

高速炉用被覆粒子型燃料の 被覆層材特性に関する検討(その3) - TiNの厚膜蒸着特性、Ti金属の高温ガス窒化特性-

Study on Coated Layer Material Characteristics of Coated Particle Fuel FBR(III) - Thick Layer Coating Process of TiN and Gas-nitriding Treatment of Ti Metal -

永沼 正行 水野 朋保 Masayuki NAGANUMA and Tomoyasu MIZUNO

> 次世代原子システム研究開発部門 炉心・燃料設計グループ

Fast Reactor Core and Fuel Design Group Advanced Nuclear System Research and Development Directorate December 2006

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp/index.shtml</u>) より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

*〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

© Japan Atomic Energy Agency, 2006

高速炉用被覆粒子型燃料の被覆層材特性に関する検討(その3) -TiNの厚膜蒸着特性、Ti金属の高温ガス窒化特性-

日本原子力研究開発機構 次世代原子力システム研究開発部門 設計統括ユニット 永沼 正行、 水野 朋保

(2006年10月10日受理)

「ヘリウムガス冷却高速炉」は、実用化戦略調査研究における候補概念の1つと考えられ、 設計研究を進めている。その検討対象の一つに被覆粒子型燃料炉心があるが、その成立性を大 きく左右する要素技術として燃料粒子の被覆層材が挙げられ、耐熱性に優れたセラミックスが 候補として考えられている。現状の知見ではTiNが候補の一つと考えられることから、基礎的 な試験・評価を実施している。今回の検討では、TiNの厚膜蒸着特性、Ti金属のガス窒化特性 に関する基礎試験を行い、以下の結果を得た。

[TiN の厚膜蒸着特性試験]

- ・PVD (Physical Vapor Deposition) について、TiN (セラミックス) 層の間に僅かなTi (金属) 層を付加し繰返し蒸着することで、 $30 \mu m$ まで健全な被覆が形成された。実機燃料を想定した $100 \mu m$ 程度の厚膜蒸着が形成できる可能性があることがわかった。
- ・CVD (Chemical Vapor Deposition) について、TiN/TiCN/TiC 3 層蒸着を繰返すことで 100 μ m 程度の厚膜まで特に異常もなく被覆が形成されることが示された。この蒸着には長期間を 要したが、TiN 単層についても 100 μ m 程度の厚膜まで健全に蒸着できる可能性があること がわかった。

[Ti 金属のガス窒化特性試験]

・TiN 厚膜蒸着の代替案として、Ti 金属を蒸着し、その後窒化することでTiN 層を形成する方法を考案し、高温ガス窒化に関する基礎試験を行った。厚さ100µm程度のTi 金属試料の高温ガス窒化試験では、窒化温度1,200℃×処理時間48hで概ね全面に窒化が進行し主成分をTiNとする窒化チタンが形成できることがわかった。一方、今回の窒化条件で生成されたTiNの状態については、機械特性の点で非常に劣る傾向が得られ、実機への適用に向けては多くの課題を有するものと考えられる。

大洗研究開発センター(駐在):〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

Study on Coated Layer Material Characteristics of Coated Particle Fuel FBR (III) - Thick Layer Coating Process of TiN and Gas-nitriding Treatment of Ti Metal-

Masayuki NAGANUMA and Tomoyasu MIZUNO

FBR Cycle System Design Synthesis Unit Advanced Nuclear System Research and Development Directorate Japan Atomic Energy Agency Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received October 10, 2006)

"Helium gas cooled FBR" is one of attractive core concepts, so that the design studies have been performed in the Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle System in Japan. Authors consider the coated particle fuelling core is promising as the helium gas cooled FBR core, thus studies of the core are advanced. One of the key points of the coated particle fuel is the coated layer material, for whom ceramics is considered as a candidate because of the superior refractory. Existing knowledge shows that TiN is one of possible materials, therefore, authors have conducted tests and evaluations to reveal characteristics of TiN layer. In this study, tests about TiN coating methods and gaseous nitriding of Ti metal to obtain thick layer were conducted. Results of these tests bring the following conclusions.

[TiN coating tests for thick layer]

- Authors contrived a method that TiN (ceramics) and Ti (metal) were layered by turns to relax the inner stress in PVD (Physical Vapor Deposition) coating. As a result, 30 μ m of the layer is attained with integrity. This method was found to have capability to form 100 μ m of the layer that is the target of the practical design.
- Authors conducted multi-layer coating tests of CVD (Chemical Vapor Deposition) with a large number of coating times in using TiN/TiCN/TiN. As a result, the thick layer up to 100 μ m was formed without defects. This method was found to have capability to achieve the equivalent thickness for TiN single layer.

[Gaseous nitriding test of Ti metal]

- As an alternative method to form thick layer of TiN, authors contrived the method that Ti metal was firstly coated, after that nitrided by nitrogen gas, and conducted tests of the gaseous nitriding of Ti metal. In theses tests, the $100 \,\mu$ m thick Ti metal plate was used as specimen. As a result, the specimen was found to be nitrided entirely in conditions of $1,200^{\circ}$ C and 48 hours and be composed of mainly TiN. On the other hand, the nitrided specimen has tendency to be brittle, which is considered to be future issues.

Keywords: Helium Gas Cooled FBR, Coated Particle Fuel, TiN, Coating, PVD, CVD, Gaseous Nitriding, Feasibility Study, FS

目次

1. はじめに	1
2. 検討の概略	
2.1 FS におけるこれまでの成果 ·····	2
2.2 本検討の目的および概略	3
3. 試験条件	
3.1 TiN 厚膜蒸着特性試験	
3.1.1 試験内容	4
3.1.2 試験条件	4
3.2 Ti 金属の高温ガス窒化特性試験	
3.2.1 試験内容	5
3.2.2 試験条件	5
4. 試験結果とその評価	
4.1 TiN 厚膜蒸着特性試験	
4.1.1 試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
4.1.2 評価	8
4.2 Ti 金属の高温ガス窒化特性試験	
4.2.1 試験結果	9
4.2.2 評価	11
5. まとめ	13
6. 今後の課題	14
謝辞·····	15
参考文献 ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	16
付録 CVD・PVD 蒸着法の概略説明	65

Contents

1. Introduction	1
 2. Outline of this study 2.1 Summary of our past studies in FS 2.2 Objectives of this study 	$2 \\ 3$
3. Conditions of coating property test and gaseous nitriding property test3.1 Coating property test of TiN for thick layer	
3.1.1 Outline of this test	4
3.1.2 Conditions of this test	4
3.2 Gaseous nitriding property test of Ti metal under high temperature	
3.2.1 Outline of this test	5
3.2.2 Conditions of this test	5
4. Measurement results and the evaluations	
4.1 Coating property test of TiN for thick layer	
4.1.1 Measurement results	7
4.1.2 Evaluations	8
4.2 Gaseous nitriding property test of Ti metal under high temperature	
4.2.1 Measurement results	9
4.2.2 Evaluations	11
5. Conclusion	13
6. Future issues	14
Acknowledgment	15
Reference	16
Appendix Outline of CVD and PVD coating methods	65

1. はじめに

「ヘリウムガス冷却高速炉」は、高熱効率の直接ガスタービン発電の適用が期待できること、 また、ドップラ係数が大きいといった固有の特性を活かし、厳しい苛酷事故(減圧事故+スク ラム失敗+能動的崩壊熱除去系作動失敗(自然循環除熱))時に固有の安全性が期待できること から、実用化戦略調査研究(以下、FS)の有望な候補概念の1つと考えられており、設計研究 が進められてきた^{[1][2][3]}。この炉心概念では、炉心出口温度が850℃と高温となることから、こ の高温条件で成立する燃料概念の構築が重要となり、高温ガス炉で実績のある被覆粒子型燃料、 ブロック型燃料(「バッファ付粒子+固相マトリックス」)等による設計検討が実施されている [4][5][6][7]。

