

NO.10

金材技研 1985

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

合金設計による酸化物分散Ni基耐熱合金

— 1050°C, 16kgf/mm²で9000時間をクリア —

ジェットエンジン、ガスタービンなどの使用温度上昇にともない、耐熱合金の高温強度の向上が要求されている。高温強度を高める方法としては、①合金素地を強くする(固溶強化)、②微細な第2相を均一に析出させる(析出強化)、③高温で安定で硬くかつ微細な金属酸化物などの粒子を分散させる(分散強化)、④結晶粒を制御する(方向性結晶、単結晶)などがある。これまで主として①、②に関して研究がなされ、この方法による性能向上はほぼ限界に達した観がある。

そこで当研究所では、これまで行った研究を基として開発した合金設計法を用い、①～④の要因について研究を行い、極めて強力な酸化物分散強化Ni基合金を開発した。Ni、Cr、Co、W(タングステン)などからなり、1.1%の酸化イットリウム(Y₂O₃)超微粉末を含むこの合金は、 γ' 相による析出強化とY₂O₃による分散強化を併用している。

高温で安定な金属酸化物微粒子を分散させた場合、合金の高温強度が著しく向上することは、1950年代から知られているが、合金の製造が困難なため実用化が進まなかった。しかし、近年高エネルギー・ポールミルにより混合した粉末を熱間押し出し加工する機械的合金化法が開発され、この問題は解決した。また、機械的合金化により製造した酸化物分散強化合金を帶域焼鈍すると、超微粒子を含んだ粗大な再結晶粒が一方向にのびた組織と

なり、高温特性はさらに向上するといわれている(帶域焼鈍については金材技研ニュース1985、No. 6 スポットニュース参照)。

これらの手法を用いて製造した本合金は、押し出し加工後通常の焼鈍を行った場合、温度1050°C、応力16kgf/mm²の条件下で3500時間のクリープ破断寿命を示す。そして、加工後帶域焼鈍して方向性をもった結晶組織のものは9000時間にも達する。ちなみに、本合金と同一組成でY₂O₃を含まないものは約1時間で破断する。本研究は工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発制度による「高性能結晶制御合金の研究」の一環として行ったものである。

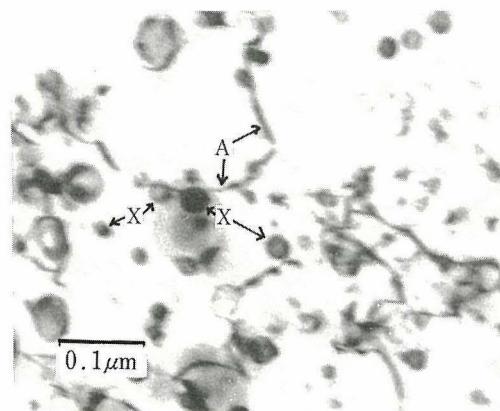


写真 帯域焼鈍材のクリープ破断後の組織
A: 転位 X: イットリヤ粒子

金属中の微量不純物をさぐる

— 黒鉛炉原子吸光法などによる微量不純物の定量分析 —

ニッケルをベースとし融点の高い元素、耐食性を与える元素、 γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al} \cdot \text{Ti}$ その他))などの析出物を形成する元素および結晶粒界を強化する元素などを合金成分とした多くの耐熱合金が研究開発されている。そして一部は、航空機エンジン材料、ガスタービン材料、化学工業用材料として実用化されている。

Ni基耐熱合金は、一般に高温、腐食性雰囲気など過酷な条件下で使用されるが、Bi(ビスマス)、Pb(鉛)、Te(テルル)、Tl(タリウム)などの元素がごく微量でも含まれた場合、合金の加工性およびクリープ特性は著しく劣化するといわれている。このため、NASA(米国航空宇宙局)では、耐熱合金中の有害不純物量を厳しく規定しており、Biなどは0.5 ppm(2百万分の1)以下に抑えられている。そのため合金製造にさいしては不純物元素の除去に特別の配慮がなされ、それとともに、有害な不純物元素をごく微量まで高精度で定量できる分析法を開発することが重要な問題となっている。

