

材技研 1964

科学技術庁 金属材料技術研究所

NO. 8

ニュース

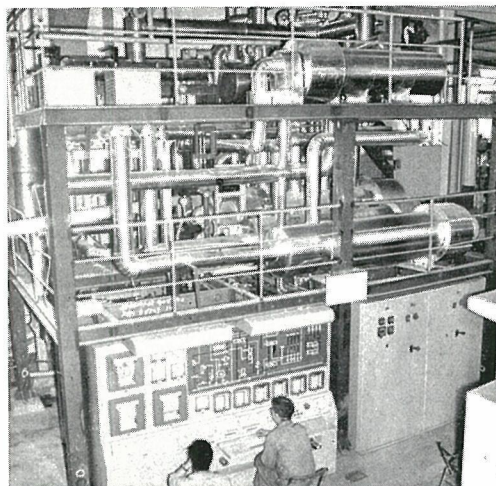
動水腐食試験装置

3号機

動水腐食試験装置，1号機（材技研ニュース No. 6, 1961）および2号機（材技研ニュース No. 2, 1963）では 350°C, 12m/sec までの高温流水中の各種金属の腐食挙動を検討し得るが，3号機は蒸気が高速で流れる環境での金属の腐食挙動をしらべ得るようにした。装置の概要は次の通りである。

状態	圧力 kg/cm ²	温度 °C	流速 m/sec	水通過 断面積 cm ²	気水比 %	テスト チューブ 数
亜飽和水	100	300	7	1	—	4
飽和水	100	310	7	1	—	4
気水混合体	100	310	17(13)	1	50	2
飽和蒸気	100	310	20	0.5	—	4
過熱蒸気	100	420	20(15)	0.5	—	2

これらに使用する純水は比抵抗 $1 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 以上，溶存酸素 0.07ppm，全イオン 0.2ppm 以下で，運転中接液部および試験片から溶出するイオンは1，2号機と同様バイパス回路のイオン交換樹脂を通すことによって常に一定の水質で試験し得るようにした。試験はこれらの環境に板状あるいは管状の試験片を挿入して腐食させるのであるが原子炉の燃料被覆材は内部の燃料が発生する熱量を被覆材を通して軽水あるいは重水などに伝えているので，この条件を再現するため試験片に通電して試験片自体を発熱させた状態での熱流速の影響を検討し得るようにした。



一般に高温水中の金属材料の腐食試験はオートクレーブを使用したものが多いがこれらの結果が実際の流速のある部分に使用する材料の耐食性の判定規準になるかどうかは1号機で検討しており，2号機では熱処理，加工などをかえた市販オーステナイト系ステンレス鋼の流水中の耐食性の比較を行っている。3号機では2号機で使用した同種のステンレス鋼の蒸気あるいは過熱蒸気的环境を主にして耐食性の比較を行い，これらの結果を総合的に検討して新しい耐高温水および蒸気用材料の開発の基礎データを求めている。

耐熱合金の進歩 (11)

■ 鋳包み加工被覆した Mo の 1000°C 加工による再結晶現象について ■

鋳包み加工被覆した Mo の 1000°C のクリープ・ラプチャー強さを向上させる方法として、その歪強化作用は 1,150°C の高温加工でも適当な加工度で付与されることを前報で述べた。そしてこれには Mo の再結晶現象が大きく関与していることはいままでのない。Mo の再結晶温度は 1,150~1,200°C といわれているが、本実験で使った鋳包み加工被覆 Mo はどのような再結晶現象を示すのだろうか。この問題を脆弱な Mo 合金層が割れ発生のない下限温度である 1,000°C 加工の場合について検討してみよう。

実験は鋳包み被覆した Mo を 1,150°C で 30% 加工後、1,250°C で 2 時間焼鈍して完全に加工度を零にした材料を 1,000°C で 36%, 64%, 80% の加工を与えたものについて行なわれた。そして加工度の異なる これら試料を 1,050°C, 1,100°C, 1,150°C の温度で各 30 分間焼鈍して、その硬度と顕微鏡組織を観察した。その結果を図 16 と写真 13 a ~ g に掲げておく。加工度零の Mo のピッカース硬度は 190 程度であるが、1,000°C の加工では、その加工度と共に硬度を高める。これを焼鈍すると各硬度は低下するが、その減少の割合は加工度の高いものほど大きく、1,100°C 以上の焼鈍では 1,000°C での加工度による硬化の順位が逆転するようになる。そして 80% 加工のものには 1,150°C × 30 分間の焼鈍で完全に加工度零の状態にまで復帰してしまう。これは加工度が大きすぎるものは常温の強度あるいは高温でも短時間内の強度は大きい、高温長時間の強度すなわちクリープ・ラプチャー強さなどは適度の加工度のものに劣ることを意味している。Mo あるいはその合金のように熱処理効果が殆んど期待できない