このうち被覆粒子型燃料炉心概念の成立性を大きく左右する要素技術の一つとして、燃料粒子の被覆層材料の開発が挙げられる。熱中性子炉である高温ガス炉では、耐熱性に優れたセラミックス材を候補として考えており、高速炉でもその適用が考えられる。しかし、高速炉では、高燃焼度を指向すること(10万~15万 MWd/t)、高速中性子の照射量が大きいこと(~10²³ n/cm²、高温ガス炉が~10²¹ n/cm²であるのに対し1~2オーダー大きい)が問題となり、従来高温ガス炉のTRISO燃料^[8]等で実績のある被覆材をそのまま適用することは困難であり、より高い強度を有する被覆層材の開発が必要となる。この様に高強度のセラミックス被覆層材に対する要求は高いものの、現状、SiC以外のセラミックス被覆材の特性(製作性、強度、耐熱性等)については、十分なデータがない状況である。そこで、FSでは、2000年度から被覆層の候補材となるセラミックスについて、文献調査、基礎的な特性試験、評価を開始している。最初に、有望な候補材としてTiN、Si₃N₄を選定し、被覆強度について基本的な特性試験、評価を行った^[9]。その後、TiN について事故相当の高温(~2,000℃)までの特性、実機燃料相当の厚膜蒸着に向けた蒸着特性試験を行った^[10]。これらの候補材に対する特性試験については、FSの中で継続的に基礎試験を実施している状況であり、本報告は、上記に続く検討結果に対する報告である。

本検討では、TiN 被覆の厚膜形成法に着目し、以下の2つの試験を実施し評価を行った。

① TiN 厚膜蒸着特性試験

② Ti 金属の高温ガス窒化特性試験

各試験について目的を簡単に説明する。

①の「TiN 厚膜蒸着特性試験」は、TiN について、実機燃料相当の~100 μ m 程度の厚膜蒸 着の実績が無いことから、その可能性を調査するものであり、従来蒸着技術として実績のある PVD (Physical Vapor Deposition;物理気相蒸着法)、CVD (Chemical Vapor Deposition;化学 気相蒸着法)を対象に厚膜蒸着特性試験を行う (PVD と CVD 蒸着法について、その概略説明 を巻末の付録にまとめた^[11])。

②の「Ti 金属の高温ガス窒化特性試験」は、TiN の厚膜被覆形成の代替案として、Ti 金属を 蒸着し、その後窒化^{[12][13]}することにより、TiN 層の形成が可能か否かを評価することを目的と した基礎試験である。

次節において、各試験の概略を紹介し、3節以降、試験条件、試験結果、及び、その評価に ついて報告を行う。

2. 検討の概略

2.1 FS におけるこれまでの成果

FSの検討に資するため、2000年度から被覆粒子型燃料の被覆候補材であるTiN等について、 各種特性試験を実施している。TiN被覆については、これまで、「高温特性試験」「積層被覆蒸 着特性試験」「TiN被覆の強度特性試験」を実施しており、以下に成果の概略をまとめた。

(1) TiN 被覆の高温特性について

TiN 被覆の事故時相当の高温条件下(2,000℃)での特性を把握すべく、PVD、CVD で蒸着した TiN 被覆試料について高温加熱試験を実施した。その結果、CVD 蒸着試料については、外観上 2,000℃まで異常が生じていないこと、加熱により被覆厚さは数 µm 減少していることが認められた。後者については、蒸着した被覆とベースとなる基材で同一材料(TiN)を用いたことから、両者の境界で TiN の焼結が進行したものと考えられ、高温安定性上は大きな問題ではなく、CVD 蒸着被覆は 2,000℃まで適用できる可能性が示された。一方、PVD 蒸着被覆については、2,000℃まで加熱すると TiN 表面に白い網目状の模様が現れ、製造時から、明らかに被覆の状態に異常が生じていることが認められた。PVD 蒸着被覆については、現状の蒸着法では適用に課題を有する可能性があると考えられる。

(2) TiN の積層被覆蒸着特性について

TiN 被覆の厚膜化の可能性を探るべく、CVD による積層蒸着特性試験を実施した。試験で は、従来の一般製品(工具の表面処理等)向けの蒸着と同等の条件で 3 回の積層蒸着を行っ たが、当初想定していた膜厚が蒸着されず、厚膜化の可能性の判断に繋がる知見は得られな かった。そこで、CVD 蒸着装置チャンバー内の治具は長期にわたり繰返し使用され、積層で 被覆が蒸着されていることから、この部分の被覆状態の調査を行った。その結果、約 500 μ m に達する膜厚の被覆が外見上健全な状態で形成されていることが認められた。この結果は、 相当レベルの厚さ(~500 μ m)まで CVD で成膜できる可能性を示唆するものであり、CVD が TiN 厚膜蒸着技術として期待できることが示された。

(3) TiN 被覆の強度特性について

現状技術で容易に対応できる TiN 被覆として、PVD による薄膜被覆(~10 μ m)を形成し、 室温条件で曲げ強度を測定するとともに、確率論的評価手法を適用しワイブル係数(強度の バラツキに関する係数)の評価を行った。その結果、TiN 被覆のワイブル係数は 18~22 と一 般的なセラミックスの値より大きく、強度のバラツキが小さい結果が得られた(従来の SiC 被覆のワイブル係数は 8 程度)。このワイブル係数と測定強度から破損確率 10⁻⁴ 強度を評価し たところ、40~100 kgf/mm²であり、室温・薄膜条件の結果ではあるが、設計で想定してい るレベル(40 kgf/mm²)と同程度以上の強度が期待できることが示された。このように、TiN は被覆粒子型燃料の強度層として有望な材料であることが確認された。 2.2 本検討の目的および概略

前節に述べたように、「TiNの積層被覆蒸着特性試験」について有意な結果が得られなかった ことを踏まえ、本検討では、TiN被覆の厚膜蒸着特性に着目した試験を行うこととした。

試験では、「TiNの厚膜蒸着特性試験」と「Ti金属の高温ガス窒化特性試験」の2種類を実施 することとした。具体的な内容を以下に示す。また、本報告における検討のフローをFig. 2.2-1 に示した。

(1) TiN厚膜蒸着特性試験

被覆粒子型燃料について、実機燃料の設計では候補材であるTiNを~100µm程度まで厚膜 蒸着して使用することを想定している。その一方、現在世の中に存在するTiNの蒸着実績は、 工具の表面保護等が主要なニーズであることから、薄膜(最大でも数µm程度)の実績が多く、 燃料設計で想定している程度までの厚膜蒸着の実績は、最近、米国等で一部得られていると のことであるが、非常に乏しい状況である。そのため、実機燃料仕様程度の厚膜化の可能性 評価に資するため、TiNについて厚膜蒸着特性試験を実施する。

蒸着法としては、PVDとCVDを対象とした。ここで、PVD蒸着については、一般的に内部 応力が大きく厚膜形成は困難との認識であることから、内部応力緩和のため、TiN(セラミックス)層 の間に僅かなTi(金属)層を付加することで厚膜化の対応が可能か評価することとした。CVD 蒸着については、これまでの成果^[10]の中で、CVD蒸着装置チャンバー内で長期間にわたり繰 返し蒸着を経験した治具について、実機で想定される程度の厚膜蒸着の可能性が示されてい る。そのため、チャンバー内に試料を長期間放置し繰返し蒸着を行い、形成された厚膜被覆 の状態について種々の観察を行うこととした。

