論文および報告

ニッケル基耐塩酸合金の溶接*

中井恒男** 山根寿巳** 田中正雄*** 大坪秋穂**

Welding of Nickel Base Hydrochloric Acid Corrosion
Resistance Alloy*

By Tsuneo Nakai**, Toshimi Yamane**, Masao Tanaka***, and Akiho Otsubo**

Abstract

A new nickel base hydrochloric acid resistant alloy has been developed and welding tests were performed on this alloy.

The compositions of the new hydrochloric acid resistant alloy named HZ Alloy CL were molybdenum 25, tungsten 3, copper 1, iron 1, titanium 0.2 weight % and nickel balance.

Coated flux compositions of low hydrogen type on the new alloy electrodes were determined. Using this newly developed alloy electrodes coated with the flux, Hastelloy C plates were welded by direct current. These weld joints had over 75 kg/mm² in tensile strength, and over 25% in elongation as welded.

The new alloy plates were welded with the new alloy filler metal by TIG arc welding. The tensile strength of the weld joints was a little higher than that by the new alloy electrodes and elongation was almost the same as that by the new alloy electrodes. These deposited metal had almost the same hydrochloric acid resistance as the new alloy plates and casting. In welded parts, there were not observed precipitated second phases which deteriorated the ductility of metals.

1. 緒 言

耐塩酸合金はその数が少なく主要なものは、ニッケルモリブデン系の合金に限られている。この系の合金は一般に塑性加工が困難で溶接構造物として使用するには、いろいろ問題が多い。筆者らはこの系の合金に適正量の合金元素を添加して耐塩酸性を向上させると同時にこの合金の加工性・溶接性を調べ、耐塩酸合金としては、非常にすぐれた合金であることを明らかにした。本報告では、これらの実験結果の一部について報告する。

2. 実験方法および試料

合金の組成を決めるために用いた 200 g の小鋳塊は、ニッケル、モリブデン、タングステン、銅、鉄などの電解したものを水冷式銅ルツボと、電極にタングステンをういた非消耗式電弧炉中のアルゴンガス雰囲気中にて溶解を行なった。

溶接試験を行なうための板材と線材は 100 kg 溶解用

高周波誘導加熱式溶解炉で溶解配合を行ない、約 150 mm×150 mm×280 mm 高さに鋳込み鋳塊をつくり熱間圧延により板を、型圧延および線引きにより線材をつかった。

溶接は被覆棒による直流溶接と TIG 溶接の両者を行なった。この直流溶接の場合には 6.4 mm 厚さの Hastelloy C の板に 40 度 V 形の開先を施し、開先の肩の間げきを 0 にして心線には 4 mmφ の試作合金心線を用い、この心線に試作した被覆剤を塗布した溶接棒を用いた。溶接条件を Table 1 に示す。裏溶接を行なう前に裏ハツリを行なった。

Table 1 Welding condition by direct current using covered electrode

	Welding Current, A	Voltage, V
The 1st layer welding	80—105	25—27
The 2nd layer welding	90—100	25—27
Backing welding	95—105	26

TIG 溶接には、試作合金板を用い、心線には共合金心線を用いた。この試作合金板は 6 mm 厚さで、1200°C に加熱空冷したものを用いた。この板に 45 度の V 形開先を施し開先の肩の間げきを 0 にし、溶接速度 150 mm/min、電流 165 アンペア、アルゴン流量 28 l/min、4 mmφ

* 原稿受付、昭和41年5月19日（溶接学会昭和41年度秋季全国大会にて発表）

** 正員、日立造船(株)技術研究所, Member, Technical Research Laboratory Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.,

*** 日立造船(株)技術研究所, Technical Research Laboratory Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.,

Table 2 Chemical compositions of specimens for welding tests

Alloys	Mo	W	Cu	Fe	Ti	Cr	Ni
Newly developed alloy (HZ Alloy CL)	25	3	1	1	0.2	—	bal.
Hastelloy C plate	17.29	3.84	—	6.3	—	15.56	bal.

Fig. 1 Preparation of specimens

の溶加材で、表を一層で溶接し裏ハツリをしてから 130 mm/min, 電流170—185アンペア, アルゴン流量 28 l/min, 4 mmφ の溶加材を用い、一層で裏溶接を完了した。

これらの溶接をした溶接板から Fig. 1 に示す要領で、試験片を切り出して種々の試験を行なった。この溶接試験に用いた試作合金の組成は Table 2 に示すとおりである。この合金を以下 HZ 合金 CL とよぶ。

3. 実験結果および考察

3.1 新耐塩酸合金 HZ 合金 CL の組成の決定

耐塩酸性を有する合金系としては、ニッケル—モリブデン系が高級材料としてその目的を達することができ

Fig. 2 Corrosion test results of Ni-Mo alloys in 20.2% boiling hydrochloric acid.
Test corrosion time : 100 hours

Fig. 3 Corrosion test results of Ni-Mo 20%+W and Ni-Mo 20%+Cu alloys in 20.2% boiling hydrochloric acid.

