

金材技研

1978

科学技術庁

NO.10

ニュース

金属材料技術研究所

高ニッケルオーステナイト合金の中性子照射試験

高速増殖炉はウラン資源の有効利用ができるという特長があり、軽水炉以後の原子炉として最も有望視され、開発も進んでいる。炉心構造材料の燃料被覆管やラッパー管としては、SUS 316 鋼が使用される予定であったが、照射試験の結果、316 鋼は中性子照射によるスエリング（材料のふくれ）が著しく大きく、将来の商用炉にはとても使えそうにないことがわかってきた。世界各国で新材料の開発が盛んに行なわれているが、その一つの方向として、ステンレス鋼のNi含有量を高めると、スエリングが著しく抑止されることが見出されて、高Niオーステナイト合金が開発の主流になりつつある。

原子炉材料研究部では、 γ' 析出強化型オーステナイト合金の機械的性質に及ぼす中性子照射の効果を調べる研究を行なっている。基本組成に、Fe-35Ni-15Cr-1.5Mo-1.0Mn-0.5Si-0.06Cを選び（試験片番号No.1）、Ti、Alの添加と照射前冷間加工の効果について調べた。No.2は1Ti-0.25Al、No.3は2Ti-0.25Alを添加したものである。照射は日本原子力研究所（大洗）の材料試験炉を用いて行なった。650℃における高温引張試験結果を図に示す。

構造材料は強度が大きいほど望ましいが、同時に適度の延性を具備していなければならない。中性子照射の最も大きな効果は材料を著しく脆化させることである。とくにTiの量が増すほど脆化がより促進される。冷間加工を照射前に加えることによって、脆化は軽減

される。強度は中性子照射によって焼鈍材では低下し、加工材では増大する。以上の結果を316 鋼の結果と比較すると、 γ' 析出型高Niオーステナイト合金は、強度はより大きい、延性の点で劣ると云える。

今回の試験においては、加工度は50%の1段階のみであり、溶体化焼鈍後の時効処理は全くおこなっていない。今後は、合金組成、加工度、時効処理を適当に組み合わせることによって、SUS 316 鋼の延性に劣らない材料を開発して行くことが必要と考えられる。

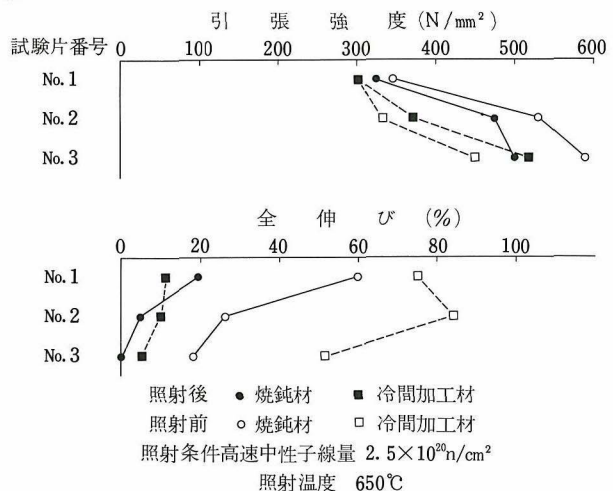


図 γ' 析出型オーステナイト系合金の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響

同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による鉄鋼中の微量硫黄の定量

最近、低硫鋼の製造技術の開発がさかんに行われているが、これにともなって低硫鋼中の硫黄の絶対値を保証しうる正確な分析方法が要求されている。

鉄鋼中の硫黄の日常分析法としては高周波燃焼法に電量測定法や赤外吸収法などを組合せた方法が用いられているが、これらの方法では絶対値を独立に求めることは困難であり、含有率既知の標準試料を基準にして補正する必要がある。現在鉄鋼中の硫黄の基準分析法としては硫酸バリウム法が用いられ、JISにも採用されている。しかしこの方法では硫酸バリウム回収率の問題、操作の複雑性など種々の検討すべき事項があり、特に0.01%以下の微量硫黄の定量に問題がある。