(2) Ti金属の高温ガス窒化特性試験

(1)で説明したように、TiNの~100µm程度までの厚膜蒸着については実績が乏しく、かつ、 課題も大きいとの認識である。そこで、TiNの厚膜被覆形成に向けた代替案として、Ti金属 の方がTiNを蒸着するより容易であることから、まずTi金属を蒸着し、その後、Ti金属被覆 をガス窒化することでTiN層を形成する方法の可能性について評価することとした。

具体的には、ガス窒化によるTiN層形成法の可能性検討に資するための第1次的な試験として、Ti金属の薄板状試料を対象に高温ガス窒化特性試験を実施することとした。ここでは、 主に窒化温度、処理時間等の条件をパラメータとして、TiN形成に向けた窒化条件、窒化挙動の評価を行う。

3. 試験条件

- 3.1 TiN厚膜蒸着特性試験
 - 3.1.1 試験内容

実機燃料仕様程度の厚膜化の可能性評価に資するため、TiNについて厚膜蒸着特性試験を 実施する。蒸着法としては、PVDとCVDを対象とし、各蒸着法について厚膜化に向け以下の 方策を採用することした。

- ・PVD蒸着:一般的にPVDによるTiNの蒸着では、内部応力が大きく、厚膜形成時には自己応力で破損する傾向にあるため、これまで10µm程度までの膜厚に留めていた。今回、この内部応力を緩和するため、TiN(セラミックス)層の間に僅かなTi(金属)層を付加し、繰返し蒸着を行うことで厚膜化を目指すこととした。
- CVD蒸着: CVD蒸着装置チャンバー内に設置された治具の表面状態に関する調査の結果
 [10]、チャンバー内で長期間にわたり繰返し蒸着を経験することで、100 µ mオ ーダーの厚膜蒸着に対する可能性が示された。そこで、このCVD蒸着装置チャンバー内に試料を長期間放置し、繰返し多数回の蒸着を施すことで、健全な厚膜の形成を確認することとした。

3.1.2 試験条件

- (1) PVD 蒸着
 - ① 試料条件
 - ・材質 : 以下の2ケースを想定した。
 - TiN 焼結材 (放電プラズマ焼結材 (以下、SPS (Spark Plasma Sintering) 焼結材)^{[14][15][16]})
 - SUS304
 - ・形状 : それぞれの材質ケースについて、以下の通りとした(ここで、TiN 焼結 材の長さLが短いのは、今回使用した SPS 装置で製作可能な範囲で3点 曲げ試験に供せる形状としたためである)。
 - TiN 焼結材 L 35 mm×W 4 mm×T 3 mm
 - SUS304 L 45 mm × W 4 mm × T 3 mm (JIS R 1601 相当)

② 蒸着条件

- ・蒸着法 : PVD (物理気相蒸着法)
- ・被覆材質 : TiN (セラミックス) + Ti (金属) (交互に積層蒸着)
- ・蒸着時間 : マルチアーク PVD 蒸着装置^[17]により、以下の蒸着時間条件で行った。
 「TiN (セラミックス) 蒸着×1時間 + Ti (金属) 蒸着×5分」×5回繰り返し

(2) CVD 蒸着

① 基材

・材質 : TiN 焼結材 (SPS 焼結材^{[14][15][16]})

・形状	: L 35 mm × W 4 mm × T 3 mm (今回使用した SPS 装置で製作可能な	節
	囲で3点曲げ試験に供せる形状)	

- ② 蒸着条件
 - ・蒸着法 : CVD (化学気相蒸着法)
 蒸着装置チャンバー内に設置した試料の状態を Fig. 3.1-1 に示す。この
 様に、試料は治具に固定されチャンバーの外周部におかれた。
 - ・材質: Ti 単層ではなく、以下の3層コーティングで代用することとした。
 TiC + TiCN + TiN (3層を1単位として繰返し積層蒸着)

(3層コーティングで代用した理由としては、今回蒸着を依頼したメー カーに TiN 単層で ~数 µ m の膜厚を蒸着した実績が無かったためで あり、商業的に普段実施している 3 層コーティングを用いた)

 ・蒸着時間 : CVD 装置チャンバー内に試料を2ヶ月間放置し、その間蒸着メーカーで 商業的に実施される上記の CVD 蒸着を繰り返し経験させることとした。
 結果として、2ヶ月間の放置により、合計 22 回の蒸着(TiN/TiCN/TiC 3)
 層蒸着を 22 回)を経験した。

3.2 Ti金属の高温ガス窒化特性試験

3.2.1 試験内容

TiNの厚膜被覆形成に向けた代替案として、Ti金属の方がTiNを蒸着するより容易であることから、まずTi金属を蒸着し、その後、Ti金属被覆をガス窒化することでTiN層を形成する方法を考案した。今回、このガス窒化によるTiN層形成法の可能性検討に資するための第1次的な試験として、Ti金属の薄板状試料を対象に高温ガス窒化特性試験を実施した。ここでは、主に窒化温度、処理時間等の条件をパラメータとして、Ti窒化物の形成状態を調査する。

- 3.2.2 試験条件
 - 試料条件
 材質
 - : Ti 金属として、一般的な高純度の材質を基準ケースとして用いた(不純物は 0.1%程度(主に O₂、Fe))。また、Ti 純度の相違による窒化挙動への影響を調査するため、高純度ケースとして、約99.97%の高純度 Ti 金属の試料についても、一部試験に供した。各材質ケースについて、化学成分の詳細は以下の通りである。

	С	Н	0	N	Fe	Ti
Ti 基準ケース	0.016	0.0042	0.077	0.0092	0.033	99.861
Ti 高純度ケース	0.001	0.0003	0.023	0.002	0.004	99.970
					単	位:wt.%

 ・形状 : Ti 基準ケース試料の形状として、以下の2ケースを対象とした。ここで、 L14 mm×W2 mm 試料は組織観察に供する試料であり、L15 mm×W 15 mm 試料はX線回折試験に供する試料である。Ti 高純度ケース試料に ついては、比較参考用であることから、厚さTとして 500 µ m とした。

- ・Ti 基準ケース試料
 - -L14 mm×W2 mm×T100 µm (組織観察用)
 - -L15mm×W15mm×T100µm(X線回折試験用)
- ・Ti 高純度ケース試料
 - -L14 mm×W2 mm×T 500 µm (組織観察用)
 - -L15mm×W15mm×T500µm(X線回折試験用)
- ② 窒化条件
 - ・窒化温度 : 窒化温度として、Tiの変態点 (882 ℃) を挟み以下の3ケースを設定した。
 - 850 °C
 - 1,100 °C
 - 1,200 °C
 - ・処理時間 : 上記の各窒化温度各ケースについて、以下の3ケースを設定した。
 - -12 時間
 - -24 時間
 - -48 時間

4. 試験結果とその評価

4.1 TiN厚膜蒸着特性試験

4.1.1 試験結果

(1) PVD 蒸着

PVD により蒸着した厚膜被覆について、観察結果を以下に示す。

[外観観察]

Fig. 4.1-1に、基材としてTiN焼結材を用いた試料(以下、基材TiN焼結材試料)と SUS304を用いた試料(以下、基材SUS304試料)の蒸着前後の外観を比較して示した。蒸 着後の試料について、両者とも外観上異常は見られず良好な状態であった。

[SEM 観察]

基材TiN焼結材試料について、表面の観察結果をFig. 4.1-2に、断面の観察結果をFig. 4.1-3(1)、Fig. 4.1-3(2)に示した。また、基材SUS304試料について、表面の観察結果をFig. 4.1-4に、断面の観察結果をFig. 4.1-5(1)、Fig. 4.1-5(2)に示した。