る。Fig. 2 の実線はニッケルにモリブデンを添加した合金を 20.2% 塩酸の沸騰水溶液中に 100 時間浸せしめた腐食試験結果を示す。モリブデンの含有量の増大と共に耐塩酸性は増大しており 15% モリブデンまでは特にその効果が大きい。したがって実用的には 15% 以上のモリブデンを添加することにより耐塩酸合金がえられると考えられる。Fig. 3 の点線はニッケルに 20% のモリブデンを添加した合金にタングステンにニッケルに置換した合金、つまり、ニッケル—モリブデン 20%—タングステン合金のタングステン添加量を変化させた合金の 20.2% 沸騰塩酸水溶液中の腐食試験結果を示す。タングステンの添加は耐塩酸性の増大に効果があり、その添加量は 3% あたり以上が良い。さらにニッケルに 20% のモリブデンを添加した合金に、銅をニッケルに置換した合金の耐塩酸性は Fig. 3 に一点鎖線で示すように銅の添加量が 1% あたりで良好になっている。タングステンを含有する合金を溶製する場合にフェロタングステンの形で添加をすると高融点のタングステンが比較的容易に添加される。フェロタングステンは普通鉄 1 に対してタングステン 3 の重量割合で構成されるものが多い。このような理由からニッケル—モリブデン 20% の合金に鉄をニッケルに置換した合金の耐塩酸性を 20.2% 沸騰塩酸により調べた。その結果を Fig. 4 に示す。鉄は添加量が多くなると耐塩酸性を低下させるが 5% 以内の添加によってはそ

Fig. 4 Corrosion test results of Ni-Mo 20% + Fe Alloy in 20.2% boiling hydrochloric acid.

Test corrosion time: 100 hours.

の低下は小さくほとんど問題にしくなくてもよい。したがってタングステンの添加にはフェロタングステンをを用いるのが良い。

以上の腐食試験により耐塩酸合金の組成としてはニッケルを基としてモリブデン約15%以上、タングステン3%、銅1%および鉄1%を含有する合金であることがわかったが高周波誘導式溶解炉で溶解し鋳塊をつくる際に大気中から吸収する酸素を除くため脱炭の目的でチタンを0.2%程度添加する。このようにして溶製した耐塩酸合金金型鋳造材、圧延材および溶接部の溶着金属の20.2%沸騰塩酸中における腐食試験結果を、鋳造材については50%沸騰硫酸中における腐食結果もあわせて Fig. 5 に示す。この図においてこれらはいずれもほとんど同じ程度の耐食性を有していることがわかる。この腐食量を腐食厚さに換算すると1年当り約0.3~0.8 mmである。

このようにして定めた本合金の組成についての考察を状態図的行なってみる。

ニッケル-モリブデン-タングステンとニッケル-モリブデン-銅の三元系の状態図はまだ研究されていないためニッケルを基として面心立方晶の α 相に対する固溶

Fig. 5 Boiling corrosion test results in aqueous solution of 20.2% HCl and 50% H_2SO_4 . Composition of tested alloy, HZ alloy CL, is shown in Table 2.

Fig. 6 Phase diagrams of Ni-Mo, Mo-W and Ni-W systems

限を二元状態図¹²⁾から推定してみる。Fig. 6 に示すようにニッケル-モリブデン系の状態図によると室温において18重量%あたりまで α 単一相でそれ以上モリブデンを含有すると β 相があらわれる。モリブデン-タングステン系は室温において全組成範囲にわたって α 単一相でありニッケル-タングステン系は約29重量%あたりまで α 単一相である。したがってニッケル-モリブデン系の合金にタングステンを添加すると α 相の固溶限は広い方に移行すると考えられる。本研究で取り扱っている合金はニッケルを基としてモリブデン25%、タングステン3%であるから第2相である β 相を生成する限界に近い α 相内の合金になっているのであろう。銅はニッケルと全領域にわたって固溶をする¹⁾。したがってニッケル-モリブデン系の α 固溶限を広げる作用があり銅の添加は β 相の出現を防止すると考えられる。以上の事実から本合金は α 単一相からなると言う。ただし、モリブデンの含有量を25%以上のように多くすると第二相の存在を考慮に入れねばならなくなるであろう。

