

研究報告集 3

昭和57年版

科学技術庁
金属材料技術研究所
NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研 究 報 告 集 3

昭 和 57 年 版

目 次

特 別 研 究

構造用鋼の溶接欠陥の検出法と評価に関する研究.....	1
-----------------------------	---

原 子 力 研 究

原子炉用耐熱金属材料に関する研究.....	27
軽水炉用金属材料の腐食と安全性に関する研究.....	48

材料強さデータシート

疲れ強さデータシートの作成 ―国産実用金属材料の疲れ特性―.....	66
------------------------------------	----

特 調 費 研 究

建築物内給水設備の防錆に関する総合研究.....	99
宇宙空間を用いた新材料製造のための地上実験に関する総合研究.....	113

指 定 研 究

超耐熱合金の開発研究.....	120
電子ビーム溶接における欠陥防止に関する研究.....	145
複合粉製造法並びに焼結加工法に関する研究.....	163

他省庁経費研究

原子力製鉄用超耐熱合金の試験研究.....	184
クリーン・モールド（無公害水溶性鋳型）に関する研究.....	193

経 常 研 究

合金の電子状態に関する研究.....	213
変調構造合金に関する研究.....	223

鋼の熱処理技術と品質の向上に関する研究.....	235
金属材料の強さと破壊におよぼす微細組織の影響に関する研究.....	250
複合材料特性におよぼす異相界面の影響に関する研究.....	269
懸濁電解による排水処理.....	280
チタン製錬に関する研究.....	292
連続脱ガス法の基礎研究.....	303
溶接部の性質改善に関する冶金的研究.....	313
圧接法の開発に関する研究.....	329
水中溶接継手の性能向上に関する研究.....	340
アルミニウム陽極酸化皮膜の硬質化に関する研究.....	353
非晶質材料の強さに関する研究.....	361
複雑な荷重下での疲れ特性に関する研究.....	375

構造用鋼の溶接欠陥の検出法と評価に関する研究

特別研究

溶接研究部

稲垣道夫，岡根 功，岡田 明，小林志希男

材料強さ研究部

木村勝美，伊藤秀之，福原熙明，故桑江良教

松本庄次郎，植竹一蔵，吉田秀彦

鉄鋼材料研究部

青木孝夫，中野恵司，兼古光行

腐食防食研究部

鈴木正敏

疲れ試験部

金尾正雄

昭和52年度～昭和54年度

要 約

この研究は溶接構造物の品質保証の一環として、製作時の品質管理、製作後の受入れ検査及び供用期間中の保安管理のため、溶接継手の信頼性の基礎資料を得ることを目的とするもので、溶接継手の形状寸法の不連続、溶込み不良、溶接割れ等の外部欠陥や内部欠陥、材料のミクロ的不均一などを溶接施工の制御によって系統的かつ再現性よく自然の状態で発生させ、これらの欠陥を含む溶接継手の定量的な非破壊試験法を開発適用し、環境負荷条件下の強度特に疲労及び腐食疲労などの試験及びき裂伝ば挙動を観察して、総合的に溶接の特性を検討し評価する。

この報告では、主としてガスメタルアーク（GMA）溶接法を用い、ブローホールやピットを防止し、溶込み形状や余盛形状を制御する方法を確立した。また溶接金属の梨の実形高温割れの要因を検討し、この割れの厚さ方向の長さの最大値を推定する方法を確立した。これらの成果を基に、各種溶込み不良や高温割れを含む突合せ溶接継手試験片などを製作した。これらの面状溶接欠陥の寸法を定量的に測定するために、点焦束斜角探触子を設計試作し、これを用いる超音波探傷試験法を確立した。鋼材溶接継手の外部欠陥の寸法を定量的に検出するには、欠陥漏洩磁束測定による磁気探傷試験法及び渦電流探傷試験法が有望であると考えられるので、これらの適用方法及び条件について検討した。

環境負荷条件下における溶接継手性能を評価するため、まず SM50B と HT80 鋼の母材及び溶接継手につき、空気中と NaCl 水溶液中で低ひずみ速度引張試験（SSRT）を行い環境強度感受性を評価した。次に、片側溶込み不良を含む溶接継手の大気中片振引張疲労試験を行い、母材、余盛なしで無欠陥の溶接継手及び余盛付溶接継手の試験結果と比較検討した。

1. 結 言

溶接構造物の品質保証は、その構造物が製作及び供用期間中満足できる品質で、必要にして充分な働きを保証するための計画的かつ組織的な活動をいい、設計品質保証、製作品質保証及び供用期間中の保安管理とから成り立っている。この研究は、溶接構造物の品質

保証の一環として、製作時の品質管理、製作後の受入れ検査及び供用期間中の保安管理のため溶接継手の信頼性の基礎資料を得ることを目的とし、3 研究部の協調による溶接欠陥の検出法と評価に関する特別研究である。すなわち、溶接研究部において溶接継手の形状寸法の不連続、溶込み不良、溶接割れ等の外部欠陥や内部欠陥、材料のミクロ的不均一などを溶接施工の制

御によって系統的かつ再現性よく自然の状態で発生させ、材料強さ研究部ではこれらの欠陥を含む溶接継手につき定量的な非破壊試験法を開発適用し、鉄鋼材料研究部では環境負荷条件下の強度特に疲労及び腐食疲労などの試験を行って、総合的に溶接の特性を検討し評価しようとするものである。この研究のシステムの体制を図1に示す。

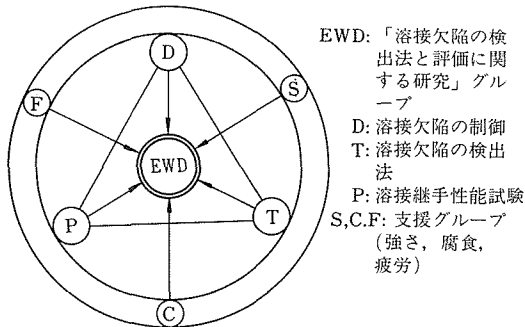


図1 溶接欠陥の検出評価のための研究体制

この報告においては、ガスマタルアーク（GMA）溶接について溶滴移行形態とピット及びブローホールの発生状態との関係、アークブロー現象と溶込み不良との関係、溶込み形状と溶接金属の高温割れ（梨の実形割れ）との関係などの解析を行い、これらの成果をもとに所定の溶込み不良や高温割れなどを含む溶接継手試験片を製作した。片側溶接における溶込み不良の深さや両側溶接における内部溶込み不良の厚さ方向寸法などの測定に、点集束超音波斜角探触子の設計開発を行い、その性能と適用方法を検討した。また溶接継手の外部欠陥寸法の定量的検出をはかるため、欠陥漏洩磁束測定による磁気探傷試験法及び渦電流探傷試験法を検討した。これらの試験検討と平行して、溶接構造用鋼のSM50BとHT80を対象とし、これらの母材及び溶接継手につき低ひずみ速度応力腐食割れ試験を行うとともに、溶込み不良を含む溶接継手の疲労試験を行った。特に溶込み不良については、MAG溶接施工の制御によりV開先突合せ継手の片側溶接を行い一定の溶込み深さを有する多数の溶接継手試験片を製作した。この溶込み深さを点集束斜角探触子による超音波探傷試験法を用いて検出し、このあと大気中の疲労試験を行い破断面の観察を行って、溶込み不良の検出能力と継手性能におよぼす影響の評価を行った。これらの成果について述べる。

2. 溶接欠陥と溶接施工条件との関係

種々の非破壊試験法による溶接欠陥の検出及び溶接欠陥を含む溶接継手の疲労試験のための溶接継手試験片を製作することを目的として、溶接施工条件と溶接欠陥との関連の検討を行った。

ここで検討する溶接欠陥としては、溶込み不良、ブローホール、ピット、アングカット及び高温割れ（梨の実形割れ）などアーク溶接で一般に発生しやすい欠陥を選んだ。ただし本研究での溶接方法としては、ガスマタルアーク（GMA）溶接法を採用しているが、この方法ではアングカットはほとんど起こらないのでアングカットの発生についてのみティグ（GTA）溶接法で検討した。なおティグ溶接法の結果についてはこの報告では削除した。

溶込み不良については、溶接技術の面からは初歩的な欠陥であるが、静的強度、延性、疲労強度及びぜい性破壊等すべての機械的性質に影響をおよぼし、溶接欠陥に起因する実際の損傷事故において溶込み不良によるものの比率は大きい。そこで2.1項には、溶込みの局部変動が起こる原因となるアークブローの影響について検討を行った。同様に溶込みやビード形成及びブローホール、ピット発生などに影響する溶接ワイヤの溶滴移行現象を2.2項で検討した。

次に高温割れ（縦割れ）は溶込み不良と同様すべての機械的性質に影響をおよぼすので、2.3項では溶接金属の高温割れを含む試験片を製作することを目的とし、溶接金属の高温割れ位置の推定について検討し、実験結果と比較した。

2.4項では、溶接継手の余盛形状及び溶込み形状などの基本特性と溶接条件の関連について検討した。

最後に以上のデータを基に製作した各種溶接継手試験片の施工条件の一覧を示す。

2.1. 溶接終端近傍におけるアークの不安定性

GMA溶接法において開先内に溶接をする場合、試験片の終端部近くの溶接終了まぎわにおいてアークが急に不安定になり、図2のように溶接電流が変動することがよくある。このような場合、溶込みは減少し所定の溶込み深さが得られず、溶接終了端からある一定長さの部分は試験片として使用することができない。

この原因は、溶接電流によって試験片（鋼板）内部に発生する磁束密度分布が試験片の終端部に近づくとき非対称となり、溶接アークが試験片中央部の方向に電磁力を受け大きく偏向することによるものと考えられる。

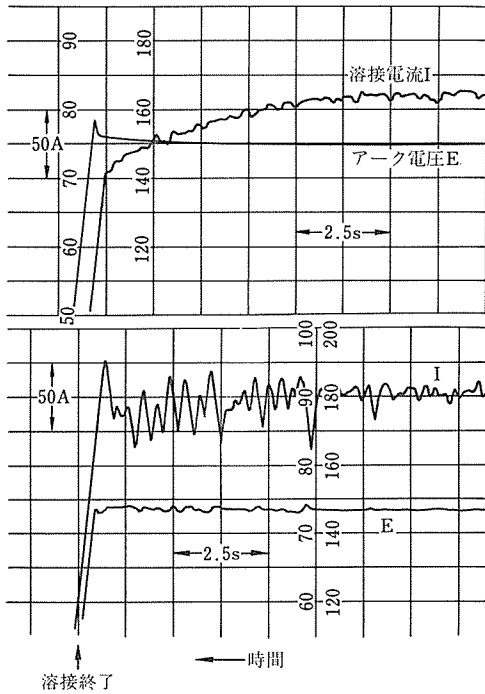


図2 試験片終端附近での溶接電流の変動

ここで電源特性は定電圧特性を使用しているので、アークが偏向してアーク長が増しアーク電圧が増加すると溶接電流は減少する。

また溶接ワイヤは定速送給されているので、溶接電流が減少するとワイヤの溶融は減少し、その結果ワイヤは試験片の溶融池に短絡するが、これによりアーク電圧は減少し電流が急増してまたアークが発生する。このような振動を繰り返す場合もある(図2)。

図3は磁界の変化によるアークの偏向(アークブロー

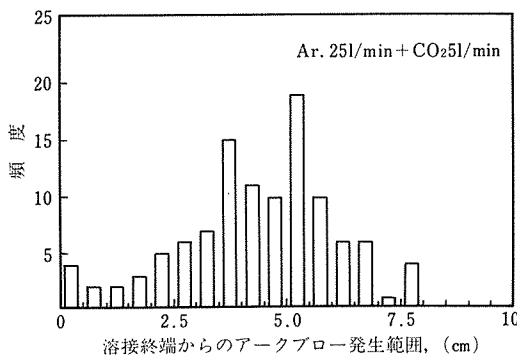


図3 試験片終端部附近でのアークブロー発生状況

一)の発生状況を数多くの溶接試験から調査したもので、試験片終端(溶接終端)から約7.5cmの範囲はアークブローが発生する可能性がある。

本研究における溶接試験片の製作においては、試験片端部での磁束密度分布の非対称性を生じさせないために、溶接開始端と終端部に母材と同じ材質のタブ板(tab)を溶接し(図16~図21)、アークブローの発生を軽減するとともに、始端と終端の5cmの部分は使用しないことにした。

2. 2. 溶滴移行現象とブローホール、ピットの発生

溶滴移行現象は、溶接ワイヤがアークで溶融しその溶滴が母板の溶融池へ移行するときの現象で、溶接条件によりこの移行の形態が大きく異なり、アークの安定性すなわち局所的な溶込みの変動、スパッタの発生及びブローホールやピットの発生などに大きく影響する。

GMA 溶接における溶滴の移行形態は、大別すると自由移行と接触移行とに分類でき、自由移行は溶滴がアーク空間を重力とプラズマ気流によって溶融池まで移行するもので、その溶滴の大きさや流れ方によって、グロービュール (Globule) 移行、プロジェクト (Project) 移行及びストリーミング (Streaming) 移行とに分けられる。一方接触移行は、ワイヤ先端が溶融池表面に短絡したとき、ワイヤ先端の溶滴がこの短絡時に溶融池側へ移行するもので、周期的な短絡を安定に繰り返しながら移行する形態を短絡移行という。

図4はワイヤ径1.6mmにおいて溶接条件をそれぞれ変化したときの溶滴移行形態の分布を調べたものである。

ここで、これらの溶滴移行形態のいずれかが最もア

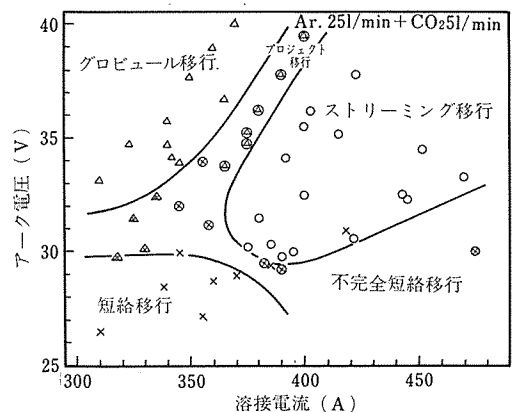


図4 溶接条件による溶滴移行形態の分布図

ークが安定で、溶接欠陥を発生しにくいものであるかを検討するために、シールドガス(Ar: 25ℓ/min + CO₂: 5ℓ/min)中に1ℓ/minの窒素ガスを添加し、ビード表面に現われるピット発生状態を調べた。ティグ静止アークへの窒素ガスの添加によるガス吸収機構及びブローホールの発生については宇田ら¹⁾によって詳細な検討がなされており、この知見を本研究では、GMA溶接に適用した。

図5はこの結果を示したもので、ピットの発生について溶接電流とアーク電圧との間に明確な臨界値(一点鎖線)が存在する。この関係と前の図4を重ね合わせると図6のようになり、ピットの発生と溶滴移行形態との関連がわかる。最も多くピットが発生しているのは、短絡移行とグロービュール移行の中間の領域であり、このときのビード断面を写真1(D)に示す(ビード内部

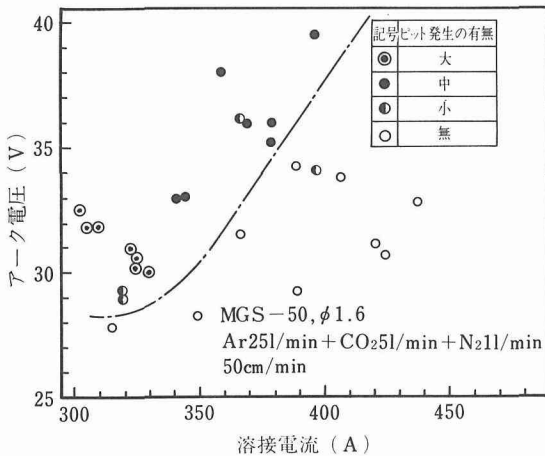


図5 溶接条件とピット発生との関連

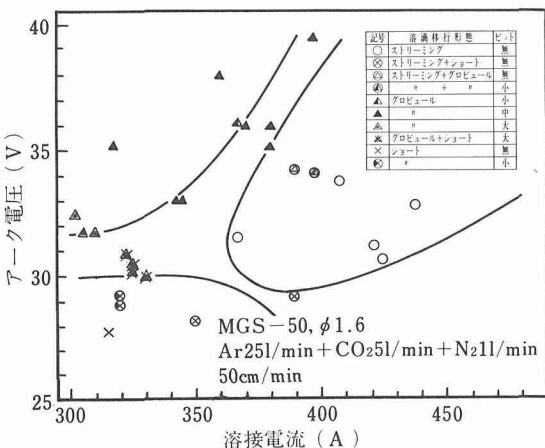


図6 ピットの発生と溶滴移行形態との関連

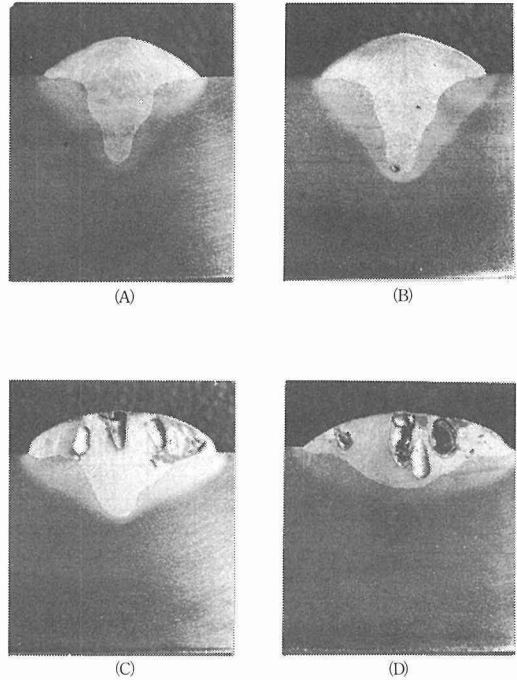


写真1 ビード断面 (A)以外はシールドガス中に窒素ガス1ℓ/min添加)

には大きいブローホールも多く発生している)。次に比較的多いのがプロジェクト移行及びグロービュール移行領域の場合で、ビード断面は写真1(C)のようである。一方窒素ガスを比較的多量に添加したにもかかわらずピットもブローホールもほとんど発生しないのが、ストリーミング移行と短絡移行領域の場合で、たまに小さいブローホールが一つ発生する程度(写真1(B))で、窒素ガスを全く添加しない写真1(A)とあまり差がない。

このように溶滴移行形態によってピットやブローホールの発生が大きく影響を受けることが明らかとなった。

この原因については、グロービュール移行やプロジェクト移行の場合、比較的溶滴の径は大きく、ワイヤ先端に溶滴がぶらさがっている時間や溶融池に移行する時間は他に比し長く、窒素ガスが溶滴により多く吸収されるはずである。さらにグロービュール移行と短絡移行の中間の領域では、アークも不安定な領域であり、プラズマ気流も乱れ溶融池は大きく振動するので、窒素ガスがよく吸収されるものと思われる。

一方ストリーミング移行の場合には溶滴は小さくかつ連続的に移行しその移行速度もきわめて速いので窒

素ガスの吸収があまり行われられないと考える。また短絡移行の場合は、短絡時に溶滴は移行するが、短絡している間はアークは瞬間的に消去しているので温度は比較的低い状態にあり、窒素ガスが溶滴や溶融池に溶解しにくい条件にある。

以上のことから通常のアーク溶接において、シールドガス中に空気が風などによって巻込まれたり、あるいは母板表面上のわずかな油や不純物などによって水素ガスなどが発生した場合、それが溶接金属内に溶解される度合は、ストリーミング移行か短絡移行の場合が最も少ないと推定される。

2. 3. 溶接金属の高温割れ（梨の実形割れ）位置の推定

ここでは、溶接金属の高温割れ（縦割れ）を試験片の板厚方向の任意の位置に発生させることを目標に検討を行ったもので、高温割れの発生原因となる凝固過程とビード状の関係を主体として考察した。

(1) 割れ発生におよぼす因子

高温割れにおよぼす因子は1)溶融金属の凝固による収縮にともなって発生する応力と、2)溶融金属の凝固の最終過程において、図7(b)のように柱状晶がビード中央部の縦方向に集中して形成される領域L（延性を低下させる膜状硫化物が形成される領域）の存在である。

ここで1)は特に溶接金属量と試験片の拘束度合によ

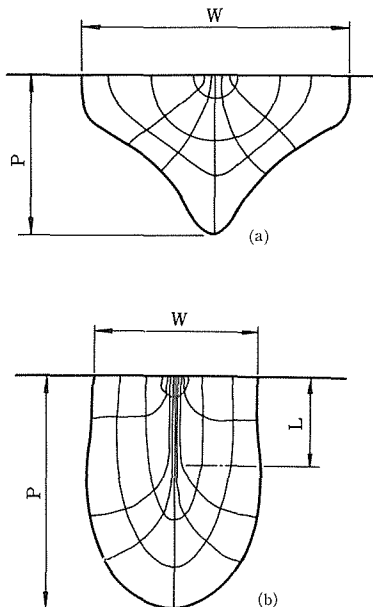


図7 溶接金属の凝固過程

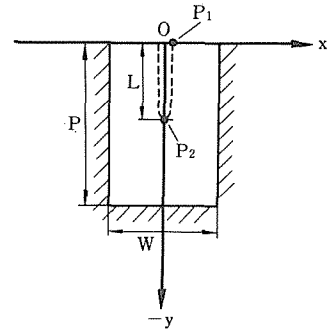


図8 溶接金属の凝固過程を検討するためのモデル

って定まり、2)は特に溶融池の形状によって定まると考えられる。

いま一定の形状の試験片を用い（拘束状態を一定にして）、溶着量を大きく変化させなければ、1)の収縮に伴う応力はほぼ一定であり、この状態で割れが発生するとすれば割れ発生位置は、最も割れ易い2)の柱状晶が縦方向に集中する領域Lになるはずである。

そこで一定の試験片に溶接したときの最終凝固過程での凝固の進行が縦方向に行われるであろう領域を熱伝導的に明らかにすることができれば、高温割れの発生位置を推定できるはずである。

(2) 厚板に溶接したときの溶融池の凝固過程

ここで、アーク溶接における溶融金属の凝固過程での熱流は、少なくとも板厚及び板幅方向の二次元熱流として処理する必要がある。溶融池の断面形状を便宜上図8のような矩形として考え、この溶融金属の初期平均温度 θ_0 を 1800°C とし、また凝固温度 θ_f を 1500°C と仮定し、この間の凝固過程を検討する。

いま図8のx, y面上の任意の点の時間t秒後の温度 θ は、温度拡散率をkとすると次のように表わせる。

$$\theta = \frac{\theta_0}{4} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{P+y}{\sqrt{4kt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{P-y}{\sqrt{4kt}} \right) \right] \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{W/2+x}{\sqrt{4kt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{W/2-x}{\sqrt{4kt}} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (1)$$

いま上式の各変数を無次元化するために、各変数を次のように置く。

$$\left. \begin{aligned} \theta_f / \theta_0 &= T_f, \quad y/P = Y, \quad x/P = X, \\ t / (P^2 / 4k) &= \tau, \quad W/2P = C \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore T_f = \frac{1}{4} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{1+Y}{\sqrt{\tau}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{1-Y}{\sqrt{\tau}} \right) \right] \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{C+X}{\sqrt{\tau}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{C-X}{\sqrt{\tau}} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

アークで溶融した溶融池は、時間の経過にともなっ

て周辺から内部に凝固が進行しはじめるが、ここでは図8の点線で示すように、この熔融池が最後に凝固するであろう領域について調べる。

すなわち P1 点が凝固するときは、(3)式で $Y=0$ でかつ X が C に比しきわめて小さいとしたときであり、(3)式は次のように簡単に表わせる。

$$T_f \approx \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{C}{\sqrt{\tau}}\right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

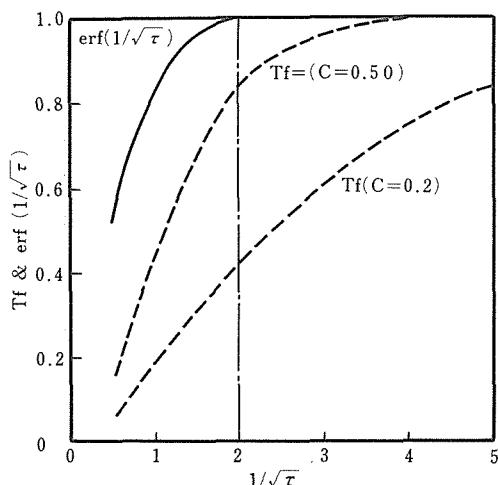


図9 (4)式の数値の関係

図9はこの(4)式の関係を表わしたもので、経過時間の無次元量である $1/\sqrt{\tau}$ と T_f の関係を示す。ここで $C (=W/2P)$ は熔融池の形状を示すパラメータであり、ビード幅と溶込み深さにより定まり、GMA 溶接では $C=0.2\sim 0.5$ 程度の値をもつ。図9からわかるように、 $C=0.5$ のときで $T_f=0.84$ 以上、 $C=0.2$ のときで $T_f=0.42$ 以上であれば、 $\operatorname{erf}(1/\sqrt{\tau})=1$ として取扱える。

ここでの T_f は、 $\theta_f/\theta_0=1500/1800=0.83$ であるので(4)式で $\operatorname{erf}(1/\sqrt{\tau})$ を 1 としても大差はない。

$$\therefore T_f \approx \operatorname{erf}\left(\frac{C}{\sqrt{\tau}}\right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

図8において P1 点が凝固する時間 ((5)式の条件) と同一時間に P2 点が凝固するものとする、(3)式に $Y=L/P$, $X=0$ 及び(5)式の関係を入れたときの関係となる。

$$\therefore 2 \approx \operatorname{erf}\left(\frac{1+L/P}{\sqrt{\tau}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{1-L/P}{\sqrt{\tau}}\right)$$

ここで、誤差関数の和が2に近いということは、 $\operatorname{erf}\{(1-L/P)/\sqrt{\tau}\} \approx 1$ を意味し、これを満足するには、

数表からほぼ次のような関係が得られる。

$$\therefore \frac{1-(L/P)}{\sqrt{\tau}} \geq 1.8 \sim 2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

(5)式で $T_f=0.83$ とすると $C/\sqrt{\tau} \approx 1$ であり、また(6)式の右辺の数値として便宜上 2 を採用すると、

$$L/P \leq 1-2C$$

$$\therefore \frac{L}{P} \leq 1 - \frac{W}{P} \quad \dots\dots\dots (7)$$

というきわめて簡単な関係が得られる。

すなわち図8のような幅 W 、深さ P の矩形の熔融池で最後に凝固する直前の y 軸 (板厚) 方向の長さの最大値はおおよそ $1-W/P$ となる。

(3) 実験結果との比較

割れ発生試験に際して、熔融金属の凝固による収縮にともなう発生する応力を十分に発生させるために、試験片の板厚を 40mm とし十分に拘束を与えた。また溶接は 500A 程度の大電流で溶接し、充分な溶接金属を確保した。

溶込み形状を種々変化させるために、溶接速度及びアーク電圧を変化させ溶接を行い、溶接後断面を切断して溶込み形状と割れ位置を調べた。

図10はこの割れ試験結果と(7)式による推定結果を比較したもので、相対的に良く一致している。

以上のように溶接条件と溶込み形状との関係がわかれば、高温割れ発生位置も容易に推定できる。

2. 4. 溶接条件とビード形状

図11及び図12は平板上に溶接したときの溶込み及び熱影響部 (HAZ) の形状を調べたものである。図11は溶接速度を変化させた場合であり、溶接速度を増加すると溶込み深さはほとんど変わらないが、ビード幅は減少する。いま溶込み形状の変化を調べるためにビード幅 W を溶込み深さ P で割った W/P の値を調べると、溶接速度 30cm/min で 3.5、45cm/min で 2.4 程度である。

一方図12はアーク電圧を変化した場合で、アーク電圧が増加すると溶込み深さは減少し、ビード幅は増加する。このときの W/P の値はアーク電圧 31V で 1.2、42V で 4.2 と大きく変化する。

しかしながら平板上に一般的な溶接条件で溶接した場合の W/P の値は、いずれも 1 以上で、2. 3 項で検討した $1-W/P$ は負になり、これは高温割れの発生がほとんど起らないことを意味する。

なお熱影響部の形状の変化は、溶込み形状の変化とはほぼ対応するが、溶込みと熱影響部の寸法の差は、深さ方向よりも幅方向のほうが大きくなるという特徴が

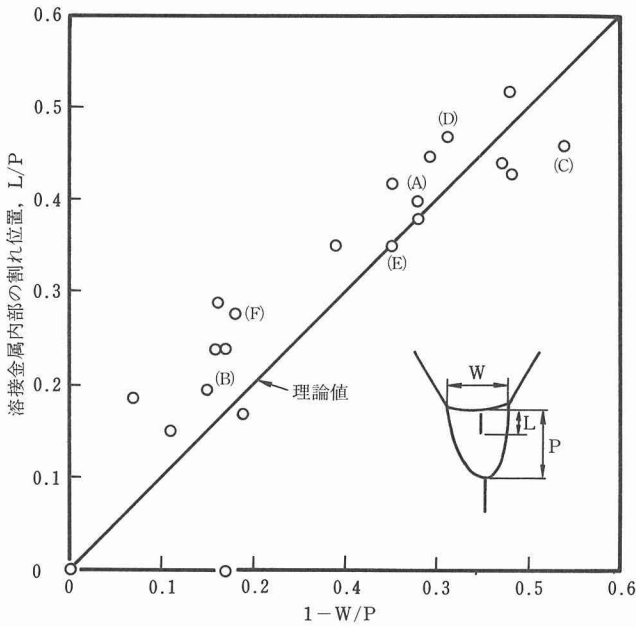


図10 高温割れ位置の実測値と推定値の比較

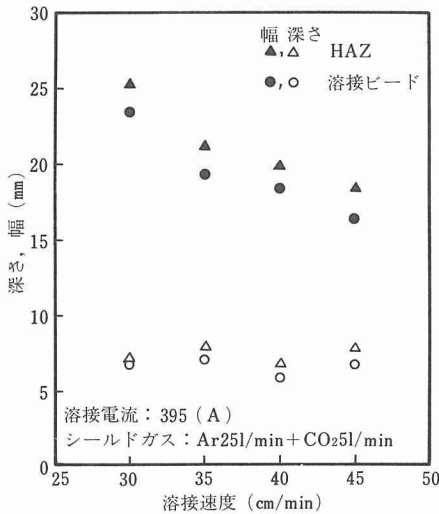
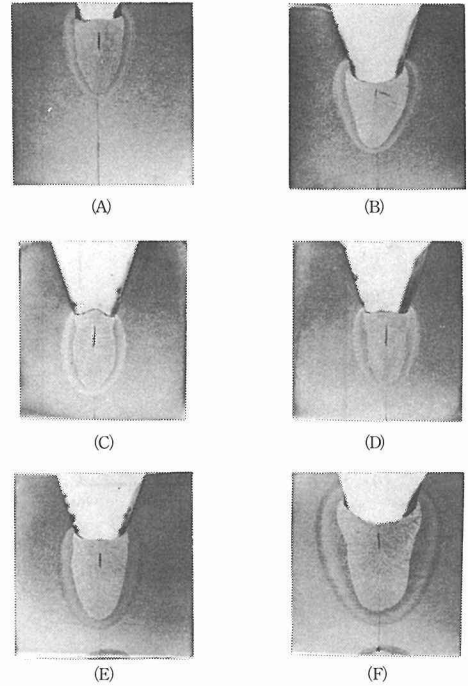


図11 溶込み及び熱影響部 (HAZ) の形状におよぼす溶接速度の影響 (平板上溶接)

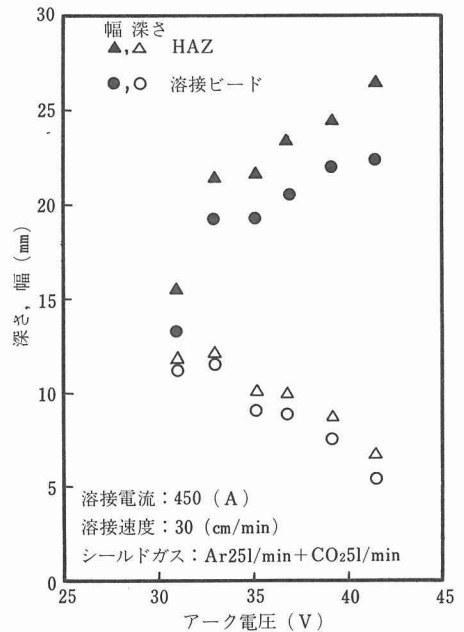


図12 溶込み及び熱影響部 (HAZ) の形状におよぼすアーク電圧の影響 (厚さ20mmの平板上溶接)

ある。

次に図13及び図14は、特に溶込み深さを深くしてW/P の値を1以下にするために、40°V 開先内に溶接を行いかつシールドガスとしてCO₂ガスのみを用いた場合である。アーク電圧や溶接速度を変化させることで、W/P の値を1～0.5程度にすることができ、このよう

なビード形状で高温割れが発生する可能性がある。

図15は余盛の形状の変化をアーク電圧を変化して調

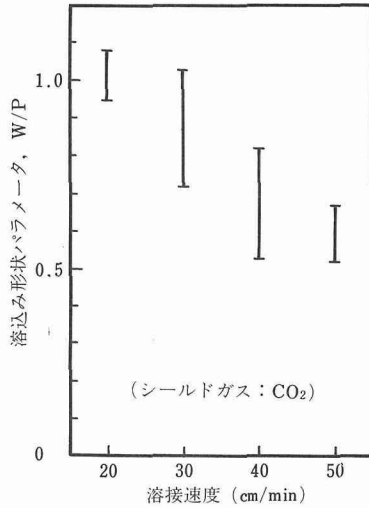


図13 溶込み形状におよぼす溶接速度の影響 (40°V 開先)

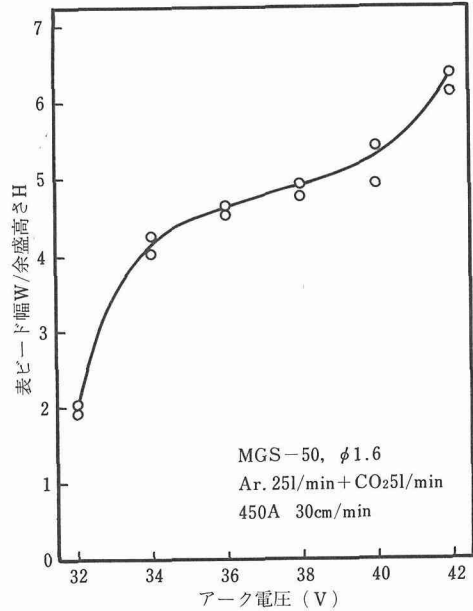


図15 余盛形状におよぼすアーク電圧の影響

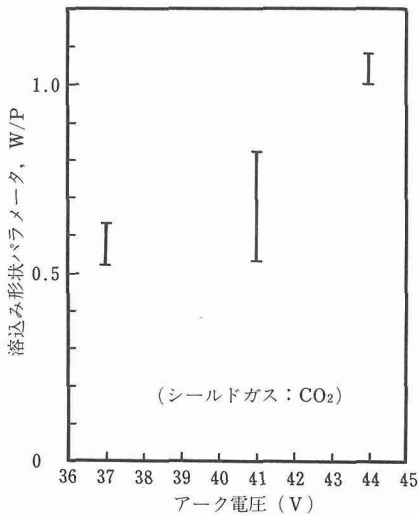


図14 溶込み形状におよぼすアーク電圧の影響 (40°V 開先)

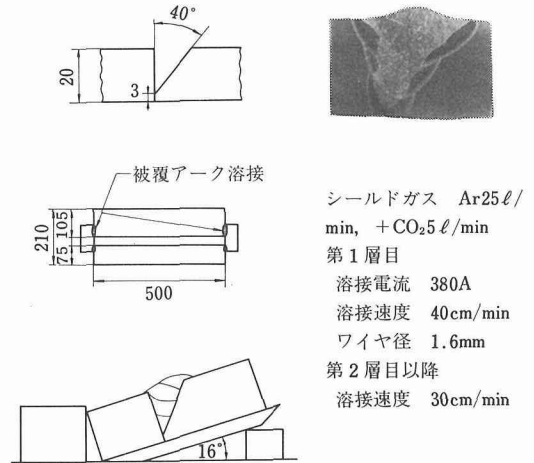


図16 定ひずみ速度試験片

べたもので、アーク電圧によって余盛形状を大きく変化できることがわかる。余盛形状は特に疲労強度に大きく影響する。

2. 5. 溶接継手試験片の製作

以上の溶接欠陥と溶接施工条件との関連を基に製作した溶接継手試験片の施工条件の一覧を図16～図21に示す。図16及び図17は完全溶込み継手で開先形状をV形とし溶接金属や熱影響部の境界線を板厚方向にほぼ直線的に形成させたものである。

図18及び図19はY形開先に溶接し、特にルート部に一部溶込み不良を含む試験片である。特に図19は溶接によるひずみを軽減するために、あらかじめ逆ひずみを与えて溶接を行った。

図20はX形開先に溶接し、内部のルート部に一部溶込み不良を形成した試験片、図21は内部に高温割れを形成した試験片である。これらの試験片を総計91枚製作した。

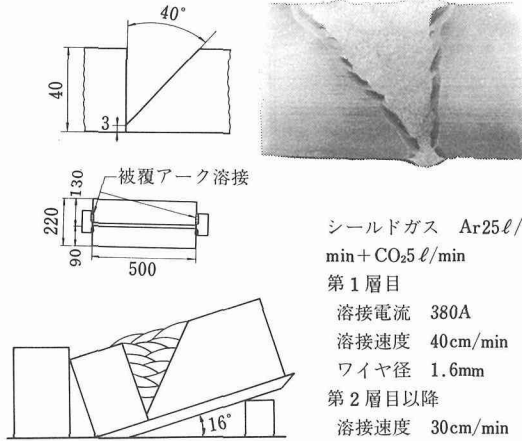


図17 WOL 試験片

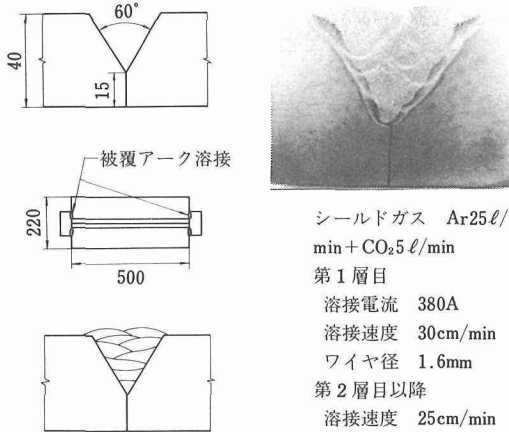


図18 片持ち曲げ荷重試験片

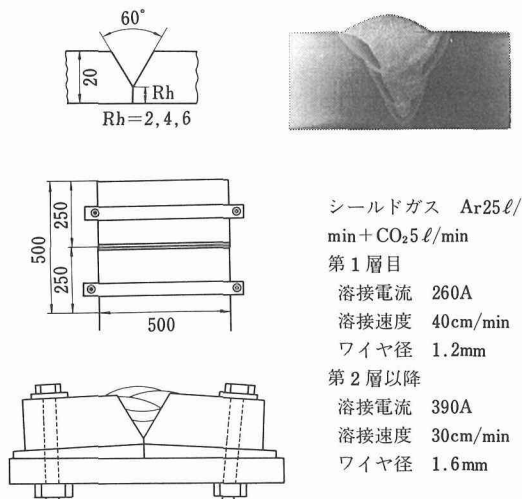


図19 腐食疲労試験片 (溶込み不良)

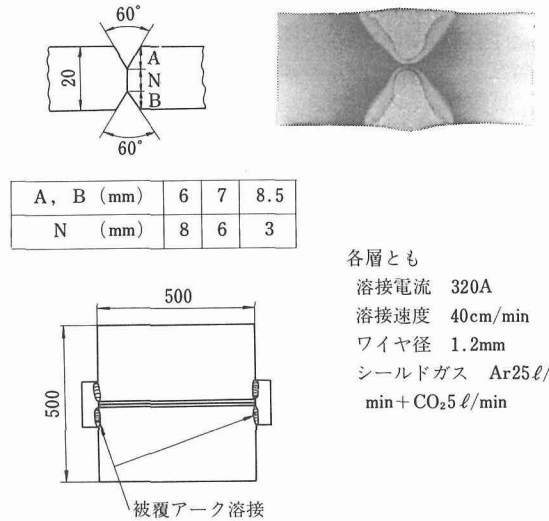


図20 腐食疲労試験片 (内部溶込み不良)

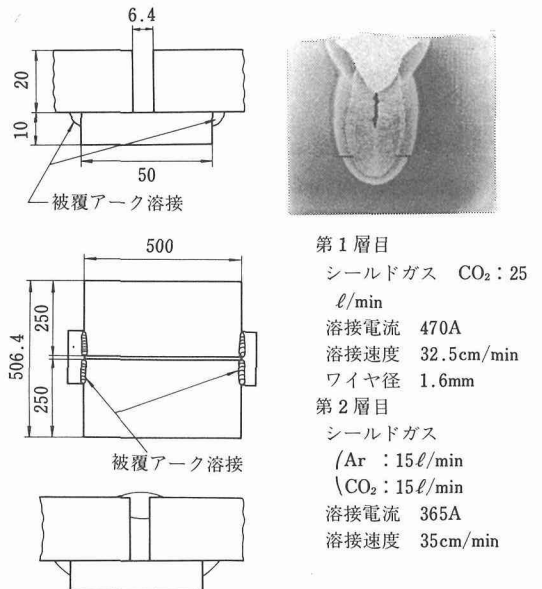


図21 腐食疲労試験片 (高温割れ)

2. 6. 小 括

1) GMA 溶接で開先内を母板端面まで溶接する場合、母板の端部での磁束密度分布の変化で発生するアークブローは、母板端面から約7.5cm の範囲内である。

2) 定電圧特性の電源を使用している場合、アークブローが発生すると溶接電流は減少傾向になるかあるいは短絡を繰返し振動する。

3) シールドガス (Ar: 25ℓ/min.+CO₂: 5ℓ/min.) 中に 1ℓ/min. の窒素ガスを添加した条件でピット及びブローホールの発生状態を調べると、その生成の有無に対してアーク電圧と溶接電流との明確な相関関係がある (図5)。

4) この原因はワイヤ溶滴移行形態がピット及びブローホールの生成に大きく影響をおよぼすためであり、特にグロービュール移行、プロジェクト移行及び、グロービュール移行と短絡移行の中間領域でピットやブローホールの発生が多く、逆にストリーミング移行及び短絡移行ではほとんど生成しない。

5) 溶接金属の高温割れ (梨の実形割れ) の位置を、溶融金属の凝固における熱伝導理論から推定を行った結果、次の関係がほぼ、成り立つことが明らかになった。

$$L/P \leq 1 - W/P$$

ここで L: 溶接金属中割れが生成する最大深さ, P: ビード表面からの溶込み深さ, W: ビード幅である。

6) 上式の関係は板厚40mm, Y形開先内に CO₂ 溶接により、アーク電圧、溶接速度を変化させて溶接した実測結果を比較すると、相対的に良く一致した (図10)。

7) 平板上にビード置きしたときの溶込み形状係数 W/P の値は、特殊な溶接条件でない限り 1 以上であり、高温割れは発生しない。W/P を 1 以下にし高温割れを生成させるには、開先内でかつアーク電圧を低く溶接速度を速くして溶接する必要がある (図13, 図14)。

8) 非破壊試験による溶接欠陥の検出及び溶接欠陥を含む溶接継手の疲労試験のための溶接継手試験片 (図16~図21) を総計91枚製作した。

3. 溶接欠陥の検出法の確立

3. 1. 点集束超音波斜角探触子による欠陥寸法の測定

近年破壊力学の進歩に伴い、欠陥の強度におよぼす影響を定量的に取扱うことが可能となった。そのため欠陥寸法の超音波による測定²⁾が必要となり、その精度の向上が要望されている。³⁾ 超音波による欠陥寸法の測定には、割れ深さの測定に端を発した端部ピークエコー法⁴⁾が有効であり、かつ、点集束斜角探触子が有効であることが示された。⁵⁾ 図22は点集束斜角探触子を用いて端部ピークエコー法による、内部溶込み不良の上下端 (AとB) の検出の原理を示したものである。

点集束斜角探触子の設計方法については Wüstenberg^{6), 7)} が報告しているが、重要な点が公表されていない

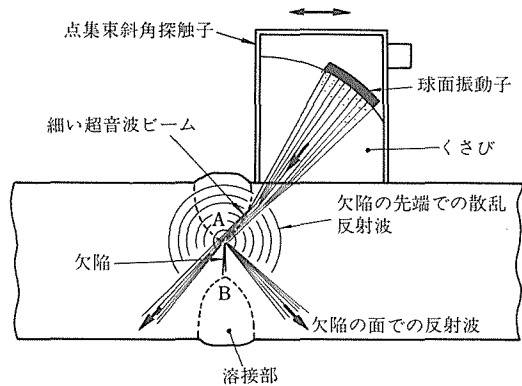


図22 点集束斜角探触子とそれによる溶接継手の溶込み不良の先端の検出

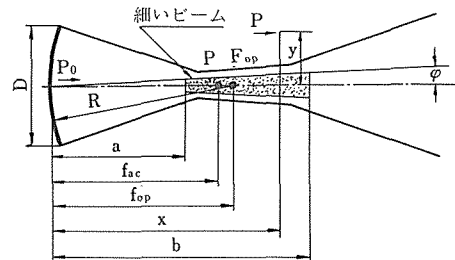


図23 球面振動子と細いビームの存在範囲

ので、著者らは独自に設計方法の開発を行った。

3. 1. 1. 球面振動子の音軸上の音圧

図23に示すような球面振動子、直径D、曲率半径R (=レンズ式点集束探触子における幾何光学的焦点距離 f_{op}) の焦点 F_{op} 付近の音軸上 ($y=0$) の音圧 p は、すでに報告⁸⁾したように、集束係数 J をパラメタとして近似的に表わすことができる。その結果を図24に示す。この図により、 J の値が大きいほど、焦点付近の音圧上昇率が高いことが分かる。ここで、 $J=x_0/f_{op}$ であり、 x_0 は近距離音場限界距離である。また、 p_0 は振動子の直前の平均音圧である。

3. 1. 2. 焦点付近の細いビームの存在範囲

薄肉細管の超音波探傷について報告⁹⁾した際に、点集束探触子の焦点付近には図23に示すように細いビームが存在し、それが、管の探傷を効果的に行える原因であることを述べた。そこで、種々の J の値の場合の音圧分布を計算し、それに基づいて細いビームの存在範囲を明らかにすることにした。

球面振動子の音場の音圧分布の計算には鳥飼¹⁰⁾の式

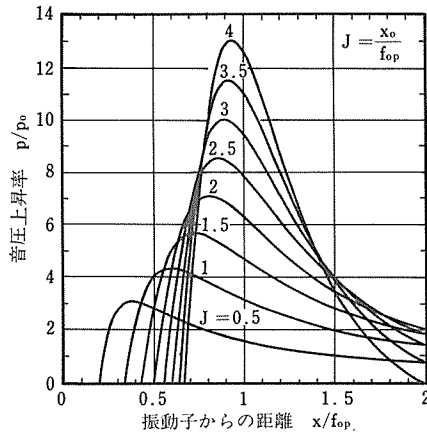


図24 球面振動子の焦点付近の音軸上の音圧

を用いた。J=1 及び 4 の場合の計算結果を図25と図26に示す。図中の数字は p/p_0 の値である。J=1 の場合の音場は、平面振動子の場合に似ており、近距離干渉帯はあるが、遠距離音場は単純である。しかし、J=4

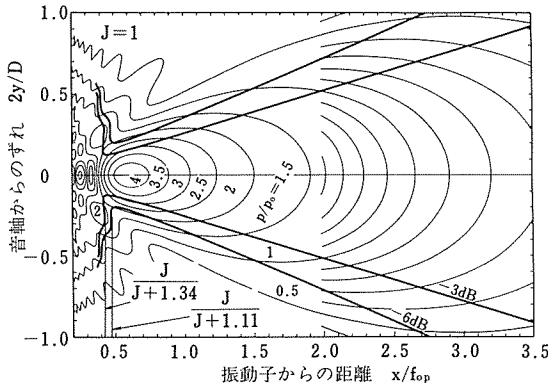


図25 J=1 の球面振動子の音場

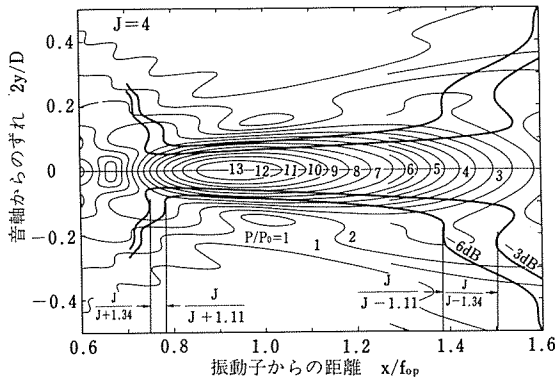


図26 J=4 の球面振動子の音場

の場合には、近距離干渉帯ばかりでなく、遠距離干渉帯も存在する。両図では、音軸上の音圧より 3 dB 及び 6 dB 音圧が低下するところも示した。

$J/(J+1.11)$, $J/(J+1.34)$ 及び $J/(J-1.11)$, $J/(J-1.34)$ で示した線は、音軸上より 6 dB または 3 dB 音圧が低下する範囲で定義した細いビームの太さの急増する前端及び後端の位置の近似式による線である。その後の実用的検討に基づいて、細いビームの前端及び後端の位置は次式で与えられるものとした (図23参照)。

$$a = f_{op} \frac{J}{J+1.11} = \frac{x_0}{J+1.11}, \quad b = f_{op} \frac{J}{J-1.11} = \frac{x_0}{J-1.11} \quad \dots\dots\dots (8)$$

細いビームの存在範囲におけるビームの太さとしては、点欠陥のエコー高さが音軸上より 6 dB 低下するところ、すなわち、音場の音圧が音軸上より 3 dB 低下するところで定義し、記号 d_w で表わすことにした。球面振動子の幾何光学的焦点面上における指向性は、円形平面振動子の遠距離音場における指向性と一致する¹⁰から、音圧が音軸上より 3 dB 低下する角度を φ (図23参照) とすれば、

$$\varphi = 0.51448\lambda/D(\text{rad}) = 29.48\lambda/D(\text{度}) \quad \dots\dots (9)$$

となる。ここで λ は波長である。この φ を細いビームの全範囲に適用できると仮定すれば、次式が得られる。

$$d_w = 2x \tan \varphi = 1.0290x\lambda/D = 0.2572Dx/Jf_{op} \quad \dots (10)$$

この近似式の信頼度を検討するため、図25と図26に示した音軸上より 3 dB 音圧が低下する位置の計算結果と式(10)による計算結果を比較した結果、 x/f_{op} が $J/(J+1.11)$ から $J/(J-1.11)$ の範囲においては、式(10)は精度良く使用できることが分かった。

3. 1. 3. 屈折による細いビームの長さの短縮

くさび中の音速は金属中の音速より遅いので、屈折によって細いビームの長さが短縮する。これについては、次式で表わされる Ermolov¹²⁾ の考え方を導入してみた。

$$L_2/L_1 = \tan i / \tan \theta \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 L_1 と L_2 は屈折前後における細いビームの長さであり、 i は入射角、 θ は屈折角である。

従来の実験的研究^{13), 14)}をこの式を用いて検討した結果、実験結果をほぼ適切に説明できることが分かったので、この式を用いることにした。

3. 1. 4. 点集束斜角探触子の音場の計算

(1) 与える条件

周波数 f , 振動子の直径 D , 振動子の曲率半径 R , くさび中音速 C_w , 金属中音速 C_M , 屈折角 θ , くさび

内距離 ℓ_1

(2) 記号と図27との関係

図27において、 $O_1OA \cdots B$ は、くさびが金属の範囲まで連続していると考えたときのくさび内の音場であり、 $OA' \cdots B'$ は、屈折ビームの音場である。 A' から B' までが屈折後の細いビームの範囲であり、 O_2 は屈折後の指向性に関する見掛けの振動子の中心位置である。 A_{-3} は音響的焦点 P 点より手前で音圧が 3dB 低い点、 B_{-3} と B_{-6} は P 点より遠方で音圧が 3dB 又は 6dB 低い点である。また、 B_e はそれ以外では平板振動子の探触子のほうが音圧が高くなる限界点である。ダッシュを付けた記号は屈折後のビームに対するものである。

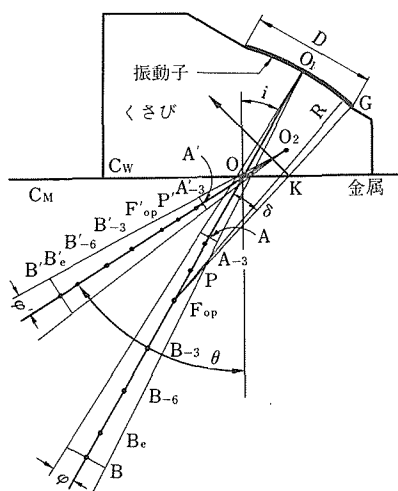


図27 点集束斜角探触子の音場の計算

計算に使用する記号の意味を次に示す。

$$\begin{aligned} \ell_1 &= \overline{O_1O}, \quad a = \overline{O_1A}, \quad a_{-3} = \overline{O_1A_{-3}}, \quad f_{ac} = \overline{O_1P}, \quad f_{op} = \overline{R} = \overline{O_1F_{op}}, \quad b_{-3} = \overline{O_1B_{-3}}, \quad b_{-6} = \overline{O_1B_{-6}}, \quad b_e = \overline{O_1B_e} \\ &= 2f_{op}, \quad b = \overline{O_1B}, \quad \ell_2 = \overline{OO_2}, \quad a' = \overline{OA'}, \quad a'_{-3} = \overline{OA'_{-3}}, \\ f'_{ac} &= \overline{OP'}, \quad f'_{op} = \overline{OF'_{op}}, \quad b'_{-3} = \overline{OB'_{-3}}, \quad b'_{-6} = \overline{OB'_{-6}}, \quad b'_e = \overline{OB'_e}, \quad b' = \overline{OB'} \end{aligned}$$

(3) くさび内の音場の計算

$$i = \sin^{-1}(C_W \sin \theta / C_M) \quad (12)$$

$$x_o = D^2 / (4\lambda) \quad (13)$$

$$J = x_o / f_{op} \quad (14)$$

$$a = x_o / (J + 1.11) \quad (15)$$

$$b = x_o / (J - 1.11) \quad (16)$$

J の値に対応する a_{-3}/f_{op} , f_{ac}/f_{op} , b_{-3}/f_{op} 及び、 b_{-6}/f_{op} の値は、次の回帰式で計算する。

$$a_{-3}/f_{op} = 1.0241 - 1.172 / (J + 0.5) + 0.4208 / (J + 0.5)^2 \quad (17)$$

$$f_{ac}/f_{op} = 1.0198 - 0.0925 / (J + 1.2) - 1.8539 / (J + 1.2)^2 \quad (18)$$

$$b_{-3}/f_{op} = 0.889 + 2.222 / (J + 1) - 3.893 / (J + 1)^2 \quad (19)$$

$$b_{-6}/f_{op} = 0.8141 + 3.104 / (J + 0.7) - 3.563 / (J + 0.7)^2 \quad (20)$$

なお、 $1 > J \geq 0.4$ のときは別の回帰式を用いる。

$$a_{-3} = (a_{-3}/f_{op}) f_{op} \quad (21)$$

$$f_{ac} = (f_{ac}/f_{op}) f_{op} \quad (22)$$

$$b_{-3} = (b_{-3}/f_{op}) f_{op} \quad (23)$$

$$b_{-6} = (b_{-6}/f_{op}) f_{op} \quad (24)$$

$$\varphi = 29.48 \lambda / D \text{ (度)} \quad (25)$$

(4) 屈折後の音場

$$\ell_2 = \ell_1 \frac{\sin i}{\sin \theta} \left(\frac{\cos \theta}{\cos i} \right)^2 \quad (26)$$

$$\varphi' = \varphi \tan \theta / \tan i \quad (27)$$

$$a' = (a - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (28)$$

$$a'_{-3} = (a_{-3} - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (29)$$

$$f'_{ac} = (f_{ac} - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (30)$$

$$f'_{op} = (f_{op} - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (31)$$

$$b'_{-3} = (b_{-3} - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (32)$$

$$b'_{-6} = (b_{-6} - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (33)$$

$$b'_e = (b_e - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (34)$$

$$b' = (b - \ell_1) \tan i / \tan \theta \quad (35)$$

3. 1. 5. 点集束斜角探触子の設計

(1) 設計要領

点集束斜角探触子を設計するに当たって、音響的焦点の位置、集束範囲及びビームの太さを目的に応じて定めて、 f , D , R , ℓ_1 を求めるのが本来の望ましい方法であるが、実際には不可能であるので、 f , D , R , C_W , C_M 及び ℓ_1 を与えて、式(12)~(35)を用いて屈折ビームの音場を計算し、その結果が目的に合致するものとなるまで条件を変えて計算を繰返すことにした。ただし、実用的見地からビーム路程の代りに、深さ = (ビーム路程) $\times \cos \theta$ を計算するようにした。

(2) 設計製図例

デスクトップコンピュータ及びプロッタを用い、前項の設計要領に従って計算を行い、その結果を図面化するようにした。その例を図28に示す。この図においては図27と異なり、ダッシュ符号はすべて省略している。図中、 B_e と B との間を点線で示したのは、3. 1. 4(2)で述べた理由により、あまり有効でない範囲であることを示している。探触子の外形寸法は最小寸法を表わすようにした。なお、図中に示した探触子の形式表示は、基本的には JIS Z2344 に準拠しているが、球面振動子の曲率半径が 30mm であること (S30) 及びアクリル樹脂のくさび内距離が 17mm であること (Ac17)

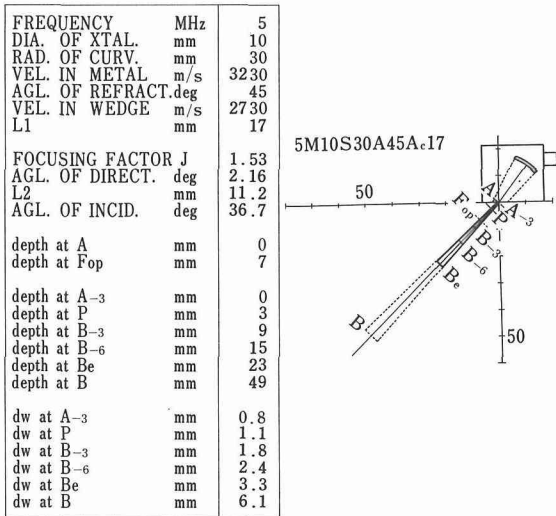


図28 点集束横波斜角探触子の設計例

を付加している。

3. 1. 6. 点集束斜角探触子の試作

前項の設計方法に基づいて、十数個の点集束斜角探触子（周波数：2～7MHz，振動子の直径：10～48mm，曲率半径：30～200mm）の設計を行い，国内のほとんどすべての探触子メーカーに依頼して試作を行った。

3. 1. 7. 点集束斜角探触子の性能測定方法

(1) 特性試験用試験片

試作した探触子の基本特性，すなわち，種々の深さ

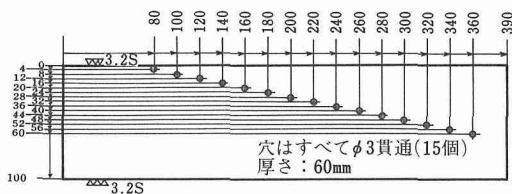


図29 横穴試験片

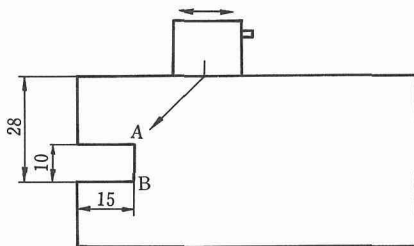


図30 人工溝付試験片

位置における超音波ビームの集束状況及び音圧上昇状況の測定用に図29に示す横穴試験片を主として使用した。また，欠陥寸法測定性能の予備試験用に，図30に示す人工溝付試験片を使用した。なお，使用超音波探傷器は，三菱電機製FD210Sである。

(2) 探触子の前後走査特性の測定方法

横穴試験片を，写真2に示す前後走査特性測定装置の移動台上に載せ，本体に取付けた探触子ホルダで探触子を保持し，横穴試験片上の任意の位置に探触子を置くことができるようにした。これにより，探触子と横穴の位置関係の相対精度を0.02mm程度に維持できるようにした。測定に際しては，探触子の仮入射点の印が最も浅い穴の真上の位置に来るように横穴試験片の位置を調整し，その後は移動台のハンドルにより0.25mmずつ試験片を移動させ，横穴のエコー高さを記録

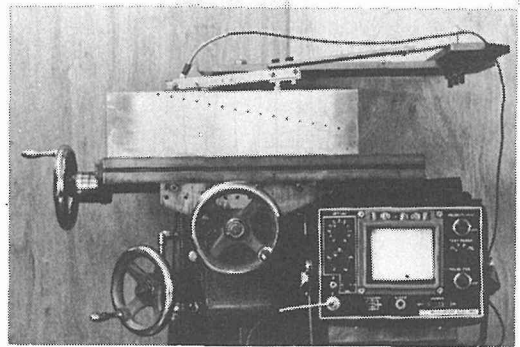


写真2 点集束斜角探触子の前後走査特性測定装置

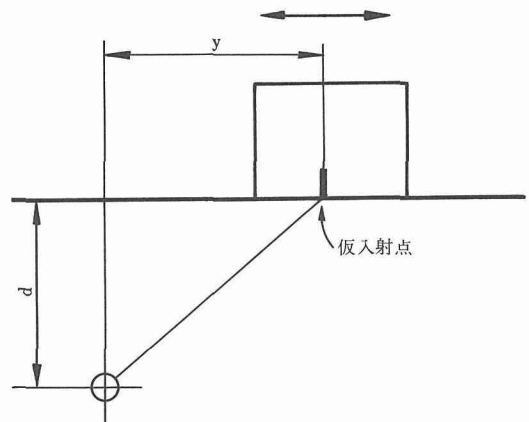


図31 横穴の前後走査特性測定法

した。(図31参照)

(3) 人工溝の高さの測定方法

横穴試験片に対する場合と同様に、図30に示した試験片について前後走査を行い、エコー高さが極大となる位置の探触子の移動距離と屈折角とから人工溝の高さを測定した。

3. 1. 8. 性能測定結果と考察

(1) 横穴の前後走査特性

図32と図33に代表的な測定結果を示す。これらの図において、横軸は基本的には図31のy距離であり、個々のグラフは各穴の前後走査グラフを表わしており、一目盛が5mmである。しかし、各穴の前後走査グラフ相互の間隔は実際より詰めて表わしている。

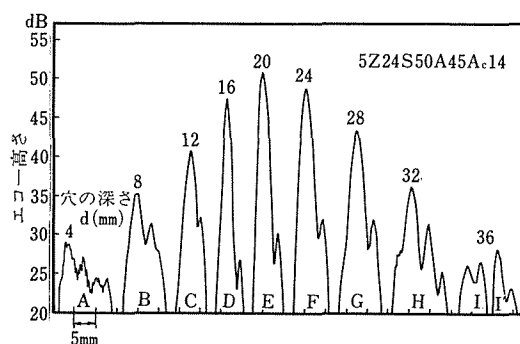


図32 横穴の前後走査特性測定例 (J=5.3の場合)

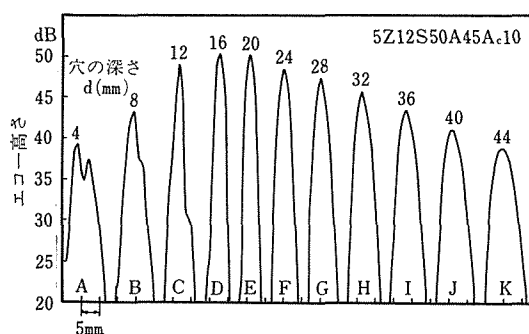


図33 横穴の前後走査特性測定例 (J=1.3の場合)

図32は集束係数Jが大きい探触子の場合の結果である。穴の深さが4mmのときは著しく凹凸の多い前後走査グラフとなっているが、これは近距離干渉帯のためであり、図26の音場の左端付近と対応している。穴の深さが12~28mmの範囲では、前後走査グラフは単

純で単峰特性となっている。これが細いビームの範囲である。穴の深さが32mm以上のときには再び凹凸の多い前後走査グラフとなっている。これは遠距離干渉帯のためであり、図26の音場の右端付近と対応している。

図33は集束係数の小さい探触子の場合の結果であり、穴の深さが4mmのときにのみ近距離干渉帯の影響が現われており、それより深い位置の穴の前後走査グラフは単純である。これは図25の音場と対応している。

(2) ビームの太さ及び集束範囲

音響的焦点P点におけるビームの太さの計算値 $(f_{0p} + l_2) \times 2 \tan \phi'$ と前後走査グラフから求めたビームの太さを比較したところ、大部分は誤差20%以下で一致した。

集束範囲については、計算値よりも実験値のほうが、やや広がっており、かつ、エコー高さが最大となる音響的焦点の位置が若干遠方になっている。この原因については、横穴試験片を用いて測定を行っていることが主原因であることが計算¹⁵⁾によって確かめられたが、点集束探触子の実用的見地からは、横穴試験片によって測定を行うほうが適切であると判断される。

(3) 人工溝試験片による欠陥高さ測定結果

点集束斜角探触子(5Z20S50A45Ac15)及び通常の斜角探触子(5Z10×10A45)を用いて求めた図30の試験片の溝の前後走査グラフを図34に示す。点集束斜角探触子では前後走査グラフがシャープであり、エコーのピークの位置も明確である。実験に使った探触子の屈折角はいずれも45度であり、ピーク間距離から直ちに人工欠陥の高さが読みとれる。この実験から、人工欠陥の高さ測定誤差は0.25mm以下と判断した。

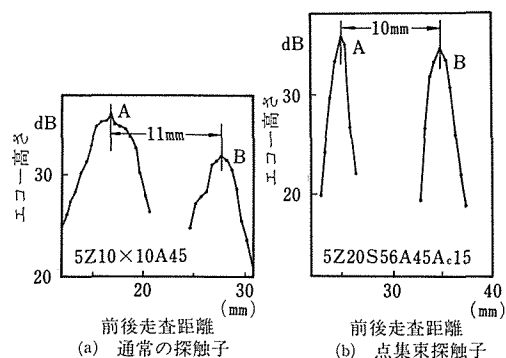


図34 人工溝の前後走査グラフによる欠陥高さ測定結果

3. 1. 9. Y形開先溶接継手試験片の溶込み不良の寸法測定

(1) 欠陥位置測定方法の改良

前項までの実験においては、少なくとも超音波ビームの集束領域内においては、音軸、すなわち、超音波ビームの中心軸は直線であると仮定したが、一部合わない結果が出た。なぜこのような現象が生じるのか、その原因は不明であるが、欠陥位置の精密測定には、予想される深さ位置に近い二つの横穴を用いて行う「ビーム路程差法」が良いとの結論に達した。¹⁹⁾ この改良により、従来法で0.4mm程度の偏差が避けられなかったものが著しく改善された。

(2) ビーム路程差法による溶込み不良の寸法測定結果とその考察

溶込み不良の寸法測定を点集束斜角探触子を用いて行う場合に、図35に示すように、溶込み不良の反対側から測る方法（A法）と溶込み不良側から測る方法（B法）とがある。試験片の板厚が18mmで、溶込み不良の寸法が3～5mmであるので、A法の場合には5Z15S50A45Ac10、B法の場合には5Z10S30Ac19の探触子を選んで用いた。2個の溶込み不良試験片（T.P.A1及びT.P.A20）についての実験結果を図36に示した。

T.P.A1の場合には、超音波による推定値（黒丸）と疲労破断後の破面上で工具顕微鏡によって測定した結果（白丸）とは、数点の例外を除けば、かなり良く一致し、超音波による測定誤差は±0.5mm以下と判断される。しかしT.P.A20の場合には超音波による推定値は大きくばらついている。

A法では超音波ビームが溶接金属中を通過するため、ブローホールを検出し、それを溶込み不良の先端と判断している場合がある。またGMA溶接では溶込み不良の先端にブローホールが往々にして存在しており、この場合には溶込み不良の先端位置が求められなくなる。T.P.A20のA法はまさにこれに該当していると判

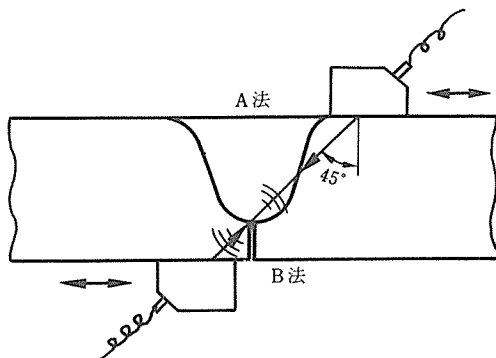


図35 溶込み不良の測定方法

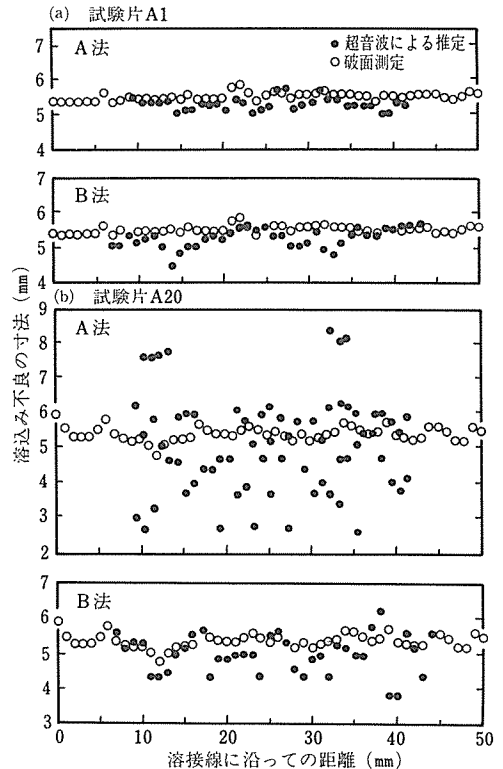


図36 溶込み不良の寸法測定結果

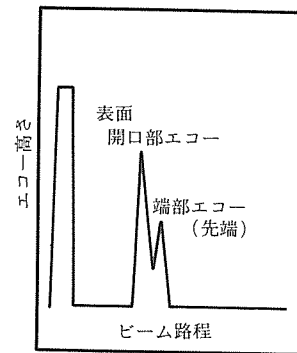


図37 超音波による極めて浅い溶込み不良の測定限界

断される

A法でもB法でも溶込み不良を著しく浅く判断している場合があるが、これはルート面のバイト目を検出しているように判断される。通常の溶接では、ルート面はガス切断のままの場合が多いので、バイト目の問題は無く、したがってB法が一般には適していると判断される。しかし、B法では、溶込み不良の寸法が2.5

mm 以下になると、図37に示すように、溶込み不良の表面開口部のエコーと溶込み不良の先端のエコーとが分離しなくなり、測定が不可能となる。

3. 1. 10. 内部溶込み不良の検出特性

人工溝付試験片については3. 1. 8. で述べたように上・下端の位置が精度良く測定できた。そこで、内部溶込み不良を含む試験片を作製して、溶込み不良の検出特性を検討した。ルート面をシェーパー仕上げした試験片では、バイト目のエコーが大きく、上・下端のエコーの判別が困難であったので、ルート面を平面研削盤で仕上げ、かつ、ところどころ0.02~0.1mmだけ深く研削し、意識的にルートギャップを与えて溶接継手試験片を作製した。

入熱量が過小で、ルート面の両端に若干の融合不良が発生した場合には、上・下端のエコーは明確に検出されたが、入熱量が適切(15kJ/cm)及びやや大きい(35kJ/cm)場合には、ルートギャップが関係して、溶込み不良が検出されない場合が生じることが示された。この原因は、溶接金属の収縮のため、ルート面が強く密着され、超音波が透過してしまうためであることが分かった。

現実にルート面を研削仕上げる場合は無いであろうが、かなり平滑に機械仕上げされる場合があるようで、その場合には、超音波探傷でも溶込み不良の検出が不可能となる場合が予想される。

3. 1. 11. 小 括

溶接部の内部欠陥の寸法測定のために、球面振動子を使用する点集束斜角探触子の設計方法を開発し、試作品について性能測定を行った結果、おおむね、期待通りの成果を得た。次に、この探触子でV形開先溶接継手の溶込み不良の寸法測定を行い、ブローホールやバイト目の妨害が無ければ、±0.5mmの精度で測定できることが分かった。しかし、内部溶込み不良試験片についてはルート面を研削仕上げするとルート面が強く密着され、溶込み不良の存在の検出さえ不可能になる場合があることが分かった。

3. 2. 磁気及び渦電流探傷法による外部欠陥の検出

溶接継手の外部欠陥の寸法を定量的に検出することは、構造物の強度評価上、特に重要である。鋼材の外部欠陥の検出法としては、磁気探傷試験、渦電流探傷試験、液体浸透探傷試験等が用いられている。このうち定量化、自動化に適した方法として、欠陥漏洩磁束測定による磁気探傷試験法及び渦電流探傷試験法が特に有望である。しかし、これらの方法による欠陥検出、欠陥寸法測定においては、材料の透磁率、導電率、欠

陥の形状、方向、傾き等が試験結果に影響を与える。

この研究では、外部欠陥の定量的検出をはかるため、影響因子である溶接継手磁気特性の測定、欠陥漏洩磁束による欠陥寸法の推定の基礎データとして、種々の寸法、方向の人工溝についての漏洩磁束の測定、及び欠陥の寸法、方向を求めるのに適した渦電流探傷試験コイルの検討を行った。

3. 2. 1. 溶接継手の磁気特性の測定

溶接継手における透磁率は、溶接金属、熱影響部、母材原質部において差があり、磁気探傷試験及び渦電流試験において欠陥検出感度の差及び疑似指示の原因となる。これに対して、透磁率による感度補正、直流磁気飽和による疑似指示抑制を行う必要がある。

SM50B鋼板(厚さ20mm)上に、円形状に4層の、GMA溶接を行い、図38に示すように、溶接金属、熱影響部及び母材原質部の各部分から環状試料を切り出した。これらの環状試料について、直流磁気特性を自動磁束計(横河電機製3257型)を用いて測定した。

図39は上記の試験片について得られた溶接各部の磁化曲線(B-H曲線)を示す。図で母材原質部(A3)は、他に比較して大きな磁束密度及び最も小さい保持力を示す。また、熱影響部(A2)は、母材が急熱急

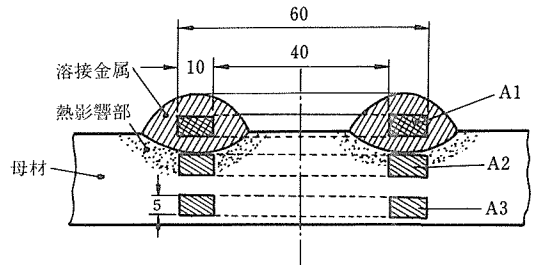


図38 磁気測定用環状溶接試験片断面における切り出し位置

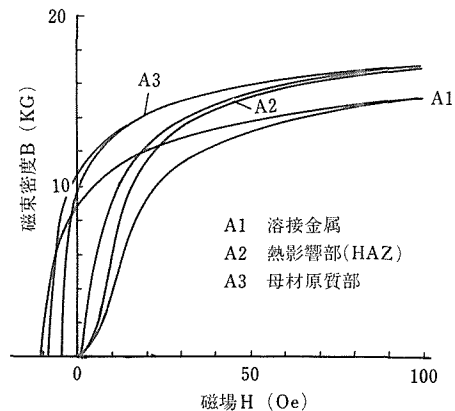


図39 溶接継手各部の磁化特性 (B-H曲線)

冷を受けた状態であるため、母材原質部（A3）より低い磁束密度を示す。また、溶接金属（A1）は、母材とは材質、熱履歴が異なり、前二者より低い磁束密度と大きい保磁力を示し、磁氣的に硬い特性を示す。図39から透磁率（ $\mu=B/H$ ）を求めて、透磁率－磁場曲線を描くと図40のようになり、溶接部各部分における磁化特性の差がより顕著に示される。

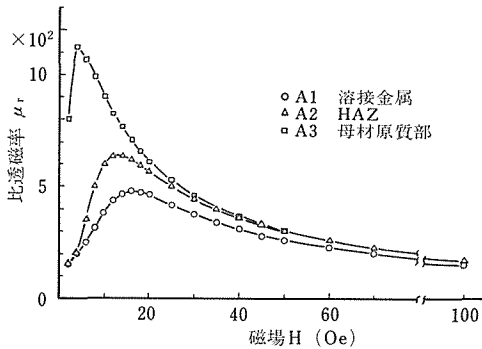


図40 溶接継手各部の透磁率

これらの磁化特性から、溶接継手の磁気探傷試験及び渦電流探傷試験における磁化条件設定値が得られる。結果を示すと次の通りである。

- (1) 磁粉探傷試験において溶接継手トウ部に生じる疑似指示について；この疑似指示は、溶接金属とこれに接する熱影響部の磁性の差によって生じる。したがって、両者の磁束密度の差が大となる磁場が重要となる。図39から磁束密度の差を求めると、約20oeで最大値に達し、磁場が増加してもその差はほぼ一定である。この値は、磁粉探傷試験で得られた結果とも一致する。
- (2) 渦電流探傷試験における直流磁化条件について；渦電流探傷試験における磁氣的不均一の影響による雑音及び検出感度の変化を抑制する方法としては、直流磁場重量による磁気飽和が有効である。これに必要な磁場の強さは、透磁率（変分透磁率）の値が同等になる磁場であって、磁気測定結果からこの値は約100oe以上であることがわかった。

3. 2. 2. 欠陥漏洩磁束の測定

欠陥漏洩磁束検出による磁気探傷試験において、欠陥からの漏洩磁束は、欠陥の形状寸法、材質等の影響を受ける。ここでは、漏洩磁束の強さ、形状から欠陥寸法測定を行うため、まず人工溝について実験を行い、欠陥漏洩磁束の振幅とピーク間距離を用いる評価方法

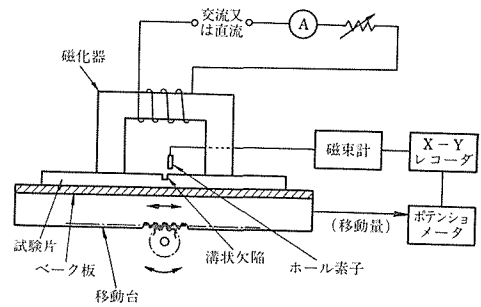


図41 欠陥漏洩磁束測定装置

について検討した。

人工溝は SM50B 鋼板（厚さ20mm）に深さ0.5～12 mm、幅0.4～1.2mm の溝を加工した。また、磁束測定装置としてはホール素子（0.2×1×2）を用いる磁束計を用いた。図41は測定装置を示す。欠陥漏洩磁束は、その垂直成分をXYレコーダに記録し、図42に示す欠陥漏洩磁束の振幅A及びピーク間距離Sを測定した。

図43は欠陥漏洩磁場（垂直成分）の振幅及びピーク間距離の関係を、溝深さdおよびリフトオフ距離h（試験面とホール素子との距離）をパラメータとして示した例である。

これらの測定の結果、欠陥（溝）深さにより欠陥漏洩磁束（垂直成分）の振幅は増加し、また、リフトオフ距離は振幅及びピーク間距離に大きな影響を与えること、更に欠陥（溝）幅が欠陥漏洩磁束の振幅、ピーク間距離に与える影響は小さいことがわかった。これらの結果、リフトオフ距離を一定にして、校正用の標準欠陥について欠陥寸法と欠陥漏洩磁束の振幅値、ピー

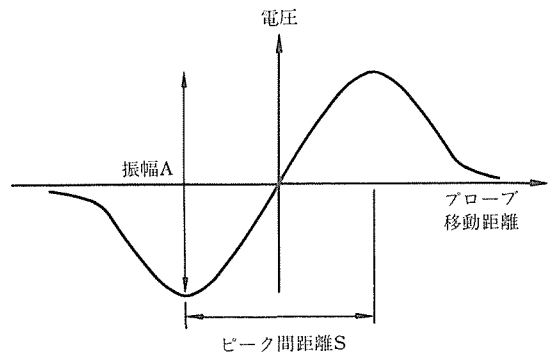


図42 欠陥漏洩磁束（垂直成分）の波形（振幅、ピーク間距離）

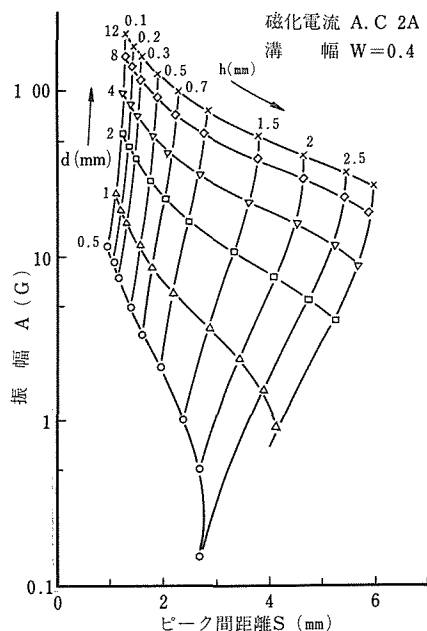


図43 欠陥深さ、リフトオフによる欠陥漏洩磁束の振幅とピーク間距離

ク間距離を求めておくことにより、漏洩磁束測定から欠陥の深さ、幅を推定できることが確められた。

3. 2. 3. 欠陥漏洩磁束におよぼす磁化方向角度の影響

磁気探傷試験において、欠陥が磁化方向と直角でない場合、欠陥検出力は低下する。したがって磁化条件の設定及び欠陥漏洩磁束測定結果からの欠陥寸法推定においては、欠陥と磁化方向角度の影響を考慮する必要がある。ここでは、人工溝について、欠陥漏洩磁束を磁化方向角度を変えて測定を行い、角度の影響を検討した。

溝状の欠陥による漏洩磁束は、端面に一様に分布する磁荷 $\pm\sigma$ による磁場によって近似することができる。接線成分を考えると、溝幅 a の中央で最大値 B_m は、

$$B_m(z) = \sigma \cdot \frac{1}{\pi} \left(\tan^{-1} \frac{z}{a} - \tan^{-1} \frac{z+d}{a} \right) \quad (36)$$

ここで z ：試験片表面からホール素子中心までの距離、 d ：溝の深さ。

鉄鋼材料においては、 $B \gg \mu_0 H$ (μ_0 ：真空の透磁率)であるから

$$\sigma \approx B \quad (37)$$

となる。溝が磁化方向に角度 θ であるとき、溝の面における磁荷 σ' は、

$$\sigma'(\theta) = \sigma \sin \theta \quad (38)$$

となる。この場合の欠陥漏洩磁場を求める場合、溝幅のとり方が問題となるが、磁粉付着が常に溝に垂直であることを確かめたので、実効的な溝幅は θ によらない。以上の結果から欠陥漏洩磁束の各方向の成分((図44)の最大値は次のようになる。

$$\text{溝に直角な方向成分 } B_n = B_m \sin \theta \quad (39)$$

$$\text{磁化方向に平行な成分 } B_x = B_m \sin^2 \theta \quad (40)$$

$$\text{磁化方向に直角な成分 } B_y = B_m \sin \theta \cos \theta \quad (41)$$

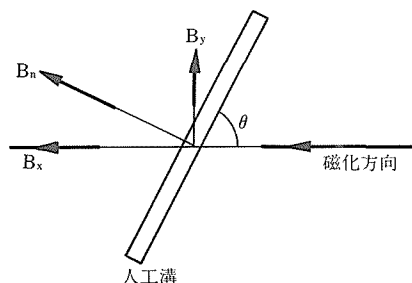


図44 欠陥漏洩磁束の各方向成分

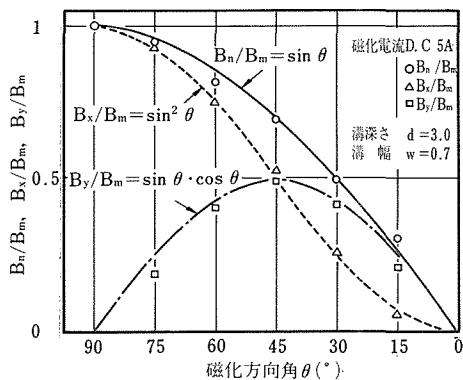


図45 欠陥漏洩磁束と磁化方向角度 (B_m : $\theta=0$ における最大欠陥漏洩磁束)

欠陥漏洩磁束の測定は、SM50B鋼板 ($50 \times 500 \times 18$ mm)の長手方向に対して角度をもつ人工溝(深さ3.0, 幅0.7mm)を加工し、図41に示した測定装置を用いて行った。

図45は実験で得られた欠陥漏洩磁束(水平成分)の各方向成分(最大値)と磁化方向角度の関係の一例を示す。式(39)、(40)及び(41)の計算結果を図中に曲線として示したが、実験結果はこれらとよい一致をみている。

これらの結果から、互いに直角方向の磁化またはホ

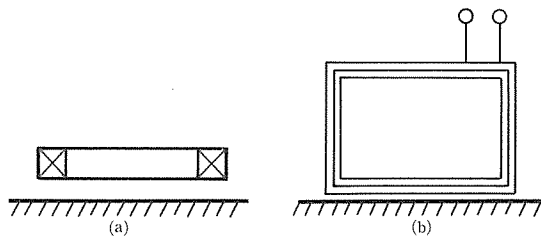
ール素子により、直交した漏洩磁束成分 (B_x , B_y) を測定すると、 $\theta = 90^\circ$ における欠陥漏洩磁束 B_m は式 (40) と (41) から、

$$B_m = (B_x + B_y) / B_x$$

となり、直角に磁化した場合の欠陥漏洩磁束を求めることができる。直交した2素子を用いた場合、測定誤差は約10%であった。このような組合せ測定法は、欠陥の方向に影響されない定量的探傷法として欠陥評価に役立つ。

3. 2. 4. 渦電流探傷用辺接触長方形コイルの特性

渦電流による表面探傷用のコイルは、一般に円形コイルの軸が試験面に垂直になる配置 (図46(a)) で用いる。しかし、欠陥 (割れなど) の長さ、深さ等寸法の定量的測定に十分でないので、図46(b) に示すような長方形コイルを一辺接触で用いる方法について、インピーダンス測定により欠陥検出特性を検討した。この形の探傷コイルは、欠陥方向、材料異方性に対して方向特性を有し、欠陥寸法推定に役立つことがわかった。



(a)一般のプロープコイル (b)辺接触長方形コイル

図46 探傷コイル

実験方法としては、SM50B 鋼板に人工溝 (深さ1.0 ~ 3.0, 幅0.5及び1.0) を加工し、長方形コイル (25×10mm, 150ターン) を用い、欠陥によるコイルインピーダンス変化を、コイルと欠陥との交叉角、周波数等を変えて測定し、振幅、位相について調べた。

図47は欠陥によるコイルインピーダンス変化の測定例を示す。コイルの抵抗分、リアクタンス変化は、空心コイルのリアクタンスで基準化して示してある。図は、コイルと欠陥 (溝) が種々の角度にある場合の測定結果を示したもので、原点と測定値を結ぶ直線の方法角 (位相) は、コイルと欠陥との交叉角によって大きな差がみられる。このような傾向は、強磁性体において顕著である。一般に溝部分におけるコイルインピーダンス変化を考えると、コイルが欠陥に垂直な場合、溝空隙への磁場の侵入、及びその部分における渦電流

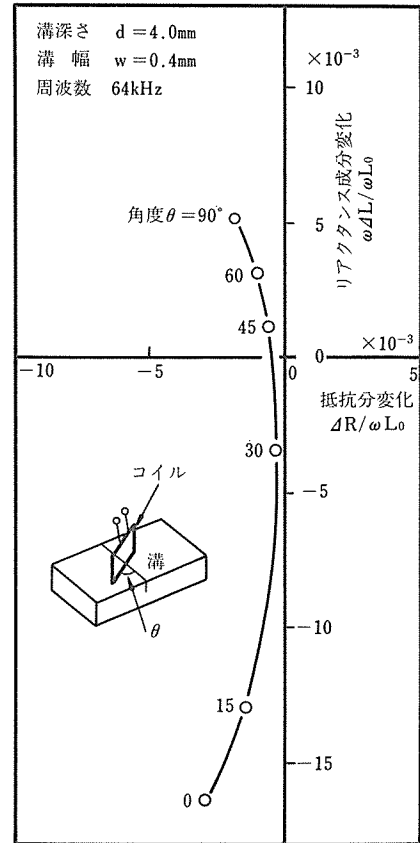


図47 辺接触長方形コイルにおけるコイル角と欠陥によるコイルインピーダンス変化 (R : 抵抗, L : インダクタンス, $\omega = 2\pi f$, f : 周波数)

の減少からリアクタンス ωL の増加、抵抗成分の減少が生じる。又、コイルと溝が平行の場合には、溝部分の強磁性体欠損により磁束が減少し、リアクタンスの減少が生じると考えられる。

このような辺接触長方形コイルの角度特性を利用し、2個の直交したコイル、又はコイルに回転を与えることにより、欠陥の方向、寸法の推定が可能となる。さらに、このコイルは、材料の磁気異方性の検出にも利用できる。

3. 2. 5. 小 括

- 1) 溶接継手各部の磁気特性の測定を行い、磁気探傷試験において疑似指示が現われる磁場の値、渦電流探傷法において、磁気飽和に必要な磁場の値を求めた。
- 2) 人工溝について欠陥漏洩磁束を測定し、磁気探傷

試験による欠陥寸法測定について検討し、振幅、ピーク間隔を利用する方法を得た。

また、磁化角の影響についても検討した。

- 3) 渦電流探傷法による欠陥寸法測定に適した辺接触長方形コイルについて検討し、有用であることを確かめた。

4. 環境負荷条件下における溶接欠陥からのき裂発生伝ば挙動

大形構造物や機器の安全性評価に対して、不安定破壊とその先行過程である subcritical crack growth の特性を定量的に把握することが不可欠である。このき裂成長過程は種々の原因によって起こるが、中でも環境の影響を受けて起こる応力腐食割れや腐食疲労は、極めて低い応力でも起こり得るので特に重要である。このような環境強度の領域において、応力よりもひずみ速度が割れを進行させる支配的因子となっていることが腐食疲労のみならず応力腐食割れの分野でも認識され、低ひずみ速度引張試験 (SSRT) 法によって応力腐食割れ感受性を評価する試みが最近増加している。

貯槽、压力容器、ラインパイプ等の大形溶接構造物では、構造的な応力集中部や各種の溶接不連続の存在はさけられず、操業中の圧力変動や起動、停止操作に伴う比較的低速の変動荷重を受け、局所的に塑性変形を生ずる可能性もある。このような条件下では、静的

な荷重条件下の環境強さの感受性とは異なった挙動を示すことが考えられ、各種の欠陥あるいは不連続を含む溶接継手に対し、各種の荷重条件下で環境強度感受性を調べる必要があると考えられる。そこで、溶接構造用高張力鋼の SM50B と HT80 の母材及び溶接継手について、低ひずみ速度応力腐食割れ試験を行うとともに、溶込み不良を含む溶接継手の疲労試験も行った。

4. 1. 低ひずみ速度引張試験法による環境強度感受性の評価

4. 1. 1. 実験方法

実験に用いた、JIS SM50B と HT80 の化学組成と機械的性質を表 1 と表 2 に示す。引張試験は、直径 5mmφ、ゲージ長 30mm の丸棒試験片を用いた。溶接継手試験片は、レ型開先で GMA 溶接された 20mm 板材より採取した。溶接条件と試験片の採取位置を図 48 に示す。低ひずみ速度引張試験は、すべて 3.5% NaCl 水溶液中でポテンシオスタットを用いて、海洋構造物における通常の電気防食電位の範囲と考えられる -1100mV (SCE) までの定電位に保持して行った。

4. 1. 2. 実験結果と考察

(1) 応力-伸び線図

図 49 と図 50 に SM50B の応力-伸び線図の例を示す。図 49 は、 -1050mV に陰分極した条件下でひずみ速度を変化させたときの応力-伸び線図で、図 50 は、ひずみ速度を $7 \times 10^{-7} \cdot \text{sec}^{-1}$ とし分極電位を変化させたと

表 1 供試材の化学組成 (重量%)

鋼 種	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B
SM50B	0.14	0.34	1.32						
HT 80	0.13	0.23	0.87	0.13	1.00	0.50	0.44	0.04	0.0012

表 2 供試材の機械的性質 (JIS 5 号試験片)

鋼 種	降 伏 強 さ		引 張 強 さ		伸 び (%)
	(kgf/mm ²)	{ MPa }	(kgf/mm ²)	{ MPa }	
SM50B	36.2	{ 355 }	51.0	{ 500 }	30
HT 80	77.0	{ 755 }	83.0	{ 813 }	32

溶 接 条 件

鋼 種	溶接方法	溶接ワイヤ	シールドガス	予 熱	バス間温度	入 熱
SM50B	GMA	MGS-50	Ar+20%CO ₂	—	<100℃	23kJ/cm
HT 80	GMA	MGS-80	Ar+20%CO ₂	120~150℃	150~170℃	23kJ/cm

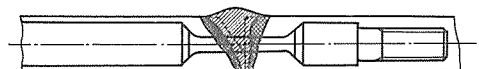


図48 溶接継手試験片の採取位置と溶接条件

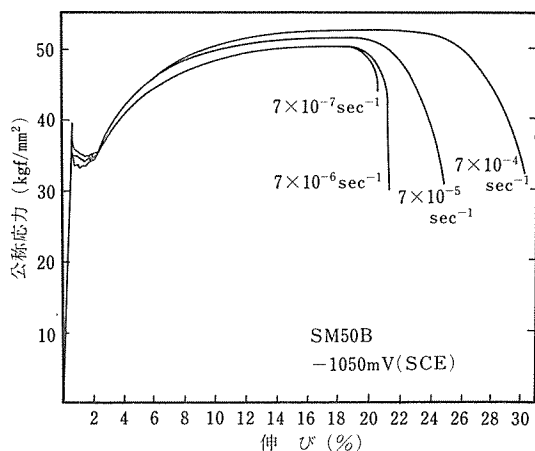


図49 SM50B 鋼の-1050mVにおける応力伸び線図におよぼすひずみ速度の影響

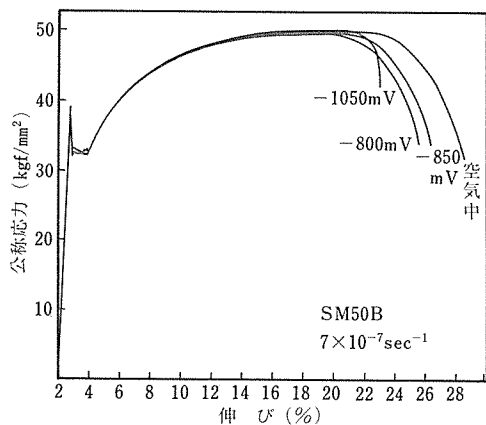


図50 SM50B 鋼の $7 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ のひずみ速度における応力-伸び線図におよぼす電位の影響

きの応力-伸び線図である。いずれの場合にも降伏強さはひずみ速度あるいは分極電位によってほとんど影響されず、脆化は主として絞りの段階で見られた。

SSRT法において環境強度感受性の指標を何にとるかが常に問題になるが、従来のSSRT法に関する61件の文献の調査結果¹⁷⁾によれば、絞り値が最も多く用いられている。その他、割れ伝ば速度、最大応力値、あるいは破断伸び(全伸び)などが良く使用されている。いずれも定量的感受性指標としては物理的意義がはっきりしたものでなく、直接的に破面または側面を走査電顕等で観察し、応力腐食割れ破面を確認することが必要である。ここでは脆化の指標として絞り値を採用

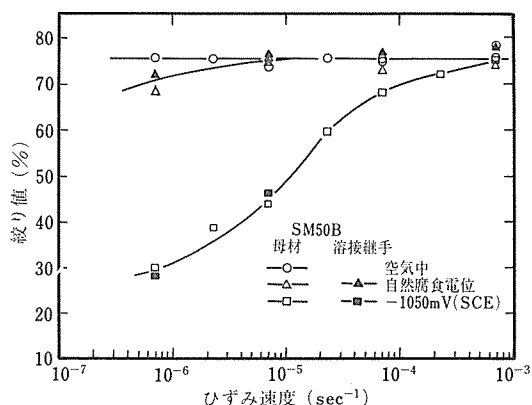


図51 SM50B鋼の絞り値におよぼすひずみ速度の影響

した。

(2) ひずみ速度の影響

図51に SM50B の 3 種類の環境中で引張試験を行ったときの絞り値におよぼすひずみ速度の影響を示す。空気中と NaCl 水溶液中の自然電位条件下では、絞り値におよぼすひずみ速度の影響はほとんど見られなかったが、-1050mV の電位ではひずみ速度が約 10^{-4}sec^{-1} 以下になると急激に絞り値が低下し、 10^{-6}sec^{-1} 以下では約30%まで低下した。溶接継手試験片では、いずれも母材原質部で破断したので、実質的に母材の試験結果と同じ結果を示した。

図52に HT80 の絞り値におよぼすひずみ速度の影響を示す。溶接継手試験片では、 10^{-5}sec^{-1} 以下のひずみ速度で試験した場合、溶接熱影響部よりき裂が発生し破断した。溶接継手試験片は、母材に比べて全般的

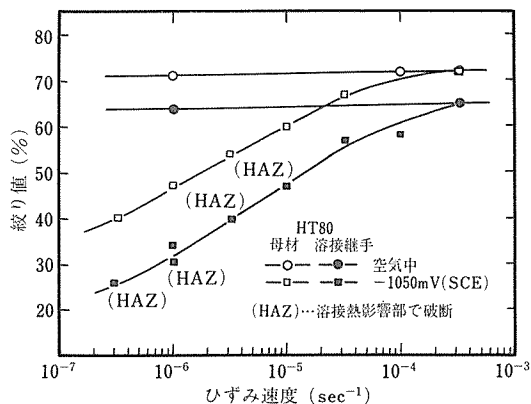


図52 HT80鋼の絞り値におよぼすひずみ速度の影響

に絞り値が低いが、ひずみ速度に対する依存性は両者とも同じであった。

(3) 分極電位の影響

図53と図54にSM50BとHT80の絞り値におよぼす陰分極の影響を示す。SM50Bにおいては引張強さは分極電位によってほとんど変化しなかったが、絞り値は電位が -900mV 以下になると急激に低下し、水素脆化感受性が認められた。溶接継手試験片ではひずみ速度の

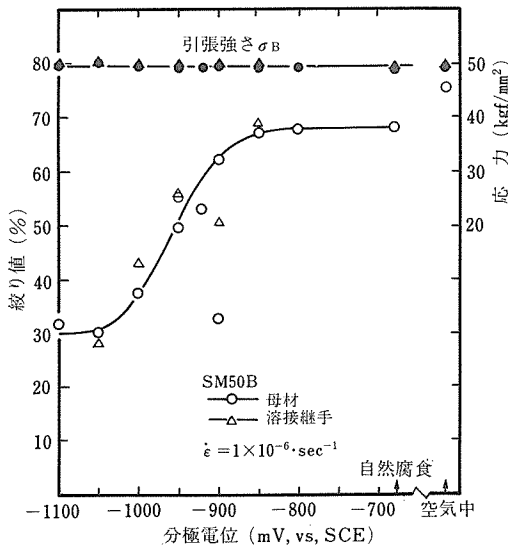


図53 SM50B鋼の絞り値におよぼす分極電位の影響

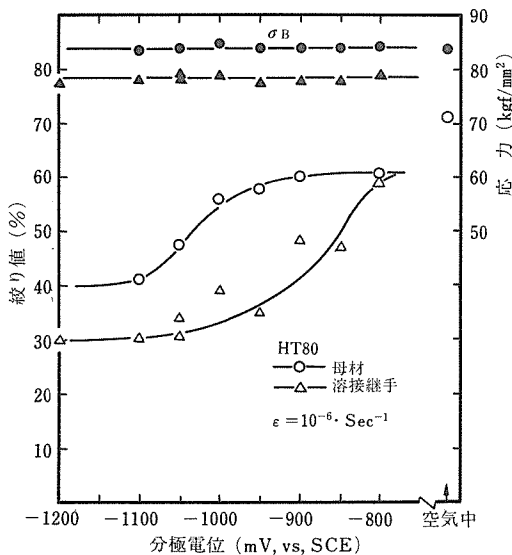


図54 HT80鋼の絞り値におよぼす分極電位の影響

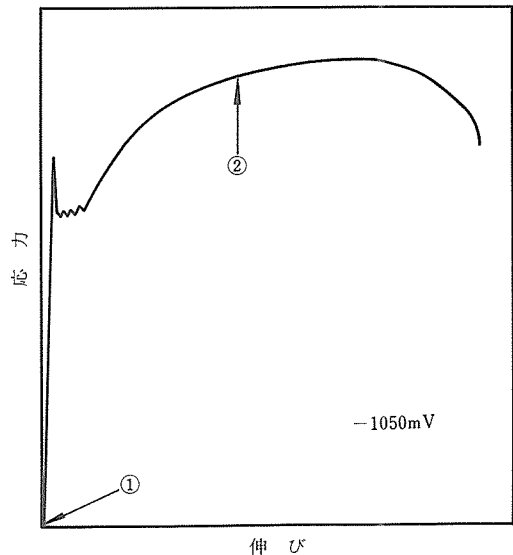
影響を調べた場合と同様にすべて母材原質部で破断したので、母材の試験結果との差は認められなかった。これに対してHT80の場合は、母材と溶接継手の間に大きな差が認められ、溶接継手の水素脆化感受性が高いことが認められた。

(4) 絞り値におよぼす試験時間の影響

上述の試験においてひずみ速度を変化させた場合、試験時間が異なるので、外部より水素が侵入する雰囲気中で試験した場合、侵入水素量が異なり脆化度に影響を与える可能性がある。そこで、表3に示すように負荷前と変形途中で変形を中断して保持した状態、す

表3 SM50B 鋼の -1050mV における絞り値におよぼす試験条件の影響

試験条件		ひずみ速度 (s^{-1})	破断時間 (電解) (hr)	絞り値 (%)
	× 破断点	7×10^{-5}	1.1	68
	× 破断点	7×10^{-7}	87.4	30
無負荷①で88h保持		7×10^{-5}	89.1	61
②で一定荷重88h保持		7×10^{-5}	89.1	58



なわち無負荷と定荷重状態でそのまま定電位に保持し、 $7 \times 10^{-7} \cdot \text{sec}^{-1}$ の試験に相当する時間になるように調整して実験した。試験時間の延長によりわずかの絞り値の低下が見られるが、侵入水素量の影響よりも水素侵入雰囲気中での低速変形が絞りを低下させる主要な要因となっていると考えられる。

(5) 破壊の様相

上述の絞り値の低下は、いずれも試験片表面よりき裂が発生して内部に成長することによって起こったが、走査電顕による破面観察によれば、SM50BとHT80の両鋼種とも擬へき開状の粒内割れを示した。応力一伸び線図において脆化は主として絞りの段階で見られたが、き裂の発生と成長挙動を詳細に調べた結果、一様伸びの段階ですでに試料表面に多数のき裂が応力軸に垂直に発生しており、絞りの段階で内部に向かって大きく成長することが観察された。また、HT80の溶接継手では、ひずみ速度が $10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以下の場合、溶接熱影響部からき裂が発生することが観察されたが、さらに詳しく顕微鏡観察した結果、図55に示すような溶接継手硬さ分布図の溶接熱影響部の軟化域に対応する位置からき裂が発生し伝ばすることが認められた。

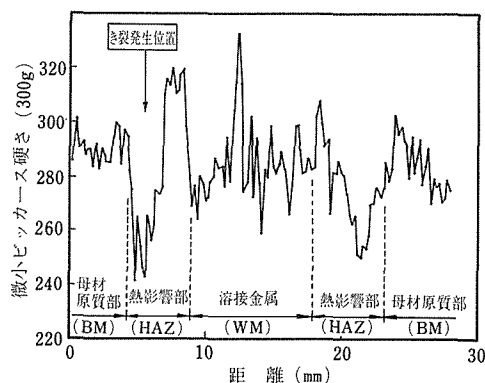


図55 HT80鋼の溶接継手の硬さ分布

4. 1. 3. 検討

水素脆化現象に対して塑性変形が重要な役割を果たすことはすでに明らかにされているが、それが水素の侵入、拡散、あるいはき裂の発生と成長過程に対してどのように影響をおよぼしているのかについてはまだ不明の点が多い。水素環境中で塑性変形すると水素吸収が促進されることが実験的にも認められ、拡散定数から計算されるよりずっと深くまで水素が侵入することが報告されている。^{18), 19)} このような中、低強度鋼の塑性変

形下における水素脆化現象は、従来報告されている高強度鋼の定荷重条件下における遅れ破壊のようないわゆる“応力誘起水素脆化”に対して“ひずみ誘起水素脆化”ともいうべき現象である。

大形溶接構造物の溶接欠陥部で局部的に塑性変形が起こる可能性があり、水素侵入雰囲気で使用される場合は、水素脆化き裂の発生が促進される効果を見逃できないであろう。HT80で熱影響部の軟化域からき裂が発生したのは、この領域では周囲の硬化域によって変形が拘束され三軸応力が発生する傾向があるので、ひずみ誘起形の水素脆化が起こりやすくなったためと考えられる。

4. 2. 構造用鋼溶接継手の溶込み不良の検出と品質評価

溶接継手の外部または内部欠陥を自然の状態が発生させる溶接制御技術の開発、これら欠陥を定量的に評価する非破壊試験法の開発、及びこれら欠陥を含む溶接継手の疲労及び腐食疲労試験の一連の研究を共通試験片を用いて実施した。ここでは、溶接欠陥として溶込み不良をとりあげ、その超音波探傷試験と大気中疲労試験の結果について述べる。

4. 2. 1. 実験方法

供試材としてSM50B鋼板を使用した。すでに2節で述べたような方法によって、2～4 mmの溶込み不良を含む溶接継手試験片を製作した。また、溶込み不良の寸法は、点集束斜角探傷探触子によって測定した。疲労試験は、 $\pm 50 \text{ t}$ 油圧サーボ疲労試験機を用い、軸荷重制御の片振り引張りで最大最小応力比 $R = 0$ 、繰返し速度5 Hzで行った。試験片平行部の幅は50 mm、板厚は黒皮付の場合は20 mm、表面研削仕上の場合は18 mmであった。

4. 2. 2. 実験結果

溶込み不良の超音波による測定結果と疲労試験後その破面上で工具顕微鏡で実測した値とを比較した結果については、すでに3節に詳細に述べたとおりである。

図56には疲労強度におよぼす母材の表面状態と各種溶接不連続の影響について示す。図中の余盛付溶接継手の結果は、NRIMデータシートから引用した。余盛付試験の疲労強度は、黒皮付母材の約1/3近くまで低下したが、溶込み不良を含む場合はさらに著しく低下した。しかし、溶込み不良を有せず余盛も削除した試験片の疲労強度は黒皮付き母材試験片のそれとはほぼ等しく、材質の不連続の影響はほとんど認められなかった。

このように、疲労強度に対して溶込み不良のような

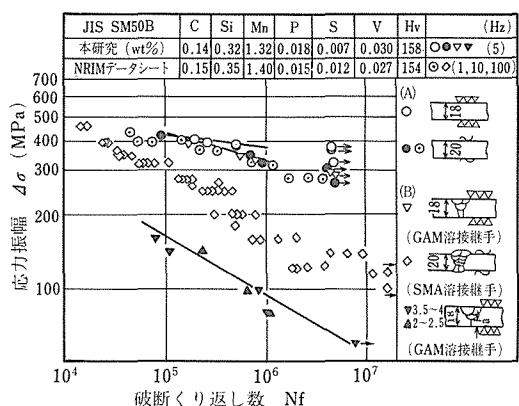


図56 片振り引張疲労強度におよぼす試験片表面状態と溶接不連続の影響

面状欠陥が極めて有害であることは、疲労強度が試験片の形状にもとづく応力集中係数に強く支配されることから当然の結果と考えられるが、さらに腐食環境、電気防食条件下での欠陥の影響についても逐次明らかにして行く予定である。

4. 3. 小 括

SM50B と HT 80 鋼の母材及び溶接継手について、SSRT試験を行うとともに、溶込み不良を含む溶接継手の疲労試験も行い、継手性能におよぼす材質並びに形状の溶接不連続の影響について調べ、つぎのような結果を得た。

1) SM50B 鋼母材の SSRT 試験において、空気中と NaCl 水溶液中自然電位条件下では絞り値におよぼすひずみ速度の影響はほとんど見られなかったが、 -1050mV の陰分極電位では、ひずみ速度が約 $10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以下になると急激に絞り値が低下し、 $10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以下になると30%以下になった。溶接継手試験片ではいずれも母材原質部で破断した。HT80 鋼母材では、SM50B 鋼とはほぼ同じ傾向を示したが、溶接継手試験片では、 $10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以下のひずみ速度で溶接熱影響部の軟化域からき裂が発生した。

2) ひずみ速度を $10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$ と一定にし、分極電位を変えた場合、SM50B 母材では -900mV 以下の電位で絞り値が急激に低下した。また溶接継手と母材間の差は見られなかった。これに対して HT80 鋼の溶接継手試験片では -800mV 以下で絞り値の低下を示し、水素脆化感受性が母材原質部より高いことを示した。

3) 上述の SSRT 試験における絞り値の低下は、いずれも試験片表面より擬へき開状の粒内割れが発生し内部に成長することによって起こったが、引張試験に

おける一様伸びの段階ですでに試験片表面に多数のき裂が発生し、絞りの段階で大きく成長することが観察された。

4) この実験に使用した高張力鋼程度の強度レベルでは、水素侵入雰囲気中で低速で塑性変形された場合、水素脆化が促進されることが示された。

5) 溶接継手の溶込み不良の超音波探傷による測定では、基本的に限界があり、浅い溶込み不良の正確な寸法測定には他の非破壊試験法を用いる必要がある。

6) 溶込み不良のような面状欠陥を含む場合、疲労強度は著しく低下したが、溶込み不良を有せず余盛も削除した溶接継手試験片の疲労強度は母材試験のそれにはほぼ等しく、材質不連続の影響はほとんど認められなかった。

5. 結 言

アーク溶接施工時の品質管理においては、作業標準としてブローホールやピットの防止条件と溶込みやビード形状の推定方法を確立しておく必要がある。ここでは主としてガスメタルアーク (GMA) 溶接法を用い、ブローホールやピットを防止し、溶込み形状や余盛形状を制御する方法を確立した。また溶接金属の梨の実形高温割れの要因を検討し、この割れの厚さ方向の長さの最大値を推定する方法を確立した。すなわち、

1) GMA 溶接において、ワイヤ溶滴移行形態がピット及びブローホールの生成に大きく影響をおよぼし、ストリーミング移行及び短絡移行ではこれらの欠陥がほとんど形成しない。

2) 定電圧特性の電源を用い GMA 溶接で開先内を母板端面まで突合せ溶接する場合、溶込みにおよぼすアークブローの影響は母板端面から約 7.5cm の範囲内である。

3) 溶接金属の梨の実形高温割れは、開先内にかつアーク電圧を低く溶接速度を速くして溶接し、溶込み形状係数 W/P (W : ビード幅, P : ビード表面からの溶込み深さ) の値が1以下になると起こりやすく、その割れ長さの最大値 L_{\max} は、 $L_{\max}/P = 1 - W/P$ となる。

これらの成果を基に、Y形開先で片側溶込み不良を含む突合せ溶接継手試験片、X形開先で内部の溶込み不良を含む突合せ溶接継手試験片、V形開先の完全溶込み突合せ溶接継手試験片及びI形開先で溶接金属内部に高温割れを形成させた突合せ溶接継手試験片をそれぞれ多数製作した。

溶接欠陥のうち、溶込み不良や溶接割れなどの面状

欠陥の寸法を定量的に測定するために、超音波探傷試験法で球面振動子を使用する点集束斜角探触子を設計試作した。これらの試作した点集束斜角探触子の基本特性、すなわち種々の深さ位置における超音波ビームの集束状況及び音圧上昇状況の測定用に主として横穴試験片を使用した。また欠陥寸法測定性能の予備試験用に人工溝付試験片を使用した。この実験結果から、人工溝の高さ測定誤差は0.5mm以下であると判断された。そこで、Y形開先突合せ溶接継手の片側溶込み不良及びX形開先突合せ両側溶接継手の内部溶込み不良の寸法測定に、この点集束斜角探触子による超音波探傷試験法を適用した。この場合欠陥位置の精密測定には、予想される深さ位置に近い横穴試験片の二つの横穴を用いて行う「ビーム路程差法」が良いとの結論に達し、このビーム路程差法による溶込み不良の寸法測定を行った。その結果は次のようである。

4) 片側溶込み不良の場合、溶込み不良の反対側から測る方法(A法)と溶込み不良側から測る方法(B法)とがある。A法では超音波ビームが溶接金属中を通過するので、その途中やルート部付近にブローホールがある場合にはこれらを検出し、溶込み不良の先端位置が求められなくなることがある。一方B法では、この問題がなく一般には適していると判断される。しかし、B法では片側溶込み不良の寸法が2.5mm以下になると測定が不可能となる。

5) 溶接継手のルート面が機械仕上げでバイト目がある場合には、上記のA法でもB法でもバイト目を検出することがあり、このため片側溶込み不良の寸法を浅く見誤まることがある。しかし、ルート面がガス切断のままの場合には問題はなく、検出精度は $\pm 0.1\text{mm}$ 程度であった。

6) 内部溶込み不良については、溶接継手のルート面を平滑に機械仕上げを行い、溶接時の収縮によってルート面が強く圧着される場合には、溶込み不良の検出が困難になることがある。したがって、内部溶込み不良の検出にはルートギャップがある程度以上存在することが必要である。

鋼材溶接継手の外部欠陥の寸法を定量的に検出する方法としては、欠陥漏洩磁束測定による磁気探傷試験法及び渦電流探傷試験法が有望であると考えられるが、これらの適用にあたってまず溶接継手の材質不均一による磁気特性の差異とその対策を検討する必要がある。そこで、磁気測定用環状溶接試験片を製作し、溶接継手各部の磁気特性の測定を行った。その結果から、磁気探傷試験において疑似指示が現われる磁場の値及び

渦電流探傷法において磁気飽和に必要な磁場の値を求めた。次に、人工溝について欠陥漏洩磁束の測定を行い、磁気探傷試験による外部欠陥の寸法測定において、振幅及びピーク間隔を利用する方法を検討した。また渦電流探傷法による外部欠陥の寸法測定において、迎接触長方形コイルが有用であることを確めた。

各種の欠陥や不連続を含む溶接継手は、使用中環境と負荷条件の影響を受けやすく応力腐食割れや腐食疲労などが問題となる。そこで、SM50BとHT80鋼の母材及び溶接継手につき、空気中とNaCl水溶液中で低ひずみ速度引張試験(SSRT)を行い環境強度感受性を評価した。次に、片側溶込み不良を含む溶接継手の片振引張疲労試験を行った。ここでは大気中疲労試験結果を母材、余盛などで無欠陥の溶接継手及び余盛付溶接継手の試験結果と比較した。これらの結果を要約すると、次のとおりである。

7) 大気中とNaCl水溶液中自然電位及び海洋構造物における通常の電気防食電位の範囲(約 -1100mV 以下)の環境条件で低ひずみ速度引張試験を行った結果、SM50B鋼母材及び溶接継手では陰極分極電位が約 -900mV 以下でひずみ速度が $10^{-6}\cdot\text{sec}^{-1}$ 以下になると、絞り値が急激に低下した。HT80鋼母材ではSM50B鋼とほぼ同じ傾向を示したが、HT80鋼溶接継手では -800mV 以下でひずみ速度が $10^{-6}\cdot\text{sec}^{-1}$ の場合絞り値の低下を示し、水素脆化感受性が母材原質部より高いことを示した。

8) 上記SSRT法における絞り値の低下は、いずれも丸棒試験片表面から擬へき開状の粒内割れが発生し内部に成長することによって起こったが、低ひずみ速度引張試験における一様伸びの段階ですでに試験片表面に多数のき裂が発生し絞りの段階で大きく成長し破断することが観察された。

9) 溶込み不良のような面状欠陥を含む溶接継手では、疲労強度が著しく低下したが、溶込み不良を有せず余盛を削除した溶接継手試験片の疲労強度は母材のそれにほぼ等しく、材質不連続の影響はほとんど認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 宇田雅広, 大野 悟, 和田次康: 溶接学会誌, 38, No. (1969).
- 2) ASME: Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. XI, (1974).
- 3) 木村勝美: 非破壊検査, 26 (1977), 308.
- 4) 加藤 功, 桜井善哉, 松村民久: 非破壊検査, 26 (1977), 320.

