

金材技研

1984

科学技術庁

NO. 4

ニエース

金属材料技術研究所

海洋構造物用材料としての高張力鋼の限界を探る ——腐食疲れ挙動に重点——

地球の全表面積の約70%を占める海洋には、鉱物資源、エネルギー資源、食糧資源などが豊富に存在している。これらは将来枯渇が予想される一部の陸上資源にとって代わるものとして世界的に注目を浴びており、特に四面海に囲まれた我が国にとって、海洋資源の開発や海洋空間の有効利用は是非とも追究せねばならぬ大きな課題である。

海洋開発には沖合係留設備、海底掘削装置、潜水調査船、海底ラインパイプなど種々の大型構造物が必要である。これらの建造材として、引張強さが 50kgf/mm^2 以下の鋼材が一般に使用されている。しかしながら、構造的に、経済的にあるいは安全上、高張力鋼の使用が要求される場合がある。例えば、海洋構造物の脚部及び係留用チェーン、海底石油掘削あるいは海底マンガング塊採集及び輸送用鋼管、及び深海潜水調査船船殻などに引張強さが 80kgf/mm^2 以上の高張力鋼が使用されている。

海洋構造物には1分間に5～10回の波浪の力に対応する繰返し荷重が加わると同時に、突風、台風、潮流の変化などによる長周期の比較的大きな荷重も加わる。また、係留系などには、衝突による衝撃力が加わる場合もある。

海洋は鉄鋼材料にとってその使用上極めて過酷な環境である。そこで、その対策として、鋼にCr, Ni, Cu, Pなどの合金元素を添加したり、熱処理

を工夫して強度をあげたりしているが、耐食性はさほど向上せず、逆に腐食反応の結果生じた水素が原因となる水素割れのようないろいろな問題が生じてくる。

したがって、海洋構造物用高張力鋼には、強度、靱性、接合性、加工性などのほかに耐食性、耐腐食疲れ性、耐腐食摩耗性などが要求される。

実際の海洋構造物が破壊する場合、腐食疲れが何らかの形で関係していることが多いので、高張力鋼の海水中腐食疲れ特性を十分に把握しておくことは海洋構造物にとっては特に重要である。

そこで当研究所では、 $50\sim 160\text{kgf/mm}^2$ 級高張力鋼を用いて海水による腐食疲れ試験を行い、材料開発及び改良、材料選択、構造物設計基準、事故原因究明、などに寄与できるデータをとると同時に、得られる種々の現象の解明を目標とした研究を行っている。

本テーマに関しては昭和57年度から始められた科学技術振興調整費研究「海洋構造物による海洋空間等の有効利用に関する総合研究」の中の「防食等による耐久性向上技術」の一部を分担し、また、日本鉄鋼協会基礎共同研究会で、昭和58年度から始められた「鉄鋼の環境強度部会」の海洋環境下での実用高張力鋼による共同研究にも参画して腐食疲れに関する研究を進めている。

