

金材技研 1977

科学技術庁

NO.5

ニュース

金属材料技術研究所

熱流束のあるジルカロイ-2被覆管の高温流水中における耐食性

軽水炉において想定される事故の一つにPCM (Power Cooling Mismatch) がある。これは冷却材喪失ほどの重大事故ではないが、稼働中の炉での発生頻度はむしろ高いと考えられ、これによる出力の異常上昇あるいは冷却材流量の減少に対処する安全対策を検討する必要がある。

腐食防食研究部では動力炉核燃料開発事業団とともに、炉外高温ループを用いてジルカロイ-2被覆管に熱流束を与えた場合の耐食性を試験した。この場合の影響因子として高温流水環境の蒸気重量率(高温水と蒸気との割合)および溶存酸素量をとりあげた。実験にあたっては、まず通常とられる手段である腐食試験前後の重量変化の測定をおこなった。ところが溶存酸素量を0.1ppm以下と20ppmの2段階として100時間試験した場合、両者とも蒸気重量率および熱流束の大きさによって同じような重量増加を示すが、溶存酸素量による差は認められなかった。一方、腐食後の表面をしらべたところ、溶存酸素量による差がはっきり認められた。すなわち両者とも、 ZrO_2 被膜を生じているが、 $<0.1ppm$ の場合はその上にステンレス鋼配管から放出されたCr, Ni, およびFeの酸化物

が付着していた。一方20ppmの場合、付着物は脱落しほとんど認められなかった。このことは、単なる腐食前後の重量変化からジルカロイ-2の耐食性を評価しえないことを示している。すなわちこの場合、腐食後の試料表面を分析して、それから試験後のジルカロイ-2の減量を計算で求めなければならない。このようにして求めた結果が図1および図2である。溶存酸素量 $<0.1ppm$ の場合、熱流束が小さければ蒸気の質による影響は少ないが、熱流束が大きく、しかも気相流(重量率100%)あるいは気液2相流(8%)ではBurn Out(焼損)に迄到達している。これに対して20ppmの場合、溶存酸素量の影響の大きいことを示し、一般に図1の場合の6倍程度の重量減少がおこっている。

一般に熱流束のあるジルカロイ-2被覆管の高温流水中の腐食量は溶存酸素量の影響を大きく受け、また気相流中では熱流束はかなり小さくてもBurn Outする傾向が認められる。試料表面の付着物の存在がBurn Outを加速する様子はみられない。

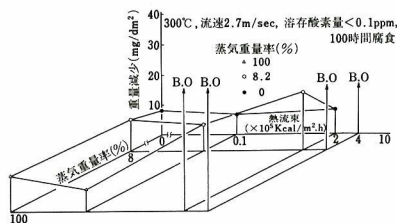


図1 Zr-2被覆管の重量減少におよぼす熱流束と蒸気重量率の影響 (溶存酸素量 $<0.1ppm$)

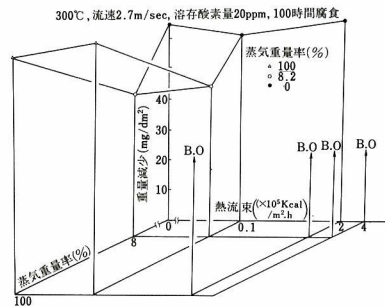


図2 同左 (溶存酸素量20ppm)

金属の水素溶解度におよぼす同位体効果の測定

水素の同位体には重水素(D)、三重水素(T)がある。これ等の同位体間の大きな質量差は、単に拡散などの輸送現象のみならず、化学平衡(溶解度等)などにもかなり大きな影響をおよぼす。質量の差から生ずる最も大きなものに、質量の平方根に比例する零点振動があり、金属の水素溶解度の同位体による差の大部分は零点振動数の差から来ていると考えられている。

