) と C 量の関係を Fig. 13 に示す。島状マルテンサイトの生成が増加する 0.029% 以上の C 量になると、加熱処理により靱性が改善される。走査型電子顕微鏡観察の結果、加熱処理により、島状マルテンサイトは 1% 以下に低減したことが確かめられた。

以上のことから、C 量低減による溶接熱影響部靱性改善の機構は、島状マルテンサイト組織の減少が主因子であると結論づけられる。なお、島状マルテンサイトが生成されない 0.01% C 鋼では、加熱処理することにより CVN 50% FATT は高温側に移行する。

4.2 9% Ni 鋼の C 量低減による溶接熱影響部靱性低下機構

4.1 項で述べたように、2.5% Ni 鋼においては、極低 C 化は島状マルテンサイトの低減を介して溶接熱影響部靱性を改善する。しかし、9% Ni 鋼では、Figs. 4 および 6 に示したように逆の傾向を示し、島状マルテンサイト組織が低減しても、極低 C 化はむしろ溶接熱影響部靱性を低下させる。C 量が 0.06%, 0.03% と 0.01% の 9% Ni 鋼について、溶接再現熱サイクル付与材のシャルピー破面の走査型電子顕微鏡観察結果を Fig. 14 に示す。C 量が 0.01% まで低減すると、C の結晶粒成長抑制効果が小さくなるので破面単位は大きくなる。したがって、9% Ni 鋼においては、C 量の低減は島状マルテンサイト組織を低減させるものの、破面単位が大きくなるために溶接熱影響部靱性を低下させる。

引張強さ 600~800 MPa 級の調質鋼においても、島状マルテンサイトの低減は溶接熱影響部靱性を改善すると言われているが⁵⁾、極低 C 化によって島状マルテンサイト組織を低減する方法は破面単位の増大を引き起こし、むしろ靱性を低下させると言える。

Fig. 14 Scanning electron micrographs of fracture surface of Charpy test specimens of simulated bonds for 0.01% C (a), 0.03% C (b) and 0.06% C (c) -9%Ni steels

5. 結 言

低 Ni 鋼および 9% Ni 鋼について、溶接再現熱サイクル付与材および MIG 溶接継手ボンド部のシャルピー衝撃試験および小型 3 点曲げ試験を行い、靱性に及ぼす C, Ni 量および Nb 添加の影響を調べ、冶金的な考察

を行った。その結果得られた主な結論を以下に示す。

(1) 0.01% C 鋼では、溶接熱影響部靱性の点からの Ni 量の最適値は 2.5% であり、それ以上の Ni 添加は、島状マルテンサイトの生成を招き靱性を低下させる。

(2) 2.5% Ni 鋼については、C 量の低減は溶接再現熱サイクル付与材の靱性を改善する。また、MIG 溶接継手ボンド部の脆性亀裂発生特性、限界 CTOD 値 (δ_c) は、C 量の低減に従い、ばらつきは小さく、高位安定化する。これらの現象は、C 量低減による島状マルテンサイトの生成量減少に起因する。

(3) 2.5% Ni 鋼の溶接熱影響部の CVN 50% FATT は、0.03% Nb の添加で、約 15 K 低温側に移行する。

(4) LPG 貯槽用鋼材として、溶接熱影響部靱性の点からの最適組成は、0.01% C-0.03% Nb-2.5% Ni である。

(5) 9% Ni 鋼については、C 量の低減は溶接再現熱サイクル付与材の靱性を低下させる。また、MIG 溶接継手ボンド部の靱性亀裂発生特性、 δ_c は、C 量の低減に伴い低下する。これらの現象は、C 量の低減により破面単位が大きくなるためである。

(6) 9% Ni 鋼の溶接熱影響部の靱性は、Nb を 0.03% 添加しても変化しない。

参 考 文 献

- 1) 広瀬圭介, 奥村健人, 鈴木重治, 古君修: 川崎製鉄技報, 12 (1980), 145
- 2) 関野昌蔵: 第 36, 37 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1975), 151
- 3) 鈴木重治, 三宮好史, 川崎博章, 関根稔弘, 吉村茂彦: 鉄と鋼, 64 (1978), S 325
- 4) 古君修, 鈴木重治, 鎌田晃郎: 鉄と鋼, 68 (1982), 2561
- 5) 井川博, 大重広明, 田上豊明: 鉄と鋼, 65 (1979), S 320
- 6) M. Fukagawa, T. Kohno, T. Murayama, S. Kaihara and K. Bessyo: Proc. of an Int'l Conf. on the Transport and Storage of LPG and LNG, Royal Flemish Soc. Eng., Antwerpen, (1984), 243
- 7) 長谷部茂雄, 川口喜昭: 鉄と鋼, 61 (1975), 875
- 8) 高田寿, 芦田喜郎, 勝亦正昭, 板山克広, 鋪田昇功: 神戸製鋼技報, 33 (1983), 28
- 9) 山田真, 東田幸四郎, 高坂洋司, 鈴木元昭, 島田俊一, 瀧川信敬: 日本鋼管技報, 101 (1984), 10
- 10) 野嶺徳彦, 別所清, 小澤寛恭, 川口喜昭: 住友金属, 37 (1985), 47
- 11) 高嶋修嗣, 山内学: 神戸製鋼技報, 33 (1983), 9
- 12) 渡邊之, 鈴木元昭, 松田穰, 山形俊介, 矢島浩: 日本造船学会論文集, 155 (1984), 368
- 13) 堀谷貴雄, 武田鉄治郎, 山戸一成, 権藤永, 三村宏: 鉄と鋼, 68 (1982), S 629
- 14) 稲垣道夫, 中村治方, 岡田明: 溶接学会誌, 34 (1965), 1064
- 15) H. Ikawa, H. Oshige and T. Tanoue: IIW'80 Doc. No. IX-1156-80, IIW, (1980)