

# 粉末焼結高純度クロム板の 溶接技術の開発

松田福久・中田一博・堀井正明・本田 昭・榑 孝

1991年7月

# 粉末焼結高純度クロム板の 溶接技術の開発



松田 福久\*・中田 一博\*・堀井 正明\*\*・本田 昭\*\*・榊 孝\*\*\*

## 1 はじめに

クロムは高融点で、かつ耐高温酸化性・耐食性に優れており、このためきびしい使用環境下での耐熱構造材料や耐食構造材料として注目されているが、これまでのクロムは室温でも非常に脆い性質を示すため、板を作ることが困難でありかつ、溶接が不可能という問題があった。

しかし、近年になって、クロム原料粉末の高純度化技術や粉末焼結 (PM) 法を用いたクロム材の製造技術の発達により、室温脆性が改善され、各種加工品 (棒・線・管) の製造が可能となった。さらにクロム材の融接も可能となり、これに伴い高純度クロム材の加工材およ

び構造材としての実用化が開始された。

本稿では、可能となったクロム材の融接について実用的な観点より、溶接方法として電子ビームおよび溶接方法を取り上げ、その溶接性について述べてみたい。

## 2 高純度PM-Crの特性

### 2.1 化学成分

表1に当社(東ソー, 山形工場)で製造しているUltra-high-purity Gradeの高純度金属クロム (PM-Cr) の化学成分と、比較材として現在最高純度といわれているヨウ素法クロムおよびステンレス鋼あるいはニッケル基

表1 高純度PM-Crおよび各種Crの化学成分

クロム材	化 学 成 分 (wt%)										
	Cr	Fe	Si	Al	Cu	Mg	O	N	H	C	S
PM-Cr	99.96	0.005	0.002	0.0025	0.002	<0.0005	0.01	0.001	<0.0005	0.004	0.0005
ヨウ素法 クロム	99.99	<0.001	<0.001	—	0.001	0.001	0.005	0.005	0.0009	0.001	0.0003
電解金属 クロム	>99.2	<0.2	<0.01	<0.005	<0.005	<0.001	<0.55	<0.03	<0.008	<0.02	<0.03

表2 高純度PM-Crと他金属の物理的特性の比較

金 属	結晶構造	融点(°C)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	熱伝導度(W/mK) (400°C)	熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /°C)
PM-Cr	bcc	1920	7.20	87.3	6.5~8.5
Ni	fcc	1455	8.90	80.1	13.3
Fe	bcc/fcc	1534	7.87	69.4	11.7
Co	fcc	1494	8.9	84.8	14~16
Ti	hcp	1660	4.507	20.4	8.2
Zr	hcp	1852	6.52	21.6	5.7~6.2
Nb	bcc	2477	8.57	55.2	8.9
Ta	bcc	2985	16.69	57.8	6.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex	2054	3.965	26.4	8.0
ジルコニア	mn	2677	5.85	—	—
SiO <sub>2</sub>	ガラス	1500(軟化点)	2.15	1.51	0.54

\* マツダ フクヒサ・ナカタ カズヒロ/大阪大学 溶接工学  
研究所

\*\* ホリイ マサアキ・ホンダ アキラ/東ソー(株) 山形工場

\*\*\* サカキ タカシ/東ソー(株) 化学研究所

表3 高純度PM-Crおよび他の代表的な金属の各種環境下での耐食性の比較

材質	環境	HNO <sub>3</sub>	Aqua regia	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	NaOH	HCOOH	Oxalic Acid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Attack	Sulfuration	Oxidization
PM-Cr		○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
Fe-30Cr		△	×	×	×	△	×	△	×	×	×
Ti		○	△	×	×	×	△	×	×	×	×
Ti-0.2Pd		○	△	△	△	×	△	×	×	×	×
Ni		×	×	×	△	○	×	×	△	×	△
Zr		○	×	△	△	△	○	△	×	×	×
Ni alloy (Super alloy)		○	×	△	△	○	△	△	△	○	○
Ta		○	○	○	○	×	○	○	×	×	×

○：良好な耐食性 △：条件によっては使用可能 ×：使用不可能

表4 高純度PM-Cr板 (30mm t) とインコネル625 (焼鈍丸棒60φ) の機械的特性の比較

試料	試験温度 (°C)	引張り強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
PM-Cr	200	200-300	5-25
	500	200-500	8-40
	800	300-450	8-55
インコネル625	200	902	50
	500	921	44
	800	451	46

合金などの添加金属として用いられるクロム明ばん浴電解法クロム (電解金属クロム) をあわせて示す<sup>1),2)</sup>。

PM-Crは、加工上問題となる酸素、窒素、炭素および硫黄などのガス成分含有量はヨウ素法クロムと同程度までに低減されており、工業的に製造できる最高純度の金属クロムである。