このように理論的には、ある程度予測されることではあるが、実験的な裏づけには様々な困難が伴う。例えば微量な不純物や試料の履歴(加工、熱処理等)等による水素溶解度の差は、同位体による差を容易に打消してしまう程大きい。また異なった研究者による結果の比較は、同じ質量の水素の間ですら不一致が著しい現状では全く問題外である。

金属化学研究部では以上の点を考慮して、水素溶解熱が負の(発熱反応型)金属および合金の水素溶解度におよぼす同位体効果を正確に測定するため、技術課ガラス工作室の全面的な援助により大要図1に示すような平衡圧-溶解度測定装置(PCT装置)を試作した。この装置の特徴は、水素および重水素の供給源(回収も兼ねてチタンの(重)水素化物を使う)、それ等を溜めるフラスコ、反応容器および圧力測定部が閉鎖系を構成しており、同一試料についての水素および重水素の溶解

度を外部と遮断した状態で測定できることである。例えば水素、重水素の同位体による差を求めるため、(水素)→(重水素)→(水素)と同一試料について測定を繰り返し、重水素を挟んで前後の水素での測定値に差のない場合の水素、重水素の溶解度を採用し比較した。しかし、現実には測定を繰り返すに従って溶解度の減少(=平衡圧の増加)がみられ、同時に水素吸収速度の低下がみられた。これ等は微量の酸素、炭素等による汚染と水素溶解の際発生する転位等の欠陥に起因するものと考えられる。この問題を解決するため、金属試片にパラジウムやニッケルをイオン化メッキ法で電着して測定することを計画している。

現在まで、Va族金属(V, Nb, Ta)の水素溶解度を200~500℃の範囲で測定したが、同一水素溶解量における平衡水素圧は、いずれの場合も1~1.5倍程度重水素の方が高くなっている。これは中性子非弾性散乱の方法で測定したVa族金属中の水素の振動数(1000~1400 cm^{-1})を用いて算出した平衡圧の比とほぼ一致している。このことから溶解度の同位体効果は水素を発熱的に溶解する金属についても理論的にある程度予測できることが裏づけられた。またVa族金属については、200~500℃での結果から低温では逆に重水素の平衡圧が低くなるものが理論的に予想される。

- 1, ピラニ真空計
- 2, 電離真空計
- 3, 重水素ガス貯蔵フラスコ
- 4, 水素 "
- 5, チタン重水素化物炉
- 6, チタン水素化物炉
- 7, 反応管(試料用)
- 8, 油マンノメーター
- 9, 水銀マンノメーター
- 10, 油拡散ポンプ
- 11, 油回転ポンプ
- 12, 液体窒素トラップ

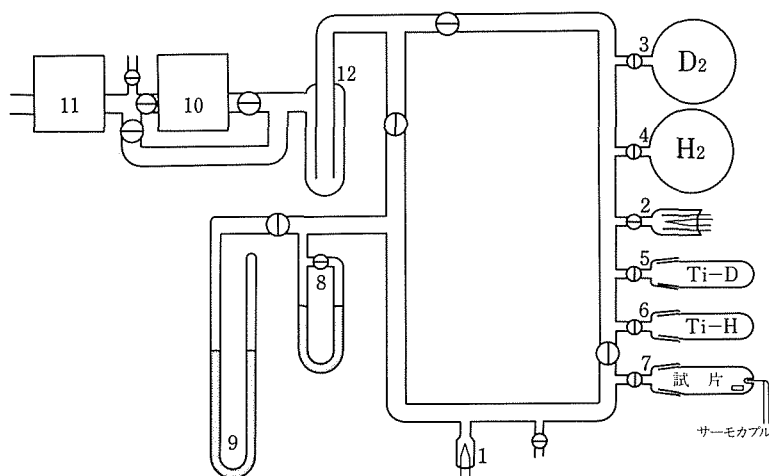


図1 水素溶解度の同位体効果を測定するためのPCT装置の概略図

複合脱酸剤による溶鉄の脱酸

鋼の品質に強く影響する非金属介在物を減少あるいはその性質を改善するために、脱酸剤の選定や脱酸工程の改良に古くから多くの努力が続けられている。複合脱酸法もその一つであり、2、3の複合脱酸剤も使用されているが、それらの効果は必ずしも明らかでない。

