

### 極低温用構造材料の特性

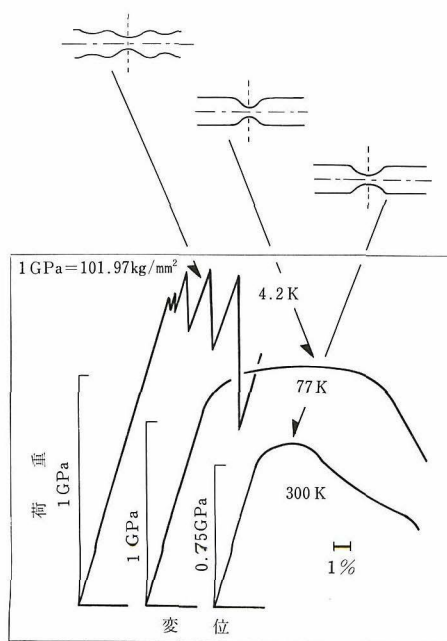
核融合炉，超電導ケーブル，超電導発電機などの超電導機器に使用される構造材料や，液酸液水ロケットに用いられるタンク材料は，各々液体ヘリウム温度(4.2K) および液体水素温度(20.4K)において十分な強靱性を有することが要求される。強力材料研究部では，科学技術庁の特調費研究である「極低温科学技術に関する総合研究」の一部を分担して，極低温用構造材料の研究を行っている。

この研究では，体心立方系の材料(Fe-Ni-Mo合金)と面心立方系の材料(オーステナイト系ステンレス鋼，ニッケル基超合金)について実験を行っている。Fe-13%Ni-Mo合金はNiを13%添加することにより遷移温度を4.2K以下に下げたもので，Moは靱性を余り害しないので固溶強化する目的で添加されている。このほかAl，Tiなどの元素が結晶粒微細化や不純物元素の無害化のため少量加えられている。

この合金の常温耐力は約90kg/mm<sup>2</sup>で9%Ni鋼よりかなり高く，77Kにおけるシャルピー値は16kg-m以上と云うすぐれた特性を有している。図はこの合金の荷重-変位曲線を示したもので，4.2Kにおける伸びは77Kの値に比して相当減少するが，絞りは良く約65%である。また4.2Kにのみ認められる不連続変形は局部的な断熱変形によるもので，試験片には多重くびれが認められる。77Kにおける引張試験結果と衝撃試験結果の比較から，衝撃値 $vE_T$ と絞り $\phi_T$ の間には $vE_T = A \cdot \phi_T / 1 - \phi_T$ と云う関係が得られた。この関係を利用して，本合金の4.2Kにおける衝撃値を推定すると $vE_T \approx 12\text{kg-m}$

と云う良好な結果が得られ，体心立方系材料の従来の使用下限温度77Kをさらに4.2Kまで拡大できる可能性のあることが分った。

上記の引張試験は，1冷却サイクルで6本の試験片を順次引張ることができるマルチ式治具をクライオスタット内に納めて実施したものである。これに続いて，溶接継手の破壊靱性を4.2Kにおいて測定しうる容量10トンの試験機を現在試作中である。



Fe-13%Ni-Mo合金の荷重-変位曲線

## 2相ステンレス鋼の靱性

2相ステンレス鋼は最初オーステナイト・ステンレス鋼の溶接割れを防止するために、溶着金属として利用されていたが、次いで $\delta$ フェライトを含むステレレス鋳鋼が耐応力腐食割れ(耐SCC)にすぐれていることが注目されるようになり、それから今日のJIS 329Jのような圧延材としての2相ステンレス鋼が開発されてきた。2相ステンレス鋼は耐SCC材としての用途以外に、超塑性合金としても知られており、例えば900°Cで600%の伸び率が得られる合金である。

現在、鉄鋼材料研究部で対象としているのは、耐食性(耐孔食性, 耐SCC性)の2相ステンレス鋼である。本鋼の特徴はフェライト( $\alpha$ )とオーステナイト( $\gamma$ )との微細混合組織であり、写真に示すような焼なまし水冷材は強度と靱性には優れた材料であるが、反面熱的影響によって組織変動が現れやすく、そのため品質安定性で問題となっている。

例えば、このような微細組織の材料を溶接のように高温まで加熱すると粗大化した $\alpha$ 単相組織となり、また徐冷すれば冷却過程において $\sigma$ 相生成や475°C脆性が現れ、靱性に悪影響をおよぼすので熱処理による組織変化の靱性への影響について検討する必要があった。