3.2 被覆溶接棒による直流溶接試験結果

被覆剤の組成を決めるために溶接棒に4 mm ϕ のHZ合金CLを、板に6.4 mm厚さの Hastelloy C を用いてビードテストをまず行なった。ニッケル-モリブデン系のような合金に用いられる被覆剤の組成についてはあまり知られていないので Table 3 に示す組成のイルミナイト系と低水素系およびチタニヤ系の3つについて調べた。

ビード試験結果は、Table 4 に示すとおりである。この表の数値は作業者が採点したもので点の高いものほど良好なことを示している。この表からアークの安定性は三者とも大差がなく、ブローホールのないのは低水素系のみであった。この Table 3 の低水素系の被覆剤を新合金の溶接に適するように種々組成を変えて試作した被覆剤によるビードテスト結果の一例を Table 5 に示

Table 3 Mixing weight ratio of three kinds of covering fluxes

Ilmenite type	Ilmenite	SiO ₂	Al ₂ (SiO ₃) ₃	CaCO ₃	MnO ₂	Fe-Mn	Starch	Talc
	35	10	16	6	5	15	5	8
Low hydrogen type	CaCO ₃	CaF ₂	Fe-powder	Fe-Mn	Fe-Si		Mica	
	50	20	10	2	11		7	
Titania type	TiO ₂	Cellulose		Al ₂ (SiO ₃) ₃	CaCO ₃	Fe-Mn	Starch	Talc
	45	5		20	4	12	2	12

Table 4 Bead weld test results by new alloy electrodes covered with fluxes of which compositions are shown in Table 3

	Welding conditions			Bead weld test results*			
	Polarity	Welding current A	Voltage V	Arc stability	Removability of slag	Appearance of bead	X-ray radiography
Ilmenite type	Electrode positive	120	25	70	50	50	many blow holes
	Electrode negative	110	23	70	60	50	
Low hydrogen type	Electrode positive	110	37	70	75	60	No defect
	Electrode negative	110	32	70	75	70	
Titania type	Electrode positive	110	26	70	65	10	Some blow holes
	Electrode negative	110	35	70	65	10	

* Marking grade by weld operator

Table 5 Bead weld test results by new alloy electrodes covered with fluxes mixed CaCO₃ and CaF₂. (Electrode negative)

Test flux No.	Remark	Welding current A	Voltage V	Arc stability*	Removability of slag*	Bead appearance*	X-ray radiography
1	Some cracks after drying	120	28	60	50	20	No defect
2	Some cracks after drying	115	25	60	50	50	Many blowholes
3	No cracks	115	26	70	70	65	No defect
4	No cracks	120	30	90	95	80	No defect

* Marking grade by weld operator

Table 6 Tensile and bending test results of weld joint using Hastelloy C plate and new alloy electrodes by electrode negative direct current

	Tensile test		Rood bending test**	
	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Berding angle, degree	Result
As welded	75.1	24.4	180	good
	77.6	30.0	180	good
Annealed at 400°C for 1 hr.*	75.9	28.9	180	good
	77.9	32.0	180	good
Annealed at 1200°C for 0.5 hr.*	85.3	24.9	180	good
	85.2	23.0	180	good

* Quenched in water after annealing

** Bending radius is two times of plate thickness

す。この試作試験被覆剤は CaCO₃ と CaF₂ を主成分とし、No. 1 の被覆剤は CaCO₃ と CaF₂ の重量割合を 4 : 1 に、No. 2 は 3 : 2 に No. 3 は 2 : 3 に、No. 4 は 1 : 4 にそれぞれ変えたものである。

溶接作業性がよく透過 X 線で調べてビードに欠陥がないものを選べると No. 4 の場合が最も適していた。そこで、継手性能を調べるために用いた被覆剤はこの No. 4 の配合を主要成分とするフラックスにした。

板にハステロイ C を溶接棒に新合金 HZ 合金 CL を用

Photo. 1 Bead appearance, Welding was performed by direct electric current using 4 mmφ HZ alloy CL electrodes and hastelloy C. plate 6.4 mm in thickness.

い直流逆極性で溶接をした溶接継手の外観を Photo. 1 に、引張りおよび曲げ試験結果を Table 6 に示す。

引張強さは溶接のまゝおよびその後の熱処理を与えても 75 kg/mm^2 以上あり、この表の伸びは溶着部の値と考えてよく、この値は24%以上ある。曲げ試験結果は溶接のまゝ溶接後に熱処理を与えることに関係なく良好である。溶接部のビッカースかたさ分布を Fig. 7 に示す。この合金は焼入硬化性がないため溶着部母材ともかたさに異常を示すことがなく溶接のまゝでビッカースかたさは約 250, 1200°C で焼なました場合のみ約210に軟化している。溶接部の肉眼組織を Photo. 2 に、顕微鏡組織を Photo. 3 に示す。溶着部には柱状晶とデンドライトが見られるが延性を害する析出物は見られていない。しかしボンド部のハステロイ C の母材側に黒い析出

物が認められるのはハステロイ C の性質によるものである。

3.3 TIG 溶接試験結果

TIG 溶接には板と溶加材ともに新合金 HZ 合金 CL を用いた。Photo. 4 にビード外観を示す。溶接継手の機械的性質を Table 7 に示す。

Photo. 2 Macro-structure of weld part shown in photo. 1

Photo. 3 Microstructures of weld joint as welded.

