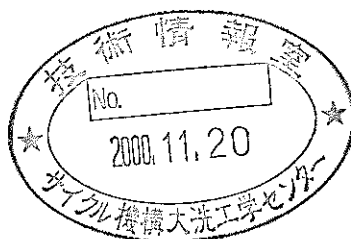


リチウム中でのNb - 1 Zrの腐食
(要約版)
(技術報告書)

2000年9月



核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

リチウム中でのNb-1Zrの腐食

(要約版)

(技術報告書)

浅田 隆*

要旨

高速炉の冷却材にリチウムを使用するという観点から、構造材料としてのNb-1Zrのリチウム中での腐食特性を調べた。

試験は500～1200℃で、最大1000時間まで実施した。その結果、Nb-1Zrは1000℃以下のリチウム中では良い耐食性を示した。

*要素技術開発部、管理グループ

Corrosion of Nb-1Zr in Lithium

Takashi Asada *

Abstract

Corrosion of Nb-1Zr as structural material in lithium were investigated on a viewpoint of use it for coolant on fast reactor.

The tests were carried out at 500-1200 °C until maximum 1000hr. Nb-1Zr showed good compatibility with lithium bellow than 1000 °C.

* : Administrative Management Group, Advanced Technology Division

目次

1. リチウムによるNb-1Zrの腐食	
1 概要	1
2 試験概要	1
3 腐食試験条件	3
4 試験結果	4
4.1 重量変化	4
4.2 表面の腐食状況	6
4.3 加工状態による影響	10
5 まとめ	11

図表

表1 キャプセル及びOリングの化学成分	1
表2 試験に使用したリチウムの純度	3
表3 Nb-1Zr中のガス分析結果	5
図1 キャプセルへの試験片の組み込み状態	1
図2 試験片組み込み要領	2
図3 電気炉断面図	2
図4 試験片の重量変化に及ぼす試験温度の影響	4
図5 試験片の重量変化に及ぼす試験時間の影響（短尺キャプセル）	5
図6 試験片の重量変化に及ぼす試験時間の影響（長尺キャプセル）	5
図7 水洗浄による水素吸収（推定）を除外した重量増	6
図8 リチウム中に100時間浸漬後の試験片表面及び断面	6
図9 1200℃のリチウム中に浸漬後の試験片表面及び断面	7
図10 結晶粒の成長	7
図11 重量増に及ぼすガス成分の影響	9
図12 1200℃のリチウム中に1000時間浸漬した試験片の 表面の侵食状況の違い	9
図13 1200℃のリチウム中に浸漬した試験片の組み込み位置による 侵食状況の違い	9
図14 加工状態の腐食増量に及ぼす影響（1200℃Li中）	10
図15 加工状態の表面腐食に及ぼす影響（1200℃Li中）	10

2. リチウム中の不純物がNb-1Zrの腐食に及ぼす影響

1 概要	12
2 試験概要	12
3 腐食試験条件	14
4 試験結果	14
4.1 重量変化	14
4.2 表面状態の変化	16
5 まとめ	18

図表

表 1 キャプセル及びOリングの化学成分	13
図 1 キャプセルへの試験片の組み込み状態	12
図 2 試験片組み込み要領	12
図 3 電気炉断面図	13
図 4 高純度試験における重量変化	14
図 5 低純度試験における重量変化	15
図 6 低純度試験における試験片組み込み位置	15
図 7 1200℃のリチウム中に浸漬した試験片の表面状態の変化 (環境条件による差)	16
図 8 1200℃の低純度リチウム中に浸漬した試験片の表面状態 の変化	17
図 9 1200℃の低純度リチウム中に浸漬した試験片の表面状態 の変化	17
図10 1200℃のリチウム中に浸漬した純Nb試験片の表面の割れ 状況	18
図11 1200℃のリチウム中に1000時間浸漬した試験片 (NBR-4) の表面	18

3. Nb-1Zrの高温リチウム浸漬後の硬さの変化

1 概要	20
2 受入材の硬さ	21
3 浸漬材の硬さ	23
3.1 高純度試験	23
3.2 低純度試験	25
3.3 長時間試験	29
3.4 浸漬温度の影響	33
4 まとめ	35

図・表・写真

表1 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の重量変化	24
図1 キャプセルへの試験片の組み込み状態	20
図2 受入材（圧延材1）の硬さ	21
図3 加工方法の違いによる硬さの比較（受入材）	21
図4 受入材（圧延材2）の硬さ	21
図5 受入材の熱処理による硬さの変化	22
図6 熱処理による硬さの変化（圧延材1及び2）	22
図7 熱処理による硬さの変化（圧延材1）	22
図8 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の硬さの変化 （高純度試験）	23
図9 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の各試験片の 硬さ分布（高純度試験）	23
図10 1200℃のリチウム中に100時間浸漬した試験片の組込み 位置による硬さの差（高純度試験）	24
図11 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の硬さの変化 （低純度試験）	25
図12 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の硬さ分布 （低純度試験）	25
図13 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の水平方向の硬さ 分布（中段組込み試験片）	26
図14 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の水平方向の硬さ 分布（下段組込み試験片）	26
図15 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の垂直方向の硬さ 分布	26
図16 硬さと表面の割れとの関係（1200℃のリチウム中に 100時間浸漬後）	27

図17 組込み位置による割れ発生部近傍の硬さ分布（リチウム 中1200℃、100時間浸漬後）	27
図18 浸漬材の1200℃、100時間加熱後の硬さ分布（表側）	28
図19 浸漬材の1200℃、100時間加熱後の硬さ分布（裏側）	28
図20 1200℃熱処理後の値で基準化した浸漬材の硬さ分布	28
図21 1200℃のリチウム中に400時間浸漬後の硬さの変化	29
図22 1200℃のリチウム中に600時間浸漬後の硬さの変化	29
図23 1200℃のリチウム中に1000時間浸漬後の硬さの変化	29
図24 硬さへの浸漬時間の影響	31
図25 試験片断面の硬さ分布	32
図26 浸漬温度による硬さの変化（800-1200℃）	33
図27 浸漬温度による硬さの変化（1000-1200℃）	33
図28 硬さへの浸漬温度の影響	33
図29 試験片断面の硬さ分布（800-1200℃）	34
写真1 微小硬度測定系	20
写真2 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の表面状態 （高純度試験）	24
写真3 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の表面状態 （低純度試験）	25
写真4 1200℃、400時間浸漬後の表面と圧痕の状態 （負荷荷重10 g）	30
写真5 1200℃、600時間浸漬後の表面と圧痕の状態 （負荷荷重10 g）	30
写真6 1200℃、1000時間浸漬後の表面と圧痕の状態 （負荷荷重10 g）	31
写真7 800-1200℃に100時間浸漬後の表面と圧痕の状態 （負荷荷重20 g）	34

1. リチウムによるNb-1Zrの腐食

液体リチウム中に浸漬したNb-1Zrの腐食形態を、試験片の表面および断面観察結果から考察した。

1 概要

液体リチウム中でのNb-1Zrの腐食特性を調べるため、温度500から1200℃のリチウム中に最大1000時間浸漬し、そのときの重量変化、表面および断面の組織および化学成分変化を調査した。

2 試験概要

試験はキャプセルを用いた静的試験とし、キャプセルの材質は試験片と同じNb-1Zrとした。

試験片は10mm×10mm×2mmの板状のものを、キャプセルに図1のように組み込んだ。キャプセルのシール部にはインコロイ800製のOリングを用いた。尚、図は長尺キャプセルへの組み込みを示し、短尺キャプセルの場合は試験片は二段組とした。1段あたりの試験片組み込み枚数は最大4枚である。

表1に試験片、キャプセル及びOリングの化学成分を示す。

試験に使用したリチウムは、純度99.8%以上の高純度（バッテリーグレード）リチウムで、Na, Fe, K, Ca, Mg, N等の不純物を含んでいる。

表1 キャプセル及びOリングの化学成分(%)

キャプセル及び試験片

C	N	O	H	Zr	Ta	Fe
≤0.01	≤0.01	≤0.015	≤0.001	0.8-1.2	≤0.1	≤0.005
Si	W	Ni	Mo	Hf	Nb	
≤0.005	≤0.03	≤0.005	≤0.005	≤0.02	Bal	

Oリング

C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Fe
0.05	0.50	0.75	32.5	21.0	0.38	0.38	46

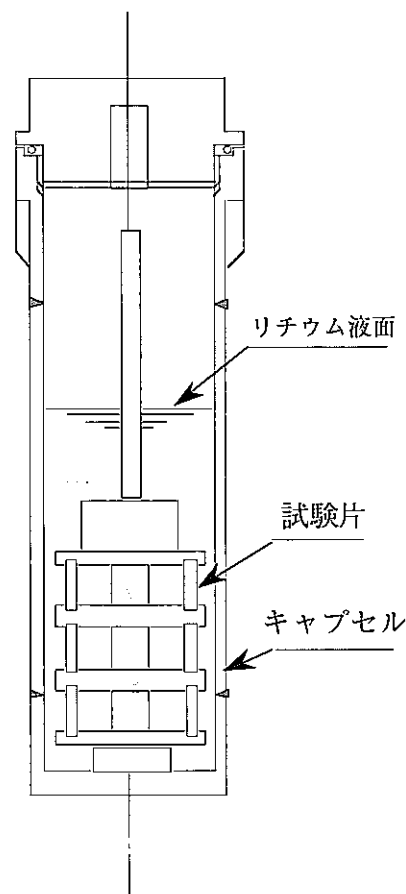


図1 キャプセルへの試験片の組み込み状態

キャプセルへのリチウム及び試験片の組み込みはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。その組み込み手順は図2に示すとおりで、まず棒状のリチウムをキャプセル内に入れ、それをバンドヒータで約300℃に加熱して溶かし、その中に試験片ホルダーに組み込んだ試験片を入れた。キャプセルは冷却後、蓋を閉めた。この時のグローブボックス内の雰囲気条件は以下のとおりである。

グローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度 1ppm以下

窒素濃度 100ppm以下

露点（湿度） -66℃（水分5ppm）以下

試験片とリチウムを組み込んだキャプセルの加熱は、図3に示す電気炉で行った。一回当たりの加熱時間は100時間を標準とし、各試験後に試験片を取り出し、重量測定と表面観察を行った。また、腐食に影響すると考えられるリチウム中の窒素濃度についても試験毎に分析した。試験は100時間試験の繰り返しで最大1000時間まで行った。なお、加熱後の試験片の取り出しは、組み込みの時と同様にアルゴン雰囲気グローブボックス内で、リチウムを溶かして行った。試験片は水洗浄でリチウムを除去し、更にアセトン液中で超音波洗浄によって汚れを取り除いた。

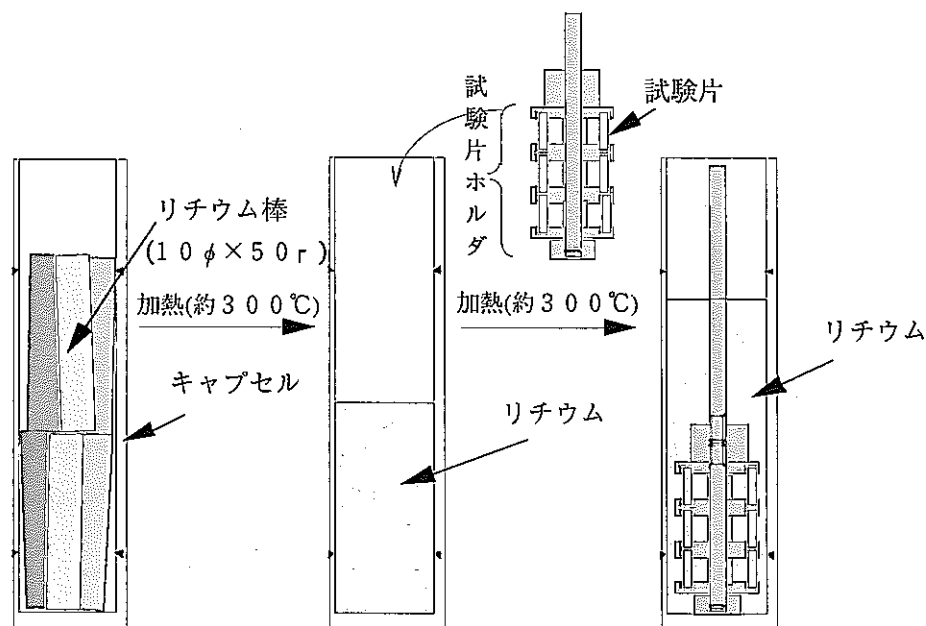


図2 試験片組み込み要領

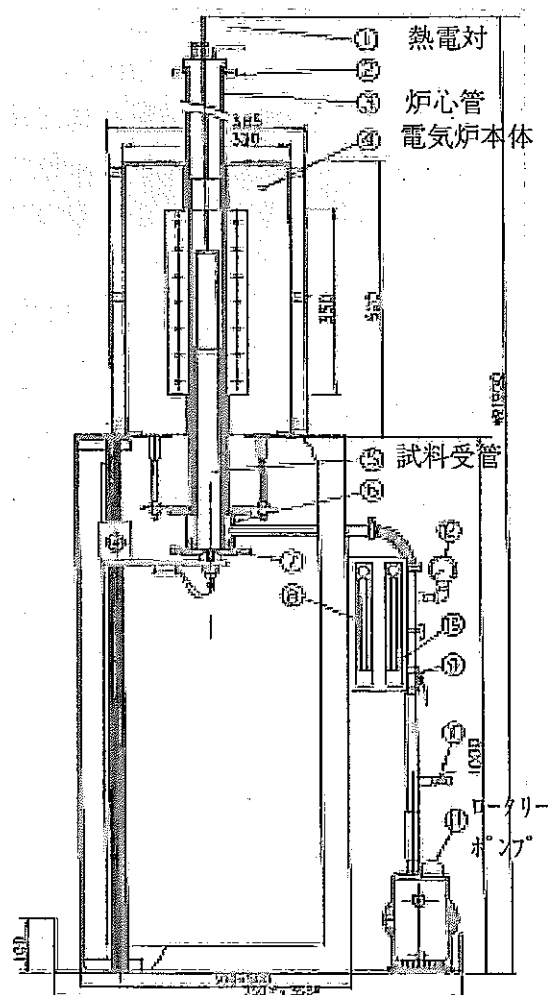


図3 電気炉断面図

3 腐食試験条件

リチウム中での腐食試験は、以下の条件で行った。

1) 浸漬温度の影響試験

- ・ 温度 500～1200℃
- ・ 時間 100hr
- ・ リチウム純度
 - 純度 99.8%
 - 不純物 (%)
 - Na: 0.010 Fe: 0.005 K: 0.001
 - Ca: 0.004 Mg: 0.001 N: 0.024 (Na分析棟分析値 379ppm)
 - 重量 14 g
- ・ キャプセル
 - 二段組用 (試験片 8 個組み込み)
- ・ 試料組み込み時グローブボックス内雰囲気条件
 - 酸素濃度 1ppm以下
 - 窒素濃度 100ppm以下
 - 露点 (水分) -66℃ (5ppm) 以下

2) 浸漬時間の影響試験

- ・ 温度 1200℃
- ・ 時間 1000hr
- ・ リチウム純度

表2 試験に使用したリチウムの純度

試験時間 (hr)	キャプセル	純度 (%)	不純物(%) ()内Na分析棟分析値					
			Na	Fe	K	Ca	Mg	N
0～400	短尺	99.9	0.008	0.002	0.001	0.002	0.001	0.009(64.4ppm)
0～100*	短尺	99.8	0.004	0.001	0.001	0.004	0.001	0.003(33.3ppm)
0～300	長尺	99.8	0.010	0.002	0.001	0.003	0.001	0.022(125ppm)
300～600	長尺	99.9	0.008	0.002	0.001	0.002	0.001	0.009(64.4ppm)
600～1000	長尺	99.8	0.004	0.001	0.001	0.004	0.001	0.003(33.3ppm)

*10時間試験、他は100時間試験

- ・ 重量 14 g (短尺)、16g (長尺)
- ・ キャプセル
 - 短尺 2 段組用 (試験片 8 個組み込み)
 - 長尺 3 段組用 (試験片12個組み込み)
- ・ 試料組み込み時グローブボックス内雰囲気条件
 - 酸素濃度 1ppm以下

窒素濃度 100ppm以下

露点 (水分) -66℃ (5ppm) 以下

4) 材料の加工状態による影響評価試験

・温度 1200℃

・時間 10、50、100hr

・リチウム純度

純度 99.8%

不純物 (%)

Na: 0.04 Fe: 0.001 K: 0.001 Ca: 0.004 Mg: 0.001

N: 0.003 (Na分析棟分析値 33.3ppm)

重量 14 g

・キャプセル二段組用 (試験片 8 個組み込み)

・試料組み込み時グローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度 1ppm以下

窒素濃度 100ppm以下

露点 (水分) -55℃ (21ppm) 以下

4 試験結果

各試験の試験結果を以下に示す。

4.1 重量変化

腐食試験片は、各浸漬試験後に重量を測定し、重量変化を求めた。

図4は浸漬温度の影響試験における重量測定結果で、500～1200℃における100時間試験後の重量変化を示したものである。図で白抜ききの記号はキャプセルの下段に組み込んだものであり、黒塗りのものは上段に組み込んだものである。重量変化は、500℃で浸漬したものは減量であったが、800℃以上のものはいずれも増量となり、増量の程度も温度が高いほど大きくなった。キャプセルへの組み込み位置も重量変化に影響し、1000℃以上では下段に組み込んだものの方が上段のものより重量増が大きかった。

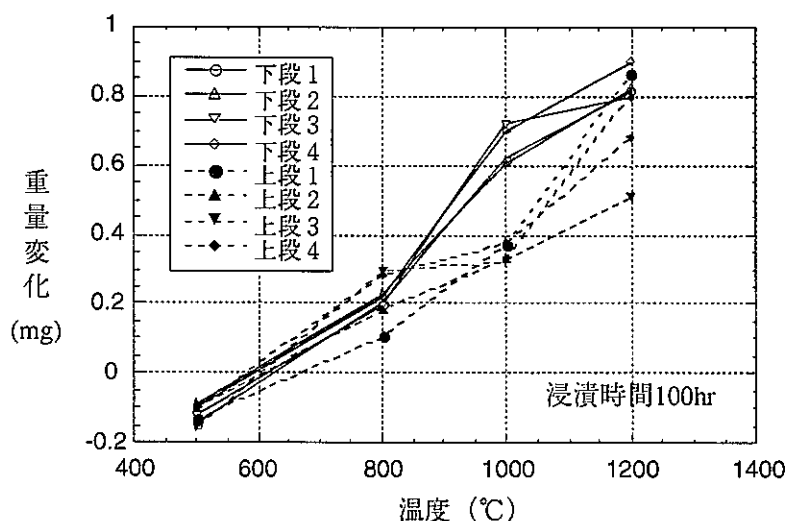


図4 試験片の重量変化に及ぼす試験温度の影響

1) 浸漬時間の影響

図5は、1200℃で浸漬した試験片の重量変化の時間経過を追ったもので、重量は増量を示すが、200時間以降の変化は小さい。キャプセルの組み込み位置の影響は大きく、下段に組み込んだものの重量増は上段の約2倍であった。

