

Nb基およびMo基超耐熱合金の特性評価

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1997年3月

名古屋大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-chō, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-Ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1997

Nb基およびMo基超耐熱合金の特性評価

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

森永正彦* 古井光明* 野田賢二* 小田雅章*

【目的】

高温液体アルカリ金属技術のフロンティア領域を開拓するため、高温（最高1200°C）液体金属リチウム中で優れた特性を有するNb基およびMo基合金の開発を行ってきた。本年度の研究ではMo基選定合金について、その強度特性および液体Li耐食性を評価することを目的とした。また本年度選定を行う予定のNb基合金については、液体Li耐食性を試験した。

【実験方法】

- (1) 高温引張試験：Mo基選定基合金の引張試験を、1473Kアルゴン雰囲気中において行った。比較材としてTZM合金を用いた。
- (2) 高温クリープ試験：Mo基選定合金の高温クリープ試験を、1473Kアルゴン雰囲気中で行った。
- (3) 加工性試験：Mo基選定基合金の加工性を評価するため、常温において3点曲げ試験を行った。
- (4) 液体Li腐食評価：Nb基およびMo基選定合金の1473Kでの液体Li腐食試験の重量変化と表面分析結果を基に耐食性を評価した。

【結果および考察】

- (1) 高温引張試験：Mo基選定合金は実用TZM合金と比較して約1.5倍の引張強度、2.3倍の降伏強度を示した。また、2種類のMo基選定合金において顕著な強度の違いは見られなかった。
- (2) 高温クリープ試験：Mo基選定合金のクリープひずみ速度は、他のMo基固溶強化型合金よりも小さかったが、析出強化型合金であるTZMに比べれば大きかった。
- (3) 加工性試験：加工性の向上に有効であるTiの添加に関わらず、Mo基選定合金は最大曲がり角度まで破断することなく曲がった。
- (4) 液体Li腐食評価：腐食試験後のNb-Hf合金の重量変化は添加したHf量の増加に伴って大きくなり、同時に亀裂の発生が著しくなる傾向が見られた。このため、Hf量が少ないNb-1Hf合金が最も優れていると思われた。Mo基選定合金ではTiを添加した合金が大きな重量変化を示したが、Tiを添加していない合金では粒界腐食が見られた。したがって、腐食表面が健全なMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金がより優れた耐食性を有するものと考えられる。

【結論】

- (1) 引張強度：Mo基選定合金は実用TZM合金よりも優れた引張特性を示した。
- (2) 高温クリープ強度：Mo基選定合金は優れた高温クリープ特性を有していた。
- (3) 加工性：Mo基選定合金はTi添加の有無に関わらず、優れた加工性を示した。
- (4) 液体Li耐食性：Nb基選定合金では、Nb-1Hf合金が最も優れていた。Mo基選定合金は腐食表面の健全性から、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金がより優れていた。

本報告書は、動力炉・核燃料開発事業団の委託によって実施した研究の成果である。

契約番号：080D0179

事業団担当部課室：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

担当者：齊藤淳一

* 名古屋大学 工学部 材料機能工学科

Characteristics and Experimental Evaluation of Super-Heat-Resisting Nb-Based and Mo-Based Alloys

Masahiko Morinaga*, Mitsuaki Furui*, Kenji Noda* and Masaaki Oda*

[PURPOSE]

Nb-based and Mo-based alloys have been investigated in order to develop the frontiers of materials technique which will be utilized in the environment of high-temperature liquid alkali metals. In this study, both mechanical properties and corrosion resistance to liquid Li were evaluated for two designed Mo-based alloys, Mo-15Re-0.1Zr and Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti. In addition, a series of corrosion test was performed with provisionally designed Nb-based alloys, Nb-(1-4)Hf.

[EXPERIMENTAL METHODS]

- (1) High-temperature tensile test : A tensile test in the Ar atmosphere was carried out at 1473K for the designed Mo-based alloys. Commercial TZM alloy was also tested as a reference.
- (2) High-temperature creep test : A Creep test in the Ar atmosphere was performed at 1473K under the several applied stress levels for the designed Mo-based alloys.
- (3) Workability test : A three-point bend test was carried out at room temperature to evaluate the workability of the designed Mo-based alloys.
- (4) Corrosion resistance to liquid Li : Both the provisionally designed Nb-based alloys and the designed Mo-based alloys were immersed in the liquid Li at 1473K. The weight change was measured as an indication of the corrosion resistance. Also, the Auger electron spectroscopy analysis was performed with several specimens to examine the surface state of them after corrosion tests.

[RESULTS AND DISCUSSIONS]

- (1) High-temperature tensile properties : The designed Mo-based alloys were superior in the tensile properties at 1473K to the commercial TZM alloy. In fact, both the tensile and yield strengths of them were about 1.5 and 2.3 times higher than the TZM alloy, respectively.
- (2) High-temperature creep properties : The creep rate of the designed Mo-based alloys at 1473K was lower, compared to other solid solution hardening Mo-based alloys, but higher than the precipitation hardening TZM alloy.
- (3) Workability : The workability of the designed Mo-based alloys was satisfactory regardless of the Ti addition. This result may be due to the smaller grain size of the present specimens compared to the specimens prepared previously in a laboratory scale in size.
- (4) Corrosion resistance to liquid Li : The weight change due to the corrosion tended to increase with the Hf content of the provisionally designed Nb-Hf alloys. The smallest weight change was observed in the Nb-1Hf alloy among them. Also, corrosion cracks were scarcely observed on the surface of the Nb-1Hf alloy. On the other hand, the designed Mo-based alloys exhibited excellent corrosion resistance. The weight change of the alloy containing Ti was slightly higher

than that of the Ti-free alloy. But intergranular corrosion was observed in the latter alloy. Therefore, Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti alloy was considered to be superior in the corrosion resistance in liquid Li to Mo-15Re-0.1Zr alloy.

[CONCLUSIONS]

- (1)High-temperature tensile properties : The designed Mo-based alloys were found to have more excellent high-temperature tensile properties, compared to the commercial TZM alloy.
- (2)High-temperature creep properties : The designed Mo-based alloys were superior in the high-temperature creep properties to other solid solution hardening Mo-based alloys.
- (3)Workability : The designed Mo-based alloys exhibited an excellent workability, irrespective of the Ti addition.
- (4)Corrosion resistance to liquid Li : The Nb-1Hf alloy was chosen as a promising alloy of having the highest corrosion resistance among the Nb-based alloys. Also, the Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti alloy was superior to Mo-15Re-0.1Zr alloy, in view of the corrosion resistance to liquid Li.

Work performed by Masahiko Morinaga under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liason : Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center
Jun-ichi Saito

* Department of Material Science and Engineering, Nagoya University

目次

	ページ
緒言	1
第1章 高温強度特性.....	2
1-1 目的	2
1-2 実験方法	2
1-2-1 試料組成	2
1-2-2 引張試験片の製作	2
1-2-3 研磨および熱処理	2
1-2-4 高温引張試験	3
1-2-5 破断面観察	3
1-2-6 硬さ試験	3
1-2-7 横断面観察	3
1-3 実験結果	3
1-3-1 高温引張試験	3
1-3-2 破断面観察	3
1-3-3 硬さ試験	3
1-3-4 横断面観察	4
1-4 考察	4
第2章 高温クリープ特性.....	5
2-1 目的	5
2-2 実験方法	5
2-2-1 試料組成	5
2-2-2 研磨および熱処理	5
2-2-3 高温クリープ試験	5
2-2-4 破断面観察	5
2-2-5 硬さ試験	5
2-2-6 横断面観察	5
2-3 実験結果	6
2-3-1 高温クリープ試験	6
2-3-2 破断面観察	6
2-3-3 硬さ試験	6
2-3-4 横断面観察	6
2-4 考察	6

第3章 加工性.....	8
3-1 目的	8
3-2 実験方法	8
3-2-1 試料組成.....	8
3-2-2 試料の成形・熱処理および研磨	8
3-2-3 3点曲げ試験.....	8
3-3 実験結果	8
3-3-1 3点曲げ試験.....	8
3-4 考察	9
第4章 液体Li耐食性評価.....	11
4-1 目的	11
4-2 評価方法	11
4-2-1 評価合金	11
4-2-2 評価項目	11
4-3 評価結果	11
4-3-1 重量変化.....	11
4-3-2 腐食試験後の表面形態.....	12
4-4 考察	13
4-4-1 Nb基合金	13
4-4-2 Mo基合金	14
第5章 Nb基合金表面の腐食クラック発生原因の解明.....	16
5-1 目的	16
5-2 解析方法	16
5-3 解析結果	16
5-3-1 Nb-5Hf合金.....	16
5-3-2 Nb-5W合金	17
5-3-3 Nb-5W-2Hf合金	17
5-3-4 Nb-5W-1Zr合金	17
5-4 考察	17
第6章 Nb基合金の1073Kでの脆化.....	19
6-1 目的	19
6-2 実験方法	19
6-2-1 試料	19
6-2-2 組織観察	19

6-3 実験結果	19
6-3-1 組織観察	19
第7章 結論	20
謝辞	21
参考文献	22

図表題一覧

Fig. 1-1 Mo基選定合金板の製造工程

Fig. 1-2 引張試験片

Fig. 1-3 热処理に伴う Mo-15Re-0.1Zr合金の組織変化

Fig. 1-4 热処理に伴う Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の組織変化

Fig. 1-5 热処理に伴う TZM合金の組織変化

Fig. 1-6 高温引張試験の温度制御パターン

Fig. 1-7 引張試験片の横断面硬さ測定

Fig. 1-8 Mo-15Re-0.1Zr合金の応力ーひずみ線図

Fig. 1-9 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の応力ーひずみ線図

Fig. 1-10 TZM合金の応力ーひずみ線図

Fig. 1-11 引張試験片の破断部組織

Fig. 1-12 破断部からの距離に対する引張試験片の硬さ分布

Fig. 1-13 破断部からの距離に対応した供試材の横断面組織

Fig. 1-14 高温引張特性の比較

Fig. 2-1 クリープ試験片

Fig. 2-2 クリープ試験の温度制御パターン

Fig. 2-3 クリープ試験片の横断面硬さ測定

Fig. 2-4(a) Mo-15Re-0.1Zr合金のひずみー時間曲線

Fig. 2-4(b) Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金のひずみー時間曲線

Fig. 2-5 Mo-15Re-0.1Zr合金(25MPa)のひずみ速度ー時間曲線

Fig. 2-6 Mo-15Re-0.1Zr合金(50MPa)のひずみ速度ー時間曲線

Fig. 2-7 Mo-15Re-0.1Zr合金(75MPa)のひずみ速度ー時間曲線

Fig. 2-8 Mo-15Re-0.1Zr合金(100MPa)のひずみ速度ー時間曲線

Fig. 2-9 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(25MPa)のひずみ速度ー時間曲線

Fig. 2-10 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(50MPa)のひずみ速度ー時間曲線

Fig. 2-11 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(75MPa)のひずみ速度一時間曲線

Fig. 2-12 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(100MPa)のひずみ速度一時間曲線

Fig. 2-13 Mo-15Re-0.1Zr合金の破断部組織

Fig. 2-14 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の破断部組織

Fig. 2-15 破断部からの距離に対するクリープ試験片の硬さ分布(25MPa)

Fig. 2-16 破断部からの距離に対するクリープ試験片の硬さ分布(50MPa)

Fig. 2-17 破断部からの距離に対するクリープ試験片の硬さ分布(75MPa)

Fig. 2-18 破断部からの距離に対するクリープ試験片の硬さ分布(100MPa)

Fig. 2-19 破断部からの距離および負荷応力の異なるMo-15Re-0.1Zr合金の横断面組織

Fig. 2-20 破断部からの距離および負荷応力の異なるMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の横断面組織

Fig. 2-21 定常ひずみ速度と負荷応力の関係

Fig. 3-1 3点曲げ試験治具

Fig. 3-2 Mo-15Re-0.1Zr合金の荷重一圧子移動量曲線

Fig. 3-3 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の荷重一圧子移動量曲線

Fig. 4-1 液体Li浸漬に伴うNb基選定合金の重量変化

Fig. 4-2 液体Li浸漬に伴うMo基選定合金の重量変化

Fig. 4-3 液体Li浸漬時間に対するNb基選定合金の腐食表面の変化

Fig. 4-4 液体Li浸漬時間に対するNb基選定合金の腐食表面の変化

Fig. 4-5 液体Li浸漬時間に対するMo-15Re-0.1Zr合金の腐食表面の変化

Fig. 4-6 液体Li浸漬時間に対するMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の腐食表面の変化

Fig. 4-7 Mo-15Re-0.1Zr合金ミルヒート材のオージェ分析結果

Fig. 4-8 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金ミルヒート材のオージェ分析結果

Fig. 4-9 1473Kの液体Liに対する高融点金属の溶解度^{19)~23)}

Fig. 5-1 Nb-5Hf合金の表面のオージェ分析結果

Fig. 5-2 Nb-5Hf合金の断面のオージェ分析結果

Fig. 5-3 Nb-5W合金の表面のオージェ分析結果

Fig. 5-4 Nb-5W合金の断面のオージェ分析結果

Fig. 5-5 Nb-5W-2Hf合金の表面のオージェ分析結果

Fig. 5-6 Nb-5W-2Hf合金の断面のオージェ分析結果

Fig. 5-7 Nb-5W-1Zr合金の表面のオージェ分析結果

Fig. 5-7 Nb-5W-1Zr合金の断面のオージェ分析結果

Fig. 6-1 Nb-1Zr合金のクリープ試験結果

Fig. 6-2 Nb-1W-1Zr合金スポット溶接材の硬さ²⁷⁾

Fig. 6-3 Nb-Zr系の状態図²⁸⁾

Table 1-1 Mo基選定合金の化学組成

Table 1-2 TZM合金の化学組成

Table 1-3 热処理に伴う硬さの変化

Table 1-4 高温引張試験の条件

Table 1-5 Mo基合金の引張特性比較

Table 2-1 クリープ試験条件

Table 2-2 試験応力と定常ひずみ速度・破断時間・破断伸びの関係

Table 3-1 3点曲げ試験条件

Table 3-2 Mo基選定合金ミルヒート材の3点曲げ試験結果

Table 3-3 Mo基選定合金ラボヒート材の3点曲げ試験結果⁴⁾

Table 4-1 液体Li腐食試験条件

Table 6-1 試料の詳細²³⁾

Table 6-2 電解研磨条件^{29)~31)}

緒 言

高温液体アルカリ金属技術のフロンティア領域を開拓するとともに、原子力プラントおよび核燃料サイクルのより一層の高性能化を図るために、ますます過酷となる使用条件下で耐えうる構造用超耐熱合金の開発が重要な課題である。これらの合金に求められる特性は、優れた高温強度ならびに液体アルカリ金属との共存性が主に挙げられる。本研究ではこのような条件に耐えうる超耐熱合金の候補材料として、高融点金属であるNb基およびMo基合金に注目し、高性能な超耐熱合金の設計と開発を行うことを目的としている。

一般に超耐熱材料としては高融点金属、セラミックス、金属間化合物などが考えられるが、強靭性、耐熱性および加工性の点では高融点金属が他のものよりも優れている。これらの合金としては、Va族およびVIIa族の高融点金属をベースとするNb基、Mo基、Ta基およびW基合金が考えられる。これらの合金では、合金組成の決定はおろかベース金属である高融点金属の選択も研究者によって異なっているのが現状である^{1),2)}。さらに、種々の実用合金が開発されているが、特に高温液体アルカリ金属特性についての十分な研究報告はない。したがって、本研究で目的としている超耐熱合金を開発する上で、高温液体アルカリ金属との共存性は重要な特性の一つである。

これまでの一連の研究では、低比重、低中性子吸収断面積を有するNb基およびMo基合金最適成分設計を行ってきた。その結果、比重¹⁾、融点¹⁾、高温強度²⁾ならびに液体Naに対する耐食性³⁾について合金設計指針が確立され、その結果はこれまでの成分設計に反映されている。しかしながら、現在までに設計されたNb基合金はいずれも液体Liに対する耐食性が優れず、このことが合金開発上の大きな障害となっている。そこで、本研究では液体Liとの共存性の改善が期待されるNb基合金(Nb-Hf系)を新たに提唱し、この合金系の液体Li耐食性を明らかにするとともに、Nb基合金の最終選定を行なうことを目的とした。また、Mo基選定合金(Mo-Re-Zr-Ti系)⁴⁾の強度特性試験および液体Li腐食試験を行い、この合金の特性評価を行うことを目的とした。

第1章 高温強度特性

1-1 目的

現在までに高温液体アルカリ金属技術のフロンティア領域の開拓を目的として設計と開発が進められているNb基およびMo基合金には、1473Kの高温に耐え得る超耐熱性が要求される。すなわち十分な高温強度が必要となる。これまでの研究によつて、合金の硬さを指標とした高温引張強度予測法が開発され、合金設計に生かされている⁴⁾。ここでは、Mo基選定合金を用いて実際に高温引張試験を実施し、その高温強度特性を明らかにすることを目的とした。

1-2 実験方法

1-2-1 試料組成

実験に供した試料はMo基選定合金2種類とTZM実用合金の合計3種類である。

- ①Mo-15Re-0.1Zr
- ②Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti
- ③TZM (Mo-0.9Ti-0.1Zr)

1-2-2 引張試験片の製作

Mo基選定合金の板状試料は原子炉材料の製造に実績のある(株)東芝社製で、その形状は100×500×2mmであり、その製造プロセスはFig.1-1に示すとおりである。試料は95%の圧延材であり、最終圧延温度は1473Kである。Mo基選定合金板の化学組成をTable1-1に示す。比較材としたTZM実用合金はプランゼ社による市販材であり、その成分はTable1-2のように表される。試験片は放電加工機により切り出し加工した。その試験片形状をFig.1-2に示す。

1-2-3 研磨および熱処理

切り出した引張試験片はエメリー紙を用いて#800まで湿式研磨を行い、多目的真空高温炉において、 2.67×10^4 Paの真空中にて1773K, 3.6ksの均質化処理を行った。なお、熱処理中に試験片へ他元素が侵入するのを防止するため、試験片の平行部は純Mo箔で覆って熱処理を実施した。その後、エメリー紙で#1200まで湿式研磨を行い、試験片の平行部については $5\mu m$ までのアルミナ研磨液を用いてバフ研磨を施し引張試験片とした。

またMo基選定合金板は圧延材であるため、組織の異方性が観察される。圧延、板幅、板厚方向の熱処理前後における組織の違いをそれぞれの合金についてFig.1-3～Fig.1-5に示す。いずれの合金においても熱処理前は圧延方向に伸ばされた結晶粒が観察される。熱処理後は約 $50\mu m$ の結晶粒をもつ均一な組織であり、圧延による影響は取り除かれている。なお、熱処理前後の硬さをTable1-3にまとめる。これより、圧延による加工硬化は1773K, 3.6ksの熱処理によって取り除かれていることがわかる。

なお、熱処理温度は、各々の板材について1673K, 1773K, 1873Kにおいて3.6ksの熱処理を行った後の結晶粒サイズを比較して決定した。1673Kで熱処理したものでは一部に混粒組織が観察され、一方、1873Kのものでは結晶粒の粗大化が見られた。

1773Kで熱処理を行ったものは平均結晶粒径が約50μmであり、また結晶粒の大きさもほぼ揃っていた。これより1773Kを最適熱処理条件と決定した。

1-2-4 高温引張試験

高温引張試験は超高温材料研究センターにて実施した。試験条件はTable 1-4に示すように温度1473K, ひずみ速度 $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, アルゴン雰囲気中である。試験の温度制御はFig.1-6に示すようなパターンで実施した。なお、設定温度1473Kに達して $9 \times 10^2 \text{ s}$ 保持した後に負荷を開始した。

1-2-5 破断面観察

試験片の破断形態を調べるために、走査型電子顕微鏡にて破断部の組織観察を行った。

1-2-6 硬さ試験

引張後の試験片の硬さは、Fig.1-7に示すように試験片の横断面において破断部から引張軸方向に2mmごとに測定した。用いた硬度計はマイクロビックース硬さ試験機である。測定条件は荷重1kgf, 保持時間15sとした。

1-2-7 横断面観察

引張試験後の組織変化を確認するために、試験片の横断面において破断部から引張軸方向への光学顕微鏡観察を行った。

1-3 実験結果

1-3-1 高温引張試験

高温引張試験によって得られた各供試材の応力-ひずみ線図をFig.1-8～Fig.1-10に示す。応力-ひずみ線図から得られた降伏強度および引張強度についてまとめた高温引張特性の比較をTable1-5に示す。Mo-15Re-0.1Zr, Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti, TZM合金のそれぞれの引張強度は267, 266, 178MPaであり、降伏強度は132, 130, 57MPaであった。2種類のMo基選定合金の降伏強度および引張強度はほぼ同じ値を示した。また、TZM合金と比較すると、引張強度で1.5倍、降伏強度で2.3倍の値を示した。

なお、本実験で得られたTZM合金の引張強度ならびに降伏強度は文献値と比較して低い値を示している。このことは、TZM合金の均質化処理後の硬さが選定合金のそれに比べて低いことからも予測できるが、詳細は不明である。

また、伸びは2種の選定合金共に約30%であった。一方、TZM合金は選定合金よりも大きな伸びを示した。

1-3-2 破断面観察

試験片破断部の組織写真をFig.1-11に示す。従来より問題とされてきたMoの粒界破壊は観察されず、いずれの試料においても延性的な破面であった。

1-3-3 硬さ試験

試験片の横断面における硬さ分布をFig.1-12に示す。破断部近傍の硬さが高く、破断部からの距離が増加するにともない徐々に硬さが減少している。これは全ての合金において同様の結果が得られている。

1-3-4 横断面観察

試験片の横断面におけるミクロ組織をFig.1-13に示す。いずれの試料においても結晶粒が引張方向へ伸びており、破断部近傍においてその傾向がより顕著に観察される。

1-4 考察

Mo基合金においてはその硬さ、強度を添加合金元素と母金属であるMoの原子半径差、ヤング率差を用いて予測する手法が確立されている。

$$\text{常温} : Hv = -13.5 \cdot \sum(\Delta R_i \cdot c_i) + 54.9 \cdot \sum(\Delta E_i \cdot c_i) + 195.7$$

$$1373K : Hv = 70.7 \cdot \sum(\Delta R_i \cdot c_i) + 7.4 \cdot \sum(\Delta E_i \cdot c_i) + 91.3$$

ここで、Hvは合金のビッカース硬さ、 ΔR_i は合金元素*i*とMoの原子半径差[A]、 ΔE_i は合金元素*i*とMoのヤング率差[TPa]、 c_i は合金元素の添加量[mol%]である。

この手法に基づき、選定合金であるMo-15Re-0.1Zr, Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の常温硬さを予測すると、共に約Hv300となり、実験値は予測値を下回るものとなった。この原因の一つとして、この予測式は均質化処理を1323Kで行った合金試料を用いて確立されたものであるため、選定合金のようにより高温の1773Kで均質化を行った合金ではその硬さが低く表われたものと考えられる。

また、高温引張強度はこの硬さから予測できるものとし、下記の予測式が提唱されている。

$$T.S.=2.76Hv [MPa]$$

1373Kでの予測硬さに基づき同温度での引張強度を予測すると両合金とも約330MPaとなる。一方、本実験における高温引張試験はこの予測式の適用温度である1373Kよりも100K高い1473Kで行われている。したがって、実験値はこの予測値を下回るべきであり、実際、1473Kにおける実験値は、1373Kにおける予測値を約60MPa下回るものとなっている。

破断部近傍の硬さの上昇は、結晶粒が引張方向に伸びた組織が観察されることから、加工硬化によるものであると思われる。Fig.1-14に他のMo基合金との強度特性の比較を示す。純Mo, Mo-0.5HfCおよびMo-5Re-0.5HfC合金の結果はLuo⁵⁾らの報告より抜粋した。Mo-0.5HfCおよびMo-5Re-0.5HfC合金などの分散強化型合金にはおよばないものの、2種のMo基選定合金の引張強度はTZM合金を上回る結果となった。なお、2種のMo基選定合金では強度特性ならびに破面状況にはほとんど違いが見られず、強度特性に及ぼすTi添加の効果は認められなかった。

第2章 高温クリープ特性

2-1 目的

高温クリープ特性は長時間高温で使用される耐熱合金を設計・開発する上で、考慮しなくてはならない重要な特性の一つである。これまでの研究においては、高温クリープ特性は合金の融点と相関があるものと考え、これに基づきその優劣を予測し、合金設計を進めてきた³⁾。ここでは、Mo基選定合金を試供材とした高温クリープ試験を実施し、本合金の高温クリープ特性を文献等により報告されているMo基固溶強化型合金のそれと比較検討した。

2-2 実験方法

2-2-1 試料組成

実験に供した試料はMo基選定合金2種類である。

- ①Mo-15Re-0.1Zr
- ②Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti

2-2-2 研磨および熱処理

放電加工機により切り出したクリープ試験片の形状をFig.2-1に示す。以降の研磨および熱処理は高温引張試験に準じた。

2-2-3 高温クリープ試験

クリープ試験は超高温材料研究センターにて実施した。試験条件はTable2-1に示すように、温度1473K,アルゴン雰囲気中とした。試験応力は25,50,75および100MPaの4種類を用いた。なお、試験は試験片が破断もしくは定常ひずみ速度($\sim 7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)が得られた時点で終了とした。試験温度の設定はFig.2-2に示すプログラムパターンを採用した。試験は1473Kに達した後に $7.2 \times 10^3 \text{ s}$ 保持した後、所定の応力を負荷するという順序で行った。なお、最小のひずみ速度を定常ひずみ速度と定義した。

2-2-4 破断面観察

破断した試料の破壊形態を調べるために、走査型電子顕微鏡による破断部の観察を行った。

2-2-5 硬さ試験

Fig.2-3に示すように、試験後の硬さを試験片の破断面もしくは平行部の中央から2mmごとに測定した。用いた硬度計はマイクロビックカース硬さ試験機である。試験条件は荷重1kgf,保持時間15sとした。

2-2-6 横断面観察

試験後の組織変化は、破断試料については破断面から、定常ひずみ速度に達した後に試験を終了した未破断試料については平行部の中心点から、それぞれ軸方向に横断面の光学顕微鏡観察を行った。

2-3 実験結果

2-3-1 高温クリープ試験

試験により得られた全ての合金のひずみ一時間線図をFig.2-4(a), (b)に示す。これよりひずみ速度を算出し、ひずみ速度一時間曲線を得た。これらの結果をFig.2-5～Fig.2-12に示す。また、それぞれの試験応力に対するクリープ特性の比較をTable2-2に示す。定常ひずみ速度は負荷応力の大きな方から順にMo-15Re-0.1Zr合金では $2.2 \times 10^{-5}, 3.0 \times 10^{-6}, 2.0 \times 10^{-7}, 1.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ であり、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金では $2.0 \times 10^{-5}, 2.2 \times 10^{-6}, 2.3 \times 10^{-7}, 1.1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ であった。2種の選定合金には定常ひずみ速度の大きな差は認められず、ほぼ同等のクリープ特性を有することがわかった。

2-3-2 破断面観察

破断部の組織をFig.2-13およびFig.2-14に示す。これらは75および100MPaの応力で実験された結果である。いずれの破面においても多数のボイドが観察された。また、これらの破面の中で試験応力75MPaのMo-15Re-0.1Zr合金の破面のみがやや異なった様相を示していた。この試験片の破面は他の破面と比較して凹凸が少なく、また、破面に存在するボイドも他の試験片ほど大きく成長していなかった。

2-3-3 硬さ試験

試験片横断面の硬さ分布をFig.2-15～Fig.2-18に示す。試験応力75MPaのMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金を除く全ての破断試験片では、破断部から離れた位置での硬さには大きな変化が見られなかつたが、破断部近傍において硬さが大きく低下していた。一方、25MPaおよび50MPaの未破断試料においては硬さの変化はほとんど観察されなかつた。なお、破面状況の異なる試験片と、破断部近傍での硬さの低下が見られなかつた試験片が異なることから、これらの間には対応はないものと考えられる。

2-3-4 横断面観察

試験片横断面のミクロ組織観察をFig.2-19およびFig.2-20に示す。結晶粒が負荷方向に伸びているのが観察された。この傾向は破面に近いほど、また応力が大きいほど顕著であった。また、破断した試験片においては、破断部近傍から多数のボイドが観察された。なお、試験応力25MPaで実施したMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金については試験途中で試験片が過電流により溶断したため、横断面の観察はできなかつた。

2-4 考察

報告されている他のMo基合金のクリープ特性^{6)～10)}とともに整理した結果をFig.2-21に示す。試験温度が同一ではないため厳密な比較は難しいが、これら選定合金のクリープひずみ速度は図に示されている他の固溶強化型合金に比べ $10^1 \sim 10^2$ 小さいことがわかる。これより、2種の選定合金は固溶強化型合金としては従来の合金を上回る優れた高温クリープ特性を有することが明らかとなった。また、2種の選定合金のクリープひずみ速度には大きな差が認められず、選定合金の高温クリープ特性におけるTi添加の影響は特に認められなかつた。

一方、選定合金のクリープひずみ速度はTZM合金のそれに比べると大きなものと

なっているが、これは強化機構の相違に因るところが大きいと考えられる。TZM合金の強化機構は析出強化であるが、高温クリープ特性の改善のためには析出強化が有効な強化機構であることはよく知られているところである。

また、クリープ試験片の破断部近傍の硬さの減少は、破断部近傍に多く見られたポイドの影響によるものではないかと思われる。

第3章 加工性

3-1 目的

Moは延性-脆性遷移温度(DBTT)が室温以上であるため、常温における加工性が乏しいと考えられている。その主な原因はMoと不純物元素から成る粒界析出物であるとされている¹¹⁾。DBTTはまた結晶粒の大きさ、不純物の種類や量、合金元素などに影響されるため、これらを最適化することによる粒界の強化が試みられてきた。また一方では、Reの添加によりMoの加工性が改善されることが「レニウム効果」として知られている。ここでは、Mo基選定合金の3点曲げ試験を行い、その曲がり角度および降伏応力からその加工性を評価することを目的とした。

3-2 実験方法

3-2-1 試料組成

実験に供した試料はMo基選定合金2種類である。

①Mo-15Re-0.1Zr

②Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti

3-2-2 試料の成形・熱処理および研磨

試料板はファインカッターを用いて2×3×20mmの3点曲げ試験片形状に成形した。なお、試験片は試料板の圧延方向とそれに垂直な方向の2方向から切り出した。続いて、平面研削盤により幅3mmの平行部を加工した。熱処理は、 2.67×10^{-4} Paの真空中にて1773K,3.6ksの均質化処理を行った。その後、エメリー紙で#1200まで湿式研磨を行い、試験片の平行部については $5\mu\text{m}$ のアルミナ研磨液を用いてバフ研磨を行い試験片とした。

3-2-3 3点曲げ試験

3点曲げ試験はTable3-1に示す条件で行った。用いた3点曲げ試験用治具の支点および圧子はFig.3-1に示すように丸棒であり、両支点は固定されずに回転できるようになっている。両支点の上に試料を置き、圧子により試験片が破壊するまで負荷したときの圧子移動量(X)を記録した。加工性の評価には圧子移動量に対する曲がり角度(2θ)を用いた。破壊に至らない試料は、試験機の最大圧子移動量($X=6.5\text{mm}$, $2\theta=164\text{度}$)に達したときに測定を中止した。得られた荷重-圧子移動量線図から、(3-1)式を用いて曲げ降伏応力 σ_{yb} を求めた。

$$\sigma_{yb} = 3PL/2bh^2 \quad [\text{MPa}] \quad (3-1)$$

ここで、L：支点間距離=14mm,b：試験片の幅=3mm,h：試験片の厚さ=2mm,P：荷重-圧子移動量線図から得た降伏荷重(N)である。

3-3 実験結果

3-3-1 3点曲げ試験

得られた荷重-圧子移動量曲線をFig.3-2およびFig.3-3に示す。いずれの合金も降伏応力は約330MPa程度であり、また、圧子の移動量限界である6.5mmまで破断することなく曲がった。降伏応力および曲がり角度をマイクロビックース硬さと共にTable3-2に示す。これにより、選定合金(ミルヒート材)は常温において非常に良好な加工性を有することが明らかとなった。

選定合金をアーク炉により溶解(ラボヒート材)し、3点曲げ試験に供した真鍋による結果⁴⁾をマイクロビックース硬さと共にTable3-3に示す。これらの結果を比較するとMo-15Re-0.1Zr, Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金各々の硬さはミルヒート材においてHv239,Hv237、ラボヒート材においてHv252,Hv255であり、ミルヒート材はやや低い硬さを示した。また、降伏応力はミルヒート材において平均333MPa,338MPa、ラボヒート材において350MPa,300MPaであった。Mo-15Re-0.1Zr合金では、硬さ同様ミルヒート材がやや低い強さを示したが、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金ミルヒート材の降伏応力はラボヒート材のそれを上回るものであった。なお、両合金ミルヒート材の硬さ、降伏強度はほぼ同等の値であり、大きな相違は認められなかった。一方、曲がり角度はミルヒート材では両者とも164°、ラボヒート材では各々76°,159°であり、ミルヒート材ではラボヒート材を上回る曲げ加工性を示した。

