

NO.10

金材技研

1982

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

金属中の微量不純物を探る — 極微量錫分析法に成果 —

古来、鉄には鑄鉄、錬鉄、鋼という三つの異った性質のものが知られていたが、それが何によるものなのかは、長い間なぞであった。この性質の違いが鉄の中に含まれている炭素の量の差によるものであることを明らかにしたのは、18世紀末から19世紀にかけてその夜明けを迎えた鉄鋼分析技術である。数千年におよぶ人間と鉄とのかかわりの中で、この時、鉄は鍛冶の手から化学者の手に渡り、化学と分析技術を武器にして近代技術の屋台骨へと成長したのである。

現在の鉄の性質に対する要求は数10年前とくらべても比較にならないほど厳しく、それに伴って鉄鋼分析も様変わりし、鉄中に含まれる微量の成分を高精度で測定することが要求されている。

たとえば、ガスタービンやボイラ用材料のように高温・高応力下で長時間使用する材料では、使用中の材料の変形や破壊などのクリープ性質が重要な問題であり、材料中に不純物として含まれている極めて微量のヒ素、ビスマス、セレン、アンチモン、錫、鉛、テルルなどがクリープ破壊性質に大きく影響する。また、これらの微量元素は、鋼の熱間加工性を悪くする作用もある。このため、これらの微量元素をppm(1万分の1%)程度、あるいはそれ以下まで精度良く測定することが望まれている。特に錫はメッキ鋼板等の回収資源の再利用による混入があり、最も混入しやすい不純物元

素の一つであり、しかも微量でも高温で結晶粒界に偏析して鋼のクリープ性質を悪くするので、鋼中の微量な錫の含有量を正確に知る必要があり、精度の良い分析法の開発が求められている。

微量錫の分析は、通常、化学分析法やフレーム原子吸光法で行われているが、これらの方法は主成分との分離を必要とし、その操作が煩雑で迅速性に欠け、感度も十分なものではなく、正確な分析が困難である。また、微量の元素を分析する際には、分析試料を処理する過程で分析すべき元素が蒸発などにより極少量失われたただけでも、測定値には大きな誤差が生じる。

このため、当研究所では、黒鉛炉原子吸光法により、鉄鋼あるいは耐熱合金中の微量な錫を高感度で簡便・迅速に直接分析する方法を開発した。この方法は従来の原子吸光分析法と原理は同じであるが、試料の前処理過程での分析元素の逸失や、試薬などによる汚染を極力少なくするようにしたもので、溶媒抽出などの煩雑な前処理を必要としない。純鉄、低合金鋼、ステンレス鋼、高速度鋼、Ni基およびCo基耐熱合金についての微量錫の分析ではいずれも良好な結果を示し、 $20\mu\text{l}$ の試料溶液の場合には 0.2ppm (5万分の1%)、 1mg 程度の固体金属片の場合には 0.1ppm (10万分の1%)まで定量分析を行うことができた。

機械，構造物の安全性，信頼性向上を目指して

——クリープ，疲れデータシート——

金材技研データシート，作成の背景

蒸気機関と鉄道が急速に普及した19世紀後半には，鉄鋼の引張り強さや疲れ強さなどに関して，かなり広範な試験が行われていた。しかし，材料に対する知識は未熟なものであり，そのために多くの悲惨な事故が発生している。たとえば，当時の技術最進国ドイツでは，1875年～1905年の30年間に500件に及ぶボイラの爆発事故が発生し，工場が吹き飛ばされたり旅客船が沈没するなどして多くの人命が失われている。また，鉄道橋の倒壊により乗客もろとも列車が川へ転落する事故や車輪の破損による列車転覆事故などにより，大量の人命を失うこともまれではなかった。

現在ではこのような事故は激減しているが，原子炉，火力発電，化学プラント，海洋構造物，長大橋，高速輸送機関などでは，一度事故が発生すれば，国民生活に与える損害は計り知れないものとなる。このため，材料メカ，機械や構造物製造者，エンドユーザーは，品質保障，設計，保守管理などの立場でそれぞれ必要なデータの収集を図り，一方，国としては公的な立場から材料の規格，重要な構造物の設計及び技術基準，安全審査規準，使用中検査規準などを整備し，安全性，信頼性の確保に努力を払っている。

規格や基準などを定めるときに必要となる数値データは，公正，中立な立場で系統的な試験計画のもとで得られた信頼性の高いデータを基礎とする必要がある。このようなデータは基準参照データとして国の責任のもとに整備すべき性格のものである。また，民間機関では整備することが難しい，長時間の試験によって得られるデータ，大型，複雑

