

金材技研

1972

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

NO.9

原子炉用ジルコニウム合金

わが国の動力炉開発計画において、新型転換炉は重水減速・軽水冷却型とすることに決定されているが、新型転換炉の実用性ならびに経済性は炉芯部の主要構造材料である圧力管の性能に負うところが大き、全体としての熱中性子吸収断面積を小さくすることが要点となる。このためには、熱中性子吸収が少なくかつ強力な合金を用いて、圧力管の肉厚を薄く作ることが必要となってくる。一方、安全性の面からは耐食性ならびに安定性に優れるとともに靱性が高いことならびに工学的には加工性の良いことなどが材料に対して要求される。

ジルコニウム-ニオブ合金(Zr-2.5%Nb)は、現用の原子燃料の被覆管としてよく知られているジルカロイ-2合金よりも強力な材料(H.T.材)では約40%、冷間加工のみを施した材料(C.W.材)では約30%強力である。

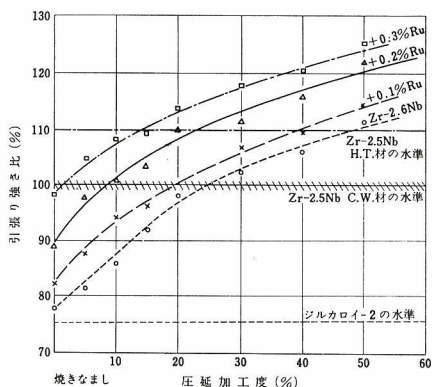
単純引張り強さではH.T.材がやや優れているが、実際の使用環境である中性子照射下での内圧クリープ強さはむしろC.W.材の方が優れた特性をもつとされている。これらZr-2.5%Nb合金の特性をさらに向上させるため、ルテニウム(Ru)の添加が効果的であることはすでに報告したとうりである。

非鉄金属材料研究部では、これらの冷間加工材に対するRu添加の効果についても調べている。ジルコニウム合金は六方晶で、異方性の顕著な材料

であり、加工方法によってその品質は大きな影響を受けるが、**図**は圧延加工を施した場合の引張り強さを比較して示したものである。

冷間加工度が進むのに対応して引張り強さは大となり、加工度が50%では焼鈍材に比べて引張り強さは約40%増加する。具体的には管の加工技術などの問題もあるので、加工度が約30%の条件で使われる。Ruの添加は冷間加工材の強度向上に対しても効果があり、平均すれば0.1%の微量Ruの添加により約5%の強さの向上が見られる。この場合、伸びや靱性に関してはほとんど影響が見られないが、0.3%以上添加ではやや加工性が悪くなる。

なお実用にあたっては、さらにクリープ強さ、疲れ強さ、耐食性および中性子照射の影響など広い範囲にわたるデータの整備が必要で、順次検討を進める必要がある。



イオン電極を用いた反応速度の測定

化学反応の反応機構を解明する一つの有力な手段として反応速度の測定がある。すなわち反応の条件を種々変えて反応速度を測定し、この両者の関係から反応の機構を推定するものである。反応速度の測定は金属の空気中での酸化反応の場合のように熱天秤を用いて連続的に記録できることもあるが、鉱石の酸による溶解などのように多くの場合には一定時間ごとに試料溶液を採取してその中に含まれる反応生成物を化学分析によって定量して反応曲線を作るという方法が行なわれるので、あまり速い反応には適用できず、また化学分析が複雑な場合にも適用が困難である。

このような場合には溶液中の目的成分の濃度変化が電気化学的方法によって連続的に記録できれば好都合で、近年開発されたイオン選択性電極を用いればこの目的が達成できる。イオン電極とは特定のイオンの濃度に比例する電位を発生する電極で、現在 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} などの陽イオン用や F^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 NO_3^- 、 S^{2-} 、 CN^- などの陰イオン用の各種の電極が市販されており、その構造もソリッド・ステート型や固体イオン交換体型などがある。図1はフッ化物イオン電極の構造を示すもので、これをカロメル参照電極と組み合わせて記録計に接続することによって溶液中のフッ化物イオン濃度の速い変化を正確に記録させることができる。

