

金材技研 1977

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

バナジウム合金の高純度液体ナトリウム中の腐食

バナジウム合金は核断面積が小さい、高温機械的性質が良好、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて照射損傷が少ないなどの利点のため、液体金属冷却高速増殖炉の燃料被覆材として強い関心をもたれている。しかし、侵入型不純物元素との親和性が強く、微量の酸素を含む高純度液体ナトリウム中でも表面酸化物を生成してナトリウム中へ溶出したり、酸素を吸収して脆化したりする。

原子炉材料研究部では固溶強化型バナジウム合金として Nb, Cr, Mo を添加した 2 元合金を選定してその溶解加工性、高温機械的性質、溶接性などを検討し、その結果をもとに選定した 3 元合金のうちから 5 種類を選抜し、高温クリープ性を含む諸性質を調べて V-20%Nb-10%Mo および V-20%Nb-5%Cr 合金が比較的良好なことを明らかにした。

ナトリウム中の腐食は700℃において、ナトリウ

ム中酸素濃度約1.0 ppmおよび0.6 ppm以下で500時間浸せきして評価した。図にナトリウム浸せきによる見かけの重量変化 ΔW 、および ΔW から酸素の吸収に起因する重量増加 ΔW_o を引いた、ナトリウム中へ溶出した合金中の固体金属の近似値と考えられる値 $\Delta W - \Delta W_o$ を示す。V-20%Nb-10%Mo およびV-20%Nb-5%Crでは従来研究されてきたV-20%Tiに比べて酸素の吸収および固体金属の溶出量が著しく少ないこと、いずれの合金でもナトリウム中酸素濃度が小さいほど腐食しにくいことなどがわかった。しかし、V-20%Nb-10%Mo およびV-20%Nb-5%Crにおいても酸素の吸収による脆化が著しかった。ナトリウム純度の向上によって腐食の問題は解決するようにも考えられるが、酸素との親和性が弱いMoを合金元素として多量添加する方法、合金表面にMoを被覆する方法などを検討してナトリウム中の耐食性の向上を計っている。

合金組成	ナトリウム中酸素濃度 (ppm)
V-20%Nb-10%Mo	~1.0
	≤0.6
V-20%Nb-5%Cr	~1.0
	≤0.6
V-20%Ti	~1.0
	≤0.6

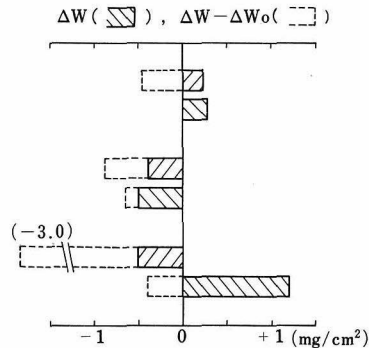


図 バナジウム合金のナトリウム浸せきによる ΔW および $\Delta W - \Delta W_o$ 値

フレイムレス原子吸光法による耐熱合金中の鉛およびビスマスの定量

ジェットエンジンや産業用のガスタービンの材料として多くの耐熱合金が利用されているが、これら耐熱合金中に存在する低融点不純物元素はその量が微量であっても、合金の伸び、クリーブ破断寿命などの機械的性質を劣化させることが知られている。従ってこれら微量不純物のチェックを行うために、その定量法を確立しておく必要がある。

金属化学研究部では感度の高い分析法として知られているグラファイトチューブを用いたフレイムレス原子吸光法により、複雑な組成のニッケル基、コバルト基耐熱合金中の微量の鉛およびビスマスを迅速に直接定量する方法を検討した。フレイムレス原子吸光法は、グラファイトチューブに試料溶液を滴下したのちチューブに電流を流し、加熱して溶液を乾燥、灰化し、さらに高温に加熱して当該元素を原子化し、この原子蒸気によってランプの光が吸収される割合を測定して定量を行う方法である。