当研究所では、原子スペクトル分析法(原子が励起されるさい吸収される光(原子吸光分析)、あるいは、励起された原子から発する光(発光分析)の波長が、その原子個有のものであることを利用した元素分析法)の中でも感度が良く、しかも精

密な分析ができ、かつ、標準試料が不用の黒鉛炉原子吸光法(黒鉛炉中で溶液試料を加熱し、発生するガスの原子吸光分析を行う方法)により、Ni基やCo基超耐熱合金中の微量Pb、Bi、Ag(銀)、Tl、Te、Se(セレン)、Sn(スズ)、Sb(アンチモン)、Ga(ガリウム)を定量分析する方法を開発した。

この方法が適用できないAs(ヒ素)については、ガス状の水素化物として分離した後、炎中に直接導入する水素化物原子吸光法によって感度よく定量分析する手法を開発した。

この方法による超微量不純物の定量分析で最も大きな問題は、共存元素による干渉をいかに抑制するかということである。当研究所では、ガス温度を詳細に検討することによりPb、Bi、Agに対する他の元素の干渉を抑えることに成功した。TeおよびSeは干渉を抑制することが非常に難しいため、Asを用いて沈澱分離したものを測定する方法を用いた。また、濃縮効果によりさらに超微量分析の可能性を広げるとともに、フッ化物イオンを除去することにより分析精度が向上することも実証した。また、これまで定量困難であったSbやGaの高精度定量化の方法も、黒鉛炉の改良などにより確立することができた。

表は、本法によるNi基超耐熱合金中の各元素の検出限界と分析精度を示したものである。

表1 黒鉛炉原子吸光法によるNi基超耐熱合金中有害元素の検出限界と定量精度

分析元素	最大許容濃度** (ppm) (AMS 2280)	検出限界 (ppm)	分析値 (ppm)	変動係数 (%)
Pb	5.0	0.05	1.6	3.3
Bi	0.5	0.05	5.0	2.4
Ag	50	0.005	1.0	1.2
Tl	5.0	0.2	5.9	2.5
Te	0.5	0.05	2.6	2.1
Se	5.0	0.03	2.0	2.4
Sn	50	0.04	8.0	1.7
Sb	50	0.1	2.8	2.6
Ga	50	0.03	8.0	3.8
As*	50	0.5	6.6	2.5

* 水素化物発生原子吸光法

** 不純物合計 400 ppm 以下

固体金属試料のプラズマ発光分析

——粗大炭化物を含む試料等の管理分析に最適——

鉄鋼や合金の製造現場における迅速分析（管理分析）として、これまで試料をスパークさせ、発光分析によって元素の定量を行うカントバックが主として用いられ、生産性の向上に大きく寄与した。しかし、近年では急激な発展を遂げた誘導結合プラズマ発光分析（ICP、高周波誘導によって生じたアルゴンプラズマ中で原子を励起する）が鉄鋼関係でも重要な地位を占めている。

通常、ICPでは試料を溶液化しなければならないが、固体試料を直接分析できれば、省力化、迅速性の向上のみならず難溶解性試料にも適用できる。また、従来のICPで問題であった不溶解残渣、試薬からの汚染や希釀による感度低下なども考慮しないですむ利点がある。

当研究所では、以上の観点から固体試料の直接ICP発光分析について研究を進めている。この方法はアルゴン霧囲気中での低圧スパーク放電により発生させた試料の微粒子を、輸送管（1 m）を通して、サイクロン中で比較的大きなものを落下させることにより均一にする。そしてその微粒子を、別に発生させたドーナツ状のアルゴンプラズマ中に導入し、発光分析を行う。