- 5) 山崎利一, 藤田利明, 富士 岳: NDI 資料2584, 2603, (1976).
- 6) H. Wüstenberg, J. Kutzner and W. Möhrle: Material prüf. 18 (1976), 152.
- 7) H. Wüstenberg, J. Kutzner: Materialprüf. 19 (1977), 441.
- 8) 木村勝美: NDI 資料, 2222, (1965).
- 9) 木村勝美, 松本庄次郎, 植竹一蔵: 非破壊検査, 18 (1969), 563.
- 10) 鳥飼安生: 東京大学生産技術研究所報告, 25, No. 4, (1976), 12, 3.
- 11) 実吉純一, 菊池喜充, 熊本乙彦監修: 超音波技術便覧, 新訂版, 日刊工業新聞社, (1978), p.169.
- 12) I. N. Ermolov and V. G. Shcherbinskii: Defektoskopiya, No. 6, (1970), 41.
- 13) M. F. Zeuschel and N. E. Dixon: Hanford Laboratories report HW-81956, (1964).
- 14) 青木利昌, 立石嘉徳: 非破壊検査, 16 (1967), 511.
- 15) 木村勝美, 松本庄次郎: NDI 資料2700, (1978).
- 16) NDI 202小委員会: 非破壊検査, 30 (1981), 30.
- 17) 阿部征三郎: 第33回腐食防食討論会資料, (1980), 21.
- 18) M. R. Louthan, Jr., G. R. Casky, Jr., J. A. Donovan, and D. E. Rawl, Jr.: Mater. Sci. Eng., 10 (1972), 357.
- 19) 大西敬三, 千葉隆一, 手代木邦雄, 加賀 寿: 日本金属学会誌, 40 (1976), 650.
- 6) 点集束垂直探触子による帯状欠陥の走査特性の計算, 木村勝美, NDI 資料2702, 53. 11.
- 7) 平面波のパルスが傾いた平面欠陥に入射したときのエコー, 木村勝美, 福原熙明, 松本庄次郎, NDI 資料2711, 53. 11.
- 8) 点集束斜角探触子のビームの太さについて, 木村勝美, 松本庄次郎, 福原熙明, 非破壊検査, 28 (1979), 100.
- 9) 点集束斜角探触子のビームの太さ, 木村勝美, 松本庄次郎, 福原熙明, NDI 資料2758, 54. 9.
- 10) 点集束斜角探触子による溶接部の溶込不良の超音波探傷, 松本庄次郎, 木村勝美, 福原熙明, NDI 資料2770, 54. 11.
- 11) 点集束音場の計算作図及び点集束探触子の設計方法の改良, 木村勝美, NDI 資料2777, 55. 1.
- 12) 溶接部の磁気特性について, 植竹一蔵, 伊藤秀之, NDI 資料3615, 54. 5.
- 13) リフトオフ変化による漏洩磁束の測定, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 日本非破壊検査協会, 昭和56年度春期大会, 56. 3.
- 14) プローブ形(垂直形) コイルの欠陥—インピーダンスの特性, 伊藤秀之, 桑江良教, 植竹一蔵, 日本非破壊検査協会, 昭和53年度春期大会, 53. 3.
- 15) SERT法による高張力鋼の水素脆化感受性の評価, 中野恵司, 青木孝夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 16) 電気防食された高張力鋼の破壊の様相, 青木孝夫, 中野恵司, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 17) 水素脆化試験への SSRT法の適用と問題点, 青木孝夫, 第33回腐食防食シンポジウム, 55. 9.
- 18) 構造用鋼溶接継手の溶込み不良の検出と品質評価, 稲垣道夫, 岡田 明, 小林志希男, 木村勝美, 福原熙明, 松本庄次郎, 青木孝夫, 中野恵司, 兼古光行, 溶接学会全国大会講演(概要27集), 55. 10.

研究発表

(口頭)

- 1) 点焦点斜角探触子の設計方法について, 木村勝美, NDI 資料, 2644, 52. 11.
- 2) 点焦点斜角探触子について, 木村勝美, 福原熙明, 松本庄次郎, 非破壊検査, 27 (1978), 126.
- 3) 点集束斜角探触子の性能, 松本庄次郎, 木村勝美, 福原熙明, NDI 資料2669, 53. 5.
- 4) 点集束斜角探触子の距離振幅特性の計算, 木村勝美, 松本庄次郎, NDI 資料2700, 53. 11.
- 5) 点集束探触子による大平面欠陥の緑のエコー高さ及び走査特性の計算, 木村勝美, 福原熙明, NDI 資料2701, 53. 11.
- (誌上)
- 1) 超音波探傷用点集束斜角探触子の設計方法, 木村勝美, 福原熙明, 松本庄次郎, 非破壊検査, 31 (1982), 2.
- 2) 漏洩磁束におよぼす磁化方向の角度の影響, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 非破壊検査, 30, (1981), 631.
- 3) Fracture of Cathodically Protected High Strength Steels, M. Kanao, T. Aoki, and K. Nakano Proceeding JIMIS-2, Hydrogen in Metals, (1980).

原子炉用耐熱金属材料に関する研究

原子力研究

原子炉材料研究部

岡田雅年，吉田平太郎，増井寛二，福富勝夫

森藤文雄，平野敏幸，平岡 裕，野田哲二

北島正弘，四竈樹男，藤塚正和，渡辺亮治

溶接研究部

橋本達哉*

昭和47年度～昭和54年度

要 約

本研究は将来のエネルギー源として開発研究が進められている高温ガス炉，核融合炉の耐熱金属材料を対象として行われたものである。

高温ガス炉の開発は，我国においてはその計画当初直接製鉄プラントと直結した多目的高温ガス炉建設を目指していたことは良く知られている。この計画では特に炉出口温度1000℃のHe冷却材の熱交換器用耐熱合金の開発が重要な位置を占める。本研究では第1に，還元ガス主成分である水素にかかわる材料挙動，すなわち水素透過，水素中クリープ破断に関する研究を行った。第2に，冷却材 He 中での材料試験のための実験方法，試験ヘリウムの選定などにかかわる研究も行ってきた。これらの研究成果は昭和48年度より当研究所で進められた工業技術院大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術に関する研究開発」の試験研究の実施に役立たせることができた。

核融合会議材料分科会を中心とする国内研究機関における核融合炉材料開発研究体制確立の方針に沿って，昭和50年度頃より本研究の主題は核融合炉材料の研究を指向するものとなった。その1として核融合炉第一壁の低原子番号（低Z）物質の被覆に関する研究を行ってきた。臨界温度（～1億度）のプラズマを得るために，現段階では低Z物質の被覆が重要課題であり，本研究ではMo基板上にSiCなどをイオンプレーティング，化学蒸着などの方法で被覆する技術及び被覆材の熱的安定性，水素イオンによる表面照射特性などの研究を進めてきた。その2は，核融合炉第一壁候補材料であるSUS316鋼，耐熱合金，高融点金属のHe冷却材との共存性に関する研究である。我国の実験炉設計では固体トリチウム増殖材とHe冷却材を組合せたブランケットシステムが提案されており，構造材のHe中での腐食，機械的性質の変化は1つの研究課題である。第3はMoの脆性に関する研究である。初期の炉設計では1000℃程度の運転温度を目標としMoが目玉されたが，より低い温度を指向する傾向にあってもダイバーター，リミターなど高熱負荷材料ではMoが有力な材料になっている。Moの実用に際しては再結晶，溶接，中性子照射に伴う脆化が弱点になっており，その軽減をはかる研究を進めてきた。

これらの研究成果は，日本原子力研究所との共同研究，研究会などを通じてJT-60用被覆材料の選定，将来炉のためのMo材料の開発に資している。

1. 研究の背景と経緯

本研究課題の主な内容は将来炉として開発研究が行

われている多目的高温ガス炉の熱交換器材料及び核融合炉の第1壁材料に関するものである。

多目的高温ガス炉の開発計画に関しては，我国においても昭和43年以来，プロセス分野への核熱利用に関するいくつかの検討がなされ，昭和47年の原子力委員

* 現在芝浦工業大学

会が行った「原子力開発利用長期計画」の改訂に際して出口温度1000℃程度の多目的高温ガス炉が必要とされた。他方、通産省では炉に接続させる直接製鉄パイロットプラントの建設を目標とした大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術に関する研究開発」の第1期計画が昭和48年から6ヶ年計画で進められてきた。

核融合炉の開発に関しては、国内における研究を総合的、効果的に進めるために、昭和50年核融合会議が設置され、同会議は「原子力開発利用長期計画」の改訂に合せて、昭和53年「核融合炉開発に関する長期戦略について」の審議結果をまとめ、原研、国立研究機関、大学による我国の核融合炉実用化に至る研究開発のタイムスケジュールを設定している。

昭和47～54年度にわたる本研究の研究内容、研究の経緯も上記の将来炉のナショナルプロジェクトを受けたものである。当初の本研究の主題は高温ガス炉熱交換器用材料の研究にあり、その中でも利用系の還元ガス中の主成分である水素に関わる材料挙動（水素透過、水素中におけるクリープ破断特性）にあった（2章）。昭和48年度から上記大型プロジェクトの発足に当り、当所における高温ガス炉材料開発の試験研究はその一環としてその後は進められた。従って本研究課題においては、高温ガス炉冷却材ヘリウムを近似した材料試験ガスの不純物組成の決定、またヘリウム中の材料腐食試験の方法、試験条件の設定のための基礎研究を数年にわたり行った。その成果は大型プロジェクトにおける試験研究に寄与することができた。¹⁾

昭和50年度頃より本課題では核融合炉材料を指向した研究内容を進めている。その第1は等一壁の低原子番号物質（低Z物質）の被覆に関する研究である（3章）。現在核融合動力炉として最も開発研究が進んでいるトカマク炉においてはプラズマを臨界温度（約1億度）に加熱することが目標になっており、壁材料表面の損傷による金属原子の混入に起因するプラズマ温度の低下を防ぐ目的で第一壁の低Z物質による被覆が現時点での重要課題となっている。本研究においては近くは昭和59年度に建設完成予定の原研の臨界プラズマ試験装置（JT-60）のライナー、リミター材の選定に資する研究、更には実験炉のための基礎データを得るための研究を進めた。研究の一部は原研との共同研究により行われている。第2のサブテーマとして、主としてモリブデン及びモリブデン合金のヘリウム冷却材中における共存性に関する研究である（4章）。トカマク実験炉の初期の設計における運転温度は1000℃程度

の高温を目標にしており、構造材料としてモリブデンやその合金が、また冷却材としてヘリウムガスが挙げられていた。本研究もそれに沿って始められた。その後実験炉の設計はステンレス鋼を用いたより現実的な低い運転温度に変ってきている。しかしダイバータ材は高熱負荷を受けモリブデンは一つの有力な候補材料であることには変わりなく、不活性ガスによる熱除去も一つの方法としてあげられる。モリブデン以外に、構造材料の候補材であるステンレス鋼、鉄、ニッケル基合金、バナジウムやニオブなどの高融点金属に関してもヘリウム冷却材との共存性を調べ比較検討を行ってきた。第3のサブテーマはモリブデンの脆性改善に関する研究である（5章）。モリブデンを高温構造材として実用化するには、再結晶材あるいは溶接材などによる結晶粒の粗大化に伴う著しい脆化の問題が妨げとなっている。加えて原子炉材料においては中性子照射による脆化も厳しい。本研究は近い目標としてリミター、ダイバータ材としてのモリブデンの使用に関するデータを提供するものであるが、これらの材料としての実用化の障害を乗り越えることによって将来の炉の構造材としての可能性を確かに行うことができるものといえよう。溶接継手材の照射脆化に関しても原研との共同研究が進められてきた。

核融合炉材料の国内の研究機関、大学における開発研究の総合的な体制については、核融合会議材料分科会でまとめられ、上記の3つのサブテーマは、当研究所の分担するテーマとして昭和54年の「核融合炉材料の研究開発(資料)」にもとりあげられている。

なお、表面被覆材料に関する研究では高速増殖炉関係の材料としてバナジウム合金のモリブデン被覆によるナトリウム耐食性の改善の研究を行ったが既に報告²⁾されているので本報告からは省略した。

2. 耐熱合金の水素下での挙動に関する研究

2.1. 緒言

我が国において開発が進められている高温ガス炉に使用される熱交換器用耐熱合金は、高温のヘリウム、還元ガスなどの雰囲気中ですぐれた耐熱性を有するとともに、水素透過度ができるだけ少ないことが必要である。

上記高温ガス炉の開発が計画された当初、熱交換器用耐熱合金として、それまでの実績を考慮し、HK40、Incoloy 800、Hastelloy X 及びInconel 600 が候補材の中に挙げられていた。そこで主としてこれら4合金について、還元ガスの主要構成ガスである水素に注目し、

水素透過に及ぼす合金組成、水素中の水分及び水素圧力の影響、さらに水素中におけるクリープ破断特性を、大気中及びアルゴン中のクリープ破断特性との関連において求めた。

2. 2. 水素透過³⁾

2. 2. 1. 常圧の水素による水素透過

表1に実験に供した市販の実用4合金及び溶製したFe, Ni, 及びNi-Cr-(Fe)合金の化学組成を示す。

試験片は竹の節状をしており、一端を予め真空に引き、他端から水素を導入し、中央の膜を通して透過する水素を一定容積の容器に集め、その圧力上昇から水素透過度を測定した。

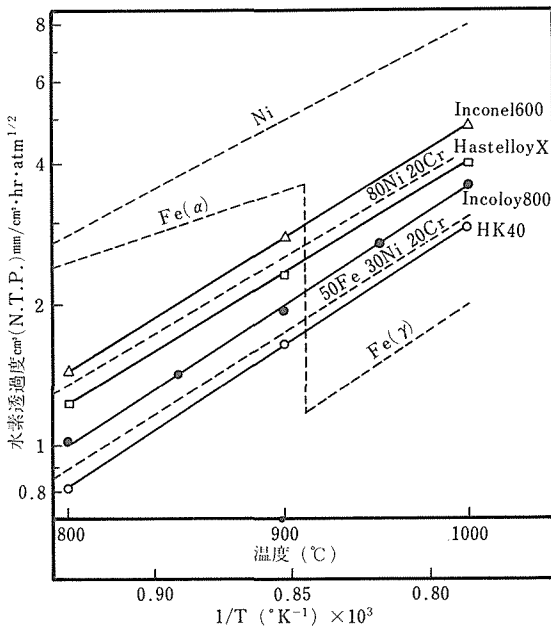


図1 種々の金属及び合金の水素透過度と温度の関係

図1は、シリカゲル、パラジウム黒触媒などを用いた精製水素により測定した4合金及びFe, Ni, Ni-Cr-(Fe)合金の水素透過度を示したものである。

水素透過度の対数と絶対温度の逆数は比例関係にあることが知られる。またFeは910℃の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴い、水素透過度は約 $\frac{1}{2}$ に減少する。W. Gellerら⁴⁾の報告によれば、Feの水素溶解度は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態により、1.6倍増加するとしており、一方H. Schenckら⁵⁾によると拡散係数は上記変態により $\frac{1}{5}$ に低下するとされている。水素透過度Pは、試料表面が清浄な場合 $P = D \cdot S$ で表わされる。ここでD及びSは水素の拡散係数と溶解度であり、実測値は計算値とほぼ一致する。

さらに、実用4合金の水素透過度は、いずれもNiとFeの水素透過度の範囲にあり、合金中のNi含量が増大する程水素透過度は増加すること、及びIncoloy 800と合金組成の似ている50Fe-30Ni-20Cr合金では、その水素透過度はほぼ同じであることが知られる。

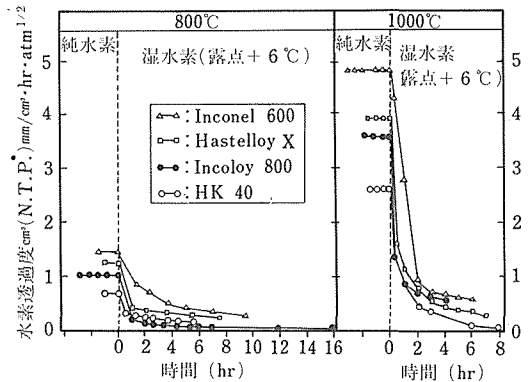


図2 耐熱合金の水素透過度と及ぼす水素への加湿の影響

図2は、加湿器を通すことにより得られる湿水素を用いた場合の水素透過度を、精製水素を用いた場合の透過度と併せ示したもので、精製水素の場合には安定した透過度を示すのに対し、湿水素に切換えると透過度は時間とともに急速に減少することが知られる。試験後試料の表面生成物は、X線回析及び反射電子線回析から、いずれの合金も Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 の酸化物から成ると判定される。水素透過側(真空側)の反射

表1 金属及び合金の化学組成(重量%)

金属及び合金	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	C	他の元素
Fe	—	—	残	微量	0.003	0.005	
Ni	残	—	微量	微量	—	0.002	
80Ni-20Cr	残	19.52	0.05	—	—	0.006	
50Fe-30Ni-20Cr	残	20.01	48.77	—	—	0.01	
HK 40	22.0	23.0	残	0.67	0.53	0.40	
Incoloy 800	31.59	20.72	残	0.48	0.93	0.04	Ti; 0.35 Al; 0.45
Hastelloy X	47.97	21.22	残	0.50	0.60	0.09	Mo; 8.82 Co; 1.27 W; 0.5
Inconel 600	73.25	15.91	残	0.41	0.34	0.05	

電子線回析では、このような酸化物は認められない。従って図2に示す水素透過度の減少は、試料表面に生成する酸化物によるものと考えられる。

2. 2. 2. 水素透過度に及ぼす圧力の影響

図3に用いた試験片の形状寸法を示す。あらかじめ両ブロックを水素中で焼鈍し、内外両面に酸化物を生成させる。ついで外径30mmφ、内径24mmφ、長さ55mmの部分について、内外両面の酸化物を除去後両ブロックを電子ビーム溶接して実験に供した。

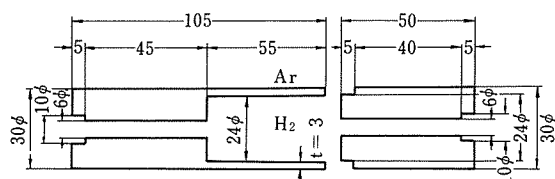


図3 試験片の形状寸法 (10気圧までの水素用)

内側に高純水素、外側に高純アルゴンを通し、最高8.5気圧までの水素圧力の影響について検討した。その際水素圧力とアルゴンの圧力を等しくし、内側から外側に透過してくる水素を分析し、透過度を求めた。

用いた合金は、HK40、Incoloy 800、Hastelloy X 及び Inconel 600 であるが、2.1の常圧の水素による水素透過において使用した合金とチャージが異なるので、化学組成は表1と若干異なる。試験温度はHastelloy Xのみ800℃、900℃及び1000℃とし、他の3合金はいずれも900℃とした。

図4に上記4合金の水素透過度に及ぼす圧力の影響を示す。透過度は圧力の平方根にほぼ比例することが知られる。

2. 3. 水素中のクリープ破断特性

用いた合金は既述の実用4合金で、2.2水素透過度に及ぼす圧力の影響において使用した試料と同一チャージのものである。用いた水素及びアルゴンは高純度のもので、アルゴン中の酸素含有量は数ppmである。なお試験中雰囲気槽出口における露点を測定したが、水素は約-40℃~-50℃、アルゴンは-35℃~-45℃で、試験温度はHastelloy Xについては800℃、900

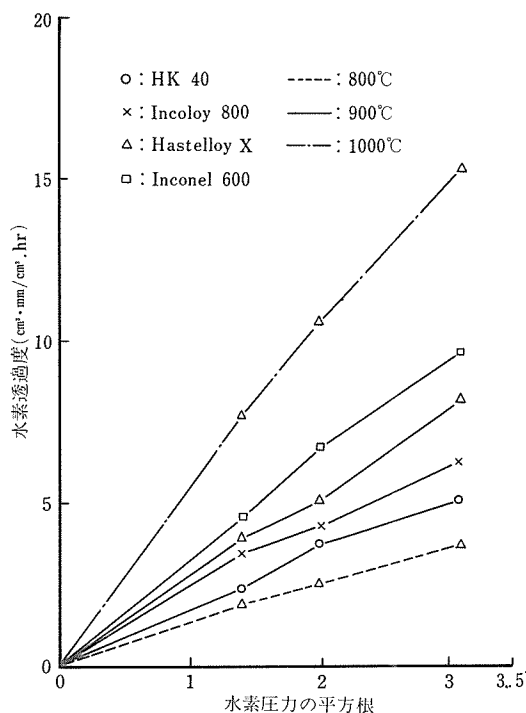


図4 水素圧力の平方根と水素透過度との関係

℃及び1000℃とし、他の3合金については900℃のみとし、100時間までの試験を行った。

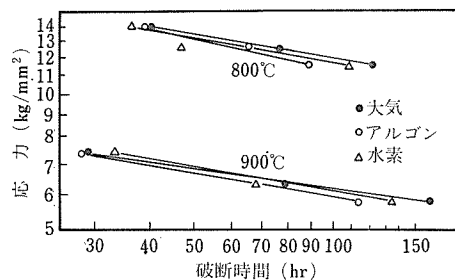


図5 Hastelloy X の800℃及び900℃における応力-破断時間曲線に及ぼす雰囲気の影響

図5にHastelloy Xの800℃及び900℃における水素中の応力-破断時間曲線を、大気及びアルゴン中の結

表2 Hastelloy Xのクリープ破断特性に及ぼす雰囲気の影響

	800℃, 11.5kg/mm²	900℃, 5.8kg/mm²
破断時間 (hr)	大気>水素>アルゴン	大気>水素>アルゴン
最小クリープ速度 (%/hr)	アルゴン>水素>大気	アルゴン>水素>大気
破断伸び (%)	大気>水素>アルゴン	大気>水素>アルゴン
断面減少率 (%)	大気>水素>アルゴン	大気>アルゴン>水素

果と比較して示す。

表2はHastelloy Xのクリープ破断特性に及ぼす雰囲気の影響を示したもので、破断時間、破断伸びなどに関し、水素中破断試料は大気中破断試料に比べ劣り、アルゴン中破断試料に比べすぐれていることが知られる。

破断試料を縦割りにして埋込み、破断部から10mmの間を1mm毎にi)クラック深さ、ii)表面クラック数、iii)内部クラック数について調べた。表3にその結果を示す。

表3 Hastelloy Xのクラック挙動に及ぼす雰囲気の影響

	800℃, 11.5kg/mm ²	900℃, 6.3kg/mm ²
クラック深さ	アルゴン>水素≒大気	アルゴン>水素>大気
表面クラック数	アルゴン≒水素≒大気	アルゴン≒水素≒大気
内部クラック数	水素>大気>アルゴン	水素>アルゴン>大気

水素中破断試料のクラック深さは、アルゴン中破断試料に比べ浅く、水素中破断試料の内部クラック数は、大気中破断試料に比べ多い。これらが表2において述べた現象の一因であると考えられる。

さらに、もっとも酸化されやすい元素であるSiは、水素雰囲気中破断試料表面において、もっとも濃縮されている。この雰囲気による腐食挙動の相違などが、雰囲気特有のクリープ破断特性を生ぜしめるものと考えられる。

Inconel 600のクリープ破断寿命に及ぼす雰囲気の影響は、Hastelloy Xにみられたのと同様である。

HK 40については、試料の不健全のためと考えられるが、データがばらつき雰囲気の影響を明らかにすることはできなかった。HK 40を除く他の3合金の水素中クリープ破断試料の伸びは、大気中破断試料に比べ小さい。同様の傾向は、アルゴン中クリープ破断試料についても認められた。

2. 4. 小 括

主としてHK 40, Incoloy 800, Hastelloy X及びInconel 600の4合金を用い、水素透過におよぼす合金組成、水素圧力及び水素に対する水分添加の影響、さらに水素中のクリープ破断特性を明らかにするため、大気中及びアルゴン中と比較して検討した。得られた結果をまとめて次に記す。

1) Niの水素透過度は、Fe(γ)のそれより大きい。また他の耐熱合金の水素透過度は、NiとFe(γ)の間となる。

2) 耐熱合金の水素透過度は、合金中のNi含量の増大とともに大きくなる。また圧力約10気圧までならば水

素圧力の平方根にほぼ比例する。

3) 耐熱合金の水素透過度は、湿水素雰囲気中では短時間に著しく減少する。

4) Hastelloy Xの水素中におけるクリープ破断寿命は大気中破断寿命に比べ劣り、アルゴン中破断寿命に比べすぐれている。同様の傾向はInconel 600においても認められる。

5) 水素中クリープ破断したIncoloy 800, Hastelloy X及びInconel 600の破断伸びは、大気中破断試料に比べ小さい。

6) 各雰囲気におけるクリープ破断特性の差異は、腐食挙動などの違いにより生ずるクラックの生成及び伝播挙動の相違が一因と考えられる。

3. 耐熱性表面被覆材料に関する研究 (核融合炉第一壁の低Z物質被覆材料)

3. 1. 緒 言

トカマク型核融合炉のプラズマ汚染対策として低原子番号元素からなる材料(低Z材料)の第一壁(リミター、アーマー板などの第一壁構成要素材を含む)への応用研究が国の内外で活発に進められている。これはプラズマ中に許容できる不純物濃度(臨界不純物濃度)が原子番号Zに依存し、Zが小さいほど大きくなるという理由によっている。低Z材料は、多くが成型加工性に難を有する耐熱セラミックに属するものであり、第一壁に応用する場合には、表面被覆による方法が一つの有効な技術手段である。第一壁被覆材料の具備すべき性質としては

(1) 高温下の熱安定性(高融点、低蒸気圧、耐熱衝撃性など)に優れていること。(2) 耐照射エロージョン(スパッタリング、プリスタリングなど)に優れていること。(3) 水素燃料粒子のリサイクリング特性上有利なことなどがあげられる。対象となる低Z材料としては、C, B, などの単体からSiC, TiCを始めとする炭化物、複合化合物など多岐にわたっている。

本研究ではモリブデン基材上に化学蒸着法(CVD, Chemical Vapor Deposition)及びイオンプレーティング法(IP)により炭化ケイ素と炭化ケイ素-アルミナ複合化合物を被覆する基礎的な実験を行った。得られた被覆材料については熱的安定性、耐表面照射特性を明らかにし、第一壁被覆材料としての適用性を検討した。

3. 2. 被覆材料の製造と皮膜のキャラクタリゼーション

3. 2. 1. 化学蒸着法 (CVD) によるモリブデン上への SiC 被膜の作製⁶⁾

SiC はエチルトリクロシラン (ETCS, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$) と水素の混合ガスを加熱したモリブデン基材上に導き、還元、熱分解反応により析出させた。 H_2 ガス流量は 500ml/min , ETCS/ H_2 のモル比は約 $1:30$, 反応圧力は $30\text{Torr} \sim$ 大気圧の範囲で制御した。またカーボン及びピボロンの中間層を施し、密着性に及ぼす影響を調べた。写真1は SiC 被膜の析出形態が蒸着温度に顕著に依存していることを示す。モリブデン基材に対して保護性を有する被膜を得るためには 1150°C 以上の析出温度が必要であった。X 線回折の結果被膜は, α -, β -SiC の混合相からなり、不純物として少量の SiO_2 が検出された。

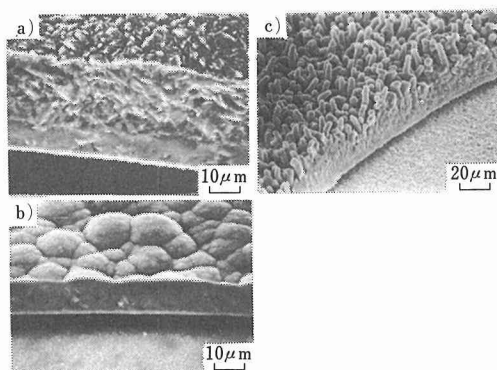


写真1 Moを基材にしたCVD-SiC被膜の表面形態及び破断面の蒸着温度による変化
a) 1250°C b) 1150°C c) 1050°C

3. 2. 2. イオンプレーティング (IP) によるモリブデン上への SiC 被膜の作製⁷⁾

イオンプレーティング装置は村山ら⁸⁾の考案による高周波励起型である。電子ビーム衝撃により加熱蒸発させた Si 蒸気と炭素源として導入したアセチレン (C_2H_2) ガスの混合気体中に高周波グロー放電を誘起し、加熱した基材上に炭化ケイ素被膜を作製した。写真2に代表的な被覆材の被膜の表面形態と断面写真を示す。種々の被覆条件で得られた被膜の組成、結晶構造、結合性を EPMA, X 線回折, 赤外線分光分析, オージェ電子分光分析などにより解析した。その結果放電エネルギーをもった C_2H_2 ガスは放電空間で活性化した C 蒸気種になり直接プラズマ反応に与る以外に、熱分解により基板上で遊離した後炭化物生成に与ることがわ

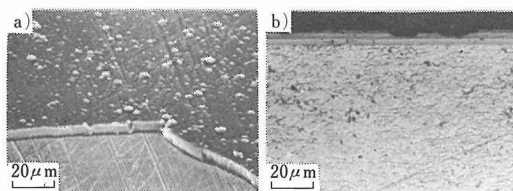


写真2 イオンプレーティングによる Mo の SiC 被覆材の
a) 被膜破断面の走査電顕写真 b) 断面の光顕写真 (被覆条件: C_2H_2 分圧 $5 \times 10^{-3}\text{Torr}$, Si 蒸発速度 0.05g/min , 蒸着温度 800°C)

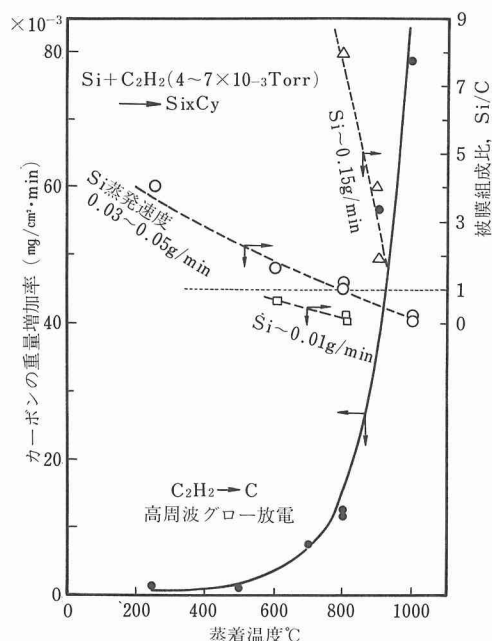


図6 イオンプレーティングによる炭化ケイ素被膜の組成制御

かった。図6はこの C の反応傾向を利用して他の被覆条件は一定に保ち、基板温度のみを変えらることにより、容易に被膜組成を制御できることを示したものである。C の析出速度は図中実線で示した様に 800°C 近くから急激に増加する。一方 Si の蒸発量をパラメータにして各基板温度で得られた被膜組成と蒸着温度との関係を同図に破線で示した。原理的には Si の蒸発量あるいは C_2H_2 ガス分圧を制御することにより組成を変えることは可能と思われるが、これらの量は可変領域が狭くかつ放電状態に大きく影響する。基板温度は放電状態とは独立にしかも広範囲に操作できることから、本法は極めて有利な組成制御法であることがわかる。

3. 2. 3. Si-C-Al-O 複合蒸着膜の作製⁹⁾

イオンプレーティングによる SiC 被膜の安定化を目的に、Si と Al_2O_3 ペレットの混合物を電子ビームで溶

解し、Si-Al-Oの混合蒸気を発生し、アセチレンガスを導入した後グロー放電を誘起させることによって複化合物被膜の作製を試みた。図7は得られた被膜のオージェスペクトルである。同スペクトル及びX線回折、赤外線分光分析結果から総合して、被膜中のCは炭化物¹⁾、OはAlと結合して存在するものと思われる。複雑な化合物が予想され詳しい同定は出来ていない。

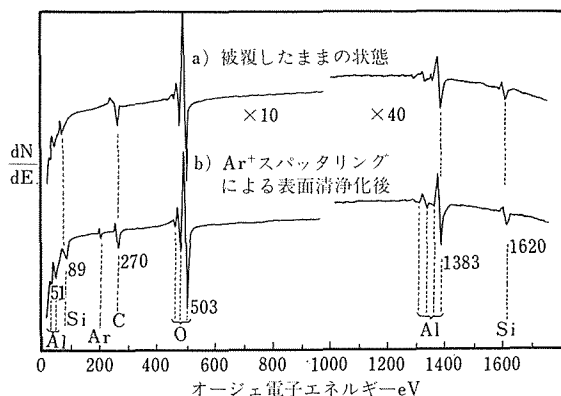


図7 Si-C-Al-O 複合蒸着のオージェ電子分光スペクトル
(これまでに報告されている主な元素のピーク位置：
Al (Al₂O₃) -51, Al (単体) -68, Si (SiC) -90,
Si (SiO₂) -76, Si (単体) -92)

3. 3. 被覆材料の高温熱安定性の評価

3. 3. 1. 化学蒸着による SiC 被覆材の熱安定性

熱安定性試験は(i)熱天秤を使った大気中 600 ~ 1200℃, 20℃/minの低熱サイクル負荷試験, (ii)高真空下で30~1200℃を100℃/sで繰返す急速加熱試験の二通りを行った。表4に熱サイクル試験結果を示す。膜厚を和の形で示したものは不完全な被覆部分無くすために被覆を2回繰返したことを示している。ボロンを中間被覆したSiC被覆材では約1500時間健全な皮

膜を保持したものが得られている。イオンマイクロアナライザーによる分析の結果、ボロンは主にSiC被膜側に入り、一部はモリブデン基材側に拡散が認められた。この拡散挙動により被膜の密着性が改善されたものと思われる。急速加熱試験では、走査電顕による表面観察で大半の被膜にマイクロクラックが認められた。しかしカーボン中間層を施した場合を除いて、膜の剥落はなく被膜-基材の密着性はほぼ満足できるものであった。

3. 3. 2. イオンプレーティングによる SiC 及び Si-C-Al-O 被覆材の熱安定性

図8に低圧水素グロー放電中での熱サイクル負荷試験結果を示す。IP-SiC膜は被膜の剥落による減量が避けられなかった。Si-C-Al-O被膜は試験前後で外見上の変化はほとんど無いがわずかに重量減少が認められる。一方、CVD-SiC被膜は、重量変化もほとんど生じない。深さ方向のオージェ分析の結果Si-C-Al-O膜の重量減は表面からSi(C)が失われたことに起因することがわかった。この度合は蒸着温度が800℃のものより250℃の低温蒸着膜の方で著しい。

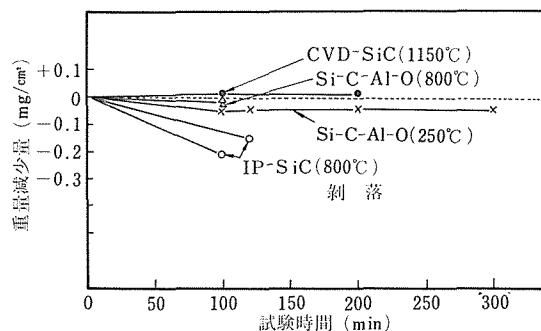


図8 低圧水素グロー放電中での加熱サイクル試験結果
(加熱サイクル条件: 900-1250℃, +150℃/min, -180℃/min, 水素圧力: 3×10^{-2} Torr, 高周波パワー: 100 W, 図中括弧内の数字は蒸着温度)

表4 CVD-SiC被覆したMo材の大気中熱サイクル試験結果

実験 No.	中間層 ¹⁾	被膜厚さ (μm)	加熱サイクル数 (800-1000℃)	被膜寿命 (hr)	備考 ²⁾
30-2	—	9.2	31	15.5	T
37-4	—	12+3	2120	1000	+
37-1	Carbon	13+4	1	0.5	E
37-2	Carbon	11+2	1	0.5	E
30-1	Boron	15	38	19.5	T
37-3	Boron	8.0+1	{ 2120 560 (600~1200℃)	{ 1000 510	{ + 3)

1) カーボン (真空蒸着, ~1000Å), ボロン (イオンプレーティング, ~1μm)

2) +: 被膜健全, 試験中断 T: 試料懸垂部にピンホール状腐食 E: エッジ部腐食

3) 顕著な腐食はみられないが, 重量減少が始まる。

3. 4. 被覆材料の表面照射特性

3. 4. 1. 炭化ケイ素被膜のスパッタリング¹¹⁾

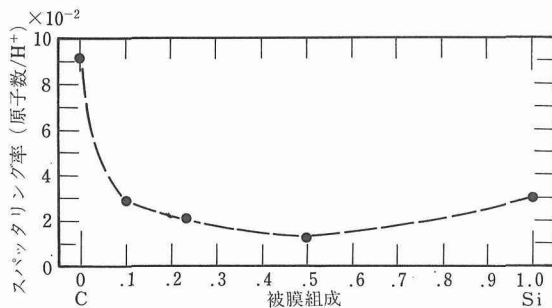


図9 Moにイオンブレーティングにより被覆した炭化ケイ素被膜の組成と水素イオン照射によるスパッタリング率との関係

イオンブレーティングにより被膜組成を変えた炭化ケイ素被膜の H^+ によるスパッタリング特性評価を行った。図9は1.0KeVプロトン相当の水素イオン照射を行った時のスパッタリング率と膜組成との関係をまとめたものである。化学量論比を有するSiCが最小の値を示している。500℃におけるスパッタリング率は $1.2 \times 10^{-2} \text{ atoms/H}^+$ となり、黒鉛のそれに比し約 $1/5$ である。写真3に照射前後の走査電顕による表面観察結果を示した。化学量論組成比を有する被膜は、若干表面が平滑化する以外には表面形態の変化は認められない。それに対してC過剰被膜はミクロな蜂の巣状の侵食をうけている。なおSi過剰被膜は激しい剥離がみられ第一壁材としては不適切であると判断した。

3. 4. 2. CVD-SiC, IP-SiC及びSi-C-Al-O被膜のブリスタリング^{12) 13)}

本項では、プラズマ壁相互作用の種々の過程の中、ブリスタリングによる表面損傷について述べる。

試料は表題の3種類のSiC系被覆材であり、加速イオン種は7KeVD⁺(21KeVD₃⁺)である。D⁺の加速にはイオンマイクロアナライザー(島津IMMA)の一次イオン系を利用した。磁場により質量分離されたイオンは収束され(径10-20μm)、試料表面に垂直に入射する。照射は室温で行い、ビームが照射領域に均一に当たるようにラスタースながら行った(走査巾100-200μm)。照射線量は $1 \times 10^{17} - 3 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^2$ であった。各被覆材の作製時の基板温度はCVD-SiCで1150℃、IP-SiC及びSi-C-Al-Oでは共に800℃であった。

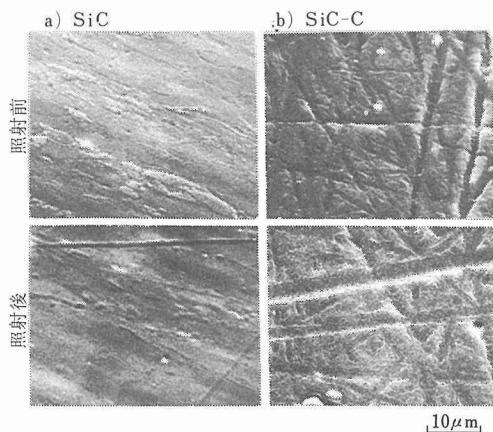


写真3 照射による炭化ケイ素被膜の表面形態の変化

a) 化学量論組成比を有する炭化ケイ素被膜 (Si_{0.5}C_{0.5}) b) C過剰被膜 (Si_{0.27}C_{0.73})

照射条件: 照射温度; 500℃, イオンエネルギー; 3.0KeVH₃⁺, 照射線量 a) $2 \times 10^{20} \text{ H/cm}^2$, b) $6.6 \times 10^{19} \text{ H/cm}^2$

写真4はCVD-SiCのas-coated材を種々の線量で照射した時のSEM像である。線量 $(2.0-4.5) \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ の範囲で多数のブリスタが発生した(写真4C)。ブリスタの一部に破裂が見られたが、多重剥離は認められなかった。高線量で、ブリスタは徐々に消滅した(写真4D, 4E)。平滑化した表面には多数の小孔が生じた(写真4E)。IP-SiCでは、CVD-SiCの場合と同様に、表面に多数のブリスタが観察され、高線量で消滅した。写真5は3種のSiC系被覆材の照射表面を比較したものである。SiCでは、CVD及びIP共、顕著なブリスタの発生が認められる。一方、Si-C-Al-Oではブリスタの数は極めて少ない(ブリスタは矢印で示す)。表5はSEM観察により得られたブリスタリングパラメータを各試料についてまとめたものである。CVD-SiCとIP-SiCとでは、これらのパラメータの値に本質的違いは認められない。Si-C-Al-O

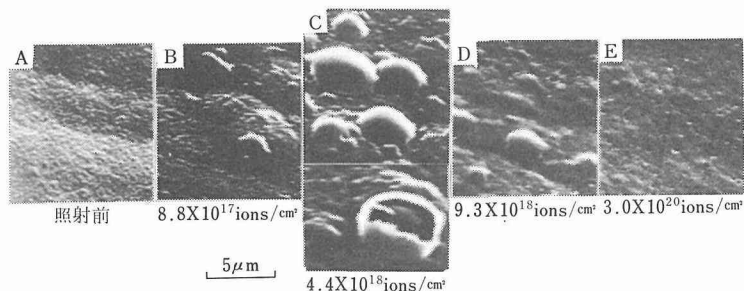
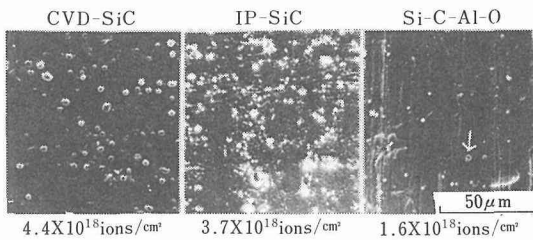


写真4 CVD-SiCのas-coated材のSEM像, 数字は照射線量を示す。

表5 ブリスタリングパラメータ

試 料	臨界線量 (10^{17} ions/cm ²)	消滅線量 (10^{18} ions/cm ²)	平均径 (μ m)	ブリスタの 密 度 (10^6 /cm ²)
被覆材*				
CVD-SiC	7.8	(9.3-17)	2.5	2.7
IP-SiC	7.4	(6.4-11)	1.3	5.6
Si-C-Al-O	~17	~1.7	2.5	0.01
バルクSiC**	8.1	(8.5-16)	2.6	7.7
Si	4.8	(4.0-5.4)	9.0	0.02
グラファイト	ブリスタは発生せず		—	—
Mo	ブリスタは発生せず		—	—

* : as-coate 材, ** : 機械研磨

写真5 CVD-SiC, IP-SiC及びSi-C-Al-Oのブリスタリング。
数字は照射線量を示す。試量はas-coated材

Al-Oでは、ブリスタ密度はSiCと比べて2ケタ小さい。さらにブリスタ発生臨界線量が大きく、消滅線量が小さいことから、Si-C-Al-Oはブリスタが発生しにくく、消滅しやすいことがわかる。これらの事実から、SiCにアルミナを添加することによりブリスタの発生が著しく抑制されることが明らかとなった。

また表5及びSEM像の比較から、SiC被覆材とバルクSiCとではブリスタリング特性に顕著な差異は認められなかった。

3.5. 小 括

得られた結果を表6に総括した。Si-基の低Z材料の難点は、耐熱性にやや問題があることである。例えば 10^{-5} Torrの蒸気圧を呈する温度は約1400℃と低く、高温に曝される部材への被覆には冷却が欠かせないことになる。この点で有利なTiCなどのTi、V基の低Z材についても現在研究を進めている。

4. Mo, Mo合金及び耐熱合金の高温He中での共存性

4.1. 緒 言

Heは高温ガス炉の冷却材として用いられているが、核融合炉の1つのブランケットシステムとしてLi₂Oなどの固体のトリチウム増殖材と組合せた冷却材とし

表6 Moを基材にしたSi基低Z被覆材料の研究総括

製 法	SiC		Si-C-Al-O
	化学蒸着法(CVD)	イオンプレーティング(IP)	イオンプレーティング(IP)
被膜の キャラクタリゼーション	α , β -SiC (不純物SiO ₂)	Si-SiC SiC 組成制御可能 SiC-C	Si-C, Al-O 結合
高温熱安定性	~1400℃まで 安定	SiC-Cが~1300℃まで安定 他は1200℃以上で劣化	~1300℃まで 安定
スパッタリング	Ar ⁺ 照射の場合 CVD-SiC被膜は IP-SiC被膜に比し 1/2の損傷*	H ⁺ 照射の場合 化学量論組成比の ものが最小の損傷 グラファイトの1/8	
表面照射 損 傷	ブリスタリング (7 keV D ⁺ 照射) ~10 ⁶ 個/cm ²	~10 ⁶ 個/cm ²	~10 ⁴ 個/cm ² Al ₂ O ₃ 添加により 発生が抑制される

* 文献14)

でも候補に上っている。ここでは、核融合炉第一壁材料として挙げられている数種の金属材料に関する共存性の研究結果について述べる。別に高温ガス炉用材料のHe中腐食に関する試験方法の検討などは既に報告¹⁾されているので省略する。また冷却材Heを近似した材料試験用Heガスの高温における熱力学的な平衡に関する解析を行った結果についても簡単に触れる。

4. 2. 高温不純He中での腐食及び機械的性質の変化¹⁵⁾

核融合炉のブランケット構造材料としてステンレス鋼、ニッケル基合金、及びV, Nb, Moなどの高融点金属が炉の設計温度に応じて候補に挙がっている。構造材料に要求される性質の一つとして冷却材との共存性がある。固体ブランケットを用いる炉設計ではHeガスが冷却材として考えられている。Heはそれ自身不活性であるが、配管内壁からのガス放出、外部からの漏洩などによって微量のO₂, H₂O, CO, N₂及びCH₄などの活性な不純物ガスを含む事が考えられる。本研究では各種候補材料とHeガスとの共存性を明らかにする目的で、市販Heガス及び酸素を微量に含むHeガス中での材料の腐食挙動について検討した。Mo及びMo合金については、さらにHeガス中における機械的性質の変化について詳細に調べた。

4. 2. 1. Fe, Ni合金の腐食挙動

鉄基及びNi基合金の不純Heガス中における腐食挙動は、He中の不純物ガス濃度、合金組成、温度などの条件に依存する。本研究では、試料としてSUS316ステンレス鋼, Nimonic PE16 (C: 0.02, Cr: 16.4, Ni: 43.1, Mo: 3.9, Ti: 1.3, Al: 1.5, Zr: 0.05, Fe: Bal), Incoloy 800を用いた。実験条件は次の通りである。Heガスは市販純度He (O₂: 0.1vppm, N₂: 5, H₂O: < 1, CO, CO₂, CH₄: < 1, 他の希ガス成分: 10) 並びにHe+13vppmO₂ガスである。材料は再結晶化させた後、ほぼ一気圧のHe気流中、700~1000℃の温度範囲で所定の時間腐食させた。

腐食実験の結果、いずれの試料もHeガス中では酸化することが認められた。酸化形態は合金中のMo, Cr, Ti, Al, Siなどの含有量によって異なった。図10にIncoloy 800の市販Heガス中1000℃における酸化断面の模式図を示す。酸化は表面酸化、粒内酸化、及び粒界酸化の三つの形態で進行する。表面酸化物は、Cr, Mn, Tiの酸化物より成り、粒内はSi, 粒界は、Ti, Alがそれぞれ酸化物を形成している。PE16についてはIncoloy 800とほぼ同じであった。しかし、Ti及びAlを含まないSUS 316鋼では、Siが粒界酸化を

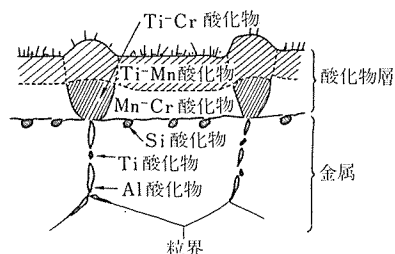


図10 He中におけるIncoloy 800の酸化断面図

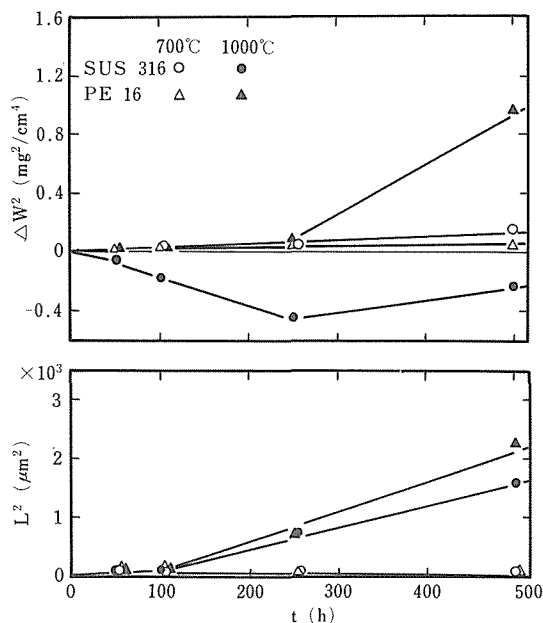


図11 SUS 316及びPE16の重量変化 ΔW 並びに粒界浸食深さ L と腐食時間との関係

引き起こした。

図11にSUS316鋼及びPE-16の市販Heガス中における腐食重量変化並びに粒界酸化深さと酸化時間との関係を示す。市販He中では高温になるほど、表面酸化物の剥離並びに蒸発による重量減少が観察された。一方、粒界酸化深さ L は時間 t に対し、次式の関係が満足した。

$$L^2 = K_L t + C$$

ここで K_L は速度定数、 C は定数である。 K_L の温度依存性より粒界酸化過程の見かけの活性化エネルギーを求めると、SUS 316で39kcal/mol、PE16で44kcal/molとなった。これらの値は、粒界酸化が酸素の金属内拡散過程に支配されていることを示唆している。一方、上式より、炉の耐用時間を10万時間とした時の粒

界侵食深さを推定することができる。SUS316に対しては800℃で114 μm 、900℃で240 μm 、PE16については800℃で161 μm 、900℃で510 μm となる。ブランケット壁の厚さが2.5~10mm程度であることを考慮すると、侵食深さは900℃では壁厚さの10%近くにもなり、He中では800℃以下で使用する事が望ましいことがわかる。

さらに、13vppmの酸素を含むHe中では表面酸化物は剥離しにくくなるが、粒界酸化はより進行することが認められた。すなわち、He中の酸素濃度が10vppm以上になると800℃においてもかなりの腐食環境になることが予想される。

4. 2. 2. 高融点金属の共存性

V, Nb, Moなどの高融点金属は高温での強度に優れているが、Heガス中では O_2 、 N_2 などの不純物ガスとの反応による材質の劣化が重要な問題となる。そこで、V合金としてナトリウム耐食性に優れたV-25%Mo、市販Nb-1%Zr、市販焼結Mo及びTZM-Mo合金(C:0.01, Ti:0.45, Zr:0.09, Mo:Bal)についてHeガス中における活性ガス吸収度並びに硬度変化を検討した。実験条件は上述した通りである。

図12は市販純度Heガス(O_2 :0.1vppm, N_2 :5vppm)中、700℃及び1000℃における腐食挙動を示している。V-25%Mo及びNb-1%Zrは酸素及び窒素を極めて多量に吸収し硬化する事がわかる。TZMも1000℃で

はHe中より酸素を吸収して硬化することがわかる。一方Moについては、1000℃においても酸素、窒素の吸収量は極めて少ない。

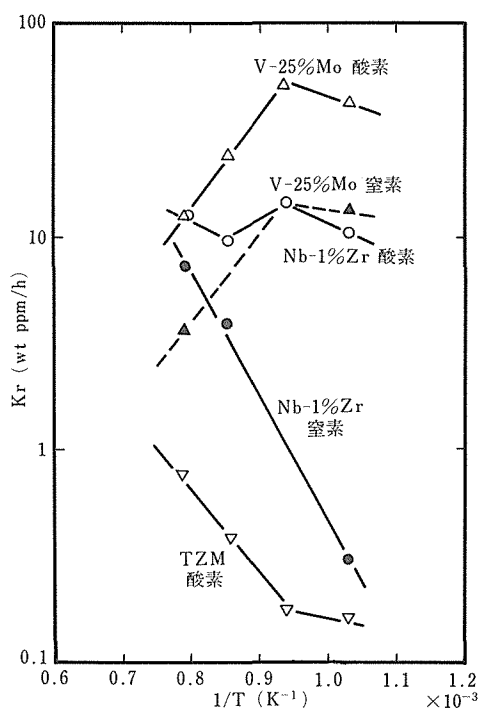


図13 高融点金属の酸素及び窒素吸収速度 K_r の温度依存性

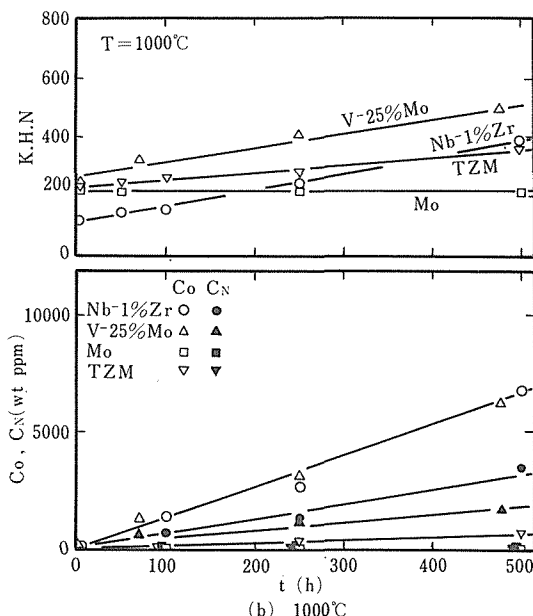
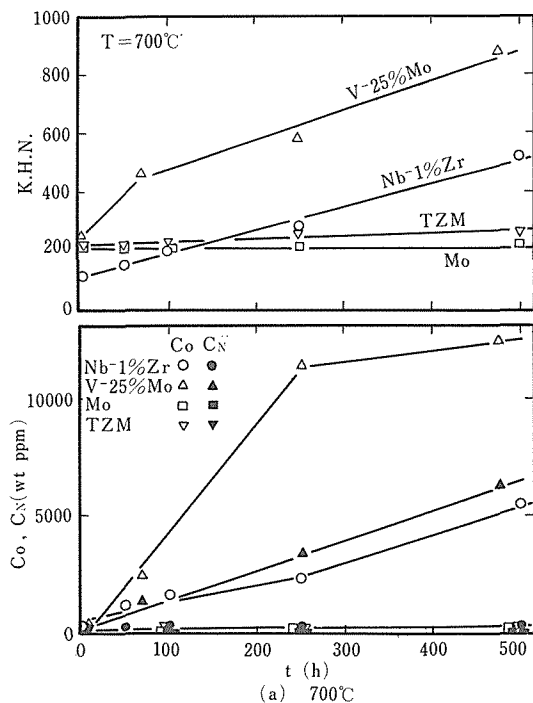


図12 市販純度He中におけるNb-1%Zr、V-25%Mo、Mo及びTZMの酸素、窒素吸収量(Co , Cx)及び平均ヌーブ硬度(K.H.N)の経時変化

図13はこれらの材料の酸素及び窒素の吸収速度定数の温度依存性を示している。この図より特にV-25% Moが温度に依存せずに高い酸素、窒素吸収速度を示していることがわかる。TZMについても800℃以上では酸素を吸収し易くなっている。TZMの硬化の主な原因は合金元素であるTi及びZrの内部酸化によると思われる。

以上の様にV, Nb合金及び活性な金属を含むMo合金にとっては、0.1vppm程度の微量の酸素を含むHeガスは非常に厳しい環境といえる。

4. 2. 3. Mo及びTZMのHeガス環境中における機械的性質の変化

前述したようにMoはHeガス環境中では見かけ上ほとんど変化は認められなかった。しかしMoの機械的性質は酸素、窒素などの不純物の混入によって大きく影響されることが知られている。ここではMoおよびTZMの引張り性質についてHeガス中の微量の酸素濃度の影響を詳細に検討した。試料には市販の焼結(PM)Mo, アーク溶解(AM)Mo, 電子ビーム溶解(EB)Mo及びTZMを用いた。実験Heガスは純度99.9999%以上のHeに酸素をそれぞれ0.1, 13及び115vppm添加したガスである。Mo及びTZMには歪み取り焼鈍並びに再結晶焼鈍の2種類の熱処理を施した引張り試験片を使用した。

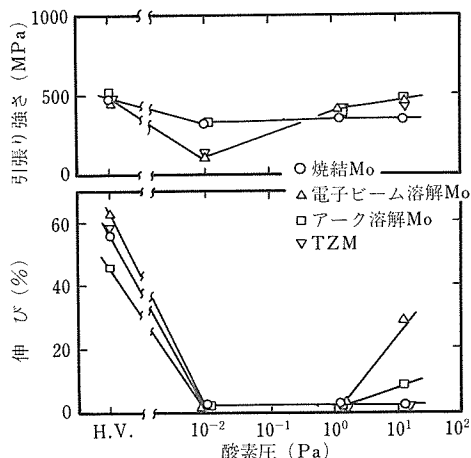


図14 1000℃, 100時間のHe中腐食試験後の再結晶材の引張り特性

図14に再結晶熱処理を施した材料の室温引張り性質とHe中酸素濃度との関係を示す。図中、H.V.の点は高真空中(酸素圧 $<1 \times 10^{-4}$ Pa)での結果を表わしている。いずれの材料も $10^{-2} \sim 10^0$ Pa(1気圧He気流中0.1~13vppm酸素)の酸素圧ではほとんど延性を失った。Moの破断面には粒界破面が多く観察された。

TZMについては試料内部はへき開、表面近傍は粒界破面が認められた。試料中の酸素分析の結果から、Moは100時間後で数10ppm, TZMでは約200ppmの酸素量の増加が認められた。従って酸素は主に粒界に侵入し、Moの粒界強度を弱めたと考えられる。またTZMにおいては、Ti及びZrの内部酸化による材料の硬化が脆化の主な原因と思われる。なお10 Pa以上の酸素圧では試料の延性が認められた。これは、酸素濃度の高い雰囲気では揮発性の MoO_3 が試料表面に生成するため、試料内に酸素が浸透しにくくなったためと考えられる。

図15は歪み取り焼鈍材についての結果を示している。歪み取り焼鈍を施した試料では、再結晶材に比べて結晶粒が極めて小さいので、酸素の侵入に対して再結晶材ほど敏感ではない。しかし、1000℃で再結晶化するPM及びAM MoではHe中の酸素濃度の増加とともに延性が低下した。

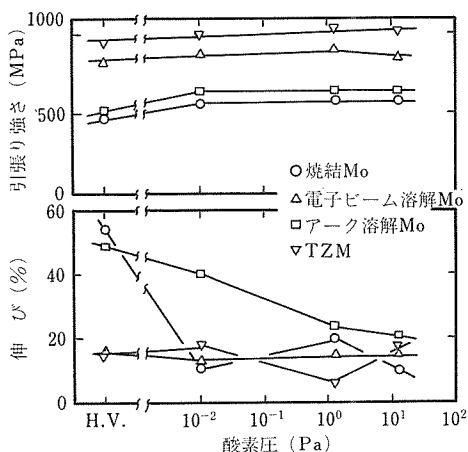


図15 1000℃, 100時間のHe中腐食試験後の歪み取り焼鈍材の引張り特性

以上の結果、Mo及びMo合金は、再結晶化が進むと酸素吸収による粒界脆化が極めて顕著になることがわかった。従ってHeガス環境下では、Mo及びMo合金は微細結晶粒状態で使用することが望ましく、さらにMo中にTiあるいはZrのような活性な金属を含まないことが必要であることが結論される。

4. 3. 高温He腐食環境の熱力学的解析¹⁶⁾

冷却材He中には一般に H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 などの微量不純物が含まれ、金属材料の腐食も、酸化、脱・浸炭などの複数の反応が併行して進行することが多い。このような環境をシミュレートするために材料試験に用いるHeにも上記の不純物を種々の濃

度で添加したガスが用いられる。表7は金材技研で用いられた4種類の試験ガスの例である。

表7 材料試験用Heガス

不純物 (vpm)	試 験 ガ ス			
	He-1	He-2	He-3	He-4
H ₂ O	0.6-0.7	0.5-0.8	0.6-0.7	0.5-0.7
H ₂	432-438	387-392	33-41	431-435
CO ₂	0.4-0.7	0.1-0.7	8.5-11.6	0.7-0.9
CO	250-268	102-165	140-163	260-267
CH ₄	2.5-4.0	3.4-4.4	3.5-5.0	34.3-34.5
N ₂	5	5	5	5
O ₂	ND	ND	ND	ND
\bar{O}/S^*	0.185	0.127	0.400	0.169
\bar{C}/S^*	0.186	0.129	0.384	0.190
$(\bar{O}-\bar{C})/S^*$	-0.001	-0.002	0.016	-0.021
n_{He}/S^*	710	930	2300	640

* 平均値

このような室温組成をもつガスを試験温度 $\sim 1000^\circ\text{C}$ まで加熱したとき、不純物間の反応が進むために、その酸素ポテンシャル、浸炭ポテンシャルは各々室温組成比、 P_{H_2O}/P_{H_2} 、 P_{CO_2}/P_{CO} や P^{2CO}/P_{CO_2} 、 P_{CH_4}/P_{H_2} から求められる値と大きく異なってくる。すなわち高温においてこれらのガスの有する上記の特性を室温組成から推定すると誤まる場合がある。

このような観点から本研究では不純Heの高温における熱力学的な解析を試みた。種々の試験ガスに対して汎用性がある特性図として、計算結果をGurryの図に基づいて示したものが図16～18である。これらの図は 1000°C 、全圧1 atm (0.1MPa) でHeに対する不純物の量の比 ($n_{He}/S : S = \bar{C} + \bar{H} + \bar{O}$, \bar{C} , \bar{H} , \bar{O} はお

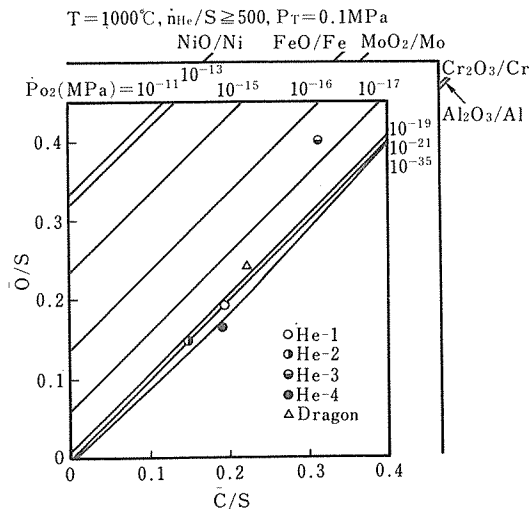


図16 1000°C におけるC-H-O-He系の酸素ポテンシャル図

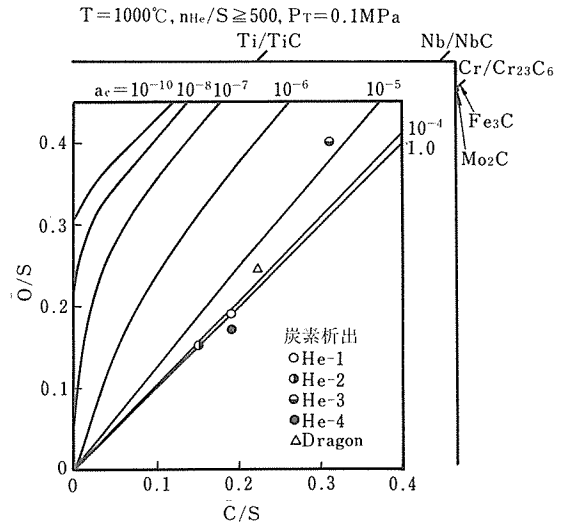


図17 1000°C におけるC-H-O-He系の浸炭ポテンシャル図

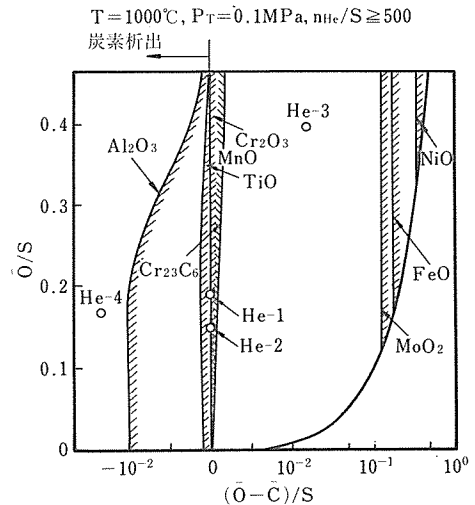


図18 1000°C におけるC-H-O-He雰囲気中の酸化物、炭化物の状態図

の雰囲気中の炭素、水素、酸素のグラム原子数の合計、 n_{He} はHeのモル数)が500以上のときに適用される図である。図16, 17はおの酸素ポテンシャル(P_{O_2})、浸炭ポテンシャル(a_c , 黒鉛基準の炭素活量)を示す。図18は種々の酸化物と、 $Cr_{23}C_6$ のこの雰囲気中での安定領域を示す状態図であり、本研究で新たに作成された図である。図中の両軸 \bar{O}/S , \bar{C}/S はおのの不純物の全グラム原子数に対する酸素、炭素のグラム原子数の比であり、例えば表7にあるように室温組成から直ちに求められる。

図中にHe1～4の対応する状態を示したが、He1, 2

は酸化、浸炭能力ともほぼ等しく He-3 は比較的酸化性、He-4 は浸炭性であることがわかる。このような平衡論的な解析方法は一般の複合雰囲気にも適用できるものである。

4. 4. 小 括

以上の結果からこれらの金属材料の He 冷却材中の共存性に関して次のことがいえる。

- 1) SUS 316 鋼, Incoloy 800, PE-16 では粒界酸化による侵食が大きい。後 2 者の材料でも使用温度 800℃ 以下, He 中酸素濃度 10vppm 以下の条件が必要とされる。
- 2) V, Nb 合金では O, N の吸収による脆化が著しく, 特に He 中の酸素濃度は 0.1 vppm 程度でも厳しい条件である。
- 3) TZM では Ti, Zr の内部酸化が進行し硬化するので 800℃ 以上では適しない。
- 4) Mo では再結晶が起ると吸収された微量の酸素により粒界脆化が極めて顕著になる。微細結晶粒状態で使用することが望ましい。
- 5) 微量の多種不純物を含む He 冷却材では, 酸素ポテンシャル, 浸炭ポテンシャルの推定に Gurry の図の利用が有効である。

5. Mo の脆性に関する研究

5. 1. 緒 言

原子炉構造材料をはじめとしたエネルギー関連材料として高融点金属が注目されている。なかでも Mo, Mo 基合金は近年核融合材料として炉工学的な利点⁽¹⁷⁾から研究開発が期待されている。しかしながら Mo 材料の実用化のためには解決すべきいくつかの問題点がある。その 1 つとして, Mo は鑄造材, 再結晶材あるいは溶接材など結晶粒粗大化により粒界が著しく脆化する。また原子炉用材料として照射脆化の問題も無視できない。市販の Mo 材料には粉末冶金法による PM-Mo 材, アーク溶解あるいは電子ビーム溶解法による AM-Mo 材, EBM-Mo 材及び Ti, Zr との合金である TZM 合金がある。現在のところ材料の再結晶特性あるいは溶接性の点からは EBM-Mo 材, TZM 合金が優れている。これに対して, PM-Mo 材は DBTT (延性脆性遷移温度) が高く, また低い応力レベルで粒界破断するなど著しく靱性に劣る。

PM-Mo 材は, 工業的には歩留りが良く, 製造コストが安価である。また材料自体としても均一な組織を持っており一次加工なども容易であるなど実用上利点を有している。本研究では, 材料に含まれる侵入型不

純物, 特に炭素^(18,19)に注目して, 市販の PM-Mo 材に固体浸炭法を用いて適量の炭素付加を行い, 材料の靱性改善を試みた。また材料の靱性に及ぼす浸炭処理後の熱処理の影響も調べた。次に PM-Mo 材の溶接性に及ぼす溶接前あるいは後の浸炭処理の効果についても検討した。最後に日本原子力研究所との共同研究により, 市販の PM-Mo 材, TZM 合金及び浸炭処理した PM-Mo 材の耐中性子照射性についても調べた。

5. 2. 市販 Mo 及び Mo 合金の脆性

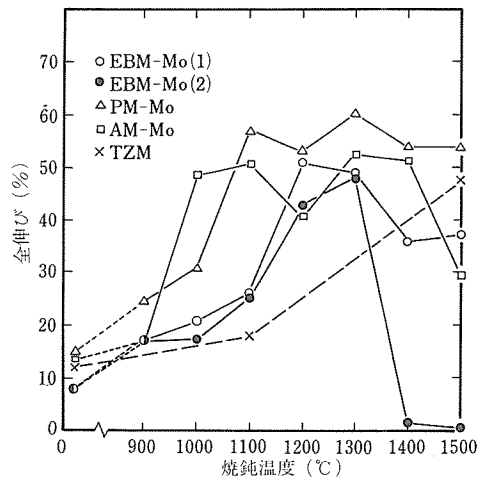


図19 各種 Mo 及び TZM の焼鈍材の室温引張試験結果
焼鈍時間: 1 時間

図19に市販の各種 Mo 及び TZM の室温伸びを真空中焼鈍温度に対して示した。Mo は焼鈍温度と共に伸びが著しく増加し, 再結晶温度に対応する温度以上では伸びは一定値を示すか, あるいは減少した。TZM では Mo に比べて再結晶温度が高く, 1500℃ までは伸びの低下はみられない。1500℃ 焼鈍材の破面組織観察の結果, PM-Mo 材は破面は主に粒界面であるが, 劈開面も部分的に見られ, また粒界面には沁り帯が多数観察された。AM-Mo 材は波状模様の典型的な劈開破面を示した。EBM-Mo(2)は1400℃以上の焼鈍では結晶粒の粗大化が著しく劈開面と粒界面とが混在した脆性組織であった。このように溶解方法, 製造履歴, 不純物組成などによって程度差はあるが再結晶による結晶粒の粗大化に伴う粒界脆化が市販 Mo 材の問題点となっている。

電子ビーム溶接材に関して, 写真6に PM-Mo 及び TZM の引張破面 (溶融部) を示したが, 溶接したままの Mo では粒界面が主で脆化が顕著であった。溶接後焼鈍した TZM では同様に粒界破面が多く見られるが, 室温伸びは10%程度に回復した。なお破面上に析

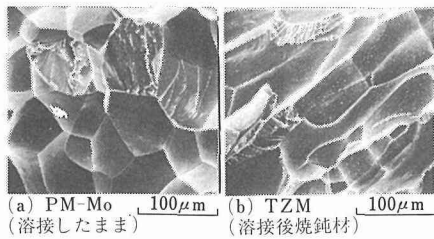


写真6 PM-Mo及びTZM溶接材の引張試験破面

出物が認められる。300℃以上ではMo、TZMとも延性破壊であったが強さ、伸びともにTZMが高い値を示した。このように溶接継手の場合にも粒界脆化が認められ、実用上の問題となっている。

5. 3. 炭素付加による市販PM-Mo材の靱性改善²⁰⁾

5. 3. 1. 再結晶材

供試材は市販のPM-Mo板である(厚さ1mm)。炭素付加は固体浸炭法により行った。炭素付加量は適当な均一化焼鈍温度、保持時間の選択により14~55ppmまで調整した。浸炭処理後の熱処理は600℃(24時間)及び1500℃(1時間)の真空中で行った。表8に熱処理前及び後の材料中の炭素量を示した。なお、酸素及び窒素量はおのおの24ppm、<5ppmであった。浸炭処理あるいは浸炭後熱処理のいかにかわらず変化が認められなかった。引張試験は-100~80℃の温度範囲で行った。試験片の有効寸法は長さ14mm、幅4mmであった。クロスヘッド速度は1mm/minであった。試験後、破断様相と破面上の析出物の分布状態を走査型電子顕微鏡により観察した。

図20はPM-Mo材の靱性に及ぼす14~55ppmまでの浸炭処理の効果を示した。なお、 σ_c 、 T_c はおおの粒界の破断強度、DBTTに対応した量である。Mo材の靱性は炭素量に極めて敏感であり、微量の炭素付加により粒界の破断強度は著しく高められ、またDBTTは低下した。ここで浸炭処理による粒界強化は粒

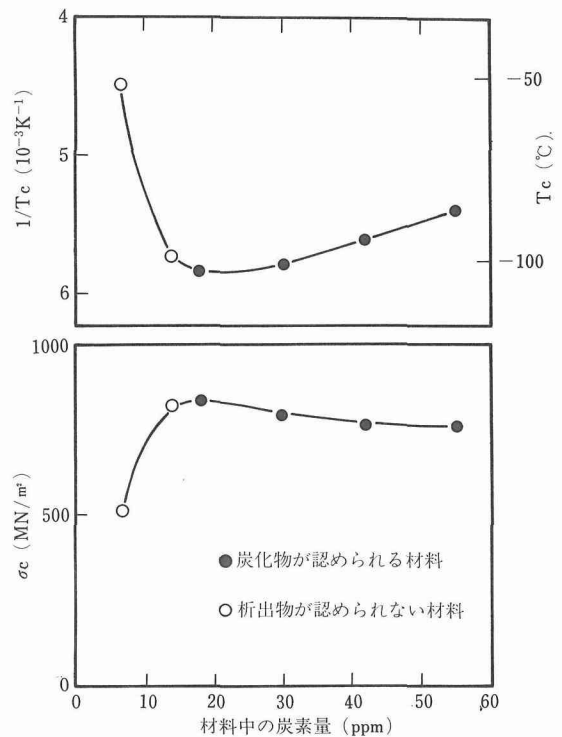


図20 PM-Mo材の靱性に及ぼす浸炭処理の効果

界での炭素濃度の増加によるものと示唆された。破面観察から、浸炭処理による破断様相の変化(典型的な粒界型から劈開型へ)と18ppm以上の浸炭処理材の粒界及び粒内での炭化物の存在が観察された。(写真7)

浸炭処理後、600℃、24時間の熱処理により浸炭処理材の靱性は僅かに劣化した。一方、1500℃、1時間の熱処理の影響は様ではなかった。析出物が認められない材料(炭素量14ppm以下の材料に対応する)では熱処理により靱性は著しく劣化した。これに対して炭化物が認められる材料(炭素量18ppm以上)で

表8 PM-Moの浸炭処理の条件及び熱処理前後の材料中の炭素量

浸炭処理条件	材料中の炭素量 (ppm)		
	熱処理前	600℃, 24時間 熱処理後	1500℃, 1時間 熱処理後
浸炭処理していない材料	7	7	5
浸炭処理材, 1200℃, 190分	14	13	8
〃, 1400℃, 30分	18	17	14
〃, 1500℃, 20分	30	33	25
〃, 1500℃, 20分 (2回繰返し)	42	44	39
〃, 1500℃, 20分 (3回繰返し)	55	*	*

* 分析しなかった材料

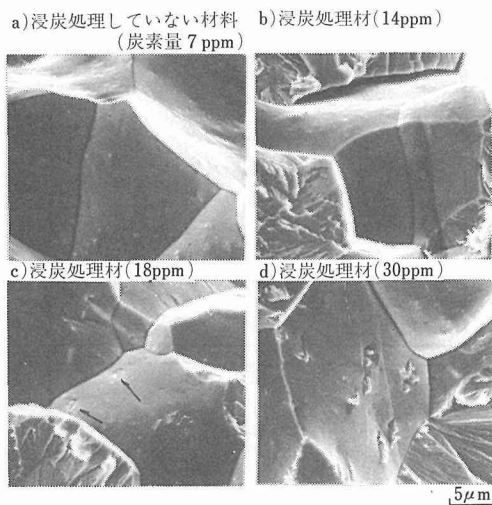


写真7 PM-Moの浸炭処理していない材料及び浸炭処理材の走査型電子顕微鏡写真

は、熱処理による靱性の変化はほとんどなかった。破断様相、あるいは破面に占める粒界面と劈開面の割合は粒界の破断強度とほぼ対応した。以上の結果は熱処理中の炭素の析出、再溶解反応及び脱炭反応により解釈できた。

5. 3. 2. 溶接材

供試材は溶接可能な市販 PM-Mo 板であった。(酸素, 窒素, 炭素量はおのおの 15, < 5, 7 ppm である。)溶接前あるいは後での浸炭処理は均一化焼鈍温度 1500℃, 保持時間 20 分で行った(炭素量は 24 ppm)。溶接はビード・オン・プレート方式で電子ビーム溶接により行った。溶接条件は溶接電圧 50KV, 電流 50mA, 溶接速度 30mm/s, 真空度約 10^{-2} Pa であった。引張試験の条件は母材の場合と同じである。また破断後走査型電子顕微鏡を用いて破面観察を行った。

溶接前あるいは後の浸炭処理により, 溶接材の破断強度は高められ, DBTT は低下し, 著しい靱性改善が認められた。図 21 に溶接材の全伸びの温度変化を示した。破断箇所はほとんど溶融部の中心であった。走査型電子顕微鏡観察によれば, 粒界型から劈開型への破断様相の変化及び浸炭処理材で部分的に観察される粒界破面上での炭化物の存在が認められた。以上の結果は溶融部の粒界破断強度の増加により解釈できた。溶接材の低温での延性増加は溶融部の伸びの増加のみならず熱影響部あるいは母材部の伸びの増加にもよる。

5. 3. 3. 耐中性子照射性²¹⁾

供試材は市販の PM-Mo 材(酸素, 窒素, 炭素量はおのおの 15, < 5, 7 ppm), 浸炭処理材(炭素量 25

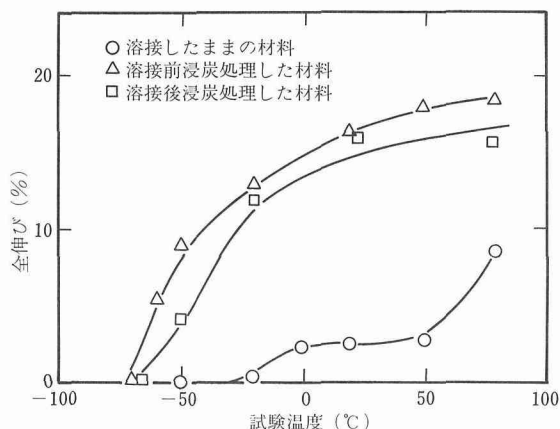


図21 溶接材の全伸びの温度変化

ppm)及び市販の TZM 合金(酸素, 窒素, 炭素量はおのおの 8, < 1, 110 ppm)であった。溶接あるいは浸炭処理の方法は既に述べたものと同様である。以上の材料を溶接したものに対して, 日本原子力研究所の JRR-2 で中性子照射を行った。曲げ試験は 3 点曲げ試験治具を用いて行った。試料の寸法は $30 \times 4 \times 1$ mm で, 溶接部が試験片の中央部に位置するように切り出した。試験は $-120 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で, クロスヘッド速度 1 mm/min で行った。

高速中性子照射した PM-Mo 再結晶材の曲げ試験の結果, $1 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ (75°C) の照射量では室温以下で照射軟化が生じて延性増加が認められた。 $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ (85°C) の照射量では, 照射硬化が生じているが, 曲げによる DBTT はほぼ母材と同様であった。 $8 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ (141°C), $2 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ (214°C) と照射量が増加するにつれ, 照射硬化が著しく, DBTT は室温以上となり, 粒界脆化を示した。

母材及び溶接継手について, おおの浸炭処理材, 非浸炭処理材の中性子照射後の曲げ試験の結果をそれぞれ図 22, 23 に示した。 800°C で $1.2 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ の照射条件のとき, 溶接継手ではいずれも DBTT が室温以上となり, TZM では 200°C を越えた。浸炭効果についてみると, Mo 母材の溶接後焼鈍材の DBTT は, $2 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ (214°C) の照射量のとき 40°C であったが, この照射条件では -5°C と低下した。Mo の溶接継手では, 浸炭材の DBTT は 55°C となり, 溶接後焼鈍材の 170°C よりも低下が著しかった。図 22, 23 の結果が示すように Mo の母材, 溶接継手の中性子照射による脆化に対して浸炭処理が有効であることが確かめられた。この効果は浸炭による粒界強化に起因するものと考えられる。

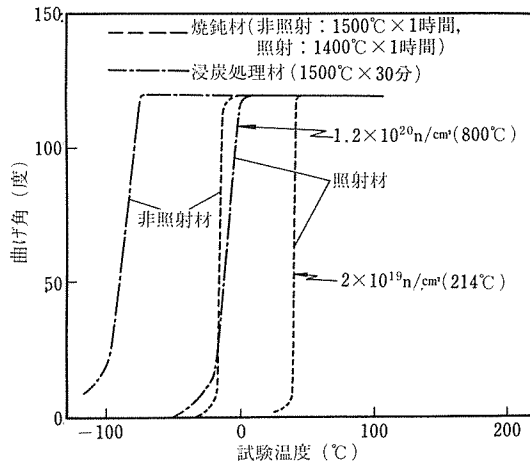


図22 PM-Mo 母材の中性子照射前後の曲げ延性—脆性遷移特性

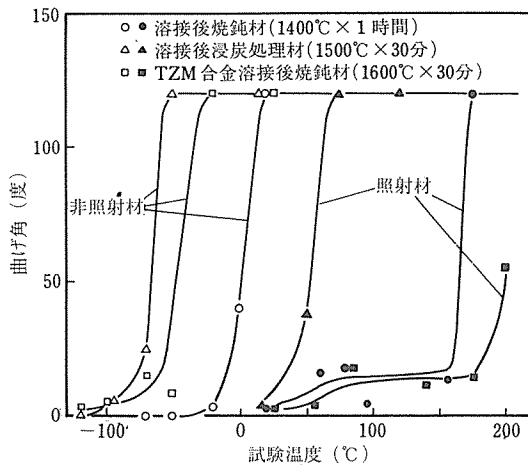


図23 溶接した PM-Mo 及び TZM 合金の中性子照射前後の曲げ延性—脆性遷移特性, 照射条件: $1.2 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ ($E_n > 1 \text{ MeV}$), 800°C

5. 4. 小 括

PM-Mo 材は他の材料に比べて再結晶特性, 溶接性共に劣っている。これは他の材料に比べて特に炭素含有量が少ないことによる。適当な浸炭処理により母材に関しては溶解材に比較しうる靱性を持った PM-Mo 材を得ることができた。また浸炭処理は溶接材の靱性改善にも有効であることが明らかになった。

しかしながら, いずれの材料も, 母材に比べれば溶接材の著しい靱性劣化が認められた。今後, 溶融部の突き合せ組織の制御あるいは溶接部組織の微細化などの検討が必要である。また融接以外の接合法の開発研究も望まれる。なお, PM-Mo 材の場合には, 以上の配慮以外に, 溶接継手の健全性の点から特に酸素含有

量の少ない素材の製造, 選定が要求される。

母材, 溶接材共に Mo 材は中性子照射による DBTT の上昇が著しい。市販の Mo 材のなかでは TZM 合金が耐中性子照射性に最も優れている。また照射前の浸炭処理により, PM-Mo 材の照射による DBTT をかなり抑制できた。しかしながら, TZM 合金, 浸炭処理した PM-Mo 材共に, 照射後の脆化の度合は材料として無視できない程度である。耐照射性の根本的な改善のためには, 照射脆化が基地の硬化に起因することを考慮に入れて, 今後合金元素添加などの検討が必要である。

6. 結 言

本研究課題の 4 つのサブテーマに関する研究内容を記した。これらの成果のいくつかは, 高温ガス炉耐熱材料に関する当所の工技院大型プロジェクトの研究に寄与し, また核融合炉材料の研究に関しては, 低 Z 物質被覆及び Mo の溶接の 2 つの共同研究を通じて JT-60 用被覆材の選定, Mo の脆性に関する知見を原研に提供してきた。

昭和55年以降, 「低 Z 物質被覆の研究」及び He との共存性の研究」はおおの原子力研究として, また, 「Mo の脆性の研究」は一般研究としてさらに進められている。また本研究を通じて, ナショナルプロジェクトとしての性格の濃い材料研究においては, プロジェクト全体の中でのその研究の位置づけがより明確にされることが必要であると感ぜられた。

終りに本研究の遂行に当って多大の御助力を載いた溶接研究部, 入江宏定, 塚本 進の両氏及び物理分析室の方々に深謝いたします。また本研究は直接の従事者に加えて原子炉材料研究部各位の協力のもとに行われたことを記し謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の開発研究 (超耐熱合金の研究開発) 最終成果報告書, 金材技研, 昭和56年 3 月
- 2) 原子炉用バナジウム合金に関する研究 (第 2 期), 研究成果報告集 2, (昭和56年版)
- 3) 研究発表 (誌上) 1), 7), 12)
- 4) W. Geller. and T. H. Sun: Arch Eisenhiittenw., 21 (1950), 423.
- 5) H. Schenk and H. Taxhet: Arch Eisenhiittenw., 30 (1959), 661.
- 6) 研究発表 (誌上) 13)
- 7) 同 上 34)
- 8) Y. Murayama and T. Takano: Thin Solid Films, 40

(1977), 309.

- 9) 研究発表(誌上) 30)
- 10) J. T. Grant : Phys. Lett. 33A (1970), 386.
- 11) 研究発表(誌上) 19) 28)
- 12) 同 上 31)
- 13) 同 上 32)
- 14) 同 上 20) 33)
- 15) 同 上 9) 16) 23) 24)
- 16) 同 上 15) 22) 25) 35)
- 17) Wechsler et al. : "Fusion reactor first wall materials," Summary of a meeting held at AEC-Germantown, 1972.
- 18) L. E. Olds and G. W. P. Rengstorff : J. Metals, 8 (1956), 150.
- 19) 津谷和男, 有富敬芳 : 金属学会誌, 30(1966), 952.
- 20) 研究発表(誌上) 11) 17) 18)
- 21) 同 上 6) 18)

研究発表

(口 頭)

- 1) 化学蒸着法によるバナジウムのモリブデン被覆(I), 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 48. 10.
- 2) 化学蒸着法によるバナジウムのモリブデン被覆(II), 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 49. 11.
- 3) 高温ガス炉ヘリウムの高温平衡に関する考察, 岡田雅年, 野田哲二, 渡辺亮治, 腐食防食協会, 50. 5.
- 4) 高温ガス炉ヘリウムガスの高温平衡, 岡田雅年, 野田哲二, 渡辺亮治, 日本金属学会研究会, 50. 8
- 5) 高温ヘリウム雰囲気中での材料評価, 野田哲二, 岡田雅年, 平野敏幸, 腐食防食協会高温酸化分科会, 50. 12.
- 6) 耐熱金属材料の高温特性に及ぼす雰囲気の影響, 吉田平太郎, 藤塚正和, 渡辺亮治, 日本金属学会, 50. 10.
- 7) 数種の耐熱合金の水素透過に及ぼす圧力の影響, 吉田平太郎, 藤塚正和, 渡辺亮治, 日本鉄鋼協会, 50. 10.
- 8) イオンプレーティングによるモリブデンの耐酸化性被覆, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 51. 10.
- 9) 高温不純ヘリウム雰囲気におけるインコロイ 800 の酸化皮膜, 平野敏幸, 岡田雅年, 吉田平太郎, 渡辺亮治, 日本金属学会, 51. 10.
- 10) CVD-SiC によるモリブデンの耐酸化性被覆, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 52. 10.
- 11) イオンプレーティング法によるモリブデンの窒化ケイ素被覆, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会, 52. 10.
- 12) Silicon Nitride Coatings on Molybdenum by RF Reactive Ion Plating, M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima, R. Watanabe, The 6th International Conference on Chemical, Vapor Deposition, 1977. 10, Atlanta.
- 13) ステンレス鋼の水素イオン照射下における重水素透過, 野田哲二, H. Perkins* (* Princeton Univ.), 日本原子力学会, 52. 10.
- 14) PM-モリブデンの溶接性について, 森藤文雄, 平岡 裕, 岡田雅年, 鈴木 正, 入江宏定, 橋本達哉, 白石健介* (* 原

- 研), 日本金属学会研究会, 52. 5.
- 15) 電子ビーム溶接したモリブデンの機械的性質, 森藤文雄, 平岡 裕, 岡田雅年, 入江宏定, 塚本 進, 橋本達哉, 渡辺亮治, 白石健介* (* 原研), 日本金属学会, 52. 10.
- 16) モリブデン加工材及び溶接材の靱性に及ぼす浸炭効果, 平岡 裕, 森藤文雄, 鈴木 正, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 52. 10.
- 17) 第一壁材料への軽元素化合物被覆に関する研究, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 第1回核融合連合講演会, 53. 2.
- 18) RF イオンプレーティングによるモリブデンの窒化ケイ素被覆, 福富勝夫, 岡田雅年, 北島正弘, 渡辺亮治, 電気学会シンポジウム, 53. 2.
- 19) モリブデン被覆バナジウム合金の液体ナトリウム中の腐食, 鈴木 正, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会, 53. 3.
- 20) 化学蒸着法によるモリブデンの炭化ケイ素被覆, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 金属表面技術協会, 53. 5.
- 21) 高周波活性イオンプレーティングによる窒化物コーティング, 学振 131 委員会研究会, 岡田雅年, 53. 9.
- 22) 第一壁候補金属材料の高温ヘリウムガスとの共存性, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 第1回核融合連合講演会, 53. 2.
- 23) 核融合炉材料と冷却材との両立性, 岡田雅年, 原子力総合シンポジウム, 53. 2.
- 24) 第一壁候補金属材料の不純ヘリウムガス中における腐食, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会, 53. 3.
- 25) 微量酸素を含む高温ヘリウム中でのモリブデン及び TZM の機械的性質の変化, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会, 53. 10.
- 26) 高温浸炭性ヘリウム中でインコネル 617 に析出した炭化物の IMMA による解析, 北島正弘, 平野敏幸, 岡田雅年, 吉田平太郎, 渡辺亮治, 日本金属学会, 53. 10.
- 27) Thermodynamic Analyses of Impure Helium for HTGR Material Testing, T. Noda, M. Okada, H. Hirano, H. Yoshida, R. Watanabe, 2nd US-Japan Seminar on HTGR Safety Technology, 1978. 11, Tokyo.
- 28) Corrosion of Inconel 617 in Simulated HTGR Helium Environment, T. Hirano, M. Okada, H. Araki, H. Yoshida, R. Watanabe, ibid.
- 29) 第一壁材料としてのモリブデンに関する研究—溶接性及び耐照射損傷性の検討, 渡辺亮治, 岡田雅年, 森藤文雄, 平岡 裕, 橋本達哉, 入江宏定, 塚本 進, 野村末雄*, 白石健介* (* 原研), 第1回核融合連合講演会, 53. 2.
- 30) モリブデン再結晶材及び溶接材の靱性に及ぼす微量炭素付加の影響, 平岡 裕, 森藤文雄, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会高融点金属シンポジウム, 53. 6.
- 31) 活性イオンプレーティングによるモリブデンの炭化ケイ素被覆, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 金属表面技術協会, 54. 5.
- 32) 第一壁の低Z物質コーティング, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本原子力学会研究専門委員会, 54. 6.
- 33) モリブデンの低Zセラミックス被覆, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会高融点金属シンポジウム, 54. 7.

- 34) 活性イオンプレーティングによるモリブデンの窒化アルミニウム被覆, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 54. 10.
- 35) 核融合炉第一壁の低Z物質コーティング, 福富勝夫, 岡田雅年, 電気化学協会高温化学研究会, 54. 9.
- 36) 低Z物質被覆の諸問題, 岡田雅年, 日本金属学会核融合炉材料シンポジウム, 54. 11.
- 37) 複合雰囲気中の平衡論的考察, 岡田雅年, 腐食防食協会高温酸化シンポジウム, 54. 6.
- 38) モリブデン及びTZMの高温ヘリウム共存性—ヘリウム中酸素濃度の影響, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会高融点金属シンポジウム, 54. 7.
- 39) 耐熱金属の高温腐食, 北島正弘, 岡田雅年, 学振141委員会, マイクロビームアナリシス, 54. 7.
- 40) モリブデン及びTZMのヘリウムガス共存性に及ぼすヘリウムガス中酸素濃度の影響, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本原子力学会, 54. 10.
- 41) 電子ビーム溶接したTZM合金, 森藤文雄, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会高融点金属シンポジウム, 54. 6.
- 42) 炭素付加モリブデン材の低温延性, 平岡 裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 同上.
- 43) Coatings on Low-Z Materials on Molybdenum, M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima, T. Shikama, R. Watanabe, US-Japan Seminar on Fusion Reactor Materials 1980. 1 Argonne.
- 44) コーティング膜のキャラクタリゼーション, 福富勝夫, 北島正弘, 四竜樹男, 岡田雅年, 渡辺亮治, 理化学研究所プラズマ—壁相互作用研究会, 55. 2.
- 45) Research on Low-Z Material Coatings in NRIM, M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima, T. Shikama, US-Japan Seminar on Plasma-Wall Interaction, 1980. 3. JAERI.
- 46) Characteristics of PVD- and CVD-SiC Films Irradiated by Ar Beams, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, H. Yoshida, and R. Watanabe, Proceedings of the Fourth Symposium on Ion Source and Ion Application Technology.
- 47) Effects of Ion-Plated Molybdenum on Compatibility of Vanadium-Base Alloys in Sodium Environments. N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, T. Kainuma, M. Okada, R. Watanabe, 2nd International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, 1980. 4, Richland.
- 48) モリブデン上に被覆した窒化ケイ素皮膜の表面損傷, 四竜樹男, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 名古屋大学プラズマ研究所研究会, 55. 6.
- 49) イオンプレーティングによるモリブデンの軽元素化合物被覆材の高温熱安定性, 福富勝夫, 北島正弘, 四竜樹男, 岡田雅年, 渡辺亮治, 金属表面技術協会, 55. 5.
- 50) モリブデン上に被覆したCVD-SiC皮膜の重水素イオン照射, 北島正弘, 福富勝夫, 四竜樹男, 岡田雅年, 日本原子力学会, 55. 9.
- 51) モリブデン上にコーティングした炭化ケイ素皮膜の水素イオンによるスパッタリング, 曾根和穂*, 西堂雅博*, 中村和幸*, 山田礼司*, 村上義夫* (*原研), 福富勝夫, 四竜樹男, 北島正弘, 岡田雅年, 日本原子力学会, 55. 9.
- 52) PVD-SiC皮膜のH⁺イオン照射による特性変化, 四竜樹男, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 曾根和穂*, 西堂雅博*, 中村和幸*, 山田礼司*, 村上義夫* (*原研) 日本原子力学会, 55. 9.
- 53) 活性イオンプレーティングによるモリブデンの窒化アルミニウムコーティングについて, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 電気化学協会, 55. 10.
- 54) Si-C-Al-O Coatings on Molybdenum as an Application to Fusion Reactor Protective Plates, M. Fukutomi, M. Kitajima, T. Shikama, M. Okada, R. Watanabe, American Vacuum Society, 27th Meeting, 1980. 10, Detroit.
- 55) Surface Erosion due to Sputtering and Thermal Stability of SiC Coatings, M. Okada, Y. Murakami* (*JAERI), VS-Japan Seminar on Fusion Reactor Materials, 1980. 10, JAERI.
- 56) モリブデンの高温ヘリウムガス共存性に及ぼす前処理温度, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 55. 4.
- 57) モリブデンの高温ヘリウムガス並びに真空中における機械的性質, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 同上.
- 58) 酸素を添加したモリブデンの脆化挙動に及ぼす炭素およびホウ素の効果, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会高融点金属シンポジウム, 55. 7.
- 59) 高温低酸素圧雰囲気中でのモリブデンの脆化挙動に及ぼす炭素及びホウ素添加効果, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会, 55. 10.
- 60) SiC皮膜及び(Si-C-Al-O)化合物皮膜の重水素イオン照射によるプリスタリング, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 第2回核融合連合講演会, 56. 2.
- 61) Deuterium Ion Irradiation of SiC and (Si-C-Al-O) Compound Films on Molybdenum, M. Kitajima, M. Fukutomi, M. Okada, IPAT 81 Conference, 1981. 6. Amsterdam.
- 62) Surface Damage of CVD-SiC Coatings on Molybdenum under D⁺ Irradiation, M. Kitajima, M. Fukutomi, M. Okada, 2nd Topical Meeting on Fusion Reactor Materials, 1981. 8.
- 63) Erosion Behavior of PVD and CVD-SiC Films Coated on Molybdenum during He Beam Thinning, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, H. Yoshida, R. Watanabe, IPAT 81 Conference, 1981. 6, Amsterdam.
- 64) モリブデン母材及び溶接材の低温延性の改善, 平岡 裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 第2回核融合連合講演会, 56. 2.
- 65) 窒素をドーピングしたモリブデン結晶の粒界破面分析, 平岡裕, B. C. Edwards*, B. L. Eyre* (*UKAEA Harwell), 日本金属学会, 56. 4.
- 66) モリブデンの粒界破壊におよぼす窒素ドーピング効果, 平岡 裕, B. C. Edwards*, B. L. Eyre* (*UKAEA Harwell), 同上.
- 67) 窒素を付加したモリブデン結晶の粒界偏析及び粒界破壊, 平岡 裕, B. C. Edwards*, B. L. Eyre* (*UKAEA Harwell), 日本金属学会高融点金属シンポジウム, 56. 6.