基材TiN焼結材試料では、機械的に折ることにより観察試料を作成したため、TiN被覆部 の断面に各蒸着で形成された被覆が段差となって現れ、蒸着処理数である5層が明確に認 められた。各段はいずれも被覆厚さ方向に平行に筋が認められ、柱状晶的な結晶成長の可 能性が考えられる。一方、基材SUS304試料では、断面切断後、樹脂を埋めて研磨した後 に観察したため、蒸着毎の被覆の境界は明確に区別できなかった。この研磨断面を見る限 り、今回蒸着形成したPVD厚膜被覆の内部には欠陥らしきものは認められず、被覆は良好 な状態であるものと考えられる。

Fig. 4.1-3(2)、Fig. 4.1-5(2)の断面SEM観察結果から被覆の厚さを評価したところ、基材 TiN焼結材試料、基材SUS304試料とも30 μ m程度であることがわかった。

(2) CVD蒸着

CVDにより蒸着した厚膜被覆について、観察結果を以下に示す。

[外観観察]

Fig. 4.1-6 に蒸着前後の試料の外観を比較して示した。蒸着後試料について、PVD 蒸着 試料同様、外観上異常は見られず良好な状態であったが、PVD 蒸着試料と比較し表面には 僅かな凹凸が見られた。

[SEM 観察]

表面観察結果をFig. 4.1-7に、断面観察結果をFig. 4.1-8(1)、Fig. 4.1-8(2)に示した。 断面のSEM観察結果から、被覆に柱状晶的な模様が多数認められた。Fig. 4.1-8(2)より 被覆の厚さを評価したところ、22回の繰り返し蒸着で形成された膜厚は約93µmであった。 この様に、繰返し蒸着により実機燃料相当の非常に厚い被覆が、特に異常が無い状態で形 成されていることが認められた。 4.1.2 評価

(1) PVD蒸着

従来の PVD では内部応力が大きく厚膜の形成は困難との認識であり、10µm 程度の膜厚 に留めてきた。今回の試験結果から、TiN (セラミックス)層の間に僅かな Ti (金属)層を付加する 方法を用いることで、30µm 程度の膜厚まで健全な状態で形成できることがわかった。今後、 EPMA等で被覆の状態を詳細に調査する必要はあるが (Ti 金属層はどの様な状態で存在する か等)、本方法を用いることで、従来以上の厚膜を健全な状態で形成できる可能があることが 示された。

今回は、マルチアーク PVD 蒸着装置による5回蒸着で30 μmの膜厚という結果であり、 このことから16~17回程度の蒸着で100 μmの膜厚まで達成可能と考えられる。期間的に はマルチアーク PVD 蒸着装置を2~3 日運転することで対応可能と思われ、今後、試験によ る確認を行うことが必要である。

(2) CVD蒸着

今回の被覆は、TiN/TiCN/TiC の繰返し蒸着による結果ではあるが、CVD 蒸着装置チャン バー内に試料を長期間放置し、22 回の蒸着を経験することで 100 μm 程度の厚膜まで特に 異常もなく被覆が形成されることがわかった。TiN 単層の CVD 蒸着についても、実機燃料 で想定している 100 μm 程度の厚膜まで健全に蒸着できる可能性が期待でき、今後、試験に よる確認を行うことが必要と考えられる。

ただし、現行の CVD 蒸着法では、蒸着速度が極めて遅く(今回の試験では、1 バッチ当た りの蒸着厚さ約 4.2 µm に対し処理期間が約 2.5 日)、実機燃料への適用を考える場合には、 蒸着速度の向上に向けた蒸着条件の調査、装置の開発を進める必要がある。

- 4.2 Ti 金属の高温ガス窒化特性試験
 - 4.2.1 試験結果

Ti金属試料について、窒化温度、処理時間をパラメータとした高温ガス窒化試験を実施した。ガス窒化後の試料について、状態を観察した結果を以下に示した。

[外観観察]

各ケース(窒化温度、処理時間、Ti 材質)の試料について、ガス窒化前・後の外観観察 結果を Fig. 4.2-1、Fig. 4.2-2 にそれぞれ示した。ここで、ガス窒化前の試料は Ti 金属であ るため銀色であるが、窒化後は、窒化温度の相違に係わらず、いずれの試料の表面も金色 に変化した。TiN は金色であり、後で X 線回折の結果も紹介するが、チタンの窒化物とし て主に TiN が形成されていることがわかる。

Fig. 4.2-2 において、Ti 材質として「Ti 基準ケース」を使用した試料では、顕著な反り が生じており、その程度は高温・長時間側へ行くほど大きくなる傾向であった。この原因 としては、窒化相と金属相でのヤング率の相違、製作時残留応力の高温による解放等が考 えられる。後ほど EPMA 分析の結果を紹介するが、高温・長時間側では窒化は概ね厚さ方 向全面に進行している結果が得られており、窒化相と金属相のヤング率の相違によるもの では無いと考えられる。そのため、試料製作時に生じた残留応力が高温で解放されたこと 等によると推測される。一方、「Ti 高純度ケース」を使用した試料では、顕著な反りが生 じていなかった。その理由としては、「Ti 高純度ケース」の試料では厚さが 500 μ m と、「Ti 基準ケース」の100 μ m と比較し厚いためと考えられる。

「Ti 基準ケース」試料では、一部に割れ、欠け等の発生が多く生じているが、これらは 窒化後の試料取出時に生じたものである。過去に SPS 焼結法(放電プラズマ焼結法 ^{[14][15][16]})で製作した TiN 試料では、同等の厚さでも割れ、欠け等はほとんど生じておらず、 今回の条件でガス窒化して生成した窒化チタン(主に TiN)は機械特性の点で非常に劣る 性質を有するものと考えられる。

[表面光学顕微鏡観察]

各ケース(窒化温度、処理時間、Ti 材質)の試料について、ガス窒化後の表面光学顕微 鏡観察結果を Fig. 4.2-3(1)~Fig. 4.2-3(5)に示した。いずれの試料においても、結晶粒界状 の模様が認められた。ただし、窒化温度、処理時間の相違によっても、両 Ti 材質ケースと も結晶粒界の大きさに顕著な差異は生じていなかった。これは、初期粒径から変化がなか ったためと考えられる。

[X 線回折]

Ti 材質「Ti 基準ケース」の試料について、窒化温度(850℃、1,100℃、1,200℃)×処理 時間(12h、24h、48h)で窒化した各ケースの試料の表面 X線回折結果を Fig. 4.2-4(1) ~Fig. 4.2-4(3)に示した。図中、下部側 2 段に TiN と Ti₂N のスペクトルのサンプルを比較 のために載せた。

窒化温度 850℃ケース試料 (Fig. 4.2-4(1)) おいて、いずれの処理時間のケースでも窒化 物として TiN と Ti₂N が検出され、そのうち TiN の生成の方が圧倒的に大きいことがわか る。Ti₂N については、処理時間 12 h のケースではある程度検出されるが、24 h、48 h と 処理時間が増加するにつれて減少し、48 h ケースでは極僅かなレベルであった。窒化温度

1,100°Cケース試料 (Fig. 4.2-4(2)) おいても、窒化物の傾向は 850°C試料と同様であり、 TiN の生成が主であり、処理時間が増加するにつれて Ti₂N の検出量は低下する傾向であっ た。ただ、850°Cケース試料と比較すると、1,100°Cケース試料の方が Ti₂N の検出量がよ り低いレベルであった。窒化温度 1,200°Cケース試料 (Fig. 4.2-4(3)) では、Ti₂N はほとん ど検出されず、いずれの処理時間でも TiN のみが検出されていた。

以上の結果から、今回の試験条件の範囲では、試料の表面側で TiN の生成が主であり、 Ti₂N については、処理時間が長くなるほど減少し、また、窒化温度の増加によっても減少 することがわかった。

[SEM 観察]

