

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)

1994年3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* 加納茂機** 井上 聡* 斉藤淳一* 館 義昭**
湯沢利勝* 真鍋勝也*

【目的】

液体Li冷却高速炉用の構造材料として、Nb基およびMo基合金を候補材料として選択し、その材料設計と特性評価を行い昨年度までに暫定的第1次選定合金を選択した。本研究では、これらの合金の硬さ、曲げ加工性ならびにLiに対する耐食性に関する実験を行い、暫定的第1次選定合金の特性評価を行うことを目的とする。

【実験および評価方法】

暫定的第1次選定合金と数多くの実験合金を用いて硬さ試験を行い、強度特性を評価した。また暫定的第1次選定合金の3点曲げ試験を行い、加工性を評価した。Nb基合金では暫定的第1次選定合金以外にも数種の合金を用いて同様の試験を行い、加工性に関する合金設計上の指針について検討した。暫定的第1次選定合金については、従来の液体Na腐食試験に代わり液体Li腐食試験を初めて実施し、腐食量の変化の測定、腐食表面の観察ならびに成分分析を行った。

【結果および考察】

- (1)硬さ試験：Nb基合金の硬さは、d軌道エネルギーレベル差により精度良く予測できることを明らかにした。しかしながらMo基合金では、d軌道エネルギーレベル差による合金硬さの予測は適用できなかった。
- (2)3点曲げ試験：暫定的第1次選定Nb基合金は良い曲げ加工性を示した。これに対しMo基合金の曲げ加工性は著しく低く、改善の必要があることを示した。また、Nb基合金の曲げ加工性は、合金の硬さから十分予測できることを確認した。
- (3)液体Li腐食試験：Nb基およびMo基合金の暫定的第1次選定合金は、1200℃、100時間における腐食量は少なく、粒界腐食は全くみられない良好な耐食性を示した。しかしながら、Nb基合金では腐食増量、Mo基合金では腐食減量と異なる重量変化挙動を示した。また腐食表面には粒状物が生成されていたが同定には至らなかった。

【結論】

最適成分合金の選定にあたり、硬さ試験、3点曲げ試験ならびに液体Li腐食試験を実施した。しかしながら明瞭な設計指針が得られず、本年度末に予定されていた第1次選定には至らなかった。

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：054 F 012

事業団担当部課室：大洗工学センター 技術開発部 先進技術開発室

担当者：館 義昭

* 豊橋技科大 生産システム工学系

** 動燃大洗工学センター

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

Masahiko Morinaga*, Shigeki Kano**, Satoshi Inoue*, Jun-ichi Saito*,
Yoshiaki Tachi**, Toshikatu Yuzawa* and Katsuya Manabe*

【PURPOSE】

Both Nb-based and Mo-based alloys were candidate materials for the structural applications in advanced nuclear power systems. Based on the extensive study of these alloys, provisionally designed alloys Nb-W-Zr and Mo-Re-Zr alloys, have been first selected. In this study, mechanical properties and corrosion resistance to liquid Li of these alloys were investigated in order to design high performance alloys.

【EXPERIMENTAL METHOD】

With provisionally designed alloys and many experimental alloys, micro-Vickers hardness was measured extensively. All of these specimens were heat treated at 1500°C, the higher homogeneous temperature than previous one, 1050°C. Bending test were also performed. For Nb-based alloys, same test was also carried out with some binary and ternary alloys in order to establish the guide for workability. In addition, the provisionally designed alloys were soaked in the liquid Li at 1200°C for 1 hour. The weight change measurement, SEM observation, EPMA/EDX analysis and x-ray diffraction of corroded surface were carried out after corrosion tests.

【RESULTS】

- (1) Newly developed prediction method was proposed for the micro-Vickers hardness of Nb-based alloys. The parameters used in the previous prediction method, atomic radius and Young's modulus, were no longer used, and instead the d-orbital energy level was employed in the new method.
- (2) The bending angles of provisionally designed Nb-based alloys were large enough while those of Mo-based alloys were small. In addition, it was found that the hardness could be used as an indication for the workability of Nb-based alloys.
- (3) Both provisionally designed Nb-based and Mo-based alloys had good corrosion resistance to liquid Li. However, weight changes were quite different between two alloy systems. Some compounds were present on the corroded surface, but they were not identified yet.

【CONCLUSION】

The micro-Vickers hardness test, bending test and liquid Li corrosion test were carried out to select the best designed alloy. However, the first designed alloy that is planned at the end of this year was not selected. This is because there is the lack of clearly guiding principles on the liquid Li corrosion resistance and the weldability.

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

PNC Liaison: Oarai Engineering Center, Technology Development Division, Frontier Technology Development Section,

Yoshiaki Tachi

* Toyohashi University of Technology

** PNC Oarai Engineering Center

目次

緒論	1
第1章 強度特性の評価	2
1-1 背景	2
1-2 実験方法	2
1-2-1 試料	2
1-2-2 試料の溶製	2
1-2-3 熱処理	2
1-2-4 硬さ試験	3
1-3 実験結果	3
1-3-1 Nb基合金	3
1-3-2 Mo基合金	3
1-4 考察	3
1-4-1 Nb基合金	3
1-4-2 Mo基合金	5
1-5 小括	5
第2章 加工性の評価	6
2-1 背景	6
2-2 実験方法	6
2-2-1 試料の溶製	6
2-2-2 熱処理	6
2-2-3 試料の成形および研磨	6
2-2-4 3点曲げ試験	6
2-2-5 破断面観察	7
2-3 実験結果	7
2-3-1 Nb基合金	7
2-3-2 Mo基合金	7
2-3-3 破断面観察	7
2-4 考察	7
2-4-1 Nb基合金	7
2-4-2 Mo基合金	8
2-4-3 破断面観察	8
2-5 小括	9
第3章 液体Li中における耐食性評価	10
3-1 背景	10
3-2 実験方法	10

3-2-1	試料の溶製	10
3-2-2	熱処理	10
3-2-3	試料の成形および研磨	10
3-2-4	液体Li中腐食試験	10
3-3	実験結果および考察	11
3-3-1	重量変化	11
3-3-2	表面観察	11
3-3-3	X線回折	12
3-3-4	EPMA/EDX分析	12
3-4	小括	13
第4章	結晶粒微細化についての検討	14
4-1	背景	14
4-2	圧延による結晶粒の微細化	14
4-3	ドーピングによる結晶粒の微細化	14
4-4	小括	15
第5章	暫定的第1次選定合金の組織観察	16
5-1	背景	16
5-2	実験方法	16
5-3	実験結果	16
5-3-1	Nb基合金	16
5-3-2	Mo基合金	16
5-4	小括	16
第6章	第1次選定合金の選定	17
	結論	18
	謝辞	19
	参考文献	20

付録

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中において使用される耐熱合金に関する研究が行われている¹⁾。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²⁾。この炉で使用される構造材料には、1200℃の高温における耐熱性および液体Li,蒸気Kに対する耐食性,ならびにそれらの雰囲気中での10年以上の長寿命が要求される。これらの条件に耐え得る構造材料としては、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基およびW基の各合金が候補に挙げられている。これまでの一連の研究では低比重,高比強度,高耐食性ならびに低中性子吸収断面積を有するNb基およびMo基合金の最適設計を行ってきた。その結果、比重³⁾,融点³⁾,高温強度⁴⁾ならびに液体Naに対する耐食性⁵⁾については合金設計指針が確立されている。さらに、その指針に基づいて数種のNb基合金 (Nb-W-Zr系) ならびにMo基合金 (Mo-Re-Zr系) を暫定的第1次選定合金として設計した⁶⁾。しかしNb基およびMo基合金の加工性,実際の使用環境である液体Liに対する腐食挙動については十分な知見が得られていない。

そこで本研究では、暫定的第1次選定合金を併せたより精度の高い強度予測法を提案した。また3点曲げ試験を行い、硬さによる加工性の整理を試みた。さらに液体Li中腐食試験により暫定的第1次選定合金の腐食挙動を調査した。加えてMo基合金の結晶粒微細化法について検討した。これらの実験結果を総合的に評価し、最適合金成分の一次選定を行うことを最大の目的とした。

第1章 強度特性の評価

1-1 背景

これまでの一連の研究において、暫定的第1次選定合金としてTable1-1に示すNb基合金3種とMo基合金2種を設計した⁶⁾。

これらの設計にあたっては、合金の硬さならびに強度の予測に対して、ベース金属と合金元素の間の原子半径差 (ΔR), ヤング率差 (ΔE) を用いる手法が採用されている⁷⁾。この予測法は、試験片の均質化処理を1050℃で行った結果を基に導き出されたものである。しかしながら、暫定的第1次選定合金をはじめとする数種の合金について1400~1500℃で均質化処理を施した試料の硬さを測定したところ、 $\Delta R, \Delta E$ による予測では良好な相関が得られないことが判明した。これは熱処理温度が上がったことにより、試料内に十分な拡散が生じ、より均質な試料得られたためと考えられる。

そこで本研究では、1500℃で均質化処理を施したNb基およびMo基合金について、より精度の高い強度予測法を再検討した。

1-2 実験方法

1-2-1 試料

Nb基合金はTable1-1に示す暫定的第1次選定合金3種に加え、2元系, 3元系, 多元系合金を試料とした。2元系Nb基合金の合金元素は、周期表の3d, 4d, 5d遷移金属の中から20種を選択した。合金元素の添加量は、常温において固溶限が十分あるものや全率固溶型については5~15at%とし、常温において固溶限が小さいものについては状態図を参考に0.5~2.5at%とした。これら合計26種の合金組成をTable1-2に示す。またこれまでに用いた3元系および多元系合金27種, 実用合金2種および純Nbを併せて実験に供した。

Mo基合金についてもNb基合金と同様に、暫定的第1次選定合金2種に加え2元系合金9種, 3元系および多元系合金29種, 比較合金3種ならびに純Moを試料とした。なお合金元素の添加量は、Nb基合金と同様に常温において固溶限が十分あるものや全率固溶型については5~15at%とし、常温において固溶限が小さいものについては状態図を参考に0.5~2.5at%とした。これらの合金をTable1-3に示す。なお暫定的一次選定金属の原料の純度および不純物量については付録を参照されたい。

1-2-2 試料の溶製

Table1-1, Table1-2ならびにTable1-3に示す合金のうち、暫定的第1次選定合金をはじめ今年度初めて試料として用いる暫定的第1次選定合金および2元系合金については、トリアーク炉により高純度のアルゴン雰囲気（純度99.9999%）中において溶製した。なお6回以上のフリッピング操作により成分偏析のない健全な試料を得た。溶解終了後、試料は全て空冷とした。

その他の合金については残材を使用した。

1-2-3 熱処理

溶製した全ての試料は、多目的真空高温炉により真空中 (2×10^{-6} torr) にて1500℃,1時間の均質化処理を行った。なお1050℃,24時間の均質化処理を施してある試料についても同様の処理を施した。

1-2-4 硬さ試験

硬さ試験はマイクロビッカース硬さ試験機により行った。試験条件は大気中,常温の環境下において荷重1kg,保持時間15秒である。測定は5点行い最大値と最小値を除いた3点の平均を試料の硬さとした。

1-3 実験結果

1-3-1 Nb基合金

Table1-4にNb基合金の硬さ試験の結果を示す。Nb-5at%M2元系合金のなかで最も硬度が高かった合金は、Auを添加したものであった。また、最も硬度が低かった合金は、Taを添加したものであった。5at%以上添加した2元系合金のなかで最も高い硬度を示した合金はReを15at%添加した試料でビッカース硬さで460と純Nbに比べ約5倍の硬度を示した。

2元系以外の合金では、Nb-Re-Ta3元系合金が高い硬度を示した。なかでも最も硬度が高かった合金はNb-20Re-15Ta合金で、ビッカース硬さ592と純Nbに比べ約6.5倍の硬度を示した。

1-3-2 Mo基合金

Table1-5にMo基合金の硬さ試験の結果を示す。2元系合金のなかで最も高い硬度を示した試料はHfを5at%添加した合金で、ビッカース硬さ381と純Moに比べ約2倍の硬度を示した。

多元系合金では、Mo-Re-W系合金とMo-Re-W-Zr系合金が高い硬度を示した。なかでも最も硬度が高かった試料はMo-20Re-20W合金でビッカース硬さで385と純Moに比べ約2倍の硬度を示した。

Mo基合金は、合金元素を40at%添加しても硬度の上昇は純Moの2倍程度に留まり、Nb基合金に比べ顕著な硬度の上昇は見られなかった。

1-4 考察

1-4-1 Nb基合金

本研究で用いた合金の硬さの実測値と $\Delta R, \Delta E$ の予測法による計算値との比較をFig.1-1に示す。両者は良い相関を示しているが、実験値が計算値よりもやや低めである。この理由としては、実験値は1500℃で熱処理した試

料の硬さであるのに対して、予測式は1050℃において熱処理した試料について求めたもので、両者の条件の違いが結果として表われているものと考えられる。なお一次近似直線の勾配が約1であることから、Nb基合金の硬さは $\Delta R, \Delta E$ を用いても概ね予測できるが、併せてAu,Ru等が計算値から大きくはずれることも指摘された。また、熱処理温度1500℃における計算値と実験値との関係をFig.1-2に示す。

一方、Al⁸⁾, Mg⁹⁾ならびにZn¹⁰⁾合金等において、その機械的強度をd電子合金理論から得られるパラメータであるs軌道エネルギーレベル (Mk) を用いて精度よく予測できることが明らかとなっている。そこで同様の手法によりNb基合金の強度予測を行った。

d電子合金理論においては、d軌道エネルギーレベル (Md) ならびに結合次数 (Bo) の2つのパラメータを計算により求める¹¹⁾。このうち、Mdは合金元素の原子半径、電気陰性度と相関のあるパラメータである¹²⁾。さらにMdは金属元素単体の場合の原子半径ではなく、Nb中における合金元素の原子半径を反映しているものとも考えられる。従って原子半径差に基づいて固溶強化された合金の強度予測に適切なパラメータであると推察される。d電子合金理論ならびに計算方法等については他の文献¹³⁾に譲るとして、ここではNb中の各合金元素のMd値をTable1-6に示す。これより各合金のd軌道エネルギーレベル差 ($\overline{\Delta Md}$) を以下のように計算した。

計算式

$$\overline{\Delta Md} = \sum |Md_M - Md_{Nb}| \cdot C_M$$

ここで

$\overline{\Delta Md}$:合金とNbとのd軌道エネルギーレベル差 (eV)

Md_M :合金元素Mのd軌道エネルギーレベル (eV)

Md_{Nb} :Nbのd軌道エネルギーレベル (eV)

C_M :合金元素Mの添加量 (at.%)

である。

$\overline{\Delta Md}$ を用いてNb基合金の硬さを整理した結果をFig.1-3に示す。図に見られるように、合金元素の添加量や合金系にかかわらず合金の $\overline{\Delta Md}$ が大きくなるにつれて硬度が大きくなり、両者の間には良い相関が認められる。また $\Delta R, \Delta E$ による予測法では一次近似直線から大きくはずれていたAu,Ru等を含む合金の硬さも十分予測できる。均質化処理温度1050℃との比較をFig.1-4に示す。1500℃で均質化処理した合金の硬さは、1050℃で均質化した場合よりも低下している。また $\overline{\Delta Md}$ と硬さの相関も1500℃で均質化した合金の方が良い。このことは高温での熱処理により、合金がより均質な状態になったためと考えられる。以上のこ

とからNb基合金の硬さは、 $\Delta R, \Delta E$ の予測法よりも $\overline{\Delta Md}$ を用いた方がより精度良く予測が可能であることが明らかとなった。

1-4-2 Mo基合金

Mo基合金においてもNb基合金と同様に、 $\Delta R, \Delta E$ を用いて合金の硬さを予測してきた。合金の硬さの実測値と、熱処理温度1050℃における $\Delta R, \Delta E$ の予測法による計算値との比較をFig.1-5に示す。また熱処理温度1500℃における計算値と実験値との関係をFig.1-6に示す。Mo基合金においてはNb基合金のように熱処理温度の違いによる硬さの変化は確認されないが、Hf,Ruを添加した試料については計算値から大きくはずれている。

そこで、Nb基合金と同様に $\overline{\Delta Md}$ を用いた硬さの整理を試みた。その結果をFig.1-7に示す。なお整理に用いたMo中の各合金元素のMd値をTable1-7に示す。Mo基合金においては硬さを $\overline{\Delta Md}$ により整理すると、その相関は $\Delta R, \Delta E$ を用いた場合よりも弱い。従ってMo基合金の強度予測に対しては、 $\Delta R, \Delta E$ による方法が適当である。また異なる均質化処理温度に伴う合金の硬さの変化を $\Delta R, \Delta E$ で整理した結果をFig.1-8に示す。Mo基合金では均質化処理温度を1050℃で行った合金の硬さはこの方法により十分予測できるが、1500℃で行った場合の合金の硬さは乱れが大きく、硬さが突出しているものも一部あり、Nb基合金のような良好な相関は得られていない。この現象については、不純物の分析を含めた原因究明を6年度に実施する予定である。

1-5 小括

- Nb基合金においては、 $\Delta R, \Delta E$ の手法よりもd軌道エネルギーレベル差の方が精度良く強度を予測できる。
- Mo基合金の強度予測は、d軌道エネルギーレベル差よりも $\Delta R, \Delta E$ を用いた方が相関が強い。

第2章 加工性の評価

2-1 背景

昨年度の研究においてはNb基合金の加工性（曲がり角度）と強度特性（曲げ降伏応力）が結合次数差（ ΔB_0 ）で予測できることを明らかにした⁶⁾。しかし試料が組成のみ異なる同じ合金系であり、データ点数が6点と極めて少ないことが指摘されていた。

そこで本研究では、暫定的第1次選定合金に加え新たにNb基2元系合金14種を用いて、加工性についての設計指針を確立することとした。

2-2 実験方法

2-2-1 試料の溶製

暫定的第1次選定合金をトリアーク炉を用い、高純度のアルゴン雰囲気（純度99.9999%）中において溶解した。なお偏析のない均質な試料にするため6回以上のフリッピング操作を行った。溶解終了後、試料は全て空冷した。

2-2-2 熱処理

試料は全て多目的真空高温炉において、真空中（ 2×10^{-6} torr）にて1500℃、1時間の均質化処理を行った。

2-2-3 試料の成形および研磨

熱処理を施したボタンインゴット状の試料を3点曲げ試験片形状（ $2 \times 3 \times 20$ mm）に成形した。まずファインカッターを用いて切り出し、平面研削盤により幅3 mmの平行部を加工した。その後#320まで湿式研磨を行い、試験片とした。

2-2-4 3点曲げ試験

3点曲げ試験は常温・大気中にて行った。本研究で用いた3点曲げ試験の治具をFig.2-1に示す。両支点および圧子には丸棒を使用し、両支点は回転できるように固定されていない。支点間距離は14 mm、圧子の直径は $\phi = 5$ mmである。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荷重を加え、このときの圧子移動量（X mm）と荷重の関係を測定した。圧子移動速度は、昨年試験と同じく0.5 mm/minとした。加工性の評価には圧子移動量Xに対する曲がり角度 2θ を用いた。破壊に至らない試料では、試験機の最大圧子移動量（X=6.5 mm、曲がり角度約160度）に達したときに測定を中止した。

また3点曲げ試験結果の応力-圧子移動量線図から（1）式を用いて曲げ降伏応力（ σ_{yb} ）を求めた。

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

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

2-2-5 破断面観察

各試験片の破壊形態を調べるため、3点曲げ試験に供して破断した試料の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

2-3 実験結果

2-3-1 Nb基合金

平成4年度の設計合金について、3点曲げ試験から得られた曲げ降伏応力と曲がり角度の関係をTable2-1とFig.2-2に示す。暫定的第1次選定合金は、昨年度の設計合金に比べて強度は劣るものの、全て試験機の最大圧子移動量まで曲がり、比較材である純NbやNb-1Zr合金と同等の良好な加工性を示した。また合金の強度特性を表わす降伏応力は純Nbの101.2MPaに比べ1.3～2.3倍であり、w量の増加に伴い向上する傾向がある。3点曲げ試験後の試料の外観をFig.2-4に示す。

2-3-2 Mo基合金

曲げ降伏応力と曲がり角度の関係をTable2-1とFig.2-3に示す。暫定的第1次選定合金の曲がり角度は、昨年度の設計合金と同様にMo-7.5Re-0.5Zr合金で5.2度、Mo-15Re-0.5Zr合金で53.3度と小さな値を示し、曲げ加工が困難であることが明らかとなった。また降伏応力は純Moの216.7MPaに比べ1.1～1.7倍であり、Re量の増加に伴い増大した。3点曲げ試験後の試料の外観をFig.2-4に示す。

