

二、三の耐熱金属材料の水素透過について

原子炉の熱エネルギーを製鉄、化学工業、発電などに有効に利用しようとする多目的高温ガス炉の開発が提唱されて以来、開発に伴う問題について種々検討されてきたが、He ガスの出口温度を1000°Cとする高温ガス炉の開発を真剣にとり上げようとする気運が高まっている。

1000°CのHeガスにより加熱されたH₂あるいはH₂+COを利用する製鉄プロセスの問題点として耐熱金属材料の高温強さのみならず水素透過性があげられる。これはHeガスと還元ガスの熱交換に際し、金属壁を通しH₂がHe中に入り炉心を損傷するおそれがあるからである。原子炉構造材料研究室では、熱交換器用耐熱金属材料として現在一応候補にあげられているFe基のHK40, Incoloy 800, Ni基のHastelloy X, Inconel 600およびFe, Niの水素透過について検討した。図に示すように約600°C以下ではNiの水素透過度{cm³(N.T.P.)-mm/cm² P^{1/2}・hr}はFeに比べ明らかに小さい。

水素透過度Pは水素溶解度Sと水素の拡散係数Dの積、すなわちP=D・Sで表示される。Niの水素溶解度はFeに比べて大きく低温ほど顕著であることが報告されているにもかかわらずFeに比べ水素透過度が少ないのは、拡散係数DがFeに比べ小さく、D・Sがその結果としてFeより小さくなるためと考えられる。図および図中の表に示すように低NiグループのHK40(25Cr-20Ni-0.4C-Fe), Incoloy 800(20Cr-32Ni-Fe)は高NiグループのHa-

stelloy X(20Cr-48Ni-Fe), Inconel 600(16Cr-74Ni-Fe)に比べ水素透過度が少ない。ところで透過度をバンドで示したのは一定温度で必ずしも一定値を示さず時間とともに変化する現象のあることを認めたからである。

現用の耐熱金属材料は耐酸化性の面からCrを15~20%含んでおり上記四種類の合金もこの例に洩れない。Fe, NiよりもCrの初期酸化速度は速いので、水素中で耐熱金属材料の表面にはCrの酸化物を形成しやすく、これが透過挙動を複雑なものとしている。したがって耐熱金属材料の水素透過性については、基礎の

面からの検討とともに多くの実験を積重ね、データの蓄積をはかる必要がある。なお現在水素中における耐熱金属材料のクリープ破断挙動についても実験を進めている。

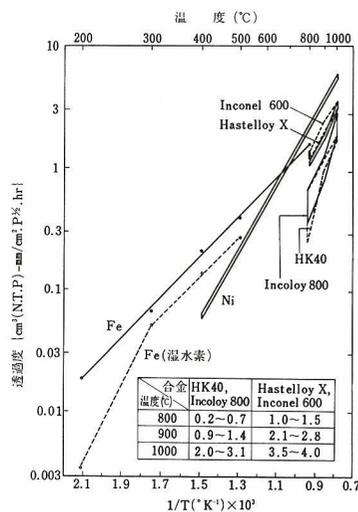


図 Fe, Niおよび数種の耐熱金属材料の水素透過度と温度の関係

NiTiなど数種の金属間化合物の機械的性質

金属間化合物の存在は古くから知られており、構造材料への応用という観点からみると、析出硬化合金の第2相として、またサーメットの基本成分として重要な役割をもっているが、それ自身は一般に靱性に乏しいため、構造材料として使用されたことはほとんどなかった。しかし、最近に至り、現在得られる最も強い材料であるマルテンサイト型合金を凌駕する強さの材料として、特に高温構造材料として金属間化合物が多くの研究者によって注目されるようになった。

非鉄金属第三研究室では特殊な構造材料への応用を目的として、実用金属を成分とするCsCl型金属間化合物の合成法、機械的性質、内在する構造欠陥の種類、濃度とそれが諸性質におよぼす影響などについてしらべている。

