

# S E R A P H燃料要素の伝熱特性測定及び改良検討

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

1 9 9 9 年 3 月

新型炉技術開発株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合には、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
1999

SERAPH燃料要素の伝熱特性測定及び改良検討  
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

水野峰雄\*

小山和也\*\*

## 要 旨

高速炉安全性試験炉 (SERAPH) では駆動用炉心燃料に必要とされる伝熱性能を確保する為、ペレット-被覆管ギャップの伝熱を適度な範囲に保つ事が要求されており、ギャップ部に何らかの伝熱抑制機構を設ける必要がある。

本検討では、ペレット-被覆管ギャップ部におけるアルミナ織布スリーブ層及びガスギャップを設けた炉心燃料棒の伝熱性能を把握する為、下記項目の試験を実施した。

- ① 燃料要素の形状を模擬した体系における、織布スリーブ層圧縮状態での外面急冷/急昇温時中心温度測定。
- ② 円周方向に均一なガスギャップを設けた試験体による、外面急冷時中心温度測定。

また上記織布以外のSERAPH炉心燃料に要求される伝熱性能を達成し得るギャップ構造概念について検討を実施した。

その結果、織布スリーブ装荷ギャップ部の伝熱性には圧縮率依存性が認められた。ただし、これらの伝熱性のレベルは、先に実施した織布単体での伝熱測定データに比べて大幅に低いものとなっており、この差の原因としては「用いた織布の種類の違い」などが考えられる。

またギャップ幅20~100 $\mu$ mのガスギャップ型試験体での中心温度測定結果から、ガスギャップ部の伝熱性の情報を得た。

さらに、織布スリーブ以外のギャップ構造に使用し得る材料技術及び使用実績を調査し、燃料要素に要求される伝熱性能を満足する新構造概念を検討した。

---

本報告書は、新型炉技術開発株式会社が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

契約番号 : 10C3908

サイクル機構 担当部課室: 大洗工学センター ナトリウム・安全工学試験部  
高速炉安全工学Gr

\* ニュークリア・テクノロジー・リミテッド (株) 研究部、 \*\* 新型炉技術開発 (株) 技術部

Measurement of Heat Transfer Characteristics of the SERAPH fuel and  
a study on design improvement

Mineo Mizuno\*, Kazuya Koyama\*\*

Abstract

For the driver fuel of the FBR Safety Engineering Reactor (SERAPH), a well-controlled pellet-to-cladding heat transfer to fulfill the requirements is necessary so that some mechanism to regulate heat transfer through the gap is indispensable.

In this study, following experiments were performed aiming at clarification of heat transfer characteristics through the pellet-cladding gaps filled with alumina cloth or filled only with gas.

- 1) Measurement of center-line temperature of the test piece, in which alumina cloth sleeve in the gap is compressed simulating the real fuel element, during a rapid cooling or heating from outside.
- 2) Measurement of center-line temperature of the test piece, in which a constant-width gas gap is maintained along the circumference, during a rapid cooling from outside.

In addition to the above experiments, a study on alternative gap concepts, which could fulfill the requirements for the SERAPH driver fuel, has been carried out.

These experiments clarified that heat transfer through the alumina-cloth-filled gap is dependent on the compression level of the cloth layer. However, these experimental results with different compression levels showed that the heat transfer is much lower compared with the former experiments where pure alumina cloth layer has been tested. There are some possible elements, which could explain the difference, such as difference of the cloth type. Information on heat transfer through the gas gap has also been obtained using test elements with 20 to 100 microns of gap width.

Furthermore, based on survey of existing material technology and experience, which could be utilized for realization of alternative gap concepts besides the alumina-cloth gap, potential of such alternatives to fulfill the requirements was studied.

---

Work performed by Advance Reactor Technology, Co. Ltd. under a contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison:

FBR Safety Engineering Group, Sodium and Safety Engineering Division, O-arai Engineering Center.

\* NDC, Research & Development Dep.

\*\* ARTECH, Engineering Dep.

## 目 次

	頁
1. ギャップ伝熱性能測定試験 -----	1- 1
1.1 織布スリーブ装荷ギャップの伝熱性能測定 -----	1- 1
1.1.1 目的 -----	1- 1
1.1.2 供試体 -----	1- 1
1.1.3 方法及び条件 -----	1- 2
1.1.4 試験結果 -----	1- 3
1.2 ガスギャップの伝熱性能測定 -----	1- 5
1.2.1 目的 -----	1- 5
1.2.2 供試体 -----	1- 5
1.2.3 方法及び条件 -----	1- 5
1.2.4 試験結果 -----	1- 6
2. 新ギャップ構造概念の検討 -----	2- 1
2.1 目的 -----	2-1
2.2 セラミック・コーティング技術の調査 -----	2- 1
2.3 構造概念の検討 -----	2- 3
3. まとめ -----	3- 1

## 表 目 次

	頁
表 1.1 織布装荷ギャップの伝熱性能測定試験結果 .....	1- 7
表 1.2 ガスギャップの伝熱性能測定試験結果 .....	1- 8

## 目 次

頁

図 1.1 織布挿入型試験体の製作法	-----	1-9
図 1.2 織布挿入型試験体（織布圧縮率：10%）の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 1 回）	----	1-10
図 1.3 織布挿入型試験体（織布圧縮率：10%）の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 2 回）	----	1-11
図 1.4 織布挿入型試験体（織布圧縮率：20%）の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 1 回）	----	1-12
図 1.5 織布挿入型試験体（織布圧縮率：20%）の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 2 回）	----	1-13
図 1.6 織布挿入型試験体（織布圧縮率：10%）の加熱時中心温度変化 （室温→500K：第 1 回）	----	1-14
図 1.7 織布挿入型試験体（織布圧縮率：10%）の加熱時中心温度変化 （室温→500K：第 2 回）	----	1-15
図 1.8 ガスギャップ型試験体の構造	-----	1-16
図 1.9 ガスギャップ型試験体（A 型）中心丸棒の表面粗	-----	1-17
図 1.10 溝加工型試験体の急冷時中心温度変化 （900K→500K：第 1 回）	-----	1-18
図 1.11 溝加工型試験体の急冷時中心温度変化 （900K→500K：第 2 回）	-----	1-19
図 1.12 溝加工型試験体の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 1 回）	-----	1-20
図 1.13 ワイヤスペーサ型試験体の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 1 回）	-----	1-21
図 1.14 ワイヤスペーサ型試験体の急冷時中心温度変化 （1200K→500K：第 2 回）	-----	1-22
図 2.1 S E R A P H 炉心燃料の新構造案の一例	-----	2-4

## 写真目次

	頁
写真 1.1 アルミナ織布スリーブ	----- 1-23
写真 1.2 熱電対装着中心丸棒 (材質: Mo)	----- 1-23
写真 1.3 カプセル 3 つ割内管 (材質: Mo)	----- 1-24
写真 1.4 カプセル外観 (材質: Mo)	----- 1-24
写真 1.5 アルミナ織布及び熱電対を装着したカプセル外観	----- 1-25
写真 1.6 吊下げ治具を取付けたカプセル外観	----- 1-25
写真 1.7 急冷試験装置外観	----- 1-26
写真 1.8 吊下げた状態の熱電対装着試験体	----- 1-26
写真 1.9 急冷試験後の織布装荷試験体 (織布圧縮率: 10%)	---- 1-27
写真 1.10 急冷試験後の織布装荷試験体 (織布圧縮率: 20%)	---- 1-27
写真 1.11 織布挿入型試験体 (織布圧縮率: 10%) の横断面金相	---- 1-28
写真 1.12 織布挿入型試験体 (織布圧縮率: 20%) の横断面金相	---- 1-28
写真 1.13 ガスギャップ型試験体 (A型) 中心丸棒 (材質: Mo) 外観	---- 1-29
写真 1.14 ガスギャップ型試験体 (B型) 中心丸棒 (材質: Mo) 外観	---- 1-29
写真 1.15 急冷試験後のガスギャップ (B型) 試験体	----- 1-30
写真 1.16 急冷試験後のガスギャップ (A型) 試験体	----- 1-30



## 1. ギャップ伝熱性能測定試験

### 1.1 織布スリーブ装荷ギャップの伝熱性能測定

#### 1.1.1 目的

平成8年度に実施した織布スリーブ装荷ギャップ試験体（半径ギャップ幅：500 $\mu$ m）による熱校正試験では、織布単体での熱伝導率測定結果より概算したギャップ熱伝達率よりはるかに小さな結果となった。

実際の燃料棒の製作には縮管加工（スウェージング）により織布をペレット及び被覆管に強く接触させる方法を採用する予定であるが、前述の試験体では試験用カプセル内に織布を金属棒と共に挿入する方法を用いており、織布の表面摩擦力が大きく、また繊維が切れ易いためにギャップサイズを織布のフリー状態での肉厚以下とする事は難しかった。このため、この織布スリーブ装荷ギャップ試験体ではギャップ幅に比べて織布厚みが小さく、接触圧の不足や広いガス空間の存在が伝熱性に大きく影響を与える可能性があるとして認識された。

このように従来織布スリーブ装荷ギャップ試験体では織布をペレット及び被覆管に強く接触させる事を想定した燃料棒のギャップ状態を模擬する事は困難であり、本年度はこの燃料棒ギャップ状態を模擬した試験体を製作した上、試験体急冷あるいは急昇温時の中心温度測定試験を実施する事とした。

#### 1.1.2 供試体

縮管加工により織布がペレット及び被覆管に強く接触した状態を模擬する為、本試験では 図1.1 に概念図を示す方法を用いて中心に熱電対を装着した試験体を制作した。

この方法では外径9mm $\phi$ 、内径7mm $\phi$ の被覆管を模擬したカプセル（材質：Mo）内に織布とその内側に3つ割にした内管（材質：Mo）を入れた後、カプセル底部に設置した3つ割管位置決め板の孔に3つ割管下部の突起を差し込んだ上、上部より中心に熱電対を装着した内管内径（5mm $\phi$ ）と同一外径の金属丸棒（材質：Mo）を挿入し、内管を外周方向に押し広げる。外管と内管の間に装荷した織布の肉厚圧縮率は内管外径を変える事により調節でき、織布フリー状態での肉厚（500 $\mu$ m）に対し、試験体急冷時に10%及び20%となるように設定した。

以下、これらの試験体を「織布圧縮率：10%」及び「織布圧縮率：20%」と呼ぶ。

金属丸棒、内管並びにカプセルは所定寸法に対し±0.01mm以内の加工精度で製作した。これらの部材の材質をMoとしたのは、Moが高融点金属（融点：2650℃）で有ることの他、熱伝導率が大きく、急冷時に速やかな熱移動が期待される為である。

またカプセル底部の位置決め板と金属丸棒の間には直径6mmφのパンチで打ち抜いたアルミナ平織り織布を軸方向断熱用に配置した。

試験体製作に使用したアルミナ織布スリーブ、熱電対装着金属丸棒、3つ割内管並びにカプセルの外観を写真1.1～写真1.4に示す。またアルミナ織布及び金属丸棒を装着したカプセル及び吊り下げ治具を取り付けたカプセル外観をそれぞれ写真1.5及び写真1.6に示す。

### 1.1.3 方法及び条件

本試験では前項に記述した試験体を急冷試験装置ベルジャー内の円筒ヒーター内部に吊り下げ、雰囲気をArガスに置換した上、所定温度（～1200K）に加熱昇温する。試験体下部にはステンレス容器内に入れた金属In（融点：430K）をホットプレートにより約500Kに加熱し、熔融した状態としておき、外部から吊り下げピンを引き抜く事で加熱した試験体を熔融In中に落下させ、外表面急冷時の試験体中心温度変化（熱電対起電力×100）を高速デジタルレコーダー（NECオムニエース）により記録する。試験体ギャップ部の伝熱性の指標として、試験体中心温度の最大変化幅の1/2に到達する時間を使用した。中心温度変化のデータ取り込み時間間隔は20msecとした。試験は再現性確認を目的として、各試験体につき2回実施した。

熱電対起電力と温度の換算には(1.1)式に示す、熱電対起電力－温度相関式を使用した。

冷却液体をInとしたのはInの融点が低く熔融させやすい事、沸点（～2300K）が高く高温の試験体が入っても沸騰しない事、化学的に安定で試験体材料と反応せず、また毒性が無い為取り扱いが容易である等の理由による。

本試験に使用した試験装置の外観及び試験体の装着状態をそれぞれ写真1.7及び写真1.8に示す。

$$T = 30.521 + 118.02V - 3.2313V^2 + 0.074395V^3 \quad (1.1)$$

但し T：温度（℃）

V：熱電対起電力（mV）

なお、急冷試験実施後に試験体横断面金相を観察し、織布の圧縮率を実測した。

#### 1.1.4 試験結果

「織布圧縮率：10%」の試験体の急冷時（第1回及び第2回）の中心温度変化をそれぞれ図1.2及び図1.3に示す。これらの図より、本試験ケースでは急冷時の中心温度最大変化幅の1/2に到達する時間（ $T_{1/2}$ ）は18.0秒及び18.1秒と測定された。

また「織布圧縮率：20%」試験体の2回の試験体急冷時における中心温度変化を図1.4～図1.5に示すが、この試験体における $T_{1/2}$ は11.2秒及び11.6秒となった。

さらに「織布圧縮率：20%」の試験体について、室温状態から熔融In中に落下させ、加熱状態とする試験（2回）を追加実施し、その中心温度測定結果を図1.6及び図1.7に示すが、このケースでの $T_{1/2}$ は13.5秒及び13.6秒と測定された。

「織布圧縮率：20%」の試験体で急冷時と加熱時で $T_{1/2}$ に差が生じたのは、急冷時にはギャップが収縮するのに対し、加熱時には拡大する為と考えられる。

これらの試験結果は表1.1にまとめた。測定記録チャートは報告書末尾に添付した。

また試験実施後の試験体外観を写真1.9及び写真1.10に、横断面金相写真を写真1.11及び写真1.12に示す。写真1.11及び写真1.12より、試験体ギャップ部の織布層厚さは「織布圧縮率：10%」の試験体で450～500 $\mu\text{m}$ 、「織布圧縮率：20%」の試験体では420～450 $\mu\text{m}$ と実測され、円周方向にほぼ均一となっている事が確認できた。1200K→500K急冷時にはカプセル収缩量として半径で約25 $\mu\text{m}$ が見込まれるので、「織布圧縮率：10%」の試験体の急冷時の平均ギャップは約450 $\mu\text{m}$ （体積減少率：10%）、「織布圧縮率：20%」の試験体では約410 $\mu\text{m}$ （体積減少率：18%）であったものと推定される。

本試験結果では、いずれの試験ケースにおいても測定値には再現性があり、カプセル試験体ギャップ部の伝熱性には織布圧縮率依存性が認められた。但し、織布圧縮率の大きい試験体では、ギャップ幅自体が小さくなる事による効果が寄与していると考えられる。

このように、本試験で得られた織布装荷ギャップの伝熱性は圧縮率に依存するが、その絶対的なレベルは織布単体での伝熱測定データに比べて大幅に低いものとなっている。

織布単体での伝熱測定においては、平織りのシート状の織布を使用するとともに、このようなシートを多数枚重ね合わせて定常的伝熱条件下でデータを取得している。これに対して、本試験ではやや織目の粗いチューブ状の織布を使用している他、燃料要素の形状を模擬した試験体の外部から急冷あるいは急昇温によって動的な伝熱を生じ

させている。従って、本試験での伝熱性が低いことには、「織布の種類」、「非定常の効果」、及び「要素形状の効果」の何れかが影響しているものと考えられる。なお、伝熱性の圧縮率への依存性の大きさについては、本試験の方が織布単体試験でのそれに比べて顕著となっている。

## 1.2 ガスギャップの伝熱性能測定

### 1.2.1 目的

本試験ではSERAPH炉心燃料の構造案の一つとして考えられた、ガスギャップ方式を採用した場合のギャップ伝熱性を把握する事を目的として、2種類のギャップを模擬した試験体による落下急冷試験を実施した。

### 1.2.2 供試体

本試験に使用した試験体の構造図を図1.8に示す。図1.8中の(A型)試験体は織布装荷試験体と同一寸法及び材質のカプセル内に、外径がカプセル内径にほぼ等しい金属丸棒(材質:Mo)の表面に機械加工によるネジ状の溝加工を施し、試験体の加熱状態からの落下急冷時にギャップ全域のネジ山頂部でカプセル内面と金属丸棒の線接触が生じる様にしたものである。金属丸棒中心には熱電対装着用の孔を加工した。溝加工後の金属丸棒の外径はカプセル内径に比べ、約 $10\mu\text{m}$ 小さい程度で、 $1200\text{K}\rightarrow 500\text{K}$ への急冷時のカプセル収缩量概算値(半径ギャップで約 $25\mu\text{m}$ )より、急冷時の金属丸棒-カプセル接触を確保できるものと判定された。表面粗さ計による金属丸棒表面の形状測定結果を図1.9に示すが、表面に加工されたネジ山の高さは約 $20\mu\text{m}$ 、ネジ山間隔(ピッチ)は約 $200\mu\text{m}$ と実測された。

図1.8中の(B型)試験体は金属丸棒とカプセル間のギャップを約 $100\mu\text{m}$ 確保できるように製作したもので、スペーサには直径 $100\mu\text{m}$ の白金線を使用し、ワイヤ巻きピッチ約 $10\text{mm}$ で金属丸棒表面にスポット溶接で固定した。製作後の(A型)及び(B型)試験体用金属丸棒の外観写真をそれぞれ写真1.13及び写真1.14に示す。

### 1.2.3 方法及び条件

本試験で使用した方法及び条件は、1.1 織布スリーブ装荷ギャップの伝熱性能測定で使用したものとほぼ同一である。

但し、(A型)試験体における急冷試験体では、 $1200\text{K}\rightarrow 500\text{K}$ での試験条件で金属丸棒との接触圧によりカプセルが割れる可能性があった為、当初予定していた $1200\text{K}\rightarrow 500\text{K}$ :2回の試験を、 $900\text{K}\rightarrow 500\text{K}$ :2回と $1200\text{K}\rightarrow 500\text{K}$ :1回の合計3回の試験に変更した。

#### 1.2.4 試験結果

(A型)試験体の900K→500K急冷試験(2回)で得られた試験体中心温度変化を図1.10及び図1.11に示す。これらの試験結果より、最大温度変化幅の1/2( $T_{1/2}$ )に到達する時間としてそれぞれ、4.7秒及び4.8秒が得られた。また1200K→500K急冷試験時(1回)の試験体中心温度変化を図1.12に示すが、この条件での $T_{1/2}$ は3.8秒であった。

線接触状態で深さ約20 $\mu$ mのネジ溝内にArガスが存在する場合の $T_{1/2}$ が、織布ギャップ試験体での測定結果と比較して大幅に小さくなる事が確認された。

1200K→500K急冷試験時の $T_{1/2}$ が900K→500K急冷試験時の $T_{1/2}$ に比べて若干小さくなるのは、カプセルの熱収縮量がより大きい事により、金属丸棒とカプセル内面の接触圧が増大する為と推定される。

次に100 $\mu$ mのガスギャップを設けた(B型)試験体での1200K→500K急冷試験時(2回)の試験体中心温度変化を図1.13及び図1.14に示す。これらの結果より、本試験ケースでは $T_{1/2}$ は12.6秒及び13.0秒と測定された。この $T_{1/2}$ 測定結果は「織布圧縮率:20%」の織布ギャップ試験体(ギャップ幅:420~450 $\mu$ m)の $T_{1/2}$ (11.2秒及び11.6秒)と比較して大きく、(B型)試験体のギャップ幅が100 $\mu$ mである事を考えると、ギャップにアルミナ織布を装荷する事による熱伝達率の向上効果が非常に大きい事が確認できる。上記測定結果を表1.2にまとめた。測定記録チャートは報告書末尾に添付した。また急冷試験後の(A型)及び(B型)試験体外観をそれぞれ写真1.15及び写真1.16に示した。

表 1.1 織布装荷ギャップの伝熱性能測定試験結果

測定試験名	急冷前		安定後		最大温度変化 幅の 1/2 温度 (°C)	到達時間 (sec)
	起電力 x100 (V)	温度 (°C)	起電力 x100 (V)	温度 (°C)		
織布圧縮率 10% 1200K → 500K 第 1 回	0.9430	918.5	0.1830	236.1	577.3	18.0
織布圧縮率 10% 1200K → 500K 第 2 回	0.9430	918.5	0.1840	237.2	577.9	18.1
織布圧縮率 20% 1200K → 500K 第 1 回	0.9400	916.2	0.1960	250.0	583.1	11.2
織布圧縮率 20% 1200K → 500K 第 2 回	0.9400	916.2	0.1990	253.2	584.7	11.6
織布圧縮率 20% 室温 → 500K 第 1 回	0.0370	73.7	0.1520	202.7	138.2	13.5
織布圧縮率 20% 室温 → 500K 第 2 回	0.0360	72.6	0.1540	204.9	138.8	13.4

表 1.2 ガスギャップの伝熱性能測定試験結果

測定試験名	急冷前		安定後		最大温度変化 幅の 1/2 温度 (°C)	到達時間 (sec)
	起電力 x100 (V)	温度 (°C)	起電力 x100 (V)	温度 (°C)		
溝加工 (A型) 900K → 500K 第 1 回	0.6070	644.5	0.1870	240.4	442.5	4.7
溝加工 (A型) 900K → 500K 第 2 回	0.6020	640.1	0.1830	236.1	438.1	4.8
溝加工 (A型) 1200K → 500K 第 1 回	0.9370	913.9	0.1990	253.2	583.6	3.8
ワイヤレス (B型) 1200K → 500K 第 1 回	0.9600	931.5	0.1920	245.7	588.6	12.6
ワイヤレス (B型) 1200K → 500K 第 2 回	0.9470	921.6	0.1990	253.2	587.4	13.0



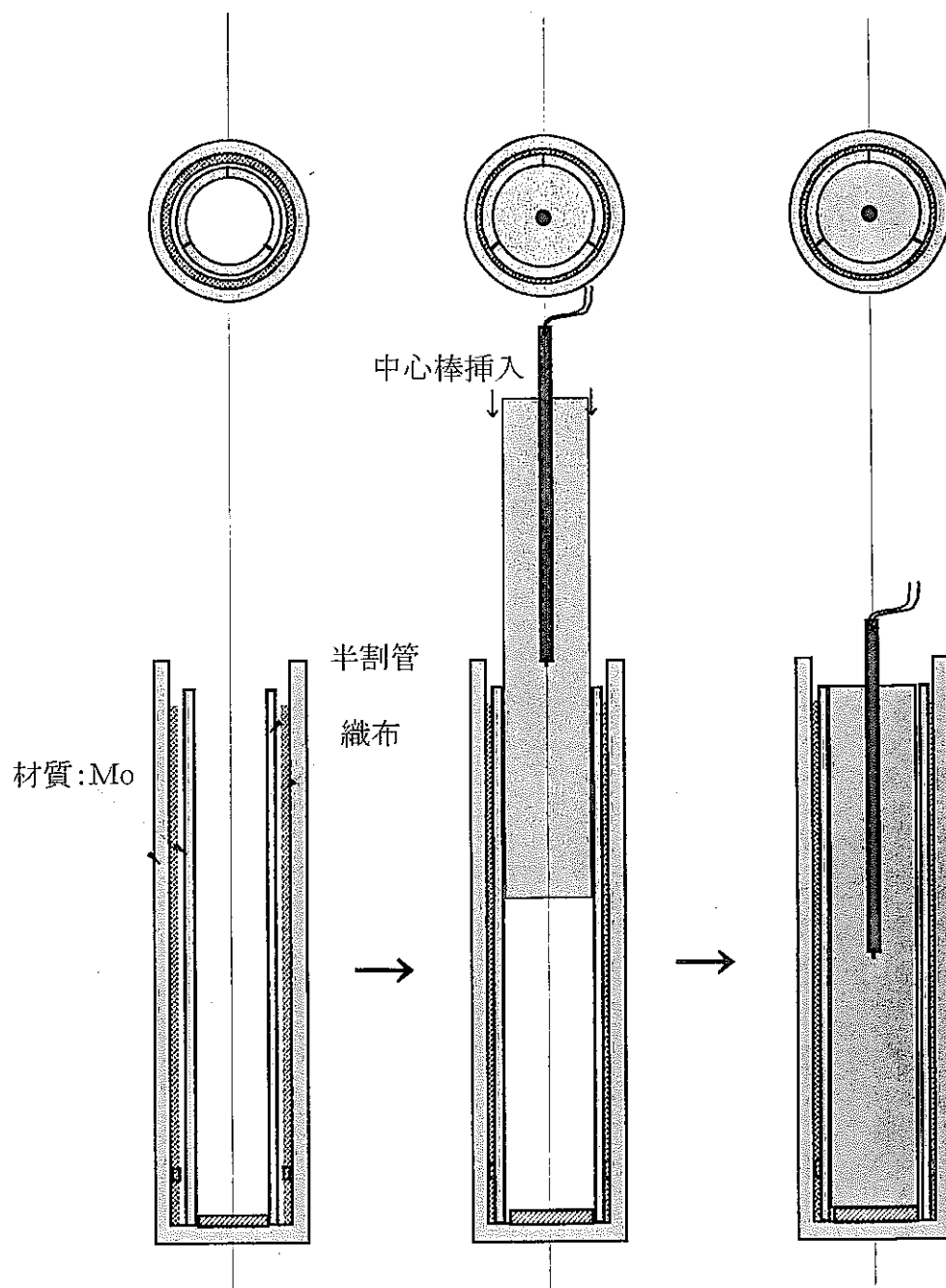


図 1.1 織布挿入型試験体の製作法

熱電対起電力 x100 (V)

