

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 －

（研究報告）

2002年8月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

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, 319-1184

Japan

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

2002

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- (研究報告)

永沼正行*¹ 水野朋保*¹

要旨

「ヘリウムガス冷却被覆粒子型燃料高速炉」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、現在設計研究を進めているところである。この炉概念の成立性を大きく左右する要素技術の一つとして被覆層材料が挙げられ、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。現状の知見の範囲では強度層材としてTiNが候補となりうると考えており、基礎的な試験・評価を実施しているところである。今回の検討では、TiN被覆の高温特性、厚膜化特性等に関する基礎試験を行い、以下の結論が得られた。

- ・ PVD(Physical Vapor Deposition)とCVD(Cheical Vapor Deposition)で蒸着した2種類のTiN被覆試料について高温加熱試験を実施し被覆状態を観察した結果、CVD蒸着試料については、2,000℃まで顕著な異常が生じていないことが認められ、実機相当の高温まで適用の可能性を有すると判断した。一方、PVD蒸着被覆については、2,000℃までの加熱により被覆が網目状に変形する異常が認められ、適用に課題を有するものと考えられる。
- ・ TiN被覆の厚膜化の可能性を探るべく、CVD蒸着装置内の治具に積層蒸着されているTiN被覆を調査したところ、500 μ mに達する膜厚被覆の形成が認められた。このことから、CVDはTiN厚膜蒸着技術として有望であると考えられる。

*¹ 大洗工学センター システム技術開発部 炉心・燃料システムグループ

Study on Coated Layer Material Performance of Coated Particle Fuel FBR (II)
—High temperature property and capability of coating to thick layer of TiN—

Masayuki NAGANUMA*1, Tomoyasu MIZUNO*1

Abstract

“Helium Gas Cooled Coated Particle Fuel FBR” is one of attractive core concepts in the Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle System in Japan, and the design study is presently proceeded. As one of key technologies of this concept, the coated layer material is important, and ceramics is considered to be a candidate material because of the superior refractory. Based on existing knowledge, TiN is regarded to be a possible candidate material, to which some property tests and evaluations have been conducted.

In this study, preliminary tests about the high temperature property and the capability of thick layer coating of TiN have been conducted. Results of these tests come to the following conclusions.

- Heating tests of two kinds of TiN layer specimens coated by PVD (Physical Vapor Deposition) and CVD (Chemical Vapor Deposition) were conducted. As a result, as for CVD coating specimens, remarkable change was not observed on the layer up to 2,000°C, therefore we concluded that the layer by CVD had applicability up to high temperature of actual operation level. On the other hand, as for PVD coating specimens, an unstable behavior that the layer changed to a mesh like texture was observed on a 2,000°C heated specimen, therefore the applied PVD method is not considered to be promising as the coating technique.
- The surface conditions of some parts inside CVD device were investigated in order to evaluate possibility of TiN thick coating ($\sim 100\mu\text{m}$). As a result, around 500 μm of TiN coating layer was observed on the condition of multilayer. Therefore, we conclude that CVD has capability of coating up to thick layer in actual coated particle fuel fabrication.

*1 Fuel and core system engineering group, System engineering technology division,
O-arai engineering center

目次

1. はじめに	1
2. 検討の目的	
2.1 2000 年度検討の結果	2
2.2 本検討の目的・概略	3
3. 試験条件、及び、試料の製作	
3.1 TiN 被覆高温加熱特性試験	
3.1.1 試験条件	6
3.1.2 試料の製作	6
3.2 TiN 積層被覆蒸着特性試験	
3.2.1 試験条件	7
3.2.2 試料の製作	8
3.3 CVD 蒸着 TiN 被覆試料に関する強度特性試験	
3.3.1 試験条件	8
3.3.2 試料の製作	8
4. 試験結果とその評価	
4.1 TiN 被覆高温加熱特性試験	
4.1.1 試験結果	23
4.1.2 評価、及び、追加検討	24
4.2 TiN 積層被覆蒸着特性試験	
4.2.1 試験結果	71
4.2.2 評価、及び、追加検討	72
4.3 CVD 蒸着 TiN 被覆試料に関する強度特性試験	
4.3.1 試験結果	104
4.3.2 評価、及び、追加検討	104
5. 今後の課題	117
6. まとめ	119
7. 謝辞	120
8. 参考文献	120
(付録) CVD・PVD 蒸着法の概略説明	121

表リスト

表 3.1-1	加熱試験装置の仕様
表 3.1-2	試験ケース一覧(高温加熱特性試験)
表 3.1-3	高温加熱試験用試料観察条件(蒸着前、加熱試験前、加熱試験後)
表 3.1-4	放電プラズマ焼結装置の仕様
表 3.1-5	基材製作に用いた TiN 粉末の化学成分
表 3.1-6	加熱試験用小片形状基材の見掛力サ密度の測定結果
表 3.1-7	TiN 被覆蒸着条件(PVD・CVD)
表 3.1-8	TiN 被覆蒸着前後の形状・重量測定結果(PVD・CVD)
表 3.2-1	試験ケース一覧(積層蒸着特性試験)
表 3.2-2	積層蒸着試料観察条件
表 3.3-1	X 線残留応力測定における測定条件
表 3.3-2	曲げ試験数量一覧
表 3.3-3	曲げ試験後試料 SEM 観察条件(CVD 蒸着試料)
表 3.3-4	TiN 被覆蒸着前後の形状・重量測定結果(CVD 蒸着試料)
表 4.1-1	加熱試験前後の形状・重量の測定結果
表 4.1-2	高温加熱試験片表面の TiN 被覆膜厚測定結果
表 4.1-3	高温加熱試験前後の試料形状、及び、重量測定結果(CVD 蒸着試料、TiN 製試料フォルダ)
表 4.2-1	TiN 焼結材基材への PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化
表 4.2-2	SUS304 基材への PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化
表 4.2-3	TiN 焼結材基材への PVD 積層蒸着被覆厚さ(1~3 バッチ)
表 4.2-4	SUS304 基材への PVD 積層蒸着被覆厚さ(1~3 バッチ)
表 4.2-5	TiN 焼結材基材への CVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化
表 4.2-6	TiN 焼結材基材への CVD 積層蒸着被覆厚さ(1~3 バッチ)
表 4.3-1	TiN 焼結材基材表面の残留応力測定結果
表 4.3-2	CVD 蒸着した TiN 被覆表面の残留応力測定結果
表 4.3-3	TiN 基材の曲げ試験結果
表 4.3-4	CVD 蒸着試料の 3 点曲げ試験結果

図リスト

- 図 2.2-1 検討フロー
- 図 3.1-1 加熱試験装置外観
- 図 3.1-2 加熱試験治具外観
- 図 3.1-3 加熱試験基材用 TiN 焼結材(ϕ : 18mm \times L: 8mm)の外観(切出し加工前焼結体)
- 図 3.1-4 加熱試験用小片形状基材の外観(TiN 焼結材)(蒸着前基材)
- 図 3.3-1 曲げ試験治具、及び、曲げ試験実施要領
- 図 3.3-2 3点曲げ試験荷重部の外観
- 図 3.3-1 CVD 蒸着前 TiN 焼結材基材の外観
- 図 4.1-1 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.1-2 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.1-3 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.1-4 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.1-5 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の SEM 観察結果
- 図 4.1-6 PVD 蒸着後の TiN 被覆表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.1-7 CVD 蒸着後の TiN 被覆表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.1-8 PVD 蒸着後の加熱試験用試料断面の SEM 観察結果
- 図 4.1-9 CVD 蒸着後の加熱試験用試料断面の SEM 観察結果
- 図 4.1-10 高温加熱試験(1,200℃ケース)の昇温履歴(PVD 蒸着試料)
- 図 4.1-11 高温加熱試験(1,600℃ケース)の昇温履歴(PVD 蒸着試料)
- 図 4.1-12 高温加熱試験(2,000℃ケース)の昇温履歴(PVD 蒸着試料)
- 図 4.1-13 高温加熱試験(1,200℃ケース)の昇温履歴(CVD 蒸着試料)
- 図 4.1-14 高温加熱試験(1,600℃ケース)の昇温履歴(CVD 蒸着試料)
- 図 4.1-15 高温加熱試験(2,000℃ケース)の昇温履歴(CVD 蒸着試料)
- 図 4.1-16 PVD 蒸着試料の加熱試験後外観
- 図 4.1-17 CVD 蒸着試料の加熱試験後外観
- 図 4.1-18 加熱試験後の PVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,200℃ケース)
- 図 4.1-19 加熱試験後の PVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,600℃ケース)
- 図 4.1-20 加熱試験後の PVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(2,000℃ケース)
- 図 4.1-21 加熱試験後の CVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,200℃ケース)
- 図 4.1-22 加熱試験後の CVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,600℃ケース)
- 図 4.1-23 加熱試験後の CVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(2,000℃ケース)
- 図 4.1-24 加熱試験後の PVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,200℃ケース)
- 図 4.1-25 加熱試験後の PVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,600℃ケース)
- 図 4.1-26 加熱試験後の PVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(2,000℃ケース)
- 図 4.1-27 加熱試験後の CVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,200℃ケース)
- 図 4.1-28 加熱試験後の CVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,600℃ケース)
- 図 4.1-29 加熱試験後の CVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(2,000℃ケース)
- 図 4.1-30 加熱試験後の PVD 蒸着試料被覆表面の SEM 観察結果(1,200℃、1,600℃、2,000℃ケース)
- 図 4.1-31 加熱試験後の CVD 蒸着試料被覆表面の SEM 観察結果(1,200℃、1,600℃、2,000℃

ケース)

- 図 4.1-32 Ti-N 状態図
- 図 4.1-33 EPMA 線分析(Ti, N, C, W, O)
- 図 4.1-34 EPMA 面分析(C, W, O)
- 図 4.1-35 新規作成 TiN(SPS 焼結材)製試料フォルダ概況図
- 図 4.1-36 試料フォルダ外観写真
- 図 4.1-37 支持具外観写真
- 図 4.1-38 高温加熱試験前後の TiN 蒸着試料(CVD)外観比較
- 図 4.1-39 高温加熱試験前後の TiN 蒸着試料(CVD) SEM 観察結果比較(試料断面表面付近)
- 図 4.1-40 高温加熱試験前後の TiN 試料フォルダ概観比較
- 図 4.1-41 EPMA 分析結果(1,600℃、PVD 蒸着、周辺高密度部)
- 図 4.1-42 EPMA 分析結果(1,600℃、PVD 蒸着、中心部)
- 図 4.1-43 EPMA 分析結果(1,600℃、CVD 蒸着、周辺高密度部)
- 図 4.1-44 EPMA 分析結果(1,600℃、CVD 蒸着、中心部)

- 図 4.2-1 TiN 焼結材基材の PVD 積層蒸着前後の外観
- 図 4.2-2 SUS304 基材の PVD 積層蒸着前後の外観
- 図 4.2-3 PVD 1 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-4 PVD 2 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-5 PVD 3 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-6 PVD1 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(SUS304 基材)
- 図 4.2-7 PVD 2 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(SUS304 基材)
- 図 4.2-8 PVD 3 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(SUS304 基材)
- 図 4.2-9 PVD1 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-10 PVD2 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-11 PVD3 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-12 PVD1 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(SUS304 基材)
- 図 4.2-13 PVD2 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(SUS304 基材)
- 図 4.2-14 PVD3 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(SUS304 基材)
- 図 4.2-15 CVD 積層蒸着前後の TiN 焼結材試料の外観
- 図 4.2-16 CVD1 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-17 CVD2 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-18 CVD3 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-19 CVD1 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-20 CVD2 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-21 CVD3 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)
- 図 4.2-22 蒸着メーカーから提供して貰った TiC/Ti(CN)/TiN 蒸着治具の外観(CVD 蒸着治具、破損済)
- 図 4.2-23 TiN 蒸着治具の被覆部拡大写真
- 図 4.2-24 CVD による TiC/Ti(CN)/TiN 蒸着治具の一部の外観、及び、光顕観察箇所(矢印箇所)
- 図 4.2-25 光学顕微鏡観察結果(1,600℃、CVD 蒸着、中心部)
- 図 4.2-26 EPMA 分析結果(1,600℃、CVD 蒸着、中心部)

- 図 4.3-1 CVD 蒸着被覆表面の光学顕微鏡観察結果
- 図 4.3-2 曲げ試験時荷重-変位曲線(TiN 焼結材基材)
- 図 4.3-3 曲げ試験時荷重-変位曲線(CVD 蒸着試料)
- 図 4.3-4 曲げ試験時荷重-歪み曲線(CVD 蒸着試料、歪みゲージ貼付)
- 図 4.3-5 曲げ試験後外観(TiN 焼結材基材)
- 図 4.3-6 曲げ試験後外観(CVD 蒸着試料)
- 図 4.3-7 CVD 蒸着試料曲げ試験後の断面 SEM 観察結果(全体)
- 図 4.3-8 CVD 蒸着試料曲げ試験後の断面 SEM 観察結果(高倍率)

1. はじめに

「ヘリウムガス冷却被覆粒子型燃料炉心」の概念は、高速炉においても、①ヘリウムの高温安定性から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、②被覆粒子型燃料は(ピン型燃料と比較し)熱容量が大きく、かつ、ドップラー係数が大きい特性を活かし厳しい仮想事象(ガス炉の代表的な事象として「減圧事故+スクラム失敗+自然循環除熱」)に炉心溶融回避の可能性が期待できること等の点から、実用化戦略調査研究(以下、FS)における有望な候補概念の1つと考えられ、現在設計研究を進めているところである^{[1][2]}。

この炉概念の成立性を大きく左右する要素技術の一つとして、被覆粒子型燃料の被覆層材料が挙げられ、熱中性子炉である高温ガス炉用 TRISO 燃料^[3]等で実績のある SiC のような耐熱性に優れたセラミックス材が候補として考えられている。ただ、高速炉では、経済性の点で高燃焼度を指向すること(取出平均燃焼度 ~15 万 MWd/t)、高速中性子の照射量が多いこと(照射量 ~ 10^{23} n/cm²、高温ガス炉が~ 10^{21} n/cm²のに対し1~2 オーダー大きい)が問題となり、従来以上の強度を有する材料が必要となるとともに、PyC (Pyrolytic Carbon ; 熱分解炭素) 以外の表面保護層の必要性も考えられる。この様に高強度のセラミックス被覆材に対する要求は高いものの、SiC 以外のセラミックス被覆材の特性(実燃料への適用性を判断する上で必要となる強度・製作性・耐熱性等)については現状十分なデータがない状況である。そこで、FS では、2000 年度に文献調査等を実施し、強度層・表面保護層の候補材について選定評価を行い、その結果、現状の知見の範囲では、強度層として TiN、Si₃N₄ が有望との結論に至った。そして、2000 年度から、これらの材料について基礎的な特性試験・評価を開始し、結果の第1報は、既に、「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)(研究報告)」(WBS 報告書)^[4]にて報告済みである。2000 年度の試験・評価では、まず、被覆粒子型燃料の第1次的な設計成立性検討に資するため、TiN・Si₃N₄ 被覆の強度特性に関する基礎試験・評価を行った。また、同時に、表面保護層材の蒸着特性評価に関する基礎試験も行った(2000 年度試験結果の概要については、参考のため 2.1 節にて紹介)。そして、これらの候補材に対する特性試験については継続的に実施している状況であり、本報告は 2001 年度の試験結果に対する報告である。

今回の検討では、2000 年度の検討結果を受け、候補材として主に TiN 被覆に着目して、以下の3つの内容について特性把握のための試験を実施し評価を行った。

(ここで、被覆層候補材として TiN を Si₃N₄ より優先した理由としては、Si₃N₄ は 1,900℃ から昇華が開始することが知られており、TiN より熱特性の点で劣るためである。そのため、Si₃N₄ 採用時には事故時の成立温度条件を大幅に制限する必要があるものと考えられる。ただし、もしこの成立温度の低減が可能となれば、Si は Ti より中性子吸収断面積が1 オーダー程度小さいという利点があり、核特性上有利に働くものと考えられる。)

内容	試験
① TiN の高温特性の確認	→ TiN 被覆高温加熱特性試験
② TiN 被覆の厚膜化に関する可能性の見極め	→ TiN 積層被覆蒸着特性試験
③ CVD 蒸着 TiN 被覆の強度特性	→ CVD で蒸着した TiN 被覆に関する強度特性試験

各項目について簡単に目的を説明すると、①は SiC では 2,000℃ 近傍で被覆状態の劣化が見られる^{[5][6]}ため TiN についても同様の特性を有するかの確認、②は現状 TiN 被覆について ~100 μm の厚膜蒸着の実績が無いことから、その可能性に関する見極め、③は 2000 年度の TiN 被覆強度特性は PVD (Physical Vapor Deposition ; 物理気相蒸着法) による被

覆を対象としていたので、CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相蒸着法) でも同程度の強度を有するかの確認、を意図するものである。ここで、PVD と CVD 蒸着法は蒸着の専門家以外に馴染みが薄い技術であることから、その概略を参考として巻末の付録にまとめることとした^{[7][8]}。今回の各試験項目の詳細な内容については、この後の 2.2 節で記述することとする。

2. 検討の目的

2.1 2000 年度検討の結果

今回の試験の検討目的に先駆けて、2000 年度検討の結果^[4]を参考として紹介することとする。まず、文献調査の結果、被覆粒子燃料の強度層候補材として TiN・Si₃N₄・SiC、表面保護層候補材として Mo・Nb・W が有望との結論に達した。そこで、これらの材料のうち、現状技術で容易に対応できる範囲内で特性試験・評価を実施した。試験としては、強度層候補材に対して強度特性試験を、表面保護層候補材に対して蒸着特性試験を実施した。以下にその結果をまとめた。

(1) 強度層候補材に対する強度特性試験

TiN・SiC・Si₃N₄ 被覆について、(現状対応が容易な室温・薄膜被覆条件ではあるが) 強度特性試験を行い、被覆強度、ワイブル係数、信頼性 10⁻⁴ 強度を評価した。その結果は下表の通りである。

TiN 被覆(PVD 蒸着)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い結果が得られた。また、ワイブル係数と被覆強度から信頼性 10⁻⁴ 強度を評価したところ、36~100kgf/mm² と大きい値を示していることがわかる。現状の燃料設計検討では、TiN 被覆強度として SiC 被覆並みを仮定し 40kgf/mm² を想定していたが、今回得られた TiN 被覆強度は(室温・薄膜条件ではあるが)少なくとも仮定した強度並の強度を確保するとともに、更なる高強度が期待できる結果であった。Si₃N₄ 被覆については、あくまで参考評価ではあるが、ワイブル係数 15、信頼性 10⁻⁴ 強度 45 kgf/mm² 以上であり、これらの値についても、一般的なセラミックスの値に比べ大きい傾向を示している結果であった。

以上のことから、TiN 被覆については、優れた強度特性を示す結果が得られ、被覆粒子型燃料の強度層候補材として有望との結論に達した。また、Si₃N₄ についても、強度的には期待できる可能性を示すものであることから、TiN と Si₃N₄ は FS において更に実験的検討を深める意義がある材料であるとの認識に到った。

	被覆強度測定結果 (MPa)	ワイブル係数 (-)	被覆平均強度 (kgf/mm ²)	信頼性 10 ⁻⁴ 強度 (kgf/mm ²)
TiN 被覆	600~1450	18~22	58~148	36~100
SiC 被覆	>610	13*	>62*	>32*
Si ₃ N ₄ 被覆	>800	15*	>81*	>45*

* 参考値

(2) 表面保護層候補材に対する蒸着特性試験

第1層(強度層)と第2層(表面保護層)の候補材の各組合せについて、蒸着特性試験を実施し、その密着性を調査した。調査結果は以下の表に示した通りである。

Wは、今回適用した蒸着方法では、いずれの第1層材についても密着性が極めて不良であることから、表面保護層としての採用には課題があることがわかった。一方、MoはSiC被覆については不良であったが、TiNとの組合せにおいては密着性も良く、残留応力も圧縮側に大きい結果が得られ、表面保護層として有望であることがわかった。

基材	第1層(強度層)	第2層(表面保護層)	第1層と第2層間の密着性
WC-20Co	TiN(10 μ m)	W(5 μ m)	×
WC-20Co	TiN(10 μ m)	W(10 μ m)	△
WC-20Co	TiN(10 μ m)	W(20 μ m)	×
WC-5Co	TiN(10 μ m)	Mo(5 μ m)	○
WC-20Co	TiN(10 μ m)	Mo(5 μ m)	○
SiC	SiC(50 μ m)	W(5 μ m)	××
SiC	SiC(50 μ m)	TiN(10 μ m)	○
SiC	SiC(50 μ m)	Mo(5 μ m)	×
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ (4 μ m)	W(5 μ m)	××
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ (4 μ m)	Mo(5 μ m)	△

○：良好、×：不良、××：不良、△：現状不明

2.2 本検討の目的・概略

本検討では、2000年度検討に引続き実機燃料への適用性検討に資するため、TiN被覆の高温特性の把握、厚膜化に向けた可能性の検討、CVDで蒸着したTiN被覆の強度特性に関する検討を実施することとし、そのため、各種試験を実施する。

以下に各検討の目的、及び、各試験の概略をまとめた。また、各検討のフローについて図2.2-1に示した。

(1) TiN被覆高温加熱特性試験

SiC被覆では、温度制限の目安である分解温度は2,500℃と高温であるが、2,000℃近傍を経験すると、被覆が劣化し内部に多数のポアが生じることが知られており^{[5][6]}、この挙動は被覆の強度特性に大きく影響を与えるものと考えられる。

TiNについては、融点自体は2,950℃であるが、高温での被覆挙動は過去に測定実績が無く、SiC同様ある程度の温度で劣化する可能性も考えられる。そこで、TiN被覆の高温挙動を把握する必要性から、～2,000℃までの高温加熱試験を実施することとした。具体的には、基材も高温となることから、基材材料として放電プラズマ焼結法(以下、

