

Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価

(動燃－豊橋技科大 共同研究成果報告書)

1992年4月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター
豊橋技術科学大学

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ください。

〒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-cho, 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)

Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価

(動燃-豊橋技科大 共同研究成果報告書)

森永正彦*、斉藤淳一*、加藤真人*、一色泰志*、脇山博文*
加納茂機**、吉田英一**、平川 康**、館 義昭**

* 豊橋技術科学大学

** 動燃 大洗工学センター

目的：Li冷却高速炉用の構造材料として、これまでの研究でNb基およびMo基合金を候補材料として選択し、その材料設計および特性評価を行ってきた。これらの合金の中から候補材の成分を更に絞るため、本年度は3元系合金について引張強度の簡易的予測手法、密度の予測手法の検討および2元系および3元系合金についてナトリウムに対する耐食性評価手法の検討を行った。

実験および評価方法：3元系のNb基合金およびMo基合金をトリアーク炉で溶製し、高温硬さ試験、923K, 1000hのナトリウム中腐食試験、密度測定、組織観察を行った。さらにNb基2元系合金についてナトリウム中腐食試験を行い、腐食に対する合金効果を検討した。

結果：

- (1) 前年度導出した2元系合金に関する引張強度の簡易的予測手法（成分元素間の原子半径差およびヤング率差に基づく）が3元系合金に拡張できることを明らかにした。
- (2) 密度の予測が合金元素の密度の組成平均で予測できることを明らかにした。
- (3) ナトリウムに対する腐食に関し、合金効果を明らかにし、耐食性を予測するため新たに耐食性係数を導出した。この他に1373KにおけるMo-Re-W系の部分状態図を作成した。

結論：上記の結果をもとに、最も有望な候補合金系としてNb-W-V-Zr系合金およびMo-Re-W-Zr系合金を選択した。

本報告書は、動力炉・核燃料開発事業団と豊橋技術科学大学が共同研究によって実施した研究の成果である。

契約番号：034F018

事業団担当部課室：大洗工学センター 技術開発部 フロンティア技術開発室

担当者：加納茂機

Design and Evaluation of Super-Heat-Resisting Nb-Based and Mo-Based Alloys

Masahiko Morinaga*, Jun-ich Saito*, Masahito Kato*, Yasushi Isshiki*, Hirofumi Wakiyama*, Shigeki Kano**, Eichi Yoshida**, Yasushi Hirakawa** and Yoshiaki Tachi**

* Toyohashi University of Technology, Department of Production Systems Engineering

** Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Oarai Engineering Center

Purpose : As structural materials for Li-cooled fast reactor, Nb-based and Mo-based alloys were selected as candidate materials and their properties were evaluated by previous studies. In this study, simple prediction method of tensile strength in tertiary alloys, their prediction method of density and evaluation method of sodium corrosion in binary and tertiary alloys were investigated to screen promising elements.

Experimental and Evaluation Method : Tertiary alloys were prepared by tri-arc melting in purified argon environment. A series of experiments with these alloys was carried out on high temperature hardness, corrosion resistance in 923K sodium for 1000h, density and microstructural homogeneity. In addition, binary Nb-based alloys were systematically investigated in sodium to clarify the effect of alloying elements on sodium corrosion.

Results : (1) It was clarified that simple prediction method of tensile strength (based on differences of atomic radius and Young's modulus) obtained on binary alloys last fiscal year could be extended to tertiary alloys.

(2) It was clarified that density prediction of tertiary alloys could be predicted by compositional average of alloying element's density.

(3) The effect of alloying elements on sodium corrosion was investigated and new index number was introduced on corrosion resistance.

Also, the phase diagram was determined experimentally for tertiary Mo-Re-W alloys at 1373K.

Conclusion : Taking into account above results, the most promising alloy system was selected to be Nb-W-V-Zr and Mo-Re-W-Zr.

Work performed collaboratively by Masahiko Morinaga under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
PNC Liaison : Oarai Engineering Center, Frontier Technology Development Section, Shigeki Kano

目次

緒論	1
第1章 Nb基およびMo基実験合金に関する特性評価	2
1.1 実験合金の合金系の選択	2
1.2 実験合金の評価	2
1.2.1 試料溶製	2
1.2.2 組織観察	2
1.2.3 密度測定	3
1.2.4 高温硬度測定	3
(1) 実験合金の高温硬度	3
(2) 高温硬度の予測	3
(3) 高温引張強度の予測	4
1.2.5 ナトリウム中での腐食試験	5
1.3 小括	7
第2章 液体ナトリウム中における耐食性評価	8
2.1 目的	8
2.2 方法	8
2.2.1 試料の合金元素の選択	8
2.2.2 試料溶製	8
2.2.3 Na中腐食試験	9
2.2.4 腐食試験後の解析	9
2.3 結果	9
2.3.1 試料の合金元素の添加量の分析	9
2.3.2 腐食試験前後の重量変化	9
2.3.3 腐食試験後の組織観察	10
2.3.4 腐食試験後の断面組織観察	10
2.3.5 腐食試験後のX線回折	11
2.4 考察	11
2.4.1 侵入型不純物元素の影響	11
2.4.2 耐食性の系統的評価	11
2.4.3 Nb基合金の耐食性に対する指標	12
2.5 小括	13

第 3 章 Nb 基および Mo 基候補合金の選択	1 4
3. 1 Nb 基候補合金	1 4
3. 1. 1 Nb 基候補合金系の選択	1 4
3. 1. 2 Nb 基候補合金の選択	1 4
3. 2 Mo 基候補合金	1 4
3. 2. 1 Mo 基候補合金系の選択	1 4
3. 2. 2 Mo 基候補合金の選択	1 5
3. 3 小括	1 5
 第 4 章 平成元年度設計合金の熱的安定性評価	 1 7
 結論	 1 8
 謝辞	 1 9
 参考文献	 2 0
 付録	 2 1

緒 論

高温アルカリ金属技術のフロンティア領域を開拓するため、高温のLi、K及びNa中で使用される耐熱合金に関する研究が行われている。例えば高発電効率を狙ったLi冷却でKタービンを使った高速炉の概念が考えられている⁽¹⁾。この炉に使用される構造材料には、1200℃での耐熱性およびLi及びKに対する耐食性、ならびに10年以上の長寿命が要求されている。これらの条件に耐え得る材料として、再結晶温度の高い高融点金属（bcc金属）があり、その中でもNb基、Mo基、Ta基、W基の各合金が候補に挙げられている。これらのうちで低比重、高比強度、高耐食性かつ低中性子吸収断面積であるNb基及びMo基の合金を選び研究を行った。

昨年度までの研究⁽²⁾⁽³⁾では、合金設計に必要な耐熱性についての指針を得るために、いくつかの実験合金を溶製し、その高温特性試験を行った。その結果、高温硬さから高温引張強度のおおよその予測が可能であり、また高温クリープ強度と相関があると思われる融点の予測ができることが明かとなった。しかしながら、液体金属中における耐食性に関する指針はまだ得られていない。そこで今年度は、現在ある設計指針を基にNb基及びMo基の実験合金を選び出し、高温硬さ試験、密度測定、Na中浸漬試験などを行った。また、Nb基合金の系統的なNa中腐食試験を行い、液体金属中における腐食機構を明らかにすると共に、耐食性に対する指針を得ることにした。そして、これらの結果を総合的に判断して、Nb基およびMo基合金の候補合金系の選択とその設計を行うことを目的とした。

第1章 Nb基およびMo基実験合金に関する特性評価

1. 1 実験合金の合金系の選択

昨年度までの研究⁽²⁾⁽³⁾において、Nb基及びMo基合金の高温引張強度、高温クリープ強度、耐食性、及び密度に関する既存データの整理と実験を行った。その結果から、それぞれの特性に有効な合金元素と、特性の予測式を得た。そこで、これらを本年度の設計指針として合金系の選択を行った。

最初にクリープ強度を考慮し、Nb基、Mo基それぞれにおいて融点を上昇させる元素、つまりNb基ではTa、Mo基ではWを合金元素として選択した。次にNb基合金は比強度（引張強度／密度）を考慮し、これを向上させる元素であるReを選択した。Mo基合金は、基本的に高温の強度特性は十分であると考え、Moで問題となっている難加工性に注目した。その結果、比強度を余り低下させずに、Moの延性－脆性遷移温度（DBTT）を下げる効果のあるReを合金元素に選択した。これらにより、Nb基及びMo基合金の実験合金系を以下のように選択した。

Nb基合金：Nb－Re－Ta

Mo基合金：Mo－Re－W

これらの系において数種の合金を選択し、組織観察、密度測定、および高温硬さ試験を行った。

1. 2 実験合金の評価

1. 2. 1 試料溶製

Table 1. 1に示した実験合金をアーク炉溶解した後、1050℃で24時間、真空中で均質化熱処理を行った。その後、各試験用に試料を成形した。また、比較合金としてNb-1at%Zr合金とTZM及びMo-13wt%Re合金を選び、同様な試験を行った。

1. 2. 2 組織観察

Fig. 1. 1に均質化処理後の組織写真を示す。Nb基、Mo基実験合金共に結晶粒界内に細かな黒色の粒がみられる。これについて、EPMA分析を行ったが母相と同組成であるため、エッチングむらによるものではないかと思われる。これら合金中には析出物は観察されず、単相であると思われる。

1. 2. 3 密度測定

実験合金の密度は、蒸留水とキシレンを用いて、アルキメデス法で測定した。測定に際しては、各試験片の全ての面をエメリー紙で 600番までの研磨を行った。測定は 3 回繰り返し、それらの平均を密度の測定値とした。

測定結果を Table. 1. 2 に示す。この結果を計算値と比較して Fig. 1. 2 に示す。Nb 基合金では多少ばらつきがあるものの双方の値はおおよそ近い値が得られている。一方、Mo 基合金では測定値と計算値が良い一致を示した。これらのことから、本研究で用いた計算方法で密度が予測できるといえる。

1. 2. 4 高温硬度測定

(1) 実験合金の高温硬度

高温硬度の評価は、日本光学工業(株)製の高温顕微硬度計を用いて行った。測定条件は 300gf、保持時間 10 秒、真空中である。常温、400, 600, 800, 1000, 1100, 1200℃ の各温度で測定した。測定は 5 点行い、最大値と最小値を除いた 3 点の平均を測定値とした。ここで、実験装置の故障のため、未測定のところがあることを付け加えておく。

測定結果を Table 1. 3 と、Fig. 1. 3 に示す。常温においては、全ての実験合金が比較合金よりも高い値を示している。高温(1100℃)においては Mo-15Re-5W が比較合金 (TZM) よりも低い値を示した。本実験で最も高い硬度を示した Nb 基合金は Nb-20Re-15Ta (常温)、Nb-15Re-20Ta (高温) であった。さらに、Mo 基合金では常温、高温ともに Mo-25Re-20W が高い硬度を示した。

(2) 高温硬度の予測

本合金設計では、硬度の予測も一つの大切な因子である。そこで、本実験で得られた 3 元系のデータを用いて、昨年度得られた 2 元系の硬さの予測式を精密化した。2 元系の硬さの予測式を多元系合金に拡張するためには、予測式に用いられる二つのパラメータ (ΔR 、 ΔB) を複数の添加元素に拡張する必要がある。そこで、合金強化の程度は、母合金中への添加元素の量に比例すると考え、添加元素の組成分 (原子%) を掛け合わせた値をパラメータとして用いた。これを以下に示す。

$$Hv = a \cdot \sum (\Delta R_i \cdot C_i) + b \cdot \sum (\Delta B_i \cdot C_i) + c$$

ΔR_i : 母金属と添加元素 i との原子半径差 (A)

ΔB_i : 母金属と添加元素 i とのヤング率差 (TPa)

C_i : 元素 i の添加量 (at%)

a, b, c : 定数

これによって得られた重回帰分析結果を以下に示す。

○常温

Nb 基合金 : $H_v = 30.6 \cdot \Sigma (\Delta R_i \cdot C_i) + 47.7 \cdot \Sigma (\Delta B_i \cdot C_i) + 212.1$

相関係数 $r = 0.90$

Mo 基合金 : $H_v = -13.5 \cdot \Sigma (\Delta R_i \cdot C_i) + 54.9 \cdot \Sigma (\Delta B_i \cdot C_i) + 195.7$

相関係数 $r = 0.87$

○1100°C

Nb 基合金 : $H_v = 17.3 \cdot \Sigma (\Delta R_i \cdot C_i) + 22.6 \cdot \Sigma (\Delta B_i \cdot C_i) + 109.3$

相関係数 $r = 0.80$

Mo 基合金 : $H_v = 70.7 \cdot \Sigma (\Delta R_i \cdot C_i) + 7.4 \cdot \Sigma (\Delta B_i \cdot C_i) + 91.3$

相関係数 $r = 0.90$

これらの式から得られた常温における 2 元系合金及び 3 元系合金のビッカース硬さの計算値と実験値を比較した結果を Nb 基、Mo 基それぞれ Fig. 1. 4 に示す。また、1100°C における同様の結果を Fig. 1. 5 に示す。このように、Nb 基、Mo 基合金ともに常温あるいは高温における硬さの予測が可能である。

(3) 高温引張強度の予測

上記のように、常温及び 1100°C における 3 元系合金のビッカース硬さの予測ができることがわかった。この硬さの値を昨年度述べたビッカース硬さと引張強度の関係を式に代入することによって、引張強度を予測することが可能である。以下に、硬さと引張強度の関係式を示す。

Nb 基 $T.S = 2.72 \cdot H_v - 184.76$

Mo 基 $T.S = 2.76 \cdot H_v$

T.S : 引張強度

ここで Nb 基合金の関係式は、昨年度得られた結果に本年度の新しい実験結果を加えて改善したものである。

上述した方法を評価するために、これらの式を用いて得た実用合金の引張強度の計算値と、文献^{(4)~(8)}から得た値を比較した。Fig. 1. 6 がその結果である。これらにより Nb 基合金においては、多少ばらつきはあるもののその傾向は十分に得られている。このばらつきの原因は、試料間の加工条件の違い等によるものではないかと思われる。Mo 基合金においても、多少ばらつき

がみられる。しかしながら、図中に表示してあるTZM、TZC、Mo-0.5Tiの実用合金は、分散強化型の合金であり、いま我々が問題にしている固溶強化の合金ではない。このために、これらの合金では文献値の方が高い値を示したものと思われる。これらの点を除けば、計算値は文献値に非常に近い値を示しているこれらのことより、二元系および三元系のNb基及びMo基合金の常温、高温の引張強度はおおよそ元素間の物性値の差（原子半径およびヤング率差）により予測可能であるといえる。

1. 2. 5 ナトリウム中での腐食試験（動燃実施）

本試験は動燃大洗工学センターの自己融着・摩擦試験ループを用いて行った。そのフローシートをFig. 1. 7に示す。試験条件は以下の通りである。

ナトリウム温度：650℃

浸漬時間：1000時間

酸素濃度：約1ppm

ナトリウム流速：～0 m/sec

試験は各合金2個ずつ行ったが、試料作製の都合上1個のみ浸漬したものがある。試料の寸法および形状をFig. 1. 8に示す。

試験結果をTable 1. 4、Fig. 1. 9に示す。ここで、Nb-20Re-15Taは浸漬途中で試料が欠けてしまったため、結果が得られなかった。Nb基合金とMo基合金を比較すると、Mo基合金の方が非常によい耐食性を示している。最も良い耐食性を示した合金は、Nb基合金でNb-15Reであり、Mo基合金ではMo-25Re-20Wであった。ここで注目したい点は、Nb基合金においてNb-5Re、Nb-15Reと同合金系であるにも関わらず、添加量の違いによって大きく耐食性が異なることである。また、Nb基合金とは異なり、Mo基合金の重量変化が全て増量を示していることも注目される。（今回の試験と同一条件で行った昨年度の試験におけるMo基合金の重量変化は全て減量であった。）

これらの試料のマイクロ解析、外観の写真撮影、試料の表面の光学顕微鏡写真、SEM観察、EPMA分析、X線回折を行った。外観写真をFig. 1. 10に示す。ここでNb基合金は、全ての合金で表面は黒色に変色した。また、Mo基合金の表面は、ほとんど浸漬試験前と変わらず、光沢も残っていた。光学顕微鏡による表面写真をFig. 1. 11～12に示す。Nb基合金は、全体的に表面が黒色に変色した部分が多く観察された。Nb-5ReとNb-15Reの表面を比べてみると、腐食量の少ないNb-15Reの方が黒ずんだ部分が少なく、研磨の跡が残っている。このことから、Nb-15Reの方が良い耐食性であったことが分かる。Mo基合金については、どのMo基合金においても研磨の跡がはっ

きり確認でき、Mo-15Re-5Wについては一部黒い部分が観察された。

次に、X線回折の結果をTable 1. 5～6に示す。Nb基合金において、NbのピークとNb酸化物の Nb_2O_5 、 NbO_2 のピークが認められた。また、Mo基合金において、MoのピークとMo酸化物の MoO_2 、 MoO_3 のピークが認められた。この結果から、Nb基、Mo基合金のどちらも表面に酸化皮膜が生成されていることが分かる。

本実験で同一合金系で耐食性が大きく異なったNb-5Re、Nb-15Re、またMo基合金において、最も多い重量増量を示したMo-20Re-20Wの試料のEPMAによる断面組成のライン分析を行った。これは、合金元素や母金属が溶出しているかどうかを確かめるためである。このSEMによる断面写真をFig. 1. 13～15に示す。Nb-5ReとNb-15Reの組成ライン分析において、二つの合金の違いは確認できなかった。Mo基合金Mo-25Re-20Wは、組成のライン分析において合金組成の変化はみられなかった。

ここで本実験で注目すべき点の一つである、Mo基合金の重量変化が増量であったことについて考察してみる。Fig. 1. 12の光学顕微鏡の表面写真で示したように、Mo基合金の表面は、ほとんど腐食された様子が確認できなかった。さらにFig. 1. 15のEPMAによる組成のライン分析において、母金属Moや合金元素の溶出は観察されなかった。また、Table 1. 6のX線回折では、表面にMo酸化物の存在が確認された。このことから、Mo基合金は、母合金Moや合金元素の溶出はほとんど無く、表面に酸化物が生成したことにより、重量増加が生じたと思われる。Nb基合金においても、Mo基合金と同様に表面に酸化物が確認されたが、Fig. 1. 11の表面写真から、かなり表面が腐食されている様子が分かる。Mo基合金とは違い、母金属Nbや合金元素の溶出により重量減少となったと思われる。また、表面写真の黒い部分は、酸化膜ではないかと思われる。

本実験で注目すべきもう一つの点である、Nb-5ReとNb-15Reの耐食性が大きくなる理由については、これらのマイクロ組織解析からは判断できなかった。

液体金属中の構造材料の腐食は機械的強さを考え、材料の腐食代により判断される場合が多い。その許容限度の目安は約 $25 \mu\text{m}/\text{year}$ (約 $1 \text{ mil}/\text{year}$)とされることが多い⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾。実験結果からMo基合金は腐食増量を示しており、またその量もほとんど無視できる範囲と思われる。一方、Nb基合金の腐食量はかなり大きな腐食代である。腐食量の絶対値は、試験条件によって大きく左右されるため一概に比較できないが、Nb基合金については耐食性に対する指標を設ける必要があると思われる。

これらのデータを酸化物の標準生成自由エネルギーで整理しようと試みたが、

両者の間には明確な相関は得られなかった。

1. 3 小括

高温引張強度、高温クリープ強度、耐食性、密度などを基にNb基、Mo基合金の合金系として、Nb-Re-Ta系、Mo-Re-W系を選択した。これらの合金系で数種の実験合金を溶製し、その特性を評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 実験合金の高温硬さ試験によって、硬さの予測式を改善することができた。また、その式から3元系合金の引張強度が予測できることが明かとなった。
- 密度測定結果から、添加元素の純金属の密度の値を用い、単に組成平均することによって、合金の密度が予測できることがわかった。
- Na中の腐食試験によって、Mo基合金はNb基合金よりも良好な耐食性を示した。

第2章 液体ナトリウム中における耐食性評価

2.1 目的

構造材料に要求される材料特性の一つに耐食性がある。特に、本材料では液体Li、K中での腐食が大きな問題になる。しかしながら、Nb基、Mo基合金の液体Li、K中における実験結果の報告は国内外を通じてたいへん少ない。また、現在国内には1000℃をこえる高温LiおよびK中での腐食試験装置はなく、これらについては現在動燃でその整備を行っている。そこで、本実験では、Li、Kに代わり現在、試験可能な液体Naを使って、2元系のNb基合金の腐食試験を行い、液体金属中での耐食性を系統的に評価することを目的とした。

2.2 方法

2.2.1 試料の合金元素の選択

2元系Nb基合金の合金元素には、周期表の3d、4d、5dの遷移金属の中から17種類の元素を選択した。これらを以下に示す。

試料合金元素

Nb-Ti, V, (Cr), Fe, (Cu) (3d遷移金属)
 Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, (4d遷移金属)
 Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au (5d遷移金属)

合金元素の添加量は5at%で一定とした。熱処理温度である1000℃におけるこれら合金元素の固溶限をTable. 2.1に示す。Fe、Ptは固溶限が5at%以下であり、またRh、Irは1000℃における固溶限は分からなかった(表中にはそれぞれ1200℃、1400℃の固溶限を示す)。しかしながら、今回の実験は合金元素の効果を系統的に評価するために、全て5at%添加とした。ただし、固溶限の小さいCr、Cuについては、参考までに0.3at%添加した試料を選択した。また、Nbの純度の影響を調べるために、99%と99.9%の2種類の純Nbの浸漬試験も同時に行った。2元合金を溶製したときに用いたNbの純度は99.9%である。

2.2.2 試料溶製

試料溶解にはアーク炉を使用し、ボタンインゴットを溶製した。溶解後、カ

ッターで試料を切り出し、シリコニット炉を用いて1000℃、真空中、24時間の均質化熱処理を行った。そして、試験片の表面状態を一定にするためエメリー紙（1000番）で腐食試験用形状に仕上げた。試料は各合金ごとに2個作成した。

2. 2. 3 Na中腐食試験（動燃実施）

Na中腐食試験は、前述の1. 2. 5と同様に動燃大洗工学センターで行った。腐食試験方法・条件も同一である。

2. 2. 4 腐食試験後の解析

Na中腐食試験後の試料は、重量測定の他に組織解析のため、外観の写真撮影、試料の表面と断面の光学顕微鏡観察、SEM観察、EPMA分析、およびX線回折実験などを行った。

2. 3 結果

2. 3. 1 試料の合金元素添加量の分析

腐食試験を行った試料の合金元素添加量は、腐食試験後の試験片中央部の組成により決定した。そのEPMA分析結果をTable 2. 2に示す。理由は不明であるが、一部の合金（Ir、Au）では、添加量が5at%よりも少なかった。Cr、Cuについては、ほぼ0.3at%添加されていた。またNb-Mo合金については、MoとNbの蛍光X線のエネルギーが近いため、実際に入っているMo添加量より多く測定されていると思われる。そのため、この表中のMoの添加量は参考値である。

2. 3. 2 腐食試験前後の重量変化

最初に純Nbの純度の違いによる試験結果をみると、高純度材（99.9%）は重量減量 1.841 mg/cm^2 （平均）で、普通純度材（99%）は重量減量 3.335 mg/cm^2 （平均）であった。このことから、普通純度の材料は不純物元素の影響を受けていると思われる。次に、合金元素を添加した場合の試験結果をTable 2. 2に示す。ここで、純Nbは純度99.9%の試験片の値である。いずれの合金においても、浸漬後、試験片重量は減少した。合金の母金属よりも重量減量が少なかった合金、即ち良い耐食性を示した合金は、3d遷移金属ではNb-Ti、Nb-V、(Nb-Cr)合金であった。さらに、4d遷移金属ではNb-Zr、Nb-Rh、Nb-Pd、また、5d遷移金属ではNb-Hf合金のみであった。Fig. 2. 1に純Nbを基準に