図2はフッ酸溶液中に酸化トリウム粉末を加えた場合の電極電位の記録例で、フッ化物イオンの濃度の変化が秒のオーダーで記録されており、サ

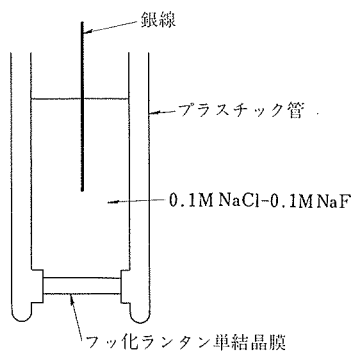


図1 フッ化物イオン電極

ンプリング法では測定できないような速い反応が化学分析法とは較べものにならない容易さで追跡できる。しかしながらイオン電極の電位は厳密にはイオンの濃度ではなく活量によって決まるものであるから溶液のイオン濃度の影響を受け、さらにイオンへの解離の不完全な溶液ではその解離の程度を考慮する必要がある。たとえばフッ酸溶液の場合には 10^{-4} M以下の濃度ではほとんど完全にフッ化物イオンに解離しているのでフッ酸濃度と電極電位とは比例関係があるが、それ以上の濃度ではpHの影響によって解離が不完全となるので、その時の解離の程度が分からないかぎり電極電位からフッ酸の全濃度を求めることはできない。しかしながらフッ酸の解離がその全濃度のみによって決まるような実験条件を選び、そのような条件で検量線を作っておけばフッ化物イオン電極の電位からフッ酸の全濃度を知ることが可能である。このようにしてフッ酸と酸化トリウムの反応を調べてみると、この反応の速度は溶液中のフッ化物イオンの濃度に比例することがわかった。さらにフッ化物イオン1個の反応に際して水素イオン1個が消費されること、ならびにこの反応の活性化エネルギーが小さいことなどより、酸化トリウムとフッ酸との反応は酸化トリウム表面に生成している表面水酸基と溶液中のフッ化物イオンとの陰イオン交換反応で、この際遊離される水酸基が水素イオンによって中和されるという反応機構が推定できた。

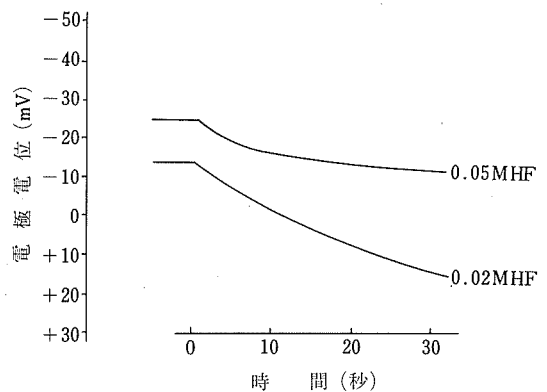


図2 酸化トリウムとフッ酸の反応による電極電位の変化

固体電解質としての硫化カルシウム

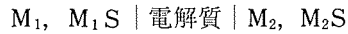
現在、鉄鋼製錬プロセスのいろいろな分野で酸化物固体電解質が用いられ多くの成果があげられている。たとえば酸化物の熱力学数値の決定、ガス中の酸素ポテンシャルの測定、溶鉄中の酸素含有量の迅速分析など広い範囲に利用されている。硫化物は酸化物と類似のイオン結晶であることから同じような効果が期待できよう。

製錬研究部鉄製錬第3研究室では、まず高温まで安定でありそのイオン電導性が確認されている硫化カルシウムについて研究した。硫化カルシウムを基本とした電解質を用いて二、三のガルバニ電池を組み、そのEMFを従来の熱力学的数値から計算されるEMFと比較し妥当性を検討した。

