耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れに関する研究 (第1報)*

—耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の諸性質および
溶接熱影響部割れについて—

伊藤 慶典** 小泉 勇**

Study on the HAZ Cracking of 75Ni-15Cr-Fe alloy (1st Report)*

—The characteristics of 75Ni-15Cr-Fe alloy and its HAZ cracking—

by Yoshinori Ito** and Isamu Koizumi**

Abstract

Studies were conducted to investigate the effects of compositions and any other factors on the HAZ cracking of 75Ni-15Cr-Fe alloy and to perform the prevention of it.

In the 1th report, the characteristics of the 75Ni-15Cr-Fe alloy and the HAZ cracking of the alloy were described.

The contents described in this report are as follows:

1. Eutectic structure ($\text{Ni}_2\text{Mg}+\text{Ni}$), which is substituted partially by Cr and Fe in a portion of Ni, crystalizes in 75Ni-15Cr-Fe alloy containing Mg
2. Grain boundary weld cracking is occurred in the HAZ of 75Ni-15Cr-Fe alloy
3. HAZ cracking of 75Ni-15Cr-Fe alloy is affected rather by the chemical composition than by welding method, type of welding joint and thickness of plate

1. 緒 言

化学工業用機器装置の主要部はそのあつかう物質の特性上、オーステナイト系ステンレス鋼を中心とする耐食性 Ni-Cr-Fe 系合金が多く採用されている。

耐食性 Ni-Cr-Fe 系合金としては 18Cr-8Ni 鋼系、19Cr-9Ni 鋼系、18Cr-12Ni 鋼系、22Ni-12Ni 鋼系、25Cr-12Ni 鋼系、25Cr-20Ni 鋼系、32Ni-20Cr-Fe 系および 75Ni-15Cr-Fe 系を中心として数多くのものがあり、いずれも耐酸性、耐酸化性、耐粒間腐食性などすぐれた耐食性を有している。しかし、これら耐食性 Ni-Cr-Fe 系合金により製作された化学装置でも腐食事故はまぬがれず、その多くは応力腐食割れに起因することが示されている¹⁾²⁾³⁾。

応力腐食割れは引張応力、腐食環境および材料の特性によって生ずるといわれているが、その発生機構はいまだ明確でなく応力腐食割れ性のすぐれた材料をもちいることが上記の事故に対処するもっとも確実な方策の一つになっている。

このような状況から注目されてきたのが Ni-Cr-Fe 系合金中、すぐれた耐応力腐食割れ性をもつ耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金 (インコネル 600) である。そのすぐれた特性から最近では化学機器のみならず、原子炉用にも多量に使用されるようになっていく。

耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾ は 75Ni-15Cr-8Fe を主成分とし、少量の C, Si, Mn の脱酸成分と鍛造性改善のため若干の Mg を含んだ単純な基本的組成を有する Ni-Cr-Fe 系合金である。耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は前述のように、応力腐食割れに対してすぐれた性質を有しているほか、各種耐食性および耐熱性もすぐれているため、この組成をベースとして各種のインコネル合金が実用材として開発されてきた。

しかし、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は多量の Ni を含有しているため、溶接加工に際し熱影響部割れを生じやすい欠点がみられる。このため、上記のようなすぐれた特性をもつ耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金を安心して使用するためにはその溶接熱影響部割れ現象を解明し、防止することはきわめて重要である。

そこで、本研究は、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れの発生原因を究明しその防止法を確立する

*原稿受付 昭和47年12月18日 (昭和48年度春季全国大会に発表)

**正 員 住友金属工業(株) Member, Sumitomo Metal Industries Co., Ltd.

ため実施した。第1報では耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金諸性質と溶接熱影響部割れの特性について報告する。

2. 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金について

一般の耐食性 Ni-Cr-Fe 系合金が耐酸性、耐酸化性等の全面腐食あるいは耐粒間腐食性にいずれもすぐれた耐食性を示すに反面、応力腐食割れをおこしやすい欠点があるのに対し、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は各種耐食性は勿論のこと応力腐食割れに対してもすぐれた性質を有している。

