6. 高 Mo ステンレス鋼の溶接*

齊 藤 喜 一**

Welding of Stainless Steels Containing High Molybdenum*

by Kiichi Saito**

6.1 はじめに

近代産業の副産物として登場した廃棄物処理技術や海水利用技術の環境は、多量の Cl^- を含み、かつ温度も室温以上であることが多い。したがってここで使用される設備は、これらの環境下において十分な耐食性を有することが必要である。

従来ステンレス鋼を使用する上での大きな問題の一つは、 Cl^- を含む環境下での耐孔食（又は耐隙間腐食）性で、これまで JIS 規格に定められていた耐食材料の範囲内では、上述のような環境で装置材料として使用するには、いずれも十分とはいえないものであった。しかしながら最近 JIS 化された SUS 317 J₁ にみられるごとく、4～5%又はそれ以上の Mo を含むいわゆる高 Mo ステンレス鋼では、このような環境下にあってもかなりの耐孔食性を有することが示されており、最近この種の用途を対象とした幾つかの高 Mo ステンレス鋼が開発されている。本文ではこれら高 Mo ステンレス鋼の特に溶接の問題に焦点をしばって、その二・三の特性を述べ参考に供したい。

6.2 高ステンレス鋼の種類

現在市販されている高 Mo ステンレス鋼は、いずれも低炭素型の Fe-Cr-Ni-Mo 系鋼であるが、大別すると上述した SUS 317 J₁ によって代表される Cr: 15～20%, Ni: 12～20%, Mo: 4～6%を含む低 Cr-Ni 型と、Cr: 20～25%, Ni: 20～30%, Mo: 4～6%を含む高 Cr-Ni 型の2種類がある。これらの中には、Cr, Ni, Mo のほかに Cu や N、あるいは安定化元素などを添加し、さらに耐食性の向上を計ったものも含まれる。表 6.1 には高 Mo ステンレス鋼として市販されているものの代表例を示した。その他高 Mo を含む耐食材料としては、例えば Mo の 10% 以上を含む Hastelloy C、

Hastelloy C-276、あるいは Hastelloy G などの、Hastelloy 合金や Inconel alloy 625 などの Ni 基合金、29%Cr-4% Mo、29% Cr-4% Mo-2% Ni などの高純度フェライトステンレス鋼などもあるが、前者については Ni 基合金であり、又高純度ステンレス鋼については本特集の別の項で取扱われるので、ここでは一般に高 Mo ステンレス鋼と呼ばれている表 6.1 の材料を中心に述べることにする。

6.3 高ステンレス鋼の溶接性

6.3.1 一般作業性と溶接部の組織

表 6.1 に示した高 Mo ステンレス鋼は、鍛造状態ではいずれも完全なオーステナイト組織を示すが、低 Cr-Ni 型の溶接金属は共金溶接の場合、溶接のままでは図 6.1 (a) に例示したごとく、オーステナイト地中に少量のフェライトを含む場合が多い。又高 Cr-Ni 型では図 6.1 (b) に例示したごとく、樹枝状晶の間にじゃっかんの Mo 化合物相を含むオーステナイト組織を示すが、いずれもその作業性は良好で、通常のオーステナイトステンレス鋼に推奨されている開先形状、溶接条件を用い、被覆アーク法又は TIG 法などにより、容易に溶接することができる。ただしこれら高 Mo ステンレス鋼においては、特に TIG 法などで溶接するさい、一般の高合金の TIG 溶接にみられると同様、ビード表面にかなり強固なスケールの形成がみられ、これらは後述するごとく、溶接部の耐孔食性を著しく減ずる。したがって TIG 法などにより溶接した溶接構造物を溶接のまま使用するような場合、これらのスケールは完全に除去する必要がある。ただしこれらスケールの除去は、通常 SUS304 や 316 などのオーステナイトステンレス鋼に用いられている硝酸などでは、しばしば十分でない場合が多く、ワイヤブラシ又はグラインダなどによる機械的方法を用いるか、弗酸濃度の高い硝酸（例えば弗酸：5%、硝酸 7～8%）、又はこれに準ずる市販のスケール除去剤などを用いる必要がある。溶接後熱処理後の酸洗処理にも

