

分置

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)

1995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

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002
動力が・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

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^{*} 齊藤淳一^{**} 村田純教^{***} 加納茂機^{**} 古井光明^{***} 館 義昭^{**}
井上 聡^{***} 湯沢利勝^{***} 真鍋勝也^{***} 船越正司^{***}

【目的】

次世代原子力システムの構造材料には、高温強度特性に優れ、しかも比重が他の高融点金属よりも小さいNbおよびMoが有望視されている。最近の高温液体金属技術の進歩に伴い、これら超耐熱合金の開発は、原子力プラントの高性能化のために不可欠であると思われる。これまでの共同研究によって耐熱合金の設計とその特性評価を行い、暫定的第1次選定合金を選択した。本研究では、暫定的第1次選定合金の加工性、液体Li耐食性ならびに溶接性を明らかにし、原子力システムの要求特性を満たす合金系ならびに添加量の最適選定を行うことを目的とする。

【実験方法】

- (1)加工性：暫定的第1次選定合金を含む種々の実験合金を用いて3点曲げ試験を行い、加工性の予測法を検討した。
- (2)液体Li耐食性：最長500時間の液体Li腐食試験を実施し、変化重量、腐食解析ならびに成分分析を行った。また純金属の試験も併せて行った。
- (3)溶接性：暫定的第1次選定合金のTIG溶接を初めて行い、溶接の可否を調査した。

【結果および考察】

- (1)加工性：Nb基合金の曲げ降伏応力および曲がり角度は、硬さを介してd軌道エネルギーレベル差(ΔMd)によって予測できる。すなわちNb基合金の加工性に対する設計指針は、合金の ΔMd を0.05以下に設定することである。また、Mo基合金の加工性を良好に保つためには、Reの添加が有効であることを明らかにした。
- (2)液体Li耐食性：Nb基合金では長時間の腐食により深さ40 μ mの亀裂が観察された。Mo基合金はNb基合金に比べて優れた耐食性を示した。両合金の表面には試料カプセルからの元素移行による粒状晶出物が確認された。液体Li耐食性を向上させるためには、変化重量および1200 $^{\circ}$ Cの液体Liに対する高融点金属の溶解度の観点から、酸化物生成自由エネルギーが大きい元素の添加が有効であることを見出した。
- (3)溶接性：暫定的第1次合金は十分に溶接が可能であることを明らかにした。また、NbへのW添加は溶接性を向上させることを示した。対象合金中ではMo-15Re-0.5Zr合金が最も優れた溶接性を有することがわかった。

【結論】

得られた設計指針を用いて、トータルバランスに優れるMo基1次選定合金を以下のよう

●Mo基合金・・・Mo-15Re-0.1Zr , Mo-15Re-0.5Zr

Nb基合金については、液体Li腐食に伴う亀裂の発生の問題がある。今後の追加特性評価試験(機械的特性、腐食特性)の結果をふまえた上で、その1次選定合金を決定する必要がある。

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の共同研究による成果をまとめたものである。

契約番号：064 F 022

事業団担当部課室：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

担当者：斉藤淳一

* 名古屋大学 工学部 材料機能工学科

** 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 生産システム工学系

**** 沼津工業高等専門学校 機械工学科

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

Masahiko Morinaga^{*}, Jun-ichi Saito^{**}, Yoshinori Murata^{***}
Shigeki Kano^{**}, Mitsuaki Furui^{***}, Yoshiaki Tachi^{**}, Satoshi Inoue^{****}
Toshikatsu Yuzawa^{***}, Katsuya Manabe^{***} and Masashi Funakoshi^{***}

【PURPOSE】

Nb-based and Mo-based alloys are ones of the promising structural materials for advanced nuclear power system in the next generation, because of the excellent high temperature properties and the low density among various refractory metals.

The development of these super-heat-resisting alloys, together with the progress in the technology of high-temperature liquid metals, are strongly needed in order to realize a plan of the portable FBR and the other new power systems. For this purpose, design and evaluation of these alloys have been performed, and several provisionally designed alloys have been chosen despite the current limitation of available experimental data. The purposes of this study are two-fold. One is to examine the workability, the corrosion resistance to liquid Li and the weldability of these provisionally designed alloys. The other is to determine the alloy systems and compositions which meet the various requirements of structural materials for new power systems.

【EXPERIMENTAL METHODS】

- (1)Workability : A bend test was carried out with the provisionally designed alloys and also with various experimental alloys in order to establish the guide for the workability of the alloys.
- (2)Corrosion resistance to liquid Li : A variety of alloys including the provisionally designed alloys were immersed in liquid Li at 1200°C for five hundred hours. The weight change due to the corrosion was measured, and the corroded surface was also examined in detail employing the conventional SEM and the EPMA/EDX methods.
- (3)Weldability : A TIG spot-welding test was also performed using provisionally designed alloys. The size of the melt region and the Vickers hardness distribution over the welded area were measured in order to obtain an indication for the weldability of the alloys.

【RESULTS AND DISCUSSIONS】

- (1)Workability : The yield stress and the bend angles were found to be predictable by using a difference value, $\overline{\Delta Md}$, of the d-orbital energy levels of the constituent elements in Nb-based alloys. The excellent workability was obtained if the $\overline{\Delta Md}$ value was lower than 0.05. Also, the Re addition into the Mo-based alloys improved workability significantly.
- (2)Corrosion resistance : A large number of cracks of more than 40 μ m in depth were observed in the corroded surface of Nb-based alloys. The Mo-based alloys were superior in the corrosion resistance to the Nb-based alloys. Also, there were granular precipitates on the surfaces of these both alloys, which were probably formed as the result of materials transfer from the capsule and the holder to the specimen. Furthermore, it was shown that the addition of those elements which had the large free energy of formation of oxides, could increase the corrosion resistance of these

alloys from the views of the measured weight change and the solubility of high-temperature metals to liquid Li at high temperatures.

(3)Weldability : The provisionally designed alloys seemed to be weldable, and the W addition into Nb metal was effective in improving the weldability. Mo-15Re-0.5Zr alloy exhibited the best weldability among the alloys tested in the present experiment.

【CONCLUSIONS】

Employing a series of experimental and calculated results, alloy design was carried out, and compositions of the first designed alloys were determined as follows.

●Mo-based alloys Mo-15Re-0.1Zr , Mo-15Re-0.5Zr

For Nb-based alloys there is still a serious barrier to the selection of the first designed alloys because of the existence of a large number of cracks in the corroded surface. Further experiments on the corrosion properties of them are needed in order to choose the most promising Nb-based alloys.

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

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

Jun-ichi Saito

- * Department of Material Science and Engineering, Nagoya University
- ** Oarai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
- *** Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology
- **** Department of Mechanical Engineering, Numazu College of Technology

目次

緒論	1
第1章 加工性	2
1-1 目的	2
1-2 実験方法	2
1-2-1 試料	2
1-2-2 試料の溶製	3
1-2-3 熱処理	3
1-2-4 試料の成形および研磨	3
1-2-5 3点曲げ試験	3
1-2-6 破断面観察	3
1-3 実験結果	3
1-3-1 3点曲げ試験	3
1-3-2 破断面観察	4
1-4 考察	5
1-4-1 Nb基合金	5
1-4-2 Mo基合金	5
1-5 小括	6
第2章 液体Li耐食性	8
2-1 目的	8
2-2 実験方法	8
2-2-1 試料作製	8
2-2-2 熱処理	9
2-2-3 試料の成形および研磨	9
2-2-4 試験片の前処理	9
2-2-5 液体Li腐食試験	9
2-2-6 試験片の後処理	9
2-3 実験結果	10
2-3-1 変化重量	10
2-3-2 腐食表面の解析	11
2-3-3 腐食断面の解析	12
2-3-4 EPMA分析	13
2-4 考察	14
2-4-1 腐食特性に及ぼす添加元素の影響	14
2-4-2 腐食表面および腐食断面の解析	15
2-4-3 液体Li耐食性に関する合金設計指針	17
2-4-4 腐食表面の酸化膜分析	18
2-5 小括	18

第3章 溶接性.....	19
3-1 目的.....	19
3-2 実験方法.....	19
3-2-1 試料.....	19
3-2-2 試料の溶製.....	19
3-2-3 熱処理.....	19
3-2-4 機械加工および研磨.....	20
3-2-5 スポットTIG溶接.....	20
3-2-6 溶接性試験.....	20
3-3 実験結果.....	21
3-3-1 溶融部形状.....	21
3-3-2 硬さ試験.....	21
3-3-3 組織観察.....	23
3-3-4 熱処理による溶接部の改質.....	23
3-4 考察.....	24
3-4-1 溶融部形状.....	24
3-4-2 硬さ試験.....	26
3-4-3 組織観察.....	27
3-5 小括.....	27
第4章 最適合金設計.....	29
4-1 合金設計指針および最適合金系の選定.....	29
4-1-1 Nb基合金.....	29
4-1-2 Mo基合金.....	30
4-2 最適合金添加量の選定.....	31
4-2-1 Nb基合金.....	31
4-2-2 Mo基合金.....	32
4-3 昨年度までの設計合金との比較.....	32
4-3-1 Nb基合金.....	33
4-3-2 Mo基合金.....	33
結論.....	34
参考文献.....	35
謝辞	
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と共に、原子力プラントおよび核燃料サイクル施設の飛躍的高性能化を達成するためにNb基およびMo基耐熱合金の研究を行ってきた。次世代の原子力発電の中にはプラント発電効率の向上を目的として、一次冷却系の動作流体に液体Li,二次冷却系にKガスタービンを使った液体金属冷却高速炉がある¹⁾。この一次冷却系を構成する原子炉容器,炉内構造物,熱交換器ならびに冷却系配管等の構造材料には、最高1200℃の高温における超耐熱性,高温液体Liとの共存性ならびに10年以上の長寿命が要求される²⁾。これらの条件を満たす金属材料としては、高融点金属がある。その中でもNb基,Mo基,Ta基およびW基の合金が候補に挙げられているが、研究者によってその組成はおろかベース金属である高融点金属の選択も異なっているのが現状である^{3),4)}。従って、要求される諸特性を十分に満足する材料の設計,開発が急務であり、これが新型原子炉システムの成否を律速しているといっても過言ではない。

これまでの一連の共同研究では付録Iに示すように、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基合金に注目し、可搬型高速増殖炉への適用を念頭に置いた合金設計および評価を行ってきた^{5)~9)}。その結果、比重についてはアルキメデス法による密度測定よりその予測式が、融点,クリープ強度についてはd電子パラメータであるd軌道エネルギーレベル (Md),結合次数 (Bo) を用いた予測式が確立されている。また、高温強度については、高温硬度試験をもとに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) を用いた予測式が作られている。以上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) を暫定的第一次選定合金として設計した。しかし、これまでの研究で明らかにされていない液体Li冷却高速炉の構造材料に必要な3つの特性 (加工性,液体Li耐食性および溶接性) を至急に検討する必要がある。

そこで本研究では、3点曲げ試験,液体Li腐食試験および溶接試験を行い、Nb基およびMo基合金の加工性,液体Li耐食性ならびに溶接性を明らかにすると共に、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する。

第1章 加工性

1-1 目的

従来より、Nb基合金は本質的に延性が高く延性-脆性遷移温度 (DBTT) が室温以下であるため、その加工性および延性向上に関する報告は少ない¹⁰⁾。一方、Mo基合金のDBTTは室温付近であるため、室温以下における延性改善に関する報告は数多く存在する¹¹⁾。

MaykuthらはMoにReを多量 (20~50wt%) に添加すると、金属中の酸素の分布や酸化物の形態を変え、かつ低温での変形時に双晶を形成することで延性を増し、結果的にDBTTを下げることを明らかにしている¹²⁾。この現象は"Re効果"と呼ばれている¹³⁾。

平岡らは数多くのMoの延性改善に関する研究^{14),15)}を行っており、微量の炭素を添加することにより脆弱な粒界が強化され、延性が改善できることを明らかにしている。

昨年度の研究において、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 (ΔBo) で予測できることを示した¹⁶⁾。しかし、組成のみが異なる3元系および4元系試料を用いた実験であり、併せてデータ点数が少ないことが指摘されていた。

そこで本研究では、暫定的第一次選定合金に加え、新たにNb基2元系合金23種、Mo基合金21種の試料を用いて、加工性に及ぼす合金元素の効果を系統的に調査すると共に、加工性についての設計指針を確立することを目的とした。

1-2 実験方法

1-2-1 試料

3点曲げ試験に用いたNb基およびMo基合金の組成をTable1-1に併せて示す。

Nb基合金は暫定的第一次選定合金3種と、組成の類似した4元系および5元系合金の計7種を試料とした。2元系Nb基合金の合金元素は、周期表の3d,4d,5d遷移金属の中からベース金属であるNbに対して固溶限が十分あるもの10種を選択し、その添加量は2.5~15at% (以下、合金含有量のat%は%と略記する) とした。また実用材であるNb-1at%Zr合金 (以下、Nb-1Zr合金と表記する) および純Nbも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、暫定的第一次選定合金2種に加え組成の類似した3元系および4元系合金7種、2元系合金7種、比較材としてTZM合金ならびに純Moを試料とした。なお2元系合金における合金元素の添加量は5%とし、Mo基合金の加工性に寄与する元素であるReについては5~20%とした。

1-2-2 試料の溶製

供試合金は目標組成に秤量後、トリアーク炉を用いて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回以上の反転再溶解操作を行った。溶解終了後、試料は全て空冷した。

1-2-3 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。

1-2-4 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3mm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。

1-2-5 3点曲げ試験

3点曲げ試験は常温、大気中にて行った。用いた3点曲げ試験の治具をFig.1-1に示す。両支点および圧子には丸棒であり、両支点は固定されずに回転できるようにになっている。支点間距離14mm、圧子直径5mm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）と荷重の関係を測定した。圧子移動速度は0.5mm/min一定とした。加工性の評価には圧子移動量に対する曲がり角度 2θ を用いた。破壊に至らない試料では、試験機の最大圧子移動量（ $X=6.5$ mm、 $2\theta \cong 160$ 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、次の（1-1）式を用いて曲げ降伏応力（ σ_{yb} ）を求めた。

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

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。

1-2-6 破断面観察

各試験片の破壊形態を調べるため、3点曲げ試験後の破断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

1-3 実験結果

1-3-1 3点曲げ試験

(1) Nb基合金

暫定的第一次選定合金および多元系合金の曲げ降伏応力と曲がり角度をFig.1-2およびTable1-2に示す。暫定的第一次選定合金は多元系合金に比べて強度は劣るものの全て最大圧子移動量まで曲がり、比較材である純Nbおよび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101MPaに比べて最大2.5倍であり、W量の増加に伴い向上する傾向がある。

Nb基2元系合金の曲げ降伏応力と曲がり角度をFig.1-3に示す。NbにV,Mo,Hf,TaならびにWを5%添加した合金は試験機の最大圧子移動量まで曲がり、良好な加工性を示した。しかしNb-10W合金は試験途中で破断した。5%のRu,Rh,PdおよびReを添加した合金は全て試験途中で破断し、加工性は悪かった。一方、Pd,Re添加合金は添加量を2.5%に抑えることで良好な加工性に転じた。また降伏応力の増加に伴い、曲がり角度は減少する傾向があった。

(2) Mo基合金

暫定的第一次選定合金,多元系合金および比較合金の3点曲げ試験から得られた曲げ降伏応力と曲がり角度をFig.1-4およびTable1-3に示す。暫定的第一次選定合金と多元系合金の曲がり角度はNb基合金に比べて全体的に小さな値を示し、Mo基合金が難加工性の材料であることを示している。また、降伏応力は純Moの216MPaに比べ最大2.5倍であり、Re,W添加量の増加に伴い大きくなった。

Mo基2元系合金の曲げ降伏応力と曲がり角度をFig.1-5に示す。5%添加合金ではReを添加したものだけが最大圧子移動量まで曲がり、良好な加工性を示した。V,Nb,Ru,Hf,TaおよびW添加合金は試験途中で破断し、加工性が悪かった。

参考までに、Nb基およびMo基合金の3点曲げ試験後の試料外観をFig.1-6～Fig.1-8に示す。

1-3-2 破断面観察

(1) Nb基合金

Nb基多元系合金の破断面形態をFig.1-9に示す。大部分の試料においてリバーパターンが観察され、粒内破壊が支配的であることが明らかとなった。

2元系合金の破断面形態をFig.1-10に示す。2元系合金の破断面形態についても多元系合金と同様に粒内破壊の様相を呈していた。しかし、Nb-5Re合金においてはその一部において粒界破壊が観察された。

(2) Mo基合金

暫定的第一次選定合金およびMo-Re2元系合金の破断面形態をFig.1-11に示す。

暫定的第一次選定合金の破面形態は粒界破壊が支配的であった。しかしながら、Zrを添加していないMo-Re合金はリバーパターンを伴った粒内破壊であった。

2元系合金の破面形態をFig.1-12に示す。破面形態はV,WおよびHfを添加した合金で粒界破壊が支配的であることが観察された。しかし、Nb,RuおよびTaを添加した合金についてはリバーパターンを伴った粒内破壊が支配的であった。

Fig.1-13に示すRe,WおよびZrを添加した多元系合金の破面形態は、粒界破壊が支配的であった。

1-4 考察

1-4-1 Nb基合金

暫定的第一次選定合金,多元系および2元系合金の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.1-14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わかる。一方、Fig.1-15に見られるように、曲がり角度を硬さで整理すると一定の硬さである約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わかる。すなわち、硬さがHv200以上である4元系および5元系合金は小さい曲がり角度を示し、硬さがHv200以下である暫定的第一次選定合金は非常に大きい曲がり角度を示している。

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、曲がり角度は硬さを介してd軌道エネルギーレベル差による予測が可能であると考えられる。曲がり角度をd軌道エネルギーレベル差で整理した結果をFig.1-16に示す。曲げ加工性を左右する硬さ臨界値Hv200は $\Delta Md=0.05$ に相当し、曲がり角度はd軌道エネルギーレベル差により予測が可能であることが明らかとなった。

またFig.1-17に示すように、硬さと曲げ降伏応力の間には良好な相関が認められた。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ため、曲げ降伏応力についても曲がり角度と同様に硬さを介してd軌道エネルギーレベル差による予測が可能であると思われる。曲げ降伏応力をd軌道エネルギーレベル差で整理した結果をFig.1-18に示す。このように曲げ降伏応力についてもd軌道エネルギーレベル差による予測が可能である。

1-4-2 Mo基合金

暫定的第一次選定合金,多元系および2元系合金の曲がり角度を硬さで整理した結果をFig.1-19に示す。Mo基合金においてもHv200を硬さ臨界値として

曲がり角度が低下する傾向が見受けられるが、Nb基合金のような明瞭な境界は得られなかった。これはMo基合金の破壊形態が粒界破壊が支配的であり、Nb基合金における粒内破壊と明らかに異なることが原因であると推定される。15%以上のReを添加した合金は、硬さ臨界値を越えても曲がり角度の低下はなかった。この結果はRe添加がMo基合金の加工性を向上させるという報告と一致している。また、Fig.1-20に示す硬さと曲げ降伏応力の間には、Nb基合金と同様に良好な相関が認められた。

本研究では構造材料に要求される加工性の目安を曲がり角度135度以上としているため、全て試験途中で破断した暫定的第一次選定合金は構造材料として十分な曲げ加工性を有していないと思われる。これら暫定的第一次選定合金が難加工性を示した原因として、0.5%のZrの添加によることが考えられる。例えば、曲がり角度163度であるMo-15Re合金にZrを0.5%添加したMo-15Re-0.5Zr合金において、曲がり角度が著しく低下した。また、この合金のZr添加量を0.1%に減少させたMo-15Re-0.1Zr合金では、暫定的第一次選定合金に比べて加工性が若干回復している。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思われる。破断面の観察結果を加えると、Fig.1-13に示すように暫定的第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混在しており、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-7.5Re合金およびMo-15Re合金では、粒内破壊が支配的であったことから、Zrの添加が粒界破壊を促進させたものであると考えられる。曲がり角度あるいは破壊形態の変化は、結晶粒サイズにも大きく影響されると考えられる。再結晶により結晶粒が粗大化しやすく、結晶粒界自体が脆弱であるMoでは特にこの傾向が顕著であると思われる。加工性評価試験に際しては、結晶粒サイズの調整と共に、なるべく粒径の小さい試料を用いるよう心掛ける必要がある。

1-5 小括

●Nb基合金

- (1) Nb基合金の曲がり角度は、ピッカース硬さ200を臨界値として著しく低下する。このことから合金設計上の一つ指針として、ピッカース硬さを200以下の抑えれば構造材に要求される加工性を満たすことが明らかとなった。
- (2) 曲がり角度は硬さを介してd軌道エネルギーレベル差 $\Delta Md = 0.05$ (eV) を臨界値として著しく低下した。これより、d電子パラメータを用いたNb基合金の加工性の制御が可能であることがわかった。

●Mo基合金

- (1) 大部分のMo基合金は試験途中で破断し、曲げ加工が困難であることが判明した。しかしながら、良好な加工性を保つためには15%以上のRe添加が効果的であることがわかった。従って、Mo基合金の加工性に対する設計指針として15%以上のRe添加が考えられる。
- (2) Mo基多元系合金が難加工性を示したのは、Zr添加が主原因であると思われる。
- (3) 加工特性および破壊形態は結晶粒サイズに大きく影響されると考えられたため、結晶粒微細化の方法を早急に確立する必要がある。

第2章 液体Li耐食性

2-1 目的

液体Li中における腐食挙動については、Nb基合金内にLiの浸透が起こることが報告されている^{17)~19)}。この挙動は”くさび機構(wedging)”と呼ばれ、Kluehら²⁰⁾により提案された腐食機構である。すなわち、彼らはアルカリ金属(AM)、高融点金属(RM)ならびに高融点金属に存在する酸素(O)によって $AM_xRM_yO_z$ 系の3元系複合酸化物が高融点金属の結晶粒界および特定の結晶面に沿って形成すると考えた。この酸化物は体積が大きいため、あたかも高融点金属にくさびを打ち込んだかのような応力が生じて液体アルカリ金属の浸透が進行するとしている¹⁸⁾。液体Li中では複合酸化物($Li_xNb_yO_z$)の形成を介してNb中に液体Liが浸透することにより腐食が起こると考えられる。さらに、Nbへの液体Liの浸透はNb中の酸素濃度がしきい値を越える時に起こると言われている。

一般的に、Nb-1Zr合金は1200℃までの液体Li中では優れた腐食抵抗を示す²¹⁾。Bourdonら²²⁾によると、540~1100℃の温度勾配と、数ft/sの流速を持つ液体Liを用いたNb-1Zr合金ループは、5000時間の使用後でも腐食は無視できるほどであったと報告している。また、約1100℃、1000時間保持したPWC-11、PWC-33およびFS-85のNb基合金試料は、Zr、N、Cの元素移動を示したものの、亀裂等の顕著な表面腐食は見られなかった²³⁾。

液体Liと高融点金属との共存性を考慮すると、Moは最も好ましい金属であるとの報告がある²⁴⁾。しかしながら、Moの液体Li腐食に関する報告はわずかである²⁵⁾。今から28年前に、DemastryらはTZMおよびMo-50Re合金の最高1000時間にも及ぶ液体Li腐食試験を行ない、1700℃までは良好な耐食性を示したことを明らかにしている²⁶⁾。

昨年度は暫定的第一次選定合金の液体Li耐食性を調査するために、1200℃の液体Li中での腐食試験を行った。しかしながら、100時間と短時間の浸漬試験であった。そこで、今年度は試験時間を500時間まで延長し、長時間での腐食挙動を明らかにすることを目的とする。さらに、暫定的第一次選定合金に添加されている合金元素の効果をより明確にするために、Nb基およびMo基2元系合金および純金属の液体Li腐食試験を併せて行った。

2-2 実験方法

2-2-1 試料作製

腐食試験に供した暫定的第一次選定合金、2元系合金および純金属の試料をTable2-1に示す。これらの試料はトリアーク炉を用いて、高純度アルゴン雰囲気(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回以上の反転再溶解操作を行った。溶解後の試料は全て空冷した。

2-2-2 熱処理

溶解後の凝固偏析をなくすために、すべての試料を多目的真空炉において均質化熱処理を行った。処理条件は昨年と同様に真空中 (2×10^{-6} torr), 1500 °C, 1時間とした。

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Li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断後、試料表面を#1200まで湿式研磨を施し試験片とした。

2-2-4 試験片の前処理

液体Li腐食試験に供する試験片は、表面を脱脂するためにアセトン洗浄を行った。縦, 横および厚さをマイクロメータを用いて測定し、試験片表面積を算出した。さらに精密直示型天秤を用いて 10^{-6} gまで重量測定を行った。この天秤の測定精度は $\pm 13 \times 10^{-6}$ gである。測定方法は5回測定し、すべてが天秤誤差内に入っているのを確認し、最大, 最小値を除いた3点平均の値を試験片重量とした。

2-2-5 液体Li腐食試験

腐食試験はNb基, Mo基および純金属と分けて、専用のカプセルならびに試験片ホルダーを用いて行った。カプセル, ホルダーの素材は共にNb-1Zr合金である。組み込み手順としては前述の試験片を各2個ずつ準備し、Fig.2-1に示すようにアルゴン雰囲気グローブボックス内においてホルダー上段, 中段に1種類ずつ装填した。また、比較材としてNb-1Zr合金を上段, 中段に1個ずつ同様に装填した。下段にはダミー材としてNb-1Zr合金を4個装填した。試験温度は1200 °Cとした。試験は全ての試料で100時間行い、各2個ずつある試験片のうち1個を表面解析用に取り出し、残る1個の試験片で300時間あるいは500時間まで浸漬した。Li純度およびカプセル組み込みの雰囲気条件は、腐食挙動に大きく影響すると考えられる。グローブボックス内の雰囲気条件をTable2-2に示す。

2-2-6 試験片の後処理

1200 °C, 100時間の腐食試験終了後、試験片, カプセルおよびホルダーは、アンモニア洗浄 (暫定的一次選定合金) または水洗浄 (2元系合金および純金属) を行った。その後、精密直示型天秤を用いて重量測定を行った。洗浄された試験片はその表面および断面を走査型電子顕微鏡により観察した。断面観察

用試料は試験片をファインカッターで切り出した後、断面をOPS（ $0.04\mu\text{m SiO}_2$ 粉）により研磨することで鏡面に仕上げた。また、X線マイクロアナライザによる表面および断面の組成分析も併せて行った。

腐食試験後の試料外観をFig.2-2～Fig.2-4に示す。

2-3 実験結果

2-3-1 変化重量

(1) Nb基合金

Nb基暫定的第1次選定合金（以下、Nb基選定合金と記す）、2元系合金および比較材における100～500時間腐食後の変化重量をTable2-3およびFig.2-5に示す。全てのNb基選定合金はいずれも浸漬時間の経過と共に腐食増量を示し、その増量はW添加量の増加に伴い大きくなった。変化重量の絶対量も2元系合金に比べて非常に小さく耐食性は良好であった。また、500時間腐食後の変化重量において全てのNb基選定合金は比較材のNb-1Zr合金より小さかった。候補合金の500時間腐食後の変化重量は最大で約 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、原子炉構造材料の耐食性の目安となる腐食変化量 $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ （ $25\mu\text{m}/\text{year}$ ）^{27),28)}を下回った。同様の条件で試験した比較材は、Nb基選定合金よりも大きな重量増加を示した。

Nb基2元系合金における100～300時間腐食後の変化重量の測定結果をFig.2-6に示す。2元系合金ではMo,Wを添加したものが重量増、Re,Ru,HfおよびTaを添加したものは重量減を示した。各合金の変化重量は腐食時間の増加に伴い増大する傾向にあった。変化重量の絶対量で比較するとHf添加合金が最も小さく良好な耐食性を示した。同様にW添加合金も良好な耐食性を示した。Re添加合金は重量減が特に大きく他の合金の約10倍であった。

(2) Mo基合金

Mo基暫定的第1次選定合金（以下、Mo基選定合金と記す）および2元系合金の100～500時間腐食後の変化重量をTable2-4およびFig.2-7に示す。全てのMo基選定合金は腐食増量を示した。その変化重量は非常に小さく、優れた耐食性を有することがわかる。また、300時間腐食後の変化重量において全てのMo基選定合金は比較材のTZM合金を上回る耐食性を示した。Mo基選定合金の500時間腐食後の変化重量は最大で $0.03\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度であり、原子炉構造材料の耐食性の目安量 $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ を大きく下回る良好な耐食性を示した。

Mo基2元系合金における100～300時間腐食後の変化重量をFig.2-8に示す。Nb,Ta,WならびにReを添加した合金は重量増を示し、Hf,Ruを添加した合金は重量減を示した。各合金の変化重量はNb基合金と同様に腐食時間の増加に伴い大きくなった。変化重量の絶対量で比較するとHf添加合金が最も小さく良好な耐食性を示した。Mo基2元系合金の変化重量はNb基合金に比べて約1/

10程度と非常に小さく、優れた耐食性を示した。

Nb基とMo基選定合金を比較すると、Nb基選定合金の変化重量はMo基選定合金のそれに比べ、平均で8倍ほど大きくなっていることがわかった。この結果は昨年度の100時間腐食後の結果と同様であった。さらに、比較材Nb-1Zr合金の変化重量と一緒に試験を行う試験片により、大きく異なることがわかった。

純金属の100時間腐食後の変化重量をTable2-5およびFig.2-9に示す。純金属の変化重量はNb基およびMo基合金と比較すると全体的に大きかった。Nb,Reが重量増、Zr,Mo,TaならびにWは重量減を示した。最も変化重量が小さかった金属はReであり、Mo,W,Nbがその後に続いた。ZrとTaは特に腐食が激しかった。Zrについてはその重量減が $10\text{mg}/\text{cm}^2$ に達し100時間腐食の変化重量においてNb基合金の約100倍、Mo基合金の約1000倍にも及ぶ。Taは最も激しく腐食し、100時間腐食後の洗浄時に粉々に破壊したため、変化重量を測定することができなかった。このように純金属の変化重量は各金属間で大きな相違が見られた。

2-3-2 腐食表面の解析

(1) Nb基合金

Nb基選定合金および比較材Nb-1Zr合金の100時間および500時間腐食後における表面観察結果をFig.2-10およびFig.2-11に示す。Nb基選定合金は全ての試料においてNb-W2元系合金と類似した腐食表面であり、粒界の優先的腐食は観察されるものの、マトリックスの腐食は観察されなかった。ただし、Nb-1Zr合金において観察された粒界は、その結晶粒の大きさから亜粒界ではなく結晶粒界であると考えられる。

Nb基2元系合金の100時間腐食後における表面観察結果をFig.2-12に示す。全てのNb基合金の腐食表面において結晶粒界らしき溝が観察された。この結晶粒は直径 $10\mu\text{m}$ 程度の大きさであった。しかし、これらの合金の結晶粒径は腐食試験前の組織観察から $1\sim 2\text{mm}$ であることが判明しているため、この溝が結晶粒界とは考えにくい。その大きさから見て結晶粒中の亜粒界であると考えられる。

2元系合金ではRu,Reを添加した合金においてマトリックスに激しい腐食が観察された。Hf,Wを添加した合金のマトリックスは健全であり、ほとんど腐食されていなかった。しかしながら、全ての2元系合金の試料表面においてLi浸透によって生じたと思われる幅数 μm の亀裂が観察された。亀裂の観察結果をFig.2-13に示す。また、Mo,Ru,TaおよびReを添加した合金には表面に直径数 μm 程度の粒状物が存在していた。

100時間腐食後の選定合金においては2元系合金で見られたような亀裂は観察されなかった。しかしながら、500時間腐食後の試験片では2元系合金と同

様の亀裂が確認され、それは亜粒界もしくは粒界に沿った場所に多く存在していた。

SP-100²⁹⁾, ロマーシュカ炉ならびにトパーズ炉³⁰⁾での適用実績のあるNb基合金において、液体Li浸漬後に顕著な亀裂が認められたとの報告は見当たらない。しかしながら、選定合金および比較材を含む全ての実験合金において明瞭な亀裂が生じたことは、高速炉の構造材料に対してNb基合金の適用は困難であることを意味している。今後は、合金組成および実験方法の再検討のみならず、Li温度等の仕様の見直しが必要であると考えらる。

(2) Mo基合金

Mo基選定合金およびTZM比較合金の表面観察結果をFig.2-14およびFig.2-15に示す。Mo基選定合金およびTZM合金はMo基2元系合金の腐食形態と類似していた。しかしながら、500時間腐食後の試料においては粒状物が2~3倍程度に大きく成長しており、時間経過による粒状物の粗大化が確認された。粒状物はMo-15Re, Mo-15Re-0.5Zr合金において多量に存在し、表面の大部分を埋め尽くしていた。一方、マトリックスは500時間腐食後も健全であった。また、Mo基合金ではNb基合金の腐食表面において見られた顕著な亀裂は観察されず、健全な表面状態を呈していた。

Mo基2元系合金の100時間腐食後における表面観察結果をFig.2-16に示す。Mo基2元系合金の腐食表面においてはNb基合金と同様にマトリックスでの亜粒界溝が観察された。この粒は直径数 μm 程度の大きさであり、Nb基合金の粒径に比べて小さいものであった。

また、Nb, Ru, WおよびReを添加した合金は表面に直径数 μm 程度の粒状物が付着していた。Hf, Taを添加した試料には粒状物は存在しなかった。Mo基2元系合金においては各合金とも腐食形態が類似しており、特に激しい腐食を受けた合金はなかった。

(3) 純金属

純金属の100時間および300時間腐食後における表面観察結果をFig.2-17に示す。純Nbの腐食形態はNb基合金と類似しており、マトリックスには亜粒界が観察され、粒状物も存在していた。この粒状物は時間経過により粗大化する。純Moの腐食形態はMo基合金と同様であり、時間経過による粒状物の粗大化が見られた。

2-3-3 腐食断面の解析

(1) Nb基合金

Nb基選定合金ならびに比較材Nb-1Zr合金の腐食断面をFig.2-18に示す。いずれの合金も100時間腐食後においては亀裂が見られないが300, 500時間腐食

後には深さ20～40 μ mにも及ぶ亀裂が観察された。

Nb基2元系合金の100時間腐食後における腐食断面をFig.2-19に示す。Nb基選定合金と同様に亀裂が観察された。亀裂深さもNb基選定合金と同程度であった。亀裂深さは各合金共ほぼ同じである。

(2) Mo基合金

Mo基選定合金ならびに比較材TZM合金の腐食断面をFig.2-20に示す。腐食断面には亀裂等の不良は見受けられず健全であった。

Mo基2元系合金の100時間腐食後における腐食断面をFig.2-21に示す。これら合金の腐食断面にも亀裂等は見られず、試料は健全であることが確認された。

2-3-4 EPMA分析

Nb基およびMo基合金の腐食表面観察により、腐食形態はマトリックスの浸食と表面に生成される粒状物の2つに分類されることが明らかとなった。ここでは、EPMAによりマトリックスと粒状物それぞれの定量組成分析を行った。

(1) Nb基合金

Nb基選定合金および比較材Nb-1Zr合金の100時間および500時間腐食後におけるマトリックス表面のEPMA分析結果をFig.2-22に示す。Nb基選定合金の100時間腐食表面においてはWおよびZrの量が減少していた。この減少量は500時間腐食後においてもほとんど変化がなく、腐食の初期段階において添加元素の減少が起こり、その後は減少が飽和することが考えられる。

Nb基2元系合金の試験前および100時間腐食後におけるマトリックス表面のEPMA分析結果をFig.2-23に示す。2元系合金ではRu,Hfを添加した合金の表面において添加元素含有量の減少が見られた。その減少量はHf添加合金において最も大きく、約2.5%であった。また、Ru添加合金では1.1%の減少が確認された。Mo,Ta,WならびにReを添加した合金では、添加元素含有量の変化はほとんど見られなかった。Mo添加合金の試験前および腐食後のMo組成が12%と高く検出されているが、これはNbとMoのL線のエネルギーが非常に近いいため両者の分離が困難であることに起因しているものと考えられる。

また、Nb基合金における粒状物のEPMA分析結果をFig.2-24に、粒状物のライン分析結果および各元素の特性X線像をFig.2-25にそれぞれ示す。Nb基合金の腐食表面上に生成した粒状物はZrを多く含むZr-Nb-X3元系の化合物であることが明らかとなった。しかしながら、Hf添加合金の表面についてはHf-Nb2元系の化合物が生成していた。また、この粒状物のZr含有量は腐食時間の増加に伴い大きくなる傾向にあった。

(2) Mo基合金

Mo基選定合金および比較材TZM合金のマトリックス表面のEPMA分析結果をFig.2-26に示す。Mo基選定合金の試験前および腐食後のZr組成が約4%と高く検出されているが、ZrとMoのL線のエネルギーが非常に近いため分離が困難であることに起因しているものと考えられる。Mo基選定合金の100時間腐食後表面においては、Re,Zrの量が減少していた。この減少量は500時間腐食後においても変化がなく、腐食の初期段階に添加元素の減少が起こり、その後は飽和するというNb基合金と同様の傾向を示した。

Mo基2元系合金の試験前および100時間腐食後におけるマトリックス表面のEPMA分析結果をFig.2-27に示す。Hf添加合金の表面において約1%の添加元素含有量の減少が見られた。その他の合金では添加元素含有量の変化はほとんど見られなかった。

また、Mo基合金における粒状物のEPMA分析結果をFig.2-28に、粒状物のライン分析結果および各元素の特性X線像をFig.2-29にそれぞれ示す。Mo基合金の腐食表面上に生成した粒状物はZrを多く含むZr-Mo-Nb-X4元系の化合物であることが明らかとなった。しかしながら、Mo基選定合金の表面についてはZr-Mo-Re3元系の化合物が生成していた。また、この粒状物のZrおよびNb含有量は腐食時間の増加に伴い増大する傾向にあった。

2-4 考察

2-4-1 腐食特性に及ぼす添加元素の影響

(1) Nb基合金

Nb基合金の重量変化を腐食表面の観察結果と対応させて考察を行う。Nb基2元系合金においてRe,Ruを添加した合金は重量変化が顕著であった。これら試料の表面は明らかに腐食によるダメージを受けており、変化重量の大きい試料ほどマトリックスの浸食が激しいことが確認された。従って、NbへのRe,Ruの添加はLi腐食を促進させ、耐食性を悪化させる。一方、重量変化が小さいHf,W添加合金は、表面観察により腐食によるダメージをほとんど受けていないことが確認された。また、これらの合金は純Nbと比較しても300時間腐食後における変化重量が小さく、Hf,WはNbの耐食性を向上させる効果があることがわかる。侵入型不純物と反応するHfを添加した耐熱合金は、熱力学的に安定なHf酸化物を形成することによって、良好な液体Li耐食性を有することを他の研究者が報告している³¹⁾。

(2) Mo基合金

Mo基合金の重量変化は全ての試料において非常に小さく、健全な腐食表面を有する優れた耐食性を示した。また、Mo基合金の腐食特性は変化重量,表面状態の両方においてNb基合金よりも格段に優れている。中でもHf添加合金

は重量変化が $0.001\text{mg}/\text{cm}^2$ と極微量であり、表面状態が最も安定していた。また、この合金は純Moの300時間腐食後における変化重量と比較しても1/10程度であり、Moの耐食性を大幅に向上させていた。

2-4-2 腐食表面および腐食断面の解析

(1) Nb基合金

Nb基合金の腐食表面において生成した粒状物はZrを主成分とする【Zr-Nb(ベース金属)-X】3元系の化合物であることが明らかとなった。この粒状物の生成原因について考察する。

試験カプセル中において、試料以外で液体Liと接触している部分はカプセル壁および試料ホルダー等の治具であり、全てNb-1Zr合金製である。液体Liと接触している面積は治具が最も大きく、全試料の表面積をはるかに上回っている。また、同時に試験を行ったNb-1Zr合金の表面においてはEPMA分析からZrの溶出が確認されている。従って、粒状物は治具から溶出したZrが液体Liを経て試料表面に元素移行、付着し、試料中のNbと結合することにより生成されたと考えられる。また、粒状物のZr含有量が時間経過に依存して増大した結果からもZrの質量移行がうかがえる。Nb基選定合金の腐食試験後に採取したLiから17.7wt.ppmのZrが検出されたことから、Zrの溶出があったことは明らかである。

次に試料表面のマトリックスにおける合金元素の溶出について液体Liに対する溶解度の観点から考察する。他の研究者による論文から引用した 1200°C の液体Liに対する高融点金属の溶解度をFig.2-30に示す^{32)~36)}。最も大きい溶解度を有する金属はZrであり、液体Li中へ最も溶出しやすいことが理解できる。また、Nb,HfならびにTaについてもその溶解度は大きく溶出が起ることは十分考えられる。このようにNb-1Zr合金製カプセル壁および試料ホルダーからのZrの溶出は、溶解度の観点からも十分に起こり得る。金属元素のLi中の溶解度はNa中よりも一般に大きいため、Li系ではNa系よりも質量移行が激しいことが予想される。

EPMAによる表面分析から合金元素の溶出が確認されたのは、2元系合金においてHf,Ru、Nb基選定合金においてはZr,Wであった。この中でも特に溶出量が大きかった元素はHf,Zrであった。このように、液体Liに対する溶解度の大きい金属元素の溶出が起こりやすいことが確認された。また、Fig.2-31およびFig.2-32に示すNb-5W-1Zr,Nb-5Hf合金の腐食断面における合金元素のライン分析および特性X線像から、Nb-5W-1Zr合金では添加元素のW,Zrが表面近傍において減少し、Nb-5% Hf合金でも同様にHfが減少していることを確認している。しかしながら、溶出が起りやすいZr,Hf,W元素を添加した合金は変化重量が小さく、腐食されにくい傾向があることは前項において明らかにした。この原因については不明であるが、実験事実として溶出の起りやすい

元素の添加が耐食性の向上に寄与していた。

全てのNb基合金の腐食断面においては亀裂が観察された。このためNb基合金の液体Li環境下での使用は、亀裂の問題を克服しない限り困難であるかもしれない。この亀裂は「くさび機構」により形成されたと思われる。くさび機構はNb基合金中の酸素濃度が、ある一定のしきい値を越えることで発生すると言われている。本研究の液体Li腐食試験に用いたNb基合金試料中の酸素濃度は明らかではないが、そのしきい値を越えている可能性がある。Zrと共にNb基合金中で熱力学的に安定な酸化物を形成するものとしてHfがある。Hf添加によって液体Li腐食が生じるしきい値以下に酸素濃度を下げることができると、亀裂の抑制に効果的であるかもしれない。この亀裂については、液体Liの浸透の他に、熱応力により機械的に発生したと考えることもできるため、さらに詳細な解析によりその発生原因を調査する必要がある。

(2) Mo基合金

Mo基合金の腐食表面においてもZrを主成分とする【Zr-Mo（ベース金属）-Nb-X】4元系の粒状物が存在した。この粒状物もNb基合金と同様に、Nb-1Zr合金製カプセル壁および試料ホルダーからのZrの質量移行が原因であると考えられる。しかしながら、Mo基合金の試料表面に生成した粒状物にはNbが若干含まれており、Nb基合金の粒状物組成【Zr-ベース金属-X】とは異なっていた。

この粒状物におけるNbの含有はカプセル壁および試料ホルダーからのNbの質量移行が原因であると考えられる。これよりZrと共にNbの溶出が起きていることが確認された。

試料からの合金元素の溶出はHf添加合金およびMo基選定合金において観察されたが、Nb基合金よりも総じてその溶出量は小さかった。これはベース金属であるMo自体のLiに対する溶解度が小さいことに起因しているものと考えられる。

Fig.2-33およびFig.2-34にMo-15Re-0.5Zr合金とMo-5Hf合金の腐食断面における合金元素のライン分析および特性X線像を示す。Mo-15Re-0.5Zr合金では、表面近傍にRe,Zrが多く存在する層が確認された。このRe,Zrリッチ層は表面粒状物であると推察される。マトリックスにおいてはRe,Zrの減少が確認された。しかし、Mo-5Hf合金の表面近傍におけるHfの減少は観察されなかった。

全てのMo基合金の腐食断面にはNb基合金で観察されたような顕著な亀裂は存在せず、試料は健全であった。従って、Mo基合金の液体Li耐食性については全く問題がないと思われ、液体Li環境下での使用にも十分耐えられることが明らかとなった。

2-4-3 液体Li耐食性に関する合金設計指針

本研究ではNb基およびMo基合金の液体Li腐食試験を行い、その腐食挙動について様々な知見を得たが、耐食性を定量的に評価するまでには至らなかった。しかしながら、腐食による変化重量は全ての試料において測定され、数々の問題はあがるが、腐食の度合いを定量的に比較することができる唯一のデータであると考えている。そこで変化重量から簡易的に耐食性を評価した。

一色らはNb基合金の液体Na耐食性が酸化物生成自由エネルギーと関係があることを明らかにしている^{6),7)}。液体Naと液体Liではその特性には違いがあるものの、両者は同じアルカリ金属であるため腐食挙動は類似しているものと考えられる。そこで、酸化物生成自由エネルギーを用いたNb基およびMo基合金の液体Li耐食性の整理を試みた。Nb基およびMo基2元系合金の300時間腐食後の変化重量を、1200℃における添加元素の酸化物生成自由エネルギーで整理した結果をFig.2-35およびFig.2-36に示す。データのばらつきはあるが酸化物の生成しやすい元素、すなわち生成自由エネルギーが負で大きいものを添加した合金において変化重量は少なく、腐食しにくい傾向がみられる。従って、合金の耐食性を向上させるには生成自由エネルギーが負で大きい元素(Zr, Hf等)を添加すれば良いことがわかる。

酸化物生成自由エネルギーによる耐食性の整理を多元系合金に適用する方法を考察する。多元系合金における各添加元素の酸化物生成自由エネルギーを(2-1)式により組成平均した値を耐食性係数(ΔG)として、変化重量との関係を調べた。

$$\Delta G = \sum | \Delta G^\circ M - \Delta G^\circ \text{Nb or Mo} | \cdot CM \quad [-\text{kJ} / \text{mol O}_2] \quad (2-1)$$

ここで、 $\Delta G^\circ M$ ：合金元素Mの酸化物生成自由エネルギー(-kJ / mol O₂)、 $\Delta G^\circ \text{Nb or Mo}$ ：NbもしくはMoの酸化物生成自由エネルギー(-kJ / mol O₂)、CM：合金元素Mの添加量(at%)である。耐食性係数と変化重量の関係をFig.2-37およびFig.2-38に示す。Nb基およびMo基合金共にデータのばらつきはあるが、変化重量は耐食性係数が負で大きい合金において少なく、腐食しにくい傾向がみられる。従って、この耐食性係数を用いることで多元系合金の耐食性が大まかに予測できることが明らかとなった。したがって、この耐食性係数を液体Li耐食性に関する合金設計指針とする。

酸化物生成自由エネルギーで耐食性が整理できる理由については、生成自由エネルギーが大きいと酸素と結合しやすい、即ち試料表面に酸化膜が形成されやすいことが考えられる。液体Li中でNb-1Zr合金はZr系の酸化皮膜の形成により、純Nbより腐食されにくいという最近の見解がある³⁷⁾。これらのことから生成自由エネルギーが大きい元素を添加したNb基およびMo基合金では、表面に形成された酸化膜が保護膜として機能し、腐食を抑制するものと

考えられる。

2-4-4 腐食表面の酸化膜分析

SEM/EPMAによる表面分析では腐食表面において酸化皮膜を捕えることができなかった。そこで、X線電子分光分析装置を用いて合金元素の添加による酸化皮膜の形成を調査した。試料としては、酸化物生成自由エネルギーが大きい合金元素であるZrを含む暫定的第一次選定Nb-3W-1Zr合金を用いた。

Fig.2-39に表面近傍の酸化皮膜の分析結果を示す。表面から約 $5\mu\text{m}$ の深さに至るまでZrの酸化物である ZrO_2 の存在が確認された。また、表面近傍においては他の添加元素であるW、ベース金属であるNbの酸化物はほとんど存在しなかったことを考えると、この ZrO_2 が表面保護皮膜であることは確かである。よって、表面保護皮膜は酸化皮膜を形成しやすい合金元素の酸化物として存在することが明らかとなった。

これらの結果より、Nb-3W-1Zr合金の表面においては前節で考察した防食機構が働いているのではないかと思われる。また、酸化物生成自由エネルギーを用いた耐食性に関する指針も妥当であると考えられる。

2-5 小括

- (1) 変化重量、腐食表面および腐食断面の解析よりMo基合金は優れた耐食性を有しており、超高温液体Li環境下での使用に十分耐えられることが明らかとなった。Nb基合金は深刻な腐食ダメージを受けており、 1200°C の液体Li環境下での使用には不適當であるかもしれない。
- (2) Nb基およびMo基合金の腐食表面において合金元素の溶出が確認された。また、腐食表面で観察された粒状物は、Nb-1Zr合金製カプセル等からのZrの元素移行により形成されたことが明らかとなった。
- (3) Nb基およびMo基合金の液体Liに対する耐食性は、酸化物生成自由エネルギーを用いて予測できる。また、酸化物生成自由エネルギーが大きい元素（Zr, Hf等）ほど耐食性の向上に寄与することが明らかになった。
- (4) 酸化物生成自由エネルギーが大きい元素を添加したNb基合金の表面には酸化皮膜が存在することが確認された。また、この酸化皮膜が保護膜として機能することで腐食を抑制することがわかった。

第3章 溶接性

3-1 目的

従来、純NbおよびNb基合金の溶接に関しては、試験片あるいは雰囲気中存在する侵入型元素が有害であるとされている³⁸⁾。特に窒素はNb溶接材の硬さおよびDBTTを上昇させる。Nb基合金の溶接性は添加元素によっても著しく変化する³⁹⁾。ZrあるいはWの添加はDBTTを上昇させる効果がある。Wを添加しても溶融部と母材の硬さはほぼ同等であるが、Zr添加により溶融部は母材よりも硬化する。この硬化の原因として、第二相が形成されるためであると考えられている⁴⁰⁾。

また、粉末焼結法ならびにアーク溶解法によるMoのTIG溶接部の曲げ延性は、0.2~0.5%Tiの添加により改善されることが報告されている⁴¹⁾。さらにMoのTIG溶接部の靱性改善にReの添加が有効であることも認められている⁴²⁾。

溶接継手の性能を支配する冶金学的、力学的因子の度合いを総合して溶接性という⁴³⁾。金属材料を構造的あるいは機能的な用途へ適用するにあたっては、その材料が有する溶接性を明らかにしておかなければ、後の全体設計に支障をきたす。言い換えれば、材料の開発および設計に際しては、少なからず溶接性の観点からも成分あるいは添加量等を検討しておく必要がある。しかしながら、これまでの一連の共同研究においては超耐熱合金の溶接性について調査しておらず、溶接の可否を含めた合金設計に必要な知見が得られていない。そこで本研究では、暫定的第一次選定合金をスポットTIG溶接し、合金の溶接性を明らかにすることを目的とする。

3-2 実験方法

3-2-1 試料

溶接性試験の対象材料は2種のNb基合金および1種のMo基合金を選択した。これらはいずれも暫定的第一次選定合金であり、その組成をTable3-1に示す。また比較材としてNb-1Zr合金および純Moを用いた。