図5は短尺キャプセルでの試験結果であるが、図6は長尺キャプセルを用いた結果である。浸漬温度は図5同様1200℃である。重量の増量傾向は短尺キャプセルの場合と同様で、ここでは400時間以降増量の程度は小さくなっている。尚、同図では200時間のところで重量が減量になっているが、これは試料組み込み時の雰囲気条件が悪かったことが影響していると思われる。この時の雰囲気中の水分は最大180ppmまで上昇しており、その結果リチウム中窒素濃度が増加し、腐食に影響したものであると思われる。組み込み位置の影響については、下段に組み込んだものの重量増が、上、中段に組み込んだものより約2倍大きく、上段と中段では差がなかった。この結果から、キャプセル内の腐食環境は軸方向中央部分ではほぼ一様であると推定できる。下段組み込みのものの腐食増量が大きいのは、キャプセル底からの影響があり、リチウム中の酸素や窒素の試験片への取り込みがその部分で大きいため、或いは、キャプセルから試験片への質量移行があるためと考えられる。

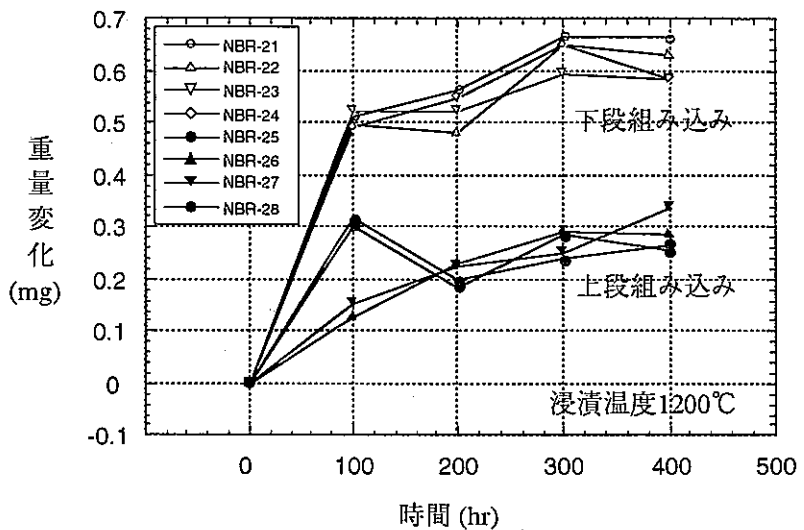


図5 試験片の重量変化に及ぼす試験時間の影響
(短尺キャプセル)

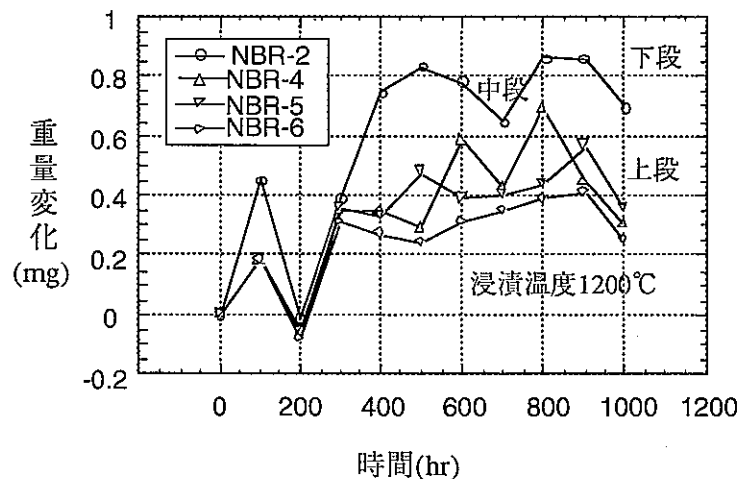
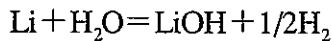


図6 試験片の重量変化に及ぼす試験時間の影響
(長尺キャプセル)

表3 Nb-1Z中のガス分析結果
(1200℃,500時間リチウム中に浸漬後)

キャプセルへの 組み込み位置	分析成分(wt.ppm)			備考
	N	O	H	
受け入れ材	46	65.5	<1	NBR-29,30の平均
下段 (分析値)	99.5	105.5	380	NBR-7,8の平均
(増量)	53.5	40	380	
中断 (分析値)	81.5	85.5	278	NBR-9,10の平均
(増量)	35.5	20	278	
上段 (分析値)	96.5	81	303	NBR-11,12の平均
(増量)	50.5	15.5	303	

試験片の重量増の要因を調べるため、試験片中のガス成分の変化を測定した。測定した試験片は、1200℃で500時間リチウム中に浸漬したもので、試験片中の窒素、酸素及び水素濃度について分析した。その結果を表3に示す。試験片中のガス成分は、窒素、酸素、水素のいずれも増加しているが、水素については、浸漬後にリチウムを水洗浄にした際に発生した水素を取り込んだものと考えられる。



分析値は試験片表面を研磨せずに測定したものである為、表面層に多く含まれているであろう水素を含んだ値となっており、試験片の平均値とすると過大評価になると考えられるが、試験片の重量増分に占める割合は大きい。これを単純に試験片の重量増に換算すると約0.6mgとなり、重量増のかかなりの比重を占める。この値は5回の洗浄後であるため、一回当りにすると約0.1mgの水素が水洗浄により吸収したことになる。この結果を図5の試験結果に採り入れ、一回の洗浄あたりの水素吸収による重量増を0.1mgと仮定し、その分を試験後の重量から差し引いて図を書き直すと図7のようになる。試験片重量は100時間後では増加するが、200時間後から減量に転じる。但し、この推定は水素吸収量を過大に見積っている可能性があるため、減量に転じる時期については正確ではないが、傾向としては、最初増量で、100から300時間後から減量側に移行していると考えられる。

4.2 表面の腐食状態

1) 浸漬温度の影響

この重量変化と表面状態の関係を次に見てみる。図8は浸漬時間が100時間で、温度

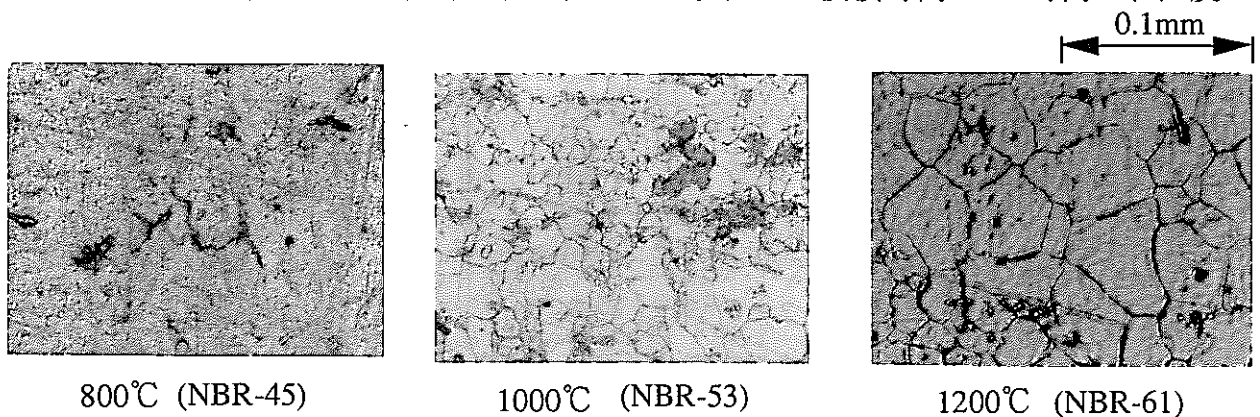


図8 リチウム中に100時間浸漬後の試験片表面及び断面

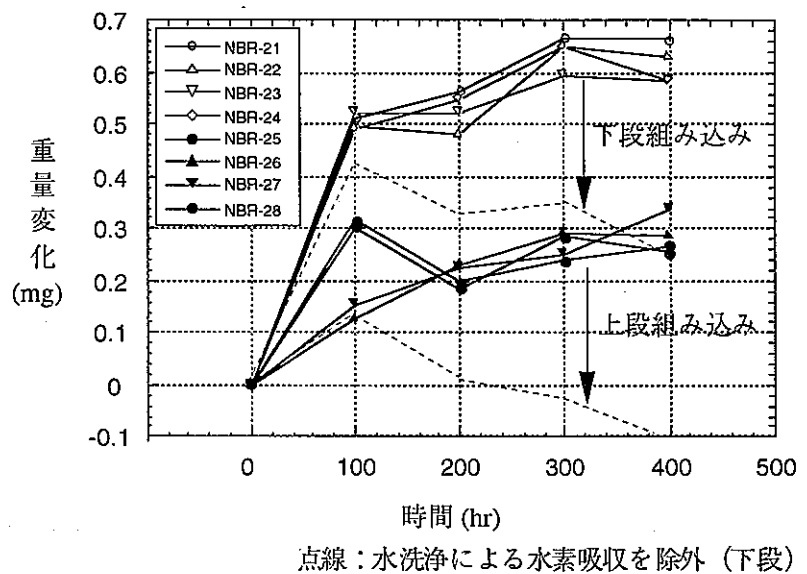


図7 水洗浄による水素吸収（推定）を除外した重量増

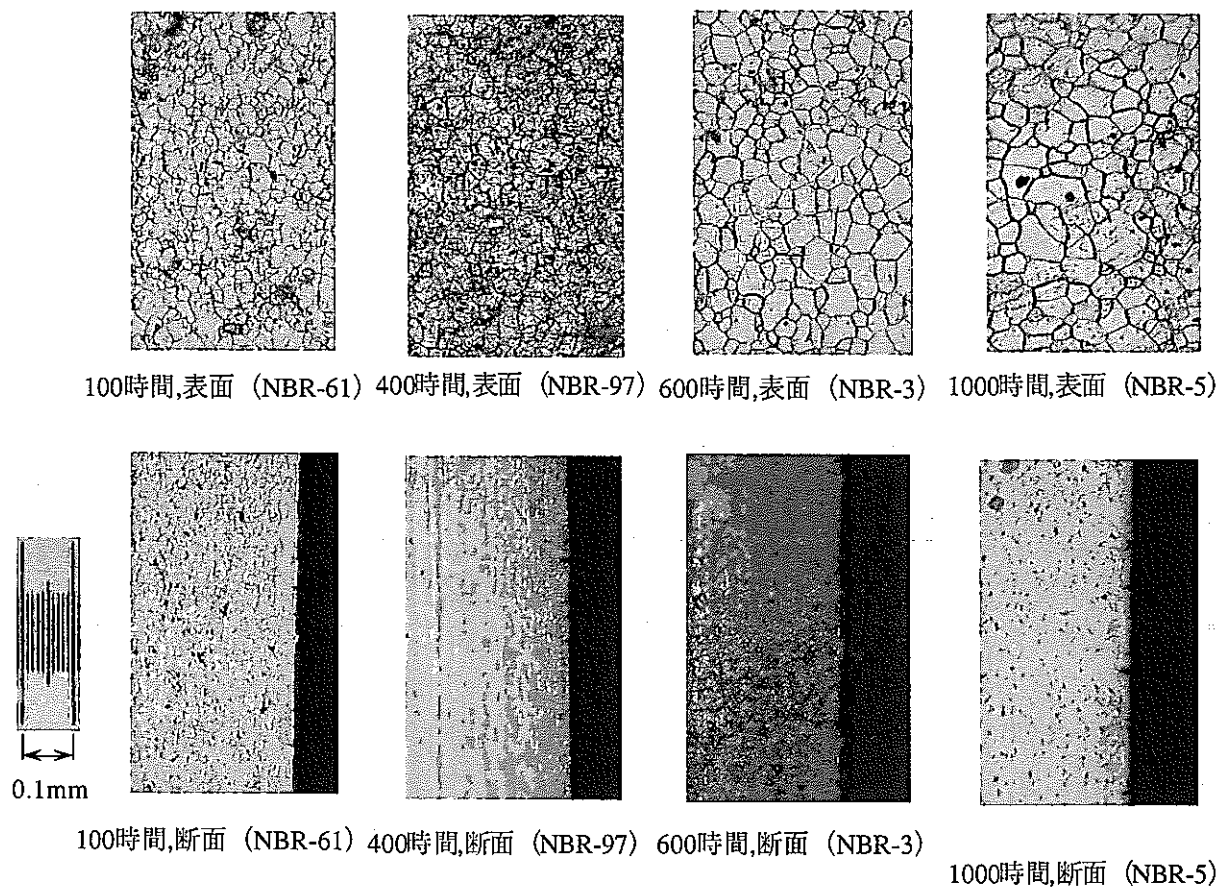


図9 1200℃のリチウム中に浸漬後の試験片表面及び断面

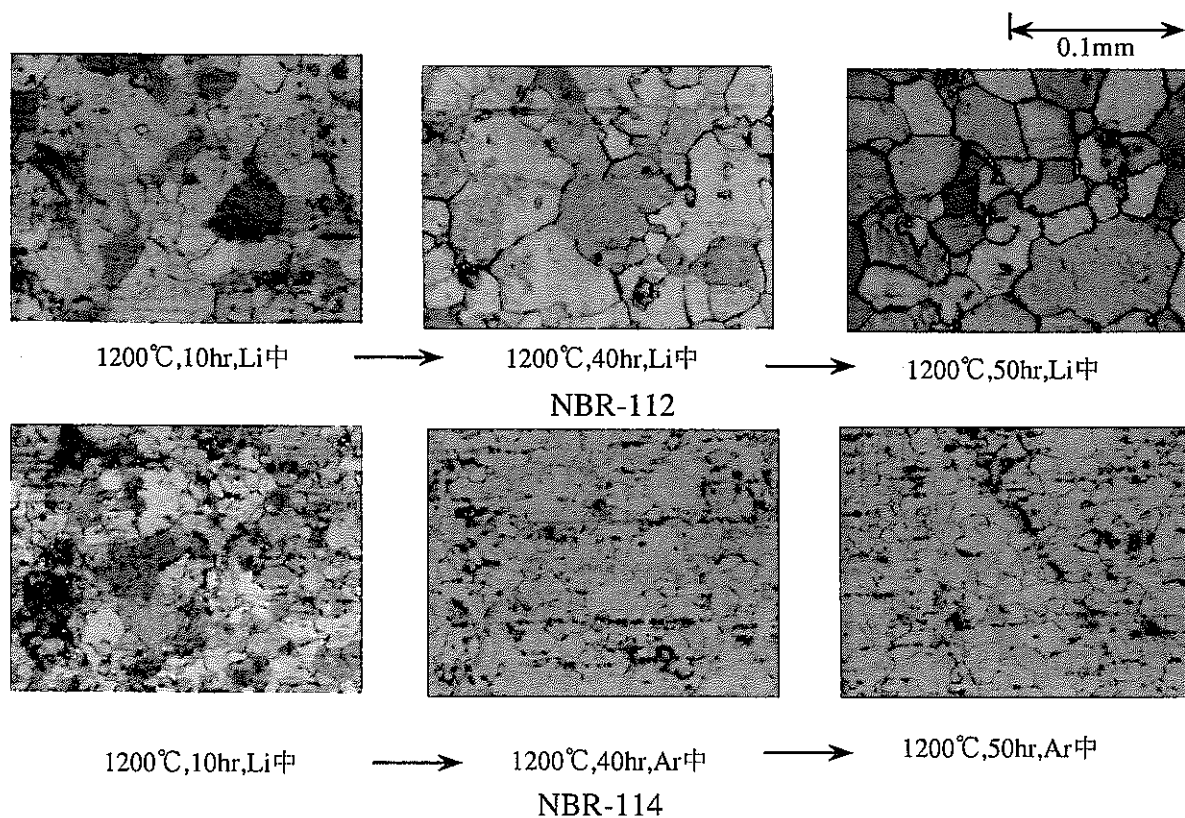


図10 結晶粒の成長

を変化させたとき（図4に対応）の試験片表面と断面の顕微鏡写真である。試験片表面は800℃ではほとんど侵食されていないが、1000℃から侵食が進み、1200℃では粒界がはっきりと侵食されているのが分かる。この1200℃の断面を見ると、粒界が約10 μ mの深さで侵食されている。

このように、Nb-1Zrは1000℃を越えとリチウムによる侵食が進み、1200℃ではそれが激しくなる。

1) 浸漬時間の影響

図9は1200℃で最大1000時間までリチウム中に浸漬した試験片の表面及び断面の顕微鏡写真である。粒界は浸漬時間の増加と共に太くなり、また粒子の大きさも大きくなっている。この表面の粒子が大きくなっている理由については明確でないが、この温度はNb-1Zr材料の再結晶温度に近いので、長時間の保持によって粒子が徐々に成長していったと考えられる。この熱処理による変化について検討するため、一度、1200℃、10時間リチウム中に浸漬したものを、1200℃のアルゴン中に保持して結晶粒の変化を調べてみた。図10はその試験結果で、同じ時間リチウム中に浸漬したものと比較するため、1200℃、10時間リチウム中に浸漬後、一方（図の上段）は1200℃、40時間+50時間リチウム中に浸漬し、他方（図の下段）は1200℃、40時間+50時間アルゴン中に保持した。両者を比較すると、リチウム中に浸漬したものでは時間と共に結晶粒の成長が見られるが、アルゴン中に保持したものでは結晶粒の成長は見られない。この結果から、結晶粒の成長にはリチウムが作用していると考えられる。また表面状態を比較すると、アルゴン中に保持したものでは、全体に表面が白っぽくなっている。この試験片は図11に示すように、アルゴン中保持によって重量が減少しているのを、10時間のリチウム浸漬によって取り込まれたガス成分が、アルゴン中の加熱で放出され、全体的に白くなったものと思われる。この図から、試験片に取り込まれたガス成分を取り除くと、重量は減少となり、リチウム侵食によって剥離が生じていることが推定できる。これは、試験片の角の部分がリチウム浸漬後欠けている観察結果と一致する。

粒界の侵食深さについては、図9に示すように浸漬時間の増加と共に大きくなっており、1000時間後では最大20~30 μ mになっている。この表面の侵食状況は、試験片の中央部と周辺部でも異なっている。

図12は1200℃のリチウム中に1000時間浸漬した試験片の軸方向の変化を示したもので、侵食状況は中央部と周辺部で大きく異なる。図の左側は周辺部を拡大したもので、写真の上三分の一は試験片ホルダーの溝に入っ

