

討23 ステンレスおよび非鉄クラッド鋼におけるNi中間材の役割

日本鋼管(株) 中研・福山研究所 ○津山青史 須賀正孝

福山製鉄所

多賀根章 伊沢徹

中央研究所

松本和明 末永博義

1. 緒言

ステンレスクラッド鋼および非鉄クラッド鋼においてしばしばニッケル中間材が使用されることがあり、その使用方法としてはメッキ、フォイルの挿入、および溶射がある。その目的は主として、①合せ材表面の高温酸化防止による接合特性の改善。②製造プロセス(圧延・熱処理)、熱間加工成形プロセスおよび高温使用による各種元素の界面相互拡散抑制による合せ材耐食性の確保などが挙げられる。しかしながら、著者らは熱間圧延クラッド鋼において、真空処理を前提としたスラブ組み立ておよび強圧下圧延など近年の製造技術を適用すればニッケル中間材は必ずしも必要でないことを確認した。本報では、合せ材としてオーステナイト(γ)系、フェライト(α)系およびマルテンサイト(M)系ステンレス鋼、ならびに白銅(9/1キュプロニッケル)およびニッケル銅合金を対象を絞って、クラッド鋼の接合強度、加工性、耐食性および溶接性に及ぼすニッケル中間材の影響について明らかにし、ニッケル中間材がいかなる場合に必要かについて報告する。

2. ステンレスクラッド鋼

2.1. C拡散および耐食性

種々の温度におけるCの拡散挙動は拡散方程式 $dc/dt = D \cdot d^2c/dx^2$ により支配される。この場合、Cの拡散速度は鋼中とニッケル中で大差はない。しかしながら、Cの活量係数はニッケル中において鋼中よりも約10倍高いので、化学ポテンシャルの平衡から、ニッケル中でのC濃度が1/10になるため、ニッケル中間材のC拡散抑制効果が期待できる。Photo 1に圧延ままおよび焼準-SR後のミクロ組織をニッケルフォイル有無で比較して示す。圧延ままのC拡散はニッケルフォイルの有無によらず小さく、両者に顕著な差は認められない。これはスラブ加熱の時点では、まだ冶金的に接合していないため、固体拡散が生じにくいことと、圧着圧延後においても拡散の起こりうる時間がわずかなためと考えられる。これに対し、焼準-SR材の場合、母材から合せ材へのC拡散はニッケルフォイルの無い方が顕著ではあるが、いずれの場合でも認められる。しかしながら、ここで注目すべき点は、ニッケルフォイルを挿入しても、C拡散が完全には防止できないことと、ニッケル中間材が無い場合でも、炭化物析出帯の幅は $100\mu\text{m}$ 程度、C含有量が上昇している範囲も高々 $200\sim 300\mu\text{m}$ (EPMAにより確認)にすぎず、合せ材表面まで拡散が及んでいないことである。なお、メッキはフォイルに比べて、膜厚が薄いため、C拡散抑制効果が小さいことを実験により確認している。いずれにせよ、耐食性の面ではFig. 1のEPR試験結果に示すように熱処理後においても、合せ材表面の耐食性はニッケル中間材有無によって影響されないこと、および各種熱酸腐食試験においても、合せ材表面の耐食性はニッケル中間材の有無とは無関係であることを確認している³⁾。

