

Optimizing Welding Condition for Excellent Corrosion Resistance in Duplex Stainless Steel Linepipe



玉置 克臣
Katsu-omi Tamaki
鉄鋼研究所 鋼材研究
部 鋼管研究室 主任研
究員(課長)



安田 功一
Kô-ichi Yasuda
鉄鋼研究所 鋼材研究
部 強度接合研究室 主
任研究員(掛長)



木村 光男
Mitsuo Kimura
鉄鋼研究所 鋼材研究
部 強度接合研究室 主
任研究員(掛長)



川崎 博章
Hiroaki Kawasaki
知多製造所 技術生産
管理部 技術管理室 主
査(課長)



上垣 達文
Tatsufumi Uegaki
千葉製鉄所 管理部 鋼
管管理室 主査(掛長)

要旨

固溶化状態では優れた耐食性を示す二相ステンレス鋼も、熱影響部 (HAZ) では耐食性が劣化する。これは冷却過程で生ずるクロム窒化物周辺のクロム欠乏域に起因し、オーステナイト分率の低下に直接は基づかない。シーム HAZ では溶接後の熱処理によりクロム欠乏域が消失し、耐食性は回復する。一方、円周溶接 HAZ は溶接のままで使用され、かつ環境側の管内面では後続パスによる再熱効果が必ずしも保証されないため、耐食性の点からは最も注意を要する。円周溶接 HAZ の耐食性を改善するには、 $Cr+3Mo+16N$ の値 (%) が 34.0 以上の材料を用い、冷却速度の小さい、すなわちクロム欠乏域が減少するような溶接条件を採用することが望ましい。

Synopsis:

The corrosion resistances of the girth-weld heat-affected zone (HAZ) of duplex stainless steels were discussed regarding their use in pipeline for hostile environments.

A girth-weld HAZ with a slow cooling rate welding procedure and a high pitting index base metal ($Cr+3Mo+16N \geq 34.0\%$) showed the same corrosion resistance as the base metal, even in the as-welded condition. The slow cooling rates are considered to be effective as a result of giving sufficient time for the diffusion of chromium to heal the chromium depleted area adjacent to chromium nitride precipitates.

1 緒 言

二相ステンレス鋼は、塩化物環境下の耐孔食性および耐応力腐食割れ性に優れていることから、#300 シリーズのオーステナイト系ステンレス鋼に替わって製紙、石油、あるいは化学プラントなどに用いられだしている。また最近では、耐 CO_2 腐食性に優れかつ高強度である特長を生かし、炭酸ガスを多量に含む天然ガスを未処理で輸送するパイプラインへの適用が注目されている。

二相ステンレス鋼のこれらの特長は、固溶化熱処理後において、本鋼を構成するフェライト相 (α 相) とオーステナイト相 (γ 相) が適正な比率 (40~60%) で存在することに起因するところが多い¹⁾。

したがって、溶接や熱処理などの熱履歴を受けると相比率が崩れ、耐食性の劣化することが懸念される。本報告では、溶接のままで使用されることの多い円周溶接継手の耐食性の支配因子を検討し、ついで耐食性を考慮した最適溶接方法について述べる。

2 実験方法

素材には 22%Cr-5.5%Ni-3%Mo-0.15%N (DIN 1.4462, ASTM A 790 S31803) の代表成分を有する API 5LX70 相当の大径 UOE 鋼管—外径 508 mm, 管厚 14.3 mm, Pitting index (PI) = $Cr+3Mo+16N=34.1$ —および継目無鋼管—外径 219.1 mm, 管厚 19.05 mm, PI = 32.2 および 34.1—を用いた。なお、ここで用いた PI はステンレス鋼の耐孔食性を評価するパラメータの一つである²⁾。

熱影響部 (HAZ) のオーステナイト分率および靱性については 0.13%~0.14%N の継目無鋼管 (PI = 32.2) を用いて再現熱サイクルを付与し評価した。

耐孔食性におよぼす溶接入熱の影響は塩化第二鉄溶液中 (30°C, 10% $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, 24 時間浸漬) で検討した。継目無鋼管 (PI = 34.1) および UOE 鋼管を用いて、ティグ溶接 (GTAW) 法により 3 kJ/cm~42 kJ/cm の入熱でメルトラン溶接したもの (溶加材を用いないで、bead-on-plate 溶接したもの) から試験片を採取した。電流を 200 A また電圧を 12 V と一定とし、溶接速度を変えて入熱を変化させた。またこれ以外に 9% Ni 系共金溶接ワイヤを用いたミ

