

# 高窒素含有オーステナイト系ステンレス鋼の HAZ割れ感受性

禹 仁秀\*・堀之内 力\*・菊地 靖志\*

Heat-affected Zone Cracking Susceptibility in High Nitrogen-containing Austenitic Stainless Steel

Insu WOO, Tsutomu HORINOCHI and Yasushi KIKUCHI

**Synopsis :** This study was performed to determine the influence of nitrogen addition on HAZ cracking susceptibility in fully austenitic stainless steel SUS310. The nitrogen content varied from 0.023 to 0.325%. The HAZ cracking behavior of nitrogen-containing stainless steels were investigated using the bead-on plate welding, the Gleeble test, and the isothermal liquation test. According to the cracking test, it was found that the HAZ cracking susceptibility in the SUS310 alloy decreased with increasing the nitrogen addition. The Gleeble and the isothermal liquation test revealed that the HAZ cracking was closely related to the intergranular liquation caused by Si and P segregated at the grain boundaries, which has the much lower melting point than that of the  $\gamma$ -matrix. The degree of intergranular liquation in the high nitrogen containing specimen was less than that of the low nitrogen containing specimen due to the decrease of Si and P segregation at the grain boundaries, which seems to be responsible for less liquation cracking susceptibility in the high nitrogen containing specimen.

**Key words :** HAZ cracking susceptibility; nitrogen-containing stainless steels; Gleeble test; isothermal liquation test; intergranular liquation.

## 1. 緒言

窒素 (N) はオーステナイト ( $\gamma$ ) 相を安定化させ、鋼の機械的特性、ステンレス鋼の耐食性を向上させる合金元素として知られている<sup>1-3)</sup>。その効果を利用した高窒素ステンレス鋼は非磁性で、機械的特性・耐食性が非常に優れていることから、欧米を中心に開発が進められ、約1%窒素含有鋼が期待されている。また、近年欧米では金属アレルギーの一種であるNiアレルギーが問題とされ、ステンレス鋼へのNi添加量の規制が検討されているが、ここでもNiに代わる合金元素としてNが注目されている<sup>4,5)</sup>。

さらに、最終加工プロセスとして高度な各種処理がなされて優れた特性が具備されることに注目すべきである。一方、このような優れた特徴を持つ高窒素ステンレス鋼を構造物材料として使用する場合、最近、溶接・接合プロセスと溶接部の劣化防止策の開発が急務であるといえる。これまでの高窒素ステンレス鋼の溶接性に関しては、主として溶接金属部について研究が行われている<sup>6-11)</sup>。その結果によると、溶接金属部では凝固割れ、ブローホールおよび脆弱なCr窒化物の析出が問題となることが示されている。一方、オーステナイト系ステンレス鋼の熔融溶接ではHAZ部に高温割れが発生することが報告されている。しかしながら、高窒素ステンレス鋼のHAZ割れに関する研究報告は比較的少ない。Kujanpaaら<sup>12)</sup>は窒素含有量が異なる各種オーステナイト系ステンレス鋼についてHAZ割れ

感受性を調査した結果、HAZ割れ感受性は粒界液化部の凝固モードと密接な関連性があることを示した。しかしながら、粒界液化の凝固モードにはN以外の合金元素も影響を及ぼすため、HAZ割れ感受性の変化が必ずしもN単独の影響といえない。このように、オーステナイト系ステンレス鋼のHAZ割れ感受性とNとの関係については未解明な点が多い。

そこで、本研究では、完全オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310にNを3レベルに変化させた試料を作成し、ビードオンプレート溶接、グリーブル試験および等温液化試験を行い、HAZ割れ感受性に及ぼすNの影響を調査した。この結果に基づき、N添加によるHAZ割れ感受性について考察を行った。

## 2. 供試材料および実験方法

### 2.1 供試材料

本研究に使用した供試材料の化学組成をTable 1に示す。大気溶解したインゴトを均質化熱処理、熱間鍛造、熱間圧延の順に処理し、最後に1373K×3.6ksの条件で溶体化処理を行った。

### 2.2 固相線温度の測定方法

各供試材の固相線温度は以下の要領で求めた。約5mm角の試料を切り出し、その底部に孔を明け、白金-白金ロジウム (PR) 熱電対をパークッション溶接した。その後、

Table 1. Chemical compositions of nitrogen-containing austenitic stainless steels (mass%).

Materials	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	N	O
S310N-1	0.048	0.33	0.80	0.024	0.0010	19.8	25.1	0.005	0.023	0.0105
S310N-2	0.048	0.32	0.80	0.024	0.0009	19.9	25.1	0.007	0.194	0.0084
S310N-3	0.048	0.31	0.84	0.024	0.0010	20.1	25.0	0.008	0.325	0.0057

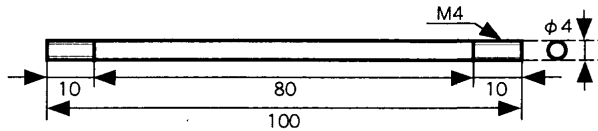


Fig. 1. Schematic illustration of specimen for the Gleeble test.