3-2-2 試料の溶製

供試合金を目標組成に秤量後、トリアーク炉を用いて高純度のアルゴン雰囲気中（純度99.9999%）にて溶解した。なお偏析のない均質な試料にするため6回以上の反転再溶解操作を行った。溶解終了後に試料は全て空冷した。

3-2-3 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）,1500℃,1

時間の均質化処理を行った。

3-2-4 機械加工および研磨

熱処理を施したボタンインゴット状試料をファインカッター、平面研削盤を用いて機械加工し、 $7.5 \times 20 \times 2$ mmに成形した。さらにエメリー紙により#1200まで研磨を施し試験片とした。

3-2-5 スポットTIG溶接

溶接はインバータTIG溶接機により行った。なお溶接雰囲気はTable3-2に示すとおりである。

溶接はFig.3-1のように試験片2枚を溶接治具に固定し、Table3-3に示す溶接条件（溶接電流ならびに溶接時間）を変化させてスポット溶接を行った。代表的な溶接条件において溶接した試料の外観をFig.3-2に示す。

3-2-6 溶接性試験

Nb基およびMo基合金の溶接性を溶融部直径、溶融部の硬さおよび組織観察より評価した。

(1) 溶融部形状の測定

Fig.3-3に示すようにノギスを用いて溶融部直径の測定を行った。試験片表面における溶融部直径bと裏面における溶融部直径cを溶接性の判断基準の一つとした。

(2) マイクロビッカース硬さ試験

Fig.3-4に示すようにファインカッターを用いてA-A方向およびB-B方向に溶接試験片を切断し、樹脂込めしてマイクロビッカース硬さ試験に供した。硬さを圧子荷重1kg、圧下時間15secの条件で測定した。A-A方向の測定は溶融部中心から ± 5 mmの領域において、1mm間隔で行った。一方、B-B方向の測定は溶融部中心から1mm間隔で12点を測定した。測定箇所の詳細をFig.3-5に示す。

(3) 組織観察

A-A方向の切断面における組織観察を行った。まず試験片切断面をエメリー紙により#1200まで研磨した。そしてNb基合金ではダイヤモンドペーストにより $1 \mu\text{m}$ に自動研磨した後、OPSにより鏡面仕上げを行った。一方、Mo基合金では $1 \mu\text{m}$ までバフ研磨を行った後、OPSにより鏡面仕上げを行った。その後Table3-4に示す条件でエッチングを施した。組織観察は光学顕微鏡により行った。

(4) 熱処理による溶接部の改質

溶接性向上の一貫として熱処理による溶接部の改質を試みた。熱処理を施した各合金の溶接条件をTable3-5に示す。試験片はFig.3-4に示すとおりA-A方向に切断し、多目的高温真空炉により熱処理を行った。熱処理条件をFig.3-6に示す。

熱処理後の試験片を用いて、A-A方向のマイクロビッカース硬さ測定および組織観察を行った。

3-3 実験結果

3-3-1 溶融部形状

(1) Nb基合金

Nb-1W-1ZrおよびNb-5W-1Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係をFig.3-7およびFig.3-8に示す。溶接時間1.5secおよび2.0secの試験片表面における溶融部直径bはほぼ同等であるが、溶接時間2.5secではやや高い値を示した。試験片裏面における溶融部直径cは3~5.5mmであった。溶接時間による比較では顕著な差は確認されなかった。両合金の溶融部直径は、Nb-1W-1Zr合金に比べてNb-5W-1Zr合金の方がより広域な溶融部を有している。

比較材Nb-1Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係をFig.3-9に示す。溶接時間2.0secでは溶融部直径と溶接電流は比例関係が成立する。さらに溶融部直径bとcとの差は溶接電流に関わらずほぼ一定である。溶接時間1.5secではbはほぼ一定であるのに対して、cは170~180Aで増加し190Aでは減少する傾向を示した。

(2) Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係をFig.3-10に示す。ここでaはMo-15Re-0.5Zr合金のみに現れる試験片表面の溶融部直径である。溶接時間が等しい領域を考えると、a,bおよびcは溶接電流とほぼ比例関係にあることがわかる。

Mo-15Re-0.5Zr合金が他の材料と大きく異なる点はcとbがほとんど同じ大きさを示し、さらに溶接電流が増加するとbよりcが大きくなることである。

比較材である純Moにおける溶接電流と溶融部直径の関係をFig.3-11に示す。溶接時間が同一である領域でのbは溶接電流とほぼ比例関係が成立する。しかしcについては溶接時間2.5secと3.5secで下限のピークを示し、溶接時間3.0secで上限のピークを示した。

3-3-2 硬さ試験

a) A-A方向の硬さ分布

(1)Nb基合金

Nb-1W-1Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布をFig.3-12に示す。溶融域中心からの距離±5mmにおいては母材の硬さ112Hv付近を示したが、中心からの距離±4mmからは既に硬さの上昇が確認された。また溶融域中心で約60Hvほど硬化し、最高硬さとなる山型分布を示した。

Nb-5W-1Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布をFig.3-13に示す。中心からの距離±5mmにおいて、母材の硬さよりも約20Hvほど硬化していることが他のNb基合金とは異なる点である。しかし溶融域中心における硬さの上昇分はNb-1W-1Zr合金と比較すると同等であった。溶接電流180A,溶接時間1.5secの条件による硬さの分布曲線において、特に中心からの距離+3mmでの硬さの急低下が確認された。

Nb-1Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布をFig.3-14に示す。硬さ測定箇所 of 端部から溶融域にかけては母材の硬さ100Hv付近を示している。溶融域内では中心で約30Hvほど硬化し、硬さ分布はNb-1W-1Zr合金と類似していた。溶接電流150A,溶接時間2.0secの条件において、 θ を変化させたことによる硬さ分布の明瞭な有意差は確認できなかった。

(2)Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布をFig.3-15に示す。いずれの溶接条件においても硬さは測定箇所に対してほとんど変化せずほぼ一定であった。また硬さも母材と同等である約270Hvとなった。このような結果は溶接部材における理想的な硬さ分布を表わしている。

純MoにおけるA-A方向の硬さ分布をFig.3-16に示す。硬さ分布はMo-15Re-0.5Zr合金と同様に測定箇所に対してほぼ一定であった。しかし硬さはMo-15Re-0.5Zr合金と異なり、母材よりも約80Hvほど低下した。溶接電流180A,溶接時間1.5secの条件による試験片には、中心からの距離+1mmで直径約200 μ mの巣が観測されたため測定不可能であった。また中心からの距離-2mmで著しく硬さが低下した。

b) B-B方向の硬さ分布

(1)Nb基合金

Nb-1W-1Zr,Nb-5W-1ZrおよびNb-1Zr合金におけるB-B方向の硬さ分布をFig.3-17からFig.3-19に示す。全てのNb基合金において、A-A方向の硬さ分布よりも明瞭な溶融部から母材への硬さの変化が見られる。

Nb-1W-1ZrおよびNb-5W-1Zr合金は治具により保持されていた部分は母材と硬さが同等であったにも関わらず、Nb-1Zr合金においては最高約20Hvの硬化を示した。

(2)Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金および純MoにおけるB-B方向の硬さ分布をFig.3-20およびFig.3-21に示す。Mo-15Re-0.5Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布は一定で、硬さは母材と同等であったにも関わらず、B-B方向では溶融部から離れると母材の硬さよりわずかに軟化したことが確認された。

一方、純MoにおいてはA-A方向の硬さ分布と異なり溶融域中心で約80HV軟化したのが、中心から離れるにつれて硬さは上昇し、中心からの距離11~14mmでは母材と比較してほぼ同等であった。

3-3-3 組織観察

(1)Nb基合金

溶接試験片断面の組織写真をFig.3-22に示す。溶製材であるNb-1W-1ZrおよびNb-5W-1Zr合金においては溶融域内の結晶粒が微細化していることが確認された。各合金の溶融域内の結晶粒径は中心から離れるにつれて粗大化しており、特にNb-5W-1Zr合金はその傾向が顕著に現れている。

一方、アーク溶解後に機械加工が施されたNb-1Zr合金は母材の結晶粒径は微細であるが、溶融域内の結晶粒径は粗大化していた。

(2)Mo基合金

溶接試験片の断面組織写真をFig.3-23に示す。溶製材であるMo-15Re-0.5Zr合金においては母材の結晶粒径は粗大化していた。また、Nb基合金の組織とは異なり母材と溶融部の結晶粒径は同等であった。

一方、粉末冶金材である純Moの母材の結晶粒径は微細であるが、溶融域内の結晶粒径は粗大化していた。

3-3-4 熱処理による溶接部の改質

(1)Nb基合金

Nb-1W-1Zr, Nb-5W-1ZrおよびNb-1Zr合金における熱処理による溶融域の硬さの変化をFig.3-24~Fig.3-26に示す。

900℃, 1hの熱処理を施したすべてのNb基合金の硬さ分布は、as-weldedの硬さ分布を上方にシフトさせた分布となった。硬さの上昇分は溶接条件に影響されないが、W量には影響される傾向を示した。

1400℃, 1hの熱処理を施した場合、全ての合金に軟化が確認され溶融部は母材の硬さに近づいた。硬さ分布は山型分布から直線分布に近い形に変化した。

熱処理試験片の断面組織写真の一例として、Nb-1W-1Zr合金の結果をFig.3-27に示す。熱処理したNb-1W-1Zr合金の断面組織は、未熱処理材と比較して大きな違いは認められなかった。

(2)Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金および純Moにおける熱処理による溶融域硬さの変化をFig.3-28, Fig.3-29に示す。900℃, 1hおよび1500℃, 1hの熱処理を施した場合でも硬さ分布は一定であり、as-welded状態と比較して顕著な変化は確認されなかった。熱処理を施したMo-15Re-0.5Zr合金および純Moの試験片断面の組織は、溶接材と比較して顕著な差違は認められなかった。

3-4 考察

3-4-1 溶融部形状

a)最適溶接条件

(1)Nb基合金

Fig.3-7およびFig.3-8に示すとおりNb-5W-1Zr合金の方がNb-1W-1Zr合金に比べて溶融部がより広域であった。これは熱伝導率が関係すると考えられる。Table3-6⁴⁴⁾に示すようにWはNbよりも熱伝導率が高い、換言すればNbにWを添加することにより熱伝導率が向上すると予測される。従ってW量の多いNb-5W-1Zr合金において熱伝導率の向上に伴って溶融部直径が増大したと考えられる。

本研究では最適な溶接条件を選定する一つの指針として、試験片表裏面における溶融部直径の差、すなわちb-cを考え、この値が最小となる条件を適用した。この理由としては、b-cが小さいほど溶融体積が大きい良好な溶け込み状態であると考えたからである。この考え方に従って、Nb-1W-1ZrおよびNb-5W-1Zr合金における最適な溶接条件は、いずれも溶接電流150A, 溶接時間2.0secとした。

一方、比較材であるNb-1Zr合金についてNb基選定合金と比較すると前者の方が溶融部直径は小さい傾向を示す。このことからNbへのW添加による溶融部直径増加の効果を明確にした。Nb-1Zr合金における最適な溶接条件は、溶接電流150A, 溶接時間2.0secとした。

(2)Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金においては、Fig.3-10に示すとおりcとbがほぼ同じ大きさを示している。この理由として熱伝導率の大きな純Moは熱エネルギーを拡散させるが、熱伝導率の小さなReおよびZrを添加することにより、その現象が妨げられることが考えられる。その結果、投入熱エネルギーが試験片裏面に伝達する割合を向上させ、cがbに近似する現象が生じたと思われる。Mo-15Re-0.5Zr合金における最適な溶接条件は、溶接電流135A, 溶接時間3.5secとした。

一方、純MoにおいてFig.3-11に示すとおりcの値は溶接電流に比例しなかった。この原因として純Moは粉末冶金材であるためアーク溶製材に比べて空孔

がはるかに多く存在し、その空孔により熱伝導が不均一となって試験片裏面に伝達する熱量が投入熱量と比例関係をなさないためであると考えられる。またMoは他の高融点金属に比べて熱伝導率が高い特性を有している⁴⁾ため、投入熱エネルギーが拡散されやすいことも原因の一つであると推測される。

以上の結果より純Moの溶融部直径は溶接条件に敏感であるのに対して、Mo-15Re-0.5Zr合金ではReおよびZrの添加によりbとcの差が大幅に減少する、すなわち良好な溶融部形状が得られる溶接条件が比較的広域であると予測される。

また純Moにおける最適な溶接条件は、溶接電流150A,溶接時間2.0secである。

b)溶接熱量と溶融体積の関係

溶接熱量と溶融体積の関係より考察を加える。ここで溶接熱量 $Q(t)$ は(3-1)式により計算した。

$$Q(t) = E \times I \times t \quad [J] \quad (3-1)$$

ここで、 E :溶接電圧=11(V), I :溶接電流(A), t :溶接時間(sec)である。また溶融体積はFig.3-30のように試験片表裏面の溶融部直径から近似的に求めた。

(1)Nb基合金

Fig.3-31にNb基合金の溶接熱量と溶融体積の関係を示す。

溶融体積は溶接熱量に比例している。特にNb-1W-1ZrおよびNb-1Zr合金においては相関係数 $R=0.89$ と良い相関を示した。これはトーチから放出された溶接熱量が効率良く試験片に伝達されていることを示唆している。

W量の増加に伴いNb-1Zr,Nb-1W-1Zr,Nb-5W-1Zr合金の順で同じ溶接熱量に対して溶融体積が増加する。これは熱伝導率が向上したことが要因であると考えられる。また換言すれば、NbにWを添加すると少ないエネルギーで要求される溶融体積が得られることになる。

(2)Mo基合金

Fig.3-32にMo基合金の溶接熱量と溶融体積の関係を示す。Mo基合金はNb基合金と比較して高熱量側にシフトしている。これはMo基合金がNb基合金に比べて高融点であることを示すものである。Mo基合金もNb基合金と同様に溶接熱量と溶融体積の比例関係が得られた。従ってMo基合金においても溶接熱量が効率良く伝達されていると言える。

純Moは粉末冶金材であるため空孔および熱伝導率が混在して溶融体積に影響

響を与える。従って溶製材であるMo-15Re-0.5Zr合金との比較を明確にすることは困難である。

溶接熱量と溶融体積の関係において溶接性を考える場合、溶融体積が大きく、しかも溶融体積が溶接熱量の変化に影響されにくい、すなわち安定した溶融体積が得られる合金が最良であると言える。この基準を基に判断すると、対象合金の中でMo-15Re-0.5Zr合金が最も優れた溶接性を有すると考えられる。

3-4-2 硬さ試験

溶接材の硬さは溶融部が母材よりも硬化している。これは、(a) 偏析、(b) 析出物の形成、(c) 残留応力ひずみの発生のいずれかの現象が起こったためであると考えられる。

(1) Nb基合金

(a) 偏析

この場合の偏析は、溶接後の急冷時に融点の高い組成の順から凝固し、試料中に成分の不均一が生じるという現象である。しかしNbに対してWおよびZrはFig.3-33およびFig.3-34⁴⁵⁾より全率固溶であり、液相線と固相線の温度差が小さいため、偏析が生ずる可能性は非常に低い。そこでEPMAによる分析を行った結果をTable3-7に示す。これより著しい元素量の変化が確認されなかったことから、偏析による硬化ではないことが確認された。

(b) 析出物

析出物形成においてはTable3-2およびTable3-8より溶接試験雰囲気および試料中に酸素および窒素が含有されているため、溶接時に酸化物、窒化物等が形成され硬化の原因となる可能性がある。そこでX線回折の結果をFig.3-35に示す。析出物のピークが全く確認されなかったことから、析出物の形成による硬化は考えにくい。

(c) 残留応力ひずみ

1400℃,1hの熱処理によって全てのNb基合金の溶融域が軟化したことから、溶接材で溶融域が硬化した主因は、溶接時における試料の急冷による残留応力ひずみの発生によるものであると考えられる。しかしながら900℃,1hで全てのNb基合金の溶融域が硬化した原因については不明である。そこで、溶製材について熱処理温度を変化させた時の硬さ分布をFig.3-36に示す。800および900℃,1hの熱処理で硬さが最高値を示すことから、溶接材の900℃,1hの熱処理による溶融部硬化の原因が熱履歴によることが明らかとなった。また、溶接部は溶融状態となるため、溶製材の硬さに近づくこともその結果からわ

かった。

(2) Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金では測定箇所に対する硬さ分布は一定で、硬さは母材とほぼ同等であった。この結果からMo基合金は溶接部材の均質性という観点からは非常に優れた特性を有していると考えられる。これは熱伝導率がReおよびZrを添加することにより低下し、熱の拡散が妨げられ急冷効果が弱まったため、残留応力ひずみが発生しなかったためであると予測される。実際、熱処理による硬さの大幅な変化は確認されなかった。このことはMo-15Re-0.5Zr合金の溶融部には大きな残留応力ひずみが存在しないという予測と良く対応している。以上のことは熱応力が小さいMoの特性⁴⁾を明瞭に表している。

3-4-3 組織観察

主に硬さ分布の観点から、溶融部における結晶粒径について考察を行う。

(1)Nb基合金

Nb-1W-1Zr,Nb-5W-1Zr合金の順に硬さは増加し、溶融域内の結晶粒径も同様の順序で細くなる。また溶融域内における結晶粒径は中心で最も細かく、中心からの距離に伴って粗大化する傾向を示した。また硬さ分布では溶融域中心で最高硬さを示す山型分布となったことから、硬さ分布は結晶粒径に依存していると考えられる。また、硬さに及ぼす結晶粒径の依存性は熱処理された合金にもあてはまると考えられる。

(2)Mo基合金

Mo-15Re-0.5Zr合金は母材と溶融域の結晶粒径は同等であり、Nb基合金と同様に硬さ分布は結晶粒径に依存していると考えられる。

3-5 小括

- (1) 溶融部直径より設定した最適な溶接電流および溶接時間は以下のとおりである。

試料	最適溶接条件
Nb-1W-1Zr Nb-5W-1Zr Nb-1Zr	150A , 2.0sec
Mo-15Re-0.5Zr	135A , 3.5sec
純Mo	150A , 3.0sec

- (2) Mo基合金はNb基合金に比べて、試験片の表面と裏面の溶融部の直径差が小さい。
- (3) 溶接熱量と溶融体積の関係から、NbへのW添加により少ないエネルギーで要求される溶融体積が得られことがわかった。溶融体積が最も大きく溶接熱量の変化に溶融体積が影響されにくい傾向を示すMo-15Re-0.5Zr合金が、対象合金の中では最も優れた溶接性を有すると考えられる。
- (4) Nb基合金の溶融部は母材より硬化し、硬さ分布は山型分布となった。しかし、1400℃,1時間の熱処理を加えることで硬さ分布はほぼ一定となった。Mo-15Re-0.5Zr合金は母材と同等の硬さを示した。
- (5) 熱処理温度を変化させた硬さ試験より、Nb基合金における溶融部の硬化は主に残留応力ひずみによることが判明した。一方、Mo基合金の溶融部には大きな残留応力ひずみは存在しないと推測される。
- (6) 組織観察より硬さ分布は結晶粒径に依存していると考えられる。
- (7) 溶融部形状測定,硬さ試験ならびに溶接部組織観察から候補合金は十分溶接が可能であることが明らかとなった。

第4章 最適合金設計

4-1 合金設計指針および最適合金系の選定

本研究においては、新型原子力プラント用超高温構造材料に要求される以下の性質を考慮して合金を設計する。

- (1) 高温強度 (高温クリープ, 高温強度)
- (2) 低密度
- (3) 加工性
- (4) 液体Li耐食性
- (5) 溶接性

既に指針の得られている (1) 高温強度, (2) 密度に加えて、本研究による (3) 加工性, (4) 液体Li耐食性ならびに (5) 溶接性の指針からNb基およびMo基合金の最適設計を行う。

4-1-1 Nb基合金

Nb基合金を設計するにあたっては特に (1) 高温強度, (2) 密度および (4) 液体Li耐食性の3つの因子に重点をおいて設計を行う。なお、(1), (2) は高温強度を密度で割った値である高温比強度として一括評価した。(3) 加工性, (5) 溶接性はそれぞれNbの性質から判断して要求特性を満足すると考えられるため、(1), (2) ならびに (4) の因子を考慮した後に、要求性能を満足しているかどうかの確認をとるに留めた。

Nb基合金の高温クリープ強度を向上させる添加元素としては、d電子パラメーターMd,Boを用いた予測式よりMo,Ta,Wの添加が有効であることが示されている⁴⁶⁾。また、高温比強度を向上させる添加元素としては高温硬度と高温引張強度の相関関係から明らかにされている予測式より、Mo,Ru,WならびにReの添加が有効であることが示されている²⁴⁾。すなわち、高温クリープ強度と高温比強度の両者を向上させる添加元素としてMoおよびWが挙げられる。また、これらはNbに対して全率固溶型の添加元素であり、高温において相安定性に優れると思われる。従って、MoおよびWを高温強度向上のための有望添加元素として選択する。

●高温強度向上に寄与する添加元素 …… Mo,W

液体Li耐食性を向上させる添加元素としては、酸化物生成自由エネルギーが大きい元素を添加すれば良いことが明らかになった。従って、酸化物生成

自由エネルギーが大きいZrおよびHfを有望添加元素として選択する。

●耐食性向上に寄与する添加元素 …… Zr,Hf

高温強度を向上させる添加元素としてMoとWを選択したが、液体Li耐食性も考慮に加えるとMoに比べてW添加の方が優れる。高温強度と耐食性の両者をバランス良く満足する合金とするためにはW添加が有効であると考えられる。

また、耐食性を向上させる添加元素としてHfとZrの2種を挙げたが、ZrはNbに対する固溶限が小さいため添加量が1%以下に限られてしまう。しかしながら、HfはNbに対して十分な固溶限を持っており、添加量の設定に余裕をもたせることができる。従って、耐食性を向上させる添加元素としてはZrよりもHfの方が有効であると思われる。

以上より、Nb基合金の最適合金系を以下のように提案する。

Nb-W-Hf系

この合金系で加工性を良好にするためには、合金の $\overline{\Delta Md}$ が0.05以下になるように各元素の添加量を設定すればよい。添加量の設定については次項にて述べる。

この合金にはWが添加されている。本研究の溶接性評価においては、Wの添加は少ないエネルギーで大きな溶融体積を得ることができ、合金の溶接性を向上させることが明らかとなっている。従って、最適合金系の溶接性については問題はないと考えられる。

4-1-2 Mo基合金

純Moは優れた(1)高温強度、(2)密度を有しており、特に合金化による改善の必要はないと考えられる。また、(5)溶接性は本研究によって要求特性を満足することが明らかとなっているため、これらの因子については考慮しなくても良いと思われる。従って、Mo基合金を設計するにあたっては、(3)加工性および(4)液体Li耐食性を満足することを第一に考える。

本研究において純Moは良好な加工性を示していたが、これは今回行った3点曲げ試験が常温にて行われたためであると考えられる。純MoのDBTTは室温付近とされており⁴⁷⁾、試験温度よりも低温側での加工が困難であることは明らかである。なお、本研究のRe添加合金は純Moと同等の加工性を示したが、純Moへの適量のRe添加は合金のDBTTを下げるということが既に明らかにされている⁴⁷⁾ため、加工性を向上させるためにはReの添加は有効であると判断できる。

第1章では、Mo基合金の加工性はReを添加することで常温において純Moと

同等の加工性を維持しつつ、合金の強度を向上させることを明らかにした。これらの結果から、MoへのRe添加は強度と加工性の両者を共に向上できることが予測される。従って、加工性と強度特性に対して有効なReを添加元素として選択した。

●加工性向上に寄与する添加元素 …… Re

第2章よりMo基合金の耐食性を向上させる添加元素としては、Nb基合金と同様にHfとZrが有効であることが明らかとなっている。

●耐食性向上に寄与する添加元素 …… Zr,Hf

しかしながら、ZrおよびHfの添加は加工性を著しく低下させることが第1章の結果から明確である。従って、耐食性を向上させる添加元素としてZrあるいはHfを選択する場合、添加を微量に抑える必要があると考えられる。しかし、どの程度の添加量が最適であるかは今のところ不明である。

本研究ではMo-15Re-0.5Zr候補合金についての加工性、溶接性ならびに液体Li耐食性を調査した。その結果から、この合金は加工性に若干の問題があることを除けば、強度特性、耐食性ならびに溶接性の3つの因子において優良であることを確認している。

以上より、Mo基合金の最適合金系を以下のように決定した。

Mo-Re-Zr系

4-2 最適合金添加量の選定

前項で選択されたNb-W-Hf合金系およびMo-Re-Zr合金系の最適合金添加量を決定する。

4-2-1 Nb基合金

W,Hf量をそれぞれ1~5%の範囲で1%毎に変化させて、これまでに明らかにされた計算式によるNb基最適合金系の諸特性を予測を行った。横軸に1100℃における比強度の予測値、縦軸に液体Li耐食性の予測値を配した図上に最適合金をプロットした結果をFig.4-1に示す。合金の ΔMd が0.05以下であり、2480℃以上の融点を有し、さらに耐食性係数が高く、高温比強度に優れる以下の合金2種を最適合金とした。(1)は融点が高く高温クリープ特性に優れる合金であり、さらに高温比強度と耐食性の両者にも優れるバランスの良い合金である。(2)は高温比強度は劣るものの耐食性を最優先させた合金である。図中においてカッコで囲まれた合金がこれに該当する。

(1) Nb-5W-2Hf

(2) Nb-2W-4Hf

設計合金の予測諸特性の一覧をTable4-1に示す。本研究による最適合金は全ての要求特性において比較材Nb-1Zr合金を上回る優れた合金であると考えられる。しかしながら、この合金系は特性評価実験を実施していないため、特にNb基合金において懸念されている液体Li中で発生する亀裂の問題が残っている。このことは耐食性向上に寄与するHfを添加したNb-Hf2元系合金においても、顕著な亀裂が観察されることからわかる。従って、Nb-W-Hf系合金の強度特性、加工性ならびに液体Li腐食試験を早急に行って、諸特性を明白にする必要があり、Nb基合金の一次選定はその後に行うことが最良であると考えられる。

4-2-2 Mo基合金

Mo基最適合金系においては、Zr量を0.1%および0.5%に固定し、Reを6~18%の範囲で1.5%毎に変化させて、これまでの計算式により諸特性を予測した。各合金の諸特性の変化をFig.4-2に示す。加工性についてはNb基合金のような定量的な評価は困難なものの、Reを15%以上含有することにより、良好とはいえないまでも、ある程度の加工性は得られている。よってRe量が15%以上で最も耐食性に優れる以下の合金2種を選択し最適合金とした。(1)は高温比強度、耐食性は劣るもののZr量を0.1%と低く抑えることで加工性の向上を狙った合金である。(2)は高温比強度と耐食性を最優先させた合金である。図中においてカッコで囲まれた合金がこれに該当する。

(1) Mo-15Re-0.1Zr

(2) Mo-15Re-0.5Zr

設計合金の予測諸特性の一覧をTable4-2に示す。本研究による最適合金は加工性の点では若干劣るが、他の要求特性においては比較材TZM合金を上回る優れた合金であると考えられる。また、新型原子力プラントの超高温用構造材として十分適用が可能であると思われる。しかし、Mo基合金においては結晶粒粗大化への対処法を確立する必要がある。これは早急に解決すべき課題である。

4-3 昨年度までの設計合金との比較

4-3-1 Nb基合金

共同研究により得られたNb基耐熱合金の予測特性の比較をTable4-3に示す。これによると、今年度のNb基合金系はZrをHfに置換することにより、融点、加工性および液体Li耐食性を維持したまま、高温比強度を向上させることができるという予測が成り立つ。また、Nb-1Zr合金と比較しても同等もしくはそれ以上の特性を有していることがわかる。

4-3-2 Mo基合金

共同研究により得られたMo基耐熱合金の予測特性の比較をTable4-4に示す。今年度のMo基設計合金は、加工性を低下させるとされるZrの添加量を低く抑えることで、昨年度までの設計合金の特性を上回る。また、Re添加量は昨年度と同様に15%とし、良好な加工性を維持する。比較材のTZM合金と同程度の特性予測となった。

結論

本研究では、Nb基およびMo基耐熱合金の加工性、液体Li耐食性ならびに溶接性を明らかにした。また、新型原子力プラントの超高温用構造材料の要求特性を満足する最適合金組成を提案した。以下に得られた結果を列挙する。

- (1) Nb基合金の曲げ降伏応力および曲がり角度は、硬さを介してd軌道エネルギーレベル差によって予測できる。また、Nb基合金の加工性に対する設計指針は、合金の $\overline{\Delta Md}$ を0.05以下に抑えることである。Mo基合金の加工性を良好に維持するためには、Reの添加が有効である。Mo基合金については結晶粒微細化の課題が残されており、その方法の確立が急務である。
- (2) Nb基およびMo基合金の液体Li耐食性を向上させるためには、酸化物生成自由エネルギーが大きい元素の添加が有効である。また、Nb基合金の腐食表面に生じた亀裂については、詳細な解析により発生原因を調査する必要がある。
- (3) Nb基およびMo基合金は十分に溶接が可能である。また、NbへのW添加は溶接性を向上させる。対象合金の中ではMo-15Re-0.5Zr合金が最も優れた溶接性を有する。
- (4) 得られた全ての設計指針を用いて、トータルバランスに優れる超高温用構造合金の組成を以下のように提案する。

●Nb基合金

Nb-5W-2Hf

Nb-2W-4Hf

●Mo基合金

Mo-15Re-0.1Zr

Mo-15Re-0.5Zr

Nb基合金は新たな合金系を採択したため、特性評価試験を早急に行い、その結果に基づいて最適合金を選定する必要がある。

参考文献

- 1) 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).
- 2) 例えば加納茂機,二瓶勲,山本正男:原子力工業,34(1988),19.
- 3) L.B.Lundberg: Journal of Metals, April,(1985),44.
- 4) R.Stephens,D.W.Petrasec and R.H.Titran: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, June,(1990),96.
- 5) 湯川夏夫,森永正彦,斎藤淳一,加藤真人:動燃事業団委託研究報告書, PNC SJ9623 90-001,(1990).
- 6) 湯川夏夫,森永正彦,斎藤淳一,加藤真人,一色泰志:動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書,PNC ZJ9623 92-001,(1991).
- 7) 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:動燃-豊橋技科大共同研究成果報告書,PNC ZY9623 92-001,(1992).
- 8) 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:動燃-豊橋技科大共同研究成果報告書,PNC ZY9623 92-005,(1993).
- 9) 井上聡,加納茂機,加藤真人,一色泰志,斎藤淳一,吉田英一,森永正彦:日本金属学会誌,58(1994),826.
- 10) 例えばL.L.Seigle: Proceedings of the Award Conference on Refractory Metals,Pergamon Press,(1964),63.
- 11) 例えばS.R.Seagle,R.L.Martin and O.Bertea: Journal of Metals,14 (1962),812.
- 12) D.J.Maykuth,F.C.Holden and R.I.Jaffee: Rhenium,Electrochemical Society Symposium,(1962),114.

- 13) G.A.Geach and J.R.Hughes : Plansee Proceedings,edited by F.Benesovsky,Pergamon Press,(1956),245.
- 14) Y.Hiraoka : Materials Transaction,JIM,31(1990),861.
- 15) 平岡裕 : 日本金属学会誌,56(1992),161.
- 16) 森永正彦,井上聡,斎藤淳一,一色泰志,湯沢利勝,真鍋勝也,谷賢,加納茂機,館義昭 : 動燃-豊橋技科大共同研究成果報告書,(1994).
- 17) P.Roy : Proceeding of the International Symposium on Material Chemistory in Nuclear Enviroument,Tukuba,March,(1992),181.
- 18) R.I.Klueh : Corrosion by Liquid Metals,editerd by J.E.Drarey and J.R.Weeks,Plenum Press New York,(1970),171.
- 19) R.I.Klueh : Metallurgical Transractions,5(1974),875.
- 20) R.I.Klueh : U.S.AEC Report,ORNL-TM-4069,(1973).
- 21) M.I.Ignatiev : Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov,21(1985),14.
- 22) P.A.Bourdon,C.J.Lymperes and G.F.Schenck : Columbium-1 Zirconium Alloy Lithium Corrosion Loop Tests,Pratt and Whitney Aircraft,(1965).
- 23) P.A.Bourdon,S.S.Bleckermen and G.F.Schenck : Columbium-1 Zirconium Alloy Forced Convention Lithium Slave Loop Test,Prati and Whitney Aircraft,(1965).
- 24) D.L.Smith and K.Natesan : Nuclear Technology,22(1974).
- 25) 例えばH.Katsuta and K.Furukawa : Journal of Nuclear Materials,71 (1977).
- 26) J.A.Demastry : Nuclear Applications,3(1967),127.

- 27) 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(1984),19.
- 28) J.H.DeVan : Journal of Nuclear Materials,85 & 86(1979),249.
- 29) Idem : Proceedings of 8th Symposium on Space Nuclear Power Systems, (1991),6.
- 30) 大田憲司,林道雄：原子力工業,35(1990),69.
- 31) J.R.DiStefano : Corrosion of Refractory Alloys by Lithium,Oak Ridge National Laboratory,(1964).
- 32) R.L.Eichhelberger,R.L.McKisson and B.G.Johnson : NASA contractor report,CR-1371,(1969).
- 33) Y.F.Bychkov,A.N.Rozanov and V.B.Yakovleva : Acta Metallurgica,9 (1961).
- 34) D.F.Anthrop : UCRL-50315,(1967).
- 35) R.E.Cleary,S.S.Blecherman and J.E.Corliss : AEC Research and Development Report,TIM-850,(1965).
- 36) V.A.Maroni,E.J.Cairns and F.A.Cafasso : ANL-8001,(1973).
- 37) 加納茂機：私信.
- 38) F.Morito : Journal of Less-Common Metals,(1988),337.
- 39) J.M.Gerkin and J.M.Faulkner : Welding Research Supplement,Feb, (1963).
- 40) W.N.Platte : Welding Research Supplement,Feb,(1963),69.
- 41) W.N.Platte : Welding Journal,35(1956),369S.

- 42) 鈴木,橋本,松田：溶接学会誌,32(1963),618.
- 43) 溶接学会編：溶接・接合工学の基礎,丸善株式会社,(1993),13.
- 44) 日本金属学会編：改訂2版金属データブック,丸善株式会社,(1984),12.
- 45) T.B.Massalski：Binary Alloy Phase Diagrams Volume 2,American Society for Metals,(1987),1707.
- 46) 大坪章,羽賀一男,関口信忠：動燃技報,89(1994),30.
- 47) 日本金属学会編：改訂4版金属便覧,丸善株式会社,(1982),964.

謝辞

本研究で用いた分子軌道計算は岡崎国立研究機関、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。

Table1-1 3点曲げ試験用試料

【Nb基合金】

暫定的第一次 選定合金(at%)	多元系合金 (at%)	2元系合金 (at%)	比較合金 (at%)
Nb-1W-1Zr Nb-3W-1Zr Nb-5W-1Zr	Nb-4W-4V-1Zr Nb-6W-4V-1Zr Nb-4W-2Mo-4V-1Zr Nb-6W-6V-1Zr	Nb-5V Nb-5Ta Nb-5Mo Nb-5W Nb-5Ru Nb-10W Nb-5Rh Nb-2.5Re Nb-2.5Pd Nb-5Re Nb-5Pd Nb-10Re Nb-5Hf Nb-15Re	Nb-1Zr Pure Nb

【Mo基合金】

暫定的第一次 選定合金(at%)	多元系合金 (at%)	2元系合金 (at%)	比較合金 (at%)
Mo-7.5Re-0.5Zr Mo-15Re-0.5Zr	Mo-5Re-3W-0.5Zr Mo-10Re-3W-0.5Zr Mo-15Re-0.1Zr Mo-15Re-3W-0.5Zr Mo-15Re-6W-0.5Zr Mo-20Re-6W-0.5Zr Mo-20Re-9W-0.5Zr	Mo-5V Mo-5W Mo-5Nb Mo-5Re Mo-5Ru Mo-10Re Mo-5Hf Mo-15Re Mo-5Ta Mo-20Re	TZM Pure Mo

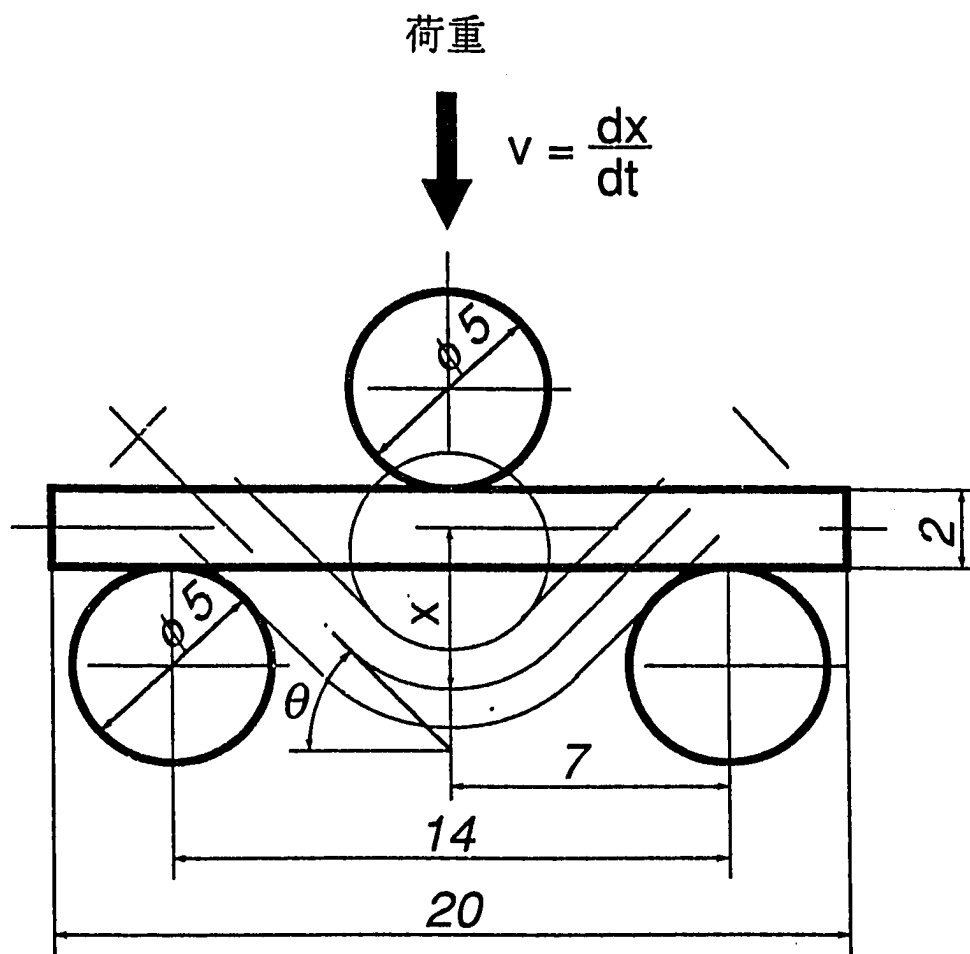


Fig.1-1 3点曲げ試験治具

Table1-2 Nb基合金の3点曲げ試験結果

【暫定的第一次選定合金】

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

【多元系合金】

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Nb-1Zr	163.5	252.5
Nb-4W-4V-1Zr	40.6	325.6
Nb-6W-4V-1Zr	34.0	325.7
Nb-4W-2Mo-4V-1Zr	52.8	333.3
Nb-6W-6V-1Zr	21.0	361.2

【純金属および2元系合金】

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Pure Nb	159.1	101.2
Nb-5V	159.1	289.0
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	—

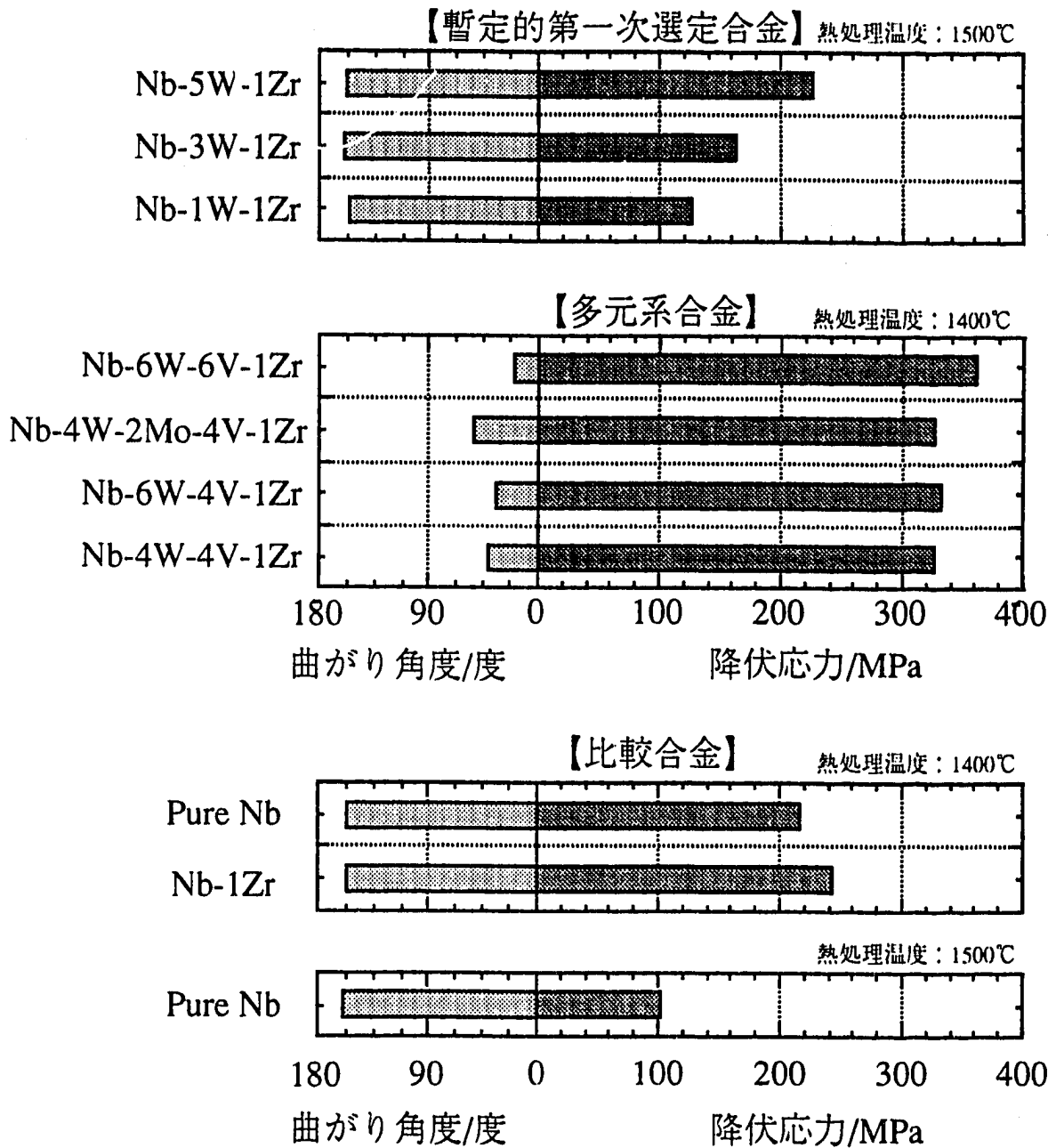
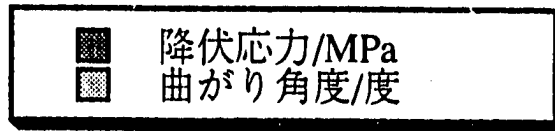


Fig.1-2 Nb基合金および比較合金の3点曲げ試験結果

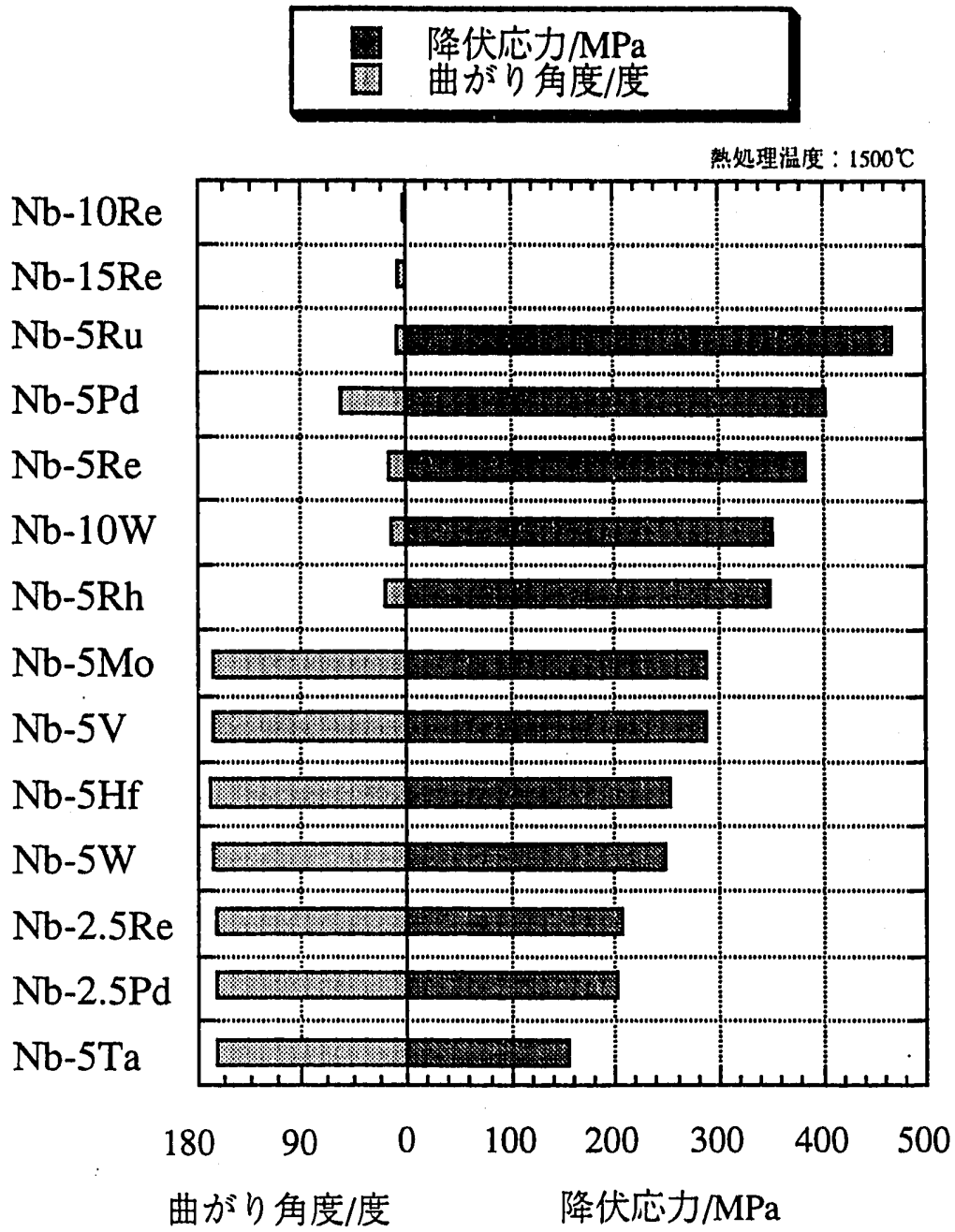


Fig.1-3 Nb基2元系合金の3点曲げ試験結果

Table1-3 Mo基合金の3点曲げ試験結果

【暫定的第一次選定合金】

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Mo-7.5Re-0.5Zr	5.2	240.9
Mo-15Re-0.5Zr	53.3	363.4
Mo-15Re-0.1Zr	75.6	349.8

【多元系合金】

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
TZM	136.4	366.0
Mo-5Re-3W-0.5Zr	111.0	236.7
Mo-10Re-3W-0.5Zr	7.8	279.2
Mo-15Re-3W-0.5Zr	21.0	350.0
Mo-15Re-6W-0.5Zr	2.7	—
Mo-20Re-6W-0.5Zr	14.3	435.0
Mo-20Re-9W-0.5Zr	4.5	491.5

【純金属および2元系合金】

試料 (at%)	曲がり角度 (度)	降伏応力 (MPa)
Pure Mo	163.5	216.7
Mo-5V	14.0	244.5
Mo-5Nb	15.4	292.7
Mo-5Ru	3.8	711.4
Mo-5Hf	1.5	—
Mo-5Ta	14.0	264.3
Mo-5W	53.8	219.8
Mo-5Re	161.3	244.9
Mo-10Re	83.1	252.8
Mo-15Re	163.0	368
Mo-20Re	162.0	405.2