な設備を要するデータ，また高度な試験技術を要するデータなどの整備も国に求められている。

そこで当研究所では，実用構造物材料について，クリープと疲れ特性に関する試験を実施し，統計的解析や力学的，金属組織学的検討を加えたのち，数値データを中心にして，「金材技研クリープデータシート」，「金材技研疲れデータシート」として公表している。ここで，クリープは高温，静荷重下における材料の変形と破壊に関するもので，原子炉，発電プラントなどの重要な高温構造物の技術基準などで規制されている特性であり，繰返し荷重によって起る疲れ破壊は，機械，構造物の破壊事故の主要原因となっているものである。

機械，構造物の安全性，信頼性向上における金材技研データシートの位置付けを図1に示す。

金材技研データシートはどのように使われているか

金材技研データシートは主に中立的な基準参照データとしての役割を担い，その成果は各方面に及んでいる。たとえば，JIS，ISOの材料規格の値の導入や見直し，技術基準などの見直し，あるいは安全審査などに際し，収集，利用されるデータの中核をなしている。また解析，評価するときの基準データになっており，規格，基準を通して安全性，信頼性向上に貢献している。さらに，基準データとして，それぞれの立場で得られている

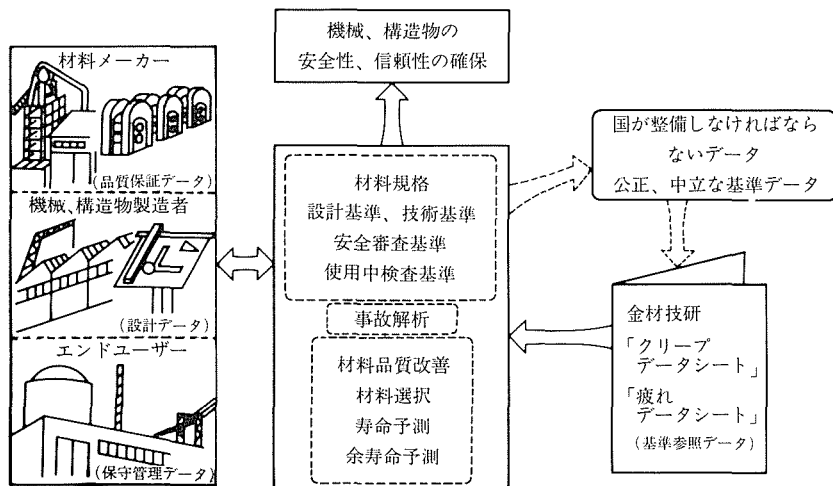


図1 安全性，信頼性向上における金材技研データシートの位置付け

データの解析、評価にも用いられ、材料の品質改善、材料選択基準の作成、寿命、余寿命予測法の確立などに寄与している。

また、万一重大な事故が生じた場合、原因を説明し、対策を講じて事故の再発を防がなければならないが、金材技研データシートは中立的な立場で得られたデータとして欠かせないものとなる。

次に各データシートの概要、特徴を説明する。

クリープデータシート

発電用火力設備の技術基準では、10万時間(約11年半)にわたるクリープ強さを考慮するよう求めているが、国産材料についてはそのようなデータがなかったこともあり、最長10万時間までのクリープ破断データの取得に重点を置いてデータシート作成業務を開始した。そしてボイラ、タービンなどに用いられる高温用材料約40種類について、各々数千チャージをサンプリングし、試験している。これらの計画遂行のために、延べ約3,500本の試験が可能で、1,100余台の試験機を整備したが、現在、このような系統的な試験は国の内外を問わず金材技研においてのみ可能である。

すでに10万時間に達したデータも得られつつあるが、これまでに1～3万時間あるいは5～8万時間までのデータを取りまとめ、32種類の材料についてクリープデータシートとして発表している。なお、図2は18-8オーステナイト鋼について破壊機構を調べたものであるが、負荷荷重、破断時間によって結晶粒内の破壊から粒界に沿った破壊への遷移が起る。このような結果は長時間試験によって始めて明らかにされたもので、寿命予測、