2.2. 接合強度および加工性

熱間圧延ステンレスクラッド鋼の接合特性を阻害する要因の一つとしてスラブ加熱時にステンレス鋼表面に形成

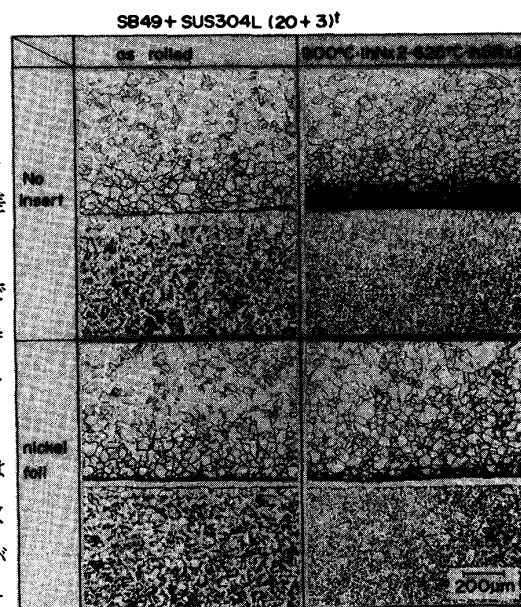


Photo 1 Effect of nickel foil on microstructures

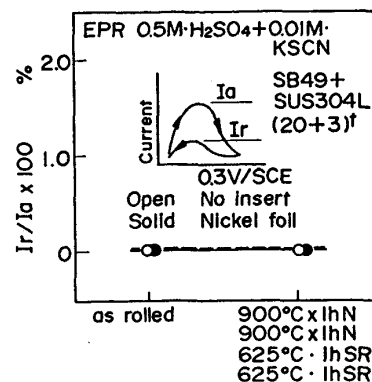


Fig. 1 Effect of nickel foil on reactivation ratio at surface of cladding metal

されるクロム酸化物がある。したがって、スラブ組み立ての前工程でステンレス鋼表面をニッケルメッキし、高温酸化を防止するのは、接合特性改善法の一つである。しかしながら、Photo2に示すように、組み立てスラブ内部を真空処理するとニッケルメッキしない場合でも、クロム酸化物の生成は著しく抑制される。したがって、真空処理を前提としたステンレスクラッド鋼の製造においてはクロム酸化物生成防止の意味でのニッケルメッキは必要でない。

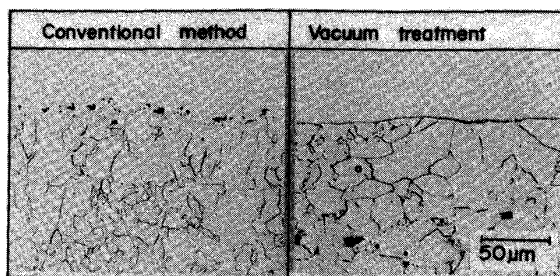


Photo 2 Effect of vacuum treatment on chromium oxide formation at interface

Fig. 2 にはスラブ組み立て時の真空処理を実施したγ系、

α系およびM系ステンレスクラッド鋼について種々の焼準およびSRの繰返し熱処理後のせん断強度の変化を示す。いずれも高いせん断強度が得られており、ニッケルフoilの影響は認められない。つまり、界面でのC拡散が生じた材料においても、元々、十分な接合強度が得られている場合はせん断強度は劣化しないことが明らかである。また、Fig. 3 には高温

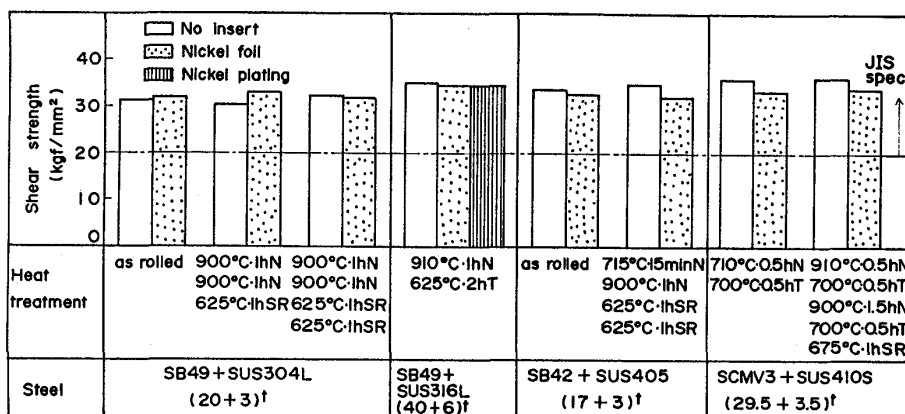


Fig. 2 Effect of intermediate nickel layer on shear strength of stainless clad steels