3-4 考察

Mo基合金におけるReの添加は強度と加工性を同時に向上させることから、Reは極めて重要な合金元素と考えられている。選定合金においてReを主要合金元素として選択したのもそのためである。Reを15mol%含む選定合金はいずれも破断することなく圧子移動量の限界まで曲げられ、優れた加工性を示した。一方、このときの降伏応力は約330MPaであり、同じく圧子移動量限界まで曲げ加工が可能であった純Moの217MPaを大きく上回るものであった。また、この降伏強度はTZM合金の366MPaに匹敵するものであるが、TZM合金は136°で破断している¹²⁾。このように、選定合金は固溶強化型合金であるにもかかわらず、TZM合金とほぼ同等の曲げ降伏強度を有するとともに、加工性にも優れた合金であることが明らかとなった。これらの結果はRe添加の効果が明瞭に現われたものと考えられる。

一方、従来より問題とされているMoの難加工性を脆弱な粒界によるものとする考え方もある。このとき問題となる延性-脆性遷移温度(DBTT)は結晶粒の大きさ、不純物、合金元素などによって大きく影響される。一般には結晶粒が粗大であるほど脆弱である傾向が強い¹³⁾。また、侵入型不純物元素の酸素、窒素および炭素はDBTTを高め、特に酸素は粒界に偏析して悪影響を及ぼす。一方の炭素は脱酸剤として作用し、再結晶温度を高めて引張強度を向上させる効果があるが、一定量を超えると延性が低下する。

以上より、選定合金のミルヒート材とラボヒート材に見られた加工性の違いは、結晶粒サイズが反映したものと推測される。つまり、結晶粒径がミルヒート材では50μmであるのに対し、ラボヒート材では約10倍の500μmであり、この結晶粒径の違いが曲がり角度の差に現れたものと考えられる。このことは両者の不純物濃度に大きな差が認められないことからも推察される。実際、ラボヒート材の不純物濃度はミルヒート材のそれとほぼ同程度であることを湯澤が報告している¹²⁾。

また粒界に偏析した酸素の悪影響を減じる^{14),15)}として添加されたTiは、ラボヒート材において延性の大きな向上をもたらした。一方、ミルヒート材ではTiが添加されない合金でも良好な延性を示したため、その加工性改善における効果は明瞭に現われなかった。これは上述の結晶粒径の影響が実験結果に大きく現われたためと考えられる。

第4章 液体Li耐食性評価

4-1 目的

高温液体アルカリ金属のフロンティア領域の開発のために、現在までに液体Li中において種々のNb基ならびにMo基合金の腐食試験を実施してきた。この結果、Mo基合金は液体Li中において優れた耐食性を有することが明らかとなった。一方、Nb基合金では耐食性に及ぼす合金効果の正確な把握が求められるばかりでなく、試料表面における腐食亀裂の発生が深刻な問題となっており、その解決がこれら合金を開発する上での大きな課題となっている。

今年度は、Nb基合金の腐食挙動を明らかにすることを目標として、これまでのNb基候補合金およびMo基選定合金の液体Li腐食試験および表面分析から得られた結果を基に、これらの合金の液体Li耐食性の評価を行った。本章ではそれらの結果について述べる。耐食性評価の基となる資料は動燃事業団より提供を受けた。

4-2 評価方法

4-2-1 評価合金

液体Li耐食性評価の対象とした合金は以下に示すNb基候補合金3種とMo基選定合金2種の計5種類である。それぞれの合金組成はat%で示す。比較合金として、実用合金のNb-1wt%Zrを用いた。

Nb基候補合金

- ①Nb-1Hf
- ②Nb-2Hf
- ③Nb-4Hf

Mo基選定合金

- ①Mo-15Re-0.1Zr
- ②Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti

4-2-2 評価項目

Li耐食性評価は100時間ごとの試験片重量および表面状態（光学顕微鏡観察）の変化、さらに300時間試験後の走査型オージェ分光分析装置による分析結果を基に実施した。

4-3 評価結果

4-3-1 重量変化

(1)Nb基合金

Nb基選定合金の重量変化を比較材Nb-1Zr合金の結果と併せてFig.4-1に示す。いずれの合金においても重量変化は試験開始から360ksまでは減少し、その後の時間経過に伴い増加に転じている。Nb-Hf系合金ではHfの添加量に伴い重量の増減幅が大きくなっているのがわかる。その中でもNb-1Hf合金が重量の増減幅が最も少なく、Nb-1Zr合金よりも耐食性に優れていると思われる。

(2)Mo基合金

Mo基選定合金2種の液体Li腐食による重量変化をFig.4-2に示す。図には昨年度までの研究で得られたMo基実験合金の結果も併せて示した。Mo基選定合金2種の重量変化はいずれも正の値であり、腐食増量は時間とともに単調に増加していた。これら選定合金の腐食増量は昨年度までに実験を行った実験合金よりも大きいものであった。また、Tiを添加した選定合金の腐食増量はTiを添加していない選定合金よりもわずかながら大きいものであった。

重量変化における実験合金との大きな相違は360ksまでの腐食の初期段階において腐食減量が見られないことである。

このようにMo基選定合金は実験合金よりもその腐食増量は大きかったものの、これらの値は原子炉構造材の耐食性の目安となる腐食変化量($(12\text{g}/\text{m}^2(25\mu\text{m}/\text{year}))^{16}$)を大きく下回るものであった。このことから、これら選定合金の耐食性は非常に優れたものであることが示された。

4-3-2 腐食試験後の表面形態

(1)Nb基合金

360ks浸漬ごとのNb基選定合金の腐食表面をFig.4-3およびFig.4-4に示す。いずれの合金においても浸漬時間の増加に伴い、結晶粒内の微細な凹凸が消失し、なめらかな表面に変化するのが観察された。

<Nb-1Hf合金>

均一腐食が進行しており、結晶粒内に凹凸が観察される。粒界腐食およびクラックは確認されなかった。

<Nb-2Hf合金>

Nb-1Hf合金よりもさらに均一腐食が進行しており、結晶粒内に凹凸が観察される。一部結晶粒界が腐食されているが、クラックは確認されなかった。

<Nb-4Hf合金>

結晶粒内に凹凸が見られ、結晶粒界の腐食も明瞭に観察される。クラックの発生は確認されなかった。浸漬時間の増加に伴って粒界腐食はより顕著に観察された。

<Nb-1Zr合金>

結晶粒内に凹凸が観察され、結晶粒界も腐食されていた。また、結晶粒内にクラックが発生していた。浸漬時間に伴ってクラックはより大きく進展していくのが確認された。

(2)Mo基合金

360ks浸漬ごとのMo基選定合金の腐食表面をそれぞれFig.4-5およびFig.4-6に示す。

<Mo-15Re-0.1Zr合金>

表面に小さな粒状物の堆積が見られ、母相の均一腐食および結晶粒界の優先的腐

食が観察された。クラックの発生は確認されなかった。浸漬時間の経過とともに粒状物の数は増えていくのが確認された。

Mo-15Re-0.1Zr合金の1800ks試験後のオージェ分光分析装置による表面状態と表面分析の結果をFig.4-7に示す。表面には、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の表面の滑らかな粒子と $5\mu\text{m}$ 程度の表面のやや粗い粒子が認められた。また腐食による亀裂は一切認められなかつた。

この表面に存在する $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の表面の滑らかな粒子にはZr,NならびにCの分布が強く見られた。一方、 $5\mu\text{m}$ 以上の表面のやや粗い粒子からはReと局部的にOが検出された。その他の母材と考えられる部分からはMoが検出されているが、キャプセル材(Nb-1Zr合金)に含まれるNbは検出されなかつた。

<Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金>

Mo-15Re-0.1Zr合金で見られた粒状物よりも微細な粒状物が数多く堆積していた。堆積物が多いいため確認しにくいが、母相は均一腐食されており、また粒界腐食は観察されず、クラックの発生も見られなかつた。

Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の1800ks試験後のオージェ分光分析装置による表面状態と分析結果をFig.4-8に示す。この合金においてもMo-15Re-0.1Zr合金とほぼ同様の表面状態ならびに分析結果が得られた。しかしながら、 $5\mu\text{m}$ 程度の表面のやや粗い粒子の分布割合が若干多く、これら異物の厚みも増加していた。このことは、この合金の腐食增量がMo-15Re-0.1Zr合金よりもやや大きかったこととよく対応していた。

4-4 考察

4-4-1 Nb基合金

原子炉構造材料の耐食性には、その目安として重量変化 $25\mu\text{m/year}$ が設定されている。これよりNb基合金では1080ksの浸漬時間に換算した場合、 0.73mg/cm^2 の腐食量を超えないことが要求される。本実験ではNb-4Hf合金のみがこの条件を満たさなかつた。なお、重量変化および腐食表面の観察結果から、腐食表面が健全であり重量変化の最も小さいNb-1Hf合金が耐食性の点からは最適な合金であると思われる。

全ての合金において確認された360ks時の重量減は、表面観察結果と照らし合わせると、合金元素が優先的に液体Li中へ溶出していくことにその主因があると思われる。一方、720ks以降の重量変化は增量に転じるが、このことは試料表面の状態が変化したことを示唆するものと考えられる。すなわち、合金元素の優先的溶出により、試料表面状態が溶解しにくいものとなり、逆に腐食生成物等の吸着・析出を促す状態になっていることが推測される。実際、この状態では360ks時に観察された試料表面の微細な凹凸が消失していることからも、表面に均一な堆積物があることが予測される。しかしながら、結晶粒界およびクラックは時間経過に伴ってより明瞭に観察されている。このことを併せ考えると、結晶粒界ではくさび機構に類似した腐食機構が働いていること、また、クラックの発生と重量変化には強い相関がないことが考えられる。

Fig.4-9^{17)~21)}に1473Kの液体Liへの高融点金属の溶解度を示す。Liへの溶解度はZr,Nb,Ta,Hf,Mo,W,Reの順に低くなっている。Liに対するHfの溶解度はNbのそれより

も低いものであるが、Nb-Hf系合金においてはHfが優先的に液体Li中へ溶出することが報告されている²²⁾。このように優先的に液体Li中に溶出する成分が溶解度のみでは決まらない原因については液体Liの飽和溶解度の問題などが考えられるが詳細は明らかではない。しかしながら、このHfの液体Liへの溶解度の大きいことが、Hfの添加量が多いNb-Hf系合金の試験初期の重量減が大きい原因と考えられる。

また腐食試験はNb-1Zr合金製のカプセルを用いて行われている。このときZrの液体Li中への溶解度は大きなものであるから、カプセル材に含まれるZrが液体Li中へ優先的に溶出することが考えられる。腐食生成物には酸化物、窒化物、炭化物等が考えられる。例えば、Zrの酸化物生成自由エネルギーはLiのそれに比べて大きいため、Li中に含まれる不純物元素と結合し、これらの腐食生成物を形成することが容易に推測される。この結果、液体Li中における溶解度を超えた腐食生成物が試料表面に吸着し、試料表面状態の変化と相まって次第に重量を増加させたものと考えられる。

4-4-2 Mo基合金

耐食性の目安値である $25 \mu\text{m/year}$ に対してMo基合金では1800ksの浸漬時間に換算した場合 1.46mg/cm^2 の重量変化を超えないが求められる。本実験では全ての合金においてこの条件は満たされた。昨年度までの実験により、Mo基合金は液体Li中において優れた耐食性を有することが明らかとなっている。今年度の腐食特性評価試験においても同様の結果が得られた。なお、2種類の選定合金では重量変化は大きいものの粒界が健全なMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金がより耐食性に優れているものと考えられる。

これらの結果はMoの液体Liに対する溶解度が著しく小さいこと(Nbの約1/10程度)にその主因があるものと考えられる。これらの選定合金は腐食による重量増加を示したが、このことは表面観察において、腐食生成物の存在が認められたこととよく一致していた。また、Ti添加合金では、腐食生成物の割合が多いこともこれらの重量変化とよく一致する結果であった。供試材の重量変化は、浸漬時間とともに単調増加を示した。これは時間の経過に伴って増加する小さな粒状物の堆積によるものと思われる。

なお、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金では粒界の腐食は確認されなかった。粒界腐食には合金中に含まれる不純物元素、特に酸素が大きく影響していると考えると、Ti添加により合金中の不純物元素がトラップされ、その結果、粒界腐食が抑制されていることが考えられる。しかしながら、このことがMo-15Re-0.1Zr合金よりもMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の重量増加が多い直接の原因とは考えにくく、むしろ、表面観察結果を参考にするとTi添加により腐食生成物の吸着が促進されたと考える方が適当であると思われる。

表面の腐食生成物からは、Zr,NならびにCが強く検出されていたが、このことは後述のNb基合金(第5章)においても同様である。液体Li中における反応は非常に複雑なものであると考えられるが、腐食生成物の反応にはC,Nが大きく関与していることが明らかとなった。Nb基合金においても同様にC,Nが関係した腐食生成物が認められたことを考慮すると、母金属であるMoは腐食に大きく関与していないことが

推察される。しかしながら、これらの液体Li中あるいは試験片表面で生成されたと考えられる腐食生成物は前述のとおり、Tiのような酸化物生成自由エネルギーの大きな合金元素の添加により、試料表面への吸着が促進されるものと考えられる。このことは2種の選定合金の重量変化および表面状態から明らかである。

また、約 $5\mu\text{m}$ 程度の表面のやや粗い粒子にReの分布が見られたことから、Reは一度合金から液体Li中に溶出し、その後腐食生成物を形成したことが考えられる。事実、平成6年度報告書では、Mo-Re系合金の表面におけるRe濃度の低下が報告されている。また、本実験における分析結果からは、ZrとC,Nの間には同様の強い分布が認められたが、これらの分布状況とReの分布状況は必ずしも一致していない。Reの分布状況はむしろOの分布と一致しており、このことから、液体Li中に溶出したReは酸化物を形成していることが予測される。Reの酸化物生成自由エネルギーはZrのそれに比べると小さいにもかかわらず、このように酸化物の存在が示唆される理由は以下のように考えられる。すなわち、一般に液体Li腐食においてはNが重要な役割をはたすと考えられることを考慮すると、合金試料からの溶出金属成分を含む液体Li中においては酸化物よりも窒化物が優先的に生成される。すなわち、より安定なものであると考えられる。このとき、例えば酸化物生成自由エネルギーの大きなZrは同様に窒化物を生成しやすく、この結果、Zrよりも酸化物生成自由エネルギーの小さいReが酸化物を生成するものと思われる。

一方、平成6年度報告書²²⁾においては、これらMo基合金表面の腐食生成物の主成分はMo,ReおよびZrであることが報告されている。しかしながら、オージェ分光分析による詳細な分析の結果では、腐食生成物には上記の通り異なる2種のものが存在することが明らかとなった。すなわち、平成6年度の分析結果は、これらの異なる生成物を同時に分析したものと考えることが適当であると思われる。

なお、Mo基選定合金の重量変化は実験合金を上回るものであった。実験合金が溶製合金であったことなどの製造プロセスの相違が考えられるもののその詳細については不明である。

第5章 Nb基合金表面の腐食クラック発生原因の解明

5-1 目的

Nb基合金は1473Kの液体Li腐食において著しい亀裂の発生を生じ、このことが耐食性を議論する上での深刻な問題となっている。また、これらの亀裂の進展挙動は合金系により大きく異なり、暫定的1次選定合金ではくさび機構による進展、Nb-W-Hf系選定合金では直線的な進展形態を示していた。このため昨年度は暫定的1次選定合金ならびにNb-W-Hf系選定合金について、EPMA/EDXによる亀裂近傍の成分分析を行い、亀裂の発生機構の解明を試みた。しかしながら、亀裂の発生機構を解明するための有益な解析結果は得られなかった。一方、液体金属腐食には、C,N,Oなどの侵入型不純物の関与が大きいことが知られている。このことは具体的にいえば、合金の液体金属中への溶出ならびに腐食生成物の形成にこれら不純物元素が関与していること示している。また、亀裂の発生や進展には、くさび機構で知られるように不純物元素の関与した腐食生成物の形成の影響が十分に考えられる。そこで、今年度はNb基合金の腐食機構に及ぼす不純物元素の影響を明らかにするとともに、腐食試験後の表面分析結果を基に、腐食クラック発生原因の解明を目的とした。解析の基となる資料は動燃事業団より提供を受けた。

5-2 解析方法

クラック発生原因の解明のためにNb-5Hf,Nb-5Wの2元系合金ならびにNb-5W-2Hf,Nb-5W-1Zrの3元系合金を用いてオージェ分光分析を行った結果を用いた。2元系合金は合金元素の添加量が同じであり、腐食による重量変化の方向が異なる合金を選定した。ここで、Nb-5Hf合金は減量、Nb-5W合金は增量である。また、3元系合金は耐食性改善の目的で添加したHf,Zrによる腐食挙動の相違を調べる目的で選定した。これら3元系合金においても両者の重量変化は各々減量、增量と逆方向である。これらの分析試料はいずれも1080~1800ksの腐食試験が終了したもの用いた。なお、これら合金の液体Li腐食挙動の詳細については平成7年度報告書²³⁾を参照されたい。

5-3 解析結果

5-3-1 Nb-5Hf合金

Nb-5Hf合金の表面写真をFig.5-1に示す。腐食生成物は認められず、表面は単純溶解が進行した様相を呈していた。表面においてはクラックは直線的に成長していた。図にはこの合金の分析結果を併せて示す。表面では合金元素であるHfは検出限界以下であった。C,Oなどの不純物元素は亀裂近傍または開口部に分布しているように見られるが、これらはコンタミネーションの可能性が高く、実際には不純物元素の分布は認められない程度のものであると考えられる。このことは以下の全ての試料について同様である。他の金属元素ならびにNも検出されなかった。一方、Fig.5-2には断面の観察結果を示す。断面においても同様の結果が得られたが、クラック近傍にCが拡散している様子が観察された。しかしながら、これはクラック内部のコンタミネーション(C)が分析中に分析表面にしみ出てきた可能性が高く、このことは

他の試料についても同様であった。

5-3-2 Nb-5W合金

Nb-5W合金の表面ならびに断面写真とそれぞれの分析結果をFig.5-3およびFig.5-4に示す。表面では約 $2\sim 5\mu\text{m}$ 程度の表面の粗い腐食生成物が観察された。この部分ではCおよびNが検出された。一方、Nbはこの腐食生成物の存在しない部分において検出された。キャップセル材から液体Li中に溶出していると考えられるZrについての分析は行わなかったが、後述のNb-5W-1Zr合金の結果を参考すると、この腐食生成物はZr-N系あるいはZr-C系化合物の可能性が高いものと考えられる。また、断面においてはクラック内部においてコンタミネーションによるものと考えられるCの分布が見られた。

5-3-3 Nb-5W-2Hf合金

Nb-5W-2Hf合金の表面ならびに断面写真とそれぞれの分析結果をFig.5-5およびFig.5-6に示す。この合金の腐食表面状態ならびに表面、断面の分析結果はNb-5Hf合金の分析結果とよく似ていた。試験片表面は単純溶解の様相を呈し、また、断面においてコンタミネーションによるものと考えられるCの検出以外には際立った特徴は認められなかった。

5-3-4 Nb-5W-1Zr合金

Nb-5W-1Zr合金の表面ならびに断面写真とそれぞれの分析結果をFig.5-7およびFig.5-8に示す。表面では約 $1\mu\text{m}$ 程度の腐食生成物が観察された。この腐食生成物が存在した部分ではNが検出された。さらにこのNが強く検出された部分ではZrが検出された。一方、NbはこれらN,Zrの検出された以外の部分に分布していた。これより表面の腐食生成物はZr-N系化合物の可能性が高いものと考えられる。また、断面においては上記3種の合金と同様にコンタミネーションによるものと考えられるCの分布がみられた。

5-4 考察

Hfを含む2元系ならびに3元系合金の表面状態はいずれも単純溶解の様相を呈し、このことはこれら試料の重量変化とよく一致していた。また、試料表面および断面のいずれにも不純物元素の偏析は認められなかった。このことからすると、試料が液体Li中で徐々に溶解する際に、不純物元素が試料内部に拡散侵入しているとは考えにくい。液体Li中への金属元素の溶解度は液体Liに含まれる不純物元素量によって大きく左右されることが知られているが、そのメカニズム等の詳細については正確に把握されていない。また、これらの合金の亀裂発生に関する知見は本分析結果からは得られなかった。少なくとも洗浄後の試験片に不純物元素の偏析が認められない以上、亀裂の発生に不純物元素がどのような形で関与しているかを推測することは困難であった。

一方、Nb-5WならびにNb-5W-1Zr合金の表面に存在する腐食生成物については新しい知見が得られた。これらの生成物はZrの炭化物、窒化物あるいは炭窒化物であ

ることが明らかとなった。ここで、Zrは試料ならびにキャプセル材から溶出したものが反応したものと考えられる。また、これらの腐食生成物にOの関与している可能性はほとんど考えられないことも明らかとなった。このことは液体Li腐食においては不純物元素であるNの影響が大きく、一方、液体Na腐食においてはOの影響が大きいとされていることと矛盾しない結果である。また、これらの腐食生成物に含まれる主たる金属元素がZrであること、周期表におけるこれら金属元素の位置関係から推測できる。すなわち、ZrはNbおよびWよりも左側に位置するため、窒化物、炭化物生成自由エネルギーが大きいことが容易に予測される。したがって、腐食生成物に関する反応を支配しているのはZr,NまたはCであることが明らかとなった。ここで、Zrと同族元素であるHfについても同様のことが考えられるが、上述のとおりHf添加合金では腐食生成物は形成されていない。このことは液体Li中におけるこれら金属元素の飽和溶解度と、実際に溶解している金属元素の濃度の関係によって推測することができる。詳細は平成7年度報告書²³⁾を参照されたい。

なお、平成7年度報告書²³⁾においては酸化物生成自由エネルギーの大きな元素が腐食挙動を支配していることを報告し、Nb-W-Zr系合金の表面には準安定な化合物であるZrOが存在することを指摘した。酸化物、窒化物あるいは炭化物生成自由エネルギーの大きな元素が腐食挙動を支配していることは明らかと考えられるが、液体Li腐食において影響を及ぼす不純物元素はNまたはCであることが示された。ここで、ZrOの存在はX線回折実験の回折パターンの同定によってのみ示されたものであり、この際に不純物元素の詳細な分析は行っていない。したがって、酸化物の可能性が否定された今回の実験結果より、これらの化合物は窒化物、炭化物あるいは炭窒化物であると考えることが適当であると考えられる。腐食生成物の詳細については引き続きX線回折実験により調査する予定である。

これらの合金についても亀裂近傍における不純物元素、金属元素の濃度分布は観察されず、亀裂の発生および進展の機構に及ぼす不純物元素の影響に関する有益な情報は得られなかった。亀裂の発生・進展機構を解明するためには、亀裂開口部表面の分析等が必要になるものと考えられる。このためには、分析方法を考慮した腐食試験片の作成および分析方法の検討が必要になると考えられる。

また、腐食挙動の解析および腐食モデルの構築にあたっても腐食生成物の同定と不純物元素の影響を実験的に把握することが不可欠と考えられる。

第6章 Nb基合金の1073Kでの脆化

6-1 目的

体心立方格子からなる高融点金属であるNbは、その良好な相安定性から超高温下で使用される材料として期待されている。周期律表のVa族であるNbは延性-脆性遷移温度(DBTT)が室温以下であるため、これと全率固溶体を作る他の高融点金属を添加しても冷間加工をすることが十分可能である。また、合金元素の添加によって固溶強化するため、延性を保ちながら高温強度を増加させることができる。この合金は航空宇宙材料あるいは耐火材料への適用が検討され、Nb-1wt%ZrおよびFS-85合金等がすでに実用に供されている^{24)~26)}。

一方、Nb基合金の特異な強度特性として、1073K付近での脆化現象がある。これは1073K付近で硬さが一時的に増加し、温度の上昇とともに減少していく現象であり、動燃におけるクリープ試験および船越らによるスポット溶接試験によって明らかにされている。1073K付近での脆化現象を現すそれぞれの結果を、Fig.6-1およびFig.6-2²⁷⁾に示す。しかしながら、Fig.6-3に示すNb-Zr二元系の状態図²⁸⁾において、1073K付近での相変態は起こらず、その脆化の原因は定かではない。また、他の研究者によってこれらの脆化を取り扱った報告は見当たらない。そこで、Nb基合金の1073K付近の脆化挙動を解明するために、Nb-1wt%Zr合金を供試材として組織観察を行った。

6-2 実験方法

6-2-1 試料

実験に用いた試料は、動力炉・核燃料開発事業団によりクリープ試験を行ったNBC-1, NBC-3, NBC-5およびNBC-6のNb-1wt%Zr合金である。試料の詳細をTable 6-1²³⁾に示す。いずれの試料も真空アーク溶解によって得られたものである。ここで、NBC-1, NBC-3はそれぞれ1073Kにおけるクリープ試験材、NBC-5, NBC-6は1473Kでのクリープ試験材である。

6-2-2 組織観察

観察試料である直径3mmのディスクはエメリー紙で100 μm まで予備薄化をした後、NBC-1, NBC-3は放電加工によって、NBC-5, NBC-6はパンチによる打ち抜きによって作製した。試料の最終薄化はテヌポールを用いた電解研磨により行った。試行した電解研磨の条件をTable 6-2^{29)~31)}に示す。

6-3 実験結果

6-3-1 組織観察

微細な析出物を観察するため、わずかな報告例に従ってTable 6-2に示すような条件で、TEM試料の作製を繰り返し試みた。しかしながら、ニオブ合金の電解研磨は非常に困難であり、良好な薄化試料を得ることができなかった。そこでTEM試料作製の技術を有する日本電子(株)とともにNb-1wt%Zr合金の試料を作製し、1073K付近での脆化現象の解明を早急に行う所存である。

第7章 結論

本研究では次世代の高速増殖炉の構造材料に適用し得る超耐熱Nb基およびMo基合金について、その機械的特性および液体Li耐食性の評価を行った。以下に得られた結果を列挙する。

- (1) Mo基選定合金はTZM合金よりも高い高温引張強度を示した。
- (2) Mo基選定合金はMo基固溶強化型合金と比較して優れたクリープ特性を示した。
- (3) Mo基選定合金は良好な加工性を持つことが明らかになった。
- (4) Nb基選定基合金のNb-1Hf合金はNb-1Zr合金よりも優れた液体Li耐食性を有することが明らかになった。
- (5) Mo選定合金は良好な液体Li耐食性をもち、粒界の健全性より Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti 合金がより優れていることが明らかになった。
- (6) Nb基合金の表面に付着している腐食生成物はZr-N系またはZr-C系化合物であり、Oが腐食生成物形成に関与している可能性は低いことが明らかとなった。

謝 辞

本研究は動力炉・核燃料開発事業団の委託研究費により行ないました。研究を進めるにあたり研究計画ならびに実験結果の検討にご協力いただきました加納茂機氏、齊藤淳一氏に心より感謝の意を表わします。また、本研究を遂行するに当たり、実験および考察で多くの適切なご助言をいただきました沼津高専 井上聰講師に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) L.B.Lundberg : Journal of Metals, April (1985), 44.
- 2) R.Stephens,D.W.Petrasec and R.H.Titran : International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, June (1990), 96.
- 3) 湯川夏夫, 森永正彦, 斎藤淳一, 加藤真人 : d 電子合金理論に基づく超耐熱構造材料の材料設計, PNC TJ9623 90-001, (1990).
- 4) 真鍋勝也 : 超高温用構造材ニオブ基およびモリブデン基合金の特性評価, 豊橋技術科学大学修士論文, (1995).
- 5) A.Luo and D.L.Jacobson : High Temperatures, Materials and Manufacturing Processes, 9 (1994), 1143.
- 6) W.D.Klopp and W.R.Witzke : Metallurgical Transactions, 4 (1973), 2006.
- 7) D.Agronov,L.Bendersky and A.Rosen : R&HM, (1984), 132.
- 8) D.Agronov, E.Freund and A.Rosen : High Temperatures-High Pressures, 18 (1986), 151.
- 9) H.A.Calderon and G.Kostorz : Materials Science and Engineering, A160 (1993), 189.
- 10) H.C.Benavides and G.Ullrich : Revue Phys. Appl., 23 (1988), 715.
- 11) 細田正,的場敏夫 : 日本金属学会誌, 3 (1966), 231.
- 12) 湯澤利勝 : 超高温用構造材ニオブ基およびモリブデン基合金の設計, 豊橋技術科学大学修士論文, (1994).
- 13) 村上孝士, 毛利憲介 : モリブデンおよびモリブデン合金, 57 (1988), 291.
- 14) L.E.Olds and G.W.P.Rengstorff : Journal of Metals, 9 (1957), 468.
- 15) H.S.Spacil and J.Wulff : The Metal Molybdenum, (1958), 262.
- 16) 鈴木正 : 鉄と鋼, 75 (1989), 1991.
- 17) R.L.Eichhelberger, R.L.McKisson and B.G.Johnson : NASA contractor report, CR-137, (1969).
- 18) Y.F.Bychkov, A.N.Rozanov and V.B.Yakovleva : Acta Metallurgica, 9 (1961).
- 19) D.F.Anthrop : UCRL-50315, (1967).
- 20) R.E.Cleary, S.S.Blecherman and J.E.Corliss : AEC Research and Development Report, TIM-850, (1965).
- 21) V.A.Maroni, E.J.Cairns and F.A.Cafasso : ANL-8001, (1973).
- 22) 森永正彦, 斎藤淳一, 村田純教, 加納茂機, 古井光明, 舘義昭, 井上聰, 湯澤利勝, 真鍋勝也, 船越正司 : Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価, PNC TY9623 95-001, (1995).
- 23) 森永正彦, 古井光明, 真鍋勝也, 野田賢二, 井上聰 : Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価, PNC TJ9603 96-001, (1996).
- 24) Metals Handbook 10th Edition, Ed. by S.R.Lampman and T.R.Zorc, Materials Park, Ohio, 2 (1990), 557.
- 25) Metals Handbook 9th Edition, Ed. by D.Benjamin, Materials Park, Ohio, 2 (1980), 314.
- 26) 三島良績 : 材料科学, 21 (1984), 108.

- 27) 船越正司：Nb基およびMo基合金の溶接性評価，豊橋技術科学大学卒業論文，(1994).
- 28) T.B.Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams Volume 2, American Society for Metals, (1987), 1707.
- 29) T.Schober and V.Sorajic : METALLOGRAPHY, 6 (1973), 183.
- 30) T.Schober and D.G.Westlake : METALLOGRAPHY, 14 (1981), 359.
- 31) ストルアス社内部資料.

