

# 研 技 誌

## 1964

科学技術庁

# NO. 6

# ニ ュ ー ス

金属材料技術研究所

### 自動 螢 光 X 線 分 光 分 析 装 置

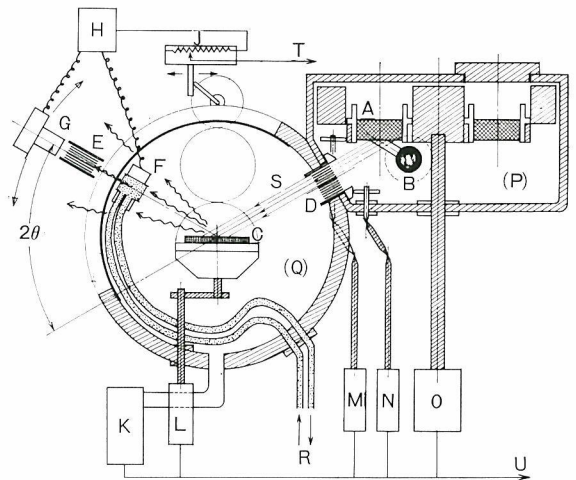
螢光X線分析は他の機器分析よりも高濃度組成合金を迅速に精度よく分析することが出来る。

最近この方面の分析件数が増加したためオランダのフィリップス社製作になる本装置 (PW 1210形) を購入した。これは原子番号11番以上の全ての元素を定性定量分析することが出来、その結果はレコーダー或は紙テープ上に記録される。

主な特徴は次の通りである。

- (1) X線発生部は最高電圧100kV, 最高電流40mAで出力は2kWである。X線管球はAu, W, Mo, Crが用意されている。
- (2) 分光器には平板分光結晶が3種類, コリメーターが2種類 (160 $\mu$ , 480 $\mu$ ) 取付けられていて, 任意に選択出来る構造になっている。
- (3) 分光器は真空にすることも出来る走査型である。
- (4) 検出器は重元素用のシンチレーション計数管と軽元素用のガスフロー型比例計数管を組合せた万能型で任意に一方或は両方を使用することが出来る。
- (5) 波高分析器は各元素ごとに最適条件になる様に正弦波ポテンシオメーターが, ゴニオメーターに連動されていて分光結晶, 反射次数の選定により自動的に設定出来る。
- (6) 自動操作: 1試料中の15元素まで同時に分析出来る。ゴニオメーターは任意の検出元素のブラッグ角に設定された15の位置に停止出

来, 又必要に応じて変更することも出来る。各チャンネルは, 各元素ごと別々に測定条件を設定出来、ペグボードによるプログラムを行なうことも出来る。また簡単に手動操作も行なうことが出来る。



分 光 器 略 図

- |                                       |                 |
|---------------------------------------|-----------------|
| A: サンプル                               | L: クリスタルチェンジャー  |
| B: X線管球                               | M: サンプルスピナー     |
| C: 分光結晶                               | N: コリメーターチェンジャー |
| D: コリメーター<br>(160 $\mu$ , 480 $\mu$ ) | O: サンプルチェンジャー   |
| E: コリメーター (150 $\mu$ )                | P: サンプルチェンバー    |
| F: ガスフロー型比例計数管                        | Q: クリスタルチェンバー   |
| G: シンチレーション計数管                        | R: P. R. ガス流路   |
| H: プリアンプ                              | S: X線           |
| J: 正弦波ポテンシオメーター                       | T: 計数回路へ        |
| K: 真空ポンプ                              | U: 自動制御回路へ      |

# 耐熱合金の進歩 (9)

===== 各種耐熱合金で鑄包み加工被覆した Mo のクリープ・ラプチャー強さ =====

鑄包み加工法なる新被覆処理で Mo が大気中高温高応力下で長時間耐えることを前回で述べたので、ここでは被覆材に各種耐熱合金を使用した場合 Mo のクリープ・ラプチャー強さを比較検討してみよう。

