Ni 基合金溶接材料を用いた異材溶接金属の耐食性に及ぼす母材希釈の影響*

－スーパーオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属特性に関する研究－

井上 裕滋**, 本間 竜一**

Effect of dilution on corrosion resistance of dissimilar weld metals using nickel base alloy filler wire*

- Study on properties of super austenitic stainless steel weld metals -

by INOUE Hiroshige** and HONMA Ryuichi**

The effect of dilution on pitting corrosion resistance of dissimilar weld metal of super-austenitic stainless steel using nickel base alloy filler wire was investigated. As the dilution increased, Cr and Mo concentration at dendrite cores became lower because of solidification segregation and the amount of inclusions at dendrite boundaries increased. Consequently, the pitting corrosion resistance of large diluted dissimilar weld metal was deteriorated.

Key Words: austenitic stainless steel, SUS312L, weld metal, microstructure, corrosion resistance, nickel base alloy filler wire, inconel625, dissimilar welding

1. 緒 論

スーパーオーステナイト系ステンレス鋼（例えば、SUS312L 鋼など）は、その高い耐食性から、海水処理施設、化学プラント、食品製造装置などの部材から煙突内筒や海浜地区の防食用ライニング材まで幅広く使用されている¹⁾。一方、スーパーオーステナイト系ステンレス鋼の溶接では、溶接のままで溶接金属の耐食性を母材と同等に確保する必要から、高 Mo 系 Ni 基合金の溶接材料（例えば、インコネル 625 など）を使用することになる²⁾。ところが、Ni 基合金溶接材料を用いた場合、母材組成とは大きく異なるため、母材希釈により溶接金属中の合金元素濃度が変化する。そのため、溶接金属中の晶析出物の生成挙動が変化し、溶接金属の靱性が母材希釈に強く影響を受けることを前報³⁾で示した。このような凝固挙動およびそれに続く晶析出挙動の変化は、当然、耐食性にも影響を与えることが予想される。これまで、Ni 基合金溶接材料を用いた異材継手部については、強度・靱性などの機械的特性に関する報告⁴⁾はあるものの、耐食性に関して詳細に報告されたものは少ない。そこで本報では、スーパーオーステナイト系ステンレス鋼を Ni 基合金溶接材料で溶接した場合の耐食性について母材希釈の観点から調査を行ったので、その結果を報告する。

2. 供試材料および実験方法

本研究に用いた供試材料の化学組成を Table 1 に示す。母材は板厚 12 mm のスーパーオーステナイト系ステンレス鋼（SUS312L 相当）であり、溶接材料は高耐食ステンレス鋼の溶接で一般的に使用される ERNiCrMo-3 系（インコネル 625 相当）Ni 基合金ソリッドワイヤおよび以下に示す腐食試験片作製用として用いた SUS312L 母材の共金系ソリッドワイヤであり、線径はいずれも 1.2 mmφ である。溶接方法は、母材にベベル角 60° V 開先を施し、溶接電流 180 A、溶接速度 1.67 mm/s、ワイヤ送給量 0.1～0.13 g/s の TIG 溶接（6 パス）にて、溶接継手を作成した。また、同じ形状の開先内にインコネル 625 系溶接ワイヤで三層バタリング溶接した後、同一ワイヤにて上記溶接条件の TIG 溶接を行い、母材希釈の影響を受けない部分から、全溶着金属を採取した。その化学組成を Table 2 に示す。ところで、溶接継手の溶接金属組成は部位による母材希釈率の違いにより異なる。一方、溶接継手各部位の耐食性評価用試験片には、ある程度の大きさを有するため、各部位の組成を模擬した均一な試験体が必要となる。そこで、本研究では腐食試験片用として、溶接継手各部位の組成を再現することを目的に、上記バタリング溶接後の開先内に、インコネル 625 系溶接ワイヤと SUS312L 母材共金系溶接ワイヤの 2 本のワイヤの送給比率を変えて溶接し、母材希釈により組成が変動した各部位を模擬した溶接金属（A、B、C）を作製した。それぞれの溶接金属については、A が母材希釈率が 30% の継手表層部を模擬したもの、B が母材希釈率

