特 集

高 温 材 料 の 進 歩

Progress in High Temperature Material

技術資料

耐熱鋼・耐熱合金の進歩*

中 尾 嘉 邦**

Progress in Heat Resisting Steels and Alloys*

by Yoshikuni Nakao**

1. 緒 言

近年、資源、エネルギーの有効利用あるいはエネルギーの多用化などの目的を達成するための（世界的な規模で各工業分野において）非常な努力がなされている。我国においても、1973年度から開始された多目的高温ガス炉の大型プロジェクトや1978年度から始まったムーンライト計画などがそれに該当する計画である。多目的高温ガス炉のプロジェクトでは、炉芯の1次冷却系として、高圧のHe雰囲気下で、1000℃で10万時間の寿命を持つ熱交換器を中心としたパイピングシステムの開発を大きな柱としている。また、ムーンライト計画では、蒸気タービンとガスタービンを併用して熱効率を40%から50%以上に高めることを目標としている。この目標を達成するため、1500℃の温度で長時間連続使用可能な高効率ガスタービンの開発が計画されている。その他、核融合炉・高速増殖炉・石炭液化プラント・航空宇宙機器・石油化学関連機器・水素製造装置などについてもその実現あるいはその性能向上にむけて種々のプロジェクトが計画され、実行に移されている。

しかし、これらのプロジェクトの成功の可否を握るのは材料問題であり、中でも耐熱材料の果たす役割は極めて

大きいものがある。そのため、耐熱材料の開発研究は各分野で増加の一途をたどっている。

本稿においては、主として耐熱材料の溶接問題に焦点を絞り、溶接施工時に発生する問題解決に向けての材質的な面からの検討、溶接継手の機械的性質の改善、使用性能の改善などについて、フェライト系耐熱鋼、オーステナイト系耐熱鋼、Fe及びNi基耐熱合金を対象に最近の進歩発展の状況を記述することにする。

2. フェライト系耐熱鋼

この範ちゅうに入る耐熱鋼としては、SA 533B 鋼、SA 508 鋼、0.5 Mo 鋼、1 Cr-0.5 Mo 鋼、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼、5 Cr-0.5 Mo 鋼、9 Cr-1 Mo 鋼などがあげられる。

これらの鋼材を用いた場合、溶接構造物の使用目的にもよるが、溶接部で問題となる事項としては、溶接施工時の低温割れ、溶接継手のじん性、後熱処理過程における再熱割れ、長時間使用時の焼もどしぜい化、クリープぜい化、水素ぜい化、水素損傷、応力腐食割れなどがあげられる。

(イ) 溶接施工時の低温割れ問題

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼サブマージアーク溶接金属の横割れを防止するため、ボンドフラックスに CaF₂ や CaCO₃ などのガス発生型の原料を添加し、溶接金属中の拡散性水

*原稿受付 昭和57年1月9日

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering
Osaka University

素を極力低下させることによって、低温割れの防止に成功している¹⁾。SA 508 Cl. 3 鋼をサブマージアーク溶接する場合、HAZ において横割れが発生することがあるが、これは偏析部においてのみ MnS を起点として、割れが発生することから、偏析の解消が割れ防止につながるものと考えられている^{2,3)}。極厚板の偏析帯に起因した低温割れの発生は他の研究者によっても指摘されている^{4,5)}。

(ロ) 溶接後熱処理過程の再熱割れの問題

Cr-Mo 鋼に関する従来の研究結果によれば⁶⁾、(Cr-Mo 鋼の再熱割れ感受性を低下させるためパラメータ、 P_{SR} 、が零より小さくなるような成分設計を行うとよいと考えられている。また、1 Cr-0.5 Mo 鋼では、P あるいは Sb 含有量を減少させることにより、再熱割れ感受性を改善できることが示されている^{7,8,9)}。2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼についても、Bruscatto の $\bar{X}$ 値 [$X = (109 + 5 Sb + 4 Sn + As) / 100 (\text{ppm})$] を減らすことにより、その再熱割れ感受性を低下させ得ることが指摘されている¹⁰⁾。SA 508 Cl. 2 鋼においては S の低減化、あるいは Ce を添加することにより硫化物として S を固定することによって再熱割れが防止されることが示されている¹⁾。また、SA 508 Cl. 2 鋼よりも Mn 含有量を高め、Cr 含有量を減じて、アンダークラッド・クラッキングの感受性を改善した SA 508 Cl. 3 鋼が開発され、SA 508 Cl. 2 鋼にかわって使用されつつある。

(ハ) 溶接継手部のじん性の改善

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼のサブマージアーク溶接金属のじん性向上については、高塩基性フラックスの使用ならびにフラックスへの CaF_2 の添加により溶接金属中の酸素含有量の減少を図るとともに、ワイヤ中の Si 含有量及びフラックス中の SiO_2 量を減少させることによる低 Si 化、さらには適正量の Ti (0.02~0.03%) を添加することにより、じん性の向上がなされている¹⁾。図 1 は SR 処理後の 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼サブマージアーク溶接金属のじん性に及ぼす Si の影響について検討した結果を示している¹⁾。この結果から低 Si 化によりじん性の改善がなされていることが判る。2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼溶接金属のじん性に対する酸素¹²⁾及び Si¹³⁾の同様な効果は他の研究者によっても明らかにされている。3 Cr-1 Mo 鋼サブマージアーク溶接金属の強度ならびにじん性についても検討がなされ、低 Si 化、微量 Ti (~0.02%) の添加、C 量の適正化 (0.1~0.11%)、さらには V (~0.25%) を添加することにより、高強度高じん性のサブマージアーク溶接継手が得られている¹⁴⁾。

