

(技術資料)

最近のNi基合金及びステンレス鋼溶接材料の開発状況

Recent Development of Welding Consumables for Ni-base Alloys and Stainless Steel



河田純一*1
Junichi KAWATA



福田和博*2
Kazuhiro FUKUDA



菅原大志*3
Hiroshi SUGAHARA



山下 賢*1
Ken YAMASHITA

Ni alloys are being increasingly used in the energy industry. Lately, the specifications of flux-cored wires (FCW) for Ni alloys have been established not only in AWS, but also in JIS. This indicates that the welding metal is being used increasingly due to strong demand in the industry. Ni alloy has excellent mechanical properties at temperatures ranging from extremely low to high. Having fully austenitic microstructure, however, Ni alloy is susceptible to hot cracking; hence its welding parameters are restricted. We have focused on balanced mechanical properties and weldability to develop advanced welding consumables for Ni alloys. Duplex stainless steel has been used in the fields of chemical machinery and offshore structures, etc. In these fields, both high strength and high corrosion resistance are required. Duplex stainless steel has several advantages, e.g., favorable corrosion resistance, high tensile strength and good economic performance, thanks to its relatively low Ni content. In addition, duplex stainless steel is available in different grades depending on its chemical composition. In recent years, FCWs have been developed for lean duplex and super duplex.

まえがき = 従来、耐食性や耐熱性を必要とする溶接構造物の母材には、Ni基合金やステンレス鋼が用いられてきた。近年、エネルギー需要の高まりを背景に、より高温領域での使用を想定した化工機や、より厳しい腐食環境下での使用を想定した海洋構造物が増えてきており、Ni基合金やステンレス鋼にも新しい用途や鋼種が増えている。このような母材の多様化を背景に、当社ではNi基溶接材料および二相ステンレス鋼用溶接材料の充実化を図っている。

本稿では、9%Ni鋼液化天然ガス（以下、LNGという）タンク用Ni基合金溶接材料および水門・海洋構造物用二相ステンレス鋼溶接材料の開発状況について解説する。

1. 9%Ni鋼LNGタンクの海外市場向け溶接材料の開発

LNGは、環境負荷が他の化石燃料と比較して小さく、世界的にその消費量が増大傾向にある。LNGは-162℃の極低温で貯蔵されるため、地上式タンクの場合、母材

には強度と低温じん性に優れる9%Ni鋼が使用される。また、その溶接材料としては、現地施工において溶接のまま高じん性が得られるNi基合金溶接材料が適用されている。

表1に9%Ni鋼LNGタンクの溶接施工法例を示す。LNGタンクの溶接では、下向き、立向き上進（以下、立向きという）、横向きなどの溶接姿勢ごとに最適な施工法が適用されている。溶着速度が大きいサブマージアーク溶接（以下、SAWという）は溶接線の長い側板横向き継手に最適な溶接法であり、LNGタンク建設の黎明（れいめい）期から採用されている。側板立向きの溶接は、国内ではガスタンクステンアーク溶接（以下、GTAWという）が、海外では被覆アーク溶接（以下、SMAWという）が主に適用されている。近年では、機械的性質および耐高温割れ性に優れたガスメタルアーク溶接、とくにフラックス入りワイヤ（以下、FCWという）が開発され、適用が進んでいる。

9%Ni鋼用のNi基合金溶接材料には様々な種類があ

表1 9%Ni鋼LNGタンクの溶接施工法
Table 1 Welding process of 9%Ni steel LNG tank

Component	Side shell	Side shell	Bottom plate	Roof frame
Primary welding position	Vertical upward	Horizontal	Flat Horizontal fillet	Horizontal fillet
Welding process (Japanese tank)	SMAW Auto GTAW	SAW	SMAW	SMAW SAW GMAW(FCW)
Welding process (Foreign tank)	SMAW GMAW(FCW)	SAW	SMAW GMAW(FCW)	*1

*1: Low alloy steel roof and Aluminum suspended deck is applied to foreign tank.