長時間保持によるせん断強度の変化を示すが、450°Cで10000時間後においてもせん断強度の低下は無く、ニッケルフoilの影響は認められない。なお、実際の熱間加工性を調査する目的で実施した熱間スピニング鏡板成形においても、ニッケルフoilの有無によらず剥離などの欠陥は認められず、Table1に示すように加工後、加工—SR後においても高いせん断強度が得られた。以上の結果から、通常の熱処理および加工に対しては、ニッケル中間材が無くても十分な接合特性が確保できることが明らかとなった。また、高温長時間使用に対しても本実験で調査した程度の温度範囲ならばニッケル中間材は必要ないものと推定される。

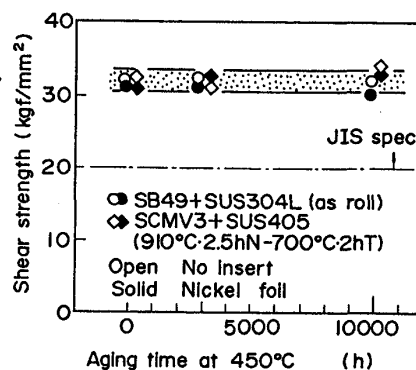


Fig. 3 Effect of nickel foil on shear strength after long term aging

2.3. 溶接性

ステンレスクラッド鋼の溶接性評価試験として、突合せ継手の側曲げ試験と十字継手引張試験を実施した。γ系、α系およびM系ステンレスクラッド鋼ともにニッケル中間材の種類、有無によらず溶接による接合界面の剥離・割れは認められず、Table 2に示すように曲げ延性および板厚方向の引張に対しても十分な強度を有している。特に、中板/つかみ板(W/t)の比が1.0の時でも、ニッケル中間材が無い場合は、界面剥離が生じていない。Photo3

Table 1 Shear strength of head plate formed by hot spinning(kgf/mm²)

	Position (Reheating temp. of hot spinning)							
	Middle (200~300°C)		Crown (450~550°C)		Knuckle (700~750°C)		Flange (800~850°C)	
Intermediate nickel layer	none	foil	none	foil	none	foil	none	foil
as formed	37.2	35.7	36.3	35.2	36.5	33.7	35.9	33.6
after SR	36.5	33.8	34.9	35.1	31.9	32.8	34.9	33.5

A516-65 + SUS316L (10+3)[†]

3260 Inside diameter × 853 Height (38 Flange length) mm

SR: 625°C-0.5h

にはその一例としてニッケル中間材を使用していないγ系ステンレスクラッド鋼の十字継手引張後の外観を示す。以

Table 2 Welded joints performances of stainless clad steels

Steel	Thick. (mm)	Intermediate nickel layer	Side bend ⁴⁾ (as weld)	Tensile test of double tee ⁵⁾ fillet welded joint (after SR)	
			$r = 2.0^{\circ}$	T S (kgf/mm ²)	fractured position
SB49 + SUS316L	40+6	none	good	49.9	base plate
		plating	good	49.7	base plate
		foil	good	49.9	base plate
SB42+ SUS405	17+3	none	good	46.0	chuck plate
SCMV3	15+3	none	good	62.3	chuck plate
SUS410S	29+3.5	foil	good	56.9	base/clad interface

1) 910°C·1hN-625°C·2hT-Weld (-620°C·4h SR)

2) 910°C·10minN-910°C·10minN-Weld (-625°C·2h SR)

3) 910°C·10minN-730°C·20minT-930°C·3hN-675°C·1.5hT-Weld (-675°C·4.8h SR)

4) SMAW 110~130A-24V-15cpm (cladding metal)

5) SMAW 170~210A-24V-15cpm

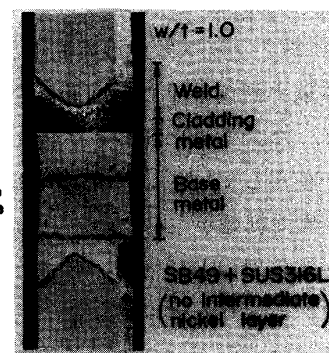
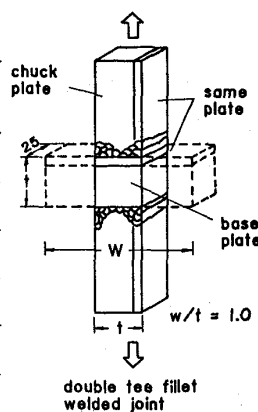