高融点金属材料ではその再結晶温度以下での使用において歪硬化作用が強度向上に重要な因子であるが、それには適度の加工条件があることに注意しなければならない。

写真 13 a は加工度零の状態のもので、1,250°C の焼鈍のため Mo の結晶粒は成長している。これを 1,000°C で 36%, 64%, 80% 加工したものが写真 13 b ~ d で、加工度の増加と共に結晶粒の歪も多くなっている。

ただ 1,000°C の加工でも 60% 以上の加工では写真 13 c ~ d にみられるように一部再結晶したと思われる微結晶粒が観察される。そしてこれらの試料を 1,050°C, 1,100°C, 1,150

°C と焼鈍して行くと焼鈍温度の上昇および加工度の増加にともない再結晶の程度が次第に高くなる。写真 13 e ~ g は 1,150°C 焼鈍の組織で、加工度の大きなものは写真 13 g に示すように 100% 再結晶が完了し、その結晶粒はかなり成長している。このことは硬度の測定結果とも一致する。これらの組織変化から判定すると、50% 再結晶進行度を再結晶温度とすれば、この温度は 80% 加工では約 1,100°C, 64% 加工では約 1,150°C となる。そしてこれ以下の加工度では 1,150°C でもその再結晶の進行速度は遅いことが知られる。

以上の結果から、前報で述べたように 1,150°C で 80% 加工したもののクリープ・ラプチャー強さが低下しているのは当然である。そして 1,000°C 加工の場合では 30~40% 程度の加工度のものは 1,150°C で 30 分間加熱処理しても硬度の低下は殆んど見られず、この程度の加工は、1,000~1,150°C を通じて、高温クリープ・ラプチャー強さの向上のために望ましいものであることが知られる。

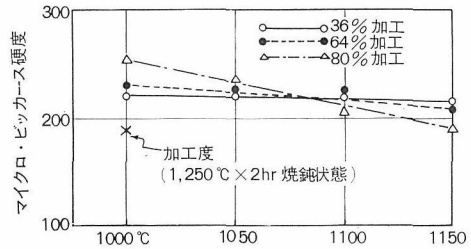
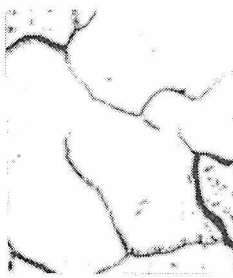
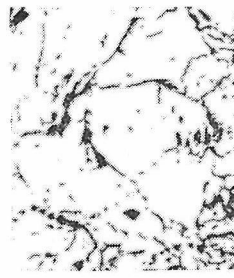


図 16 鋳包み加工被覆した Mo の 1000°C 加工状態および 1050°C, 1100°C, 1150°C で 30 分間焼鈍後の硬度



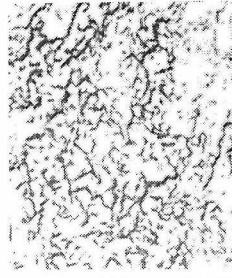
a 1250°C で 2 時間完全焼鈍 (加工度 0)



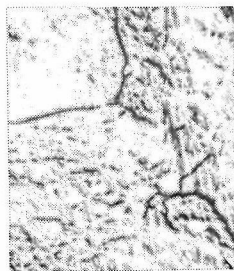
b a を 1000°C で 36% 加工



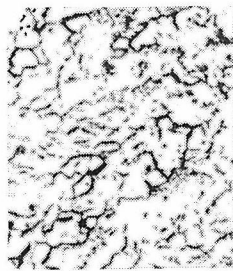
c a を 1000°C で 64% 加工



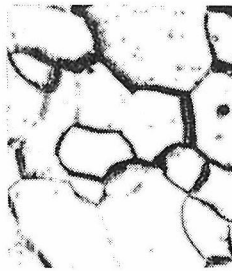
d a を 1000°C で 80% 加工



e b を 1150°C で 30 分間焼鈍



f c を 1150°C で 30 分間焼鈍



g d を 1150°C で 30 分間焼鈍

写真 13 a ~ g 鋳包み加工被覆した Mo の顕微鏡組織 (×800)