*1 溶接事業部門 技術センター 溶接開発部 *2 KOBE WELDING OF KOREA CO.,LTD. *3 溶接事業部門 生産センター 生産技術室

る。基本的にはNiを60%以上含有し、Cr、MoあるいはNbなどを添加することで強度を高め、完全オーステナイト組織、かつ低C、低Nとすることで極低温におけるじん性を確保していることを特長としている。SMAW用の溶接材料としてはNi-Cr-Nb系のインコネル合金系（インコネルは、Huntington Alloys Canada Limitedの商標）が主であり、海外市場ではENiCrMo-6の適用実績が多い。この成分系の被覆アーク溶接棒は、純Ni心線を使用し、被覆剤から合金成分を添加する設計（以下、純Ni心線タイプという）が一般的となっている。これは、純Ni心線の電気抵抗が共合金系心線と比較して低いことから、高電流でも棒焼け現象を気にすることなく高能率の施工が可能であるためである。

SAW用溶接材料は、適用するワイヤにAlloy 625成分に相当するERNiCrMo-3タイプやAlloy C276成分に相当するERNiCrMo-4が採用されている^{1), 2)}。本章では、主に海外の9%Ni鋼LNGタンク施工向けに開発したNi基溶接材料について解説する。

1.1 被覆アーク溶接棒PREMIARCTM注1) NI-C6Jの開発

ENiCrMo-6成分系SMAW開発にあたって、前述のごとく、棒焼け現象が起こりやすく高能率施工が可能な純Ni心線タイプでの検討を行った。

従来の純Ni心線タイプは、気孔欠陥が発生しやすい傾向があった。例として、開先角度60°の溝を設けた9%Ni鋼を横向き姿勢で溶接し、断面マクロを観察した結果を図1に示す。横向きまたは上向き溶接姿勢では、溶接中の溶融池内部に発生した気孔が開先の壁にトラップされやすく、気孔欠陥の発生が顕著である。

そこで、当社では研究開発を進め、純Ni心線から脱酸成分を積極的に添加することで、脱酸成分が溶融池到達前に酸化消耗することを抑制し、効率よく溶融金属中の脱酸を促進して気孔欠陥を大幅に低減することを見いだした。今回開発したPREMIARCTM NI-C6J（以下、NI-C6Jという）は上記の成果を利用したものである。脱酸成分を添加した純Ni心線と被覆剤成分を最適化することにより、純Ni心線タイプでありながら、横向きまたは上向き溶接姿勢であっても気孔欠陥発生量が少なく、良好な機械的性質の継手が得られる。NI-C6Jの上向き姿勢における耐気孔欠陥性の一例として、X線透過試験により観察された0.4 mm以上のキズをプロットした結果を図2に示す。従来の当社製純Ni心線タイプと比

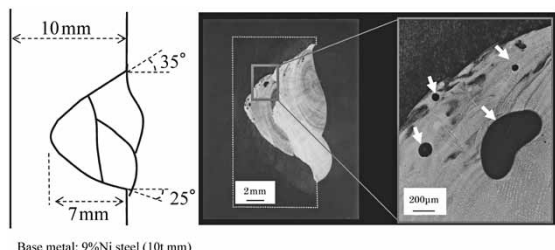


図1 横向姿勢における気孔欠陥発生例
Fig. 1 Typical porosity location at horizontal welding position (Conventional ENiCrMo-6 type SMAW, 4.0 φmm, AC, 160 A)

較して、NI-C6Jでは耐気孔欠陥性が顕著に改善されていることが分かる。

NI-C6Jの継手溶接試験結果一例を表2に示す。断面マクロから十分な溶込みが得られており、気孔欠陥や融合不良などの溶接欠陥がないことが確認できている。継手引張試験において、引張強度は690 MPa以上となっており、-196℃における衝撃吸収エネルギーは平均で55 Jを超えている。したがって、海外9%Ni鋼LNG案件で適用されるAPI620などの規格要求に対して十分な値が得られているといえる。