Photo 3 Appearance of tensile test specimen of double tee fillet welded joint

上の結果から、突合せ継手のように比較的拘束の緩い場合はもち論このと、十字継手のように拘束が厳しい場合においても、溶接性改善に対するニッケル中間材の必要性は認められない。

以上、耐食性、接合特性および溶接性など種々の観点から調査・検討した結果、ステンレスクラッド鋼に関してニッケル中間材の必要性は小さいと結論される。

3. 非鉄クラッド鋼

3.1. C, Fe, CuおよびNi拡散

非鉄クラッド鋼の問題としてCのみならず母材から合せ材へのFe拡散、あるいは合せ材から母材へのCu, Ni拡散が生じると耐食性の劣化あるいは割れが発生する場合がある。Photo 4に900°C熱処理後の9/1キュプロニッケルおよびニッケル銅合金クラッド鋼・ニッケル中間材無しのマイクロ組織を示す。両鋼とも母材側の脱炭層は認められず、圧延ままのみならず熱処理後においても、母材から合せ材へのC拡散はほとんど生じていない。また、Fig. 4のEPMAによる線分析結果からは、熱処理後においてもFe, CuおよびNiの相互拡散領域は高々10μm程度であることがわかる。したがって、合せ材表面の耐食性に及ぼすニッケル中間材の影響は無いと推定される。

3.2. 接合強度

Fig. 5に熱処理によるせん断強度の変化を示す。圧延ままに比べ、熱処理後のせん断強度はやや低下するものの、いずれもJIS規格値を上回る値が得られており、ニッケルフォイルの影響は認められない。なお、ニッケル銅合金に比べ、キュプロニッケルクラッド鋼のせん断強度が低いのは、キュプロニッケルそのもののせん断強度が低いためと考えられる。また、曲げおよび冷間鏡板成形を実施し、ニッケル中間材が無

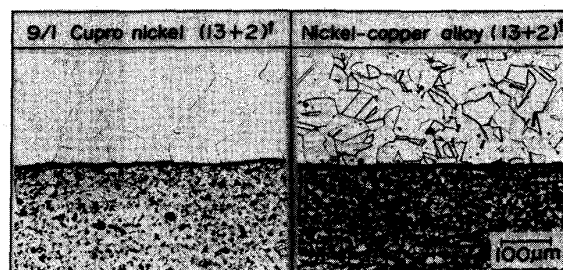


Photo 4 Microstructure after normalizing; 900°C·30min (no intermediate nickel layer)

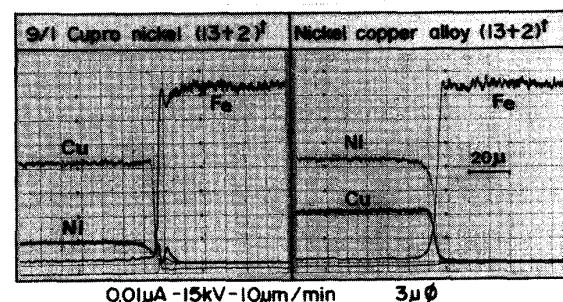


Fig. 4 EPMA analysis at interface after normalizing; 900°C·30min (no intermediate nickel layer)

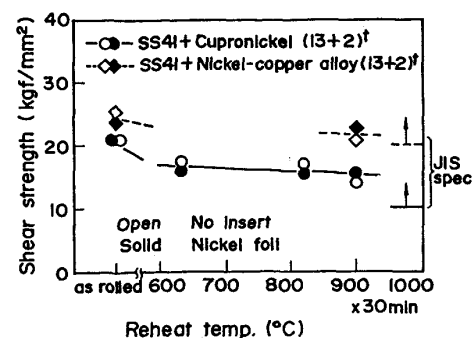


Fig. 5 Effect of nickel foil on shear strength of non-ferrous metal clad steels

い場合でも、加工性に関しななら問題ないことを確認している³⁾。Table3 Welded joints performances of non-ferrous metal clad steels

