

NO.6

金材技研

1976

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

原子炉用バナジウム合金のクリープ特性

高速増殖炉の開発では高温強度と高温ナトリウム耐食性がすぐれた、燃料被覆材の開発が重要な因子とされている。その開発の方向として、(1)オーステナイト系ステンレス鋼の改良、(2)バナジウム合金などの新材料の開発の2つの流れがある。また最近核融合炉の第1壁材料としてV、Nb、Moなどの高融点金属が注目されている。

原子炉材料研究部では将来の原子炉用高温材料を開発する目的でバナジウム基合金について広く研究を行っている。これまで固溶強化型V基2元および3元合金の溶解性、加工性、高温短時間引張性質などを検討し、5種類のすぐれたV合金、(V-20Nb-10Mo、V-20Nb-5Cr、V-20Nb-5Al、V-10Ta-10Al、V-25Cr-0.8Zr)を開発した。これら合金について700°C真空クリープ破断試験(1×10^{-6} mmHg以下圧、円筒状Taヒーターによる傍熱型加熱、直荷重方式、 $0.5 \times 4 \times 20$ mm板状試片)を行った結果を図に示す。この図から明らかに700°C1000時間クリープ破断応力の大きな合金はV-20Nb-5CrとV-20Nb-10Mo合金であり、それぞれ 42.0 kg/mm^2 と 40.0 kg/mm^2 の大きな値を示す。この2合金は比較合金であるVanstar-8(23.0 kg/mm^2)、V-20Ti(12.0 kg/mm^2)お

よび316ステンレス鋼(10.1 kg/mm^2)に比べてはるかに優れていることがわかる。

クリープ破断後の光学顕微鏡組織観察ではV-20Ti合金のみ粒界に共晶状析出物と粒内に微細な析出物が認められた。これら析出物の形成はクリープ試験中の酸素や炭素による試料のコンタミネーションによるものでありV-20Ti合金のクリープ特性の劣化の原因と考えられる。

以上の結果からV-20Nb-5CrとV-20Nb-10Mo合金が700°Cクリープ特性が優れた合金であることがわかったので現在この2合金について耐ナトリウム性、溶接性などの検討を行っている。

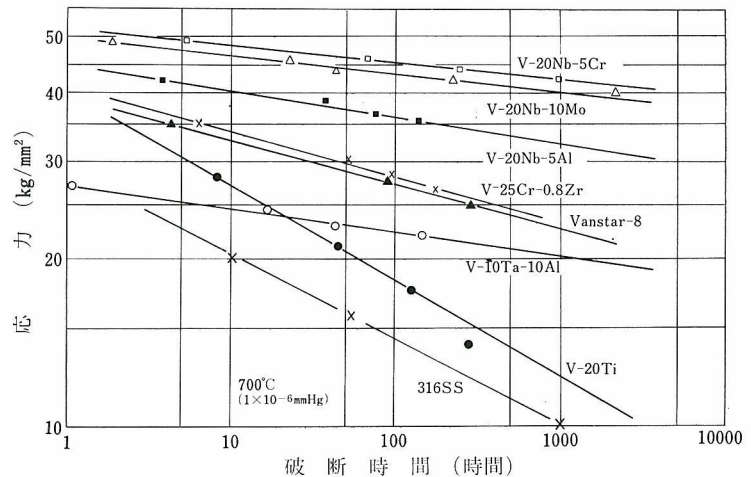


図 バナジウム合金のクリープ破断強さ

高温酸化過程で酸化物中に発生した割れの検出

金属や合金の耐高温酸化性は、表面が Cr_2O_3 のような密な酸化物に覆われるか否かによって異なる。しかしいったん生じた Cr_2O_3 層が割れると、空気などが侵入して酸化が急速に進行する。したがって耐酸化性にとって、酸化物層が割れるか否かは極めて重要な因子である。しかし高温酸化過程で酸化物層に発生した割れを検出した例はこれまでほとんどなく、割れの発生挙動に関する議論は間接的な実験結果によるものが大部分であった。腐食防食研究部では、酸化過程で発生した割れを短時間硫化法によって検出することを試み、それをFe-Cr合金に応用して酸化挙動の一端を明らかにした。