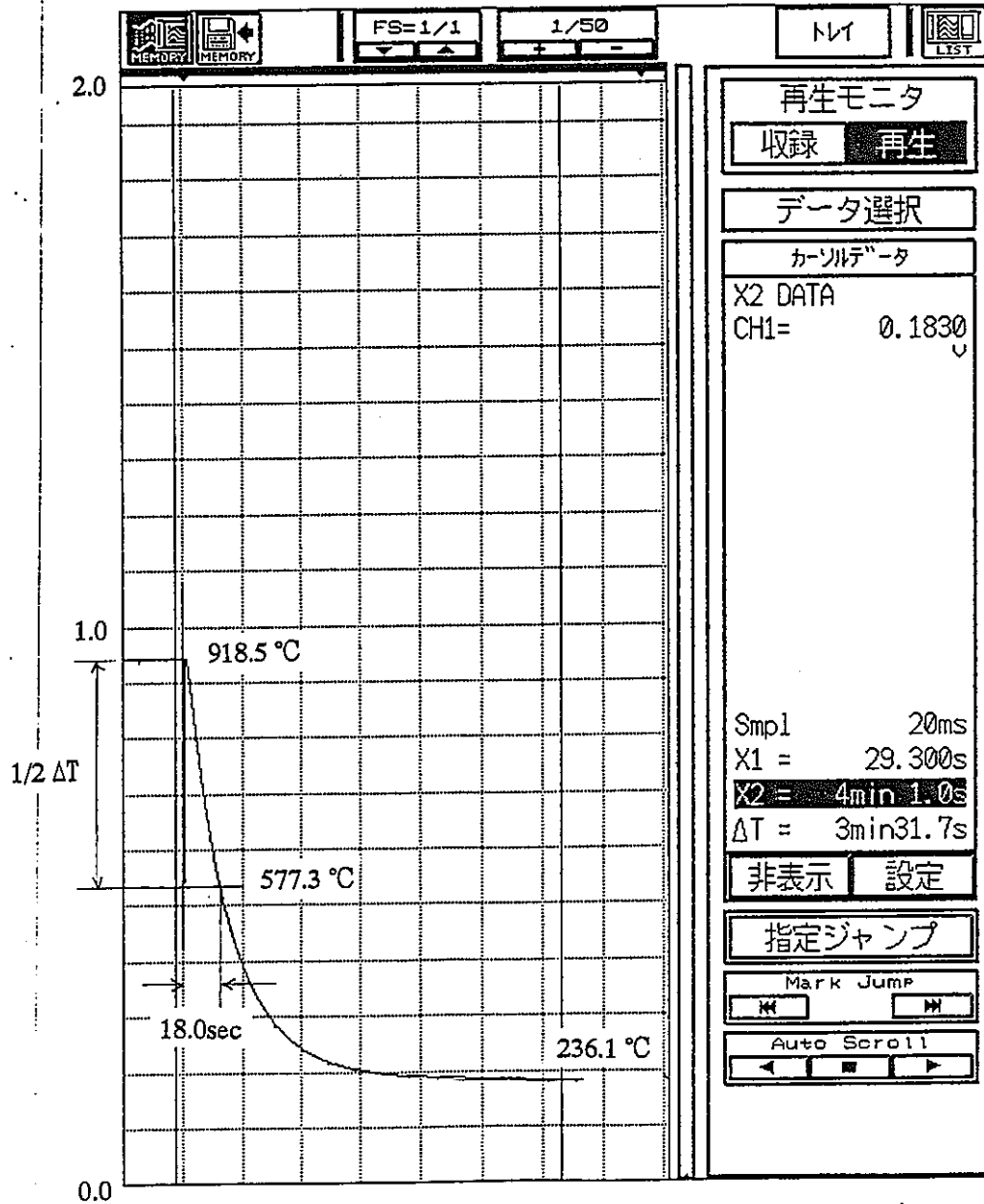


図 1.2 織布挿入型試験体（織布圧縮率:10%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第1回）

熱電対起電力  $\times 100$  (V)

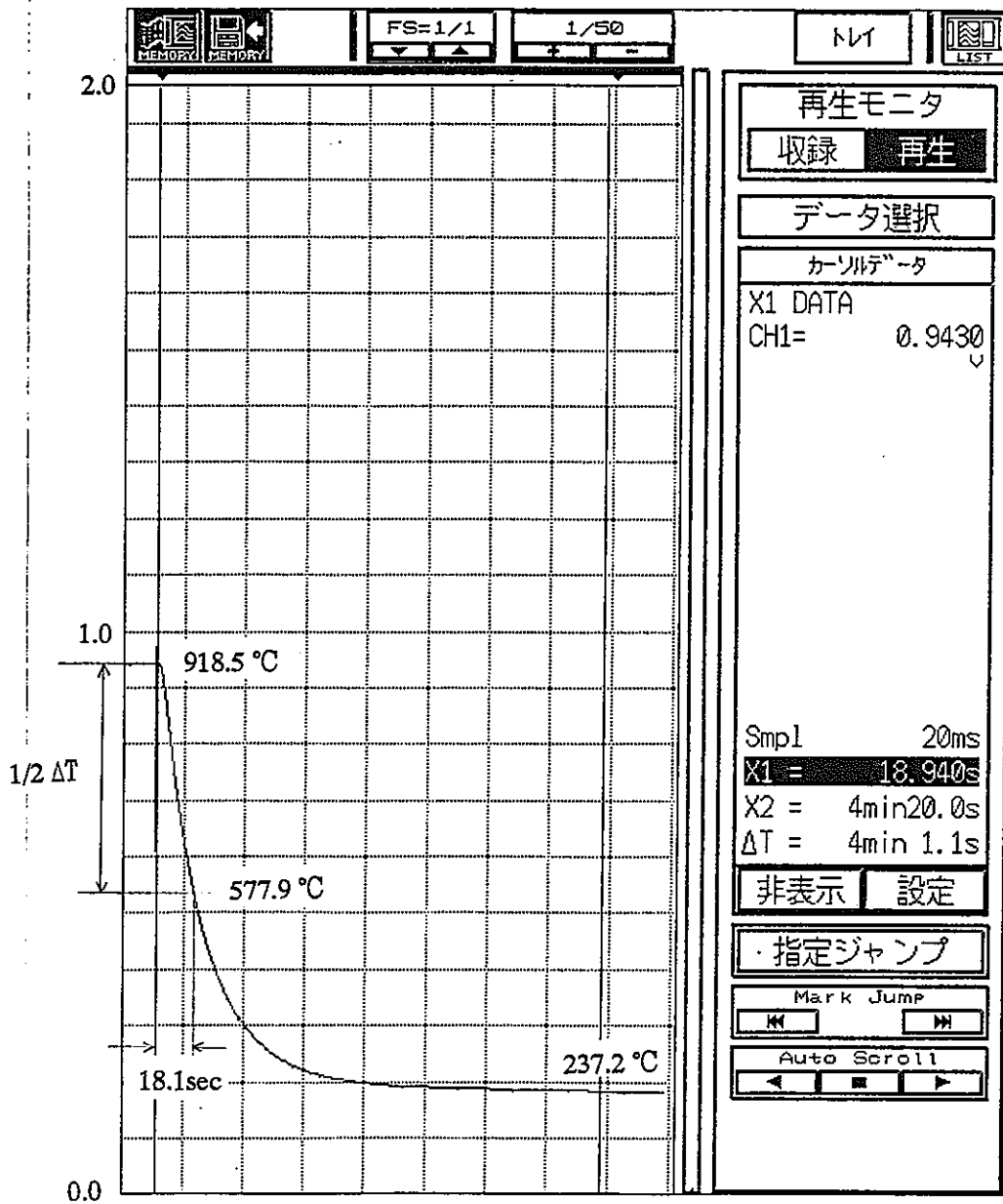


図 1.3 織布挿入型試験体（織布圧縮率:10%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第2回）

熱電対起電力 x100 (V)

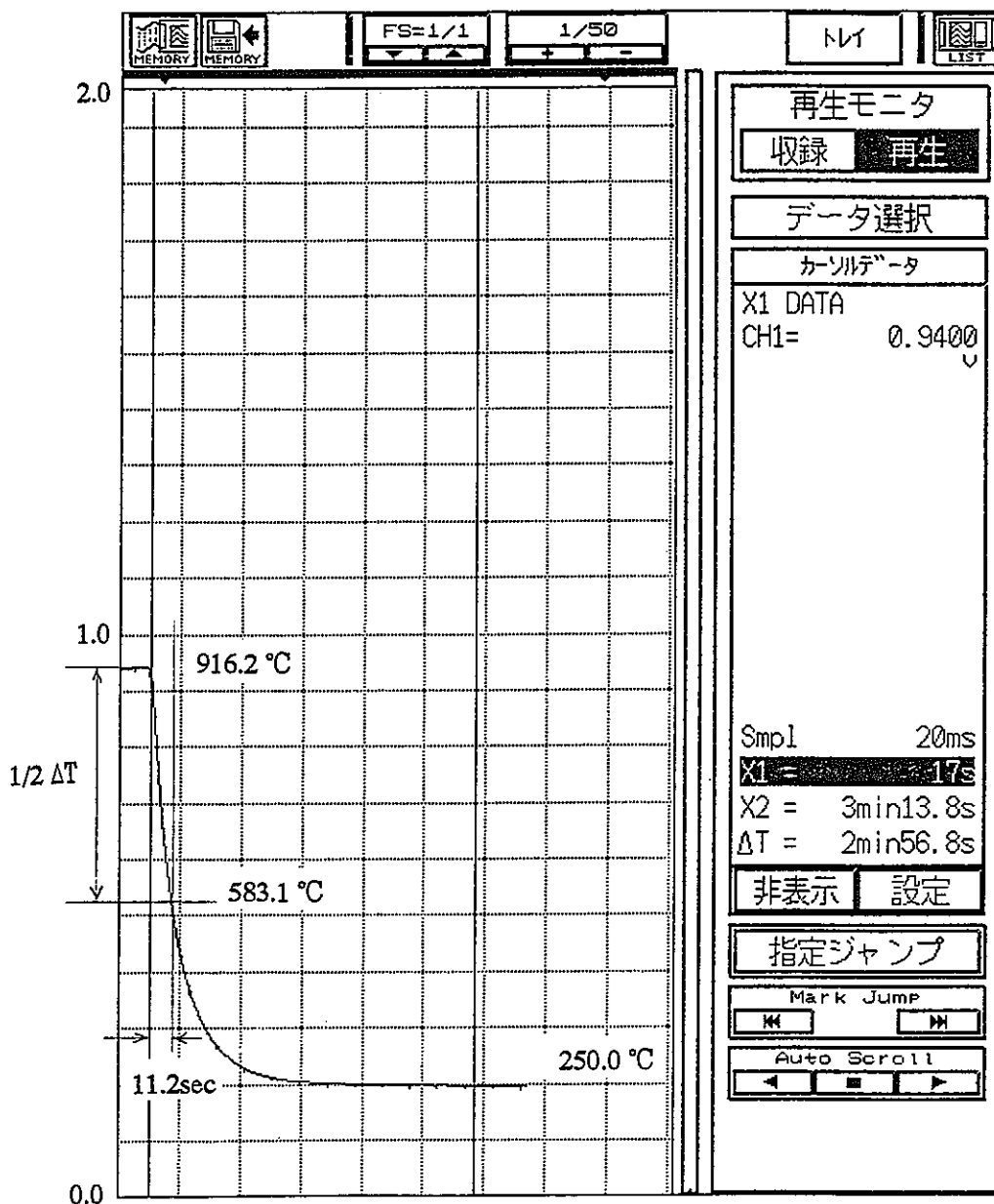


図 1.4 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第1回）

熱電対起電力  $\times 100$  (V)

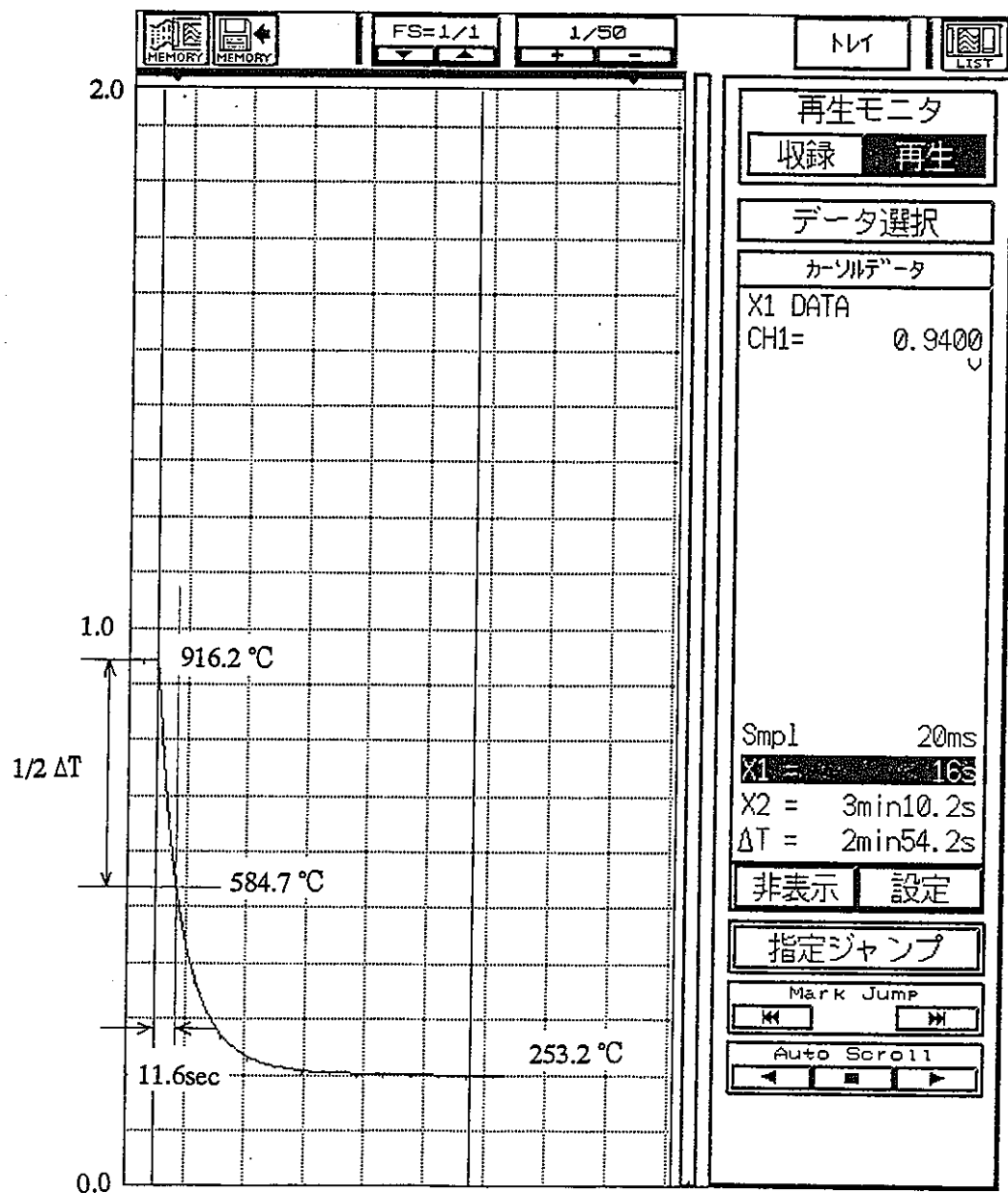


図 1.5 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の急冷時中心温度変化  
 (1200K→500K:第2回)

熱電対起電力  $\times 100$  (V)

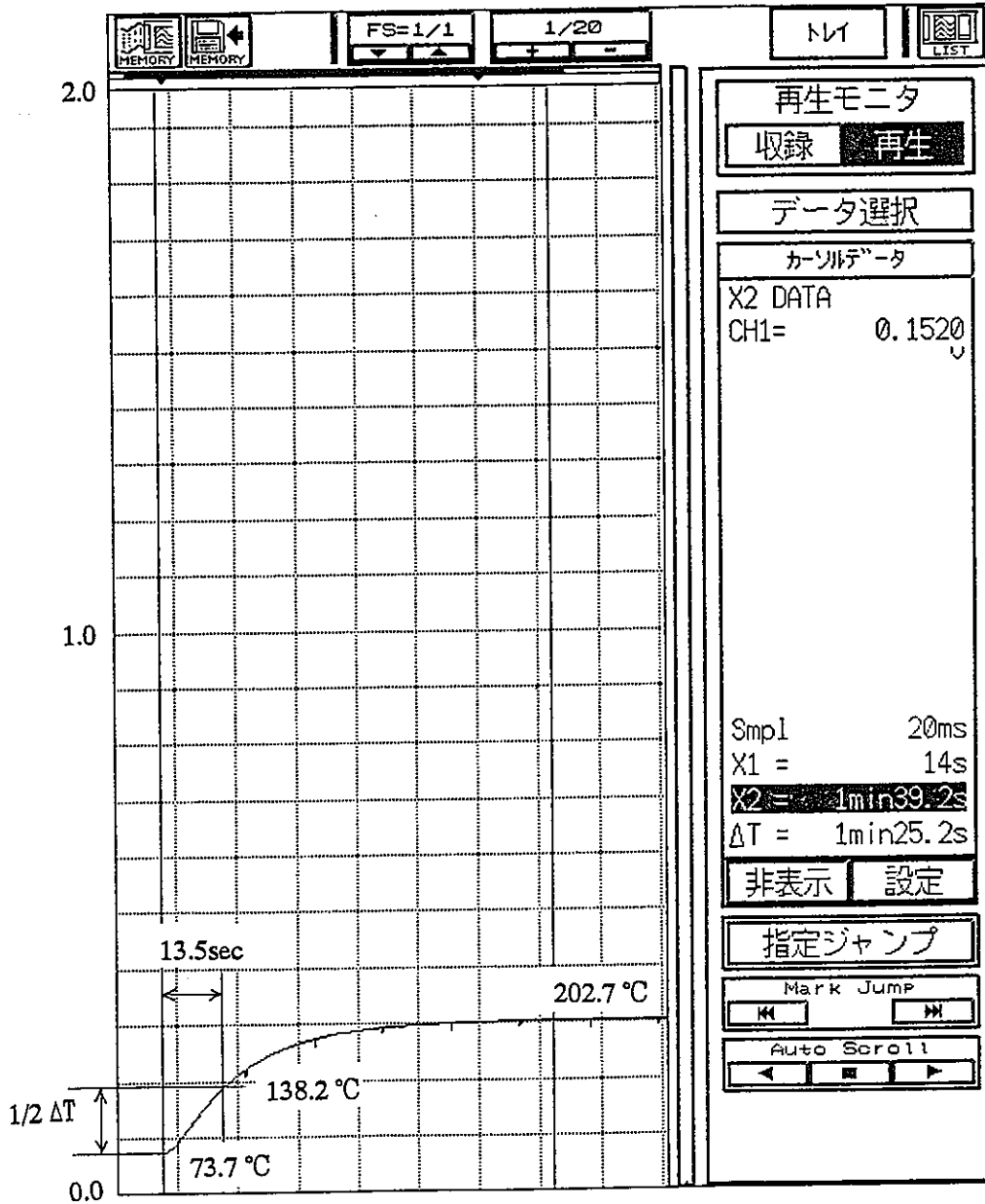


図 1.6 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の加熱時中心温度変化  
 （室温→In中落下：第1回）

熱電対起電力 x100 (V)

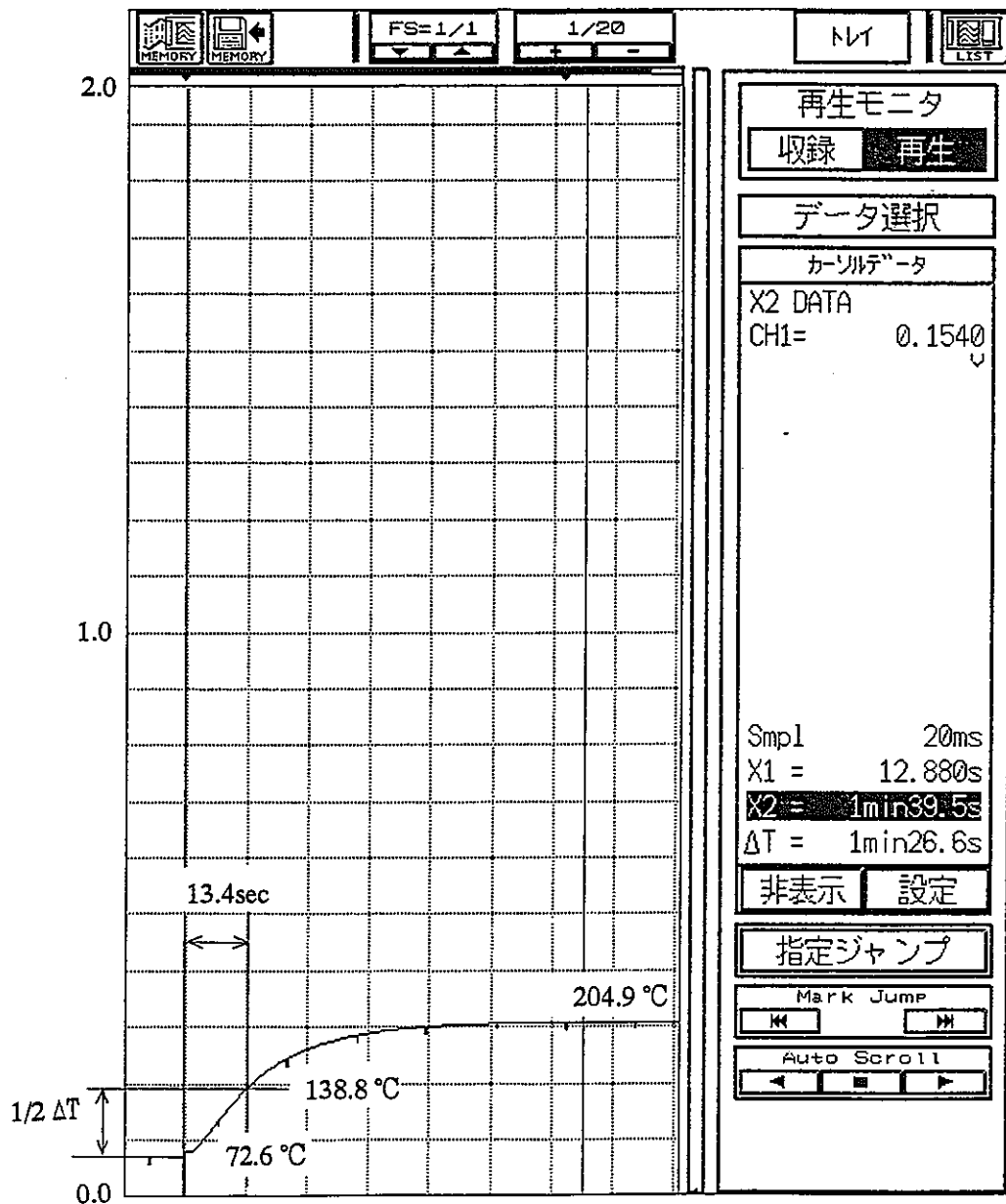


図 1.7 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の加熱時中心温度変化  
（室温→In中落下：第2回）