*原稿受付 昭和55年12月22日

**正 員 日本ステンレス(株)直江津研究所 Member, Nippon Stainless Steel Co., Ltd. Naoetsu Laboratory

表 6.1 市販高 Mo ステンレス鋼の一例

	Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	others
Low Cr-Ni Type	SUS 317J ₁	≤0.04	≤1.00	≤2.50	16.00~19.00	15.00~17.00	4.00~6.00	
	NTK-M5	≤0.04	—	—	17.00~19.00	15.00~17.00	4.50~6.00	
	NAS 144 MLK	≤0.03	≤1.00	≤2.50	15.00~17.00	16.00~18.00	4.50~5.50	
	317LM	≤0.03	—	—	18.25	14.25	4.25	
	Avesta 254SMO	≤0.020	0.4	0.5	20.0	18.0	6.1	9.7Cu 0.2N
	SADVIK 2RN65	0.02	—	—	17.5	24.0	4.7	
High Cr-Ni Type	AL-6X	0.02	0.4	1.5	20.5	24.5	6.3	
	SANDVIK 2RK 65	0.02	—	—	20.0	25.0	4.5	
	Jessop 700	0.02	—	—	20.0	25.0	4.4	
	Jessop 777	0.02	—	—	21.0	25.0	4.6	
	UDDHOLM 904L	0.02	—	—	20.0	25.0	4.5	1.5Cu
	HAYNES No. 20 (Mod)	0.03	—	—	22.0	26.0	5.0	Ti 4×C
	NAR 20-25MTi	≤0.05	≤1.00	≤2.00	21.00~23.00	25.00~27.00	4.0~6.0	Ti 4×C
	URANUS B6	≤0.02	0.80	1.0	20	25	4.5	1.5Cu
	NAS 255N	0.02	0.6	1.5	20	25	4.5	0.1N
	ASME Case 1467	≤0.04	0.30~1.00	1.00~2.00	19.00~23.00	24.00~27.00	4.0~5.0	Nb >8×C <1.00

図 6.1 (a) 低 Cr-Ni 型高 Mo ステンレス鋼 (SUS 317J₁) の母材及び溶接金属 (TIG, 共金) の顕微鏡組織の一例, ×400
 (b) 高 Cr-Ni 型高 Mo ステンレス鋼 (21Cr-25Ni-6Mo) の母材及び溶接金属 (TIG, 共金) の顕微鏡組織の一例, ×440

弗酸濃度を高めた硝酸が推奨される。なお溶接管などの場合には、溶融塩に浸漬後、硫酸処理するのも有効である。

6.3.2 高温割れ感受性

6.3.2.1 溶接金属の高温割れ感受性

6.3.1でも述べたごとく、低 Cr-Ni 型高 Mo ステン

レス鋼の共金による溶接金属中には、通常少量のフェライトを含むので、高温割れに対する抵抗性は高いが、完全オーステナイト組織を示す高 Cr-Ni 型でも、Mo を含まない他の完全オーステナイト型 Cr-Ni ステンレス鋼と比べると割れ感受性は十分に低く、高 Mo ステンレス鋼を用いた溶接構造物の場合、高温割れによる溶接施

工上のトラブルは比較的少ない。これは Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼に Mo を添加すると、Mo 添加量の増加と共に高温割れ感受性を減ずる傾向を示すことに起因している^{1,2)}。図 6.2 は Hull³⁾ による 16Cr-20Ni 鋼についての CPT (cast pin tear) 試験の結果を示したもので、Mo 添加量の増加と共に CPT Mold No. は小さくなり、割れ感受性の低下が認められる。同様の傾向は Loseva ら⁴⁾ による IMET 試験の結果でも示されており、Mo 添加量の増加は溶接金属の臨界歪速度を増加することを報告している。又図 6.3 は高 Cr-Ni 型鋼 (21%Cr-25%Ni) の bead-on-plate 試験の結果で、6%の Mo の添加により、高温割れに対しほぼ免疫性を示すようになることが分かる。ここで 6%以上の Mo の添加は矢印で示したごとく、再び割れ発生の傾向を示しているが、これは σ 相の生成に基づく低温割れによるもので、上記 Hull の結果でも高 Mo 側で割れ感受性を高める傾向にあるのも、同様の理由によるものと思われる。又このことからこの種の高 Mo ステンレス鋼の Mo の添加量は 6%程度に止めるのが妥当のように思われる。Mo の添加が Cr-Ni 溶接金属の高温割れ感受性を低減せしめる理由については、Creep 強度の増加によるとする報告³⁾もあるが、Lyubavskii ら⁶⁾ は Mo が Fe, Cr 及び Ni に固溶しやすいこと、及び Mo の存在は最終凝固位置となる粒界の融点を低減せず、むしろ高めることによるとしている。このような見解は Loseva ら⁴⁾ も主張しており、高 Mo Cr-Ni 鋼溶接金属の脆性温度は真の固相線に極めて近いことを示している。