図および表

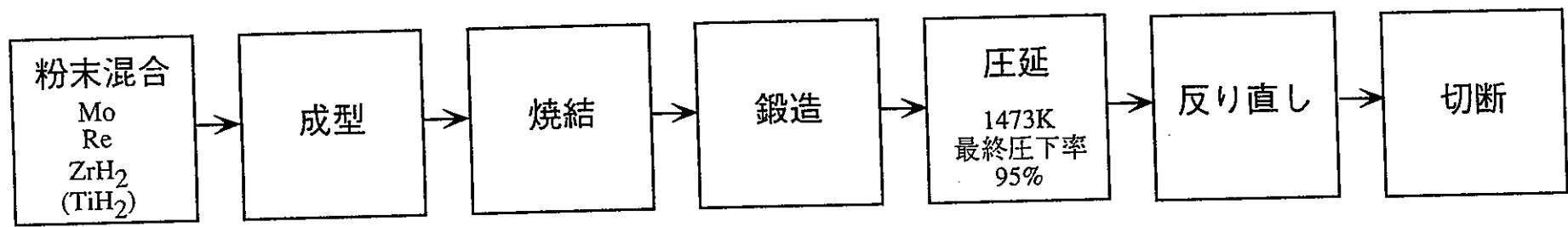
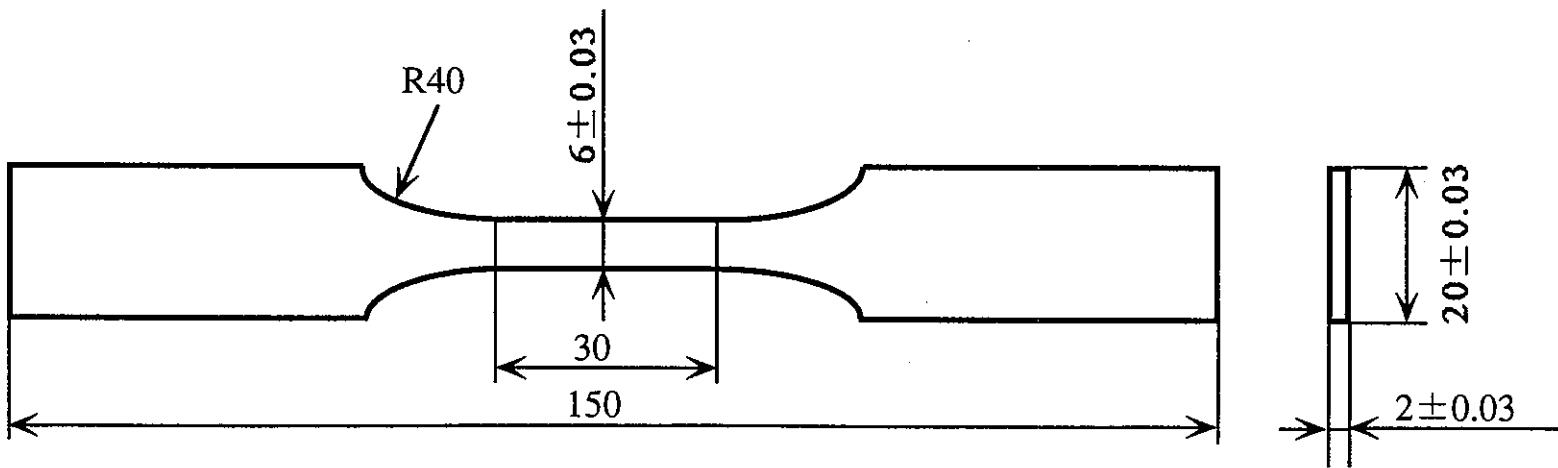


Fig.1-1 Mo基選定合金板の製造工程



单位：mm

Fig.1-2 引張試驗片

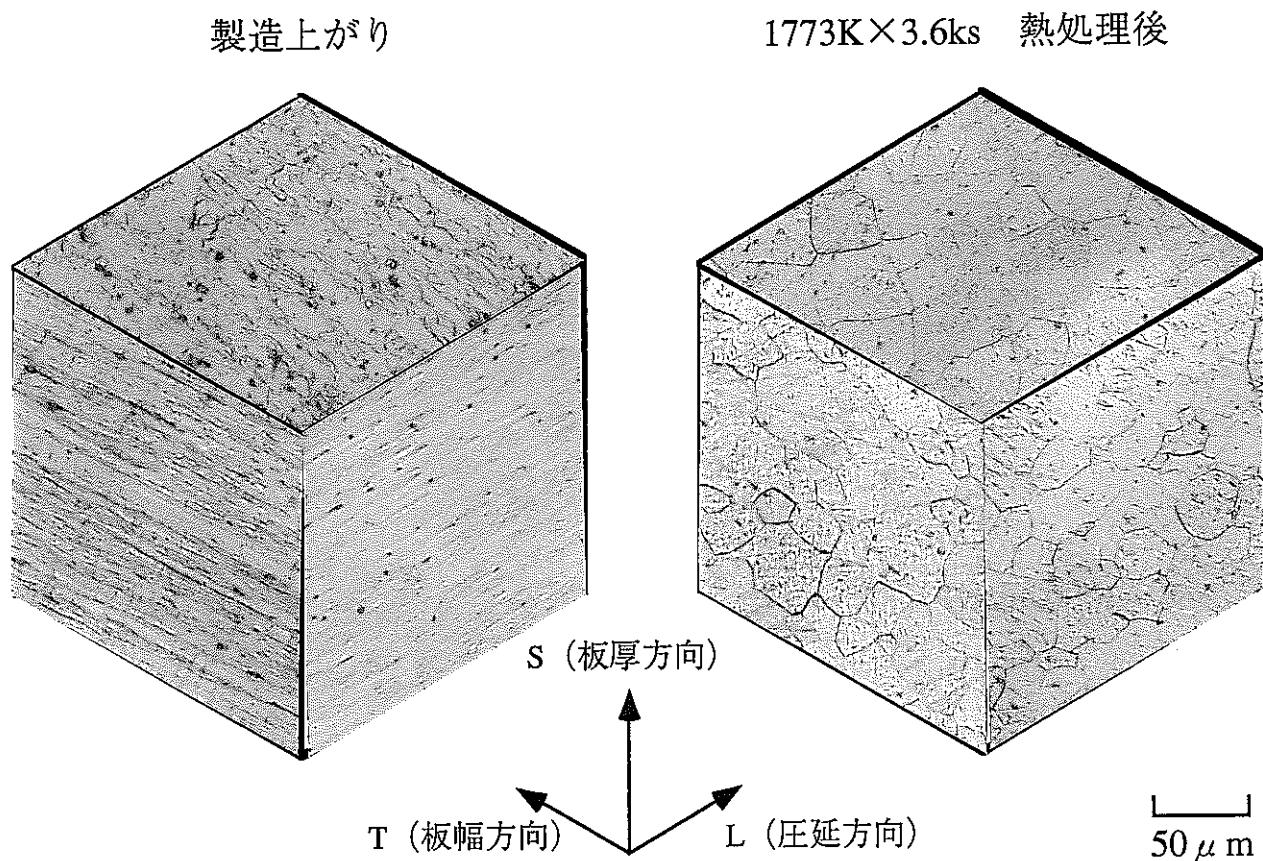


Fig.1-3 热処理に伴うMo-15Re-0.1Zr合金の組織変化

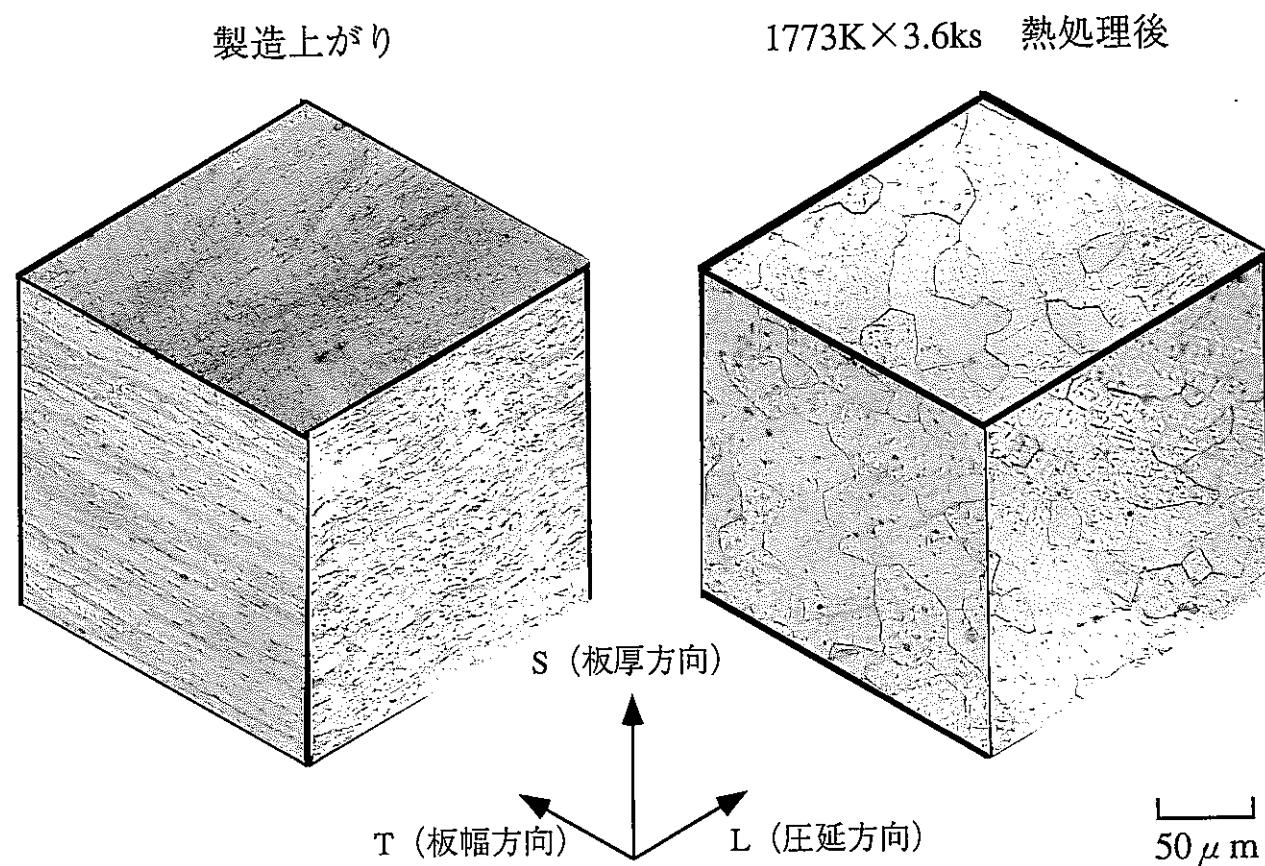


Fig.1-4 热処理に伴う Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の組織変化

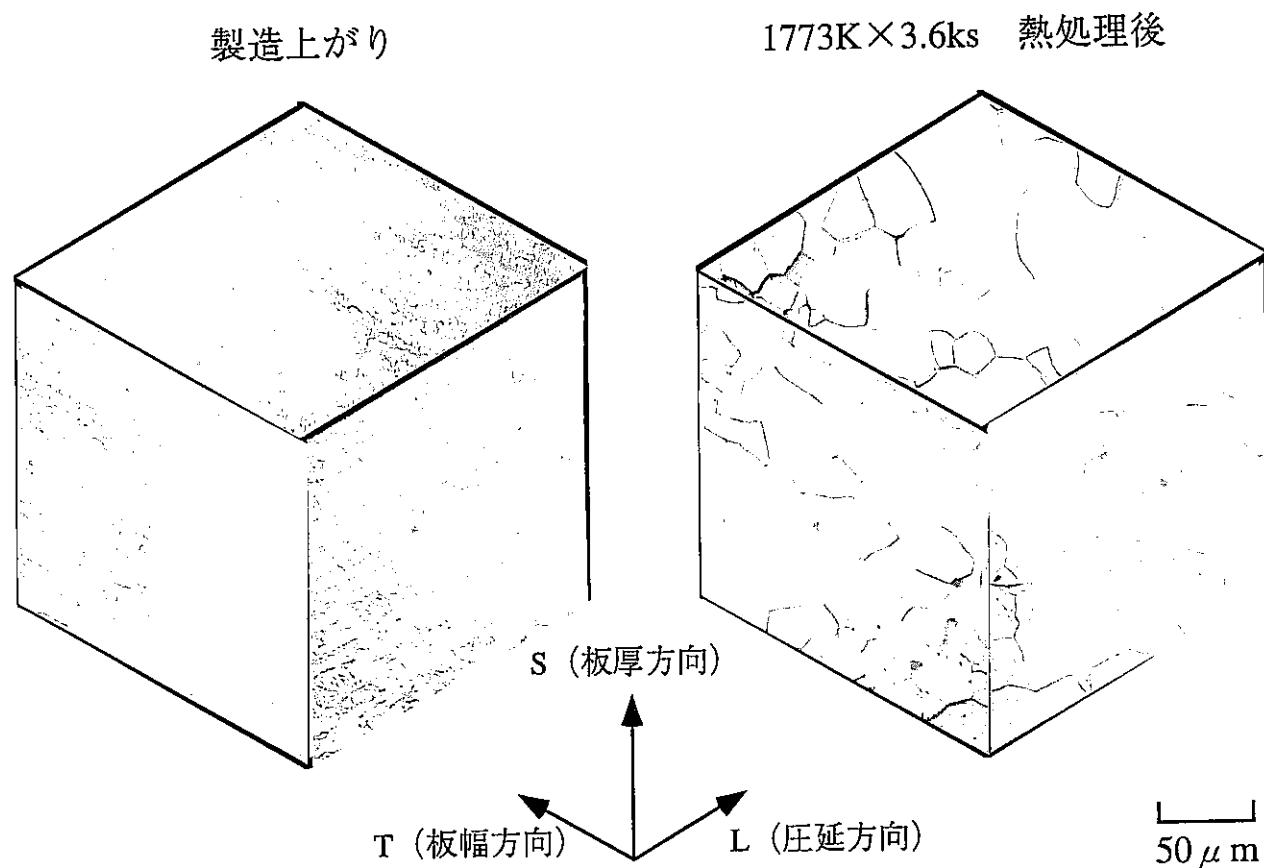


Fig.1-5 热処理に伴うTZM合金の組織変化

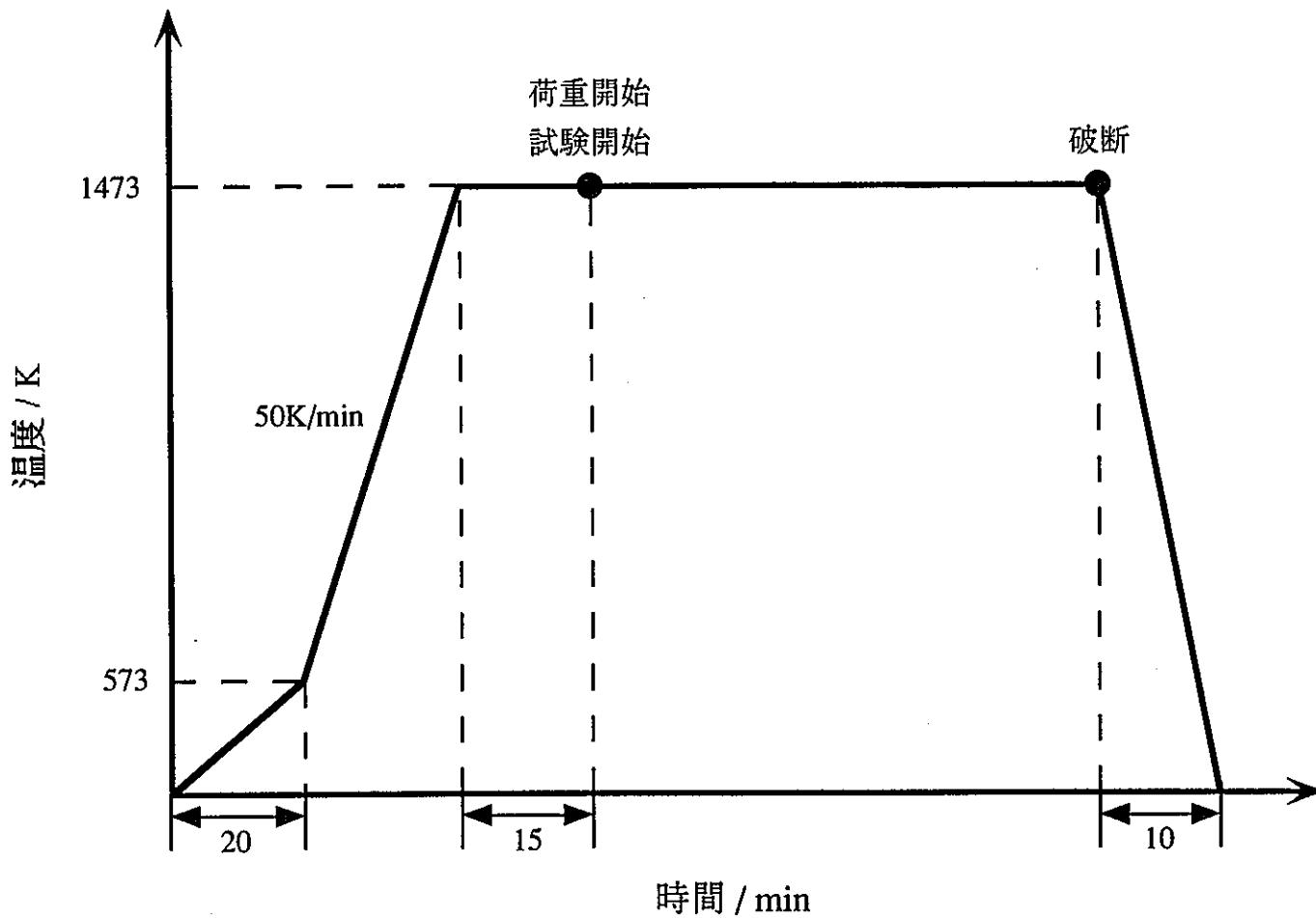


Fig.1-6 高温引張試験の温度制御パターン

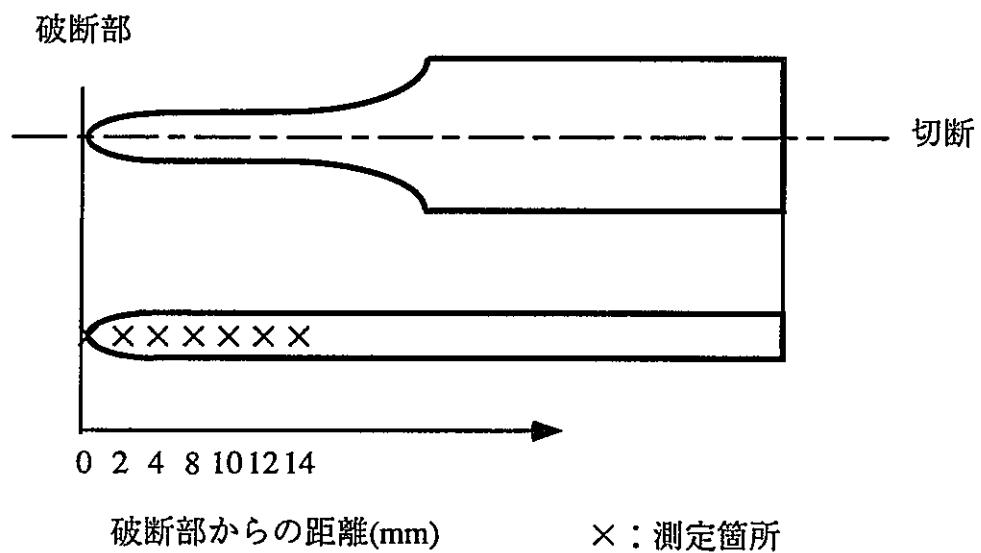


Fig.1-7 引張試験片の横断面硬さ測定

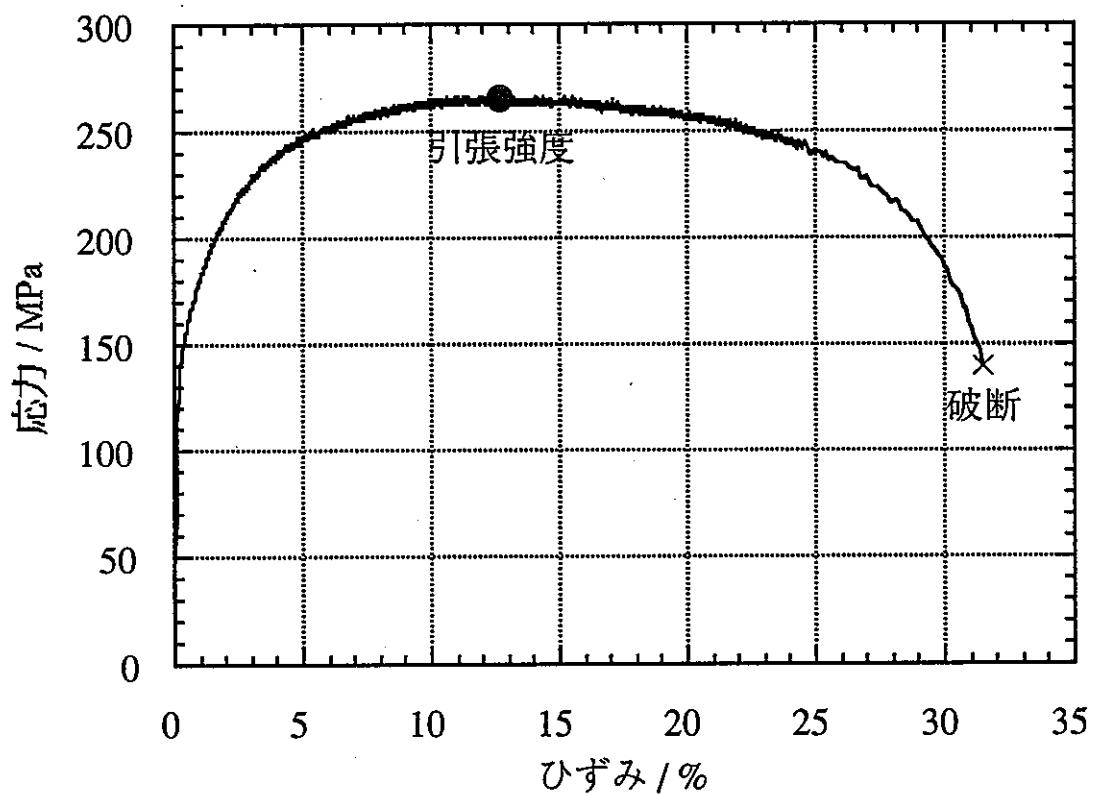


Fig.1-8 Mo-15Re-0.1Zr合金の応力－ひずみ線図

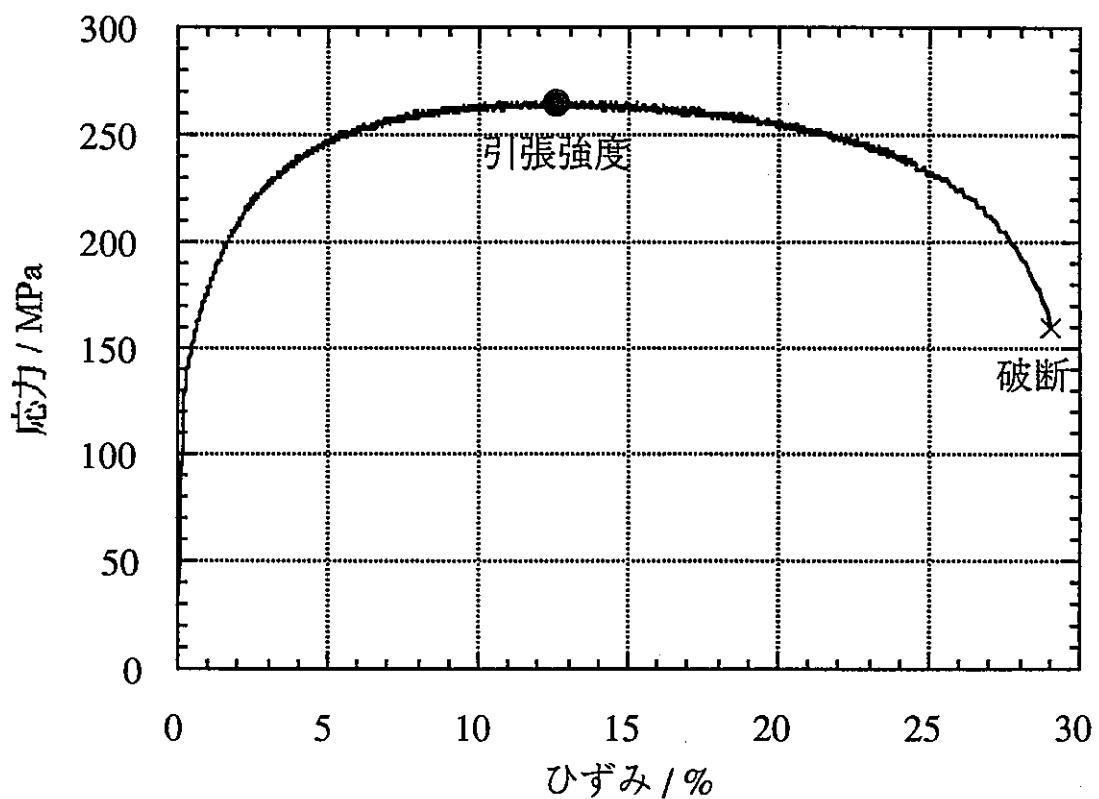


Fig.1-9 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の応力ーひずみ線図

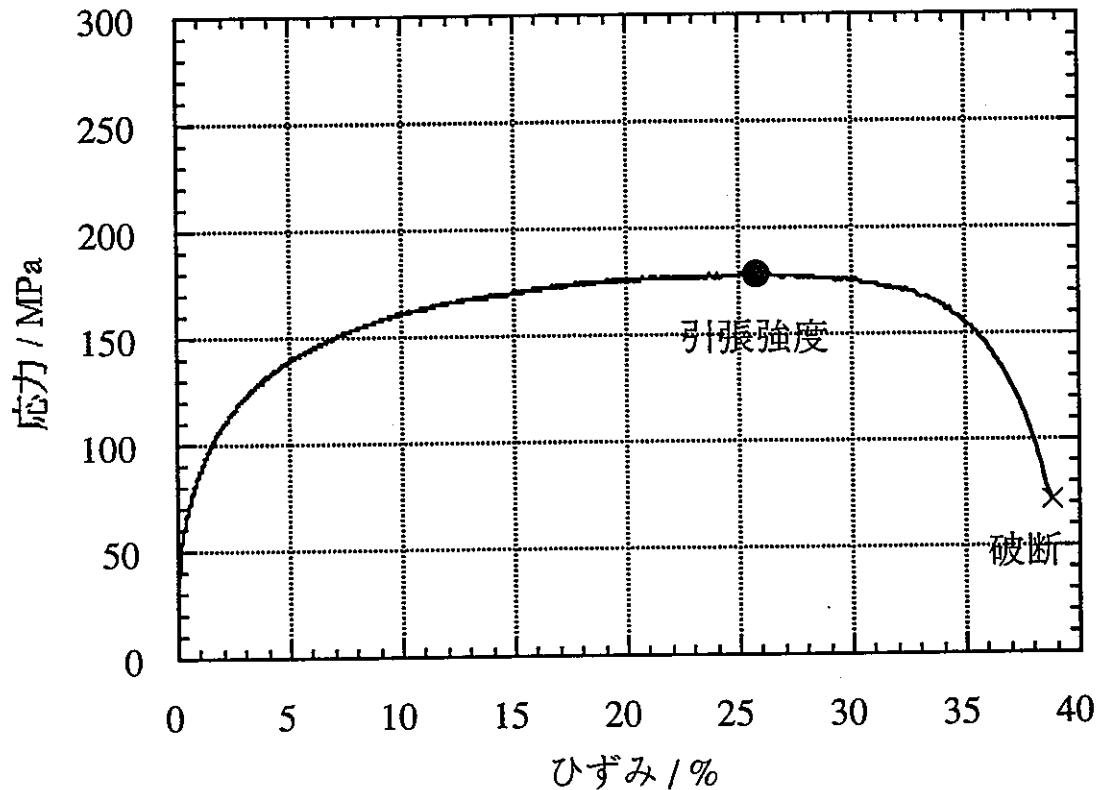
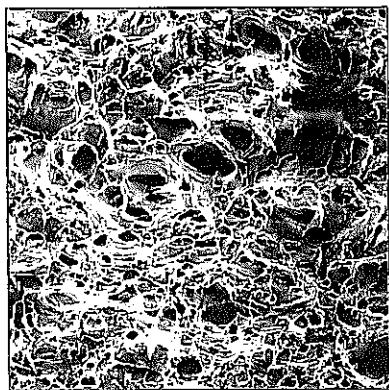
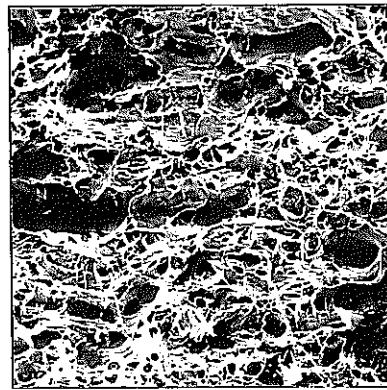