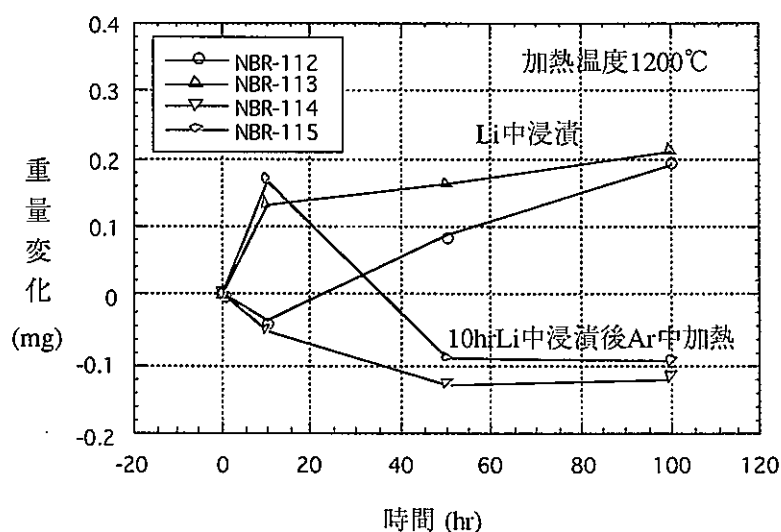


図11 重量増に及ぼすガス成分の影響

ていた部分である。その下の部分は試験片中央部で見られたような粒界は見え、不規則な溝（割れ）が多数入っている。この部分の組織や成分は明確でないが、窒素や酸素やリチウムによる腐食生成物が形成され、その腐食生成物に割れが生じているものと考えられる。このように、キャプセル内では場所によってかなり腐食環境に違いがあることが分かる。キャプセル内の温度はほぼ一定であることから、この差は、キャプセル内の対流などによってリチウム中の不純物が場所によって異なり、例えばホルダーの近傍では不純物が凝縮し、腐食生成物の形成が促進されることが出来る。

同様のことは、試験片のキャプセル内での組み込み位置の違いに於ても見られる。図13は1200℃のリチウム中に浸漬した試験片の組み込み位置の違いによる表面状態の差を示したものである。図は400時間浸漬後と1000時間浸漬後のものであるが、表面状態は上段組み込みと下段組み込みでは明らかに異なっており、特に1000時間浸漬後のものでは、上段組み込み試験片では結晶粒界が著しく侵食されているのに対し、下段組み込みのものでは結晶粒界はほとんど見えず、長い線状の割れの様なものが表面に見える。これは恐らく表面に腐食生成物が形成され、それに割れが入ったものと推定される。

このように、キャプセル内の場所によって腐食状況は大きく異なり、対流や停滞によってキャプセル内の腐食環境に差が生じていることが分かる。図5と図6で、下段組み込み

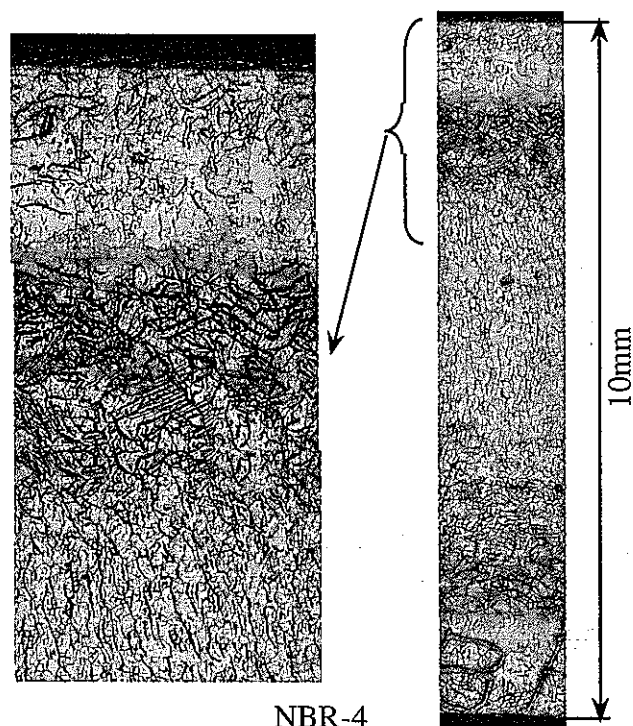


図12 1200℃のリチウム中に1000時間浸漬した試験片の表面の侵食状況の違い

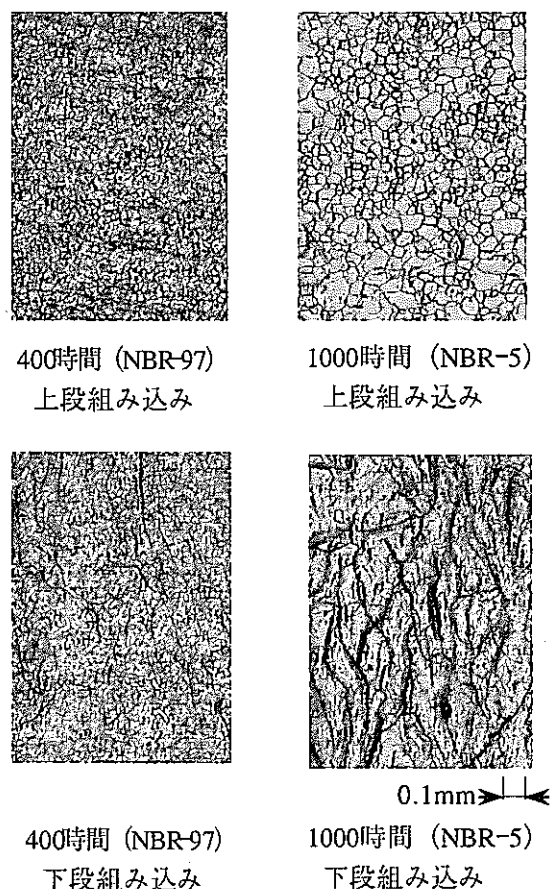


図13 1200℃のリチウム中に浸漬した試験片の組み込み位置による侵食状況の違い

の試験片の重量増が上段のものに比べて大きいのも、上述したように下段ほどの腐食生成物の形成が多いと思われることと関係がある。この組み込み位置の影響は、温度を500℃から1200℃に変化させた100時間浸漬試験で見ると、800℃までは差が小さく、1000℃を越えると明らかな差が生じている。この結果から、Nb-1Zrは、1000℃を越えるとリチウムによる侵食に敏感になり、リチウム中の不純物等によって侵食の程度や形態にも差が生じてくる。従って、この材料のリチウム中の腐食を評価する場合には、温度以外の要因についても十分検討する必要がある。

4.3 加工状態による影響

次に材料の加工条件の違いによる腐食への影響を見てみる。

試験片はこれまでの試験と同じ圧延板から切り出したものと、丸棒から試験片形状に切削したものを用いた。試験温度は1200℃とし、試験時間は10時間から100時間までとし、初期の腐食状態の差を観察した。

図14は100時間までの重量変化を示したもので、圧延材と切削材では明らかに差が生じており、切削材の方が重量増加が大きい。その表面状態を顕微鏡で観察した結果が図15である。圧延材は、切削材に比べて結晶粒が大きく、100時間後では結晶粒界がかなりはっきりと侵食されているのが分かる。切削材では表面の凹凸が大きいので結晶粒は見えにくいですが、100時間試験後の状態を圧延材と比べると粒界の侵食状況が少ないのが分かる。この侵食状況の違いが重量変化に表れているものと思われる。このように同じ成分の材料でも加工状態の違いによってリチウ

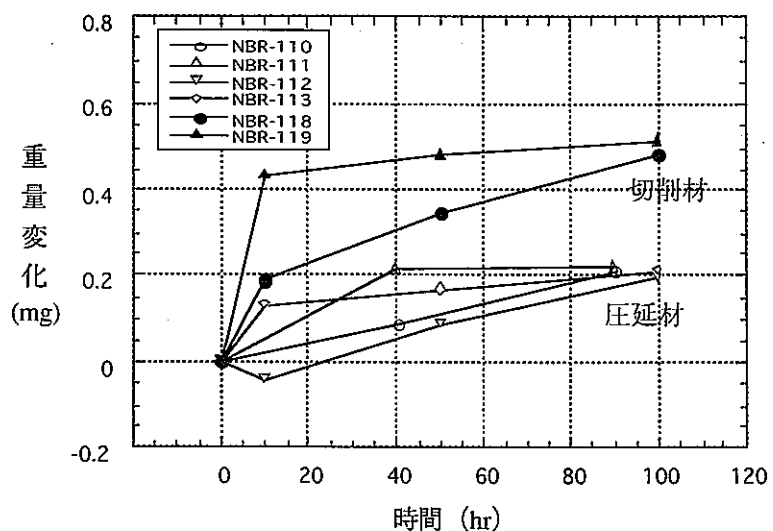


図14 加工状態の腐食増量に及ぼす影響 (1200℃Li中)

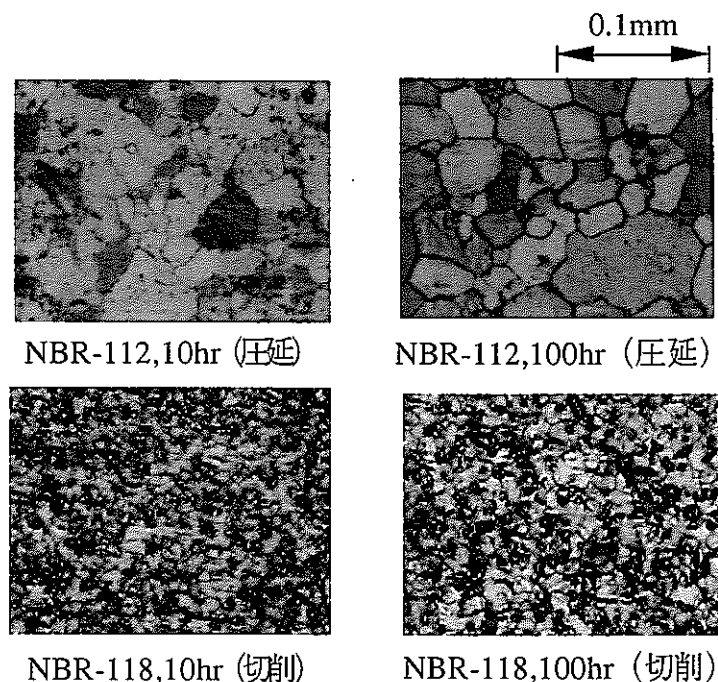


図15 加工状態の表面腐食に及ぼす影響 (1200℃Li中)

ムによる腐食に差が生じる。

5 まとめ

リチウムによるNb-1Zrの腐食を、試験条件を色々変えて調べてみた。その結果次のことが明らかになった。

- 1) Nb-1Zrのリチウムによる腐食は温度の影響が大きく、浸漬温度が1000℃を越えると100時間の浸漬でも粒界が侵食される。その侵食の程度は浸漬温度が1200℃になると一段と著しくなる。
- 2) 温度1200℃で試験時間を1000時間まで増やした試験では、時間と共に粒界の侵食が進み、侵食（亀裂）の深さは10 μ m程度になる。
- 3) 試験片の重量は増加側で推移するが、これはリチウムやリチウム中の不純物等の取り込み、水洗浄の際の水素の吸収などによるもので、アルゴンガス中で加熱すると重量は減少する。これは試験片内に取り込まれたガス成分が放出されるためと考えられる。そのガス成分の分を差し引くと、1200℃試験の場合、重量は200時間あたりから減少に転じる。
- 4) 試験片の腐食状況はキャプセル内の位置や、試験片内の場所によっても異なる。上下方向2段または3段に試験片を組み込んだ場合、下の段ほど重量増加が大きく、表面の反応生成物層も厚いように見える。また同じ試験片では、試験片中央部よりも試験片ホルダー付近の方が反応生成物層が厚いようである。それはキャプセル内の対流や周辺物質との相互作用に起因するものと思われる。
- 5) 以上のように、リチウム中でのNb-1Zrの腐食は環境条件に敏感に反応し、特に1200℃ではそれが著しい。それはリチウムの腐食性の大きさを示すものであるが、リチウムに対する耐食性を評価する場合には、そうした環境条件に関する考察が必要である。

2. リチウム中の不純物がNb-1Zrの腐食へ及ぼす影響

リチウム中の不純物（酸素、窒素、水分等）がNb-1Zrの腐食に及ぼす影響について、試験条件を変えた試験を行い、調査した。

1 概要

リチウム中の不純物がNb-1Zrの腐食に及ぼす影響を調べるため、試料を入れるキャプセル内の封入アルゴンガスの純度を変えて試験を行った。リチウム浸漬試験温度は1200℃とし、初期段階での腐食状況を見るため、浸漬時間は10時間から100時間とした。浸漬試験後は試験片の重量および表面状態の変化を調べた。

2 試験概要

試験はキャプセルを用いた静的試験とし、キャプセルの材質は試験片と同じNb-1Zrとした。リチウムは市販の高純度リチウムを用い、その純度は、キャプセルに封入するアルゴンガスの純度を変えることにより行った。そのアルゴンガスの純度は、試料組み込み時のグローブボックス内の酸素、窒素、水分濃度を調整することにより行った。

試験に用いたNb-1Zr試験片はキャプセルに10mm×10mm×2mmの板状のもので、それを図1に示すようにNb-1Zr製の試験片ホルダーに組み込み、キャプセル内に挿入した。その組み込み手順を図2に示す。

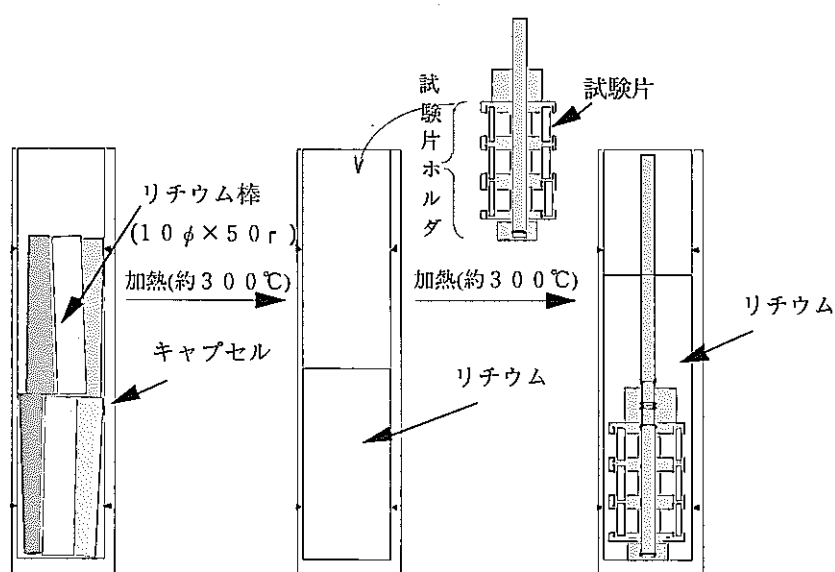


図2 試験片組み込み要領

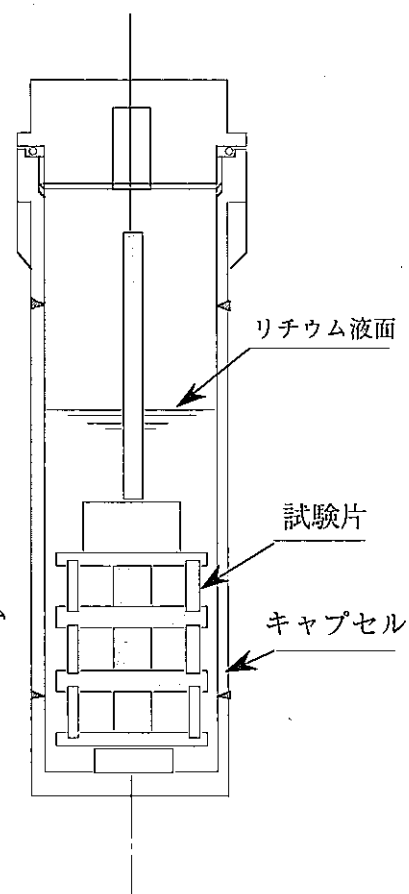


図1 キャプセルへの試験片の組み込み状態

キャプセルへの試料の組み込みはアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で行い、組み込み後、シール部にOリングを用い、蓋をした。Oリングの材質は高温に耐えるインコロイ800とした。キャプセルは長尺と短尺の2種類用い、長尺キャプセルの場合は試験片は3段組み（図1）とし、短尺キャプセルの場合は2段組とした。1段あたりの試験片組み込み枚数は、いずれの場合も最大4枚である。

表1に試験片、キャプセル及びOリングの化学成分を示す。

表1 キャプセル及びOリングの化学成分(%)
キャプセル及び試験片

C	N	O	H	Zr	Ta	Fe
≤0.01	≤0.01	≤0.015	≤0.001	0.8-1.2	≤0.1	≤0.005
Si	W	Ni	Mo	Hf	Nb	
≤0.005	≤0.03	≤0.005	≤0.005	≤0.02	Bal	

Oリング

C = 0.05	Si = 0.50
Mn = 0.75	Ni = 32.5
Cr = 21.0	Ti = 0.38
Al = 0.38	Fe = 46

腐食試験に使用したリチウムは、純度99.8%以上の高純度（バッテリーグレード）リチウムで、Na, Fe, K, Ca, Mg, N等の不純物を含んでいる。

腐食試験は、試験片とリチウムを組み込んだキャプセルを、図3に示す電気炉で加熱することにより行った。加熱時間は10-100時間とし、加熱終了後に試験片を取り出し、重量測定と表面観察を行った。試験を継続する試験片については、その後再び、上述の手順で試験片をキャプセルに組み込み、電気炉で加熱した。なお、加熱後の試験片の取り出しは、組み込み時と同様にアルゴン雰囲気グローブボックス内で行い、キャプセルを加熱してリチウムを溶かし、試験片を取り出した。試験片は水洗浄によってリチウムを除去し、更にアセトン液中で超音波洗浄により汚れを取り除いた。