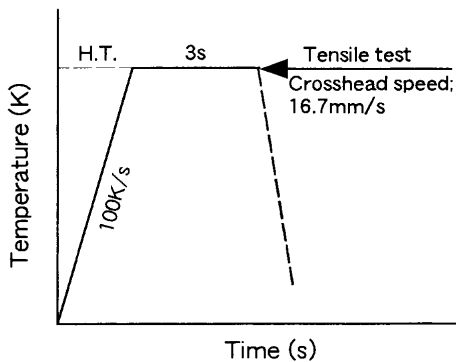


Fig. 2. Schematic illustration of thermal cycle used for the Gleeble test.

グリーブル試験装置によりHe雰囲気中で、1773Kまで加熱して溶融させてから、1473Kまでは5K/minの速度で冷却した。その際に温度-時間曲線において、凝固潜熱による微小な変化から、凝固終了温度を求め、それを固相線温度 $T_s$ とした。

### 2.3 ビードオンプレート溶接方法

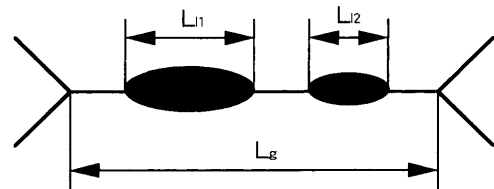
ビードオンプレート溶接はTIG溶接機を用い、試験片(80×50×5 mm)の中央長手方向に溶接を行った。溶接条件は溶接電流150 A、アーク長さ2 mm、溶接速度3.3 mm/sである。溶接後、溶接方向に垂直に切断した試験片の4断面についてSEMを用いて割れ発生状況を調査した。

### 2.4 グリーブル試験方法

N含有ステンレス鋼の高延性評価には、再現熱サイクルを付加するとともに引張試験を実施するグリーブル試験装置を用いた。試験に際しては、試験片の両側を治具により固定し、He雰囲気中で、所定の熱サイクルを付加した後、16.7 mm/sの引張速度で破断させた。試験片の形状および採用した熱サイクルの模式図をそれぞれFig. 1およびFig. 2に示す。

### 2.5 等温液化試験方法

HAZに見られる粒界液化現象を再現するため、以下に示す等温液化試験を行った。まず、各供試材料より作成した55×10×5 mmの試験片をグリーブル試験装置によりHe雰囲気中で、各保持温度まで100K/sの加熱速度で急速



$L_i$  ( $L_{i1}, L_{i2}$ ): length of liquefied grain boundary

$L_g$ : length of grain boundary

Liquation ratio (%) =  $\frac{\sum L_i}{\sum L_g} \times 100$

Fig. 3. Schematic illustration of intergranular liquation and definition of intergranular liquation ratio.

加熱した後、その温度で約3s保持し、Heガスにより急冷する熱サイクルを付加した。その後、試験片中央部の断面についてSEMを用いた観察に供した。粒界液化率は1000倍の倍率で観察した任意の10視野でFig. 3に示すように結晶粒界の総長さ( $\sum L_g$ )と粒界上の液化部分の総長さ( $\sum L_i$ )を測定して次式により評価した

$$\text{粒界液化率 (\%)} = \frac{(\sum L_i / \sum L_g) \times 100}{100}$$

## 3. 実験結果

### 3.1 ビードオンプレート溶接結果

Fig. 4は熱処理条件1373K×3.6ksで溶体化処理したN含有ステンレス鋼の母材組織を示したものである。ここで、熱処理温度を1373Kとしたのは熱処理時にCr窒化物を析出させず、Nをマトリックスへ固溶させるのを意図したことによる。いずれの試験片においても、結晶粒径は約30 μmであり、一部の結晶粒内には積層欠陥の一種である双晶が見られる。X-ray回折分析を行った結果、N含有ステンレス鋼の組織は窒素含有量の変化にかかわらず、γ単相で構成されていることがわかった。

Fig. 5はS310N-1試験片におけるTIG溶接部全体を示すマクロ写真である。TIG溶接部の組織は溶接金属、HAZおよび母材に分類される。HAZ部の結晶粒は母材のそれに比べて非常に大きくなっており、溶接熱サイクル過程にHAZ部では結晶粒成長が活発に進行したことが認められる。Fig. 6(a) および (b) はビード断面部の溶融境界線近傍のHAZ部で発生した高温割れのSEM組織を示したものである。割れは溶接金属部内では認められず、すべてHAZの粒界で発生した。割れの幅が溶融境界線近傍で最も広がっていることから、HAZ割れは溶融境界線近傍で発生