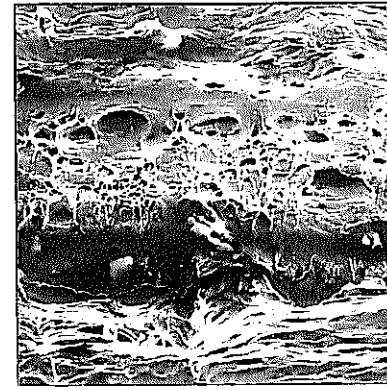
Fig.1-10 TZM合金の応力ーひずみ線図



Mo-15Re-0.1Zr



Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti



TZM

75 μ m

Fig.1-11 引張試験片の破断部組織

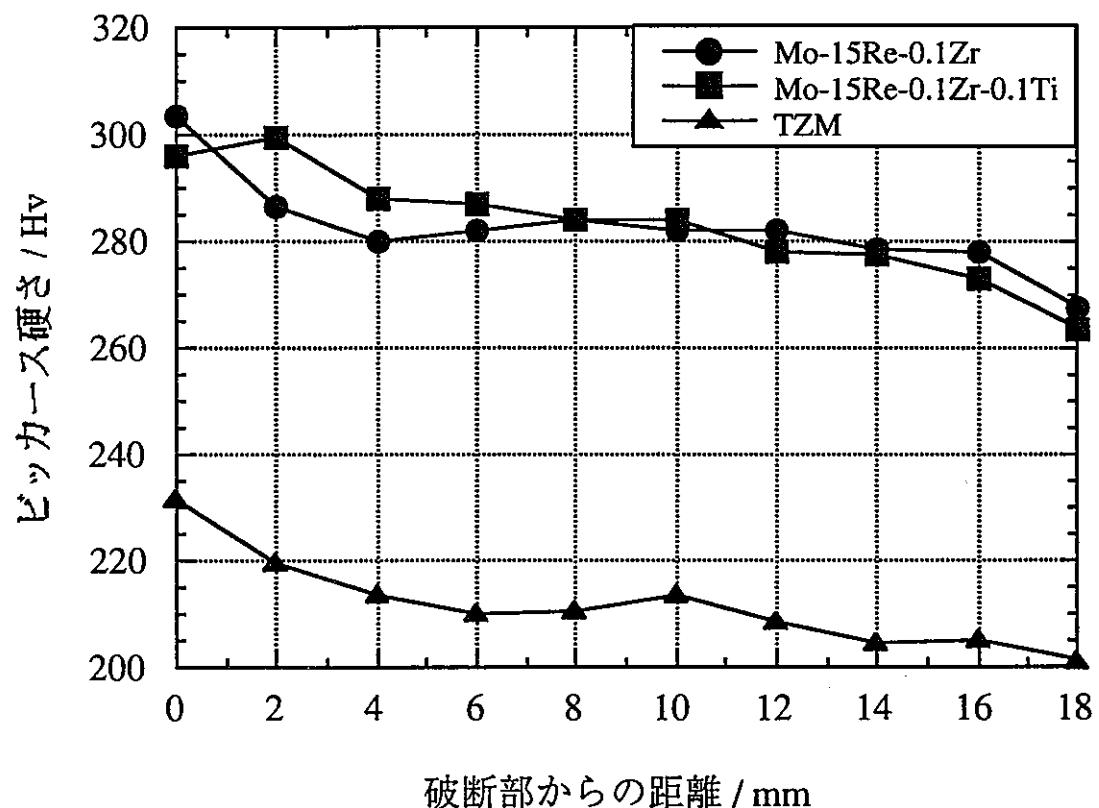


Fig.1-12 破断部からの距離に対する
引張試験片の硬さ分布

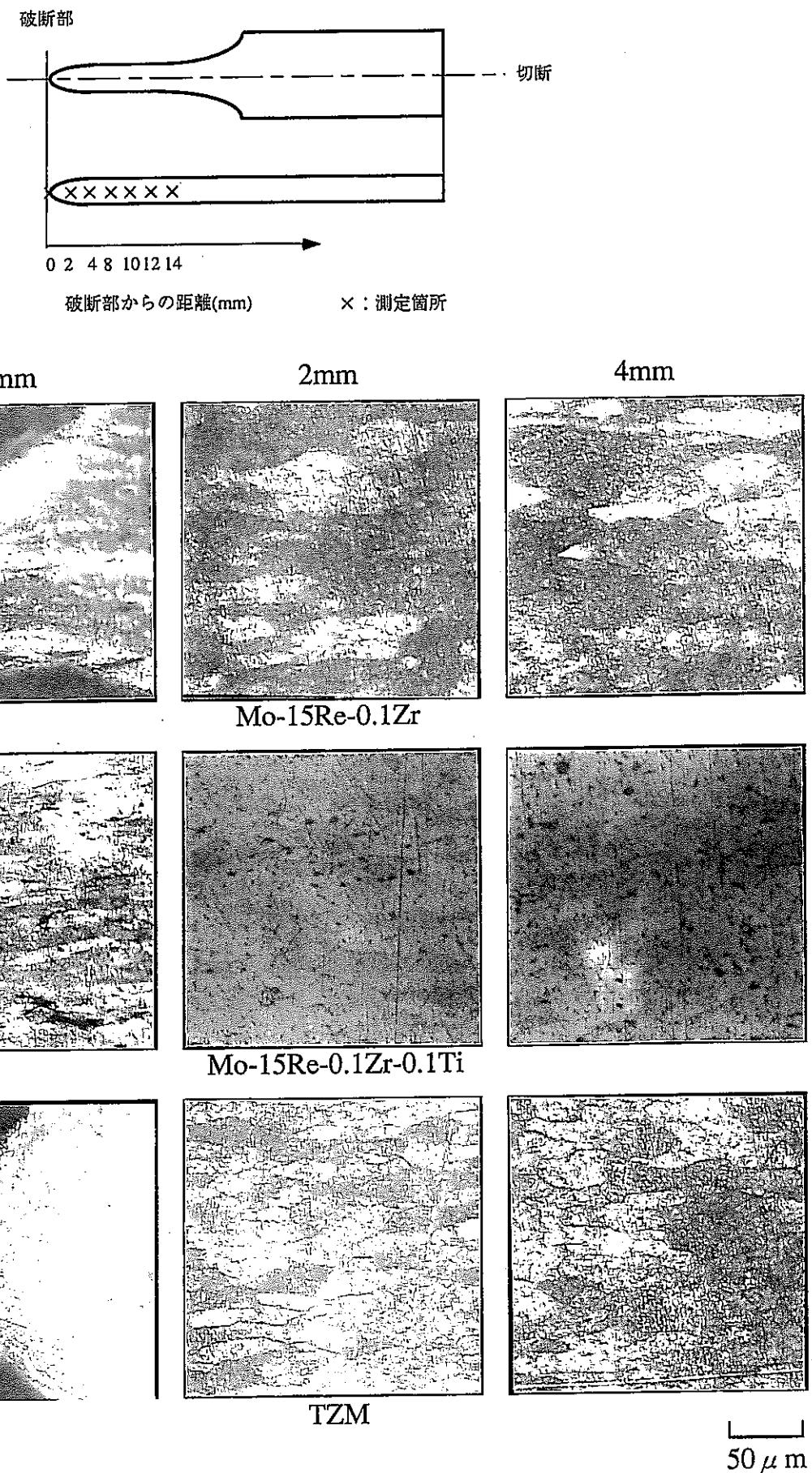


Fig.1-13 破断面からの距離に対応した供試材の横断面組織

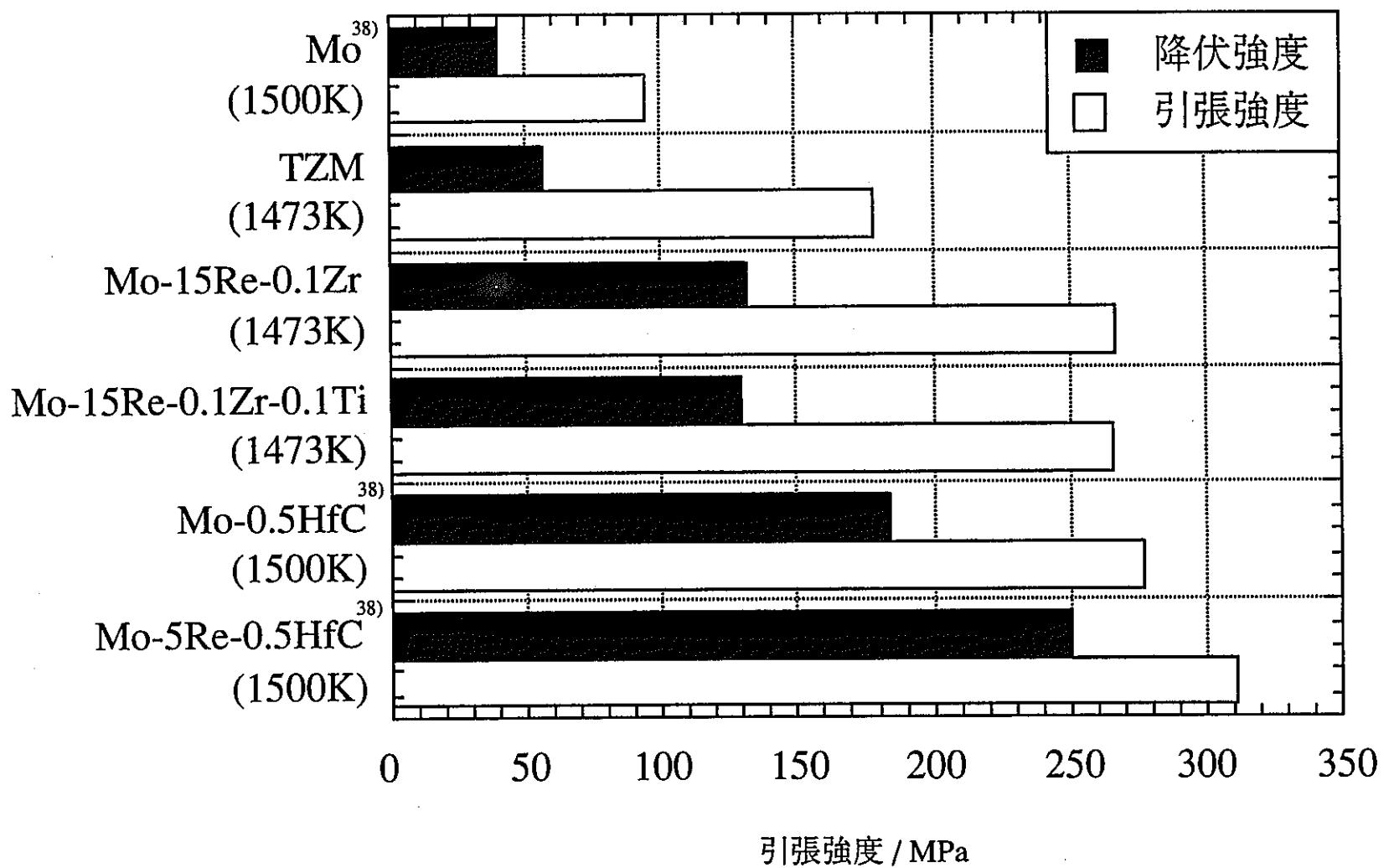
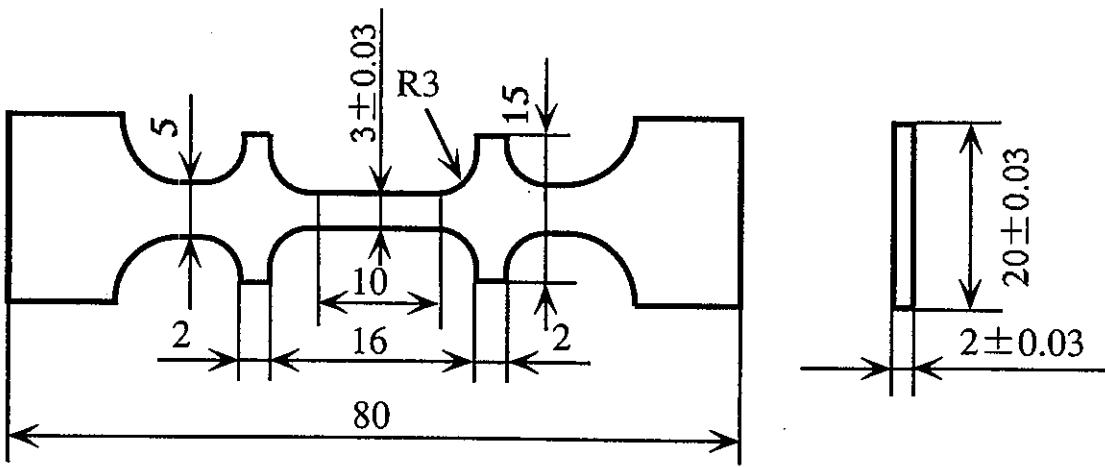


Fig.1-14 高温引張特性の比較



单位：mm

Fig.2-1 クリープ試験片

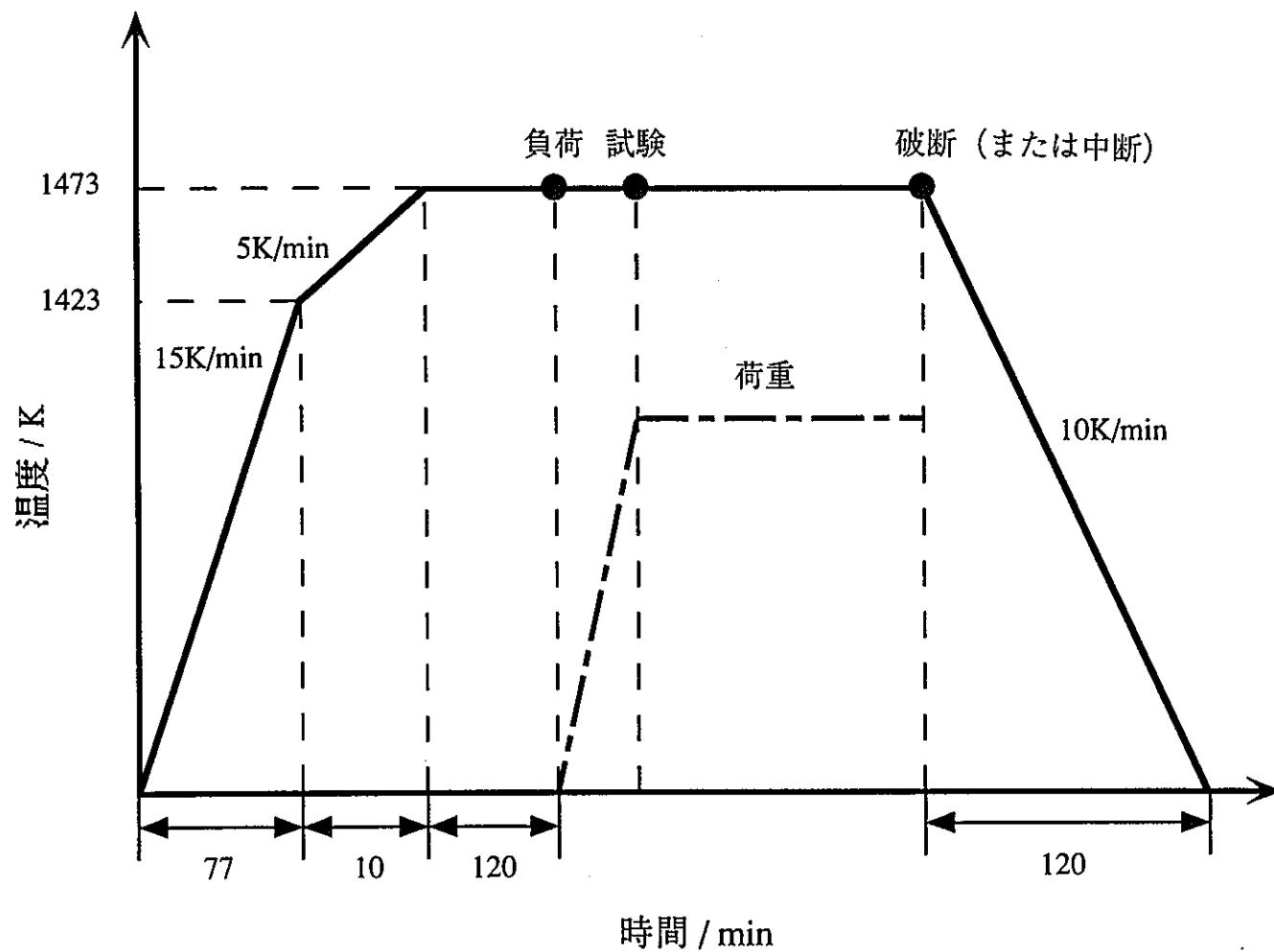
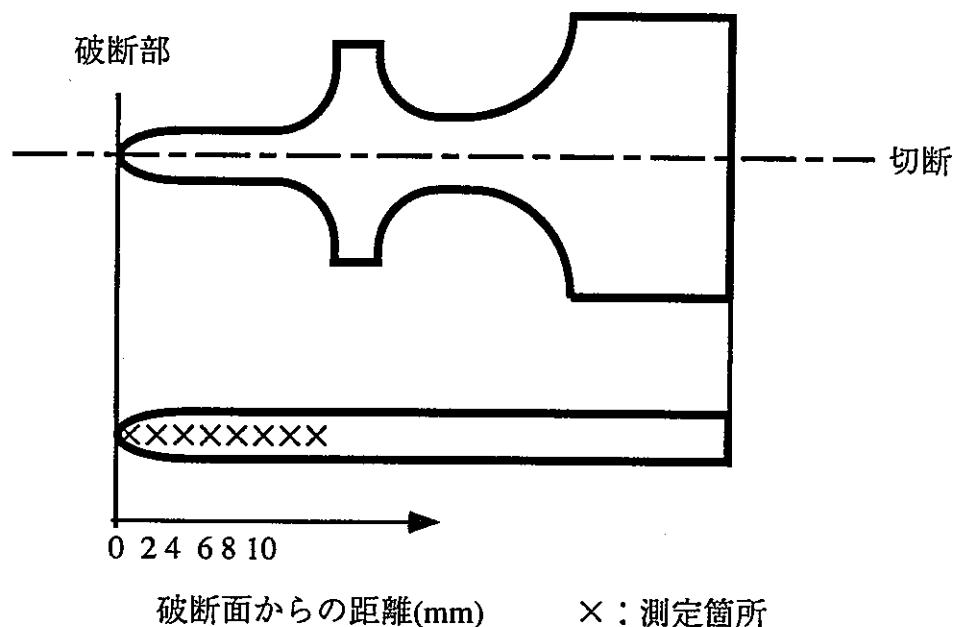