SPS法)で製作したTiNのバルク材を用い、その基材にPVD及びCVDでTiN被覆を $\sim 10 \mu\text{m}$ 程度蒸着した試料を対象に試験を実施することとした。そして、 $\sim 2,000^\circ\text{C}$ 程度までの高温加熱を経験した後、TiN被覆の状態を光学顕微鏡・SEM等にて観察し、高温挙動を調査することとした。

(2) TiN 積層被覆蒸着特性試験

実機の燃料仕様としては、現状、TiN被覆の2層構造(低密度バッファー層+高密度強度層)を想定しており、これらの被覆層の厚さはいずれも $100 \mu\text{m}$ 程度の厚膜仕様を想定している。一方、現在、商業的に実施されている蒸着によるTiN被覆膜厚は、その目的が主に工具の表面耐摩耗処理であることから、 $\sim 10 \mu\text{m}$ 以下の薄膜のみであり、実燃料で想定しているレベルまでの厚膜は実績が無い状況である。

厚膜まで蒸着すると、結晶粒の膜厚方向への成長(柱状晶形成)等により被覆強度が低下する可能性が考えられ、熱膨張差等に起因する自己応力で破損が生じ厚膜蒸着できないことも考えられる。そこで、燃料仕様で要求されている厚膜が達成可能であるか見通しを調査する必要があることから、そのための基礎試験を実施することとした。具体的には、薄膜の蒸着を複数回繰返し積層とすることで厚膜被覆が可能であるか、PVD、CVDについて積層蒸着特性試験を行い調査することとした。

(3) CVD 蒸着 TiN 被覆試料に関する強度特性試験

2000年度のTiN被覆強度特性試験は、PVDによる被覆のみを対象としていた。その理由としては、PVD蒸着時の温度が一般に 500°C 近傍であるのに対し、CVDでは $1,000^\circ\text{C}$ 程度の高温条件となることが知られており、基材として適切な材料を選定しないと、蒸着後に室温に戻した際、熱膨張率の差が起因となって被覆に割れ等が生ずるためである。

一方、実機燃料のTiNの蒸着法としては、TRISO燃料の製造実績から流動床によるCVD蒸着の可能性が大きいと考えられ、CVD蒸着被覆についてもPVD蒸着被覆と同程度の強度を有するか調査する必要があると考えられる。そこで、本検討では熱膨張率の差が影響ないように、基材として被覆と同様のTiNを採用し、TiN焼結材(SPS焼結材)の表面にCVDでTiN被覆を蒸着した試料について強度特性試験を実施することとした。そして、CVDによるTiN被覆の強度特性について調査を行うこととした。

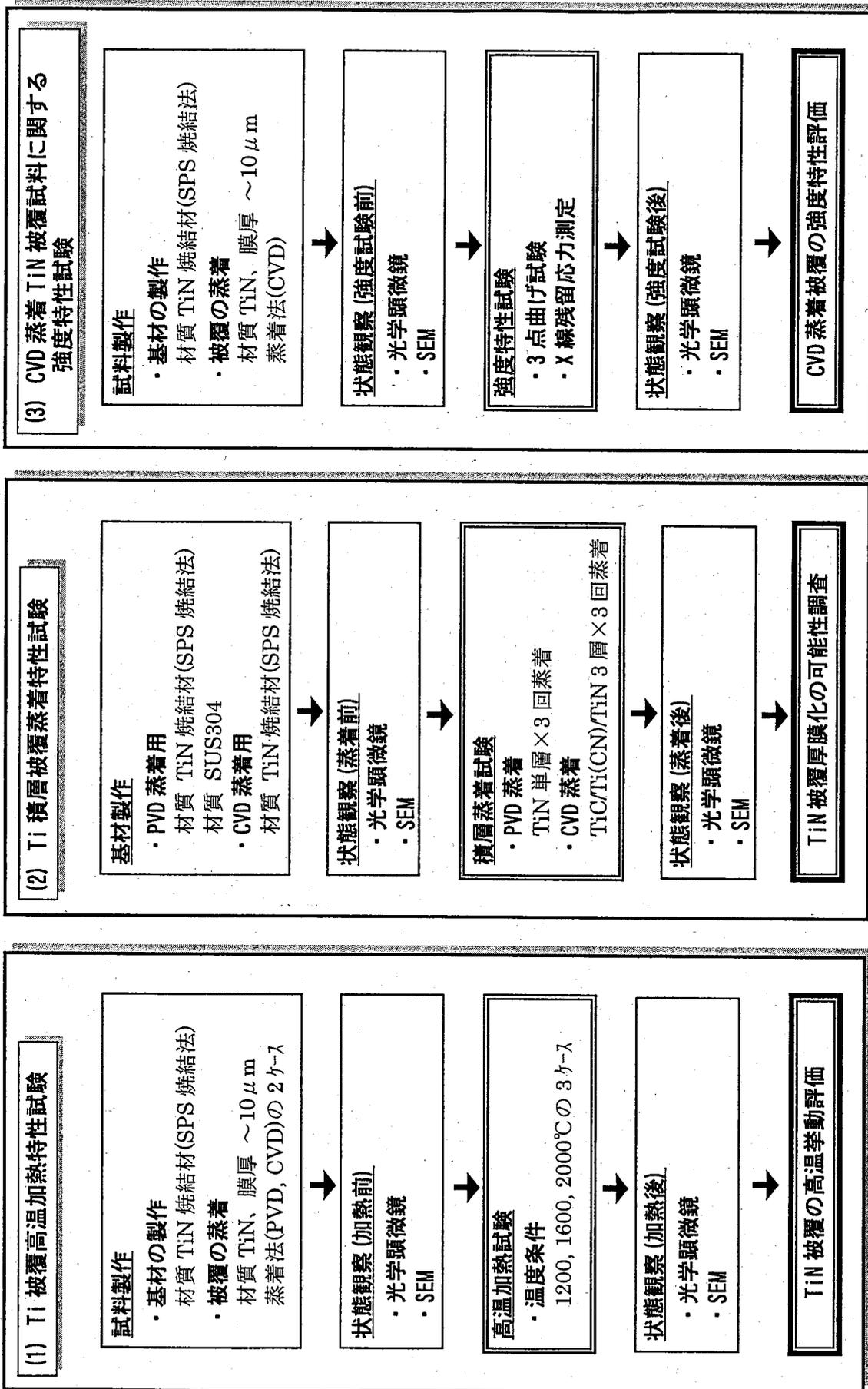


図2.2-1 検討フロー

3. 試験条件、及び、試料の製作

3.1 TiN 被覆高温加熱特性試験

3.1.1 試験条件

TiN 被覆の高温特性評価のため、加熱炉を用いて高温(～2,000℃)までの耐熱性の試験を行う。試験装置(高温型示唆熱測定器)の仕様を表 3.1-1 に示すとともに、装置の外観を図 3.1-1 に示した。また、今回の加熱試験で用いた治具を図 3.1-2 に示した。今回の試験条件としては以下の通りであり、各試験ケースについては表 3.1-2 にまとめた(今回の試験では、トータル 6 ケースを想定した)。

- ・ 基材： 材質 TiN (SPS 焼結材)
形状 加熱試験装置(フォルダ)に適応可能な形状として $\phi : 2\text{mm} \times L : 5\text{mm}$
- ・ 被覆蒸着法： 以下の 2 ケースとした。
 - ① PVD
 - ② CVD
- ・ 被覆： 材質 TiN
被覆厚 PVD、CVD とも $10\mu\text{m}$ (目標値)
- ・ 到達温度： PVD、CVD 蒸着試料とも、到達温度として以下の 3 ケースのとした。
 - ① $1,200^\circ\text{C}$ (目標値)
 - ② $1,600^\circ\text{C}$ (目標値)
 - ③ $2,000^\circ\text{C}$ (目標値)
- ・ 加熱条件： 到達温度の 200°C 下付近までは $50^\circ\text{C}/\text{min}$ (目標値)の速度でランプ状に昇温、それ以降は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (目標値)で昇温させ、目標温度到達直後に冷却開始とした。温度制御はプログラムにて調整した。
- ・ 加熱装置雰囲気： Ar

高温加熱試験用試料について、蒸着前(TiN 基材)、加熱試験前、加熱試験後に光学顕微鏡、SEM を用いて観察を行った。その観察条件については、表 3.1-3 にまとめた。

3.1.2 試料の製作

(1) 基材

$2,000^\circ\text{C}$ までの高温を経験することから、基材として TiN のバルク材を採用することとした。TiN のバルク材は一般にあまり市販されていないことから、今回の試験では、放電プラズマ焼結法(SPS 焼結法)^{[9][10][11]}により、独自に TiN のバルク材の製作を行った。表 3.1-4 に今回の製作に使用した SPS 焼結装置の仕様を示した。今回の製作では、当方に SPS 焼結法による TiN 焼結の実績が無いことから、TiN の高密度焼結の条件出しのための予備試験を実施し、その条件に基づき基材の製作を行った。基材は、まず、 $\phi : 18\text{mm} \times L : 8\text{mm}$ 形状の焼結体を形成し、それを切出し・成形加工することで加熱試験用の小片形状基材($\phi : 2\text{mm} \times L : 5\text{mm}$)を製作した。SPS 焼結に用いた TiN 粉末の条件については、表 3.1-5 に化学成分を示した。

$\phi : 18\text{mm} \times L : 8\text{mm}$ 形状の焼結体の外観を図 3.1-3 に示すが、焼結体表面においても亀裂の発生等が無いことが確認された。切出し加工で製作した加熱試験用小片基材の外観を図 3.1-4 に示すとともに、基材の寸法・密度の測定結果を表 3.1-6 に示すが、基材の見掛かさ密度は概ね 95%程度であり、当方の当面の目標としている密度(95%)

を今回製作した基材は満足していることが確認された。

(2) 蒸着

(1)で製作した加熱試験用 TiN 基材の表面(円柱の胴部)に、PVD、CVD ケースとも $10\mu\text{m}$ を目標値として TiN 被覆の蒸着を行った。今回の検討における蒸着条件(PVD、CVD)を表 3.1-7 に示した。ここで、PVD については、TiN の単層蒸着としたが、CVD については、依頼した蒸着メーカーで TiN 単層の CVD 蒸着実績がないということから、多くの蒸着実績を有する TiN を含む被覆ということで TiC/Ti(CN)/TiN の 3 層被覆を採用することとした。TiN 被覆蒸着前後(PVD、CVD)の加熱試験用試料の寸法・重量測定結果を表 3.1-8 に示すが、PVD、CVD とも重量的には 1~1.5mg の増加であった。

3.2 TiN 積層被覆蒸着特性試験

3.2.1 試験条件

TiN被覆の厚膜化の可能性を探るため、PVD、CVDによる積層蒸着試験を試みる。今回の試験条件としては以下の通りであり、各試験ケースについては表3.2-1にまとめた(今回の試験では、トータル9ケースを想定した)。

・被覆蒸着法：以下の 2 ケースとした。

- ① PVD
- ② CVD

・基材：PVD 蒸着ケース

以下の 2 ケースを対象とした。

- ① 材質 TiN 焼結材(SPS 焼結材)、形状 L : 35mm × W : 4mm × T : 3mm(今回の SPS 装置で製作可能な範囲で 3 点曲げ試験に供せる形状)
- ② 材質 SUS304、形状 L : 45mm × W : 4mm × T : 3mm

CVD 蒸着ケース

以下の 1 ケースを対象とした。

- ③ 材質 TiN 焼結材(SPS 焼結材)、形状 L : 35mm × W : 4mm × T : 3mm

・被覆：PVD 蒸着ケース

TiN の単層被覆を 1 単位とし、メーカーの蒸着装置の運用上現実的な範囲の時間を 1 回の蒸着時間と設定し、その蒸着を①1 回、②2 回、③3 回繰返す 3 ケースについて蒸着を行った。

CVD 蒸着ケース

TiC/Ti(CN)/TiN の 3 層被覆を 1 単位とし(今回の検討では、依頼した蒸着メーカーで容易に対応可能な TiN を含む被覆ということで TiC/Ti(CN)/TiN の 3 層被覆を採用)、メーカーの蒸着装置の運用上現実的な範囲の時間を 1 回の蒸着時間と設定し、その蒸着を①1 回、②2 回、③3 回繰返す 3 ケースについて蒸着を行った。

PVD、CVD の積層蒸着試料について、蒸着実施後、光学顕微鏡、SEM を用いて観察を行った。その観察条件については、表 3.2-2 にまとめた。

3.2.2 試料の製作

(1) 基材

TiN 焼結材基材については、3.1.2 項の高温加熱試験基材と同様の条件・手法により製作を行った(SPS 焼結法によりバルク材の製作を行い、バルク材を切出し加工することにより製作。TiN 粉末の条件は、表 3.1-5 の通り)。そのため、基材の見掛カサ密度は、当方の当面の目標としている密度(95%)を満足するものである。

SUS304 基材については、前回の強度特性試験^[4]で PVD 蒸着に使用した実績があり、今回の検討では仮に厚膜が適切に形成された場合に強度特性試験に供することを想定し対象とした。その観点から、SUS304 基材の被覆蒸着面については、前回の強度試験基材同様、鏡面加工を施した。

(2) 被覆

TiN 被覆についても、3.1.2 項の高温加熱試験基材と同様の条件・手法により蒸着を行った(PVD、CVD の蒸着条件は表 3.1-7 の通り、PVD では TiN の単層被覆、CVD では TiC/Ti(CN)/TiN の 3 層被覆とした)。また、被覆厚については、本試験ではパラメータであり、3.2.1 項の試験条件の通りとした。

3.3 CVD 蒸着 TiN 被覆試料に関する強度特性試験

3.3.1 試験条件

CVD 被覆の強度特性評価のため、TiN 焼結材基材に CVD で TiN を蒸着した試料について 3 点曲げ試験を試みる。本曲げ試験は JIS 相当の 3 点曲げ試験^[12]であり、装置の要領、及び、荷重部外観を図 3.3-1・図 3.3-2 に示した。被覆強度の評価には残留応力の値が必要であり、X 線応力測定法により残留応力の測定を行った。X 線応力の測定条件については表 3.3-1 に示した。今回の試料・曲げ試験の条件としては以下の通りである。

- ・被覆蒸着法：CVD
- ・基材：材質 TiN 焼結材(SPS 焼結材)
形状 L：35mm × W：4mm × T：3mm(今回の SPS 装置で製作可能な範囲で 3 点曲げ試験に供せる形状)
- ・被覆：材質 TiN
被覆厚 10 μ m(目標値)
- ・曲げ試験条件：押込み速度 0.05mm/min(クロスヘッド間制御)
曲げ試験数量 表3.3-2に数量をまとめた。

曲げ試験実施後、SEM 観察を行った。その観察条件について、表 3.3-3 にまとめた。

3.3.2 試料の製作

(1) 基材

TiN 焼結材基材については、3.1.2 項の高温加熱試験基材と同様の条件・手法により製作を行った(SPS 焼結法によりバルク材の製作を行い、バルク材を切出し加工することにより製作。TiN 粉末の条件は、表 3.1-5 の通り)。そのため、基材の見掛カサ密度

は、当方の当面の目標としている密度(95%)を満足するものである。基材の外観を図 3.3-3 に示した。

(2) 蒸着

TiN 被覆についても、3.1.2 項の高温加熱試験基材と同様の条件・手法により蒸着を行った(CVD の蒸着条件は表 3.1-7 の通り、TiC/Ti(CN)/TiN の 3 層被覆とした)。TiN 被覆蒸着に伴う試料の形状・重量変化の測定結果を表 3.3-4 に示した。

表 3.1-1 加熱試験装置の仕様

項目	内容
・名称	SETARAM TG-DTA 92 24
・最高温度	2,400℃
・発熱体材質	カーボン
・試験片フォルダ材質	カーボン
・フォルダ支持具材質	タングステン

表 3.1-2 試験ケース一覧(高温加熱特性試験)

ケース	到達温度	蒸着法	試料数
ケース 1	1,200℃	PVD	2 体
ケース 2		CVD	2 体
ケース 3	1,600℃	PVD	2 体
ケース 4		CVD	2 体
ケース 5	2,000℃	PVD	2 体
ケース 6		CVD	2 体

表 3.1-3 高温加熱試験用試料観察条件(蒸着前、加熱試験前、加熱試験後)

	観察項目	観察要領
被覆蒸着前 TiN 基材	外観観察	適当倍率
	光顕観察	×50、×200
	断面 SEM 観察	×400、×4000
高温加熱試験前 TiN 蒸着試料	外観観察	適当倍率
	光顕観察	×50、×200
	断面 SEM 観察	×40(断面全体)、 ×400、×4000
高温加熱試験後 TiN 蒸着試料	外観観察	適当倍率
	光顕観察	×50、×200
	断面 SEM 観察	×40(断面全体)、 ×400、×4000

表 3.1-4 放電プラズマ焼結装置の仕様

形式	住友石炭鉱業（株）製 SPS-3.20 MK-II
最大成形荷重	20 トン
加圧ストローク	250mm
焼結室	水冷真空チャンバー SUS304 製内径φ450mm
最高使用温度	2000℃（放射温度計制御） 自動温度制御
焼結電源	定格入力 AC200V/220V, 3φ, 50/60Hz 最大出力 4000A

表 3.1-5 基材製作に用いた TiN 粉末の化学成分

	N	O	Fe	Total Carbon	Ti
TiN 粉末 ・ 粒度 : 1.31 μm ・ Porosity : 0.481%	21.58 wt.%	0.79 wt.%	0.06 wt.%	0.31 wt.%	残部

表 3.1-6 加熱試験用小片形状基材の見掛力サ密度の測定結果

素材 マーク	寸法(mm)		重量 (g)	体積 (cm ³)	力サ密度 (g/cm ³)	密度比(%)		
	φ	L				平均	最大/最小	
K 1	2.000	5.028	0.0814	0.016	5.15	94.7	94.5	94.8
	2.003	5.031	0.0813	0.016	5.13	94.3		
	2.001	5.034	0.0816	0.016	5.15	94.8		
	2.004	5.033	0.0813	0.016	5.12	94.1		
	2.000	5.033	0.0815	0.016	5.15	94.8		
K 2	2.010	5.034	0.0832	0.016	5.21	95.7	95.5	95.7
	2.011	5.037	0.0832	0.016	5.20	95.6		
	2.011	5.036	0.0831	0.016	5.20	95.5		
	2.012	5.033	0.0828	0.016	5.17	95.1		
	2.010	5.036	0.0828	0.016	5.18	95.2		
K 3	1.989	5.037	0.0811	0.016	5.18	95.3	95.3	95.6
	1.981	5.037	0.0807	0.016	5.20	95.6		
	1.981	5.037	0.0805	0.016	5.19	95.3		
	1.988	5.036	0.0807	0.016	5.16	94.9		
K 4	2.023	5.040	0.0838	0.016	5.17	95.1	94.8	95.1
	2.026	5.040	0.0836	0.016	5.15	94.6		
	1.950	5.039	0.0776	0.015	5.16	94.8		
	2.033	5.038	0.0843	0.016	5.15	94.8		
	2.026	5.038	0.0839	0.016	5.17	95.0		
K 5	1.990	5.039	0.0811	0.016	5.17	95.1	94.9	95.2
	1.991	5.039	0.0808	0.016	5.15	94.7		
	1.986	5.037	0.0808	0.016	5.18	95.2		
	1.991	5.040	0.0807	0.016	5.14	94.5		
	1.992	5.038	0.0810	0.016	5.16	94.8		
K 6	1.981	5.039	0.0802	0.016	5.16	94.9	94.8	95.0
	2.002	5.037	0.0819	0.016	5.17	95.0		
	1.984	5.035	0.0803	0.016	5.16	94.8		
	1.983	5.036	0.0800	0.016	5.14	94.6		
K 7	2.001	5.034	0.0819	0.016	5.17	95.1	94.9	95.2
	1.999	5.033	0.0818	0.016	5.18	95.2		
	2.002	5.033	0.0817	0.016	5.16	94.8		
	2.002	5.035	0.0815	0.016	5.14	94.5		
K 8	2.028	5.036	0.0843	0.016	5.18	95.3	95.1	95.3
	2.024	5.033	0.0835	0.016	5.16	94.8		
	2.027	5.035	0.0841	0.016	5.18	95.1		
	2.025	5.033	0.0840	0.016	5.18	95.3		
K 9	2.030	5.032	0.0846	0.016	5.19	95.5	95.4	95.5
	2.026	5.034	0.0841	0.016	5.18	95.3		95.3

表 3.1-7 TiN 被覆蒸着条件(PVD、CVD)

蒸着法	蒸着装置と蒸着方法	蒸着条件
PVD	(1)装置 カートアーク式イオンレーティング装置 有効内容積：φ400×H300(mm) (2)蒸着方法 イオンレーティング法	真空度： 1.33×10^{-3} Pa (10^{-5} torr) 基材加熱温度：500℃程度 Cathode arc 法：蒸発源として低電圧、高電流の電子銃 蒸発源：JIS 2 種純チタン 試料保持方法：SUS304 製針金製クランプで治具にぶら下げ。 蒸着時間：1 時間 目標被覆厚さ：～10 μm(目標)
CVD	(1)装置 減圧熱 CVD 式コーティング装置 有効内容積：φ260×H1200 (mm) (2)蒸着方法 トリプルコーティング法	基材加熱温度：1000℃程度 加熱方式：外熱円筒型加熱 使用ガス： $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$ $\rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{N}_2$ (TiC/TiCN/TiN の 3 層コートに対応) 処理時間：真空引き 1h + 昇温 7h + (TiC コート + TiCN コート + TiN コート)6h + 冷却 12h 目標被覆厚さ：～10 μm(目標)

表 3.1-8 TiN 被覆蒸着前後の形状・重量測定結果(PVD、CVD)