(誌 上)

- 1) Hydrogen Permeation of Heat Resisting Alloys, K. Masui and H. Yoshida, Trans. ISIJ, 14 (1974), 306.
- 2) Molybdenum Coating of Vanadium by Chemical Vapor Deposition, M. Fukutomi, M. Okada, and R.

- Watanabe, J. *Less-Common Metals*, **48** (1976), 65.
- 3) Silicon Nitride Coatings on Molybdenum by RF Reactive Ion Plating, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), 1421.
- 4) An Investigation of the Reduction of Mo(III) Fluoride and Zr(IV) Fluoride, M. Fukutomi and J. D. Corbett*, (* Iowa State Univ.), *J. Less-Common Metals*, **55** (1977), 125.
- 5) Silicon Nitride Coating on Molybdenum by RF Reactive Ion Plating, M. Fukutomi, M. Okada, M. Kitajima, and R. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), 1421.
- 6) モリブデンの溶接及び溶接継手の強度に関する試験研究, 原研一金材技研共同研究成果報告書, 52. 6.
- 7) 鉄, ニッケル及び耐熱合金の高温における水素透過, 増井寛二, 吉田平太郎, 渡辺亮治, 鉄と鋼, **64** (1978), 93.
- 8) Effect of Ion-Plated Molybdenum on Corrosion of V/Mo Alloys in Liquid Sodium, N. Iwao, T. Suzuki, M. Fukutomi, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **73** (1978), 105.
- 9) Scale Morphology and Alloying Element Distribution in Incoloy 800 After High-Temperature Oxidation in Impure Helium, T. Hirano, M. Okada, H. Yoshida, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **75** (1978), 304.
- 10) Deuterium Transport Through 304 and 304L Stainless Steel at Low Driving Pressures and 15 KeV Deuteron Bombardment, T. Noda and H. K. Perkins* (* Princeton Univ.), *J. Nuclear Materials*, **71** (1978), 349.
- 11) Effect of a Small Amount of Additional Carbon on the Ductility of Recrystallized Sintered-Molybdenum Sheet, Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **78** (1978), 192.
- 12) Hydrogen Permeation Through Iron, Nickel and Heat Resisting Alloys at Elevated Temperature, K. Masui, H. Yoshida, and R. Watanabe, *Trans. ISIJ*, **19** (1979), 547.
- 13) Silicon Carbide Coating on Molybdenum by Chemical Vapor Deposition and Its Stability under Thermal Cycle Conditions, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **87** (1979), 107.
- 14) Electrographic Determination of Pinholes in Ion-Plated Silicon Nitride Film on Molybdenum, M. Kitajima, M. Fukutomi, M. Okada, and R. Watanabe, *DENKI KAGAKU*, **47** (1979), 214.
- 15) Chemical Equilibrium of Impurity Gas Reaction in High-Temperature Helium for Material Tests, T. Noda, M. Okada, and R. Watanabe, *Boshoku Gijutsu*, **28** (1979), 3.
- 16) The Compatibility of Candidate First Wall Metallic Materials with Impure Helium, T. Noda, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **85&86**(1979), 329.
- 17) Low-Temperature Ductility of an Electron-Beam-Welded Molybdenum Sheet Predoped with a Small Amount of Carbon, Y. Hiraoka, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **83** (1979), 305.
- 18) モリブデンの溶接及び溶接継手の強度に関する研究, 原研一金材技研共同研究成果報告書, 54. 11.
- 19) 低Zコーティング材のスパッタリング特性評価に関する研究, 原研一金材技研共同研究成果報告書, 55. 3.
- 20) Characteristics of PVD-and CVD-SiC Films Irradiated by Ar Beams, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, H. Yoshida, and R. Watanabe, *Proc. 4th Symp. Ion Sources and Ion Application Technol.*, *Inst. of Electrical Eng. Japan*, (1980), 89.
- 21) Research on Low-Z Material Coatings in NRIM, M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima, and T. Shikama, *Proc. US-Japan Workshop on First Wall Materials*, *JAERI-M 8971*, (1980).
- 22) 複合雰囲気下の腐食の平衡反応, 岡田雅年, 野田哲二, 防食技術, **29** (1980), 343.
- 23) Corrosion Behaviors of Iron-Base Alloy, Nickel-Base Alloy and Refractory Metal Alloys in High-Temperature Impure Helium Gas, T. Noda, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nucl. Sci. Technol.* **17** (1980), 191.
- 24) Effects of Exposure to High-Temperature Helium Containing Oxygen on the Mechanical Properties of Molybdenum and TZM-Mo Alloy at Room Temperature, T. Noda, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Nuclear Materials*, **91** (1980), 103.
- 25) Graphical Representation of Oxygen and Carbon Potentials in Equilibrium with Impure High-Temperature Inert Gas, T. Noda, M. Okada, and R. Watanabe, *Met. Trans. B*, **11B** (1980), 331.
- 26) Application of Secondary Ion Mass Spectrometry to the Study of Carburization of Superalloy, M. Kitajima, M. Okada, and R. Watanabe, *Met. Trans. A*, **11A** (1980), 1645.
- 27) Effect of Aging After Carbon Doping on the Ductility of Molybdenum, Y. Hiraoka, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Less-Common Metals*, **75**(1980), 31.
- 28) Sputtering of Silicon Carbide Coatings by Low-Energy Hydrogen Ions, K. Sone*, M. Saidoh*, K. Nakamura*, R. Yamada*, Y. Murakami*, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, and M. Okada (* JAERI), *J. Nuclear Material*, **98** (1981), 270.
- 29) Preparation of AlN Coatings on Molybdenum by RF Reactive Ion-Plating; The Deposition Mechanism, M. Kitajima, M. Fukutomi, M. Okada, and R. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 1588.
- 30) Si-C-Al-O Coatings on Molybdenum as an Application to Fusion Reactor Protective Plates, M. Fukutomi, M. Kitajima, T. Shikama, R. Watanabe, and H. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol.*, Mar/Apr. Part 2, 1981.
- 31) Surface damage of CVD-SiC Coatings on Molybdenum under D⁺ Irradiation, M. Kitajima, M. Fukutomi, and M. Okada, *J. Nuclear Materials*, in Press.
- 32) Deuterium Ion Irradiation of SiC and (Si-C-Al-O)

- Compound Films on Molybdenum, M. Kitajima, M. Fukutomi, and M. Okada, Thin Solid Films, **87** (1982), 297.
- 33) Erosion Behavior of PVD and CVD-SiC Films Coated on Molybdenum during He Beam Thinning, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, H. Yoshida, and R. Watanabe, *ibid*, in Press.
- 34) モリブデンを基材とした活性イオンプレーティングによる炭化ケイ素皮膜の作製, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 金属表面技術, 投稿中。
- 35) Thermodynamic Analyses on Oxygen and Carbon Potentials of Impure Helium, T. Noda, M. Okada, and R. Watanabe, J. Nucl. Sci. Technol., **18** (1981), 133.
- 36) Atomic Transfer in Inconel 617 due to High Temperature Corrosion in Impure Helium, M. Kitajima and M. Okada, Met, Trans. A, **12A** (1981), 1144.
- 37) SIMS による Mo の脆性破面の解析, 北島正弘, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会誌, **45** (1981), 219.
- 38) SIMS Study on Carburization and Decarburization of Superalloy, M. Kitajima, T. Hirano, and M. Okada, Res. Mechanica Lett, **1** (1981), 329.
- (特 許)
- 1) バナジウムまたはバナジウム合金の高温耐食性材料, 岡田雅年, 福富勝夫, 鈴木 正, 登録第1020544号, 55.11.25.
- 2) 高融点金属上のセラミックス被膜中の欠陥検出法, 北島正弘, 岡田雅年, 福富勝夫, 渡辺亮治, 特公昭54-116392, 54.9.10.
- 3) モリブデン被覆高温耐食材料の製造法, 岩尾暢彦, 鈴木正, 岡田雅年, 福富勝夫, 渡辺亮治, 特公昭55-047112, 55.11.27.
- 4) 低温靱性の優れたモリブデン材または焼結モリブデン材の製造法, 平岡 裕, 森藤文雄, 岡田雅年, 渡辺亮治, 特公昭56-008100, 56.2.21.
- 5) 酸化アルミニウムを複合蒸着した耐熱性けい化物皮膜の製造法, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 特願昭54-139324, 54.10.30.
- 6) 脆化モリブデンの材料的性質の改善法, 野田哲二, 岡田雅年, 渡辺亮治, 特願昭55-126005, 55.9.12.

軽水炉用金属材料の腐食と安全性に関する研究

原子力研究

腐食防食研究部

清水義彦，池田清一，石原只雄，松島志延，

佐藤俊司，大橋重雄

昭和50年度～昭和54年度

要 約

軽水炉の安全性を確保する上には使用されている材料が供用期間中健全であり，万一欠陥が発生しても放射線が周辺地域に放出されるような大事故につながらないことを確める必要がある。

供用中の材料の健全性に最も影響の大きい因子に腐食，疲れ，クリープなどがある。特に腐食については材料によってその挙動が異なるため，炉設計時に定量的な裕度をとることが困難なものもある。そのため軽水炉構造材料あるいは燃料被覆管材料などの腐食特性を明らかにしてそれによる事故発生を未然に防止するとともに安全設計のための資料を得ることが必要である。

そこでこの研究は配管などの構造材料と燃料被覆管の腐食について検討し，次のような結果が得られた。

(1)沸騰水型炉（BWR）のステンレス鋼冷却配管の溶接熱影響部に生じた応力腐食割れ挙動を明らかにするため高温水中のステンレス鋼の応力腐食割れ過程をアコースティック・エミッション法，及び渦電流探傷法により割れ発生と伝播過程について調べた結果，割れの伝播時間は配管材の周方向応力あるいは塩化物イオン濃度の増大によって短くなる傾向を示した。これらの結果を通してアコースティック・エミッション法によって割れによる漏洩を早期に検出できる可能性が高いことを明らかにした。

次に(2)加圧水型炉（PWR）蒸気発生器に用いられているインコネル600の二次冷却水による応力腐食割れについて海水または河川水を用いたコンデンサー冷却水が二次系に混入した場合を想定して冷却水の水質と割れの関係を調べた結果 pH の低下が最も割れを起こしやすいことがわかった。現在適用されている AVT 処理は緩衝作用がないので，海水成分の混入は加水分解により pH の低下をまねくので，これを極力避ける必要がある。また，酸性環境での割れはクロム欠乏層の存在によることからクロムが再拡散して欠乏層が消滅するような熱処理が必要なことを明らかにした。

次に(3)冷却材喪失事故時を想定した高温水蒸気中におけるジルカロイ 2 被覆管の酸化挙動は 800℃ 以上の場合，酸化増量が 5 mg/cm^2 までは ZrO_2 被膜形成が優先するがそれ以上では被膜形成と素地に固溶する酸素の割合は 8 : 2 と一定になった。そのため酸化増量だけで脆化の程度を推定することは難しい。また脆性を増す β 相の厚みの増加だけでそれを評価することは危険であり，それは β 相に不規則に侵入した α 相が認められるためで， α 相の存在が増すにつれ，脆化が加速される。

以上 BWR 及び PWR 構造材料の応力腐食割れ挙動及びジルカロイ 2 被覆管の腐食特性について述べ，それぞれの研究結果を総括した。

1. 304ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れ過程におけるアコースティック・エミッション法及び渦電流法の適用

1. 1. 緒言

ステンレス鋼の高温水中における応力腐食割れの発生及び伝播過程の究明は、応力腐食割れ機構の解明並びに応力腐食割れ防止の観点からも重要である。

アコースティック・エミッション (AE) は、割れの検出に有用であるとされているが、沸騰水型原子炉で問題とされているようなオーステナイト系ステンレス鋼の高温高压水中の応力腐食割れへの AE 法の適用例は、比較的少ない。Hutton ら¹⁾ 及び Stahlkopf ら²⁾ は、4 in 径の 304 ステンレス鋼管の応力腐食割れ試験に AE 法を適用した。その結果、総合利得 95dB、しきい値電圧 1 V の条件での AE 事象計数が最終破断に近づくにつれて増加することを示した。これらの報告は、AE 信号波形、振幅などの特性については示していないが、少なくとも背景雑音が小さい場合には、304 ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れを AE 法で追跡し得ることを示したものと言える。

本研究においては、小口径の管状試験片を用いて、実機配管の応力付加条件を模擬した多軸応力下で、高温高压水により試験中に発生する割れを AE 法及び渦電流探傷法により非破壊的に計測し、割れ発生及び伝播過程について検討を行った。

1. 2. 実験方法

1. 2. 1. 供試材

供試材としては、Cr18.03%, Ni8.68%, C0.07%, Si0.55%, Mn1.01%, P0.03%, S0.013%, N0.017%, Fe 残り、の化学組成を有する市販の SUS304 ステンレス鋼の厚肉管から図 1 に示すような試験片を作製

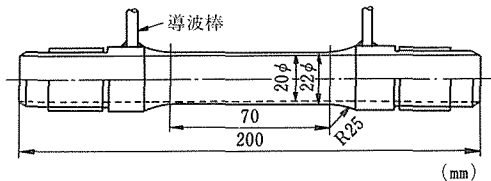


図1 試験片形状

した。試験片は、全長 200mm、ゲージ長さ 70mm、ゲージ部の内径 20mm、外径 22mm とした。試験片は、1050℃で30分、急冷の溶体化処理を行った後、650℃で

1 時間 (または 2 時間) 急冷の鋭敏化処理を行って試験に用いた。

応力腐食割れ試験には、図 2 に示すような軸方向荷重と内圧とが同時に負荷できる循環式試験装置を用いた。試験温度は、304 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性の高い^{3),4)} 225℃で、塩化物イオン濃度 10 及び 50ppm、溶存酸素濃度約 8 ppm の試験水を 10 l/h の流量で試片

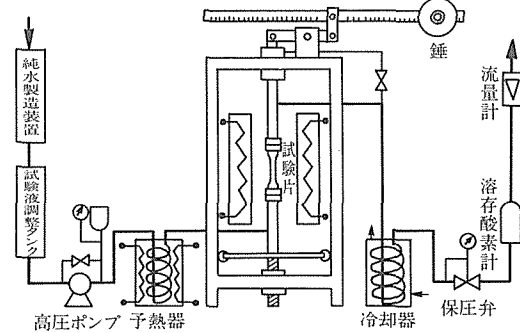


図2 循環式試験装置の系統図

内部に通水して試験を行った。

試験片には、軸方向荷重と内圧の組合せによって周方向と軸方向の 2 軸応力を付加した。応力の値は、ミーゼスの単軸相当応力が試験温度 225℃における 0.2%耐力 17.5kg/mm² (172MPa) になるように付加した。ただし、ミーゼスの単軸相当応力、 M_{eq} は次式で定義される。

$$M_{eq} = \sqrt{\frac{1}{2} \{ (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2 + (\sigma_r - \sigma_\theta)^2 \}}$$

ここで、 σ_θ 、 σ_z 、及び σ_r は、それぞれ周応力、軸応力及び径応力である。ただし、本実験においては、 $\sigma_r = 0$ として単軸相当応力を用いた。周応力 (σ_θ) と軸応力 (σ_z) の応力条件は以下のとおりである。

σ_θ / σ_z : 20.2/10.1, 18.6/16.0, 16.0/18.6, 10.1/20.2 (kg・mm⁻²/kg・mm⁻²)

応力腐食割れ試験は、割れによる漏洩が生じた時点で終了したが、この漏洩は試験片の近くに設置した熱電対によって検出した。

1. 2. 2. AE 計測法

図 3 に AE 計測系のブロック図を示す。本実験では、一端にステンレス鋼の板を溶接した直径 5 mm の導波棒を試験片に溶接し、ステンレス鋼の板に AE センサ

一を真空グリースを用いて接触させ、AE 信号を検出した。AE センサーには 250kHz 共振型の PZT 変換子を使用した。

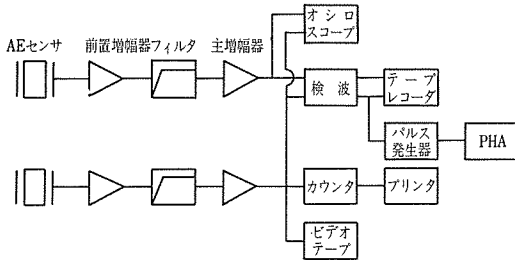


図3 AE計測系のブロック図

塩化物イオン濃度 50ppm での試験においては、100 kHz ハイパスフィルター内蔵の前置増幅器に検出信号を通した後、主増幅器でさらに増幅し、全増幅度を 60 dB とした。

次に、この主増幅器出力信号をオシロスコープで観察すると同時に、包絡線検波後、磁気テープに記録した。また、一部の試験では主増幅器出力をビデオテープレコーダに記録した。これらのテープ記録は、AE 測定解析装置を用いて解析し、信号波形、AE 振幅分布を調べた。AE 振幅分布解析では、以下の各パラメーターを求めた。

- (1) A : 対数直線分布での負勾配
- (2) N : あるしきい値電圧 a 以上の全事象数,

$$\sum_{i=a}^{\infty} n(i)$$

- (3) V/N : あるしきい値電圧 a 以上の事象に対する平均信号電圧,

$$\sum_{i=a}^{\infty} i n(i) / N$$

- (4) E 及び E/N : あるしきい値電圧以上の事象に対する全 AE エネルギー,

$$\sum_{i=a}^{\infty} i^2 n(i)$$

及び平均 AE エネルギー,

$$\sum_{i=a}^{\infty} i^2 n(i) / N$$

ただし、ここで i は信号電圧を表す波高分析器のチャンネル数、 $n(i)$ はその信号数である。

塩化物イオン濃度 10ppm での試験では、225 ~ 275 kHz のバンドパスフィルターを用いた。全増幅度は 60 dB であった。AE 計測パラメーターとして、センサー出力換算で約 $70\mu\text{V}$ のしきい値の AE リングダウン計数及び波高分析器による AE 振幅分布を用いた。

なお、塩化物イオン (Cl^-) 濃度の AE 信号振幅に与える影響を調べるために、 Cl^- 50ppm の一部の試験において、 Cl^- 10ppm の場合と同じ計測条件で AE 振幅分布を計測した。

1. 2. 3. EC計測法

図4にEC計測系のブロック図を示す。割れ計測用プローブを試験片の外側表面に接触させ、周方向に、 370° 回転させ、また軸方向に順次移動させて回転を繰り返すことにより、試験片のゲージ長部分を走査して割れの計測を行った。プローブは2組のコイルからなり、これらのコイルに交番電流を励磁し、電磁誘導作用によってコイル付近の試験片表面に渦電流を発生させ、割れ発生に伴って生じる渦電流の変化を検出して割れ計測を行った。

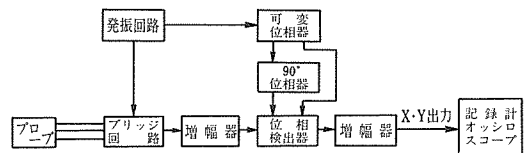


図4 EC計測系のブロック図

1. 3. 実験結果

1. 3. 1. 応力腐食割れにおける AE 特性

Cl^- 50ppm を含む 225°C の高温水中での応力腐食割れ試験において磁気テープ記録の解析による AE 振幅分布及び各種パラメーターの試験期間内の変化を図5及び図6に示す。2軸応力条件 σ_0/σ_z は、それぞれ 16.0/18.6, 20.2/10.1 である。

図5においては、150分前後で各種の AE 振幅分布パラメーターに増加がみられるが、これは試験片取付部分からの試験水の漏洩に起因するものである。図5の各パラメーターの時間変化から、AE 特性は次の3段階に分けられる。まず、活発な AE 信号の発生がみられる試験開始から昇温期間及びそれに引き続く期間(第1段階)、定常状態になってからは、AE 活動度の非常

に低い前半（第2段階）及びAE活動度が高くなる後半（第3段階）に分けられる。定常状態後半（第3段階）におけるAE信号の平均振幅は約 $70\mu\text{V}$ であった。この第3段階の期間は、応力条件によって変化し、図6に見られるように $\sigma_0/\sigma_z=20.2/10.1$ の場合には、著しく短くなった。

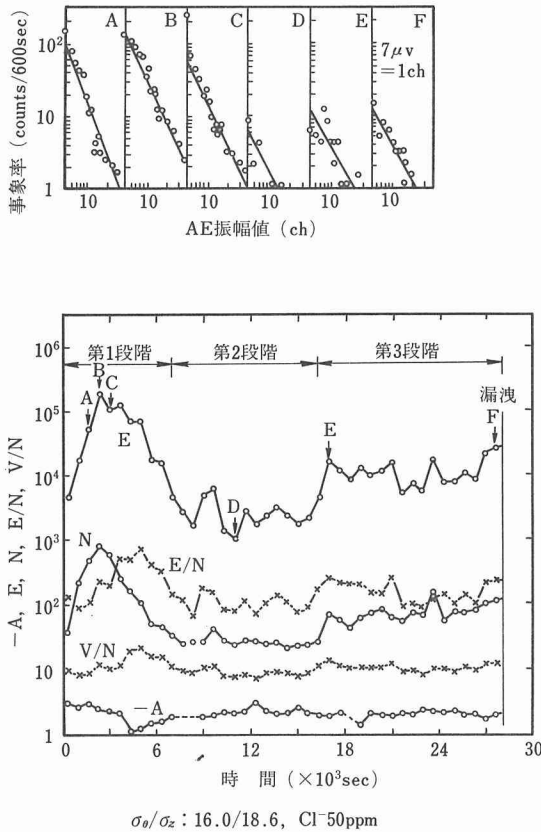


図5 AE振幅分布及び各種パラメータの時間変化

試験終了後の試験片を半割りにし、内面の割れ発生状況を写真1に、また漏洩した部分の破面の走査型電子顕微鏡による観察結果の1例を写真2に示す。写真1からは、多数の割れ及び食孔がみられる。破面写真からは、一部粒内割れも見られるが、大部分は粒界型応力腐食割れを示した。

$\sigma_0/\sigma_z=16.0/18.6$ の場合の第3段階におけるAE信号波形は、オシロスコープで観察すると、いわゆる突発型波形をしているが、ビデオ記録から得られた詳細な波形観察では、立ち上がりの鈍い波形であった。

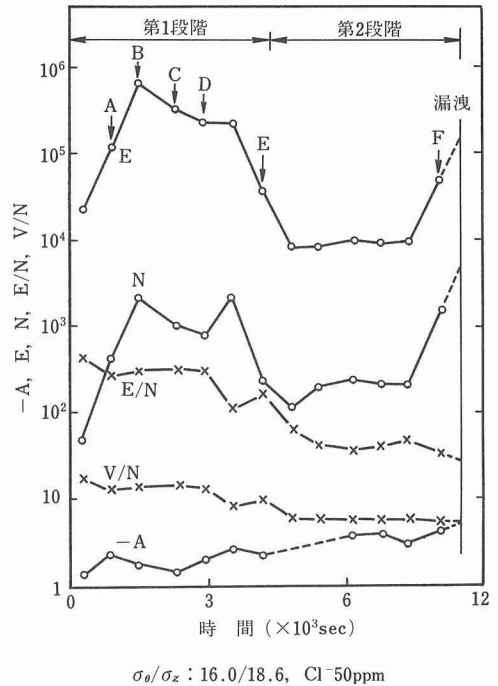
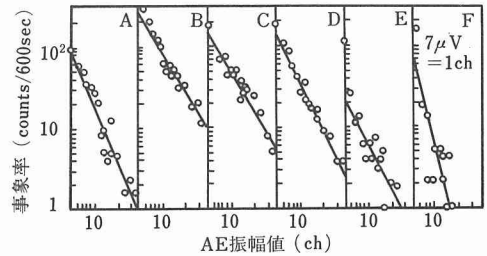


図6 AE振幅分布及び各種パラメータの時間変化

次に、Cl-10ppmでの試験におけるAEリングダウン計数を図7、8に示す。さきに示したCl-50ppmの場合と同様に、Cl-10ppmの場合の応力腐食割れ過程におけるAE特性も3段階に分けられる。すなわち、昇温期間とそれに引き続く第1段階、間欠的にAE信号発生が見られる第2段階、及びAE信号がある程度

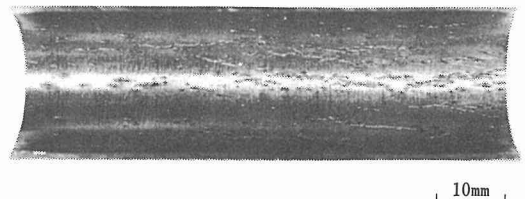


写真1 漏洩後の試験片内面の割れ発生状況

$\sigma_0/\sigma_z: 20.1/10.1$, Cl⁻: 50ppm

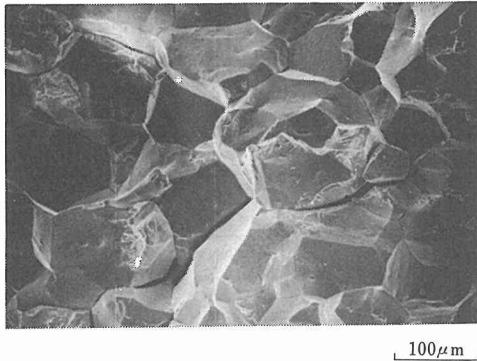


写真2 破面の走査型電子顕微鏡写真

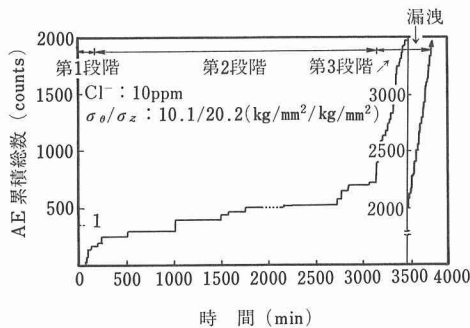
 σ_θ/σ_z : 20.1/10.1, Cl^- : 50ppm

図7 AE累積総数の時間変化

 σ_θ/σ_z : 10.1/20.2, Cl^- : 50ppm

頻発して漏洩にいたる第3段階に分けられる。図7、8では、第1段階のデータは、図の表示の都合で省略した。写真3に示した試験終了後の試験片内面の割れ状況からも明らかなように、割れ方向は2軸応力の組合せ条件によって変化し、 $\sigma_\theta/\sigma_z=10.1/20.2$ の場合には周方向に、これと逆の周応力が軸応力よりも大きい $\sigma_\theta/\sigma_z=20.2/10.1$ の場合には、ほぼ軸方向に、また $\sigma_\theta/\sigma_z=16.0/18.6$, $18.6/16.0$ の場合には、いずれも軸方向とある角度をなして割れている。割れ形態はいずれの場合も粒界割れを示した。

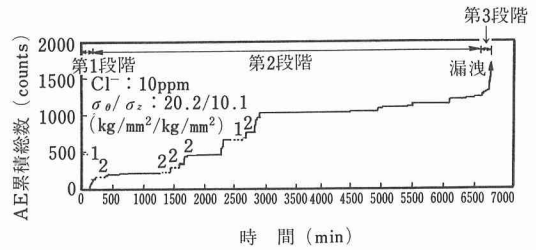


図8 AE累積総数の時間変化

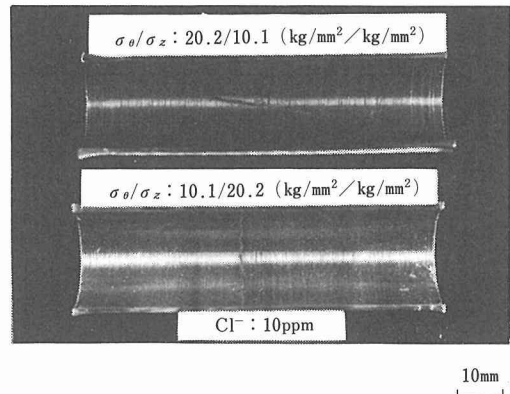
 σ_θ/σ_z : 20.2/10.1, Cl^- : 10ppm

写真3 試験後の試験片内面観察例

図9には、図7で示した $\sigma_\theta/\sigma_z=10.1/20.2$ の場合について、2250~2310分の第2段階、及び3640~3700分の第3段階に相当する部分のAE振幅分布を示す。ここでは、横軸の1chはセンサー出力換算で約2.5μVである。図7のAE累積総数曲線に対応して、第2段階ではAE信号数は少なく、振幅も比較的小さいが、第3段階では、低振幅側及び高振幅側とも多数の信号発生がみられる。ノイズレベルより高い信号の発生数は、第3段階の60分間で63個であり、1分間に約1個の割合でAE信号が発生したことになる。第3段階でのAE信号の平均振幅は約63μV、最大振幅は約190μVであった。

第2段階における間欠的なAE信号発生がどのような現象に対応しているかを調べるために、別の試験片を用いて試験を行い、第2段階に達した後、試験を中

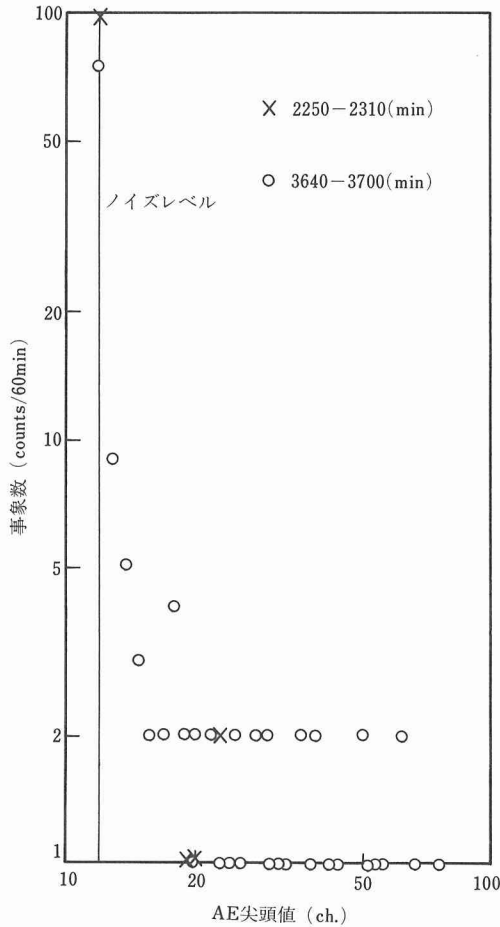


図9 図7における第2段階及び第3段階でのAE振幅分布

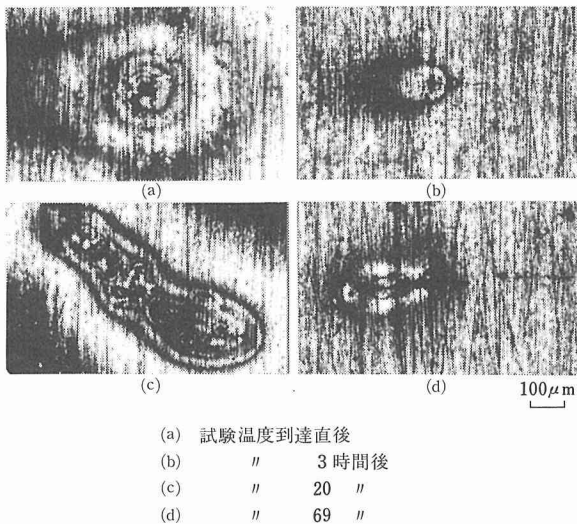


写真4 第2段階における試験片の内面状況

σ_θ/σ_z : 20.2/10.1, Cl^- : 10ppm

断して試片内面を光学顕微鏡で観察した。試験温度到達直後、昇温開始後3時間、20時間及び69時間の各試験片内面についての観察結果を写真4に示す。

写真からも明らかなように試験温度到達直後には、すでに小さな食孔及び被膜破壊が見られる。第2段階での試験時間が長くなると、深さ数10 μm 以下の微小割れの数が増加した。写真3(d)では、この微小割れの連結の前駆状態が見られる。これらの結果から、第2段階におけるAE信号は、被膜破壊あるいは微小割れに関連して発生したものと思われる。

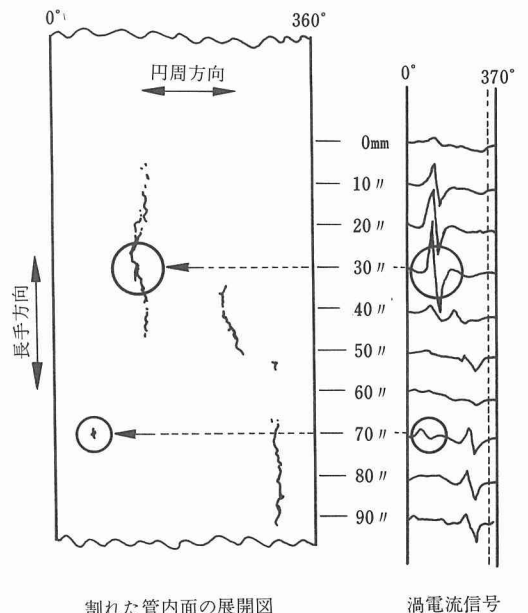
1. 3. 2. EC計測結果

Cl^- 50ppm, σ_θ/σ_z = 18.6/16.0におけるEC法による計測結果の1例を図10及び図11に示す。図10は、試験中に得られたEC信号の1例である。最終的には、図11に示すようにEC信号が検出された位置において漏洩を生じた。ここで、図11には試験終了後に室温に



図10 試験中におけるEC信号例

σ_θ/σ_z : 18.6/16.0, Cl^- : 50ppm



割れた管内面の展開図

渦電流信号

図11 漏洩位置と試験後のEC信号

においてプローブを走査した際に測定された EC 信号と、この試験片内面に生じた割れ状況の展開図を対比して示した。図中に見られるように孔食から発生したと見られる割れの EC 信号は小さなピークとして現れているが、管を貫通し、漏洩を生じた位置は EC 信号で最大のピークとなっていることがわかる。これらの信号から割れ深さと大きさ及び割れ発生位置が確認された。

応力腐食割れによって発生したと考えられる EC 信号を試験の開始から破断（漏洩）するまで連続的に測定した結果の一例を図12に示す。ここで、貫通割れに至るまでの EC 信号を試験時間に対応させてプロットしてみると、割れ発生と伝播期間とに分けることができる。しかし、EC 法においては、予備試験の結果試験片の板厚に対し、割れが肉厚の約30%の深さまで進んだ場合に検出されることから、それよりも浅い初期割れは、図12で示された割れ発生時間よりもかなり早い時期に発生したことが推定される。

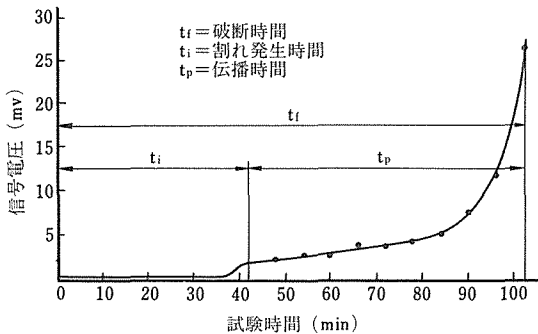


図12 EC 法による欠陥信号の時間変化

1. 4. 考 察

1. 4. 1. 応力腐食割れ過程における AE 発生現象

Cl⁻50ppm 及び 10ppm を含む高温水中での加速試験における AE 計測結果から、昇温過程及びそれに引き続く状態を除いた定常状態が前半（第2段階）と後半（第3段階）の二段階に分けられることがわかった。

さきに述べたように、Cl⁻10ppm の場合には、前半（第2段階）においては、微小割れの増加が見られた。また、漏洩後の試験片内面には、この微小割れの成長と連結が観察された。Cl⁻10ppm の場合には前半（第2段階）においても間欠的ながら AE 信号の発生が認められたが、上述の観察結果からこの AE 信号は、おもに被膜破壊及び微小割れあるいはそれらに伴う現象によって発生したと考えられる。また、第3段階における AE 信号は、おもに微小割れの成長と連結によ

って発生したと考えられる。Cl⁻50ppm の場合に第2段階において明りょうな AE 信号発生が観察されなかったのは、第2段階から第3段階へと早い時期に移行したためとも考えられる。

1. 4. 2. 第3段階の期間

第3段階を明確に定義するのは困難であるが、ここでは、Cl⁻50ppm の場合には図5及び図6において全 AE エネルギーが増加して漏洩に至るまでの時間とし、Cl⁻10ppm の場合には図7及び図8において60分以内に一個以上の明りょうなステップが漏洩まで継続する時間とした。このようにして定義した第3段階の期間の応力条件に対する変化を図13に示す。この図から、第3段階は、周応力 σ_o が増加するにしたがって短くなる傾向があること、Cl⁻濃度が 10ppm から 50ppm に増加すると、第3段階の期間は短くなることがわかる。

第3段階は、第2段階で発生した微小割れの成長と連結の時期と考えられ、割れ伝播期間に相当する。従って第3段階の期間から、試験片の径方向の割れ伝播速度を評価することができる。図14には、種々の応力条件下において得られた結果から、第3段階の期間をもとに推定した割れ伝播速度を示す。この図から、割れの径方向伝播速度は、Cl⁻濃度または周応力の増大

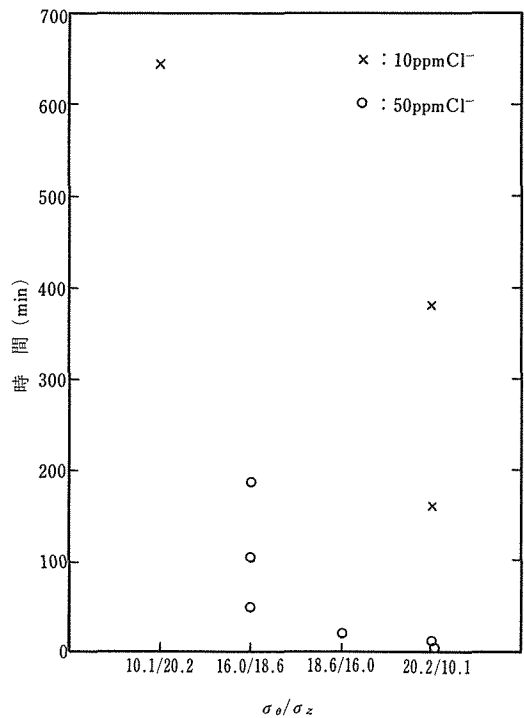


図13 第3段階の継続時間と応力条件及び Cl⁻ 濃度

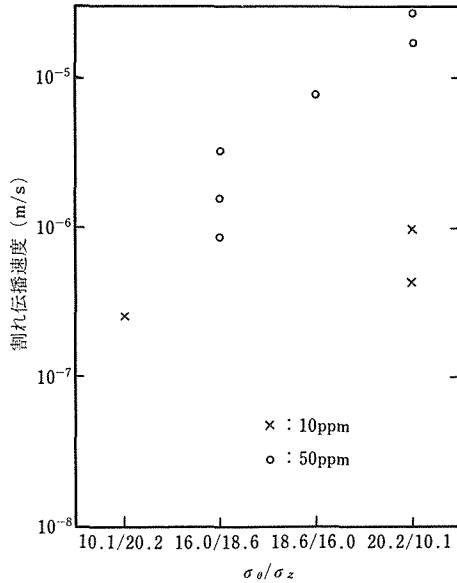


図14 第3段階の継続時間から求めた割れの径方向伝播速度

とともに増すことがわかる。Cl⁻濃度による割れ伝播速度の増大は、板型試験片に関して得られた傾向³⁾と同じであり、Cl⁻による割れ先端部でのアノード溶解速度の増大に起因することが推定される。一方、周応力による割れ伝播速度への影響に関しては明らかでないが、一つの可能性として、管材の製造時における引き抜きによる試験片強度の異方性が考えられる⁹⁾。

1. 4. 3. 第3段階の AE 信号の塩化物イオン及び応力条件に対する変化

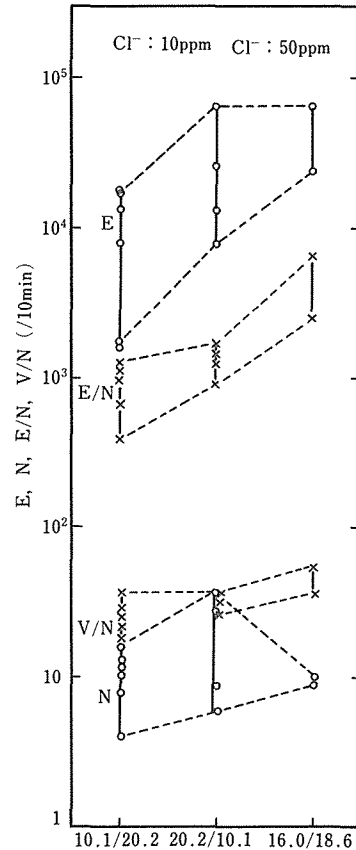
第3段階の AE 信号の Cl⁻濃度及び応力条件に対する変化を、AE 振幅分布パラメーターで整理して図15に示した。

2軸応力の組合せ条件によって、第3段階の期間が変化するが、各振幅分布パラメーターとも大きな変化は示さなかった。また、Cl⁻10ppm に比べて50ppm の場合には、平均 AE エネルギーは若干増加しているが、その他のパラメーターには、大きな変化は見られなかった。

1. 5. 小 括

304ステンレス鋼の管状試験片を用い、高温水による応力腐食割れ過程に対する AE 法及び渦電流法の適用性を検討した結果、以下のような結論が得られた。

1) 試験片及び治具などの熱膨張の影響がある昇温過程を除く定常状態においては、応力腐食割れ過程は、AE 信号が散発的に発生する前期と AE 信号が頻発する後期とに分けられる。


 図15 AE 振幅分布パラメーターの Cl⁻濃度、応力条件による変化

2) 上記の AE 信号は、前期では被膜破壊及び微小割れ発生に、後期では微小割れの成長と連結に関連していると考えられる。

3) 前期の AE 信号は数が少なく解析が困難であるが、後期に頻発する AE 信号振幅は、応力条件、Cl⁻濃度によって大きな変化はなかった。その平均振幅は AE センサー出力において約 60~70μV であった。実プラントの背景雑音に関して現在まで公表されているデータと比較すると上記の平均振幅は小さく、この点に関しては今後の確認が必要である。

4) 漏洩前後では、AE 計数率、信号振幅などの AE 特性に顕著な変化が見られ、AE 法によって実プラントにおける応力腐食割れによる漏洩を早期に検出できる可能性が高いことが示された。

5) 応力腐食割れ過程は、渦電流法による計測からも二段に分けられた。前半は割れ発生に、また後半は割れ伝播に関係していると考えられる。また、渦電流

計測において割れ発生に伴って渦電流特性に変化が現れるよりも早く、AE 特性に変化が現れた。

2. ニッケル基合金の応力腐食割れにおよぼす環境因子の影響

2. 1. 緒 言

加圧水型軽水炉（PWR）の蒸気発生器の伝熱管に用いられているインコネル600*に二次側より起こった応力腐食割れの事例はいくつか報告されているが⁹、そのほとんどが管板とのすき間部に発生している。蒸気発生器の二次水の水質は厳密に制御されているので、正常時には応力腐食割れ発生の危険はないが、すき間部での添加成分の濃縮が割れの原因と考えられている。また、冷却器からの冷却水の漏洩があった場合には、冷却水である海水や河川水の混入により、特にすき間部でpH の変化が起こることも考えられるが、その場合の安全性についての検討はされていなかった。本テーマにおいては、主として正常運転条件からはずれた場合の、pH、溶存酸素濃度及び二次水温度の影響について検討を行った。

一般にNi基合金の応力腐食割れ感受性はSUS304オーステナイトステンレス鋼等に比較すると、極めて低く、割れ発生のためには10,000時間以上の試験が必要である。本研究では、低歪速度引張試験（SSRT）法を用いて、短時間で感度よく割れ感受性を検出することを試みた。

2. 2. 実験方法

供試材は市販のインコネル 600 を用い、その化学組成を表 1 に示した。

表 1 供試材の化学組成（重量％）

C	Si	Mn	Fe	Cr	Cu	Ni
0.02	0.13	0.23	8.49	16.7	0.21	Bal

厚さ 1 mm の板材より平行部が 5mm×25mm の引張型試験片を切出し、1150℃で30分溶体化した。一部の試験片は溶体化後 650℃で 5 時間の後熱処理をし、その影響を検討した。後熱処理をした試料は硫酸－硫酸銅試験により著しい粒界腐食感受性を示した。

試験は容量 2 ℓ、流量 5 ℓ/h の流水型オートクレーブ中で行い、pH 3～11、溶存酸素 8～35ppm、試験温度 250～310℃の範囲について各条件の影響を検討した。pH は NaOH または HCl を用いて室温において該当値

に調整した。また一部の試験片には試験片と同材質の治具を用いてクレビスをつけ、その影響を検討した。

割れ感受性の判定は、荷重－伸び曲線の比較と破面の観察によったが、次のような割れ感受性指数 I を導入し、数値化した。後述するように中性溶液中では破面の観察などから応力腐食割れが起こっていないことが確認されたので、同一試験温度での、pH 7、溶存酸素 8 ppm の時の荷重伸び曲線から読みとった最大荷重 $P_{\max, \text{pH} 7}$ と他の試験条件での最大荷重 P_{\max} との比を I とした。すなわち、

$$I = \frac{P_{\max}}{P_{\max, \text{pH} 7}}$$

であり、I が小さいほど割れ感受性は大きい。

SSRT 法を用いる場合、割れ感受性は歪速度によって著しい影響を受けるので、適切な歪速度を求めるために、歪速度を $3.3 \times 10^{-6} \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ の範囲で変えてその影響を検討した。その結果は、図16に示したように $6.7 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ で割れ感受性指数が最小となったので、本研究はすべてこの歪速度で行った。

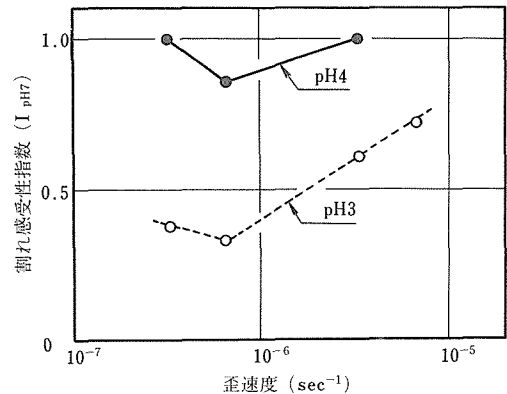


図16 割れ感受性におよぼす歪速度の影響

2. 3. 実験結果及び考察

溶体化材及び後熱処理材について、pH を 3 から 11 まで変化させその影響を調べた結果を図17に示した。図から明らかなように、中性及びアルカリ性側では、溶体化材と後熱処理材の差はほとんどなく、破面観察の結果からも応力腐食割れはいずれの試料にも認められなかった。これに対し、酸性側ではいずれの材料も pH の低下に伴って割れが起こりやすくなっているが、後熱処理材のほうがより中性に近い pH で割れが起こり、同じ pH では後熱処理材のほうが割れ感受性が高い。割れの形態は写真 5 に示したように溶体化材では粒内

* : International Nickel Company の商品名

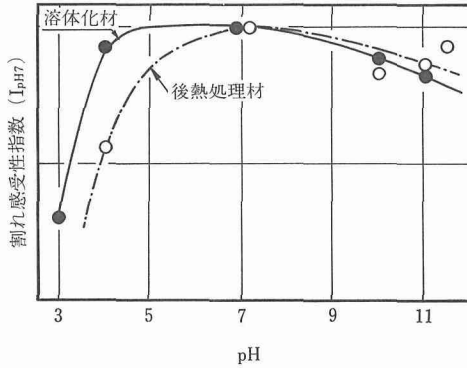


図17 割れ感受性におよぼす pH の影響

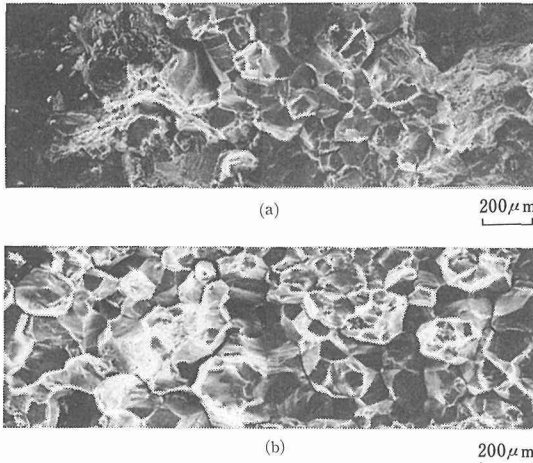

 (a) 溶体化材, pH 3, 溶存酸素 8 ppm, すき間つき
 (b) 後熱処理材, pH 4, 溶存酸素 8 ppm, すき間つき

写真5 酸性溶液中での割れ破面

割れと粒界割れの両方が見られたが、後熱処理材では完全な粒界割れであった。またほぼ全面が応力腐食割れによる破面となるのは溶体化材では pH 3、後熱処理材では pH 4 であった。

Theus⁷⁾はインコネル 600 の 288℃、10%NaOH 溶液中での応力腐食割れ感受性は粒界腐食感受性と逆関係にあると報告し、ニッケル基合金の粒界応力腐食割れのメカニズムは鋭敏化ステンレス鋼の場合と異なり、粒界近傍のクロム欠乏層の溶解ではないとしている。しかし、酸性溶液中では、硫酸—硫酸銅試験で粒界腐食感受性を示した後熱処理材のほうが割れ感受性も高かった。さらに破面も溶体化材には粒内割れがあったのに対し、後熱処理材は完全な粒界割れであった。すなわち、酸性溶液中での応力腐食割れ感受性は粒界腐

食感受性と同じ傾向を示し、粒界に析出したクロム炭化物またはそれに伴う粒界近傍のクロム欠乏層の存在が割れの原因になっていることが考えられる。Vermilyea⁸⁾は pH2.5 の硫酸溶液中で、溶体化したインコネル 600 は応力腐食割れを起こさないのに対し、600℃で24時間の後熱処理を施すと粒界割れが起こり、そのメカニズムはクロム欠乏層の溶解であることを示している。以上の結果から酸性溶液中での応力腐食割れは高濃度アルカリ中での応力腐食割れとは機構の上でも異なり、割れ防止対策も別に検討する必要があると考える。

以上の結果よりインコネル 600 は塩酸酸性で著しい応力腐食割れ感受性を示すことが明らかとなったが、pH の調整にリン酸を用いると割れが起こらなかった。

また塩化物濃度としては

pH4 の塩酸中と同じであるが、中性である 10^{-4}

M の NaCl 溶液中でも割

れは起こらなかった。こ

れらの結果をまとめて表

2 に示したが、この結果

から、酸性側で割れが起

こったのは単に pH のみの影響でもなく、また塩化物

イオンによるものでもないことが明らかとなり、塩酸

が割れの原因となっていると考えられる。Vermilyea⁸⁾

は硫酸酸性溶液中でインコネル 600 の鋭敏化材が割れ

感受性を示すことを報告しているの、酸の種類によ

って応力腐食割れ感受性に差があるものと思われる。

溶体化材について、溶存酸素とすき間の影響を pH 4

で調べた結果を図18に示す。溶存酸素は 8 ppm から 20

ppm の範囲ではすき間の有無にかかわらず割れを加速

するが、20ppm 以上では酸素濃度が増してもあまり加

表2 添加物の影響

添 加 物	I
$10^{-4}\text{N}-\text{HCl}$	0.5
$10^{-4}\text{N}-\text{H}_3\text{PO}_4$	1
$10^{-4}\text{M}-\text{NaCl}$	1

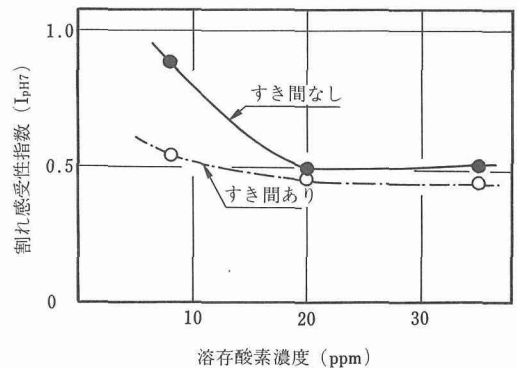


図18 溶存酸素及びすき間の影響

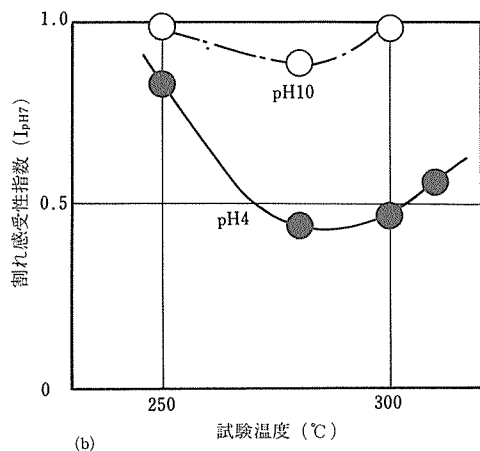
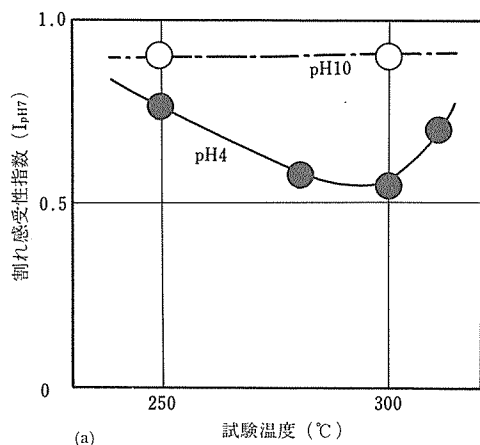
速されない。すき間についても溶存酸素 8 ppm の場合にはその影響は顕著であるが、20ppm 以上ではその効果はわずかであった。溶存酸素35ppm，すき間つきの場合について，中性及びアルカリ性で試験した。その結果，中性では全く割れは起こらず酸素及びすき間の影響は認められなかった。pH10の場合は割れ感受性指数は0.76となったが破面観察の結果では明確な応力腐食割れ破面は認められなかった。

試験液の温度の割れ感受性におよぼす影響を調べた結果を図19(a)，(b)に示した。中性溶液中では両材ともいずれの温度でも割れを起こさなかったので，前述したように中性溶液中での各温度における最大応力値をIを求める基準に用いた。アルカリ性溶液中でもいずれの温度でも割れを起こさず，温度の影響は見られなかった。これに対し酸性側では250℃ではごく一部に割れが起こったのみであったが，280℃から300℃の範

围で割れ感受性は最高となり310℃ではやや割れにくくなる傾向となった。これは溶体化材と後熱処理材に共通であった。実機の割れがHot leg側に多く発生していると報告されているが⁹⁾，これは温度によって割れが加速されるためよりもむしろ，伝熱量が多いために遊離アルカリの濃縮が激しいためではないかと考えられる。

2. 4. 小 括

ニッケル基合金の応力腐食割れにおよぼす諸環境因子の影響を検討した結果を模式的に表すと図20のようになる。本研究の範囲ではpHの低下が最も割れに対して悪影響があった。現在ではPWRの二次水の水処理はリン酸塩処理からヒドラジンをを用いるボラタイル処理に切り替えられ¹⁰⁾，遊離アルカリの濃縮による割れの危険は減少した。しかし冷却器の漏洩により海水が混入すると，ヒドラジンには緩衝作用がないので海水成分の加水分解によりpHが低下しやすい⁹⁾。従って，脱塩装置を用い海水成分などを除去し，pHの低下を招かないようにすることが，割れ防止対策の面からも重要であると考えられる。



(a) 溶体化材

(b) 後熱処理材

図19 割れ感受性におよぼす試験温度の影響

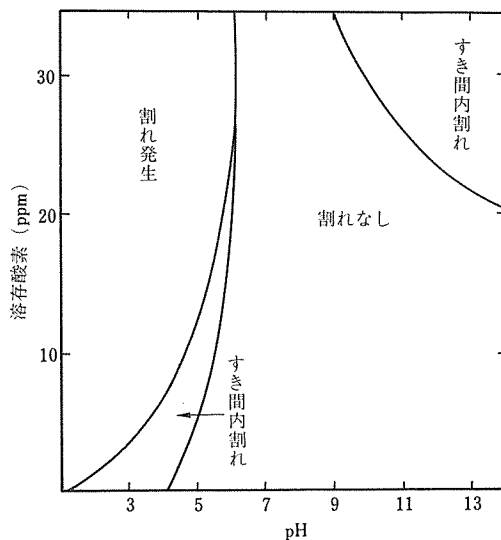


図20 ニッケル基合金の応力腐食割れにおよぼす環境因子の影響 (模式図)

高濃度アルカリ溶液中での応力腐食割れ感受性が，粒界にクロム炭化物が析出するような温度でも後処理で低下することから，伝熱管の加工後の残留応力除去も兼ねて650～750℃で10～20時間の熱処理が推奨されている。しかし，酸性溶液中での応力腐食割れはクロ

ム欠乏層の存在によって加速される点を考慮すると、後熱処理時間を長くにとってクロムが再拡散し欠乏層が消滅するような熱処理条件を選ぶことが必要と考える。

3. 高温水蒸気中におけるジルカロイ-2被覆管の酸化及び室温延性

3.1. 緒言

水冷却炉の燃料被覆材は、冷却材喪失事故が発生すると約10秒で水蒸気の雰囲気中にさらされると想定されている。水蒸気では冷却が不十分なため、崩壊熱により燃料温度は急激に上昇する。このような事故条件下での被覆材の酸化挙動を知ることが非常に重要である。

本研究では、事故時を想定した高温水蒸気中でのジルカロイ-2の酸化挙動について調べ、また酸化試験後の機械的性質についても検討した。

3.2. 試料及び実験方法

0.7mm厚のジルカロイ-2の板材及び内径10.8mm ϕ 、肉厚0.86mmの被覆管を20mmに切り出した後、常温の40% HNO_3 と4% HF の混液中で化学研磨を行ったものを試片とした。さらに炉内の被覆材と同様な表面を得るため、研磨後の試片を400℃、88kg/cm 2 の水蒸気中¹⁹で12時間オートクレーブ処理した予備酸化試片を用いた。代表的なヤンキー及びドレスデン発電所の事故解析例¹⁹によれば、この最大事故評価モデルでも注水により1090℃以上には上昇しないとされているが、注水量が少ないと、それ以上の温度に上昇する可能性は残っている。850℃以下の水蒸気中における酸化のデータは従来発表されたものが多くあるので、本研究では、900℃から1450℃までの温度範囲を選び、各最高温度に達するまでの時間を1分から10分程度まで変えた場合の酸化増量におよぼす昇温速さの影響を調べた。またこの昇温速さの影響を解析するためには、各温度で等温に保ったときの酸化挙動が基礎になるので、30秒から1分程度でできるだけ速く試験温度まで加熱して10分から40分の範囲で等温に保持した場合の酸化挙動についても調べた。

酸化試験は、任意の最高温度に加熱されたアルミナの反応管に1気圧の水蒸気を流すことによって行った。水蒸気量は、反応管から出た水蒸気を冷却コンデンサーにより水にし、その量を測定して求めた。酸化増量におよぼす水蒸気供給量は、最高1.8g/cm 2 ・minまでの範囲では影響がないことを確かめたので、本研究では水蒸気量を0.57g/cm 2 ・minと一定にして行った。

酸化後の試片断面は顕微鏡によって観察し、酸化皮膜の厚さと形態を調べた。また酸化増量のうち素地に

固溶する酸素の割合を求めた。素地に酸素が固溶すると脆化が心配されるので、曲げ及び扁平試験で割れを生ずるまでのたわみ量を求めた。なお、酸化皮膜の構造はX線回折法により同定した。

3.3. 実験結果

3.3.1. 昇温速さにおよぼす酸化増量の影響

最高温度に達するまでの時間を1分から15分程度まで種々変えて、ただちに冷却したときの酸化増量と昇温時間との関係を図21に示した。いずれの温度で酸化した場合でも酸化増量は昇温時間とともに直線的に増加した。最も昇温の速い1分と、最も遅い10分での酸化増量の差は約2倍である。あらかじめ0.13~0.15 mg/cm 2 程度の酸化皮膜をつけた予備酸化した試片では、900℃で17%程度酸化増量は減少したが、1000℃以上ではほとんど違いは認められなくなった。同図に水蒸気中に2.4%の空気を添加した場合も示したが、酸化増量は水蒸気中酸化よりも増すことが明らかになった。高温水蒸気中で酸化した試片表面は、いずれも黒色皮膜が形成された。

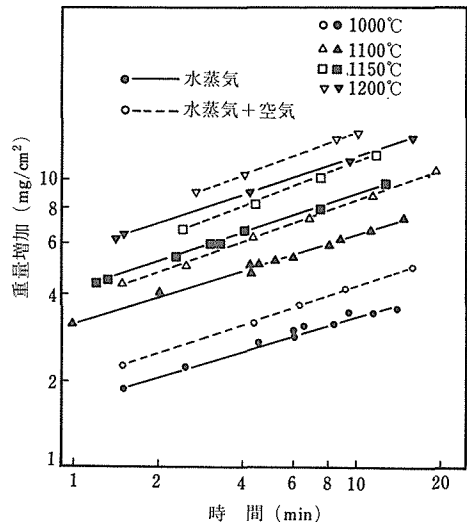


図21 水蒸気中におけるジルカロイ-2の酸化増量におよぼす各最高温度到達時間の影響

酸化皮膜をX線回折で同定すると、900℃の短時間酸化ではmonoclinic型 ZrO_2 以外にtetragonal型 ZrO_2 が認められた。しかし昇温時間が長くなるかまたは1000℃以上で酸化した場合にはmonoclinic型 ZrO_2 だけが認められた。

試験断面の顕微鏡観察の結果、いずれの温度の場合

でも酸化皮膜と接する素地界面では、ある厚さだけ酸素が固溶した相がみられるが、 $\alpha-\beta$ 変態温度以上に加熱されたときでも界面では $\alpha-\text{Zr}$ 相単相が認められ、素地では残存の β 相の単相であった。最高温度及びその温度への到達時間によってこの各相の厚さに差異が認められるが、同一酸化増量を持つ試片では酸化温度及び昇温時間が異なっても、皮膜厚さはほぼ等しい事が確かめられた。しかしながら α 相の厚さは 1100°C 以上の高温で加熱された試片ほど厚くなる傾向が認められた。

3. 3. 2. 保持時間の影響

最高温度までの昇温時間が1分と10分では酸化増量の差は2倍程度なので、昇温の最も速い1分とおそい10分について、各最高温度に達してから10分おきに40分まで等温に保持したときの酸化増量の結果を図22に示した。化学研磨及び予備酸化した試片の酸化増量の差は、ほとんど認められなかった。昇温時間が10分の場合の 1000°C と 1100°C での酸化増量は、昇温1分より著しく低下した。しかし 900°C と 1200°C 以上では酸化増量の差はほとんど認められない。どの温度でも酸化増量と保持時間の対数の間には直線関係が得られ、酸化増量を ΔW 、時間を t とした場合、

$$\Delta W^n = k_p t \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表される。ただし k_p は反応速度定数である。この式

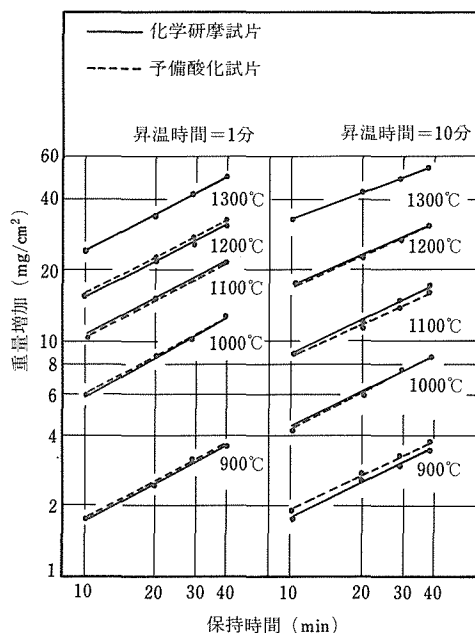


図22 高温水蒸気中におけるジルカロイ-2の等温酸化

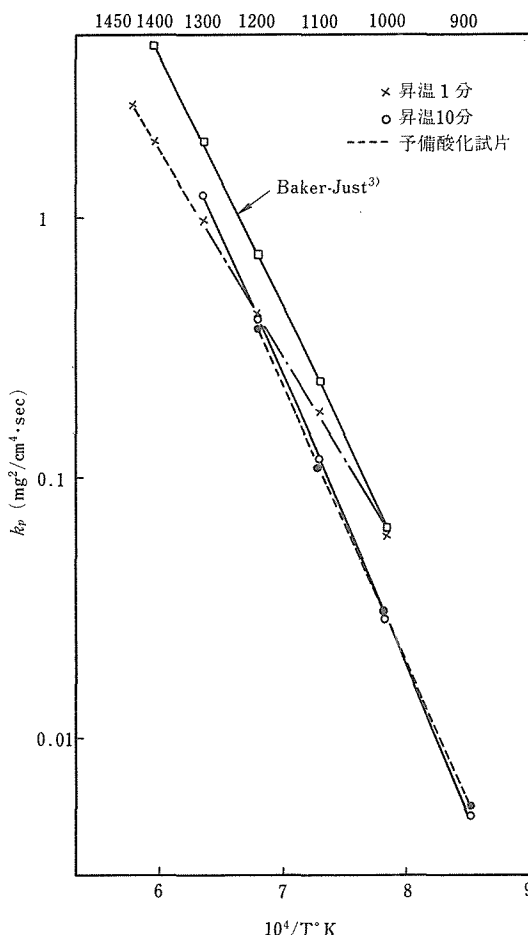


図23 水蒸気中におけるジルカロイ-2の反応速度 (k_p) と試験温度の関係

の n の値を実験値より求めると化学研磨及び予備酸化した試片のいずれも2に近く放物線則に従っていた。

次に各温度における速度定数 k_p と温度の逆数の関係を図23に示した。これによると昇温のおそい10分では 900°C から直線が得られるが、昇温速度の速い1分では前掲図2に示したように放物線には従うが、 k_p 値は小さく、高温からの外挿線からはずれ極端に低くなる。そこで直線が得られた 1000°C 以上での k_p 値は次式で表される。

$$k_p = a \cdot \exp(-Q/RT) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし a は速度定数、 Q は活性化エネルギーである。(2)式が成り立つ温度範囲での見掛け上の活性化エネルギーと速度定数 a を求めた結果は表3に示した。この値は Baker-Just¹³⁾ の値より低く、温度が増すに従ってこの差は広がるようである。

表3 ジルカロイ 2 の水蒸気反応速度定数

条 件	重 量 増 加		温度範囲 ($^{\circ}\text{C}$)
	Q (KJ/mol)	a ($\text{mg/cm}^2\text{sec}$)	
昇温10分—化学研磨材	208.8	1.05×10^7	900~1300
昇温10分—予備酸化材	203.3	6.44×10^6	900~1200
昇温1分—化学研磨材	155.2	1.41×10^5	1000~1450
昇温1分—予備酸化材	146.9	6.91×10^4	1000~1200

酸化した試片表面は黒色で、 1200°C 以上ではすべて側面だけが白色になった。これらの表面皮膜は、いずれも monoclinic 型 ZrO_2 だけが認められた。

次に30分酸化した試片断面を顕微鏡によって観察した結果の一例を写真6に示した。外層は ZrO_2 の皮膜でその下地にはある厚さだけ酸素が固溶した $\alpha\text{-Zr}$ 相がみられる。この α 相の厚さは前項のときと同様に皮膜厚さと同程度であった。またこの場合の酸化皮膜は、 1100°C 以上では2層に分かれていた。この層の内外層とも構造変化はなく、ともに monoclinic 型 ZrO_2 であった。¹⁰⁾

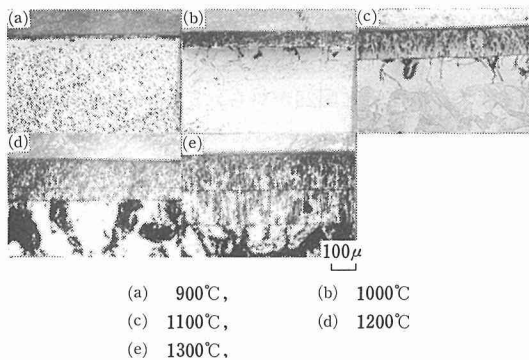


写真6 各温度の水蒸気中で30分酸化したジルカロイ 2 の断面写真

次に酸素の濃度分布をXMAで線走査を行った結果の一例を図24に示した。酸化皮膜と α 相の厚さはともに約 $60\mu\text{m}$ である。皮膜と接する α 相界面では相当量の酸素が固溶していることを示している。またこの α 相の下部の素地にも酸素が固溶していることは硬さ試験によっても確かめられた。酸化時間と固溶酸素量の関係を調べた結果を図25に示した。これによると 900°C では酸化時間を60分にしても、固溶酸素量はわずかに増す程度であるが、 1000°C 以上ではその増加量は著しくなることが明らかになった。

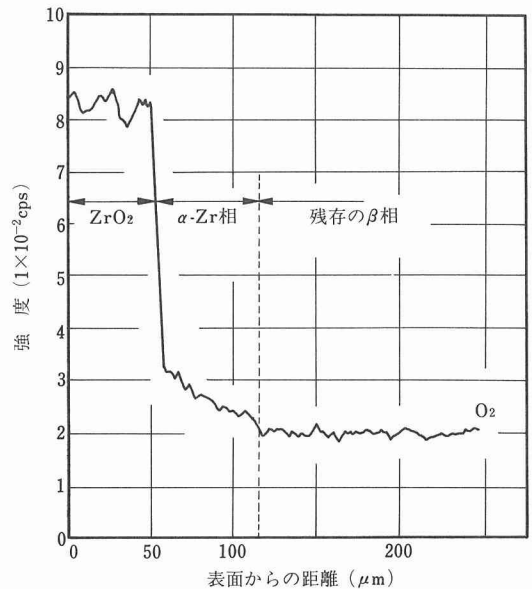
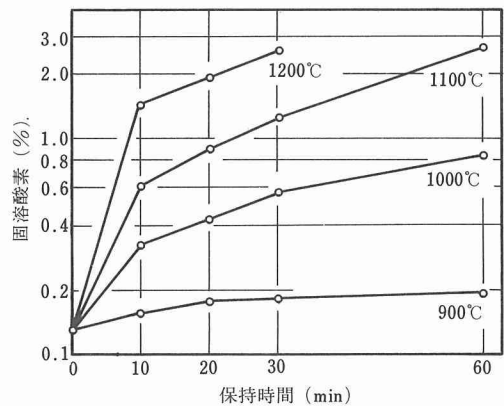

 図24 1100°C で10分間水蒸気中で加熱したジルカロイ 2 断面のXMAによる線走査結果


図25 高温水蒸気中でジルカロイ 2 に固溶した酸素と保持時間の関係

これまでの試験結果では、ジルカロイ 2 の表面にはち密な黒色皮膜が形成し剥離した様子はなかった。しかし温度の変動によって皮膜に変化が起きると一定温度で加熱する連続法のデータだけでは不充分である。そこで同一試片を10分加熱後冷却し、続いて加熱の繰り返しを3回まで行う断続法も行った。その結果を図26に示した。 1300°C では昇温の速さが1分の場合、繰り返し3回目で皮膜の剥離が生じ、また昇温のおそい10分の場合には繰り返し2回目で皮膜の剥離が生じた。 1200°C では連続法のときと同様に放物線則に従ったが、 1000°C と 1100°C では2回以上の繰り返しを行っても反

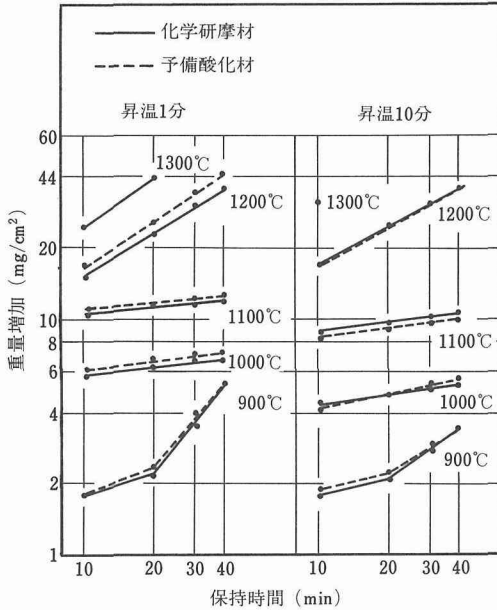
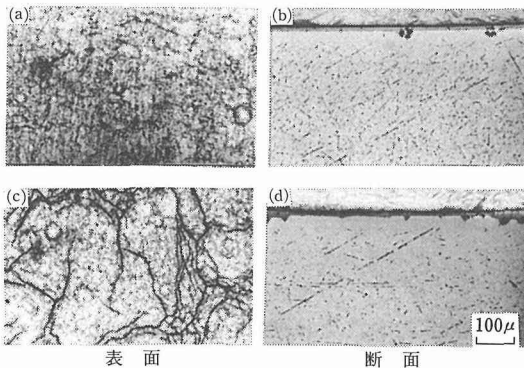


図26 水蒸気中でのジルカロイ-2の繰り返し酸化の影響
(1サイクルの保持時間は10分)

応速度は、極めておそく、反応次数の n は10以上に
なる。しかし酸化増量の値は昇温10分の場合が低い。900
℃では2回の繰り返しでBreakawayが生じた。Break-
away前の反応速度はおそく、反応次数の n は3であるが、
Breakaway後では1になり、反応速度が速くなること
がわかる。

Breakawayが生じた試片は全面に白色を呈し保護性
は失われているがその表面及び断面を顕微鏡によって
観察すると写真7に示したようにBreakaway後では表



(a), (b) 900℃, 20分の酸化 (breakaway前)
(c), (d) 900℃, 30分の酸化 (breakaway後)

写真7 水蒸気中で酸化した試料表面及び断面の観察結果

面に多数の亀裂が生じた。これはある程度の厚さを持
つ皮膜が形成されたときに、再加熱の際に金属の膨張
によって表面に生じた亀裂で、その部分では写真7の
(d)に示したように局部的に酸化が促進されていた。こ
のように耐酸化性が悪い場合にはmonoclinic型とtetra-
gonal型 ZrO_2 の存在が認められた。

3. 3. 3. 酸化皮膜及び安定化 α 相の厚さ

水蒸気中で反応したジルカロイ-2には表面に ZrO_2
の皮膜を作るほかFCCへの固溶酸素に消費され酸素
を多量に含んだ α 相が形成される。この二層は脆い
ので、試料の延性に密接な関係がある。二層の厚さは現
在の緊急炉心冷却系性能評価指針には直接使われてい
ないが、Hobson¹⁶⁾の提案した F_w の算出には用いられ
る値である。まずこの二層の厚さが時間と共にどのよ
うに変化するかを調べた。その結果を図27, 28に示し
た。これによると二層の厚さは放物線則に従い前述の
(1)式の形で整理出来る。

$$\delta^2 = k_\delta \times t \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\xi^2 = k_\xi \times t \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし δ は ZrO_2 の厚さ、 ξ は ZrO_2 +安定化 α 相の
厚さである。これらはそれぞれ次式の形になる。

$$\delta = k_\delta \exp(-Q_\delta/RT) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\xi = k_\xi \exp(-Q_\xi/RT) \quad \dots\dots\dots (6)$$

これからそれぞれの速度定数 k_δ 及び k_ξ を求め、温度
の逆数で整理すると図29が得られた。この値は川崎ら¹⁵⁾
とよく一致している。

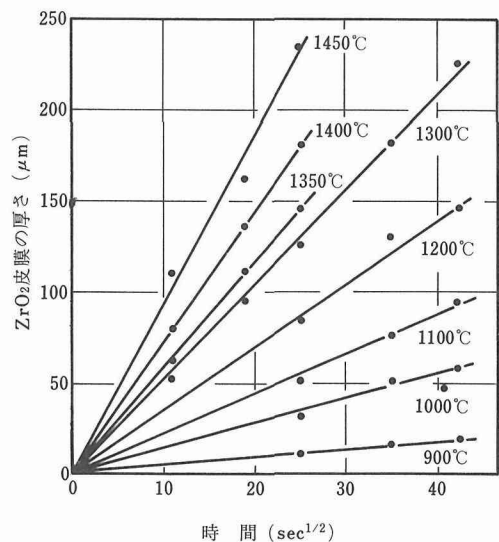
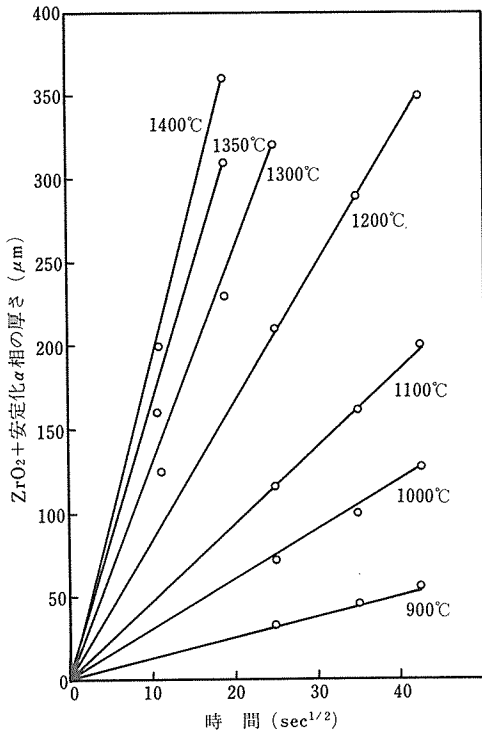


図27 ZrO_2 皮膜の厚さと時間の関係


 図28 ZrO₂+安定化 α 相の厚さと時間の関係

3. 3. 4. 酸化後の室温延性

高温水蒸気中で酸化したジルカロイ-2には、前掲図24にも示したように素地にも酸素が固溶するので脆化が問題になる。そこで板材については支点距離10mmの曲げ治具を用いて破断するまでのたわみ変化を調べ、管材では20mm/minの歪速度で扁平試験を行い、たわみ量は荷重-歪曲線から最大荷重の90%のクロスヘッドの移動距離で4mm以上変形したものを延性として整理した。このようにして酸化増量が延性におよぼす影響について破断までのたわみ量との関係を示すと図30のようになる。これからも明らかなように酸化増量が5.5mg/cm²までは延性を示したが、それ以上の酸化増量では延性の低下がみられ、同じ酸化増量でも高温で加熱された試片ほど著しくなる。しかしながら900℃及び1000℃で酸化した試片では、酸化増量も少ないのに著しい延性低下することがわかった。

3. 4. 考 察

繰り返し酸化を行う断続法の場合には、放物線則からはずれて酸化速度がおそくなる。写真8の(a)に示した900℃で10分酸化後に形成した酸化物皮膜厚さは、2回目の10分酸化後でも(b)のようにほとんど成長はみられず、その下に生じたα-Zr相の厚さだけが特に増加

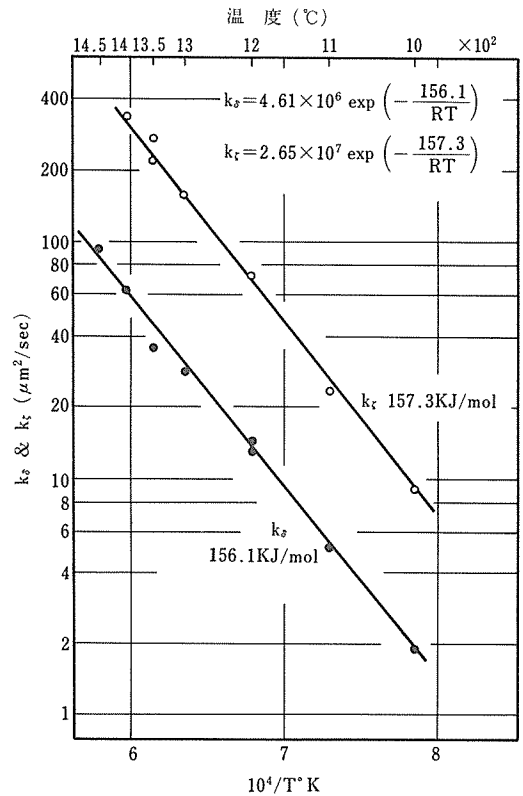
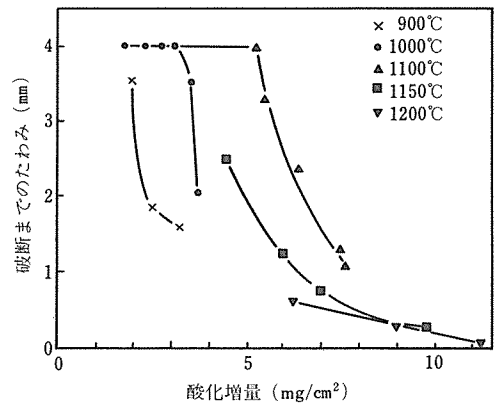
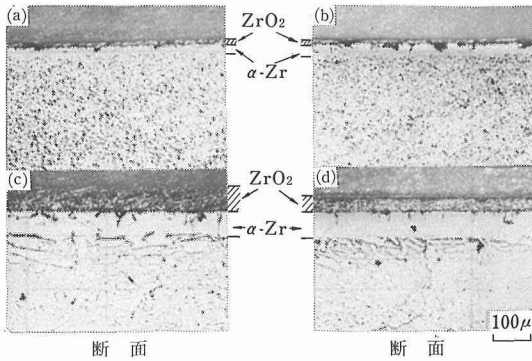

 図29 ZrO₂の厚さ及びZrO₂+安定化 α 相の速度定数と温度の関係


図30 各温度における酸化増量と破断までのたわみ量の関係

した。また1000℃で連続30分酸化後では(c)のように酸化皮膜とα-Zr相は同程度の厚さで成長する。ところが10分酸化後の試片をさらに10分ずつ2回繰り返しを続けて、同じ30分の酸化をした時には(d)のようにα-Zr相だけが成長していることが観察された。このよ



- (a) 900℃で10分等温酸化した試片
(b) 900℃で10分ずつ2回繰り返し酸化した試片
(c) 1000℃で30分等温酸化した試片
(d) 1000℃で10分ずつ3回繰り返し酸化した試片

写真8 水蒸気中で酸化した試片の断面写真

うに繰り返し酸化では酸化物形成に使われずにもっぱら素地に固溶してゆき、このときには酸素の侵入速度がおそくなる。多分繰り返し酸化においては低温で形成された酸化膜中では、Zr イオンの拡散が起こりにくいのではないと思われる。

前述したように、高温水蒸気中で酸化した後のジルカロイ-2 試片の断面をみると、酸化皮膜と接する素地界面には酸化皮膜と同程度の厚さを持つ酸素を固溶した α -Zr 相が生じており、酸化増量を測定すると、酸化皮膜になった酸素と素地に固溶した酸素の合計を測定していることになる。この場合に酸化皮膜中の酸素と素地に固溶した酸素とがどのような割合になっているかを調べた。ZrO₂ 皮膜中の酸素量と試片の酸化試験による増量の関係を図31に示した。酸化増量がもし ZrO₂ の形成だけによるとすれば、測定点は実線の上にはのらずであるが、酸化増量のほうが大きくなっている。これはその差に相当する酸素が素地に固溶しているからである。そこでこれらのデータから全体の重量増加のうち酸化皮膜形成に寄与している酸素の割合を調べると図32になる。この図から明らかなように、酸化のごく初期段階では、ほとんどの酸素が皮膜の形成に寄与しているが、初期に形成した皮膜は酸素空孔が多いと考えられるので、それを通して酸素イオンが素地に拡散し、皮膜と接する素地界面が酸素の固溶限に達するまで酸素が侵入するので、皮膜の形成に寄与する酸素は急激に減少する。この図で重量増加の約 5 mg/cm² 以上の試片は一般に比較的高温で酸化した場合であって、この場合には皮膜の形成速度は速く、酸素

のイオン空孔の少ない皮膜ができるので、素地に侵入する酸素はおそくなり、皮膜形成に寄与する酸素と素地に固溶する酸素の割合は約80%といつも一定となる。

このような固溶酸素は酸化膜形成と同時に Zr の脆化に著しい影響をおよぼすので、酸化増量だけでは脆化の程度は決まらない。そこで各試片について変態点以上から急冷したために生じた β 相、すなわち酸化による固溶酸素の増加の少ない部分の厚さを測定し、酸化前の試片の厚さに対する割合と破壊までのたわみ量の関係を示すと図33のようになる。これから明かなように、各最高温度に達するまでの時間を変えた場合及び各温度で等温に保持した場合の試片のいずれもその割合が84%より大きければ非常によい延性を示したが、それより小さくなると急激に延性は低下した。Hobsonら¹⁶⁾によれば酸化後の全厚みと β 相の厚みとの比をとってそれが脆化の程度を表すとしているが、本研究の結果ではこの関係は成り立たない。これは固溶酸素量の分布状態に関係があり、 β 相中に α 相が不規則に侵入した場合にも関係するものと思われる。

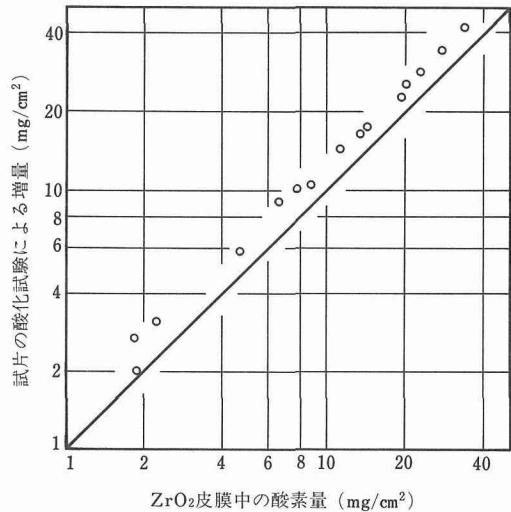


図31 ZrO₂ 皮膜中の酸素量と試片の酸化試験による増量の関係

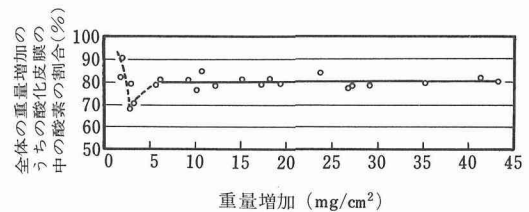


図32 全体の酸化増量と酸化皮膜に寄与した酸素の割合との関係

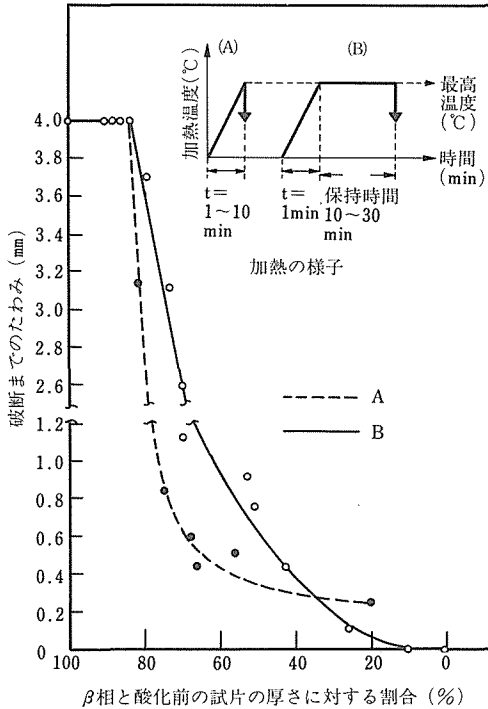


図33 酸化した試片の β 相の厚さと破断までのたわみ量の関係

3. 5. 小 括

高温水蒸気中で、ジルカロイ-2の酸化挙動と酸化後の室温延性変化を調べた結果、次のことが明らかになった。

1) 酸化の初期段階では、皮膜の形成が優先する。しかし酸化増量が約 5 mg/cm^2 以上では皮膜形成と素地に固溶する酸素の割合は8 : 2と一定になる。

2) Breakawayは 900°C の加熱と冷却を繰り返したときだけに起こり、金属の膨張によって表面に生じた亀裂を通して酸素が侵入することによって局部的に酸化物の成長を促進したためである。

3) Breakaway 後の酸化皮膜は monoclinic 型 ZrO_2 と tetragonal 型 ZrO_2 から成っており、 1000°C 以上の温度では monoclinic 型 ZrO_2 だけが認められた。

4) 高温水蒸気中で酸化したジルカロイ-2の室温での延性試験では、酸化増量が等しくとも高温で酸化した試片及び β 相中に α 相が不規則に侵入した状態では脆化が著しい。

参 考 文 献

1) P. H. Hutton and J. R. Skorpiak : A simplified approach to continuous AE monitoring using digital memory storage,

Proc. 3rd AE symp., Tokyo, (1976), 152.

2) K. E. Stahlkopf, P. H. Hutton and E. L. Zebroski : Detection of stress corrosion in stainless steel piping by acoustic emission, Proc. IMech. E., (1976), 75.

3) 石原只雄, 松島志延, 大橋重雄, 清水義彦 : 日本金属学会誌, 41 (1977), 596.

4) 石原只雄, 大橋重雄, 清水義彦, 伊藤伍郎 : 日本金属学会講演概要, 第80回大会, (1977), 132.

5) W. L. Clarke and G. M. Gordon : Corrosion, 29 (1973), 1.

6) C. F. Cheng : J. Nucl. Materials, 56 (1975), 11.

7) G. J. Theus : Corrosion, 33 (1977), 20.

8) D. A. Vermilyea : Corrosion, 29 (1973), 442.

9) 原田一行, 黒沢辰雄 : 防食技術, 24 (1975), 375.

10) D. D. Malinowski and W. D. Fletcher : Nucl. Technol., 37 (1978), 103.

11) 原子燃料公社検査専門委員会 : 燃料要素及びその構成部材の標準試験法, (1964).

12) 原子力安全研究協会 : 軽水炉燃料被覆管のふるまい, (1970).

13) L. Baker and L. C. Just : ANL-6548, (1962).

14) R. C. Crooks, P. G. Hershall, H. S. Sangenti, A. W.

Lemmon Jr. and R. B. Felbert, Jr. : BMI-1154, (1956).

15) 川崎 了, 古田照夫, 鈴木元術 : J. Nucl. Sci. Technol., 15 (1978), 589.

16) D. O. Hobson and P. L. Rittenhouse : ORNL-4758, (1972).

研 究 発 表

(口頭)

1) 鋭敏化 304 ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れにおけるAE特性; 草薙秀雄,* 仲佐博裕,** 石原只雄, 大橋重雄, 第4回アコースティック・エミッションシンポジウム, 53. 9.

2) 304ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れ検出における渦電流法及びAE法の適用, 大橋重雄, 石原只雄, 草薙秀雄,** 仲佐博裕,** 腐食防食協会春期講演大会, 54. 5.

3) ニッケル基合金の応力腐食割れにおよぼす環境因子の影響, 松島志延, 清水義彦, 日本金属学会第83回大会, 53. 10.

4) 高温水蒸気中におけるジルカロイ-2の酸化, 池田清一, 伊藤伍郎, 日本金属学会第74回大会, 49. 4.

5) 高温水蒸気中におけるジルカロイ被覆管の酸化と脆化, 池田清一, 伊藤伍郎, 日本金属学会第76回大会, 50. 11.

6) 水蒸気中におけるジルカロイ-2被覆管の変形及び酸化挙動, 池田清一, 伊藤伍郎, 日本金属学会第81回大会, 52. 10.

(誌上)

1) AE characteristics during stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel pipes,* H. Kusanagi,** H. Nakasa,** T. Ishihara, and S. Ohashi : Proc. 4th Acoustic Emission Symposium, (1975), 6.

2) 高温水蒸気中におけるジルカロイ-2の酸化, 池田清一, 伊藤伍郎, 日本金属学会誌, 39 (1975), 710.