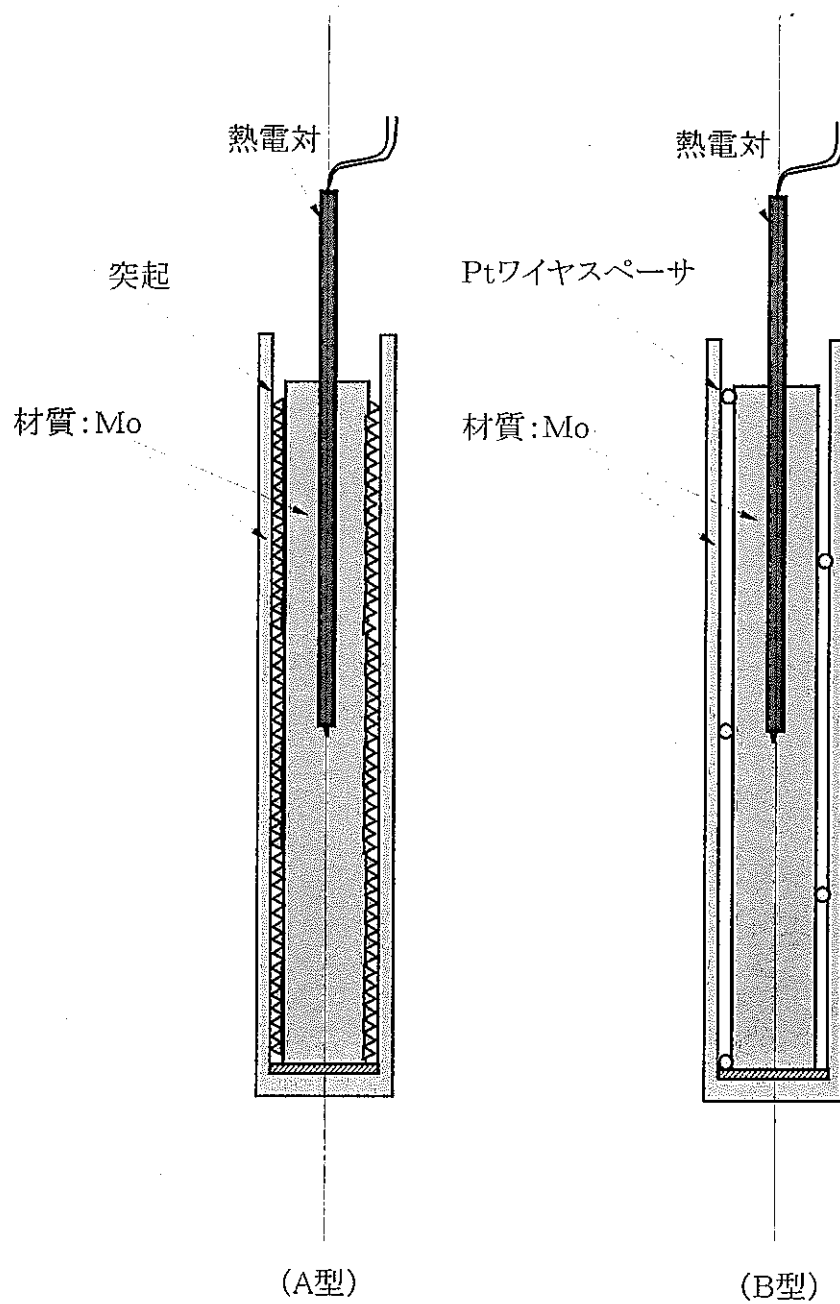


図 1.8 ガスギャップ型試験体の構造



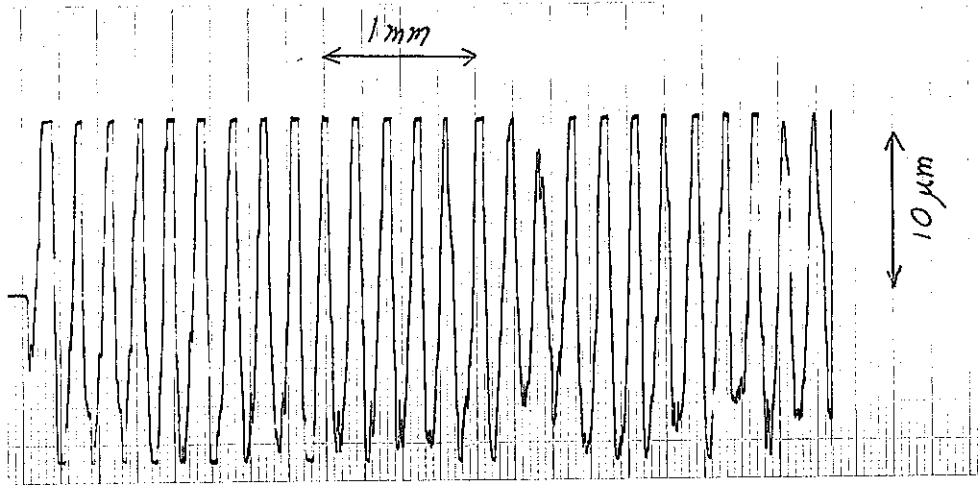


図1.9 ガスギャップ型試験体（A型）中心丸棒の表面粗さ

熱電対起電力 x100 (V)

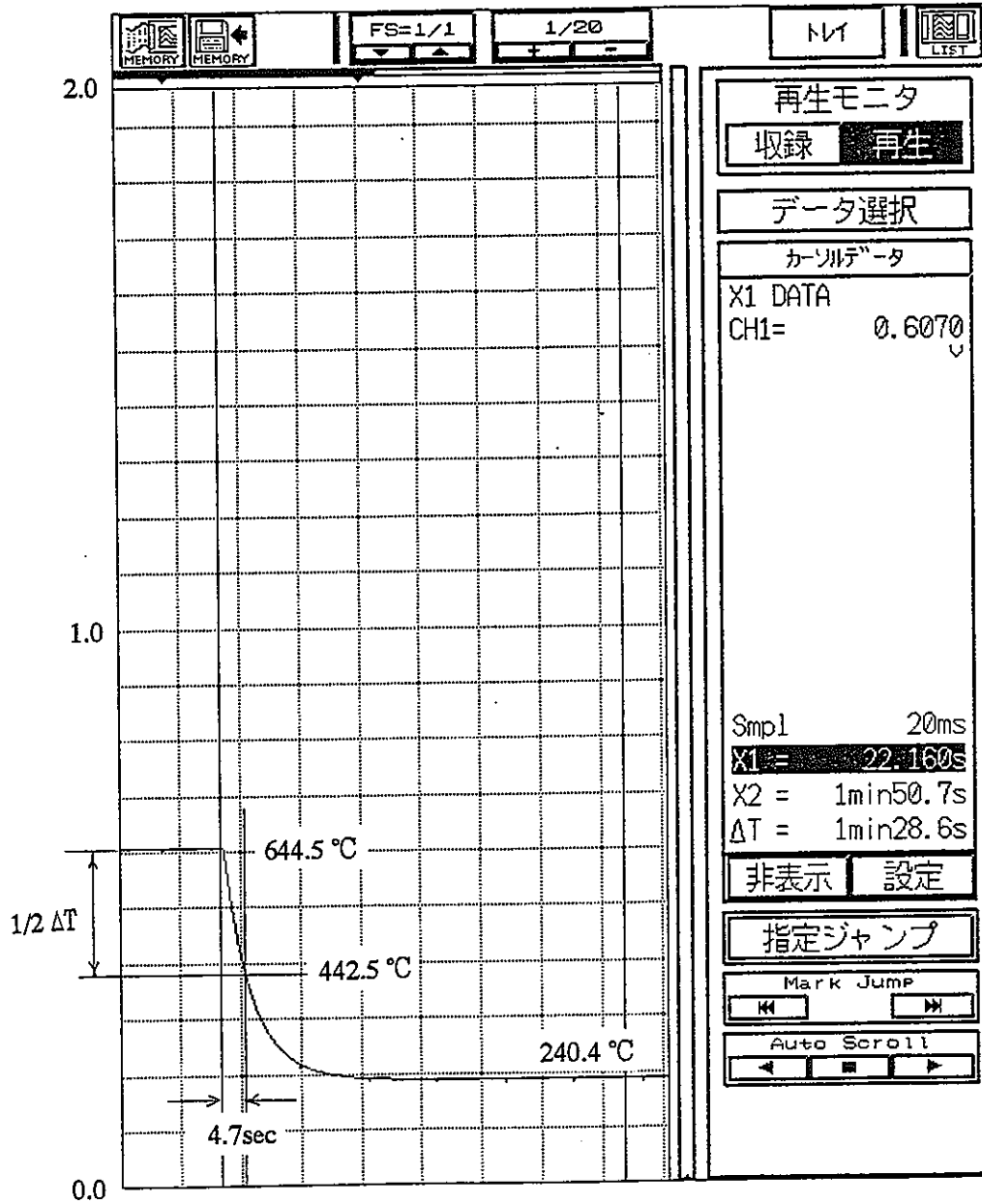


図 1.1 O 溝加工型試験体の急冷時中心温度変化 (900K→500K:第1回)

熱電対起電力 x100 (V)

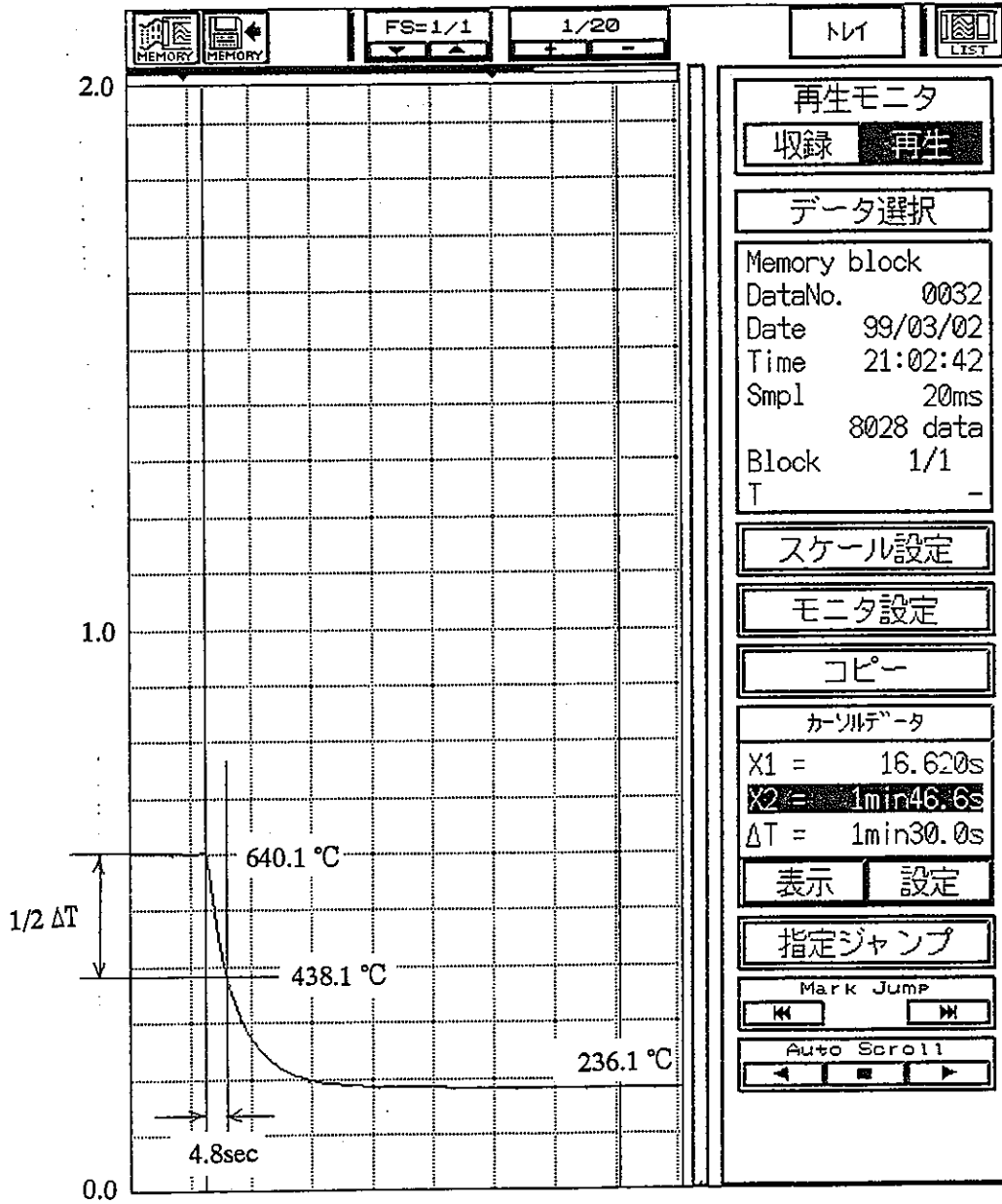


図 1.1 1 溝加工型試験体の急冷時中心温度変化 (900K → 500K:第2回)

熱電対起電力 x100 (V)

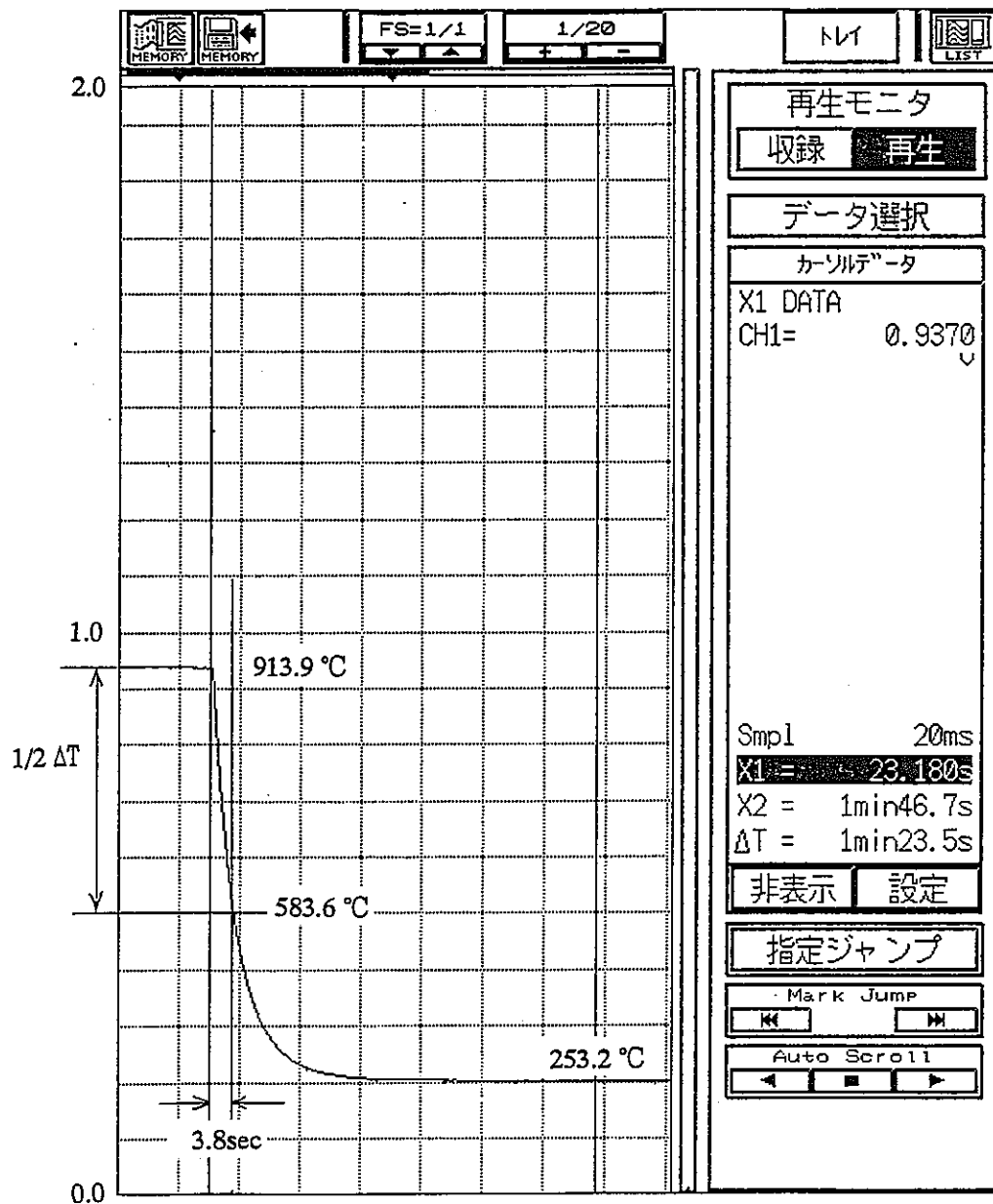


図 1.1 2 溝加工型試験体の急冷時中心温度変化 (1200K → 500K: 第 1 回)

熱電対起電力 x100 (V)

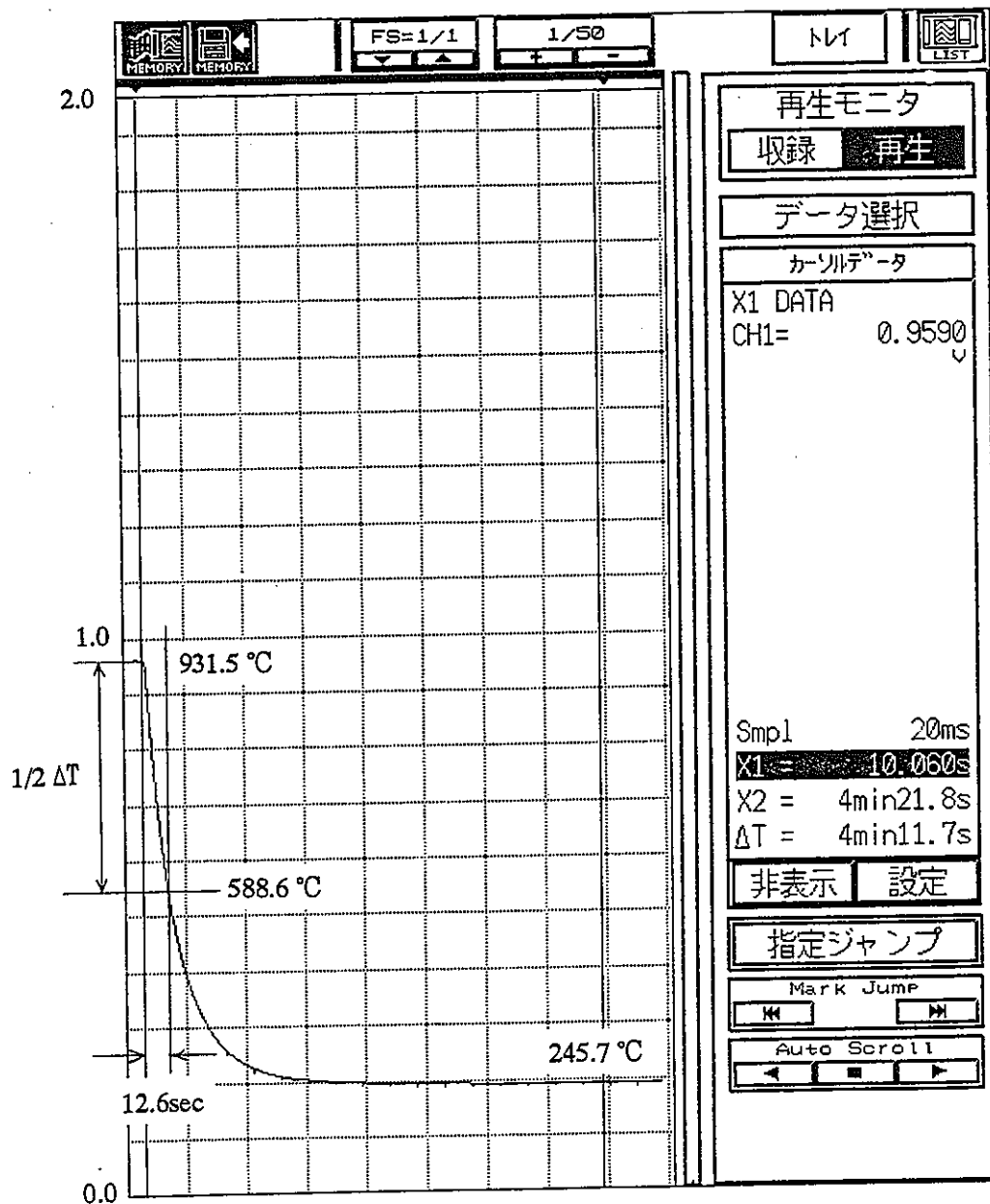


図 1.13 ワイヤスペーサ型試験体の急冷時中心温度変化  
(1200K→500K:第1回)

熱電対起電力 x100 (V)

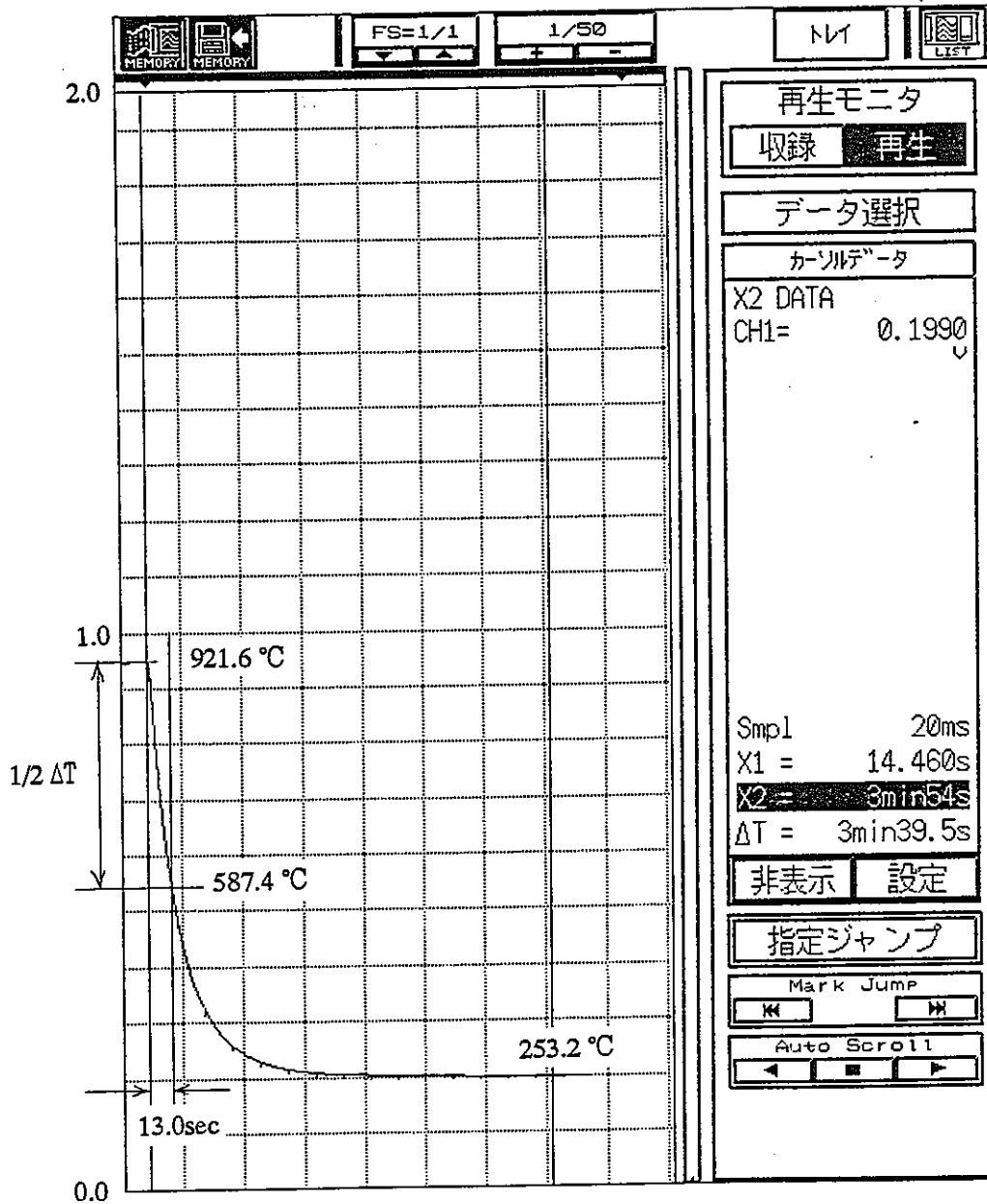


図1.14 ワイヤスペーサ型試験体の急冷時中心温度変化  
(1200K→500K:第2回)

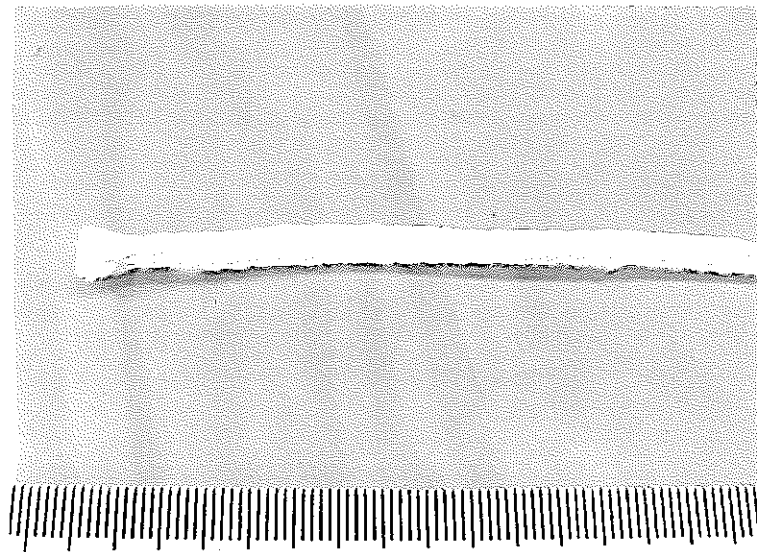


写真1.1 アルミナ織布スリーブ

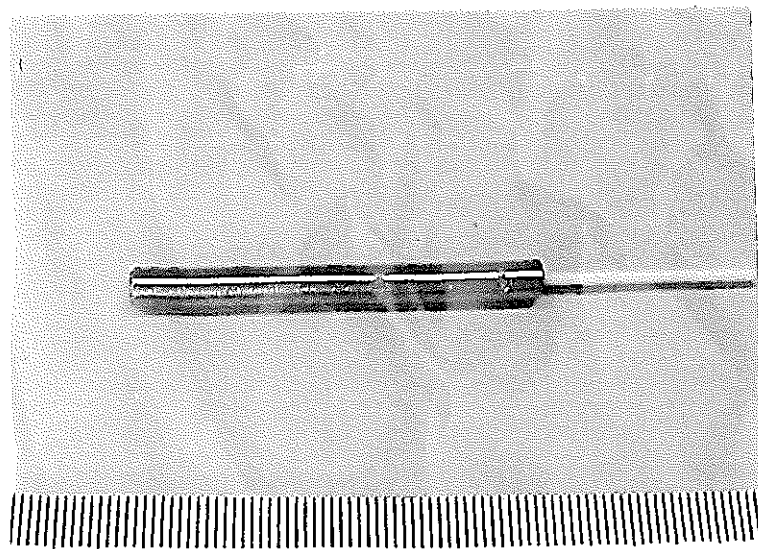


写真1.2 熱電対装着中心丸棒 (材質: Mo)