まず、非化学量論的NiTi相、特にNiを過剰に含むNiTiが著しい急冷硬化を示すことに着目し、熱処理に伴う機械的性質の変化をしらべた。その結果、急冷硬化は焼入温度が600°C以上で認められ、焼入温度の上昇とともに硬さも増すこと(図)、また空冷程度のおそい冷却速度でも硬化することなどがわかった。この一見特異な硬さの挙動が何に起因しているかを明らかにするため、電気抵抗の測定を行って調べたところ、急冷硬化は析出硬化や規則-不規則変態によるものではなく、化学量論的組成からのずれに伴って導入される構造欠陥によりひきおこされることがほぼ確実となった。

表 非化学量論的NiTi相の組成と密度との関係

組成 at%Ni	計算により求めた密度		測定した密度*
	g/cm ³		
	置換型原子	原子空孔	g/cm ³
50	6.516	6.516	6.443±0.001
51	6.554	6.475	6.490
52	6.593	6.436	6.540
53	6.632	6.402	6.589
54	6.672	6.369	6.649
55	6.711	6.340	6.678

* 200°Cで測定した後、線膨脹係数として $10.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ を用い、20°Cにおける値に補正したものの。

すなわち、Ni-Ti系平衡状態図から明らかのように、NiTi相の組成領域は高温では広いが低温では極めて狭いので、焼入温度で導入された構造欠陥が急冷により室温まで持ち来たされる結果、一種の固溶硬化を示すものとみられる。

このように、非化学量論的組成領域をもつ金属間化合物では、構造欠陥の導入によってその機械的性質は著しい影響をうけるが、構造欠陥の種類によって影響の度合いが異なることも知られている。そこで、組成と密度ならびに格子定数との関係を測定し、その結果を密度ならびに格子定数の理論計算値と比較したところ、表に示すようにNi過剰なNiTiの構造欠陥は置換型原子であることが明らかになった。

そのほか、これまでにCoTiおよびFeTiについて、その組成領域は前者が化学量論的組成よりもCo過剰側に、後者はTi過剰側に広いのにもかかわらず、構造欠陥はいずれも置換型原子であること、構造欠陥の導入によって硬さは急激に増すこと、またCo過剰なCoAlにみられるような、強磁性元素が置換型原子として導入されることによる強磁性相の出現は認められないことなどが明らかになった。さらに、Fe族元素とZrの唯一のCsCl型金属間化合物であるCoZrについても、化学量論的組成で若干の延性を示すことが確認され、その構造材料への応用が期待される。

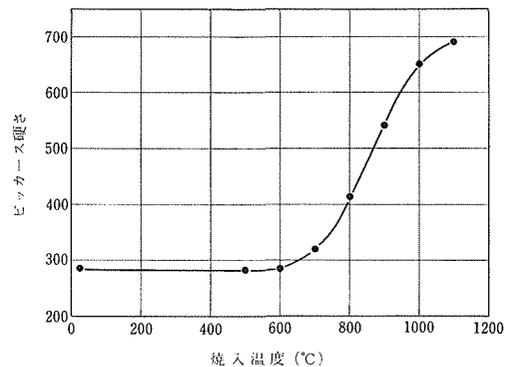


図 55原子%Niを含むNiTiの硬さと焼入温度との関係(水焼入)

高温水蒸気中におけるジルカロイ-2の酸化挙動

軽水冷却型原子炉において想定される最大事故としては冷却材喪失事故が考えられているが、このような事故条件下での被覆管の酸化挙動を知ることは原子炉の安全上からも非常に重要である。冷却材喪失事故が発生すると、燃料被覆管は水蒸気雰囲気中にさらされる。水蒸気では冷却が不十分なため燃料からの熱除去は出来なくなるので、崩壊熱により燃料温度は急激に上昇し、数分程度で1000℃に達すると推定される。腐食防食研究部、乾食研究室では、このような条件下でジルカロイ-2が水蒸気により酸化される挙動を検討するため、ジルカロイ-2の板状試片を用いて、化学研磨のままのものおよび研磨後400℃、88kg/cm²の水蒸気中で12時間予備酸化を行ったものを、900～1300℃の水蒸気中で試験を行なった。