2-3-3 破断面観察

走査型電子顕微鏡(SEM)により、完全に破断したMo-7.5Re-0.5Zr合金とMo-15Re-0.5Zr合金試料の破断面を観察した。それらの破断面写真をFig.2-5に示す。

2-4 考察

2-4-1 Nb基合金

暫定的第1次選定合金は全て試験機の最大圧子移動量まで破断することなく曲がり、良好な加工性を有していることが明らかとなった。

また2元系合金について3点曲げ試験を行った結果をTable2-2に示す。加えて、曲がり角度と曲げ降伏応力を結合次数差で整理した結果をFig.2-6とFig.2-7に示す。これらの図に見られるように合金系が変わった場合の加工性

ならびに強度特性は、結合次数差では予測できないことが示された。一方、Fig.2-8に示すように曲がり角度を硬さで整理すると、一定の硬さ（約Hv200）を臨界値として著しく曲がり角度が低下することが明らかとなった。このことから良好な曲げ加工性を得るためには、合金の硬さをHv200以下にすれば良いことが示された。従って、硬さがHv200以上である平成4年度設計合金は低い曲がり角度を示し、硬さがHv200以下である暫定的第1次選定合金は非常に良い曲がり角度を示したものと解釈できる。Nb基合金は粒内破壊が支配的であるため、このように粒内の硬さと曲がり角度の間に相関があると考えられる。しかしながら、この曲げ加工性の著しく減ずる一定の硬さ臨界値は、結晶粒の大小により変化することが十分考えられる。

またFig.2-9に示す硬さと曲げ降伏応力の関係には良好な相関が認められた。第1章にて報告したとおり、合金の硬さはd軌道エネルギーレベル差により精度良く予測できる。従って、曲げ降伏応力は硬さを介してd軌道エネルギーレベル差による予測が可能であることが明らかとなった。

2-4-2 Mo基合金

暫定的第1次選定合金は、全て試験途中で破断してしまい難加工性を示した。本研究では構造用材料としての加工性の最低条件を曲がり角度135度以上としているため、Mo基の暫定的第1次選定合金は構造用材料として十分な曲げ加工性を有していないと判断した。

今回の3点曲げ試験において、Mo基の暫定的第1次選定合金が難加工性を示した原因については以下のことが考えられる。

昨年度、Mo-Re2元系合金の3点曲げ試験を行ったところ、Mo-15at%Re合金は曲がり角度163度であり良い加工性を示した。これに対し、Mo-15at%Re合金にZrを0.5at%添加した暫定的第1次選定合金であるMo-15Re-0.5Zr合金では、曲げ加工性が著しく低下していた。従ってMo-15Re-0.5Zr合金が難加工性を示したのはZrの添加が原因であると考えられる。また同時にMo-7.5Re-0.5Zr合金の難加工性も同様にZr添加の影響であると考察した。

なおMo基合金では、Nb基合金とは対照的に粒界破壊が支配的であるため、硬さによる加工性の整理は難しいものと推定される。

2-4-3 破断面観察

Fig.2-5に示すようにMo基暫定的第1次選定合金は、主に粒界から破断している。しかしリバーパターンを伴った粒内破壊も見られ、Re添加量の増加に伴って粒内破壊の割合は多くなっていた。またZrを添加していないMo-7.5at%Re合金では、粒内破壊が支配的であったことから考えると、Zr添加が粒界破壊を促進させる原因であると考えられる。

2-5 小括

- 暫定的第1次選定Nb基合金は全て試験機の最大圧子移動量まで破断することなく曲がり、非常に良い曲げ加工性を示した。またNb基合金の曲げ角度は一定の硬さを臨界値として著しく低下することが明らかとなった。このことから曲げ加工性に対する合金設計上の指針として、合金の硬さに上限を設ければ良いことが示された。さらに曲げ降伏応力は硬さを介してd軌道エネルギーレベル差による予測が可能であることが明らかとなった。
- 暫定的第1次選定Mo基合金は、全て試験途中で破断してしまい曲げ加工が困難であることが判明した。またMo基合金が難加工性を示したのはZrの添加が原因であると考えられる。なおMo基合金の曲げ加工性に関する合金設計指針については、更なる検討が必要である。

第3章 液体Li中における耐食性評価

3-1 背景

暫定的第1次選定合金の液体Liに対する耐食性を調査するために、液体Li中腐食試験を行なった。液体Li中腐食試験は今年度から初めて実施するため、事前に実用材であるNb-1Zr合金を用いた予備試験を行なった。この結果、3段型試験片ホルダー上段と中段の試料では重量変化量に差が見られなかったものの、下段の試料は上段,中段に比較して重量変化が顕著であった。従って腐食試験はホルダーの上段,中段を用いて行ない、同時に下段にはダミー材として比較合金であるNb-1Zr合金を装填することとした。なお予備試験の詳細については付録を参照されたい。

3-2 実験方法

3-2-1 試料の溶製

試料はTable3-1に示す暫定的第1次選定合金とMo-15Re合金を用いた。これらの合金をトリアーク炉を用い、高純度のアルゴン雰囲気（純度99.9999%）中にて溶解した。なお偏析のない均質な試料にするため6回以上のフリッピング操作を行った。溶解終了後、試料は全て空冷した。

3-2-2 熱処理

全ての試料は多目的真空高温炉において、真空中（ 2×10^{-6} torr）にて1500℃,1時間の均質化処理を行った。

3-2-3 試料の成形および研磨

熱処理を施したボタンインゴット状の試料をLi中腐食試験片形状（ $10 \times 10 \times 2$ mm）に成形した。試験片はファインカッター,放電加工機を用いて切り出した後、試料表面を#1200まで湿式研磨を行った。

3-2-4 液体Li中腐食試験

腐食試験はNb基およびMo基合金共に専用のカプセルを用いて行なった。カプセル材はNb-1Zr合金であり、その形状ならびに試験片ホルダーをFig.3-1に示す。試験片は各2ケづつ用意し、ホルダーの上段,中段に1ケづつ装填した。また比較材としてNb-1Zr試料を上段,中段に同時に装填した。なお下段にはダミー材としてNb-1Zr試料を4ケ装填した。腐食試験条件をTable3-2に示す。試験は1200℃で100時間行なった。試験終了後、アンモニア洗浄,重量測定,表面観察,EPMA/EDX分析ならびにCuK α 線によるX線回折を行なった。

3-3 実験結果および考察

3-3-1 重量変化

腐食試験後の重量変化をTable3-3, Fig.3-2ならびにFig.3-3に示す。Nb基合金はいずれも腐食増量を示し、同一試料では上段,中段共にほぼ同程度の腐食増量を示した。また暫定的第1次選定のNb基合金は比較材であるNb-1Zr合金と同等あるいはそれ以上の耐食性を示した。ここでNb-1Zr合金についてみれば、実験条件は異なるものの前年度までに実施した液体Na中腐食試験結果と単純に比較するとその腐食代は約1/100程度である。また、同一試験時間当たりの腐食量を比較してみても腐食代は約1/10程度と非常に小さい。従ってNb基合金は液体Na中よりも液体Li中において優れた耐食性を有するものと判断できる。

これに対しMo基合金は、Mo-7.5Re-0.5Zr合金を除きいずれも腐食減量を示した。しかしながら腐食変化量の絶対値はNb基合金に比べて小さいものであった。またMo基合金用のカプセルに装填された比較材のNb-1Zr合金は腐食減量を示し、Nb基合金用のカプセル中における腐食変化量と相反する結果を示した。この現象はカプセル材であるNb基合金と試料であるMo基合金が同時に試験環境に置かれたことが原因の一つと考えられるが、詳細については不明である。

3-3-2 表面観察

腐食試験後の試験片表面における腐食形態の分類結果をFig.3-4に示す。腐食表面の形態はType1,2および3の3種に分けることができる。Type1は表面が均一に腐食されているもの、Type2は片側表面に一部変色部のあるもの、Type3はType2に加えさらに変色部のあるものである。なおこれらの変色部はホルダー装填時の内側面（軸側面）のみに観察された。

Nb基合金用のカプセル中で試験されたNb-1Zr合金の表面のSEM観察結果をFig.3-5に示す。この比較材はType3の腐食形態を示した。図には試験前の組織観察結果を併せて示すが、これより腐食試験後の表面A部では結晶粒界が明瞭に現われていることがわかる。また粒内には微細な粒状の組織が観察された。さらにB部では結晶粒と粒状の組織が混在している。C部では全面が粒状の組織となっている。ここでA部とB部の境界を観察すると、まずA部における粒界腐食が発生し、続いて結晶粒内に進展することによりB部に見られる粒状組織を形成したものと考えられる。そしてさらに腐食が進行することによりC部のような分散した粒状組織が観察されたものと推察される。Nb基合金用の試験カプセル中における各試料の腐食表面をFig.3-6に示す。暫定的第1次選定材である3種のNb基合金は表面形態の分類はそれぞれ異なるものの、A,BならびにC部においていずれもNb-1Zr合金と同様の腐食形態を示した。

Mo基合金用の試験カプセル中における各試料の腐食表面をFig.3-7に示

す。Nb-1Zr合金はNb基合金用カプセルに装填されたものと同様の表面状態であった。一方、Mo基合金の腐食形態は比較材およびNb基合金と大きく異なっていた。Mo-7.5Re-0.5Zr, Mo-15Re-0.5ZrならびにMo-15Re合金においてはいずれも表面には微細な粒状物が観察された。この粒状物はReを15%含む合金の方が多量に認められた。

しかしながら上述した表面観察結果は重量測定結果との対応がつかない面があるので、より詳細な表面観察, 元素分析, 深さ方向分布等から成る腐食機構の解明を6年度に実施する予定である。

3-3-3 X線回折

Nb-1Zr試験片表面のX線回折結果をFig.3-8に示す。カプセルの違いに関わらず非常に良く似た回折パターンが得られた。このことから両試験片に同じ腐食機構が働いているものと考えられる。しかしながらNb基合金用カプセルでは腐食増量、Mo基合金用カプセル中では腐食減量を示していた。このように表面形態にほとんど変化が認められないにも関わらず重量変化が相反する結果となった。この原因については現在のところ不明である。

3種の暫定的第1次選定Nb基合金のX線回折の結果をFig.3-9に示す。これらの合金ではW添加量に関わらず同じ回折角度でピークが観察され、同様な腐食機構が働いていることが示された。しかしながら観察されたピークの同定はできなかった。一方、Fig.3-10に示すように3種のMo基合金においても合金組成の違いに関わらず同じピークが観察されたが、これらのピークについても同定はできなかった。なおMo-Re-Zr系, Mo-Re系合金においても同様に腐食機構に相違のないことが示された。

3-3-4 EPMA/EDX分析

Nb基合金表面の腐食前後のEPMA/EDX分析結果をFig.3-11に示す。Nb-5W-1Zr, Nb-3W-1Zr合金の腐食後の表面ではW量が低下していた。特にW含有量の高い合金のB部においてこの傾向が著しい。また同様にZrも低下していた。これに対し、Nb-1W-1Zr合金のB部およびNb-1Zr合金のB, C部ではZrが増加していた。なおNb-1Zr合金のC部では分析不能な元素が存在したため参考値としてある。

Mo基合金の腐食表面の分析結果をFig.3-12に示す。腐食試験前のZr分析値が約3.5%程度となっているが、これはMoとZrのL線のエネルギーが非常に近いことによる両者の分離が困難であり、Zrの分析値にMoの影響が加算されているためである。腐食後の表面では、Mo-15Re, Mo-15Re-0.5Zr合金のA部においてRe量が増加していた。また、これら合金の腐食表面のZr量は約12%と非常に高い値を示した。そこで、Mo基合金の腐食表面では微細な粒状物が観察されたことを考え、母相ならびに表面に存在する粒状物の分析を行なった。その結果をFig.3-13(a), (b)に示す。Mo-15Re-0.5Zr合金の母相ではRe量が低下していた。これに対し粒状物にはReが約35%, Zrが約30%含まれており、Mo-Re-Zr系の粒状物が生成されているものと考えられた。こ

れに対し、Mo-7.5Re-0.5Zr合金では腐食試験前後の表面における合金組成に大きな変化はみられなかったが、この合金においてもReとZrを多く含む粒状物が生成されていることがわかった。

3-4 小括

- 液体Li中腐食試験後の重量変化においてNb基合金は腐食増量、Mo基合金は腐食減量であり、相反する結果を示した。
- 腐食試験後の試料表面の腐食形態には3種の異なる腐食形態が認められた。
- 腐食試験後の試料表面には粒状物が生成されていたが、X線回折,EPMAによる分析では同定に至らなかった。

第4章 結晶粒微細化についての検討

4-1 背景

本研究では3点曲げ試験を用いた加工性の評価を実施している。しかし試験片が微小（ $2 \times 3 \times 20\text{mm}$ ）であることに加え、試験片の断面における結晶粒が2~10数個と非常に少ないことが試験実施上の問題の一つとなっている。またボタンインゴットはトリアーク炉の水冷銅ハースの上で溶製されるため、溶解終了後の冷却時にはFig.4-1に示すようなインゴットの下面から上面方向にのびる柱状晶組織となってしまう、試験結果に結晶粒サイズの影響が現われることも考えられた。

そこで本章では特にMo基合金の結晶粒微細化方法について検討した。結晶粒微細化方法には2種類の方法を考えた。1つは圧延等の機械的な加工を与えた後、再結晶温度以上に加熱して微細化する方法である。もう1つは合金元素を微量添加して結晶粒を微細化するドーピング法である。

4-2 圧延による結晶粒の微細化

溶製後、熱処理を施したMo-7.5Re-0.5Zr, Mo-15Re-0.5Zr合金を 950°C のアルゴン雰囲気内で加熱した後、大気中での圧延を試みたところ、試料に多数の割れが発生した。この原因については、圧延前の加熱温度が低いこと、大気中に取り出した際に表面に脆い酸化皮膜が形成されたことなどが考えられる。

4-3 ドーピングによる結晶粒の微細化

結晶粒を微細化するための方法として、合金元素を積極的に微量添加して結晶粒を微細化するドーピング法を試みた。

微量添加する元素はMoに対して固溶限が極めて小さく、かつ沸点がMoの融点を越えない元素とし、添加量は固溶限をわずかに上回る量を考えた。これらの条件を満たす元素としてAu, Y, Scが挙げられた。今回はこの中でも入手しやすく大気中で安定なAuを選択し、添加量は0.05at%とした。Mo-Au系状態図をFig.4-2に示す。

実験の手順としては、まずトリアーク炉を用いて純MoにAuを添加した合金を作成後、熱処理を施し光学顕微鏡で組織を観察した。その結果をFig.4-3に示す。この組織写真に見られるように、Auを添加したMoと純Moの結晶粒の大きさはほとんど変化せず、結晶粒を微細化することはできなかった。

また固溶限が極めて小さいと考えられる炭化物（HfC）の微量添加も試みた。その結果をFig.4-3に併せて示す。しかしながらAuと同様に純Moの結晶粒を微細化することはできなかった。

4-4 小括

- 結晶粒微細化の方法として加工再結晶による方法と、合金元素を微量添加する方法の2つの手法によりMoの結晶粒微細化を試みたが、Moの結晶粒を微細化することはできなかった。
- 今後、加工再結晶による方法においては加工雰囲気、加工温度の検討、合金元素の微量添加については他の添加元素の探索が必要であると考えられる。

第5章 暫定的第1次選定合金の組織観察

5-1 背景

本研究では高温での相安定性,耐食性等の観点から固溶強化型合金を対象とした合金設計を行っている。そこで、暫定的第1次選定合金が固溶強化型合金として単相組織となっているかを確認するために組織観察を行った。

5-2 実験方法

試料はエメリー紙により#1200まで湿式研磨を行い、ダイヤモンドペースト(0.25 μ m),OPS(SiO₂粒子)を用いて鏡面まで仕上げた。その後、Table5-1に示す試薬を用いてエッチングを施し、光学顕微鏡による組織観察を行った。

5-3 実験結果

5-3-1 Nb基合金

暫定的第1次選定合金の組織をFig.5-1に示す。いずれの合金でも析出物等は見られず、単相の組織であった。

粒内に見られる黒色の部分は樹枝状晶が残存したものと考えられるが、組成分析等を行っていないためその詳細は不明である。しかしながらこの樹枝状晶らしきものは、W量が増大するほど多く観察されたことから結晶粒内におけるミクロ偏析と推察される。

5-3-2 Mo基合金

暫定的第1次選定合金の組織をFig.5-2に示す。Nb基合金と同様に析出物等は見られない単相組織であった。

写真における小さな黒い粒はエッチピットで、筋状のものは研磨傷である。W含有量が多いNb基合金において観察されたような、ミクロ偏析と思われる組織は認められなかった。

5-4 小括

●Nb基およびMo基の暫定的第1次選定合金の組織は単相組織であった。

●暫定的第1次選定Nb基合金においてミクロ偏析と考えられる組織が観察された。

第6章 第1次選定合金の選定

これまでの研究成果を基に、Nb基およびMo基合金の第1次選定の可否について検討した。これら合金の第1次選定においては、以下に示す諸特性を満足する合金を候補として選び出すことを目標としている。

- (1) 高温引張り強度
- (2) 高温クリープ強度
- (3) 液体Liに対する耐食性
- (4) 低密度,高比強度
- (5) 加工性
- (6) 溶接性

これらの特性の中で、高温引張り強度,高温クリープ強度ならびに密度については、Nb基およびMo基合金共にその簡易的予測法が確立されている^{3)~5)}。しかしながら、液体Liに対する耐食性ならびに溶接性に関しては現在までのところ十分に明らかにされたとは言い難い。液体Liに対する耐食性の評価は本年度からの試みであり、腐食試験を行なった合金も暫定的第1次選定合金のみである。また腐食試験時間も100時間と短いため、詳細な腐食機構の解明,簡易的予測法の開発には至っておらず、合金設計上の指針は得られていない。また構造材としての重要な特性の一つである溶接性についても設計指針が得られていない。暫定的第1次選定Nb基合金はいずれもWを含んでいるが、Nb基合金へのWの添加は溶接性を損うことが本年度の文献調査により明らかとなっている¹⁴⁾。同様にMo基合金は溶接が困難である¹⁵⁾ことは周知のとおりであり、Nb基合金と共に溶接性改善のための方策を検討することが必要である。さらにMo基合金の加工性に関しても大いに検討の余地がある。

最適成分合金は、これらの特性を総合的に判断して第一次選定を行う必要がある。そのためには、これらの特性の中で設計指針が確立されていない液体Liに対する耐食性ならびに溶接性についての基礎的知見を得ることが急務である。またMo基合金の加工性についても同様である。従って平成6年度は、これら合金の耐食性と溶接性ならびにMo基合金の加工性に関する評価,検討を中心に研究を進め、第1次選定は平成6年度末に行なうことが望ましいと考えられる。従って当初5年度末に予定していた最適成分合金の第1次選定を1年遅らせることとした。

結論

超高温用Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価を通じて得られた結果を要約する。

- Nb基合金の強度予測は、 ΔR , ΔE の手法よりもd軌道エネルギーレベル差を用いた方が望ましい。またMo基合金では、d軌道エネルギーレベル差よりも ΔR , ΔE を用いることで精度良く強度を予測できること明らかにした。
- 暫定的第1次選定Nb基合金は非常に良い曲げ加工性を示した。またNb基合金の曲げ加工性は硬さ臨界値を境に著しく低下することが明らかとなり、曲げ加工性に対する合金設計上の指針としては硬さに上限を設ければ良いことが示された。またNb基合金の曲げ降伏応力は、硬さを介してd軌道エネルギーレベル差による予測が可能であることが明らかとなった。一方、暫定的第1次選定Mo基合金は曲げ加工が困難であることが判明した。
- 腐食試験後の試料表面についての観察ならびに分析からは、詳細な腐食機構の解明には至らなかった。
- 加工再結晶による方法ならびに合金元素を微量添加する方法ではMoの結晶粒を微細化することはできなかった。
- Nb基およびMo基の暫定的第1次選定合金の組織は単相組織であった。
- 暫定的第1次選定Nb基合金においてマイクロ偏析と考えられる組織が観察された。

超高温用Nb基およびMo基合金に関する一連の研究においては、最適合金成分の第1次選定を目標に検討を進めてきた。その成果として、高温強度、融点ならびに密度に関する予測法を確立したが、液体Liに対する耐食性および溶接性に対する基礎的な知見は十分に得られていない。これらの特性は合金開発上重要な設計因子であり、材料に求められる特性を総合的に判断した上で行う1次選定においては、欠くことのできない条件である。従って、最適合金の第1次選定は本年度は難しいといえる。そのため、第1次選定は機械的性質を含め、耐食性と溶接性に関する評価、検討を十分に行なった上で平成6年度末に行なう。

謝辞

本研究で用いた分子軌道計算は岡崎国立研究機構、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) 鈴木正：液体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,科学研費補助金エネルギー特別研究,(1984),19.
- 2) 勝野雅之,神戸満,片岡一,羽賀一男：宇宙動力源としての液体金属高速炉の概念,第8回宇宙エネルギーシンポジウム,(1989).
- 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,動燃事業団委託研究報告書 PNC SJ9623 90-001,(1990).
- 4) 湯川夏夫,森永正彦,斎藤淳一,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) —材料設計及び特性評価—,動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書 PNC ZJ9623 92-001,(1991).
- 5) 森永正彦,斎藤淳一,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：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 PNC ZY9623 92-001,(1992).
- 6) 森永正彦,井上聡,斎藤淳一,一色泰志,湯沢利勝,館義昭,加納茂機,吉田英一,平川康：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 PNC ZY9623 93-005,(1993).
- 7) 加藤真人,加納茂機,井上聡,一色泰志,斎藤淳一,吉田英一,森永正彦：日本金属学会誌,57(1993),235.
- 8) M.Morinaga and S.Kamado：An Electric Approach to the Prediction of the Mechanical Properties of Aluminum Alloys,Modelling Simulation of Material Science and Engineering, 1(1993),151.
- 9) R.Ninomiya,K.Kubota,H.Yukawa and M.Morinaga：Journal of Alloys and Compounds,(1994),in press.
- 10) R.Ninomiya,K.Kubota,H.Kubo and M.Morinaga：Electronic Approach to the Prediction for the Mechanical Properties of Zinc Alloys,Proceedings of World Zinc '93,Australia,(1993),569.
- 11) 森永正彦,湯川夏夫,足立裕彦：日本金属学会会報,27(1988),165.