Fig.2-2 クリープ試験の温度制御パターン

破断試験片



未破断試験片

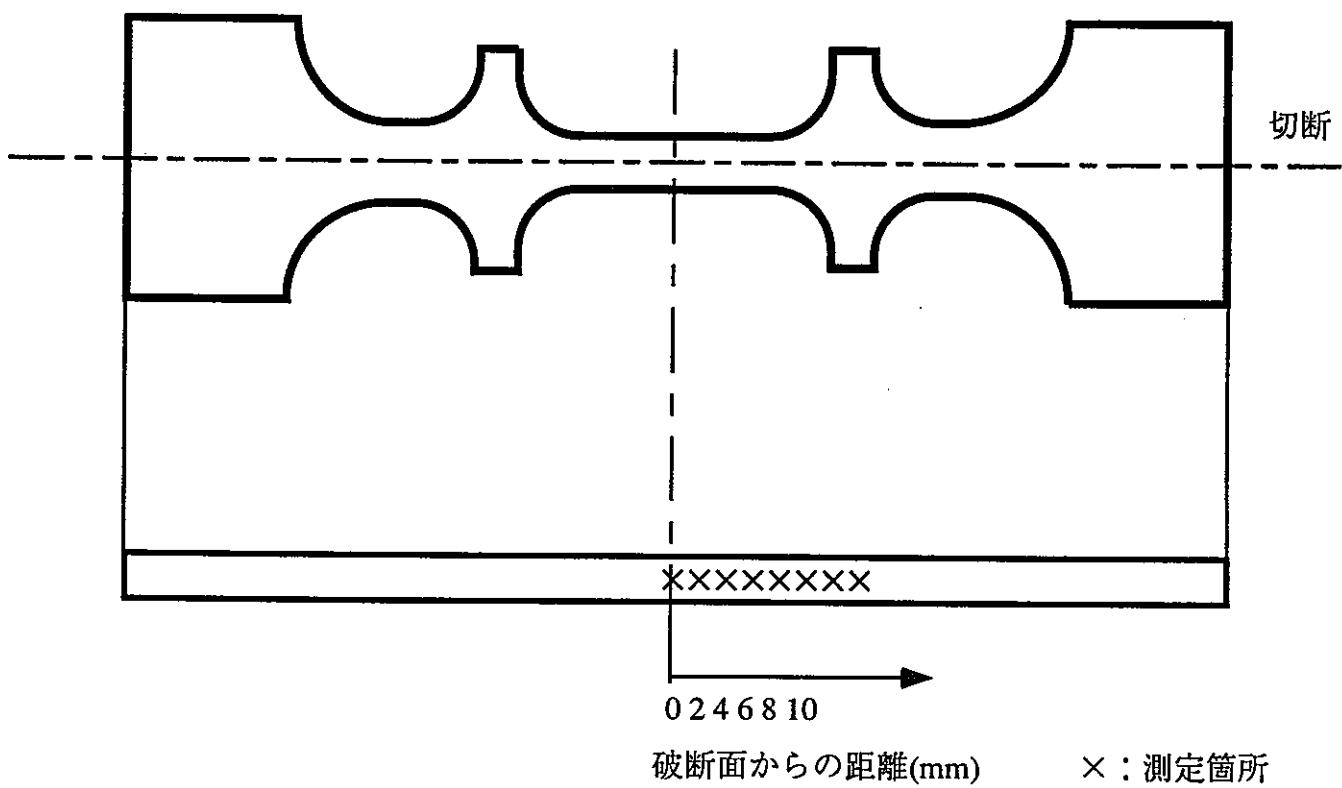


Fig.2-3 クリープ試験片の横断面硬さ測定

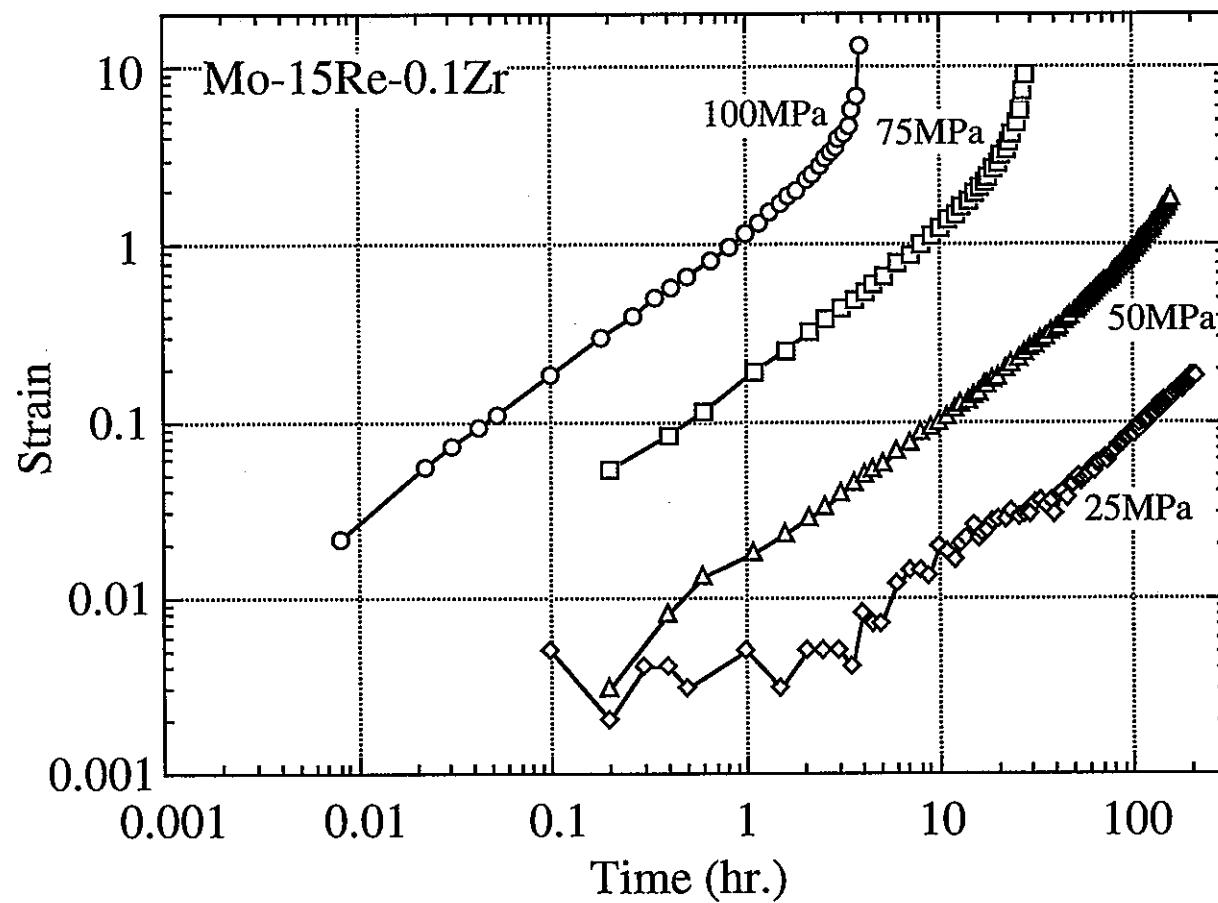


Fig.2-4(a) Mo-15Re-0.1Zr合金のひずみ一時間曲線

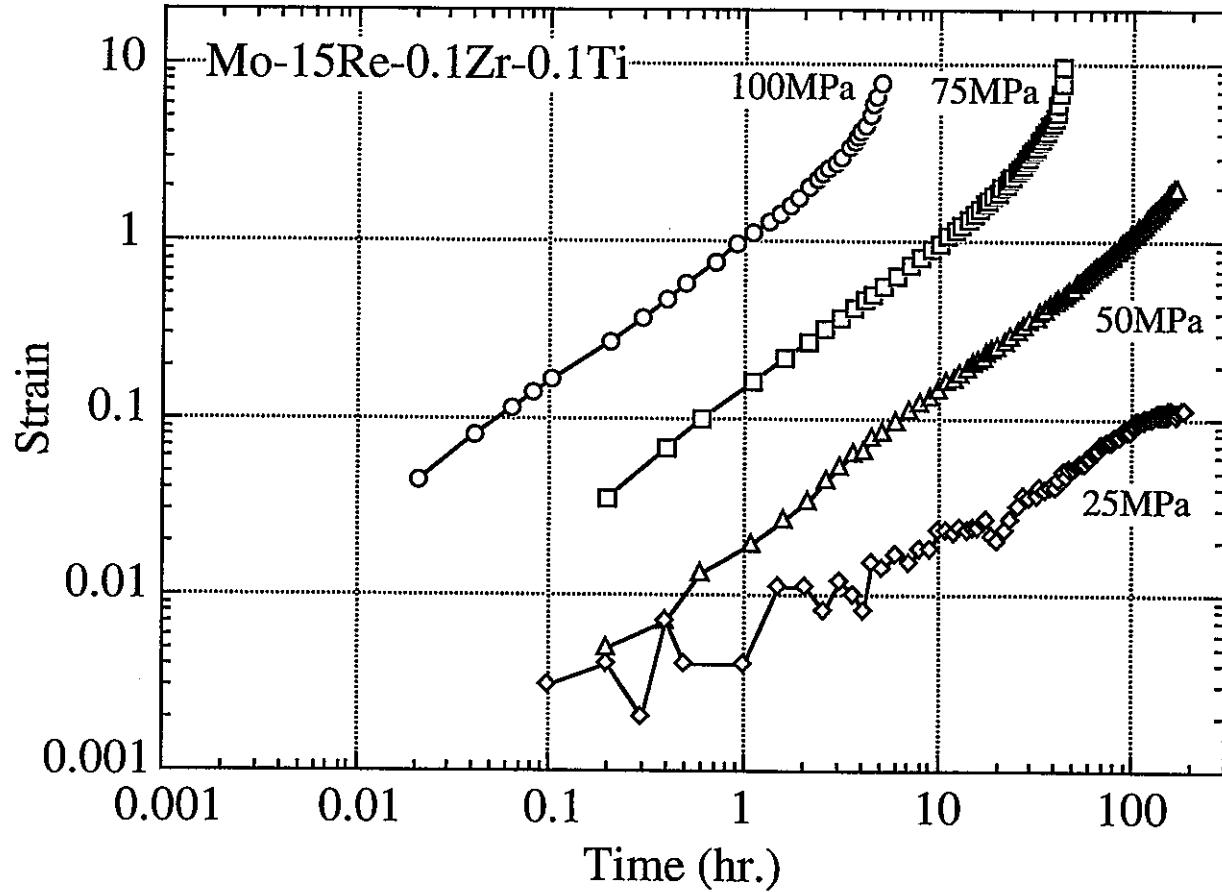


Fig.2-4(b) Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金のひずみ一時間曲線

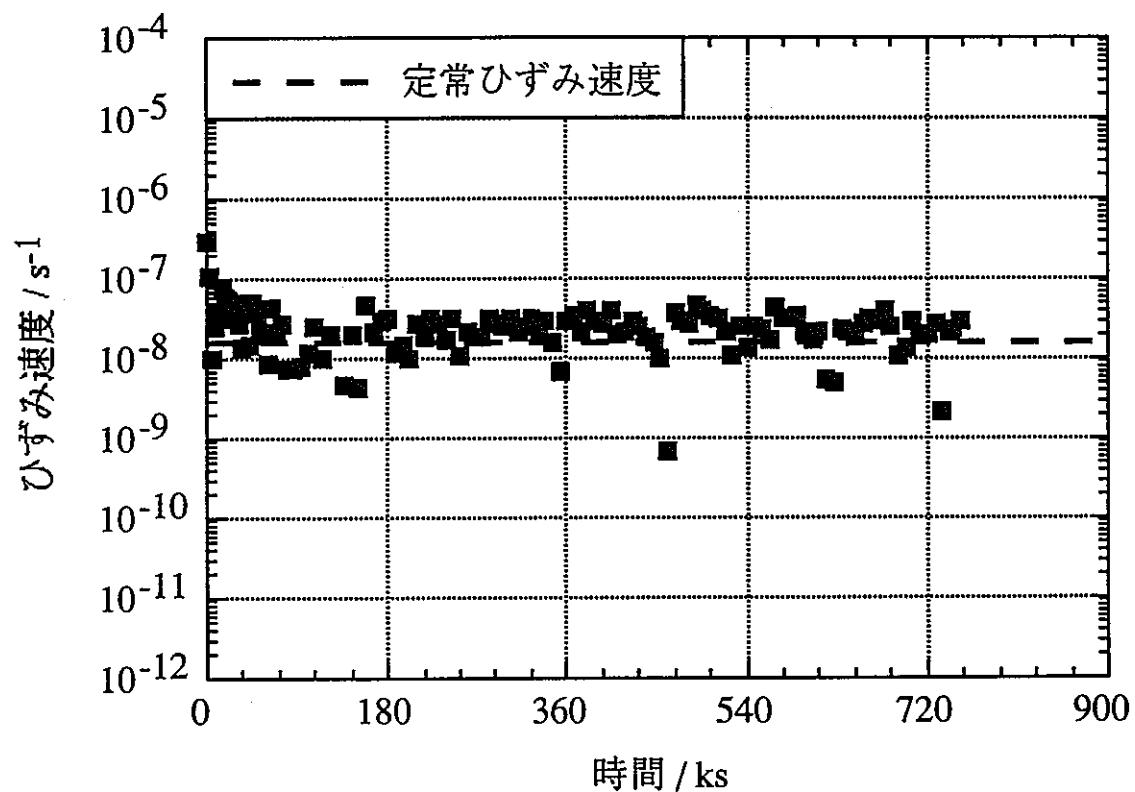


Fig.2-5 Mo-15Re-0.1Zr合金(25MPa)の
ひずみ速度一時間曲線

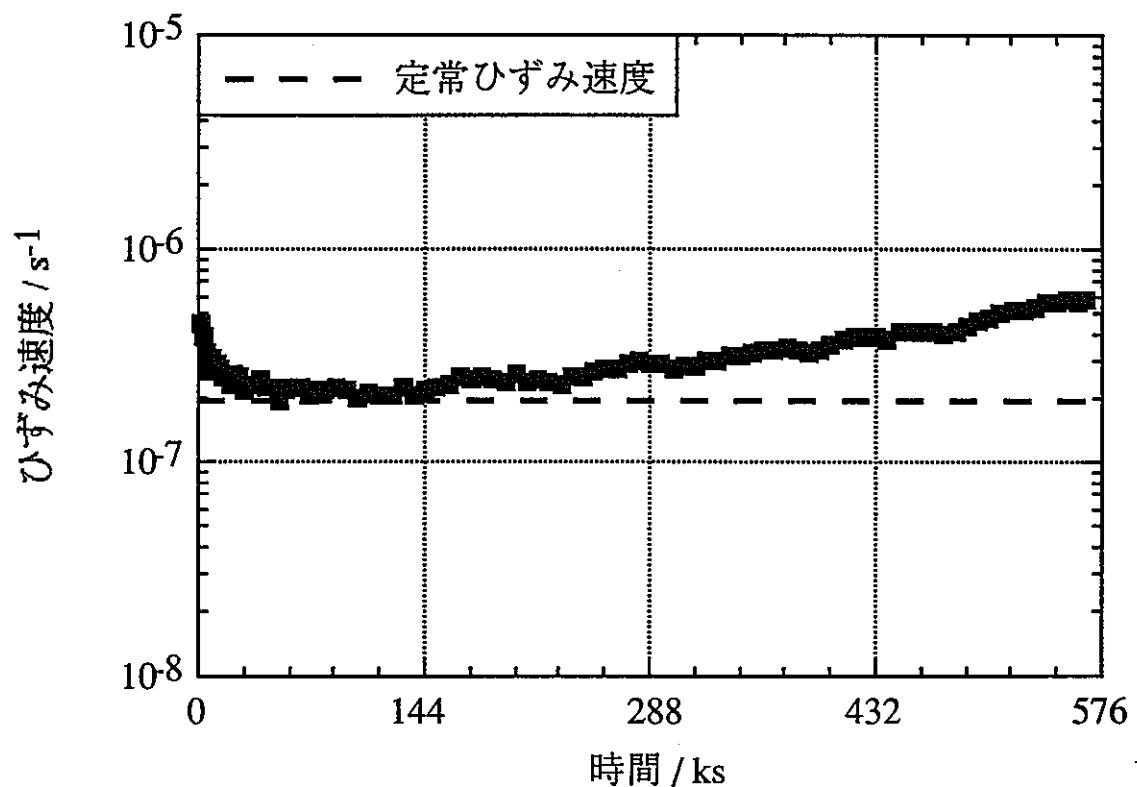


Fig.2-6 Mo-15Re-0.1Zr合金(50MPa)の
ひずみ速度－時間曲線

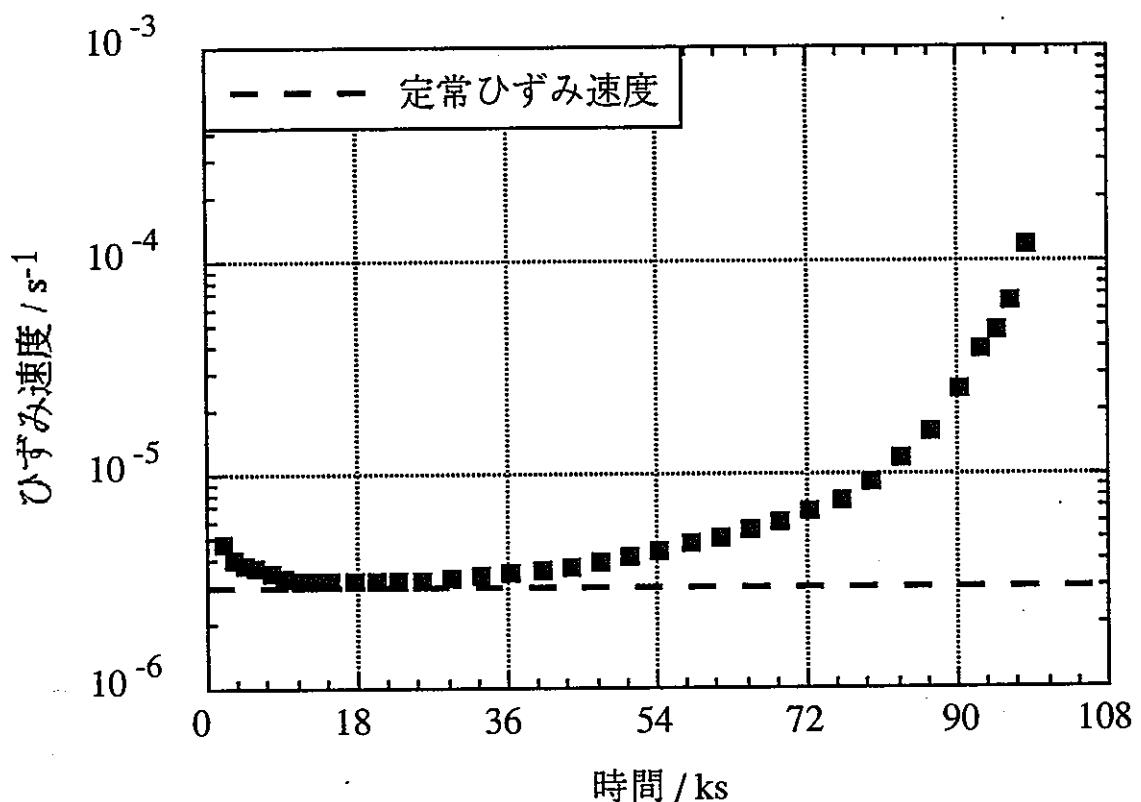


Fig.2-7 Mo-15Re-0.1Zr合金(75MPa)のひずみ速度-時間曲線

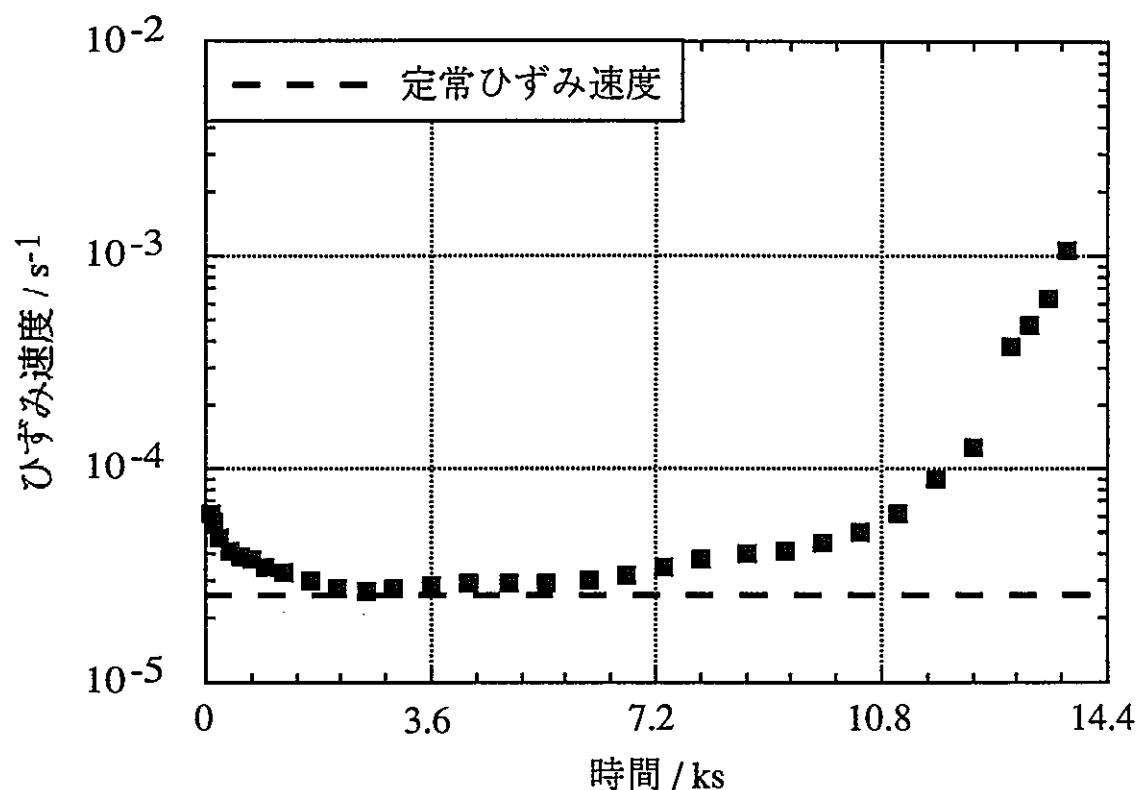


Fig.2-8 Mo-15Re-0.1Zr合金(100MPa)のひずみ速度－時間曲線

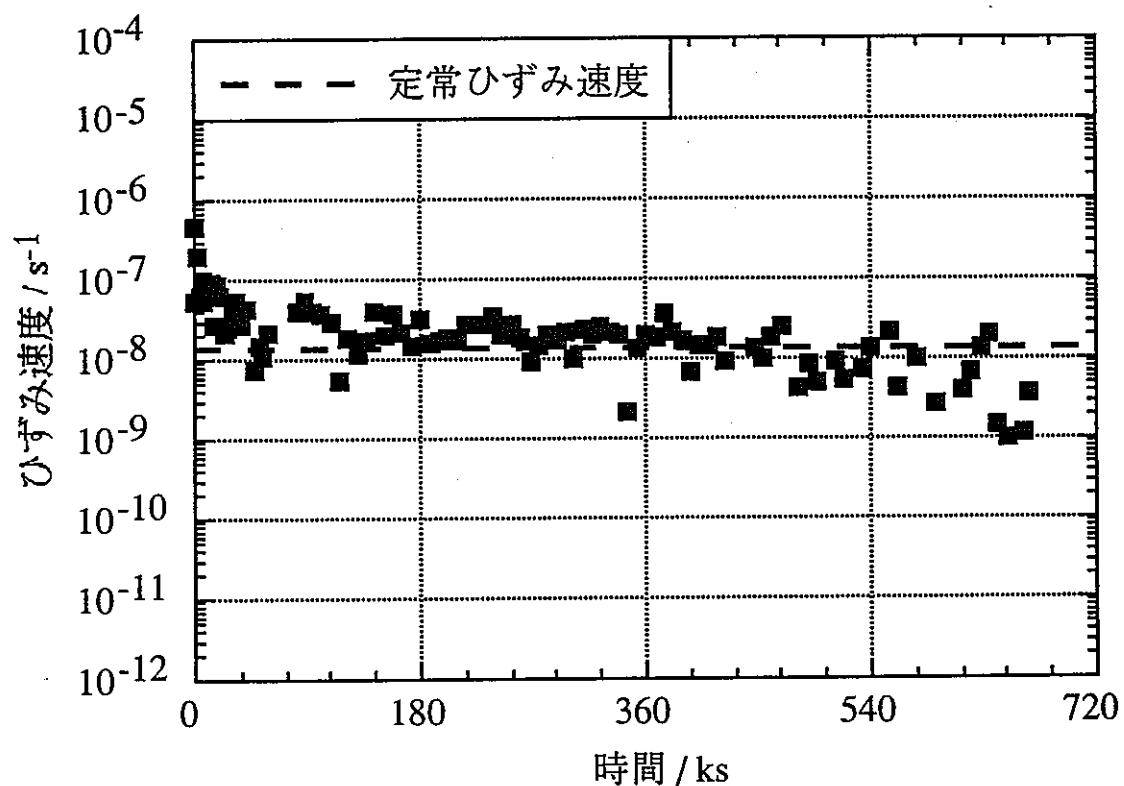


Fig.2-9 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(25MPa)の
ひずみ速度－時間曲線

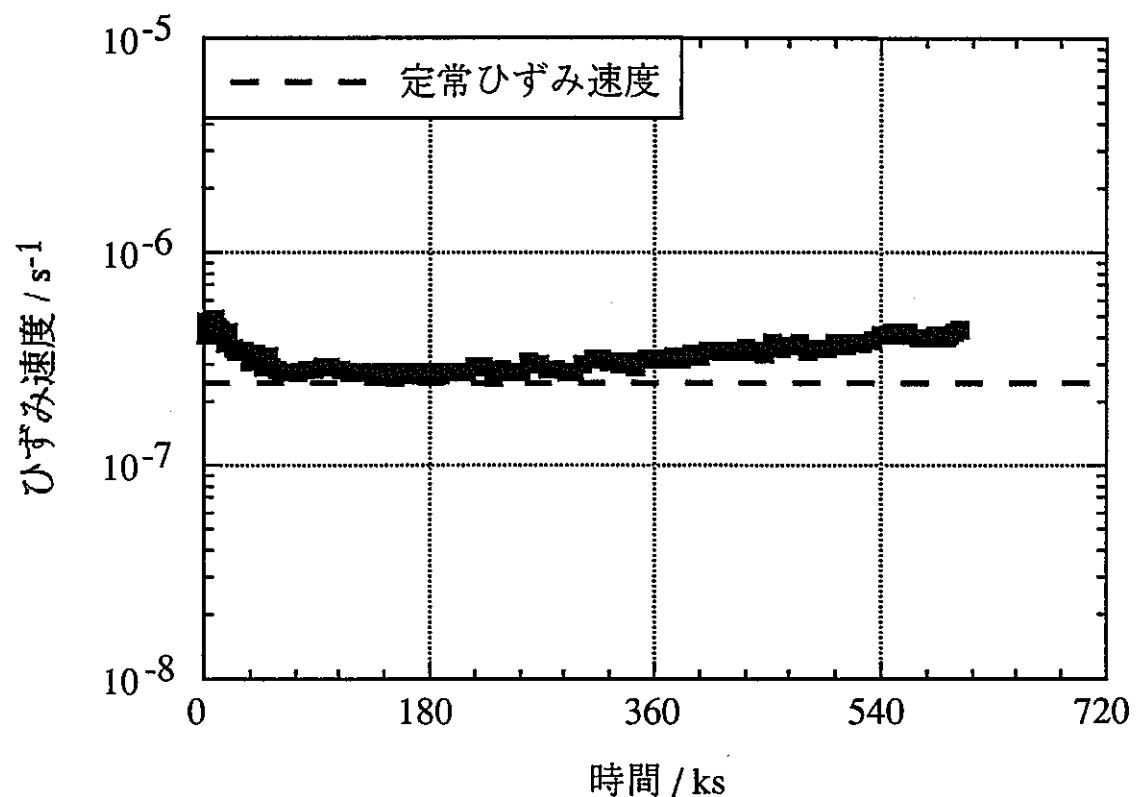


Fig.2-10 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(50MPa)の
ひずみ速度-時間曲線

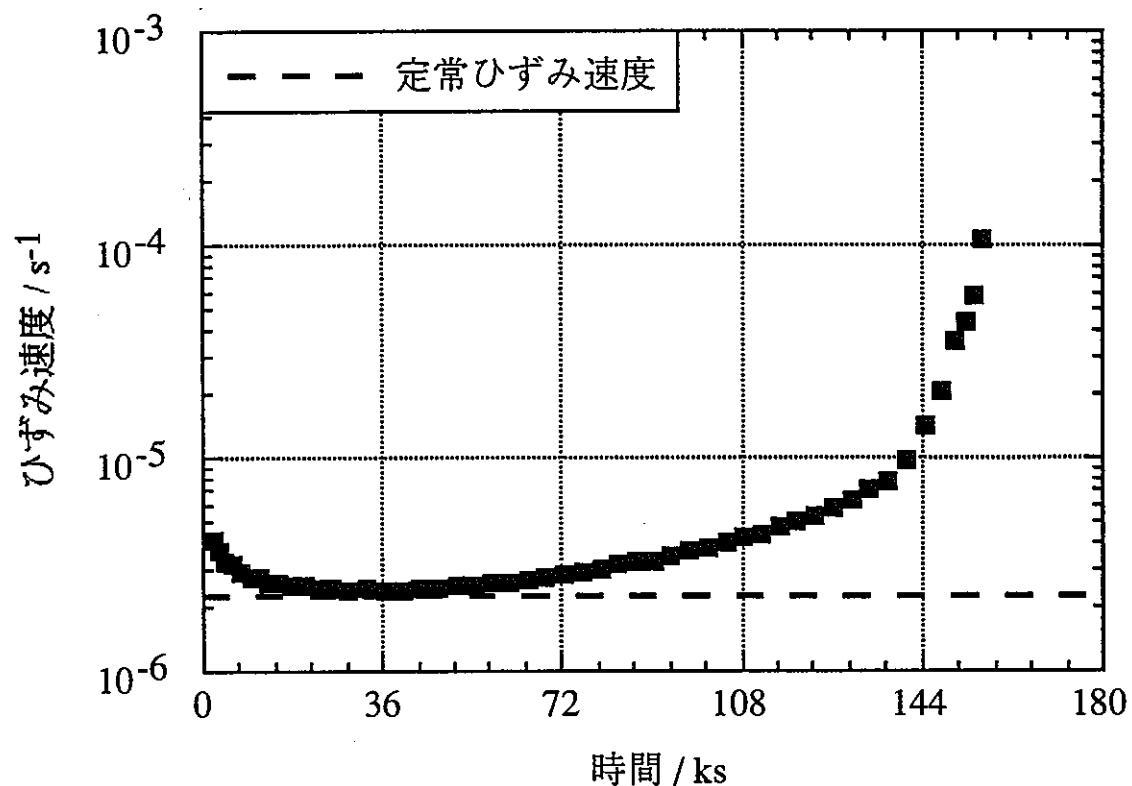


Fig.2-11 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(75MPa)のひずみ速度-時間曲線

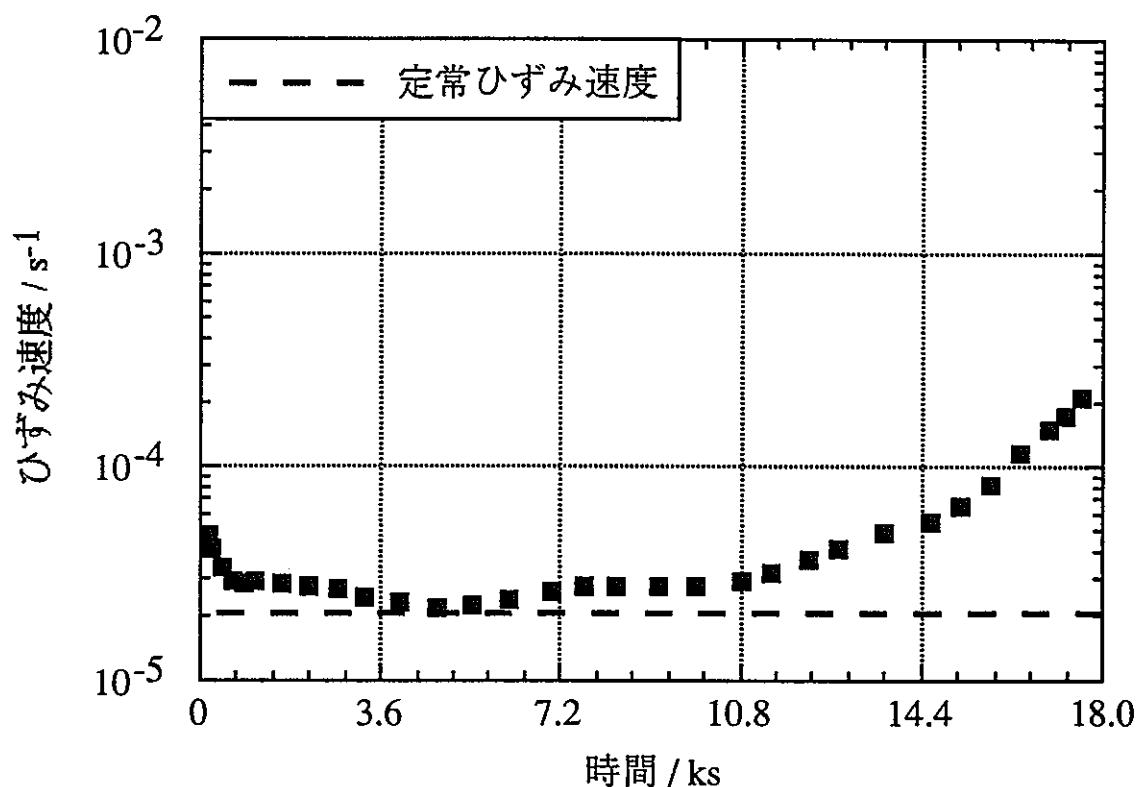


Fig.2-12 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金(100MPa)のひずみ速度-時間曲線

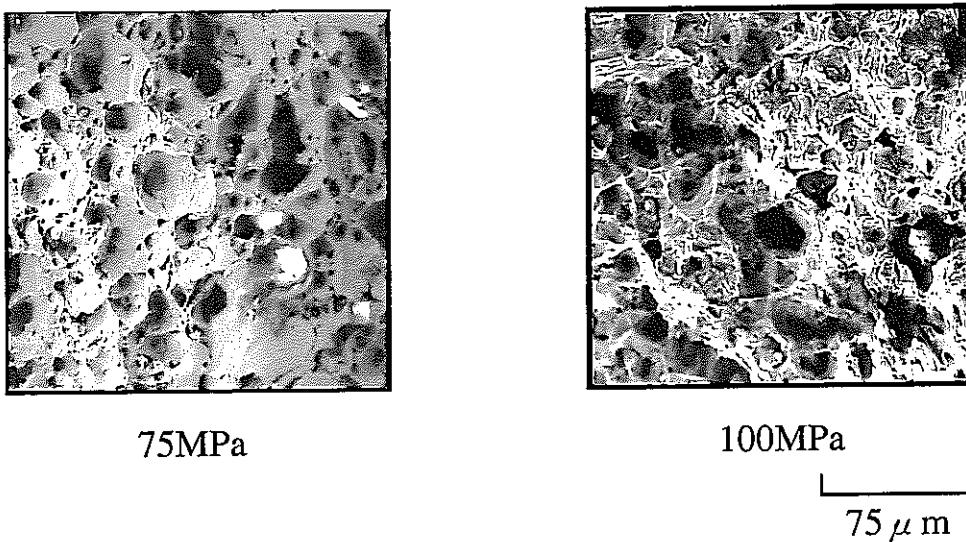


Fig.2-13 Mo-15Re-0.1Zr合金の破断部組織

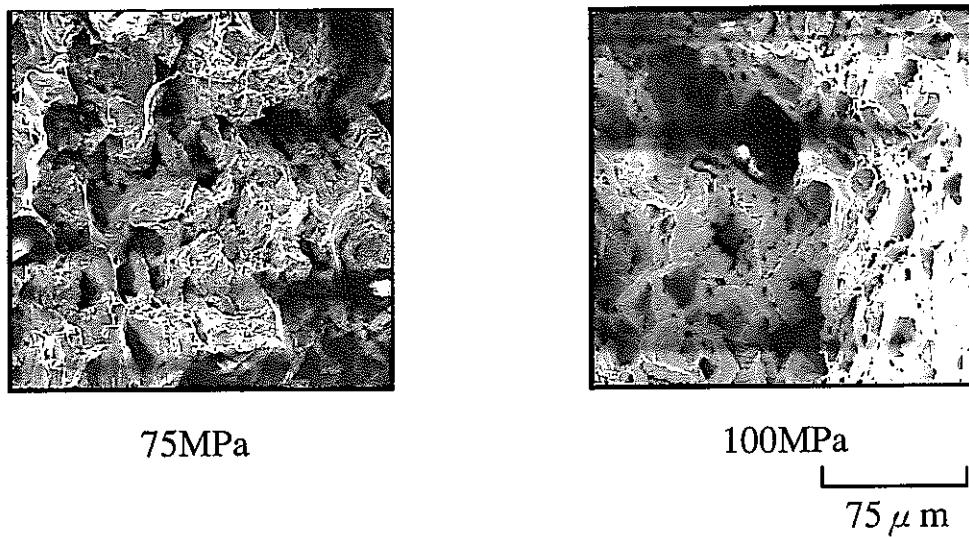


Fig.2-14 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の破断部組織

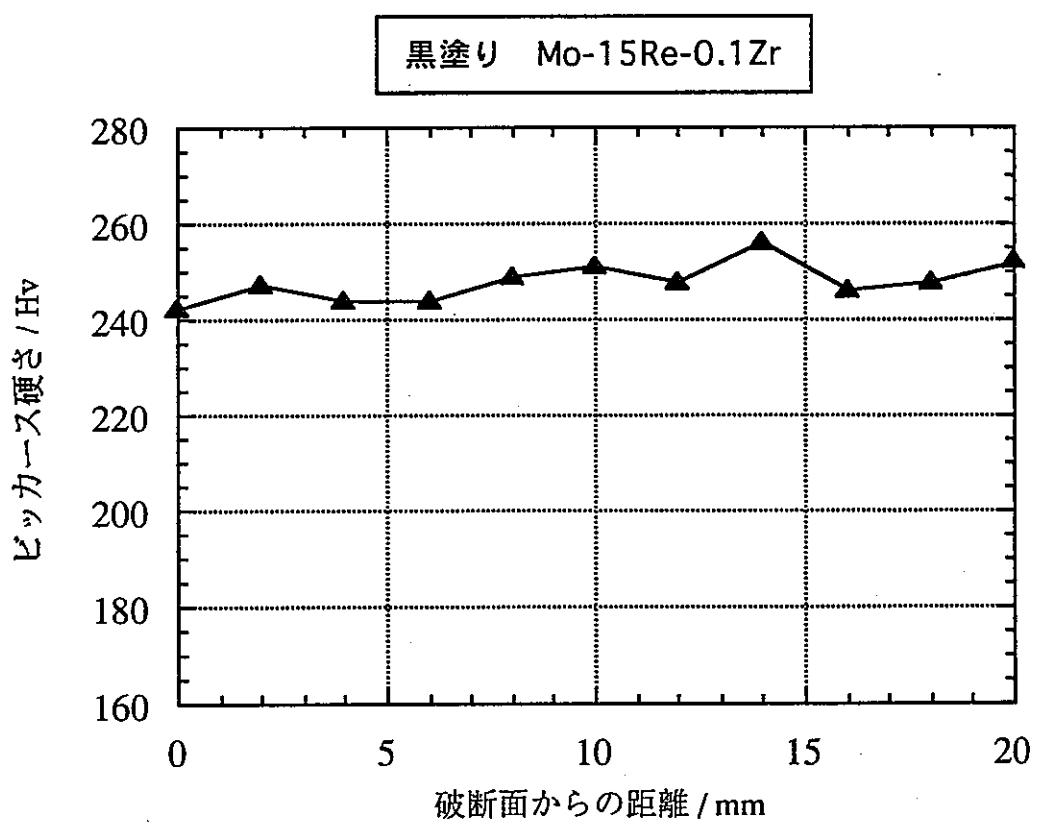


Fig.2-15 破断面からの距離に対する
クリープ試験片の硬さ分布(25MPa)

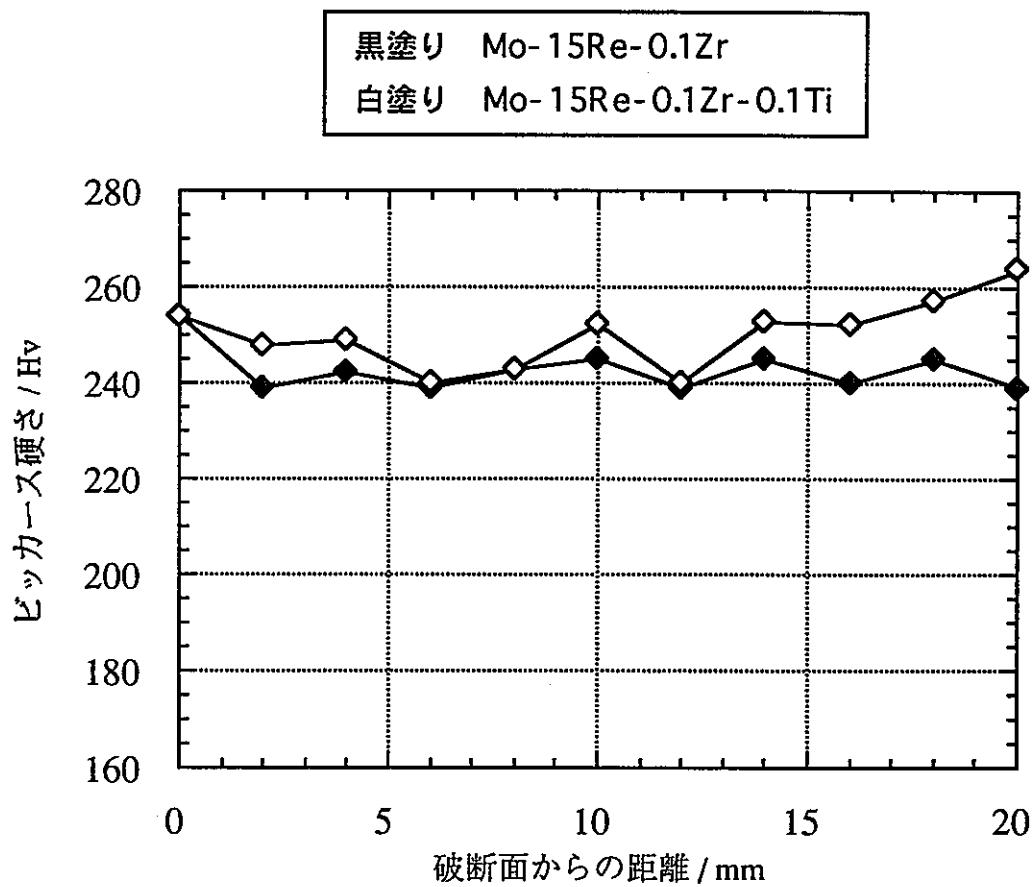


Fig.2-16 破断面からの距離に対する
クリープ試験片の硬さ分布(50MPa)

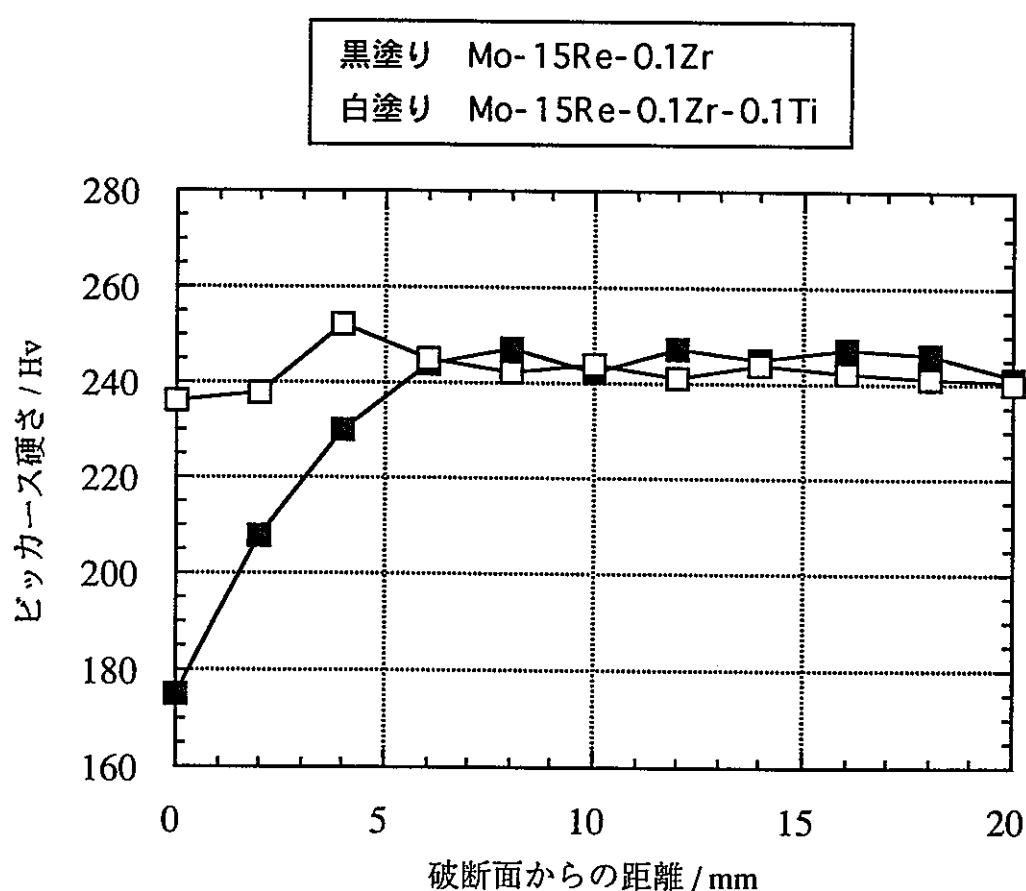


Fig.2-17 破断面からの距離に対する
クリープ試験片の硬さ分布(75MPa)

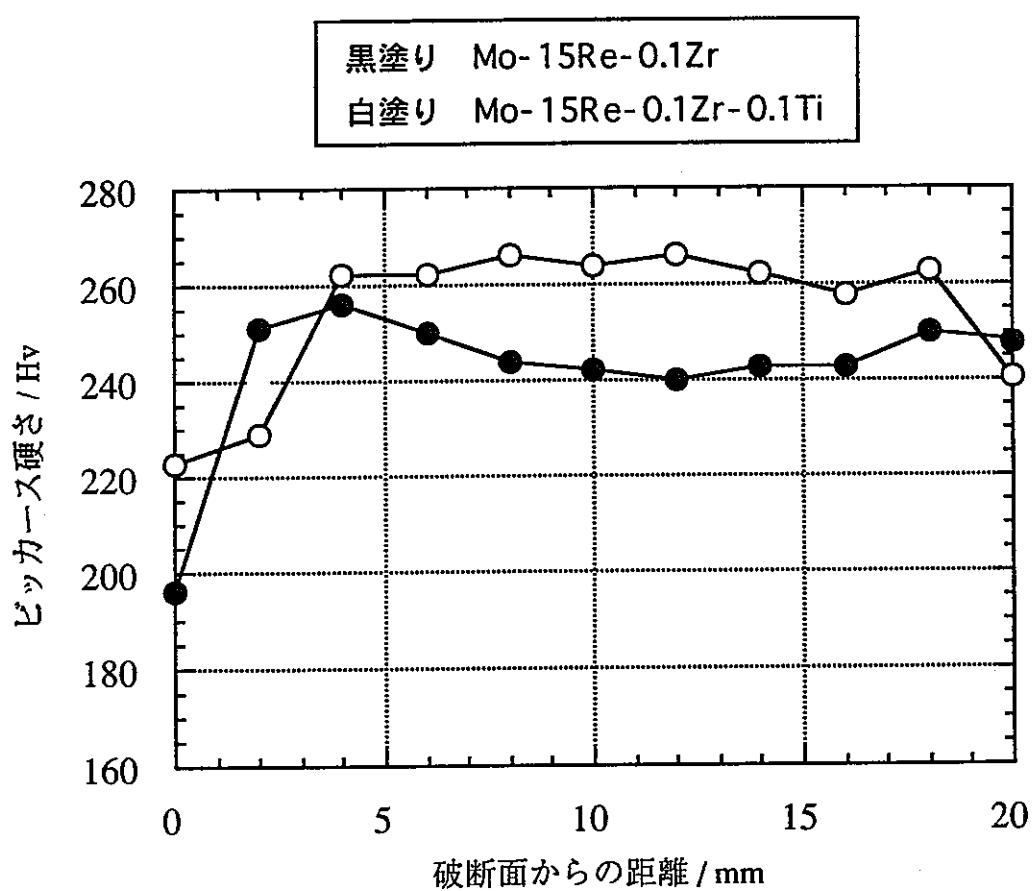


Fig.2-18 破断面からの距離に対する
クリープ試験片の硬さ分布(100MPa)