サブハライド法によるAの製錬

サブハライド反応の平衡

現在 Al はほとんどすべてははじめバイヤー法によって純粋の Al_2O_3 をつくり、つぎに熔融塩電解によって金属 Al を製造する方法をとっている。しかし最近直接還元法、あるいはサブハライド法といわれる製錬法への関心が高まり、各所で研究や試験が活発に行われている。

製錬研究部乾式製錬研究室でも本法に関する種々の実験を行っている。

本法は第1工程で、含 Al_2O_3 鉱石の炭素還元で Al-Si-Fe 合金をつくる。このとき原料にはボーキサイト、あるいはわが国の各地に産する膠質土などが用いられ、バイヤー法では処理の困難な品質のボーキサイトも利用できる。還元には電弧炉、還元剤にはコークス、木炭などが用いられる。

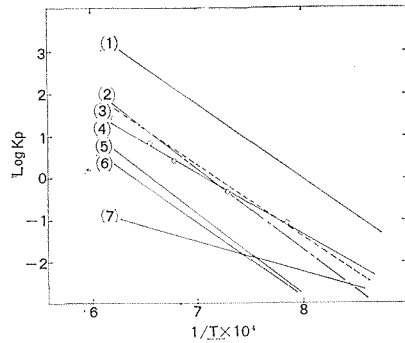
装入原料中の SiO_2 分は、はじめ SiC に、 Al_2O_3 分は Al_4O_4C および Al_2OC , Al_4C_3 などになり、さらに高温に至って相互の反応により Al-Si-Fe 系合金になるようである。こうして得られた Al-Si-Fe 合金は、Al 約50%, Si, Fe 各々20~25%, その他 Ti, Ca, C などを含むものである。

第2の工程は、適当に砕いた合金を1000~1200°Cに加熱したところに主として減圧下で $AlCl_3$ を送って反応させ、 $2Al(l) + AlCl_3(g) = 3AlCl(g)$ の反応で一度 $AlCl$ のサブハライドをつくり、これをより低温側に導いて純 Al を折出させ、 $AlCl_3$ は繰返して用いようとするものである。このとき合金中の Si, Fe などは残渣となる。

当室でえた Al の1例は約99.6%程度のものであった。

上記のような製錬方式は設備費の減少、工程の単純化などの利点が考えられるが、電力、反応収率、装置材料などの点でなお試験研究の必要が望まれているようである。

粗合金から Al を抽出するとき基本になる反応は、前記のデスプロポーションーションの反応であり、その平衡恒数の測定について従来幾つかの研究があるが必ずしもよい一致を示していない。当研究室では流動法を用いてその測定を行った。



- (1) P. Weiss
- (2) L.M. Foster, A.S. Russell, et al.
- (3) I. Tanabe, T. Takahashi, et al.
- (4) Present Wrk
- (5) P. Gross, et al.
- (6) A.S. Russell, K.E. Martin, et al.
- (7) S. Shimizu, H. Uchida, et al.

すなわち純 Al をアルミナボートに入れ、1000, 1100, 1200, 1250°Cの各温度の均熱帯におき、そこへアルゴンを搬送ガスとして $AlCl_3$ を送った。析出 Al はある部分は球状の融体として集まり、ある部分では樹枝状または粉末状になる。

前述の反応で $AlCl$ になった Al はボートの減量から量り、流したアルゴン、 $AlCl_3$ 量を用いてはじめ見掛けの平衡恒数を、つぎに $AlCl_3$ 、アルゴン流速を零に外挿して真の平衡恒数を計算した。その結果 $2Al(l) + AlCl_3(g) = 3AlCl(g)$ の平衡恒数および標準自由エネルギー変化はつぎのように求められた。

$$\log K_p (P_{AlCl}^3/P_{AlCl_3}) = -14,440/T + 9.87$$

$$\Delta G_T^\circ = 66,060 - 45.16T$$

本実験でえられた値と、他の文献値を図に示した。本実験値に近い用辺氏らのものは同様の流動法、また Foster らのものはスペクトル強度からもとめたものである。なおこの値と、他の熱力学的数値から $AlCl(g)$ の生成熱ならびにエントロピーとして $-22,250 \text{ cal/mol}$, 48.7 cal/mol が求められた。合金からの Al の抽出にはこのほか、合金中の Al 活量、および合金が固体であるか液体であるか、Fe や Si がどれ程析出 Al に混入するかなどの諸問題も検討しなければならない。