* 金材技研, 電中研共同研究

** (財) 電力中央研究所

疲れ強さデータシートの作成

—国産実用金属材料の疲れ特性—

材料強さデータシート

疲れ試験部

金尾正雄, 吉田 進,^{*1} 佐々木悦男, 西島 敏,
田中紘一,^{*2} 金澤健二, 太田昭彦, 増田千利,
二瓶正俊, 鎌倉将英,^{*3} 山口弘二, 松岡三郎,
阿部孝行, 下平益夫, 佐藤守夫, 小林一夫,
竹内悦男, 小松章人,^{*4} 養田満成, 鈴木直之,
石井 明, 松山敏秀,^{*5} 神津文夫,^{*6} 住吉英志,
小菅通雄, 今野武志, 久保田英範, 田中義久,
塩原正行,^{*7} 前田芳夫, 池川和彦,^{*8} 大坪昌一,
湯山道也, 永島義規,^{*9} 井島 清

科学研究官

津谷和男

溶接研究部

稲垣道夫

クリープ試験部

依田連平,^{*10} 横井 信

昭和50年度～昭和54年度

要 約

大規模な原子力施設, 発電プラント, 海洋構造物, 化学反応容器や, 高速化・大型化した輸送機器などがいったん破壊事故を引き起こすと, 多大な人的, 物的損害を生じ, また, 社会的, 心理的にも重大な影響をおよぼす。従ってこれら機械・構造物はその供用期間を通して高い安全性, 信頼性をもって使用されねばならない。このためには, 構造物材料の各種条件下における特性を正しく把握して, 材料選択, 設計製作, 保守管理を行う必要があり, 信頼性の高い材料強さのデータが重要な基礎資料となる。とくに繰返し加わる応力またはひずみによる金属の疲れ破壊は事故の多くの原因であるので, 当研究所は昭和50年度より国産実用金属材料についてその適正な使用と安全な設計に役立つ基準的な疲れ特性を求め, データシートとして公表する本計画を開始した。

この計画は第1期として, 機械, 構造物, 高温機器といった分野に対応させた次の三つのサブテーマから成っている。

- (1) ばらつきを含めた基準的な疲れ強さ: JIS の機械構造用鋼について基準的な疲れ強さをばらつきを含めて求める。
- (2) 溶接継手の疲れ強さ: 各種溶接継手の軸荷重疲れ試験を標準化するための資料を得たのち,

• 1 現在東洋大学, 前テーマ担当者
• 2 現在長岡技術科学大学
• 3 現在㈱東陶サービス
• 4 現在㈱上原製作所

• 5 現在日本電機㈱
• 6 現在前橋工業高校
• 7 現在エイコー測器㈱
• 8 現在科学技術庁研究調整局

• 9 現在 JUN
• 10 現在千葉工業大学

各種溶接施工法による溶接構造用高張力鋼溶接継手の疲れ強さを求める。

(3) 高温疲れ強さ：熱疲れを含めて高温で疲れが問題となる材料について高、低サイクル高温疲れ強さを求める。

計画は順調に推移し、金属材料技術研究所疲れデータシートとして、すでに23部を発刊した。これらは中立的立場から提供した標準参照データとして、機械、構造物の安全性、信頼性の確保のため、広い範囲で利用されつつある。

公表したデータは、数値データ情報として有用であるのみならず、これらのデータを解析することにより、さらに、関連して行った研究結果と合わせて考察することによって、疲れ破壊現象及び国産実用金属材料の疲れ特性についての多くの新しい知見を得た。

今後は原子力をはじめとするエネルギー開発用材料などの特定対象を含めて、腐食環境など実環境を重視した疲れ特性、新しいジャンルの材料評価法や材料特性を取り上げることを考える必要がある。

1. 緒 言

新技術の開発や工業技術の高度化、大規模化と、それらに伴う使用性能のよりきびしい要求などから、材料が使用される条件はますます過酷なものとなる一方、機械や構造物が破壊した場合の被害は極めて広範囲になってきている。大規模な原子力施設、発電プラント、海洋構造物や化学反応容器、高速化、大型化した輸送機器などにおける事故は甚大な人的、物的損害を生じ、また社会的、心理的に重大な影響をおよぼすことは明らかである。

従って、これら機械、構造物は、その供用期間を通して、高い安全性、信頼性をもって使用されなければならない。このためには、これらを構成する材料の各種条件下における特性を正しく把握して、適正な材料選択、設計製作、保守管理が行われる必要があり、このため、このことに役立つ信頼性の高い材料強さのデータが必要である。科学技術の数値データ情報に関する最近の世界的な活動の急成長の一環として、電算機可読形式のデータベースも含み、材料強さに関する多くのデータの集積、評価、利用が盛んになってきたこともこのことを裏付けるものである。とくに繰返し加わる応力またはひずみによりき裂を生じ、破壊に至る疲れ破壊は、機械、構造物の損傷、破壊事故原因の大部分を占めているので、極めて重要な破壊現象である。

このような疲れ現象の重要性に鑑み、従来から多くの研究がなされてきた結果、各種データも相当蓄積されている。しかし、材料強さには金属学的因子のほか形状寸法、応力、使用環境などの因子が複雑に影響をおよぼし合うので、それらの中から必要な特定条件下での特性値を直に見い出すことは容易ではない。そこで、前述のような試験データを収集、解析して設計

に役立つ資料集が編集され、広く利用されている。しかし、それらは各所でそれぞれの目的のために独自で行われた試験結果を基にしているためデータのばらつきが大きく、また偏りもあり得る。この意味で実用材料の疲れ特性をより適確に把握するため、新たな系統的試験を行う必要が感じられていた。

金材技研ではこのような背景のもとに、疲れデータシート計画に着手した。このため、昭和48年までに必要な試験設備、すなわち大型疲れ試験機7台、小型疲れ試験機42台、高温疲れ試験機27台を整備した。そして、昭和50年度より、本式に疲れデータシート作成計画を開始した。

この計画は疲れが重要となる機械、構造物に用いられる国産実用金属材料の基準的な疲れ特性を系統的に明らかにすることを目的としている。このため試験材は国内の代表的な製造会社の通常の製品の中から新しく採取し、JIS、あるいは、JISに準ずる標準試験法による試験を行っている。

なお、計画全体の最も有意義な方向付けのため関連産業界のこの分野における指導的な人達を招いて金材技研疲れデータシート懇談会が設けられ、また計画実施上の問題点を検討するため、懇談会メンバーから推せんされた専門家で構成される検討会が置かれた。

この論文は、第1期（昭和50～54年度）疲れデータシート作成計画において得られたデータの解析結果、及びデータシート計画の遂行にあたり必要上実施した研究結果をあわせて、総合的に考察したものである。

2. 計画の概要

金属材料技術研究所疲れデータシート計画は機械、構造物、高温機器といった技術領域に対応させた三つのサブテーマから成っている。それらの内容の概略を以

下に示す。

2. 1. 機械構造用鋼のばらつきを含めた疲れ強さ (サブテーマ1)

表1に試験計画の骨子を示した。機械構造用炭素鋼と合金鋼を取り上げているが、それらの強さについては、化学成分と熱処理の影響が支配的なことは言うまでもない。供試材のサンプリングは、このため、炭素鋼については含有炭素量、合金鋼については炭素量のほか焼入性倍數に注目し、JIS規格範囲でできるだけ偏りのないように、各社の通常の製品の中から抜取るようにした。

表1 サブテーマ1の試験計画骨子

材 種	熱処理を施して使用するJIS規格の機械構造用鋼
サンプリング	その材種で国内シェアの上位を占める数社から材料規格の範囲をカバーするようにそれぞれ数チャージずつ採取
熱 処 理	旧材料規格に記載された温度範囲の中央温度で焼ならし及び焼入れ、中央及び上、下限温度で焼もどし、金材技研で実施
疲 れ 試 験	小型平滑試験片による室温大気中の回転曲げ、ねじり、軸荷重疲れ試験
その他の試験	引張り、衝撃、硬さ試験、並びに必要な化学分析、金属組織学的検査など

疲れ試験としては、JISの標準試験である回転曲げが中心で、試験能力の関係で両振りねじり疲れ試験は約1/3の材料について、両振り及び片振り軸荷重疲れ試験はそれらの600℃焼もどしの場合のみについて行った。データシートには各材料の製造履歴、清浄度、製品分析値などのほか機械的性質と疲れ試験結果を詳細に表示してある。後述のように、各条件についての疲れ限度は、これをどのようにして定めるかにより異なった値が得られる場合もあるので、データシートには付録として、重み付きプロビット法に基づいた統計的な手法によって求めた繰返し数 10^7 回における50%疲れ強さを表示するに留めている。これは今後、疲れデータの整理方法の基準が確立されれば、あるいは異なった値を採用しなければならないことを配慮したものである。

2. 2. 溶接継手の疲れ強さ (サブテーマ2)

表2に試験計画の骨子を示す。サンプリングは1チャージである。溶接施工は代表的企業に対するアンケート調査で得られた溶接条件の中ほどの条件で各社に

表2 サブテーマ2の試験計画骨子

材 種	50, 60, 80キロ級溶接構造用高張力鋼
溶 接 施 工	国内で行われる標準的な溶接条件内の施行
パラメータ	材種、板厚、板幅、試験速度、溶接施工法
疲 れ 試 験	主として突合せ溶接試験片、一部にリブ十字及び十字すみ肉溶接試験片による室温大気中の軸荷重疲れ試験及びき裂伝ば試験(応力比0)
その他の試験	引張り、衝撃、曲げ、硬さ試験、X線検査、マクロ及びミクロな組織観察、余盛形状、工作誤差の測定

依頼して行った。

計画の初期には試験機の大形化に伴う溶接継手のJIS試験法の見直しに必要な資料を得るために、板厚(9~40mm)、板幅(25~160mm)、及び試験速度(1~100Hz)を変えて試験した。その後、初期に得られた結果を踏まえ、さらに溶接継手の疲れ強さが溶接止端部の形状に基づく応力集中に支配されることを念頭に、溶接施工法を変えた。施工法は被覆アーク、ガスメタルアーク、サブマージアーク溶接法で、溶接姿勢、シールドガス成分、入熱量等を3条件程度選んだ。疲れ試験は初期には、寿命試験を中心とし、後にはき裂伝ば試験を加えた。

2. 3. 高温疲れ強さ (サブテーマ3)

表3に試験計画の骨子を示す。疲れ試験は対象とする材料の使用状況を考慮して、高サイクル、低サイクル疲れの両者もしくはいずれかを行った。高サイクル疲れ試験では平滑及び応力集中係数、 $K_t=2, 3$ の2種類の環状切欠き試験片について試験し、繰返し数 10^8 回までの応力-破壊繰返し数($S-N$)データを求め、繰返し数 10^8 回に対する疲れ強さを求めるようにした。低サイクル疲れ試験では中実平滑丸棒試験片について

表3 サブテーマ3の試験計画骨子

材 種	高温における疲れ強さが問題となる材料で特に規格化された国産材料
サンプリング	原則として1材種、1素材形状に対し1チャージ
疲 れ 試 験	高サイクル疲労：回転曲げ 低サイクル疲れ：ひずみ制御両張り引張圧縮
試 験 温 度	材料の使用温度を中心に室温を含め5条件程度
その他の試験	製品分析、金属組織検査、高温引張、クリープ破断、硬さ、衝撃試験など

三角波のひずみ波形（ひずみ速度 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5}s^{-1} ）によって試験し、ひずみ一破壊繰返し数のデータを求めた。

データシートには材料の製造履歴、化学成分、機械的性質として高温引張り、クリープ破断試験などの結果を示すとともに、疲れ試験結果を表示している。高サイクル疲れにおける 10^8 回に対する疲れ強さは 2. 1 節で述べたと同じ理由で付録として示している。

なお、当データシート計画の概要については“金属材料技術研究所疲れデータシート（NRIM FDS）No. 0、国産実用金属材料の疲れデータシート計画”に記載されている。

また、データシート中のデータを適宜抽出して整理し直し解析を加えた資料についても、今後データ活動を拡張すべく、各サブテーマとも、現在作業を進めている。

3. ばらつきを含めた基準的疲れ強さ

3. 1. 実験方法

3. 1. 1. 供試材

このサブテーマでは JIS の機械構造用炭素鋼及び合金鋼について、基準的な疲れ強さを規格範囲でのばらつきを含めて求めることを直接の目的としている。

表 4 は本報告にまとめた範囲の供試材に関する製造履歴の概略及び関連する性質を示したものである。ここでは表の左欄に見られるように、現在国内で最も広く用いられている 9 種類の鋼について、合計 101 チャージの材料を試験している。なお、このほか昭和 54 年度までに SNC631, SNCM439, SNCM447 の 3 鋼種についてもそれぞれ 10, 14, 6 チャージの材料採取を進め、一部はすでに試験も終了しているが、データシ

表 4 供試材の製造履歴並びに関連する特性値の範囲と熱処理条件

材 種 (チャージ数)	溶 解		インゴットの重量 (t)	素材直径 (mm)	清 浄 度 (%)	結晶粒度 番 号**	熱処理温度 (℃)		
	炉 別*	溶 解 量 (t)					焼ならし	焼入れ	焼もどし
S25C (11)	LD : 70~110 BEA : 15		2.5 ~6.3	19 ~22	0.06 ~0.15	7.2 ~8.8	885	—	—
S35C (12)	LD : 60~110 BEA : 15		2.5 ~6.3	19 ~22	0.06 ~0.14	8.0 ~9.0	865	865	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
S45C (11)	LD : 60~110 BEA : 15~ 30		2.5 ~6.3	19 ~22	0.05 ~0.15	8.4 ~9.6	845	845	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
S55C (11)	LD : 60~110 BEA : 15~ 36		2.5 ~6.3	19 ~22	0.06 ~0.14	7.6 ~8.8	825	825	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
SCr440 (8)	LD : 80 BEA : 10~ 79		2.5 ~6.5	19 ~22	0.02 ~0.05	8.2 ~9.4	870	855	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
SCM435 (14)	LD : 70~ 80 BEA : 30~ 77		2.1 ~6.5	19 ~22	0.01 ~0.10	9.3 ~9.9	870	855	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
SCM440 (15)	LD : 80 BEA : 10~ 77		2.1 ~6.5	19 ~22	0.03 ~0.11	9.0 ~10.6	870	855	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
SMn438 (7)	LD : 80 BEA : 10~ 60		2.5 ~6.0	19 ~23	0.02 ~0.07	8.0 ~9.4	870	845	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$
SMn443 (12)	LD : 70~ 80 BEA : 10~ 86		2.5 ~6.5	19 ~23	0.02 ~0.07	8.2 ~9.8	870	845	$\begin{cases} 550 \\ 600 \\ 650 \end{cases}$

* LD : LD 転炉, BEA : 塩基性電気炉。

** S25C 鋼は焼ならし後のフェライト結晶粒度, その他の鋼は焼ならし, 焼入れ後の旧オーステナイト結晶粒度。

置についてのものである。疲れ試験は実験室環境で行っており、夏期に冷房、冬期に暖房を行っているため、温度や湿度が激変することはないが、年間を通じては温度13～27℃、湿度35～85%程度の変動があった。疲れ試験の繰返し速度については、回転曲げ50Hz、両振りねじり33Hz、両振りまたは片振りの引張圧縮については、パイプロフォアでは120～160Hz、サーボ油圧では 10^5 回以下の寿命範囲について10～20Hzとなっている。

なお表5の各試験に加え、焼入硬さ分布、金属組織について調べたほか、表5最下行に示した低サイクル疲れ試験²⁾と同様、試験結果の検討・吟味の目的で、疲れき裂や破面の微視的観察その他を行った。

3. 2. 実験結果

3. 2. 1. 静的機械的特性

図2は二、三の鋼における引張強さの焼もどし温度

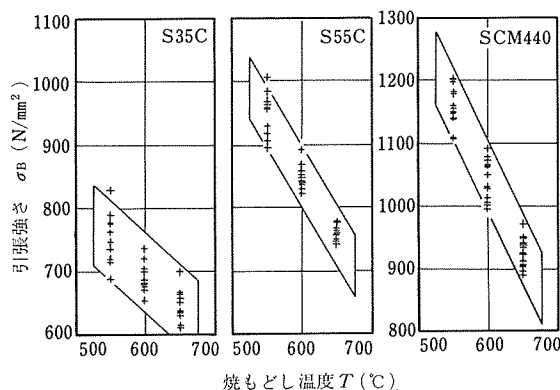


図2 引張強さの焼もどし温度依存性の例 (95%信頼区間)

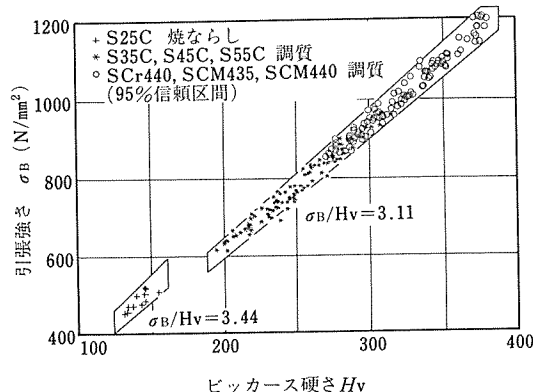


図3 引張強さとビッカース硬さの関係

依存性の例で、プロットは各チャージの平均値を示している。同一焼もどし温度におけるチャージ間の強さのばらつきは鋼種により多少異なっていたが、標準偏差で25～35N/mm²のものが多かった。また焼もどし温度の上昇に伴う強さの低下は高強度材ほど著しい傾向があったが、割合としては鋼種による大きな差はなく、0.2%/deg程度の低下率となっていた。

図3は本実験の範囲で引張強さとビッカース硬さが極めて良い対応関係にあること、そしてフェライト・パーライトの焼ならし組織の鋼と、焼もどしマルテンサイト組織の鋼とでは対応関係が少し違っていることを示している。

図4は伸びと引張強さの関係¹⁾で、この場合、両者はほぼ反比例の関係に近いことがわかる。延性のもう一つの指標である絞りとは同一鋼種内ではこれに類似した関係をもつが、各鋼種間を通してみると組織や強度レベルによらず60～70%程度の範囲にあり、一貫した傾向は得られなかった。なおシャルピー衝撃値は絞りとい対応関係にあった¹⁾。

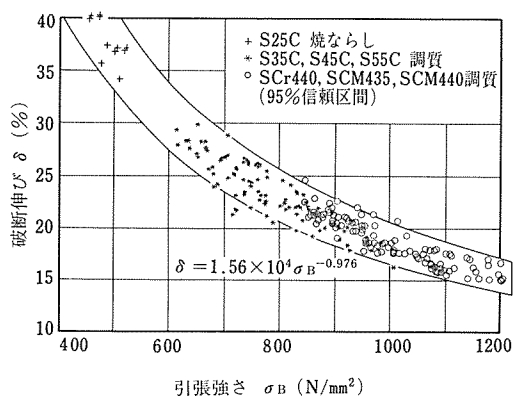


図4 破断伸びと引張強さの関係

表6に主な試験結果の平均値と、ばらつきの下限の目安として、平均値から標準偏差の1.96倍を引いて求めた95%信頼下限値をまとめた。

3. 2. 2. 疲れ特性

疲れ試験結果はすべて新たに開発した少標本データの統計解析プログラム³⁾により解析し、50%破壊確率のS-N曲線、疲れ限度その他を求めた。

疲れ特性は一般に静的強さと良い対応関係にあることが知られている。本実験においても図2～4と同様の関係は疲れ強さについても成立っていた。

表6 主な試験結果の平均値と95%信頼下限値

材 料 N：焼ならし T：調 質 数字は温度(℃)	ビッカース 硬 Hv20		降 伏 点 $\sigma_{0.2}$ (N/mm ²)		引 張 強 さ σ_B (N/mm ²)		伸 び δ (%)		絞 り ϕ (%)		回転曲げ疲れ限度 σ_{wb} (N/mm ²)	
	平均	下限	平均	下限	平均	下限	平均	下限	平均	下限	平均	下限
S25C 885N	142	129	331	282	489	443	38	34	63	59	244	217
S35C	550T	245 222	569 474	750 674	22 19	67 60	413 373					
	600T	227 207	521 453	697 648	25 23	70 66	385 351					
	650T	208 192	486 426	650 601	28 26	72 68	353 316					
S45C	550T	280 244	694 503	862 749	21 18	62 56	472 421					
	600T	254 227	625 480	790 713	23 21	65 61	438 394					
	650T	242 223	566 466	717 670	26 25	68 65	396 366					
S55C	550T	306 279	800 641	949 883	19 16	57 51	515 478					
	600T	275 257	709 591	850 812	22 19	61 57	462 439					
	650T	246 234	626 541	761 736	25 23	64 61	415 399					
SCr440	550T	334 314	957 884	1054 991	17 15	61 56	562 520					
	600T	304 289	840 782	955 902	19 18	63 60	514 499					
	650T	276 271	752 725	874 846	21 21	67 64	476 452					
SCM435	550T	352 335	1018 953	1096 1022	17 15	62 57	573 521					
	600T	317 299	886 816	982 918	19 17	66 60	534 486					
	650T	285 269	777 709	885 827	21 19	69 64	484 446					
SCM440	550T	371 356	1081 1024	1164 1101	16 14	59 54	607 556					
	600T	335 321	950 894	1047 983	18 16	62 58	559 524					
	650T	298 286	823 779	926 879	21 19	66 63	504 481					
SMn438	550T	283 257	734 634	871 794	19 17	63 57	459 393					
	600T	259 237	659 568	804 749	22 19	66 62	429 380					
	650T	237 223	600 545	735 693	25 23	69 67	392 354					
SMn443	550T	305 286	830 711	950 859	19 17	60 55	504 432					
	600T	277 257	744 638	866 786	21 19	63 58	465 400					
	650T	250 231	663 576	784 715	24 23	66 62	422 375					

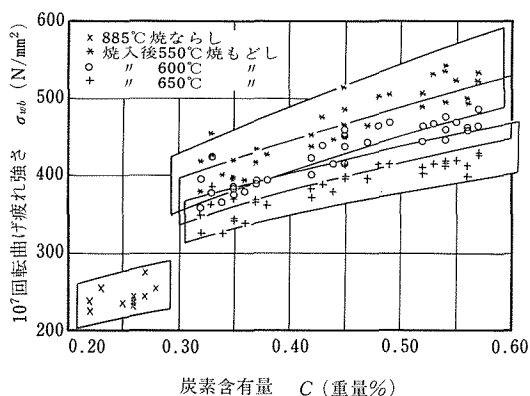
図5 炭素鋼における 10^7 回転曲げ疲れ強さと炭素含有量の関係

図5は炭素鋼について熱処理条件別に求めた 10^7 回転曲げ疲れ強さ σ_{wb} と炭素含有量の関係の95%信頼区間を示す。この図から本実験の範囲では取扱わなかったS40C, S48C鋼などに対するデータの推定が可能である。この種の目的のためには0.3%C以上、3熱処理条件をまとめて、

$$\sigma_{wb} = 121 C^{0.42} \exp \left[\frac{1391}{273 + T} \right] \quad (\text{N/mm}^2) \quad (1)$$

などと表すこともできる。 C は炭素量(%), T は焼もどし温度(℃)である。この回帰式による推定値の標準誤差は4.2%であるから、たとえば95%確からしい下限値は計算値から標準誤差の1.96倍、すなわち8.2%を減じて考えればよいことになる。類似の関係式を他の機械的特性値についても同様に導くことができる。¹⁾

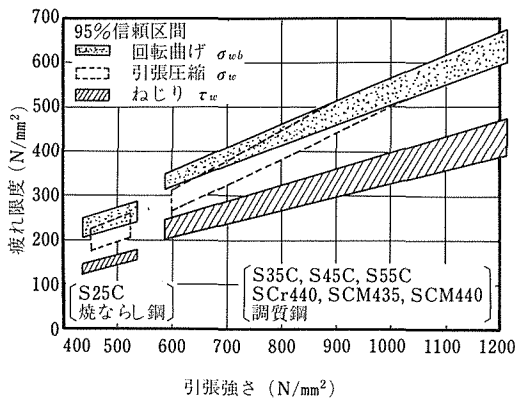


図6 両振り疲れ限度と引張強さの関係

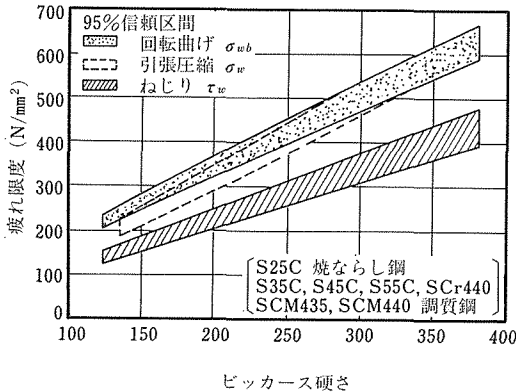


図7 両振り疲れ限度とビッカース硬さの関係

図6, 7は各種応力形式における両振り疲れ限度と引張強さ, またはビッカース硬さの関係をまとめたものである¹⁾。引張強さに関しては焼ならし鋼と調質鋼に対する傾向が異なるが, ビッカース硬さに関しては両者が同一分散帯に入る。なお回転曲げ疲れ限度は両振り引張圧縮疲れ限度より一般に高目であるが, それは疲れ強さ500N/mm²以下の材料についてであって, それより高強度側では両者は一致することがわかる。図中の各曲線を数式表示すれば以下のようである¹⁾ (応力はN/mm²表示)。

まず引張強さ基準では調質鋼について,

$$\sigma_{wb} = 0.993 \sigma_B^{0.911} \quad (\text{誤差} 2.9\%) \quad (2)$$

$$\tau_w = 1.762 \sigma_B^{0.934} \quad (\text{ } \text{ } 4.7\%) \quad (3)$$

$$\sigma_w = 6.378 \sigma_B^{1.178} \quad (\text{ } \text{ } 3.7\%) \quad (4)$$

ビッカース硬さ基準では,

$$\sigma_{wb} = 2.254 H_V^{0.948} \quad (\text{誤差} 3.2\%) \quad (5)$$

$$\tau_w = 0.946 H_V^{1.030} \quad (\text{ } \text{ } 4.8\%) \quad (6)$$

$$\sigma_w = 1.202 H_V^{1.119} \quad (\text{ } \text{ } 4.4\%) \quad (7)$$

鋼種ごとの回転曲げ疲れ限度の数値については前出表6にまとめている。

次に図8に疲れ限度線図を示した¹⁾。この場合, 試験数はあまり多くないので, ここでは引張強さをパラメータとして統計的に求めた平均の関係を示してある。調質鋼についての疲れ限度線の勾配は-0.260であった。

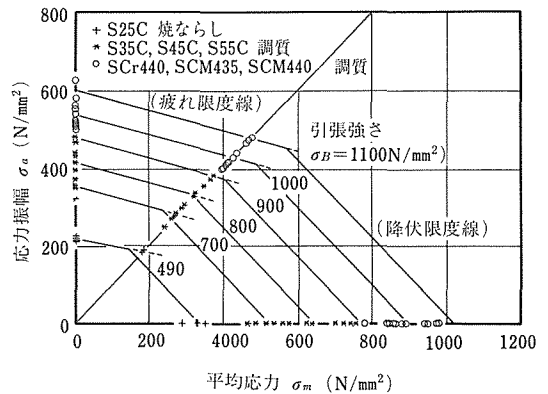


図8 引張強さをパラメータとした10⁷疲れ強さ線図

低サイクル疲れ試験の結果その他については次節でふれる。

3. 3. 考 察

表4に示した9鋼種, 101チャージについての各種試験結果を通覧すると, ちょうど図3, 4などに象徴されるように, 各社で製造されているこの種の鋼材の各種の機械的性質相互間の関係には, 極めてばらつきが少なく, 非常によく揃っていることがわかる。疲れ特性に関してもこのことは同様であって, それは図6, 7などに見られるとおりである。特に疲れ強さに関する図6の整理に関しては, 過去に行われたこの種の実験結果のまとめ¹⁾と比較すると一般に高目⁵⁾と成っており, 高強度材での疲れ強さの差が大きいようである。

一般に平滑試験片の疲れ限度は微小き裂の発生及び伝ば条件で定まると考えられる。既に述べたように本実験の範囲で疲れ限度と静的強さに極めてよい対応関係が見られたということは, 微小き裂の発生, 伝ば条件が何らかの意味で静的強度と関連性をもつものであることを示している。また一般に疲れ限度近傍におい

て試験片表面に停留き裂が存在することが知られており、疲れ限度が表面欠陥などに敏感に依存するという事実は、き裂伝ばの開始条件も疲れ限度に関与していることを意味している。このような立場から、ここでは微小き裂の発生を支配すると考えられるひずみ繰返し下の疲れと、疲れ限度付近の応力で破壊した試験片破面のフラクトグラフィ的調査結果をもとに考察を試みる。

3. 3. 1. 低サイクル疲れ特性^{2), 7)}

図9は繰返し応力ひずみ特性を示したもので、S35C 600℃ 調質鋼についての例である。実線の曲線は振幅増減法⁸⁾により求めた繰返し応力ひずみ曲線で、一定ひずみまたは荷重振幅下で得られた応力ひずみ関係を示すプロットと良く合っている。この場合、静的引張りによって得られる加工硬化曲線（一点鎖線）を左に外挿した破線の曲線は、降伏現象をとり除いた応力ひずみ関係を表しているが、これは実線の繰返し応力ひずみ曲線とはほぼ重なっており、この鋼種がひずみ繰返しに対して硬化も軟化もせず、安定していることを示している。²⁾ これに対し S25C, S45C 焼ならし鋼では繰返し硬化、SCr, SCM, SMn などの調質鋼では繰返し軟化が認められた。

一方、ひずみ制御試験から得られた全ひずみ振幅と破壊繰返し数の関係を図10に示すが、全鋼種を含めて

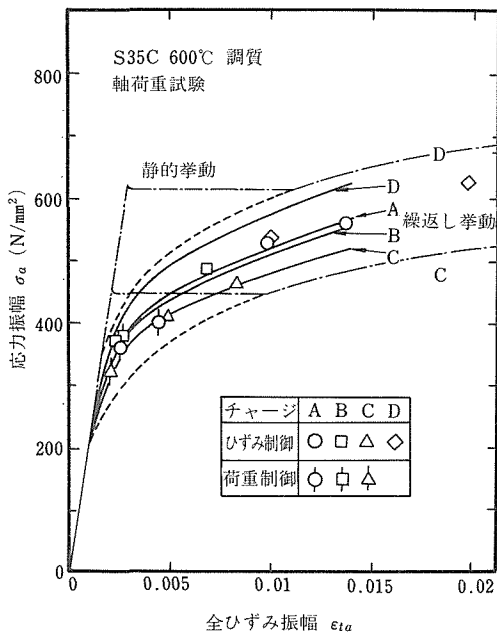


図9 S35C鋼の繰返し応力ひずみ特性

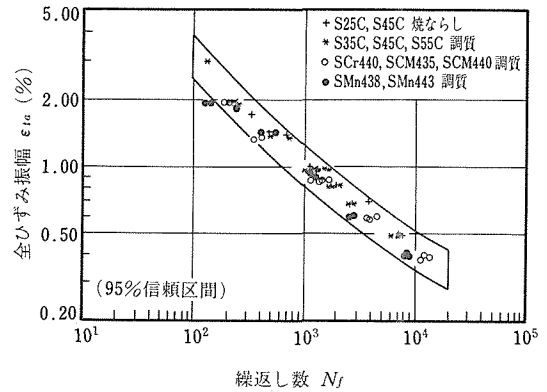


図10 低サイクル疲れにおける全ひずみ振幅と破壊繰返し数の関係

もそのばらつき幅は比較的小さく、同一寿命を与えるひずみ値の95%信頼区間幅は1.5倍程度でしかない。

低サイクル疲れ試験結果から塑性ひずみ振幅 ϵ_{pa} と寿命 N_f の関係を

$$\epsilon_{pa} = C_p / N_f^{k_p} \quad (C_p, k_p: \text{定数}) \quad (8)$$

のように求め、これを塑性ひずみに関する繰返し応力ひずみ曲線の式

$$\sigma_a = C_0 \epsilon_{pa}^{n_0} \quad (C_0, n_0: \text{定数}) \quad (9)$$

に代入すると、応力振幅 σ_a と N_f の関係、すなわち S-N 曲線の式が得られる。このようにして低サイクル特性から推定した S-N 曲線は、実験範囲では高サイクル試験結果をかなり良く予測しており²⁾、繰返し軟硬化しない安定鋼で最も良い結果が得られた。また低サイクル領域における鋼種やチャージ間の強さの大小関係は、疲れ限度も含め高サイクル領域の強さの大小関係と非常に良い対応が認められた²⁾。

図11は式(9)で $\epsilon_{pa} = 0.2\%$ として求めた繰返し降伏応力 σ_{yc} と 10^7 両振り引張圧縮疲れ強さの関係を示す。焼ならし鋼と調質鋼で少し傾向が異なるが、両者は良い対応関係にあり、上述のことと合わせると、材料の疲れ強さが基本的に繰返し変形に対する強さにより定まっていると考えられる。そして本実験範囲で鋼種によらずほぼ、

$$\sigma_{yc} = 0.611 \sigma_B \quad (10)$$

という関係にあった²⁾ことが、図6に示された対応関係の理由であったことが理解される。

以上の検討から、同一鋼種に同一熱処理を施したときのチャージ間の疲れ強さの差は、たとえば図5からもわかるように、基本的に化学成分の差その他による

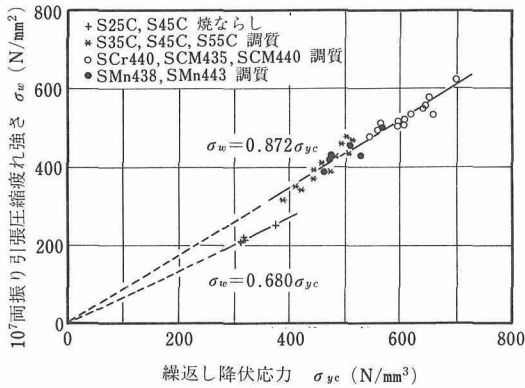


図11 10^7 回振り引張圧縮疲れ強さと繰返し降伏応力の関係

焼入焼もどし性の違いに基づく、繰返し変形に対する強さの差に第1の要因があると考えられる。

3. 3. 2. フラクトグラフィ的検討

図6や図7に示された疲れ強さは、しかしながら同一静的強さの材料についても若干のばらつきがあることを示している。いま、ビッカース硬さに対する回転曲げ疲れ限度の比を調べてみると、実験範囲で図12のような頻度分布が得られる。すなわち大部分の材料は比1.7を中心に集まっているが、1.6以下のものも少なからず見られる。

このような鋼のS—N曲線を検討すると図13のようである。すなわち硬さがほぼ等しい同一鋼種、熱処理の2チャージにおいて、チャージKは破壊確率10%、50%に対するP—S—N曲線の差からわかるように、強さが高くばらつきも小さいのに対し、チャージDは

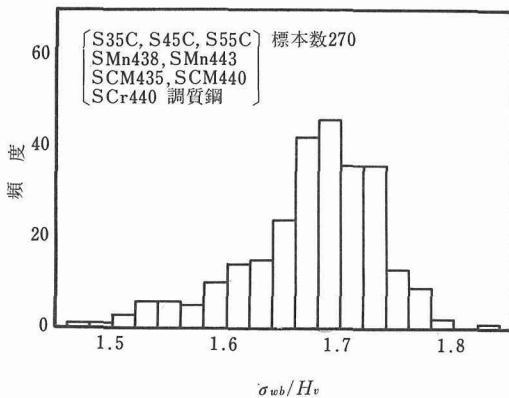


図12 疲れ限度比 σ_{wb}/H_v の頻度分布

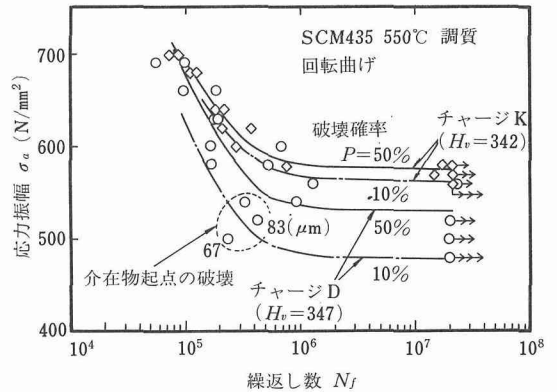


図13 非金属介在物の差によるP—S—N曲線の差
図中の曲線はプロビット法により求めた³⁾

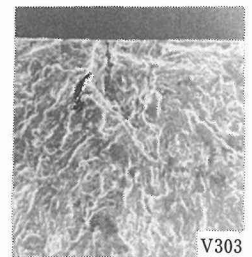
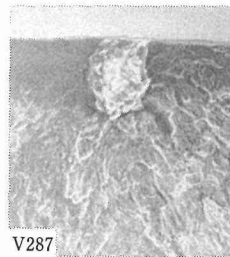
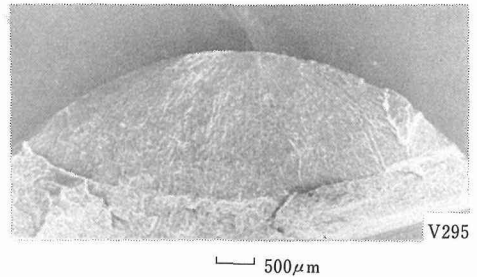


写真1 疲れ破面の起点に認められる介在物の例(S35C調質)

- (上) マクロ破面
- (下左) 起点部の拡大視
- (下右) その反対破面

ばらつきが大きく平均強さも低い。この場合、チャージDには破線で囲んで示したように、試験片の中に介在物起点の破壊を生じたものがあつたため、このような差を生じたと考えられ、仮りに破線部分のデータが無かったとすると、両チャージのデータにそれほど大きな相違は無いとみてよい。

写真1は疲れ破面に認められるこのような介在物の

例で、写真下左に丸味をおびた介在物、下右にそれが抜け出た丸い凹みが観察される。本実験範囲ではこのような介在物起点の破壊が炭素鋼で38%、Mn鋼で63%、Cr及びCr-Mo鋼で86%のチャージに認められ、その大きさが約45 μ m以上の場合には明らかに疲れ限度比の低下が認められた⁹⁾。

一般に疲れ破壊過程は、まず試験片表面に繰返し γ り変形による微小き裂を生じ、これがある大きさに成長した後にモードI型のき裂として伝ばしていくものと考えられる。疲れ限度付近におけるこのような第I段階き裂の限界寸法は金属組織や強さレベルと関連して定まるものと思われるが、それより大きな介在物が存在すれば疲れ強さは低下してくると考えられる。すなわち本実験において介在物起点の破壊を生じなかった材料においても、疲れ限度付近では繰返し γ り変形によるき裂が45 μ m程度に達して伝ばを開始するという条件にあったと考えられる。

このような第I段階き裂が第II段階き裂として伝ばを開始する条件は弾塑性破壊力学的に取扱うことができ、これによりき裂の限界寸法と作用応力の関係を求めたところ、介在物寸法の増加と共に疲れ限度が低下する観察結果を極めて良く説明することができた⁹⁾。

3. 4. 小 括

JIS 機械構造用炭素鋼、Mn鋼、Cr鋼、Cr-Mo鋼について合計9鋼種、101チャージを採取し、いずれも標準試験法に基づく各種試験を実施した。これらは現在国内で使用されている機械構造用鋼として最も代表的なものであり、今回得られた各種特性値は、いわゆる標準参照データとして今後広く利用され得べきものと考えられる。計画により得られたデータはすべて金材技研疲れデータシートとして広く国内外に公表したほか、これらの有効利用を図るべく、データの解析、編集を行い解説を付した「金材技研疲れデータシート資料1¹⁾」を出版した。

本報には昭和54年度までに得られた主な結果をまとめたが、明らかにされた諸点のうち特に強調される点は以下のようである。

1) 本報にまとめた種類の鋼については、適正に管理された条件で一定の熱処理を行った場合の疲れを含めた各種機械的性質相互の関係は、わずか数%のばらつき範囲内に入る。この意味で引張強さや硬さなどの比較的簡単に得られる機械的性質から他の性質を推定することは実際面でかなり有効と考えられるが、そのような単純な関係が更に広範囲の材料について成立するかどうか、今後ともデータの蓄積を充実する必要がある。

ある。

2) 疲れ強さは基本的に材料の繰返し変形強さにより定まると考えられるが、その意味で低サイクル疲れ特性は重要である。この分野でのデータの蓄積は多くないので、今後充実の必要がある。

3) 同一鋼種に同一熱処理を施した場合のチャージ間の疲れ特性のばらつきは、20mm程度の棒材に関する限り規格範囲で数%に留まり、それは基本的に化学成分の差に基づく焼入焼もどし性の違いにより材料の繰返し変形強さに差を生ずるためと考えられる。

4) 本実験の範囲で45 μ m以上の大きさの介在物を含む材料は疲れ限度が低下する傾向が認められた。この大きさは材料の疲れ過程で、第I段階の γ り型き裂が第II段階き裂として伝ばを開始する限界条件と関連して定まると考えられ、その意味で今後はき裂伝ばの下限界などに対する検討も重要と考えられる。

5) 以上の諸試験、並びにそれから抽出一般化された知見はすべて常温、大気中での材料の力学的挙動に関するものである。現実には機械や装置の構成材料は腐食など環境の影響下で予想外に早期の破壊を生ずることが問題と考えられ、大気中での特性がかなり明らかにされた現在、環境中での材料強さの信頼性確保に向けて研究を展開する必要がある。

4. 溶接継手の疲れ強さ

4. 1. 溶接継手の疲れ寿命特性

4. 1. 1. 実験方法

疲れ寿命試験は、油圧式疲れ試験機を用い、室温大気中にて応力比（最小応力を最大応力で除した値）が零の軸荷重を加えて行った。計画の前半では溶接継手の軸荷重疲れ試験方法を標準化するための資料を得ることを目的とし、試験片寸法等が疲れ寿命特性に与える影響を調べた。後半では前半で得られた結果をふまえ、試験片寸法を固定し、疲れ寿命特性に与える溶接法の影響を調べた。前半の計画は、データシート作成業務開始時にすでにあった溶接継手の疲れ試験方法に関する規格¹⁰⁾が、疲れ試験機の性能向上に伴う試験の多様化、試験片の大形化等に、充分対処し得なくなりつつあったことから行った¹¹⁾ものである。すなわち、疲れ試験部に設置された計画開始当時としては高性能、大荷重容量の疲れ試験機を用い、試験条件のうち、板厚、板幅、試験速度及び試験機差という因子を取り上げて調べた。

表7～9はこれらの因子の組合せの概要を示すもので、継手形式は突合せ、リブ十字すみ肉（荷重非伝達

表7 突合せ溶接継手の試験条件

鋼 種	SM 50B																			
板 厚 t (mm)	9									20						40				
板 幅 W (mm)	25			50		100	160		25		50		100		160	25	50		100	
試験速度 (Hz)	1	10	100	1	10	100	1	10	1	100	1	100	1	100	1	1	1	10	1	
鋼 種	SM58Q									HT80										
板 厚 t (mm)	9					20					9					20				
板 幅 W (mm)	25		50		100	25		50		100	25		50		100	25		50		100
試験速度 (Hz)	10	100	10	100	10	10	100	10	100	10	10	100	10	100	10	10	100	10	100	10

注) 溶接法は被覆アーク溶接法を用いた。

表8 リブ十字すみ肉溶接継手の試験条件

鋼 種	SM50B								
板 厚 t (mm)	9			20				40	
板 幅 W (mm)	25	50	100	50		100	160	100	
リブ厚 t_1 (mm)	9	9	9	9	20	9	9	9	40
試験速度 (Hz)	10	100	100	10	10	10	10	1	1

注) 溶接法は被覆アーク溶接法を用いた。

表9 十字溶接継手の試験条件

鋼 種	SM50B							
板 厚 t (mm)	9				20			
板 幅 W (mm)	100				100			
のど厚 a (mm)	5.7	8.5	11.3	8 *	12.7	18.4	24	13.5*
試験速度 (Hz)	10	10	10	10	10	10	10	10

注) 溶接法は被覆アーク溶接法を用いた。

- * 十字K開先完全溶込み溶接継手、他はリブ十字すみ肉溶接継手。

十字すみ肉) 溶接継手を中心としたが1部の条件では十字(荷重伝達十字すみ肉)溶接継手も用いた。試験片の形状は図14に示すものである。A形は母材の試験に使用し、溶接継手ではB形及びC形のたんざく形を使用した。たんざく形の場合、つかみ間隔は余盛幅に板幅の2倍を加えた値とした。疲れ試験機はすべてロードセルを有する油圧式の疲れ試験機で、荷重容量は±1.5MN、±500kN、±300kN及び±200kNの4台であり、試験荷重は3 1/2桁のデジタルボルトメータにより振幅値及び平均値を読み取れるようにしたものである。また、荷重検定はWES1102の疲れ試験機の動的検定方法¹²⁾に従って行っている。

計画の後半で行った溶接施工法の影響を調べる試験(表10)では、疲れ試験片の板厚は20mm、板幅は50mmと固定し、試験速度は基本を10Hzとし、 2×10^6

回以上で30ないし100Hzを採用した。なお、全自動溶接により施工したガスメタルアーク溶接とサブマージアーク溶接では、溶接止端部が滑かで応力集中係数が小さくなることが予想され、たんざく形試験片を採用した場合チャック部からき裂が発生し、溶接継手の試験とならない恐れが大きかったため、A形の試験片を採用した。

供試材料は、溶接構造用として使われるSM50B、SM58Q、HT80鋼とし、国内の代表的な製造会社の通常の製品の中から採取した。各鋼に対する詳しい製造履歴などについては該当するデータシート(Nos. 5, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21)に記載されている。

紙面の都合上、詳しい溶接施工条件を提示していないが、すべての溶接施工は疲れデータシート懇談会の検討会第2分科会のメンバー会社によって標準的な溶

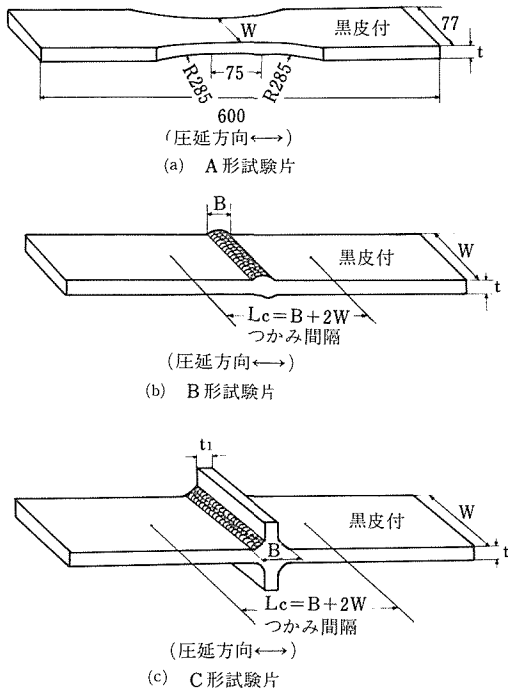


図14 溶接継手疲れ試験片形状

接施工条件の範囲で行われた。また、溶接施工が完了した時点でX線透過検査が行われた。溶接継手試験片は、X線検査結果により1級以下の溶接欠陥が見出された部分を除外して削り出したものである。また、試験片の機械加工が完了した後、角変形等を測定し、角変形が1m当り7.5mm以上となった試験片は、データシートとして採用しないようにした。さらに、疲れ試

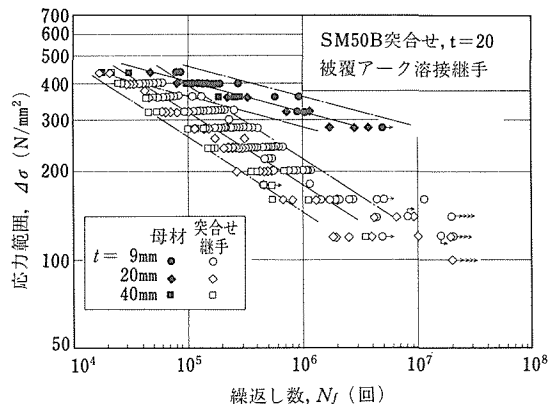


図15 SM50B鋼突合せ溶接継手の疲れ寿命特性

験に先立ち、余盛形状をシリコンゴムにより形取りしておき、後でこれを切断して20倍の投影機により拡大し、余盛止端形状の各種パラメータを測定した。

4. 1. 2. 実験結果及び検討

図15～18は疲れ寿命特性を示す結果の例である。図15から、長寿命域になるほど溶接継手の疲れ強さが母材のそれに比し劣ることがわかる。また、板厚の変化が疲れ強さに影響をおよぼしていることがわかる。はじめに取り上げた表7～9の試験条件因子のうち、疲れ試験結果に明らかに影響をおよぼしたものは板厚のみであって、他の因子すなわち板幅、試験速度、試験機差は疲れ寿命特性に影響をおよぼしていないことが統計的に確認¹³⁾され、これらの因子が疲れ試験方法の規格に於て値を定める必然性がないことを明らかにし

表10 各種溶接法による突合せ溶接継手の施工条件

鋼 種	SM50B												
板厚 t (mm)	20												
溶 接 法	被 覆 ア ー ク					ガスメタルアーク					サブマージアーク		
姿 勢 又 は ガス 混 合 比	横 向	下 向			立 向	CO ₂ : 100			CO ₂ : 20 Ar : 80	CO ₂ : 10 Ar : 90	下 向		
入熱量(kJ/cm)	17	18	21	24	26	15	30	45	30	30	20	45	70
鋼 種	HT80												
板厚 t (mm)	20												
溶 接 法	被 覆 ア ー ク					ガスメタルアーク					サブマージアーク		
姿 勢 又 は ガス 混 合 比	横 向	下 向			立 向	CO ₂ : 10 Ar : 90	CO ₂ : 15 Ar : 85	CO ₂ : 20 Ar : 80			下 向		
入熱量(kJ/cm)	17	18	21	24	26	23	23	15	23	30	20	32	45

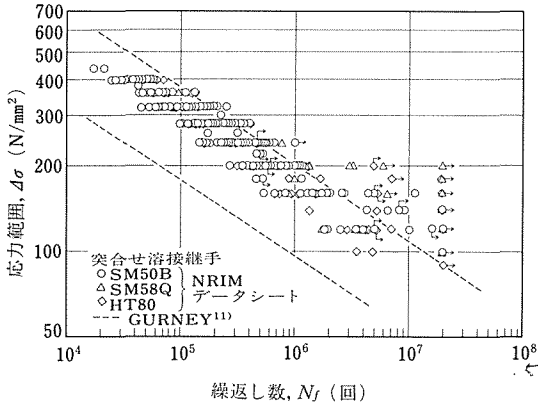


図16 SM50B, SM58Q, HT80鋼の突合せ溶接継手の疲れ寿命特性

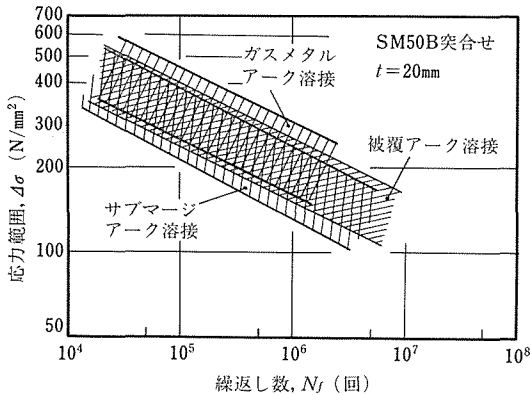


図17 溶接施工法ごとの疲れ寿命特性の95%信頼区間

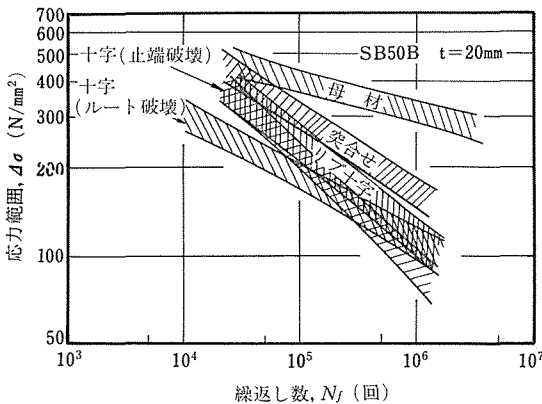


図18 継手形式ごとの疲れ寿命特性の95%信頼区間

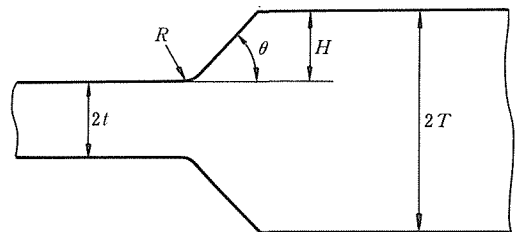
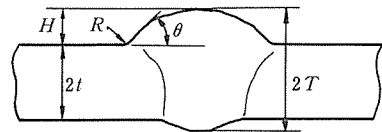
た。

図16は、表7に示した試験の結果をすべてプロットしたものであるが、鋼種の影響は顕著には現われていない。なお、図中に破線で示した帯は、Gurneyら¹³⁾がサブマージアーク溶接突合せ継手について収集したデータから求めた95%信頼区間を示している。当試験で得られたデータは帯の上側にあり、かつ信頼区間より上側に疲れ限度が現われる傾向を示している。両者の比較から、当データシート作成計画で試験対象としたような厳密な検査を通過したような溶接継手に対してはGurneyよりも疲れ設計応力を高く定めても良いことが推察される。

図17は、溶接法による疲れ寿命特性の差を見るために、各溶接法で作られた突合せ溶接継手の試験結果に対する95%信頼区間を示している。これから、ガスマタルアーク溶接法によって作った継手がわずかに強くなる傾向が読みとれる。

図18は、各種の継手形式ごとのデータに対する95%信頼区間を示している。図15から図18を通して眺めると、継手形式の影響が最も顕著に現われていることがわかる。

図16で鋼種の影響があまり顕著でないことが示されたので、疲れ強さを支配する因子として余盛止端部の



$$K_t = 1 + \left\{ \frac{1 - e^{-0.90\sqrt{T/H} \cdot \theta}}{1 - e^{-0.90\sqrt{T/H} \cdot \pi/2}} \right\} \left(\frac{1}{2.8} \frac{T}{t} \cdot \frac{H}{R} \right)^{0.65}$$

図19 余盛形状の各種パラメータと応力集中係数算出のためのモデル化及び計算式

形状変化に基く応力集中の寄与が大きいことが予見された。そこで、図19に示す各種パラメータを測定し、図中に示す西田-Heywoodの式¹⁴⁾に値を代入することにより応力集中係数 K_t を算出した。図20はその結果である。この場合、各プロットは、破断後の疲れ破面を実体顕微鏡で観察し、疲れき裂発生点と思われる点を含む断面について余盛形状の各種パラメータを測定し計算した値に対応する。従って、1試験片当たり1個以上の測定点が含まれている場合がある。図から明らかに板厚が大きな突合せ継手では、応力集中係数が大きくなっていることがわかり、図15で示された疲れ寿命特性の変化は余盛形状に起因しているという考えを支持しているようである。なお、個々の試験片ごとの疲れ強さと余盛形状に基く応力集中係数の相関を見ると、相関係数は0.34となり、¹⁵⁾余盛形状によって疲れ強さの変動の1割程度しか説明がつかない。一方、各継手形式、板厚ごとに同一S-N条件ごとの試験片すべての平均として求めた応力集中係数と、各S-N条件ごとに求めたS-Nの回帰直線が 5×10^5 回の寿命と交差する点として求めた 5×10^5 回疲れ強さの関係を示すと図21のようになり、寄与率からわかるように疲れ強さ変動の7割程度までが応力集中係数で説明可能であった。¹⁵⁾以上述べたように、疲れき裂発生点と思われる断面の応力集中係数と疲れ強さが個々の試験片に対してはむしろあまり対応せず、S-N条件ごとにま

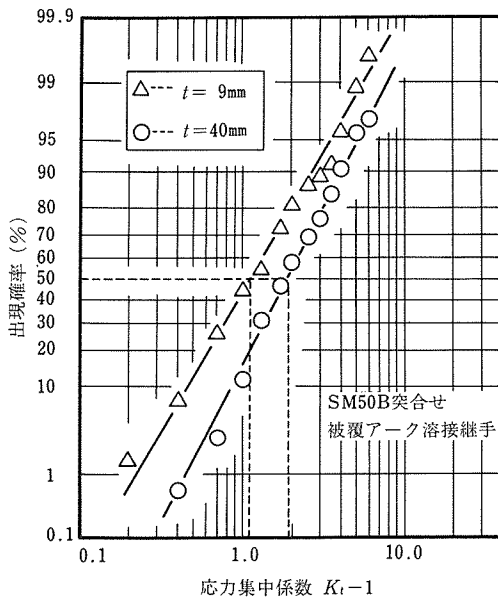


図20 板厚の違いによる応力集中係数の差異

とめた平均値で扱った方が両者の対応が良く成立した。この理由は次のようであろう。すなわち、個々の試験片でのき裂発生点と思われる断面の数は少数であり、S-N条件ごとにまとめて考える場合は試験片数も多く測定断面も多いので、余盛止端部の形状をモデル化する場合に生ずる測定誤差のばらつきが平均化されて

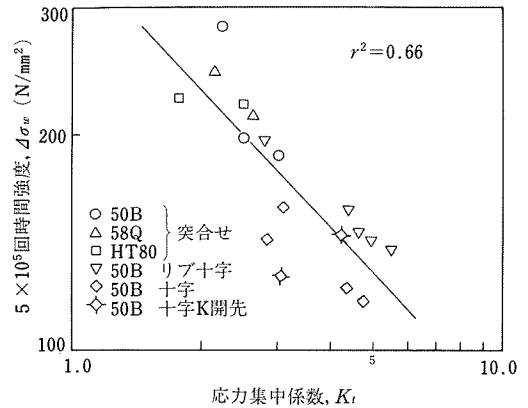


図21 各継手形式、板厚ごとに同一S-N条件ごとの平均値として求めた応力集中係数と 5×10^5 回疲れ強さの関係

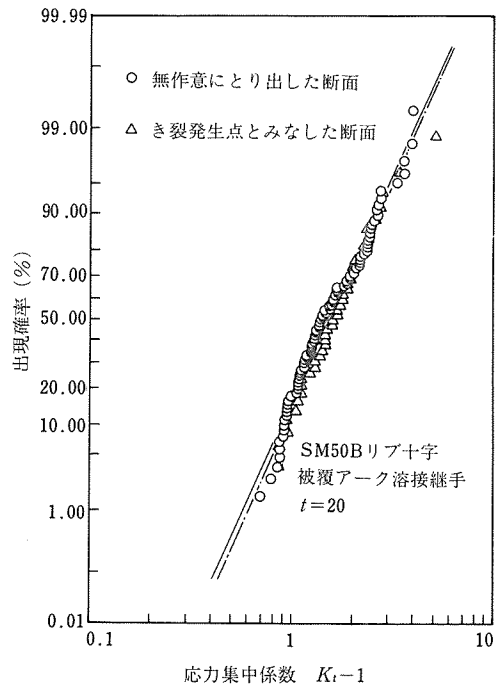


図22 き裂発生点と思われる断面及び無作為にとり出した断面についての K_t を同一S-N条件に対して求めた結果

上述のような結果となったのであろう。なお、図20、21及び図22の K_t を求めるには、複雑な余形状をモデル化するためのパラメータを同一基準により測定する訓練を積んだ測定者が測定を行った。しかし、訓練を積んでいない測定者では、 K_t の平均値が5割程度異なる場合があるので、 K_t の値を吟味せずに比較することは危険を伴うので注意が必要である。なお、き裂発起点と思われる断面と無作為にとり出した断面についての応力集中係数を同一 $S-N$ 条件に対して求めた結果の1例を図22に示してある。この例では両断面での K_t には有意差が認められない。

4. 1. 3. 小 括

溶接継手試験片を用い、応力比が零の軸荷重疲れ試験を行い、試験条件因子が疲れ寿命特性におよぼす影響を調べた。その結果、試験片板幅、試験速度及び試験機差は統計的には疲れ寿命特性に影響を与えないことが確認された。この結果は最近の試験機の高性能化、大型化に対処できるような溶接部の片振り引張り疲れ試験方法としては問題のあった JIS Z 3103 の改正のための資料として使用され、既に改正案¹⁶⁾がまとめられた。

疲れ寿命特性に影響をおよぼす因子として残ったものは板厚及び溶接施工法であり、いずれも余盛止端部の形状変化に起因する応力集中係数を介して疲れ寿命特性に影響を与えていると思われる。そこで、今後の問題として応力集中係数を大きく変化させる継手形式因子を取り上げたデータシートの作成、溶接欠陥を含む継手のデータシートの作成も要望されている。また、最近は機器の大形化につれて、使用される材料の板厚が100～300mm程度にも及んでおり、溶接施工の経済性を考えナローギャップのサブマージアーク溶接や電子ビーム溶接が行われている。そこで、このような厚板の試験を200～500kNの疲れ試験機で行えるように、厚板の曲げ疲れ試験法を確立するための試験研究を行う必要があろう。

4. 2. 溶接継手の疲れき裂伝ば特性

4. 2. 1. 実験方法

実験に用いた材料は板厚20mm、熱間圧延のままの溶接構造用圧延鋼SM50B及び溶接構造用800N/mm²級高張力鋼である。溶接施工は、各鋼種ごとに被覆アーク溶接法、ガスマタルアーク溶接法、サブマージアーク溶接法による合計5種類の溶接施工条件(表11)により行った。疲れ試験片は図23に示すものであり、疲れき裂伝ば経路が溶接金属(WM)と溶接熱影響部(HAZ)の2種類になるように、溶接条件ごとにそれぞれ2本の試験片を作成した。また、母材については、図23と外形寸法が同一の試験片を削り出して用いた。疲れ試験は、いずれも室温大気中にて応力比零の条件で行った。用いた疲れ試験機は、±400kNのサーボ油圧式疲れ試験機で、繰返し速度は1～60Hzであった。

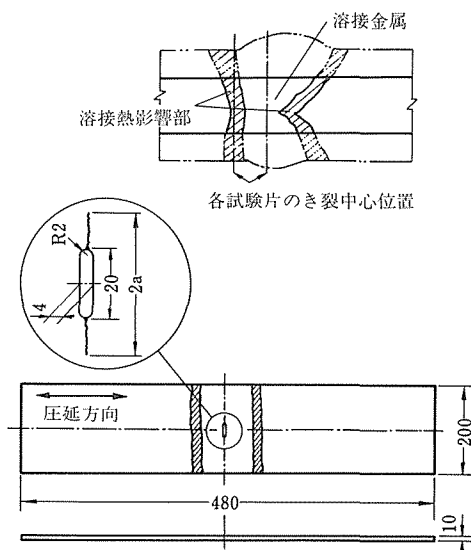


図23 溶接継手の疲れき裂伝ば試験片形状

疲れき裂伝ば速度 da/dn は、疲れき裂が切欠底からおよそ10mm程度伸びてから測定を始め、 da/dn がおよそ 10^{-4} mm/回程度から疲れき裂伝ばに対する応力拡大係数の下限界値 ΔK_{th} に至るまで、荷重振幅を5～10

表11 疲れき裂伝ば試験に用いた突合せ溶接継手の溶接施工条件

鋼 種	SM50B					HT80				
	被覆アーク	ガスマタルアーク	サブマージアーク			被覆アーク	ガスマタルアーク	サブマージアーク		
溶 接 法	被覆アーク	ガスマタルアーク	サブマージアーク			被覆アーク	ガスマタルアーク	サブマージアーク		
姿 勢 又 は ガ ス 混 合 比	下 向	CO ₂ : 100%	下 向			下 向	CO ₂ : 20% Ar : 80%	下 向		
入熱量 (KJ/cm)	21	30	20	45	70	21	23	23	32	45

%ずつステップ状に減じながら試験し、き裂長さ増分 δa をそれに要した繰返し数 δn で除して求めた。なお、き裂長さの測定は平均荷重を保持し荷重振幅のみを零とした状態で20倍の読取顕微鏡の標線をき裂先端に合せることにより0.01mmの精度で行った。1荷重ステップ当りの測定回数は3回とし、1測定当りのき裂長さ増分は原則として0.1mm以上となるようにした。3回の測定値のうちの少くとも後2回の測定値は偏差が25%以内の範囲で一致し、測定順序による系統的な変化は見られず遅延効果の影響を受けたデータではないとみなせたので、データとしては後2回の測定値のみを採用した。また、 da/dn が 2×10^{-8} mm/回以下に到達したときの ΔK を ΔK_{th} とし、これに到達したのち、さらに荷重をステップ状に増加させながら試験片が破断するまで da/dn と ΔK の関係を求めた。なお、荷重増加の場合には1荷重ステップ当りの測定回数は2回とした。 da/dn が極めて速い領域では、試験片残り断面の降伏が生ずる場合があり、このような場合には、ASTM E647-78Tの規定¹⁷⁾を満足しないデータを棄却した。

4. 2. 2. 実験結果及び検討

図24は被覆アーク溶接法によって製作したSM50B鋼突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性の1例(入熱条件21kJ/cm)である。図中左上の挿入図はき裂長さの増

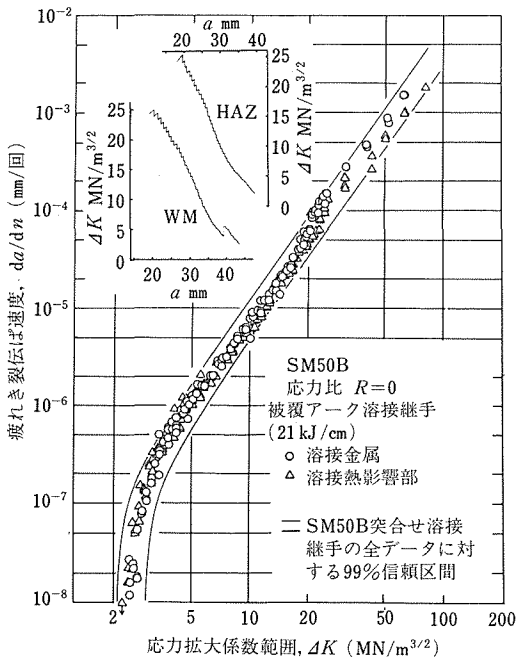


図24 SM50B鋼突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性

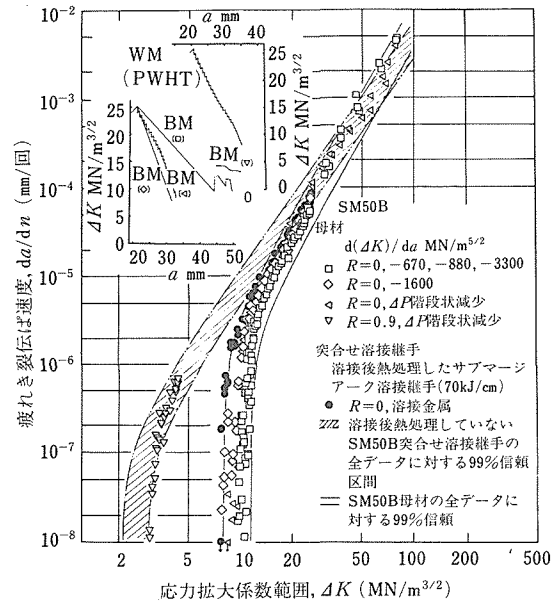


図25 溶接継手と母材の疲れき裂伝ば特性

加に従い、 ΔK をどのように減じて行ったかを示すものである。2本の実線で示した領域は、この材料について表11に示した他の4溶接施工条件で製作した突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性を含めた全データに対する99%信頼区間を示している。この図からもわかるように、溶接継手の疲れき裂伝ば特性はき裂が伝ばする部位の違い、(WMとHAZの違い)によらずほぼ等しい。また、溶接法、入熱条件等の溶接施工条件の変化も大きな影響を与えないことが、SM50B鋼突合せ溶接継手の全データに対する99%信頼区間とプロットの広がりに対峙することにより判定できる。突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性と母材の伝ば特性の関係を検討するために図25を示した。ハッチングを施した帯は図24に示した溶接後熱処理していないSM50B鋼突合せ継手の疲れき裂伝ば特性の全データに対する99%信頼区間である。これに対し2本の実線で囲まれた帯及びこの内側に含まれる白抜き印のデータはそれぞれ母材の疲れき裂伝ば特性の全データに対する99%信頼区間と実測値のプロットである。母材の疲れき裂伝ば特性は ΔK_{th} に近づくほど溶接継手のそれに比べ優れる傾向がみられる。溶接継手と母材の疲れき裂伝ば特性のこのような相異は、母材に平均応力を加えた場合に現われる相異と非常に類似している¹⁸⁾。

▽印は応力比を0.9として実験した母材の結果で、溶接継手の疲れき裂伝ば特性とほぼ一致している。応

力比が高い場合、疲れき裂先端が閉口し難くなる¹⁹⁾ということが一般に認識されるようになって来ており、これを確認する方法として疲れき裂開閉挙動——荷重とき裂開口変位に対する信号の関係を描き、この関係に現われる非直線性がき裂閉口を意味する——の測定¹⁹⁾が広く行われるようになってきている。そこで、 ΔK_{Ih} に於てこの疲れき裂開閉挙動を観測した。図26(a)は溶接継手、図26(b)は母材のき裂開閉挙動を示している。溶接継手の場合、荷重の全範囲にわたって直線関係を示し、き裂が全荷重範囲にわたって常に開口していること、すなわち、溶接継手ではき裂先端の溶接残留応力によりあたかも高い応力比の試験を行っているかのようなき裂開閉挙動を示している。これに対し、母材の場合、小さな荷重の領域で直線が右へ曲がる傾向、すなわちき裂が口を閉じることににより実断面積が増し、ばね定数が高くなったと同じ挙動を示している。き裂が口を閉じると、き裂先端には応力集中が起こらず、口が開いている状態での単位荷重当りのひずみ変化に比し無視し得るほどのひずみ変化しか示さなくなる。

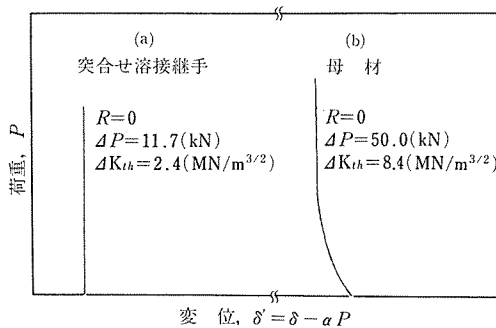


図26 ΔK_{Ih} に於ける疲れき裂開閉挙動
(δ : 伸び計出力, α : 比例定数)
(P : 荷重)

すなわち、口を閉じている状態での荷重変化はき裂先端に何等損傷を与えないと見なせることになる。従って、き裂伝ばに有効に作用する荷重範囲は、全荷重範囲に比して小さい、き裂が開いて直線関係を示す部分のみとなる。このため母材では、実際に変動している荷重範囲より小さな荷重範囲しかき裂を伝ばさせるために有効に作用していないこととなり、外荷重の変動範囲が大きてもき裂は伝ばしなくなるため、 ΔK_{Ih} は大きく測定されたものと考えられる。

以上のように、溶接継手の ΔK_{Ih} が母材のそれに比し小さくなるのは、残留応力による応力比効果が原因であると推察された。実際に溶接継手試験片に存在す

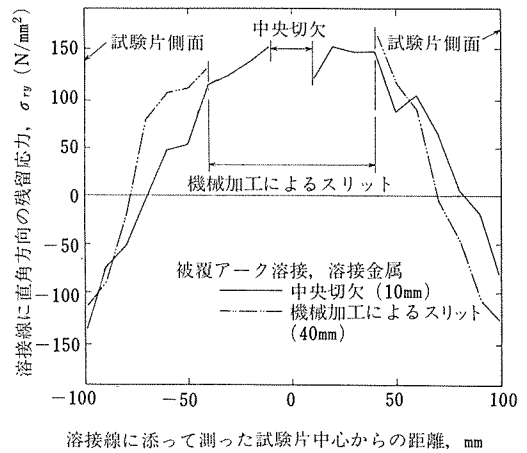


図27 溶接残留応力の分布

る残留応力の分布を $C_T K_a$ 線の平行ビーム X 線による $\sin^2 \varphi$ 法により測定した結果が図27である。試験開始前の状態を表す実線を見ると、板幅中央で引張り、板端で圧縮応力となっている。また、き裂が成長することにより残留応力分布が再配列するのを模擬するため鋸歯でスリットを入れた後の状態を表す二点鎖線でも、スリット先端付近で引張り、板端で圧縮という傾向を示している。これらのことから、中央き裂試験片ではき裂先端には常に引張りの溶接残留応力が働き、これが平均応力と同一作用をすることにより、き裂が全荷重範囲にわたって開口し、 ΔK_{Ih} を引き下げていると考えることができる²⁰⁾。

なお、昇温及び冷却速度を $35^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下とし、 630°C で13時間保持することにより溶接後熱処理を行い残留応力を解放した試験片によるデータを図25に黒丸で示した。プロットは、ほぼ母材の疲れき裂伝ば特性と一致し、母材と溶接後熱処理していない溶接継手の疲れき裂伝ば特性の相異が、溶接残留応力に起因しているとする考えを裏付けている。

実際に疲れき裂伝ばが問題となるような場所での溶接残留応力残留応力が、必ずしも引張り側であるとは限らないが、中央切欠試験片により得られた有効応力拡大係数比 U が1であった当試験結果は最も安全側のデータとなっている。すなわち、疲れき裂が伝ばする部位の溶接残留応力が圧縮側であれば、残留応力の存在しない母材の疲れき裂伝ば挙動より溶接継手のそれの方が優れることになり、このような場合に疲れデータシート No.21 に与えた値を用いることは安全すぎる事となる。しかし、一般には、溶接残留応力がどの

ようになっているかは明らかでない場合が多いので、疲れデータシートの値で設計や定期検査基準を計算することが破壊事故を防ぐことになろう。また、溶接後熱処理によって残留応力を解放することにより、母材のデータで計算するという手法も有効な場合がある。なお、圧縮の残留応力が存在することが確実な場合に、溶接後熱処理することは、疲れき裂伝ば特性に注目する限り避けるべきである。

4. 2. 3. 小 括

中央切欠試験片により、突合せ溶接継手の溶接線に沿って疲れき裂が伝ばする場合の特性を調べ、溶接継手の疲れき裂伝ば特性が、低伝ば速度領域ほど母材のそれより劣ること、 ΔK_{th} は母材のその約 1/4 にもなることを示した。この原因は、板幅中央部すなわちき裂先端近傍に引張りの溶接残留応力が存在するためであって、得られたデータを設計等に使用する場合、次の点に留意すべきであろう。なお、以後に残留応力の符号や大きさについて述べる場合は、疲れき裂の先端近傍での符号や大きさであり、しかもき裂先端に形成される塑性域の大きさに比べ桁違いに大きな領域内でその値があまり変化していないという前提を置く。

1) 溶接残留応力の符号や大きさが不明の場合には、溶接継手の疲れき裂伝ば特性として金材技研疲れデータシートで示した値を用いるのが安全である。なお、部材に引張りの平均応力が加わる場合も上述の特性より劣ることはないとして良いであろう。

2) 溶接残留応力が負であるが、大きさが不明の場合は母材のデータを溶接継手の疲れき裂伝ば特性として流用するのが安全である。なお、この場合は正の平均応力により疲れき裂伝ば特性が劣化することに留意する必要がある。

3) 溶接残留応力が負で大きさが明らかな場合は、実際にその圧縮残留応力でのデータを求めるか、これより安全側ではあるが母材のデータを流用するのが良いであろう。この場合も正の平均応力により特性が劣化することに留意する必要がある。

5. 高温疲れ特性

5. 1. 実験方法

5. 1. 1. 供試材料

供試材料は 1 材種あたり 1 チャージずつ、国内の代表的な製造会社の通常の製品の中から採取した。ここではすでにデータシート (Nos. 6, 7, 14, 15, 22, 23) として出版した鋼種について、その高温疲れ特性

について述べる。高サイクル疲れについては、機械構造用炭素鋼 S45C, 機械構造用合金鋼 SCM435, ステンレス鋼 SUS403-B, 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS316-HP の 4 鋼種, 低サイクル疲れについてはボイラ及び压力容器用炭素鋼 SB49N, 压力容器用クロモリブデン鋼 SCM4V4NT, 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS316-HP の 3 鋼種を対象とした。供試材料の化学成分、熱処理条件の詳細はデータシートに記載されている。

5. 1. 2. 高サイクル疲れ試験方法

回転曲げ疲れ試験機により、平滑試験片及び環状切欠試験片 2 種類に対して大気中で試験し、繰返し数 10^8 回までの $S-N$ 曲線を求め、繰返し数 10^8 回疲れ強さの温度、形状係数依存性を調べた。

試験片形状を図 28 に示す。平滑材は JIS 1-8 号で、試験部分の表面の最終仕上げは 600 番紙やすりで軸方向研磨によった。切欠き試験片は形状係数 K_t が 2.0 と 3.0 の V 型環状切欠きを有し、切欠き底の最終仕上げは砥石研磨によった。疲れ試験は 100N-m, 4 点曲げの回転曲げ疲れ試験機 20 台を使用し、JIS Z 2274「金属材料の回転曲げ疲れ試験方法」に準じて行った。回転速度は 125Hz (7500 cycle/min) とした。

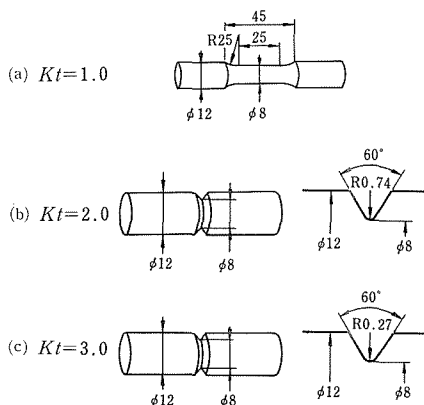


図28 高温高サイクル疲れ試験片形状

試験片の加熱は 2 kW の電気抵抗加熱炉によった。回転中の試験片温度を直接測定することは困難なので、試験片の設定温度に対して試験片近傍の雰囲気と両者の温度差だけ修正した値になるように調節した。雰囲気温度の変動は目標の温度に対し $\pm 6^\circ\text{C}$ の範囲におさまるようにした。なお、昇温は無負荷の状態で行いながら行い、設定温度に到達後 2 時間 ± 15 分の間に負

荷した。

1 温度, 1 試験片形状当りの試験規模は, S-N 曲線の傾斜部で 5 応力レベルで各 2 個, 水平部で 3 応力レベル各 3 個を目標とした。

5. 1. 3. 低サイクル疲れ試験方法

中実平滑丸棒試験片に対し, 引張圧縮両振りひずみ波形によって大気中で試験し, ひずみ-破断繰返し数曲線を求め, 破断繰返し数の温度, ひずみ速度依存性を調べた。

試験片形状を図29に示す。試験部分表面の最終仕上げは 600 番紙やすりで軸方向研磨によった。疲れ試験機は 3 kW の電気抵抗加熱炉を有する $\pm 50\text{kN}$ サーボ油圧式引張圧縮試験機を用いた。本試験機には 2 組の伸び計が用意されており, 一つは試験片つば間の変形をつばに固定するアームショルダを介して炉外で差動変圧器によって検出するものである。もう一つは図30に示すように, 石英ガラス棒を試験片標点に押しつけ, 標点間の変形量を検出するものである。石英ガラスは炉の二つ割りの部分に設けられた隙間から炉内に挿入される。この石英ガラス伸び計は試験片標点間の変形量を直接測定することができるが, 伸び計全体が長いために, 振動や外乱の影響を受け易い。そのため, その信号をフィードバック信号として使うと, 安定した試験ができないことがある。そこでここでは平行部の変形量が一定の振幅になるようにつば間の変形量を制御し²¹⁾, 平行部の変形量は石英ガラス伸び計で実測した。

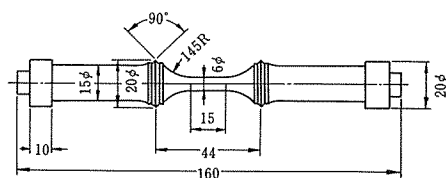


図29 高温低サイクル疲れ試験形状

試験片の温度は試験片にしばり付けられたクロメルアルメル (Type K) 熱電対によって測定し, 試験時間に対する変動は目標の温度に対し $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲におさめるよう調節した。昇温は熱膨張ひずみによる圧縮荷重がかからぬよう, 荷重零の制御下で行い, 設定温度到達後 2 時間 ± 15 分の間に変位制御に切換えて試験を開始した。

疲れ試験のひずみ波形は三角波とし, ひずみ速度は

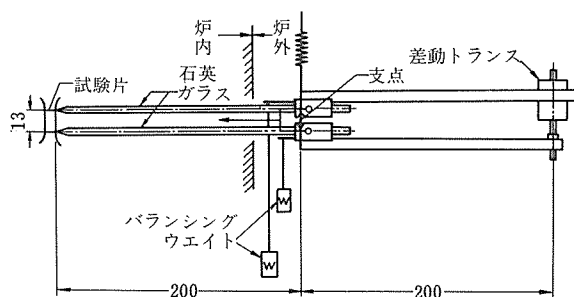


図30 石英ガラス伸び計(mm)

10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5}s^{-1} とした。1 温度, 1 ひずみ速度条件当り 6 ひずみレベルで試験することを標準とした。なお, 試験時間は 1 試験片当り 2 ヶ月を越えない範囲とした。

各試験における塑性ひずみ幅, 応力幅の代表値としては, 試験片が完全に分離するまでの繰返し数 N_f の約 1/2 における繰返し数の応力ひずみ曲線の値を用いた。なお, 塑性ひずみ幅は荷重零における履歴曲線の幅から求めた。また引張側最大荷重が $1/2 N_f$ における値より 25% 減少する時点の繰返し数を N_{25} とし, 実質的な破断繰返し数とした。

5. 2. 高サイクル疲れ特性

5. 2. 1. 平滑材の疲れ強さ

図31は平滑材の 10^8 回疲れ強さを温度に対してプロットしたものである。試験温度が高くなると疲れ強さは

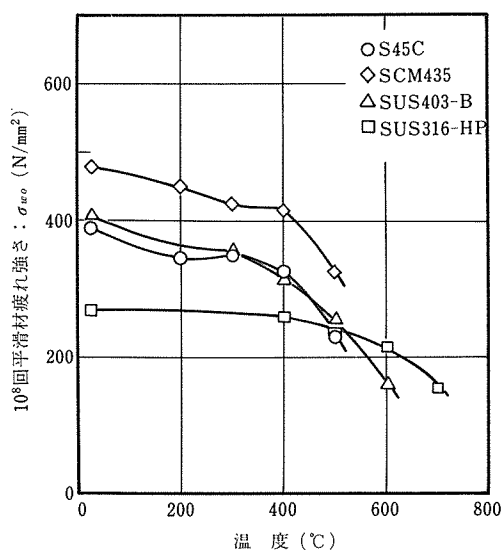


図31 平滑材の疲れ強さの温度依存性

低下するが、S45C鋼では300℃前後で、SCM435鋼では400℃前後で、疲れ強さの温度依存性は小さくなり、極大を示す傾向もある。SCM435鋼の疲れ強さは各温度においてS45C鋼よりも大きくなっており、また、SUS403-B鋼とSUS316-HP鋼では、500℃を境にして低温側では前者の疲れ強さの方が大きい、高温側ではSUS316-HP鋼の方が強くなる。

平滑材の疲れ強さの温度依存性を室温における疲れ強さに対する比で表したのが図32である。S45C, SCM435, SUS403-B鋼では、比の値の大小関係は温度によって多少変化するが、それらの値に比べSUS316-HP鋼のそれは各温度において大きな値になっている。すなわちSUS316-HP鋼は他の鋼に比べ、高温になる

ことによる疲れ強さの低下は小さくなっている。

図32においてS45C, SCM435鋼を比べてみると、比の値は300℃ではS45C鋼の方が、500℃ではSCM435鋼の方が大きくなっている。これは、炭素鋼S45Cは300℃前後の温度で青熱ぜい性に関連した動的ひずみ時効によって強化されるのに対し、SCM435鋼はCrやMoが添加されることによって、青熱ぜい性の温度域がS45Cに比べ高温側に移動することによるものと考えられる。

室温における引張強さと疲れ強さとの間には良い相関のあることが知られている。図33は平滑材の疲れ強さ(σ_{w0})をおおのの試験温度における引張強さ(σ_B)に対してプロットしたものである。高温における疲れ強さに関しても引張強さが小さくなると疲れ強さは小さくなる。回帰式としては、

$$\sigma_{w0} = \sigma_B^{0.89} \quad (\text{N/mm}^2) \quad (11)$$

が得られ、図中の範囲は95%信頼区間を表す。この信頼区間の範囲は必ずしも狭いものではなく、ばらつきには鋼種、試験温度によって系統的な傾向が認められる可能性がある。この回帰式は、

$$\sigma_{w0} = 0.5 \sigma_B \quad (12)$$

ともほぼ一致するもので、疲れ強さの引張強さに対する比に注目し、鋼種別に温度に対してプロットしたのが図34である。

S45C, SCM435鋼とも σ_{w0}/σ_B の値は室温ではほぼ0.5であるが、200, 300℃では0.5より小さく、400, 500℃では0.5より大きくなる。SUS403-B鋼では500℃までは0.5より大きくなっている。これまでに報告した13Cr系マルテンサイトステンレス鋼の高温疲れ強さ

のデータ²²⁾にも同様な傾向が認められるので、この系統の鋼種の特徴と思われる。一方SUS316-HP鋼では、高温になると比の値は大きくなるが全体的には0.5より小さい。すでに得られているSUS304, 316オーステナイトステンレス鋼の高温疲れの結果²³⁾にも同様な傾向が認められる。

σ_{w0}/σ_B の値の温度依存性が鋼種によって異なる理由は明らかでないが、鋼種による傾向を把握しておくことは(11)式を用いて推定された疲れ強さが安全側あるいは危険側の値であるかどうか

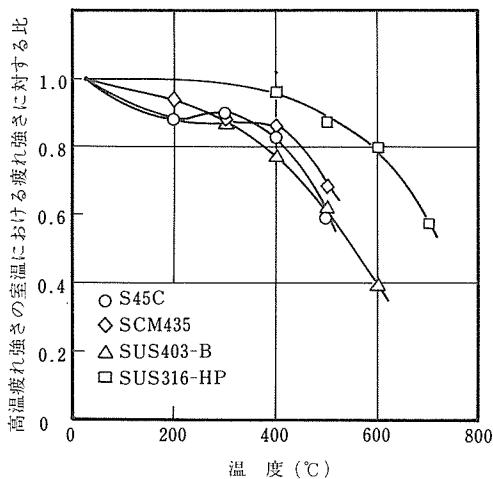


図32 高温疲れ強さの室温における疲れ強さに対する比

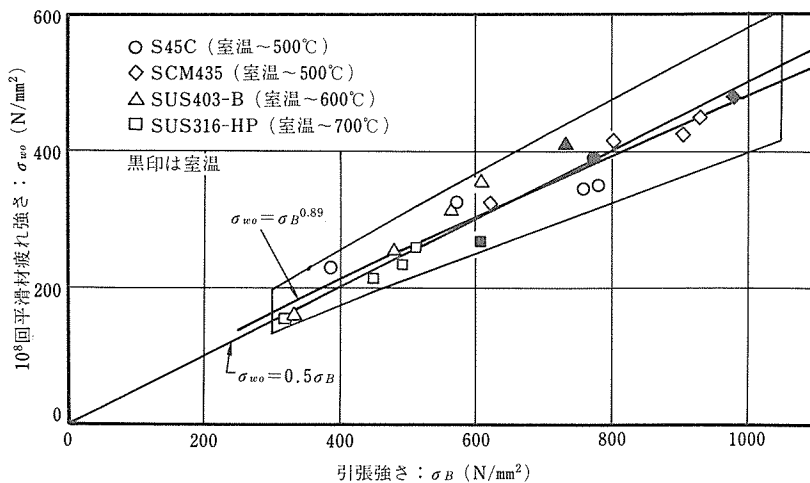


図33 平滑材の疲れ強さと引張強さとの関係

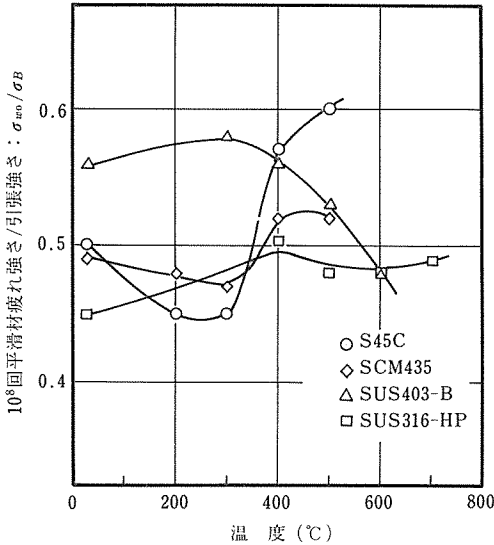


図34 σ_{w0}/σ_B の温度依存性

かを知るうえの参考となろう。

5. 2. 2. 疲れ強さの形状係数依存性

図35は鋼種、試験温度をパラメータにして、疲れ強さの形状係数依存性を示したものである。室温では形状係数の増加とともに疲れ強さは低下するが、高温に

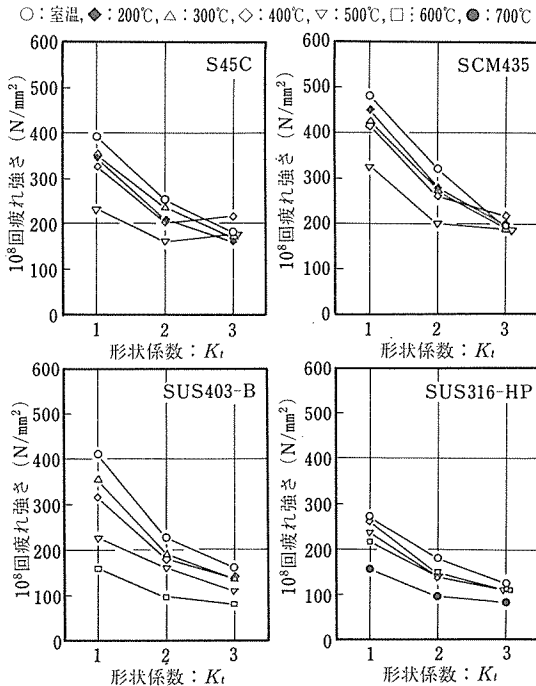


図35 疲れ強さの形状係数依存性

なると $K_t=2.0$ と 3.0 とでは疲れ強さの差は小さく、また $K_t=3.0$ の疲れ強さの方が $K_t=2.0$ のそれより強くなる場合もある。

形状係数 (K_t) と切欠き係数 (K_f , 同一試験条件下における平滑材の疲れ強さと切欠き材の疲れ強さの比) の関係を図36に示す。いずれの場合においても、 K_f は K_t よりも小さな値になる。室温における $K_t - K_f$ 関係は鋼種によって多少異なり、SUS403-B 鋼が最も $K_f = K_t$ の関係に近くなっている。また、試験した範囲の高温側では、 K_t の増加に伴い K_f が増加しない傾向が認められる。

○: 室温, ◆: 200°C, △: 300°C, ◇: 400°C, ▽: 500°C, □: 600°C, ●: 700°C

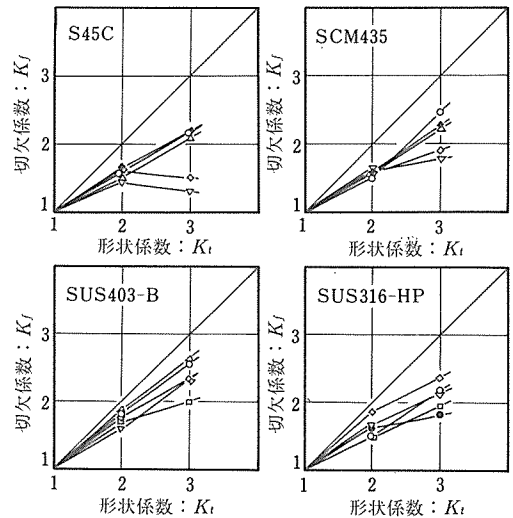


図36 形状係数と切欠き係数との関係

形状係数が増加しても疲れ強さが低下しない現象、言い換えると切欠き係数が増加しない現象の一因として、切欠き材では停留き裂が存在することが考えられる^{2,3)}そこで 10^8 回疲れ強さの近くの応力で 10^8 回の応力繰返しに耐えた試験片について断面を観察し、切欠き底にき裂が生じているかどうかを調べた。ここでは、S45C 鋼の結果を中心に述べる。

形状係数が大きく、温度が高い条件においてき裂が観察された。き裂発生限界の強さを推定するために、 $K_t=3.0$ の切欠き材について室温、400、500°C で 10^8 回疲れ強さ以下の応力を 10^8 回与え、き裂が発生するかどうかを調べた。その結果を図37に示す。400、500°C では 10^8 回疲れ強さより 50N/mm^2 以上低い応力でもき裂が発生している。図38は切欠き材の 10^8 回疲れ強さの平滑材のそれに対する比 (切欠き係数 K_f の逆数)

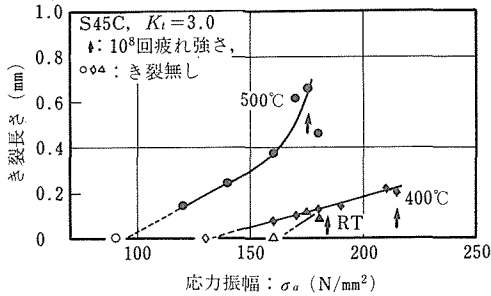


図37 10⁸回の時点で観察されるき裂長さの応力振幅依存性

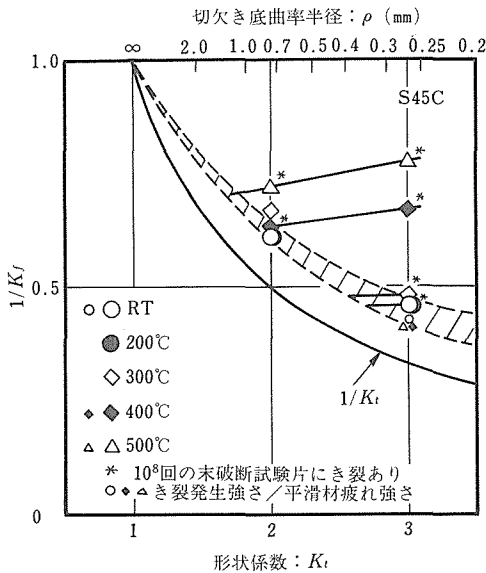


図38 形状係数あるいは切欠き底曲率半径と切欠き材疲れ強さの平滑材疲れ強さに対する比の関係

を形状係数に対してプロットしたものである。図中の*印は10⁸回の応力繰返しに耐えた試験片の切欠き底にき裂が観察された条件に付してある。また図37より切欠き材におけるき裂発生限界の応力の概略値を求め、平滑材の疲れ強さとの比をとり、小さな印で図38に合せて示す。同図の斜線の領域は、室温から500℃の温度におけるき裂発生強さの平滑材疲れ強さに対する比のバンドを示している。これより、疲れ強さの形状係数依存性が温度によって異なるのは、条件によってはき裂発生強さとき裂伝ばの限界強さが異なり、分岐点が現われることに対応している。

次にS45C鋼では400、500℃においてなぜ分岐点が現われ易くなったかについて検討する。切欠き底に停留き裂が生ずるか否かは、試験片の直径や切欠き深さに無関係に、切欠き底曲率半径がその材料に固有な値、

すなわち分岐点における曲率半径 ρ_0 より小さいかどうかによって判定できると言われている²⁴⁾。一般的には降伏応力、引張強さあるいは平滑材の疲れ強さの大きい材料では、 ρ_0 の値は小さくなる傾向がある²⁵⁾。図38より ρ_0 の概略値を求めると ρ_0 は試験温度に依存する。各試験温度における平滑材の疲れ強さに対して ρ_0 をプロットしたのは図39である。ここにはSCM435鋼の結果と、炭素鋼、低合金鋼に関する他の研究者の結果²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾も合せて示す。一部のデータを除き、室温から約300℃の温度に対する関係と、400～500℃の温度に対する関係の二つのグループに分れ、それぞれ疲れ強さが小さいほど ρ_0 は大きくなり、また、後者の温度域における ρ_0 の方が大きい。

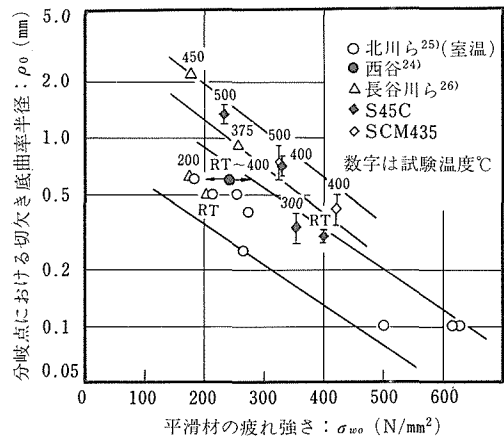


図39 ρ_0 と平滑材の疲れ強さとの関係

400、500℃において ρ_0 が大きくなることは、この温度域ではき裂の伝ばを阻止する要因があることを示している。これらの温度で10⁸回の時点で観察されるき裂の特徴はき裂面が厚い酸化物でおおわれることである。き裂の伝ばを阻止する要因の一つとしてこのような酸化物の効果を挙げることができる。すなわち、約550℃以下で形成される酸化物 Fe_3O_4 は、酸化物になることによって体積は約2倍に膨張する²⁷⁾したがって切欠き底のき裂面にこのような酸化物が形成されると無負荷の状態でもき裂面には圧縮の応力が働くことになる。このような圧縮の残留応力はき裂の開口レベルを上げ、き裂進展を支配するき裂先端の有効応力拡大係数範囲を低下させ、き裂伝ばを阻止するものと思われる。なお、き裂面に酸化物が形成されることによりき裂の開口レベルが上がることは、コンプライアンスの変化挙動から実験的に確認されている²⁸⁾。

5. 3. 低サイクル疲れ特性

5. 3. 1. 繰返し変形挙動

金属材料は塑性変形を伴う繰返し変形を受けると、硬化あるいは軟化の挙動を示し、変形に要する応力は増加あるいは減少する。繰返し硬化、軟化の挙動は鋼種はもとより、温度、ひずみ速度及び繰返しひずみ範囲の大きさに依存する。

SB49, SUS316-HP 鋼では、室温におけるひずみレベルの小さい条件を除き、応力範囲は増加し、繰返し硬化する。特に、SB49 鋼では300℃, SUS316-HP 鋼では400～600℃において硬化は著しい。一方、SCMV 4 鋼では、初期の数サイクルの間に応力範囲はわずかに増加することもあるが、全体的には応力範囲は減少し、繰返し軟化する。

図40に一定の塑性ひずみ範囲 ($\Delta\epsilon_p$) に対する応力範囲 ($\Delta\sigma$) の温度依存性をひずみ速度をパラメータにして示す。同図には単純引張りにおける0.2%耐力を合せて示すが、応力範囲との比較のために2倍にしてある。SB49 鋼では300℃で応力範囲は極大を示し、応力範囲のひずみ速度依存性は、200, 300℃で負に、500℃で正となる。SUS316-HP 鋼では500℃で応力範囲は極大となり、400, 500℃で応力範囲のひずみ速度依存性は負となる。一方 SCMV 4 鋼では応力範囲は試験温度が高くなるのに伴い、ほぼ単調に減少する。

炭素鋼 SB49 鋼は繰返し硬化の挙動を示し、特に300℃において硬化が著しい。炭素鋼では300℃付近での引張試験において青熱ぜい性の現象が現われるが、繰

返しひずみ下での著しい硬化も、青熱ぜい性に関連した動的ひずみ時効によるものと言える。SCMV 4 相当の鋼種は、焼なまし熱処理を施すと繰返し硬化挙動を示すという結果が得られているが、²⁹⁾ 焼ならし、焼もどし熱処理を施した本供試材では繰返し軟化挙動を示した。破断後の試験片から試料を切出し、透過電顕で組織の変化を調べた結果、繰返し軟化の主な原因は、熱処理過程において導入された転位が繰返し変形中に再配列することによるものであった。

300℃では、SB49 鋼の応力範囲は動的ひずみ時効による硬化で SCMV 4 鋼よりも大きくなっているが、それ以上の温度では SCMV 4 鋼の応力範囲の方が大きい。これは、SCMV 4 鋼では、Cr や Mo が添加されることによる固溶強化と、固溶 C, N 量が低下し300℃付近における動的ひずみ時効が抑えられる反面、500℃くらいの温度では C, N などの侵入型元素と Cr や Mo などの置換型元素の化学的相互作用に基づく強化機構が働くことによるものと思われる。

Jenkins ら³⁰⁾は30Ni-15Cr 合金の引張試験において比較的高温で現われる鋸歯状の荷重-伸び曲線は析出とは無関係で Cr の雰囲気転位を引きずるために生ずる動的ひずみ時効によることを確認し、動的ひずみ時効の起る範囲では変形中に転位の増殖が活発となり、材料が強化されることを示した。

SUS316-HP 鋼においても、400～600℃の温度範囲での引張試験において鋸歯状の荷重-伸び曲線が得られた。なお、 10^{-3}s^{-1} ～ 10^{-5}s^{-1} の範囲のひずみ速度で

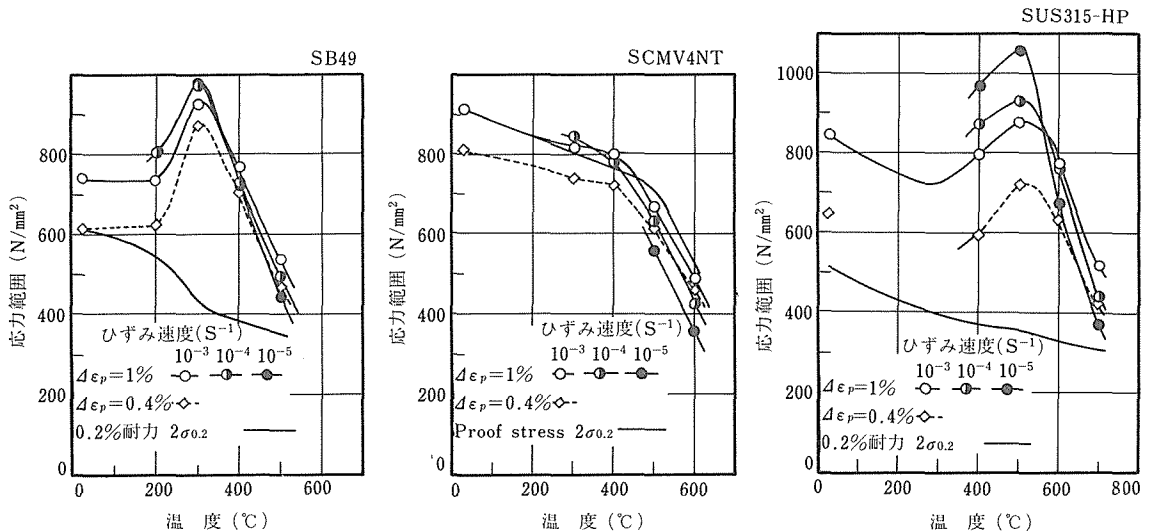


図40 応力範囲の温度、ひずみ速度依存性

は、400℃ではひずみ速度の遅い方で、600℃では速い方でよりはげしい鋸歯状の荷重伸び曲線が得られた。したがって400～600℃では、繰返し変形下においても動的ひずみ時効により転位の増殖が活発となり著しい繰返し硬化を示すものと思われる。透過電顕による組織観察によると、これらの温度では転位密度の高い、セルサイズの小さな内部組織になっていることが認められている³⁹。なお、400℃などでは、ひずみ速度が小さい程動的ひずみ時効が活発となり、応力幅のひずみ速度依存性が負になったものと思われる。

一方 SUS316-HP 鋼でも700℃になると、応力範囲に明らかな正のひずみ速度依存性が認められるが、これはこの温度では動的ひずみ時効が起こらないことと一サイクル当りの時間が長くなると回復が容易に進むためである。この場合内部組織はセルというよりも転位のネットワークよりなるサブグレイン組織になる。

5. 3. 2. 低サイクル疲れ寿命

全ひずみ範囲 ($\Delta\epsilon_t$) 1%，塑性ひずみ範囲 ($\Delta\epsilon_p$) 1%に対する破壊繰返し数の温度依存性を図41に示す。破壊繰返し数は試験温度が高くなるのに従い単調に減少するとは限らず、増加する場合もあり、鋼種、ひずみ速度によって複雑に変化する。個々の現象を定量的に説明できるまでには至っていないが、主な影響因子としては次の点を挙げることができ、これらの因子が互いに重り合って疲れ寿命を支配しているものと思われる。

(1) 破断延性の温度、ひずみ速度依存性

塑性ひずみ範囲 ($\Delta\epsilon_p$) と疲れ寿命 (N_{25}) との間には、いわゆる Coffin-Manson 則

$$\Delta\epsilon_p N_{25}^a = C$$

の関係が成り立ち、定数Cは材料の破断延性 ϵ_f に依存し、 ϵ_f の大きい材料程Cは大きくなり、疲れ寿命は延びると言われている。疲れ寿命の材料による相違が ϵ_f の材料依存性だけでは説明付けられないといった実験事実も得られているが、低サイクル疲れ寿命を支配する因子の一つには挙げられる。

以下に述べる酸化やクリープの影響が少ないと思われる 10^{-3}s^{-1} のひずみ速度下で、高温になると疲れ寿命は延びるが、これは破断延性が高温になると大きくなることに対応した現象と思われる。

(2) 繰返し変形挙動の効果

塑性ひずみ範囲が一定でも、その変形に要する応力範囲は図40に示すように温度、ひずみ速度に大きく依存する。低サイクル疲れ寿命の大部分はき裂の伝ば過程によって占められるが、き裂伝ば速度はき裂先端における塑性帯の剪断分離によるき裂の開口量に依存する³²⁾。その大きさは、塑性ひずみ範囲や応力範囲が大きい程大きくなる。したがって、塑性ひずみ範囲が一定でも、その時の応力範囲が大きい条件程、き裂伝ば速度は大きくなり疲れ寿命は低下する。

SB49鋼の300℃やSUS316-HP鋼の400℃における疲れ寿命が、破断延性の変化以上に室温における疲れ寿命より短くなることや、ひずみ速度が小さい程寿命が低下することは、これらの温度では動的なひずみ時効により応力範囲が大きくなり、応力範囲に負のひずみ速度依存性が現われることによるものと言える。

(3) クリープの効果

温度が高く、変形速度が遅くなると、クリープ変形

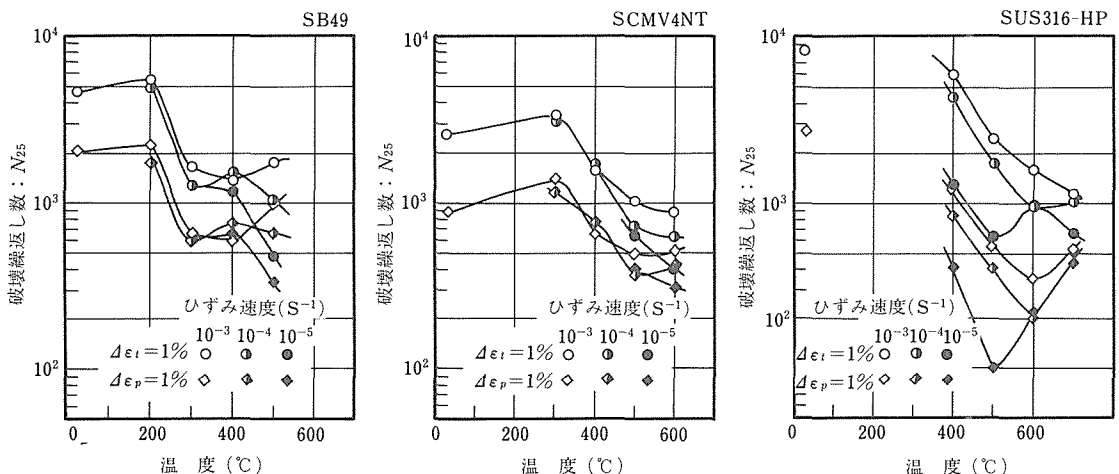


図41 低サイクル疲れ寿命の温度、ひずみ速度依存性

の特徴である空孔の拡散や粒界迂りによる変形が起り破壊形態は粒界破壊になることがある。

粒界破壊による典型的な条件は SUS316-HP 鋼における 500, 600℃ で、ひずみ速度が遅い場合であり、それらの条件下での寿命低下の一因は、き裂伝ば速度の速い粒界破壊³³⁾になることが挙げられる。しかし低サイクル疲れ条件下での粒界破壊は温度、ひずみ速度だけに支配されるのではなく、粒界に作用する応力の大きさにも影響されるものと思われる。700℃ ではむしろ明りょうな粒界破壊は起こらないが、これは回復により変形応力が小さくなり、粒界に作用する応力が小さくなることによるものである。その結果、 10^{-5}s^{-1} のひずみ速度でも 500℃ における疲れ寿命を極小とし、より高温になると寿命は延びるようになったものと考えられる。このような意味ではクリープの効果と繰返し変形挙動の効果との密接な関係のもとに疲れ寿命は支配されると言える。

(4) 酸化の効果

Coffin は真空中の試験結果に基づいて、大気中試験で現われる高温低サイクル疲れ寿命の温度、ひずみ速度(周波数)依存性は酸化の効果に起因するものであると考えている。³⁴⁾ 低サイクル疲れ寿命におよぼす酸化の効果が存在することは、Coffin の結果からして否定できない。しかし、酸化の効果による疲れ寿命の低下は温度が高く、ひずみ速度の遅い条件程大きくなると思われるが、疲れ寿命の温度、ひずみ速度依存性はこのように単純なものではなく、疲れ寿命はこれまでに述べてきたように酸化以外の因子にも支配されることは明らかである。

5. 4. 小 括

高温疲れに関連してすでに出版したデータシートの鋼種より、S45C, SCM435, SUS403-B, SUS316-HP 鋼については高サイクル疲れ特性、SB49, SCM4, SUS316-HP 鋼については低サイクル疲れ特性をまとめると以下ようになる。

1) 平滑材の高サイクル疲れ強さは試験温度における引張強さと良い相関があり、引張強さが大きい程疲れ強さは大きくなる。しかし、疲れ強さの引張強さに対する比は温度によって多少異なり、またその温度依存性は鋼種によって異なるので、引張強さと疲れ強さの関係のばらつきは大きい。

2) 疲れ強さの形状係数依存性は試験温度によって異なり、試験した範囲の高温側では、形状係数の増加に伴い切欠き係数が増加しない傾向が認められた。これは高温側では切欠き材の切欠き底に停滞き裂が生じ

易いことによるものである。高温側で停滞き裂が生じ易いのは高温になることによって引張強さあるいは平滑材の疲れ強さが小さくなることのほか、き裂面に形成された酸化物によってき裂開口レベルが上り、き裂進展を支配する有効応力拡大係数が低下することによるものである。

3) 繰返しひずみに伴う応力範囲の変化は、鋼種、温度ひずみ速度及び繰返しひずみ範囲に大きく依存し、全体的には SB49, SUS316-HP では繰返し硬化、SCMV4 鋼は繰返し軟化の挙動を示す。特に SB49 鋼は 200, 300℃ で、SUS316-HP 鋼は 400, 500℃ で動的ひずみ時効により繰返し硬化は著しく、応力範囲の負のひずみ速度依存性が現われる。

4) 低サイクル疲れ寿命は試験温度が高くなるのに従い単調に減少するとは限らず増加する場合もあり、鋼種、ひずみ速度によって複雑に変化する。また疲れ寿命のひずみ速度依存性は高温になると認められるが、高温になる程顕著になるとは限らない。疲れ寿命の温度、ひずみ速度依存性を支配する因子として、(i)破断延性の温度、ひずみ速度依存性、(ii)応力範囲に変化をもたらす繰返し変形挙動の効果、(iii)粒界破壊などをもたらすクリープの効果、(iv)酸化の効果、などが挙げられる。

6. 結 言

上述した試験研究の結果、第一の目的であるデータシートの発刊は、昭和53年から行うことが可能となった。すなわち、同年には全体計画を示したNRIM FDS No. 0, 国産実用金属材料の疲れデータシート計画のほか、No. 1～7 の7冊が、54年にはNo. 8～15 の8冊が、そして55年にはNo. 16～23 の8冊が発刊されるなど順調に推移している。これらのデータシートは、資料、情報の交換を前提に、国内約310箇所、国外約270箇所の官公庁、試験研究所、大学、学協会、民間企業等に送付され利用されている。

勿論、一機関で得られる試験能力には限界があり、必要とされるすべての材料、条件についてのデータを得ることには遙かに遠いが、国立研究機関という中立的立場から公表した標準参照データの役割りは十分に果たつてあると考えられる。またこれは長時間試験に基く標準データ、国家規格であるJIS、あるいは国際規格(ISO)、重要構造物等の設計指針、安全審査規準などの策定に必要なデータ、ナショナルプロジェクトの推進、重大事故の原因解明と対策の確立に必要なデータとして、長期間にわたり利用されることが期待さ

れる。

このようにデータシートとして公表されたデータが、数値データ情報として有用であるのみならず、これらのデータを解析することによって、さらに、データシート作成計画を成り立たせるために先行的に行った研究、あるいは得られたデータの評価、有効利用のために実施した研究と合せて考察することによって、本論文に示したように多大の知見が得られた。従って、「疲れデータシートの作成」は国産実用金属材料の疲れ特性に関する系統的な研究と考えることもできよう。成果は付表に示すように各学協会の場合において発表されているとともに、2. 1項に記したようにデータシート資料の形で公けにされ始めている。

現在、第2期計画(昭和55~59年度)が進行中であり、機械構造用鋼の低サイクル疲れ特性、肌焼鋼の高サイクル疲れ特性、压力容器・配管材料の溶接継手疲れ特性、クリープと疲れとの相互作用に関するデータなどが取り上げられている。さらに、将来取り上げられるべき個々の問題についても本文中に若干触れているが、原子力をはじめとするエネルギー開発用材料などの特定対象も含めて、腐食環境下、高温環境下、あるいは変動荷重下など実環境を重視した疲れ特性、新しい材料、新しいジャンルの材料評価法や材料特性を取り上げることを考える必要がある。

謝 辞

本プロジェクトの遂行にあたり種々御指導、御鞭撻をいただいた河田和美前所長及び荒木透所長、計画全体の有意義な方向付けのために御意見をいただいた金材技研疲れデータシート懇談会のメンバー各位、計画実施上の問題点の検討並びに材料採取等に御協力下さった金材技研疲れデータシート検討会各分科会の委員各位に心から謝意を表する。また、工業化研究部溶解圧延室、金属物理研究部物理分析室、同電子計算機室、金属化学研究部化学分析室、材料強さ研究部材料強さ試験室、管理部材料試験業務課に所属される各位から経続的な御支援をいただいたことが本プロジェクトの推進に大きな力となったことを記し、謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 西島 敏「JIS 機械構造用炭素鋼、クロム鋼及びクロムモリブデン鋼の機械的性質と疲れ特性」, 金材技研疲れデータシート資料1 (1981), 金材技研.
- 2) 西島 敏, 田中紘一, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫: 日本機械学会論文集(A), 46-412 (1980), 1314.
- 3) 西島 敏: 日本機械学会論文集(A), 46-412 (1980), 1303.
- 4) 日本機械学会編「金属材料疲れ強さの設計資料」, 1 (1961).
- 5) 中沢 一: 鉄と鋼, 66-6 (1980), 717.
- 6) 西島 敏: 材料科学, 17-1 (1980), 12.
- 7) S. Nishijima, K. Tanaka, S. Matsuoka, T. Abe, and F. Kouzu: *Fatigue of Engg. Mat. and Structures*, 4-1 (1981), 97.
- 8) R. W. Landgraf, Jo Dean Morrow, and T. Endo: *J. M. Materials*, 4-1 (1969), 176.
- 9) 西島 敏, 田中紘一, 石井 明, 住吉英志, 増田千利: 日本機械学会講演論文集, No.810-2 (1981), 168.
- 10) JIS Z 3103「溶接部の引張疲れ試験方法」(1976).
- 11) 吉田 進, 稲垣道夫, 金尾正雄, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 鎌倉将英: 溶接学会誌, 47 (1978), 627.
- 12) WES 1102「溶接構造用材料高サイクル疲れ試験機検査方法」(1973).
- 13) T. R. Gurney and S. J. Maddox: *IIW Doc. XIII-665-72, "A Re-Analysis of Fatigue Data for Welded Joints in Steel"*, (1972).
- 14) 西田正孝「応力集中」(森北出版)(1967).
- 15) 二瓶正俊, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫: 日本造船学会論文集, 146 (1979), 393.
- 16) 「アーク溶接継手の片振り引張疲れ試験方法(改正案)」.
- 17) ASTM E647-78T "Tentative Test Method for Constant-Load-Amplitude Fatigue Crack Growth Rates above 10^{-8} m/cycle", (1978).
- 18) 太田昭彦, 佐々木悦男, 小菅通雄: 日本機械学会論文集, 43 (1977), 3179.
- 19) W. Elber: *ASTM STP486*, (1971), 230.
- 20) 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫: 溶接学会誌, 50 (1981), 161.
- 21) S. Yoshida, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, M. Sasaki, K. Kobayashi and S. Morio: *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 19 (1977), 247.
- 22) K. Kanazawa, K. Yamaguchi, M. Sato, K. Kobayashi, N. Suzuki, M. Shiohara and S. Yoshida: *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 20 (1978), 321.
- 23) 石橋 正: 材料試験, 3 (1954), 510.
- 24) 西谷弘信: 材料, 26 (1977), 296.
- 25) 北川英夫, 西谷弘信, 松本年男: 日本機械学会論文集, 42 (1976), 996.
- 26) 長谷川典彦, 加藤容三, 正木信行: 日本機械学会講演論文集, No.780-4, (1978), 137.
- 27) P. Hancock and R. C. Hurst "Advanced in Corrosion Science and Technology, Vol. 4", Edited by M. G. Fortana and R. W. Staehle, (1974), 1.
- 28) 金澤健二, 山口弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫: 日本機械学会講演論文集, No.810-7, (1981), 225.
- 29) J. R. Ellis and M. T. Jakub, C. E. Jaske and D. A. Utah: *Symposium on Structural Materials for Service and Elevated Temperature in Nuclear Power Generation*, MPC-1, (1975), 213.
- 30) C. F. Jenkins and G. V. Smith: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245. (1969), 2149.
- 31) 山口弘二, 金澤健二: 日本金属学会誌, 40 (1976), 315.
- 32) B. Tomkink: *Phil. Mag.* 18 (1968), 1041.
- 33) 山口弘二, 金澤健二: 鉄と鋼, 64 (1978), 2187.
- 34) L. F. Coffin: *Met. Trans.*, 3 (1972), 1777.