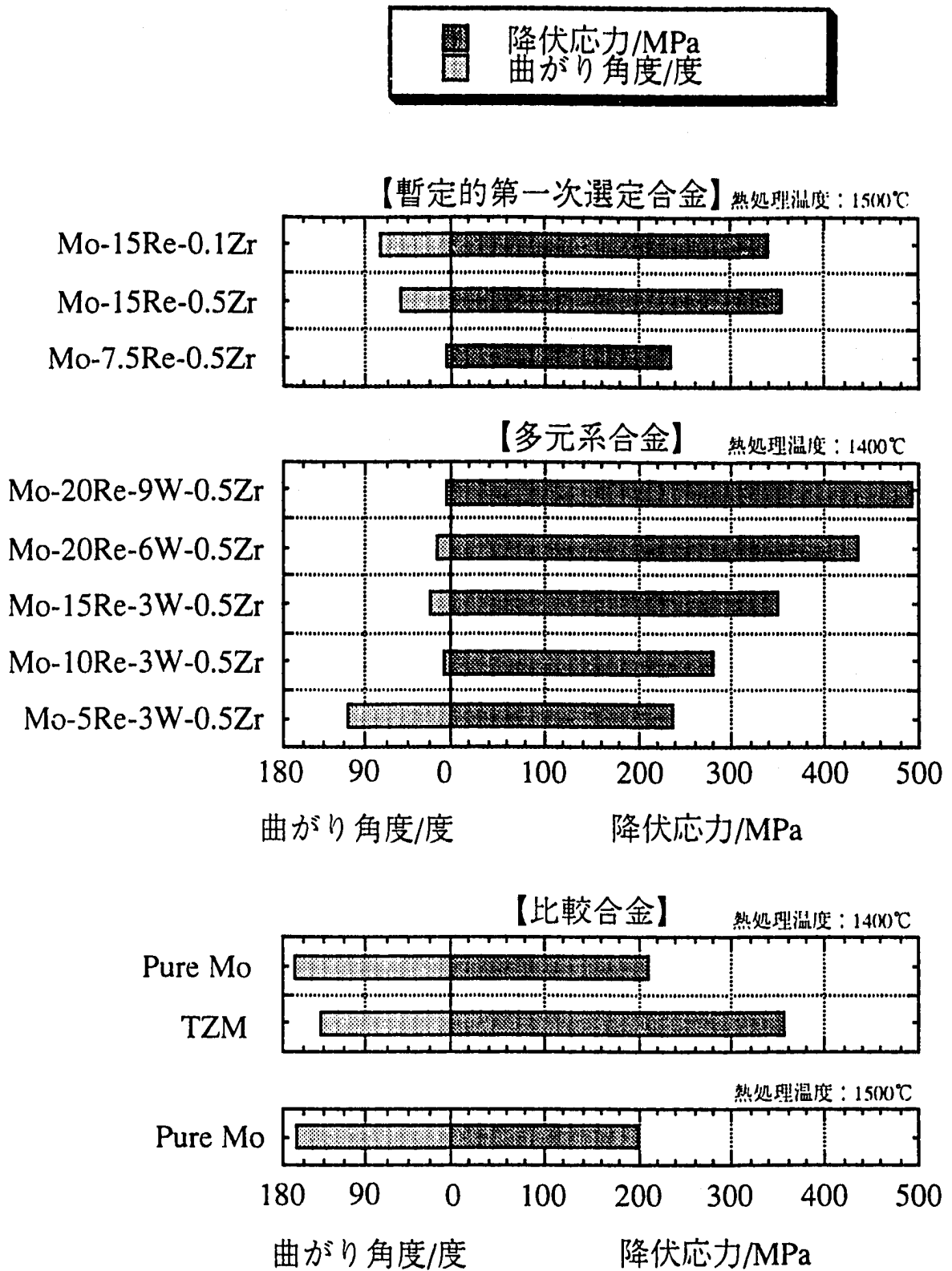


Fig.1-4 Mo基合金および比較合金の3点曲げ試験結果

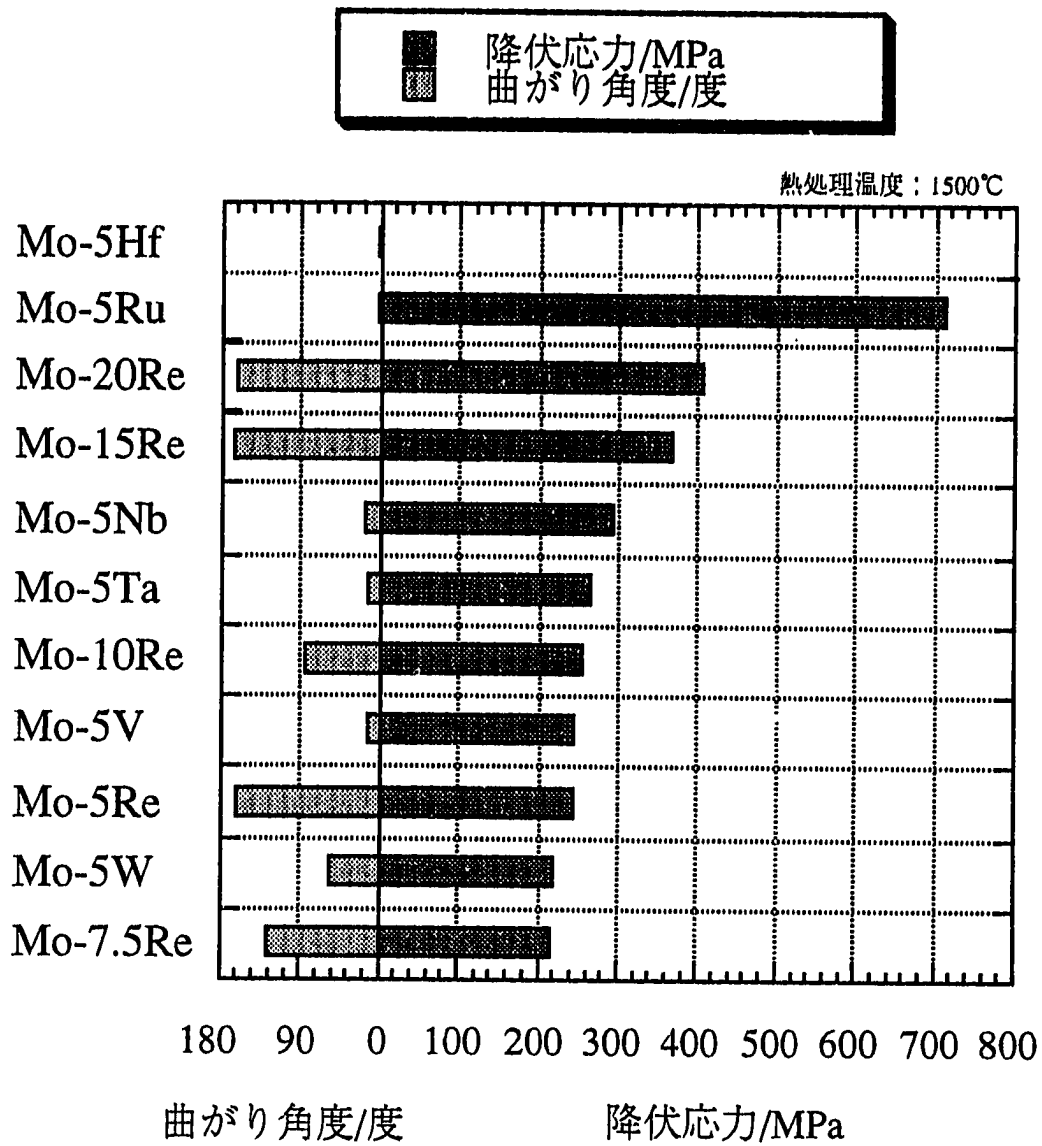


Fig.1-5 Mo基2元系合金の3点曲げ試験結果

3点曲げ試験結果

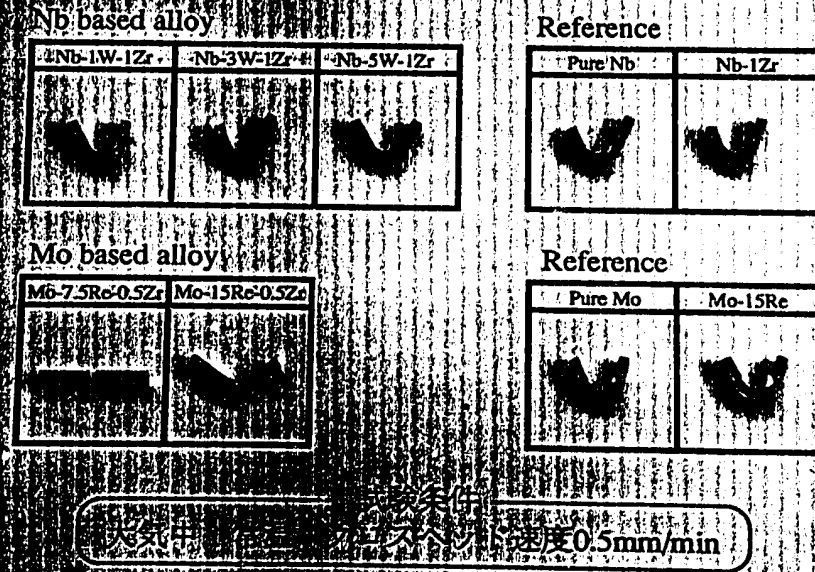


Fig.1-6 第一次選定合金の3点曲げ試験後の変形および破断状態

Nb基2元系合金3点曲げ試験結果

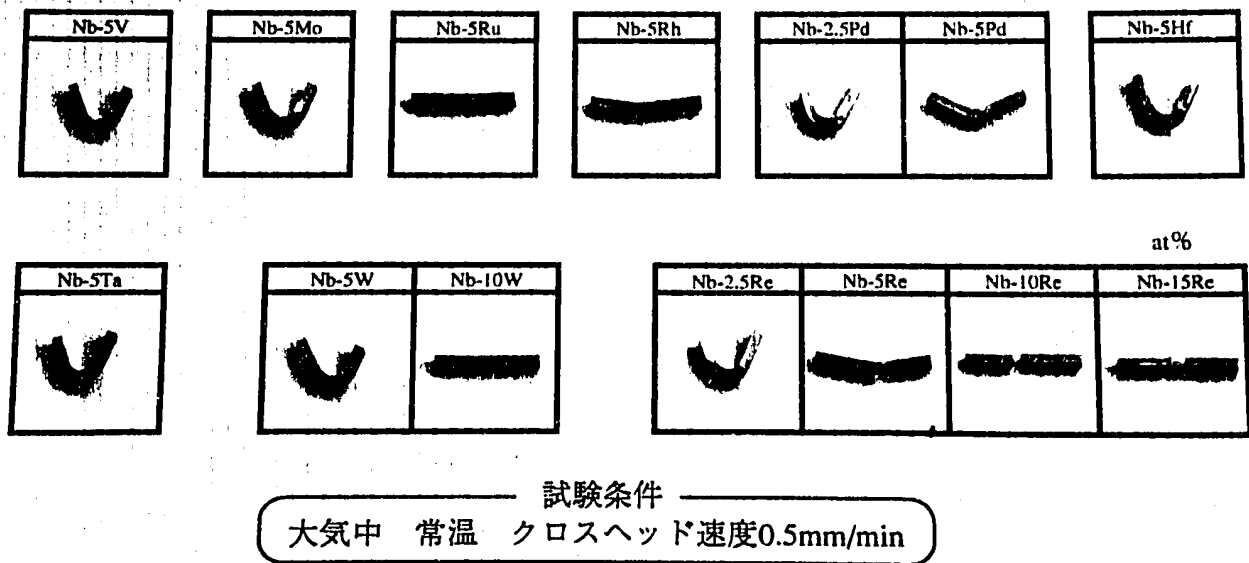


Fig.1-7 Nb基2元系合金の3点曲げ試験後の変形および破断状態

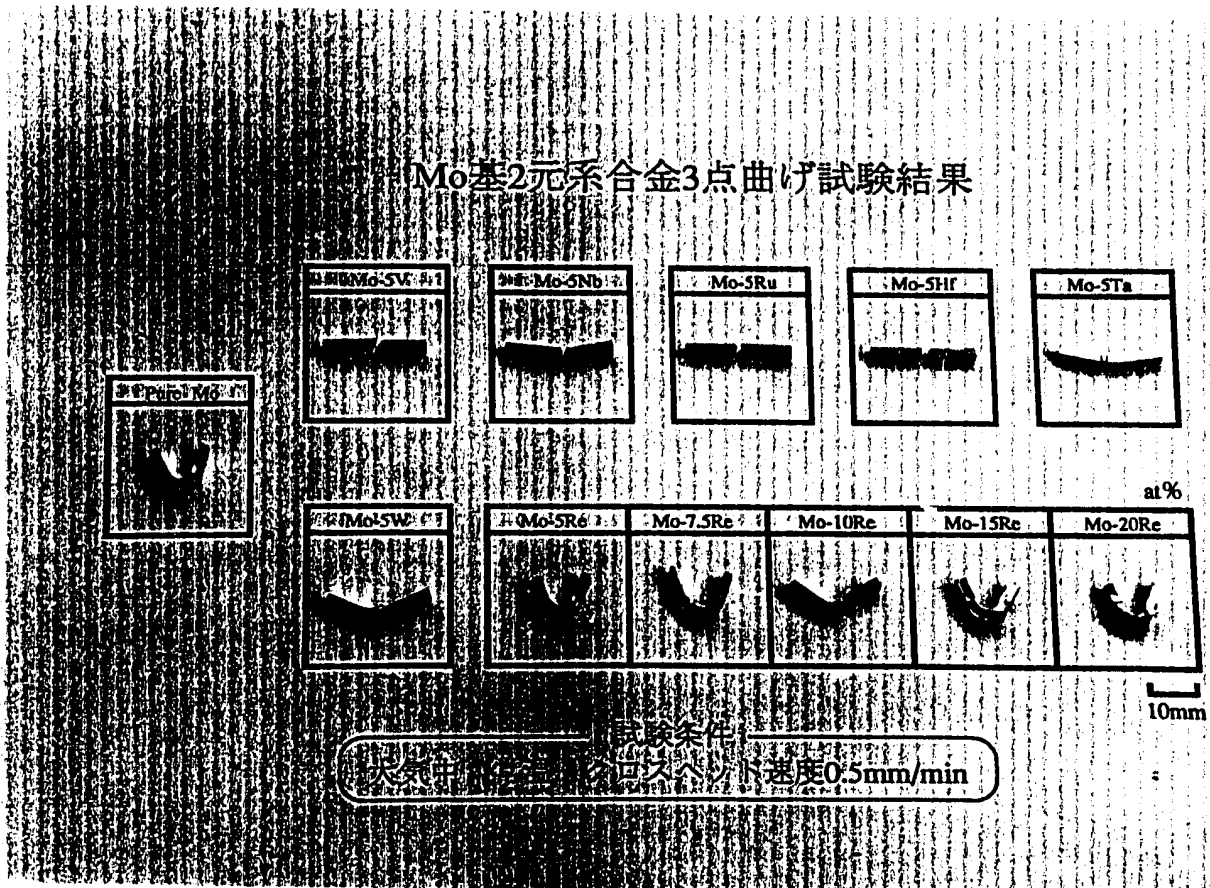


Fig.1-8 Mo基2元系合金の3点曲げ試験後の変形および破断状態

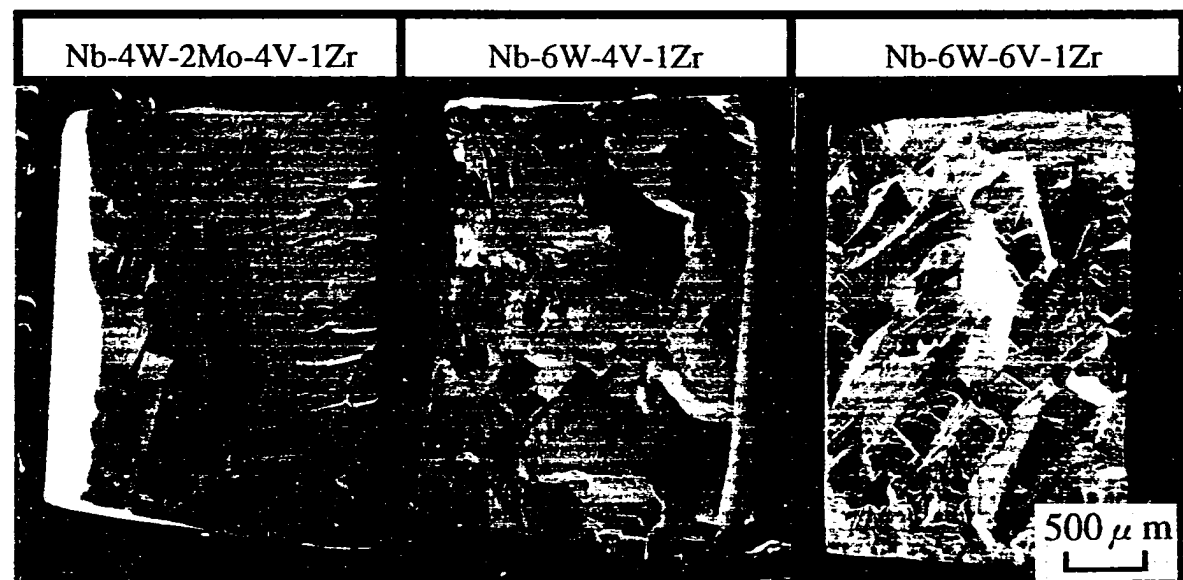


Fig.1-9 Nb基多元系合金の破断面

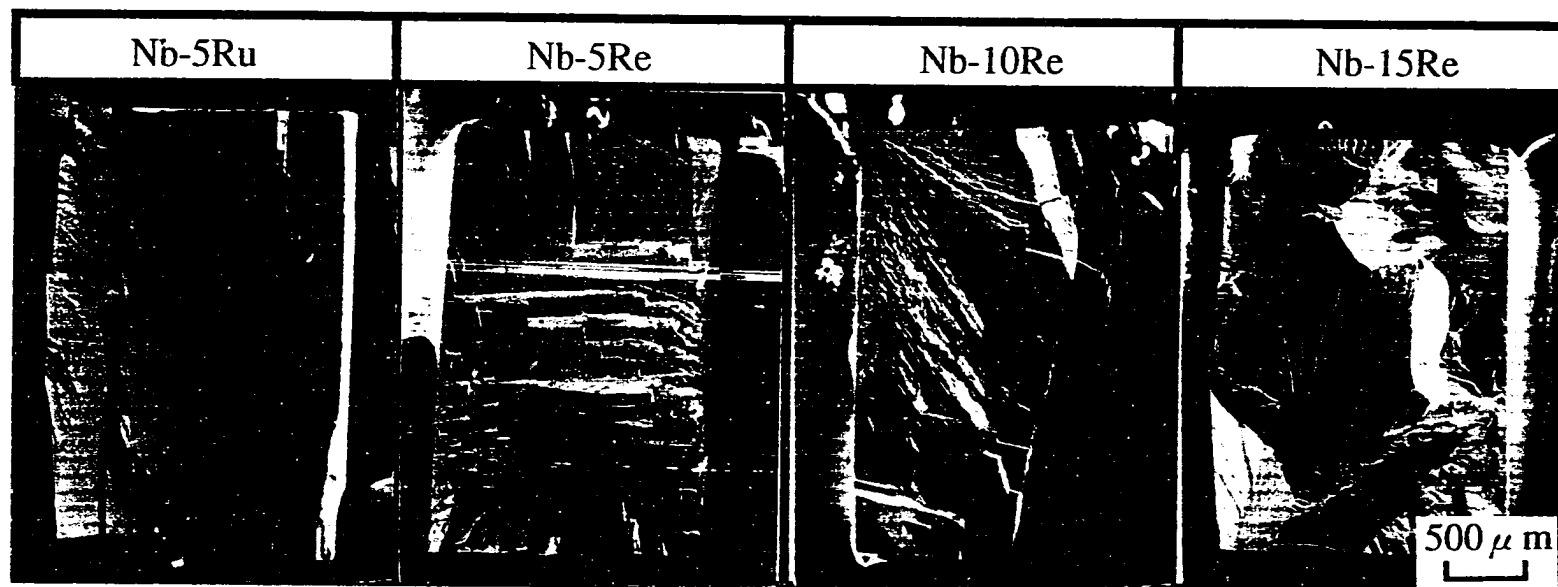


Fig.1-10 Nb基2元系合金の破断面

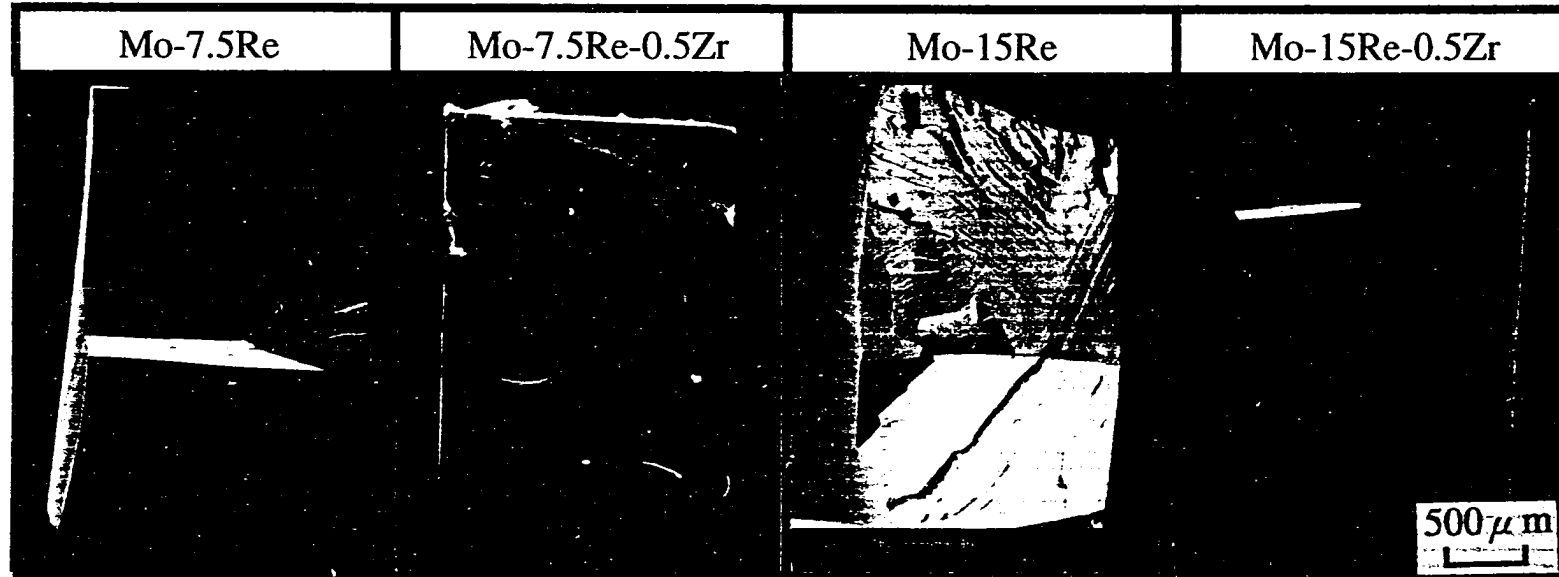


Fig.1-11 Mo基暫定的第一次選定合金およびMo-Re2元系合金の破断面

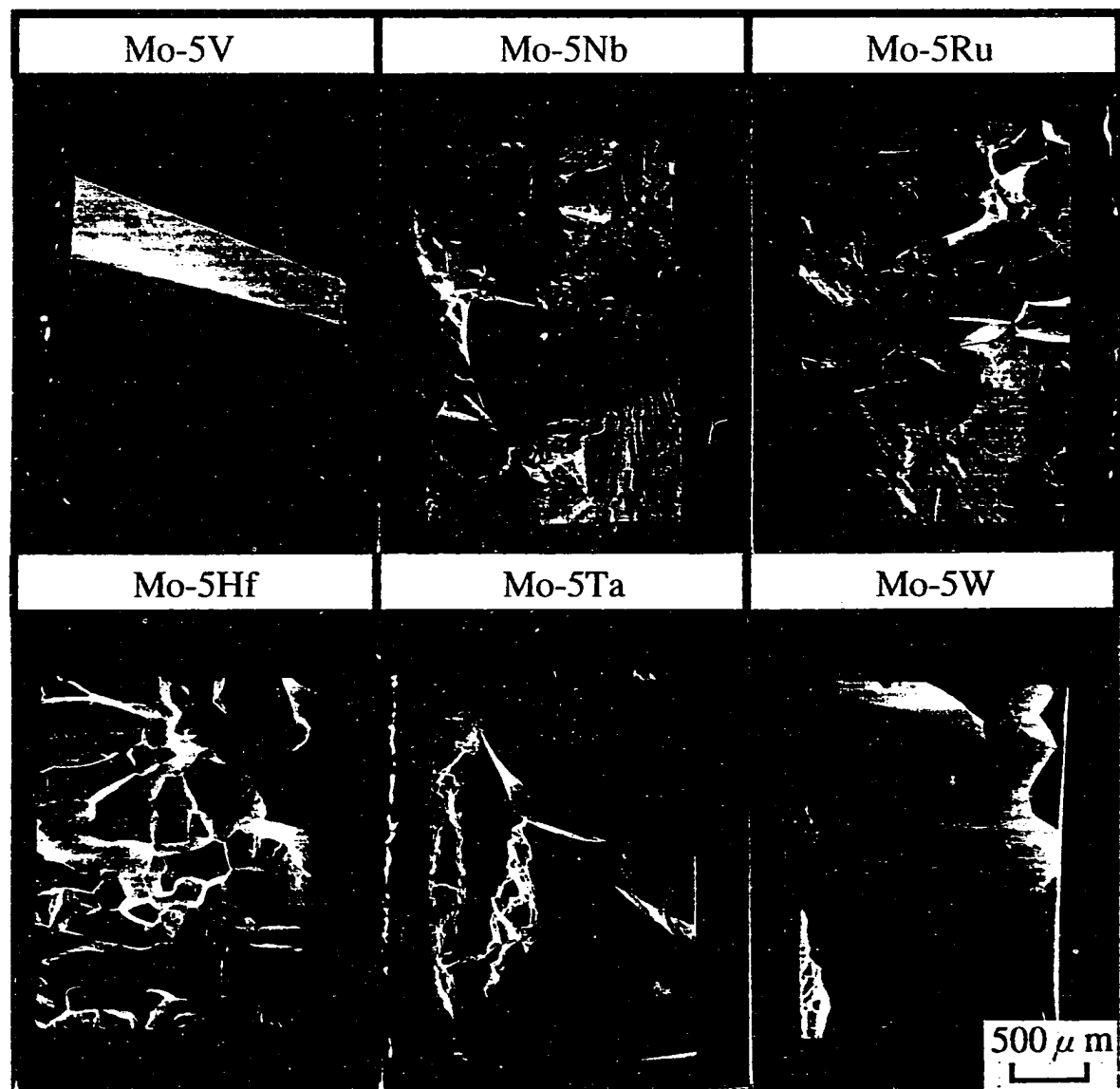


Fig.1-12 Mo基2元系合金の破断面

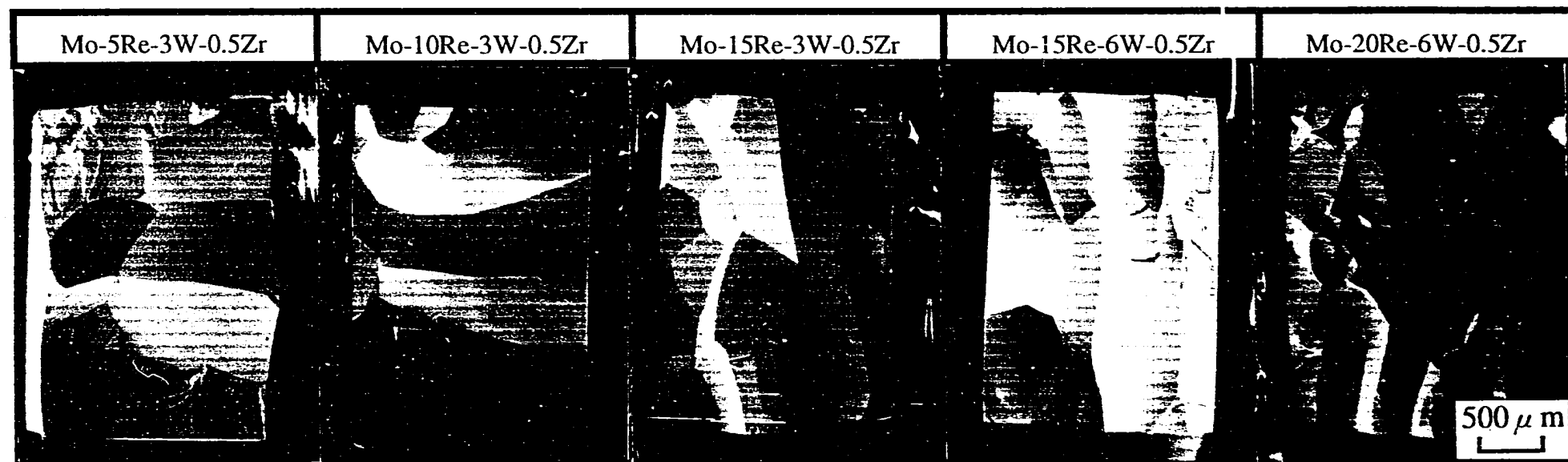


Fig.1-13 Mo基多元系合金の破断面

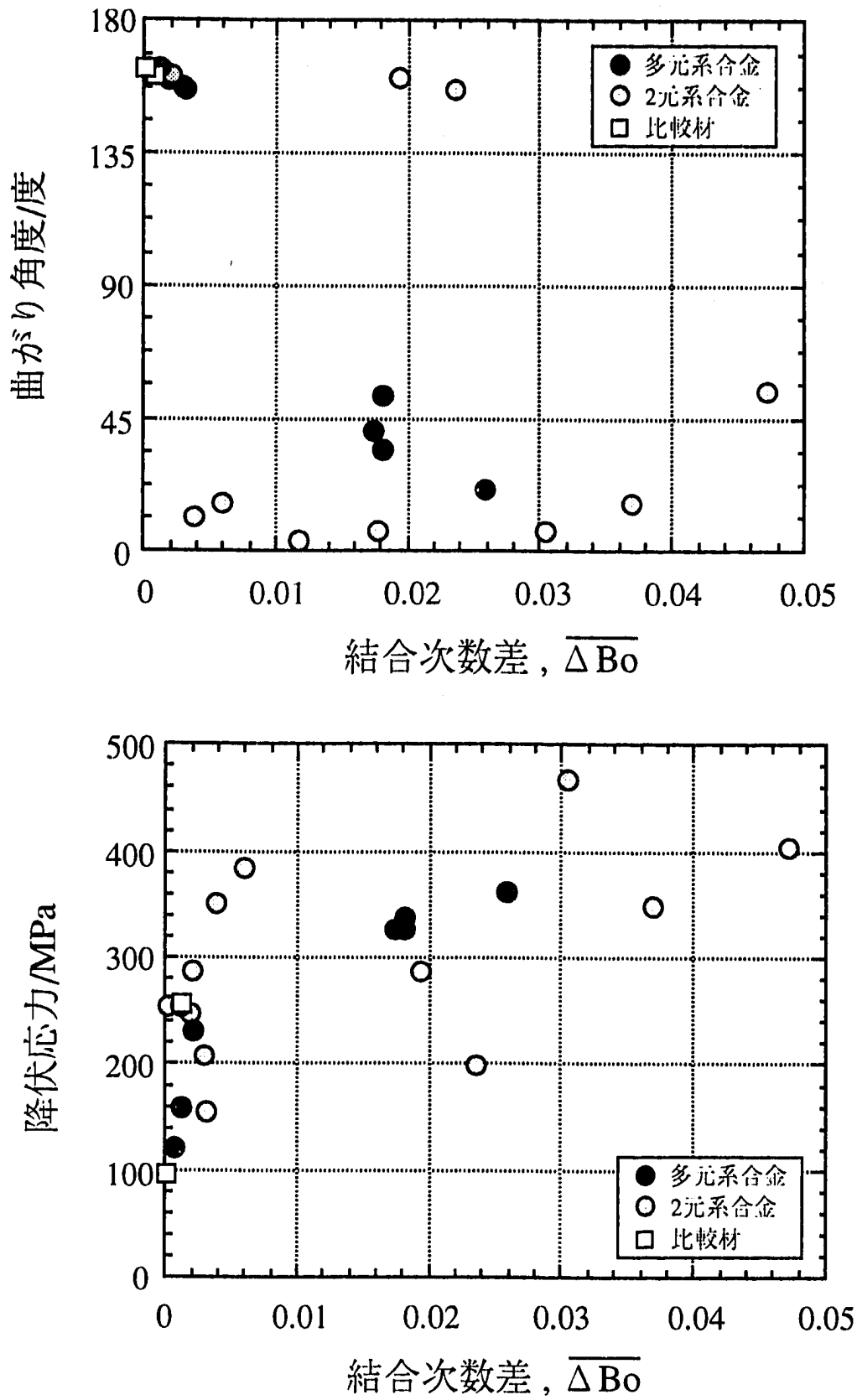


Fig.1-14 Nb基合金の $\overline{\Delta B_o}$ と曲がり角度および降伏応力の関係

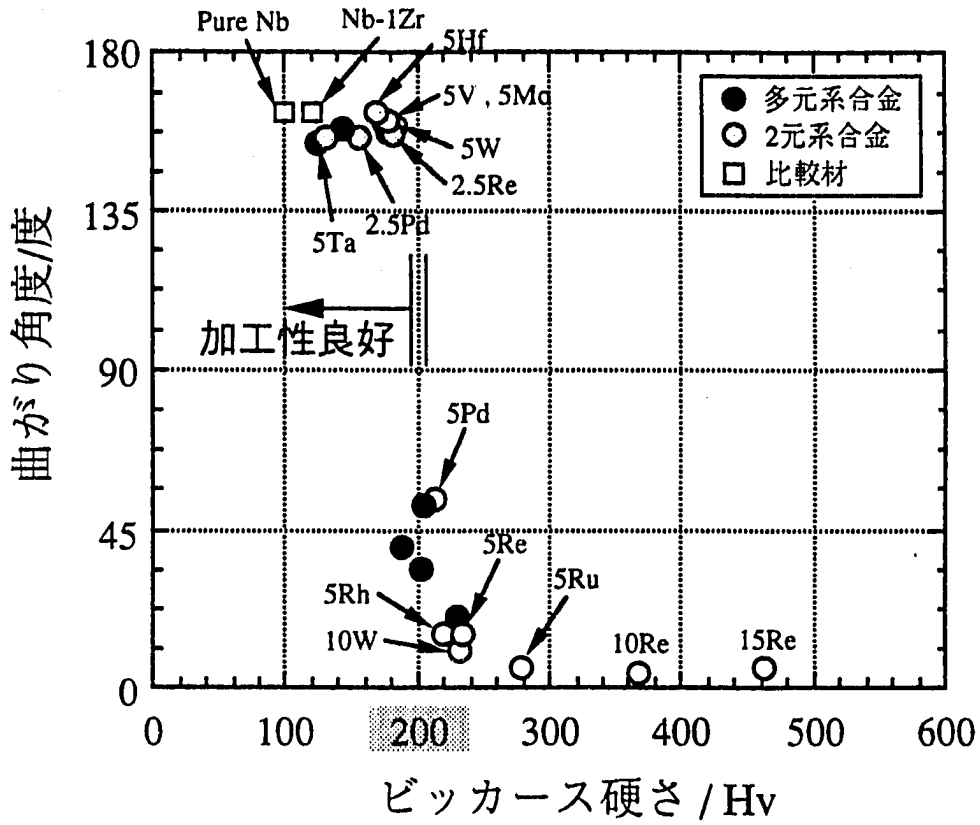


Fig.1-15 Nb基合金の曲がり角度と硬さの関係

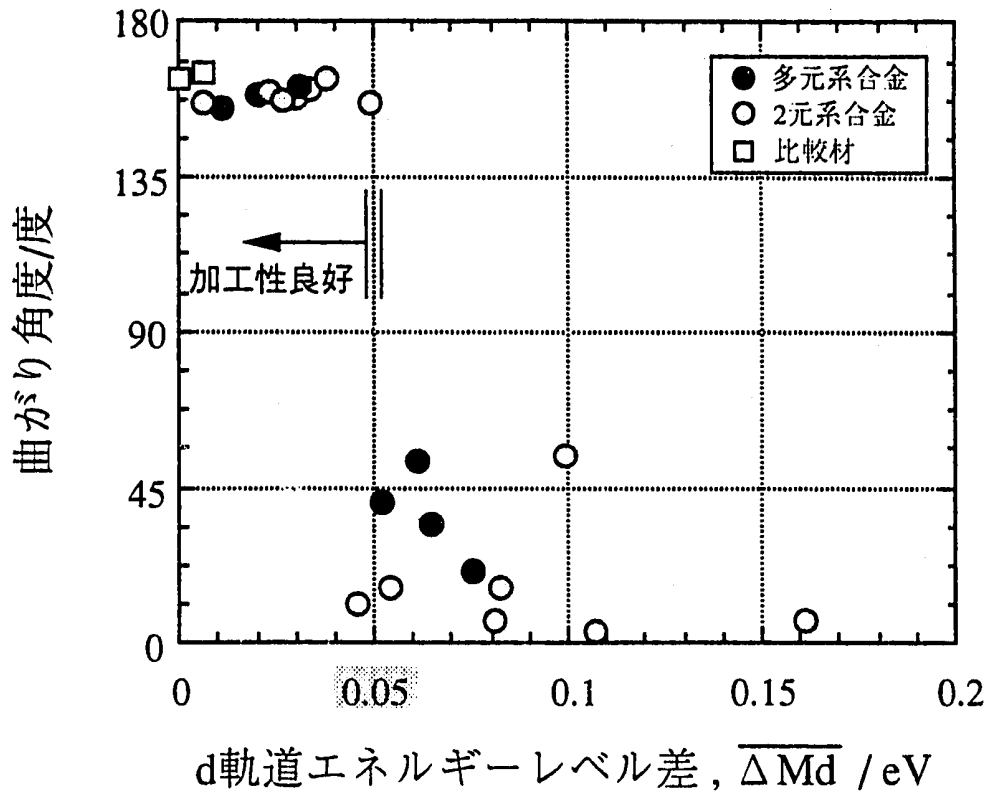


Fig.1-16 Nb基合金の曲がり角度と $\overline{\Delta Md}$ の関係

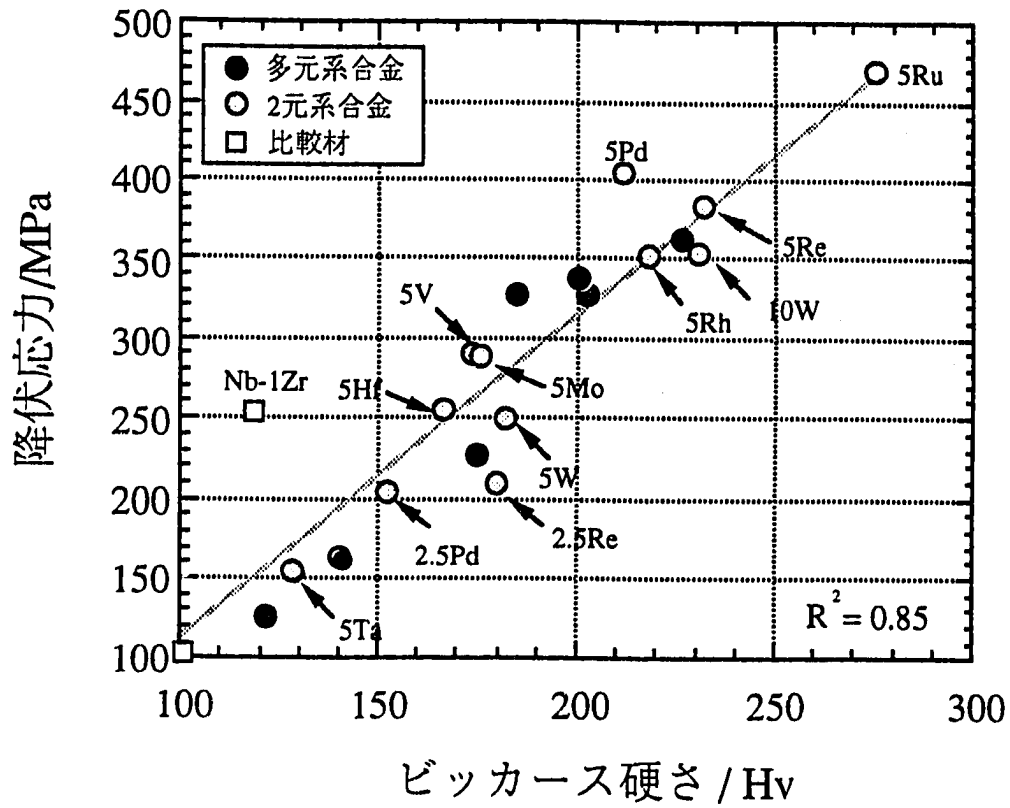


Fig.1-17 Nb基合金の降伏応力と硬さの関係

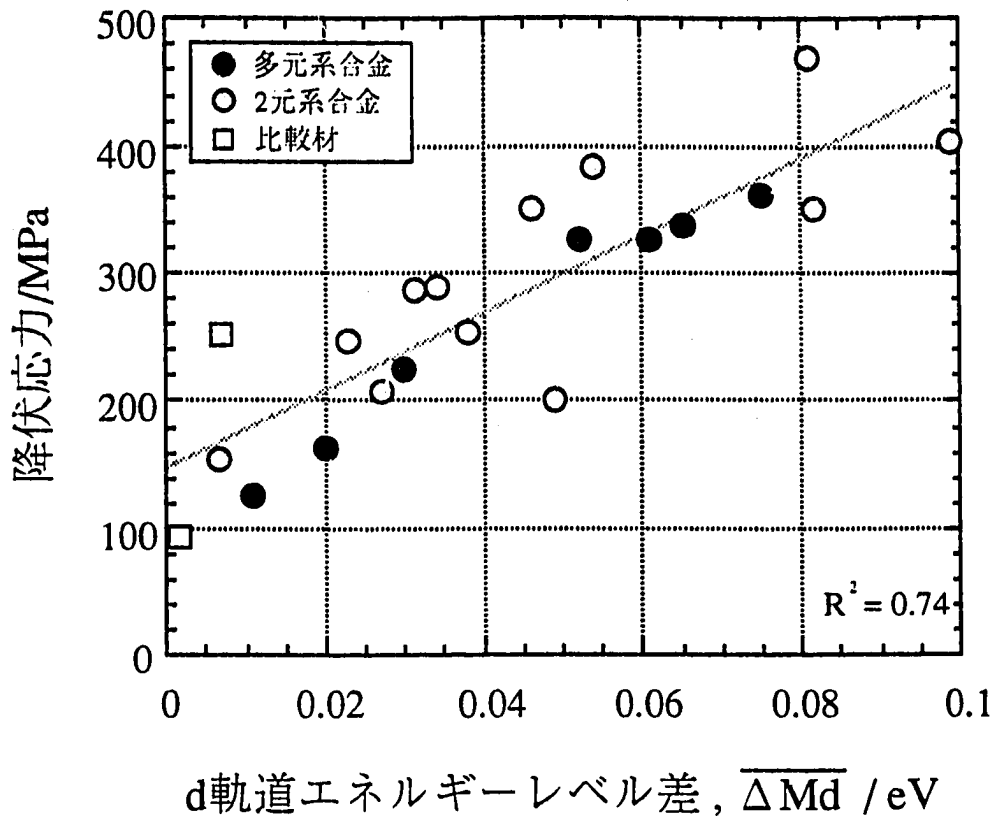


Fig.1-18 Nb基合金の降伏応力と $\overline{\Delta Md}$ の関係

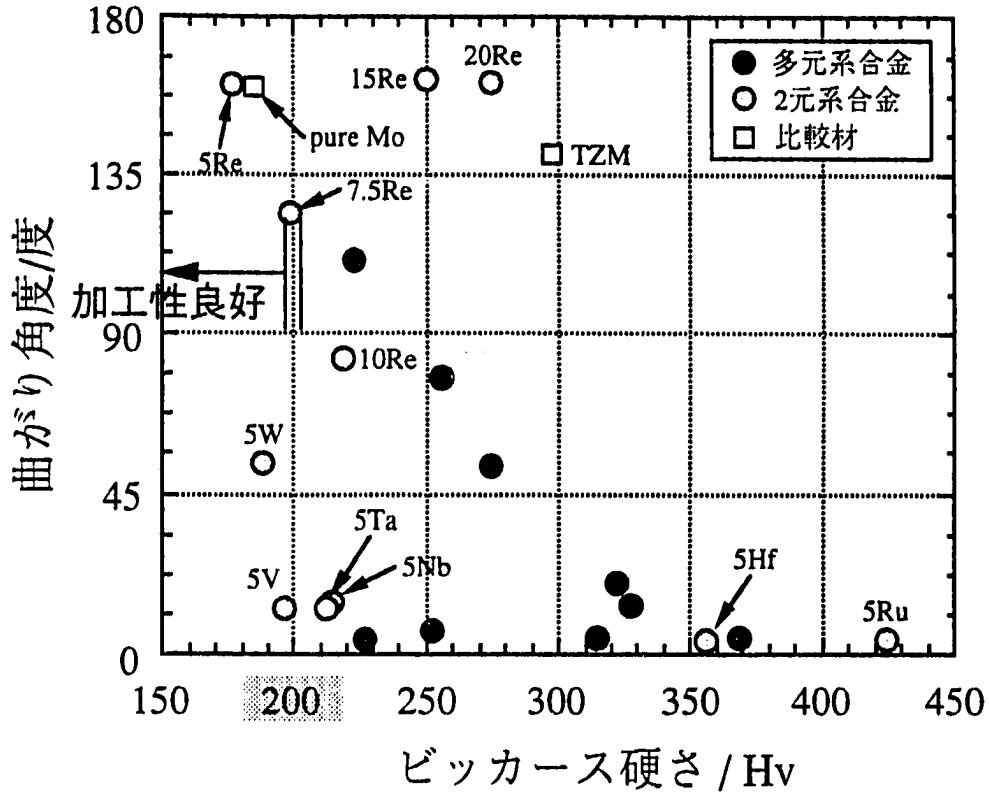


Fig.1-19 Mo基合金の曲がり角度と硬さの関係

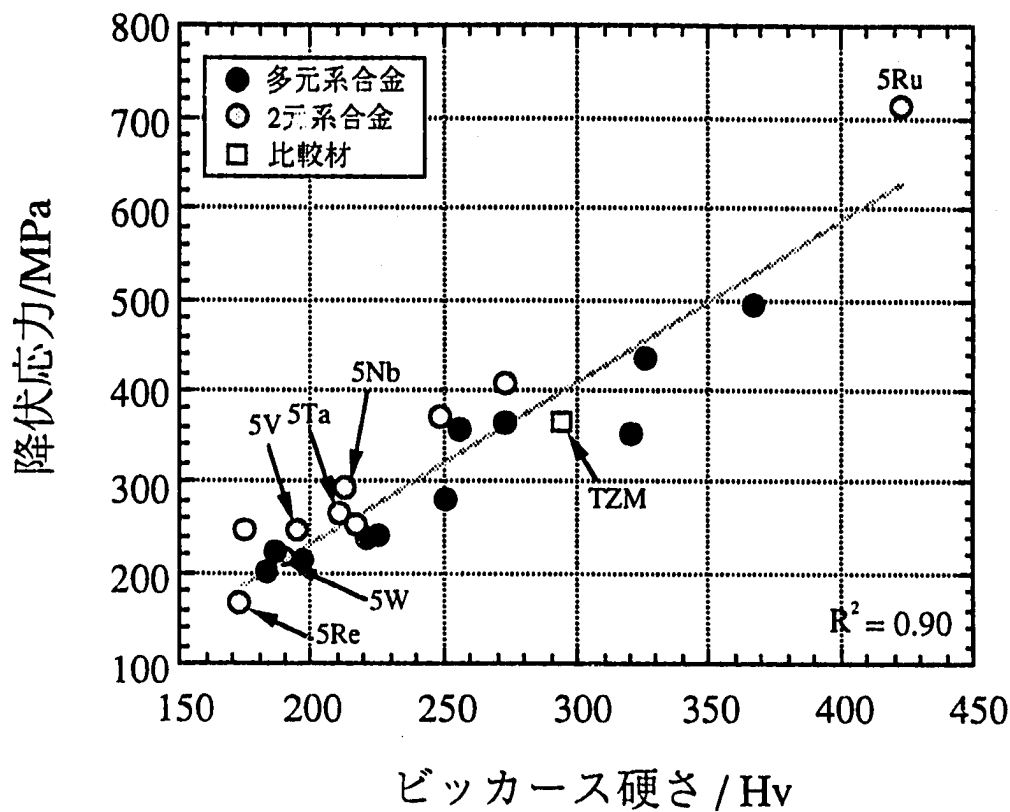


Fig.1-20 Mo基合金の降伏応力と硬さの関係

Table2-1 液体Li腐食試験用試料

【Nb基合金】

暫定の第一次選定合金 (at%)	2元系合金 (at%)	比較合金 (at%)
Nb-1W-1Zr Nb-3W-1Zr Nb-5W-1Zr	Nb-5Mo Nb-5Ta Nb-5Ru Nb-5W Nb-5Hf Nb-5Re	Nb-1Zr (電子ビーム溶製材)

【Mo基合金】

暫定の第一次選定合金 (at%)	2元系合金 (at%)	比較合金
Mo-7.5Re-0.5Zr Mo-15Re-0.5Zr	Mo-5Nb Mo-5W Mo-5Ru Mo-5Re Mo-5Hf Mo-15Re Mo-5Ta	TZM (粉末冶金材)

