

## Ti - Nb 合金の試作

1998年3月

動力炉・核燃料開発事業団  
東 海 事 業 所

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。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

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

## Ti-Nb 合金の試作

藤咲和彦\*，竹内正行\*\*，石橋祐三\*\*  
大橋和夫\*\*，武田誠一郎\*\*

### 要 旨

(目的) 本件は、Tiより耐食性に優れ、かつTi-5Ta, Zr等よりも装置の製作コストが安価な材料を創製することを目的として実施した。

(方法) 機器材料開発室で行なった耐食性Ti系合金の試作結果に基づき、Tiの耐食性を向上させる元素としてNbを選定した。そしてNbの添加量を変化させたTi-Nb 合金を4種類(Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-10Nb, Ti-20Nb) 試作した。試作した合金についての強度、熱間加工性、耐食性等に関する評価を行なった。

(結果) 評価結果を以下に示す。

- (1) いずれのTi-Nb 合金も、目標通りの組成に溶製できた。
- (2) TiにNbを添加することにより機械的強度は強化され、Nb量とともに強化の度合いは高くなる。なお、いずれの合金についても熱間加工性は良好であるといえる。
- (3) Ti-3NbおよびTi-5Nbの室温での曲げ加工性は良好であった。Ti-10Nb では1枚は良好な結果であったが、1枚について部分的に肌荒れが観察された。なお、Ti-20Nb はまったく変形せずに破断した。
- (4) 酸回収蒸発缶模擬液中において、Ti-Nb 合金の腐食速度はNb添加量とともに低下し、いずれの合金についてもTiより優れた耐食性を示した。Ti-Nb 合金の腐食形態は、いずれも全面腐食であった。
- (5) Ti-Nb 合金の優れた耐食性は、表面に生成するTiO<sub>2</sub>皮膜に起因している。NbはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として材料表面に濃縮し、TiO<sub>2</sub>皮膜の保護性を向上させると考えられる。

### (結論)

今回試作した4種類のTi-Nb 合金のなかでは、Ti-10Nb がTi-5Taより安価で、高い耐食性と良好な加工性を兼ね備えた合金であるといえる。より最適なNb量の決定に際しては、10wt%Nbを中心として、Nb量をパラメータとしたTi-Nb 合金を試作し、各種評価を実施する必要がある。また、機器材料としたときに要求される溶接性についての検討も必要である。

## 目 次

1.緒 言 .....	1
2.試験方法 .....	2
2. 1.合金の製作 .....	2
2. 2.合金の評価 .....	3
(1)成分分析 .....	3
(2)機械的強度評価 .....	3
①引張試験 .....	4
②曲げ試験 .....	4
(3)熱間加工性評価 .....	4
(4)耐食性評価 .....	5
①浸漬試験 .....	5
②電気化学試験 .....	5
3.試験結果 .....	7
3. 1.成分分析結果 .....	7
3. 2.機械的強度評価結果 .....	7
(1)引張試験結果 .....	7
(2)曲げ試験結果 .....	8
3. 3.熱間加工性評価結果 .....	8
3. 4.耐食性評価結果 .....	8
(1)浸漬試験結果 .....	8
(2)電気化学試験結果 .....	9
4.考 察 .....	11
4. 1.Ti-Nb 合金の機械的強度の強化機構 .....	11
4. 2.Ti-Nb 合金の耐食性 .....	12
4. 3.Ti-Nb 合金の装置材料への適用性の検討 .....	13
5.結 言 .....	16
6.参考文献 .....	17

## 1.緒 言

東海再処理工場では、プロセス液中に共存する金属イオンにより、ステンレス鋼にとって厳しい腐食環境となる工程が存在する。このような環境に設置されたステンレス鋼製装置において、幾度かの腐食損傷を経験している<sup>1)</sup>。

そのため、ステンレス鋼にとって厳しい腐食環境に設置される装置の材料には、当該環境においても優れた耐食性を有するバルブメタル系材料の適用が進められている<sup>2)</sup>。バルブメタル系材料としては、Ti, Ti-5Ta, Zr等が挙げられる。しかしながらTi-5TaやZrは、素材自体が高価であることに加え、加工性等の観点から装置としての製作コストが高くなるという問題がある。Tiは近年においては、素材自体は比較的安価となっているが、硝酸凝縮部では腐食速度が大きくなる<sup>3)</sup>ため、そのような環境を含む装置では、Tiより耐食性の優れたTi-5TaやZrを適用する傾向にある。

以上のような背景を踏まえ、機器材料開発室ではTiより耐食性に優れ、かつTi-5TaやZrより装置の製作コストが安価な材料を創製することを目的として、Tiを基盤金属とした耐食性Ti系新合金の試作を行ってきた<sup>4)</sup>（以下「前報」）。本試験では、耐食性Ti系新合金の試作結果に基づいて添加金属としてNbを選定し、Nbの添加量を変化させたTi合金を4種類（Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-10Nb, Ti-20Nb）試作した。この4合金について機械的強度、熱間加工性、耐食性等について評価した結果について報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1. Ti-Nb 合金の製作

前報に示したZr, Nb, Moを添加金属として着目したTi系新合金の耐食性評価結果において、Ti-10Nb の腐食速度のみがTiを下回り、また他の合金についてもNbを添加した場合について腐食速度の低下が認められたことから、NbはTiの耐食性を向上させる元素であることが判明した。したがって、本試験では添加元素としてNbを選定した。試作したTi-Nb 合金は、Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-10Nb およびTi-20Nb（各数値の単位はwt%）の4種類であり、このNb添加量は、本試作の目的から製作コストがTi-5TaやZrより安くできる量としている。ただし、合金の製作コストは、量産工程における原料購入価格、歩留り等の各種要因を含んだうえで決定されるものであり、現段階では製作コストの比較はできない。そこで、本報では製作コストの目安として、原料原価から合金ごとの価格を算出し、比較を行った。これら原料原価は、1996年7月に製作メーカーから得たもので、金属Nb；約5000円/kg、金属Ta；約20000円/kg、金属Ti；約2000円/kgの値を用いた。その結果、Ti-5Taと同等の価格となるのはNb量が20wt%までで、これを上限として決定した。なお、図2.1.に示すTi-Nb二元系状態図において20wt%Nbまでの範囲ではh c p (hexagonal close-packed) 型の結晶構造の $\alpha$ 相、 $\alpha$ 相とb c c (body-centered cubic) 構造の $\beta$ 相が共存する $\alpha + \beta$ 相が存在する。このことから、相の違いによる各種特性の違いについて確認する必要があり、 $\alpha$ 相の上限近傍となる3wt%Nbと $\alpha + \beta$ 相の下限近傍となる5wt%Nbを選定した。Ti-Nb 合金は、目標とする組成となるようにTiとNbを調合し、溶解、鍛造、熱間圧延、焼純等の工程により製作した。また、各工程では各種評価に必要な試験片を採取した。図2.2.にTi-Nb 合金の製作工程を示す。

#### (1) 試料の調合および溶解

TiおよびNbの各原料を目標組成となるようにそれぞれ混合した。混合試料の合計重量は約600 gとし、1合金につき600 gの混合試料を2試料ずつ調合した。調合に用いたTiおよびNbの化学成分等を表2.1.に示す。600 gの混合試料は、約100 gずつに分取し、分取した試料をプラズマアーク溶解炉にて溶解して6個のボタン鉄塊を得た。つぎに6個のボタン鉄塊を溶解炉内で並べて溶解し、 $42^{\circ} \times 160^{-1} \times 20^t$  mmのナマコ状インゴットを製作した。いずれの合金についてもボタン鉄塊は6回、ナマコ状インゴットの溶解は3回の溶解を行なっている。溶解は、炉内を真空引きした後（目標真密度0.05Torr）、Arガスを封入し（目標封入圧660 Torr）、溶解電流380～450 A、溶解電圧25～32 Vの条件で行なった。Ti-Nb 各合金の溶解条件および実績を表2.2.に示す。

### (2) 鋳造

溶解の過程で生成する鋳造組織を破壊するため、ナマコ状インゴット（2枚／合金）を $1050^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ で加熱した後、75kgハンマーにより鋳造し、 $40^{\text{w}} \times 330^{\text{l}} \times 10^{\text{t}}$  mmの寸法の鋳造材を製作した。鋳造後の冷却は空冷とした。各合金の鋳造材からは約5 gの重量のブロック1片を切り出し、Nbの成分分析に供した。なお、Ti-5NbおよびTi-20Nbについては成分分析用の試料を切り出した後、1枚の鋳造材はそのままの寸法で次工程の熱間圧延工程へ供し、1枚については長さを230 mmと100 mmに切断した。230 mm長さの鋳造材は次工程の熱間圧延工程へ、100 mm長さの鋳造材は熱間加工性評価試験片の製作工程へ供した。

### (3) 热間圧延

热間圧延は、圧延後の寸法が $40^{\text{w}} \times 550^{\text{l}} \times 6^{\text{t}}$  mmとなるように行なった（長さが230 mmのものは $40^{\text{w}} \times 380^{\text{l}} \times 6^{\text{t}}$  mm）。热間圧延温度は、Nbの添加量に応じた変態点を図2.1の二元系状態図から判読し、変態点温度より $50^{\circ}\text{C}$ 低い温度とした。热間圧延後の冷却は空冷とした。各合金の変態点および热間圧延温度を表2.3に示す。

### (4) 烧鈍

热間圧延材は、 $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 、 $4 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の雾囲気中で烧鈍を行い、烧鈍後の冷却は炉冷とした。烧鈍材からは、腐食試験、水素(H)分析、引張試験および曲げ試験の各評価用試験片を所定の寸法で切り出した。

### (5) 热間加工性評価試験片製作

$40^{\text{w}} \times 100^{\text{l}} \times 10^{\text{t}}$  mmの寸法で切断したTi-5NbおよびTi-20Nbの鋳造材は、 $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 、 $4 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の雾囲気中で烧鈍した後、热間加工性評価用試験片を切り出した。

## 2.2. 合金の評価

### (1) 成分分析

製作したTi-Nb合金の組成を確認するため添加元素であるNbと、Ti合金において脆化の原因となりうる水素(H)についての分析を行なった。分析用試料は、上述のとおりでNb分析用は鋳造材から、H分析用は热間圧延後の焼鈍材から採取した。Nbの分析は、高周波プラズマ分析装置（島津製作所製 ICPV-1000）により、ICP発光分光法、Hは金属中水素分析装置（LECO社製 RH1E）により、不活性ガス溶融伝導率法によってそれぞれ分析した。

### (2) 機械的強度評価

Ti-Nb合金の機械的強度を評価するため、常温引張試験および常温曲げ試験を行

なった。これら試験に供した試験片は、熱間圧延後の焼純材から採取した。

### ①引張試験

引張試験の方法は、JIS Z 2241に準拠した。すなわち試験片両端のつかみ部を試験機でつかみ、試験片が破断するまで試験片の軸方向に徐々に引張力を加えた。測定項目は、0.2%耐力（以下「耐力」）、引張強さ、伸びおよび破断位置である。また、引張試験片はJIS Z 2201に規定される板状試験片7号とし、n数は2とした。試験片形状を図2.3に示す。引張試験条件を以下に示す。

#### ・試験装置

精密万能試験機 インストロン社製 MODEL 1125

#### ・試験条件

引張速度：1 mm/min（耐力以降5 mm/min）

荷重：フルスケール 1 ton

チャートスピード：10mm/min

### ②曲げ試験

曲げ試験は、JIS Z 2248に準拠し、試験片を2個の支えに載せ、その中央部に当たる押金具に徐々に荷重を加える押曲げ法により行った。曲げ角度は180°、曲げ半径は6 mm（板厚の3倍）で行ない、曲げ部表面の割れおよび欠陥の有無を観察した。なお、試験片はJIS Z 2204に規定される3号試験片を供し、n数は2とした。試験片形状を図2.4に示す。曲げ試験は引張試験で用いた装置により、1 mm/minの速度で荷重を加えた。

### (3)熱間加工性評価

製作したTi-Nb合金のうち、Ti-5NbおよびTi-20Nbについて加工フォーマスタにより熱間加工性を評価した。熱間加工性の評価は、図2.5に示すような円柱形の試験片を用いた。また、加工フォーマスタは各条件につき、n=1で行った。加工フォーマスタとは、所定の温度に加熱した試験片の上方から圧縮力を加え、圧縮後の試験片の変形状態および割れの有無から材料の熱間加工性を判断するものである。試験条件を以下に示す。

#### ・試験装置

富士電波工機製 加圧式変態記録測定装置

#### ・試験条件

加熱速度：10°C/sec

加熱温度：900 および1100°Cの2条件（5 min 保持後圧縮）

圧縮歪速度：100 mm/sec

圧縮加工量：30, 45および60%

雰 囲 気：真空  
冷 却：Heガスにより急冷

#### (4)耐食性評価

試作したTi-Nb 合金の耐食性を評価するため、浸漬試験および電気化学試験を行なった。浸漬試験および電気化学試験ともに試験液組成は、本試作の目的から、ステンレス鋼にとって厳しい腐食環境と考えられる酸回収蒸発缶の濃縮液組成を模擬した溶液（以下「酸回収蒸発缶模擬液」）を用いた。酸回収蒸発缶模擬液は、濃度が60wt%の濃硝酸を蒸留水で希釈し、各種金属イオンの硝酸塩試薬を所定量添加して調整した。試験液組成、使用した試薬等について表2.4.に示す。浸漬試験および電気化学試験の試験方法等を以下に述べる。

##### ①浸漬試験

浸漬試験には、Ti-Nb 合金4種類および比較材としてTiおよびTi-5Taの2種類の計6種類を供した。比較材としたTiおよびTi-5Taの化学成分等を表2.5.に示す。試験片形状は、Ti-Nb 合金は15mm角、厚さ3mm、比較材は10×20mm、厚さ2mmの平板である。各試験片は、400番エメリ紙で湿式研磨後、蒸留水で水洗し、つぎにアセトンによって脱脂した後に試験に供した。試験装置は図2.6.に示すように、パイレックスガラス製の試験セル、還流型コンデンサ、マントルヒータ等から構成される。試験片は1試験セルにつき1合金2片をガラス製ラックに保持して、試験液の入った試験セルに浸漬した。試験液量は300 mlとし、マントルヒータにより試験液を加熱・沸騰させた。試験時間は、48時間を1バッチとしてこれを3バッチ、計144時間行なった。また、試験液は各バッチごとに全量更新した。評価は、各バッチごとに腐食速度の算出、SEM（走査型電子顕微鏡；日立製作所製S-3200N）による表面観察および試験終了後にXPS（X線光電子分光分析装置；パーキンエレマ社製5600ci）により皮膜の分析を行なった。

##### ②電気化学試験

電気化学試験における供試材は、浸漬試験と同様に、Ti-Nb 合金4種類と比較材としてTiおよびTi-5Taの2種類、計6種類を供した。試験片はTi-Nb 合金は10mm角、厚さ3mmの平板部と3mm角、長さ200mmのリード線からなる旗形状とし、これを作用電極とした。比較材は10mm角、厚さ2mmの平板部と2mm角、長さ200mmのリード線から構成される。各試験片は、400番エメリ紙湿式研磨後、蒸留水で水洗し、つぎにアセトンにより脱脂した後に試験に供した。試験装置は、図2.7.に示すように、試験セル、液絡管、中間セル、塩橋、参照セル、還流型コンデンサ、マントルヒータ等から構成される。試験セルおよび中間セルには試験液を、参照セルには飽和KC<sub>l</sub>溶液をそれぞれ入れ、試験セルと中間セルは液絡管で連

絡し、中間セルと参照セルとは塩橋により連絡した。試験セルには作用電極とPt対極を、参照セルには参照電極（飽和甘コウ電極；SCE）をセットした。実際の試験では、1試験セルに3種類の作用電極をセットしたものを2つ用意し、中間セルおよび参照セルは共用とした。1試験セルにおける作用電極の組合せは、(Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti) と (Ti-10Nb, Ti-20Nb, Ti-5Ta) とした。試験は、2つの試験セルに試験液を約300 mlずつ分取し、中間セルに約50mlした後、マントルヒータにより試験液を加熱・沸騰させ、電気化学試験（腐食電位および分極曲線の測定）を行なった。腐食電位および分極曲線の測定に用いた主な測定装置の仕様は以下のとおりである。

- ポテンショスタット : HA 501 G (北斗電工(株)製)
- ファンクションジェネレータ : HB 105 (北斗電工(株)製)
- エレクトロメータ : HE 104 (北斗電工(株)製)

腐食電位は加熱開始から測定を始め、沸騰後約800 min にわたり測定した後、分極曲線を測定した。なお、分極曲線測定直前に確認した値を腐食電位とした。分極曲線は、作用電極である各試験片ごとにカソード分極曲線を測定し、つぎに腐食電位が、分極開始時の電位付近に復帰していることを確認してからアノード分極曲線を測定した。分極曲線は、アノードおよびカソードとも50mV/min で電位を掃引して測定した。また、分極範囲はアノードおよびカソードとも腐食電位から400 mV (vs SCE, 以下略) または $1000 \mu A/cm^2$ までとした。

### 3. 試験結果

#### 3. 1. 成分分析結果

NbおよびHの分析結果を表3. 1.に示す。

分析の結果、Ti-Nb合金中のNb濃度は、Nb添加量の少ない順から、3.07, 5.05, 10.14, 20.33 wt%であり、いずれの合金についてもほぼ目標通りの濃度で溶解していることが分かった。H濃度は最小55, 最大89 ppmであり、JIS 2種Tiの規格値130 ppm (JIS H 4600 1993年) 以下を満足していた。HはTi合金に侵入し、 $TiH_2$ 水素化合物を形成して脆化させる。つまりTi合金のH侵入による脆化は、TiとHの結合によるものであって、Ti以外の元素は脆化に関係しない。本Ti-Nb合金中のH濃度は、Tiに関する規格を十分に下回っているので、いずれの合金においてもHの侵入による脆化はないものと考えることができる。なお、Nb量が少ない合金(Ti-3NbおよびTi-5Nb)と多い合金(Ti-10NbおよびTi-20Nb)で比べると、Nb量の少ない合金のほうがH濃度が高い結果となった。

#### 3. 2. 機械的強度評価結果

##### (1) 引張試験結果

Ti-Nb合金の引張試験による荷重-歪み曲線を図3. 1.に、引張強さ、耐力および伸びの各値を表3. 2.に示す。またNb量と耐力、引張強さおよび伸びの関係を図3. 2.に、引張試験後の各試験片の外観を写真3. 1.に示す。

引張試験は1合金につきn=2で行ったが、耐力、引張強さおよび伸びの各値とも、いずれの合金についても試験片間での顕著なばらつきは認められなかった。各合金の耐力は最小305～最大596 N/mm<sup>2</sup>、引張強さは最小425～799 N/mm<sup>2</sup>、伸びは最小6～最大39%であった。耐力および引張強さの値はNb量とともに増加し伸びは逆に低下した。これらTi-Nb合金の機械的強度の値を、JIS 2種Tiの規格と比較すると、表3. 3.に示すとおり、いずれの値についても高くなっていることが分かる。つまり、TiにNbを添加すると機械的強度は強化され、かつNb量とともに強化の度合いが高くなるものといえる。

図3. 1.から、いずれの試験片においても塑性変形域に移行した後に急激に荷重が増加した後に破断にいたり、また荷重の増加はNb量が多いほど大きいことが分かる。つまり、いずれのTi-Nb合金も冷間加工による加工硬化が大きく、その度合いはNb量とともに高くなることが予想される。なお、本試験におけるTi-10Nbの耐力および引張強さの値は、前報で報告したTi-10Nbのものより約100 N/mm<sup>2</sup>程度高い値であった。この原因については4. 1項で述べる。各試験片の破断位置は写真3. 1.に

示すとおり、ほとんどの試験片で標点間の中心から標点距離の1/4以内で破断しており、良好な結果となった。

## (2)曲げ試験結果

曲げ試験後の試験片の外観を写真3.2に示す。

曲げ試験の結果、Ti-3NbおよびTi-5Nbは所定の条件（曲げ角度180°、曲げ半径6mm）での曲げにおいて、曲げ部表面に異常は認められず良好な結果であった。Ti-10Nbでは試験片2枚のうち1枚は良好な結果となったが、1枚について曲げ部の表面にすじ状の肌荒れが生じた。Ti-20Nbに関しては、まったく曲がらずに破断した。この結果は、Nb量とともに機械的強度が強化された反面、伸びすなわち延性が低下したことを表したものといえる。

## 3.3.熱間加工性評価結果

Ti-5NbおよびTi-20Nbについて、加工フォーマスタにより熱間加工性を評価した結果を表3.4に示す。また、試験後の試験片の外観を写真3.3に示す。

圧縮による各試験片の歪み率は、表3.4に示すように、ほぼ目標通りであった。また、各試験片の圧縮後の外観は写真3.3から分かるように、Nb量によらず、すべての試験条件（加工温度、歪速度、歪み率）において、試験片側面は良好な樽型変形を示した。一般に金属材料の加工性は、加工温度の上昇とともに原子の結合力が弱くなることから、冷間より熱間において良好となる。このことを踏まえ、4合金中もっとも加工性が劣ると思われるTi-20Nbについて熱間加工性に問題が認められないことから、他の合金についても熱間加工性は良好であるといえる。

## 3.4.耐食性評価結果

### (1)浸漬試験結果

浸漬試験結果を表3.5に、試験時間に対する腐食速度の経時変化をプロットしたものを図3.3として、Nb量とバッチごとの腐食速度の関係をプロットしたものを図3.4としてそれぞれ示す。またバッチごとの各合金のSEM像を写真3.4に示す。

いずれのTi-Nb合金についても腐食速度は試験時間とともに減少傾向を示し、バッチ間ごとの腐食がしだいに抑制されていることが分かった（図3.3参照）。また腐食速度は、Nb量が多いものほど小さな値を示した（図3.4参照）。Ti-Nb合金の腐食速度は3バッチ後において、Ti-3NbおよびTi-5Nbが0.008、Ti-10Nbが0.003、Ti-20Nbが0.001g/m<sup>2</sup>・hであり、いずれもTiの腐食速度0.01g/m<sup>2</sup>・hより優れた耐食性を示した。Ti-20Nbに関しては、もう1つの比較材であるTi-5Taの腐食速度0.002g/m<sup>2</sup>・hより小さな値となった。

SEM観察の結果、3バッチ後においてもすべての合金の表面には、研磨痕が観察でき、腐食速度の結果を裏付けた。ただし、研磨痕の輪郭は腐食によって若干不明瞭となっていた。また、いずれの合金に関しても、部分的に母材のマトリクスと異なる結晶が観察されたが、その結晶部分が優先的に腐食している様子はなく、全面的に均一に腐食が進んでいるものといえる。比較材であるTiおよびTi-5Taについても、腐食により輪郭が不明瞭となっているものの、3バッチ後においても研磨痕を観察することができた。また、その腐食形態は全面腐食を呈していた。

XPSによる試験片最表面の元素サーベイ結果を図3.5.に示す。図示したように、Ti-Nb合金とTi-5Taのプロファイルは酷似しており、OとSiが主な検出元素である。また、試験片を構成する元素であるTi, NbおよびTaは検出されなかった。TiについてはTiとOが主な検出元素であった。Ti-20Nbについて200 min のスパッタリング後に再分析を行ったところ、図3.6.に示すようにTiおよびNbが検出された。このことから、Ti以外の試験片の表面にはかなりの量のSiが付着しているものといえる。各試験片について、スパッタリングしながら皮膜の深さ方向の元素濃度の変化を分析した結果を図3.7.に示す。深さ方向での各元素の濃度変化は、Ti-Nb合金およびTi-5Taのいずれも同様で、これらの最表面においてSiが30at%程度検出され、これはスパッタリングとともにしだいに減少し、逆にTiおよびNbが多く検出されるようになった。また、Siの減少と同様の傾向でOも減少した。以上の結果から、Ti-Nb合金の表面には、 $\text{SiO}_2$ , Ti酸化物およびNb酸化物が混在した酸化皮膜が生成しているものといえる(Ti-5Taにおいては $\text{SiO}_2$ , Ti酸化物およびTa酸化物)。これまでに当室で行ったXPSによる分析結果と比べ、本結果ではSiが皮膜の深さ方向にかなり侵入しており、Ti酸化物およびNb酸化物の組成の同定は困難であった。ここで、前報においてTi-10Nbには $\text{TiO}_2$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が生成しており、また腐食速度(1バッチ後から順に $0.006 \rightarrow 0.007 \rightarrow 0.005 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ )は、本報におけるTi-10Nbと同等である。したがって、本Ti-Nb合金においてもTiおよびNbの酸化物として $\text{TiO}_2$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が生成し、これらがTi-Nb合金の優れた耐食性に寄与しているものと考えられる。

## (2)電気化学試験結果

ヒータの加熱開始から分極直前までの約800minにおけるTi-Nb各合金と比較材(Ti, Ti-5Ta)の腐食電位の経時変化を図3.8.に示す。また、図3.9.にTi-Nb各合金と比較材の分極曲線を比較したものを、図3.10.にTi-Nb合金どうしの分極曲線を比較したもの示す。

図3.8.各図に示すように、Ti-Nb各合金および比較材の腐食電位は、加熱後急激に貴となり、約200 min ほどで飽和した。なお、Ti-5Nbの腐食電位は、他のTi-Nb

合金より短時間で飽和した。分極曲線の測定の結果、図3.9および3.10. から分かるようにTi-Nb 各合金および比較材のアノード電流は、分極にかかわらず緩やかな上昇にとどまった。このことから、Ti-Nb 各合金および比較材は不働態域にあるものと考えられる。分極時における電流密度は、いずれの合金についても腐食電位近傍で最小であり、分極終了時点においても $10^2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の低い値であった。浸漬腐食試験におけるTi-Nb 各合金および比較材の優れた耐食性は、この電流密度の低さに起因したものであるといえる。また、1400mV付近まで分極しても急激なアノード電流の立ち上がりは認められず、Ti-Nb 各合金は、基盤金属であるTiと同様、広い不働態域を持っているといえる。アノード電流のプロファイルは図3.9.各図に示すとおり、Ti-3NbおよびTi-5NbはTiとほぼ同様であり、Ti-20Nb はTi-5Taとほぼ同様であった。Ti-10Nb は、1200mV付近まではTi-5Taと同様で、それ以降はしだいにTiのプロファイルに近づいた。一方、カソード分極におけるカソード電流のプロファイルは、Ti-Nb 各合金および比較材のあいだで顕著な違いは認められない。このことは、酸回収蒸発缶模擬液中においてTi-Nb 各合金および比較材の表面での硝酸のカソード反応が、NbまたはTaの添加の有無、Nb量の大小によらず、大きく変化しないことを示唆している。

## 4. 考 察

### 4. 1. Ti-Nb 合金の機械的強度の強化機構

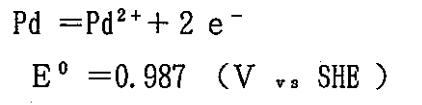
3. 2. 項で述べたとおり、 TiにNbを添加すると機械的強度は強化される。また、 機械的強度の値は、 Nb量とともに高くなる。機械的強度とは材料の塑性変形に対する抵抗の大きさである。材料の塑性変形は、 結晶内に存在する転位のすべり運動によって起こるものである。したがって、 機械的強度の強化には、 特殊な場合を除けば、 転位のすべり運動を妨げるために、 結晶内により多くの欠陥を導入するための各種手法が採用される<sup>5)</sup>。換言すれば、 Ti-Nb 合金の機械的強度の強化は、 Nbを添加したことによって結晶内に多くの欠陥が導入されたことを示している。なお、 引張強さおよび耐力は硬さと比例関係にあるので、 Ti-Nb 合金は機械的強度の強化とともに硬化しているものと考えられる。以下にTi-Nb 合金の機械的強度の強化機構について考察する。

Ti-Nb 合金の金属組織の観察結果を写真 4. 1. として示す。Ti-3Nbは、  $\alpha$ 相（白色）単相であり、 かすかに纖維状を呈していることが分かる。また、  $\alpha$ 相の全面には粒子状の析出物が確認できる。Nbは $\beta$ 相安定型元素であることを考慮すれば、 粒子状の析出物は $\alpha$ Ti中に固溶できないNbであると考えられる。また、 纖維状組織は熱間圧延の過程で形成されたと考えられる。よって、 Ti-3NbはNbの析出による析出強化および纖維状組織による組織強化が複合して、 機械的強度を強化したと考えられる。Ti-5Nbは明瞭な纖維状を呈した $\alpha$ 相の結晶粒を縁取るように $\beta$ 相（黒色）が確認できる。またTi-3Nbと同様な粒子状の析出物が点在している。Ti-10Nb は微細な針状の相（マルテンサイト相 ( $\alpha'$  相)、 これは焼鈍の過程で生じたものと考えられる）と $\beta$ 相が観察できる。なお、 粒子状の析出物は認められない。Ti-20Nb は、 他の合金と比べてかなり不均一な金属組織を呈しており、 粗大化した $\beta$ 相の不規則セル粒界内に、 やはり粗大化した $\alpha$ 相が認められる。また部分的に $\alpha$ 相内には粒子状の析出物が認められる。ここで、 Ti-3Nb以外の $\alpha + \beta$ 合金における $\alpha$ および $\beta$ 相の量比は、 てこの関係 (lever relation) により、 Nb量の増加にともなって1.9, 11.5, 30.8%と $\beta$ 相が増加していると考えられる。したがって、  $\beta$ 相が少ないTi-5NbにおいてはNbが粒子状に析出し、 Ti-10Nb およびTi-20Nb ではNbのはほとんどは $\beta$ Ti中に固溶しているものと考えられる。これらのことより、 Ti-3Nb以外の $\alpha + \beta$ 合金は、 おもに $\beta$ TiへNbが固溶したことによる固溶強化によって機械的強度が強化されたものと考えられる。その他、 Ti-5Nbでは微細な纖維状組織による組織強化が複合していると考えられる。Ti-10Nb では $\alpha$ 相よりも合金元素を多く含むことにより硬度の高いマルテンサイト相を形成しているので、 マルテンサイト相の硬化による強化が含まれていると考えられる。なお、 マルテンサイト相は急冷によって生じることから<sup>6)</sup>、 本合金に対する熱処理の冷却速度は比較的