* 昭和63年3月8日原稿受付

グ溶接 (GMAW) 法, サブマージアーク溶接 (SAW) 法, および GTAW 法による溶接部も試験に供した。試験片サイズは, GTAW メルトラン溶接によるものが $6t \times 40W \times 501\text{mmL}$ (溶接線長手方向), その他が $2t \times 40W \times 501\text{mmL}$ である。また, 入熱の影響をより詳細に検討するため, 再現熱サイクル装置で冷却速度を変えた試験片を作製し, 上述の塩化第二鉄溶液中で孔食試験を行った。

円周溶接継手には被覆アーク溶接 (SMAW) 法を用い, ルートパス側内表面 1mm より腐食試験片を採取した。

3 試験結果および考察

3.1 円周溶接熱影響部の特徴

溶融凝固組織の溶接金属は母材と同一化学組成ではフェライト相の多い組織となるため, オーステナイト生成元素の添加による適正相比の確保が必要となる。

UOE 鋼管に代表される溶接鋼管のシーム溶接部は, 一般に溶接後固溶化熱処理 (以後パイプ溶体化と記す) を受けるためオーステナイト量の回復が期待できる。これに対し, 現地で施工される円周溶接部は多くの場合溶接のままで使用されるため, 溶接金属の成分設計は両者で異なる。Fig. 1 は Ni の添加にしたがい, 溶接金属のオーステナイト量が増加する状況を示した例である。0.13%~0.14

% N の場合, シーム溶接金属では 6.0%~7.5%, 円周溶接金属では 7.0%~8.5% の Ni 量とすることにより, 40%~60% のオーステナイト分率を確保できることがわかる。なお, 靱性についてはパイプ溶体化あるいは円周溶接時の多層盛に基づく再熱効果により大幅に改善され, たとえば -40°C での吸収エネルギーはシーム溶接金属では 160 J, GTAW 溶接金属では 170 J と良好である。

一方, HAZ はその化学組成が母材により決定されるため, 溶接のままでは Photo 1 のごとくオーステナイト分率が母材にくらべ著しく低下することは避けられない。溶接鋼管ではシーム溶接と円周溶接による HAZ があり, Fig. 2 の模式図に示すように複雑な熱

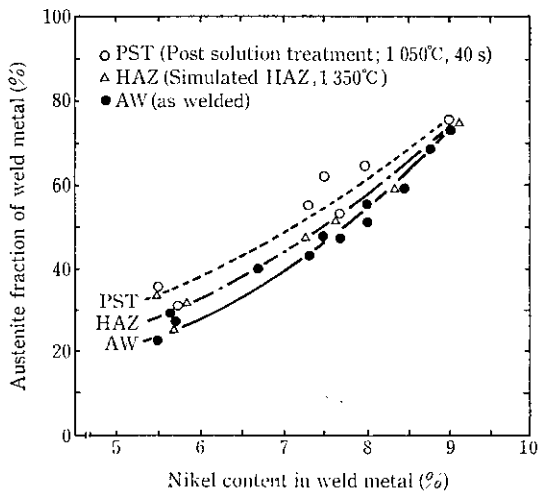


Fig. 1 Relationship between Ni content and changes in austenite fraction of the weld metals due to weld reheat thermal cycle, and short-time solution treatment

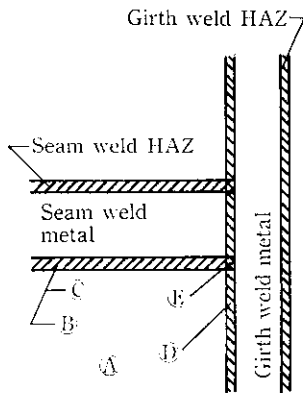
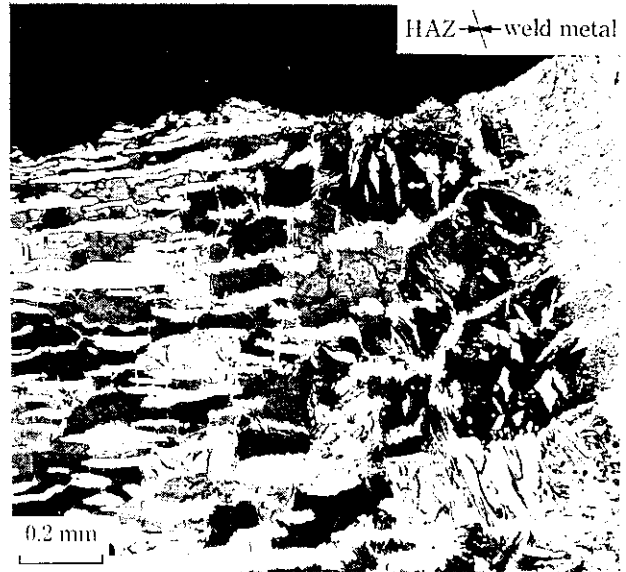


