

# 金材技研 1975

科学技術庁

# NO.6

# ニュース

金属材料技術研究所

## 原子力製鉄に使用する超耐熱合金の研究開発

多目的高温ガス炉の利用による省エネルギー、製鉄システムのクローズド化による公害発生の防止などを目標にして、昭和48年7月より工業技術院大型プロジェクトとしてスタートした高温還元ガスを用いた直接製鉄法の研究開発は、昭和53年度末までを第1期として各サブシステムとも着々と研究が進んでいる。

サブシステムの1つとして鉄鋼材料研究部で確性試験を行っている超耐熱合金の分野においても、昭和48年度に提案された候補5合金についてこれまで行った大気中クリープ破断試験の結果から、当初目標(1000°C-5万時間のクリープ破断強さ1kgf/mm<sup>2</sup>)を満足すると思われる2種類のNi基耐熱合金が得られた。これら2合金と比較のためのInconel 617合金の1000°Cにおけるクリープ破断強さを図に示す。

析出強化型(A)、固溶強化型(B)の2合金はいずれも5mm肉厚の管に加工することが可能で、しかも在来のNi基鍛造合金のうち最もすぐれたクリープ破断強さを有するInconel 617合金をかなり上回るクリープ破断強さを有している。しかしながらこれら2合金はいずれもかなり多量のCoを含んでおり、高温使用中に管の表面に生じたスケールが剝離して原子炉内に混入した場合、もしそれにCoが含まれていると、有害な誘導放射能

を生じ非常に危険な状態になりかねない。そこで昭和50年度には新たにCoを含まない合金を募集し、そのなかから秀れた性能を有すると思われる6合金が選定された。当研究所においては昭和50年度にこれら6合金について大気中クリープ破断試験を行う。

ところで実際にはHe雰囲気中で使用されるので、筑波地区にHe雰囲気中で測定可能なクリープ破断試験機(シングル型21台、およびマルチ型2台)を設置し10,000時間までのクリープ破断試験を行いそれぞれの結果から昭和53年度末までに1000°CのHeガス中で使用する熱交換器チューブ材として最も適したものを選定する。

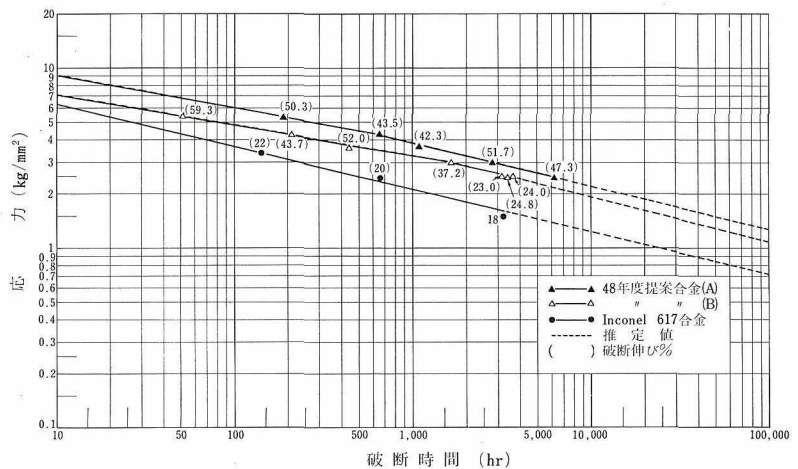


図 昭和48年度提案合金2種およびInconel 617合金のクリープ破断強さ

## ニッケル—炭素繊維間の高温における共存性

近年高温使用に耐え得る材料として、繊維強化金属基複合材料が注目されている。強化繊維としては金属繊維、炭素繊維、セラミックス繊維などがあるが、その中で炭素繊維は密度が小さい(1.8 g/cm<sup>3</sup>)割に強度と弾性率が高く、また高温においてもその性能が維持され、更に生産性の点からも将来を期待される材料である。