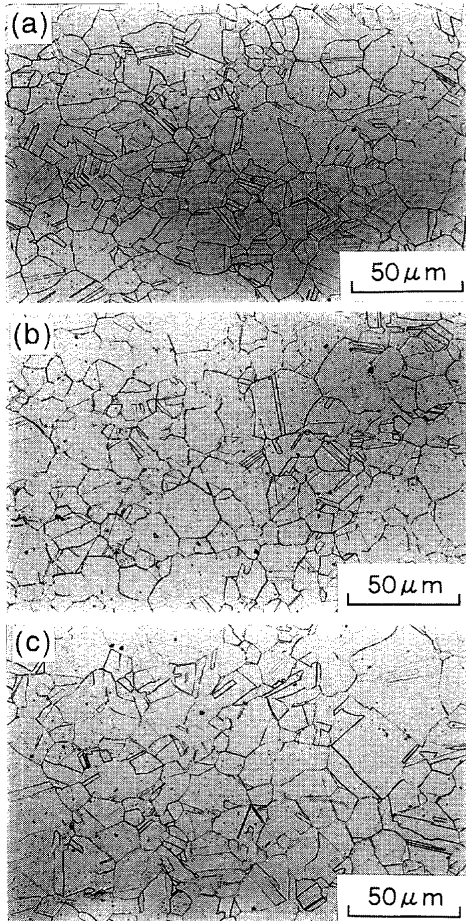


Fig. 4. Optical micrographs of nitrogen-containing austenitic stainless steels. (a) S310N-1 (grain size: 28 μm) (b) S310N-2 (grain size: 25 μm) (c) S310N-3 (grain size: 30 μm)

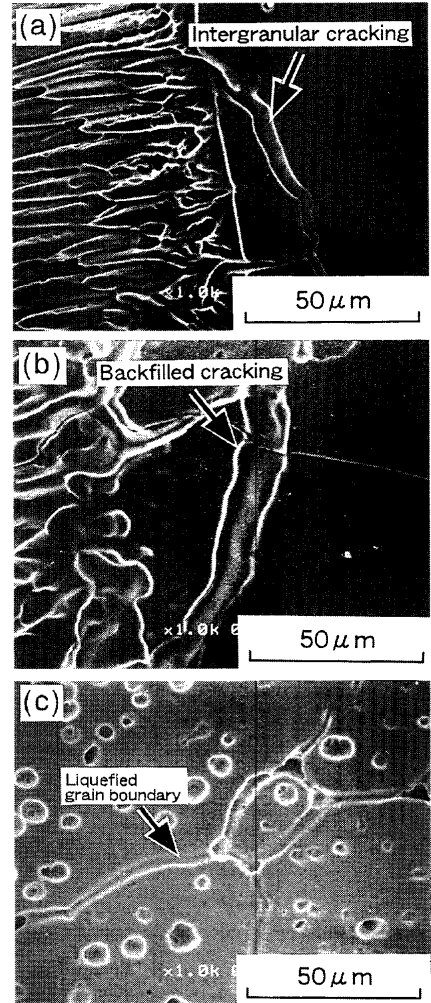


Fig. 6. SEM micrographs of intergranular cracking, backfilled cracking and intergranular liquation in HAZ. (a) Intergranular cracking (b) Backfilled cracking (c) Intergranular liquation

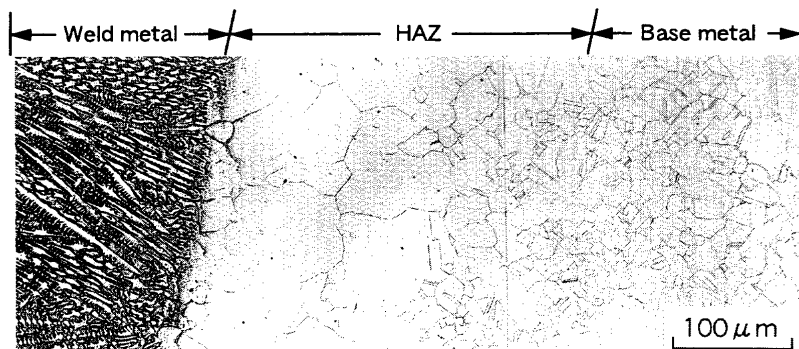
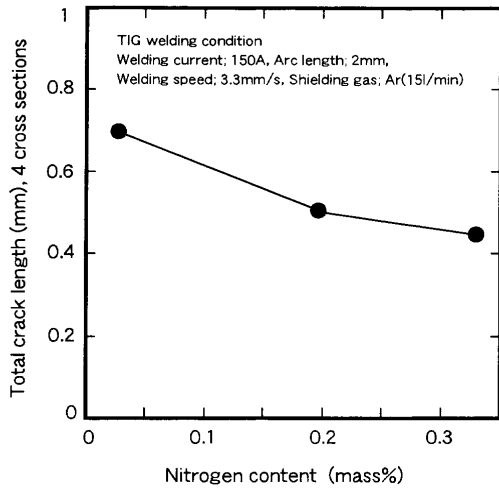


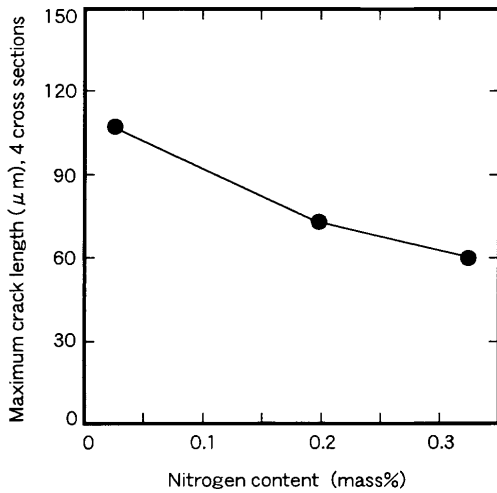
Fig. 5. Optical micrograph of S310N-1 TIG welding specimen.