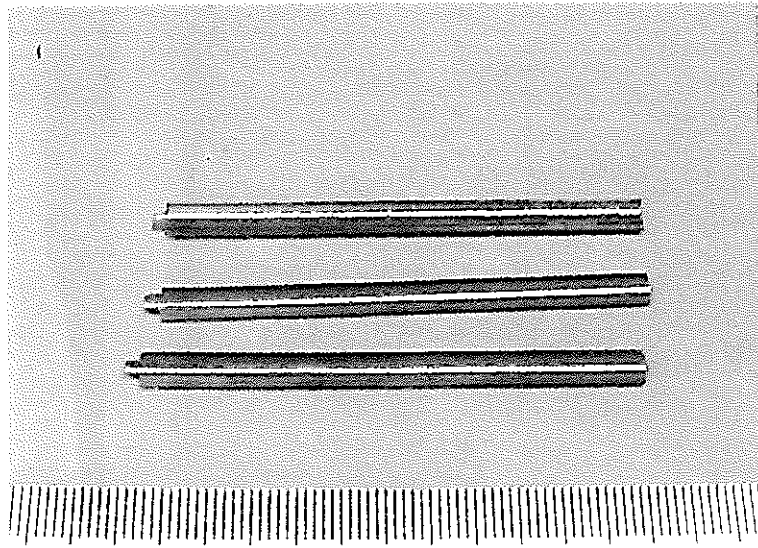


写真1.3 カプセル三ツ割内管（材質：Mo）

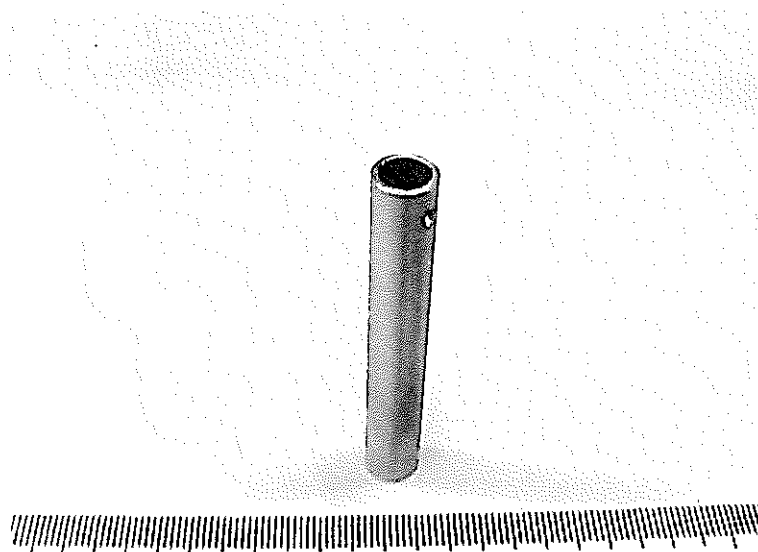


写真1.4 カプセル外観（材質：Mo）



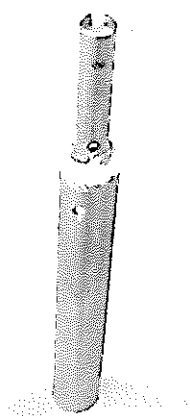


写真1.5 アルミナ織布及び熱電対を装着したカプセル外観

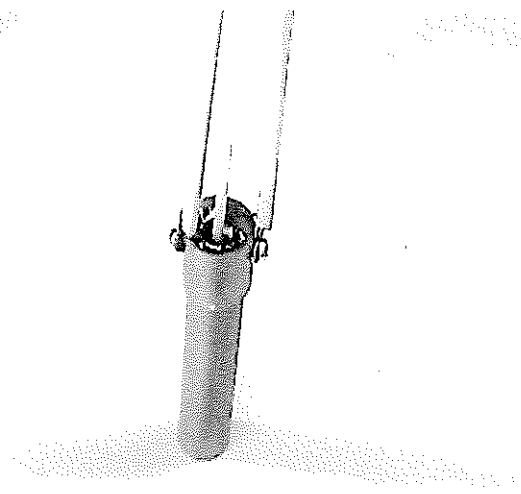


写真1.6 吊下げ治具を取付けたカプセル外観

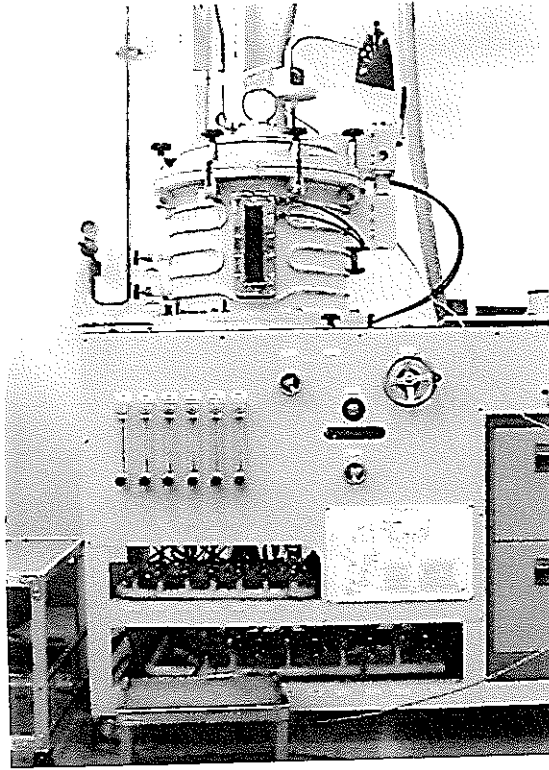


写真1.7 急冷試験装置外観

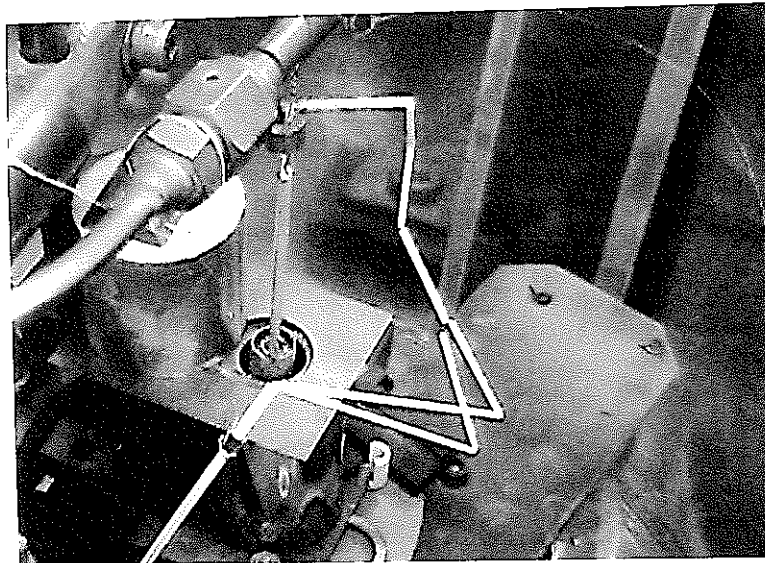


写真1.8 吊下げた状態の熱電対装着試験体



写真1.9 急冷試験後の織布装荷試験体（織布圧縮率:10%）

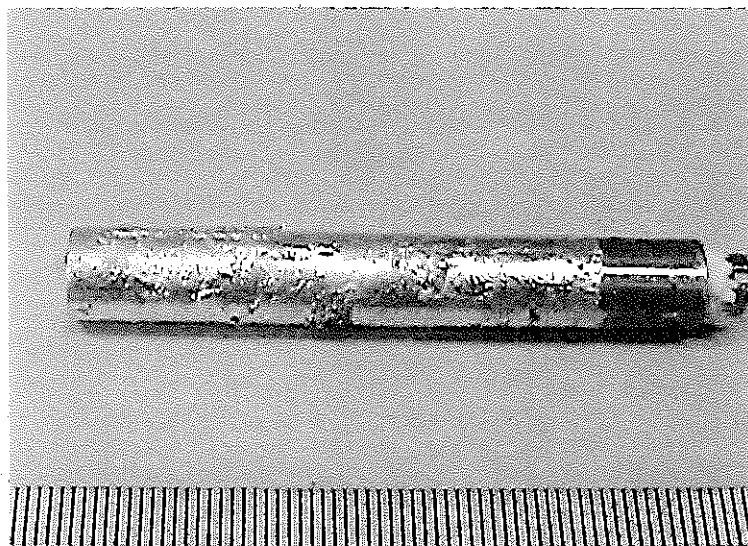


写真1.10 急冷試験後の織布装荷試験体（織布圧縮率:20%）

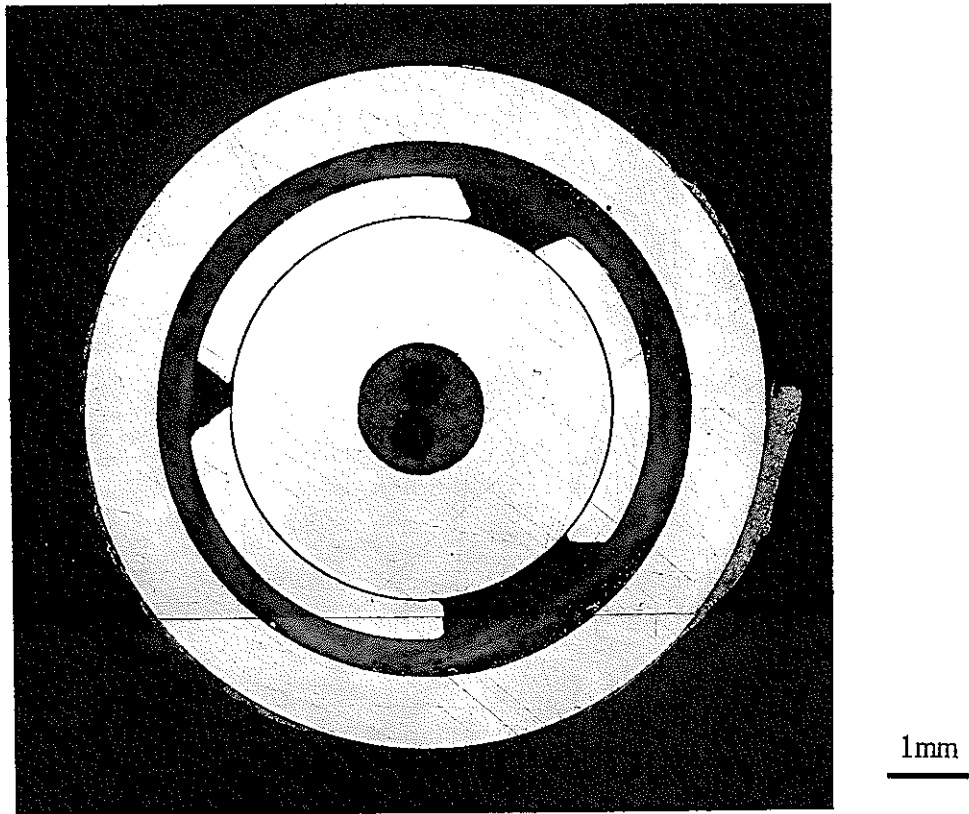


写真1.1 1 織布挿入型試験体（織布圧縮率:10%）の横断面金相

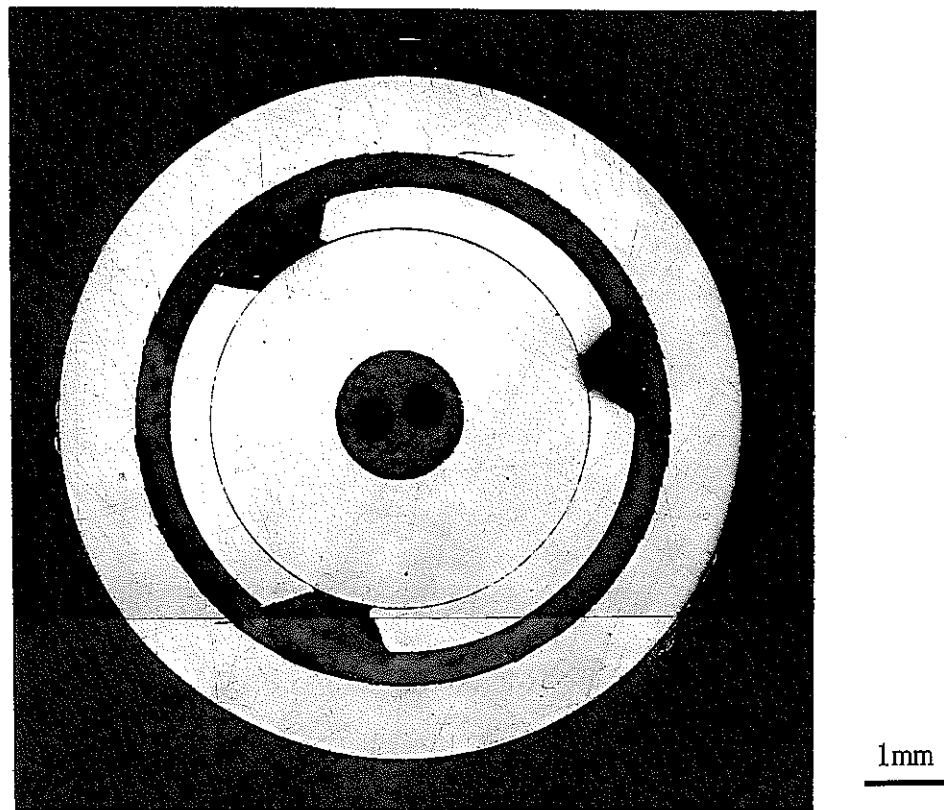


写真1.1 2 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の横断面金相



写真1.13 ガスギャップ型試験体（A型）中心丸棒（材質：Mo）外観

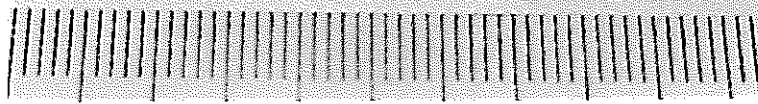
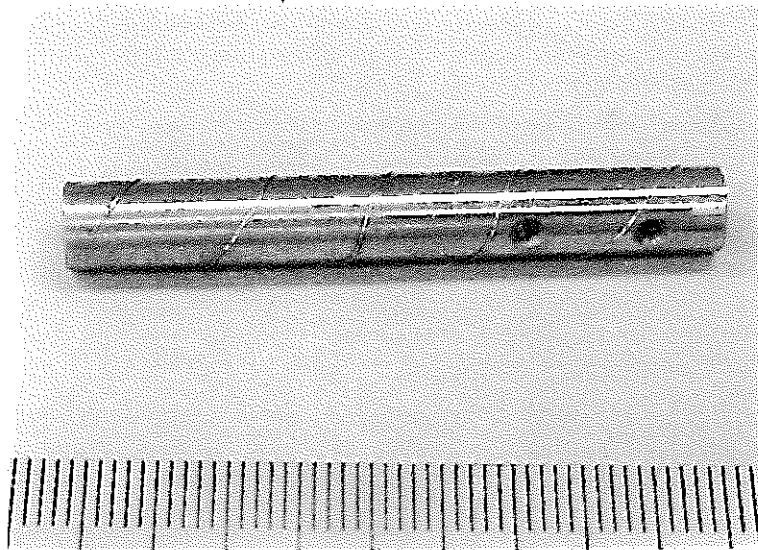


写真1.14 ガスギャップ型試験体（B型）中心丸棒（材質：Mo）外観

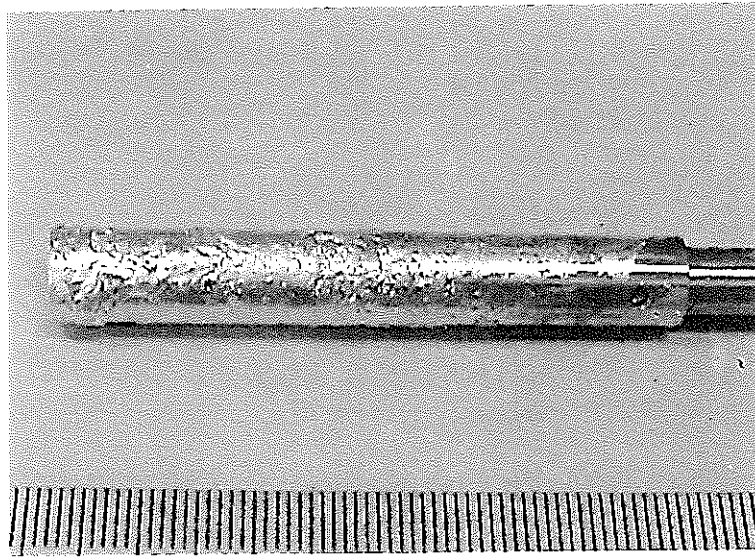


写真1.15 急冷試験後のガスギャップ（B型）試験体



写真1.16 急冷試験後のガスギャップ（A型）試験体

## 2. 新ギャップ構造概念の検討

### 2.1 目的

SERAPH炉心のランプ及びパルス照射条件で、燃料要素のペレット-被覆管ギャップ部に要求される適度な断熱条件を達成する上で、アルミナの様に温度が上昇すると熱伝導率が低下する材質の層を設けるのは、構造がシンプルでもあり、適切な材料及び施工法があればガスギャップとの組み合わせにより、有望な構造案になると考えられる。

しかし、アルミナ織布スリーブの場合、繊維の隙間のガスの伝熱が全体の伝熱を支配し、アルミナ焼結体の熱伝導率の温度依存性が期待出来ない。従って、上記発想に基づく断熱材に使用する材料はアルミナ織布を一度焼結させて繊維部分の結合を促すなど、全体の伝熱が固体部分の伝熱によって支配されるものとする必要がある。

本検討では上記発想に基づく構造案に使用可能な材料及び施工法を調査し、SERAPH燃料への適用性を検討した。

### 2.2 セラミック・コーティング技術の調査

融点が2000℃以上の耐熱材料で、温度が上昇すると熱伝導率が低下するセラミックスにはアルミナ( $Al_2O_3$ )、イットリア( $Y_2O_3$ )、セリア( $CeO_2$ )、マグネシア( $MgO$ )、二酸化ウラン( $UO_2$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )、炭化ケイ素( $SiC$ )等がある。

ペレット-被覆管間にセラミックスの断熱層を設ける方法としては、ペレット外表面、被覆管内面、あるいはその両方、並びにギャップ内に設置したスペーサ表面等へのコーティングが考えられる。

コーティング法についてはセラミックス及び金属表面への多層コーティングも可能とされるCVD(Chemical Vapor Deposition)法等、種々の方法が開発されているが、中でも原子炉材料への使用実績があるCDC(Chemical Densified Coating)法は有力な方法と考えられる。本検討ではCDC法及びCVD法について、製造技術及び使用実績の調査を行った。調査結果を以下に示すが、両技術ともSERAPH燃料への使用は基本的に可能と考えられる。

#### (1) CDC法の技術調査

CDC法はスラリー化したコーティング基材( $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 等の粒子)を被コーティング材表面に塗布し、250~600℃で焼成した後、 $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 等を含む化学緻密化材を含ませる事によりコーティング層内の気孔を充填し、無気孔、高硬度の母材への密着性の高い被膜を形成させる方法である。

原研(JMTR)では核融合ブランケット材(Be)と被覆管(ステンレス)との反応を防止する為、被覆管内面に $SiO_2$ 基材に $Cr_2O_3$ を浸透させた厚さ50~80  $\mu m$ のコーティング層を付加した。

コーティング層の形成方法はスラリー状のSiO<sub>2</sub>を刷毛または液浸で被覆管内面に付着させ、乾燥後にクロム酸溶液に浸漬する事によりCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を付着膜内に浸透させる、というもので、この作業を繰り返す事により所定厚さのコーティング層を形成させる。

この過程においてコーティング液組成を変える事により、多層コーティングあるいは組成を連続的に変化させた傾斜材のコーティング層形成も可能である。

これまでにJMTRで300℃で中性子照射量:1x10<sup>20</sup>n/cm<sup>2</sup> までの照射実績があるが、コーティング層剥離等の問題は生じていない。また炉外での熱衝撃試験として300～600℃加熱状態からの水中落下を30回繰り返した結果でも、剥離は生じなかった。

JMTRでコーティング層をSiO<sub>2</sub>としたのは、構造材のステンレス鋼の熱膨張率が非常に大きい(ジルカロイの約3倍)為、アルミナに比較して熱膨張率が約2倍のSiO<sub>2</sub>の方が接合性が良いと考えられた為である。

コーティング層と母材の接合性及びコーティング可能な膜厚は母材とコーティング基材の熱膨張差に依存するので、被覆管をステンレスに比べて熱膨張率の小さなジルカロイとした場合、アルミナで内面に厚さ50～100μmのコーティング層を付加する事は可能と考えられる。

本調査で入手したCDC法に関する技術資料を添付資料Bに示す。

## (2) CVD法の技術調査

CVD法はアルミナ等の蒸着材を金属表面に化学気相成長を利用して多層コーティングする技術で、目的に応じて種々の酸化物、窒化物、ホウ化物等を蒸着材に使用する事ができる。気相成長を利用するので、大型の構造物(メーカーにおける現有装置の有効体積は直径460mmx高さ1120mm)に精密かつ均一にコーティングできる。蒸着材をアルミナとする場合には蒸着温度は900～1050℃に設定する。

また多層コーティングを行う際に蒸着物質を変える事により、傾斜機能を有するコーティング層を形成でき、被コーティング材表面近傍では接合性が良好な蒸着材、外層側では断熱性の大きい蒸着材とする事も可能である。CVD法に関する入手技術資料を添付資料Cに示す。



### 2.3 構造概念の検討

コーティング材の熱伝導率の温度依存性を利用するという観点からは、温度変化量の大きな燃料ペレット表面へのコーティングは効果的と考えられる。

SERAPH燃料ペレットのBeO/UO<sub>2</sub>とアルミナの熱膨張率は殆ど同程度であるため、接合性は良好と推定され、ペレット表面へのコーティングも実施できる可能性があるが、厳しい温度条件に曝される為、使用する温度条件下での接合安定性を確認する必要がある。

一方、被覆管内面へのコーティングの場合には熱膨張絶対量が小さくなる為、コーティング層の接合安定性はより良好なものとなり、メーカーにおけるステンレス管及びジルカロイ管内面への施工実績もある。従って本検討では良好な接合安定性に見通しが得られている、被覆管内面またはスペーサ表面へのコーティング処理を行う構造案を検討する。

SERAPH燃料要素に必要とされるギャップ熱伝達率は当面、0.2 (W/cm<sup>2</sup>/K)程度とされているが、ギャップ部にHeガスを充填した場合には、Heガスの熱伝導率:0.004 (W/cm·K) at 1000Kより、上記熱伝達率となるギャップ幅は概算で200 μmとなる。セラミック・コーティング材の高温における熱伝導率はアルミナ:0.066 (W/cm·K) at 1200K、ジルコニア:0.023 (W/cm·K) at 1200K、イットリア:0.021 (W/cm·K) at 1200K等であり、Heガスに較べると約1桁大きく、逆に被覆材(ジルカロイ):0.265 (W/cm·K) at 1273Kに較べると逆に約1桁小さい。

従ってコーティング材のみで伝熱を抑制する為には2mmといった厚みが必要となり、SERAPH炉心の中性子経済等の観点から現実的でない。そこで、伝熱の抑制を基本的にはガス・ギャップで実現しつつ、コーティング材の特性を活用する方策を考える。例えば、ペレットと被覆管間のギャップを確保する金属スペーサをギャップ内に設けた上、燃料ペレットとスペーサ接触部にセラミックス・コーティングを施す事により、ペレット偏心時の最小ギャップを確保し、かつペレット・スペーサ接触部における局所的な熱流束増大を抑制できるものと考えられる。

コーティング層の熱伝導率はHeガスに較べると1桁大きいので、スペーサ表面を含め被覆管内面全体に厚さ50~100 μmのコーティング処理を行ってもギャップ伝熱性に及ぼす影響は小さい。

スペーサとしては直径200 μmのジルコニウム線を使用し、被覆管内面に一定間隔でスポット溶接した上、被覆管内面全体への厚さ50~100 μmのセラミックス・コーティングにより固定する。ジルコニウム・スペーサは可能なら1本をスパイラルに設置しても良いし、4~6本を軸方向に沿って固定しても良い。