製錬研究部では、新しい組成の複合脱酸剤および効果的な脱酸法を開発するために系統的な基礎研究を行っており、数種の複合脱酸剤の脱酸特性を明らかにしてきた。ここでは稀土類元素(Ce)あるいはTiを主成分とする複合脱酸剤の脱酸特性の1例を紹介する。

高周波で溶融された1600℃の攪拌溶鉄(0.05~0.07%O)にいろいろな組成の脱酸剤を添加し、全酸素含有量の時間的変化を測定して各脱酸剤の脱酸速度を比較した。また脱酸生成物は光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察およびX線マイクロアナライザー分析によってその特性を調べ、脱酸速度曲線と比較検討した。

各脱酸剤はFeを加えた2元素から5元素までの多元合金として添加したが、各脱酸剤の脱酸速度の1例を図に示す。図中に示す複合脱酸剤の元素比は大略の重量比であり、また(Al+Ce)の量は酸素に対するモル比で0.5%Ceに相当し、(Ti+Ce)の量は同じく0.15%Tiに相当するだけ添加した。

Ce単独の脱酸速度はきわめて小さい一方、その複合脱酸剤の脱酸速度はきわめて大きいことが図から明らかである。写真に示すように、Ce単独で生成する酸化物は細かいデンドライト状であるが、複合脱酸剤で生成する酸化物は球状酸化物の凝集したものである。Ce単独で生成するCe酸化物は細かくて比重も大きいので浮上し難く、またその融点も高いのでつば壁への吸収も困難となり、脱酸速度がいちじるしく低下するものと推測される。一方複合脱酸剤で生成する複合酸化物はCe酸化物に比して比重も小さくまた融点も低いので凝集肥大して大型になり易く、従ってその浮上分離およびつば壁への吸収が容易になると考えられる。

Ti単独の脱酸速度に比してTiを含む複合脱酸剤の脱酸速度は相当大きく、またつば壁からの酸素の再溶解も防止できることが図から分る。写真

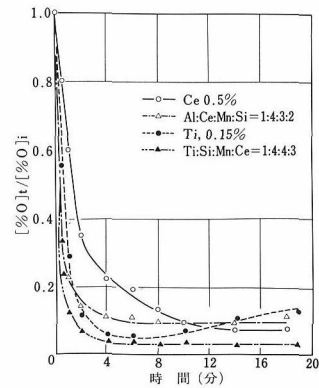


図 脱酸剤添加後の全酸素量の変化

[%O]_i: 初期酸素濃度

[%O]_t: 時間tにおける酸素濃度

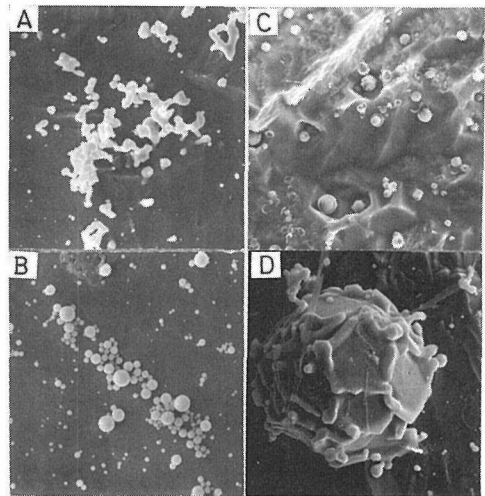


写真 脱酸生成物の走査電子線像

A: Ce 0.5%, B: Al:Ce:Mn:Si=1:4:3:2

C: Ti 0.15%, D: Ti:Si:Mn:Ce=1:4:4:3

に示すように、Ti単独の脱酸で生成する酸化物は、その組成は不明であるが球状の小型介在物であり、従って溶鉄からの分離が比較的困難であると推定される。一方複合脱酸剤で生成する酸化物は凝集して大型になったものが多いが、これは低融点の複合酸化物の生成によると考えられる。

