

NO. 4

金材技研

1987

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

10万時間の実証データ集の刊行開始

—— 高温用構造材料のクリープ強度 ——

火力・原子力発電、石油化学プラントなどの高温・高圧装置では、「材料に高温で一定の力が加えられるとごくわずかずつ変形し、ついには破壊に至る」、いわゆるクリープ現象を考慮する必要がある。そして、材料の設計許容応力値を定める場合、典型的には10万時間（約11年半）の連続的な負荷でクリープ破断する力を基としている。一方、その設計応力値で製造された機器が20年以上にわたって運転され、老朽化した高温プラントが今後どれだけ安全に運用できるかを知ること（余寿命推定）は、今日、高温構造材料に関する研究者／技術者に課せられた大きな使命である。

当研究所は、昭和42年以来、高温用機器に共通的に使用されている金属材料のうち約40種類の耐熱鋼および耐熱合金を選び、10万時間目標のクリープ試験を中心としたクリープデータシート作成計画を進めてきた。得られたデータは、これまでもクリープデータシート初版（約1万時間までの途中経過）やA版（3～5万時間の途中経過）として延べ71冊を内外に発表してきた。

このたび2種類の材料について初めて10万時間の連続試験データという、世界的にも例をみない長時間クリープデータを含めたクリープデータシートB版を刊行するはこびとなった。今回、10万時間データを発表する材料は、NRIM Creep Data Sheet No. 3BとしてSTBA24（2.25Cr-1Mo鋼管）

およびNo. 4BとしてSUS304HTB（18Cr-8Ni鋼管）である。

このB版には、材料の製造履歴、化学成分、クリープ破断およびクリープひずみデータ（延べ試験時間は500万時間を超す）、試験前後のミクロ組織などの500点を超える生データばかりでなく、当研究所で開発した評価方法による解析結果も含めた。また、長時間クリープによる破断様式は短時間試験からはほとんど予測し得ないものであることも明らかにしている。これらの成果は、高温構造設計や余寿命予測における強度評価の標準参照データとして、高温機器・装置の安全性・信頼性の向上、材料選択ならびに新材料開発などに多方面で活用されよう。

当研究所では今後、これらのデータを日本科学技術情報センターと共同開発中の金属材料強度データベースに反映させていく予定である。

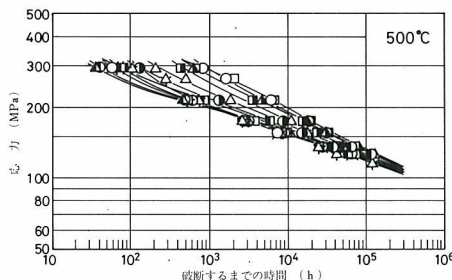


図 2.25Cr-1Mo 鋼管のクリープ破断データ。データには材料の製造履歴によってばらつきが認められるが、この鋼の場合、長時間側ではその幅が小さくなっている。

大きな熱起電力を発生する熱発電素子

——電子デバイスの電源への応用——

鉄ケイ化物半導体の熱発電素子を開発し、大きな電力を熱から直接に取り出すことに成功した。開発した熱発電素子は耐久性があり、連続長時間加熱したり、加熱・冷却をくり返しても性能が劣化しない。しかも安価に製造できる。現在、開発した熱発電素子の量産化と電子デバイス用の電源への応用が企業との共同研究により進められている。

温度の測定に使用されている熱電対は、異なる種類の金属を接合して、その接合点を加熱したり冷却したりすると温度に対応した電圧が発生することを利用している。熱電対をエネルギー源として電力を取り出すのに使用することもできる。熱から直接電力を取り出す電源として使用することを目的とした半導体を接合して作った熱電対は、とくに、熱発電素子と呼ばれている。

当研究所で開発した半導体熱発電素子は、鉄ケイ化物 (FeSi_2) を使用したものである。熱発電素子の接合点を加熱して他端で電圧を測定したとき、高い電圧を示す側の p 型半導体と低い電圧を示す側の n 型半導体は、鉄ケイ化物にマンガとコバルトをそれぞれ添加して作る。高純度の材料を必要とせず、工業用の低純度の鉄と金属シリコンを用いても満足な性能をもつ熱発電素子を製造できる。また、鉄ケイ化物の粉末にセラミックス成形技術を応用して熱発電素子を製造する技術も開発

