耐海水 6% Mo ステンレス鋼の溶接性*

小川忠雄**, 小関敏彦**

Weldability of 6% Superaustenitic Stainless Steel for Seawater Applications*

by Tadao Ogawa* and Toshihiko Koseki**

Corrosion resistant alloy welds for seawater applications are necessary to be over-alloyed with Cr, Mo and nitrogen to have an increased Pitting Index value. The desired weld chemistry also requires less microsegregation of Cr and Mo and precipitation free microstructure not only for higher corrosion resistance but also for good mechanical properties and weld hot-cracking resistance. Based on such requisites for the welds, nitrogen-added Ni-based filler metal, 22Cr-60Ni-9Mo-0.1N, was developed for the welding of a 6% Mo superaustenitic stainless steel.

The weldment by the newly developed filler metal showed excellent chloride corrosion resistance comparable to the base metal. The weld solidification and microstructure were fully austenitic without any other phases and brittle precipitates in the whole weld. Thereby, the weldment also offered good ductility, toughness and hot-cracking resistance superior to the weldment by the conventional Alloy 625 filler metal.

Key Words: Superaustenitic stainless steel, Weld, Weldment, Ni based alloy, Nitrogen addition, Seawater application, Pitting corrosion, Weld ductility, Hot cracking

1. 緒 言

高 Mo ステンレス鋼の有力な適用先の一つは各種の苛酷な耐食分野であり、中でも海水をはじめとする塩化物環境はその代表的なものである¹⁾。

一方、これら耐食ステンレス鋼を実際に鋼構造物に適用する場合、多くは溶接が不可欠であり、また溶接部の多くは凝固ままで実環境（腐食環境）へ適用される。しかし、塩化物環境では、溶接凝固組織と熱処理された母材均質組織では、耐食性の格差が非常に大きいことが指摘されており^{2),3)}、事実、塩化物含有の実環境では溶接部の選択的腐食事例が非常に多い。したがって、このような腐食環境向けの溶接技術では、溶接凝固組織で母材同等の耐食性を達成するために、溶接金属の母材以上の高合金化が必要となる。実際、Fe 基高耐食ステンレス鋼の溶接に Alloy 625 type (20 Cr-60 Ni-9 Mo-3.5 Nb) をはじめとする高耐食高合金溶接材料が種々適用される例は多い。他方、このような溶接材料の高合金化は、同時に溶接金属で、母材稀釈も含め多様な相変化や析出現象をもたらすため、耐食性のみならず溶接部の機械的特性や耐高温割れ性の確保も重要な課題である。しかし従来の高耐食ステンレス鋼の溶接研究では、溶接部の耐食性確保が強調され、その他の特性が十分検討されていない場合も多く見られる。

本研究では以上の観点から、代表的な耐海水ステンレス鋼の一つである 6% Mo ステンレス鋼 (Fe-20 Cr-18 Ni-6 Mo-0.2 N) について、耐食性のみならず、その他の特性バランスも考慮した溶接技術を検討した。また、その結果を従来の Alloy 625 type の溶接材料を用いた溶接部と比較した。

Table 1 Chemical compositions of 6% Mo stainless steel base metal and filler metals used for its welding (wt%)

	(wt%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	N
A	0.013	0.10	0.49	0.002	0.006	22.92	23.89	8.40	—	0.289
B	0.008	0.10	0.45	0.001	0.001	22.12	61.87	8.50	—	0.106
C (Alloy 625)	0.029	0.17	0.04	0.004	0.003	21.95	61.30	8.72	3.38	—
Type 317L	0.014	0.40	1.74	0.023	0.002	19.36	13.25	3.65	—	0.030
Base	0.011	0.55	0.57	0.018	0.001	20.10	17.90	6.20	—	0.217