- 12) T.Massalski : Binary Phase Diagrams, American Society for Metals, Metal Park, Ohio, (1986), 1632.
- 13) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦 : d電子設計理論, 鉄と鋼, (1971), 19.
- 14) 斎藤淳一 : 私信.
- 15) Metal Handbook, Ninth Edition vol.3, (1980), 318.

図ならびに表

Table1-1 暫定的第1次選定合金の組成(at%)

Nb基合金

Nb-1W-1Zr

Nb-3W-1Zr

Nb-5W-1Zr

Mo基合金

Mo-7.5Re-0.5Zr

Mo-15Re-0.5Zr

Table1-2 Nb基合金の硬さ試験用試料

2元系合金 (at%) 本年度溶製分	3元系合金 [*] (at%)	多元系合金 [*] (at%)
5.0Al	5V-1Zr	31Ta-4W-1Hf-1Zr
0.5Ti	10V-1Zr	36Ta-3W-2Re-1Zr
5.0V	20V-1Zr	31Ta-9W-1Re-1Zr
0.5Cr		36Ta-3W-2Mo-1Zr
0.5Mn	5Mo-1Zr	
0.5Fe	10Mo-1Zr	4W-4V-1Zr
1.0Co	20Mo-1Zr	6W-4V-1Zr
0.5Ni		4W-2Mo-4V-1Zr
	5Ta-1Zr	6W-6V-1Zr
0.5Zr	10Ta-1Zr	
5.0Mo	20Ta-1Zr	
5.0Ru		
5.0Rh	5W-1Zr	
2.5Pd	10W-1Zr	
5.0Pd	20W-1Zr	
		比較合金 [*] (wt%)
2.5Hf	5Re-1Zr	Nb-1Zr
5.0Hf	10Re-1Zr	FS-85
5.0Ta	20Re-1Zr	Pure Nb
5.0W		
10.0W	5Re-20Ta	
2.5Re	10Re-10Ta	
5Re	15Re-20Ta	
10.0Re	20Re-15Ta	
15.0Re		
5.0Ir		
0.5Pt		
5.0Au		

※ 3元系および比較合金を含む多元系合金は、平成2～4年度溶製材

Table1-3 Mo基合金の硬さ試験用試料

2元系合金 (at%) 本年度溶製分	3元系合金 [*] (at%)	多元系合金 [*] (at%)
0.5Ti 0.5Cr 0.5Mn 0.5Fe 0.5Zr 2.5Ru 0.5Rh 0.5Pd 5.0Hf 7.5Re	5V-0.5Zr 10V-0.5Zr 20V-0.5Zr 5Nb-0.5Zr 10Nb-0.5Zr 20Nb-0.5Zr 5Ta-0.5Zr 10Ta-0.5Zr 20Ta-0.5Zr 5W-0.5Zr 10W-0.5Zr 20W-0.5Zr 5Re-0.5Zr 10Re-0.5Zr 20Re-0.5Zr 15Re-5W 15Re-15W 20Re-20W 25Re-10W	5Re-3W-0.5Zr 10Re-3W-0.5Zr 15Re-3W-0.5Zr 15Re-6W-0.5Zr 20Re-6W-0.5Zr 20Re-9W-0.5Zr 34W-5Ta-0.5Zr 34W-5Ta-8Re-0.5Zr 35W-8Nb-8Re-0.5Zr 比較合金 [*] (wt%) TZM 0.5Ti 13Re pure Mo

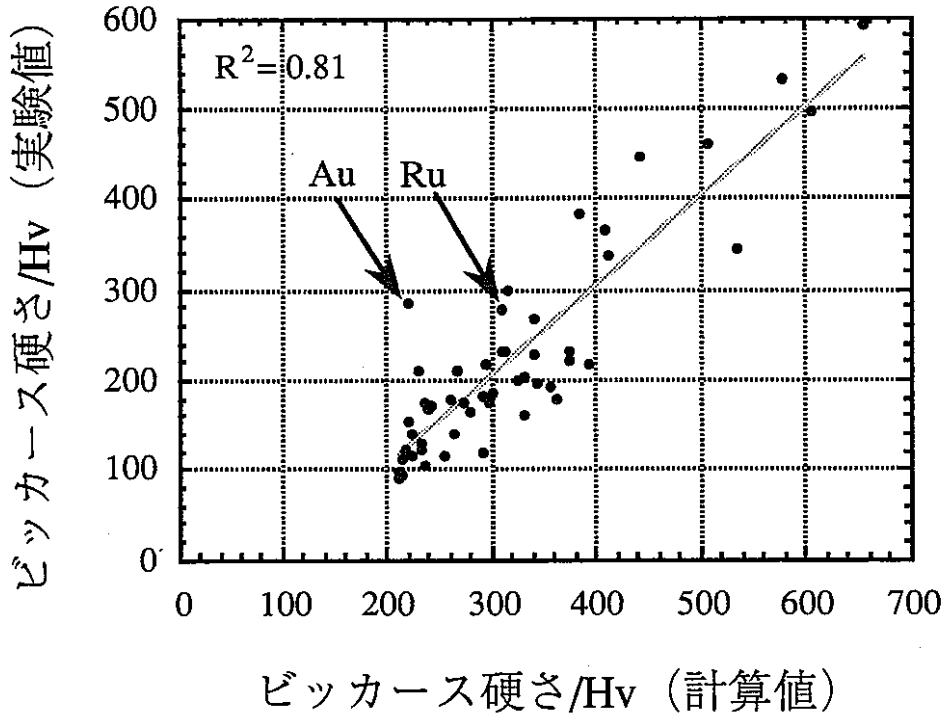
※ 3元系および比較合金を含む多元系合金は、平成2～4年度溶製材

Table1-4 Nb基合金の硬さ試験結果

2元系合金 (at%)		3元系合金 (at%)		多元系合金 (at%)	
試料名	硬さ(Hv)	試料名	硬さ(Hv)	試料名	硬さ(Hv)
5.0Al	174	5V-1Zr	173	31Ta-4W-1Hf-1Zr	161
0.5Ti	89.5	10V-1Zr	212	36Ta-3W-2Re-1Zr	192
5.0V	174	20V-1Zr	300	31Ta-9W-1Re-1Zr	218
0.5Fe	121			36Ta-3W-2Mo-1Zr	177
1.0Co	141	5Mo-1Zr	166		
0.5Ni	123	10Mo-1Zr	198	1W-1Zr	122
		20Mo-1Zr		3W-1Zr	141
0.5Zr	93			5W-1Zr	175
5.0Mo	176	5Ta-1Zr	103		
5.0Ru	276	10Ta-1Zr	115	4W-4V-1Zr	185
5.0Rh	218	20Ta-1Zr	120	6W-4V-1Zr	203
2.5Pd	153			4W-2Mo-4V-1Zr	201
5.0Pd	212	5W-1Zr	176	6W-6V-1Zr	227
		10W-1Zr	222		
2.5Hf	115	20W-1Zr	345	比較合金 (wt%)	
5.0Hf	167			試料名	硬さ(Hv)
5.0Ta	129	5Re-1Zr	232	Nb-1Zr	118
5.0W	182	10Re-1Zr	339	FS-85	201
10.0W	231	20Re-1Zr	498	Pure Nb	99
2.5Re	180				
5Re	232				
10.0Re	366				
15.0Re	460	5Re-20Ta	385		
5.0Ir	267	10Re-10Ta	446		
0.5Pt	111	15Re-20Ta	531		
5.0Au	285	20Re-15Ta	592		

Table1-5 Mo基合金の硬さ試験結果

2元系合金 (at%)		3元系合金 (at%)		多元系合金 (at%)	
試料名	硬さ(Hv)	試料名	硬さ(Hv)	試料名	硬さ(Hv)
0.5Ti	190	5V-0.5Zr	257	7.5Re-0.5Zr	226
0.5Fe	177	10V-0.5Zr	217	15Re-0.5Zr	274
0.5Zr	181	20V-0.5Zr	301		
2.5Ru	322			5Re-3W-0.5Zr	222
0.5Rh	215	5Nb-0.5Zr	244	10Re-3W-0.5Zr	251
0.5Pd	182	10Nb-0.5Zr	249	15Re-3W-0.5Zr	321
5.0Hf	381	20Nb-0.5Zr	325	15Re-6W-0.5Zr	314
7.5Re	197			20Re-6W-0.5Zr	326
		5Ta-0.5Zr	202	20Re-9W-0.5Zr	368
		10Ta-0.5Zr	260		
		20Ta-0.5Zr	342	34W-5Ta-0.5Zr	253
				34W-5Ta-8Re-0.5Zr	282
		5W-0.5Zr	190	35W-8Nb-8Re-0.5Zr	353
		10W-0.5Zr	276		
		20W-0.5Zr	296	比較合金 (wt%)	
				試料名	硬さ(Hv)
		5Re-0.5Zr	191	0.5Ti	178
		10Re-0.5Zr	210	13Re	195
		20Re-0.5Zr	300	pure Mo	190
		15Re-5W	269		
		15Re-15W	306		
		20Re-20W	385		
		25Re-10W	339		

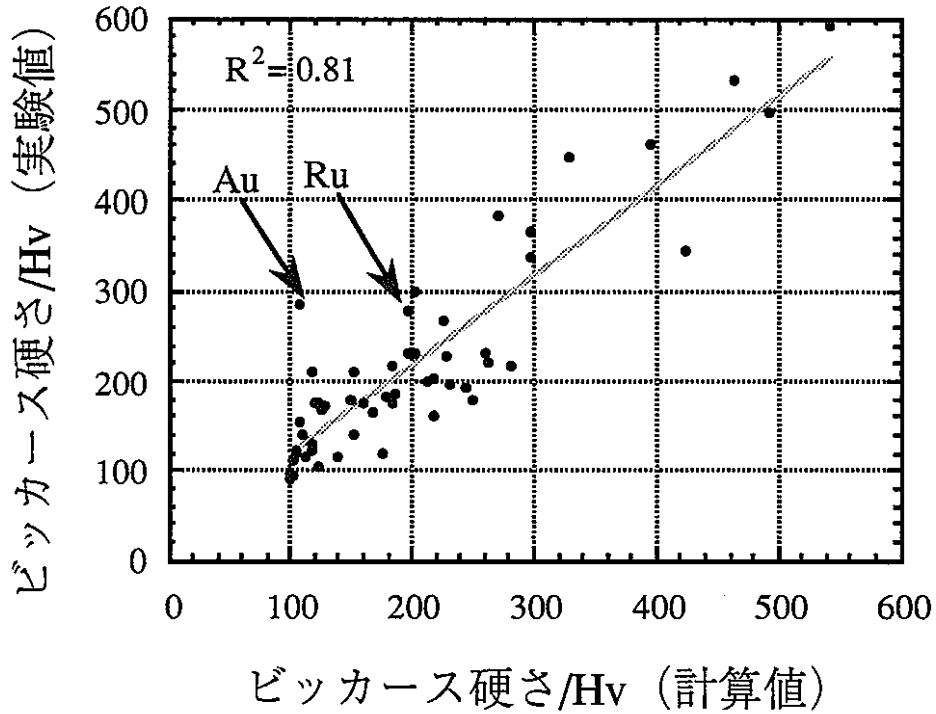


計算式

$$Hv = 30.6 \sum (\Delta R_M \cdot C_M) + 47.7 \sum (\Delta E_M \cdot C_M) + 212.1$$

ΔE_M : Nbと添加元素Mとのヤング率差(TPa)
 ΔR_M : Nbと添加元素Mとの原子半径差(A)
 C_M : 合金元素の添加量(at.%)

Fig.1-1 Nb基合金の硬さの実験値と計算値 (1050°C) の関係



計算式

$$Hv = 30.6 \sum (\Delta R_M \cdot C_M) + 47.7 \sum (\Delta E_M \cdot C_M) + 99$$

ΔE_M : Nbと添加元素Mとのヤング率差(TPa)
 ΔR_M : Nbと添加元素Mとの原子半径差(A)
 C_M : 合金元素の添加量(at.%)

Fig.1-2 Nb基合金の硬さの実験値と計算値 (1500°C) の関係

Table1-6 Nb基合金のMdおよびBo値

		Bo	Md
3d	Ti	5.470	3.017
	V	5.481	2.319
	Cr	5.463	1.826
	Mn	5.319	1.287
	Fe	5.193	1.262
	Co	5.012	1.182
	Ni	4.901	1.015
	Cu	4.709	0.477
4d	Y	5.761	4.229
	Zr	5.828	3.666
	Nb	5.867	2.999
	Mo	5.825	2.376
	Tc	5.659	1.744
	Ru	5.259	1.384
	Rh	5.130	1.366
	Pd	4.925	1.021
Ag	4.692	0.517	
5d	Hf	5.890	3.758
	Ta	5.930	3.139
	W	5.905	2.540
	Re	5.750	1.925
	Os	5.452	1.398
	Ir	5.250	1.431
	Pt	4.854	1.049
Au	4.707	0.484	

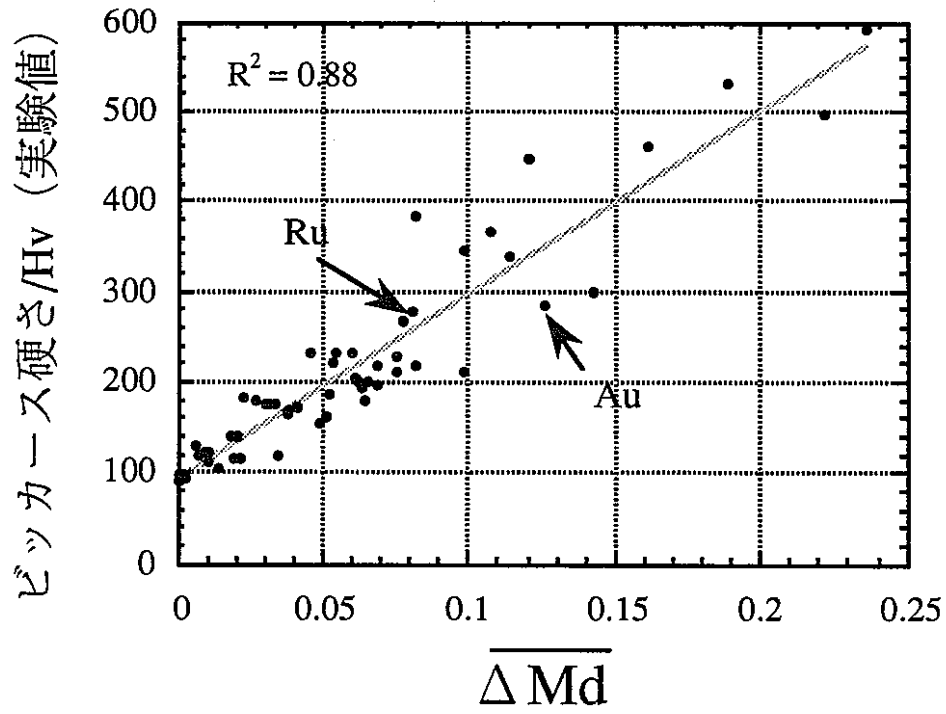


Fig.1-3 Nb基合金の硬さと $\overline{\Delta Md}$ の関係

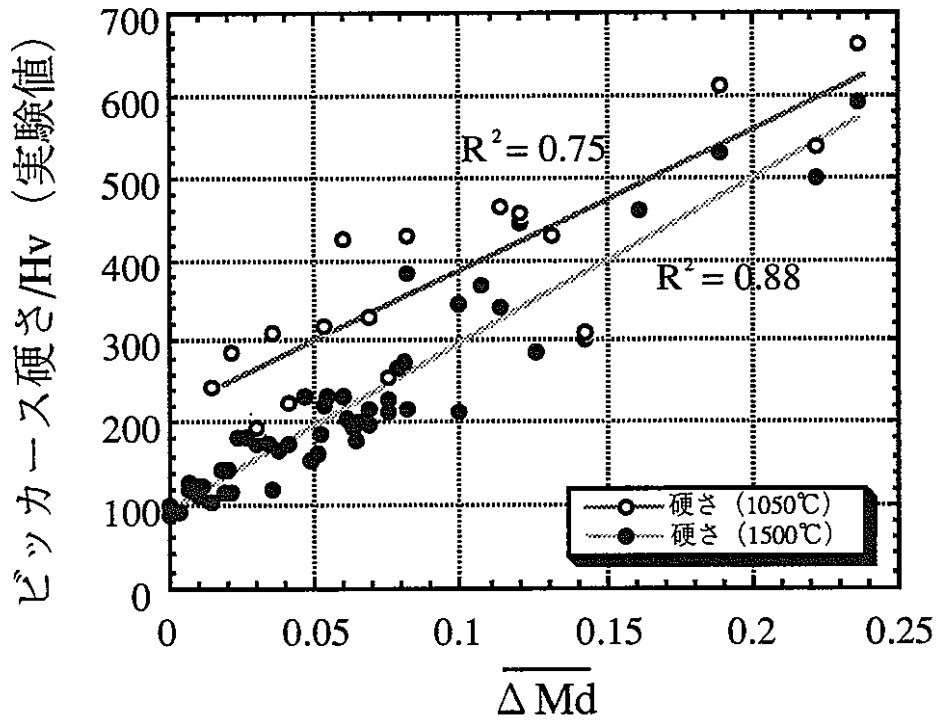
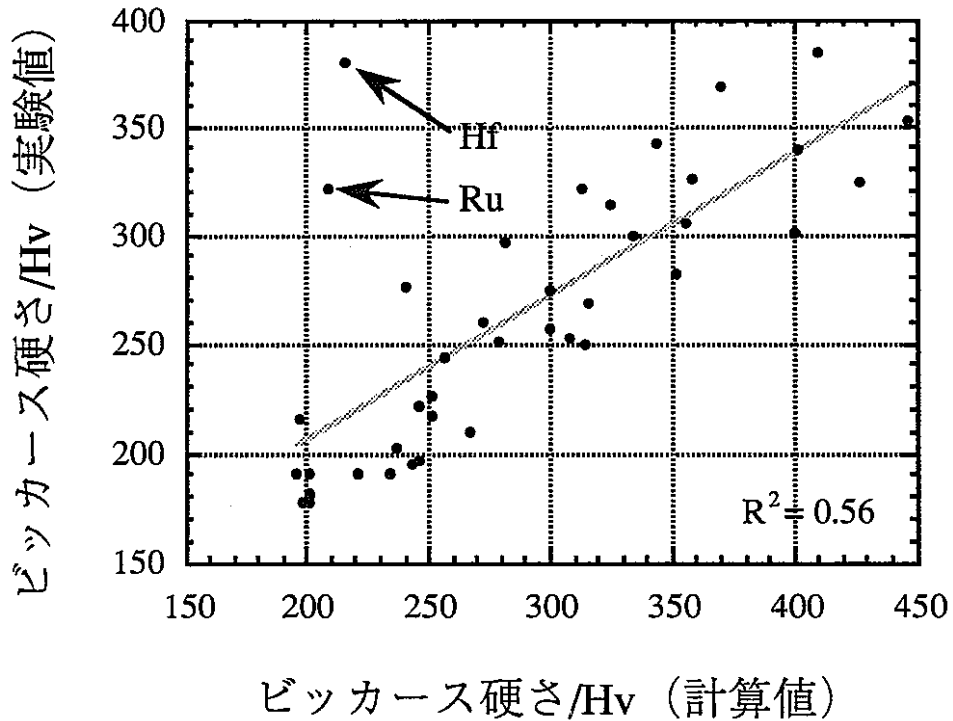


