

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年4月30日 (30.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/054077 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 45/04 (2006.01)

C23C 4/06 (2006.01)

C22C 45/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/071281

(22) 国際出願日:

2007年10月25日 (25.10.2007)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9800812 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP). 新型炉技術開発株式会社 (ADVANCED REACTOR TECHNOLOGY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 明久 (INOUE, Akihisa) [JP/JP]; 〒9800812 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号、国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 木村 久道 (KIMURA, Hisamichi) [JP/JP]; 〒9800812 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号、国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 浅見 勝彦 (ASAMI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒9800812 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号、国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 青木 和夫 (AOKI, Kazuo) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目16番5号、新型炉技術開発株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 川井 治男 (KAWAI, Haruo); 〒1010032 東京都千代田区岩本町二丁目8番10号 Tokyo (JP).

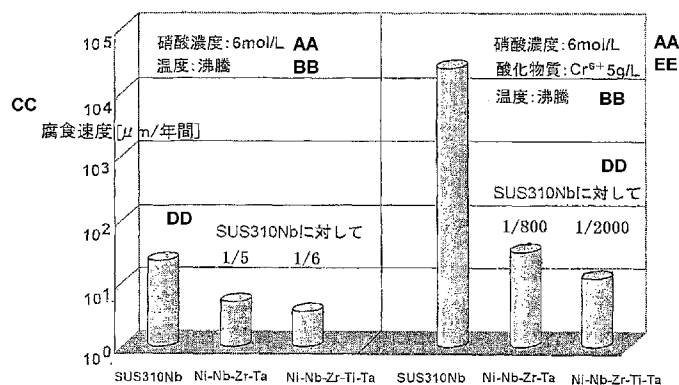
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[続葉有]

(54) Title: METALLIC GLASS ALLOY WITH RESISTANCE TO HIGHLY OXIDATIVE SOLUTION AND APPARATUS IN WHICH HIGHLY OXIDATIVE SOLUTION IS HANDLED

(54) 発明の名称: 耐高酸化性溶液金属ガラス合金及び高酸化性溶液取扱い機器

図2



AA CONCENTRATION OF NITRIC ACID: 6 mol/L

BB TEMPERATURE: BOILING

CC CORROSION RATE [μm/YEAR]

DD BASED ON SUS310Nb

EE OXIDATIVE SUBSTANCE: Cr⁶⁺, 5 g/L

(57) Abstract: There are cases where a solution having a high oxidizing ability, such as boiling nitric acid, is used for dissolving a metal or metal oxide. For example, in a spent-nuclear-fuel reprocessing plant, 3-5 mol/L boiling nitric acid is used for dissolving a spent nuclear fuel. However, ions having a high oxidizing ability, such as plutonium, chromium, and ruthenium, accumulate as the dissolution proceeds. As a result, the solution comes to have an extremely high oxidizing ability to enhance corrosion. A metallic glass having an alloy composition is provided which has high resistance to corrosion by such solution having an extremely high oxidizing ability. Also provided is an apparatus having high corrosion resistance. The metallic glass is an Ni-Nb-Zr metallic glass alloy with resistance to highly oxidative solutions which has a composition represented by the formula Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e (wherein

[続葉有]



WO 2009/054077 A1



GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, 添付公開書類:
— 国際調査報告書

a, b, c, d, and e, each indicating proportion in at.%, satisfy $55 \leq a \leq 60$, $15 \leq b \leq 20$, $5 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 15$, and $0 \leq e \leq 15$).

(57) 要約: 金属や金属酸化物を溶解するために沸騰硝酸等の高い酸化力を有する溶液を使用する事例がある。例えば、使用済原子燃料再処理施設では、使用済原子燃料を溶解するために $3 \sim 5 \text{ mol/L}$ の沸騰硝酸を使用しているが、溶解が進むとともにプルトニウム、クロム、ルテニウム等の酸化力の強いイオンが蓄積し、酸化力の極めて高い溶液となり、腐食環境を悪化する。このように酸化力の極めて高い溶液に対して耐食性の高い合金組成の金属ガラスを開発し、耐食性の高い機器を提供できるようにすること。式 $\text{Ni}_a\text{—Nb}_b\text{—Zr}_c\text{—Ti}_d\text{—Ta}_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$, $15 \leq b \leq 20$, $5 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 15$, $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有する Ni—Nb—Zr 系耐高酸化性溶液金属ガラス合金