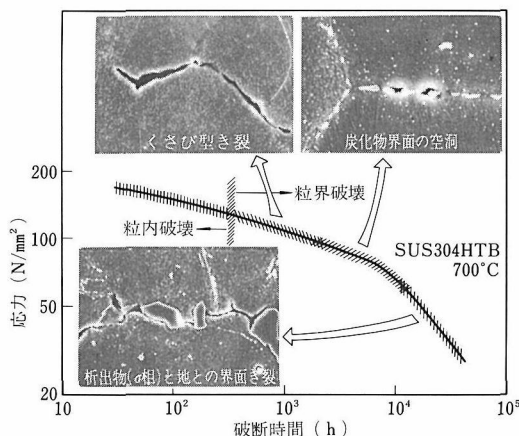


図2 応力によるクリープ破壊形態の変化

余寿命予測の手がかりになるものである。

疲れデータシート

疲れ破壊は広範囲の技術分野にわたって問題になることから、データシート作成計画は、機械、構造物、高温機器といった分野に対応させ、①機械構造用材料の疲れ特性 ②溶接継手の疲れ特性 ③高温疲れ特性 の3つのサブテーマから成っている。これまでに各サブテーマ合せて延べ28種類の材料について疲れデータシートを発表している。さらにデータがより広く、より有効に利用されるよう、データシートを取りまとめ、解析結果も含めた、「疲れデータシート資料」も出版している。

図3は解析結果の一例で、機械構造用炭素鋼について、鋼種ごとに許容炭素量範囲とそれに対応する疲れ強さの95%信頼区間が熱処理条件ごとに明らかにされている。従来、各機関のデータをもとに同様な解析を試みても、ばらつきが大きすぎて幅は定まらなかった。しかし本成果により標準状態における強さの範囲が明確になり、ほかの炭素鋼の強さについても内挿、外挿による推定が可能になった。

なお、関心となる機械、構造物は時代とともに変化し、それに応じて用いられる材料や要求される特性が変化することもあるが、それらの変化には柔軟に対応しつつ計画を進めている。また、近年機械、構造物はますます大型、複雑化し、使用環境も過酷化してきており、それに対応した信頼性評価技術の確立が望まれているが、その解決にも金材技研データシートは基準的基礎データとして大いに活用されるものと期待されている。

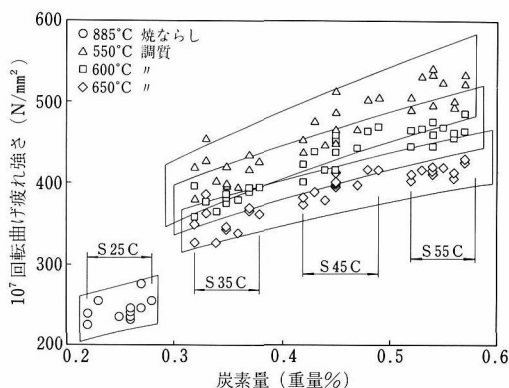


図3 機械構造用炭素鋼の疲れ強さ

研 究 成 果 の 発 表

1. 国際会議 (○印は発表者を示す)

ICM82 (昭和57年9月6日～9月10日, 日本・京都)

Magnetization Reversal in $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ Single Crystal and $\text{Sm}(\text{Co-Cu-Fe-Ti})_{6.8}$ Sintered Magnet at Very Low Temperatures.
○M. Uehara

第5回第三元及び多元化合物国際会議 (昭和57年9月12日～9月19日, イタリア・カリアリ)

Optical Absorption Spectra of Ferromagnetic Semiconducting HgCr_2Ce_4 Thin Films.

○N. Koguchi, S. Takahashi and K. Masumoto

第10回磁性薄膜表面国際会議 (昭和57年9月13～9月16日, 日本・横浜)

Structure and Magnetism of Insoluble Pb-Fe Alloy Films.

○Y. Asada and H. Nose

英国原子力学会 (昭和57年9月19日～9月24日, 英国・ブリストール)

Development of the Superalloys for Intermediate Heat Exchanger of HTGR in Japan.

R. Yoda, R. Watanabe, ○H. Yoshida, T. Watanabe, T. Tanabe, T. Arai and M. Okada

1982年ガスタービン用高温材料に関する国際会議 (昭和57年10月4日～10月6日, ベルギー・リエージュ)

Alloy Design for Nickel-base Superalloys.

○H. Harada, M. Yamazaki, H. Koizumi, N. Sakuma, N. Furuya and H. Kamiya (大同特殊鋼)

日独原子力工学セミナー (昭和57年10月19日～10月21日, 日本・京都)

Design of Point Focusing Angle Probe and its Application to Measurement of Defect Size.