した。そのため、熱発電素子を安価に製造する見通しが得られた。

開発した熱発電素子は次のような性能がある。

- (1) 525℃で0.5Vの発生電圧をもつものを製造できる、
- (2) ガス炎中の連続加熱試験において、850℃で6000時間加熱後も安定した出力が得られる、
- (3) くり返し加熱・冷却試験において、50,000回以上の熱サイクルを加えた後でも出力が変化しないなどである。

写真1は、開発した熱発電素子がエネルギー源として使用できることを示す例である。0.9グラムの鉄ケイ化物熱発電素子が小型ファンを駆動している。

発光素子、表示素子、ICなどの電子デバイスの電源として利用するためには1.8V以上の電圧が必要である。その場合には複数の熱発電素子を直列につないで出力電圧を大きくする。n型素子とp型素子を交互に重ねて、その間を電気絶縁性が高く熱伝導性の良い耐熱ガラスで接合した積層型の熱発電素子を開発した。

写真2は、5対の熱発電素子を直列につないだ積層型の熱発電素子である。重量は5グラムで、アルコール炎加熱で電圧2V以上、電力34mWを発生する発電能力がある。現在、小松エレクトロニクス(株)と素子を量産化し電子デバイスに応用するための共同研究が進められている。

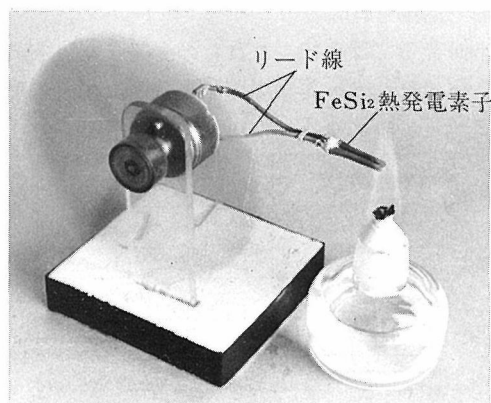


写真1 ファンを駆動する熱発電素子

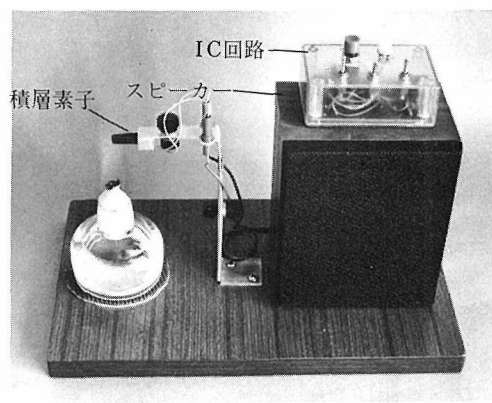


写真2 電子ミュージック演奏に応用される積層型熱発電素子

フェライト系鋼の ナトリウム中の腐食

ニッケルをほとんど含まない高クロムフェライト系鋼は照射によるスエリング(体積膨張)が少ない点、ニッケル中に不純物として微量含まれるコバルト(放射化のため好ましくない)の含有量が極めて少ない点などからオーステナイト系鋼に代って高速増殖炉および核融合炉用の構造材料になることが期待されている。

高速増殖炉では、高出力密度の炉心を冷却するため冷却材としてナトリウムが使用される。フェライト系鋼の試料を炉心環境に近い流動ナトリ

ウムに浸せきすると、その腐食速度はオーステナイト鋼に比べて小さいことがわかった。また、オーステナイト鋼製ナトリウム配管から溶出したニッケルが表面に沈着すること、オーステナイト鋼と同様にクロムを選択的に溶出して表面にモリブデンが残ってくるなどのことが明らかになった。しかし、ナトリウム中で脱炭、脱窒などを起こしやすいため、これらの抑制に効果がある元素の微量添加の影響を調べるのが今後の課題である。