1.2 SAWフラックスおよびワイヤ PREMIARCTM PF-N5 / PREMIARCTM US-609Sの開発

Alloy 625やAlloy C276は優れた耐食性を有するNi基合金として1960年代に開発され、石油化学や化学工業のプラント配管などで幅広く適用されている³⁾。これらのNi基合金は現在では汎用的な成分となり、調達が容易で極低温における機械的性質に優れる。このため、海外での9%Ni鋼LNGタンク施工においては、SAW用ワイヤ成分にはAlloy 625系に相当するERNiCrMo-3タイプ、あるいはAlloy C276系に相当するERNiCrMo-4タイプが適用されている。

ERNiCrMo-3タイプの合金は強度に優れるものの、Nbを含有しているために凝固割れ感受性が高い。そこで、当社では横向きSAW用ワイヤに適用する成分系の検討にあたり、高電流かつ高速度で溶接を行う場合でも凝固割れが発生しづらいERNiCrMo-4成分系を採用し、開発を進めた。

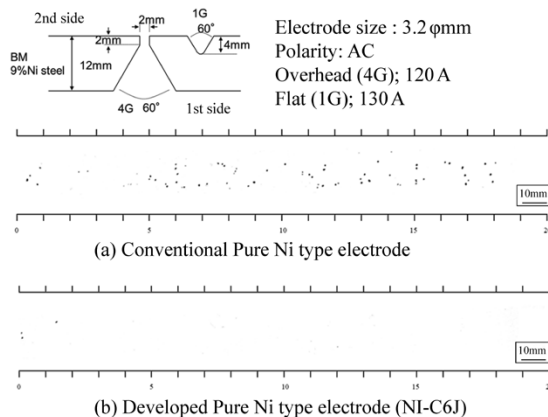
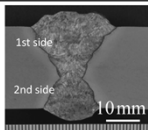


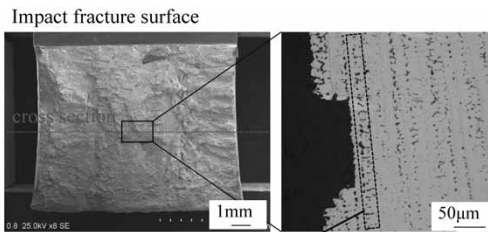
図2 NI-C6Jの上向き姿勢における気孔欠陥
Fig. 2 Typical porosity of NI-C6J at overhead position (The black dots indicate the location of porosity)

表2 NI-C6Jの継手溶接試験結果
Table 2 Typical results of NI-C6J weld joint test

Cross-sectional Macro structure	Tensile strength of weld joint (MPa)*1	Absorbed energy of weld metal at -196℃(J)*2	Longitudinal bend test
	736	112, 114, 107 (Avg. 111)	Acceptable

Base metal: 9%Ni steel (25 t mm)
Electrode: NI-C6J 3.2 mm, Welding position: Vertical upward (3G)
Welding condition: AC 110~120 A-23~24 V-3.3~6.0 cm/min.
*1: Specimen size; ASME SEC IX QW150
*2: 10 × 10 mm, 2 mm V notch, Notch location; Center of weld metal
Specimen location 1/2t (t=25 mm)

脚注1) PREMIARCTM (PREMIARCTM) は当社の商標である。



SEM-EDX(mass%)

C	Si	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Al
5.2	0.9	51	15	16	6.5	3.5	0.8

cf. All weld metal(ICP, mass%) C:0.030, Si:0.41, Al: 0.10

図3 ERNiCrMo-4成分系の衝撃試験片のSEM-EDX観察結果
Fig.3 SEM-EDX observation result of ERNiCrMo-4 weld metal impact test piece