しかし炭素繊維は軽量という点で有利と考えられる軽金属やその合金とは一般に結合性が悪く、ニッケルや鉄などには僅かに固溶する。またチタン、モリブデンなど高融点金属とは炭化物を作るので複合材料中の繊維の劣化を引き起し易い。そこで炭素繊維を使用する際には母材とする金属の選択、それらに適した複合材料の作成技術、および高温で使用する際の二相間の安定性・共存性が問題である。

非鉄金属材料研究部では炭素繊維に対し比較的結合性が良く、高温特性の期待できるニッケルに着目し、それらの間の高温における反応を検討した。炭素繊維としてはPAN系高強度品および同系高弾性品を用い、それらに電解法により均一かつ緻密にニッケル被覆したものを真空中で高温に保持し、その反応の様相を温度と時間の経過に従って詳細に観察した。その結果 600°Cでは長時間の保持においてもほとんど変化は認められなかった。しかし 700°Cを超えると保持温度と時間に応じて炭素繊維表面の被覆ニッケルの一部が、写真に示すごとく繊維の中心方向へ白環となって移動し、最後には中心部へ集まってしまうと共に劣化が起る(図)。それらの各繊維の白環の内部は滑ら

かな破面を示すのに対し、その環の外部は鱗片状に変化していた。白環は一本の帯状に見える場合もあるが通常は小粒の集まりのような形状をしている。また白環は中心方向への移動にともなって平均的に順次厚くなることが認められた。これらの繊維をX線的に詳細に検討したところ炭素とニッケルまたはNi<sub>x</sub>C(x>4)に該当する回折線のみが認められたが、Ni<sub>3</sub>Cのようなh.c.p.または菱面体構造に該当する回折線は認められなかった。このことより繊維中を移動する白環はニッケル金属またはNi<sub>x</sub>C(x>4)であることが明らかにされた。またニッケル環移動後の鱗片状部は黒鉛化した炭素であることが解った。

この結果を解析したところ、黒鉛化の活性化エネルギーは39.7 Kcal/molであり、この反応の起こる機構はニッケルを通じての炭素原子の拡散、すなわち1時的な溶解と析出反応であることが明らかになった。この拡散の駆動力は炭素繊維中の結晶子間の黒鉛化の程度の相違から来る化学ポテンシャルの差によると考えられる。

そこでニッケルと炭素繊維との溶解、析出反応を防ぐために繊維表面に僅かな酸化処理を施して同様の検討を行った。この結果1000°Cにおいても上述の如き反応はほとんど見られなかった。以上より繊維に適度の表面処理を施すことにより、高温においても反応性が少なく、かつ繊維と金属との密着度の良い繊維強化金属基複合材料を得ることができた。