TiAl の耐酸化性向上には Si 添加物が有効

金属間化合物TiAl をベースとする合金は、強度や耐クリープ性などに優れており、軽量と耐熱性を併せもつ新しいタイプの金属材料として有望視されている。これまで、この合金の最大の欠点は室温付近で脆いことであったが、当研究所では Mn の添加によって延性を大きく改善できることを示した。しかし、一般にTiAl合金に他の元素を加えると耐酸化性を害することが多く、Mnの場合、900℃を超えると著しく酸化することが知られた。そこで、TiAl の高温

酸化特性(酸化増量)によぼすMn, Cr, Y, Si および Zr など第三元素の効果を系統的に調べた結果、Si 以外のMn, Cr, Y およびZrは耐酸化性を悪化させたが、0.5%程度のSiの添加は耐酸化性を著しく向上させることがわかった。

このSiの添加はMn添加により室温延性を向上させたTiAlの耐酸化性向上にも有効であり、TiAl合金に新しい展望をひらくものと期待される。

Si添加によるTiAl合金の機械的性質への影響については、現在、検討中である。

金属間化合物の研究会

当研究所では、新材料開発の三重点項目(本ニュース第334号参照)の一つに金属間化合物を取り上げているがとくに新物性探策の見地から、長期的に今後どのような研究を重点的に進めたらよいかを討議する所内ワークショップが去る12月23日、所長以下関連部門の研究者25名を集めて開かれた。これまでも超電導、水素吸蔵、軽量耐熱、形状記憶、半導体などの材料として金属間化合物の研究を広く実施してきた。また、5年前から金属間化合物の

勉強会を定期的に開催したり、外部講師を招いて研究討論会などを行ってきたが、今後は金属間化合物の未発見の物性や物質を探る系統的な基礎研究を効率的に推進する必要があるという主旨からにある。当日は電磁氣的性質、化学的性質、力学的性質および数学的性質に関する発表があり、活発な討論が行われた。

また、外部の第一線の研究者にも参加を要請し、より本質的研究開発の方向を探る金属間化合物フォーラム(仮称)を計画中である。(金属間化合物に関してはニュース第301, 302, 317, 328, 330, 332各号を参照)

研究成果の発表（１—６月）

１．国際会議（○印は発表者を示す。）

磁性材料の物理的諸問題国際シンポジウム（昭和62年４月８日～11日，仙台）

Preparation and Magnetization of Colloidal Fine Particles of Fe, Co and Ni.

○T. Furubayashi, I. Nakatani

'87レーザー加工国際会議（昭和62年５月21日～23日，大阪）

Nb₃Al and Nb₃(Al, Ge) Superconducting Tapes Fabricated by Laser Beam Annealing.

○H. Kumakura, K. Togano, K. Tachikawa; Y. Yamada, S. Murase(東芝 総研); M. Sasaki,
E. Nakamura(東芝 生技研)

国際低温材料会議（昭和62年６月14日～18日，アメリカ・イリノイ）

1) Effects of Specimen Geometry on Temperature Rise and Discontinuous Deformation During Tensile Test at Liquid Helium Temperature.

○T. Ogata, K. Ishikawa, O. Umezawa, T. Yuri

2) Loading Rate Effects on Discontinuous Deformation in Load-controlled Tensile Tests.

○T. Ogata, K. Ishikawa; R. P. Reed, R. P. Walsh (National Bureau of Standards)

3) A Study for Standard J_{IC} Test Method in AISI 316 LN.

○T. Ogata, K. Ishikawa; R. L. Tobler, P. T. Purtscher, R. P. Reed (National Bureau of Standards)

4) Low Temperature Magnetic Properties of γ' -Strengthened Iron-Base Alloys.

○K. Hiraga

5) Manganese-Modification of Iron-Base Superalloys for Cryogenic Applications.

○K. Hiraga, K. Ishikawa

6) Electromagnetic Impact Fracture of Ti-6Al-4V Alloy and 25Mn-5Cr-1Ni Steel at 4K.

Y. Nakasone, H. Fujita(東大 生産研), ○K. Hiraga, K. Ishikawa

7) High-Field Superconducting Properties of V₃Ga Tapes.