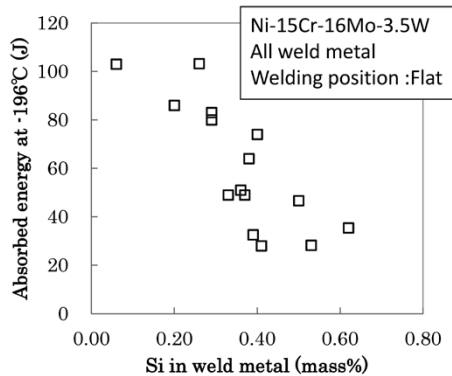


図4 ERNiCrMo-4成分系における溶接金属中Siと衝撃吸収エネルギーの関係
Fig.4 Relationship between Si and absorbed energy of ERNiCrMo-4 weld metal

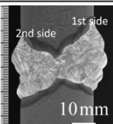
ERNiCrMo-4成分系溶接金属では、デンドライト境界部に μ , P相といったじん性や延性に悪影響を及ぼす金属間化合物が生成しやすいという問題がある^{4), 5)}。このため、これらの金属間化合物の生成に寄与するSiなど⁶⁾に着目して開発を行った。ERNiCrMo-4成分系の衝撃試験片の破面をSEM観察したところ、き裂は金属間化合物に沿って進展しており、金属間化合物には、C, Si, Alなどが濃化していることが確認できた(図3)。図4にERNiCrMo-4成分系における溶接金属中Siと衝撃吸収エネルギーの関係を示す。溶接金属中のSiを低減することにより、溶接金属の衝撃吸収エネルギーが向上した。これらの知見と横向きでの溶接作業性を考慮したフラックス選定により、低温じん性と作業性に優れた横向きSAW用フラックスおよびワイヤPREMIARC™ PF-N5 / PREMIARC™ US-609S (以下、PF-N5 / US-609Sという)を開発した。PF-N5 / US-609Sの継手溶接試験結果の一例を表3に示す。NI-C6Jの継手試験結果と同様にPF-N5 / US-609Sにおいても、良好な継手引張強度と-196℃における衝撃吸収エネルギーについて、良好な値が得られている。また、断面マクロに示すように、横向き姿勢においても融合不良や気孔欠陥は発生しておらず、良好な溶込みが得られていることが分かる。

1.3 FCW PREMIARC™ DW-N625の改良

前述のようにLNGタンクの溶接施工では作業能率の向上を狙ったFCWの適用が進んでおり、とくに海外ではAlloy 625系に相当するENiCrMo-3タイプが主流とな

表3 PF-N5 / US-609Sの継手溶接試験結果

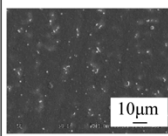
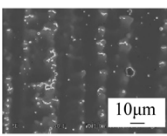
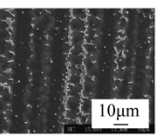
Table 3 Typical results of PF-N5 / US-609S weld joint test

Cross-sectional Macro structure	Tensile strength of weld joint (MPa)*1	Absorbed energy of weld metal at -196°C(J)*2	Longitudinal bend test
	783	106, 102, 100 (Avg. 103)	Acceptable

Base metal: 9%Ni steel (30mm)
Flux / Wire: PF-N5 / US-609S (2.4mm), Welding position: Horizontal
Welding condition: DCEP 300~360A-26V-30~55cm/min.
*1: Specimen size : ASME SEC IX QW150
*2: 10×10mm, 2mm V notch, Notch location: Center of weld metal
Specimen location 1/2t (t=30mm)

表4 Alloy625成分系のSEM観察結果と衝撃吸収エネルギー

Table 4 SEM observation and Absorbed energy results of Alloy625 type weld metal

		
Si = 0.22 mass% Nb = 3.35 mass%	Si = 0.38 mass% Nb = 3.58 mass%	Si = 0.83 mass% Nb = 3.89 mass%
vE-196°C = 102 J	vE-196°C = 58 J	vE-196°C = 15 J

