

# 金属材料技術

## 1971

科学技術庁

# NO. 11

# ニュース

金属材料技術研究所

### 人工衛星およびロケット用チタン合金

人工衛星やロケットに用いる構造材料においては重要なこととして一般の構造材料に比べ、とくに単位重量当りの強さが大きいことが要求されている。チタンは比重が約4.5で鋼の約1/2で軽く、また適当な合金成分を配合して強化をはかることにより引張り強さが120kg/mm<sup>2</sup>程度の強力合金もすでに得られている。従来わが国においては国産チタン材は主として化学装置用耐食材料に用いられてきたが、この場合にはほとんど強度を必要としないため、いわゆる純チタンのまま35~55kg/mm<sup>2</sup>級のものが用いられていて、強力チタン合金の素材の製造は手をつけられていなかった。

非鉄金属材料研究部では強力チタン合金の板材を目標とし、その性能に大きな影響を与える製造条件のうち重要な問題として合金成分組成、熱処理および加工履歴などをとり上げて板材の品質や性能との関係を調べ、チタン合金素材の製造ならびに適用に関する基礎資料を得ようとするものである。

$\alpha + \beta$ 型の強力チタン合金として代表的なTi-6Al-4V合金については約1トンの大型インゴットより出発して熱間または冷間加工によりわが国では初めての幅約1m、長さ約2mの大きさのチタン合金板の試作を行なった。

チタンおよびチタン合金は結晶構造が六方晶であるため、加工条件に起因する集合組織に対応して異方性が認められ、縦材と横材との機械的性質は幾分異なる。図は900℃で熱間圧延した板材について、さらに各温度に1時間保ったのち、水焼

入れの熱処理を施した場合の引張り試験データを示したものである。

600℃~1000℃の各焼入れ温度に保つことにより金属組織はそれぞれの条件にはほぼ平衡となり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の形状や分量比が変化するとともにそれぞれの相中への合金成分の濃度分布が変化するため、図に見られるように800~900℃の範囲において耐力の著しい低下が見られる。焼入れ温度が1000℃を越えるときは $\beta$ 单相領域になるため、引張り強さおよび耐力は増大するが靱性に乏しくなる。板材の強さの異方性は上記の $\beta$ 单相領域まで残り、縦材に比べて横材の方が引張り強さおよび耐力が大きいことが見られる。

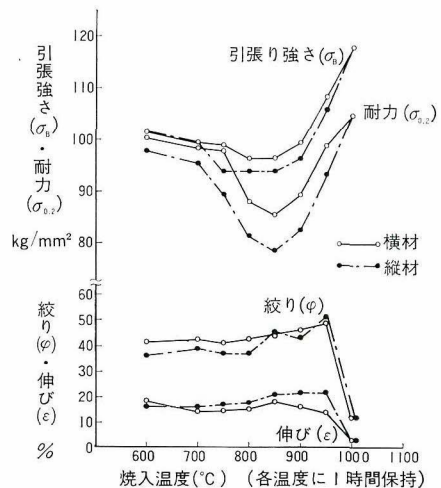


図 6Al-4V-Ti 合金板の焼入材の機械的性質

## フッ化物系溶融塩の照合電極

フッ化物系溶融塩は数多い溶融塩系のうちでもとくに安定なため、アルミニウムの電解製造、原子核工業、refractory metal の電解成形などに応用され、最近は基礎的にも注目されている。

溶融塩を電気化学的に研究するには電位の基準になる照合電極を用いるが、フッ化物系のうちで代表的なアルカリ金属フッ化物を溶媒にする系には適当なものがない現状である。一般の溶融塩系では容器、電極などに常識的な材料を用いるが、フッ化物系に耐える材料は非常に少ない。F<sup>-</sup>/F<sub>2</sub> ガス電極系は共通のアニオン F<sup>-</sup> をもとにするため絶対基準になるが、F<sub>2</sub> が溶融塩の温度でほとんどあらゆる物質と反応するため、製作に成功した例がなく、将来も実現は不可能に近い。したがって、照合電極には金属—金属フッ化物電極系と連液部とを組合せたものを考える必要がある。表に実用された照合電極およびここで述べる照合電極の組成、使用条件、性質などを示す。(1) は Ni/NiF<sub>2</sub> 系と溶融塩でぬらした  $\Omega$  型の焼結アルミナ棒を用いるが、アルミナが結晶粒界にそって溶融塩に侵されて短時間で破損する欠点がある。(2) は Ni/NiF<sub>2</sub> 系と溶融塩を浸透させた窒化ホウ素膜を用い、電位は長期間安定であるが、膜部の見かけの液間電位が大きくしかも再現性をもたない欠点がある。