## 2.2 物理的特性

表2は高純度PM-Crの各種物理的特性を他の金属として比較して示す<sup>2),3)</sup>。高純度PM-Crの特徴として、以下のことがあげられる。

- ① 高融点金属であり、その融点は1,920°Cである
- ② 密度、熱膨張係数は、鉄、ニッケル、コバルトなどに比べて小さい

- ③ 熱伝導度が他の金属と比較して大きい

以上のことから、耐熱材料、とくに熱伝導度が重要と

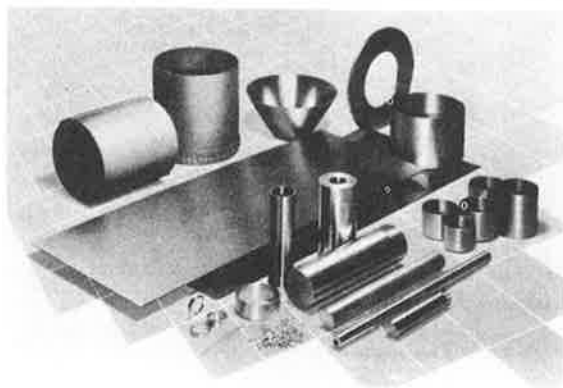


写真1 高純度PM-Cr加工材

なる熱交換器や温度測定用熱電対保護管材料としては有利な特性を持っている。

## 2.3 耐食性

表3は高純度PM-Crの各種環境下での耐食性を他の実用耐食材料と比較して示してある<sup>2)</sup>。PM-Crは各種環境下で優れた耐食性を持ち、とくに酸化性酸、濃厚アルカリ溶液、高温V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶融灰および高温O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>ガスに対してきわめて良好である。このような高純度PM-Crの耐食性は、表面に安定かつ緻密なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均一皮膜を迅速に形成するためである。

## 2.4 高純度PM-Crの機械的特性

表4に200°Cから800°Cの温度範囲で測定した高純度PM-Cr板 (3mm t) の高温引張り強度<sup>4)</sup>をインコネル625と比較して示す。

また、耐熱材料として重要な高温クリープ強度に関しては<sup>5)</sup>、ニッケル基超合金の Hastelloy X と比較して、低温側では同等、高温側では Hastelloy X よりも優れている。

## 3 高純度PM-Cr材の製造方法

高純度PM-Cr材の製造法<sup>2)</sup>を以下に簡単に説明する。すなわち、粗クロムを電気分解で精練した後、乾式の高温炉内でさらに高純度化する。後半の乾式精練では酸素、窒素、硫黄などのガス成分を除く。この2段階で精練した最終クロム製品の純度は99.96%以上のものを得る。

このようにして作製した高純度クロム粉末を粉末冶金法で成形体に加工する。普通の焼結法で成形するほか、とくに緻密化が必要なものについてはHIP (熱間静水圧圧縮) 処理で相対密度95%以上の成形品に加工する。

また、焼結品をさらに押し出しや圧延などの塑性加工して、写真1に示すような高純度金属クロム加工材が得られる。

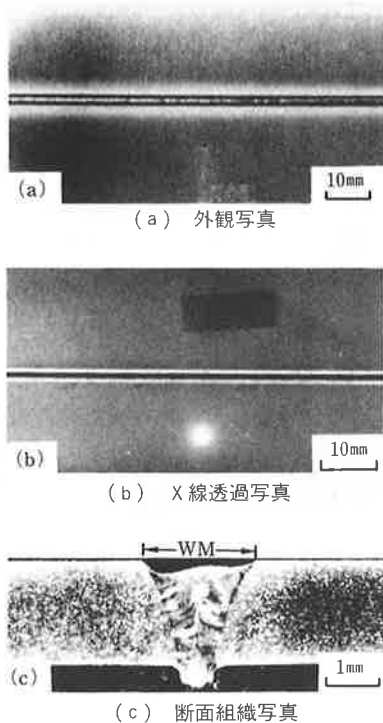


写真2 電子ビーム溶接部の外観およびそのX線透過写真と断面の組織写真

## 4 高純度PM-Crの溶接性

### 4.1 電子ビーム溶接

電子ビーム溶接は高真空中で行われるために、溶接雰囲気中からの汚染（とくに窒素，酸素吸収）がない。このため、窒素，酸素の吸収によってとくに脆化しやすいクロム材に対してはもっとも適した溶接法である。

写真2は板厚2mmの高純度PM-Cr板に電子ビームによるビード溶接を行った溶接部の外観およびそのX線透過写真と断面の組織写真を示す<sup>9)</sup>。同写真(b)に見られる穴は、熱電対による温度測定箇所である。