被覆処理	被覆前					被覆後					被覆前後の重量変化 (g)			
	素材 マ-ク	寸法 (mm)		機械加工後	面取り加工後	素材 マ-ク	No.	寸法 (mm)		重量 (g)				
		φ	L	重量 (g)	重量 (g)			φ	L	被覆後				
PVD	K 1	2.000	5.028	0.0814	0.0814	K 1	1	2.021	5.050	0.0825	0.0011			
		2.003	5.031	0.0813	0.0813		2	2.026	5.050	0.0829	0.0016			
		2.001	5.034	0.0816	0.0816		3	2.019	5.054	0.0827	0.0011			
		2.004	5.033	0.0813	0.0813		4	2.028	5.054	0.0828	0.0015			
	K 2	2.010	5.034	0.0832	未測定	K 2	1	2.034	5.049	0.0832	-			
		2.011	5.037	0.0832			2	2.028	5.046	0.0832				
		2.011	5.036	0.0831			3	2.030	5.046	0.0833				
		2.012	5.033	0.0828			4	2.025	5.042	0.0827				
	K 3	1.989	5.037	0.0811		K 3	1	1.995	5.055	0.0809				
		1.981	5.037	0.0807			2	1.998	5.052	0.0800				
		1.981	5.037	0.0805			3	2.002	5.052	0.0800				
		1.988	5.036	0.0807			4	2.003	5.057	0.0808				
	CVD	K 7	2.001	5.034		0.0819	0.0819	K 7	1	2.010		5.051	0.0829	0.0010
			1.999	5.033		0.0818	0.0818		2	2.013		5.049	0.0833	0.0015
			2.002	5.033		0.0817	0.0817		3	2.012		5.048	0.0829	0.0012
			2.002	5.035		0.0815	0.0815		4	2.014		5.050	0.0832	0.0017
K 8		2.028	5.036	0.0843		0.0837	K 8	1	2.042	5.049		0.0850	0.0013	
		2.024	5.033	0.0835		0.0828		2	2.041	5.050		0.0847	0.0019	
		2.027	5.035	0.0841		0.0836		3	2.034	5.049		0.0841	0.0005	
		2.025	5.033	0.0840		0.0835		4	2.038	5.045		0.0850	0.0015	

表 3.2-1 試験ケース一覧(積層蒸着特性試験)

ケース	蒸着法	基材材質	蒸着回数	試料数
ケース 1	PVD (TiN 単層)	TiN 焼結材(SPS)	1 回	3 体
ケース 2			2 回	3 体
ケース 3			3 回	3 体
ケース 4		SUS304	1 回	3 体
ケース 5			2 回	3 体
ケース 6			3 回	3 体
ケース 7	CVD (TiC/Ti(CN)/TiN 3 層)	TiN 焼結材(SPS)	1 回	4 体
ケース 8			2 回	4 体
ケース 9			3 回	4 体

表 3.2-2 積層蒸着試料観察条件

	観察項目	観察要領
PVD・TiN 焼結材基材試料	外観観察	適当倍率
	光顕観察	×50、×200
	断面 SEM 観察	×400、×4000
PVD・SUS304 基材試料	外観観察	適当倍率
	光顕観察	×50、×200
	断面 SEM 観察	×400、×4000
CVD・TiN 焼結材基材試料	外観観察	適当倍率
	光顕観察	×50、×200
	断面 SEM 観察	×400、×4000

表 3.3-1 X線残留応力測定における測定条件

項 目	内 容
X線応力測定法	$\sin^2 \psi$ 法 (並傾法・ ψ_0 一定法)
特性X線	V K α
照射面積	2×2 [mm ²] (測定方向×その直角方向)
入射角 (ψ_0)	0,5,10,15,20,25,30,35,40,45 [deg]; 揺動: ±4 [deg]
回折角決定法	半価幅法
測定数	TiN 放電プラズマ焼結材基材 : 2 本 TiN 放電プラズマ焼結材基材/CVDTiN 被覆材 : 3 本

表 3.3-2 曲げ試験数量一覧

試料	歪みゲージ	曲げ試験数
CVD 蒸着試料(TiN 焼結材基材 +TiN 被覆(10 μ m, CVD))	無し	4 体
	貼付	1 体
TiN 焼結材基材	無し	2 体

表 3.3-3 曲げ試験後試料 SEM 観察条件(CVD 蒸着試料)

観察項目	観察倍率
破面	×40
界面	×4000
被覆厚さ	×4000

表 3.3-4 TiN 被覆蒸着前後の形状・重量測定結果(CVD 蒸着試料)

被覆処理	素材 マーク	TP マーク	被覆前					被覆後					被覆前後の 重量変化 (g)
			寸法(mm)			機械加工後 重量(g)	ケガキ後 重量(g)	寸法(mm)			重量(g) 被覆後		
			W	T	L			W	T	L			
CVD	M 1	11	4.026	3.030	35.08	2.2109	2.2069	4.045	3.042	35.08	2.2169	0.0100	
		12	4.053	3.032	35.06	2.2154	2.2105	4.050	3.052	35.07	2.2210	0.0105	
	M 2	21	4.046	3.031	35.08	2.2095	2.2048	4.053	3.041	35.09	2.2151	0.0103	
		22	4.053	3.027	35.08	2.2122	2.2076	4.061	3.035	35.09	2.2173	0.0097	
	M 3	31	4.049	3.035	35.07	2.2194	2.2152	4.061	3.047	35.09	2.2251	0.0099	
		32	4.037	3.034	35.07	2.2168	2.2129	4.053	3.045	35.09	2.2233	0.0104	
	M 4	41	4.049	3.028	35.07	2.2192	2.2144	4.060	3.038	35.08	2.2246	0.0102	
	M 5	51	4.040	3.036	35.07	2.2264	2.2218	4.044	3.047	35.08	2.2321	0.0103	
なし	M13	131	4.067	3.043	35.03	2.2344	2.2341	—				—	
	M14	141	4.062	3.046	35.04	2.2295	2.2292	—				—	

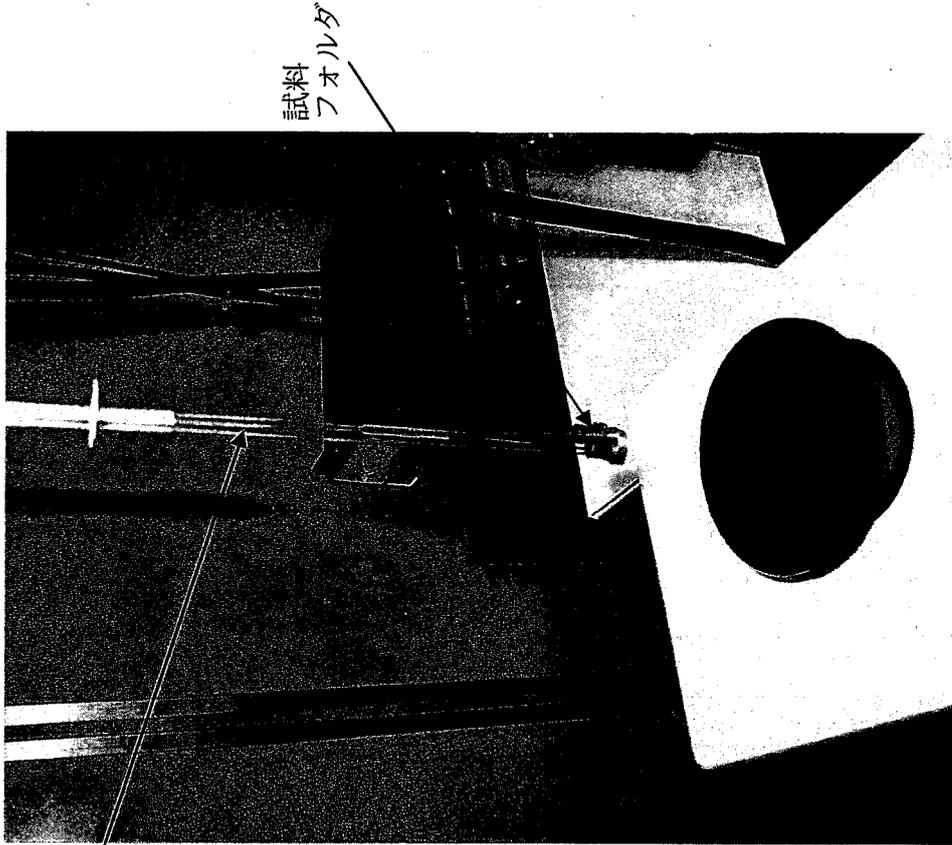


図 3.1-2 加熱試験治具外観

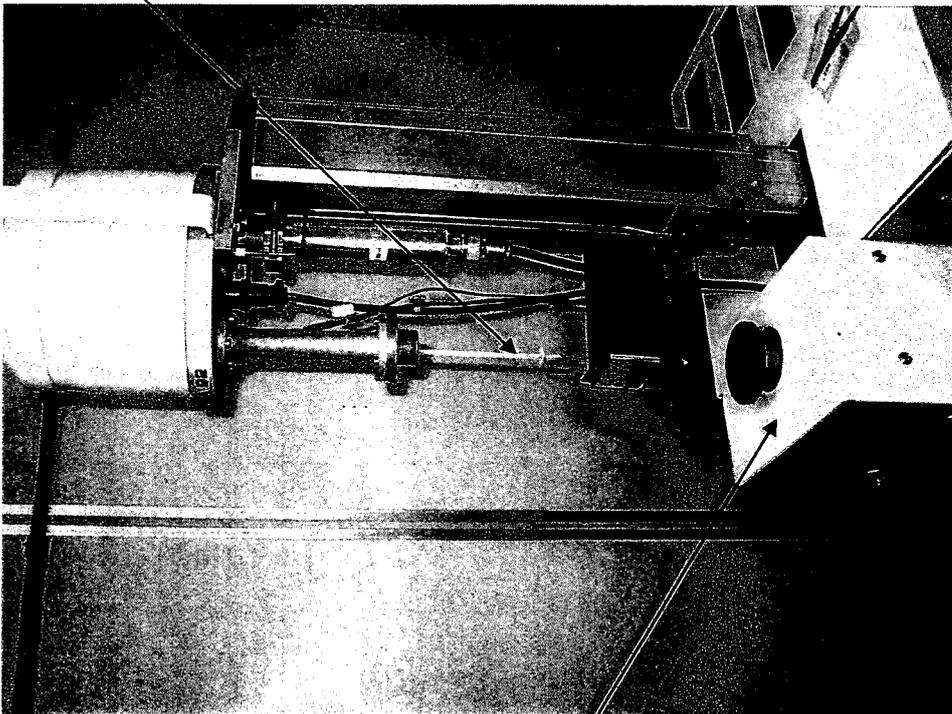


図 3.1-1 加熱試験装置外観

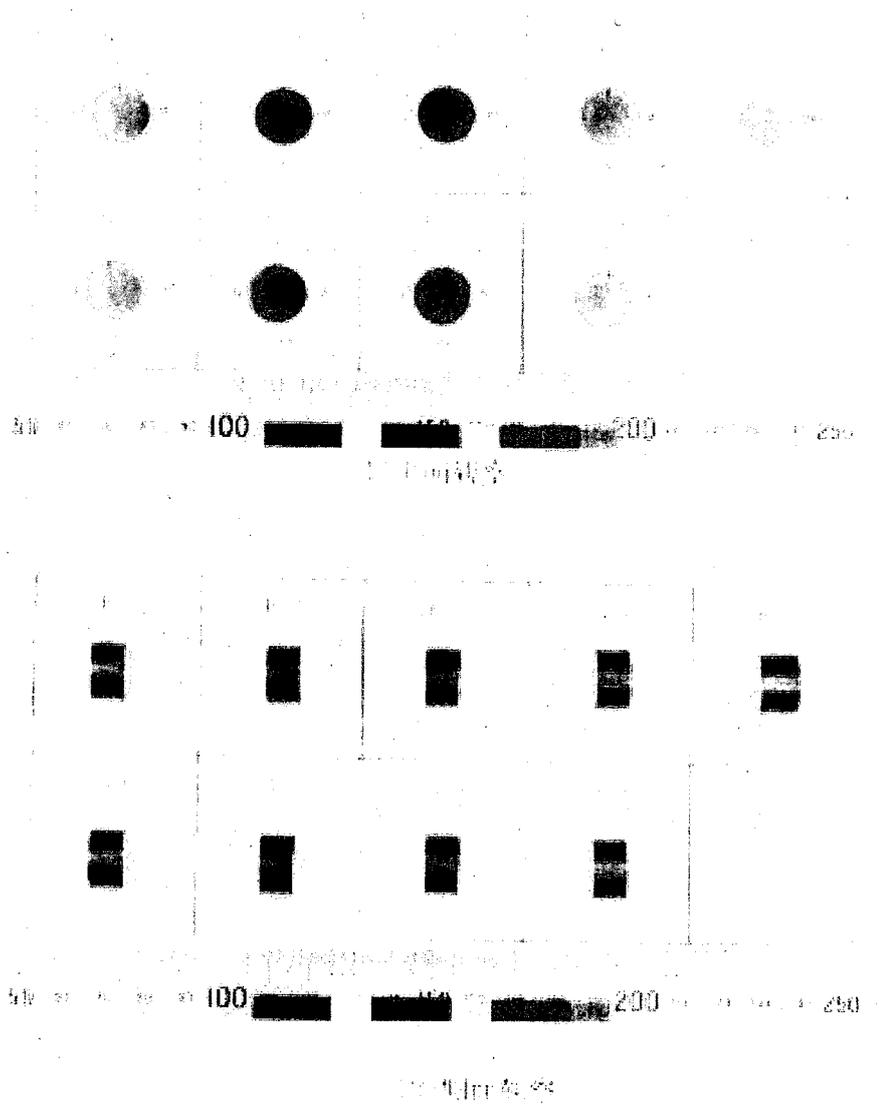


図 3.1-3 加熱試験基材用 TiN 焼結材($\phi : 18\text{mm} \times L : 8\text{mm}$)の外観
(切出し加工前焼結体)

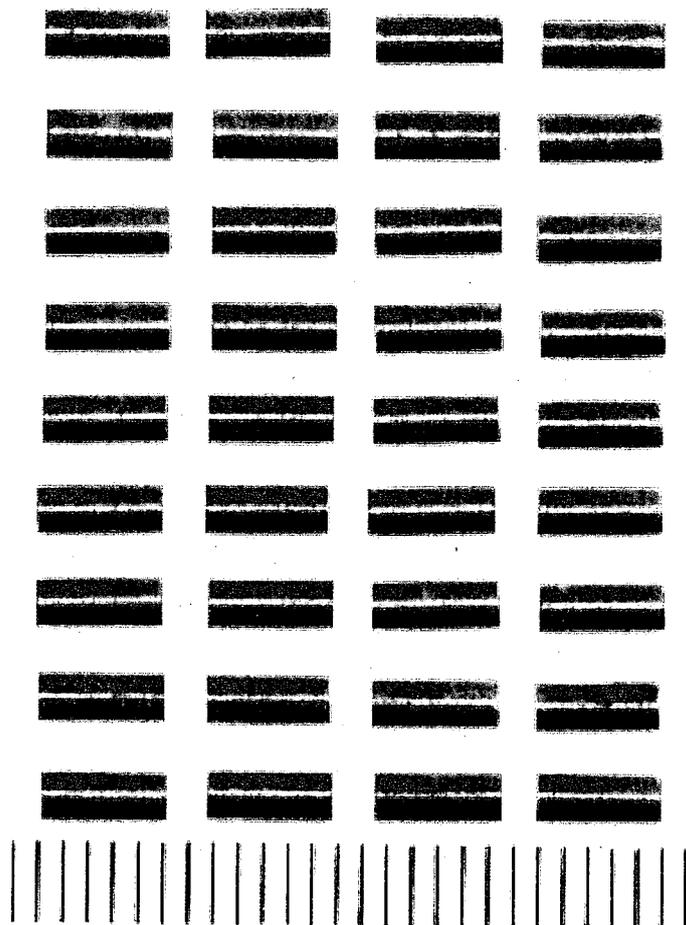


図 3.1-4 加熱試験用小片形状基材の外観(TiN 焼結材)
(蒸着前基材)

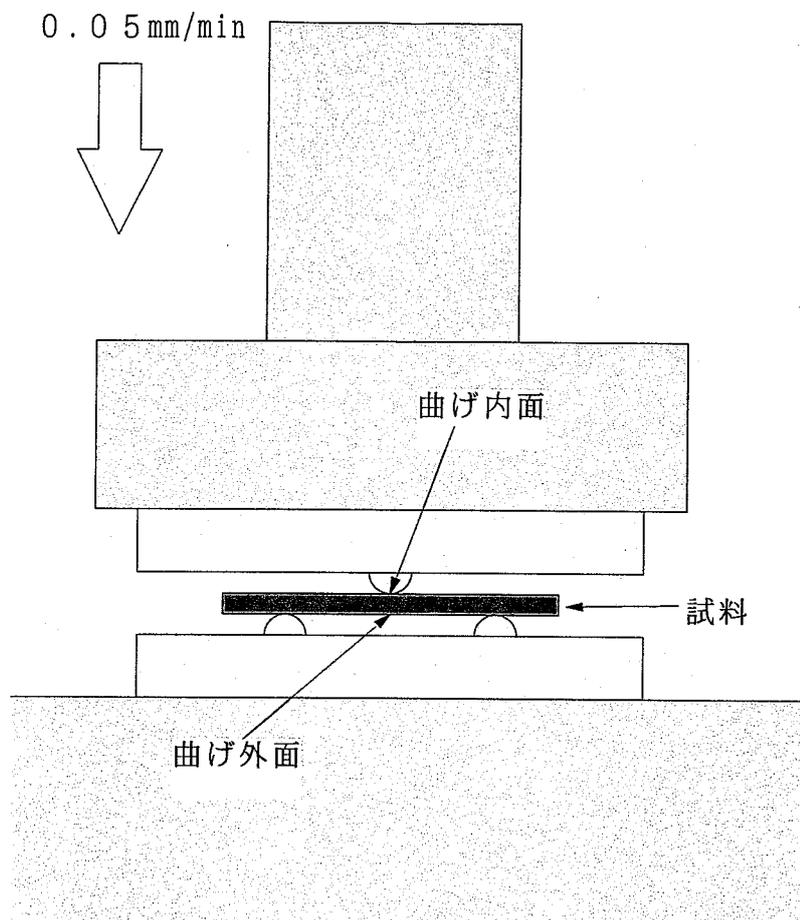


図 3.3-1 曲げ試験治具、及び、曲げ試験実施要領

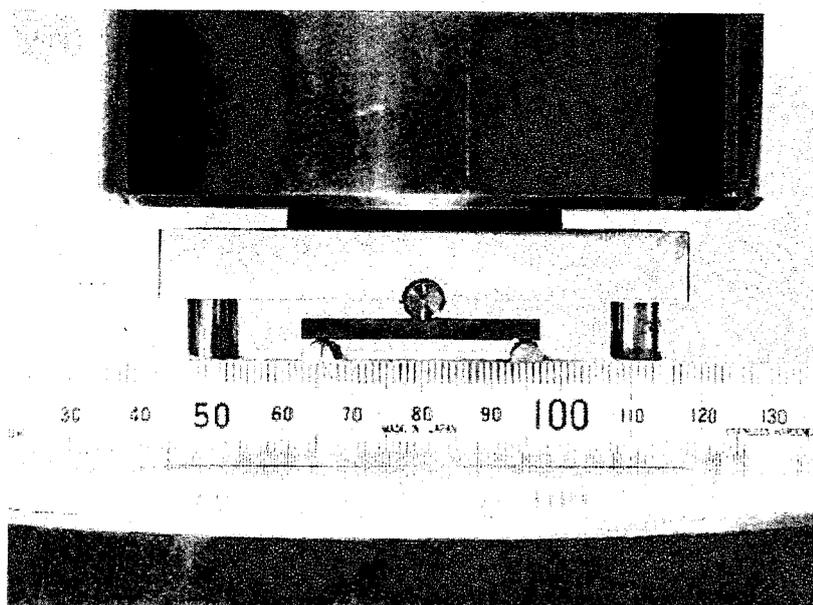


図 3.3-2 3点曲げ試験荷重部の外観

11	
12	
21	
22	
31	
32	
41	
42	
51	
52	
61	
62	
71	
72	



図 3.3-1 CVD 蒸着前 TiN 焼結材基材の外観

4. 試験結果とその評価

4.1 TiN 被覆高温加熱特性試験

4.1.1 試験結果

(1) 基材表面観察(試料準備段階)

蒸着前の基材表面を光学顕微鏡、及び、SEM で観察した結果を、それぞれ図 4.1-1～図 4.1-4(光顕観察結果)、図 4.1-5 (SEM 観察結果)に示した。

光顕観察の結果、TiN 基材表面に旋盤加工による円周方向の加工筋が認められた。また、SEM 観察結果では、TiN 基材表面に微少空孔が認められた。この空孔は SPS 焼結法の特徴であり、微粉の接触部で焼結が生じるため完全に圧着せず、焼結後も微少空孔を保持するためである。

(2) 蒸着試料表面観察(加熱試験前)

PVD、CVD による TiN 被覆の加熱試験前表面状態を光学顕微鏡にて観察した。また、加熱試験用試料・被覆の断面状態について SEM 観察を行った。図 4.1-6 に PVD 蒸着被覆表面の光顕観察結果、図 4.1-7 に CVD 蒸着被覆の光顕観察結果、図 4.1-8 に PVD 蒸着試料の断面 SEM 観察結果、図 4.1-9 に CVD 蒸着試料の断面 SEM 観察結果を示した。

光学顕微鏡観察の結果、CVD 蒸着被覆試料については、基材成形加工時のキズは不明瞭となる傾向が見られた。また、SEM による被覆断面観察の結果、PVD による TiN 被覆厚は約 $6\mu\text{m}$ 、PVD による TiN 被覆厚は約 $7\mu\text{m}$ であり、概ね目標値($10\mu\text{m}$)を満足していることが確認された。

(3) 加熱試験

PVD 被覆試料・CVD 被覆試料について、それぞれ、 $1,200^{\circ}\text{C}$ 、 $1,600^{\circ}\text{C}$ 、 $2,000^{\circ}\text{C}$ までの 3 ケースについて加熱試験を実施した。