そこで金属化学研究部では鉄鋼中の硫黄の正確な定量値を求めるため、又重量法の問題点を明らかにするため同位体希釈・スパークイオン源質量分析器を用いて検討を行っている。同位体希釈法は質量数の異なる同位体スパイク試料を用いる方法で精度の高い定量値が得られる。

方法は現行JIS重量法の操作に準じて行っている。即ち試料5gをスパイク溶液(Oak Ridge National Laboratory製濃縮85%の ^{34}S で、塩素酸カリウムと硝酸にて作成)を加え、硝酸と塩酸などで溶解、加熱して硝酸イオンを除去、亜鉛で還

元し、塩化バリウムで硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させた後、高純度黒鉛粉末と混合し、電極を作成する。

使用した試料は、鉄鋼協会標準試料のJSS158-2、炭素鋼JSS450-1、ステンレス鋼JSS650-2, 652-3, 高速度鋼JSS611-3, それに外国製標準試料の低合金鋼NBS360, 工具鋼NBS 153a 高速度鋼BCS224/1である。標準試料ではないが電解鉄についても検討した。

それらの定量結果を表に示す。

本法による値はステンレス鋼などでは標準値にくらべて幾分低い。又、低合金鋼では本法による値は明らかに低く、標準試料の標準値をみなおす必要があることが分かった。電解鉄は硫酸溶液から得られたものと塩酸溶液から得られたものの2種類について検討し、塩酸溶液からのものは硫黄含有率が非常に少ないことを確めた。本法の定量下限は使用する黒鉛にもよるが0.0001%であり、感度は充分高い。

同位体希釈法は通常表面電離型の質量分析計が用いられるがこの方法では定量できる金属がかぎられる。スパークイオン源質量分析器を用いる本法では同位体をもつ全ての金属の定量が可能であり、応用範囲が広く、金属不純物の正確な値を調べるのに非常に有効である。

表 鉄鋼中の微量硫黄の定量結果

試 料	標準値 (%)	定 量 値 ($\bar{x}$)	C.V.(%)*	Rf.**
J S S 158-2	0.007	0.0056 ₉ (n=8)	4.6	C = 0.20(%)
J S S 450-1	0.006	0.0046 ₀ (n=8)	3.0	C = 0.54(%)
N B S 360	0.009	0.0084 ₂ (n=8)	6.4	Cr = 1.31(%)
電解鉄(A)	<0.005	0.0041 ₂ (n=9)	8.9	
“ (B)	< “	0.0018 ₈ (n=8)	7.6	
J S S 650-2	0.005	0.0048 ₈ (n=6)	4.8	Cr = 16.4 (%)
J S S 652-3	0.008	0.0074 ₅ (n=6)	7.2	Ni = 11.8 (%) Cr = 17.4 (%)
J S S 611-3	0.005	0.0048 ₄ (n=6)	4.2	Cr = 3.8 (%) W = 6.3 (%)
B C S 224/1	0.008	0.0066 ₉ (n=5)	4.3	Mo = 8.9 (%) V = 2.1 (%)
N B S 153a	0.007	0.0059 ₂ (n=6)	6.1	Co = 8.5 (%)

* 変動係数 ** 参考

Fe(100)面へのS, O, Pの偏析挙動

金属を加熱すると金属内に含まれている微量の不純物が表面や粒界などの界面に偏析し、それらの界面における濃度は金属内部の濃度の数百倍から数千倍にも達する。このような内部と著しく異なる組成を持つ界面は材料の性質に大きな影響を与える。たとえばフェライト系の鋼を400~600℃に加熱すると粒界におけるリンの濃度は平均含有量の数百倍になり、それが焼戻し脆性の原因であるといわれている。一方金属の表面にイオウ、酸素などが吸着すると滲炭、窒化、焼結など表面が関与する反応の速度が著しく変化する。このような界面がいかに材料の性質に影響を与えるかを理解するためには、まず界面に関する熱力学的解釈を確立しなければならない。そこで腐食防食研究部ではイオウ含有量を調節した α -Feの単結晶(100)面へ不純物が偏析する様子をオージェ電子分光法および低速電子線回折法により観察した。

