

金材技研 1980

科学技術庁

NO. 9

ニエース

金属材料技術研究所

ニッケル基合金の応力腐食割れ

加圧水型原子炉の蒸気発生器の伝熱管に用いられているニッケル基合金に、応力腐食割れによる見られる事故例がいくつか報告されている。これらの応力腐食割れはいずれも二次側で、伝熱管と管板または支持板とのすき間部近傍に多いことから、水処理に用いられたリン酸ソーダから遊離したアルカリの、すき間内での濃縮がその原因と考えられている。今日では、割れの防止対策の面からはリン酸ソーダを使用しないボラタイル処理が行われるようになり、アルカリの濃縮による割れの危険は減少しつつあるが、一方、緩衝作用がないため、冷却水リークにより容易に pH が変化するとされている。

ニッケル基合金の高温水中での応力腐食割れ感受性は非常に低く、長時間 (>10,000hr) の試験を必要とするため、従来、大部分の研究は10~50%水酸化ナトリウム溶液中でなされ、実環境に近い条件下での pH の変化等に対する検討はほとんど行われていなかった。腐食防食研究部では、定歪速度引張試験法の導入により試験時間の短縮を図り、二次水の pH の変化の影響を検討した。

インコネル 600 合金について、pH を 3~11 の範囲に塩酸および水酸化ナトリウムを用いて変え、その影響を 300℃ で検討した。実環境では溶存酸素濃度は10~20 ppb に抑えられているが、本研究では加速のため 8~35 ppm で試験した。歪速度 $6.7 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ で破断するまで試験し、得られた荷重伸び曲線より、最大荷重値を比較して割れ感

受性の傾向を求めた。その結果、図に示したように、中性溶液中では溶存酸素濃度、すき間の有無に関係なく最も高い最大荷重を示し、応力腐食割れは起らなかった。これに対し酸性側では著しく最大荷重が減少し、高い割れ感受性を示した。また破断面の走査電子顕微鏡の観察結果からも応力腐食割れが確認された。割れは低溶存酸素濃度およびアルカリ濃縮のない場合でも、すき間内で加速されることが明らかとなった。アルカリ性側においても最大荷重は減少しているが、その影響は酸性の場合ほど著しくはなく、破断面の観察でも応力腐食割れを確認することができなかった。

以上の結果より、pH の変化、特に酸性になることを防止する必要があることが明らかとなり、リーク時に混入した冷却水成分を除去するために、脱塩装置を設けることが割れの防止にも有効と考える。

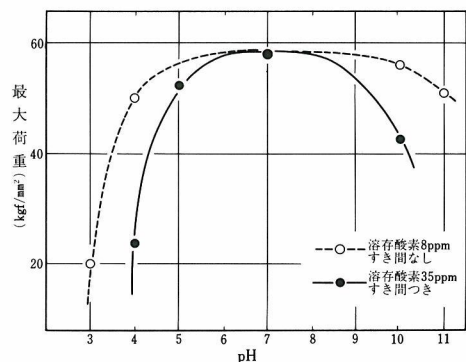


図 pH と割れ感受性の関係

ガス還元過程における炭素析出

現在の高炉—転炉方式にかわる製鉄法として、代替エネルギーの利用と環境公害防止の立場から直接製鉄法が指向されている。このうちガス還元によるものは、加圧操業を行うことにより生産性の向上が図られている。

CO—H₂ 混合ガスによる鉄鉱石充填層の加圧還元においては、その還元条件によっては炭素析出が顕著で粒子間の空隙を埋め、通気抵抗が増大する。その結果操業不能に至ることさえあるので、炭素析出はガス還元における重要な問題の1つである。