低合金鋼中P(リン), S(硫黄), As, Mo(モリブデン), Co, Ni, Si, Mn, Cr, V(バナジウム), Nb(ニオブ), Cu, Ti(チタン), Zr(ジルコニウム)およびAlの分析について検討した結果、得られた検量線は全て良好な直線となった。一方、カントバックでは自己吸収が大きいため、検量線は曲線となる。

高速度鋼を試料として、カントバックにより分析すると、多量に含まれている各種炭化物形成元素(Cr, Mo, V, Nb, Tiなど)や偏析などのために、問題が生ずる。この試料をICPで分析したところ、検討したMo, W, Co, Si, Mn, CrおよびCuの検量線は高含量の元素を含めて良い直線性を示し、カントバックより良好な結果を得た。図はVに対する検量線の例であるが、図中A, B試料に見られるようにカントバックでは異常値を示している。この両試料をEPMA(電子プローブ

マイクロアナライザー)で観察すると、2次電子像は粗大な析出物の存在を示し、 CK_{α} 線像、 VK_{α} 線像、 WL_{α} 線像はこれら元素の偏在を示し、この粗大な析出物が複合炭化物であることがわかる。これに対し、異常値を示さない試料には粗大な炭化物がなく、全体として発光分析的に均一な試料と考えられる。カントバックで異常値を示す原因是、プラズマ容積が小さいため、発光状態まで励起されない粗大炭化物などの影響をうけるためである。一方、ICPではプラズマ容積が大きく、中に高い割合で粒子が導入されるため、励起効率が高く良好な検量線が得られる。

難溶解性試料の例として、軽水炉燃料被覆管に用いられているジルカロイ中の各元素に、固体試料によるICP発光分析を試みた。この合金中のHf(ハフニウム)の分析は最も難しいといわれているが、これを含めて13元素(Sn, Fe, Cr, Ni, Hf, Co, Cu, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, W)の同時定量が可能であった。

固体試料への直接ICP発光分析は、将来性が期待される分析法であり、今後は熱履歴や高C含有量のためにカントバックで問題が多い銑鉄試料や各種の合金鋼、さらにはNi基超耐熱合金などへの応用が期待される。また溶湯をレーザーで気化し、20~40 mの長さの輸送管でICPに導入し、オンラインで分析を行う道も開ける可能性がある。

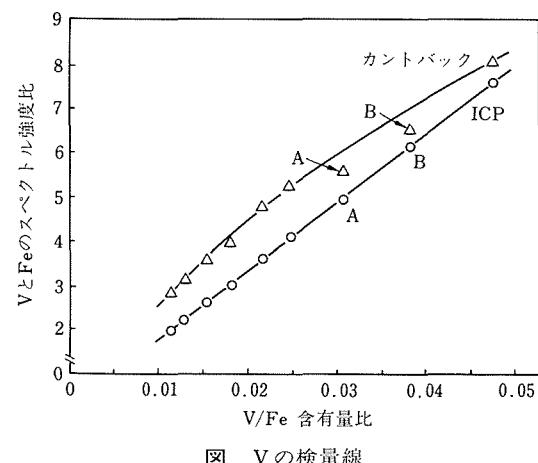


図 Vの検量線

研究成果の発表(7—12月)

1. 國際會議 (○印は発表者を示す。)

第10回国際高圧力會議 (昭和60年7月8日, オランダ・アムステルダム)

Strain Induced Transformation and Plastic Deformation Behaviour of a 17Cr-7Ni-1Al Steel at High Hydrostatic Pressure.

○Y. Kaieda and A. Oguchi

粉末冶金國際會議 (昭和60年7月16日, アメリカ・サンフランシスコ)

Alloy Design of Nickel-Base Superalloys and Ti Alloys.

○M. Yamazaki

国際低温材料會議 (昭和60年8月12~16日, アメリカ・ボストン)

1) Processing of Nb-Al and Other Emerging Superconductors.