硫化カルシウムは CaSO_4 を 950°C の($\text{CO} + \text{S}_2$)混合ガスで還元して造った。X線回折の結果、得られたCaSはほぼ純粋なものであった。ガルバニ電池に用いた固体電解質は次のようにして作った。(1)CaSは 3 ton/cm^2 の圧力によって面積 1 cm^2 および 3 cm^2 、高さ $2\sim 13\text{ mm}$ の円板あるいは円筒に加圧成形した。これを $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で25時間焼結し、見かけ比重 $2.49\pm 0.02\text{ g/cm}^3$ の緻密な電解質を得た。(2)CaS \cdot Na $_2$ S(5 mol%)は混合粉末を 3 ton/cm^2 の圧力で加圧成形し、 1 cm^2 および 3 cm^2 の円板として 900°C に3時間焼結した。

ガルバニ電池は、円板あるいは孔のあいた円筒の両側に硫化物と金属の混合粉末かタブレットを接続させ、白金線を導線として作った。電位差計

によって、次のように両極の平衡硫黄分圧の比で決まるEMFを測定した。



$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{S_2}^{\text{右}}}{P_{S_2}^{\text{左}}}$$

図には、一例として Cu_2S と Ag_2S を両極とし、CaSおよびCaS \cdot Na $_2$ S(5 mol%)を電解質として測定したEMFと温度の関係を示した。図中の直線は他の方法で測定された自由エネルギー変化から計算したEMFと温度の関係であり、ガルバニ電池のEMFは誤差範囲においてこの計算値によく一致した。ガルバニ電池のEMFは、過電圧をかけて一定時間電流を流し、電流を切ると短時間で元の値に回復し再現性のあることがわかった。これらの結果から、CaSおよびCaS \cdot Na $_2$ Sはガルバニ電池の固体電解質として利用できることがわかった。

固体電解質として利用できそうな硫化物としては、SrS, BaS およびこれらに他の硫化物をドーブしたものが考えられる。さらに固体電解質の安定性に改良を加えることにより、より高温におけるガルバニ電池の実現が可能となろう。それによって、鉄鋼および他の工業における廃ガス中の硫黄化合物の連続検出、熔融金属中のS含有量の瞬時的な測定を可能にする固体電解質が出現することとなるであろう。

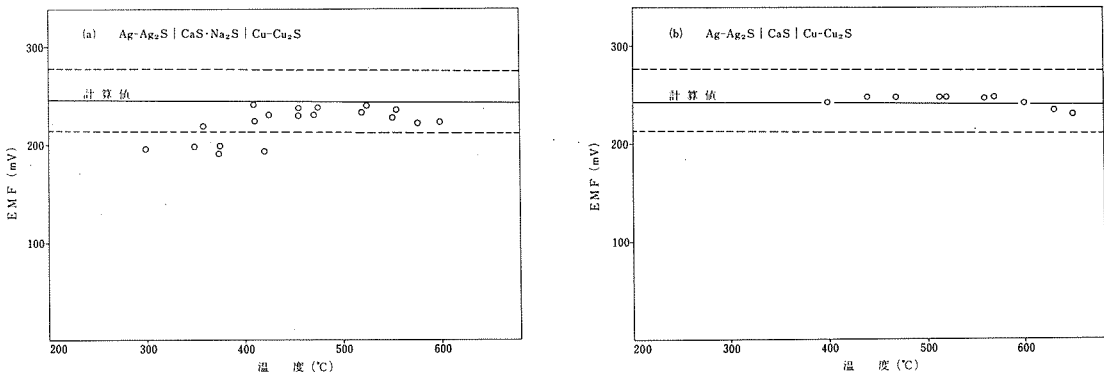


図 ガルバニ電池の測定値と計算値の比較

【特許紹介】

銅裏あて片面溶接の裏波ビードの探知装置

特許番号 第638527

特許出願公告 昭46-33763

公告日 昭和46年10月4日

この発明は、銅裏あて片面溶接における裏波ビードの形成状態を、溶接の進行に伴って形成される溶接部溶融金属直下の温度を逐次測定することにより検出する裏波ビード探知装置を提供するものである。