Fig.1-4 均質化処理温度の異なる Nb基合金の硬さと $\overline{\Delta Md}$ の関係

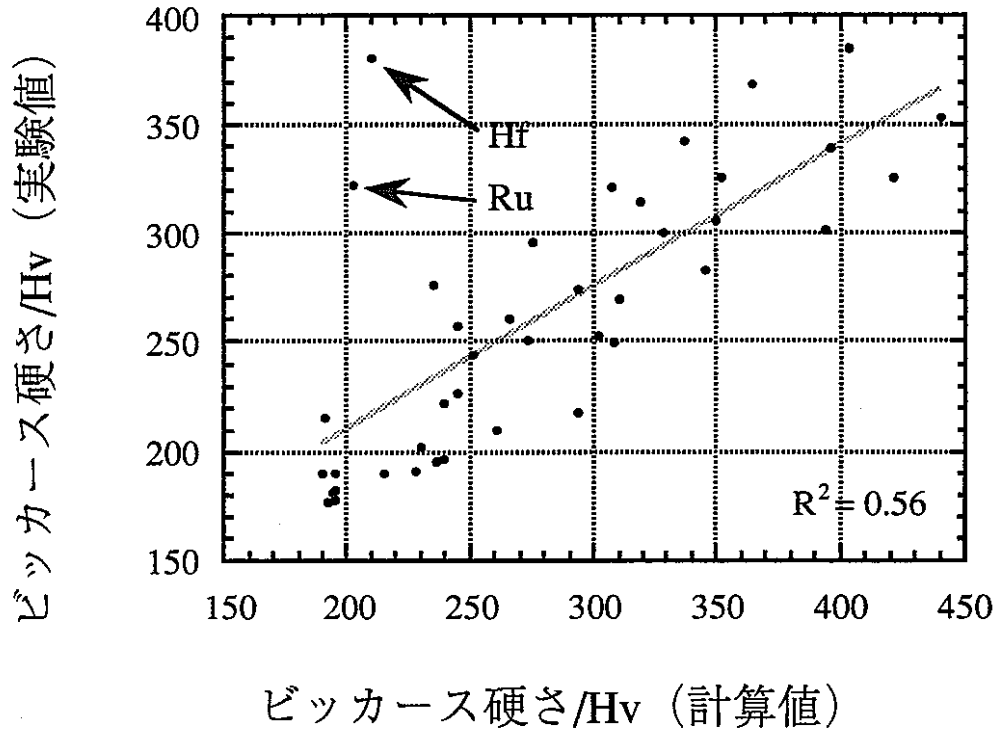


計算式

$$Hv = -13.5 \sum (\Delta R_M \cdot C_M) + 54.9 \sum (\Delta E_M \cdot C_M) + 195.7$$

ΔE_M : Moと添加元素Mとのヤング率差(TPa)
 ΔR_M : Moと添加元素Mとの原子半径差(A)
 C_M : 合金元素の添加量(at.%)

Fig.1-5 Mo基合金の硬さの実験値と計算値 (1050°C) の関係



計算式

$$H_v = -13.5 \sum (\Delta R_M \cdot C_M) + 54.9 \sum (\Delta E_M \cdot C_M) + 190$$

ΔE_M : Moと添加元素Mとのヤング率差(TPa)
 ΔR_M : Moと添加元素Mとの原子半径差(A)
 C_M : 合金元素の添加量(at.%)

Fig.1-6 Mo基合金の硬さの実験値と計算値 (1500°C) の関係

Table1-7 Mo基合金のMdおよびBo値

		Bo	Md
3d	Ti	5.238	2.799
	V	5.212	1.893
	Cr	5.068	1.187
	Mn	4.849	0.781
	Fe	4.716	0.691
	Co	4.614	0.667
	Ni	4.459	0.265
	Cu	4.248	- 0.307
4d	Y	5.549	4.233
	Zr	5.511	3.457
	Nb	5.578	2.651
	Mo	5.453	1.890
	Tc	5.236	1.237
	Ru		
	Rh		
	Pd		
5d	Ag		
	Hf	5.630	3.523
	Ta	5.642	2.819
	W	5.554	2.113
	Re	5.337	1.462
	Os		
	Ir		
	Pt		
Au			

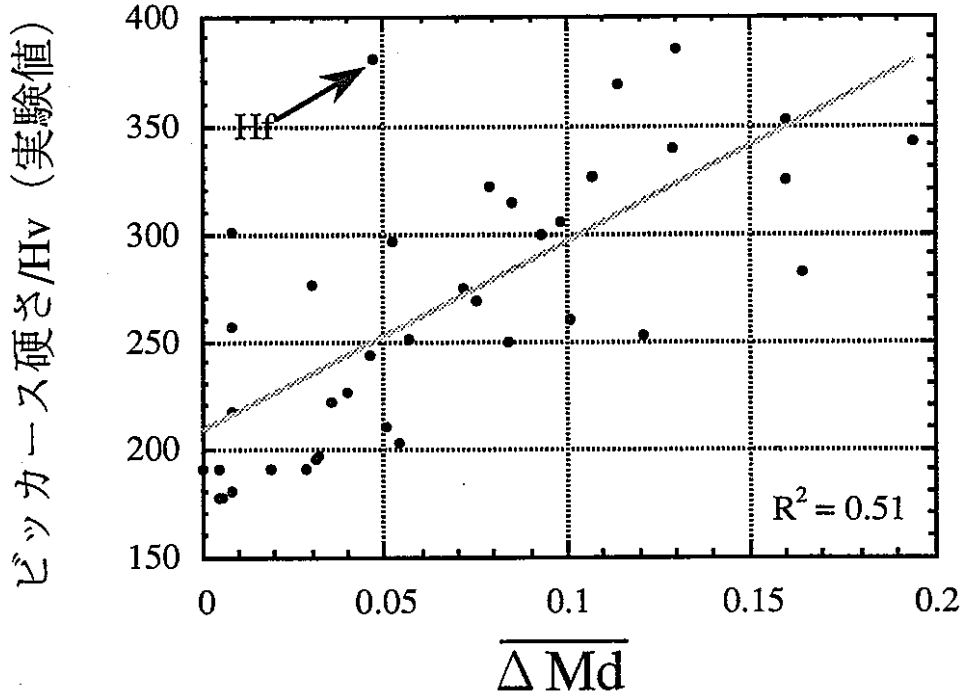


Fig.1-7 Mo基合金の硬さと ΔMd の関係

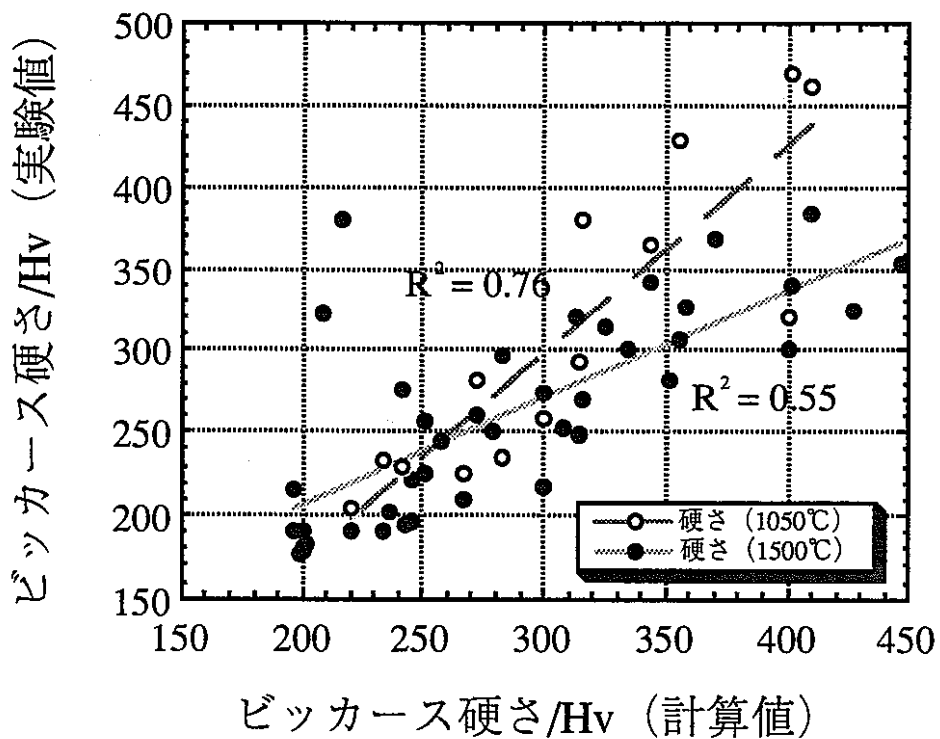


Fig.1-8 均質化処理温度の異なる Mo基合金の硬さの実験値と計算値の関係

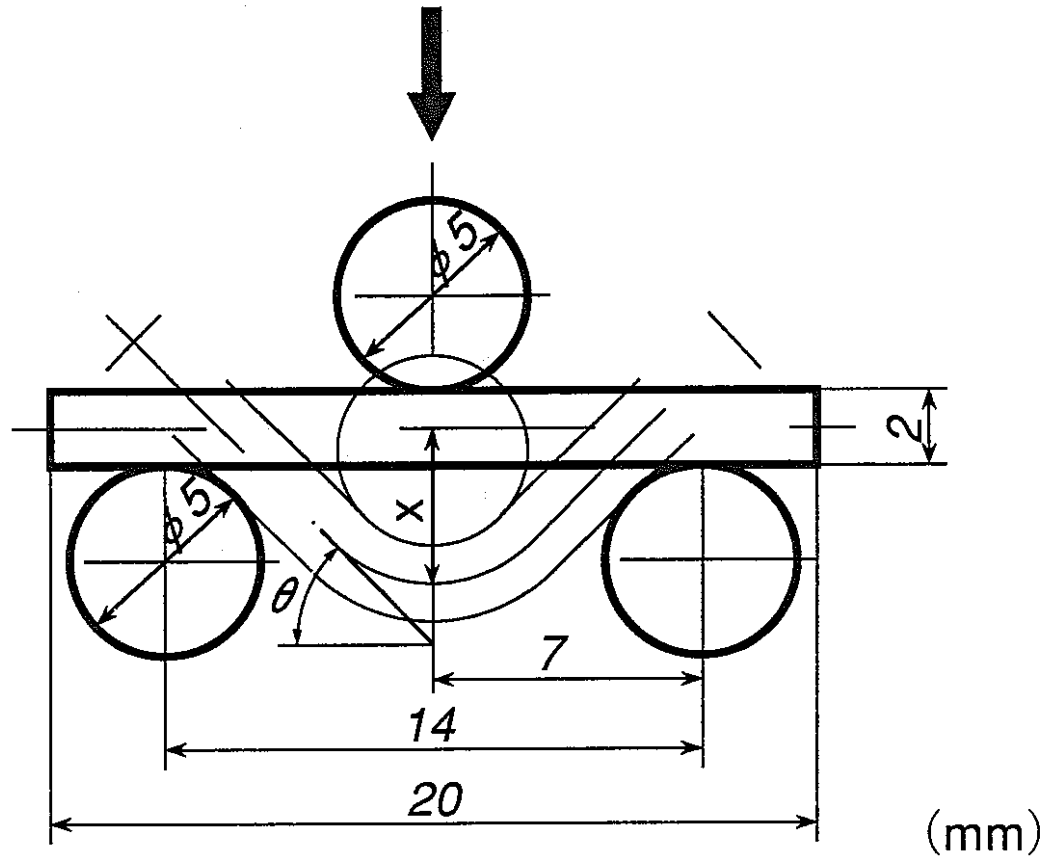


Fig. 2-1 治具の形状

Table2-1 暫定的第1次選定合金の
3点曲げ試験結果

Nb基合金

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Pure Nb	159.1	101.2
Nb-1W-1Zr	154.6	126.4
Nb-3W-1Zr	158.9	163.1
Nb-5W-1Zr	158.0	226.1

Mo基合金

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Pure Mo	163.5	216.7
Mo-7.5Re-0.5Zr	5.2	240.9
Mo-15Re-0.5Zr	53.3	363.4

Table2-2 Nb基2元系合金の3点曲げ試験結果

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Nb-5V	159.1	252.5
Nb-5Mo	160.9	288.1
Nb-5Ru	20.4	468.9
Nb-5Rh	16.3	349.5
Nb-2.5Pd	156.5	201.8
Nb-5Pd	54.2	404.0
Nb-5Hf	163.3	253.7
Nb-5Ta	156.6	154.3
Nb-5W	159.6	247.7
Nb-10W	11.7	351.8
Nb-2.5Re	157.3	207.5
Nb-5Re	16.1	382.5
Nb-10Re	3.3	—
Nb-15Re	6.4	—

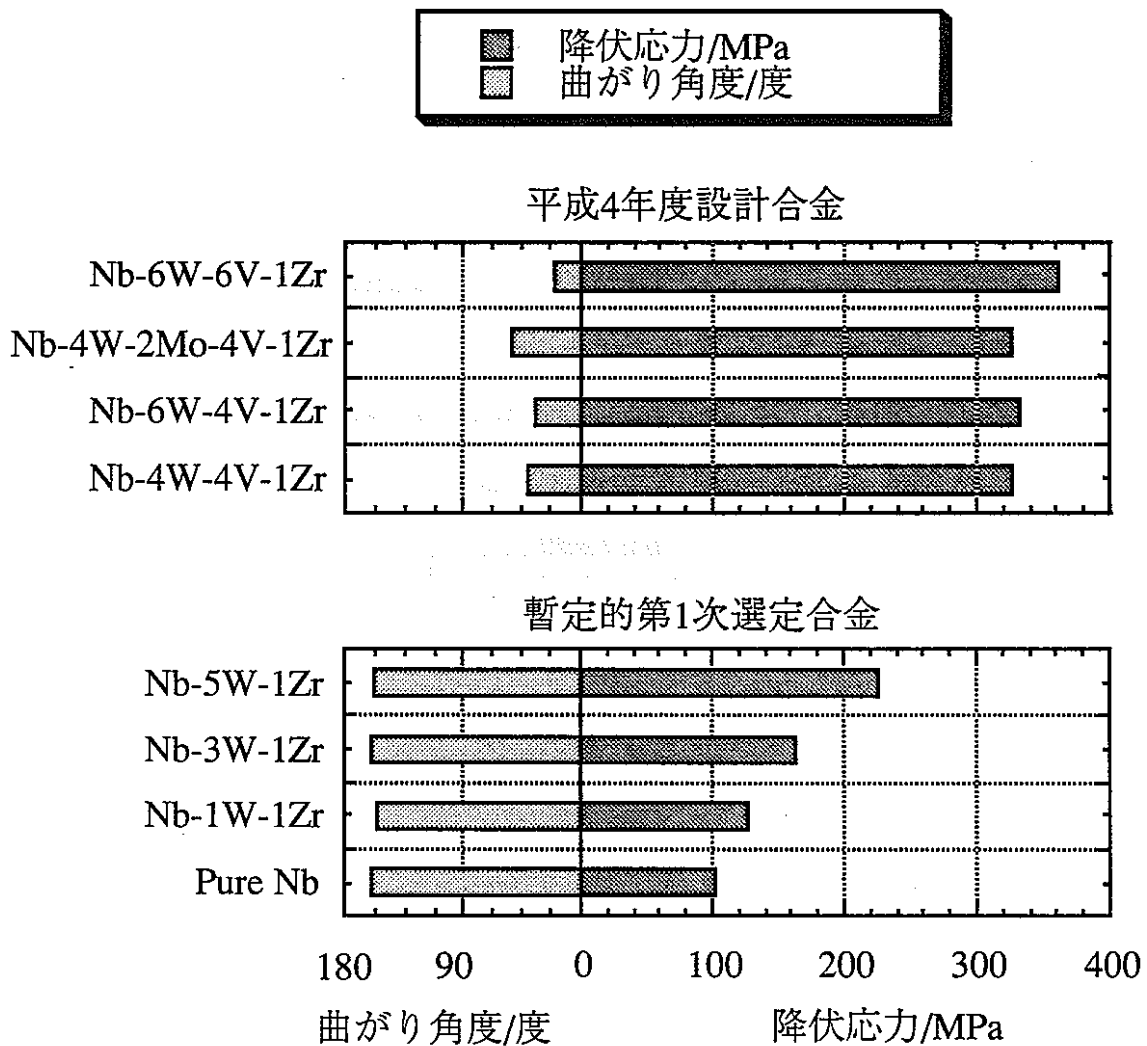


Fig.2-2 Nb基合金3点曲げ試験結果

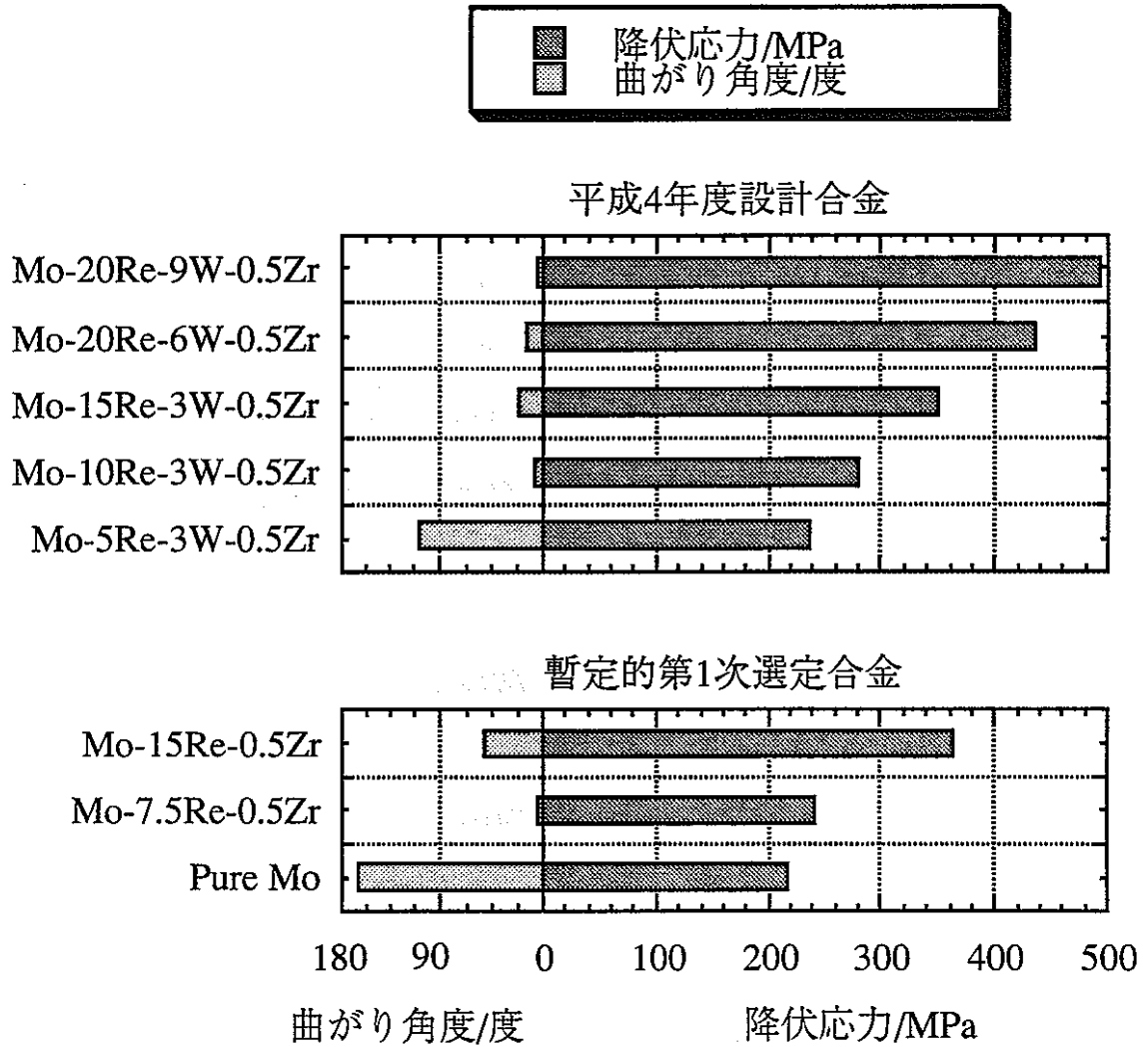
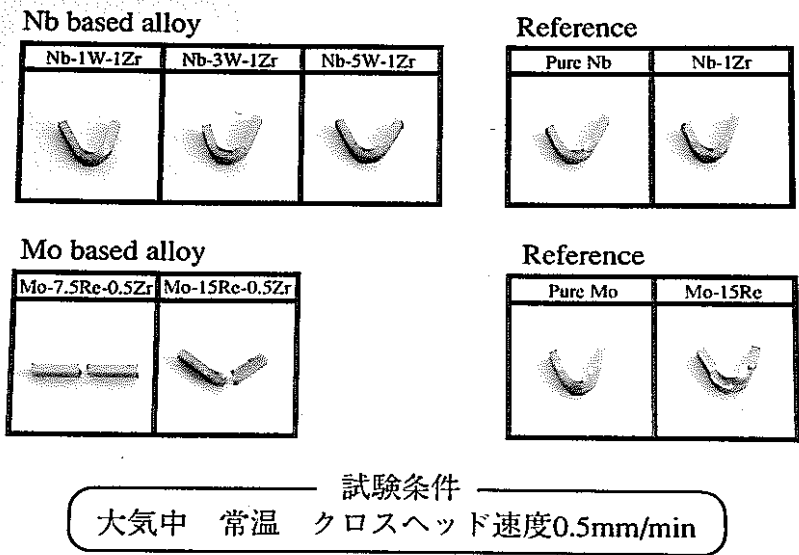