し、母材の結晶粒界に沿って伝播している様子がうかがえる。また、Fig. 6(b) に示すように、割れによって開口した部分は、融液が侵入して割れが塞がれる、いわゆるヒーリング現象が発生しているのが認められる。Fig. 6(c) はHAZ割れ近傍の粒界に生じた粒界液化のSEM組織を示したものである。このことより、N含有ステンレス鋼の溶接部に発生したHAZ割れは粒界液化と密接な関連性があること

が考えられる。ビードオンプレート溶接により得られた各試験片のHAZ割れについて、総割れ長さおよび最大割れ長さを調査し、N含有量との関係で整理した結果をFig. 7に示す。N含有量が増加するにしたがって、総割れ長さおよび最大割れ長さともに減少する。このことより、Nをオーステナイト系ステンレス鋼に添加することにより耐HAZ割れ感受性が改善されることがわかる。



(a) Total crack length



(b) Maximum crack length

Fig. 7. Effect of nitrogen content on HAZ cracking susceptibility.

(a) Total crack length (b) Maximum crack length

### 3.2 グリーブル試験結果

これまでの研究結果によると、オーステナイト系ステンレス鋼のHAZ割れ感受性は高温延性と密接な関連性があるものと報告されている<sup>13,14</sup>。HAZ割れ感受性とNの関係をもより明確にするため、グリーブル試験により得られたN含有ステンレス鋼の高温延性を調べた。その結果をFig. 8に示す。いずれの試験片においても、絞りはある保持温度までは高い値を示すが、その温度以上になると急激に低下する。また、いずれの保持温度においても、高N含有のS310N-3材の絞りは低N含有のS310N-1材のそれに比べて高い値を示す。そこで、絞り値が0%になった温度を測定し、その値をN含有量の関係で整理した結果をFig. 9に示す。N含有量の増加とともに、ゼロ延性温度が上昇する傾向がみられる。

Fig.10は保持温度の変化に伴うS310N-1試験片の破断面組織を示したものである。保持温度1523Kの破断面はいず

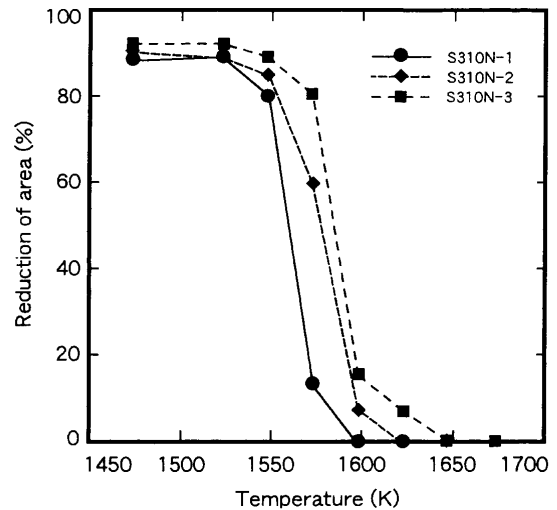


Fig. 8. Hot ductility of nitrogen-containing austenitic stainless steels (on-heating).

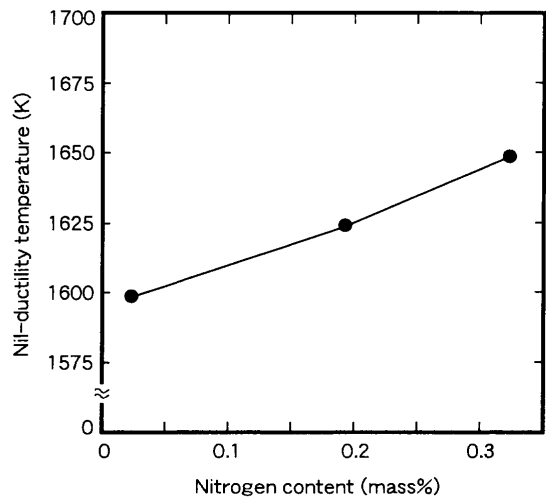


Fig. 9. Effect of nitrogen content on the nil-ductility temperature.

れの領域もディンプル状の延性破面を呈している。これに対して、保持温度1598Kおよび1623Kの破断面は典型的な粒界破壊の脆性破面を示しており、さらに高倍率では粒界の三中点近傍で液化した様子も観察される。破断面近傍の組織を詳細に検討するため、保持温度1623Kで破断したS310N-1試験片について破断面の垂直方向の組織を観察した結果をFig.11に示す。粒界には微細な割れとともに、液化した粒界が見られる。これらのことより、割れはビードオンプレート溶接部に生じたHAZ割れと類似しており、粒界液化に起因して発生する液化割れであると考えられる。また、保持温度1523K以上でS310N-1試験片の高温延性が急激に低下するのは、その温度で発生した粒界液化が主たる原因となることがわかる。

