

金材技研 1972

科学技術庁

NO.8

ニュース

金属材料技術研究所

オーステナイトステンレス鋼肉盛クラッドの応力腐食割れ

軽水冷却型原子炉の压力容器内面にオーステナイトステンレス鋼の溶接肉盛が使われているが、近年国内外の原子炉において肉盛クラッド部に亀裂発生事故が起こった例があり、その原因の一つは高温水によるステンレス鋼の応力腐食割れであるとされている。原子炉運転の安全性確保の上からその原因究明と亀裂発生の防止が望まれている。

腐食防食研究部湿食研究室では割れ発生の条件を明らかにするため、压力容器の肉盛溶接に適用される溶接法ならびに溶接材料の組合せにより2～3層の肉盛溶接を行なったフェライト0～15%を含むオーステナイト+フェライト二相ステンレス鋼の肉盛クラッド部から機械切削により試片を採取し、溶接のままおよび625°C×20hr.炉冷の後熱処理材について塩素イオン100ppmを含む300°Cの高温水中でU-曲げ試片を用いて割れ感受性におよぼすフェライト量および後熱処理の影響について研究を行なった。

その結果、ステンレス鋼肉盛クラッドの応力腐食割れ感受性は合金のフェライト量と密接な関係にあることがわかった。すなわち、図の点線の範囲で示すように割れ感受性はフェライト量の増加とともに低くなる傾向にある。またフェライト9%以下の合金においては、後熱処理によって割れ感受性はやや低くなるが、10%以上の合金ではほとんど変化が認められなかった。後熱処理によ

て生成したクロム炭化物またはシグマ相と割れとの関係については今のところ明らかでないが、これらの析出物を1,050°Cで30min加熱して固溶させると図に一例を示すように割れ感受性は著しく増大する。これはオーステナイト相中の固溶炭素量の増加に起因しているものと推定される。

また、これらの二相組織からなるステンレス鋼肉盛溶接金属の高温水中での応力腐食割れ感受性は鍛造、圧延によって加工された二相ステンレス鋼のそれと同程度であることがわかった。

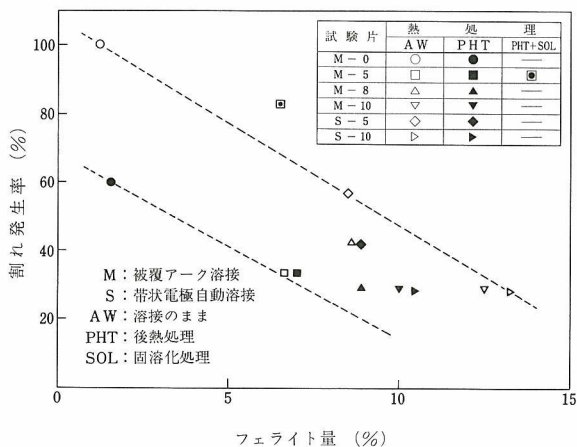


図 ステンレス鋼肉盛クラッドの高温水中における割れ発生率とフェライト量の関係 (200hr試験後)

Fe-Be合金のメスバウア効果

合金の時効現象を研究する手段としてX線法、透過電顕法等の従来の方法のほかに、鉄合金に適用できる比較的新しい手段としてメスバウア効果測定がある。この手段では一般にFe⁵⁷原子核が感じる内部磁場、アイソマーシフト、四重極能率の値がその核のγ線吸収スペクトルを決定するが、それらの値は核の周囲の合金元素の配置によって変わるので原子的スケールの範囲の情報が提供される。

金属物理第三研究室の研究課題の一つとしてFe-23at%Be合金の時効のメスバウア効果による研究をとり上げ、γ線吸収曲線を電子計算機によって数値解析して時効に伴う濃度変化、規則度、析出度、Fe原子の第一、第二近接位置にあるBe原子の内部磁場への影響を調べている。吸収曲線及び解析の例を下に示す。この合金は焼入れ状態で既に規則構造を有し、400°C以下の温度の時効で変調構造へ移行する。図1は焼入れ状態から、300°Cで144時間まで時効した試料のγ線吸収曲線であるが、時効を反映して6本の吸収曲線の位置、形状、幅に変化が見られる。焼入れ状態から変調構造に移行する間、Beの高濃度と低濃度の二相に分離するモデルに基づいて解析して次の結果を得た。