Fig. 2 Schematic showing of the cross welded area in a DSAW-UOE pipe resulting from a seam and a girth weldings



White part : austenite
Dark part : ferrite

Photo 1 A microstructure of the shielded metal arc girth weld HAZ

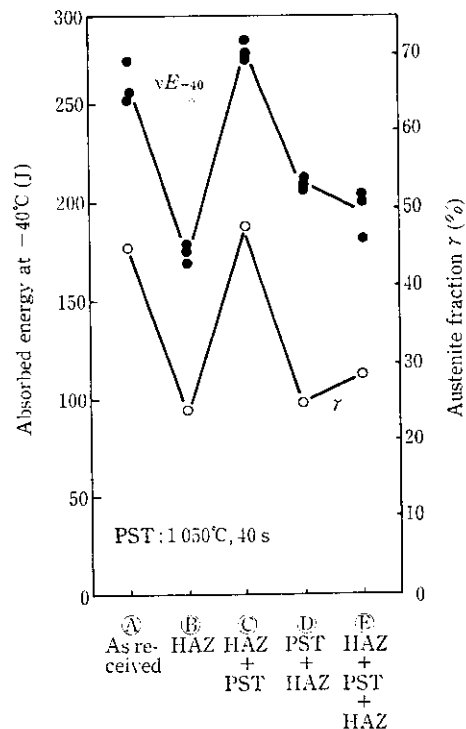


Fig. 3 Absorbed energy and austenite fraction of the simulated HAZ in a cross welded area

Table 1 Corrosion test results of DSAW pipe

Test	Solution	Condition	Results	
			Base metal	Seam weld
Intergranular corrosion	65% HNO ₃	Boiling, 48 h, 5 times	0.175 g/m ² ·h	0.181 g/m ² ·h
Chloride SCC	90 g/l NaCl+1 bar CO ₂	Boiling, 500 h	No cracking	No cracking
Pitting corrosion	10% FeCl ₃ ·6 H ₂ O	30°C, 24 h	No pitting	No pitting

履歴を呈している。

再現熱サイクルを用いてパイプ溶体化および多層盛円周溶接による再熱の効果を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。シーム溶接の HAZ[Ⓒ] ではオーステナイト分率は低下するものの、パイプ溶体化を施すことにより著しく回復している[Ⓒ]。パイプ溶体化を施した UOE 鋼管シーム溶接部の耐食性の 1 例を Table 1 に示す。HAZ および溶接金属ともに母材と同等の良好な耐食性を有している。

一方、円周溶接による HAZ[Ⓓ] では再びオーステナイト分率は低下し、パイプ溶体化の効果が消失しており、HAZ のオーステナイト分率は最終の熱サイクルに依存することがわかる。円周溶接においては多層盛溶接となるため後続パスによる再熱効果が期待できるもの (Ⓒ)、環境に接する内表面ルートパス HAZ においては、常に後続パスによる再熱効果が生じるとは必ずしも保証できない。したがって耐食性の観点からは円周溶接継手部の HAZ に最も注意を払う必要がある。

3.2 円周溶接熱影響部の耐食性改善方法

本項では、円周溶接 HAZ の耐孔食性を溶接入熱、冷却速度、溶接方法、および Pitting index の観点から調査し、HAZ の耐食性の支配因子を検討した。

3.2.1 耐孔食性におよぼす溶接入熱の影響

溶接入熱と塩化第二鉄溶液での腐食減量の関係を Fig. 4 に示す。孔食はすべて Fusion line に沿って HAZ に発生しており、Fig. 4 の減量は HAZ の腐食挙動としてとらえることができる。溶接入熱および PI の増加より耐孔食性が顕著に改善され、この傾向は溶接