イオウ45 ppm, 酸素70 ppm, リン20 ppm 含む試料を1023 Kで焼鈍した際に不純物が表面に偏析し

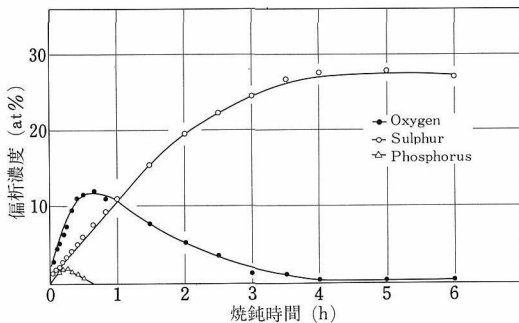


図1 1023Kにおける鉄表面への不純物の偏析挙動

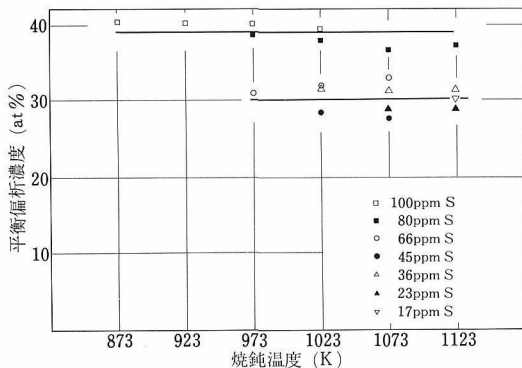


図2 イオウの平衡偏析濃度

てくる様子を図1に示す。初期にはイオウ、酸素、リンが共に偏析するがイオウが偏析するにつれ、まずリンが次に酸素がイオウに置換され、それらの濃度はしだいに減少する。これは表面活性すなわち表面自由エネルギーを下げる効果の大きさの順序がFe(100)面ではイオウ、酸素、リンの順であることを示している。イオウの偏析量は時間とともに増大し、しだいに平衡値に近づき、金属内部の含有量の数千倍に達する。

試料のイオウ含有量、焼鈍温度を変化させた際のイオウの平衡偏析量を温度に対してプロットしたものが図2である。イオウ含有量が66 ppm以下の試料では温度にかかわらず表面濃度は約30 at%であるが80 ppm以上の試料では約40 at%であった。Fe(100)の清浄表面(0 at%), 表面のイオウ濃度が28 at%および38 at%のときのそれぞれの場合の低速電子線回折写真を示す。表面のイオウ濃度が28 at%のものは清浄表面の場合に比べて回折スポットが増えており、C(2×2)構造になっている。これは表面の鉄原子2個に対しイオウが1個結合している構造で表面にはFe₂Sという組成の2次元化合物が存在している事を示している。一方38 at%のときは28 at%のときに比べて回折スポットの強度が弱くなるが同じC(2×2)構造である。このことから過剰なイオウはFe₂S構造の間隙に入り、Fe₂S_{1+x}という2次元化合物が表面に存在していることが推定される。

このような内部とは全く組成の異なる表面偏析層の存在がガス吸収やぬれ等の表面反応のプロセスに大きな影響を与えることが予想される。今後は冷延鋼板等の実用材料の表面が焼鈍時にどのような組成になるかを調べる予定である。

写真 低速電子線回折写真

研究成果の発表

1. 国際会議 (○印は発表者を示す)

被削性試験及び切削性データの利用法に関する国際会議 (昭和53年9月12～13日, アメリカ・オークブルック)

発表論文 An Evaluation of Machinability of Low-Alloy Steel Materials with or without Heat Treatment.

○T. ARAKI and S. YAMAMOTO

強磁場国際会議 (昭和53年9月18日～21日, アメリカ・ボストン)

発表論文 Recent Developments in High-Field Superconductors. (招待講演)

○K. TACHIKAWA

1978年度応用超電導会議 (昭和53年9月25日～28日, アメリカ・ピッツバーグ)

発表論文 Enhanced Transition Temperature and Upper Critical Field in V-Al/Cu-Ge Composite Superconductors.

○K. TACHIKAWA, H. SEKINE, and K. TOGANO

〃 Some Improvements in Laves Phase High-Field Superconductors.