6.3.2.2 HAZ の高温割れ感受性

高 Mo ステンレス鋼の HAZ 割れ抵抗性も溶接金属で示したと同様、Mo の添加により著しく改善される。図 6.4 は Kireeva ら⁷⁾ による 16%Cr-40%Ni 鋼の HAZ の臨界歪速度 (V_{cr}) と Mo 量との関係を示したものである。この結果は図 6.2 に示した Hull らの溶接金属についての試験結果と酷似している。又図 6.5 は 21%Cr-25%Ni-6%Mo 鋼の高温延性試験の結果 (図 6.5 (a)) を、比較のために HAZ 割れ感受性の高い SUS310 の結果 (図 6.5 (b)) と共に示したもので、高 Mo を含む 21%Cr-25%Ni-6%Mo 鋼は NST (Nil strength temperature) からの冷却途上、NDT (Nil ductility temperature) を過ぎると直ちに延性の回復が始まり、脆性温度範囲が狭く、HAZ 割れ感受性の低いことが認められる。このように Mo の添加により Cr-Ni 鋼溶接部の HAZ 割れ感受性が低下する理由は、溶接金属における同様、液膜状態を示す脆性温度範囲が狭いことに起因しているが、又 Mo は空孔拡散の活性化エネルギーを増し⁹⁾、空孔の動きを減ずるため割れ感受性を減

図 6.2 CPT 試験による 16%Cr-20%Ni ステンレス鋼の高温割れ感受性に及ぼす Mo の影響³⁾

図 6.3 21%Cr-25%Ni 鋼溶接金属の割れ感受性に及ぼす Mo の影響。(bead-on-plate 試験結果, PT 後.)⁵⁾

ずるとも言われている⁷⁾。

6.3.3 溶接部の耐食性

Cr-Ni 系ステンレス鋼の耐食性、特に耐孔食性は、Mo の添加量の増加と共にほぼ直線的に向上するが、

(図 6.6), 一般にステンレス鋼溶接構造物の場合, その材料の耐食限界に近い環境で使用されると, 溶接部より腐食の進行する例がしばしばみられる. そのさいの腐食の発生位置は溶接金属で起る例が多く, この傾向は耐孔食材料としての高 Mo ステンレス鋼においても同様である. とりわけ低 Cr-Ni 型で溶接金属の組成が母材のそれと同じである時, 例えば溶接管のように溶接材料を用いないで TIG 又はプラズマ溶接により溶融溶接する場合や, 溶接材料の化学組成が母材のそれと同じであるような場合特に顕著である.

図 6.4 16%Cr-40%Ni 鋼 HAZ の臨界歪速度 (V_{cr}) に及ぼす Mo 添加の影響⁷⁾

図 6.7 及び図 6.8 は, 低 Cr-Ni 型及び高 Cr-Ni 型高 Mo ステンレス鋼の孔食発生限界電位 (E_p) と Mo 量との関係の一例を示したものである. 図 6.7 にみられるごとく, 低 Cr-Ni 型で母材と同一組成を有する溶接金属の孔食発生限界電位 (ただし試料はいずれも 120 番 SiC エメリー紙により研磨) は, 同一 Mo 含有量であっても母材のそれに比較してかなり低く, その傾向は特に Mo

図 6.6 0.1M HCl+2%FeCl₃ 溶液中における Cr-Ni-Mo ステンレス鋼の孔食発生限界温度 (CPT)¹⁰⁾

(a)

(b)

図 6.5 21%Cr-25%Cr-6%Mo 鋼 (a), 及び SUS 310 鋼 (b) の高温延性特性⁸⁾

図 6.7 40°C, 0.6 N NaCl 溶液 (PH3) 中における 16%Cr-12%Ni-0.17%N 鋼の孔食発生限界電位 (E_p) と Mo 含有量との関係¹¹⁾.