金属化学研究部では(2)の膜部の見かけの液間電位が微小電流の通過によって小さくなると考え、窒化ホウ素膜を用い、電解をおこなって Ni/NiF<sub>2</sub> 系濃淡電池をつくり、その起電力を測定して(3)の特性を調べた。

溶媒の LiF-NaF-KF (共融混合物) 系は HF で脱水したのちろ過して精製したものを、また窒化ホウ素膜はバインダー (CaO) 含量が少ない焼結棒をるつぼ状に加工したものをを用いて実験した。その結果、溶融塩の膜中への浸透は約12時間でおこなわれること、温度を500~600℃にすれば、見かけの液間電位が小さくしかも再現性が良いこと、電解開始時からの膜の寿命は少なくとも12時間以上になること、NiF<sub>2</sub> 濃度の変化による電位変化を計算しうることなどがわかった。

窒化ホウ素は white graphite と呼ばれ、構造は黒鉛に類似し、焼結体は電気絶縁性、熱伝導性が良く、しかも熱膨張が少ないため高温材料としてすぐれている。しかし、自己焼結性がないため用いた棒も CaO を約3%含んでいる。溶融塩の膜中への浸透機構およびその後の膜の劣化機構の詳細はわからないが、CaO と溶質との間で酸—塩基反応が徐々に進むことが起電力の測定から裏づけられ、この反応も関連することがわかった。

表の(2)と(3)との比較から、窒化ホウ素膜の寿命を長くすれば見かけの液間電位が大きくなり、液間電位を小さくすれば寿命が短くなることわかる。しかし、(3)は液間電位を小さくし、しかも電位の再現性を良くすることを重点にしているにもかかわらず、実験をおこなうに十分な寿命をもつため、現状では最もすぐれたものと思われる。今後、これを用いて各種の金属—金属フッ化物電極系の反応の機構、速度などを定量的に明らかにする予定である。

表 アルカリ金属フッ化物を溶媒にするフッ化物系溶融塩の照合電極

	電 極 系	連 液 部	使 用 条 件
(1)	Ni/NiF <sub>2</sub> +(溶媒)	$\Omega$ 型 アルミナ棒	650~850℃, 電解しない
(2)	Ni/NiF <sub>2</sub> +(溶媒)	窒化ホウ素膜	約500℃, 電解しない
(3)	Ni/NiF <sub>2</sub> +(溶媒)	窒化ホウ素膜	500~600℃, 電解する
	見 かけ の 液 間 電 位	電 位 の 再 現 性	公 表 年 代
	不 明	不 明	1957, 1965
	0.1V のオーダーになる場合がある	不 良	1968, 1970
	0.03V 以下 (600℃では 0.01V 以下)	良	1971

## 金属材料の照射損傷

高速増殖炉は夢の原子炉ともいわれ、将来、最も有望な型の原子炉の一つと考えられている。高速炉においては在来型の炉に比べて、桁違いに高いエネルギーの中性子束に材料がさらされる。とくに燃料被覆管はそうであり、質的に新しい照射損傷を引きおこすので、この方面の研究が意欲的に進められている。

高速炉における照射損傷の問題点としては、照射硬化、材質のぜい化、スウェリングなどがある。照射によって金属の内部には転位ループ、ボイド、He 気泡などが形成される。これらの照射欠陥の形成機構やその相互間の関係、転位網、結晶粒界、析出物などの金属組織がこれらに与える影響、またこれらの照射欠陥とさきあげた問題点との結びつきなど不明な点が多い。