Ti 材質「Ti 基準ケース」の試料について、窒化温度(850℃、1,100℃、1,200℃)×処理 時間(12h、24h、48h)で窒化した各ケースの試料の表面 SEM 観察結果を Fig. 4.2-5(1) ~Fig. 4.2-5(9)に、断面 SEM 観察結果を Fig. 4.2-6(1)~Fig. 4.2-6(9)にそれぞれ示した。

表面 SEM 観察結果について、850℃ケースの窒化試料表面 (Fig. 4.2-5(1)~Fig. 4.2-5(3)) では、研磨時の条痕 (低倍率 SEM 写真横方向) が明瞭に認められ、高倍率で観察すると、 部分的に条痕幅に沿って剥離しているような箇所も認められた。1,100℃ケースの窒化試料 表面 (Fig. 4.2-5(4)~Fig. 4.2-5(6)) では、低倍率の観察結果は 850℃ケース試料と同様の 表面であるが、高倍率で観察すると 850℃ケース試料と大きく異なり、微小な凹凸が全面 に認められた。この表面挙動は、処理時間が長くなるほど顕著になる傾向であった。1,200℃ ケースの窒化試料表面 (Fig. 4.2-5(7)~Fig. 4.2-5(9)) についても、表面挙動は 1,100℃ケー ス試料と同様であり、微小な凹凸が全面に認められた。

次に、断面 SEM 観察結果について、850C×12h ケース試料の断面(Fig. 4.2-6(1))を見 ると、表面から約 10 μ m 内側に表面と平行に微細な帯状模様が認められる。帯状模様の内 側は、ほとんど窒化が進んでいない Ti 金属の層であった。この帯状の層は、処理時間が長 くなるにつれて試料肉厚中心側に移動し、そのため内部の未窒化層の厚さは減少しており、 48h ケース(Fig. 4.2-6(3))では中央に帯状層が存在するのみであった。X線回折の結果と 併せて考えると、この帯状層の生成挙動は Ti₂N のスペクトルの検出結果とよく一致してお り、帯状の層は Ti₂N 層である可能性が推測される。

1,100℃×12 h ケース試料の断面 (Fig. 4.2-6(4)) では、表面から約 15 μ m 内側に表面層 と内部層の境界が見られ、内部層では一方向に揃った微細な結晶粒状組織の形成が認めら れた。処理時間 24 h ケース (Fig. 4.2-6(5)) では、この結晶粒状の組織は認められず、代 わって肉厚中央の広い領域に空隙が発生していた。処理時間 48 h ケース (Fig. 4.2-6(6)) で は、この空隙の大きさが小さく、より中央部に集中していることがわかる。1,200℃ケース 試料 (Fig. 4.2-6(7) ~ Fig. 4.2-6(9)) でも、1,100℃ケース同様この空隙が認められ、発生 の傾向も同じく、処理時間が増加するとともに空隙面積は小さく中央に集まる傾向であっ た。現状、この空隙が発生する原因は不明であり、今後、詳細な分析が必要となるものと 考えられる。

[EPMA 分析]

Ti 材質「Ti 基準ケース」試料のうち、1,100℃×48 h、1,200℃×24 h、1,200℃×48 hの3 ケースについて、EPMA により試料厚さ方向の線分析を行った結果を Fig. 4.2-7(1)~Fig.

4.2-7(3)に示した。また、Ti 材質「Ti 高純度ケース」 試料のうち、1,100℃×48 h、1,200℃×12 h の 2 ケースについて、EPMA 線分析の結果を Fig. 4.2-8(1)、Fig. 4.2-8(2)に示した。

Ti 材質「Ti 基準ケース」試料について、1,100℃×48 h ケース試料(Fig. 4.2-7(1))では、 表面側で窒素濃度が高いが、肉厚中央になるにつれて窒素濃度は低下していることがわか る。これは、試料中心部まで十分に窒化が進行していないことを表しているものである。 1,200℃×24 h ケース試料(Fig. 4.2-7(2))では、1,100℃×48 h ケースよりは窒化が進んで いるものの、中央部で若干窒素濃度は低下したままである(ここで、周辺右側で Ti の濃度 が著しく低下しているが、この試料のみで見られる特異な傾向である。これは、線分析を 行った領域を特定していないが、Ti が局所的に少ない部位を選択してしまったことが推測 される)。一方、1,200℃×48 h ケース試料(Fig. 4.2-7(3))では、窒素の肉厚方向の分布が ほぼ均等であり、全面にわたって窒化が進行していることがわかった。

以上、Ti 材質「Ti 基準ケース」試料では、1,200℃×48 h のガス窒化処理を施すことで、 厚さ 100 µ m 程度の試料の TiN による全面窒化は、内部に一部空隙が生成されるが、概ね 達成可能であることが示された。

次に、Ti 材質「Ti 高純度ケース」試料では、1,100℃×48 h (Fig. 4.2-8(1))、1,200℃×12 h (Fig. 4.2-8(2)) とも同様の窒化挙動を示しており、表面から 10 数 μ m 程度までは大きな 窒素濃度を示しているが、それより内側に入ると著しく低下している挙動であった(ここ で、「Ti 高純度ケース」試料については、試料厚さが 500 μ m と厚いため、片側のみ EPMA 線分析を行った)。これは、例えば同じ窒化温度・処理時間条件(1,100℃×48 h)である Fig. 4.2-7(1)と Fig. 4.2-8(1)を比べてみても、Ti 純度の高い「Ti 高純度ケース」試料の方が窒 化の進行が非常に遅いことがわかる。また、処理時間の異なる両試料で窒素濃度の分布が 同様であることから、初期に窒化が進行し、ある程度進んだ段階で飽和したものと推測さ れる。

このように同一の温度・窒化時間条件でも、Ti 金属の純度の違いにより窒化特性は大き く異なる結果が得られ、特に高純度のTi を使用した場合では、窒化速度が遅く、試料の全 面窒化には多くの時間を要するものと考えられる。

4.2.2 評価

試験結果として、各窒化温度×処理時間ケース試料の窒化状態の観察結果を Table 4.2-1 に 比較してまとめた。

今回の試験結果から、99.9%程度の純度の Ti 金属 (Ti 基準ケース) については、温度が高 く処理時間が長いほどガス窒化されやすく、かつ、形成された窒化チタンについて TiN が主 となる傾向が得られた。実機燃料と同等のスケールである厚さ 100µm 程度の試料では、窒 化温度 1,200℃×処理時間 48 h で概ね試料厚さ方向全面に窒化が進行し TiN が形成されるこ とが示された。ただし、試料の中心部で一部空隙領域が発生しており、この挙動については 今後詳細に調査することが必要である。

Ti 金属のガス窒化挙動については、Ti 金属の純度に大きく影響を受けることがわかった。 上記の 99.9 %程度の純度の Ti 金属に比べ、高純度 (99.97%程度) な Ti 金属では、窒化速度 が著しく遅く、今回の試験条件の範囲では、表面から 10 数 μ m 程度しか窒化が進行しない 結果であった。また、今回の窒化条件で生成された TiN (一部、Ti₂N も含まれる)の状態に ついては、従来の手法(SPS 焼結材、PVD 蒸着等)で作成した TiN と比較して、機械特性の 点で非常に劣る特性が得られた。

以上のことから、Ti 金属のガス窒化技術について、TiN の形成に向け見通しを有する窒化 条件は得られたが、その結果得られた TiN の特性に関して、実機燃料への適用に向けては多 くの課題を有するものと考えられる。

5.まとめ

(1) TiN 厚膜蒸着特性について

[PVD 蒸着法]

一般的に PVD では内部応力が大きく厚膜形成は困難との認識であったが、TiN (セラミックス) 層の間に僅かな Ti (金属) 層を付加する方法を用いることで、30 µ m 程度の膜厚まで健全な状態で形成できることが示された。本方法を用いることで、実機燃料を想定した 100 µ m 程度の厚膜蒸着が形成できる可能性があることがわかった。