明細書

耐高酸化性溶液金属ガラス合金及び高酸化性溶液取扱い機器

技術分野

本発明は、高酸化性溶液に対して高い耐食性を有する Ni-Nb-Zr 系金属ガラス合金に関する。このような金属ガラス合金は使用済み原子燃料再処理施設のような高酸化性溶液を取扱う施設における機器の耐食性を改善するため等に使用できる。

背景技術

金属や金属酸化物を溶解するために沸騰硝酸等の高い酸化力を有する溶液を使用する事例がある。例えば、使用済み原子燃料再処理施設では、使用済み原子燃料を溶解するために 3～5 mol/L の沸騰硝酸を使用しているが、溶解が進むとともにプルトニウム、クロム、ルテニウム等の酸化力の強いイオンが蓄積し、酸化力の極めて高い溶液となり、腐食環境を悪化する。このように酸化力の極めて高い溶液に対して耐食性の高い材料と耐食性の高い機器を開発することが望まれる。

特許文献 1 特開 2005-298858

非特許文献 1 定期刊行物「金属」Vol. 75 (2005) No. 1 P. 42

発明の開示

発明が解決しようとする課題

酸化力の高い硝酸溶液に耐食性のある材料としては、例えば、使用済み原子燃料の再処理工場の場合、硝酸溶液を収容する容器の材料として、東海再処理施設では NAR-310Nb ステンレス鋼（低 C 低 P Fe-25Cr-20Ni-0.2Nb 鋼）やチタン金属、六ヶ所再処理工場ではジルコニウム金属などが用いられている。NAR-310Nb は硝酸溶液に対しては比較的高い耐食性を示すものの、酸化力の高い不純物が増えてくると腐食が進行してくる。チタン金属やジルコニウム金属は高い耐食性を示すが、これらの金属は加工性が悪く、結果としては高価な材料となっている。

一方、本発明に関連する金属ガラス合金は成分組成を適切に選定することにより高い耐食性を示すことが期待できるが（特許文献 1 及び非特許文献 1 参照）、硝酸溶液に適したものは未発明であった。

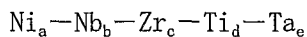
本発明は、酸化力の高い硝酸溶液等に耐食性のある金属ガラス合金組成を提供し、かつ硝酸溶液等に耐食性のある高酸化性溶液取扱い機器を提供することを課題とするものであ

る。

課題を解決するための手段

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、本発明者らは、種々の合金組成について探査した結果、Ni-Nb-Zr 系合金において、酸化力の高い硝酸溶液等に耐食性のある金属ガラス組成を見出し、本発明の完成に至った。

本発明の耐高酸化性溶液金属ガラス合金は下記の組成式で表される。



ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。

また本発明は、硝酸溶液取扱い機器用の耐高酸化性溶液金属ガラス合金であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は、式 $\text{Ni}_a\text{-Nb}_b\text{-Zr}_c\text{-Ti}_d\text{-Ta}_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有する。

また本発明は使用済核燃料再処理施設における硝酸溶液取扱い機器用の耐高酸化性溶液金属ガラス合金であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラスは、式 $\text{Ni}_a\text{-Nb}_b\text{-Zr}_c\text{-Ti}_d\text{-Ta}_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有する。

また本発明は、容器内面に耐高酸化性溶液金属ガラス合金を高速ガスフレイム溶射法にて溶射して溶射膜を形成した高酸化性溶液取扱い機器であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $\text{Ni}_a\text{-Nb}_b\text{-Zr}_c\text{-Ti}_d\text{-Ta}_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有する。

また本発明は、容器内面に耐高酸化性溶液金属ガラス合金を高速ガスフレイム溶射法にて溶射して溶射膜を形成した硝酸溶液取扱い機器であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $\text{Ni}_a\text{-Nb}_b\text{-Zr}_c\text{-Ti}_d\text{-Ta}_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有する。

また本発明は、容器内面に耐高酸化性溶液金属ガラス合金を高速ガスフレイム溶射法にて溶射して溶射膜を形成した使用済核燃料再処理施設における硝酸溶液取扱い機器であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $\text{Ni}_a\text{-Nb}_b\text{-Zr}_c\text{-Ti}_d\text{-Ta}_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は