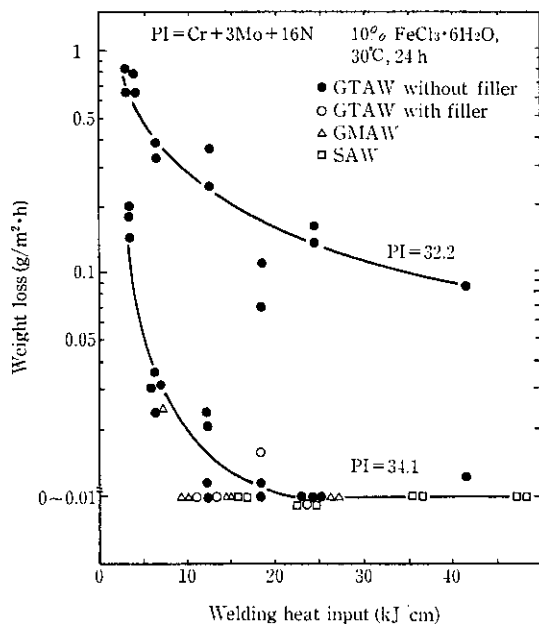


Fig. 4 Influence of welding heat input on the pitting corrosion resistance of the weld HAZ

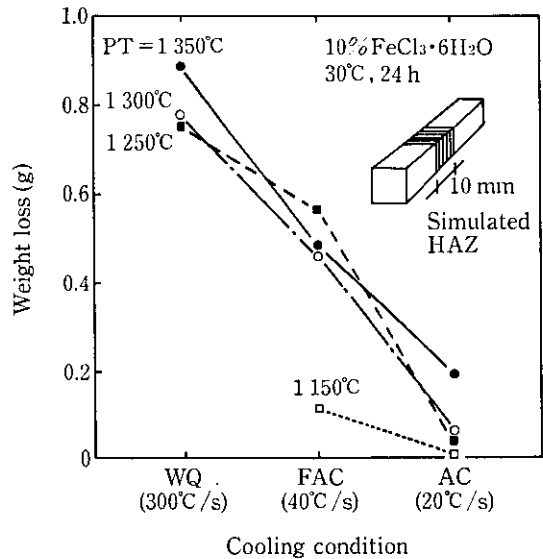


Fig. 5 Influence of cooling rate on the pitting corrosion resistance of the simulated HAZ

方法によらないことがわかる。以上から、10 kJ/cm 以上の入熱で溶接された高 PI (≥34.0) 材の円周溶接継手は良好な耐孔食性を有すると考えられる。

Fig. 4 において、溶接入熱が変化しても HAZ の顕微鏡組織には大きな差はなかった。そこで入熱、すなわち冷却速度と耐孔食性の関係を調べるため再現熱サイクル試験片を用いて、水冷 (WQ)、強制空冷 (FAC)、および空冷 (AC) の 3 種類の冷却速度を与え孔食試験に供した。なお、最高到達温度での保持時間はいずれも 3 秒とした。塩化第二鉄溶液での結果を Fig. 5 に示す。最高温度によらず、冷却速度の低下にともない腐食減量は小さくなっており、Fig. 4 の結果を裏付けている。

一般に高温からの冷却速度が小さいと、フェライト相からのオーステナイト相析出が促進されてオーステナイト分率は多くなる。Fig. 5 の結果がオーステナイト分率の影響を反映したのか否かを調べるため、オーステナイト分率で整理し直したものが Fig. 6 である。加熱時にフェライト単相となる 1 350°C 加熱の例を除けば、同じオーステナイト分率であっても必ずしも同程度の腐食減量を示すとは限らず、HAZ の耐孔食性には冷却速度そのものが大きく影響していることがわかる。

急冷材ではフェライト相およびフェライト/フェライト粒界の優先溶解が著しく生じていた。また、実継手 HAZ を用いて孔食の発生サイトを確認したところ Photo 2 に示すようにフェライト/フェライト粒界が溶解した。このことから、Fig. 4 で示した耐孔食性におよぼす溶接入熱の影響はフェライト相の耐食性に強く関係していると考えられる。