海洋環境をシミュレートした疲れ試験

— 強さ 120kgf/mm²以上の鋼でき裂伝ぱ特性が急激に劣化 —

疲れ強さは応力範囲—破断寿命 (S—N) 曲線及びき裂伝ぱ速度—応力拡大係数範囲 (da/dN — ΔK) 曲線により表わされる。

前者に関しては、実用80kgf/mm²級高張力鋼を用いて、実際に海洋環境下でそれが使われる状態をシミュレートした実験を行っている。図1は、

上記の環境以外にも、5時間周期、噴霧、湿気、電気防食条件など各種の条件下でS—N曲線を求めると同時に、腐食進展状況の調査を行っている。

後者に関しては、海水の種類、防食電位、微量添加元素の種類や量、強度水準などを変えてき裂伝ぱ特性を調べている。

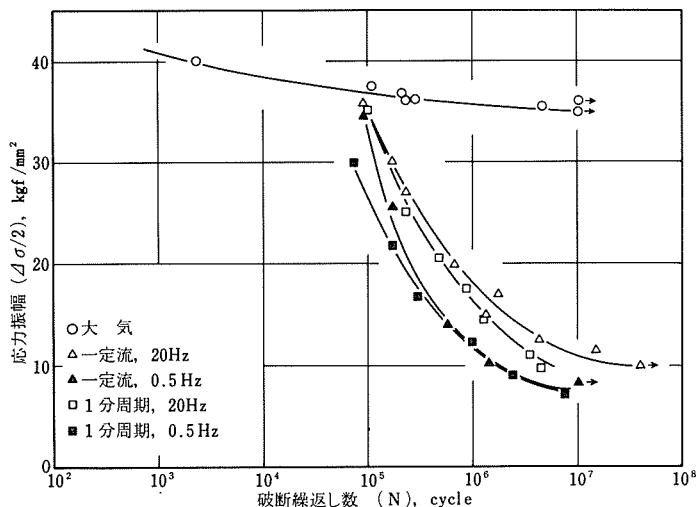


図1 80kgf/mm²級実用高張力鋼の人工海水中の応力振幅と破断繰返し数との関係。応力比0.10。

一定速度で流れている（一定流の）海水中に浸漬した場合及び1分周期すなわち1分間海水中に浸漬した後1分間大気中にさらすという繰返し条件の場合について得たS—N曲線を示す。海水としては30℃の人工海水を使用している。

この図から、1分周期の破断寿命は一定流のそれより全般に短いことが分かる。しかし、その傾向は、繰返し速度により異なり、20Hz（1秒間に20回）では高サイクル側で短くなるが、0.5Hzでは低サイクル側で短くなる。

試験片表面の腐食状態は、1分周期の場合、さび量は比較的少なくかつ局所的で、深いピットが多数観察される。一定流の場合は、全面が厚いさびで覆われていて、さびの内層への腐食進行は少なく、ピットも少ない。き裂はピットから発生している。

図2は、人工海水中でZn犠牲陽極を用いた防食条件下で求めたき裂伝ぱの下限界値 ΔK_{th} と降伏強さ σ_y との関係を大気中でのそれらと比較して示す。この図より、いずれの条件下でも ΔK_{th} は全般に σ_y とともに減少するが、大気中では多少減少するだけなのに対しZn犠牲陽極下では、 $\sigma_y \div 125\text{kgf/mm}^2$ （引張強さ130kgf/mm²）で不連続になっている。特に繰返し速度0.167Hzの場合20Hzの場合に比べて急減する。

これらの結果は、き裂先端に電解生成物が付着してき裂を閉じる効果と、き裂先端で発生する水素によってき裂伝ぱが加速される効果により説明でき

る。上記の結果の中で、Zn陽極下での ΔK_{th} が $\sigma_y > 125\text{kgf/mm}^2$ になると急減する現象は、よく知られている高張力鋼の遅れ破壊強さと σ_y との関係と類似した現象である。

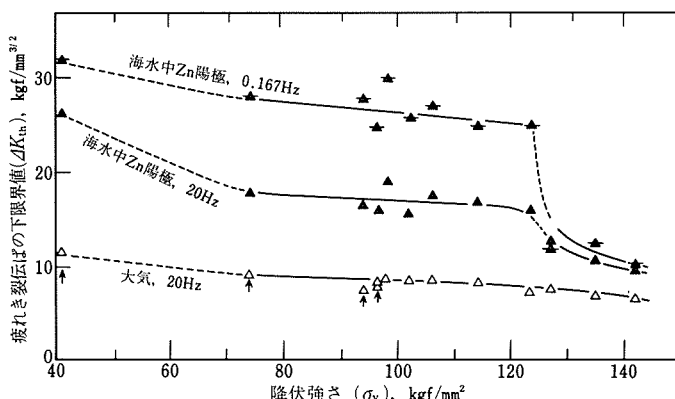


図2 鉄鋼材料の降伏強さと疲れき裂伝ぱの下限界値との関係。応力比0.70, 30℃人工海水。

ミクロの世界での居住性 ——水素吸蔵材料の特性解明進む——

最近、クリーンで資源的に無尽蔵なエネルギー媒体として水素が注目され、金属水素化物はその安全な吸蔵材料として脚光を浴びている。特に金属間化合物のなかには単体金属よりも水素の吸収・放出が容易で水素吸蔵材として有望な物質が多い。当研究所では高性能の水素吸蔵性金属間化合物の開発とその諸性質の解明などを進めている。