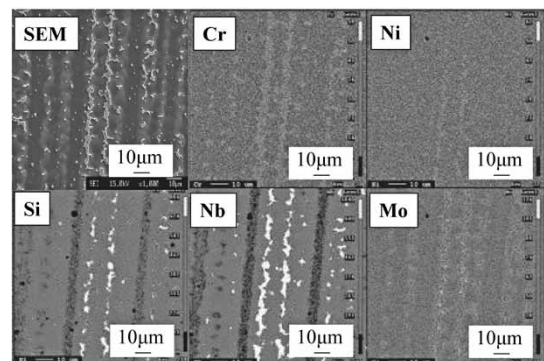


図5 EPMAによる析出物の観察結果
Fig.5 Precipitate observation by EPMA

っている。そうしたなか、当社従来材ENiCrMo-3に合致したFCWであるPREMIARC™ DW-N625 (以下、DW-N625という)の9%Ni鋼LNGタンクへの適用にあたっては、衝撃性能の向上が必要であった。Alloy 625系の化学成分を変化させた溶着金属のSEM観察を行ったところ、Si, Nbが高くなるほど溶着金属組織中に析出物が増加し、吸収エネルギーが低下する傾向が確認された(表4)。EPMA分析では、これらの析出物にはSiおよびNbが濃化していることが確認された(図5)。さらに、TEM観察によると、この析出物は硬くて脆(もろ)い金属間化合物であるLaves相{(Ni,Cr)₂(Mo,Nb)}と同定された。また、溶着金属成分と-196℃での吸収エネルギーの相関を重回帰分析で求めたところ、SiとNbの低減が衝撃性能の向上に有効であることが確認された(図6)。

つぎに、ENiCrMo-3タイプは高温割れ感受性が高いため、耐高温割れ性の改良についても検討した。溶接時の高温割れは凝固脆性温度領域(Brittle Temperature Range, 以下BTRという)で発生する。BTRは溶着金

属の成分で変化することが知られており、BTRを求めるための予測式（以下、BTR予測式という）が提唱されている⁷⁾。そこで、ENiCrMo-3タイプの溶着金属成分とBTRの関係を明確にすることを目的に、トランス・バレストレイン試験を行い、最大割れ長さをBTR予測式で整理した。結果を図7に示す。最大割れ長さとBTR予測式の間には良い相関が得られていた。この結果を元に、表5に示すように低BTRとなるようにDW-N625の成分系を調整した。図8に耐高温割れ性の比較

検討結果を示す。高温割れ感受性の評価は、JIS Z3115記載のC形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験（FISCO試験）に従って評価を行っており、耐高温割れ性の改善が確認された。

2. 二相ステンレス鋼用FCWの開発状況

二相ステンレス鋼は、フェライト相とオーステナイト相の比率がほぼ1：1となる金属組織となり、高い引張強度、優れた耐孔食性、すきま腐食性、および耐応力腐食割れ（SCC）性を有する。その優れた特性から海水淡水化プラントや油井管、化学関連設備、ケミカルタンカーなど幅広い用途に用いられている。

二相ステンレス鋼としてUNS S31803などに代表されるスタンダード二相ステンレス鋼が使用されてきた。近年は、安価なリーン二相ステンレス鋼、あるいは耐食性を向上させたスーパー二相ステンレス鋼の適用事例が増えている。当社では、多様化する二相ステンレス鋼材に対応したFCWを開発してきた。本章では、新たに開発したリーン二相ステンレス鋼およびスーパー二相ステンレス鋼用FCWについて解説する。