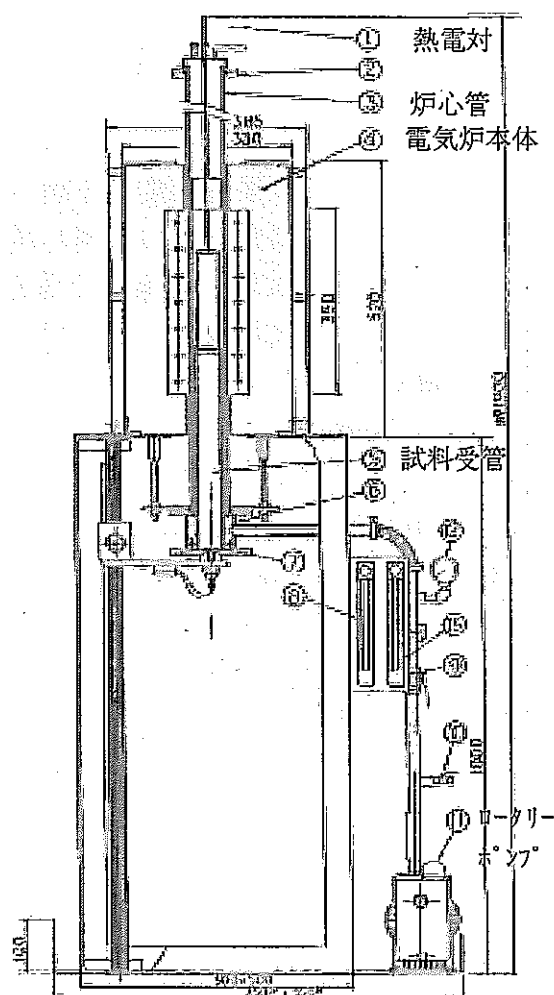


図3 電気炉断面図

3 腐食試験条件

リチウム中での腐食試験は、以下の条件で行った。

・ 温度	1200℃	
・ 時間	10-100hr	
・ リチウム純度		
純度	99.8%	
不純物 (%)		
Na: 0.004	Fe: 0.001	K: 0.001
Ca: 0.007	Mg: 0.001	N: 0.001 (Na分析棟分析値 13ppm)
	高純度試験	低純度試験
重量	14 g	16g
・ キャプセル	長尺 (2 段組) (試験片最大 8 個)	短尺 (3 段組) (試験片最大12個)
・ 試料組み込み時		
グローブボックス内雰囲気		
酸素濃度	<1ppm	100-300ppm
窒素濃度	<60ppm	150-300ppm
露点 (水分)	<-59℃ (12ppm)	-20℃ (1000ppm) - -27℃ (500ppm)

4 試験結果

試験は腐食の初期段階の変化を調べることに重点を置き、10時間から100時間までの短時間試験とした。腐食試験は、同じ試験片を10、50、100時間と継続してリチウム中に浸漬し、各試験毎に試験片の重量を測定し、また試験片表面の顕微鏡観察を行った。試験片の一部は、各浸漬試験後、アルゴン中1200℃で加熱し、それによる変化を調べた。

4.1 重量変化

図4は高純度試験における重量変化を示したものである。試験片は10時間リチウム中に浸漬した後、NBR-112とNBR-113は継続してリチウム中に浸漬し、NBR-114とNBR-115はアルゴン中で加熱した。ここでNBR-112とNBR-114はキャプセルの上段に組み込み、NBR-113とNBR-115は下段に組み込んだものである。

10時間リチウム中に浸漬後の重量変化は、上段に組み込

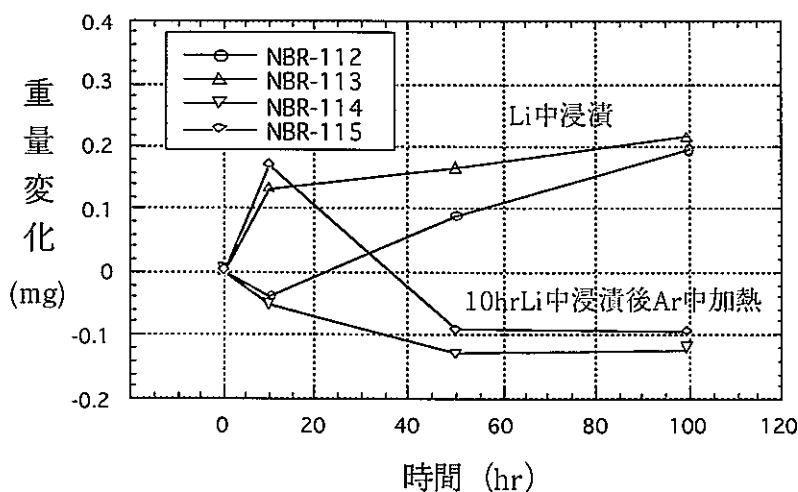


図4 高純度試験における重量変化

んだものは重量減となり、下段に組み込んだものは重量増となった。その後、継続してリチウム中に浸漬した試験片は、重量が増加し、100時間後では、最初差があった上段と下段の試験片の重量増がほぼ一致した。しかし、10時間リチウム中に浸漬後アルゴン中で加熱したものは、重量が減少し、1回の加熱で上段と下段の試験片重量変化量はほぼ一致し、その後の重量変化はなかった。アルゴン加熱による重量減は、試験片内に取り込まれたガス成分が放出されたためと考えられ、その主要なものはリチウム浸漬時の酸素、窒素、水洗浄時の水素と思われる。

図5は低純度のアルゴンガスを封入した状態での試験結果である。リチウム中の浸漬は10、40（計50）、50（計100）時間と継続し、NBR-140、141、144は各リチウム浸漬後に、1200℃、10時間アルゴン中加熱を行った。重量変化は最初の10時間で重量が増加した後はほぼ一定となっており、100時間浸漬後の試験片間のばらつきは約0.2mgの範囲内に入っている。アルゴン中加熱を行ったものはその都度重量が減少しているが、その後のリチウム浸漬では、アルゴン中加熱を行わなかったものと重量変化量はほとんど一致した。

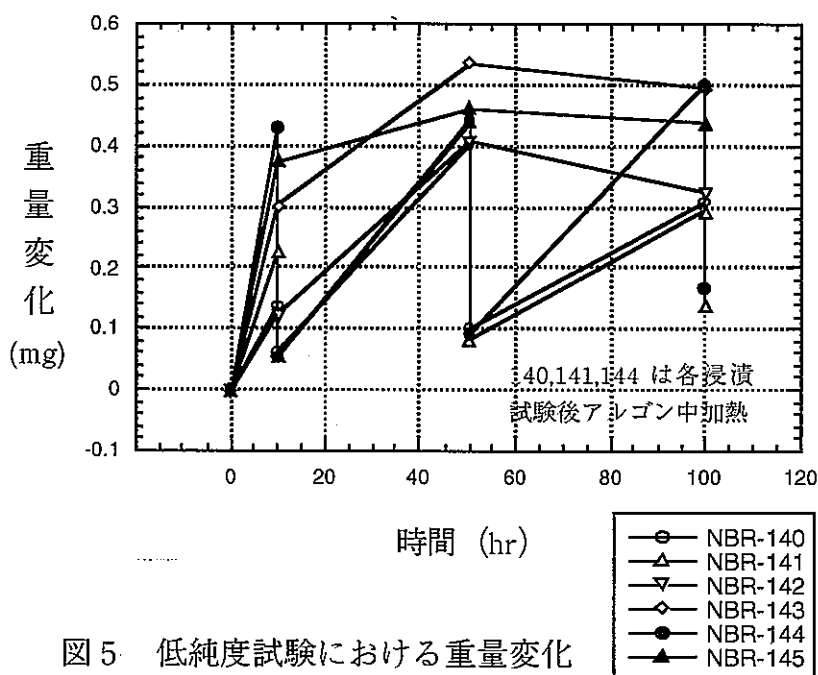


図5 低純度試験における重量変化

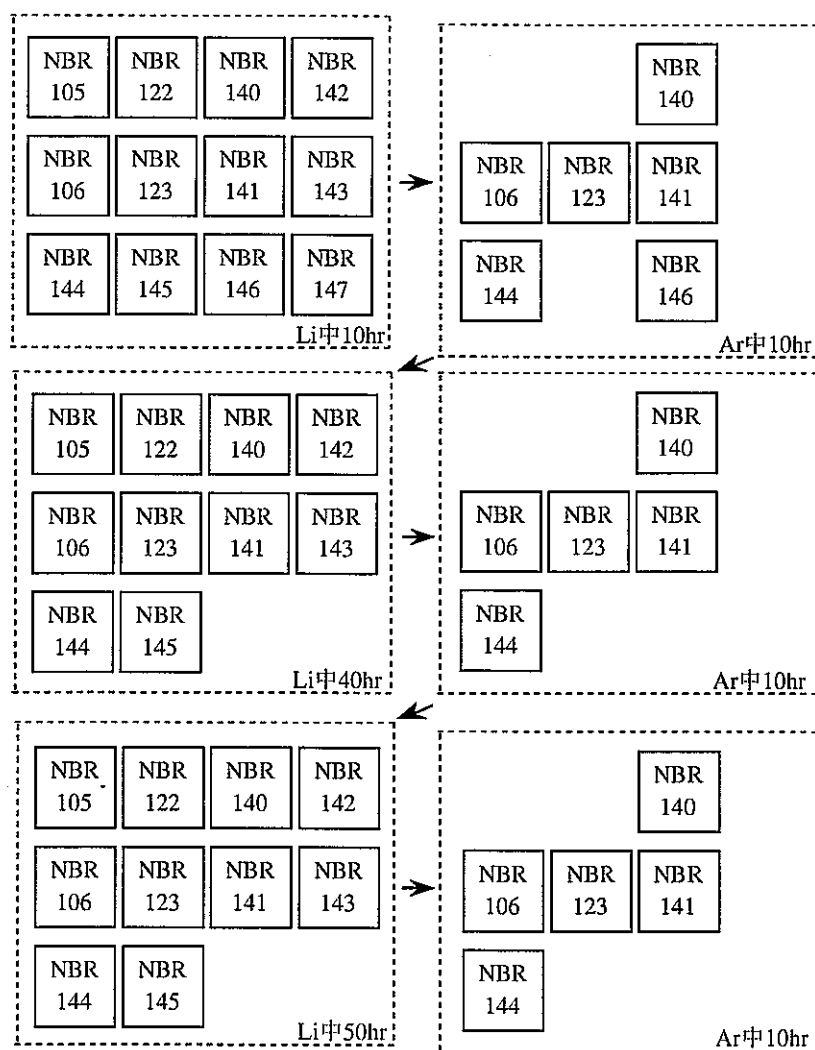


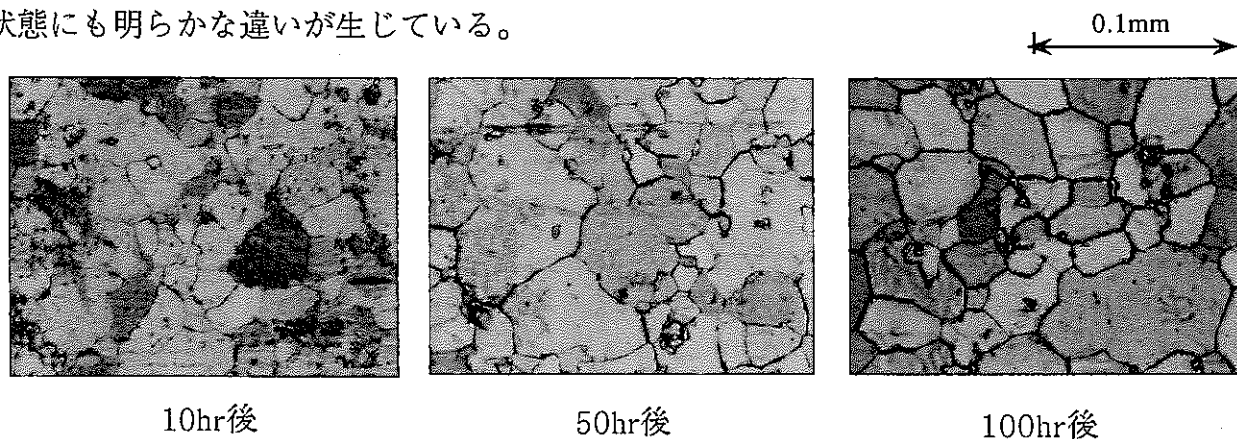
図6 低純度試験における試験片組み込み位置

この結果から、リチウム浸漬および水洗浄によって、浸入型のガス成分が飽和状態まで試験片内に取り込まれ、それがアルゴン加熱によって放出され、次のリチウム浸漬と水洗浄によって再びその飽和状態まで取り込まれると考えることができる。この低純度試験における重量変化は、図4に示した高純度試験の結果と比べて2倍以上重量増となっており、またアルゴン中加熱によっても、重量変化量は増量側にあることから、腐食生成物が低純度試験の方がより多く形成されていることが分かる。なお、高純度試験で見られた試験片の組み込み位置（図6）による差は小さく、低純度試験ではキャプセル内がほぼ一様な腐食環境になっていると推定できる。

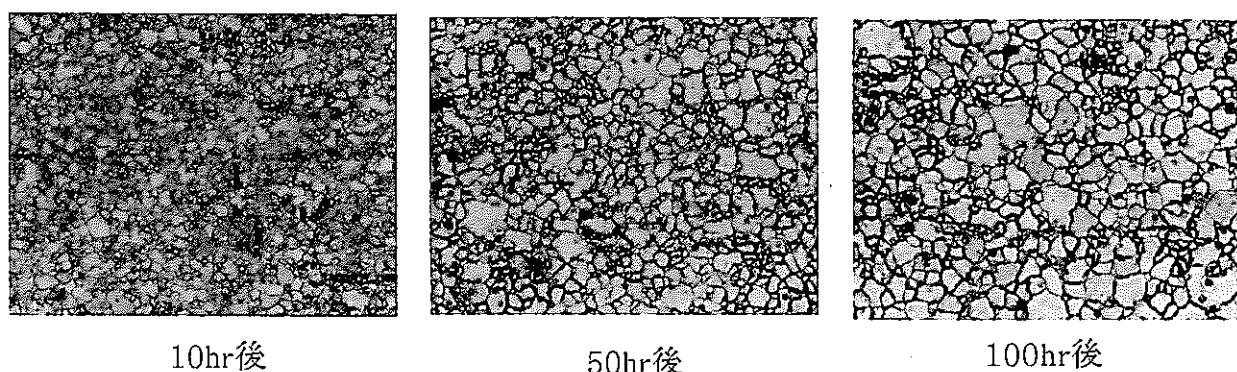
4.2 表面状態の変化

リチウム浸漬後の試験片の表面状態は100時間までの間にはっきりと変化した。図7は高純度および低純度試験におけるそれらの変化を示したもので、10、50、100時間後の状態を示している。いずれの試験においても浸漬時間の増加と共に結晶粒界が濃く、太くなっており、リチウムによって粒界が侵食されていく様子が分かる。ただし、結晶粒の大きさは両者で異なっており、高純度試験の場合は結晶粒が成長しているように見える。侵食の大きさは写真からは明確でないが、低純度試験の方が表面に点状の窪みが見えるなど、表面の荒れが大きいようである。

リチウム中の不純物の腐食への影響については、重量変化にそれが表れていたが、表面状態にも明らかな違いが生じている。



(1) 高純度試験 (NBR-112, 上段組み込み, 表側)



(2) 低純度試験 (NBR-142, 上段組み込み, 表側)

図7 1200℃のリチウム中に浸漬した試験片の表面状態の変化（環境条件による差）

リチウム中の不純物の腐食に及ぼす影響については、表面の割れ発生状況からもその影響の大きいことが分かる。高純度試験では、8個の試験片のうち100時間までに割れの発生したものは一つもなかったが、低純度試験では、図8に示すように12個の試験片のうち、最初の10時間で一つに割れが発生し、次の50時間で別の試験片にも割れが生じた。NBR-144では、この割れの浸漬時間による変化を追跡した。

割れは10時間後から50時間後にかけて太くなっているが、100時間後には状況が変化し、割れの部分が不明瞭になっている。表面状態も50時間までのものとは異なり、結晶粒界も不鮮明になっている。これは表面に腐食生成物層ができたためと考えられる。このようにリチウム純度が悪いと短時間で腐食が進行し、割れの発生、進行、表面の変質が生じる。低純度試験では、キャプセル内のアルゴン中の窒素、酸素、水分の量を多くしているので、それらがこの腐食に影響しているものと考えられる。

図7および図8には試験片の組み込み位置および試験片の表裏（図1でキャプセル壁面に向いた方が表）の違うもの示しているが、これまでの試験（主に高純度試験）から、下段ほど、また裏側ほど腐食の進行は速く、それと同様の傾向をこの低純度試験でも示している。それを割れ発生の時間でみると、下段組み込みの試験片（NBR-144）では割れが10時間後に発生し、中断組み込み試験片（NBR-143）では50時間後に発生し（以上図8）、上段組み込み試験片では100時間まで割れの発生はない。表と裏の差は、図8と図9に示すように100時間浸漬後では表面状態が大きく異なり、裏側の方は結晶粒界がほとんど見えず、腐食生成層が厚くなっているのが分かる。

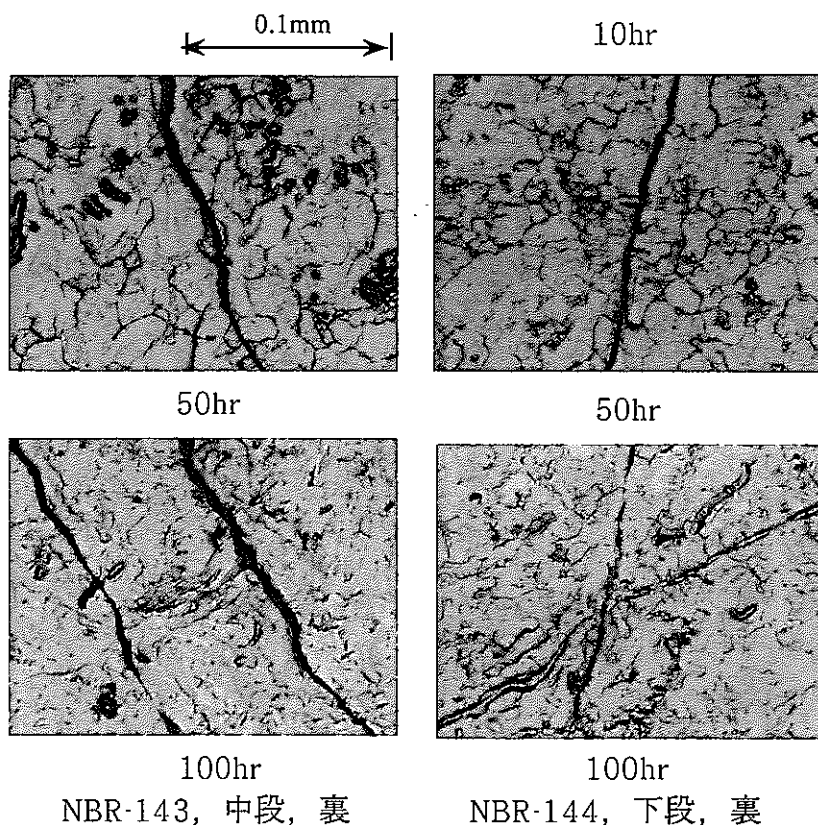


図8 1200℃の低純度リチウム中に浸漬した試験片の表面状態の変化

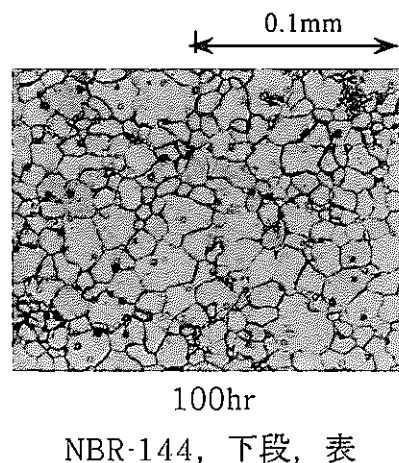


図9 1200℃の低純度リチウム中に浸漬した試験片の表側表面状態

割れ発生のメカニズムについてはまだ明らかではないが、一般に言われている金属と酸素とリチウムの3成分酸化物($\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$)が粒界または選択された結晶面に形成され、それがくさび効果となって割れが進行したことが考えられる。その酸化物の形成を抑制するのがZrであり(Zrが酸素と結合。Nb-1Zrはそのために開発された)、したがってNb-1Zrでは割れはZrの少ない粒界で発生し、それが進展しているが、Zrのない純Nbでは粒界に関係なく直線状の割れが多数発生している(図10)。