さて、なぜ金属間化合物の水素吸蔵能が優れているのであろうか？水素と“仲の良い”金属では原子が規則的に並ぶ格子の隙間に水素が多量に入る。この場合、水素は金属原子との結合力が強く、その格子間位置からなかなか離れない。ところが、水素と“仲の悪い”金属原子を、例えば図のように水素の周囲に配置すると、格子原子と水素との結合が弱まり、水素は容易に脱離する。すなわち、水素の吸収・放出特性は水素の“居心地”を悪くすることによって制御される。こうして、図(b)のように異種の原子が相互に規則的に配列した金属間化合物のなかに適切な水素の“居心地”をもち、水素吸蔵材として有望な物質のあることが理解できる。さらに、これらの化合物を構成する原子の種類や配列を部分的に変えることによって水素貯蔵材としての性能の改善も期待される。

金属間化合物のなかでもFeTiは実用的に最も有望な水素吸蔵材であり、結晶内での水素の居住性は理想的に制御されている。しかし、一方で表面の酸化膜が水素の侵入を強く妨げる欠点をもつ。当研究所では、FeTiでTi原子がFe原子の位置をも占めた構造のβTi相の存在がその水素吸蔵に触媒的な効果を与え、この欠点を克服すること、更にこ

の材料に少量のFe/Ti系酸化物を分散させると水素吸蔵速度が数倍早まることを明らかにした。このようにして特性の優れた改良型FeTi系水素吸蔵材の開発に成功した。なお、FeTi系材料の量産化に際しては不純物の混入をできるだけ抑えるばかりでなく、組成をも均質に整えることが重要である。これらについても、材料溶解時に黒鉛るつぼを用いることや水冷回転盤による急冷技術の開発によって材料特性を向上させるなど問題解決に指針を与えた。

一般に、水素吸蔵材のエネルギー密度は水素ボンベよりも高いが、さらにその高密度化、すなわち、材料の軽量化が強く望まれている。Mg₂Niはこの面で有望な材料であるが、反面、水素が比較的安定に格子間位置を占め、その脱離が起りにくいのが欠点である。当研究所では、Mgを水素と“仲の悪い”Alで部分的に置換した(Mg_{1-x}Al_x)₂Niを作製し、その水素吸蔵特性を調べた。その結果、水素吸蔵量はそれほど変わらず、水素の脱離は容易になることが明らかになった。

また最近、大変興味深いことに、金属原子と酸素が規則的に並ぶ酸化物のなかにも水素吸蔵能のあることが認められている。高い水素イオン伝導性が予測されるこうした酸化物は、これらを隔壁材料に用いた高効率水素燃料電池の実現に光を灯すなど新たな機能性の開発が期待される。構成原子のいずれかが水素と親和性をもつ遷移金属ブロンズ系酸化物では結晶構造的に大きな格子間位置が連続的に配列し、そこに水素原子を多量に収容できる。当研究所では、こうしたブロンズ系酸化物の新しい材料特性の開発を目指し、とりあえず水素吸収について未知なV₂O₅の水素吸蔵能や水素易動度など基本的な物性の研究を開始し、これまで水素吸蔵量などのデータを蓄積しつつある。

さらに、これら水素吸蔵材の応用技術の開発として、核融合トリチウム燃料の貯蔵回収にZrNi系材料の利用を想定した基礎的データの解析や希土類系材料の触媒能など多面的な研究を行っている。

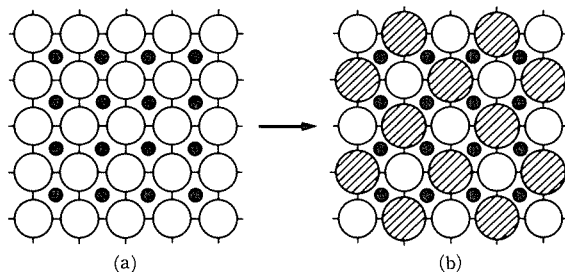


図 原子の置換による水素の環境変化。○—水素と“仲の良い”原子、⊗—“悪い”原子、●—水素。

硫黄センサーの開発を目指して

センサーとは、温度や濃度のような種々の物理量を電気信号に変換して取り出す検出部分であるとともに、情報処理装置の窓口である。センサーの一つに固体電解質を用いた化学センサーがある。この電解質は電子による導電に対しては絶縁物に近い高い抵抗を示すが、イオンによる導電の場合には高い導電率を示すという特異な電気的性質を有している。