○K. Tachikawa

2) Multifilamentary (Nb, Ti)₃ Sn Conductors for 15T-class Magnet Application.

○K. Tachikawa, K. Kamata and N. Tada

3) Fatigue Testing at 4K with Helium Condensation System.

○K. Nagai, T. Ogata, T. Yuri and K. Ishikawa

4) Effect of Gage Diameter and Strain Rate on Tensile Deformation Behavior of 32 Mn-7Cr Steel at 4K.

○K. Nagai, T. Yuri, Y. Nakasone, T. Ogata and K. Ishikawa

5) Weldability and Mechanical Properties of Age-Hardened Fe-Ni-Cr-Mn-Ti Austenitic Alloy for Cryogenic Use.

K. Hiraga, ○K. Nagai, T. Ogata, Y. Nakasone, T. Yuri and K. Ishikawa

希土類の開発と応用に関する国際會議 (昭和60年9月9日~14日, 中国・北京)

1) A New Intermediate Hydride in LaNi₅-H₂ System.

T. Matsumoto and ○A. Matsushita

2) Survey Research on Rare Earth Alloys and Compounds.

○R. Hasegawa

低サイクル疲労に関するシンポジウム (昭和60年10月1日, アメリカ・ニューヨーク)

Mapping of Low-Cycle Fatigue Mechanisms at Elevated Temperatures for Austenitic Stainless Steels.

○K. Kanazawa, K. Yamaguchi and S. Nishijima

実験力学国際會議 (昭和60年10月7日, 中国・北京)

Dynamic Fracture of a Cryogenic Material Caused by Electromagnetic Force at 4K.

○Y. Nakasone and K. Ishikawa

第4回日本一ソ連衛食防食セミナー (昭和60年10月22~25日, 東京)

1) The Role of Surface Films in the Corrosion Resistance of Non-Ferrous Metals in Fresh Water.

○T. Fujii, T. Kodama and H. Baba

2) Control of Metal Surfaces by Surface Segregation and Precipitation.

○K. Nii, Y. Ikeda and K. Yoshihara

第11回世界非破壊試験會議 (昭和60年11月3~5日, アメリカ・ラスベガス)

Numerical Calculation of Probe Index and Beaming Angle of Ultrasonic Angle Probe.

H. Fukuhara, T. Saito and K. Kimura

1985年非鉄製錬シンポジウム (昭和60年11月9~12日, イギリス・ロンドン)

1) Continuous Production of Ti Rod by Iodide Decomposition Involving Thermodynamic Considerations of TiCl₄/TiI₄ Conversion.

R. Hasegawa and ○H. Kametani

2) Sulphidising Suspension Electolysis—Its Fundamental and Application for Purification of Waste Waters.

○H. Kametani, M. Kobayashi and K. Goto

超電導体における磁束ピンニングと電磁特性に関する国際シンポジウム (昭和60年11月11~14日, 福岡)

1) High Field Properties and Pinning Behaviour in Alloy Superconductors.

H. Wada, K. Itoh, K. Tachikawa, U. Yamada and S. Murase.

2) Superconducting Properties and Flux Pinning Behavior in *In Situ* Processed V₃ Ga Composites.

○H. Kumakura, K. Togano and K. Tachikawa.

3) Processing of Emerging Superconducting Materials.

○K. Tachikawa.