[CVD 蒸着法]

- ・CVD 蒸着装置チャンバー内に試料を長期間放置し、TiN/TiCN/TiC 3 層蒸着を繰返すこと により 100 μm 程度の厚膜まで特に異常もなく被覆が形成されることが示された。このこ とから、TiN 単層についても、実機燃料で想定している 100 μm 程度の厚膜まで健全に蒸 着できる可能性があることがわかった。
- (2) Ti 金属の高温ガス窒化特性について
 - ・TiN 厚膜蒸着の代替案として、Ti 金属を蒸着し、その後窒化することでTiN 層を形成する 方法を考案し、高温ガス窒化に関する基礎試験を行った。厚さ100μm程度のTi 金属試料 の高温ガス窒化試験では、窒化温度1,200℃×処理時間48hで概ね全面に窒化が進行し主 成分をTiN とする窒化チタンが形成できることがわかった。
 - ・今回の窒化条件で生成された TiN (一部、Ti₂N も含まれる)の状態については、従来の手法 (SPS 焼結材、PVD 蒸着等)で作成した TiN と比較して、機械特性の点で非常に劣る傾向が得られた。このように、高温ガス窒化による TiN の特性に関しては十分把握できておらず、実機への適用に向けては多くの課題を有するものと考えられる。

6. 今後の課題

(1) TiN 厚膜蒸着特性について

[PVD 蒸着法]

・TiN (セラミックス) 層の間に僅かな Ti (金属) 層を付加する手法を考案して 30 µ m 程度の膜厚ま での被覆形成に成功したが、実機への適用に向けては、同手法により 100 µ m 程度の膜厚 までの蒸着を行い、被覆の状態について詳細な試験を行うことが必要である。

[CVD 蒸着法]

- ・今回の試験では、TiN/TiCN/TiC3層の繰返し蒸着で厚膜蒸着特性試験を行ったが、実機への適用に向けては、TiN 単層の繰返し蒸着でも 100 μm 程度の厚膜まで健全に蒸着が可能であるか、試験による確認を行うことが必要である。
- (2) Ti 金属の高温ガス窒化特性について
 - ・Ti 金属の高温ガス窒化により生成された TiN について、機械特性の点で非常に劣る傾向が 認められた。そのため、この窒化で形成された TiN の基本的な特性について調査を行い、 実機への適用に向け強度特性等の面で見通しを有するか評価することが必要である。

謝辞

住友金属テクノロジー(株) 材料機能研究部の北山 司郎氏には、厳しいスケジュールの中、当 方の細かい要求に応えるべく各種試験にご尽力頂いただけでなく、Ti 金属のガス窒化技術につ いて多くの知見をご教授して頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 池上 哲雄,他,「炉心・燃料(燃料形態)の技術検討書-実用化戦略調査研究(フェーズ I)成 果報告-」, JNC TY9400 2001-011, (2001).
- [2] 此村 守,他,「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズII中間報告 -原子炉プ ラントシステム技術検討書-」,JNC TN9400 2004-035, 2004 年 6 月.
- [3] 早船 浩樹, 他,「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズ II 技術検討書 -(1) 原子炉プラントシステム-」, JNC TN9400 2006-042, 2006 年 4 月.
- [4] 木曽 芳広,他,「被覆粒子燃料ヘリウムガス冷却高速増殖炉の検討」, JNC TN9400 2001-073, (2001).
- [5] 永沼 正行,他,「ヘリウムガス冷却高速炉の炉心・燃料設計検討(被覆粒子型燃料炉・ピン 型燃料炉)-2001 年度報告-」, JNC TN9400 2002-074, (2002).
- [6] 岡野 靖,他、「ヘリウムガス冷却大型高速炉・被覆粒子窒化物燃料炉心の設計検討(横方 向流冷却型概念/縦方向流ブロック型概念炉心)-2003 年度報告-」,JNC TN9400 2004-027,(2004).
- [7] 岡野 靖,他、「ヘリウムガス冷却大型高速炉・被覆粒子窒化物燃料炉心の設計検討(六角 ブロック型概念炉心)-2004年度報告-」,JNC TN9400 2005-031,(2005).
- [8] O.M.Stansfield, "EVOLUTION OF HTGR COATED PARTICLE FUEL DESIGN", Energy, Vol.16, No.1/2, pp.33-45, (1991).
- [9] 永沼 正行,水野 朋保,「高速炉用被覆粒子型燃料の被覆層材特性に関する検討(その1)」, JNC TN9400 2002-032, (2002).
- [10] 永沼 正行,水野 朋保,「高速炉用被覆粒子型燃料の被覆層材特性に関する検討(その2) TiN の高温特性・厚膜化検討ー」, JNC TN9400 2002-051, (2002).
- [11] 鈴木 寿 編著,「超硬合金と焼結硬質材料 基礎と応用」,丸善株式会社, (1986).
- [12] 顔旭,他,「ガス窒化によりチタン基材に形成させた窒化チタン層の割れおよびはく離強度 評価」,材料, Vol.50, No.7, (2001).
- [13] 戸梶 惠郎,他,「純チタンの疲労挙動に及ぼすガス窒化の影響」,論文 No.90-0541A,日本機械学会論文集(A 編),57 巻,534 号,(1991).
- [14] 斉藤 雅弘, 鈴木 康夫,「放電プラズマ焼結(SPS)法による大型・複雑形状セラミックスの 開発」, 高温学会誌, Vol.22, No.2, (1996).
- [15] 鴇田 正雄 (住友石炭鉱業㈱),「放電プラズマ焼結(SPS)システムの現状と将来性-ファイ ンセラミックス・傾斜機能材料用に新しい工業生産プロセス-」,第36回等方加圧加工 研究会講演要旨集,(1995).
- [16] 鴇田 正雄,「放電プラズマ焼結(SPS)の最近の技術動向」, 溶接技術, 9月号, (2000).
- [17] 岡崎 尚登,他、「マルチアーク PVD 法によるコーティング技術」、日新電機技報、Vol.46, No.2, (2001).

表リスト

 Table 4.2-1
 Comparison of nitriding behaviors for each test case (nitriding temperatures and periods)

図リスト

- Fig. 2.2-1 Flow of tests and evaluations in this study
- Fig. 3.1-1 State of specimens in the CVD coating chamber
- Fig. 4.1-1 Visual inspection of specimen before and after coating (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)
- Fig. 4.1-2 SEM observations on the surface of specimen (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)
- Fig. 4.1-3(1) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body) (Near coating layer (\times 32, \times 320))
- Fig. 4.1-3(2) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body) (Enlargement of coating layer (×3200))
- Fig. 4.1-4 SEM observations on the surface of specimen (PVD coating, Base of specimen : SUS304)
- Fig. 4.1-5(1) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : SUS304) (Near coating layer (×32、×320))
- Fig. 4.1-5(2) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : SUS304) (Enlargement of coating layer (×3200))
- Fig. 4.1-6 Visual inspection of specimen before and after coating (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)
- Fig. 4.1-7 SEM observations on the surface of specimen (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)
- Fig. 4.1-8(1) SEM observations on the cross section of specimen (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)
- Fig. 4.1-8(2) SEM observations on the cross section of specimen (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body) (Enlargement of coating layer (×3200))
- Fig. 4.2-1 Visual inspection of specimen before gaseous nitriding (Ti-metal)
- Fig. 4.2-2 Visual inspection of specimen after gaseous nitriding (TiN)
- Fig. 4.2-3(1) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 12 \text{ h}$, $850^{\circ}C \times 24 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-3(2) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 48 \text{ h}$, 1,100 $^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-3(3) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen

(Test condition : $1,100^{\circ}C \times 24 \text{ h}, 1,100^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)