3.2.2 緩徐冷却による耐孔食性向上の機構

Fig. 5 の再現熱サイクル試験における 1 250°C 加熱水冷材と同空

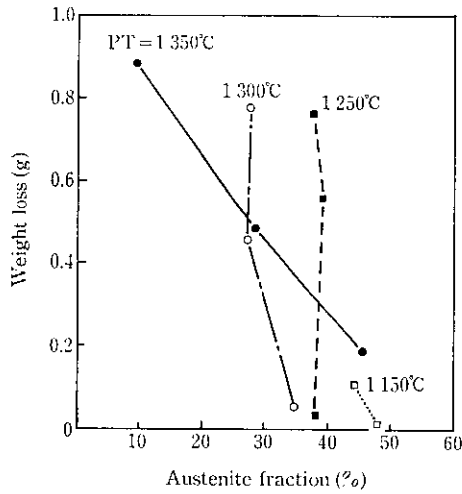


Fig. 6 Relationship between weight loss and the austenite fraction (An rearrangement of Fig. 5 by means of the austenite fraction)

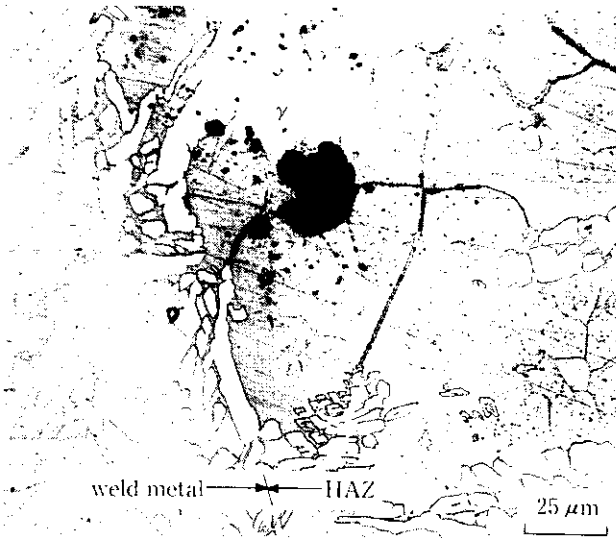


Photo 2 Initiation sites of the pitting corrosion in HAZ (22°C, 10%FeCl₃·6H₂O)

冷材の10% しょう酸エッチング組織を比較すると、Photo 3 に示すごとく水冷材ではフェライト相内およびフェライト/フェライト粒界が著しく溶解しており、鋭敏化の生じていることが示唆された。

Photo 4 は抽出レプリカにより検出された析出物を示す。水冷材、

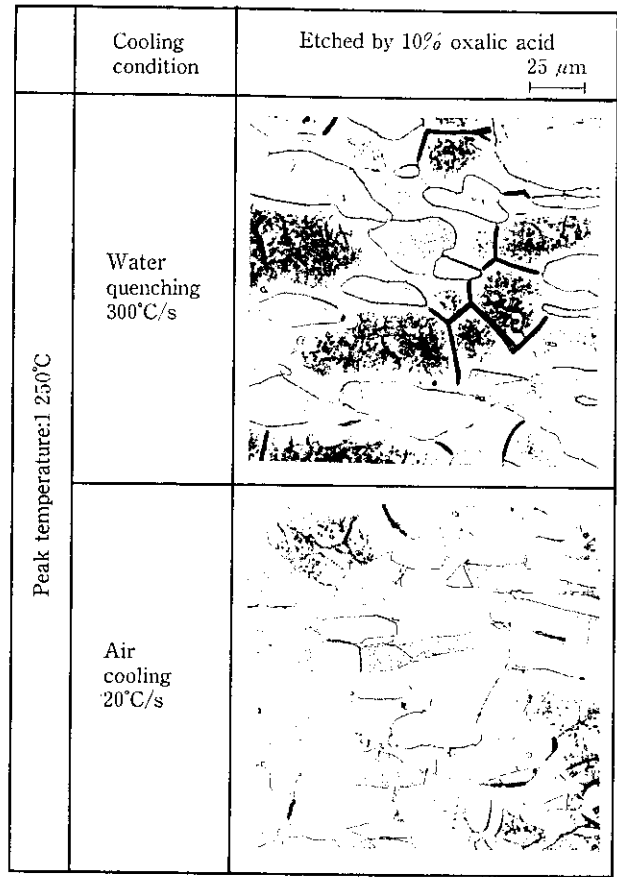


Photo 3 Comparison of sensitization between the simulated HAZs cooled rapidly and slowly