本構造の概念図(燃料棒横断面)を図に示す。

本構造案の成立性確認には試作を含め詳細熱解析必要とされるが、本構造はシンプルで既製材料及び既に実用化している技術を使用する為、実現可能性は大きいと考えられる。

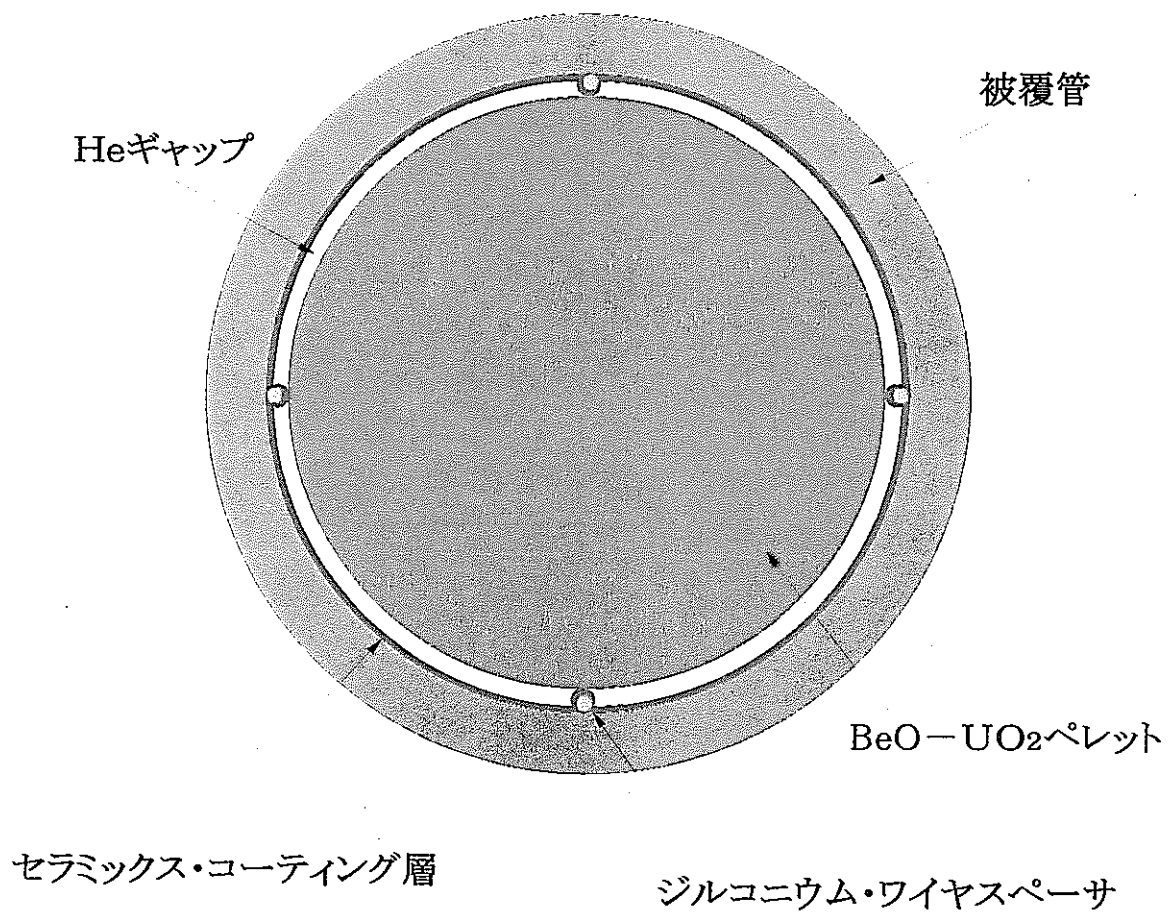


図2.1 SERAPH炉心燃料の新ギャップ構造案の一例

### 3. まとめ

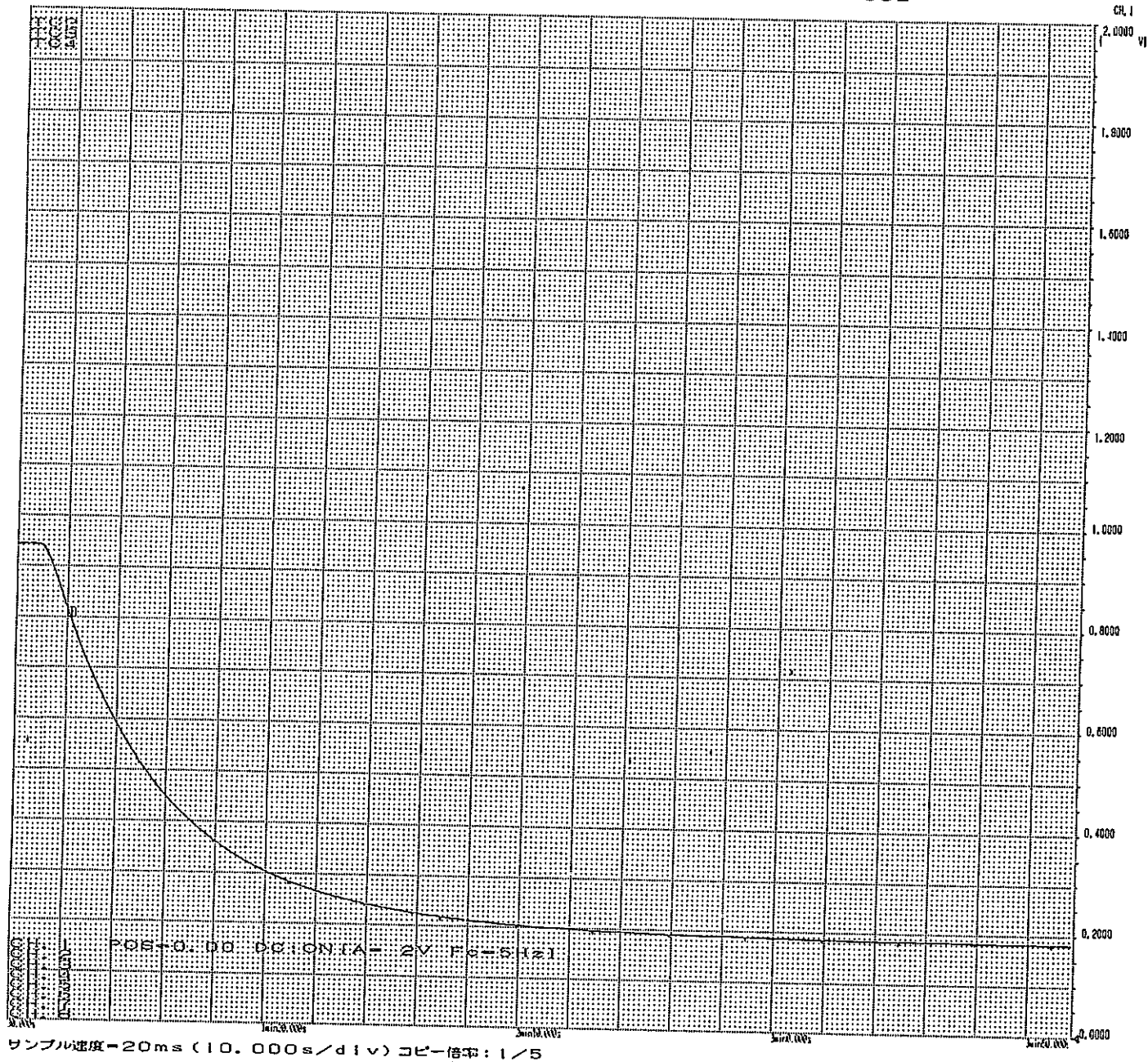
SERAPH炉心燃料では要求される性能を確保する観点から、燃料ペレット-被覆管間に適度な断熱性を持たせる事が必要とされている。

本検討では有力な構造案の一つである、燃料ペレット-被覆管間にアルミナ織布スリーブ層及びガスギャップを設けた炉心燃料棒のギャップ断熱性を検討する為、燃料棒の圧縮状態を模擬した熱電対装荷試験体による急冷試験を実施した。また織布スリーブ以外のギャップ構造に使用し得る材料技術及び使用実績を調査し、燃料要素に要求される伝熱性能を満足する新構造概念を検討した。

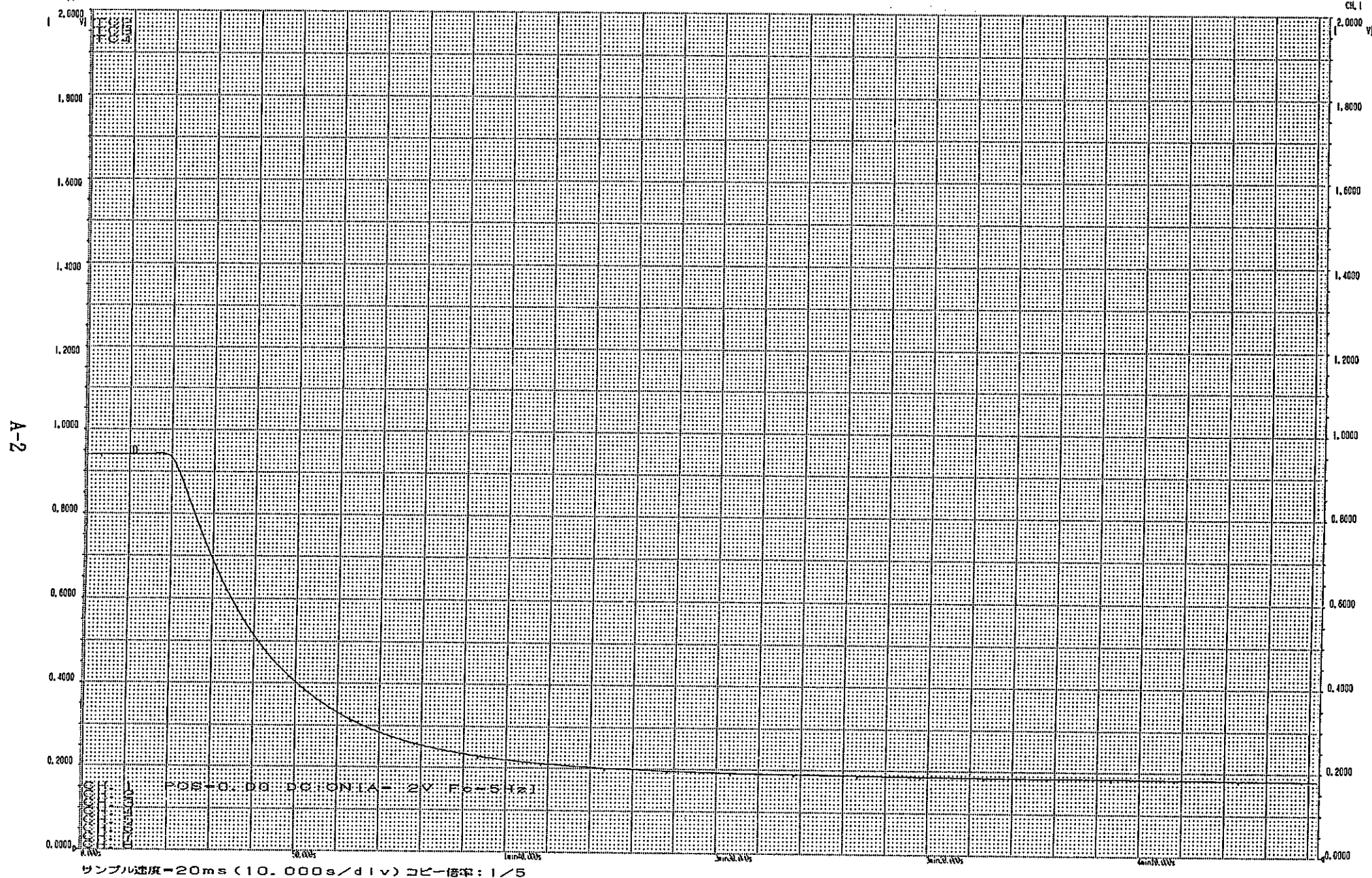
その結果以下の事項が明らかとなった。

- ① 本年度に実施した織布スリーブ装荷試験体の急冷/急昇温試験結果から得られたギャップ伝熱性は、平成8年度に実施したアルミナ織布充填率の低い「織布スリーブ装荷試験体」の結果に比べるとかなり大きくなってはいるものの、織布単体での伝熱測定データに比べると、やはり大幅に低いものとなっている。  
この織布単体での結果に対する差については、「織布の種類」、「非定常の効果」、及び「要素形状の効果」の何れかが影響しているものと考えられる。
- ② 本年度に実施した織布スリーブ装荷試験体のギャップの伝熱性は圧縮率に依存することが示され、圧縮率への依存性の大きさについては、本試験の方が織布単体試験でのそれに比べて顕著となっている。
- ③ ガスギャップ型試験体（ギャップ幅：100 $\mu$ m）の急冷試験結果から、ギャップにアルミナ織布を装荷する事による熱伝達率の向上効果が大きい事が確認された。
- ④ 新構造案の検討では、セラミックス・コーティング技術の調査結果から、被覆管内面に厚さ50～100 $\mu$ mのコーティング層を付加する事は可能と判定された。  
この結果をもとに実現可能性の大きな新構造案として、ワイヤスペーサにより設けた幅200 $\mu$ mのHeガスギャップとセラミックス・コーティング層を組合せた燃料要素構造案を作成した。

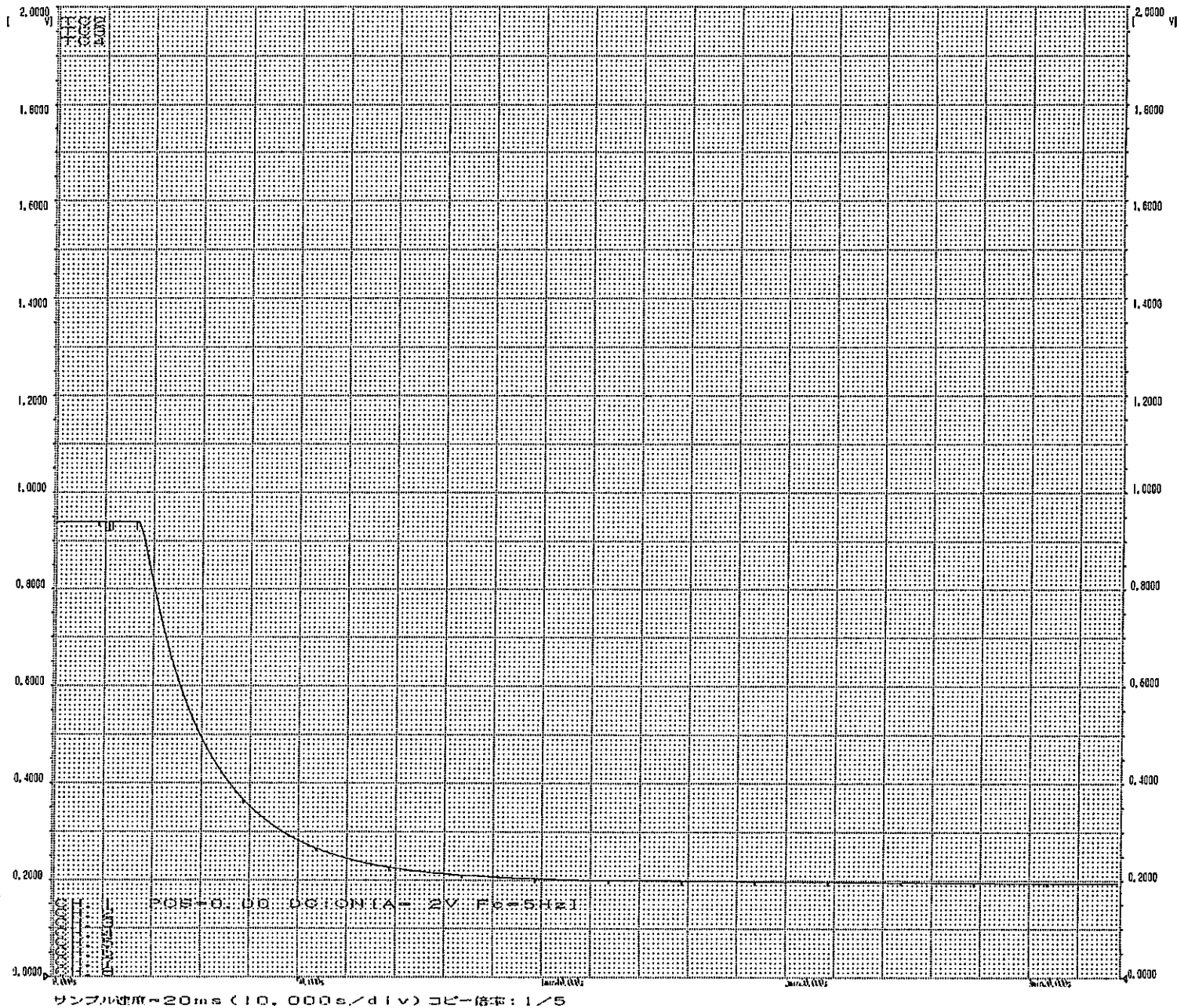
I-V



図A.1 織布挿入型試験体（織布圧縮率:10%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第1回）



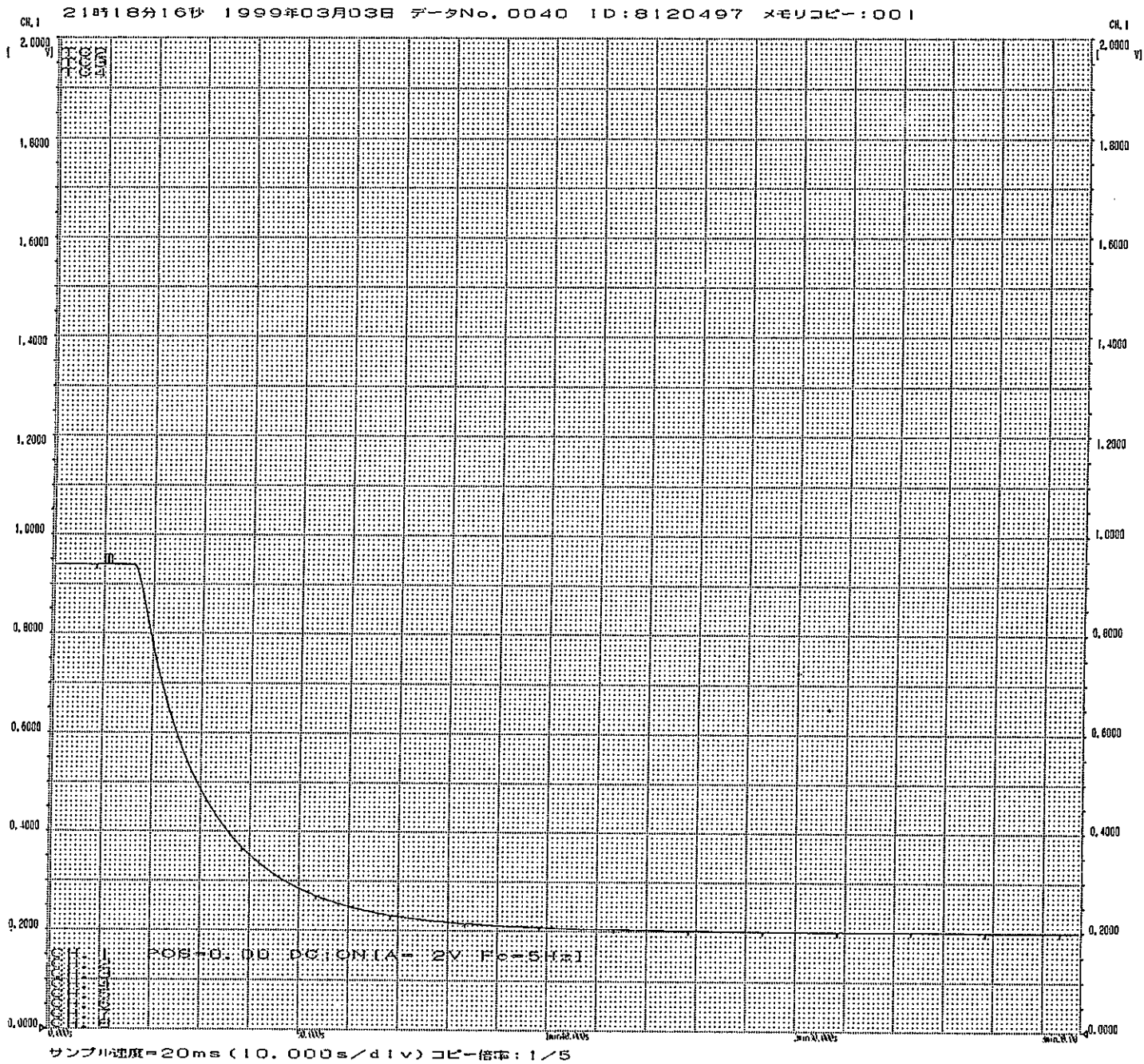
図A.2 織布挿入型試験体（織布圧縮率:10%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第2回）



A-3

図A.3 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第1回）

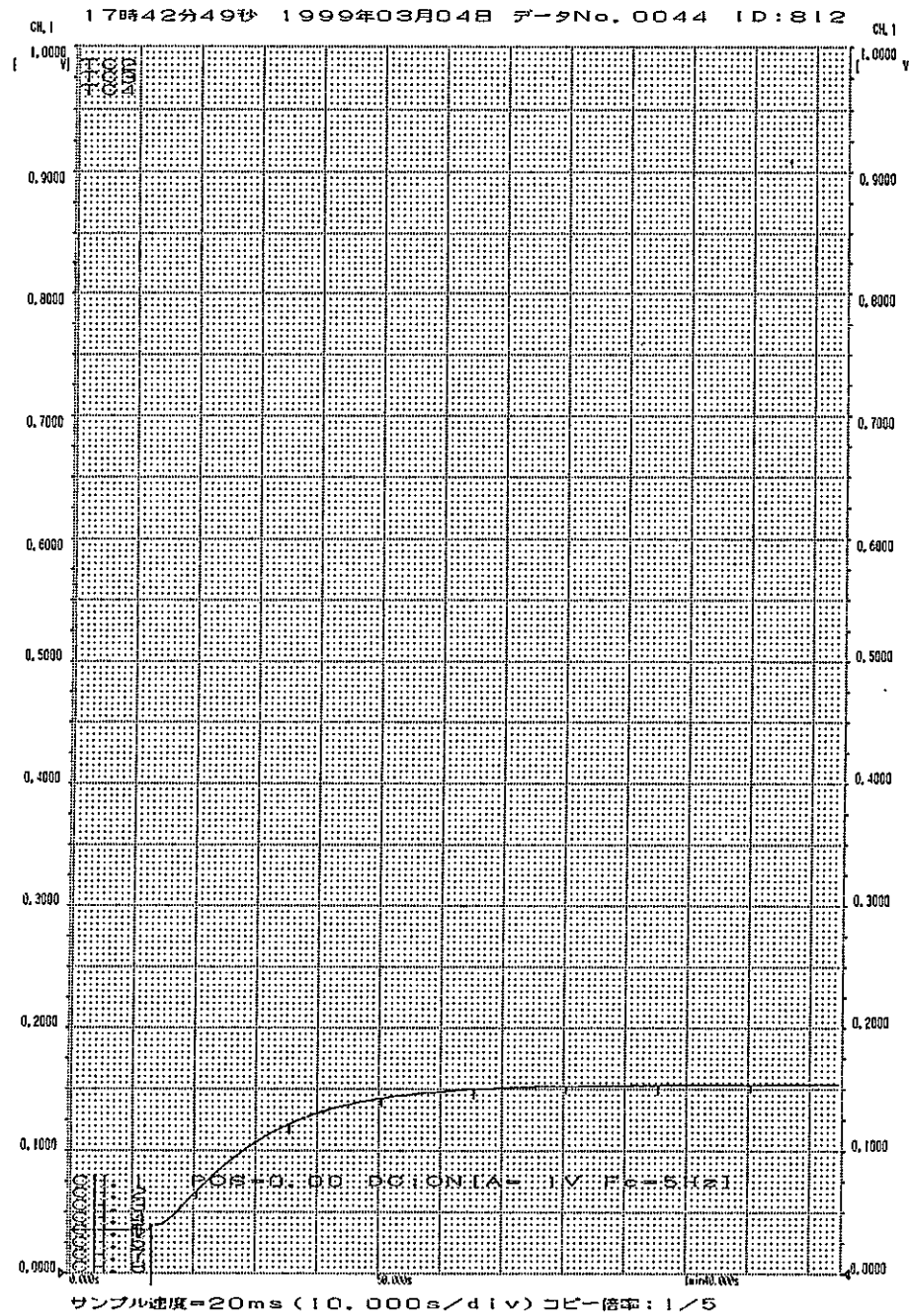




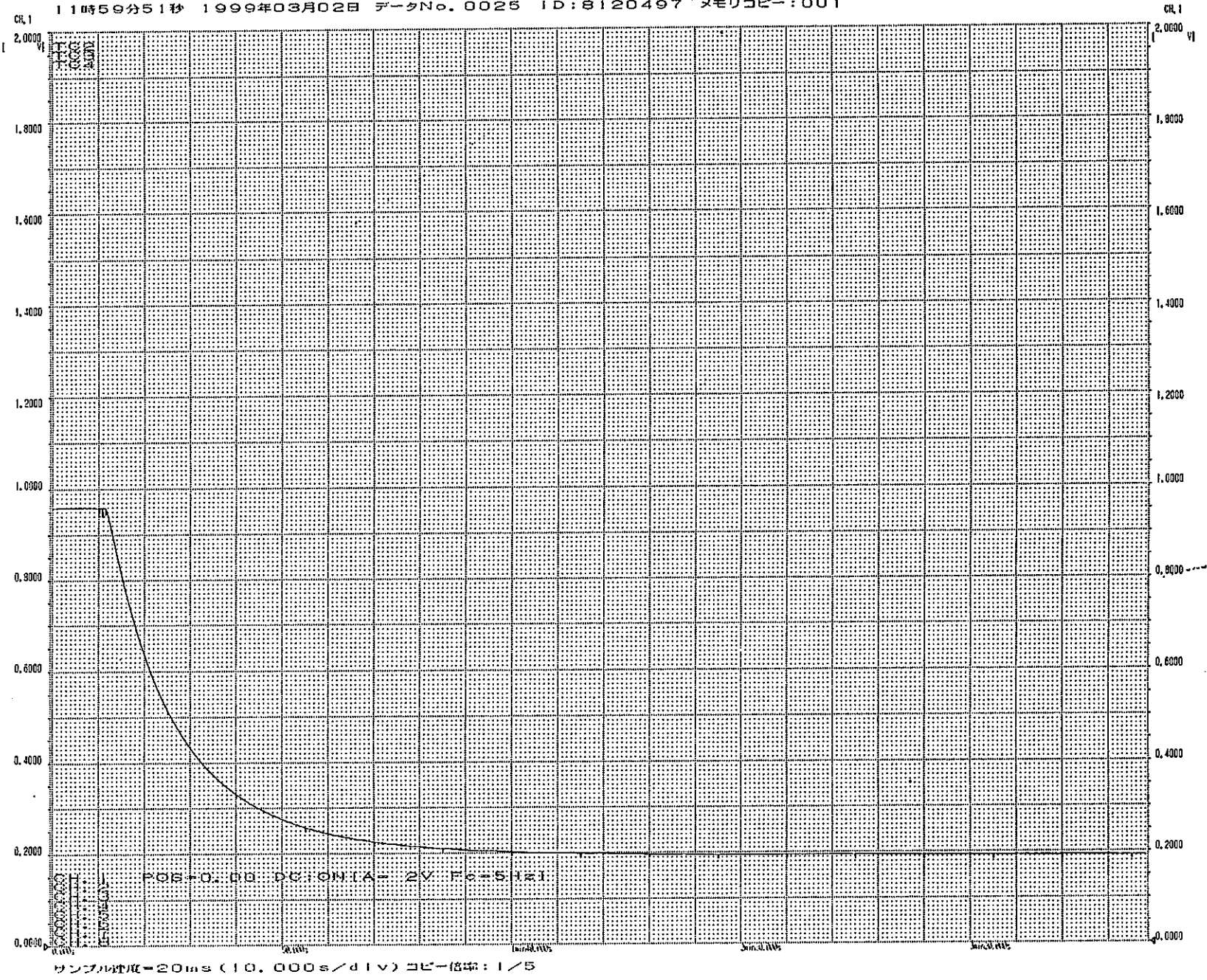
図A.4 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の急冷時中心温度変化（1200K→500K:第2回）