実際試料としては多量の高融点金属を含むニッケル基耐熱合金のNBS 349, Inconel 738LC, コバルト基耐熱合金のWI52等を用い、硝酸とフッ酸で加熱分解した。フレイムレス原子吸光法では特に溶液の灰化、原子化温度の選択が精度、感度に大きな影響を及ぼす。即ち、灰化温度はバックグラウンド吸収を下げるため高温の方がよいが、温度が高すぎると定量以前に当該元素の一部が揮散してしまい分析値が低くなる。また原子化温度は高い方が一般に感度はよくなるが、高すぎるとグラファイトチューブの酸化消耗が激しくなり寿命が短くなるのでいずれの場合にも最適温度の選択が必要である。検討の結果、最適灰化温度は鉛では600℃、ビスマスでも600℃であった。また最適原子化温度として鉛では2400℃ビスマスでは2300℃を選んだ。耐熱合金の主成分であるニッケルとコバルトによる温度差は見られなかった。

ニッケルまたはコバルトをマトリックス元素として鉛とビスマスの溶液に加えたところ、鉛とビスマスの吸光度は増加しマトリックス効果が見られた。次に耐熱合金中に比較的多量に含まれているクロムは、ニッケルまたはコバルトをマトリッ

クスとする溶液に20wt%含まれていても鉛とビスマスの吸光度に影響しないことがわかった。また耐熱合金中に含まれている高融点金属等の影響についても検討したところ、ニッケルまたはコバルトをマトリックスとする溶液にアルミニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン等の金属が10wt%含まれていても、これらの金属は溶液中の鉛やビスマスの吸光度に影響しないことがわかった。そこでニッケルまたはコバルトマトリックスの濃度を耐熱合金溶液の全金属濃度と合わせ、鉛およびビスマスを段階的に加えた溶液を検量線溶液とする定量法を検討した。硝酸、フッ酸の量は少量の場合は鉛やビスマスの吸光度に影響しないので、耐熱合金分解を考慮して酸量を決定した。

ニッケル基、コバルト基耐熱合金についてニッケルまたはコバルトマトリックス溶液を検量線溶液として分析した結果を表に示す。各試料に鉛とビスマスを添加した場合としない場合について、繰り返し測定を10回行った場合の平均値(\bar{x})、標準偏差(σ)、変動係数(c.v.)を示した。本法による試料中の鉛の定量下限は0.05ppm、ビスマスでは0.1ppmであった。

以上のように、フレイムレス原子吸光法を用いてニッケル基、コバルト基耐熱合金中の微量の鉛とビスマスを迅速に直接定量する方法を確立した。

表 耐熱合金中の鉛とビスマスの定量

元素	合金	濃度 (ppm)		σ	c.v.(%)
		添加量	検出量(\bar{x})		
Pb	NBS 349	0	1.5 ₆	0.052	3.3
	NBS 349	5.0	6.0 ₈	0.16	2.6
	Inconel 738 LC	0	0.9 ₇	0.048	5.0
	Inconel 738 LC	5.0	5.4 ₅	0.14	2.6
Bi	NBS 349	0	<0.1	—	—
	NBS 349	5.0	4.8 ₂	0.11	2.4
	Inconel 738 LC	0	<0.1	—	—
	Inconel 738 LC	5.0	4.7 ₃	0.23	4.8
	WI 52	0	<0.1	—	—
	WI 52	5.0	5.2 ₇	0.15	2.8

鑄鉄のチル生成防止に及ぼす銑鉄接種の効果

一般に、鑄鉄には2.5~4.0%の炭素が含まれこの炭素は凝固時にセメントライト、いわゆるチル、あるいは黒鉛のいずれかの形態で結晶化する。鑄鉄では、特別な場合を除いてこのチルの生成は材質の面から好ましくない。しかも、このチルは凝固時の冷却速度が早い程生成しやすいという性質がある。そこで、無公害、省資源の鑄鉄の金型鑄造では、冷却速度はこれまでの砂型鑄造に比較して数倍速く、従来の技術ではチルの生成は阻止できない。そこでチルの発生しない金型鑄造技術の開発が必要とされてきた。