各最高温度に達するまでの昇温の速さを1分から10分程度まで変えたときのジルカロイ-2の酸化量を求めた結果、もっとも速い1分の場合ともっとも遅い10分とでは、酸化量はそれぞれの温度の場合でも2倍程度で、酸化速度はかなり遅いことがわかった。また化学研磨および予備酸化した試片の差もほとんどない。反応後の表面は黒色を呈

し単斜晶のZrO₂ができていた。

つぎに各温度の水蒸気中で10分から40分保持したときの等温酸化量を求めた結果を図1に示した。いずれの温度の場合でも重量増加 ΔW と時間 t の間には $\Delta W^2=kt$ の関係があり、放物線則が成り立っていることがわかった。この結果を用いて活性化エネルギーを求めると45.7kcal/molの値になり、他の文献で求められた値とほぼ一致した。

酸化後の試片を顕微鏡によって観察すると金属と酸化物の界面に酸化皮膜と同程度の厚さを持つ酸素の拡散層が認められ、その厚さは2乗則に従っていることがわかった。そこで素地に固溶した酸素量と酸化量との関係を求めると図2に示したようで、酸素量はほぼ直線的に増加していく事がわかった。このように酸化後の試片に酸素が固溶すれば、脆化が心配されるので、曲げ試験によって固溶酸素と曲げ強さとの関係について調べている。また高温水蒸気中に不純物ガスが混入した場合、酸素の固溶度は変わらないが、水素が多くなり、酸化皮膜の形態も異なるので、これらの点についても検討を進めている。

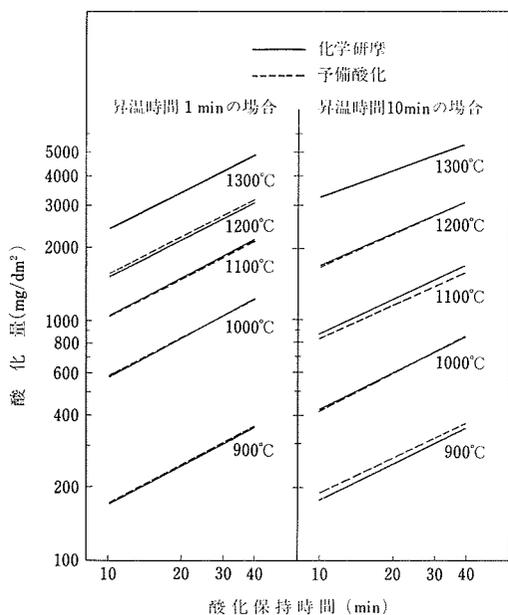


図1 ジルカロイ-2の酸化量と保持時間との関係

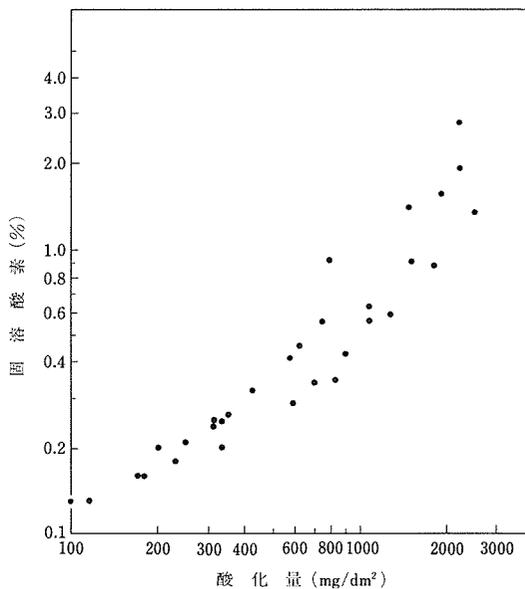


図2 酸化量と固溶酸素との関係

高蒸気圧元素成分を含む多元合金半導体材料

特許番号 第645395号
特許出願公告 昭46-40887

この発明は、温度差を利用して熱起電力を得る熱電材料に係る。半導体材料に空孔、気泡、割れなどの欠陥があると半導体特性が劣化するが、この発明はそれらの欠陥をとり除いた緻密な単結晶または多結晶の合金半導体材料を提供するものである。