各試料の加熱時昇温履歴を図 4.1-10～図 4.1-15 に示した。図中の赤線は温度を、緑線は温度上昇速度を示している。到達温度の下 200°C の付近($1,200^{\circ}\text{C}$ 試験では $1,000^{\circ}\text{C}$ 、 $1,600^{\circ}\text{C}$ 試験では $1,400^{\circ}\text{C}$ 、 $2,000^{\circ}\text{C}$ 試験では $1,800^{\circ}\text{C}$)までは平均約 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温しているが、この範囲では昇温速度の調整(オート)が微妙であり、温度の変動が大きくなっていることがわかる。到達温度の下 200°C 以降、緩やかな速度 約 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に引継いだ後は、温度の揺れはほとんど見られていない。

図 4.1-16 に PVD 蒸着試料の加熱試験後の外観を、図 4.1-17 に CVD 蒸着試料の加熱試験後の外観を示した。TiN 被覆表面について、いずれの蒸着試料とも、 $1,200^{\circ}\text{C}$ では室温時の金色を保っているが、 $1,600^{\circ}\text{C}$ では青・紫色、 $2,000^{\circ}\text{C}$ では灰色への変色が認められた。一方、加熱試験前後の各試料の形状・重量の測定結果を表 4.1-1 に示すが、形状・重量には変化が生じていないことが認められた。

PVD 蒸着試料の加熱試験後の光学顕微鏡観察結果を図 4.1-18 ($1,200^{\circ}\text{C}$)、図 4.1-19 ($1,600^{\circ}\text{C}$)、図 4.1-20 ($2,000^{\circ}\text{C}$)に、CVD 蒸着試料の加熱試験後の光学顕微鏡観察結果を図 4.1-21 (1200°C)、図 4.1-22 (1600°C)、図 4.1-23 ($2,000^{\circ}\text{C}$)に示した。

1200°C 以上の加熱により PVD 蒸着試料の TiN 被覆表面に少し荒れている様子が生じており、 $1,600^{\circ}\text{C}$ でも同様の状態が認められた。 $2,000^{\circ}\text{C}$ まで加熱すると荒れがなく

なり、少しザラついたような状態であった。CVD 蒸着試料についても、1,200℃以上で PVD 蒸着試料と同様の表面荒れが認められ、CVD 蒸着試料では 2,000℃加熱時にも表面荒れが残っていた。

PVD 蒸着試料の加熱試験後断面 SEM 観察結果を図 4.1-24 (1200℃)、図 4.1-25 (1,600℃)、図 4.1-26 (2,000℃)に、CVD 蒸着試料の加熱試験後断面 SEM 観察結果を図 4.1-27 (1,200℃)、図 4.1-28 (1,600℃)、図 4.1-29 (2,000℃)に示すとともに、断面 SEM 観察結果から測定した TiN 被覆膜厚を表 4.1-2 に示した。また、PVD 蒸着試料の表面 SEM 観察結果を図 4.1-30 に、CVD 蒸着試料の表面 SEM 観察結果を図 4.1-31 に示した。

1,600℃加熱試料断面 SEM 観測の結果、PVD 蒸着試料・CVD 蒸着試料とも、基材部分では周辺部にポアが少なく高密度の層が生じていることが認められた。2,000℃加熱試料については、同様の層は判別されないが、全体的に基材の組織概観が 1,200℃試料と異なっており、基材組織の変化が生じている可能性が考えられる。TiN 被覆の膜厚については、表 4.1-2 に示したように、高温加熱により減少する傾向が認められた。また、表面 SEM 観察の結果、PVD 蒸着試料の 2,000℃加熱試料表面では、白い網目状の模様が現れ、明らかに表面に変化が生じている様子が認められた。一方、CVD 蒸着試料については 2,000℃加熱試料でも表面の変化は穏やかであった。

4.1.2 評価、及び、追加検討

上記の高温加熱試験の結果、TiN の高温挙動を把握する上で検討すべき問題として、次の i)～iv)の 4 つの問題が認められた。

- i) 1600℃以上の温度条件では、PVD、CVD 蒸着試料とも TiN 表面に変色が認められた。
- ii) TiN 被覆の膜厚について、高温加熱により減少する傾向が認められた。
- iii) 1600℃加熱試料の断面において、PVD、CVD 蒸着試料とも周辺部に中央部と異なる高密度層が認められた。
- iv) 2000℃加熱した PVD 蒸着試料では、試料表面に白い網目状模様が現れ、明らかに被覆に変化が生じている様子が認められた。

これらの問題について考察を行うとともに、一部の項目について追加試験・検討を実施した。以下に、その結果をまとめた。

(1) TiN 表面の変色挙動について

i)の「TiN 表面の変色挙動」について、PVD、CVD 蒸着試料とも、1,200℃では室温と同様の金色(TiN 本来の色)を保持しているが、1,600℃では部分的に青・紫色へ、2,000℃では灰色への変色が認められた。このことは、TiN の表面状態に何らかの変化が生じたことを意味するものと思われる。比較のため、被覆を蒸着しない TiN 基材のみ試料(SPS 焼結まま TiN 試料)についても、同様の加熱試験を実施したところ、やはり基材表面に同様の変色が生じることが認められた。そのため、この挙動は TiN 被覆特有の挙動でなく、TiN に共通に生じる挙動と考えられる。

この高温変色挙動の原因としては、TiN に解離が生じたこと、または、加熱試験の

試料フォルダがグラファイト製、フォルダ支持具が W 製であることから炭素や W が侵入してきたこと等の可能性が考えられる。仮に前者の TiN 解離が生じていたと仮定すると、Ti 単体の融点が 1,675℃であることから、実機燃料の運用を想定した場合、健全性上重要な挙動(TiN 被覆の減肉をもたらす挙動)であると考えられる。図 4.1-32 に TiN の状態図を示すが、低窒素側の β 相領域では比較的低い温度から解離が生じており、実際に解離が生じていた可能性も考えられる。そこで、高温変色挙動の原因を特定するため、2,000℃加熱試料(CVD 蒸着試料)について断面を切出し、表面付近を EPMA で分析することとした。

EPMA 分析として線分析・面分析を実施し、線分析(Ti, N, C, W, O)の結果を図 4.1-33 に、面分析(C, W, O)の結果を図 4.1-34 に示した。線分析の結果、試料表面には窒素の減少領域が存在していることがわかる。また、この領域では、炭素・W が多く存在していることも認められた。窒素の減少領域と炭素・W の増加領域は表面から十数 μm 程度の厚さの領域であり、概ね重なる領域であることがわかる。そのことから、表面付近に見られる窒素の減少は、試料表面に形成された炭素・W の層によるものと考えられ(特に、グラファイト製試料フォルダからの炭素の寄与が大きい)、TiN の解離は生じていないのではと推測される。また、面分析の結果からも、試料表面は炭素・W 層が存在することが認められた(EPMA 図中、TiN 基材中に点状の W 領域が認められるが、これは、粉体メーカーに確認したところ、粉碎時に超硬工具を使用したということであり、粉体中に工具表面の摩耗粉が紛れたことによるものと推測される)。

この推測を確認するため、試料フォルダをグラファイト製から被覆材と同様の TiN 製(SPS 焼結材)に変更し、CVD 蒸着試料について同様の 2,000℃加熱試験を実施し比較することとした。図 4.1-35 に新たに製作したフォルダの概況図を示すが、ここで、少しでも外部からの試料への影響を少なくするため、フォルダの形状はフタ付き閉込め型を採用することとした。図 4.1-36・図 4.1-37 に試料フォルダ、及び、支持具の外観写真を示した。

加熱試験実施前後の TiN 蒸着試料(CVD)外観の比較を図 4.1-38 に、表面付近断面 SEM 写真を図 4.1-39 に示した(ここで、試料 K5-3 は未加熱試料であり、比較のため観察結果を載せたものである)。また、加熱試験前後の試料形状、及び、重量測定結果を表 4.1-3 に示した。高温加熱試験の結果、TiN 製試料フォルダを使用した試験では、(グラファイト製フォルダ使用したケースと異なり)2,000℃でも表面に変色が生じていないことが確認された。TiN 製フォルダ自体の加熱試験前後の外観についても図 4.1-40 に示すが、TiN 製フォルダの表面は 2,000℃加熱により、やはり若干の変色が生じていることが確認された。

以上ことから、今回の変色の原因は、あくまでフォルダや支持具の材料である炭素や W の加熱侵入による影響であり、TiN の解離は生じていなかったとの結論に達した。

(2) TiN 被覆膜厚の高温加熱による減少挙動について

ii)の「TiN 被覆膜厚の高温加熱による減少挙動」について、2,000℃加熱前後の TiN 被覆膜厚状態として、図 4.1-39 の SEM 写真を比較すると、加熱により表面の TiN 被覆が大幅に減少していることがわかる。その一方で、表 4.1-3 の重量測定の結果は、加熱試験の前後でほとんど重量差がない。また、図 4.1-39 で基材の粒を比較すると、加熱により粒が大きくなる傾向が見受けられる。これらのことから、膜厚の減少は、被覆と基材で材質が同一であることから、高温を経験することにより焼結が進行したためと考えられる。

(3) 1600℃加熱試料の周辺部高密度層挙動について

iii)の「1600℃加熱試料の周辺部高密度層挙動」について、1,600℃加熱試料の基材部の周辺領域をSEMで観測した結果、ポアが少なく密度の高い層が生じていることが分かった(2,000℃加熱試料については、同様の層は判別されないが、全体的に基材組織の概観が1,200℃試料と異なっており、基材組織の変化が生じていた可能性が考えられる)。そこで、確認のため、1,600℃加熱試料(PVD、CVD 蒸着試料)の周辺部と中央部についてEPMA分析を行い成分の比較を行った。分析結果を図4.1-41(1,600℃, PVD 蒸着, 周辺高密度部)・図4.1-42(1,600℃, PVD 蒸着, 中央部)・図4.1-43(1,600℃, CVD 蒸着, 周辺高密度部)・図4.1-44(1,600℃, CVD 蒸着, 中央部)に示すが、これらの結果を比較する限り成分に大きな差がないことが認められた。

現状この高密度層形成の原因については特定できていない状況であり、今後継続的に調査の必要があるものと考えられる。

(4) 2000℃加熱 PVD 蒸着試料における試料表面状態の異常挙動について

iv)の「2000℃加熱 PVD 蒸着試料における試料表面状態の異常挙動」については、2,000℃加熱試料の表面SEM観察の結果、PVD 蒸着試料の試料表面では、白い網目状の模様が現れ、明らかに被覆に変化が生じている様子が認められた。一方、CVD 蒸着試料については、同様の変化が認められなかった。この原因として、一般にPVDによるTiN蒸着では残留応力が大きいことが知られており、その影響が関与したことが推測される。

この挙動はPVDによるTiN被覆の高温強度特性に大きく影響を与える挙動であり、今後詳細に調査する必要があるものと思われる。

(5) まとめ

以上、TiN被覆の高温特性をまとめると、CVD蒸着被覆については、2,000℃まで顕著な異常が生じていない結果が認められ、実機燃料として2,000℃まで適用できる可能性があるものと判断した。一方、PVD蒸着被覆については、現状の蒸着法では実機燃料への適用に関し課題を有するものと考えられる。

表 4.1-1 加熱試験前後の形状・重量の測定結果

被覆処理	加熱温度 (°C)	加熱試験前					加熱試験後			加熱試験 前後の重 量変化 (g)
		素材 マ-ク	No.	寸法 (mm)		重量 (g) 被覆後	寸法 (mm)		重量 (g) 被覆後	
				φ	L		φ	L		
PVD	1200	K 1	1	2.021	5.050	0.0825	2.021	5.049	0.0826	0.0001
			2	2.026	5.050	0.0829	2.025	5.048	0.0829	0.0000
	1600	K 2	1	2.034	5.049	0.0832	2.031	5.050	0.0833	0.0001
			2	2.028	5.046	0.0832	2.028	5.048	0.0832	0.0000
	2000	K 3	1	1.995	5.055	0.0809	1.996	5.057	0.0809	0.0000
			2	1.998	5.052	0.0800	2.000	5.052	0.0799	-0.0001
CVD	1200	K 7	1	2.010	5.051	0.0829	2.013	5.050	0.0828	-0.0001
			2	2.013	5.049	0.0833	2.012	5.048	0.0832	-0.0001
	1600	K 7	3	2.012	5.048	0.0829	2.013	5.050	0.0830	0.0001
			4	2.014	5.050	0.0832	2.014	5.052	0.0833	0.0001
	2000	K 8	1	2.042	5.049	0.0850	2.040	5.056	0.0849	-0.0001
			2	2.041	5.050	0.0847	2.041	5.050	0.0847	0.0000

表 4.1-2 高温加熱試験片表面の TiN 被覆膜厚測定結果

		測定実測値 (mm)					平均	平均厚さ (μm)
		1	2	3	4	5		
PVD	試験前	19	21	19	20	20	19.2	6.0
		20	19	18	17	19		
	1200°C	17	18	15	13	11	14.4	4.5
		15	11	13	15	16		
	1600°C	7	8	9	9	12	8.3	2.6
		8	8	3	7	12		
	2000°C	3	2	5	4	5	2.9	0.9
		3	5	0	2	0		
CVD	試験前	20	21	23	17	19	20.1	6.3
		20	20	18	20	23		
	1200°C	19	23	16	23	19	21	6.6
		25	25	20	20	20		
	1600°C	9	8	9	8	10	8.6	2.7
		7	9	8	10	8		
	2000°C	7	9	8	7	7	7.7	2.4
		7	9	8	7	8		

表 4.1-3 高温加熱試験前後の試料形状、及び、重量測定結果
(CVD 蒸着試料、TiN 製試料フォルダ)

被覆 処理	加熱 温度 (°C)	素材 マーク	No.	加熱試験前			加熱試験後			加熱試験 前後の重 量変化 (g)
				寸法(mm)		重量(g) 被覆後	寸法(mm)		重量(g) 被覆後	
				ϕ	L		ϕ	L		
CVD	2000	K5	1	1.995	5.040	0.0806	1.991	5.041	0.0807	0.0001
			2	1.995	5.041	0.0812	1.992	5.045	0.0813	0.0001
	加熱 なし		3	1.996	5.040	0.0810	—	—	—	—