原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。)で示される組成を有する。

発明の効果

本発明の金属ガラス合金は超高耐食性を示し、酸化力が強まるほど本発明の金属ガラス合金は耐食性金属材料に対して優れた特性を示す。このことから本発明によれば、Ni-Nb-Zr-Ti-Ta 系金属ガラス合金を適切に選定することにより高い酸化力のある硝酸溶液に耐え得る容器などの硝酸溶液取扱い用機器などの高酸化性溶液取扱い機器を製造でき、容器寿命などの機器寿命を飛躍的に延ばすことが可能となる。

図面の簡単な説明

図1 本発明のために実施した腐食試験装置の概略図である。

図2 腐食試験結果を在来のステンレス鋼と比較した図である。

符号の説明

- 1 腐食試験装置
- 2 試験槽
- 3 試験溶液
- 4 試料
- 5 対極
- 6 加熱マントル
- 7 コンデンサー
- 8 ポテンショスタット
- 9 参照電極

発明を実施するための最良の形態

本発明は、酸化力の高い硝酸溶液に耐食性のある金属ガラス組成に関するものであるが、発明を実施するために適した形態は以下の通りである。

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明の耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $\text{Ni}_a\text{-Nb}_b\text{-Zr}_c\text{-Ti}_d\text{-Ta}_e$ 。(ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。)で示される組成を有する Ni-Nb-Zr 系耐高酸化性溶液金属ガラス合金である。

- a が 5 5 より小さいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- a が 6 0 より大きいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- b が 1 5 より小さいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- b が 2 0 より小さいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- c が 5 より小さいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- c が 2 0 より大きいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- d が 1 5 より大きいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。
- e が 1 5 より大きいと耐高酸化性溶液性が低下するし、腐食速度が高くなる。

本発明の Ni-Nb-Zr 系ガラス合金は、容融状態から公知の単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、アトマイズ法などの種々の方法で冷却凝固させ、薄帯状、フィラメント状、粉粒体状のガラス質固体を得ることができる。また、本発明の Ni-Nb-Zr 系金属ガラス合金は大きなガラス質形成性を有するため、上述の公知の製造方法のみならず、熔融金属を金型に充填鋳造することにより任意の形状の金属ガラス合金製品を得ることもできる。例えば、代表的な金型鋳造方法においては、合金を石英管中でアルゴン雰囲気中において熔融した後、熔融金属を $0.5 \sim 1.5 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ の噴出圧で銅製の金型内に充填凝固させることにより金属ガラス合金塊を得ることができる。更にダイカストキャスティング法及びスクイズキャスティング法などの製造方法を適用することもできる。

本発明のガラス合金の適用例としては、使用燃料再処理施設におけるウラン溶解槽、放射性廃液蒸発管、酸回収蒸発管、酸回収精留塔その他の硝酸溶液取扱い機器の硝酸接触面の少なくとも一部分を本発明のガラス合金で被膜する。

- (1) 対象とする硝酸溶液取扱い機器の機材は本発明とは無関係であり、例えば、炭素鋼やステンレス鋼でよい。ただし、容器に求められる機械的強度は基材に持たせる。
- (2) この容器内面に本発明の組成の金属粉末を高速ガスフレイム溶射法にて溶射する。
- (3) 溶射面の健全性を渦流電流法などで確認する。

耐食性比較例

図 1 には腐食試験装置の概要を示す。腐食試験装置 1 は試験槽 2 内に試験溶液 3 を入れ、試料 4 と白金対極を浸漬し、試験溶液 3 を加熱マントルで加熱沸騰させ、試験溶液蒸気はコンデンサー 7 で凝縮して回収する。電氣的に試験溶液と塩橋で電氣的に接続した飽和 KCl 溶液中に浸漬されている参照電極に所望の電位がかかるように試料 4 と対極 5 の間

に電位差をポテンショスタット 8 で印加し試料の腐食を測定する。

比較例 1

試験溶液は以下の 2 種類で行った。

- (1) 沸騰状態の 6 mol/L の硝酸溶液
- (2) 沸騰状態の 6 mol/L の硝酸溶液+5g/L Cr^{6+}

ここで、溶液(2)の Cr^{6+} は不純物による酸化力増加を模擬するために加えたものである。

腐食試験のうち本発明の代表的な金属ガラス組成である $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 合金及び $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_5\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$ 合金につき実施した結果を表 1 及び図 2 に示す。なお、比較のために NAR-310Nb 鋼についても試験したので合わせて示している。