データシート

- 1) 国産実用金属材料の疲れ特性データシート作成計画, No. 0 (1978).
- 2) 機械構造用炭素鋼S25C(0.25C)の疲れ特性データシート, No. 1 (1978).
- 3) 機械構造用炭素鋼S35C(0.35C)の疲れ特性データシート, No. 2 (1978).
- 4) 機械構造用炭素鋼S45C(0.45C)の疲れ特性データシート, No. 3 (1978).
- 5) 機械構造用炭素鋼S55C(0.55C)の疲れ特性データシート, No. 4 (1978).
- 6) 溶接構造用圧延鋼SM50B 突合せ溶接継手の疲れ特性データシート—試験片寸法の効果—, No. 5 (1978).
- 7) タービンブレード用ステンレス鋼SUS403-B (12Cr) の高温高サイクル疲れ特性データシート, No. 6 (1978).
- 8) 圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCM V 4 (2.25Cr-1Mo) の高温低サイクル疲れ特性データシート, No. 7 (1978).
- 9) 機械構造用合金鋼SCR440(0.40C-1Cr) の疲れ特性データシート, No. 8 (1978).
- 10) 機械構造用合金鋼SCM435(0.35C-1Cr-0.2Mo)の疲れ特性データシート, No. 9 (1979).
- 11) 機械構造用合金鋼SCM440(0.40C-1Cr-0.2Mo) の疲れ特性データシート, No.10 (1979).
- 12) 溶接構造用圧延鋼SM58Q 突合せ溶接継手の疲れ特性データシート—試験片寸法の効果—, No.11 (1979).
- 13) 溶接構造用800N/mm² 級高張力鋼突合せ溶接継手の疲れ特性データシート—試験片寸法の効果—, No.12 (1979).
- 14) 溶接構造用圧延鋼SM50B リブ十字すみ肉溶接継手の疲れ特性データシート—試験片寸法の効果—, No.13 (1979).
- 15) 機械構造用炭素鋼S45C(0.45)の高温高サイクル疲れ特性データシート, No.14 (1979).
- 16) 熱間圧延ステンレス鋼板SUS316-HP(18Cr-12Ni-2Mo) の高温高サイクル及び低サイクル疲れ特性データシート, No.15 (1979).
- 17) 機械構造用合金鋼SMn438(0.38C-1.5Mn)の疲れ特性データシート, No.16 (1980).
- 18) 機械構造用合金鋼SMn443(0.43-1.5Mn)の疲れ特性データシート, No.17 (1980).
- 19) 溶接構造用圧延鋼SM50B 十字溶接継手の疲れ特性データシート—試験片寸法の効果—, No.18 (1980).
- 20) 溶接構造用800N/mm² 級高張力鋼突合せ溶接継手の疲れ特性データシート—溶接法の効果—, No.19 (1980).
- 21) 溶接構造用圧延鋼SM50B リブ十字すみ肉溶接継手の疲れ特性データシート—溶接法の効果—, No.20 (1980).
- 22) 溶接構造用圧延鋼SM50B 突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性データシート, 一溶接法の効果—, No.21 (1980).
- 23) ボイラ及び圧力容器用炭素鋼SB49の高温低サイクル疲れ特性データシート, No.22 (1980).
- 24) 機械構造用合金鋼SCM435(0.35C-1Cr-0.2Mo) の高温高サイクル疲れ特性データシート, No.23 (1980).

研究発表

(口頭)

- 1) A5083-0, A7075-T6 の切欠き材によるP-S-N曲線, 西島 敏, 阿部孝行, 日本機械学会第52期総会学術講演会,

50. 4.

- 2) 高温低サイクル疲れにおけるひずみ幅分割法の適用, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第24期学術講演会, 50. 5.
- 3) 異なる溶鋼間の確率疲れ特性の比較, 西島 敏, 日本材料学会第12回材料強度に関するシンポジウム, 50. 7.
- 4) 突合せ溶接継手のP-S-N曲線, 西島 敏, 日本機械学会第53期全国大会講演会, 50. 10.
- 5) SUS321 鋼の高温低サイクル疲れ特性におよぼす時効の影響, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 日本鉄鋼協会第90回講演大会, 50. 10.
- 6) SUS316 鋼の高温低サイクル疲労における破面から求めたき裂伝ば速度と疲労寿命, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 日本材料学会第13回高温強度シンポジウム, 50. 10.
- 7) 層状及び粒状パーライト鋼P-S-N曲線, 西島 敏, 日本機械学会第53期通常総会学術講演会, 51. 4.
- 8) 突合せ溶接継手の表面き裂伝播について, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 溶接学会昭和51年度春季全国大会, 51. 4.
- 9) ボイラ用圧延鋼材SB46の高温低サイクル疲れ強さにおよぼす材料の異方性の影響, 金澤健二, 山口弘二, 吉田 進, 日本機械学会第10回シンポジウム・材料の構造と破壊機構, 51. 7.
- 10) SCM 3, SNCM 8, SUS403 鋼の確率疲れ特性, 西島 敏, 阿部孝行, 日本材料学会第13回材料強度に関するシンポジウム, 51. 7.
- 11) マルテンサイトステンレス鋼SUS403-Bの回転曲げ高温疲労現象, 金澤健二, 山口弘二, 吉田 進, 日本材料学会第14回高温強度シンポジウム, 51. 7.
- 12) SUS316 鋼の高温低サイクル疲れにおよぼす保持時間の影響, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 日本鉄鋼協会第92回講演大会, 51. 10.
- 13) SUH310 鋼の高温低サイクル疲れ寿命の温度, ひずみ速度依存性, 金澤健二, 山口弘二, 吉田 進, 日本機械学会第54期通常総会講演会, 52. 4.
- 14) SUS321 鋼の高温低サイクル疲労における粒界き裂と粒内き裂の伝ば速度, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 日本鉄鋼協会第93回講演大会, 52. 4.
- 15) 疲れデータの統計的整理, 西島 敏, 阿部孝行, 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 52. 10.
- 16) オーステナイトステンレス鋼における焼鈍双晶に関連した低サイクル疲れき裂の発生(その1), 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 52. 10.
- 17) オーステナイトステンレス鋼における焼鈍双晶に関連した低サイクル疲れき裂の発生(その2), 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 52. 10.
- 18) Type 321 鋼の高温低サイクル疲労寿命の温度, ひずみ速度依存性, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 52. 10.
- 19) オーステナイト系ステンレス鋼の高温低サイクル疲労寿命におよぼす結晶粒度の影響, 山口弘二, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第94回講演大会, 52. 10.
- 20) SM50B 突合せ溶接継手における疲れ試験条件因子の影響について, 吉田 進, 稲垣道夫, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 溶接学会昭和52年度秋季全国大会, 52. 10.
- 21) 溶接構造用SM50A 鋼の確率疲れ特性, 西島 敏, 竹内悦男, 日本材料学会第11回疲労シンポジウム, 52. 11.
- 22) ボイラ及び圧力容器用Cr-Mo 鋼鋼板の高温回転曲げ疲労現象, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 日本材料学会第15回高

- 温強度シンポジウム, 52. 12.
- 23) SUS316鋼の高温低サイクル疲れ寿命におよぼす溶鋼の相違の影響, 金澤健二, 山口弘二, 吉田 進, 日本機械学会第55期通常総会講演会, 53. 4.
 - 24) 国産実用金属材料の疲れ特性試験について, 吉田 進, 金尾正雄, 津谷和男, 稲垣道夫, 依田連平, 西島 敏, 佐々木悦男, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
 - 25) S25C, S35C, S45C, S55C 鋼の疲れ強さ, 西島 敏, 増田千利, 阿部孝行, 吉田 進, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
 - 26) JIS 機械構造用炭素鋼の疲れ特性, 西島 敏, 阿部孝行, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
 - 27) JIS 機械構造用炭素鋼の繰返し応力ひずみ特性, 田中紘一, 松岡三郎, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
 - 28) SUS403-B 鋼の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 吉田 進, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
 - 29) オーステナイト系ステンレス鋼の高温低サイクル疲労におけるき裂伝ば速度と疲労寿命の関係, 山口弘二, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
 - 30) SUS316 鋼の高温低サイクル疲労寿命におよぼす漸増平均ひずみの影響, 金澤健二, 山口弘二, 永井博文, 日本材料学会第27期学術講演会, 53. 5.
 - 31) オーステナイトステンレス鋼の高温低サイクル疲れ, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 日本材料学会昭和53年度学術講演会, 53. 5.
 - 32) JIS 機械構造用炭素鋼における疲れ強さの変動, 西島 敏, 阿部孝行, 石井 明, 金尾正雄, 日本機械学会第56期全国大会学術講演会, 53. 10.
 - 33) マルテンサイトステンレス鋼の高温低サイクル疲れ寿命の温度依存性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会第56期全国大会講演会, 53. 10.
 - 34) Cr 及び Cr-Mo 鋼の疲れ特性試験, 西島 敏, 石井 明, 住吉英志, 金尾正雄, 増田千利, 阿部孝行, 日本鉄鋼協会第96回講演大会, 53. 10.
 - 35) SCM V 4 -NT (2 1/4Cr-1Mo) 材の高温低サイクル疲れ寿命, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第96回講演大会, 53. 10.
 - 36) SM50B 余盛付き突合せ溶接継手のき裂伝ばにおよぼす寸法効果, 二瓶正俊, 今野武志, 佐々木悦男, 溶接学会昭和53年度秋季全国大会, 53. 10.
 - 37) SM50B リブ十字すみ肉溶接継手の疲れ試験における寸法効果の検討, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和53年度秋季全国大会, 53. 10.
 - 38) 溶接継手の N_c の自動計測法について, 佐々木悦男, 太田昭彦, 二瓶正俊, 溶接学会昭和53年度秋季全国大会, 53. 10.
 - 39) SM50B 十字すみ肉溶接継手におけるのど厚の影響, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 今野武志, 久保田英範, 佐々木悦男, 溶接学会昭和53年度秋季全国大会, 53. 10.
 - 40) 12Crステンレス鋼の高温低サイクル疲れ寿命の温度, ひずみ速度依存性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本材料学会第16回高温強度シンポジウム, 53. 10.
 - 41) オーステナイトステンレス鋼の高温低サイクル疲労寿命におよぼす結晶粒度の影響, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第16回高温強度シンポジウム, 53. 10.
 - 42) JIS 機械構造用炭素鋼の確率疲労特性, 西島 敏, 阿部孝行, 石井 明, 住吉英志, 金尾正雄, 日本材料学会第12回疲労シンポジウム, 53. 11.
 - 43) 溶接継手の疲労き裂寿命の自動計測, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 前田芳夫, 池川和彦, 佐々木悦男, 日本材料学会第12回疲労シンポジウム, 53. 11.
 - 44) オーステナイトステンレス鋼の低サイクル疲労き裂発生の一機構, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本材料学会第12回疲労シンポジウム, 53. 11.
 - 45) オーステナイトステンレス鋼の高温低サイクル疲労におけるき裂伝ば速度, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第12回疲労シンポジウム, 53. 11.
 - 46) 溶接継手の疲れ試験方法に関する提言, 稲垣道夫, 金尾正雄, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 溶接学会昭和54年度春季全国大会, 54. 3.
 - 47) SM50B 溶接継手の疲れ強さにおよぼす余盛形状の影響についての統計的解析, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和54年度春季全国大会, 54. 3.
 - 48) SM50B 突合せ溶接継手における疲れ破面の巨視的観察, 二瓶正俊, 池川和彦, 佐々木悦男, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 54. 3.
 - 49) 溶接継手の疲れ強さにおよぼす角変形, 目違い量の影響, 佐々木悦男, 太田昭彦, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 久保田英範, 溶接学会昭和54年度春季全国大会, 54. 3.
 - 50) 突合せ溶接継手に発生する疲れき裂発生寿命の自動計測法—第2報, スプレー塗装した導電性格子による方法—, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 前田芳夫, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和54年度春季全国大会, 54. 3.
 - 51) JIS 機械構造用炭素鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 田中紘一, 阿部孝行, 松岡三郎, 日本機械学会第56期通常総会学術講演会, 54. 4.
 - 52) 耐熱鋼 SUH660-B の高温低サイクル疲れ特性, 金澤健二, 山口弘二, 日本機械学会第56期通常総会講演会, 54. 4.
 - 53) SCr 4, SCM 3, SCM 4 鋼の疲れ強さ, 西島 敏, 増田千利, 阿部孝行, 石井 明, 住吉英志, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第97回講演大会, 54. 4.
 - 54) JIS 機械構造用 Cr 及び Cr-Mo 鋼の疲れ特性, 西島 敏, 阿部孝行, 竹内悦男, 石井 明, 住吉英志, 田中義久, 日本鉄鋼協会第97回講演大会, 54. 4.
 - 55) 溶接継手の疲れ強さにおよぼす各種試験条件因子の影響について, 金尾正雄, 稲垣道夫, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 日本鉄鋼協会第97回講演大会, 54. 4.
 - 56) SUS316-HP 鋼の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第97回講演大会, 54. 4.
 - 57) SUS316 鋼と 1 1/4Cr-1/2Mo 鋼のクリープ・疲労相互作用に対するひずみ幅分割法の適用, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第28期学術講演会, 54. 5.
 - 58) 国産実用金属材料の疲労強度, 西島 敏, 日本機械学会第16回シンポジウム・疲労強度・特別講演, 54. 7.
 - 59) 数種の国産金属材料の疲れき裂伝ば特性, 太田昭彦, 佐々木悦男, 日本機械学会材料強度及び破壊機構の評価とその工学的応用に関する研究分科会, 54. 7.
 - 60) 被覆アーク溶接継手の疲れ強さの変動の1要因について, 鎌倉将英, 太田昭彦, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 54. 9.
 - 61) 被覆アーク溶接継手の疲れき裂発生位置における応力集中係数, 太田昭彦, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 前田芳夫, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 54. 9.
 - 62) 溶接継手の疲労き裂発生寿命の自動計測, 太田昭彦, 鎌倉強

- 英, 二瓶正俊, 前田芳夫, 池川和彦, 佐々木悦男, 溶接学会溶接疲労強度研究委員会, 54. 9.
- 63) JIS 機械構造用炭素鋼の軸荷重及び回転曲げ疲れ強さの関係, 西島 敏, 石井 明, 日本機械学会第57期全国大会学術講演会, 54. 10.
- 64) ステンレス鋼SUS316, 403 鋼の高温高サイクル疲れ特性, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 金尾正雄, 日本機械学会第57期全国大会講演会, 54. 10.
- 65) 炭素鋼, Cr 鋼, Cr-Mo 鋼の疲れ強さ比, 西島 敏, 石井 明, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 66) Cr 及び Cr-Mo 鋼の繰返し応力ひずみ曲線, 田中紘一, 松岡三郎, 神津文夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 67) SUS316-HP 鋼の高温低サイクル疲れ寿命, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 68) S45C 鋼の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 69) Statistical Fatigue Properties of Some Heat-Treated Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, Symposium on Statistical Analysis of Fatigue Data, ASTM E09, Pittsburg, 54. 10.
- 70) 切欠き部への疲れき裂発生寿命の推定, 太田昭彦, 佐々木悦男, 学振129委員会第6分科会, 54. 10.
- 71) 被覆アーク溶接継手の疲れき裂発生位置における応力集中係数, 太田昭彦, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 前田芳夫, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 日本材料学会13回疲労シンポジウム, 54. 11.
- 72) 溶接継手の疲労き裂発生寿命の自動計測, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 前田芳夫, 池川和彦, 佐々木悦男, 日本非破壊検査協会003特別研究委員会, 54. 11.
- 73) 国産実用金属材料の高温疲れ特性, 金澤健二, 山口弘二, 金尾正雄, 日本材料学会第17回高温強度シンポジウム, 54. 12.
- 74) SUS316 鋼と 1 1/4Cr-1/2Mo 鋼のクリープ疲労相互作用に対するひずみ幅分割法の適用, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第17回高温強度シンポジウム, 54. 12.
- 75) 機械構造用鋼の強度信頼性, 西島 敏, 日本材料学会設計における信頼性工学シンポジウム(第2回)特別講演, 54. 12.
- 76) 少標本疲労データの統計解析, 西島 敏, 日本機械学会第57期通常総会学術講演会, 55. 4.
- 77) JIS 機械構造用炭素鋼並びに Cr 及び Cr-Mo 鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 田中紘一, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫, 日本機械学会第57期通常総会, 55. 4.
- 78) 機械構造用 Mn 鋼の疲れ特性, 西島 敏, 竹内悦男, 石井 明, 住吉英志, 田中義久, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第99回講演大会, 55. 4.
- 79) 鋼の疲労限度を定めている欠陥の大きさ, 田中紘一, 日本鉄鋼協会第99回講演大会, 55. 4.
- 80) ボイラ用炭素鋼板 SB49 の高温低サイクル疲れ寿命, 金澤健二, 山口弘二, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会, 第99回講演大会, 55. 4.
- 81) 溶接継手の疲れ強さの変動の一要因について—第2報, ガスメタルアーク溶接継手の場合—, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 池川和彦, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和55年度春季全国大会, 55. 4.
- 82) 回転曲げ疲労強度と軸荷重疲労強度の関係, 西島 敏, 竹内悦男, 石井 明, 日本材料強度学会学術講演会, 55. 6.
- 83) 浸炭材の疲れ強さに関する一実験, 西島 敏, 田中紘一, 石井 明, 日本機械学会第58期全国大会学術講演会, 55. 8.
- 84) SUS316 鋼の高温低サイクル疲労における変形挙動, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会第58期全国大会講演会, 55. 8.
- 85) 各種アーク溶接継手の疲れき裂伝ばは特性, 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会溶接疲労強度研究委員会, 55. 9.
- 86) 機械構造用 Mn 鋼の低サイクル疲れ特性, 田中紘一, 西島 敏, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫, 日本鉄鋼協会第100回講演大会, 55. 10.
- 87) 疲れき裂伝ばの下限界値 ΔK_{th} と金属学的組織の関連, 田中紘一, 日本鉄鋼協会第100回講演大会, 55. 10.
- 88) SCM435 鋼の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第100回講演大会, 55. 10.
- 89) SM50B 鋼サブマージアーク突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性, 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 55. 10.
- 90) 中央き裂付溶接疲れ試験片の残留応力分布と疲れき裂伝ば特性の関係, 佐々木悦男, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 55. 10.
- 91) 耐熱鋼 SUH660-B の低サイクル疲れ特性の温度, ひずみ速度依存性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本材料学会第18回高温強度シンポジウム, 55. 10.
- 92) SUS316 鋼におけるクリープ疲労相互作用下の破壊形態, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第18回高温強度シンポジウム, 55. 10.
- 93) S45C, SCM435 鋼の高温高サイクル疲れ特性, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 金尾正雄, 日本材料学会第18回高温強度シンポジウム, 55. 10.
- 94) 各種アーク溶接継手の疲れき裂伝ばは特性, 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 日本材料学会第14回疲労シンポジウム, 55. 11.
- 95) A Systematic Evaluation of Fatigue Properties for Engineering Materials in Japan (NRIM Fatigue Data Sheets), S. Nishijima, K. Tanaka, and M. Kanao, Vth Int. Conf. on Fracture, Cannes, France, 56. 4.
- 96) 機械構造用鋼の疲労限度比について, 西島 敏, 田中紘一, 石井 明, 住吉英志, 増田千利, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 97) 小型 CT 試験片による疲労き裂伝ばの下限界値の自動測定, 松岡三郎, 大坪昌一, 西島 敏, 田中紘一, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 98) 試作したマルチ回転曲げ疲労試験機と試験結果について, 阿部孝行, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会第58期通常総会学術講演会, 56. 4.
- 99) S45C, SCM435 鋼の高温高サイクル疲労における切欠効果, 金澤健二, 山口弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫, 日本機械学会第58期通常総会講演会, 56. 4.
- 100) 耐熱耐食超合金 NCF2B の高温高サイクル疲れ強さ, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 金尾正雄, 日本鉄鋼協会第101回講演大会, 56. 4.
- 101) SM50B 突合せ溶接継手における疲労き裂伝ばしきい値におよぼす引張残留応力の影響, 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将

- 英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和56年度春季全国大会, 56, 4.
- 102) 高温疲労き裂進展におよぼす酸化物の効果, 金澤健二, 山口弘二, 鈴木直之, 佐藤守夫, 日本機械学会第20回シンポジウム・材料及び構造物の破壊と強度評価, 56, 7.
- (誌上)
- 1) オーステナイトステンレス鋼の高温疲れ破面における条こんの形成について, 金澤健二, 吉田 進, 日本機械学会論文集, 41 (1975), 1070.
 - 2) On the Formation of Striations on the High-Temperature Low Cycle Fatigue Fracture Surface of Type 316 Austenitic Stainless Steel, K. Kanazawa and S. Yoshida, Bulletin of the JSME, 18 (1975), 1375.
 - 3) High-Temperature Rotating Bending Fatigue Behavior of Austenitic Stainless Steels, SUS321-B and 347-B, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and S. Yoshida, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 17 (1975), 215.
 - 4) SM50A 鋼突合せ溶接継手の疲れ強さのばらつきと余盛形状について, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 溶接学会誌, 45 (1976), 54.
 - 5) SM58 鋼溶接継手の疲れ強さにおよぼす平均応力変動の影響, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 溶接学会誌, 45 (1976), 136.
 - 6) 2 種の鋼における確率疲労特性のチャージ間比較, 西島 敏, 材料, 25 (1976), 53.
 - 7) 高温低サイクル疲労による Type316 ステンレス鋼の構造変化の透過電顕観察, 山口弘二, 金澤健二, 日本金属学会誌, 40 (1976), 315.
 - 8) An Experimental Study of Surface Crack Initiation and Propagation in Butt Welded Joint of SM58 Steel, M. Nihei, M. Kamakura and E. Sasaki, Trans. Japan Weld. Soc. 7 (1976), 115.
 - 9) Some Aspects of Cracks in Austenitic Stainless Steels Low-Cycle Fatigued at High Temperature, K. Yamaguchi, K. Kanazawa and S. Yoshida, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 18 (1976), 128.
 - 10) SCM 3, SNCM 8, SUS403 調質鋼の確率疲労特性, 西島 敏, 阿部孝行, 材料, 26 (1977), 50.
 - 11) マルテンサイトステンレス鋼 SUS403-B の回転曲げ高温疲労現象, 金澤健二, 山口弘二, 吉田 進, 材料, 26 (1977), 215.
 - 12) Evaluation of Statistical Fatigue Properties and their Heat-to-Heat Variations of S25C, S45C, and SCM 3 Steels, S. Nishijima, C. Masuda, T. Abe, Y. Ohta, E. Takeuchi, A. Komatsu, A. Ishii, T. Matsuyama and H. Sumiyoshi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 19 (1977), 119.
 - 13) Elevated-Temperature Fatigue Properties of Engineering Materials Part I, S. Yoshida, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, M. Sasaki, K. Kobayashi and M. Sato, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 19 (1977), 247.
 - 14) Statistical Fatigue Properties of Heat Treated JIS Steels, S45C, SCM 3, SNCM 8, SK5 and SUS403, for Machine Structural Use, S. Nishijima, C. Masuda, T. Abe, E. Takeuchi, A. Komatsu, A. Ishii, T. Matsuyama, H. Sumiyoshi, Y. Tanaka and S. Ohtsubo, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 19 (1977), 327.
 - 15) ボイラ用圧延鋼材 SB46 の高温低サイクル疲労強度におよぼす材料の異方性の影響, 金澤健二, 山口弘二, 吉田 進, 日本機械学会論文集, 44 (1978), 3305.
 - 16) オーステナイトステンレス鋼における焼なまし双晶に関連した低サイクル疲労き裂の発生, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会論文集, 44 (1978), 3315.
 - 17) SUS321 ステンレス鋼の高温低サイクル疲労寿命の温度及びひずみ速度依存性, 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進, 鉄と鋼, 64 (1978), 1199.
 - 18) SUS321 ステンレス鋼の高温低サイクル疲労におけるき裂伝ば速度, 山口弘二, 金澤健二, 鉄と鋼, 64 (1978), 2187.
 - 19) SM50B 突合せ溶接継手の疲れ特性におよぼす寸法・速度効果, 吉田 進, 稲垣道夫, 金尾正雄, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 溶接学会誌, 47 (1978), 627.
 - 20) SM58 鋼突合せ溶接継手表面切欠材の疲れき裂の発生と伝播挙動, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 佐々木悦男, 溶接学会誌, 47 (1978), 644.
 - 21) 溶接構造用 SM50A 鋼の確率疲労特性, 西島 敏, 竹内悦男, 材料, 27 (1978), 884.
 - 22) き裂発生寿命におよぼす切欠形状の影響, 二瓶正俊, 今野武志, 佐々木悦男, 日本造船学会論文集, 144 (1978), 323.
 - 23) Crack Propagation in Low Cycle Fatigue of Type 316 Stainless Steel at Temperature below 600°C Observed by Scanning Electron Microscopy, K. Yamaguchi, K. Kanazawa and S. Yoshida, Mat. Sci. Eng., 33 (1978), 175.
 - 24) Elevated-Temperature Fatigue Properties of Engineering Materials Part II, S. Yoshida, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, M. Sato, K. Kobayashi and N. Suzuki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 60.
 - 25) High-Temperature Rotating Bending Fatigue Behavior of a Martensitic Stainless Steel SUS403-B, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and S. Yoshida, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 98.
 - 26) Elevated-Temperature Fatigue Properties of Engineering Materials Part III, S. Yoshida, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, K. Kobayashi, M. Sato, N. Suzuki and M. Shiohara, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 184.
 - 27) Fatigue Properties for Butt Welded Joint of SM50A High Tensile Strength Steel Plate, M. Nihei, M. Yoda and E. Sasaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 262.
 - 28) Statistical Fatigue Properties of Two Aluminium Alloys, A5083 and A7075, S. Nishijima, C. Masuda, T. Abe, E. Takeuchi, A. Ishii, H. Sumiyoshi and Y. Tanaka, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 314.
 - 29) Elevated-Temperature Fatigue Properties of Engineering Materials Part IV, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, M. Sato, K. Kobayashi, N. Suzuki, M. Shiohara and S. Yoshida, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 321.
 - 30) Elevated-Temperature Fatigue Properties of Engineering Materials Part V, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, M. Sato, K. Kobayashi, N. Suzuki, M. Shiohara and S. Yoshida, Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978), 382.
 - 31) SUS316 鋼の高温低サイクル疲れ寿命におよぼす漸増平均ひずみの影響, 金澤健二, 山口弘二, 永井博文, 鉄と鋼, 65 (1979), 923.

- 32) SM50B リブ十字すみ肉溶接継手の疲れ特性におよぼす寸法効果, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会誌, 48 (1979), 1060.
- 33) 12Cr マルテンサイトステンレス鋼の低サイクル疲労挙動の温度, ひずみ速度依存性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 材料, 28 (1979), 393.
- 34) SUS321 ステンレス鋼の高温低サイクル疲労寿命におよぼす時効の影響, 山口弘二, 金澤健二, 材料, 28 (1979), 965.
- 35) 溶接継手の疲労き裂発生寿命の自動計測, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 池川和彦, 佐々木悦男, 材料, 28 (1979), 1009.
- 36) 被覆アーク溶接継手の疲れ強さにおよぼす溶接止端形状及び溶接条件の影響についての統計的解析, 二瓶正俊, 佐々木悦男, 金尾正雄, 稲垣道夫, 日本造船学会論文集, 146 (1979), 413.
- 37) A Correlation of ΔK_{th} -Value with the Exponent, m , in the Equation of Fatigue Crack Growth for Various Steels, K. Tanaka, Int. J. Fracture, 15 (1979), 57.
- 38) Change of Fatigue Crack Closure Level with Gage Location along Crack Line, A. Ohta, M. Kosuge and E. Sasaki, Int. J. Fracture, 15 (1979), R53.
- 39) The Temperature Dependence of Low-Cycle Fatigue Behavior of Martensitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and K. Kobayashi, Mat. Sci. Eng. 40 (1979), 89.
- 40) Crack Propagation Rates of Austenitic Stainless Steels under High-Temperature Low-Cycle Fatigue Conditions K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Met. Trans. 10A (1979), 1445.
- 41) Statistical Fatigue Properties of SM50A Steel Plates for Welded Structures, S. Nishijima and E. Takeuchi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 21 (1979), 74.
- 42) オーステナイトステンレス鋼における焼なまし双晶に関連した低サイクル疲労き裂形成機構の適用範囲, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会論文集 (A編), 46 (1980), 703.
- 43) JIS 機械構造用炭素鋼ならびに Cr 及び Cr-Mo 鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 田中紘一, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫, 日本機械学会論文集 (A編), 46 (1980), 1314.
- 44) 少標本疲労データの統計解析, 西島 敏, 日本機械学会論文集 (A編), 46 (1980), 1303.
- 45) SUS 316 鋼と 1 1/4Cr-1/2Mo 鋼の疲労クリープ相互作用に対するひずみ幅分割法の適用, 山口弘二, 金澤健二, 鉄と鋼, 66 (1980), 1160.
- 46) 疲労試験データの統計的整理, 西島 敏, 材料, 29 (1980), 24.
- 47) 圧力容器用 Cr-Mo 鋼鋼板の高温高サイクル疲労特性, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 材料, 29 (1980), 400.
- 48) 機械構造用鋼の強度信頼性, 西島 敏, 材料科学, 17 (1980), 12.
- 49) 疲れき裂伝ばにおける下限界値の測定法, 松岡三郎, 西島敏, 田中紘一, 大坪昌一, 材料試験技術, 25 (1980), 185.
- 50) 高温疲労に対する酸化の影響, 金澤健二, 防食技術, 29 (1980), 41.
- 51) Influence of Grain Size on the Low-Cycle Fatigue Lives of Austenitic Stainless Steels at High Temperatures, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Met. Trans. 11A (1980), 1691.
- 52) Effect of Strain Wave Shape on High Temperature Fatigue Life of a Type 316 Steel and Application of the Strain Range Partitioning Method, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Met. Trans. 11A (1980), 2019.
- 53) Effect of Temperature and Strain Rate on Low-Cycle Fatigue Properties of 12Cr Martensitic Stainless Steel, SUS403-B, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and K. Kobayashi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 22 (1980), 11.
- 54) Crack Propagation Rates of SUS321 -Stainless Steel under High Temperature Low Cycle Fatigue Conditions, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 22 (1980), 57.
- 55) Effect of Rising Mean Strain on Elevated-Temperature, Low-Cycle Fatigue Life of JIS SUS316 Austenitic Stainless Steel, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and H. Nagai, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 22 (1980), 70.
- 56) An Automatic Detection of Fatigue Crack Initiation Life of Welded Joints, A. Ohta, M. Kamakura M. Nihei, Y. Maeda, K. Ikegawa and E. Sasaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 22 (1980), 151.
- 57) SM50B 突合せ溶接継手における疲労き裂伝播しきい値におよぼす引張残留応力の影響, 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶接学会誌, 50 (1981), 161.
- 58) S45C, SCM435 鋼の高温高サイクル疲労特性, 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 鈴木直之, 金尾正雄, 材料, 30 (1981), 454.
- 59) 耐熱鋼 SUH660 鋼の低サイクル疲労特性の温度, ひずみ速度依存性, 金澤健二, 山口弘二, 小林一夫, 材料, 30 (1981), 922.
- 60) 溶接継手の疲れ強さにおよぼす疲れ試験条件の影響について, 稲垣道夫, 二瓶正俊, 鎌倉将英, 佐々木悦男, 金尾正雄, 圧力技術, 20 (1982) No. 2
- 61) Low- and High-Cycle Fatigue Properties of Various Steels Specified in JIS for Machine Structural Use, K. Tanaka, S. Nishijima, S. Matsuoka, T. Abe and F. Kouzu, Fatigue of Eng. Mat. & Structures, 4-1 (1981), 97.
- 62) Statistical Fatigue Properties of Some Heat-Treated Steels for Machine Structural Use, S. Nishijima, Statistical Analysis of Fatigue Data, ASTM, STP744, (1981), 75.
- 63) The Mechanism of Low-Cycle Fatigue Crack Formation Related to Annealing Twin Boundaries in Austenitic Stainless Steels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and K. Kobayashi, Trans. ISI, 21 (1981), 708.
- 64) Effect of Residual Tensile Stresses on Threshold Level for Fatigue Crack Propagation in Welded Joints of SM50B Steel, A. Ohta, E. Sasaki, M. Kamakura, M. Nihei, M. Kosuge, M. Kanao and M. Inagaki, IIW Doc. XIII-986-81, and Trans. Japan Weld. Soc. 12 (1981), 31.
- 65) Effect of Specimen Configuration and Test Frequency of Fatigue Strength, M. Inagaki, M. Nihei, M. Kamakura, E. Sasaki and M. Kanao, IIW Doc. XIII-994-81.
- 66) Statistical Analysis on Fatigue Strength of Arc-Welded Joints Using Covered Electrodes under Various Welding Conditions with Particular Attention to Toe Shape, M.

- Nihei, E. Sasaki, M. Kanao and M. Inagaki, IIW Doc. XIII-993-81 and Trans. Nat. Res. Inst. Metals 23 (1981), 21.
- 67) Statistical Analysis for Correlation between Scatter of Fatigue Strength and that of Reinforcement Shape of SM50A Butt Welded Joints, M. Nihei and E. Sasaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 79.
- 68) High-Temperature, High-Cycle Fatigue Properties of Cr-Mo Alloy Steel Plates for Pressure Vessels, K. Kanazawa, K. Yamaguchi and M. Sato, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 88.
- 69) Effect of Strain Wave Shape on High Temperature Fatigue Life of Type 316 Steel and Application of the Strain Range Partitioning Method, K. Yamaguchi and K. Kanazawa, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 173.
- 70) Effect of Programmed Mean Stress on Fatigue Strength of Welded Joints of SM58 Steel, M. Nihei, E. Sasaki and M. Kamakura, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981), 182.
- 71) Effects of Specimen Size on Fatigue Properties of SM50B Non-Load Carrying Fillet Welded Joints, M. Kamakura, M. Nihei, E. Sasaki, M. Kanao and M. Inagaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), under submission.
- 72) Effect of Specimen Size and Test Frequency on Fatigue Properties of SM50B Butt Welded Joints, M. Nihei, M. Kamakura, E. Sasaki, M. Kanao and M. Inagaki, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982), under submission.
- (特許)
- 1) グイダルゲージのスピンドル微動装置, 住吉英志, 登録1379118号, 昭和56年5月28日.
- 2) 回転曲げ疲労試験機, 西島 敏, 長尾義信, 特願55-166306, 昭和56年1月22日.
- 3) 不規則表面に発生する疲れき裂の自動検出方法, 太田昭彦, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 特願53-068346, 昭和53年6月8日.
- 4) 写真画像の明暗に対応した凹凸金属膜画像を得る方法, 太田昭彦, 登録第042149号, 昭和56年6月26日.

建築物内給水設備の防錆に関する総合研究

特調費研究

腐食防食研究部

藤井哲雄，小玉俊明，馬場晴雄

昭和52年度～昭和54年度

要 約

ホテル，病院，共同住宅をはじめとして水を多量に使用するビルの給水配管系においては，赤水の発生やさび詰まりなどの腐食障害を生じ，ビル設備の保全上，早急な対策が望まれている。わが国の淡水水質は地勢を反映して一般に軟質である。欧米大陸地帯に多い硬水では，炭酸カルシウムのスケールが管内面に皮膜として生成すると，腐食を防ぐ役割を果たすといわれる。しかし，軟水ではこのような効果が期待できないので腐食性の強い水とされる。従来，わが国では水源を地下水や伏流水に求めていたが，水需要の増大に伴って小規模な地下水ではまかないきれなくなり，水源を次第に河川水に求めざるをえなくなった。しかし，河川水は高度経済成長期と時を同じくして汚染が進み，水の浄化に高度な化学的処理を必要とし硫酸バンドの投入や塩素処理によって Cl^- ， SO_4^{2-} イオン濃度の増加やpH低下をきたし，配管の腐食を促進するようになったともいわれている。このように淡水の水質は地域性に依存しており，配管材料の選定にあたっては水質条件を見極める必要がある。しかし淡水中の金属材料の腐食について水質化学的な立場からえられた系統的なデータがなく，配管材料の選定に対する明確な指針が与えられていなかった。そこで本研究はわが国で最も一般的である軟水中における溶融亜鉛めっき鋼管，炭素鋼管，銅管の腐食特性と使用条件を明らかにすることを目的とした。まず給水配管の内面腐食の実態を調査するため，国内各地から腐食サンプルを収集して腐食状況を調査した。次いで一過性の水道水中における配管材料の腐食試験を行い，水質，金属封鎖剤及び水力学的条件と腐食の関係を求めた。さらに東京，大阪，名古屋の主要都市の7ヶ所の浄水場で腐食試験を実施した。一方，亜鉛めっき層上に生成する腐食生成物について検討を加え，耐食性を保持するための条件を実験的及び平衡論的な考察によって明らかにした。

1. 研究の背景

各種ビルの屋内給水配管系における腐食損傷は建築設備の維持，管理の上で最も重要な問題として早急な対策が望まれている。従来，給水配管材料としては溶融亜鉛めっき鋼管が使用されてきたが，水を多量に消費するホテル，病院，共同住宅などの高層ビルにおいて亜鉛層がすみやかに消失し，炭素鋼の腐食によって赤水を発生したり，さび詰まりを生じて通水能を低下させるなどの障害を生じるようになった。わが国の近年の著しい経済成長及び生活の高度化に伴って水の需要も増大し，小規模な井戸水ではまかないきれず，水源を河川水にもとめざるをえなくなった。しかし，時を同じくして河川の汚濁が進み高度の浄水処理を必要とし，凝集沈澱や塩素処理の過程で腐食性アニオンで

ある SO_4^{2-} や Cl^- が増加することになった。このような腐食障害に対してライニング鋼管が開発され利用されるようになったが，既存のビル設備においては，在来管を代替材料に更新することは容易ではない。また水質によっては従来の溶融亜鉛めっき鋼管が長期にわたって健全に保持されている例もある。このような状況に対して亜鉛めっき鋼管の使用における水質の条件，赤水発生の条件及び金属封鎖剤添加による防食効果など，配管材料の水道水中における腐食挙動を明らかにすることが本研究の目的である。なお，本研究は厚生省，建設省，及び当研究所の3者による総合研究として実施され，厚生省は金属封鎖剤と毒性について，建設省は建築設備の面から検討が行われた。

2. ビル内給水配管における腐食の実態

2. 1. サンプルの収集

建物内給水設備の腐食実態を調査するため、(財)日本建築センターと共同して国内各地の既存建築物の給水配管からサンプルを切りとり、腐食状況を調査した。昭和53年8月～54年2月にかけて解体または改修が予定される建物の中から各建設会社にサンプルの提供を依頼した。その結果、国内31ヶ所から204本のサンプルが集まり、その中には約130個の継手や弁類が含まれた。収集したサンプルはほとんどが溶融亜鉛めっき鋼管で、外径17.3mm(呼び径10A)から216mm(200A)の寸法範囲にわたった。建物の用途はホテル、病院、銀行、デパート、事務所などで、建物の規模は平屋から地上14階のものが含まれ、竣工年次は昭和4年～49年にわたった。図1はサンプリングの指定位置を示すビルの屋内給水配管系統図である。水道水は水道本管からいったん受水槽に貯えられ、揚水ポンプによって屋上の高架水槽に汲み上げられ、そこから自然流下によって各階に配水される。揚水管は間欠的に高流量と静止が繰り返され、給水主管は使用量に応じて水流速は変化する。また末端の枝管ではフラッシュバルブや水栓の開閉によって間欠的に通水、停止が繰り返される。このように給水配管系の部位によって通水条件の相違により腐食状況も異なるものと考えられる。

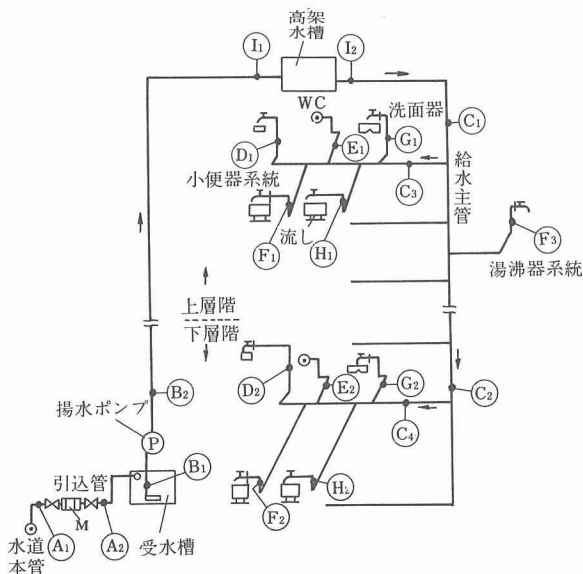


図1 試料採取位置を示す給水配管系統図

2. 2. 腐食形態

写真1は配管内面の腐食状況の一例を示す。水道本

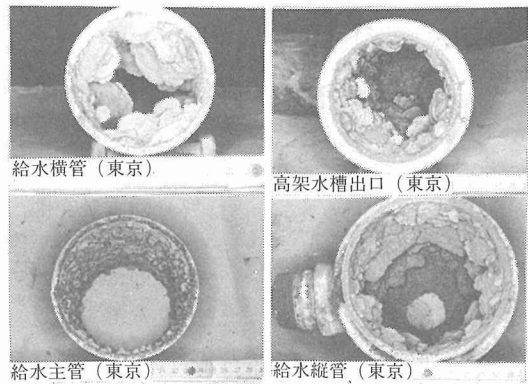


写真1 給水配管の内面の腐食状況

管から受水槽を経て高架水槽までの系統は、ほとんどのサンプルに亜鉛層は残存せず、一様な厚いさび層で内面が覆われている。この系統では水の使用量に応じて揚水管内は水の流動停止が繰り返される。さびこぶは大きく成長せず、小さな突起をもったさび層で覆われている。一方、高架水槽から給水主管にかけては水の使用量に応じて流速は常時変化するが、配管末端のように湛水する機会は少ない。一般に給水主管では大きなさびこぶの発達が見られ、とくに横走管ではさび詰まりが著しい。配管の末端である小便器、大便器系統では使用頻度により腐食状況に差が見られ、東京都内の事務所ビルにおいては鉄さびで管はほとんど閉塞状態のものがみられた。しかし、多くの場合亜鉛層が残存し局部腐食を呈した。掃除用流し、湯沸器系統は水が滞留している時間が長く管内面は亜鉛層が健全に保持されていることが多い。

2. 3. 腐食生成物

管内面に残存する亜鉛層上の腐食生成物をX線回折及び赤外分光法で同定した。その結果を表1に示す。亜鉛の腐食生成物は珪酸塩が主体であり、炭酸塩も検出されたが非晶質であるものが多い。結晶性珪酸塩としてヘミモルファイト($\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が検出された。一方、鉄さびはX線回折の結果、 $\alpha\text{-FeO}$ OH及び Fe_3O_4 が検出されたが非晶質のものもみられた。しかし、硬度成分は検出されず、地域的な差異もみられなかった。

3. 淡水中における腐食試験法及び電気化学測定法

3. 1. 試料

腐食試験に用いた試料はいずれの場合も実用材料の呼び径15A及び20Aの配管用炭素鋼管、溶融亜鉛めっ

表1 亜鉛層上の腐食生成物

都市名	環境	試料番号	組 成
札幌	給水	1103B ₂	珪酸塩
飯坂	"	201	" , 炭酸塩
青森	"	202C ₂	" , "
長井	"	203C ₃	炭酸塩
佐久	"	301	炭酸塩, 珪酸塩
東京	"	510	炭酸塩, ヘミモルファイト
藤沢	"	605F ₃	" , 珪酸塩
浜北	"	703H ₂	ヘミモルファイト, 炭酸塩, 珪酸塩
大阪	"	803C ₃	炭酸塩, 珪酸塩
福岡	"	1002	ヘミモルファイト, 炭酸塩
那覇	"	1001G ₂	2ZnCO ₃ ・3Zn(OH) ₂
札幌	給湯	103e	珪酸塩
東京	"	513a ₁	ヘミモルファイト
"	"	517b ₄	"
藤沢	"	604a ₁	"

ヘミモルファイト: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

き鋼管及び給水用銅管（内径10及び22mm）から長さ10cmに切り出し、炭素鋼管は酸洗し、溶融亜鉛めっき鋼管と銅管は脱脂、洗浄して秤量後、試験に供した。本実験に用いた炭素鋼管の化学組成はC 0.13, Si 0.04, Mn 0.44, P 0.016, S 0.017 (wt%)であった。溶融亜鉛めっき条件は浴温450℃、浸漬時間60秒、引上速度20秒/mであり、亜鉛の平均付着量は600～650 g/m²であった。試料の調製は(株)鋼管亜鉛鍍金の御好意によった。銅管はリン脱酸銅管と無酸素銅管を用い、いずれも(株)日本銅センターから提供を受けた。

3. 2. 腐食試験法

配管材料の腐食と水質との関係を実験的に解明するため、現実の腐食環境の主要な腐食因子をなるべく忠実に模擬する必要がある。ビル内給水配管系では水道水が一過性で流動しているので、腐食試験においても溶存酸素 (DO), pH, 残留塩素などは水道水とほぼ同じ条件に保持する必要がある。本実験では管状試験片を用いアクリル樹脂製の継手で連結し、その中を一過性に水道水を流した。図2は試験装置の模式図を示す。アルカリ剤や防食剤の添加は定量注入ポンプを用いて行い、pHを低下させる場合は炭酸ガスを吹込んだ。水の流量は原則として2ℓ/分とし、配管の出口で水温、pH、DO、導電率をモニターした。腐食速度は重量減法で平均腐食速度を算出するとともに、電気化学測定により腐食の経時変化をモニターした。図3は腐食計測及びデータ集録システムを示す。水質は水温、pH、DO、導電率の4項目について順次測定され、一定時間

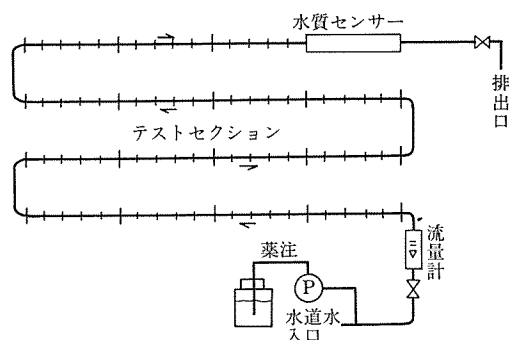


図2 腐食試験装置模式図

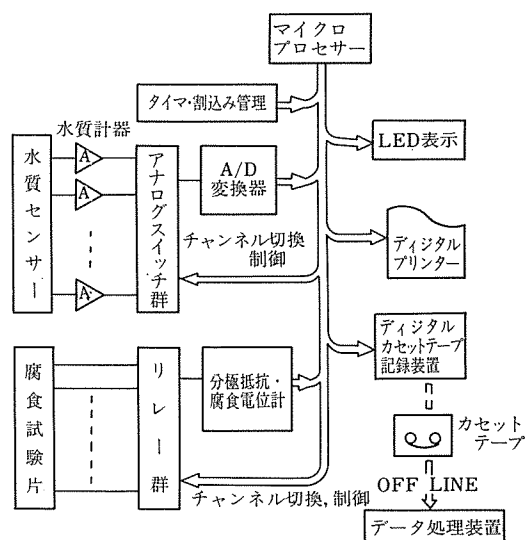


図3 水質・腐食計測及びデータ集録システムの概念図

ごとにデータの記録を行った。その他の水質項目は必要に応じて化学分析を行った。電気化学測定データは10個までの試料について腐食電位及び単発的分極抵抗を一定時間ごとに順次測定した。分極抵抗は100μAのアノード電流を15秒間分極した。これら水質データ及び腐食データの読みとり、スイッチの切換え、フォーマット化したプリンターへの印字などはすべてマイクロプロセッサによって制御するようになっている。デジタルプリンターによる印字と並行してデジタルカセットテープへの記録も行った。テープ1巻には1ヵ月分のデータの記録ができ、別のデータ処理装置による再編集、演算処理を行った。

3. 3. 電気化学測定

配管材料の腐食速度をその場測定 (in situ) で求め

ることは、腐食の基礎データとしてばかりでなくモニタリングとして応用が考えられる。その場測定として一つの可能性は腐食電位及び分極抵抗などの電気化学測定法である。腐食電位の測定には照合電極の選定と電極の構造が問題となる。構造が簡単で信頼性のある電位を示すものでなければならない。飽和カロメル電極やAg/AgCl(3.3MKCl)電極は実験室的によく用いられるが、実プラントでの取扱いがやっかいである。しかし、本実験の対象となる水は15~20ppm (5×10^{-4} mol/l) のCl⁻を含み経時的な変動も少ない。このような環境ではAg線の先端をAgCl化したものを直接水中に浸漬して照合電極として使える可能性がある。事実この電極はAg/AgCl(3.3MKCl)極との電位差が約205mVで電極による多少のバラツキはあるものの長時間にわたって安定した値を示した。図4は電気化学測定用セルでAg/AgCl電極を用い、電流を印加するため対極としてステンレス線が試料管内の中心に位置し、電流分布が均一になるように配慮した。分極抵抗法で腐食速度、経時変化を求めようとする場合、水道水の導電率はおよそ150~200 μ S/cmと低く、分極電流によってiR降下の誤差を生ずる。そこで迅速簡便にiR降下分を検出する方法を考案した。すなわち、一種のカレントインタラプタ法でオシロスコープを用いることなくiR降下部分が直読できる。その原理を図5に示す。すなわち、1) デューティ比50%の定電流断続波を測

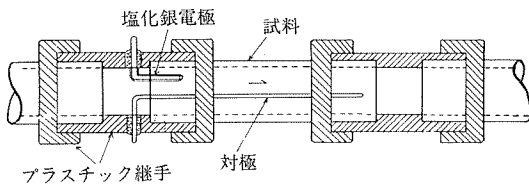


図4 電気化学測定用セルの概念図

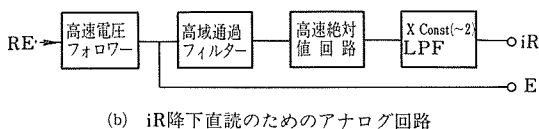
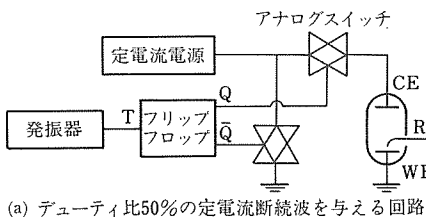


図5 iR降下を迅速簡便に求めるための分極測定回路図

定セルに与える。この断続周波数は反応分極に対して十分速いことが必要である。2) このときの電位応答は分極電位に矩形波の重なったものとなる。その矩形波のpeak to peak (pp値) 値がiR降下に等しくなる。3) pp値を安定に求めるため高域通過フィルターを通した後、整流方式で求める。商用電源からハム(50Hz)を拾いやすいが、これは高域通過フィルターで除去する。このような制限から断続周波数は5kHzとした。本装置を用いた分極測定では一定時間直流分極し、電位を読みとった後、引続いて同じ電流値の断続波を与えてiR降下を読みとった。この方法は電気防食の管理モニターとして実用しうるものと考えられる。図6は流通水道水中における試験開始25日後の炭素鋼管及び亜鉛めっき鋼管の分極特性を示す。測定は15秒間定電流を与えて分極電位を読み、次に断続定電流を与えて分極測定を繰り返した。図6で点線はiR降下補正をしない値を、○印は補正值を示す。縦軸の電位は直接浸漬のAg/AgCl電極で読みとった値であり、平衡電位の換算にはこの照合電極の電位が+417mV(SHE)であるとした。電流の小さい領域ではアノード及びカソード方向にほぼ等しい分極抵抗を与えるが、ターフェル勾配や拡散限界電流は現れなかった。直線域の分極抵

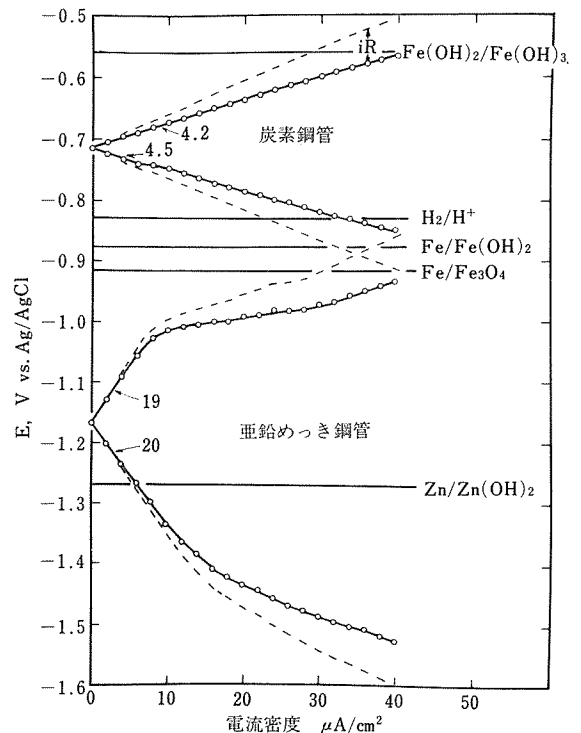


図6 流通水道水中における配管材の分極特性、iR降下補正、流速2.5m/min, pH6.9

抗値は炭素鋼管で $4.2 \sim 4.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、白管では $19 \sim 20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。表2は35日間の腐食試験期間中における分極抵抗値によるモニタリングの結果である。重量減より求めた平均腐食速度 (\bar{i}_{corr}) と R_p の平均 (\bar{R}_p) の積はほぼ一定で、白管においては腐食速度と $1/\bar{R}_p$ との間に相関がみられる。炭素鋼管に対しては重量減の大きい方が分極抵抗が大となった。この事実は炭素鋼の局部腐食と関連するものと思われる。

表2 平均腐食速度と分極抵抗値の関係

材 質	水側条件	平均腐食速度(35日)		分極抵抗平均 $\bar{R}_p (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	\bar{i}_{corr} \bar{R}_p
		mdd	\bar{i}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
溶融亜鉛めっき鋼管	水道水, 定常流	7.09	2.42	22	53
	NaOH添加, 定常流	4.96	1.70	35	60
	水道水, 断続流	2.95	1.01	48	48
炭素鋼管	水道水, 定常流	28.2	11.3	5	55
	NaOH添加, 定常流	19.7	7.9	3	24

4. 流通水道水中における腐食試験結果

4. 1. 水質

昭和54年4月19日～同年9月14日の5ヶ月間にわたって炭素鋼管、溶融亜鉛めっき鋼管、銅管の腐食試験を行った。実験に用いた水道水の水質分析例を表3に示す。導電率、pH、Mアルカリ度、 SO_4^{2-} 濃度に朝霞

表3 水道水の水質分析例

(昭和54年5月)

水 温 ($^{\circ}\text{C}$)	21.4
pH	6.97
導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	228
Mアルカリ度 (ppm CaCO_3)	31.1
HCO_3^- (ppm CaCO_3)	37.9
総硬度 (ppm CaCO_3)	59.0
Ca硬度 (ppm CaCO_3)	42.2
Mg硬度 (ppm CaCO_3)	16.8
Cl^- (ppm)	16.9
SO_4^{2-} (ppm)	32
SiO_2 (ppm)	16
残留塩素 (ppm)	1.11
溶存酸素	Sat.

浄水場系の水質上の特徴がみとめられる。表4は独立した3系統の試験配管における水質制御状況を示す。系統Iは無調整の水道水質であり、系統IIはNaOH濃厚液を定量注入してpHをやや高くした。系統IIIは炭酸ガスを吹込みpH6.6付近に制御した。ウインクラ法による溶存酸素濃度は、いずれの系統もほぼ空気飽和となっていることが確認された。

4. 2. pHの影響

腐食試験後、腐食生成物を除去して管の重量減を求め平均腐食速度を算出した。表5は昭和53年12月～54年12月の一年間の試験結果であり、表6は分極抵抗との対応を求めるために行った147日間の腐食試験結果

表4 水質モニター結果

月	S - I				S - II				S - III			
	水 温	導電率	pH	D. O.	水 温	導電率	pH	D. O.	水 温	導電率	pH	D. O.
	($^{\circ}\text{C}$)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)		(ppm)	($^{\circ}\text{C}$)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)		(ppm)	($^{\circ}\text{C}$)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)		(ppm)
4	15.4	220	6.86	11.1	13.7	248	7.20	10.5	15.2	213	6.51	9.3
5	18.2	222	8690	9.8	16.4	253	7.32	9.1	18.2	215	6.59	8.6
6	22.9	234	6.90	8.1	20.8	265	7.33	7.4	23.0	228	6.64	7.8
7	23.6	256	6.94	8.2	21.6	290	7.25	8.0	23.9	248	6.62	8.1
8	26.1	256	6.98	7.0	23.7	290	7.25	8.4	26.4	248	6.61	6.6
9	24.6	249	6.98	7.2	22.4	285	7.37	8.7	24.9	242	6.76	6.5
平 均	21.8	240	6.93	8.6	19.8	272	7.29	8.7	21.9	232	6.62	7.8

ウインクラ法による溶存酸素の分析

$^{\circ}\text{C}$	14.4	13.3	14.7
飽和値	9.85ppm	10.1ppm	9.80ppm
実測値	9.70	10.0	9.47

表5 水道水中における配管材料の腐食速度（1年間）

	pH6.6		pH6.9		pH7.3	
	mdd	mm/y	mdd	mm/y	mdd	mm/y
炭素鋼管 (20A)	26.0	0.121	28.5	0.132	30.0	0.139
" (15A)	30.8	0.142	35.1	0.163	38.0	0.177
溶融亜鉛めっき鋼管 (20A)	13.9	0.071	6.38	0.033	3.08	0.016
" (15A)	19.1	0.098	7.87	0.040	5.52	0.028
銅管 (22φ)	—	—	2.49	0.0102	1.50	0.0061
" (")	—	—	2.21	0.0090	1.37	0.0056
" (16φ)	—	—	2.35	0.0096	1.42	0.0058

表6 亜鉛めっき鋼管及び炭素鋼管の腐食速度（147日）

	pH6.6		pH6.9		pH7.3	
	mdd	mm/y	mdd	mm/y	mdd	mm/y
炭素鋼管 (20A)	25.6	0.119	27.6	0.128	33.2	0.154
亜鉛めっき管(20A)	7.64	0.039	2.63	0.013	1.74	0.009

である。いずれも3個の試料の平均値である。炭素鋼管についてみるとpHが高くなると腐食速度が高く、20Aでは25～33mddの範囲にあり、15Aでは流速が大きく腐食速度は30～38mddとなった。いずれもさびが厚く発達し有効断面積は著しく低下した。pH6.6の場合にはさびが管内面に一様に付着したのに対し、pH7.3では腐食が局在化する傾向がみられた。一方、亜鉛めっき鋼管の腐食はpHに強く依存し、pHが低いほど腐食速度は大きい。とくにpH6.6では1年経過後には15A管に赤さびの発生がみられた。銅管の腐食速度はいずれの条件も小さく、亜鉛めっき鋼管の場合と同様にpH依存性がみとめられる。腐食試験期間中における試料の腐食電位の経時変化を図7に示す。炭素鋼管は

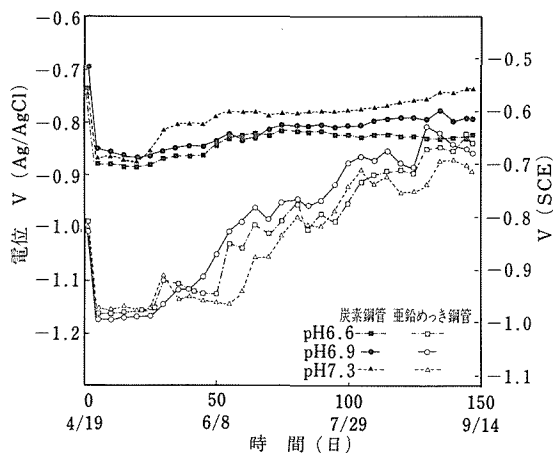


図7 腐食電位の経時変化

初期に -0.86V (vs Ag/AgCl) と卑な電位を示したが時間の経過に伴って貴となり、またpHが高いほど卑な電位を示した。pH6.6の場合には -0.83V にほぼ一定した。一方、亜鉛めっき鋼管は試験開始直後には -1160mV と卑な電位を示し、時間の経過とともに高くなり、140日経過後には炭素鋼管の電位とほぼ同じ電位に達した。15A管を用いた別の実験では炭素鋼管の電位より高くなった。このような亜鉛めっき鋼管の電位の貴化は、亜鉛めっき層中の化合物相の出現に起因するものと考えられる。このような亜鉛めっき鋼管の電位の貴化及び炭素鋼の電位と逆転する現象は、亜鉛層の犠牲陽極としての作用が失われることを意味し、局部腐食の傾向を増大するものと考えられる。図8は銅管の腐食電位の経時変化を示す。300日経過するまでpH6.9及び7.3の両者ともほとんど同じ電位を示すがその後、pH7.3では電位は次第に高くなり580日後には -0.115V に達した。pH7.3の銅管試料内面には青緑色の盛り上りがみられた。図9は炭素鋼管の $1/R_p$ の経時変

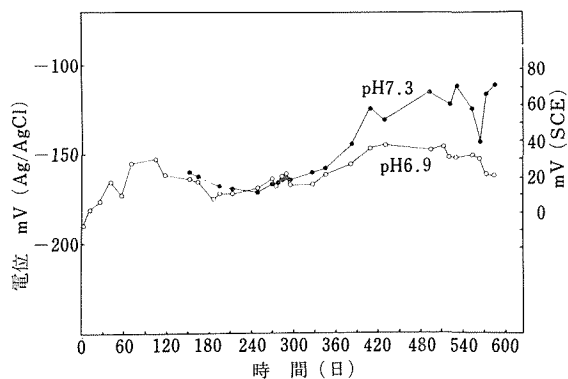
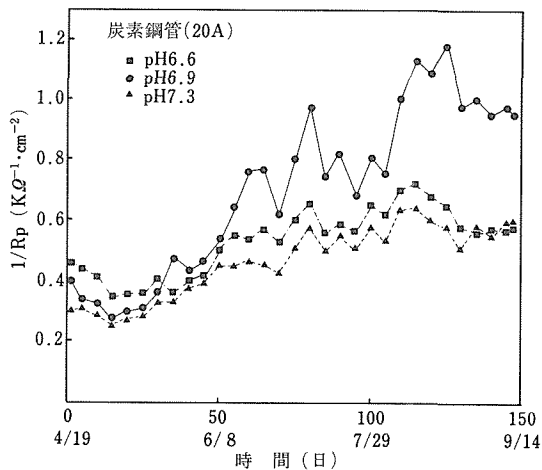


図8 銅管の自然電位の経時変化

図9 炭素鋼管の $1/R_p$ の経時変化

化を示す。1/R_pは時間の経過に伴って大きくなっている。本実験は春から夏にかけて行われ、炭素鋼管の腐食が水温に強い依存性を示すほか、局部腐食への分極抵抗法の適用が表2に示したと同様な理由で問題となる。図10は亜鉛めっき鋼管の結果でありpH6.9, 7.3の場合、時間に対してほぼ一定であったがpH依存性は著しく、また重量減の結果と定性的により対応を示す。図11は銅管についての分極抵抗の経時変化を示す。腐食電位の場合と類似な挙動を示し、時間の経過とともにR_pは増大した。1年半経過後の銅管内面にはpH7.3では10個の試料のうち4個に微小なビットの発生がみられた。

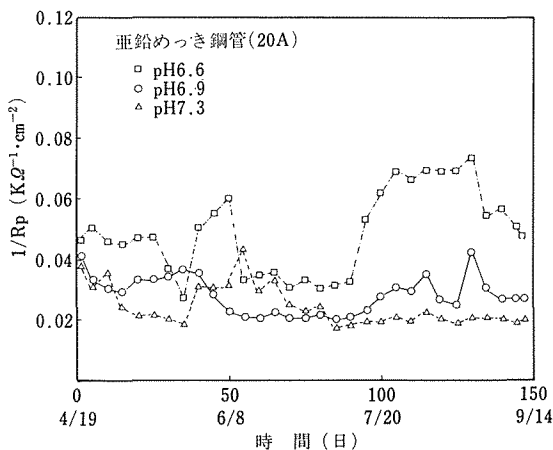


図10 亜鉛めっき鋼管の1/R_pの経時変化

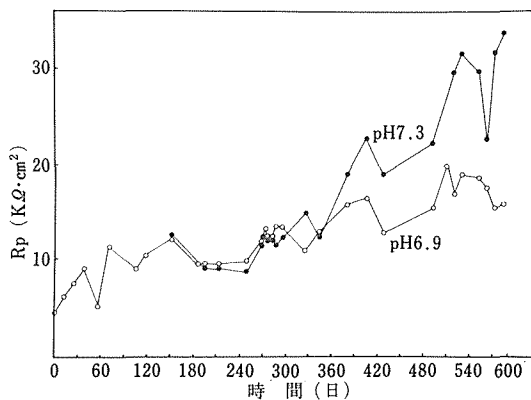


図11 銅管の分極抵抗の経時変化

4. 3. Cl⁻及びSO₄²⁻濃度の影響

図12は炭素鋼管の腐食におよぼすアニオン添加濃度の影響を示す。実験Iは20～26℃で30日、実験IIは22～27℃で32日間の結果である。NaCl及びNa₂SO₄の水道水中への添加は導電率の増大をきたす。20ppmのCl⁻

を含む都水では260μs/cm、100ppmCl⁻では508μs/cmであった。この濃度範囲ではCl⁻、SO₄²⁻の添加で腐食速度はやや増大する。一方、溶融亜鉛めっき鋼管の腐食速度はこの濃度範囲ではほとんど影響を受けなかった。

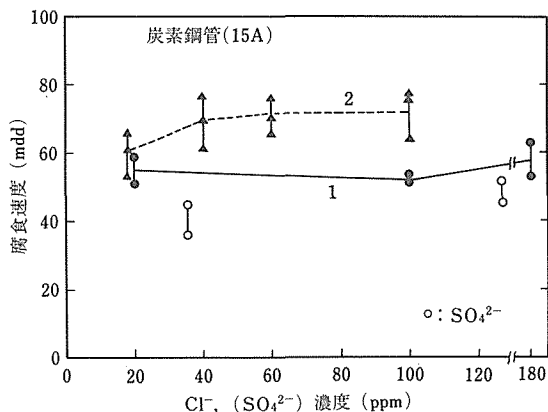


図12 炭素鋼管の腐食におよぼすアニオンの影響

4. 4. 水力学的条件による腐食速度の変化

図13は炭素鋼管の腐食量の関係を示す。本実験では速い流速をうため貯水槽を設け、水を循環させた。12A～40Aの管径の異なる試験片を連結し、0.3～1.95m/sの流速がえられた。貯水槽の水は2ℓ/minの割合で更新されたが、ばう気効果によりpHは7.0から7.3に上昇した。炭素鋼の腐食速度は0.67m/sで極大がみとめられ、それ以上で腐食が減じた。この前後で酸素拡散律速から酸化膜の抵抗律速に変化するためと考えられる。図14は亜鉛めっき鋼管の腐食量におよぼす水流速の影響を求めたもので腐食量が v^2 に比例し、水

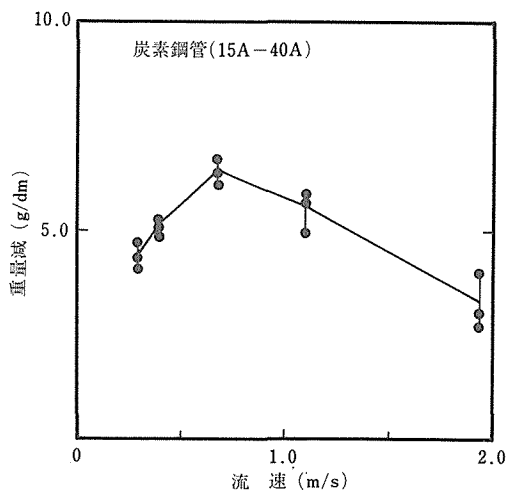


図13 炭素鋼管の腐食におよぼす水流速の影響

力学的条件に基づく輸送律速反応であることを示している。表7は通水・停止の繰り返しによる腐食速度の変化をみた結果である。プログラミングタイマーによって電磁弁を開閉し間欠的に通水を行った。常時通水に比べて12時間ごとに通水を停止した場合、炭素鋼管の腐食は25%減じ、亜鉛めっき鋼管は33~43%減じた。一方、静止水部では腐食速度は著しく減じた。これらの事実は溶存酸素の増減に対応するものとして理解できる。

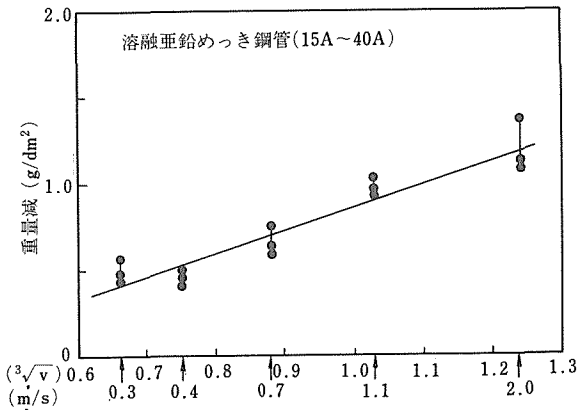


図14 亜鉛めっき鋼管の腐食におよぼす水流速の影響

表7 腐食速度におよぼす間欠通水の影響

(12~21℃, 63日)

通水条件	炭素鋼管(20A)	亜鉛めっき鋼管(20A)
常時通水	40.4mdd	7.01mdd
間欠通水(12hr)	31.1	4.01
" (")	33.4	4.71
静止水	1.1	0.37

4.5 異種金属接触腐食

炭素鋼管と材質の異なるユニオン継手を両者の金属的接触が保たれるように結合し、水道水による鋼管側の腐食量を求めた。表8は各条件について3組の試料の平均値を示す。いずれのpHにおいても黄銅製ユニオンと結合した場合、PVCライニング継手に比べて腐食速度は増大し、亜鉛めっき製継手の場合は減少した。

表8 炭素鋼管の異種金属接触腐食

(鋼管×ユニオン継手)

組合せ	pH6.5	pH7.0	pH7.4
炭素鋼管×PVCライニング	— mdd	57.5mdd	32.6mdd
" ×黄銅製継手	42.5	61.7	42.4
" ×亜鉛めっき継手	29.9	54.8	29.2

9~13℃, 120日間

黄銅製継手の場合、炭素鋼管端面の肉厚減少が認められ、その部分が異種金属接触腐食による腐食量の増大分に相当する。

4.6 金属封鎖剤の添加

赤水を発生する給水配管系ではヘキサメタリン酸ナトリウムやメタ珪酸ナトリウムなどの金属封鎖剤が添加されることがある。図15はヘキサメタリン酸ナトリウムをマイクロチューブポンプで注入したときの腐食量の変化を示す。実験1は、分析試薬級、実験2は食添用の市販品(P_2O_5 として68%含む)を用いた場合である。2~5mg/l(P_2O_5)の添加では腐食速度がやや増大した。実験の中途から注入を開始した場合も無添加より増大した。しかし、12mg/lでは腐食速度は数mddに減少した。管内面は黒色化しマグネタイトの生成がみられ不動態化したものと考えられる。電位のモニター結果によると無添加では-420~-450mVにとどまったが、ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加により-250mVに上昇した。溶融亜鉛めっき鋼管に対してはヘキサメタリン酸ナトリウムの添加はほとんど影響を受けなかった。また電位は卑な値にとどまった。一方、メタ珪酸ナトリウムの添加による腐食速度の変化は図16に示す。実験Aは固形の分析試薬級のものを、B及びCは市販の液体試薬($SiO_2/Na_2O=2:1$)のものをいずれも脱イオン水に溶解、稀釈して所定の濃度になるように水道水に添加した。この実験ではメタ珪酸塩の添加による腐食速度の顕著な低下はみられなかった。これらの実験事実からヘキサメタリン酸ナトリウムによる防食効果は少なくとも8ppm以上の添加が必要であり、数ppmの濃度範囲では金属イオンの封鎖効果による色消作用の可能性が考えられる。またメタ珪酸ナトリウムの添加はpH上昇を伴い溶融亜鉛めっき鋼

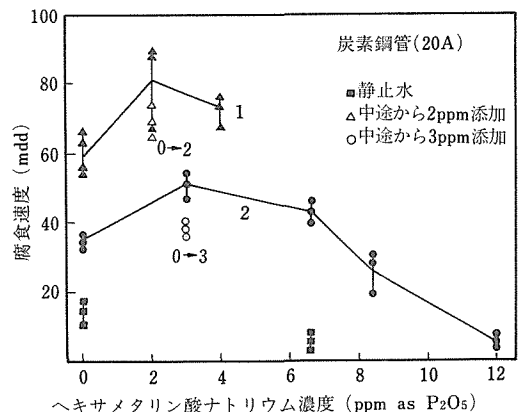


図15 炭素鋼管の腐食速度におよぼすヘキサメタリン酸ナトリウム添加の影響

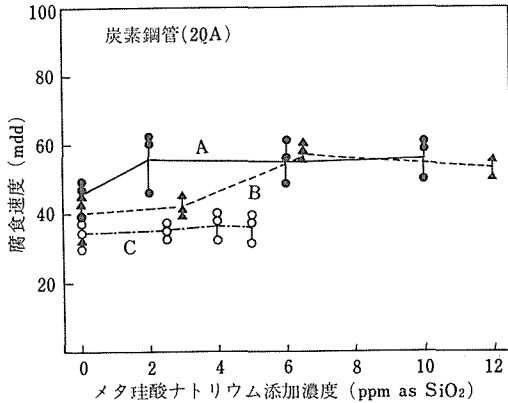


図16 炭素鋼管の腐食におよぼすメタ珪酸ナトリウム添加の影響

管の防食に有利に作用するが、炭素鋼管に対してはほとんど効果がない。

5. 浄水場における給水管材料の腐食試験

5. 1. 実験方法及び水質

東京、大阪、名古屋の3地区における7ヶ所の浄水場を選定し、1年間にわたる配管材料の腐食試験を行った。用いた材料は溶融亜鉛めっき鋼管、炭素鋼管、銅管の3種である。腐食試験を実施した浄水場及び試験期間中の水質の平均値を表9に示す。水質データは各都市水道局のご好意によって提供をうけた。これらの浄水場のうち境、砧下、鍋屋上野（一部）は緩速濾過方式その他は急速濾過方式が採られている。砧下は多摩川水系に属するが伏流水を原水としており酸度が高く、pHが低い地下水の特徴を有している。その他の浄水場はいずれも河川表流水を原水としている。境浄水場は多摩川上流で取水され貯水池を経て導水され、緩速濾過式であるため Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度とも低い。朝霞、金町浄水場はいずれも利根川水系に属し、東京都

における最も給水能力の大きい浄水場である。朝霞浄水場は金町浄水場より上流に立地し荒川の影響を受ける。両者とも利根川水系の特徴として SO_4^{2-} 濃度は高いが、pHは最終的に7.0を目標に調整されている。柴島、豊野浄水場は淀川水系に属するが前者は最下流で取水されるため原水の汚濁が著しく塩素要求量が大である。それに対して後者は木津川、桂川の合流点で取水され、水質的には木津川の影響を大きく受ける。両浄水場とも浄化過程で低下するpHを7付近まで回復する措置は講じられていないようだ。名古屋はすべて木曽川を水源とし、硬度、アルカリ度をはじめ溶解塩類濃度は低く、従って導電率も低い極めて軟質の水である。腐食試験は24個の試料をアクリル樹脂製の継手を用いて直列に接続し、各浄水場の室内に設置して浄水を2l/minの流量で常時一過式に通水した。電気化学測定用のセルを必要に応じて配置し、2ヶ月ごとに腐食電位と分極抵抗を求めた。試験は昭和53年11月から54年10月にかけて実施し、2ヶ月、6ヶ月ごとに試料を交換し腐食速度の季節的変動を求めた。

5. 2. 腐食速度と水質の関係

表10に一年間試験を行った後の重量減より求めた平均侵食度を浄水場別に示す。15Aの溶融亜鉛めっき鋼管については砧下、鍋屋上野、豊野および柴島浄水場において赤さびを伴った高い腐食速度が観測された。朝霞、金町及び境浄水場では発錆はなく平均腐食速度は5～6 mddであった。炭素鋼管については利根川水系に比べ淀川系及び木曽川系でやや高い腐食速度を示した。これらの浄水場における平均腐食速度は15Aで34.7 mddであり、20Aで32.3 mddであった。銅管の腐食速度は砧下の特異なケースを除くと2～3 mddとなる。表11は標本数42の2ヶ月ごとの腐食速度データに対する各水質項目の単相関係数を求めたものである。炭素鋼管の腐食速度に対して相関が認められたのは水温のみであった。

表9 各浄水場の平均水質

浄水場、東京	水温 (℃)	pH	アルカリ度 (mg/l as CaCO ₃)	導電率 (μs/cm)	総硬度 (mg/l as CaCO ₃)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	残留塩素 (mg/l)	酸度 (mg/l as CaCO ₃)	全炭酸 (mg/l CaCO ₃)
境、東京	14.2	7.2	40.3	123	47	5.3	10	1.2	7.6	48.0
砧下、東京	15.8	6.4	59.0	308	77	19.2	41	1.4	61.5	120.5
朝霞、東京	15.9	6.9	33.7	262	74	21.3	45	1.4	12.2	46.0
金町・東京	17.5	6.9	28.8	259	70	26.4	44	1.2	11.7	40.5
鍋屋上野、名古屋	13.8	6.9	13.6	60	18	5.1	4	0.8	4.8	18.4
柴島、大阪	18.9	6.8	24.8	232	53	27.0	28	1.5	11.7	38.4
豊野、大阪	18.4	6.6	19.0	149	36	13.9	23	1.0	12.5	31.4

表10 配管材料の平均侵食度 (mdd)

浄水場, 都 市	亜鉛めっき鋼管		炭 素 鋼 管		銅 管
	20A	15A	20A	15A	
境, 東 京	** 4.96	8.42	31.6	32.4	2.60
砧 下, 東 京	**21.1	**23.6	25.0	25.9	8.68
朝 霞, 東 京	5.79	8.09	30.8	25.8	4.11
金 町, 東 京	6.63	4.66	34.4	28.3	3.08
鍋屋上野, 名古屋	*9.82	*11.2	45.5	40.9	3.00
柴 島, 大 阪	10.4	*18.0	38.1	43.4	2.37
豊 野, 大 阪	*20.6	*16.8	30.9	46.2	2.35

*) 亜鉛層の局部溶解による孔食

**) 亜鉛層消失

表11 腐食速度に対する各水質項目の単相関係数

	水温	pH	アルカリ度	導電率	総硬度	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	残留塩素	酸度	全炭酸	a _H ⁺
炭 素 鋼 管 (20A)	0.56	-0.07	-0.21	-0.20	-0.27	-0.18	-0.13	-0.08	-0.16	-0.19	
亜鉛めっき鋼管 (20A)	0.11	-0.61	0.69	0.48	0.23	0.23	0.26	0.27	0.84	0.82	0.82

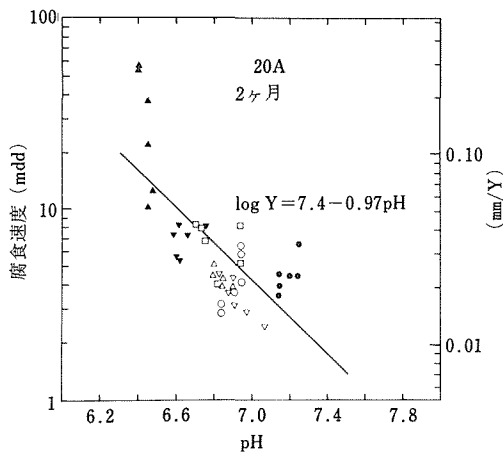
a_H⁺: 水素イオン活量 (10^{-pH})

亜鉛めっき鋼管に対してはpH, Mアルカリ度, 酸度及び全炭酸の影響が大きい。図17は亜鉛めっき層の腐食速度の対数とpHをプロットしたもので最小二乗法で求めた関係は次式で表される。

$$\log Y (\text{mdd}) = 7.4 - 0.97\text{pH} \quad (1)$$

Mアルカリ度, 酸度及び全炭酸はいずれもpH緩衝能を示す因子と考えられる。中でもpH上昇のし難さを表わす緩衝能として酸度を腐食加速因子と考えるのが適切であろう。腐食速度と酸度(Acy)の関係は次式で表される。

$$\log Y (\text{mdd}) = -0.02 + 0.75 \log [\text{Acy}] \quad (2)$$



●境 ▲砧下 ○朝霞 △金町 ▼鍋屋上野 □柴島 ▼豊野
図17 亜鉛めっき層の腐食速度の対数とpHの関係

また亜鉛めっき層の腐食速度をH⁺活量 (10^{-pH}) と酸度の関数として求めた回帰式は次のとおりである。

$$Y_{Zn} (\text{mdd}) = -1.13 + 0.53 \cdot 10^{-\text{pH}+7} + 0.53 [\text{Acy}] \quad (3)$$

銅管の腐食速度とpHの関係は次式で表される。

$$\log Y_{Cu} (\text{mdd}) = 5.8 - 0.77\text{pH} \quad (4)$$

5. 3. 腐食減量の経時変化

炭素鋼管の腐食減量の経時変化を図18に示す。2ヶ月, 6ヶ月の値はそれぞれ6回及び2回の測定値の平均である。腐食速度は時間とともに減衰の傾向を示すが, 鍋屋上野及び豊野浄水場のようにMアルカリ度の小さい水ではその減衰の程度は低い。図19は亜鉛めっき鋼管の腐食減量の経時変化を示す。発錆のあった試料は図中の記号を○で囲んで示した。JISでは水道用亜鉛めっき付着量を600g/m²以上と規定しているのでその限界値を図中一点鎖線で示した。砧下あるいは豊野浄水場のようにpHが低い水では亜鉛めっき層の腐食速度は大で, 発錆も早い。鍋屋上野浄水場の場合, 最初の2カ月間の平均腐食速度は低いが後に加速される。写真2は1年間通水試験後の亜鉛めっき鋼管の断面の顕微鏡写真を示す。砧下浄水場の場合, 亜鉛層は完全に消失した。鍋屋上野浄水場の例では亜鉛層の溶解は不均一であり, これが局部的な発錆と対応している。この水は溶解塩が極めて低く, 緩衝能が低いため亜鉛と保護皮膜を形成するHCO₃⁻あるいはSiO₂が低く局部溶解に至ったものと考えられる。これに対して境浄水場は

亜鉛層の溶解が均一である。

図20は銅管の腐食減量の経時変化を示す。この試験では腐食速度の減衰傾向は認められなかった。銅管は亜鉛めっき鋼管の場合と同様にpHが低かつ酸度の高い水では腐食速度が大となる。

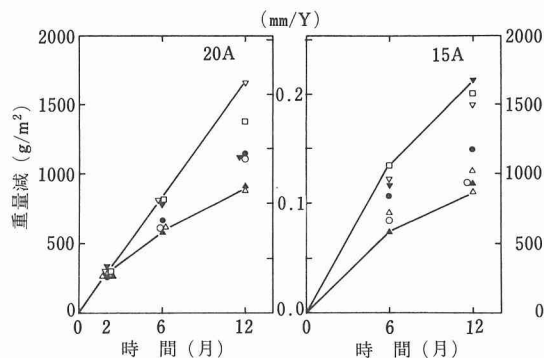


図18 炭素鋼管の腐食減量の経時変化。符号は図17と同じ。

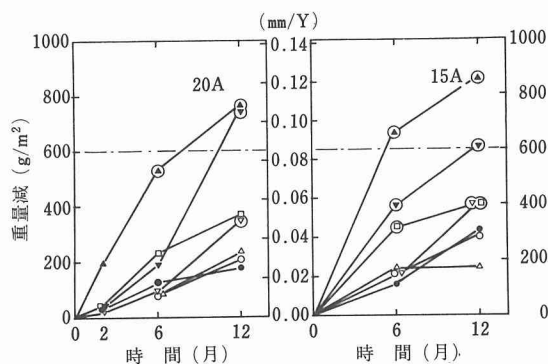


図19 亜鉛めっき鋼管の腐食減量の経時変化。符号は図17と同じ。

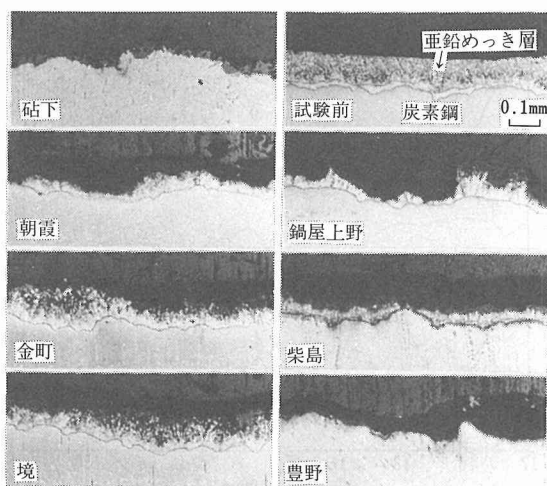


写真2 腐食試験後の亜鉛めっき鋼管の断面

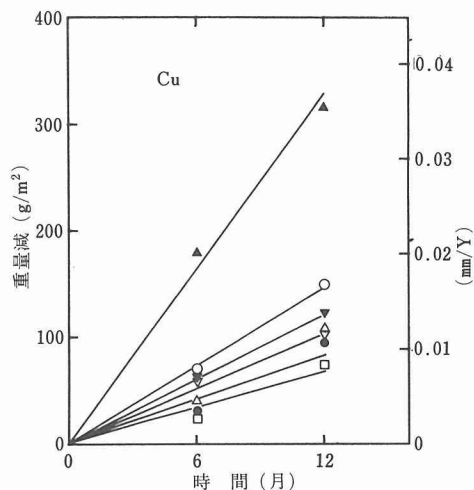


図20 銅管の腐食減量の経時変化。符号は図17と同じ。

5. 4. 腐食電位及び分極抵抗

電気化学測定に用いた照合極は銀線を塩酸溶液中でアノード酸化し、表面を塩化物化したものを直接、試験水に浸漬したものである。この電極の電位は次式にしたがい水中の Cl^- 濃度に依存する。



$$E(\text{mV, SHE}) = 491 - 59.1 \log[\text{Cl}^-] \quad (6)$$

ただし、 $[\text{Cl}^-]$ は mg/l 単位である。市販の塩化銀電極(3.3M KCl)と直浸型塩化銀電極との電位差を各浄水場において測定した。この測定値をSHEあるいは、SCE基準に換算し、水中の Cl^- 濃度の関数としてプロットしたのが図21である。図22と図23はそれぞれ炭素鋼管及び亜鉛めっき鋼管の腐食電位の経時変化を示す。炭素鋼管の場合、通水2ヶ月後の電位は $-0.3 \sim -0.45\text{V}$ (SCE)に達し、その後の電位変化はわずかである。これに対して亜鉛めっき鋼管では各試料とも通水開始直後の電位は $-0.6 \sim -0.75\text{V}$ (SHE)と卑な値を示すが、

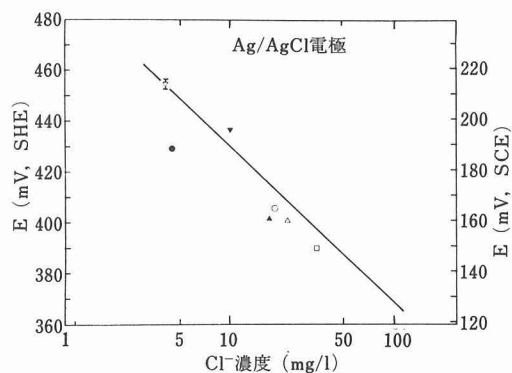


図21 Cl^- 濃度と塩化銀電極の電位。符号は図17と同じ。

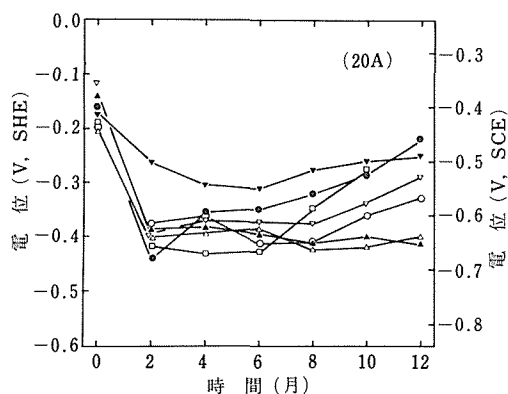


図22 炭素鋼管の腐食電位の経時変化。符号は図17と同じ。

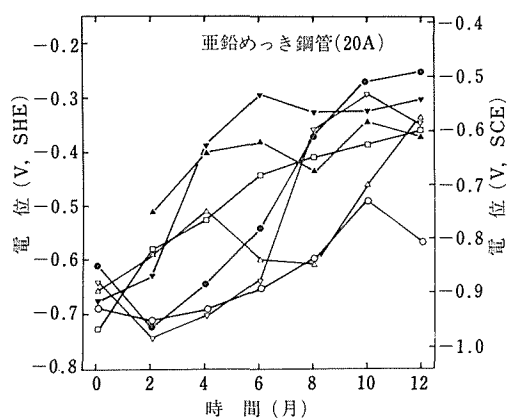


図23 亜鉛めっき鋼管の腐食電位の経時変化。符号は図17と同じ。

時間の経過とともに電位は貴に移行し通水1年後には多くの例で $-0.3 \sim -0.4 \text{ V (SHE)}$ となった。長時間使用した亜鉛めっき鋼管では亜鉛の犠牲アノード効果は期待できないことを示している。とくに亜鉛層の溶解が著しい砧下及び豊野浄水場において電位の貴化が早期におこる。これに対して良好な耐食性を示した朝霞及び金町浄水場では6ヶ月までは卑な値を示したが、それ以後急速な電位の貴化が認められず、亜鉛層の均質な溶解を反映した。

6. 亜鉛めっき層の耐食性と淡水水質

6.1. 亜鉛の腐食生成物

亜鉛めっき層が短期間に消耗されてしまう淡水の例は地下水において多くみられる。このような水は酸度が高くしたがって、pHの低い水である。亜鉛層の消失に伴って赤水が問題となる。したがって、地下水を水源とする上水ではばっ気処理による酸度の低下や、アルカリ剤の添加などの措置が講じられる。一方、表12

は亜鉛めっき鋼管が長期間使用され、亜鉛層が残存した事例における水質分析結果である。表13は管の使用状態及び腐食生成物のX線回折及び化学分析の結果を示す。事例9を除いて飽和指数は負であり、Ca、Mgなどの硬度成分の生成物中への析出はわずかであった。亜鉛の淡水腐食による生成物はX線回折では非晶質であることが多いが、事例4及び8ではへミモルファイトを、事例5b(給湯)では Zn(OH)_2 を、事例9では塩基性炭酸亜鉛 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を見出ししている。事例5b及び9を除き珪酸成分の高いことがわが国の亜鉛の腐食生成物の特徴といえよう。図24は亜鉛腐食生成物の赤外吸収スペクトルを示す。図中に記した数字は表12及び表13の事例に対応する。スペクトル3は非晶質珪酸塩にみられるパターンである。 1010 cm^{-1} に ZnSiO_4 の最大の吸収がみられる。この水は溶性珪酸濃度が高くかつpHが高い(pH8.45)ため、Zn/Si比が1.01(モル比)と珪酸分が高い生成物となっている。スペクトル8はX線回折によつてはへミモルファイトと同定されたものであるが、かなりの量の非晶質珪酸亜鉛を含んでいる。スペクトルはデータ集に記されたhydrozincite(塩基性炭酸塩、 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$)のスペクトルに似ている。しかし、X線回折及び化学分析結果からは別の塩基性炭酸亜鉛($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)に近い。赤外吸収スペクトルからは両者の区別が困難であるが、1500、1380、及び 830 cm^{-1} のピークは腐食生成物中での CO_3^{2-} の存在を示すものである。当研究所で実施した1年間の通水試験後の亜鉛めっき鋼管内面の腐食生成物は赤外スペクトルXで示し、非晶質珪酸塩と炭酸塩の両者の生成がみられる。1年程度では珪酸塩の結晶化の傾向がうかがえない。一般に初期の皮

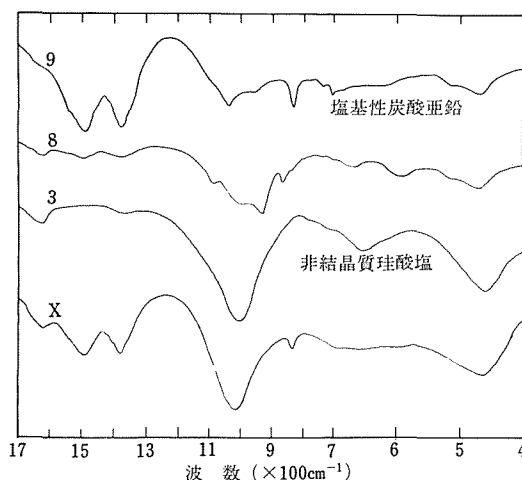


図24 亜鉛腐食生成物の赤外吸収スペクトル

表12 亜鉛層が残存した事例の水質分析例

事例	都 市	水 源	pH	導電率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	M-Alk mg/l CaCO_3	酸度 ¹⁾ mg/l CaCO_3	Ca硬度 mg/l CaCO_3	Mg硬度 mg/l CaCO_3	Cl^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	SiO_2 mg/l
3	沼 津	井 水	8.5	82	33.0	0	15.6	8.9	2.8	< 1	31
4	東 京	上 水	7.1	265	43.0	8	60.2	22.2	23.2	37	21
5	東 京	上 水	6.8	263	27.8	10	52.7	17.4	22.8	41	16
6	東 京	上 水	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	浜 北	井 水	7.3	146	44.2	5	40.8	7.3	8.2	4	8
8	福 岡	上 水	—	219	15.2	—	40.0	3.6	39.5	5	16
9	那 覇	上 水	7.6	515	148	8	148	41	36	41	—

1) 計算値

表13 残存亜鉛層上の腐食生成物の分析値

事例	管径	用 途	使用年数 (年)	X線回折	化 学 組 成 (wt%)					備 考
					Zn	SiO_2	Fe	Ca	Mg	
3	50A	冷却水	15	非 晶 質	30.7	34.7	3.3	0.8	1.0	
4-a	25A	上 水	15	Hem	—	—	—	—	—	
4-b	20A	上 水	18	非 晶 質	40.0	19.7	4.1	—	< —	
5-a	25A	上 水	18	非 晶 質	21.3	22.9	23.1	0.3	<0.1	
5-b	20A	給 湯	?	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	64.6	1.7	2.6	1.2	<0.1	
6	32A	上 水	?	非 晶 質	45.4	15.5	2.8	0.1	<0.1	
7	20A	上 水	?	非 晶 質	44.8	16.9	5.5	1.1	<0.1	
8	60A	上 水	20	Hem	46.7	18.0	5.7	0.3	0.2	
9	15A	上 水	20	BZC	48.8	1.1	7.8	0.4	<0.1	$\text{CO}_2 : 8.4\%$

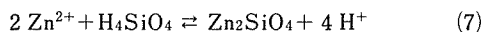
Hem : Hemimorphite $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

BZC : 塩基性炭酸亜鉛 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

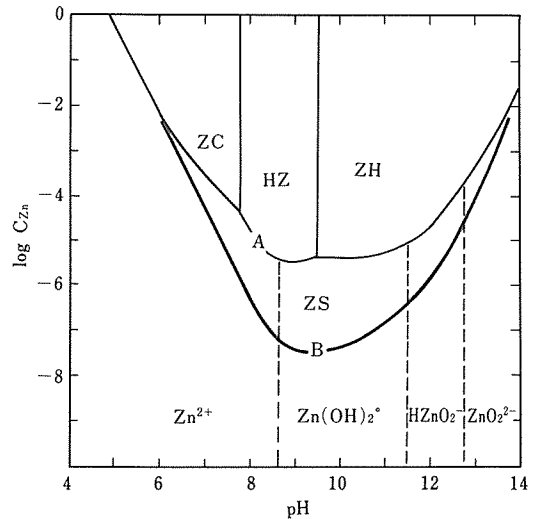
膜に炭酸塩が多く、時間の経過とともに珪酸塩の比が高くなる。

6. 2. Zn(II)の溶解度

Zn(II)の溶解度と腐食生成物の平衡論的考察を行った。Zn(II)はCu(II)と類似し中性溶液中で塩基性塩あるいは共沈塩を作る傾向があるが、淡水濃度範囲では塩化物あるいは硫酸塩は生成されない。ここでは炭酸塩及び珪酸塩についてのみ取り扱う。図25は全溶存炭酸塩濃度が $10^{-3}\text{mol}/\text{l}$ 、あるいは溶性珪酸濃度を $10^{-4}\text{mol}/\text{l}$ 含む溶液中におけるZn(II)の溶解度及び生成する固相を示すダイアグラムである。塩基性炭酸塩としてはhydrozincite($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$)のみしか示されない。腐食生成物として観察される $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱力学データはえられないが、これが安定相として存在するならば図中HZとZH領域の境界部にその生成物が現われることになる。曲線Bは珪酸塩平衡を示す。その作成には次の関係式を用いた。



$$\begin{aligned} -\log K &= 4\text{pH} + 2\log[\text{Zn}^{2+}] + \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] \\ &= 15.3 \end{aligned} \quad (8)$$



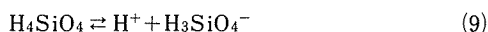
全炭酸 $10^{-3}\text{mol}/\text{l}$

溶性珪酸濃度 $10^{-4}\text{mol}/\text{l}$

ZC : ZnCO_3 HZ : $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$

ZH : $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ZS : Zn_2SiO_4

図25 Zn(II)の溶解度及び腐食生成物の平衡図



$$\text{p}K_1 = 9.9 \quad (10)$$

Zn_2SiO_4 の熱力学値は高温合成されたものに対する値を用いており、 $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、もしくは非晶質 Zn_2SiO_4 に対する代用としては過小な値であろう。現実の水溶液反応は曲線Bを垂直上方へ平行移動したものとなる。 $\text{Zn}(\text{II})$ が炭酸塩あるいは珪酸塩のいずれを生成するとしてもその溶解限の最小値はpH8~10にあり、淡水の場合にpHを上昇させることは亜鉛の防食にとって有効なことである。わが国の水は溶性珪酸が比較的高い場合が多く、天然水中に存在する珪酸に抑制作用をもたせるためには、水のpH上昇をはからなければならない。

7. ま と め

ビル内給水配管系における腐食の実態調査、配管の腐食におよぼす水質及び水力学的条件の検討、浄水場における腐食試験、腐食生成物の平衡論的考察を行った。本研究でえられたおもな成果は次のごとく要約される。

1) 国内31ヶ所の建物から収集した 204 本のサンプルを調査した結果、一般に溶融亜鉛めっき鋼管の腐食は配管の部位及び水使用頻度に依存し、引込管から高架水槽にかけては内面に亜鉛層は残存せず厚い鉄さび層で覆われた。給水主管にはさびこぶの著しい発達が見られたが、配管末端の間欠通水部では亜鉛層が残存し局部腐食を呈する事例が多かった。

2) 淡水中における金属材料の腐食について実験的に解明するため水質・腐食測定及びデータ集録システムを開発し、分極測定におけるiR補償法を考案した。この方法は電気防食の管理に応用できる。

3) 一過性腐食試験装置を用いて配管材料の腐食におよぼすpH、腐食性アニオン濃度、水流速、間欠通水、ポリリン酸塩及びメタ珪酸塩添加の影響を求めた。

4) 東京、大阪、名古屋の3地区、7ヶ所の浄水場で1年間にわたり腐食試験を実施し、水質との相関性を求めた。溶融亜鉛めっき鋼管と銅管はpH、酸度の影響をうけ、炭素鋼管は水温にのみ相関性を示した。

5) 溶融亜鉛めっき層上に生成する腐食生成物についてX線回折、赤外分光分析、化学分析によって検討した。その結果、亜鉛層上の腐食生成物は一般に非晶質の珪酸塩を主体としており溶性珪酸が比較的多いわが国の水質の特徴を反映している。平衡論的考察からも珪酸塩を生成することによって $\text{Zn}(\text{II})$ の溶解度が減ずる可能性が指摘された。硬度成分は検出されず、飽和指数が負値を与えるわが国の典型的な軟水下では、炭酸カルシウムの析出による防食効果が期待できないことを確認した。

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 流通水道水による配管材料の腐食と分極測定, 小玉俊明, 藤井哲雄, 腐食防食協会'78春期学術講演大会, 53. 5.
- 2) 淡水中における溶融亜鉛めっき層の耐食性と水質の関係, 小玉俊明, 藤井哲雄, 第25回腐食防食討論会, 53. 11.
- 3) 流通水道水による炭素鋼管および亜鉛めっき鋼管の腐食試験, 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 腐食防食協会'79春期学術講演大会, 54. 5.
- 4) 浄水場における給水管材料の水道水腐食試験(I), 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 腐食防食討論会, 54. 11.
- 5) 浄水場における給水管材料の水道水腐食試験(II), 小玉俊明, 藤井哲雄, 馬場晴雄, 腐食防食協会'80春期学術講演大会, 55. 5.
- 6) ビル内給水配管系における腐食の実態について, 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 腐食防食協会'81春期学術講演大会, 56. 5.
- 7) 水道水中における炭素鋼の腐食, 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 第28回腐食防食討論会('81, 福岡), 56. 10.

(誌上)

- 1) 水道水腐食の基礎としての水質化学, 小玉俊明, 藤井哲雄, 防食技術, 26 (1977), 641.
- 2) 亜鉛めっき層の腐食生成物及び耐食性と淡水水質の関係, 小玉俊明, 藤井哲雄, 馬場晴雄, 防食技術, 29 (1980), 551.
- 3) 浄水場における給水管材料の水道水腐食試験, 小玉俊明, 藤井哲雄, 馬場晴雄, 防食技術, 30 (1981), 462.
- 4) ビル内給水配管系における腐食状況, 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 防食技術, 30 (1981), 627.

(特許)

電解質抵抗降下の自動的補正方法, 小玉俊明, 藤井哲雄, 特願昭53-117850.