これまでの低純度クロム材は、溶接欠陥として割れ（低温割れ）およびブローホールが問題となったが、高純度のPM-Cr材を使用すれば、(b)のようにブローホールが発生しない。

また、割れに関しては、試料の延性-脆性遷移温度が常温付近にあるため、表5に示すように、板厚に対して適正な溶接条件で、しかも溶接前の予熱および溶接後の試料の冷却速度を十分に遅くするように注意して行えば、溶接部の割れ発生が防止できる。

写真3に電子ビーム溶接による代表的な継手例として、板厚2mmの高純度PM-Crパイプの円周および長手溶接例を示す（長手溶接継手サンプルは表面を塩酸エッチングした）。

表5 板厚2mmに対する電子ビーム溶接の適正溶接条件例

加速電圧(kV)	ビーム電流(mA)	溶接速度(m/min)	溶接雰囲気(Torr)	予熱温度(°C)
100	13.5	0.5	$1 \times 10^{-4}$	300

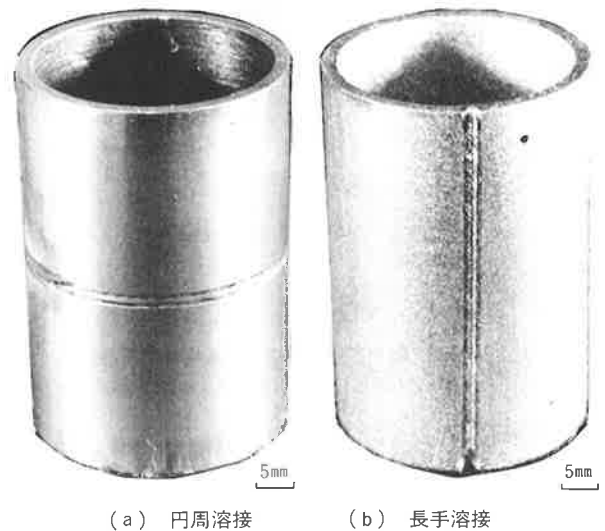


写真3 電子ビーム溶接法による高純度PM-Crパイプ（内径30mm，外径34mm）の円周および長手溶接

### 4.2 電子ビーム溶接法による異材接合

表6は板厚2mmの試料を用い、電子ビームの狙い位置を突合せライン上としたときの高純度PM-Cr板と異種金属板の接合性検討結果を示す（溶接条件は、表5と同じ条件）。

PM-Crと純金属系の場合、全率固溶体を作る鉄と金属間化合物を形成しない共晶系のニッケルおよび2相分離系の銅は融接可能であった。また、合金系では鉄系合金のステンレス鋼およびニッケル系合金のインコネルは融接可能であった。

一方、チタン，ジルコニウム，コバルト，アルミニウム，ハステロイ系は溶接金属に金属間化合物を形成し、

表6 電子ビーム溶接によるCrと異種金属の接合性検討結果

金属	異材接合性の結果
Ti	×
Zr	×
Fe	○
Co	×
Ni	○
Cu	○
Al	×
SUS304	○
SUS310S	○
SUS430	○
Inconel 600	○
Hastelloy.C	×
Hastelloy.X	×
Hastelloy.G	×

○：割れなし ×：割れあり



写真4 電子ビーム溶接による異材溶接継手例  
(PM-Cr/SUS430, 内径30mm, 板厚2mm)

これが硬くしかも脆いため、凝固後の冷却に伴って割れが発生してしまう。

写真4に異材溶接継手例として、高純度PM-CrパイプとSUS430パイプの円周溶接継手例を示す(板厚およびパイプ内径は各々2mmおよび30mm)。

### 4.3 ティグ溶接

電子ビーム溶接に比較して、簡便な溶接法であるティグ溶接法を用いても、適切な溶接施工条件を選定すれば健全なクロム溶接継手を得ることができる。

写真5は板厚2mmの高純度PM-Cr板にティグビード溶接を行った溶接部の外観およびその断面の組織写真を示す。電子ビーム溶接部同様、溶接部は割れおよびブローホールが認められない。しかし、写真2の電子ビーム

