

# 金材技研 1973

科学技術庁

NO.8

## ニュース

金属材料技術研究所

### 高温還元ガス利用による直接製鉄に使用する超耐熱材料の開発

還元ガスによる直接製鉄プロセスは、製鉄のクロード化による公害発生の防止、多目的高温ガス炉の利用による省エネルギー化などの利点から各方面で種々検討されてきたが、昭和48年7月より工業技術院の大型プロジェクト新規テーマとして総合的な研究を行なうことになった。本プロジェクトの最終目標は、近い将来開発が期待される多目的高温ガス炉の熱エネルギーを製鉄プロセスに利用する技術を開発し、クロードシステムを目指す一貫製鉄所を実現することであるが、第1期計画としては直接製鉄パイロットプラント（50 MW多目的高温ガス炉に接続する規模のもの）の設計、建設、運転に必要な技術を確認することを目標として、プラントのトータルシステム、主要要素技術としての高温熱交換器、超耐熱合金、高温断熱材料、還元ガス製造装置および還元鉄製造装置の研究開発を行なうことである。

金属材料技術研究所は工業技術院の依頼により上記要素技術の一つである超耐熱合金の研究開発を行なうことになった。本システムに使用する耐熱合金のうち最もきびしい性能を要求されるものは、熱交換器に使用する管材で、このものは最終的に850°C以上の還元ガスを得るためには、1000°C-40気圧のHeガス雰囲気中で5万時間以上耐えることが必要とされる。この要求を満すためには外径25mm、肉厚5mm、長さ7mの管の製造を可能にし、しかも1000°C-5万時間のクリープ破断強

さが1 kg/mm<sup>2</sup>以上の合金を開発しなければならない。この目的を達成するため本プロジェクトとしては、適応する材料を鉄基鍛造合金系、Ni基鍛造合金系および高融点合金系から選定することとし、48年度は上記のクリープ破断強さを有すると思われる鉄基合金2種、Ni基合金3種を選んで試験を行なうことになった。そして合金の各種高温特性試験のうち、大気中クリープ破断試験は目黒地区で48年度より開始し、1000°Cを中心とした長時間試験を53年度まで継続する。このために既存のクリープ破断試験機75台を1000~1100°C用に改造が行なわれている。

一方、高温ガス炉の冷却剤に使われるHe中には微量のCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>などが含まれており、これら微量不純ガスの存在比によって酸化性、浸炭性などの雰囲気を生ずるため大気中の場合と腐食挙動が異なり、クリープ破断強さに影響をもたらすと考えられる。したがって、He雰囲気中においてもクリープ破断特性を求める必要がある。また、還元ガスとしてCOを含むH<sub>2</sub>ガスを使用するため、浸炭による強さあるいは靱性の低下も考えられるので、含CO水素雰囲気中におけるクリープ破断特性についても検討の必要性がある。これら各種雰囲気中でのクリープ破断試験は49年度より筑波地区において実施する予定である。

さらに、還元ガスとしてのH<sub>2</sub>ガスのHeガス中への透過による危険性も考えられるので、この問題についても研究を行なう予定である。

## モリブデンおよびタンタル高純度単結晶の再結晶

W, Moなどの高融点金属および合金の再結晶特性を調べることは、それら金属のいわゆる再結晶脆性との関連もあって、W, Moの実用の領域を拓げるためにも大切な意味をもっている。電気磁気材料研究部では、さきにWの再結晶特性が珪素鉄のデータと若干異なることを報告したが、今回はそれらの相違点をさらに詳しく解明するため、MoとTa単結晶を用いて、両者の再結晶特性を比較した。この研究によって、BCC金属の再結晶の研究において、従来全く報告されていない興味ある現象を見出したのでその概要を紹介する。

実験に用いた試料は帯域精製した(111)[ $\bar{1}\bar{1}2$ ]方位の単結晶で、この方位が圧延安定方位であることは珪素鉄と変わらない。しかし圧延実験で認められた現象として、Moでは圧延温度(300~0℃)によって、集合組織の鮮鋭さはあまり変わらないが、圧延率に対する試料の中拡がり率は著しく変化することがある。これに反して、Ta試料では圧延温度(100~-77℃)によって、集合組織の鮮鋭さはかなり変わるが、圧延率に対する試料の中拡がり率はほとんど変わらないという特徴がある。

また、上記試料の再結晶特性を調べた結果、両試料の再結晶温度と融点の比は大差なく、再結晶粒の大きさも同程度で、これらの性質は圧延温度に依存しないことが判った。

このことは、前に報告したWと珪素鉄試料の間で観察された再結晶特性の相違が、圧延加工の際の塑性変形モードの相違にもとづくとする考え方を修正せねばならぬことを示唆している。

さらに、この研究でつぎのような興味ある実験事実が発見された。すなわち、60%圧延されたMo

とTa試料を、それぞれ1200℃と1500℃で加熱し、発生した再結晶粒の方位をマイクロ・ラウエ法によって決定したところ、表に示すように、Moでは再結晶粒はほとんど(110)[001]方位粒から成っているが、Taでは(110)[001]および(115)[55 $\bar{2}$ ]方位粒によって構成されていることが判った。