2. 実 験

2.1 供試母材および溶接材料

Table 1 に、供試 6% Mo ステンレス鋼母材、及び供試溶接材料 3 種の化学成分を示す。溶接材料のうち、A は実験室試作材の Fe 基合金系で、耐食性のため高 Mo 化し、さらに Ni, N を調整し AF 凝固モード⁴⁾を図った成分系である。また B は、後述の考え方で設計した実験室試作材で、Ni 基—高 Mo 系に N を 0.1 wt% 添加した系である。C は、一般に高耐食ステンレス鋼の溶接に用いられる Alloy 625 系である。さらに Table 1 には比較のために、汎用耐食ステンレス鋼である Type 317 L の溶接材料の化学成分も示した。

2.2 Ni 基—高 Mo, N 添加系溶接材料の考え方

筆者らはすでに、Cr-Ni-Fe-Mo 系の各種試作高合金溶接金属について、凝固特性ならびにその塩化物環境での耐食性を検討し、本会において報告してきた³⁻⁶⁾。

その中で、凝固特性に関しては、溶接のデンドライト凝固に伴う Cr, Mo の樹間正偏析が高 Ni 化~Ni 基への移行に伴い軽減すること (Fig. 1)、as-cast での金属間化合物の樹間析出は高 Mo, Si, Nb, および $(\gamma+\delta)$ 二相凝固などで促進される一方、高 Ni 化~Ni 基への移行、さらに N 添加により、それが抑制される (Fig. 2)

*原稿受付 平成 2 年 9 月 18 日 昭和 63 年度秋季全国大会で発表

**正 員 新日本製鐵㈱, 第二技研, 接合研究センター Member, Joining Technology Lab., Nippon Steel Corp.

などを明らかにしてきた。

また、溶接部の塩化物環境での耐食性に関しては、デンドライト凝固に伴う Cr, Mo などの濃度低下に起因

* C_{db} : concentration at dendrite boundary

* C_{dc} : concentration at dendrite core

Fig. 1 Effect of Ni on the microsegregation of major elements in Cr-Ni-Fe-Mo alloy welds⁴⁾⁻⁶⁾

Fig. 2 Effect of Ni, Mo and nitrogen on the solidification and microstructure of Cr-Ni-Fe-Mo alloy welds⁴⁾⁻⁶⁾

して樹芯での孔食発生が支配的であること、耐孔食性の指標である Pitting Index ($Cr+3.3Mo+13N$)⁷⁾ との関係では、その増加とともに耐孔食性は向上するが、耐食性の絶対レベルでは母材より大巾に低下すること (Fig. 3), 樹芯濃度 (Cr_{min} , Mo_{min}) を用いた Pitting Index で整理すれば母材に近い相関が得られること (Fig. 4) などを示した。そしてこれより、高合金系では樹間での σ 相などの析出は耐孔食性に大きな影響がなく、むしろ樹芯での Cr, Mo のミクロな負偏析が耐孔食性の支配的

Fig. 3 Effect of Pitting Index value ($Cr+3.3Mo+13N$) on the Critical Pitting Temperature (CPT) of Cr-Ni-Fe-Mo alloys and their welds in 10% ferric-chloride solution

Fig. 4 Effect of Pitting Index value for dendrite cores on the CPT of the welds

Fig. 5 Compositional variation in the weldment of 6%Mo stainless steel with Ni based 22Cr-60Ni-9Mo-N filler metal,

な要因であること、一方 σ 相などの as-cast での樹間析出は靱性、延性などの機械的特性を大きく阻害することでもわかった。

したがって、実用の高耐食合金溶接部には高 Pitting Index 値、凝固デンドライトの樹芯での負偏析低減、かつ樹間での金属間化合物析出の抑制などが成分的に求められる。上述の知見に基づけば、溶接部は Ni 基-高 Mo-N 添加系が有望である。

他方、Ni 基溶接材料を用いた場合の Fe 基ステンレス鋼溶接継手においては、母材の稀釈を考慮する必要がある。溶接継手部化学成分は、稀釈率に応じて Fe 基母材組成と Ni 基溶接材料組成の混合となる。この点でも Ni 基-高 Mo-N 添加系を用いれば、Fig. 5 中に点線で示すように、母材稀釈率によらず γ 単相化を図ることができるはずである。図中の TCP (Topologically-close-packed) phase は金属間化合物 α , χ , μ , Laves 各析出相を総称したもので¹²⁾、ここでは α , χ 相が主なるものである。さらに、N の添加による耐孔食性や強度の改善、母材の N 含有とのマッチング、などの利点も考えられる。以上が供試 Ni 基-高 Mo-N 添加系 (22Cr-60Ni-9Mo-N) 溶接材料の考え方である。