### 3.3 等温液化試験結果

ビードオンプレート溶接およびグリーブル試験結果より、S310N-3材のHAZ割れが減少するのはN含有量の増加に起因した高温延性増加が一つの要因となることがわかっ

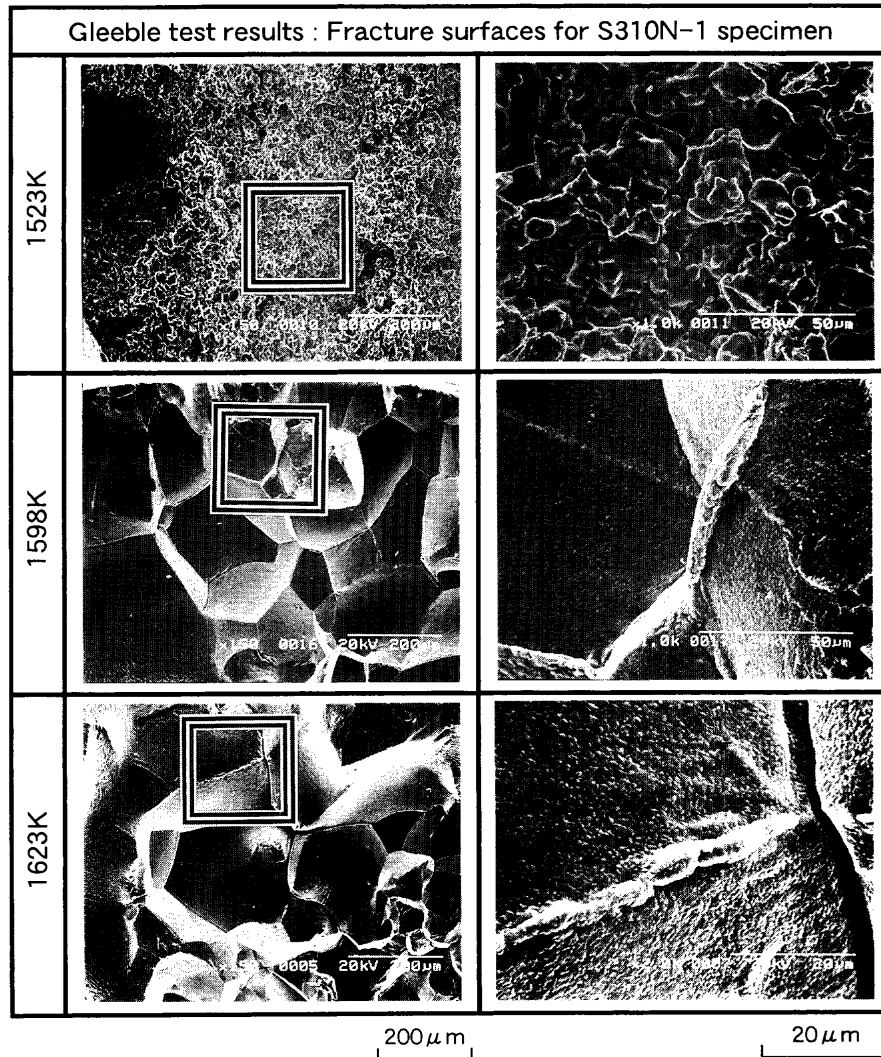


Fig. 10. Fractographs of S310N-1 tested at holding temperature of 1523K, 1598K and 1623K.

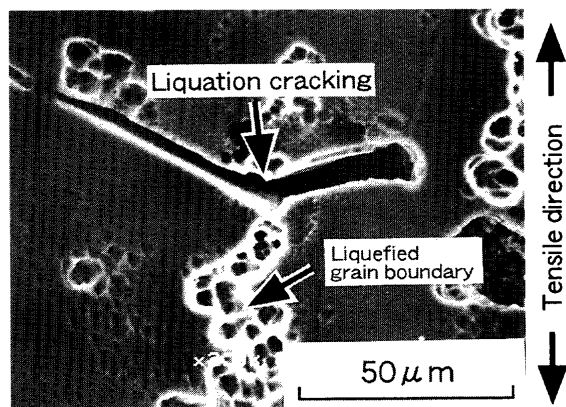


Fig. 11. Longitudinal section of S310N-1 hot ductility specimen tested at holding temperature of 1623K.

た。また、各試験片の高温延性値の変化には粒界液化が密接に関与することが認められた。そこで、N添加により、HAZ割れ感受性が改善される機構を明らかにするため、等温液化試験を用い、各試験片について粒界液化現象を検討した。

Fig.12は各保持温度における試験片の粒界液化率を測定

したものである。図での直線は実測値を最小二乗法により回帰したものである。保持温度の上昇とともに、粒界液化率は増加する。また、いずれの保持温度においても、高N含有材は低N含有材に比べて粒界液化率が減少する傾向が認められる。一方、各試験片の粒界液化開始温度 $T_{Li}$ についてみると、高N含有のSUS310N-3材は約1570K、低N添加のSUS310N-1材は約1545Kであり、高N含有材は低N含有材に比べて粒界液化開始温度が約25K程度上昇することがわかる。一方、各保持温度で加熱した試験片の結晶粒径を測定し、その結果をFig.13に示す。いずれの試験片においても、保持温度が増加するにしたがって結晶粒径は増加する。また、高N含有材は低N含有材に比べて結晶粒径が小さい。この事実より、N添加によりHAZ部の結晶粒成長が抑制されていることがわかる。