NAR-310Nb の腐食速度は本発明の Ni-Nb-Zr 系金属ガラスに比較し、沸騰 6 mol/L HNO_3 溶解中では約 1 桁高く、さらにこれに 5g/L Cr^{6+} 添加した溶解中では Cr^{6+} を添加しない溶液中に比較し約 1,100 倍の腐食速度を示した。他方、Ni-Nb-Zr 系金属ガラスの沸騰 6 mol/L HNO_3 溶液中では 10^{-3} mm/y の桁の腐食速度を示し、さらに 5g/L Cr^{6+} 添加した溶液中でも腐食速度は $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 合金及び $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_5\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$ 合金で、それぞれ 6.4 倍及び 3.4 倍であった。

このように本発明の金属ガラス合金は超高耐食性を示し、酸化力が強まるほど、金属ガラス合金は NAR-310Nb ステンレス鋼に比べて優れた特性を示した。

比較例 2

試験溶液は以下の 2 種類で行った。

- (1) 沸騰状態の 9 mol/L の硝酸溶液
- (2) 沸騰状態の 9 mol/L の硝酸溶液+5g/L Cr^{6+}

ここで、溶液(2)の Cr^{6+} は不純物による酸化力増加を模擬するために加えたものである。

腐食試験のうち本発明の代表的な金属ガラス組成である $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ 合金及び $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 合金につき実施した結果を表 2 に示す。なお、比較のために

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}\text{Ta}_5$ 合金

についても試験したので合わせて示している。

本発明の $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ 金属ガラス合金は、沸騰 9 mol/L HNO_3 溶液中及び 5g/L Cr^{6+} 添加した溶液中では Cr^{6+} を添加しない溶液中で比較例のうち最も腐食速度の小さい $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$ と同等の腐食速度を示した。他方、本発明の $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 金属ガラス合金の沸騰 9 mol/L HNO_3 溶液中では 10^{-3} mm/y の桁の腐食速度を示し、さらに 5g/L Cr^{6+} 添加した溶液中でも腐食速度は 10^{-2} mm/y の桁の腐食速度を示した。

このように本発明の金属ガラス合金は超高耐食性を示し、酸化力が強まるほど、金属ガラス合金は

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}\text{Ta}_5$ 合金

に対して優れた特性を示した。

比較例 3

腐食試験における 9 mol/L HNO_3 溶液中と 9 mol/L HNO_3 + 5g/L Cr^{6+} 溶液中における腐食速度の差を調べた。

試験溶液は以下の 2 種類で行った。

- (1) 沸騰状態の 9 mol/L の硝酸溶液
- (2) 沸騰状態の 9 mol/L の硝酸溶液 + 5g/L Cr^{6+}

ここで、溶液 (2) の Cr^{6+} は不純物による酸化力増加を模擬するために加えたものである。

腐食試験のうち本発明の代表的な金属ガラス組成である $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ 合金及び $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 合金につき実施した結果を表 3 に示す。なお、比較のために

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}\text{Ta}_5$ 合金

についても試験したので合わせて示している。

本発明の $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ 金属ガラス合金及び本発明の $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 金属ガラス合金は、沸騰 9 mol/L HNO_3 溶液中及び 5g/L Cr^{6+} 添加した溶液中では Cr^{6+} を添加しない溶液中と比較例のうち最も腐食速度差の小さい $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$ と同等の腐食速度差を示した。他方、Ni-Nb 系金属ガラスの沸騰 9 mol/L HNO_3 溶液中では 10^{-3} mm/y の桁の腐食速度を示し、さらに 5g/L Cr^{6+} 添加した溶液中でも腐食速度は 10^{-2} mm/y の桁の腐食速度を示した。

このように本発明の金属ガラス合金は超高耐食性を示し、酸化力が強まるほど、金属ガラス合金は

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金

$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}\text{Ta}_5$ 合金

に対して優れた特性を示した。

比較例 4

腐食試験における 6 mol/L HNO_3 溶液中と 6 mol/L HNO_3 + 5g/L Cr^{6+} 溶液中における腐食速度の差を調べた。

試験溶液は以下の 2 種類で行った。

- (1) 沸騰状態の 6 mol/L の硝酸溶液
- (2) 沸騰状態の 6 mol/L の硝酸溶液 + 5g/L Cr^{6+}

ここで、溶液 (2) の Cr^{6+} は不純物による酸化力増加を模擬するために加えたものである。

腐食試験のうち本発明の代表的な金属ガラス組成である $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$ 合金及び $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 合金につき実施した結果を表 4 に示す。なお、比較のために NAR-310Nb 鋼についても試験したので合わせて示している。