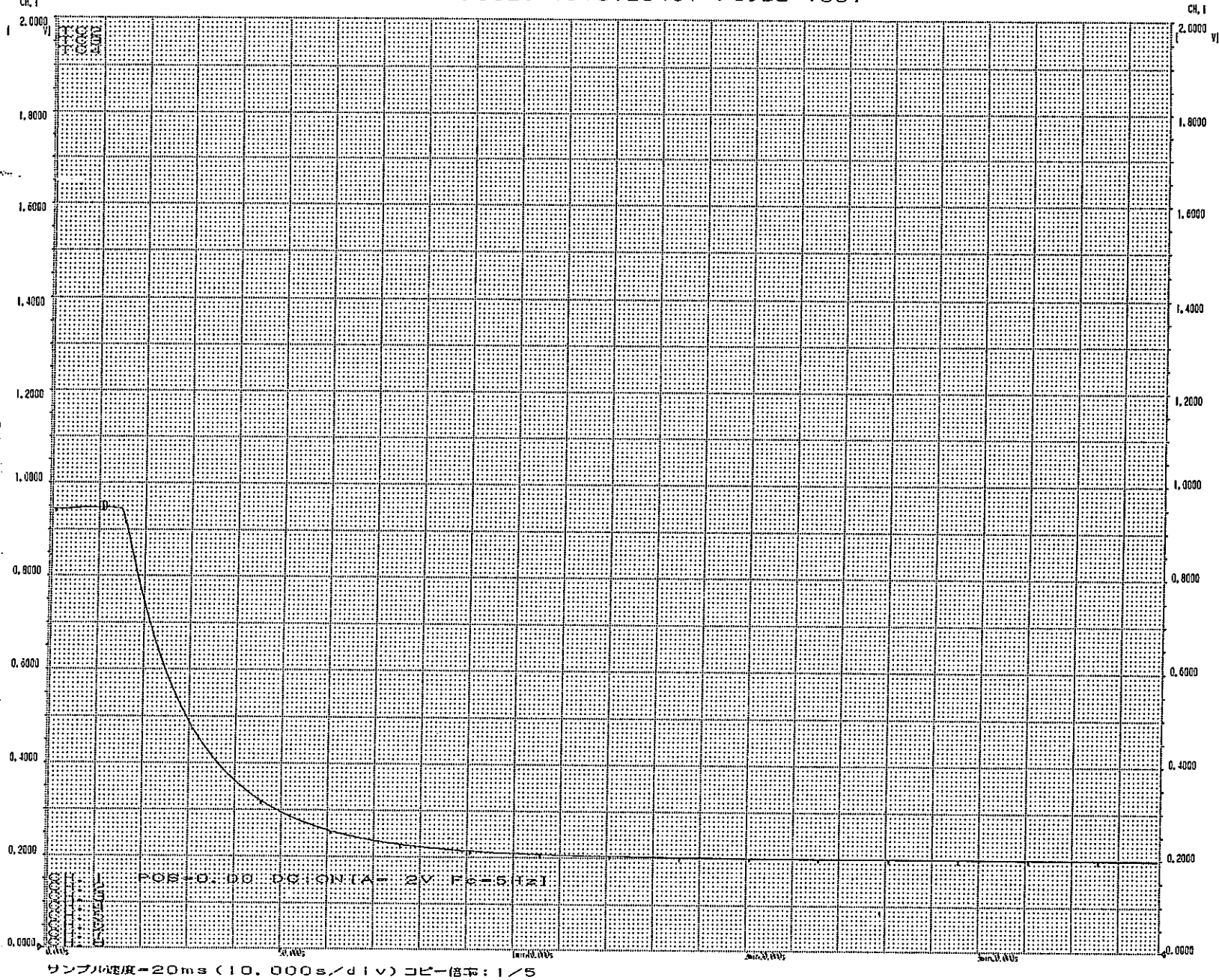
図A.6 織布挿入型試験体（織布圧縮率:20%）の加熱時中心温度変化（室温→In中落下：第2回）



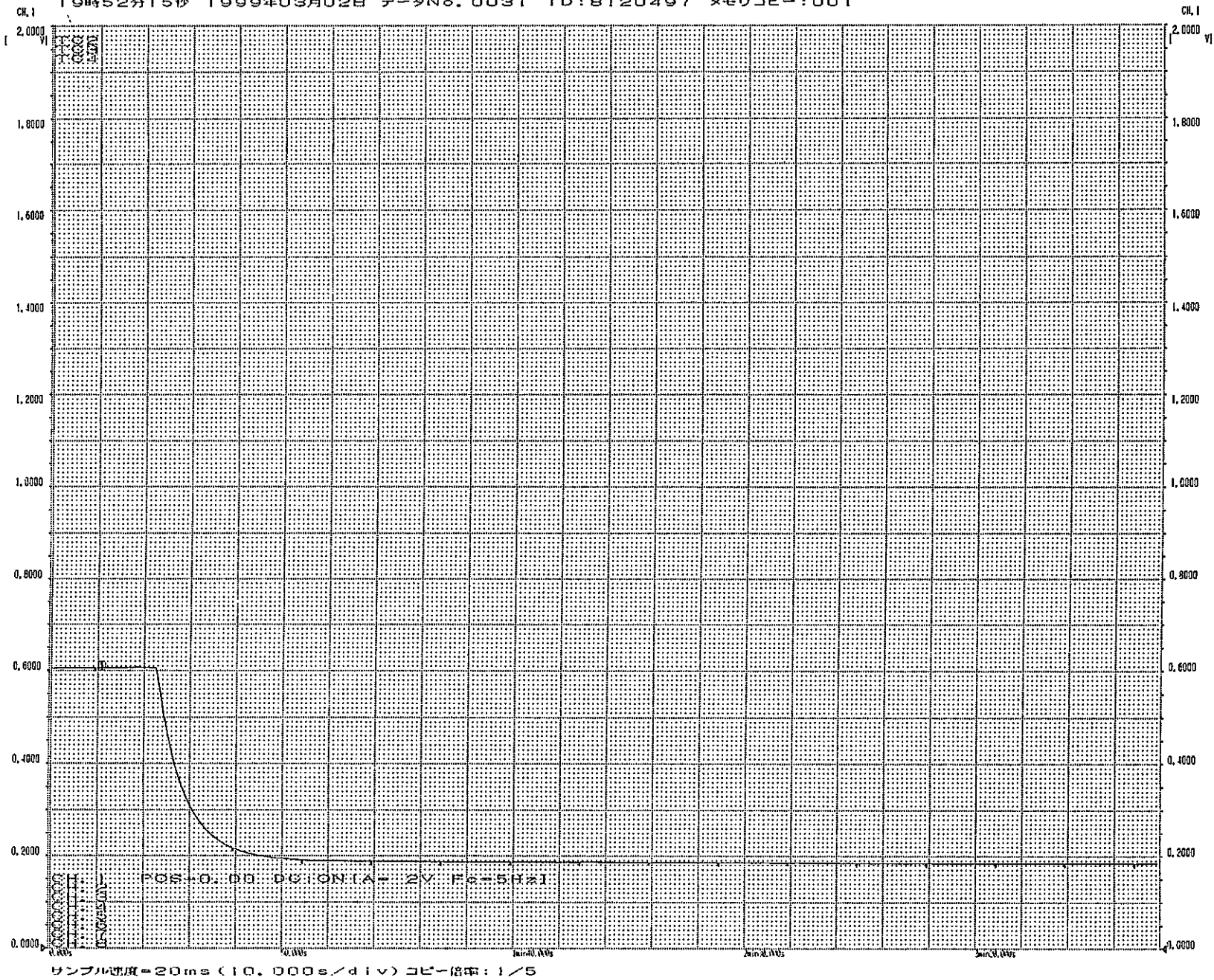
A-7

図A.7 ワイヤスペーサ型試験体の加熱時中心温度変化 (1200K→500K:第1回)

CH, 1 14時50分34秒 1999年03月02日 データNo. 0026 ID: 8120497 メモリコピー: 001

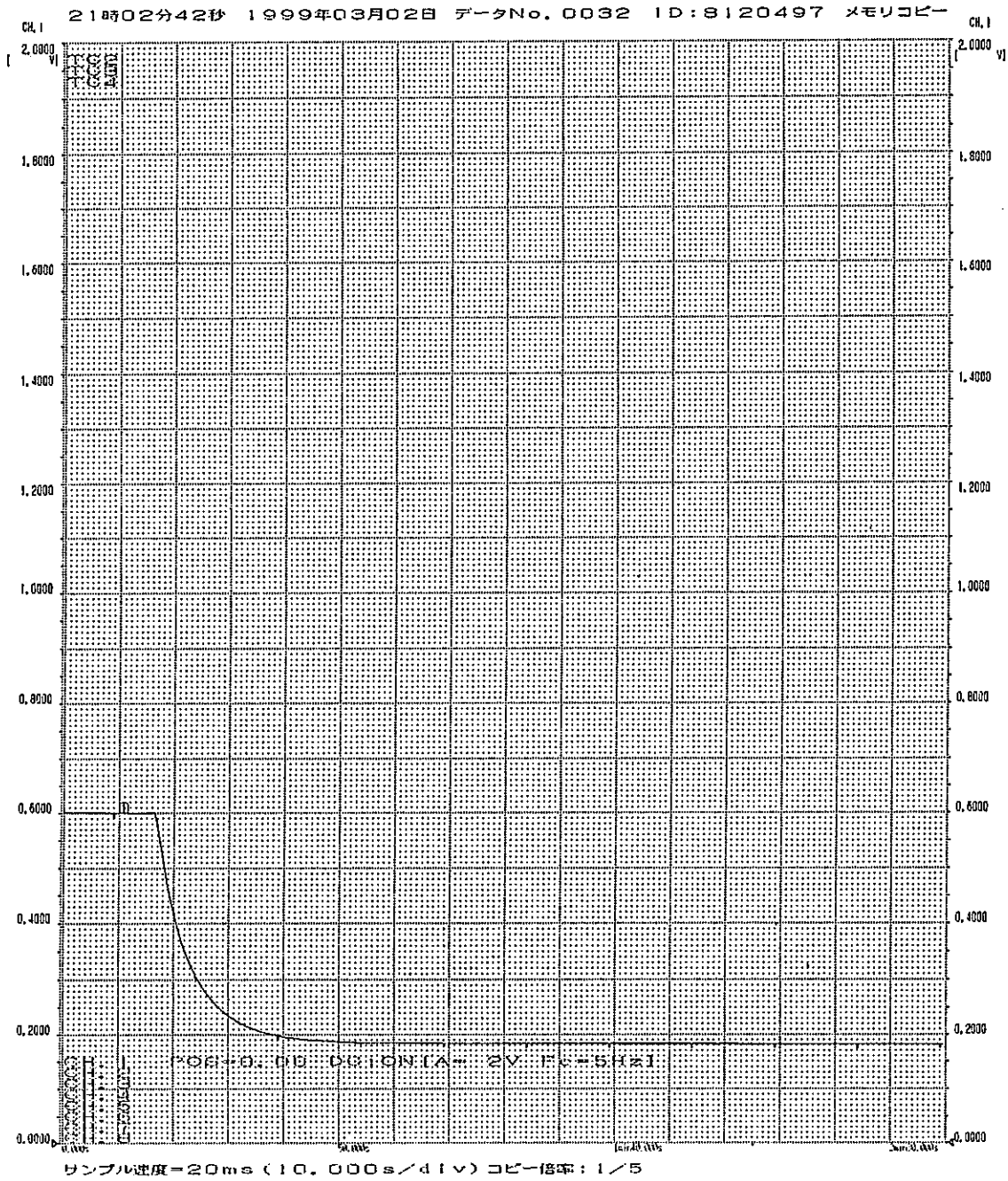


図A.8 ワイヤスペーサ型試験体の加熱時中心温度変化 (1200K→500K:第2回)



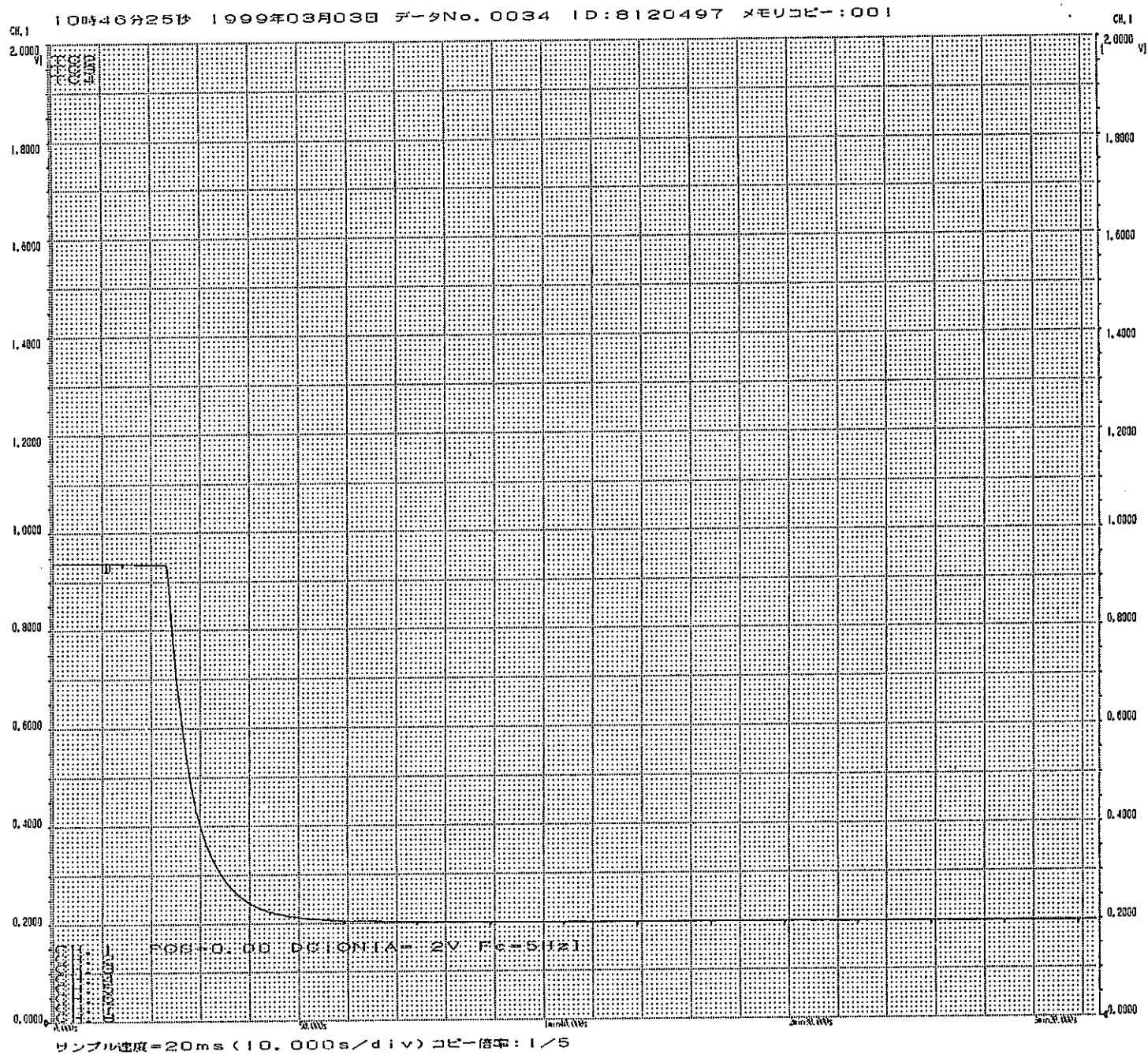
6-A

図A.9 溝加工型試験体の加熱時中心温度変化 (900K→500K:第1回)



図A.10 溝加工型試験体の加熱時中心温度変化 (900K→500K:第2回)





図A.11 溝加工型試験体の加熱時中心温度変化 (1200K→500K:第1回)



## はじめに

セラミックスは、金属とともに古来から人類に利用されてきた重要な材料ですが、近年、Hi-Tech. Ceramicsといわれるファインセラミックスによって、従来の金属・合金、あるいは有機材料では解決できなかった近代科学の新しい分野に対し、積極的な研究開発が各工業分野において世界的に推進されています。

このようなすう勢の中で、溶射を中心とした総合的な表面改質企業を目指す弊社では、このファインセラミックスを金属材料の表面に皮膜として形成させることにより、新しい表面特性を与える研究を続けてまいりました。この結果、数々の優れた機能表面をもつ工業界の重要部品の開発に成功し、お客様の多種多様なニーズにお応えしております。

さらに、昭和55年、カマン・サイエンス社(米)が開発した酸化クロム系ファインセラミックスの基本コーティング技術 (K-ramic Coating Technology) を導入し、数年間におよぶ応用開発研究によって実用化に成功しました。

この技術は、溶射法を初めとした従来のセラミック・コーティング方式とは全く異なる化学緻密化法によるユニークなコーティング技術で、CDC-ZACコーティング (Fine Ceramic Coating by Chemical Densified Process) と弊社では命名しています。

この方式で形成されたファインセラミック皮膜は、酸化クロムをベースとした複合セラミックで構成され、無気孔、高硬度、低摩擦表面に加え、高い密着力をもつなどの特徴をそなえており、従来の皮膜形成方式では十分に解決し得なかった分野に応用されて、極めて高いご評価をいただいています。

品質向上、省エネルギー、コストダウンに多大に寄与する CDC-ZAC コーティングを、“溶射のトーカロ”が自信をもってお奨めいたします。

# 加工工程と適用範囲

COATING PROCESS AND SPECIFICATION

1	母材表面の前処理 (脱脂、ブラスト)
2	ファインセラミックス スラリーコーティング
3	焼成 (250°C~600°C)
4	化学緻密化剤含浸
5	焼成 (500°C~600°C)
6	4および5の工程を 数回以上繰返す
7	研磨、ラップ仕上 その他各種仕上加工

加工工程図

## 加工工程

CDC-ZACコーティング法により形成された皮膜があらゆる種類のセラミック溶射皮膜に比較して著しく異なる点は、左に示しました工法によって母材に対して極めて高い密着性をもつ無気孔、高硬度皮膜となることにあります。

加工工程4~6の化学緻密化処理によって、例えば鉄系の材料を母材とした場合、鉄母材との境界に高い密着性を保証する鉄・クロムを含む中間層が形成されます。さらにこれと同時に、酸化クロム粒子は、ベースコーティング層を構成する硬質の複合ファインセラミック粒子と強固に結合し、これによって、無気孔、高硬度の皮膜が形成されます。

また、この化学緻密化処理はセラミックススラリーコーティング以外の基材、たとえば、アルミニウム陽極酸化皮膜、多孔質の焼結セラミックや焼結金属、クロムめっき皮膜などに被覆または含浸させることによって、一段と機能を高めた複合皮膜を形成させることが可能です。

## 適用範囲

### ●膜厚

30~100 $\mu$ mの範囲で膜厚形成が可能。標準膜厚は50 $\mu$ m。

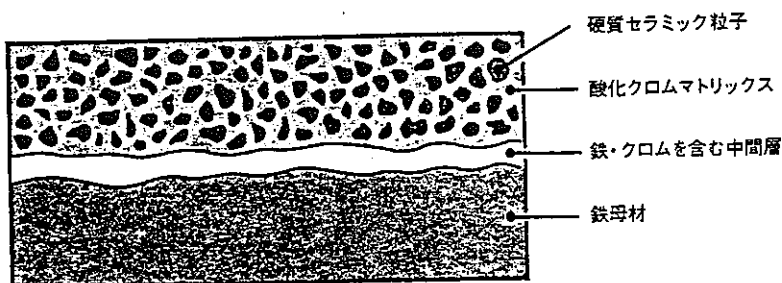
### ●母材

炭素鋼、合金鋼、鋳鉄、ステンレス鋼、チタン、インコネル、セラミック焼結体などにコーティングが可能で、アルミニウムでは陽極酸化皮膜を前処理として形成させる必要があります。

### ●加工物の形状・寸法

現状の設備では、最大外径400mm、最大長さ2,000mm、最小内径3mmまで処理ができ、複雑な形状のものにもコーティングが可能です。

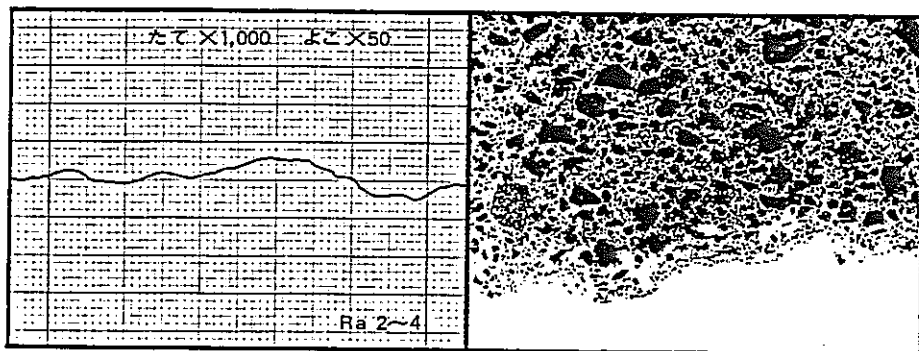
(61.3現在)。



CDC-ZACコーティング皮膜組織の模式図

CDC-ZAC皮膜と鉄母材の間に中間層が形成されているのがこのコーティング法の特徴の一つで、これによって極めて強固な結合力が得られます。

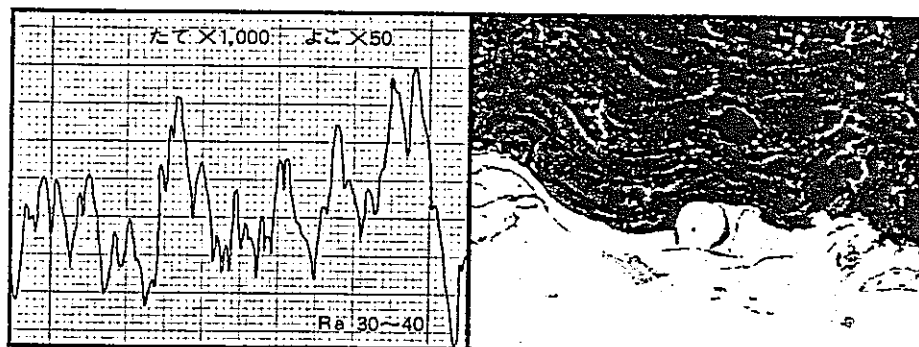




盛放し表面あらさ 断面組織写真 SEM反射電子像 (×600)  
**CDC-ZACコーティング皮膜**

酸化クロムマトリックス(白色)中に、硬質セラミック粒子(黒色)が点在して皮膜を構成していますが、完璧な無気孔組織となっています。

皮膜  
+  
基材

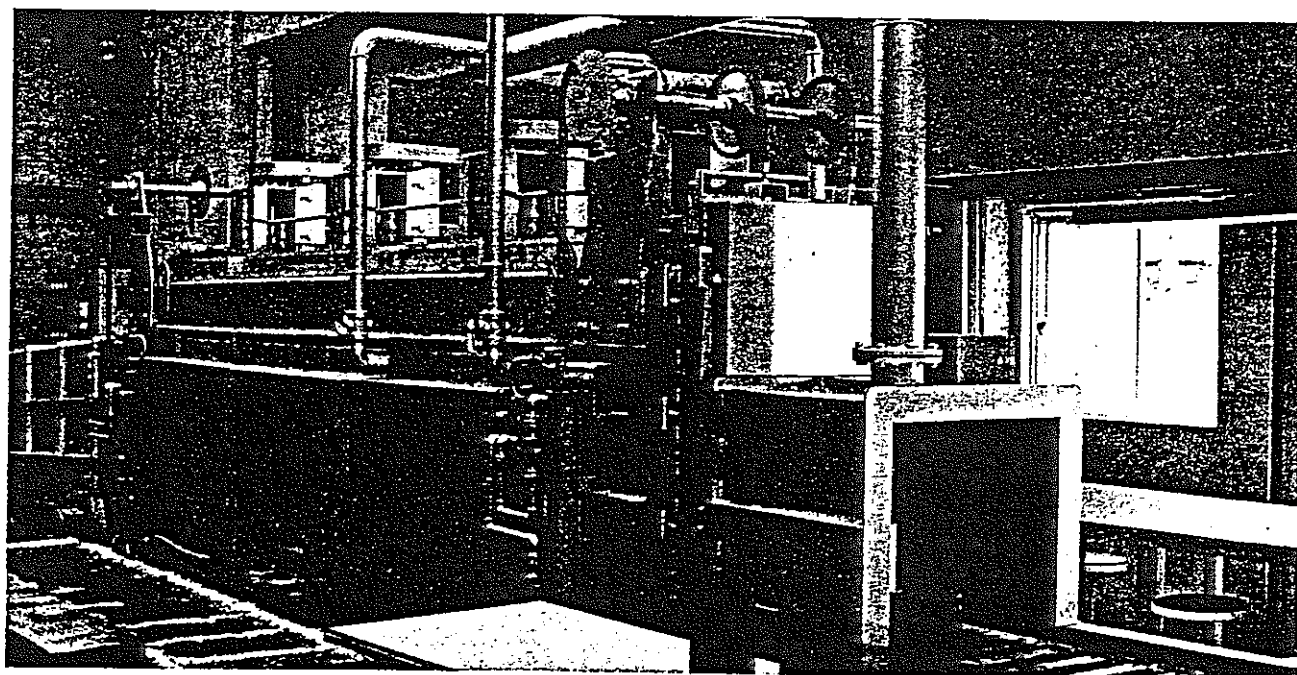


盛放し表面あらさ 断面組織写真 SEM反射電子像 (×600)  
**棒式酸化クロム溶射皮膜**

最高の条件で溶射しても、数%の気孔が存在します。

(黒点が気孔)。

皮膜  
+  
アンダーコート  
+  
基材



CDC-ZAC 処理設備の一部

# 皮膜の代表的特性

## TYPICAL PROPERTIES OF CDC-ZAC COATING

### 無 気 孔

形成された皮膜は、粒径が平均2 $\mu$ mの酸化クロム系複合ファインセラミックスで構成されており、右の写真に示すとおり、気孔率は零か、または零に近い状態になっています。