製錬研究部では酸化鉄のCO—H₂ 混合ガスによる加圧還元に関する一連の研究を進めてきたが、この研究の一環として炭素析出の問題をとりあげその解明を行った。

実験は多孔質および緻密質の1個のタブレットを対象に、CO—H₂ 混合ガスの組成(CO:0~100%)、還元温度(800~1000℃)および圧力(1~15 atm)を変えて炭素析出の状況を調べた。これによると還元温度の低下にともない、また圧力の増加とともに析出量は増大した。そしてこれは多孔質よりも緻密質な試料の方が多かった。この現象については試料の内部表面積よりも、試料表面層の鉄の密度や気孔の性状等が影響しているものと思われる。

次に通常の鉄鉱石が逐次還元される段階(Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe)のどの過程において炭素析出が顕著になるかを検討した。その1例を写真1に示した。X線回折で金属鉄の生成が確認された還元率30%のときに、はじめてタブレット上部周辺の尖端部にわずかの炭素析出がみられ、還元が

進むにつれその析出量は増大する。すなわちFeO→Feの還元過程において初めて炭素析出がみられ、(b)、(c)からも判るようにガスの流れには関係なく、試料の尖端の活性部に初期の炭素析出がみられた。写真2は析出炭素の走査型電子顕微鏡写真で、通常は粉状のもの(a)が多くみられたが、高圧還元では繊維状のもの(b)もみられた。

さらに還元温度910℃前後の生成還元鉄層のαおよびγ鉄相が、炭素析出におよぼす影響についても検討した。その結果γ鉄相の方が明らかに析出炭素量が多く、COの分解を促進していることが認められた。これは結晶構造の違いが影響しているものと思われる。

以上のようにガス還元による炭素析出の挙動は複雑であり、還元条件により、また試料の性状によっても微妙に変わることが明らかとなった。

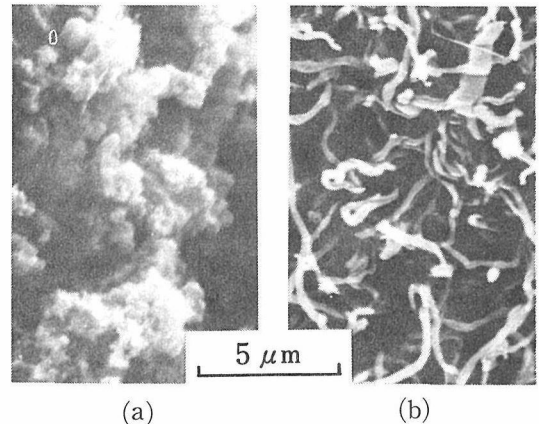


写真2 析出炭素の走査型電子顕微鏡写真

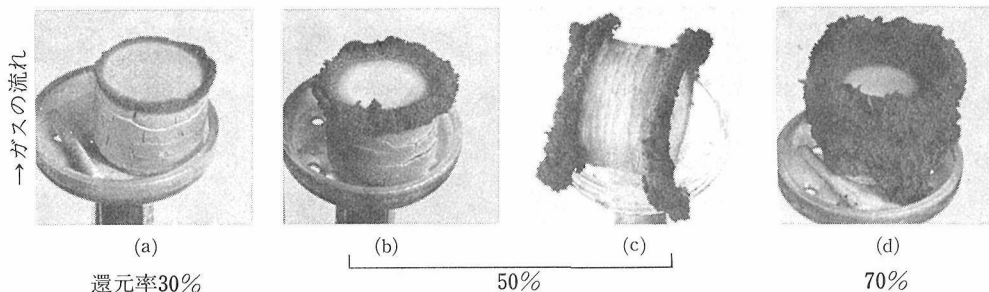


写真1 還元過程における炭素析出状況
(還元温度800℃、圧力15atm)

全ひずみ・時間パラメータ法による応力リラクセーションデータの整理

高温用金属材料の応力リラクセーション試験では、図1(19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の例)に示す各データポイントのように、全ひずみ(ϵ_r)の値によって異なったリラクセーション曲線(残留応力-時間曲線)を示す。しかし実際のな面からは、図1における全ひずみ値以外の値での曲線がこのデータより推定できれば、設計および安全性の向上に寄与できることになる。