○K. Kimura, H. Fukuhara and S. Matsumoto

第4回国際複合材料会議 (昭和57年10月25日～10月28日, 日本・東京)

1) Prospects of Metal Nitride Intermediate Layer for FRM.

○I. Shioda, O. Watanabe and E. Ozawa

2) Bending Characteristics of Boron-Aluminum Composites.

○E. Ozawa, I. Shioda and O. Watanabe

3) The High Temperature Creep of Dispersion Strengthened Ni- Al_2O_3 Alloy.

○S. Takahashi and S. Ikeno

第2回超電導磁気浮上国際シンポジウム (昭和57年11月3日～11月5日, 日本・宮崎)

Recent Developments in Superconductors.

K. Tachikawa

金属学会小規模国際会議 (昭和57年11月17日～11月20日, 日本・山中湖)

1) High Temperature Oxidation and Surface Segregation of Sulfur.

○Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara

2) The Corrosion Resistance of Some Composite Coatings on Ni-Base Superalloys.

○A. Takei, K. Nii and M. Yamazaki

3) Correlation between Corrosion and Low Cycle Fatigue Behaviors of Ni-Cr-W Alloys in Simulated HTGR Helium.

○K. Furuya, T. Hirano, N. Kainuma and H. Yoshida

4) Hydrogen Permeation Measurement of Oxide Layers on Metals.

○N. Kishimoto, T. Tanabe, T. Suzuki and H. Yoshida

5) Influence of Alloy Composition on the Corrosion Behavior in Simulated HTGR He.

○T. Hirano, H. Araki and H. Yosida

溶接学会第4回国際シンポジウム (昭和57年11月24日～11月26日, 日本・大阪)

1) Effects of Beam Oscillation and Post-Weld Heat-Treatment on the Ductility of EB-Welded Molybdenum.

H. Hiraoka, H. Irie, M. Okada and R. Watanabe

2) Welding Defects and Metal Behaviour in Electron Beam Welding.

○S. Thukamoto, H. Irie and M. Inagaki

第7回真空冶金国際会議 (昭和57年11月26日～11月30日, 日本・東京)

1) Superconducting Nb_3Ge Tapes Fabricated by a continuous CVD-Process.

○Y. Tanaka, T. Asano and K. Tachikawa

2) Development of Self-Healing Coating Method for Vacuum Vessel Materials.

○K. Yoshihara and K. Nii

3) Ductility of Cast Molybdenum by Arc-Melting in Hydrogen-Inert Gas Mixture.

○T. Noda, N. Kainuma, M. Okada and R. Watanabe

応用超電導会議 (昭和57年11月30～12月3日, 米国・ノックスビル)

1) $\text{Nb}_3(\text{Al,Ge})$ Superconductors Prepared by Hot-Substrate, Liquid Quenching and Subsequent Annealing

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

2) Improvements in Current-Carrying Capacities of Nb_3Sn Composites in High Fields Through Titanium Addition to the Matrix.

○H. Sekine, Y. Iijima, K. Ito and K. Tachikawa

3) Superconducting Properties of $\text{V}_2(\text{Hf,Zr})$ Laves Phase Multifilamentary Wires.

○T. Kuroda, K. Inoue, H. Wada and K. Tachikawa

4) Optimization of Critical Currents in Composite-Processed Multifilamentary Nb_3Sn Conductors with Nb-Ti Alloy Cores.