この方法は、所定時間酸化後、試片を高温の炉内に置いたまま H_2S を1分間程度流して、試料表面を軽く硫化するというものである。その時、もし酸化物層に割れがなければ、試料表面が硫化されるだけであるが、割れがあればそれに沿って酸化物層内部でも硫化が起きるのである。したがって試料を炉から出して、任意の断面についてX線マイクロアナライザーでSの分布を測定すれば、割れの有無が分かる。

写真1

Fe-5%Cr, O_2 中, 750°Cで5hr酸化後
 H_2S を1min流す

- (a) 反射電子線像
- (b) Sの特性X線像

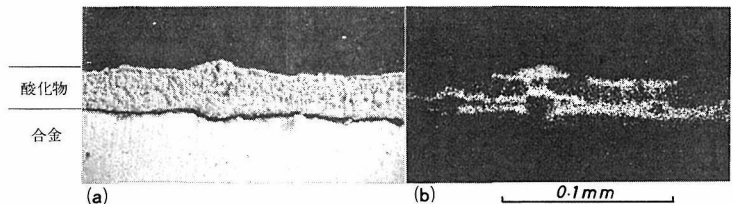


写真2

Fe-5%Cr, O_2 中, 750°Cで25hr酸化後
 H_2S を1min流す。

- (a) 反射電子線像
- (b) Sの特性X線像

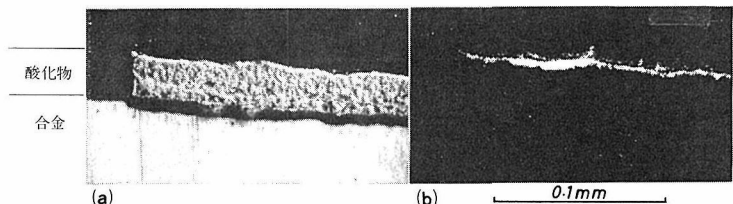
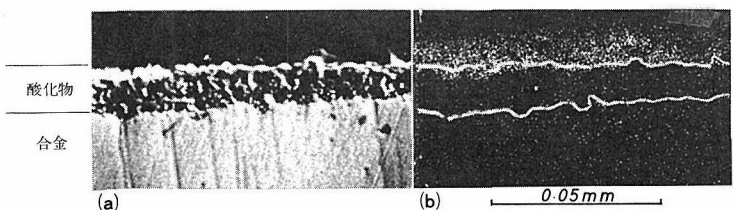


写真3

Fe-30%Cr, O_2 中, 900°Cで200hr酸化後
 H_2S を30sec流す。

- (a) 反射電子線像
- (b) Sの特性X線像、白い線は酸化物の位置を示すために描き込んだもの。



写真はFe-Cr合金にこの方法を適用した例である。写真1はFe-5%Cr合金を750°Cで5hr酸化した後、 H_2S を1min流した時の試料断面である。Sは酸化層と合金の界面に広がっている。このことは酸化中には O_2 が気相のまま合金面まで達していたことを意味するもので、この酸化層の保護性は全くなかったと言える。写真2は同じ合金を25hr酸化したときの結果である。Sの侵入はなく、5hr酸化のときに割れがあったとしても、それは消失したのであろう。酸化物の欠落はあるが、そこにSの侵入がないことは、この欠落が冷却過程以後に生じたものであることを示す。また写真3はFe-30%Crを900°Cで200hr酸化した場合である。Sの侵入はほとんどなく、 Cr_2O_3 の保護性酸化物層が生じていたと言える。

この方法の特長は、割れの有無、位置、形状などを極めて明瞭、直接的に検出できること、写真1, 2の比較から分かるように酸化中の割れと冷却過程以後の割れを区別できること、操作が簡単なことなどである。ただしNiとSとの反応が極めて激しいので、Ni基合金にこの方法を適用するのは注意を要する。