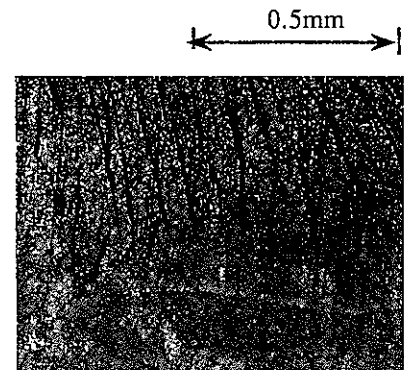
割れに対する影響は、この金属中の酸素の他に、以上に示したようにリチウム中の不純物によるものが大きい。一般的には、リチウム中の窒素濃度の影響が大きいと言われているが、それに水分(水酸化リチウムとして作用)と、酸素および炭素の影響も考えられる。それらがどの程度腐食および割れに影響しているかは、不純物を個々に制御することが難しく、これまでの試験ではまだ明らかになっていない。

図11は、1200℃、1000時間リチウム中(高純度)に浸漬後の腐食がかなり進んだ試験片の表面状態をである。表面の割れはリチウムの流れ方向に沿って形成されているように見える。これは腐食生成物層が形成される過程で割れが生じていることを示唆するものであり、したがって初期に粒界で見られた割れとは様相を異にしている。

5 まとめ

リチウム中の不純物がNb-1ZRの腐食に及ぼす影響の大きいことが、以下のように確認できた。

- (1) キャプセル内に封入するアルゴンガス中の酸素、窒素、水分濃度を一桁から二桁高くするという間接的な方法でリチウム純度を低下させ、試験を行ったが、それが腐食に及ぼす影響の大きいことが、1200℃、100時間までの試験で明らかになった。
- (2) 不純物濃度の高いものと低いものでは、重量変化と表面状態の変化に明らかな差が生じ、低純度のものは高純度のものに比べて重量増が約2倍大きく、また表面の腐食生成物層形成が速い。
- (3) 割れ発生への影響も大きく、100時間までの試験で、高純度試験のものは8個の試験片いずれにも割れの発生はなかったが、低純度試験では12個のうち2個で割れが発生した。



400hr浸漬後
純Nb, 裏

図10 1200℃のリチウム中に浸漬した純Nb 試験片の表側の割れ状況

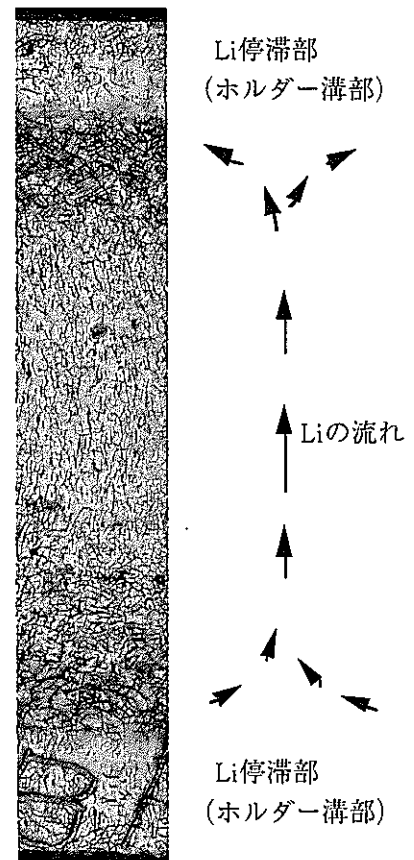


図11 1200℃のリチウム中に1000時間浸漬した試験片(NBR-4)の表面

(3) また試験片の組み込み位置の影響も大きく、腐食は組み込み位置が下の方ほど大きい。それを低純度試験における割れ発生の時期でみると、下段組み込みの試験片の1個は10時間後に割れが発生し、中断の1個は50時間後に発生、上段のものは100時間まで割れ発生がなかった。

(4) 腐食の進行は、表面観察結果より、最初に粒界が侵食され、その後次第に表面が侵食されて腐食生成物層を形成し、ある段階に達すると割れが生じる。割れは粒界部から発生するようであるが、その表面方向での割れの進展は粒界に沿ってはいない。このことから、割れの進展は粒界よりも表面での腐食生成層形成との関係が大きいと考えられる。

3. Nb-1Zrの高温リチウム浸漬後の硬さの変化

1. 概要

高温のリチウム中に浸漬したNb-1Zrの腐食による表面状態の変化と硬さの関係を調べるため、受入材および浸漬材について超微小硬度計によって表面近傍の硬さを測定した。硬さ測定をおこなった浸漬試験片は、図1に示すキャプセル内に入れ、800-1200℃のリチウム中に保持したもので、リチウムの純度の良い「高純度試験」と、純度を落とした「低純度試験」の2種類について実施した。ここで試験片を組込むホルダーは、上下2段組み又は上中下3段組み（図1）を使用した。

硬さの測定にあたっては、深さ方向の硬さの変化を調べるため、硬さ計の負荷荷重を変化させた。写真1は、その硬さ測定に使用した超微小硬度計の測定系全体で、硬度計は光学顕微鏡に取り付け、その画像は計算機に取り込めるようにした。負荷荷重の制御およびピッカース硬さへの変換は超微小硬度計制御装置で行った。なおこの硬度計の設定荷重範囲は0.05～200gで、本測定においては5～200gの範囲で荷重を変化させた。荷重の負荷速度（設定荷重に達するまでの時間）は10秒（JIS 5～10秒）とし、設定荷重での保持時間は15秒（JIS 10～15秒）とした。

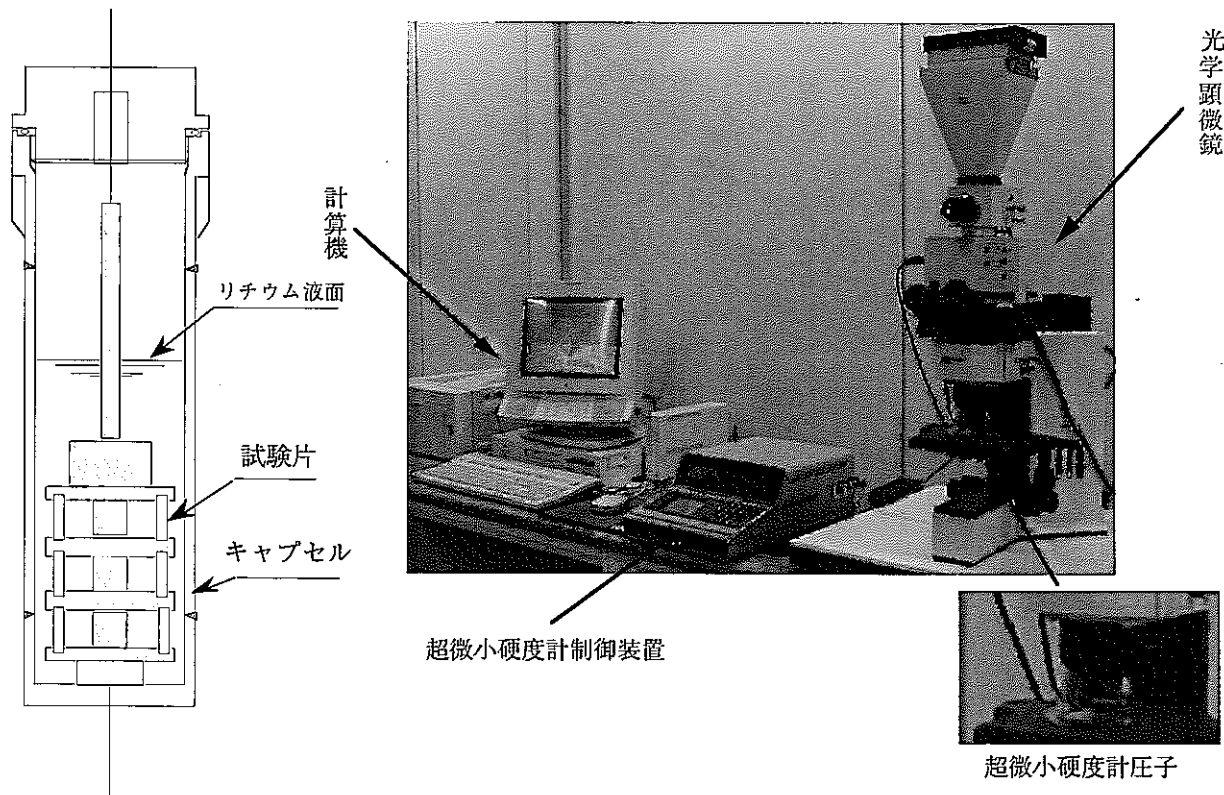


図1 キャプセルへの試験片の組み込み状態

写真1 微小硬度測定系

2. 受入材の硬さ

リチウム中に浸漬した後の硬さの変化を調べるため、試験に供した材料（圧延材）の近傍から採取した受入材試験片について硬さを測定した。この材料は溶接性試験に使用したものの残材で、溶接部から50mm以上離れたところから切り出したが、以下に示すように溶接の影響が残っているものがあった。

図2は、その受入材の硬さ測定結果で、硬さ計の負荷荷重を5gから200gまで変化させ、各荷重での硬さ、すなわち表面からの深さによる硬さの変化を測定した。測定は同一荷重で3回行い、その平均を図に示した。横軸は、圧痕の大きさから深さ（ $1/7d$: d =圧痕の対角線長さ）を算出し、その $1/2$ の平均深さをとったものであり、縦軸はビッカース硬さである。硬さは表と裏の両面について測定した。図から分かるように、硬さは表面近傍で高く、内部に行くに従い低下し、一定値に落ち着く。硬さの値としては試験片の表と裏共に、表面近傍でビッカース硬さで約200、内部で100近辺であり、硬い領域は表面の極く近傍の $1\text{--}2\mu\text{m}$ である。この表面層が硬くなっているのは圧延の影響と考えられる。高純度試験に使用した試験片は、この受入材（圧延材1）と同様の板材から採取した。

図3は同じNb-1Zr材について、丸棒から切削によって加工した試験片の硬さを示したものである。硬さは表と裏で差があるが、値としては圧延材1と同等か、低くなっている。硬さは両者共、試験片の内部にいくに従いほぼ一定値に収斂する。その値は約110HVで、それがNb-1Zrの平均的な硬さと考えることができる。

Nb-1Zrの硬さ特性は以上の通りであるが、低純度試験に使用した材料（圧延材2）は、図2に示した値と大きく異なっていた。図4がその硬さの測定結果で、図2の圧延材1に比べて表側

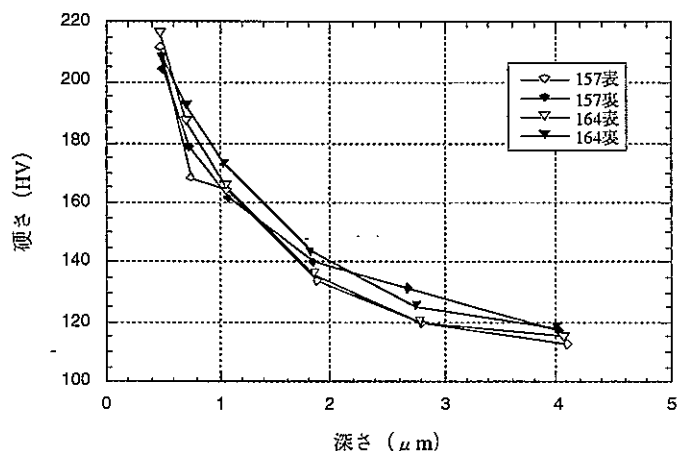


図2 受入材（圧延材1）の硬さ

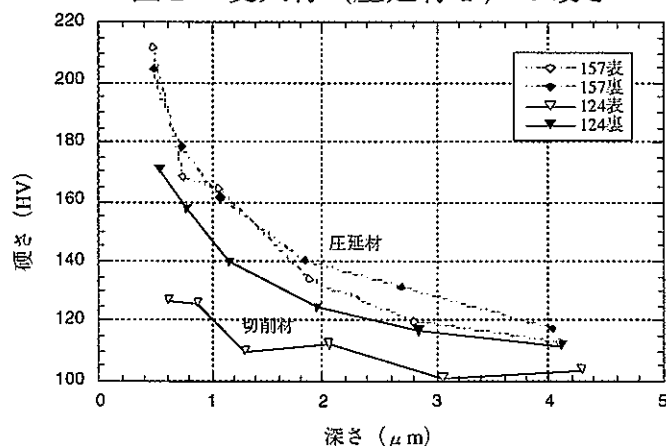


図3 加工方法の違いによる硬さの比較
(受入材)

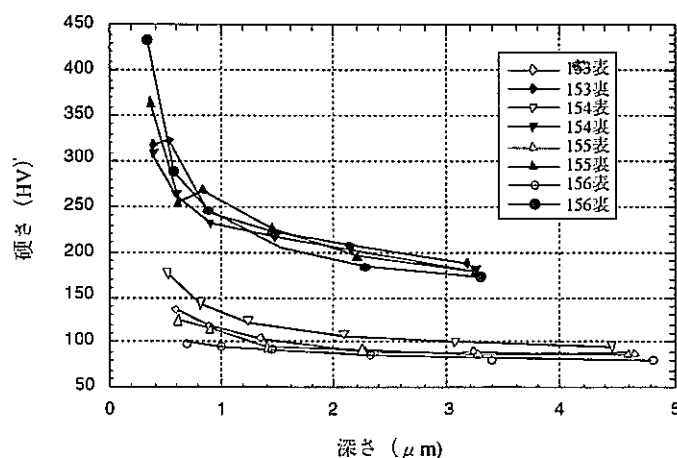


図4 受入材（圧延材2）の硬さ

で硬さが低く、裏側では高かった。表と裏の硬さの差は2倍以上あり、特に表面近傍で差が大きかった。この原因は明らかでないが、試験片を溶接した板材からとったので、その溶接の影響が考えられる。硬さが低下する理由としては溶接入熱による軟化が、硬さが高くなるのは溶接時の表面の酸化が考えられる。

リチウム浸漬による硬さの影響を評価するため、浸漬温度に保持した場合の硬さの変化を調べた。図5は、リチウム中での浸漬温度と同じ1200℃のアルゴン中に90分保持（これはNb-1Zrの標準熱処理条件と同じ）した場合の圧延材2の結果で、硬い側は全体的に硬度が低下し（約2割）、軟らかい側はやや硬度が回復した。それを圧延材1を含め最大荷重200gで打ち込んだ時の硬さの変化で表したのが図6である。横軸には熱処理時間をとった。熱処理による影響は、初期の硬さが低いものではそれほど変化は無いが、初期硬度の高いものは、1.5時間の熱処理で約1～2割硬度が低下した。

図7は圧延材1の結果で、1.5時間熱処理したもの（圧延材）と、50時間熱処理したもの（切削材）の硬さを同じ図の上に示した。これらの結果から熱処理による硬さの変化をみると、約10時間で最終値のほぼ8割程度まで減少し、それ以降の硬さの低下は少ない。この減少傾向（10時間の熱処理で1.5時間の場合の約3倍硬さが低下）から判断すると、図4に示した初期硬度の高かったもの（裏）も、約10時間の1200℃保持で表側の低い方の値にかなり近づくと推定できる。リチウム浸漬試験は全て10時間以上であるため、この浸漬時の1200℃保持によって、硬い側（裏）の値はかなり低下し、表側の値に近づくものと思われる。

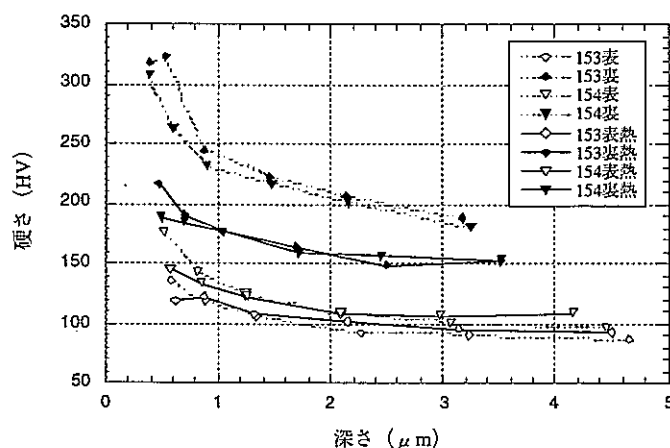


図5 受入材の熱処理による硬さの変化

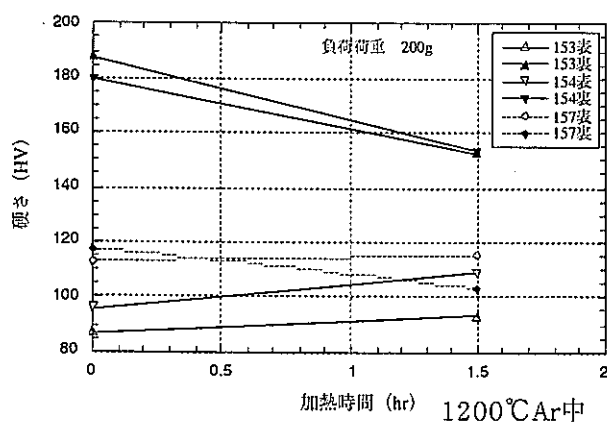


図6 熱処理による硬さの変化
(圧延材1および2)

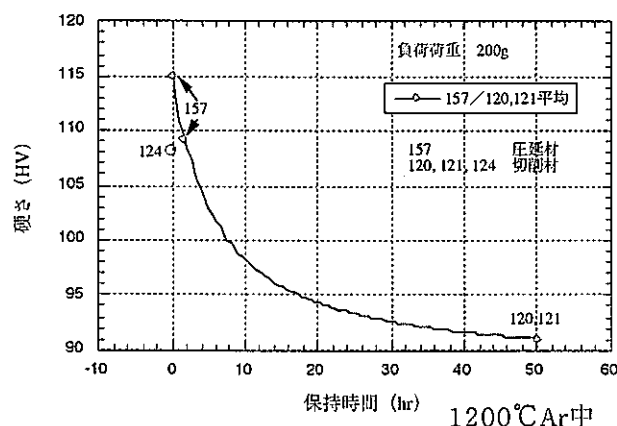


図7 熱処理による硬さの変化
(圧延材1)