以上のように、複合脱酸剤を用いる脱酸では複合酸化物の生成によって単独の脱酸より脱酸速度の増加することが多く、また非金属介在物として鉄中に残る脱酸生成物の形状や分布がいちじるしく変化することが明らかになった。

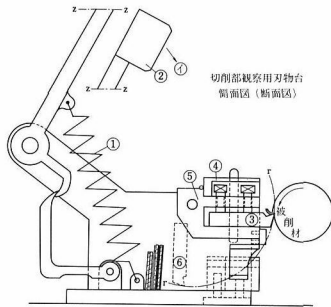
【特許紹介】

切削部観察用刃物台

発明者 荒木 透, 山本重男(旧姓, 谷地)
公 告 昭和49年12月25日 昭49-47273
登 録 昭和51年1月30日 第1115044号

金属および非金属材料を切削中、切りくずが生成する領域の変形状態や、工具の先端に生じた構成刃先などを観察するための特殊な刃物台である。

図はその側面図(断面)であり、旋盤の刃物台と同位置に固定出来る。2次元切削(突切り)中、スプリング1によってイ方向に加速されたハンマー2が、切削中のバイト3をバイトホルダー4、5ごと切削速度より高速で、r-r線上に沿って切削部より離脱させ、6の位置にバイトを移動させる装置である。この場合、切削中のバイトはカム機構などによってホルダーごと固定されているが、ハンマー2がバイトホルダー4を撃打する直前にカムによるバイトホルダーの固定がはずされ、バイトはハンマー2によって急激に加速される。



バイトの切削部よりの離脱速度は約3m/secであり、この範囲内での切削速度であれば本装置を用いることで、切削作用が急停止した状態での切削部を得る。切削部は冶金学的に観察することが出来、切削機構の解明に不可欠なものである。

◆短 信◆

受 賞

日本金属学会功績賞

古林英一 強力材料研究部第3研究室長
稲垣道夫 溶接研究部長

それぞれ金属材料部門と金属工業技術部門において金属に関する学理ならびに技術の進歩に対する功績により昭和52年4月4日表彰された。

日本鉄鋼協会西山記念賞

山崎道夫 鉄鋼材料研究部第3研究室長

「耐熱鋼及び高温強度に関する研究」により昭和52年4月5日表彰された。

創意工夫功労者表彰

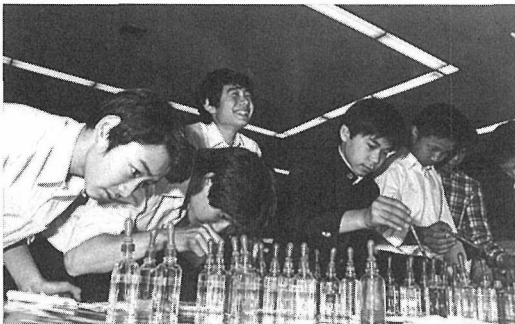
小泉 裕 鉄鋼材料研究部
上平一茂 工業化研究部
松本文明 同 部
奥山秀男 管理部技術課

職域におけるすぐれた創意工夫と科学技術の改善、向上に寄与した功績により、昭和52年4月15日、科学技術庁長官から表彰された。

人事異動(5月10日付)

金尾正雄(鉄鋼材料研究部室長)疲れ試験部長に昇任。

盛会裡に終えた「中学生のための金属教室」



分析グループの実験で熱心にスポットテストをする中学生。

科学技術週間にちなみ4月23日開かれた。



金属と熱グループの実験で金属組織を顕微鏡観察する中学生。

通巻 第221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 153