空冷材のいずれにも見られ、EDX, EELS, およびX線回折による分析からこれらの析出物はクロム窒化物 (CrN, および Cr₂N) と同定された。

したがって、水冷材での鋭敏化については以下のように推論することができる。溶接昇温過程でオーステナイト分率の低下にともなってフェライト相中の窒素は増加し、冷却過程で水冷程度の大きい冷却速度でもクロム窒化物として析出する。このため冷却速度の大きい場合はクロム窒化物の周囲に形成されたクロム欠乏域にクロムが十分拡散できず、その結果鋭敏化を示すものと考えられる。これに対して緩徐冷却の場合、クロムは欠乏域に十分拡散できるだけの時間があり回復の程度が大きい。さらに緩徐冷却では、温度の低下にしたがって析出してくるオーステナイト相に、より多くの窒素が

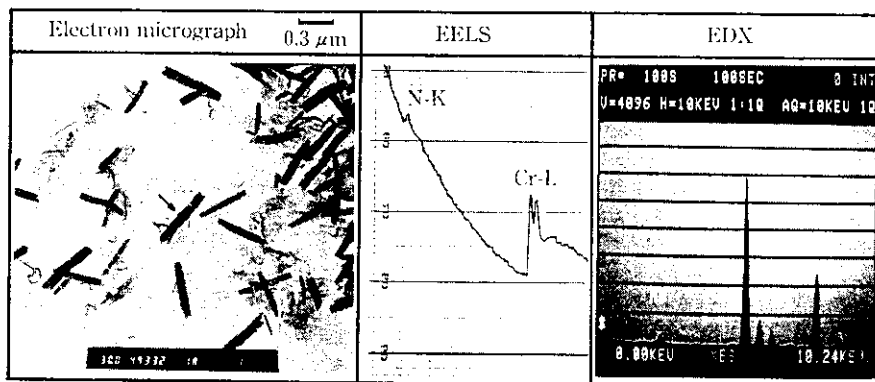


Photo 4 An example of electron micrograph and EELS analyses of precipitates found in the both simulated HAZs cooled rapidly and slowly

拡散しうるため、クロム窒化物そのものの数が少ないことも考えられる。この推論の証拠として、Photo 5 に示すように水冷材でもオーステナイト相近傍のフェライトは鋭敏化していない。

これまで述べてきた耐食性におよぼす溶接入熱の影響は、孔食試験だけでなく、65% HNO₃ 試験 (ASTM A262 Practice C) においても Photo 6 に示すように確認されている。

以上から、シーム溶接 HAZ の固溶化熱処理および円周溶接 HAZ

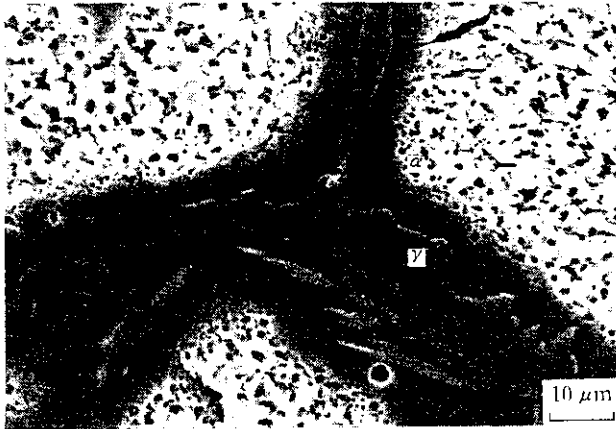


Photo 5 A SEM observation of an oxalic acid etched specimen (PT=1 350°C, water quenched)

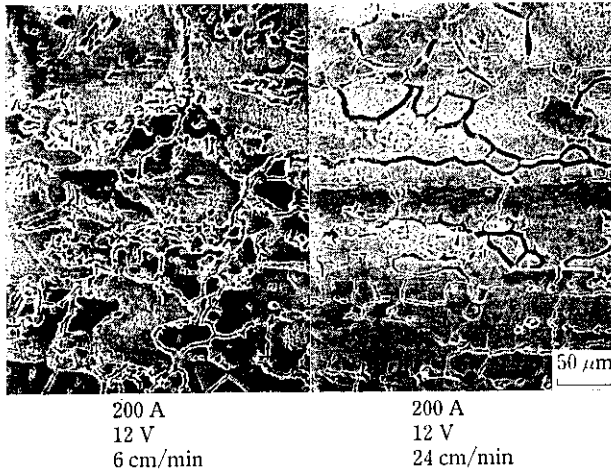


Photo 6 SEM observations of the gas tungsten arc girth weld HAZs after ASTM A262 prac. C test (The rapidly cooled specimen low heat input specimen—shows ditch structure.)