(ニ) 焼もどしぜい化特性

Cr-Mo 鋼は焼もどしぜい化が生ずる温度領域で使用

図 1 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼溶接金属の靱性におよぼす Si 含有量の影響⁶⁾

図 2 ステップクーリング (S.C.) の熱サイクル (a) と各種 Cr-Mo 鋼の焼もどしぜい化特性 (b)¹⁵⁾

される場合が多いため、母材、HAZ、溶接金属について

その特性が詳細に検討されている。

(i) 母材の焼もどしぜい化特性

各種の Cr-Mo 鋼についてステップクーリング (S. C.) 処理による焼もどしぜい化特性を検討した結果を示したのが図 2 である¹⁵⁾。この結果から、2¼ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼の Cr レベルのものに就いて焼もどしぜい化が最も顕著であることが判る。1¼ Cr-0.5 Mo 鋼、2¼ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼の焼もどしぜい化感受性は低 Si 化ならびに (P+Sn) 含有量を低減化することにより改善することができる¹⁵⁻¹⁷⁾。また、2¼ Cr-1 Mo 鋼の焼もどしぜい化感受性の改善に就いては、細粒化効果を与える Ti, Nb, Te, Al の添加、さらには P の粒界偏析を軽減させる REM の添加が有効であるとの指摘がなされている¹⁸⁾。REM 添加による 2¼ Cr-1 Mo 鋼の焼もどしぜい化の改善効果は M. P. Seah ら¹⁹⁾ によっても認められている。

(ii) HAZ の焼もどしぜい化特性

2¼ Cr-1 Mo 鋼の被覆アーク溶接 (入熱：約 20,000 J/cm) ならびにサブマージアーク溶接 (入熱：約 40,000 J/cm) 継手の HAZ (ボンドから 1 mm はなれた位置) について S. C. 処理後の破面遷移温度に及ぼす化学成分の影響を検討した結果、破面遷移温度の変化量は、 $(\text{Si} + \text{Mn}, \%) \times (10\text{P} + 5\text{Sb} + 4\text{Sn} + \text{As}, \text{ppm}) / 100$ の値において、とくに Si 含有量が低いほど、小さくなることが明らかにされている^{20, 21)}。すなわち、上式の値を小さくするような合金設計を行うことにより、焼もどしぜい化

感受性を低減させうる可能性があることが判明した²⁰⁾。

図 3 は、1 Cr-0.5 Mo 鋼、1¼ Cr-0.5 Mo 鋼、2¼ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼の母材ならびに再現 HAZ (ピーク温度：1350℃、850℃—550℃；24秒) 材について焼もどしぜい化特性に及ぼす化学成分の影響を検討した結果を示したもので¹⁵⁾、1¼ Cr-0.5 Mo 鋼の場合、Si 量ならびに (P+Sn) 量を少くすることにより、HAZ の焼もどしぜい化感受性が改善されている。また、2¼ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼の場合も Si 含有量が低下するほど HAZ の焼もどしぜい化感受性は改善される。なお図中の J factor は次式によって与えられる $[(\text{Si} + \text{Mn}) \times (\text{P} + \text{Sn}) \times 10^4, \text{wt} \%)$ 。

iii) 溶接金属の焼もどしぜい化特性

被覆アーク溶接金属の場合も S. C. 処理後のぜい化度は母材と同様に、2¼ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼で最も大きく、これら両鋼よりも Cr 含有量を増加あるいは減少することによって焼もどしぜい化特性は緩和される²²⁾。2¼ Cr-1 Mo 鋼、3 Cr-1 Mo 鋼の手溶接 (約 20,000 J/cm) ならびにサブマージアーク溶接 (約 40,000 J/cm) による溶接金属の焼もどし特性についても検討がなされ、図 4 に示すように、焼もどしぜい化感受性の一指標とされている、 $rT_{r40} + 1.5 \Delta rT_{r40}$ の値が $P_H = [C + \text{Mn} + \text{Mo} + \frac{1}{3}\text{Cr} + \frac{1}{4}\text{Si} + 3.5(10\text{P} + 5\text{Sb} + 4\text{Sn} + \text{As}), \text{wt} \%]$ で整理されること、また P_H 値が低いほど焼もどしぜい化感受性が改善されることが示されている²²⁾。2¼ Cr-1 Mo 鋼サブマージアーク溶接金属の焼もどしぜい化感受性は低 Si 化、低 P 化を図ることにより、しかも C 含有量を 0.09~0.12% に調整することにより改善されることも見出されている²³⁾。また、2¼ Cr-1 Mo 鋼サブマージアーク溶接金属の S. C. 処理後のじん性が $P_w = [1.5\text{Si} + \text{Mn} + 30\text{P} + 15\text{Sb} + 22\text{Sn} + 3\text{As}, \text{wt} \%]$ で良好に整理できること、また P_w 値の減少にともなって rT_s , rT_{r40} が低下し、 VE_0 が上昇することが明らかにされている²⁴⁾。さらに、2¼ Cr-1 Mo 鋼エレクトロslag 溶接金属の焼もどしぜい化感受性は、図 5 に示すように、V の添加により著しく改善されることが指摘されている²⁵⁾。これは V の添加により P の粒界偏析量が減少するためと考えられている²⁵⁾。3 Cr-1 Mo 鋼サブマージアーク溶接金属についても低 Si 化を図るとともに、C 含有量の適正化 (0.10~0.11%)、V の添加 (0.25%)、さらには Ti の微量添加 (0.02%) により焼もどしぜい化感受性が改善されることが示されている²⁶⁾。

