

# 金材技研

## 1972

科学技術庁

# NO. 2

## ニュース

金属材料技術研究所

### ジルカロイ-2の高温流水中の耐食性

燃料被覆管に用いられるジルカロイ-2の高温水または水蒸気中での腐食挙動についての従来の報告は静的試験であって実用に近い流動状態での結果は少なく、とくに新型転換炉の環境のように水と水蒸気の混合状態で気水比の変化があるときの耐食性を評価する場合には、動的試験によらなければ求めることができない。そこで腐食防食研究部では多目的流水腐食試験装置を用いて飽和水から過熱蒸気までの種々の環境中での耐食性を検討した結果、腐食後の試料表面はいずれも黒色酸化膜の上に茶褐色の鉄の酸化物であるいわゆるクラッドが多量に付着しており、その量およびこれを除去した後の試料の重量変化は図に示すように、クラッドは腐食時間とともに増加するが気水混合体のような試料表面の単位面積当りの流体重量が多い環境では大きく、流体重量が少ない飽和蒸気、過熱蒸気となるにしたがって付着量は少なくなっていた。クラッドは装置の構成材料であるステンレス鋼の腐食生成物であって、これを除去

した後の試料の重量増加はいずれの環境でも大差なく、すべて放物線則にしたがっていた。しかしながらこのように試片の重量変化によって評価した結果は試験中にジルコニウムの中への溶出がないという仮定のもとに正しいのであるが、このような仮定が成立するかどうか確かめた報告はない。そこで試験後の試料の酸素量を分析によって求めて、放出がある場合にも正しい腐食量を求めることを考えた。まず水中へのジルコニウムの放出量は次式より求められる

$$W_{Zr} = W_{pr}(1 - O_{pr}/100) - W_{po}(1 - O_{po}/100)$$

ただし  $W_{Zr}$ : 放出ジルコニウム量 (g),  $W_{po}$ : 腐食後試料重量 (g),  $O_{pr}$ : 腐食前試料重量 (g),  $O_{pr}$ : 腐食前試料酸素濃度 (%),  $O_{po}$ : 腐食後試料酸素濃度 (%)

放出したジルコニウムはおそらく  $ZrO_2$  となって剥げ落ちたものと考えられるので腐食によって増加した酸素量に放出した  $ZrO_2$  中の酸素量を加えたものが腐食に参与した全酸素量であるから腐

食量  $W$  ( $mg/dm^2$ ) は次式より求められる。

$$W = \{(W_{po} \cdot O_{po}/100 - W_{pr} \cdot O_{pr}/100) + W_{Zr} \cdot 16 \times 2/91\} / A$$

ただし  $A$ : 試料表面積 ( $dm^2$ )

これより求めた試料の重量増加も図に示してあるが、このような方法を用いれば腐食量の正しい評価ができることになる。

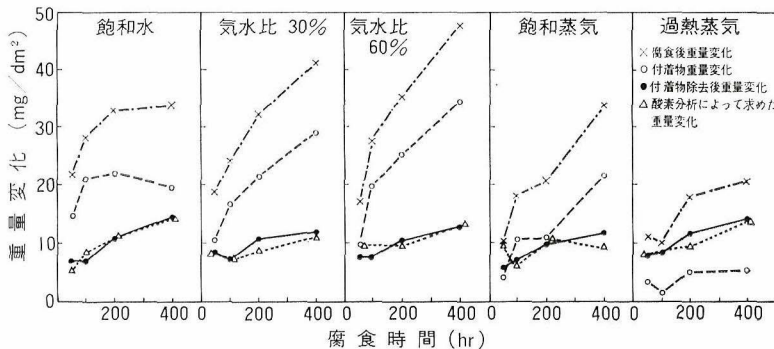


図 300°C, 8 m/sec のループ試験における重量変化とクラッド付着量

## 金属—気相界面の反応

金属表面に関連のある現象としてまず考えられるのは高温での酸化や溶液中での腐食、それを防ぐための表面処理、または触媒作用などであろう。しかしこのほかにも金属表面は多くの領域、たとえば摩擦、摩耗、潤滑の問題、ぬれ、接着の問題、雰囲気による機械的性質の変化の問題などで重要な役割をはたしている。これらはそれぞれの領域で実用ともからみあって活発な研究がなされている。

一方、表面を熱力学的に考えた場合、表面過剰自由エネルギー（表面張力： $\gamma$ ）と表面過剰量（吸着量： $\Gamma$ ）という二つの量が定義され、これらはギブスの吸着等温式により次のように関連づけられている。

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

金属表面についてのこのような熱力学的測定もまた多数なされているが、これら測定値はバラツキが大きく、まだ確定的な値が得られていない場合が多い。またこのような熱力学的測定と前にあげた種々の領域での問題との関連づけも実験的にはなされていない。これは固体表面の状態の再現性が非常に悪いということに起因している。すなわち固体は原子の移動が遅いため、特に低温では表面が平衡状態にあるとは限らず、また通常の表面は常に多くの不純物を吸着しており、空気中では多くは薄い酸化物で覆われているためである。

