

ケミカルタンカー向け高耐食ステンレス鋼NSSC®260A用 溶接材料の開発

Development of Welding Consumables for A High Corrosion Resistant Stainless Steel “NSSC® 260A” Applied to A Chemical Cargo Tanker

井上 裕 滋*⁽¹⁾ 松橋 亮*⁽²⁾ 田所 裕*⁽³⁾ 福元 成雄*⁽⁴⁾
Hiroshige INOUE Ryo MATSUHASHI Yutaka TADOKORO Shigeo FUKUMOTO
 橋本 剛志*⁽⁵⁾ 水本 学*⁽⁶⁾ 長崎 肇*⁽⁷⁾
Takeshi HASHIMOTO Manabu MIZUMOTO Hajime NAGASAKI

抄 録

各種メンテナンス作業の大幅削減による運搬効率の向上および環境負荷の低減に資することを目的として、耐硫酸腐食性、耐りん酸腐食性および耐海水腐食性に優れたケミカルタンカー用ステンレス鋼(NSSC260A)およびそれに適用する溶接材料を開発した。新たに開発されたフラックス入りワイヤ(⊗FC-317LNCU)およびサブマージ溶接材料(⊗BF-317LNCU × ⊗Y-316C)を用いて作製した溶接継手は、品質目標を満足する耐食性および機械的特性が得られており、2004年6月にはケミカルタンカー新船建造に適用された。

Abstract

A high corrosion resistant stainless steel “NSSC 260A” and welding consumables, which is applied to this new stainless steel, have been developed for a chemical cargo tanker. These materials have been designed to exhibit superior corrosion resistance for sulfuric acid, crude phosphoric acid and salt water. It was confirmed that the weld joints of a flux cored wire “⊗FC-317LNCU” and a submerged arc welding consumables “⊗BF-317LNCU × ⊗Y-316C” have results in good properties. These materials have been supplied for a chemical cargo tanker built in 2004.

1. はじめに

1970年代半ば頃からケミカルタンカーのタンク用材料として、従来の普通鋼/塗装タンクに替わりSUS 304やSUS 316L等のステンレス鋼製タンクが主流をなしている。ケミカルタンカーには種々の薬品、石油製品、食品原料等が積載されるが、これら積載物によるタンク内の腐食抑制がタンク用材料としての課題であった。特に、各種積載物やタンカーオペレーションの中でステンレス鋼に対する腐食環境が問題となるのは、粗製硫酸の希薄化に伴う硫酸溶液による全面腐食と粗製りん酸気相中における黒変腐食、および積載物の洗浄に用いられる海水や汽水の残存塩分による孔食や隙間腐食等の局部腐食である。

そこで著者らは、各種メンテナンス作業の大幅削減による運搬効率の向上や環境負荷の低減に資することを目的として、従来材に比べて耐食性が格段に優れたケミカルタンカー用ステンレス鋼およびそれに適用する溶接材料の開発に着手し、2003年にケミカルタンク用ステンレス鋼(NSSC260A)¹⁾と溶接材料(⊗FC-317LNCU, ⊗BF-

317LNCU × ⊗Y-316C)の開発・商品化に成功した。本報では、この新しいステンレス鋼に適用される溶接材料の開発経緯について報告する。

2. ケミカルタンカー用ステンレス鋼板および溶接材料の開発指針

図1にNSSC260Aの開発目標として設定した耐食性指標を示す。ケミカルタンクで問題となる硫酸やりん酸環境での腐食現象は基本的に全面腐食であり、ステンレス鋼の耐全面腐食性を高めるための指針として耐全面腐食性指標GI値($GI = -Cr + 3.6Ni + 4.7Mo + 11.5Cu$)²⁾を大きくする必要がある。また、タンクの洗浄に用いる海水などの中性含塩化物イオン環境では孔食による点錆腐食が発生することから、ステンレス鋼の耐孔食性を高めるために耐孔食性指標PI値($PI = Cr + 3.3Mo + 16N$)³⁾を大きくする必要がある。以上の観点より、合金成分をPI値35以上、GI値70以上となるように設定し、かつ、経済性と製造性を考慮しつつ、新たなケミカルタンカー用耐食ステンレス鋼NSSC260Aを開発した。表1にNSSC260Aの主な化学