ガス中あるいは溶融金属中の硫黄濃度を直接迅速に分析できる硫黄センサーの開発が望まれており、そのためには、硫黄が関与する電極反応に最適な固体電解質材料の開発が必要となる。硫化物は酸化物と類似したイオン結晶構造を持つことからイオン導電体としての可能性があり、硫黄センサー用固体電解質として期待される。しかし、その調整が困難であり、さらに、酸化されやすいことなどの理由から、高純度の硫化物の電導機構等に関する研究は、今までにあまりなされていなかった。

当研究所では、これまでに、硫化物調整に必要な硫黄の高純度精製法及び種々の高純度硫化物製造法を開発し、2価のBeS, MgS, CaS, SrS,

3価の Sc_2S_3 , Y_2S_3 , 4価の TiS_2 等の化合物を純度99.99%以上で調整し、その電導機構などについて研究を行ってきた(図1)。 TiS_2 は低硫黄分圧で分解し極めて不安定であり、レア・アース金属の硫化物 Sc_2S_3 , Y_2S_3 は真性半導体であることが判明した。アルカリ土類金属の硫化物は、硫黄分圧の範囲に差はあるもののいずれも陽イオンが電荷を運ぶことによりイオン導電性を示し(図中の水平部分)、陽イオン半径の増加に伴い導電率も上昇する特異な性質が明らかになった。

図1に示されるように、CaSは広い範囲の硫黄分圧下でイオン導電性を示し、硫黄センサー用固体電解質材料として有望と思われる、例えば図2のような構造のセンサーが考えられる。この場合、溶融金属中に溶け込んでいる硫黄濃度(硫黄分圧 P_{S_2})は次式で与えられる。

$$P_{\text{S}_2} = P'_{\text{S}_2} \exp(46420E/T)$$

標準極に硫黄分圧既知の物質(例えば、 Mn/MnS , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 等の混合体)を使用すると、センサーの使用温度(T)により標準値 P'_{S_2} が決まり、起電力(E)の測定により、分析しようとする溶融金属中の硫黄分圧 P_{S_2} (硫黄濃度)がわかる。

しかし、CaSの導電率は使用温度にもよるが高々 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ のオーダーと小さく、CaS単体を電解質としたセンサーは、その内部抵抗が非常に大きくなり、外部からの電気的雑音によって起電力が影響を受け、センサーとしての信頼性が低下する等の問題が生じる。現在これを解決するため、

アルカリ土類金属硫化物をベースに異原子価硫化物をドーピングすることにより導電率の上昇、イオン導電性を示す硫黄分圧範囲の拡大などを目的とした多成分系硫化物固体電解質について検討している。