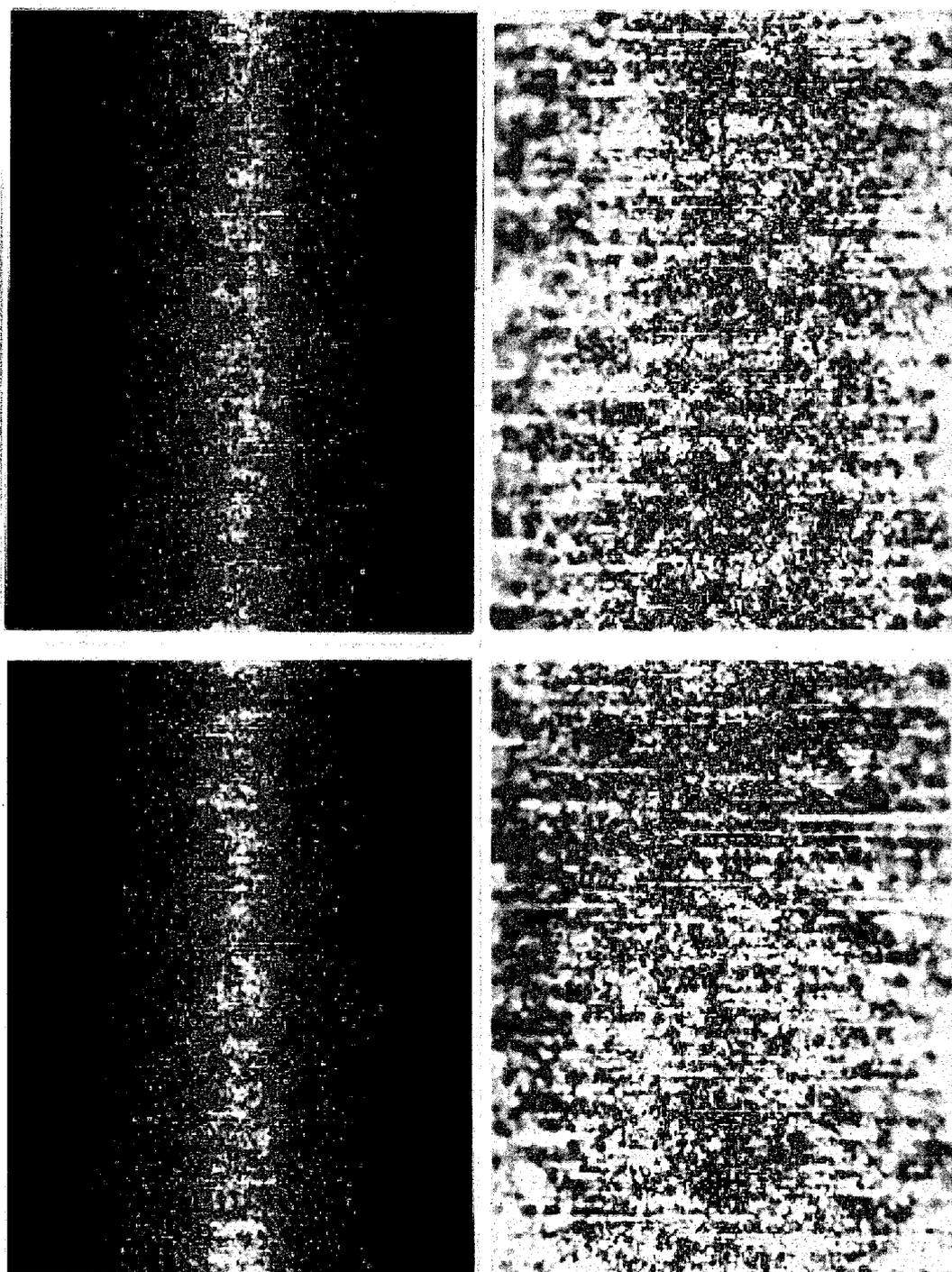


図 4.1-1 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果

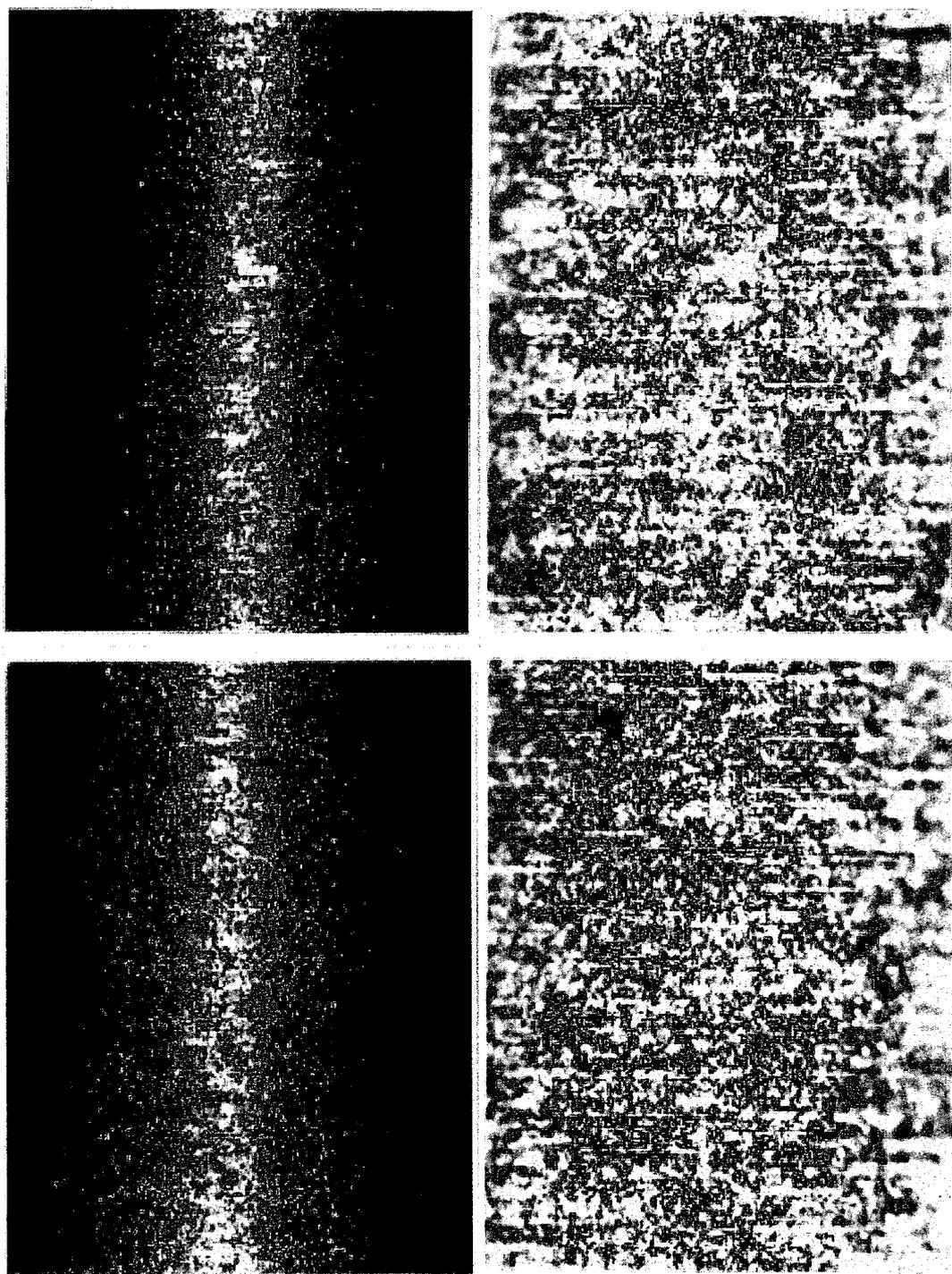


図 4.1-2 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果

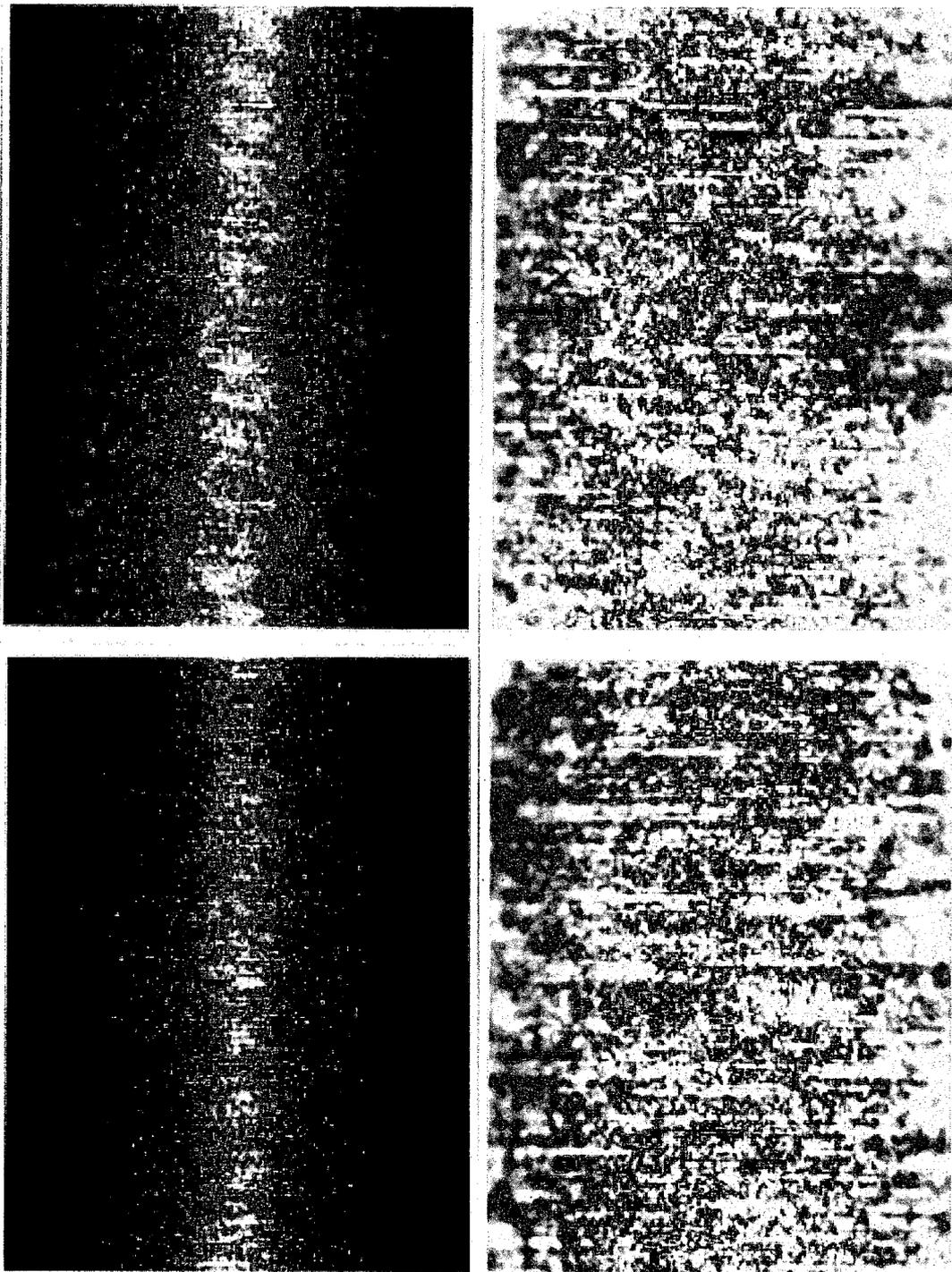


図 4.1-3 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果

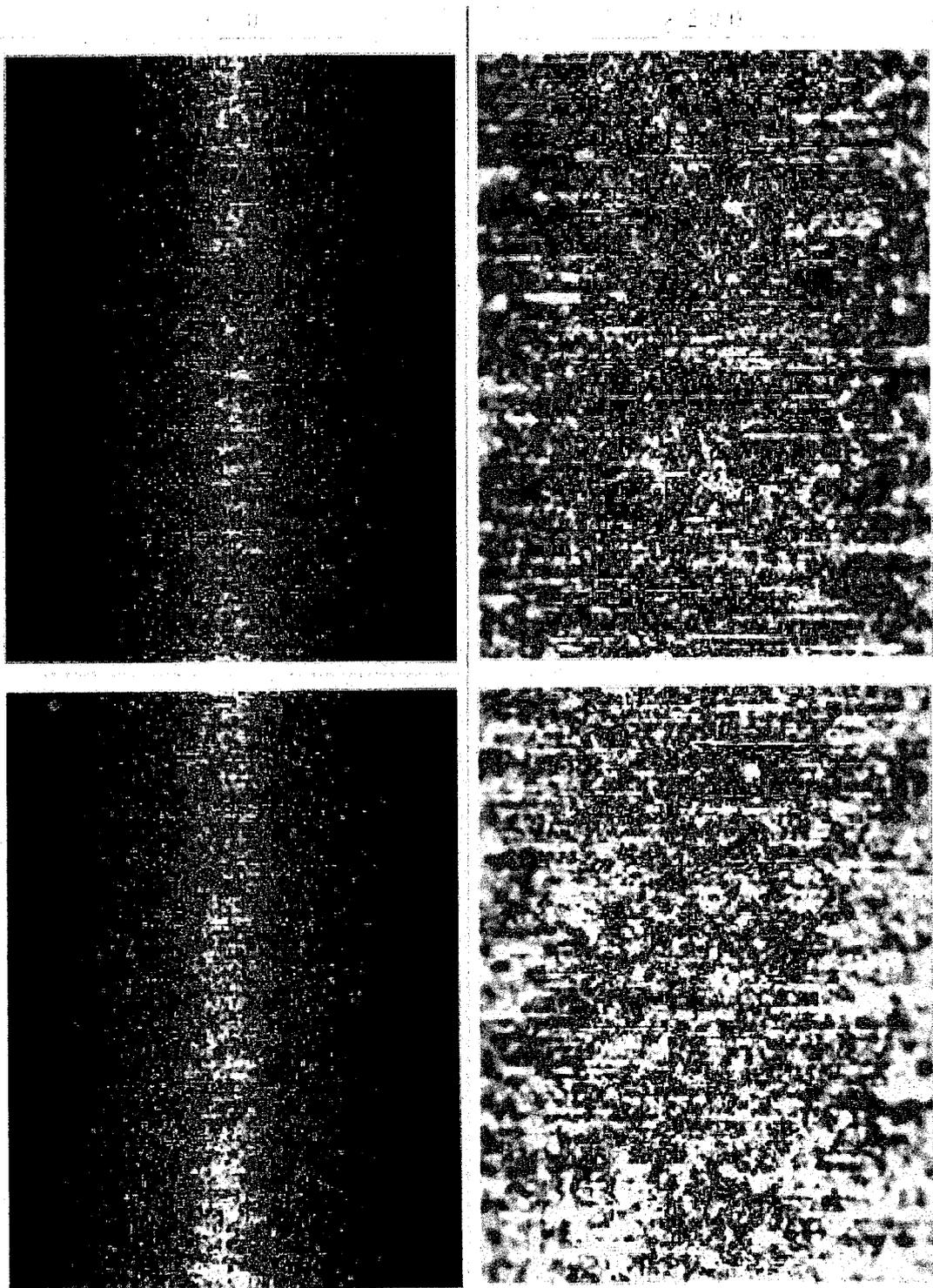


図 4.1-4 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の光学顕微鏡観察結果

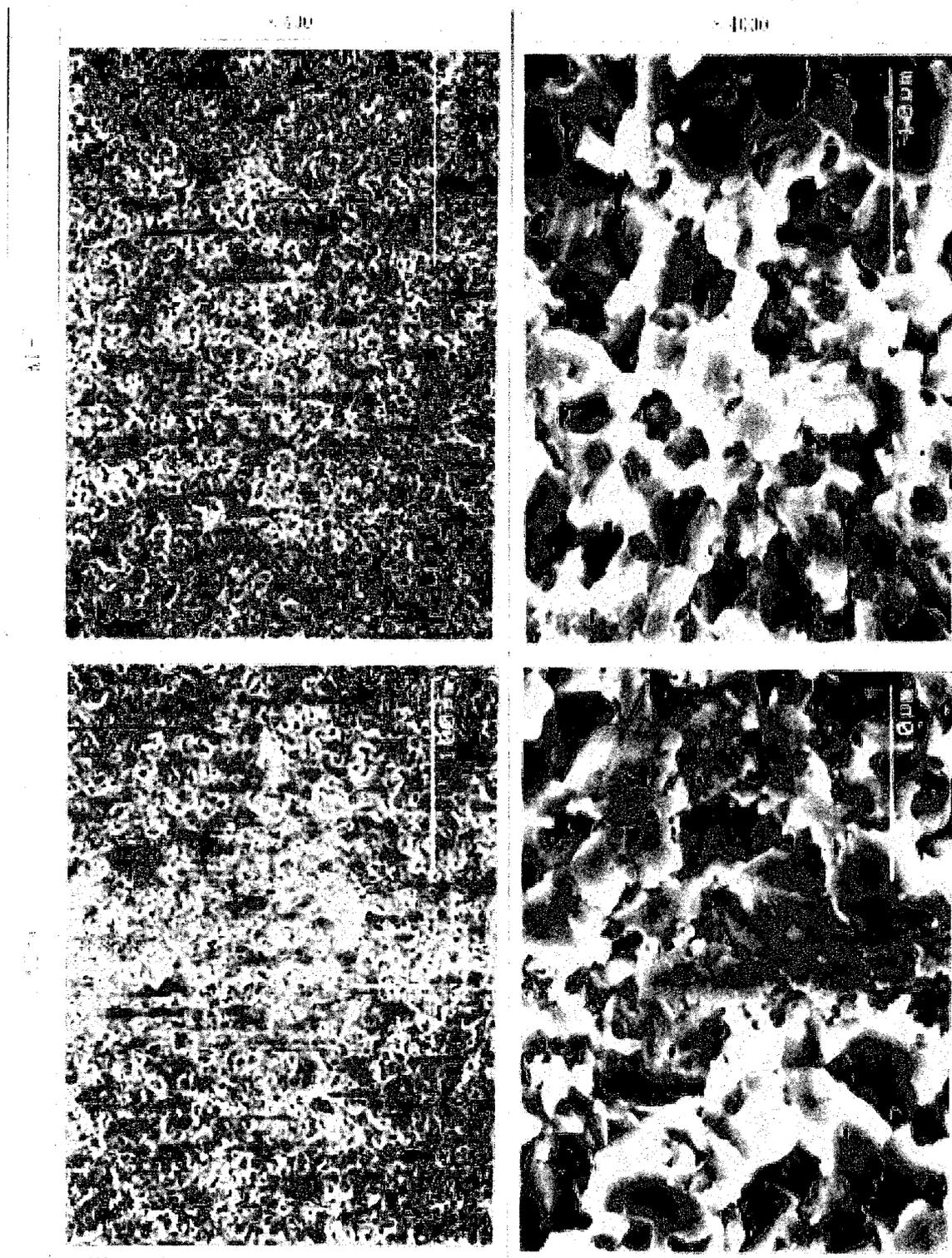


図 4.1-5 蒸着前の加熱試験用 TiN 基材表面の SEM 観察結果

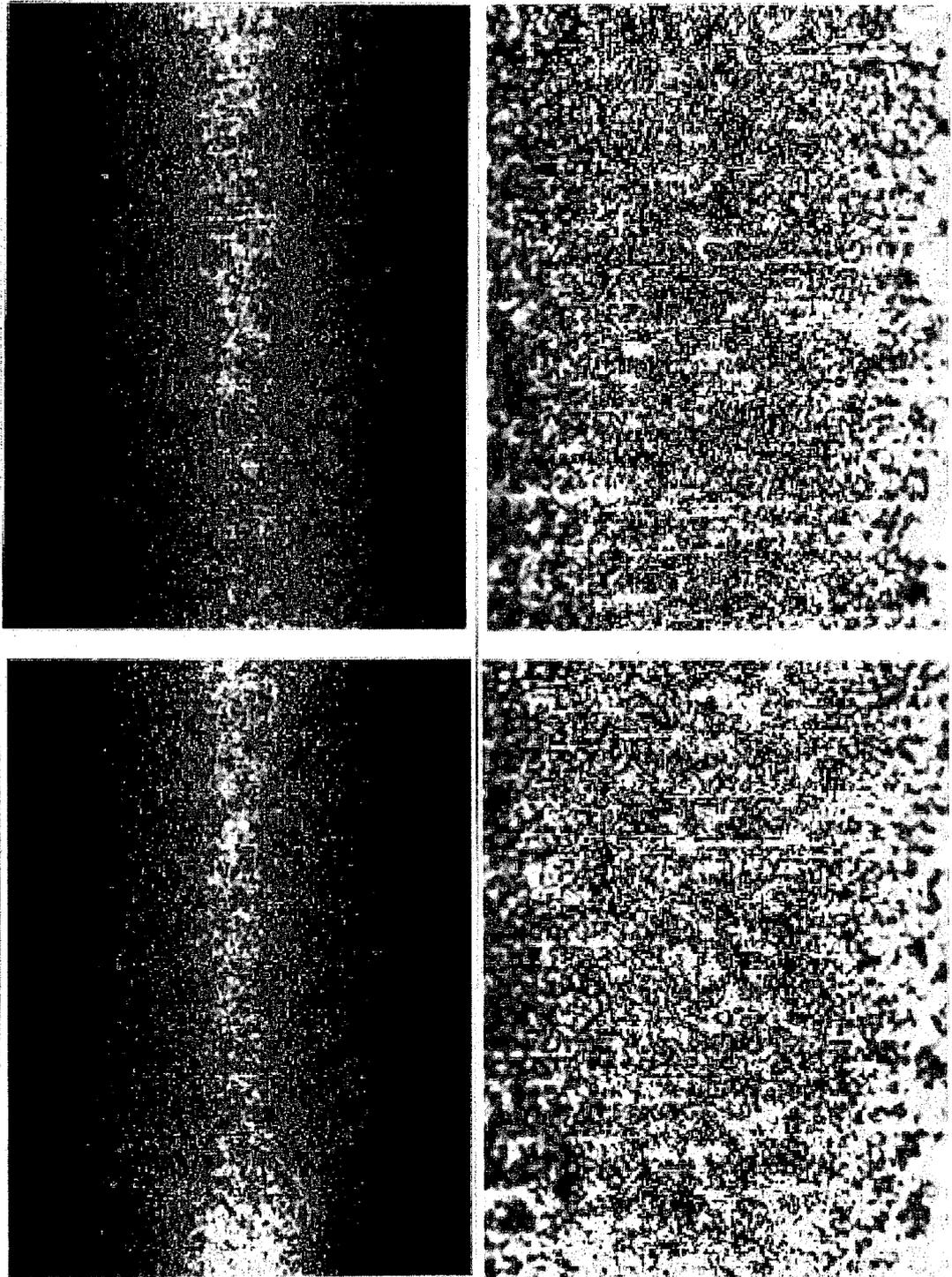


図 4.1-6(1) PVD 蒸着後の TiN 被覆表面の光学顕微鏡観察結果

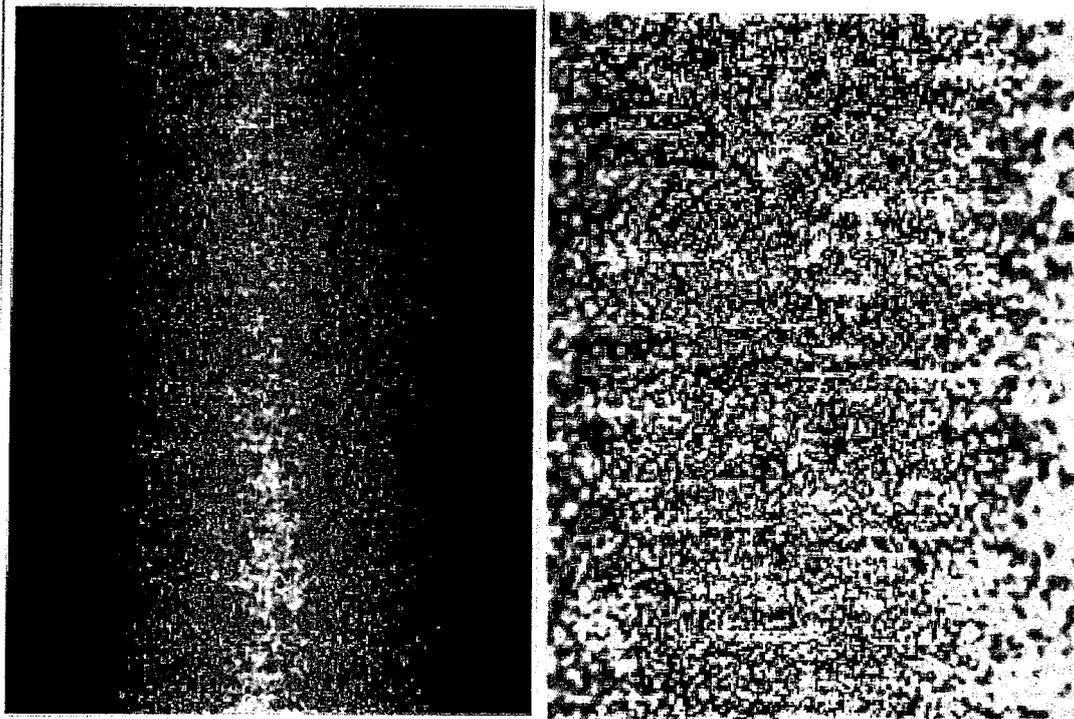