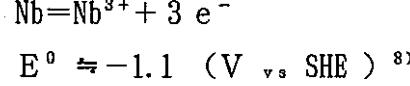
速いものであることが推察される。また、Ti-10Nb の機械的強度は前報より高い値を示した。 $\alpha + \beta$  合金の組織は加工や熱処理の履歴によって変動する<sup>7)</sup>ことから、前報と本報で熱間圧延温度が20°C異なる（700 °Cと720 °C）ことによる影響と推察される。結晶粒が粗大化しているTi-20Nb の耐力は4合金中最大であり、通常、結晶粒径が大きくなるほど耐力は小さくなる<sup>5)</sup>こととは合致していない。冷間、熱間にようらず、加工を施した金属を加熱すると、加工によって生じた結晶粒の歪みを除去できる。結晶粒はこのときの加熱温度に応じて回復、再結晶および粗大化の変化が生じるが、結晶粒の粗大化は加熱温度が高すぎる場合に起こる。つまり、Ti-20Nb においては結晶粒が粗大化していることから、Ti-20Nb の焼純温度（750 °C）は適切でなかったことが示唆される。ここで、Ti-20Nb の焼純温度は、二元状態図から判読すると $\beta$ 相領域で行ったことになる。 $\beta$ 相安定化型元素を添加したTi合金を $\beta$ 相領域から急冷する場合に、温度や時間の因子が適切でないと、 $\beta$ 相が分解して $\alpha$ 相を析出する中間段階において、合金を著しく硬化および脆化する $\omega$ 相が析出するといわれている<sup>6)</sup>。したがってTi-20Nb では $\omega$ 相の生成による硬化および脆化が複合した結果、結晶粒の粗大化にかかわらず、耐力の値が大きくなったものと考えられる。

#### 4. 2. Ti-Nb 合金の耐食性

酸回収蒸発缶模擬液環境において、Ti-Nb 合金はいずれもTiより優れた耐食性を示した。また腐食速度は、Nb量の増加とともに小さくなかった。TiおよびTi合金は、その表面に安定かつ緻密なTiO<sub>2</sub>なる酸化皮膜を生成し、不働態化することによって優れた耐食性を発現する。3.4.(1)項に示したように、Ti-Nb 合金の表面にもTi酸化皮膜が生成しており、それはTiO<sub>2</sub>であると推察した。Tiの耐食性の向上を図ったTi合金、たとえばTi-Pd 合金は腐食の初期においてTiが溶出する。Tiの溶出にともない合金の表面には溶出しにくいPdが濃縮してアノード分極され不働態化する。Pdが溶出しにくいのは

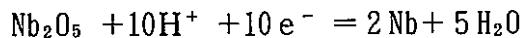


で示される溶解反応の平衡電位E<sup>°</sup>が高いことによる<sup>8)</sup>。Nbについては、



で示されるNb<sup>3+</sup>の溶解反応のE<sup>°</sup>は卑であるため溶出しやすいと推察され、また図4.1.に示す電位-pH図<sup>9)</sup>から判断すると、最終的にはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> という形態で安定すると考えられる。事実、前報においてTi-10Nb の酸化皮膜中にはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が存在しており、また、本合金の皮膜中にもNb酸化物が検出されている。以下の式で示されるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 生成

反応の平衡電位は



0.65 (V vs. SHE)<sup>10)</sup> であることから、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  は溶出しにくいものと考えることができる。また、Nb単独を19~26°Cの温度のConc.  $\text{HNO}_3$  中に36日間浸漬した場合には腐食しないことが確認されている<sup>6)</sup>。これは、Nbの表面が溶出しにくい $\text{Nb}_2\text{O}_5$  皮膜によって保護された結果であると考えられる。以上のことから、Ti-Nb 合金においても腐食の初期においてはTiおよびNbともに溶出するが、Nbが安定な形態である $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を生成した以降には、合金表面に $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が逐次濃縮し、Ti-Pd と同様にアノード分極されて、腐食電位は不働態域に移行するものと考えられる。図3.7.に示した腐食電位の経時変化から、酸回収蒸発缶模擬液環境において、Ti-Nb 合金が上述した機構によって完全に不働態化するには、Nb量にかかわらず、およそ200 min 程度を要するものと考えられる。

TiやTi系合金は、材料表面に生成する $\text{TiO}_2$ 皮膜によって保護され、優れた耐食性を示すが、本浸漬試験結果でも明らかなように、表面に $\text{TiO}_2$ 皮膜を生成していても各合金の腐食速度には違いが生じる。このことはそれぞれの表面に生成した $\text{TiO}_2$ 皮膜の保護性に違いがあることを示している。また3.1項で述べたとおり、Nb量が多い合金（Ti-10Nb およびTi-20Nb）よりNb量の少ない合金（Ti-3Nb およびTi-5Nb）のほうが、合金中に含まれるH濃度が高い傾向が認められた。Tiは化学的に活性な金属であるがゆえ、加工温度が高くなるほどHが侵入しやすくなる。このため、材料表面に $\text{TiO}_2$ 皮膜を形成させる対策が効果をあげることができると報告されている<sup>7)</sup>。すなわち、Ti-Nb 合金のH濃度の違いは、表面に生成した $\text{TiO}_2$ 皮膜の保護性がNb量によって異なっており、Nb量が多いほど $\text{TiO}_2$ 皮膜の保護性が向上することに起因しているものと考えられる。

#### 4.3.Ti-Nb 合金の機器材料への適用性の検討

再処理用機器としてTi-Nb 合金を適用する場合、構造材としての性能以外に硝酸環境での耐食性が求められる。ここまで、Ti-Nb 合金の腐食速度は、比較材であるTiおよびTi-5Taと密度は大きく違わないものと考えられることから、材料の重量減少に主眼を置き  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  の単位で記してきた。本項では、機器の設計における肉厚の決定や、機器稼働後の腐食の評価では、材料の肉厚に主眼を置くことが多いことを考慮して、腐食による材料の肉厚減少を表す  $\text{mm}/\text{y}$  を用いることとする。Ti-Nb 合金、TiおよびTi-5Taの3バッチ（144 時間）後の腐食速度を  $\text{mm}/\text{y}$  の単位に換算した結果を表4.1.に示す。換算に必要となる密度は、各試験片ごとに試験前の寸法および重量から密度を算出したうえで、各合金ごとに平均値を求め、その合金の密度とした。なお、

以上のように算出した密度は、TiおよびTi-5Taの密度としてオーソライズされている値より小さな値であった。

ここで、Ti-Nb合金によって腐食しきが1mmの再処理用機器を製作する場合を考える。表4.1.に示した腐食速度から、Nb量によらずいずれの合金についても優れた耐食性を示し、数十年単位での寿命を有するものと考えられる。また、3.4.(2)項で述べたように、Ti-Nb合金の不働態域は基盤金属であるTiと同様に広いと考えられるので、再処理用機器としての適用環境は広いものといえる。ただし、本報のデータは液相環境におけるものである。一般に、Ti系合金は凝縮部での腐食速度が大きくなることから、Ti-Nb合金製機器についても凝縮部環境での腐食が寿命の律速となると考えられ、今後当該環境でのデータが求められる。

つぎに、機械的性質の観点から、Ti-Nb合金の機器材料への適用性について検討する。金属材料によって機器を製作する場合、材料には機械的強度、延性、熱間および冷間での加工性等が要求される。Ti-Nb合金は、機械的強度の強化とともに硬化していると考えられるが、Ti-20Nbについて良好な熱間加工性が得られたことから、いずれの合金も熱間加工は可能であるといえる。また、機器の設計において重要視される耐力の数値は、いずれの合金についても機器の構造材として適用可能なものであると考えられる。なお、曲げ試験結果を参考すると、Nb量が20wt%以下でないとTi-Nb合金の冷間加工は困難であることが推察できる。これは3.3.項で述べたように、Ti-Nb合金は冷間加工による加工硬化が大きく、かつNb量とともに加工硬化の度合いが高くなることに起因していると考えられる。

Ti-Nb合金の金属組織から、Ti-10NbおよびTi-20Nbについて、製作工程での熱処理の冷却速度または熱処理温度が適切でなかったものといえる。しかし $\alpha + \beta$ 型合金の組織は、熱処理時の時間、温度等の諸因子によってかなり制御することが可能である。したがって、マルテンサイト相を生成したTi-10Nbや、 $\omega$ 相を生成したと考えられるTi-20Nbについても、適切な熱処理条件により組織を制御することで、より良好な加工性が得られると考えられる。なお、前報でのTi-10Nbの耐力、引張強さおよび伸びの値から、前報のTi-10Nbはマルテンサイト相を生成していないものと推察される。つまり、Ti-10Nbの熱間圧延温度は前報で採用した700°Cが適切であると考えられる。

最後に、本試作の目的に合致したTi-Nb合金を選定する。Nbの添加はTiの耐食性を向上させるが、一方で加工性を低下させる。したがって、Ti-Nb合金を再処理用の機器材料として適用する場合には、耐食性と加工性のバランスがとれていることが必要となる。本試験結果から、良好な冷間加工性が得られるNb量は20wt%以下であると考えられ、今回試作した4合金の中では、Ti-10Nbが高い耐食性と良好な冷間加工性を

兼ね備えた合金であるといえる。2.1.項に基づいて材料価格を算出すると、Ti-10NbはTi-5Taより約20%安価となる。なお前報の結果を考慮すれば、良好な冷間加工性が得られるNb量の上限値はさらに高くなることが推定できるので、より最適なNb量を決定するには、10wt%Nbを中心として、Nb量をパラメータとしたTi-Nb合金を試作し、各種評価を実施する必要がある。また、Nb量の決定とともに、機器を製作するうえで要求される溶接性に関する検討も必要である。

## 5.結 言

Tiより耐食性に優れ、かつTi-5TaやZrより装置の製作コストが安価な材料を創製するため、Nbの添加量を変化させたTi-Nb 合金を4種類 (Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-10Nb, Ti-20Nb) 試作し、この4合金について機械的強度、熱間加工性、耐食性等について評価した。以下に評価結果を示す。

- (1) いずれのTi-Nb 合金についても、目標通りの組成に溶製できた。
- (2) TiにNbを添加することにより、機械的強度は強化される。また、Nb量とともに強化の度合いは高くなる。
- (3) Ti-3NbおよびTi-5Nbの室温での曲げ加工性は良好であった。Ti-10Nb では1枚は良好な結果となったが、1枚について部分的に肌荒れが観察された。Ti-20Nb はまったく変形せずに破断した。
- (4) Ti-Nb 合金の熱間加工性は、いずれの合金についても良好であるといえる。
- (5) 酸回収蒸発缶模擬中において、Ti-Nb 合金の腐食速度はNb量とともに低下し、またいずれの合金についてもTiより優れた耐食性を示した。Ti-Nb 合金の腐食形態は、いずれも全面腐食であった。
- (6) Ti-Nb 合金の優れた耐食性は、表面に生成するTiO<sub>2</sub>皮膜に起因している。NbはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として材料表面に濃縮し、TiO<sub>2</sub>皮膜の保護性を向上させると考えられる。
- (7) 酸回収蒸発缶模擬液中においてTi-Nb 合金の腐食電位は、加熱後急激に貴となり、約200min程度で飽和した。アノード分極曲線のプロファイルから、Ti-Nb 合金はいずれも不働態域にあり、その電流密度も低い。また、Ti-Nb 合金は基盤金属であるTiと同様に広い不働態域を有するものといえる。
- (8) Ti-10Nb はマルテンサイト相を生成し、Ti-20Nb には $\omega$ 相が生成しているものと考えられる。これは、本試験における合金の製作工程での熱処理温度等が適切でなかったことが原因であると考えられる。

今回試作した4種類のTi-Nb 合金のなかでは、Ti-10Nb がTi-5Taより安価で、高い耐食性と良好な加工性を兼ね備えた合金であるといえる。より最適なNb量を決定するためには、10wt%Nbを中心として、Nb量をパラメータとしたTi-Nb 合金を試作し、各種評価を実施する必要がある。また、機器材料としたときに要求される溶接性についての検討も必要である。

## 6. 参考文献

- 1) 武田誠一郎 他：「再処理分野における材料技術開発の現状」  
動燃技報 No.67 1988年9月
- 2) M.Kozeki 他：「新型酸回収蒸発缶(Ti-5Ta製) 基本設計」  
PNC ZN6410 87-011 1987年12月
- 3) 中村 康治 他：「新型プルトニウム溶液蒸発缶材料選定の調査・研究」  
PNC ZJ116 85-03 1985年10月
- 4) 藤咲 和彦 他：「耐食性Ti系新合金の試作」  
PNC ZN8410 96-279 1996年9月
- 5) ステンレス協会 編：「ステンレス鋼便覧 第3版」  
日刊工業新聞社 1995年1月24日発行
- 6) 美馬源次郎 他：「非鉄金属材料」  
株式会社 朝倉書店 1959年10月30日発行
- 7) 日本金属学会 編：「非鉄材料」  
社団法人日本金属学会 1987年9月18日発行
- 8) H.H. ユーリック 他：「腐食反応とその制御(第3版)」  
産業図書株式会社 1989年12月20日発行
- 9) M.POURBAIX : 「ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS」  
PERGAMON PRESS
- 10) Allen J. Bard 他：「Standard Potentials in Aqueous Solution」  
MARCEL DEKKER. inc.

## Assessed Ti-Nb Phase Diagram

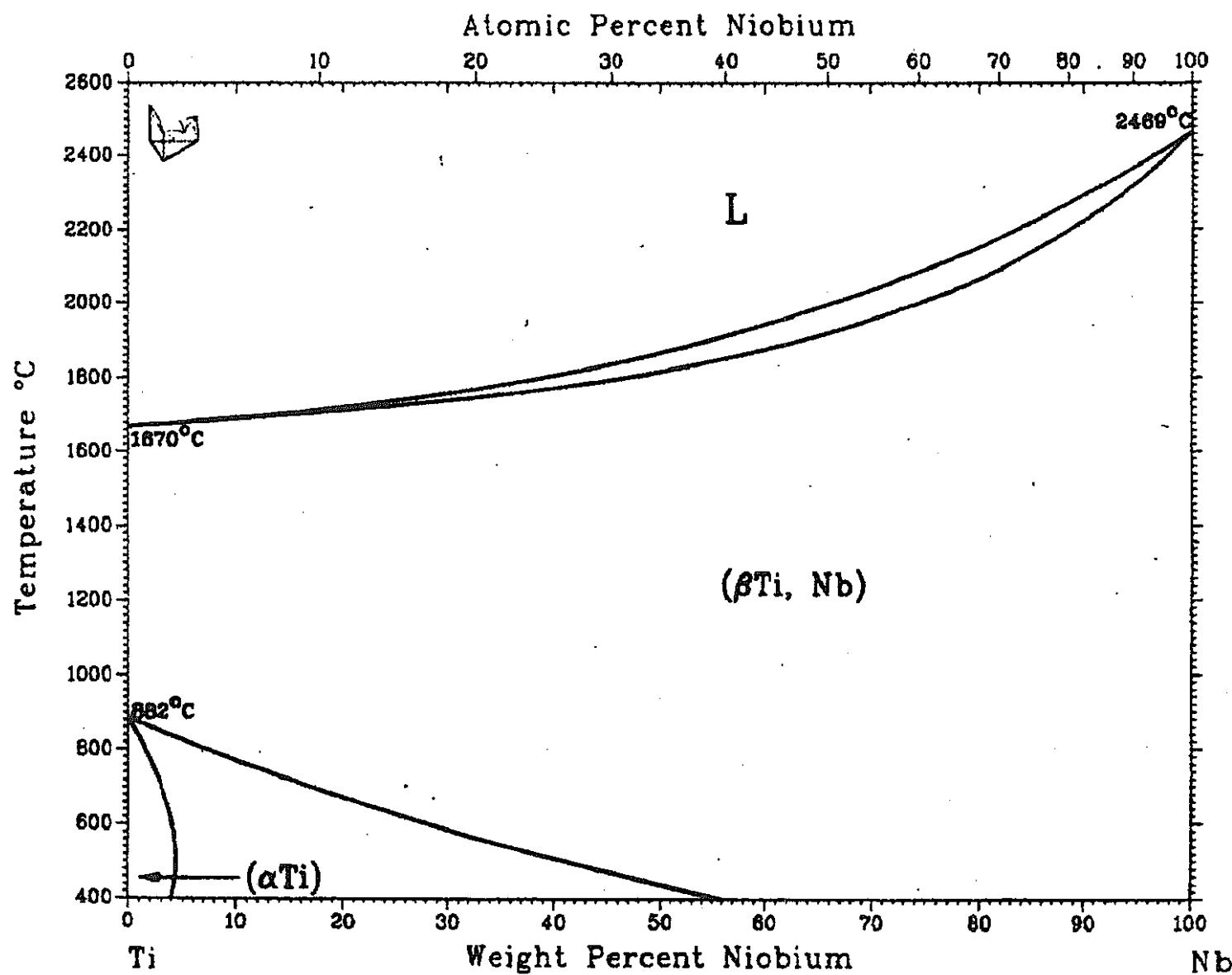


図 2.1. Ti-Nb 二元状態図

J.L. Murray, submitted to the APD Program.

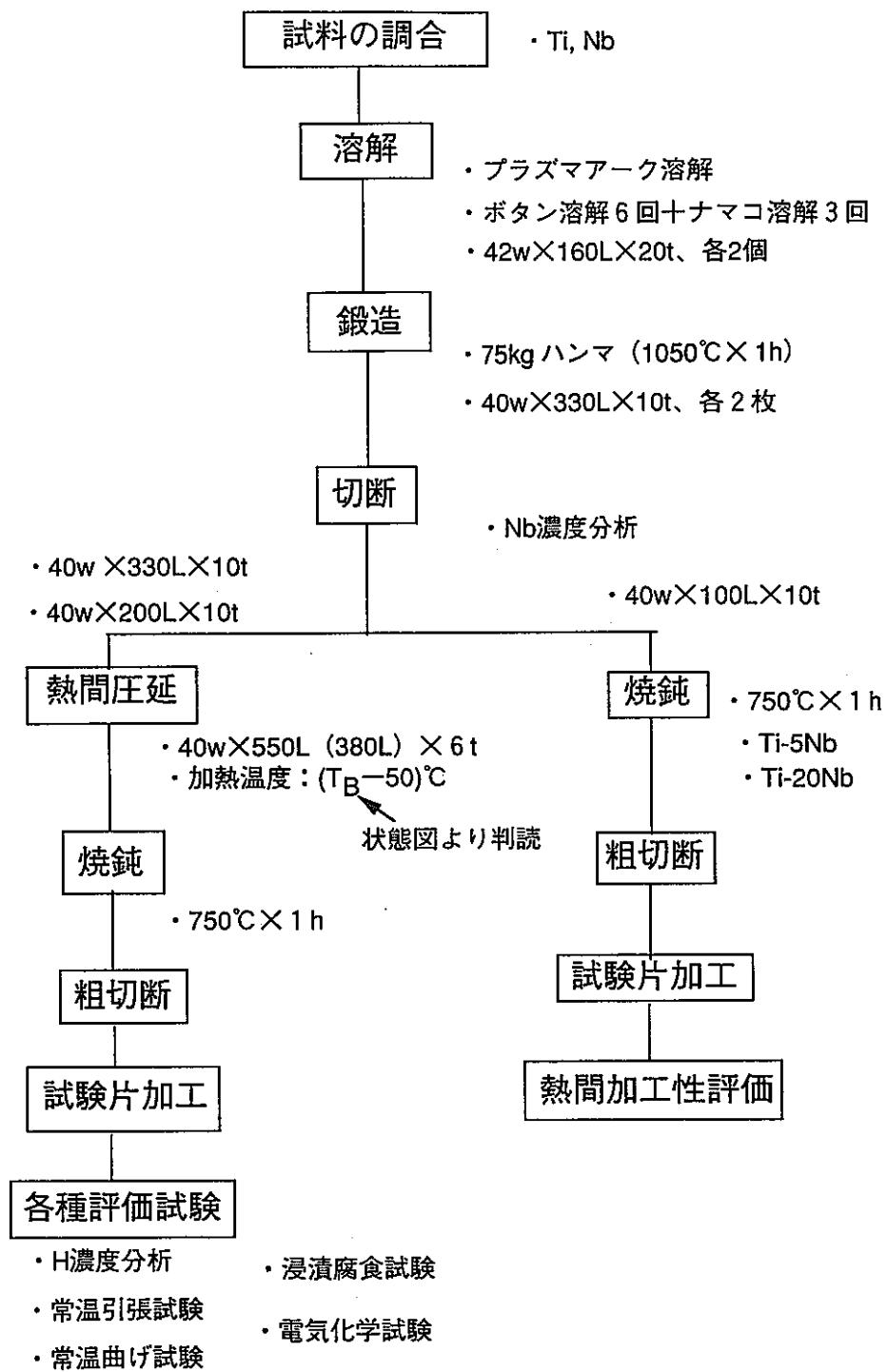


図2.2 Ti-Nb合金の製作フロー

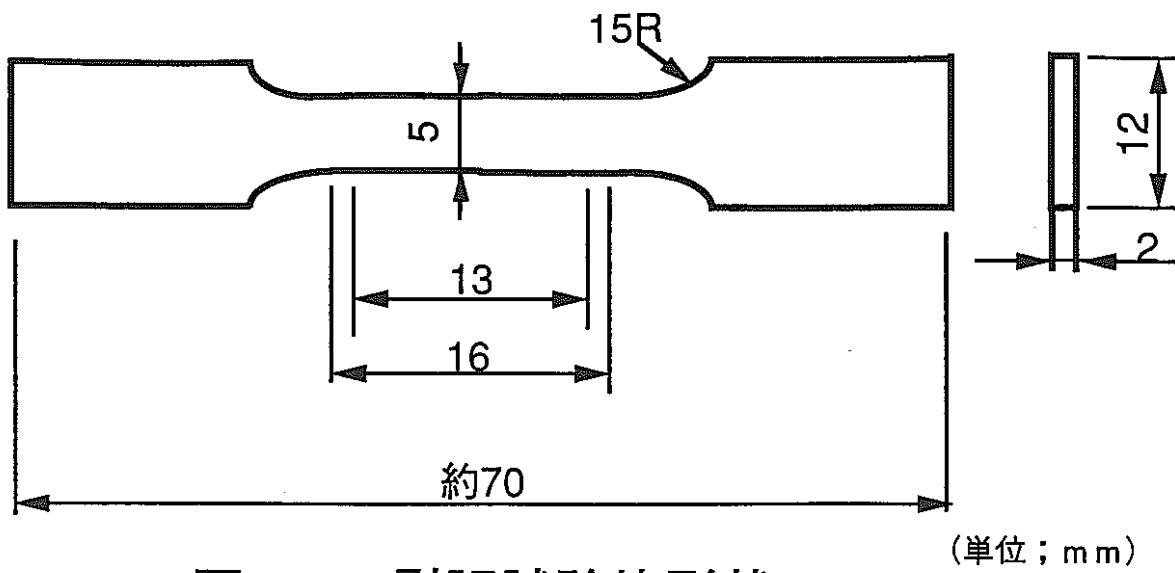


図2.3. 引張試験片形状

(単位；mm)

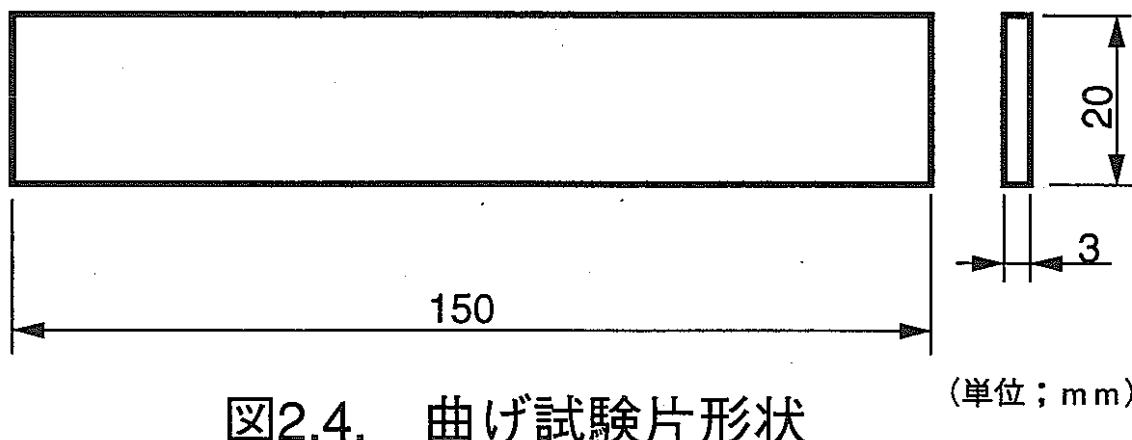
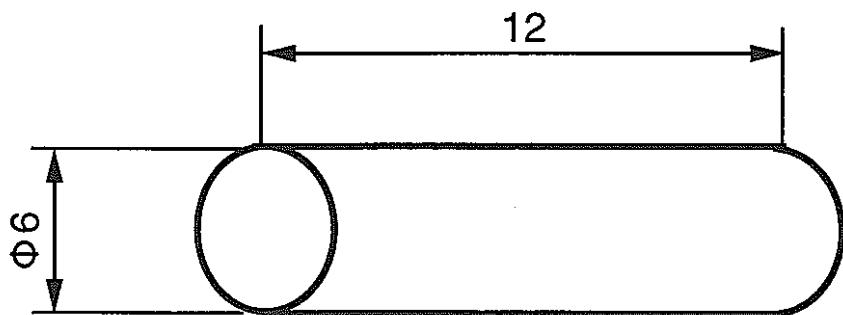


図2.4. 曲げ試験片形状

(単位；mm)



(単位；mm)