原子炉材料研究部原子炉材料研究室では、He 気泡の成長機構を解明するための実験を行なっている。He が粒界破壊を促進させ、スウェリングをひきおこすことはよく知られているが、実際の原子炉においては多数の現象が重なって生じるために、基礎的な過程の解明には適当でない。そこで当研究室では格子欠陥に関する研究が最も進んでいるものの一つとして Al を材料として選び、サイクロトロンによって $\alpha$ 線を照射し、Al 中に He を注入している。このようにして問題を単純化することによって、He 濃度の多少、冷間加工の影響などを明らかにしようとしている。現在までの結果によると、He 気泡の成長機構には二つある。一つは Al 中の格子欠陥（転位、結晶粒界）密度が低く、単に高温で焼鈍したとき生じる過程

でこのとき、He 気泡は結晶粒内に均一に核生成し、その後は気泡自体のブラウン運動による酔歩中に相互に衝突合体し成長する。(写真左)。このとき注目されるのは、気泡の大きさがこのような高温においても平均直径で約 200Å 程度に抑えられることである。He 濃度を 43 ppm から 87 ppm に高めると、気泡の大きさはほとんど変わらず、密度が増す。軽度の加工を与えると転位網が形成され、He 気泡の核生成サイトが著しく増すために、気泡の大きさが微細化し、電顕観察によってはほとんど認められなくなる。

他の成長機構は結晶粒界の sweep-out によるものである。結晶粒界が再結晶や粒成長によって移動するとき、微小な気泡が粒界上にかき集められ、合体することによって粗大化する。写真右はその例で、平均直径が 500~1000Å 程度となり、大きな気泡が観察される。この粒界 sweep-out による He 気泡の粗大化は軽度の加工の如何にかかわらず、また He 濃度の高低にかかわらず認められた。

実際の原子炉においては、照射によって形成された原子空孔、格子間原子、転位ループなどと He 気泡間の相互作用が存在するし、温度勾配、応力勾配、クリープなどによって上記と異なる He 気泡の成長機構が存在し、非常に複雑な過程となる。このような現象の解明には本実験によって得られたような基礎的な知識が有用であるし、また諸種の工夫を加えることによって、高速炉における過程に近づけることも可能と考えられる。

なお、この実験は理化学研究所金属物理研究室との共同研究である。

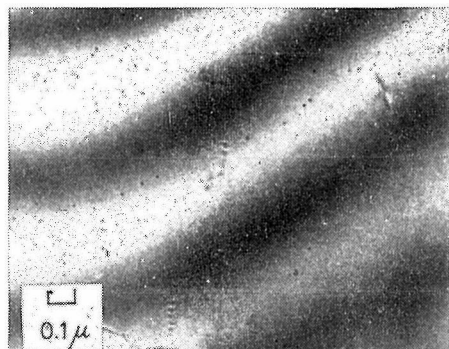


写真 Al 中の He 気泡

左 He; 43ppm, 600°C (=0.94T<sub>m</sub>, T<sub>m</sub>: 融点), 1hr      右 He; 43ppm, 8%引張歪, 645°C (=0.98T<sub>m</sub>), 1½hr