宇宙空間を用いた新材料製造のための 地上実験に関する総合研究

特調費研究

材料強さ研究部

吉田秀彦，高橋仙之助，池野 進

昭和52年度～昭和54年度

要 約

本研究は科学技術庁の特別研究促進調整費による“宇宙空間を用いた新材料製造のための地上実験に関する総合研究”の一部を担当し“金属合金-TiC ウィスカー系複合材料の作製に関する研究”の題目で実施された。

最近超高真空，超高压などの極限状態を利用した研究開発が飛躍的に進歩してきた。さらに宇宙開発の進展とともに，宇宙の無重力，高真空の場の利用が可能となってきた。高真空の場はまた大容量の材料の処理をも可能にする無限の空間である。

材料の均一混合，あるいは精度の良い分離，高品位の結晶製造，高純度材料の精製，薬品の製造などに宇宙空間を利用することは目前の課題となってきた。

このような事情から我が国においては本研究所が昭和47年に米国の航空宇宙局のスカイラブ計画に参加してこの分野の研究を続けてきた。しかし米国及び欧州諸国はスペースシャトル／スペースラブによる材料実験計画を着々と進めている状況にある。

本研究はこれからますます活発になることが予想される米国及び欧州における宇宙材料実験を考慮し，まず国産の小型ロケットの利用を目標に進められた。

総合研究の一環を担うものとしての本研究は，金属合金-TiC ウィスカー複合材料の作製を小型ロケットの弾道飛行中に行うということを目指し地上研究がなされた。昭和55年9月及び昭和56年1月の飛行実験用試料の作製は，本地上研究の結果可能となったものである。さらに飛行実験用電気炉の作製を目標に地上実験用電気炉の設計，試作を行い，衝撃，振動に耐える構造と，加熱，加圧，冷却などの実験に必要な機能をも満足しうる諸条件を明らかにした。

1. 研究の概要

1. 1. 研究の背景

今後の我が国の産業構造を知識集約型のものとすることを考えた場合，宇宙環境の特殊性を利用して，材料科学の知見を高め，高機能，高付加価値材料を創出，作製することは重要な意味をもっている。本研究は，スペースシャトルの登場によって世界的な宇宙材料製造競争に我が国が伍して活動を展開できるようにするため，複合材料及び半導体材料を宇宙空間において作製するための基礎研究を行い，宇宙材料実験に備える目的で始められたものである。

我が国が当面利用できる宇宙実験環境は，宇宙開発事業団のTT500A 小型ロケット飛行による6分間の無重量条件である。宇宙開発事業団は，射場系追尾試験

用のTT-500ロケットの頭胴部を改造し，そこに材料実験装置，回収パラシュートなどを組みこみ，本研究と併行して宇宙材料実験の準備を進めた。

我が国における宇宙材料実験の端緒を開くためのものとして昭和52年科学技術庁特別研究促進調整費による「宇宙空間を用いた新材料製造のための地上実験に関する総合研究」が開始された。本報告は上記特調費研究の一環として「金属合金-TiC ウィスカー系複合材料の作製に関する研究」の題目で総合研究の趣旨に沿って実施されたものである。

1. 2. 研究の目標

熱機関類の効率向上のためには，より高温での作動が必要であるが，それには厳しい熱環境に耐える新しい耐熱材料の開発が望まれる。本研究では従来の耐熱合金と異なりセラミックスで補強した新しい耐熱合金

を開発することを目標にして実施された。

材料強化の主要成分であるセラミックスとしては、チタンカーバイド (TiC) を選んだ。TiCは融点が、3140℃で高温における安定性は炭化物の中では最も優れている素材の一つである。しかも密度が4.9g/cm³で、Niの8.9g/cm³と比べて小さく、軽量化の効果も期待できる。

本研究はNi合金を母相とし、これにTiC粒子を補強材として添加した合金の製造を意図している。合金作製の方法として粉末冶金のプロセスを使用するが、従来の合金作製のように最後には試料を熔融状態にする。これは構造材料としての複合金の強度及び信頼性が溶融法によった方が優れていると考えたからである。

しかしながらTiCとNiあるいはNi合金のように相互に大きな密度の違いがある複合材料を溶融して作製することは、浮力と熱対流との二つの攪乱作用により、マクロ及びミクロ偏析を生じ均一組織をもった合金の作製は困難である。

ロケット飛行時には、局所的*に無重力状態を得ることができる。いろいろな作用で完全には無重力状態にはならないが、重力の加速度の1万分の1程度の低重力は実現することができる。このような低重力下では、合金成分どうしの密度の違いや熱対流の影響を十分に小さく見積ることができる。したがって試料の素材を微粒子の状態であらかじめよく調製して均一な組織にしておけば、試料を溶融状態にしてもTiC強化相が均一に分散した良好な組織の合金が得られるものと期待できる。本地上研究は、以上の目標のもとに進められた。

1. 3. 研究の内容

金属合金-TiC ウィスカー系複合材料の地上における溶融あるいは焼結法の欠点を低重力下での溶融、加圧の方法で解決し、良好な性質の金属合金-TiC系合金を作製しようとの計画のもとに、低重力実験用試料の作製及び最適実験条件の決定を目的として研究を行った。

検討された試料は、Ni及びNi合金を主成分とし、これに補強材としてTiC ウィスカーを添加した複合材料である。

Ni-TiC系の高温における挙動を知るために混合・

圧粉試料の示差熱分析が系統的に行われ、焼結条件やMo添加の影響が明らかにされた。またNi-TiC系の高温における接触角の測定結果も試料の処理条件や組成の決定に役立った。

地上実験用電気炉により溶融・加圧・急冷して得られた試料の顕微鏡観察、X線マイクロアナライザーによる解析結果は、Ni-Mo-TiC試料が最も良好な組織を示したが、しかしそれにもかかわらず、重力の作用による偏析が克服しにくいことも確かめられた。

以上の実験の結果、飛行実験用試料の調製及び実験条件を明らかにすることができた。

またTT500Aロケットに搭載して合金試料の溶融・加圧・急冷実験を行う電気炉作製のための基礎的知見を得ることを目的とした地上実験用電気炉の設計と製作を行った。

2. 研究の経過

2. 1. 金属合金-TiC系合金

低重力の環境で、密度の異なる相溶性の無い素材どうしを溶融して、地上で得られない均一組成の材料を得ようとする発想はすでに数多くある。

しかし低重力環境では、浮力および水頭による圧力が非常に小さいため、液体内部に存在するボイドが移動して外部に出てゆくようなことは起こりにくい。

本研究の特徴は、セラミックスと金属の密度差による影響を低重力環境で解決しようとするばかりでなく、さらに積極的に液体に圧力を負荷し内部のボイドを排除しようとする意図のもとに地上研究を実施したことである。

セラミックスには炭化物、酸化物、窒化物、硼化物、けい化物など多くの種類があるが、この研究ではチタニウムの炭化物であるTiCのウィスカーが通産省工業技術院大阪工業技術試験所から供給されるということから、金属合金-TiC ウィスカー系複合材料を研究の対象とした。

TiC ウィスカーについては、すでに大阪工業技術試験所の報告にもあるが、ウィスカーはひげ結晶と呼ばれ第二次大戦後大きな強度をもつひげ状の繊維形結晶として注目を集めた素材である。ウィスカーの引張強さが、普通の材料と比べてきわめて大きいことが発表されたことなどから、ウィスカーを金属の補強材として利用する研究が活発になった。Suttonは熔点附近まで高強度を保持するアルミナウィスカー強化銀合金を発表し、ウィスカーの強化相としての重要性を示した。

*自由落下による座標変換により局所的に無重力状態にすることができる。しかしRiemannテンソルはゼロでないから、局所Lorentz系ということになる。

このようにセラミックスウィスカー強化複合材料が高温で優れた強度を発揮することに着目し、本実験計画でも耐熱合金の主成分として使用されている Ni 及び Ni 系合金を母相とした TiC ウィスカー強化複合材料の作製を目標にした。

TiC がサーメットに使用されていることは周知のことである。TiC 系サーメットは、TiC 粒子と他の添加材との加圧・焼結材で、大きな硬度値を示し、耐食、耐磨耗性も良く工具などに実用されている。しかし熱衝撃に弱いという欠点をもっているため耐熱構造材としての用途は今後の研究に依る。

本研究はサーメットのようにセラミックスの側からではなく Ni を主成分とする側から各種の検討を行った。

Ni-TiC 系について第一に注意したことは、Elemenco, stoverらが1270℃附近から液相があらわれると報告していることであった。そこで本研究は Ni-TiC 系を基本にして、これに Mo, Ta, Coなどの元素を添加した混合粉末について、常温から1500℃までの温度範囲にわたり示差熱分析を行い、高温における反応温度、反応の程度などを測定した。

示差熱分析では、一回の測定に使用した混合粉末の量は0.5g、使用した粉末の平均粒度は約2 μ のNi粉、1 μ のTiC粉で、TiCとNi粉とをよく混合したのち秤量し、示差熱分析用試料容器にセットして測定した。標準試料として高純度のアルミナ粉末を使用し、測温

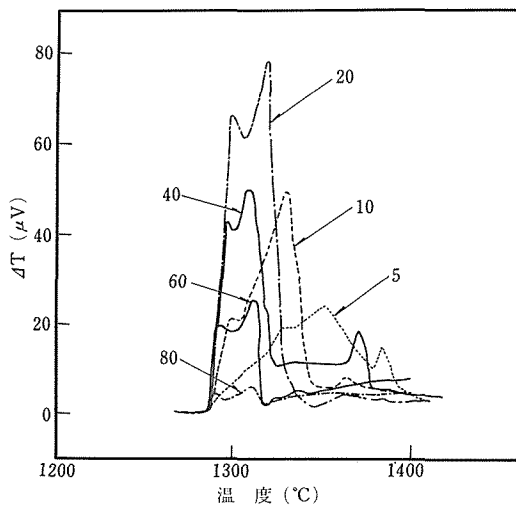


図1 Ni-TiC 系試料の示差熱曲線。
 曲線に矢印で示した数字はTiCの含有量(重量%)。

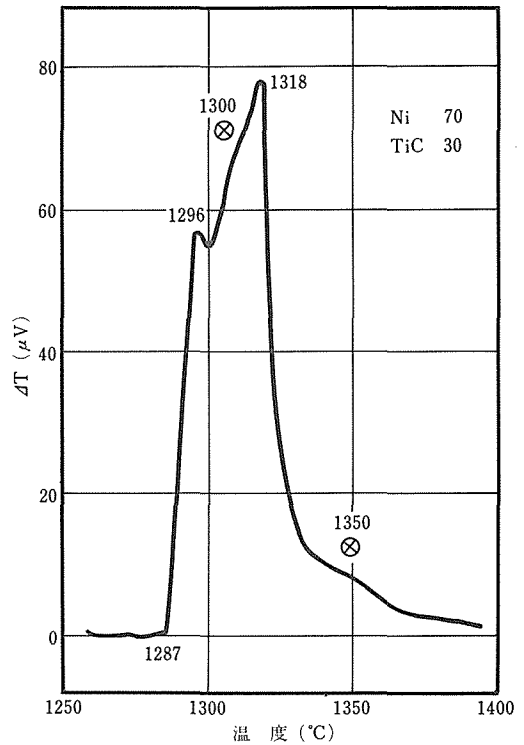


図2 Ni-30%TiC 試料の示差熱曲線、⊗印は同系の試料を1300及び1350℃まで昇温後急冷したことを示す。

用熱電対は0.3mm ϕ の白金・白金ロジウム線を用いた。また試料容器、標準試料容器、温度測定容器の三種類の円筒容器を収容する均熱容器の材料はベリリアを使用した。試料容器にはカーボンコーティングをした。試料周辺の真空度は10⁻³Torrのオーダーであった。

Ni中のTiCの量を5～80wt%の範囲で種々に変化させNiの融点付近まで一連の示差熱曲線を得た。

図1に得られたNi-TiC系試料の示差熱曲線を一括して示した。これらの曲線は吸熱反応を示すもので、すべての曲線は1285℃附近から立ちあがり認められた。

これは1285℃附近から液相が現われること、液相出現による吸熱反応はTiCの含有量によって変化し、TiCが20%の試料で最大のピークが測定された。なおこの図には、20%TiCの曲線と重なり合って見にくい場合もあったが、30%TiC試料でも図2に示すように大きな反応を意味する曲線が測定された。

この30%TiC試料では、図2の⊗印した温度まで昇温後急冷した試料の顕微鏡観察を行い示差熱反応曲線との組織学的な関係を調べた。

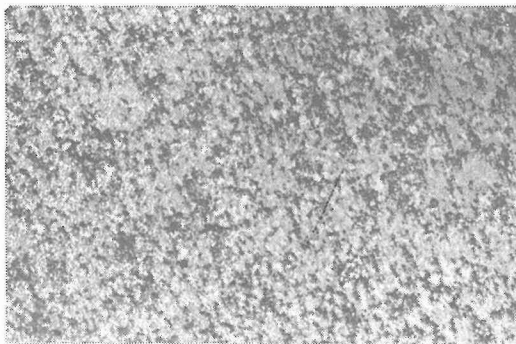


写真1 1300℃から急冷したNi-TiC (30%) の顕微鏡組織

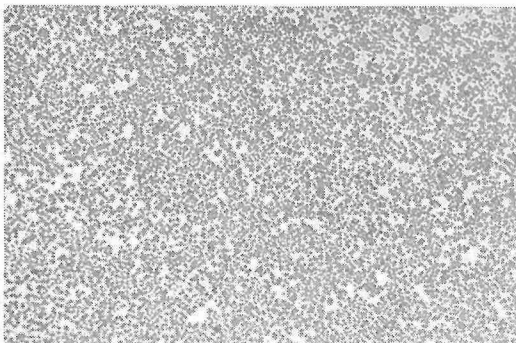


写真2 1350℃から急冷したNi-TiC (30%) の顕微鏡組織

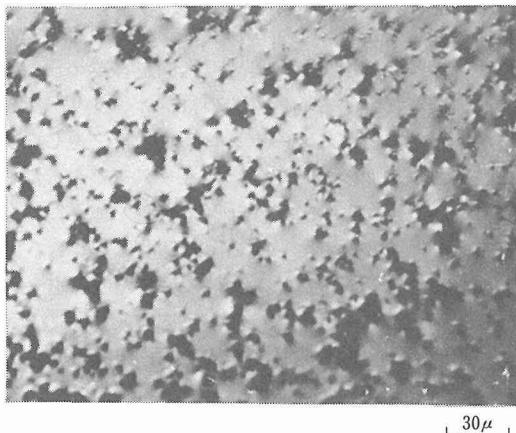


写真3 Ni-TiC (30%) の1320℃における高温顕微鏡組織

写真1, 2はそれぞれ⊗印の1300℃, 1350℃まで昇温後急冷した試料の顕微鏡組織である。同じ組成の試料について示差熱反応に対応する温度領域で高温顕微鏡観察を行った。観察は試料の表面の変化を知る範囲にとどまるものであったが、しかし示差熱反応のそれぞれのピーク温度に対応して変化が急激に起こることが

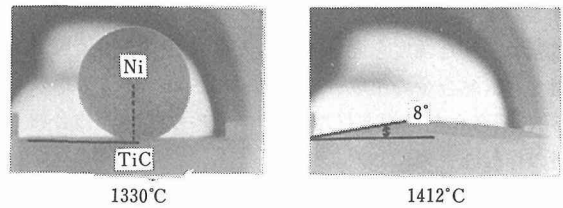


写真4 TiC基板とNiとの1330, 1412℃における接触角

認められ、反応の一定の段階で、写真3に一つの例として示すように1320℃附近の液相の存在を直接観察することができた。

複合材料の作製にあたって最も重要視されることは界面の問題である。ガラス繊維強化型プラスチックの発達も界面問題の解決によったことはこの方面の研究者の知るところである。TiCに対する金属の界面の検討もこの系の今後の発展に重要な意味をもつであろう。

界面について検討する場合に最も一般的な方法は、静滴を利用した接触角の測定である。本研究ではTiCと金属との接触角の測定をTiC基板上の熔融金属の静滴を基板面に平行な方向から写真撮影する方法で行っ

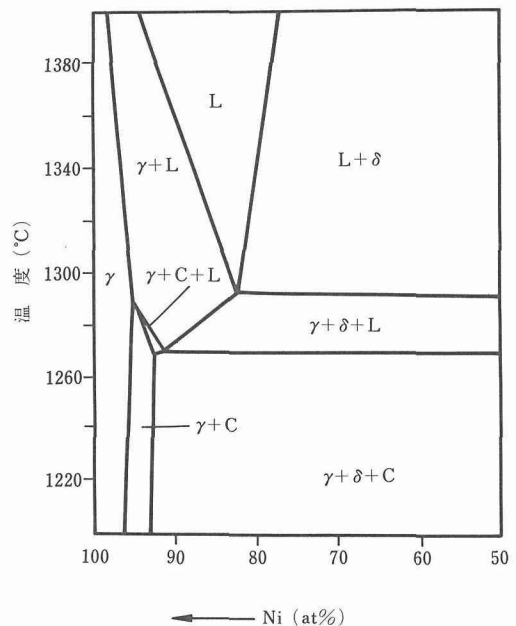


図3 Ni-TiC 擬二元系状態図
γ: Ni-TiC 固溶体
δ: TiC, L: 液相

た。その際の真空度は 10^{-7} Torrのオーダーであった。

TiC 基板上のNi の小球の1330～1412℃の間の接触角の変化を撮影したなかで、1330℃と1412℃の温度における測定結果を例として写真4に示した。

これらの測定結果からTiCに対するNiのぬれの現象は示差熱分析の結果と対応し、Niの溶融点よりはるかに下の温度から観察された。

これらの結果は図3に示すようなStover, Wulfらの提案したNi-Ti-C系状態図におけるNi-TiC擬二元系に対応した現象として理解することができる。

NiにMo, Ta及びCo等の金属粉を単独に添加し、これと種々の割合でTiCと混合した系についても系統的な示差熱分析を行った。

図4にTiC微粉末の量を20%の一定値として、Mo微粉末の量を5, 10及び20%と変化させたNi-Mo-TiC系混合粉末試料の示差熱分析の結果を示した。Mo無添加のNi-TiC系では反応開始温度が1285℃附近であったのに比べて、高温側の1300℃以上から吸熱反応が始まっているのがわかる。また5%Mo試料の示差熱曲線は最高のピーク値と狭い温度域で反応が終了することが認められた。

いまNi-20%TiC試料とNi-20%TiC-5%Mo試料と反応開始及び終了温度を比較すると、Ni-20%TiC-5%Mo試料がそれぞれ15及び31℃高温になっている。ここで反応終了温度とは、示差熱曲線が最高のピーク値に達したときの温度と考えた。

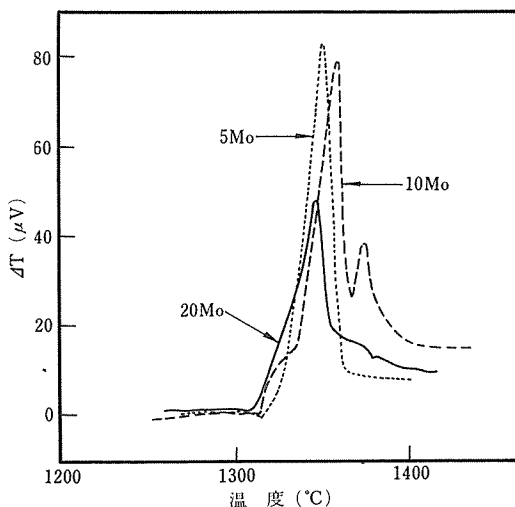


図4 Ni-Mo-20%TiC系試料の示差熱曲線

TiCの量を一定値の20%として、Moを曲線に矢印で示すように5, 10及び20%と変えた場合

Ta及びCoを添加した試料の示差熱曲線は複雑で、Ni-TiCを基準にして考えるのは困難であった。

つぎに飛行実験試料の調製を目的としてTiCにNi及び他の金属粉を添加し、混合、プレス、真空焼結というプロセスで一連の試料を作製した。

焼結試料については、顕微鏡及びX線組織、X線マイクロアナライザーによる走査試験、硬さ試験等の各種の観察及び測定を行い飛行実験試料として使用する場合の解析の基礎データを得た。

地上実験用電気炉で溶融・加圧・冷却した試料の組織も光学顕微鏡及びX線マイクロアナライザーにより解析し、TiC粒子及びMoの分布の状態を明らかにした。

地上実験用電気炉は約2分間で1500℃附近まで試料を加熱し、約2分間で800℃以下までHeガスで急冷できる性能をもっている。この電気炉を使用して、飛行実験用電気炉の実験条件を設定することができた。

図5には地上実験用電気炉によるNi-TiC試料の急速加熱及び冷却曲線を示した。

2. 2. 地上実験用電気炉

電気炉の使用に対し最も厳しい条件を課したのは、2分以内に1500℃の高温まで急激に温度上昇すること、

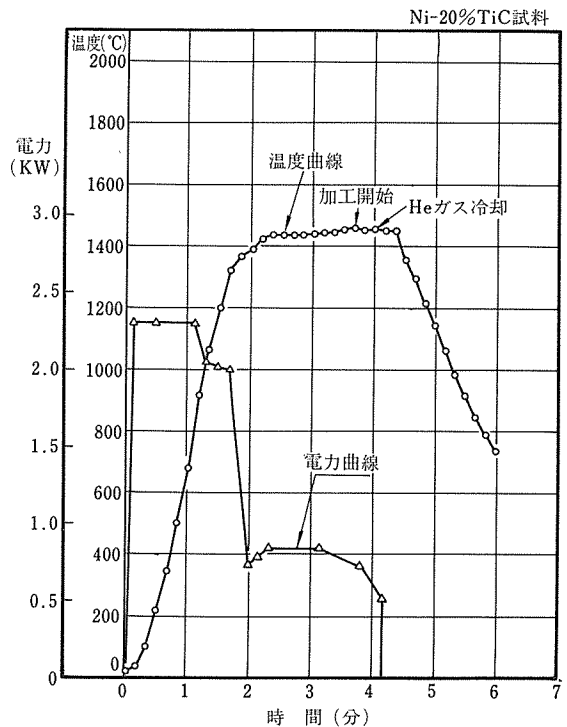


図5 地上実験用電気炉によるNi-20%TiC試料の急速加熱冷却曲線と使用電力

同じく2分以内に700℃まで急冷できること、打上げ及び回収時の大きな衝撃と振動に耐えること等、小型ロケット飛行特有の飛行環境を想定したためである。

小型ロケット飛行の際は図6に示した加熱、加圧、冷却プログラムを約6分間のうちに確実に実行することが基本的必要事項である。この確実な実行を保障するため下記の諸点に注意した。ロケットの打上げ、回収時の大きな加速度、衝撃、振動に耐える材質、構造を選ぶ、急熱急冷に耐える材質、構造をもつようにする、電力を効率良く使用できる、軽量で小型にする、真空漏れの少ない構造および材質を選ぶ、炉の外殻の温度が上がり過ぎない、電波の妨害を防止する等である。

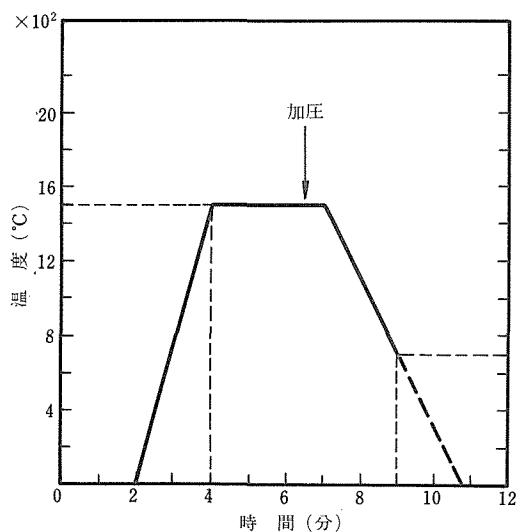


図6 Ni-TiC系合金を溶融処理するための電気炉に要求される急速加熱-冷却の条件

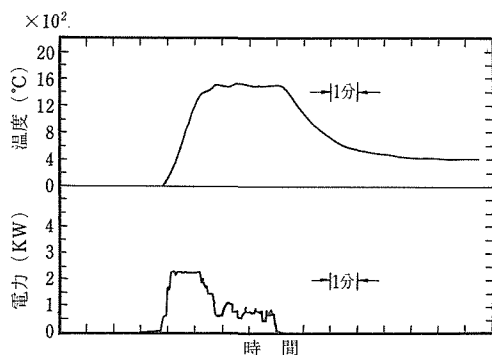


図7 地上実験用電気炉でNi-TiC系試料を溶融・冷却した際の時間に対する温度と電力の関係

以上の諸点を考慮して電気炉本体を検討したが、電気炉の周辺装置はあくまで地上に必要な機能を果すものとして作製にあたった。図7には地上実験用電気炉でNi-TiC系試料を急速加熱・冷却した際の時間に対する温度と電力の関係を示した。TT500A ロケット8号、9号、10号に搭載した材料実験用電気炉は本研究によって開発されたものである。

3. 考 察

Ni-TiC系の示差熱分析の結果、TiCの含有量にかかわらず1250～1300℃の温度範囲で吸熱反応を示し、示差熱曲線のピークの大きさに変化はあっても曲線の全体の形状に充分な類似性が認められた。反応の詳細についてはさらに今後の研究にまたねばならないが、Niの融点より低温側で液相が現われることは明らかである。

これは高温顕微鏡による圧粉した混合粉の高温組織の直接観察結果とも一致している。

複合材料の作製に際して重視される接触角の測定でもNiとTiCのぬれがNiの融点以下で充分に起ることが観察された。

Ni-TiC系の以上の傾向は、Ni及びNi合金に対してTiCの適合性が良いことを示すもので、接触角の低下を促進させるMoの少量添加は、この系の組織をさらに改善した。

しかし一方、Ni及びNi合金とTiCとの反応を制御する必要も生じた。本研究では、最後に試料をNiの融点以上の温度に一定時間保持するということから、反応が過度に進む可能性が考えられたからである。その結果TiCウィスカーに白金被覆を施す方法が検討され、飛行実験用試料の調製に用いられるTiCウィスカーは、白金被覆された。TiC被覆材及び被覆方法については、さらに系統的検討が必要である。

地上実験用電気炉による試料の溶融、加圧、冷却試験の結果は、Ni及びNi合金に対するTiCの適合性が良好なことを示したが、それでもなおTiCの分布、大きさ等が測定した試料の位置によって変化し、重力の効果を克服し難いことが確かめられた。

地上実験用電気炉については、1500℃の高温まで2分以内に昇温し、2分以内に800℃まで冷却して試料を固化し、かつ溶融時の試料に加圧をするという期待したプロセスをすべて円滑に実行する性能を示したが、加圧圧力、加圧速度の制御、昇温時の均熱性の確保、飛行時の真空度の測定などさらに検討が必要である。

電気炉が大きな加速度、振動、衝撃を受けること、

急激な熱的变化を受けること、高い信頼性を確保することなどの諸条件を考慮して、電気炉の炉芯部附近の構造を考案した結果、加振加速度に共振することなく、かつ振動、衝撃に耐え、さらに熱膨張が拘束されない条件を満足した。

4. 結 言

Ni-TiC 系複合材料についての基礎的知見を種々の実験から得て、これを基に各種 Ni-TiC 系試料を作製し、溶融実験を行い、飛行実験のための最適条件を決定し、同実験のための試料の作製を行った。

地上実験用電気炉は、加熱開始後約 2 分で 1500℃ まで試料を昇温させ、20kg/cm² の加圧をし、2 分以内に 700℃ まで急冷することのできる性能をもち、飛行実験炉の作製に寄与することが出来た。

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Ni-TiC 系混合粉末の示差熱分析, 高橋仙之助, 今井榮一, 日本金属学会第84回春期大会, 54. 3.
- 2) 金属とセラミックス系のぬれ性について(1), 高橋仙之助, 金沢祥彦, 日本金属学会第85回秋期大会, 54. 10.
- 3) Ni-TiC 合金の組織, 高橋仙之助, 池野進, 日本材料学会, 第18回高温強度シンポジウム, 55. 10.
- 4) 粒子分散型合金の作製, 高橋仙之助, 池野進, 宇宙開発事業団, 第1回宇宙実験研究者全体会議, 55. 5.
- 5) 同上, 第2回宇宙実験研究者全体会議, 56. 10.
- 6) 同上, 第3回宇宙実験研究者全体会議, 56. 6.

(誌上)

- 1) Differential thermal analysis and structure of the Ni-TiC system, S. Takahashi, S. Ikeno, and E. Imai, Journal of Materials science, 16 (1981), 3418~3426.

(実用新案)

- 1) ロケット塔載用真空炉の反射板取付構造, 高橋仙之助, 吉田秀彦, 遠藤輔治, 登録願55-154600号, 55. 10. 29.

超耐熱合金の開発研究

指定研究

鉄鋼材料研究部（昭和56年4月3日エネルギー機器材料研究グループ
に改組）

渡辺 亨，新井 隆，故佐藤有一，新妻主計

小池喜三郎，板垣孟彦，小林敏治，依田連平*

昭和48年度～昭和54年度

要 約

TiC の铸造分散による経済的な Fe 基耐熱合金の開発を目的とし，素地組成の検討を行った結果，Fe-35Ni-20Cr が最強であることを見出した。また，TiC の分散量としては 8～10% が最適であることを明らかにした。

固溶強化型 Ni 基耐熱合金の素地として，Ni-Cr-W がもっともすぐれているという結果を得た。また，微量元素について検討を行い，Nb と B の併用がもっとも有効であるが，1.6 % 以上の Nb の添加は有害な金属間化合物を形成することが示された。

Ni-20Cr 合金に対する添加元素の He 中クリープ破断寿命におよぼす影響につき検討した結果，He 中では大気中に比べ寿命が劣化する傾向があるという結果を得た。理由としては，He 中でのクラック先端の尖鋭化による応力集中，及び添加元素の主として粒界での選択酸化とが考えられる。

Ni-20Cr-3W 合金には 1000℃ の酸化雰囲気において低応力側で異常に大きなクリープ破断寿命と伸びを示したが，これは加速クリープ段階で発生するクラックの伝播が酸化によって阻止されるために起こることを見出した。

1. 序

エネルギー資源の多様化，有効利用は世界的な趨勢であるが，なかでも我国のような無資源国においては石油に代わるエネルギー源の開発が急務とされている。各国で開発の進められている高温ガス炉（HTGR）もこうした動きの一環をなすものである。我国では HTGR を直接製鉄技術と結びつけた，いわゆる原子力製鉄が国家プロジェクトとして進められてきた。¹⁾ このプロジェクトにおいては HTGR からの 1000℃ の熱を利用するための熱交換器用耐熱材料の開発がひとつの要点とされ，民間各社が原子力製鉄技術研究組合を結成して材料等の開発にあたり大きな成功をおさめた。²⁾

本研究はこれとは独立に同一の目標を設定して耐熱材料の開発にあたったものである。開発目標は 1000℃ の HTGR 近似 He 中での 10 万時間クリープ破断強

さが 1 kgf/mm² をこえる超耐熱合金である。この合金は熱交換器用材料であることから当然，塑性加工性，溶接性にすぐれていなければならない。研究は大気中クリープ破断特性を中心にした Fe 基及び Ni 基超耐熱合金の検討，並びに超耐熱合金の He 中におけるクリープ挙動の検討の 3 項目に分けて行った。なお，高温クリープ挙動の検討の過程で遭遇した異常現象についての検討も行った。

2. 分散強化型鉄基耐熱合金の研究

2. 1. 緒言

現在実用化されている耐熱合金のほとんどは，固溶体強化型やこれに析出硬化を加えた型の合金で，分散強化型合金はあまり実用化されていない。固溶体強化型や析出硬化型の合金は，1000℃ 以上の高温では，軟化や析出相の凝集，素地への固溶などのため強度低下が大きい。しかし高温で安定な分散相が存在した場合，

*現在千葉工業大学

軟化温度は向上する。

分散強化型合金がこれまであまり多く使用されなかった原因としては、その製造にかなり高度な技術を要し、大型部品の製作が困難であり、さらに一般の耐熱合金より遙かに高価となるためである。そこで本研究においては、合金の製造が一般の耐熱合金と同様に容易であり、従って大型部品の製作も可能な経済的な分散強化型合金の開発を行った。この方法は溶湯中に適量のTiとCを添加し共晶状の高融点炭化物(TiC)として凝固合金中に均一に分散させるものである。鍛圧加工が容易であることから、長尺管の製造も可能で、高温ガス炉用熱交換器材料としての新合金の開発を目指している。以下、本合金の開発過程について述べる。

2. 2. Fe-TiC系合金

鑄造法によるTiC分散強化Fe基耐熱合金の基礎資料を得るための予備実験として、TiC濃度及びTiとCの配合比の最適値を求めるため、Ti 0.06~10.00%、C 1.05~4.4%の範囲で変化させた計48種類のFe-Ti-C系合金を溶製した。原料金属として電解鉄、金属Ti、4.5%フェロ・カーボンを用い、タンマン電気炉で大気溶解し、18mmφのシェル鑄型に鑄込んだものを、15mmφ×15mmの円柱状試験片とした。本系合金の場合TiCによる強化を評価する手段として1000℃における変形抵抗値を用いた。その変形抵抗値は両振ハンマー式鍛造性試験機で試料に衝撃加工を加え、試験片の変形量と衝撃エネルギーから求めた。³⁾

図1は変形抵抗値とTi、C濃度の関係を示した等高線図で、変形抵抗値の稜線はほぼTi/C≒4で示される直線上にあり、特に6%Ti、1.6%C付近で最も高い値をもつ。図中の×印は試験時に亀裂が発生したものであるが、高C、低Tiの合金に多く見られ、これらには共晶セメンタイト(レデライト)が多く認めら

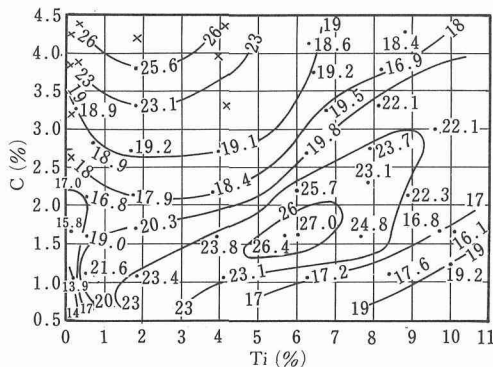


図1 Fe-Ti-C系合金の1000℃における変形抵抗値(kg-m)

れた。しかしTi濃度が増加するとほとんどのFe₃CがTiCとなり、素地はフェライト(加工時はオーステナイト)になるため鍛造性は回復する。TiCの分散と変形抵抗値の関係を求めるため、検鏡によって単位面積当りの粒子数の測定を行ったが、図2に示すごとく変形抵抗値が高かったTi/C≒4で示される直線に沿って粒子数も多くなる(13,000~14,000個/mm²)が、粒子数が12,000個/mm²付近で変形抵抗値は最高となる。以上の結果からFeにTiCを分散させた場合、高温強さを最も高める配合量はTiC=8~10%、Ti/C≒4と推定される。写真1にTi4.09、C1.06%を含むFe合金の組織を示すが、フェライト素地に数ミクロンまでの微細なTiCが認められる。以上述べたごとくTiCの分散がFe基合金の高温変形抵抗値を高めるのにかなり有効であることが知られた。本実験による高温変形抵抗値から合金の高温機械的性質を論ずることは、かならずしも正確とは云えないが、同一合金系に関しては変形抵抗値と高温クリープ破断強さとは、かなり密接な関係が示されている。⁴⁾

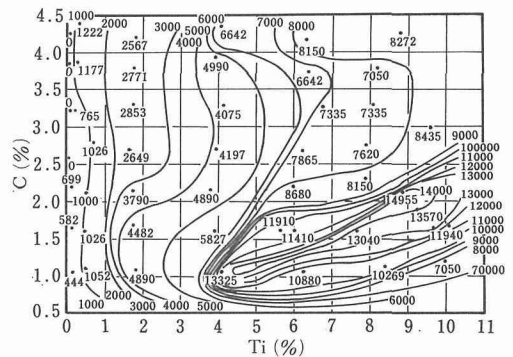


図2 Fe-Ti-C系合金中に生ずるTiC粒子数

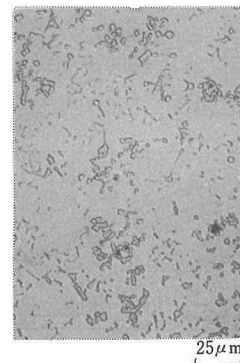


写真1 Fe-4.09%Ti-1.06%C合金の鑄造後の組織

2. 3. Fe-Ni-Cr 系合金の 1000℃ における高温特性

本研究の目的は 1000℃ の高温ですぐれたクリープ破断強さをもち、かつ加工性の良い Fe 基耐熱合金の開発にある。前節の研究により TiC の分散が Fe 合金の高温特性を著しく改善することが知られたので、ここでは TiC 分散の効果をさらに高めるため、加工性が良く、かつ 1000℃ クリープ破断強さの高い Fe 基素地合金の検討を行った。加工用 Fe 基耐熱合金の使用温度限界は、一般に 800℃ 程度とされ、この温度までの高温特性に関しては多くの報告が見られるが、本研究の目的である 1000℃ に関してはクリープ破断特性、高温引張り強さ等についての報告はほとんど見当らない。そこでオーステナイトを安定にするための Ni 及び高温耐食性を高める Cr につき、主として 1000℃ におけるクリープ破断特性を検討するため表 1 に示す計 8 種の合金を溶製した。原料金属としては前節のもの、電解ニッケル、電解クロムを用い、真空高周波溶解炉を用い 7 Kg の角状インゴットとした。これを 1200℃ × 1 時間加熱後鍛圧加工により 15mmφ の丸棒としクリープその他の試験片を採取するため 100mm に切断した後、1150℃ × 2 時間加熱後水冷の溶体化処理を行った。

図 3 に F 1 ～ F 8 合金のクリープ破断応力-時間曲線を示すが、これらの合金は最強素地組成を求めるため、析出相形成元素を全く添加しなかったため、結晶

表 1 F 1 ～ F 8 合金の化学組成 (wt%)

化学組成 合金	Ni	Cr	Si	Mn	Fe
F 1	27	19.5	0.25	0.25	Bal
F 2	34	19.3	"	"	"
F 3	40	18.2	"	"	"
F 4	31	—	"	"	"
F 5	29	5.0	"	"	"
F 6	30	9.8	"	"	"
F 7	28	14.5	"	"	"
F 8	26	24.3	"	"	"

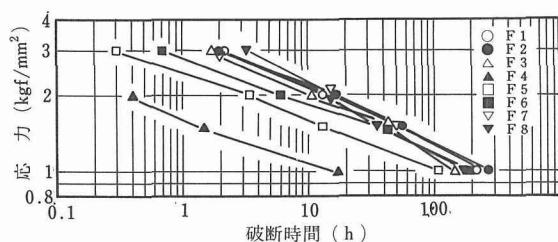


図 3 F 1 ～ F 8 合金の 1000℃ クリープ破断強さ

粒界の結合力が弱く、粒界にりに対する抵抗力が低い
ため、低応力クリープ破断試験では異常クリープ現象
を生ずる。なお、異常クリープ現象の生じた試料の破
断時間は第 5 章で述べる方法で求めた。Cr を全く含
まない F 4 合金は耐酸化性が劣るため、すべての応力条
件とも短時間で破断した。また、Cr 量の少ない F 5
(5%Cr)、F 6 (10%Cr) 合金もあまり良い結果を示
さず、1000℃ では 15% 以上の Cr 量が必要なことが明
らになった。本系合金でもっともすぐれたクリープ
破断時間を示したものは、F 2 (Fe-35Ni-20Cr) 合金
で、1000℃ における耐酸化性も充分で表 2 のごとく高
温短時間引張り強さも高く、TiC 分散素地としてもっ
とも適しているものと思われる。

写真 2 に示すように、異常クリープ破断した試片の
破断部付近は、全面にウイドマンステッテン状の析出
物が生じており、この析出物について、X 線回析及び
EPMA 分析の結果 CrN と Cr₂N であることが知られ
た。Raudelaug⁵⁾ その他^{6), 7)} によると、Cr を含む Fe
基合金をクリープ破断試験のように長時間大気中に曝
した場合、合金は大気中より N を吸収して、最初はク
ラック付近に Cr₂N が析出し、後に粒内にウイドマン

表 2 F 1 ～ F 8 合金の高温引張強さ (Kgf/mm²)

合金	800℃		900℃		1000℃	
	引張強さ	伸び(%)	引張強さ	伸び(%)	引張強さ	伸び(%)
F 1	10.6	15.8	5.5	23.4	3.6	22.1
F 2	10.2	10.8	5.9	23.4	3.5	19.6
F 3	10.4	18.0	6.2	24.6	3.6	15.4
F 4	4.6	4.2	3.0	5.4	1.8	10.4
F 5	6.4	23.4	4.0	16.7	2.8	18.9
F 6	7.2	26.9	4.6	22.5	2.9	17.7
F 7	9.0	19.4	5.2	23.4	3.0	18.3
F 8	10.5	16.3	5.4	22.7	3.4	20.0



写真 2 F 1 合金のクリープ破断 (1000℃, 615h) 後の組織

ステッテン状及びパーライト状にGrNが析出するとされており、本実験結果と一致する。また、無応力で時効試験を行った試料の場合、表面近傍のみにCr₂Nが見出されることから、第3次クリープに到り、クラックが発生すると酸化膜のない新しい表面が大气と接触し、Nがクラックの発生した粒界から粉内へ急速に進行するものと考えられる。

2. 4. Fe-Ni-Cr-W-C系合金の1000℃における高温特性

前節においてFe-Ni-Cr 3元合金の1000℃における高温特性の研究を行い、Fe-35Ni-20Cr合金(F2)がもっともすぐれていることを見出した。FeにTiCを分散させた場合、铸造状態あるいはクリープ中にTiC以外の炭化物の析出が認められた。そこで本節はF2合金を基準とし、炭化物形成元素としてのCと固溶体強化のためのWの影響につき検討した。一般に耐熱合金の固溶体強化のための添加元素として、Co及びMoが用いられるが、本研究の場合は、高温ガス炉用熱交換器材料を目的とするため、有害な透導放射能をもつ物質を生成するCoの添加は問題があり、また、航空用材料と異なり合金の比重はあまり問題ないと考えたので、固溶強化元素としてWを選んだ。これらの目的のため表3と表4に示す合金を前節同様の方法で溶製し試料とした。試験方法も前節同様1,000℃クリープ破断試験を中心に行った。

C及びWを各々単独で添加したF2-1～F2-4までの試料についての1000℃クリープ破断試験の結果を図4に示す。いずれも基準合金よりやや高いクリ

表3 F2-1～F2-4合金の化学組成 (wt%)

化学組成 合金	Ni	Cr	W	C	Si	Mn	Fe
F2-1	34.5	19.8	—	0.14	0.5	0.5	Bal
F2-2	35.0	20.0	—	0.28	"	"	"
F2-3	35.5	19.6	2.87	—	"	"	"
F2-4	35.3	19.5	5.94	—	"	"	"

表4 F9～F15合金の化学組成 (wt%)

化学組成 合金	Ni	Cr	W	C	Si	Mn	Fe
F9	34.8	19.7	1.95	0.15	0.49	0.49	Bal
F10	35.2	19.7	3.97	0.14	0.48	0.48	"
F11	35.5	19.6	5.96	0.15	0.48	0.48	"
F12	34.9	19.75	7.98	0.135	0.50	0.52	"
F13	35.5	18.7	10.00	0.14	0.48	0.48	"
F14	35.0	19.5	5.86	0.28	0.45	0.47	"
F15	34.8	19.2	9.57	0.30	0.46	0.50	"

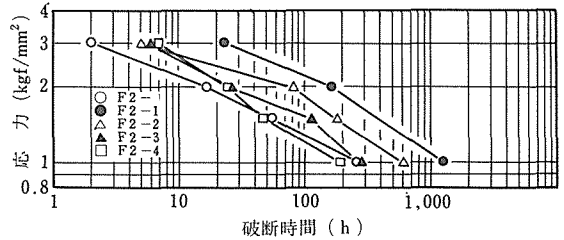


図4 F2-1～F2-4合金の1000℃におけるクリープ破断強さ

表5 F2, F2-1～F2-4合金の1000℃における最少クリープ速度 (%/h)

合金	1 kgf/mm ²	1.5 kgf/mm ²	2 kgf/mm ²
F2	5.4×10^{-2}	3.1×10^{-1}	—
F2-1	6.6×10^{-3}	—	5.8×10^{-2}
F2-2	1.2×10^{-2}	3.6×10^{-2}	8.6×10^{-2}
F2-3	6.3×10^{-2}	1.5×10^{-1}	8.3×10^{-1}
F2-4	6.0×10^{-2}	1.6×10^{-1}	7.8×10^{-1}

ープ破断強さを示したが、Cは0.3%添加のものより、0.15%添加合金の方が良い結果を示した。C単独添加合金の場合に生ずる炭化物は铸造、溶体化、クリープ破断後ともCr₂₃C₆であったが、Cを0.3%添加した合金は1150℃溶体化処理状態でかなりの残留炭化物が存在し、結晶粒度がCを0.15%添加した合金より微細となる。このため粒界迂りが主要因となる高温クリープでは、クリープ速度が早くなり結果的に破断時間を短くするものと考えられる。表5に基準合金、0.15% C合金及び0.3% C合金の1000℃、1, 1.5, 2 kgf/mm²における最少クリープ速度の比較を示す。

Wの単独添加については3%Wと6%Wについて行ったが、基準合金と比べて顕著な強度上昇は見られず、Wによる固溶強化は6%W程度ではあまり効果を示さないことが認められた。Sims⁸⁾はRausch⁹⁾の研究結果から、Co基合金では15%以上のWの固溶により強化されることがわかり、Wの場合比重が大きく、原子比ではかなり低い値になるため、単独添加で効果を発揮するにはかなり多量に添加する必要がある。しかし後述するごとく適量のCを複合添加した場合、6%Wで長時間クリープ破断強さを向上させる。

図5は、0.15% Cと2～10%のWを複合添加した場合の1000℃クリープ破断試験の結果を示したもので、0.15% Cと6%Wを含むF11合金がもっともすぐれ、4%までのWを添加した場合、高応力短時間側では基準合金(F2)よりかなり強い傾向を示すが、長時間側ではWによる固溶強化は顕著でない。

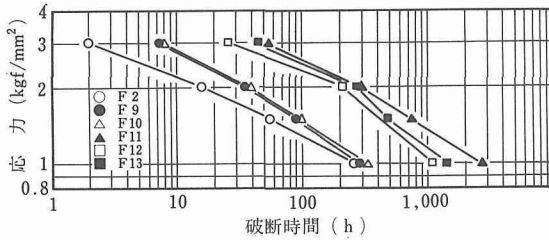


図5 F2, F9～F13合金の1000℃クリープ破断強さ

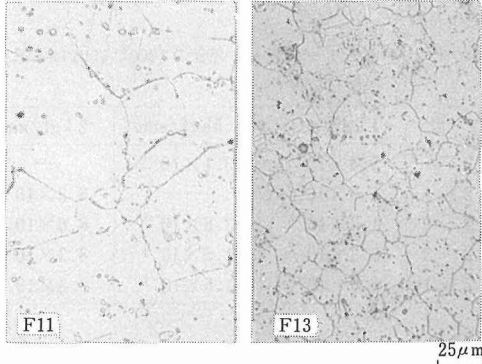


写真3 F11及びF13合金の溶体化処理(1150℃×2h水冷)後の組織

写真3に6%WのF11合金と10%WのF13合金の顕微鏡組織を示すが、F11合金は粗大組織であるのに対しF13合金はかなり微細な組織を示している。これはWの添加により合金中のCの固溶度が減少するため、¹⁰⁾W量が多くなると一次炭化物の量が増加すること、さらに本系合金では $M_{23}C_6$ 炭化物の他に高温でより安定な M_6C 炭化物を析出し、 $M_6C/M_{23}C_6$ の比がW量の増加とともに大きくなるためと考えられる。F11合金がすぐれたクリープ破断強さを示すのは、粗大粒子の粒界に適量の一次炭化物が存在し、1000℃クリープ中の粒界を阻止する効果が大きいと考えられる。なお、図6に溶体化処理した、0.15%Cと0～10%までのWを複合で添加した合金のW量と硬さ及び格子定数との関係を示す。Fe, Ni, Crと比べ原子直径の大きいW量が増加するほど格子定数、硬さとも高くなることは勿論であるが、その増加は直線的でなく、添加量が増すに従って増加量は小さい。これは前述のごとくW量の増加とともに生成炭化物の量が増加し、さらに $(Cr_3W_3)C$ 炭化物の増加と共に、炭化物中に固溶するW量が増加するためと考えられる。もっともすぐれたクリープ破断強さを示したF11合金の場合、溶体化処理状態での硬さが10%W添加のF13合金とほぼ等しい。

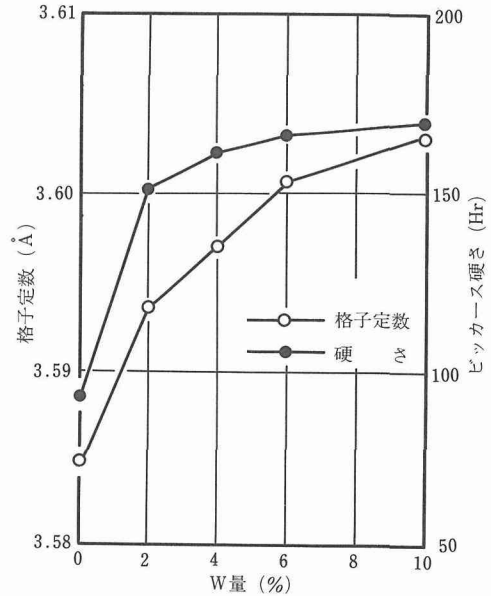


図6 F2及びF9～F13合金のW量と格子定数及び硬さとの関係

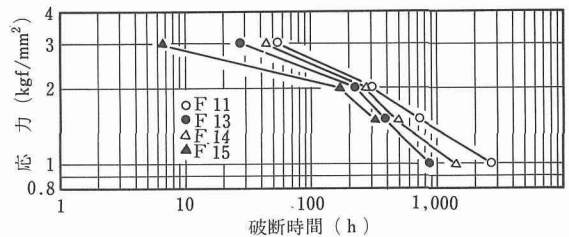


図7 F11, 13, 14, 15合金の1000℃クリープ破断強さ

図7に、0.15%Cと6, 10%Wを組み合せた合金と、0.3%Cと6, 10%Wを組み合せた合金の、1000℃クリープ破断試験結果を示すが、0.15%CとWの組み合わせの方がすぐれ、かつW量は10%より6%の方が良い結果を示している。このこともC, Wとも適量を越えると、一次炭化物の量が増加し、溶体化処理後の結晶粒が微細となり、1000℃クリープ破断特性にはかえって悪い結果となる。

2. 5. TiCを分散させたFe基耐熱合金の1000℃における高温特性

これまでの研究からFe基合金にTiCを分散させた場合、その高温強さは著しく上昇し、分散素地組成としてはFe-35Ni-20Cr合金が最もすぐれていることが知られた。そこでここではFe-35Ni-20Cr合金に最適量のTiCを分散させた合金の1000℃における高温特性を検討するとともに、すぐれた耐酸化性と高温強さを有するフェライト系の18Cr, 25Crステンレス鋼、オ

ーステナイト系の18Cr-10Niステンレス鋼についても、TiC 分散の効果を検討した。また、Wによる固溶強化とTiC 分散強化についても併せて検討した。表6にこれら合金の組成を示すが、溶解、加工、熱処理ともこれまでと同様の方法で行った。

表6 T1～T7合金の化学組成 (wt%)

化学組成 合金	Ni	Cr	Ti	C	W	Fe
T1	—	—	—	1.54	—	Bal
T2	—	—	5.76	1.56	—	〃
T3	—	17.45	5.60	1.56	—	〃
T4	10.56	17.89	6.03	1.54	—	〃
T5	—	24.76	6.50	1.59	—	〃
T6	35.5	19.6	6.45	1.55	—	〃
T7	34.3	19.7	6.30	1.49	5.7	〃

図8に、1000℃におけるクリープ破断応力-時間曲線を示すが、Fe-35Ni-20Cr合金に8%のTiC(Ti/C \div 4)を添加したT6合金がもっともすぐれ1000℃1kgf/mm²の条件ではTiCを添加しないF2(Fe-35Ni-20Cr)合金の約8倍の破断時間を示した。T6合金の1000℃におけるクリープ破断時間はNi基耐熱合金のHastelloy Xとほぼ等しい。また、データには示していないが1000℃のクリープ破断伸びはいずれの合金も20～30%で、このことは熱交換器用材料として充分と考えられる。

フェライト系のFe-Cr-TiC合金の場合、T3、T5ともに期待した効果は認められず、Fe-TiC系のT2とほぼ同様な値を示した。これはFe-Cr-TiC系合金素地が1000℃でフェライト構造をもつためと考えられる。しかし、高CrのT5合金は長時間例ではT2、T3に比べ強い。

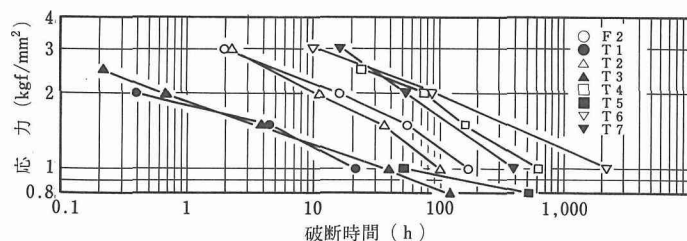


図8 F2、T1～T7合金の1000℃クリープ破断強さ

4節で述べたごとくCと6%Wの添加はFe-35Ni-20Cr合金の1000℃クリープ破断強さをかなり向上させたにもかかわらず、5.7%Wを含むT7合金はWを含まないT6合金をかなり下回る。写真4にT6、T7合金の組織を示すが、Wを含むT7合金の方がTiC粒

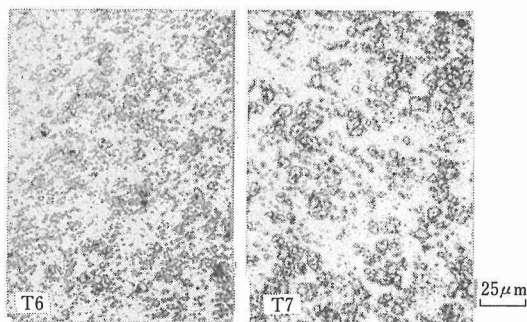


写真4 T6及びT7合金の溶体化処理(1150℃×2h水冷)後の組織

子は粗大であり、EPMA分析の結果TiC中に多量のWが固溶しており、5.7%W添加にもかかわらず素地中にはわずか2.18%でこの程度のWは素地強化にも効果を示さず(4節参照)、さらにTiC中への固溶により分散粒子を粗大化し、結果としてクリープ強さが低下したものと考えられる。

研究の当初は、分散TiCは1000℃においては非常に安定(M₂₃C₆、M₆C、M₇C₃等に比べ生成フリーエネルギーが著しく低い)で素地中への固溶あるいは他の炭化物への変化は、ほとんど生じないものと考えていたが、1000℃2,100時間で破断したT6合金には写真5に示すごとくTiCの他にかなり多量のM₂₃C₆が認められた。これはクリープ中にTiCの分解によって生じたもので、素地中に約20%存在するCrを主としたM₂₃C₆とTiCが1000℃で平衡する比率になるまでM₂₃C₆が生成し続けるものと考えられる。

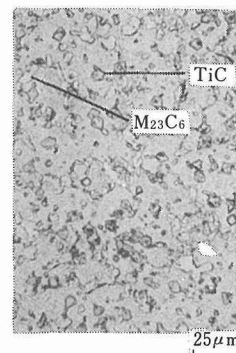


写真5 T6合金のクリープ破断(1000℃、2100h)後の組織

TiC分散による強化機構については種々考えられるが、TiCの大部分を占める数ミクロンの角状結晶は、粒

界迂りに対するロッキング効果は充分考えられるが、転位の移動を阻止する作用をもつには大きすぎる。しかし、変形中に発生する転位の源としての作用は考えられる。⁸⁾ また、TiC の中には微細な棒状、粒状のものもあり強化に寄与していると考えられる。しかし、TiC の分解によって生じる $M_{23}C_6$ はかなり粗大な島状を呈しており、この炭化物の効果については検討中である。

Fleming¹¹⁾ は、Ni 基合金中に分散した TiC はかなり急速にオストワルド成長すると述べているが、本研究の場合 TiC の生長は認められなかった。

2. 6. 小 括

分散強化型 Fe 基耐熱合金について 1000℃ におけるクリープ破断試験を中心に研究を行い次のことを明らかにした。

- 1) TiC の最適分散量は 8～10% で、Ti/C ≒ 4 の場合もっとも効果がある。
- 2) 素地組成としては、Fe-35Ni-20Cr 合金が 1000℃ の場合もっともすぐれ、Fe-35Ni-20Cr-8～10TiC 合金の 1000℃ クリープ破断強さは、実用 Ni 基鍛造合金の Hastelloy X に匹敵する。
- 3) W を含む合金の分散強化は TiC 中に多量の W が固溶するため分散粒子を粗大化し、その結果素地中の W 量は少なく、強化効果は発揮できなかったと考えられる。
- 4) 1000℃ のクリープ破断伸びは、いずれも 20%～30% で熱交換器用材料として充分であると考えられる。

3. Ni 基超耐熱合金の開発

3. 1. 緒 言

Ni 基耐熱合金では γ' 相の整合析出による強化作用がしばしば利用される。しかし高温の H T G R 近似 He 中では酸化ポテンシャルが極めて低く、安定な保護酸化被覆が形成されないため Al, Ti, Si 等の酸素と親和力の大きな元素の含まれる合金では内部酸化による粒界侵食が大きく、クリープ破断強さが著しく損われるといわれている。¹²⁾ 従って Al の多量添加を前提とする γ' 相析出型合金は検討の対象外となり、鍛造可能という条件も考慮すると固溶強化を主体とする弱析出型合金が浮上してくる。ここではまず Ni-Cr-W 系 γ 素地相の検討を行い、その結果を基に各種添加元素の総合的な検討を行った。高温クリープ特性の検討は大気中での実験結果によりすすめ、最終的に得られた合金について H T G R 近似 He 中でのクリープ破断強さを調べた。

3. 2. 方 法

供試合金の調整に使用した原料は低 Co の電解 Ni、水素処理した電解 Cr、それに W, Mo, Nb, Ta の各スクラップである。C, B は各々 Cr-C, Ni-B の母合金によった。供試合金は真空溶解、真空鑄造により 4 kg の鑄塊を作り、1100℃ で鍛造の後、溶体化処理を行ってクリープ試験片とした。試験片寸法は標点間距離 36 mm、平行部直径 6 mm である。鍛造は少数の合金を除き極めて困難であり、試料によっては加工度が 50% に満たないものもあった。各試料の結晶粒径は 300 μ m に調整したが、加工度の不足もあって鑄造偏析を完全に除くことはできなかった。

3. 3. Ni-Cr-W 系単相合金について

一般に固溶体合金の高温におけるクリープ速度は次の Sherby の式であらわされる。^{13), 14)}

$$\dot{\epsilon} = AD\gamma^m(\sigma/E)^n$$

ここで D は自己拡散係数、 γ は積層欠陥エネルギー、 σ は応力、 E はヤング率、 A , m , n は材料定数である。これから γ 及び D が小さく、 E が大きくなるような合金がすぐれた高温クリープ強さを示すことがわかる。Ni 基合金に固溶してそのような効果を与える元素としては Cr, Mo, W, Nb, Ta などの耐火金属類が考えられる。これらのうち Ni への固溶量が大きく、価格的にも主要固溶強化元素として多量に使用し得るものは Cr, Mo, W の三つである。しかし耐熱合金には一定量の Cr を欠かすことができず、Ni 基超耐熱合金の基本組成を Ni-20%Cr と考えると添加量を自由に選択できる元素は Mo, W のみとなる。ここでは 1000℃ という高温での使用を前提とすることから耐酸化性を考慮して Ni-Cr-W 系合金を選択した。

γ 素地の強度を最大にするためには固溶限度間際まで合金元素を添加すればよいが、高温における Ni-Cr-W 系の状態図は明確でない。^{*} そこでまず W 量を種々に変化させた Ni-20%Cr-W 合金を溶製し、1000℃ におけるクリープ特性の検討を行った。表 7 に供試合金の分析値、図 9 に各合金の 1000℃ から急冷した状態における格子定数を示す。これから Ni-20%Cr 合金の γ 相への W の固溶限界は 15% 強であろうと推定される。なお過剰の W を含む場合に γ 相と共存する相は W の一次固溶体であった。Ni-Cr 系の 1000℃ における固溶限界が約 40%、Ni-W 系のそれが 38% であることを考え合わせると¹⁸⁾ Ni- γ 相への Cr+W 固溶限度は 35～40% の近傍にあると考えられる。ただし、Ni-Cr-W 系

^{*} その後菊池らによって Ni-Cr-W 系の 1000℃ 近傍における詳細な状態図が発表された。^{15)～17)}

表7 N系合金の分析値 (wt%)

	Cr	W	Si	Mo	Nz	Ni
N 1	19.06	—	0.66	0.70	0.0026	Bal
N 2	19.11	0.68	0.67	0.71	0.0036	"
N 3	19.33	1.91	0.71	0.69	0.0030	"
N 4	19.33	2.80	0.73	0.70	0.0042	"
N 5	19.26	4.85	0.70	0.73	0.0044	"
N 6	19.33	6.70	0.71	0.57	0.0043	"
N 7	19.22	9.74	0.71	0.74	0.0042	"
N 8	19.48	14.82	0.66	0.71	0.0041	"
N 9	19.53	19.53	0.66	0.68	0.0011	"

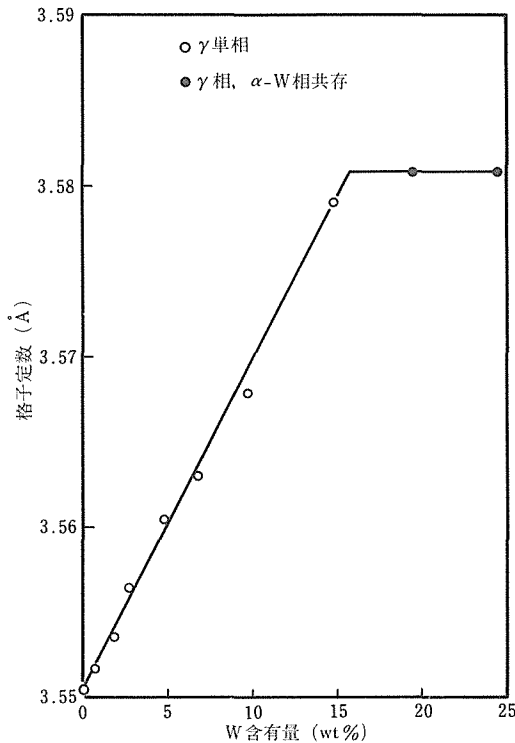


図9 Ni-20%Cu合金のW含有量による格子定数の変化

においてγ相と共存する相が常にWあるいはCrの一次固溶体であるかどうかはこれだけの実験結果からは不明である。

これらの合金の1000℃におけるクリープ破断強さを図10に示す。図からクリープ破断強さがWの含有量に従って単調に増加することがわかる。なかでも固溶限界をこえるWを添加したN 8, N 9合金の急激な強さ上昇が目につくが、これらの合金は鍛造が困難であり、20%のWを添加したN10合金は全く加工できなかった。従って加工性の点から合金組成はγ単相領域内に留めるべきであると断判された。

なお図10において低応力側のプロットが極端に長時

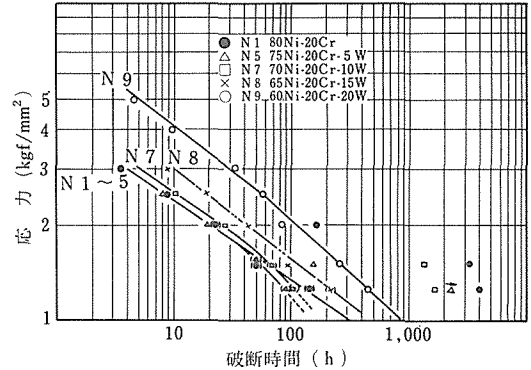


図10 Ni-20%Cr-W合金の1000℃におけるクリープ破断強さ

間側へ移行する傾向がみられるが、これは後述するように酸化強化による見掛けの寿命の増大にすぎず、実際の破断寿命はこれよりはるかに短時間側にあると考えられる。図中()で示した点は後述の補正法に従って補正した値をプロットしたものである。

3. 4. 各種添加元素の同時検討

前節の結果をもとにしてNi-Cr-W系γ単相領域内で耐火金属の添加量の検討を行った。金添加元素の検討範囲を表8に示す。前節の結果から固溶限度をこえる合金は塑性加工に難のあることが明らかにされており、組成によってはクリープ試験片の作製自体が危

表8 Ni-Cr-W系合金への添加元素の検討範囲

Cr ; 15~20%

W ; 10~18%

	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃
W ₁ 10%	20	22.5	25
W ₂ 14%	17.5	20	22.5
W ₃ 18%	15	17.5	20

(30% ≤ Cr + W ≤ 38%)

Nb ; 0, 1.5, 3%

Ta ; 0, 1.5, 3%

(30% ≤ Cr + W + Nb + Ta ≤ 44%)

Mo ; 0, 2%

B ; 0.01, 0.015, 0.02%

C ;

Zr ; } 0.05%

Y ; }

Mn ; 0.6%

Al ;

Ti ; } 0%

Si ; }

σ相 ; Nv ≥ 2.52

ぶまれることから、 $30\% \leq \text{Cr} + \text{W} \leq 38\%$ を条件として3水準のCrとWを表のように組み合わせて変化させた。その結果 $30\% \leq \text{Cr} + \text{W} + \text{Nb} + \text{Ta} \leq 44\%$ となり、試験片作製上の安全性は高くなったがCrとWの添加効果を有効に分離して考えることができなくなった。

Nb, Ta, Moは少量添加を前提とし、とくにMoは基本的にはWで代表させ得ると考えて2水準とした。C, Zr, Yは検討を保留し0.05%一定とした。Al, Ti, Siは低酸化ポテンシャル雰囲気のHTGR-He中では内部酸化によりクリープ強さを著しく損う可能性が指摘されているため無添加とした。Mnは脱酸剤としてのSiの不足を補うために0.6%添加した。Bは高温クリープにおいて粒界強化作用を有する可能性があるため検討対象に加えた。

なお前節の実験により固溶限度の推定を行った上で合金元素の添加量を決めているため σ 相析出の恐れは少ないが $N_v \geq 2.52$ を一応の目安として各配合組成に対して N_v 値の計算を行った。

表8に示す範囲の添加元素を直交配列表にわりつけ、 1000°C 、 4 kgf/mm^2 の大気中クリープ破断強さにより

検討を行った。表9に示すのは3rd型直交配列表によりわりつけを行った27種の供試合金の配合組成並びに 1000°C 、 4 kgf/mm^2 試的における2本の試験片のクリープ破断寿命である。各合金の N_v 値も並記したが最大のNL-17合金でも2,148と臨界値に対してかなりの余裕があり、 σ 相析出の懸念のある合金はないといえる。

個々の合金元素量とクリープ破断寿命(tr)の関係を図11に示す。交互作用を考慮して2次の項まで検定し、5%で有意となった因子について回帰式を求めると以下ようになった。

$$\log \text{tr} = 2.95 - 0.0014(\text{Cr})^2 - 25.9(\text{B}) - 0.107(\text{Ta}) - 0.165(\text{Nb})^2 + 35.2(\text{B} \cdot \text{Nb})$$

Taが有害であり、添加量の増加につれてクリープ破断寿命の減少することが明りょうに示されている。Moの添加はこの程度の少量ではほとんど何の効果も与えないと思われる。Cr, Wの影響は明りょうでない。両者の検討範囲がせまく、固溶量の差が出ないようにしてあるせいでもあろうが、配合に細工を行い、両者が

表9 NL系供試合金の配合組成と 1000°C 、 4 kgf/mm^2 におけるクリープ破断時間

Alloy No.	Cr	W	Mo	Nb	Ta	B	N_v	tr(1000°C , 4 kgf/mm^2)	
N L 1	20	10	0	0	0	0.01	1.736	59.9 h	60.8 h
2	20	10	0	1.5	1.5	0.015	1.830	29.5	22.2
3	20	10	2	3	3	0.02	1.991	147.3	119.8
4	22.5	10	0	1.5	0	0.01	1.907	256.5	248.5
5	22.5	10	2	3	1.5	0.015	2.067	174.6	171.0
6	22.5	10	0	0	3	0.02	1.927	65.5	—
7	25	10	2	3	0	0.01	2.141	33.0	35.5
8	25	10	0	0	1.5	0.015	2.003	178.9	100.6
9	25	10	0	1.5	3	0.02	2.101	104.5	139.6
10	17.5	14	2	1.5	1.5	0.01	1.865	230.2	244.3
11	17.5	14	0	3	3	0.015	1.902	26.3	47.8
12	17.5	14	0	0	0	0.02	1.705	131.3	156.4
13	20	14	0	3	1.5	0.01	1.981	21.8	23.5
14	20	14	0	0	3	0.015	1.902	17.5	26.8
15	20	14	2	1.5	0	0.02	1.945	270.8	285.6
16	22.5	14	0	0	1.5	0.01	1.980	139.0	132.2
17	22.5	14	2	1.5	3	0.015	2.148	80.5	75.5
18	22.5	14	0	3	0	0.02	2.058	437.5	829.2
19	15	18	0	3	3	0.01	1.874	77.7	97.0
20	15	18	2	0	0	0.015	1.735	95.4	134.0
21	15	18	0	1.5	1.5	0.02	1.771	152.9	151.4
22	17.5	18	2	0	3	0.01	1.942	46.7	40.5
23	17.5	18	0	1.5	0	0.015	1.853	85.7	73.8
24	17.5	18	0	3	1.5	0.02	1.956	209.7	211.1
25	20	18	0	1.5	3	0.01	2.061	128.2	213.8
26	20	18	0	3	0	0.015	2.036	271.5	256.8
27	20	18	2	0	1.5	0.02	2.022	85.5	75.6

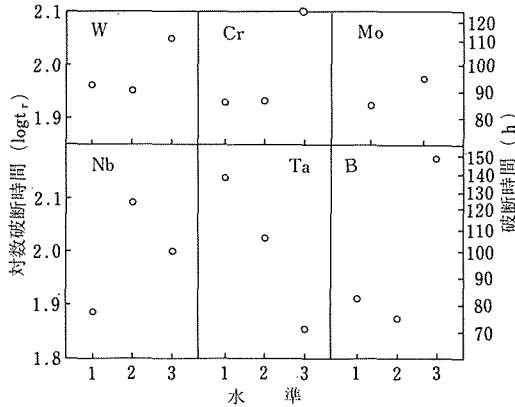


図11 合金元素量とクリープ破断時間の関係

が直交していないためとも考えられる。BとNbの間には交互作用が期待される。

BとNbの添加量の和に対して破断寿命をプロットすると図12のようになる。図中下側の1点を除きBとNbの和にはほぼ比例してクリープ破断寿命が増加しているといえる。そこで先の回帰式をBとNbについて解くと図13のような等破断寿命線を描くことができる。この場合、Cr, Taの項が未知数として残るため破断寿命の絶対値は得られないが、破断寿命の大小を相対的に求めることは可能である。図からBとNbの同時添加により破断寿命の増大する可能性が指摘できる。ま

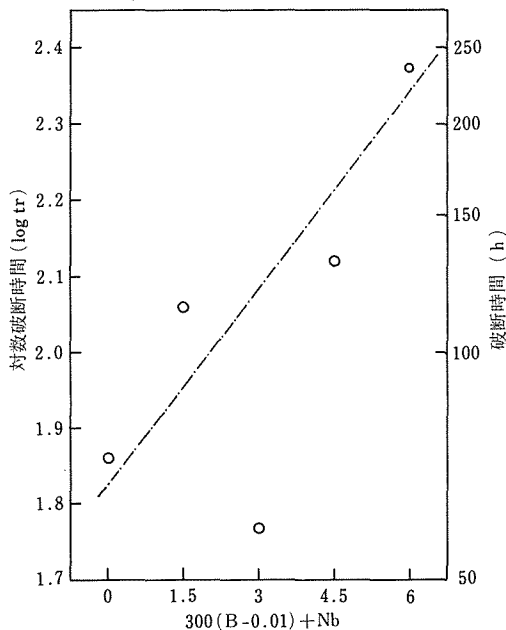


図12 Nb, Bの添加量の和と破断時間の関係

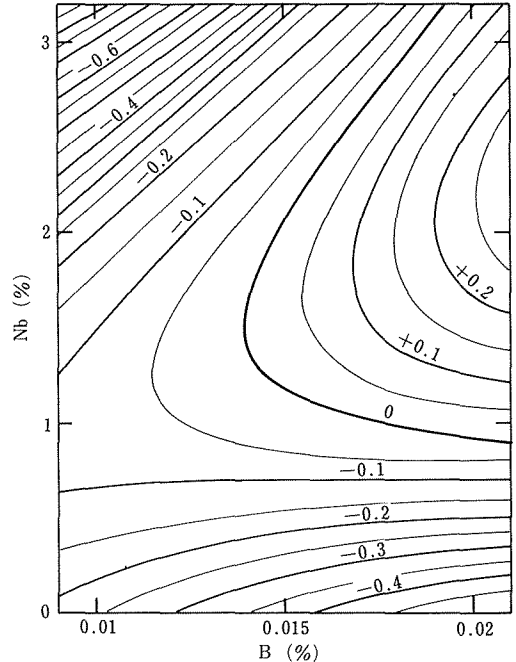


図13 Nb, B平面における等破断寿命線図

図中の数字は全供試合金の平均対数破断寿命に対する各点の相対的な対数破断寿命を示す。

たそれぞれの元素の単独添加は無効または有害である可能性が強いといえる。図12下側の点のクリープ破断寿命の落込みは、図13について考えるならB量0.01%, Nb量3%の点とB量0.02%, Nb量0%の点を結ぶ直線つまり、ほぼ図左上隅から右下隅へ引いた対角線に沿った値の平均値となり、B及びNbの単独添加による極小値が含まれるためと考えることができる。

以上の解析からNi-Cr-W系 γ 素地に少量のNbとBを添加した合金に高い可能性があると推定される。表9から上位3合金を選択するとNL18, NL26, NL15であるが、Cr+W+Nb+Mo量はそれぞれ39.5%, 41%, 37.5%となり、いずれもほぼ限界まで固溶強化されていると言えよう。この3合金に1000℃におけるクリープ破断強さを図14に示す。実用材料として与えられた条件に最も近いと考えられるInconel 617合金*に比していずれの合金も短時間クリープ強さはかなり大きい、NL18を除き長時間側で急激な劣化を示すのが認められる。この2合金に比べると軽度ではあるが長時間側でのクリープ破断強さの低下はNL18にも認められる。外挿によればこの合金のみ1000℃, 1 kgf/mm²で10万時間という目標に達しそうであるが

*0.07%C, 22%Cr, 12.5%Co, 9.0%Mo, 1.0%Al, 残Ni

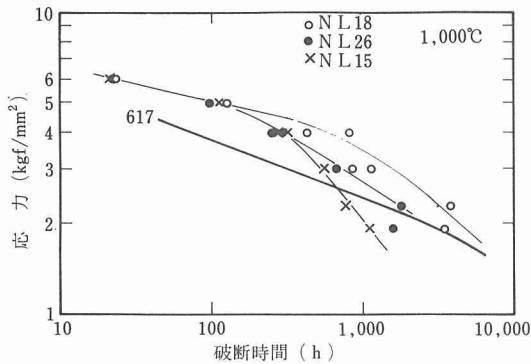


図14 NL系3合金の1000℃大気中におけるクリープ破断強さ

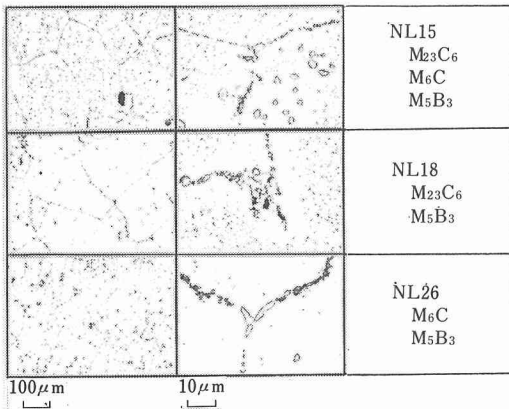


写真6 NL系3合金のクリープ破断後の組織

長時間側の強度低下は大きな不安要因である。

3合金の1000℃、4 kgf/mm²におけるクリープ破断後の組織を写真6に示す。析出相はM₂₃C₆、M₆C、M₅B₃であるが、最強のNL18にはM₆Cの析出が認められない。M₆Cの析出と長時間側における破断強さの低下とは関連がありそうに思われる。

これらの合金の高温引張強さを図15に示す。1000℃という温度がこれらの合金にとってきびしい条件であることがこれからわかる。延性は1000℃近傍でのみ高いが、これはこの系の合金の鍛造可能温度域が非常に狭いという事実とも一致する。

3. 5. NbとBの添加効果

直交配列表を用いた選択からNi-Cr-W系素地に少量のNbとBを添加した弱析出型合金が1000℃ですぐれたクリープ破断強さを有する可能性を持つことが判明した。両元素の添加については同時添加による相互

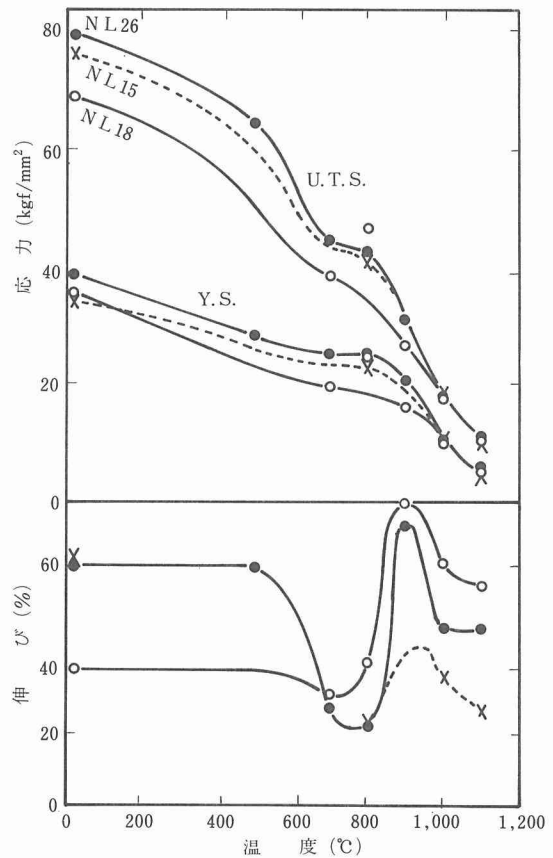


図15 NL系3合金の高温引張強さ

作用が期待される。そこで両者の添加効果を長時間時効組織と関連させつつ検討した。供試合金の組成を表10に示す。表中Bのみ配合組成であるが、他の元表はすべて分析値で表示してある。

表10 BN系合金の化学組成 (wt%)

Alloy	Cr	W	Nb	B*	C	Mn	Ni
BN 1	19.90	14.54	—	0.01	0.065	0.58	bal.
BN 2	20.65	14.42	—	0.02	0.055	0.59	bal.
BN 3	20.15	14.36	—	0.03	0.048	0.65	bal.
BN 4	19.55	14.40	2.00	0.01	0.050	0.61	bal.
BN 5	20.10	14.66	1.73	0.02	0.067	0.42	bal.
BN 6	20.00	14.82	1.95	0.03	0.061	0.59	bal.
BN 7	19.90	14.53	4.23	0.01	0.068	0.53	bal.
BN 8	20.35	14.68	3.49	0.02	0.064	0.57	bal.
BN 9	20.64	14.74	3.73	0.03	0.059	0.61	bal.
A 9	10.0	40.0	5.0	—	—	—	45.0

* Bのみ配合量

供試合金の大気中 1000℃ におけるクリープ破断強さを図16に示す。図中、低応力長時間のプロットのの一部を短時間側へ移動させてあるが、これは酸化による異常強化を後章で述べる方法に従って補正したものである。B量の多い合金では長時間側におけるクリープ破断強さの急激な減少が認められる。また、Nb量の多い合金はB量の多少にかかわらず弱い。図から2%Nb, 0.01%Bあたりに強さのピークがあると考えられる。予想とは違う結果となったが、これは前節の実績がが1000℃, 4 kgf/mm²という短時間クリープ試験によるものであり、長時間クリープによる強さの低下を予測できなかったためと考えられる。

B含有量の多い合金に顕著に認められる長時間側の

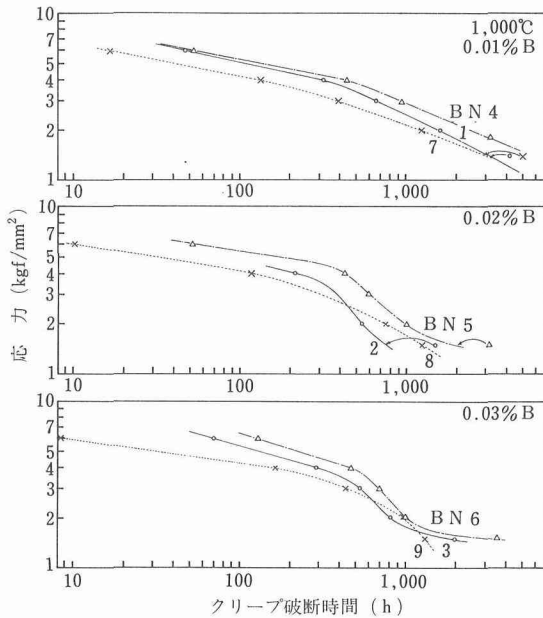


図16 BN系合金の1000℃におけるクリープ破断強さ

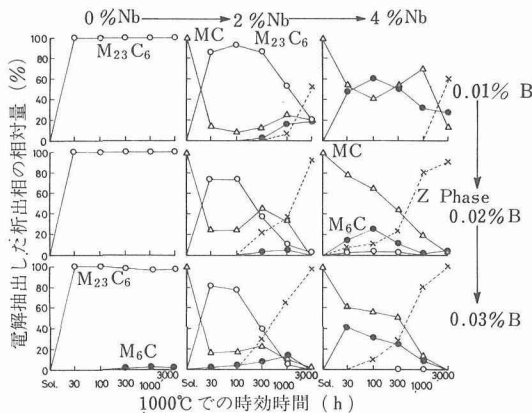


図17 1000℃時効処理による析出相の変化

クリープ破断強さの低下が組織変化とどう結びつくかを見るために1000℃での時効試験を行った。図17に示すのは時効処理試験片の電解抽出残渣をX線回折によって調べた結果である。電解液は1.8% HCl-メタノール溶液に0.5%のクエン酸ソーダを添加した液を用いた。塩酸-メタノール液の電解ではM₆Cが失われやすいが、予備実験により、この実溶液で電解電位で十分に低くするよう配慮すればM₆Cの溶損を極めて少量にとどめることができることを確認した。析出相の相対量は各相の最強X線回折波高の比率から求めた。

図から安定炭化物がNb量の増大に伴ってM₂₃C₆からM₆Cへと変化する傾向のあることがわかる。高Nb合金では溶体化処理状態ですでに未固溶のMC炭化物が存在しており、短時間時効でもM₂₃C₆の析出はみられない。さらに長時間時効によりZ相という構造不明の金属間化合物が析出する。このZ相はAndrewsら¹⁹⁾がFe-Cr-Ni-Nb合金の850℃クリープ破断試験片に認めたNbリッチの金属間化合物相であるが詳細は不明である。Bの増加はM₆C、Z相いずれの析出をも促進する傾向にある。0.03%Bの場合はNbが全く添加されていなくても300時間をこえる時効によりM₆Cがわずかながら析出する。

Nb添加量の異なる3合金の時効による組織変化を写真7に示す。Nb量の少ない合金では加熱初期にM₂₃C₆の微細析出がおり、それが時間とともに凝集粗大化し、あるいは粒界のM₆Cに吸収されてゆくのがみられる。Nb量4%の合金では初期状態で未固溶のMC炭化物が存在しており、それが固溶C量を減ずるためか時効によるM₂₃C₆の析出はみられない。少量のM₆Cの析出がみられるのみである。3000時間後にはZ相の粗大析出が認められ、MC炭化物は全時効時間にわたり安定に存在しているようにみうけられる。

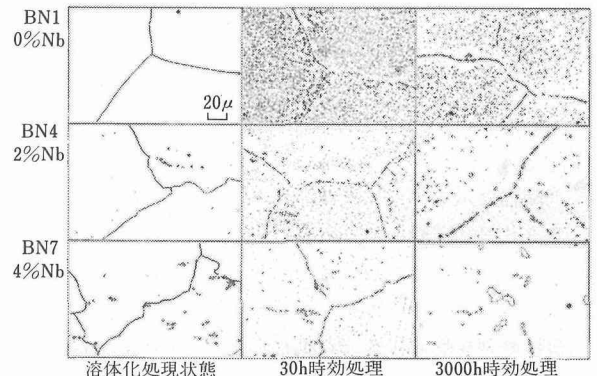


写真7 BN合金の1000℃における時効組織変化

本系合金のクリープ破断強さが長時間側で低下する原因として析出炭化物の $M_{23}C_6$ から M_6C への変化と Z 相の粗大析出をあげることができる。しかし $M_{23}C_6$ の安定度が極めて高い Nb 無添加の合金よりも 2% の Nb を添加した合金系の強さが大であることから、 M_6C の析出は少量ならさほどの問題はないとも考えられる。

Z 相が充分に発達した長時間時効後の BN 6 合金の X 線マイクロアナライザーによる定量分析結果を定性的な 4 元状態図とともに図18に示す。これから Nb 添加量を 1.6% 以下にすることにより Z 相の析出を防ぎ得ることがわかる。なお γ 相と α -W 相とが共存する場合の同系合金に 5% の Nb を添加した合金（試料名 A 9）の同様な分析結果を並記したが、この場合の Nb リッチ相は Laves 相となる。この時の γ 相中の Nb 量は 3.3% であった。これから Ni-Cr-W-Nb 系合金の Ni 隅では Cr 側で Z 相、W 側で Laves 相が γ 相と共存しすると考えられ、これらの金属間化合物相の析出を防ぐには Nb 添加量を 1.6% 以下に抑制する必要があると考えられる。前節の実験結果は Nb リッチの金属間化合物が形成されないという前提で成立するものであり、長時間使用を目的とする本系合金では Nb 量を任意に増加し得ないと言える。NL18 合金について言えばむしろ Nb 量をわずかに減ずることにより長時間にわたって安定なクリープ破断特性が得られるものと考えられる。

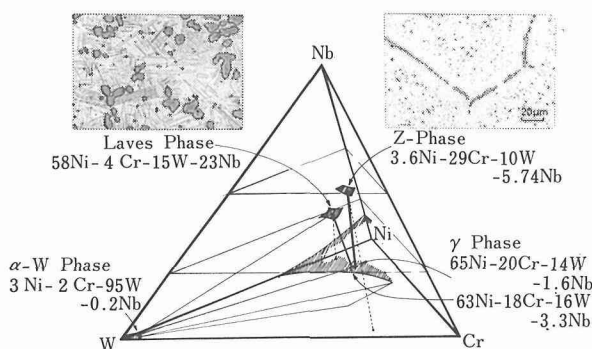


図18 Ni-Cr-W-Nb 系合金の 1000 °C における析出相

図19に示すのは NL18 の HTGR 近似 He 中におけるクリープ破断強さである。並記した大気中の強度に比較してかなりの強さ低下が認められる。今後、大気中のみならず He 中でのクリープ破断挙動についてさらに詳細な検討が必要と思われる。なお、実験に用いた He 雰囲気は表11に示してある。

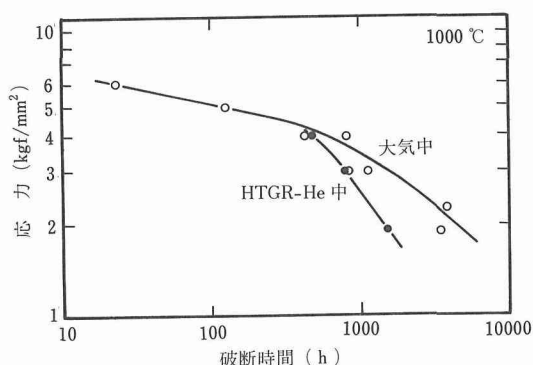


図19 NL18 の He 中クリープ強さ

表11 不純ヘリウムの組成

ガス	He	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
ppm	主成分	5.1 ~5.2	194 ~197	96 ~98	1.6 ~1.7	ND	ND	0.75

3. 6. 小 括

高温ガス炉に用いられる熱交換器用材料を目標に、1000 °C で長時間の使用に耐える鍛造 Ni 基超耐熱合金の検討を行い、以下の結論を得た。

- 1) 固溶強化型 Ni-Cr-W 合金が 1000 °C ですぐれたクリープ破断強さを示す。
- 2) Ni-Cr-W 合金に少量添加する高融点金属元素としては Nb がすぐれており、微量の B と併用することによりクリープ破断強さを相当量高めることがわかった。しかし過剰の Nb は長時間クリープ過程中に Nb リッチの金属間化合物を形成し材料の高温強さを損うので、 γ 素地中の Nb 濃度で 1.6% を添加限度とする。
- 3) Ta の添加は多少にかかわらずクリープ破断強さを損う。Mo は添加効果をほとんど示さなかった。

4. He 雰囲気中におけるクリープ破断特性の研究

4. 1. 緒 言

高温ガスの冷却材として使用するヘリウム中には炉の構造上不純物の混入がある。不純物としては主として微量の水分と炉心の高温の炭素との反応で作られる不純物、CO、H₂、CO₂、CH₄、それに大気からの汚染による N₂、O₂ 等である。この He ガスによる金属材料の酸化は、ガスの酸化ポテンシャル (P_{H_2}/P_{H_2O} と P_{CO}/P_{CO_2} に関連する) に、脱・浸炭は炭化ポテンシャル (P_{CH_4}/P_{H_2} と $P_{H_2O}^2/P_{CO_2}$ に関連する) に依存する。本研究では Ni 基耐熱合金の He 中クリープ破断特性におよぼす各種添加元素の影響を検討するため、それらを

現用合金の添加範囲内で加えた試料につき 1000℃でのクリープ破断試験を行ったものである。

4. 2. 実験方法

4. 2. 1. 供試合金

実験に用いた合金の化学組成を表12に示す。No. 0合金は 80%Ni-20%Cr であり本研究の基準合金となる。その他の合金はこの基準合金に第3元素以下を単独または複合で添加したものである。すなわち、No. 1の系統はAlの単独添加合金で、添加量は1～4%までである。No. 4合金はTiを3%単独添加したものである。AlとTiを複合添加したものがNo. 5の系統であり、それぞれ1%と2%とを、組み合わせを変えて添加している。基準合金にTa, Nb, Zrを単独で微量添加したものがそれぞれNo. 8, No. 9とNo. 10合金である。上記添加元素は現用耐熱合金に対し強化元素として利用されているものである。

また、耐熱合金に対する有力な固溶強化元素としてMoとWが用いられているが、No. 6は基準合金にMoを10%、No. 15は基準合金にWを10%添加したものである。No. 6'とNo. 15'はNo. 6とNo. 15にB及びZrを微量添加してある。

上記供試合金を高周波誘導溶解炉にて真空溶解し4kgf インゴットとした。鍛造温度 1000℃で13×13mm角棒とした後、塩浴中 1150～1200℃で1～3時間の固溶化熱処理を施し、各合金の結晶粒度をほぼASTM No. 2にそろえた。

4. 2. 2. 試験雰囲気

使用した試験雰囲気は大気、不純He及び真空(3×10^{-5} Torr 以上)である。

不純He雰囲気は、原研Bガス²⁰⁾と呼ばれる高温ガス炉の高温でのHe組成を近似したもので、その分析組成を表11に示す。

この組成のHeガス中で金属の酸化物が生成されるかどうかは、酸化物生成の標準自由エネルギーから求めた酸化物生成の H_2/H_2O 比(図20)により熱力学的に推測できる。すなわち、本研究で使用したHeガス組成の H_2/H_2O を図中に破線で示したが、1000℃では添加元素中MoとWを除いてはすべて選択酸化されることがわかる。

4. 2. 3. クリープ破断試験

前記三種類の雰囲気中で、1000℃、応力1kgf/mm²の条件下でのクリープ破断試験を平行部の径6mmの試験片を用いて行った。また雰囲気による寸法効果を検討するため、4mm径のものも試験した。クリープ伸びはプルロッドの変化をダイヤルゲージにより測定して求めた。

He雰囲気中の試験は図21に示す系統図により行った。試験機はシングル型で式で、雰囲気ガス(表12に組成を示したガスボンベに充填してある)はレトルト上部より下部に向かって流れ、バブラーを通して排出するたれ流し方式を採用した。試験開始時のレトルト内の雰囲気調整は脱気—Heガス流入の操作を3回繰

表12 供試合金の化学組成

	C	Mn	Ni	Cr	Al	Ti	B	Mo	W	Zr	Nb	Ta
0	0.006	—	Bal	20.10	—	—	—	—	—	—	—	—
1"	0.007	—	Bal	19.82	1.13	—	—	—	—	—	—	—
1'	0.007	—	Bal	19.71	2.78	—	—	—	—	—	—	—
1"	0.009	—	Bal	20.04	4.10	—	—	—	—	—	—	—
4	0.004	—	Bal	19.43	—	2.52	—	—	—	—	—	—
5	0.006	—	Bal	19.67	1.07	0.98	—	—	—	—	—	—
5'	0.004	—	Bal	19.71	1.99	0.98	—	—	—	—	—	—
5"	0.004	—	Bal	19.66	1.02	1.85	—	—	—	—	—	—
5"	0.004	—	Bal	19.70	2.10	1.97	—	—	—	—	—	—
6	0.003	—	Bal	19.64	—	—	—	9.87	—	—	—	—
6'	—	0.44	Bal	19.81	—	—	0.001	9.42	—	0.023	—	—
8	0.004	—	Bal	19.48	—	—	—	—	—	—	—	1.56
9	0.009	—	Bal	19.79	—	—	—	—	—	—	1.53	—
10	0.006	—	Bal	19.90	—	—	—	—	—	0.033	—	—
15	—	0.45	Bal	19.24	—	—	—	—	9.71	—	—	—
15'	—	0.51	Bal	19.76	—	—	0.001	—	9.66	0.026	—	—

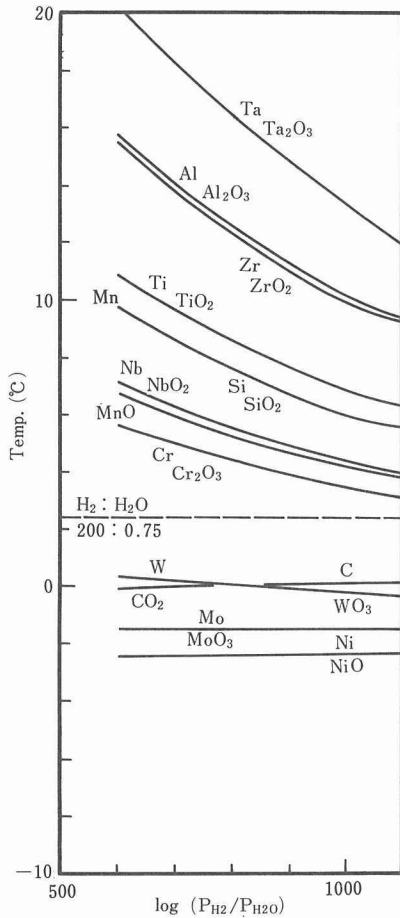
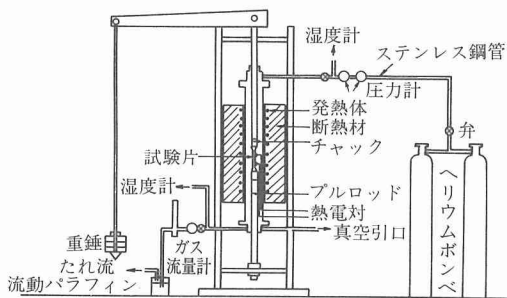
図20 酸化物生成の H_2/H_2O 比と温度

図21 ヘリウム中クリープ破断試験装置

返し、空気の混入を極力防ぐようにした。レトルトの材質はNi基耐熱合金のMoReIIで、その成分中のCrは不純Heガスにより酸化され、ガスの組成を変える恐れがあるので、レトルトの内面を純Niにより内張した。また試験中のHeの流量は、50~300ml/minの流量での予備試験により腐食量及び破断寿命に差の無いことを確認した上で100ml/minとした。レトルト内のHeガスの内圧(0.3kgf/cm²)による応力の増加は無

視した。

真空中での試験は、He雰囲気を用いた試験機により行った。真空度は試験中前述のごとく 3×10^{-5} Torr以上に保ち、さらに試験片の周囲にTiゲッターを使用しできるだけ高真空中に保つことにより雰囲気の影響を検討する際の基準となるようにした。

4. 3. 実験結果と考察

4. 3. 1. 基準合金(No. 0)のクリープ破断特性に対する雰囲気の影響

図22にNo. 0合金(Ni-20Cr)の大气及びHe中でのクリープ曲線を示す。2次クリープ段階までは殆んど相違がみられないが、He中では3次クリープに入ってから短時間のうちに破断する。一方、大气中では3次クリープに入った後、クリープ速度が減少し極端に破断寿命が増加している。この寿命の異常増加は、伸びの異常増加を伴うものであり、合金の本質的なクリープ破断特性を示すものではないので、いわゆる“異常クリープ”(第5章で詳述する)として知られている現象である。しかしこのクリープ曲線から合金本来の寿命と考えられる値を推定することは可能である。その方法(第5章)で求めた推定破断寿命(以下推定寿命)と比較してもHe中の寿命は大气中のそれに比べ短いことがわかる。

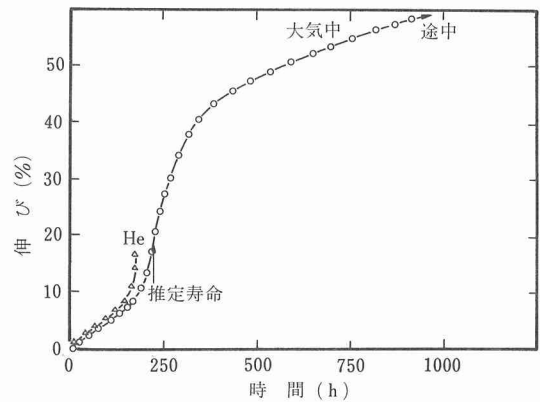


図22 No. 0 (Ni-20Cr)の大气中とHe中でのクリープ曲線



写真8 No. 0合金(Ni-20Cr)を大气中で1874時間クリープ後中断した試料の表面近傍の顕微鏡組織

写真8に大気中で破断した試料の破断部近傍表面の顕微鏡組織を示す。この試料は1874時間で試験を中断したものであるが、粒界クラックが試料全面にみられる典型的な異常クリープ組織（第5章）を呈している。写真で四角枠に囲った部分はこれからクラックになると思われる部分で、その拡大写真を写真9に示す。白色塊状の析出物はCrの窒化物であるが、クラックはこの窒化物とは関係なく結晶粒界に沿って進展している。そしてクラックの部分には灰色の析出物がみられるが、これは Cr_2O_3 であり、その形状は非常に丸味を帯びており粒界クラックの進展を抑制する働きをする（第5章）。

He中で破断(183 h)した試料の組織を写真10に示す。クラックは大気中と同様に粒界に入るが、その先端は非常に鋭い。しかもこの基準合金にはHe中で優先酸化する添加元素を含んでいないので粒界の内部酸化物は認められない。すなわち基準合金のHe中のクリープ破壊はクリープ応力がこの鋭角化した粒界クラックに集中することによる機械的なものと云える。こ

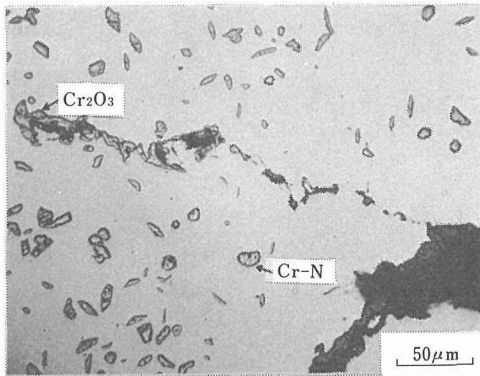


写真9 写真8の四角枠部の拡大組織

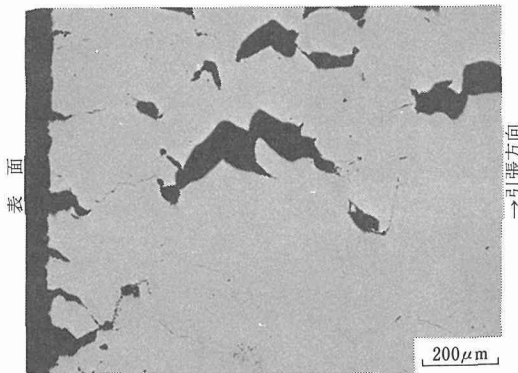


写真10 No. 0合金のHe中破断(183 h)試料の表面近傍の顕微鏡組織

れが、He中では3次クリープに入ると短時間のうちに破断する理由の一つと考えられる。

4. 3. 2. Al単独添加の影響

基準合金にAlを単独で添加したNo. 1系統の合金(No. 1'', No. 1' 及びNo. 1''')の大気中とHe中でのクリープ曲線を図23～図25に示す。基準合金と同様にHe中では破断寿命が大気中に比べて短かく、3次クリ

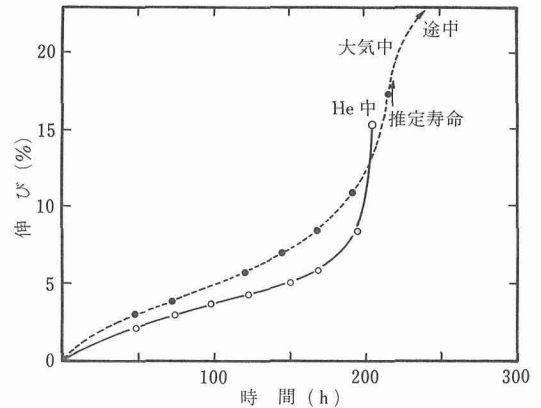


図23 No. 1''合金(Ni-20Cr-1 Al)の大気中とHe中でのクリープ曲線

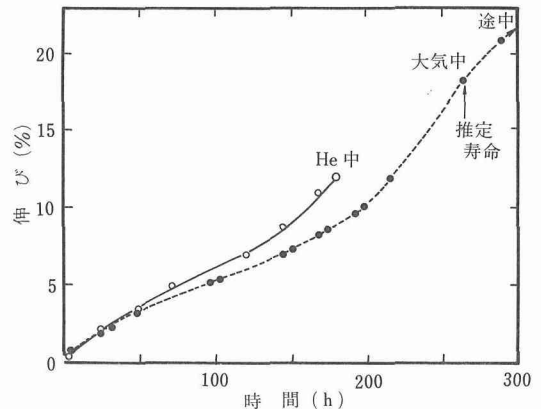


図24 No. 1'合金(Ni-20Cr-2.5 Al)の大気中とHe中でのクリープ曲線

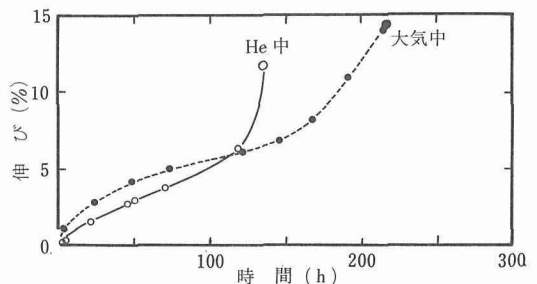


図25 No. 1'''合金(Ni-20Cr-4 Al)の大気中とHe中でのクリープ曲線

ープに入ってから破断までの期間が短くなる傾向も同じである。そして基準合金と異なる点は、クリープ曲線のかなり早い時期から雰囲気間で差がみられることである。この傾向は Al 添加量が増加する程大きくなるようである。写真11に He 中で破断した No. 1' 合金 (Ni-20Cr-2.5Al) の表面近傍の顕微鏡組織を示す。

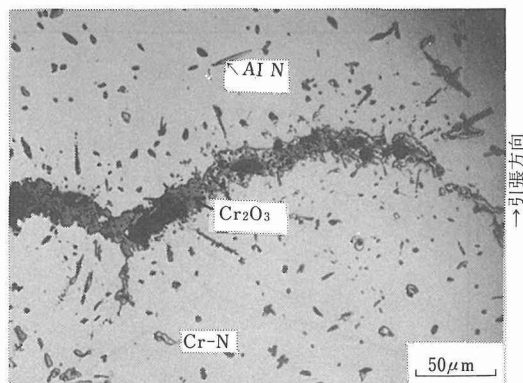


写真11 No. 1' 合金 (Ni-20Cr-2.5Al) の He 中で破断した試料の表面近傍の顕微鏡組織

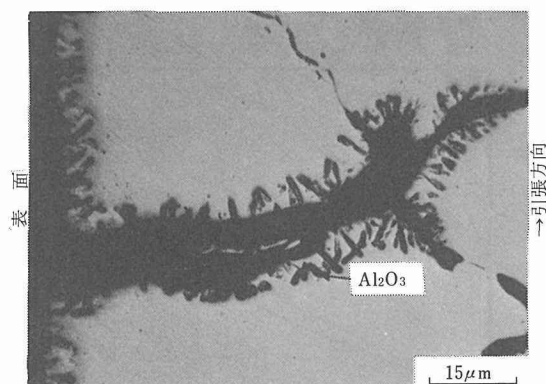


写真12 No. 1'' 合金 (Ni-20Cr-1Al) の大気中クリープ中断試料のクラック先端部の顕微鏡組織

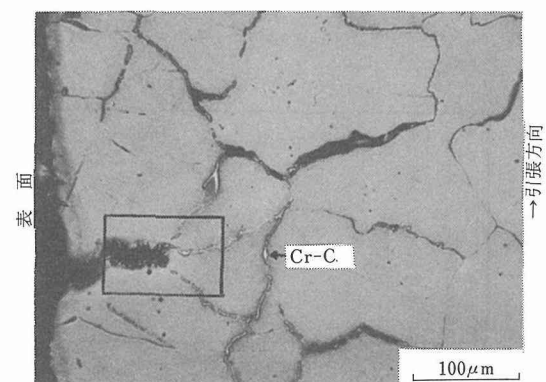


写真13 No. 1''' 合金 (Ni-20Cr-4Al) の He 中破断試料の表面近傍の顕微鏡組織

表面及びクラックに接してみられる棒状の析出物は、内部酸化により生じた Al_2O_3 であり、これは粒界、粒内に関係なく生成され、クラックの進展を助長する可能性が考えられる。²¹⁾ これにより完全に粒界のみにクラックの入る基準合金とはクリープの挙動が異なり、この合金系が大気と He 中でかなり早い時期にクリープ曲線に差の生じた理由とも考えられる。写真12に大気中で 500 時間クリープ後試験を中断した No. 1'' 合金 (Ni-20Cr-1Al) のクラック先端部の顕微鏡組織を示す。大気中では基準合金 (写真 8) と比べると、塊状の Cr 窒化物以外に棒状の Al 窒化物の生成がみられる

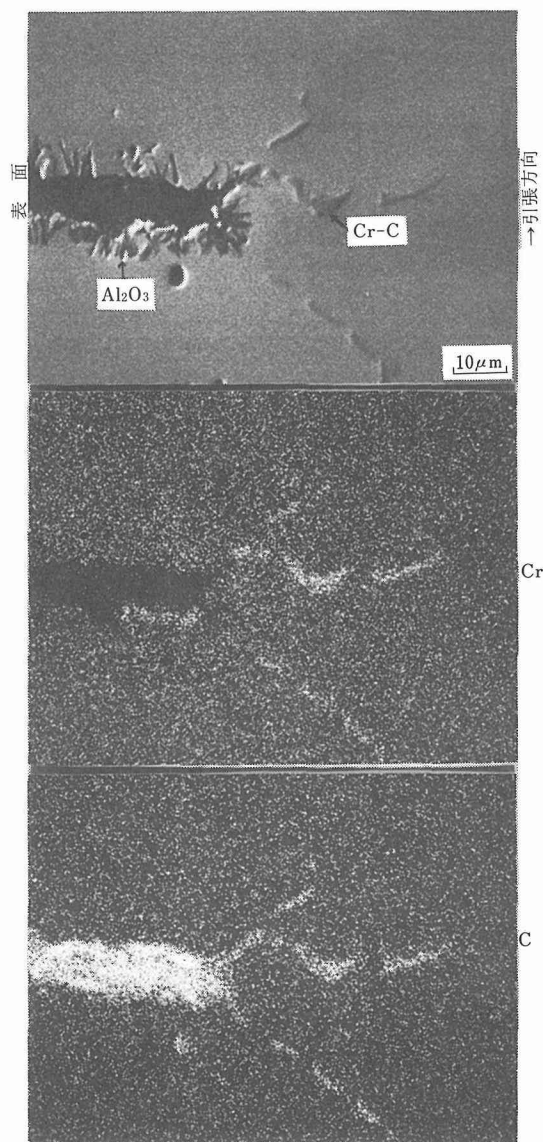


写真14 No. 1''' 合金 (Ni-20Cr-4Al) の He 中破断試料の表面近傍の E P M A 特性 X 線像

が、基準合金の場合と同様に、これらはクラックの発生には関係なく、また粒界クラック部を埋めた Cr_2O_3 (灰色)はむしろクラックの進展を抑制するのはNo. 0合金と同様である。

He中で破断したNo. 1 μ 合金(Ni-20Cr-4 Al)の表面近傍の顕微鏡組織を写真13に示す。表面クラックに接してNo. 1 ν 合金(写真11)と同様Alの内部酸化が認められるが、その内側の粒界には浸炭による炭化物のネットワークが形成されている。しかもこの粒界炭化物に沿ったクラックが観察される。またこの粒界炭化物の生成はNo. 1系統の中で一番Al量の多いこの合金のみに観察されている。この粒界炭化物(写真13の四角枠を施した部分)のEPMAによる特性X線像を写真14に示す。粒界析出物がCrの炭化物であることを示している。

4. 3. 3. Ti単独添加の影響

Tiを単独添加したNo. 4合金も、大気中に比べHe中で寿命が短い。図26にクリープ曲線を示す。途中までは雰囲気による差はあまりないが、3次クリープ段階に入ってから破断に至るまでの時間が短い。写真15に破断試料の表面近傍の顕微鏡組織を示す。大気中ではCr窒化物(塊状)とTi窒化物(棒状)の生成がみられ、No. 1系の試料のAl窒化物がTi窒化物に置き換ったものである。また粒界クラック内部にはここでも Cr_2O_3 が生成している。He中の組織はNo.