図2.5. 熱間加工性評価試験片形状

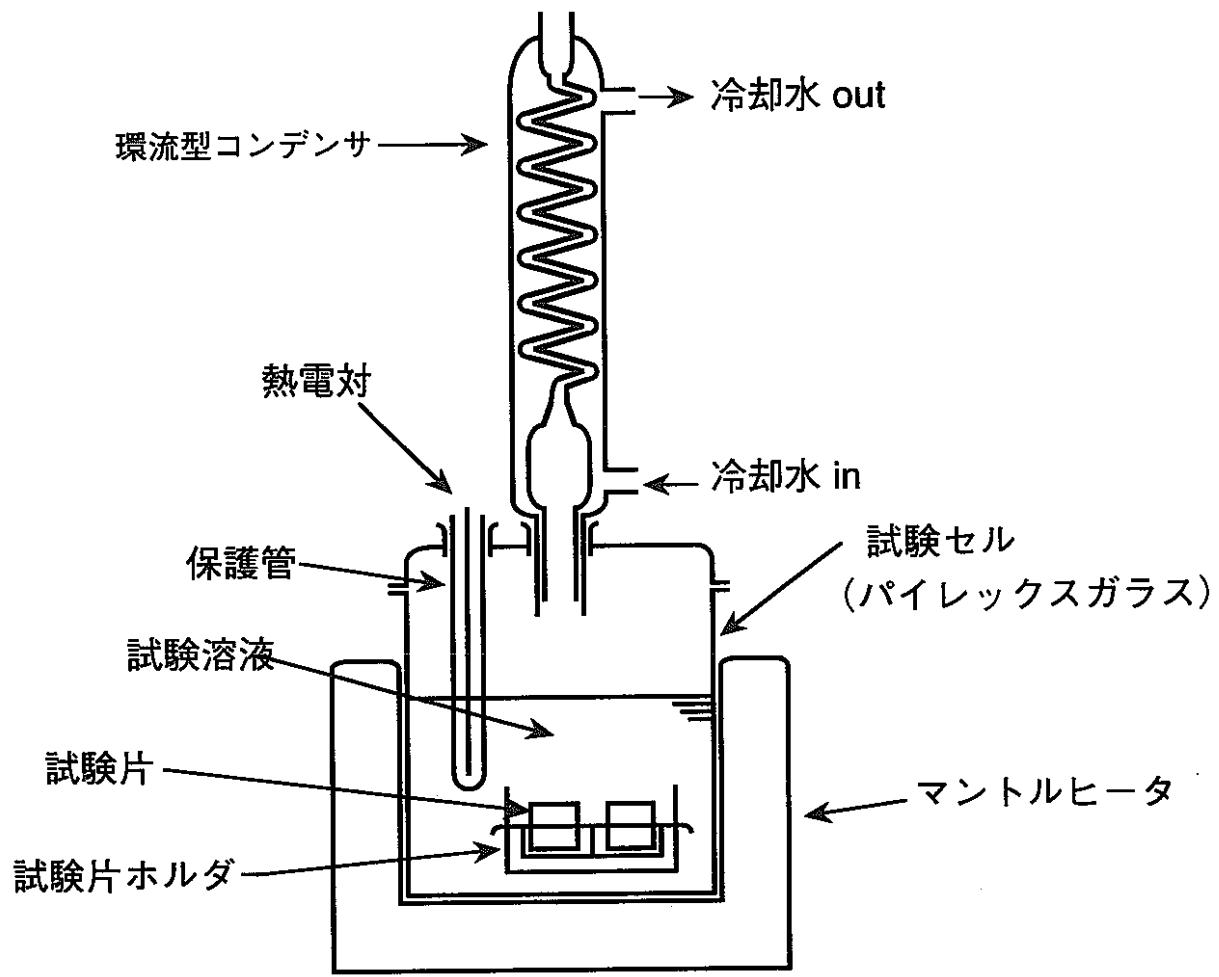


図2.6. 浸漬試験装置構成

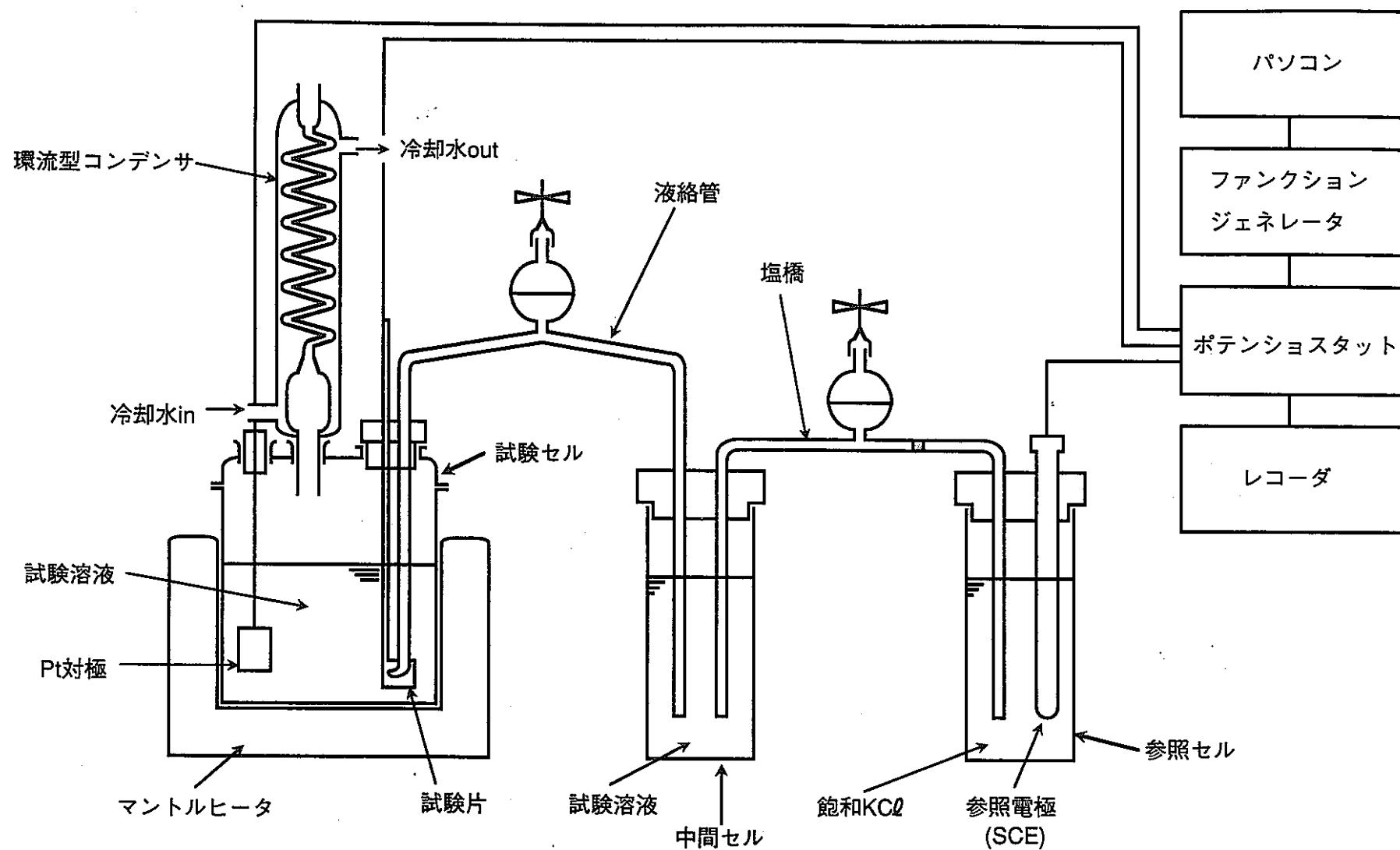


図2.7. 電気化学試験装置構成

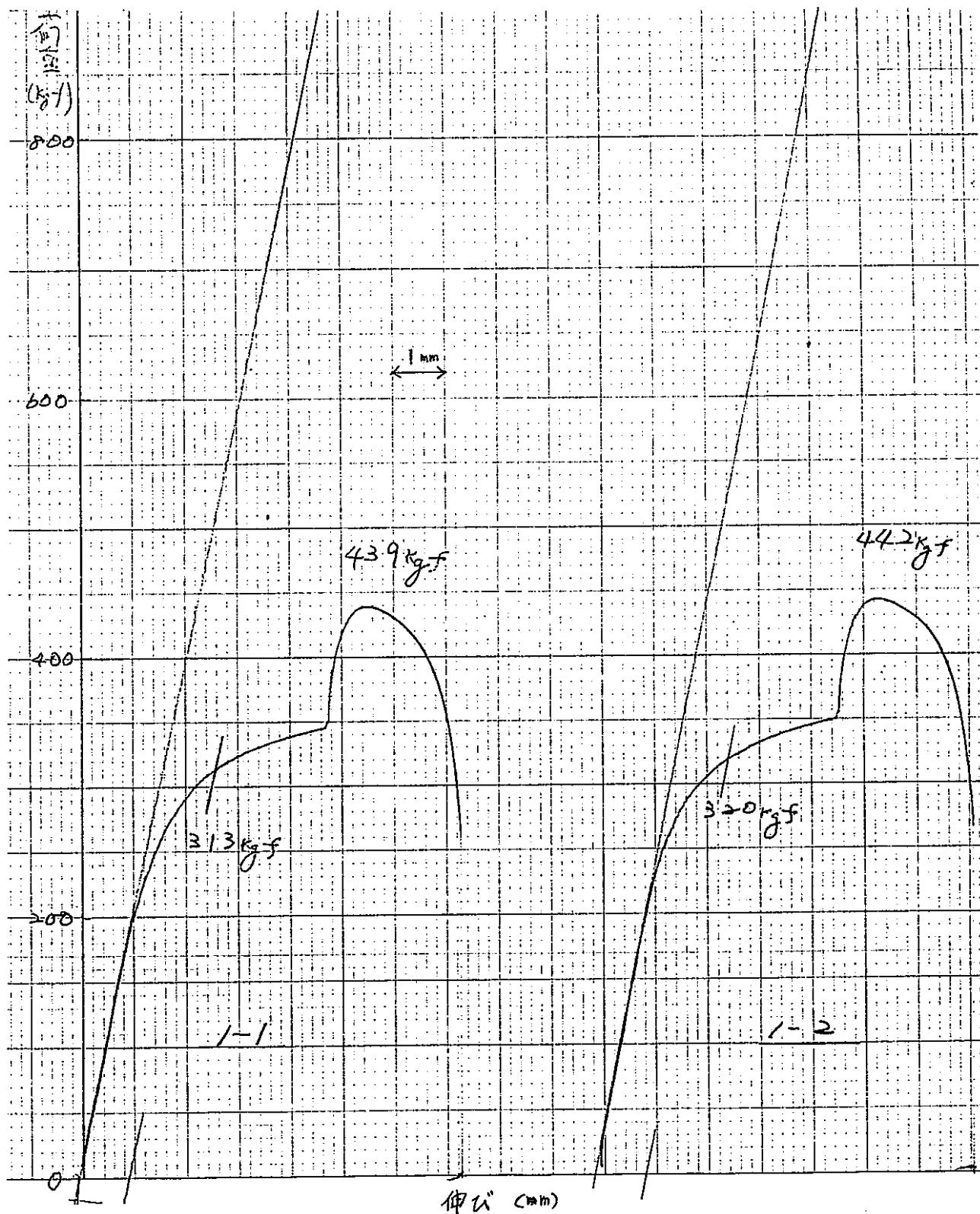


図3.1.(1) 引張試験における荷重-歪み曲線 (Ti-3Nb)

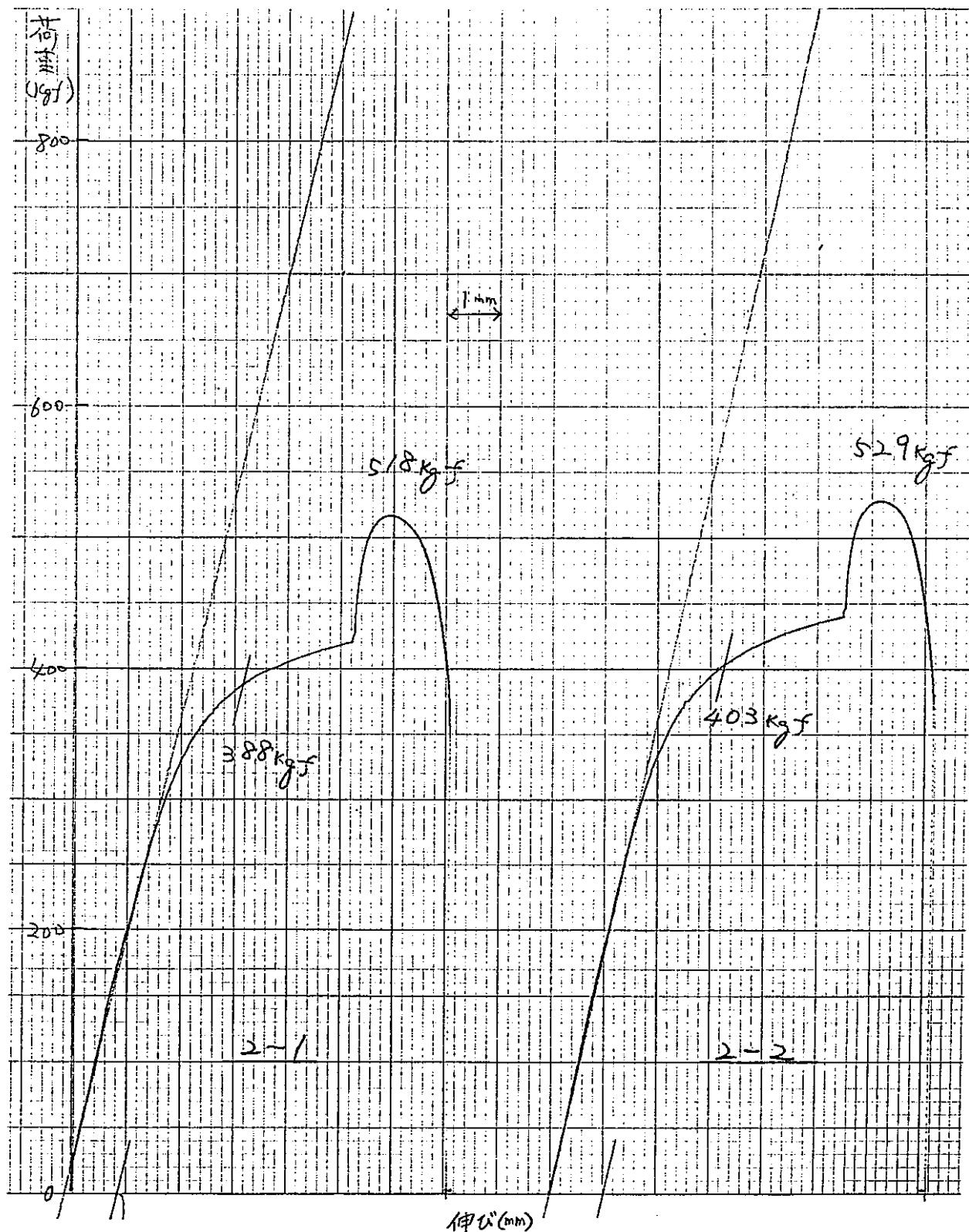


図3.1(2) 引張試験における荷重-歪み曲線 (Ti-5Nb)

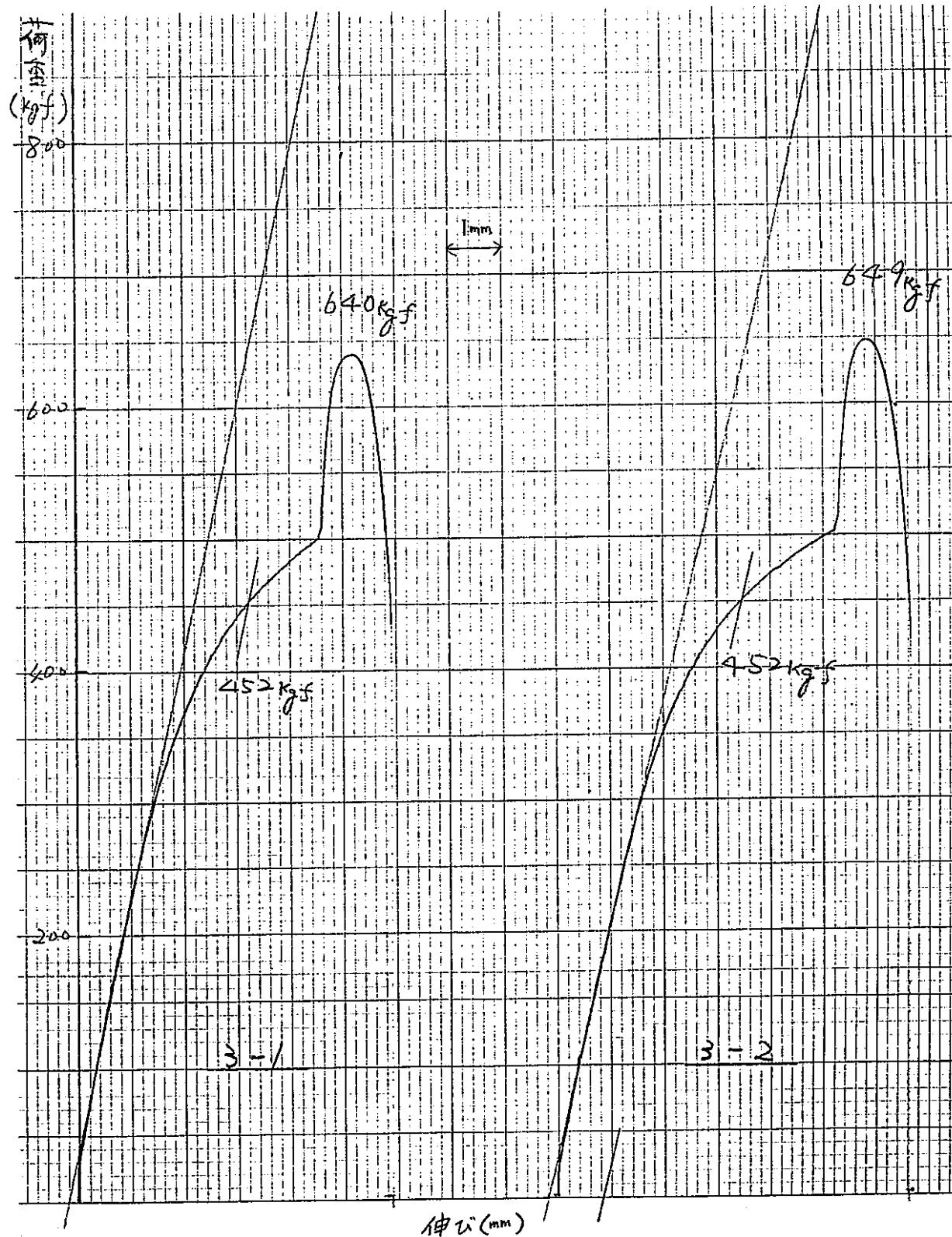


図3.1.(3) 引張試験における荷重-歪み曲線 (Ti-10Nb)

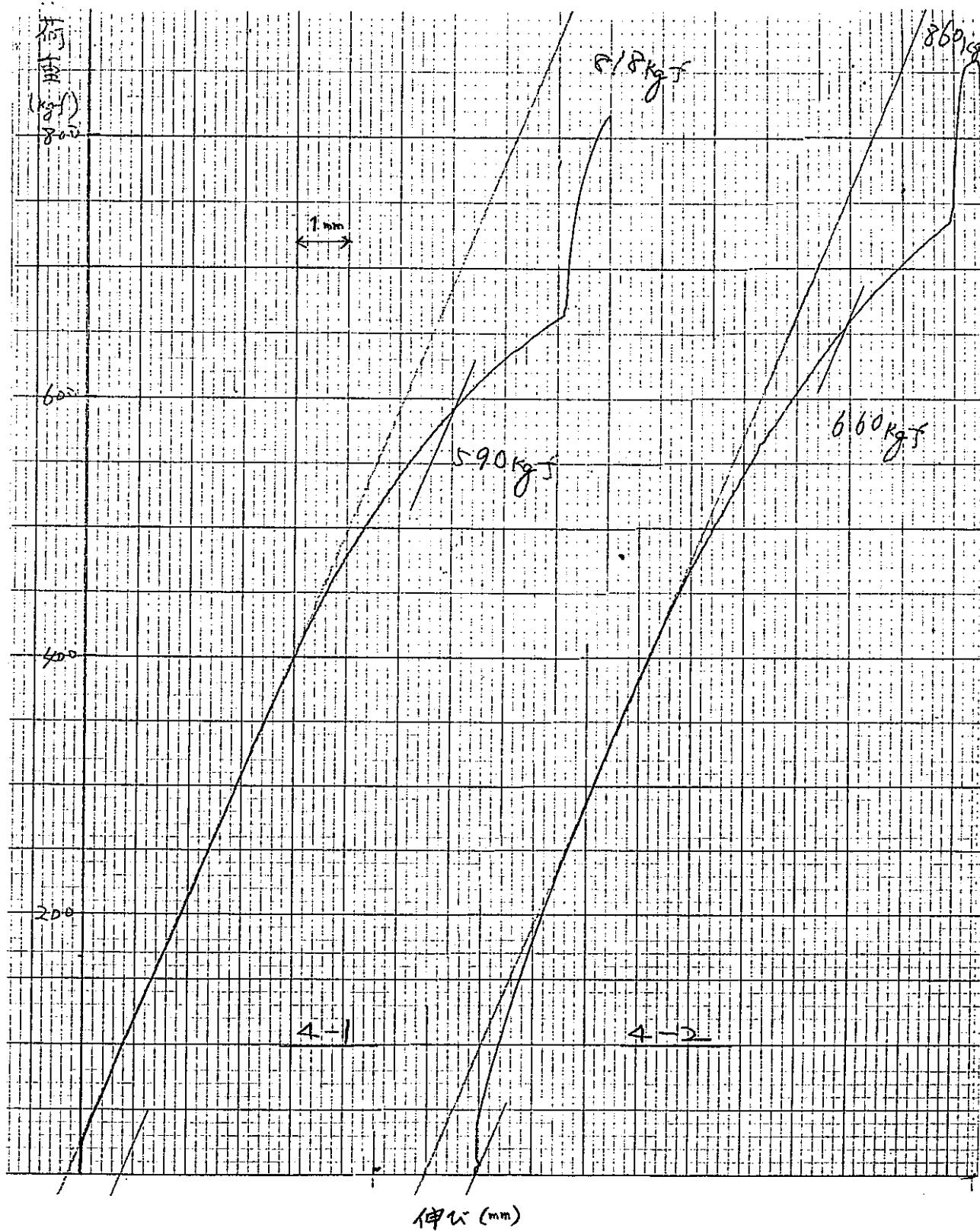


図3.1.(4) 引張試験における荷重-歪み曲線 (Ti-20Nb )

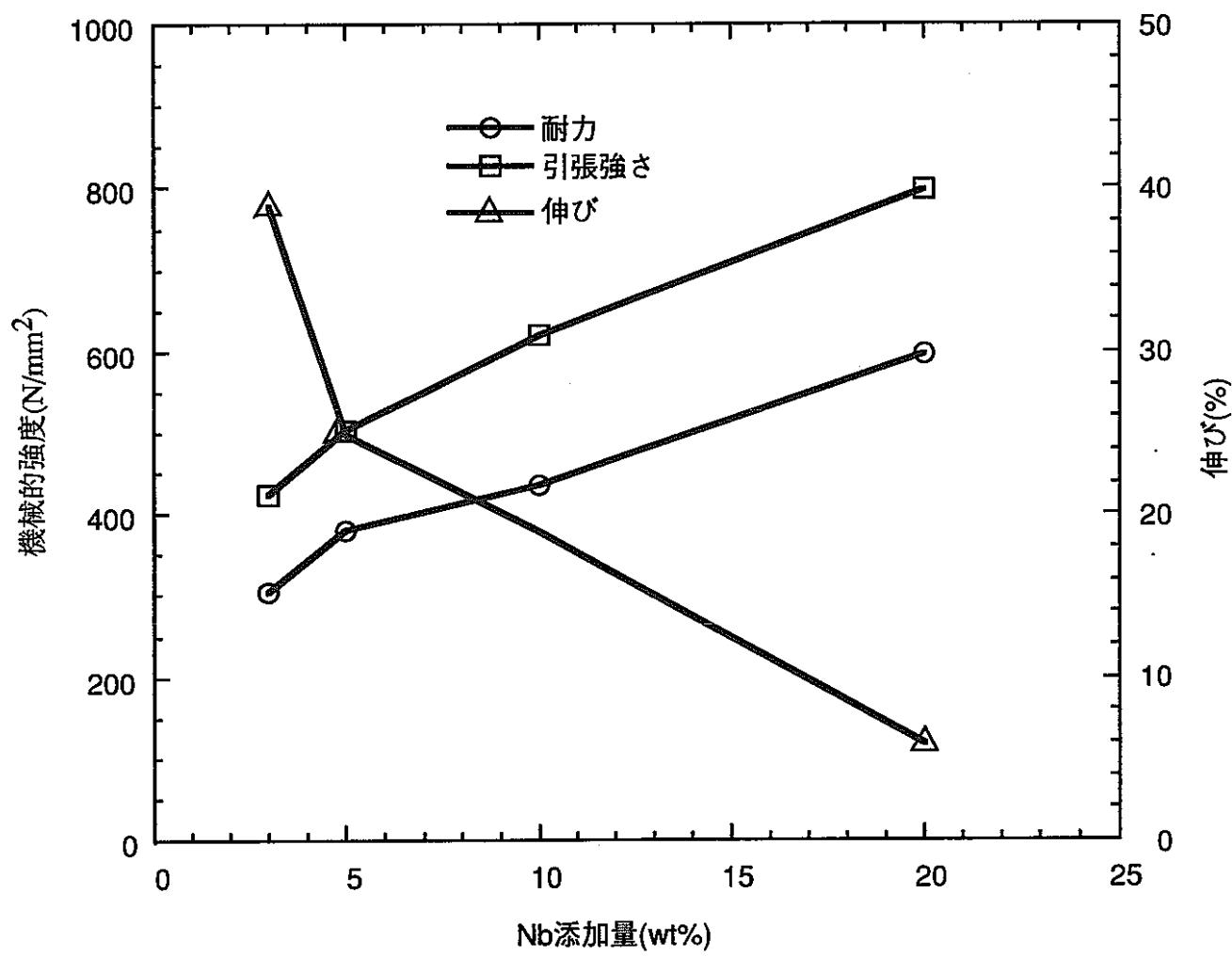


図3.2. Nb添加量と機械的性質の関係

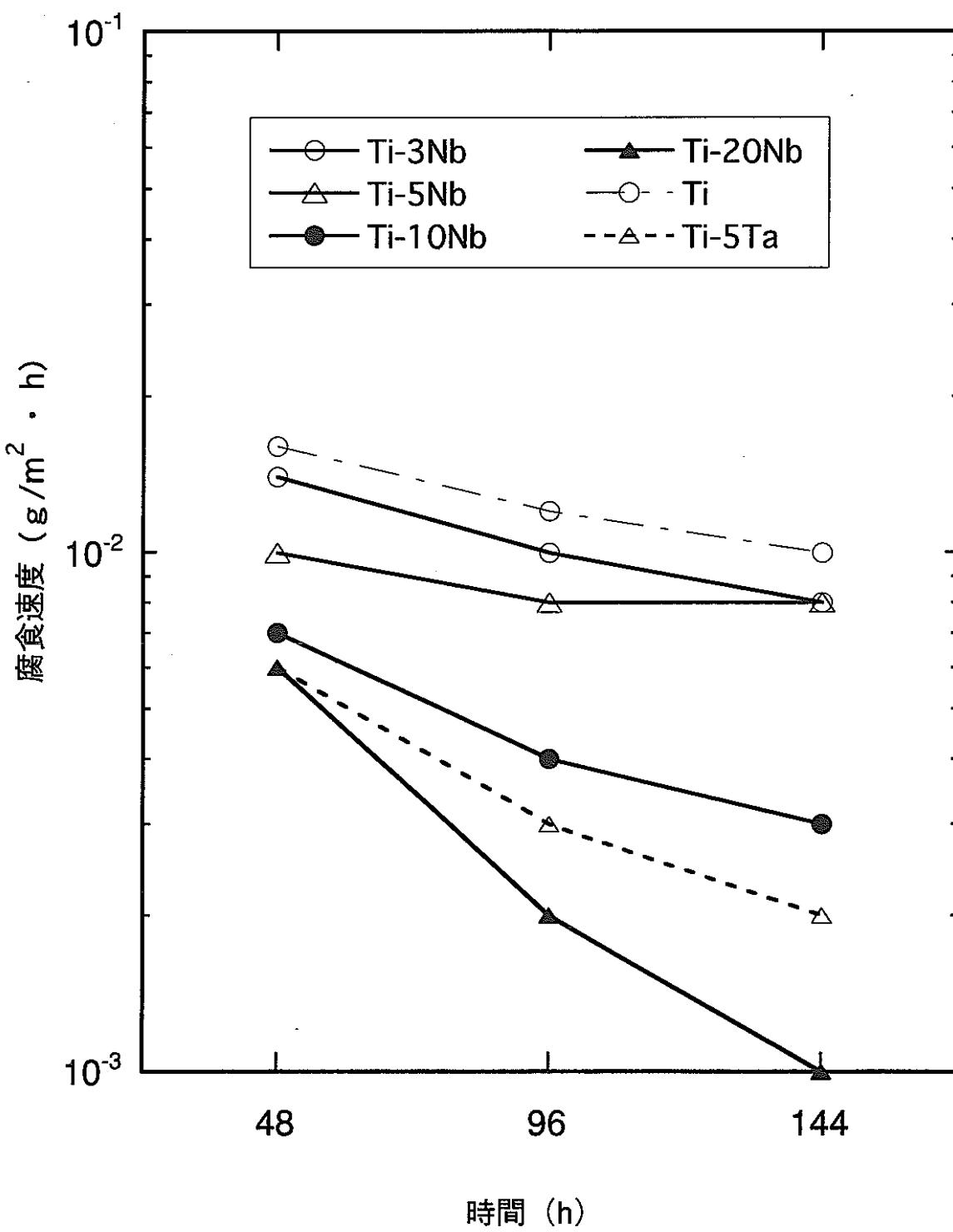


図3.3. Ti-Nb合金の腐食速度

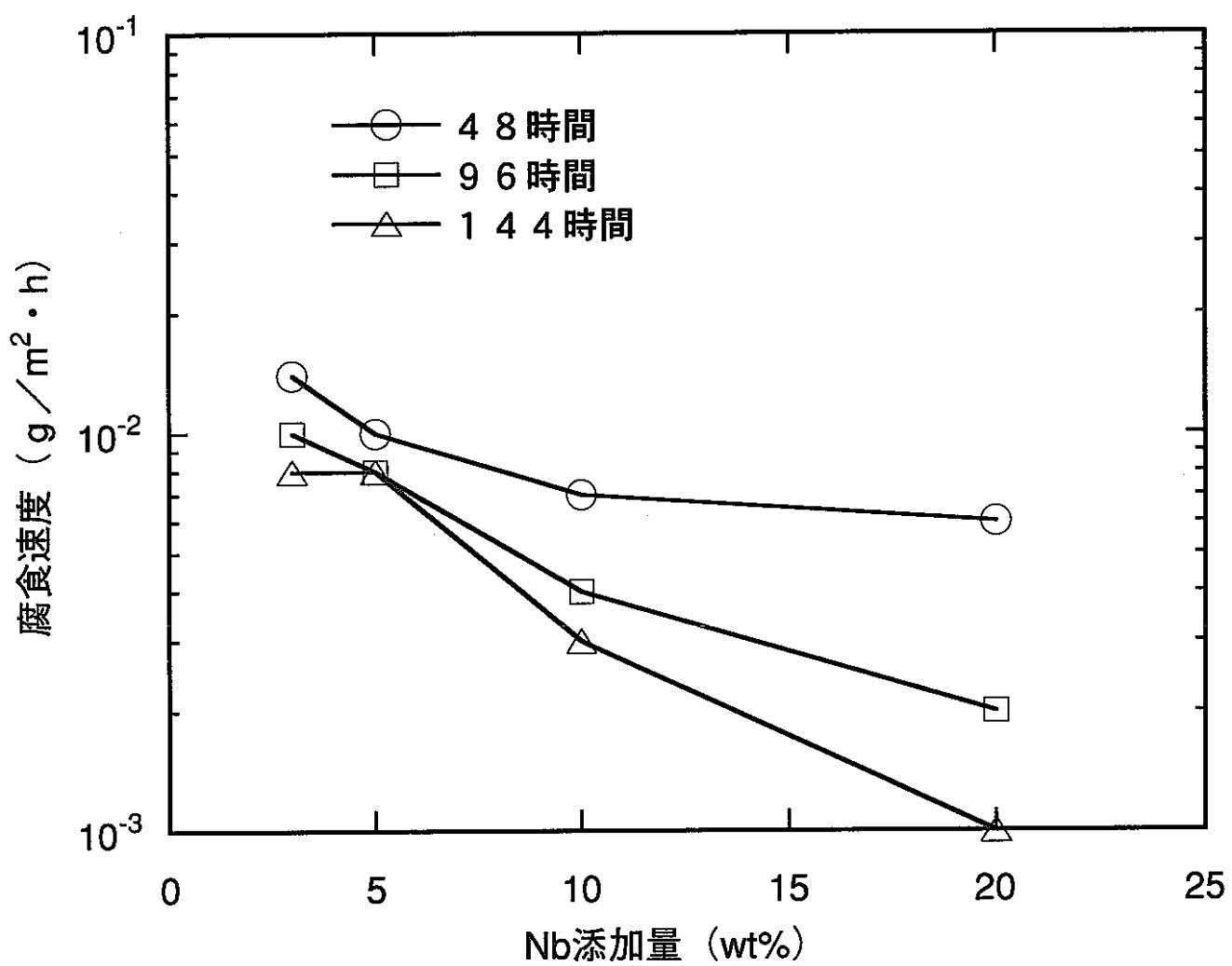


図3.4. Nb添加量と腐食速度の関係

ESCA Survey 22 Sep 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 9.76 min  
File: tinb1003 N1 Ti-3Nb  
Scale Factor: 11.679 ke/s Offset: 1.583 ke/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400 nm