図 3 各種 Cr-Mo 鋼母材ならびに HAZ (ピーク温度：1350℃) の S. C. 処理前後の破面遷移温度¹⁵⁾

後熱処理条件

1 Cr-½ Mo, ¼ Cr-½ Mo 鋼；650℃×20 hr

2¼ Cr-1 Mo, 3¼ Cr-1 Mo 鋼；690℃×20 hr

J factor = $[(\text{Si} + \text{Mn})(\text{P} + \text{Sn}) \times 10^4, \text{wt} \%]$

以上述べたように溶接金属の焼もどしぜい化現象に関しては、2¼ Cr-1 Mo 鋼溶接金属を対象にして、その機構の検討がなされている^{27, 28)}。溶接金属の焼もどしぜい

図 4 Cr-Mo 鋼溶接金属の焼もどしぜい化に及ぼす化学成分の影響²²⁾

化現象は母材と同様、不純物元素、特に P の粒界偏析に起因した現象と考えられている。図 6 (a) は²⁷⁾ S. C. 処理後の vTr_s と粒界の P 偏析量との関係を示したもので、上述の結果を裏づけるものである。Si, Mn とともに焼もどしぜい化を助長するが、これは図 6 (b) に示すように²⁷⁾ Si, Mn の粒界偏析量と P の粒界偏析量との間に正の相関関係があり、間接的に P の粒界偏析を助長するためと考えられている。2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼母材の焼もどしぜい化特性について検討した C. J. McMahon ら²⁹⁾の結果によると、Si, Mn の効果に関してはそれぞれ別の機構を考えている。Si に関しては、Fe 中においては Si 原子と P 原子との間に反撥力が作用するため、結果

図 5 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 系エレクトロスラグ溶接金属熱脆化特性に対する V の影響²⁵⁾

的に P の粒界偏析が助長されるものと推定している。一方 Mn については、P 原子と親和力が強く、粒界にともに偏析することによって P の粒界偏析を助長し、焼もどしぜい化を促進するものと考えている。

(ホ) クリープぜい化現象

石油化学装置に利用されている Cr-Mo 鋼については、長時間使用後、余盛止端部の HAZ の粗大結晶粒界にクリープぜい化に基づく割れが集中的に発生する事例が認められ、重要な問題となっている^{15,30,31)}。このような割れは 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼にくらべ、1 Cr-0.5 Mo 鋼や 1 $\frac{1}{4}$ Cr-0.5 Mo 鋼において特に発生しやすいことが明らかにされている¹⁵⁾。クリープ破断時の HAZ の延性とクリープぜい化による割れ感受性との間には密接な関係があると考えられており、この種の割れを防止するには HAZ の延性の改善が必要とされている^{15,30)}。1 $\frac{1}{4}$ Cr-0.5 Mo 鋼 HAZ のクリープ破断時の延性を高めるに

(a)

(b)

図 6 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼溶接金属の焼もどしぜい化特性に及ぼす P の影響 (a) と P の粒界偏析に及ぼす Mn ならびに Si の影響 (b)²⁷⁾ (a) 図中の数字は Mn の重量 % を示す。
 I_{Mn}/I_{Fe} , I_{Si}/I_{Fe} : それぞれオージェ分析により実測した、粒界破面上の Mn, Si の相対強度

は, Sb, Cu, P 含有量の低減化が有効であることが見出されている³⁰⁾。また, 1 Cr-0.5 Mo 鋼については, 溶接後熱処理温度を650℃から720℃に高めることにより, HAZ (ピーク温度; 1350℃) の延性, さらにはクリープ破断強度が改善されることが明らかにされている³²⁾。1 1/4 Cr-0.5 Mo 鋼 HAZ (ピーク温度; 1350℃) の延性改善に対しても溶接後熱処理温度の高温化の有効性ならびに低C化, さらには Cu, Ni 含有量の低減化の有効性が見出されている³³⁾。しかし, これらの処理を行うことにより高温強さが低下することを防止するため, B 及び Al を微量添加し, 焼入れ性を向上させることが行われている³³⁾。2 1/4 Cr-1 Mo 鋼においては1100℃以上の温度からの急冷材について, P 及びAs がクリープぜい化をひきおこすことが報告されている³⁴⁾。

3. オーステナイト系耐熱鋼

この範ちゅうに属する材料においては, 溶接施工時の高温割れ, 長時間使用時のクリープ破断強さ, σ ぜい化などが重要な問題となる。

(イ) 高温割れ問題

SUS 347 型ステンレス鋼の高温割れ感受性に対する Nb の影響について詳細な検討が加えられ, Nb 含有量を0.4%以下におさえるとともに, 低C ($\sim 0.014\%$), 低P ($\sim 0.012\%$) とし, 若干の δ フェライトを含有させた耐高温割れ性の優れた SUS 347 型ステンレス鋼の開発が行われた³⁵⁾。同じく, SUS 347 型ステンレス鋼溶接金属の凝固割れ感受性に及ぼす Nb ならびに δ フェライトの影響について検討がなされ, Y型自拘束割れ試験片による拘束割れ試験により, Nb 含有量を0.2%以下に限定すること, さらには δ フェライト量を1%以上