した重量変化を元素の周期表の順に示している。ここで、3 d、5 dの遷移金属の変化は、周期表の順に左から右にいくにつれ増加する傾向（腐食減量が増加）がみられる。4 d遷移金属の重量変化は、Zr、Nb、Moは同様に周期表の左から右にいくにつれ増加する傾向がみられる。

2. 3. 3 腐食試験後の組織観察

腐食試験後の試料の外観をFig. 2. 2に示す。添加元素によって、腐食試験後の表面の色が異なっているのが観察される。Nb-Cu、Nb-Pd、Nb-Auは、光沢のある表面をしている。特にNb-Cuは、添加量が少ないにもかかわらず、19種の試料の中では最も腐食量が多い試料であった。その試料表面に光沢があることは興味深いことである。また純Nbについては、純度99%、99.9%どちらの試料表面も明瞭な結晶粒がみられる。

更に光学顕微鏡による表面観察を行った。その結果をFig. 2. 3~6に示す。Fig. 2. 2の外観写真と同様に試料により表面の腐食のされ方が異なっている。全体的にどの試料も黒い酸化物のような部分が確認された。純Nbよりも腐食量の少なかった合金においても、黒い部分は確認されたがNb-Cr、Nb-Hfについてはほとんど確認できなかった。また、純Nbよりも腐食量の多かったNb-Ir、Nb-Ptについても、ほとんど黒い部分は確認できなかった。最も腐食量の多かったNb-Cuは、表面の細かな凹凸が観察された。純度99%と99.9%の純Nbにおいては、腐食量の多かった純度99%の純Nbの方が表面の凹凸が多く見られた。

2. 3. 4 腐食試験後の断面組織観察

光学顕微鏡による試料の断面写真をFig. 2. 7~10に示す。これらの写真から、どの試料においても粒界腐食は観察されず、析出物も確認できなかった。また、試料表面において選択的に腐食されているところがみられなかった。このことから、本実験で用いた2元系Nb基合金は、腐食状況は全て均一腐食と思われる。更に詳細な観察をするため、SEMにより断面観察を行った。その結果をFig. 2. 11~12に示す。光学顕微鏡観察と同様に、粒界腐食や、析出物は観察されなかった。更に、断面観察において、腐食表面の酸化膜の形成も確認されなかった。また、最も腐食減量の大きかったNb-Cu、最も腐食減量の小さかったNb-Tiの試料のEPMAによる各組成のライン分析を行った。Fig. 2. 11に示すように、Nb-Cuの表面において、Nbの減少が顕著に確認された。このことから、元素によって選択溶解している可能性があると考えられる。一方、Nb-Tiでは、そのような表面

組成の変化は、ほとんど観察されなかった。

2. 3. 5 腐食試験後の X 線回折

X 線回折のデータを Table 2. 3 ~ 5 に示す。全ての試料の X 線回折において、Nb 酸化物 Nb_2O_5 、と Nb のピークが認められた。また、Nb 酸化物 NbO_2 が Nb-Ti、Nb-V、Nb-Fe、Nb-Cu、Nb-Zr、Nb-Ru、Nb-Rh、Nb-Pd、Nb-Hf、Nb-Ta、Nb-W、Nb-Pt、99.9% Nb に確認された。また、耐食性の良かった合金 Nb-Ti、Nb-V、Nb-Zr、Nb-Hf において、それぞれの合金元素の酸化物 TiO_2 、 V_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 が確認された。このことから、Fig. 2. 3 ~ 6 の表面写真で観察された黒い部分は、Nb または合金元素の酸化物であると考えられる。

2. 4 考察

2. 4. 1 侵入型不純物元素の影響

Table 2. 6 に普通純度 99% と高純度 99.9% の 2 種の純 Nb の化学分析結果を示す。ここで、高純度材は、普通純度材より酸素濃度が 1/2 程度と低いが、逆に窒素濃度はやや高い。液体 Na 中の腐食は、液体 Na 中の溶在酸素の存在が問題とされている。今回の腐食試験結果は、酸素含有量が腐食に関係していることを示唆しているのかも知れない。

2. 4. 2 耐食性の系統的評価

液体金属中における金属の腐食機構については、これまでに数多くの研究が行われている。液体金属 Na による材料の腐食機構は二つに大別される。一つは材料中の特定成分が液相の金属 Na 中へ溶出して腐食が進行する場合である。もう一つは液体 Na 中の不純物、例えば酸素、炭素、水素などと材料中の特定元素との相互作用が支配的になって腐食が進行する場合である。これは不純物との反応、または不純物を媒体とした溶出によるものであり、不純物としては特に酸素が液体 Na 中の腐食特性に大きく影響すると考えられている。一般に、酸化物の生成しやすい金属ほど、腐食されやすいといわれている。

現在、酸素の影響の評価法としては、酸化物の生成自由エネルギーが用いられている。生成自由エネルギーが負に大きい酸化物ほど生成し易い。そこで、この生成自由エネルギーと重量変化（純度 99.9% Nb 基準）との関係を Fig. 2. 14 に示す。この図からデータのばらつきはあるが、酸化物の生成し易い元素、即ち生成自由エネルギーが負で大きい値の元素ほど腐食がされ

にくい傾向がみられる。これは、前述の一般的に言われてきたことに反対の結果である。最近の研究において、液体Li中腐食試験でNb-1at%Zrは、Zr系の皮膜の形成により、純Nbよりも腐食がされにくいという報告がある⁽¹¹⁾。これらのことから、Nb基合金は、形成された酸化膜が表面で部分的に保護膜となり腐食を抑制しているのではないかと考えられる。

本試験で行われた腐食試験後のX線回折において、純Nbより腐食量が少なかった合金の中で、Nb-Ti、Nb-V、Nb-Cr、Nb-Zr、Nb-Hf合金は、合金元素の酸化物が観察された。これらの合金では、表面の合金元素の酸化膜の形成が、Nbや合金元素の溶出を抑制し、結果として腐食量が少なくなったと考えられる。またNb-Ta合金は、昨年度に報告したように、NbおよびTaの溶出が観察されている。この合金元素と母金属の酸化物の溶出により、腐食減量が多くなっていると思われる。

2. 4. 3 Nb基合金の耐食性に対する指標

一般に腐食の程度を予測するのに、数種の腐食速度の経験式が用いられている⁽¹²⁾。これらの式は温度、純度（酸素濃度）、流速、時間、下流位置が腐食速度に対する影響因子として導入されている。これらは、特定材料（SUS系）の多大な実験を行った結果得られた式である。しかしながら、上述したように高融点金属に関する実験は余り行われていない。そこで、本研究では、簡易に腐食程度を予測する方法について考察した。

本来、耐食性を予測する場合、腐食機構を考慮して指標を設けるべきである。しかしながら、液体金属中での腐食機構を定量的に表現するのは現在困難である。そこで本研究では、2元系Nb基合金のNa中腐食試験結果を基に、耐食性に対する指標を設けることにした。2元系Nb基合金の合金添加量はEPM A分析の結果、各合金でばらつきがあったため、添加量1at%に対する腐食量を換算した。多元系合金に適用する場合、それらの値を用いて各元素の組成分だけ掛け合わせてそれぞれに加算した。以下に例を示す。

合金組成： Nb - x A - y B
(x, y : at%)

腐食量 / 添加量 1 at%	
Nb	n
合金元素 A	a
合金元素 B	b

$$K = (100 - x - y) n + x a + y b$$

この「K」を耐食性係数と呼ぶことにする。つまり、耐食性係数が大きいほど耐食性が良いことを示す。この値を多元系Nb基合金のNa中浸漬試験結果に適用してみた。Fig. 2. 15に耐食性係数を腐食量と比較した図を示す。多少ばらつきはあるが、耐食性係数の傾向は実験結果と一致している。このことより、このKを耐食性の指針として用いるのは妥当であるといえる。

2. 5 小活

Nb基合金の液体Na中の腐食機構を理解し、耐食性の指標を得る目的で、2元系合金の腐食試験を行った。その結果、以下に示すことが明かとなった。

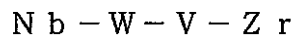
- Nb基合金の耐食性に有効な合金元素は、Ti、V、(Cr)、Zr、Hfであることが分かった。
- 耐食性に有効な合金元素は、これまで一般に言われているような酸化物を生成しにくい元素ではなく、むしろ酸化物を生成しやすい合金であることが分かった。
- 合金元素の耐食性係数を用い組成平均することによって、合金の耐食性がおおよそ予測できることが分かった。
- 純Nbの純度が腐食に影響を及ぼすことが分かった。

第3章 Nb基およびMo基候補合金の選択

3.1 Nb基候補合金

3.1.1 Nb基候補合金系の選択

一般に、Nb基合金は高温強度が低目であるといわれている。また、本報告書1.2.5で説明した液体Na中の耐食試験において、Nb基合金はMo基合金に比べて耐食性が劣るという結果を得た。そこで、高温強度特性と耐食性の改善を考慮し、Nb基合金の合金系の選択を行った。合金元素の機械的性質の比較には、前年度の検討結果をもとに5at%添加したときの2元系合金の値を用いた。耐食性の指標としては、前章の2元系合金のNa中腐食試験の結果から得た耐食性係数を使用した。これを縦軸にとり、横軸に比強度をとった図をFig. 3.1に示す。十分な固溶限を持ち、かつ耐食性を向上させる合金元素には、Ti、V、Zr、Hfがある。この中で、Nbと全率固溶するVを合金元素として選択した。また、十分な固溶限を持ち、かつ比強度を向上させる合金元素には、Mo、W、Re、Ruがある。この中で全率固溶であり、融点を向上させる（高温クリープ強度を向上させる）Wを選択した。そして、合金中の酸素などの不純物元素をトラップするスキヤベンジング効果を期待して、Zrの添加を考えた。以上の結果から選択したNb基候補合金の合金系を以下に示す。



しかし、今後の研究において融点、密度や高温強度特性等の関係から、Mo、Re、Hfを組合せて、4～6元系合金とする可能性も残されている。

3.1.2 Nb基候補合金の選択

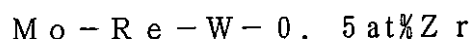
Nb基合金系において、Zrは1at%と固定し、W、Vの各合金元素の添加量を、1～6at%の範囲で1at%ごとに変化させて諸特性を計算した。そして、融点が2470℃以上の合金を選択した。ただし、純Nbの融点は、2468℃である。それらの合金を横軸に比強度、縦軸に耐食性係数をとった図にプロットし、組成による特性の変化を調べた。これをFig. 3.2に示す。この中から有望と思われる合金の組成、融点、高温強度特性等をTable 3.1に示す。また、比較合金として、Nb-1at%Zrの諸特性の値も示す。

3.2 Mo基候補合金

3.2.1 Mo基候補合金系の選択

Mo基合金は、もともと高温強度特性に優れており、我々がこれまでに行ってきた種々の高温強度試験においても良好な結果を示している。また、本報告書

1. 2. 5で行った液体Na中での腐食試験において、構造材料として十分なNa中での耐食性を持つことが明かとなった。合金系の選択において、Mo基合金は本報告書1. 1でも述べたように難加工性が問題となっており、DBTTを低下させる効果のあるReを合金元素として選択した。また、Re添加による融点の低下、つまり高温クリープ特性の低下を補うために、Moの融点を上昇させるのに最も有効なWを選択した。このMo-Re-W系の合金は、本報告書第1章の本年度設計合金と同様の合金系であるが、更にスキャベンジング効果を期待して、Zrの添加を考えた。以上の結果から選択したMo基候補合金の合金系を以下に示す。



3. 2. 2 Mo基候補合金の選択

本研究では固溶強化型合金を考えているため、3元系候補合金Mo-Re-Wの単相領域を知る必要がある。そこで、Table 3. 2に示す合金について、1100℃で500～800時間の熱処理及び焼き入れを行い、組織観察、EPMA分析を行った。その結果、Fig. 3. 3に示すようなMo-Re-W系部分状態図が得られた。この結果は、すでに報告されているMo-Re 2元系状態図⁽¹⁾⁽²⁾とも、よく対応している。

この単相領域内で、ReとWの組成をそれぞれ5～25at%の範囲で2at%ごとにふり、各特性の変化を調べた。Fig. 3. 4に示すように、横軸に比強度、縦軸に融点を取り、計算結果を整理した。この図より、Moの本来の高温強度特性を保ち、かつ難加工性を改善するのに十分なRe添加量を持つ以下の組成範囲の合金を候補合金として選択した。

Mo-(13～19at%)Re-(11～15at%)W-0.5at%Zrこの候補合金は、図中に示すようにTZM、Mo-0.5Ti等の分散強化型合金に比べ比強度は多少小さく、またMo-18.3Wに比べ融点が低く従って高温クリープ強度も少し小さいが、高温強度と加工性のバランスのとれた合金であるといえる。参考のためFig. 3. 5の各特性を示す3元状態図中に、本設計合金の組成領域を示した。

3. 3 小活

昨年度までに得られた結果と、本年度報告書の第1章、第2章で得られた結果を基に、Nb基およびMo基合金の候補合金の合金系の選択、および候補合金の設計を行った。その結果、以下のことが分かった。

○Nb基およびMo基候補合金の合金系の選択を行い、それぞれNb-W-V-

Zr系、Mo-Re-W-Zr系の合金系を選択した。さらに組成範囲も絞り、数種の候補合金が得られた。

第4章 平成元年度設計合金の熱的安定性評価

昨年度報告書で、平成元年度設計合金の熱的相安定性に関する試験を行った。本章ではその継続試験の結果について報告する。試験試料はTable 4. 1に示すように平成元年度設計合金と、比較合金としてNb基にはNb-1Zr、FS-85(Nb-28Ta-11W-1Zr)を、Mo基にはTZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr)、Mo-13Re、Mo-30Wを用いた。

試料溶解は、これまでに述べたものと同一条件、同一方法で行った。試験は1200℃、高純度アルゴン雰囲気中で行った。試験時間は2000時間とし、熱処理後は水焼き入れをして組織観察を行った。

Nb基合金の組織写真をFig 4. 1に示す。この結果、結晶粒界内には析出物はみられないが、結晶粒界に沿って析出物が認められる。この析出物が何であるかは不明であり、今後、分析してゆく予定である。

Mo基合金の組織写真をFig 4. 2に示す。Mo基合金は結晶粒内、粒界共に析出物は観察されなかった。このことから、Mo基合金の熱的相安定性は、良好であるといえる。

結 論

- (1) 前年度導出した2元系合金に関する引張強度の簡易的予測手法（成分元素間の原子半径差およびヤング率差に基づく）が3元系合金に拡張できることを明らかにした。
- (2) 密度の予測が合金元素の密度の組成平均で予測できることを明らかにした。
- (3) ナトリウムに対する腐食に関し、合金効果を明らかにし、耐食性を予測するため新たに耐食性係数を導出した。この他に、1373KにおけるMo-Re-W系の部分状態図を作成した。
- (4) 上記の結果をもとに、最も有望な候補合金系として Nb-W-V-Zr系合金および Mo-Re-W-Zr系合金を選択した。

謝 辞

本研究で用いた分子軌道計算は岡崎国立共同研究機構、分子科学研究所電子計算機センターの電子計算機を使って行ったことを記し、同センターに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 勝野雅之、神戸満ら, "宇宙動力源としての液体金属冷却高速炉の概念"
: 第8回宇宙エネルギーシンポジウム, (1989).
- (2) 湯川夏夫、森永正彦、斉藤淳一、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 SJ9623 90-001(1990)
- (3) 湯川夏夫、森永正彦、斉藤淳一、加藤真人、一色泰志、d電子合金理論に
基づく超耐熱構造材料の材料設計II: PNC ZJ9623 92-001(1991)
- (4) Metals Handbook Ninth Edition, Vol.3, "Properties of Refractory
Metals", pp.333-341, (1980).
- (5) L.B.Lundberg, "An Evaluation of Molybdenum and Its Alloys"
The AIAA 16th Thermophysics Conf., Palo Alto, CA, June 23-25,
Paper No. AIAA-81-1105, (1981).
- (6) 電気製鋼研究会編: 特殊鋼便覧, 8.超耐熱合金, 8-13, 理工学社, (1969).
- (7) 三島良績: 材料科学, 21, 2, pp.108-113, (1984).
- (8) 文献(4), Vol.2, p.674, (1980).
- (9) 鈴木 正: 鉄と鋼, 75, 11, pp.1991-2002, (1989).
- (10) 鈴木 正: 液体金属リチウムの核融合炉システムへの応用「核融合炉設計
と評価に関する研究」報告書, 科学研究費補助金エネルギー特別研究,
pp.19-27, (1984).
- (11) 加納茂機: 私信による
- (12) 柚原俊一: 日本原子力学会誌、23, pp.324-337, (1981).
- (13) T.Massalski: Binary Phase Diagrams, American Society of Metals,
Metals Park, Ohio, Vol.2, p.1623, (1986).

付 録

d 電子合金設計理論

d 電子合金設計理論では、各種合金元素の特徴を表すパラメータを電子構造の計算から求め、それを合金の特性評価に用いている。計算は合金元素の周りの局所領域の電子状態をうまく記述できる分子軌道法を使って行う。

(1) 分子軌道計算

固体の物理的、化学的性質の多くが、その中にある電子の動きに起因していることは良く知られている。したがって、その電子状態を調べることは、材料を理解するうえで非常に重要である。

合金の電子構造の計算としては、現在までのところバンド計算が主流である。バンド計算は、無限に広がった周期的な場における電子の動きをみる方法である。最近では、計算精度も上がり、電子系の全エネルギーから金属の結晶構造の安定性が議論されるようになってきている。合金の電子構造も例えばCPA (Coherent Potential Approximation) 法を用いて計算できる。

一方、分子軌道法は、これまで化学の分野において分子の電子構造の計算に用いられてきた方法である。最近、この分野は大型計算機の進歩にともない著しい発展をみせている。本研究では新しい試みとして、バンド計算が主流であった金属材料の分野へ分子軌道法を適用した。

合金の評価をするとき、母金属中で合金元素がどのような振舞いをするかを知ることがまず必要である。これまで合金の性質を整理するために、種々のパラメータが使われてきた。例えば、電気陰性度、原子半径、価電子数 (e/a) などがある。しかし、これらはいずれも純金属や化合物のパラメータであり、合金効果を含むものではない。本研究では、母金属中の合金元素の個性を表すパラメータを直接計算から求めるために、分子軌道法を用いた。

そのような合金元素の周りの局所領域での電子状態を調べるためには、分子軌道計算は、むしろバンド計算より適した方法といえるかもしれない。なぜなら、それは合金元素を含む分子を考えることで、合金元素の影響(効果)を結晶全体でぼかすことなく、直接的に浮かび上がらせてくれる方法だからである。

このような意味で、金属結晶を分子モデルで近似する方法は、合金効果を調べるためには格好の方法といえる。分子軌道法にも、その近似の仕方によりいろいろな方法がある。経験的なパラメータや調整パラメータを含まない、できるだけ第1原理的な計算に近い方法が良い。その一つが本研究で用いているDV (Discrete Variational) - $X\alpha$ クラスタ法である。

(2) DV - $X\alpha$ クラスタ計算

クラスタ計算は、数個から数十個程度の原子の集合体(クラスタ)の電子状態を計算する方法である。本法は、表面あるいは、結晶中の格子欠陥や結晶粒界などの局所的な電子状態の計算に適している。

DV-X α クラスタ計算については、すでに幾つもの解説や論文(17)~(21)があるので、ここでは詳細な説明は省略する。詳しくは昨年度の報告書を参照されたい。

(3) 計算から得られるパラメータ

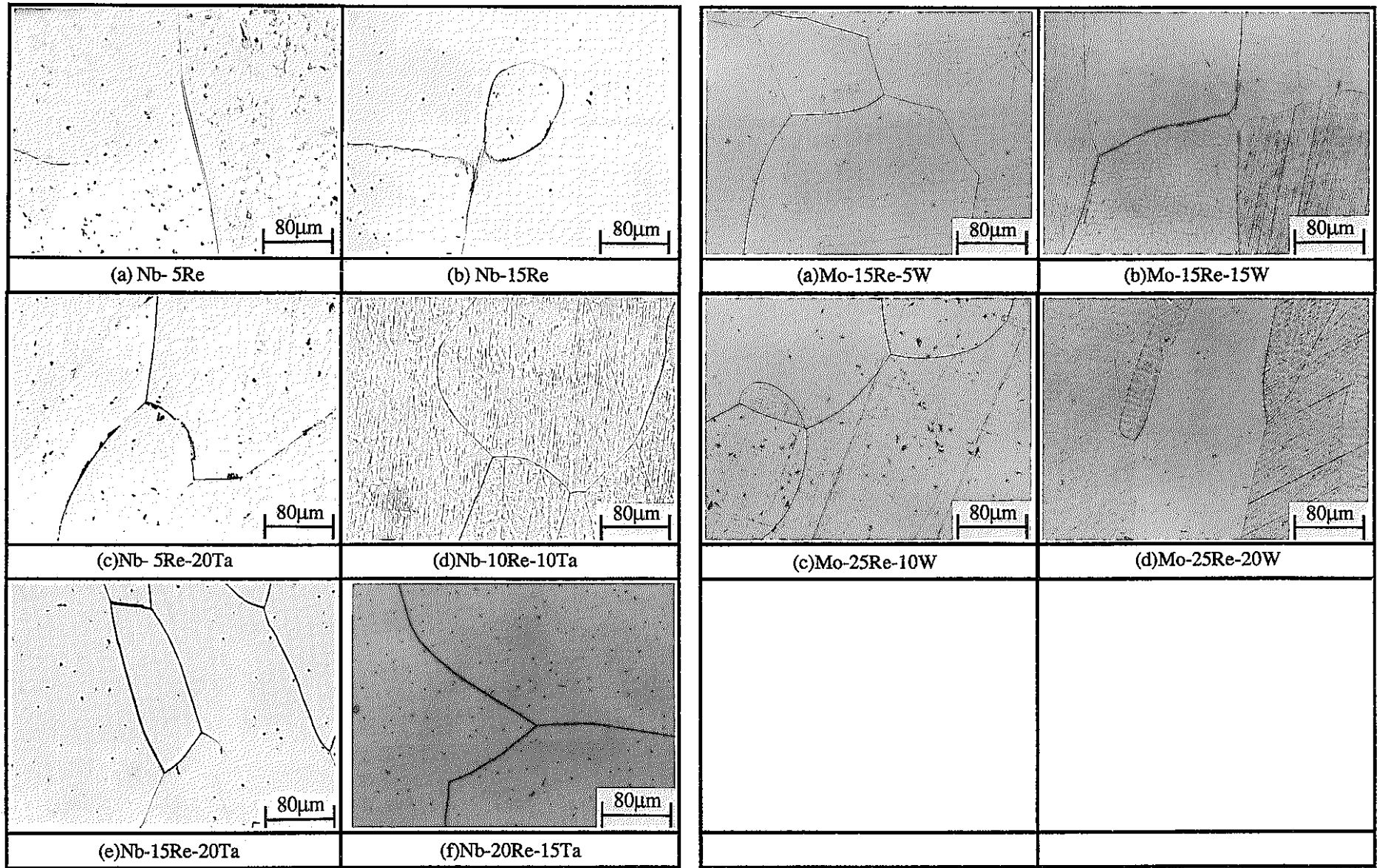
電子構造の計算結果からいろいろな情報(22) が得られる。したがって、その中から合金元素の特徴を表すために有効なパラメータを選出する必要がある。

昨年度は、MoおよびNb中の合金元素の電子状態を計算して、合金元素の特徴を表す有効なパラメータとして、結合次数(B_o)、d軌道エネルギー・レベル(M_d)を導出した。結合次数は2つの原子の間の電子雲の重なり具合を示すパラメータであり、共有結合の大きさを示す一つの尺度である。一方、d軌道エネルギーレベルは、電気陰性度や原子半径などの古典的なパラメータと相関のある新しいパラメータである。