熱電材料の性能は熱電効率で評価され、これは熱起電力の2乗と電気伝導度との積に比例し、熱伝導度に逆比例する。したがって、熱電効率を高めるには熱伝導度のより小さい半導体を選ぶ必要があるが、概して周期律表第V族のP、Asの元素を含む合金半導体は熱伝導度が小さい。しかし、これらの元素を含む合金半導体は、P、Asが高蒸気圧であるため製造が困難でほとんど研究されなかった。

この発明では、高純度で厚肉の石英、黒鉛あるいは各種耐熱耐圧材料で作成した特殊形状の容器と温度分布の均一な高圧炉とを用いることにより、高蒸気圧元素成分を含む合金半導体材料の製造が可能とした。これによって熱電材料に特に要求さ

れる多量の素材が製造される。この半導体材料は、周期律表第IIb族に属する元素の1種(Zn, Cd, Hg)と第V族に属する元素PとAsが原子百分率で3対X対2-X(0<X<2)の比から構成される3元合金であって、熱伝効率がきわめて大きい特徴をもつものである。

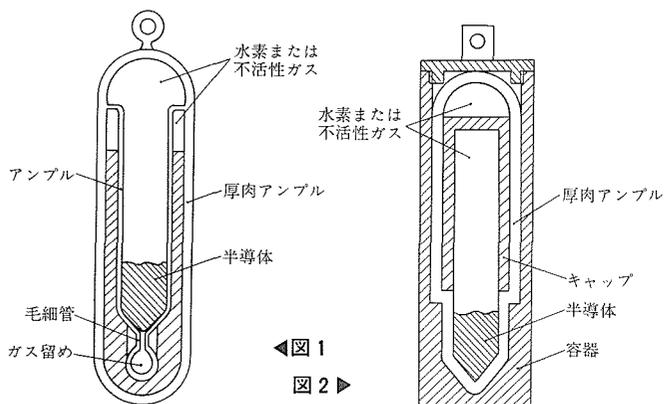
発明者は実施例において70モル% Cd_3P_2 -30モル% Cd_3As_2 組成の半導体を作成し、表に示されるような測定結果を得た。

表

伝導型	融点	電気伝導度	熱起電力	熱伝導度
n	730°C	1×10^{-3} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	140 ($\mu V/deg$)	0.015 (W/cm \cdot deg)

この表から明らかなように正方晶系に属するこの半導体の熱伝導度は、すでに知られているGe-Siなどの元素半導体や $A^{III}B^V$ 2元化合物などより著しく小さく、この測定値から計算した熱電効率は $1.1 \times 10^{-3} deg^{-1}$ で、熱電材料としてきわめて優れたものである。また不純物の添加等の改良研究が重ねられればさらに大きな熱電効率を有する半導体を得ることも可能である。

図1には本発明を実施するのに適した特殊二重式容器を、図2には同じく本発明を実施するのに適した特殊一重式容器を示す。



◆ 短 信 ◆

● 受 賞 (紫綬褒章)

製造冶金研究部粉末冶金研究室長田村暁司は、「液体粉霧法による金属粉末製造装置の発明」により、昭和47年11月22日(木)に紫綬褒章を受けることとなった。

● 海外出張

鉄鋼材料研究部鉄鋼第2研究室角田方衛技官は、「鋼の不均質性に関する研究」のため、昭和47年11月1日から昭和48年10月31日までアメリカ合衆国へ出張した。

通巻 第167号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 林 弘

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

印刷 株式会社 ユニオンプリント

電話 東京(03)719-2271(代表)

東京都大田区中央8-30-2

郵便番号 (153)

電話 東京(03)753-6969(代表)