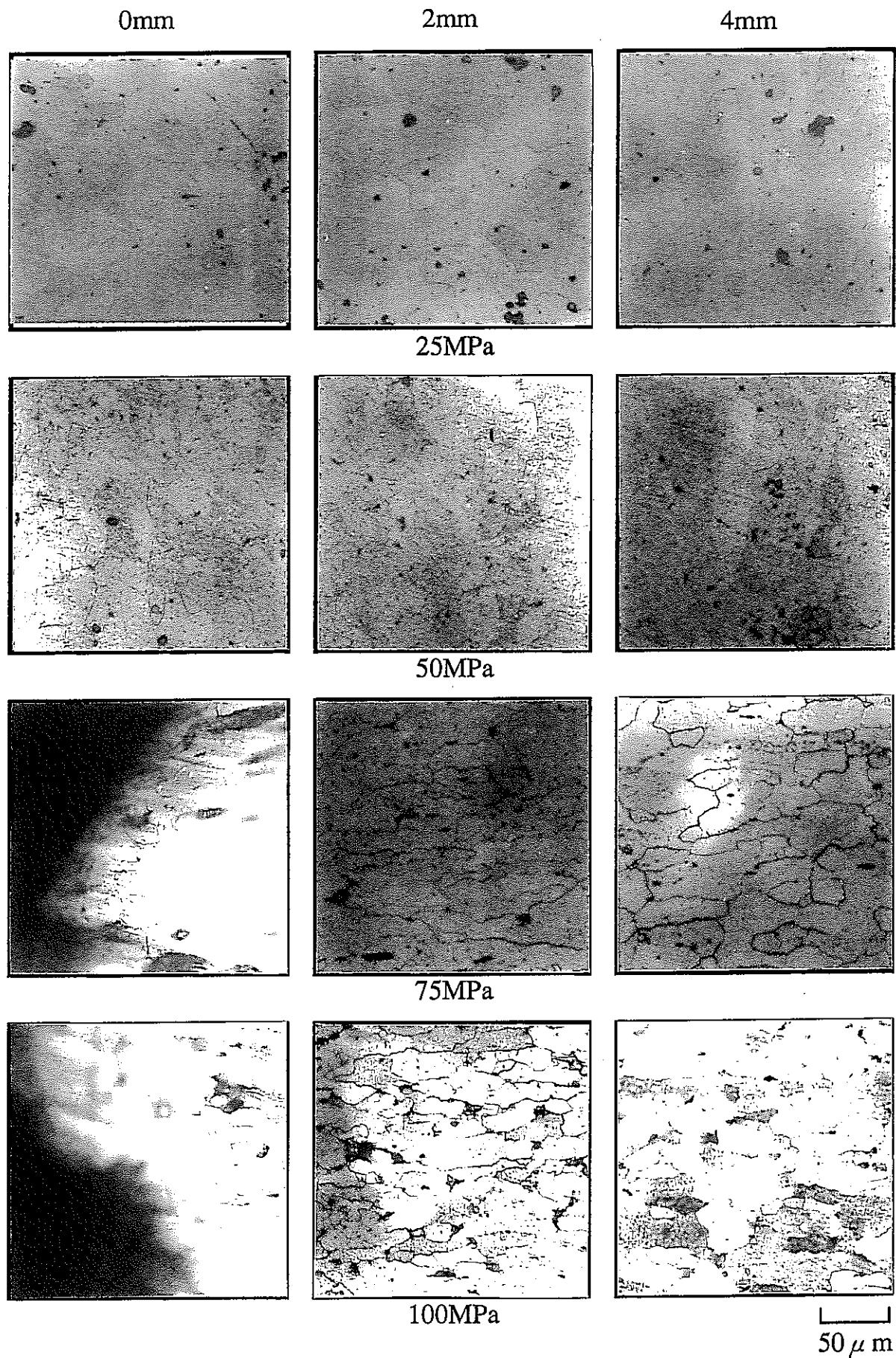


Fig.2-19 破断面からの距離および負荷応力の異なる
Mo-15Re-0.1Zr合金の横断面組織

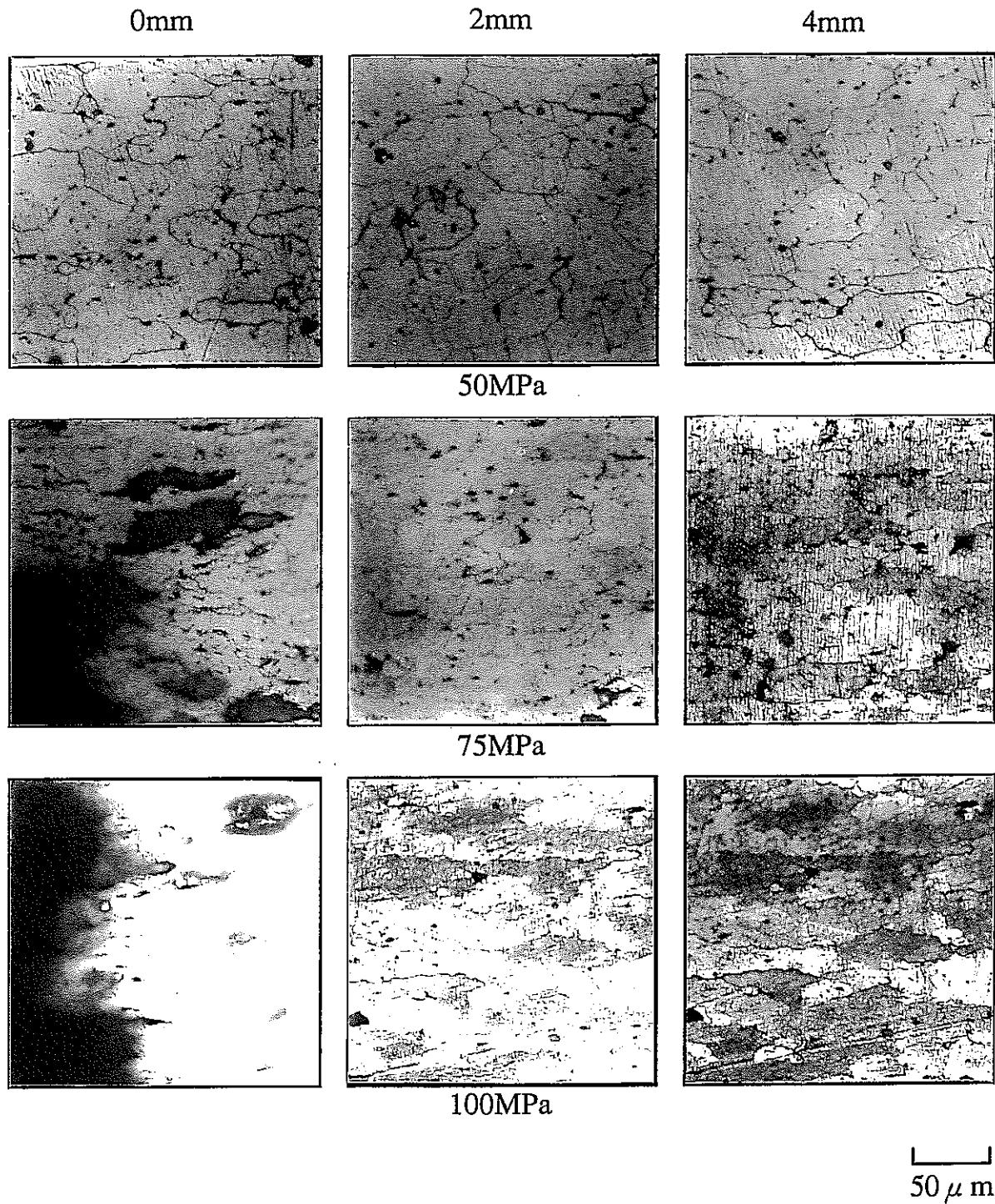


Fig.2-20 破断面からの距離および負荷応力の異なる
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の横断面組織