【純金属】

Pure Zr	Pure Ta
Pure Nb	Pure W
Pure Mo	Pure Re

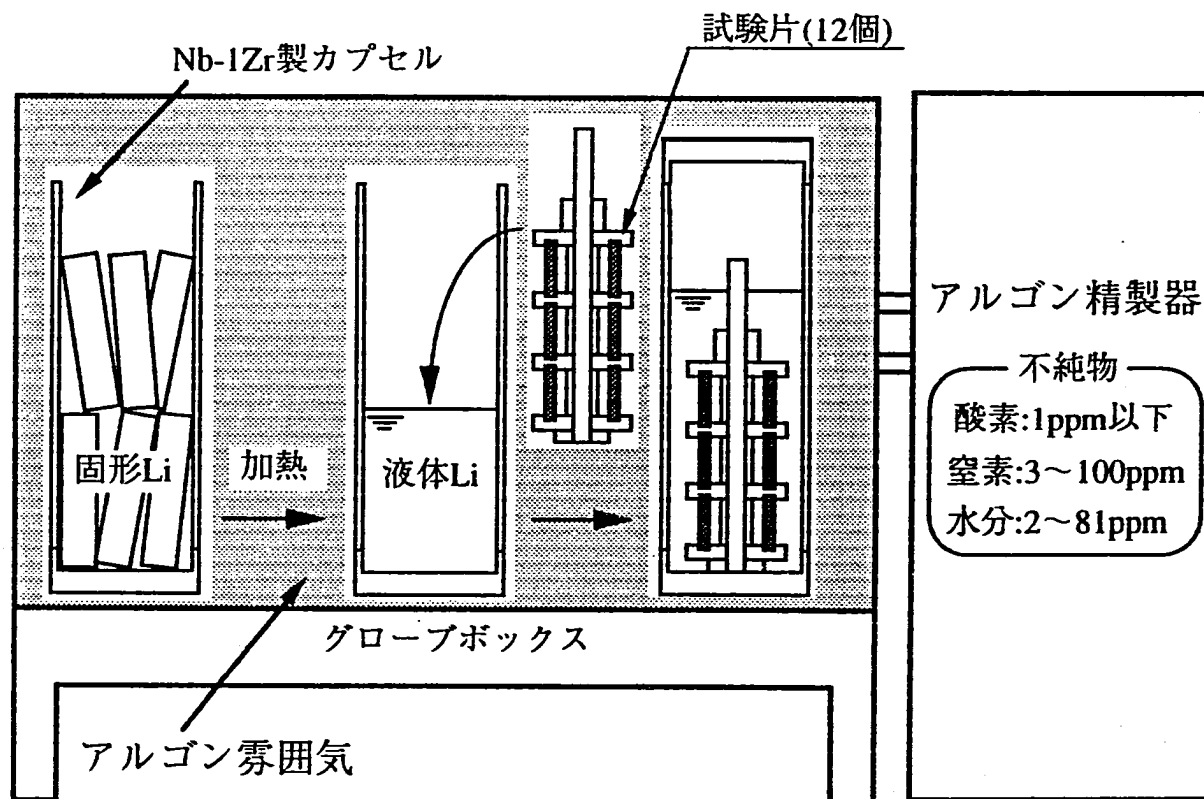


Fig.2-1 試験片およびホルダーの組み込み

Table2-2 液体Li腐食試験条件

Li			不純物 (%)	
	純度	99.9%	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

試料組み込み時のグローブボックス内雰囲気

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

試料取り出し時のグローブボックス内雰囲気

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

Mo基合金用カプセル

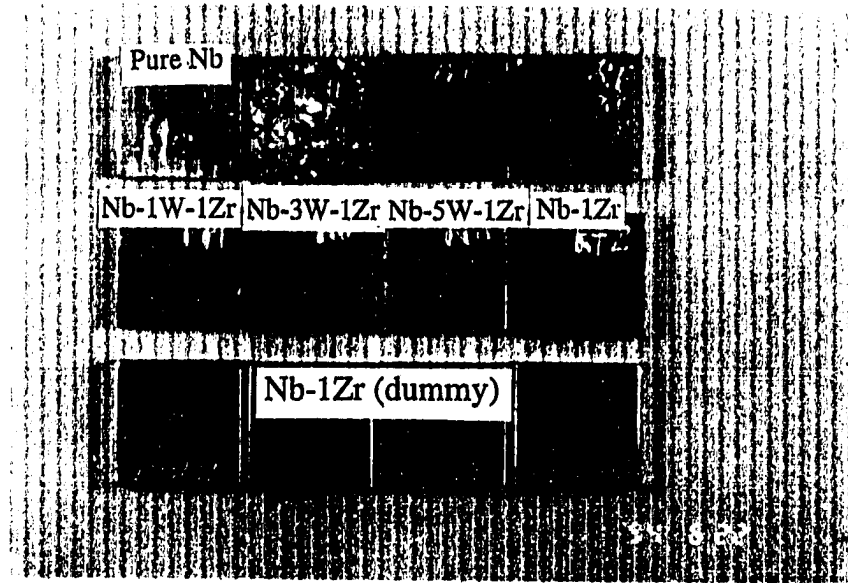
試料組み込み時のグローブボックス内雰囲気

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

試料取り出し時のグローブボックス内雰囲気

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

【Nb基候補合金：500時間腐食後】



【Nb基2元系合金：300時間腐食後】

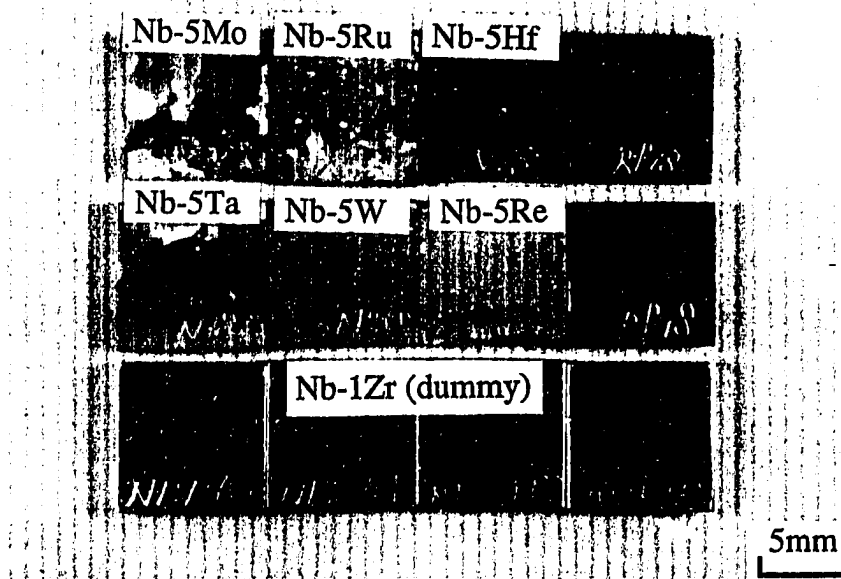
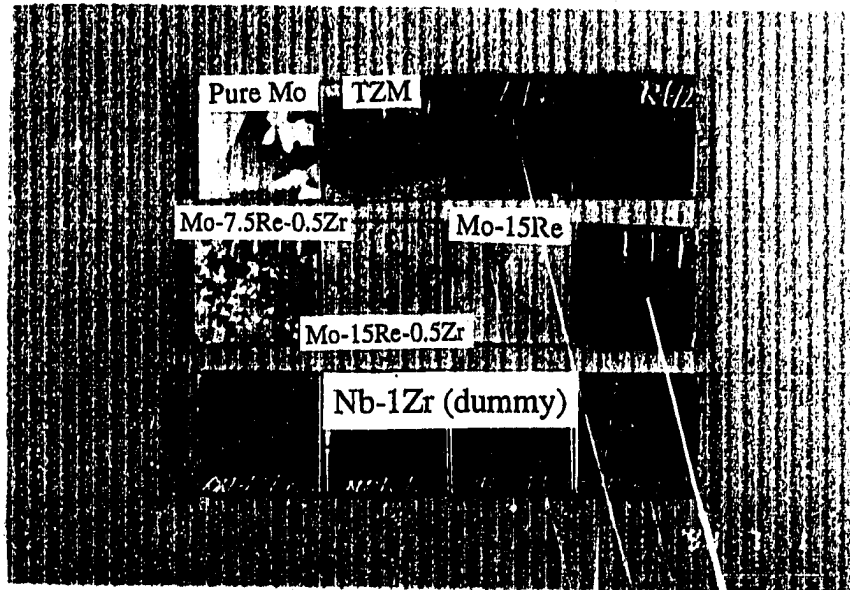


Fig.2-2 Nb基合金の腐食試験後の試料外観

【Mo基候補合金：500時間腐食後】



【Mo基2元系合金：300時間腐食後】

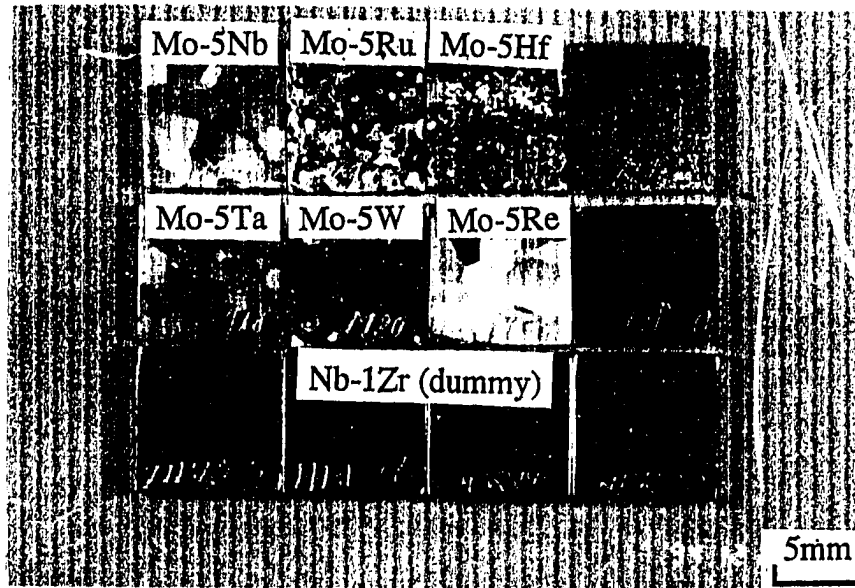


Fig.2-3 Mo基合金の腐食試験後の試料外観

【純金属：100時間腐食後】

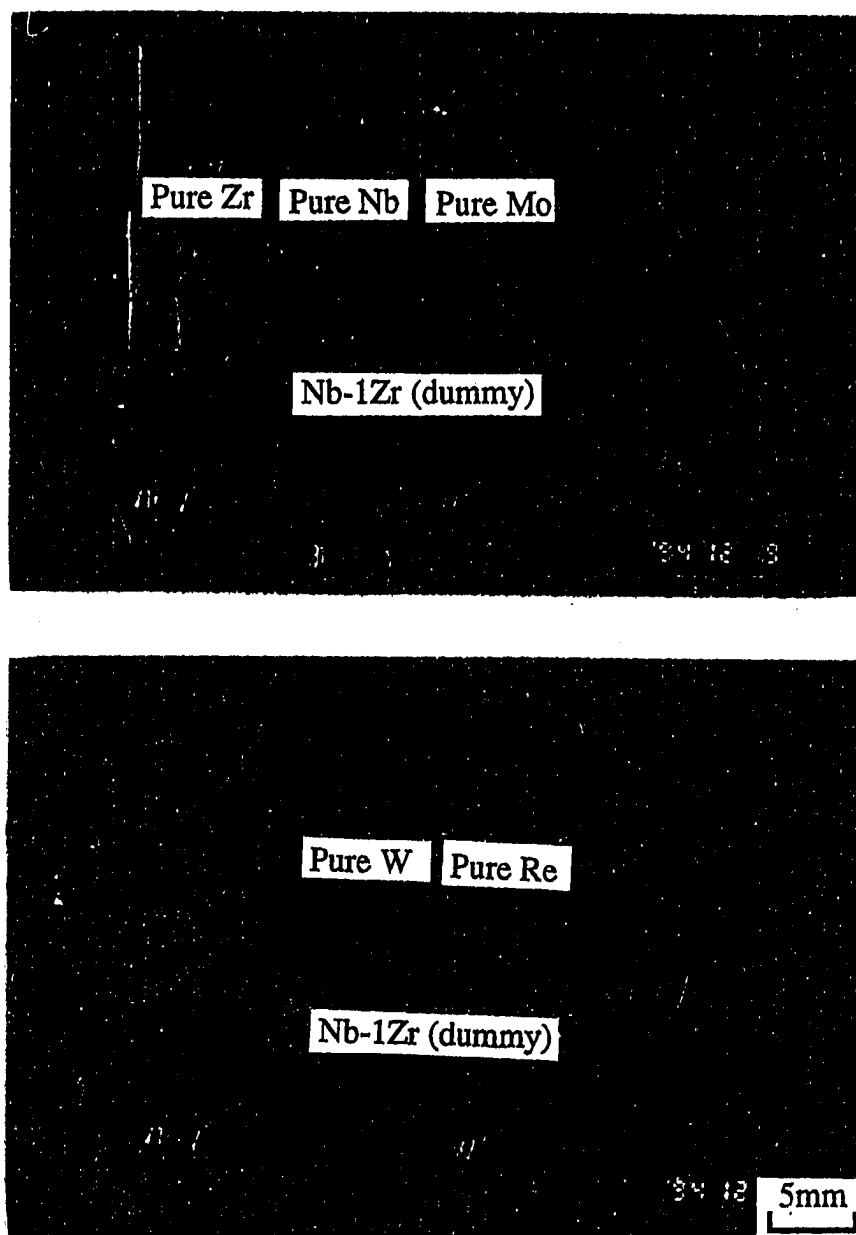


Fig.2-4 純金属の腐食試験後の試料外観

Table2-3 Nb基合金の変化重量

	試料 (at%)	100時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	200時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	300時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	400時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	500時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)
暫定的 第一次選定合金	Nb-1W-1Zr	+0.028	+0.023	+0.115	+0.019	+0.186
	Nb-3W-1Zr	+0.079	+0.088	+0.159	+0.112	+0.220
	Nb-5W-1Zr	+0.073	+0.066	+0.084	+0.117	+0.247
2元系合金	Nb-5Mo	+0.035	+0.113	+0.171	—	—
	Nb-5Ru	-0.081	-0.132	-0.362	—	—
	Nb-5Hf	-0.061	-0.031	-0.035	—	—
	Nb-5Ta	-0.255	-0.156	-0.144	—	—
	Nb-5W	+0.013	+0.020	+0.096	—	—
	Nb-5Re	-0.241	-2.349	-4.757	—	—
比較材	Pure Nb	-0.004	+0.016	+0.098	—	—
	Nb-1Zr	+0.091	+0.103	+0.113	+0.133	+0.290

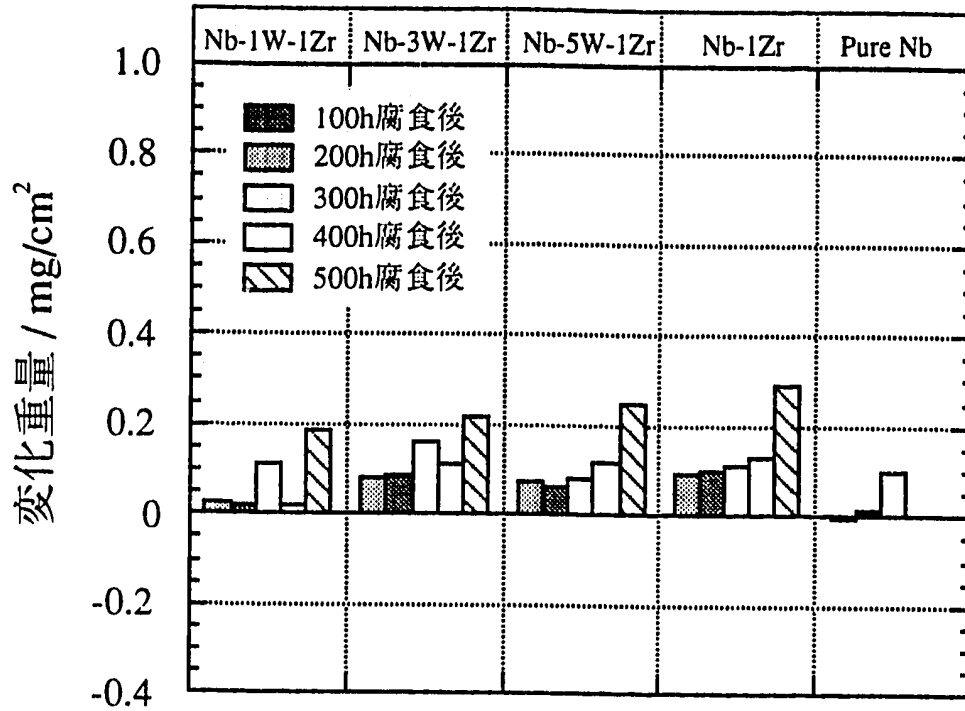


Fig.2-5 Nb基暫定的第一次選定合金および比較合金の
変化重量

Table2-4 Mo基合金の変化重量

	試料 (at%)	100時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	200時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	300時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	400時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)	500時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)
暫定的 第一次選定合金	Mo-7.5Re-0.5Zr	0.000	+0.014	+0.020	+0.022	+0.026
	Mo-15Re-0.5Zr	-0.008	+0.005	+0.018	+0.016	+0.026
2元系合金	Mo-5Nb	+0.017	+0.026	+0.036	—	—
	Mo-5Ru	-0.024	-0.027	-0.028	—	—
	Mo-5Hf	-0.003	-0.002	+0.001	—	—
	Mo-5Ta	+0.010	+0.014	+0.021	—	—
	Mo-5W	+0.015	+0.022	+0.027	—	—
	Mo-5Re	+0.008	+0.013	+0.016	—	—
	Mo-15Re	-0.003	+0.016	+0.031	+0.038	+0.049
比較材	Pure Mo	+0.003	+0.008	+0.010	—	—
	TZM	-0.007	+0.030	+0.057	—	—

Table2-5 純金属の変化重量

試料 (at%)	100時間腐食後 変化重量(mg/cm ²)
Pure Zr	-10.212
Pure Nb	+ 0.409
Pure Mo	- 0.141
Pure Ta	測定不能
Pure W	- 0.197
Pure Re	+ 0.081