この他、クラスタ内の各原子のイオン性も計算できる。このイオン性は、次のように計算して求める。第一近接、第二近接および中心原子Mの各原子のすべての軌道中の電子数を加え合わせ、その原子の占有する電子数を求める。そして、中性の電子数から占有電子数を差し引いた値がイオン性である。つまり、イオン性はクラスタ中で各原子の占有している電子が中性の電子数より多いか、少ないかを示す値である。負の値の場合は中性より電子を多く占有し、正の値の場合は少なく占有していることを示す。

Table. 1. 1 高温硬度試験用試料

	Nb基合金 (at%)	Mo基合金 (at%)
実験合金	Nb- Re- Ta	Mo- Re- W
	5 0	15 5
	5 20	15 15
	10 10	25 10
	15 0	25 20
	15 20	
20 15		
比較合金	Nb-1Zr	TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr) Mo-13wt%Re



(a) Nb基合金

(b) Mo基合金

Fig. 1.1 選択合金の組織写真

Table. 1. 2 密度測定結果

	試料	実験値	計算値	文献値
Nb基合金の密度	Nb1(Nb-1Zr)	8.52	8.55	8.59
	Nb2(FS-85)	11.72	10.44	
	Nb - 5Re	9.10	9.19	
	Nb -15Re	10.20	10.44	
	Nb - 5Re -20Ta	10.72	10.78	
	Nb -10Re -10Ta	10.47	10.61	
	Nb -15Re -20Ta	11.84	12.02	
	Nb -20Re -15Ta	12.02	12.25	
Mo基合金の密度	TZM	10.13	10.16	10.2
	Mo -13Re	10.97	10.99	
	Mo -15Re - 5W	12.29	12.29	
	Mo -15Re -15W	13.12	13.20	
	Mo -25Re -10W	13.81	13.83	
	Mo -25Re -20W	14.70	14.74	

(g/cm³)

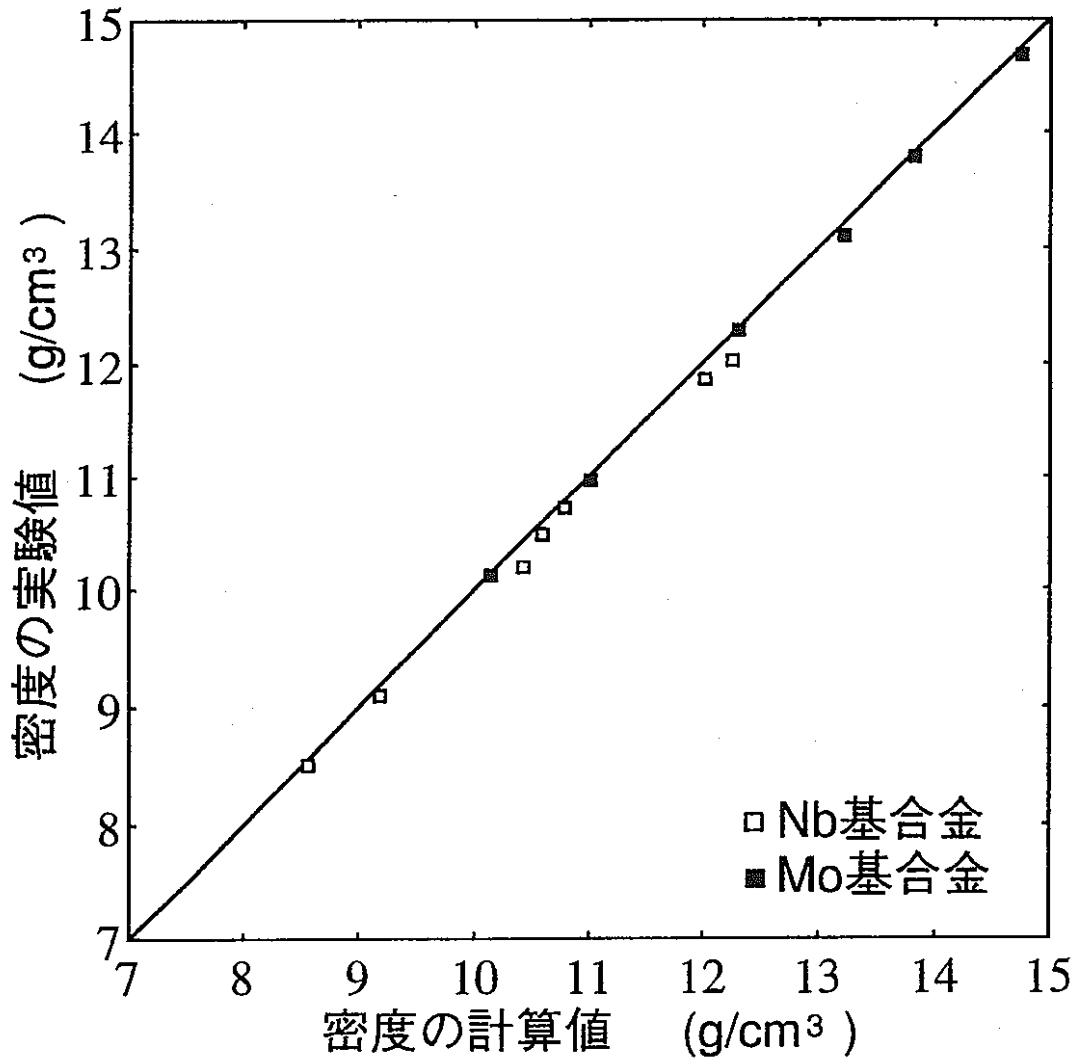
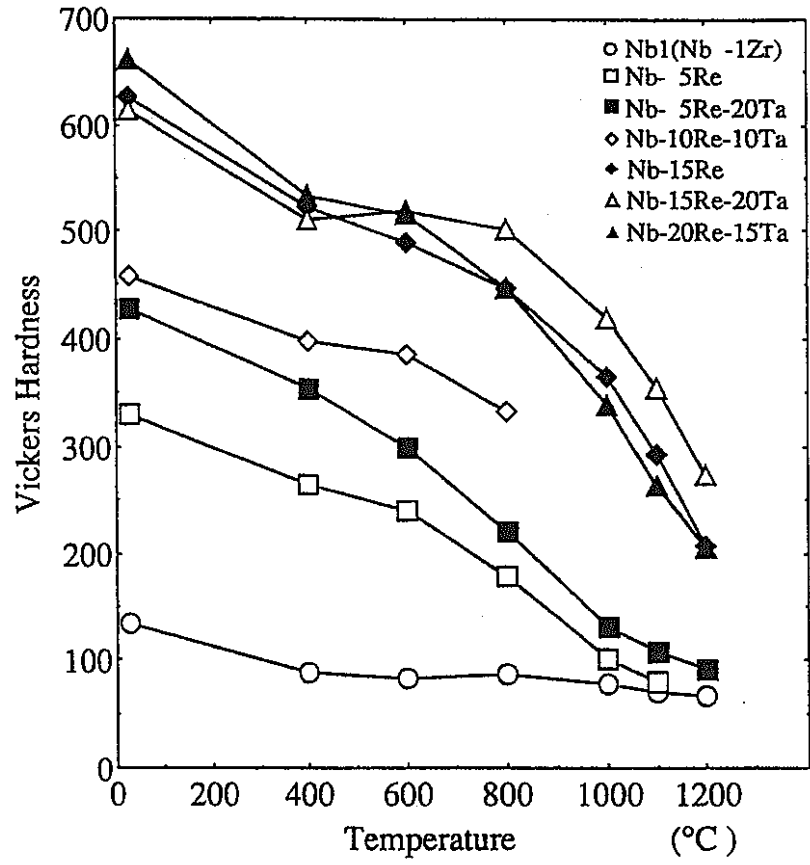


Fig. 1.2 今年度溶製合金の密度の計算値と実験値の比較

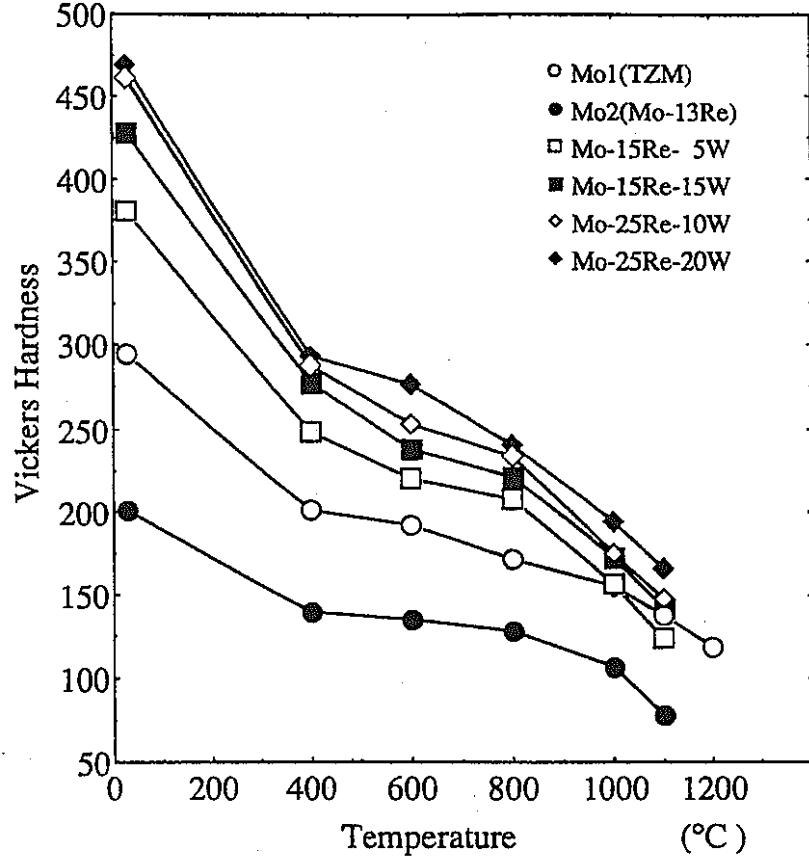
Table. 1.3 選択合金の高温硬度試験結果

	常温	400	600	800	1000	1100	1200 °C
TZM	295	201	192	171	155	137	118
Mo-13Re	201	140	135	128	107	78	
Mo-15Re- 5W	381	248	220	208	157	124	
Mo-15Re-15W	429	278	238	221	172	142	
Mo-25Re-10W	462	288	253	234	175	148	
Mo-25Re-20W	469	294	277	240	194	166	
Nb- 1Zr	134	88	83	86	78	71	67
Nb- 5Re	330	264	239	178	100	79	
Nb- 5Re-20Ta	429	355	300	221	130	107	92
Nb-10Re-10Ta	458	399	386	333			
Nb-15Re	626	523	491	447	365	292	206
Nb-15Re-20Ta	614	511	521	502	419	354	274
Nb-20Re-15Ta	662	534	517	447	339	262	204

(Hv)