にすることが凝固割れ感受性を改善する上で有効であることが指摘されている³⁶⁾。なお, SUS 347 型ステンレス鋼の高温割れの原因は NbC と γ 固溶体との低融点の共晶によるものと考えられている^{35, 37)}。オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れ感受性に及ぼす化学成分の影響を定量的に把握するため, SUS 304, 316, 321, 347, 310 型ステンレス鋼計52種類の鋼材を用い, HAZ ならびに溶接金属の高温割れ感受性の検討がなされている³⁸⁾。まず HAZ の高温割れ感受性と相関性があると考えられる1300℃における高温延性は, 図7に示すように, $\Delta H = [-700\text{C} + 17\text{Cr} - 37\text{Ni} - 117\text{Nb} + 29\text{Mo} + 188 + \{3000\text{RE} - 63\text{Cu}\}, \text{wt}\%]$ で与えられるパラメータ ΔH , により評価されうることが明らかにされている³⁸⁾。一方, 溶接金属の凝固割れ感受性は, $L = 299\text{C} + 8\text{Ni} + 142\text{Nb} - 105 - 5.5(\delta)^2$ で与えられるパラメータ L, の値が大なるほど凝固割れ感受性が高くなることが示されている³⁸⁾。ただし, 各化学成分値は wt% で与えられ, δ は δ フェライトの体積%でもって表示する。AISI 309 型ステンレス鋼溶接金属の凝固割れ感受性に及ぼす (P + S) 量と δ フェライト量の影響について検討がなされ, 割れを防止するためには, 図8に示すように, δ フェライト量の減少にしたがって (P + S) 量の限界値を低下させなければならないことが示されている³⁹⁾。SUS 310 S 型ステンレス鋼の凝固割れ感受性に及ぼす La の効果についても, 検討がなされ, 適正量の La の添加は完全オーステナイト系ステンレス鋼である SUS 310 S 鋼の割れ感受性の改善に極めて有効であることが明らかにされている⁴⁰⁾。La 添加による凝固割れ感受性低減効果は, La による脱 P, 脱 S 効果あるいは LaP, LaS として P, S を固定する効果によるものとされて

図7 オーステナイト系ステンレス鋼の1300℃における絞りと高温延性パラメータ ΔH との関係³⁸⁾

図 8 オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れ感受性に及ぼす (P+S) 量ならびにフェライト番号 (量) の影響³⁹⁾

図 9 完全オーステナイト系 SUS 316 の電子ビーム溶接金属の凝固割れ感受性に及ぼす REM の影響⁴¹⁾

いる⁴⁰⁾。完全オーステナイト系 SUS 316 型ステンレス鋼の電子ビーム溶接金属の凝固割れ感受性は、P 含有量を 0.005% 以下に減ずることにより著しく改善されることが明らかにされている⁴¹⁾。また、通常の P 含有量 (~0.025%) の場合には、図 9 に示すように、適正量の REM (0.25%) の添加が凝固割れ防止に有効であることが示されている⁴¹⁾。溶接金属の組織を完全オーステナイト組織とし、凝固割れ感受性を低減させるとともに、溶接後熱処理時のぜい化防止を図るため、プラズマ溶解により極低炭素とし、MRS 精錬⁴²⁾により S 及び P 含有量を極力おさえた 16.5 Cr-13 Ni-3 Mn-1 Mo 系のワイヤが開発されている⁴³⁾。

(ロ) クリープぜい化現象

δ フェライト量をそれぞれ 0, 0.5%, 5%, 10% と 4 段階に変化させた AISI 316 型ステンレス鋼の被覆アーク溶接金属について、600℃ におけるクリープ破断性質の検討がなされ、次のような結果が得られた⁴⁴⁾。すなわち、 δ フェライト量が少い場合には、き裂はクリープの初期段階に発生し、クリープ破断にいたる時間の大部分はき裂の進展とその結合についてやされる。そして破断は結晶粒界で発生し、延性は極めて低く、破断寿命も減少する。このような現象の主たる要因としては粗大なオーステナイトの柱状晶の形成があげられる。 δ フェライト量が約 5% の場合には、 δ フェライトの存在

によりオーステナイトの実質的な粒径を小さくする結果、オーステナイト粒内においてクリープ変形が生ずるようになる。また、 δ フェライトはクリープ変形強さが低いため、応力集中を緩和する働きをし、クリープ損傷を分散させる結果、クリープ特性は向上する。しかし、 δ フェライト量がさらに増加して δ フェライトのネットワークが形成されると、クリープき裂の進展は容易となるため、再びクリープ特性は劣化する。 δ フェライトのネットワークが形成された場合、クリープき裂の進展が促進されることは他の研究者によっても指摘されている⁴⁵⁾。結論的には約 5% の δ フェライトの存在が望ましい⁴⁴⁾。 δ フェライト量を 0~15% に変化させた AISI 308 型鋼の被覆アーク溶接金属についても 649℃ におけるクリープ特性の検討がなされている⁴⁶⁾。その結果によると、 δ フェライト量がほぼ零の場合に引張ならびにクリープ強さが最大となるが、 δ フェライト量が増加し、ネットワークが形成されるようになるとクリープ延性が低下することが明らかにされている。また、649℃ では δ フェライトは σ 相に変化し、クリープき裂がオーステナイトと σ 相の界面で発生するため、クリープ延性が低下することも指摘されている⁴⁶⁾。従来の SUS 308 型ステンレス鋼溶接金属に 0.1% の V を添加すると、クリープ破断強さは向上し、優れた破断延性の得られることが明らかにされている⁴⁷⁾。これはクリープき裂の起点となる δ フェライト内部あるいはその近傍において、粒状の炭化物の析出が抑制されるためとされている⁴⁷⁾。0.1% V を添加した SUS 308 型ステンレス鋼の溶接金属に微量の Ti (~0.07%) 及び B (~0.0045%) を添加すると、フェライト粒内の炭化物は安定となり、クリープ破断強さがさらに向上することが示されている⁴⁸⁾。