Fig.2-3 Mo基合金3点曲げ試験結果

3点曲げ試験結果



Nb基2元系合金3点曲げ試験結果

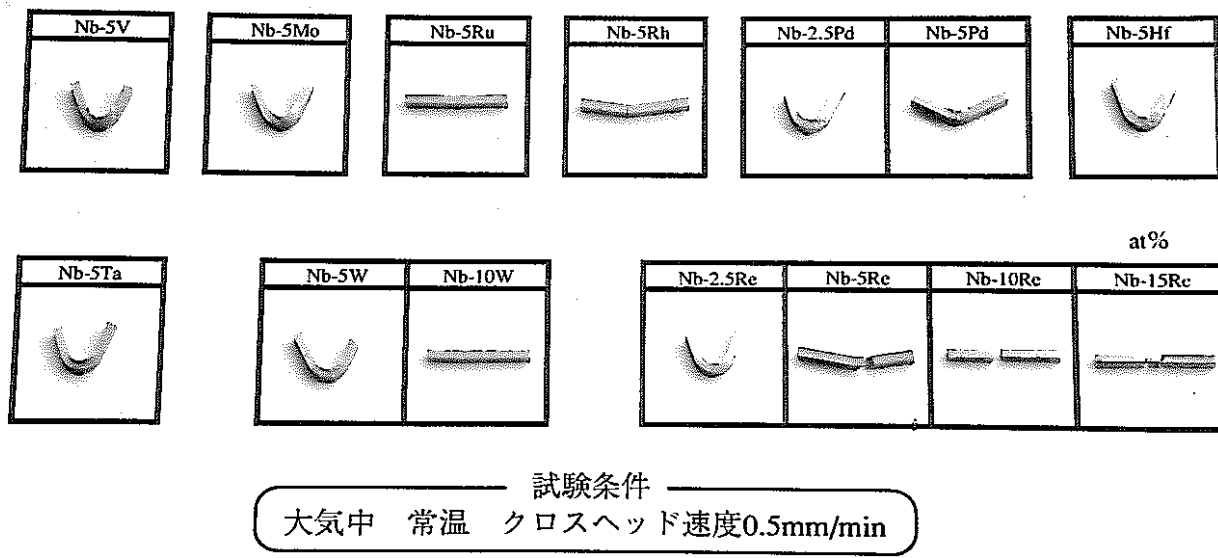


Fig.2-4 3点曲げ試験後の変形および破断状態

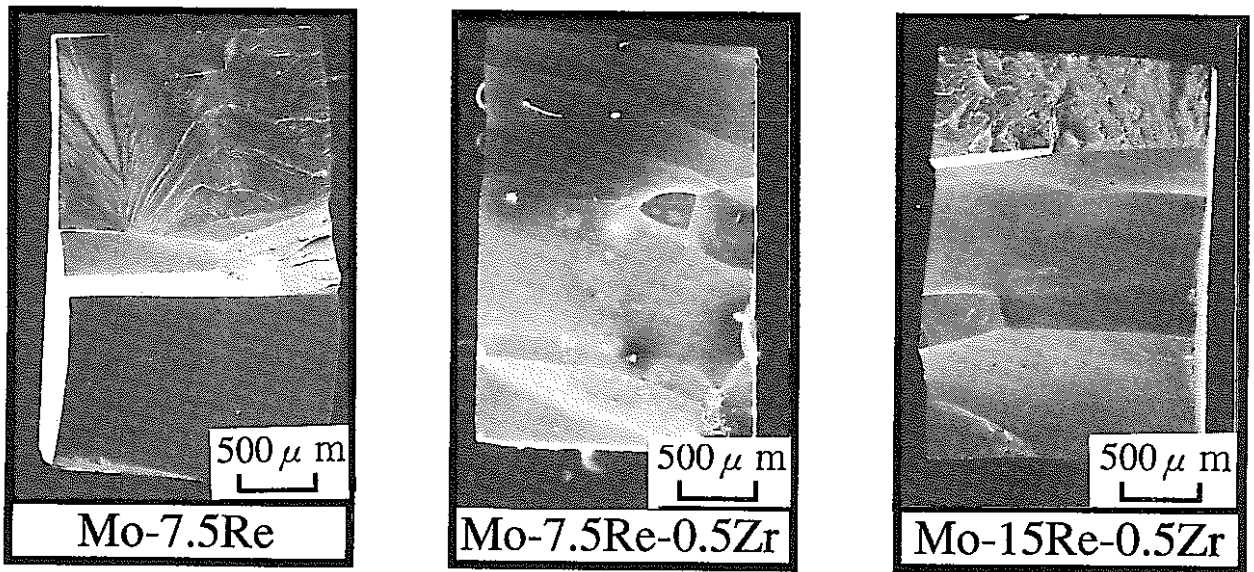


Fig.2-5 破断面写真

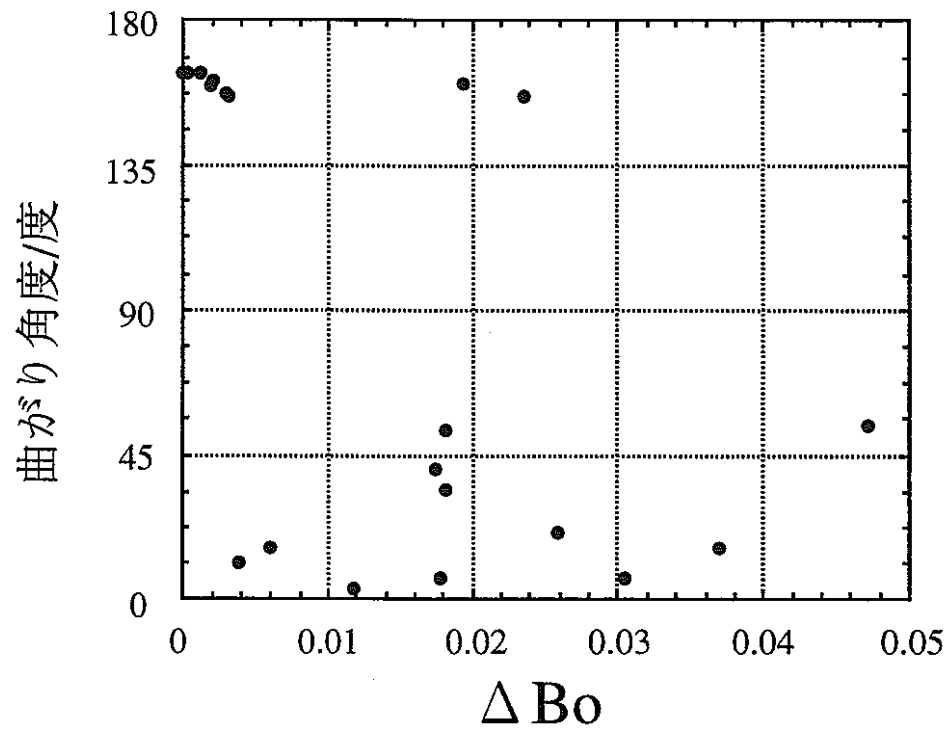


Fig.2-6 Nb基合金の曲がり角度と ΔB_o の関係

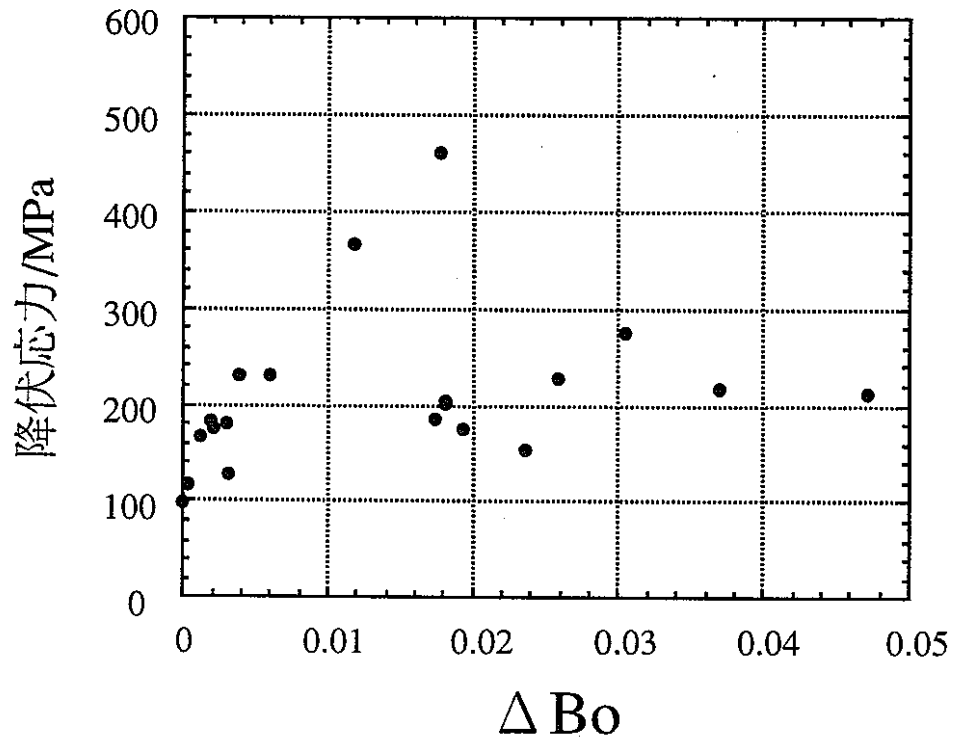


Fig.2-7 Nb基合金の降伏応力と ΔB_o の関係

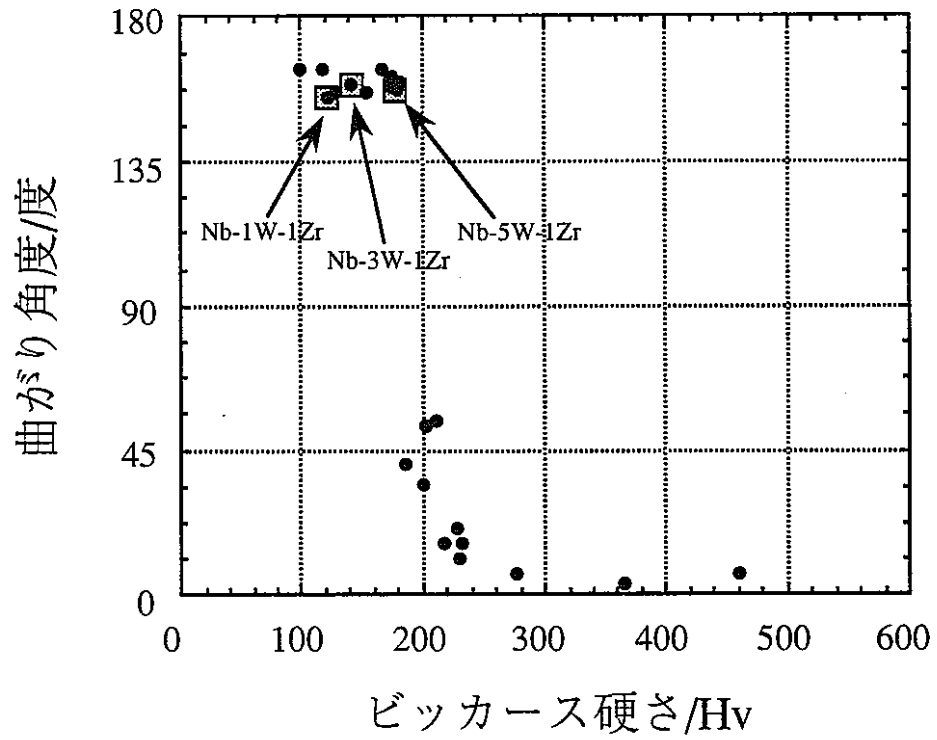


Fig.2-8 Nb基合金の曲がり角度とビッカース硬さの関係

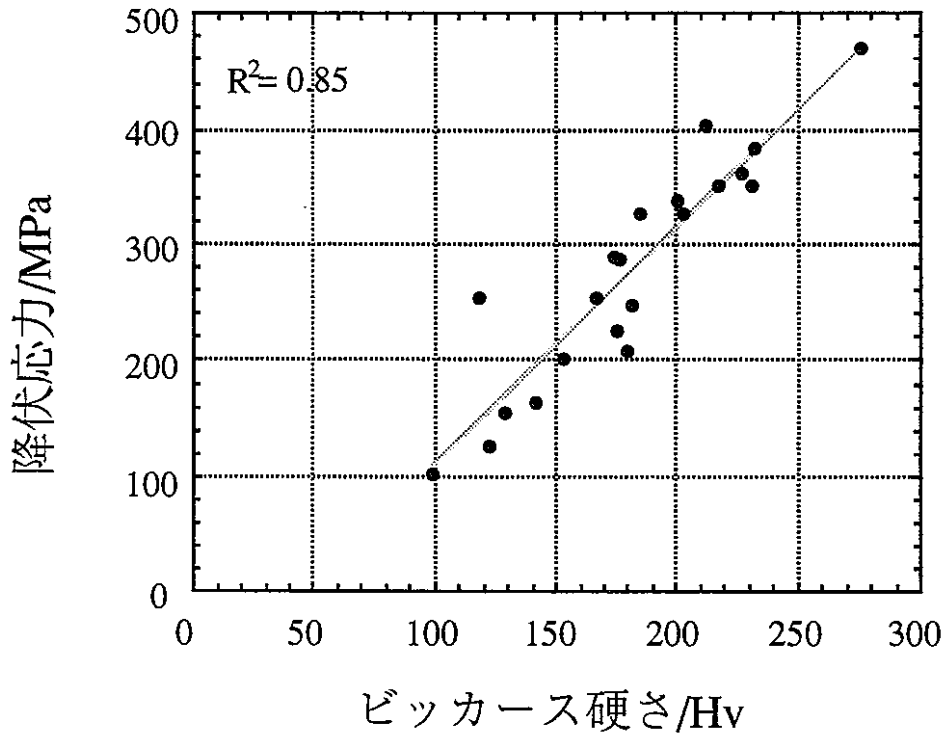


Fig.2-9 Nb基合金の降伏応力とビッカース硬さの関係

Table3-1 液体Li中腐食試験試料(at%)

Nb基合金用カプセル

Nb-1Zr (比較材)
Nb-1W-1Zr
Nb-3W-1Zr
Nb-5W-1Zr

Mo基合金用カプセル

Nb-1Zr (比較材)
Mo-7.5Re-0.5Zr
Mo-15Re-0.5Zr
Mo-15Re

Table3-2 試験条件

Liの純度	99.9%	不純物 (%)	
		Na:0.008	Ca:0.002
重量	16g	Fe:0.002	Mg:0.001
		K:0.001	N ₂ :0.009

Nb基合金用カプセル

試験片組み込み時のグローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度	1ppm 以下	
	(初期)	(Li熔融後)
窒素濃度	75ppm	81ppm
水分	4ppm	16ppm

試験片取り出し時のグローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度	1ppm 以下	
	(初期)	(Li熔融後)
窒素濃度	37ppm	49ppm
水分	2ppm	5ppm

Mo基合金用カプセル

試験片組み込み時のグローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度	1ppm 以下	
	(初期)	(Li熔融後)
窒素濃度	28ppm	31ppm
水分	3ppm	18ppm

試験片取り出し時のグローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度	1ppm 以下	
	(初期)	(Li熔融後)
窒素濃度	33ppm	31ppm
水分	3ppm	11ppm

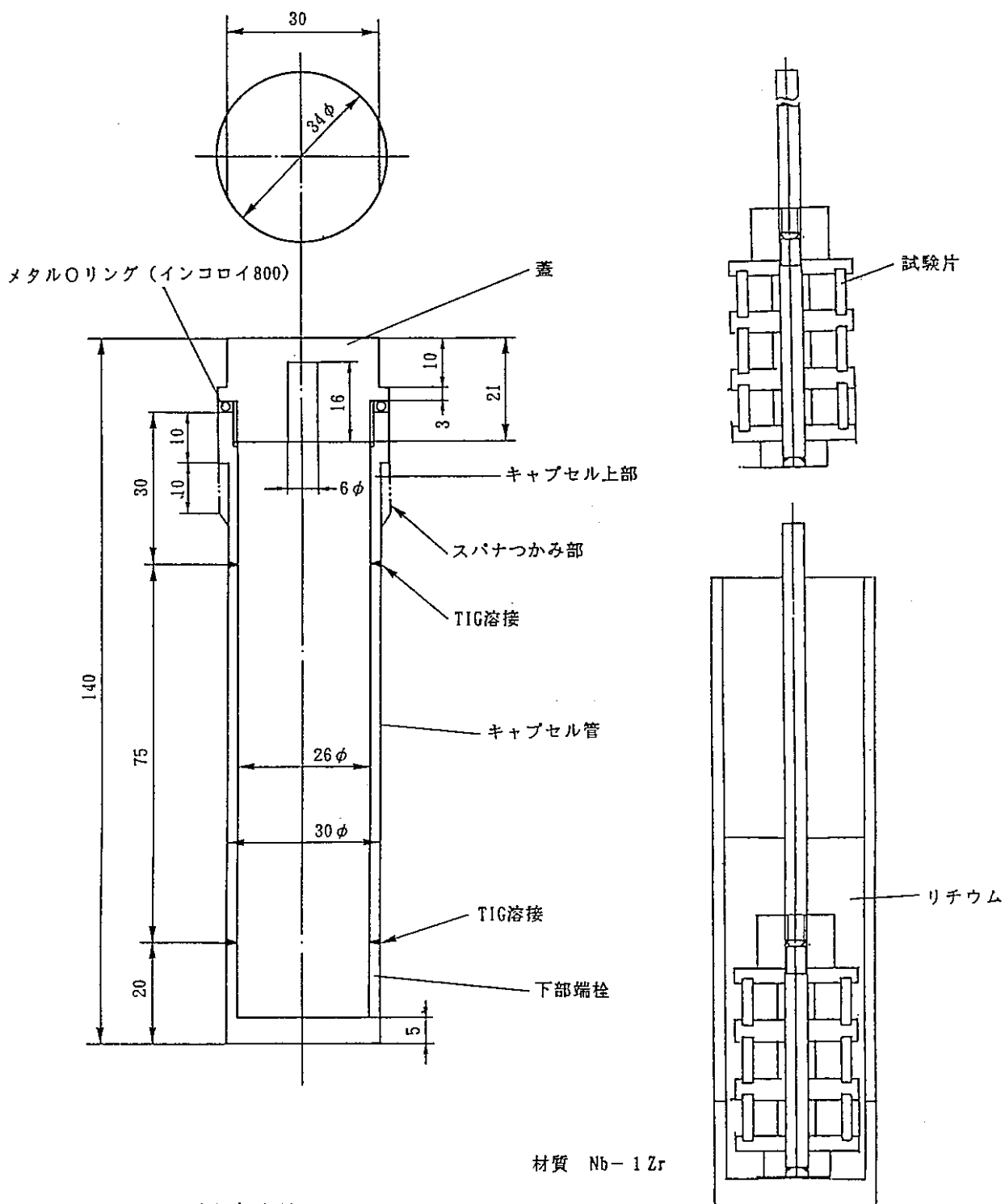


図 1 蓋付キャプセル組立図

Fig.3-1 液体Li腐食試験用カプセルおよびホルダー

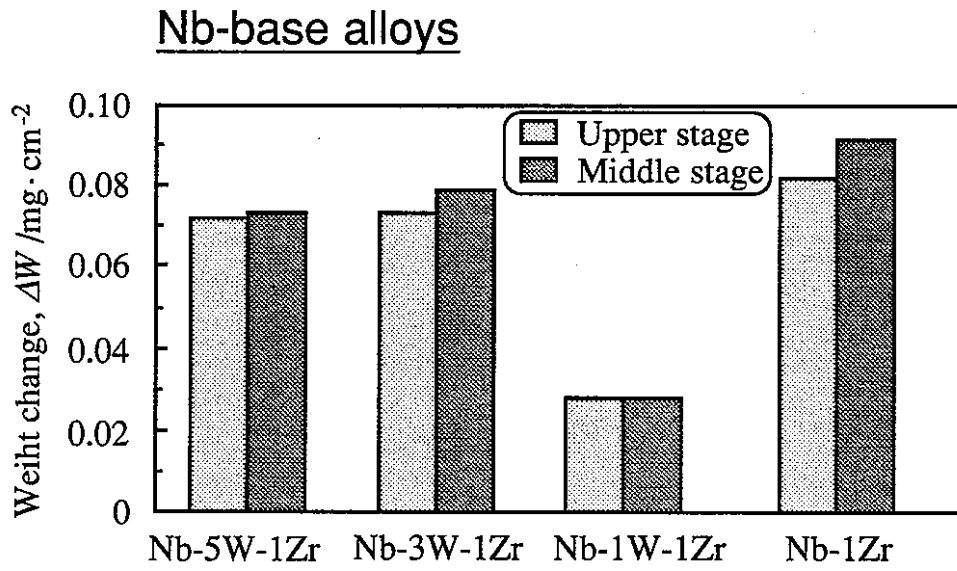


Fig.3-2 Nb基合金の液体Li腐食試験結果

Table3-3 液体Li中腐食試験結果

Nb基合金用カプセル

試料 (at%)	重量変化量 上段 (mg/cm ²)	重量変化量 中段 (mg/cm ²)
Nb-1Zr	+0.082	+0.091
Nb-1W-1Zr	+0.028	+0.028
Nb-3W-1Zr	+0.073	+0.079
Nb-5W-1Zr	+0.072	+0.073