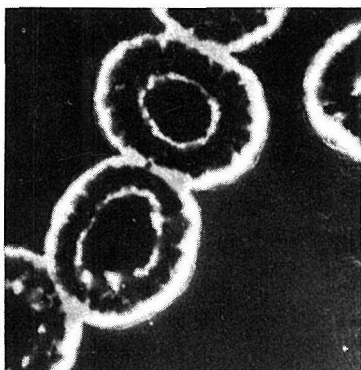


写真 ニッケル被覆した高強度炭素繊維断面(×3000、走査型電子顕微鏡による)  
高温保持: 800°C, 1時間

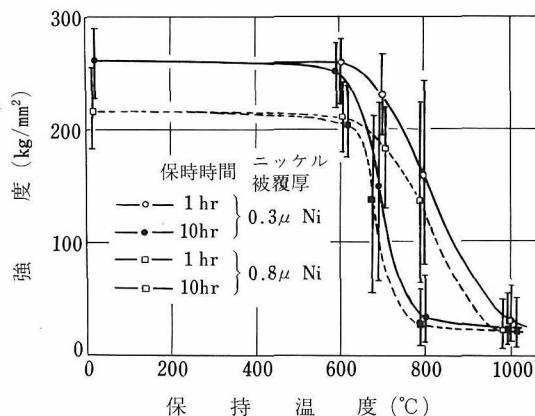


図 高温保持されたニッケル被覆炭素繊維の強度

## 鋳鉄のクレージング実験

鋼塊用鋳型の寿命はクレージングの生成により著しく影響されるので、その寿命の延長を図る上から、鋳型用鋳鉄材料の性質とクレージング性との関連を知ることが必要と考えられ、その点に関して多くの研究が行われてきた。しかし、それらの大部分は実際の鋳型についてなされたもので、そのような方法では、上記の関連を求めるには時間がかかるばかりでなく、多くの要因の混在した状態で試験を行うことになり、材料の性質とクレージング性との関係を明らかにすることは困難である。このような場合には、実際の鋳型のクレージング現象を考慮し、要因を単純化した実験室的な試験方法の確立が必要である。

金属加工研究部では、実際の鋳型の代りに、試片にクレージングを実験室的に生成させる装置、およびその生成したクレージングの量をエア・マイクロメータを用いて定量的に測定する方法を開発した。

図1は、クレージング生成装置の主要部を示したものである。試片は円筒状で、リング状の水冷却装置の中央部に装入され、その内面の中央部は高周波誘導加熱コイルにより周期的に加熱される。すなわち、加熱コイルに10KVA、400KHzの高周波電力を2sec投入して加熱を、つぎに電流を断って30secの冷却を、という熱サイクルを繰り返し、その熱サイクルにもとづく熱応力疲れによってク

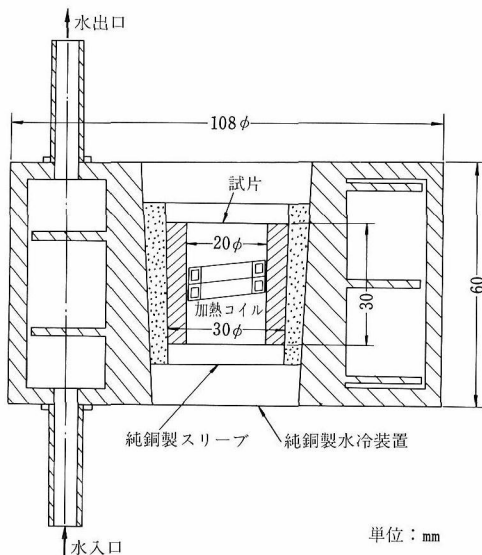


図1 クレージング生成装置の主要部

レージングを生成させた。なお、酸化を防ぐため、この装置は雰囲気槽の中に置かれ、その内部雰囲気は乾燥窒素ガスで置換された。

写真は、クレージング性試験後の試片の内面で、鋳型の場合と同様な亀甲状のき裂の生成が認められる。このように生成したクレージングの量をエア・マイクロメータで測定すると、その量と、試片の黒鉛組織との間に関連が認められた。ねずみ鋳鉄の場合、クレージング量は片状黒鉛の粗くなるほど減少し、共晶黒鉛組織になると著しく増大した。一方、球状黒鉛鋳鉄の場合、そのクレージングの生成はねずみ鋳鉄に比較して顕著であった。

実際の鋳型のクレージングの生成は、本試験方法のように熱応力ばかりでなく、酸化および成長の要因なども作用する複雑な現象であるが、本試験方法によるクレージングと実際の鋳型に生成したクレージングとの関係は図2のようであり、両者の間には、かなり良い相関関係が認められる。従って、クレージングの主要因である熱応力疲れ