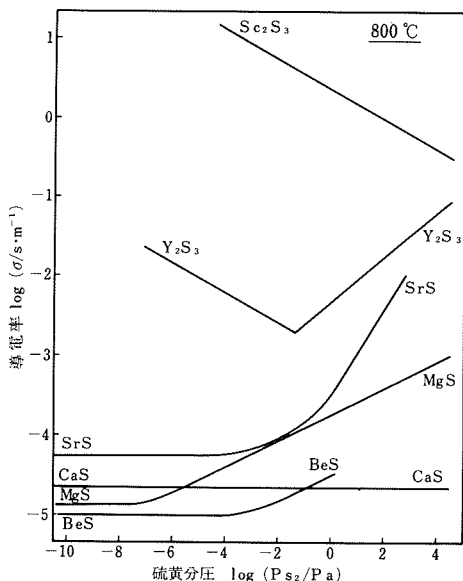


図1 硫黄センサー用固体電解質としての種々の硫化物の可能性

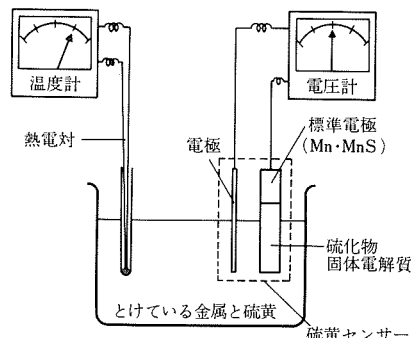


図2 硫黄センサーの応用例

レア・アース—調査研 究報告書まとまる

最近、レア・アースに対する関心が高まっているが、当研究所ではその製錬と物性について調査研究を行った。その結果、製錬特に相互分離についてはある程度の既存技術があるので、今後の方向として高純度金属の製造とその物性を活用した用途開発が重要であることがわかった。その中でも添加剤としての冶金学的応用は既に峠を越し、磁気、電気、光学及び熱・化学などの新機能物性の研究開発に重点が移行しつつある。そしてこれらの新機能物性の追求も、素材の創出が容易で、かつ実用に直結しそうな材料（多元系Sm-Co、磁石、Gd-Co、Tb-Fe、LaNi₅、ガーネット類）及び学問的に興味ある対象（超電導と強磁性の共存、スピングラス、原子価揺動）に研究の大半が集中していることがわかった。これらの材料の素材は主に高品質の化合物結晶である。当研究所では調査研究の結果を基に、従来余り手懸けられていない難育成性の化合物単結晶（カルコゲン化合物など）の製法と物性の研究に着手することになった。

（製錬・物理・機能材料研究部）

クリープ、疲れデー タシートの刊行

当研究所では、昨年後半に下記のクリープデータシート改訂版と疲れデータシートを刊行した。

○クリープデータシート

（昭和58年9月30日付）

No.25A 圧力容器用60kgf/mm² 級高張力鋼

No.28A ボイラ・熱交換器用ステンレス鋼SUS347HTB(18Cr-12Ni-Nb)

これらの改訂版では、標準的な時間・温度パラメータ法を用いて各ヒート別に推定された10万時間破断強度も表示されている。

○疲れデータシート

（昭和58年12月25日付）

No.33 機械構造用ステンレス鋼SUS304(18Cr-8Ni)の高サイクル疲れ特性

No.34 ボイラ・圧力容器用炭素鋼SB42 突合せ溶接継手の高サイクル疲れ特性

No.35 耐熱鋼SUH616-B(12Cr-1Mo-1W-0.3V)の高温高サイクル疲れ特性

No.36 耐食耐熱超合金NCF800H-B(Fe-21Cr-32Ni-Ti-Al)の高温時間依存性低サイクル疲れ特性

No.34では母材とサブマージーク溶接継手について、応力比を変えたS-Nデータが、またNo.36では非対称三角波や引張保持台形波による定ひずみ振幅疲れデータが示されている。

（クリープ試験部、疲れ試験部）

18年間にわたる塗装鋼の 暴露試験結果まとまる

種々の下地処理を施した後、塗装した一般構造用圧延鋼板を当研究所の屋上（東京湾岸から約4kmの距離にある代表的都市環境）において暴露試験を行った。これと平行して、電気化学的計測及び促進腐食試験などにより各種塗装鋼の耐久性の優劣を評価し、劣化の進行過程について研究した。

18年間の屋外暴露によると、鉛丹・アルキド系及びZn又はAl溶射・プライマー・アルキド系の塗膜の表面は、いずれも非常に劣化しているけれども、断面には異常が認められない。鉛丹・アルキド系の塗膜は脆化し、衝撃や引っかきによって破壊、はく離したが、溶射・プライマー・アルキド系の塗膜は、プライマーの層間接着効果によって付着性と耐食性が極めて優れていた。（腐食防食研究部）