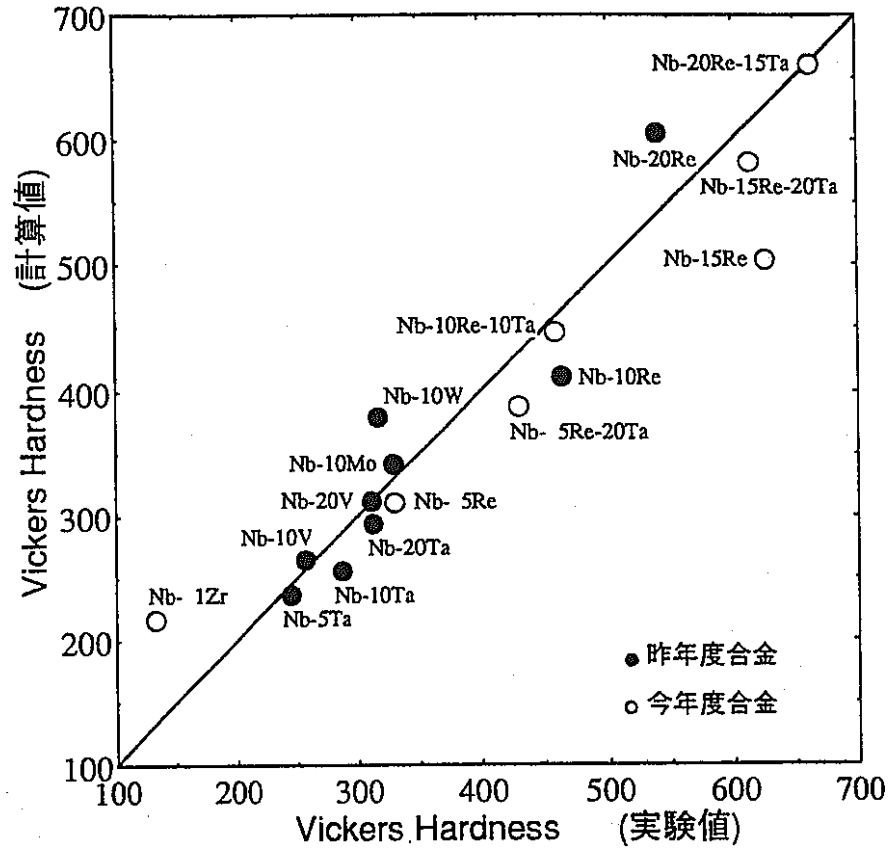


a)Nb基合金

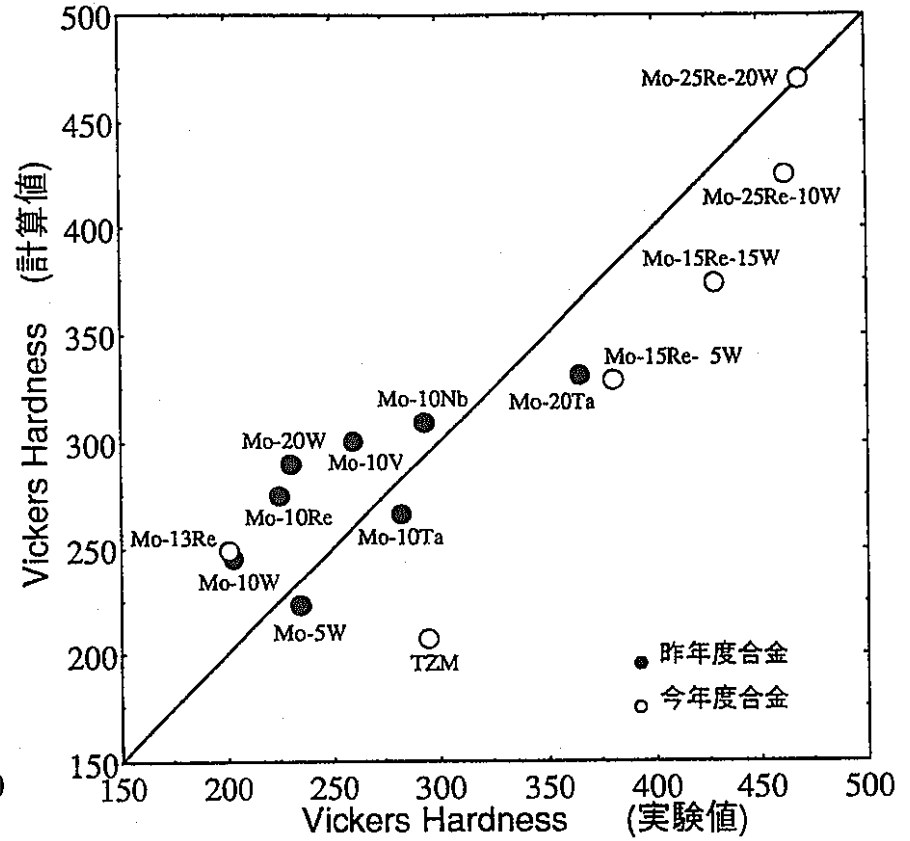


b)Mo基合金

Fig. 1.3 選択合金の硬さの温度依存性

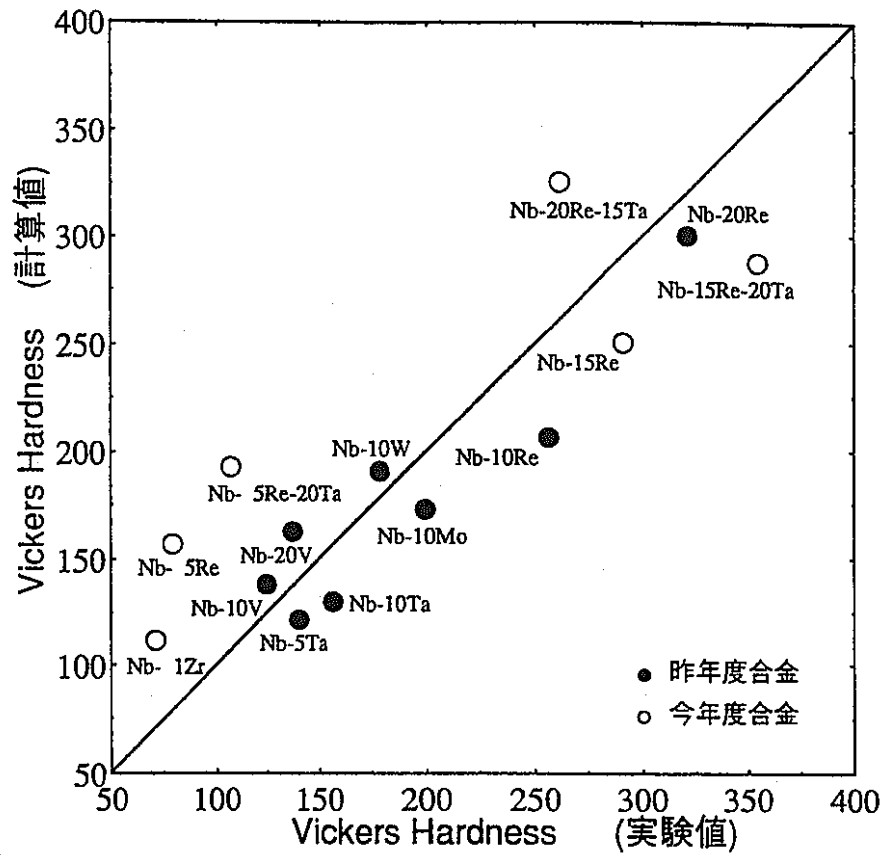


a)Nb基合金

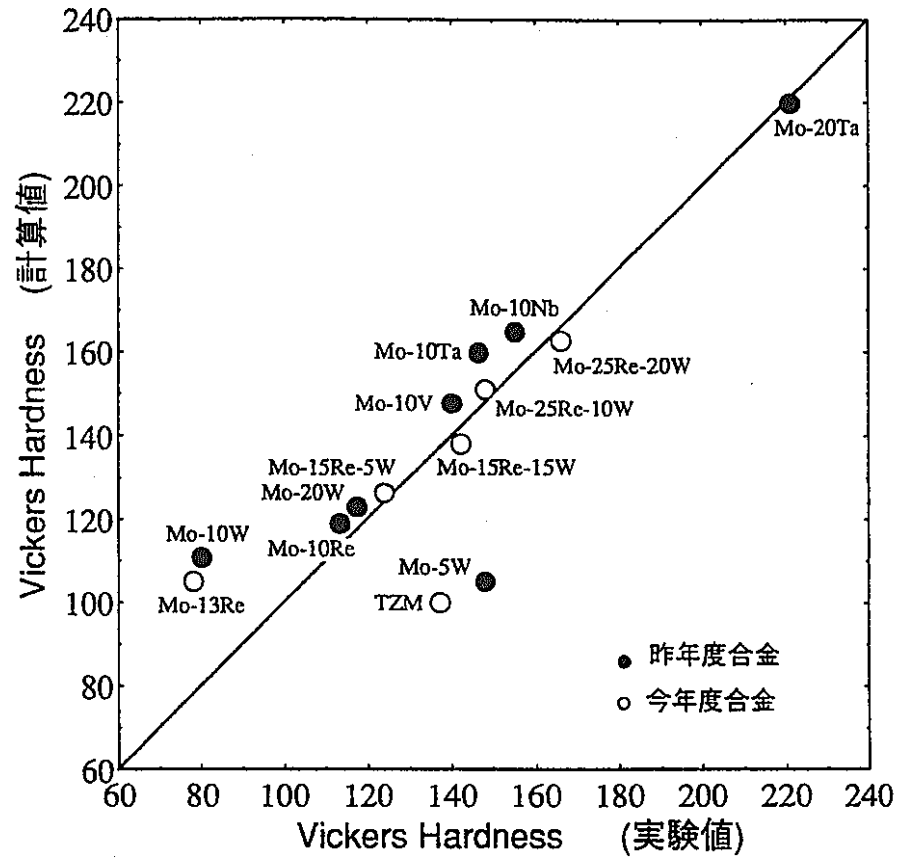


b)Mo基合金

Fig. 1.4 常温における合金の硬さの計算値と実験値との比較

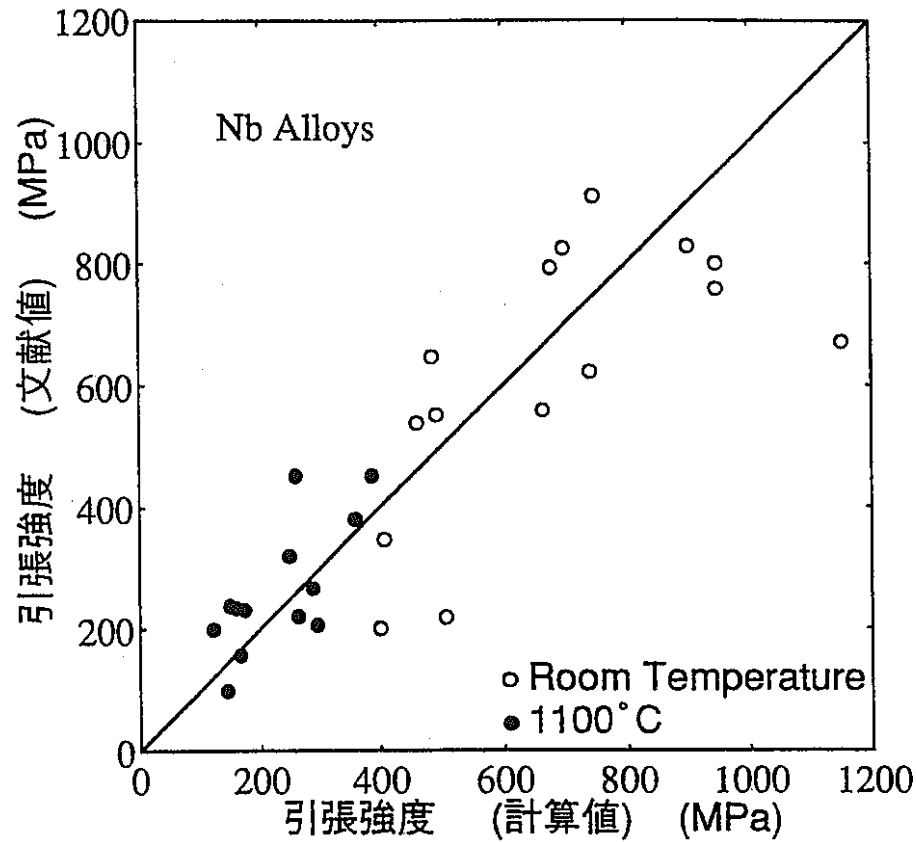


a)Nb基合金

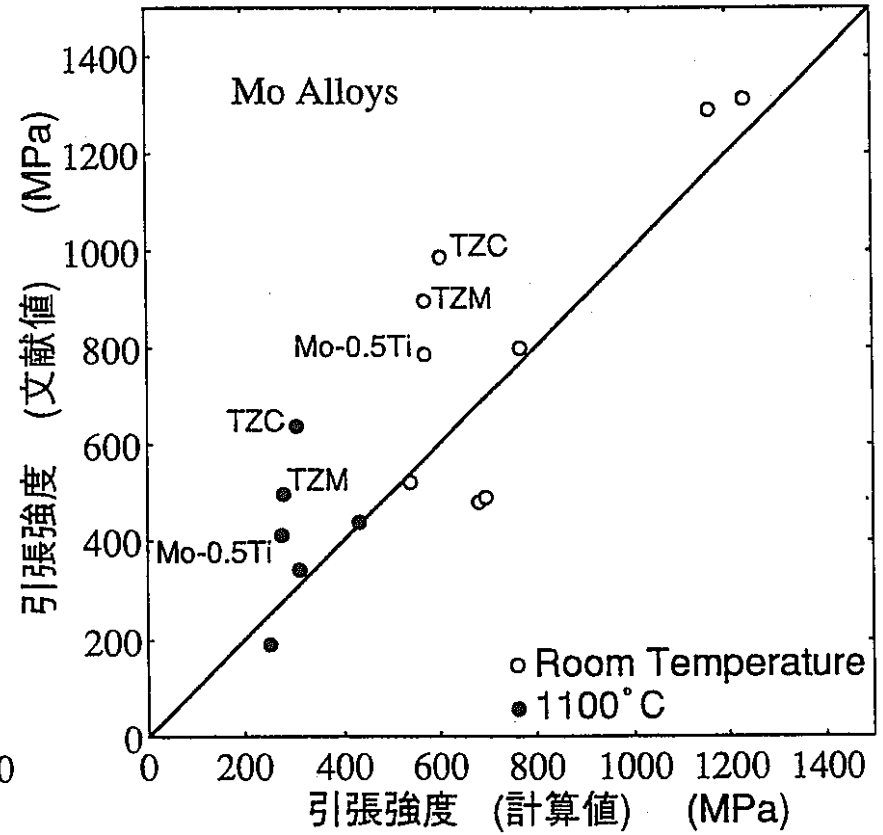


b)Mo基合金

Fig. 1.5 1100°Cにおける合金の硬さの計算値と実験値との比較



a) Nb基合金



b) Mo基合金

Fig. 1.6 合金の引張強度の計算値と文献値の比較

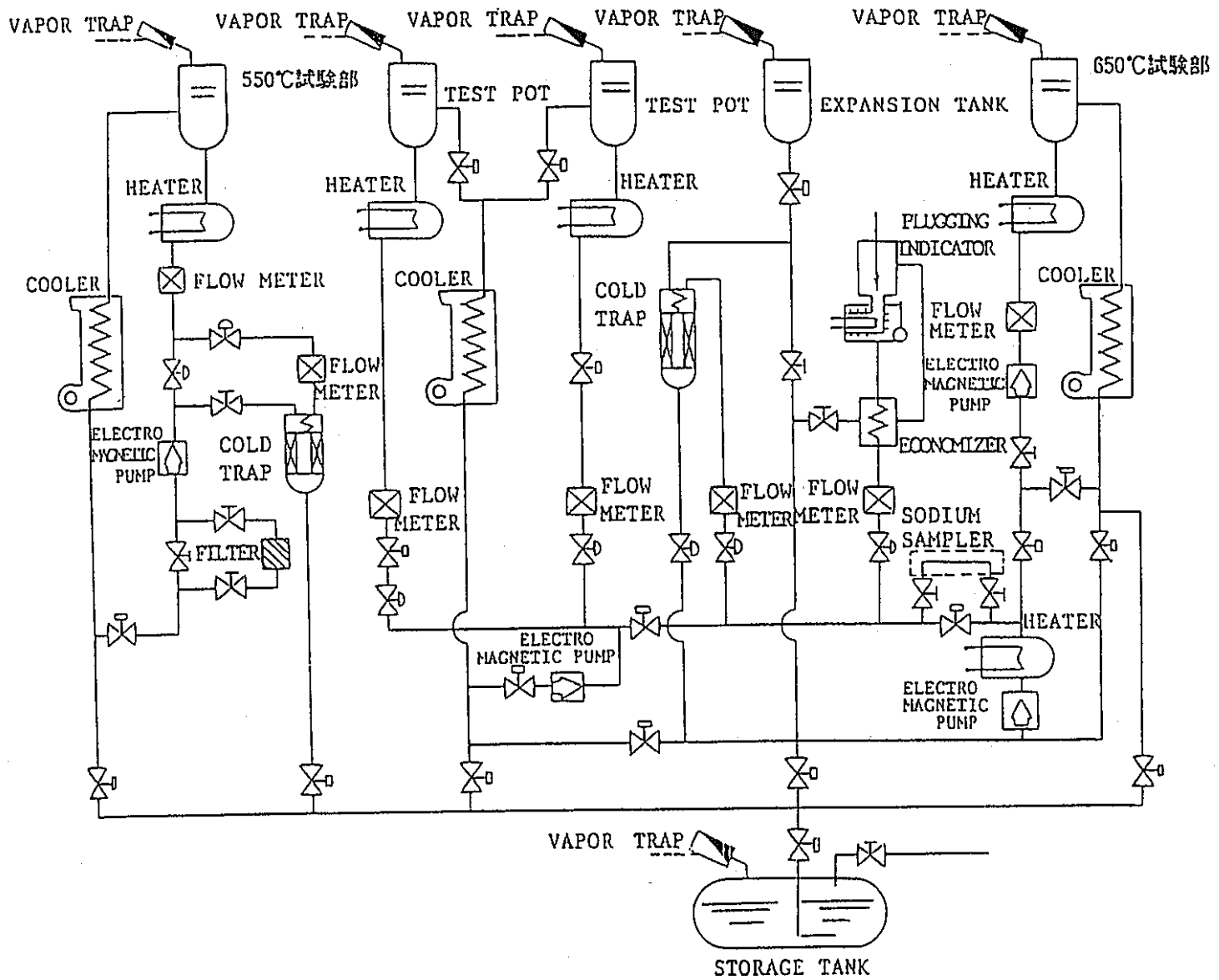


Fig. 1.7 ナトリウム浸漬試験ループのフローシート

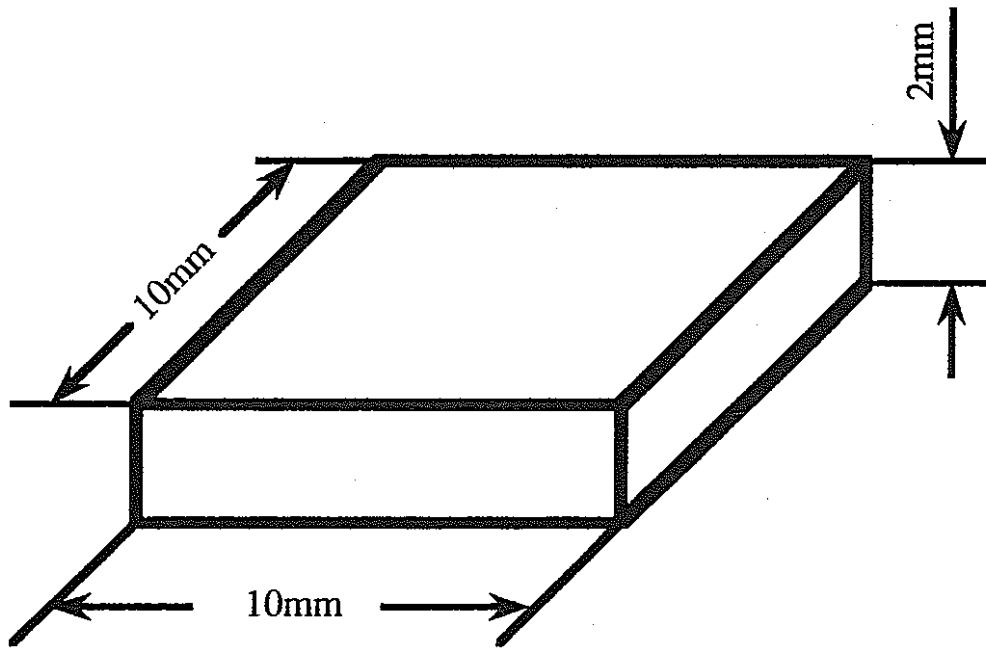
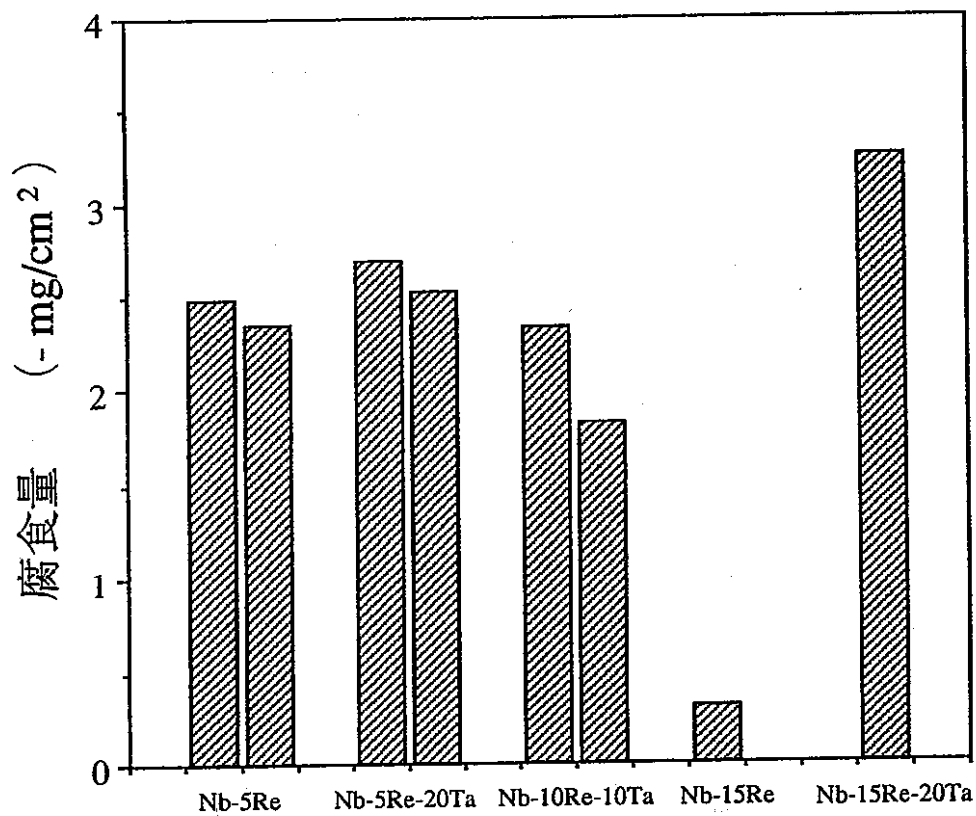


Fig. 1.8 ナトリウム中腐食試験試料形状

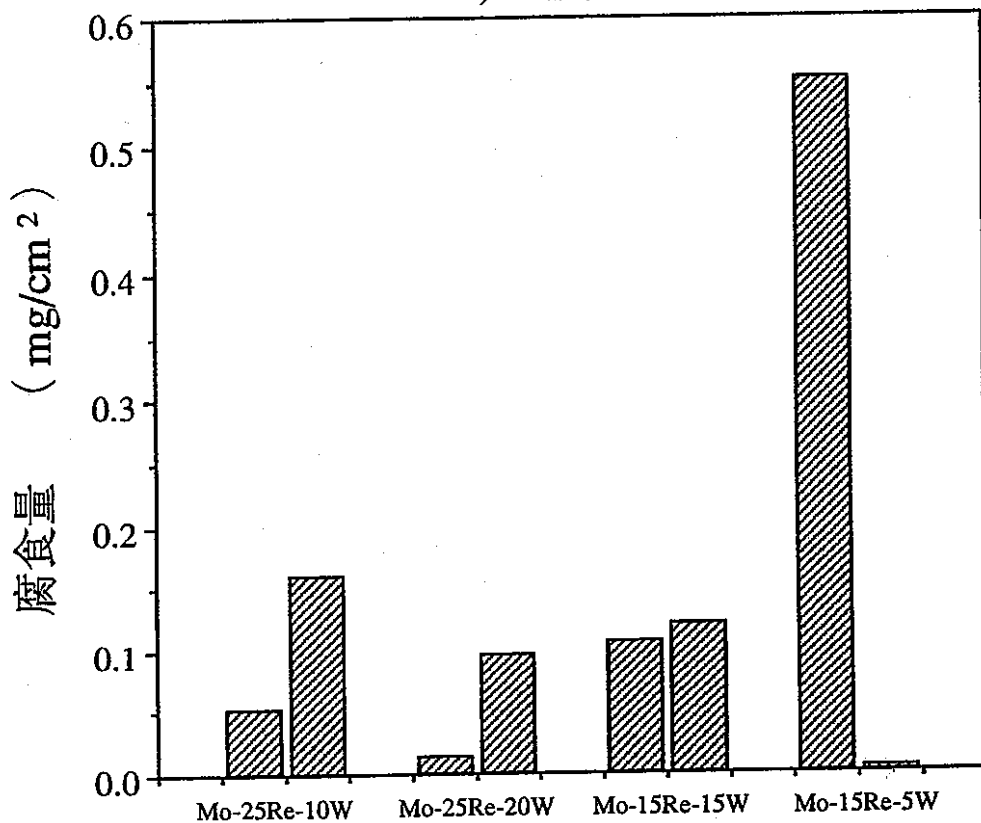
Table. 1. 4 3元系合金のナトリウム中浸漬試験結果

合金名	腐食量			
	(mg/cm ²) 平均値		(μm/year) 平均値	
Nb- 5Re	-2.486	-2.421	23.931	23.301
Nb-5Re-20Ta	-2.355	-2.612	22.670	21.850
	-2.692		22.523	
Nb-10Re-10Ta	-2.531	-2.085	21.176	17.038
	-2.335		19.081	
Nb-15Re	-1.835	-0.306	14.995	2.628
	-0.306		2.628	
Nb-15Re-20Ta	-3.248	-3.248	24.031	24.031
Nb-20Re-15Ta	----	----	----	----
Mo-25Re-10W	+0.053	+0.107	0.336	0.679
	+0.161		1.021	
Mo-25Re-20W	+0.014	+0.055	0.083	0.328
	+0.096		0.572	
Mo-15Re-15W	+0.106	+0.114	0.708	0.758
	+0.121		0.808	
Mo-15Re-5W	+0.552	+0.278	3.935	1.982
	+0.004		0.029	

符号が - : Weight Loss
 符号が + : Weight Gain

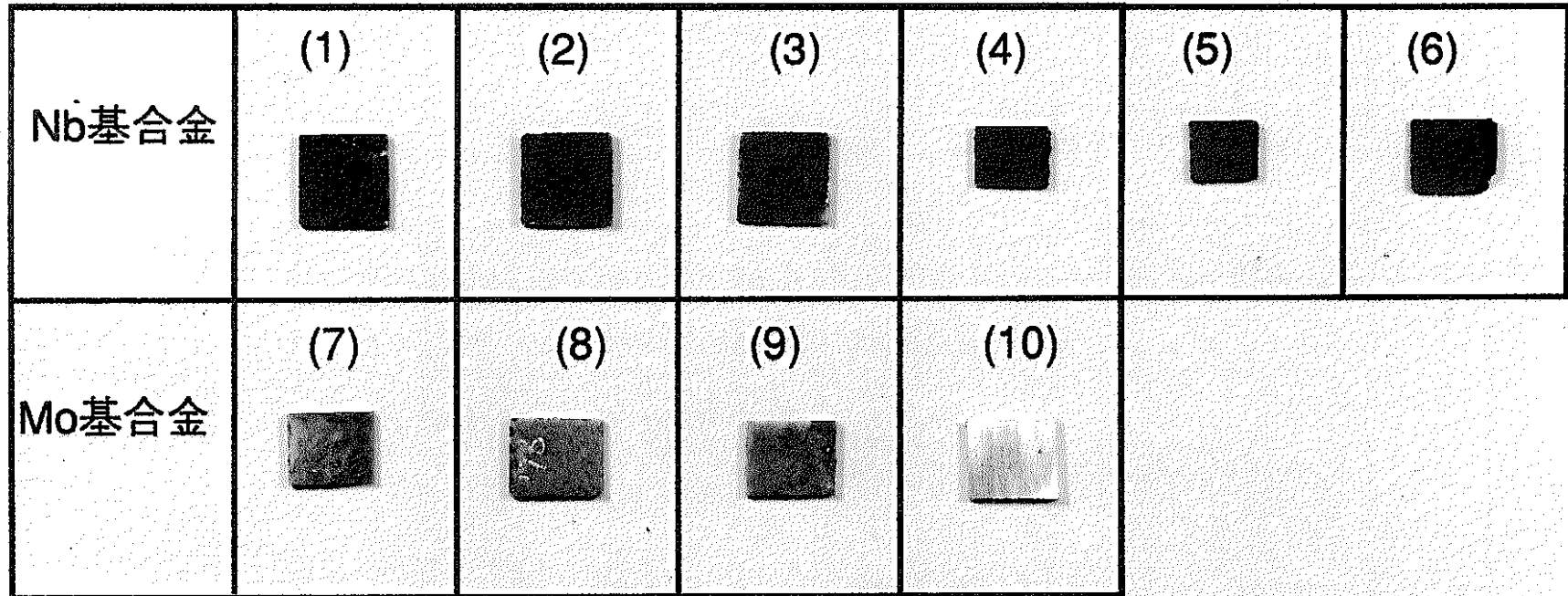


a) Nb基合金



b) Mo基合金

Fig. 1.9 3元系合金のナトリウム中浸漬試験結果



- | | |
|------------------|------------------|
| (1) Nb- 5Re | (7) Mo-15Re- 5W |
| (2) Nb- 5Re-20Ta | (8) Mo-15Re-15W |
| (3) Nb-10Re-10Ta | (9) Mo-25Re-10W |
| (4) Nb-15Re | (10) Mo-25Re-20W |
| (5) Nb-15Re-20Ta | |
| (6) Nb-20Re-15Ta | |

試験条件
 酸素濃度 約1ppm
 650°C, 1000時間, 液体Na中

Fig. 1.10 Nb基及びMo基合金の外観写真

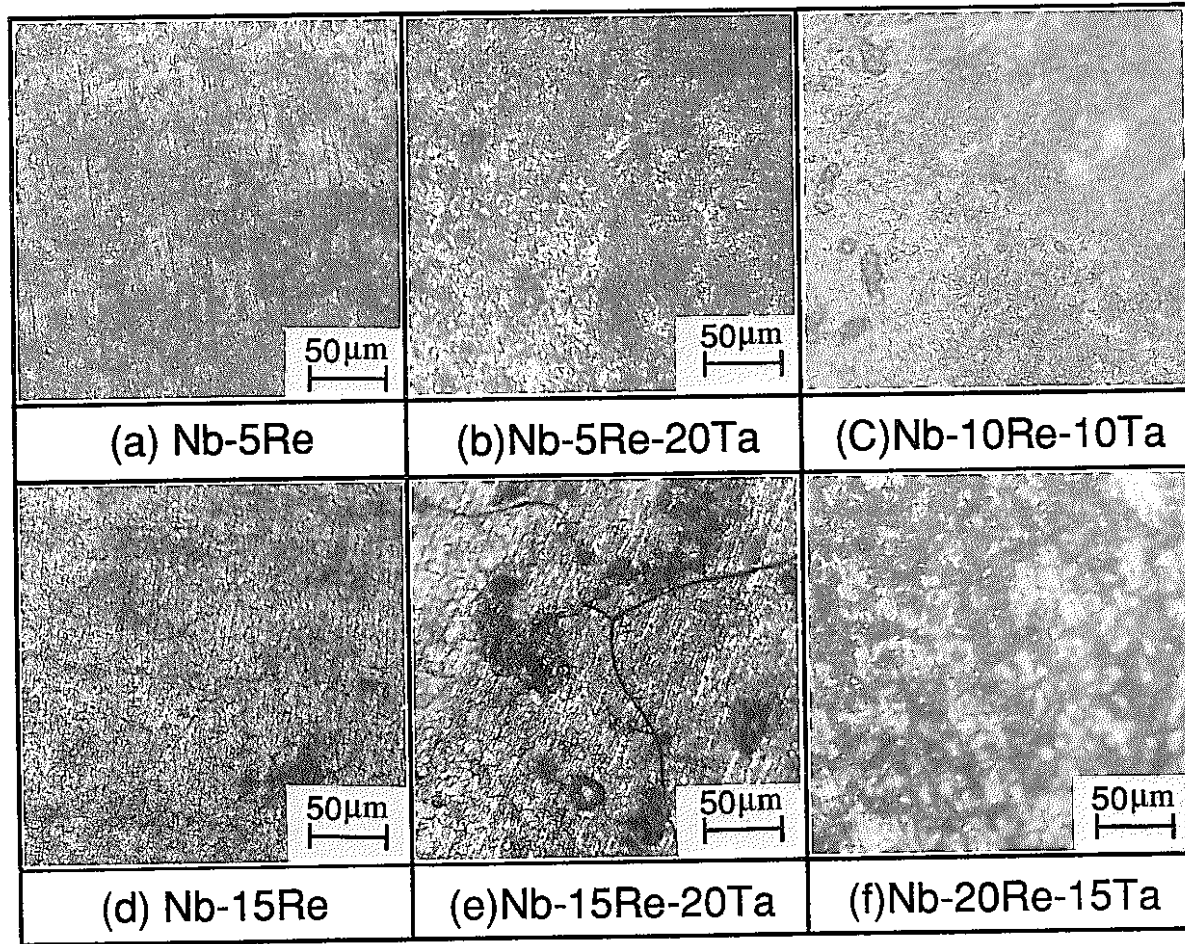


Fig. 1.11 光学顕微鏡によるNb合金の試験後の表面写真

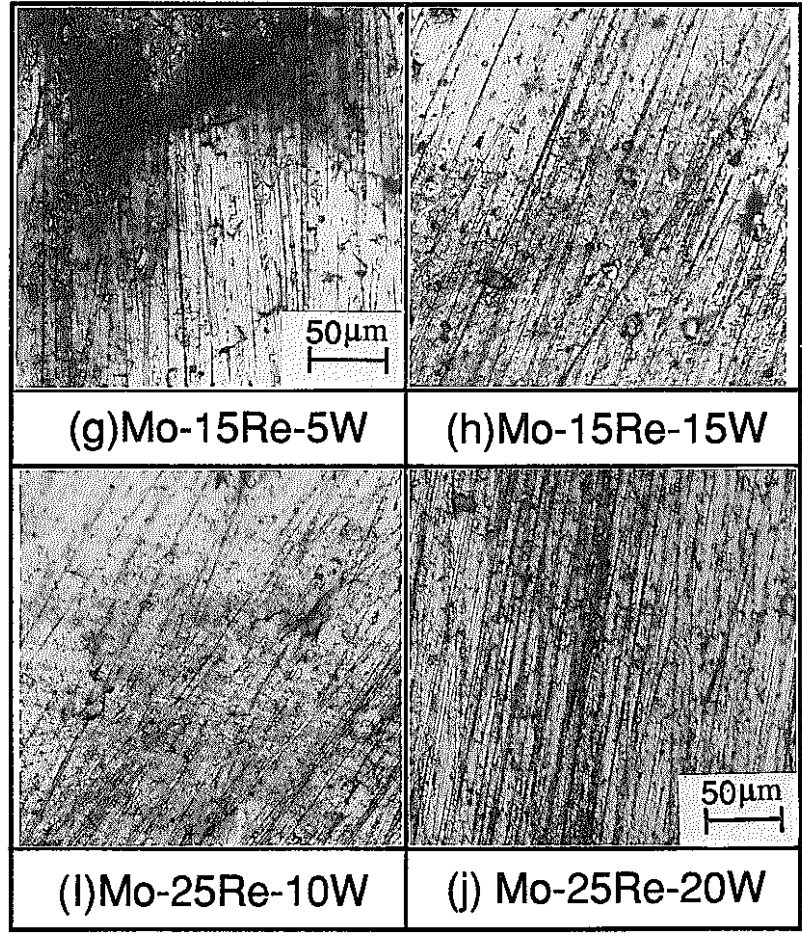


Fig. 1. 1 2 光学顕微鏡によるMo基合金の試験後の表面写真

Table. 1.5 Nb 基合金の X 線回折データ

Nb-5Re		Nb-5Re-20Ta		Nb-10Re-10Ta		Nb-15Re		Nb-15Re-20Ta		Nb-20Re-15Ta	
2 θ		2 θ		2 θ		2 θ		2 θ		2 θ	
28.3	Nb ₂ O ₅	28.0	Nb ₂ O ₅	28.0	Nb ₂ O ₅	38.3	Nb ₂ O ₅	28.0	Nb ₂ O ₅	35.1	NbO ₂
32.8	Nb ₂ O ₅	28.3	Nb ₂ O ₅	28.3	Nb ₂ O ₅	38.5	Nb ₂ O ₅	36.0	TaO ₂	35.8	TaO ₂
34.8	NbO ₂	35.3	TaO ₂	35.5	TaO ₂	38.7	Nb ₂ O ₅	38.2	NbO ₂	37.8	NbO ₂
37.4	NbO ₂	35.8	NbO ₂	38.7	Nb ₂ O ₅	39.1	Nb	38.9	Nb	38.8	Nb ₂ O ₅
38.7	Nb	37.0	Nb ₂ O ₅	39.1	Nb	56.2	NbO ₂	43.0	Nb ₂ O ₅	38.9	Nb
42.8	NbO ₂	37.6	NbO ₂	44.4	Nb ₂ O ₅	56.3	Nb	56.5	Nb	40.7	Nb ₂ O ₅
45.8	Nb ₂ O ₅	38.7	Nb	45.8	Nb ₂ O ₅	59.6	Nb ₂ O ₅	69.8	Nb	56.3	Nb
56.5	Nb ₂ O ₅	39.9	NbO ₂	54.7	Nb ₂ O ₅	69.2	Nb	70.6	Nb ₂ O ₅	70.0	Nb
69.9	Nb	41.0	Nb ₂ O ₅	55.7	Nb	70.3	Nb ₂ O ₅			71.6	Nb ₂ O ₅
70.3	Nb ₂ O ₅	44.1	Nb ₂ O ₅	57.9	Nb ₂ O ₅						
71.0	Nb ₂ O ₅	56.1	Nb	65.5	Nb						
		70.4	Nb ₂ O ₅	66.8	TaO ₂						
				70.0	Nb						
				70.2	Nb ₂ O ₅						