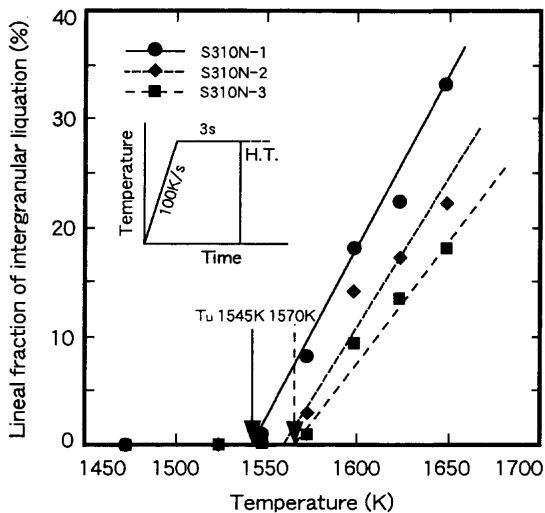


Fig. 12. Effects of nitrogen content and holding temperature on lineal fraction of intergranular liquation: ( $T_{Li}$ ; intergranular liquation onset temperature).

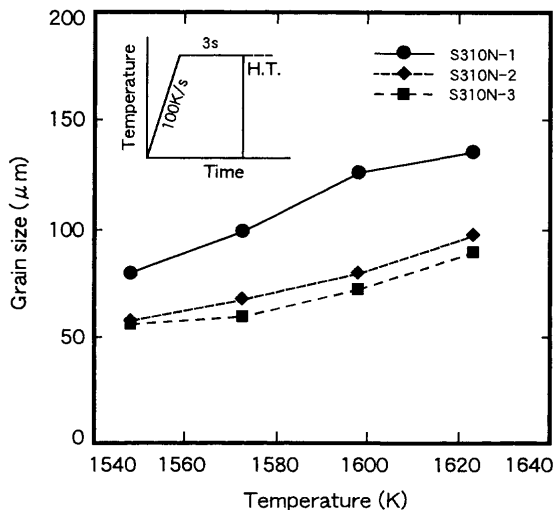


Fig. 13. Grain size of isothermal liquation tested specimen.

#### 4. HAZ割れ感受性に及ぼすN添加の影響に関する考察

オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れはゼロ延性温度範囲、すなわち固相線温度から延性が無い温度の範囲で発生し、割れ感受性はゼロ延性温度範囲に大きく依存することが知られている<sup>15)</sup>。各試験片の固相線温度を測定した結果、S310N-1材は1710K、S310N-2材は1722K、S310N-3材は1724Kとなった。これらの値とFig. 8に示したゼロ延性温度との差によりゼロ延性温度範囲を求めると、S310N-1材は110K、S310N-2材は97K、S310N-3材は74Kであり、N含有量の増加によりゼロ延性温度範囲が減少することがわかる。すなわち、N添加により耐HAZ割れ感受性が改善されるのは、ゼロ延性温度範囲の減少に起因するものといえる。

前節の等温液化試験では、N含有量の増加により粒界液

化率が減少することを示した。このことをFig. 7に示した各試験片のHAZ割れ感受性と比較すると、両者には良好な相関関係が認められる。すなわち、N含有量が増加するにしたがって粒界液化が減少し、これによってHAZ割れが減少するものと推察される。

一般に、粒界液化の発生要因としては粒界上の生成相(Laves相、炭化物)の局部的溶融もしくは不純物元素(S, P)の粒界偏析に伴う液化があげられている<sup>16)</sup>。一方、前述のように、すべての試料の母材組織は $\gamma$ 単相であることを示した。したがって、本研究で用いた供試材では、粒界液化に及ぼす生成相の局部的溶融の影響は非常に少ないものといえる。そこで、粒界液化の発生要因を明らかにするため、S, Pなどの不純物元素の粒界偏析に着目し、その影響について検討を行った。Fig. 14は等温液化試験条件1623K $\times$ 3sで熱処理したS310N-1材について、EPMAを用いて粒界液化近傍に対する不純物元素の面分析を行った結果である。元素分析結果、Si, Pが粒界液化近傍に集中して存在しており、特にSiの偏析がPより顕著であることが認められる。これに対して、不純物元素Sの偏析はほとんど見られない。FeとSiおよびFeとPの二元状態図<sup>17)</sup>によると、Si, PはFeの融点を大幅に低下させることがわかる。すなわち、Si, Pが粒界上に偏析されると、加熱過程中に粒界近傍は $\gamma$ マトリックスの固相線以下でも液化が開始する。これらのことより、溶接時にN含有ステンレス鋼のHAZ部はSi, Pの粒界偏析により粒界近傍の融点が低下し、それに起因して $\gamma$ マトリックスの固相線以下で粒界液化が生じるものと推察される。

一方、Fig. 12に示したように、N含有量の増加とともに、粒界液化開始温度が上昇することがわかる。粒界液化と粒界液化開始温度との関係は各試験片の粒界液化温度範囲を示したFig. 15を見ると、より明確である。粒界液化温度範囲は各試験片の固相線温度と粒界液化開始温度の差と定義した。N含有量の増加とともに、粒界液化温度範囲は減少する。高N含有材は低N含有材に比べて粒界液化温度範囲が小さくなるため、熱サイクル過程中に粒界液化率が減少するものといえる。一方、各試験片の粒界液化温度範囲は前述のゼロ延性温度範囲と密接な関連性があることがわかる。すなわち、高N含有材は低N含有材に比べて、粒界液化温度範囲の減少によりゼロ延性温度範囲が減少し、結果的に耐HAZ割れ感受性が改善されるものといえる。