金属加工研究部では、この問題に対して溶解技術の改善という、従来試みられなかった方法で一つの解答を出すことに成功し、これに関する研究をおこなっている。

チル生成を防止する溶解技術の一つに接種処理があり、これは鑄込み直前の鑄鉄溶湯中に黒鉛核の生成を助長する合金などを少量添加するものである。本研究のねらいは溶解原料でもある銑鉄そのものを接種剤として使用することによりチル生成を阻止しようとするものである。図1は中炭素銑鉄系接種材(3.66%C, 1.98%Si, 0.12%Mn, 0.083%p)のいおう量、溶解の際の平均昇温速度とチル深さとの関係を示す。溶解温度は、いずれ

も1450℃である。いおう量はチル深さと密接な関係があり、チル発生を防止するためには、いおうは可能な限り少ないことが望ましい。とくに溶解速度の遅い場合には、いおうは $10^{-3}\%$ レベルにあることが望ましい。緩徐溶解—銑鉄接種処理すると著しくチルが発生しやすいが、このチルはCa-Siの併用接種により少なくすることができる。また、迅速溶解—銑鉄接種をしたもののチルレベルは一般に低く、とくに最適条件では無チルが得られた。

また図2は、銑鉄系接種材の炭素量、平均昇温速度とチル深さとの関係を示す。この場合にも接種材の炭素量はチル深さと密接な関係があり、炭素量が多い程チル深さは少ない。迅速溶解—銑鉄接種をしたものでは、中炭素及び高炭素量いずれにおいても無チルが得られている。接種材の炭素量が高ければ、緩徐溶解においてもチル生成はかなり防止される。

以上のごとく鑄鉄の金型鑄造におけるチル生成は、研究的には溶解技術の改善のみで防止できる。現状における問題点は、晶出する黒鉛の形状と分布に制約があり、必ずしも満足すべき黒鉛組織のものは得られていないことである。今後の課題としてはそのような黒鉛組織の鑄鉄を製造する技術を開発することが必要である。

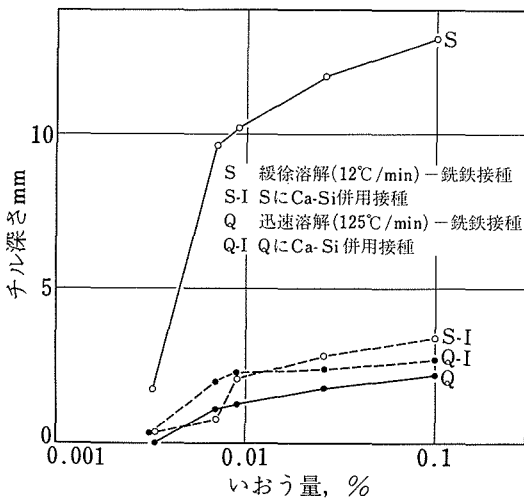


図1 中炭素銑鉄系接種材のいおう量、平均昇温速度とチル深さとの関係

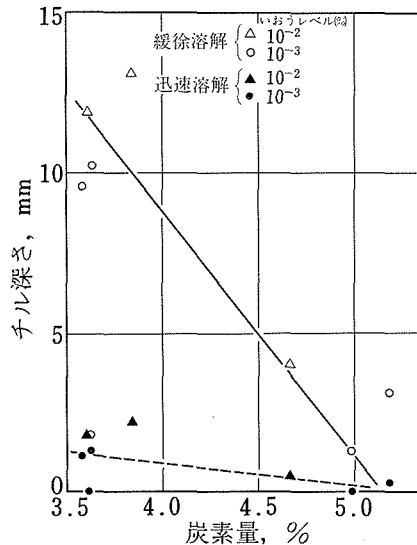


図2 銑鉄系接種材の炭素量、平均昇温速度とチル深さとの関係

【特許紹介】

超電導マグネット用合金材

発明者 太刀川恭治, 井上 廉
公 告 昭和51年9月3日 昭51-30997
登 録 昭和52年3月9日 第 847253号

この発明は液体ヘリウムなどの極低温中で電気抵抗が零になるいわゆる超電導状態で用いられるマグネット用の新材料に関するもので、本発明合金は高い臨界磁界とすぐれた機械的性質を持つ点に特徴がある。