2. 学・協会口頭発表

学・協会名	発表期日	発表題目	担当研究部
日本金属学会	7.5	時効硬化Al合金の繰返し塑性挙動と微細組織	強力
日本金属学会	7.8	1. α 粒子照射した316鋼のクリープ挙動 2. プロトン照射下クリープ	原子炉
日本表面科学会	7.10	形状記憶合金と表面	機能
学振123委員会	7.11	1. ガスバーピン用複合被覆層の高温耐食性 2. 長時間クリープ疲れ寿命予測と評価	エネルギー
高融点金属基礎研究会	7.11, 12	良好な延性を持ったモリブデン溶接継手製造の可能性	疲れ原子炉

学・協会名	発表期日	発表題目	担当研究部
日本金属学会 金属表面処理技術協会 腐食防食協会	7.19 7.25 8.25~27	固相接合界面の化学と接合強度の測定 スパッタ法による硬質皮膜の作製 1. 各種ステンレス鋼の耐エロージョンコロージョン性に及ぼす環境因子の影響 2. 電気防食におけるいくつかの典型的電極配置に対する電流密度分布及び極間抵抗 3. PWR一次水中に於けるNi基600合金のSCCに及ぼす環境因子の影響 4. 実機中で熱疲れ試験を行なったガスタービン翼の組織の変化 ZrNi系合金の水素化特性	構造制御 原子炉 腐食 エネルギー 物性
金属-水素系の物性 と材料科学」研究会 リアライズ社セミナー 電気学会 X線分析討論会 日本機械学会	9.9~11 9.10 9.13~15 9.27 10.1	水素吸蔵合金の性質 熱電発電材料の現状 ZAF補正法の信頼性の評価 低合金鋼、ステンレス鋼、ニッケル合金、アルミニウム合金の疲労き裂伝ばの下限界特性とき裂閉口挙動	腐食 機械 エネルギー 疲れ 機能
日本物理学会	10.1~4	1. Mg中の転位による散乱-dHrA効果による研究 2. dHrA効果によるCeSbの磁気相転移の観測 3. NbOの電子構造II 4. Fe, Co及びNi超微粒子の磁性	〃 〃 機能
原子炉学会	10.2~5 ·	1. グロー放電下でのモリブデンの水素吸収脱離 2. Fe合金の低放射化	構造制御 原子炉 〃
日本金属学会	10.4~6	1. 二けい化モリブデン中けい素のふっ素イオン選択電極による電位差滴定法 2. フッ化物分離-モリブデン青吸光光度法による高純度酸化鉄中の微量元素全ケイ素の定量 3. 画像処理を応用したマルエージ鋼の微細析出物の観察 4. パソコン画像処理を応用した破面解析 5. TiAl基合金の常温延性に及ぼすMn添加の影響 6. 金属間化合物TiAlに添加した第3元素の固溶挙動 7. H _x V ₂ O ₅ の電気伝導度の水素濃度依存性 8. Zrを添加したTiAl基合金の結晶構造と機械的性質 9. 水素吸蔵用Zr _{1-x} Hf _x Ni及びZrNi _{1-y} C _y 合金の特性 10. 微粒子触媒設計のためのデータベース(I), 全体構成 11. FeTi _{1.14} O _{0.03} 上でのCOとH ₂ との反応による炭化水素の合成 12. 希土類金属間化合物における水素平衡圧と圧縮率 13. 純Mo線に生ずる粗大二次再結晶粒の形成機能 14. Mo-BN系スパッタ膜からの窒素の離脱 15. Pdの水素透過度に及ぼす高濃度CO, CO ₂ の影響 16. Cu/Ti多層膜の積層状態分析 17. 鉄及びアルミニウム単結晶の疲労における歪の局在化 18. 急冷凝固Al-Pb合金の諸性質 19. 等温マルテンサイトの生成初期段階の電顕観察 20. Fe-Ni-C合金におけるマルテンサイトの逆変態-γ相の機械的性質に及ぼす影響- 21. Fe-Ni超微粒子のマルテンサイト変態 22. CVD繊維-Al合金系複合材料の内部応力について 23. 炭素鋼/Al ₂ O ₃ 接合体における複合化中間層の熱特性 24. N, B, Ceを添加したステンレス鋼表面上の吸着気体の昇温脱離特性 25. ステンレス鋼にスパッタ蒸着したAl ₂ O ₃ 膜の熱的安定性 26. Nイオン注入したSUS304表面へのTiCコーティング(III) 27. 金属間化合物TiAlへのNイオン注入効果 28. 強磁性ニッケルコロイドの作製とその物理化学的性質 29. 真空蒸着法による強磁性金属粒子コロイドの作製とそれらの磁性	機能 機能 構造制御 〃