- (a) Base metal, Hastelloy C
- (b) Deposited metal, HZ alloy CL
- (c) Bond part

$\times 220 \times 1/3$

Photo. 4 Bead appearance of weld joint by TIG arc welding using new alloy (HZ alloy CL) plate 6 mm thick and new alloy (HZ alloy CL) filler metal 4 mmφ.

Fig. 7 Hardness distribution in welded joint. Base metal: Hastelloy C, deposited metal: By No. 4 flux-coated electrode of HZ alloy CL.

Table 7 Tensile and bending test results of joints welded by TIG arc welding using new alloy plat and new alloy filler metal.

	Tensile test		Bending test**	
	Tensile strength, kg/mm^2	Elongation. %	Bending angle, degree	Result
As welded	79.2	25	180	good
	76.7	26	180	good
Annealed at 400°C for 1 hr.*	80.5	29	180	good
	78.0	30	180	good
Annealed at 1200°C for 0.5 hr.*	87.6	22	180	good
	88.0	20	180	good

* Quenched in water after annealing

** Bending radius is two times of plate thickness

Fig. 8 Hardness distribution in welded joint by TIG welding. Base metal and filler metal are HZ alloy CL in Table 2.

Photo. 5 Macrostructure of weld joint in photo. 4

(a) (b) (c)

Photo. 6 Microstructures of weld joint as welded.

- (a) Base metal, HZ Alloy CL
- (b) Deposited metal, HZ Alloy CL
- (c) Bond part

×220×1/3

引張強さは 76.7 kg 以上あり溶接のまゝ、溶接後焼なました場合のいずれも Table 6 の被覆溶接棒で溶接した結果とくらべると、高い値を示している。伸びは Table 6 の値とくらべてほとんど同じと見なしてよいであろう。曲げ試験結果は良好で本合金の溶接部は延性

の上から問題はないと考えられる。溶接部におけるビッカースかたさの分布は Fig. 8 に示すとおりで溶着部と母材のかたさはほとんど同じである。溶接部の肉眼組織を Photo. 5 に、顕微鏡組織を Photo. 6 に示す。

溶着部には、柱状晶とデンドライトが認められる。熱影響部には著しい析出物の存在を認めることがなく、この事実が溶接部の延性を良好ならしめている一つの原因であろう。この溶接部を切り出して、20.2% の塩酸の沸騰溶液中で腐食試験をした結果は、Fig. 5 に示すように板材とか鋳物とほとんど同じ程度の耐食性を有している。

以上述べたようにこの耐塩酸合金の溶接部の機械的性質、組織および耐食性ともに問題とすることはない。一般的に、ニッケル—モリブデン系の合金は酸素を含有することにより延性を著しく劣化する。本合金中に酸素を 6/100% 程度含有した場合は室温における鋳物材の伸びは約 10~15% 程度になる。6/1000% の酸素を含有すると鋳物材の伸びは 20% 以上になる。本研究における溶着部の伸びは被覆溶接、TIG 溶接にかかわらず 20% 以上の値を示している。酸素の含有量を分析した結果は、7/1000% 以下になっており、本合金の溶着部の延性を良好な状態に保つためには酸素の拡散吸収を防ぐことに留意せねばならない。

4. 結 言

以上述べた事柄をまとめると次のようになる。

(1) 耐塩酸合金 HZ 合金 CL の実用組成はニッケルを基としてモリブデン 15~25%、タングステン 3%、銅 1%、鉄 1% およびチタン 0.2% であることを決定した。

(2) この合金を溶接棒にした場合の被覆剤の主成分の組成を求め、直流溶接を行ない、溶接継手の機械的性質、組織および耐食性を調べて延性がすぐれて、溶接による耐食性の劣化はないことなど明らかにした。

(3) さらに TIG 溶接で新合金の共金溶接を行ない継手性能を調べた。その結果、この継手は溶接棒によって溶接をした継手よりやや高い引張強さを示し、伸びはあまり変わらないことなどを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., Inc. 1958.
- 2) 金属便覧：丸善（昭和 27 年版）