Pの添加効果についても検討が加えられ、0.02~0.03% Pの添加により、クリープ破断強さ、破断伸びが向上することが明らかにされている⁴⁹⁾。さらにNの効果についても検討され、Nの添加はクリープ破断伸びを減少させるが、クリープ破断強さを増大させることが示されている⁵⁰⁾。

クリープ特性に重要な影響を及ぼす δ フェライトの安定性についても若干の検討がなされている。AISI 316, 316 L, 308, 308 L 型ステンレス鋼の被覆アーク溶接金属について、 δ フェライトの安定性が550℃から750℃にかけて検討されている⁵¹⁾。その結果によると、いずれの温度においても、加熱時間が長くなるにしたがって δ フェライトは減少するが、温度が高いほど初期段階での減少速度は速くなる。550℃で2000時間加熱した場合には、 $M_{23}C_6$ が主たる析出相になる。650℃, 750℃で時効した場合には $M_{23}C_6$ の他に σ 相が多量に形成される。フェライト番号が6以上の場合には、時効条件によっては σ 相のネットワークが形成される⁵¹⁾。 δ フェライトを2~4%含むAISI 316型ステンレス鋼の被覆アーク溶接金属について δ フェライトの変態過程の検討がなされている⁵²⁾。まず538℃, 600℃, 650℃で時効した場合には、 δ フェライトは主としてオーステナイトに変態する。そして $M_{23}C_6$ が δ フェライト内と δ - γ 界面に析出する。このような析出により、538℃~600℃において、ぜい性なき裂の進展が助長される。800℃で時効した場合には、 δ フェライトは主としてChi相(B.C.C., $a_0=8.920$ Å, Fe, Cr, Moが主たる構成元素)に変態する。この変態は δ - γ の界面から発生する。800℃での熱処理により δ フェライトがChi相に変態すると、クリープぜい化をひきおこす $M_{23}C_6$ の析出が阻止されるため、538℃におけるクリープ特性は向上する。結論的には800℃×10 hrの溶接後熱処理がクリープ性質を改善する上で有効である⁵²⁾。18-8ステンレス鋼被覆アーク溶接金属について、 σ 相の生成に対するMo(3.36~7.98%), Si(2.74~5.92%), W(1.10~7.17%), V(1.5~7.5%), Nb(0.79~3.66%), Cu(1.28~2.64%)の影響が検討された⁵³⁾。その結果、Moは δ フェライトを σ 化させる傾向が最も顕著であり、他の元素も含めてその傾向を示すと次のようになることが判明した。すなわち、その効果は $Mo>Si>W>V>Nb$ の順になる。一方、Cuは σ 化を遅らせる傾向があること、また、750℃においては δ フェライトから σ 相への変態が最も速く生じ、Cu含有材を除き、約30秒で σ 相が生じはじめることが明らかにされている⁵³⁾。

4. 耐 熱 合 金

まずはじめにFe基耐熱合金に関する開発研究の結果について述べる。21Cr-32Ni系Fe基耐熱合金(インコイ800)のHAZの高温割れ感受性について検討が行なわれ、同合金のHAZの高温割れは液化割れに基づくこと、液化割れ感受性を改善するにはNb含有量を0.3%以下に低減し、Si含有量を極力低下させることが有効であることが明らかにされている⁵⁴⁾。液化割れの機構としてはNb化合物の組成的液化機構が考えられている⁵⁴⁾。同合金のHAZの高温割れ感受性に及ぼすSi及びPの効果についても検討がなされSi及びP含有量の低減化、特にSiの低減化(0.013~0.014% Pの場合)を図ることが高温割れ感受性を改善する上で有効であることが示されている⁵⁵⁾。24Cr-24Ni-1.5Nb系Fe基耐熱合金(IN-519)のHAZの液化割れ感受性に及ぼす合金元素の影響について検討した結果、図10に示すように、本合金のHAZの液化割れ感受性は、Nb/C(原子%比)がほぼ1のとき最も低くなること、また、Nb/Cの値が1より小さくなると、Crの炭化物と γ 固溶体の低融点の共晶が形成されるため液化割れ感受性が增大することが明らかとなった⁵⁶⁾。Nb/Cの値が1より大きな場合には、ラーバース相(Fe_2Nb)と γ 固溶体との低融点の共晶が形成されるため、液化割れ感受性は再び増