- 1) 焼入れ状態で既に二相分離が始まっているが二相の濃度差は大きくなく、規則度も両者に差がない。高濃度の相の体積含有率も未だ大きくない。
- 2) 濃度差は時効とともに増大する。高濃度の相の規則度は著るしく増加し、体積含有率も増加する。
- 3) 二相のBe濃度差の大小に関係なく、Fe原

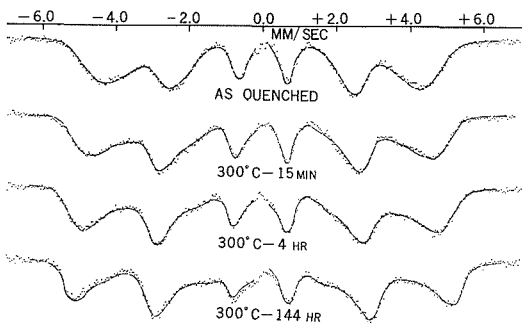


図1 300°C時効したFe-23at%Be合金のメスバウア吸収曲線
実線は解析して合成した曲線

子の周囲の位置を占めるBe原子が及ぼす内部磁場への影響は二相においてほとんど変りがない。Fe原子の第一近接位置を占めるBe原子の内部磁場への影響は第二近接のBe原子の影響の二倍である。

400°Cで長時間時効すると変調構造が消滅して準安定相が析出する。又、500°C以上の時効では準安定相、安定相の析出が起る。図2 a b cは400、600および650°Cで時効した試料の吸収曲線で、aとbは準安定相を含み、cは安定相を含んでいて各々の析出物による吸収が認められる。準安定及び安定相析出物は内部磁場を持ち、従って6本の吸収線が現われるが母相の吸収にかくされずに認められるのは2~3本である。解析の結果は、1) 各試料について求めた母相のBe濃度は補助的におこなったX線回折からの値と一致する。2) 図2 aの準安定相のBe濃度はb、cの析出相の濃度より高く、stoichiometryからずれている。b、cの析出相の濃度は同じである。準安定相と安定相はほとんど似通った結晶構造をもつ。3) Fe原子の第一、第二近接位置のBe原子による内部磁場への影響の大きさの比はやはり2:1であるが、それぞれの絶対値は300°C時効の場合の約1/2である。

内部磁場と近接Be原子の関係の解釈は現在の理論を用いても難かしく今後更に考察する必要がある。四重極能率、アイソマーシフトに関する量は本研究のごとく複雑な合金を解析する際には小さ過ぎて確かな値として定められなかった。