金属化学第2研究室では表面拡散係数の測定、および接触電位差の測定を計画しているが、以上に述べたような金属表面の状態を考慮して、すべての測定をできるだけ高温で、しかも露点を制御した  $H_2/H_2O$  雰囲気中に行なおうとしている。現在、鉄の表面拡散係数を粒界溝の成長速度から測定しているが、その結果の一例を写真に示す。これは  $880^\circ C$ 、精製水素気流中で 100 hr 焼なました試料の干渉顕微鏡写真である。この粒界溝の幅  $w$  は次式によって表わされ、その成長速度から表面拡散係数  $D_s$  が求められる。

$$w = 4.6(Bt)^{1/4}, \quad B = D_s \gamma \Omega^2 N/kT \quad (2)$$

これまで金属の表面拡散におよぼす雰囲気の影響について二、三の研究が行なわれているが、酸素

ポテンシャルにより鉄の拡散係数は増大し、銀では減少すると報告されている。我々の研究の目的は表面拡散係数におよぼす酸素ポテンシャルの影響を正確に測定し、拡散係数におよぼす吸着の影響についての一般的知見を得ると同時に、その変化の様子から金属表面の状態の変化を推定しようとするものである。

次に接触電位差の測定であるが、これは金属の仕事関数が表面状態により著しく変化することを利用し、仕事関数の変化から逆に表面の吸着、吸蔵など状態の変化を知ろうとするものである。測定は振動容量法により行なう。この方法による接触電位差の測定はこれまで数多く行なわれているが、それらは多くの場合、室温または室温以下である。しかも酸素を一定量導入し、酸化性雰囲気の中での速度論的研究が多い。我々がここで行なおうとしている実験は、前にも述べたように、なるべく高い温度で、しかも金属が安定な  $H_2/H_2O$  雰囲気の領域で酸素ポテンシャルを変化させ、その温度、雰囲気で平衡に達した表面状態をとらえようとするものである。このような方法により表面の平衡状態の変化を知ることができれば表面の熱力学的考察が可能になると考えられる。

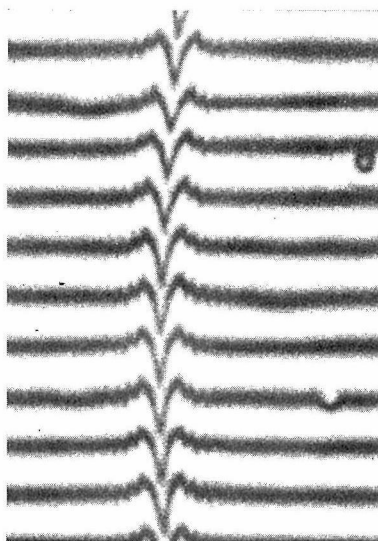


写真 粒界溝の干渉顕微鏡写真 ( $\times 600$ )

## AISI 304, 316 オーステナイト系ステン レス鋼溶接継手のクリープ破断性質

オーステナイト系ステンレス鋼は、優れた高温性能および耐食性を有しているため、原子炉、火力発電、化学工業などの圧力容器用部材として広く利用されている。これらの部材は、常時高温高压下で使用される関係上、その設計および施工に当たっては、材料の機械的性質、とくに長時間高温性能を十分に考慮しなければならない。溶接研究部溶接冶金研究室では、高速増殖炉の圧力容器用として使用が予定されている AISI 304, 316 型厚板ステンレス鋼サブマージーク溶接継手のクリープ破断性質を検討した。

図は、供試鋼溶接継手試験片（平行部断面：25 mm×40 mm，GL=160 mm）の 600°C および 700°C におけるクリープ破断試験結果を示したものである。図の結果より、AISI 304 ステンレス鋼溶接継手と AISI 316 ステンレス鋼溶接継手の 600°C におけるクリープ破断強さの差はほとんど認められない。しかし、700°C においては、破断時間が長くなるにしたがい AISI 316 ステンレス鋼溶接継手のクリープ破断強さは AISI 304 ステンレス鋼溶接継手のそれよりも低下する傾向が明らかに認められる。また、870°C×1.5 hr 空冷の後熱処理を行なった溶接継手のクリープ破断強さは、溶接のままの溶接継手のそれに比べて、600°C ではほとんど差はないが、700°C では長時間破断側でわずかに低下する傾向がみられる。一方、破断か所は 600°C では破断時間が約 1,500 hr、700°C では約 200 hr を境にして、これより短時

間破断側では母材原質部、長時間破断側では溶接金属部である。溶接金属部破断の破断線は各溶接層の柱状晶成長方向に沿ったジグザグ状になっている。このき裂の状況を詳細に観察した結果、下記のことが判明した。破断に至るき裂は、溶接金属部柱状晶成長方向に沿って分布しているデルタフェライト周辺のオーステナイト地を選択的に進行している。また、このき裂はデルタフェライト内部には進入せず、かつ単独ではオーステナイト地内に発生していないことも確認された。このき裂発生領域に多くの析出物が存在している。試験前のデルタフェライト周辺のオーステナイト地には析出物の存在が認められないことから、上述の析出物は試験中、すなわち長時間高温加熱中に生成されたものであることが明らかである。この析出物を抽出レプリカ法で抽出して電子線回折により同定した結果、クロム炭化物であることが判明した。

