

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4919564号
(P4919564)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 19/05 (2006.01)**B 2 3 K** 9/18 (2006.01)**B 2 3 K** 25/00 (2006.01)**B 2 3 K** 35/30 (2006.01)**B 2 3 K** 103/02 (2006.01)

C 2 2 C 19/05 B

B 2 3 K 9/18 F

B 2 3 K 25/00 Z

B 2 3 K 35/30 A

B 2 3 K 35/30 3 2 O Q

請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-503027 (P2001-503027)
 (86) (22) 出願日 平成12年5月3日(2000.5.3)
 (65) 公表番号 特表2003-501557 (P2003-501557A)
 (43) 公表日 平成15年1月14日(2003.1.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/011855
 (87) 国際公開番号 W02000/076718
 (87) 国際公開日 平成12年12月21日(2000.12.21)
 審査請求日 平成18年1月30日(2006.1.30)
 審判番号 不服2010-10049 (P2010-10049/J1)
 審判請求日 平成22年5月12日(2010.5.12)
 (31) 優先権主張番号 09/328,602
 (32) 優先日 平成11年6月10日(1999.6.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591006405
 インコ、アロイス、インターナショナル
 インコーポレーテッド
 INCO ALLOYS INTERNA
 TIONAL INCORPORATED
 アメリカ合衆国ウェストバージニア州、ハ
 ンチントン、リバーサイド、ドライブ(番
 地なし)
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100122389
 弁理士 新井 栄一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶接に使用する溶接合金および物品、溶接物ならびに溶接物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱間割れ、冷間割れ、ルート割れおよび応力腐食割れに対する抵抗を有し、原子力発電で使用される装置の組立に用いる溶着物の製造に使用するためのニッケルクロム鉄合金であって、質量%で、27～31.5のクロム、7～11の鉄、0.005～0.05の炭素、0.30～0.95のマンガン、0.60～0.95のニオブウム、0.10～0.30のケイ素、0.01～0.35のチタン、0.01～0.25のアルミニウム、0.20未満の銅、1.0未満のタンゲステン、1.0未満のモリブデン、0.12未満のコバルト、0.10未満のタンタル、0.002～0.10のジルコニウム、0.01未満の硫黄、0.001～0.01のホウ素、0.02未満のリン、残余のニッケルおよび付随的な不純物で構成される上記合金。

【請求項 2】

請求項 1 に記載された合金からなり、線材、帯材、シース、棒材、粉末または電極である、溶接物の製造に使用するための物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、ニッケルクロム鉄溶接合金、溶接物の製造に使用するための該合金から作られた物品、ならびに溶接物および該溶接物の製造方法に関するものである。

【0002】

従来技術の簡単な説明

原子力発電に使用される装置を含めた、さまざまな溶接応用例において、溶接物はいろいろな割れ現象に対する抵抗を備えることが要求される。こうした割れには、応力腐食割れのみならず、熱間割れ、冷間割れおよびルート割れが含まれる。

【 0 0 0 3 】

商業用および軍事用の原子力発電は20世紀後半に登場するようになった。この期間中に、産業界では、14～15%のCrを含有する第一世代のNiCrFe合金が、30%のオーダーでより高濃度のCrを含有する合金に取って代わった。この変化は、核純水(nuclear pure water)中での応力腐食割れを、上記量のクロムを含有するこのタイプの合金で回避することが可能である、との発見に基づいていた。これらの合金は20～25年間にわたって使用されてきた。

10

【 0 0 0 4 】

原子力発電プラント内で大方の溶接および溶接部品を必要とする原子力発電装置での具体的な応用例は、核蒸気発生器(nuclear steam generator)の製造である。この蒸気発生装置は本質的には大きな管・シェル型熱交換器であり、原子炉一次冷却媒からの二次水から水蒸気を発生させるものである。この蒸気発生器の重要な構成部材は管板(tubesheet)である。それは、往々にして直径が15～20フィートで、板厚が1フィート以上もあり、そして通常は高力の低合金鋼から鍛造されるが、良好な成形性を有しかつ核純水中で応力腐食割れに抵抗できるNiCrFe合金で溶接被覆する必要がある。管板の寸法が原因で、溶着物は被覆中にかなりの残留応力を受ける。さらに、溶着金属オーバーレイは数千の蒸気発生細管を受け入れる場所にドリルで穴をあけた後に、再溶接可能でなければならない。ヘリウム漏れタイト溶接部を作るために、これらの管はオーバーレイ溶着物にシール溶接されなければならない。これらの溶接部は特別に高品質でなければならないし、30～50年の寿命を高い予測精度で提供しなければならない。さらに、オーバーレイ溶着物と溶接蒸気発生管はどちらも、割れに対する優れた抵抗性を備えなければならない。この要件は、「凝固割れ」とも呼ばれる熱間割れおよび応力腐食割れに対する抵抗に関して、既存の大部分の30%Cr溶接物により充足されている。