3.3. 溶接性

非鉄クラッド鋼の溶接性の評価試験として突合せ継手の側曲げ試験と隅肉継手の断面観察を実施し、剥離および割れの有無を確認した。Table3およびPhoto5に示すように、ニッケル中間材を使用していないキュプロニッケルクラッド鋼でのみ熱影響部での界面剥離が生じた。これは、中川らの結果⁴⁾とも一致している。この理由として、キュプロニッケルにおけるFeの固溶量がニッケルやニッケル銅合金に比べ少ない⁵⁾ことから、ニッケル中間材がない場合は、界面近傍での相互拡散により、Cu-Ni-Feの三元系組成になっているため、溶接熱サイクルにより、Fig.6⁶⁾に示すように α Feが600℃前後で粒界に析出し、熱間延性が低下したことにより、剥離したものと考えられる。以上の結果から、キュプロニッケルクラッド鋼においては、溶接熱影響部の剥離防止のため、母材から合せ材へのFe拡散抑制効果を有するニッケル中間材の使用が必須である。

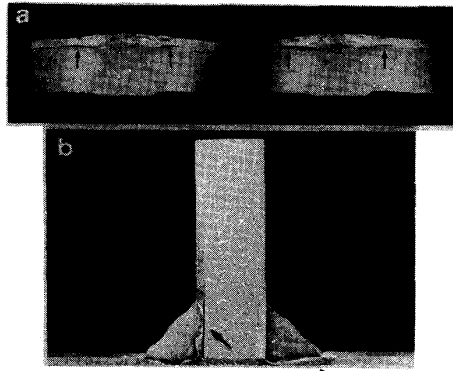


Photo 5 Appearance of welded joints (Cupronickel clad steel: no intermediate nickel layer)
a) Butt weld. b) Fillet weld.

4. 結言

ステンレス(γ 系, α 系, M系)ク

ラッド鋼および非鉄(9/1キュプロニッケル, ニッケル銅合金)クラッド鋼において、ニッケル中間材の必要性について、調査・検討した結果について要約するとTable4のようになる。つまり、今回調査した範囲では、キュプロニッケルクラッド鋼においては、溶接熱影響部の剥離防止のため、ニッケル中間材が必要であるものの、ステンレスクラッド鋼およびニッケル銅合金クラッド鋼においては、基本的にはニッケル中間材は必要ないものと判断される。

参考文献

- 1) R.P. Smith, Trans. Metal. Soc. of AIME, Vol. 236 (1966) p1224-1227
- 2) R.P. Smith, ibid, Vol. 218 (1960) p62-64
- 3) 松本, 津山ら, 日本鋼管技法, No. 106 (1985) p12-20
- 4) 中川, 赤坂ら, 鉄と鋼 Vol. 68 No. 5 (1982) S641
- 5) V.W. Koster et al., Zeitschrift Metal. Vol. 27, No. 9 (1953) p220-226
- 6) J.P. Chubb et al., Journal of Metals, No. 3 (1978) p20-25

Steel	Thick. (mm)	Intermediate nickel layer	Butt welded joint ¹⁾	Fillet welded joint ²⁾
			Side bend (r = 2.0')	Color check
SS41 + Cupro nickel	13+2	none	disbond	disbond
		foil	good	good
SS41 + Nickel-copper alloy	13+2	none	good	good
		foil	good	good

1) GTAW 250A-27V-12cpm (cladding metal)

2) GMAW 260A-30V-21cpm

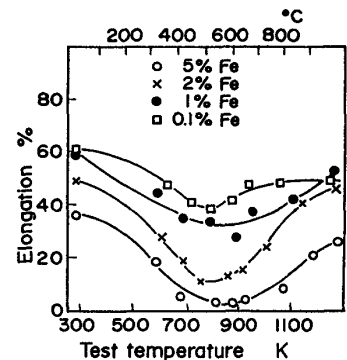


Fig. 6 Effect of Fe on hot ductility of 9/1 cupronickel⁶⁾

Table 4 Necessity of intermediate nickel layer

Properties Cladding metal	Corrosion resistance	Bonding property	Weldability
γ -stainless	—	—	—
α -stainless	(—)	—	—
M-stainless	(—)	—	—
Cupronickel	(—)	—	○
Nickel-copper alloy	(—)	—	—

— unnecessary

○ necessary

() speculation from diffusivity