被覆耐熱合金としては、いずれも鍛圧可能な材料として表 8 に示したように、Fe 基から 25-20 合金、Ni 基から Nimonic 90 合金、Co 基から S-816 合金を選んだ。そして 5mmφ の Mo 棒をこれらの耐熱材で鑄包み、加工した試料を大気中 1,000°C で、5kg/mm<sup>2</sup>、7kg/mm<sup>2</sup>、10kg/mm<sup>2</sup> の応力下で試験した。その結果は図 13 の如く

表 8 Mo の被覆材に用いた各種耐熱合金

合金	組成	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	W	Cb	Mn	Si	C	Al	Ti
ニモニック 90		18	—	20	—	—	—	—	—	—	1.5	2	
S-816		20	3	20	4	4	4	1	0.2	0.4	—	—	
25-20		20	—	—	25	—	—	—	1.5	10.2	—	—	

で、短時間側では S-816 被覆がすぐれ、Nimonic 90 と 25-20 で被覆したものは殆んど同程度の強さを示すが、長時間側では Nimonic 90 被覆が最もよく、S-816 と 25-20 は好ましくない。Fe 基と Co 基の被覆合金が長時間側で Mo の寿命を急速に低下させる原因として、被覆層中への Mo の拡散の難易性や割れ発生に対する Mo 合金層や被覆層の安定性の問題が考えられる。Mo が拡散して被覆層が Mo rich になったり、Mo 合金層や被覆層に割れが発生すれば、耐酸化性を完全に欠如している Mo の破壊は必然だからである。Mo に適用されている種々の被覆処理のうちで Cr と Ni の多層被覆が最も期待されているが、本研究でも Ni-Cr 合金である Nimonic 90 被覆が最良の結果を示している。

そこで Nimonic 90 被覆した Mo の プラチャー強さについて興味ある解析を行なってみよう。この試験片は心部が純 Mo、その周囲が Mo 合金層、外周が厚さ 0.7mm 程度の Nimonic 90 素材被覆層の 3 つの領域から成っている。Nimonic 90 素材の強さは前回で示したように、この試験条件下では無視することができる。そこでまずラ

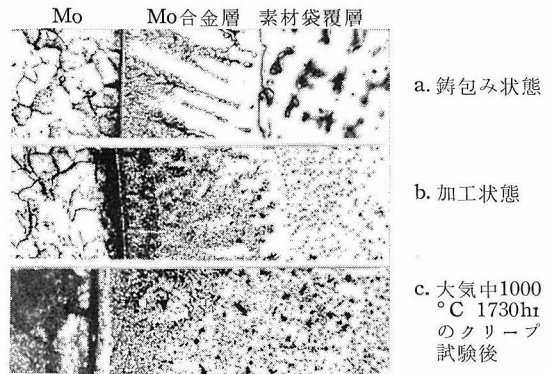


写真 10a~c Nimonic 90 合金で鑄包み加工被覆した Mo の顕微鏡組織 (X150)

プチャー強さが Mo 領域のみに依存すると仮定してみよう。その結果は図 14 中の点曲線で示したように、試験片に 5kg/mm<sup>2</sup> の応力を加えた場合、Mo 径が 3mmφ 以下ではこの領域に加わる応力は Mo 径の減少と共に急速に上昇して行く。しかし Mo 径が 4mmφ 以上では点直線の如く、負荷応力の大小にかかわらず Mo 領域の応力とラプチャー時間の関係は直線となる。このことから、クリープ・ラプチャー強さが試験片の Mo 領域のみの強さに依存するとの考えは、この領域が小さすぎる場合は妥当でない。事実この試験片のラプチャー強さは Mo と Mo 合金層を含めた領域に依存している。このことは図 14 中の実線で示したように、Mo+Mo 合金層の強さが Mo 径の大小、負荷応力の増減に関係なくラプチャー時間に対して直線関係を示すことから理解される。そして図 14 中の△印は純 Mo を真空中 982°C で試験した場合の 10、100 および 1,000 時間のラプチャー強さを示したもので、これらの点を実線と殆んど一致することは、Nimonic 90 を用いたこの新被覆処理が高温高応力下で Mo を完全に大気中酸化から防止できることを示している。