の緩徐冷却による耐孔食性の改善はオーステナイト分率の回復によるものではなく、クロム欠乏域の消失に起因するといえる。したがって環境に接する円周溶接のルートパスは、溶接のままで使用されかつ後続パスによる再熱効果は必ずしも保証されないため、HAZの耐食性の観点からは冷却速度が小さくなるような溶接方法を適用するのが望ましい、と結論できる。

3.3 円周溶接継手の腐食試験結果

UOE 鋼管および継目無鋼管 (PI=34.1) ともに被覆アーク溶接法により円周溶接継手を作製した。ルートパスの溶接入熱は、3.2 項から 10~15 kJ/cm とした。腐食試験の結果を Table 2 にまとめて示す。耐孔食性、耐粒界腐食性、および耐応力腐食割れ (SCC) 性はいずれも良好であった。

3.4 耐 SCC 性におよぼす微量 H₂S の影響

二相ステンレス鋼は CO₂-Cl⁻ 環境では優れた耐 SCC 性を示すが、微量の H₂S の存在により SCC 感受性は著しく増大する。ここでは継目無鋼管の母材 (PI=34.1) およびその SMAW 円周溶接継手、並びに UOE 鋼管を用いて耐 CO₂SCC 性におよぼす微量 H₂S の影響を調べた。U ベンド試験片の結果を Fig. 7 および 8 に示す。

	Micro crack	No crack with slight corrosion	No crack and no corrosion
Base metal	●	○	○
SMA girth weld joint	▲	▲	△

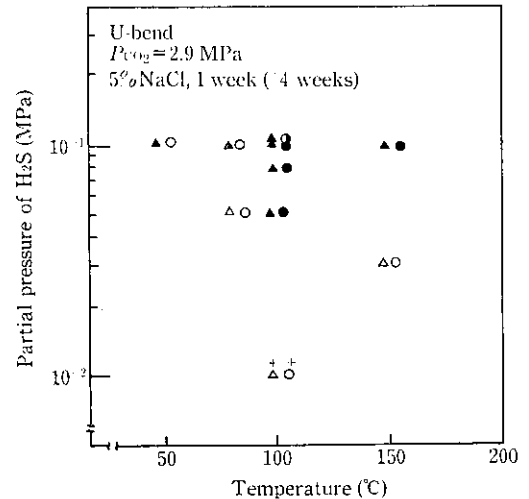


Fig. 7 Influence of temperature and partial pressure of H₂S on the SCC susceptibility

Table 2 Results of corrosion tests under the atmospheric pressure

		Seamless pipe		UOE pipe girth joint
		Pipe body	Girth joint	
Intergranular corrosion test	ASTM A262 Prac. E (CuSO ₄ -H ₂ SO ₄)	No IGC*	No IGC	No IGC
	ASTM A262 Prac. C (Boiling 65% HNO ₃)	No IGC (0.151)**	No IGC (0.171)	No IGC (0.182)
Pitting corrosion test	10% FeCl ₃ ·6H ₂ O, 30°C, 24 h	No pitting	No pitting	No pitting
	150 g/l NaCl-0.1 MPa CO ₂ , 80°C, 28 d	No pitting	No pitting	No pitting
Cl ⁻ -SCC U-bend test	CaCl ₂ (pH=6.5), 100°C, 500 h	No cracking	No cracking	No cracking
CO ₂ -SCC U-bend test	90 g/l NaCl-0.1 MPa CO ₂ , Boiling, 28 d	No cracking	No cracking	No cracking

* Intergranular corrosion, ** weight loss (g/m²·h)