- 30 -

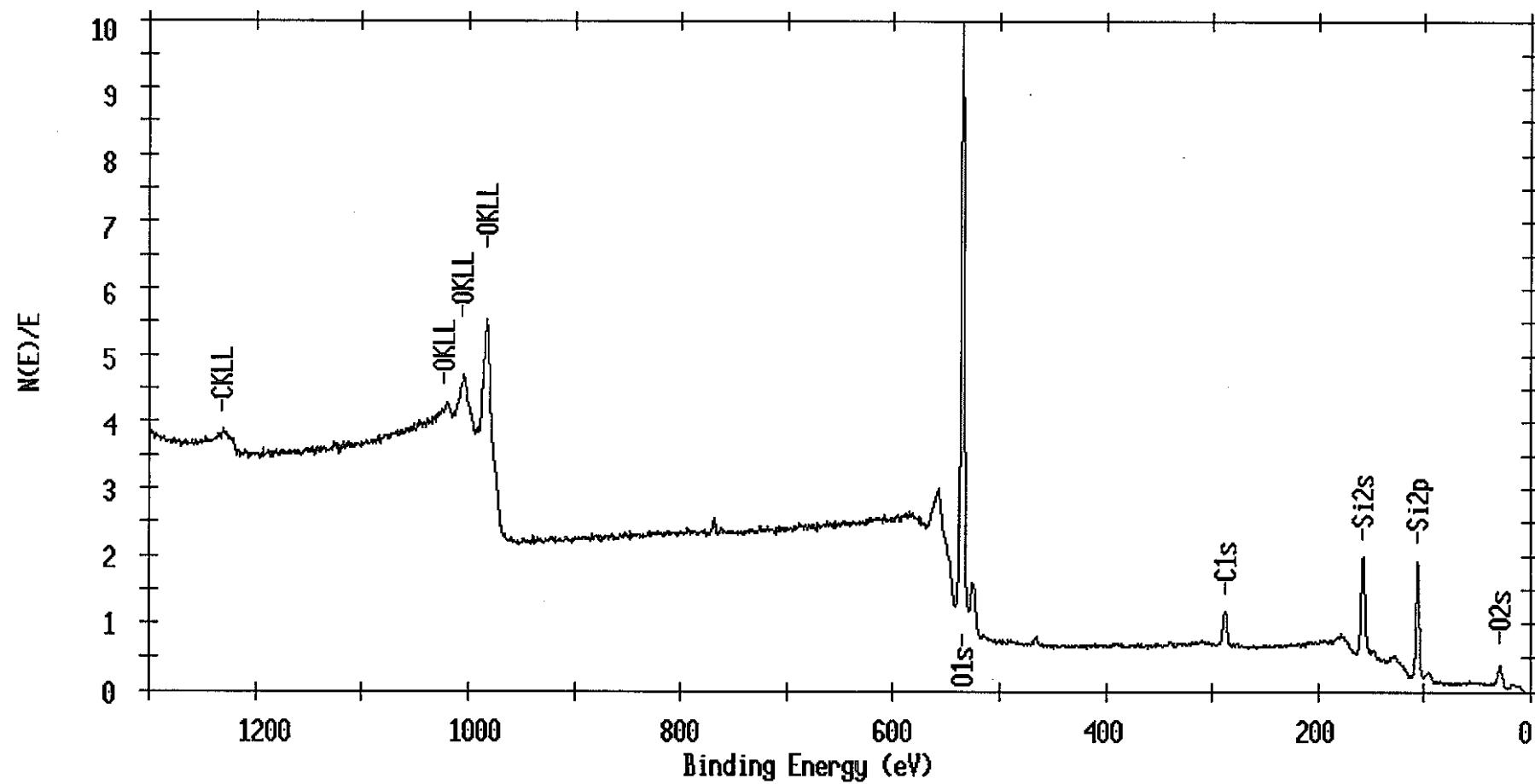


図 3.5.(1) XPS による試験片表面の元素サーベイ結果 (Ti-3Nb)

ESCA Survey 17 Sep 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 9.76 min  
 File: tinb1000 N3 Ti-5Nb  
 Scale Factor: 11.255 kc/s Offset: 1.394 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400 W

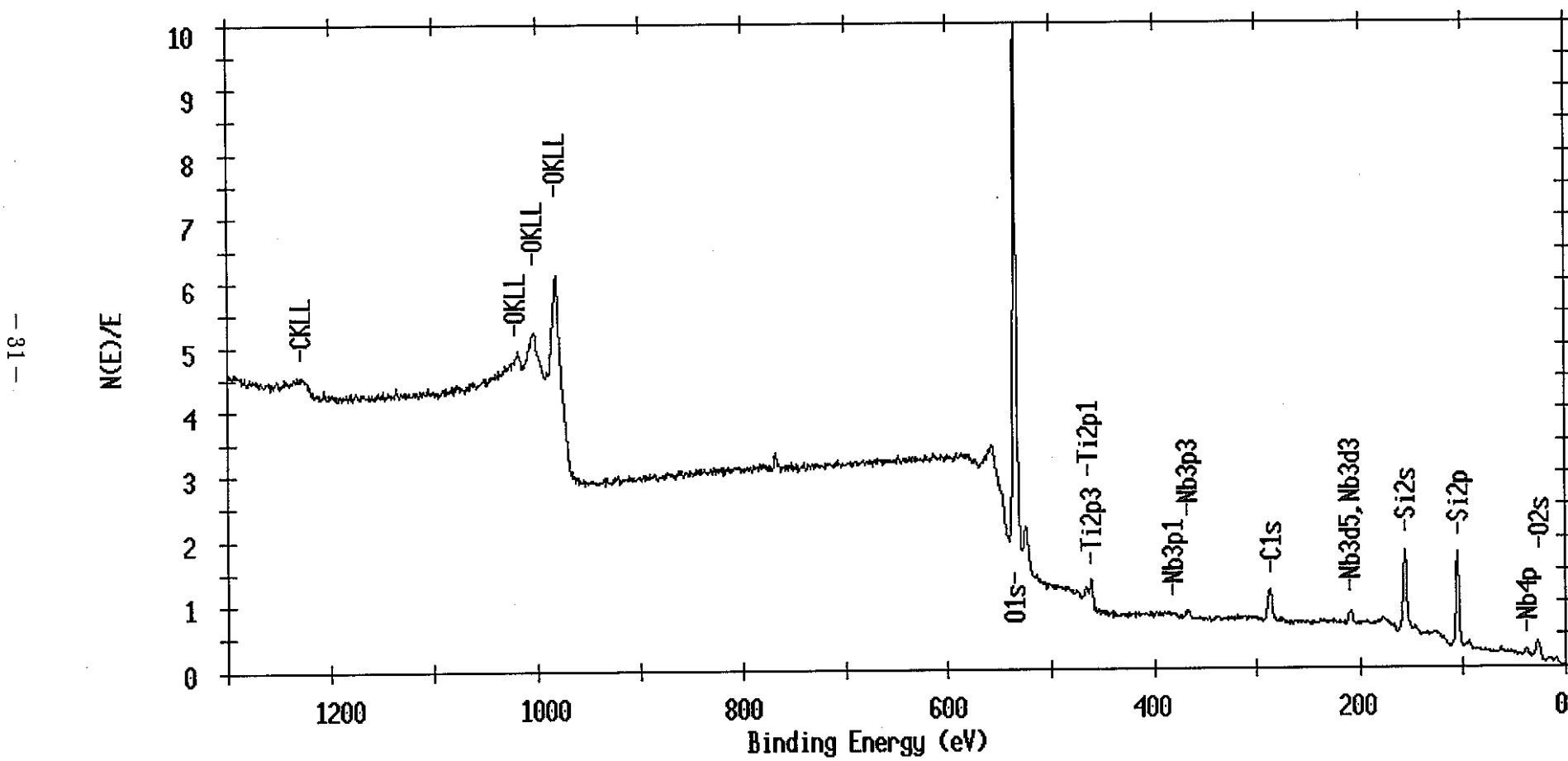


図 3.5.(2) XPSによる試験片表面の元素サーベイ結果 (Ti-5Nb)

ESCA Survey 24 Sep 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 9.76 min  
File: tinb1005 N5 Ti-10Nb  
Scale Factor: 10.862 kc/s Offset: 1.583 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400 W

- 32 -

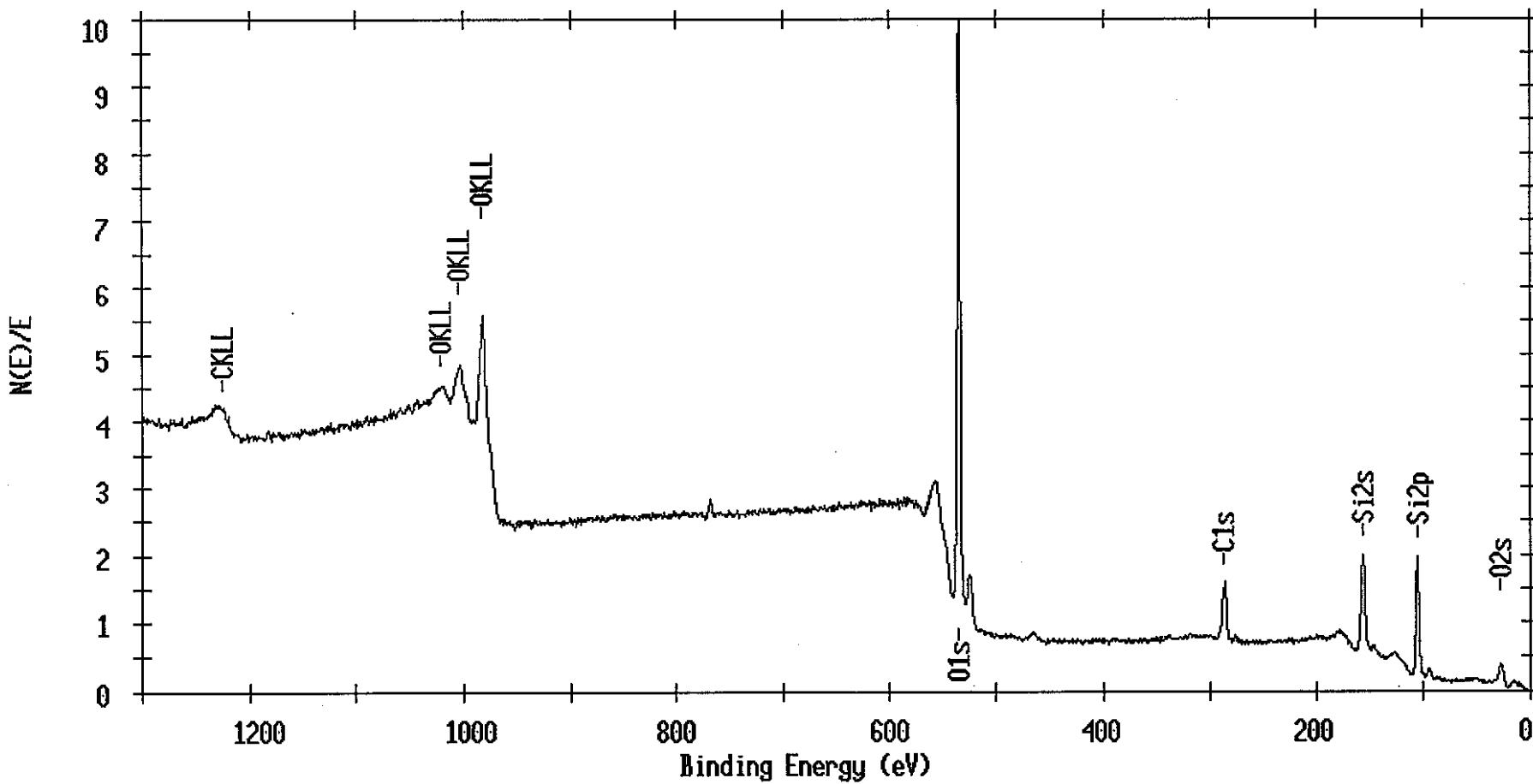


図 3.5.(3) XPS による試験片表面の元素サーベイ結果 (Ti-10Nb)

ESCA Survey 25 Sep 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 9.76 min  
File: tinb1007 N7 Ti-20Nb  
Scale Factor: 10.261 ke/s Offset: 1.403 ke/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400 W

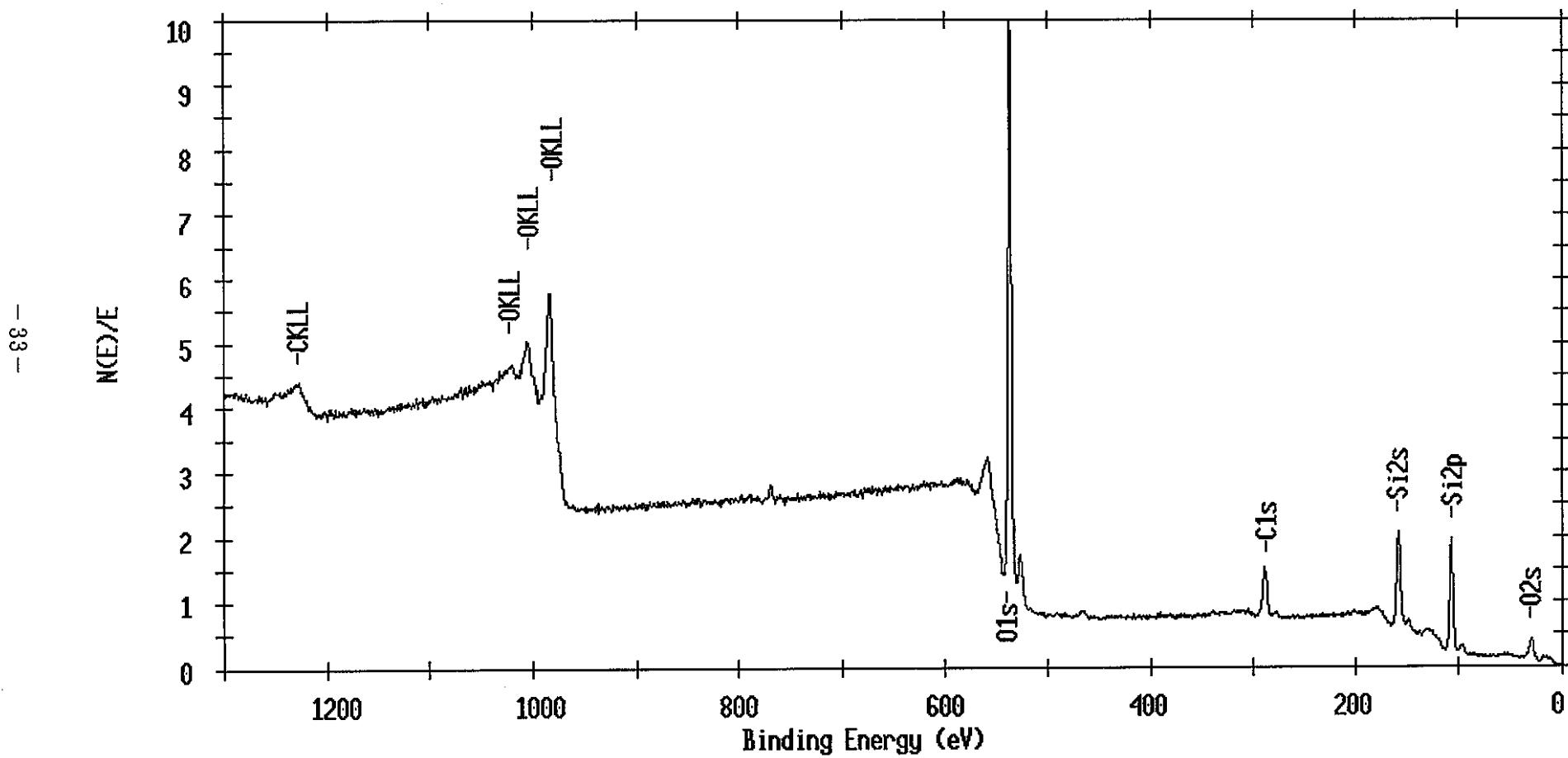


図 3.5.(4) XPS による試験片表面の元素サーベイ結果 (Ti-20Nb)

ESCA Survey 15 Oct 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 9.76 min  
 File: tinb1018 N10 Ti  
 Scale Factor: 10.162 kc/s Offset: 1.244 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400mi

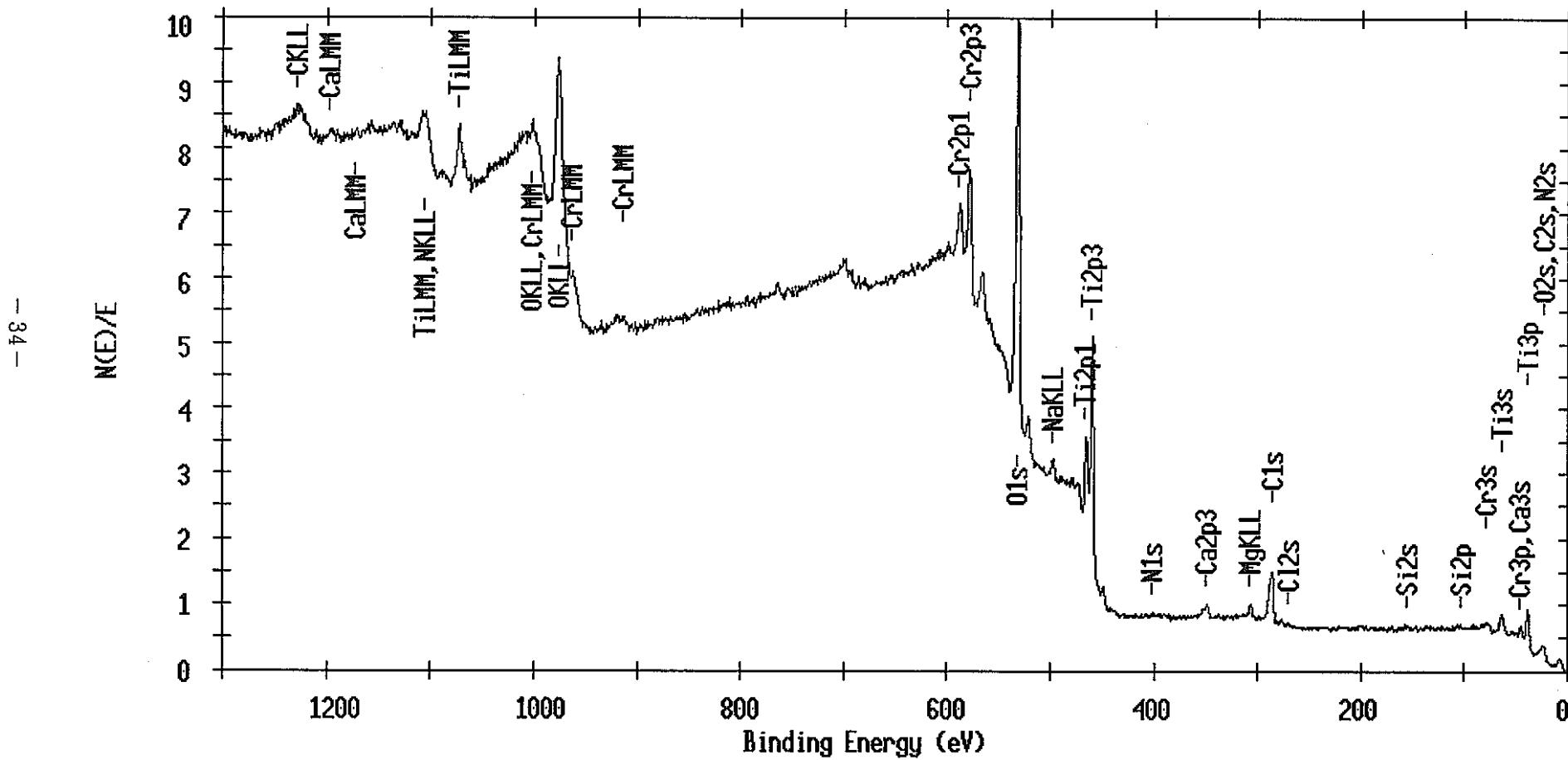


図 3.5.(5) XPS による試験片表面の元素サーベイ結果 (Ti)

ESCA Survey 21 Oct 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 9.76 min  
File: tinb1021 N12 Ti-5Ta  
Scale Factor: 13.047 kc/s Offset: 1.686 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400 W

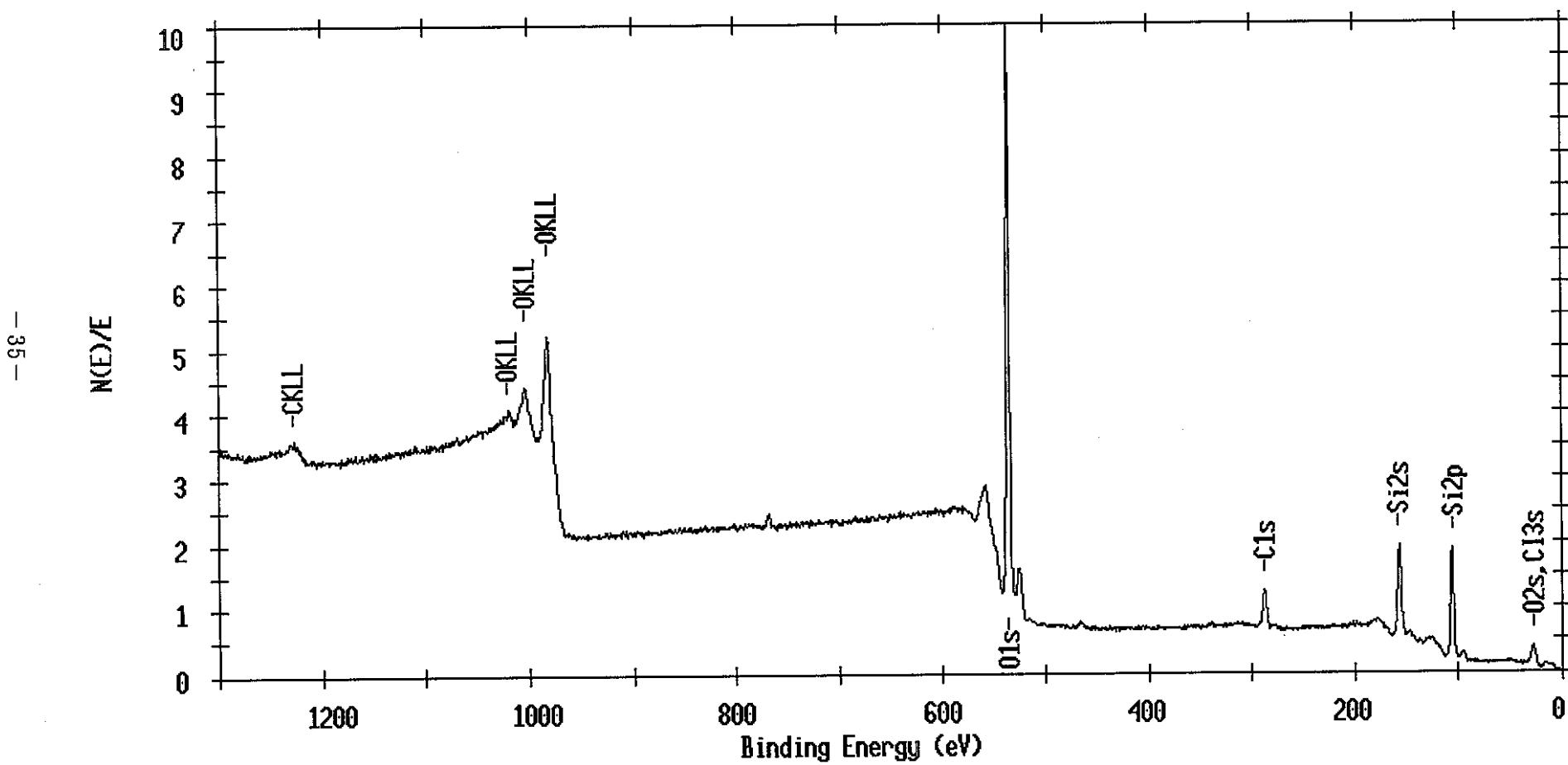


図 3.5.(6) XPS による試験片表面の元素サーベイ結果 (Ti-5Ta)

ESCA Survey 25 Sep 97 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 8.67 min  
 File: tinb1009 N7 Ti-20Nb  
 Scale Factor: 10.523 kc/s Offset: 2.647 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 4008m

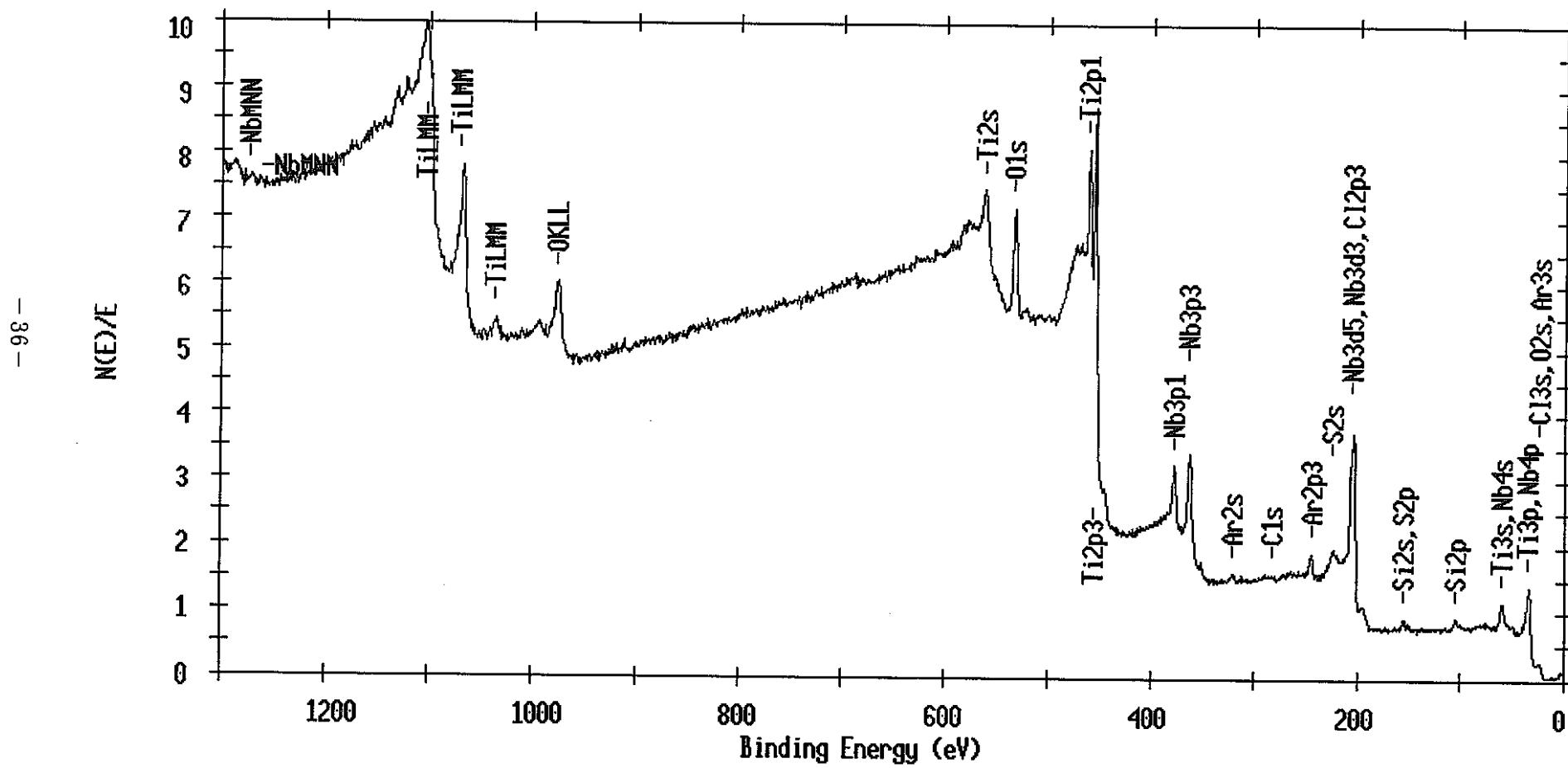


図3.6. 200 min スパッタ後のTi-20Nb 表面の元素サーベイ結果

ESCA Depth Profile Alternating 22 Sep 97 Area: 1 Species: C1 Region: 5 Angle: 45 degrees Sputter Time: 200.008min  
File: timb1004 N1 Ti-3Nb  
Scale Factor: 0.020 kc/s Offset: 0.000 kc/s A1 4008m -318m Ep: 3.00 kV