図 4.1-6(2) PVD 蒸着後の TiN 被覆表面の光学顕微鏡観察結果

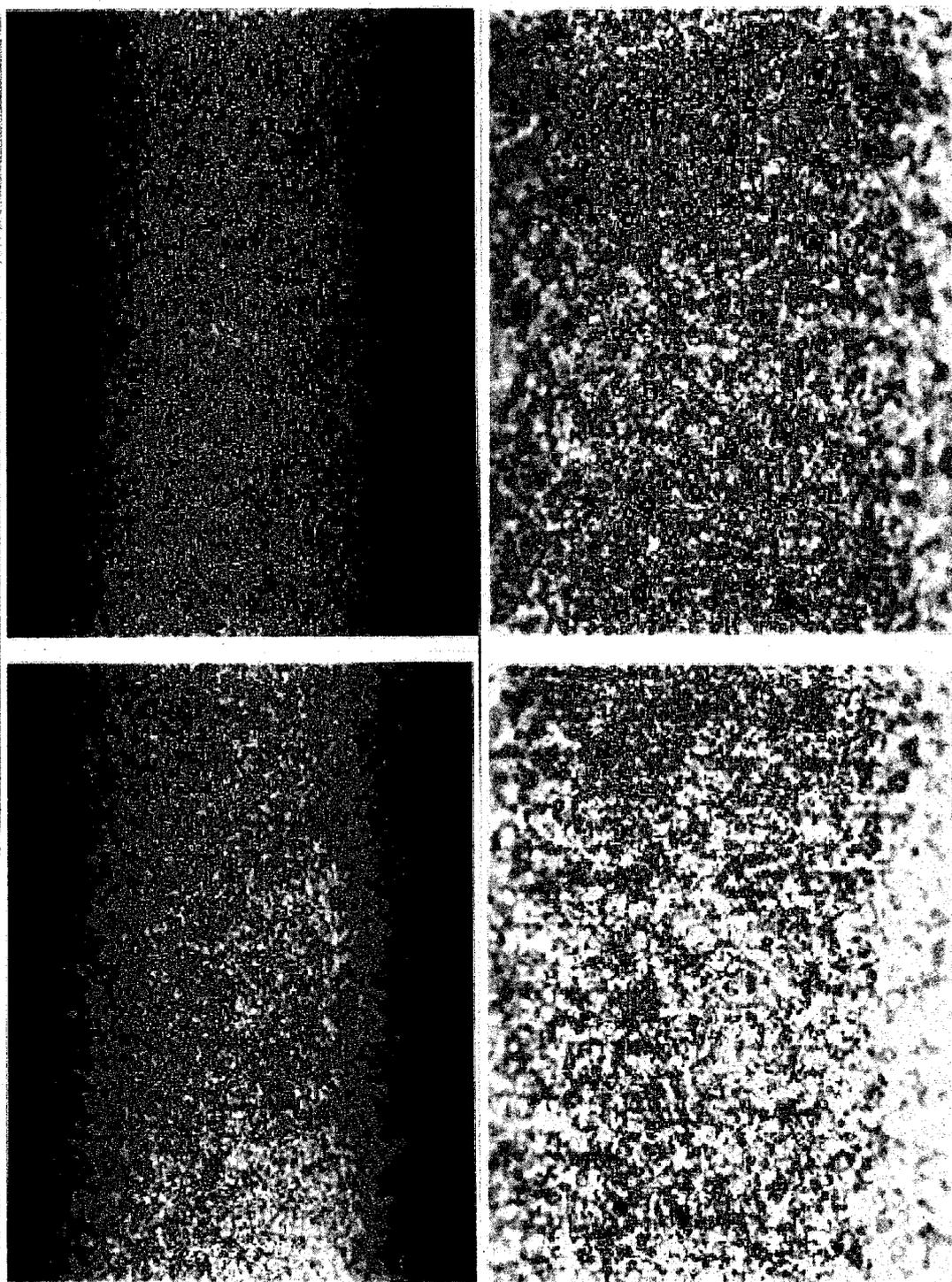


図 4.1-7(1) CVD 蒸着後の TiN 被覆表面の光学顕微鏡観察結果

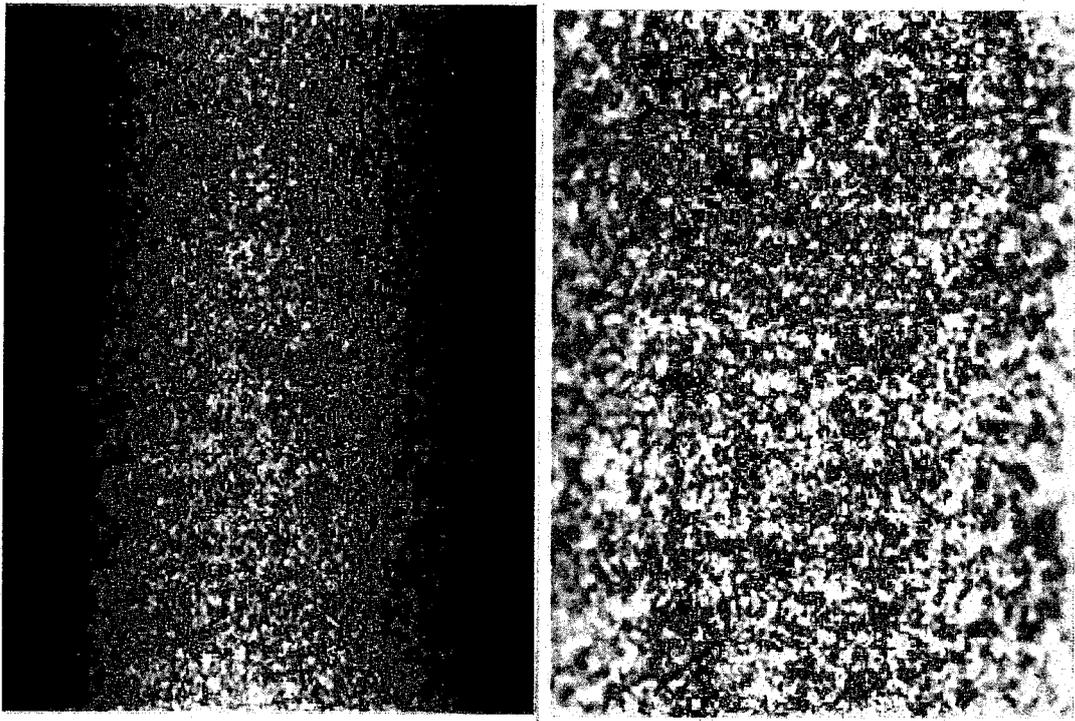


図 4.1-7(2) CVD 蒸着後の TiN 被覆表面の光学顕微鏡観察結果

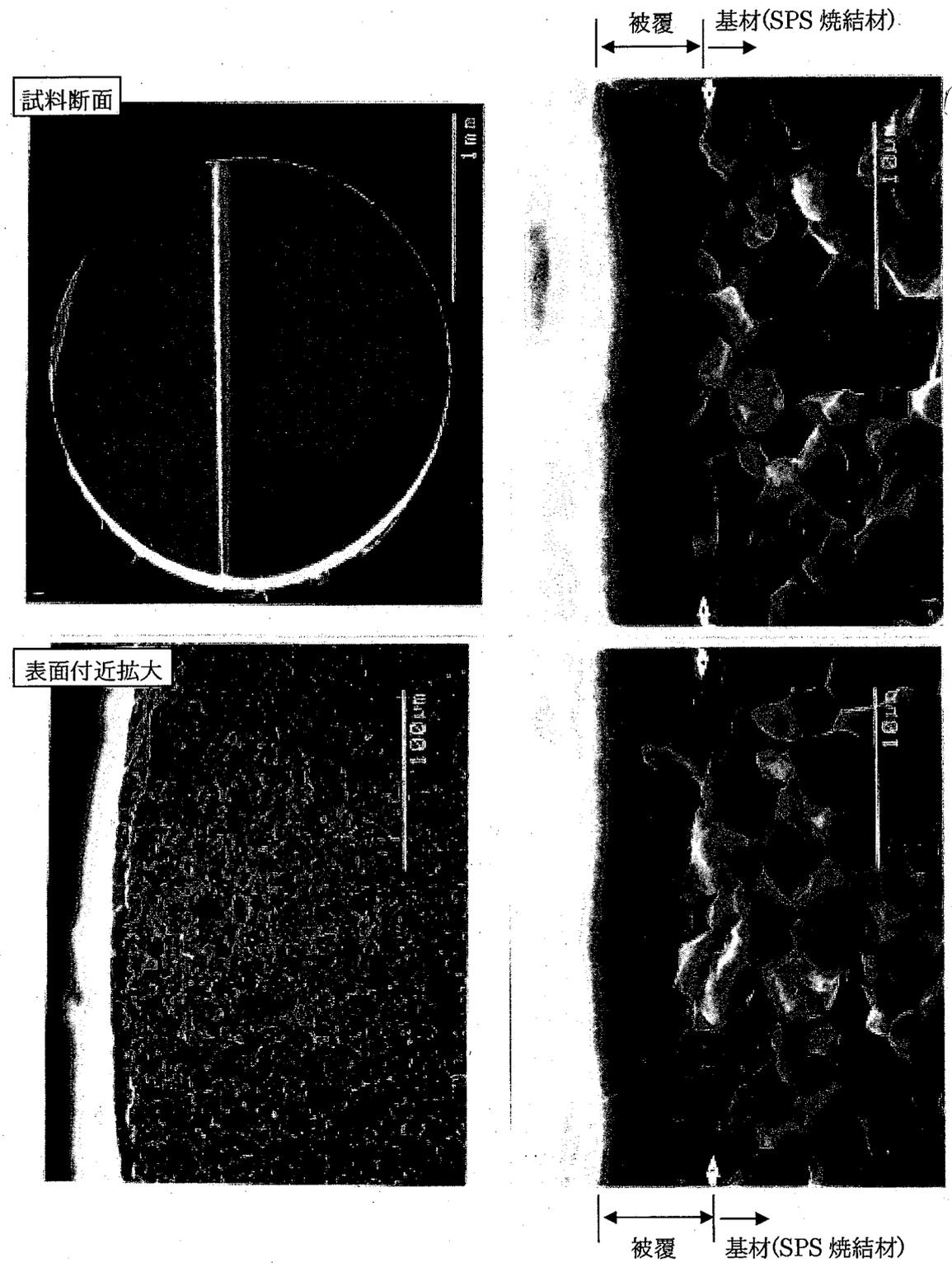


図 4.1-8 PVD 蒸着後の加熱試験用試料断面の SEM 観察結果

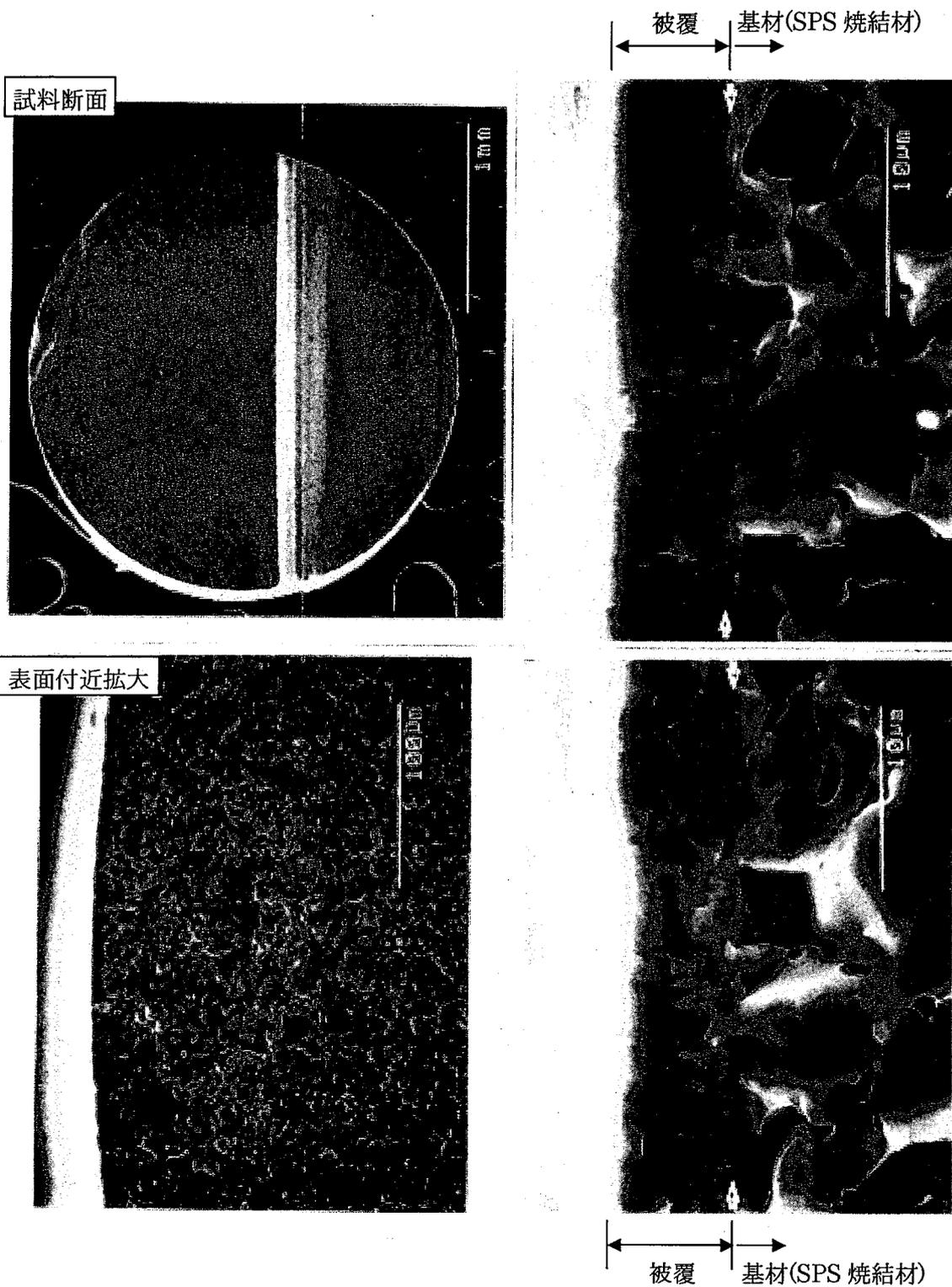
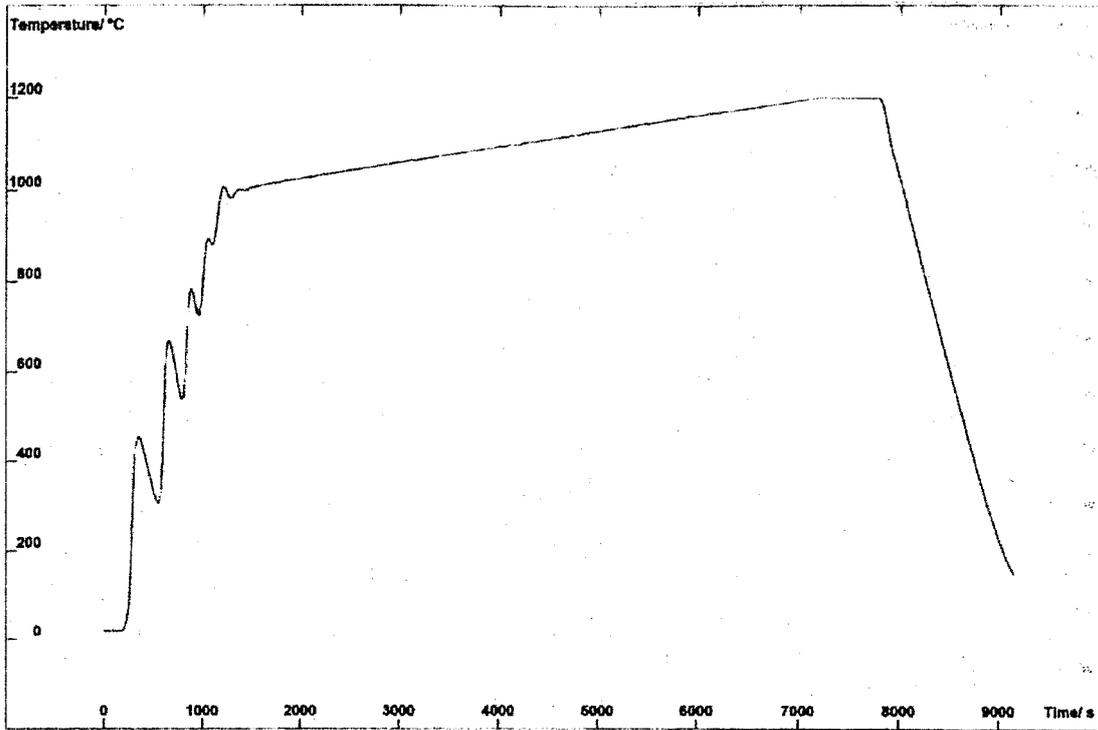
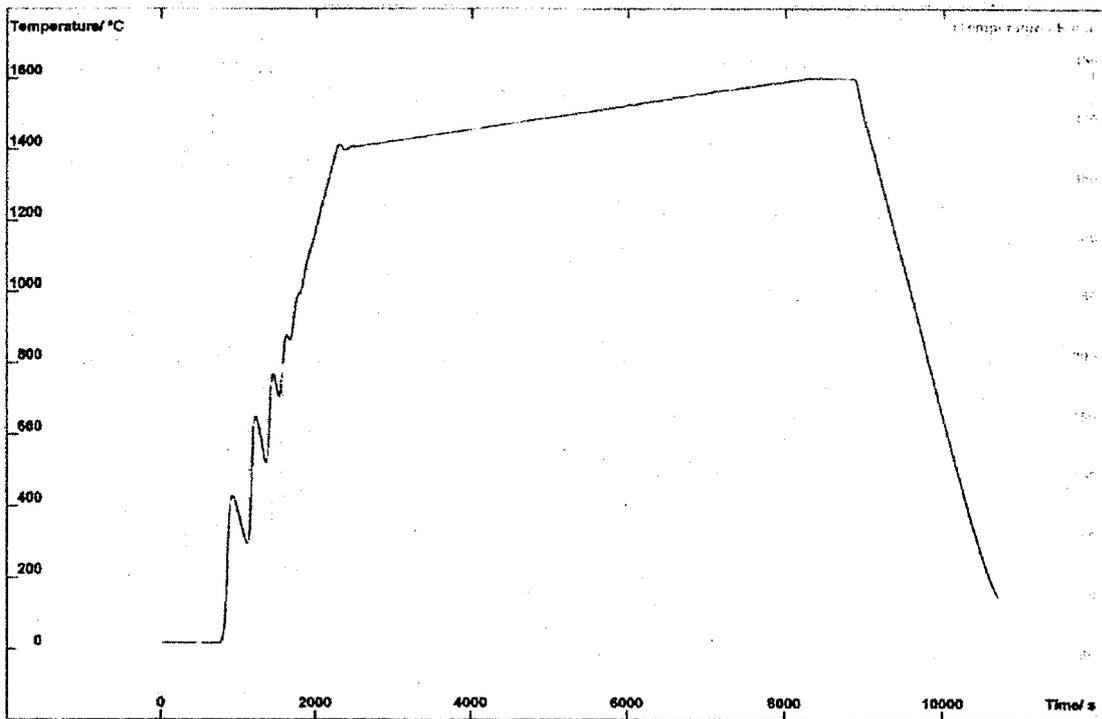


図 4.1-9 CVD 蒸着後の加熱試験用試料断面の SEM 観察結果



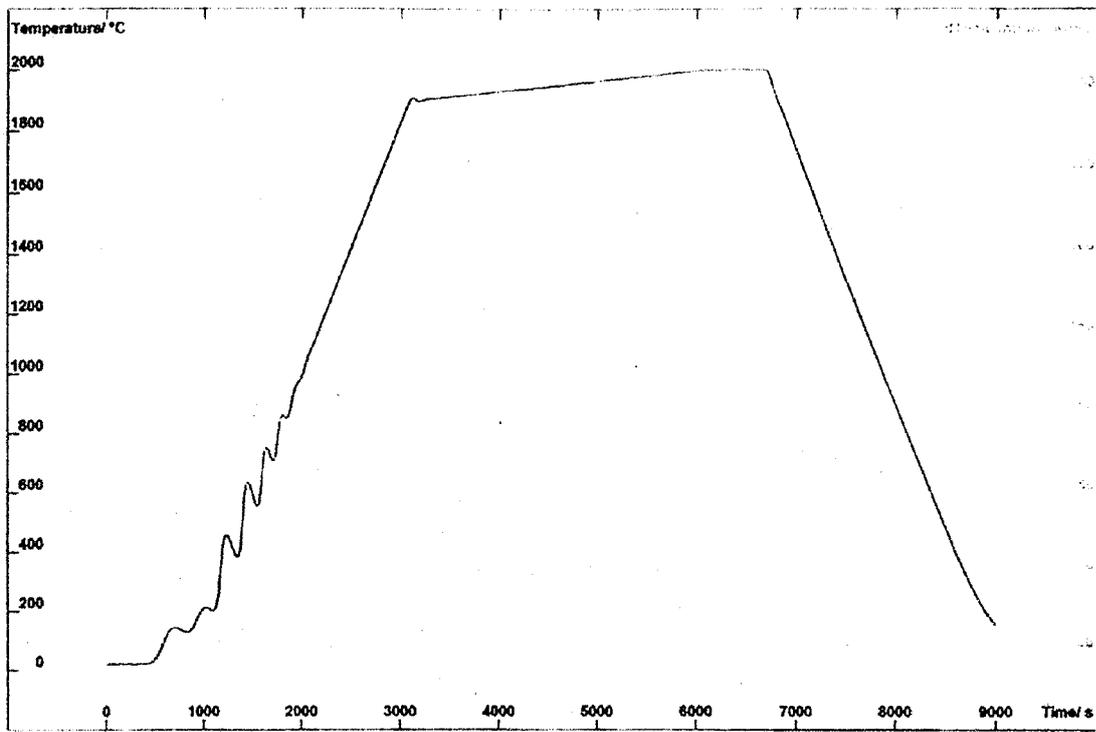
(1) 1200°C加熱

図 4.1-10 高温加熱試験(1,200°Cケース)の昇温履歴(PVD 蒸着試料)



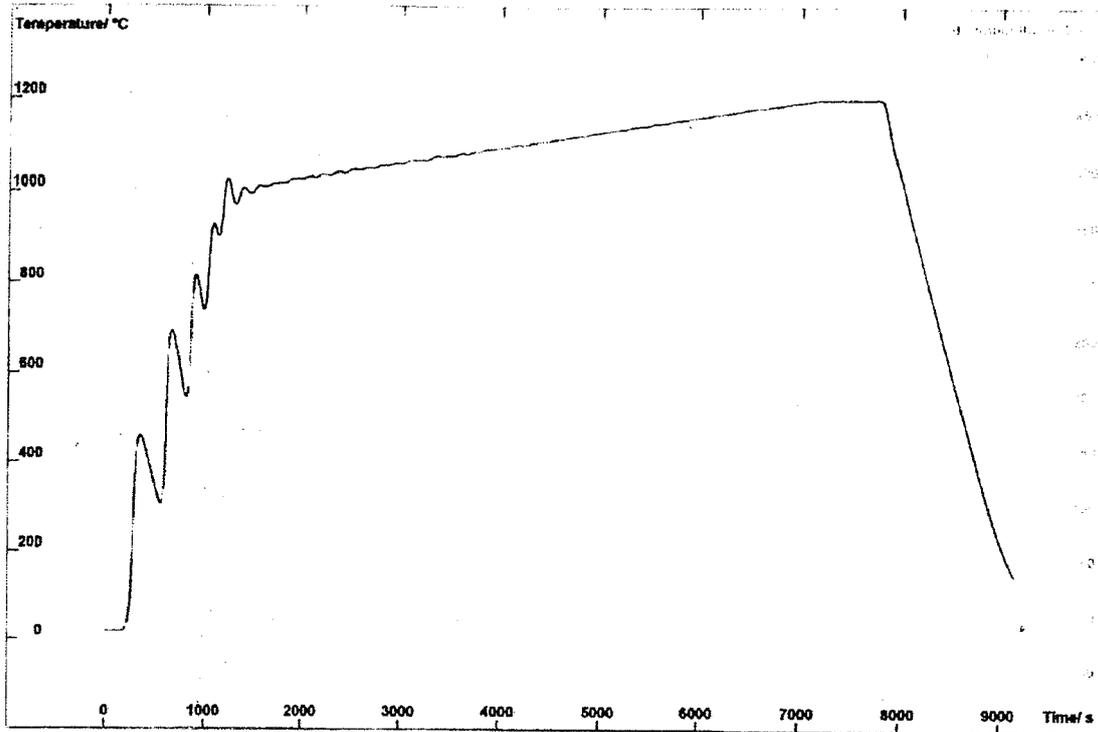
(2) 1600°C加熱

図 4.1-11 高温加熱試験(1,600°Cケース)の昇温履歴(PVD 蒸着試料)