図は31%Cr-3%Ni(フェライト相)より19%Cr-9%Ni(オーステナイト相)の範囲の5種類のFe-Cr-Ni合金(Tie-line系)について $\sigma$ 相生成速度が最大となる700°Cで再加熱し、加熱時間ともなうシャルピー衝撃エネルギーの変化を調べた結果で

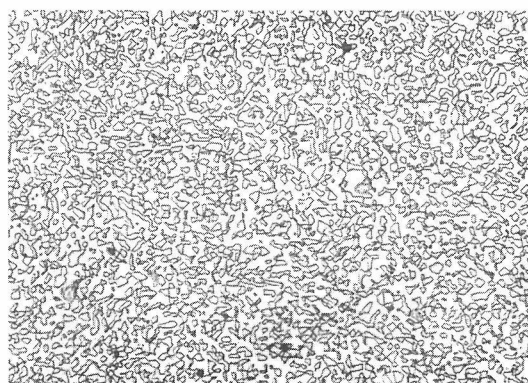


写真 25Cr-6Ni 2相ステンレス鋼の1000°C焼なまし組織 (×400)

ある。 $\alpha$ 単相合金は炭(窒)化物の粒界析出のために短時間の加熱で脆化する。7%の $\gamma$ 相を含有する合金(C+N=200ppm)は短時間加熱によって炭化物析出のために脆化するが、このとき炭化物析出により $\gamma$ 相は不安定化して消失する。更に加熱を続けると粗大化した $\alpha$ 粒界に沿って $\gamma$ 相が網状に再析出し、粒界炭化物を再固溶するので衝撃エネルギーが回復するという現象が認められた。しかし、長時間加熱後には $\alpha/\gamma$ 界面に $\sigma$ 相が生成するので2相合金は脆化する。一方 $\gamma$ 単相の合金では長時間加熱によっても脆化しない。以上の結果から2相ステンレス鋼は炭化物析出によって余り脆化しない、 $\alpha$ の分解による微量の $\sigma$ 相の生成によって靱性は著しく低下することが分った。

$\sigma$ 相による脆化は $\alpha$ 相中のCr含有量の増加によって促進され、また耐食性向上のためにMo, Siなどが添加された場合、 $\sigma$ 相の生成がいっそう促進される。また結晶粒が小さいほど $\sigma$ 相の核生成は容易になる。したがって2相ステンレス鋼における $\sigma$ 相の生成は極力避けられなければならない、熱処理に際しては細心の注意が必要となる。

一方2相ステンレス鋼の475°C脆性は $\alpha$ 相の2相分離によって生じ、衝撃遷移温度を上昇させるけれども、時効による耐力の上昇に比較して延性の低下は少ないので、むしろ材料の強力化に475°C時効を利用することも考えられる。

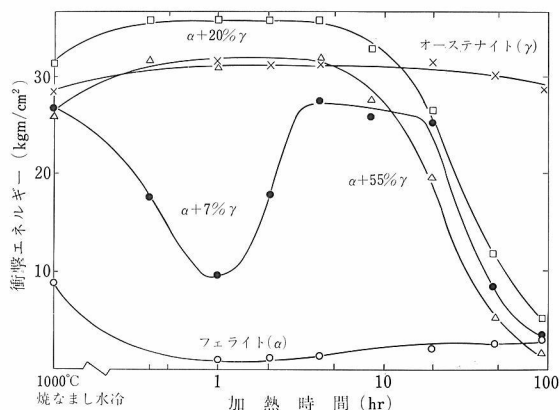


図 Fe-Cr-Ni合金の700°C加熱による衝撃エネルギーの変化

## 公害対策を考慮したCrSi<sub>2</sub>熱電素子のスリップ casting

耐熱性のすぐれたCrSi<sub>2</sub>は熱電能が大きく、比抵抗が小さいので、ガス安全装置用の熱-電気変換素子として利用できる。この実用的な素子の製作には、水、粉末および電解質を混合してえた泥状の懸濁液を鋳型に流し込み、水分のみを鋳型に吸収させて、成形した粉末を焼結することによって得られるスリップ casting法（窯業の成形技術）が最もすぐれ、複雑な形状の素子を作ることができる〔Trans, NRIM, 8 (1966) 102〕。しかし、この方法によるとCrSi<sub>2</sub>の粉末化の工程で混入した鉄粉が熱電特性の劣化を起すので、これを取り除くためにHClで酸洗いする粉末処理が必要である。この酸洗いの廃液と洗浄液（粉末1 kg当りそれぞれ2 lと6 l）は特別な処理を施さなければ排水することができず、これらの処理がコストアップ、排水公害などの問題につながる。