2.3 溶接および溶接継手特性評価

供試溶接材料の化学成分は既に Table 1 に示したが、試作溶接材料はいずれも、炭化物析出を抑えるために極低 C 化し、また、溶接時の高温割れ感受性低減のために低 Si, P, S 化した。Ni 基合金における N の固溶量は、数回の試作結果では 0.1~0.15 wt% であり、Ar シールド TIG 溶接金属中ではその量は若干低下した。

供試溶接継手は、4mm^t の 6% Mo ステンレス鋼を母材とし (V 開先 60°, ルートギャップ 1mm)、上述の溶接材料を使用した TIG 溶接 (140 A-13 V-12 cm/min., Ar シールド: 15 L/min.) により 2 層 2 パスで作製した。

耐孔食性は、塩化第二鉄水溶液中での浸漬試験により評価した。各溶接継手から、溶接部を中央にふくむ全厚試験片を採取し (余盛、裏波削除)、全面 # 400 湿式研磨後、腐食試験に供した。試験条件は、JISG 0578 (6% FeCl₃+0.05 NHCl, 24 hr 浸漬) に従い、孔食の発生しない最高温度を、CPT (Critical Pitting Temperature) として 5°C 刻みで調べた。

機械的特性は、シャルピー衝撃試験、常温引張試験、継手表・裏曲げ試験で評価した。シャルピー試験片は 4mm^t サブサイズの 2V ノッチ試験片 (ノッチ: 溶接金属中央) であり、継手引張試験片は余盛削除の 4mm^t JIS 5 号試験片である。曲げ試験片は、余盛削除の 4mm^t×25mm^W×250mm^L で、曲げ半径: 2t, 180° の自由曲げによって評価した。

また、溶接部の高温割れ感受性評価はロンジ型のバレストレイン試験により行った。6mm^t 母材にグループ (120^L×20^W×2.5^tmm) を作製し、各溶接材料を用いて 2 層 8 パスの TIC 溶着金属で満たし、それを含む 320^L×40^W×5^tmm の試験片を作製・採取した。試験は TIG 溶接 (80 A-9 V-8 cm/min) を各溶接材料の溶着金属部分に行い、付加重量 4% で溶接金属に発生する凝固時の割れ長さを主として測定した。

3. 結果及び考察

3.1 溶接部組織

試作高 Mo 共金系溶接材料(A)を用いた溶接部の凝固は Fig. 5 から予測されるように、(初晶 γ +共晶 δ) のいわゆる AF モード⁸⁾であり、さらに凝固後の冷却中に樹間 δ が σ/χ に変態するものである。その結果、最終組織は樹間部に σ/χ 金属間化合物を含む γ デンドライト凝固組織であり、室温で残留する δ は 0.2% 以下と極めてわずかであった。初層 (root pass) 溶接金属と最終層 (cap pass) 溶接金属では残留 σ/χ 量などで若干、異なるものの、基本的には同じであり、その典型的な組

織を Fig. 6 に示す。

次に, Ni 基溶接材料 2 種 (B, C) を用いた溶接継手の初層及び最終層の典型的な組織の比較を Fig. 7 に示す。試作 Ni 基—高 Mo—N 添加系(B)による溶接部は, 比較的母材稀釈の少ない第 2 層のみならず稀釈の大きい初層においても, 完全 γ 凝固組織であり, Fig. 5 で点線で示した溶接部凝固組織予測が妥当であることが示された。他方, Alloy 625 溶接材料(C)を用いた溶接部では, 稀釈の少ない第 2 層でも, 凝固の樹間に棒状あるいは