昭和59年度より新たに 開始する研究題目

○原子力研究

・核融合炉用新超電導線材の特性に関する研究

○指定研究

・金属—金属化合物の混合超微粉に関する研究

・難育成レア・アース化合物結晶の製法と物性に関する研究

・表面複合化による金属材料の耐環境性向上に関する研究

○経常研究

（一般研究）

・金属磁性流体の作製とその磁気的性質に関する研究

・タングステン線鋳ぐるみ耐熱合金に関する研究

・高温圧力容器用低合金鋼の水素侵食に関する研究

・ステンレス鋼のエロージョン・コロージョンに関する研究

・マンガン基合金に関する研究

・高性能水素分離壁用合金の開発に関する研究

・繊維配向を制御した複合材料に関する研究

・極低温における電氣的接続特性に関する研究

・鉄基合金の液体金属中の共存性に関する研究

・高温ガス炉構造用材料の高温機械的性質に関する研究

・金属間化合物の組織制御に関する研究

・低温用硫黄センサーに関する研究

・銅及び亜鉛の連続製錬に関する研究

・金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究

・溶接現象のシミュレーションに関する研究

・動的破壊靱性による低温脆性の評価に関する研究

（総合研究）

・突合せ溶接継手のクリープ変形挙動に関する研究

○調査研究

・タングステン及びモリブデンの単結晶細線の利用に関する調査研究

・レーザの金属加工への適用に関する調査研究

—————*—————*

研究成果の発表（１－６月）

１．国際会議（○印は発表者を示す）

高圧下の固体物性国際シンポジウム（昭和59年１月18日，伊豆長岡）

Anomalous Superconductivity in Black Phosphorus under High Pressures

○H. Kawamura, K. Tachikawa and H. Shirohani.

東京大学原子核研究所重イオン加速器とその慣性核融合への応用に関する国際シンポジウム（昭和59年１月23～27日，東京）

Behavior of Structural Material in Liquid Lithium.

○T. Suzuki.

工業材料と構造物のクリープと破壊に関する第２回国際会議（昭和59年４月１～６日，スウオンジー・英国）

Creep Fracture of Types 304 and 316 Stainless Steels.

○N. Shinya, H. Tanaka and S. Yokoi.

エネルギー生産における液体金属技術及び工学に関する第３回国際会議（昭和59年４月９～13日，オックスフォード）

Structural Changes of Sodium Loop Material after Operation at 700°C for 17000 Hours.

T. Hirano, ○T. Suzuki and R. Watanabe.

Corrosion Behaviour of Alloys for Fuel Cladding in a Sodium Environment.

○T. Suzuki, I. Mutoh, M. Koyama, Y. Ikenaga, Y. Ishida and T. Kobayashi.

第６回制御核融合装置 プラズマ壁相互作用に関する国際会議（昭和59年５月14～18日，名古屋）

Mechanical Behaviors of Molybdenum coated with Low Z Ceramic Materials.

○T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada.

Graphite/Metal Claddings for Applications to Fusion Reactor First Wall Components.

○M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada.

Kinetic Constant for Models of Hydrogen Recycling on Stainless Steel.

○M. Kitajima and S. Veprek.

第９回国際金属腐食会議（昭和59年６月３～７日，トロント）

Corrosion Resistance of Composite Coatings for Gas Turbine.

○A. Takei.

２．学・協会口頭発表

学・協会名	発表期間	発 表 題 目	担当研究部
日本鉱山地質学会	１．27	１．松峯・餌釣深沢鉱山の硫化鉱の熱電率について	製 錬
日本機械学会東海支部総会	３．16	１．室温におけるSUS304鋼の疲労特性	疲 れ
日本非破壊検査協会	３．22～23	１．Hプローブを用いた携帯式交流磁界測定器について	材 強
		２．漏洩磁束探傷におけるリフトオフ効果の影響を除去した欠陥寸法評価方法	〃
		３．斜角探触子のDGS線図	〃
		４．コーナーの斜角探傷における探触子距離に関する一実験	〃
第29回材料強度と破壊国内総合シンポジウム（7学会共催）	３．29	１．応力腐食割れ試験法とその標準化に関する諸問題	材 強
金属表面技術協会	３．30	１．RF/DC イオンプレーティング法による窒化チタン膜の特性	原 子 炉
日本機械学会	３．30～４．1	１．SUS316 鋼コンパクト試験片の荷重—変位曲線における寸法効果	機 能
		２．SCr 420 浸炭焼入れ鋼における疲労強度のチャージ間変動	疲 れ
		３．腐食疲労き裂成長に及ぼすアノード溶解の役割	〃
		４．パーソナルコンピュータによる軸荷重疲労試験データの集録並びに塑性ポアソン比とヤング率について	〃
応用物理学会	４．1	５．表面欠陥材の腐食疲労に関する破壊力学的基礎研究	極 低 温
		１．FeSi ₂ 熱発電素子の製造法と利用例	機 能