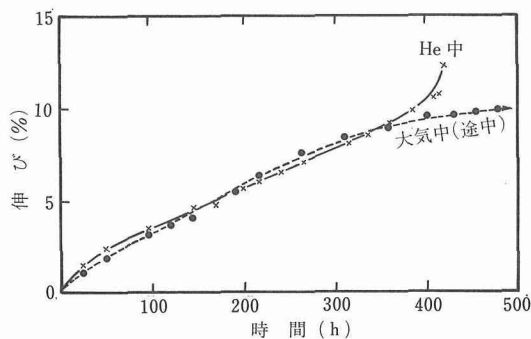


図26 No. 4合金(Ni-20Cr-3 Ti)の大気中とHe中でのクリープ曲線

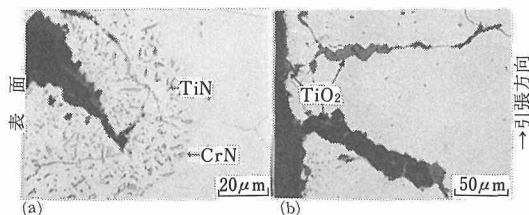


写真15 No. 4合金(Ni-20Cr-3 Ti)のクリープ破断後の表面近傍の顕微鏡組織。(a)大気中、(b)He中。

1系の場合と若干異なり、表面にTiの酸化物が被膜となって生成し、粒界にもTiの内部酸化による TiO_2 が生成している。Alの内部酸化により生じた棒状 Al_2O_3 に相当する棒状 TiO_2 の生成はみられない。AlとTiでは内部酸化の形にかなりの差があり、He中でのクリープ特性にも差の生ずる可能性がある。この合金がHe中で3次クリープの期間を短縮することにより寿命が劣化する理由の一つとして、内部酸化により粒界に生成する TiO_2 への応力集中が考えられることは充分推測できる。

4. 3. 4. Al, Ti複合添加の影響

Al及びTiを複合添加した合金もHe中の寿命は大気中のそれに比べ劣る。No. 5 ν 合金(Ni-20Cr-2 Al-1 Ti)のクリープ破断後の顕微鏡組織を写真16に示す。大気中の表面近傍ではAl単独添加合金(写真12)及びTi単独添加合金(写真15)の結果から予想されたように表面近傍にはCr窒化物、AlN及びTiNが生成している。破断に至るクラックは粒界を通ることも示されている。またクラックを伴う粒界には粗大な Cr_2O_3 の生成がみられ他合金と同様クラック進展を抑制する効果が考えられる。He中では表面及び粒界クラック周辺に生成した棒状 Al_2O_3 と、粒界にNo. 1 μ 合金(写真14)にみられたCr炭化物の析出もみられる。

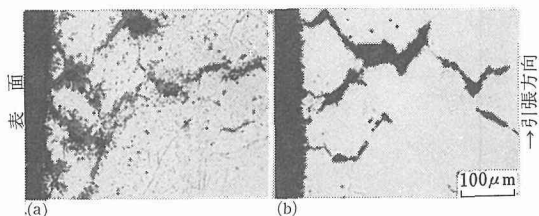


写真16 No. 5 ν 合金(Ni-20Cr-2 Al-1 Ti)のクリープ破断後の顕微鏡組織。(a)大気中、(b)He中。

写真17に同じくNo. 5 μ 合金のHe中破断後の表面近傍のEPMAによる特性X線像を示す。表面最外層に TiO_2 の被膜が生成され、その内側に棒状 Al_3O_3 の生成及びクラック周辺にも棒状 Al_2O_3 が生成しているのがわかる。

図27にNo. 5 μ 合金(Ni-20Cr-2 Al-2 Ti)のHe中で破断した試料表面からのEPMA線分析の結果を示す。最外層のCrとTiのピークはそれぞれ優先酸化により生成した Cr_2O_3 と TiO_2 の被膜であり、その内側のAlのピークは棒状 Al_2O_3 である。そして、それぞれの酸化物の内側にはCr²²、Ti及びAlの濃度欠乏層が、数100 μm にわたって形成されている。He中でクリープ

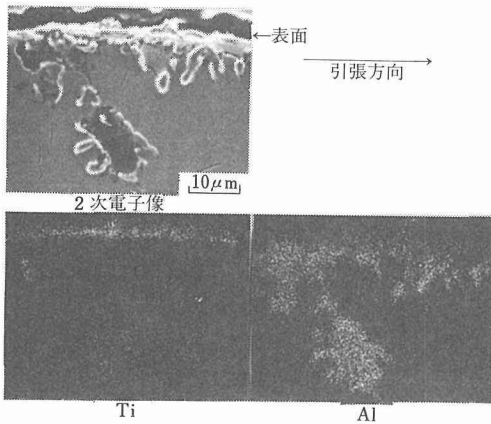


写真17 No. 5' 合金(Ni-20Cr-2Al-1Ti)のHe中で破断後のE PMA 特性X線像

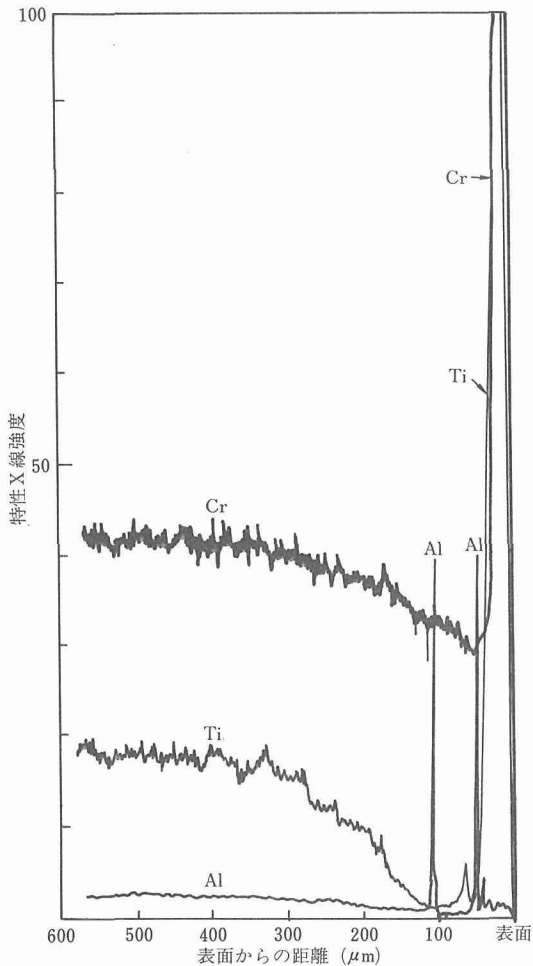


図27 No. 5'' 合金(Ni-20Cr-2Al-2Ti)のHe中破断後の表面近傍のE PMA 線分析

強さを減少する理由として、このようなマトリックスの強さの低下も考えられている。

4. 3. 5. Mo 及びW添加の影響

基準合金にMoを10%添加したNo. 6合金のクリープ曲線を図28に示す。本合金も大気中で異常クリープ現象がみられるので、大気中では推定寿命を求めこれとHe中の寿命を比較すると、大気中の寿命がむしろ劣る。これは他の合金にはみられなかった現象である。これはMoが大気中では極端に耐酸化性が欠如し、He中では全く選択酸化されないことと関連があるかも知れない。また真空中の寿命は、He中とほとんど変わらない。写真18(a)~(b)に同じくNo. 6合金の大気及びHe中での破断組織を示す。大気中では棒状のCr窒化物と粗大なCr-Mo窒化物の生成がみられる。この粗大窒化物は粒界に主に生成し、クリープ過程に酸化され、ついでその酸化物に沿ってクラックが進展して行くものと思われる。またHe中でのクラックの先端は鋭く、寿命を劣化させる要因も存在している。

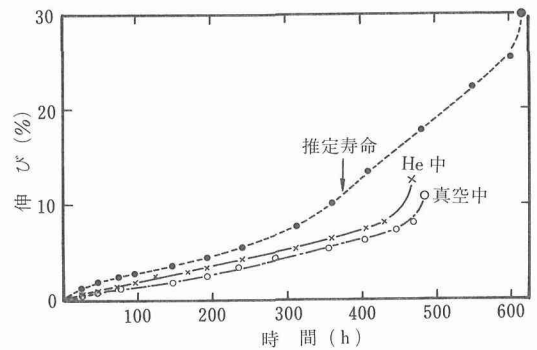


図28 No. 6合金(Ni-20Cr-10Mo)の大気, He, 真空中でのクリープ曲線

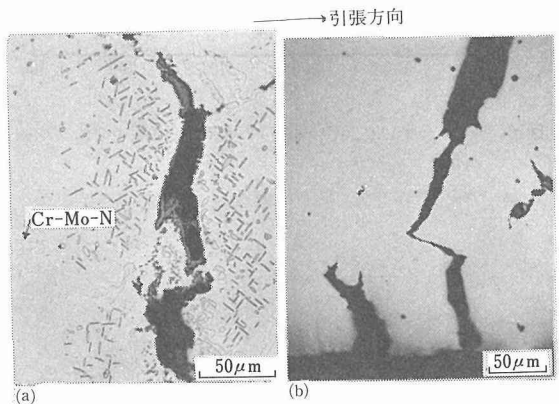


写真18 No. 6合金(Ni-20Cr-10Mo)のクリープ破断後の顕微鏡組織。(a)大気中, (b)He中。

図29に基準合金にWを10%添加したNo. 15合金のクリープ曲線を示す。本合金も大気中の推定寿命をクリープ曲線から求め、He中、真空中と比較すると、He中寿命は大気中より劣る。これはMoとWの大気中での耐酸化性の程度にかなり差があることに関連するかも知れない。真空中の寿命は一番長い。また試験片平行部の径を4 mmとし雰囲気の影響を大きくしたものは、He中では4 mm ϕ 試験片は寿命が短くなり、大気中では4 mm ϕ 試験片が寿命が長くなる傾向にある。He中での寿命劣化は、3次クリープ期間の短縮化(クラック先端鋭角化による応力集中等による)によるものであるから、小径試験片の方が寿命が短くなるのであろう。No. 15合金のクリープ破断後の組織はNo. 6合金のものと非常に類似している。

またNo. 6及びNo. 15合金にB, Zrを微量添加したNo. 6'及びNo. 15'合金も同様の挙動を示した。

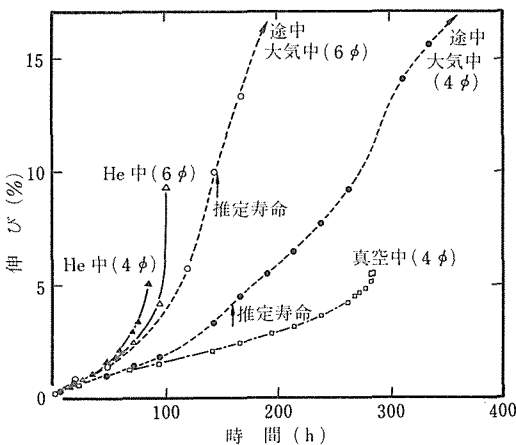


図29 No. 15合金(Ni-20Cr-10W)の大気, He, 真空中でのクリープ曲線

4. 3. 6. Ta, Nb及びZrの微量添加の影響

基準合金に1.5%Ta, 1.5%Nb及び0.05%Zrを添加したNo. 8, No. 9及びNo. 10合金の大気中とHe中のクリープ曲線はMoを添加したNo. 6合金(図28)と全く同じ傾向を示す。すなわち、いずれも大気中の寿命は推定寿命を用いているが、He中では大気中より寿命が若干長くなる傾向がある。大気中ではHe中に比べ早目に3次クリープに入る。また、He中で試験片の寸法効果がみられ、4 mm ϕ 試験片では6 mm ϕ に比べ、かなり寿命が短くなる。しかしこれら3元素に関しては今回用いた程度の添加量では、He中クリープに対する影響は明確でない。He中で破断した試料について

EPMAにより添加元素の分析を行ったが、内部酸化の存在は検知できなかった。真空中の寿命はHe中とはほぼ同等であるが、Zr添加ではHe中より若干短かい。

4. 4. 小 括

Ni-20%Cr基準合金に各種の強化元素を単独または複合で添加した合金を1000℃の大気中、He中及び真空中でクリープ破断試験した結果、次の結論を得た。

1) 基準合金の破断寿命は、He中が大気中に比べて劣る。クリープ曲線のかなりの段階までは差がみられないが、He中では3次クリープに入ると短時間のうちに破断に至る。これはクラックの先端の形状がHe中では鋭角化しており応力の集中が起ることによると考えられる。

2) 基準合金にAlを単独で添加した場合、基準合金と同じくHe中の寿命が短く、しかもクリープ曲線のかなり初期の段階から大気とHe中では差がある。He中で破断後には、表面あるいはクラックの周辺に選択酸化による棒状の Al_2O_3 の析出がみられる。この析出は粒界、粒内を問わず起こり、クラックの進展を助長する可能性も考えられる。

3) 基準合金にTiを単独で添加した場合、He中の寿命が大気中に比べ劣るのはAl添加と同じであるが、クリープ曲線はむしろ基準合金の場合と同様にかなりあとまで差が少ない。He中破断試料をみると、Al添加の場合の棒状 Al_2O_3 の様な形状の析出はTiの場合には起こらない。しかし粒界にTiの選択酸化はみられ、He中での寿命を劣化させる原因と考えられる。

4) 基準合金にAlとTiを複合添加した場合も同様にHe中の寿命が大気中に比べて劣る。理由はそれぞれの単独添加合金の場合と同様であらう。

5) 基準合金にMoを単独に添加した場合、大気中の寿命はHe中のそれに比べむしろ劣る。しかしWの単独添加の場合には他の合金と同様He中が劣る。これらの合金はHe中では、組成中のMo, Wが選択酸化されない(図20)から、He中で寿命を劣化させる原因があるとすれば、基準合金と同様、クラック先端の尖鋭化にあると思われる。

6) 基準合金にTa, NbとZrをそれぞれ微量添加した場合、He中で寿命が大気中より若干長くなる傾向もみられるが明らかな差はない。これらの元素は熱力学的にはHe中で選択酸化される筈であるが、本研究ではその証拠を検出することはできなかった。

7) 試験片平行部の直径を6 mmから4 mmとした場合には、雰囲気の影響をより強く受け、He中での寿命が大気中に比べてさらに劣化する例もみられた(No. 8,

No. 9, No. 10, No. 15合金)。

8) 真空中の寿命は、He中あるいは大気中での推定寿命に比べると同等もしくは若干長くなる傾向がみられる。

5. 超耐熱合金の高温クリープにおける異常挙動

5. 1. 緒言

超耐熱合金は元来が大気中の使用を前提としてきたこともあって、大気中での試験に限ってみればそのクリープ挙動に対する雰囲気の影響はほとんど問題視されることがなかった。しかし、1000℃のような高温となると大気といえども看過し得ない問題が表面化してくる。大気中、高温、低応力下で観察される急激なクリープ破断寿命の増大もそのひとつである。^{23)~26)} この現象は本研究においてもFe基合金、Ni基合金を問わずにしばしば観察され、クリープデータの解析に多大の混乱をもたらした。ここではNi-20%Cr-3W合金を用いてこの現象の究明を行う。

5. 2. 実験方法

供試合金の分析組成は重量%で19.33Cr, 2.80W, 0.73%Si, 0.70%Mn, 0.028%Co, 0.0042%N, 0.001S, 0.008%C, 残Niである。合金の溶解、加工及び試験片形状は第3章のNi基合金に準ずる。亀裂導入試験片を図30に示す。これは標準のクリープ試験片平行部中央に幅0.7mm、深さ1mmのUノッチを入れ、疲労亀裂を導入した後にUノッチ部分を切削除去したもので、導入した亀裂の深さは約1mmである。亀裂導入作業に伴う残留歪の影響を除くため、試験にあたっては負荷の前に1000℃、48hの加熱保持を行った。これには亀裂内部を十分に酸化させる目的も含まれている。

用いた試験機はて式大気中クリープ試験機及び可変雰囲気クリープ試験機(図21. 参照)である。実験に用いた雰囲気は大気、1気圧窒素(市販純度)、真空(5×10^{-5} Torr)及び1気圧の80%アルゴン-20%酸素ガス(原料はそれぞれ市販純度)の4種類である。

5. 3. 実験結果

供試合金の1000℃各種雰囲気下におけるクリープ

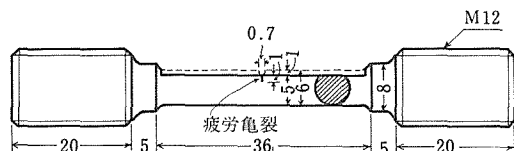


図30 亀裂導入クリープ試験片

試験結果を表13及び図31に示す。1.5kgf/mm²以下の応力における大気中及びアルゴン-酸素混合ガス中のクリープ破断寿命が真空中、窒素中に比べて著しく大であるのが認められる。データのばらつきも極めて大きく、低応力側におけるクリープ破断寿命は真空中、窒素中を最小として他はすべてそれより大である。図31で直線にのる試験片の破断伸びはいずれも10%前後であるが、それより破断寿命の大きな試験片の伸びは著しく大きく、なかには100%をこえるものもある。

大気中1kgf/mm²及び1.5kgf/mm²の試験片のクリープ変形過程の例を図32に示す。(a)図に見るように変形の全過程をみると通常のクリープ変形挙動とかけはなれた変形挙動をとっているのがわかる。しかしそれも(b)図のように変形の極く初期のみに着目すれば通常のクリープ変形過程と何等異なるところはなく、クリープ速度の最初の立上り時間、すなわち通常のクリープ過程にあてはめて加速クリープの終了時に相当すると考えられる時間をみると1.5kgf/mm²で約100h、1kgf/mm²で約190hとなり図31の直線にかなり近くなる。またこの段階までの伸びも10数%で高応力側の破断伸びと大差ない。

写真19に示すのは同じ1.5kgf/mm²で試験して全く異なる破断寿命を示した2本の試験片の断面である。

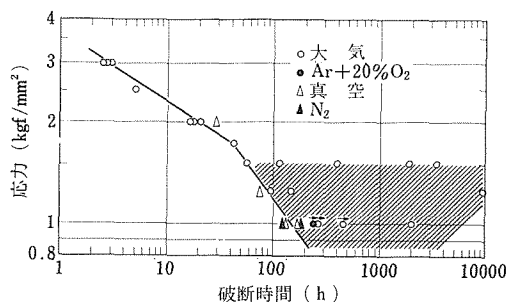


図31 Ni-20Cu-3W合金の1000℃各種雰囲気におけるクリープ破断時間

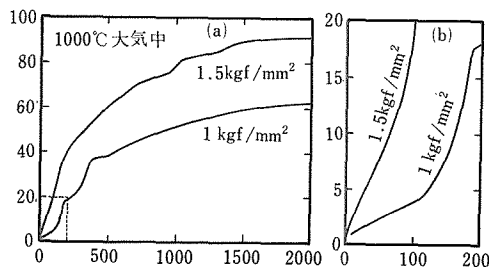


図32 大気中低応力でのクリープ変形

表13 Ni-20Cr-3W合金の1000℃各種雰囲気におけるクリープ試験結果

応力 (kgf/mm ²)	雰 囲 気	破断時間 (t _r) (h)	t _{max.} * (h)	破断伸び (ε) (%)	最小クリープ速度 (ε̇ _m) (%/h)
3.0	大 気	2.8		12.0	3.00
	"	2.5		12.3	3.36
	"	3.0		11.3	2.38
2.5	大 気	5.2		13.5	0.486
2.0	大 気	20.5		14.3	0.392
	"	18.8		16.7	0.444
	"	17.4		14.7	0.450
	真 空	30.8		12.0	0.261
1.75	大 気	41.9		25.8	0.251
1.5	大 気	47.9		25.0	0.225
	"	58.1		21.7	0.115
	"	112	53	34.2	0.149
	"	396	57	63.3	0.160
	"	1956	95	107.7	0.161
	大"	3352	48	95.0	0.157
1.25	大 気	97.4		7.27	0.085
	"	168	115	45.0	0.060
	真"	9575	90	143.9	0.099
	大 空	74.9		8.00	0.115
1.0	大 気	2017	190	56.3	0.025
	"	** 485	190	** 26.4	0.027
	"	** 288	190	** 18.0	0.030
	Ar+O ₂	** 244	168	** 22.7	0.031
	真 空	144		12.3	0.034
	"	185		8.00	0.022
	N ₂	190		12.0	0.022
	"	138		12.0	0.025
1.0	亀裂導入試験片				
	大 気	** 380	210	** 22.0	0.035

* クリープ速度の極大値に対応する時間 (図33参照)

** 中断

短時間(58.1 h)で破断した(a)及び(a')の試験片には粒界クラックが認められるのみであるが(b)及び(b')の長時間(1956 h)で破断した試験片ではクラックの数が極めて多く、その幅も広い。各結晶粒は酸化物で接着されているかの観を呈している。クラックを埋めている酸化物は主としてCr₂O₃であり、素地相内にはCrN及びCr₂Nの析出が認められた。大気中クリープにおける異常挙動を詳細にみてゆくと図33のようになる。図中黒丸で示したa～dの点は試験を中断した試験片の縦断面から計測した金属素地相の伸びの積算量である。クラックの発生はa点においてすでに認められ、

以後、時間の経過に応じて増殖、拡大、酸化の進行するのが認められた。素地相の変形は破線で示したように、ほぼ定常クリープの延長上にあり、図からクラック発生後の変形挙動はほとんどクラックの寄与率の変化に依存していることがわかる。

疲労亀裂を導入した試料(図30)の大気中クリープ試験結果を図34に示す。疲労亀裂を無視した断面積に対して負荷されているにもかかわらず亀裂の影響が認められない。何等かのクラック伝播阻止効果が働いているものと考えられる。

同じ1000℃、1 kgf/mm²における雰囲気を変えた試

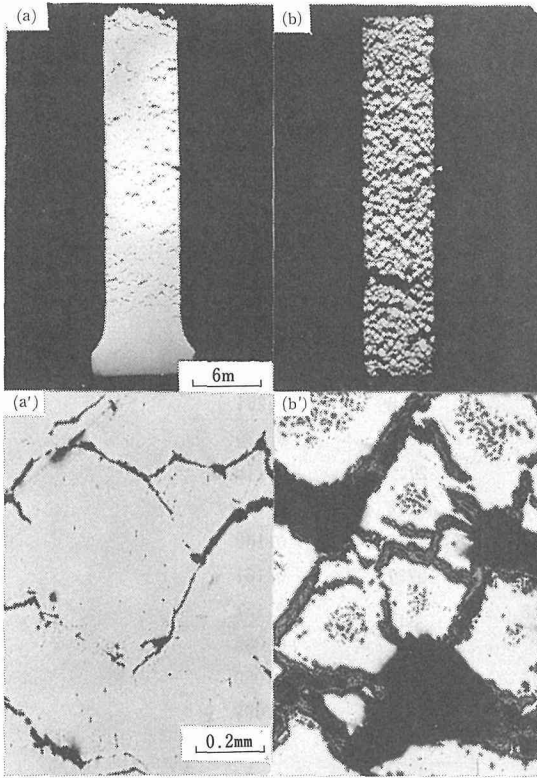


写真19 1000℃, 1.5kgf/mm² でクリープ破断した2本の試験片の縦断面

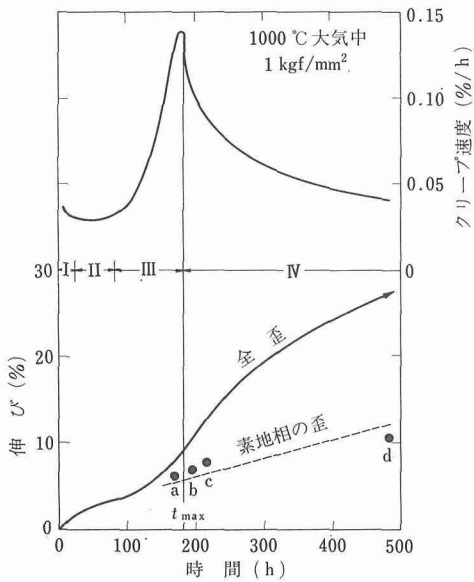


図33 大気中 1000℃, 1 kgf/mm² における典型的なクリープ変形挙動

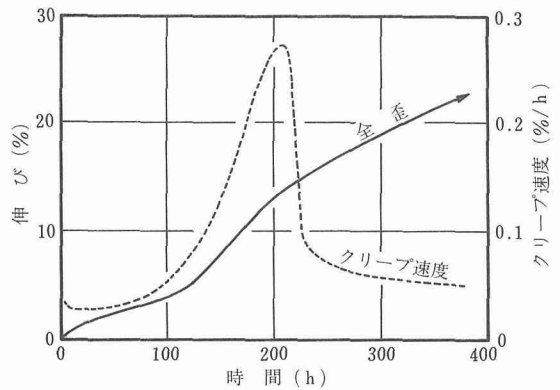


図34 疲労亀裂を導入した試験片のクリープ変形挙動 (1000℃, 大気中, 1 kgf/mm²)

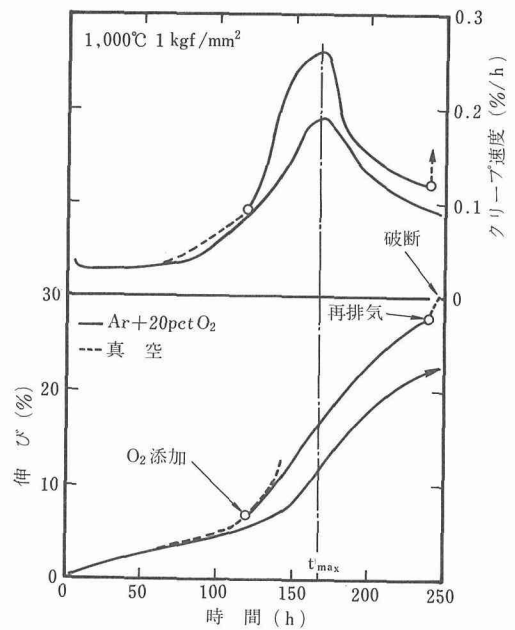


図35 クリープ挙動に対する酸表の影響

験ではアルゴン-20%酸素雰囲気でのみ類似の異常現象が認められた(図35)。真空及び窒素雰囲気中では変形挙動に異常は認められず、破断寿命は150 h 前後、破断伸びは10数%であった。定常クリープ速度は雰囲気によらず同一応力の下ではほぼ一定であった(表13)。なお途中で真空中でクリープ変形を進め、加速クリープ段階に入ったことを確認した後に酸素を導入しても大気中と類似の異常現象を観察することができる(図35)。またクリープ挙動の異常性を確認した後、再び雰囲気を真空にすると試験片は短時間で破断する。

5. 4. 考 察

Ni-20Cr-3W合金を大気中、1000℃、低応力でクリープさせると異常に大きなクリープ破断寿命を示す。この時の変形挙動は図33のように通常のクリープ過程とは異なるが、クリープ速度が極大値に達する時間(t_{\max})までに着目して詳しく検討してみると、 t_{\max} までに遷移クリープから加速クリープに至る通常の3過程をすべて経ていることがわかる。 t_{\max} 以前に相当量の粒界クラックの発生しているものも認められ、それ以降の変形過程は加速クリープ初期に導入されたクラックの伝播が何らかの原因で阻止されるために現われるものと考えられる。 t_{\max} 以降の過程は加速クリープの一部と解されるが、ここでは便宜的に“異常クリープ”過程とする。

異常クリープは大気のほかはアルゴン-酸素混合ガス雰囲気中のみで認められ、真空及び窒素雰囲気では認められないことから、酸化がクラックの伝播を阻止するために現われるものと考えられる。酸化によるクラックの伝播阻止効果は、真空中で加速クリープにまで達した後に酸素を導入しても異常クリープが観察される、疲労亀裂をあらかじめ導入した試験片による大気中クリープでは疲労亀裂の影響が認められない、ことなどから証明される。

酸化によるクラックの伝播阻止機構としては酸化物による空隙の充填と固着が考えられる。異常クリープが2 kgf/mm²以上の高応力で認められない理由は酸化物の接着強度で説明できるように思われる。

異常クリープを生じた時の破断寿命はばらつきが大きく、その材料の特性値を得ることができない。この場合、材料には破断のはるか以前からクラックが生じており、材料は酸化物によって辛うじて連続性を保っているにすぎず、その状態は機器などの安全のためにはむしろ破断状態とみなすべきであろう。本実験において最小クリープ速度は温度、応力条件が等しければ雰囲気によらず一定であり、異常クリープが生じた場合の t_{\max} はそうでない場合の破断寿命(t_r)とほとんど等しかった。したがって加速クリープ初期段階までのクリープ変形に対する雰囲気の影響が無視できるような十分に大きな試験片に対しては、異常クリープの現われた場合の破断寿命の近似値として t_{\max} を採用することができる。

5. 5. 小 括

Ni-20Cr-3W合金の1000℃各種雰囲気下におけるクリープ挙動を検討し次の結論を得た。

1) Ni-20Cr-3W合金は1000℃酸化性雰囲気において低応力側で異常に大きなクリープ破断寿命と伸びを

示す。この時、試験片は加速クリープ以降に変形速度を減ずるという異様な挙動を示す。しかし真空及び窒素雰囲気下ではこのような現象を示さない。

2) この現象は加速クリープ段階で発生するクラックの伝播が酸化によって阻止されるために起こるものであり、加速クリープ以前の変形挙動に対する雰囲気の影響は極めて小さい。

3) この現象が現われた場合、試験片が十分に大きければ、クリープ速度の極大値に対応する時間(t_{\max})をもって便宜的にクリープ破断寿命(t_r)に代えることができる。

参 考 文 献

- 1) 下川敬治：鉄鋼界，25 (1975)，23.
- 2) 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発—総合報告書—(1980)，〔原子力製鉄技術研究組合〕.
- 3) 依田連平，渡辺 亨，佐藤有一：金材技研報告，4 (1961)，19.
- 4) 渡辺 亨，佐藤有一：塑性と加工，19 (1978)，266.
- 5) R. J. Raudebaugh and E. P. Sadowski：Trans. AIME，215 (1959)，23.
- 6) E. J. Dulis：Trans. AIME，194 (1952)，1083.
- 7) G. V. Smith：Trans. AIME，42 (1950)，935.
- 8) C. T. Sims：“The Superalloy” John Wiley & Sons，(1972)，Inc. 145.
- 9) J. J. Raush et al：High-Temperature Materials，AIME，18 (1961)，259.
- 10) E. Houdremont：Handbuch der Sonderstahlkunde，(1956)，881. Verlag Stahleisen.
- 11) P. H. Fleming：High Temperature Alloys for Gasturbins，(1978)，861. Applied Science Publishers LTD.
- 12) D. S. Wood, M. Farrow, A. B. Baldwin and W. T. Burke：Papen C158/73, Intern. Conf. on Creep and Fatigue in Elevated Temperature Applications, Philadelphia, (Sept. 1973).
- 13) C. R. Barrett and O. D. Sherby：Trans. Met. Soc. AIME，233 (1965)，1116.
- 14) R. M. Bonesteel and O. D. Sherby：Acta Met.，14 (1966)，385.
- 15) 菊池 実，武田修一，梶原正憲，田中良平：鉄と鋼，64 (1978)，1622.
- 16) R. Tanaka, M. Kikuch, T. Matsuo, S. Takeda, H. Nishikawa, T. Ichihara, and M. Kajihara：Proc. of 4th International Conf. on Superalloys，(1980)，481.
- 17) 菊池 実，梶原正憲，角屋好邦，武田修一，田中良平：耐熱金属材料委員会研究報告，22 (1981)，31.
- 18) M. Hansen：Constitution of Binary Alloys，(1958) McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.
- 19) K. W. Andrews and H. Hughes：Trans. ASM，49 (1957)，99.
- 20) 近藤達男：日本金属学会会報，13 (1974)，93.
- 21) 渡辺力蔵，千葉芳孝：鉄と鋼，14 (1976)，1885.
- 22) 木内清，近藤達男：学振耐熱金属材料委員会研究報告，1 (1979)，49.

- 23) P. Shahinian and M. R. Acter : Trans. TMS-AIME, 215 (1959), 37.
- 24) P. Shahinian and M. R. Acter : Trans. ASM, 51 (1959), 244.
- 25) R. Widmer and N. J. Grant : Trans. ASME, 82 (1960), 829.
- 26) R. Widmer and N. J. Grant : Trans. ASME, 82 (1960), 882.
- 7) TiC 分散鉄基合金の高温特性について, 渡辺 亨, 依田連平, 新妻主計, 日本金属学会第77回大会, 50. 10.
- 8) 溶製法による NbC, TiC 分散鉄基耐熱合金の高温特性について, 新妻主計, 渡辺 亨, 渡辺 敏, 依田連平, 日本鉄鋼協会第92回大会, 51. 10.
- 9) Ni-Cr 合金の He 雰囲気クリープ破断強さにおよぼす Al, Ti 添加の影響, 新井 隆, 渡辺 亨, 後藤幸雄, 日本金属学会第79回大会, 51. 10.
- 10) 鍛造 Ni 基耐熱合金のクリープ破断寿命におよぼす耐火金属の影響, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 小林敏治, 日本金属学会第81回大会, 52. 10.
- 11) Nb, B を添加した Ni-Cr-W 合金の高温クリープ強さ, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 小林敏治, 日本金属学会第83回大会, 53. 10.
- 12) Ni-Cr-W-Nb 系合金の 1000℃における組織変化, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 小林敏治, 日本金属学会第86回大会, 55. 4.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 種々の脱酸剤を用いたWを含むニクロム系合金の高温クリープおよび加工性について, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 小林敏治, 日本金属学会第74回大会, 49. 4.
- 2) Fe-35Ni-20Cr 系合金のクリープ破断挙動におよぼすC及びWの影響, 渡辺 亨, 新妻主計, 佐藤有一, 板垣孟彦, 日本鉄鋼協会第88回大会, 49. 10.
- 3) 80Ni-20Cr 合金の 1000℃クリープ挙動におよぼすWの影響, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 新妻主計, 小林敏彦, 日本金属学会第75回大会, 49. 11.
- 4) 80Ni-20Cr 系合金の 1000℃クリープ, 渡辺 亨, 板垣孟彦, 日本材料科学会第12回大会, 50. 5.
- 5) 超合金の高温クリープにおける異常性と雰囲気, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 依田連平, 日本金属学会第77回大会, 50. 10.
- 6) Fe-Ti-C 系合金の組織と変形抵抗について, 依田連平, 新妻主計, 渡辺 亨, 日本金属学会第77回大会, 50. 10.
- (誌上)
- 1) Ni-20Cr-3W 合金の高温クリープにおける異常性と雰囲気の関係, 板垣孟彦, 渡辺 亨, 依田連平, 日本金属学会誌, 40 (1976), 914.
- (特許)
- 1) 共晶炭化物分散強化鉄合金, 依田連平, 新妻主計, 渡辺 亨, 渡辺 敏, 出願 51-77015, 公開 53-3917.

電子ビーム溶接における欠陥防止に関する研究

指定研究

溶接研究部

稲垣道夫，橋本達哉*，入江宏定，塚本 進

昭和53年度～昭和54年度

要 約

電子ビーム溶接法は、深溶込み特性及び低変形特性を利用して、原子力圧力容器などの厚肉、超厚肉構造物への適用が検討されている。これらの溶接ではとくに溶接欠陥の防止が重要となる。本研究ではとくに深溶込み特性を利用したときに形成されやすい溶接欠陥の防止法について、溶接パラメータの制御及び溶加材の併用による合金元素の添加の金属学的手法の両面から検討した。

溶接パラメータ制御による防止法に関しては、スパイクなど溶込みルート部での欠陥防止、裏波溶接時の裏波ビードの改善、溶込み中央部の溶融部幅がふくらみ、割れやブローホールの伴う現象の防止について検討した。

ルート部欠陥は特別研究に引き続き行い、本研究ではビーム振動偏向の利用とビーム径（焦点位置）の制御の2つの方法で行った。前者ではある程度の欠陥抑制ができたが、後者ではほとんど改善されなかった。この原因を調べた結果、両方法とも純粋の磁気回路を使用しており、回路定数の関係上、希望したタイミングにパラメータが変動していないためと思われる、両者を適用するためには、制御回路を従来使用しているものとは異なるものに工夫する必要がある。

裏波ビード形状の改善には、裏波ビードの形成過程を調べた結果から、Y方向（溶接線と直角）の振動偏向が有効であることが判明した。とくにビーム焦点位置の上下振動を利用し、これと連動させて特定の時間だけビームを振動させることにより良好な裏波を得ることができた。

溶込み中央部がふくらむ現象については、そのときの溶接現象を調べた結果、ネック部での溶融部幅を拡大するか、溶融金属を攪拌することで防止できることが判明した。そこで前者にはY方向ビーム振動を、後者ではX方向ビーム振動を採用し、それぞれの適切な振動条件下で、他の欠陥を誘発することなく溶接部の改善ができた。

溶加材の添加による欠陥防止に関しては、まず添加元素が溶接金属内で均一に分布するための方法を検討した。その結果、均一な分布を得るためには、溶加材を溶込み底部まで添加することが必要であり、これにはビーム孔を広げることが有効であった。さらに、添加元素の攪拌効果を促進するためには、低周波のY方向ビーム振動が有効であった。

上記の結果をふまえ、高炭素鋼溶接部の硬化及び割れ防止に溶加材の添加を試み、その有効性を調べた。その結果、溶加材の添加量及び後熱処理をコントロールすることにより、使用条件に応じた溶接部が得られ、溶加材の添加を有効に利用できることが確かめられた。

1. 結 言

近年電子ビーム溶接は、その低溶接変形、深溶込み特性を利用して、原子炉圧力容器等の大形構造物への適用が企画され、そのための研究がますます盛んにな

っている。この種の大形構造物における溶接継手の品質基準は、安全上極めて厳しくなることが予想され、溶接欠陥の防止はもっとも基本的かつ不可欠の問題である。しかしながら今日までの研究成果を見ると、溶接欠陥の防止は個々の構造物において経験的に対策が取られていることが大部分で、欠陥発生機構の解明に基づいた対策は極めて少ないと言える。

* 現在芝浦工業大学

本研究は特別研究「電子ビーム溶接による精密安定化溶接に関する研究」(昭和50～52年度)に引続き欠陥発生機構の解明に基づきその防止あるいは抑制方法の検討を行ったものである。したがって本研究で取扱った欠陥の種類、名称あるいは発生機構などの一部は前報¹⁾で記述しており、本報告で割愛したものもある。

本研究においては特別研究に引続き、種々の溶接パラメータ制御によるスパイク等の溶込みルート部の欠陥防止のほか、裏波溶接時の裏波ビードの改善、板厚中央部に発生し、しばしば縦割れやブローホール(ポロシティ)を伴う“ふくらみ溶融部”の改善を検討した。さらに熱源制御では改善が困難な割れ、ポロシティなど金属学的原因に基づく欠陥を防止するために溶加材の添加方法の検討と溶加材添加による溶接欠陥防止の可能性の確認実験を行った。

2. 溶接パラメータ制御による欠陥防止法の検討

2. 1. ビーム振動偏向及びビーム径制御によるルート部欠陥の防止

前報¹⁾においてスパイクの発生機構とスパイク発生時の検出方法について検討を加え、それに基づいた電子ビーム電流のフィードバック制御によるスパイク等ルート部欠陥の防止法について報告した。この中で電子ビーム電流をスパイク発生時に低下(電力密度の低下)させて防止する方法と電子ビームが溶込みバルク部を溶融しているときにビーム電流を強めて溶込み底部にあらかじめ溶融金属を充満させる方法の2種類が考えられた。

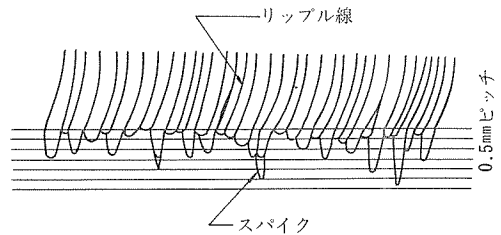
このような制御方式はビームの振動偏向とビーム径(ビーム焦点位置)の制御にも適用しうと思われる。しかしこの両パラメータを制御する場合は、ビーム電流で採用した2方式のうち前者のみが可能であろう。すなわち両パラメータ制御によりビームの見かけ上の電力密度を減少させることは可能であるが、逆に電力密度を高めて溶融をあらかじめ促進することは極めて困難である。したがってビーム振動及びビーム径制御ではスパイク発生時点においてビーム電力密度を弱めることのみを試みた。

結論から述べると、両パラメータ制御はビーム電流制御法に比べて満足のいく結果をうることができなかった。とくにビーム径制御では希望通りの制御が極めて困難であった。これは両パラメータが電磁レンズ(リアクタンス)で制御されているため、希望するタイミングでパラメータが変動しないためであり、これを改善するためには既存の溶接機とは異なる特殊な機器の

開発が必要である。

以下に主な実験結果を述べる。なおスパイクの整理方法としては図1に示した方法を採用した。すなわち溶込みルート部のマイクロ断面において、凝固リップル線のバルク部とスパイク部の境界を基準とし、スパイクの大きさの個数分布を0.5mm間隔で求め、その分布から平均値などを算出した。

ビームの振動偏向制御は、図2のフィードバック回路を使用した。プローブにより溶融部から放出される電子を捕収し、プローブ電流変動を電圧に変換した後、帯域フィルタで選別して、電子ビーム溶接の溶融現象にマッチングした周波数成分を検出する。今回は電源



スパイク長 h_{spi} (mm)	h_{sp1}	h_{sp2}	h_{sp3}
	0 ~ 0.5	0.5 ~ 1.0	1.0 ~ 1.5
n_i	1	5	10

$$\bar{h}_{ps} = \frac{\sum_i n_i (0.25 + 0.5(i-1))}{\sum_i n_i} \quad (\sum_i n_i > 50)$$

図1 スパイクの整理方法

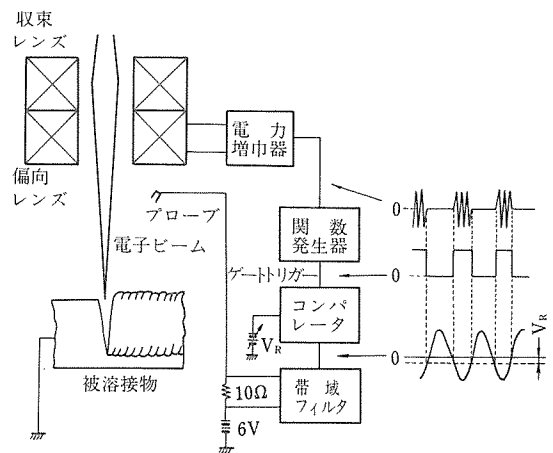


図2 ビーム偏向レンズ電流制御回路

SM50鋼: $V_b=40\text{kV}$, $I_b=270\text{mA}$, $\alpha_b=1.0$, $v_b=12.7\text{mm/sec}$

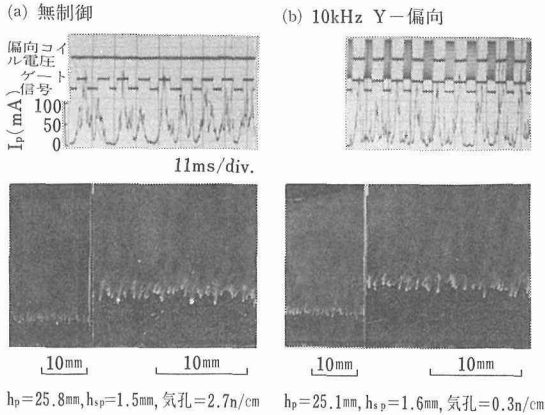


写真1 偏向レンズ電流フィードバック制御時の回路信号と制御結果

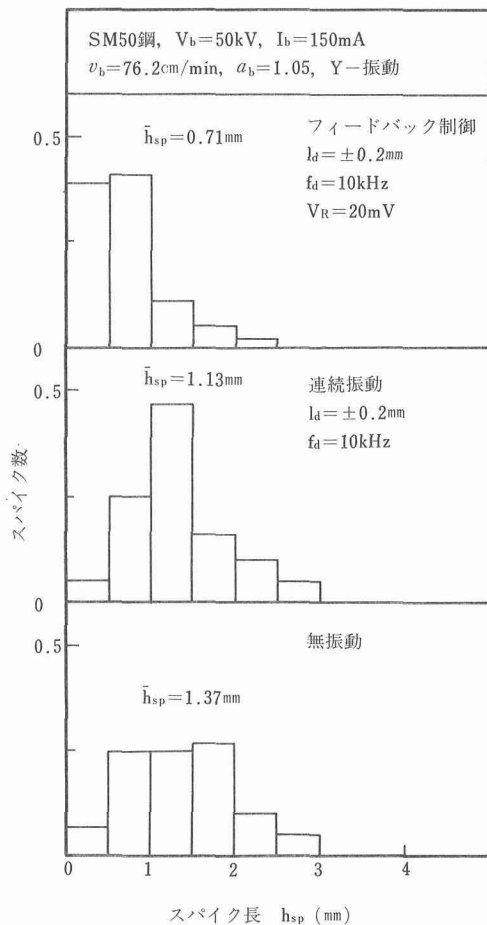


図3 偏向レンズ電流フィードバック制御によるスパイク分布

の100Hz脈動が大きいスパイク発生の主原因であったので、分離周波数は100Hzである。そしてビームが被溶接物ルート部を溶融している時点において、すなわちプローブ電流が減少している時点において、コンパレータからパルスが発生させ、パルスが持続している間、関数発生器から比較的高い周波数の交流を発生し、これによりビームを振動偏向させる。この結果、ビームが被溶接物内部を溶融しているときにビームは振動し、見かけ上その電力密度が弱まることになり、鋭いビームの穿孔が弱まる。この方法による結果を写真1及び図3に示す。写真1はY軸（溶接線と直角）方向の振動による制御時と無制御時の制御回路信号及び溶接結果を示す。制御の結果ある程度スパイクが抑制されている。これを明確にするため、図3にスパイクの大きさの度数分布を示した。フィードバック制御の結果、無制御あるいは連続ビーム振動時に比べ、大きなスパイクが減少し、小さなスパイクが増大した。しかしながら十分にスパイクを抑制できなかったのは、高い周波数で応答する電源がなく、かつ偏向系のケーブルに含まれる浮遊容量や偏向コイルの大きいリアクタンスのため、図4(b)に示される希望の偏向レンズ電流（関数発生器出力）に対し、図4(c)のようにレンズ電流の直流成分が一時点に一方方向に変動するためと思われる。

次にビーム径（ビーム焦点位置）の制御方法を図5に示す。この回路は原理的には図2と同じであるが、ビーム収束レンズ電流に常に一定の直流成分を印加するため、定電圧電源の出力が関数発生器の出力に重畳されている。図5の回路においては、ビームが溶接ル

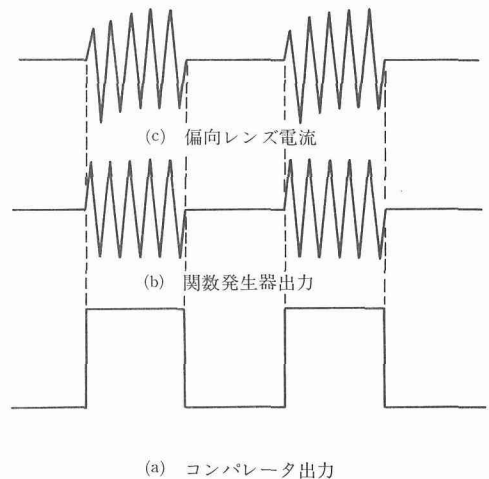


図4 制御時の偏向レンズ電流

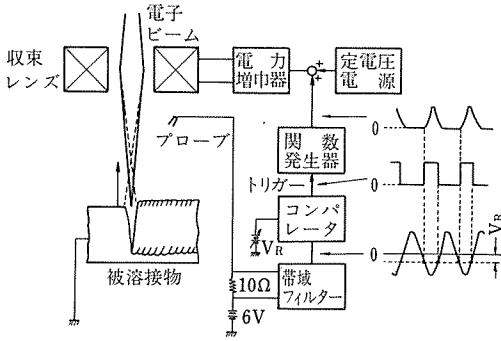


図5 収束レンズ電流制御回路

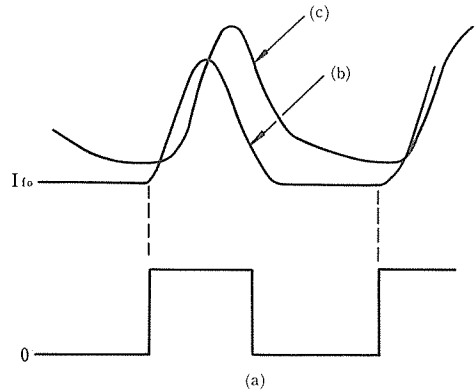


図7 フィードバック制御時の収束レンズ電流

- (a) コンパレータ出力
- (b) 関数発生器出力
- (c) 収束レンズ電流

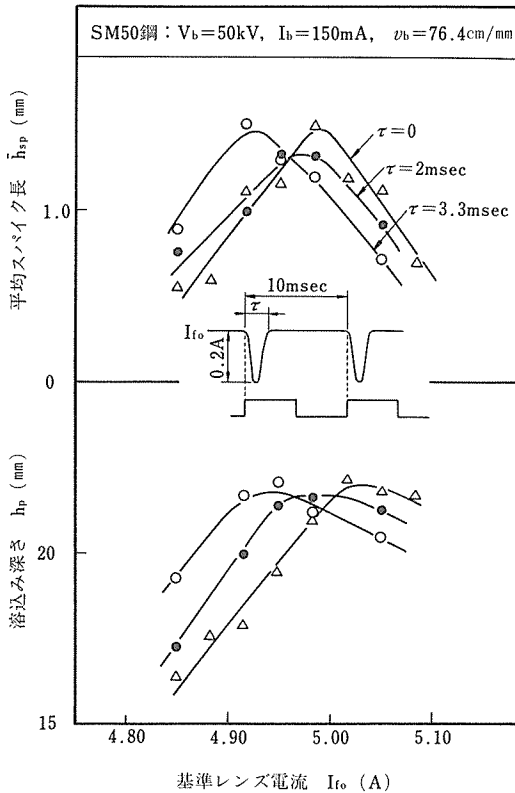


図6 収束レンズ電流フィードバック制御時の溶接結果

ート部を溶融するタイミングに、ビーム焦点を上方または下方に移動し、ルート部での電力密度を弱くしてビームの穿孔力を抑える。溶接結果を図6に示す。図では種々の基準レンズ電流 I_{f0} に振巾 $0.2A$ の正弦波 (300及び500Hz) をプローブ電流の減少時に印加し

たものである。図のように周波数を変化させることにより、溶込み深さ、スパイク長とも無制御時の曲線がそのまま右側へシフトした結果となっており、スパイクの改善はできなかった。この原因は偏向レンズの結果と同様に、ビーム径の制御が希望通り行われなかったためと思われる。すなわち図7に示すように、関数発生器の制御信号(b)に対して、レンズ電流(c)は基準値 I_{f0} も増加し、変動成分 ΔI_f の位置も完全にずれてしまい、結果的には $I_f = I_{f0} + \Delta I_f$ のフーリエ解析による新しい基準電流 (直流分 I_{f0}') に100Hzの一次脈動成分が重畳した結果になっている。この原因は収束レンズ回路に含まれる大きなL, Cによると思われる、高い周波数応答の制御回路システムを採用する必要がある。

2. 2. 裏波ビードの改善

電子ビーム溶接は深溶込み特性のため、厚板の一層溶接 (裏波溶接) が可能であるが、前報¹⁾で示したように、適正溶接条件下向き溶接を行ったときにおいても、被溶接物の厚さが大きくなると、裏波ビードが荒れたり、不規則な盛りりを呈する。写真2に厚さ30mmの構造用鋼を溶接した際のビード外観を示す。この条件においては $I_b = 280mA$ 程度で貫通溶接が可能であるが、 $I_b = 300 \sim 360mA$ では裏波ビードは不規則な盛りりを示す。 $I_b = 400mA$ まで増大すれば、一応滑かな裏波とはなるが、電流を消費しすぎる、余盛りが大きすぎる欠点がある。これらの吸収ビーム電流及びビード幅を調べた結果は、前報で報告したように、 $I_b = 300mA$ から $400mA$ に増加させても、被溶接物が吸



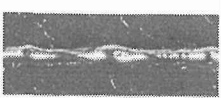
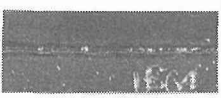
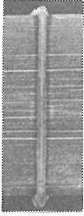


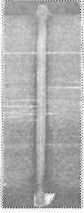
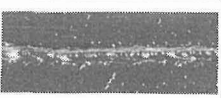
SM50鋼 30mmt			
$V_b=50\text{kV}$, $v_b=76.2\text{cm/min}$, $\alpha_b=1.10(I_f=4.98\text{A})$			
無制御			
	ビード外観		横断面
$I_b=300\text{mA}$	表 面		
	裏 面		
$I_b=360\text{mA}$	表 面		
	裏 面		
$I_b=400\text{mA}$	表 面		
	裏 面		

写真2 厚板裏波溶接時の溶込み形状

収するビーム電流はわずかしき増加せず、かつビード幅は裏波においてわずかに増大するだけであった。この結果、写真2に示される裏波ビードを改善するためには、ビーム電流 I_b を最少限にし、裏波ビード幅のみ拡大すればよい。そこで本装置においては、ビーム焦点位置が電源に含まれるリップル成分のため上下運動（脈動）をしている現象を利用し、ビーム焦点が下方に移動したときにビームをY方向に振動させ、裏波ビードを重点的に広げを試みた。制御回路は図2と全く同じであり、プローブでビーム焦点位置の上下動を検出し、そのタイミングに合わせてビームをY方向に高周波振動させた。結果を写真3に示す。図は、 $I_b=300\text{mA}$ 、周波数 10kHz で振巾 ± 0.25 、 ± 0.31 及び $\pm 0.37\text{mm}$ 振動させたときの結果であるが、裏波ビードは振幅 $\pm 0.3\sim\pm 0.4\text{mm}$ でかなり滑らかとなる。一方ビームを焦点位置に関係なく連続的に振動させても、一応滑かな裏波ビードは得られるが、溶込み中央部で他より溶融幅が増大するふくらみ溶融部（後に詳述す


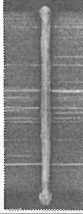
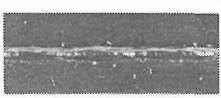


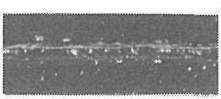

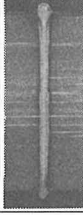

SM50鋼 30mmt			
$V_b=50\text{kV}$, $I_b=300\text{mA}$, $v_b=76.2\text{cm/min}$, $\alpha_b=1.10(I_f=4.98\text{A})$			
$f_b=10\text{kHz}(\sin)$ $V_R=+0.05\text{V}$			
	ビード外観		横断面
$l_d=\pm 0.25\text{mm}$	表 面		
	裏 面		
$l_d=\pm 0.31\text{mm}$	表 面		
	裏 面		
$l_d=\pm 0.37\text{mm}$	表 面		
	裏 面		

写真3 ビーム振動フィードバック制御による裏波ビードの改善結果

る）が形成され、そこで縦割れがしばしば発生した。また裏波だけでなく表ビードも広がり必ずしも良好な結果とはならなかった。

以上のように比較的肉厚の大きい板においても、ビーム振動をうまく利用することで、良好な表・裏ビードをうることができた。

2. 3. 溶込み中央部のふくらみ防止

前報¹⁾でも述べたように、比較的低速（ 50cm/min 以下）で厚板、超厚板の溶接を行うとき、条件によっては溶込み中央部の溶接部内が他の部分よりふくらみ（以下ふくらみ部と称する）、その部分にしばしば大きな気孔（ブローホール）や縦割れが観察される。その結果の例を写真4に示す。写真は SUS 304 ステンレス鋼での結果であるが、顕著な気孔がふくらみ部上部で観察された。

このようなふくらみ部の防止を行うためには、その形成機構をある程度理解しておく必要がある。このた

SUS304ステンレス鋼： $V_b=50\text{kV}$ ， $I_b=150\text{mA}$ ， $a_b=1.10$

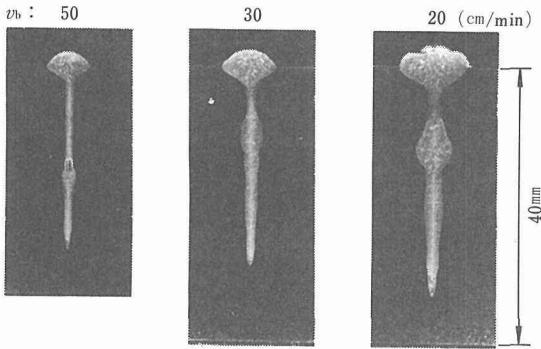


写真4 ふくらみ溶接部横断面

め、ふくらみ部を発生する場合としない場合における溶接現象を比較した。

ふくらみ部を形成する条件は、前報¹⁾で報告したようにビームの焦点が被溶接物表面より上方にあり ($a_b > 1$)、ビーム焦点位置が大きく関与している。そこでビーム焦点位置上下でのビーム特性（電力密度分布）を調べた。図8にその結果の一例を示す。図では著者の考案したピンホール法²⁾を一部改良したものと、一般に利用されているABテスト³⁾のビーム径と、ピンホール法による電力密度分布の測定結果を示している。ビーム径は、全般的に見てABテストの結果の方が大きく、その焦点位置はピンホールの結果よりレンズに近くなる。

一般に焦点位置は簡便なABテストの結果を利用しているので、これを基準にすると、電力密度分布は焦点位置よりレンズ側 ($a_b < 1$) で台形分布、反対側 (a_b

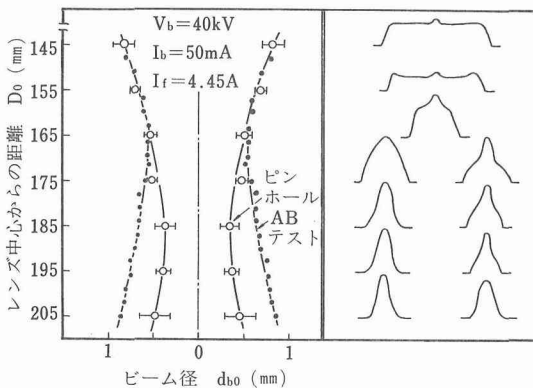


図8 ビーム特性測定結果

≥ 1) で正規分布を示す傾向にある。このように $a_b=1$ を境として電力密度分布形状は著しく異なり、これが溶込み中央のふくらみ部形成の有無に大きく関与していると思われる。

次にこのビーム焦点位置によって異なる溶接現象に被溶接物表面でのビード幅がある。いま種々の条件で溶接を行い、図9に示す表面及びネック部での溶接幅 d_{B1} 、 d_{B2} とビーム径の関係を測定した。その結果を表1に示す。表はビーム径と溶接部のズレを測定したものであるが、ピンホール法により測定したビーム径を基準にすると、 d_{B2} のビーム径からのズレは一般に少なく、ネック部での溶接幅 d_{B2} は比較的ビーム径により支配されやすくなっている。他方表面での溶融幅 d_{B1} は電力密度分布形状によって異なる。すなわち台形分布時の d_{B1} は比較的ビーム径に近い値となるが、正規

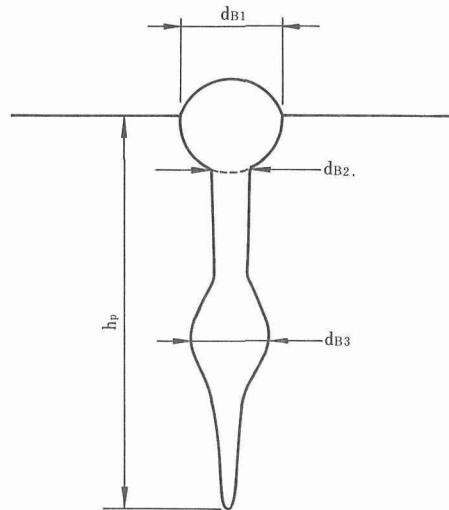


図9 溶込み形状の定義

表1 ビーム径と溶込み幅の比較

v_b (cm/min)	分布形状	$\Delta \tilde{d}$ (mm)			
		$d_{B1}-d_{b0}$	$d_{B1}-d_{bAB}$	$d_{B2}-d_{b0}$	$d_{B2}-d_{bAB}$
203	台形分布	+1.22	+1.04	-0.14	-0.32
	正規分布	+2.21	+1.11	-0.13	-1.15
102	台形分布	+2.35	+2.19	+0.11	-0.10
	正規分布	+3.53	+2.41	+0.27	-0.85

+ : $d_B > d_b$

$V_b=40\text{kV}$ ， $I_b=50\sim 200\text{mA}$

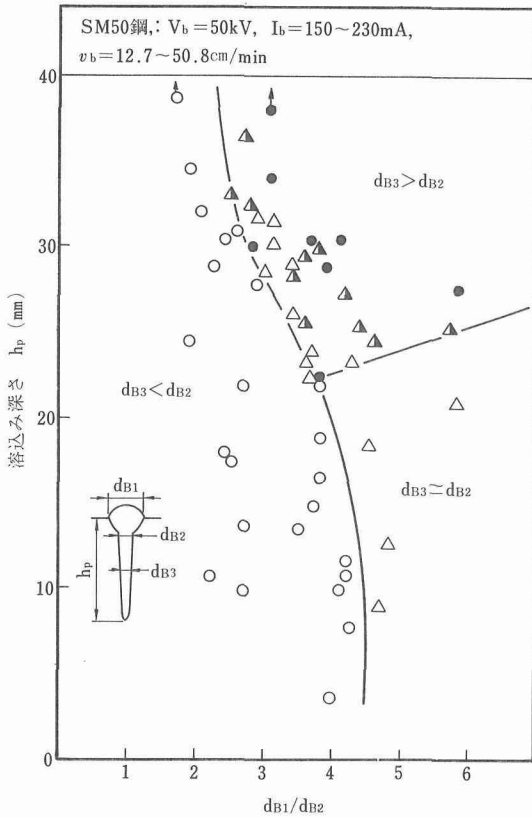


図10 溶込み形状とふくらみ部形成領域の関係

分布時では d_{B1} はビーム径より著しく大きい。この結果ふくらみ部の形成は表面近傍での溶融現象と密接に関係すると思われる。この観点から種々の条件での溶接における、溶込み形状とふくらみ部発生 ($d_{B3}/d_{B2} > 1$) との関係を調べた。結果を図10に示す。

図から明らかなようにふくらみ部発生条件としては、比 d_{B1}/d_{B2} が比較的大きく、かつ溶込み深さが大きい（バルクでの溶融金属量が多い）ときに限られる。したがってふくらみ部解消には d_{B1}/d_{B2} を小さくすることが挙げられる。通常の溶接条件でこれを満足させるには、ビーム焦点を表面より内部に設定すればよいが、この条件下では前報⁹⁾で示したように大きなスパイクがでやすく、必ずしも好ましい結果を得られるとは限らない。そこで d_{B2} が比較的ビーム径に支配されやすい点を考えると、ビーム振動をY方向に加えて d_{B2} を拡げてやるのが考えられる。

次にふくらみ部発生現象を動的に観察するため、溶融金属の動きを、16mm 高速度映画により溶接部横方

向から観察した。結果を写真5に示す。写真横の数字はコマ数を表す。写真は約700~750frames/sec の条件で、ふくらみ部が形成される溶接条件での溶接現象を撮影したものである。このとき溶融金属の動きは約1/2~1秒程度の周期で大きく変化していた。すなわち(a)においては溶融金属の流れは非常に静かで、ビーム孔（ビーム照射直下の孔）内部から、わずかな溶融金属が外部に噴出している。このような静かな状態がしばらく続いた後、(b)のような激しい溶融金属の噴出が現われる。この激しい噴出が数~十回繰返された後、再び(a)の静かな噴出へと移行し、これが繰返される。他方ふくらみ部を形成しない溶接条件下では、(a)の状態は存在せず、(b)の激しい噴出が常に繰返されている。したがってふくらみ部は、写真5(a)の静かな状態において、溶融金属が内部に溜り、それによる二次溶融により形成されていると推定される。換言すれば写真2の溶接条件下でも(a)の状態を妨害し、常に溶融金属を攪拌しておけば、ふくらみ部の形成も防止できると思われる。この手段としては、ビームを溶接線方向に振動し、直接ビームで溶融金属を攪拌する方法が

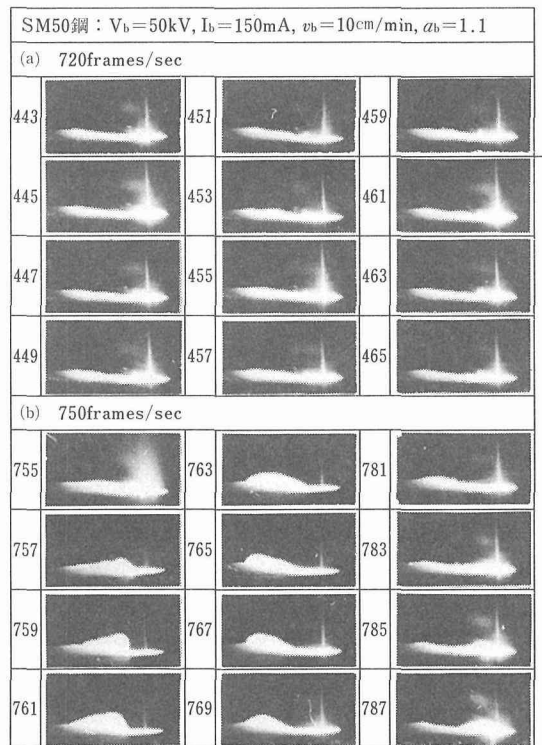


写真5 ふくらみ部形成時の溶融金属の高速度映画撮影結果

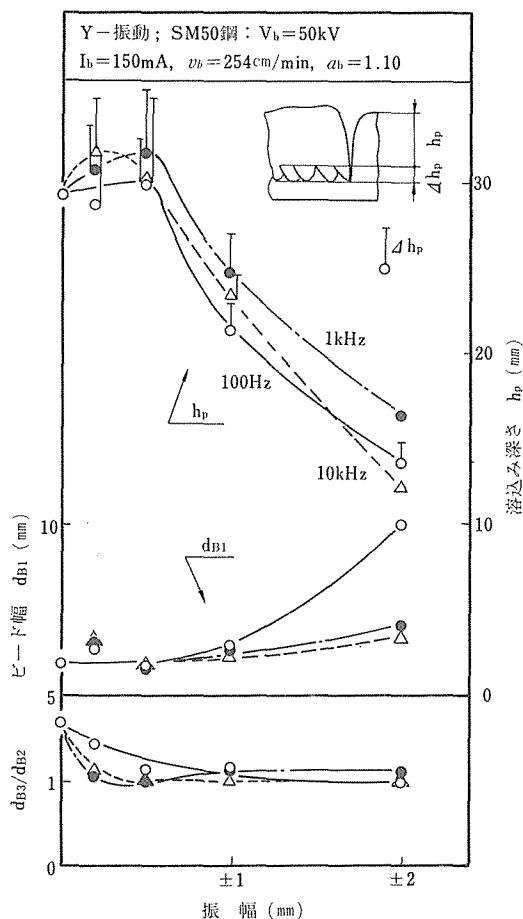


図11 Y方向ビーム振動による溶接結果

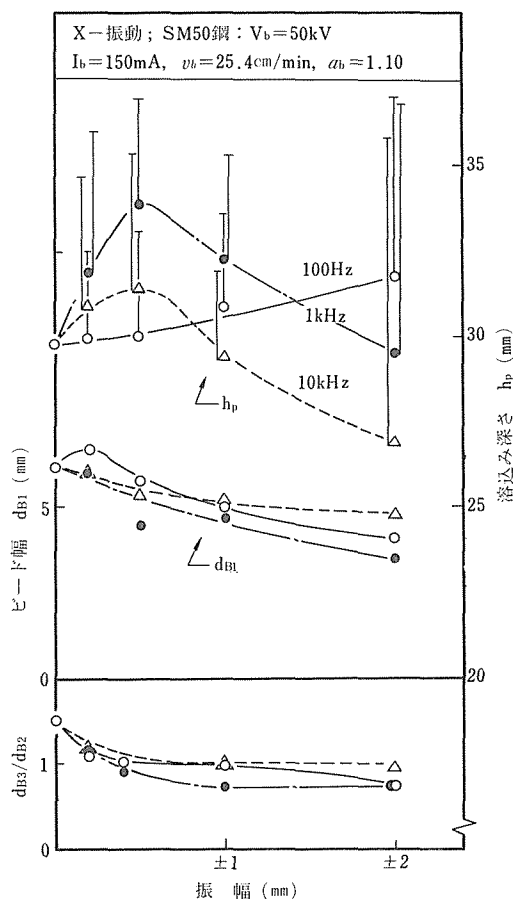


図12 X方向ビーム振動による溶接結果

考えられる。

以上のようにふくらみ部形成を防止する方法として、ビームの溶接線(X)方向あるいは直角(Y)方向への振動が有効と思われる。そこで振動の振幅及び周波数を変化させて、ビーム振動偏向を行った結果を図11及び図12に示す。図11はY方向振動の結果であるが、一般にある程度の振幅からふくらみ部は解消される($d_{B3}/d_{B2} \leq 1$)が、振幅が大きくなるとビード幅が増加し、溶込み深さが減少する。一方図12に示されるX方向振動では、やはりある程度の振幅からふくらみ部は解消されるが、振幅が増大すると溶込み深さの変動(Δh_p)が極めて大きくなり、また図では判断できないが、溶融金属が荒れて、小さなブローホールが増加する。

以上の結果、 d_{B3}/d_{B2} を判定条件として、溶込み深さの減少や変動、あるいは他の欠陥の増加を考慮すると、

Y振動においては周波数1~10kHz、振幅 $\pm 0.2 \sim 0.4$ mmが、X振動においては、周波数1~10kHz、振幅 $\pm 0.4 \sim 1$ mm程度において良好な結果が得られると思われる。

3. 溶加材の添加による欠陥防止の研究

電子ビーム溶接は、従来溶加材を用いずに行われてきたため、材料によっては、溶接時の急熱急冷により、種々の欠陥や性能劣力が観察されてきた。そこで本研究においては、電子ビーム溶接用溶加材添加装置を試作し、その添加効果について検討を行った。

3.1. 溶加材の添加技術に関する検討

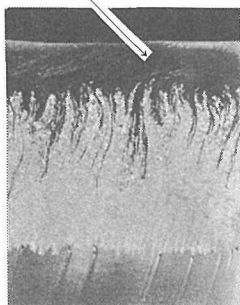
溶加材の添加効果を有効に機能させるためには、添加元素が溶接金属内で均一に分布する必要がある。しかしながら電子ビーム溶接は、幅が狭く深溶込みの溶

接を特長としているため、均一な分布を得ることが困難となる。ここでは、添加元素の分布状況に及ぼす溶接パラメータの影響を調べ、均一な分布を得る方法について検討を行った。

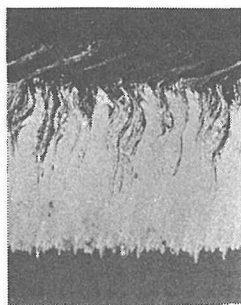
3. 1. 1. 添加元素の分布状況に及ぼす溶接パラメータの影響

まず、数種の溶接パラメータを独立または組合せて

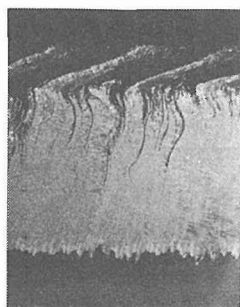
Ni偏析部



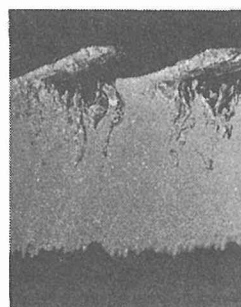
(1) A = 0 mm



(2) A = 1 mm



(3) A = 3 mm



(4) A = 5 mm

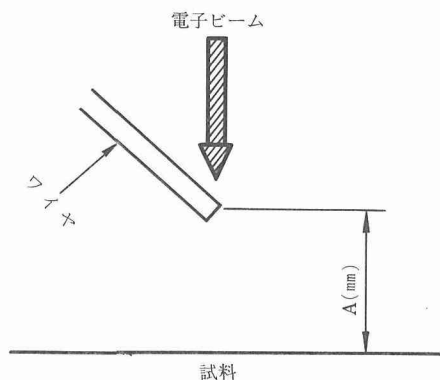


写真6 添加元素の分布状況に及ぼす添加位置の影響

変化させ、添加元素の分布状況に及ぼす影響を調べた。実験には、後の分析を容易にするため、Niが約72%含有された直径1 mmのMG92ワイヤを用い、添加速度 v_w は200 cm/minで行った。なお、それぞれのパラメータを変動させた場合、溶込み深さ h_p が異なると比較が困難なため、17~18 mmに一定となるようビーム電流を変化させた。溶接後、試料縦断面の上部（表面から $1/4 h_p$ の位置）及び底部（表面から $3/4 h_p$ の位置）におけるNiの分布状況をEPMAにより調べた。

写真6には、溶加材の添加位置による影響を示した。写真中の黒い部分がNi濃度の高い部分であるが、添加位置が母材表面から遠ざかるにつれて、断続的な添加現象となる。一方、母材表面に接した位置で添加すると、ほぼ連続的に添加されており、均一な分布を得るためには連続的な添加が好ましいため、以下の実験はすべてこの添加位置で行った。しかしながら、写真6に示した条件ではNiがかなり局部的に偏析している。図13には、この条件下でのNiの分布状況を示したが、添加元素は溶込み底部までほとんど添加されておらず、また上部においてはその偏析が著しい。

図14には、溶接速度 v_b を変えた場合の溶込み底部におけるNiの分布状況を示した。この場合、添加速度を一定として実験を行っているため、溶接速度が大きくなる程、単位溶接長当りの添加量が減少しているにもかかわらず、底部でのNi量は増大する傾向にある。すなわち、溶接速度が大なる程、添加元素は底部まで分布するようになる。

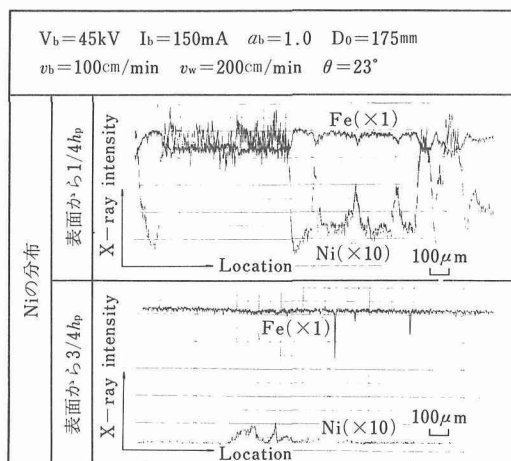


図13 溶接部における添加元素の分布状況

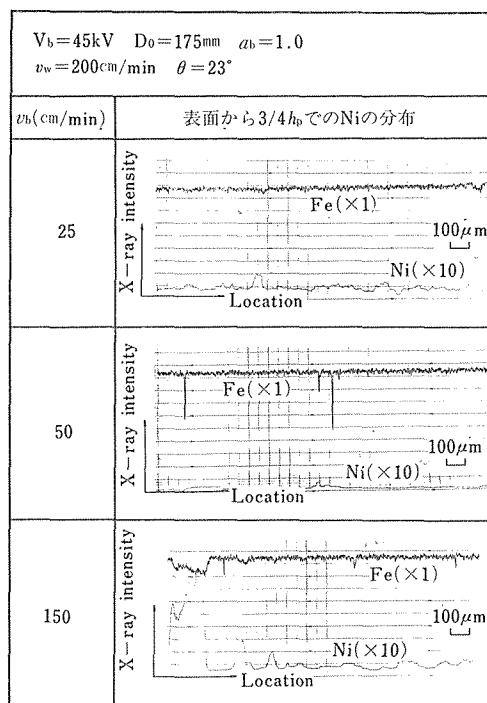


図14 添加元素の分布状況に及ぼす溶接速度の影響

図15には、焦点位置を変化させた場合の結果を示した。 a_b 値が1より小さくなる（焦点位置が試料表面より下になる）に従い、底部における添加量が増大し、しかもその偏析は小さくなる。これは、 $a_b > 1$ でも同様な傾向にあった。しかしながら、電子ビーム溶接の特長であるシャープな溶込み形状を維持するためには、ビーム径をできるだけ絞った状態で溶接することが好ましい。そこで、 $a_b=0.9$ と比較的絞った状態で溶接速度を変化させ、Niの分布状況を調べてみた。その結果の一例を写真7に示した。溶接速度が遅くなると、前述したごとくNiが底部まで添加されにくくなるため、底部においてはNiが層状に偏析している。一方、溶接速度が速くなるとほぼ均一な分布が得られ、溶接速度と焦点位置の組合せにより、比較的シャープな溶込み形状で均一な分布が得られるようになる。

次に、溶湯の攪拌効果を促進するため、ビームをY方向（溶接線と直角方向）に50～1000Hzで偏向させてみた。この場合、高振幅で偏向させると、どの周波数においてもほぼ均一な分布が得られた。しかしながら、できるだけシャープな溶込み形状を得るためには、低振幅で偏向を行う必要がある。図16には、振幅 ± 0.35

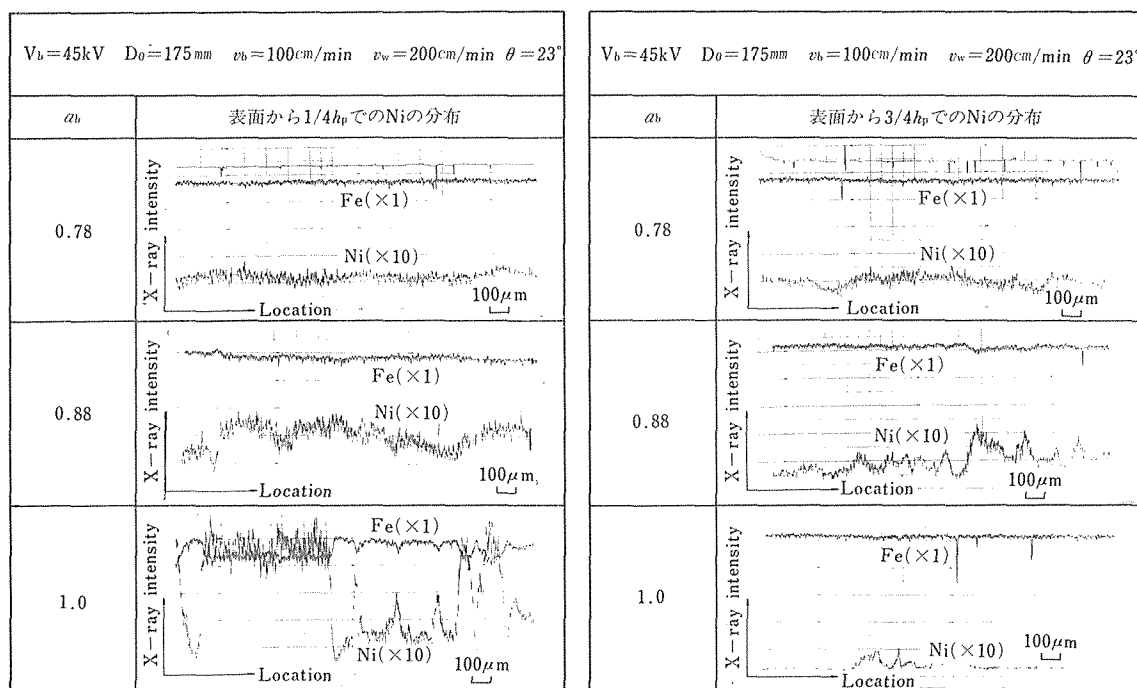


図15 添加元素の分布状況に及ぼす焦点位置の影響

$V_b = 45\text{kV}$ $a_b = 0.9$ $v_w = 200\text{cm/min}$				
$v_b(\text{cm/min})$	横断面	縦断面	5mm	ミクロ組織 300 μm
25				
150				

写真7 $a_b = 0.9$ における添加元素の分布状況

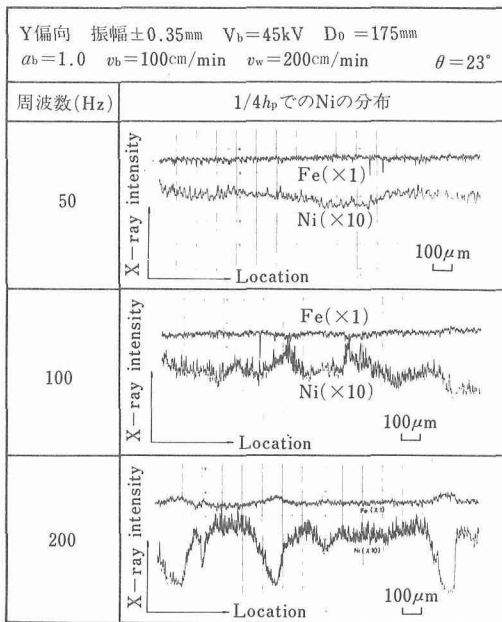


図16 添加元素の分布状況に及ぼす偏向周波数の影響(Y偏向)

mm でY偏向をかけた場合の溶込み上部におけるNiの分布状況を示した。同一振幅の場合、周波数が小さくなる程Niの偏析が小さく、攪拌効果が大きくなっていることがわかる。

3. 1. 2. 添加元素の均一な分布を得るための要因

以上述べたごとく、溶加材の分布状況は種々の溶接パラメータにより影響を受ける。そこでこれらを整理し、添加元素が溶接金属全搬にわたって均一に分布す

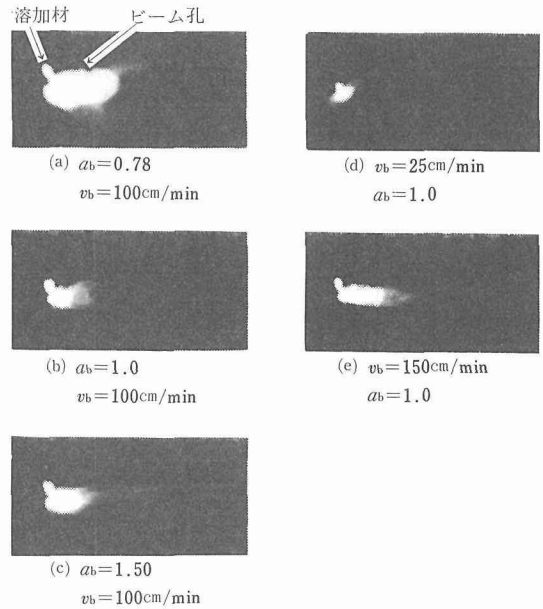


写真8 溶加材の添加状況

るための要因について考えてみた。

まず、均一な分布を得るためには、添加材が溶込み底部まで添加されることが第1条件となる。そこでその要因について検討を行ってみた。写真8には、各種溶接条件下での溶加材の添加状況を示した。溶融したワイヤは、溶接部前方からビーム孔に向かって添加されており、ビーム孔の形態が添加挙動を左右する要因として考えられる。 a_b 値が異なった場合、当然のことながら a_b 値が1から遠ざかるにつれてビーム孔が大きくなる。一方、溶接速度が大なる場合には、ビーム孔が溶接線方向に細長く伸ばされる。これに対し、溶接速度が小さくなると、二次溶融された熔融金属が表面ビード幅を増大させるが、ビーム孔は熔融金属によりふさがれ、非常に小さくなってしまっている。そこでこれからビーム孔の形態と今までの実験結果から、溶加材の添加挙動を推察してみた。図17にはその模式図を示したが、ビーム孔内に添加された溶加材は、熔融金属と接触した位置で熔融金属に吸収されてしまうことが考えられる。ビーム孔が小さい場合、図17 aのごとく、溶加材はすぐに熔融金属に吸収されてしまい、ビード底部まで入りえない。一方、ビーム孔が広がると、溶加材は上部で熔融金属と接触せず、bのごとく底部まで添加される。このため、 a_b 値が1から遠ざかる程、また溶接速度が大きくなる程、ビーム孔が広がり、溶加材が底部まで入り易くなったものと考えられた。

そこで、これらの推察を実証するため、ビーム孔の

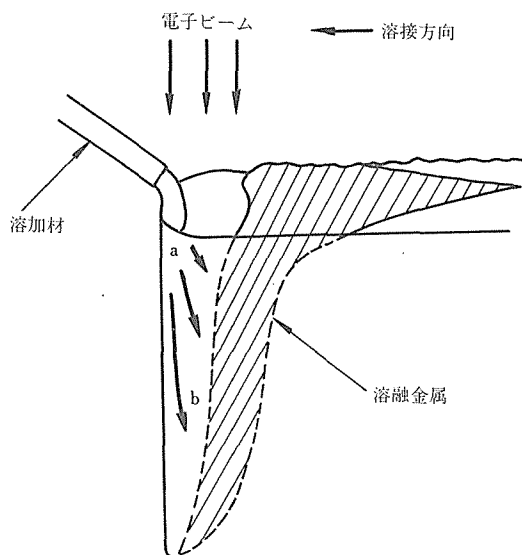


図17 溶加材の添加挙動

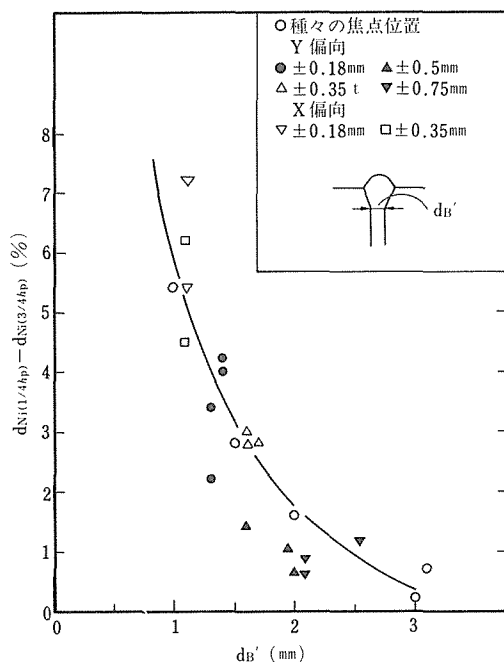


図18 添加元素が溶込み底部まで添加されるための要因

大きさをネックでのビード幅 d_B' で近似し⁴⁾、ビード表面から $1/4h_p$ 及び $3/4h_p$ の位置でのNiの平均濃度の

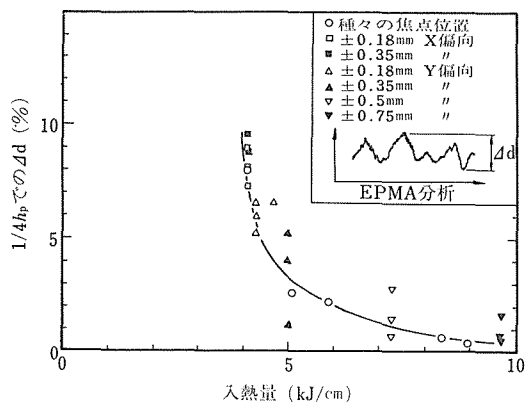


図19 添加元素の偏析に及ぼす入熱の影響

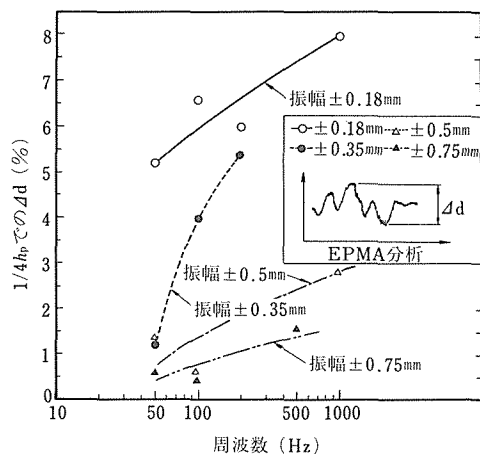


図20 添加元素の偏析に及ぼす偏向周波数及び振幅の影響

差 $d_{Ni}(1/4hp) - d_{Ni}(3/4hp)$ との関係を図18に示した。この図より、 d_B' が大きくなるに従い、上下でのNiの濃度差が小さくなっていることがわかる。すなわち、ビーム孔が大きくなる程、溶加材がビード底部まで添加され易くなることが確認できた。

一方、溶加材がビード底部まで添加されても、拡散または攪拌により添加元素が溶湯と混じり合わなければ均一な分布は得られない。そこで次にこの要因について検討を行ってみた。まず、添加元素が均一に拡散するためには、溶湯である時間が長い程好ましいと考えられる。溶湯の保持時間は入熱により左右されるため、入熱と上部でのNiのpeak to peakの差 Δd の関

係を図19に示した。この図より入熱が大きくなる程 Δd が小さくなり、溶加材が均一に分布する傾向にあることがわかる。しかしながら、Y偏向をかけた場合には、同一入熱でも多少のパラツキが観察される。そこで、Y偏向をかけた場合の周波数及び振幅と Δd の関係を図20に示した。この図より、振幅が大なる程、また周波数が小なる程 Δd が小さくなることがわかる。すなわちY偏向においては、周波数が小さく、振幅が大なる領域で、攪拌効果が認められた。

以上の結果より、添加元素が均一に分布するための要因を整理すると以下ようになる。まず、添加元素を溶込み底部まで添加するためには、ビーム孔が大きい方が良く、パラメータとしては焦点位置を試料表面から離し、溶接速度を大きくすることが望ましい。次に、添加された溶加材が均一に分布するためには、入熱が大きい方が良く、また低周波でY偏向をかけることにより、攪拌効果が認められた。

3. 2. 溶加材の添加による欠陥の防止並びに溶接性の改善

3. 1節では、溶加材の添加元素が均一に分布するための方法を検討し、その見通しを得た。そこで本節では、溶加材の添加が、欠陥防止並びに溶接性の改善等に有効に機能するかどうかを調べるため、溶接金属の硬化が著しく、多数の割れが生じる高炭素鋼の電子ビーム溶接に溶加材の添加を試み、その添加効果について検討を行った。

3. 2. 1. 溶接金属の硬化と割れ

本研究においては、C量が0.5～1.08%の範囲で異なったS50C及び3種類の工具鋼を用いた。それぞれの化学成分を表2に示す。まず、溶加材を用いずに種々の条件下で溶接し、その溶接性について検討を行った。

その結果、特に工具鋼においては写真9に示したごとく、溶接金属に割れが顕著に生じた。そこで、この原因を検討するため、図21に示した方法で割れ発生時期を調べてみた。すなわち、溶接時に溶接部近傍④-

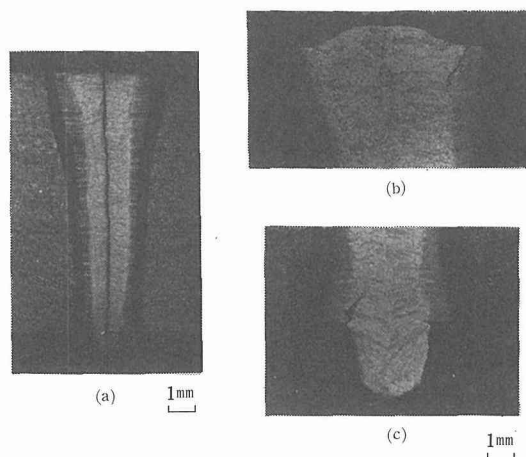


写真9 溶接金属における割れ

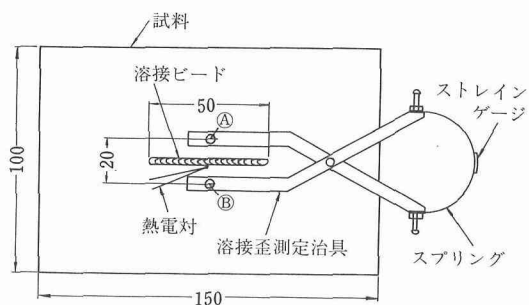


図21 割れ発生時期の検出方法

④間の動的な変位を、ばね上に貼り付けたストレインゲージで測定し、割れ発生時の急激な変位により、その時期を調べた。その結果、割れはすべて M_s 点以下で発生していた。また、写真10にはその破面を示したが、ほとんどの部分が粒界割れを呈しており、しかも粒界に溶けた形跡が無く、典型的な低温焼割れであることが判明した。

焼割れの場合、溶接部の硬さが問題となる。図22に

表2 供試材の化学成分

供 試 材	化 学 成 分						
	C	Si	Mn	S	P	N	O
S50C (11mnt)	0.50	0.23	0.76	0.023	0.015	0.0048	0.0018
SK5 (11mnt)	0.88	0.22	0.46	0.021	0.010	0.0055	0.0033
SK4 (11mnt)	0.98	0.34	0.62	0.008	0.012	0.0065	0.0040
SK3 (11mnt)	1.08	0.28	0.39	0.005	0.016	0.0094	0.0042

は溶接部の硬さ分布の一例を示したが、HAZのボンド付近から溶接金属にかけて著しく硬化している。図23には溶接金属の平均硬さを示した。C量が0.5%の場合、溶接金属はパーライトとマルテンサイトの混合組織となり、溶接条件によりパーライトの析出量が異

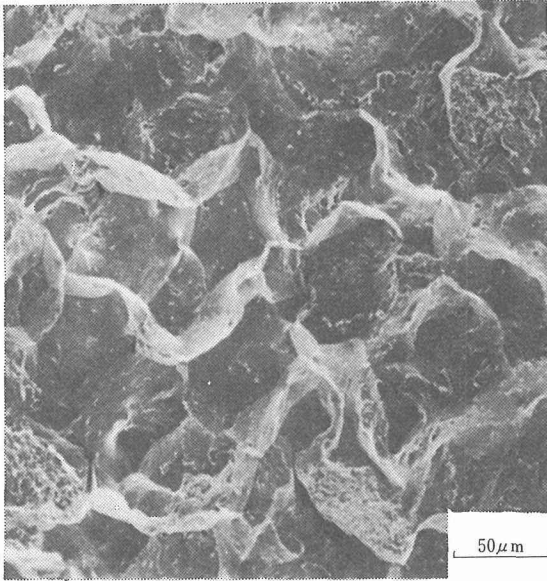


写真10 高炭素鋼電子ビーム溶接部における割れ破面

なるため、硬さも異なる。C量が増加すると、パーライト変態が長時間側に移動するため、⁵⁾ マルテンサイト組織となり、硬さが上昇するが、ある程度以上になると逆に低下する傾向にあった。これは、C量の増大に伴い、マルテンサイト自体の硬さは上昇するが、 M_s 点の低下により残留オーステナイト量が増加したためと考えられた。また、本実験では無拘束の状態では溶接を行ったため、 $H_v > 780$ で割れが生じていたが、実際の構造物ではより強い拘束条件が予想され、さらに割れが顕著になるものと考えられる。

3. 2. 2. 溶加材の添加による割れ防止

3. 2. 1 項より、高炭素鋼の溶接金属は硬化が著しく、焼割れを生じることが明らかとなった。そこで、溶加材の添加により、溶接金属の硬化防止を試みた。著者らは、以前単純試作鋼のSH-CCT図を作成し、Ni及びCrが変態域を低温長時間側に移動させる^{6),7)}と指摘した。そこで、72%Ni-16%CrのMG92ワイヤ(1mmφ)を用い、 M_s 点を低下させ、オーステナイトを安定化し、溶接金属の硬化防止を試みた。

図24には、溶加材の添加による溶接金属の平均硬さの推移を示した。工具鋼では、添加量の増大と共に硬さが低下し、SK3及び4では400cm/min以上、SK5では600cm/min以上の添加速度になると、ほぼ一定な値となっていた。S50Cでは、少量の添加により硬さが逆に上昇したが、それ以上になると低下し、1000

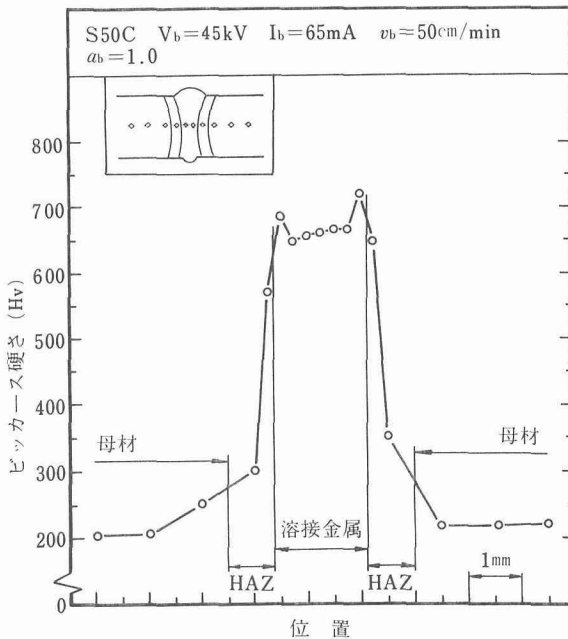


図22 溶接部の硬さ分布

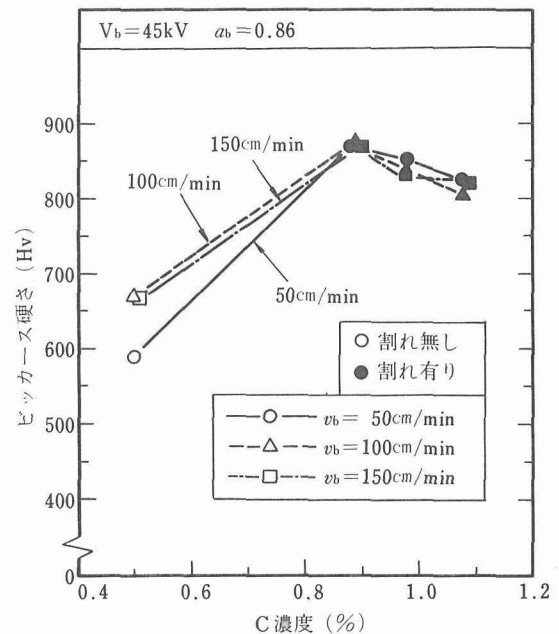


図23 溶接金属の平均硬さ

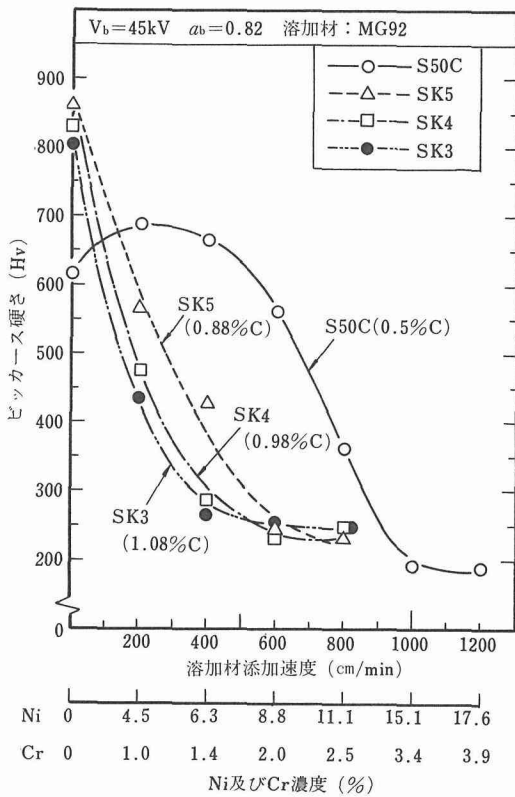


図24 溶加材の添加による溶接金属の硬さ変化

cm/min以上の添加速度ではほぼ一定な値となっていた。また、C量の多い鋼材程、少量の添加で硬さが低下する傾向にあった。さらに、200cm/min以上の添加速度で溶加材を送給することにより、割れは全く認められなくなった。写真11には、溶加材を添加した場合の溶接金属における組織の代表例を示した。SK4では、少量の添加により ($v_w=200\text{cm/min}$, v_w :添加速度), マルテンサイト量が減少し、さらに添加量が増すと ($v_w=800\text{cm/min}$), 完全オーステナイト組織となっていることがわかる。一方S50Cの場合、無添加で析出していたパーライトが、少量の添加 ($v_w=200\text{cm/min}$) により析出しなくなり、このため硬さが上昇したものと考えられた。さらに、添加速度が800cm/minになっても、少量のマルテンサイトが形成されており、C量の低い鋼材程硬さが低下しにくくなる様子がうかがえる。

次に、溶加材の添加によりどの程度オーステナイト量が増加したかを把握するため、溶接金属のマルテンサイト変態開始温度 M_s 点を測定した。図25にその

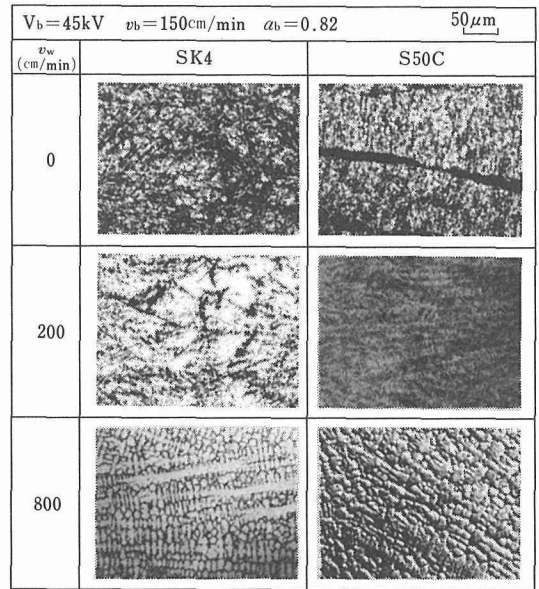


写真11 溶加材の添加による溶接金属の組織変化

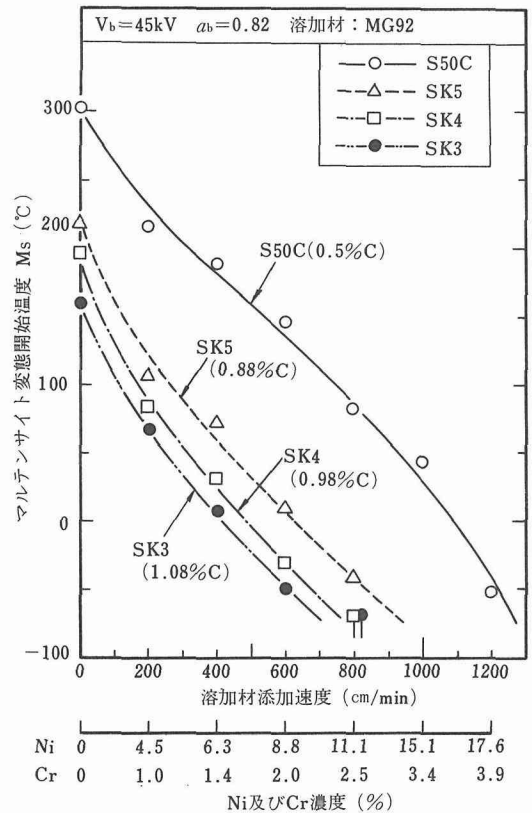


図25 溶加材の添加による M_s 点の変化

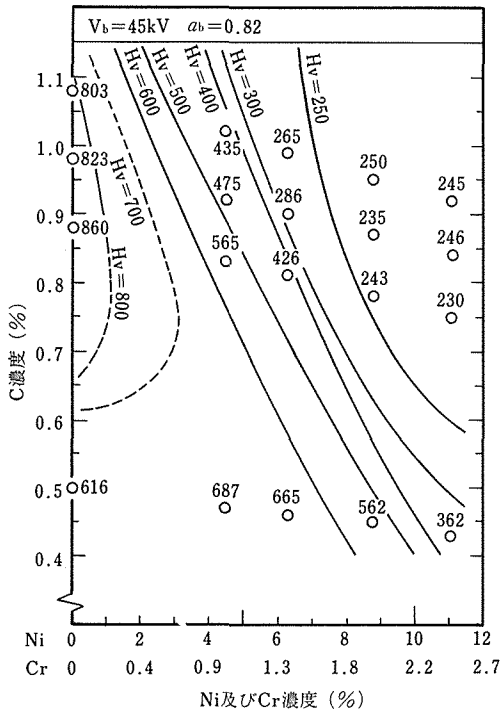


図26 溶接金属中のNi, Cr及びC量と硬さの関係(図中の数字はビッカース硬さ)

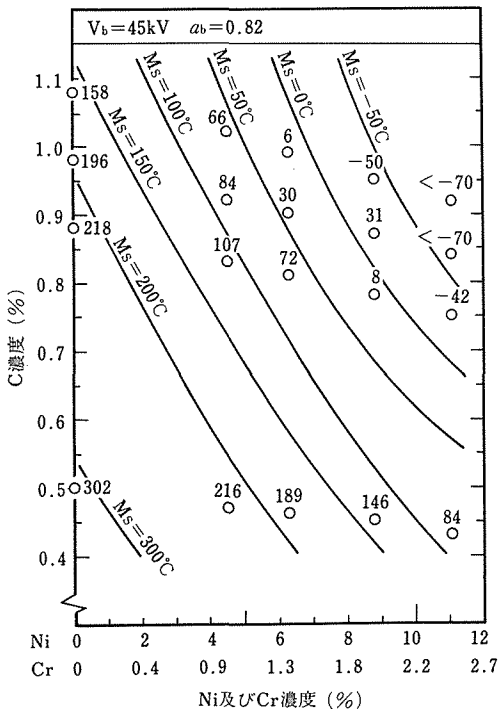


図27 溶接金属中のNi, Cr及びC量と M_s 点の関係(図中の数字は M_s 点)

結果を示したが、どの鋼材ともNi及びCr量の増大に伴い、 M_s 点が低下し、室温以下になると完全オーステナイトとなり、硬さが一定となっていることがわかる。さらに、C量が多くなるに従い M_s 点も低下しており、このためC量の多い鋼材程、少量の添加で硬さが低下したものと考えられた。

図26及び図27には、溶接金属中のNi, Cr及びC量と硬さ及び M_s 点の関係を示した。溶接金属がマルテンサイトとオーステナイトの混合組織となる領域では、両図が良い相関性を示しており、Ni, Cr及びC量の増大と共に M_s 点が低下し、その結果オーステナイト量が増大し、硬さが低くなる傾向がうかがえる。

3. 2. 3. 焼もどし後の硬さ変化

3. 2. 2項より、溶加材の添加により、溶接金属の硬化を防ぎ、割れを防止できることが明らかとなった。しかしながら、溶加材の添加により溶接金属は軟化するが、as-weldedの状態では、図28に見られるごとく、HAZのボンド付近に依然として硬化層が存在する。このような局所的な硬化層の存在は、使用環境に

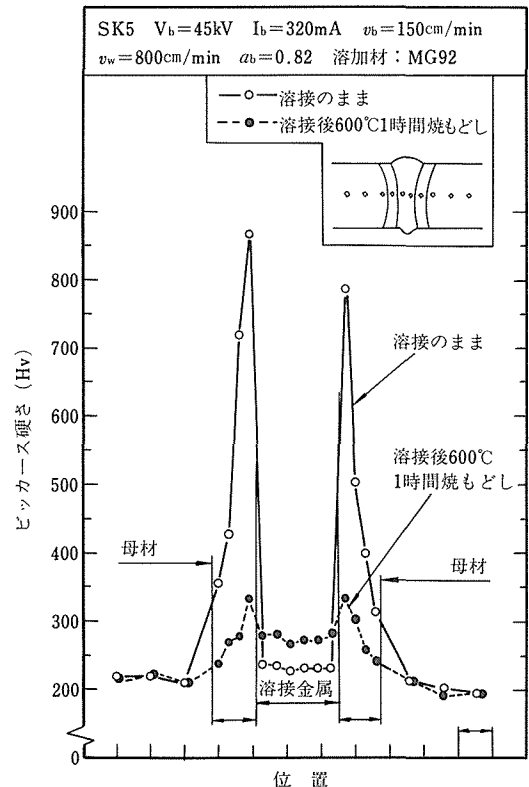
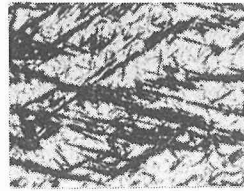


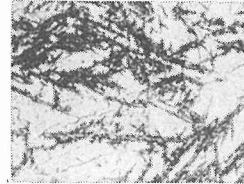
図28 焼もどしによる硬さ分布の相異

よって性能劣化につながるため、溶接後 600℃で 1 時間焼もどし処理を行った。その結果、HAZ はかなり軟化した。しかしながら、溶加材の添加量によっては、溶接金属が逆に硬化する場合も生じた。

図29には、焼もどし後の溶接金属の硬さを示した。図29及び24を比較してみると、無添加では HAZ と同様に、焼もどしにより球状セメントライトが析出し、硬さが低下した。しかしながら、C 量の多い鋼材程、低添加速度側で逆に硬化する現象を生じた。写真12には 200cm/min の添加速度で SK 4 を溶接した場合の、as-welded 及び焼もどし後の溶接金属の組織を示した。as-welded では前述したごとく、マルテンサイトとオーステナイトの混合組織となっていたが、焼もどしにより、マルテンサイトは焼もどしマルテンサイトとなり、それ自体の硬さは低下する。しかしながらオーステナイトは、Ni 及び Cr の添加により、TTT 図における変態域が長時間側に移行するため、ほとんど分解が起こらない。このため、ごく少量の微細なセメントライトの析出により、わずかながら C 量の低下したオーステナイトから、冷却途上にマルテンサイトが形成され、逆に硬化する結果となった。写真12、2 の右側の写真は、干渉コントラスト型の顕微鏡で観察した結果であるが、元オー

SK4 $v_w=200\text{cm/min}$ 

(1) 溶接のまま



(2) 溶接後600℃1時間焼もどし

写真12 焼もどしによる溶接金属の組織変化

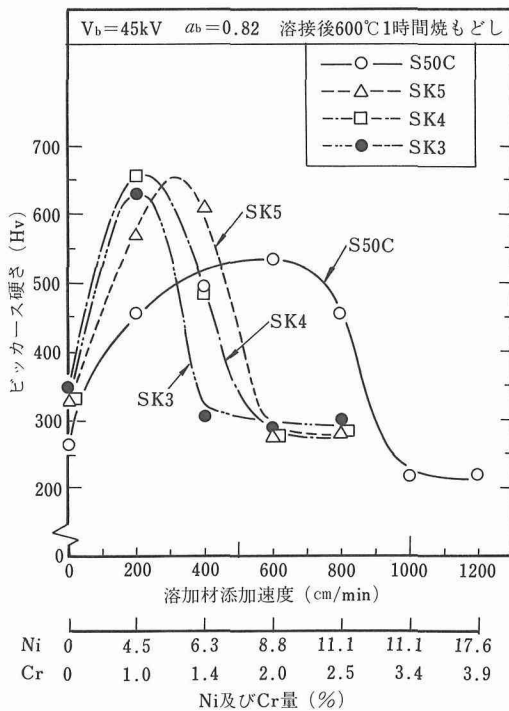


図29 焼もどし後の溶接金属における平均硬さ

ステナイトであった位置にマルテンサイトのリーフが良く観察される。添加量が増加すると、冷却途上で形成されるマルテンサイト量が減る（残留オーステナイトが増加する）ため、硬化の程度は減少する。

このように少量添加した場合、焼もどしにより硬化することは、使用環境によっては有効な添加方法となる。すなわち、高炭素鋼の場合、溶接後、溶接継手全体を焼入れし、硬化した状態で使用することがしばしばある。こうした場合には、少量の添加により焼割れを防ぎ、後熱処理により溶接金属を硬化させればよい。一方、硬化させずに使用する場合には、添加量を増すか、後熱処理時間を長くすることにより、溶接金属を軟化し、使用条件に応じた溶接部を作ることができる。

以上述べたごとく、添加量及び後熱処理をうまくコントロールすることにより、使用条件に応じた溶接部が得られ、溶加材の添加を有効に利用できることが明らかとなった。

本研究を遂行するに当り御協力いただきました当研究所溶接研究部春日孝昌氏並びに同物理研究部本間一広氏に厚く感謝いたします。

参考文献

- 1) 稲垣道夫, 橋本達哉, 入江宏定, 塚本 進: 金材技研研究報告集, 1 (1980), 1.
- 2) 入江宏定, 橋本達哉, 稲垣道夫: 溶接学会誌, 46 (1977), 331.
- 3) 荒田吉明: 溶接学会誌, 41 (1972), 88.