○K. Tachikawa, E. Takeuchi, Y. Iijima, A. Inoue, K. Togano

8) Fatigue and Strain Effects in NbTi, Nb₃Sn and V₂(Hf, Zn) Multifilamentary Superconductors.

○T. Kuroda, H. Wada, K. Tachikawa

9) Critical Current Measurements and Coil Tests for Nb₃Al Superconducting Tapes Fabricated by Continuous Laser and Electron Beam Irradiation.

○K. Kumakura, K. Togano, Y. Iijima, K. Tachikawa

10) Fabrication of Nb₃Al Based Superconductors by Continuous Quenching Technique.

○K. Togano, K. Tachikawa

2. 学・協会口頭発表

学・協会名	開催期間	発表題目	担当研究部
応用スペクトロメトリー 東京討論会	3. 3～3. 5	耐熱合金のイオン交換分離—ICP発光分析法	材 料 物 性
日本機械学会関西支部 第62期定時総会講演会	3. 13	軽水炉冷却材模擬環境下の疲労き裂伝ば挙動に及ぼす 諸因子の影響	腐 食 防 食
日本材料学会シンポジウム	3. 18	超電導材料	極 低 温
日本非破壊検査協会	3.18, 3.19	1. レーザーによる超音波受信法の粗面試料への適用 2. 鋳鉄黒鉛球状化率と超音波特性との関係 その2	材 料 強 さ "
日 本 鉄 鋼 協 会 第5回日本, チェコスロ バキア合同シンポジウム	3.18, 3.19	Degradation of Heat Resisting Steels and Alloys in Long-Time Creep and Creep-Fatigue.	ク リ ー プ
金属表面技術協会	3.26～3.28	Ti上のアルミナイジング処理条件の検討	エ ネ ル ギ ー
日 本 物 理 学 会	3.27～3.30	1. Y-Ba-Cu酸化物の超伝導 2. Co超微粒子の磁化とメスバウワースペクトル 3. 非晶質Cr合金の構造と超伝導特性 4. Mo/Sb積層膜の超伝導II 5. 金属間化合物の相安定性II CuPbとCuPt 6. $\text{SmCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}$ の低温磁化反転IV(磁壁の動きに伴う散逸)	材 料 物 性 構 造 制 御 機 能 材 料 " "
応 用 物 理 学 会	3.28～3.31	PbSのMBE成長時におけるRHEED振動の観察	極 低 温 構 造 制 御
触 媒 学 会	3.30, 3.31	金属表面, 界面の電子論	機 能 材 料
希 土 類 学 会	3.30, 3.31	ビス(フタロシアニナト)プラセオジムの薄膜化とキ ャラクタリゼーション	製 錬
日 本 金 属 学 会	4. 1～4. 3	1. $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ の反射スペクトル 2. 分析電顕による $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$ 系複合材料界面の組成分析 3. Haucke化合物の圧縮率と水素吸蔵特性 4. 表面析出現象を利用した Al_2O_3 とSUS321の固相接合 5. 表面析出現象を利用した金属の表面改質 6. イオン注入法により合成したMoN化合物薄膜の超伝 導性と電子構造 7. Nb/Mo積層スパッタ膜の断面観察 8. 気相拡散浸透法によるAgCd合金の製造とその性質 9. MgCu_2 ラーベス相金属間化合物の破面色 10. 貴金属合金の相安定性についての電子論 11. 交差繊維配向複合材料の力学特性に及ぼす繊維配向と 試験片形状の影響 12. Mn鋼の薄膜試料におけるマルテンサイトの軸比 13. 高Ni鋼における形状記憶効果(II)	材 料 物 性 " " 構 造 制 御 " " 機 能 材 料 " " " " "