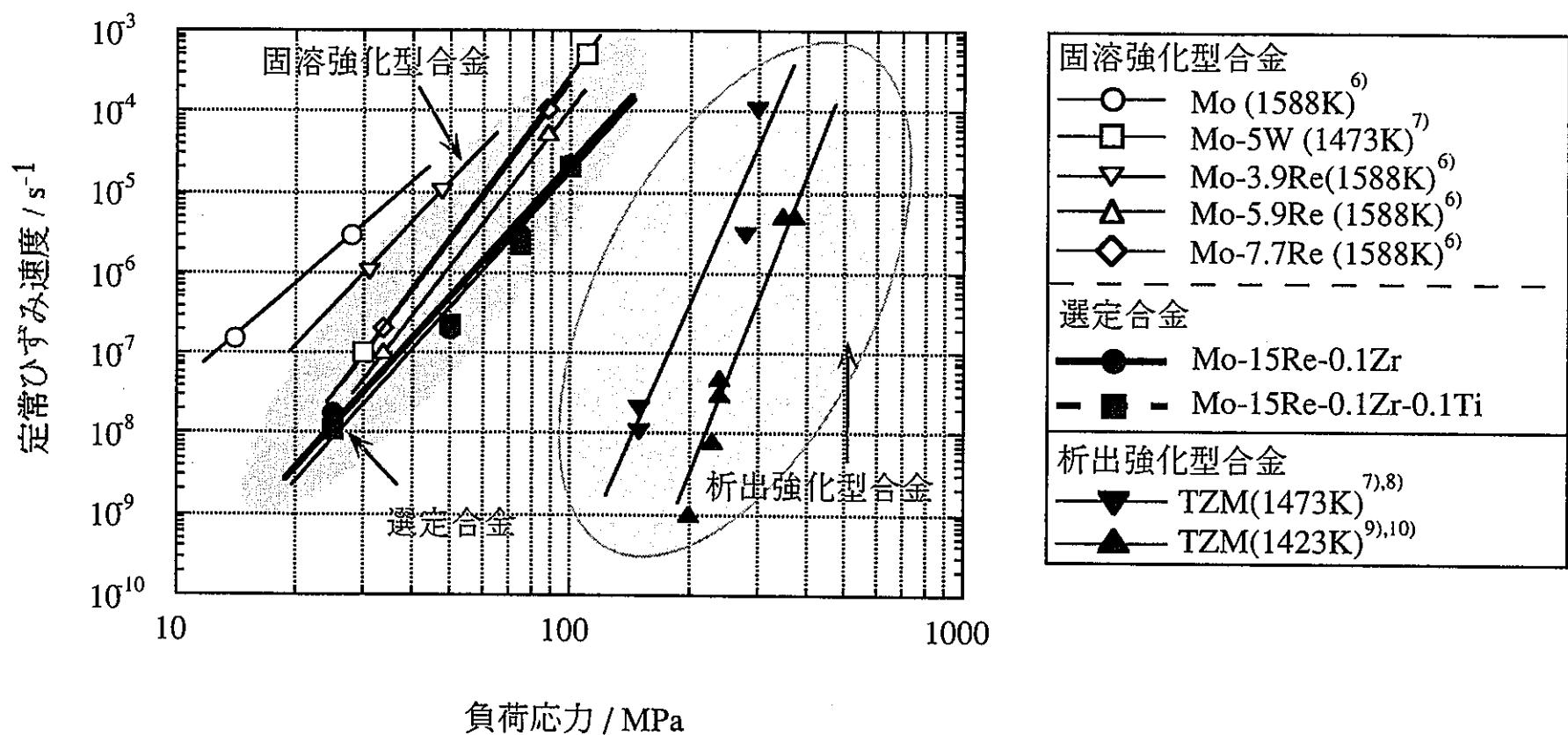


Fig.2-21 定常ひずみ速度と負荷応力の関係

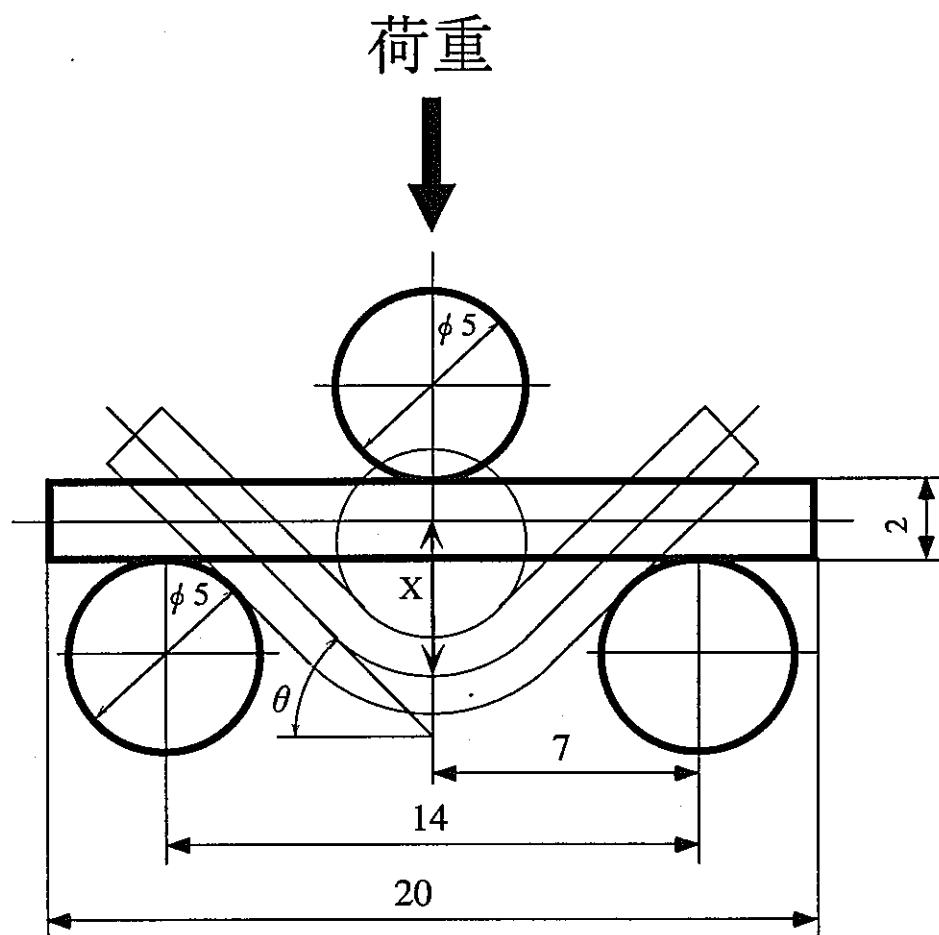


Fig.3-1 3点曲げ試験治具

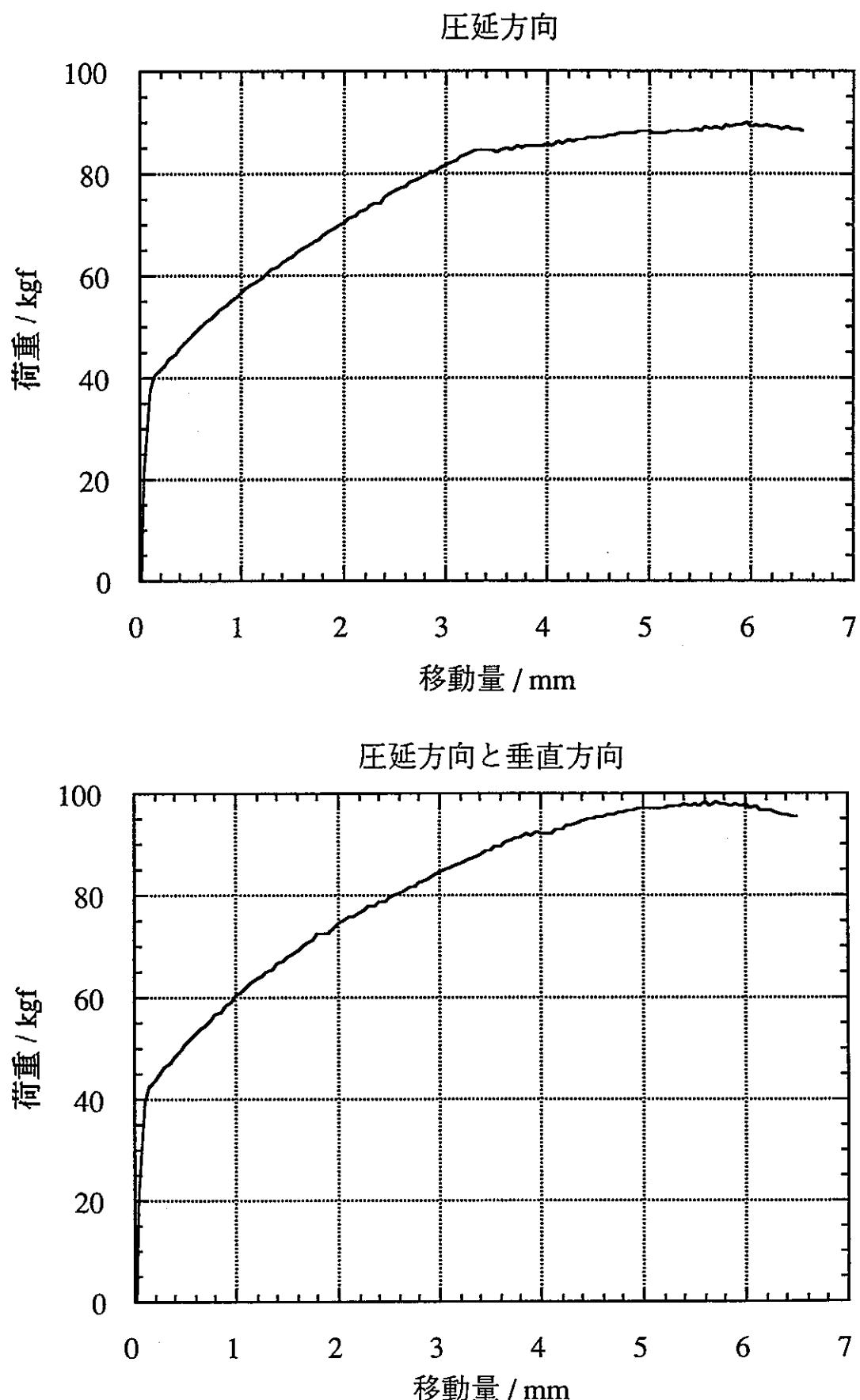


Fig.3-2 Mo-15Re-0.1Zr合金の荷重-圧子移動量曲線

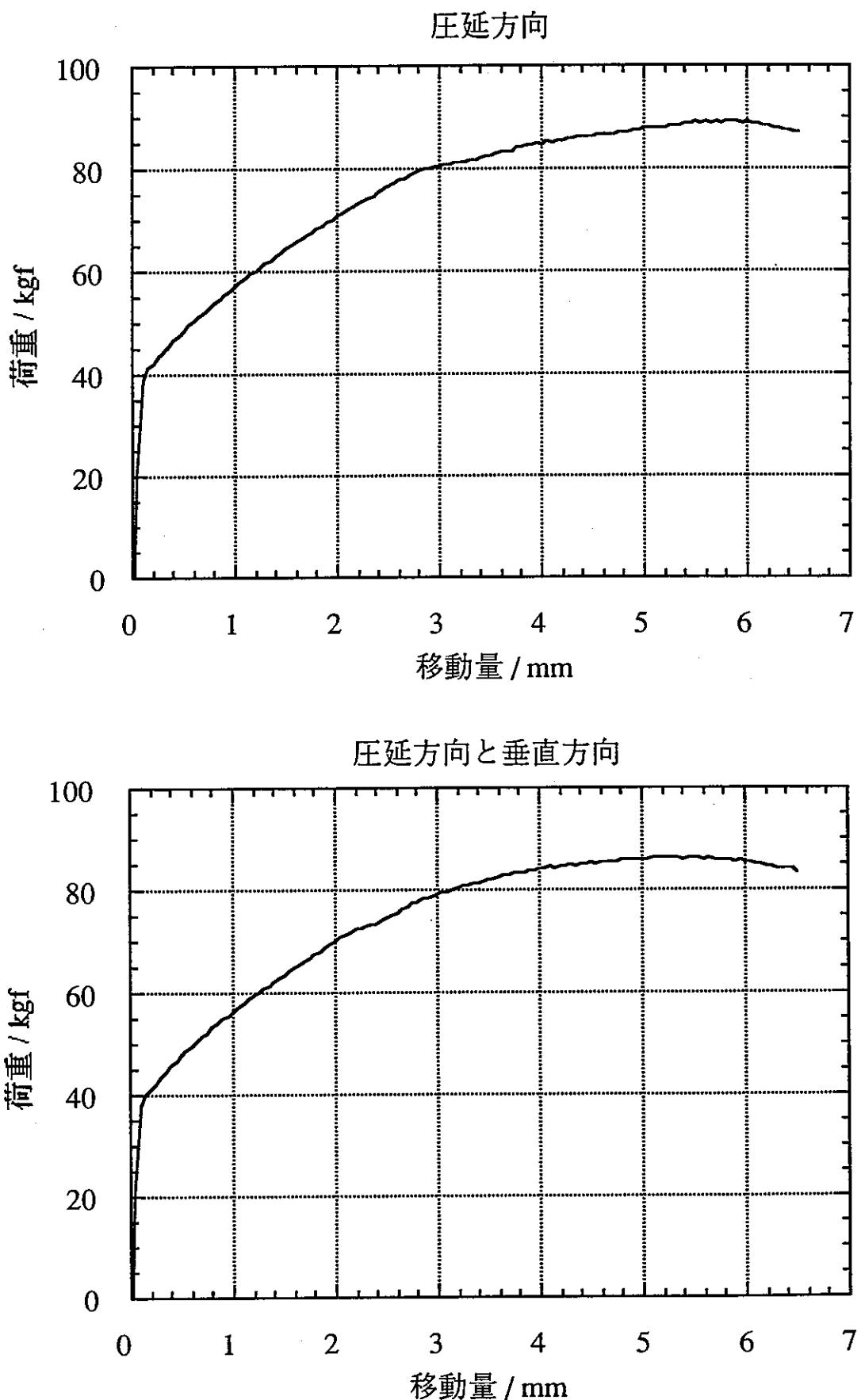


Fig.3-3 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の荷重－圧子移動量曲線

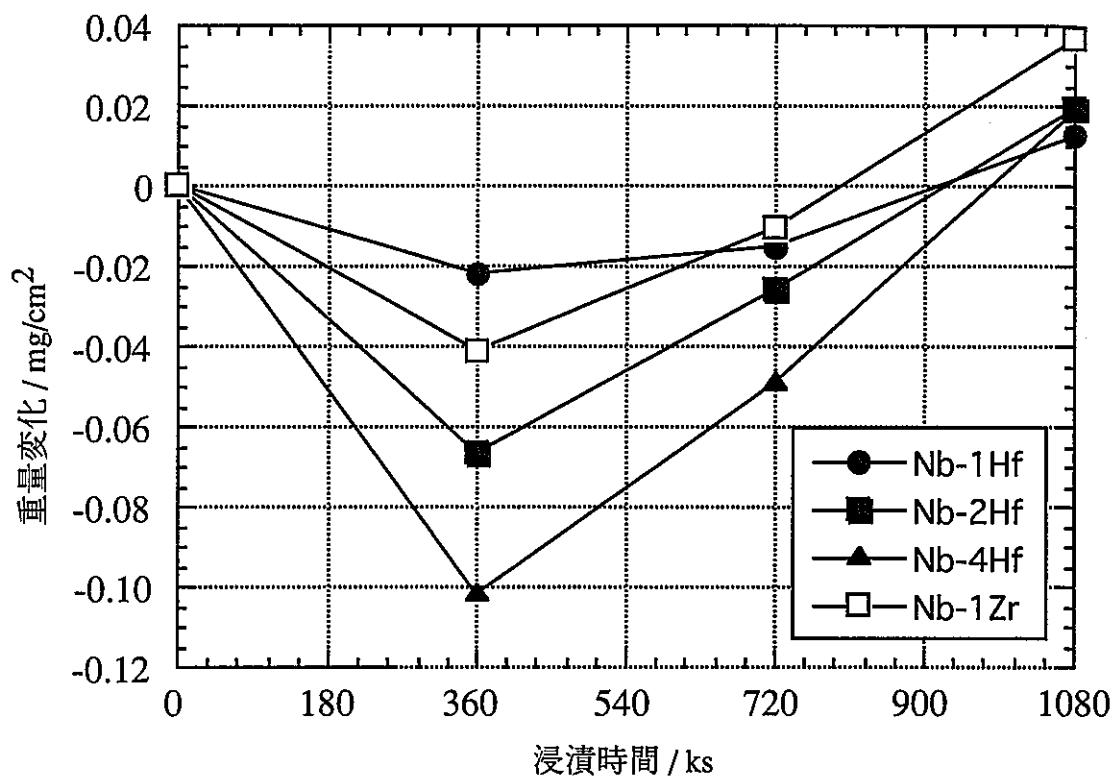


Fig.4-1 液体Li浸漬に伴うNb基選定合金の重量変化

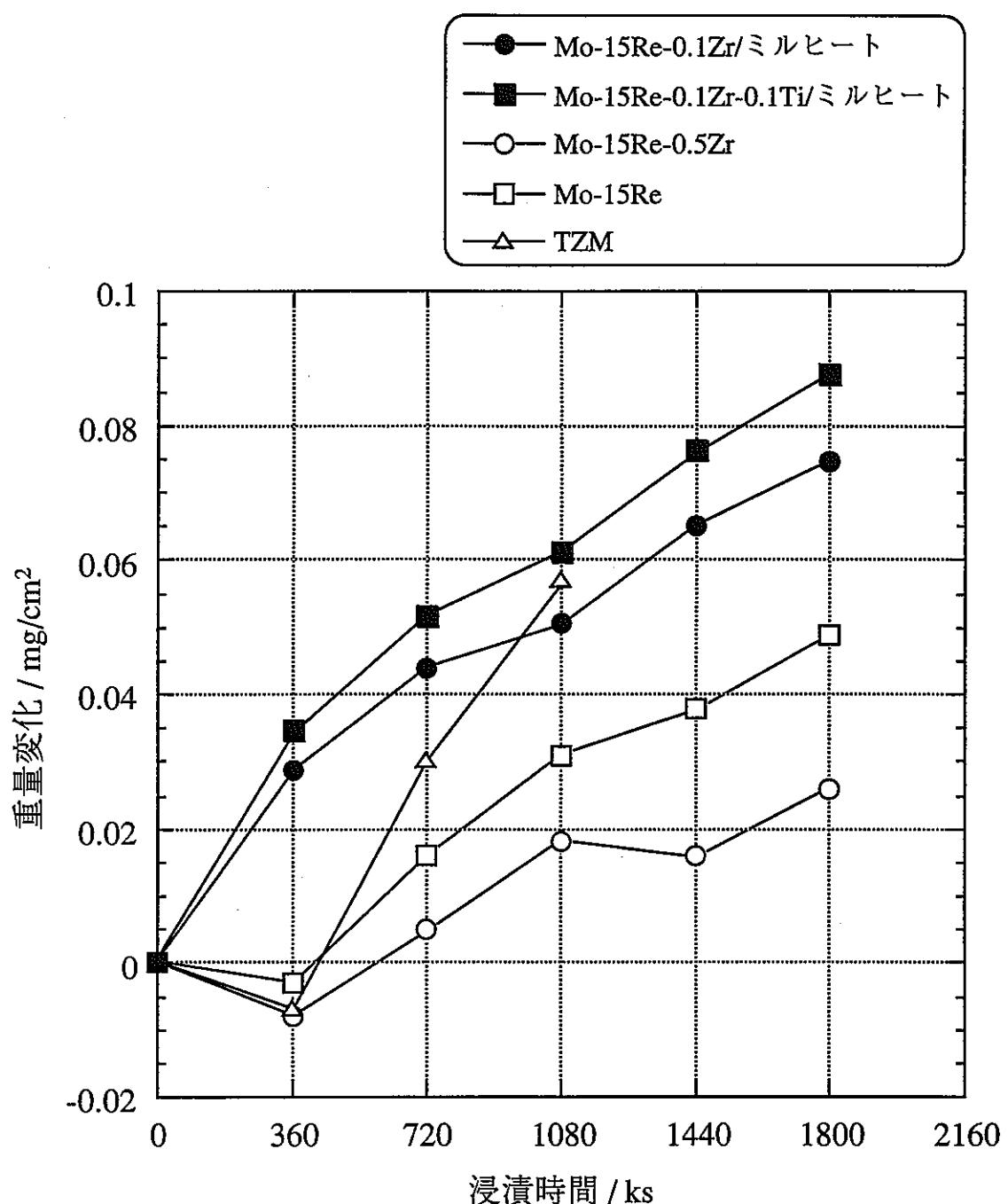


Fig.4-2 液体Li浸漬に伴うMo基選定合金の重量変化

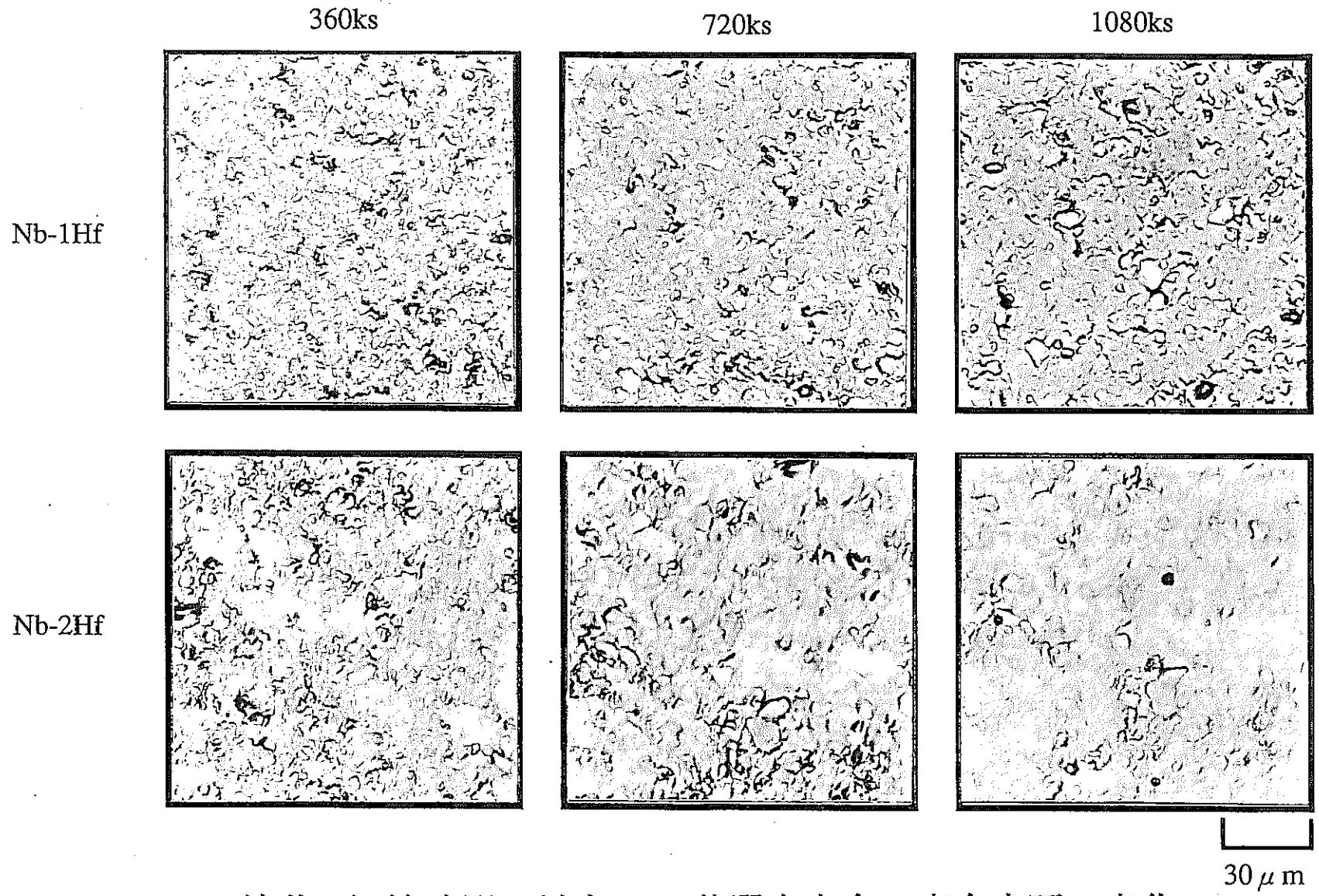


Fig. 4-3 液体Li浸漬時間に対するNb基選定合金の腐食表面の変化

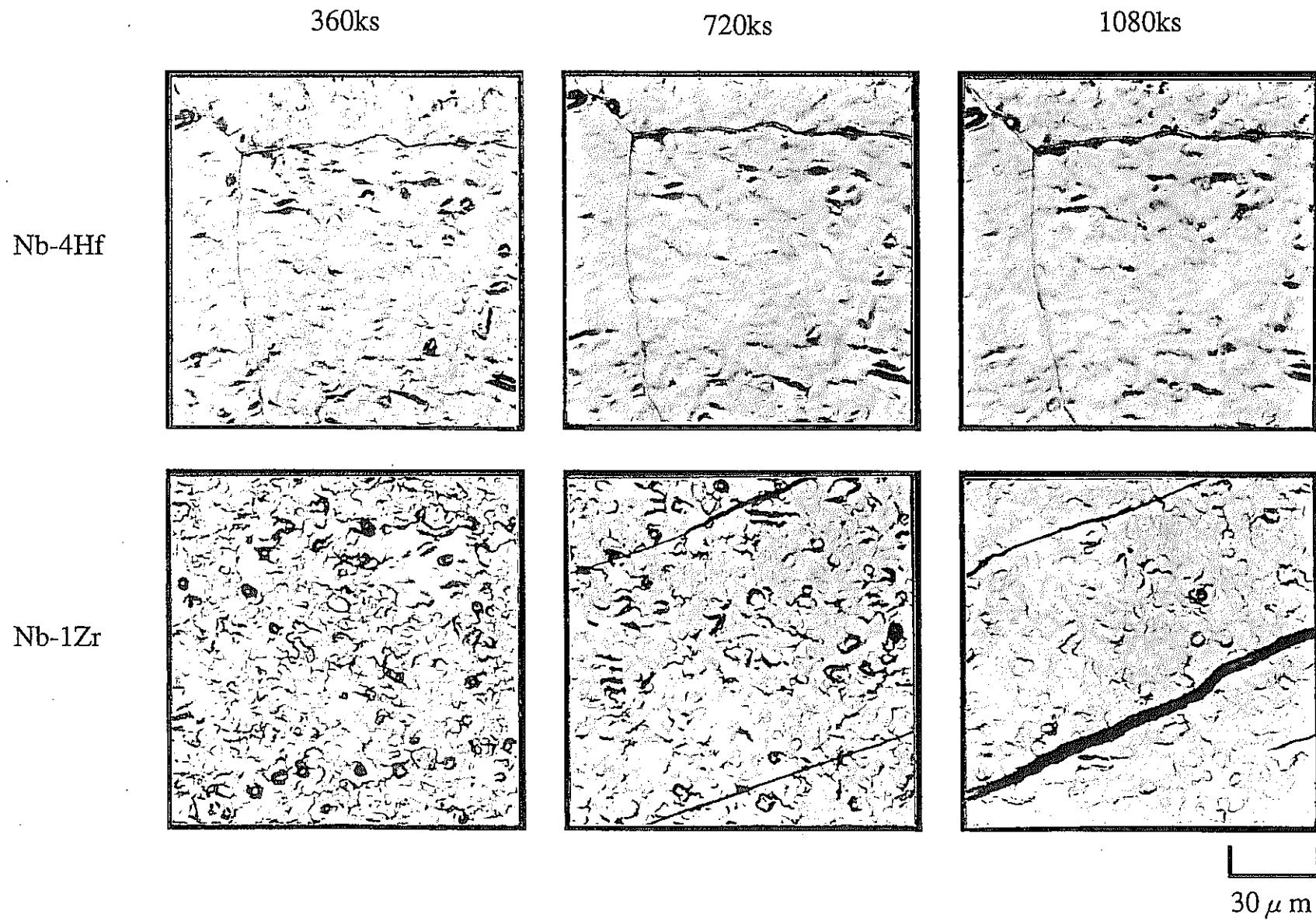


Fig. 4-4 液体Li浸漬時間に対するNb基選定合金の腐食表面の変化

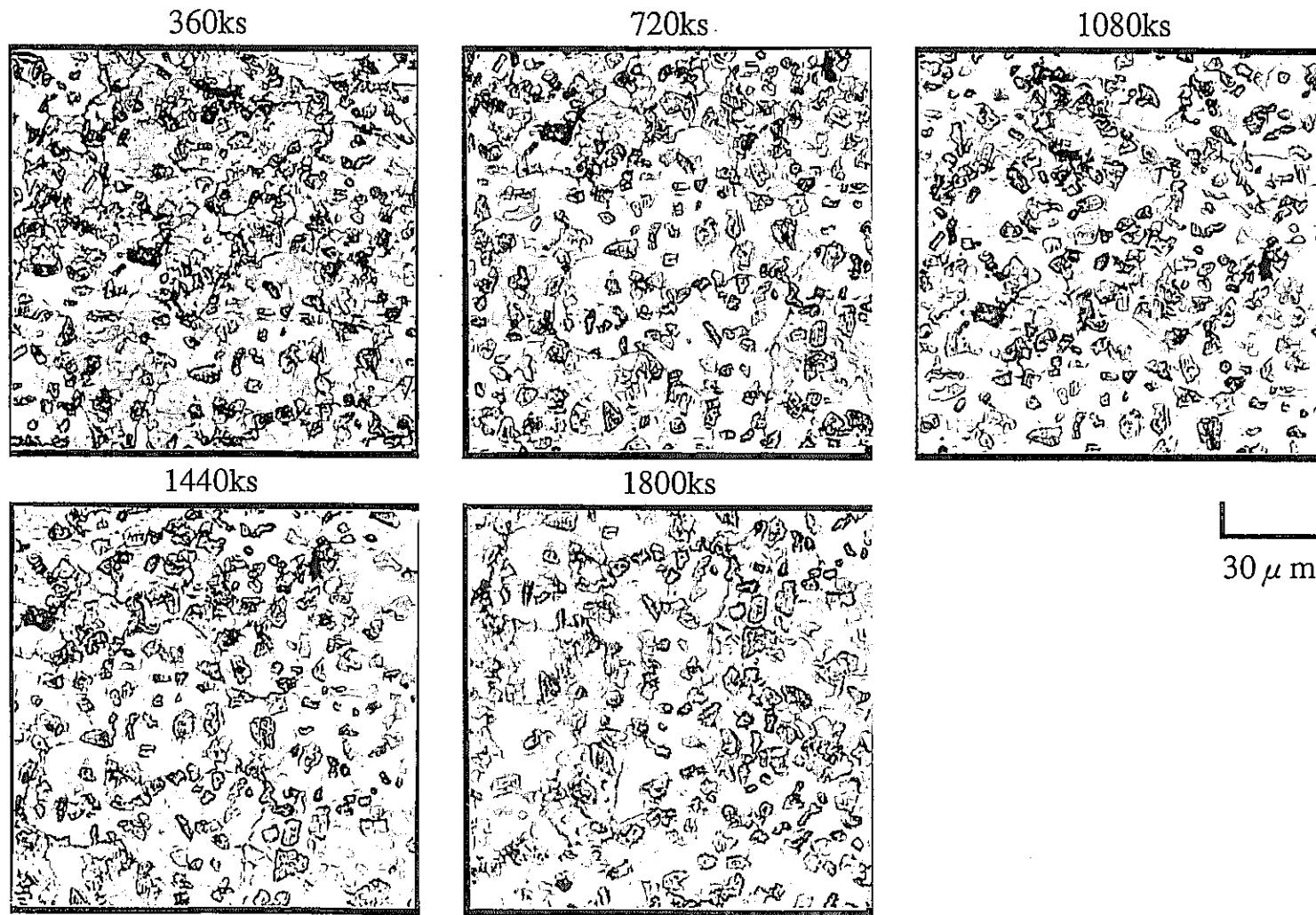


Fig. 4-5 液体Li浸漬時間に対するMo-15Re-0.1Zr合金の腐食表面の変化

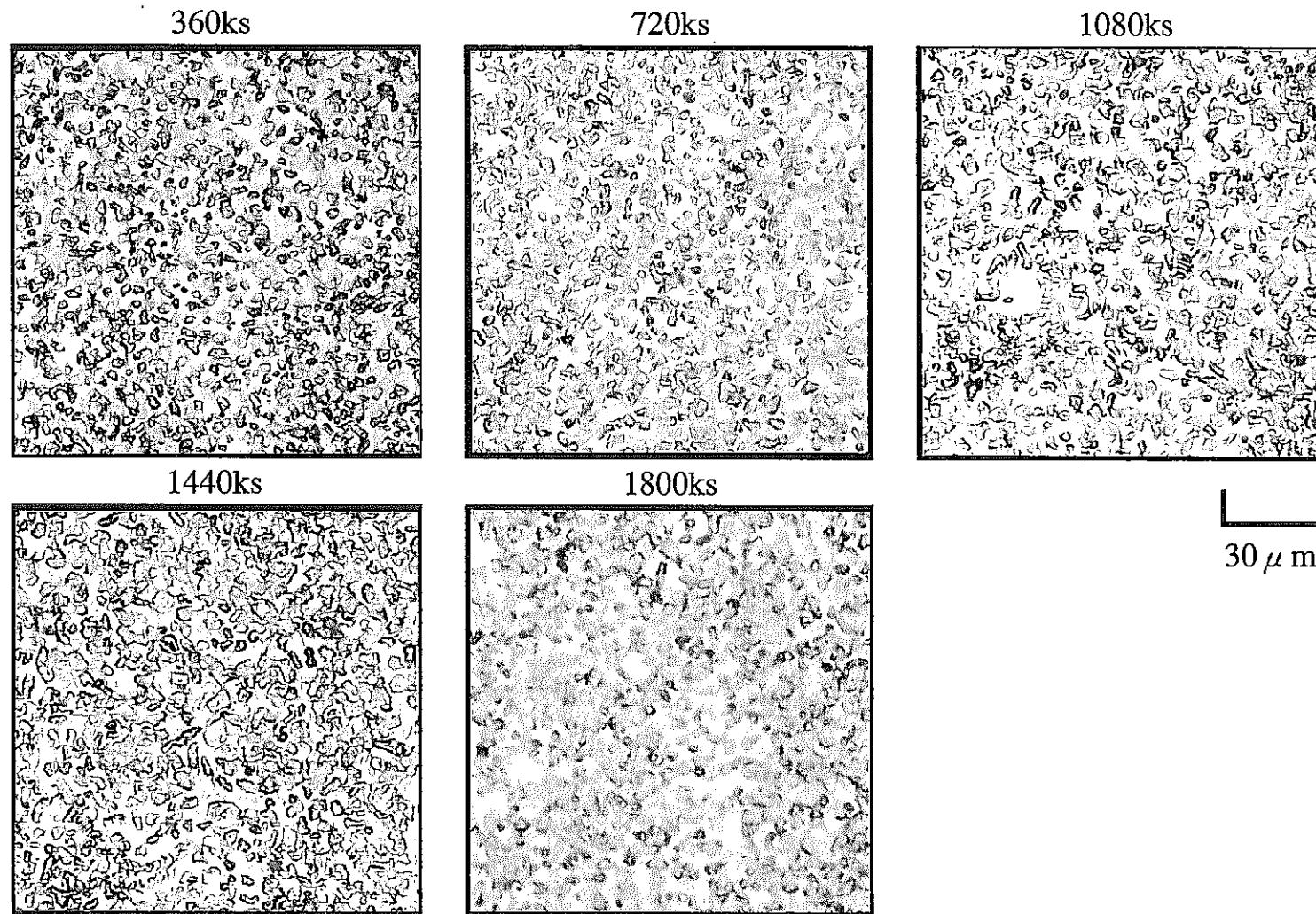
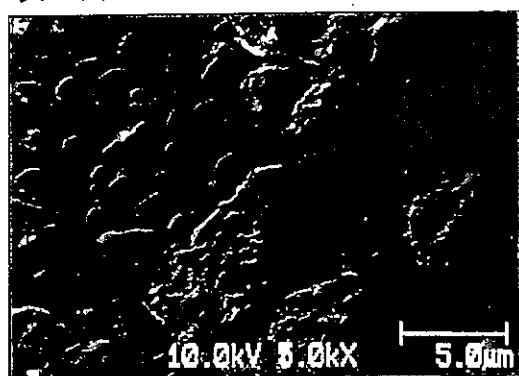
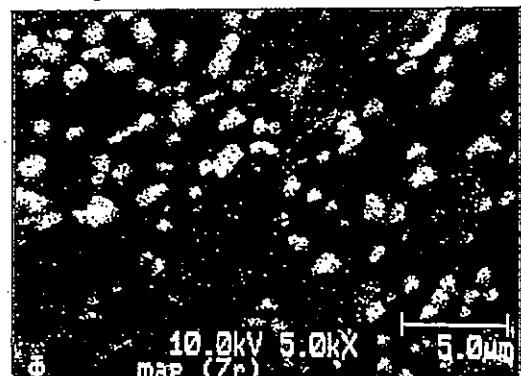


Fig. 4-6 液体Li浸漬時間に対するMo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金の腐食表面の変化

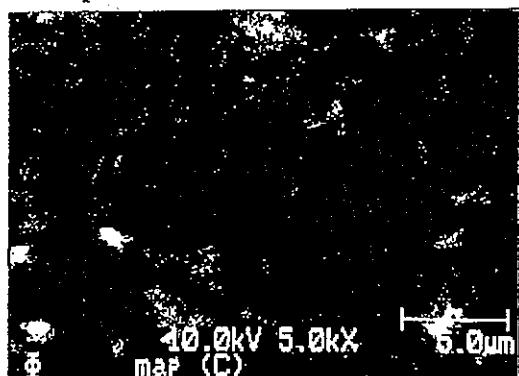
表面



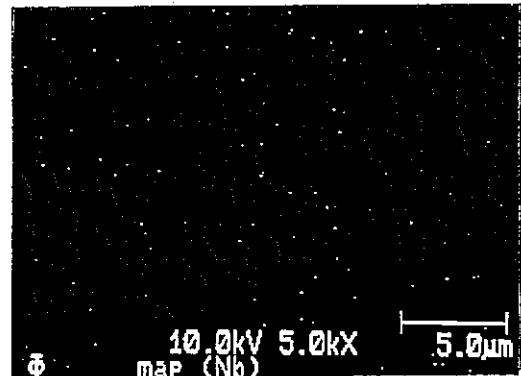
Zr map



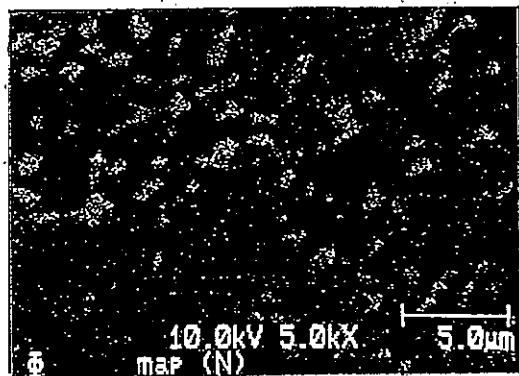
C map



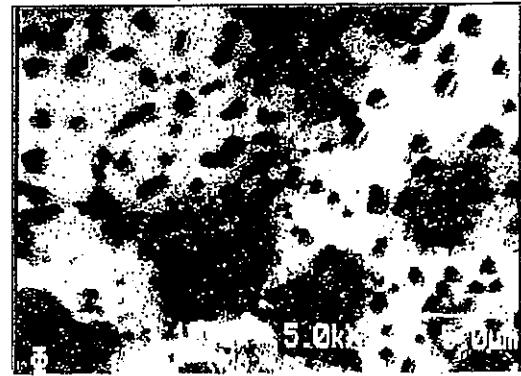
Nb map



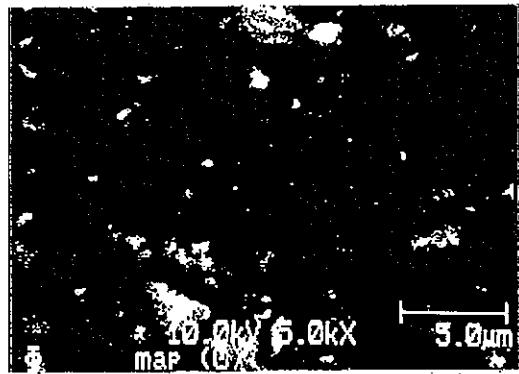
N map



Mo map



O map



Re map

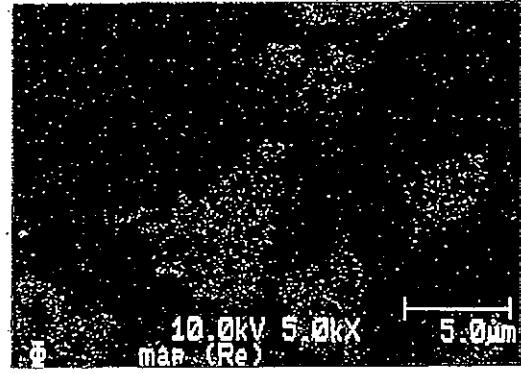
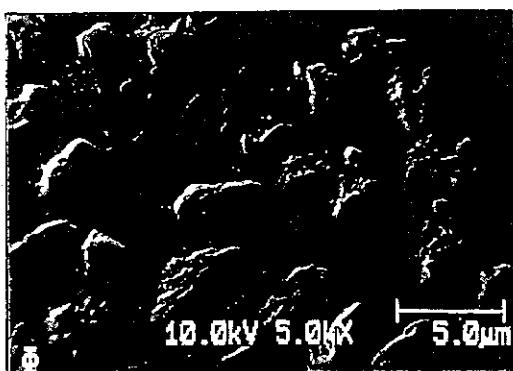
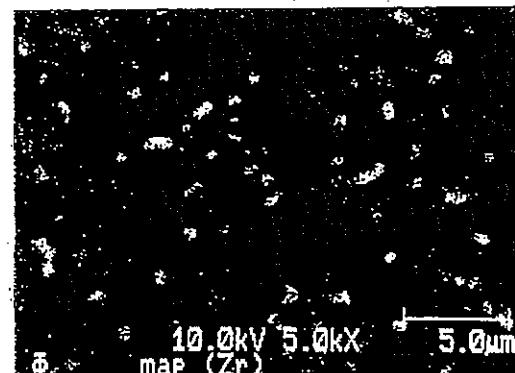


Fig. 4-7 Mo-15Re-0.1Zr合金ミルヒート材のオージェ分析結果

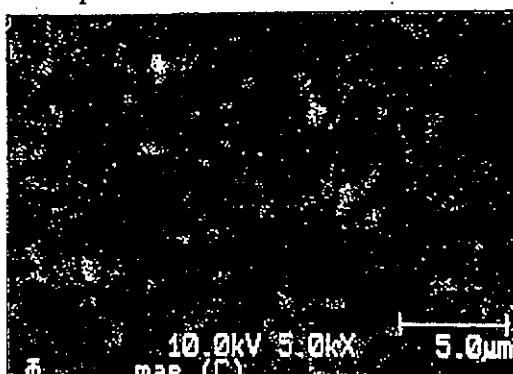
表面



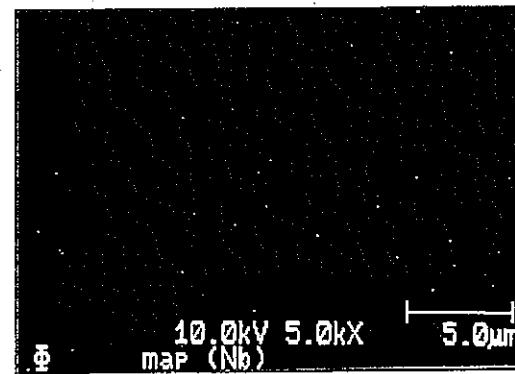
Zr map



C map



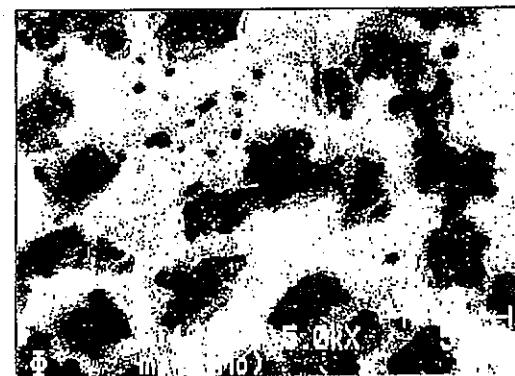
Nb map



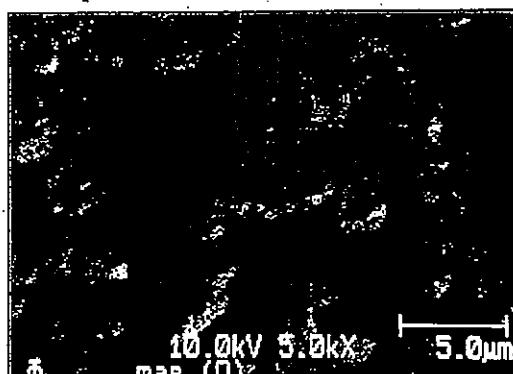
N map



Mo map



O map



Re map

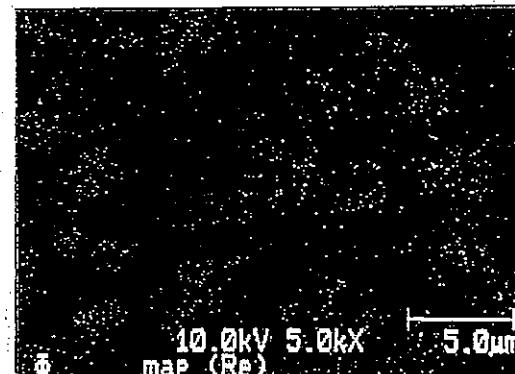


Fig. 4-8 Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti合金ミルヒート材の
オージェ分析結果

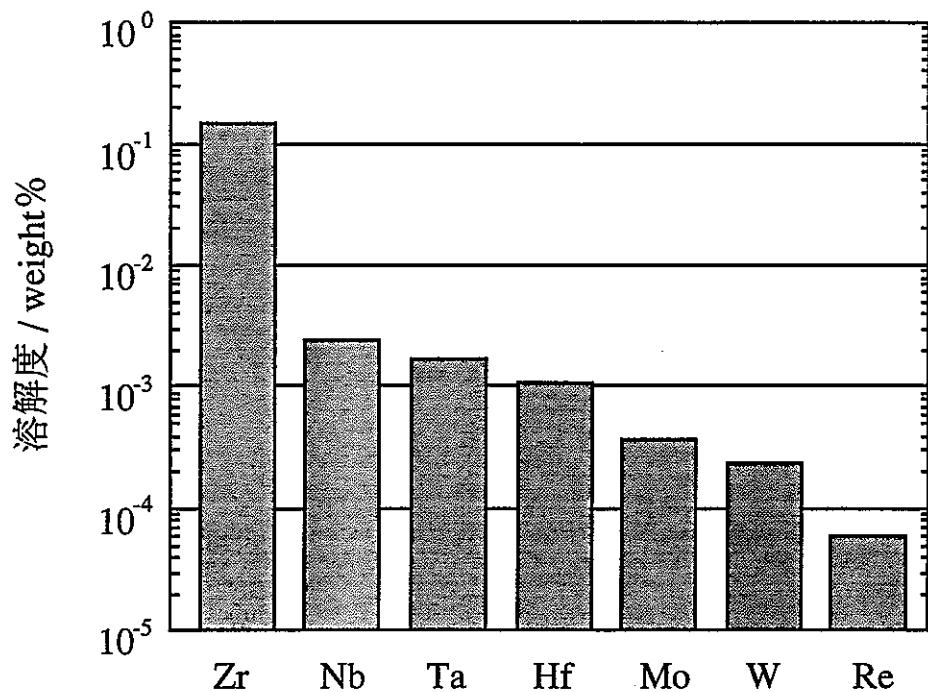
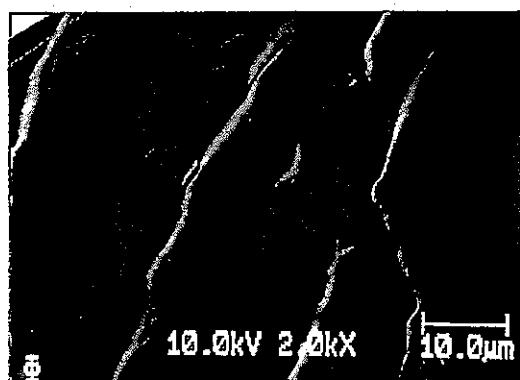
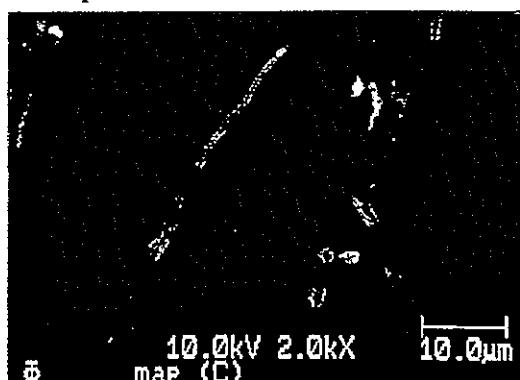


Fig.4-9 1473Kの液体Liに対する高融点金属の溶解度^{19) ~23)}

表面



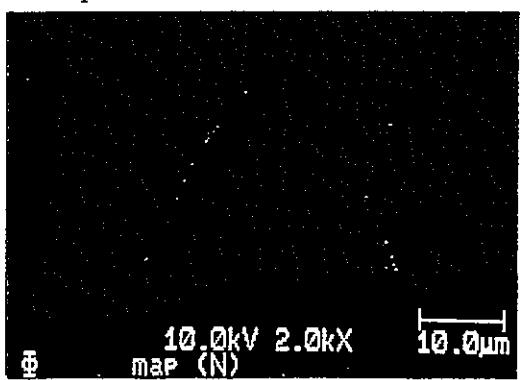
C map



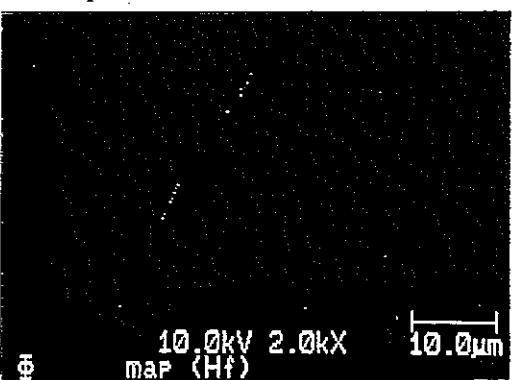
Nb map



N map



Hf map



O map

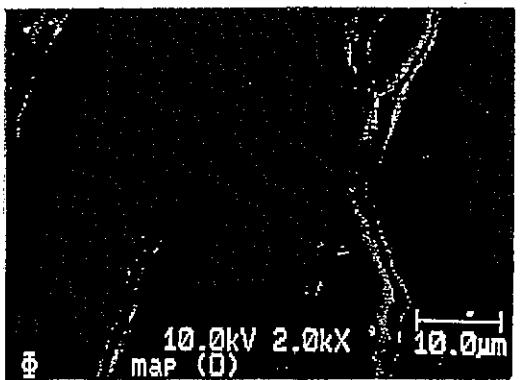
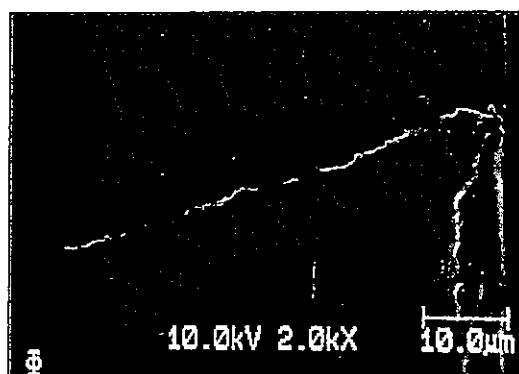
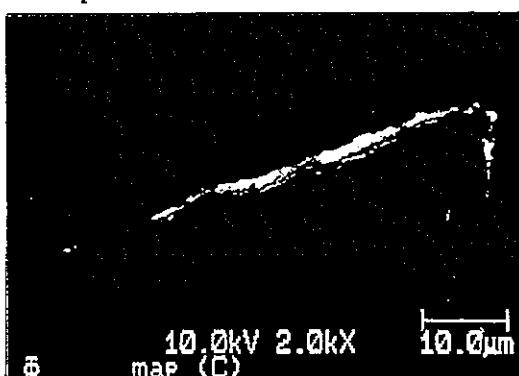


Fig.5-1 Nb-5Hf合金の表面のオージェ分析結果

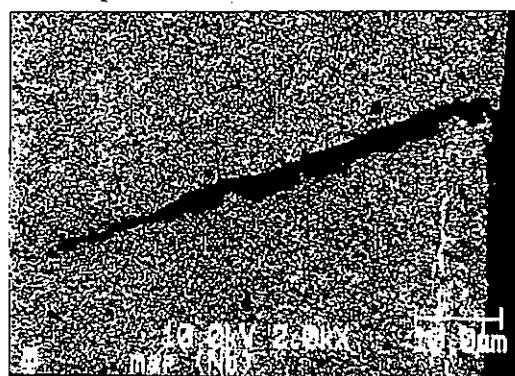
断面



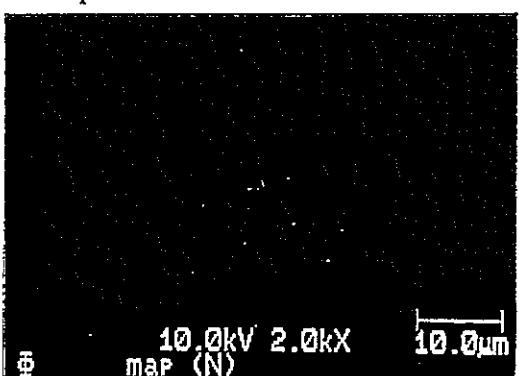
C map



Nb map



N map



Hf map



O map

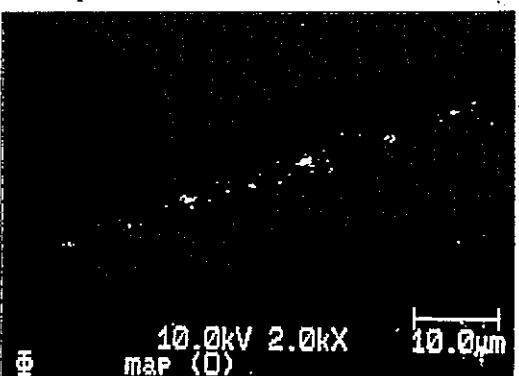
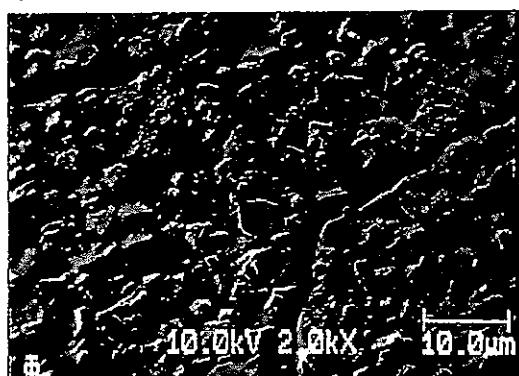
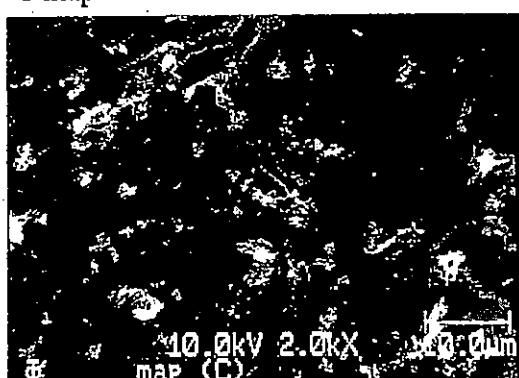


Fig.5-2 Nb-5Hf合金の断面のオージェ分析結果

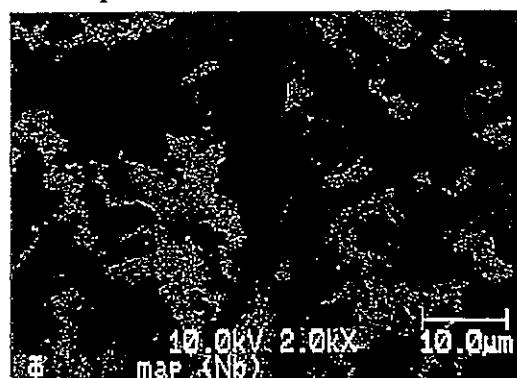
表面



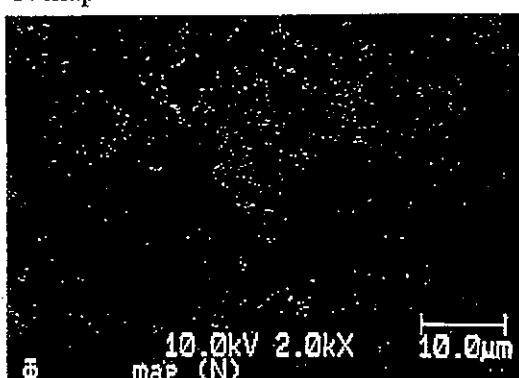
C map



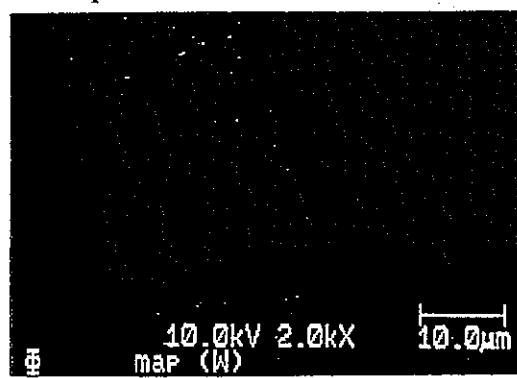
Nb map



N map



W map



O map

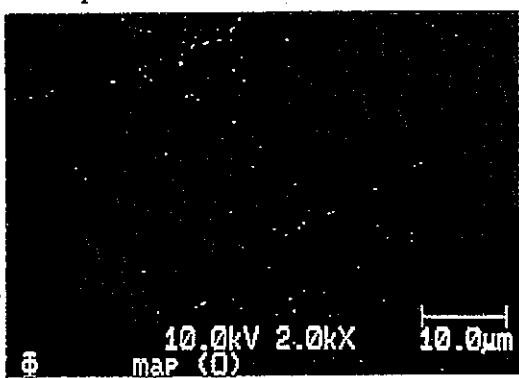
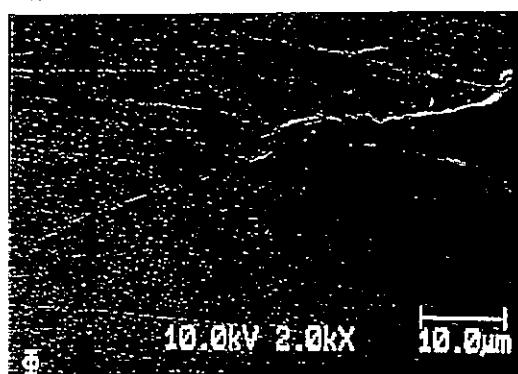
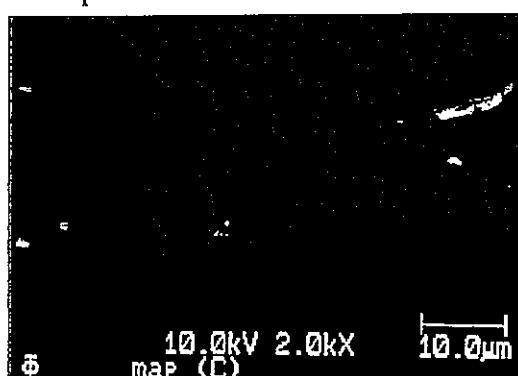