図 6.8 80°C, 0.6 N NaCl 溶液 (pH 3) 水溶液中における 21%Cr-25%Ni 鋼の孔食発生限界電位 (E_p) と Mo 含有量との関係²³⁾.

含有量が高いほど著しい。いっぽう高 Cr-Ni 型ではこの傾向は比較的少なく、低 Cr-Ni 型に比べ溶接金属の耐孔食性は優れているといえるが、このような高 Cr-Ni 型でも、すでに 6.3.1 で述べたように、溶接ビード

の表面にスケールが存在すると図 6.8 に一緒に示したごとく、これを酸洗により除去した溶接部に比べ著しく耐孔食性を劣化する。これはスケールの生成により溶接金属表面に合金元素の欠乏層を生ずるためで、腐食はスケールのマイクロ割れ部より隙間腐食的に始まり、孔食に発展する。

以上のごとく、低 Cr-Ni 型高 Mo ステンレス鋼溶接部の耐孔食性は、母材のそれに比べかなり劣るが、溶接後固溶化熱処理 (1100°C にて 1 hr 加熱後水冷) を施すと図 7 に*印で示したごとく、溶接金属の耐孔食性は母材のそれに近い値にまで回復する。このような傾向は高 Cr-Ni 型でも認められる。それゆえ高 Mo ステンレス鋼溶接金属の化学組成が母材と同一である時には、溶接後固溶化熱処理することが望ましい。そのさいの固溶化熱処理の温度は 900°C 以下では改善されず、1100°C ~ 1200°C が推奨される。もし溶接後固溶化熱処理が困難な時には、溶接材料としてその溶接金属 (ただし溶接のまま) の耐孔食性が母材と同等となるような、高耐食材料を選ぶべきで、例えば 20% Cr-18% Ni-6% Mo 鋼に対して 18~23% Cr-60% Ni-8~10% Mo-3~4% Nb 組成の Ni 基合金などが用いられている。

以上述べたごとく、高 Mo ステンレス鋼とりわけ低 Cr-Ni 型の溶接金属部は、その組成が母材と同一である時、溶接のままでは母材に比べ耐孔食性をかなり減ずる。この理由は溶接金属の Coring による樹枝状晶中の元素の偏析 (特に Cr 及び Mo) に起因している。図 6.9

図 6.9 40°C, 0.6N NaCl 水溶液 (pH 3) 中にて、700mV にて生じた 16%Cr-12%Ni-5%Mo-0.17%N 鋼共金溶接金属部の孔食の一例¹¹⁾.

表 6.2 高 Mo ステンレス鋼溶接金属のマイクロ分析結果の一例 (%)

Steel	Base Metal		Weld Metal (as-welded)			
	Cr	Mo	Dendrite Center		Interdendritic region	
			Cr	Mo	Cr	Mo
16Cr-12Ni-5Mo-0.17N	15.9	5.0	14.7	3.1	18.0	9.8
16Cr-13Ni-4.8Mo	16.3	4.8	14.6	3.7	17.8	6.6
16Cr-13Ni-4.8Mo-0.14N	16.2	4.8	14.7	3.3	18.3	9.3
16Cr-13Ni-4.7Mo-0.22N	16.6	4.7	13.8	2.5	17.6	9.6

表 6.3 高 Mo ステンレス鋼 TIG 溶接継手の機械的性質の一例

Steel		Thickness mm	Test Tem- perature °C	Yield Strength kg/mm ²	Tensile Strength kg/mm ²	Elongation %	Hardness VHN	Location of Failure	Bending Test R=2t, 180°	Joint Efficiency %
SUS 317 J ₁ (18Cr-16Ni-5Mo)	Joint*)	4.0	20	—	62.0	38.0	167~180	Weld Metal	Good	97.6
	Base Metal	4.0	20	32.0	63.5	47.1	164~167	A	Good	—
21Cr-25Ni-6Mo	Joint*)	4.0	20	—	61.9	28.4	160~180	Weld Metal	Good	98.6
	Base Metal	4.0	20	31.6	62.8	43.0	160~170	A	Good	—