3. 浸漬材の硬さ

リチウム中に浸漬した試験片の硬さ測定は、「高純度試験」と「低純度試験」について実施した。ここで、高純度試験とは、アルゴン雰囲気中でリチウムを溶融し組込む時のアルゴンの純度を高めたもの（ $O < 1\text{ppm}$, $N < 60\text{ppm}$, 水分 $< 15\text{ppm}$ ）で、低純度試験とは、そのアルゴン中の不純物の濃度を1～2桁悪くしたもの（ $O = 100\text{--}300\text{ppm}$, $N = 150\text{--}300\text{ppm}$, 水分 $= 500\text{--}1000\text{ppm}$ ）である。浸漬試験全体は、温度 $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ 、最大1000時間で行ったが、ここで高純度試験、低純度試験と呼ぶのは、浸漬温度 1200°C 、浸漬時間は10-100時間のものである。

3.1 高純度試験

高純度試験は2段組みの試験片ホルダーを使用して実施した。試験温度は 1200°C で、試験時間は10時間、50時間、100時間とし、継続してリチウム中に浸漬した。また一部の試験片は10時間浸漬後、アルゴン中 1200°C で90時間加熱し、その高温保持の影響を調べた。硬さ試験は、それら100時間浸漬後の試験片および10時間浸漬後アルゴン中で加熱した試験片について実施した。

図8は 1200°C のリチウム中に100時間浸漬した後の硬さの変化を示したものである。受入材に比べ、硬さは深さ方向全体にわたって減少した。これは、受入材の熱処理のところで述べたように、 1200°C 加熱による軟化の影響が出ていると思われる。この高温保持の硬さへの影響を調べるために、リチウム中に10時間浸漬後、同じ 1200°C のアルゴンガス中で90時間加熱した。その硬さは図8に示すように、100時間浸漬後より2割程度低い。

図9は、図8に示した試験片と同時に組込んだ試験片の、100時間浸漬後の硬さ分布である。試験片の表と裏では、裏側の方が、バラツキは大きいが明らかに硬くなっている。また、深さ方向で比較すると、表面に近いほど両者の差は大きくなっている。この結果から、表と裏では腐食状態が異なり、裏側では、硬い腐食生成物層が表側に比べてより厚く形成されていると考えることができる。この両者の表面状態

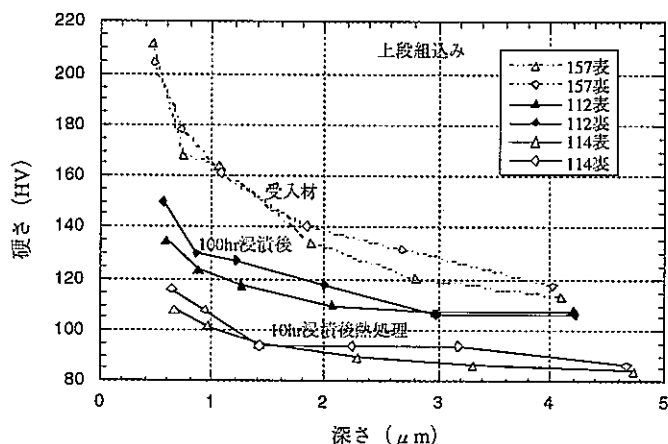


図8 1200°C のリチウム中に100時間浸漬後の硬さの変化（高純度試験）

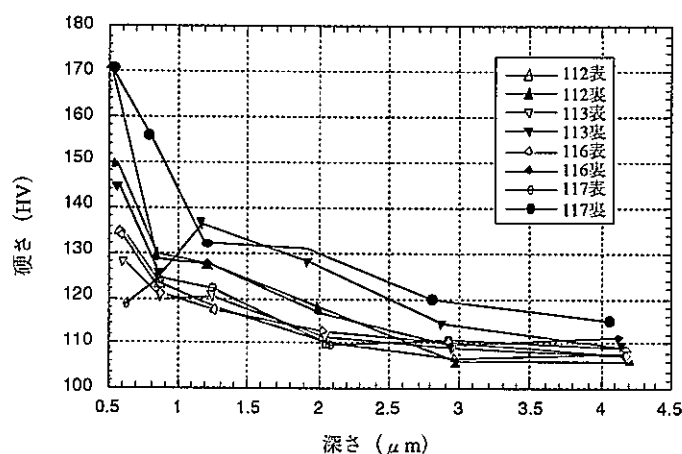


図9 1200°C のリチウム中に100時間浸漬後の各試験片の硬さ分布（高純度試験）

を光学顕微鏡で観察した結果が写真2で、表と裏では明らかに腐食のされ方が異なっているのが分かる。

図10は、図9で示した裏側のみのデータを取り出して図示したもので、組込み位置による影響を見るため、上段組込み試験片を白抜き記号で示し、下段組込み試験片を黒塗り記号で示した。図から分かるように、硬さは下段組込みのものが全般的に高くなっており、腐食が組込み位置によっても差が生じることを示している。このようにキャプセル内の位置によって腐食のされ方に差が生じるのは、場所によってリチウムの状態が異なり、特に試験片に囲まれた内側（試験片の裏側）はリチウムが滞留し、不純物濃度が高くなって腐食を促進していると考えられる。言い換えれば、リチウムによる腐食は不純物の影響が大きいと言える。

この組込み位置による硬さの差を重量変化と比較すると、表1に示すように、同じ周方向位置（NBR-112と113が、またNBR-116と117が同じ）では下段組込みの方が重量増が大きくなっており、この結果（重量増の大きい方が硬い）からも、表面に硬い腐食生成層が形成されていることが推定できる。

腐食機構の詳細はまだ明らかでないが、以上のようにリチウム中の腐食に

表1 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の重量変化

試験片番号	組込み位置	重量増(mg)
NBR-112	上段	0.195
NBR-113	下段	0.214
NBR-116	上段	0.324
NBR-117	下段	0.484

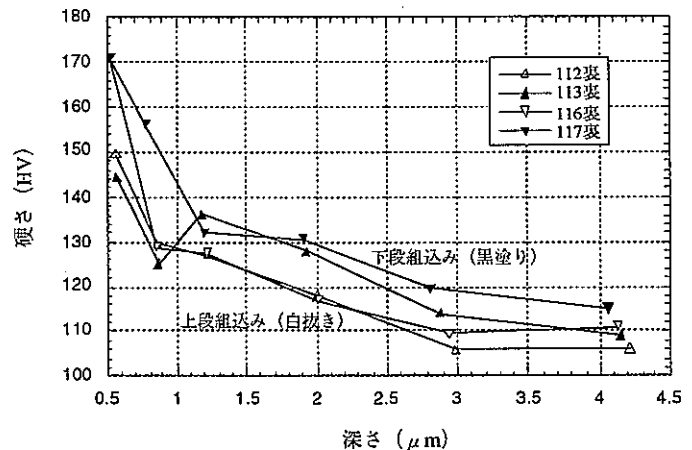


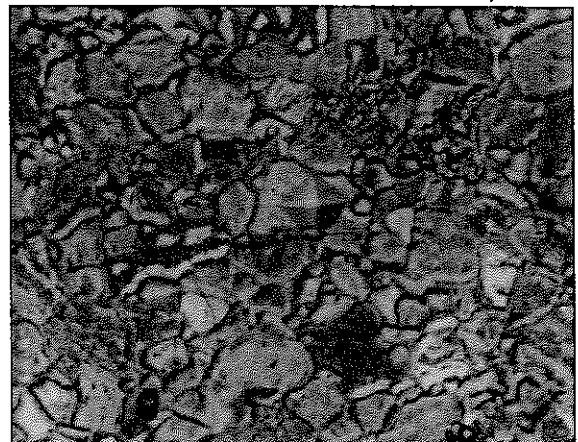
図10 1200℃のリチウム中に100時間浸漬した試験片の組込み位置による硬さの差（高純度試験）

圧痕の対角線長さ $d=12.09\ \mu\text{m}$



表側

$d=10.92\ \mu\text{m}$



裏側

NBR-112 負荷荷重 10g

写真2 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の表面状態（高純度試験）

よって表面に何らかの硬い腐食生成物層が形成され、それが腐食増量と硬度上昇になって表れていると考えることができる。

3.2 低純度試験

低純度試験は3段組みの試験片ホルダーを使用して行った。試験温度は高純度試験と同じ1200℃で、試験時間も同様に10、50、100時間とした。また、浸漬した試験片の一部は各浸漬後に1200℃のアルゴン中で10時間加熱した。硬さ試験は、100時間浸漬終了後のものについて実施した。

図11はリチウム中に100時間浸漬後の硬さの変化を示したもので、試験片は上段に組み込んだものである。図には浸漬試験片と同じ板材からとった受入材（圧延材2）の値を同時に示している。100時間浸漬後の硬さは表と裏ではほぼ等しく、硬さの値としては受入材の低い方（表）の値に近くなっている。これは前述したように1200℃の加熱によって、全体の硬度が低下したものと考えられる。

しかしこのリチウム中の浸漬による硬度の変化は、試験片の組み込み位置によって異なる。図12は上、中、下段に組込んだ各試験片の硬さ分布で、表

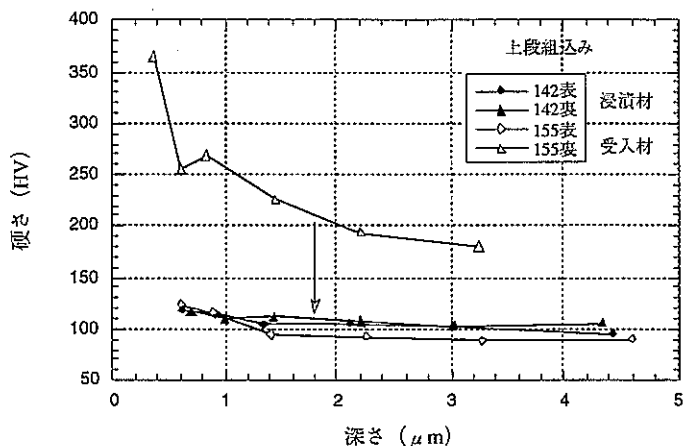


図11 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の硬さの変化（低純度試験）

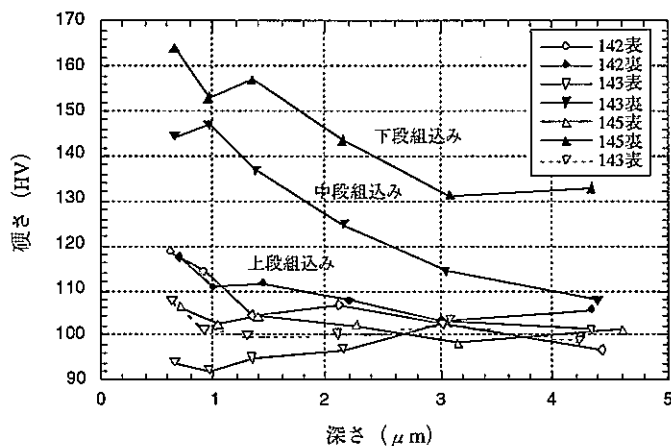
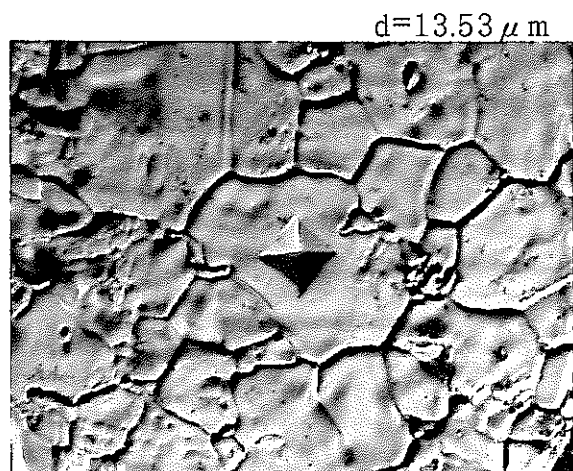
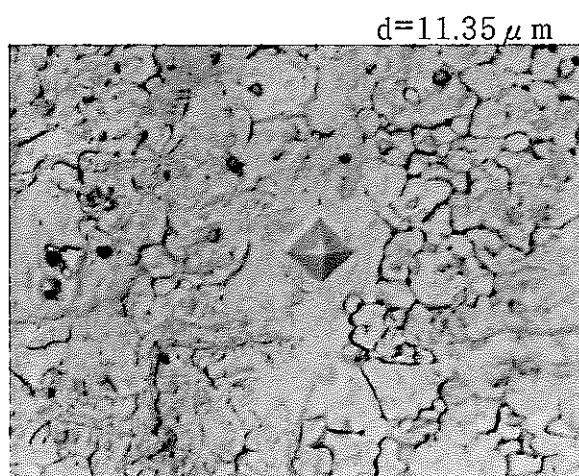


図12 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の硬さ分布（低純度試験）



表側



裏側

NBR-145 負荷荷重 10g

写真3 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の表面状態（低純度試験）

側の硬さは組込み位置によってあまり変わらないが、裏側はその差が大きく、下方ほど硬くなっている。またその差は表面近傍ほど大きい。この裏側が表側より硬度が高く、また組込み位置が下方ほど硬くなる傾向は前述の高純度試験と同じであるが、リチウム純度が悪い分、この低純度試験ではそれらの差の傾向は更に大きくなっている。

写真3は表と裏で最も硬度差の大きかった下段組込みの試験片の顕微鏡写真で、両者は明らかに異なっており、その表面状態は写真2に示した高純度試験のものとも異なっている。これはリチウム中の不純物濃度の差と考えられ、それら環境条件の差が腐食に及ぼす影響の大きいことが分かる。

なお、試験片の表側では組込み位置による差が小さかったことから、そこではキャプセル内のリチウムの対流によってほぼ一定の環境が作られていたと考えることができる。

表面の腐食形態については、図12より、試験片の裏側ではより硬い腐食生成物層が形成されていると見ることができる。このうち、表側との差の大きかった中段及び下段組込み試験片の裏側では、表面にいくつかの割れが発生しており、腐食の程度が大きいことが分かる。この割れの生じた中段及び下段組込み試験片の平面内水平方向の硬さの分布を見ると、表側より裏側の方が硬さの分布の幅が大きく（図13、14）、同一平面内でも裏側では場所による腐食の程度の差が大きいことが分かる。

中段組込み試験片（NBR-143）と下段組込み試験片（NBR-145）での平面内の硬さ分布は、水平方向で左右対称ではないが、特に中段組込みの

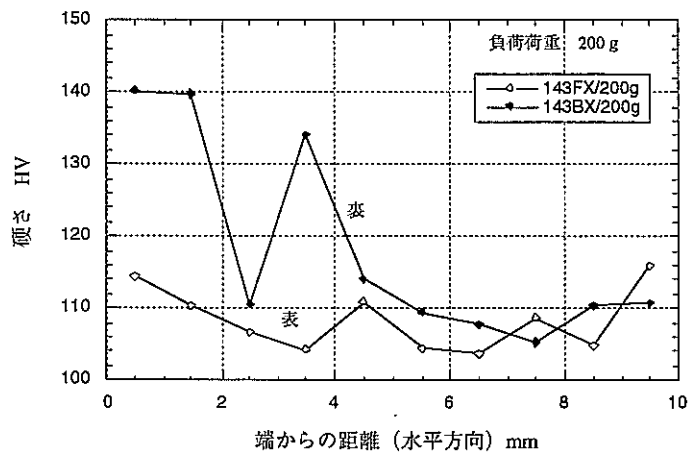


図13 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の水平方向の硬さ分布（中段組込み試験片）

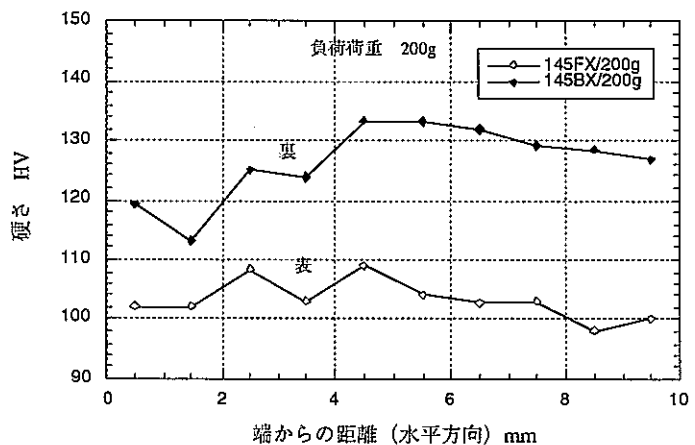


図14 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の水平方向の硬さ分布（下段組込み試験片）

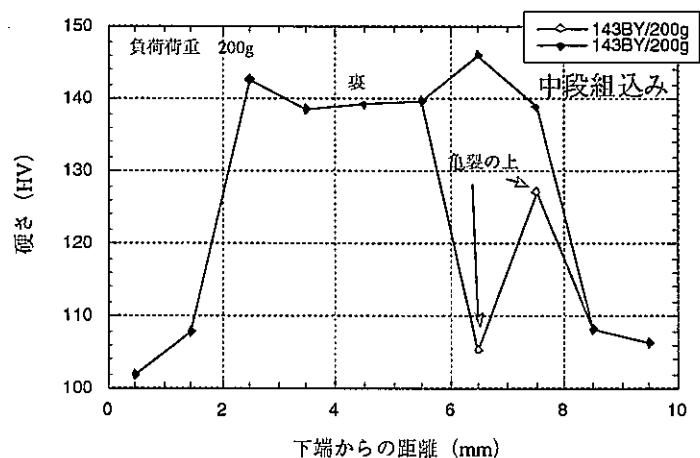


図15 1200℃のリチウム中に100時間浸漬後の垂直方向の硬さ分布

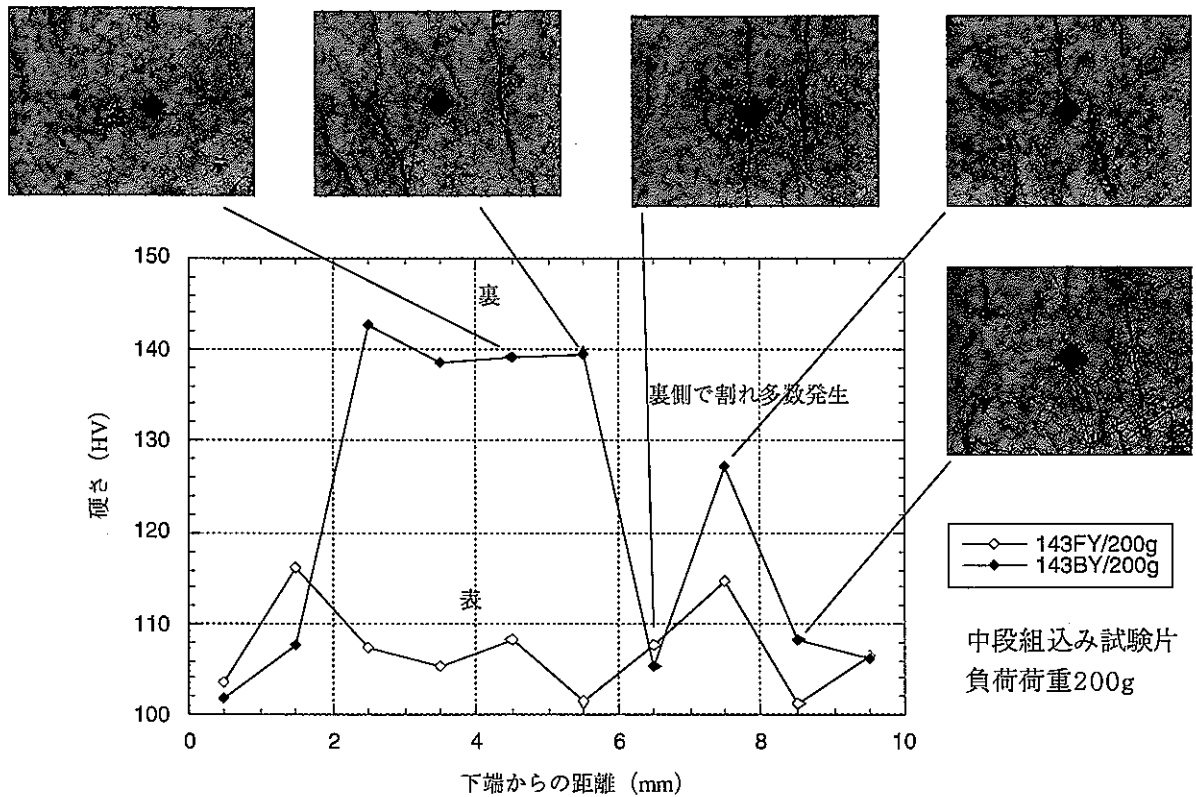


図16 硬さと表面の割れとの関係 (1200℃のリチウム中に100時間浸漬後)