○K. TACHIKAWA, K. INOUE, and T. KUROTA

〃 Composite-Processed V_3Ga with Improved Current-Carrying Capacity in High Magnetic Fields.

○K. TACHIKAWA, Y. TANAKA, Y. YOSHIDA, and M. ASANO

第7回国際金属腐食会議 (昭和53年10月4日～11日, ブラジル・リオデジャネイロ)

発表論文 Characteristics of Oxide Scales Formed on Fe-Cr and Ni-Cr Alloys in Low Oxygen Potentials.

○K. NII, Y. IKEDA, and A. TAKEI

2. 国内の秋期学・協会発表 (口頭)

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部
日本非破壊検査協会	8. 11～8. 12	1. 斜角接触子のSTB-Al-R100面の前後走査図形	材 料 強 さ
第2分科会			
第15回X線分析	9. 26～9. 28	1. 標準試料を用いない合金類のけい光X線分析	金 属 化 学
討論会			
日本鉄鋼協会	10. 3～10. 5	1. 開発ニッケル基合金TM-47の改良 (合金設計によるニッケル基耐熱合金……3)	鉄 鋼 材 料
		2. 加工熱処理を施したFe-13%Ni-3%Mo合金の低温靱性	強 力 材 料
		3. 10Ni-18Co-14Mo系マルエージ鋼の強靱性と加工熱処理条件	〃
		4. 13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の破壊靱性の結晶粒度依存性	〃
		5. 鉄鉱石の流動還元及ばす粒度分布の影響	製 錬
		6. 一方向凝固させた鉄及び鉄-ニッケル合金中の樹枝状のシリコン脱酸生成物の形態とその生成機構について	〃
		7. IIIa族元素及びBを含むAl-Ti系合金による溶鉄の脱酸と生成する非金属介在物の性質 (複合脱酸剤の研究—Ⅶ)	〃
		8. 低酸化ポテンシャル化でNi-CrとFe-Cr合金上に形成される酸化スケールの形態	腐 食 防 食
		9. 純鉄(100)面上へのS, O, Pの偏析挙動	〃
		10. Cr及びCr-Mo鋼の疲れ特性試験	疲 れ
		11. SB49鋼のき裂伝ば特性に及ぼす異方性の影響	〃
		12. ダクタイル鉄管の曲げ疲れ強さの破壊力学的解析	〃
		13. 過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす基準荷重応力比の影響	〃
		14. SCMV4-NT材の高温低サイクル疲れ寿命	〃
		15. ボイラー用炭素鋼の固溶窒素とクリープ性質	ク リ ー プ
		16. 炭素鋼のクリープ破断強さに及ぼすMo量の影響	〃
		17. SUS304鋼のクリープ疲労相互作用におけるクリープ応力の影響	〃
日本金属学会	10. 3～10. 5	1. 対称組成合金の2相分離(1) — 拡散方程式のフーリエ表現	金 属 物 理
		2. 対称組成合金の2相分離(2) — 独立波, 閏連波, 高調波の挙動	〃
		3. 対称組成合金の2相分離(3) — 理論の応用	〃
		4. Ni-8%Ti合金の分解初期における濃度変動	〃
		5. 鉛のdHvA効果 — 磁氣的相互作用	〃
		6. 17Cr鋼の再結晶集合組織におよぼす窒素の影響	鉄 鋼 材 料
		7. Nb, Bを添加したNi-Cr-W合金の高温クリープ強さ	〃
		8. Ti-Mo合金の時効硬化におよぼすSiの影響	非鉄金属材料
		9. Zr-Nb系合金における β 相の分解	〃