図10 24Cr-24Ni-1.5Nb系鉄基耐熱合金の液化割れ感受性に及ぼすNb/Cの影響⁵⁶⁾

大する⁵⁷⁾。20 Cr-33 Ni-2 Mo-3 Cu 系 Fe 基耐熱合金 (カーペンター 20 Cb-3) の溶接金属の凝固割れ感受性に及ぼす合金元素の影響についても検討がなされ、Nb, Ce+La, Si, P の含有量を小さくする程、また Mn 含有量 (0.23~3.94%) を増加するほど割れ感受性が低下することが明らかにされている⁵⁸⁾。その結果に基づき、 $<0.025\text{ C}$, $1.5\sim2.0\text{ Mn}$, $<0.10\text{ Si}$, $<0.01\text{ P}$, $<0.005\text{ S}$, $19\sim21\text{ Cr}$, $33\sim35\text{ Ni}$, $2.0\sim3.0\text{ Mo}$, $3.0\sim315\text{ Cu}$, $8\times(\%\text{C})\sim0.35\text{ Nb}$, $<0.01\text{ Ce+La}$ (いずれも wt%) なる組成のワイヤが開発されている⁵⁸⁾。A 286 の高温割れに関しても検討がなされ、電子ビーム溶接金属の凝固割れ感受性を改善するためには、Si 及び B 量の低減化が有効であることが示されている⁵⁹⁾。また、同合金の HAZ の高温割れ感受性は、Ti 量を 2.63% から 2.22% に減ずること、B 量を 0.006% から 0.001% に、さらに Mn 及び Si 含有量を減ずることにより改善されることが示されている⁶⁰⁾。HK 40 の溶接金属のクリープ特性についても検討がなされ、0.002~0.007% B の添加によって母材なみのクリープ強度の得られることが明らかにされている⁶¹⁾。15 Cr-20 Ni 系 Fe 基耐熱合金の中性子照射にともなうスウェリング特性の検討がなされ、本合金の溶接金属のボイド・スウェリングはサブストラクチャやミクロ偏析によらず均一であること、また、図 11 に示すように、0.5% Zr あるいは 0.7% Si の添加によりボイド・スウェリング特性が著しく改善されることが明らかにされている⁶²⁾。

次に Ni 基耐熱合金の開発研究の結果であるが、Ti-

gamajig 試験装置を用いてインコネル 600 の高温割れ感受性に及ぼす S, P, Si, Mn, Ti, Al の影響が検討され、次のような結果が示されている⁶³⁾。すなわち、(i) S 及び P が最も割れ感受性を高くする。S 及び P は偏析率が大きく、偏析部の固相線温度ならびに液相線温度を低下させ、さらには、固液の界面エネルギーを減少させ、結果的に液体フィルムが粒界をおおひやすくするため、割れ感受性が增大するものと考えられている。(ii) Mn, Si, Al, Ti は脱酸元素であり、硫化物の表面エネルギーを下げる働きをする溶存酸素量を減少せしめ、固液界面のエネルギーを高める作用をする。そのため、これらの元素は同合金の割れ感受性を改善する上で有効である。ウディメット 500 の溶接金属及び HAZ に発生する高温割れについて検討がなされ、Ti 量を減少させることが割れ感受性を改善する上で有効であることも示されている⁶⁴⁾。機械的性質を考慮した場合、最適 Ti 量は約 3% となる⁶⁴⁾。インコネル 617 の電子ビーム溶接部の高温割れに関する研究結果によれば、同合金の割れ感受性は Nb を添加することにより低下し、約 4% の Nb 添加でほぼ割れを防止できることが明らかにされている⁶⁵⁾。同合金の場合には、 M_6C が粒界に析出しており、この炭化物の局部溶融により高温割れが発生しやすくなる。Nb 添加量が多くなると、 M_6C にかわってしだいに NbC 量が増大し、NbC と γ 固溶体との共晶温度が高いため、高温割れが生じないものと考えられている⁶⁵⁾。インコネル X-750 の再熱割れ現象についても検討がなされ、図 12 に示すように、S 含有量を低減させることにより、割れ感受

図 11 Fe-15 Cr-20 Ni 合金のスウェリング特性に及ぼす合金元素の影響⁶²⁾

図 12 インコネル X-750 の再熱割れ感受性に及ぼす S の影響⁶⁶⁾

性を改善しうることが示されている⁶⁰⁾。なお、図中の縦軸には、余盛付試験片⁶⁷⁾に負荷した応力が示されている。

5. む す び

冒頭にも述べたように、耐熱材料の果たすべき役割は今後益々重要になるものと予想される。耐熱材料により構成されている溶接構造物の諸性能を向上させるとともに信頼性を確保するためには、フェライト系耐熱鋼、オーステナイト系耐熱鋼については、溶接施工時の問題点の解決もさることながら、各種環境下で長時間使用する場合の問題点の解決に向けて最大の努力がなされなければならない。また、耐熱合金については、母材の性能の改良、新材料の開発、接合法、溶接材料の開発、また、それらの有機的な組合せによる溶接時の問題点の解決、さらには継手の性能向上へむけての総合的かつ機能的な研究開発が大いに望まれるところである。