Fig. 6 Typical weld microstructure of the weldment by the filler metal A (22Cr-25Ni-9Mo-0.3N)

vermicular 状の析出物 (Ni_3Nb , Laves, NbC) が認められたが, さらに母材稀釈の大きい初層では, 図に示

Fig. 8 Critical Pitting Temperatures of the welds in 10% ferric-chloride solution

Fig. 7 Typical SEM microstructures of cap pass and root pass of the weldment by filler metal B (22Cr-60Ni-9Mo-0.1N) and C (Alloy 625)

のように、析出は凝固の樹間に連続的で、極めて著しい。析出としては Laves 相、NbN 等が認められたが、これは Fe 基母材稀釈による Ni 量低下によるためと、母材からの N 富化に因ると考えられた。今回検討した 2 種の Ni 基溶接材料では、溶接継手部の組織が大きく異なる点が重要である。

3.2 耐孔食性

Fig. 8 は、各溶接継手の CPT 平均値を図示したものである。母材の CPT は 65~70℃であった。溶接継手では、試作高 Mo 共金系溶接材料(A)による溶接継手の CPT が約 50℃と母材より低かった。一方、Ni 基—高 Mo—N 添加系(B)及び Alloy 625 溶接材料(C)による溶接継手の CPT は 60~70℃の範囲であり、これら溶接材料を用いることにより、継手溶接部ではほぼ同等の耐孔食性が得られることがわかった。また、これらの Ni 基溶接材料による全溶着金属の CPT は、いずれも 85℃以上と極めて高く、母材以上の優れた耐孔食性を示すのに対し、母材を溶材添加無しで TIG メルトランした溶接部 (Autogenous Weld) の CPT は、45℃と極めて低いことがわかった。したがって、上記の Ni 基溶接材料による継手溶接部の耐孔食性 (CPT) がこの間であることは、継手溶接部の耐孔食性が、母材稀釈の強い影響を受けていることを示している。すなわち、高耐食高 Mo ステンレス鋼の溶接においては、溶接材料の使用が不可欠であり、継手溶接部の耐孔食性向上には母材稀釈低減、溶材の十分な添加が重要である。逆に、レーザー溶接 (LBW) など母材をそのまま溶融・凝固させる溶接法では、溶接部の耐孔食性は極めて低く、耐食構造物への適用上、問題となると考えられる。なお、比較のために調べた汎用 Type 317L 溶接部の CPT は、約 25℃であった。

一方、いずれの溶接継手においても、孔食の発生は母材稀釈の大きい初層溶接金属で支配的に見られ、溶接材料添加が多く、母材稀釈の少ない最終層での発生は見られなかった。初層での孔食発生例を Fig. 9 に示す。ミクロ的には、孔食は Fig. 10 に示すように、主に凝固 dendrite 樹芯部から選択的に発生し伝播した様子が観察

Fig. 9 Preferential pitting corrosion at root pass weld

Fig. 10 Micro-morphology of pits in the welds

Table 2 Mechanical properties of the weldments

Filler	CVN Energy at 0℃ (J/cm ²)	Tensile Property		Bending	
		UTS (MPa)	Fracture	Face	Root
A	24	787	weld	no good	good
B	186	747	weld	good	good
C(Alloy 625)	37	777	weld	no good	no good
Base	—	790	—	—	—

された。溶接継手の初層での孔食発生は Fig. 1, Fig. 5 からも予測されるものであり、Fe 基母材の稀釈増加に伴い Mo などの合金量が低減し、かつ、凝固時のミクロな負偏析が増大することが理由といえる。また、Fe 基共金溶接材料(A)を用いた場合の CPT が相対的に低いのは、Ni 基溶接材料を用いた場合と比較して Cr, Mo の偏析傾向が大きく、ミクロ的には樹間の Cr, Mo 量低下が大きいためと考えられた。