クリープ試験部では、1Cr-0.5Mo-0.25V鋼、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼および19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼高温ボルト材について、3試験温度水準において、全ひずみが0.10%~0.25%の3~4水準で最長約10 000 hまでのリラクセーション試験を行った。その長時間応力リラクセーションデータについて、帰納的手法により解析を行い、全ひずみ値と時間がわかれば残留応力を求めることのできる新たな全ひずみ・時間パラメータ法を提案した。

上述の試験条件における試験より得られたリラクセーションデータについて、塑性ひずみ(ϵ_p : 瞬間塑性ひずみ+クリープひずみ)を求めた。そして所定時間(t)における ϵ_p と ϵ_r には、両対数グラフ上で直線関係が認められ、(1)式で表わされた。

$$\epsilon_p = k\epsilon_r^m \quad (1)$$

この式の係数 m および k には時間依存性があり、

m と t および k と t の各関係を数式化した。これらのことより、全ひずみの異なる場合の残留応力(σ_r)をうまく整理することのできる全ひずみ・時間パラメータ (P_r) として(2)式を提案した。

$$P_r = \epsilon_r - b_0 t^{b_1} \epsilon_r^{a_0 + a_1 \log t} \quad (2)$$

図2におけるデータポイントは各鋼種の各所定温度におけるリラクセーションデータを、(2)式により整理したマスターリラクセーション曲線で、本パラメータにより実測残留応力はよく整理されている。

この図のデータポイントに対して、残留応力を確定変数および全ひずみ・時間パラメータを確率変数として、1次あるいは2次の回帰式を最小二乗法によりあてはめた。図2における各実線はそのようにして求めた回帰曲線である。その回帰式より、各全ひずみ値における推定リラクセーション曲線を求め、実測値との比較を行った結果の例が図1である。この図の各データポイントが実測リラクセーション曲線であり、実線が回帰式より求めた推定リラクセーション曲線である。推定リラクセーション曲線は実測リラクセーション曲線によく合っている。このことから、本パラメータ法は有効であり、これにより実測データ以外の全ひずみ値でのリラクセーション曲線を推定でき、設計および安全性の向上に寄与できると考える。