*⁽¹⁾ 鉄鋼研究所 接合研究センター 主幹研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3132

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博

*⁽³⁾ 新日鐵住金ステンレス株式会社 研究センター 主任研究員

*⁽⁴⁾ 新日鐵住金ステンレス株式会社 研究センター 室長 工博

*⁽⁵⁾ 新日鐵住金ステンレス株式会社 八幡製造所 マネージャー

*⁽⁶⁾ 日鐵住金溶接工業株式会社 研究所 課長代理研究員

*⁽⁷⁾ 日鐵住金溶接工業株式会社 営業総括部 室長

表1 NSSC260Aの主な化学組成と機械的特性
Chemical compositions and mechanical properties of NSSC260A

Steel grade	Chemical composition (mass%) and PI, GI value							Mechanical properties			
	Cr	Ni	Mo	Cu	N	PI	GI	0.2% YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	Hardness (HB)
NSSC260A	22.3	16.8	3.2	1.7	0.18	35.7	72.8	340	680	50	170

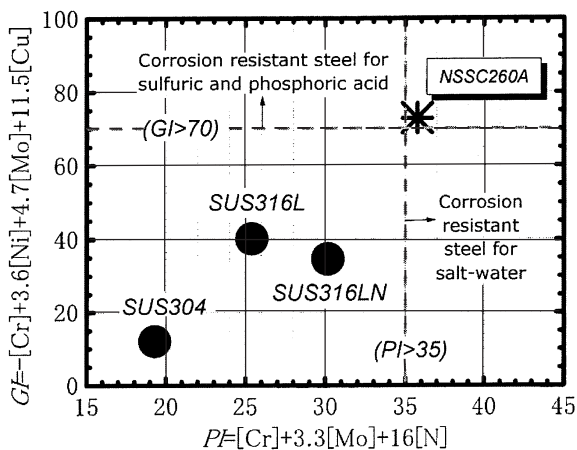


図1 PI-GI図上の新耐食鋼NSSC260Aの位置づけ
Position in Figure PI-GI of the new corrosion resistant steel: NSSC260A

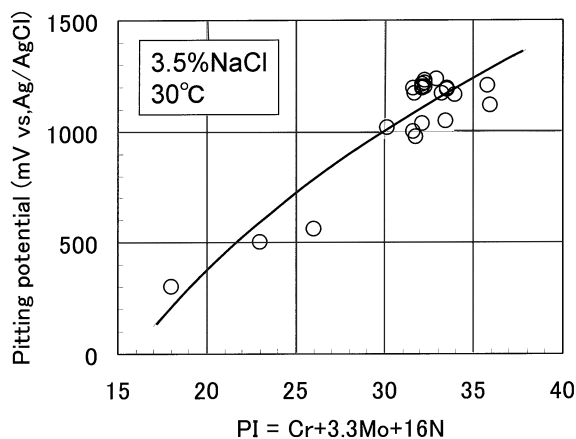


図2 溶接金属の孔食電位とPI値の関係
Relation between pitting potential of weld metal and PI value

組成および機械的特性を示す。

一方、ケミカルタンカー建造に用いられる溶接方法は、経済性、施工性からフラックス入りワイヤを用いたCO₂溶接(以下、FCAWと略す)およびサブマージアーク溶接(以下、SAWと略す)が一般的であることから、本プロジェクトでは、FCAW用溶接ワイヤおよびSAW用溶接材料の開発を目標とした。また、溶接部には母材同等の特性が要求されるため、溶接金属の品質目標を以下のように設定した。

- ①強度 0.2%耐力：315MPa以上
- ②延性 伸び：30%以上(コルゲーション曲げ時の延性確保)
- ③靱性 \sqrt{E} -20℃：27J以上(船級認定クリア)
- ④耐食性 耐孔食性：母材同等(30℃の3.5%NaCl溶液中の孔食電位：1000mV vs. Ag/AgCl以上)
耐全面腐食性：母材同等(40℃の50%硫酸中の腐食速度：1 mm/y以下)