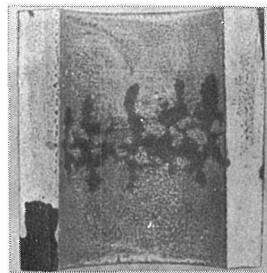


写真 試片内面に生成したクレージング

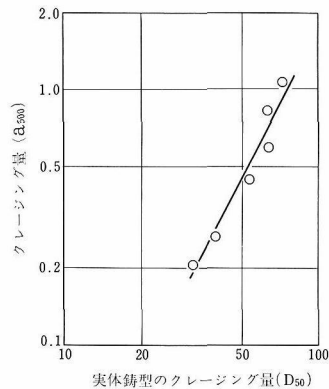


図2 実際の鋳型のクレージング性と本試験方法で得られたクレージング性との関係

(D<sub>50</sub> : 50回使用後の鋳型の一定断面に見られるクレージング深さの総和)  
(a<sub>500</sub> : 熱サイクル数500回後の試片のクレージング量)

## 【特許紹介】

### 延性と大きい塑性加工域を有する モリブデン合金

公告番号 昭49-40763 (昭和49年11月5日)  
特許査定 昭和50年1月31日  
発明者 有富 敬芳

モリブデンは鑄造状態や再結晶した状態では室温での延性が乏しく、低い応力で結晶粒界から破壊するため室温加工が困難で、これは構造材料としてモリブデンの用途が限られる一つの要因になっている。

この欠点を改善するため、この発明はモリブデンにルテニウム0.5%以下、ほう素、炭素又はその両者 0.001~0.05%を添加し、破断時の断面収縮率がほぼ100%と極めて延性のすぐれたモリブデン合金を提供するものである。

図は、純モリブデン、Mo-0.08C合金及びMo-

0.15Ru-0.08C合金について1250°C、1時間、真空中で焼鈍した材料の応力と伸びの関係を示した曲線である。本発明合金は室温での延性と塑性加工域がすぐれていることが明らかである。このように、このモリブデン合金は室温での延性と塑性加工域が極めて大きい特徴をもつので、構造材料として適したものである。

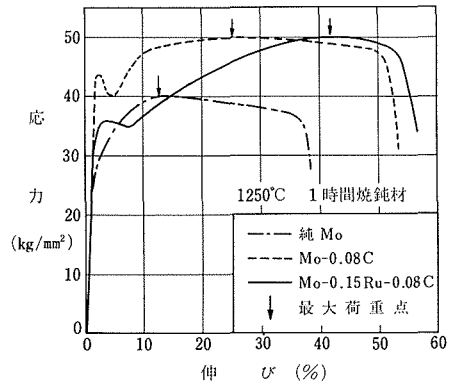


図 MoとMo合金の応力-伸び曲線

## 【出願公開発明】

複合粉の製造法 特公開昭50-10266  
昭和50年2月1日

安価で優れた焼結部品を生産するため、融けた金属中に核構成金属粉を混合流下し、この混合流を高速流体によって粉化し冷却して、圧縮性、成形性および焼結性の優れた各種の複合粉を連続的かつ大量に製造する方法。

流動床用溢流管 特公開昭50-43004  
昭和50年4月18日

粉鉄鉱石をガス還元する流動床の操業中に溢流管における還元鉱石粉の焼結や凝集、また、溢流管内の吹き抜けを防止するため、管径を所定の粉粒体供給速度が確保できる径とし、下端部にこれより大きな径で、溢流管径と同程度の径のオリフィスを有する安定部を取付けた多段流動床用溢流管。

粉粒状フラックス中での 特公開昭50-43026  
高温度スラグの検出方法 昭和50年4月18日

サブマージアーク溶接法の自動化を図るため、フラックス中に細径ノズルを挿入し、このノズルからガスを噴出せしめ、フラックス中に局所的な空洞を形成させることにより高温度のスラグから発する光を電氣的に検出し、これによりその空洞および細径ノズルを通して電氣的に検出し、これにより、溶接中の高温度スラグ形成位置の変動を検出する方法。

流動床用分離板 特公開昭50-43050  
昭和50年4月18日

粉鉄鉱石をガス還元する流動床の操業中に生産速度、ガス利用率の向上を図るため、開口部が傾斜した管状で、一端が上方に向かって開口し、他の一端は管内に下方からの流体が吹き込まないように垂直面で切断または底部のみを残して開口している多段流動床用分離板。

通巻 第198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)