試験片の裏側では左右で硬さが大きく異なっている。このうち硬さが高い位置での垂直方向の分布を見ると (図15)、試験片がホルダーの溝部に入っている上下端部を除いて全般的に硬さが高くなっており、また、その一部で割れが多数発生している。図16はその模様を示したもので、硬くなっている部分で割れが発生している様子が分かる。なお、亀裂の上に圧痕を打ったものについてはその亀裂の影響で硬さの値は低下しており、すぐ傍の亀裂のないところでは、図15に示したように他の中央部分とほぼ同じ硬さである。

下段組み込み試験片についても、裏側では全般的に硬度が高くなっており、同様に割れが発生していた。ただし、その数は上記の中段組み込み試験片に比べて少なかった。それを硬さとの関係で見ると、図17に示すように、割れが多数発生していた方 (中段組み込み試験片) が硬さの値が高くなっている。この結果から腐食と割れ発生の過程を推定すると、リチウムによる腐食によって硬い腐食生成物層が形成され、それが成長し (深さ方向の硬度の上昇)、

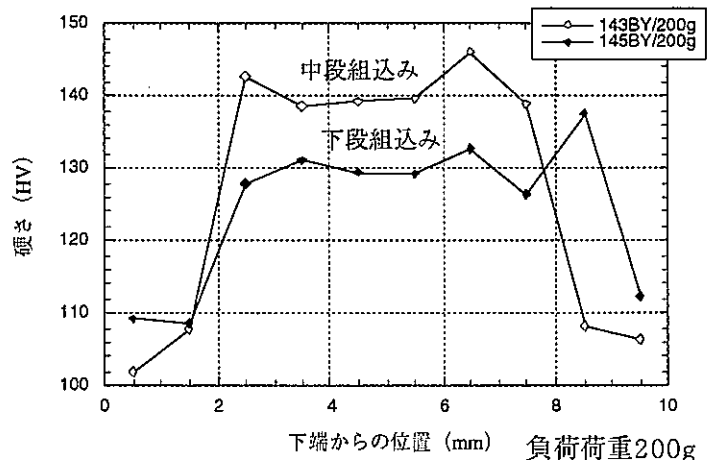


図17 組込み位置による割れ発生部近傍の硬さ分布 (リチウム中1200℃、100時間浸漬後)

ある厚さを越えると割れが発生すると考えることができる。それが、高温のリチウム中に浸漬している時に生じるのか、冷却過程の熱膨張差で生じるのかは明らかでない。なお、試験片裏側の上下端部（ホルダーの溝の部分）では硬さは低く（図17）、表側の値と変わらない（図16）。この硬さの値だけで判断すると、この溝部は表と裏共にほぼ同じ腐食環境になっていると見ることができる。試験片の裏側では周（水平）方向でも硬さに差が生じており（図13、14）、試験片で囲まれた領域ではリチウム中の不純物濃度などが局部的に変化している様子がうかがえる。

次に、1200℃保持による硬さへの影響を見るため、リチウム中で100時間浸漬後に1200℃のアルゴン中に10時間保持したものの硬さを測定した結果が図18と図19である。図18は表側で図19は裏側の値であるが、いずれもアルゴン中の加熱によってほぼ一定値に収束し、組込み位置による差も少ない。これは、受入材のところで検討したように熱処理による焼鈍効果と考えられ、腐食生成物層もほぼ母材の値に近づく。

アルゴン中加熱後の硬さの値が表と裏でそれぞれ一定値になったことから、この値で浸漬後の硬さを基準化し、表と裏の硬さの比較を行った。図20がその結果で、基準化には、表と裏それぞれのアルゴン加熱後の最深部（荷重200g）の硬さの平均値を用いた。このように整理すると、上、中、下段組み込み試験片の表側の値および上段組み込みの裏側の値がほぼ一致し、硬さから見て、それらの腐食の程度はほぼ同程度と考えることができる。その基準化後の裏側の値は、中段、下段と組み込み位置が下がるほど硬さが増加するが、内部に行くほど表側の値に近づき、中段

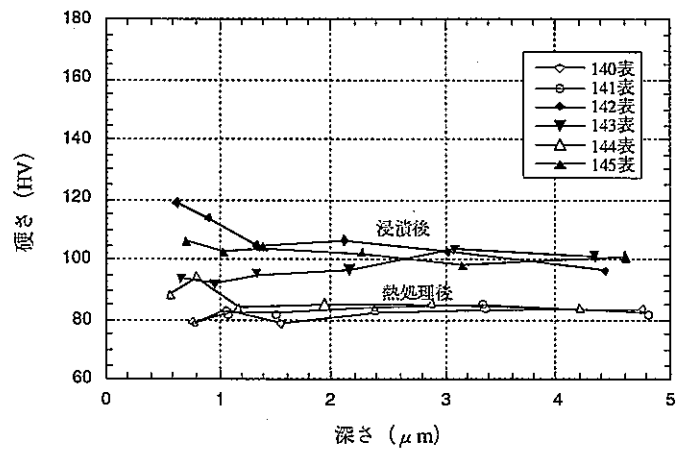


図18 浸漬材の1200℃、10時間加熱後の硬さ分布（表側）

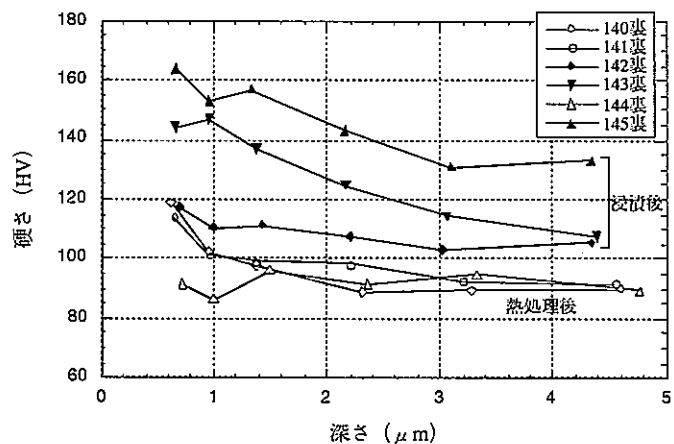


図19 浸漬材の1200℃、10時間加熱後の硬さ分布（裏側）

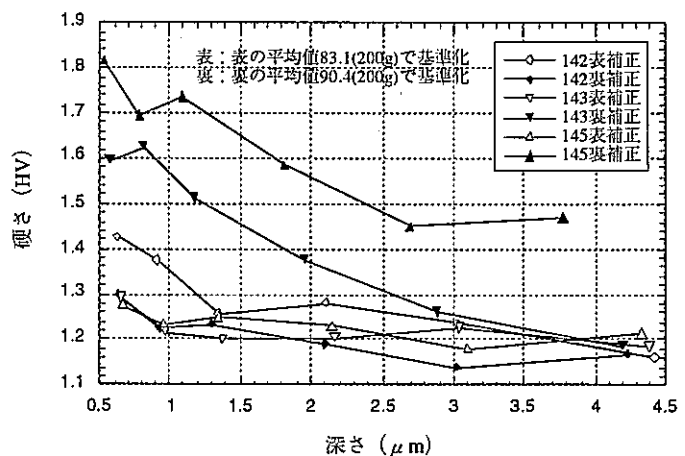


図20 1200℃熱処理後の値で基準化した浸漬材の硬さ分布

組み込みのものでは、深さが4 μm のところで表側の値と一致している(図20)。このことから、そこらあたりまでが腐食生成物の厚さと考えることができる。また、下段では、更に厚い腐食生成層が形成されていると考えることができる。

以上の結果は、硬さ計の負荷荷重を変え、深さ方向の硬さ分布を測定することによって腐食層の厚さを推定することが可能であることを示しており、したがって、腐食挙動を表面近傍の硬さ測定と組み合わせて評価することは極めて有効である。

3.3長時間試験

高純度試験の条件で試験片を組込み、1200℃リチウム中に最大1000時間まで浸漬した試験片の硬さ測定結果を次に示す。試験片は3段組みのホルダーに組込み、400、600、1000時間浸漬後の硬さを測定した。

図21は400時間浸漬後の試験片の硬さの変化で、上段と中段に組込んだ試験片の硬さ分布はほぼ一致し、受入材に比べて低下している。下段に組込んだ試験片の裏側の硬さは、前述の100時間までの試験と同様、他と異なって高くなっており、腐食の状況がそこだけ違っていることが分かる(写真4参照)。図の右側には各試験片の断面平均硬さを示したが、深さが4 μm 程度の表面層の硬さは、断面平均硬さに比べ、下段組み込みの裏側を除いて同等かやや低い。下段組み込みの裏側は断面平均硬さより明らかに高くなっており、表面に母材部とは性質の異なるかなり厚い腐食生成層が形成されていることが分かる。

図22は600時間浸漬後の試験片の硬さの変化である。400時

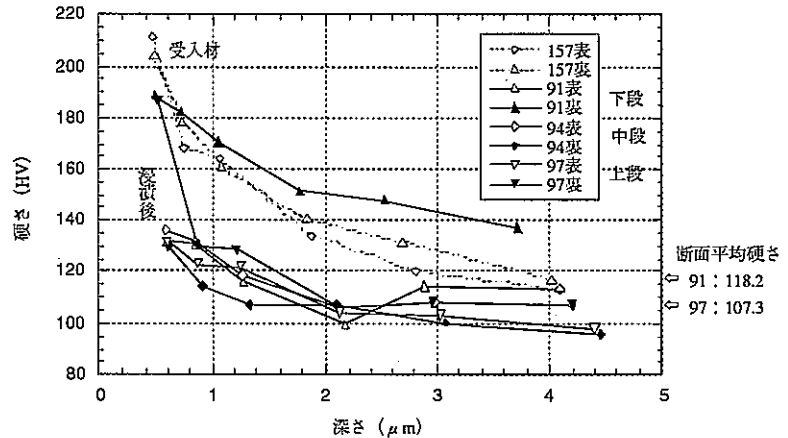


図21 1200℃のリチウム中に400時間浸漬後の硬さの変化

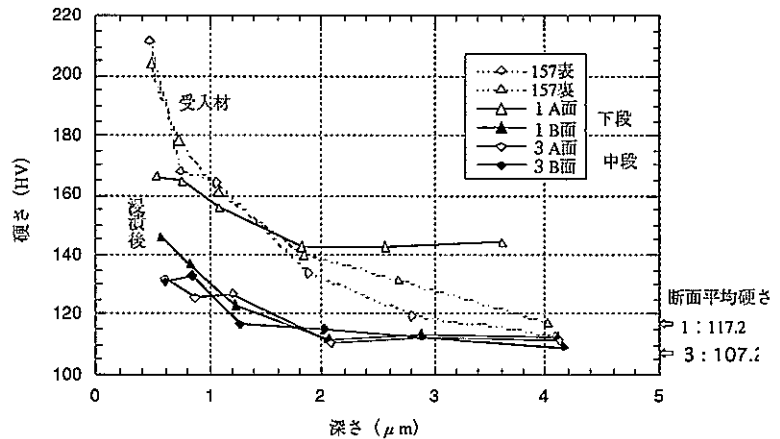


図22 1200℃のリチウム中に600時間浸漬後の硬さの変化

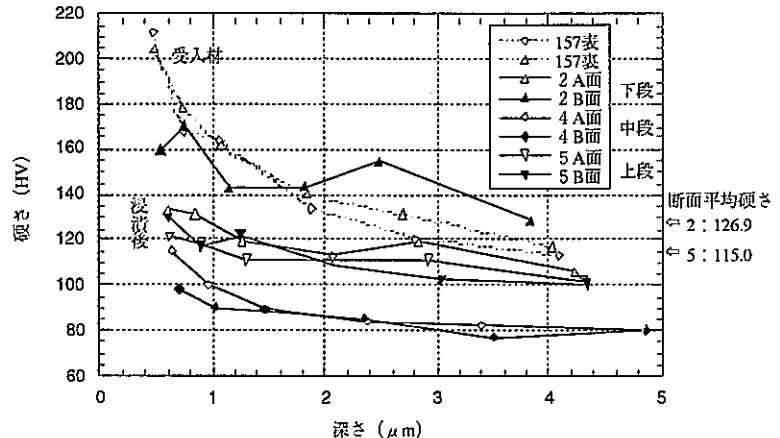


図23 1200℃のリチウム中に1000時間浸漬後の硬さの変化

間浸漬後と同様受入材に比べて表面近傍で全般的に硬さは低下しており、下段組込みの片面のみが他と比べて硬くなっている。断面平均硬さとの比較では、 $4\mu\text{m}$ 程の表面層の硬さは下段の片面を除いてほぼ同等であり、下段のそれだけが明らかに高くなっている。その表面状態は試験片の表と裏によって異なっているが、組込み位置による差の方が大きい。但し、それらの試験片は、組込み時に表と裏の区別をしていなかったため、試験片両面の向き（中心側かキャプセル壁側か）は100時間毎の試験で一定しておらず、試験片の表と裏が試験毎に入れ替わっていた可能性があり、厳密に組込み位置としての表と裏の区別ができない。それが、表と裏一定で400時間まで試験をしたもの（図22）に比べて、両面の硬さの差が小さい理由と考えられる。写真5は中段組込みのものと下段組込みのものの比較で、下段のものは粒界と見られるところに割れが生じている。

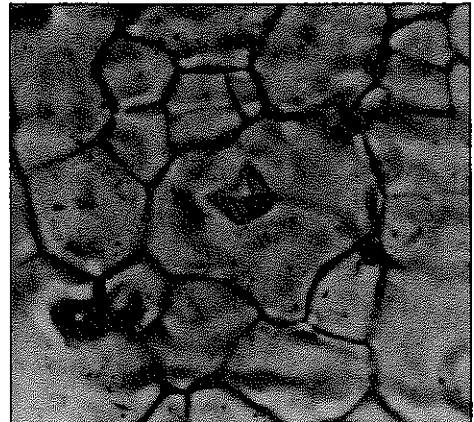
図23に1000時間浸漬後の試験片の硬さの変化を示す。1000時間では上、中、下で組込み位置による硬さの差が出ており、中段の試験片の硬さが上段のものより低くなっている。下段組込みのものは、600時間浸漬後（図22）と同様、片面が硬くなっている。なお、これらの試験片についても組込み時に表と裏を区別していなかったため、両面の硬さの差は浸漬時間全体を通しての表側と裏側の差ではない。しかし、上、中段組込みのもの

$d=11.52\mu\text{m}$



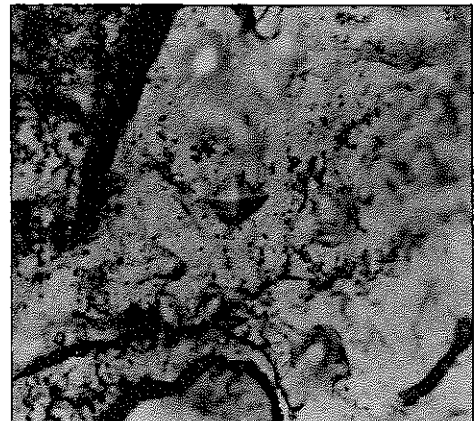
NBR-3 中段組込み

$d=11.73\mu\text{m}$



NBR-91 下段組込み、表

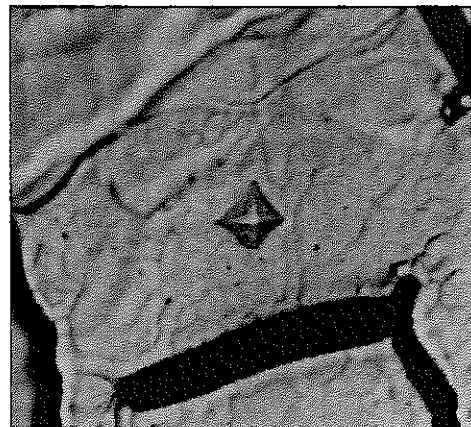
$d=9.94\mu\text{m}$



NBR-91 下段組込み、裏

写真4 1200℃、400時間浸漬後の表面と圧痕の状態（負荷荷重10g）

$d=11.46\mu\text{m}$



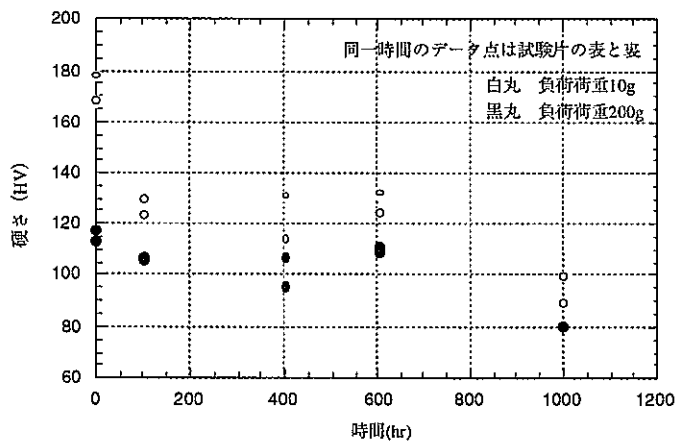
NBR-1 下段組込み

写真5 1200℃、600時間浸漬後の表面と圧痕の状態（負荷荷重10g）

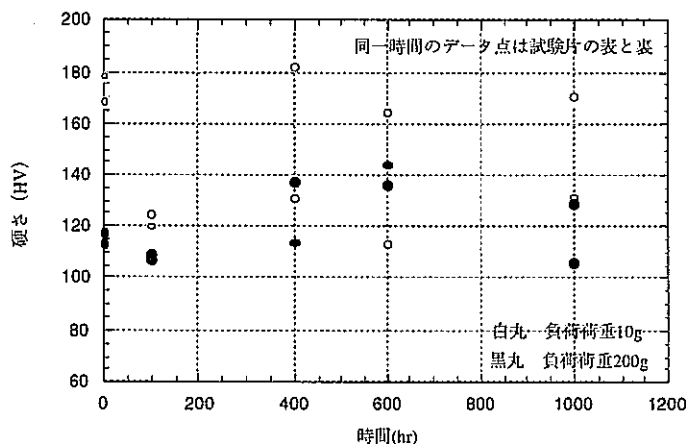
と違って、下段では両面で明らかに硬さに差が生じたことから、下段では腐食環境が表側と裏側では大きく異なっていることがこの結果からも言える。