NAR-310Nb の腐食速度差は本発明の $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$ 金属ガラス合金及び本発明の $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$ 金属ガラス合金に比して約 1~2 桁高い。

このように本発明の金属ガラス合金は超高耐食性を示し、酸化力が強まるほど、金属ガラス合金は NAR-310Nb 鋼に対して優れた特性を示した。

表 1

腐食試験結果を示した表である。

表 1 腐食試験結果

試料	溶液 (沸騰状態) $\text{Cr}^{6+}=5\text{g/L}$	浸漬 時間 $t(\text{h})$	初期質 量 (g)	最終質 量 (g)	質量減 $\Delta w(\text{g})$	腐食速度 (mm/y)
(1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_5\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$	6 mol/L HNO_3	336	0.10095	0.09951	0.00144	3.43×10^{-3}
(2) $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$	6 mol/L HNO_3	336	0.07437	0.07279	0.00158	4.83×10^{-3}
(3) NAR -310Nb (参考)	6 mol/L HNO_3	336	0.71933	0.71469	0.00464	2.21×10^{-2}
(1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_5\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$	6 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	336	0.10157	0.09664	0.00493	1.17×10^{-2}
(2) $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$	6 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	336	0.07587	0.06574	0.01013	3.10×10^{-2}
(3) NAR -310Nb (参考)	6 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	44	0.70200	0*	>0.702	>23.7

* 44h で完全に溶解

表 2

腐食試験結果を示した表である。

表 2 腐食試験結果

試料	溶液 (沸騰状態) $\text{Cr}^{6+}=5\text{g/L}$	浸漬時 間 t (h)	初期質量 (g)	最終質 量 (g)	質量減 Δw (g)	腐食速度 ΔR (mm/y)
(1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$	9 mol/L HNO_3	168	0.05523	0.01865	0.03658	0.23
(2) $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$	9 mol/L HNO_3	168	0.07259	0.07117	0.00142	9.9×10^{-3}
(3) $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$	9 mol/L HNO_3	138	0.77496	0*	0.77496	>1.40
(4) $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$	9 mol/L HNO_3	168	0.91487	0.73967	0.1752	0.23
(5) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$	9 mol/L HNO_3	2	0.19803	0*	0.19803	>87.94
(6) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}\text{Ta}_5$	9 mol/L HNO_3	2	0.26917	0*	0.26917	>74.89
(1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	168	0.05695	0.01359	0.04336	0.27
(2) $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	168	0.08074	0.07595	0.00479	3.3×10^{-2}
(3) $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	168	0.76357	0.45407	0.3095	0.46
(4) $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	168	0.91560	0.73521	0.18039	0.24
(5) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	147	0.35009	0* *	0.35009	>1.18
(6) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}\text{Ta}_5$	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$	147	0.24571	0* *	0.24571	>1.03

* 2h で完全に溶解

* * 147 h で完全に溶解

表 3

腐食試験における 9 mol/L HNO_3 溶液中と 9 mol/L $\text{HNO}_3 + 5 \text{ g/lCr}^{6+}$ 溶液中における腐食速度の差を示した表である。

表 3 腐食試験結果

試料	9 mol/L HNO_3 溶液中 R (mm/y)	9 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 溶液中 R (mm/y)	腐食速度差 ΔR (mm/y)
(1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$	0.231	0.273	0.043
(2) $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$	0.010	0.033	0.024
(3) $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$	1.396	0.458	-0.938
(4) $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4\text{Ta}_5$	0.231	0.237	0.007
(5) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$	>87.94	>1.18	約-86
(6) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10} \text{ Ta}_5$	>74.89	>1.03	約-74

表 4

腐食試験における 6 mol/L HNO_3 溶液中と 6 mol/L $\text{HNO}_3 + 5 \text{ g/lCr}^{6+}$ 溶液中における腐食速度の差を示した表である。