また、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は耐熱性もすぐれているため、この合金をベースにして各種のインコネル合金が開発されてきた。Table 1 は耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金 (インコネル 600) および各種インコネル系合金の化学組成を示す。これからわかるように耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は各種インコネル系合金から、高温強度などをたかめるため加えられる Ti, Al, Nb, Mo 等の合金成分をのぞいた組成に相当しており、インコネル系合

金の基本組成となっている。

耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は JIS G4904, ASTM B 163-64⁵⁾ および MIL-T-23227⁶⁾ に規格化されており化学組成および機械的性質は Table 2 の通りである。耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の化学組成は 75%Ni-15%Cr-8%Fe を基本組成とし、脱酸元素として添加される C, Si, Mn, Al あるいは Ti がそれぞれある一定値以下に制限されたきわめて基本的な組成をもつ合金である。また、化学成分規定にはないが鍛造性を保持するため微量

Table 3 Physical properties of 75Ni-15Cr-Fe alloy corrosion resisting

Density	(g/cm ³)	8.43
Modulus of Elasticity	(kg/mm ²)	21800
Thermal Conductivity	(cal/cm ² ·Csec)	0.036(0~100°C) 11.5(38~93°C)
Thermal Expansion	(1°C×10 ⁻⁶)	0.109(25~100°C) 98.2(50°C)
Specific Heat	(cal/°C/g)	1395
Electrical Resistivity	(μΩ·cm)	
Melting point	(°C)	

Table 1 Chemical composition of miscellaneous Inconel alloys (%)

	C	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	S	Ti	Al	Nb	Mo
75Ni-15Cr-Fe Corrosion Resisting (Inconel 600)	0.04	76.0	15.8	7.20	0.20	0.20	0.007	—	—	—	—
Inconel W	0.04	75.0	15.0	7.0	0.25	0.60	0.007	2.5	0.6	—	—
" 721	0.04	71.0	16.0	7.20	0.12	2.25	0.007	3.0	—	—	—
" 722	0.04	75.0	15.0	6.50	0.20	0.55	0.007	2.4	0.6	—	—
" X-750	0.04	73.0	15.0	6.75	0.30	0.70	0.007	2.5	0.8	0.85	—
" 751	0.04	72.5	15.0	6.75	0.30	0.70	0.007	2.5	1.2	1.00	—
" 702	0.04	79.5	15.6	0.35	0.20	0.05	0.007	0.7	3.4	—	—
" 713	0.12	Bal	13.0	1.0	0.40	0.15	0.007	0.6	6.0	2.25	4.5
" 604	0.04	74.0	15.8	7.20	0.20	0.20	0.007	—	—	2.0	—
" 625	0.05	61.0	22.0	3.0	0.30	0.15	0.007	—	—	4.0	9.0

Table 2 Specifications of chemical composition and mechanical properties of 75Ni-15Cr-Fe alloy corrosion resisting

i) Chemical composition

	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Cu	S	Al	Ti
ASTM B163-64	≥72.0	14.0/17.0	6.0/10.0	≤0.15	≤0.5	≤1.0	≤0.5	≤0.015	—	—
JIS G 4904	≥72.0	14.0/17.0	6.0/10.0	≤0.15	≤0.5	≤1.0	≤0.5	≤0.015 P ≤0.030	—	—
MIL-T-23227	≥72.0	14.0/17.0	6.0/10.0	≤0.10	≤0.5	≤1.0	≤0.5	≤0.015	≤0.40	≤0.50

ii) Mechanical properties

	Y.P (kg/mm ²)	T.S (kg/mm ²)	EL (%)	HRB
ASTMB163-64	≥24.6	≥56.2	≥30	≤92
JIS G 4904	≥25	≥56	≥30	≤92
MIL-T-23227	21.1/38.8	56.2/77.3	≥30 t ≤3.18 ≥35 t >3.18	≤92

t: thickness

の Mg が通常添加されている。なお, Table 3 に耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の各種物理的性質をまとめて示した⁷⁾¹⁰⁾。

3. 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の組織

耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れ挙動および原因究明をおこなうに先だち, 溶接熱影響部割れと関係のある組織について検討を加えた。