○K. Tachikawa and K. Ito

2. 秋期学・協会口頭発表

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部
日本分析化学会	9.9～9.11	1. XMAによる微細部分析と蛍光X線分析	化 学
日本材料学会高温強度シンポジウム	9.16～9.17	2. 耐熱合金中主成分元素の発光分光分析	"
		1. 高温ボルト材の再負荷リラクセーション挙動と破壊	ク リ ー プ
		2. クリープ疲労複合荷重を受けた SUS 316鋼の破断寿命に及ぼすクリープ・疲労損傷の影響	"
日本金属学会	9.27～9.29	3. 炭素鋼及びクロムモリブデン鋼の繰返し応力ひずみ挙動	疲 れ
		4. 低合金鋼の高温高サイクル疲労き裂伝ばに及ぼす雰囲気効果	"
		1. Mg-10at.%Sc固溶体の水素吸蔵特性	物 理
		2. Ti-Al-Ag 三元素状態図	"
		3. 銀を含む TiAl 基合金の組織と性質	"
		4. 10Ni-18Co-14Mo マルエージ鋼時効組織の格子像観察	"
		5. インコネル617の熱処理による析出物の変化	化 学
		6. 同位体希釈-スパークイオン源質量分析法によりジルカロイ中のHf, Sn, Niの同時定量	"
		7. 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量スズの定量	"
		8. 銀を含む TiAl 基合金の機械的性質	加 工
		9. 核融合炉第一壁用改良316ステンレス鋼の微細組織に及ぼす加工熱処理の効果	原 炉
		10. Fe-25Ni-15Cr-0.02C-X (Ti, Si, Mo, C) 合金のボイドスエリングに及ぼす長時間時効の影響(Ⅱ)―時効温度, 時効時間依存性―	"
		11. 照射クリープ試験装置によるプロトン照射下での予備的試験	"
		12. Moの脆化に及ぼす酸素の影響	"
		13. θ'' 析出物を含む Al-Cu 合金の疲労挙動に及ぼす常温時効の影響	強 力
		14. θ'' 析出物を含む Al-Cu 合金の疲労挙動について	"
		15. θ'' 析出物を含む Al-Cu 合金の疲労過程における PSBs の役割	"
		16. Pr Ni _{5-x} Mx (M = Co, Cu) の水素化特性	機 能
		17. Fe-Ti系合金の水素化過程における活性化段階	"
		18. Mg ₂ Ni 金属間化合物の水素吸収と水素化物形成について	"
		19. Fe-Ni-C 合金のマルテンサイト相中における炭素原子の挙動	"
		20. 低温における応力誘起等温マルテンサイト変態のその場観察	"
		21. 「活性水素-溶融金属」反応による鉄合金超微粒子の製造とその装置	"
		22. Ni 基耐熱合金の Pt-Al, Pt-Cr 複合被覆層の耐食性	腐 食
		23. 銅管の孔食形態と水質の関係	"
		24. V-Ti-Ta 3 元合金の超電導特性	極 低 温
		25. V ₂ (Hf, Zr) ラーベス型極細多芯線の超電導特性と歪み効果	"
		26. Ti 添加 Nb ₃ Sn In-Situ 線材	"
		27. Ti-6 Al-4 V の微視組織と低温靱性	"
		28. 極低温用析出型 Fe-Ni-Cr オーステナイト合金(第3報)機械的性質に及ぼすC及びMoの影響	"
		29. 析出型 Fe-Ni-Cr 合金の極低温における機械的性質とオーステナイト相の安定性	"
		30. 高周波スパッター法による Co-Cr 垂直磁化膜の作製とその磁気特性	"
日本鉄鋼協会	9.27～9.29	31. 高温磁気冷凍作業物質として見た Fe-Zr 系非晶質合金	"
		1. Ta, W, Mo の濃度を変えたニッケル基耐熱合金のクリープ強さ	エネルギー
		2. 溶鉄中の炭素による FeO 含有スラグの還元について	工 業 化
		3. 原子炉圧力容器用鋼 A533B の高温高圧水中疲労き裂伝ば挙動	疲 れ
		4. 簡易 TTP 法によるオーステナイトステンレス鋼クリープ破断データの外挿精度と最適化パラメータ定数	ク リ ー プ
		5. Cr-Mo-V 鋼の長時間クリープ破壊挙動と破断性質のばらつきの検討	"
		6. 316ステンレス鋼のクリープ破断特質と微細組織変化	"
		7. 不純ヘリウム中における耐熱合金の脱炭素挙動に及ぼす Si の影響	原 子 炉
		8. Ni-Cr-W 系合金の1000℃における時効組織	"
		9. Fe-C 及び Fe-C-X 合金における初析フェライトのオーステナイト粒界への核生成速度 ―粒界面と粒界稜の比較―	強 力
		10. 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の水素ガス脆性に及ぼす Mn, B 添加と結品粒径の影響	"
		11. 10Ni-15Co-10Mo-1Ti 系マルエージ鋼の冷間加工による強化	"
		12. 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の水素脆性と時効組織の関係	"
		13. 強力鋼の海水中 Zn 犠牲陽極下での疲れき裂伝ば速度とき裂伝ば下限界値	"
溶 接 学 会	10.1～10.3	14. 極低温での引張試験及び衝撃試験における温度上昇について	極 低 温
		1. 溶接後熱処理を施した HT80鋼の疲れ強さ	疲 れ