一般に、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接に際しては、高温われ防止法の一つとして溶接金属中にフェライトを生成させる手段が採られている。しかし、この手段は本研究で明らかのように長時間高温性能の面からは好ましい方法とは云えない。したがって、オーステナイト系ステンレス鋼溶接継手を長時間高温で使用する場合、溶接施工時の欠陥防止のみならず、使用中の材質の経年変化による劣化対策をも併せて考慮した上、溶接材料および溶接条件を選定すべきであろう。

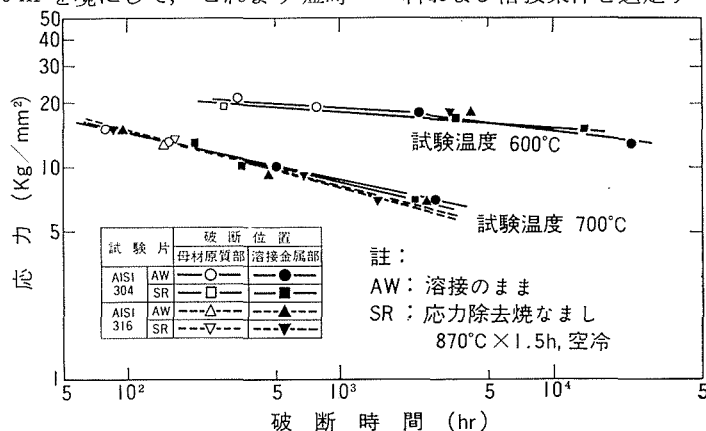


図 クリープ破断試験結果

## 特 許 紹 介

### 溶融金属の連続的精錬装置

特許出願公告 昭46—21810

公 告 昭和46年 6 月21日

特 許 第626913号

この発明は横長型精錬炉を直列多段に配設して構成された連続精錬装置であって、とくに連続製鋼装置として適したものである。

当研究所においては昭和42年度から特別研究として連続製鋼技術の研究を推進してきた。これは溶銑を多段樋型連続製鋼炉中に流通させながら酸素を吹精し、造滓剤を添加して、連続的に製鋼を行なう技術を確立し、製鋼工程の能率化と製鉄工業の全連続化に資することを目的としたものである。本発明はこの研究においてなされたもので、当研究所における現在の実験操業に用いられ大きな成果をあげている。

本発明装置は横長型精錬炉を複数基、直列段違いに配設し、必要に応じては各精錬装置の間に中間槽を設けた連続精錬装置で、おのおのの精錬炉は、その両端に溶融金属の流入口と溶融金属の流出口を有し、これら両端の中間区域に(1)流入溶融金属と酸素または造滓剤とを反応させる酸素上吹きランスと造滓剤供給手段とを備えた反応部、(2)反応部で攪拌された溶融金属と生成スラグとの運動を沈静させつつ両者を二層に分離させる沈静

部、(3)沈静部の終端近傍に設けられたスラグ排出口およびガス排出口、(4)スラグ排出口とガス排出口に近接して設けられたスラグと排ガスを溶融金属の主流路から分離するための仕切壁から成る。

本発明装置は溶融金属中の除去すべき不純物が種類によって反応条件や反応速度が異なる事を利用し、不純物の除去反応を順次段階的にそれぞれもっとも適した反応条件下で実施しうることを特徴としている。したがっておのおのの反応炉で行なわれる反応に適した耐火物および構造が採用でき、それぞれの反応に適した温度、酸素吹精条件、スクラップの添加量、造滓剤の添加量などの操業条件の設定ならびに変更の自動化ができ、さらに特別損傷の激しい炉はそれだけを二列並列にならべ切替使用することにより連続操業を中断することなく炉の交換を行なうことが可能で精錬装置全体の維持費を低減できる。

図1は精錬装置4基を直列に配設した本発明精錬装置の態様、図2は中間槽を配設した本発明装置の態様を示したものである。

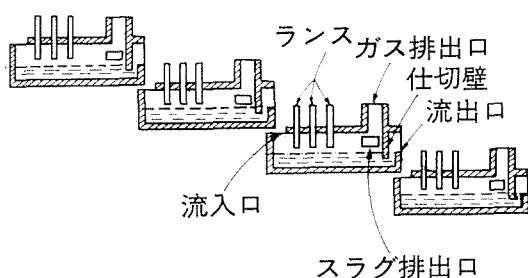


図 1

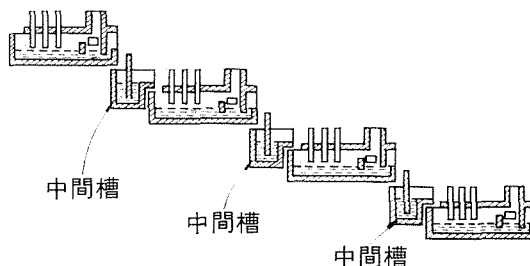


図 2

通巻 第158号

編集兼発行人 林 弘  
印刷 奥村印刷株式会社  
東京都千代田区西神田 1—1—4

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)