Table. 1. 6 Mo 基合金の X 線回折データ

Mo-15Re-5W		Mo-15Re-15W		Mo-25Re-10W		Mo-25Re-20W	
2 θ		2 θ		2 θ		2 θ	
26.8	MoO ₂	25.3	MoO ₂	39.3	MoO ₃	25.8	MoO ₂
29.4	MoO ₃	40.6	Mo	40.7	Mo	40.6	Mo
36.7	WO ₃	58.8	Mo	41.8	WO ₃	55.2	MoO ₃
40.6	Mo	72.4	MoO ₂	50.5	MoO ₃	58.1	MoO ₃
53.7	MoO ₂	73.9	Mo	58.6	MoO ₃	58.8	Mo
55.6	WO ₂			58.9	Mo	72.6	MoO ₃
58.8	Mo			74.0	Mo	73.2	MoO ₃
73.9	Mo					73.9	Mo

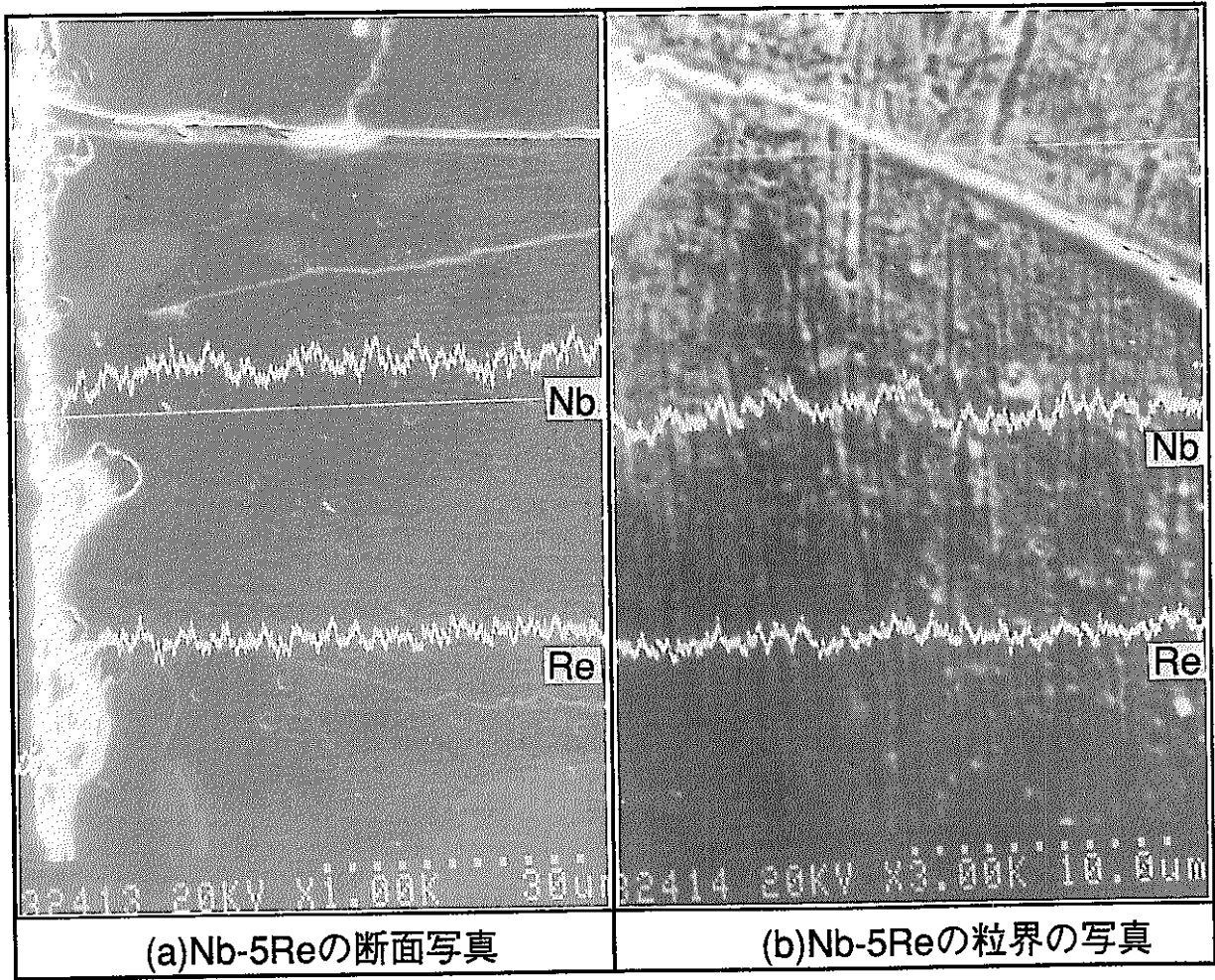


Fig. 1.13 SEMによるNb-5Reの断面と粒界の組成のライン分析

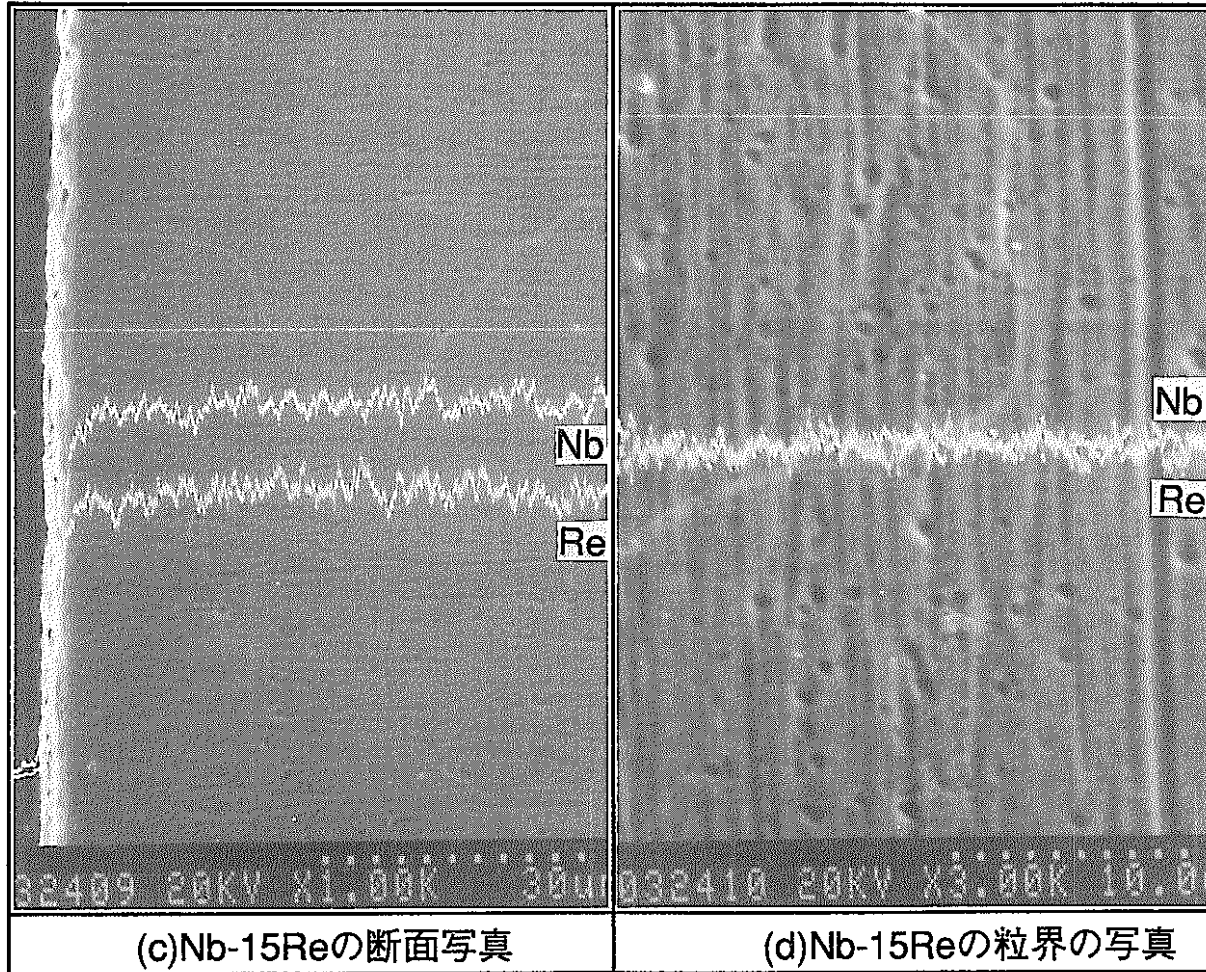


Fig. 1.14 SEMによるNb-15Reの断面と粒界の組成のライン分析

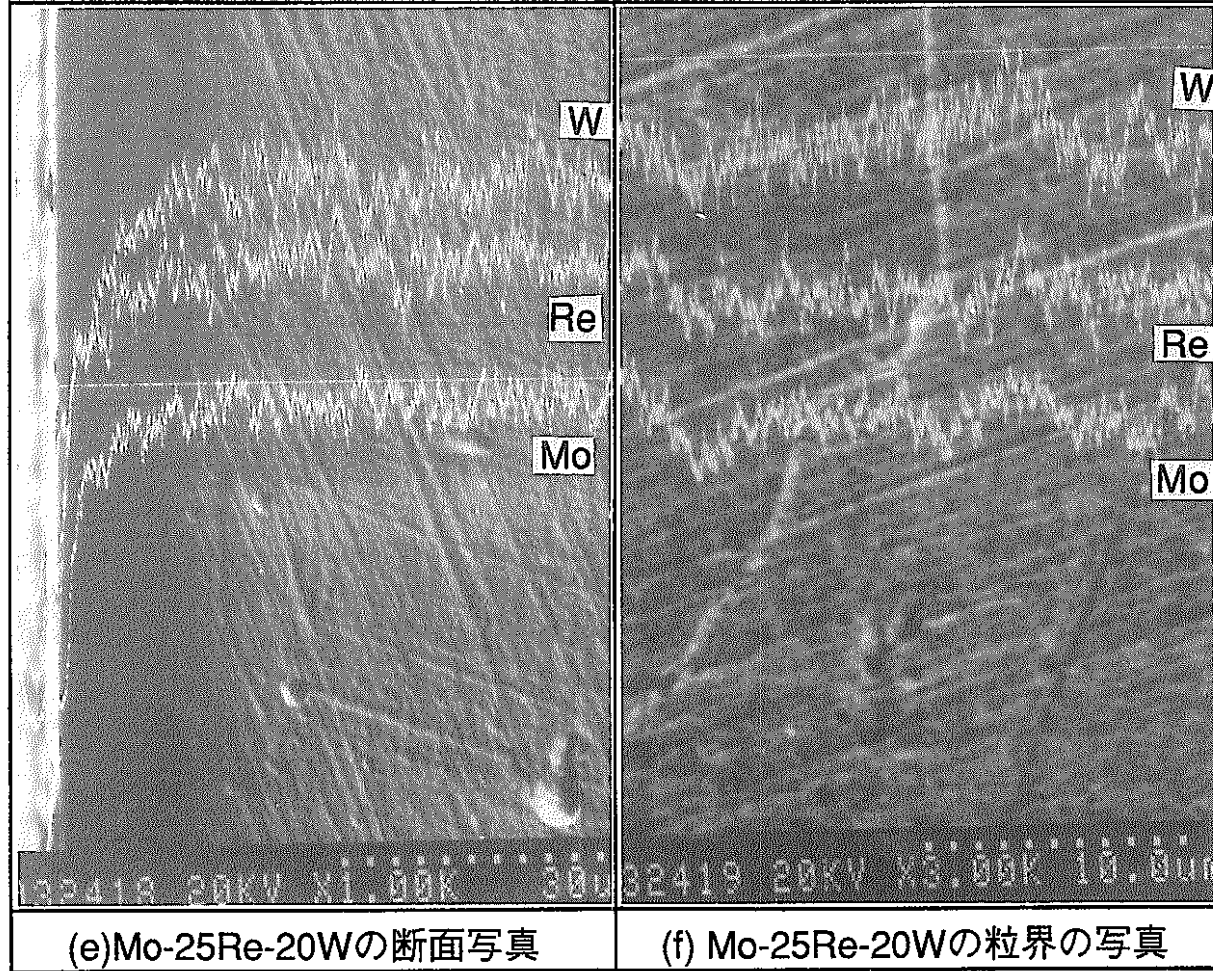


Fig. 1.15 SEMによるMo-25Re-20Wの断面と粒界の組成のライン分析

Table. 2.1 合金元素MのNbに対する1000°Cでの固溶量と最大固溶量 (at%)

	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB
3d	Ti	V	Cr	(Mn)	Fe	(Co)	(Ni)	Cu
1000°C max	100 100	100 100	2.2 14.8	/	2.0 7.8	/	/	0.8 1.0
4d	Zr	Nb	Mo	(Tc)	Ru	Rh	Pd	(Ag)
1000°C max	100 100	— —	100 100	/	54.5 58.0	14.0 (1200°C) 20.5	26.7 27.8	/
5d	Hf	Ta	W	Re	(Os)	Ir	Pt	Au
1000°C max	5.9 100	100 100	100 100	43.9 45.5	/	6.8 (1400°C) 12.0	0.8 1.0	12.4 36.2

Table. 2. 2 2元系Nb基合金の合金組成とナトリウム中試験結果

添加元素	合金組成 (at%)	腐食量					
		Data1 (mg/cm ²)	Data2	平均	Data1 ($\mu\text{m}/\text{year}$)	Data2	平均
Ti	4.65	-0.187	-0.093	-0.140	1.952	0.971	1.462
V	4.47	-0.611	-0.591	-0.601	6.327	6.120	6.224
Cr	0.34	-1.273	-1.640	-1.457	13.012	16.764	14.888
Mn							
Fe	4.24	-3.073	-2.020	-2.529	31.522	20.720	26.121
Co							
Ni							
Cu	0.32	-6.475	-4.336	-5.406	66.186	44.321	55.254
Zr	4.90	-1.407	-1.332	-1.370	14.522	13.776	14.164
Nb	100	-1.817	-1.824	-1.821	18.573	18.644	18.609
Mo	6.54	-2.623	-2.083	-2.353	26.472	21.022	23.747
Tc							
Ru	4.45	-2.090	-2.024	-2.057	20.948	20.286	20.617
Rh	4.45	-1.019	-1.503	-1.261	10.213	15.064	12.639
Pd	4.64	-1.982	-1.439	-1.711	19.888	14.439	17.164
Ag							
Hf	5.06	-0.426	-0.399	-0.383	4.236	3.967	4.102
Ta	5.50	-3.052	-3.050	-3.051	29.673	29.654	29.664
W	4.88	-1.998	-1.764	-1.881	19.255	17.000	18.130
Re	5.00	-1.449	-3.033	-2.241	13.812	28.911	21.362
Os							
Ir	3.36	-3.687	-4.206	-3.947	35.728	40.757	38.243
Pt	5.00	-4.126	-4.242	-4.184	39.244	40.347	39.796
Au	3.22	-5.240	-2.683	-3.962	51.460	26.349	38.905

Nb:純度99.9%

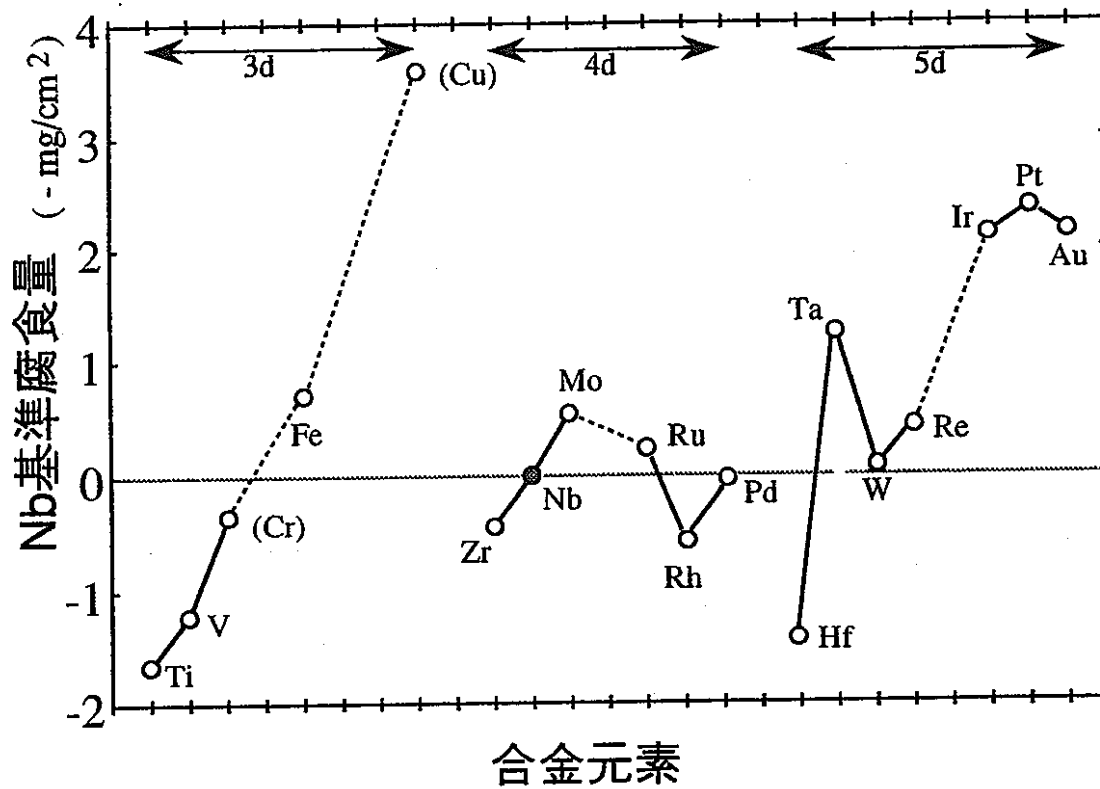





















Fig. 2.1 2元系Nb基合金のナトリウム中浸漬試験結果 (Nb基準)

	IV A	V A	VIA	VIIA	VIII			IB
3d	Ti 	V 	Cr 	(Mn)	Fe 	(Co)	(Ni)	Cu 
4d	Zr 	(Nb)	Mo 	(Tc)	Ru 	Rh 	Pd 	(Ag)
5d	Hf 	Ta 	W 	Re 	(Os)	Ir 	Pt 	Au 

	99%	99.9%
Pure Nb		

試験条件
 酸素濃度 約1ppm
 650°C, 1000時間, 液体Na中

Fig. 2. 2 2元系Nb基合金の外観写真

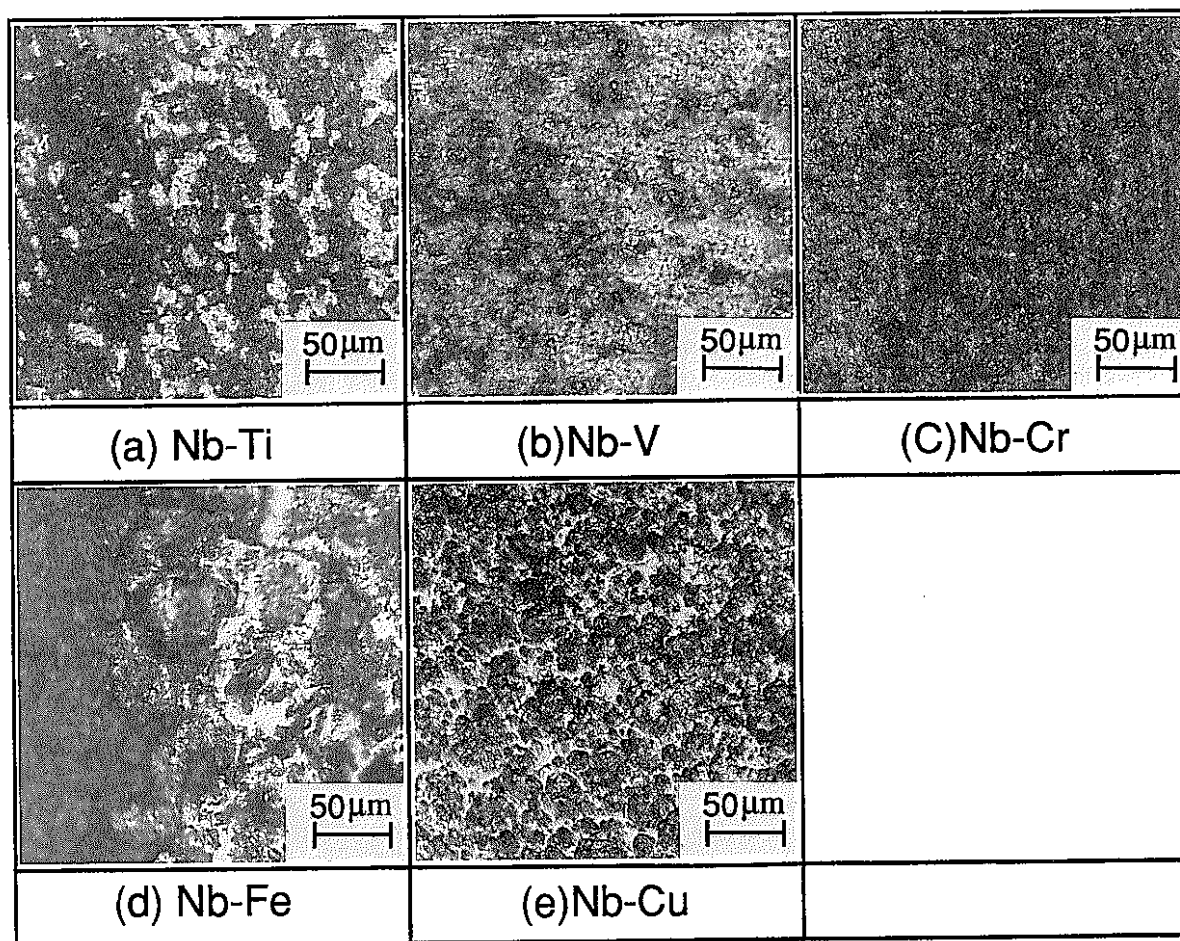


Fig. 2.3 光学顕微鏡による2元系Nb基合金の試験後の表面写真
(3d遷移金属)