# 研究成果の秋季学・協会発表（口頭）その2

部名は略称で、○印は発表者を示す。

発表題目	担当者	部	発表題目	担当者	部
日本鉄鋼協会 ◇噴流層還元における粒質分布および加圧の影響 ◇一方向凝固した高速度工具鋼塊塊の凝固組織	○尾沢 正也 田中 稔 郡司 好喜 日下 邦男 石川 英次郎	製錬 " " 特殊製鋼	◇試作単純系低合金鋼の溶接用SH-CCT 図におよぼすCr および Mo の影響について ◇薄板の片面自動溶接に関する研究（第2報）	稲垣 道夫 ○春日井 孝昌	溶接 "
◇固体還元剤混合ペレットの焼成炉実験 ◇高圧下での鋼のマルテンサイト変態におよぼす添加元素の影響	○須藤 興一 大場 章 関根 富美男 藤田 充苗	製錬 " 鉄鋼	◇C形可変拘束ジグによる遅れ割れ試験について	稲垣 道夫 西川 淳 岡田 栄 宮本 克彦 ○安田 宏彦	特研生 溶接 "
◇鉄-炭素合金中における硫黄の拡散 ◇Fe-Ni 系二元および三元合金の準安定オースタイト相の機械的挙動	○藤田 内山 鈴木 正敏 星野 明透 荒木 透	腐食 鉄鋼 所付	◇溶接部拘束応力ひずみ熱サイクル試験装置の開発とその応用例について ◇S20C 炭素鋼の拡散溶接について	○村松 由樹 ○稲垣 道夫 西川 淳 ○頴娃 一夫	" " " "
◇マルエージ鋼の遅れ破壊	○和田 仁 金尾 正雄 荒木 透 ○青木 孝夫 金尾 正雄 荒木 透	特研生 鉄鋼 所付 鉄鋼 所付	◇水中におけるプラズマ溶接（その3）	○田沼 欣司 橋本 達哉 ○入江 達哉 橋本 淳 ○蓮井 純一 菅 泰夫	" " " " 特研生
◇18Ni マルエージ鋼の機械的性質におよぼす Be の影響 ◇オースファーム鋼の微細組織と機械的性質	○沼田 英夫 金尾 正雄 荒木 透 ○渡辺 敏 宮地 博文	鉄鋼 所付 所付 製冶 "	◇マイクロプラズマアーク溶接に関する研究（第2報） ◇50キロ級高張力鋼溶接継手の疲れ特性について 第18回腐食防食討論会	○福島 佐々木 ○二瓶 正俊	溶接 材試 "
◇遊星圧延機で圧延した 18Cr ステンレス鋼板の性質	○大久保 透 田頭 正敏 倉部 兵次郎	製冶 腐食 製冶	◇アルミニウムの陽極酸化皮膜生成におよぼすシュウ酸イオンの影響 ◇中性水溶液中における陰分極下の鋼の水素吸収に及ぼす電位および促進剤の影響 ◇中性緩衝液中における鉄の不動態に及ぼす硫酸イオンの影響 ◇高濃度硫酸中における鉄の陽極酸化	○福田 芳雄 福島 敏郎	腐食 "
◇浸炭窒化ガスにおける HN <sub>3</sub> の挙動	中川 龍一 上田 卓弥 ○吉松 史郎	工業化 "	◇電気化学協会 (溶融塩化学討論会) ◇液間起電力法による鉛率の測定 ◇フッ化物系溶融塩の照合電極	小林 豊治	"
◇連続製鋼の12屯操業について（金材技研式連続製鋼法に関する研究-IV）	○ほか 5名	材試 "	◇パルスNMR法による溶融塩の拡散係数の測定 ◇PbO-GeO <sub>2</sub> 系の 2, 3 の物性	小玉 俊明	"
◇低炭素鋼のクリープの形状効果について	○八木 久保 福本 清保 ○宇田 雅広 大野 悟	電磁 溶接 "	◇R I 法による融解塩の拡散係数の測定（第2報アルカリ硝酸塩中の Ag の測定）	福田 豊	"
◇アーク溶解時における溶鉄中への窒素および水素溶解量について	○宇田 雅広 大野 悟	溶接 "		○岡田 雅年 河村 和孝 ○鈴木 正 河村 和孝	化学 " " "
◇アーク溶解時における窒素溶解量（溶鉄）におよぼす表面活性成分の影響	○宇田 雅広 大野 悟	"		○中村 惠吉 河村 和孝	" "
◇アーク溶解時における Fe および Al 中への水素溶解量について	○宇田 雅広 大野 悟	"		○小山田 了三 黒沢 利夫 柳橋 哲夫 萩原 尚孝	製錬 " " 特研生
◇アーク溶解時における Fe-Ta, Fe-Nb, Fe-Co, Fe-Ni および Fe-Si 二元合金中への窒素溶解量	○宇田 雅広 大野 悟	"		○安藤 勉 (※以下次号)	化学 原研

◇短 信◇

柳橋哲夫（製錬研究部長）  
文部省（山形大学）へ出向

田中 稔（鉄製錬第2研究室長）  
製錬研究部長に昇任  
鉄製錬第2研究室長併任 以上 46.10.1 付

正 誤 表 金材技研ニュース No. 10（通巻 第154号）の2頁  
右段、写真説明下から1行、2行目

正 (b) 一般溶製鋼材 写真 高速度鋼の組織  
誤 (b) 一般溶装鋼材 写真 中炭素鋼切削時の工具面状態

通巻 第155号  
編集兼発行人 林 弘  
印刷 奥村印刷株式会社  
東京都千代田区西神田 1-1-4

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)