20

【 0 0 0 5 】

熱間割れ抵抗と応力腐食割れ抵抗に加えて、管と管板の溶接ではルート割れ抵抗が要求される。管-管板溶接は、管の周囲の溶着オーバーレイ材料のリングとともに管端部を融解して(溶加材を使用してまたは使用しないで)、管壁と管板の穴との空間をシールすることにより行なわれる。管と管板の接合の溶接交差部で、これらの溶接に割れが入る傾向がある。溶接部の根元(root)で発生する割れであるので、このタイプの割れは「ルート割れ」と言われる。既存の30%Cr溶接合金はルート割れに対する抵抗性が無い。

30

【 0 0 0 6 】

遭遇する可能性のある第3のタイプの割れは冷間割れであり、これは「延性ディップ割れ(ductility dip cracking)」としても知られている。この割れは溶接凝固が完了した後の凝固状態でのみ発生する。凝固後、低温での溶接合金の体積収縮の結果として、収縮応力が発達し始める。同時に、凝固が完了すると、数百度の温度期間にわたり延性が急速に回復し、続いて一時的な延性低下が急激に起こり、そして再びゆっくりとした延性の回復が室温に達するまで継続する。合金がこの鋭い延性低下を示す時に、冷却の残留応力が十分に大きければ、固体状態での割れが生じる可能性がある。これは、一般に用いられる温度で該応力に抵抗するのに十分な強度または延性を備えていない微細組織構造の部分から生じる。現在入手できる市販の30%Cr溶接合金は冷間割れに十分な抵抗力を備えていない。

40

【 0 0 0 7 】

発明の目的

本発明の目的は、熱間割れ、冷間割れ、ルート割れおよび応力腐食割れに対する抵抗に加えて、所望の強度と腐食抵抗を備えたニッケルクロム鉄溶接合金、ならびに該合金から作られる溶接物を提供することである。

本発明の更なる目的は、特に原子力発電で使用される装置の組立に使用するのに適したニッケルクロム鉄型の溶接合金を提供することである。

50

【 0 0 0 8 】

発明の概要

本発明によると、溶着物の製造に使用されるニッケルクロム鉄合金が提供される。この合金は、重量％で、約27～31.5のクロム、約7～11の鉄、約0.005～0.05の炭素、約1.0以下のマンガン（好ましくは0.30～0.95のマンガン）、約0.60～0.95のニオブウム、0.50未満のケイ素（好ましくは0.10～0.30のケイ素）、0.01～0.35のチタン、0.01～0.25のアルミニウム、0.20未満の銅、1.0未満のタングステン、1.0未満のモリブデン、0.12未満のコバルト、0.10未満のタンタル、約0.10以下のジルコニウム（好ましくは0.002～0.10のジルコニウム）、0.01未満の硫黄、約0.01以下のホウ素（好ましくは0.001～0.01のホウ素）、約0.02未満のリン、残余のニッケルおよび付随的な不純物で構成される。

10

【 0 0 0 9 】

前記合金は、クロムの含有量を考慮すると、十分な応力腐食割れ抵抗を示すと考えられる。合金の形態は溶着物、溶接用電極、溶着オーバーレイ、または合金基体を含む溶接物（例えば本発明合金のオーバーレイを有する鋼）の形でありうる。この合金は、サブマージアーク溶接またはエレクトロスラグ溶接により行われる溶接を含めた、溶着物の製造に使われるフラックス被覆電極の形の溶着物または溶接物を製造する方法において使用し得る。さらに、該合金は溶接物を製造するための物品として使用することができ、該物品は線材、帯材、板材、棒材、電極、予備合金粉、または元素粉の形態でありうる。

【 0 0 1 0 】

好適な実施形態の説明

20

本発明に従うNiCrFe溶接合金は、優れた応力腐食割れに対する抵抗に加えて適切な腐食抵抗を備えるのに十分なクロムを含むとともに、微量元素のみならず二次的化学成分のかなり厳格な制御がなされている。さらに、該合金は凝固割れ、ルート割れ、また再加熱条件下での冷間割れに抵抗しなければならない。

凝固割れに対する抵抗を付与するためには、合金はその合金成分元素に対して十分な可溶性をもち、かつ狭い液相線と固相線の温度範囲をもつべきである。同様に、低レベルの硫黄、リン、および他の低融点元素を低レベルで含有し、また合金中で低融点相を形成する元素を最小レベルで含有すべきである。