3.1 供試材

組織の検討をおこなうため, Table 4 の化学組成の耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金を 17 kg 真空高周波溶解炉で溶製した。

析出物, 晶出物を観察しやすくするため, 鋳込後徐冷し, 顕微鏡試料, 電子顕微鏡試料および X 線マイクロアナライザー試料を採取した。光学顕微鏡による試験は試料を研摩後, ノーエッチあるいはクロム酸電解エッチをおこない検鏡した。電子顕微鏡による観察は試料を研摩後, クロム酸電解エッチをおこない, カーボン蒸着による二段レプリカ試料を作成し, 析出物, 晶出物の観察をおこなった。生成物の組成は X 線マイクロアナライザーにより分析した。

3.2 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金にみられる

低融点共晶

3.2.1 低融点共晶の形態

耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は Fig. 1 の Ni-Cr-Fe 合金の状態図¹⁰⁾からわかるようにマトリックスは完全オーステナイト組織である。供試材をノーエッチあるいはクロム酸電解エッチをおこない, 光学顕微鏡で観察すると, 棒状の, あるいは線状の晶出物がみられる。これらの顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。この晶出物はノーエ

Fig. 1 Structure of Ni-Cr-Fe system (400°C).

ッチで観察した場合, 淡い灰色をしており, さらに特徴的なことはまだら状の共晶組織を示していることである。Photo. 2 はこれらの晶出物の電子顕微鏡写真を示したものであるが, 共晶組織を呈していることが明らかにみとめられる。

3.2.2 低融点共晶の組成

Fig. 2 は晶出物の X 線マイクロアナライザーによる Ni, Cr, Fe および Mg の濃度曲線を示している。これからこの晶出物には Mg が濃縮されており, Ni もわずかにマトリックスより高くなっている。一方, Cr, Fe は

×500 No etching

Photo. 1 Microstructures of eutectic (As cast).

×7500

Photo. 2 Electron-microstructure of eutectic.

Table 4 Chemical composition of 75Ni-15Cr-Fe alloy tested (%)

Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ti	Mg
74.8	16.0	7.93	0.02	0.45	0.26	0.005	0.007	0.11	0.118
≥72.0	14.0/17.0	6.0/10.0	≤0.15	≤0.50	≤1.0	≤0.030	≤0.015	—	—

Low : JIS, ASTM Spec.

Fig. 2 Distribution of Ni, Cr, Fe, Mg in eutectic structure measured by electron probe microanalyser.

Table 5 Chemical composition of eutectic structure (%)

	Ni	Mg	Fe	Cr
Eutectic in 75Ni-15Cr-Fe	81	11	4	3
Eutectic ($\text{Ni}_2\text{Mg} + \text{Ni}$)	89	11	—	—

マトリックスに比較してかなり低くなっている。X線マイクロアナライザーによる晶出物の組成分析結果を Table 5 に示す。この結果から共晶物の組成は 81%Ni-11%Mg-4%Fe-3%Cr であり、Fig. 3 に示した Ni-Mg 系平衡状態図⁹⁾における低融点共晶 ($\text{Ni}_2\text{Mg} + \text{Ni}$) 組成である 89%Ni-11%Mg に非常に近い組成を有している。すなわち、75Ni-15Cr-Fe 合金中の晶出物の (Ni + Cr + Fe) の合計量は Table 5 より 88% であり、低融点共晶 ($\text{Ni}_2\text{Mg} + \text{Ni}$) の Ni 量 89% とほぼ一致する。したがって、75Ni-15Cr-Fe 合金にみられる晶出物は Ni の一部が Cr, Fe に置換している低融点共晶 ($\text{Ni}_2\text{Mg} + \text{Ni}$) であることがわかる。なお、Photo. 2 の平坦なへ

Fig. 3 Constitution of Ni-Mg system.

Photo. 3 Eutectic structure ($\text{Ni}_2\text{Mg} + \text{Ni}$) and grain boundary cracking.