*) Welding Current; 150A. DCSP, Welding Speed; 100 mm/min

は 16% Cr-12% Ni-5% Mo-0.17% N 鋼共金溶接部に生じた孔食の一例で、孔食は樹枝状晶アームの中心部、すなわち Coring 中心より発生しているのが認められる。

このような溶接金属部の Cr と Mo の分析値は表 6.2 にみられるごとく、樹枝状晶の中央部では母材に比べ Cr 及び Mo が著しく欠乏し、最終凝固部の樹枝状晶間では逆に富化がみられる。このような Coring の現象は、N の添加によりさらに促進されるようである。なお高 Cr-Ni 型の場合、溶接金属と母材との耐孔食性の差が、低 Cr-Ni 型ほど大きくないのは、凝固形態の相違によるものと考えられる。

6.3.4 継手の機械的性質

高 Mo ステンレス鋼の溶接においては、既述のように耐食性の点で溶接上十分留意する必要があるが、溶接継手の機械的性質は、共金溶接のままで高 Cr-Ni 型、低 Cr-Ni 型のいずれも良好な継手強度と延性を有し、SUS 316 L あるいは SUS 317 L 溶接継手のそれとほぼ同じである。表 6.3 には高 Mo ステンレス鋼溶接継手の機械的性質の一例として、TIG 共金による継手性能(溶接のまま)を示した。

6.4 む す び

以上述べたごとく、高 Mo ステンレス鋼の溶接においては施工上特に大きな困難さはないが、溶接部の耐食性については十分の配慮が必要である。特に低 Cr-Ni 型を共金で溶接する場合には、適切な後熱処理(固溶化

熱処理)は不可欠の要素であり、又ビード表面のスケールの除去も極めて重要である。

既述のように、Mo は Cr-Ni 系ステンレス鋼の耐孔食性を付与する上で極めて有効な元素であり、今後海洋開発をはじめとして高 Mo ステンレス鋼の使用される分野は、ますます広がるものと予想される。ただ我国における Mo 資源はすべて海外に依存しており、供給、コストの面で不安な要素が強い。今後安定した供給がなされるような施策が強く望まれる。

参 考 文 献

- 1) R.D. Thomas; Crack Sensitivity of Chromium-Nickel Stainless Weld Metal, Metal Progress, 50-3 (1946), 474-479
- 2) A.L. Feild, F.K. Bloom and G.E. Linnert; The Weldability of Heat-Resisting Alloys, NDRC Report, OSRD 6389; ATV-28505, Doc. 1945, U.S. Atomic Energy Comm.
- 3) F.C. Hull; Effect of Alloying Addition on Hot Cracking of Austenitic Chromium-Nickel Stainless Steels, Proceedings Amer. Soc. for Testing and Materials, 60 (1960), 667-690
- 4) G.I. Loseva and Yu. V. Bulatov; Influence of Molybdenum Alloying of Nickel-Chromium Alloy on Its Resistance to Hot Cracking, Svar. Proiz., 3(1973), 51-53.
- 5) 日本ステンレス(株)社内報告, Aug. 1975
- 6) K.V. Lyubarskis and N.M. Novozhilov; Arc Welding with Melting Electrode in a Protective Gas Atmosphere, Avtogennoe Delo., 1(1953), 4-8
- 7) T.S. Kireeva; The Resistance to Hot Cracking and The Properties of Welded Joint in The Ep. 543 Alloy, Svar. Proiz., 7 (1971), 14-16
- 8) K. Saito, N. Matsuura, Y. Takahashi, H. Kondo and N. Ikeda; On the HAZ-Crack Sensitivity of

- Austenitic Cr-Ni Steel Assessed by Weld Thermal Cycle Simulator, Feb. 1977, 大阪大学溶接工学研究所研究集
会資料.
- 9) B.A. Movchan; Grain Boundaries in Cast Metals and Alloys, Tiev., Tekhnika, 1970
- 10) 小林, 藤山, 新谷, 和田: ステンレス鋼の耐孔食性に関する研究,