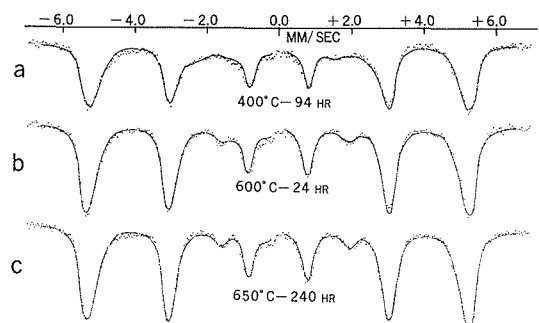


図2 a)400°C-94hr b)600°C-24hr c)650°C-240hrの時効したFe-23at%Be合金のメスバウア吸収曲線

ガス浸炭窒化法

自動車や機械工業で用いられる鋼部品の表面硬化法としてガス浸炭、窒化、高周波焼入等が利用されており、ガス浸炭は処理温度 930°C で表面に約 1mm 以下の深さに炭素を拡散させて硬化させる方法で、広く利用され、現在では技術的にほぼ完成された状態にある。一方処理温度約 500°C で表面に 10μ 程度の窒化物層を形成させるガス窒化は、処理に長時間を要すること、操業にバラツキを発生しやすいことの短所をもっており、これらを解決した方法として青酸塩浴を用いて浸炭と同時に窒化するいわゆる塩浴軟窒化法が開発され、広く普及した。しかしシアン公害のため最近ガスによって処理する低温ガス浸炭窒化法の研究が急速に進められているが、その要点はいかにして雰囲気における窒素ポテンシャルをコントロールするかにある。一方高温ガス浸炭窒化も、その利点は古くから知られていたがやはり窒素ポテンシャルが正確に制御できないために広く利用されなかった。工業的にはプロパンを變成した浸炭ガスに NH_3 を添加して行うが、炉内の構造材である煉瓦、耐熱鋼治具、装入鋼の表面で NH_3 が分解し、均一な濃度の雰囲気にすることが困難である。この解決法として雰囲気の攪拌が効果的であるが、**製造冶金研究部熱処理研究室**では浸炭窒化雰囲気における NH_3 の分解およびその抑制方法について研究した。

1. 炉内構造材による NH_3 の分解

一般にガス浸炭炉は炉壁と装入鋼の搬入や保持に用いられるNi-Cr系耐熱鋼治具とからなり、表面は金属酸化物の状態になっている。金属酸化物は NH_3 分解に対し、有効な触媒作用を示し、その種類によって分解速度も異なる。図は酸化した18-8ステンレス鋼と1%Cr鋼の NH_3 分解の違いを示した一例で、Ni-Cr系酸化物表面は NH_3 の分解をかなり促進し、 NH_3 濃度の均一化に対して悪い影響をあたえる。そのため NH_3 の分解活性化エネルギーと金属酸化物の種類との関係を調べた結果、金属酸化物の標準生成自由エネルギーの高いもの程 NH_3 の分解を抑制し、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 等の単体または混合物で耐熱鋼治具の表面を被覆することが、 NH_3 の分解を抑制する一つの方法で

あることが明らかになった。

2. 装入鋼材による NH_3 の分解

鋼の表面は高温になるほど NH_3 の分解を促進し、均一な NH_3 濃度の雰囲気を保つことは困難になるが、できるかぎり分解を抑制することが望ましい。プロパンを變成した浸炭ガスは微量の H_2O 、 CO_2 、 O_2 等を含み、弱い酸素ポテンシャルをもっており、鋼の表面数ミクロンは内部酸化した状態にある。そのため炉内での装入鋼の昇温途中における酸化度の違いがそのまま保持され NH_3 の分解に差を生じさせる。すなわち浸炭窒化ガスは、約 400°C 以下では肌焼鋼表面に Fe_3O_4 を形成させる雰囲気中で、昇温途中で形成する Fe_3O_4 膜の程度により、 NH_3 の分解に差をあたえる。この影響を除くため、昇温途中で雰囲気中に少量の塩化水素ガスを混在させ、 Fe_3O_4 の代り FeCl_2 を形成させると、この FeCl_2 が高温の浸炭窒化温度で蒸発して、昇温途中の酸化の影響を除去するとともに NH_3 の分解も若干抑制し、バラツキを少なくすることに効果があった。

プロパンを變成した浸炭ガスは弱い酸素ポテンシャルをもつため、鋼の表面は酸素の吸着状態にあり、その時の NH_3 分解の活性化エネルギーは約 25 kcal/mol であったが、表面に酸素の吸着しない場合には約 38 kcal/mol で、 NH_3 の分解がかなり抑制され、浸炭窒化雰囲気としては $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$ 系が優れていることを示唆している。