2.1 リーン二相ステンレス鋼用FCW

リーン二相ステンレス鋼は、従来のスタンダード二相ステンレス鋼と比較してNi、Moの含有量を低く抑えることにより、高強度を確保しつつ低コストも実現した成分系となっている。ステンレス鋼の耐孔食性の指標であるPRE（Pitting Resistance Equivalent：Cr+3.3Mo+16N，mass%）またはPREW（PREにWを含ませた改良式：Cr+3.3（Mo+0.5W）+16N，mass%）と比較すると、リーン二相ステンレス鋼のPREWはスタンダード二相ステンレス鋼よりも低い（表6）。したがって、リーン二相ステンレス鋼は、耐孔食性の観点から、スタンダード二相ステンレス鋼が適用される腐食環境での適用は難しい。しかしながら、図9に示すようにリーン二相ステンレス鋼の強度レベルは、SUS304（L）、SUS316（L）より高い。このため、リーン二相ステンレス鋼は安価かつ高強度の利点を生かして、SUS304（L）、

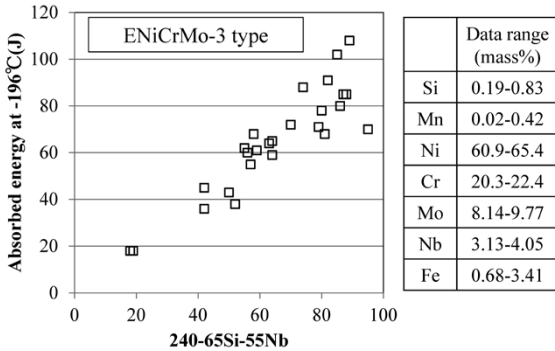


図6 ENiCrMo-3成分系の重回帰分析結果と衝撃吸収エネルギーの関係

Fig. 6 Relationship between Multiple regression analysis results and Absorbed energy of Alloy 625 type weld metal

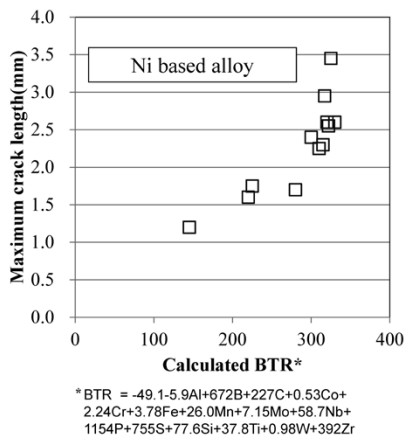


図7 最大割れ長さとBTR予測式の関係

Fig. 7 Relations of calculated BTR and maximum crack length

表5 耐割れ性改善に向けたENiCrMo-3成分系の化学成分の調整

Table 5 Adjustment of chemical composition of ENiCrMo-3 weld metal for improving crack resistance (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	BTR
Conventional	0.03	0.38	0.29	<0.01	0.003	62.8	22.2	8.6	3.59	334
Improvement	0.03	0.19	0.24	<0.01	0.005	64.5	20.7	8.7	3.38	306

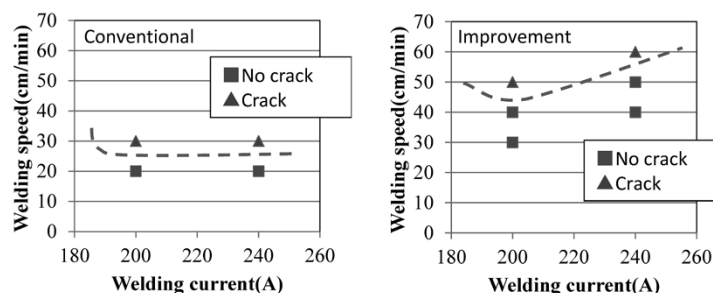


図8 ENiCrMo-3成分系の耐高温割れ性の改善

Fig. 8 Improvement of hot crack resistance of ENiCrMo-3 weld metal (Result of FISCO crack test* (Refer to JIS Z3155))

表6 各種二相ステンレス鋼の化学成分 (mass%)

Table 6 Typical chemical composition of duplex stainless steel (mass%)