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部
溶 接 学 会	10.1～10.3	2. 発電プラント用小口径配管溶接継手の疲れ特性 3. 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発（第2報）—局部予熱時の熱伝導的取扱— 4. 表面張力流による溶融ろうの流動（Ⅰ） 5. 同 上 （Ⅱ） 6. 複合溶射皮膜の加工焼結処理 7. フラッシュ過程における材料の加熱効果について	疲 れ 接 溶 接 " " " " " "
日本原子力学会	10.9～10.11	1. マグネトロンスパッター法による Mo 上の TiC 被覆の高温および熱サイクル特性に及ぼすスパッター条件の影響 2. Mo 基板にマグネトロンスパッター被覆した Ti_xC_{1-x} の特性 3. Al_2O_3 単結晶の電子線照射 4. 700℃の流動ナトリウム中の SUS 316 の腐食と下流効果	原 炉 " " " " " "
日本機械学会	10.10～10.11	1. 耐食耐熱超合金 NCF 2 B の高温高サイクル疲れ特性 2. ステンレス鋼の疲労き裂伝ばにおける酸化物誘起き裂閉口現象 3. S 45C 調質鋼の回転曲げ腐食疲労特性 4. 室温における SUS 304 鋼の低サイクル疲労特性 5. C T 試験片の荷重—変位曲線に現われる厚さの影響	疲 れ " " " " " "
日本金属学会 分科会シンポジウム	10.12	1. 遷移金属を含む合金の電子状態 2. 総論—経験的冶金学と電子論	材 強 物 理 " "
腐食防食協会	10.13～10.15	1. 流電陽極試験における海水水質の変化について 2. 高温水中における Ni 基 600 合金の応力腐食割れ感受性と粒界腐食試験との関係	腐 食 " "
計測自動制御学会 シンポジウム	10.14～10.15	1. ポジティブフィードバック機構を用いたニコマチックマルチバイブレータ	物 理
日本鋳物協会	10.16～10.17	1. 噴霧法における噴霧条件と粒子の分散状態との関係	加 工 疲 れ
日本鉄鋼協会 西山記念講座	10.21～10.27	1. 高温疲れ 2. 疲れデータの統計的扱い	" "
学振第 123 委員会 日本非破壊検査協会	10.25～10.26 10.26～10.27	1. ニッケル基耐熱合金の合金設計 1. ステンレスオーバーレイ付厚鋼板のき裂モデル欠陥の超音波探傷 2. 欠陥漏洩磁束に及ぼす欠陥長さの影響 3. 横波の全反射の際の音束変位に関する数値実験	エネルギー 材 強 " " " "
金属表面技術協会	10.26～10.27	1. モリブデン酸ナトリウムによる鉄鋼の化成処理—皮膜生成に及ぼす pH の影響について 2. 高濃度硫酸浴中で生成した Al のアノード酸化皮膜	腐 食 " "
高 圧 討 論 会	11.3～	1. ゲブラー繊維の高圧熱分解	エネルギー
塑性加工連合講演会	11.8～11.10	1. 新しい複合加工法・キャストバルジングについて	加 工
粉体粉末冶金協会	11.9～11.10	1. 高温高圧材料試験装置を用いて製造した TiNi 圧粉体の性質 2. 回転円錐を用いた金属粉末製造法 3. 50MPa 水噴霧装置による金属微粉の製造	機 能 " " 加 工
日本材料学会 疲労シンポジウム	11.9～11.10	1. S 45C 調質鋼の回転曲げ腐食疲れ破壊機構	疲 れ
自動制御連合講演会	11.18～11.20	1. 半自動記録曲線変換処理装置	物 理
応用力学連合講演会	12.1～12.3	1. 超関数の二次元弾性論への応用—割れを含む有限性—	材 強

◆短 信◆

●海外出張

増本 剛 金属物理研究部長

第16回半導体物理国際会議、第5回三元及び多元化合物国際会議に出席し、研究発表、討論及び研究調査を行うため、昭和57年9月4日から昭和57年9月20日までフランス国及びイタリア国へ出張した。

小口 信行 金属物理研究部主任研究官

第5回三元及び多元化合物国際会議に出

席のため、昭和57年9月13日から昭和57年9月20日までイタリア国へ出張した。

吉田平太郎 材料強さ研究部長

ガス冷却炉の展望に関する国際会議に出席のため、昭和57年9月18日から昭和57年9月25日まで英国へ出張した。

二瓶 正俊 疲れ試験部主任研究官

変動荷重疲れ試験の研究のため、昭和57年9月29日から昭和58年9月28日まで西ドイツ国へ出張した。

通巻 第286号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集発行人 越 川 隆 光

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

印刷 株式会社 三 興 印 刷

電話 東京 (03) 719-2271 (代表)