現在、超電導線材として実用化されている材料はbcc合金のNb-Ti, Nb-ZrとA-15型化合物のNb₃Sn, V₃Gaがある。前者のbcc合金は塑性加工が容易で、取扱いの簡単な材料であるが臨界磁界は10~12Tであり発生磁界としては最大8Tが限界である。一方Nb₃Sn, V₃Gaの臨界磁界は20~22Tで、発生磁界としては最大18Tまでさせる。しかしながらA-15型化合物はきわめてもろい物質であるため、線材取扱いがむずかしく、また、線材製造法も複雑になるため高価になり、その応用範囲が限られている。したがってA-15型化合物に匹敵する臨界磁界を持ち、さほどもろくない超電導材料の開発が強く望まれている。Laves相化合物V₂Hfは臨界磁界が20Tもあり、また、硬度がNb₃SnやV₃Gaの半分以下で比較的もろくないというすぐれた機械的特性をもっている。また最近、V₂Hfは中性子照射に対してもその超電導特性がきわめて安定していることが報告され、核融合炉用の超電導材料として有望ではないかと考えられている。

本発明はV-Hf-M合金のVが30~90%、Hfが5~60%およびMがCr, Ta, MoおよびWからなる群のうち一種以上を合計して40%以下含有する超電導マグネット用合金である。これらの合金は、V₂Hf基の多元系Laves相を多量に含んでおり、この多元系Laves相はV₂Hfそのものより臨界磁界が2~6T、臨界温度が0.6~1K改善されている。また、これらの合金のうちには冷間加工可能なものがあり、機械的的特性も改善されている。

構造用合金鋼のガス浸炭窒化法

発明者 倉部兵次郎
公 告 昭和51年6月24日 昭51-20304
登 録 昭和52年3月9日 第 847256号

この発明は鋼を浸炭窒化法により硬化させる場合処理部品全体を均一に硬化させる方法に関するものである。

ガス浸炭窒化法は鋼の表面約1mm以下の深さに浸炭と同時に窒素を拡散させ、通常の浸炭層よりも焼入性及び耐摩耗性を向上させる表面硬化法であるが、現在、あまり実用化されていない。これは均一な浸炭窒化硬化層が得られないためである。本発明はこの問題の解決を指向したものである。

ガス浸炭窒化はプロパンガスを変成した浸炭ガスにアンモニアガスを添加し、約700~850°Cで処理する方法である。この場合、浸炭は処理部品全体が均一に行われるが、窒素の拡散は不均一になる。この原因は鋼の表面でアンモニアガスが分解し、炉内雰囲気で局部的にアンモニア濃度が異なることにある。そのため本発明は鋼表面における分解を抑制して、アンモニアガスの均一化を計ったものである。

一般に、浸炭窒化炉内に装入した処理部品は処理温度に達するまで数十分を要し、この間浸炭ガス中に含まれる微量のCO₂, H₂O, O₂のため、表面に数ミクロン程度の酸化膜を形成し、これがアンモニアガスの分解を著しく促進し、バラツキの主原因となっている。本発明は装入材料が浸炭窒化温度に達する間のみ塩化水素ガスを少量(実施例では0.1~2%)添加し、次の反応によって表面に塩化物層を形成させて、アンモニアの分解を抑制させたものである。
$$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$$

この結果、分解速度は通常の場合の半分以下になり、浸炭窒化処理の安定性に効果があった。この浸炭窒化法は現在公害上問題になっている液体浸炭法に代り得る方法として発展が期待される。

◆短 信◆

海外出張 中村森彦 強力材料研究部主任研究官
多相合金の強靱化に関する研究のため昭和52年8月31日から昭和53年8月30日までアメリカ合衆国へ出張した。

通巻 第225号

編集兼発行人 保 坂 彬 夫
印 刷 株式会社三 興 印 刷
東 京 都 新 宿 区 信 濃 町 12
電 話 東 京 (03) 359-3811(代表)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京 (03) 719-2271 (代表)
郵便 番 号 1 5 3