*受付日 平成23年9月30日 受理日 平成24年1月12日 平成18年2月溶接冶金委員会で発表

**正 員 新日本製鐵㈱ Member, Nippon Steel Corporation

Table 1 Chemical compositions of the materials used. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	Nb	N
SUS312L base metal	0.01	0.51	0.53	0.024	0.001	18.21	19.95	6.12	0.62	Bal.	—	0.197
Type 625 welding wire	0.02	0.23	0.04	0.002	0.001	Bal.	21.48	9.21	0.12	2.84	3.24	0.045
Type 312L welding wire	0.01	0.21	0.51	0.004	0.001	18.03	22.32	6.04	0.53	Bal.	—	0.186

Table 2 Chemical compositions of weld metals. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	Nb	N
Type 625 deposited metal	0.02	0.22	0.07	0.002	0.001	61.0	21.6	9.1	0.14	2.9	3.3	0.045
A (corresponding to cap) dilution ratio: 30%	0.01	0.20	0.24	0.002	0.001	47.5	22.1	8.4	0.23	19.2	2.3	0.088
B (corresponding to root) dilution ratio: 50%	0.01	0.21	0.31	0.002	0.001	40.2	21.9	7.7	0.34	28.4	1.7	0.119
C (corresponding to FL) dilution ratio: 70%	0.01	0.20	0.47	0.02	0.001	32.0	22.2	7.3	0.44	37.6	1.1	0.151

Fig. 1 Pitting corrosion resistance of dissimilar weld metals.

50%の継手ルート部を模擬したもの、Cが母材希釈率が70%の継手溶融境界部を模擬したものであり、作製した溶接金属の化学組成をTable 2に併せて示す。

溶接金属の耐食性は、臨界孔食発生温度（CPT）にて評価した。CPTの測定は、600番湿式研磨した試験片をJIS G0578に準拠した塩化第二鉄溶液を用いた浸漬試験とJIS G0590に準拠した定電位保持により孔食の発生を評価する方法の2つの方法で実施した。後者は、新しくJISに制定されたものであり、塩化物イオンを含んだ酸性溶液中（0.5M 硫酸-1M 塩化ナトリウム：pH 0.33）で試験片を700mVに保持し、溶液を1分間に0.5Kずつ昇温しながら、測定電流密度が0.001 mA/mm²を超えた時点を孔食発生と評価し、その時の溶液温度をCPTとするものである。なお、なお本報では、この実験方法を簡易的に定電位法と呼び、定電位法によって測定したCPTを浸漬試験によって得られたCPTと区別して、CPTmと定義した。また、孔食発生直後に試験を終了させ、シュウ酸水溶液を用いて電解エッチングした後、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）にて孔食発生点の観察を行った。

Fig. 2 Appearance of the specimen after immersion corrosion test.

3. 耐食性に及ぼす母材希釈の影響

3.1 耐孔食性と母材希釈の関係

Fig. 1にスーパーオーステナイト系ステンレス鋼をNi基合金溶接ワイヤで溶接した溶接継手および全溶着金属をJIS G0578に準拠した塩化第二鉄溶液中で測定したCPT測定結果を示す。また、比較のために母材の結果も併せて示す。全溶着金属は母材と同等の耐孔食性を有するが、溶接継手では全溶着金属に比べCPTで約20K劣っている。Fig. 2に浸漬試験後の溶接継手試験片外観を示すが、孔食は溶接金属の中央部より溶融境界に近い部位に選択的に発生する傾向がみられる。すなわち、母材希釈を受けた溶接継手では、母材希釈を受けない溶接金属に比べて耐孔食性が低下し、特に母材希釈率が高い部位ほど孔食が発生しやすいことが示唆される。

そこで、母材希釈率と孔食発生の関係について調査を行った。全溶着金属（希釈率0%相当）および溶接継手の各部位を模擬して作製した溶接金属試験片A（希釈率30%相当）、B（希釈率50%相当）、C（希釈率70%相当）を定電位法にて測定し、得られたCPTmをFig. 3に示す。また、比較のために母材の結果も併せて示す。母材希釈率が増加するにしたがい、CPTmは低下し、耐孔食性が低下しているのが確認でき

る。なお、定電位法で測定した CPTm は、Fig. 1 の浸漬試験で測定した CPT に比べ、使用溶液 (腐食環境) が異なるため、若干高温側に移行しているが、孔食発生傾向に変化はない。