こんだ部分は (Ni, Cr, Fe)₂Mg であり、突起した部分はマトリックスの Ni(Cr, Fe) であると考えられる。Photo. 3 は本供試材の粒界割れ部にみられた低融点共晶を示しているが、低融点共晶 ($\text{Ni}_2\text{Mg} + \text{Ni}$) が粒界割れの原因になる状況が明確にみられる。

4. 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れの特性

4.1 溶接熱影響部割れ試験

耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接法として、TIG アーク溶接法、MIG アーク溶接法あるいは被覆アーク溶接法が使用されている。TIG アーク溶接法、MIG アーク溶接法は管板とのシール溶接にもちいられ、被覆アーク法は比較的厚い板の突合せ溶接などにおもにもちいられる。そこで、本合金の溶接熱影響部割れの究明にさきだち、シール溶接による溶接割れ試験および拘束突合せ

溶接割れ試験を実施した。シール溶接割れ試験は耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金が熱交換器管としてもちいられることが多く、管板と TIG アーク溶接によるシール溶接が一般におこなわれるため考案したもので、Fig. 4 に示すように 120×120 mm、厚さ 50 mm の炭素鋼の表面にインコネル62を肉盛した中央に供試管の外径にほぼ等しい穴をあけ、供試管をさしこみ供試管の端面を TIG アークによりシール溶接をするものである。シール溶接

Fig. 4 Seal weld cracking test.

後、Fig. 4 に示されたごとく、4 分割に切断しそれぞれの断面について、倍率 400 倍の顕微鏡観察をおこない溶接熱影響部割れ発生の有無およびその発生数を測定する。

拘束突合せ溶接割れ試験は Fig. 5 に示すように 25×210×260 mm の拘束板に 20×75×200 mm の試験材 2 枚を四周拘束溶接をおこなった後、被覆アーク溶接法により開先部を多層溶接し、溶接完了後 6 断面について、シール溶接割れ試験と同様、倍率 400 倍の顕微鏡観察により溶接熱影響部の割れ発生の有無およびその発生数を測定する。

シール溶接割れ試験および拘束突合せ溶接割れ試験の溶接条件を Table 6 に示した。供試材として Table 7 に示す 4 種の耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金をもちいた。これら 4 種の供試材のシール溶接割れ試験および拘束突合せ溶接割れ試験による各 12 試験断面中の溶接熱影響部割れ発生数を Fig. 6 に示す。この結果より溶接熱影響部割れ発生数は試験方法によってほとんど変化せず、供試材によって変化している。シール溶接割れ試験と拘束突

Fig. 5 Restraint butt weld cracking test.

Table 6 Welding conditions of cracking tests

	Restraint butt weld cracking test	Seal weld cracking test
Welding method	Covered arc welding	TIG
Filler metal	ENiFe-2 (4.0φ)	no use
Heat input	16400 J/cm	4200 J/cm
Welding current	120A	140A
Arc voltage	25V	15V
Welding speed	110mm/min	300mm/min
Number of layers	6	1
Flow volume of Ar	—	10ℓ/min

Table 7 Chemical composition of materials used (%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	other
MG 1	0.03	0.31	0.47	0.007	0.007	Bal.	15.26	10.17	0.038	0.13	—
MG 2	0.01	0.34	0.40	0.007	0.005	Bal.	15.50	9.10	0.090	0.18	—
MG 4	0.01	0.41	0.25	0.005	0.007	Bal.	16.0	10.15	0.086	0.14	0.036Mg
R1	0.03	0.29	0.36	0.006	0.005	Bal.	15.5	10.83	0.040	0.12	0.041 La 0.079 Ce

Fig. 6 Comparison of HAZ crack numbers occurred on between seal weld cracking test and restrained butt weld cracking test.

合せ溶接割れ試験では溶接法, 溶接入熱量, 継手形式, 層数, 試験板厚などが全くことになっており, この結果から本合金の溶接熱影響部割れは溶接法, 継手形式, 板厚な

TEST TUBE

Photo. 4 Cross section of seal welded specimen.

X 100

X 400

Photo. 5 HAZ cracking of 75Ni-15Cr-Fe Alloy.