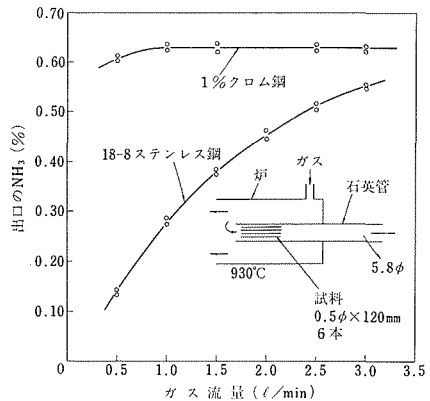


図 NH_3 の分解におよぼす肌焼鋼と酸化した18-8ステンレス鋼の違い

金 材 技 研 滞 在 記

沈 載 東

韓国でも金属部門の研究に従事している人達の大部分は、数種の日本の専門雑誌を通じて、金材技研は研究活動とか研究陣などが素晴らしい研究所としてよく認識されています。したがって今度の私の金材技研の滞在は僅か一年未満の短期間ですが、研究初年兵にあたる私にとっては、専門知識を習得することだけでなく、研究人としての姿勢を修めることができる機会だという意味で、大きな期待と希望をもってこの研修生活をはじめました。渡日の動機はコロポプランによる訓練計画の一環として、昨年11月10日来日して今まで製錬部で、自溶性焼結鉍の製造に関する研究を遂行してきました。ところがこの研究テーマは、現在韓国で1973年7月を稼動目標として建設中の浦項総合製鉄所の焼結操業のための予備実験的性格を持つものですから、研究経歴が短かくまたこの分野の経験も持たない私としては、このテーマの遂行に相当な心配と不安を感じざるを得なかったのです。けれどこの間製錬研究部の皆さんのご親切な援助によって、いろいろな知識を習うことはもちろん、心配していた実験もよく進捗して、いま目標完了の目前に立っていることに対して大変うれしく思います。

私がここに来まして一番羨やましく感じた中の一つは、金材技研の細分化されている研究システムであります。たとえば材料分野では鉄鋼材料、特殊鋼材料、非鉄材料、耐熱材料、電気材料、磁性材料などのように、部門がおのおのの研究部あるいは研究室チームに構成されている点のことです。このような研究システムは、能率的な集中研究ができるとともに、ある一つの部門に対する専門家の養成とか研究室相互間の協力による共同研究の遂行にも、とても効果的であると思います。

また、金材技研の各研究室でどのような研究をしているかに対しては、当所の紹介冊子とか研究計画書を見て知っている程度に過ぎませんが、基礎と応用研究が並行して実施されていることに感

嘆しました。すなわち、非常にアカデミックな基礎研究が遂行されていると同時に、新しい生産技術の開発、新材料の開発のためのいわゆるプロジェクト研究にも、多額の研究費と数多い研究員が動員されている事実は、私に金材技研が科学技術の発展および産業発展のリーダーであるという鮮明なイメージを与えてくれました。氷山の一角に過ぎない例ですが、直接還元法としての粉鉍の流動床還元に関する研究は、日本だけでなく大部分の鉄鋼国家が深刻に当面している原・燃料問題の解決に意味深い挑戦であること、連続製鋼技術に関する研究も、LD転炉法に比べて施設費の大幅な低下や量産化などに期待する点として、世界鉄鋼工業史に記録すべきことだと思います。このような研究内容を見ることだけでも、世界水準級に達しているといわれる今日の日本の科学技術の現状を知ることができるようです。

来日以来いくつかの製鉄所を見学しました。それは走馬看山のような見学でしたが、世界的鉄鋼工業国の面目を皮膚に感じることができました。また4月初めに開かれた鉄鋼協会の講演大会への出席も、私の日本語の実力が講演内容を理解するのには不十分でありましたが、日本の鉄鋼技術を主導する結晶体を一見したことだけでも良い経験だったと思います。

こんどの金材研の滞在で新しい知識を体得し、所定の研究任務を完遂すること以外に、真に研究雰囲気かどのようなことだとか、または研究人としてのあり方がどんな姿勢であるべきかを直接体験したことは、大きな修得であり、これは将来の私の研生活にあって、私の視野を広く開いてくれるものと確信しております。

終りに私の金材技研での研修を許諾して下さった河田和美所長、直接指導を担当して下さった田中稔部長、大場章室長、その他いろいろと親切に声援して下さった所内の皆さんに心から厚く感謝しております。

通巻 第164号

編集兼発行人 林 弘
印 刷 株式会社 ユニオンプリント
東京都大田区中央 8-30-2
電話 東京(03)753-6969(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)