3.3 機械的特性

Table 2 は、各溶接継手の衝撃靱性、引張強度及び曲げ特性を示したものである。

衝撃靱性 (シャルピー吸収エネルギー: vE, 0℃) は、試作高 Mo 共金系(A)及び Alloy 625 溶接材料(C)による溶接継手で低かった。これは、溶接凝固まま組織中の脆い金属間化合物の析出に因るものである。一方、溶接凝固まで γ 単相組織となる、Ni 基—高 Mo—N 添加系(B)による溶接継手は十分な靱性を示した。また、母材板厚を変えた実験では、上述のような溶接部の靱性の格差は、板厚が薄いほど顕著であり、薄板溶接継手ほど母材稀釈に伴う析出の影響が顕在化すると考えられた。

引張強度については、試作 Ni 基—高 Mo—N 添加系(B)による溶接部が、他二者による溶接部と比較し若干低かった。しかし、いずれも 6% Mo 鋼母材の ASTM 規格 (ASTM A 240-S 31254, TS $\geq$ 66.3 kg/mm²) は満たしており、十分な溶接継手強度といえる。なお、継手引張の破断位置は、いずれの溶接材料を用いた場合も溶接金属であった。

曲げ試験での性能比較では、金属間化合物の析出の著しい試作高 Mo 共金系(A)及び Alloy 625(C) による溶接継手が低かった。この両者では、いずれも表曲げ時に割れ発生が認められた他、Alloy 625 による溶接継手では裏曲げ時にも割れが発生した。一方、試作 Ni 基—高 Mo—N 添加系(B)による溶接継手は、表・裏曲げ、いずれにおいても割れの発生は見られず、良好な曲げ延性を示し

た。Alloy 625 による溶接部で、特に裏曲げ時にも割れが見られたのは、Fig. 7 に示した析出の影響がかなり大きいためと考えられた。Fig. 11 にそれぞれの曲げ試験片外観を示す。

3.4 溶接部の割れ感受性

各溶接材料による溶接部の、バレストレイン試験による総割れ長さ、最大割れ長さの結果を Fig. 12 に示す。

割れ感受性は Alloy 625(C) 溶接部が最も高い。一方、試作高 Mo 共金系(A)、Ni 基—高 Mo—N 添加系(B)溶接部は割れ感受性が低く、高温割れが実用的に問題ない

Type 317 L 溶接部とはほぼ同等程度であった。Alloy 625 溶接部の割れ感受性の高さは従来より報告されており、その主要因に凝固粒界に沿った Nb, Ti, Mo 等の偏析・析出が挙げられている^{9,10)}。確かに、バレストレイン試験で発生した割れ部の EPMA 線分析では、割れ部分に Nb, Mo の大きな濃化が検出された。また、Alloy 625 溶接材料(C)を用いた 6% Mo ステンレス鋼の実際の溶接継手では Fig. 13 に示すような高温ミクロ割れの発生が観察された。他方、試作共金系(A)、試作 Ni 基(B)の溶接部の比較的低い割れ感受性は、これら Nb, Ti など

Fig. 11 Appearance of the welded joints after bending test

Fig. 12 Vareststraint test results for the filler metals used

Fig. 13 Micro-fissures observed in the weldments by the filler metal C (Alloy 625)

含まず、かつ有害な不純物元素 (Si, P, S) を低減していることによると考えられた。なお、バレストレイン試験による割れ感受性評価結果は、T 型隅肉溶接を用いた高温割れ試験によっても確認された¹¹⁾。

4. 結 論

代表的な高 Mo 高耐食ステンレス鋼である 6% Mo ステンレス鋼 (Fe-20 Cr-18 Ni-6 Mo-0.2 N) の溶接を、試作高 Mo 共金系 (Fe-22 Cr-24 Ni-9 Mo-0.3 N)、試作 Ni 基—高 Mo—N 添加系 (22 Cr-Ni-9 Mo-0.1 N)、および Alloy 625 (22 Cr-Ni-9 Mo-3.5 Nb-Ti) の 3 種の溶接材料を用いて検討した。その結果、以下の知見を得た。

① 試作 Ni 基—高 Mo—N 添加系溶接材料 (22 Cr-Ni-9 Mo-0.1 N) を、高 Mo 化による溶接部耐食性の改善、高 Ni 化による高 Mo 固溶確保・ γ 相安定化、N の添加による母材高稀釈率部の γ 相安定化、の考え方に基ずき設計した。