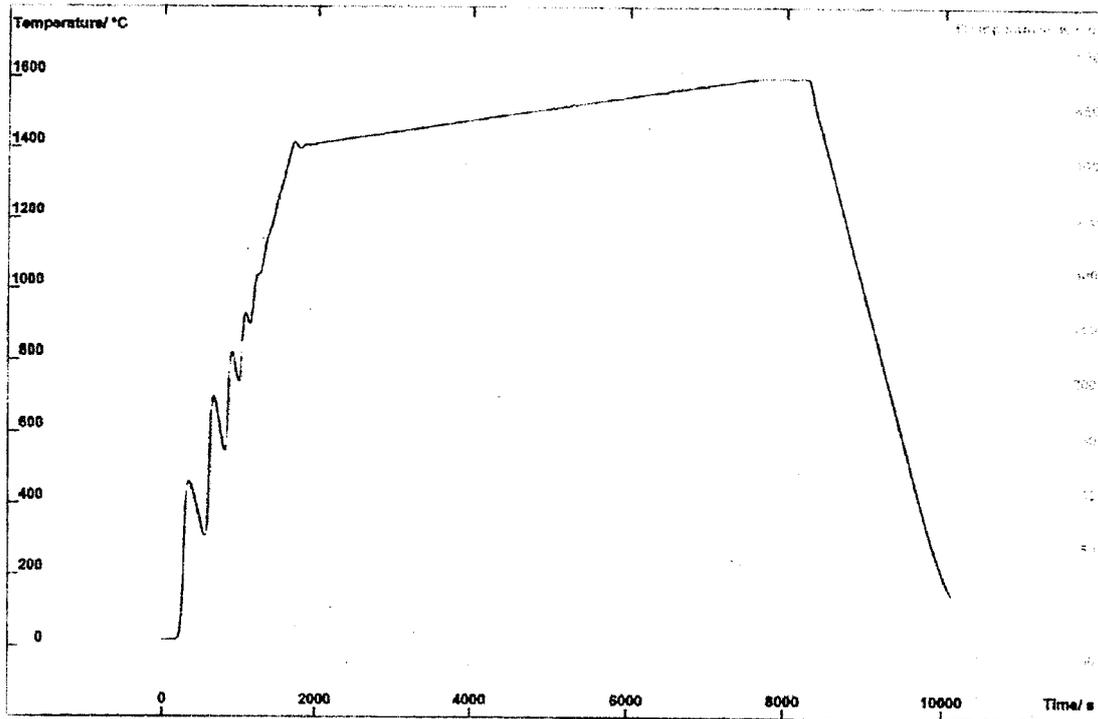
(1)2000°C

図 4.1-12 高温加熱試験(2,000°Cケース)の昇温履歴(PVD 蒸着試料)



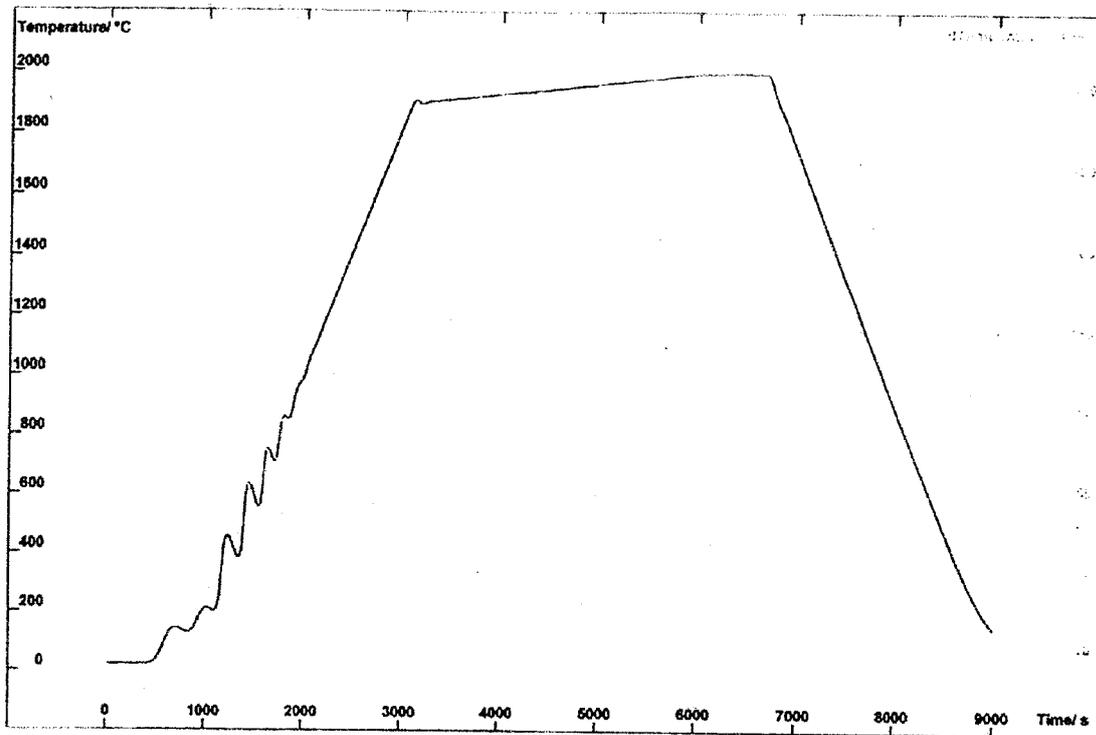
(1)1200°C加熱

図 4.1-13 高温加熱試験(1,200°Cケース)の昇温履歴(CVD 蒸着試料)



(2)1600°C加熱

図 4.1-14 高温加熱試験(1,600°Cケース)の昇温履歴(CVD 蒸着試料)



(1)2000°C

図 4.1-15 高温加熱試験(2,000°Cケース)の昇温履歴(CVD 蒸着試料)

K1-1 K1-2



K2-1 K2-2



K3-1 K3-2



図 4.1-16 PVD 蒸着試料の加熱試験後外観

K7-1 K7-2



4 1 2 0 0 0

K7-3 K7-4



4 1 2 0 0 0

K8-1 K8-2



4 2 0 0 0 0

図 4.1-17 CVD 蒸着試料の加熱試験後外観

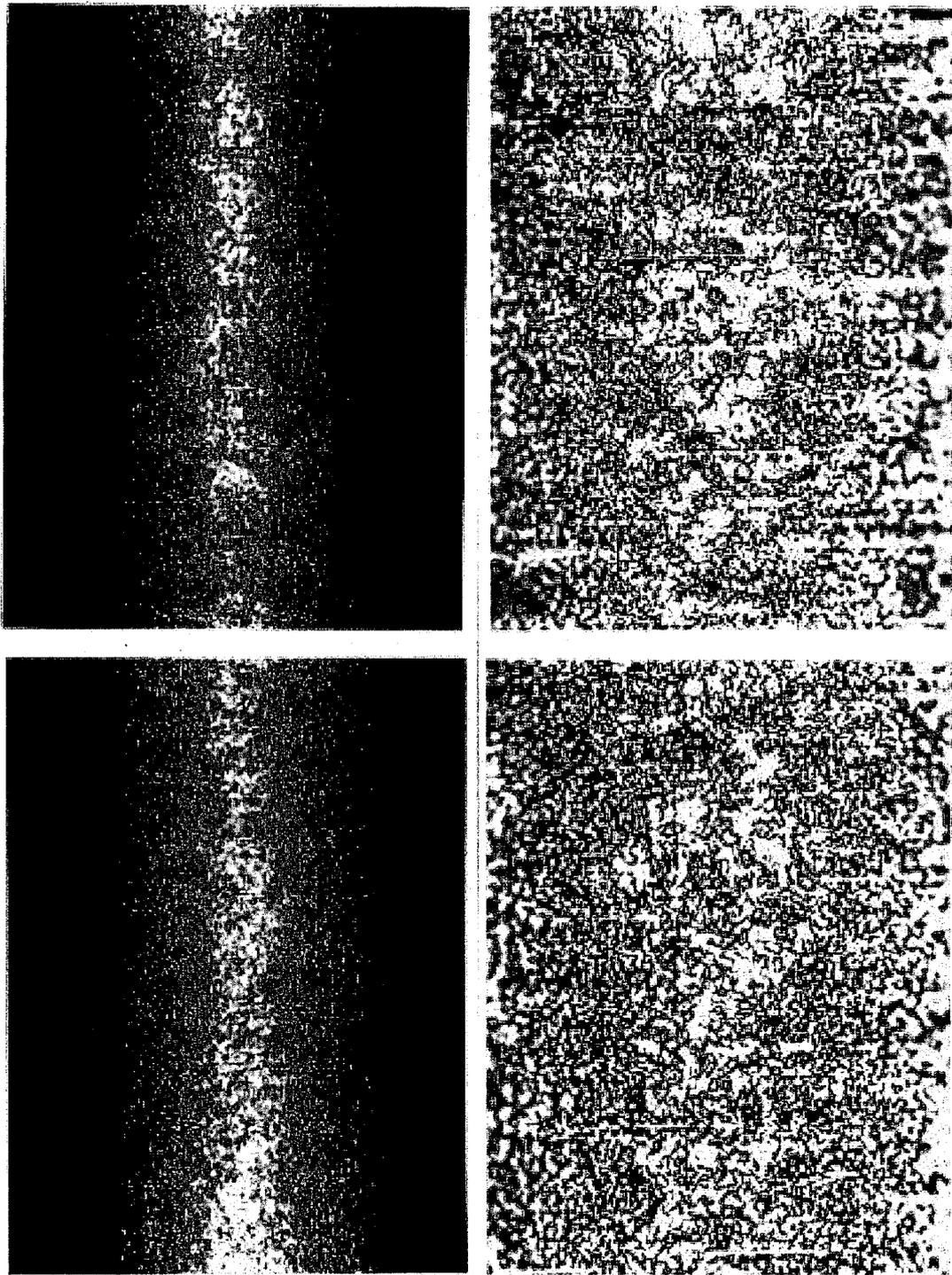


図 4.1-18 加熱試験後の PVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,200°Cケース)

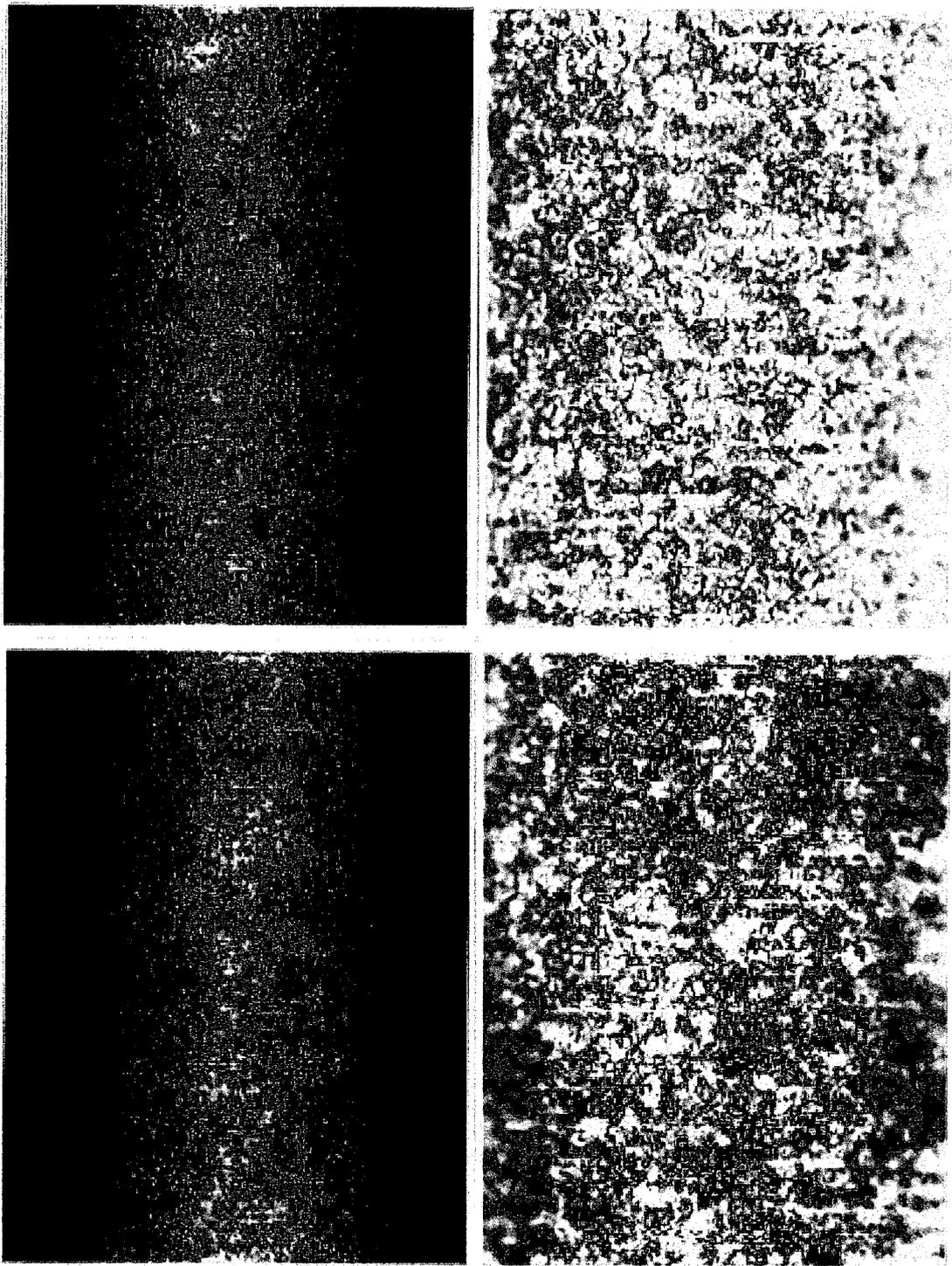


図 4.1-19 加熱試験後の PVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,600°Cケース)

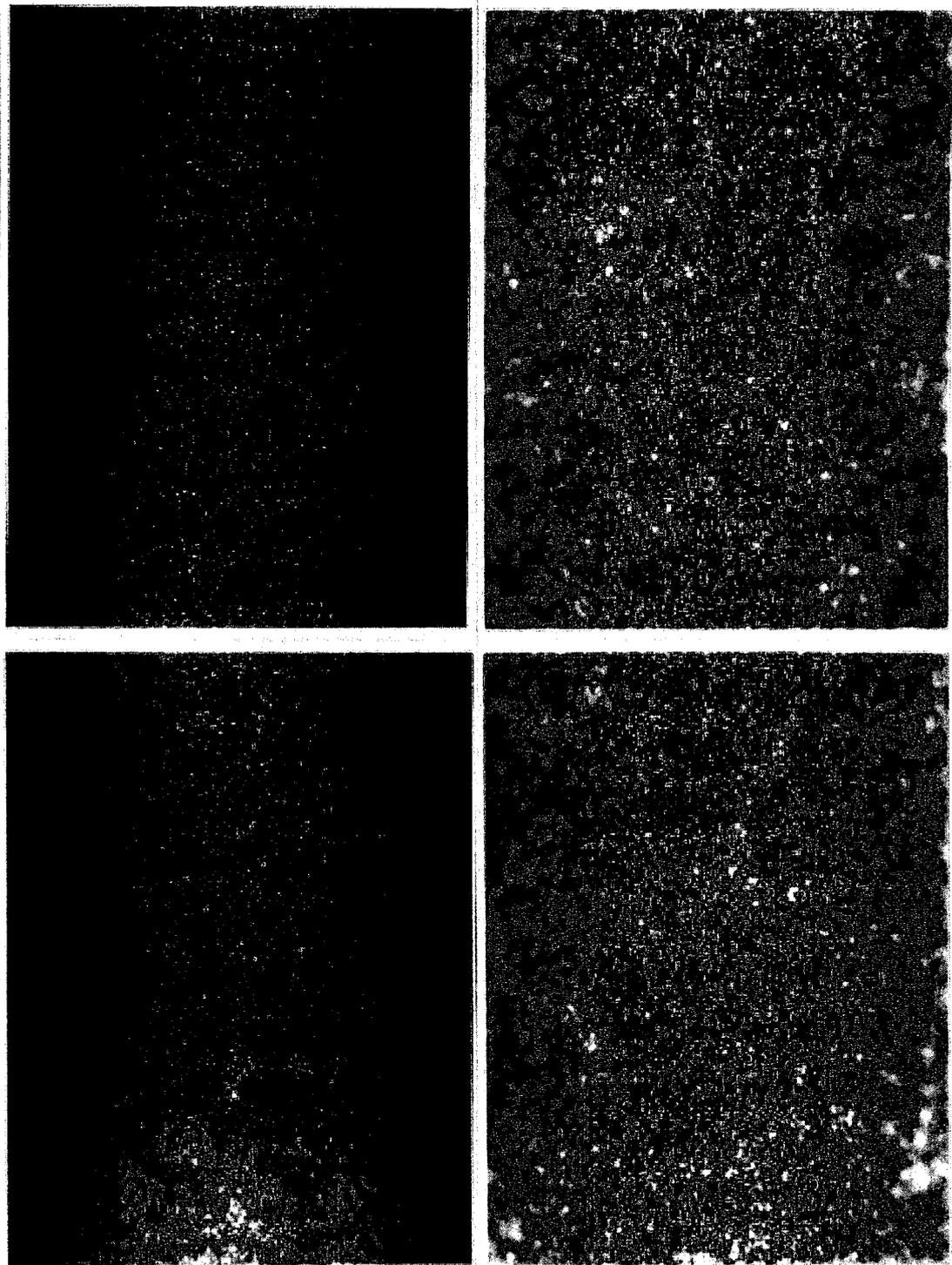


図 4.1-20 加熱試験後の PVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(2,000°Cケース)

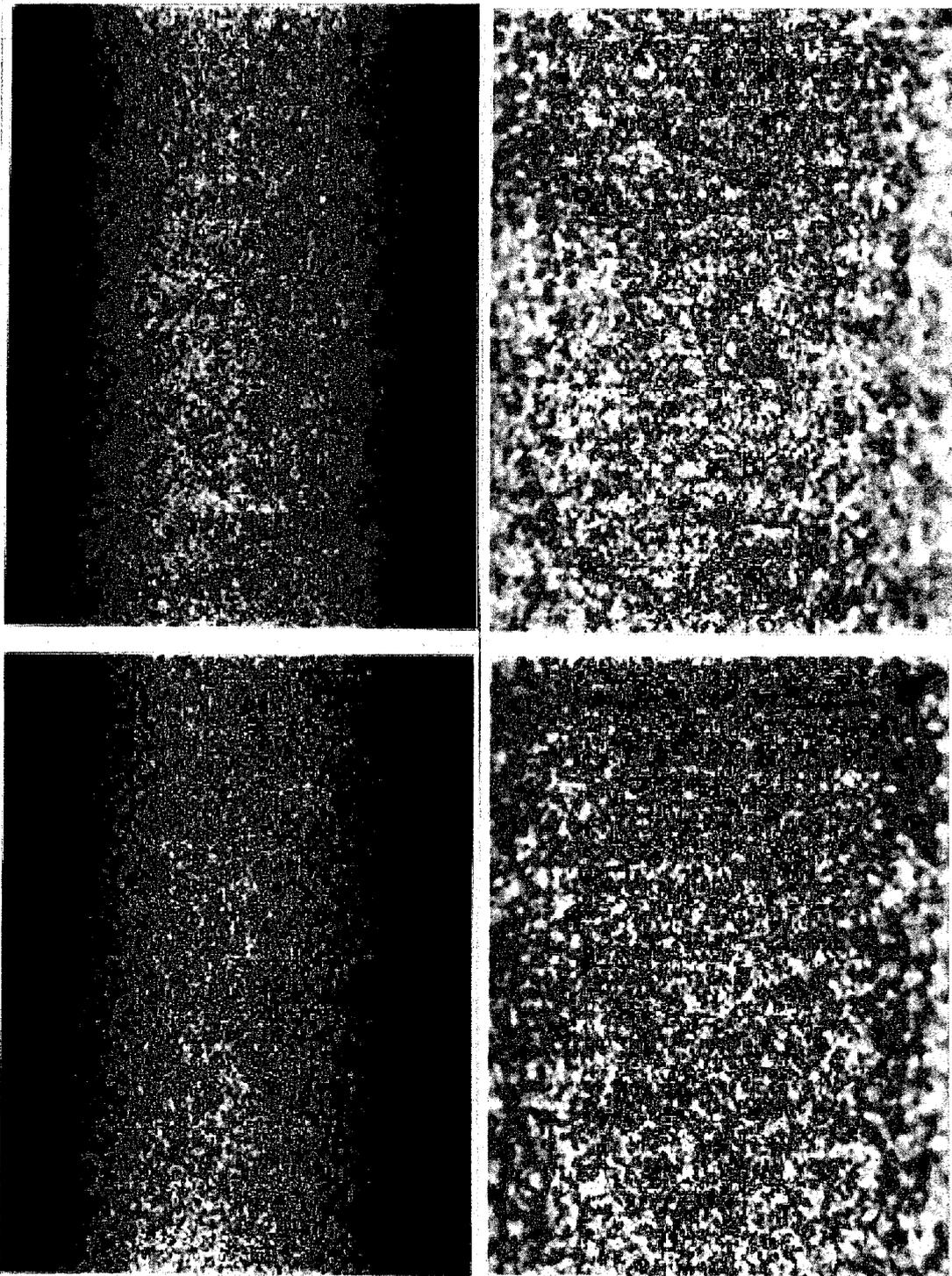


図 4.1-21 加熱試験後の CVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,200°Cケース)