写真 10 a ~ c は Nimonic 90 被覆した Mo の顕微鏡組織である。鑄包み状態の写真 10a では Mo 合金層と素材被

覆層は各々鑄造組織を呈し明確に区分できる。これを加工処理した写真 10b では各鑄造組織は消え、Mo 合金層の組織は微細化する。そして 1000°C で 1730 時間の長時間クリープ試験後では写真 10c のように素材被覆層中へ Mo 合金層の拡散が行なわれている。

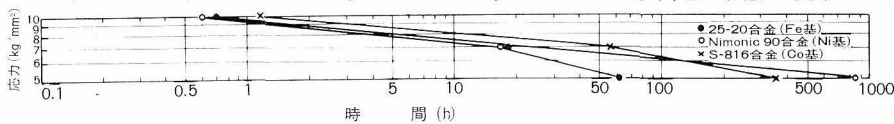


図 13 各種耐熱合金で鑄包み加工被覆した Mo の大気中 1000°C のクリープ・ラプチャー強さ

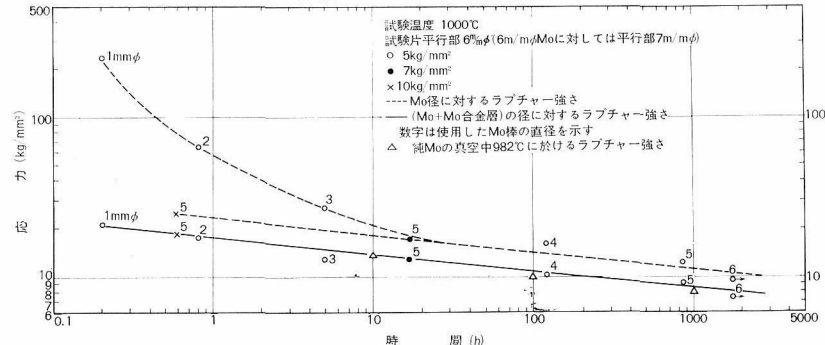


図 14 Nimonic 90 合金で被覆した Mo 試験片の Mo および Mo+Mo 合金層に対する応力とクリープ・ラプチャー時間との関係

# 超電導マグネット材料としてのNb<sub>3</sub>Sn線

Nb<sub>3</sub>Sn は現在最も超電導遷移温度 (T<sub>c</sub>) の高い物質として知られておりまたその 4.2°K (1 気圧の液体 He の沸点) における臨界磁場の強さは 200KG (Nb-Zr 合金の 2 倍) 余でこの材料を用いれば 100KG 以上の強磁場を僅少の電力で定常的に作りうる。しかしこの材料は Nb-Zr 合金や Nb-Ti 合金とちがって加工性がないので細い線を作るには種々の工夫を必要とする。1961年 Bell Tel. Lab. の Kunzler は Nb の管の内に 3Nb+Sn の粉末をつめたものを線引きして外径 0.020" の線に加工しこれを 1000°C で熱処理してすぐれた特性をもった超電導線をつくりこの材料の実用化への道をひらいた。

電磁部高純度金属研究室では新しい方法で Nb<sub>3</sub>Sn 線を試作し、熱処理によって生ずる中間相とその特性について研究を行なっている。太さのことなる二本の Nb の管を重ねてその間に Sn を熔封し Nb と Sn の多層体 (外径 8.5mm) をつくり、これを線引きして外径 0.5mm の線に加工した。その横断面の構造は写真 1 (上) に示す如くである。この多層線を高温で加熱すると Nb と Sn が境界面を通して拡散して種々の中間相が形成される。陽極酸化による着色法を用いると顕微鏡下でこれらの中間相が簡単に識別出来る。硫酸系の電解液を用いて陽極酸化させると Nb は淡青, Sn は黄, 中間相はその組成により青, 紫, 茶の各干渉色を示す。高温から急冷した試料では一種類の中間相しか認められないが、徐冷した試料では二種以上の中間相の存在が認められる (表 1 参照)。

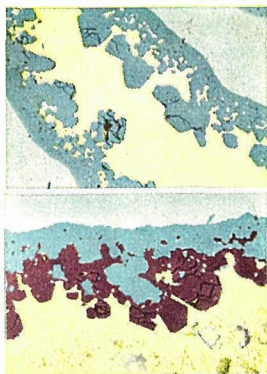
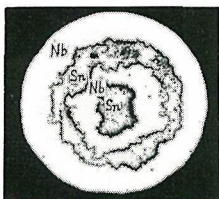