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	担当研究部
日 本 金 属 学 会	4. 1～4. 3	14. Co-Fe超微粒子のマルテンサイト変態	機 能 材 料
		15. V/Nb超格子の積層構造	〃
		16. Ti-Mo合金の相変態に及ぼす水素の影響	エ ネ ル ギ ー
		17. Ti-Mo合金の引張特性に及ぼす水素の影響	〃
		18. 溶鉄によるマグネシアるつばの侵蝕	〃
		19. Ni-Al-X 合金における γ' - γ 平衡の解析	強 力 材 料
		20. RIETVELD法による MoSi ₂ のX線結晶構造解析	〃
		21. MoSi ₂ 単結晶の電気抵抗	〃
		22. MoSi ₂ 単結晶の作製	〃
		23. SiC と Si ₃ N ₄ の常温における疲労特性	〃
		24. SiCの疲労挙動に及ぼす温度と Al-doping の影響	〃
		25. Ti-15Mo-2Fe-3Al 合金の機械的性質に及ぼす Y と B 添加の影響	〃
		26. 高Crフェライト鋼の流動ナトリウム中の共存性に及ぼす Mo の影響	原 子 炉 材 料
		27. 2 結晶トポグラフィによるモリブデン単結晶の結晶完全性に関する研究	〃
		28. シンクロトンX線トポグラフィを用いたモリブデン単結晶変形のその場観察	〃
		29. 高Mn鋼の相安定性に及ぼす冷間加工の影響	〃
		30. Fe-Ni-Cr 合金のボイド形成に及ぼすヘリウム注入モードの影響	〃
		31. Mo 中重水素拡散に及ぼす C 及び B の効果	〃
		32. Ni 基単結晶耐熱合金におけるボイドスエリング	〃
		33. ヘリウム予注入した酸化物分散合金のボイドスエリング挙動	〃
		34. 引上げ法による Dy ₃ Al ₅ O ₁₂ 単結晶の育成と 内部欠陥の観察	極 低 温
		35. 電子ビーム照射法により作製したNb ₃ Al及びNb ₃ (Al,Ge)超電導テープ (第2報)	〃
		36. 高臨界温度酸化物超電導体の組織と特性	〃
		37. 超電導線材の歪効果と遷移パラメータ n 値	〃
		38. Mo-ZrO ₂ 系焼結材の機械的性質に及ぼす HIP処理の影響	粉 体 技 術
		39. Ni-Tiの粉末自己伝播高温合成(SHS)	〃
		40. 炭化ホウ素の粉末自己伝播高温合成(SHS)	〃
		41. TiAlの粉末自己伝播高温合成(SHS)	〃

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	担当研究部
日 本 鉄 鋼 協 会	4. 1～4. 3	42. Ni-TiN 系混合超微粉の熱的安定性	粉 体 技 術
		43. 無鋳型引上げ連鋳装置の試作	金 属 加 工
		44. 無鋳型引上げ連鋳法による純Al棒の製造	"
		45. Al-Pb 合金の急冷凝固組織	"
		1. 黒鉛炉原子吸光法による金属材料中の極微量元素の定量	材 料 物 性
		2. Ni 基単結晶耐熱合金中の γ および γ' 相の格子定数の差の測定	エ ネ ル ギ ー
		3. Ni 基合金の超塑性および760°Cの強度特性に対する γ' 量の影響 2) 粉末のHIP 材及びその超塑性鍛造材の強度特性	"
		4. 粒界炭化物で強化された γ' 相析出強化型Ni 基鍛造合金のクリープ寿命	"
		5. Ni 基合金鋳造材, 粉末HIP 材および超塑性鋳造材の熱膨張挙動と高温強度に対する炭素含有量の影響	"
		6. イットリヤ粒子分散型Ni 基合金の押出材の圧縮変形とその再結晶	"
		7. 超塑性加工に適したTi合金の設計	"
		8. Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の電子ビーム溶接継手の機械的性質	強 力 材 料
		9. 海水環境における高張力鋼の腐食挙動	"
		10. 高塩素チタニウムスポンジファインを用いた素粉末混合法Ti-6Al-4V 合金の疲労特性	"
		11. Ni-Cr-W改良合金の不純ヘリウム中クリープ破断特性	原 子 炉 材 料
		12. 含ニオブスラグの炭素による溶融還元挙動	製 錬
		13. オーステナイト系ステンレス鋼のクリープ破断特性に及ぼす高温硫化腐食の影響	材 料 強 さ
		14. 粒界キャビティの焼結とその支配因子	"
日 本 鋳 業 会	4. 1～4. 3	15. 原子炉圧力容器用鋼の高温高压水中疲労き裂伝ば挙動に及ぼす流速の影響	腐 食 防 食
		16. 長期使用STBA23鋼管の内圧クリープ破断特性	ク リ ー プ
		17. SUS304 及び 316 鋼のクリープ変形挙動の分類	"
		18. オーステナイトステンレス鋼のキャビティ 及び微細き裂の焼結	"
		19. 二相ステンレス鋼の疲労き裂伝ばに及ぼす環境の効果	疲 れ
		1. 熱処理による亜鉛精鉱および閃亜鉛鉱の誘電的性質の変化	製 錬
		2. Pb-S-H ₂ O系電位-pH図を用いたPbSの半導体的性	"