【 0 0 1 1 】

冷間割れに対する抵抗は粒界における高温強度と延性を増加することで制御される。これを達成するには、本発明の範囲に従ってニオブウムとジルコニウムとホウ素を注意深く組み合わせる。ニオブウムは、固体状態で粒界強度に寄与しながら二次相の形成を避けるように制限することが要求される。また、応力腐食割れに対する抵抗性のためにはニオブウムが必要とされる。ホウ素は粒界強度に寄与した熱間延性を改良するけれども、本発明に従うレベルよりも高レベルでは熱間割れ抵抗に有害である。ジルコニウムは粒界における固体状態強度と延性を改良し、また粒界における酸化抵抗を向上させる。本発明に従ったレベルよりも高レベルでは、ジルコニウムは熱間割れの原因となる。ホウ素とジルコニウムが本発明に従うよりも低レベルで存在する場合は、比較的低い冷間割れ抵抗となる。ホウ素単独の添加では、冷間割れ抵抗の改良が非常にわずかであるようだが、本発明に従ったレベルのジルコニウムと連携したホウ素は冷間割れを実質的に排除する。

30

40

【 0 0 1 2 】

本発明に従ってルート割れに対する抵抗を達成しうるけれども、溶接物製造設計者の制御を越えるような、溶接すべき物品間の隙間、清浄度および溶接中の相対運動などの接合条件が変化するので、保証はできない。本発明の合金には、所望の冶金学的特性を達成するために、制御されたニオブウム、ケイ素、ホウ素、ジルコニウムおよびマンガンを連携した低レベルのアルミニウムとチタンが要求される。こうした要求は熱間割れ、冷間割れおよび応力腐食割れに対する抵抗を最適に維持しながら充足させることが可能である。アルミニウムとチタンはルート割れ抵抗のために可能な限り低く維持すべきであるが、少量のチタンでも応力腐食割れ抵抗には有益である。ケイ素は0.50％以下に維持される場合はルート割れ抵抗にとって特に有害というわけではない。他の理由のためにケイ素を0.30％よ

50

り低くすることが好ましいため、これは許容レベルである。非常に低レベルの硫黄を作り出すAOD融解法の出現により、多量のマンガン添加は必要でない。実際、7%以上のマンガンレベルでは、1000 ° F以上の温度にさらした場合に冶金学的不安定性がもたらされる。過去においては、1%~5%のマンガン添加が熱間割れおよびルート割れの両方に抵抗するために必要であると考えられていた。本発明では、熱間割れ抵抗のためにマンガンを1.0%以下、好ましくは約0.80%に維持することが必要である。しかし同時に、他の成分との釣合いのため、マンガンは1.0%未満でルート割れを回避するのに十分である。

【 0 0 1 3 】

表1の合金はすべて、原子力発電に使用される装置の製造を含めた溶接用途に要求される強度と腐食抵抗を示す。表 1 に示した割れ試験の結果は、本発明によるNiCrFe溶接合金組成物がこのタイプの従来の合金よりも向上した割れ抵抗を付加的に提供することを実証している。これには、応力腐食割れ抵抗のみならず、熱間割れ抵抗、冷間割れ抵抗およびルート割れ抵抗が組合せて含まれる。

10

【 0 0 1 4 】

表 1 からわかるように、サンプル融解番号1124、1125および1127は全タイプの割れが無く、したがって本発明の範囲内の合金を構成する。これらの各サンプルは低ケイ素かつ要求される量のホウ素とジルコニウムを含有している。サンプル1128は、ホウ素とジルコニウムが本発明の範囲内であっても、許容できない高ケイ素含有量であるために、冷間割れとルート割れの両方を示した。

【 0 0 1 5 】

20

本発明の他の実施形態については、ここに開示した本発明の詳細な説明と実施を考察することで、当業者には明らかであろう。上記の説明および実施例は単なる例示として見なされるもので、本発明の真の範囲と精神は特許請求の範囲に示されるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 2 3 K 35/30 3 2 0 X

B 2 3 K 35/30 3 3 0 K

B 2 3 K 103:02

(74)代理人 100111741

弁理士 田中 夏夫

(72)発明者 カイザー, サミュエル, ディー.

アメリカ合衆国 2 8 6 4 5 ノースカロライナ州, レニア, スタークロス ロード 1 8 9 6

合議体

審判長 山田 靖

審判官 田中 則充

審判官 山本 一正

(56)参考文献 特開昭51-8137(JP, A)

特開昭50-44951(JP, A)

特開平1-132731(JP, A)

特開平9-3616(JP, A)

特開昭61-169192(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00-19/05