- 37 -

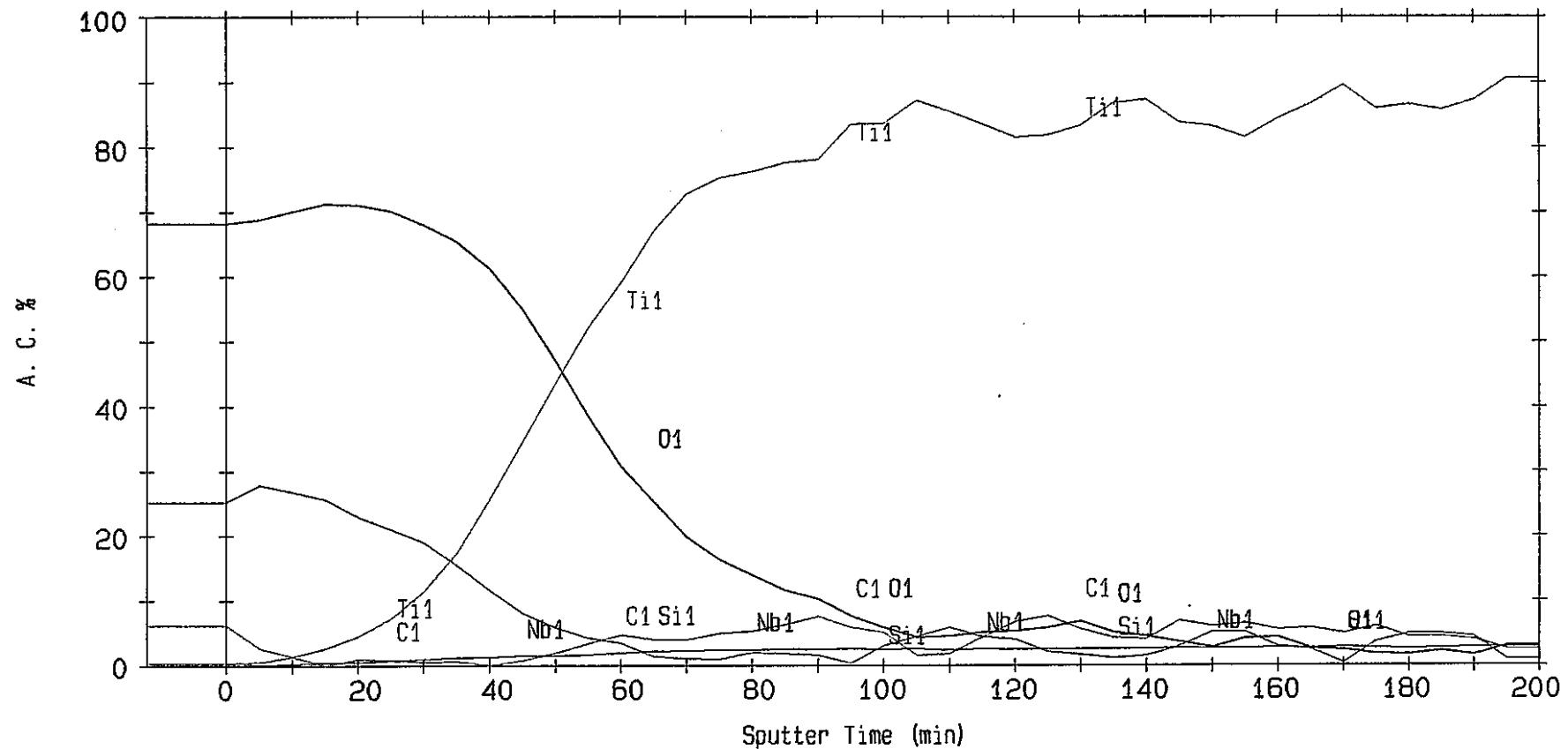


図 3.7.(1) 皮膜深さ方向の元素濃度の分析結果 (Ti-3Nb)

ESCA Depth Profile Alternating 19 Sep 97 Area: 1 Species: C1 Region: 5 Angle: 45 degrees Sputter Time: 200.00 min  
 File: tinb1002 N3 Ti-5Nb  
 Scale Factor: 0.020 kc/s Offset: 0.000 kc/s A1 400 m -31 m Ep: 3.00 kV

- 38 -

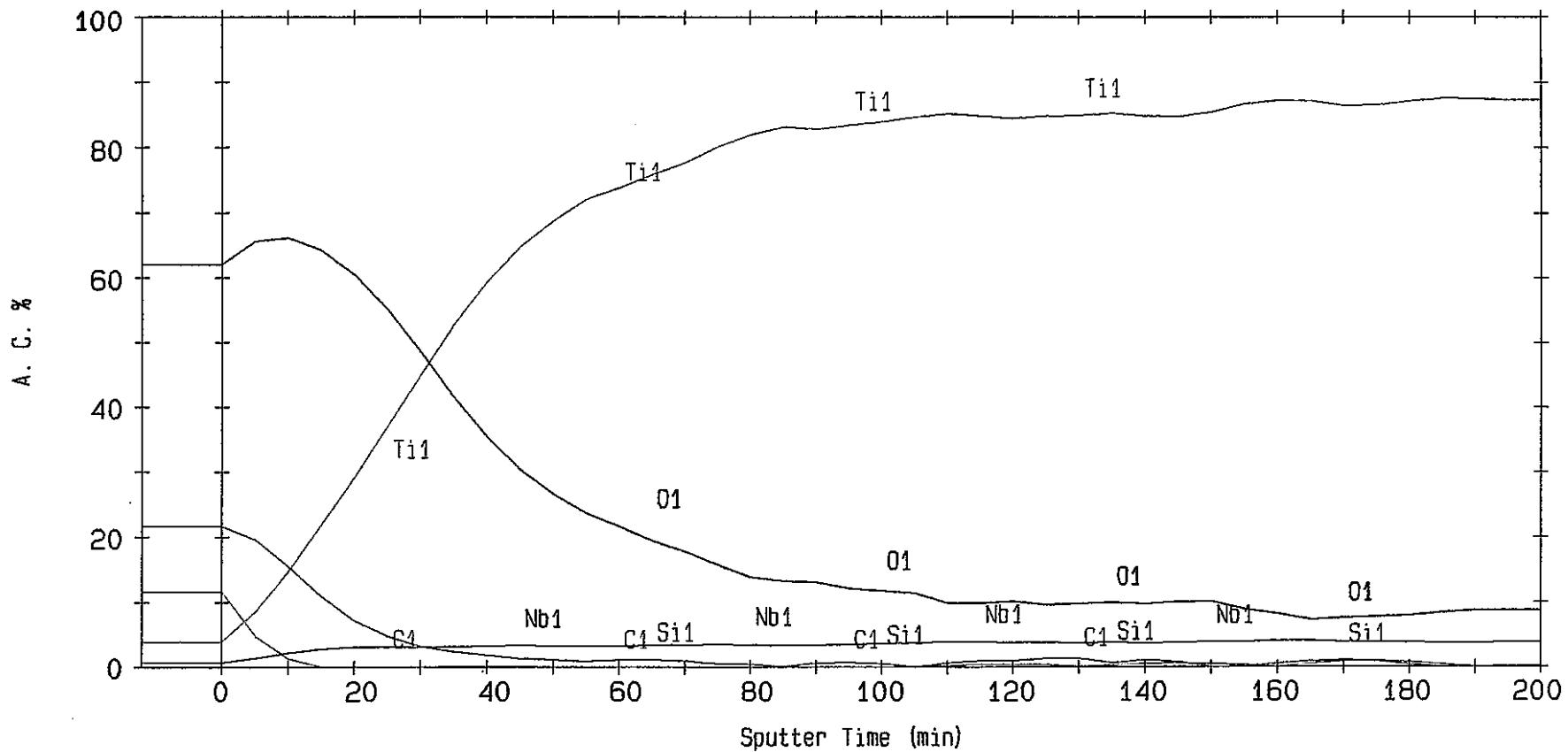


図 3.7.(2) 皮膜深さ方向の元素濃度の分析結果 (Ti-5Nb)

ESCA Depth Profile Alternating 24 Sep 97 Area: 1 Species: C1 Region: 5 Angle: 45 degrees Sputter Time: 200.008min  
File: tinb1006 N5 Ti-10Nb  
Scale Factor: 0.020 kc/s Offset: 0.000 kc/s Al 400Bm -318m Ep: 3.00 kV

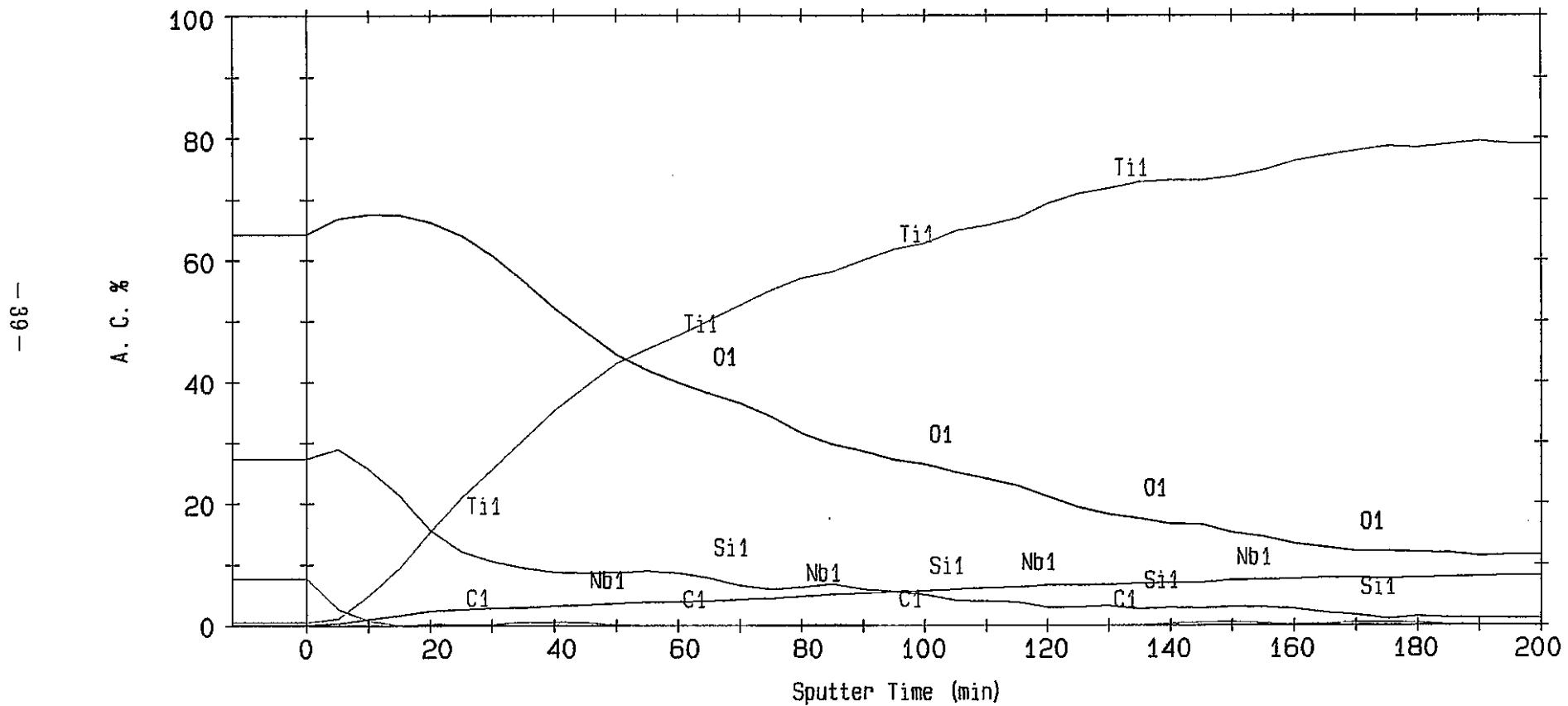


図 3.7.(3) 皮膜深さ方向の元素濃度の分析結果 (Ti-10Nb )

ESCA Depth Profile Alternating 25 Sep 97 Area: 1 Species: C1 Region: 5 Angle: 45 degrees Sputter Time: 200.008min  
File: tinb1008 N7 Ti-20Nb  
Scale Factor: 0.020 kc/s Offset: 0.000 kc/s A1 4008m -318m Ep: 3.00 kV

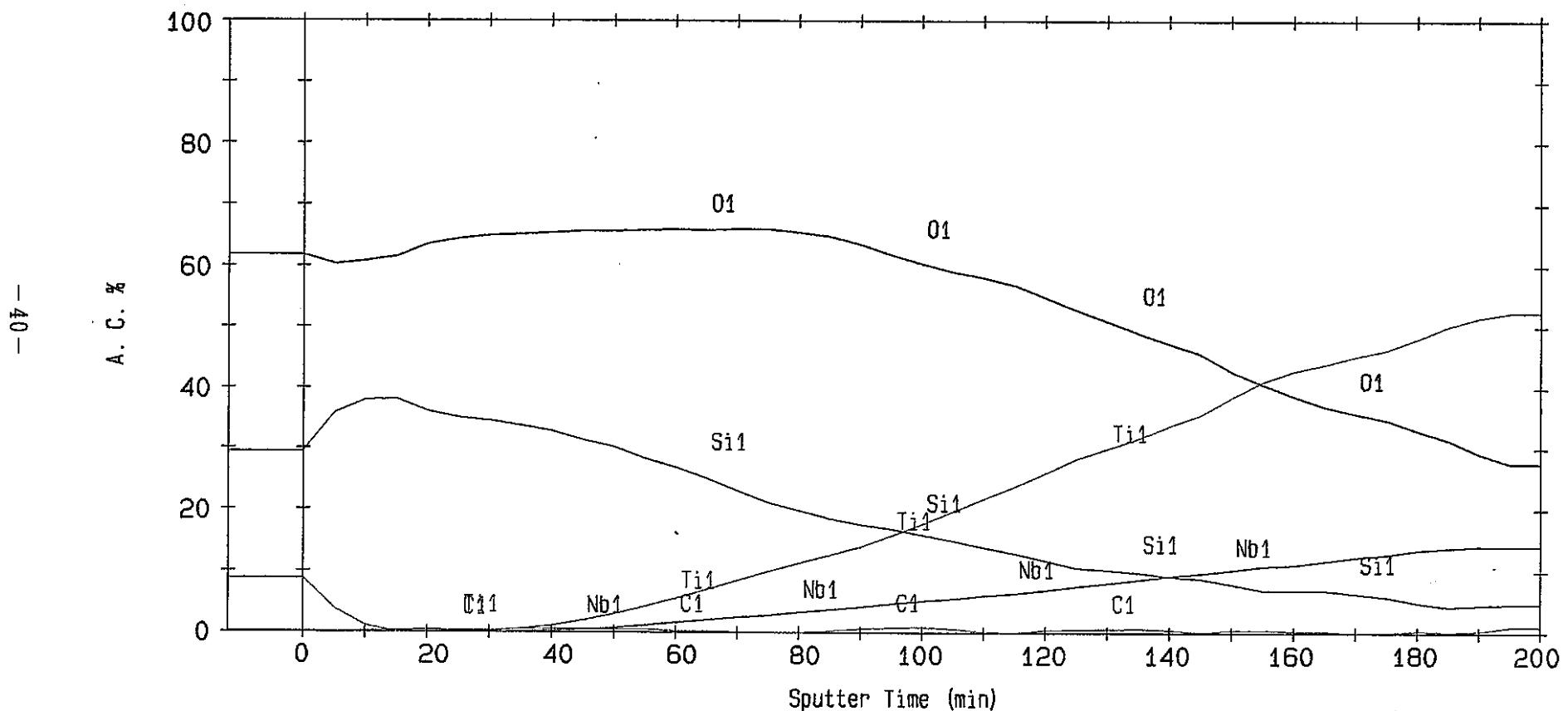


図3.7.(4) 皮膜深さ方向の元素濃度の分析結果 (Ti-20Nb )

ESCA Depth Profile Alternating 20 Oct 97 Area: 1 Species: C1 Region: 3 Angle: 45 degrees Sputter Time: 62.00min  
File: tinb1020 N10 Ti  
Scale Factor: 0.020 kc/s Offset: 0.000 kc/s A1 400mi -31mi Ep: 3.00 kV

NCG TN8410 98-060

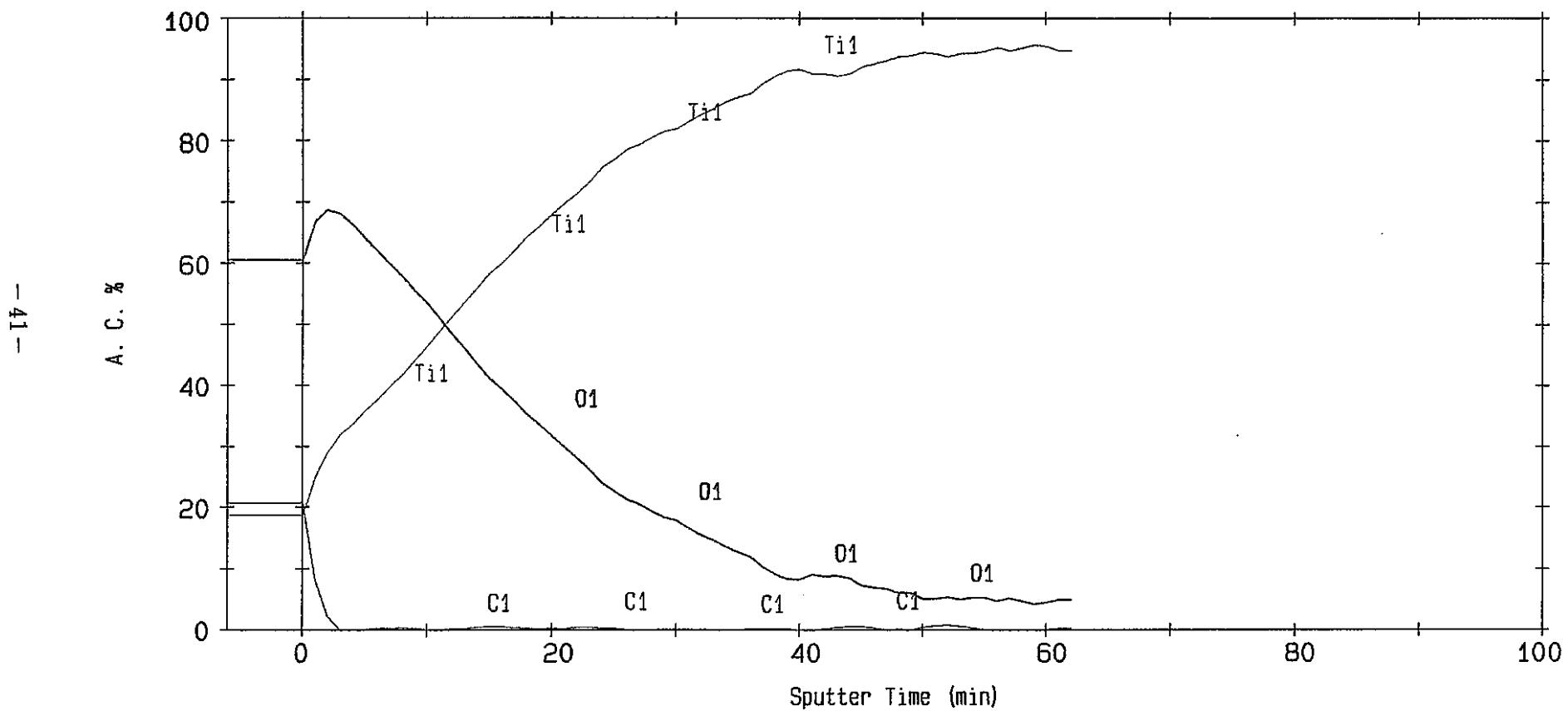


図3.7.(5) 皮膜深さ方向の元素濃度の分析結果 (Ti)

ESCA Depth Profile Alternating 21 Oct 97 Area: 1 Species: C1 Region: 5 Angle: 45 degrees Sputter Time: 122.006min  
File: tinb1022 N12 Ti-5Ta  
Scale Factor: 0.020 kc/s Offset: 0.000 kc/s Al 4006m -316m Ep: 3.00 kV

-42-

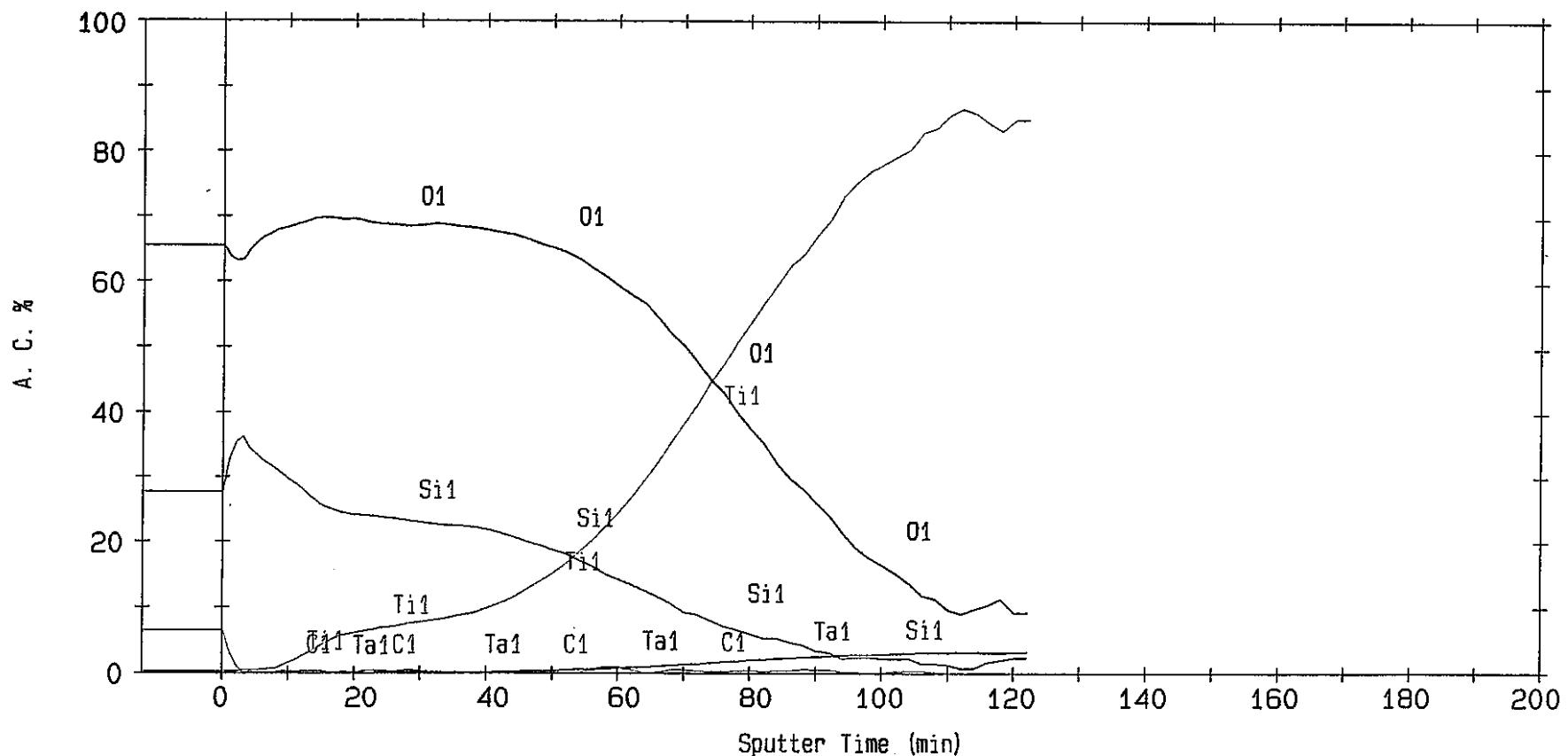


図3.7.(6) 皮膜深さ方向の元素濃度の分析結果 (Ti-5Ta)

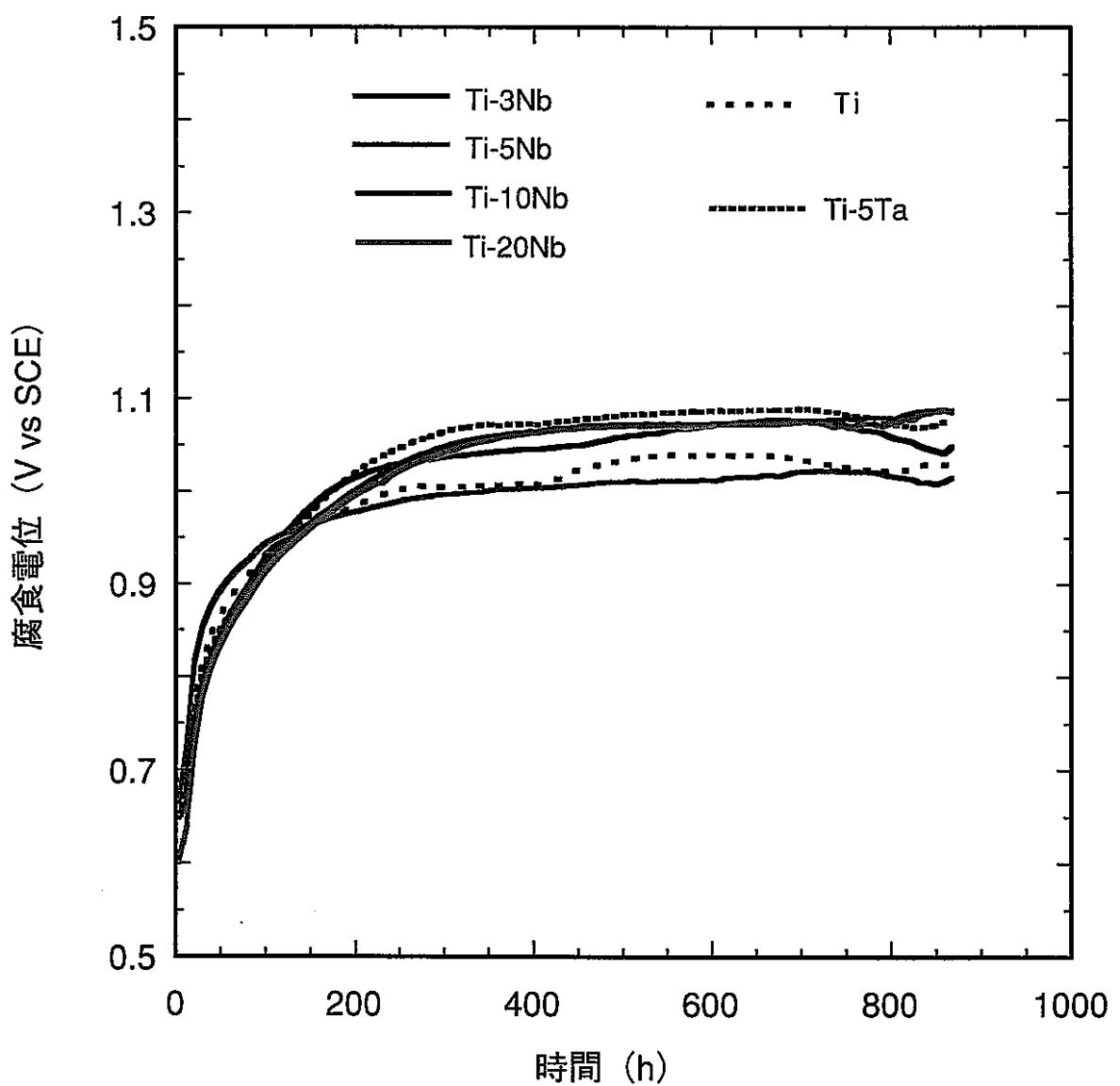


図 3.8. 腐食電位の経時変化

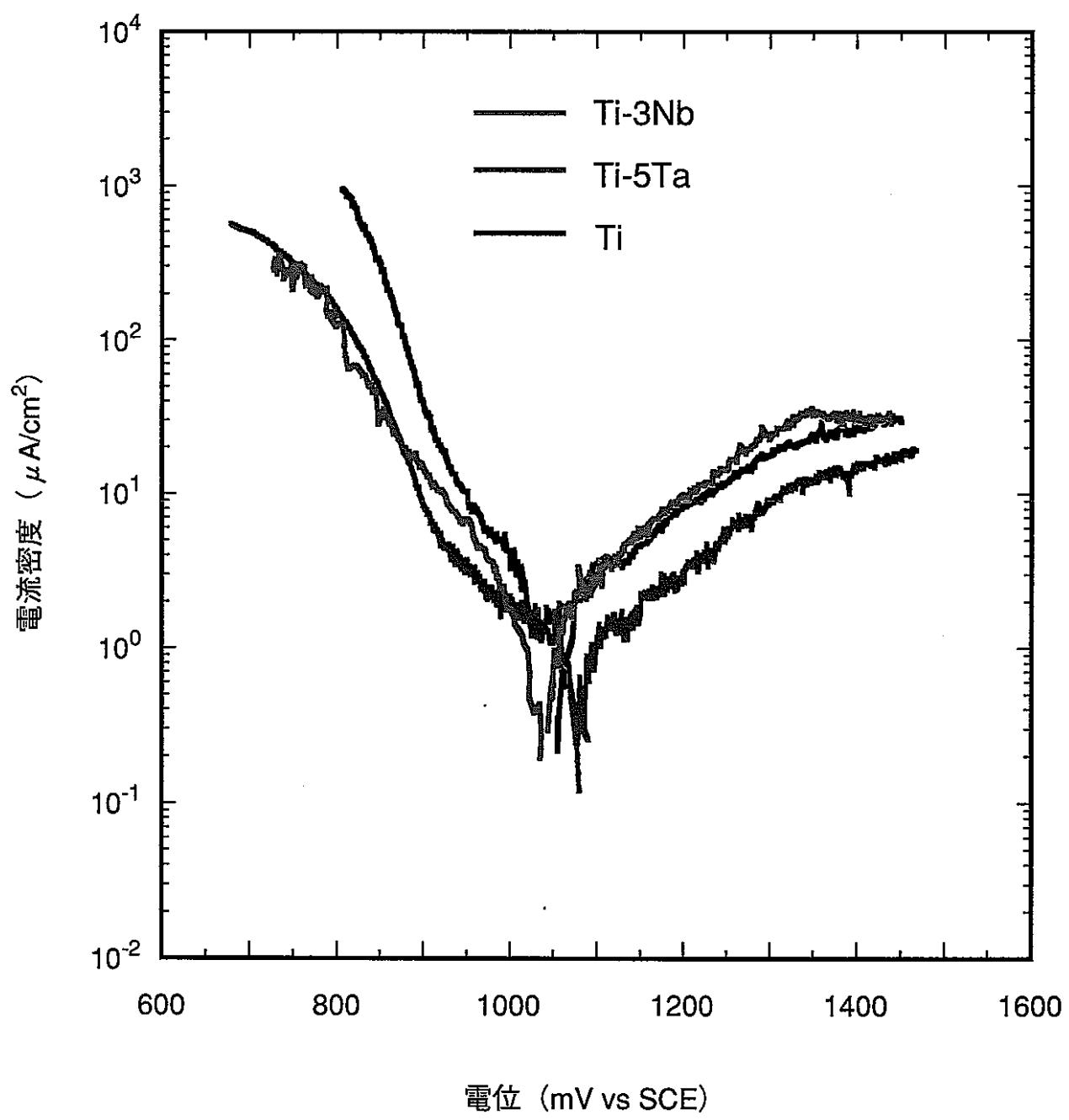


図3.9.(1) Ti-Nb合金と比較材の分極曲線(Ti-3Nb)