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	担当研究部
日 本 鋳 業 会	4. 1～4. 3	質の関係 3. 亜鉛精鋳および閃亜鉛鋳の湿式酸化速度と誘電的性質の関係 4. 薄膜クロマトグラフィを用いた硫黄中間生成物化学種の検討	製 錬 "
日 本 原 子 力 学 会	4. 1～4. 3	1. Fe-9Cr-2Mo 基フェライト系鋼の流動ナトリウム中の共存性に及ぼすV及びNbの添加の影響 2. 炭化チタン皮膜のスパッタリング及び水素捕獲に及ぼす組成の影響	原 子 炉 材 料 "
溶 接 学 会	4.15～4.17	1. オーステナイトステンレス鋼溶接金属の凝固制御に関する研究(第一報)ーパルスティグ溶接による結晶粒の微細化ー 2. 拡散接合部の機械的性能に及ぼす接合雰囲気の影響 3. 溶射中の皮膜及び母材に発生する歪の測定 4. SUS304ステンレス鋼拡散接合部のHIP処理 5. 小型試験片によって安全側のS-Nデータを得る試験法	溶 接 " " " "
アメリカ金属学会	5. 4～5. 7	Principles as the Basis of Improved Machinability of Workpiece Low Alloy Steels with Optimum Microstructures.	疲 れ 金 属 加 工
オーストラリア鋳業会 アデライデ支部講演会	5.11～5.13	Variation of Thermoelectric power of Particulate Pyrite during Oxidative Leaching	製 錬
腐食防食協会	5.20～5.22	1. TiのAl拡散浸透処理とその耐酸化性 2. 電子ビーム照射による腐食特性の改善 3. 腐食防食用熱化学データ処理システムの作成	エ ネ ル ギ ー 強 力 材 料 腐 食 防 食
低温工学協会	5.27～5.29	1. 化合物多芯線短尺試料の臨界電流の決定方法 2. 応力・歪による超電導線材の特性変化(第1報)	極 低 温 "

◆短 信◆

●受 賞

金属表面技術協会論文賞

腐食防食研究部 福田 豊、福島敏郎は「13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜の細孔中へのニッケルの電析」により、昭和62年2月20日、賞を受けた。

●海外出張

森中 功 製錬研究部主任研究官

日中共同研究「レアメタル含有複雑鋳の総合利用に関する研究」打合せのため、3月15日から3月29日まで中国へ出張した。

岡田 明 溶接研究部第2研究室長

「第68回米国溶接学会年次大会」に出席及び論

文発表のため3月20日から3月29日までアメリカへ出張した。

門馬義雄 クリープ試験部第1試験室長

VAMAS「材料データバンク」の将来計画に関する打合せのため3月22日から3月29日まで西ドイツ、オランダへ出張した。

中村治方 溶接研究部長

VAMAS「溶接特性」についての研究打合せのため、3月28日から4月4日までアメリカおよびイギリスへ出張した。

和田 仁 極低温機器材料研究グループ

第3研究グループリーダー

VAMAS国際協力における関連研究の進捗状況および情報収集のため3月28日から4月10日まで西ドイツ、オランダ、イギリス、スイス、フランスへ出張した。

通巻 第340号

編集兼発行人 木 村 良
印 刷 株式会社 三 興 印 刷
東京 都 新 宿 区 信 濃 町 1 2
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