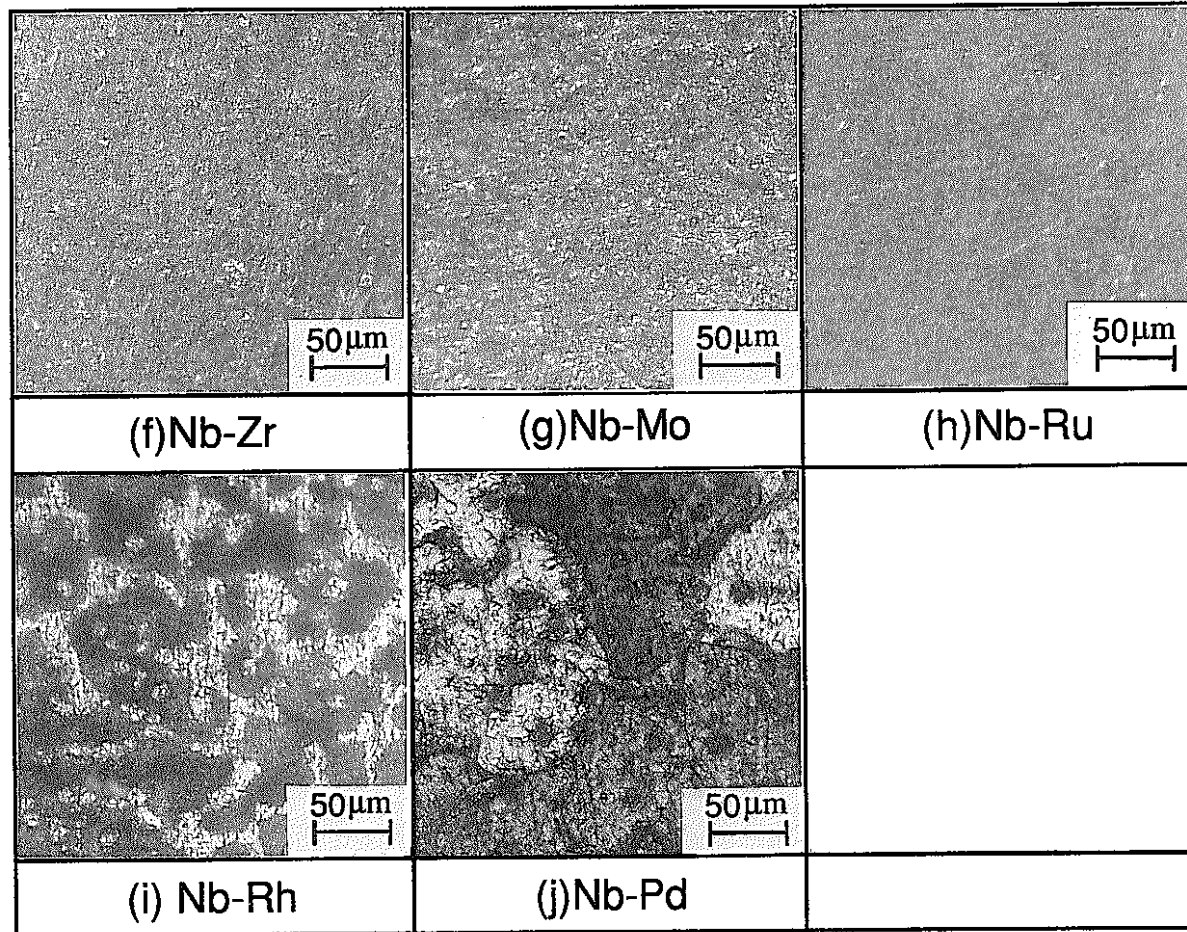


Fig. 2. 4 光学顕微鏡による 2 元系 Nb 基合金の試験後の表面写真
(4 d 遷移金属)

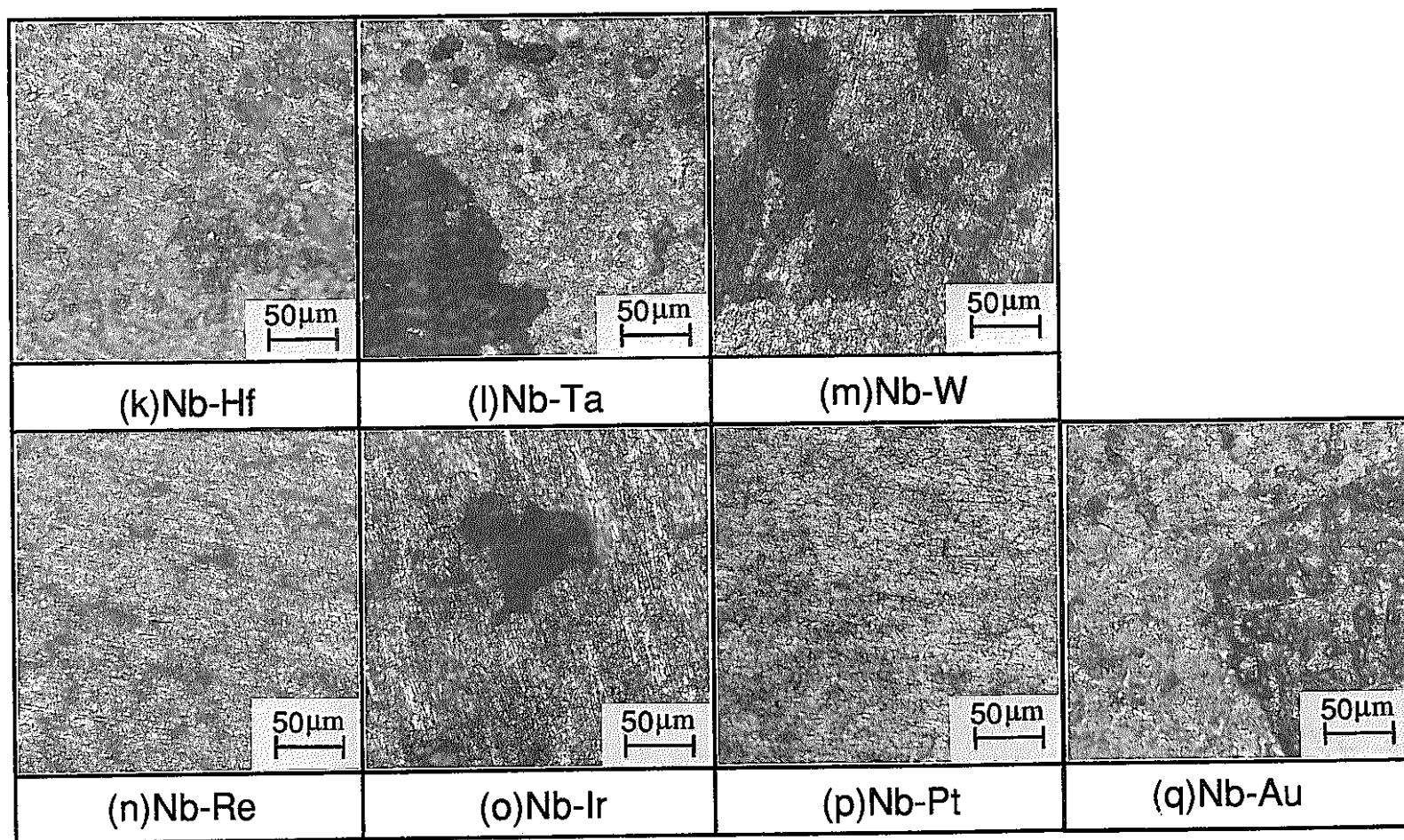


Fig. 2.5 光学顕微鏡による2元系Nb基合金の試験後の表面写真
(5d遷移金属)

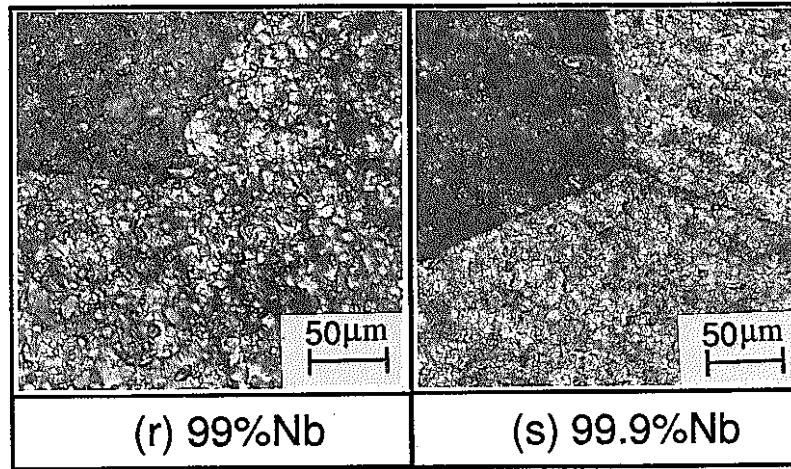


Fig. 2. 6 光学顕微鏡による純Nbの試験後の表面写真

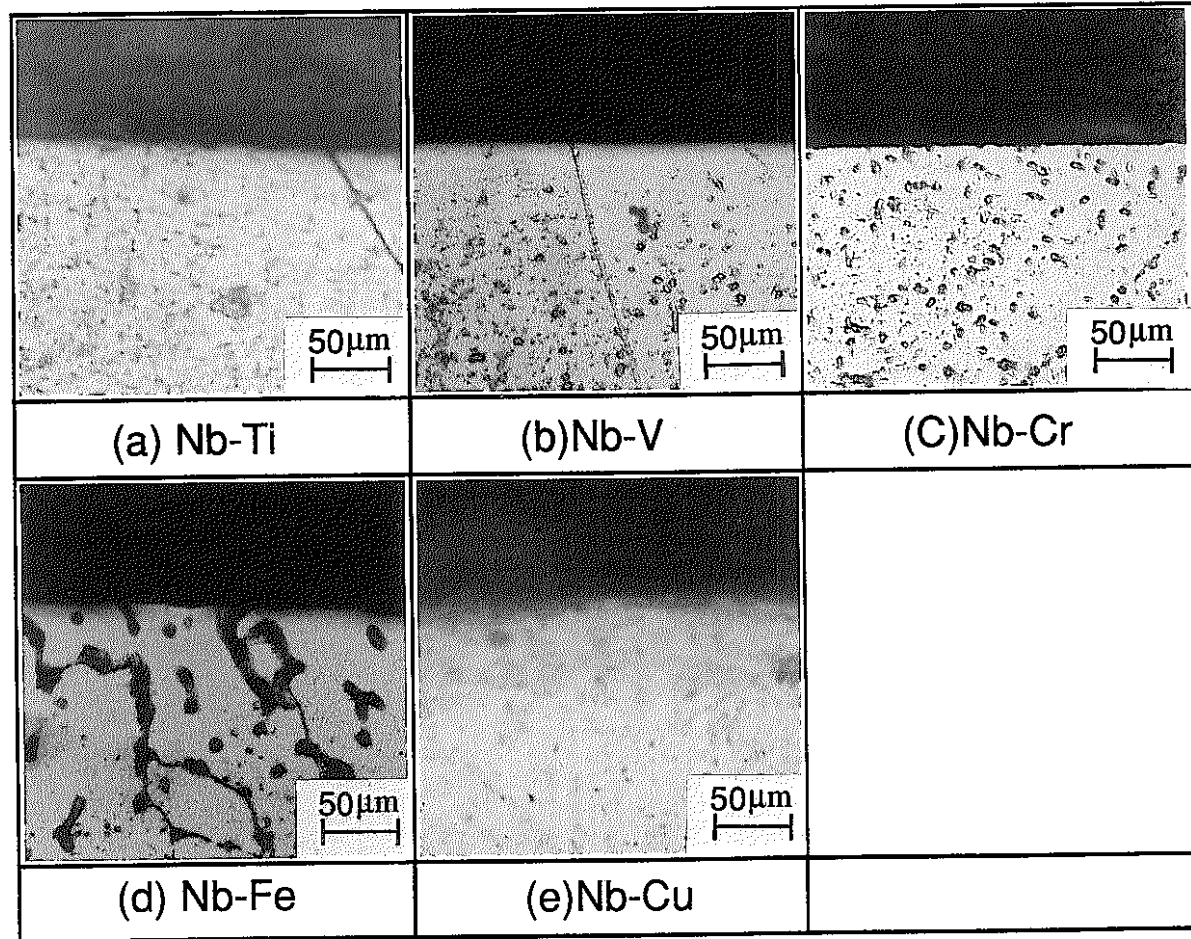


Fig. 2.7 光学顕微鏡による2元系Nb基合金の試験後の断面写真
(3d遷移金属)

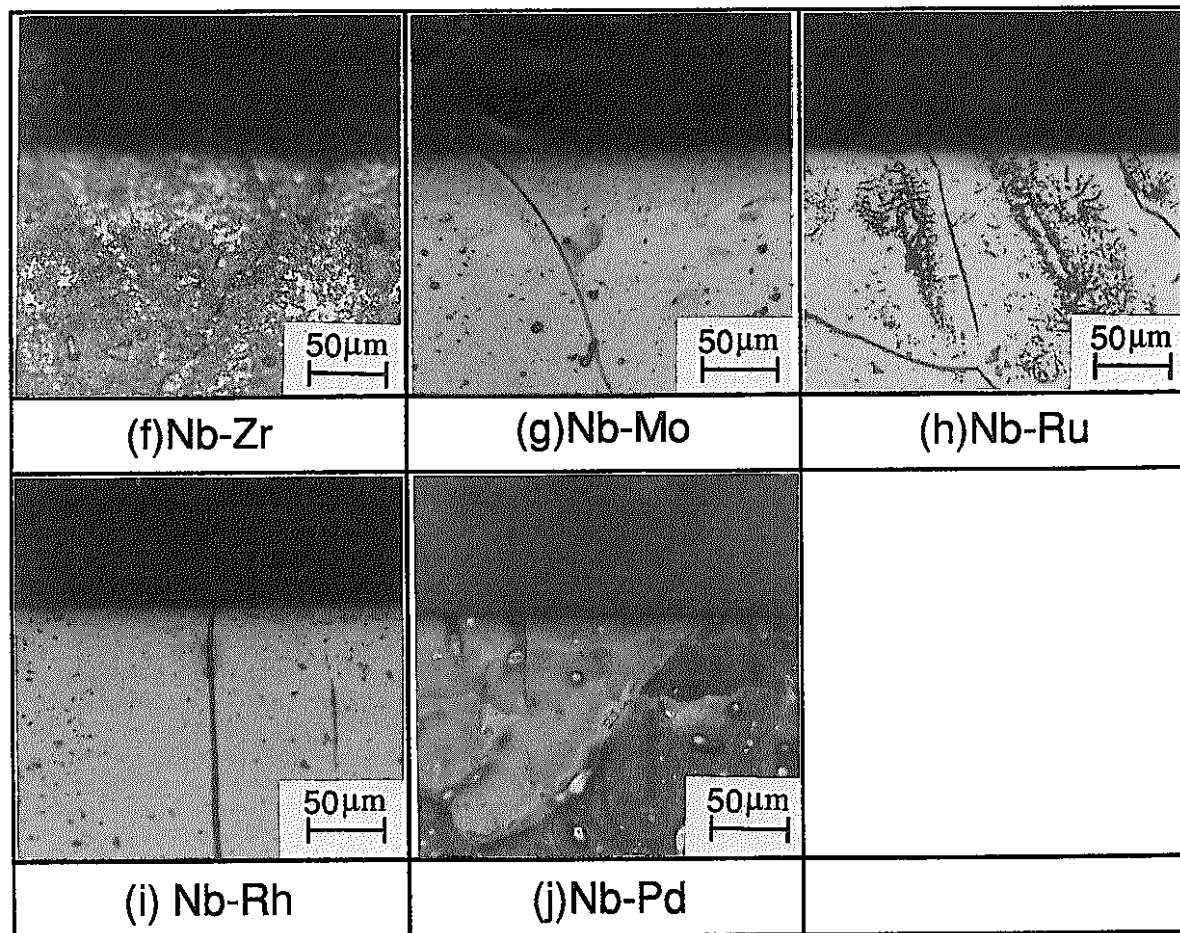


Fig. 2. 8 光学顕微鏡による2元系Nb基合金の試験後の断面写真
(4d遷移金属)

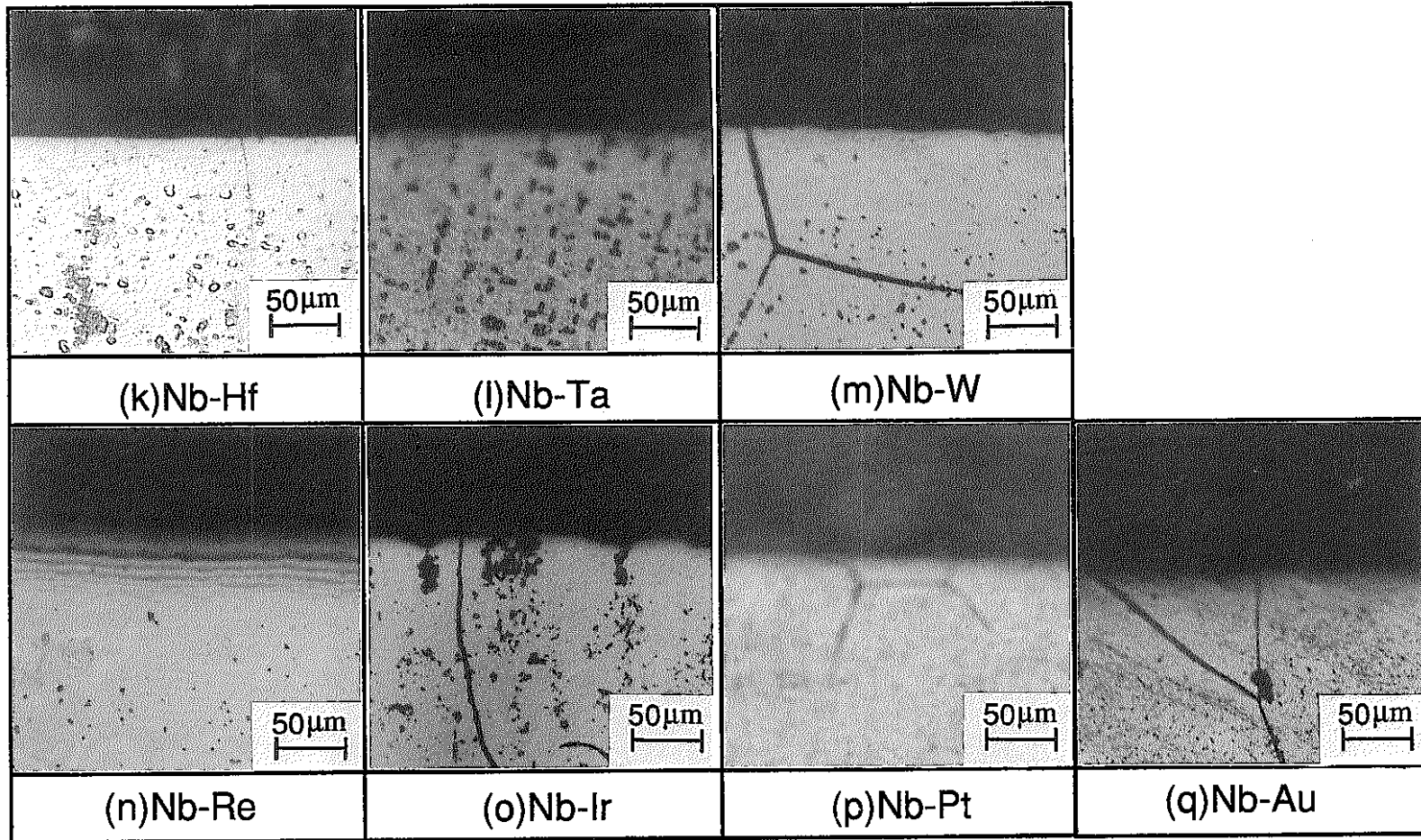
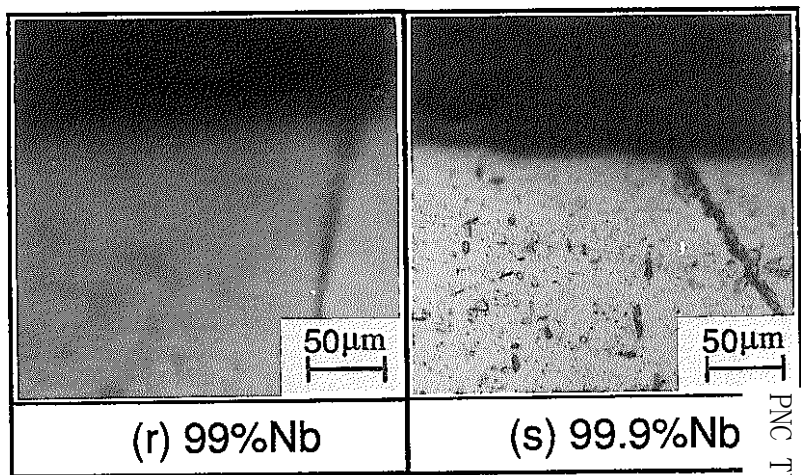


Fig. 2.9 光学顕微鏡による2元系Nb基合金の試験後の断面写真
(5d遷移金属)