表 4 腐食試験結果

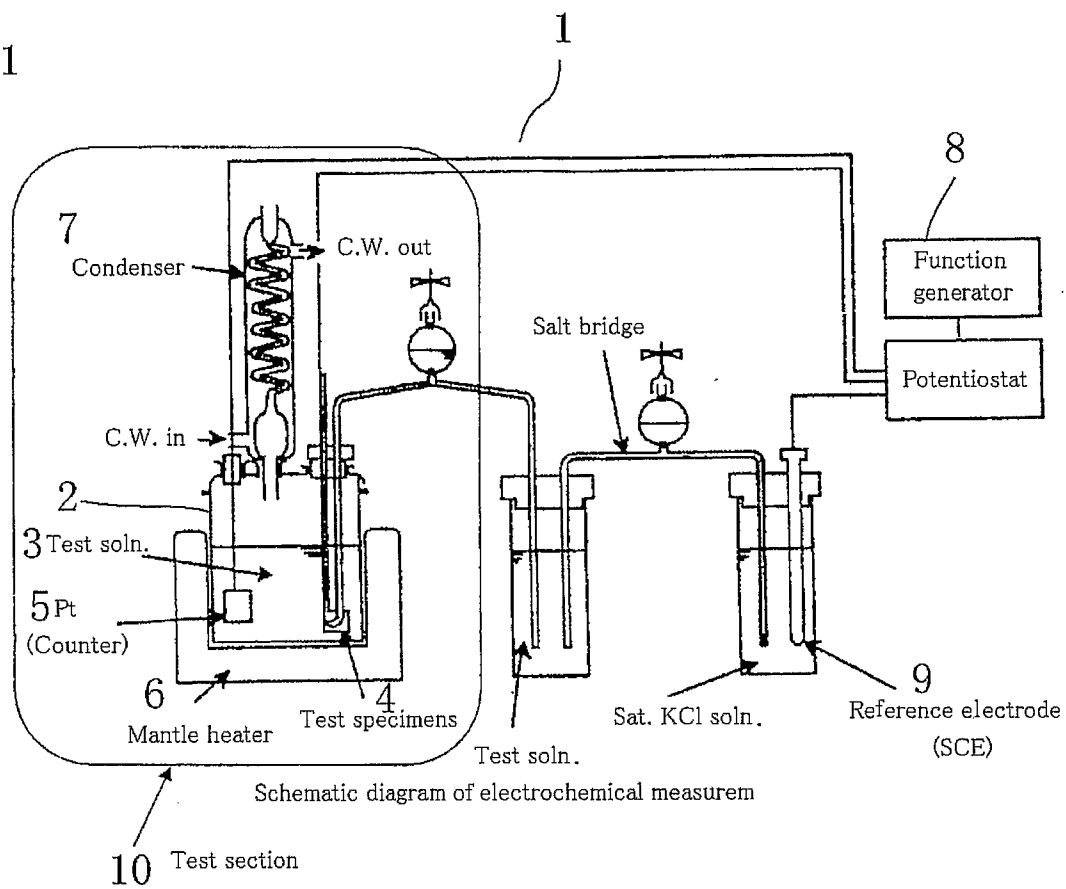
試料	6 mol/L HNO_3 溶液中 R (mm/y)	6 mol/L $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 溶液中 R (mm/y)	腐食速度差 ΔR (mm/y)
(1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_5\text{Ti}_{15}\text{Ta}_5$	3.43×10^{-3}	1.17×10^{-2}	8.27×10^{-3}
(2) $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{19}\text{Zr}_{19}\text{Ta}_5$	4.83×10^{-3}	3.10×10^{-2}	2.62×10^{-2}
(3) NAR-310Nb	2.21×10^{-2}	>23.7	>23.7

請求の範囲

1. 式 $Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有する $Ni-Nb-Zr$ 系耐高酸化性溶液金属ガラス合金。
2. 硝酸溶液取扱い機器用の耐高酸化性溶液金属ガラス合金であって、式 $Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載の耐高酸化性溶液金属ガラス合金
3. 使用済核燃料再処理施設における硝酸溶液取扱い機器用の耐高酸化性溶液金属ガラス合金であって、式 $Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載の耐高酸化性溶液金属ガラス合金
4. 容器内面に耐高酸化性溶液金属ガラス合金を高速ガスフレイム溶射法にて溶射して溶射膜を形成した高酸化性溶液取扱い機器であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有することを特徴とする高酸化性溶液取扱い機器
5. 容器内面に耐高酸化性溶液金属ガラス合金を高速ガスフレイム溶射法にて溶射して溶射膜を形成した硝酸溶液取扱い機器であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有することを特徴とする請求項4記載の高酸化性溶液取扱い機器
6. 容器内面に耐高酸化性溶液金属ガラス合金を高速ガスフレイム溶射法にて溶射して溶射膜を形成した使用済燃料再処理施設における硝酸溶液取扱い機器であって、前記耐高酸化性溶液金属ガラス合金は式 $Ni_a-Nb_b-Zr_c-Ti_d-Ta_e$ (ただし、 a, b, c, d, e は原子%であり、 $55 \leq a \leq 60$ 、 $15 \leq b \leq 20$ 、 $5 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 15$ である。) で示される組成を有することを特徴とする請求項4記載の高酸化性溶液取扱い機器