写真 1  
(上) 0.50φ 線横断面 (加工のまま) (×50)  
(中) 950°C × 20hr 急冷 (1.0φ 線) (×200)  
(下) 950°C × 20hr 徐冷 (1.0φ 線) (×300)

950°乃至1,000°C で 20時間加熱したとき形成される中間相の中は 30μ 程度である。中間相の硬さは極めて大きく、Nb にとむ中間相はピッカース硬さで 700~750, Sn にとむ中間

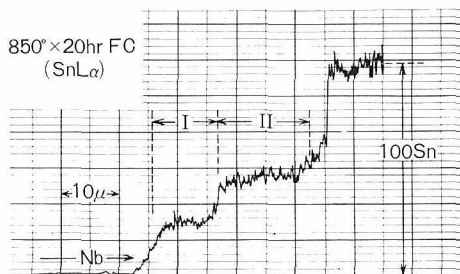


図 1 X線マイクロアナライザーの線走査記録 (I, II: 中間相)

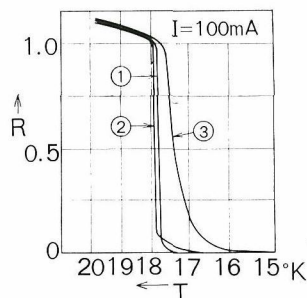


図 2 Nb-Sn線の超電導遷移曲線  
① 1000°C × 20hr 急冷  
② 950°C × 20hr "  
③ 900°C × 20hr "

相でも 450~500 に達する。

これらの中間相は X線マイクロアナライザーを用いて吸収電子線像や特性 X線強度の線走査記録をとっても明瞭に識別出来る。図 1 に 850°C から徐冷して二種類の中間相を含む試料でとった Sn L<sub>α</sub> 線強度の線走査記録を示した。また中間相からの Nb および Sn の特性 X線強度を計数して L. S. Birks の方法 ("Electron Probe Microanalysis" J. Wiley, (1963)) によって吸収補正を加えてもとめた各中間相の組成を表 1 に示した。種々の熱処理を行なった Nb-Sn 線の超電導遷移温度を測定した結果は図 2 に示す如くで、950°および 1,000°C から急冷した試料では 18°K 近くで急激な抵抗の立ち上がりを示す。

本方法で作られた Nb<sub>3</sub>Sn 線は Kunzler の線に比べて線の長さ方向の中間相の連続さと均一さの点でより確実性があると思われる。また、高純度金属研究室では Nb 線の上に Sn を被覆したのち拡散させて Nb<sub>3</sub>Sn 線を作る方法についても研究をすすめている。

表 1 種々の熱処理によって生ずる中間相

熱 処 理	着 色 (陽極酸化)	硬 さ (マイクロピッカース)	組 成 (マイクロアナライザー)
1000°C × 20hr 急冷	青	760	Nb <sub>4</sub> Sn
950°C × " "	青	690	Nb <sub>3</sub> Sn
900°C × " "	紫	770	Nb <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
850°C × " "	紫	650	Nb <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
800°C × " "	茶	480	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>
1000°C × " 徐冷	青 茶		Nb <sub>4</sub> Sn
			Nb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>
850°C × " 徐冷	紫 茶	700	Nb <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
		480	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>

# 粒子分散強化型合金

写真は、アルミナ含有量 0.6 wt% の 10% 冷間加工したニッケル基分散強化型合金の電子顕微鏡組織である。母相ニッケルに微細なアルミナ粒子がほぼ一様に分散している。



写真 分散強化型合金の押出材をさらに 10% 冷間加工した試料の電子顕微鏡組織 (Ni-0.6%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金) (×2000)

この合金は、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の超微粉とモンドニッケル微粉を機械的に混合し、2.5t/cm<sup>2</sup> でオイルプレスをしてから 1000°C で 20 時間水素気流中で焼結して軟鋼製のシースに封入し、ガラス潤滑剤を用いて 1100°C で熱間押出加工を行なって製造したものである。わづか数%のアルミナの添加で、アルミナの入らないニッケル材と比較して高温強さは非常に大きくなる。図は、上記合金の 800°C で行なったクリープ破断試験の結果で、押出材に冷間加工をほどこしたものは、さらにクリープ強さが大きくなっている。通常、ニッケルの