3.2 孔食発生場所と凝固偏析

母材希釈率の増加に伴い耐孔食性が低下することが判明したが、その原因を検討するため、孔食発生場所について調査した。一例として、母材希釈率が30%相当試験片の孔食発生直後の組織を Fig. 4 に示す。孔食の多くはデンドライト樹芯で発生しており、これは凝固偏析によりデンドライト樹芯で Cr や Mo など耐食性に有効な元素が貧化しているためと推測される。そこで、各試験片における Cr と Mo の分配 (偏析) の程度を測定した結果を Fig. 5 に示す。縦軸は、各試験片において EPMA で測定したデンドライト樹芯濃度 (C_{dc}) を Table 2 に示した化学組成 (C_0) で除した値であり、この値が 1 より低くなるほど、元素分配 (樹芯での貧化) の程度が大きいことを意味する。Cr の分配の程度は僅かであり、母材希釈率が変化しても分配の程度に変化はあまりないのに対し、Mo の分配の程度は Cr より大きく、かつ、母材希釈率の増加とともにその程度は大きくなっている。このようなデンドライト樹芯での元素分配に対し、次に、凝固時のマイクロ偏析場が母材希釈率によってどのように変化するかを次式に示す

Fig. 3 Relationship between dilution ratio and critical pitting corrosion temperature (CPTm).

Fig. 4 Pitting corrosion site in the weld metal which dilution ratio is 30%.

Brody-Flemings の式⁴⁾により評価した。

$$C_s = kC_0 (1 - f_s / (1 + a))^{k-1} \quad \dots \dots (1)$$

$$a = 4D_s t_f / d^2 \quad \dots \dots (2)$$

ただし、 C_s は固液界面における固相側の溶質濃度、 k は平衡分配係数、 C_0 は化学組成、 f_s は固相率、 D_s は固相中の拡散係数、 t_f は局部凝固時間、 d は一次アームスペーシングである。ここで、分配係数 k を Fig. 5 で測定した C_{dc}/C_0 とし、Table 3²⁾ に示した定数を用いて、固液界面の固相濃度 C_s を計算した。Fig. 6 に、母材希釈率が変化した場合の Mo と Cr のマイクロ偏析計算結果を示す。デンドライト樹芯の Mo および Cr 濃度は、母材希釈率が大きくなるほど低くなり、また、高希釈率の場合はデンドライト樹芯近傍 (低固相率領域) で母材組成以下となっている。これは、Fig. 5 に示したように、母材希釈率が大きくなるほど分配係数 k が小さくなるためであり、かつ、Table 2 に示すように、母材希釈率が大きくなるほど Mo 濃度が低くなるためである。

以上より、母材希釈率が増加するにしたがい、凝固偏析によりデンドライト樹芯近傍の Cr、Mo 濃度が低下し、局所的に耐食性が低下するため、全溶着金属に比べて溶接継手の耐孔食性が低下し、さらに、母材希釈率の大きい初層ルート部や溶融境界部で選択的に孔食が発生するものと考えられる。

3.3 孔食発生と析出物

ステンレス鋼の耐孔食性は、 $Cr + 3.3Mo + 13N^{2)}$ で表される PI 値で比較的良好に整理できることが報告されている。一方、

Fig. 5 Relationship between dilution ratio and solute partition.

Table 3 Constants for calculation of solidification segregation.

d	dendrite arm spacing (m)	2×10^{-5}
t_f	local solidification time (sec)	0.1
D_{Mo}	diffusivity of Mo in γ (m^2/sec)	
D_0	diffusion constant (m^2/sec)	3.60×10^{-6}
Q	activation energy (J/mol)	2.40×10^5
D_{Cr}	diffusivity of Cr in γ (m^2/sec)	
D_0	diffusion constant (m^2/sec)	1.69×10^{-5}
Q	activation energy (J/mol)	2.64×10^5

Fig. 6 Effect of dilution ratio on solidification segregation. (a) Segregation of Mo. (b) Segregation of Cr.

本研究では、凝固偏析によるデンドライト樹芯のCr, Mo量の低下が、溶接継手の耐孔食性低下の要因と考えられた。そこで、溶接金属のデンドライト樹芯濃度から計算したPI値を用いて定電位法で測定したCPTmを整理した結果をFig. 7に示す。また、比較のために312Lおよびそれ以外のステンレス鋼母材のCPTm測定結果も併せて示す。溶接金属と母材を比較すると、同じPI値の場合、溶接金属のCPTmは母材より低くなっており、また母材希釈率が大きくなる(A<B<C)ほどCPTmの低下の程度も大きくなっている。このことは、デンドライト樹芯でのCr, Mo, N濃度の低下だけでは、溶接金属の耐孔食性の低下を説明できていないことを示唆している。

そこで、孔食の発生点をさらに詳細に調査した結果、Fig. 4で示した凝固偏析によりCr, Mo濃度が低下したデンドライト樹芯だけでなく、Fig. 8に示すようにデンドライト樹間でも孔食が発生していることが確認された。また、それぞれの試験片において、任意の孔食発生点50視野から孔食発生場所の比率をデンドライト樹間とデンドライト樹芯に区別して調査した結果をFig. 9に示す。母材希釈率が大きくなるにしたがい、デンドライト樹間での孔食発生比率が高くなっている。このようにデンドライト樹間での孔食発生比率が高くな

Fig. 7 Relationship between pitting index value and critical pitting corrosion temperature (CPTm).