- 4) 入江宏定, 塚本 進, 稲垣道夫: 電子ビーム委資料, EBW-251-80, (1980).
- 5) 稲垣道夫, 春日井孝昌: 金材研技報, 14 (1971), 154.
- 6) 春日井孝昌, 稲垣道夫: 溶接学会誌, 44 (1975), 323.
- 7) 春日井孝昌, 稲垣道夫: 同上, 44 (1975), 687.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 電子ビーム溶融過程に関する二, 三の実験, 入江宏定, 橋本達哉, 稲垣道夫, 溶接学会昭和53年度春季全国大会, 53. 4.
- 2) 電子ビーム溶接におけるハンピングビード形成現象 (第2報) - 各種鋼材の相違による影響 -, 塚本 進, 入江宏定, 橋本達哉, 稲垣道夫, 溶接学会昭和53年度秋季全国大会, 53. 10.
- 3) ビーム偏向による電子ビーム溶接ビードの改善 (第1報), 入江宏定, 稲垣道夫, 橋本達哉, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 54. 9.
- 4) 電子ビーム溶接における溶加材の添加 (第1報) - 溶加材の分布状況に及ぼす溶接パラメータの影響 -, 塚本 進, 入江

宏定, 稲垣道夫, 橋本達哉, 溶接学会昭和54年度秋季全国大会, 54. 9.

(誌上)

- 1) 電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究 (第5報) - 電子ビーム穿孔作用 -, 入江宏定, 橋本達哉, 稲垣道夫, 溶接学会誌, 48 (1979), 182.
 - 2) Investigation on Factors Influencing Weld Penetration Depth in Electron Beam Welding, Hirosada Irie, Tatsuya Hashimoto and Michio Inagaki, Trans. Nat. Res. Inst. Met., 21 (1979), 58.
- (特許)
- 1) 電子ビーム溶接法, 橋本達哉, 稲垣道夫, 入江宏定, 塚本 進, 特願 54-008196 昭54. 1. 29.
 - 2) 電子ビーム溶接法, 橋本達哉, 稲垣道夫, 入江宏定, 塚本 進, 特願 54-008197 昭54. 1. 29.
 - 3) 電子ビーム溶接法, 橋本達哉, 稲垣道夫, 入江宏定, 塚本 進, 米国特願 22498 昭54. 3. 21.
 - 4) 電子ビーム溶接法, 橋本達哉, 稲垣道夫, 入江宏定, 塚本 進, 英国特願 7910250 昭54. 3. 23.

複合粉製造法並びに焼結加工法に関する研究

指定研究

金属加工研究部

武田 徹，村松祐治，鰐川周治，皆川和己

昭和52年度～昭和54年度

要 約

焼結材料は自動車，鉄道車輛，家電製品，農業機械，事務機器などの機械構成部品として使用され，その需要は年々高まってきている。それに伴って安価で良質の原料粉とその焼結技術との開発が強く要望されるようになった。

この研究では銅－黒鉛系合金，含Cr低合金鋼，高Mn鋼について粉末冶金技術を原料面から捕え，その製造法を検討してそれぞれの加工法に適した性状の粉末を開発し，さらにそれら粉末の成形，焼結，鍛造特性を調べて焼結技術の基礎を確立することを目的とした。

銅－黒鉛系のように両成分の密度差が大きい混合粉においては偏析が問題であるが，これは銅で黒鉛粒子を被覆することによって解決される。量産性に富む噴霧法によってこれを行うには，水速を上昇して銅溶湯を微粒化するとともに黒鉛に接した銅が球状化して再び分離しないように噴霧温度を適正に選ぶ。

含Cr低合金鋼溶湯を従来の噴霧法の水圧の1/5，水流量の1/4で噴霧した球状粗粉を1270 K以下の温度で適当な温度で還元すると表層が多孔質で内部が密な粒子が得られる。このように表面を改質した粉末は圧縮性が同組成の微粉よりすぐれており，成形性は電解鉄粉に匹敵する。この種の粉末は焼結鍛造に適し，密度 $7.80\sim 7.83\text{Mg/m}^3$ に鍛造した材料は1470 K，3.6ks の2次焼結で衝撃値 $1.30\sim 1.47\text{MJm}^{-2}$ を示す。

混合法により高Mn鋼を製造する場合，鉄粉に配合する母合金粉としては焼結時に液相を発生して合金化が速いFe－Mn－C系粉末が適する。成形－焼結のみの工程で得られる高Mn鋼は多孔質である。機械的性質は焼結鍛造によって改善され，16%Mn鋼の場合，引張強さ800 MPa，伸び26%，衝撃値 1.4MJm^{-2} を示す。

1. 研究の背景及び目的

わが国における粉末冶金技術は昭和30年代に自動車産業にその経済性を認められて以来，鉄道車輛，家電製品，農業機械，事務機器などの分野にも急速に発展，普及し，今日では技術面，生産量ともに世界屈指のレベルに到達している。そして現在もなお10～15%の生産量の伸びを保持して成長を続けている。ところで焼結機械部品は材料の多孔率に応じて低，中，高密度材に分けられるが，この成長にあずかっているのは鉄－銅－黒鉛系混合粉を原料とする安価な低，中密度材である。焼結鍛造は高密度化技術として注目されて久しいが，現在まで大きい進展はみられず，わずかに農機具，自動車などの一部のギヤ加工に実用されているに過ぎない。その主因は低，中密度材をつくる従来の粉

末冶金法に比べ工数が多く，金型寿命が短いため，製造コストが上昇し，他の素形材加工技術との競合分野において経済的メリットを打ち出し得ないことにある。安価な原料粉をも含めたこの解決策が強く要望されている。

原料粉についてみると現在焼結鍛造用としては，Ni及びMoを含むAI SI 4600型相当粉が用いられているが，鉄粉製造各社はこれを一層安価なCrやMnを含む粉末に置き換えるべく多くの努力を払っている。しかし良質の合金粉が開発されたとしても，CrやMnは従来の焼結雰囲気では酸化する傾向が強く，健全な焼結材を得ることがむずかしい。とくに高Mn鋼については，古くから精力的に研究が進められてきたが，^{1)～4)}なお多くの問題が残されている。合金粉，混合粉ともに焼結技術を確立しなければ，需要は集まらない。

一方鉄系焼結材に比べて附加価値の高い銅系焼結材の生産はほぼ一定しており、新規需要が乏しいように受け止められるが、原料粉やプロセスの改良についての要望は相変らず強い。たとえば軸受やパンタグラフ・スライダに用いられる銅-黒鉛系焼結機材における黒鉛の偏析、黒鉛配合率が高い場合の圧粉体、焼結体の強さ低下など未解決のままである。黒鉛に銅メッキを施した粉末はよい性質を示すが、コストが高く需要が少ない。

このような背景からこの研究では、銅-黒鉛系合金、含Cr低合金鋼、高Mn鋼について粉末冶金技術を原料面から捕え、まずその製造法を検討してそれぞれの粉末加工法に適した性状をもった粉末を開発し、さらに粉末の成形、焼結、鍛造特性を調べ、焼結技術の基礎を確立することを目的とした。

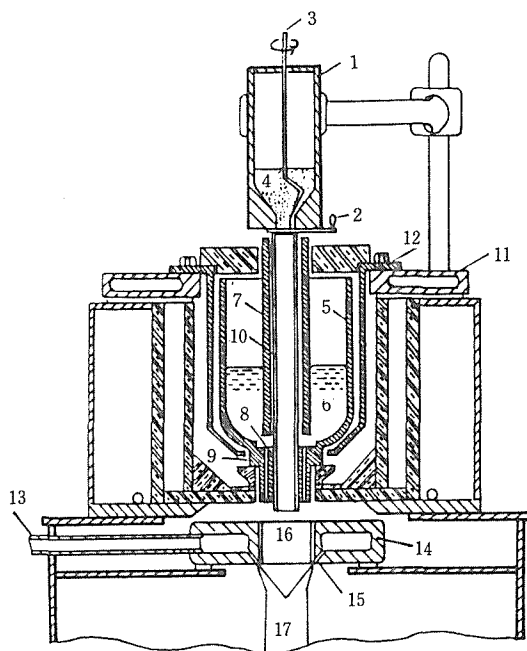
2. 粉末製造法

2. 1. 銅-黒鉛系複合粉

噴霧においては溶湯の微粒化と微粒相互の衝突による粗粒化が同時におこる。噴霧方式にもよるが、微粒化の著しい場合に衝突の確率も高い。そのような銅噴霧が進行しているジェット中に黒鉛粒子を送入すると、銅溶滴は黒鉛にも衝突する。銅は黒鉛にぬれないが、衝突後、直ちに凝固すれば黒鉛粒子に附着する。この実験ではこの現象を利用して銅被覆黒鉛粉と銅粉とのプレミックス粉を調整することを目的として、銅溶湯の微粒化条件が複合粉の収率、プレミックス粉の粒度分布、見かけ密度などに及ぼす影響を調べた。

2. 1. 1. 混合噴霧装置

実験に用いた混合噴霧装置は図1に示すように、黒鉛粉ホッパー、溶解炉、噴霧ノズルよりなる。溶解炉のルツボ底部には、粉末ガイド⑩と同心に複数の2mmφノズル孔⑧をもつ溶湯ノズル⑨が固定されており、ストッパー⑦の操作で、ノズル孔から銅溶湯を流下させる。ホッパー①底部のシャッター②を開くと黒鉛粉がガイド⑩中を落下し、噴霧ノズルのオリフィス⑩から溶湯とともにジェット⑩に吸引される。ホッパーのシャフト下端には、くの字形のかくはん子が固定され、シャフトの回転に伴ってその先端の針がホッパー・オリフィスの内側を円運動し、黒鉛の供給を円滑にする。実験には+400meshの人造黒鉛粉を用いた。コールタカウンタで測定したその粒度分布を図2に示す。銅溶湯に対する黒鉛粉の配合率は3wt%に一定した。噴霧ノズルは頂角約45°の円錐状スプレーホーンを構成する環帯式であり、水圧約5.9~13.2MPa、水流量120~320l/minで用いた。



- | | |
|-------------|-----------|
| 1. 粉末ホッパー | 10. 粉末ガイド |
| 2. シャッター | 11. 電 極 |
| 3. かくはんシャフト | 12. 発熱体 |
| 4. 黒鉛粉 | 13. 高圧水導管 |
| 5. ルツボ | 14. 噴霧ノズル |
| 6. 銅溶湯 | 15. 環 帯 |
| 7. ストッパー | 16. オリフィス |
| 8. 溶湯ノズル孔 | 17. ジェット |
| 9. 溶湯ノズル | |

図1 混合噴霧装置

冷却水位はノズル下1.2mで、噴霧終了時の水温は26℃をこえなかった。

2. 1. 2. 銅粉性状に及ぼす噴霧雰囲気の影響

空気及び窒素中で水噴霧した銅粉の粒度分布を噴霧水圧の関数として図3に示す。いずれの場合にも粒度分布は対数正規分布関数に従う。各分布の頻度50%に対応するメジアン径 dm と幾何標準偏差 σ_g を図に(dm , σ_g)と併記した。それら変化に注目すると、 dm_m は水圧上昇に伴って小さくなり、また等水圧で対比して空气中噴霧の方が窒素中より必ず小さい。一方 σ_g は空气中では水圧依存性がなく、約1.8をとるが、窒素中では水圧上昇につれて増大する。すなわち-500mesh微粉とともに+100mesh粗粉の生成する確率が高くなり、粒度分布が広がる。

σ_g 変化には溶湯温度も関係する。たとえば窒素中噴霧で水圧13.2MPa、流量320l/minの場合、溶湯温度

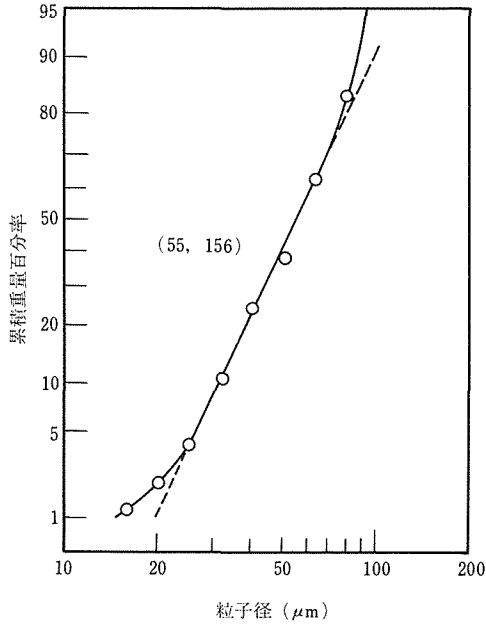


図2 黒鉛粉の粒度分布

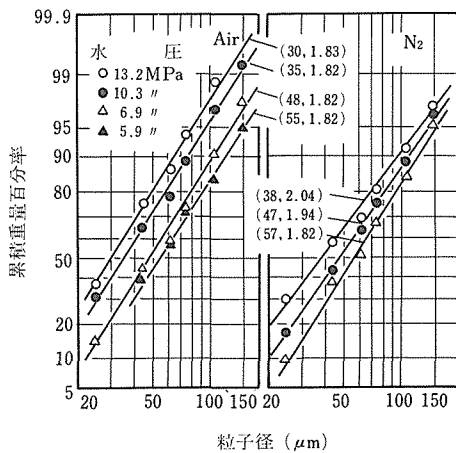


図3 空気及び窒素中で水噴霧した銅粉の粒度分布

が d_m , σ_g におよぼす影響は図4のようである。図中 σ_g は銅融点近傍から溶湯温度の上昇に伴って増大し、1470~1520 Kで最大値をとり、さらに高温になると減少してゆく。つまり昇温に伴って粒度分布がひとまず広がり、次いでせばまってゆく。この間 d_m は単調に減少する。

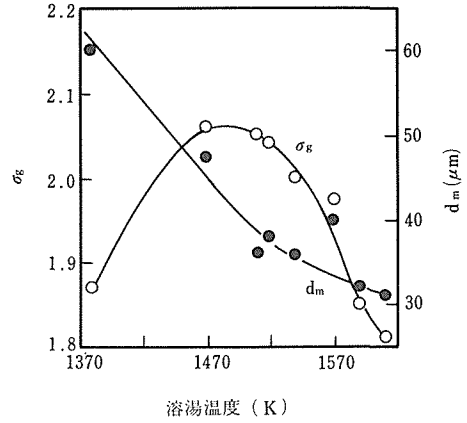


図4 窒素中で水噴霧した銅粉の粒度分布におよぼす溶湯温度の影響

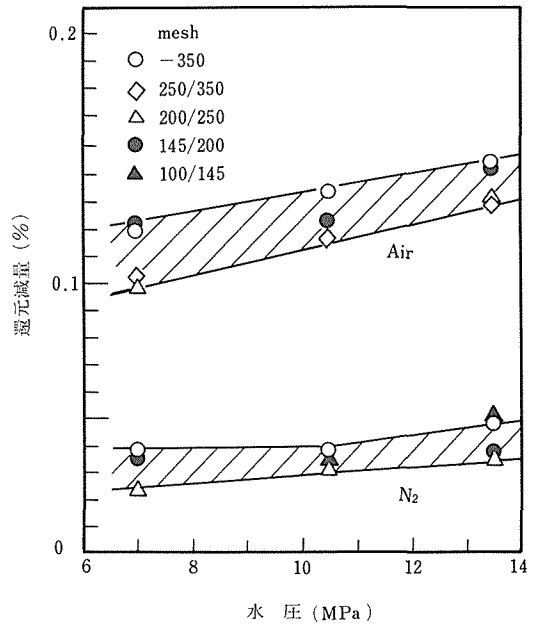


図5 銅粉還元減量におよぼす噴霧雰囲気及び水圧の影響

ところで水ジェットの実体は水と雰囲気ガスとの混合流体であるから、空气中噴霧では溶湯酸化が著しい。図5に空気及び窒素中噴霧粉の還元減量を比較した。図のように空气中噴霧粉の還元減量は窒素中のものより約3倍高く、しかも水圧上昇に伴って比較的大きく

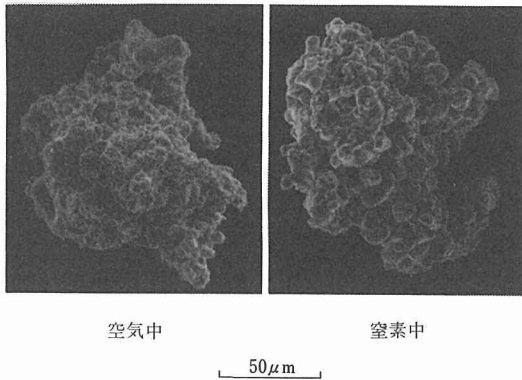


写真1 噴霧銅粉の形態

増加する傾向にある。

このように水压上昇につれてジェットの吸引空気量が増すと溶湯酸化と微粒化が進む。雰囲気以外のすべての条件を一定にした噴霧において溶湯比表面積が増すには雰囲気によって溶湯表面張力が低下せねばならない。

窒素及び空气中噴霧粉の形状は写真1のように一粒子があたかも小球の鈴なりを思わせる。とくに窒素中のものはこの小球粒度がよくそろっている。このことは表面張力が他の作用力に打ち勝って小球ができた、すなわち噴霧環境において小球はもはや分裂せず、安定であったことを裏付ける。小球は次式で与えられる臨界径 d_c に達しているとみてよい。

$$d_c = K\gamma / \rho V^2 \quad (1)$$

ここに γ ：溶滴表面張力、 ρ ：噴霧媒密度、 V ：噴霧媒と溶滴との相対速度、 K ：定数である。窒素及び空气中噴霧粉の臨界径を d_{CN} 及び d_{CA} 、表面張力を γ_N 及び γ_A とおけば、(1)式から、

$$d_{CA}/d_{CN} = \gamma_A/\gamma_N \quad (2)$$

を得る。サブシブサイザによって-500mesh粉の平均粒度とそれらより求めた d_{CA}/d_{CN} を表1に一括した。酸素は銅溶湯表面に吸着して表面張力を低下する。た

表1 -500mesh粉の平均粒度と噴霧水压との関係

水 圧 (MPa)	粒 子 径 (μm)		d_{CA}/d_{CN}
	窒 素	空 気	
6.9	15.00	13.4	0.89
10.3	14.00	11.6	0.83
13.2	10.88	9.6	0.89

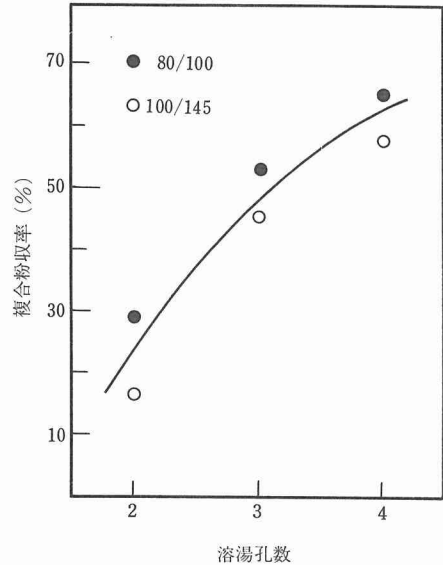


図6 複合粉収率におよぼす溶湯ノズル孔数の影響

例えば1500Kにおける表面張力は酸素が0.04から0.14 wt%に上昇すると1050から900dyn $\cdot\text{cm}^{-1}$ まで低下する。両酸素量はそれぞれ窒素及び空气中噴霧粉のものに等しいから、 $\gamma_A/\gamma_N \approx 0.86$ となり、表中の比表面積径比とはほぼ一致する。

2. 1. 3. プレミックス粉性状におよぼす噴霧条件の影響

銅単味の噴霧結果から9.8MPa以上の高水压域の噴霧では溶滴の衝突が著しく、混合噴霧に適すると考えられる。そこでこの実験では噴霧水压を12.7MPa、水流量を300l/minに一定し、窒素雰囲気中で混合噴霧を行った。図6は噴霧温度1520Kの場合に溶湯ノズル孔数が複合粉収率におよぼす影響をみたものである。80/100及び100/145meshの銅粉中、黒鉛粒子を含むもののひん度は溶湯孔数が増すにつれて高くなり、4本の場合約60%に達する。溶湯流は水ジェットに近接すると、一次分裂を生じて分散するから、孔数4本の場合には分散域が相互に干渉し合って黒鉛粒を包囲するようになる。さらに孔数を多くしても収率に大きい変化はみられない。

図7は複合粉収率におよぼす銅溶湯温度の影響を示す。収率は銅の融点直上から約1570Kまで粒度別にほぼ一定であるが、1570Kをこえると大きく低下する。メジアン径55 μm の黒鉛粒子に銅溶滴が衝突、凝固すれ

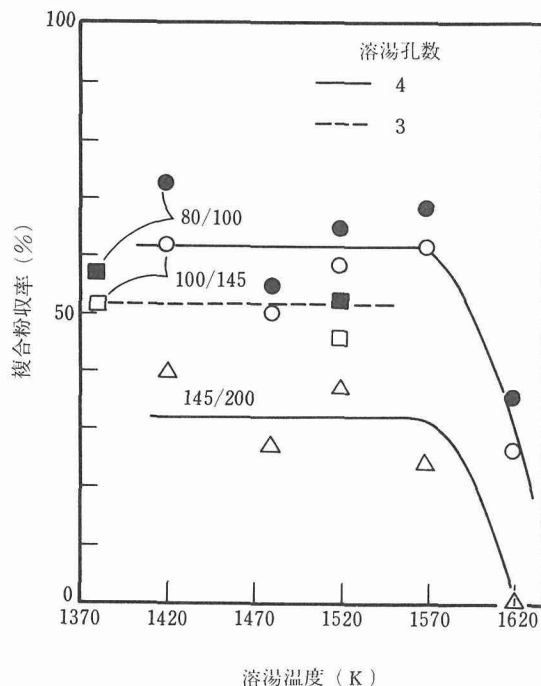


図7 複合粉収率におよぼす銅溶湯温度の影響

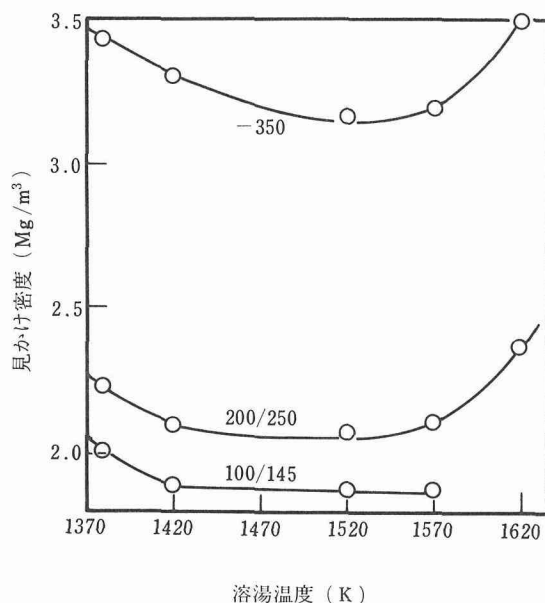


図8 プレミックス粉見かけ密度におよぼす銅溶湯温度の影響

ば、当然粒子径が大きくなる。粗粒の複合粉収率が高いのはこのことに起因する。一方噴霧温度が高いと銅の微粒化は進むが、黒鉛に衝突して表面積を拡大した

銅は凝固が遅く、表面張力の作用で球状化して黒鉛粒を離れる。高温側における収率低下はこのように説明される。

プレミックス粉の見かけ密度は銅噴霧温度によって図8のようにかわる。すなわち噴霧温度が銅融点直上から上昇するに伴って粒子が不規則形状化して見かけ密度が低下するが、十分に高温では粒子の球状化によって見かけ密度が上昇する。写真2は銅被覆黒鉛粉の断面を示す。黒鉛粒子は銅で比較的強く固着されているが、両者の界面には空隙が存在する。写真から明らかなようにこの方法で調製した複合粉は銅被覆層が厚く、しかも均一でない。混合噴霧の原理からみて均一化は望めない。この点で噴霧法はメッキ法に劣る。

2. 2. 粒子表層多孔質な含Cr低合金鋼粉の製造

一般に噴霧したままの鉄粉の表面は厚い酸化層で覆われている。これを比較的低温で還元すると、内部が密で表層が多孔質になる。この表層の多孔率が十分に高ければ粒子が充てん密度の高い球形を呈する場合でも、成形性に対する要求をある程度満し得るであろう。この種の粉末は圧縮性と成形性とを同時に満足する新しい形態の粉末としての可能性を持つとみられる。

本研究では含Cr低合金鋼粉を噴霧法で製造する場合、粒子表面酸化層と噴霧条件との関係及び表面酸化層が多孔質化する還元条件を求め、さらに粉末性状が圧縮

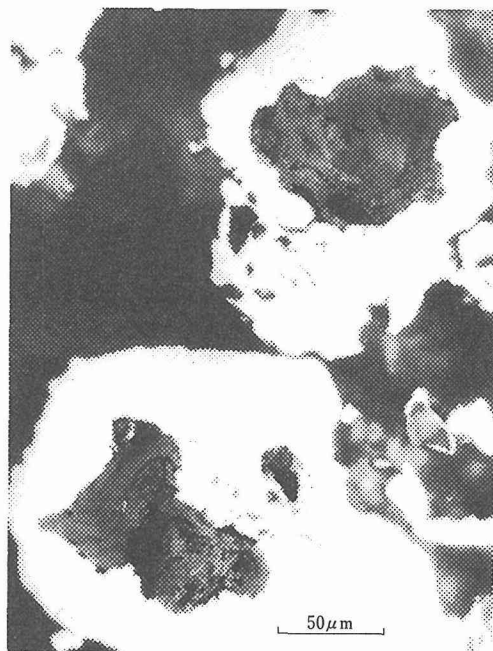


写真2 銅被覆黒鉛粉の断面

性及び成形性に及ぼす影響を調べた。

2. 2. 1. 実験方法

含Cr低合金鋼複合粉は水及び窒素ジェットによって溶湯を粉化した後、粒子表層酸化物を還元して調製した。すなわち電解鉄をアルミナルツボ内で溶解、これに電解Cr0.3～2.0%と黒鉛0.6%添加し、1870Kで噴霧した。生成粉の粒度分布は水圧に依存するが、ここではその選定を圧縮性に注目して行った。すなわち窒素噴霧球形鉄粉の粒度分布と圧縮性との関係から圧縮性の最もよい粒度分布を選び、これに最も近い粒度分布が得られる水圧を求めた。その結果、水圧1.47MPa⁷⁾で+100mesh粉を約60%含む粉末が得られることがわかった。この条件で噴霧角度(2θ)を0.17～0.87rad、流量を1.33～3 dm³/sの範囲で変えて見かけ密度を調整した。なお水噴霧で見かけ密度の低下が著しい Cr>1%の粉末は窒素噴霧(圧力0.39～0.49MPa)により見かけ密度を高くした。また噴霧時の粉末酸化量を調整するため、タンク内に水を張り、スプレーホームの粉化域⁸⁾から水面までの距離(D)を0.2～1.2mの範囲で変えた。

生成粉を870～1370K、3.6～10.8ks水素气流中にて還元焼鈍し、光学顕微鏡及びSEMで多孔質の生成状況を観察した。粉末の見かけ密度及び流動度はJISのZ2502、Z2504により、比表面積はBET法によって測定した。粉末の組成及び濃度分布状態を化学分析ならびにEPMA線分析によって調べた。これら粉末をステアリン酸亜鉛飽和四塩化炭素溶液を用いたダイ壁潤滑により490MPaで成形し、圧粉密度及びブラッター試験結果より圧縮性ならびに成形性を評価した。

2. 2. 2. 結果と考察

(1) 粉末性状

見かけ密度—図9に水流量1.33dm³/sの場合、噴霧角度2θが生成粉の見かけ密度におよぼす影響を示す。見かけ密度はCr量が増すとともに低くなるが、2θを0.17radから0.87radまで変えると見かけ密度の変化は1.2Mg/m³にも達する。水流量が増せば当然見かけ密度も低下する。Cr≤0.5%鋼粉の見かけ密度は上記の条件では3.2Mg/m³以上であるが、それを更に低くするため水流量を増した。一方Crの多い粉末では見かけ密度の低下が著しく、Cr≥1.5%鋼粉の見かけ密度は3.5Mg/m³以下である。これを更に高めるために窒素噴霧をおこなった。

酸化量—粉末酸化量は粉化域から水面までの距離Dによって影響され、更にCr含有量、2θ、噴霧媒の種類及び流量によって変る。図10に2θ=0.17rad、水流量

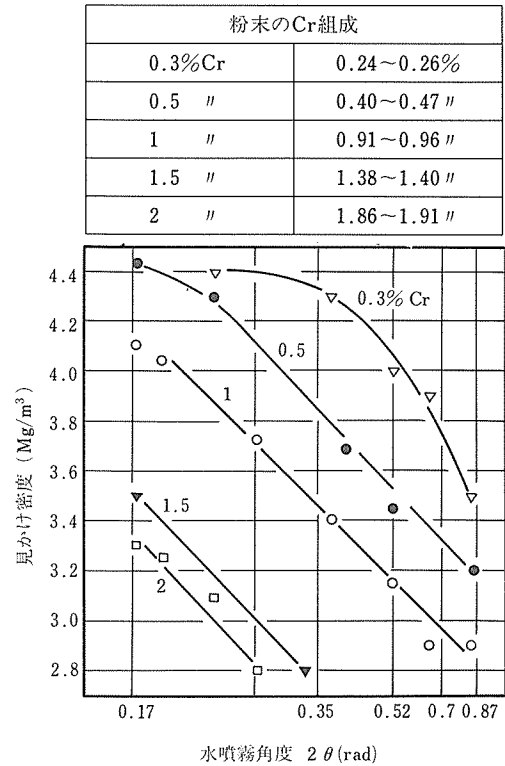


図9 Cr鋼粉の見かけ密度の水噴霧角度依存性(水噴霧流量: 1.33dm³/s)

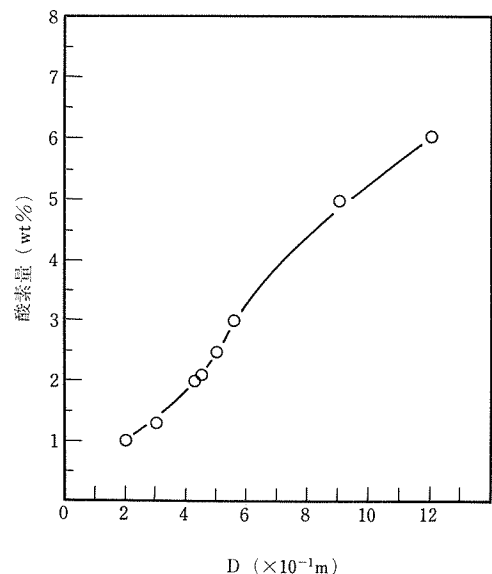


図10 1%Cr鋼粉(見かけ密度: 4.1Mg/m³)の酸素量の粉化域から水面までの距離D依存性(2θ: 0.17rad, 水噴霧流量: 1.33dm³/s)

1.33dm³/sで噴霧した1%Cr鋼粉の酸素量におよぼすDの影響を示す。Dは溶滴の冷却速度に関連するが実験範囲内では粒度、形状への影響はみられず、生成粉はどれも球形粉である。酸素量はDが増すにつれて急上昇するが、この変化は粒子の酸化層の厚みの変化に対応するとみてよい。一方2θを大きくしてゆくと前述したように見かけ密度が低下（比表面積が増す）するため酸素量は高くなる。たとえば2θ=0.17radの場合、見かけ密度4.1Mg/m³で酸素量は2.5%であるが0.87radでは見かけ密度2.9Mg/m³、酸素量は3.3%である。1%Cr鋼以外のものを同様に噴霧し、同一見かけ密度（比表面積が等しい）で対比するとCrが高いほど酸素量は少ない。たとえばD=0.5mと一定の時、0.5%Crの酸素量は3.2%、2%Crでは2.5%と低い。同一噴霧条件で比較した場合は上記の見かけ密度及びCr含有量と酸素量との関係から、結果的に酸素量はCr量によらずほぼ等しい。すなわち2θ=0.17radでは各Cr鋼粉とも酸素量の変化は図10の曲線上に一致する。

Cr≤0.5%鋼粉の場合、見かけ密度を低くするには水流量を増すが、これによって酸素量は低下する。たとえば0.3%Crの場合、水流量1.33dm³/s（見かけ密度3.5Mg/m³）では酸素量は3.0%、3dm³/sでは見

かけ密度が3.0Mg/m³と低下するが酸素量は2.4%と低い。

窒素噴霧では水噴霧に比べ、酸素量は約1/2程少なくなる。圧力を高くすると酸素量は少なくなるが、0.49MPaと0.39MPaでは酸素量の差は0.3%程度と小さい。

ところで、これら生成粉の酸化はほとんどが表層酸化である。X線分析によると鉄粉の酸化層はFeOが主体であるが、Cr鋼粉ではその他にFeO・Cr₂O₃が確認される。EPMA分析によるとCr鋼粉の酸化表層には粒子内部に比べCrが4～8倍含まれ、しかも図11のように酸化層近傍の合金基質中のCrは中心部より少ない。このことから溶滴粉化から凝固までの間にこの基質のCrは表層に拡散し選択酸化したとみられる。これら酸化層の厚さは粒度別にはもちろん個々の粒子でも均一でない。顕微鏡写真より平均厚さを粒度別に測定すると図12のように、同一酸素量では粗粉ほど厚く、同一粒度では粉末の酸素量にほぼ比例する。

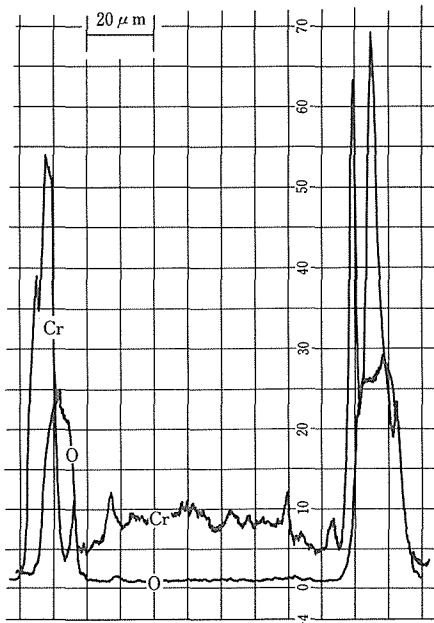


図11 1%Cr鋼粉のEPMA線分析結果

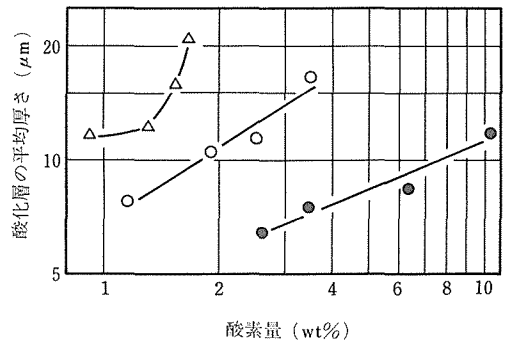


図12 1%Cr鋼粉の酸化層の平均厚さ（見かけ密度：4.1Mg/m³）粉末の粒度（mesh）
 —△— 20～32
 —○— 42～48
 —●— 100～200

多孔質層の生成—鉄粉の表層は1070K以下で還元すると微細空隙の分布した多孔質となる。この温度以上では表層は緻密化し平滑となる。もちろん保持時間が長いと表層は一層緻密化する。Cr鋼粉の表層は鉄粉に比べ高い還元温度でも微細空隙の多孔質を保持し、その温度範囲はCrの多く含まれている粉末ほど高温側である。たとえば0.3%Cr鋼粉は1120K以下、1.0%Cr鋼粉は1220以下、2.0%Cr鋼粉は1320K以下で微細空隙よりなる多孔質層を示すが、その温度以上になると表

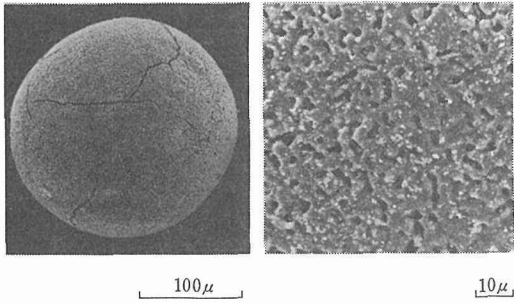


写真3 1220 K, 3.6ks, 水素気流中で還元した1%Cr鋼粉のSEM写真

層は緻密化してゆく。写真3は最適温度で還元した1.0%Cr鋼粉の断面写真である。ところでX線分析では還元後(1070 K以上)の粉末からは酸化物は測定されない。しかしEPMA分析では多孔質表層に基質に対し数倍のCrと酸素が確認され、残留酸化物の存在が予想される。Cr鋼粉では、この酸化物が多孔質表層の緻密化を阻害し、高温側でも多孔質を保持したものと思われる。

これら粉末の比表面積を測定すると微細空隙の多孔質表層となった見かけ密度 4.1Mg/m^3 の球形粉では $0.06\text{m}^2/\text{g}$ (還元前の酸素量は2.5%)であった。この粉末の比表面積は従来法で製造した不規則形状粉(見かけ密度 2.9Mg/m^3)と同一粒度で比較すると、球形粉である

にもかかわらず数倍大きい。たとえば100/200mesh粉を比較すると比表面積は従来粉が $0.08\text{m}^2/\text{g}$ で多孔質表層粉が $0.53\text{m}^2/\text{g}$ であり後者が約7倍大きい。

(2) 圧縮性及び成形性

還元条件の影響—図13に圧粉密度におよぼす粉末還元温度の影響を示す。用いた粉末は見かけ密度 $4.0 \sim 4.2\text{Mg/m}^3$ 、酸素量2.5~3.0%である。圧粉密度を従来法による100meshの不規則形状粉と比較すると圧粉密度は 0.3Mg/m^3 程高く、成形圧力に換算すると約1.47 MPaの差である。すなわち1%Cr鋼粉では1220 Kで還元した従来粉を490 MPaで成形すると圧粉密度は、 6.8Mg/m^3 であるが、多孔質粗粉では343 MPaでこの値が得られる。図14は圧粉体のラトラ値試験結果である。組成によって温度は異なるが低い温度範囲でラトラ値1~3%を示し、それ以上の温度になると急激に高くなる。この結果と多孔質の生成状況との関係を見ると、ラトラ値1~3%を示した温度範囲が微細空隙の多孔質表層となる温度範囲に相当する。

酸化量の影響—図15は1.0%Cr鋼粉の酸素量(噴霧時の生成粉酸素量)と圧粉密度及びラトラ値との関係を示す。他のCr鋼粉の場合も傾向は同じである。なお生成粉の還元温度は上記結果からラトラ値が1~3%を示す範囲で圧粉密度が最大となる温度(たとえば、0.3%Cr:1120 K, 1.0%Cr:1220 K, 2.0%Cr:1320 K)に設定した。還元後の粉末酸素量は0.12~0.25

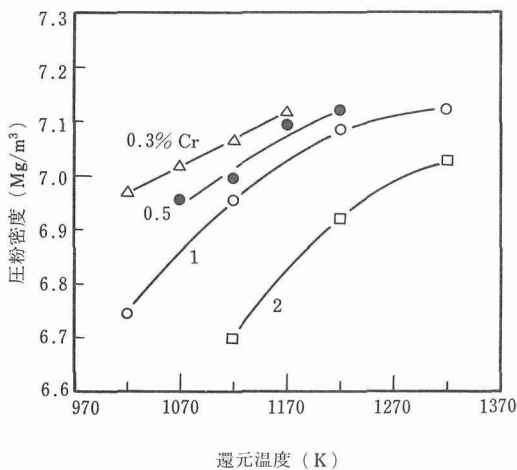


図13 Cr鋼粉の圧粉密度と還元温度との関係(見かけ密度: $4.0 \sim 4.3\text{Mg/m}^3$, 還元前の酸素量: 2.5~3.0wt%, 還元時間: 3.6ks, 成形圧力: 490MPa)

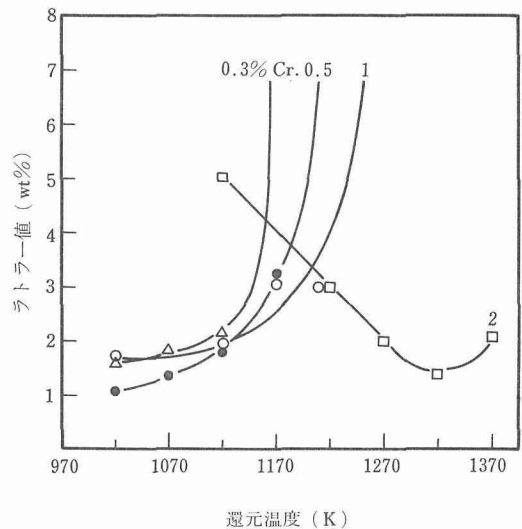


図14 Cr鋼粉のラトラ値と還元温度との関係(見かけ密度: $4.0 \sim 4.3\text{Mg/m}^3$, 還元前の酸素量: 2.5~3.0wt%, 還元時間: 3.6ks, 成形圧力: 490MPa)

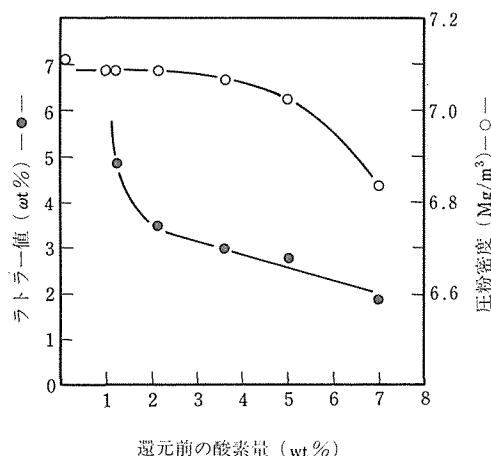


図15 1% Cr 鋼粉の圧粉密度並びにラトラー値と還元前の酸素量との関係（見かけ密度：4.0～4.3Mg/m³，成形圧力：490MPa，還元温度：1220 K，還元時間：3.6ks）

%の範囲である。用いた粉末の見かけ密度の範囲は噴霧後4.0～4.3Mg/m³であるが、還元後は高酸素に噴霧したものほど低く、3.5～4.3Mg/m³になる。しかし粒子形状はいずれも還元前の球形を保つ。還元後の酸素量は高酸素に噴霧した粉末でも0.25%以下である。ラトラー値は酸素量1.3%以下では急激に上昇し、たとえば1.0%酸素の場合、約10%と高く、成形性が著しくわるい。

見かけ密度の影響—粉末の見かけ密度が2.9Mg/m³

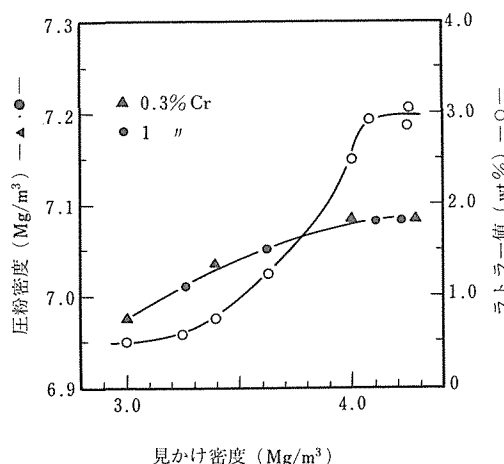


図16 490Mg/m³で成形した0.3%Cr及び1%Cr 鋼粉の圧粉密度並びにラトラー値と粉末の見かけ密度との関係（還元前の酸素量：2.5～3.0wt%）

程度であると、酸素量はラトラー値に関係せず圧粉密度のみに影響をおよぼす。図16は0.3%及び1.0% Cr 鋼粉の見かけ密度と圧縮性、成形性との関係を示す。用いた生成粉の酸素量（噴霧時の酸素量）は2.5～3.0%の範囲のものである。圧粉密度は見かけ密度が高くなるにつれて上昇する。ラトラー値は見かけ密度3.5Mg/m³程度まで1%以下であるが、見かけ密度4.0Mg/m³以上になると、約3%に飽和する。この値は電解鉄粉を用いた場合にほぼ等しい。

2. 2. 3. 小 括

噴霧法によって含Cr低合金鋼粗粉を製造する場合、圧縮性及び成形性からみると球形粉の有効酸素量は1～3%の範囲がよく、また、その粉末の酸化層を微細空隙の多孔質とする還元温度は、還元時間3.6ksの場合0.5%Cr鋼粉では1170 K以下、1.0%Cr鋼粉では、1223 K以下、2.0%Cr鋼粉では1320 K以下がよい。これら球形（見かけ密度4.1Mg/m³）で表層が多孔質なCr 鋼粉のラトラー値は1～3%を示す。

3. 焼結合金の高密度化技術

3. 1. 焼結鍛造装置

本装置は図17に示すように鍛造機とプレホーム搬送機、台車に載せた3基の加熱炉より構成される。プレホームを炉中で所要温度に加熱した後、空気シリンダー方式のプッシャーで鍛造機に送り、型鍛造するが、装置の作動機構には量産性が考慮されている。すなわち図のように炉①について鍛造が終り、次のプレホームがその炉に送入されると、台車が自動的に横移動してすでに別のプレホームを加熱している炉②が鍛造機前面に移動してくる。こうして炉③まで鍛造工程が終ると、再び炉①が鍛造位置にもどる機構で連続化を図

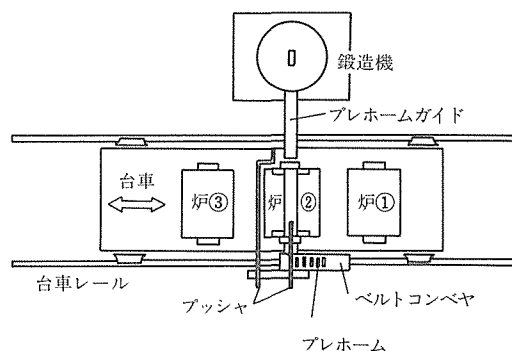


図17 焼結鍛造装置構造図

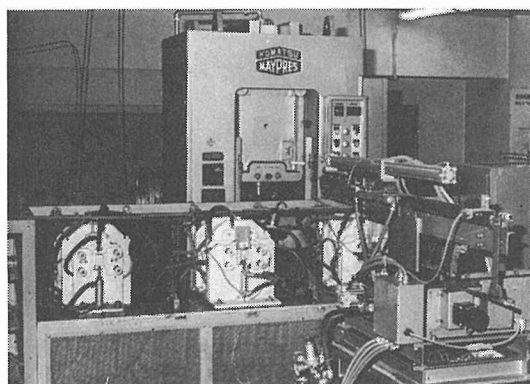


写真4 焼結鍛造装置

っている。

加熱炉は最高使用温度1570 K、均熱部0.12 m、鍛造機は1.57 MN、ストローク数60 r.p.mのクランクプレスである。写真4に装置の概観を示す。

3. 2. 含Cr低合金鋼

前章では表層が多孔質な含Cr低合金粉の製造法とその特性について報告したが、この粉末の表層にはCr主体の酸化物が含まれている。一般に焼結鍛造工程(密閉型鍛造)では、このような酸化物及び微細空隙^{9)~12)}が材料中に残存し、これらは応力下で切欠作用をして材料の靱性を低下させる。この作用はプレホーム焼結(一次焼結)時に酸化物を還元して極力少なくするとともに、鍛造後、二次焼結して微細空隙を球状化することによって抑えることができると考えた。本研究では上記の含Cr低合金鋼粉(1%Cr鋼粉:CP)ならびに同組成の-100 mesh 粉(粒子表層が多孔質でない水噴霧粉:FP)を用い、焼結条件が機械的性質にいかに関与するか検討した。

3. 2. 1. 実験方法

用いた原料粉の組成及び特性を表2に示す。これら粉末に天然黒鉛を炭素ぶどまりが0.4~0.42%の範囲になるように配合量を調整し、アルコール湿式混合した。この粉末を重量 43.5 ± 0.3 gに秤量し、 $9 \times 53.5 \times 12.7 \sim 13.3$ mmに0.49 MPaで成形後、1370~1570 K、0.6~3.6 ks 脱炭防止する¹³⁾ため水素 $0.067 \text{ dm}^3/\text{s}$ (露点200 K)とプロパンガス $7.8 \text{ cm}^3/\text{s}$ (市販の純度99.5%)の混合ガス気流中で一次焼結した。プレホームをAr雰囲気中で1120~1370 Kに加熱、240 s間保持後、炉中より取り出し6 s後 $10 \times 10 \sim 11 \times 55$ mmの形状に0.49~1.18 MPaで型鍛造(金型は昇温せず)し油冷した。鍛造時の潤滑にはコロイダルグラファイトを適用した。

鍛造した試料は一次焼結と同じ雰囲気中で1273~1570 K、0.6~3.6 ks 二次焼結した。なお二次焼結の効果を比較するため一部試料を1120 K、1.8 ks 焼ならした。二次焼結ならびに焼ならし試料をJIS規格2202に準じ、シャルピー4号試験片(R0.25 mm V ノッチ)に加工し、また中心部幅5 mm、厚さ4 mmに切削加工を施して引張試験片を作製した。これらをAr気流中で1120 K、1.5 ks 保持後油中へ焼入れし、脱油後920 K、3.6 ks 焼戻し処理した。

衝撃強さは294 J衝撃試験機により、引張強さはインストロンを用い、硬さはロックウェルCスケールにて測定した。なお強さ試験は室温で実施した。試料の密度は水中置換法により、また組織を光学顕微鏡にて観察し、顕微鏡写真よりマイクロメーターによって 2×2 mmの範囲の空隙(非金属介在物も含む)のMean Free Path (M.F.P.)ならびに鍛造方向と平行面のオーステナイト結晶粒度(JIS規格: G0551)を測定した。試料の酸素量は化学分析により測定し、成分元素の濃度をEPMAにより調べ、更に強さ試験後の破面をSEMにて観察した。これらと強さとの関係を検討した。

表2 1%Cr鋼粉の特性

	粒度分布		見かけ密度 Mg/m^3	流動度 $50\text{g}/\text{s}$	酸素量 $\text{wt}\%$	C 量 $\text{wt}\%$	Cr 量 $\text{wt}\%$
	mesh	wt%					
CP	20~42	12.5	4.02	15.9	0.18	0.019	1.02
	42~70	22.1					
	70~100	24.8					
	100~200	30.5					
	-200	10.1					
FP	-100	100	2.94	29.2	0.17	0.028	1.03

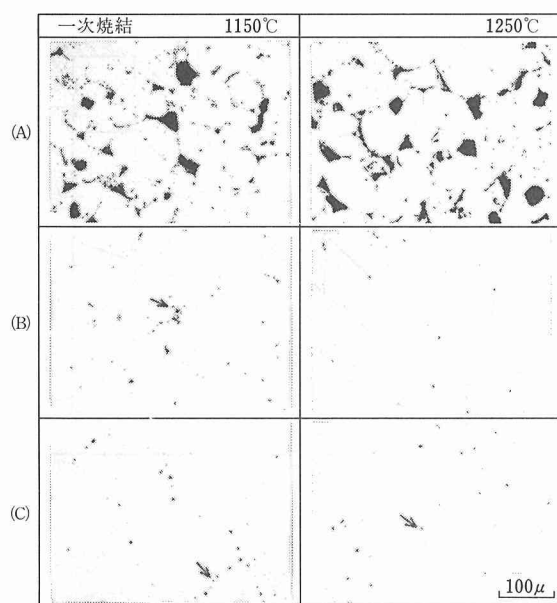


写真5 1%Cr鋼のプレホーム（A）、鍛造後（B：鍛造条件：1370K、882MPa）及び二次焼結後（C：焼結条件：1520K、1.8ks）の試料断面写真（図中←印は空隙及び非金属介在物の集団）

3. 2. 2. 実験結果

鍛造加熱温度1170Kの場合には、圧縮性のよいCPがFPより高密度となった。1370Kと高温になると、鍛造特性は鉄-炭素系¹⁴⁾とかわらない。強さ試験に供した試料は1370K、882MPa以上で密度7.80~7.83Mg/m³に鍛造したものである。

(1) 組織及び酸素量

写真5はCPのプレホーム、鍛造後及び二次焼結後の試料断面写真を示す。プレホームには原料粉粒子間の粗大な空隙と粒子表層多孔質部に相当する微細な空隙があり、ここには非金属介在物が含まれ、これらは一次焼結温度が高いほど数少なくなる。鍛造後の試料にも空隙と非金属介在物は観察され、一部が写真の矢印で示すような集団を形成する。この集団は原料粉粒子の多孔質表層が残存したもので一次焼結温度が高いほど少ない。二次焼結後の試料にも空隙及び非金属介在物はみられ、これら試料中の分布は鍛造したままの状態を保つ。しかし形状は鍛造したままでは角張ったものが多く、二次焼結を高温長時間行うと球形となる（写真8参照）。FPの場合も空隙及び非金属介在物は残存し、二次焼結によって球状化するがCPにみられるような空隙集団はなく、これらは試料中にほぼ均一に

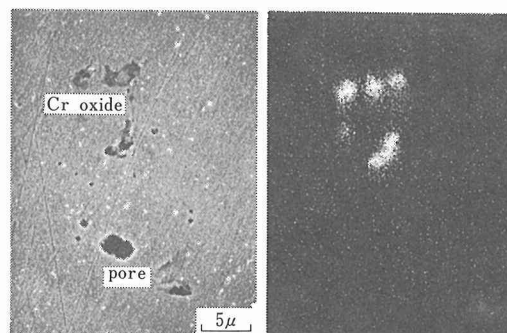


写真6 1%Cr鋼焼結鍛造材のEPMA写真（一次焼結：1520K、3.6ks、二次焼結：1520K、1.8ks）

分散している。なお試料中の非金属介在物の多くがCrの酸化物であった。写真6にCPのEPMA分析結果を示す。

焼結鍛造後の試料はどれもフェライトとパーライトの混合組織を示す。結晶粒度はどの場合も混粒で、JIS規格による粒度番号（平均）は6.5~7の範囲である。

図18はプレホームの酸素量を示す。CPの酸素量は1520K以上で50~60ppmである。これら酸素量は鍛造後も変わらず（試料表面より2mm以内の部分进行分析した平均値）、また二次焼結によっても数ppm低下するに過ぎない。

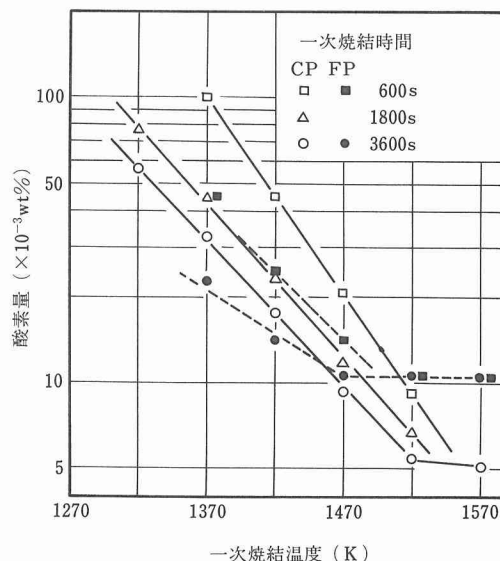


図18 プレホームの酸素量と一次焼結条件との関係

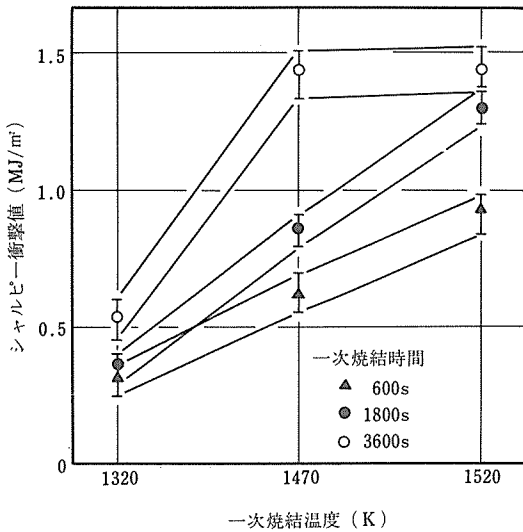


図19 1%Cr鋼焼結鍛造材のシャルピー衝撃値におよぼす一次焼結温度、保持時間の影響（二次焼結：1520K、1.8ks）

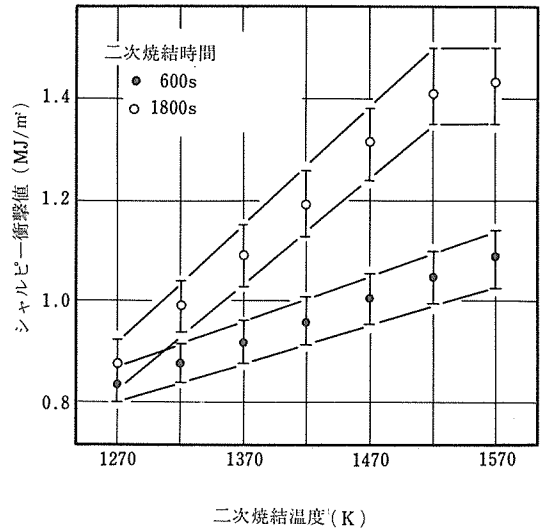


図21 1%Cr鋼焼結鍛造材のシャルピー衝撃値におよぼす二次焼結温度、保持時間の影響（一次焼結：1520K、3.6ks）

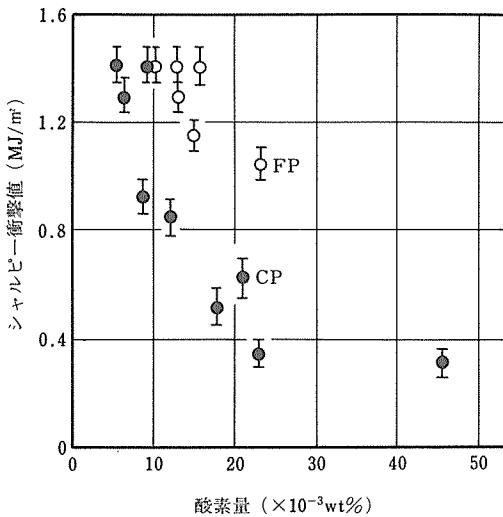


図20 1%Cr鋼焼結鍛造材のシャルピー衝撃値と酸素量との関係（二次焼結：1520K、1.8ks）

(2) 衝撃値

図19にCPの衝撃値におよぼす一次焼結温度、時間の影響を示す。二次焼結は1520K、1.8ksに一定した。衝撃値は一次焼結温度、時間とともに上昇し、時間3.6ks、温度1470K以上で1.3~1.47MJ/m²の範囲に達する。

図20に衝撃値と酸素量との関係を示す。図にみるように同一試料については酸素量が高いと衝撃値も概して低いが、CPとFPを比較すると酸素量が同等でも衝撃値は大幅に異なる。

二次焼結を省けば（焼ならし）衝撃値は低い。たとえば1520K、3.6ks一次焼結し、鍛造後焼ならしした場合の衝撃値は0.78~0.88MJ/m²（CP）、それより低温または短時間焼結では更に低い値を示す。二次焼結の影響は図21にみるように大きい。衝撃値は高温、長時間保持になるほど上昇し、1.8ks、1520K以上で1.3~1.47MJ/m²に達する。この値は焼ならし試料の約1.7倍である。FPの場合もこのような傾向は全く同様である。

一方引張強さには一次、二次焼結の温度依存性はほとんどみられない。表3に引張試験結果と硬さを示す。

3. 2. 3. 考 察

(1) 空隙の Mean Free Path と衝撃値の関係

顕微鏡写真より測定した空隙（ここでは非金属介在物も含めた総称である）のM.F.P.をパラメータとするとCPの分布状態は図22のようになる。M.F.P.約2μmと10μmにそれぞれピークを持つ分布を示し、一次焼結条件によって2μm側のピークが変動する。この2μm側のピークは写真5の矢印で示すような空隙集団に属し、図中7μm以下に対応するとみられる。

表3 1%Cr 鋼焼結鍛造材の引張試験結果と硬さ

	処 理 方 法	引張強さ MPa	降伏強さ MPa	伸 び %	硬 さ H_{RC}
CP	二 次 焼 結	840~850	730~760	22~26	21~26
	焼ならし試料	"	730~740	20~24	"
FP	二 次 焼 結	"	730~760	25~27	"
	焼ならし試料	"	730~740	24~26	"

(一次焼結：1520 K, 3.6ks, 二次焼結：1520 K, 1.8ks, 焼ならし：1120 K, 1.8ks)

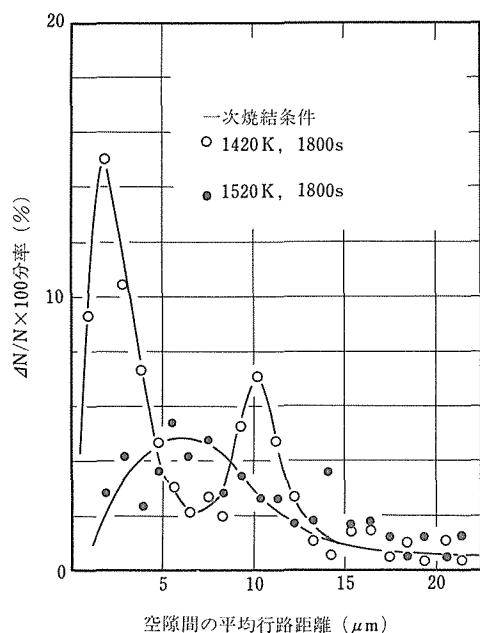


図22 1%Cr 鋼焼結鍛造材中の空隙及び非金属介在物間の平均行路距離 (二次焼結：1520 K, 1.8ks)

M. F. P. $< 7 \mu\text{m}$ の分率と衝撃値との関係は図23のようになり、相関性は有意である。すなわち CP の衝撃特性は空隙の分布状態にも関係すると考えられる。FP では上記のような関係は明らかでない。理由は、FP の原料粉は微粉で粒子表層が多孔質でなく、焼結鍛造後の空隙はほぼ均一に分布し、一次焼結条件が異なっても分布に大きな差がないからである。したがって衝撃値におよぼす空隙分布の影響は小さく、また同一酸素量で CP と比較した場合、分布が均一でない CP の方が低くなったと考えられる(図20参照)。

(2) 空隙形状と衝撃値の関係

焼ならし試料 (a) と 1520 K 二次焼結した試料 (b) の破面写真を写真7に示す (CP)。両者とも酸素量は 50

~60ppm である。a) では原料粉粒子の概形が認められ、また部分的 (ネック部) に非金属介在物及び空隙を核としたディンプル破面を示す。このようにネック部周辺にディンプルがないことは、プレホーム中の空隙が、鍛造によって圧着された元空隙部 (写真7, a) B部) が存在し、この部分の結合は弱いとみられる。更に写真8, a)にみられるように鋭い角を持った空隙が残存している。したがってこの材料の衝撃値は低い。これに対して b) では原料粉粒子の概形は認めがたく、また全面にわたりディンプル破面を示す。このことは二次焼結によって空隙圧着部の金属結合を十分にし、かつ空隙が球形 (写真8, b)参照) となる。この材料に外力が作用した場合、き裂の成長、合体には高い負荷応力が必要で、高い伝播エネルギーで破壊すると考えられる。したがってこの材料の衝撃値は高い。FP においても同様なことが言える。

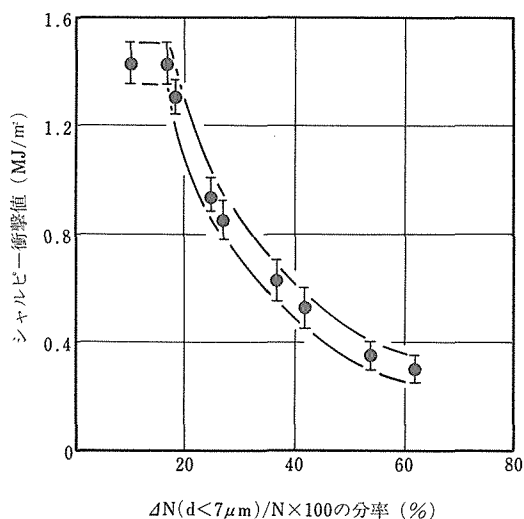


図23 1%Cr 鋼焼結鍛造材のシャルピー衝撃値との関係 (二次焼結：1520 K, 1.8ks)

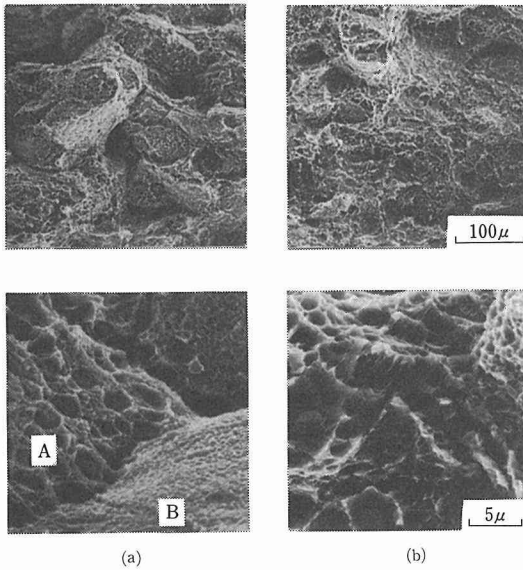


写真7 1%Cr鋼焼結鍛造材のシャルピー衝撃試験後のSEM破面写真 a)：衝撃値 -0.78MJ/m^2 （焼ならし試料），b)：衝撃値 -1.37MJ/m^2 （二次焼結，1520K，1.8ks）（写真中Aはネック部，Bは空隙圧着部）

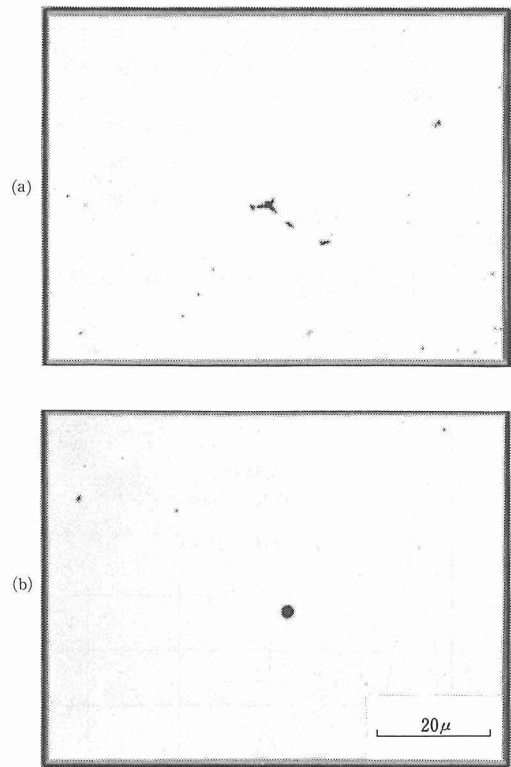


写真8 1%Cr鋼焼結鍛造材の鍛造後（a）と二次焼結後（b）：1520K，1.8ks）の断面顕微鏡写真

3. 2. 4. 小 括

含Cr低合金鋼焼結鍛造材の機械的性質に及ぼす一次，二次焼結条件の影響について調べた結果，次のことが明らかとなった。

1）一次焼結温度が高いほど材料の酸素量は低下し，かつCPの場合は空隙の分布（非金属介在物も含め）が均一になり，衝撃強さは高くなる。

2）二次焼結すると空隙圧着部の金属結合が十分となり，かつ空隙を球形にし，衝撃強さは更に高まる。

3）一次，二次焼結条件はCP，FPの引張強さならびに硬さにはほとんど影響をおよぼさなかった。

3. 3. アドミックス法による高Mn鋼の製造

3. 3. 1. 実験方法

実験に用いた粉末の諸性質を表4に示す。鉄粉は水噴霧であり，Mn添加には市販の電解Mn，低炭素フェロマンガ及び高炭素フェロマンガの粉碎粉を用いた。

これら粉末をMn13.0%，C1.18%または1.30%になるように配合し，ボールミル型混合機により1.8ks混合した。これら混合粉の名称並びに配合状況を表5に示した。

成形は油圧プレスで行った。潤滑剤としてステアリ

表4 使用粉末の諸性質

粉 末	成 分 / %						粒 度 (μm)/%				
	C	Si	Mn	P	S	Fe	$\begin{smallmatrix} -149 \\ +105 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -105 \\ +74 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -74 \\ +62 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -62 \\ +44 \end{smallmatrix}$	-44
鉄 粉	0.003	0.02	0.2	0.012	0.010	残	17.2	20.8	12.2	21.5	28.3
低炭素フェロマンガ粉	0.978	1.02	76.63	0.194	0.005	〃	—				100
高炭素フェロマンガ粉	6.67	0.10	73.65	0.141	0.008	〃	—				〃
電解マンガ粉砕粉	分 析 せ ず						—				〃
黒 鉛 粉	99.5<	—					1 ~ 50 μm				

表5 混合粉の名称並びに配合状況

混合粉名称	添 加 粉 / %					鉄 粉
	電解マンガ粉砕粉	低炭素フェロマンガ粉	高炭素フェロマンガ粉	黒 鉛 粉	ステアリン酸亜鉛	
EM	13.0	—	—	1.30	0.8	残
FM	—	17.0	—	1.13	〃	
FMC	—	—	17.7	0.12	〃	
EM*	13.0	—	—	1.18	—	
FM*	—	17.0	—	1.01	—	
FMC*	—	—	17.7	—	—	

* 焼結特性を調べる試料にのみ用いた。

ン酸亜鉛を加えたものについては、脱ろうしたのち焼結した。焼結は、表面脱炭防止のためにプロパンを0.3 vol %加えたボンベ水素（露点：233～238K）中で行った。

焼結材の高密度化には試作焼結鍛造装置を用いた。焼結材を1370 Kに加熱したアルゴン雰囲気炉に挿入し、240～300 s 保持したのち金型面に移し、平均圧力790～880 MPaで鍛造した。型面の潤滑には油性コロイダ

ルグラファイトを用いた。

試験に供した引張試験片はJSPM標準のものであり、衝撃試験片はJIS 4号試験片に準拠するものである。引張試験にはインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 $8.33 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ ($5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$)で試験を行った。衝撃試験には294J ($30 \text{ kgf} \cdot \text{m}$)のシャルピー試験機を用い、室温で行った。

3. 3. 2. 実験結果

(1) 混合粉の圧縮性及び混合圧粉体の強度

成形圧力と圧粉密度並びに圧粉体の抗折力との関係を各種混合粉について調べた結果を図24に示す。密度は、圧力の増加に伴い増加する。圧力の増加に伴う密度の増加の割合は高炭素フェロマンガ粉を配合したFMCが他のものに比べて大きく、高压側で密度差が大きくなる傾向を示すが、全体として粉末による密度の相違は少ないと言える。

抗折力は、圧力290 MPaでは粉末間でそれ程差はないが、390 MPaではかなりの相違が認められ、FMCが最も高い値を示す。FMCを390 MPaで成形した圧粉体の抗折力は5 MPaであり、この値はステアリン酸亜鉛を0.8%加えた噴霧鉄粉を290 MPaで成形した圧粉体の抗折力に匹敵し、健全であり、取扱上の不便はない。

(2) 焼結特性

図25に熱膨張計による圧粉体（390 MPaで成形）の昇温、恒温保持及び冷却時の寸法変化を示す。比較の標準として鉄圧粉体の寸法変化も併記した。混合圧粉体ではいずれの粉末においても970 Kまでは直線的な傾向で膨張する。この膨張は鉄圧粉体より大きく、しかも各混合粉体により異なることから、添加粉の膨張特性を示しているように思われる。970～1200 Kの範囲では、Mn、Cの一部がFe中に拡散し、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じ、収縮がおこるため膨張は一旦停滞する。EM*

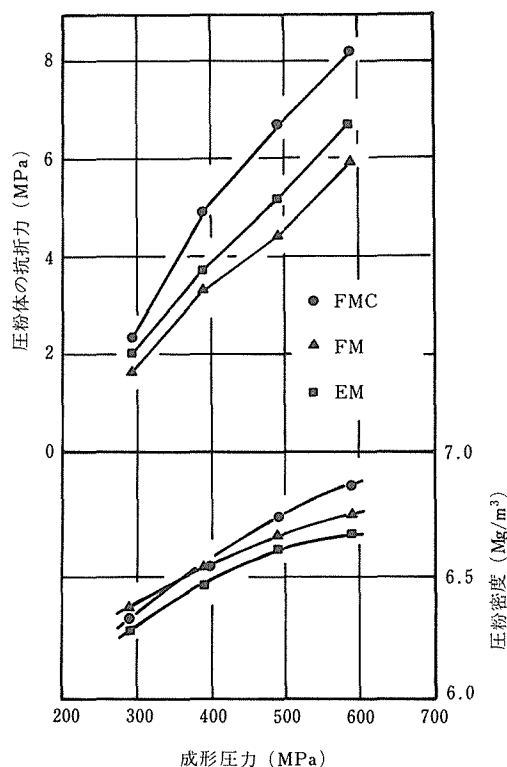


図24 成形圧力と混合圧粉体の密度及び抗折力との関係

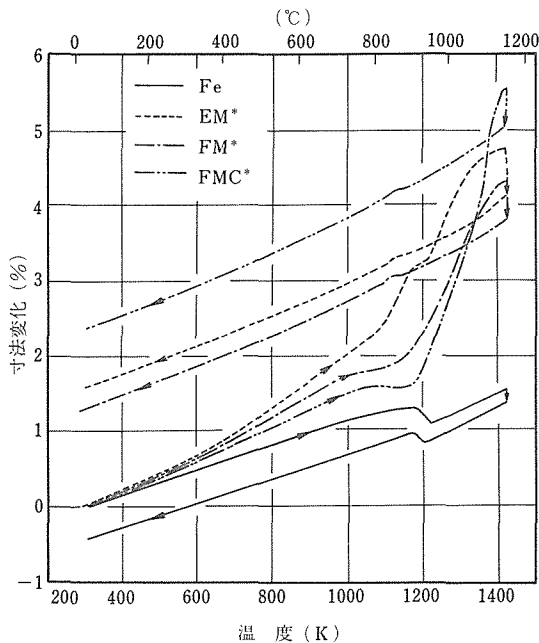


図25 混合圧粉体の焼結時の寸法変化

ではこの温度範囲における収縮が少ないこと、また1180 K付近にFeの $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が認められることから合金化は他のものに比べ遅いものと考えられる。1200~1320 Kの範囲ではいずれの混合圧粉体も大きな膨張を示す。この膨張はMnの優先拡散による空隙の発生及び圧粉体の骨格をなす鉄粉の膨張に基づくものである。1320~1420 Kの範囲では、EM*、FM*においては焼結による収縮のため大きな膨張はなくなるが、これとは対照的にFMC*では一層大きな膨張を示している。この異常膨張の原因を示差熱分析で調べた結果、高炭素フェロマンガンの融解による液相の発生に基づく膨張であることが判明した。

1420 Kに3.6ks保持すると、いずれの混合圧粉体においても焼結により0.5~0.6%の収縮がおり、冷却すると1120 K付近で γ 相より $(\text{FeMn})_3\text{C}$ 炭化物の析出による変曲点が認められる以外に目立った変化はなく、温度の低下に伴い直線的傾向で収縮する。いずれの混合圧粉体においてもこの過程で履歴として残る寸法変化は大きな膨張であり、特にFMC*が大きく2.4%に達する。

(3) 焼結材の酸素量及び炭素量

図26に焼結材の酸素量及び炭素量の分析値を示す。図からわかるように1420 Kで焼結したものの酸素量はFMCが最も少なく、次いでFM、EMの順となって

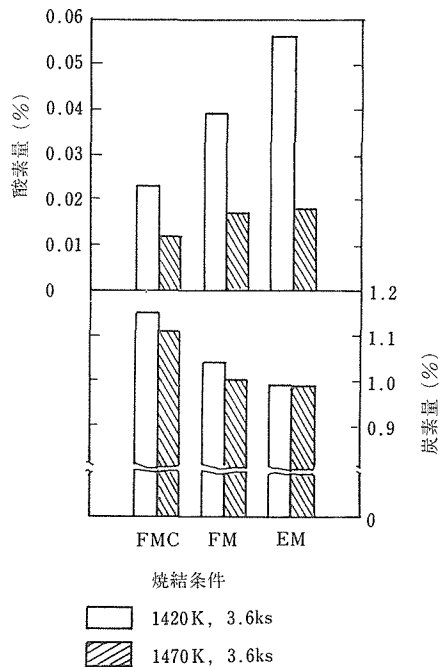


図26 焼結材の酸素量及び炭素量

おり粉末間に大きな相違が認められる。一方、1470 Kで焼結すると酸素量は低減し、1420 Kのような大きな相違はなくなる。

炭素量はいずれの焼結温度においてもFMCが多い。配合炭素量は1.30%であるから、いずれの混合圧粉体においても焼結中に脱炭があるもののFMCでは少なく、Cの制御が容易であることがわかる。

(4) 焼結材及び焼結鍛造材の機械的性質

図27に1420 Kで3.6hs焼結し、焼結後1320 Kに1.8ks保持したのち水焼入れした焼結材の引張強さ、伸びと密度の関係を示す。図から高炭素フェロマンガンを添加したFMCの引張強さ、伸びが他のものに比較し高いことがわかる。

鍛造材の機械的性質を図28に示す。実験に供した試験片は390 MPaで成形したのち脱ろう、焼結、鍛造を行い、そののち前記の焼結材と同様な熱処理を施したものであり、密度は $7.75 \sim 7.85 \text{ Mg m}^{-3}$ の範囲にある。これら結果を図27に示した引張強さ、伸びと比較すると、焼結鍛造による高密度化により機械的性質が著しく改善されることがわかる。いずれの焼結温度においてもFMCが優れており、とりわけ1420 Kの比較的低温で焼結した場合のFMCの機械的性質が他のものに比較し優れている。

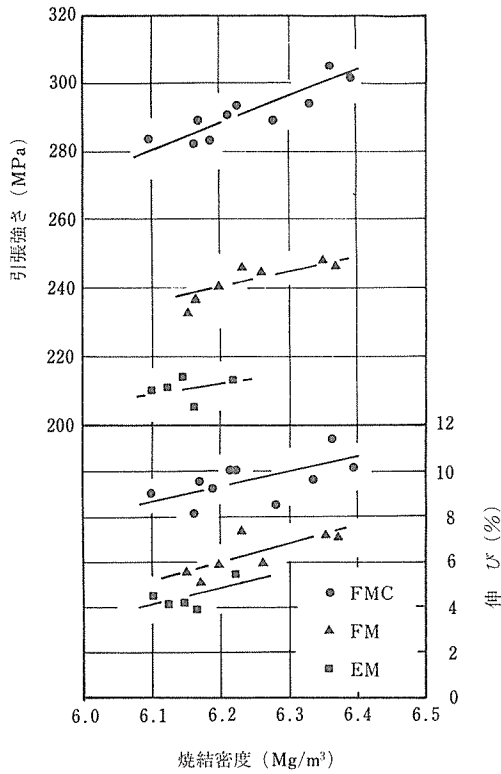


図27 焼結材の密度と引張強さ、伸びの関係

写真9は1420Kで3.6ks焼結した鍛造材の熱処理後の顕微鏡組織であるが、FMCのオーステナイト結晶粒が大きく、焼結が進行しており、微細な空隙が少ない。いずれの組織内にもマルテンサイトが存在し、FMCでは小さく、数も少ないがEMでは大きなものが多く存在している。EPMAによりこれら組織を調べた結果、Cは均一に拡散し、濃度はほぼ一定であるが、Mnの拡散は不十分であり、C1.15%のFMCではMnが6%以下になるとマルテンサイトが生成することがわかった。EMの組織内にマルテンサイト量が多いのは、EMではMnの拡散が不十分であり不均質であるためである。

3.3.3. 考察

圧粉体の抗折力試験から明らかなように、圧粉体の強度は、高炭素フェロマンガンを配合したFMCが最も高い。低炭素フェロマンガング粉及び高炭素フェロマンガング粉は合金粉であり、硬いためこれら粉末を多量に配合した圧粉体の強度は電解Mn粉を加えたEMより劣るものと予想したが、予想に反しFMCの強度がEMより高い。この理由は黒鉛粉の添加量と関連するものと思われる。すなわち、黒鉛粉を添加すると圧

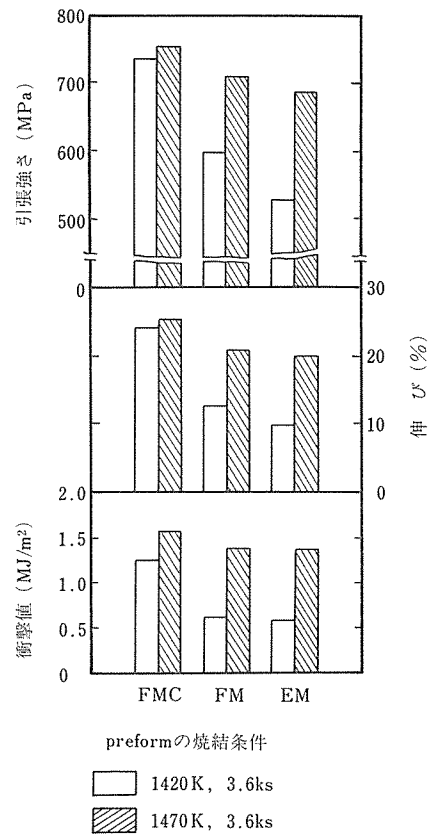


図28 鍛造材の機械的性質

粉体の強度が低下することは良く知られており、FMCでは黒鉛添加量が少ないため強度低下が少なかったものと解釈される。粉末冶金法で機械構成部品を製造する場合には、主として複雑形状部品を製造することになるが、この際に強度が充分でないと圧粉体に損傷を生じ、製造上、大きな問題となる。Fe-Mn-C合金粉を用いればより健全な圧粉体が得られるため有利である。

高炭素フェロマンガンを配合したFMCは焼結中に液相を生ずることが明らかになった。Fe-Mn-C系混合圧粉体においては、合金化の過程でMnの優先拡散による空隙の発生が顕著であり、これが消滅することなく合金相に残り、金属的接触面積を減少させるため合金化は時間とともに次第に減速される。液相の発生は金属的接触面積を増加するのに有効である。写真9に示したように、FMCで合金化が進展するのは、主としてこの液相の発生に起因している。

Mnを多量に含有する焼結合金の製造においては、焼

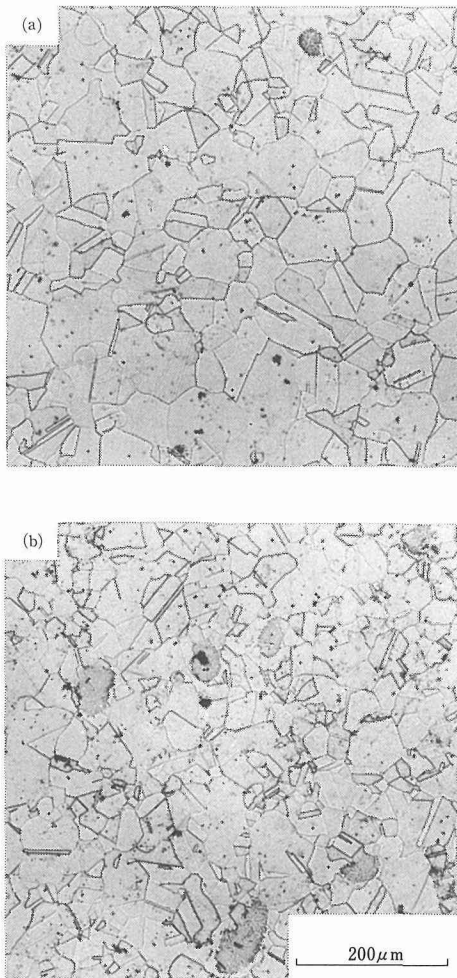


写真9 焼結鍛造材の顕微鏡組織（鉄粉粒度： $-149\mu\text{m}$ ，配合Mn量：13.0%，配合C量：1.30%）a：FMC，b：EM

結中にMnが酸化するため1470K以上の高温焼結が必要であるといわれている。現在、鉄系機械構成品の焼結に用いられている連続焼結炉は、メッシュベルトの耐熱性の観点からその常用温度が高々1420K程度である。したがってMnを多量に配合した合金の焼結には他の種の高温焼結炉が必要となり、量産性の面から問題が多いといわれている。しかしながら本研究から明らかのようにFe-Mn-C合金粉を用いることにより、1420K程度の温度の焼結により酸素量が少なく、機械的性質の優れた焼結高Mn鋼の製造が可能となる。

さらに、実験結果には示さなかったが、Fe-Mn-C合金粉を用いる利点として、焼結前後の質量変化が少ないことがあげられる。1420Kで3.6hs焼結した場合

の質量減少率はFMCが最も少なく、次いでFM，EMとなっており、それぞれ0.45，0.60，0.82%であった。焼結中の脱炭量を考え合せてもFMCの減少率が少ないと言え、炉内汚染の原因となる焼結時のMnの蒸発量が少ないと考えて良い。

粉末冶金製品は寸法精度が高いことを特長とするが、アドミックス法により得られる高Mn鋼は焼結による寸法変化が大きいため、広く実用されている焼結材料の焼結はだ寸法精度0.5～1.0%を付与することは、粒度 $-62\mu\text{m}$ の鉄粉を用いない限りにおいては、極めて困難である。しかしながら、さらに焼結鍛造により高密度化する場合には、上記のような高い寸法精度は必要としない。

3.3.4. 小 括

アドミックス法により焼結高Mn鋼を製造する場合のMnの供給源となる添加粉を選定するために電解Mn粉，Fe-Mn合金粉及びFe-Mn-C合金粉について検討した。その結果、焼結中に液相を生ずる組成のFe-Mn-C合金粉を用いることにより良好な結果が得られることがわかった。また、成形焼結のみの工程で得られる高Mn鋼は多孔質であり、機械的性質は溶製高Mn鋼に比べ極めて劣るが、引き続き鍛造，熱処理により著しく改善できることが明らかになった。

3.4. 焼結鍛造法により製造した高Mn鋼の機械的性質

3.4.1. 実験方法

実験に用いた鉄粉及び黒鉛粉は表1に示したものである。Mnの添加には表1の高炭素フェロマンガ粉を用いた。本研究では機械的性質に及ぼすCの影響を調べたが、この際高炭素フェロマンガンより由来するC量より少ないC量の鍛造材を作製する場合には高炭素フェロマンガ粉の一部にかえ低炭素フェロマンガ粉を用いた。

粉末の混合はボールミル型混合機により行い、混合に際し潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0.8%添加した。成形は390MPaで行った。その他、脱ろう，焼結，鍛造等は3.3.1項に示した方法と同様である。

3.4.2. 実験結果

(1) Mn量が機械的性質におよぼす影響

図29に preformの焼結条件をかえた場合のMn量と鍛造・熱処理（1320Kより水焼入れ）材の機械的性質の関係を示す。Cの配合量は1.30%であるが、鍛造・熱処理材の分析値は1.10～1.18%の範囲にある。引張強さ，伸びはMnの増加に伴い向上するが，Mn19%では逆に低下している。硬度はMnの増加とともに僅

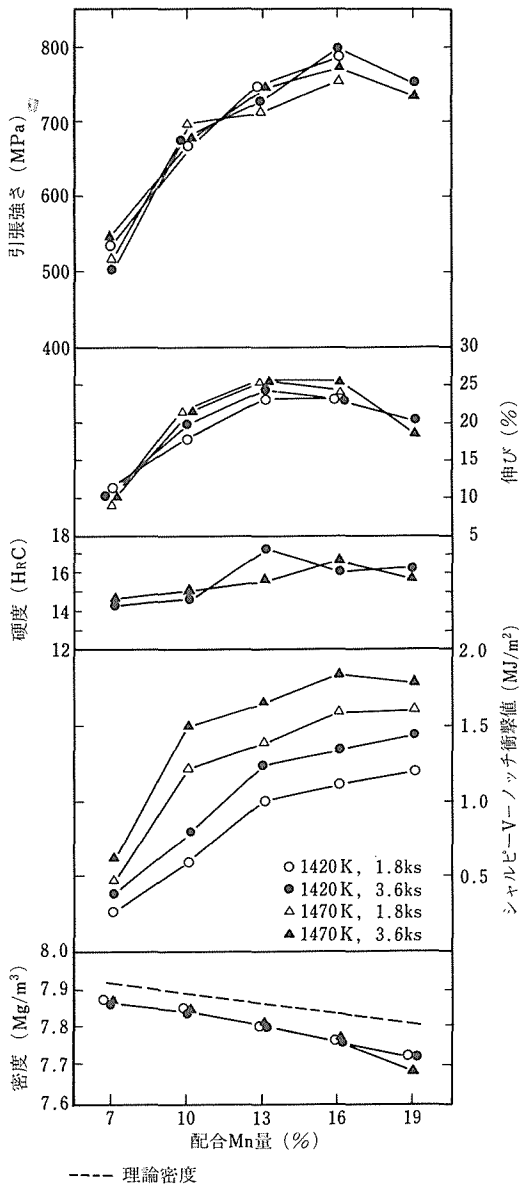


図29 焼結鍛造材の機械的性質におよぼす Mn 量の影響 (配合炭素量: 1.30%)

かではあるが増加し、16%でほぼ一定になる。引張強さ、伸び及び硬度にあたる焼結条件の影響は小さいと言える。衝撃値も Mn の増加とともに増加する。衝撃値は明らかに焼結条件に依存しており、温度が高いものほど、また時間が長いものほど高い値を示している。鍛造・熱処理材の密度は Mn 量の増加にしたがい直線的な傾向で減少しており、いずれの Mn 量にお

いても理論密度の98.5~99.5%の範囲内にある。

1420 K で 3.6ks 焼結したのち鍛造、熱処理を施したものについて組織を観察した結果、Mn 量の増加に伴ないマルテンサイト量が減少し、16.0%でほぼ均一なオーステナイト組織になることがわかった。

これら結果から、配合Mn量としては引張強さが最大に達する16%程度が適当であると考えられる。衝撃値の面からみれば16%以上でも良いが、効果は僅かなこと、また Mn 添加量が増加すれば圧粉体の強度が低下するのみならず、焼結時の膨張が大きくなるなどの問題が生ずるため配合量は多くしない方が良い。

(2) 炭素量が機械的性質におよぼす影響

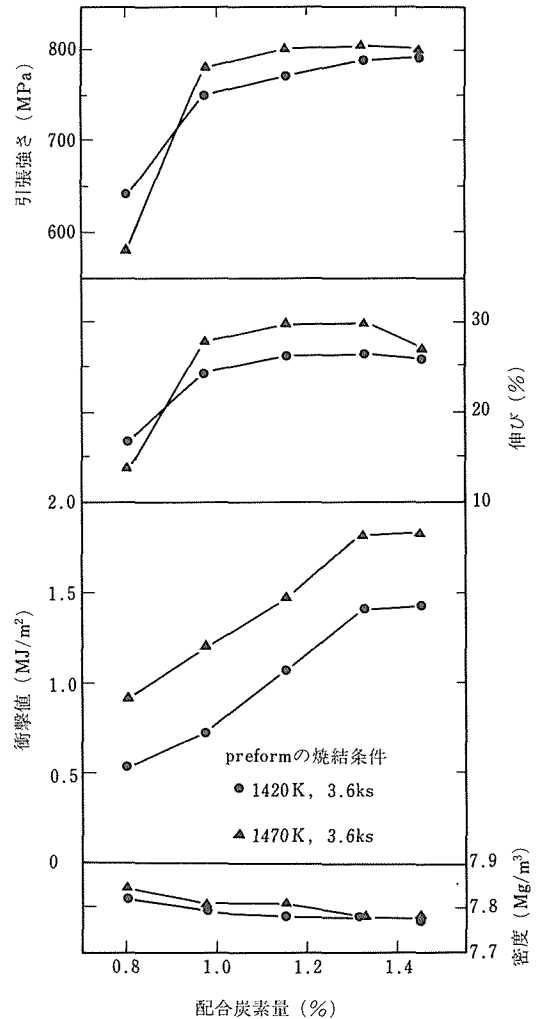


図30 焼結鍛造材の機械的性質におよぼす炭素量の影響 (配合 Mn 量: 16.0%)

図30は配合 Mn 量が16.0%の場合のC量と鍛造・熱処理（1320 Kより水焼入れ）材の機械的性質との関係を示したものである。図からわかるように引張強さ、伸びは配合Cが0.97%以上ではほぼ一定の値を示すが、0.80%では大幅に低下している。衝撃値はCの増加に伴い向上するが、1.32%以上で一定になる。本実験に用いた高炭素フェロマンガ粉（Mn：73.65%，C：6.67%）をMn換算で16.0%になるように配合すれば、Cは必然的に1.45%になるが、これだけで十分であり、他の添加粉を用いてC量を調整する必要はない。

(3) 鉄粉の粒度が機械的性質におよぼす影響

図31に配合 Mn，C がそれぞれ16.0%，1.45%の鍛造・熱処理材の機械的性質と使用鉄粉の粒度の関係を示す。引張強さ、伸び、衝撃値共に使用鉄粉の粒度が微細になるに伴い、向上しており、特に衝撃値の向上が大きい。

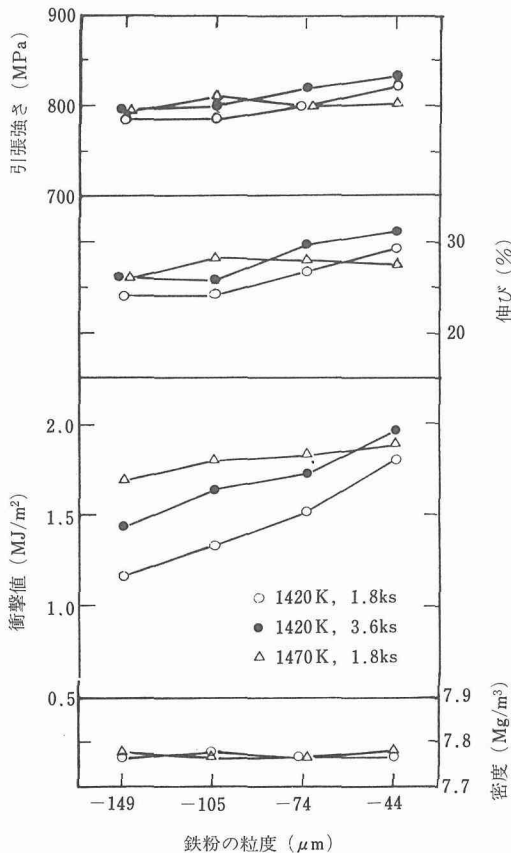


図31 焼結鍛造材の機械的性質におよぼす鉄粉の粒度の影響
(配合 Mn 量：16.0%，配合 C 量：1.45%)

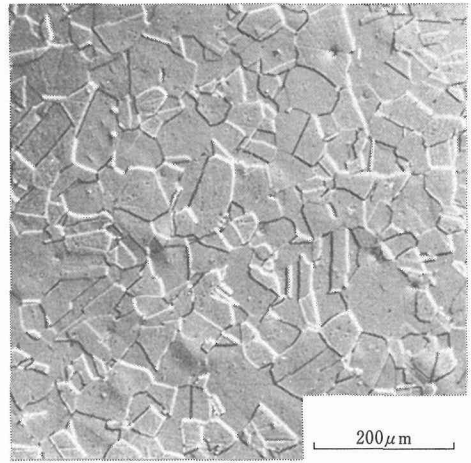


写真10 焼結鍛造材の顕微鏡組織（鉄粉粒度：-105 μm，配合 Mn 量：13.0%，配合 C 量：1.30%）

写真10は、鉄粉の粒度 -105 μm（150 mesh 以下）の 13% Mn を 1420 K で 3.6hs 焼結したのち鍛造，熱処理を行ったものの顕微鏡組織である。粒度 -149 μm（100 mesh 以下）ではマルテンサイトが観察されたが、本組織は均一なオーステナイト組織になっており、強磁性を示すマルテンサイトが存在しないことから、これは非磁性鋼として優れた性質を示すものと考えられる。

3.4.3. 考 察

本研究においては焼結材の高密度化の手段として焼結鍛造法を用いたが、鍛造は容易であり、機械的性質も著しく改善できることから、本方法は高密度化の手段として極めて有効である。

実験結果から明らかなように、広く使用されている粒度（-149 μm）の鉄粉に安価な高炭素フェロマンガ粉を Mn 換算で16%になるように配合し、成形後、プロパンを0.3 vol%加えたボンベ水素中、1420 K で 3.6ks 焼結したのち鍛造，熱処理を行えば引張強さ 800 MPa，伸び 26%，衝撃値 1.4 MJm^{-2} 程度の機械的性質を有する焼結鍛造材が得られる。鉄粉の粒度がさらに細くなるとこれら性質は改善され、-44 μm では引張強さ，伸び，衝撃値はそれぞれ 800 MPa，30%， 2.0 MJm^{-2} となる。さらに表面多孔質層を研削により取り除くと、これら性質は一層改善され、-149 μm の鉄粉においても引張強さは 830～850 MPa となり、伸びは 30～33%に達する。これらを広く使用されている標準的組成の溶製高 Mn 鋼¹⁵⁾のそれに比較してみると、衝撃値は上記文献の試験方法が異なるため比較できなかったが、鍛造後圧延などの鍛錬ののち熱処

理を行ったものの引張強さは930~1040MPa, 伸びは40~60%の範囲にあり, これら性質にはおよばないが, 鑄造・熱処理材のそれは710~1030MPa, 30~65%の範囲にあり, 焼結鍛造・熱処理材の強度は鑄造・熱処理材の強度に近づいていると言える。

3. 4. 4. 小 括

焼結鍛造法により高密度高 Mn 鋼を作製するとともに, その機械的性質におよぼす Mn, C 量の影響並びに使用鉄粉の粒度の影響を調べた。その結果, 配合 Mn 量としては16%程度が適当であり, C 量としては, 上限は不明であるが, 1.3%以上添加するのが望ましいことがわかった。また, 鉄粉の粒度は機械的性質, とりわけ衝撃特性に影響するのみならず, 組織にも大きな影響をあたえる。Mn16.0%, C1.45%を配合した Fe-Mn-C 系混合圧粉体を1420 K で3.6ks 焼結後, 鍛造, 熱処理すれば, 広く使用されている鑄造・熱処理材に近い機械的性質を有する焼結鍛造材が得られることが明らかにになった。

参 考 文 献

- 1) 内藤逸策: 粉体および粉末冶金, 7 (1960), 26.
- 2) 森岡恭昭, 渡辺尙尚, 若林章治: 粉体および粉末冶金, 11 (1964), 175.
- 3) 森岡恭昭, 渡辺尙尚, 若林章治: 粉体および粉末冶金, 11 (1964), 291.
- 4) 森岡恭昭, 渡辺尙尚, 若林章治: 粉末および粉末冶金, 13 (1966), 128.
- 5) 森岡恭昭, 渡辺尙尚, 若林章治: 粉体および粉末冶金, 13 (1966), 136.
- 6) 森岡恭昭, 渡辺尙尚, 若林章治: 粉体および粉末冶金, 13 (1966), 275.
- 7) 田村皖司, 鰐川周治: 粉体および粉末冶金, 15 (1968), 302.
- 8) 田村皖司, 武田 徹: 粉体および粉末冶金, 11 (1964), 192.
- 9) R. M. Pillar, W. J. Bratina and J. T. McGrath: Modern Development in Powder Metallurgy, 7 (1973), 51.
- 10) P. Lindskog and Sven-Erik Grek: Modern Development in Powder Metallurgy, 7 (1973), 285.
- 11) G. Bockstiegel and C-A. Blände: Powder Met. Int., 8 (1976), 155.
- 12) G. T. Brown: Metals Technology, 3 (1976), 229.
- 13) G. Bockstiegel and U. Björk: Powder Met., 17 (1974), 126.
- 14) H. F. Fischmeister, B. Aren and K. E. Eastering: Powder Met., 14 (1971), 144.
- 15) H. S. Avery "Metals Handbook" American Society for Metals, vol. 1 (1961), 834.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 含 Cr 低合金鋼粉の焼結鍛造特性, 鰐川周治, 武田 徹, 粉体粉末冶金協会第39回講演大会, 52. 5.
- 2) 銅粉性状におよぼす噴霧雰囲気の影響, 武田 徹, 皆川和己, 粉体粉末冶金協会第40回講演大会, 52. 11.
- 3) 焼結鍛造法による Mn 鋼の製造ならびに機械的性質, 村松祐治, 武田 徹, 粉体粉末冶金協会第40回講演大会, 52. 11.
- 4) 噴霧法による含黒鉛銅粉の製造, 武田 徹, 鰐川周治, 皆川和己, 粉体粉末冶金協会第42回講演大会, 53. 10.
- 5) 焼結鍛造法による高 Mn 鋼の製造ならびに機械的性質, 村松祐治, 武田 徹, 粉体粉末冶金協会第42回講演大会, 53. 10.
- 6) ステンレス鋼/低合金鋼系積層圧粉体の焼結条件, 武田 徹, 皆川和己, 鰐川周治, 粉体粉末冶金協会第43回講演大会 54. 4.
- 7) 鉄及び鉄-銅粉性状におよぼす噴霧還元条件の影響, 武田 徹, 皆川和己, 粉体粉末冶金協会第44回講演会, 54. 11.
- 8) 粉末冶金法による高 Mn 鋼の製造, 村松祐治, 日本金属学会第85回大会, 54. 10.

(誌上)

- 1) 銅粉性状におよぼす水噴霧雰囲気の影響, 武田 徹, 皆川和己, 粉体および粉末冶金, 26 (1978), 213.
- 2) 含 Cr 低合金鋼粉性質におよぼす粒子表層多孔質化の影響, 鰐川周治, 武田 徹, 粉体および粉末冶金, 26 (1979), 289.
- 3) 含 Cr 低合金鋼粉焼結鍛造材の機械的性質におよぼす焼結条件の影響, 鰐川周治, 武田 徹, 粉体および粉末冶金, 27 (1980), 240.
- 4) 焼結法による高 Mn 鋼の製造, 村松祐治, 日本金属学会誌, 44 (1980), 1341.
- 5) 焼結鍛造法により製造した高 Mn 鋼の機械的性質, 村松祐治, 日本金属学会誌, 44 (1980), 1350.

(特許)

- 1) 焼結鍛造用含 Cr 低合金鋼粉及びその製造法, 武田 徹, 村松祐治, 鰐川周治, 特許第1034534号, 昭和56年2月20日
- 2) 焼結高 Mn 鋼の製造法, 村松祐治, 特許出願番号 昭54-015514.