Fig.5-3 Nb-5W合金の表面のオージェ分析結果

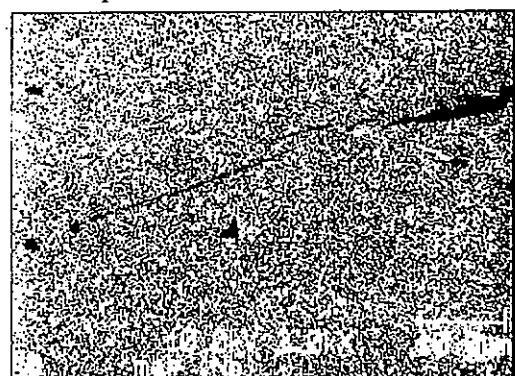
断面



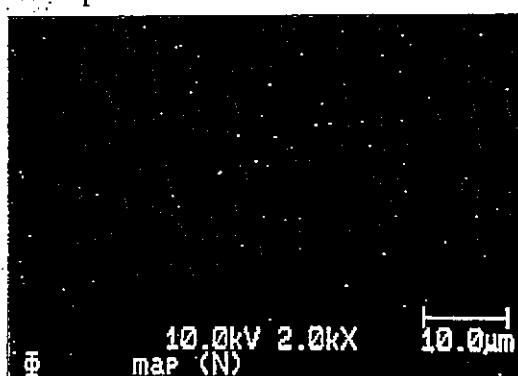
C map



Nb map



N map



W map



O map

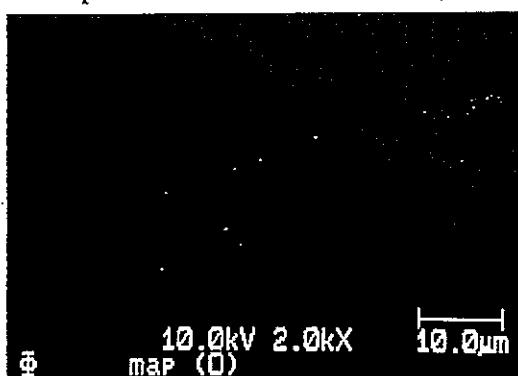
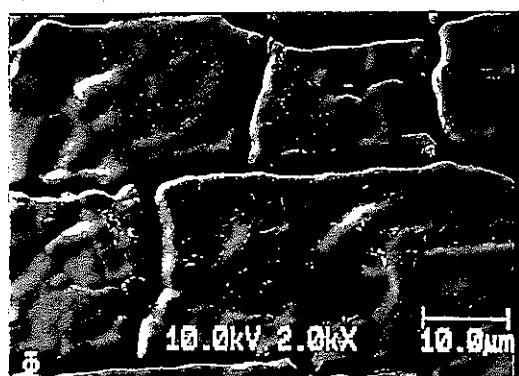
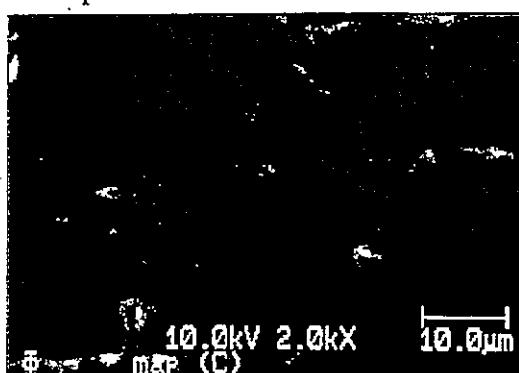


Fig.5-4 Nb-5W合金の断面のオージェ分析結果

表面



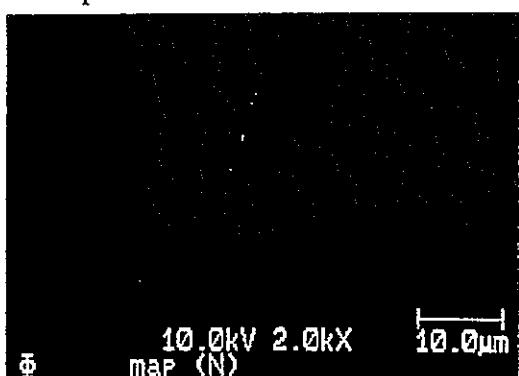
C map



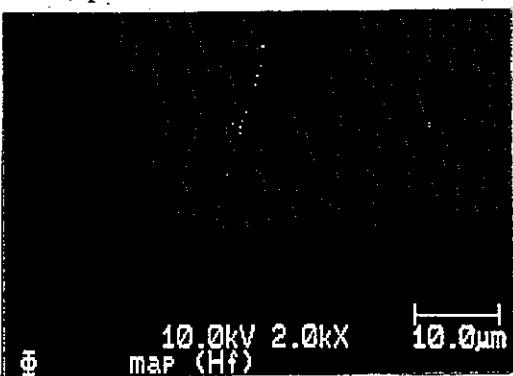
Nb map



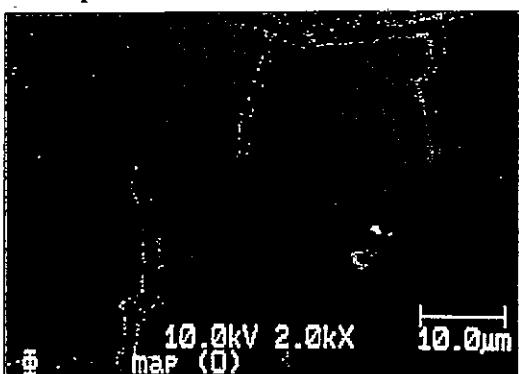
N map



Hf map



O map



W map

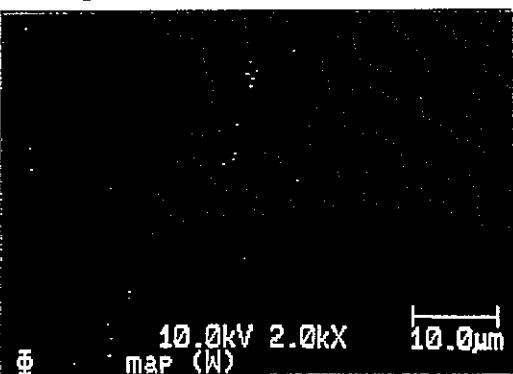
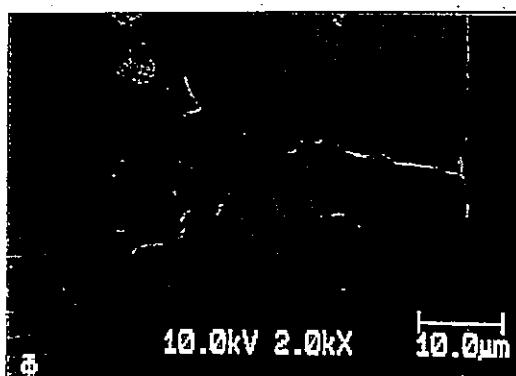
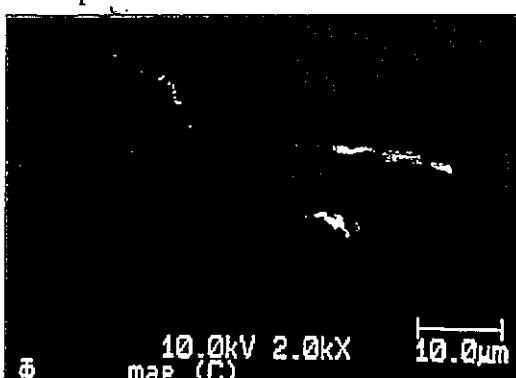


Fig.5-5 Nb-5W-2Hf合金の表面のオージェ分析結果

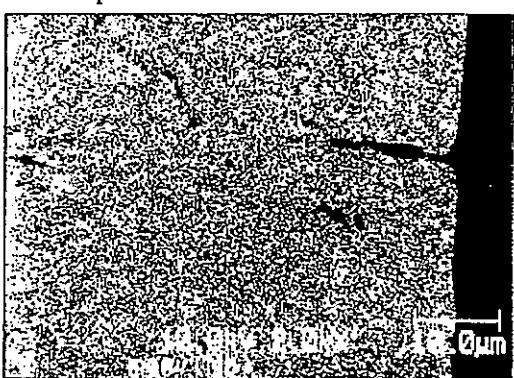
断面



C map



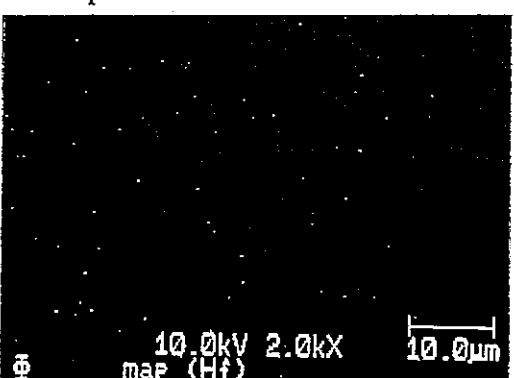
Nb map



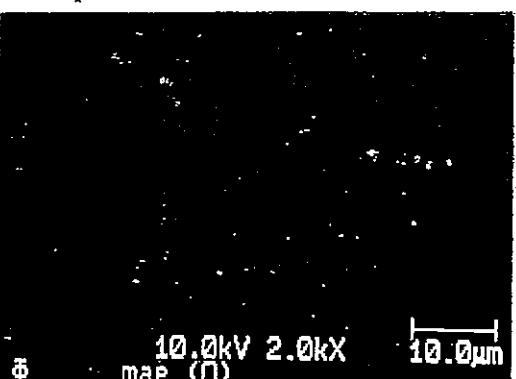
N map



Hf map



O map

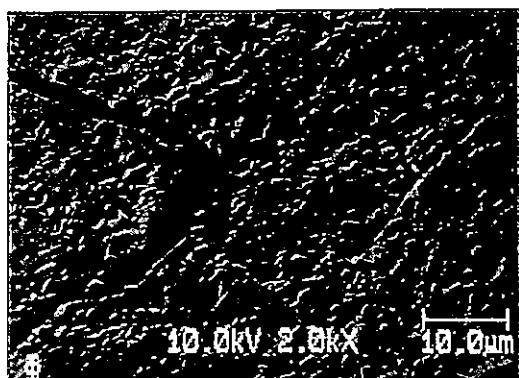


W map

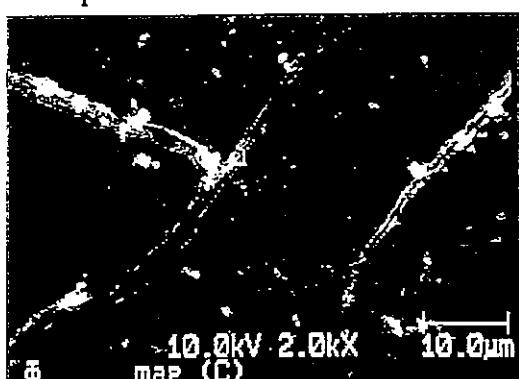


Fig.5-6 Nb-5W-2Hf合金の断面のオージェ分析結果

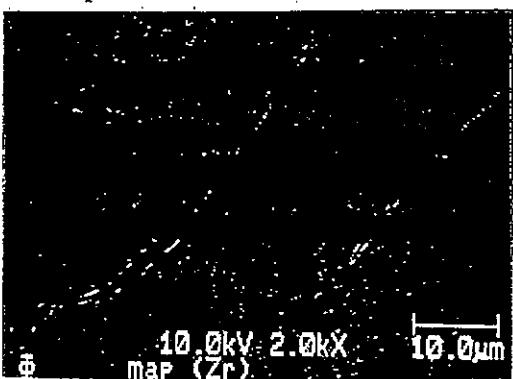
表面



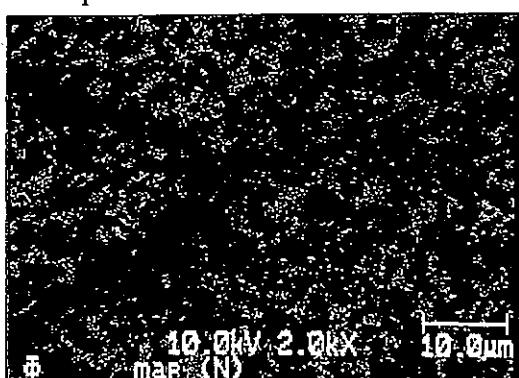
C map



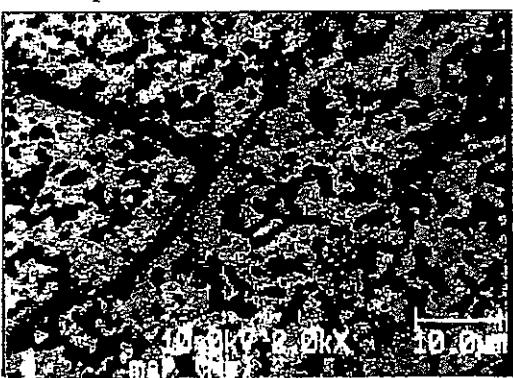
Zr map



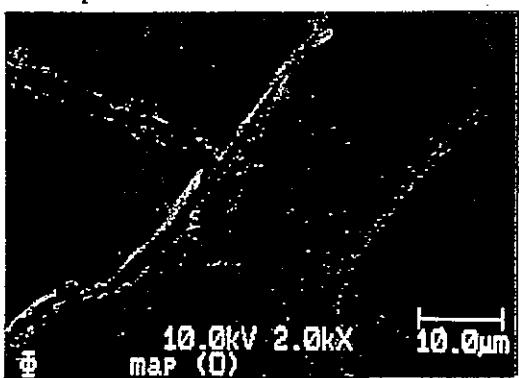
N map



Nb map



O map



W map

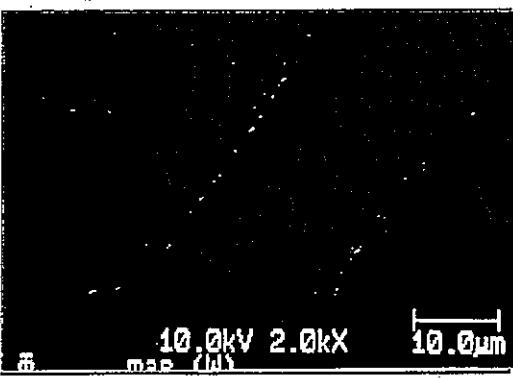
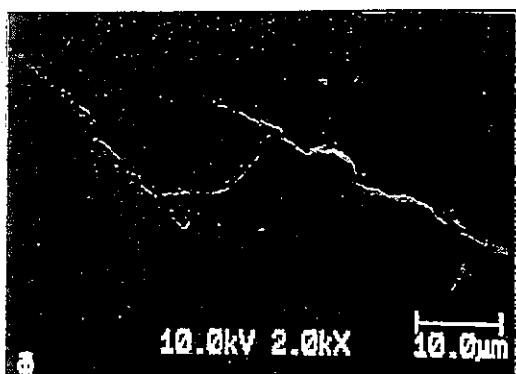
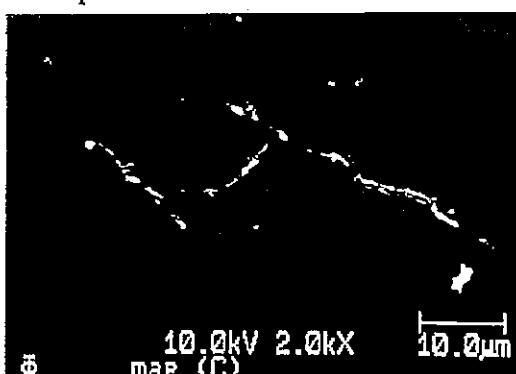


Fig.5-7 Nb-5W-1Zr合金の表面のオージェ分析結果

断面



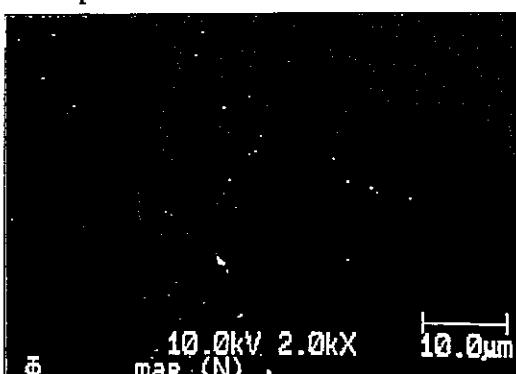
C map



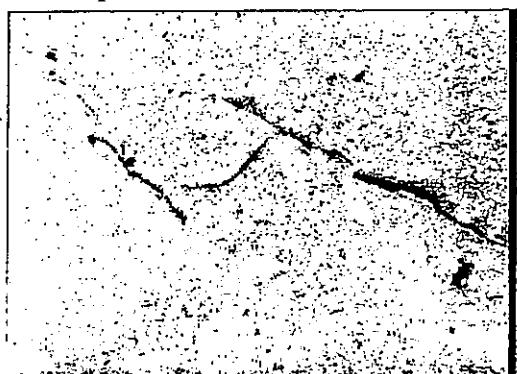
Zr map



N map



Nb map



O map



W map



Fig.5-8 Nb-5W-1Zr合金の断面のオージェ分析結果

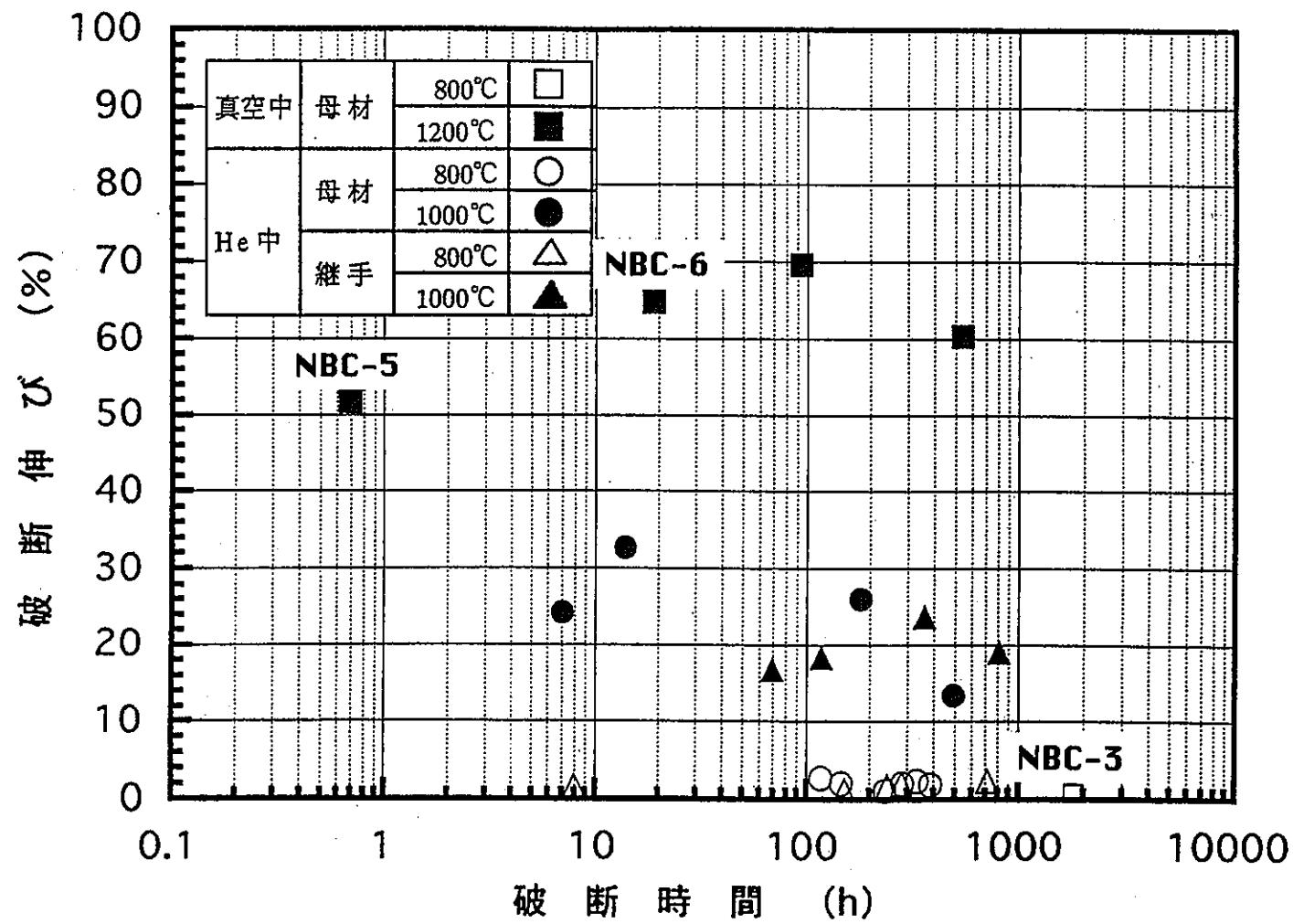
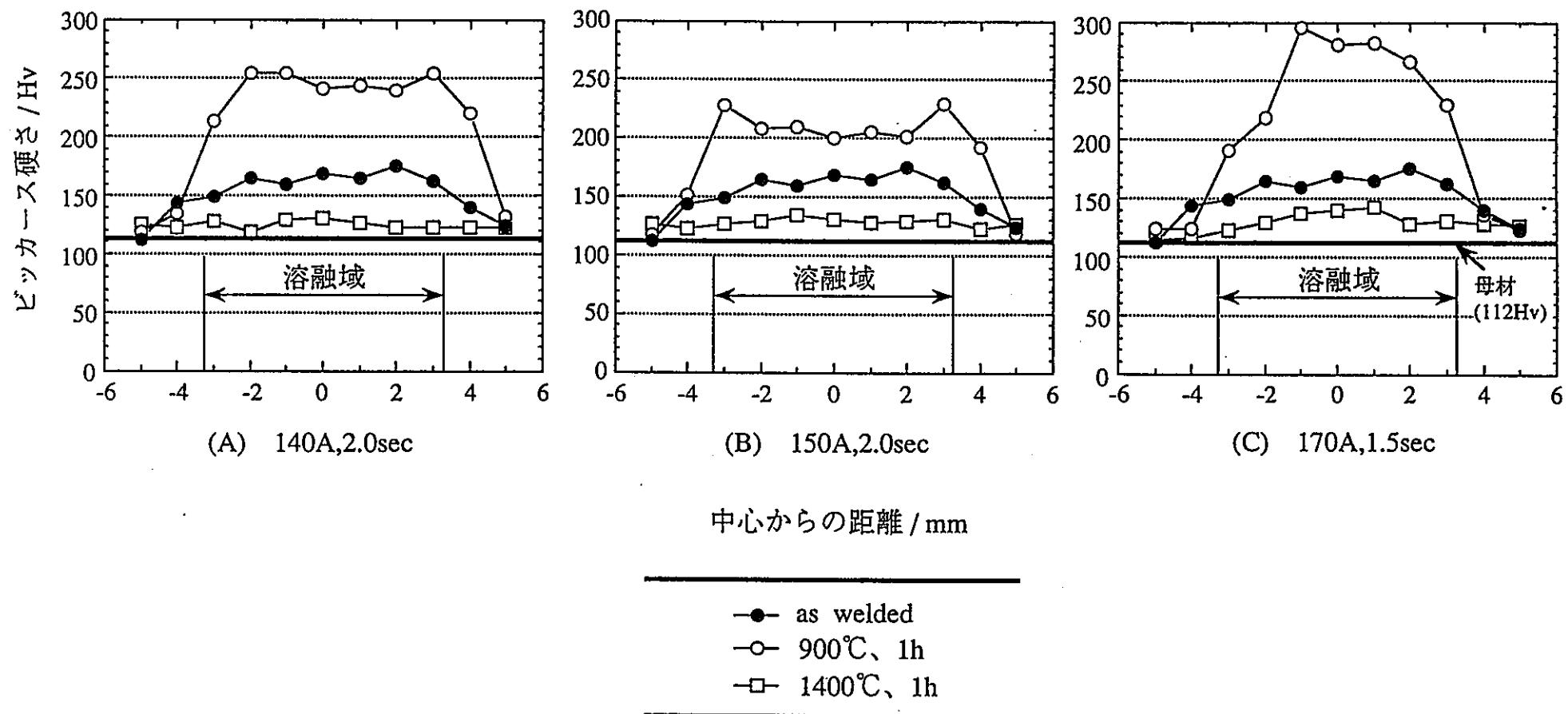


Fig.6-1 Nb-1Zr合金のクリープ試験結果

Fig.6-2 Nb-1W-1Zr合金のスポット溶接材の硬さ²⁷⁾

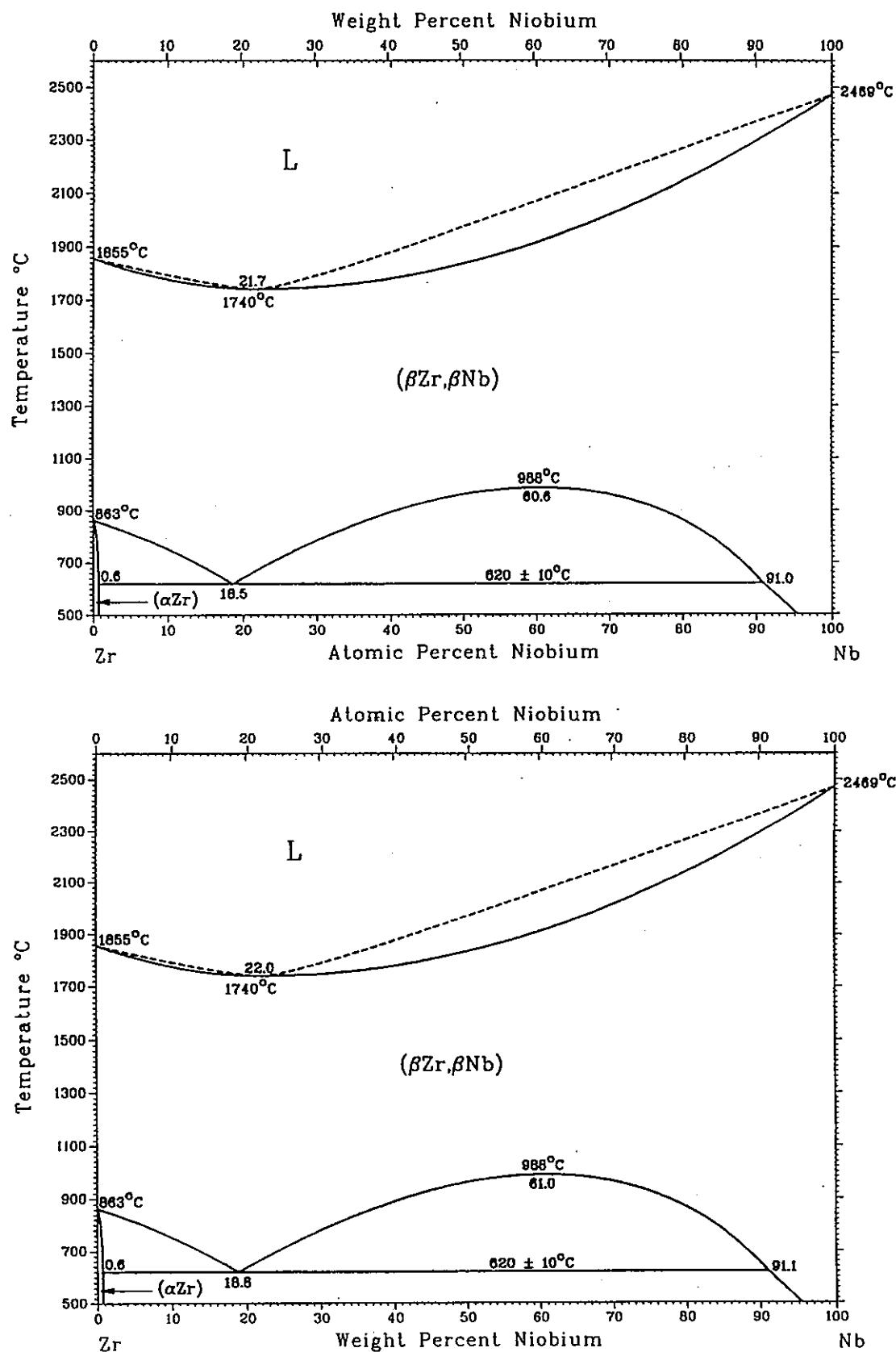
Fig.6-3 Nb-Zr系状態図²⁸⁾

Table 1-1 Mo基選定合金の化学組成

	Re	Zr	Ti	H	C	N	O	Mo	(wt%)
①	25.2	0.07	free	0.005	0.007	0.003	0.099	bal.	
②	25.0	0.07	0.03	0.006	0.007	0.003	0.098	bal.	

①Mo-15Re-0.1Zr(at%)
(Mo-25.5Re-0.08Zr(wt%))

②Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti(at%)
(Mo-25.5Re-0.08Zr-0.04Ti(wt%))

Table 1-2 TZM合金の化学組成

Ti	Zr	H	C	N	O	Mo	(wt%)
0.45	0.10	≤0.002	0.02	≤0.002	≤0.03	bal.	

Table 1-3 热処理に伴う硬さの変化

	热処理前	热処理後	(Hv)
Mo-15Re-0.1Zr	388	239	
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	364	237	
TZM	245	171	

Table 1-4 高温引張試験の条件

雰囲気	アルゴンガス 99.999% 0.108MPa
温度	1473K
ひずみ速度	$1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Table 1-5 Mo基合金の引張特性比較

	引張強度(MPa)	降伏強度(MPa)
Mo-15Re-0.1Zr	267	132
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	266	130
TZM	178	57

Table 2-1 クリープ試験条件

雰囲気	アルゴンガス 99.999% 0.108MPa
温度	1473K
応力	25,50,75,100MPa
試験終了	破断もしくは 定常ひずみ速度到達 ($\sim 7.2 \times 10^5$ s)

Table 2-2 試験応力と定常ひずみ速度・破断時間・破断伸びの関係

合 金	試験応力 [MPa]	ひずみ速度 [s ⁻¹]	破断時間 [hr]	破断伸び [mm]	備 考
Mo-15Re-0.1Zr	25	1.8×10^{-8}	210.0 (中斷)	0.1	中 斷
	50	2.0×10^{-7}	157.8 (中斷)	1.8	中 斷
	75	3.0×10^{-6}	27.485	9.0	G.L.部内で破断
	100	2.2×10^{-5}	4.200	12.0	G.L.部内で破断
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	25	1.1×10^{-8}	186.1 (中斷)	***	試験温度の異常な上昇により中斷
	50	2.3×10^{-7}	168.0 (中斷)	2.0	中 斷
	75	2.2×10^{-6}	43.606	10.2	G.L.部内で破断
	100	2.0×10^{-5}	5.016	7.0	G.L.部内で破断

1) G.L.部：試験片平行部（10mm）

2) 未破断試験片の破断伸びは試験中断時までの伸び

Table 3-1 3点曲げ試験条件

温度	常温
雰囲気	大気中
圧子移動速度	8.3×10^{-3} mm/s
試験終了	破断もしくは 圧子移動量限界 (6.5mm)

Table 3-2 Mo基選定合金ミルヒート材の3点曲げ試験結果

	曲がり角度(度)	降伏応力(MPa)	硬さ(Hv)
Mo-15Re-0.1Zr (圧延方向)	164	333	239
Mo-15Re-0.1Zr (圧延方向と垂直方向)	164	334	239
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti (圧延方向)	164	331	237
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti (圧延方向と垂直方向)	164	345	237

Table 3-3 Mo基選定合金ラボヒート材の三点曲げ試験結果⁴⁾

	曲がり角度(度)	降伏応力(MPa)	硬さ(Hv)
Mo-15Re-0.1Zr	76	350	252
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	159	300	255
TZM	136	366	293

Table 6-1 試料の詳細²³⁾

(1) 化学組成(wt%)

成分	C	N	O	H	Zr	Ta
組成(wt%)	<0.003	0.005	0.007	<0.0005	1.14	0.082
成分	Fe	W	Ni	Mo	Hf	Nb
組成(wt%)	<0.005	<0.003	<0.002	<0.005	<0.005	Bal

(2) クリープ試験温度

試験片番号	試験温度(°C)
NBC-1,NBC-3	800
NBC-5,NBC-6	1200

(3) クリープ試験条件

試験雰囲気	真空(10^{-4} Pa)
引張速度	0.5mm/min
昇温時間	30分

Table 6-2 電解研磨条件^{29)~31)}

電解液組成	温度(℃)	電圧(V)	電流(A)
メタノール 93% 硫酸 5% フッ酸 2%	-25	40	0.3
	-25	50	0.3
	-35	30	0.2
	-35	40	0.2
	-40	20	0.1
	-45	20	0.1
	-50	20	0.1
	-50	15	0.1
メタノール 96% 硫酸 3% フッ酸 1%	-40	20	0.1
	-40	16	0.07
	-45	25	0.25
	-45	20	0.15
	-50	15	0.05
	-50	10	0.02
メタノール中 0.05mol/l Mg(ClO ₄)	-13	40	0.04
	-10	20	0.02
	-10	60	0.1
	-7	20	0.02
	-7	12	0.01
	-5	40	0.06
	-5	70	0.1
メタノール中 0.025mol/l Mg(ClO ₄)	-28	60	0.05
	-22	40	0.01
	-18	30	0.02
	-18	30	0.02
	-15	21	0.01
	-15	25	0.01
	-12	21	0.01
	-5	21	0.01