3. 溶接材料の成分設計

3.1 FCAW用溶接ワイヤの開発

開発FCAW用溶接ワイヤの成分系は、新開発ステンレス鋼板NSSC260Aの共金系を前提としている。そこで、鋼板組成を基本組成とし、主要構成元素であるCr, Ni, Mo, Cuを増減させて、溶接金属の耐食性および機械的特性に関して検討を行った。なお、Nも鋼板の主要構成元素の一つであり、耐孔食性および強度の向上に有効であることは良く知られているが、CO₂溶接時の耐ブローホール性を確保する必要からN量は0.05%に固定した。

図2に前述の耐孔食性指標PI値とJIS G 0577に準拠して測定した溶接金属の孔食電位(3.5%NaCl溶液、30℃)との関係、図3に耐全面腐食指標GI値と50%硫酸中での溶接金属の腐食速度(40℃)との関

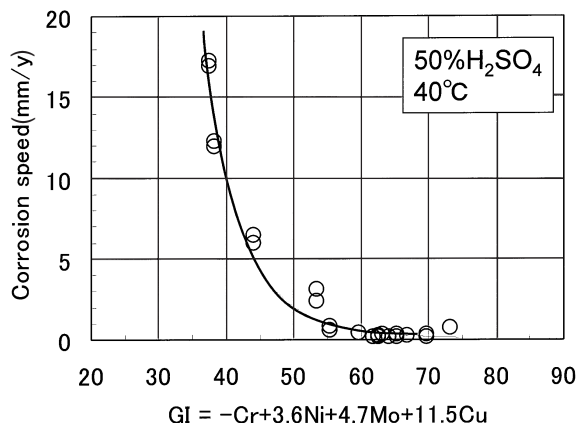


図3 溶接金属の50%硫酸溶液中腐食速度とGI値の関係
Relation between corrosion rate in 50% sulfuric acid of weld metal and GI value

係を示す。PI値が30以上で孔食電位は1000mV vs. Ag/AgCl以上が確保され、また、GI値が55以上で1 mm/y以下の腐食速度が達成される。溶接金属は鋼板と異なり、組織が不均一(フェライトとオーステナイトの二相組織)であり、凝固偏析や各相間の元素分配の不均一、さらには、炭化物等の析出の影響によって、母材より耐食性が一般的に低下することが知られているが、溶接金属の化学組成から算出した上記のPI値(30以上)およびGI値(55以上)によって、母材同等の耐食性が確保され、溶接ワイヤの成分設計指針となり得ることが判明した。

次に、溶接金属の靱性に及ぼすMo量およびCu量の影響を図4に示す。MoおよびCuの増加は共にシャルピー吸収エネルギー(-20℃)を低下させ、靱性確保にはこれらの元素の低減が有効であるこ

とがわかる。しかしながら、MoおよびCuともに耐食性確保には有効であり、上記のPI値およびGI値を上昇させる元素である。したがって、PI値(30以上)およびGI値(55以上)を満足しつつ、靱性低下

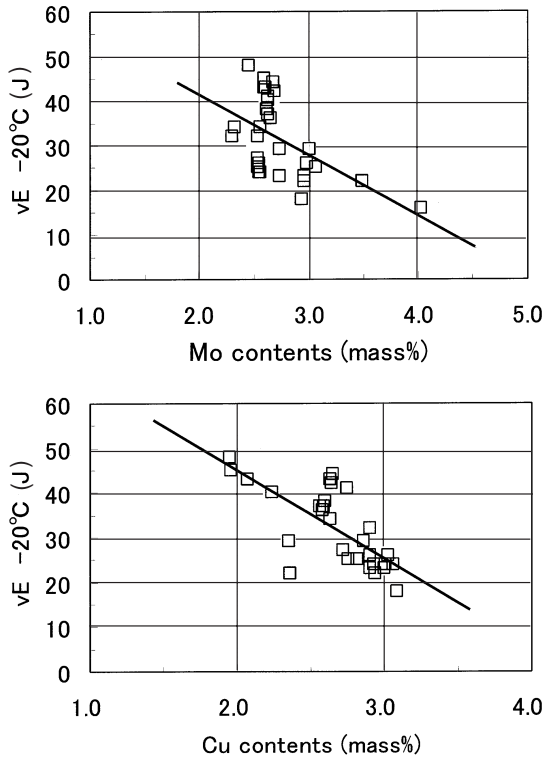


図4 溶着金属の靱性に及ぼすMo量およびCu量の影響
Effect of Mo and Cu contents on toughness of deposited metals