本稿を取りまとめるに当たり、貴重な文献を引用させて頂いた方々に深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 伊藤慶典, 中西睦夫, 勝本憲夫, 古澤達, 小溝裕一, 瀬田一郎; Cr-Mo 鋼用低 Si 高靱性サブマージアーク溶接材料について, 溶冶金委資料, WM-755-79 (1979)
- 高橋英司, 岩井健治; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 110
- 高橋英司, 岩井健治; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 112
- 桑亮一, 森重徳男, 荒川敬弘, 岡林久喜; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 106
- 栗林孝孝, 桑亮一, 吉川和夫, 岡林久喜; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 108
- 伊藤慶典, 中西睦夫; 本誌, **41** (1972), p. 59
- 中尾嘉邦, 西山文司; 本誌, **49** (1980), p. 835
- Y. Nakao; Fundamental Study on the Reheat Crackings in Steels, Proceedings of International Conference on Welding Research in the 1980s, Session B, p. 143, Oct. 27-29, 1980, Osaka
- 菊地俊郎, 大西巖; 本誌, **48** (1979), p. 960
- 松阪熾, 桐原誠信, 正岡功, 吉岡孝利; 本誌, **49** (1980), p. 203
- 藤井利光, 山本広一, 上野正勝; 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1523
- 阿草一男, 鎌田晃郎, 西山昇, 坪井潤一郎; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 100
- 多喜乃雄, 杉岡勲, 溝上勝, 末田明知; 溶接学会講演概要, **26** (1980), p. 22
- 中西睦夫, 古沢達; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 104
- Y. Murakami, T. Nomura and J. Watanabe; Heavy Section 2¼Cr-1Mo Steel for Hydrogenation-Reactors, The MPC/ASTM Symposium on the Application of 2¼Cr-1Mo Steel for Thick Wall Pressure Vessel in Denver, Colorado, May, 19-20, 1980, AC 80-5-21
- 渡辺十郎, 大西敬三, 石黒徹, 村上賀国; 高温高圧機器用材料の問題点, 日本機械学会第471回講習会資料, 1978
- 佐藤新吾, 榎並一, 松居進, 朝生一夫, 谷豪文, 小林英司; 川崎製鉄技報, **12** (1980), p. 101
- 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦; 鉄と鋼, **67** (1981), p. 178
- M. P. Seah, P. J. Spencer and E. D. Hondros; Metal Science, **13** (1979), p. 307
- 高野正義, 柴田勉, 牧岡隆; 溶接学会講演概要, **19** (1976), p. 40
- 高野正義, 柴田勉, 牧岡隆; 溶接学会講演概要, **20** (1977), p. 118
- 服部直次, 山本茂昭, 共野文人; 圧力技術, **17** (1979), p. 302
- 伊藤慶典, 中西睦夫, 勝本憲夫, 津村博康; Cr-Mo 鋼用耐熱もどし脆化高靱性サブマージアーク溶接材料について (第2報), 溶冶金委資料, WM-805-80 (1980)
- 中野昭三郎, 安田功一, 西山昇, 坪井潤一郎; 圧力容器用 ASME SA387 鋼溶接金属について, 溶冶金委資料, WM-752-79 (1979)
- 奥村誠, 今井兼敬, 中村治方, 常富栄一; 溶接学会講演概要, **21** (1977), p. 58
- 中西睦夫, 古沢達; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 104
- 奥村誠, 今井兼敬, 中村治方, 常富栄一; 溶接学会講演概要, **20** (1977), p. 120
- 奥村誠, 今井兼敬, 百合岡信孝, 浅野綱一; 溶接学会講演概要, **26** (1980), p. 24
- Jin Yu and C. J. McMahon; Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 291
- 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦; 鉄と鋼, **65** (1979), p. 851
- R. Bruscatto; Weld. J., **49** (1970), p. 148S
- 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦; 鉄と鋼, **67** (1981), p. 774
- 中西睦夫, 渡辺征一, 古澤達; 本誌, **50** (1981), p. 1089
- D. J. Gooch; Metal Science, **15** (1981), p. 45
- 小川忠雄, 財前孝, 常富栄一; 本誌, **50** (1981), p. 680
- 池田允彦, 三浦実; 溶接学会講演概要, **24** (1979), p. 42
- 三浦実; 溶接学会講演概要, **27** (1980), p. 268
- 森重徳男, 栗林孝孝, 岡林久喜; オーステナイト系ステンレス鋼の溶接割れにおよぼす母材化学成分の影響, 溶冶金委資料, WM-693-78 (1978)
- J. A. Brooks and F. J. Lambert, Jr.; Weld. J. **57** (1978), p. 139S
- 荒田吉明, 松田福久, 片山聖二; 溶接学会講演概要, **29** (1981), p. 134
- 中尾嘉邦, 勝信一郎; 完全オーステナイト系 SUS 316 の電子ビーム溶接部の凝固割れに関する研究, 溶接学会昭和57年度春季全国大会発表予定 (1982)
- 中村泰; 日本金属学会会報, **15** (1976), p. 387
- 小川忠雄, 青木司朗, 伊藤徳二; オーステナイト溶接金属の特性に及ぼす S, P, C, O 他不純物の影響 (第1報), 溶冶金委資料, WM-617-76 (1976)
- R. G. Thomas; Weld. J., **57** (1978), p. 81S
- J. R. Haigh; Weld. J., **56** (1977), p. 149S
- R. Berggren, N. C. Cole, G. M. Goodwin, J. O. Stiegler, G. M. Slaughter, R. J. Gray and R. T. King; Weld. J., **57** (1978), p. 167S
- 鈴木克己, 板東誠志朗, 青木司朗, 西正; 溶接学会講演概要, **23** (1978), p. 138
- 鈴木克己, 井上史朗, 青木司朗, 伊藤徳二; 溶接学会講演概要, **24** (1979), p. 288
- 青木司朗, 鈴木克己; 溶接学会講演概要, **26** (1980), p. 238
- 財前孝, 青木司朗, 井上史朗, 鈴木克己; 溶接学会講演概要, **26** (1980), p. 240
- J. E. Spruiell, W. E. Fett and C. D. Lundin; Weld. J., **56** (1977), p. 289S
- J. K. Lai and J. R. Haigh; Weld. J., **58** (1979), p. 1S
- J. Wegrzyn and A. Klimpel; Weld. J., **60** (1981), p. 146S
- 斎藤喜一, 松浦則之, 高橋幸久, 近藤久, 池田了康; 21% Cr-32% Ni 鋼の HAZ の高温割れ感受性に及ぼす Nb 添加の影響, 特殊材料溶接研究委員会, 耐熱材料溶接研究懇談会資料, SWR-54-2 (1979)
- 柳原瑞夫, 島田春男, 細井祐三, 増井昇; 学振123委研究報告, **20-1** (1979), p. 87
- 中尾嘉邦, 古賀信次, 西原久尅; 24Cr-24Ni-1.5Nb 系鉄基耐熱合金の液化割れについて, 溶冶金委資料, WM-799-80 (1980)
- 中尾嘉邦; 未発表
- R. S. Brown and J. B. Koch; Weld. J., **57** (1978), p. 38S
- J. A. Brooks and R. W. Krenzer; Weld. J., **53** (1974),