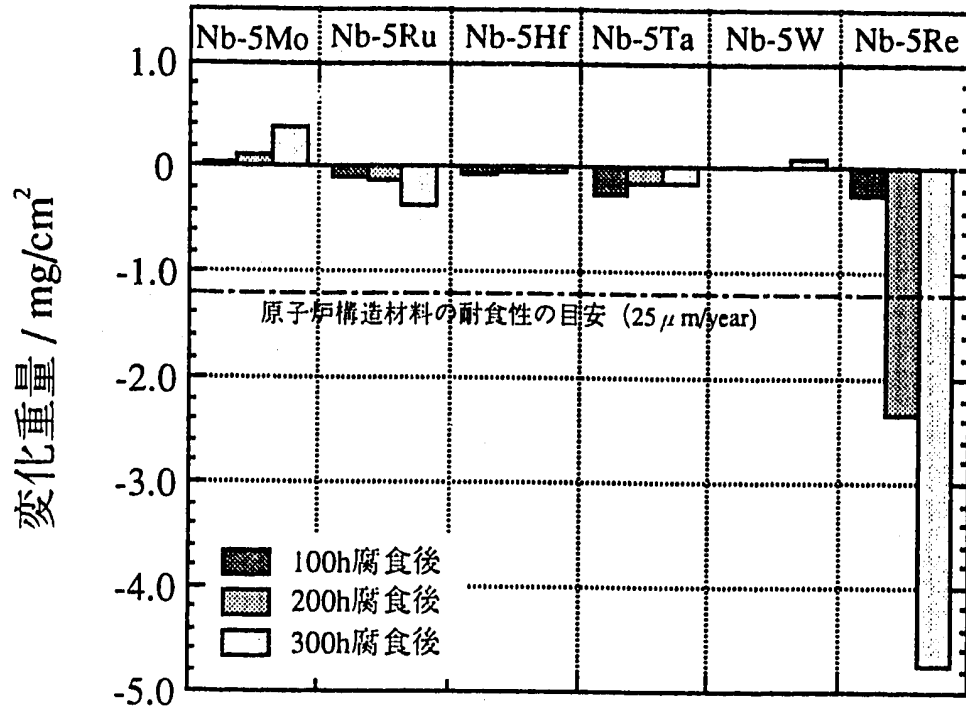


Fig.2-6 Nb基2元系合金の変化重量

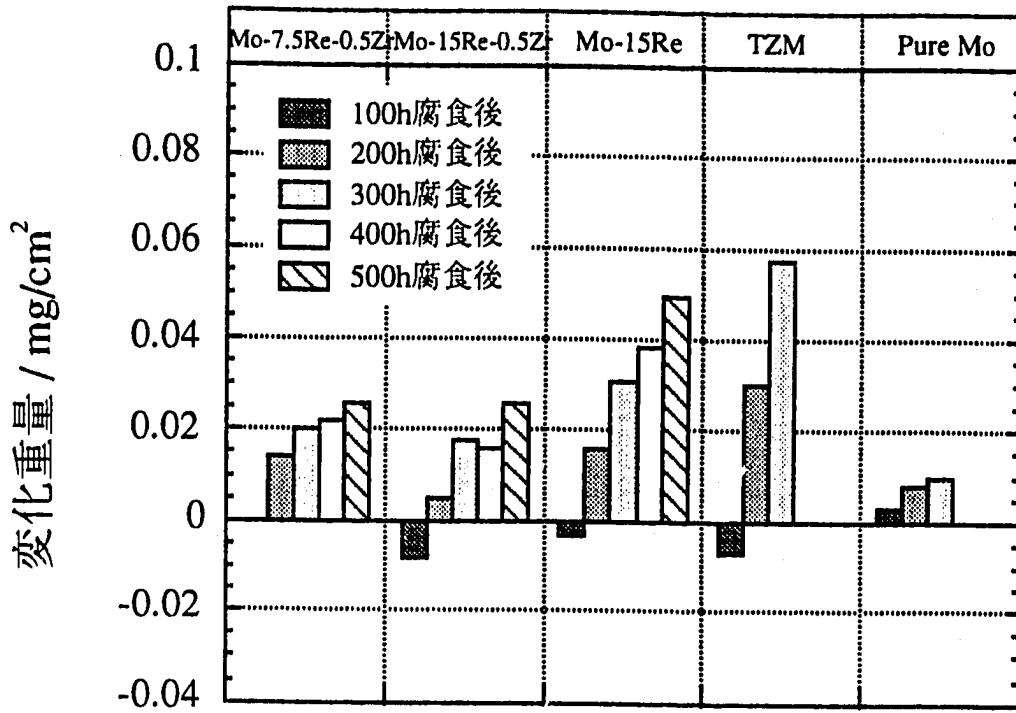


Fig.2-7 Mo基暫定的第一次選定合金および比較合金の
変化重量

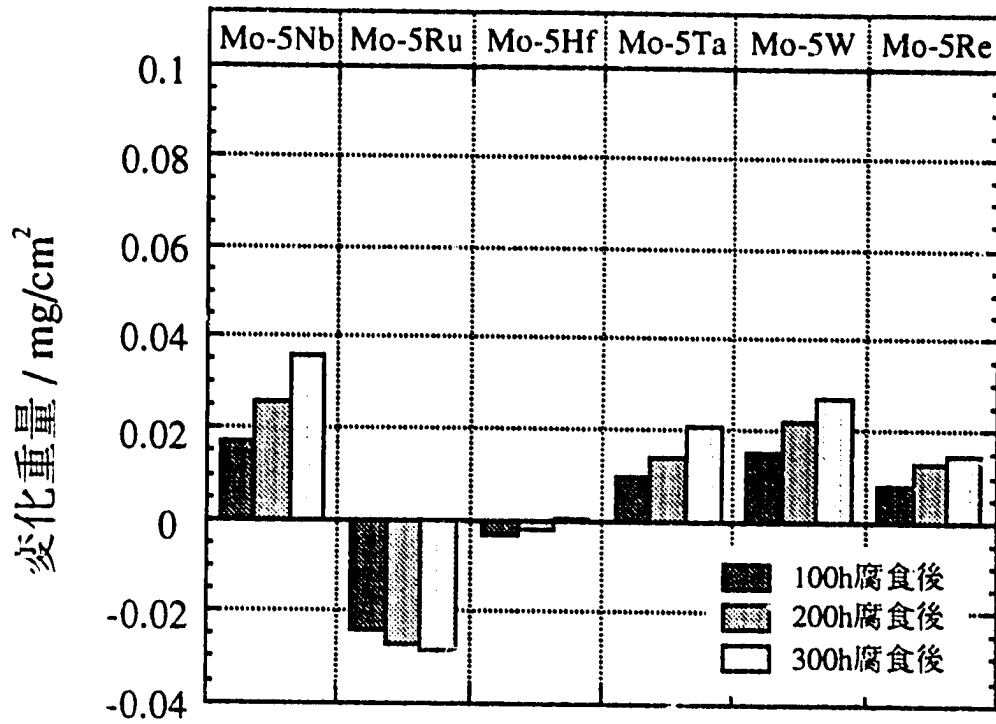


Fig.2-8 Mo基2元系合金の変化重量

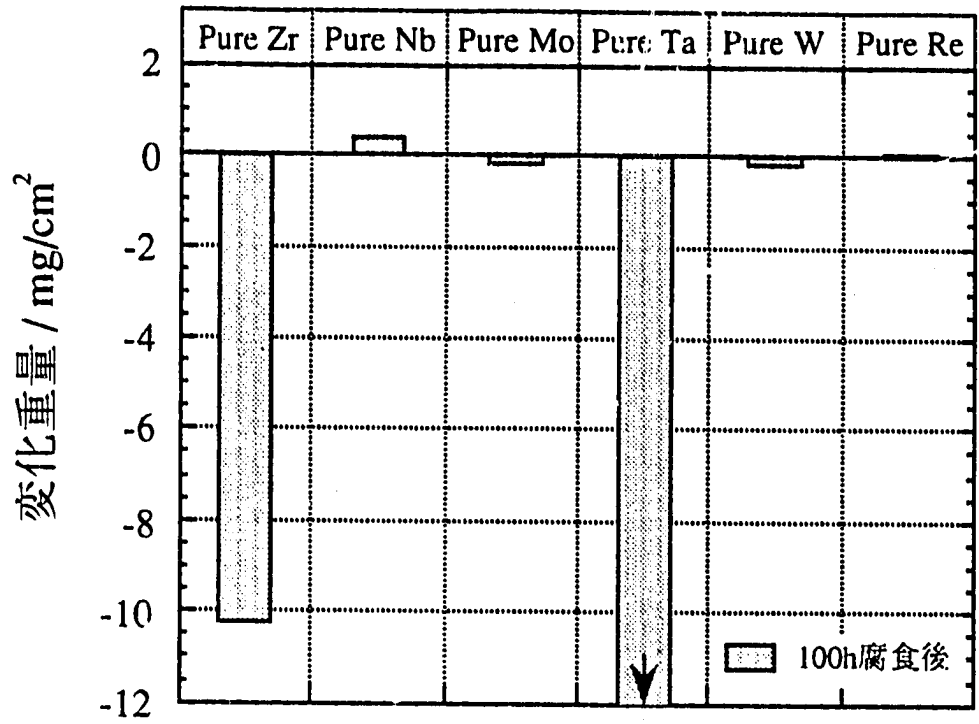


Fig.2-9 純金属の変化重量

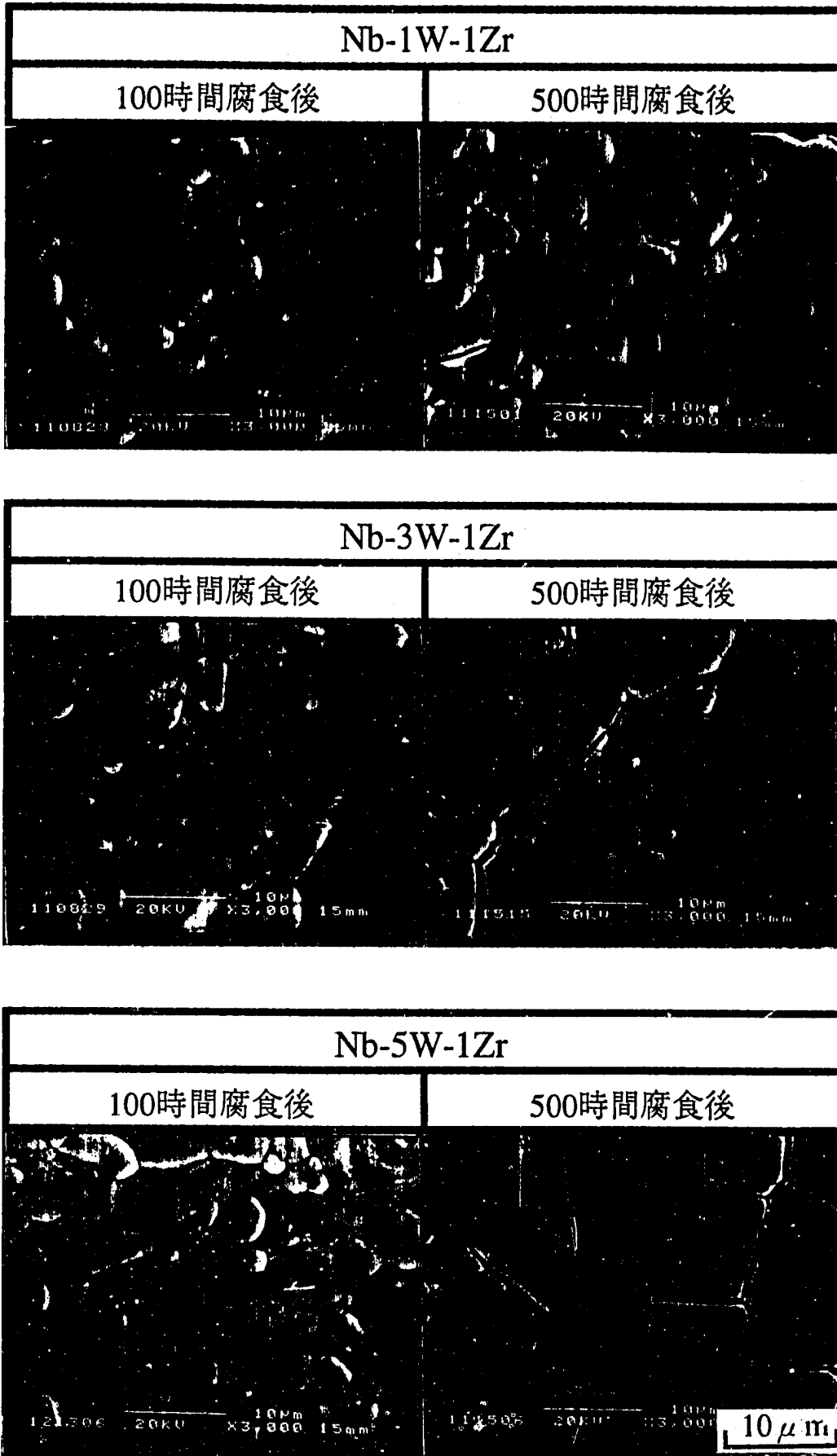


Fig.2-10 Nb基暫定的第一次選定合金の腐食表面

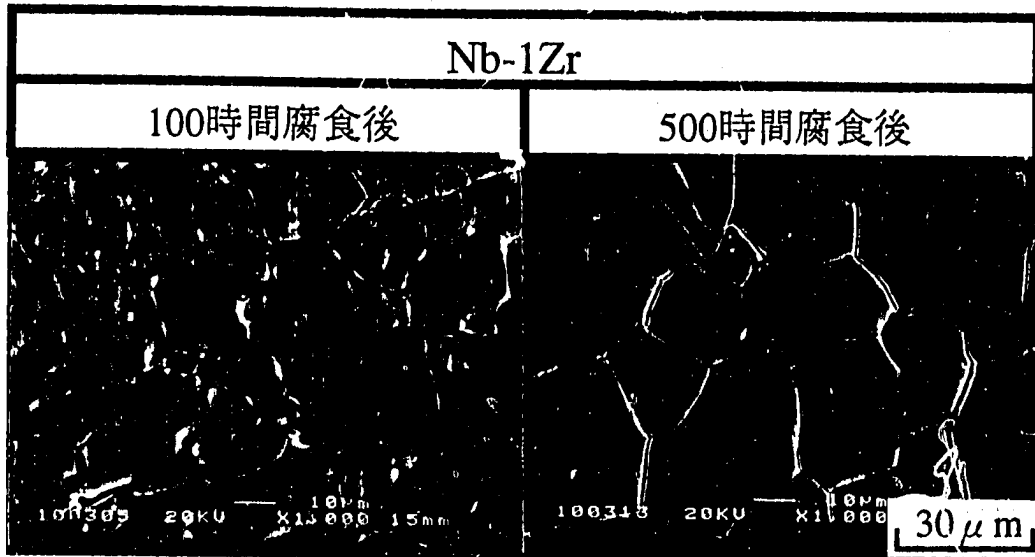


Fig.2-11 Nb-1Zr合金の腐食表面

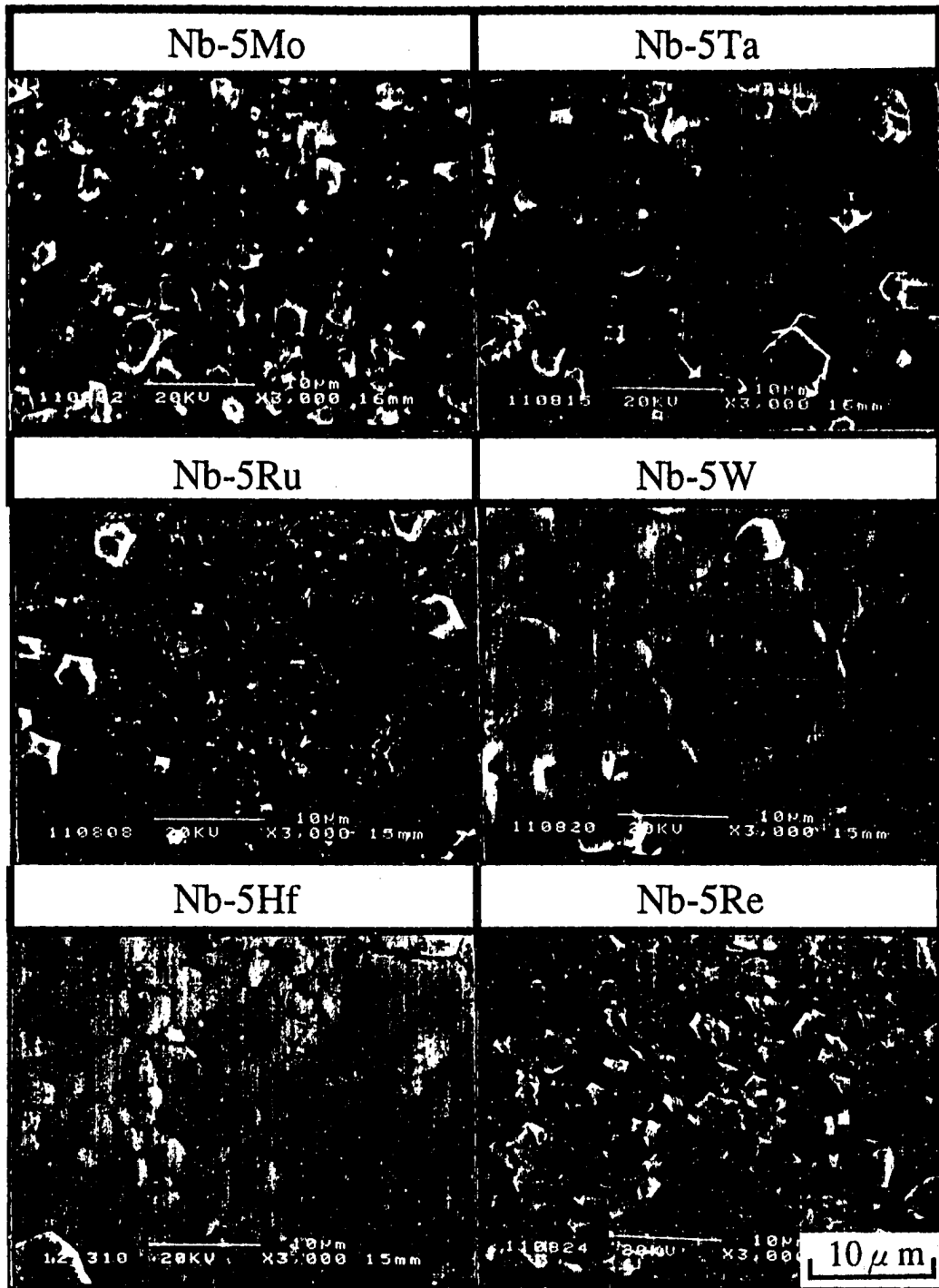


Fig.2-12 Nb基2元系合金の腐食表面

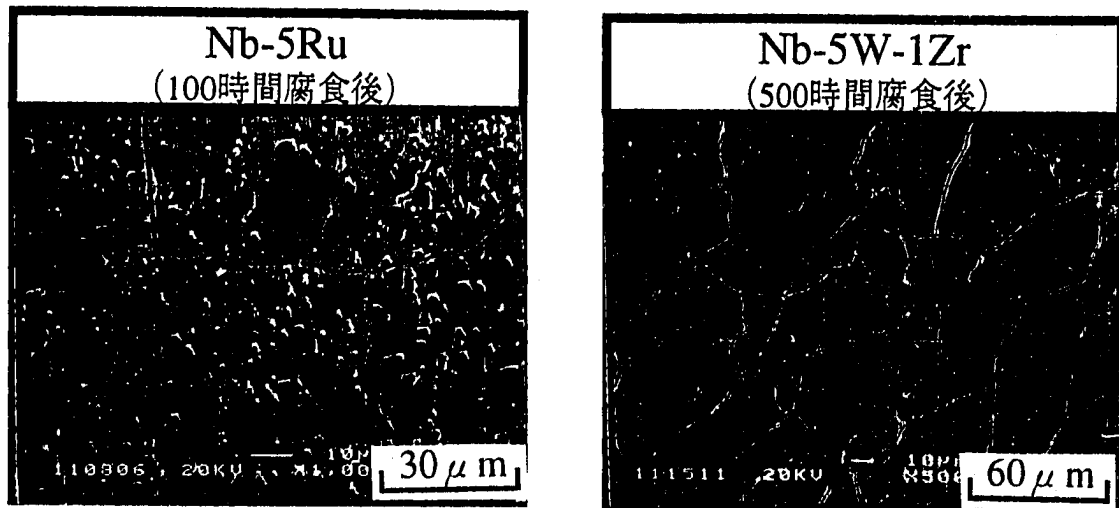


Fig.2-13 Nb基合金の腐食表面における亀裂

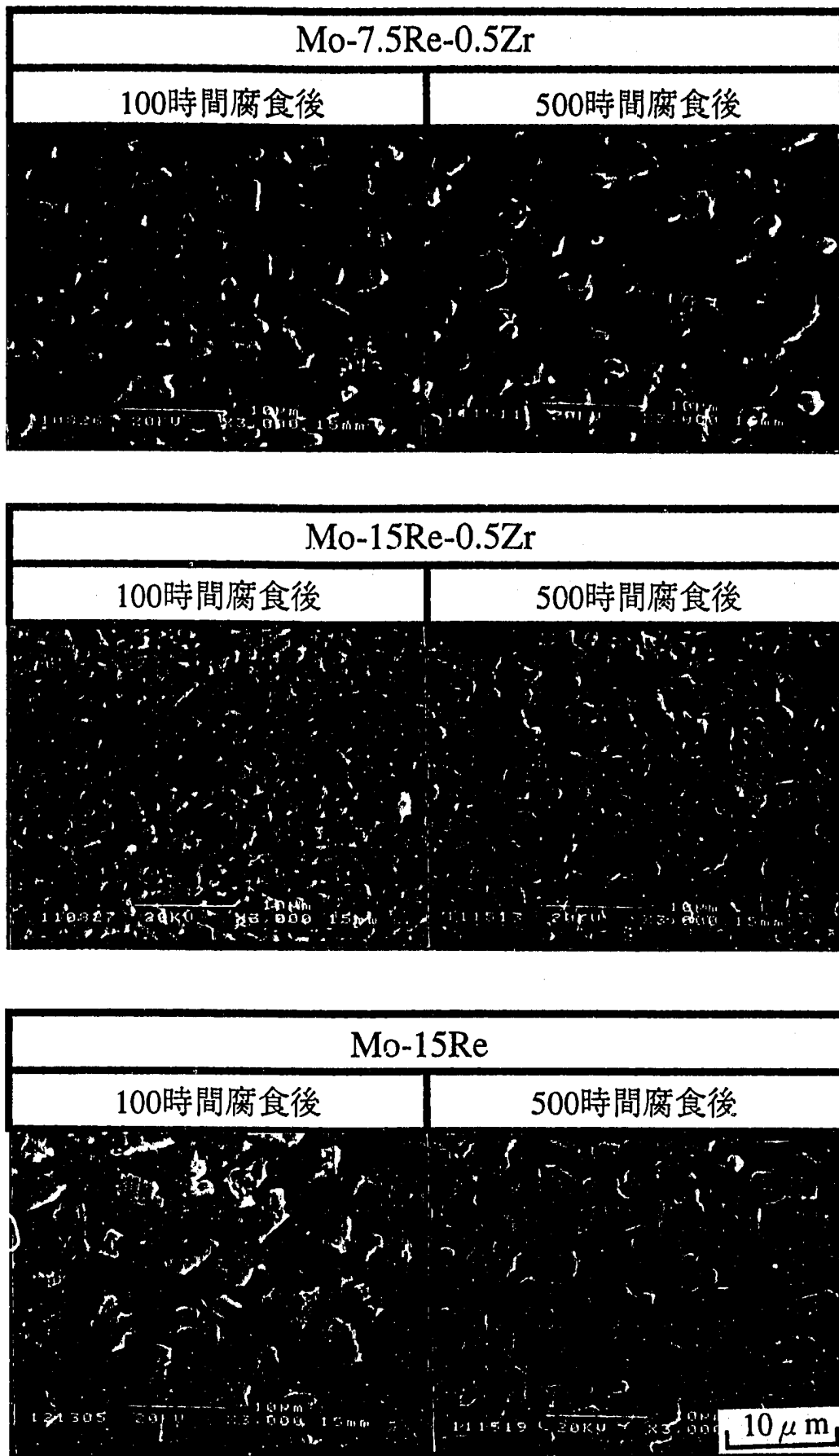


Fig.2-14 Mo基暫定的第一次選定合金の腐食表面

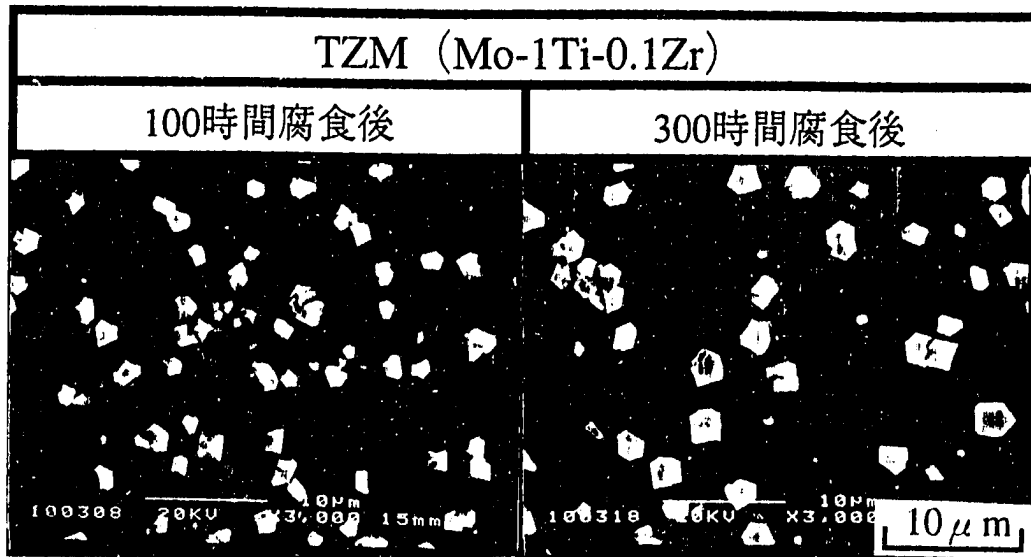


Fig.2-15 TZM合金の腐食表面

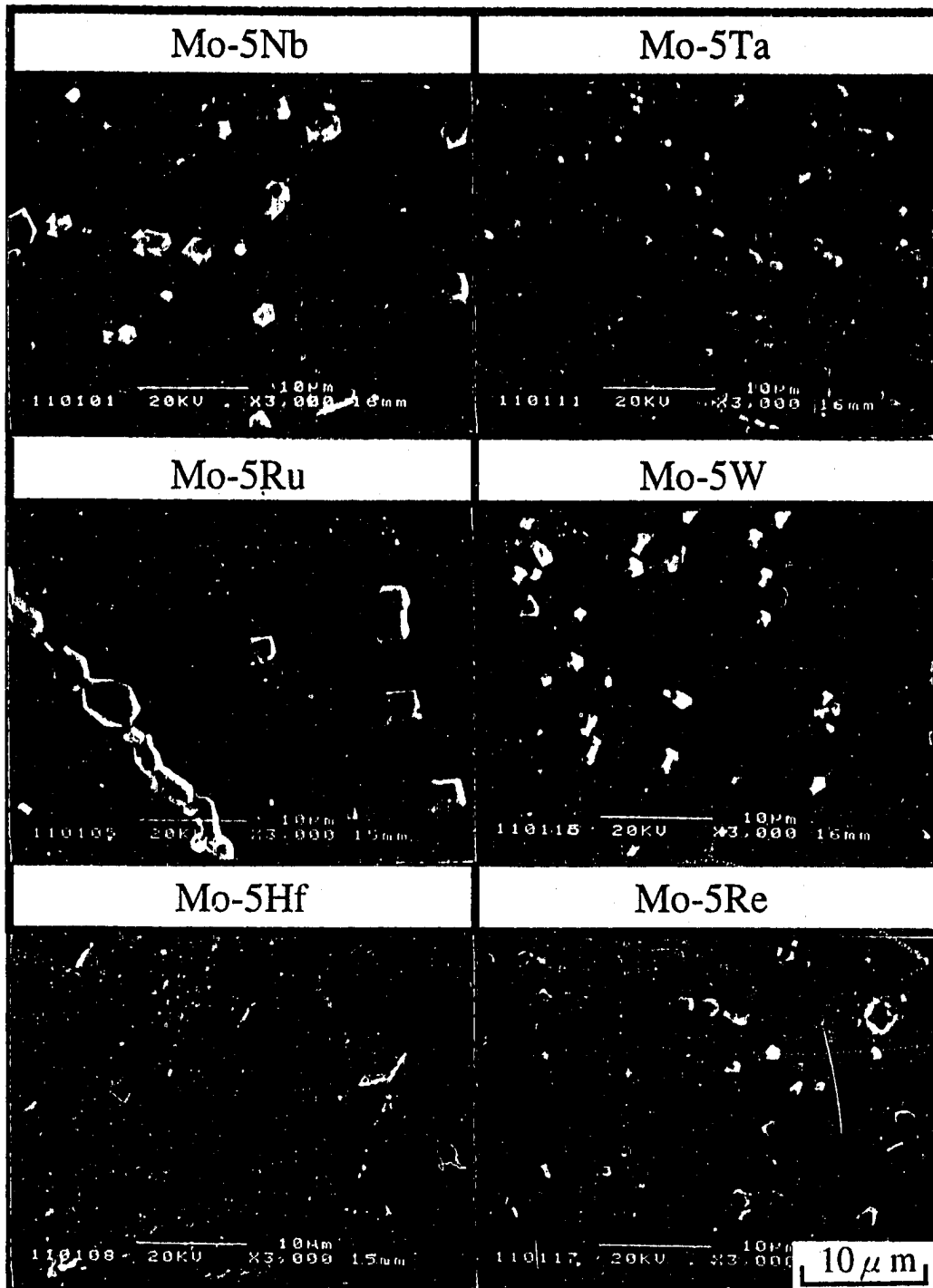


Fig.2-16 Mo基2元系合金の腐食表面

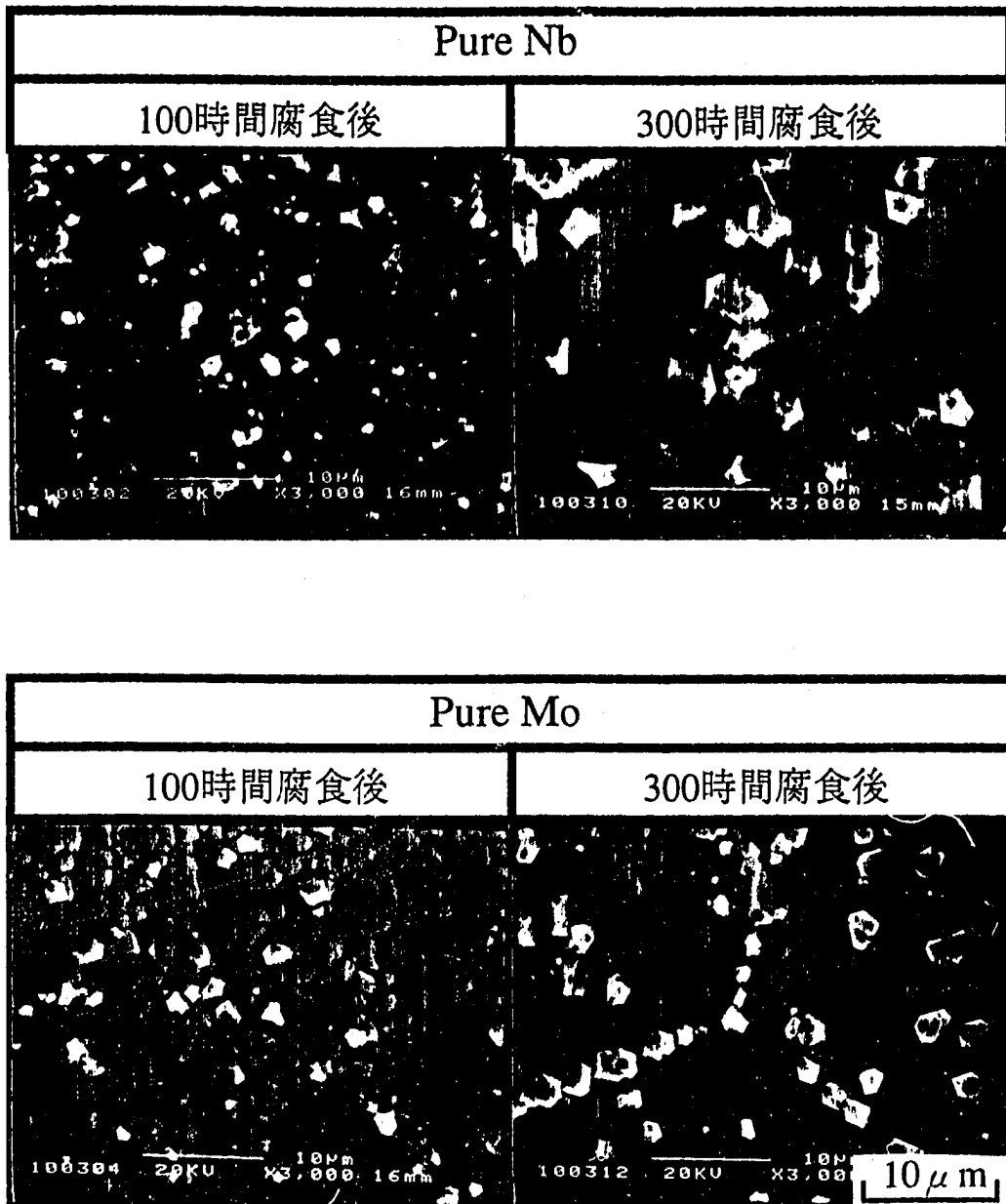


Fig.2-17 純金属の腐食表面

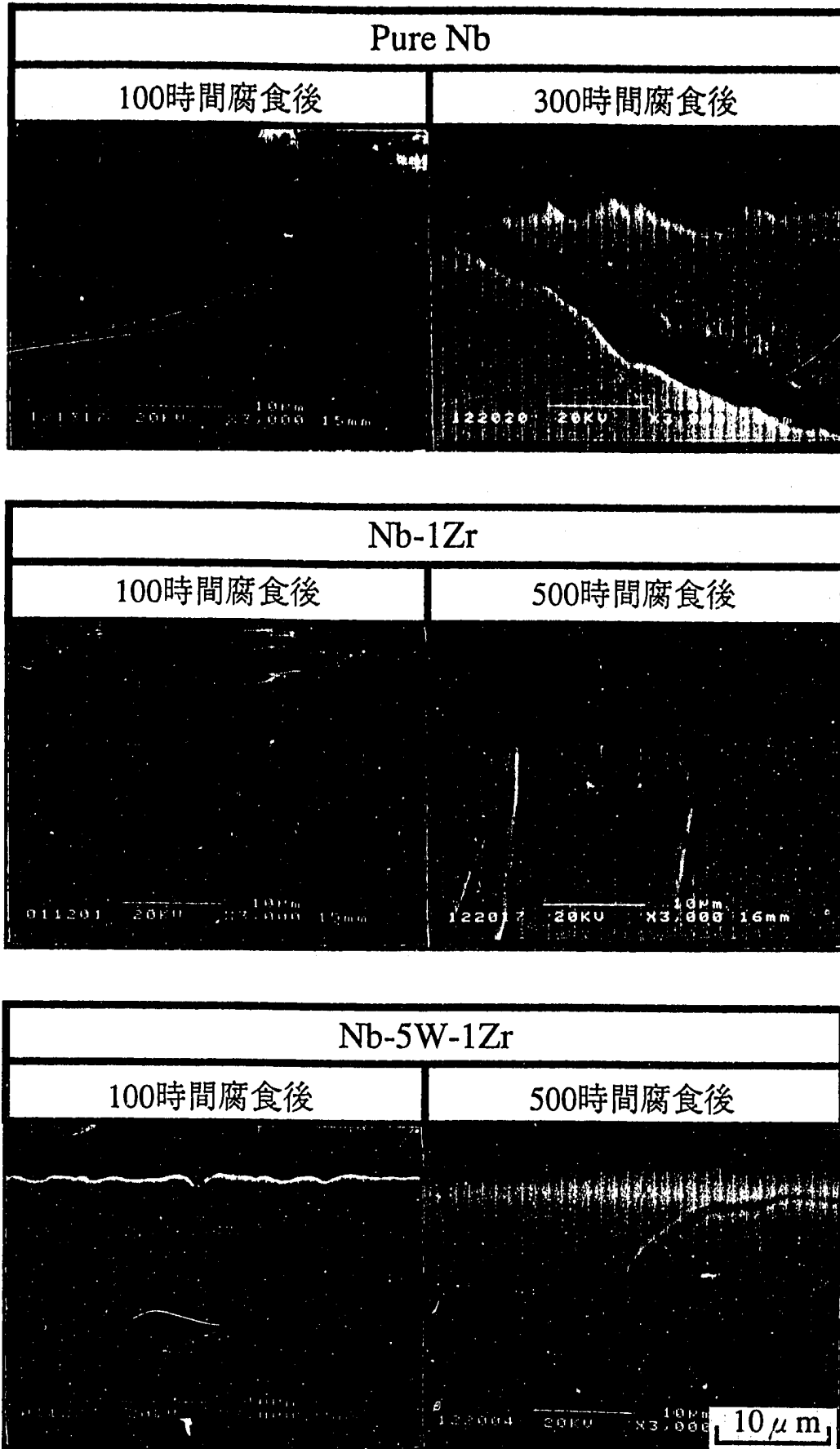


Fig.2-18 Nb基合金の腐食断面

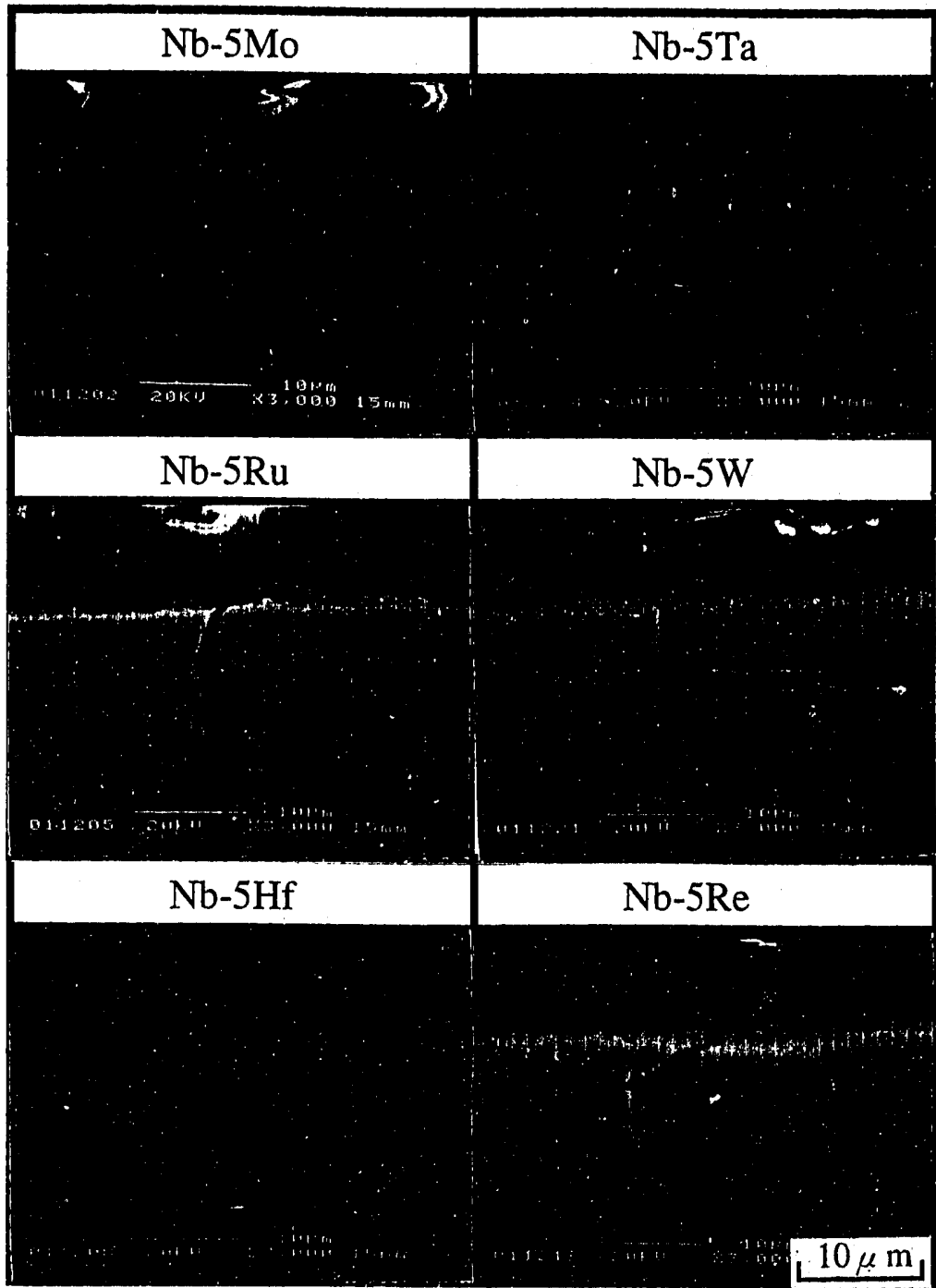


Fig.2-19 Nb基2元系合金の腐食断面

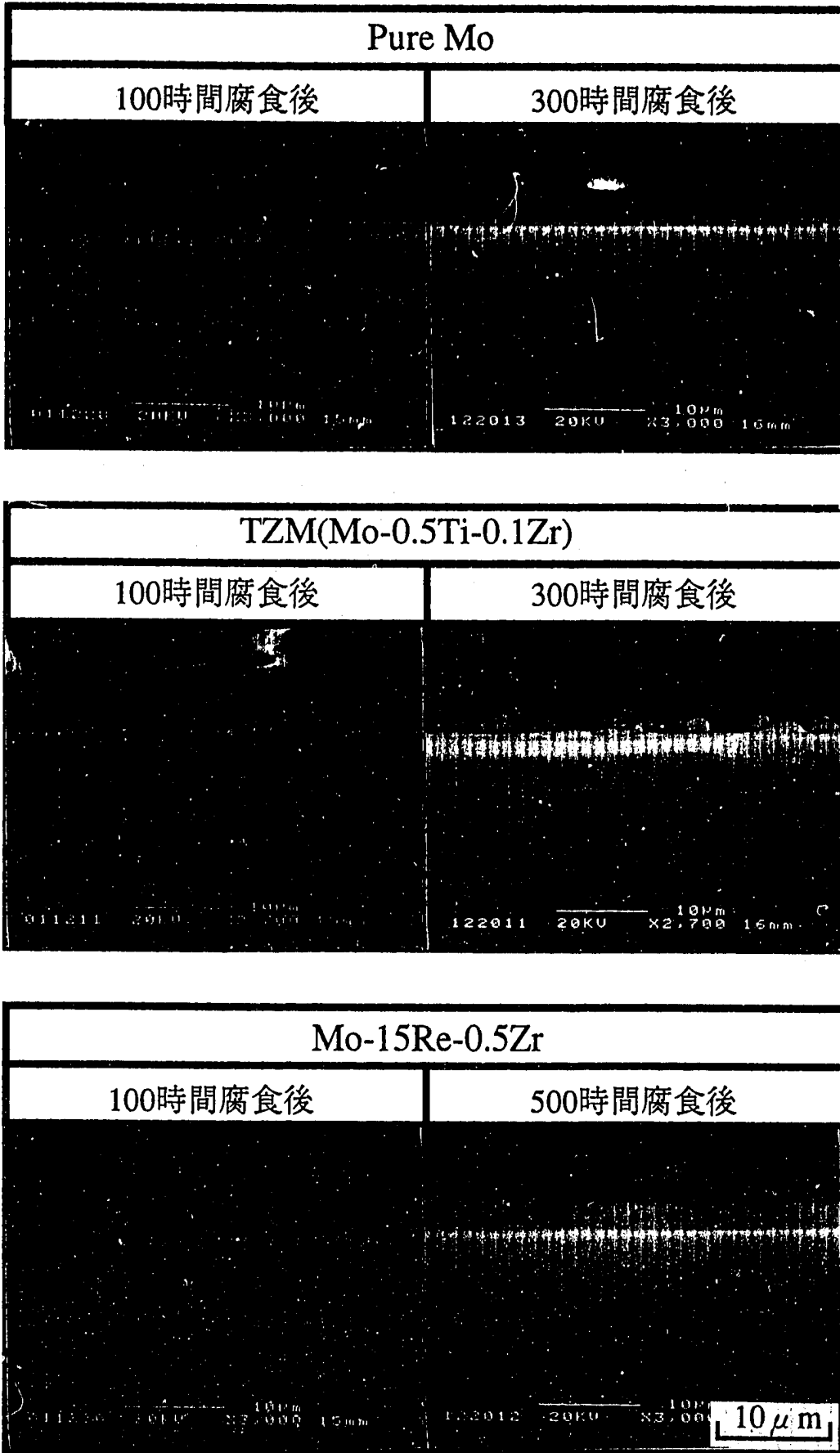


Fig.2-20 Mo基合金の腐食断面

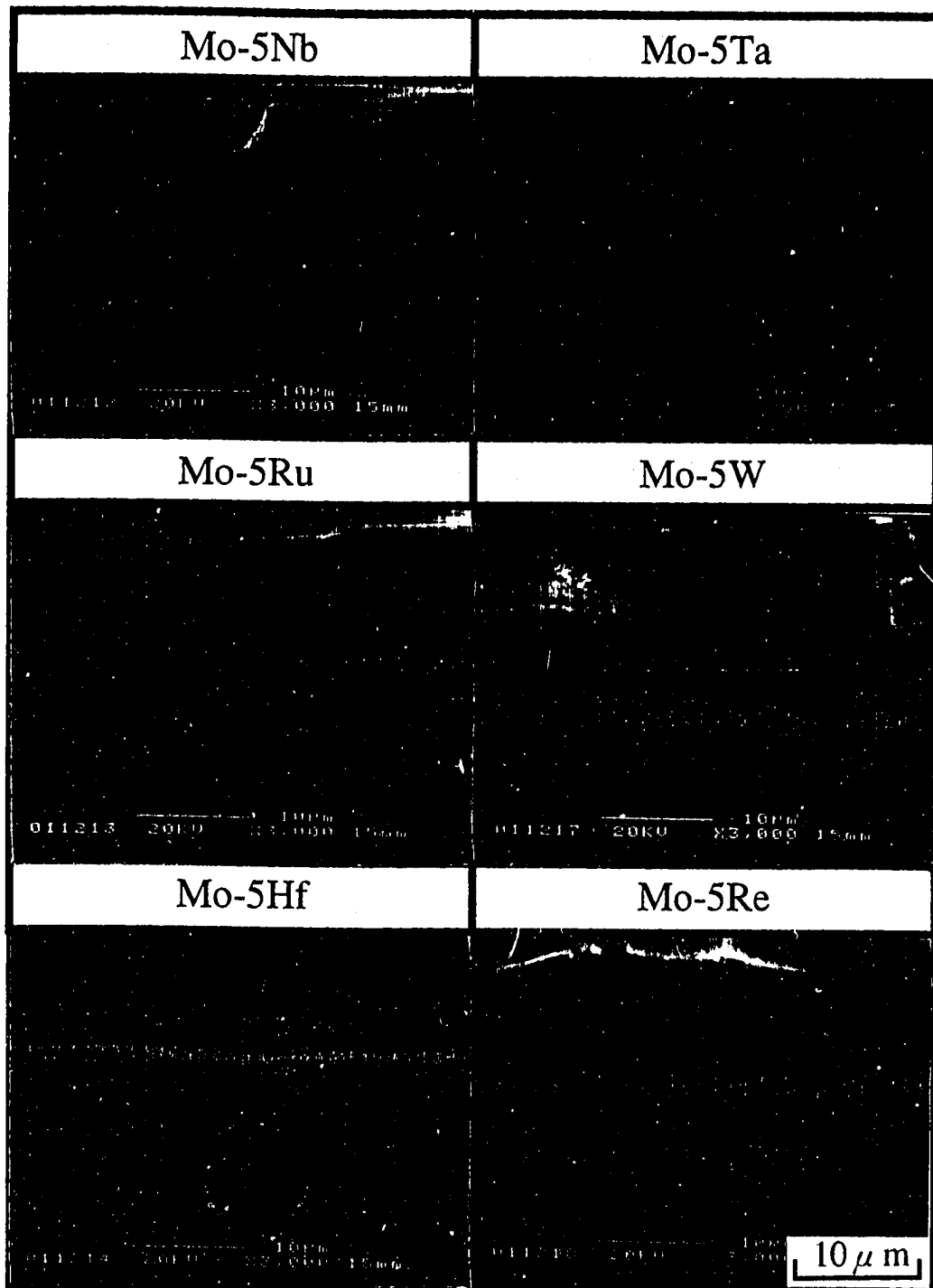


Fig.2-21 Mo基2元系合金の腐食断面

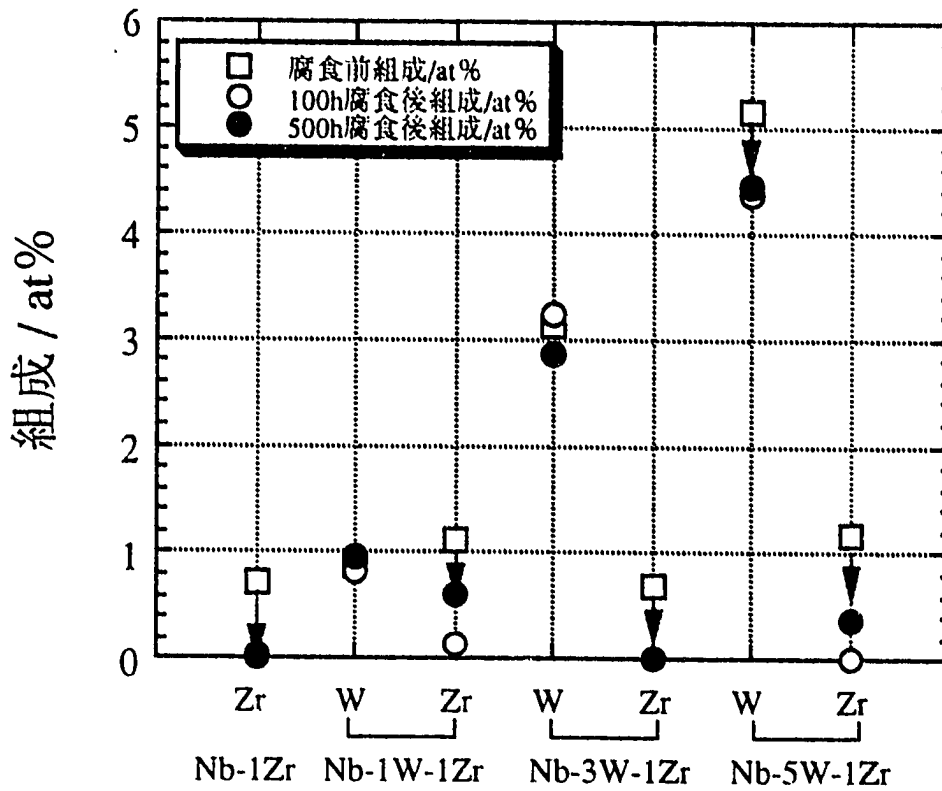


Fig.2-22 Nb基暫定的第一次選定合金の表面における組成変化

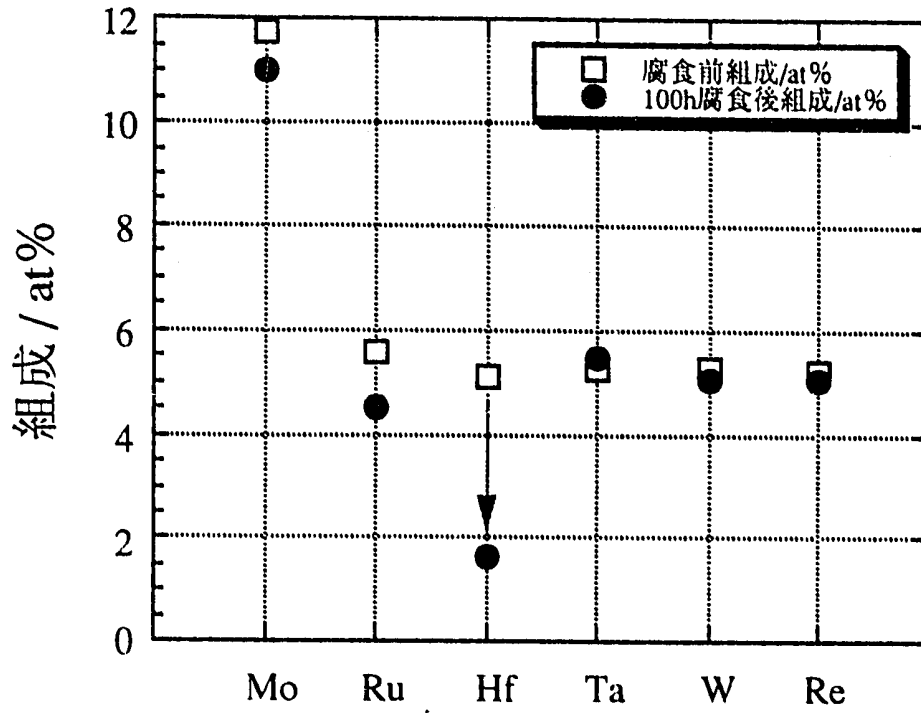


Fig.2-23 Nb基2元系合金の表面における組成変化

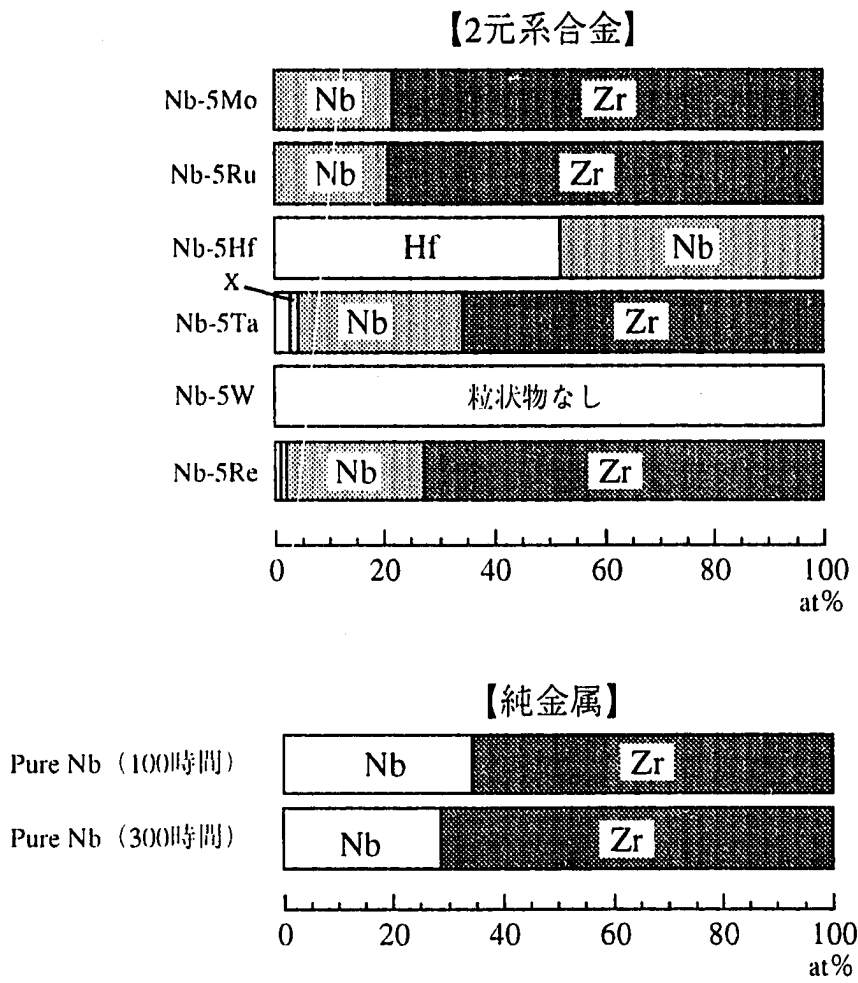


Fig.2-24 Nb基合金における表面粒状物の組成割合

300時間腐食後

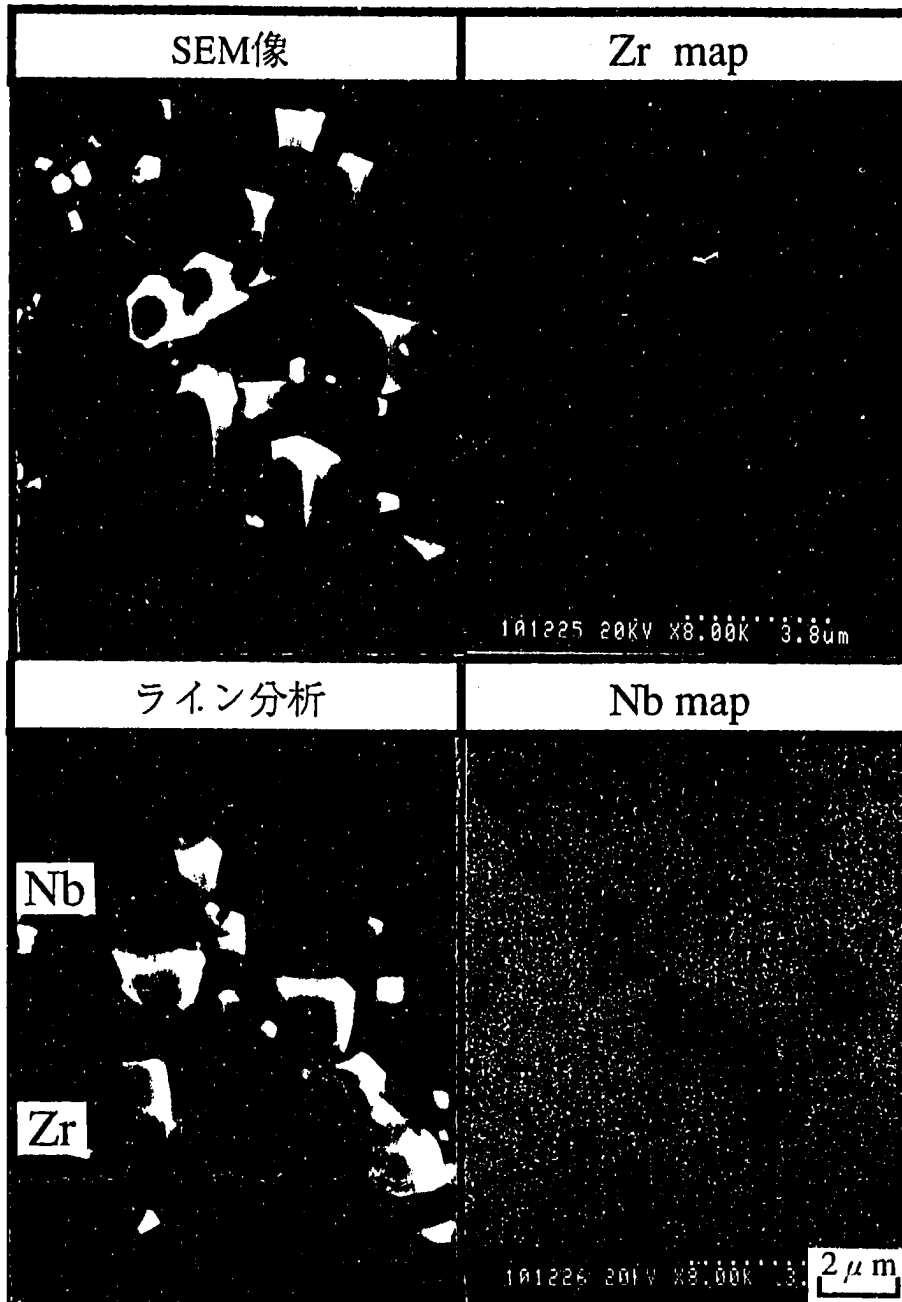


Fig.2-25 純Nb表面における粒状物の解析

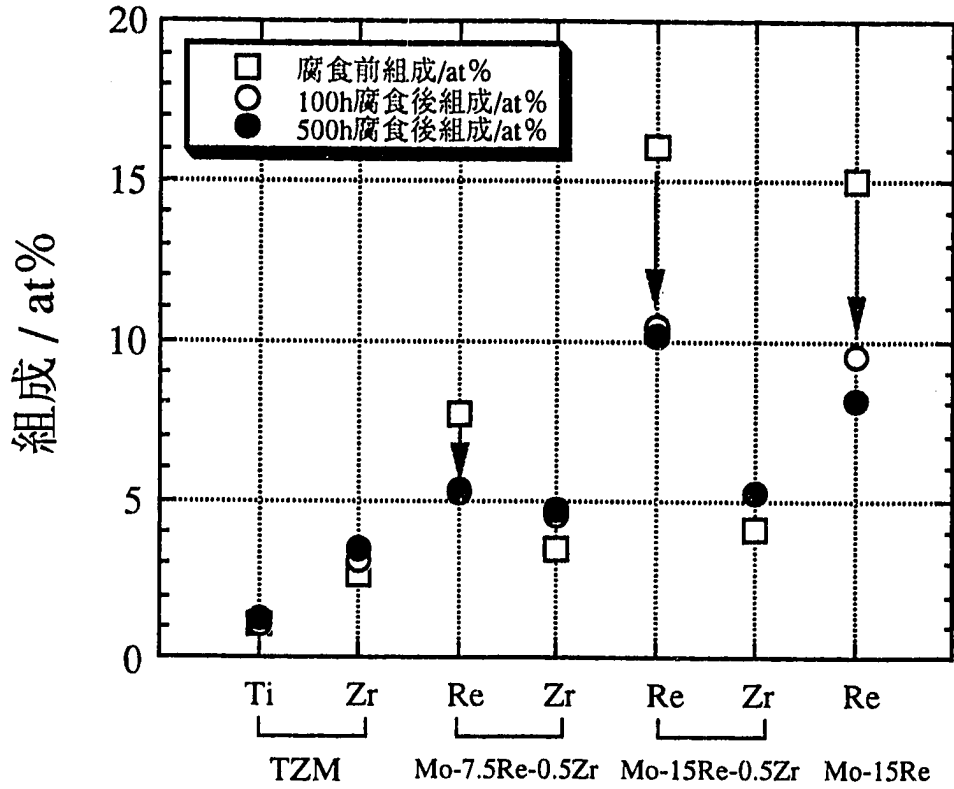


Fig.2-26 Mo基暫定的第一次選定合金の表面における組成変化

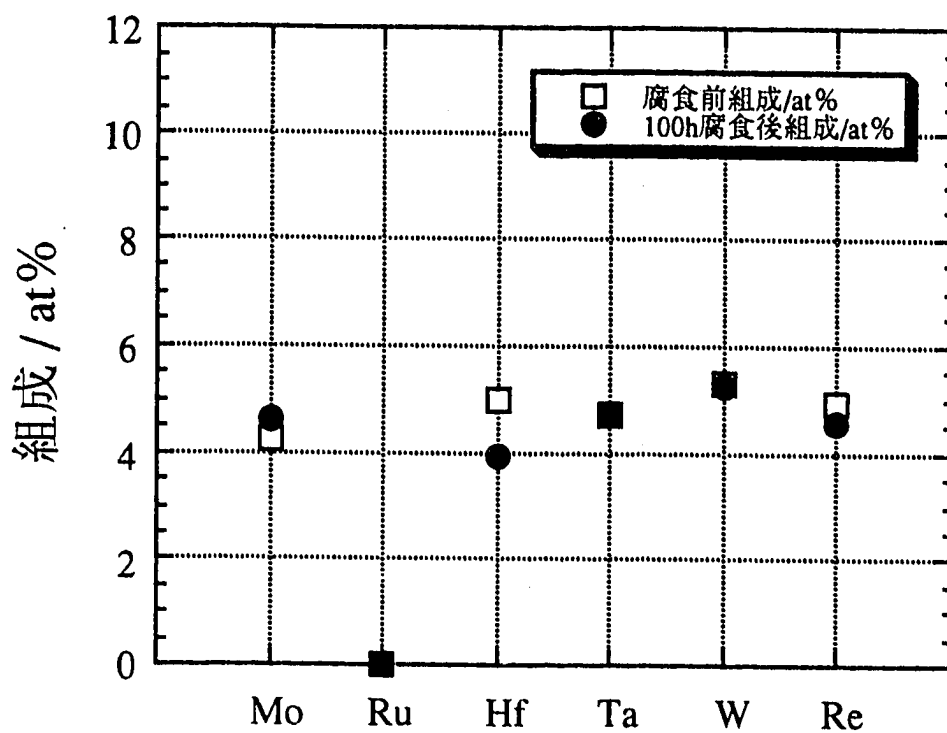


Fig.2-27 Mo基2元系合金の表面における組成変化

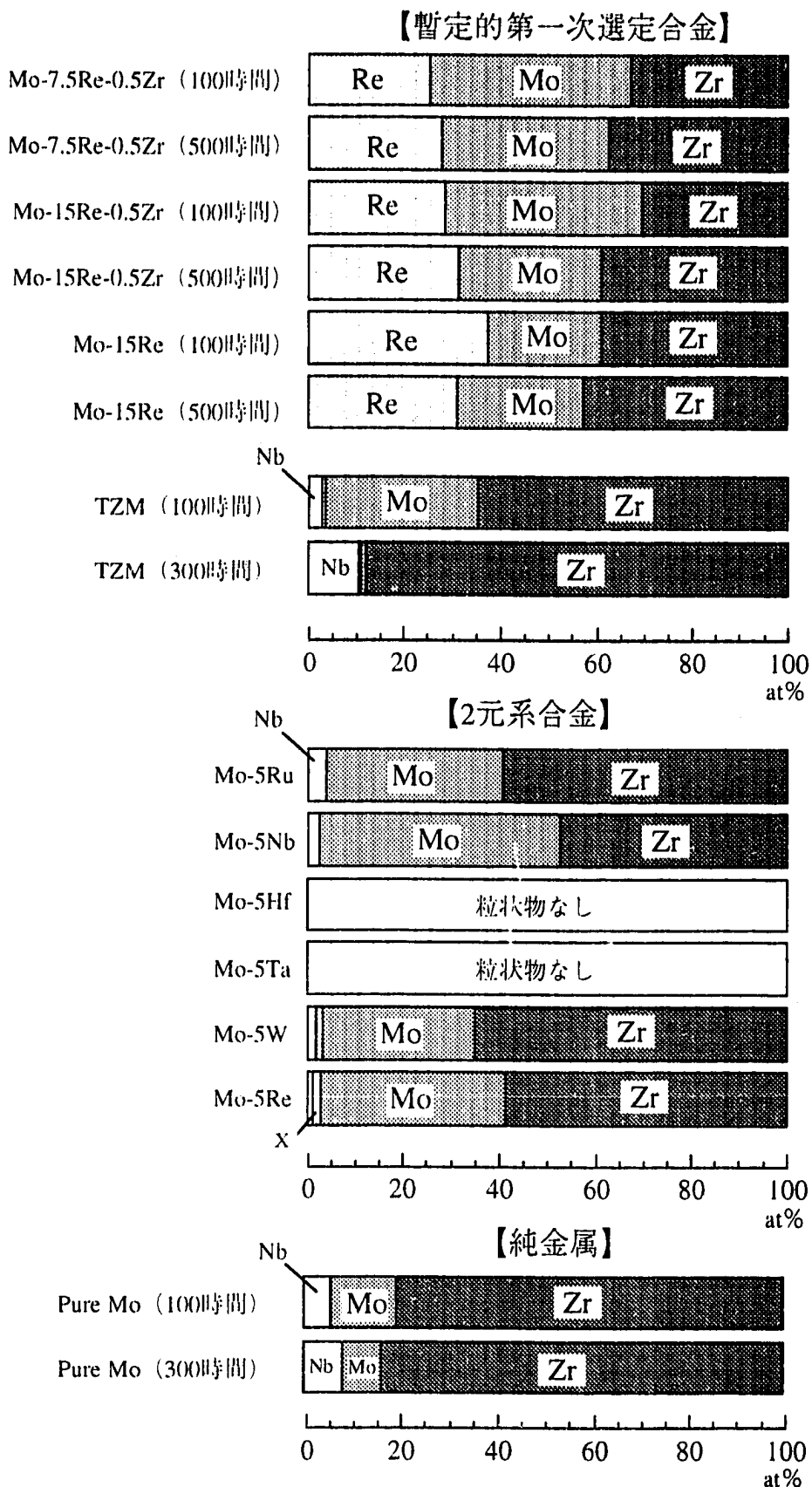


Fig.2-28 Mo基合金における表面粒状物の組成割合

300時間腐食後

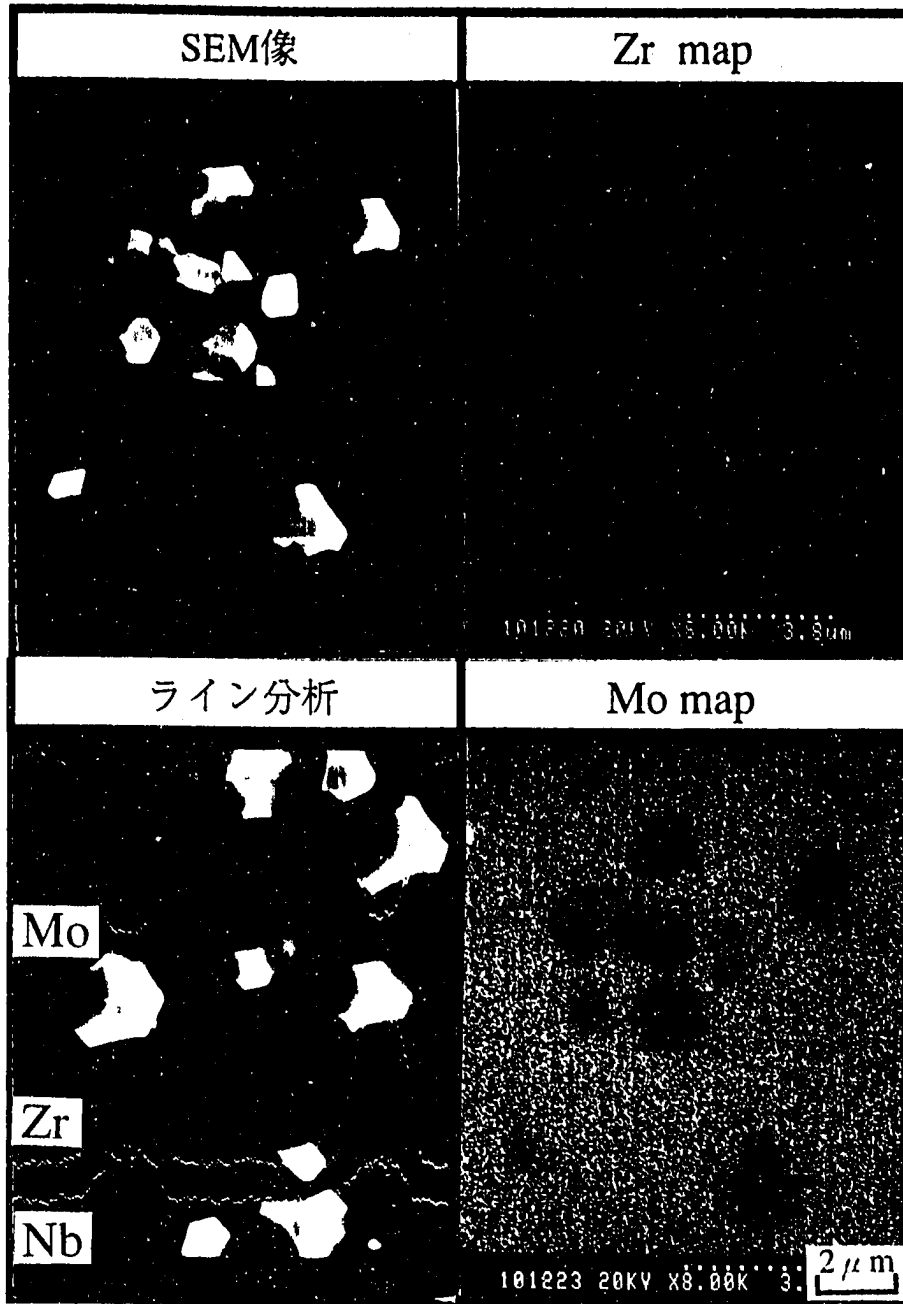


Fig.2-29 純Mo表面における粒状物の解析

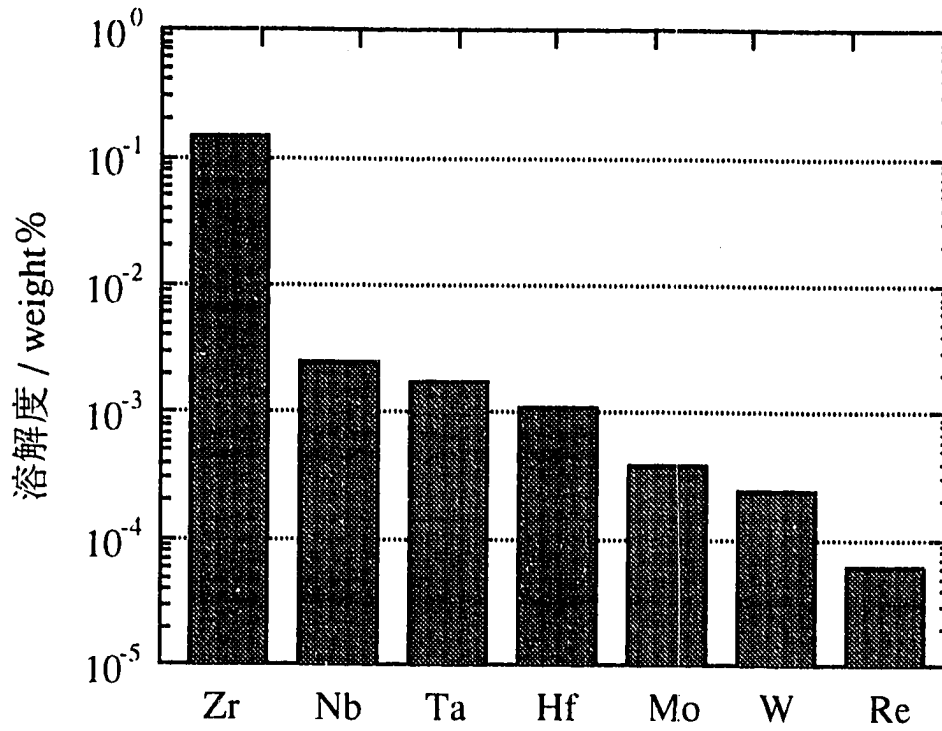


Fig.2-30 1200°Cの液体Liに対する高融点金属の溶解度^{32) ~36)}

500時間腐食後

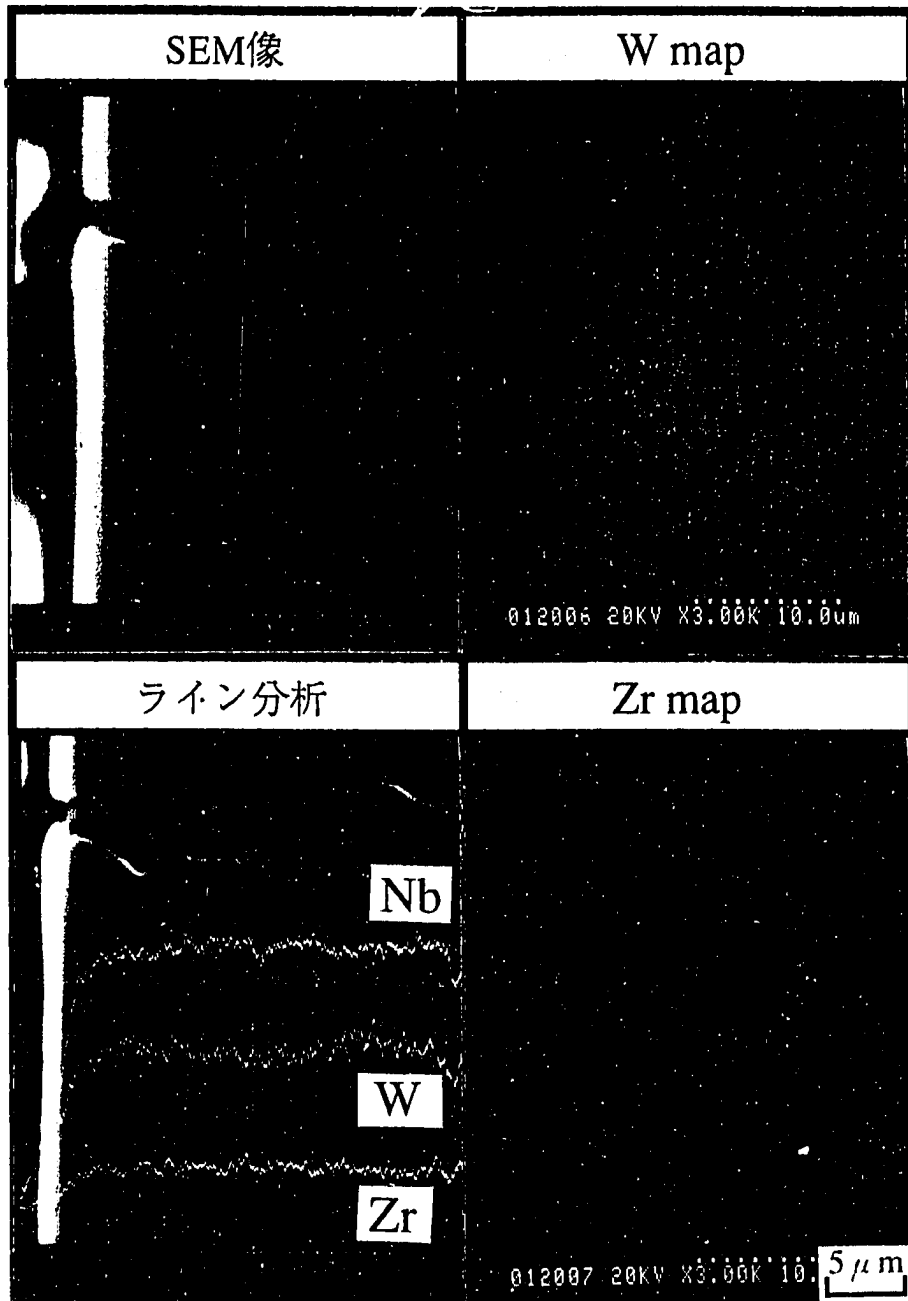


Fig.2-31 Nb-5W-1Zr合金の断面における濃度勾配

100時間腐食後

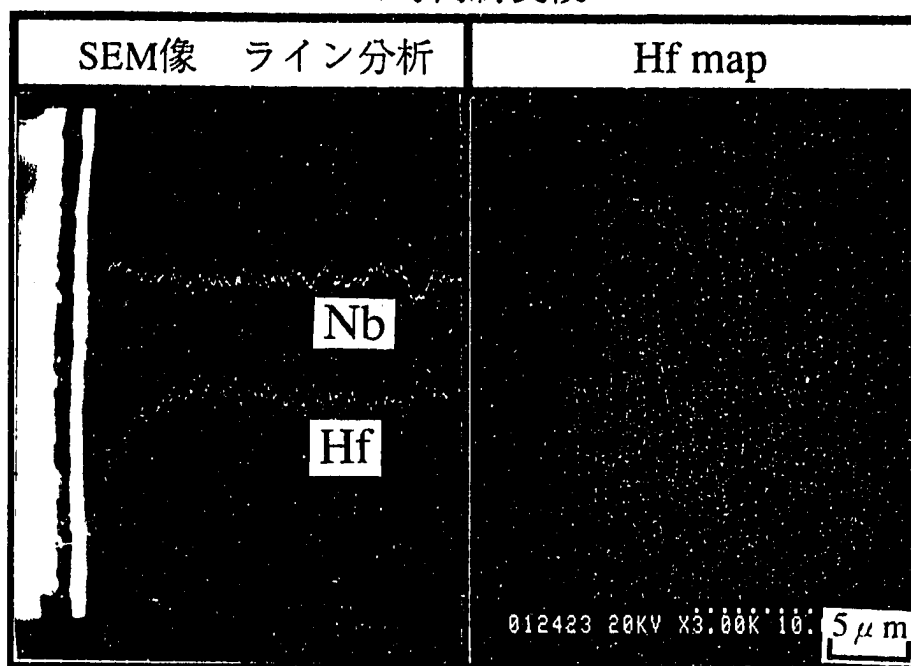


Fig.2-32 Nb-5Hf合金の断面における濃度勾配

500時間腐食後

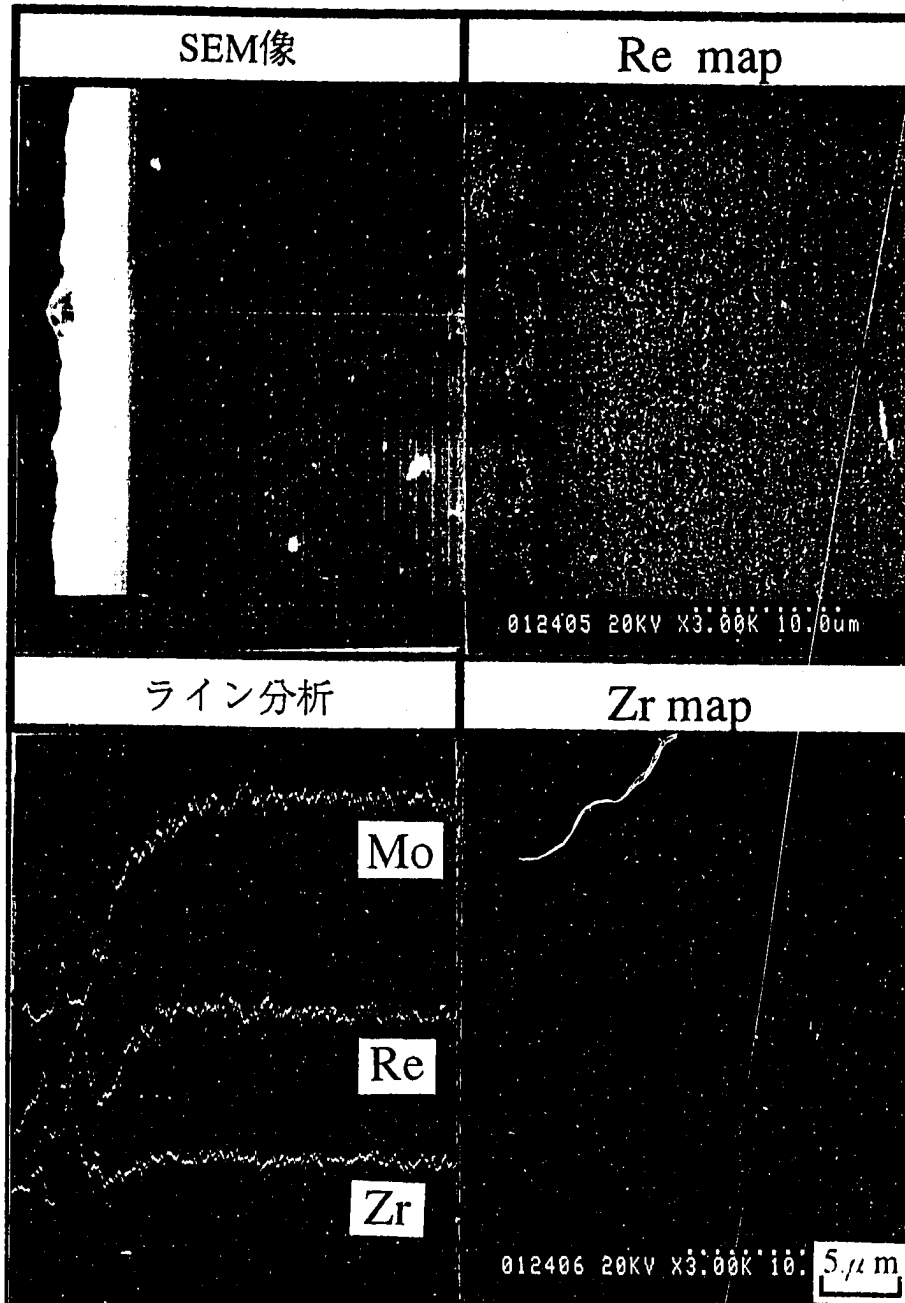


Fig.2-33 Mo-15Re-0.5Zr合金の断面における濃度勾配

100時間腐食後

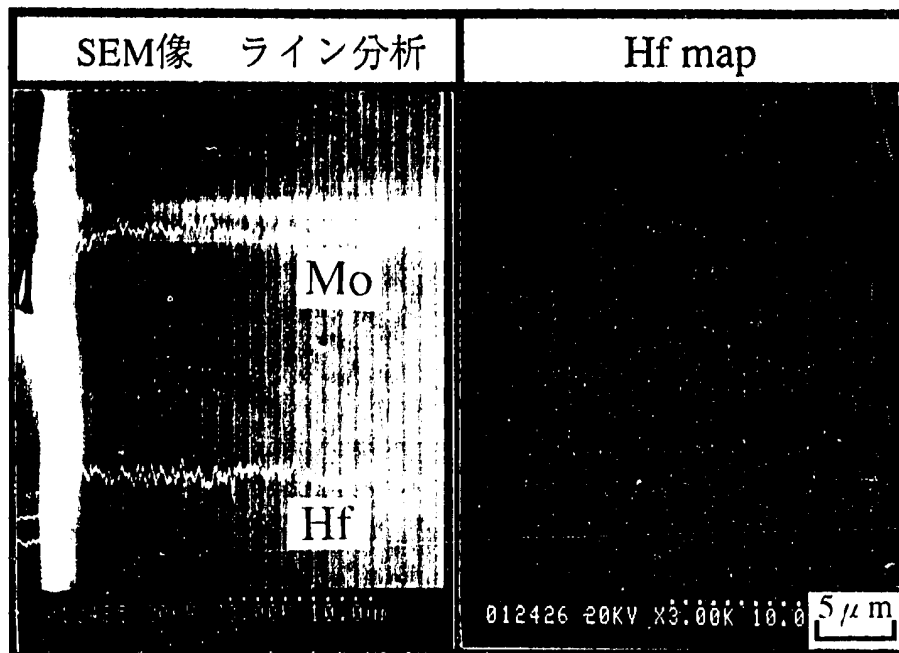


Fig.2-34 Mo-5Hf合金の断面における濃度勾配

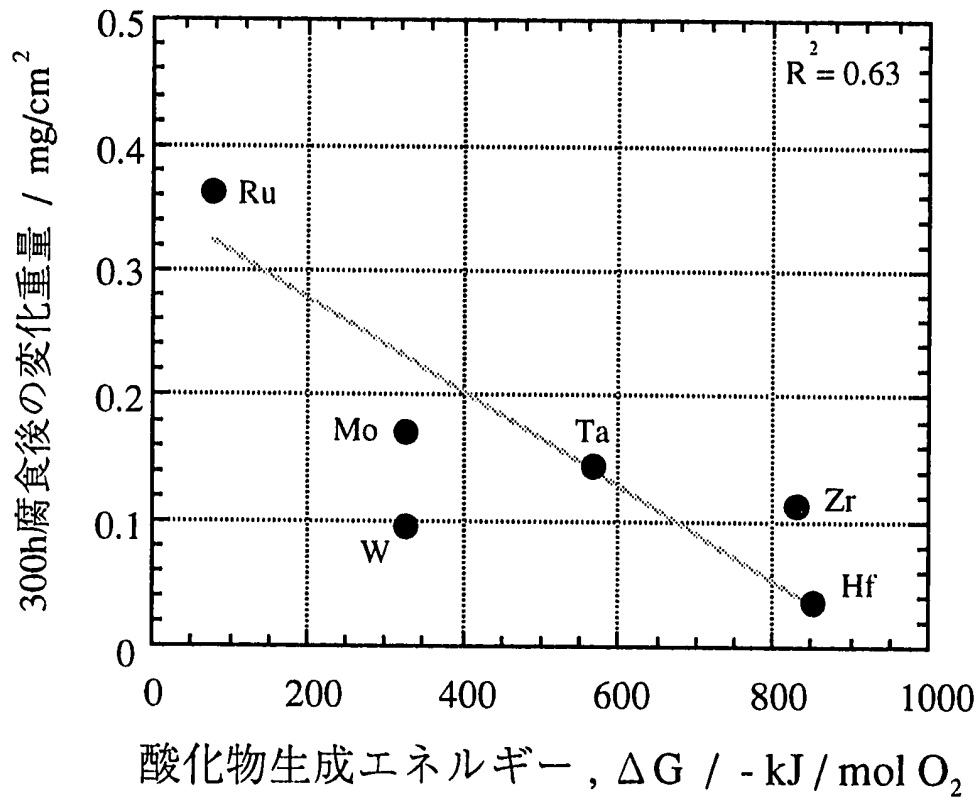


Fig.2-35 Nb基合金における酸化物生成自由エネルギーと変化重量の関係