Mo基合金用カプセル

試料 (at%)	重量変化量 上段 (mg/cm ²)	重量変化量 中段 (mg/cm ²)
Nb-1Zr	-0.008	-0.008
Mo-7.5Re-0.5Zr	+0.001	0.000
Mo-15Re-0.5Zr	-0.007	-0.008
Mo-15Re	-0.007	-0.003

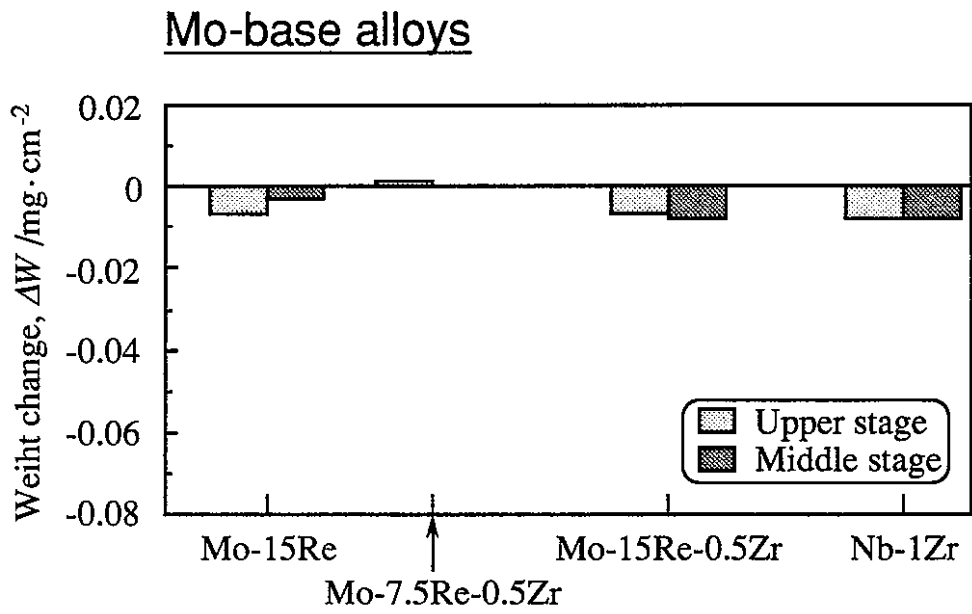
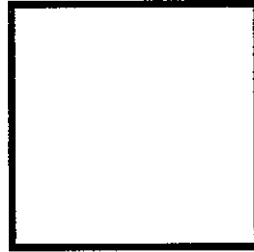


Fig.3-3 Mo基合金の液体Li腐食試験結果

Type 1

Nb capsule
Nb-1W-1Zr

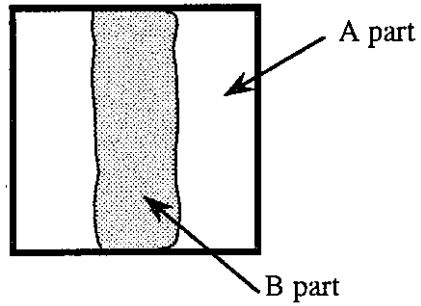
Mo capsule
Nb-1Zr
Mo-7.5Re-0.5Zr



Type 2

Nb capsule
Nb-5W-1Zr

Mo capsule
Mo-15Re
Mo-15Re-0.5Zr



Type 3

Nb capsule
Nb-1Zr
Nb-3W-1Zr

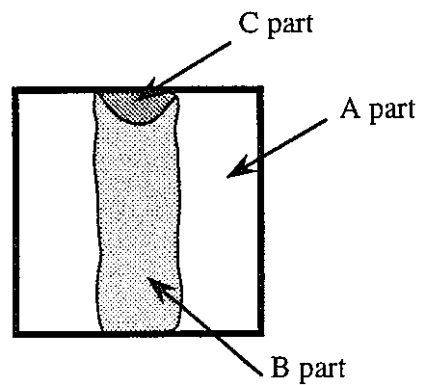
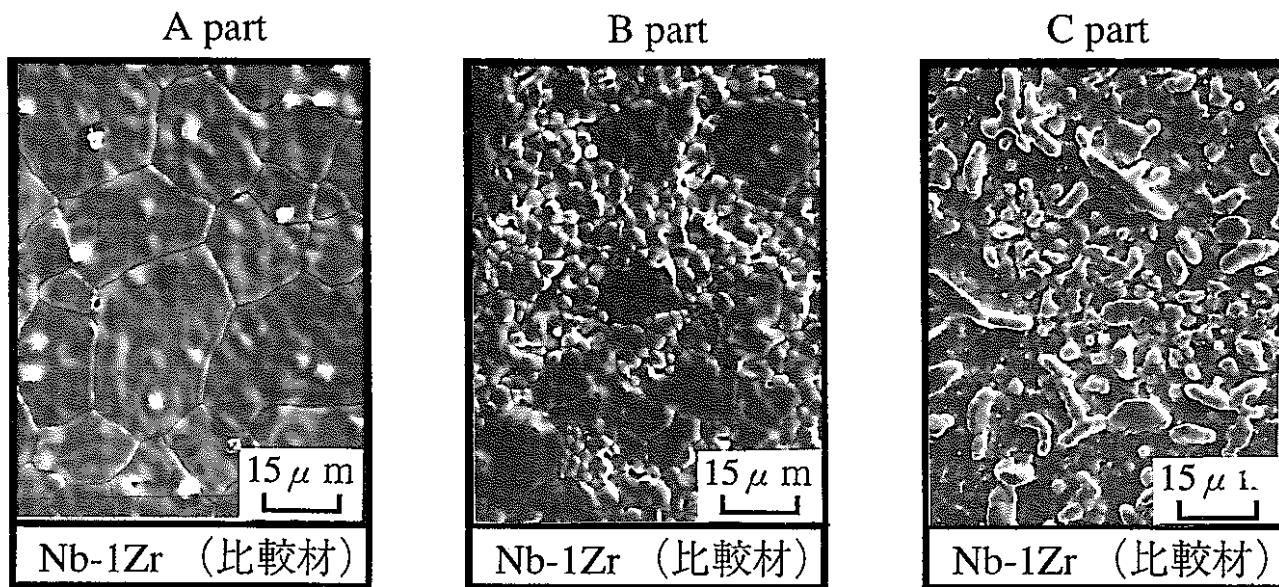
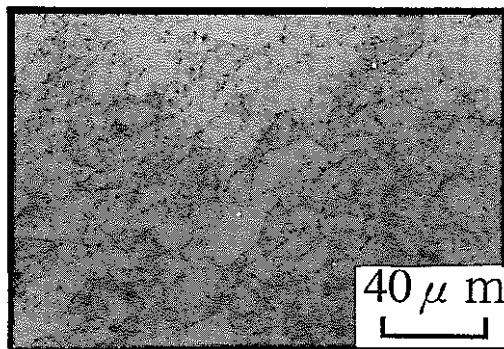


Fig.3-4 腐食形態の種類

Nb基合金専用カプセル



浸漬試験後の腐食表面 (SEM)



腐食試験前のNb-1Zr合金の組織観察 (光顕)

Fig.3-5 腐食表面のSEM観察結果
(Nb-1Zr合金)

Nb基合金専用カプセル

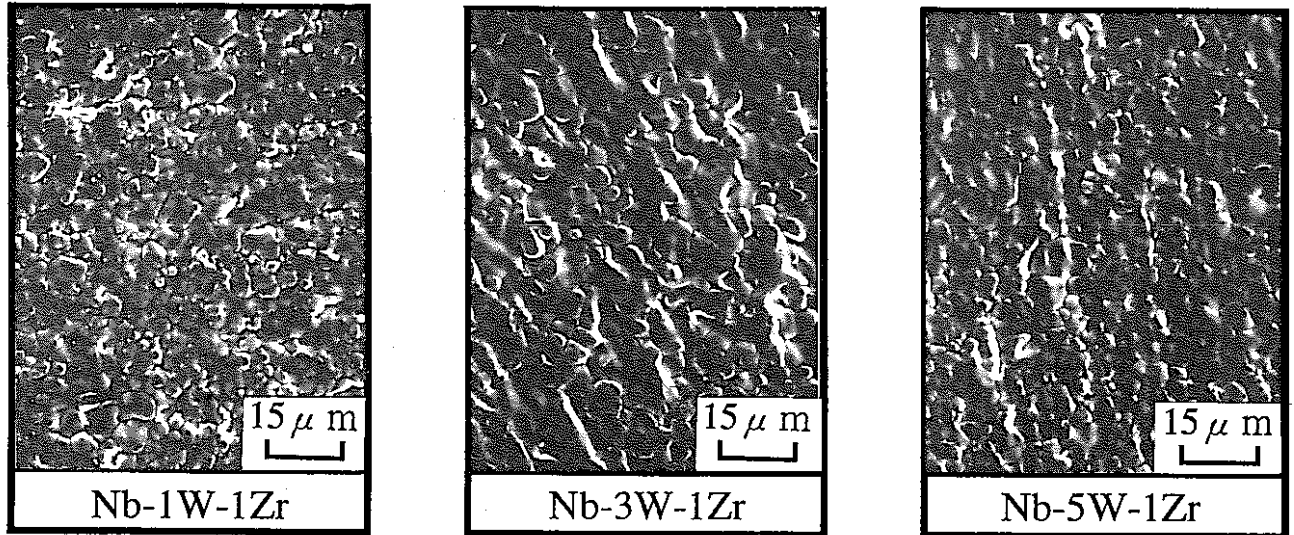


Fig.3-6 腐食表面のSEM観察結果
(Nb基暫定的第1次選定合金)

Mo基合金専用カプセル

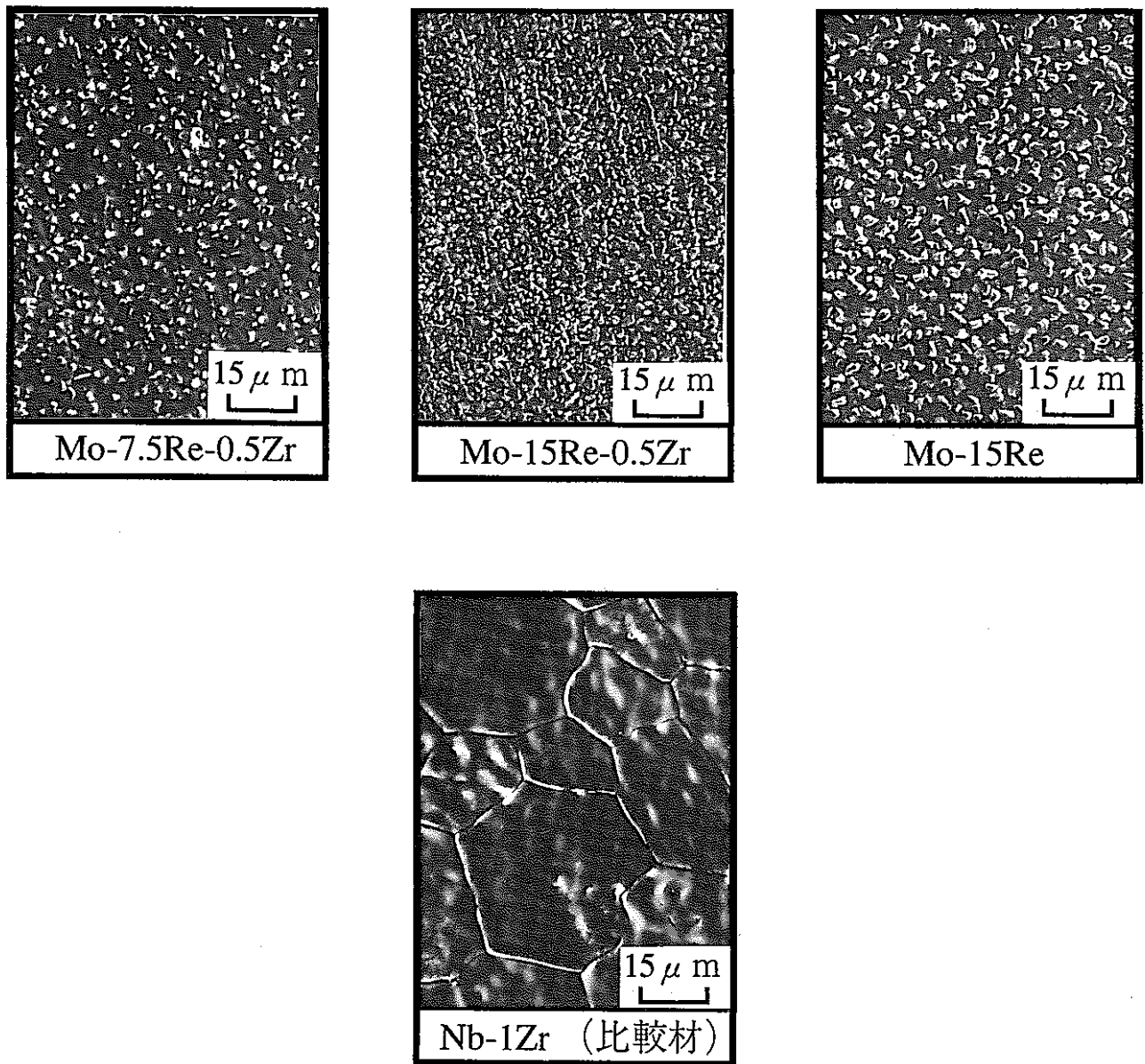


Fig.3-7 腐食表面のSEM観察結果
(Mo基暫定的第1次選定合金)

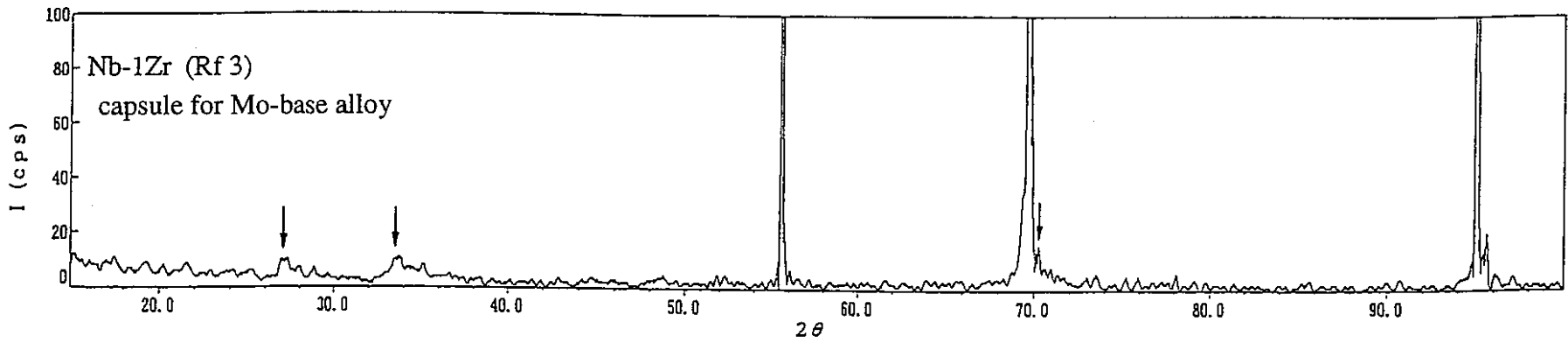
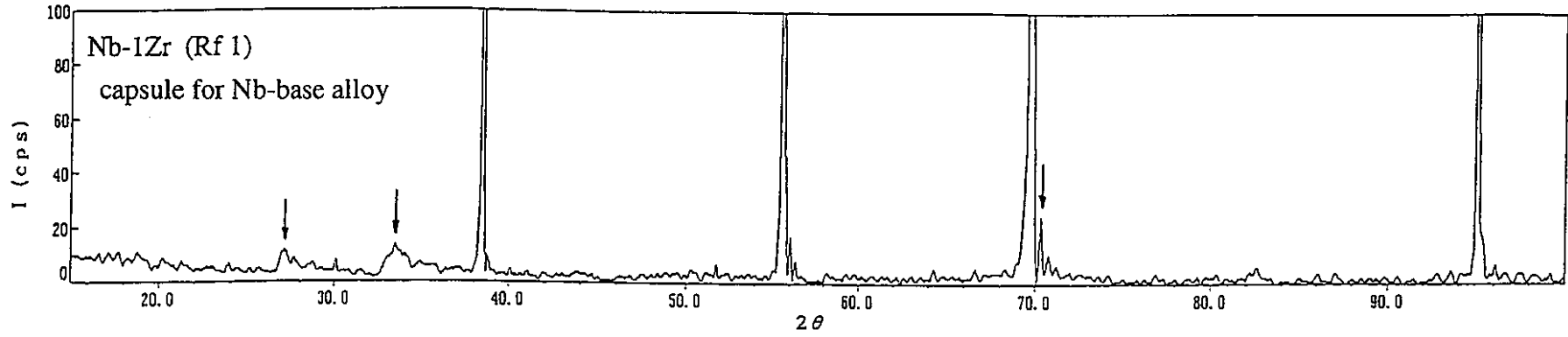