Fig. 8 Pitting corrosion site in the weld metal which dilution ratio is 50%.

Fig. 9 Relationship between dilution ratio and pitting corrosion site.

ることにより、Fig. 7においてデンドライト樹心濃度で計算したPI値であるにもかかわらず、溶接金属のCPTmが、同じPI値の母材より低くなったものと考えられる。また、このようなデンドライト樹間での孔食発生は、Fig. 10⁹⁾に示すようにデンドライト樹間におけるLaves相などの析出に伴って形成されるCr, Moの欠乏層や析出物自身の溶解が原因と考えられる⁶⁾。なお、この推測の直接的な現象は確認できていないが、前報²⁾において確認されたように母材希釈率が大きく

Fig. 10 Microstructures in the weld metal which dilution ratio is 50%.
(a) Microstructure at the root of weld joint. (b) Laves phase at dendrite boundary.

なるにしたがいデンドライト樹間に Laves 相などの析出が増加する事実とデンドライト樹間での孔食発生比率の増加の相関関係が、この推測の妥当性を裏付けているものと考えられる。

以上の結果から、母材希釈率の増加に伴い耐孔食性が低下するのは、凝固偏析によりデンドライト樹芯の Cr, Mo 濃度が低下し、局所的に耐食性が低下するためと考えられる。さらに、母材希釈率の増加に伴うデンドライト樹間での析出物の増加に起因して、デンドライト樹間での孔食発生比率が増加することによりさらに耐孔食性が低下するものと考えられる。

4. 結 論

スーパーオーステナイト系ステンレス鋼を Ni 基合金溶接材料で溶接した場合の異材溶接金属の耐食性に及ぼす母材希釈の影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 母材希釈を受けた異材溶接継手の耐孔食性は、母材希釈を受けない全溶着金属に比べて劣化する。また、溶接継手において、母材希釈率が増加するほど耐孔食性は低下する。
- (2) 母材希釈率が増加するにしたがい、凝固偏析によりデンドライト樹芯近傍の Cr, Mo 濃度が低下し、局所的に耐食性が低下する。

- (3) 母材希釈率が増加するにしたがい、デンドライト樹芯に対しデンドライト樹間での孔食発生比率が高くなる。これは、デンドライト樹間における Laves 相などの析出量が増加し、析出に伴って形成される Cr, Mo の欠乏層や析出物自身の溶解が原因と考えられる。
- (4) 母材希釈率の増加に伴い耐孔食性が低下するのは、凝固偏析によるデンドライト樹芯近傍での Cr, Mo 濃度の低下と孔食起点となるデンドライト樹間での析出物の増加の重量が原因と考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Suetsugu, T. Suzuki, Y. Tadokoro, H. Inoue and R. Matsuhashi: Multiple Uses High Corrosion Resistant Stainless Steel NSSC270, Zairyo- to-Kankyo, 57 (2008), 322-326.
- 2) H. Inoue, R. Honma and S. Fukumoto: Effect of dilution on microstructures of dissimilar weld metals using nickel base alloy filler wire, Quarterly Journal of Jpn.Weld. Soc., 30 (2012), 9-18.
- 3) T. Ogawa and T. Koseki: Weldability of 6% Superaustenitic Stainless Steel for Seawater Applications, Quarterly Journal of Jpn.Weld. Soc., 9 (1991), 154-160.
- 4) H. D. Brody and M. C. Flemings: Solute Redistribution in Dendritic Solidification, Trans. TMS-AIME, 236 (1966), 615-624.
- 5) N. Suutala and M. Kurkela: Localized corrosion resistance of high alloy austenitic stainless steels and welds, STAINLESS STEEL'84, TIM, (1984), 240-247.
- 6) Y. Nakao and K. Nishimoto: オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の組織と耐孔食性支配因子, 第67回腐食防食シンポジウム資料, (1986), 1.