前述のごとく、N含有ステンレス鋼の粒界液化はSi, Pの粒界偏析が主たる原因となることを示した。そこで、N添加により粒界液化開始温度が上昇する原因を明らかにするため、粒界液化近傍に存在するSi, Pの偏析量を調査した。Fig. 16は保持温度1623Kで加熱した各試験片の粒界液化近傍についてSi, Pの偏析量をEPMAにより測定したものである。N含有量が増加するにしたがってSi, Pの偏析量が低下する。この事実より、N含有量の増加に伴う粒界液化開

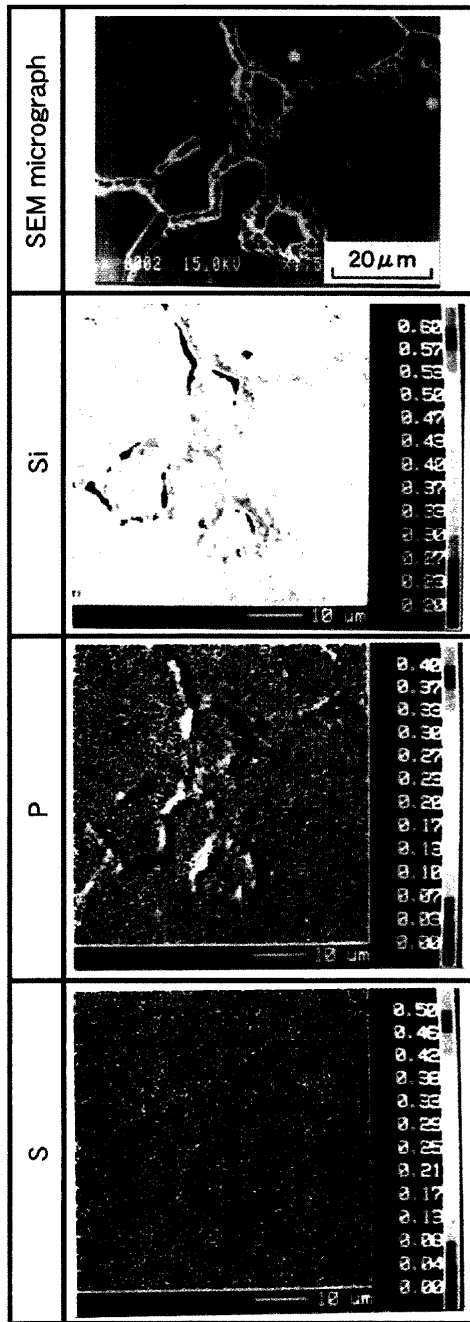


Fig. 14. SEM micrograph and impurity elements distribution in the vicinity of liquefied grain boundary using EPMA.

始温度の上昇は、熱サイクル過程で低融点元素SiおよびPの粒界偏析量が低下するためと考えられる。

N添加が粒界液化部のSi, P偏析量を低下させる要因としては結晶粒成長の抑制効果が考えられる。前節の等温液化試験結果によると、加熱過程での高N含有材は低N含有材に比べて結晶粒成長速度が小さいことがわかる。結晶粒微細化材は結晶粒粗大化材に比べて、単位体積あたりの粒界面積が増加する。すなわち、N添加により加熱過程での結晶粒成長が抑制されると、各試験片のSiおよびPの総量がほぼ一定であることから、単位粒界表面に存在するSiおよびPの偏析量は減少するものと推察される。

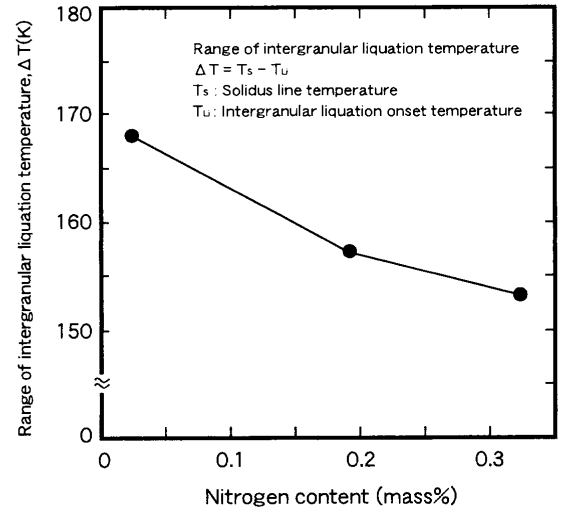


Fig. 15. Effect of nitrogen content on range of intergranular liquation temperature

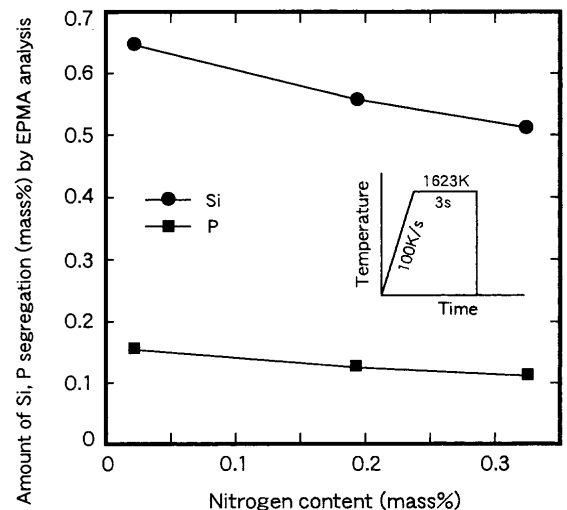


Fig. 16. Amount of Si and P segregation at the vicinity of liquefied grain boundary in isothermal liquation test specimen: 1623K x 3 s.