を抑えたMoおよびCu量の選択が、成分設計として重要であることがわかる。

一方、溶着金属中のフェライト量も靱性に影響を及ぼす因子として良く知られている⁴⁾。そこで、フェライト量を表す指標の一つであるCr当量/Ni当量比と靱性との関係を図5に示す。なお、本開発材料はCuを含んでいるため、Cr当量およびNi当量は、次のHammarの当量式⁵⁾を用いている。

$$\text{Cr当量} = \text{Cr} + 1.37\text{Mo} + 1.5\text{Si} + 2\text{Nb} + 3\text{Ti}$$

$$\text{Ni当量} = \text{Ni} + 0.31\text{Mn} + 22\text{C} + 14.2\text{N} + \text{Cu}$$

シャルピー吸収エネルギーにはばらつきが認められるが、Cr当量/Ni当量比が約1.5でピークを持っている。一方、組織観察の結果、Cr当量/Ni当量が1.4~1.6では、バミキュラーもしくはレーシー

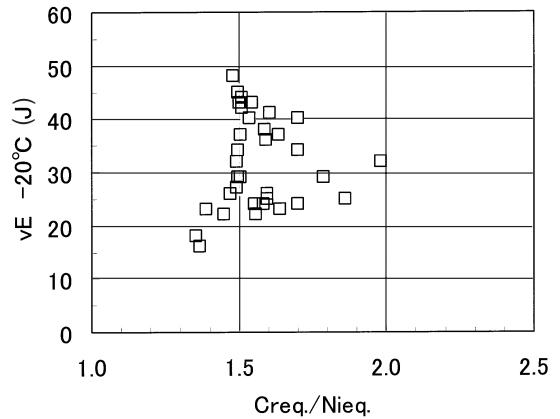


図5 溶着金属の靱性に及ぼすCr当量/Ni当量比の影響
Effect of Cr eq./Ni eq. ratio on toughness of deposited metals

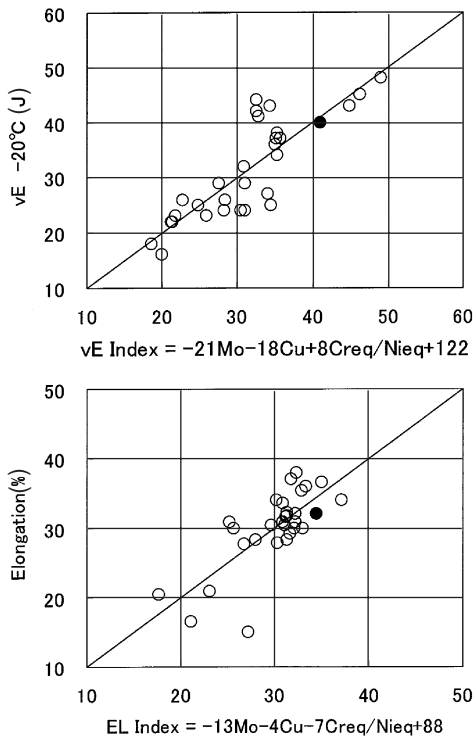


図6 靱性、0.2%耐力および伸びに及ぼすMo, Cu量およびCr当量/Ni当量比の影響の回帰分析結果
Effect of Mo, Cu contents and Cr eq./Ni eq. ratio on toughness, 0.2% proof stress and elongation of deposited metals

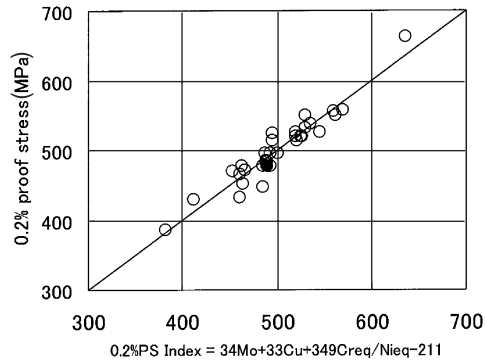


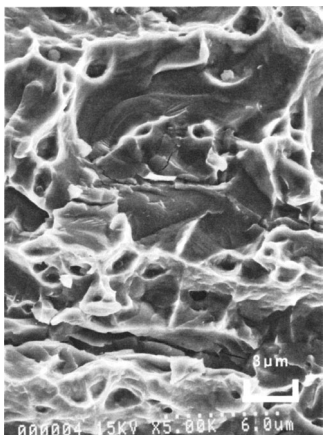
表2 FCAW溶接ワイヤの溶着金属組成
Chemical compositions of FCAW deposited metal