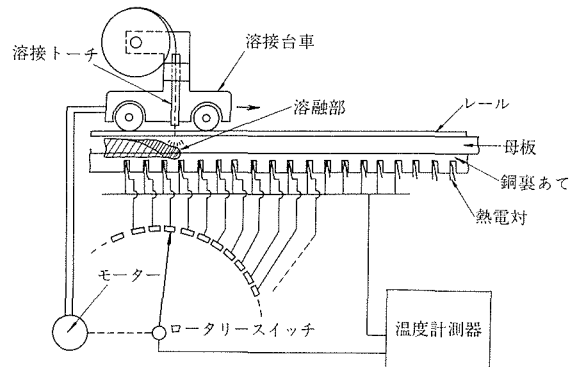
銅裏あて片面溶接は、溶融金属を継手の裏面まで溶込ませ、これを母板裏面に密着させた銅裏あての溝で保持して裏波ビードを形成させつつ溶接を進行させる溶接方法であるが、この方法によって欠陥のない均一な裏波ビードを形成させるためには、溶接条件と開先条件の間に適正かつ一定した相互関係を維持しなければならない。すなわちこの相互関係が変動し、開先への入熱が過大となった場合には裏波ビードにバリを生じ、裏波ビードの外観を悪くし、入熱が過少となった場合には溶込不足が生じて均一な裏波ビードは得られない。本発明は、溶融金属が銅裏あての溝に接触する面積およびその温度によって裏波ビードの形成過程における銅裏あての溝直下の温度を左右することに着目し、この温度を逐次測定することにより溶接施工中の裏波ビードの形成状態を探知し、溶接条件と開先条件の間に適正かつ一定した相互関係を維持して溶接欠陥の発生を防止する点に特徴がある。

本発明の装置においては、銅裏あての全長にわたり、所定の間隔で溝底より一定深さに温度検出素子、たとえば熱電対を挿入し、各熱電対の各端子

の一つを温度切換スイッチ、たとえばロータリースイッチの各接点に順次結合する。このロータリースイッチは溶接台車の移動速度に従属して制御されるモーターにより駆動して、つねに溶融部即下の熱電対が接続されるよう各接点を切替える。一方熱電対の各端子の他の一つは温度測定器を介してロータリースイッチと連結し、測定温度を順次記録する。このようにして測定した温度の最高到達温度を比較検討することによって裏波ビードの形成状態が推定される。

本発明は、従来、溶接欠陥の存在を溶接長全長の溶接終了後、裏あてを取りはずすまで認知し得なかった溶接結果に対する非確実性および信頼度の低かった点を解消し、均一な裏波ビードのおかれた健全な溶接継手を得るのに効果がある。

図は本発明装置を示したものである。



◆ 短 信 ◆

● 海外出張

特殊材料研究部富塚 功は「炭素繊維の研究」のため昭和47年6月21日から昭和48年6月10日まで、連合王国、ドイツ、イタリアへ出張した。

特殊材料研究部、特殊材料研究室長高橋仙之助は、「スカイラブA計画の実験に関する会議」に出席のため、昭和47年8月19日から昭和47年8月27日までアメリカ合衆国へ出張した。

製造冶金研究部、熱処理研究室長渡辺 敏は、「特殊鋼の熱処理と機械的性質に関する調査研究」のため、昭和47年9月1日から昭和47年12月

19日までドイツ、スウェーデン、連合王国、フランス、スイス、オーストリア、イタリアの各国へ出張した。

記事の追加について

金材技研ニュースNo.8 (通巻 第164号)の4頁「金材技研滞在記」の執筆者、沈 載東氏の所属が脱落していましたので、次のように追加いたします。

所属 韓国科学技術研究所

通巻 第165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 03-753-6969 (代)

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)