- Fig. 4.2-3(4) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 12 h$, $1,200^{\circ}C \times 24 h$)
- Fig. 4.2-3(5) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-4(1) X-ray diffraction of gaseous nitrided specimen (Test condition : 850°C)
- Fig. 4.2-4(2) X-ray diffraction of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,100°C)
- Fig. 4.2-4(3) X-ray diffraction of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200°C)
- Fig. 4.2-5(1) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-5(2) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 24 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-5(3) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-5(4) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-5(5) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 24$ h)
- Fig. 4.2-5(6) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-5(7) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-5(8) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 24$ h)
- Fig. 4.2-5(9) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 24$ h)
- Fig. 4.2-6(1) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-6(2) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 24$ h)
- Fig. 4.2-6(3) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-6(4) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-6(5) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 24 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-6(6) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-6(7) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-6(8) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 24 \text{ h}$)

- Fig. 4.2-6(9) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)
- Fig. 4.2-7(1) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48$ h, Standard-grade Ti)
- Fig. 4.2-7(2) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 24$ h, Standard-grade Ti)
- Fig. 4.2-7(3) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200°C × 48 h, Standard-grade Ti)
- Fig. 4.2-8(1) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,100°C×48 h, High-grade Ti)
- Fig. 4.2-8(2) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200°C × 12 h, High-grade Ti)

Nitriding	Nitriding		Measurement results	
temp.	period	X-ray diffraction	SEM observation	EPMA analysis
	12 h	TiN, Ti₂N	• Belt-like region inside about 12 μ m from the surface • Non-nitriding region in the middle area of thickness (Ti-metal specimen is not nitrided entirely)	
850°C	24 h	TiN, Ti₂N	• Belt-like region inside about 18 μ m from the surface • Non-nitriding region in the middle area of thickness (Ti-metal specimen is not nitrided entirely)	
	48 h	TiN, Ti ₂ N(Slight amount)	• Belt-like region in the middle area of thickness	
	12 h	TiN , Ti_2N	- Microscopic granular structure inside about 15 μ m from the surface	
1,100°C	24 h	TiN, Ti2N(Slight amount)	• High porosity region in the middle wide area of thickness	
	48 h	TiN, Ti2N(Slight amount)	• High porosity region in the middle area of thickness	• Nitrogen density is low in the middle area of thickness. Nitriding is not sufficient there.
	12 h	NiT	• High porosity region in the middle area of thickness	
1,200°C	24 h	NiT	• High porosity region in the middle area of thickness	• Nitrogen density is low in the middle area of thickness. Nitriding is not sufficient there.
	48 h	NiT	• High porosity region in the middle area of thickness	• Nitrogen density is uniform through thickness. Ti-metal specimen is nitrided entirely.

Table 4.2-1 Comparison of nitriding behaviors for each test case (nitriding temperatures and periods)



Fig. 2.2-1 Flow of tests and evaluations in this study



Fig. 3.1-1 $\,$ State of specimens in the CVD coating chamber $\,$







Fig. 4.1-2 SEM observations on the surface of specimen (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)



Fig. 4.1-3(1) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body) (Near coating layer (\times 32, \times 320))



Fig. 4.1-3(2) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : TiN sintering body) (Enlargement of coating layer (×3200))



Fig. 4.1-4 SEM observations on the surface of specimen (PVD coating, Base of specimen : SUS304)







Fig. 4.1-5(2) SEM observations on the cross section of specimen (PVD coating, Base of specimen : SUS304) (Enlargement of coating layer (×3200))



(Before coating)



(After coating)

Fig. 4.1-6 Visual inspection of specimen before and after coating (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)


Fig. 4.1-7 SEM observations on the surface of specimen (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)



Fig. 4.1-8(1) SEM observations on the cross section of specimen (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body)



Fig. 4.1-8(2) SEM observations on the cross section of specimen (CVD coating, Base of specimen : TiN sintering body) (Enlargement of coating layer (×3200))



-34 -



 $JAEA-Research \ 2006-075$



Fig. 4.2-3(1) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 12 \text{ h}$, $850^{\circ}C \times 24 \text{ h}$)

 $JAEA-Research \ 2006-075$



Fig. 4.2-3(2) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 48 \text{ h}$, 1,100 $^{\circ}C \times 12 \text{ h}$)

 $JAEA-Research \ 2006-075$



Fig. 4.2-3(3) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 24$ h, $1,100^{\circ}C \times 48$ h)



Fig. 4.2-3(4) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 12 \text{ h}, 1,200^{\circ}C \times 24 \text{ h}$)



Fig. 4.2-3(5) Optical microscope observations of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)



-41 -













Fig. 4.2-5(1) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 12$ h)



Fig. 4.2-5(2) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 24$ h)



Fig. 4.2-5(3) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)



Fig. 4.2-5(4) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,100 $^\circ\!C \times 12$ h)



Fig. 4.2-5(5) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 24$ h)



Fig. 4.2-5(6) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)



Fig. 4.2-5(7) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200 $^\circ\!C \times 12$ h)



Fig. 4.2-5(8) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200 $^\circ\!C\times24$ h)



Fig. 4.2-5(9) SEM observation of the surface of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200 $^\circ\!C\times24$ h)





Fig. 4.2-6(1) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 12$ h)



Fig. 4.2-6(2) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 24$ h)



Fig. 4.2-6(3) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $850^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)



Fig. 4.2-6(4) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,100 $^\circ\!C \times 12$ h)



Fig. 4.2-6(5) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 24$ h)



Fig. 4.2-6(6) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)



Fig. 4.2-6(7) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 12$ h)



Fig. 4.2-6(8) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200 $^\circ\!C\times24$ h)



Fig. 4.2-6(9) SEM observation of the cross section of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 48 \text{ h}$)



Fig. 4.2-7(1) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48$ h, Standard-grade Ti)



Fig. 4.2-7(2) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 24$ h, Standard-grade Ti)



Fig. 4.2-7(3) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,200^{\circ}C \times 48$ h, Standard-grade Ti)



Fig. 4.2-8(1) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : $1,100^{\circ}C \times 48$ h, High-grade Ti)



Fig. 4.2-8(2) EPMA analysis of gaseous nitrided specimen (Test condition : 1,200°C \times 12 h, High-grade Ti)

付録 CVD・PVD 蒸着法の概略説明

CVD (化学気相蒸着法)、PVD (物理気相蒸着法)について、参考のため概略を以下にまとめた^[1]。

・CVD(化学気相蒸着法)

本蒸着法は、熱平衡状態の成分ガスについて熱分解、合成などの化学反応を起させ、蒸気圧の低い元素や化合物を生成させ適当な固体表面に析出させる方法である。

この方法は純度が高く密着性に優れた高品質の被覆を得ることが可能であるが、熱平衡を得る必要があるため高温条件となる。一般的な CVD では、800~1,000℃程度の高温条件が必要となる。

ここで、TiN 被覆の形成時に使用される成分ガス、及び、反応としては、以下が代表的なものである。

TiN 反応例: <u>TiCl₄ + 1/2N₂ + 2H₂ → TiN + 4HCl</u>

・PVD (物理気相蒸着法)

CVD では気相中の化学反応を主として利用するのに対し、真空中で物質をスパッタリングさせる、またはプラズマ中でイオン化させるなどの物理的な方法によって、真空中に置かれた基板上に物質を析出させる方法である。

PVD は(CVD と異なり)非平衡な方法であり、高温を必要としないため、基板となる固体表面の温度に制約が少ないという特徴を有する。現在用いられている代表的な方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられる。

スパッタリング法は、イオンを固体金属に衝突させ、金属原子をはじき出し基板上に析出さ せる方法である。一般に、蒸着時の温度条件は 200℃以下と低いが、密着性に劣るという問題 がある。