	Chemical composition of FCAW deposite metal										Cr eq./	PI	GI
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Ni eq.		
FCAW	0.03	0.34	1.48	0.017	0.005	13.2	22.7	2.6	2.2	0.06	1.5	32	63

フェライトが観察され、FAモード凝固⁶⁾であり、Cr当量/Ni当量が1.7以上ではアシキュラーフェライト組織となり、Fモード凝固⁷⁾となることが確認された。一般に凝固モードがFモードよりFAモードの方(フェライト量が少ない方)が靱性は高くなる⁸⁾が、FAモードでも靱性低下が見られる成分系が確認される。これは、Cr当量/Ni当量比が同じでも、図4に示したMo、Cu量の異なる成分系を含んでいるためであり、Cr当量/Ni当量比で一律に靱性を議論できないことを示している。

そこで、Cr当量/Ni当量比、Mo量、Cu量をパラメータとして、シャルピー吸収エネルギー、0.2%耐力および伸びを重回帰分析した結果を図6に示す。いずれも良い相関関係が認められ、靱性(>27J)、0.2%耐力(>315MPa)および伸び(>30%)に関し、品質目標を満足する成分系の設計が⁹⁾、これらの解析から可能となることが確認された。

以上の結果から、品質目標を満足するためのFCAW用溶接ワイヤの成分設計指針を定め、この指針を基にNSSC260A用のFCAW溶接ワイヤ(●FC-317LNCU)を開発した。表2に溶着金属組成の一例、また、決定成分を図6中に●印で示す。

図7 SEMによる側曲げ試験片の割れ破面
Fracture surface of side bending test specimen

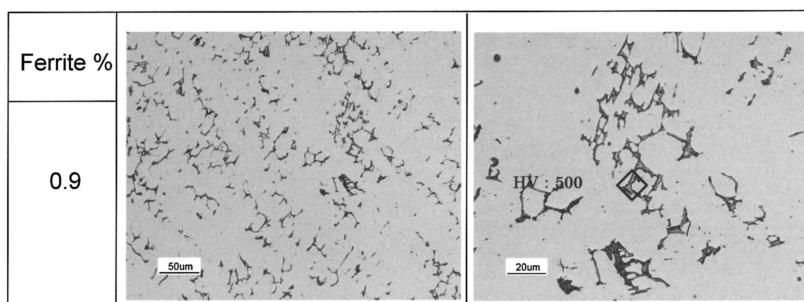
3.2 SAW用溶接材料の開発

SAW用溶接材料の開発に際しては、FCAW用溶接ワイヤの開発検討にて得られた、品質目標を満足する23Cr-13Ni-2.5Mo-2Cu-0.05Nの成分系を適用することとした。しかしながら、SAW溶接には、入熱量や溶接方法に特有の課題があることから、さらに、以下の検討を加えた。

SAW溶接金属をFCAW溶接金属と同組成にした場合、SAW溶接継手の側曲げ試験において溶接金属中央部で破断することが確認された。図7に破面のSEM観察結果を示すが、デンプルの中に延性に乏しい脆化相らしきものが確認される。また、図8にSAW多層盛り溶接金属組織とフェライトスコープで測定したフェライト量を示す。初層溶接金属のフェライト量はフェライトスコープの測定値では0.9%と低いものの、実際のミクロ組織ではバミキュラーフェライトがネットワーク状に観察され、体積率にして数%のフェライトが存在していることがわかる。さらに、このフェライト相の硬さを測定したところ、ピッカース硬さで500Hvと著しく高くなっている。

以上のことから、フェライトスコープによるフェライト量測定値の低下は、初層溶接金属中に存在するフェライトが、後続パスの溶接熱サイクルによって σ 相に変化したためであり、この σ 相の析出に起因して、側曲げ試験において溶接金属破断が発生したものと考えられる。