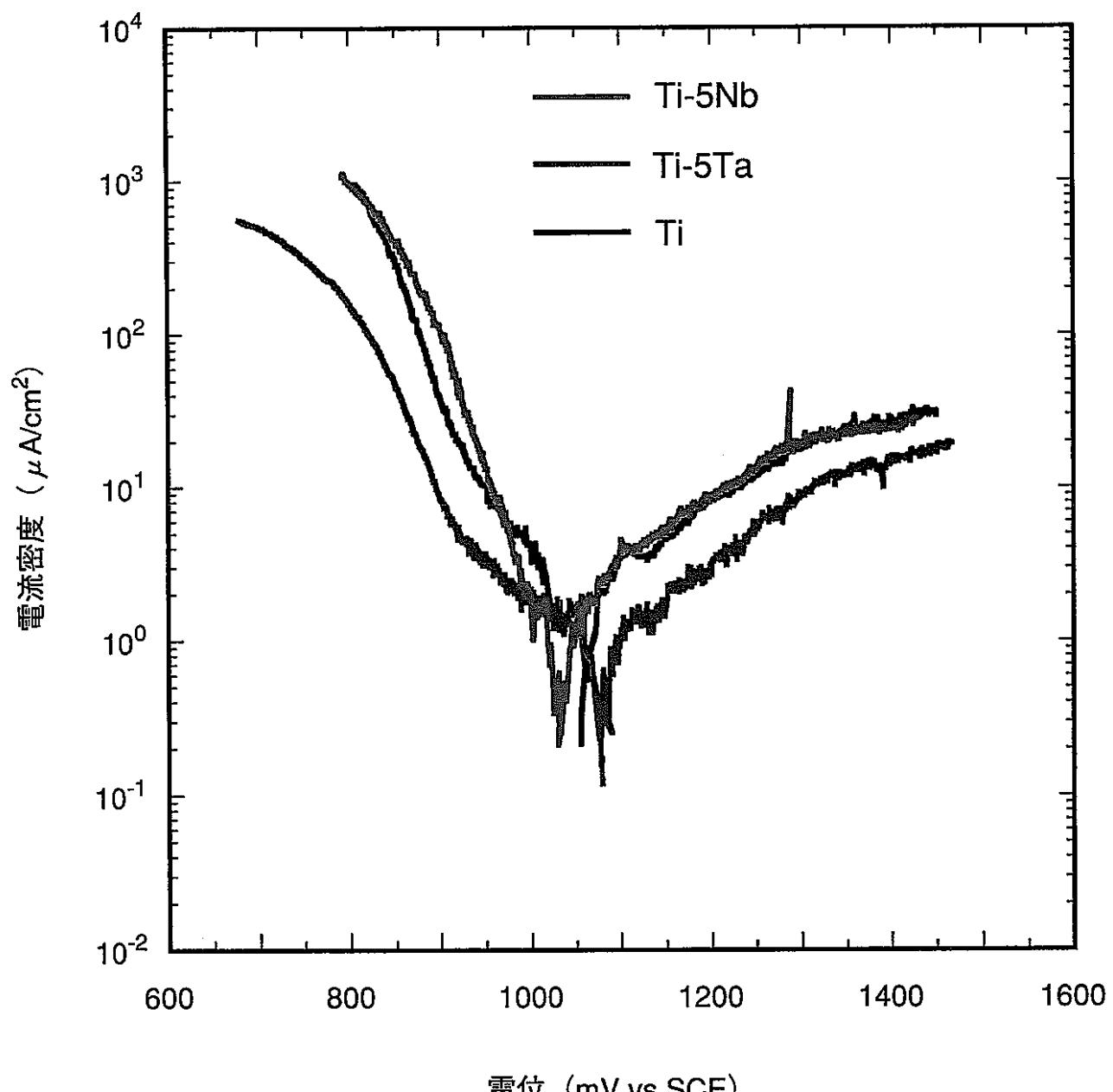


図3.9.(2) Ti-Nb合金と比較材の分極曲線(Ti-5Nb)

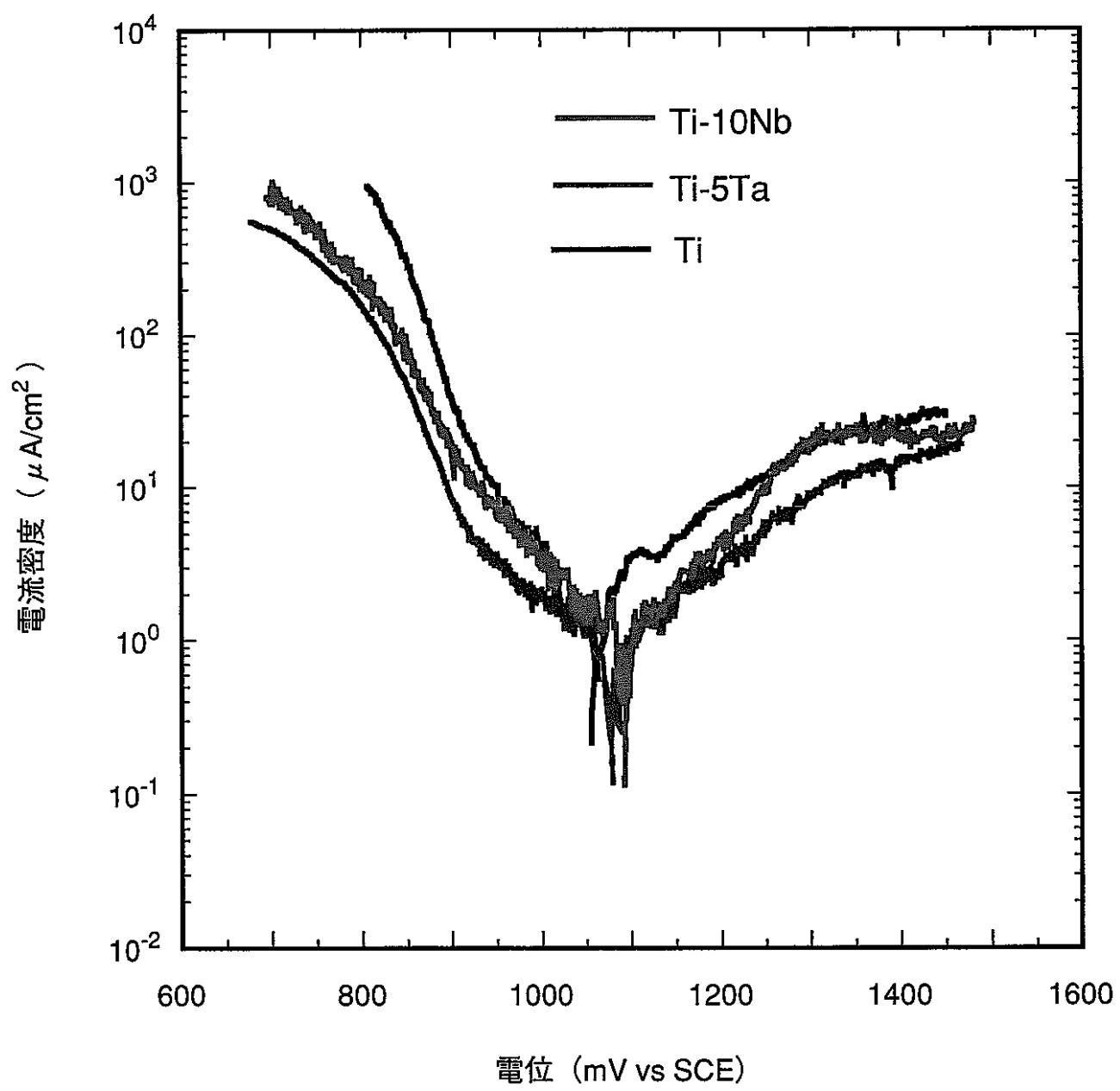


図3.9.(3) Ti-Nb合金と比較材の分極曲線(Ti-10Nb)

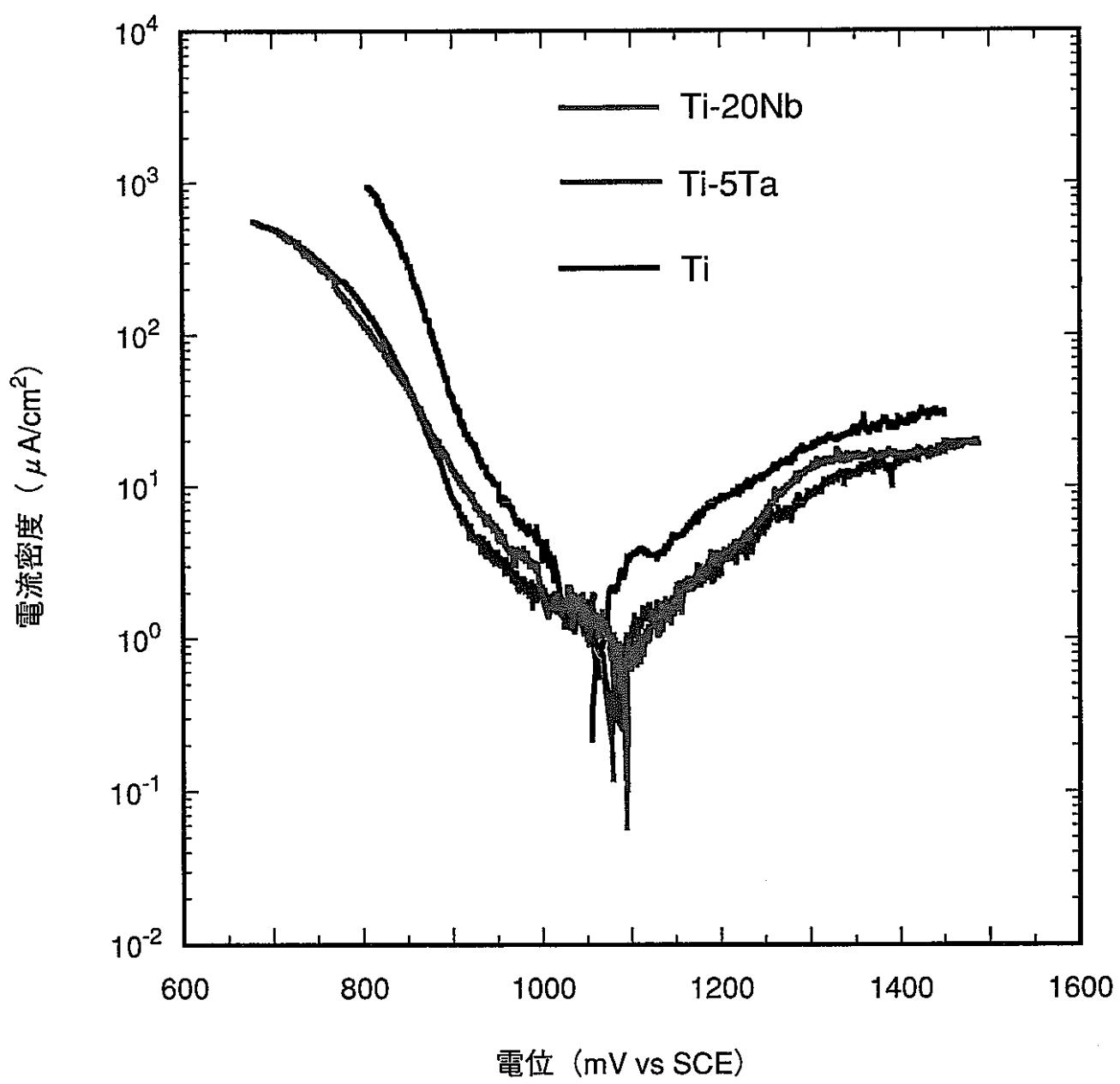


図3.9.(4) Ti-Nb合金と比較材の分極曲線(Ti-20Nb)

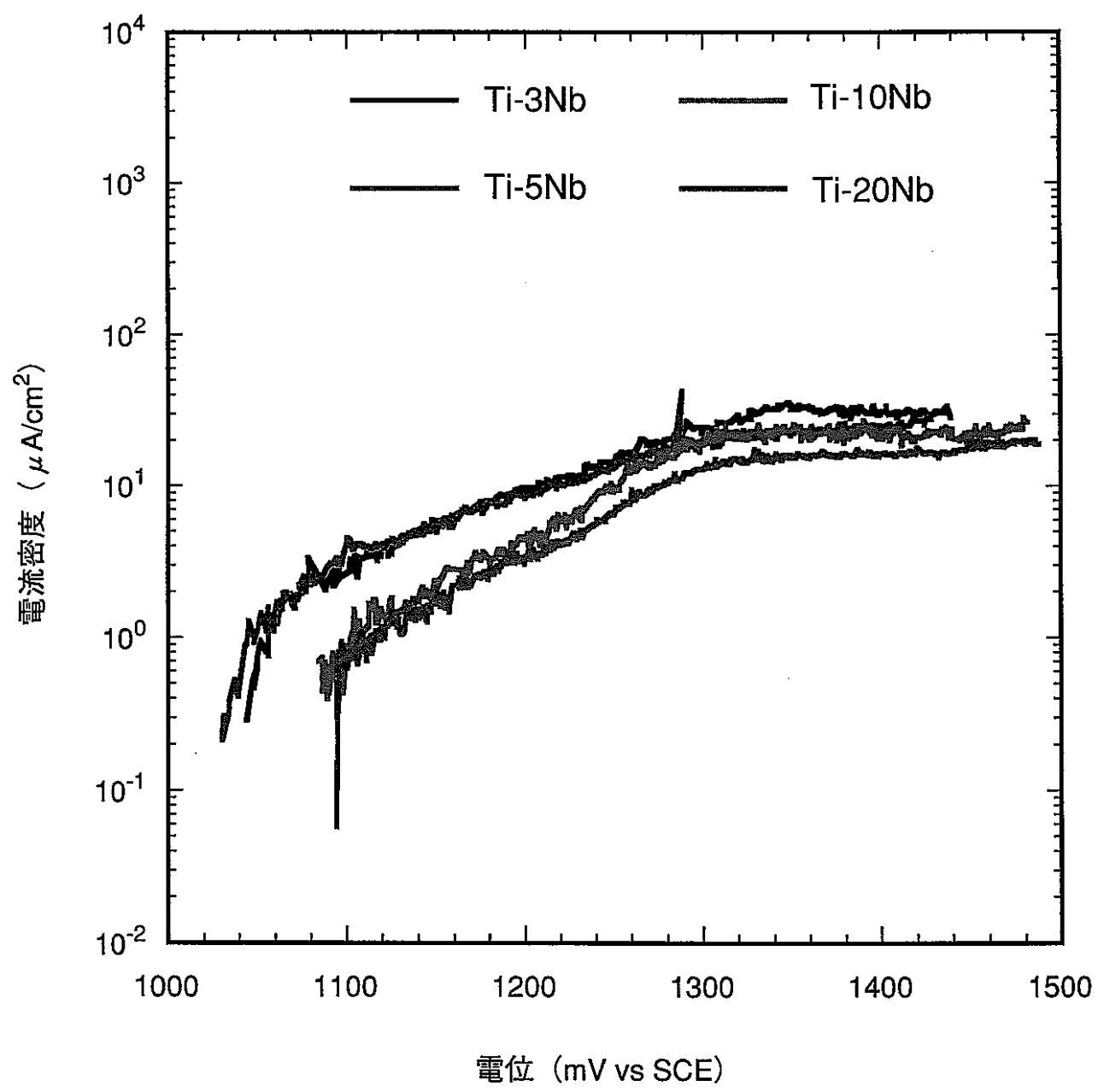


図3.10.(1) Ti-Nb各合金の分極曲線の比較(アノード)

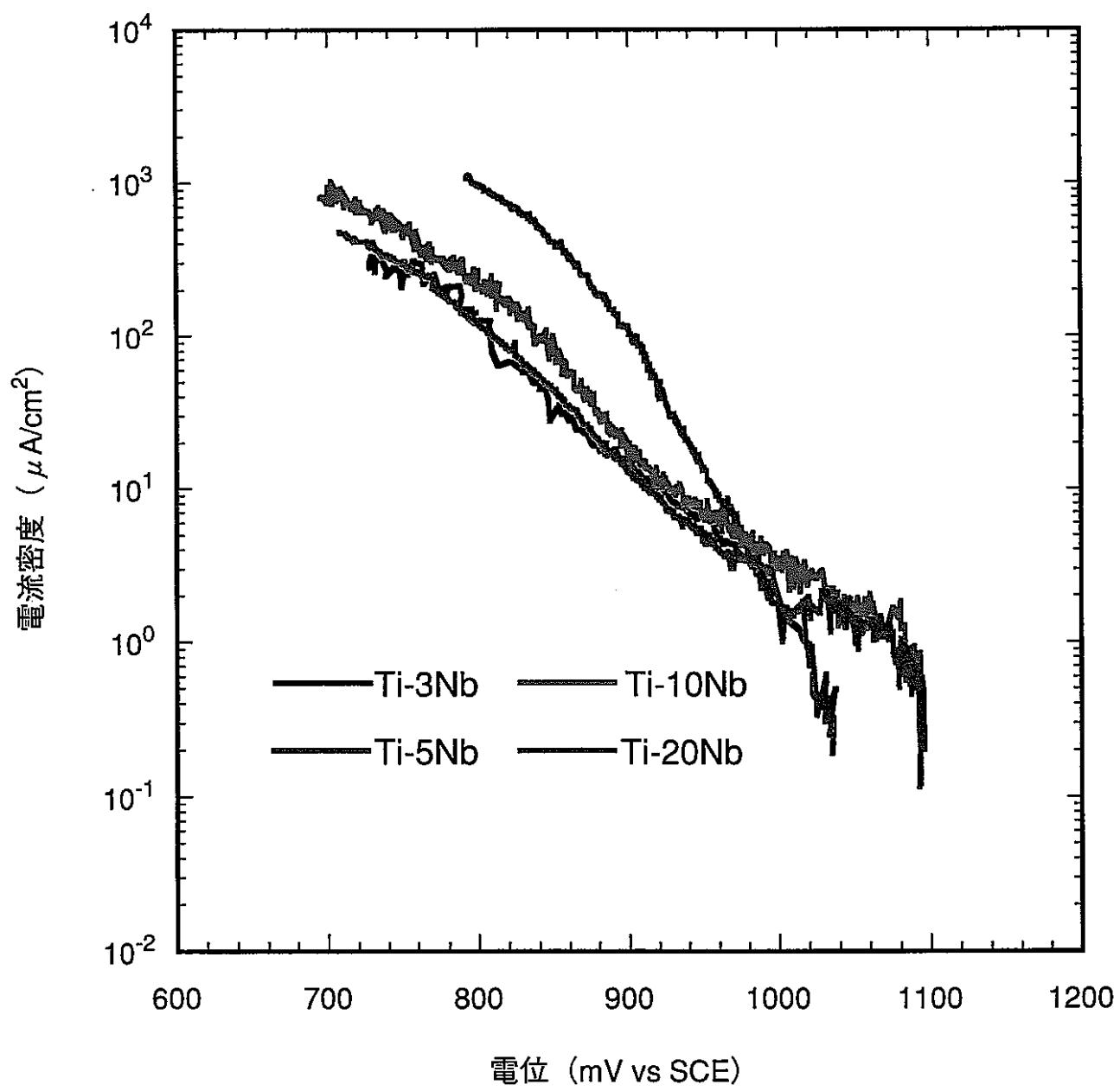


図3.10.(2) Ti-Nb各合金の分極曲線の比較(カソード)

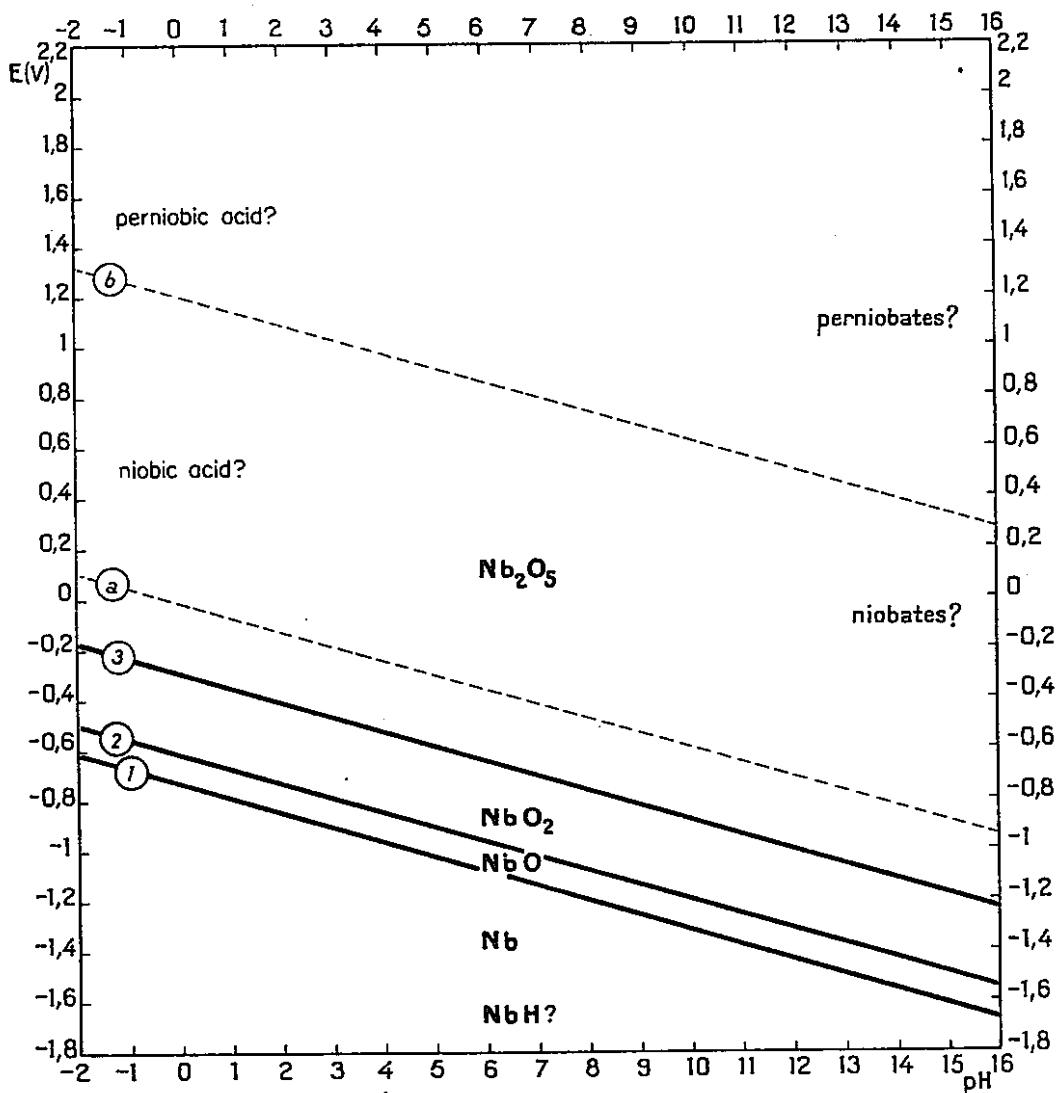


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system niobium-water, at 25°C.