イオンプレーティング法は、電子流を発生させその熱で固体金属を蒸発、イオン化し、成分 ガス(窒素等)と反応させ析出する方法であり、電子流の発生方法により①アーク、②ホロカソー ド、③電子銃等に分類される。イオンプレーティング法の温度条件としては、200~500℃程度 と比較的低く、密着性の点でも優れた被覆を形成可能な方法である。

参考文献

[1] 鈴木 寿 編著,「超硬合金と焼結硬質材料 基礎と応用」,丸善株式会社,(1986).
表1. SI 基本単位

甘木昌	SI 基本単位			
	名称	記号		
長さ	メートル	m		
質 量	キログラム	kg		
時 間	秒	S		
電 流	アンペア	А		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
物質量	モル	mol		
光 度	カンデラ	cd		

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例						
如去昌	SI 基本単位					
租业里	名称	記号				
面 積	平方メートル	m^2				
体積	立法メートル	m ³				
速 さ , 速 度	メートル毎秒	m/s				
加 速 度	メートル毎秒毎秒	m/s^2				
波 数	毎 メ ー ト ル	m-1				
密度 (質量密度)	キログラム毎立法メートル	kg/m^3				
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg				
電 流 密 度	アンペア毎平方メートル	A/m^2				
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m				
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	$mo1/m^3$				
輝 度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2				
屈 折 率	(数 の) 1	1				

表 5. SI 接頭語									
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号				
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d				
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с				
10^{18}	エクサ	Е	10^{-3}	ミリ	m				
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ				
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n				
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピョ	р				
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f				
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	а				
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	Z				
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	у				

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

			SI 組立単位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による	SI基本単位による
	5H 441	нц ту	表し方	表し方
平 面 角	Iラジアン ^(a)	rad		$m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$
立 体 角	ステラジアン ^(a)	$\mathrm{sr}^{(\mathrm{c})}$		$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$
周 波 数	(ヘールーツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m•kg•s ⁻²
压力, 応力	パスカル	Pa	N/m^2	m ⁻¹ • kg • s ⁻²
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N•m	m ² • kg • s ⁻²
工 率 , 放射 束	モワーツート	W	J/s	m ² • kg • s ⁻³
電荷,電気量	ローロン	С		s•A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
静電容量	マァラド	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
電気抵措	オーム	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁床	〔ウ エ ー バ	Wb	V•s	m ² • kg • s ⁻² • A ⁻¹
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
インダクタンス	、ヘンリー	Н	Wb/A	m ² • kg • s ⁻² • A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		К
光東	[ルーメン	1m	$cd \cdot sr^{(c)}$	m ² • m ⁻² • cd=cd
照度	ルクス	1 x	1m/m^2	$m^2 \cdot m^{-4} \cdot cd = m^{-2} \cdot cd$
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 質量エネル	ガレイ	Gv	T/kg	$m^2 \cdot e^{-2}$
ギー分与、カーマ		0,	37 165	III - 5
禄重当重,周辺禄量当		0	т /1	2 -2
重, 刀円性線重当重, 催 」 始旦业县 如磁始旦业		SV	J/kg	m • s ĭ
八邴里ヨ里, 組織隊里三				

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。
(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号"1"は明示されない。
(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m℃のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4.単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

	4 日		SI 組立単位			
将H	业里		名称	記号	SI 基本単位による表し方	
粘		度	パスカル秒	Pa•s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$	
力のモー	ーメン	ŀ	ニュートンメートル	N•m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$	
表 面	張	力	ニュートン毎メートル	N/m	kg • s ⁻²	
角 ì	恵	度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$	
角 加	速	度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$	
熱流密度,	放 射 照	度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg • s ⁻³	
熱容量,エ	ントロピ		ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
質量熱容量 質量エン	(比熱容量) ト ロ ピ	, 	ジュール毎キログラム 毎ケルビン	$J/(kg \cdot K)$	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
質 量 エ ジ (比 エ ネ	ネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
熱 伝	導	率	ワット毎メートル毎ケ ルビン	₩/(m • K)	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-3} \cdot \mathbf{K}^{-1}$	
体積 エン	ネルギ		ジュール毎立方メート ル	$\mathrm{J/m}^3$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$	
電界(ひ 強	さ	ボルト毎メートル	V/m	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-3} \cdot \mathbf{A}^{-1}$	
体 積	電	荷	クーロン毎立方メート ル	C/m^3	m ⁻³ • s • A	
電 気	変	位	クーロン毎平方メート ル	C/m^2	m ⁻² • s • A	
誘	電	率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$	
透	兹	率	ヘンリー毎メートル	H/m	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-2} \cdot \mathbf{A}^{-2}$	
モルエニ	ネルギ	-	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$	
モルエンモル	ト ロ ピ ー 熟 容	, 量	ジュール毎モル毎ケル ビン	J∕(mol∙K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mo1^{-1}$	
照射線量(X	線及びγ線	{)	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$	
吸収系	泉量	率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² • s ⁻³	
放 射	強	度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$	
放 射	輝	度	ワット毎平方メートル 毎ステラジアン	W/(m ² · sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$	

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	0	1° =(π/180) rad
分	,	1' = $(1/60)^{\circ}$ = $(\pi/10800)$ rad
秒	"	1" = $(1/60)$ ' = $(\pi/648000)$ rad
リットル	1, L	$11=1 \text{ dm}^3=10^{-3}\text{m}^3$
トン	t	1t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	В	1B=(1/2)1n10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位で SI単位で表される数値が実験的に得られるもの						
名称	記号	SI 単位であらわされる数値				
電子ボルト	eV	1eV=1.60217733(49)×10 ⁻¹⁹ J				
統一原子質量単位	u	1u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg				
天 文 単 位	ua	1ua=1.49597870691(30)×10 ¹¹ m				

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と

	併用されるその他の単位						
	名称		記号	SI 単位であらわされる数値			
海		里		1 海里=1852m			
1	ツ	ŀ		1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s			
P	-	N	а	$1 a=1 dam^2 = 10^2 m^2$			
\sim	クター	N	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²			
バ		N	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa			
オン	グストロー	- 4	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m			
バー		\sim	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=10^{-28} \text{m}^2$			

まり 田方の友称な会社の2001 古岡島

	A. J. 回行の石がでる5000組立単位								
	名称		記号	SI 単位であらわされる数値					
工	ル	グ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J					
ダ	イ	\sim	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N					
ポ	ア	ズ	Р	1 P=1 dyn⋅s/cm²=0.1Pa・s					
ス	トーク	ス	St	1 St =1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s					
ガ	ウ	ス	G	1 G 10 ⁻⁴ T					
I.	ルステッ	K	0e	1 Oe ^(1000/4π)A/m					
$\overline{}$	クスウェ	\mathcal{N}	Mx	1 Mx 10 ⁻⁸ Wb					
ス	チル	ブ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd/cm}^2 = 10^4 \text{ cd/m}^2$					
朩		ŀ	ph	1 ph=10 ⁴ 1x					
ガ		ル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{m/s}^2$					

	表10. 国際単位に属さないその他の単位の例							
	名利	床		記号	SI 単位であらわされる数値			
キ	ユ	IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq			
$\boldsymbol{\nu}$	ント	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$			
ラ			ド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy			
$\boldsymbol{\nu}$			Д	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv			
Х	線	単	位		1X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm			
ガ	ン		7	γ	$1 \gamma = 1 nT = 10^{-9}T$			
ジ	ヤン	ス キ	-	Jy	$1 \text{ Jy}=10^{-26} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$			
フ	工	ル	11		1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m			
メー	ートル系	カラッ	ノト		1 metric carat = 200 mg = 2×10^{-4} kg			
F			\mathcal{N}	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa			
標	準 大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa			
力		リ	-	cal				
3	ク		\sim	11	1			