学・協会名	発表期日	発表題目	担当研究部
溶接学会	10.23~25	4. 圧縮負荷を受ける溶接継手の疲れき裂伝ば挙動 5. 長寿命疲れ設計データに採用すべき試験法——ひずみ制御に対する荷重制御の優位性——	疲れ〃
日本真空協会	11.6	N, B, Ceを添加したステンレス鋼の真空容器用材料としての評価	構造制御
応用スペクトロメトリー	11.20~22	低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによるジルカロイの直接TCP発光分光分析	物性
低温工学会	11.20~22	1. 極低温におけるステンレス鋼の時間依存変形 2. Infiltration法により作製したNb ₃ SnテープへのTi添加の効果	極低温
日本材料学会	11.12, 13	1. SUS316鋼の長時間応力リラクセーション挙動 2. 長期使用ボイラ過熱器管のクリープ破断特性 3. クリープ損傷の定量的測定のための高精度密度変化の測定法 4. SUS304鋼のクリープ構成方程式に関する二, 三の検討 5. 長時間クリープ疲れ寿命の予測と評価	クリープ〃
日本機械学会	12.3~5	1. 高強度鋼の疲労強度と硬さの関係 2. 浸炭焼入鋼の疲れ特性に及ぼす応力比効果	疲れ〃

【特許紹介】

形状記憶チタン合金

発明者 笹野久興, 鈴木敏之

公 告 昭和59年8月31日 昭59-35978

特 許 昭和60年3月29日 第1258024号

金属が元の形を記憶しており、これを低温で変形させ、加熱すると元の形に戻る形状記憶現象を示す材料が近年開発されてきている。しかしこれらの材料のほとんどは金属間化合物であるため、鍛造、圧延、線引等の加工が困難であることおよ

び形状回復温度が低く100°C以上で回復動作するものはほとんどなく、利用条件に制約があった。

本発明はTi-Mo、およびTi-Mo-Alから成る形状記憶合金を提供するもので、加工性が良好でかつ回復温度も100°C以上の高温である上軽量、高強度で耐食性に優れており、従来合金の欠点を解消している。

本発明合金は、各種の配管の継手、温室の窓の開閉等の温度によって作動する機械部品、歯列矯正用ワイヤー等の医療用材料として広く利用されることが期待される。

◆短 信◆

●海外出張

亀谷 博 製鍊研究部非鉄製鍊第1研究室長
1985年製鍊国際会議出席及び最新の研究に関する情報交換のため昭和60年9月7日から60年9月15日までイギリスへ出張した。

長谷川良佑 製鍊研究部非鉄製鍊第2研究室長
レア・アース開発と応用に関する国際会議に出席のため、昭和60年9月9日から60年9月18日まで中国へ出張した

金尾 正雄 科学研究官
ベルサイユサミットに基づく研究協力プロジェクト

クト「新材料及び標準」(VAMAS)の第4回運営委員会に出席のため、昭和60年9月14日から60年9月19日までカナダへ出張した。

中谷 功 構造制御研究部第4研究室長

スペースシャトル/スペースラブを利用し、宇宙の特殊環境下で、材料実験、ライフサイエンス実験等を行う第1次材料実験推進の第1回IWG会議出席のため、昭和60年9月17日から60年9月25日までアメリカ合衆国へ出張した。

金澤 健二 疲れ試験部第1試験室長

低サイクル疲労に関するシンポジウム出席及び最近の研究に関する情報交換のため昭和60年9月29日から60年10月9日までアメリカ合衆国へ出張した。

通巻 第322号

編集兼発行人 越川 隆光
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)359-3841(代表)

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