ここで、再結晶粒方位は圧延中に生じた加工微細組織によって一義的に決定されるという考えにもとづいて、このMoとTaの再結晶集合組織の間に明白な相違が生じた事実を考えるならば、これら両者の圧延微細組織の間に差異があったはずであるという結論に達する。しかし、300℃で圧延したMoと100℃で圧延したTaの圧延微細組織は、通常は同じであると考えられるので、なぜにこの両者の間に相違が発生したかという疑問が生じる。

また、上記の相違に対して考えられるもう一つの有力な理由として、微量不純物が特定方位をもった再結晶粒の形成を抑制するという効果もあげられよう。

いずれにせよ、両試料の圧延微細組織が実際にどのように異なっているかを調べることは重要なので、現在、電顕観察、X線回折などの手段によって解析実験中であるが、まだ上記の実験事実を説明できるような結果は得られていない。

なお、この(111)[ $\bar{1}\bar{1}2$ ]試料は、同じく圧延安定方位である(001)[110]試料とは異なり、再結晶が試料の端部から優先的に発生することはない。したがって、上記の結果は試料端部における特殊な問題ではなく、BCC金属の本性にもとづくものである可能性が大きいと考えられる。

表 圧延した(111)[ $\bar{1}\bar{1}2$ ]試料を焼鈍した時に形成された再結晶粒の結晶方位による分類

	(110)[001]	(115)[55 $\bar{2}$ ] {(113)[332]}	(111)[165]	その他の方位	圧延温度 ℃
Mo	26	1	0	0	300
	23	0	0	0	0
Ta	16	8	2	0	100
	15	15	0	2	-77
Si-Fe	60	{12}	4	40	R.T.

## Va族金属 (V, Nb, Ta) 中の水素の規則配列

遷移金属, とくに IIIa, IVa および Va 族金属は水素や酸素をよく固溶し, その諸性質に著しい影響を受けることはよく知られている。これらの中でもとくに BCC 格子をもつ Va 族の V, Nb, Ta 中の水素は, 溶解度は小さいが同じ BCC 格子の鉄中の水素と関連して興味深い挙動を示す。これら BCC 金属中の侵入型元素の挙動に関しては, 電子論的立場や機械的性質, さらに遅れ破壊など実用上の問題について, 他の研究部で研究を行なっているが, **金属化学研究部**では物理化学的立場から BCC 金属中の侵入水素の挙動を研究している。その一環として, 重水素核磁気共鳴吸収により Va 族金属中の重水素の配列に関する興味ある情報が得られたので報告する。

まず, 外部応力のない完全な BCC 結晶を想定すると, 固溶水素は四面体あるいは八面体格子間位置を占有し, 金属格子に一軸異方性(正方晶的)な歪を与える。弾性論によれば, 固溶水素はその配列に何等かの相関(規則性)をもたせた場合には, それが無作為に分布する場合よりも系の全歪エネルギーは減少すると解釈される。しかし, 高温ではエントロピー項が支配的であるため水素は無作為にあらゆる格子間位置を占有することになり, かなりの水素を固溶した V, Nb, Ta などにみられる BCC 格子をもった高温相 ( $\alpha$  相) において観測される重水素の平均化され零となった四重極結合定数と一致している。

一方, 低温 (Nb-D系では 170°C 以下, Ta-D系では 60°C 以下) では, 前述の理由により規則構造が優勢となる。低温相 ( $\beta$  相, 斜方晶形) について著者らは, 核磁気共鳴吸収による観測から, 規則配列においては重水素はある特定の結晶軸 ( $\beta$  V-D,  $\beta$  Nb-D の場合は c 軸) に対し一軸異方性を歪

を与える格子間位置のみを占有するという結果を得た。その結果, 規則相の構造は立方晶から斜方晶あるいは単斜晶になる。表に測定した規則相における重水素の四重極結合定数と非対称パラメータ ( $\eta$ ) を示す。 $\eta$  は重水素の最近接金属格子の変位の程度をあらわし, 重水素の配列と密接な関係がある。 $\beta$  VD<sub>0.5</sub> のみが 68kHz と大きな四重極結合定数を持ち, かつ  $\eta$  が零であることは重水素が八面体位置にあることを示しているが, その他の規則構造においては重水素はすべて四面体位置にある。規則相においても重水素は速い拡散運動を行っているが, 上述した特定の一軸異方性な格子間位置にのみ滞在し, 決して他の格子間位置に滞在しないことを核磁気共鳴の結果は示している。この結論は最新の中性子回折の結果とも一致している。

上述の結果は, 外部応力や内部欠陥(置換型または侵入型不純物, 空孔, 転位など)と固溶水素との相互作用を予想させる。方向性水素化物や水素ぜい性で問題となる応力誘起水素化物の生成などは外部応力との相互作用の典型的な実例である。この場合, 水素の配列は当然応力を緩和するような配列をとると考えられる(ルシャトリエの法則)。また, 欠陥があればその張力側に水素の集合が形成される(コッレル雰囲気)ことは既にいわれている。遅れ破壊にみられる現象は, 欠陥と水素との相互作用が応力の集中により増巾される典型的な例であると思われる。その場合, 鋼のような水素固溶度の小さな合金でも応力集中部に水素の高濃度の規則性のある配列(クラスターなど)が生じるものと予想している。高温では前述のごとくエントロピー項が優勢であるため, 遅れ破壊やぜい性破壊は起り得ない。