◇ 海外視察寸記 ◇

製造冶金研究部長

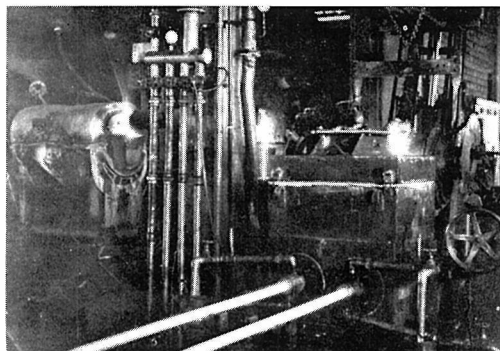
工博 荒 木 透

今回イギリス、ドイツを中心に欧州における鉄鋼に関する研究状況と連続鋳造技術の視察を命ぜられて約一ヵ月半の出張の機会を得た。

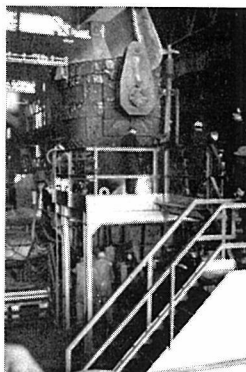
とくにイギリスには英鉄鋼協会の招きによる日本鉄鋼協会訪英視察団の一員として参加させていただき、受入れ側の好意あふれる計画に従って英国の官民の研究所大学のみならず、業界内部における各種研究開発の状況を、つぶさに見学することができた。これはまたとないチャンスであった。出張の前半を費したこの訪英の記録の詳細については、いずれ協会として総合取りまとめ報告が各専門の分担によってなされる予定である。

さらに私個人としては、その後に欧州の代表的鉄鋼研究所として独の Max-Planck 鉄鋼研およびアーヘン工大、仏の IRSID, CNRM (ベルギー)、スイスの EMPA, スウェーデンの冶金研究所などを訪問して、主として自分の専門事項を中心とした接触をこころみるとともに、さらに鉄鋼その他の金属の連続鋳造技術およびその製造冶金的な研究開発に関連して、約 8 ヶ所の会社工場の視察、若干の特殊鋼業界の研究の調査などをスケジュールに加えた。少し短い期間にしては荷が重すぎた感もあるが無事任務を終え帰国して振り返ると、広い範囲の同じ途を歩む人々と面識を得て知識を交流し、また各種の問題点について現状の把握と将来へのスコープを得るなどの点に、大きな収穫を得たことと思われる。

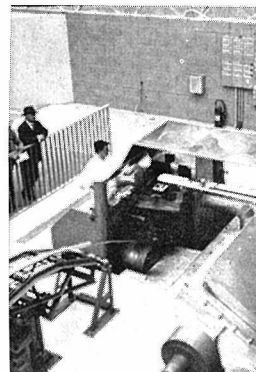
工業技術研究の基礎を形成するアカデミックな科学研究は、現在それぞれの分野で理論面を進め深く専門化し、新しい分野を掘り上げて止まる処を知らない。産業技術の発展は、応用、開発技術の進歩が中心となっているが、この基底にはバツ



鋳鉄の連続鋳造 (ハイドック法)



鋼の連続鋳造
(ウェルス製鋼)



アルミニウムの連続鋳造
庄延 (新ガウチ法)

クグラウンドになる科学学術の進歩がある。それぞれの分野において、この両者の間にある間隙の大小は、現在各国における研究開発の体勢の優劣に大きく左右されているように思える。このバックグラウンド的研究素地を優れたアイディアと応用開発能力によって結びつける人材が今後量的質的に重要視されて来るであろう。

連続鋳造は軽合金、銅、鋳鉄、鋼それぞれの分野で技術的困難性を乗り越えて発展しつつある。今後の造塊技術は、加工工程と結びつけて総連続的に進むのが一つの定められた姿であろう。今後の総合的な工学技術の進展によって、軽合金で既に容易に行われつつある様に溶鋼(あるいは溶鉄)より成品までの一貫連続生産の技術達成が将来の現実となる可能性を望みたい。このような研究開発には専門や所属を超えた広い協力関係が非常に要求されるが、今回欧州共同体や英国の間の連体的な知識交流の状況に触れる機会を得、「もって他山の石」とすべきことを感じた次第である。

(通巻第68号)

発行所 科学技術庁 金属材料技術研究所

編集兼発行人 吉 村 浩
印刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田 1 の 10

東京都目黒区中目黒 2 丁目 300 番地
電話 目黒 (712) 3181 (代表)