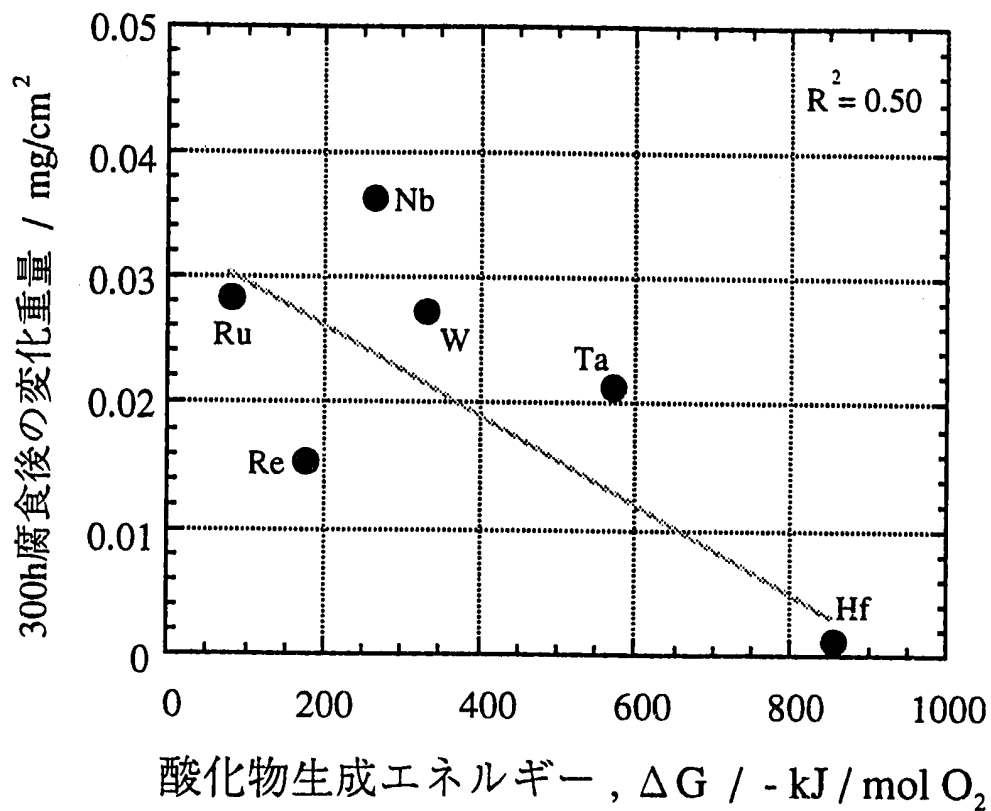


Fig.2-36 Mo基合金における酸化物生成自由エネルギーと変化重量の関係

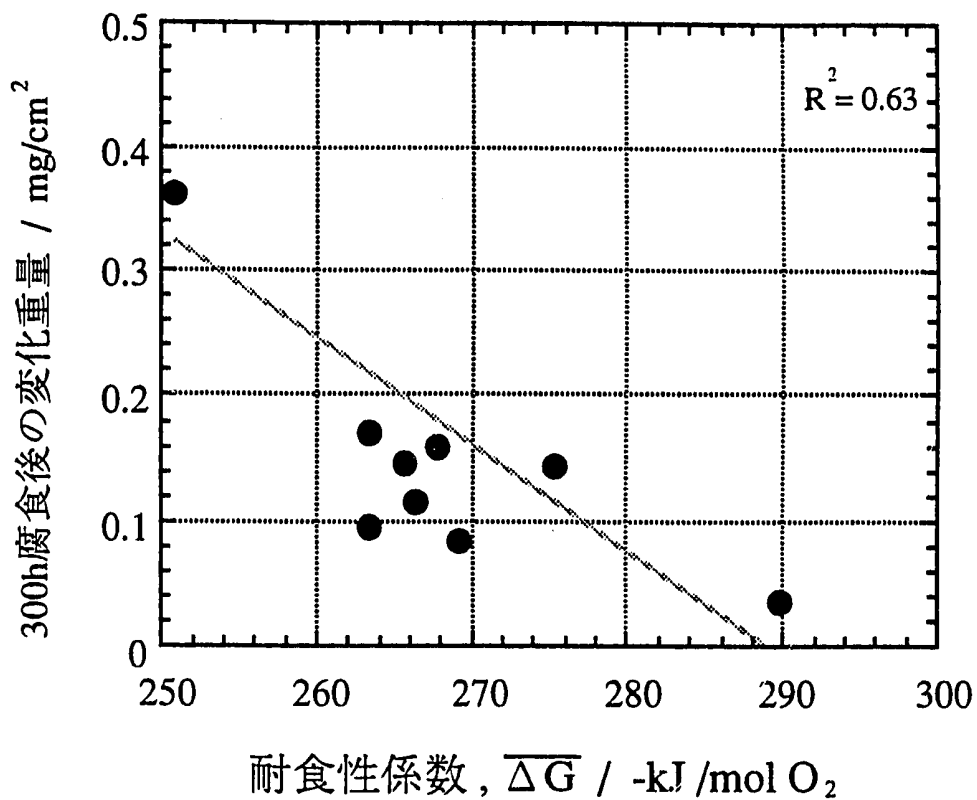


Fig.2-37 Nb基合金における耐食性係数と変化重量の関係

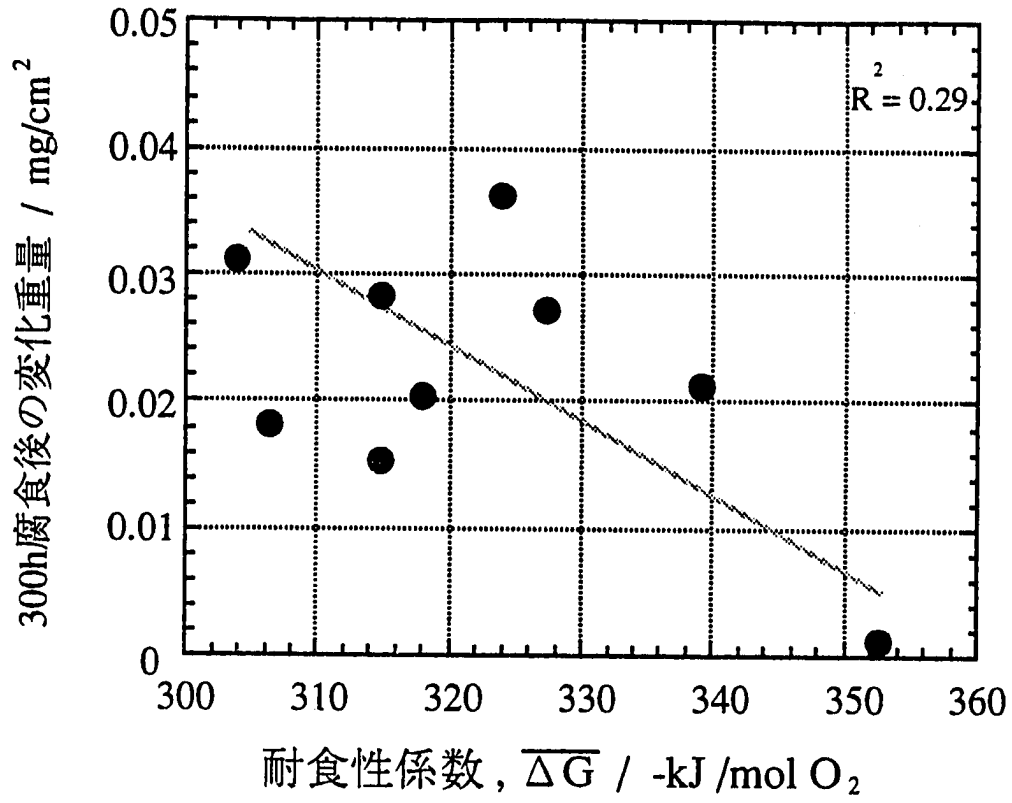


Fig.2-38 Mo基合金における耐食性係数と変化重量の関係

試料：Nb-3W-1Zr
500時間腐食後

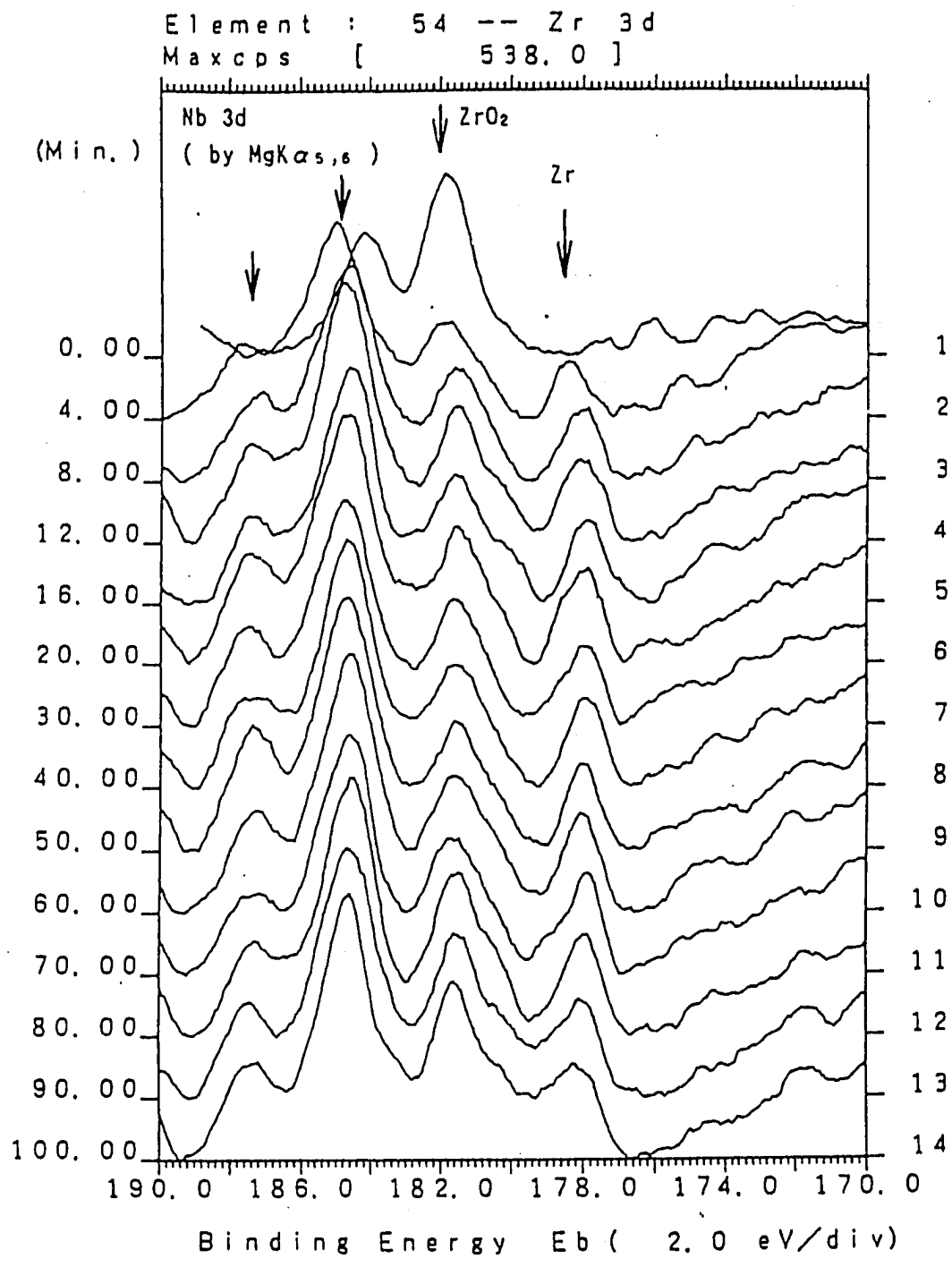


Fig.2-39 ESCAによる表面酸化皮膜の解析

Table3-1 溶接性試驗用試料 (at%)

暫定的第一次選定合金	比較合金
Nb-1W-1Zr Nb-5W-1Zr Mo-15Re-0.5Zr	Nb-1Zr Pure Mo

Table3-2 溶接性試験雰囲気

アルゴン雰囲気		
不 純 物	酸素	1ppm以下
	窒素	50ppm以下
	水分	10ppm以下

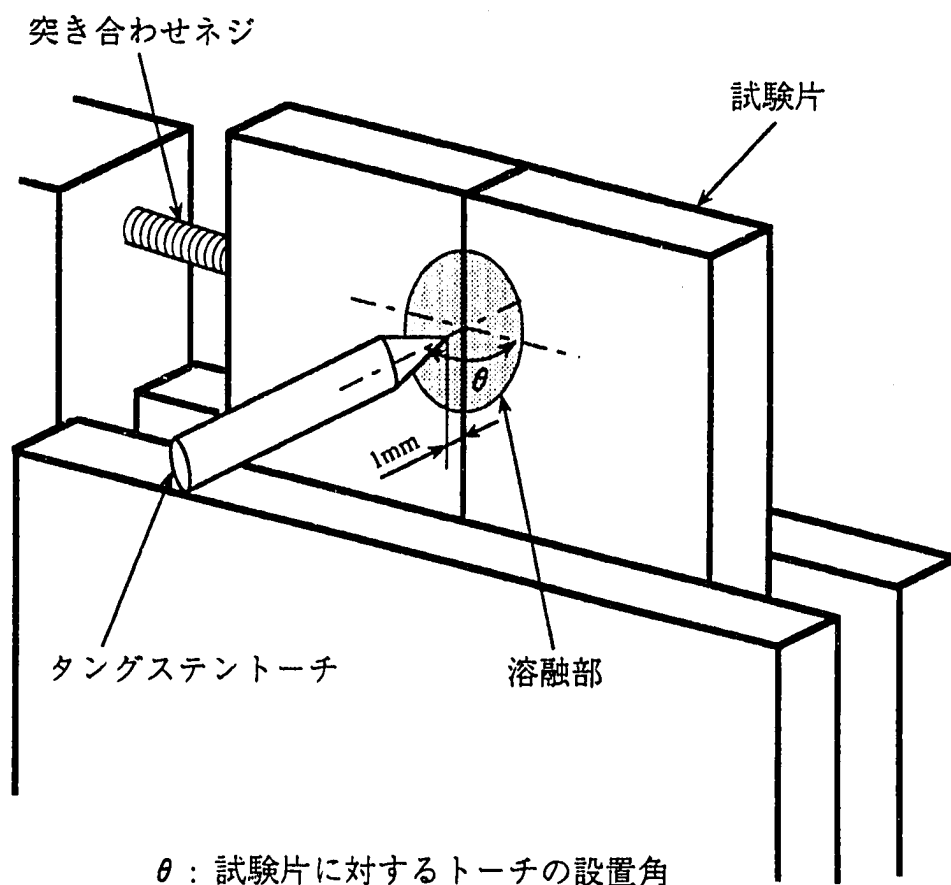


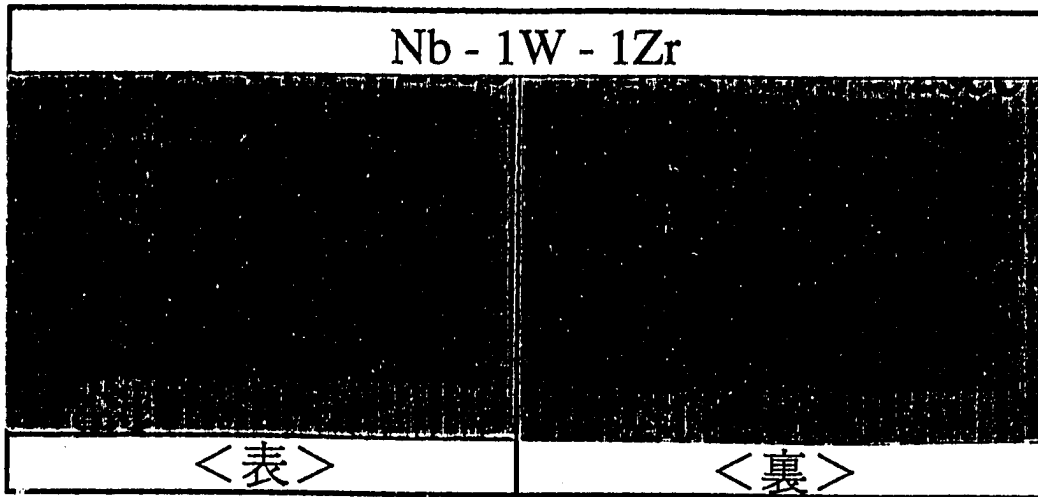
Fig.3-1 溶接性試験における試験片の設置

Table 3-3 溶接条件 (溶接電流, 溶接時間)

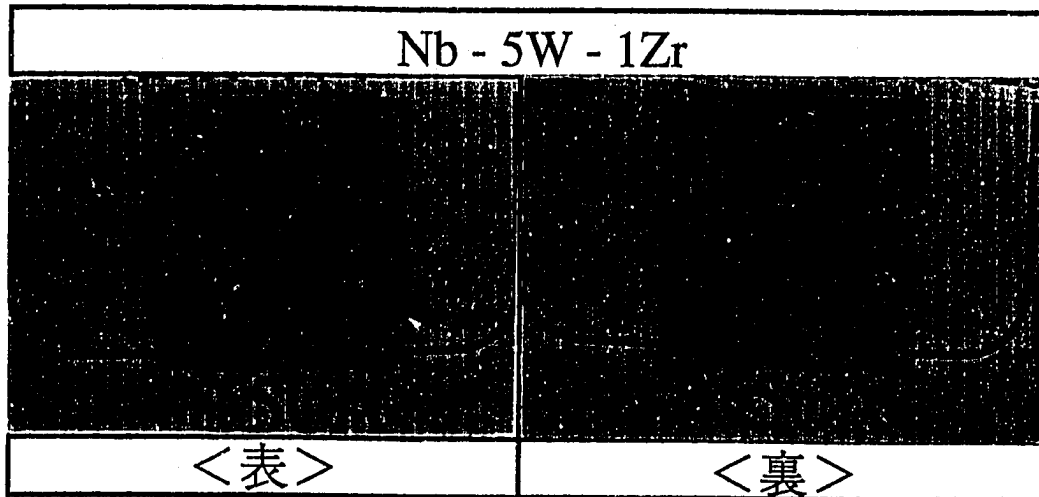
溶接時間 (sec) 試験片組成	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
Nb-1W-1Zr	170A 180A	140A 150A	110A 120A		
Nb-5W-1Zr	170A 180A	140A 150A	110A 120A		
Mo-15Re-0.5Zr			165A 170A 175A	140A 145A 150A 155A	130A 135A 140A
Nb-1Zr	170A 180A 190A	130A 140A 150A 160A			
Pure Mo			160A 165A 170A 175A 180A	135A 140A 145A 150A 155A	130A 135A 140A

※ 溶接電圧：10～11V

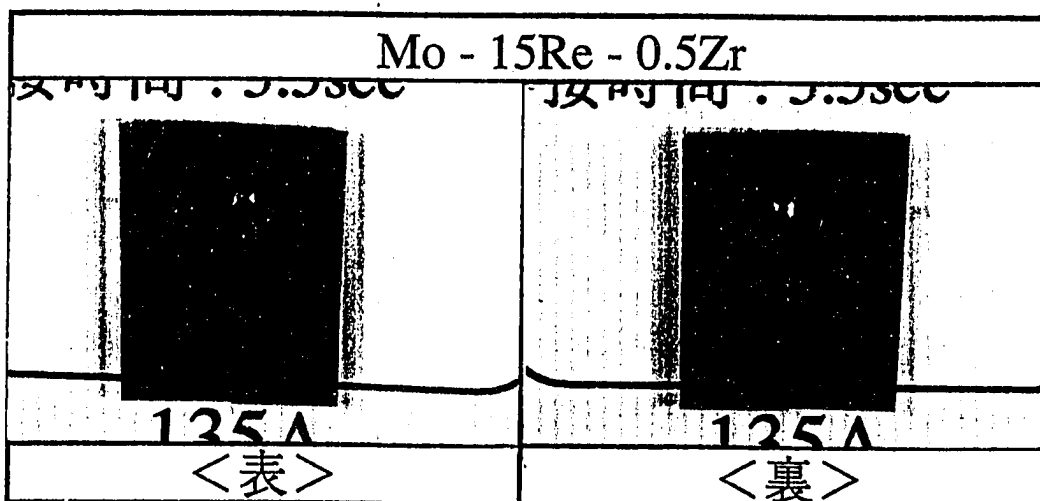
◻: $\theta = 70^\circ$ もしくは 90° ◻: $\theta = 90^\circ$



溶接条件【150A, 2sec】

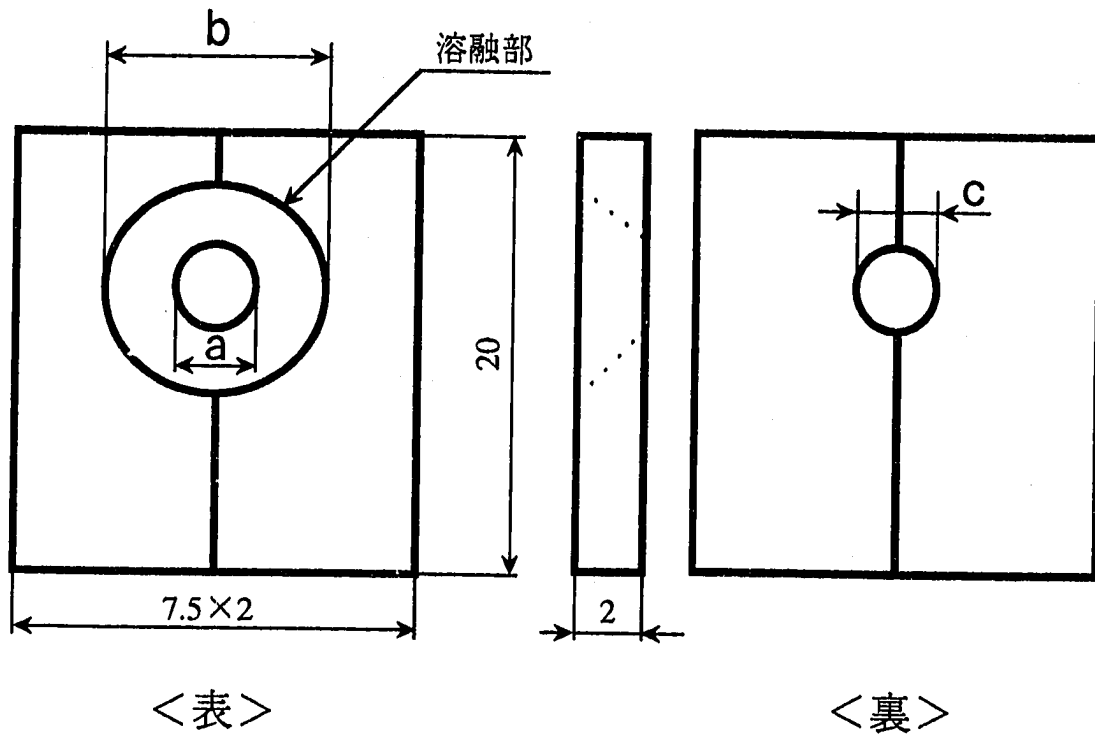


溶接条件【150A, 2sec】



溶接条件【135A, 3.5sec】

Fig.3-2 試料の接合状態



- a : 試験片表面における溶融部直径
- b : 試験片表面における溶融部直径
- c : 試験片裏面における溶融部直径

Fig.3-3 溶融部形状の測定箇所

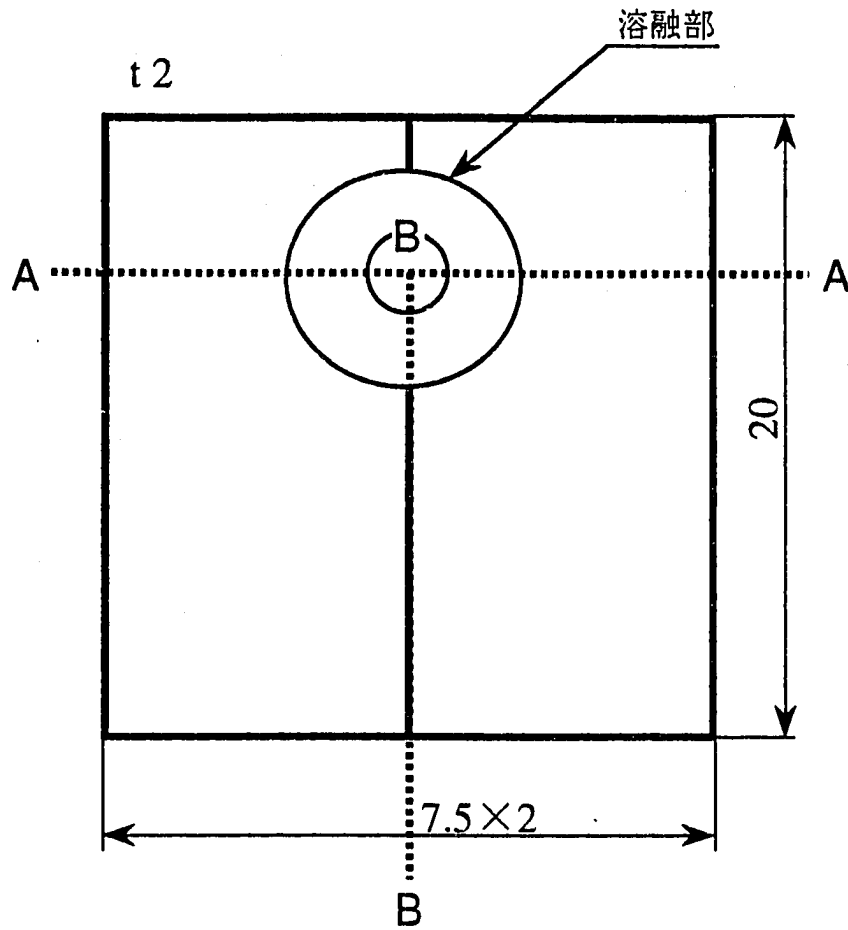


Fig.3-4 溶接性試験の切断箇所

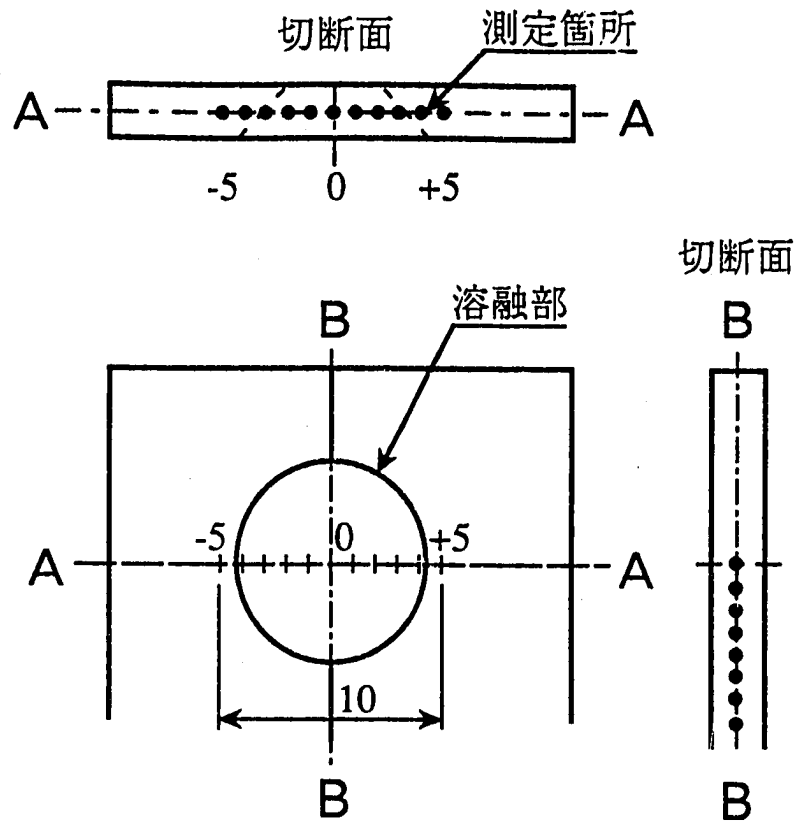


Fig.3-5 ビッカース硬さ測定位置

Table3-4 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	20秒～数分
Mo基合金	フッ酸：硝酸：硫酸 5 : 4 : 10	数秒

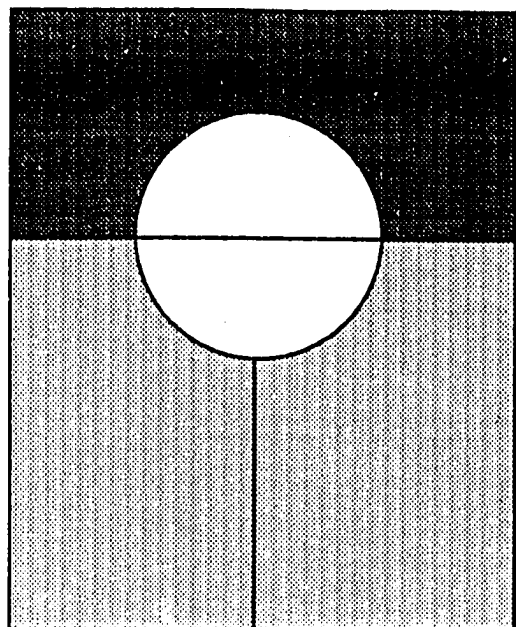
Table3-5 熱処理を施した各合金の溶接条件

【暫定的第一次選定合金】

	溶接条件
Nb-1W-1Zr	140A、2.0sec、 $\theta = 90^\circ$ 150A、2.0sec、 $\theta = 70^\circ$ 170A、1.5sec、 $\theta = 90^\circ$
Nb-5W-1Zr	110A、2.5sec、 $\theta = 90^\circ$ 140A、2.0sec、 $\theta = 90^\circ$ 170A、1.5sec、 $\theta = 90^\circ$
Mo-15Re-0.5Zr	130A、3.5sec、 $\theta = 90^\circ$ 140A、3.0sec、 $\theta = 90^\circ$ 155A、3.0sec、 $\theta = 90^\circ$

【比較合金】

	溶接条件
Nb-1Zr	130A、2.0sec、 $\theta = 90^\circ$ 140A、2.0sec、 $\theta = 70^\circ$ 160A、1.5sec、 $\theta = 90^\circ$
Pure Mo	140A、3.0sec、 $\theta = 90^\circ$ 145A、3.0sec、 $\theta = 90^\circ$ 160A、2.5sec、 $\theta = 90^\circ$