再結晶温度は 600°C 附近とされているから、この合金の冷間加工材は再結晶温度よりも高い温度領域で試験した場合にも、高温強さが向上するという冷間加工の肯定的影響が認められる。実験によると、アルミナ含有量が一層高い材料では、1000°C 以下の加熱ではほとんど硬さの低下は起らず、組織の変化も認めがたい。

この型の合金のクリープ機構については、再結晶した Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型合金について G.S. Ansell, J. Weertman らが検討している。かれらは、定常クリープにおける主要な役割を転位の昇運動においている。Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型合金の焼鈍材のクリープ試験では、一部上記の理論とほぼ一致するような結果も得ているが、Ni の積層欠陥エネルギーの低いことなども考えると更に検討の余地がある。

この合金の押出材の特徴として、図からもわかるように、クリープ速度および破断時間は、応力依存性が大きいことである。定常クリープ速度  $\dot{\epsilon}$  は応力  $\sigma$  にたいし、 $\dot{\epsilon} \propto \sigma^{6-12}$  の関係がある。また、クリープの活性化エネルギーもニッケルの自己拡散の活性化エネルギーとくらべ

表 Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型合金の定常クリープ速度に対する応力の依存関係。表の数値は  $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$  の関係式のうち n を示す

試料	1200°C で 5 時間焼鈍した材	10% 20% 冷間加工材	
	押出材	冷間加工材	冷間加工材
Ni-0.6%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金	—	9.2	8.2
Ni-1.0%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金	4.5	7.8	10.5

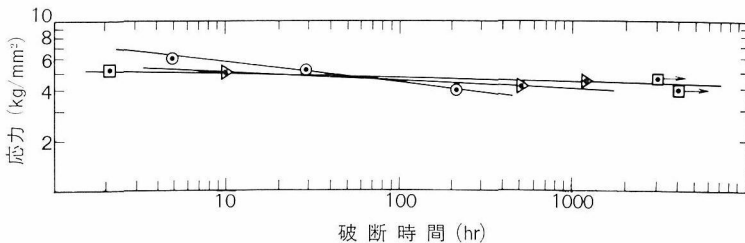


図1 分散強化型合金の押出材とそれに 10, 20% の冷間加工を加えた材料の 800°C におけるクリープ破断時間と応力の関係 (Ni-0.6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金)  
○—押出材 △—10%冷間加工材 □—20%冷間加工材

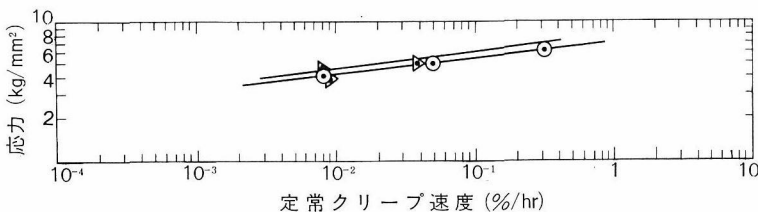


図2 図1と同じ試料の 800°C における定常クリープ速度と応力の関係

て大きく、70000~90000cal/mol の実測値を得ている。クリープ速度に対する大きな応力依存性は、加工による影響と考えられる。表は、ニッケルの押出材そのままのもの、1200°C で 5 時間焼鈍したもの、10~20%冷間加工したものなどについてのクリープ速度と応力依存関係を示したものである。

分散強化型合金の研究は現在各国で盛んに行なわれており、いく種類かの合金は既に商品として出されているが、特にソ連では、Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型合金の実用化をすすめており、すでに数10キロの大きさの素材をも生産し、さらにこの合金の溶接に関する研究も発表している。

(通巻第66号)

発行所 科学技術庁 金属材料技術研究所

編集兼発行人 吉村 浩  
印刷 奥村印刷株式会社  
東京都千代田区西神田1の10

東京都目黒区中目黒2丁目300番地  
電話 目黒(712)3181(代表)