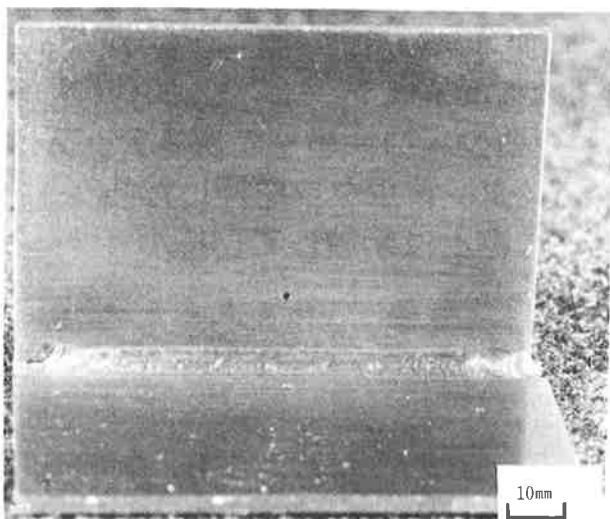
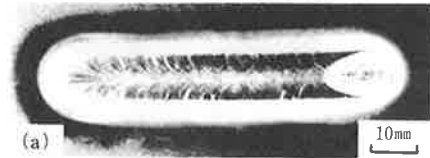


写真6 ティグ溶接による高純度PM-Cr板のすみ肉溶接例(板厚2mm)

表7 板厚2mmに対するティグ溶接の適正溶接条件例

溶接電流(A)	溶接速度(m/min)	溶接雰囲気	予熱温度(℃)	電極間距離(mm)
130	0.1	Ar	300	2



(a) 外観写真



(b) 断面組織写真

写真5 ティグ溶接部の外観およびその断面の組織写真

溶接部と比較すると、ビード幅および熱影響部の幅はいずれもかなり大きく、また溶接金属の組織は写真5(b)に見られるような粗大な柱状晶となり、熱影響部は母材部と比較して粗粒となる。

表7に、板厚2mmに対するティグ溶接の適正溶接条件例を示す。

溶接部の割れ発生防止のため、前述の電子ビーム溶接同様、予熱および溶接後の冷却速度を十分注意して行わなければならない。またティグ溶接の場合、雰囲気からの酸素および窒素の吸収による継手の脆化を防ぐため、チタンやジルコニウムの溶接施工と同様に、補助ノズルおよびバックシールドを十分行って、大気と完全にシールドして溶接しなければならない。

写真6には代表的なティグ溶接継手の例として、すみ肉溶接継手例を示す。

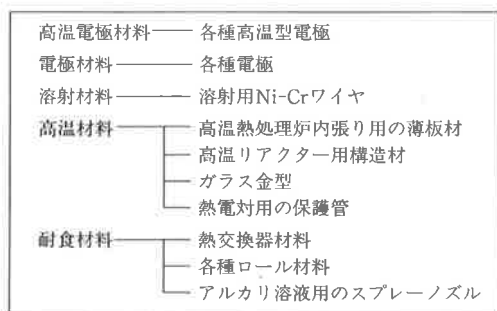
### 4.4 溶接上の問題点およびその対策

クロム材融接の溶接施工上の注意事項を以下に示す。

- ① 溶接部の割れ防止のため、予熱および溶接後の試料の冷却速度(十分に徐冷する)に十分注意を払って行わなければならない
- ② ティグ溶接の場合、大気からの汚染(窒素、酸素)による溶接金属脆化防止のため、大気と完全にシールドして溶接しなければならない
- ③ ブローホールは高純度PM-Cr材使用時は発生しないが、これより純度が低下するとブローホールが発生しやすくなる

なお、電子ビームおよびティグ溶接継手とも、溶接部の延性-脆性遷移温度(DBTT)は母材と同等かむしろそれよりも低温側に移行し、融接により溶接部がとく

図1 高純度PM-Cr材のおもな用途例



に脆化することはなかった。また、継手の引張り試験を行っても破断は母材破断であり、溶接継手は良好であった。

高純度PM-Cr材のおもな用途例を図1に示す。

## 5 おわりに

本稿は、高純度PM-Cr材の電子ビームおよびティグ

溶接性について述べてみた。高純度金属クロム材は、まだ実用化が開始され始めたばかりであり、溶接に関しても実機試験などの問題が残っており、今後さらに研究が必要であるが、純金属系最後の新素材として、高純度金属クロム材が各界で早く、そして広く利用されることを望む次第である。

### 参考文献

- 1) 宗宮重行編：クロム—資源と利用—，内田老鶴圃，(1985)，193.
- 2) 榊 孝：日本金属学会，高純度金属研究会，(1991年2月)
- 3) 清水要樹，榊 孝，加藤雅敏：東ソー研究報告，33，(1989)，149.
- 4) R.Eck, H.P.Martinz, T.Sakaki and M.Kato : Mat.Sci. and Eng., A120, (1989), 307.
- 5) 川末一弘，近藤義宏，行方二郎，榊 孝，本田昭：日本鉄鋼協会90秋期大会講演予稿集，(1990，9月)
- 6) 松田福久，中田一博，本田昭，榊 孝，堀井正明：日本金属学会90春期大会講演概要，(1990年4月)，466.