Fig.3-8 Nb-1Zr合金（比較材）のX線回折チャート

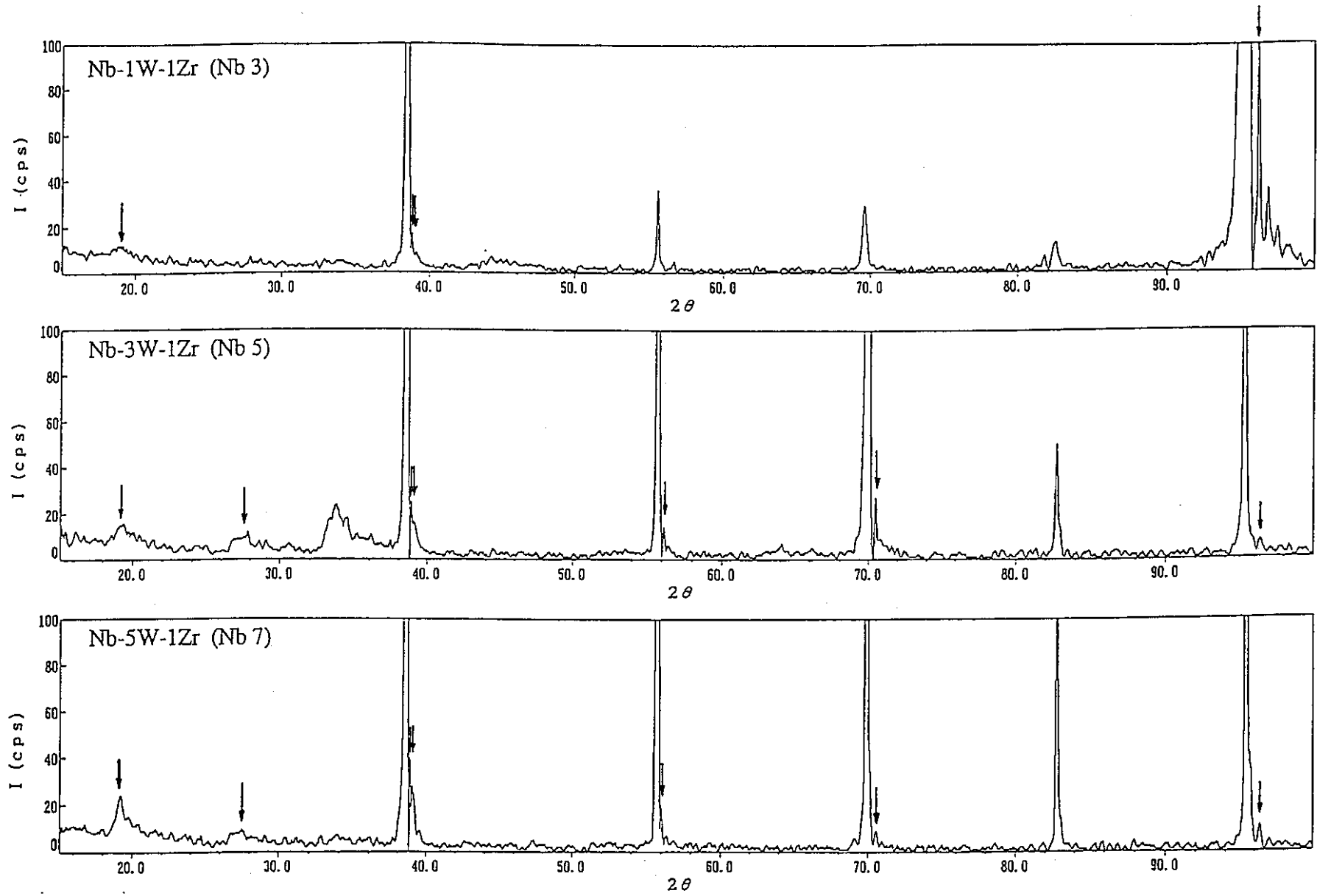


Fig.3-9 Nb基合金のX線回折チャート

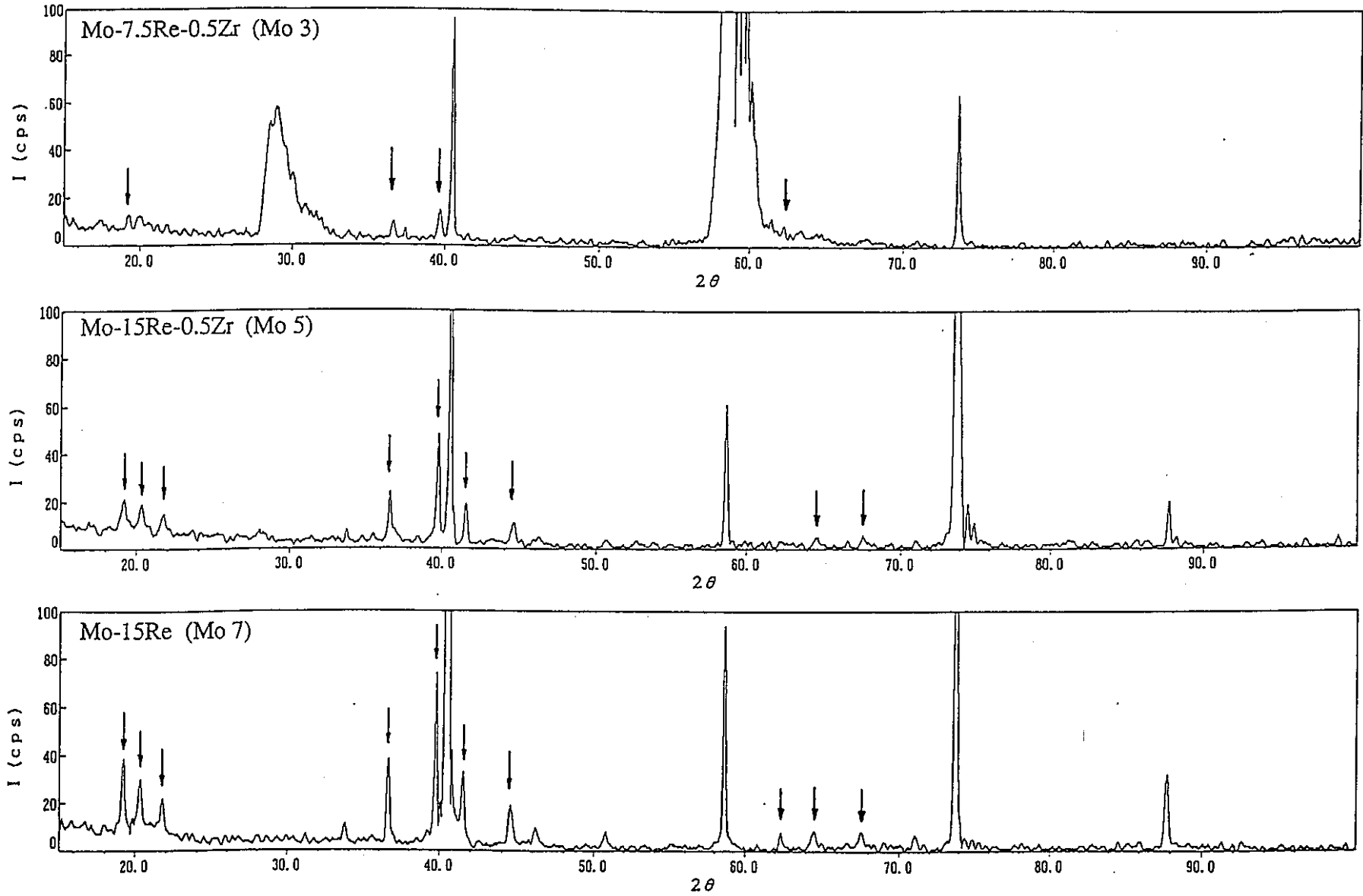


Fig.3-10 Mo基合金のX線回折チャート

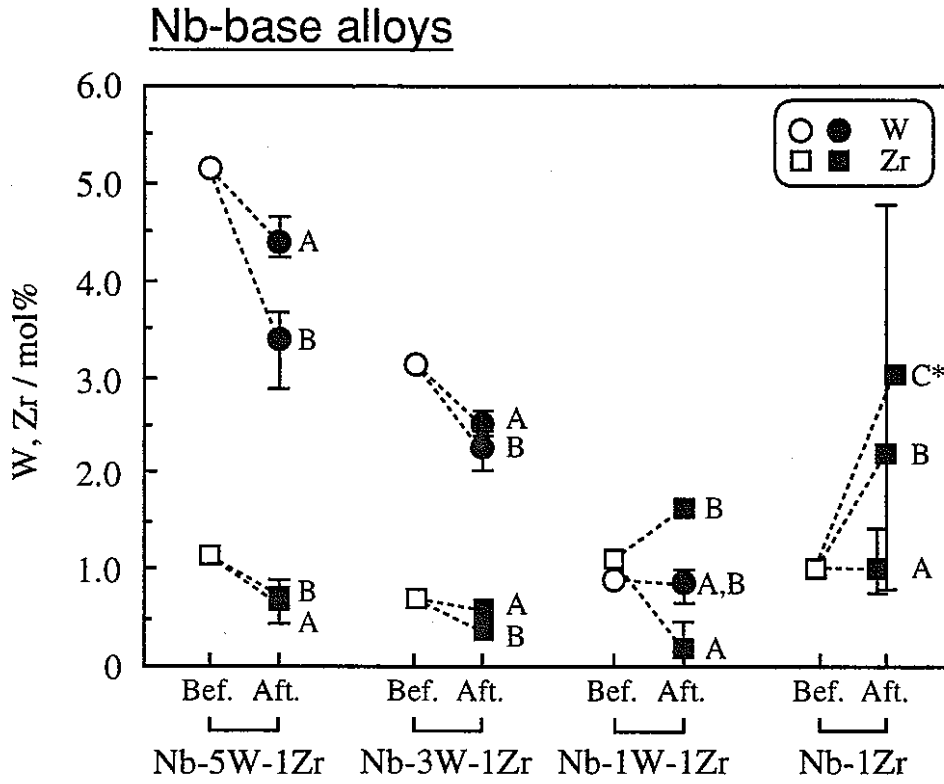


Fig.3-11 Nb基合金のEPMA/EDX分析結果

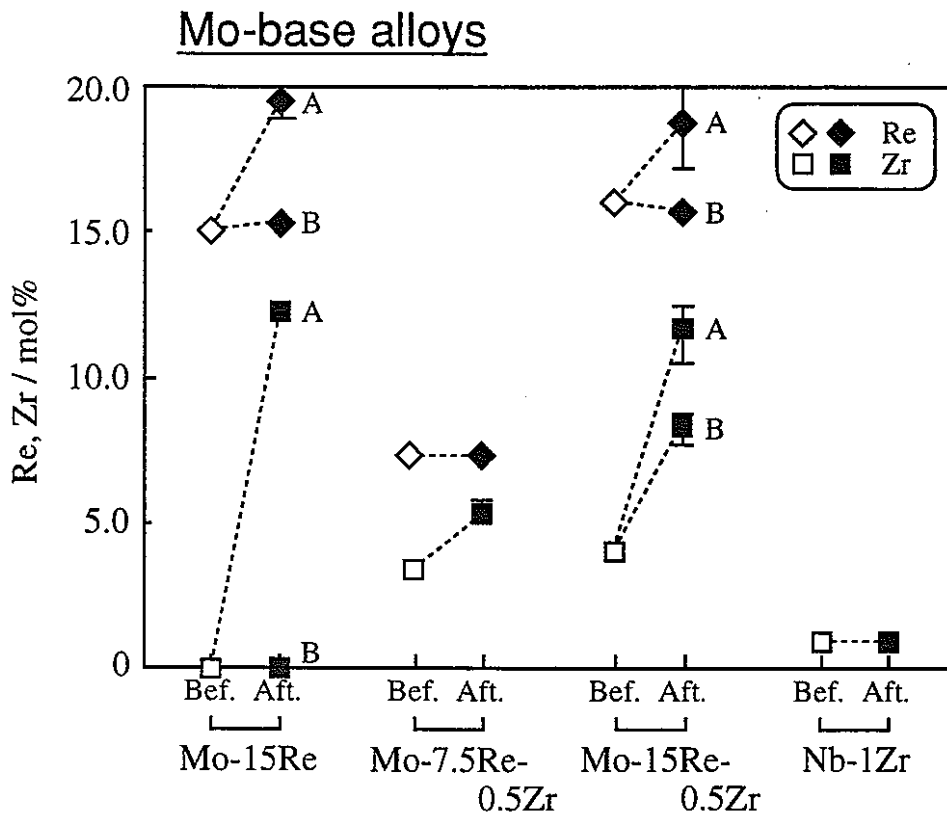


Fig.3-12 Mo基合金のEPMA/EDX分析結果

Mo-base alloys

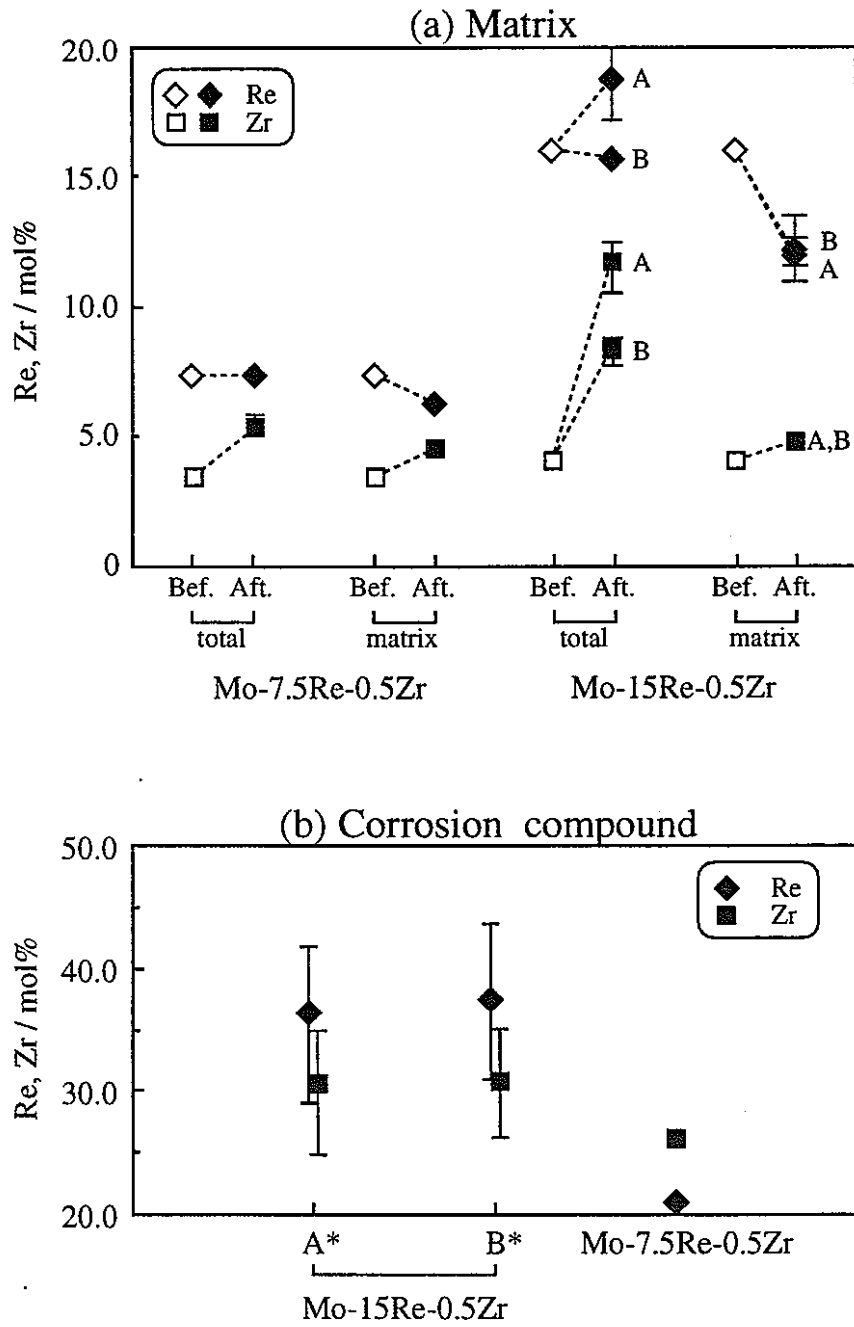


Fig.3-13 化合物のEPMA/EDX分析結果 (Mo基合金)

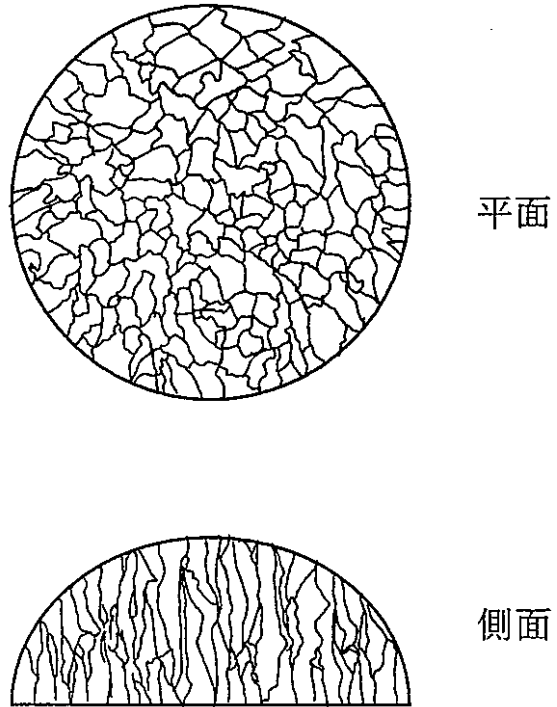


Fig.4-1 ボタンインゴットの結晶粒

Assessed Au-Mo Phase Diagram

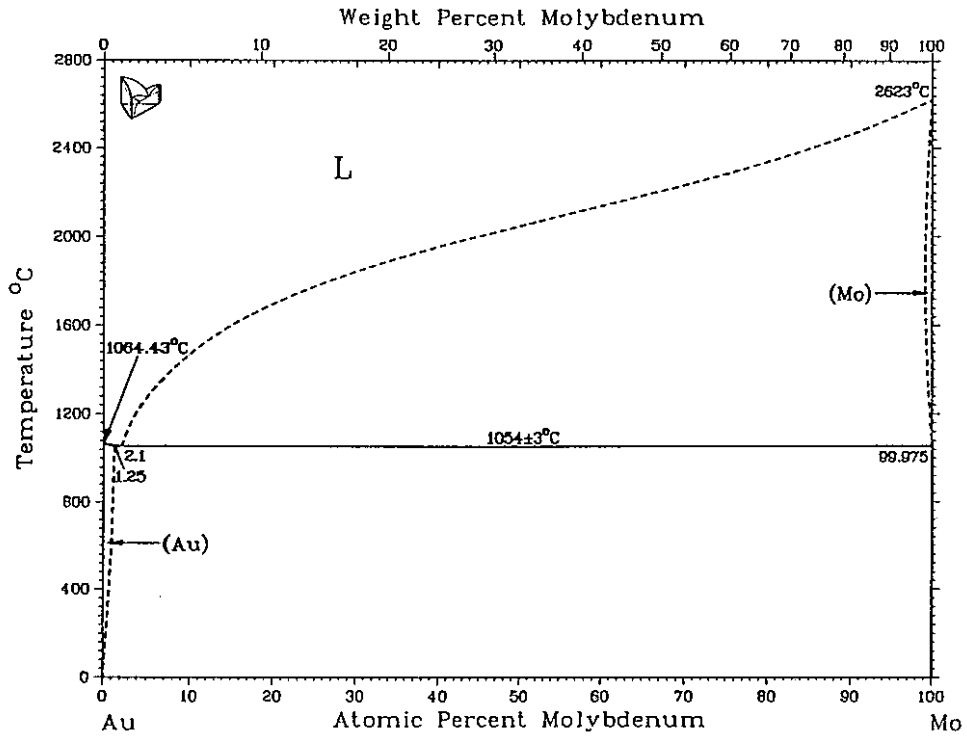


Fig.4-2 Mo-Au状態図

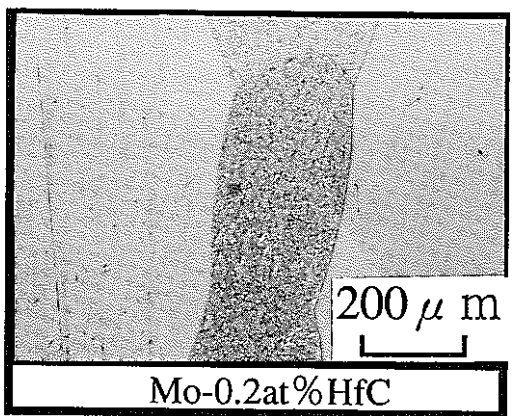
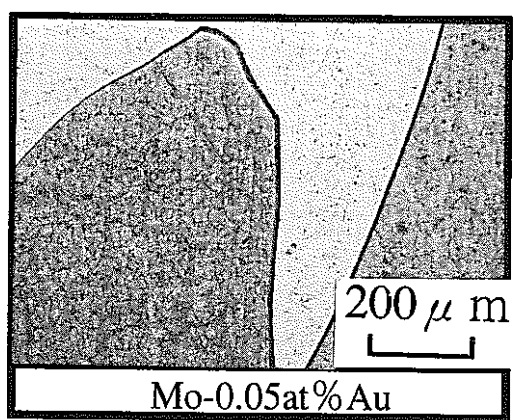
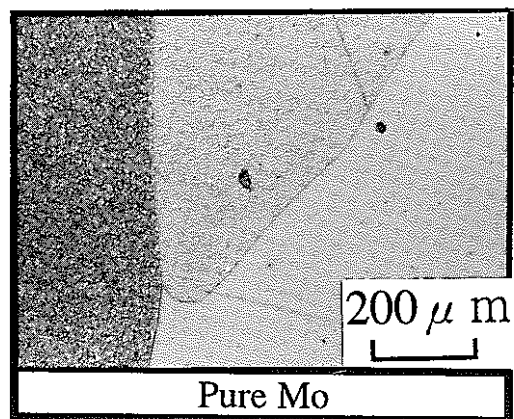