表 重水素核磁気共鳴吸収において観測された V, Nb, Ta-重水素合金規則相における四重極結合定数 ( $e^2 qQ/h$ ) と非対称パラメータ ( $\eta$ )。

	$\beta$ TaD <sub>0.5</sub>	$\beta$ NbD <sub>0.75</sub>	$\beta$ NbD <sub>0.95</sub>	$\gamma$ VD <sub>0.70</sub>	$\beta$ VD <sub>0.5</sub>
$e^2 qQ/h$ (kHz)	$33.9 \pm 0.7$	$33.4 \pm 0.7$	$31.8 \pm 0.3$	$37.5 \pm 0.4$	$68.6 \pm 0.7$
$\eta$	$\approx 0.24$	$\approx 0.03$	$\approx 0.07$	$\approx 0$	$\approx 0$

## 【特許紹介】

### 耐熱含炭素ほう素ニッケル基合金

特許出願公告 昭47-49408

公 告 日 昭和47年12月12日

この発明は800~900°Cの高温で使用される耐熱ニッケル基合金に関し、炭素とほう素の複合添加により数種類の冶金学的硬化作用を同時に利用して高温のクリープ破断強さを著しく改良した合金(No.64BC合金と称す)である。

耐熱ニッケル基合金はガスタービンやジェットエンジンの動翼材などに使用される材料であるが、実用材料には、例えば析出硬化作用を利用したINCONEL系や、NIMONIC系合金、その他の硬化作用を利用したHASTELLOY, Waspaloy, René 41などの耐熱合金がある。

実用材料に比較して、このNo.64BC耐熱合金は炭素とほう素の複合添加により高温のクリープ破断強さが改善され、また、溶製した合金の流動性が良好で、鑄造性のすぐれている点に特徴がある。

No.64BC合金の代表的組成の例を示すと、

C 0.20, B 0.27, Cr 11.84, Co 20.63, Mo

4.71, Al 5.98, Ti 3.93, Ni 残部(各重量%)

である。高温クリープ破断試験の例は表1に示すとおりである。

表1 No.64BC合金の高温クリープ性質の例

試験条件	クリープ破断時間(時間)	クリープ破断伸び(%)
900°C-18kg/mm <sup>2</sup>	1,135	16.7
900°C-23kg/mm <sup>2</sup>	360	13.7
1000°C-10kg/mm <sup>2</sup>	370	15.3

また、実用の耐熱ニッケル基合金と900°Cのクリープ破断強さを比較したのが図である。このようにNo.64BC合金は、800~1000°Cで非常にすぐれたクリープ破断強さをもった耐熱合金であり、また、きわめて良好な鑄造性をもつため精密鑄造品にも適用されうる。

#### ◆短 信◆

#### ●海外出張

金属物理研究部、金属物理第4研究室長古林英一は、「強力材料の強靱化機構に関する調査研究」のため、

### 耐熱含炭素ほう素タングステン ニッケル基合金

特許出願公告 昭48-4294

公 告 日 昭和48年2月7日

この発明は上記の耐熱含炭素ほう素ニッケル基合金を基礎にして、クロムとモリブデンの1部をタングステンに代えて、冶金学的硬化作用を一層効果的に利用し、高温の強さ特性を改良したものである。

この耐熱合金の代表的組成の例を示すと、

Cr 7, Co 20, Mo 5, W 5, Al 6, Ti 4,

C 0.15, B 0.3, Ni 残部(各重量%)

である。高温クリープ破断試験の例は表2に示すとおりである。

表2 本発明合金の高温クリープ性質の例

試験条件	クリープ破断時間(時間)	クリープ破断伸び(%)
900°C-23kg/mm <sup>2</sup>	850	9.3
900°C-34kg/mm <sup>2</sup>	103	8.6
1000°C-10kg/mm <sup>2</sup>	486	—

この耐熱合金はNo.64BC合金と比較すると、900°Cのクリープ破断強さが著しくすぐれているが、1000°Cの高温になると大差がない。800~1000°Cで改良された高温強さ特性と精密鑄造材に適用しうる鑄造性を有し、No.64BC合金と全く同じ用途に提供される。

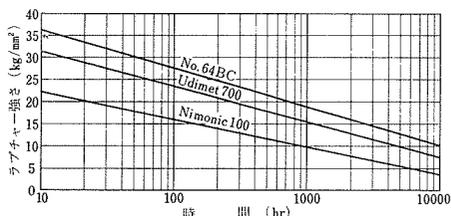


図 No.64BC合金と実用のニッケル基耐熱合金の900°Cのクリープ破断強さ。

昭和48年7月11日から昭和48年11月10日までアメリカ合衆国、カナダの各国へ出張した。

通巻 第176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)