HAZ割れ感受性に対する結晶粒成長の抑制効果は次のHAZ割れ発生機構の観点からみると、より明確である。一般に、HAZの液化割れは冷却過程で残留した粒界液化部に対して熱収縮ひずみが作用して生じると理解されている<sup>18)</sup>。すなわち、HAZ割れ感受性は冷却過程での残留粒界液化量とともに、塑性変形量にも大きく依存するものといえる。一方、結晶粒微細化材の高温降伏強度は結晶粒粗大化材のそれに比べて、高い値を示すことが報告されている<sup>16)</sup>。結晶粒微細化材のHAZ部は高い降伏強度のため、結晶粒粗大化材のHAZ部に比べて溶接熱サイクル過程に生じた塑性変形量が少なくなる。したがって、N添加により結晶粒成長が抑制されると、冷却過程で残留した粒界液化部に対して作用する塑性変形量が低下し、結果として耐HAZ割れ感受性が改善されるものと推察される。

N添加により結晶粒成長が抑制される一つの原因としては加熱過程に再結晶温度の上昇効果があげられるが<sup>19)</sup>,

その詳細に関しては未解明な点が多く、今後、詳細な検討が必要であると考えられる。

## 5. 結言

完全オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310 に N を 3 種類に変量させた合金に対し、ビードオンプレート溶接、グリーンブル試験および等温液化試験を行い、HAZ 割れ感受性に及ぼす N の影響を調査した。この結果に基づき、N 添加による HAZ 割れ感受性の改善機構について考察を行った。得られた結果を以下に要約する。

(1) ビードオンプレート溶接により得られた各試験片の HAZ 割れ感受性を調査した結果、N 含有量が増加するにしたがって、HAZ 割れが減少されることがわかった。

(2) グリーンブル試験結果より、N 添加による HAZ 割れ減少には高温延性増加が一つの要因となることがわかった。また、高温延性値の変化には粒界液化が密接に関与していることが明らかとなった。

(3) N 含有ステンレス鋼の HAZ 部に発生した高温割れは粒界液化に起因して発生する液化割れであることがわかった。

(4) 等温液化試験結果より、N 添加による耐 HAZ 割れ感受性の改善は加熱過程で粒界液化率が減少するためと推察された。また、HAZ の粒界液化は Si, P の粒界偏析が主たる原因であることが明らかとなった。

(5) N 含有量の増加に伴う粒界液化開始温度の上昇は、熱サイクル過程で低融点元素 Si および P の粒界偏析量が低

下するためと推察された。また、N 添加が粒界液化部の Si および P 偏析量を低下させる要因としては加熱過程中に結晶粒成長が抑制される効果のためと推察された。

## 文 献

- 1) H. Berns: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 909.
- 2) T.E. Gammal, R.A. Karim, M.T. Walter, E. Wosch and S. Feldhaus: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 915.
- 3) N. Nakamura and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 922.
- 4) J. Menzel, W. Kirschner and G. Stein: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 893.
- 5) P.J. Uggowitzer, R. Magdowski and M.O. Speidel: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 901.
- 6) T. Kuwana, H. Kokawa and A. Honda: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **2** (1984), 661.
- 7) T. Kobayashi, T. Kuwana and Y. Kikuchi: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **35** (1966), 237.
- 8) J. Lee: Doctor of Engineering Thesis, Osaka University, (1989), 133.
- 9) T. Ogawa, K. Susuki and T. Zaizen: *Weld. J.*, **64** (1984), 213.
- 10) Y. Kikuchi, F. Matsuda, T. Okabe and M. Ohta: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 977.
- 11) Y. Kikuchi, O. Kamiya and H. Kobayashi: *Mater. Sci. Forum*, **318-320** (1999), 621.
- 12) V.P. Kujanpaa, S.A. David and C.L. White: *Weld. J.*, **66** (1987), 221.
- 13) C.D. Lundin, C.H. Lee and R. Menon: *Weld. J.*, **67** (1988), 119.
- 14) C.D. Lundin, C.H. Lee, R. Menon and V. Osorio: *Weld. J.*, **67** (1988), 35.
- 15) T. Nishibata, H. Hirata, K. Ogawa and Y. Komizo: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **19** (2001), 77.
- 16) I. Woo: Doctor of Engineering Thesis, Osaka University, (1999), 27.
- 17) ASM Handbook, Vol. 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International, USA, (1992), 203.
- 18) I. Woo, K. Nishimoto, K. Tanaka and M. Shirai: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **17** (1999), 456.
- 19) S. Okamoto, R. Tanaka and R. Hujimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **11** (1962), 1509.