どの外的要因より化学組成すなわち冶金学的要因に大きく影響されることが予想される。そこで、今後、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れについて冶金学的観点から検討をすすめることにした。

また、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金は前述したように各種化学機器装置あるいは原子炉等の熱交換器管として使用され、TIG アーク溶接による管板とのシール溶接がおこなわれることが多いので、以後溶接熱影響部割れ試験としてシール溶接割れ試験をおもにもちいている。

4.2 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れの特徴

耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部に発生する割れの特徴について知見をうるため、前節で説明したシール溶接割れ試験をもちいて溶接熱影響部割れを発生させ、その割れ状況を観察した。Photo. 4 にシール溶接部の断面写真を示した。Photo. 5 にシール溶接部に発生した溶接熱影響部割れ写真を示すが、割れは粒界にそった粒界割れである。したがって、耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れは粒界溶融によって生ずる高温割れと考えられる。

5. 結 論

第1報で報告したことを要約すると下記のとおりであ

る。

1. Mg を含有した耐食性 75-15Cr-Fe 合金に Ni の一部に Fe, Cr が置換している低融点共晶 ($\text{Ni}_2\text{Mg}+\text{Ni}$) が晶出する。
2. 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金に溶接熱影響部割れが発生し、その割れは粒界割れである。
3. 耐食性 75Ni-15Cr-Fe 合金の溶接熱影響部割れは溶接法、継手形式、試験板厚によりあまり大きな変化はみられず、化学組成によりおもに影響をうける。

参 考 文 献

- 1) 渡辺, 向井, 中井他: オーステナイト・ステンレス鋼製溶接構造物の応力腐食割れとその対策, 1968年度ワルシャワ I I W 年次大

- 会公開討論会提出資料
- 2) 西野: 化学装置における耐熱耐食材料の問題点, 金属材料, 9-2 (1969), 59~64
 - 3) 西野, 藤沢: 化学装置におけるオーステナイトステンレス鋼溶接部の損傷, 石油学会誌, 13-7 (1970), 51~56
 - 4) JIS G4904-1970 熱交換器用縫目無ニッケルクロム鉄合金管規格, 日本規格協会, (昭和45年)
 - 5) ASTM Designation: B 163-64 Revised 1964, Standard Specification for Seamless Nickel and Nickel Alloy Condenser and Heat Exchanger Tubes
 - 6) Military Specification; T-23227-1962 Tube and Pipe, Nickel-Chromium-Iron Alloy Corrosion Resisting
 - 7) Alloy Digest 'Inconel', Engineering Alloy Digest Inc., (1954)
 - 8) 小若: 応力腐食割れにつよいオーステナイトステンレス, 金属, 3-15 (1970), 62~66
 - 9) 日本金属学会編: 金属便覧, 丸善株式会社, (1961)
 - 10) 長谷川編: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, (1961)

《 資 料 原 稿 募 集 》

昭和47年度秋季全国大会(北九州)で配布しました学会誌“資料”に関するアンケートの集計結果、従来の依頼原稿に自主投稿による資料も加えるべきであるという意見が多数ありました。この結果にもとづいて、“資料”原稿を広く会員より公募し、随時掲載することになりました。今回は学会設置の各研究委員会で検討されましたテーマの中から下記テーマの中から下記テーマを選択しました。奮って御応募下さい。

記

1. テーマ:

- (i) 溶接欠陥の問題と対策に関するもの
- (ii) 溶接設計上の問題に関するもの
- (iii) 各種溶接法の施工に関するもの
- (iv) アルミニウムおよびアルミニウム合金の溶接に関するもの
- (v) 溶接時の各種ガスの挙動とその影響に関するもの
- (vi) その他

2. 申込要領:

投稿希望者は、④題目、⑤氏名、⑥所属、⑦通信先、⑧内容がわかる程度の簡単な要旨(目次でも可)、⑨予定原稿析数を記入し、本会あて申込んで下さい。編集委員会で採否を検討し、採択原稿につきましては、本会より改めて執筆を依頼します。

3. 申込み先

東京都千代田区神田佐久間町 1-11

溶 接 学 会 電話 (253) 0489