図4.1. Nbの電位-pH図

表 2.1. Ti-Nb 合金用原料のミルシート

(1)Ti

	機械的強度 (N/mm <sup>2</sup> )		伸び (%)	化学成分 (%)				
	耐力	引張強さ		Fe	N	O	H	Ti
規格 max		510		0.25	0.05	0.20	0.013	Re
min	215	340	23					
分析値	306	387	41	0.067	0.0035	0.083	0.0022	Re

(2)Nb

元素	分析結果	元素	分析結果	元素	分析結果	元素	分析結果
O	130	Zr	—	Mo	<50	Al	<50
N	50	Ti	<10	Cr	—	Ni	<10
C	40	W	<100	Mg	—		
H	<10	Si	<50	Cu	<10		
Ta	<2000	Fe	10	Sn	<10		

表2.2.(1) Ti-Nb 合金の溶解条件および実績

合金名 : Ti-3Nb-1					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	97	582.00	582.00	97.0
	Nb	3	18.00	18.00	3.0
	合 計		600.00	600.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.03	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボン 6, ナコ 3		ボン 6, ナコ 3	

合金名 : Ti-3Nb-2					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	97	582.00	583.00	97.0
	Nb	3	18.00	18.00	3.0
	合 計		600.00	601.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.04	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボン 6, ナコ 3		ボン 6, ナコ 3	

表2.2.(2) Ti-Nb 合金の溶解条件および実績

合金名 : Ti-5Nb-1					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	95	570.00	569.99	95.0
	Nb	5	30.00	30.01	5.0
	合 計		600.00	600.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.04	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボン 6, ナマコ 3		ボン 6, ナマコ 3	

合金名 : Ti-3Nb-5-2					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	95	570.00	529.99	94.6
	Nb	5	30.00	30.01	5.4
	合 計		600.00	560.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.03	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボン 6, ナマコ 3		ボン 6, ナマコ 3	

表2.2.(3) Ti-Nb 合金の溶解条件および実績

合金名 : Ti-10Nb - 1					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	90	540.00	540.00	90.0
	Nb	10	60.00	60.01	10.0
	合 計		600.00	600.01	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.04	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボタン 6, ナマコ 3		ボタン 6, ナマコ 3	

合金名 : Ti-10Nb - 2					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	90	540.00	540.00	90.0
	Nb	10	60.00	60.00	10.0
	合 計		600.00	600.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.03	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボタン 6, ナマコ 3		ボタン 6, ナマコ 3	

表2.2.(4) Ti-Nb 合金の溶解条件および実績

合金名 : Ti-20Nb - 1					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	80	480.00	527.99	80.0
	Nb	20	120.00	132.01	20.0
	合 計		600.00	660.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.04	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボタン 6, ナマコ 3		ボタン 6, ナマコ 3	

合金名 : Ti-20Nb - 2					
配 合	元素	目 標 (wt%)	計画配合量 (g)	配合実績 (g)	組成計算値 (wt%)
	Ti	80	480.00	527.99	80.0
	Nb	20	120.00	132.01	20.0
	合 計		600.00	660.00	100.0
操業条件	項 目	目標範囲		実 績	
	到達圧力 (Torr)	0.05		0.03	
	Ar封入圧 (Torr)	660		660	
	溶解電流 (A)	380～450		380～450	
	溶解電圧 (V)	25～32		25～32	
	溶解回数	ボタン 6, ナマコ 3		ボタン 6, ナマコ 3	

表 2.3. Ti-Nb 合金の変態点および熱間圧延温度

合金名	変態点	圧延温度
Ti-3Nb	850	800
Ti-5Nb	830	780
Ti-10Nb	770	720
Ti-20Nb	650	600

(単位 : °C)

表 2.4. 試験液組成

項目		濃度	使用試薬
硝酸		8 ± 0.05 (M)	特級
金属イオン	Fe <sup>3+</sup>	200 (mg/l)	(Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) · 9 H <sub>2</sub> O
	Cr <sup>3+</sup>	50 (mg/l)	(Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) · 9 H <sub>2</sub> O
	Ni <sup>2+</sup>	50 (mg/l)	(Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) · 6 H <sub>2</sub> O
	Ce <sup>3+</sup>	0.5 (mg/l)	(Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) · 5 H <sub>2</sub> O
	Ru <sup>3+</sup>	1.0 (mg/l)	*

\* Ruは、RuCl<sub>3</sub>を純水に溶解した後、AgNO<sub>3</sub>を添加し、沈殿したAgClをろ過したものから必要量を分取して用いた。

表 2.5. TiおよびTi-5Taのミルシート

(1)Ti

	機械的強度 (N/mm <sup>2</sup> )		伸び (%)	化学成分 (%)				
	耐力	引張強さ		Fe	N	O	H	Ti
規格 max min	215	510 340	23	0.25	0.05	0.20	0.013	Re
分析値	300	420	40	0.06	0.0035	0.083	0.0022	Re

(2)

	機械的強度 (N/mm <sup>2</sup> )		伸び (%)	化学成分 (%)				
	耐力	引張強さ		Fe	N	O	H	Ti
規格 max min	440 215	480 340	25	0.15	0.03	0.15	0.010	Re 6.0 4.0
分析値	390	450	30	0.033	0.0040	0.079	0.0028	Re 4.94

表 3. 1. 成分分析結果

合金名	元素	
	Nb(wt%)	H(ppm)
Ti-3Nb	3. 0 7	8 9
Ti-5Nb	5. 0 5	8 8
Ti-10Nb	1 0 . 1 4	5 6
Ti-20Nb	2 0 . 3 3	5 5

表 3. 2. 引張試験結果

合金名	n数	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
Ti-3Nb	1	3 0 1	4 2 3	4 0
	2	3 0 8	4 2 6	3 8
	平均	3 0 5	4 2 5	3 9
Ti-5Nb	1	3 7 4	4 9 9	2 7
	2	3 8 4	5 0 5	2 3
	平均	3 7 9	5 0 2	2 5
Ti-10Nb	1	4 3 6	6 1 8	1 8
	2	3 3 4	6 2 3	2 0
	平均	4 3 5	6 2 1	1 9
Ti-20Nb	1	5 6 3	7 8 0	6
	2	6 2 8	8 1 8	5
	平均	5 9 6	7 9 9	6

表3.3. Ti-Nb合金とTiの機械的強度の規格の比較

	Ti 規格	Ti-3Nb	Ti-5Nb	Ti-10Nb	Ti-20Nb
耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	215 以上	305	379	435	596
機械的強度 (N/mm <sup>2</sup> )	max 510 min 340	425	502	621	799
伸び (%)	23以上	39	25	19	6

表3.4. 熱間加工性評価結果

合金名	試験条件			目視観察結果		判 定
	加工温度 (°C)	歪み率 (%)	歪み速度 (mm/sec)	側 面	底 面	
Ti-5Nb	900	30	100	樽型	円	良
		45		樽型	円	良
		60		樽型	円	良
	1100	30		樽型	円	良
		45		樽型	円	良
		60		樽型	六角	良
Ti-20Nb	900	30	100	樽型	円	良
		45		樽型	円	良
		60		樽型	三角	良
	1100	30		樽型	円	良
		45		樽型	円	良
		60		樽型	多角	良

表3.5. 浸漬腐食試験結果

試験時間	合金名	重量減少量	腐食速度	備考	
		(g) 試験前-各バッチ	(g / m <sup>2</sup> · h) 試験片ごと	平均値	面積 (cm <sup>2</sup> )
1バッチ後 (48h)	Ti-3Nb	0.00044 0.00041	1.44E-02 1.32E-02	1.38E-02	6.37 6.40
	Ti-5Nb	0.00030 0.00033	9.86E-03 1.10E-02	1.04E-02	6.34 6.34
	Ti-10Nb	0.00024 0.00021	7.85E-03 6.88E-03	7.36E-03	6.37 6.36
	Ti-20Nb	0.00022 0.00016	7.21E-03 5.27E-03	6.24E-03	6.26 6.32
	Ti	0.00041 0.00034	1.67E-02 1.54E-02	1.60E-02	5.17 4.56
	Ti-5Ta	0.00015 0.00012	5.96E-03 5.50E-03	5.73E-03	5.13 4.67
	Ti-3Nb	0.00066 0.00063	1.07E-02 1.02E-02	1.05E-02	
	Ti-5Nb	0.00048 0.00051	7.83E-03 8.43E-03	8.13E-03	
	Ti-10Nb	0.00025 0.00022	4.09E-03 3.66E-03	3.87E-03	
	Ti-20Nb	0.00016 0.00011	2.61E-03 1.87E-03	2.24E-03	
2バッチ後 (96h)	Ti	0.00058 0.00050	1.16E-02 1.14E-02	1.15E-02	
	Ti-5Ta	0.00016 0.00015	3.18E-03 3.35E-03	3.26E-03	
	Ti-3Nb	0.00075 0.00071	8.18E-03 7.70E-03	7.94E-03	
	Ti-5Nb	0.00069 0.00074	7.59E-03 8.07E-03	7.83E-03	
	Ti-10Nb	0.00031 0.00027	3.38E-03 2.98E-03	3.18E-03	
	Ti-20Nb	0.00015 0.00009	1.63E-03 1.03E-03	1.33E-03	
3バッチ後 (144h)	Ti	0.00076 0.00066	1.03E-02 1.01E-02	1.02E-02	
	Ti-5Ta	0.00019 0.00016	2.53E-03 2.43E-03	2.48E-03	

表4.1. 腐食速度の換算値

合金名	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		腐食速度 (mm/y)
	試験片ごと	平均値	
Ti-3Nb	4.44	4.42	0.016
	4.39		
Ti-5Nb	4.50	4.52	0.016
	4.54		
Ti-10Nb	4.59	4.61	0.006
	4.62		
Ti-20Nb	4.89	4.87	0.002
	4.86		
Ti	4.37	4.38	0.020
	4.40		
Ti-5Ta	4.55	4.51	0.004
	4.47		

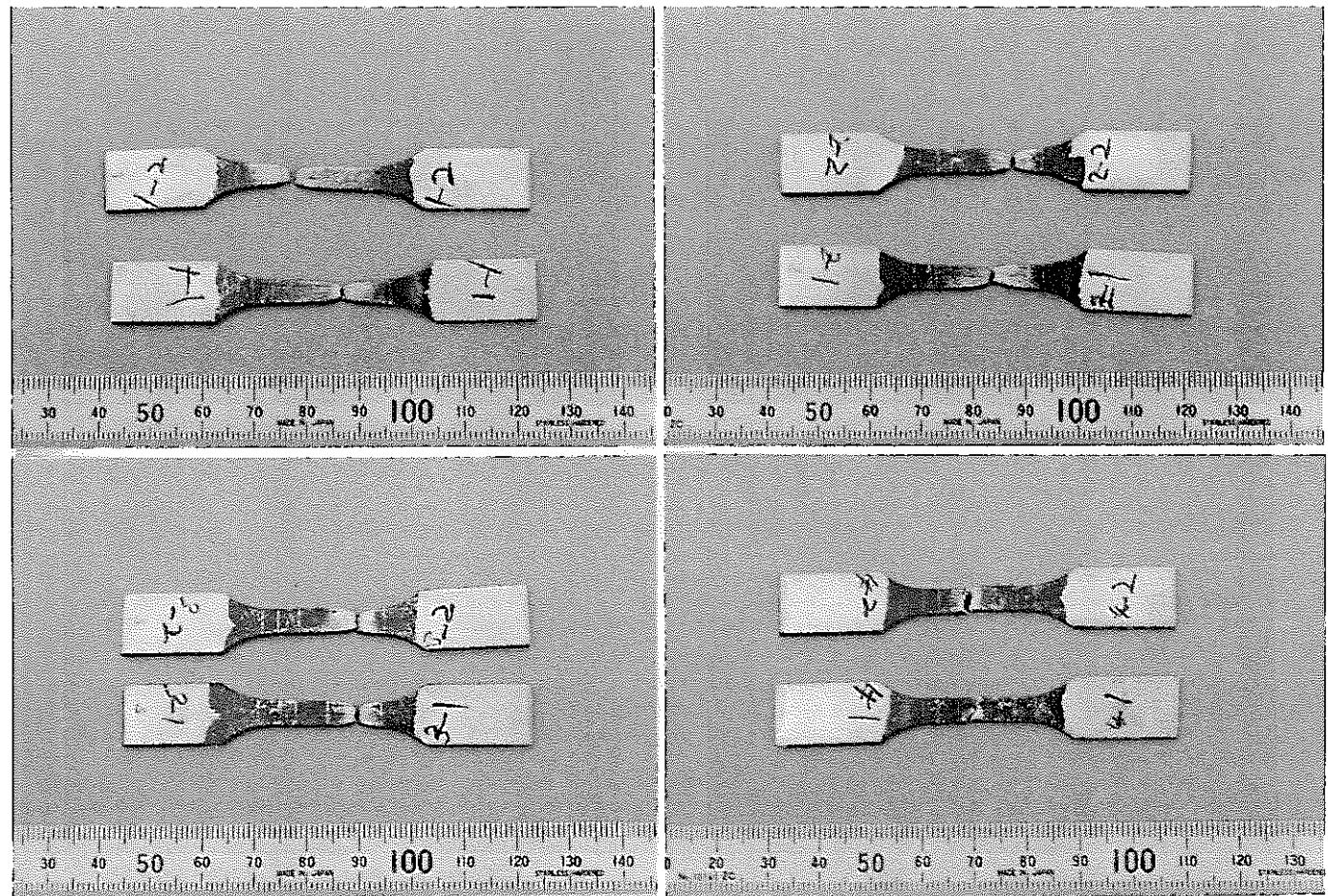


写真3.1 引張試験後の試験片の外観

Ti-3Nb	Ti-5Nb
Ti-10Nb	Ti-20Nb

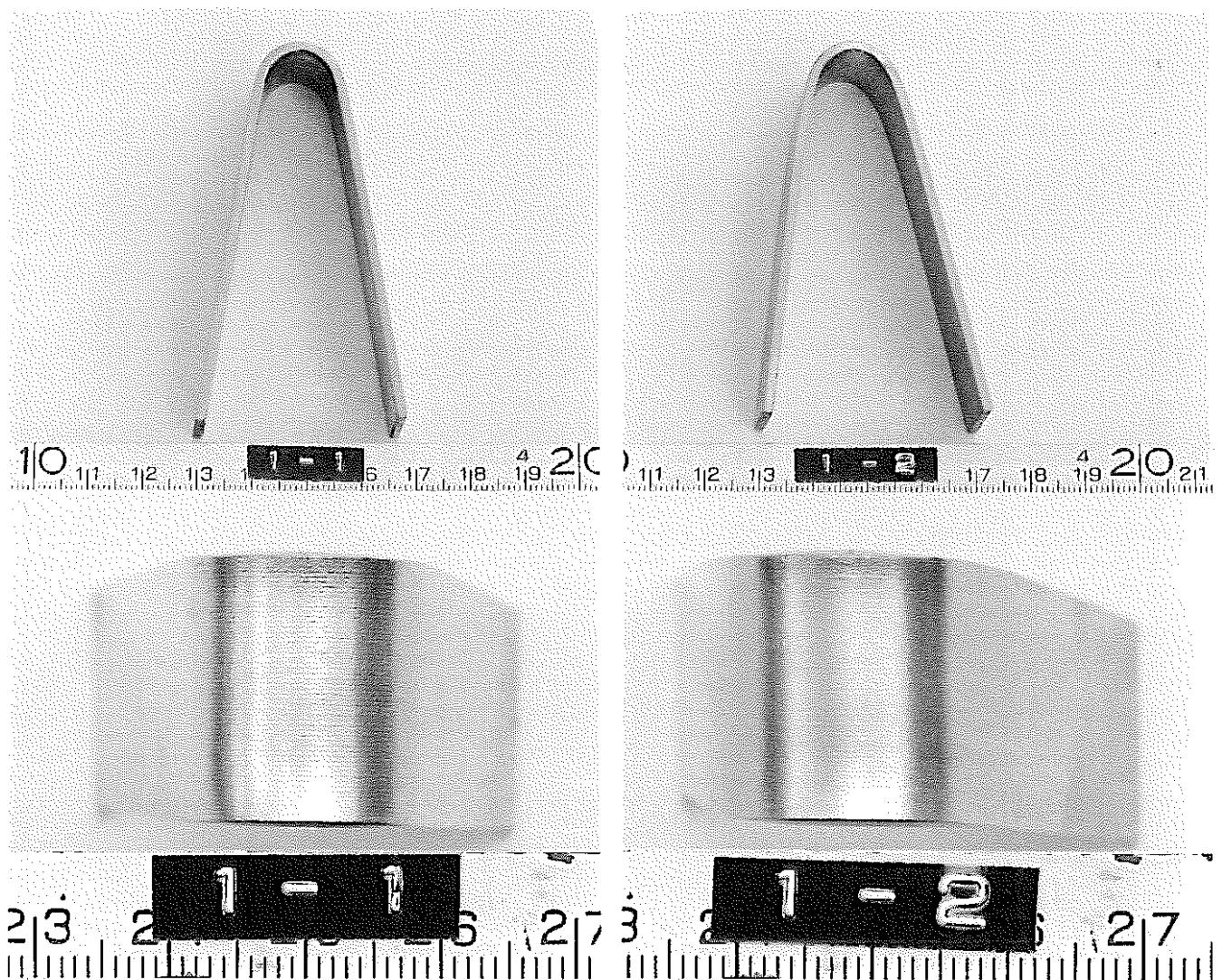


写真3.2.(1) 曲げ試験後の試験片の外観 (Ti-3Nb)

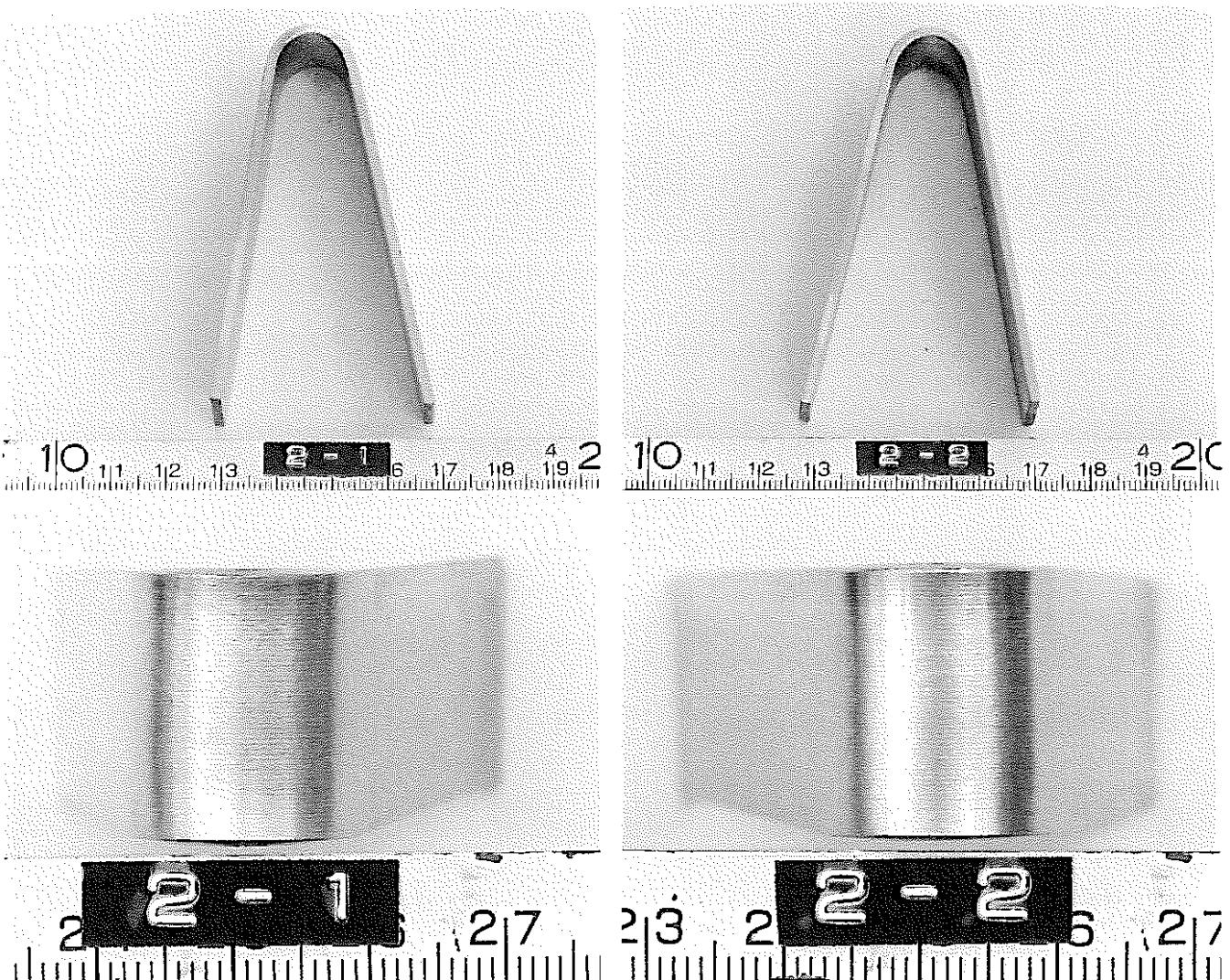


写真3. 2.(2) 曲げ試験後の試験片の外観 (Ti-5Nb)

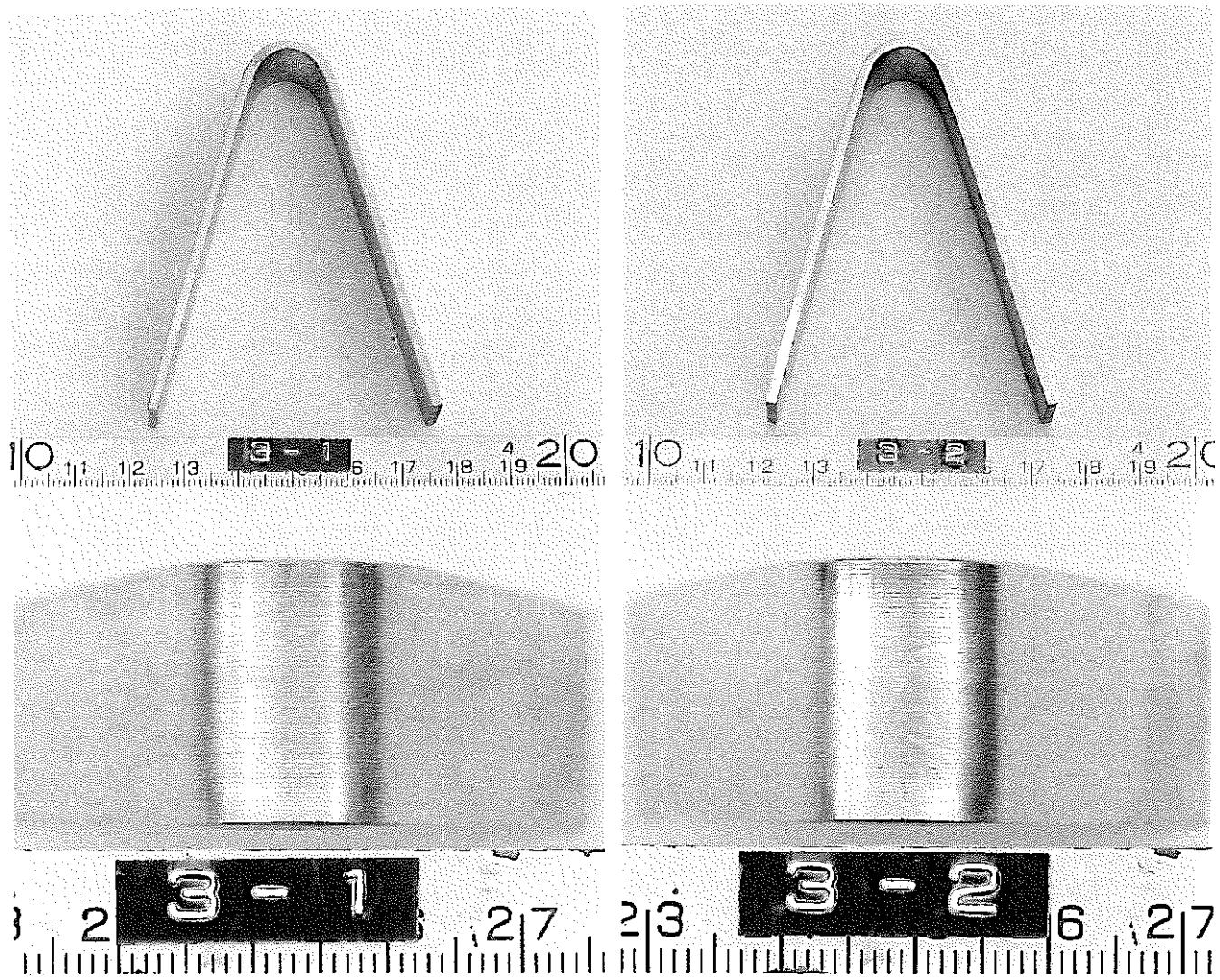


写真 3.2.(3) 曲げ試験後の試験片の外観 (Ti-10Nb)

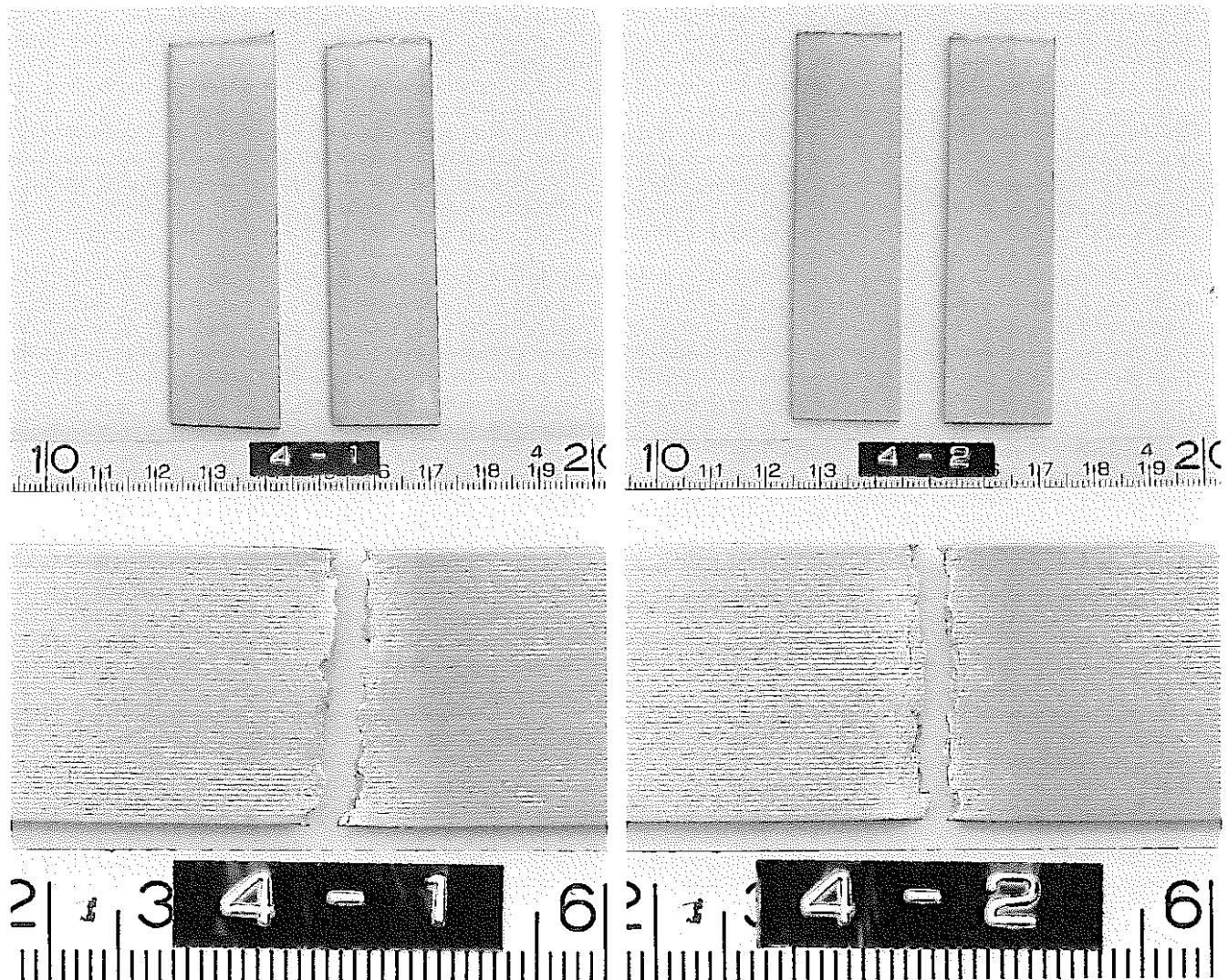


写真3.2.(4) 曲げ試験後の試験片の外観 (Ti-20Nb)

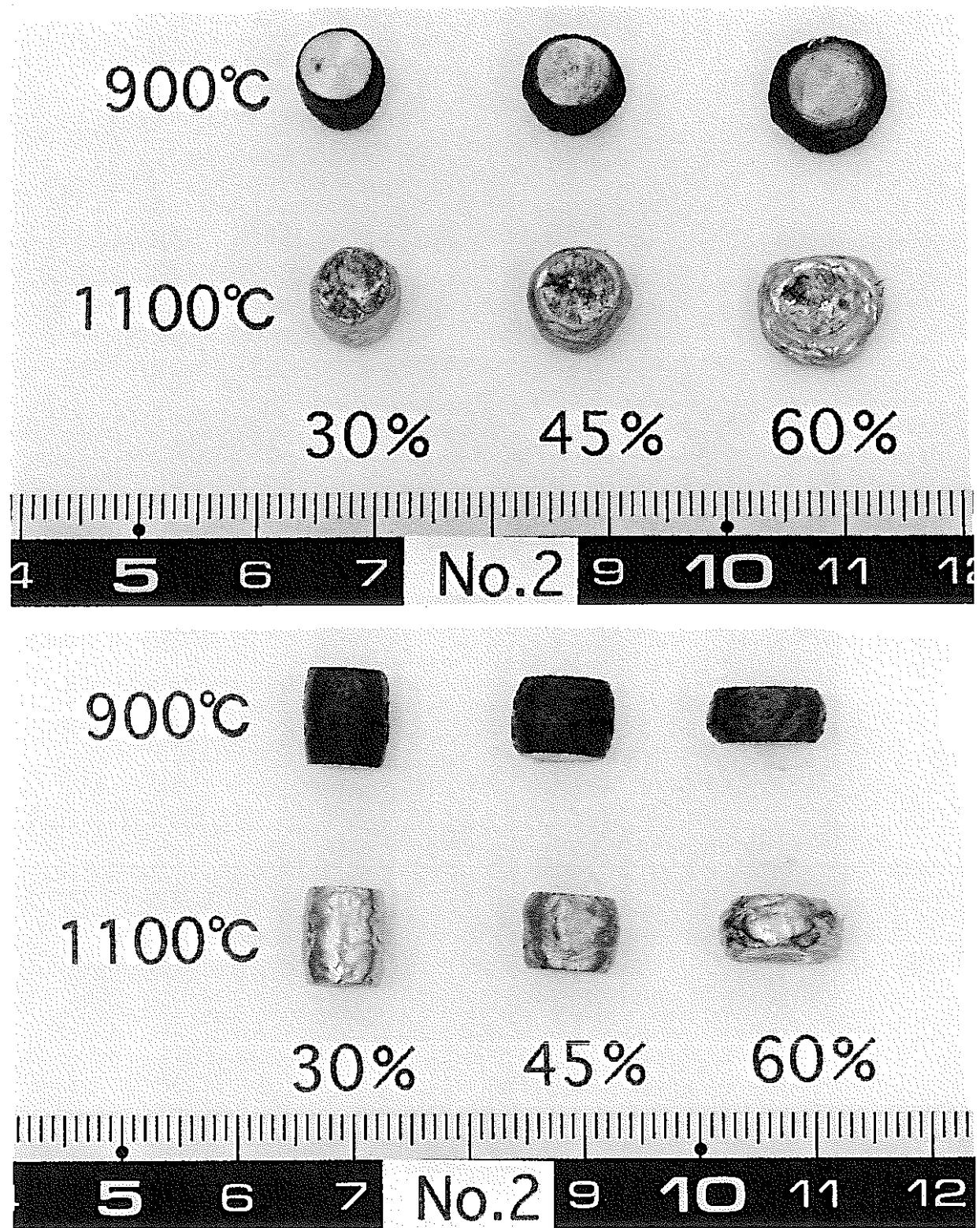


写真3.3.(1) 热間加工性評価試験後の試験片の外観 (Ti-5Nb)