このような σ 相脆化はFCAWでは確認されず、SAW特有のものであり、これはSAWの大入熱化により、 σ 相析出温度域の冷却速度が小さくなり、 σ 相の析出が促進されたためと考えられる。さらに、 σ 相の析出に関しては、Moが大きく影響を及ぼすことが知られている⁹⁾。そこで、 σ 相析出に及ぼす入熱量とMo量の影響について調査した。図9は曲げ性能に及ぼす入熱量と溶着金属中のMo量の影響を示したものであり、Mo量の低減および溶接入熱量の低減によって良好な曲げ性能が得られる、すなわち、 σ 相の析出抑制が確認される。一方、実際のケミカルタンカー建造に際しては、その溶接施工能率から、溶接入熱の上限として50kJ/cm程度が要求される。したがって、SAW溶着金属におけるMoの適正量は図9より2%以下と判断され、前述したFCAW用溶接ワイヤに比べて低く抑え

図8 SAW多層盛り溶接の初層溶接金属のミクロ組織
Microstructures of 1st pass weld metal in SAW multi-pass welds

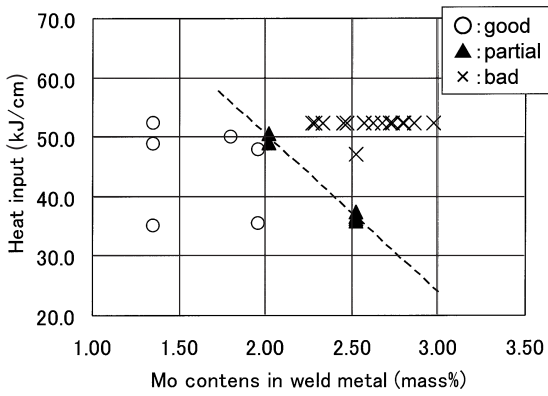


図9 SAW溶接継手の側曲げ性に及ぼすMo量と溶接入熱の影響
Effect of Mo contents and weld heat input on side bend properties of SAW weld joints

る必要があることが確認された。さらに、母材であるNSSC260Aには3%強のMoが含まれるとともに、SAWではFCAWに比して母材希釈が大きいことから、母材からのMoのピックアップを考慮して、SAW用溶接材料(溶接ワイヤ+フラックス)の成分系を設計することが重要となってくる。

次に、SAWでは、溶接ワイヤとフラックスの両者によって溶接(着)金属の成分調整を行うが、微量元素はフラックスより添加するのが一般的である。しかしながら、本材料のようにCuが必須元素であり、Cuをフラックスより添加すると、ビード止端部ボンド近傍の母材に深さ0.5mm程度の微小な割れが多発する。図10は割れ部を元素マッピングした結果であり、割れ部にはCuが濃化し、Cuの液体金属脆化割れであることが確認される。すなわち、SAWでフラックスからCuを添加しようとする、フラックス中のCuが、アークの輻射熱あるいは鋼板の熱伝導によって溶融し、この溶融Cuが鋼材表

面からボンド部近傍母材のオーステナイト粒界に侵入して割れが生じたものと考えられる。なお、FCAWではCuを含有したフラックスを外皮で内包しているため、このような液体金属脆化割れは発生しない。このことから、SAWでCuを添加するには、溶接ワイヤ中にCuを含有させることが重要となってくる。

以上の結果から、FCAW用溶接ワイヤを基本組成とし、 σ 相脆化およびCu液体金属脆化割れを考慮しつつ、品質目標を満足するためのSAW用溶接材料(溶接ワイヤ+フラックス)の成分設計指針を定めた。すなわち、① σ 相析出を抑制するため、Moを低減する一方で、PI値確保の観点からCrを増量する。②SAWは母材希釈が大きく、母材からのNiピックアップが大きいため、高温割れ防止の観点からNiを低減する。③Mo低減に伴うGI値確保の観点からCuを増量し、液体金属脆化割れ抑制のため溶接ワイヤから添加する。なお、SAW溶接金属ではFCAW溶接金属より靱性が高くなるため、Cuの増量が可能である。④FCAWよりブローホールが発生しにくいためNを増量する。この成分設計指針を基にNSSC260A用のSAW溶接ワイヤ(ⓈY-316C)およびSAW溶接用フラックス(ⓈBF-317LNCU)を開発した。表3に、開発したSAW溶接材料による溶着金属組成の一例を示す。