試験片上部

再結晶熱処理

Nb基合金：1400℃、1h

Mo基合金：1500℃、1h

試験片下部

応力除去処理

Nb基合金：900℃、1h

Mo基合金：900℃、1h

Fig.3-6 熱処理条件

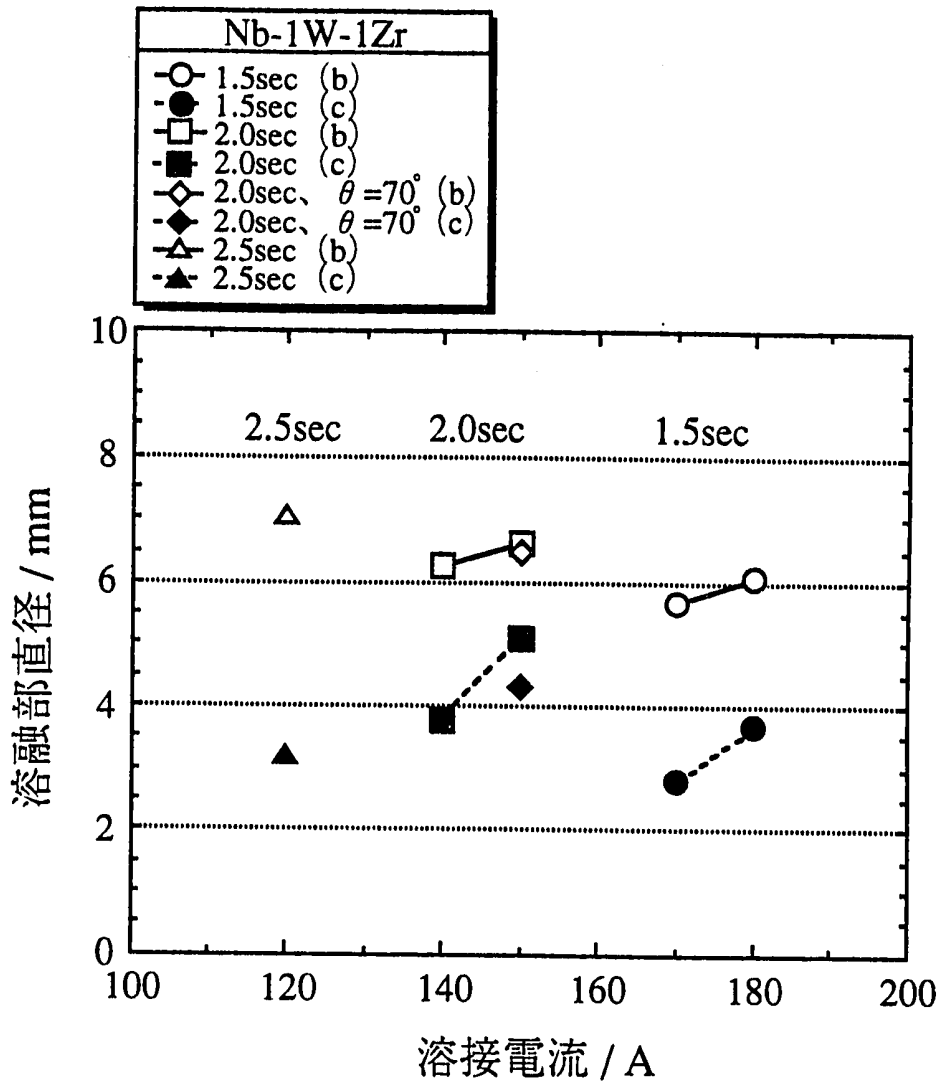


Fig.3-7 Nb-1W-1Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係

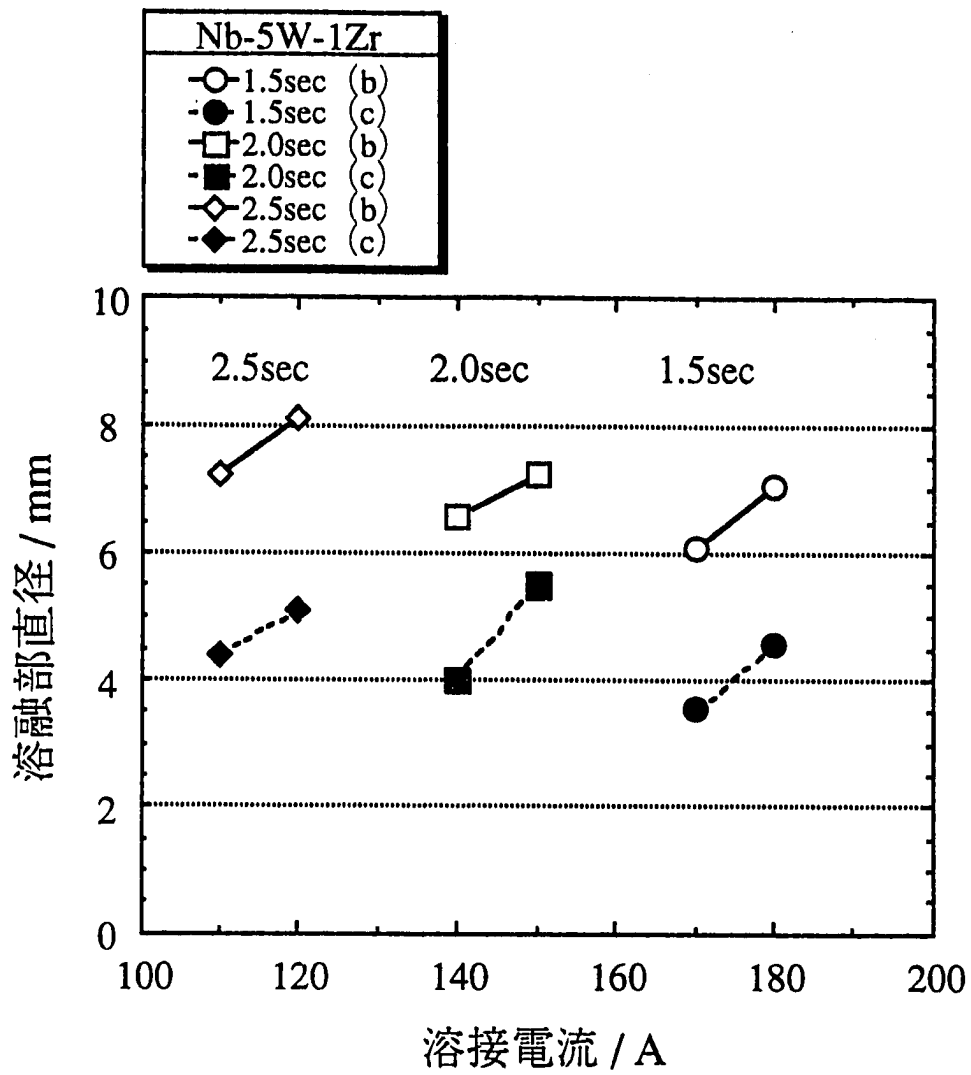


Fig.3-8 Nb-5W-1Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係

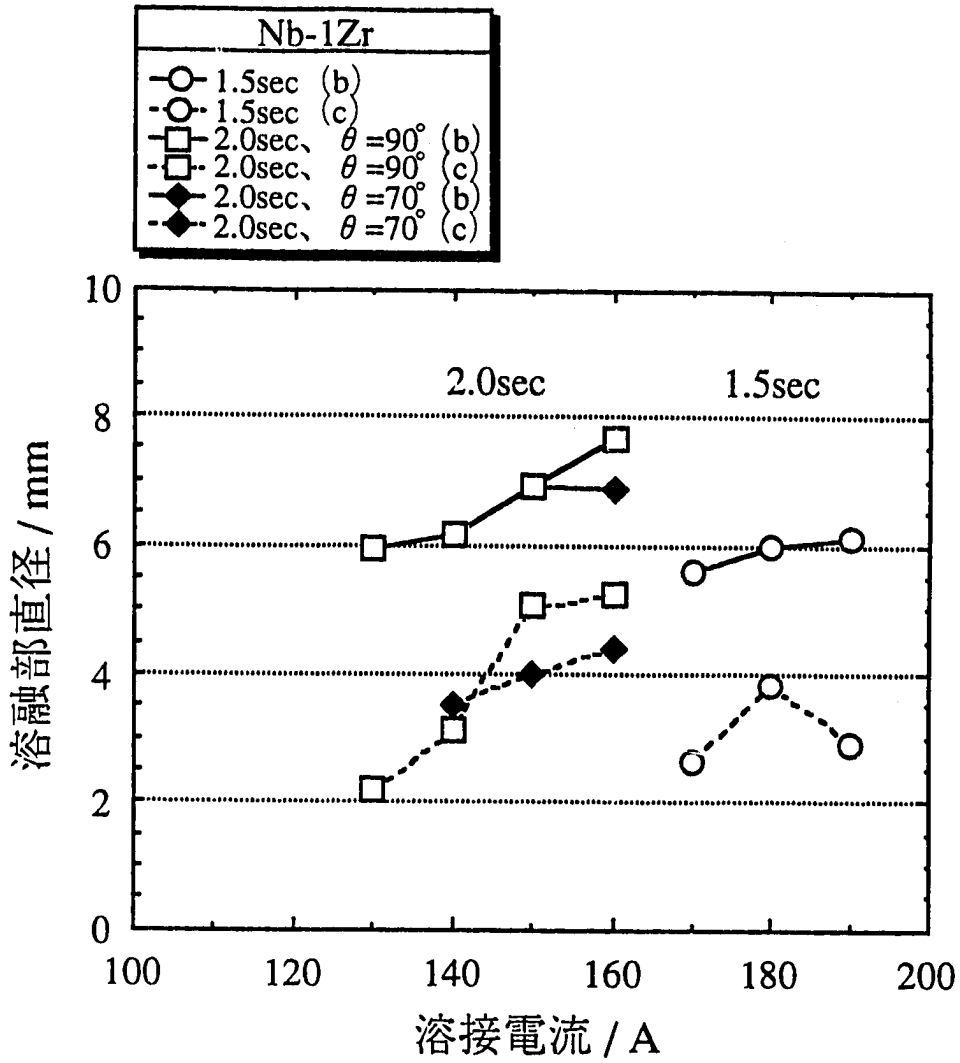


Fig.3-9 Nb-1Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係

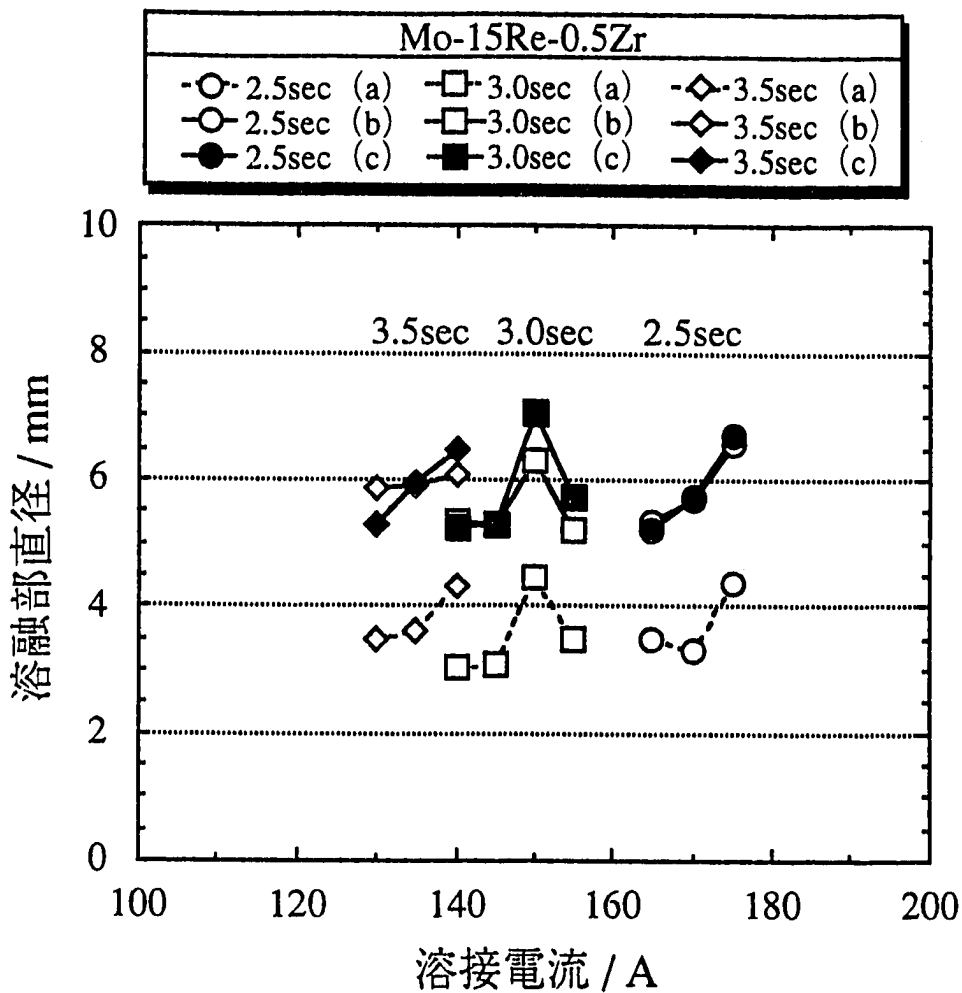


Fig.3-10 Mo-15Re-0.5Zr合金における溶接電流と溶融部直径の関係

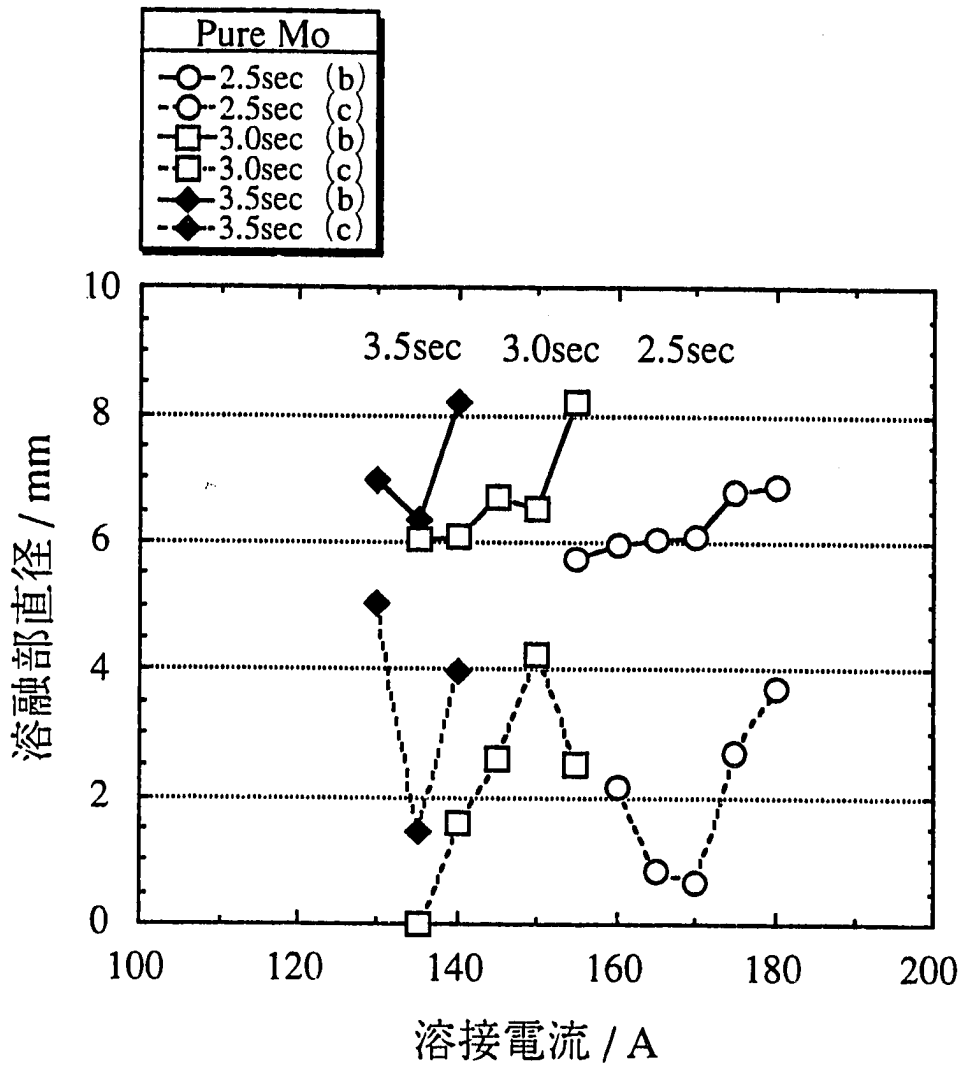


Fig.3-11 Pure Moにおける溶接電流と溶融部直径の関係

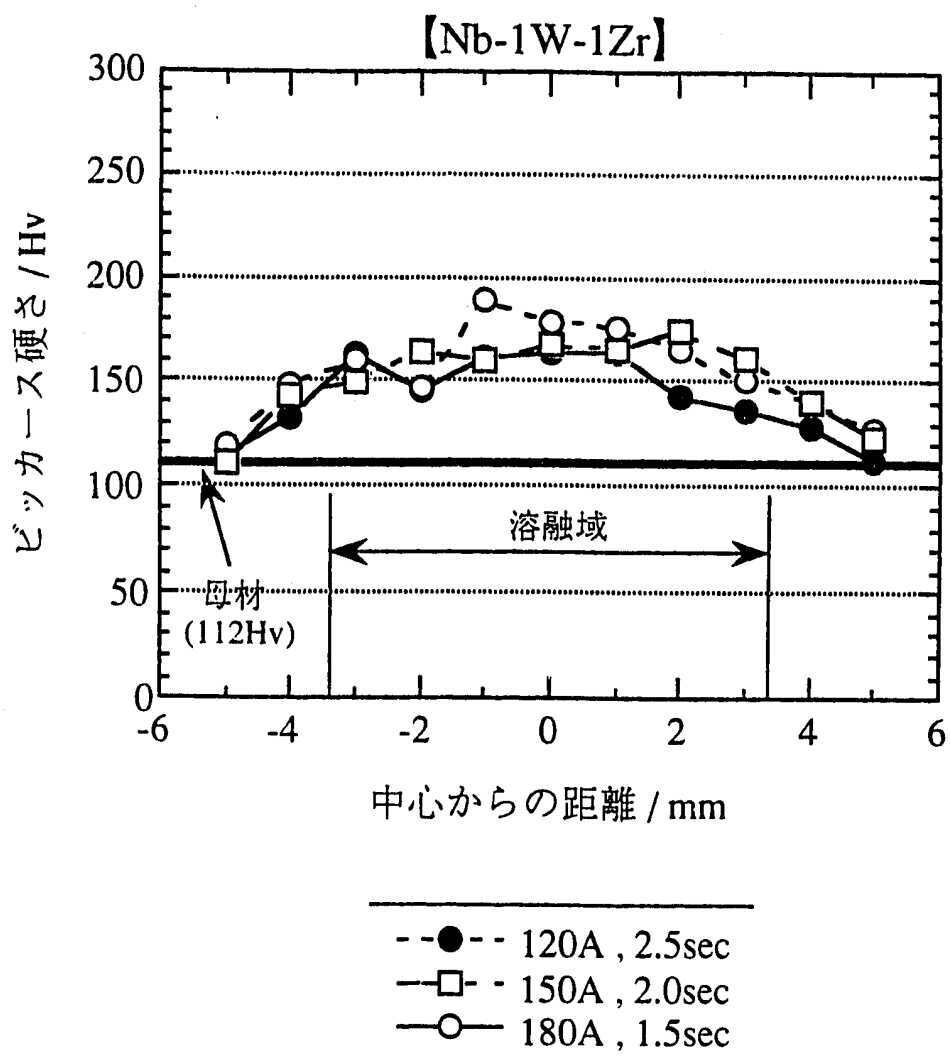


Fig.3-12 Nb-1W-1Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布

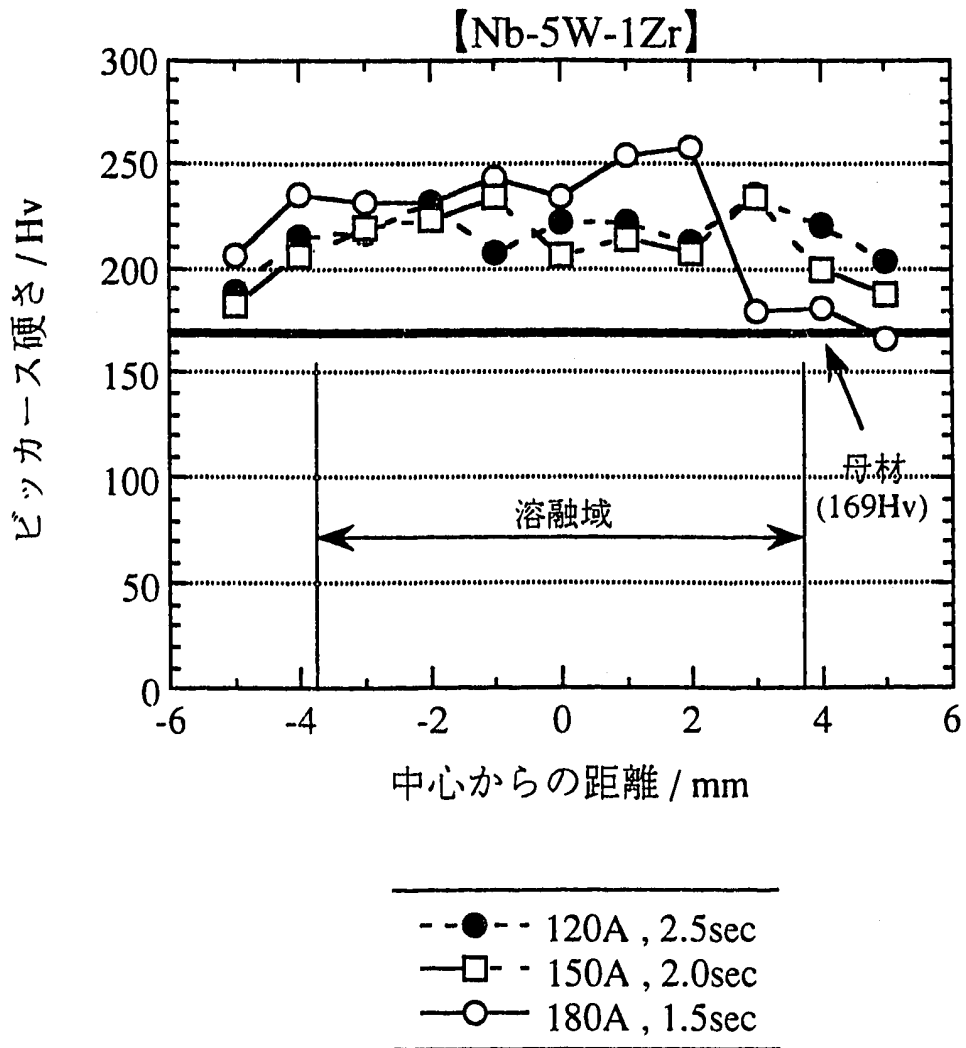


Fig.3-13 Nb-5W-1Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布

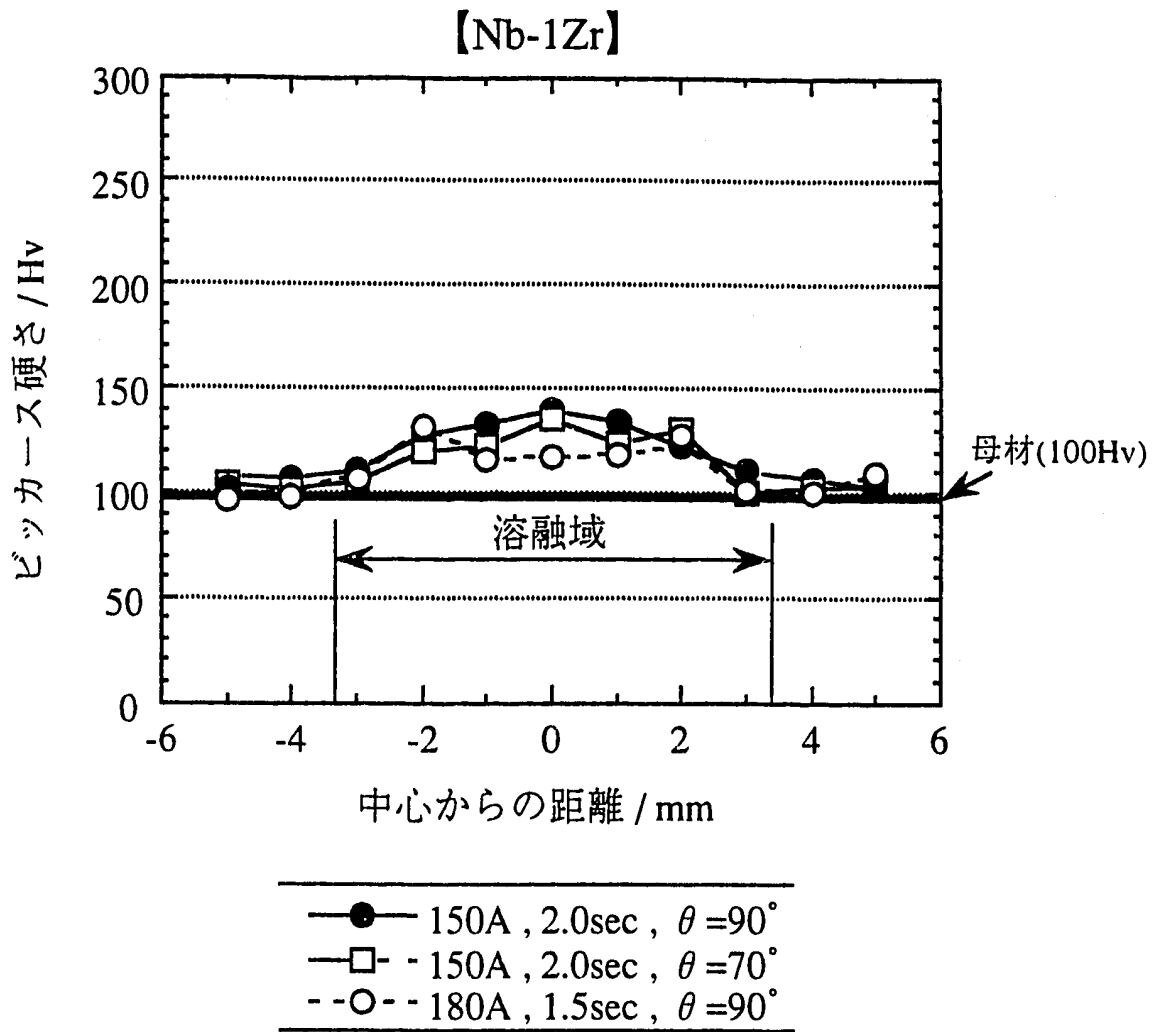


Fig.3-14 Nb-1Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布

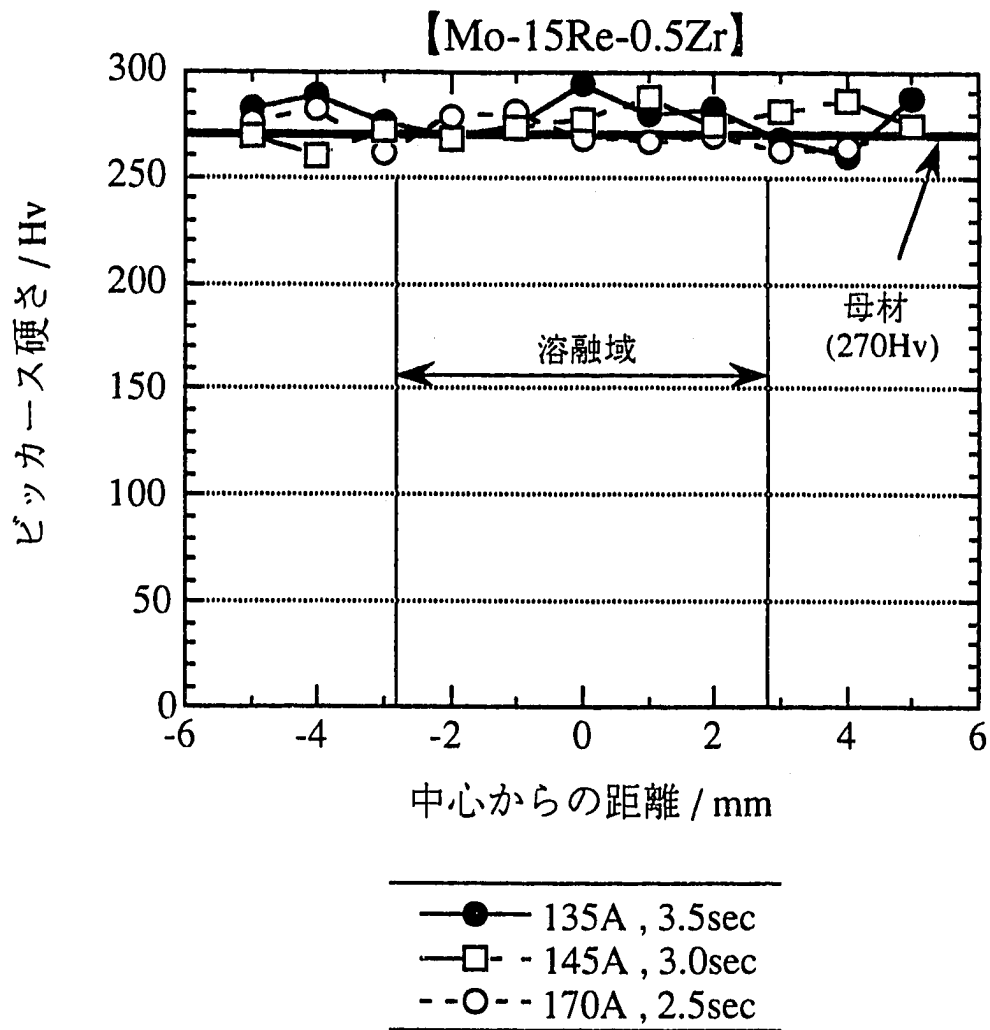


Fig.3-15 Mo-15Re-0.5Zr合金におけるA-A方向の硬さ分布

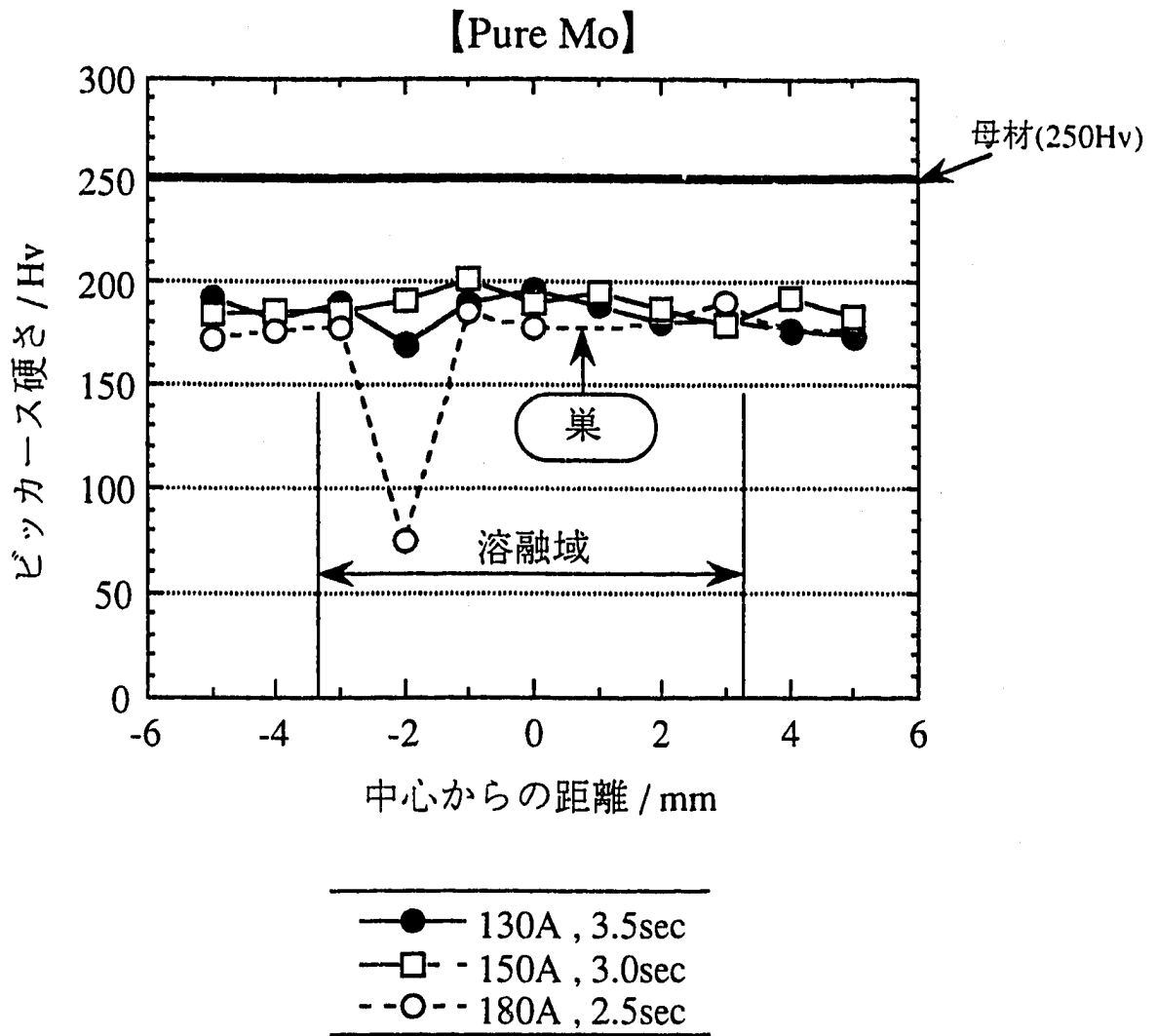


Fig.3-16 Pure MoにおけるA-A方向の硬さ分布

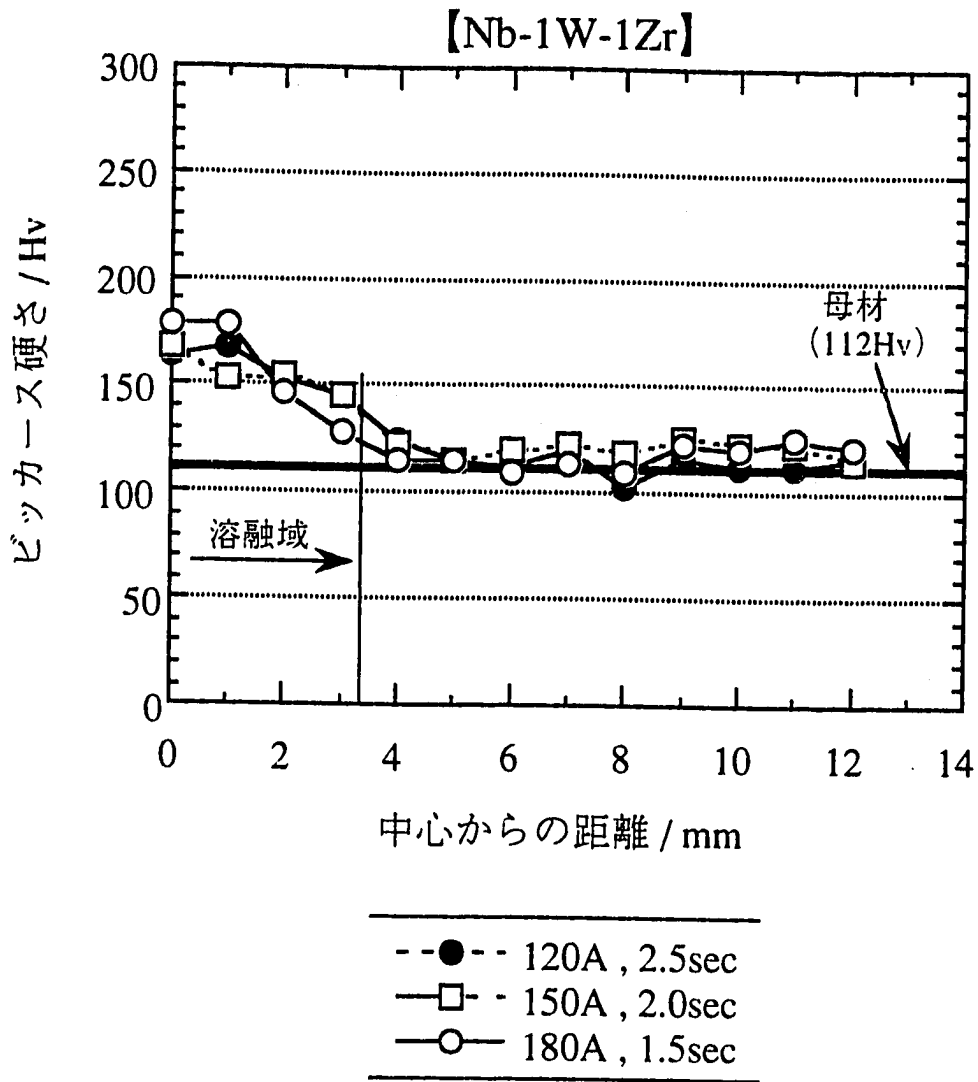


Fig.3-17 Nb-1W-1Zr合金におけるB-B方向の硬さ分布

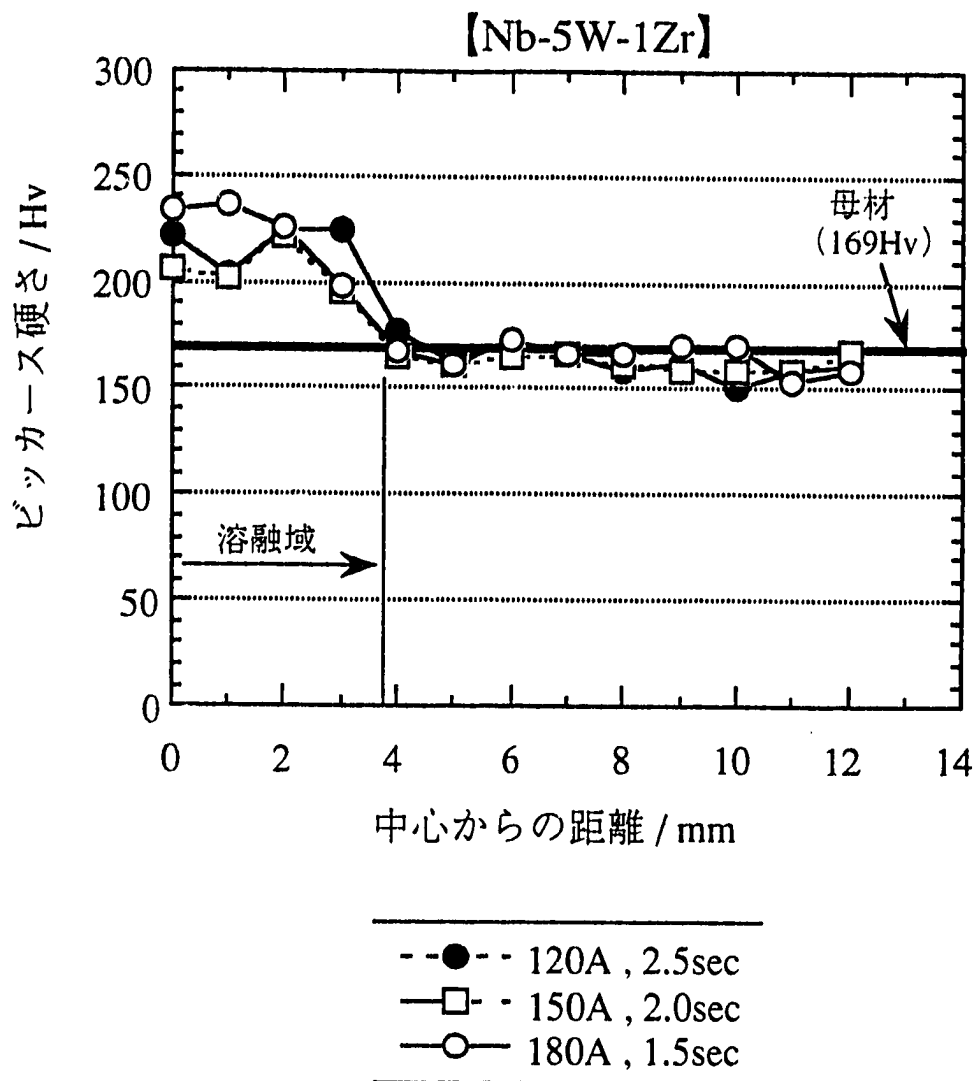


Fig.3-18 Nb-5W-1Zr合金におけるB-B方向の硬さ分布

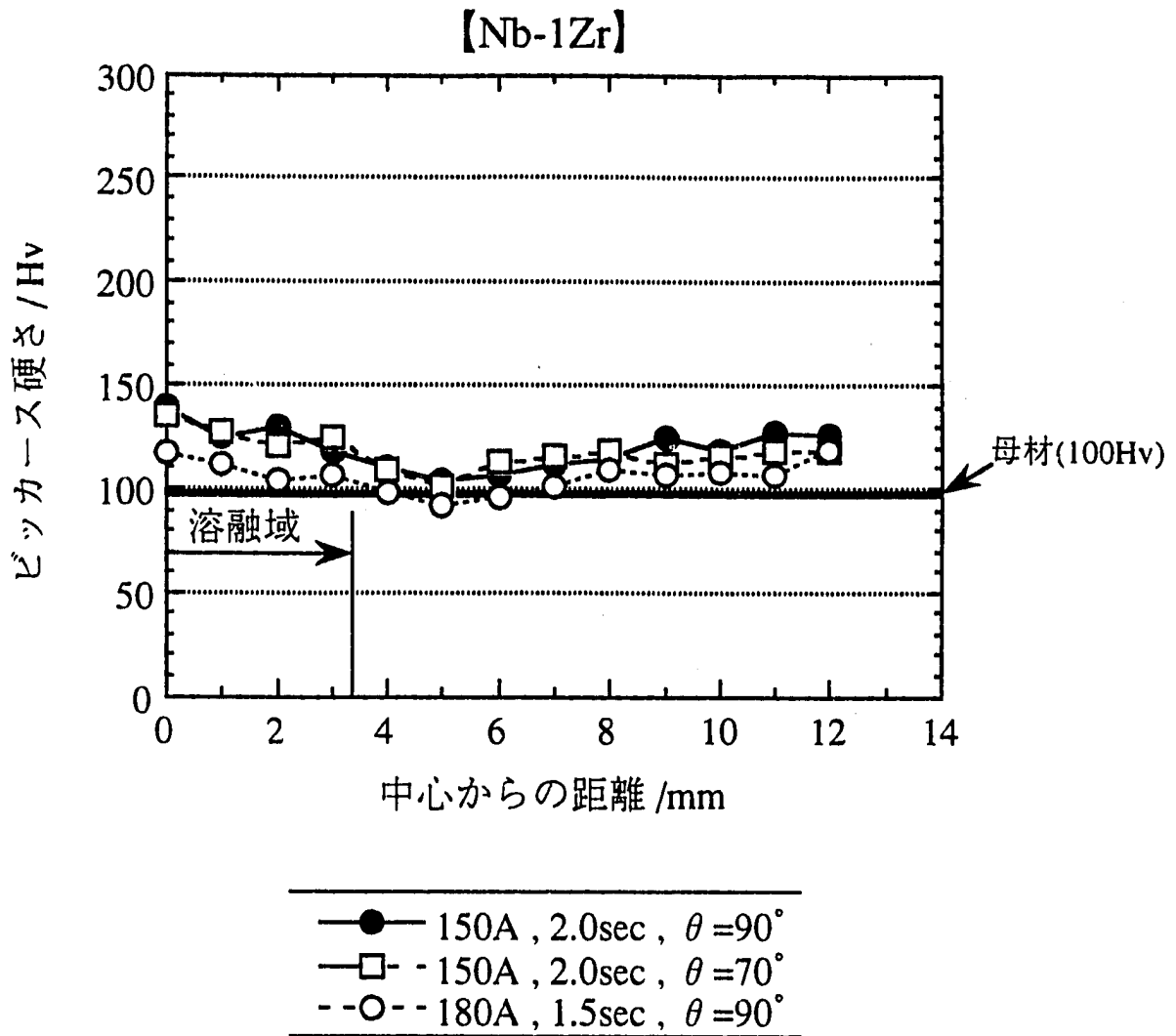


Fig.3-19 Nb-1Zr合金におけるB-B方向の硬さ分布

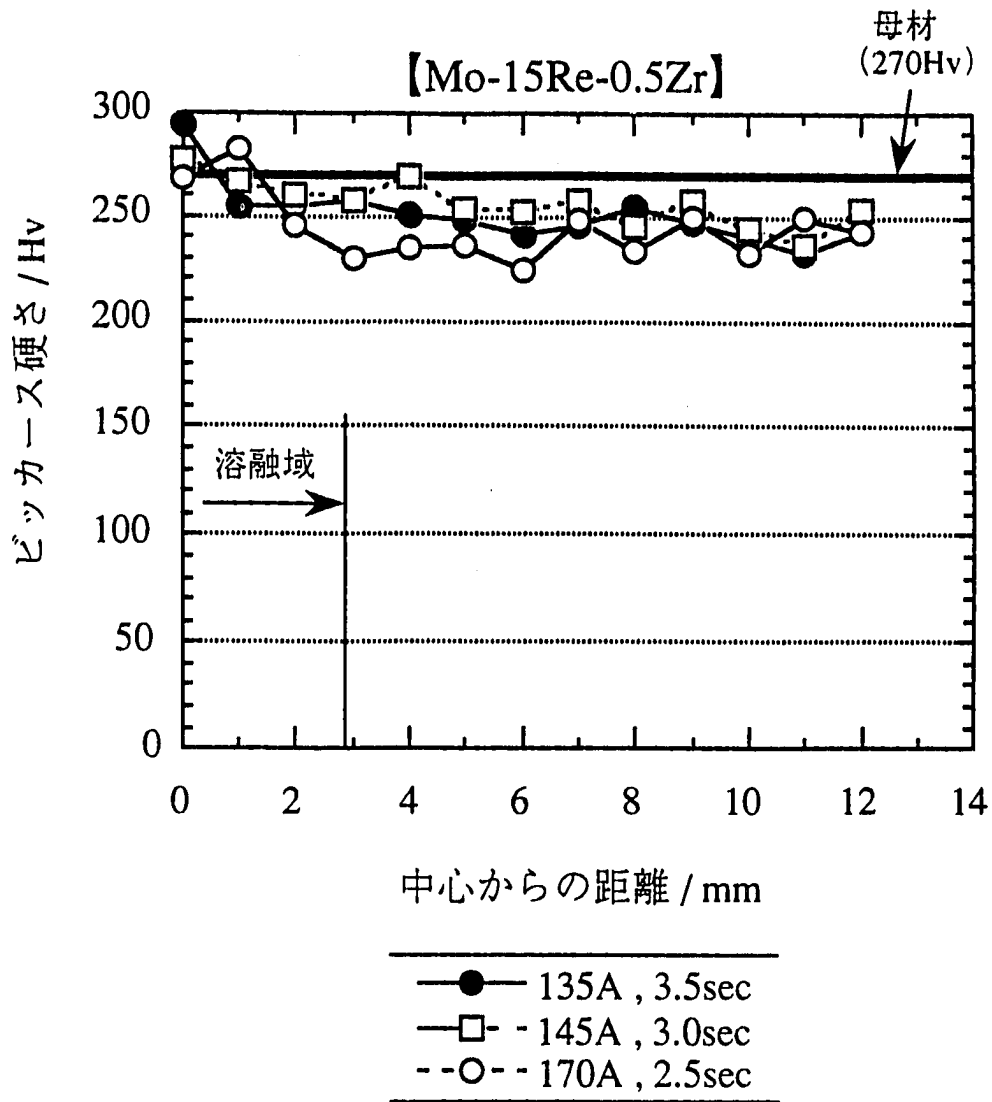


Fig.3-20 Mo-15Re-0.5Zr合金におけるB-B方向の硬さ分布

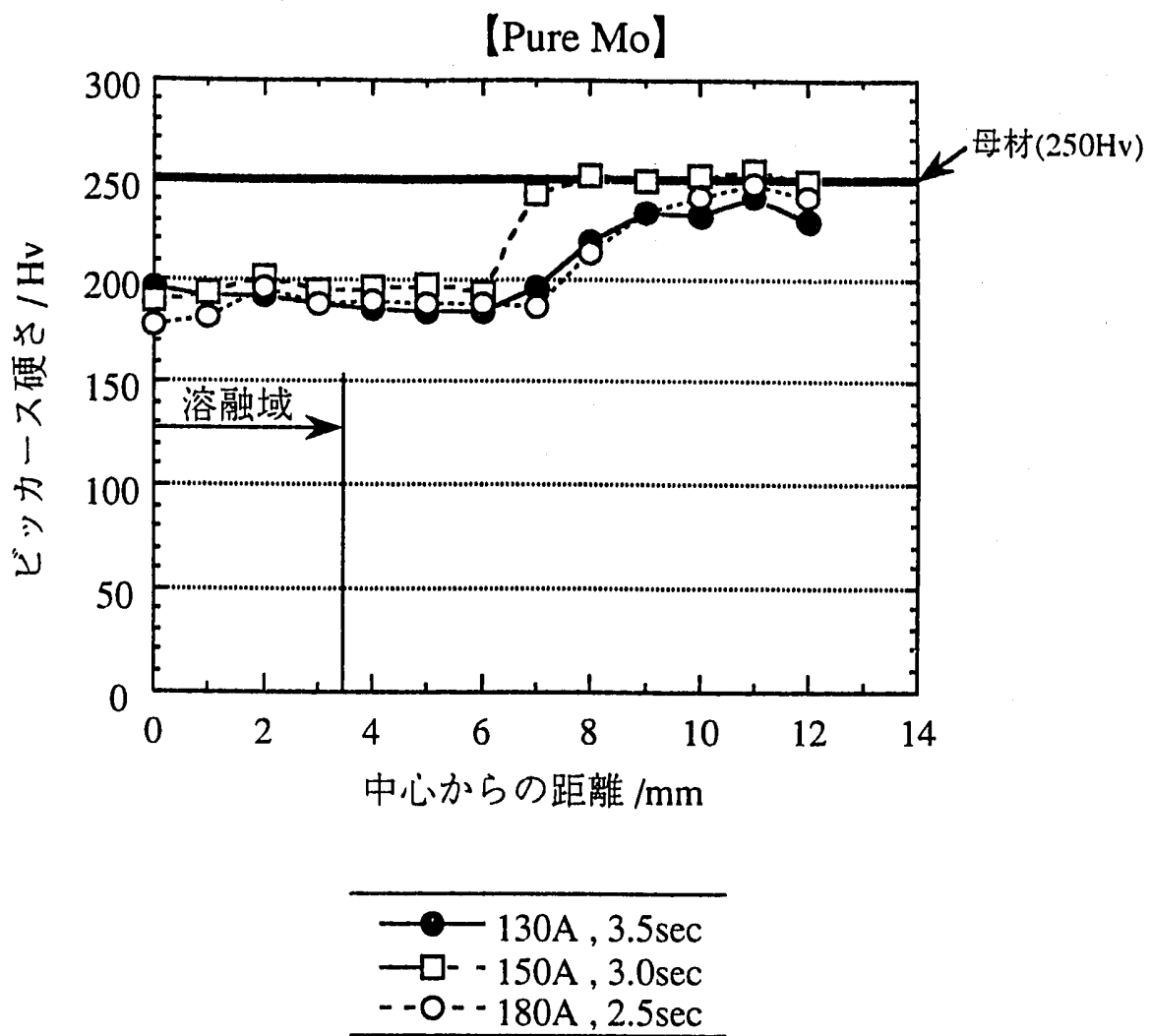


Fig.3-21 Pure MoにおけるB-B方向の硬さ分布

<母材>

<溶融部>



【Nb-1W-1Zr合金】 溶接条件 150A , 2sec



【Nb-5W-1Zr合金】 溶接条件 150A , 2sec

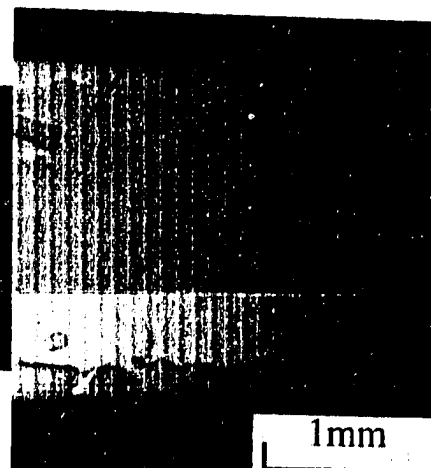


【Nb-1Zr合金】 溶接条件 150A , 2sec

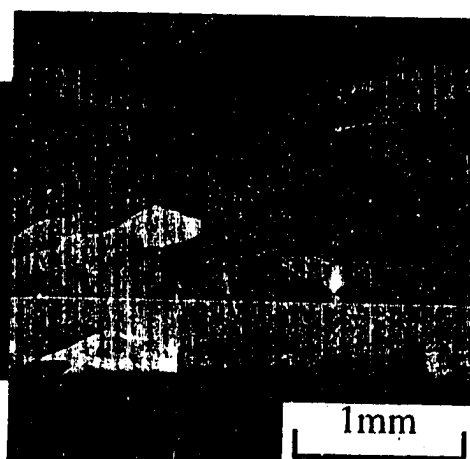
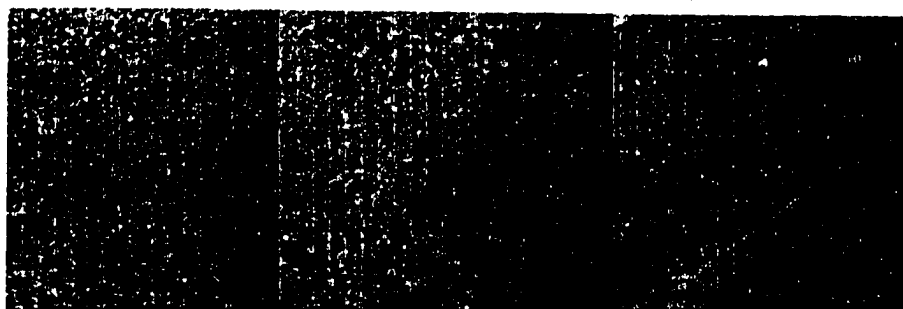
Fig.3-22 Nb基合金における断面組織写真

<母材>

<溶融部>



【Mo-15Re-0.5Zr合金】 溶接条件 135A , 3.5sec



【純Mo】 溶接条件 150A , 3sec

Fig.3-23 Mo基合金における断面組織写真

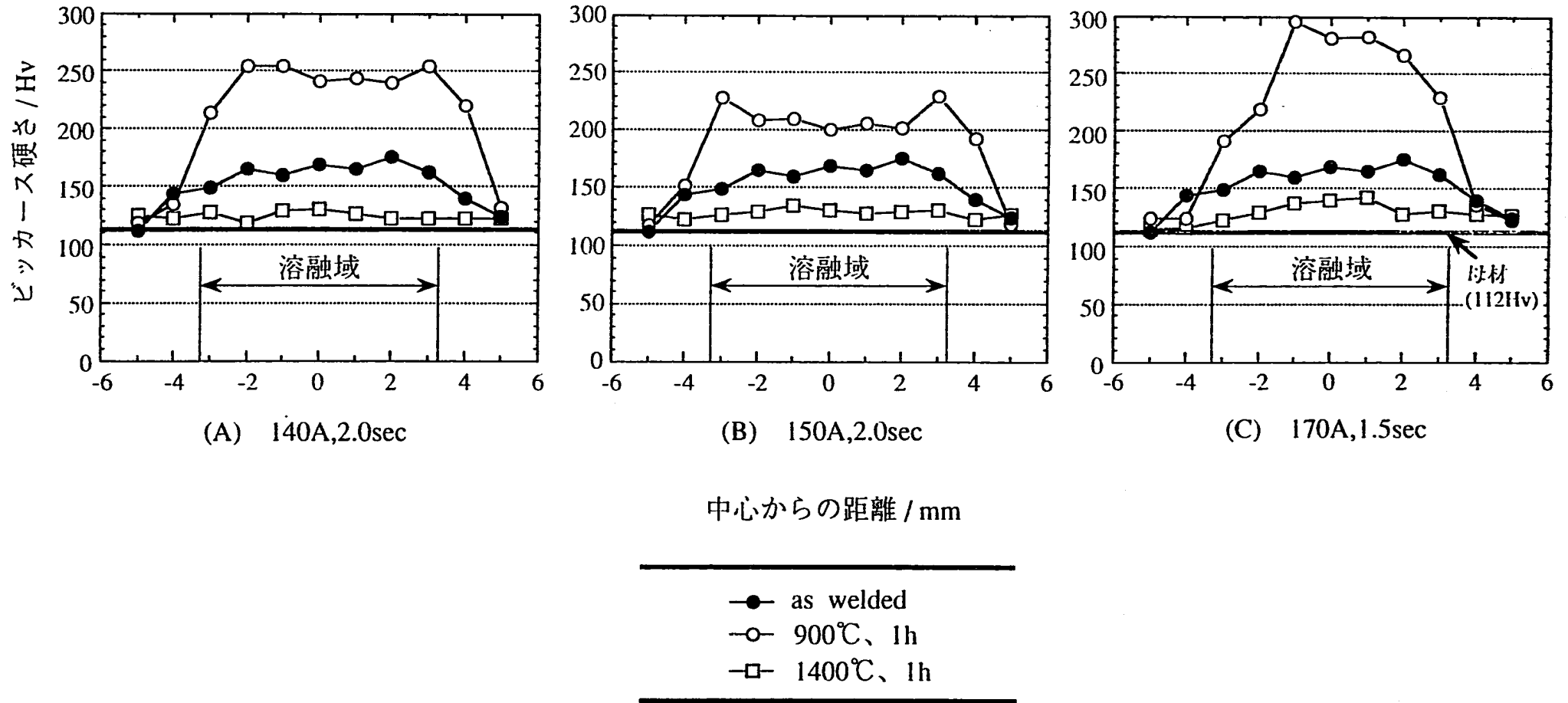


Fig. 3-24 Nb-1W-1Zr合金における熱処理温度による硬さの変化

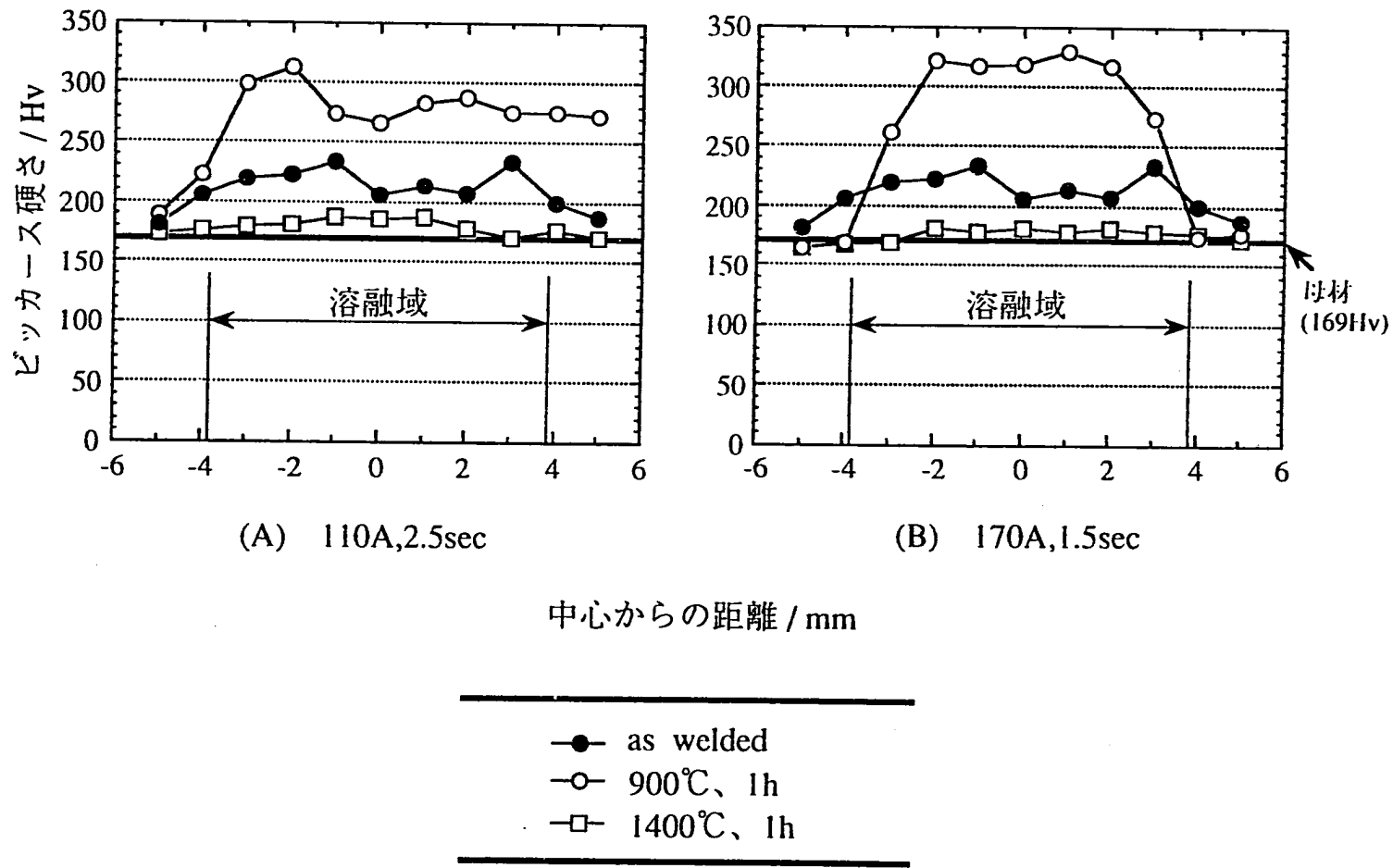


Fig. 3-25 Nb-5W-1Zr合金における熱処理温度による硬さの変化

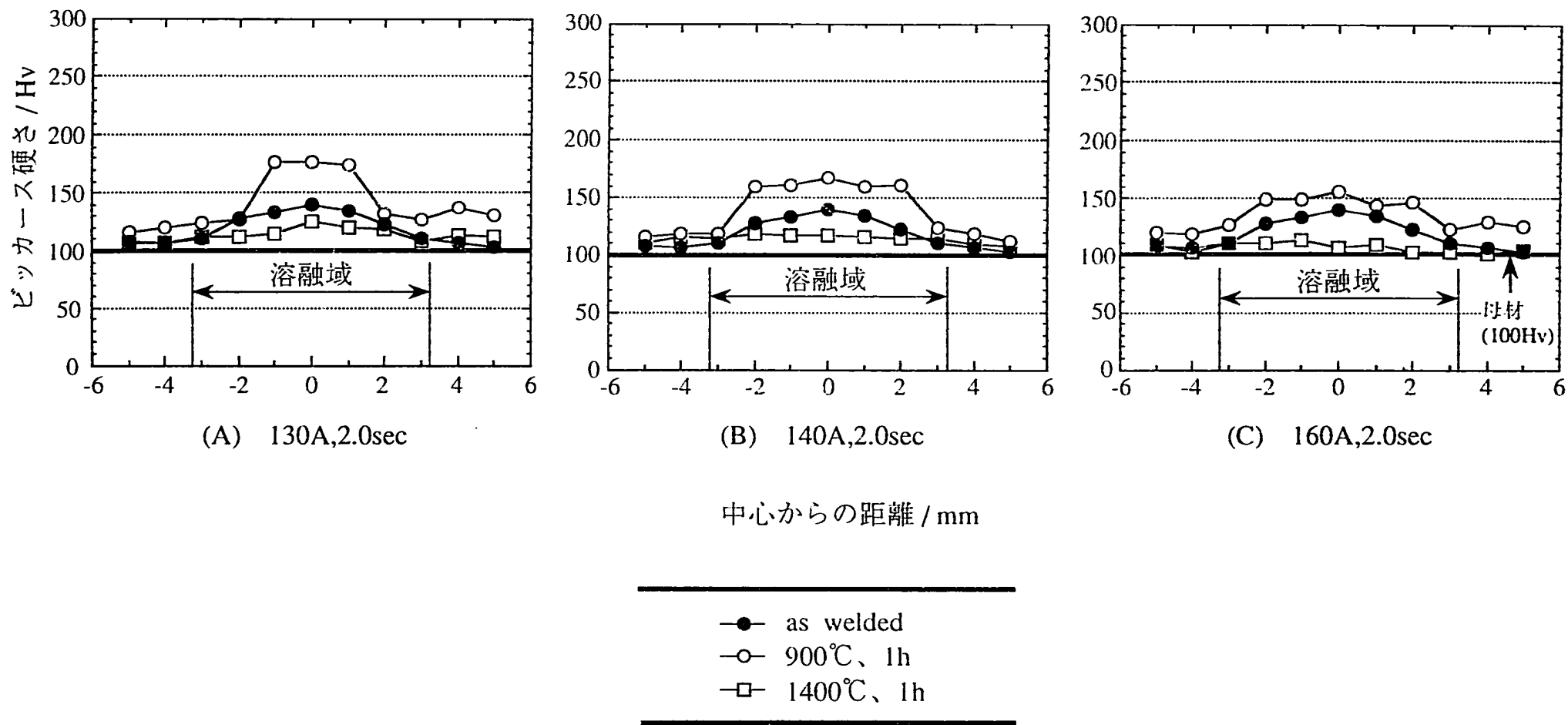
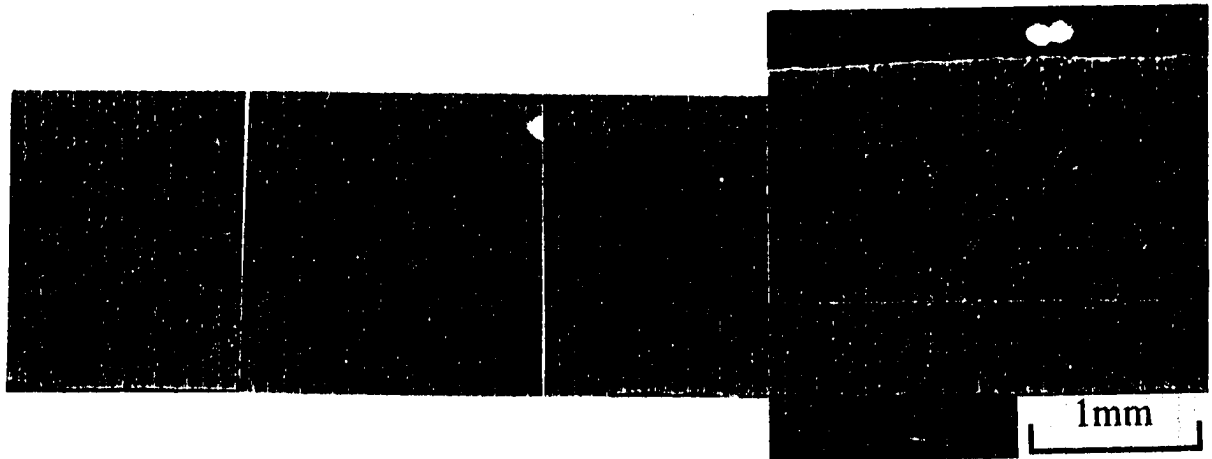