上：試験片の底面

下：試験片の側面

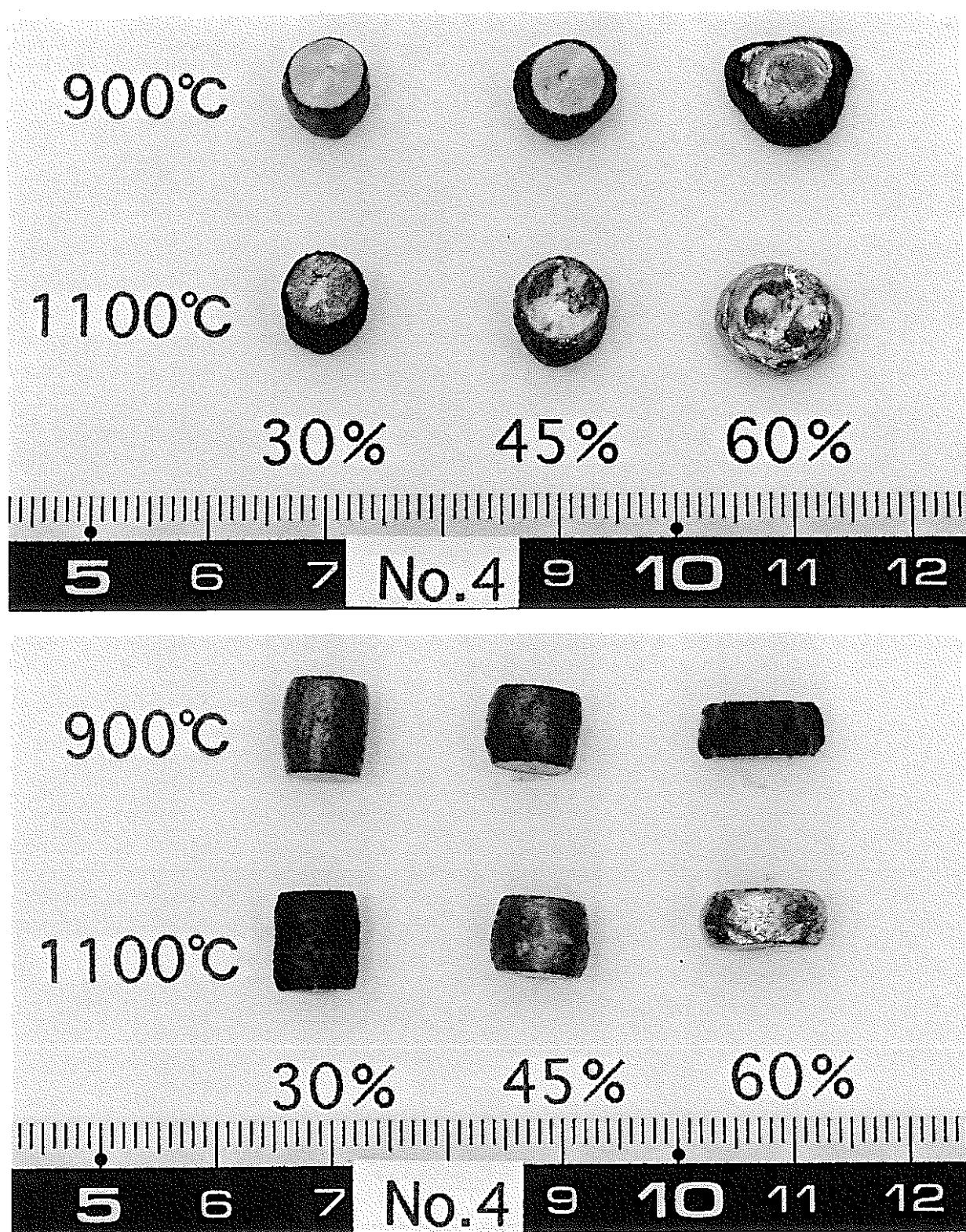
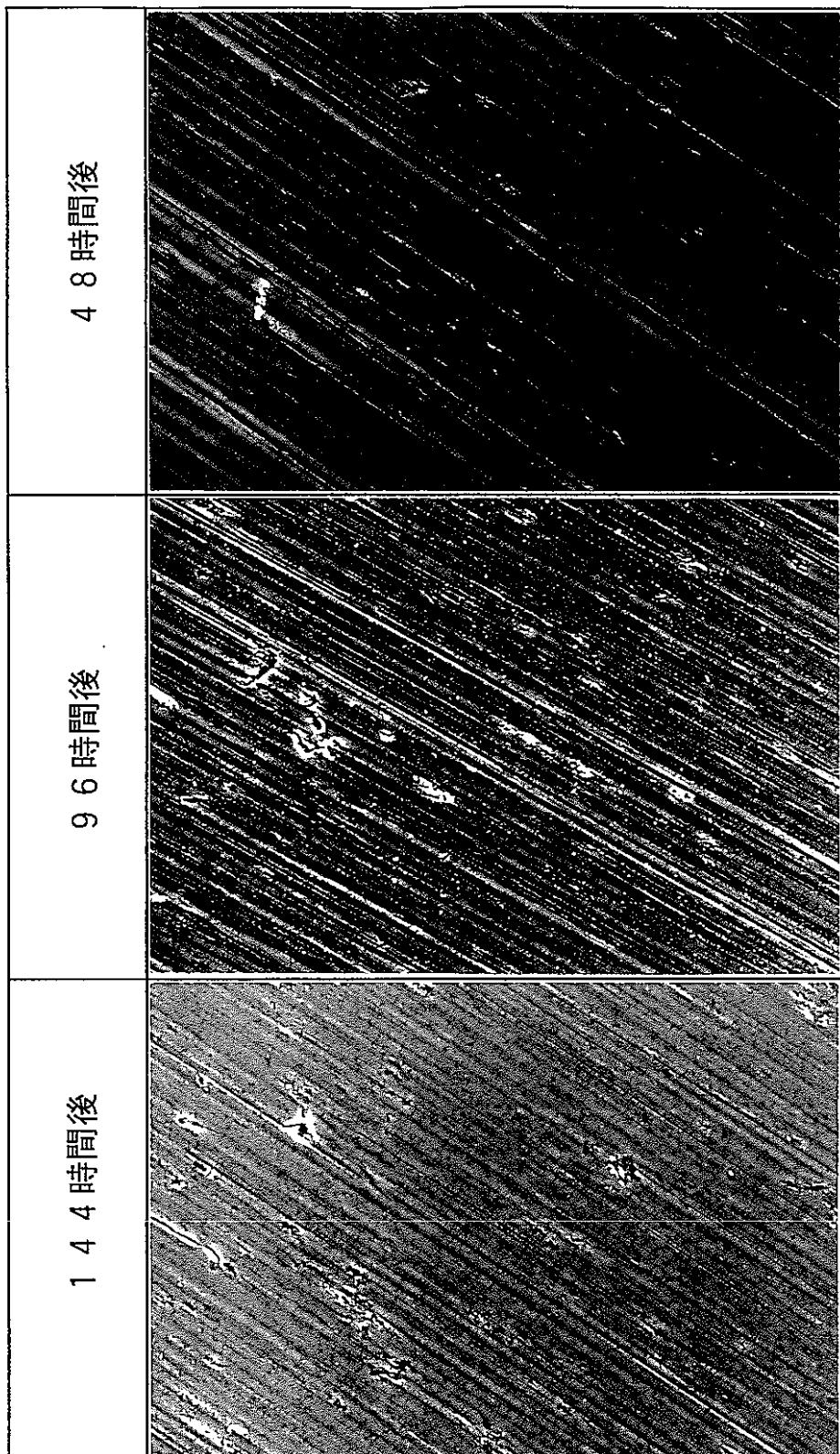


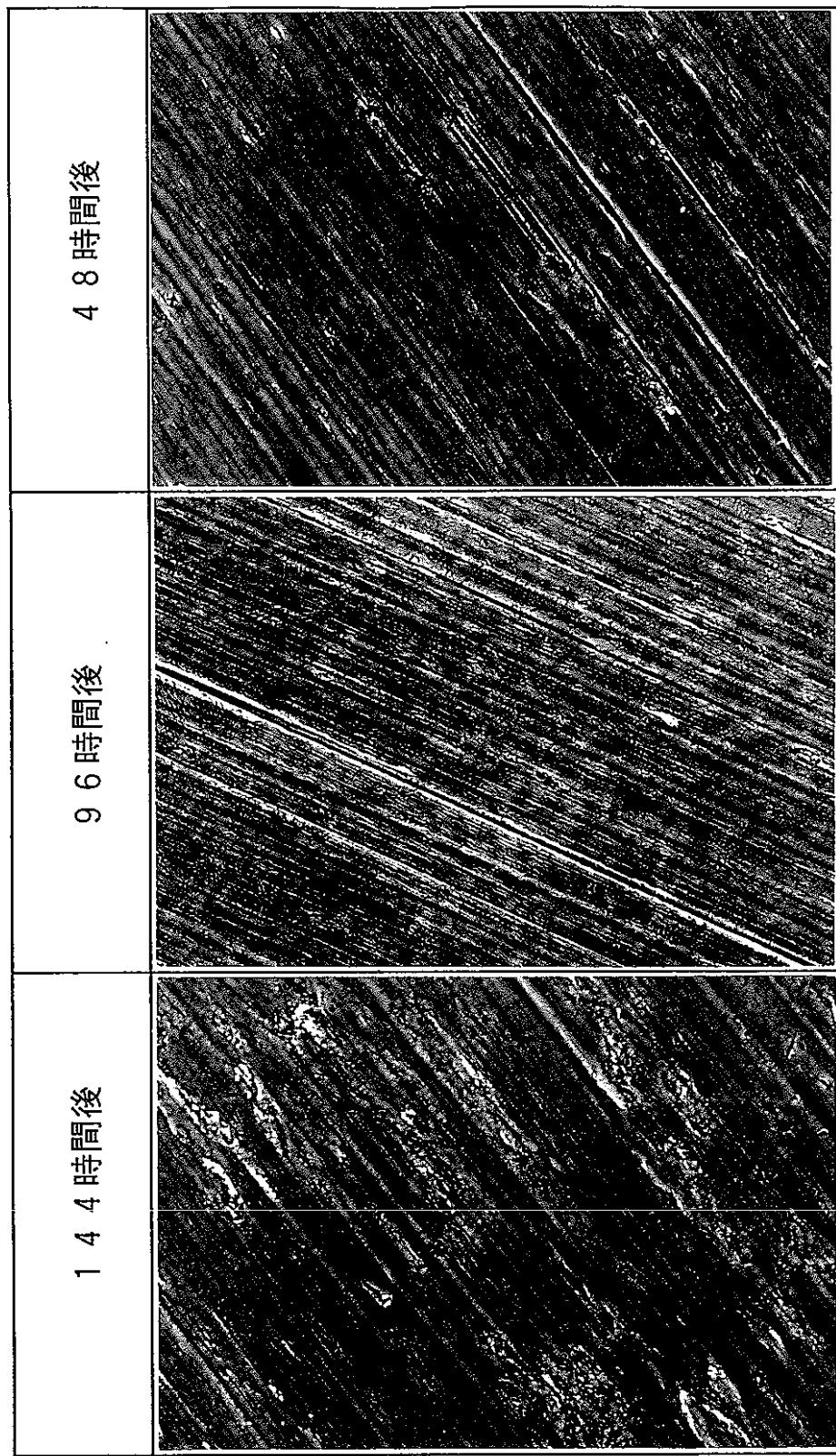
写真3.3.(2) 热間加工性評価試験後の試験片の外観 (Ti-20Nb)

上：試験片の底面  
下：試験片の側面



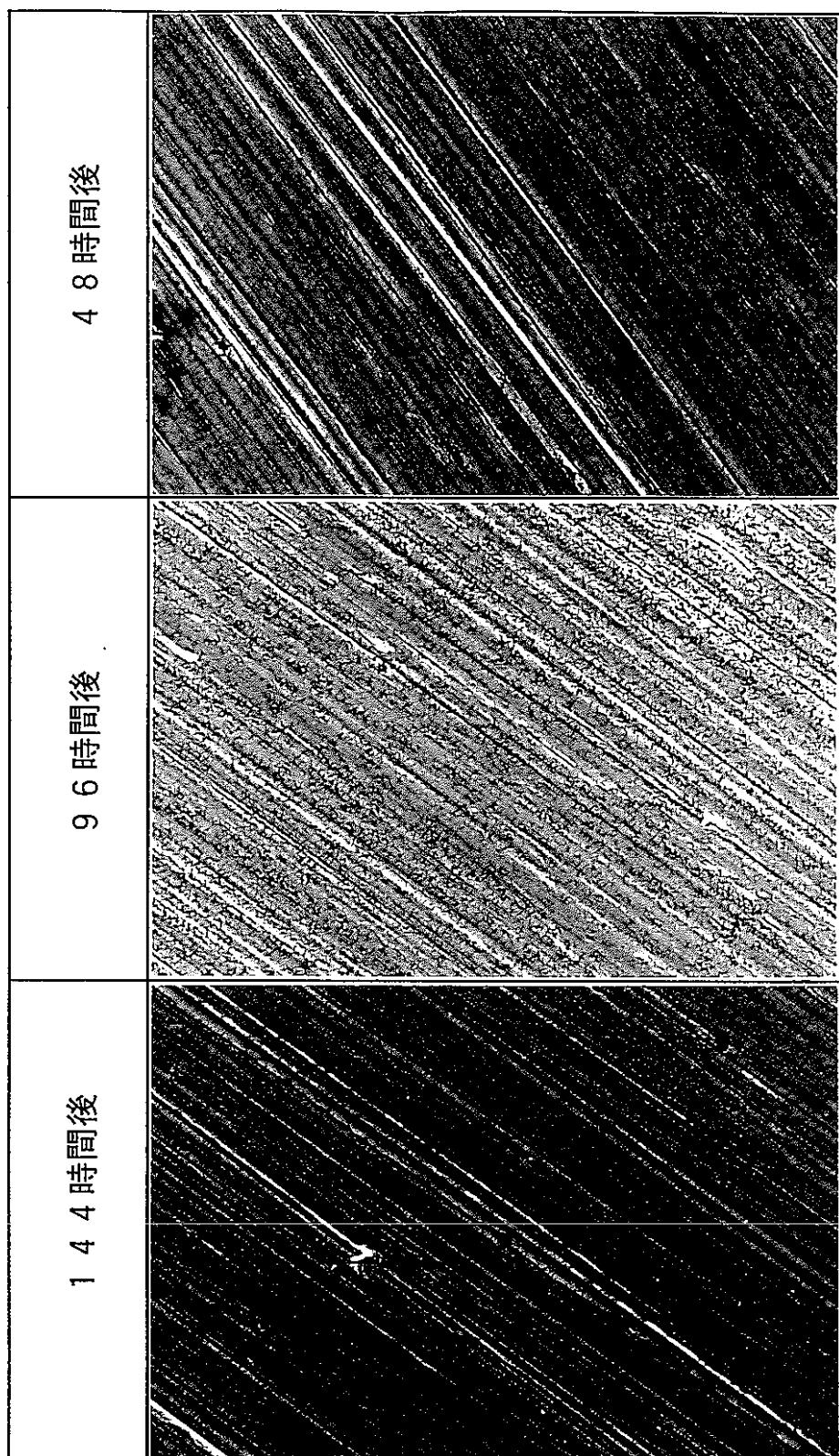
( $\times 400$ )

写真3.4(1) 腐食試験片の各バッチごとのSEM観察結果 (Ti-3Nb)



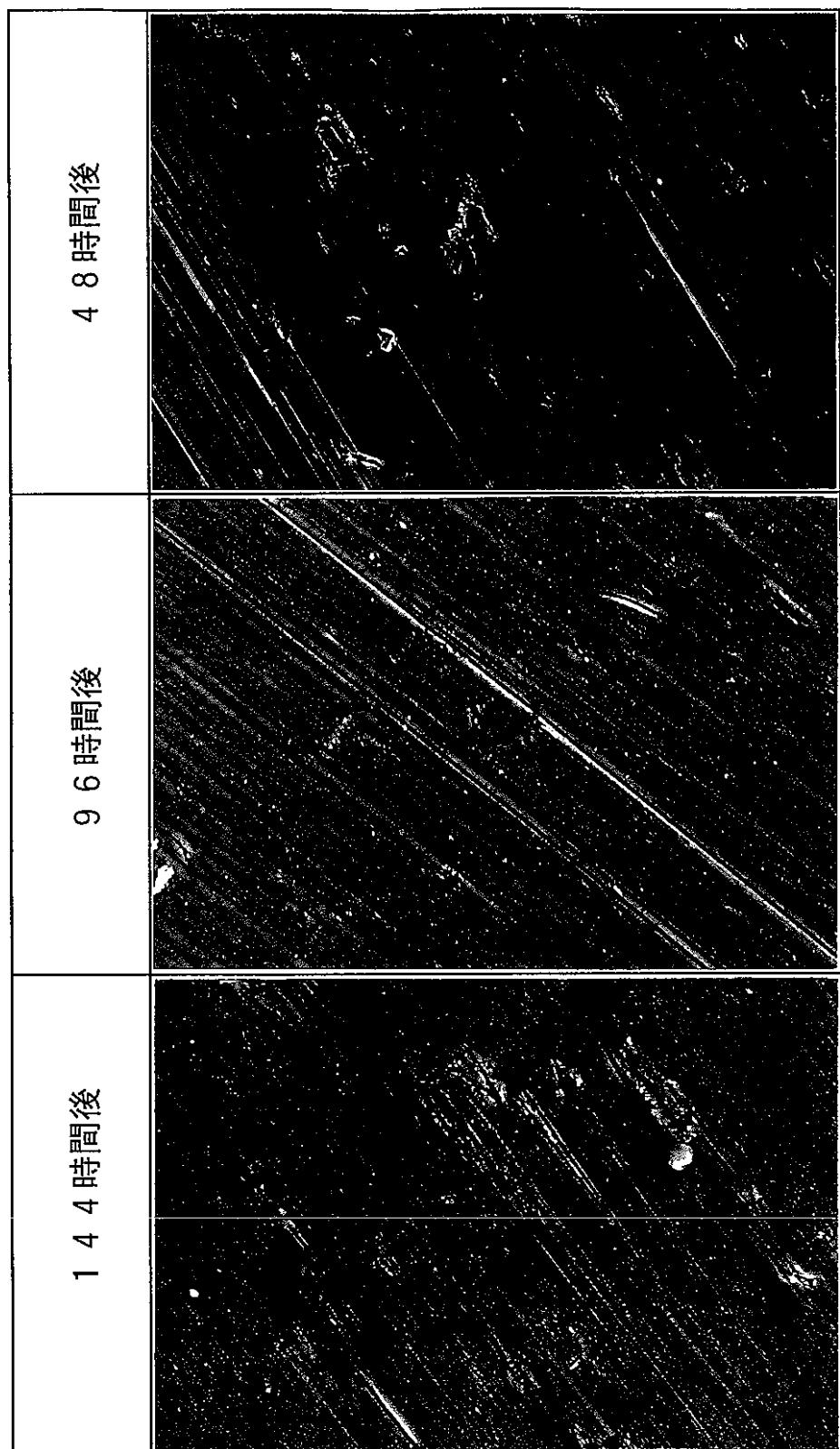
( $\times 400$ )

写真 3.4.(2) 腐食試験片の各バッチごとの SEM 観察結果 (Ti-5Nb)



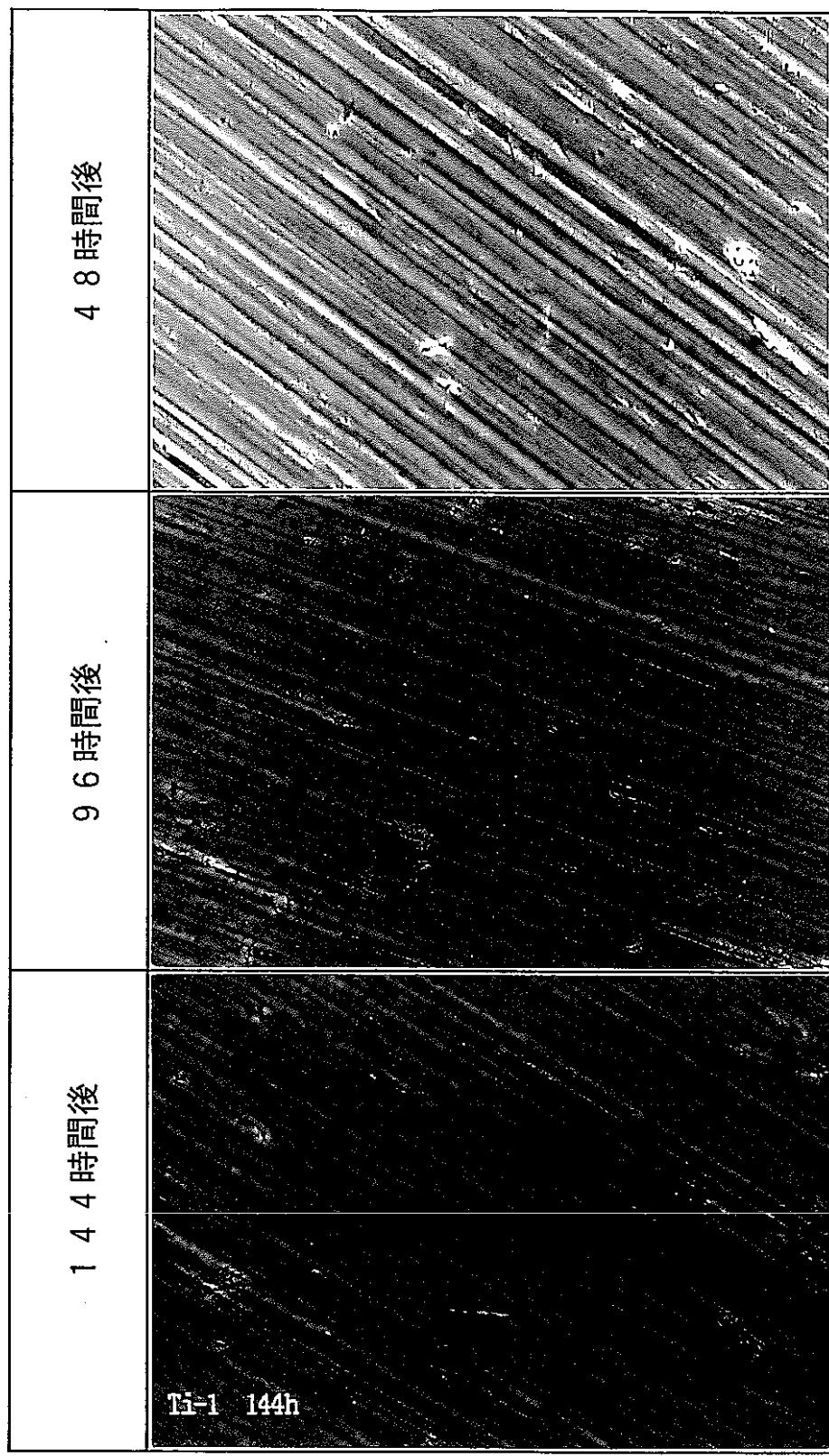
( $\times 400$ )

写真 3.4.(3) 腐食試験片の各バッチごとの SEM 観察結果 (Ti-10Nb)



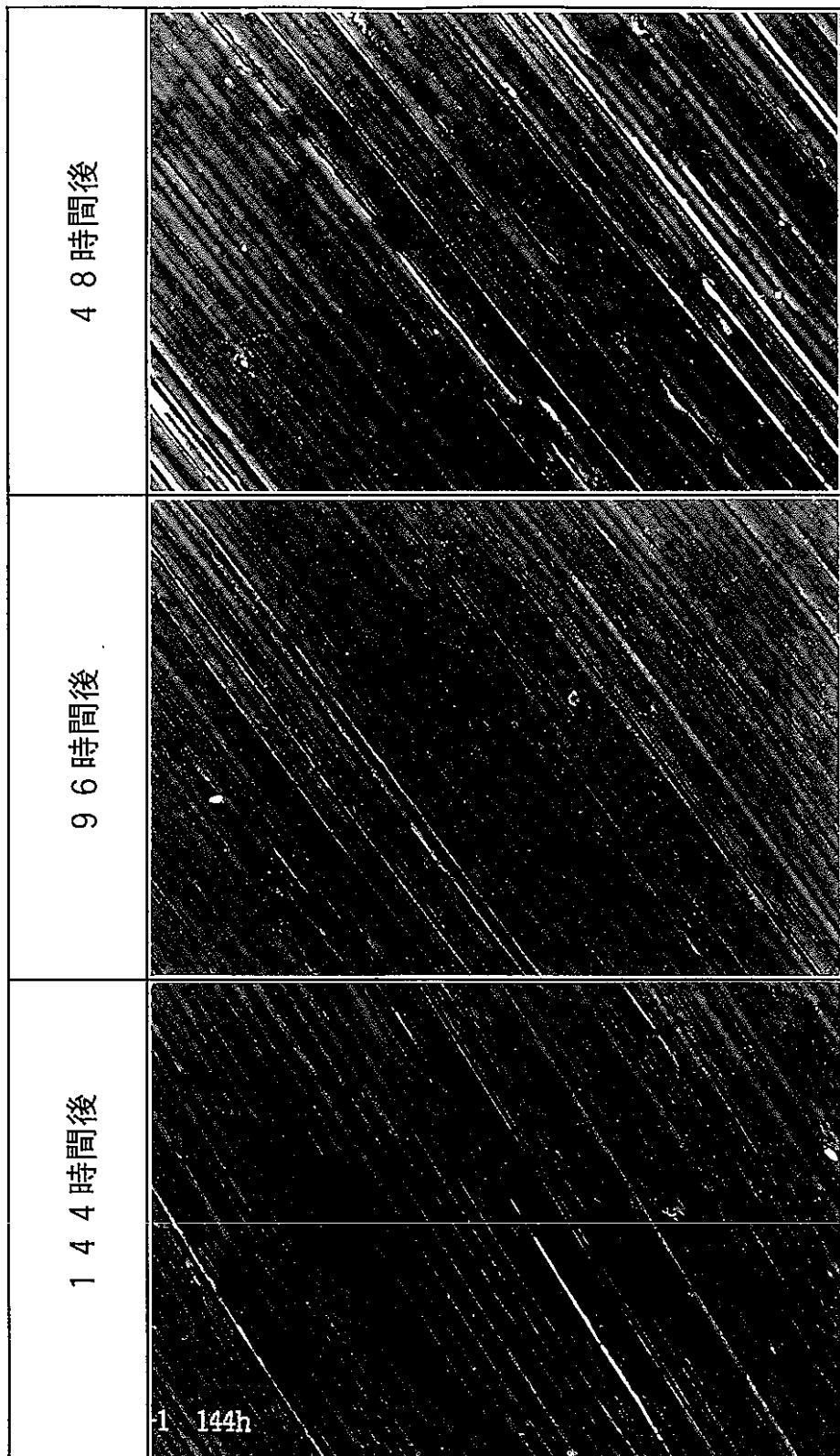
( $\times 400$ )

写真3.4.(4) 腐食試験片の各バッチごとのSEM観察結果 (Ti-20Nb)



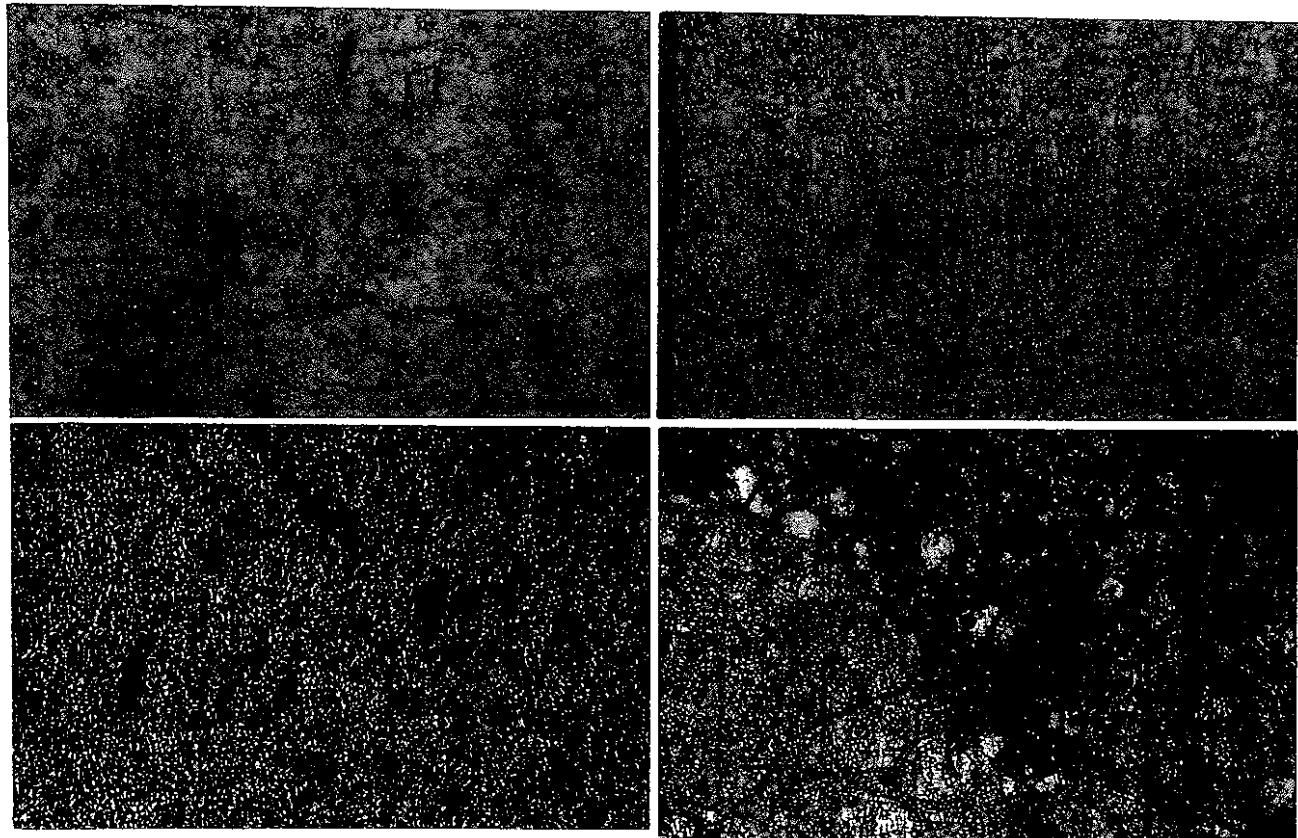
( $\times 400$ )

写真3.4.(5) 腐食試験片の各バッチごとのSEM観察結果 (Ti)



( $\times 400$ )

写真3.4.(6) 腐食試験片の各バッチごとのSEM観察結果 (Ti-5Ta)



( $\times 400$ )

写真4.1. Ti-Nb合金の金属組織観察結果

Ti-3Nb	Ti-5Nb
<hr/>	
Ti-10Nb	Ti-20Nb