ボイラ用圧延鋼材SB46の高温低サイクル疲れ特性

現在、高温下で使用される機械、構造物の設計の基礎となる高温疲れ強さのデータの収集が望まれている。このような要望にこたえて**疲れ試験部**では、高温用材料について系統的に疲れ試験を実施している。ここではその一例としてSB46板材に対する高温低サイクル疲れ試験の結果を紹介する。

低サイクル疲れ試験における塑性ひずみ幅 ($\Delta \varepsilon_p$) と破断繰返し数 (N_f) との間にはいわゆる、Coffin-Manson の関係式

$$\Delta \varepsilon_p N_f^\alpha = C$$

が成り立つことが多くの材料に対して確かめられている。ここで α , C は材料定数であるが、 C は引張り試験における破断延性に対応するとされている。

この材料には圧延方向に伸ばされた扁平な介在物が存在しているため、延性に異方向が認められている。したがって、低サイクル疲れ特性にも異方性があるかどうかが問題である。そこで圧延方向 (G材) と板の面内でそれに直角方向 (F材) にそって試験片を切出した。試験は引張圧縮のひずみ制御で行った。

引張り試験の結果を図1に示す。絞り率は300°C以上で温度が高くなる程大きくなる。400, 500°Cではひずみ速度(%/min) によってはあまり影響されない。また、耐力、引張り強さ、伸びには異方性が認められなかったが、絞りには異方性がみられG材の方がF材より大きい。この異方性は圧延方向に伸ばされた介在物と荷重軸との位置関係によって生じたものと考えられている。

図2は疲れ試験における塑性ひずみ幅と破断繰返し数の関係をG材について示したものである。各温度、ひずみ速度の条件に対して、両対数グラフ上で直線の関係が得ら

れた。F材の結果は各条件においてG材の結果とほぼ一致していた。300~500°Cでは室温より破断繰返し数は小さくなるが、温度差による相違はほとんど認められない。ひずみ速度の影響は室温ではほとんどなく、高温ではひずみ速度が小さくなる程破断繰返し数も小さくなる。

図1の引張り試験における絞りの結果と、図2の破断繰返し数の結果を比較すると、室温、高温を通じて絞りはG材、F材で異なるにもかかわらず、破断繰返し数には差はなかった。また高温では温度とともに絞りは増加するが、破断繰返し数には温度による差はほとんど認められない。絞りはひずみ速度によってあまり影響されないが、破断繰返し数は明らかにひずみ速度の小さい方が小さい。このように破断繰返し数は絞りとはあまり関係せず、また異方性の影響は認められなかった。

ただ、疲れ破壊過程の最終の引張り荷重が減少する段階の繰返し数は材料の異方性の影響を受けF材はG材より小さい。すなわち、疲れき裂がある程度成長すると、それから最終破断に至るまではF材の方がG材より急速に進む傾向が認められた。またこの段階の疲れ破面には、引張り試験の破面と同様に介在物の方位の異方性を示す特徴的なき裂が観察された。

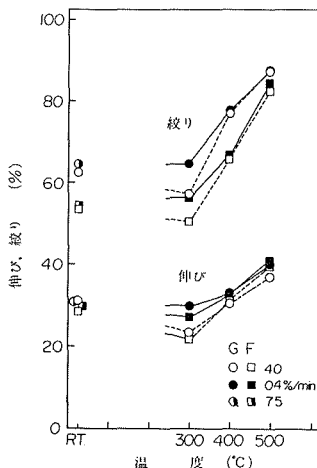


図1 高温引張り試験結果

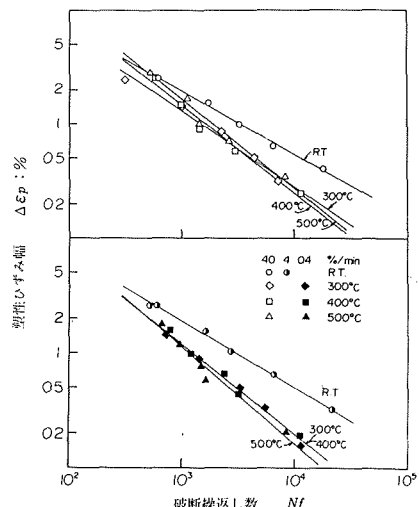


図2 低サイクル疲れ試験結果 (G材)