PNC TY9623 92-001

Fig. 2.10 光学顕微鏡による純Nbの試験後の断面写真

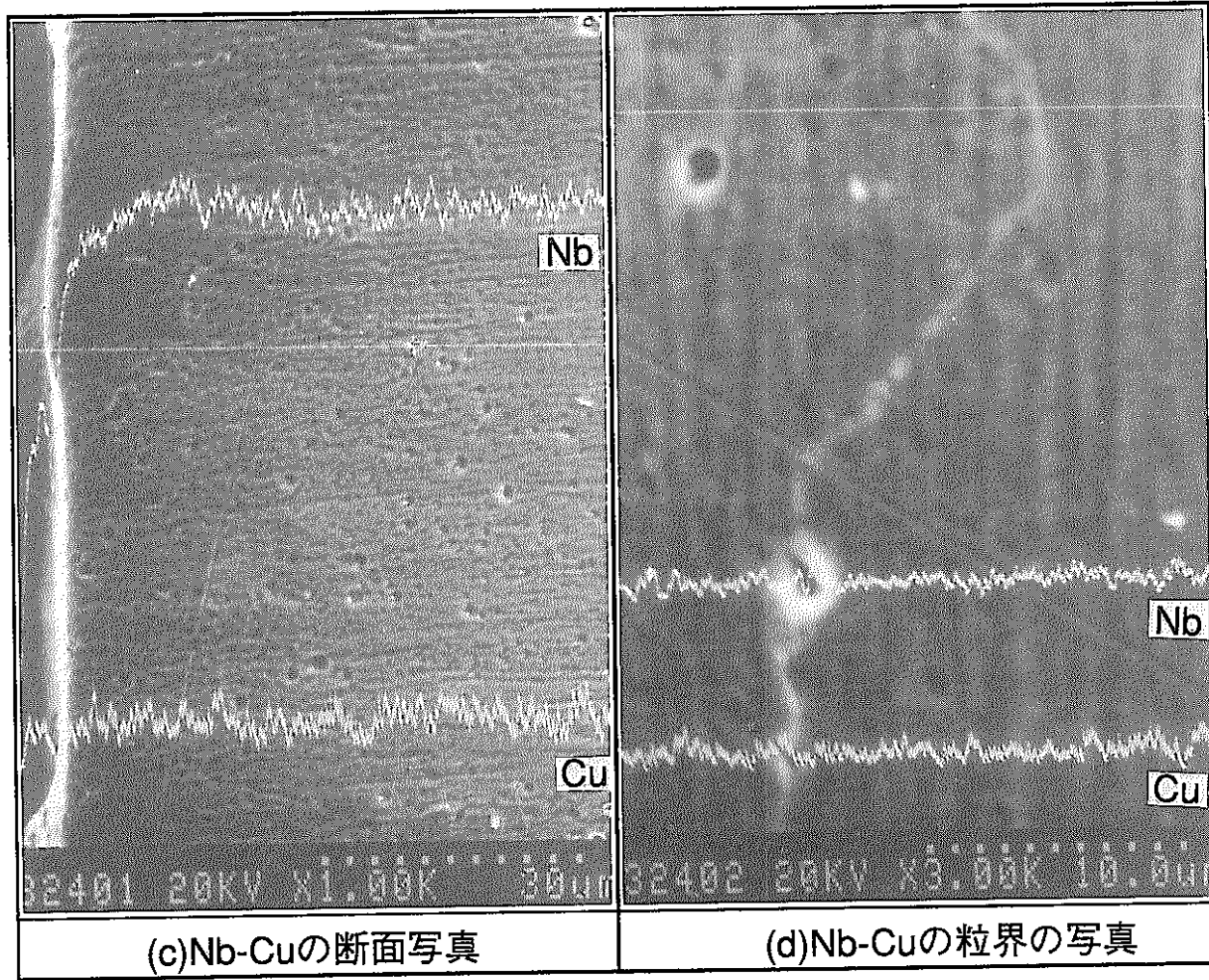


Fig. 2.11 SEMによるNb-Cuの断面と粒界の組成のライン分析

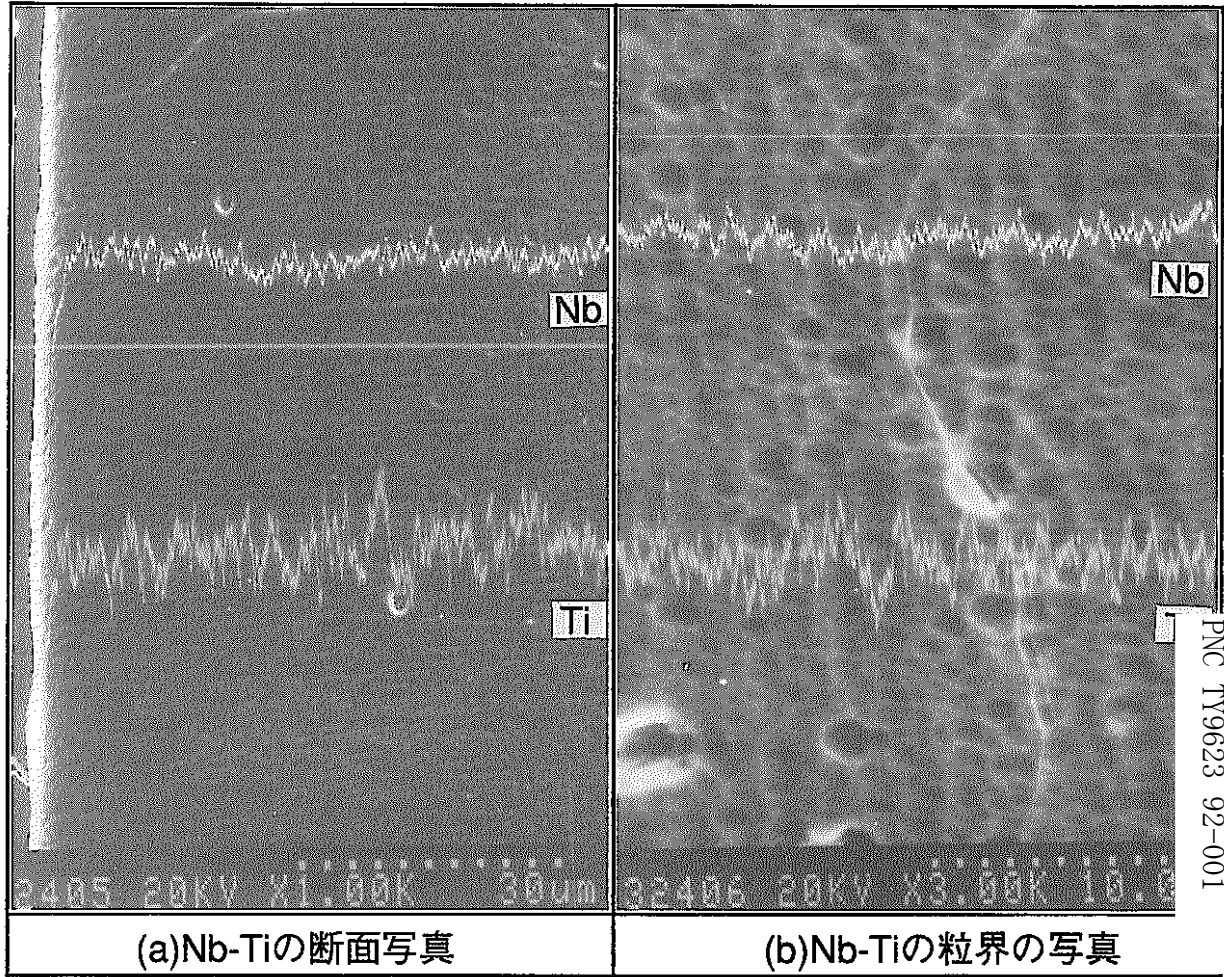


Fig. 2.12 SEMによるNb-Tiの断面と粒界の組成のライン分析

Table. 2. 3 2元系Nb基合金のX線回折データ (3d遷移金属)

Nb-Ti		Nb-V		Nb-Cr		Nb-Fe		Nb-Cu	
2θ		2θ		2θ		2θ		2θ	
31.4	NbO ₂	36.5	Nb ₂ O ₅	23.3	Nb ₂ O ₅	33.7	Nb ₂ O ₅	34.5	Nb ₂ O ₅
32.9	NbO ₂	37.8	Nb ₂ O ₅	34.7	Nb ₂ O ₅	36.8	Nb ₂ O ₅	37.4	Nb ₂ O ₅
36.3	TiO ₂	38.7	V ₉ O	36.7	Nb ₂ O ₅	38.3	Nb ₂ O ₅	38.1	NbO ₂
36.8	NbO ₂	40.0	NbO ₂	37.8	Nb	38.7	Nb	38.6	Nb
37.2	Nb ₂ O ₅	41.0	Nb ₂ O ₅	38.6	Nb ₂ O ₅	39.9	NbO ₂	55.6	Nb
37.7	Nb	48.5	Nb ₂ O ₅	50.0	Nb ₂ O ₅	55.9	Nb	55.8	Nb
38.4	Nb	55.7	Nb	50.6	Nb ₂ O ₅	60.2	Nb ₂ O ₅	69.7	Nb
38.5	Nb ₂ O ₅	63.2	V ₂ O ₃	55.7	Nb	70.0	Nb	70.0	Nb
40.6	TiO ₂	65.6	Nb ₂ O ₅	62.4	Nb ₂ O ₅				
43.7	Nb	69.8	Nb	69.9	Nb				
55.5	Nb	70.6	Nb						
59.8	Nb	74.5	Nb ₂ O ₅						
69.4	Nb								
69.6	Nb								

Table. 2. 4 2元系Nb基合金のX線回折データ(4d遷移金属)

Nb-Zr		99.9%Nb		99%Nb		Nb-Mo		Nb-Ru		Nb-Rh		Nb-Pd	
2 θ		2 θ		2 θ		2 θ		2 θ		2 θ		2 θ	
37.2	Nb ₂ O ₅	34.7	Nb ₂ O ₅	25.3	Nb ₂ O ₅	25.7	MoO ₃	36.7	Nb ₂ O ₅	31.5	Nb ₂ O ₅	33.7	Nb ₂ O ₅
38.2	Nb	36.5	Nb ₂ O ₅	36.8	Nb ₂ O ₅	34.7	Nb ₂ O ₅	38.4	Nb ₂ O ₅	33.7	Nb ₂ O ₅	37.5	NbO ₂
40.5	Nb ₂ O ₅	37.5	NbO ₂	37.5	Nb ₂ O ₅	37.5	Nb ₂ O ₅	38.8	Nb ₂ O ₅	35.0	NbO ₂	38.5	Nb
61.3	ZrO ₂	38.5	Nb	37.9	Nb ₂ O ₅	38.3	MoO ₃	50.4	Nb ₂ O ₅	38.5	Nb	38.8	Nb ₂ O ₅
69.2	ZrO ₂	40.0	NbO ₂	38.5	Nb	38.6	Nb	55.9	Nb	38.8	Nb ₂ O ₅	39.0	Nb ₂ O ₅
69.4	Nb	40.3	Nb ₂ O ₅			42.4	MoO ₃	59.7	NbO ₂	38.9	Nb ₂ O ₅	40.7	Nb ₂ O ₅
69.6	Nb	40.6	Nb ₂ O ₅			49.4	MoO ₃	70.1	Nb	43.0	NbO ₂	42.8	NbO ₂
72.7	Nb ₂ O ₅	41.1	Nb ₂ O ₅			53.7	Nb ₂ O ₅	70.5	Nb ₂ O ₅	55.0	Nb ₂ O ₅	50.2	Nb ₂ O ₅
		55.7	Nb			55.9	Nb ₂ O ₅			56.0	Nb	55.8	Nb
		55.8	Nb			69.3	MoO ₃			56.9	Nb ₂ O ₅	66.7	Nb ₂ O ₅
						69.9	Nb			66.7	Nb ₂ O ₅	69.8	Nb
										69.8	Nb	70.0	Nb
										70.0	Nb		

Table. 2.5 2元系Nb基合金のX線回折データ(5d遷移金属)

Nb-Hf		Nb-Ta		Nb-W		Nb-Ir		Nb-Pt		Nb-Au	
2θ		2θ		2θ		2θ		2θ		2θ	
33.5	Nb ₂ O ₅	33.6	Nb ₂ O ₅	35.2	Nb ₂ O ₅	33.7	Nb ₂ O ₅	24.4	Nb ₂ O ₅	36.7	Nb ₂ O ₅
36.5	Nb ₂ O ₅	36.5	Nb ₂ O ₅	37.8	NbO ₂	35.3	Nb ₂ O ₅	34.8	NbO ₂	38.6	Nb
37.5	NbO ₂	37.6	NbO ₂	38.5	Nb	38.7	Nb	37.5	NbO ₂	52.1	Nb ₂ O ₅
38.2	Nb	38.3	Nb	38.7	Nb	40.6	Nb ₂ O ₅	38.8	Nb	55.8	Nb
39.8	Nb ₂ O ₅	39.6	Nb ₂ O ₅	56.8	WO ₃	55.8	Nb	40.6	Nb ₂ O ₅	62.5	Nb ₂ O ₅
40.8	Nb ₂ O ₅	40.8	Nb ₂ O ₅	69.9	Nb	56.0	Nb ₂ O ₅	65.0	Nb ₂ O ₅	63.8	Nb ₂ O ₅
43.5	Nb ₂ O ₅	55.7	Nb	70.0	Nb	70.0	Nb	65.3	Nb ₂ O ₅	69.8	Nb
45.5	Nb ₂ O ₅	66.7	TaO ₂			72.7	Nb ₂ O ₅	69.8	Nb		
50.5	HfO ₂	69.8	Nb			73.6	Nb ₂ O ₅	70.0	Nb		
55.3	Nb	70.0	Nb					71.0	Nb ₂ O ₅		
60.1	Nb ₂ O ₅							73.3	Nb ₂ O ₅		
65.0	HfO ₂										
69.0	Nb ₂ O ₅										
72.0	Nb ₂ O ₅										
73.4	Nb ₂ O ₅										

Table. 2. 6 純Nbの浸漬試験結果と化学分析結果

純度	腐食量(mg/cm ²)	不純物含有量(%)	
		O	N
99%	-2.998 -3.672	0.1130	0.0099
99.9%	-1.817 -1.824	0.0582	0.0125

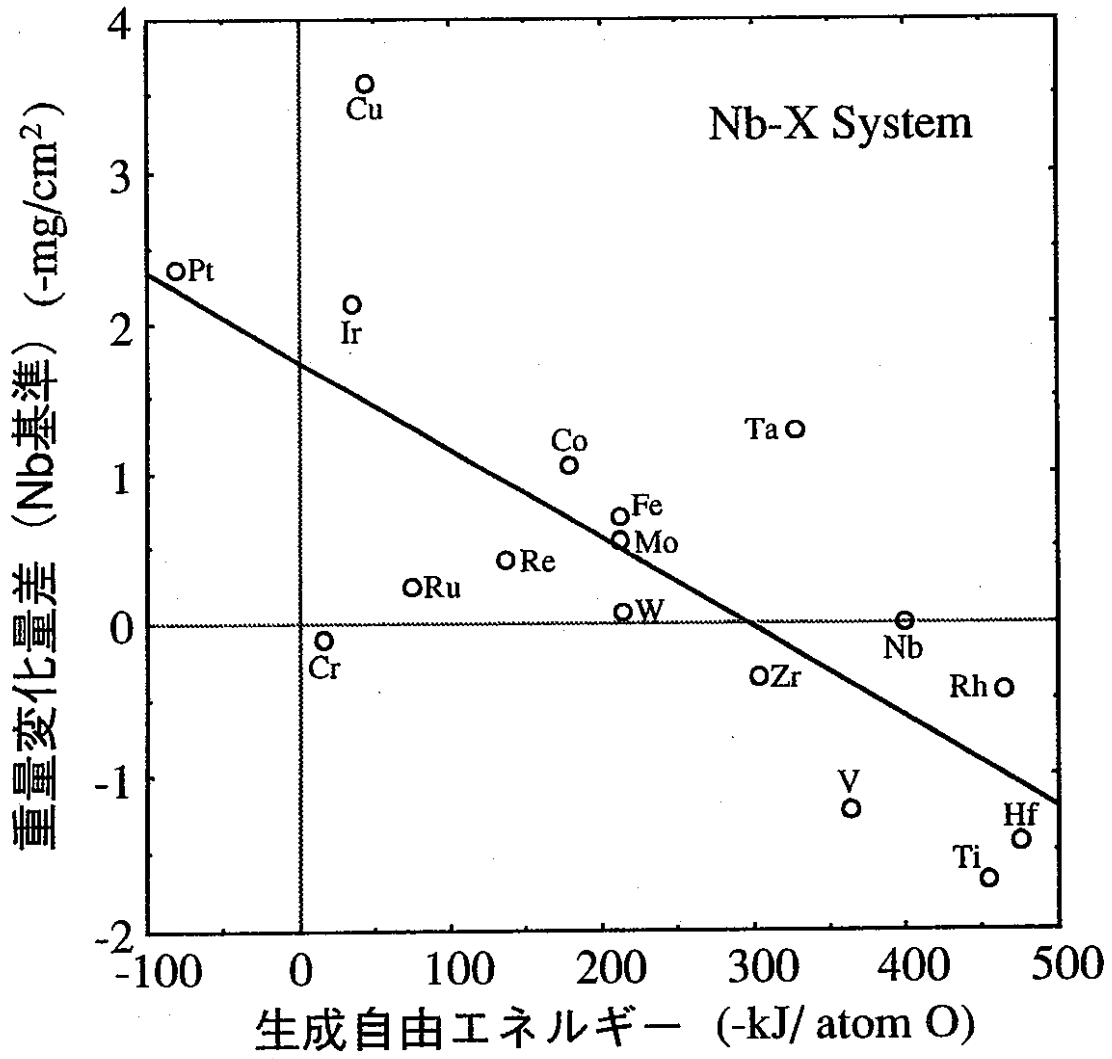


Fig. 2.14 生成自由エネルギーと重量変化量の関係

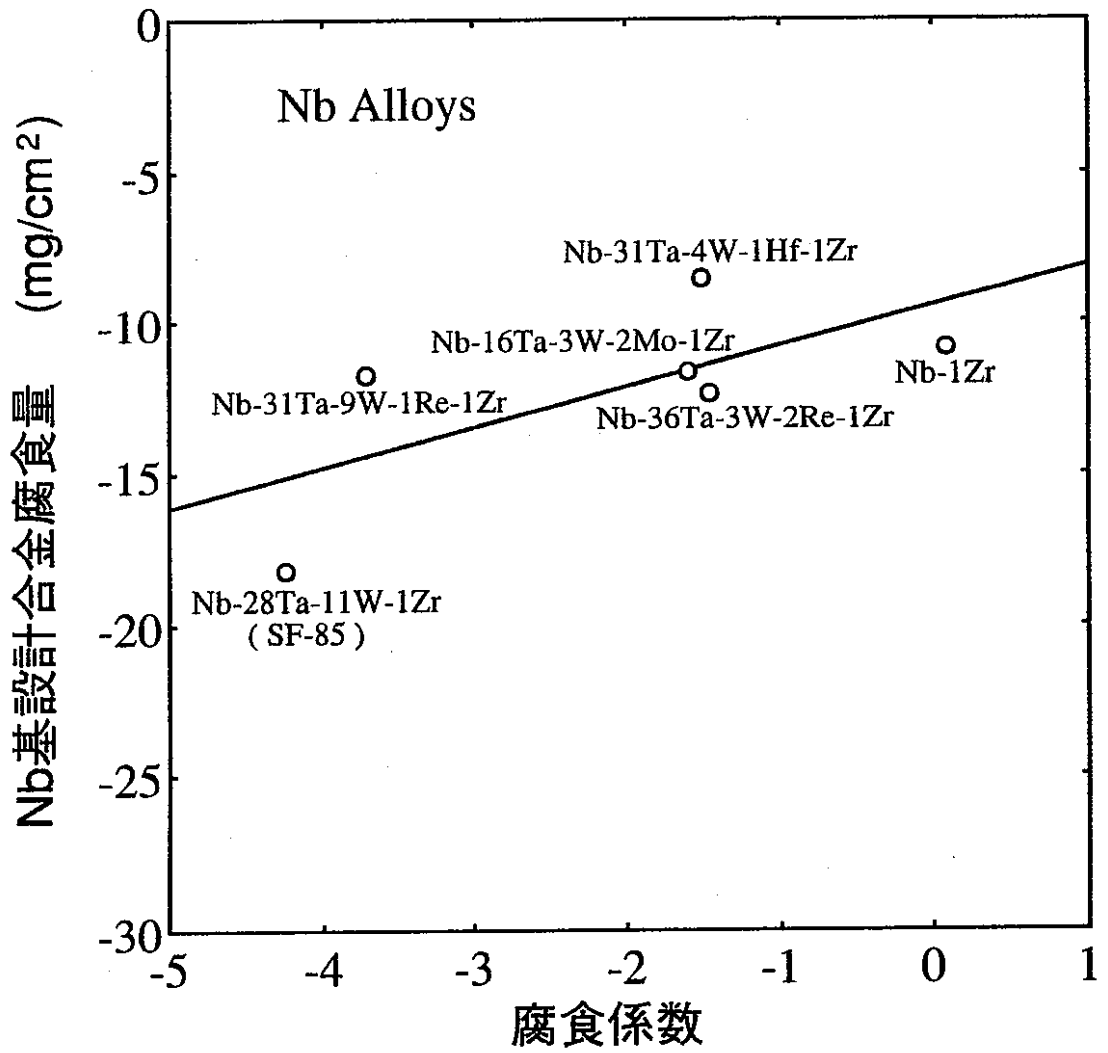


Fig. 2.15 多元系Nb基合金の耐食性係数と腐食量の関係

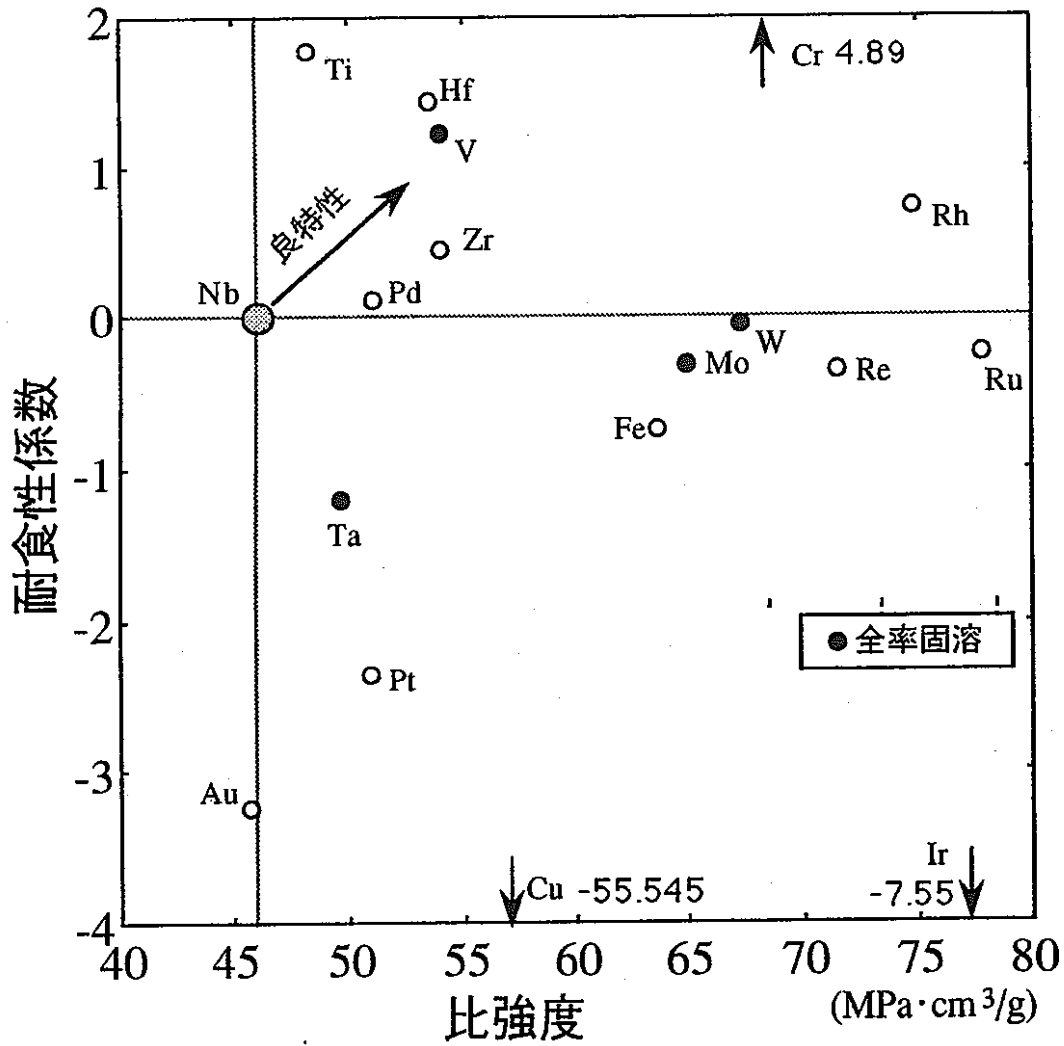
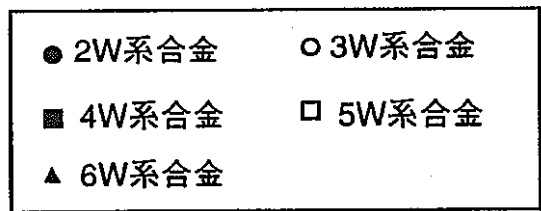