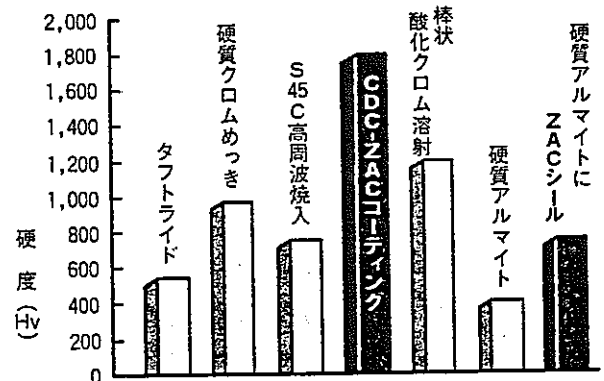
このため腐食性の液体や気体が表面から母材側に透過して母材を腐食させたり、あるいはこれが原因で皮膜を剥離させるなどのトラブルは発生しません。



CDC-ZACコーティング皮膜の断面組織写真  
SEM 2次電子像 (×660)

### 高 硬 度

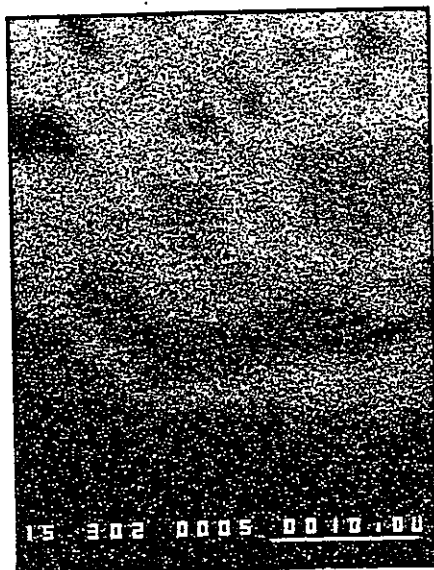
CDC-ZAC皮膜は従来の酸化クロム系セラミック溶射皮膜よりも高硬度で、右の比較表のとおりビッカース硬度で1,500~2,000を示します。



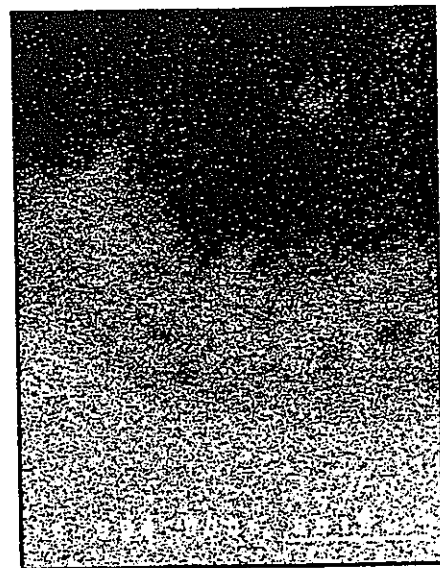
CDC-ZACコーティングと各種表面処理の断面硬度比較

### 高 密 着 力

下の左右2枚の写真に示すように、皮膜内に素材中のFeが、また、素材内に皮膜中のCrがそれぞれ相互拡散した化学的結合により中間層を形成しており、次頁のグラフのとおり極めて高い密着力をもつことを証明しています。  
(下の写真の境界面周辺に注意)



EPMAによるCr成分の分布状態 (×2,000)

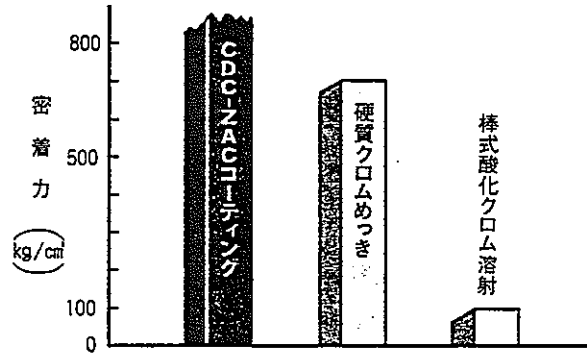


EPMAによるFe成分の分布状態 (×2,000)

## 高い粒子間結合力

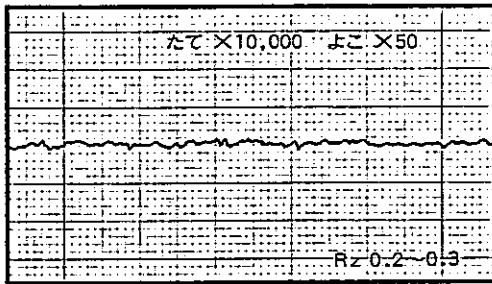
化学緻密化処理によって皮膜内に生成される酸化クロムは、ベースを構成する他の複合酸化物と化学的に結合し、極めて強固な粒子間結合力が生じます。

※右のグラフはJIS B 7721の引張試験法による。CDC-ZAC皮膜の密着力はボンドの密着力限界値である800kg/cm以上の数値を示しています。

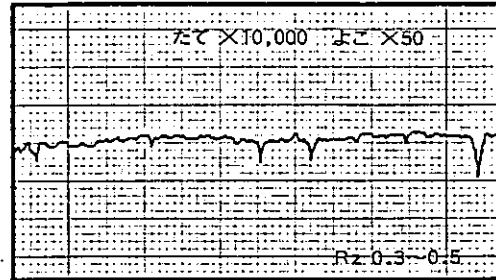


## 表面あらさ

皮膜表面は、処理したままの状態でも2~4Sを示し、また、研磨、ホーニング、ラッピングなどの仕上加工によって、下左のチャートで示すように0.2~0.3Sの仕上面が得られます。



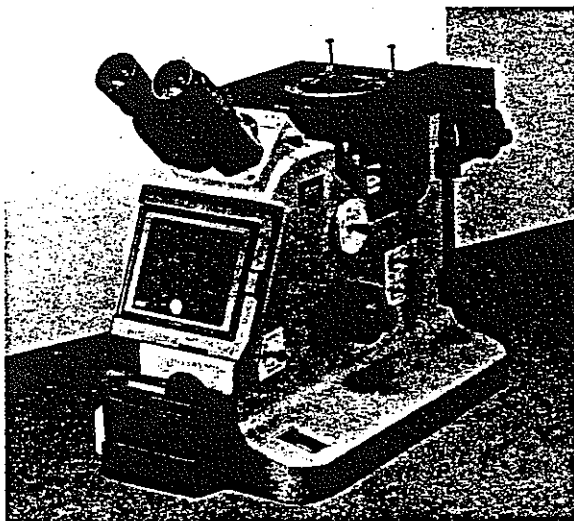
CDC-ZACコーティング皮膜



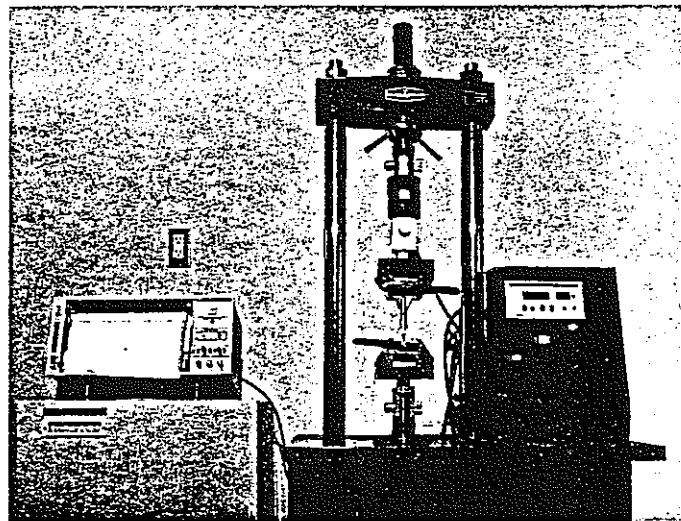
棒式酸化クロム溶射皮膜

## 電気抵抗

$1 \sim 10 \times 10^5 \Omega / \text{cm}$



光学顕微鏡



引張試験機

# 応用特性

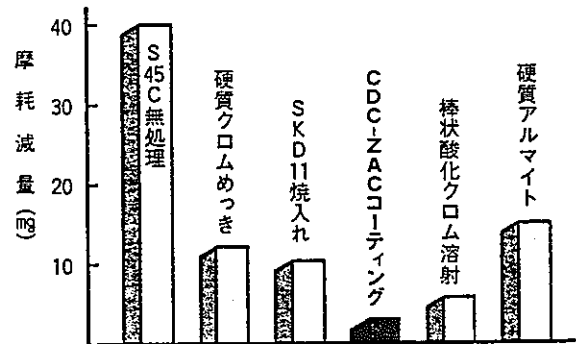
## VARIOUS PROPERTIES FOR APPLICATION

### 耐摩耗性

高硬度、高密度のCDC-ZAC皮膜は極めて優れた耐摩耗性を発揮します。

これに加えて、皮膜を構成する酸化クロムは平均 $2\mu\text{m}$ の超微粒子であるため、この微粒子が潤滑効果を高める働きをしてさらに耐摩耗性を高めるとともに、摺動部分の発熱量を抑える役目を果しています。

右のグラフは、各種表面処理や無処理表面の摩耗減量についてグラフの下に示している一定条件によって得た結果を表示したものです。



試験機：スガ摩耗試験機 NUS-ISO-1型  
荷重：1kg  
相手材：SiCペーパー #320  
振動数：400往復

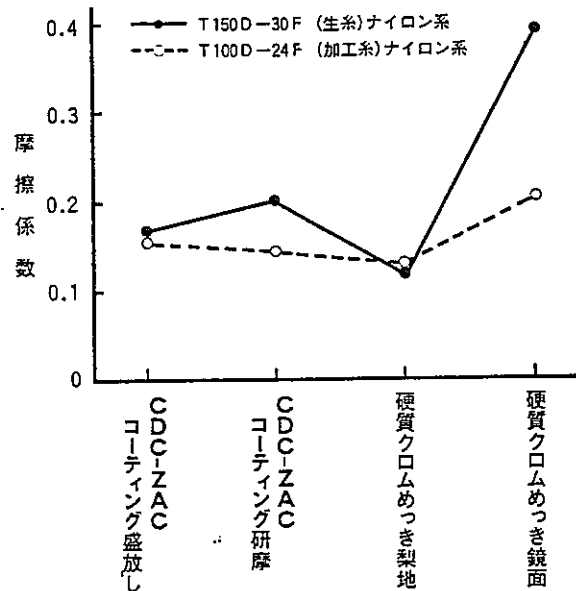
### 摩擦性

このグラフは、ナイロン系に対するCDC-ZAC皮膜とクロムめっきの摩擦係数を測定し比較したものです。

同じCDC-ZAC皮膜を相手材とし、潤滑油なしの状態での測定した摩擦係数は、0.13~0.15という極めて低い値を示しています。

これはCDC-ZAC皮膜がセラミックス特有の表面機能をもつとともに、高硬度、高密度で表面が平滑な皮膜であるという特徴を表わし、この結果極めて優れた耐摩耗性を発揮します。

同時に、この低摩擦性によって、接触する相手材を長期間摩滅させないことも数多くの応用分野で証明されています。



CDC-ZACコーティング皮膜と硬質クロムめっきの系に対する摩擦係数

### 耐熱衝撃性

CDC-ZAC皮膜は焼成するセラミックス材料の混合比をさまざまに変化させることによって、熱膨張係数を $7.5\sim 10.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に調整することが可能です。常用最高温度は $700^{\circ}\text{C}$ 程度までですが、例えば $600^{\circ}\text{C}$ に加熱後水中投下という熱サイクルを繰返しても、クラック、剝離など皮膜の異常は起りません。

## 耐 食 性

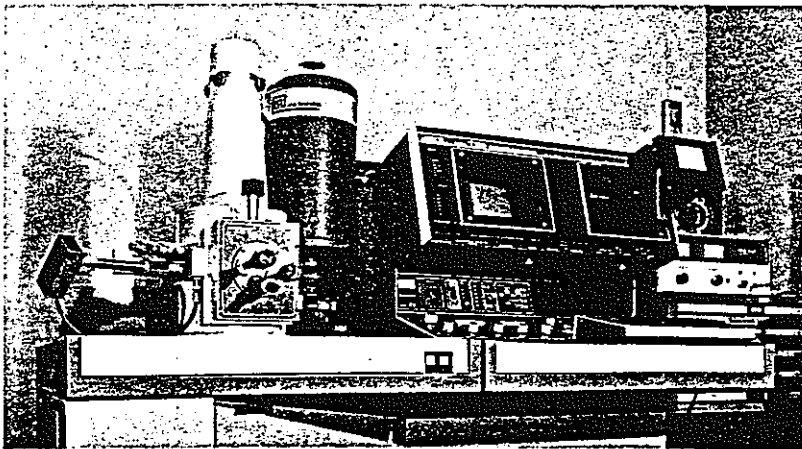
腐 食 液	状 況
5% NaCl	168hr 異常なし
5% HCl	168hr 異常なし
36% HCl	72hr わずかに腐食
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	144hr 異常なし
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	144hr 異常なし
1 N NaOH	168hr 異常なし
キャス	144hr 異常なし

海水、塩基、および殆どどの酸や溶剤に侵されませんが、塩酸やフッ酸、および硝酸などに対しては十分な耐食性は得られません。

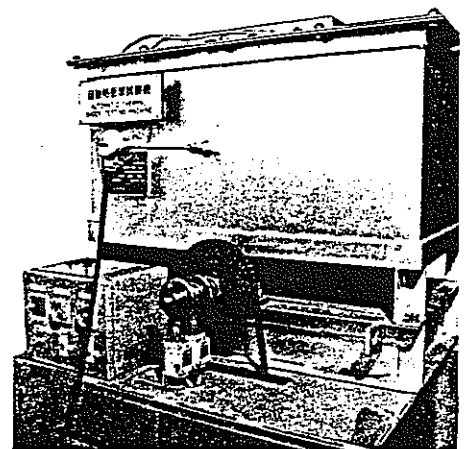
左の表は社内試験の結果を示したのですが、実機に使用する場合は母材の材質の選定も長寿命化への大きな要因となります。

## そ の 他

熔融金属および熔融ガラスにぬれ難い。



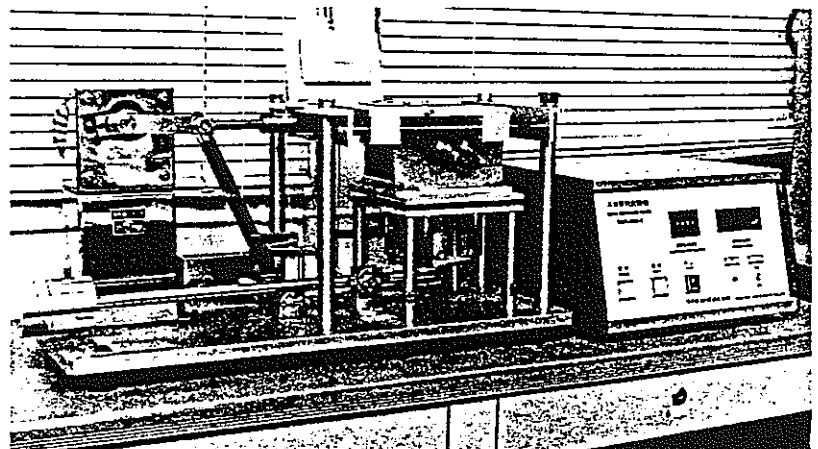
走査電子顕微鏡



熱衝撃試験機



キャス試験機

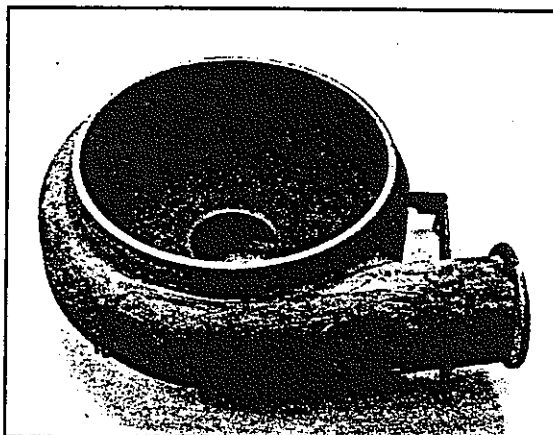
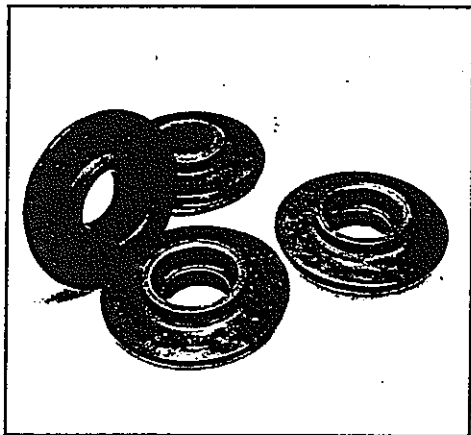


スガ式摩耗試験機

# 応 用 例

## APPLICATIONS

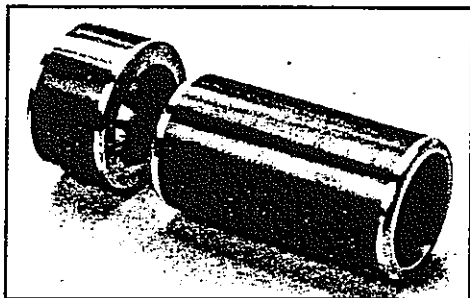
数々の特性をもつCDC-ZAC皮膜は、産業界の各分野で極めて優れた表面改質皮膜として適用されています。つぎに、その代表的な実施例のうちの数例をご紹介します。



ポンプ・インペラ(上左)/ケーシング(上右)/スリーブ(左)

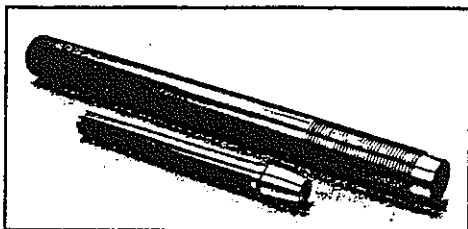
海水や石油化学薬品のスラリに接触するポンプ部品類では、キャビテーションエロージョンや激しい化学的腐食が発生します。使用寿命がわずか400時間程度であったポンプインペラの場合、全面にCDC-ZAC皮膜を形成させることによって、1,200時間、全く損傷なく使用されています。

(耐食/耐摩耗性)



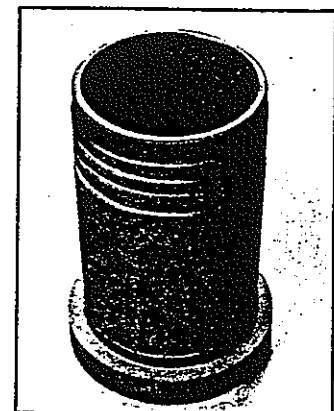
エアレス塗装用ポンププランジャ

硬質クロムめっきで6ヶ月程度の寿命でしたが、CDC-ZAC皮膜は顔料、溶剤、および添加物などに強い耐性を示し、2年経過して何等損耗もなく順調に稼動しています。(耐食/耐摩耗性)



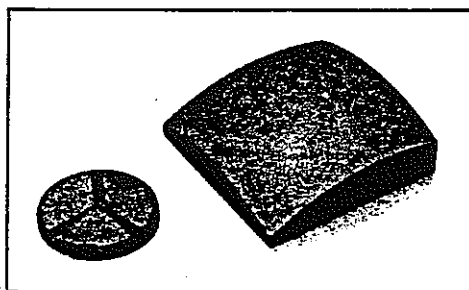
シリンダ

30%以下のシリンダの内径にも加工することができます。



レンズモールド

焼結セラミックにもコーティングが可能です。

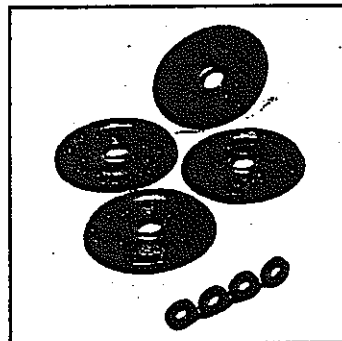
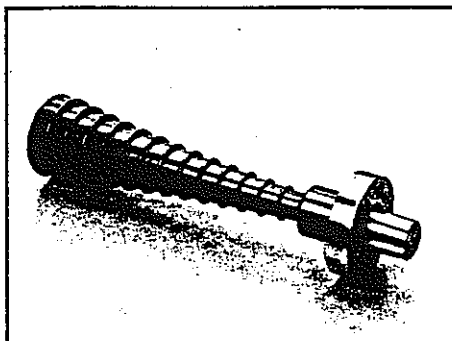


貴金属伸線用段車 (左)

伸線機 ガイドプーリ (右)

CDC-ZAC皮膜では貴金属やまた、非鉄金属の焼付きが極端に減少します。

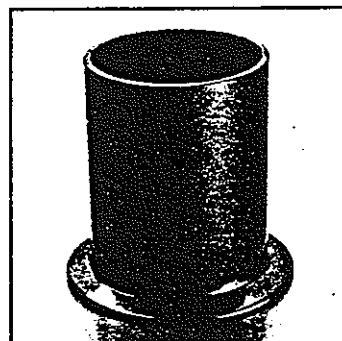
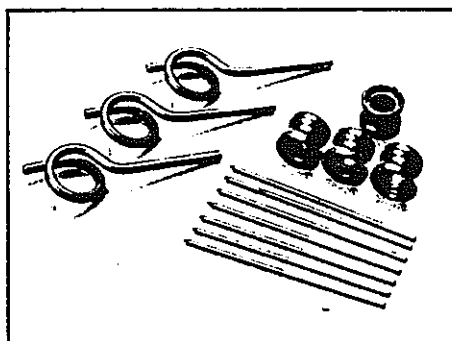
電線搬送用のアルミニウム製ローラの耐摩耗性および耐食性向上対策にも利用されています。



繊維ガイド類 (左)

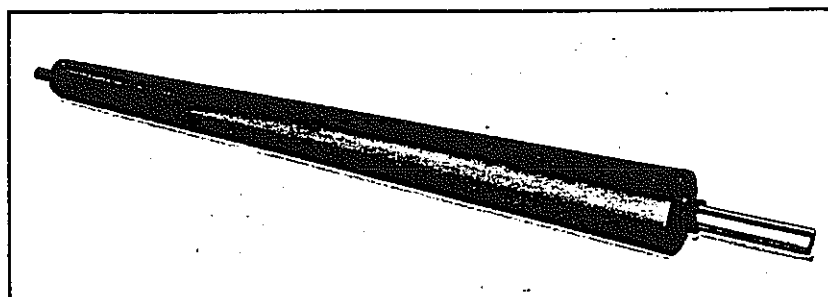
繊維延伸ローラ (右)

皮膜の優れた耐摩耗性と高密度（無気孔）などの特徴に加えて、繊維の毛羽立ちや白粉発生が著しく減少し、しかも静電気が発生しないことなど、数々の大きな利点があります。



フィルム搬送ロール

過酷な腐食雰囲気中でも長時間の連続稼働を可能にしました。また、樹脂成型機（射出／押出）の先端金具の腐食、摩耗、および樹脂の焼付き防止にもCDC-ZAC皮膜は極めて効果的です。