【出願公開発明の紹介】

強磁性半導体単結晶の製造法 特公開昭51-21196
昭和51年2月20日

磁性と半導性を備えた強磁性半導体 CdCr_2Se_4 , $\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-y}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ の単結晶を作るため、塩化カドミウムのフラックス中にカドミウム・2クロム・4セレンイド等の原料を添加溶解した後、熔融物の凝固速度をコントロールして成長した単結晶を得る方法。この単結晶は光電変換素子やP-N型半導体として分光計、情報関連機器への用途が期待される。

磁性半導体装置 特公開昭51-21486
昭和51年2月20日

温度及び磁場によりレーザ発振波長を連続的に変化させるための素子で、磁性半導体 CdCr_2Se_4 や HgCr_2Se_4 などと、半導体 CdIn_2S_4 を接合させ電界励起によりレーザをパルス又は連続的に発振させるようにした装置。

改良された複合法による V_3Ga 超電導体の製造法 特公開昭51-33993
昭和51年3月23日

銅とガリウムの合金、アルミニウムまたはその合金およびバナジウムからなる複合体を、線状に加工した後、熱処理によりバナジウムの周囲に V_3Ga 化合物層を生成させる超電導体の製造法。超電導特性を低下させることなく加工性を向上させるため、超電導マグネット用材料または超電導送電ケーブル用材料の製造法として広く利用が期待される。

バナジウムまたはバナジウム合金の高温耐食性材料 特公開昭51-33730
昭和51年3月23日

高速増殖炉用燃料被覆管材料として用いられるバナジウム合金の耐腐食性を改善するため、バナジウム又はバナジウム合金の表面にニッケル等をメッキした後、

モリブデンの蒸着被膜層を形成させた耐ナトリウム腐食性材料。

高温高強度構造材用 V-Nb-Mo 合金 特公開昭51-33715
昭和51年3月23日

高速増殖炉燃料被覆管材料または核融合炉用第1壁材料として利用するため、耐ナトリウム腐食性、高温強さおよび高温クリープ破断強さを改善させたバナジウム、ニオブ、モリブデンからなる高温高強度構造材用合金。

改良された複合法による Nb_3Sn 超電導体の製造法 特公開昭51-37590
昭和51年3月29日

銅と錫の合金、アルミニウム又はその合金およびニオブまたはその合金からなる複合体を線状に加工したのち熱処理によりニオブ又はその合金の周囲に Nb_3Sn 化合物層を生成させる超電導体の製造法。超電導特性を低下させることなく線材の加工性が向上、超電導マグネット用材料に適す。

金型鑄造用鑄鉄の溶解方法 特公開昭51-39519
昭和51年4月2日

金型鑄造におけるチルの発生を防止するため、通常のねずみ鑄鉄を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上の昇温速度で溶解した後、溶湯中に晶出黒鉛又は析出黒鉛を含む鉄-炭素系合金および接種剤を添加する金型鑄造用鑄鉄の溶解方法。

電気接点材料 特公開昭51-40593
昭和51年4月5日

接点材料の耐消耗性と耐溶着性を改善するため、マンガン又はマンガンおよび Mg , Al , Zr , Y , Ni , 希土類金属等を含有し、残部銀からなり、該元素がそれぞれ選択的に内部酸化されている銀基合金接点材料。

◆短 信◆

●受賞

恩賜発明賞 (昭和51年度全国発明表彰)

太刀川恭治 電気磁気材料研究部長

田中 吉秋 同部第二研究室長

福田佐登志 科学技術庁原子力安全局専門職

井上 廉 電気磁気材料研究部主任研究官

「V基およびNb基の金属間化合物超電導体の製造法」他2件の発明により昭和51年5月27日社団法人発明協会から表彰を受けた。

通巻 第210号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 保坂 彬 夫

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)

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