- 日本ステンレス技報, 12 (1976), 55-79
- 11) A. Garner; The Effect of Autogenous Welding on Chloride Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steels, Corrosion, 35-3 (1979), 108-114
- 12) 日本ステンレス(株)社内報告, May, 1976

7. 高純度フェライト系ステンレス鋼の溶接—溶接性について*

吉村 亮一** 広瀬 洋一**

Welding of Low-Interstitial Ferritic Stainless Steels-Weldability*

by Ryoichi Yoshimura** and Yoichi Hirose**

7.1 緒 言

高純度フェライト系ステンレス鋼(以下, LIFSS***と略す)は VIM 法, VOD 法あるいは AOD 法などの精錬技術の進歩によって, C 及び N を始めとする不純物元素の低減が容易となり実用化された鋼種である。LIFSS は 16% 以上の Cr を含有し, 特に塩素イオンを含む環境での耐食性向上のため, ほとんどの場合 Mo を 1~2% 含有している。また, 残留している C, N の悪影響をより少なくするため, 微量の Nb や Ti を添加し, C, N をこれらの元素の炭窒化物として安定化した鋼種も多い。国内では 1980 年の JIS 改訂時に, Table 7.1 に示す 5 鋼種が新たに追加規定されている。

LIFSS はフェライト系であるため, オーステナイト系ステンレス鋼の最大の欠点とされている塩素イオンを含む環境での応力腐食割れに対して, 著しく優れた耐食性を有している。耐孔食性及び耐隙間腐食性は鋼種によって異なり, Cr 及び Mo 濃度の増加にともなって向上するが, 例えば 26Cr-1Mo 鋼 (SUSXM 27) では SUS 316 と同等以上に優れている。また, LIFSS は高純度化によって, 従来の代表的なフェライト系ステンレス鋼の SUS 430 と比べて靱性及び溶接性が改善されて

いる。

ところで, 一口に LIFSS と言っても Cr 濃度範囲は 16% から 30% と広く, 鋼種によって特性, 用途は異なり, また溶接方法も必ずしも同じではない。例えば, 18Cr-2Mo 鋼¹⁾ (SUS 444) は温水に対する優れた耐応力腐食割れ性及び耐孔食性から, 最近, 貯湯槽や太陽熱温水器の集熱板に広く利用されている。しかし, 同鋼種の化学プラントでの使用例は余り報告されていない。また, 同鋼種の TIG あるいは MIG 溶接には, 多くの場合溶加棒として Y 316 L などが用いられており²⁾ むしろオーステナイト系ステンレス鋼の溶接条件に近い方法で溶接されている。したがって, 本資料では 18Cr-2Mo 鋼などの Cr 濃度が比較的低い鋼種は対象外とし, LIFSS の中では最も早く開発された化学プラント用材料として主に米国でかなりの実績のある 26Cr-1Mo 鋼 (ASTMXM-27, SUSXM 27) と³⁾ 最近国内で普及し始めている 30Cr-2Mo 鋼⁴⁾ (SUS 447 J1) の比較的高い Cr 濃度の高い 2 鋼種を対象を絞ることにする。

なお, 他の LIFSS も含めて, 実際の溶接に当たっては, 材料メーカーの準備する技術資料も併せ参照願いたい。

7.2 TIG 溶 接

LIFSS の特長は C, N 及び O などの不純物元素を極めて低減することによって発揮されるため, 溶接施工も含めて母材並の高純度を保つ必要がある。そのための溶接方法としては, 共金を溶加棒とした TIG 溶接が最適である。なお, 溶接能率及び経済性を考慮して, 特に

*原稿受付 昭和55年12月29日

** 昭和電工(株)電炉製品事業本部電炉製品開発部 Product Development Department Electrothermal Products Division SHOWA DENKO K.K.

***Low-Interstitial Ferritic Stainless Steel の略。Superferritics あるいは High-Purity Ferritic Stainless Steel とも呼ばれるが侵入型元素の C と N が極めて低いことを最大の特長とするため LIFSS と呼ぶことにする。