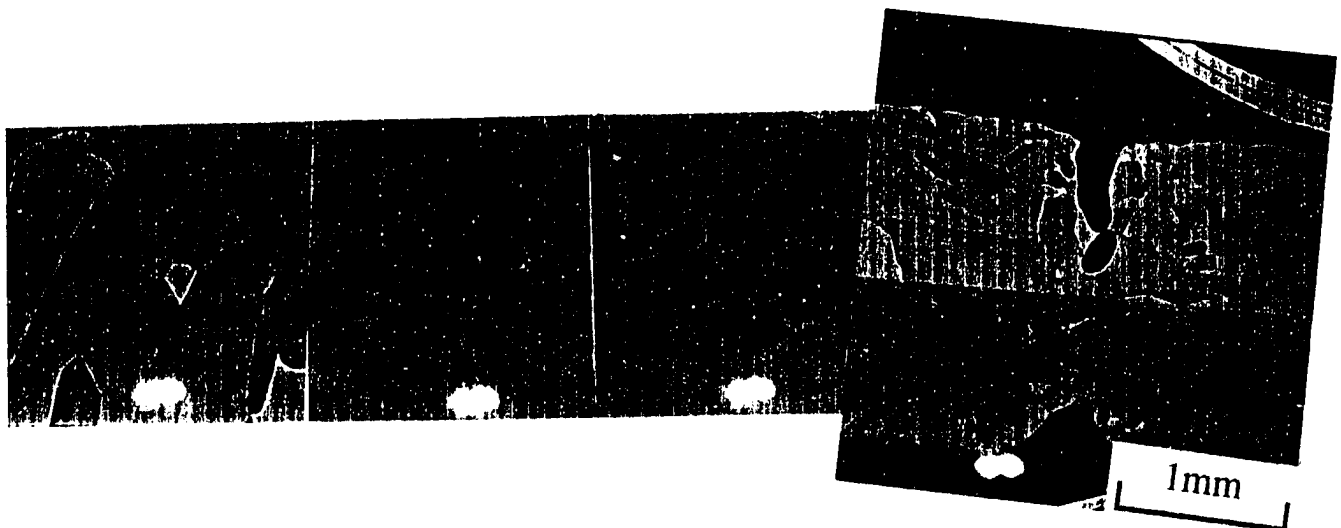
Fig. 3-26 Nb-1Zr合金における熱処理温度による硬さの変化

<母材>

<溶融部>



熱処理条件 【900°C , 1h】



熱処理条件 【1400°C , 1h】

Fig.3-27 Nb-1W-1Zr合金における熱処理後の断面組織写真

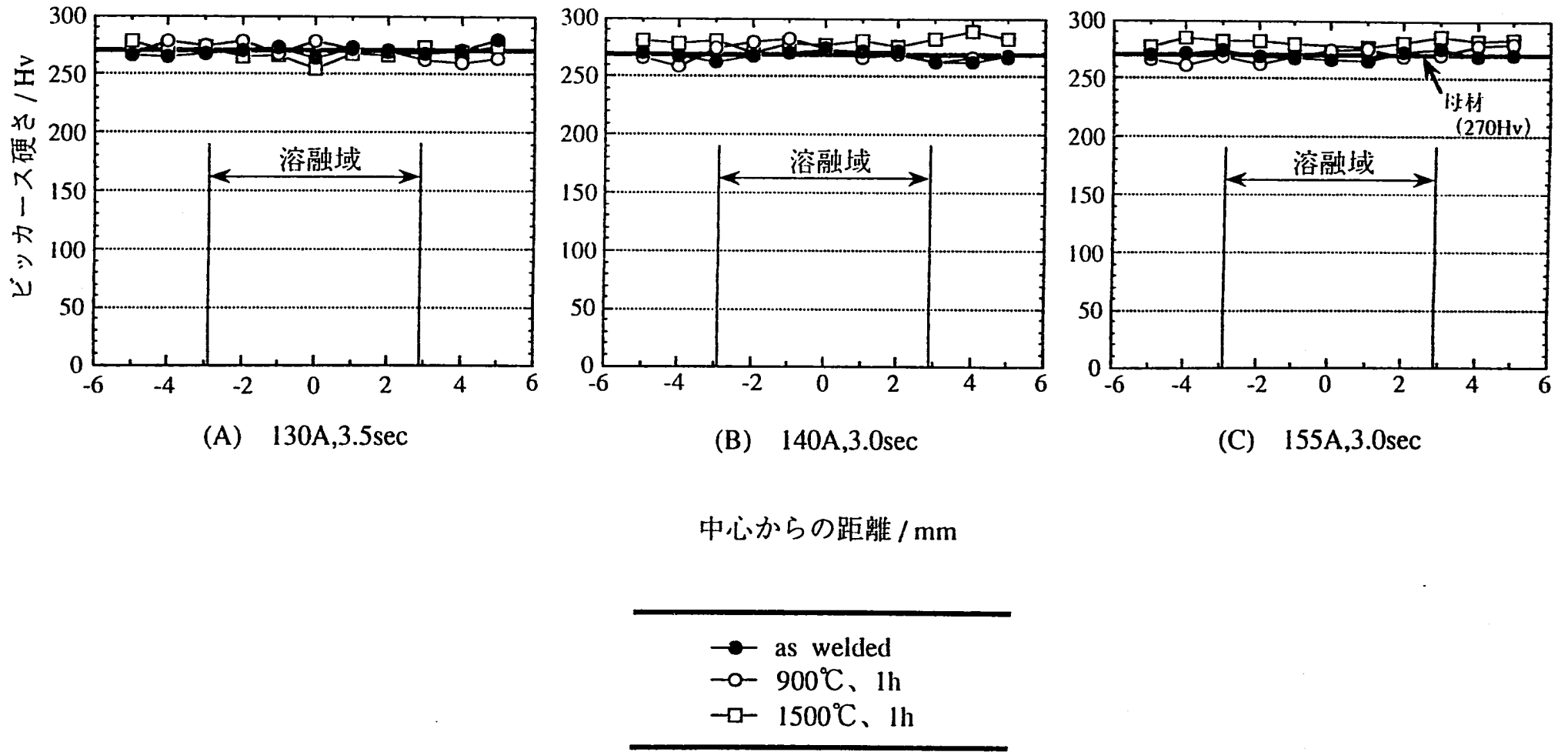


Fig. 3-28 Mo-15Re-0.5Zr合金における熱処理温度による硬さの変化

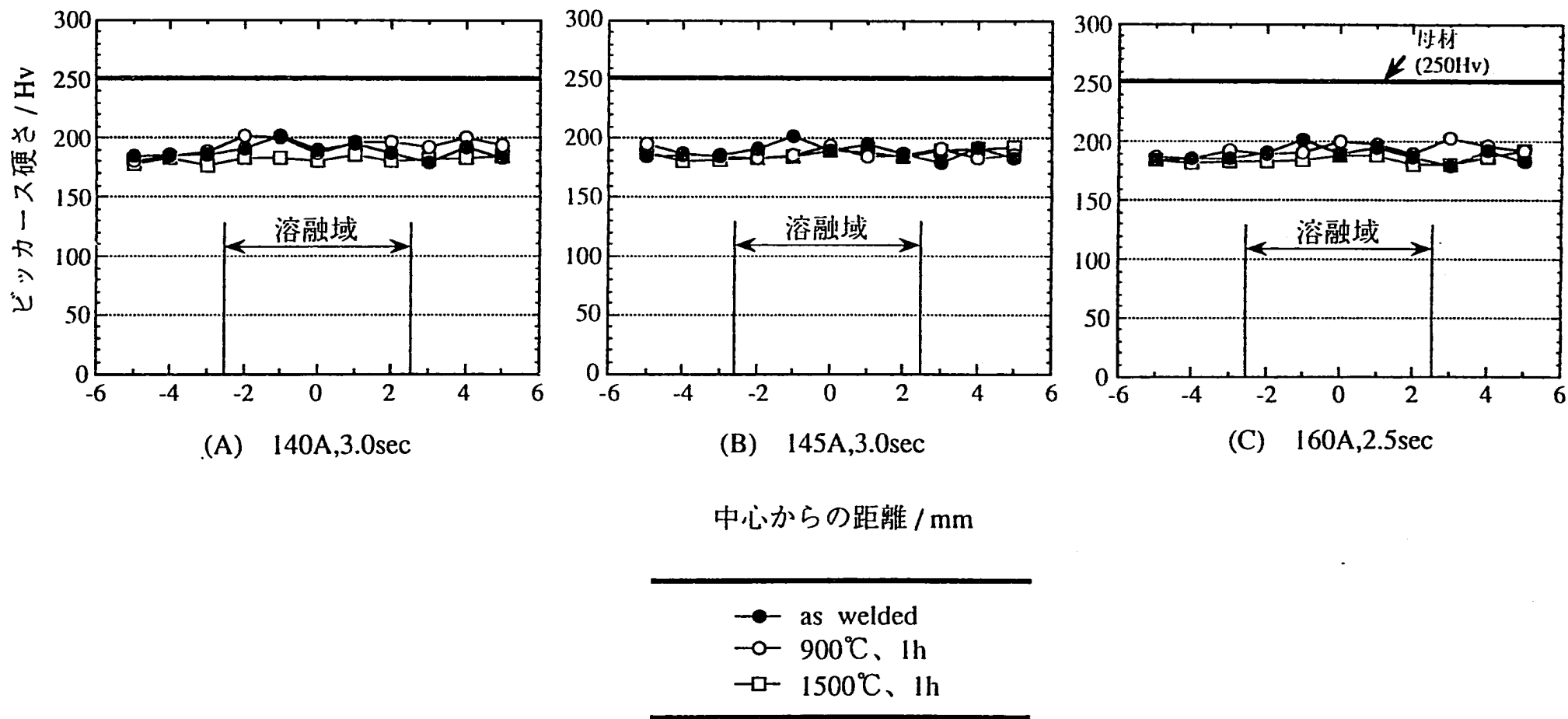
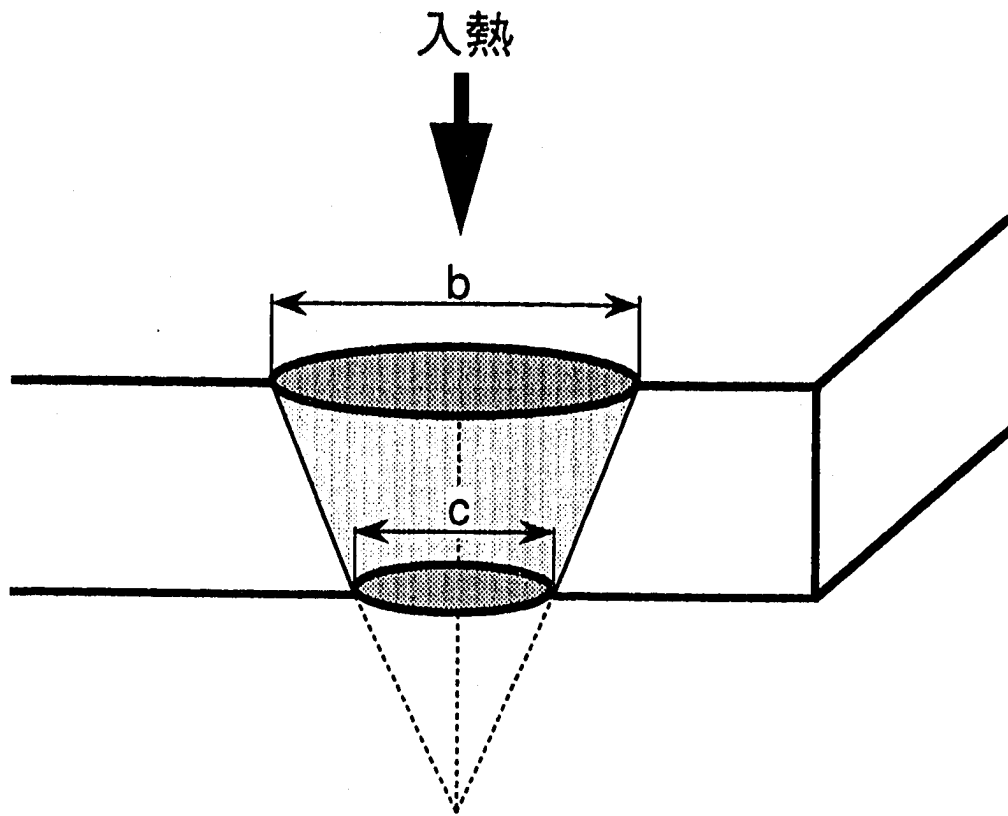


Fig. 3-29 純Moにおける熱処理温度による硬さの変化

Table3-6 熱伝導率⁴⁴⁾
(0~100°C)

元素	熱伝導率 (W/m · K)
Nb	0.05
W	0.16
Zr	0.02
Mo	0.14
Re	0.07



b : 試験片表面の溶融部直径
 c : 試験片裏面の溶融部直径

$$\text{溶融体積} = \frac{\pi b^2}{12} (2+F) - \frac{\pi c^2}{12} F$$

$$F = \frac{2c}{b-c}$$

Fig.3-30 溶融体積の算出方法

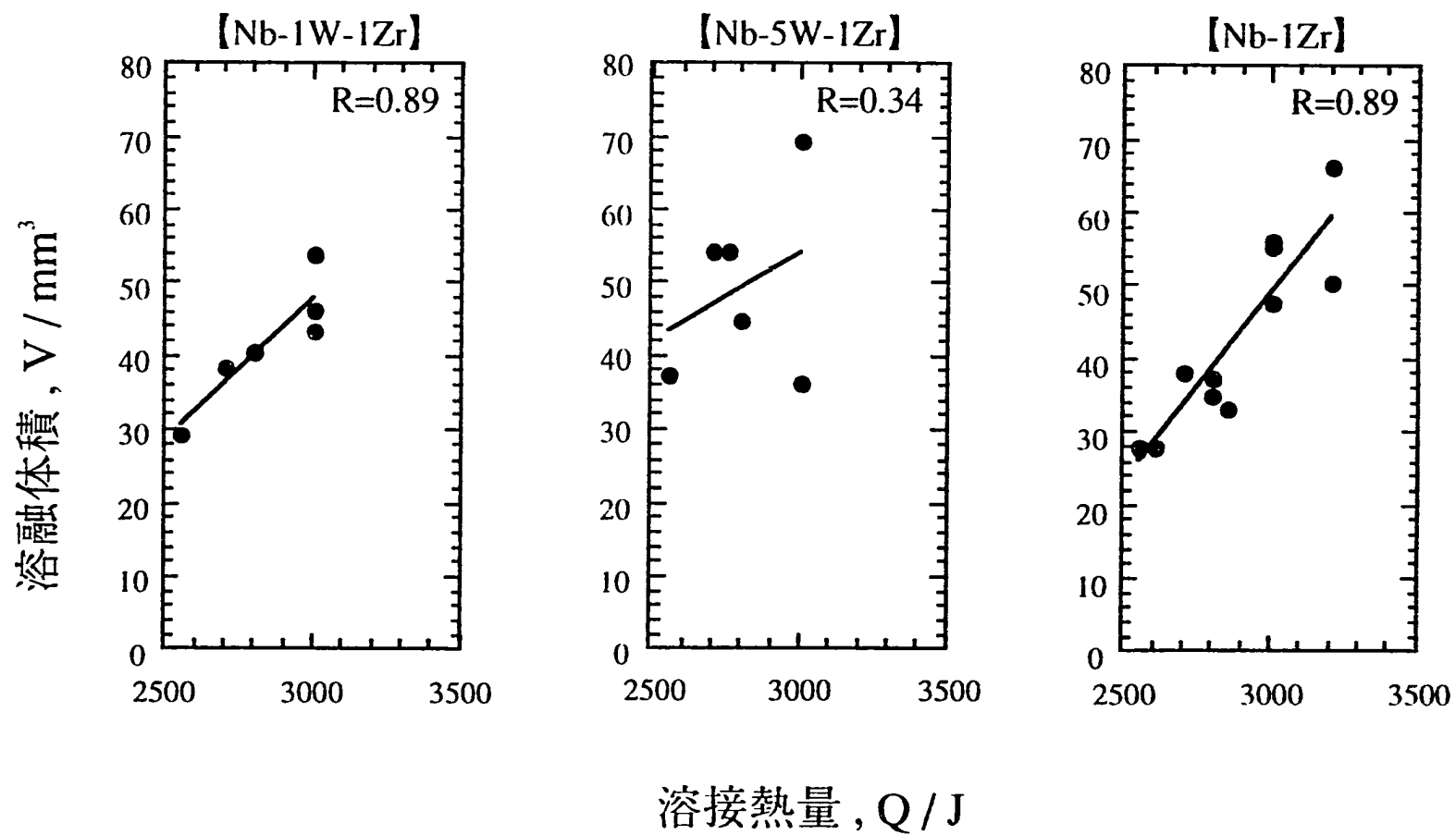


Fig. 3-31 Nb基合金の溶接熱量と溶融体積の関係

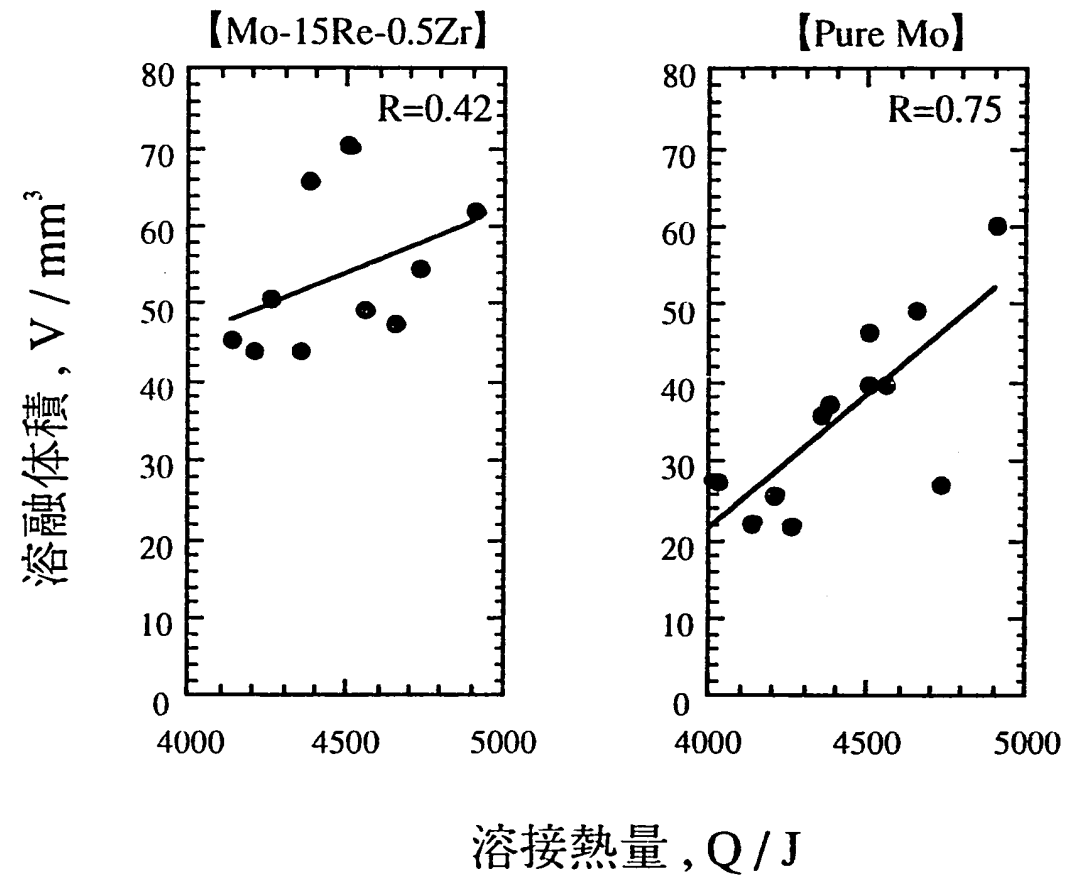


Fig. 3-32 Mo基合金の溶接熱量と溶融体積の関係

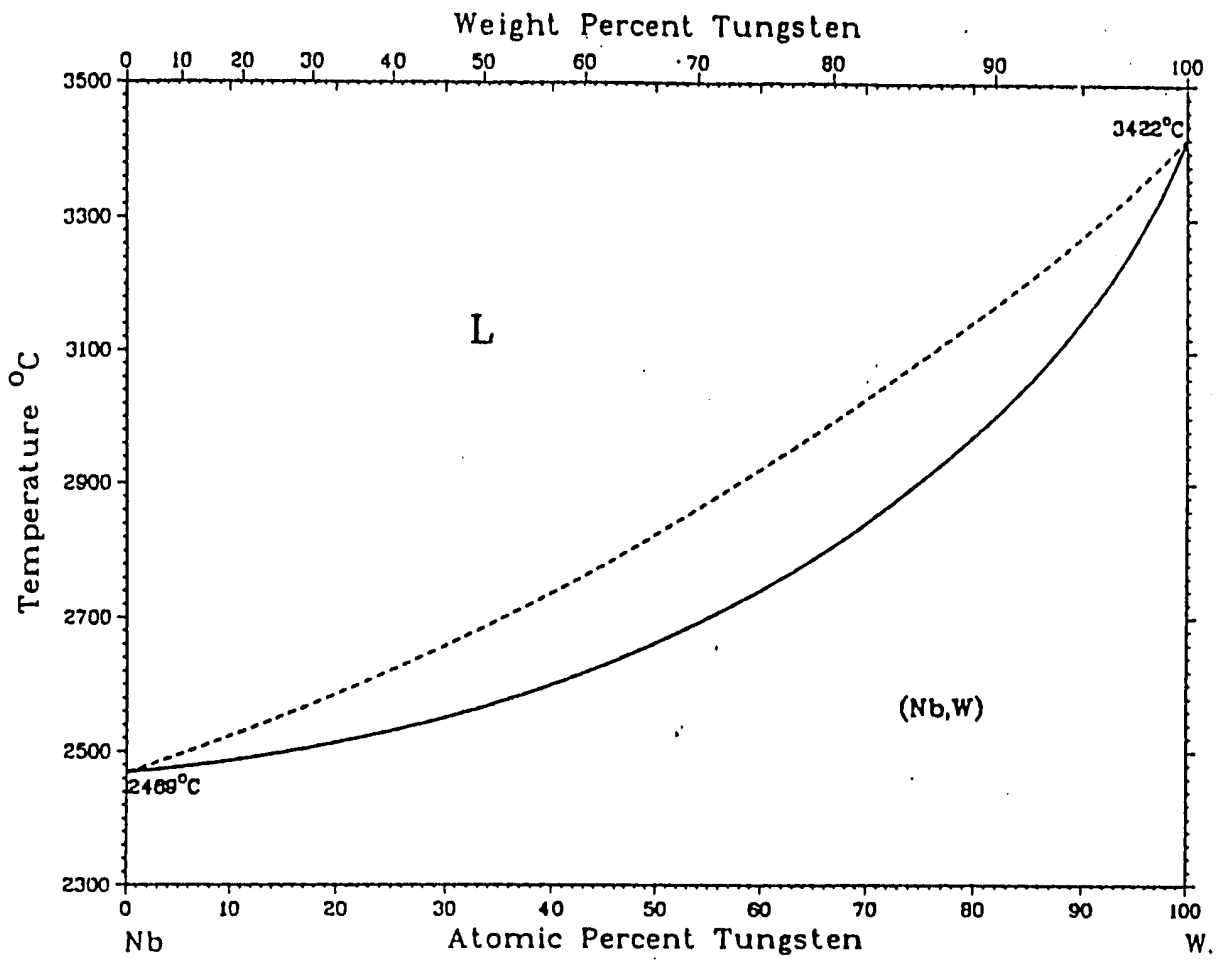


Fig.3-33 Nb - W系状態図⁴⁵⁾

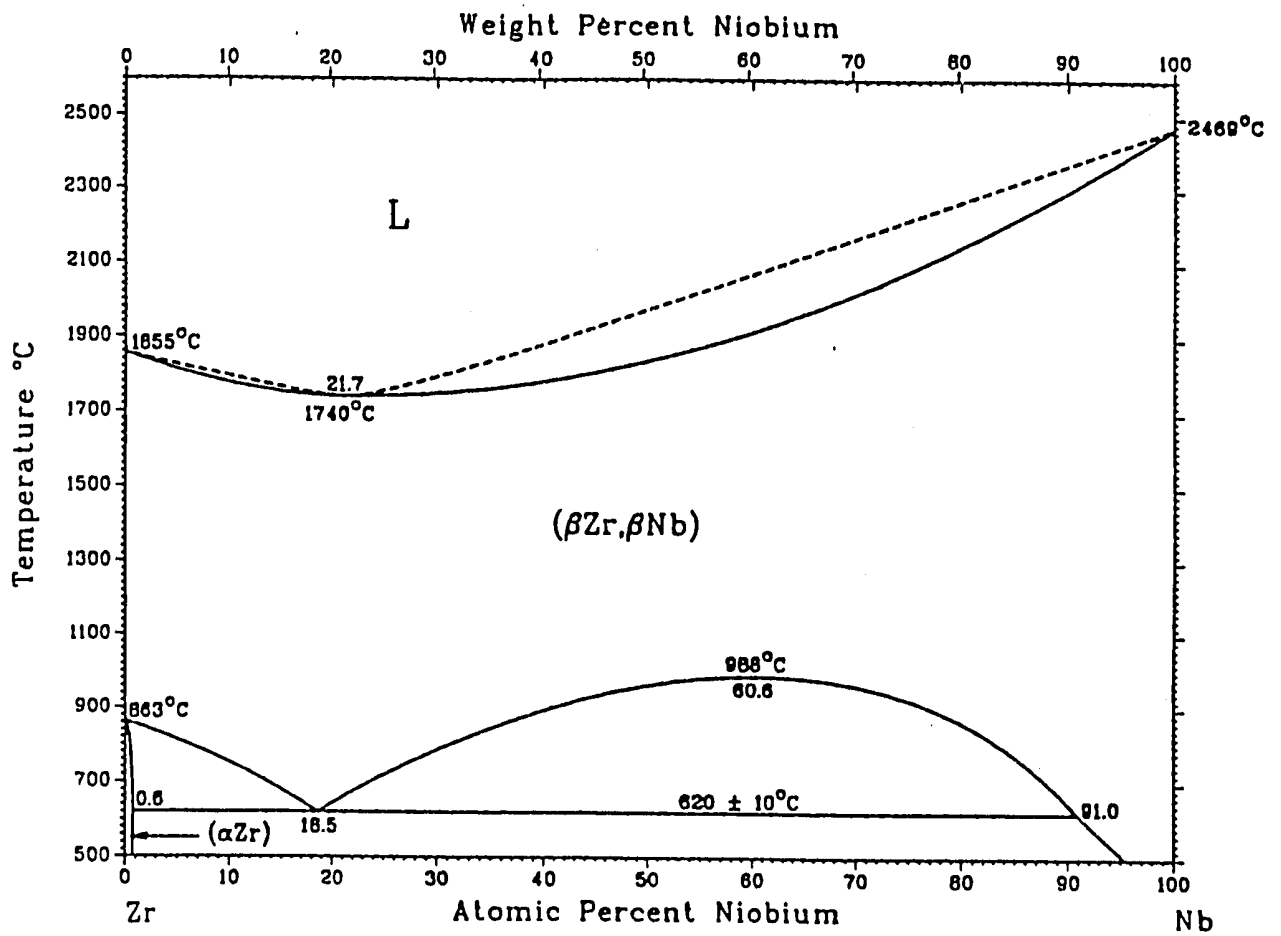
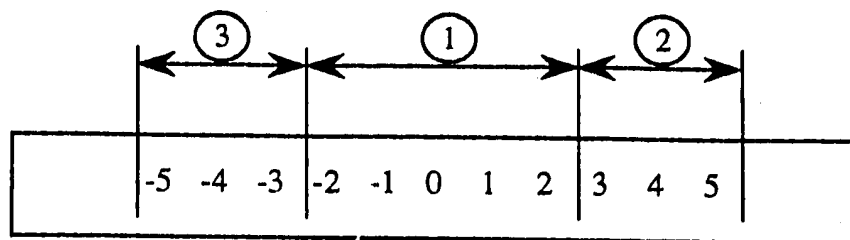


Fig.3-34 Nb - Zr系状態図⁴⁵⁾

Table3-7 EPMA測定結果



【Nb-1W-1Zr】 (150A, 2sec) (at%)

	Nb	W	Zr	Total
①	98.182	1.078	0.744	100.004
②	98.213	0.990	0.800	100.003
③	98.207	1.240	0.553	100.000

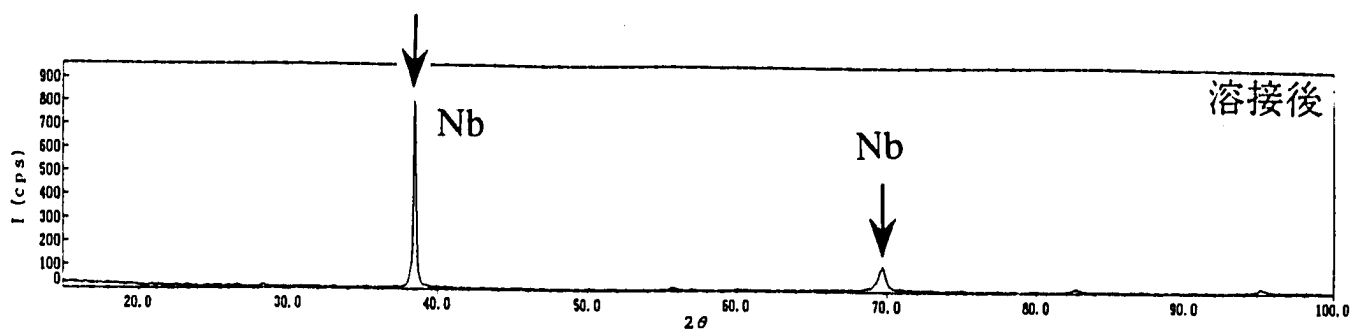
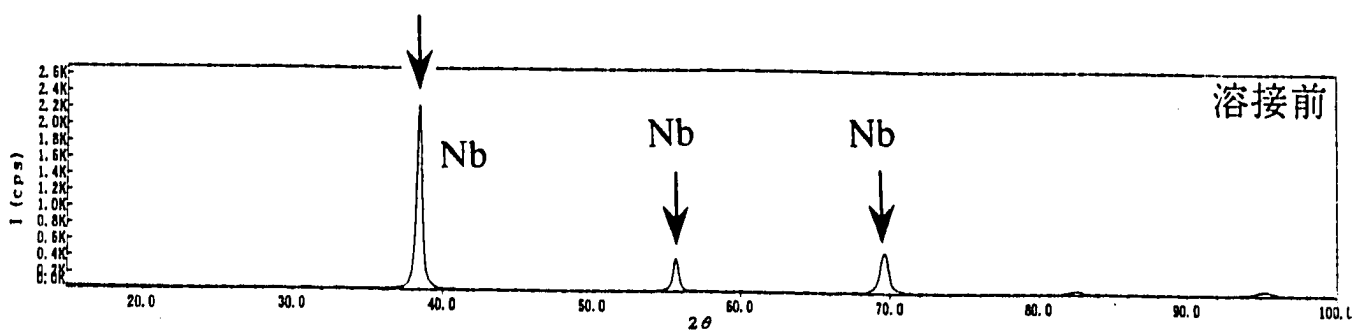
【Nb-5W-1Zr】 (150A, 2sec) (at%)

	Nb	W	Zr	Total
①	93.772	4.880	1.398	100.050
②	93.483	5.100	1.417	100.000
③	93.553	4.927	1.523	100.003

Table3-8 溶接試験前のNb基およびMo基合金中の不純物元素含有量

分析項目 試験片組成	ガス分析成分 (wt ppm)			化学分析成分 (wt %)
	N	O	H	C
Nb-5W-1Zr	18	382	16	0.008
Mo-15Re-0.5Zr	4	75	1	0.004

【Nb-5W-1Zr】



【Mo-15Re-0.5Zr】

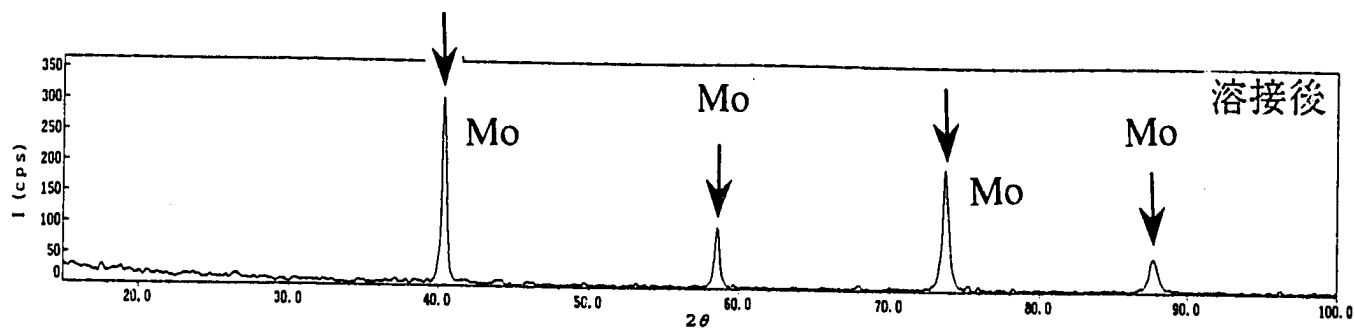
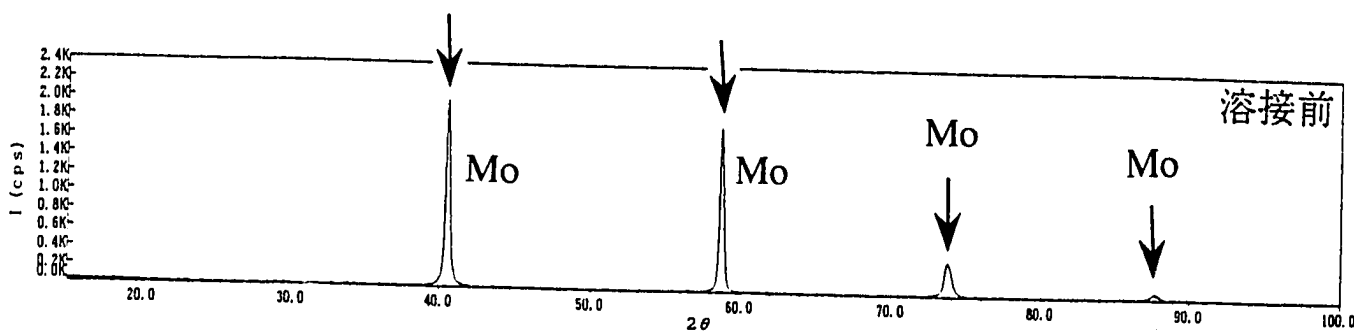


Fig.3-35 暫定的第一次選定材のX線回折パターン

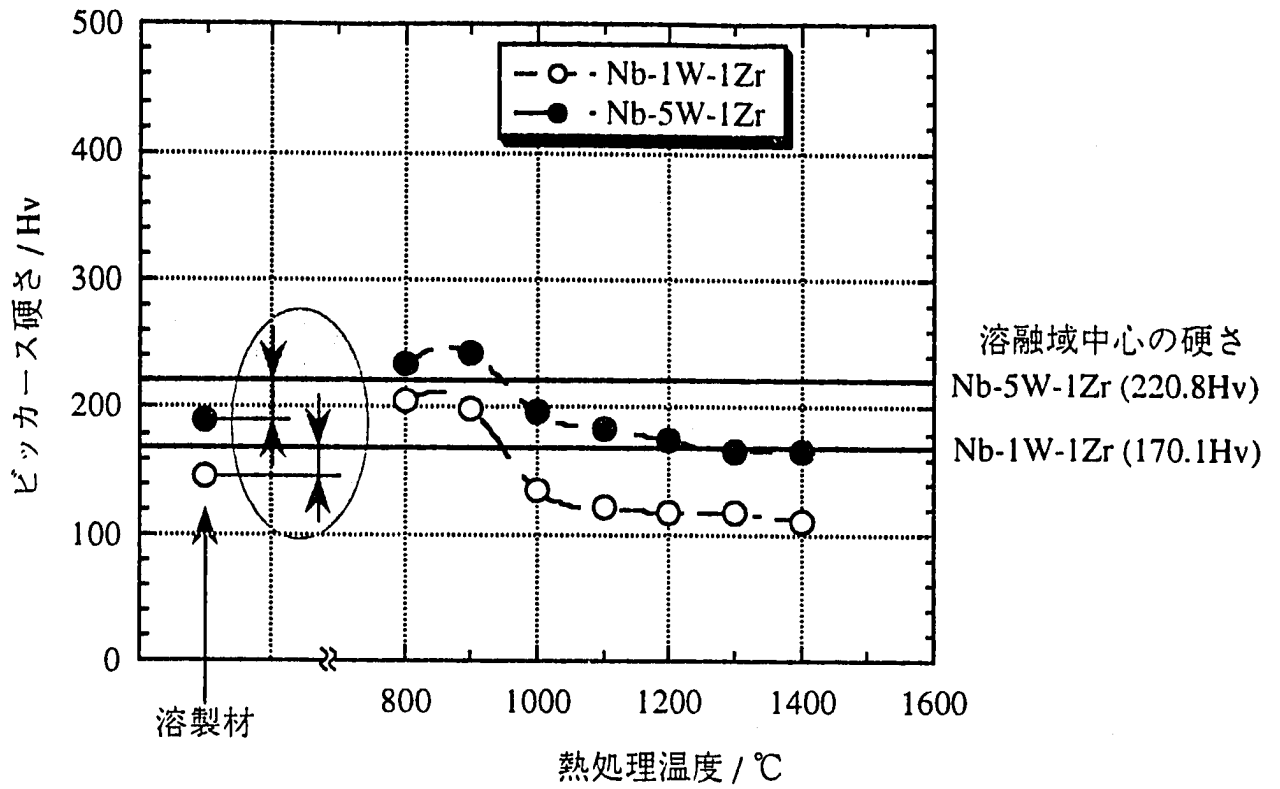


Fig.3-36 溶製材の熱処理温度による溶融域中心硬さの変化

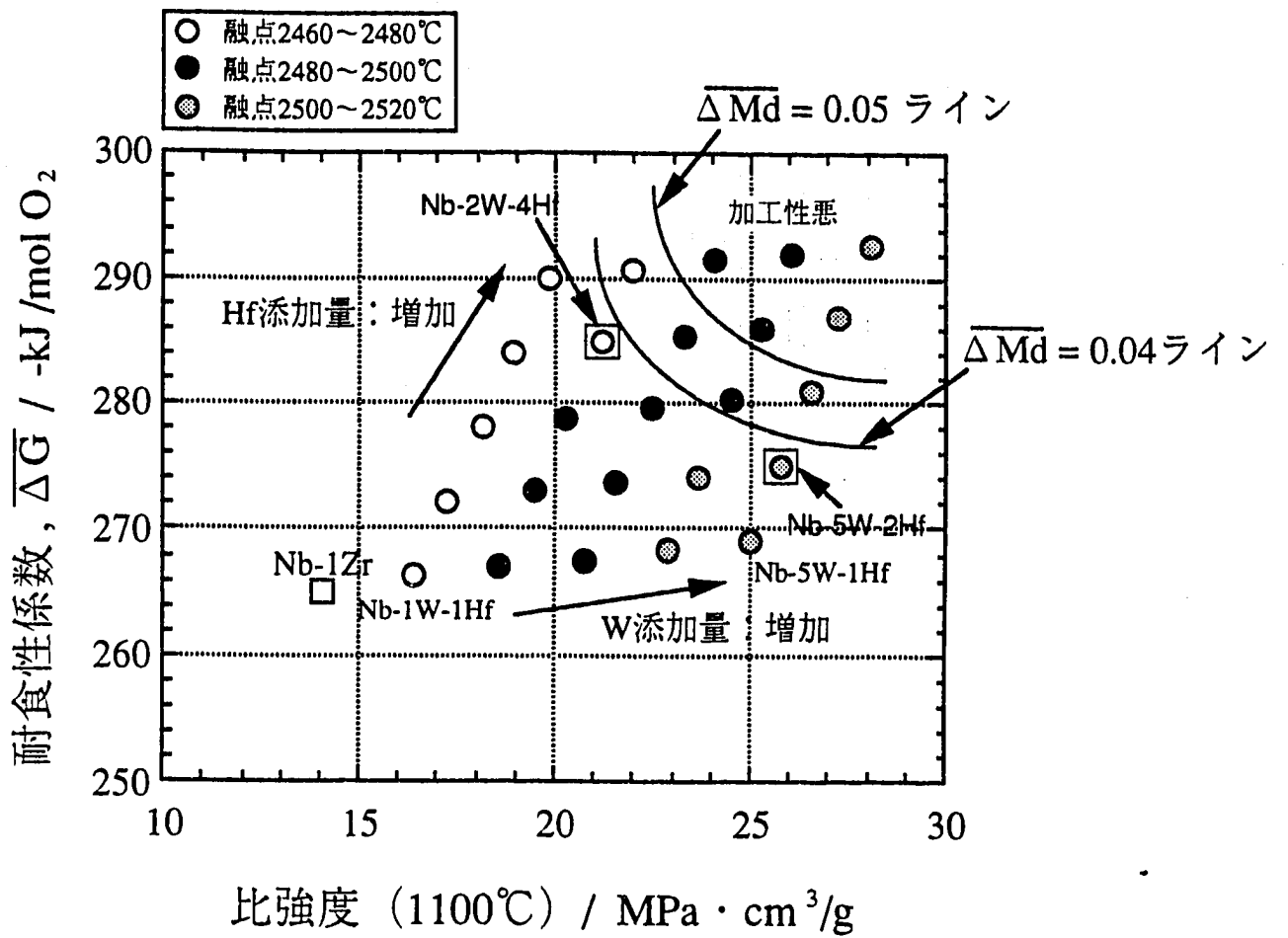


Fig.4-1 W,Hf添加によるNb基合金の諸特性の変化

Table4-1 Nb基合金の諸特性と適用

		融点 (°C)	高温強度 (MPa)	密度 (Mg/m ³)	高温 比強度 (MPa·m ³ /g)	加工性 ($\Delta M\bar{a}$)	耐食性 係数 (kJ/molO ₂)
最適合金	Nb-5W-2Hf	2508 ○	245 ◎	9.25 ○	26.5 ◎	0.046 ○	-281.1 △
	Nb-2W-4Hf	2488 ○	210 ○	9.08 ○	23.2 ◎	0.044 ○	-285.6 △
実用合金	Nb-1Zr	2452 △	120 ×	8.55 ○	14.0 ×	0.007 ○	-265.6 △

◎：優 ○：良 △：可 ×：不可

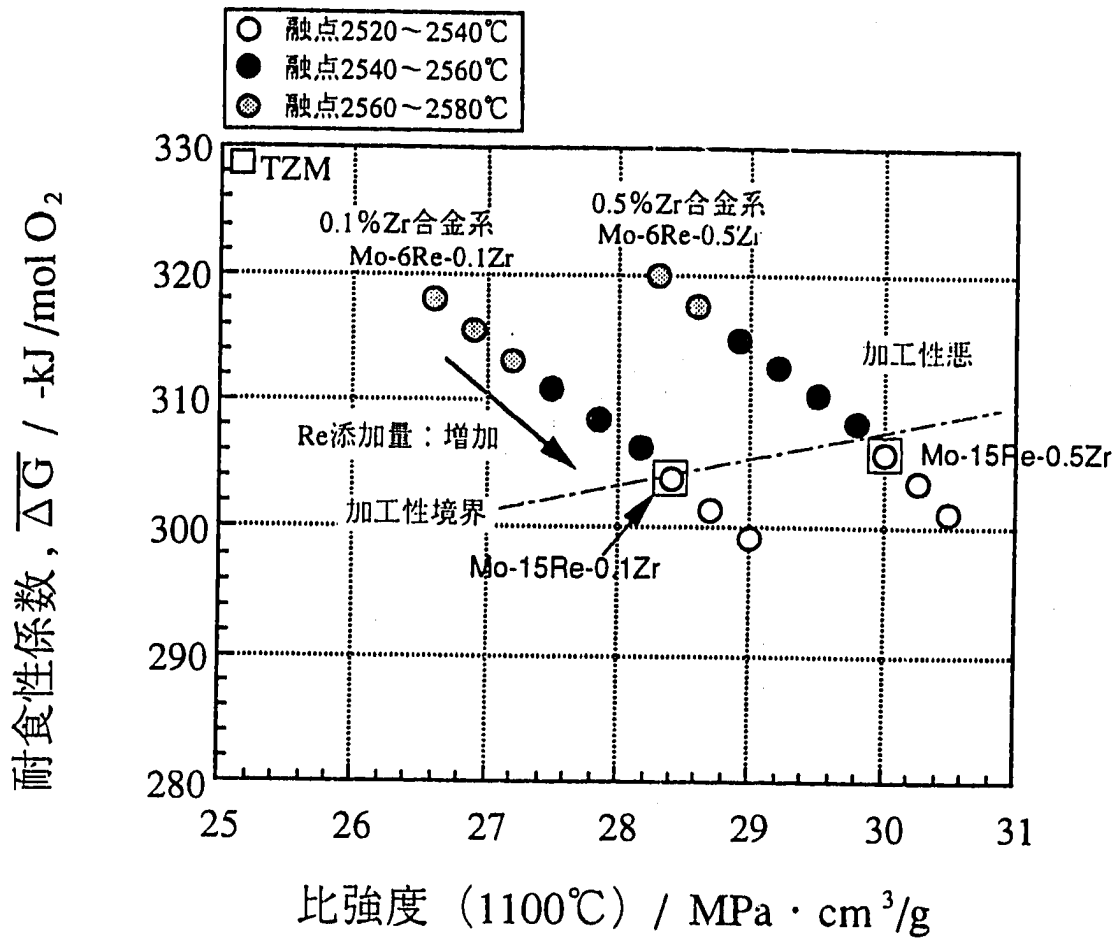


Fig.4-2 Re,Zr添加によるMo基合金の諸特性の変化

Table4-2 Mo基合金の諸特性と適用

		融点 (°C)	高温強度 (MPa)	密度 (Mg/m ³)	高温 比強度 (MPa · m ³ /g)	加工性	耐食性 係数 (kJ/molO ₂)
最適合金	Mo-15Re-0.1Zr	2534 ○	337 ○	11.84 ○	28.4 ○	△	-303.9 ◎
	Mo-15Re-0.5Zr	2525 ○	355 ◎	11.82 ○	30.0 ◎	△	-305.9 ◎
実用合金	TZM	2568 ○	277 △	10.16 ○	27.2 △	○	-332.5 ◎

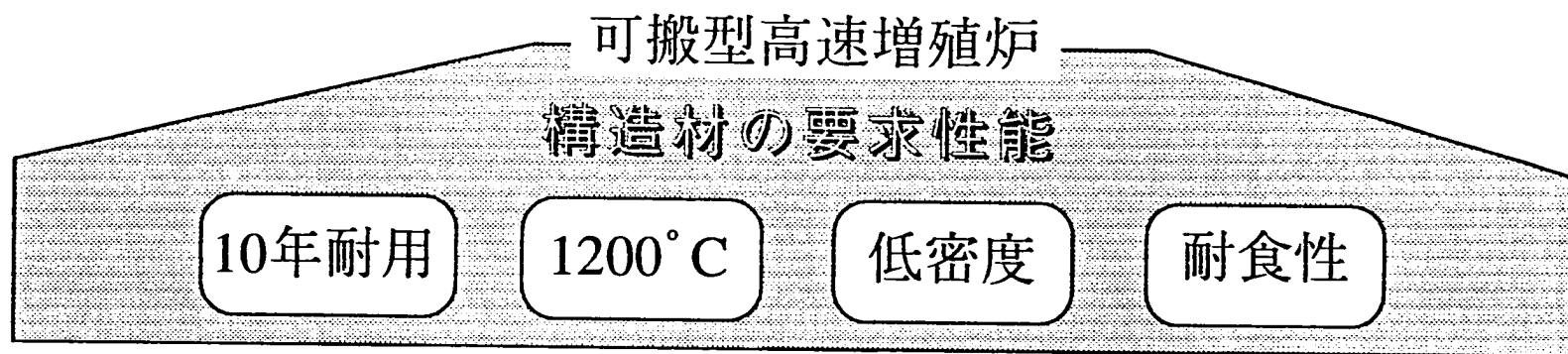
◎：優 ○：良 △：可 ×：不可

Table4-3 Nb基設計合金の手測特性

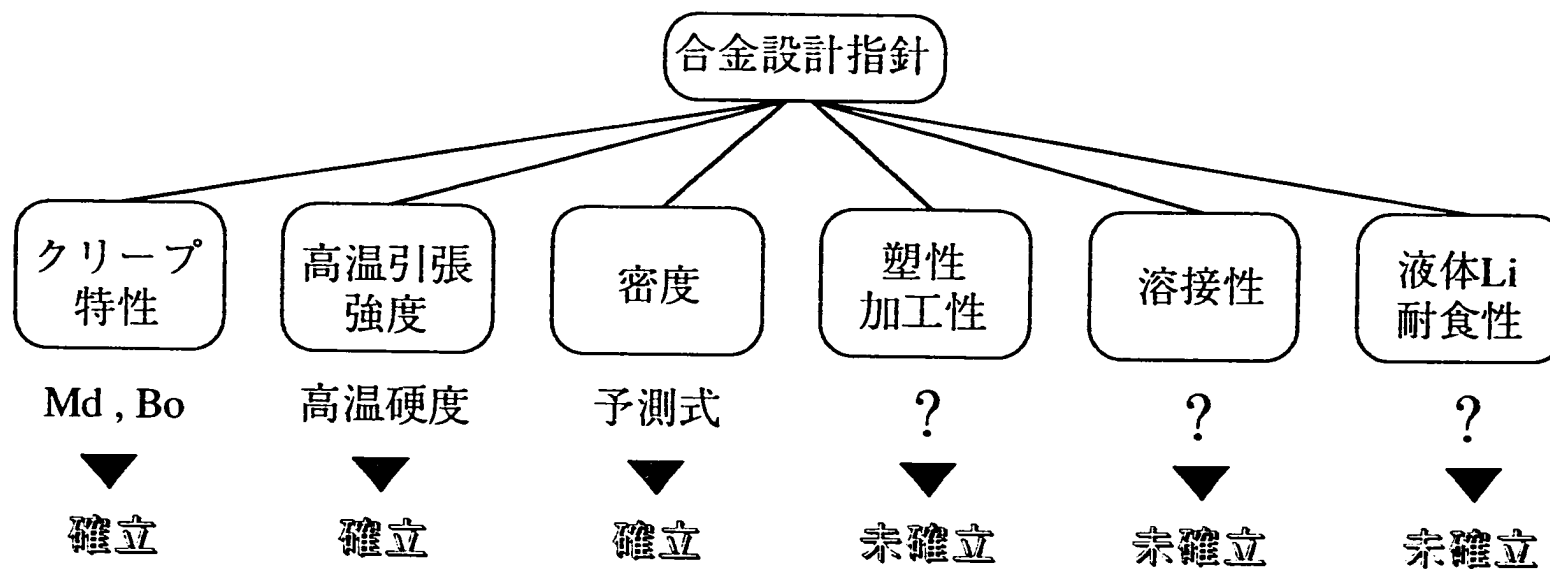
	融点 (°C)	1100°C 比強度 (Mpacm ³ /g)	加工性	耐食性 (Li腐食)
平成2年度設計合金				
Nb-5Re-20Ta	2611 ○	31.7 ○	×	×
Nb-10Re-10Ta	2594 ○	39.6 ○	×	×
Nb-15Re-20Ta	2682 ○	49.8 ○	×	×
Nb-20Re-15Ta	2691 ○	57.4 ○	×	×
平成3年度設計合金				
Nb-20Ta-2.5W-0.6Hf-1Zr	2590 ○	26.7 ○	×	×
Nb-23Ta-2W-1Re-1Zr	2610 ○	28.3 ○	×	×
Nb-20Ta-6W-0.6Re-1Zr	2628 ○	33.5 ○	×	×
Nb-23Ta-2W-2.5Mo-1Zr	2607 ○	30.0 ○	×	×
平成4年度設計合金				
Nb-4W-4V-1Zr	2475 △	26.3 ○	△	△
Nb-4W-2Mo-4V-1Zr	2478 △	29.9 ○	△	△
Nb-6W-4V-1Zr	2494 △	30.4 ○	△	△
Nb-6W-6V-1Zr	2481 △	32.1 ○	△	△
平成5年度設計合金				
Nb-1W-1Zr	2473 △	16.3 △	○	△
Nb-3W-1Zr	2491 △	20.7 △	○	△
Nb-5W-1Zr	2509 ○	25.0 ○	○	△
平成6年度設計合金				
Nb-2W-4Hf	2479 △	21.1 △	○	△
Nb-5W-2Hf	2511 ○	25.7 ○	○	△
比較合金				
Nb-1Zr	2464 △	14.0 △	○	△

Table4-4 Mo基設計合金の予測特性

	融点 (°C)	1100°C 比強度 (Mpacm ³ /g)	加工性	耐食性 (Li腐食)
平成2年度設計合金				
Mo-15Re-5W	2571 ○	28.3 ○	×	○
Mo-15Re-15W	2640 ○	28.9 ○	×	○
Mo-25Re-10W	2557 ○	30.2 ○	×	○
Mo-25Re-20W	2626 ○	30.6 ○	×	○
平成3年度設計合金				
Mo-22W-2.5Ta-0.5Zr	2756 ○	31.4 ○	×	○
Mo-22W-3.5Ta-4Re-0.5Zr	2738 ○	33.1 ○	×	○
Mo-23W-10Nb-5Re-0.5Zr	2733 ○	44.0 ○	×	○
平成4年度設計合金				
Mo-5Re-3W-0.5Zr	2595 ○	28.3 ○	△	○
Mo-10Re-3W-0.5Zr	2571 ○	29.3 ○	×	○
Mo-15Re-3W-0.5Zr	2546 ○	30.2 ○	×	○
Mo-15Re-6W-0.5Zr	2567 ○	30.3 ○	×	○
Mo-20Re-6W-0.5Zr	2543 ○	31.1 ○	×	○
Mo-20Re-9W-0.5Zr	2563 ○	31.2 ○	×	○
平成5年度設計合金				
Mo-7.5Re-0.5Zr	2562 ○	28.6 ○	×	○
Mo-15Re-0.5Zr	2525 ○	30.0 ○	△	○
平成6年度設計合金				
Mo-15Re-0.1Zr	2534 ○	28.4 ○	△	○
比較合金				
TZM Mo-1.0Ti-0.1Zr	2568 ○	27.2 ○	△	○



Nb基合金, Mo基合金



付録I Nb基およびMo基合金の設計と評価に関する研究経緯