Fig.4-3 ドーピング後の組織写真

Table 5-1 エッチング条件

	エッチング液	エッチング時間
Nb基合金	フッ酸 : 硝酸 : 酢酸 2 : 4 : 10	30 ~ 数分
Mo基合金	フッ酸 : 硝酸 : 硫酸 5 : 4 : 10	数秒~10数秒

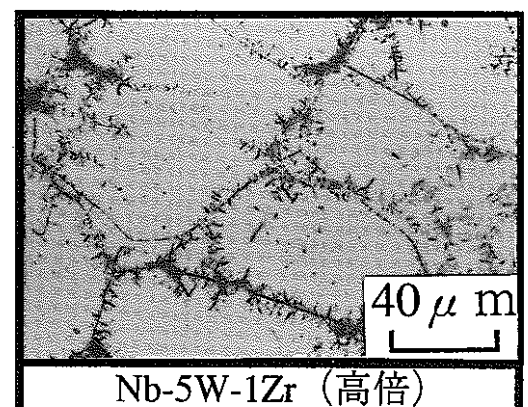
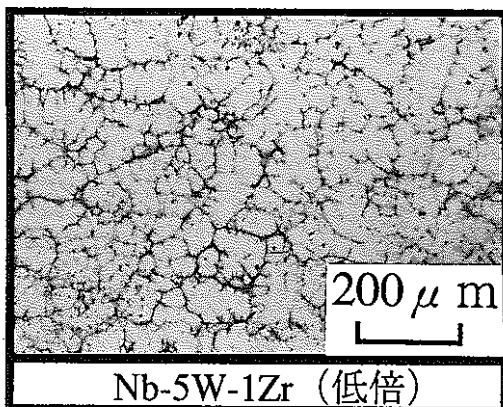
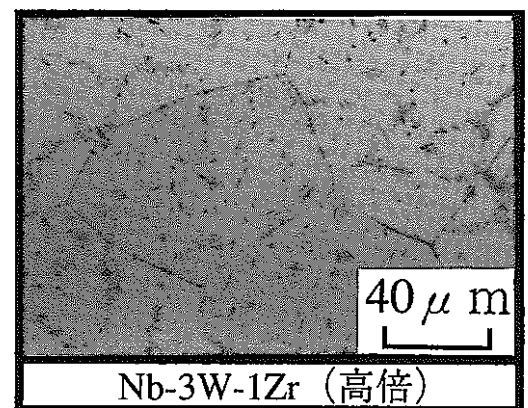
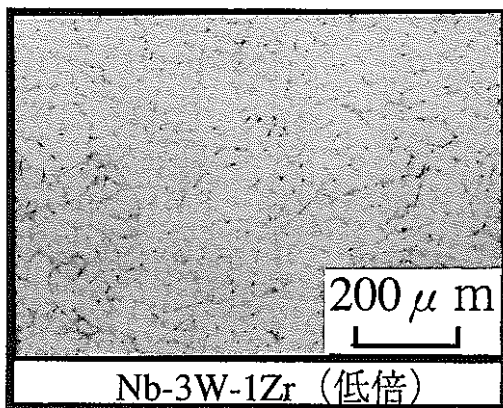
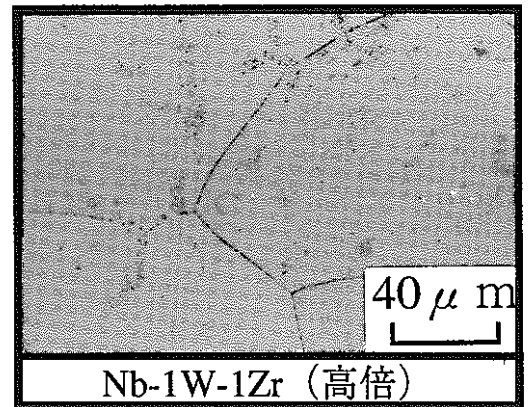
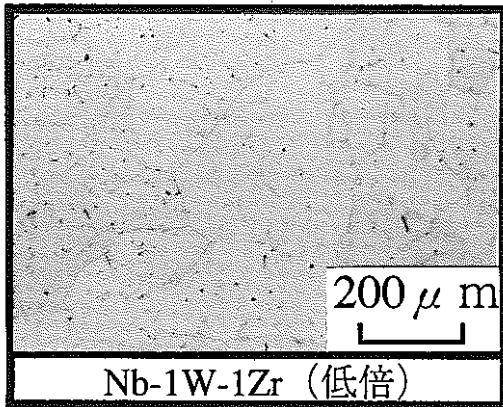


Fig.5-1 Nb基暫定的第一次選定合金の組織写真

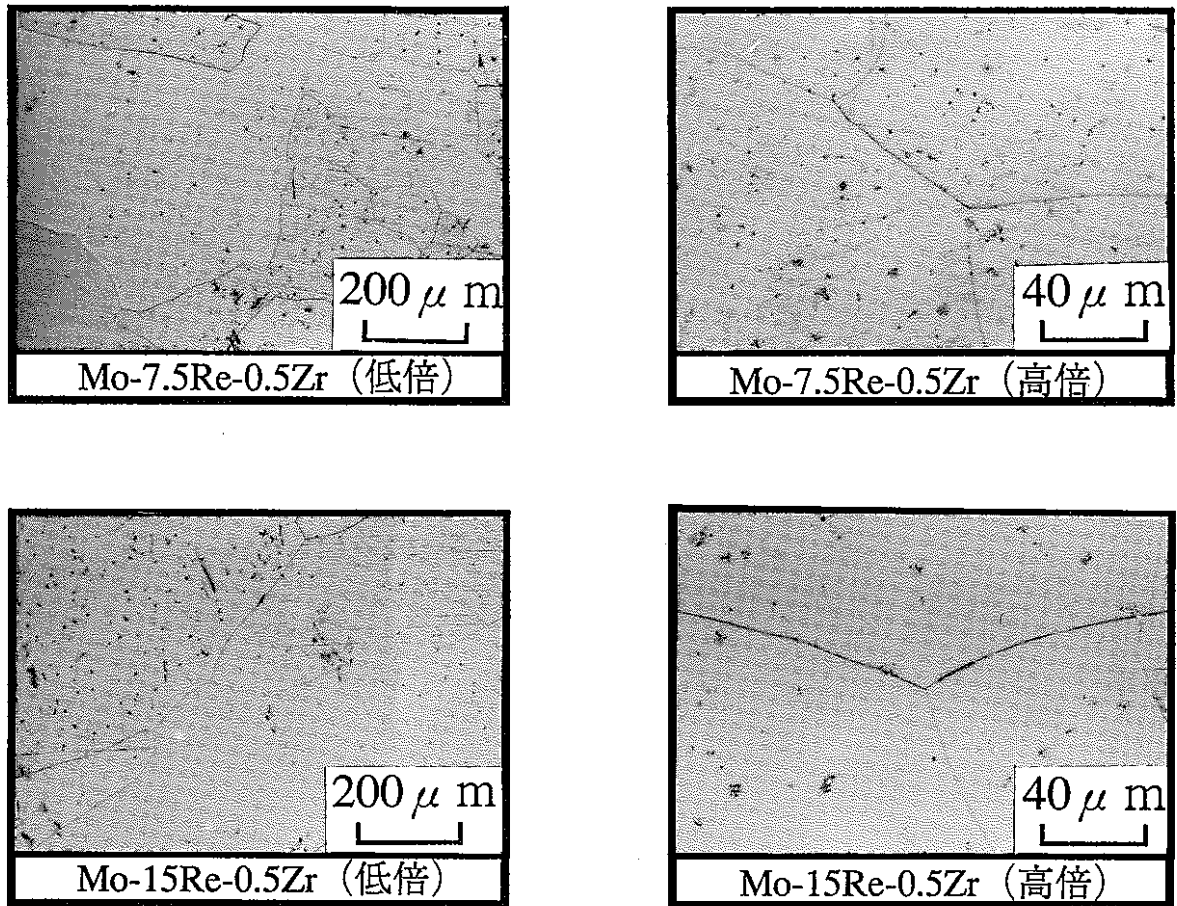


Fig.5-2 Mo基暫定的第一次選定合金の組織写真

付録

原料の純度および不純物元素量
(原料メーカーによる分析値)

原料：Nb

分析試験成績表

納入先 豊橋技術科学大学 殿 1994 年 05 月 25 日
品名 Nb 約 2-5mm 株式会社 高純度化学研究所
純度 99.9 % 鳥 坂川 1-28
Lot No. 95328 D TEL 053-44-1511



分析結果 [単位：wt%]

元素	分析値
Ca	0.001
Fe	0.001
Mo	0.005
Ta	0.03
Zr	0.001

原料の純度および不純物元素量
(原料メーカーによる分析値)

原料 : W



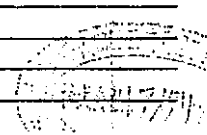
RARE METALLIC CO., LTD.

ISHIKAWA BLDG.
20-1, MISAKI-CHO, 2 CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN 101
Tel: 03-3263-6948 Fax: 03-3263-6859

REPORT OF ANALYSIS

Material: Tungsten, Shot (W) 1mmφ × 1.5mm^l Quantity 100g
 Lot No: 48420-14W Sample No: _____ Purity: 99.9%
 Customer's Name: 豊橋技術科学大学 Invoice No. _____
 Date: 1994.05.17

Element (Impurity)	Determination (_____ % _____ X _____ ppm)
Ag	less than 5 ppm
Al	less than 10 ppm
As	less than 10 ppm
Ba	less than 20 ppm
C	less than 30 ppm
Ca	less than 30 ppm
Cd	less than 5 ppm
Co	less than 30 ppm
Cr	less than 10 ppm
Cu	less than 20 ppm
Fe	less than 50 ppm
H	less than 10 ppm
K	less than 10 ppm
Mg	less than 5 ppm
Mn	less than 5 ppm
Mo	less than 300 ppm
N	less than 10 ppm
Na	less than 20 ppm
Nb	less than 5 ppm
Ni	less than 20 ppm
O	less than 30 ppm
P	less than 50 ppm
Pb	less than 10 ppm
S	less than 5 ppm
Si	less than 30 ppm
Ta	less than 20 ppm
Ti	less than 20 ppm
Zn	less than 10 ppm
Zr	less than 20 ppm



原料の純度および不純物元素量
(原料メーカーによる分析値)

原料：Mo



RARE METALLIC CO., LTD.

ISHIKAWA BLDG.,
20-1, MISAKI-CHO 2 CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN 100
Tel:03-3263-6948 Fax:03-3263-6859

REPORT OF ANALYSIS

No. _____

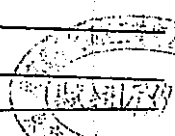
Material: Molybdenum, Shot (Mo) 2mmφ×2.5mm¹, Quantity 1kg

Lot No: 40420-14W Sample No: _____ Purity: 99.9%

Customer's Name: 豊橋技術科学大学 Invoice No. _____

Date: 1994.05.17

Element (Impurity)	Determination (_____ % _____ X _____ ppm)
Ag	less than 5 ppm
Al	less than 20 ppm
As	less than 10 ppm
Ba	less than 20 ppm
C	less than 30 ppm
Ca	less than 20 ppm
Co	less than 30 ppm
Cr	less than 20 ppm
Cu	less than 20 ppm
Fe	less than 100 ppm
K	less than 10 ppm
Mg	less than 10 ppm
Mn	less than 15 ppm
Na	less than 10 ppm
Ni	less than 10 ppm
P	less than 20 ppm
Pb	less than 10 ppm
S	less than 20 ppm
Si	less than 30 ppm
Ti	less than 10 ppm
W	less than 300 ppm



原料の純度および不純物元素量 (原料メーカーによる分析値)

原料：Re

Report of Mass Spectrographic Analysis

NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY INC

23 Depot Street, Merrimack, New Hampshire 03054
Phone (603) 429-9500 Fax (603) 429-9471

SAMPLE NO. 02924
PLATE NO. Climax
DATE: 6/3/93

GLOV DISCHARGE SURVEY

B. O'Hanlon Rhenium P.O. # Verha/Ohann

Climax Molybdenum Co. Lot # 5-8-93/1 Shipping Memo 3-12182

ANALYSIS	ppma	ppmw	ANALYSIS	ppma	ppmw	ANALYSIS	ppma	ppmw
Li	0.04		As	0.4		Sm		
Be			Se			Eu		
B	0.2		Br			Gd		
F			Rb			Tb		
Na	0.04		Sr			Dy		
Mg	0.3		Y			Ho		
Al	0.9		Zr	0.2		Er		
Si	0.7		Nb			Tm		
P	0.07		Mo	15		Yb		
S	0.7		Ru			Lu		
Cl	10		Rh			Hf		
K	0.05		Pd			Ta		
Ca	2		Ag			W	25	
Sc			Cd	≤ 0.3		Re		Not for
Ti	0.4		In			Os		
V	0.2		Sn	≤ 0.1		Ir		
Cr	3		Sb			Pt		
Mn	0.3		Te			Au		
Fe	20		I			Hg		
Co	2		Cs			Tl		
Ni	2		Ba			Pb	0.4	
Cu	4		La			Bi		
Zn	3		Ce			Th		
Ga			Pr			U		
Ge			Nd					

NOTE: Elements not reported less than:
0.1 ppm

ANALYSIS BY: *Richard J. Lippold*

TO: Bo O'Hanlon - Norwalk

FROM: Jerry Baker - Coldwater

RHENIUM ANALYSIS

May 19, 1993

Sintered Rhenium Pellets	<u>Lot 3-9-93</u>	<u>Lot 5-8-93</u>
Oxygen	171 ppm	60.1 ppm
Carbon	22 ppm	15.6 ppm
Sulfur	8 ppm	10.7 ppm
Nitrogen	7 ppm	0.5 ppm

Per Coldwater Leico Analyzer

1994.2.8 浅田

Nb-1Zrのリチウム中腐食試験結果（中間報告）

1. 日時 1993年8月～12月
2. 試験装置 HATA
3. 試験実施者 浅田、河井
4. 試験目的

新たに創製する耐熱合金のリチウムに対する耐蝕性を評価するため、その評価の基準となるNb-1Zrについて、リチウム中での腐食特性を調べる。

5 試験方法

Nb-1Zr製のキャプセルの中に、Nb-1Zr試験片を入れ、高温リチウム中に長時間浸漬して試験片の腐食挙動を調べる。

(1) 試験用キャプセル

図1に示す下部を端栓溶接したNb-1Zr製の蓋付きのキャプセルを用いる。

(2) 試験片

- ① 寸法 10×10×2mm
- ② 員数 最大12/キャプセル
- ③ 種類 Nb-1Zr、Nb基合金、Mo基合金

(3) リチウム

純度 99.8%以上

(4) 試験片及びリチウムの組み込み

試験片及びリチウムのキャプセル内への組み込みはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行う。組み込み手順は、リチウムを加熱する前に、先ずキャプセル内に棒状(10φ×501)のリチウムを入れ、バンドヒータでキャプセルを加熱してリチウムを溶かし、その上から試験片を組み込んだホルダーを入れ、溶けたリチウム中に試験片ホルダーを沈める。

リチウムを加熱する前のグローブボックス内条件は以下とする。

グローブボックス内雰囲気条件

- | | |
|------|-----------------|
| 酸素濃度 | 1ppm以下 |
| 窒素濃度 | 100ppm以下 |
| 露点 | -61℃(水分10ppm)以下 |

試験片組み込み後のキャプセルは、同じグローブボックス内でNb-1Zr製のキャプセル収納容器の中に入れる。

(5) キャプセルの加熱

上述のキャプセルを電気炉に入れ、加熱する。

一回あたりの加熱条件は以下とし、それを必要回数繰り返す。

- ① 温度 1200℃
- ② 時間 100時間

(6) 加熱後の試験片の観察

各加熱終了後、グローブボックス内でキャプセルを加熱してリチウムを溶かし、キャプセルから試験片ホルダーを取り出す。また、試験後のリチウム中不純物を分析するためのリチウムをステンレスカップに採取する。

リチウムのついたホルダーは水洗浄またはアンモニア洗浄し、リチウムを除去後ホルダーから試験片を取り出す。その後、試験片の重量測定及び外観観察を行い、腐食状況を調査する。試験片観察後、同じ試験片を上述の手順に従って再びキャプセルに組み込み、(5)に示す条件で加熱する。

ステンレスカップに採取したリチウムは、窒素濃度を分析する。

以上を必要回数繰り返す。

6 試験結果

6.1 基準材(Nb-1Zr)試験

各種耐熱合金の腐食評価の基準とするため、市販されているNb-1Zrについて腐食特性を調べた。

(1) 試験片

・材質 Nb-1Zr (溶製材)

成分 (%)

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

・熱処理 1200°C×90分 真空焼鈍

(2) キャプセル

キャプセルNO. C-2

6.1.1 基準材試験1

(1) リチウム

純度 99.8 %以上

不純物 (%)

Na : 0.010	Ca : 0.003
Fe : 0.002	Mg : 0.001
K : 0.001	N ₂ : 0.022

重量 16g

(2) 試験片及び試験片のホルダーへの組み込み

試験片は、キャプセル内の設置位置の影響についても調べるため、以下のように3段組試験片ホルダーに、1段2個ずつ計6個を組み込んだ。

キャプセル内位置	継続試験片
上段	NBR-5, NBR-6
中段	NBR-3, NBR-4
下段	NBR-1, NBR-2

- (3) 試験片およびリチウムのキャプセルへの組み込み
試験片組み込み時のグローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度	1 ppm 以下	
露点	-61°C (水分 9 ppm) (初期)	→ -48°C (水分 49 ppm) (リチウム溶融後)
窒素濃度	約50 ppm (推定)	

- (4) 試験片の加熱履歴

加熱温度	1200°C (ヒータ温度: 1230°C)
加熱時間	100 hr

- (5) キャプセルからの試験片及びリチウムの取り出し

- ・グローブボックス内雰囲気条件 (リチウム溶融前→溶融後)

酸素濃度	0.6 ppm	→	0.2 ppm
露点	-65°C (水分 5 ppm)	→	-52°C (水分 31ppm)

- ・リチウム外観

表面は銀色で、リチウムが窒化している様子はない。

- ・リチウム分析結果

	N (wt. ppm)	
1	21.6	
2	32.0	平均 26.8
3	450	

1	表層は 除去
2	
3	ステンレ スカップ

- (6) 加熱後の試験片外観

表面は銀光沢を保っており、試験前との変化はない。

- (7) 加熱後の試験片の重量

重量は全て増量になった。増量の程度は試験片の組み込み位置で差が生じ、一番下の試験片の重量増 (増量約400 μg)が上2段のものに比べて約2倍大きかった。

6.1.2 基準材試験2

基準材試験1で、試験片の組み込み位置によって重量増に差が生じたため、その原因を調べるために軸方向の温度差の少ない新しい電気炉 (図2) で再試験を行った。

- (1) リチウム

純度	99.8 %以上	
不純物 (%)		
Na	: 0.010	Ca : 0.003

・リチウム分析結果

	N (wt. ppm)
1	1510
2	1490
平均	1500

リチウム濃度が高いのは、試験中に電気炉炉心管が割れ、空気がキャプセル内に流入したためと考えられる。

(7) 加熱後の試験片外観

継続、新規いずれの試験片も、表面は銀光沢を保っており、試験前との変化はない。

(8) 加熱後の試験片の重量 —— 図3

継続、新規試験片とも重量は全て減量になった。減量の程度は100 μ g 以下で、試験片の組み込み位置による差は大きくなかったが、下段に組み込んだ試験片は他の試験片に比べてやや減量の程度が小さかった。今回試験に使用した電気炉は軸方向の温度差が10℃以下と小さいため、この差は組み込み位置の影響によるものと思われる。