② 試作 Ni 基—高 Mo—N 添加系および Alloy 625 系の Ni 基高 Mo 系の溶接材料を用いることにより、塩化物環境で、母材と同等レベルの溶接部耐食性を得ることができた。

③ 溶接継手における孔食発生は、主に初層溶接部に見られ、母材稀釈が継手孔食性を支配していた。このことから、溶接部耐食性確保のために、溶接時に十分な溶接材料の添加が重要である。

④ 試作高 Mo 共金系および Alloy 625 系溶接材料による溶接部は、凝固組織中に、金属間化合物などの析出を有し、そのため靱性・延性が低かった。一方、継手溶接部全域において完全 γ 化を図った Ni 基—高 Mo—N 添加溶接材料による溶接部は、良好な靱性、延性を示した。

⑤ Alloy 625 溶接部は、高温割れ感受性が高く、実際の 6% Mo ステンレス鋼溶接時にもマイクロ割れの発生が認められた。一方、試作溶接材料 2 種の溶接部は、Type 317 L 溶接部と同等の良好な耐高温割れ性だった。

参 考 文 献

- 1) A. J. Sedriks: Corrosion resistance of austenitic Fe—Cr—Ni—Mo alloys in marine environments, Int. Met. Rev., 27 (6), 1982, p. 321
- 2) A. Garner: Corrosion of high alloy austenitic stainless steel weldments in oxidizing environments, Material Performance, 21 (8), 1982, p. 9
- 3) 小川, 他: オーステナイトステンレス鋼溶接金属の耐孔食性におよぼす Mo と N の影響, 溶接学会誌 49 (8), 1980, p. 564
- 4) 小関, 小川: 高合金溶接金属の組織および耐食性におよぼす化学成分の影響, 溶接冶金研究委員会 WM-1223-88, 1988
- 5) 小関, 小川: 6% Mo オーステナイト系ステンレス鋼の溶接性, 溶接学会全国大会講演概要, 43, 1988, p. 382
- 6) 小関, 小川: Cr—Ni—Fe—Mo 高合金の溶接凝固の検討, 溶接学会誌, 投稿中
- 7) N. Suutala and M. Kurkela: Localized corrosion resistance of high alloy austenitic stainless steels and welds, STAINLESS STEEL '84, TIM, 1984, p. 240
- 8) T. Takalo et. al.: Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds, Met. Trans. A, 10 A (8), 1979, p. 1173
- 9) 中尾, 篠崎: Ni 基超耐熱合金の凝固割れ感受性の評価, 溶接学会全国大会講演概要, 37, 1985, p. 186
- 10) M. J. Cieslak et. al.: The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of Nickel base alloy weld metal, Met. Trans. A, 17 A (12), 1986, p. 2107
- 11) 吉田康之, 他: 私信
- 12) H. J. Beattie and W. C. Hagel: Compositional control of phase precipitating in complex austenitic alloys, Trans. AIME, 233 (2), 1965, p. 277

応力緩和におよぼす合金元素および変態温度の影響*

—変態超塑性による応力緩和 (第 2 報) —

村田博隆**, 加藤 昇***, 田村 博***

Effect of Alloying Elements and Transformation Temperature on Stress Releasement*

—Stress Releasement by Transformation Superplasticity (Part 2)—

by Hirotaka Murata**, Noboru Kato*** and Hiroshi Tamura****

In the previous report it was proved that the stress releasement mainly occurred by transformation superplasticity compared with by transformation expansion under some conditions. For example one of conditions is the case that the much amount of thermal stress is generated in spite of a small transformed area.

In the present study, in order to obtain the suitable conditions which make most use of the stress release-

*原稿受付 平成 2 年 4 月 16 日 昭和 61 年度秋季全国大会で発表

**正 員 横河メディカルシステム(株) Member, Yokogawa Medical System, Ltd.

***正 員 東京工業大学 Member, Tokyo Institute of Technology

****正 員 日本大学 Member, Nihon University