学・協会名	発表期間	発表題目	担当研究部
日 本 金 属 学 会	4.1～3	1. Fe/中間層/Al ₂ O ₃ 接合体の接合強度	物 理
		2. デジタル画像処理による破面解析	"
		3. 金属水素化物の Sloped Plateau のモデル計算	"
		4. 三元化合物半導体の応用やいかに？	"
		5. Ti イオン注入した Cu 及び Ni の表面構造	"
		6. 一方向凝固 Ni 基耐熱合金の casting 組織に及ぼす γ' 量の影響	エネルギー
		7. Ti-6Al-4V 系合金の超塑性特性に及ぼす α/β 比の影響	"
		8. マグネトロンスパッタ法による Mo 基板上の SiC 被覆の熱安定性に及ぼす C 及び Al ₂ O ₃ 添加の影響	原 子 炉
		9. HCD法による TiC 皮膜の膜質分布に及ぼす入射原料粒子流の影響	"
		10. 炭化チタン・窒化チタンを被覆したモリブデンの低温曲げ試験	"
		11. 基板モリブデン変形中の表面炭化チタン皮膜からのアコースティックエミッションの放出	"
		12. モリブデン単結晶のき裂の発生及び伝播の温度依存性	"
		13. 低酸素含有焼結モリブデン板の低温引張特性	"
		14. 316ステンレス鋼の照射下クリープと初期組織の影響	"
		15. TiC/Mo被覆材の高温熱安定性に及ぼす中間層の影響	"
		16. Moの脱酸時における酸素の粒界拡散	"
		17. アーク溶解 Mo 鋳塊の水素放出挙動	"
		18. Fe-Ni-Cマルテンサイトの低温における軸比異常〔II〕	機 能
		19. マルテンサイト変態温度に及ぼす結晶粒径の影響—その要因についての考察—	"
		20. 「水素プラズマ—金属」反応法による Fe-Cu 及び Fe-Ni 合金超微粒子の製造	"
		21. 再結晶法による Mo 単結晶の製造に及ぼす初期結晶粒径及び加工度の影響	"
		22. 「水素プラズマ—金属」反応法における金属超微粒子の発生速度に及ぼすアーク磁気回転の影響	"
		23. Ti-10V-2Fe-3Al 合金の強度と靱性に及ぼす組織の影響	強 力
		24. (REP+HIP) 法により製造した Ti-6Al-4V 合金の組織と機械的特性	"
		25. TiAl の高温変形	加 工
		26. 超高真空下における金属/セラミック接合強さの測定	腐 食
		27. Ti プロセス法による極細多芯 Nb ₃ Sn 超電導線	極 低 温
		28. V ₃ Ga 拡散テープにおける Al 添加の効果	"
		29. 融体急冷法による超電導複合テープの作製	"
日 本 鉄 鋼 協 会	4.1～3	1. Ni 基耐熱 casting 合金の強度に及ぼす HIP 処理及びアルミコーティング処理の影響	エネルギー
		2. 高強度 Ni 基単結晶合金の合金設計	"
		3. 鋳ぐるみ法によるタングステン繊維強化超合金	"
		4. 極低温疲れ試験装置の概要と運転状況	極 低 温
		5. 径方向変位計による高マンガン鋼の極低温引張変形挙動の観察	"
		6. V 合金の腐食試験に用いた Na ループ材 316 鋼における σ 相析出	原 子 炉
		7. 高強度鋼の海水環境各種条件下における疲労強度	強 力
		8. 高強度鋼の腐食疲労き裂伝播に及ぼす周波数の影響	"
		9. Fe-C-Mn 合金の初析フェライト反応における Mn 原子の分配について	"