写真6は1000時間浸漬後の組込み位置による表面状態の違いを示したものである。下段組込みのものに加え、中段組込みのものにも割れが生じている。

図24は硬さへの浸漬時間の影響を、横軸に時間をとって示したものである。(a)は中段組込み、(b)は下段組込みのもので、硬さ測定時の負荷荷重は10gと200gである。中段組込みの場合、100時間浸漬で硬度が低下した後、600時間までは硬度が一定かやや上昇し、1000時間後に再び低下している。下段組込みの場合は、硬度は100時間浸漬で低下した後、600時間にかけて上昇し、1000時間でやや低下している。これらの結果から浸漬によって表面に硬い腐食生成層が形成され、それが



(a) 中段組込み



(b) 下段組込み

図24 硬さへの浸漬時間の影響

d=12.93 μ m



NBR-6 上段組込み

d=14.80 μ m



NBR-4 中段組込み

d=10.40 μ m



NBR-2 下段組込み

写真6 1200℃、1000時間浸漬後の表面と圧痕の状態 (負荷荷重10g)

成長していく様子が分かる。特に下段の裏側（硬い方の面）では硬度の上昇が大きく、腐食速度が速いことを示している。なお、腐食層は高温保持によって、また腐食層の組成変化によって硬さは変化すると考えられ、1000時間で硬度が低下しているのはその影響と考えられる。

図25は以上の1200℃、400-1000時間浸漬後の断面の硬さ分布を示したものである。表面近傍で硬度が低下しているものもあるが、それがバラツキなのか硬さ分布の傾向なのかは明確でない。下段組込みと上、中段組込みのものでは、下段組込みのものの方が各浸漬時間とも硬くなっている。これは表面硬さの傾向と一致しており、リチウムによる

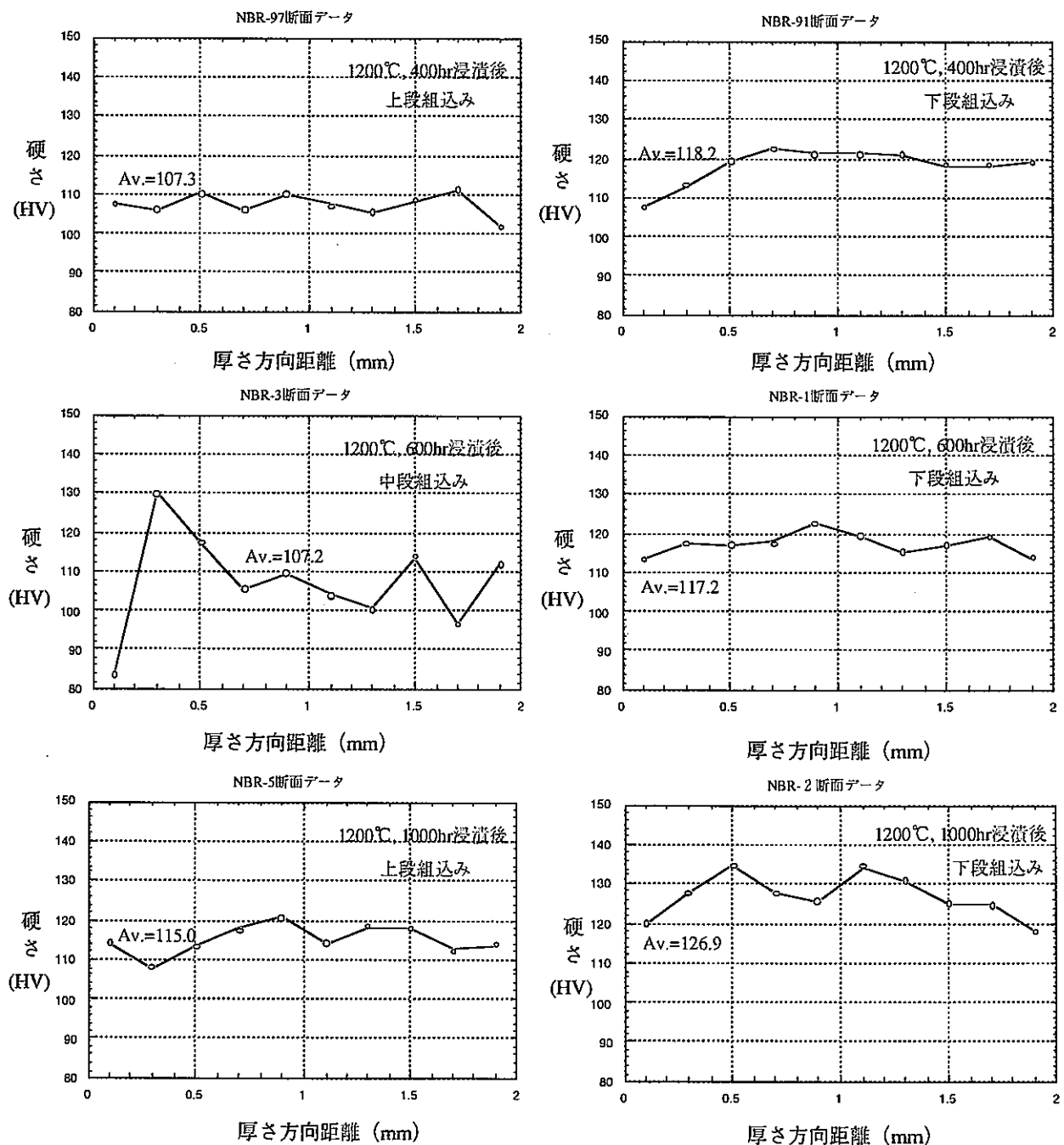


図25 試験片断面の硬さ分布 (1200℃)

腐食の影響が内部にまで及んでいることを示している。浸漬時間による比較では1000時間のものが最も硬く、リチウムはNb-1Zrを硬くする傾向にあるようである。

3.4 浸漬温度の影響

浸漬温度の影響を調べるため、温度を800、1000、1200℃に設定し、各温度に100時間保持した後の表面および断面の硬さを測定した。試験環境は高純度試験の条件とし、浸漬試験時のキャプセルは2段組みのものを使用した。その測定結果を図26、27に示す。

図26は800-1200℃のリチウム中に浸漬した試験片の浸漬温度による硬さの変化である。800℃で浸漬したものは硬度が大きく上昇した。この試験片の断面平均硬さは図の表面硬さに比べて小さいので、表面層に硬い腐食層が出来ているものと思われる。図27は図26のうちの1000-1200℃のものである。硬度は表面の極く近傍で受入材より低下したが、内部では1000℃浸漬のものは硬度が受入材より上昇した。1200℃浸漬では全体的に受入材より硬度が下がった。1000℃と1200℃では後者の方が硬さは低い。高温保持による硬さの低下の度合いは分からないが、受入材より硬くなっているのは明らかに腐食の影響と考えられ、リチウム浸漬によって表面に母材部より硬い腐食層ができると見てよいであろう。

断面平均硬さと比べると、1000℃浸漬のものは、表面硬さがこの深さの範囲では2～3割高く、また深さ方向ではほぼ一定であることから、これが腐食層の硬さと見ることができる。1200℃浸漬では、表面硬さは断面硬とほぼ同等であり、1200℃では腐食層も母材部と同程度の硬さまで焼鈍されている。

図28は以上の温度による硬さの変化を、横軸に温度をとって示したもので、

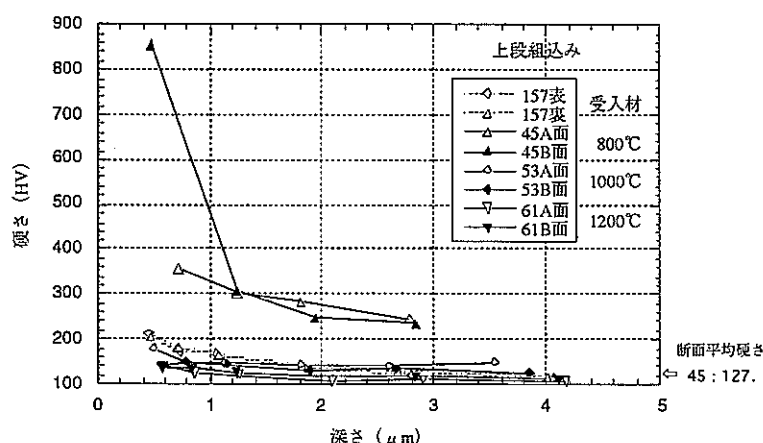


図26 浸漬温度による硬さの変化 (800-1200℃)

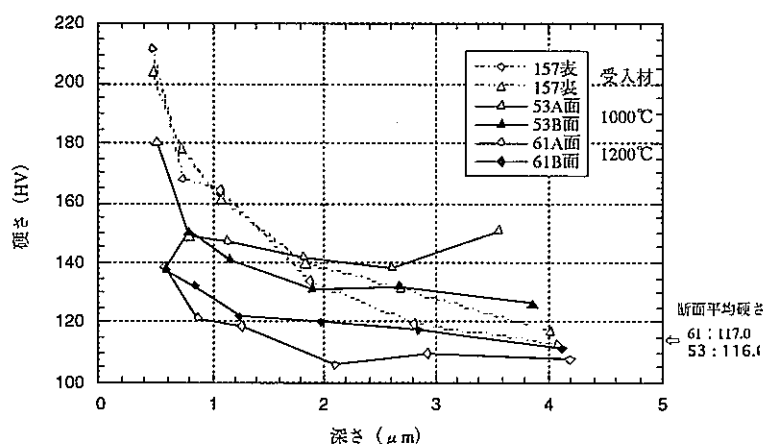


図27 浸漬温度による硬さの変化 (1000-1200℃)

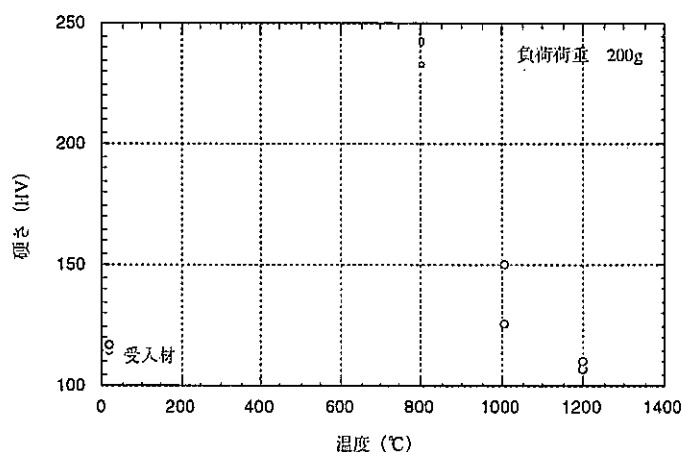


図28 硬さへの浸漬温度の影響

硬さ測定時の負荷荷重は最大の200gのものである。硬さは温度の影響を大きく受け、800℃浸漬では受入材の約2倍まで硬度が上昇している。その表面硬さは、浸漬温度と共に急激に低下し、1200℃では受入材とほぼ同等になっている。

その各温度における表面状態を写真7に示す。

800-1200℃に100時間浸漬した後の各試験片の表面状態は浸漬温度によって大きく異なり、特に800℃とそれ以外で違いが著しい。浸漬温度が1000℃になると結晶粒界がはっきりと見え、温度が高いほど結晶粒は成長している。硬さはこの結晶粒の成長に伴って低下している。

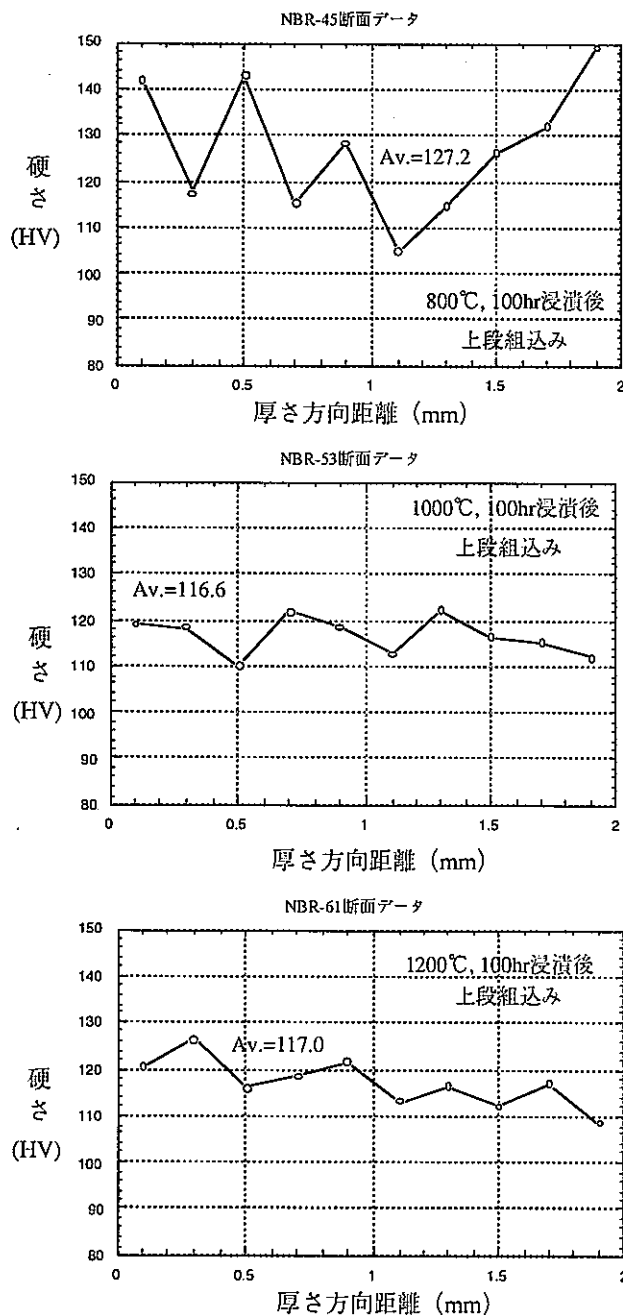
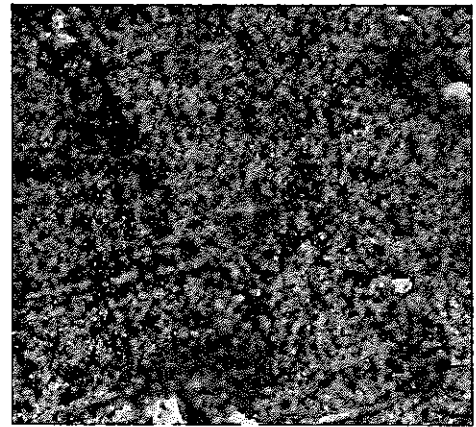


図29 試験片断面の硬さ分布 (800-1200℃)

$d=10.15\mu\text{m}$



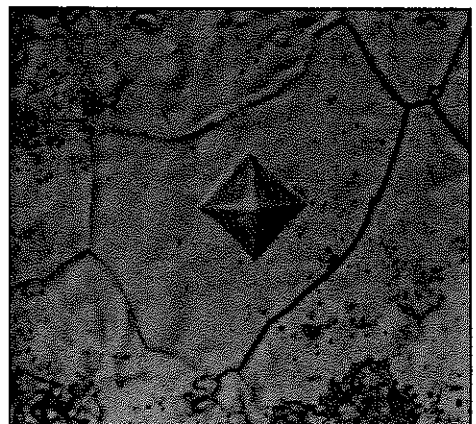
NBR-45 800℃

$d=15.75\mu\text{m}$



NBR-53 1000℃

$d=18.25\mu\text{m}$



NBR-61 1200℃

写真7 800-1200℃に100時間浸漬後の表面と圧痕の状態 (負荷荷重20g)

図29は800-1200℃のリチウム中に100時間浸漬した試験片の断面の硬さ分布である。1000℃と1200℃浸漬のものはほぼ同等の硬さであるが、800℃のものはバラツキが大きく、また断面平均の硬さは、1000℃および1200℃に比べて高くなっている。

4.まとめ

Nb-1Zr材の高温リチウム中での腐食挙動を、表面近傍での硬さ測定結果から検討した。その結果次のことが明らかになった。

- (1) リチウム中での浸漬により、表面近傍の硬さは上昇する。
- (2) 硬さの上昇にはリチウム中の不純物濃度（酸素、窒素、水分等）が大きく影響し、リチウムの純度が悪いほど表面は硬くなっている。それはリチウムの停滞領域に接した試験片の裏側で顕著である。
- (3) この硬さ測定結果と表面の顕微鏡観察および試験片の重量変化から腐食挙動を推定すると、高温のリチウム中でNb-1Zrは表面に硬い腐食生成物層を形成し、それが時間と共に深さ方向に成長し、それが一定の厚さになると割れが発生する、という過程をたどる。その腐食生成物層の形成にはリチウム中の不純物が大きく影響する。
- (4) 1200℃で浸漬した時の浸漬時間による硬さの変化は、100時間後に低下した後、600時間にかけて上昇する傾向を示す。これは、浸漬によって硬い腐食層が形成され、それが時間と共に成長しているためと考えられる。
- (5) 800-1200℃での浸漬温度の影響では、温度が低い程硬度が高く、800℃では受入材の2倍まで硬度が上昇している。この硬度の上昇するのは腐食の影響と考えられる。高温側で硬度が低下するのは高温保持による焼鈍の影響と考えられ、高温ほど結晶粒が成長している。
- (6) 以上のように、表面近傍の深さ方向の硬さ分布測定は、腐食された表面層の状態変化を定量的に把握し、腐食挙動を評価するのに有効である。