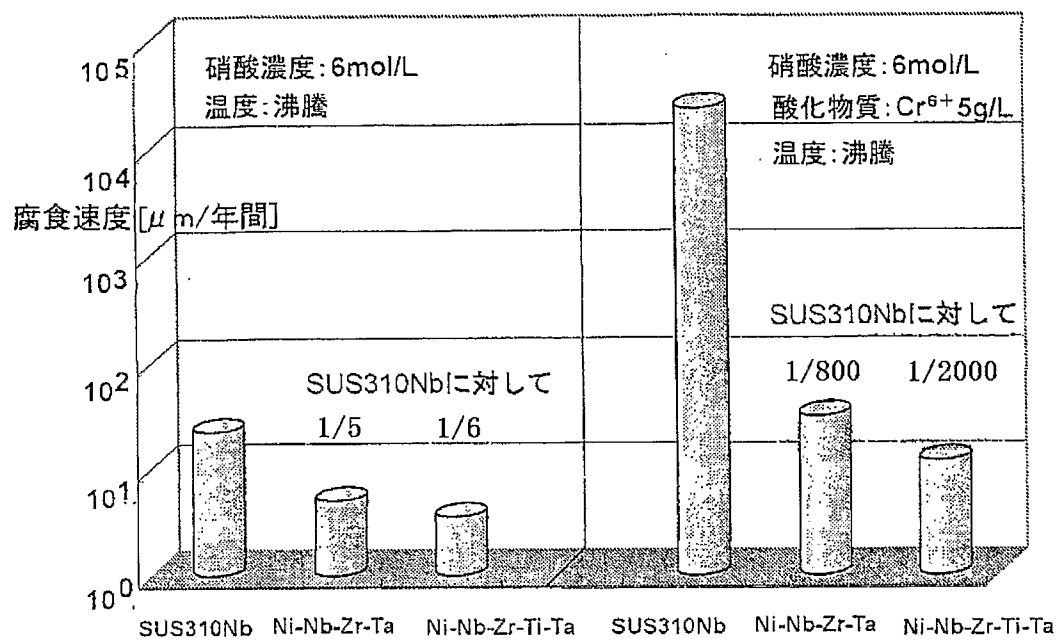
1/2

図1



2/2

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C45/04(2006.01) i, C22C45/02(2006.01) i, C23C4/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C45/00-45/10, C23C4/00-6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-298858 A (Japan Science and Technology Agency), 27 October, 2005 (27.10.05), Example 10; comparative example 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 61-210143 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd., Koji HASHIMOTO), 18 September, 1986 (18.09.86), Page 3, upper left column, line 15 to upper right column, line 18 & DE 3608656 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 January, 2008 (21.01.08)

Date of mailing of the international search report
29 January, 2008 (29.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-122918 A (Tohoku University, Topy Industries Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claim 6 & WO 2005/093113 A1 & EP 1736564 A1 & CN 1938442 A & KR 7008631 A	4-6
A	JP 2001-234306 A (Koji HASHIMOTO, Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 31 August, 2001 (31.08.01), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C45/04(2006.01)i, C22C45/02(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C45/00-45/10, C23C4/00-6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDream2)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 5 - 2 9 8 8 5 8 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2 0 0 5 . 1 0 . 2 7 , 実施例 1 0 , 比較例 1 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	J P 6 1 - 2 1 0 1 4 3 A (三井造船株式会社、橋本功二) 1 9 8 6 . 0 9 . 1 8 , 第 3 頁左上欄第 1 5 行 ~ 右上欄第 1 8 行 & D E 3 6 0 8 6 5 6 A	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4 K

9 7 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2006-122918 A (国立大学法人東北大学、トピー工業株式会社) 2006.05.18, 請求項6 &WO 2005/093113 A1 &EP 1736564 A1 &CN 1938442 A &KR 7008631 A	4-6
A	J P 2001-234306 A (橋本功二、三井造船株式会社) 2001.08.31 (ファミリーなし)	1-6