そこで電気磁気材料研究部では、FeSi<sub>2</sub>がCrSi<sub>2</sub>中でほとんど固溶せず、かつ両性半導体であることに着目し、未処理の粉末にSi粉末を数%添加することによってCrSi<sub>2</sub>熱電素子のスリップ castingを試みた。実用性を考慮して安価な工業用純度のCrと金属Siとを高周波炉で溶解し、得られたインゴットを鉄鉢と鉄製ボールミルで粉碎して粒径1~3 μmの粉末を得た。この粉末には約2~3 wt%の鉄粉が混入しているので、これに約2.5 wt% Si粉末と0.5%アルギン酸アンモン水溶液を20 wt%加え、良く攪拌してスリップを準備した。このスリップの粘度は酸洗いした粉末を用いたものより非常に大きい、粘度-pH特性の曲線は酸洗いした粉末のそれと良く似ていて、スリップ粘度は酸洗いしたものよりpH値が高い方に大きくずれることを示す。しかし、このスリップ粘度はpH値9.5（酸洗いしたものは7.0）以上で0.5poise以下となり、石膏鋳型に注入するに十分な粘度となる。熱電特性を測定する試料は、スリップのpH値を10~11に調整して石膏鋳型に注入したのち、自然乾燥した粉末成形体を900と1200°Cで焼結して準備した。この試料の見掛密度は4.8gcm<sup>-3</sup>で、CrSi<sub>2</sub>の

理論密度の96%であった。金相学的吟味とX線解析の結果は、熱処理温度950°C以上で試料中に(Cr, Fe)SiとFe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>の2つの化合物が、この温度以下でβ-FeSi<sub>2</sub>のみが数%含まれていることを示した。この試料の熱起電力は温度差800°Cで90.8mVが得られ、酸洗いを施こした粉末による焼結体の95.4mVより約5%小さいが、内部抵抗も酸洗いしたものより数%小さくなる。したがって、有効な電力として取り出すことの出来る出力は酸洗いしたものとほとんど同じで、ガス安全装置用素子として充分に利用できる熱電特性を示す。さらに、鉄製の粉碎機器の代りに再焼結アルミナ製を用いて粉末化した未処理粉末による焼結試料は、酸洗いした粉末によるものと同程度あるいはそれ以上の熱電特性を示すが、鉄製の場合と同一な粒径の粉末を得るには、粉末化に要する時間がかかなり長くなるので量産性と熱電特性の向上の関係についての検討が必要である。このスリップ casting法によると、写真に示すような、肉厚0.5mm、外径3mm、長さ25mmのCrSi<sub>2</sub>キャップを簡単に作ることができる。このキャップはp型熱電素子として利用するものである。