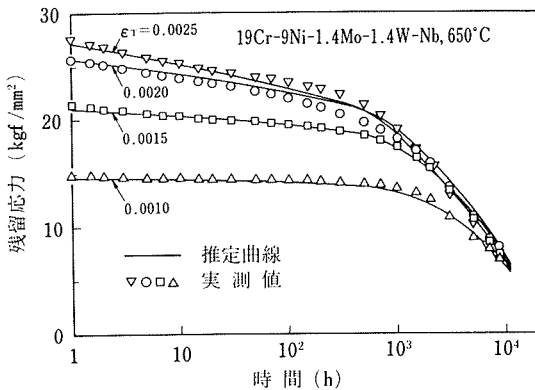


図1 マスターリラクセーション曲線より求めた推定曲線と実測値との比較の例

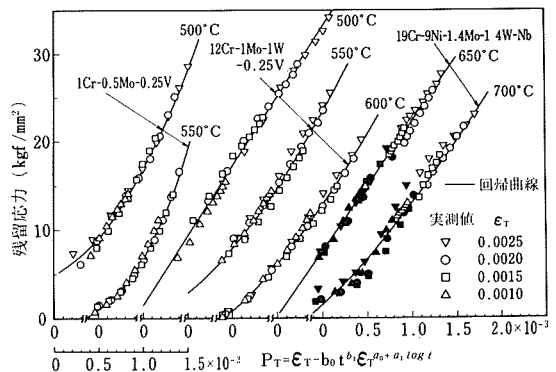


図2 マスターリラクセーション曲線

【特許紹介】

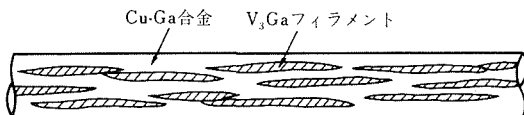
V₃Ga 超電導体および製造法

発明者 太刀川恭治, 吉田勇二
公 告 昭和54年7月25日 昭54-20840
特 許 昭和55年1月22日 第984698号

V₃Ga化合物超電導体は高磁界における臨界電流密度がすぐれた超電導線材であり, その製法としてすでに表面拡散法と複合加工法が開発された。複合加工法ではCu-Ga合金内に棒状のバナジウム基体を挿入して複合させたのち, 線材に加工後熱処理を加えてV₃Ga層を生成させる。

本発明ではCu-Ga合金内にバナジウム粉末を分散させて複合し, 線材に加工したのちに熱処理を行い, 多数のフィラメント状バナジウムをV₃Gaフィラメントに変化させる製法である。図に本発明により製造されるV₃Ga線材の熱処理後の模式的縦断面図を示したが, 実施例では良好な超電導特性がえられた。本製法は従来の製法に比べ次のような利点がある。すなわち, 本製法ではバナジウム粉末を用いるため, バナジウム基体の溶解と加工などが不要となり製造コストが低下され, 極細多芯形式の線材の製法として複合加工法に比べ容易になる。さらに本製法による線材では機械的特性の改善もえられる。

特許請求範囲としては, (1)針状にひきのばされた多数のV₃GaフィラメントがCu-Ga合金中に分布して埋蔵されて構成されていることを特徴とするV₃Ga超電導体。(2)カリウムを2~50原子%含むCu-Ga合金またはその粉末の内に, バナジウム粉末を体積比で2~50%分散させた複合体をつくり, これを所定の形状に加工したのち, 500~900℃の温度で熱処理して多数のV₃Gaフィラメントが埋蔵された線材をうるV₃Ga超電導体の製造法。



高温高強度構造材用V-Cr-Zr合金

発明者 岩尾暢彦, 貝沼紀夫, 渡辺亮治
公 告 昭和53年9月19日 昭53-34096
特 許 昭和54年6月14日 第956513号

バナジウム合金は高温における強さが大きい, 中性子の吸収断面積が小さい, 高速中性子の照射によるスエリング及び脆化が少ないなどの理由から液体金属冷却高速増殖炉用燃料被覆管材料として注目されているが, 冷却材として用いられるナトリウムに対する耐食性に劣ることが欠点とされている。バナジウム合金のナトリウム耐食性を改善する添加元素としてクロムが知られているが, バナジウムにこれを多量に添加すると加工性が悪くなる。インゴット材の引張試験結果から15wt%Crでは室温以下および900℃以上で伸びがほとんどなく, 20wt%Crでは1000℃までの温度範囲で伸びはなかった。また圧延によって得られた板材を焼鈍した試料では, 900℃付近で伸びが小さくなり粒界脆性を示した。

本発明はV-Cr合金に少量のジルコニウムを添加することによって結晶粒を微細にし, 低温(室温附近)および高温(900℃以上)における粒界脆性を抑制する効果が得られ, この合金インゴット材の一次加工性を著しく向上するとともに, 圧延焼鈍材の高温脆性をも改善するもので, 最適ジルコニウム添加量は侵入型不純物量が約600ppmの場合0.2~0.8%であった。

本発明のV-Cr-Zr合金はジルコニウムを添加しないV-Cr合金では圧延加工が出来ないようなクロム量の多い合金についても加工材とすることができ, また高強度, 高温靱性の優れた材料を提供すると同時に, ジルコニウムを添加することによってV-Cr合金より低い温度で加工することが可能となるために, 加工中の汚染を避け良質の合金を得ることができる。

通巻 第261号

編集兼発行人 坂内富士男
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