4. ケミカルタンカーへの適用と将来性

新しく開発された溶接材料を用いて作製したNSSC260A溶接継手の機械的特性と耐食性試験結果を表4および表5に示す。いずれも品質目標を満足する結果が得られており、アーク安定性、スラグ剥離性などの溶接作業性も十分満足するものとなっている。

新開発ステンレス鋼板NSSC260Aおよび本報で示した溶接材料は、2004年6月にケミカルタンカー新船建造に適用され、溶接施工性も良好であることが確認された。今後、カーゴ運搬効率の向上や経済メリットの観点から、ケミカルタンカーへの適用が増加すると

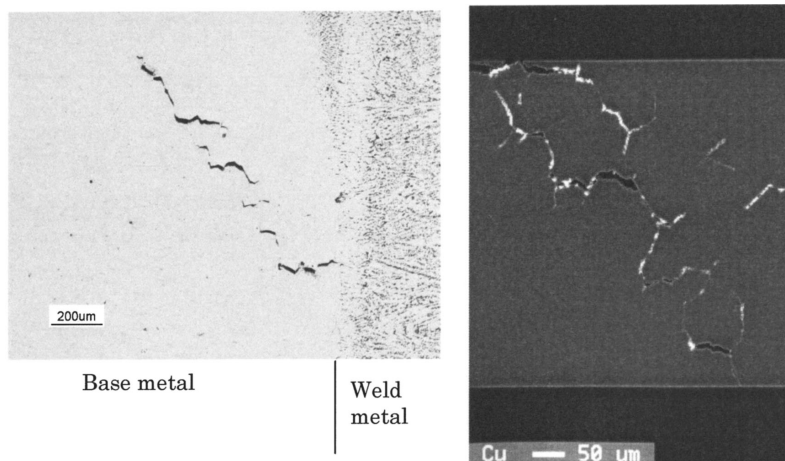


図10 SAW溶接部のボンド近傍割れ部におけるCuの分布
Cu profile at cracks in HAZ near fusion boundary of SAW welds

表3 SAW溶接材料の溶着金属組成
Chemical compositions of SAW deposited metal

	Chemical composition (mass%)										Cr eq./ Ni eq.	PI	GI
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N			
SAW	0.04	0.56	0.76	0.030	0.004	10.6	25.3	1.7	2.6	0.09	1.8	32	51

表4 溶接継手の機械的特性
Mechanical properties of weld joints

	Tensile test		Impact test	Bend test		
	Tensile strength (MPa)	Fracture position	\sqrt{E} -20°C (J)	R = 2t		
				Face bend	Root bend	Side bend
FCAW	696	Weld metal	44	No defect	No defect	No defect
SAW	708	Base metal	103	No defect	No defect	No defect

表5 溶接継手の腐食試験結果
Results of corrosion tests of weld joints

	Pitting corrosion	General corrosion	
	Pitting potential mV vs. Ag/AgCl	Corrosion rate (mm/y)	
		50% H ₂ SO ₄	96% H ₂ SO ₄
FCAW	Over 1000	0.20	0.10
SAW	Over 1000	0.39	0.14

期待されるとともに、その優れた耐硫酸腐食性の観点から、煙突、煙道、排煙脱硫装置、硫酸タンクなどの用途にも広まることが期待される。

参考文献

- 1) 松橋 ほか: までりあ, 44, 160(2005)
- 2) 佐藤 ほか: 日本金属学会会報, 32, 355(1993)
- 3) Suutala, N. et al.: STAINLESS STEEL' 84, 240(1984)
- 4) Read, D.T. et al.: Welding Journal, 59, 104s(1980)
- 5) Hammar, O. et al.: Solidification and Casting of Metals, London, TMS, 401(1979)
- 6) Suutala, N. et al.: Metall. Trans. A, 11A, 717(1980)
- 7) Suutala, N. et al.: Metall. Trans. A, 10A, 1183(1979)
- 8) 井上 ほか: 溶接学会論文集, 19, 100(2001)
- 9) 恩沢 ほか: 溶接学会論文集, 5, 262(1987)