Grade	UNS	C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	W	N	PREW
Standard duplex	S31803	0.02	0.5	1.5	0.4	22.1	6.0	3.0	-	0.12	33.9
Lean duplex	S82122	0.03	0.3	3.2	0.1	20.9	2.2	0.3	-	0.16	24.5
Super duplex	S32750	0.02	0.4	0.7	0.1	25.6	7.0	3.8	0.1	0.28	42.8

SUS316 (L) の代替として水門やケミカルタンカー等に採用されている。

リーニ二相ステンレス鋼の溶接には、母材に対して高グレードかつ高価な溶材とはなるが、スタンダード二相ステンレス鋼用E2209系 (23Cr-9Ni-3.5Mo-0.15N) 溶材を使用することができる。さらに、2010年にAWS規格にリーニ二相ステンレス鋼用のグレードとして追加されたE2307 (23Cr-7Ni-0.1N) を適用することができる。当社では、このE2307系溶材の新たな需要に対応してPREMIARC™DW-2307 (以下、DW-2307) を開発した。

SUS304,リーニ二相ステンレス鋼および熱影響部, E2307系FCW DW-2307の溶接金属, E2209系FCW PREMIARC™DW-329AP溶接金属の臨界孔食温度 (Critical pitting temperature, 以下CPTという) を図10に示す。S82122母材および熱影響部, DW-2307溶着金属の耐孔食性を比較すると, S82122母材熱影響部の耐孔食性が劣る結果となった。S82122母材熱影響部は, 溶接熱の影響でオーステナイト相・フェライト相の組織バランスが崩れ, 耐孔食性が劣化したものと考えられる。しかしながら, SUS304同等以上の耐孔食性を示しており, SUS304の代替用途として使用することは問題ないといえる。

2.2 スーパー二相ステンレス鋼用FCW

スタンダード二相ステンレス鋼と比べてCr, Mo, Nの添加量を高めて強度や耐食性を高めた鋼種がスーパー二相ステンレス鋼である。スーパー二相ステンレス鋼は, PREWが40以上となる二相ステンレス鋼であり, S32750などが代表鋼種である。スタンダード二相ステンレス鋼では使用に耐えられない厳しい腐食環境で, スーパー二相ステンレス鋼は用いられている。海水熱交換器配管や化学プラント配管などが適用例である。

スーパー二相ステンレス鋼の溶接にはE2594系 (25Cr-9Ni-4Mo-0.25N) などが適用される。ASTM A923では, スーパー二相ステンレス鋼溶着金属の孔食試験において試験温度40℃にて孔食発生なしとなること (CPT ≥ 40℃) が要求されている。図11に二相ステンレス鋼溶着金属のPREWとCPTの関係を示す。溶着金属のPREWが高くなるほどCPTが上昇し, おおむねPREW ≥ 40とすることでCPT ≥ 40℃となる。当社のスーパー二相ステンレス鋼用溶接材料は, 溶着金属成分を適正なPREWに調整することで優れた耐孔食性を有している。表7に本章で解説した当社の二相ステンレス鋼用FCWの溶着金属性能を示す。