Fig. 3.1 Nb基5at%添加合金の比強度と腐食係数の関係

融点2470°C~2490°C



融点2490°C~2510°C

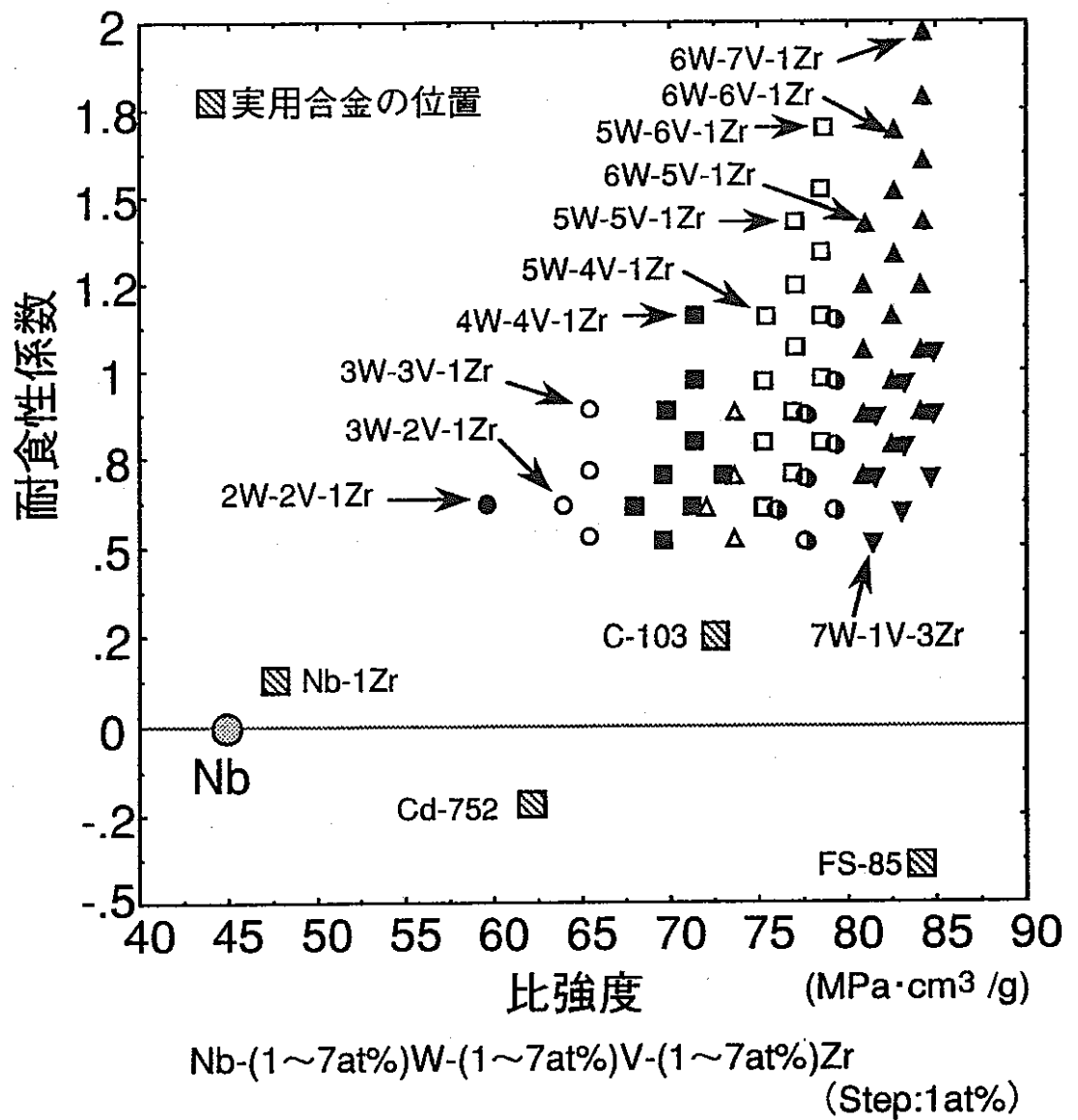
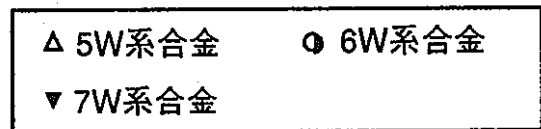


Fig. 3.2 組成をふったときのNb-W-V-Zr系合金の位置

Table. 3.1 Nb 基候補合金の組成と諸特性

合金系と組成 (at%)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)	強度 (MPa)		比強度 (MPa·cm ³ /g)	
			20°C	1100°C	20°C	1100°C
Nb-4W-4V-1Zr	8.88	2475	633	233	71.3	26.3
Nb-5W-4V-1Zr	8.99	2484	677	255	75.4	28.3
Nb-5W-5V-1Zr	8.96	2478	690	262	77.0	29.2
Nb-5W-6V-1Zr	8.94	2472	703	269	78.7	30.1
Nb-6W-5V-1Zr	9.07	2487	734	283	81.0	31.2
Nb-6W-6V-1Zr	9.04	2481	747	290	82.6	32.1
Nb-6W-7V-1Zr	9.02	2475	760	297	84.3	32.9
Nb-1Zr	8.55	2464	405	120	47.4	14.0

Table. 3. 2 Mo-Re-Wの単相領域を求めるのに用いた合金

Mo- 7Re	Mo-30Re
Mo-20Re- 5W	Mo-30Re-10W
Mo-20Re-15W	Mo-30Re-20W
Mo-25Re	Mo-35Re-10W
Mo-25Re-10W	Mo-35Re-20W
Mo-25Re-20W	Mo-40Re-10W
	Mo-40Re-20W

(at%)

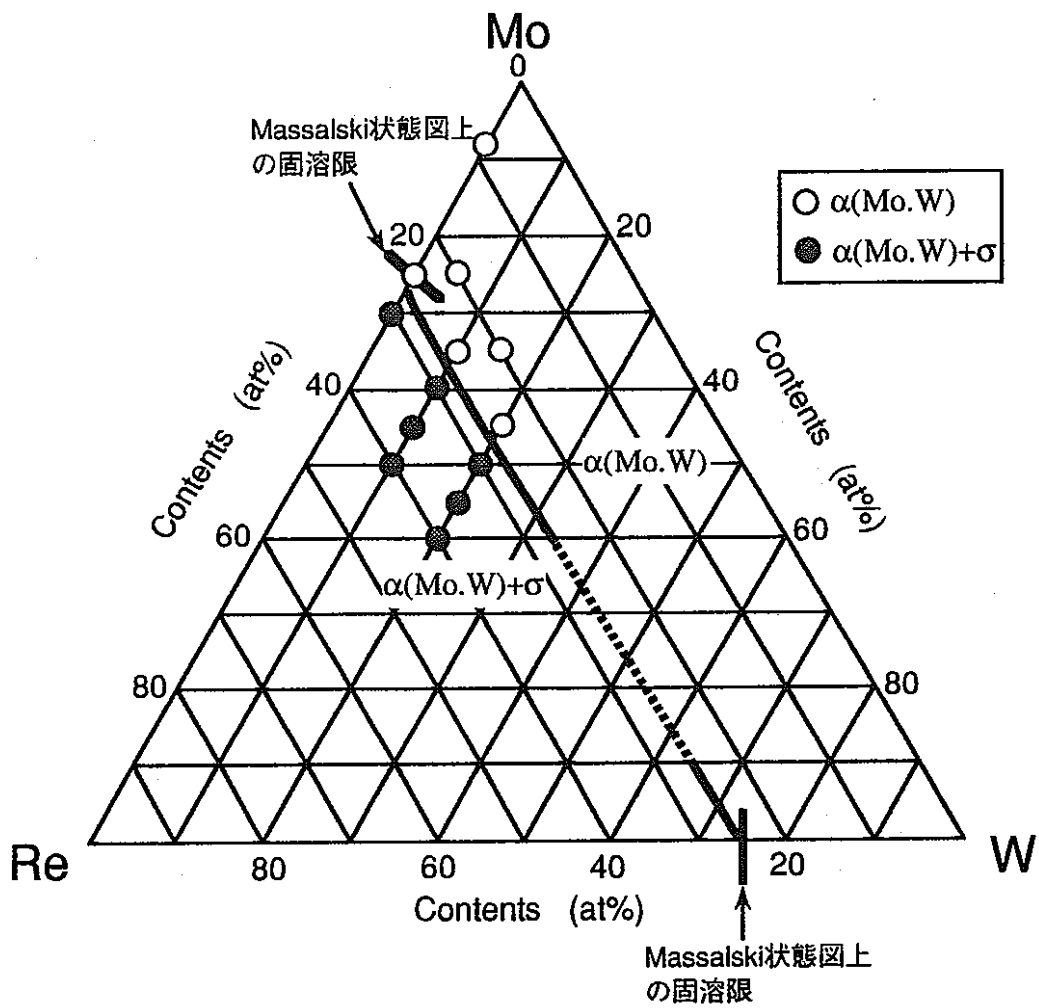


Fig. 3.3 3元系Mo-Re-W合金の2相境界 (1100°C)

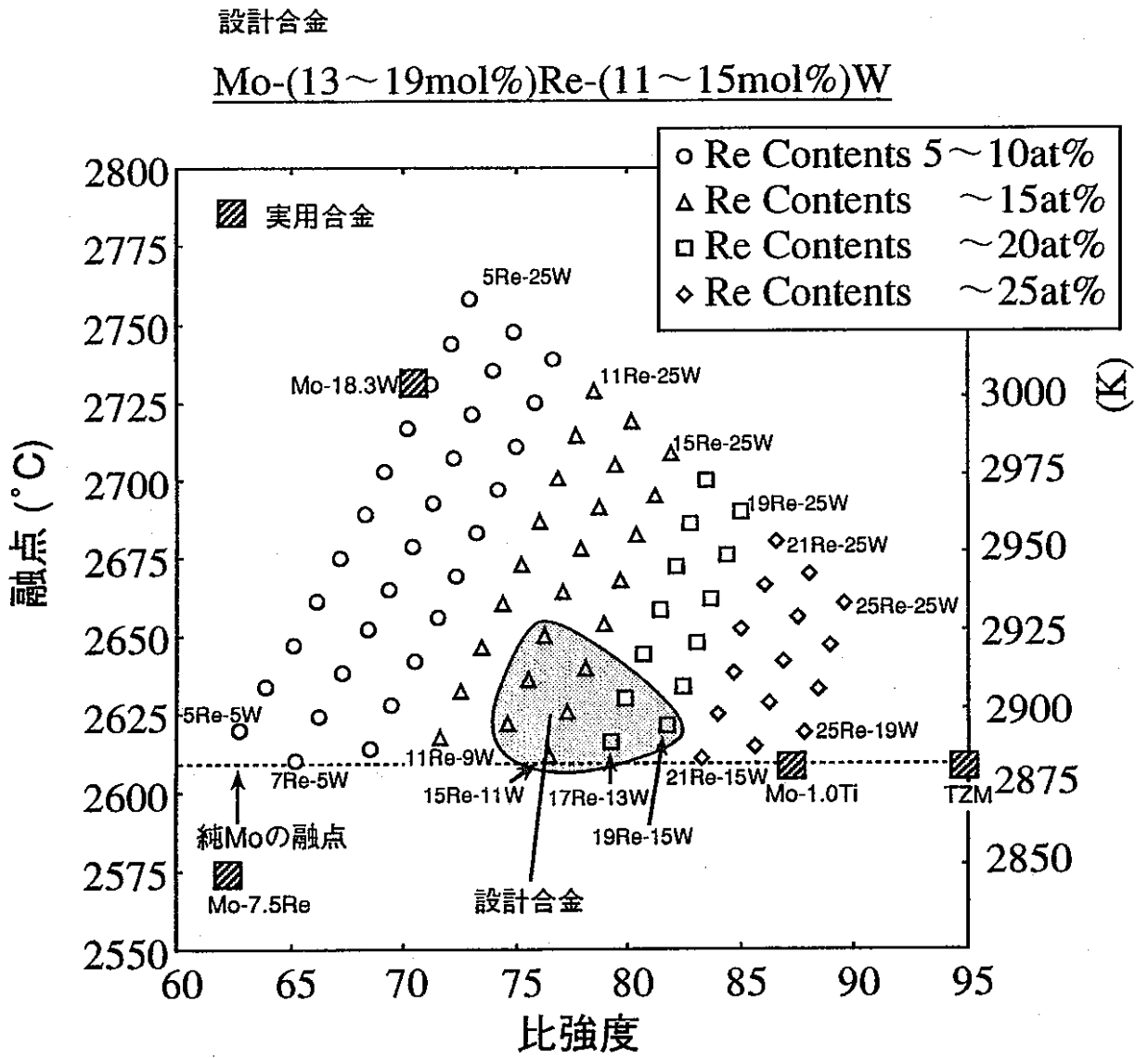


Fig. 3.4 Mo-Re-W合金の特性変化

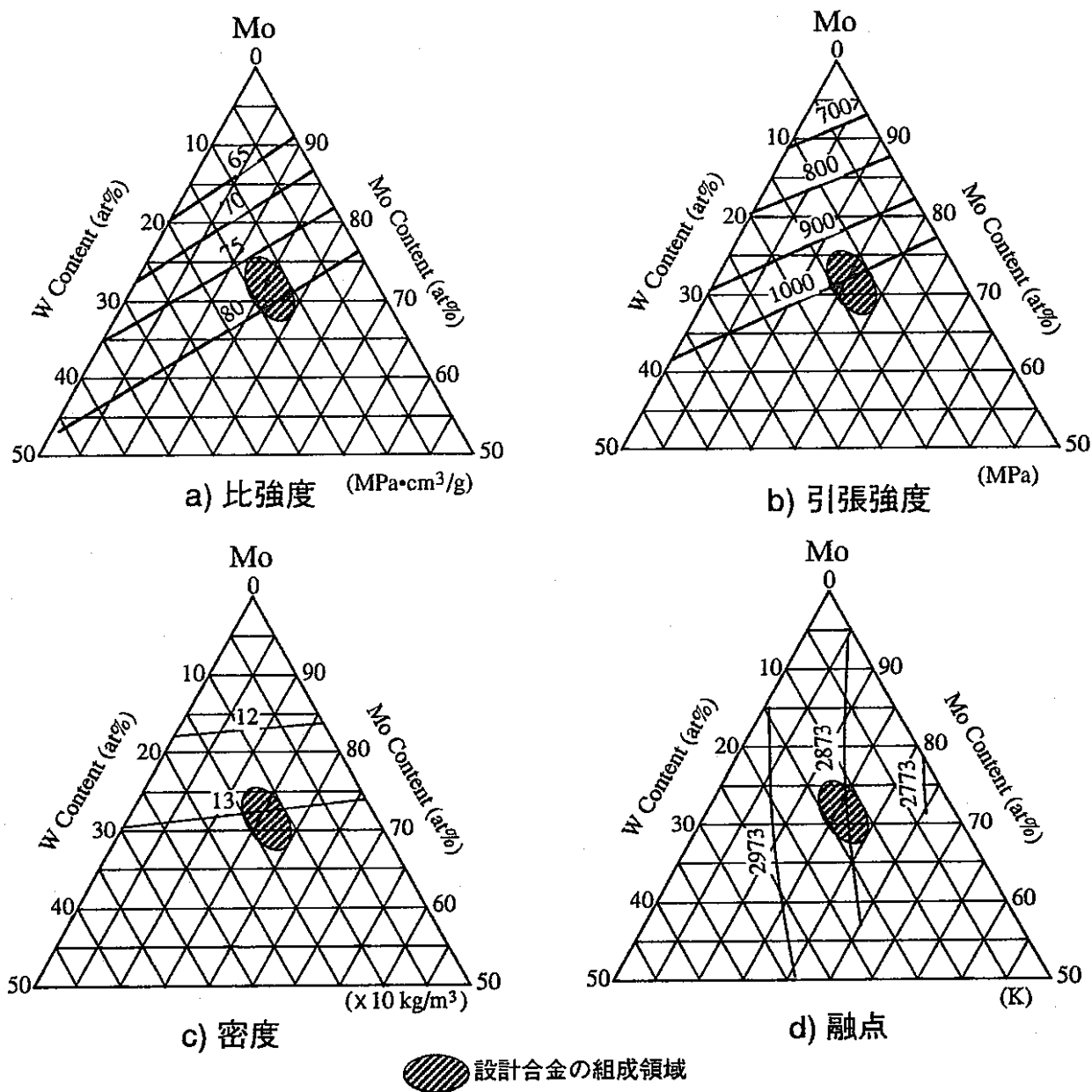


Fig. 3.5 Mo-Re-W 3元状態図と設計合金の組成領域

Table. 4.1 熱的相安定性試験試料

Nb1	Nb-31Ta-4W-1Hf-1Zr	Mo1	Mo-34W-4Ta-0.5Zr
Nb2	Nb-36Ta-3W-2Re-1Zr	Mo2	Mo-34W-5Ta-8Re-0.5Zr
Nb3	Nb-31Ta-9W-1Re-1Zr	Mo3	Mo-35W-8Nb-8Re-0.5Zr
Nb4	Nb-36Ta-3W-2Mo-1Zr	Mo4	TZM(Mo-0.5Ti-0.1Zr)
Nb5	Nb-1Zr	Mo5	Mo-13Re
Nb6	FS-85(NB-28Ta-11W-1Zr)	Mo6	Mo-30W

(wt%)

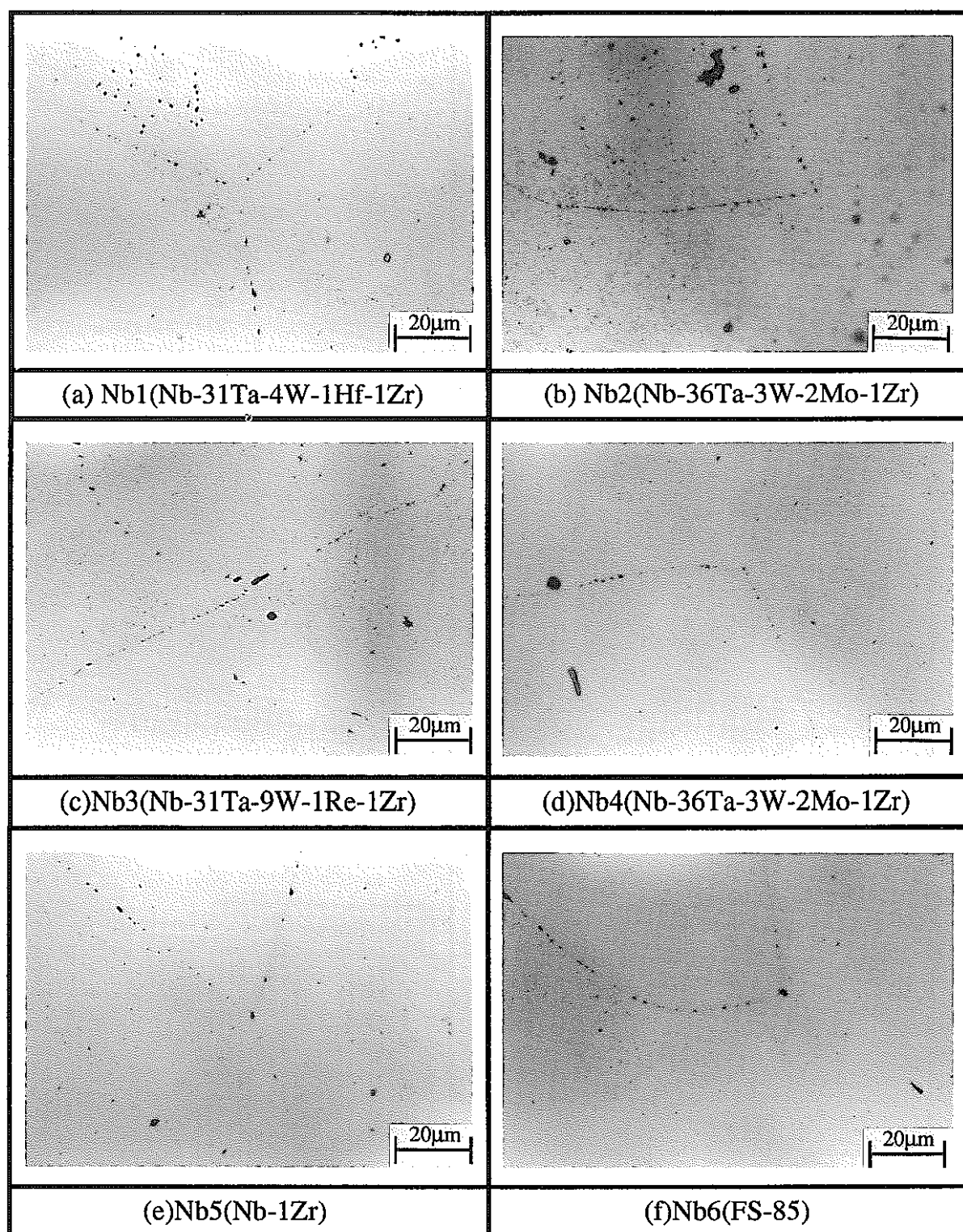


Fig. 4. 1 Nb 基合金の長時間熱処理後の合金の組織写真

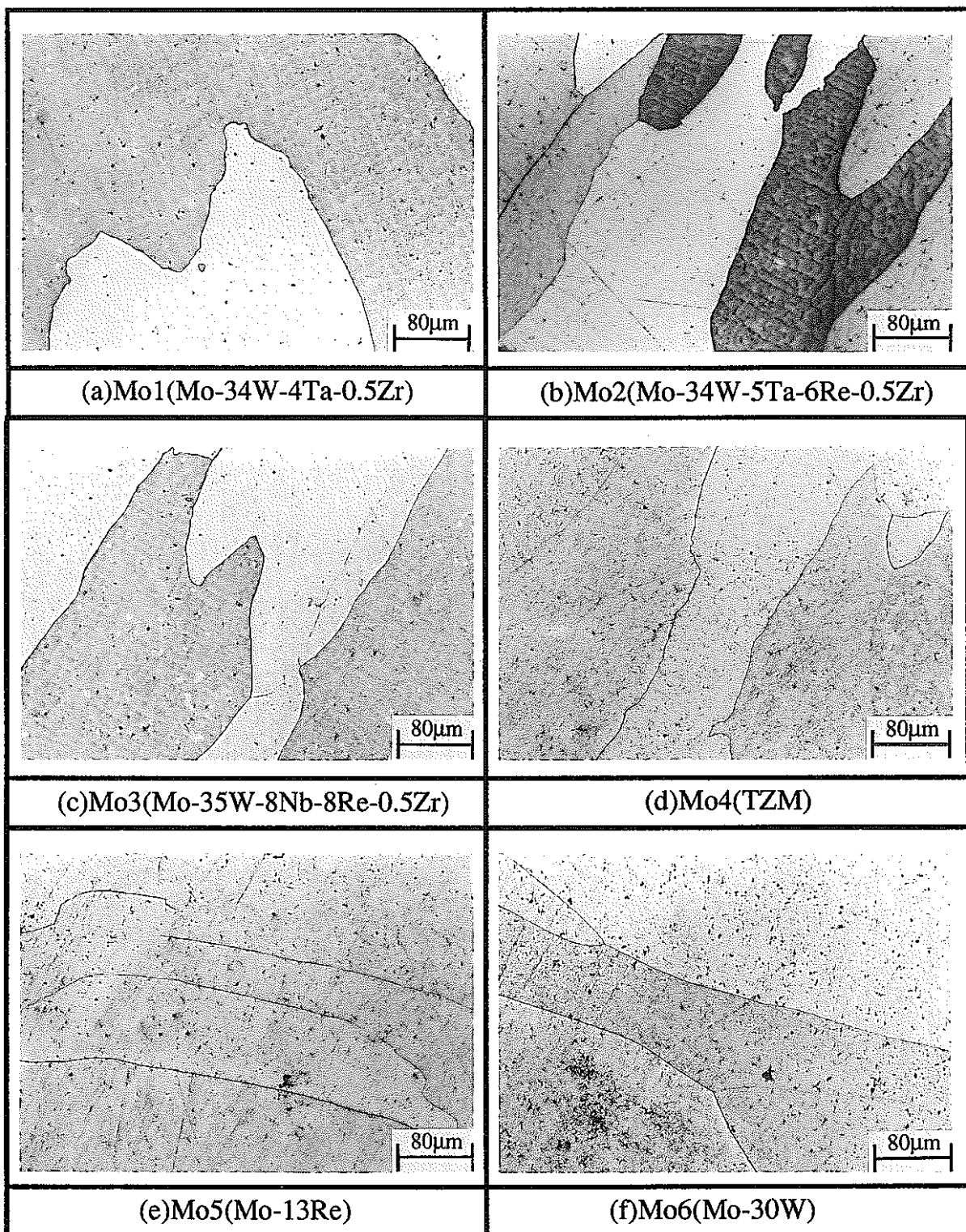


Fig. 3. 2 Mo 基合金の長時間熱処理後の合金の組織写真