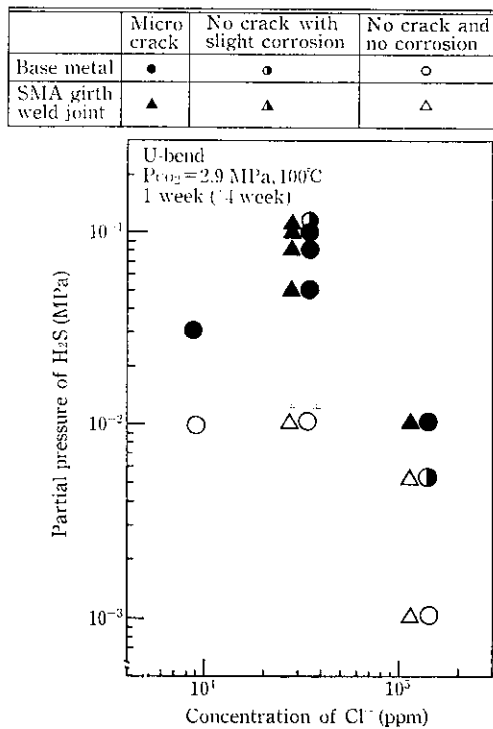


Fig. 8 Influence of chloride concentration on SCC susceptibility

5% NaCl の場合は 100°C 付近で割れ感受性は最大となっているが、割れの温度依存性が NaCl 濃度によらないとすれば、割れに関する限界 H_2S 分圧は 20% NaCl の場合 0.001 MPa, 5% NaCl の場合 0.01 MPa と見積もることができる。

$\text{PH}_2\text{S} = 0.1 \text{ MPa}$, 5% NaCl, 150°C の条件下で HAZ に発生した微小割れの 1 例を Photo 7 に示す。CO₂-微量 H_2S -Cl⁻ 環境では SCC はピット底より発生しており、フェライト粒内あるいはフェライト/フェライト粒界を進展している。溶接継手試験片では割れは HAZ に多く発生しており、孔食試験の結果と一致している⁸⁾。どの条件下においても継手部は母材とほぼ同程度の耐 SCC 性を示し、前項の結果と合わせ考えると本報で推奨した溶接方法、すなわち溶接のままで用いられる円周溶接継手のルート部の耐食性を改善するには高 Pitting Index 材を緩徐冷却となるような条件で施工すれば、良好な耐食性を有することが確認された。

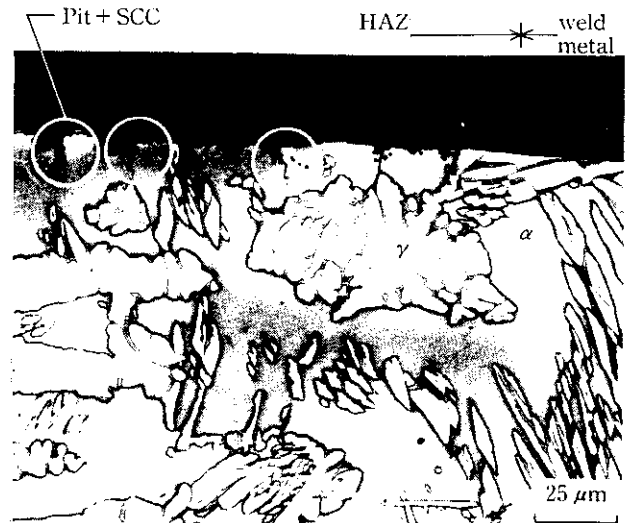


Photo 7 A cross sectional view of a shielded metal arc girth weld joint (White part, austenite; dark part, ferrite. Micro cracks initiated from the related pit bottom were located in the HAZ.)

4 結 言

二相ステンレス鋼管の溶接性を耐食性の観点から検討し、以下の結論をえた。

- (1) 溶接熱影響部の耐食性の劣化は、冷却過程で析出するクロム窒化物の周辺のクロム欠乏域に起因し、オーステナイト分率の低下に直接基づくものではない。
- (2) シーム溶接熱影響部では溶接後の固溶化熱処理によりクロム欠乏域が消失し、耐食性は回復する。一方、円周溶接熱影響部は溶接のままで使用され、かつ環境に接する管内面側においては後続パスによる再熱効果が必ずしも保証されないため、耐食性の観点からは最も注意を要する。
- (3) 溶接のままの円周溶接熱影響部の耐食性を改善するには、Pitting Index の高い母材 ($\text{Cr} + 3\text{Mo} + 16\text{N} \geq 34.0$) を用い、冷却速度の小さい、すなわちクロム欠乏域が減少するような溶接条件を採用することが望ましい。
- (4) 二相ステンレス鋼管は 5% NaCl の場合 0.01 MPa, 20% NaCl の場合 0.001 MPa の H_2S 分圧まで適用できると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 小若正倫: 日本金属学会報, 17 (1978) 8, 657-665
- 2) J. Pleva and S. Nordin: "Properties of different MMA welds on modified type 329 ferritic-austenitic stainless steel" Proceedings of

duplex stainless steels, paper No. 8201-30, ASM, St. Louis (USA), September (1982)

- 3) 玉置克臣, 安田功一, 木村光男: 鉄と鋼, 73 (1987) 7, A-99