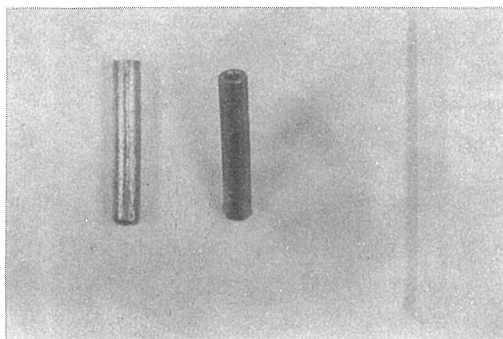


写真 スリップ casting法によるCrSi<sub>2</sub>キャップ。（右端は寸法比較のためのマッチ棒を示す）

## 1976年金材技研ニュース題目一覧

題 目 (部門別)	No.	通巻	題 目 (部門別)	No.	通巻
<b>材料部門</b>			<b>加工技術部門</b>		
三元固溶半導体Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> Sbの気相エピタキシャル成長	1	205	高周波溶解遠心鑄造法による発光分光分析用鉄鋼試料の調整	8	212
ヘリウムタービン動翼用耐熱鑄造合金	2	206	高温水蒸気中におけるジルカロイ-2の酸化および室温延性	10	214
高純度アルミニウム電子線照射効果	同		硫化鉛精鉱の電解製錬	11	215
Mo, Taの再結晶集合組織におよぼす微量不純物の影響	同		<b>特許紹介</b>		
ニオブ合金中の水素の挙動	3	207	水中溶接法	2	206
SUS316鋼の中性子照射脆化と製造条件	4	208	強化素地を持つ繊維強化複合材料およびその製造法	4	208
ラーベス型超電導材料の特性	5	209	金属電解製錬装置	同	
マグネリ相Ti <sub>n</sub> O <sub>2n-1</sub> の格子欠陥	同		網目状拡散層による鉄系焼結体の強化法	5	209
原子炉用バナジウム合金のクリープ特性	6	210	鉄系強化焼結体	8	212
超電導強磁界発生装置	8	212	希土類セリウム族元素の酸化物を含む銀基合金	9	213
酸素飽和ナトリウム中のバナジウムおよびバナジウム合金の腐食挙動	同		接点材料	同	
共晶炭化物分散強化鉄合金	9	213	加工性及び臨界電流値を向上させるための超電導体マグネット材料の処理法	10	214
FeAl規則合金の電子構造	11	215	片面溶接用裏あて	同	
極低温用構造材料	12	216	<b>その他</b>		
2相ステンレス鋼の靱性	同		新年のごあいさつ	1	205
公害対策を考慮したCrSi <sub>2</sub> 熱電素子のスリップ鑄造	同		1976年外国人訪問者一覧	同	
<b>強さ部門</b>			出願公開発明の紹介	No. 3, 6, 11	
疲れき裂伝播の下限条件の自動測定	1	205	研究成果の発表(学協会, 国際会議口頭発表一覧)	No. 4, 10	
ボイラ用圧延鋼材SB46の高温低サイクル疲れ特性	6	210	中学生のための金属教室	5	209
回折光の干渉を用いたモアレ法による疲れき裂先端のひずみ分布測定	7	211	受託研究の成果	7	211
1000°C付近におけるハステロイ- <i>X</i> のクリープ破断特性	9	213	筑波分室開設の披露	8	212
鋼および鑄鉄の摩耗に及ぼすふん囲気の影響	10	214	金属材料技術研究所創立20周年記念講演会	10	214
ニオブとニオブ-モリブデン合金の引張応力下の転位挙動	11	215	創立20周年記念行事	11	215
<b>冶金技術部門</b>			1976年金材技研ニュース題目一覧	12	216
耐熱材料の状態分析	3	207	特許出願速報	同	
質量分析法による金属中の水素定量	4	208			
鉄鉱石の高温加圧水素還元挙動	5	209			
高温加圧流動還元実験パイロット・プラントの操業	7	211			

### 特 許 出 願 速 報

昭和50年10月1日～同51年7月31日  
上記期間前の出願発明の一部を含む。

出願日	出願番号	発 明 の 名 称	出願日	出願番号	発 明 の 名 称
50. 7. 31	92539	化合物半導体の気相エピタキシャル成長法	50. 11. 15	136815	金属板の電磁気特性試験方法および装置
50. 9. 18	112060	ガス噴流で溶融池を制御するアーク溶接法	50. 12. 12	147403	繊維強化型鉄基複合材料の製造法
50. 9. 18	112061	ニッケル基耐熱鑄造合金	50. 12. 12	147404	ジャイアント・パルスレーザー光による溶融物質の直接分析装置
50. 9. 18	112062	耐ナトリウム腐食性に優れたV-Mo合金	51. 4. 19	43642	複合法によるNb <sub>3</sub> Sn超電導線材の製造法
50. 10. 15	123211	コバルト基耐熱合金	51. 5. 12	53345	ねずみ鑄鉄の鑄造法
50. 10. 15	123212	極低温用高強度高靱性フェライト鋼	51. 5. 31	62388	強度と低温延性のすぐれたフェライト鋼
50. 10. 21	125908	鑄造用水溶性中子	51. 6. 7	65678	金属の拡散接合法
50. 10. 21	125909	鑄造用水溶性中子	51. 6. 23	73208	流体による近接検出方法および装置
50. 10. 21	125910	TiNiまたはTiCoの多孔質金属の製造法	51. 7. 1	77015	共晶炭化物分散強化鉄合金
50. 11. 12	135193	焼結鍛造用含クロム低合金鋼粉およびその製造法	51. 7. 26	88205	鉄中の非鉄金属の回収法
50. 11. 15	136814	鑄造用水溶性鑄型	51. 7. 26	88206	銅の電気化学的採取法
			51. 7. 26	88207	水溶性自硬性鑄型の製造法
			51. 7. 26	88208	凹凸のある金属表面を得る方法

通巻 第216号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 保坂 彬 夫  
印刷 株式会社 ユニオンプリント  
東京都大田区中央 8-30-2  
電話 東京(03)753-6969(代表)

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