- p. 242S
- 60) J. A. Brooks; Weld. J., **53** (1974), p. 517S
- 61) 関口晃, 竹内有公; 溶接学会講演概要, **20** (1977), p. 124
- 62) W. F. Savage, E. F. Nippes and G. J. Bruck; Weld. J., **60** (1981), p. 25S
- 63) W. F. Savage, E. F. Nippes and G. M. Goodwin; Weld. J., **56** (1977), p. 245S
- 64) 森川正樹, 大村泰三; 溶接学会講演概要, **19** (1976), p. 100
- 65) 荒田吉明, 須清修造, 清水茂樹, 永井裕善, 青田利一; 原子炉用耐熱合金の電子ビーム溶接におけるマイクロ割れとその防止対策, 特殊材料溶接研究委員会, 耐熱材料溶接研究懇談会資料, SWR-54-11, (1979)
- 66) 井川博, 中尾嘉邦, 香川浩二; 本誌, **47** (1978), p. 679
- 67) 井川博, 中尾嘉邦, 香川浩二; 本誌, **47** (1978), p. 220

耐熱金属系複合材料の進歩*

山 根 寿 巳**

Progress in Heat-Resisting Metallic Composites*

by Toshimi Yamane**

1. 緒 言

金属系複合材料は大別して (1) 繊維強化複合材料, (2) 粒子分散強化複合材料, (3) in-situ 複合材料の 3 種類に分けられる。このような複合材料の溶融溶接¹⁾は強化第 2 相の均一分布を乱し局部集合をおこす一方, 組織を乱すため複合材料本来の性質を示さなくなるため, これら欠点を起こさない溶接法を考える必要がある。

2. 繊維強化複合材

繊維強化複合材としては強化材の繊維と金属母相の密着性が要求されるが, 併せて長時間高温に保持されても両者の間に反応層や拡散相を生じないことが望まれ

る。

2.1 強化繊維

アルミニウム, マグネシウムやチタンのような軽金属を強化する繊維を含む工業的利用強化繊維を表 1 に示す²⁾。以前にウイスキーは注目を集めていたが, 複合材における繊維の立場として要求される方向配列の困難さから実用に到らなかった。現在最も多く使用されているのはボロン繊維であり, タングステンの芯線を抵抗加熱により 1100~1300℃ に加熱しながら水素中で BCl₃ を還元し化学蒸着して作られる。BORSIC という商品名の繊維はボロン繊維の表面に 2μ 程度の SiC を化学蒸着により被覆している。繊維軽量化とコスト低下のためタングステン芯線を黒鉛芯線に代えた繊維³⁾も作られてい

表 1 工業的に利用される強化繊維の標準特性

Fiber	Diameter (μm)	Manufacture method	Specific gravity (g/cm ³)	Average strength (kg/mm ²)	Young's modulus (kg/mm ²)
Boron	100~150	Chemical vapour deposition	2.6	340	40000
Boron coat with SiC	100~150	"	2.7	310	40000
SiC	100	"	3.5	270	40000
Carbon single fiber	70	"	1.9	200	15000
B ₄ C	70~100	"	2.7	240	40000
Boron (Carbon core)	100	"	2.2	240	—
High strength carbon fiber	~7	Sintering	1.75	270	25000
High elasticity carbon fiber	~7	"	1.95	200	4000
Al ₂ O ₃	250	Dip up from melt	4.0	240	25000
S-glass	10 ⁴ fiber2/bundle	Extrusion of melt	2.5	410	8000
Beryllum	100~250	Drawing	1.8	130	25000
Tungsten	150~250	"	19.2	270	40000
Steel wire (AFC-77)	50~100	"	7.9	410	18000

*原稿受付 昭和57年 1 月 18 日

** 大阪大学工学部 Faculty of Engineering, Osaka University