〈 応用例一覧表 〉

- ポンプ……………ブランジャ、スリーブ、ケーシング、インペラ、他
- 繊維……………スネールワイヤ、ガイドロール、アプリケータロール、フィードローラ、他
- コンプレッサ……………ピストン、シリンダ、他
- ヒータ……………アルミ製オープンプレート、遠赤外線シーズヒータ、ヒータパネル、他
- 樹脂成型機械……………フィルム搬送ロール、押出／射出成型機先端部品類、コートロール、他
- その他……………磁気テープローラ、レンズ成型金型、パイプの内面、他多数

## CVDコーティングの特徴

CVDコーティングに使用される炭化チタン (TiC)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化チタン (TiN)、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 等はそれぞれ、硬さは焼き入れ後のダイス鋼、高速度工具鋼の硬さ  $H_v 600 \sim 700$  に比し、 $H_v 1500 \sim 3500$  と極めて硬く、これらの材料を金型表面層に使用すれば、耐摩耗性に優れていることは明らかです。

これらは、セラミックの一種でありますから、母材にその工具や金型・摩耗部品等に適したじん性の母材を使用すれば、それらにこれらのセラミック層をつける事によって、耐摩耗性が数倍～数十倍向上する事になります。更に、これらセラミック層の特徴は、通常の金属に対し耐酸化性に優れ融点が金属よりも非常に高いところから、溶着することが少なくなります。

結果として、耐焼付性が著しく向上することになります。(図1)

各セラミック層自体の耐酸化性は化合物毎によって、それぞれ差異が生じ、一般には、

炭化物 < 炭窒化物 < 窒化物 < 酸化物

の順に耐酸化性は向上します。

酸化によるマイクロヴィッカーズ硬さが急に低下している温度は、それぞれの耐酸化性を示します。

コーティング膜の多層コーティング化・例えば、

炭化チタン - 炭窒化チタン - 窒化チタン ないし

炭化チタン - 炭窒化チタン - 酸化アルミニウム

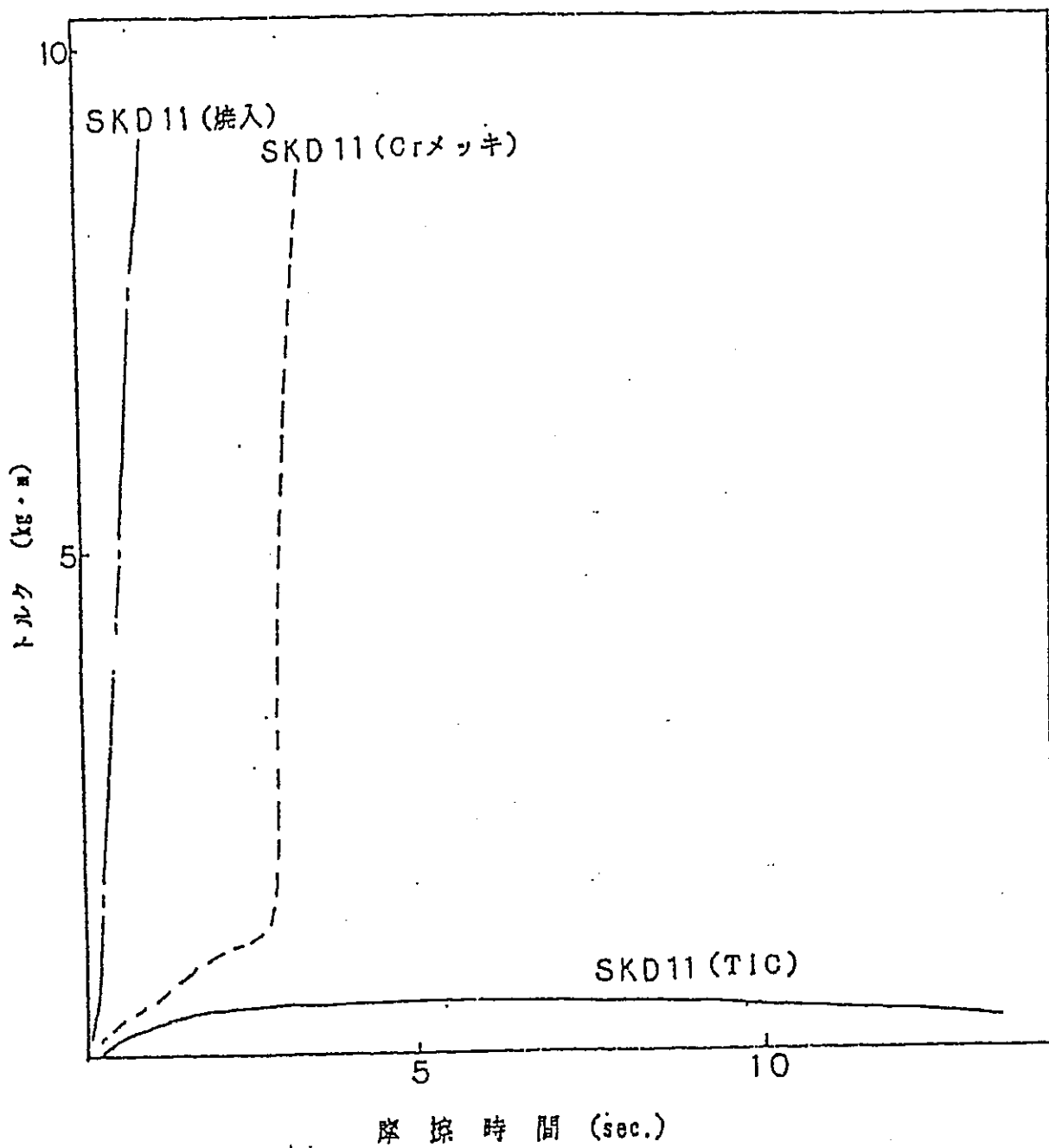
等の層構造はそれぞれのセラミック層の特徴を生かし、性能向上を少しでも大きくしようとするものです。

但し、これらの層構造にても、結晶粒の形状、層厚、母材の面粗さ等、各用途での特性に合ったものが必要になってきます。

これらは、実際の製品にテストコーティングをすることによって、それぞれの仕様に合ったものを作ることができます。

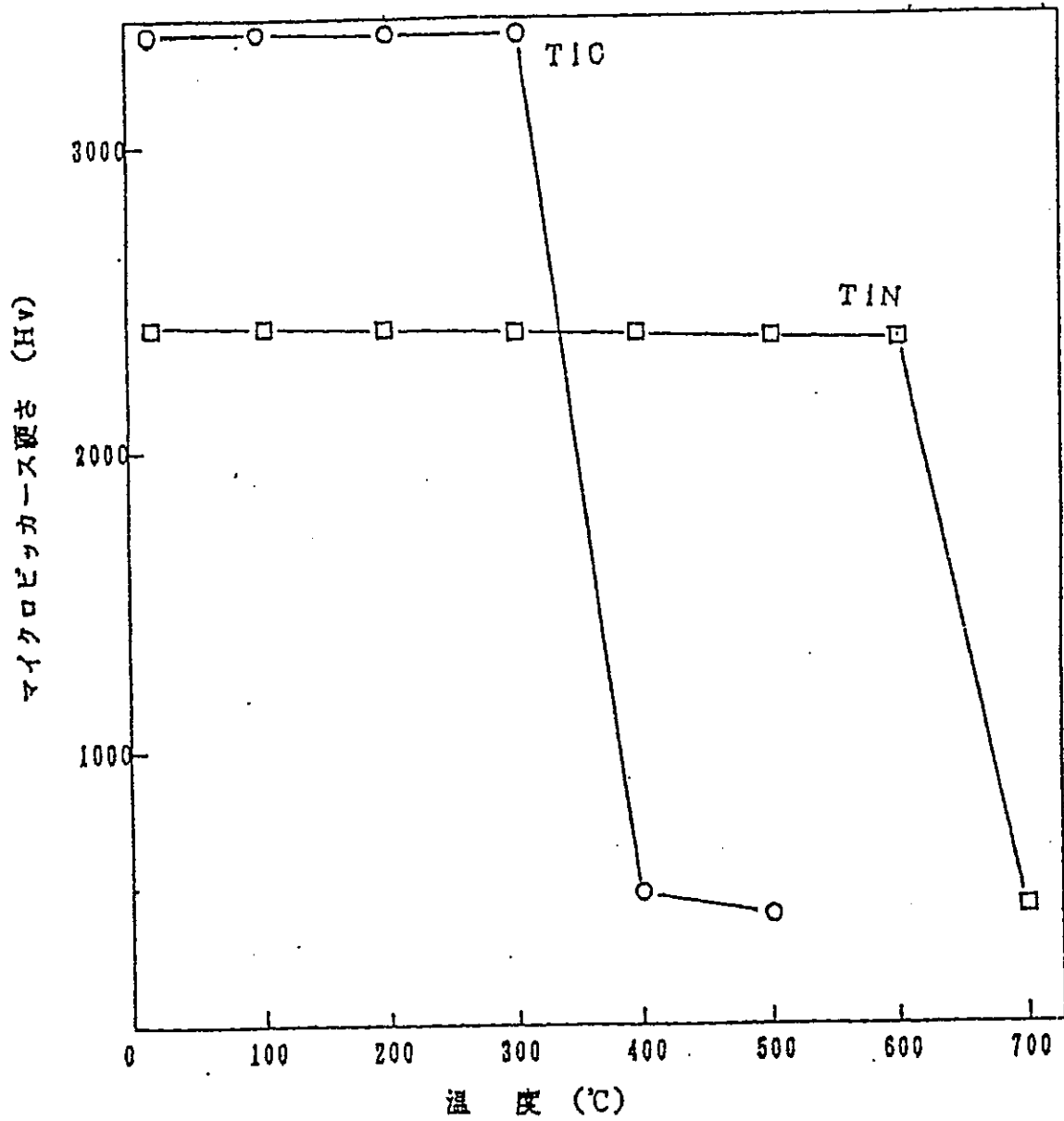


1. CVDの耐焼付性



## 2. CVDの耐酸化性

酸化によるマイクロビッカース硬さ

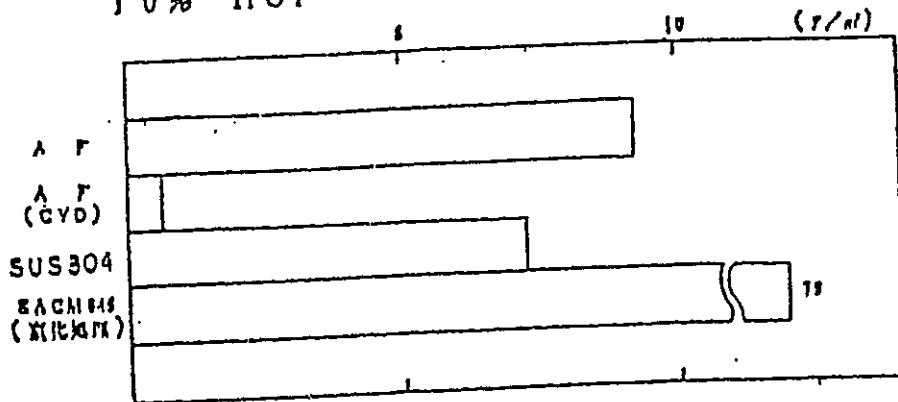


### 3. CVDの耐食性

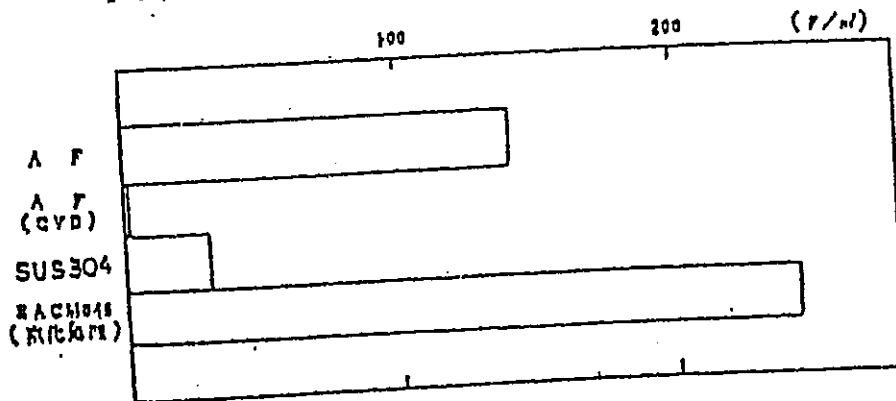
温度 : 40℃

時間 : 2hr

10% HCl



15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



1) 東洋工業(株) 資料より

表 1 機能と材料との対応関係

必要とする機能	材 料
耐 摩 耗 性	TiC, TiN, WC, TiB <sub>2</sub> , SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , BP, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
耐エロージョン	W, Cr, TaC
高温耐酸化性	SiC, MoSi <sub>2</sub> , ALN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BN
常温耐食性	Ta, Nb
高強度特性	B, W
固体潤滑性	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>
装 飾 性	TiN

表2

各種炭化物の性質

炭化物 性、質	TiC	ZrC	HfC	VC	TaC	NbC	WC	B <sub>4</sub> C	SiC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
結晶形	立方晶系	立方晶系	立方晶系	立方晶系	立方晶系	立方晶系	六方晶系	菱面晶系	立方晶系 六方晶系	斜方晶系	三方晶系	立方晶系
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.85 } 4.93	6.44 } 6.9	12.20 } 12.70	5.36 } 5.77	14.48 } 14.65	7.82	15.6 } 15.7	2.50 } 2.54	3.21 } 3.22	6.68	6.92	6.97 } 6.99
融点 (°C)	3180 } 3250	3175 } 3540	3885 } 3890	2810 } 2865	3740 } 3880	3500 } 3800	2627 } 2900	2350 } 2470	分解 2200~ 2700	1895	1782	1518
比抵抗 (μΩ·cm)	70 } 173	50 } 64	60	150 } 160	20 } 175	74 } 254	53	0.3×10 <sup>4</sup> } 0.8	10 <sup>9</sup> } 10 <sup>11</sup>	70 } 80	105 } 113	125 } 129
熱伝導率 (CGS) (RT)	0.041 } 0.06	0.049	0.053	0.010	0.053	0.034 } 0.041	0.070	1.065 } 0.069	0.098 } 0.100	0.045 } 0.047	0.035 } 0.038	0.041 } 0.053
マイクロ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	2900 } 3200	2600	2533 } 3202	2800	1800	2400	2400	2400 } 3700	3000 } 3500	1800	1882	1663
弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	31600 } 44800	32300 } 48900	43300	26000 } 27400	37100 } 38900	34400	53600 } 72100	29500 } 45800	34450 } 42200	38000	—	—
熱膨張係数 (10 <sup>4</sup> , deg <sup>-1</sup> ) (温度領域°C)	7.95 (25-1000)	7.01 (25-1000)	6.80 (25-1000)	7.25 (25-1000)	7.09 (25-1000)	7.21 (25-1000)	3.84 —	4.5 25	4.7 (20-2127)	11.7 (20-1100)	9.4 (20-1100)	10.1 —

表3 各種窒化物の性質

窒化物 性質	TiN	ZrN	HfN	VN	TaN	NbN	BN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	CrN	Cr <sub>2</sub> N
結晶形	立方晶系	立方晶系	立方晶系	立方晶系	立方晶系	立方晶系	六方晶 立方晶系	六方晶系 ( $\alpha$ , $\beta$ )	六方晶系	立方晶系	六方晶系
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.44	7.35	13.94	6.08	14.1	8.26 8.4	2.15 3.48 2.27 3.49	3.18 3.19	3.25 3.30	6.1	6.51
融点 (°C)	2900 3220	2930 2980	3300 3307	2050 2360	2980 3360	2050	分解 2720~ 3000	分解 1900	分解 2200~ 2300	1500	—
比抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	22 130	11.5 14.0	32	86	135	200	$1.7 \times 10^{10}$	$> 10^{10}$	$2 \times 10^{11}$	600 680	79 89
熱伝導率 (CGS) (RT)	0.07	0.04	0.052	0.027	0.021	0.009	方向性 あり	0.035 0.041	0.004	0.0261 0.0307	0.0514 0.0523
マイクロ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	1800 2100	1400 1600	1500 1700	1500	1060	1400	—	2670 3260	1225 1230(KH)	1000 1188	1522 1629
弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	25500	—	—	—	58700 ( $\epsilon$ -TaN)	49300	1160~ 8370 ( $\alpha$ -BN)	5620 21800	28100 35200	—	—
熱膨張係数 ( $10^4, \text{deg}^{-1}$ ) (温度領域 °C)	9.31~9.39 (25-1100)	7.24 (20-1100)	6.9 (20-1100)	9.2 (20-1100)	3.6 (20-700)	10.1 (20-1000)	0.5~1.7 ( $\alpha$ -BN) —	2.75 (20-1000)	4.8 (20-300)	2.3 (20-800)	9.41 (20-1100)

C-7

表 4

各種酸化物の性質

酸化物	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
結晶形	正方晶系	正方晶系	立方晶系	斜方晶系	斜方晶系	六方晶系	正方晶系	六方晶系	斜方晶系
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.24	6.27	9.68	3.36	8.73	4.95	6.47	3.97	5.21
融点 (°C)	1855 } 1885	2900	2780 } 2790	670 } 685	1755 } 1815	1470 } 1510	1473 } 2130	2050	2309 } 2359
比抵抗 (μΩ·cm)	3 × 10 <sup>10</sup>	—	—	3 × 10 <sup>7</sup>	1 × 10 <sup>11</sup>	—	2 × 10 <sup>11</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>	—
熱伝導率 (CGS) (RT)	0.008 } 0.015	0.0047	0.0011	0.0010	—	—	—	0.095	—
マイクロ硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	1000	1300 } 1500	940 } 1100	—	890 } 1290	726	—	2300 } 2700	2915
弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	24000 } 29000	25000	—	—	—	—	—	37000	—
熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> , deg <sup>-1</sup> ) (温度領域 °C)	8.85 (25-1000)	10.8 (25-1200)	6.45 (20-1700)	—	—	—	—	8.1 (20-1000)	9.6 (20-1400)

表5 各種ホウ化物の性質

ホウ化物 性質	TiB <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>	VB <sub>2</sub>	TaB <sub>2</sub>	NbB <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	CrB <sub>2</sub>	FeB	Fe <sub>2</sub> B
結晶形	六方晶系	六方晶系	六方晶系	六方晶系	六方晶系	六方晶系	六方晶系	六方晶系	斜方晶系	正方晶系
密度(g/cm <sup>3</sup> )	4.38	6.17	10.5	5.06 } 5.28	12.38	6.97	11.0	5.22	7.15	7.34
融点(°C)	2790	3200	3250	2400	3037	3000	2370	2200	1650	1410
比抵抗(μΩ·cm)	6.4 } 9.1	9.7	10.6	22.7	32.5	25.7	22.0	30	80	38
熱伝導率(CGS) (RT)	0.154	0.138	0.122	0.101	0.038	0.057	0.125	0.076	0.029	0.072
マイクロ硬度(kg/mm <sup>2</sup> )	3310 } 3430	2230 } 2274	2400 } 3400	2797 } 2813	2460 } 2540	2600	2650 } 2675	2020 } 2180	1600 } 1700	1290 } 1390
弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	54000	35000	—	27300	26200	65000	79000	21500	35000	29000
熱膨張係数 (10 <sup>-4</sup> , deg <sup>-1</sup> ) (温度領域°C)	4.6 (27-1027)	5.9 (27-1027)	6.3 (27-1027)	7.6 (27-1027)	8.2 (27-1027)	8.0 (27-1027)	-7.8 (27-1027)	10.5 (27-1027)	~12 (400-1000)	11.5~ 12.1 (20-800)



表 6 - 1 気相成長法

	ソ - ス	気化温度 $T_2$ (°C)	反応温度 $T_1$ (°C)	キャリアガス
(c) 炭化物				
BeC	$\text{BeCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	290~340	1300~1400	$\text{H}_2$
SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$	-50~	1925~2000	〃
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	20~140	1100~1200	〃
	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$	〃	900~1100	〃
	$\text{TiCl}_4 + \text{C}$	〃	〃	〃
	$\text{TiCl}_4 + 2\text{Fe} + \text{C}$	〃	〃	〃
ZrC	$\text{ZrCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$	250~300	1200~1300	〃
WC	$\text{WCl}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	160~	1000~1500	〃
(d) 窒化物				
BN	$\text{BCl}_3$	-30~ 0	1200~1500	$\text{N}_2 + \text{H}_2$
TiN	$\text{TiCl}_4$	20~ 80	1100~1200	〃
ZrN	$\text{ZrCl}_4$	300~350	2000~2700	〃
HfN	$\text{HfCl}_4$	〃	〃	〃
VN	$\text{VCl}_4$	20~ 50	1100~1300	〃
TaN	$\text{TaCl}_5$	250~300	2100~2300	$\text{N}_2$
$\text{Be}_3\text{N}_2$	$\text{BeCl}_2$	280~340	1200~2000	$\text{N}_2 + \text{H}_2$
AlN	$\text{AlCl}_3$	100~130	1200~1600	〃
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiCl}_4$	-40~ 0	1000~1600	〃
	$\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3$		~ 900	〃
$\text{Th}_3\text{N}_4$	$\text{ThCl}_4$	600~700	1600~2500	〃
(e) ホウ化物				
AlB	$\text{AlCl}_3 + \text{BCl}_3$	-22~125	1000~1300	$\text{H}_2$
SiB	$\text{SiCl}_3 + \text{BCl}_3$	-22~ 0	1100~1300	〃
TiB <sub>2</sub>	$\text{TiCl}_4 + \text{BBr}_3$	20~ 80	〃	〃
ZrB <sub>2</sub>	$\text{ZrCl}_4 + \text{BBr}_3$	20~300	1700~2500	〃
HfB <sub>2</sub>	$\text{HfCl}_4 + \text{BBr}_3$	20~300	1900~2700	〃
VB <sub>2</sub>	$\text{VCl}_4 + \text{BBr}_3$	20~ 75	900~1300	〃
TaB	$\text{TaCl}_5 + \text{BBr}_3$	20~190	1300~1700	〃
WB	$\text{WCl}_6 + \text{BBr}_3$	20~350	1400~1600	〃
(f) ケイ化物				
MoSi	$\text{MoCl}_5 + \text{SiCl}_4$	-50~130	1000~1800	$\text{H}_2$
TiSi	$\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4$	-50~ 20	800~1200	〃
ZrSi	$\text{ZrCl}_4 + \text{SiCl}_4$	-50~200	800~1000	〃
VSi	$\text{VCl}_3 + \text{SiCl}_4$	-50~ 50	800~1100	〃
(g) 酸化物				
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlCl}_3$	130~160	800~1000	$\text{H}_2 + \text{CO}$
$\text{SiO}_2$	$\text{SiCl}_4$	0	800~1100	〃
	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$		~ 400	〃
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$		100~ 300	〃
$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrCl}_4$	290	900~1000	〃

表6-2 気相成長法

	ソ ー ス	気化温度 $T_2$ (°C)	反応温度 $T_1$ (°C)	キャリアガス
(a) 単 金 属				
	ハロゲン化物			
Cu	CuCl <sub>2</sub>	500~700	550~1000	H <sub>2</sub> または Ar
Be	BeCl <sub>2</sub>	290~340	500~ 800	H <sub>2</sub>
Al	AlCl <sub>3</sub>	125~135	800~1000	◇
Ti	TiCl <sub>4</sub>	20~ 80	800~1200	H <sub>2</sub> または Ar
Zr	ZrCl <sub>4</sub>	200~250	800~1000	◇
Ge	GeI <sub>2</sub>	250~	450~ 990	H <sub>2</sub>
Sn	SnCl <sub>4</sub>	25~ 35	400~ 550	◇
V	VCl <sub>4</sub>	50	800~1000	H <sub>2</sub> または Ar
Ta	TaCl <sub>5</sub>	250~300	600~1400	◇
Sb	SbCl <sub>3</sub>	80~110	500~ 600	H <sub>2</sub>
Bi	BiCl <sub>3</sub>	240	240~	◇
Mo	MoCl <sub>5</sub>	130~150	500~1100	◇
W	WCl <sub>6</sub>	165~230	600~ 700	◇
Co	CoCl <sub>2</sub>	60~150	370~ 450	◇
Cr	CrI <sub>2</sub>	100~130	1100~1200	◇
Nb	NbCl <sub>5</sub>	200~	1800~	◇
Fe	FeCl <sub>2</sub>	317~	650~1100	◇
Si	SiCl <sub>4</sub>	280~	770~1200	◇
	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	◇	1000~1200	◇
B	BCl <sub>3</sub>	-30~0	1200~1500	
	他の金属塩その他			
Al	Al(CH <sub>2</sub> -CH) $\begin{matrix} < \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	38~	93~ 100	Ar または He
Ni	Ni(CO) <sub>4</sub>	43~	182~ 200	◇
Fe	Fe(CO) <sub>5</sub>	102~	140~	◇
Cr	Cr[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]		~ 400	◇
W	WF <sub>6</sub>		600~ 650	◇
W	W(CO) <sub>6</sub>	50~	350~ 600	◇
Mo	Mo(CO) <sub>6</sub>		150~ 160	◇
Pt	(PtCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	100~120	600~	◇
Pb	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	94~	200~ 300	◇
(b) 合 金				
Ta-Nb	TaCl <sub>5</sub> +NbCl <sub>5</sub>	250~	1300~1700	◇
Ti-Ta	TiCl <sub>4</sub> +TaCl <sub>5</sub>	250~	1300~1400	◇
Mo-W	MoCl <sub>5</sub> +WCl <sub>6</sub>	130~230	1100~1500	◇
Cr-Al	CrCl <sub>3</sub> +AlCl <sub>3</sub>	95~125	1200~1500	◇