日本化学会 (分子構造討論会)	10. 12~10. 14	1. ニオブヨウ化物の電気伝導と反射スペクトル	電気磁気材料
材料学会(高温強度シンポジウム)	10. 13~10. 14	1. 12Crマルテンサイトステンレス鋼の低サイクル疲れ寿命の温度、ひずみ速度依存性 2. オーステナイトステンレス鋼の高温低サイクル疲労寿命におよぼす結晶粒度の影響	疲 れ
計測自動制御学会	10. 12~10. 14	1. ポジティブフィードバックを用いたデジタル流体増幅器	金属物理
電気化学協会	10. 20~10. 21	1. 金属及び金属硫化物の懸濁電解	製 錬
高圧討論会	10. 24~10. 26	1. 加圧化でのTOTの炭化	非鉄金属材料
粉体粉末冶金協会	10. 31~11. 2	1. 焼結鑄造法による高Mn鋼の製造ならびに機械的性質 2. 噴霧法による含黒鉛銅粉の製造	金属加工
材料学会疲労シンポジウム	11. 7~11. 8	1. 溶接継手疲労き裂発生寿命の自動計測 2. 単一過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延現象 3. オーステナイトステンレス鋼における低サイクル疲れき裂発生の一機構 4. オーステナイトステンレス鋼の高温低サイクル疲労におけるき裂伝ばの速度 5. JIS機械構造用炭素鋼の確率疲れ特性	疲 れ
腐食防食協会	11. 9~11. 11	1. 引張り応力のもとにおけるFe-CrおよびFe-Ni-Cr合金の高温酸化 2. 淡水中における溶融亜鉛メッキ層の耐食性と水質の関係 3. V ₂ Hf基Laves相化合物における超電導特性と加工性の改善	腐 食 防 食
低温工学協会	11. 14~11. 16	1. 遊星圧延機の圧延機構に関する実験	電 気 磁 気 材 料
塑性加工連合講演会	11. 23~11. 25	1. 高濃度硫酸浴中におけるAlとFe-Cr-Ni合金組合せ品のアノード挙動	金属加工
金属表面技術協会	11. 27~11. 28		腐 食 防 食

【特 許 紹 介】

粉鉄鉱石の連続的流動還元法

発明者 田中 稔

公 告 昭和52年8月6日 昭52-30245

特 許 昭和53年3月30日 第903796号

この発明は流動層の生産効率を向上させる連続的流動還元法に関するものである。

流動層は完全混合層で温度分布が均一であり、反応速度が大きい長所をもつが、未反応粒子の排出割合が大であるのでこれを防ぐため平均滞留時間を大きくとり、また流動床を多段にする方法がとられている。本発明は図1に示すように流動床を多段化した場合、流動層の排出物を磁力によって精鉱と未反応粒子とに分離し、反応率 R_1 の精鉱を次段の流動層に、未反応粒子を前段の流動層にもどして排出物の反応率を高めるようにした。第1段流動層の排出物を磁力選鉱して反応率 R_1 の精鉱のみを第2段流動層に供給すると、第1段流動層は完全混合層であるのが見かけ上は押し出し流

れと見做すことができ、従来法との比較は第1段流動層について考えることができる。図2は押し出し流れと完全混合流れについて、反応率と還元時間の関係を示し、反応率約0.4以上の排出物を得ようとするとき、本発明の効果が現われ、反応率が高くなるに従いこれが顕著になる。

このように、本発明は流動層の段数を少くして還元率を高め、還元ガス効率、装置の縮小化及び還元能率の改善に寄与する。

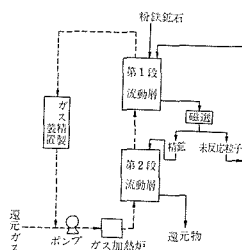


図1 2段連続流動還元のプロック図

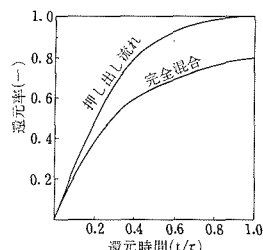


図2 単一径粒子流動層の界面化学反応律速の完全混合と押し出し流れの比較図

◆ 短 信 ◆

● 海外出張

荒木 透 所長

被削性試験及び切削性データの利用法に関する国際会議に出席のため昭和53年9月10日から昭和

53年9月15日までアメリカ合衆国へ出張した。

太刀川 恭治 電気磁気材料研究部長

強磁場国際会議ならびに1978年度応用超電導会議に出席のため昭和53年9月16日から昭和53年9月30日までアメリカ合衆国へ出張した。

通巻 第238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 三 興 印 刷

東京都新宿区信濃町12

電話 東京 (03)359-3811(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