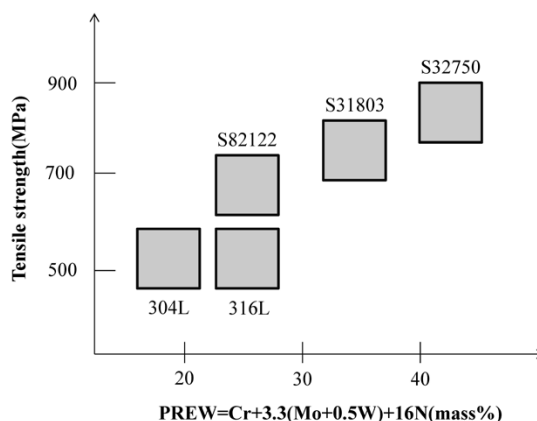


図9 各種ステンレス鋼のPREWと引張強さの関係

Fig.9 Relationship between PREW and Tensile strength of various stainless steels

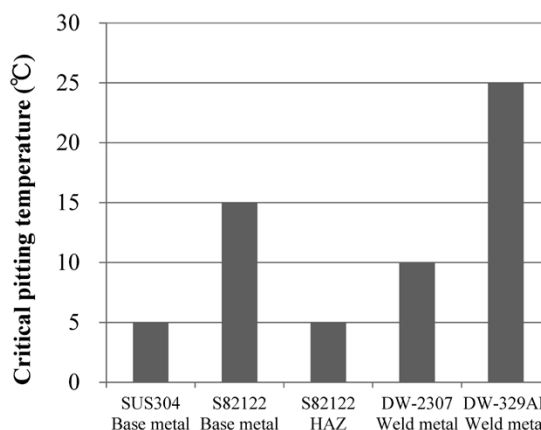


図10 リーニ二相ステンレス鋼母材,溶接材料のCPT

Fig.10 CPT of Lean duplex stainless steel base metal and weld metal

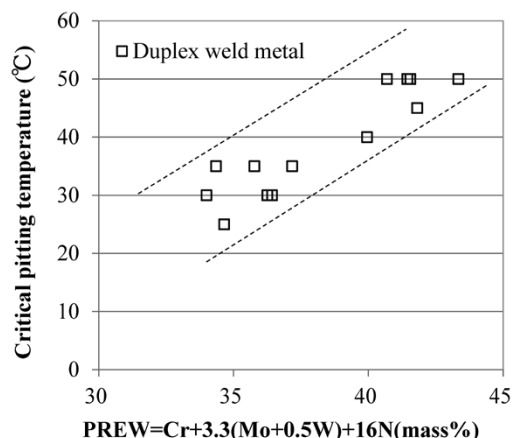


図11 二相ステンレス鋼溶接金属のPREWとCPTの関係

Fig.11 Relationship between PREW and CPT of duplex stainless steel weld metal

表7 当社の二相ステンレス鋼フラックス入りワイヤの溶着金属性能
Table 7 Typical properties of deposited weld metal of duplex stainless steel flux cored wire

Grade	Trade designation	AWS A5.22	Chemical composition of all weld metal (mass %)										TS (MPa)	El. (%)
			C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	W	N	PREW		
Standard duplex	DW-329AP	E2209 T1-1/4	0.02	0.62	0.77	0.04	22.9	9.2	3.5	<0.1	0.13	36.5	827	28
Lean duplex	DW-2307	E2307 T1-1/4	0.03	0.50	1.50	0.02	24.3	8.2	<0.1	<0.1	0.11	26.1	750	27
Super duplex	DW-2594	E2594 T1-1/4	0.03	0.49	1.15	0.04	25.7	9.5	3.8	<0.1	0.22	41.8	890	27

むすび = 本稿では、9%Ni鋼LNGタンク用のNi基合金溶接材料、および水門・海洋構造物用の二相ステンレス鋼用溶接材料について、最近の開発状況を解説した。溶接材料の開発は、各分野における新たな要求、課題に対して果敢にチャレンジすることで発展してきた。今後も、新しいニーズに対応できる溶接材料の開発を推進してゆく。

参 考 文 献

- 1) 片山典彦. 溶接学会誌. 2004, Vol.73, No.7, p.497-501.
- 2) 猪瀬幸太郎. WE-COMマガジン 第16号, 2015年4月. http://www-it.jwes.or.jp/we-com/bn/vol_16/sec_1/1-1.pdf, (参照 2017-04-14).
- 3) 菅原克生. 日本材料学会誌. 2015, Vol.64, No.1, p.57-62.
- 4) 篠崎賢二. 溶接学会誌. 2000, Vol.69, No.5, p.447-464.
- 5) 中尾嘉邦. 溶接学会誌. 1988, Vol.57, No.8, p.575-581.
- 6) J. N. Dupont et al. Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2009, p.16-20.
- 7) 篠崎賢二. 溶接学会誌. 2002, Vol.71, No.6, p.455-459.