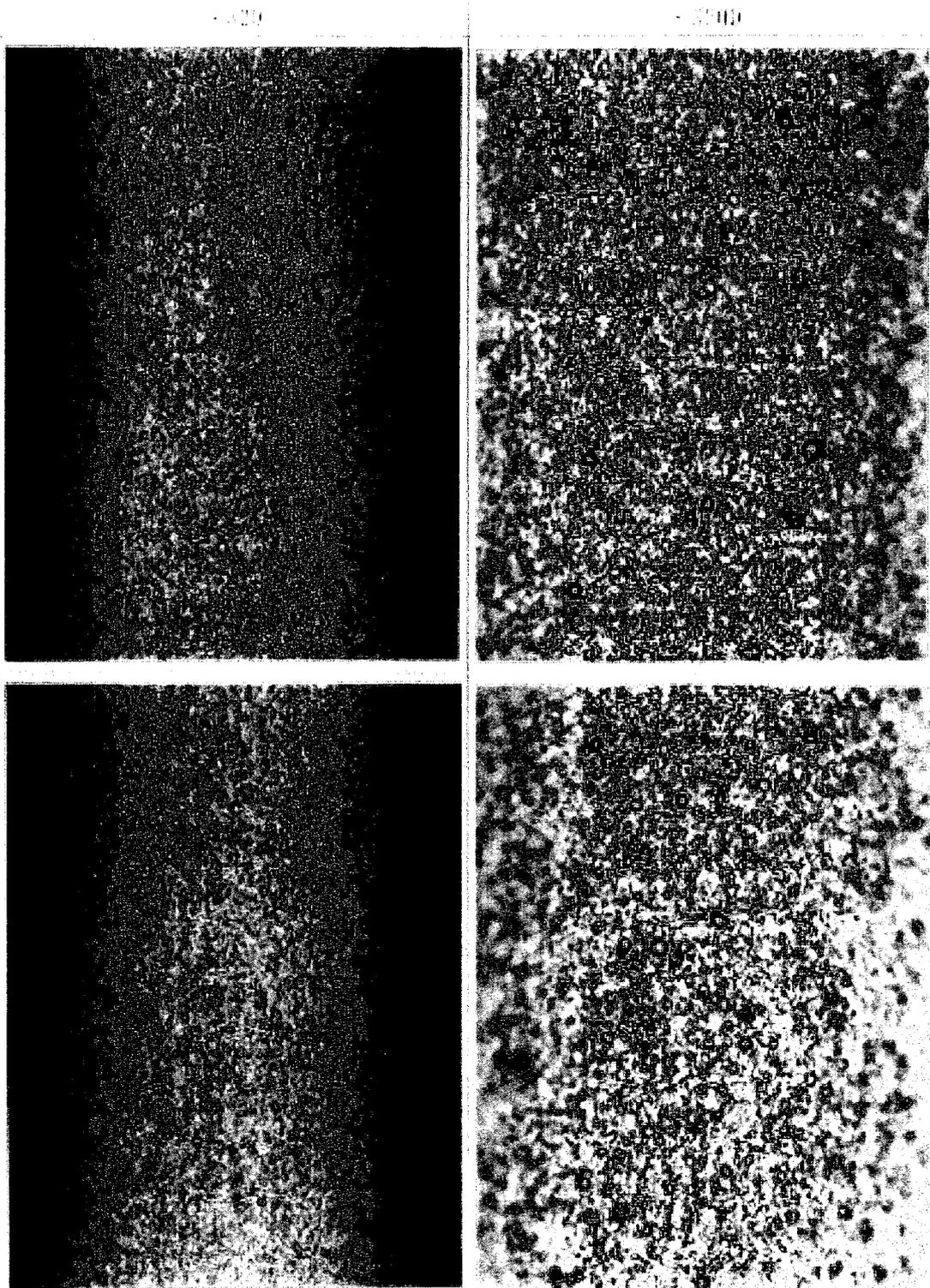


図 4.1-22 加熱試験後の CVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(1,600°Cケース)

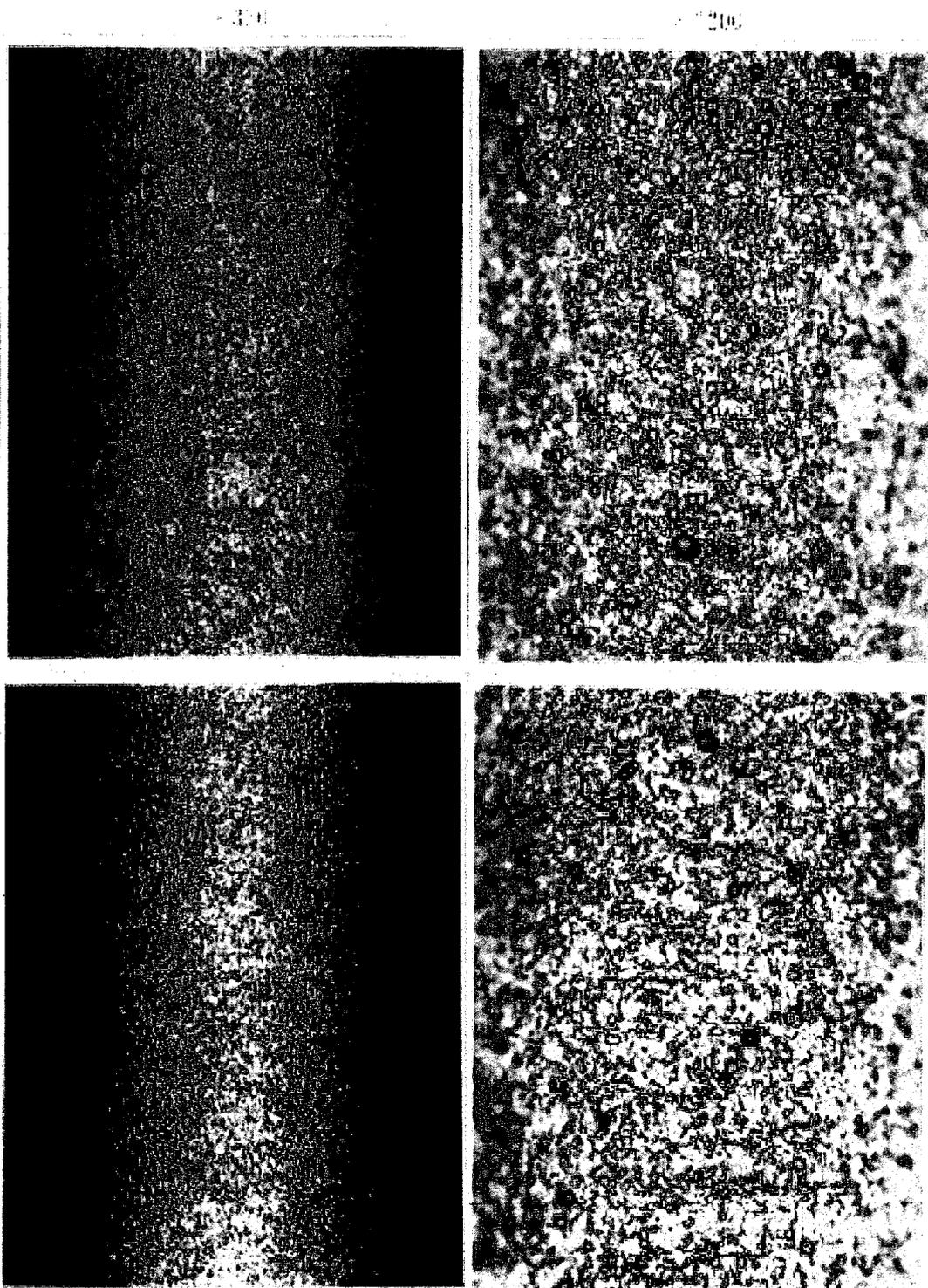


図 4.1-23 加熱試験後の CVD 被覆表面の光学顕微鏡観察結果(2,000°Cケース)

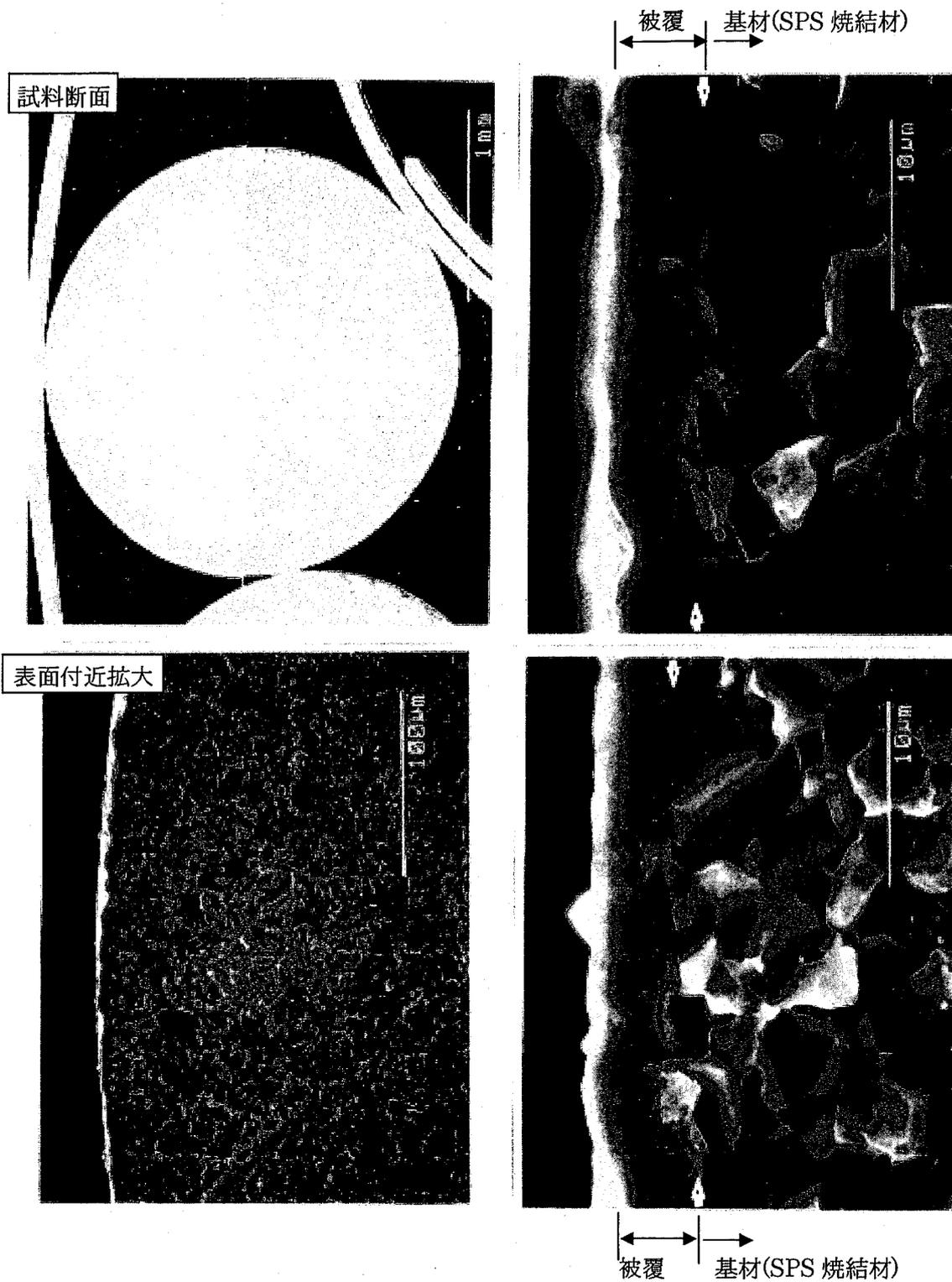


図 4.1-24 加熱試験後の PVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,200°Cケース)

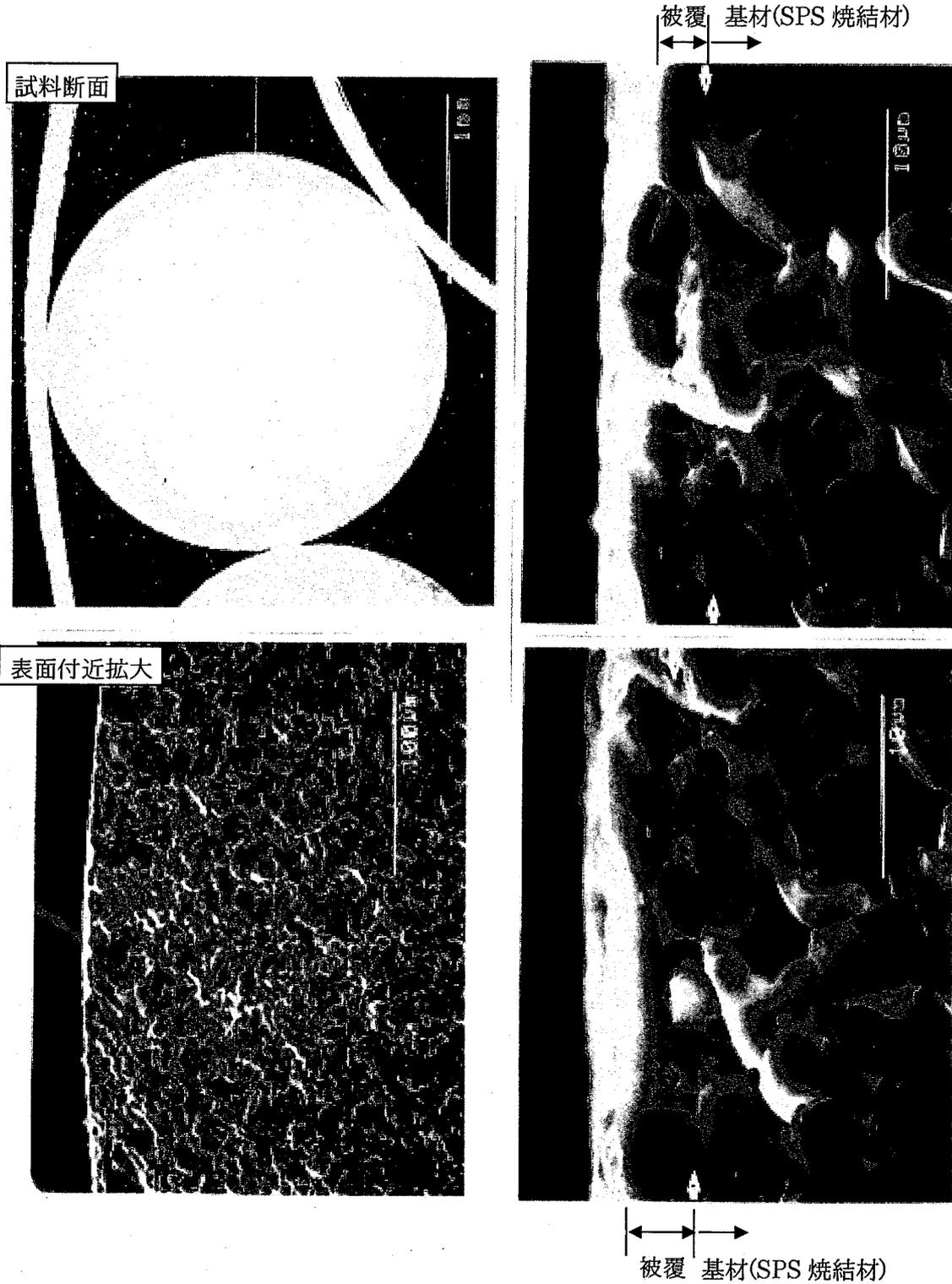


図 4.1-25 加熱試験後の PVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,600°Cケース)

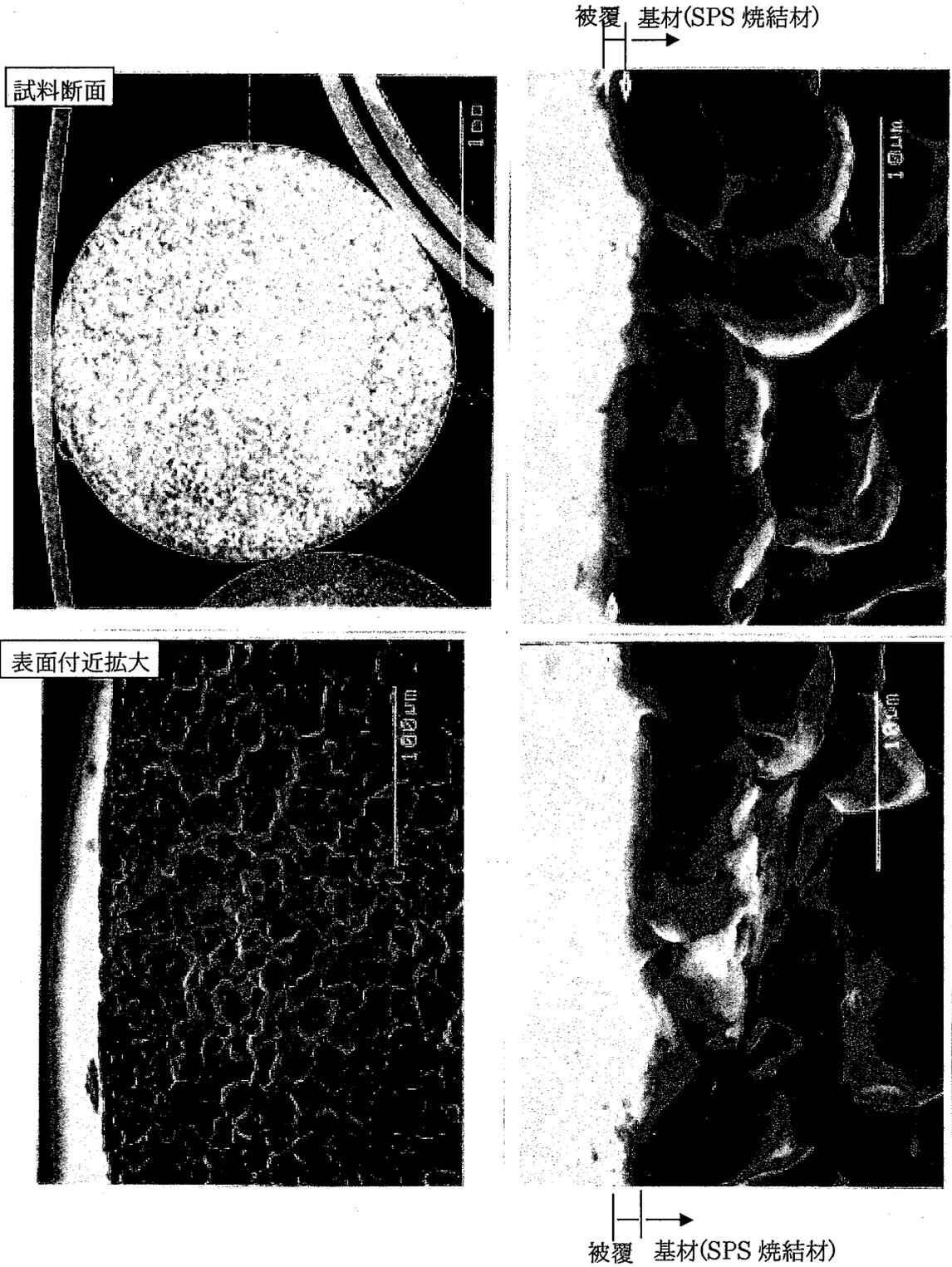


図 4.1-26 加熱試験後の PVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(2,000°C ケース)

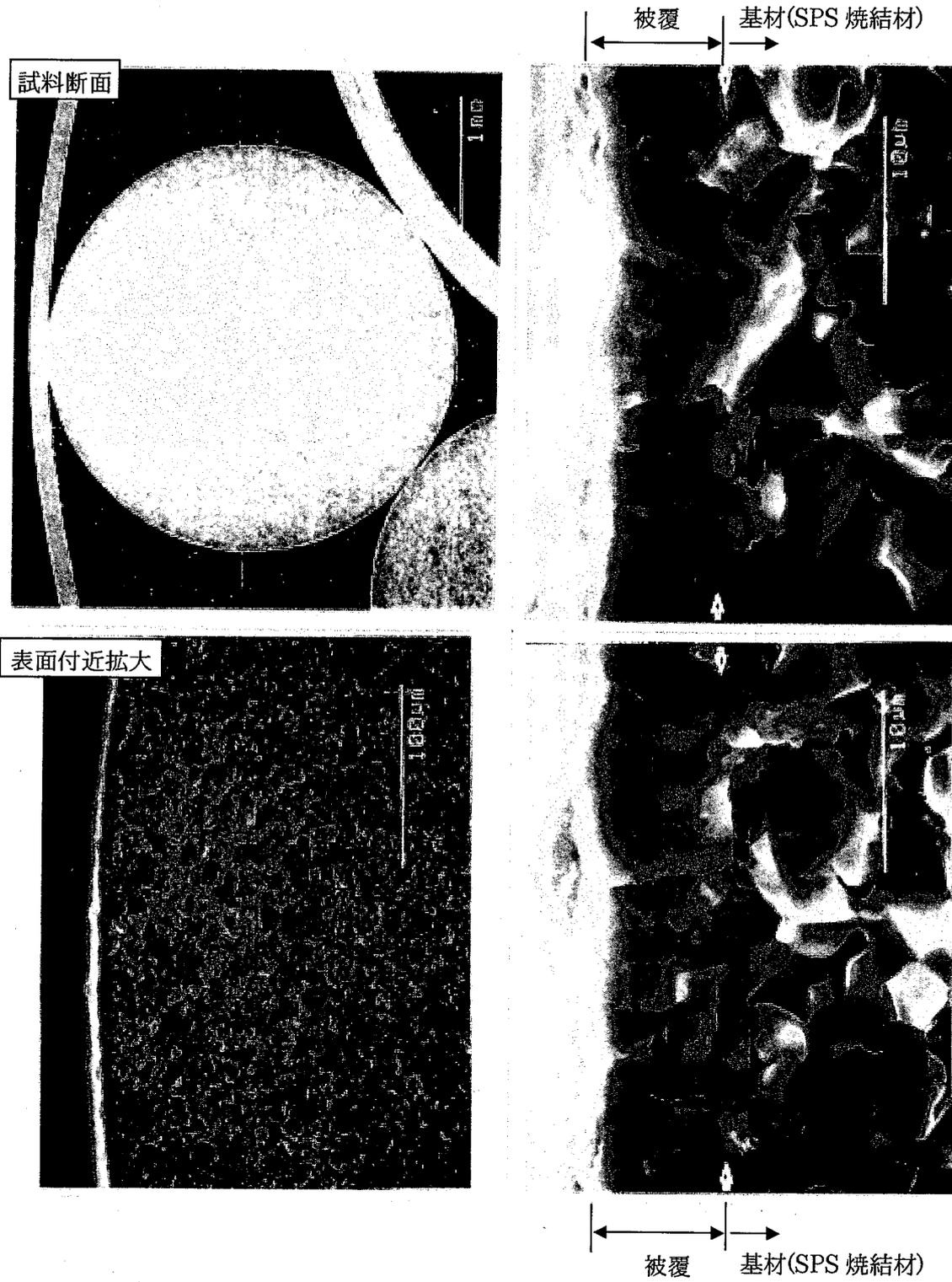


図 4.1-27 加熱試験後の CVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,200°Cケース)

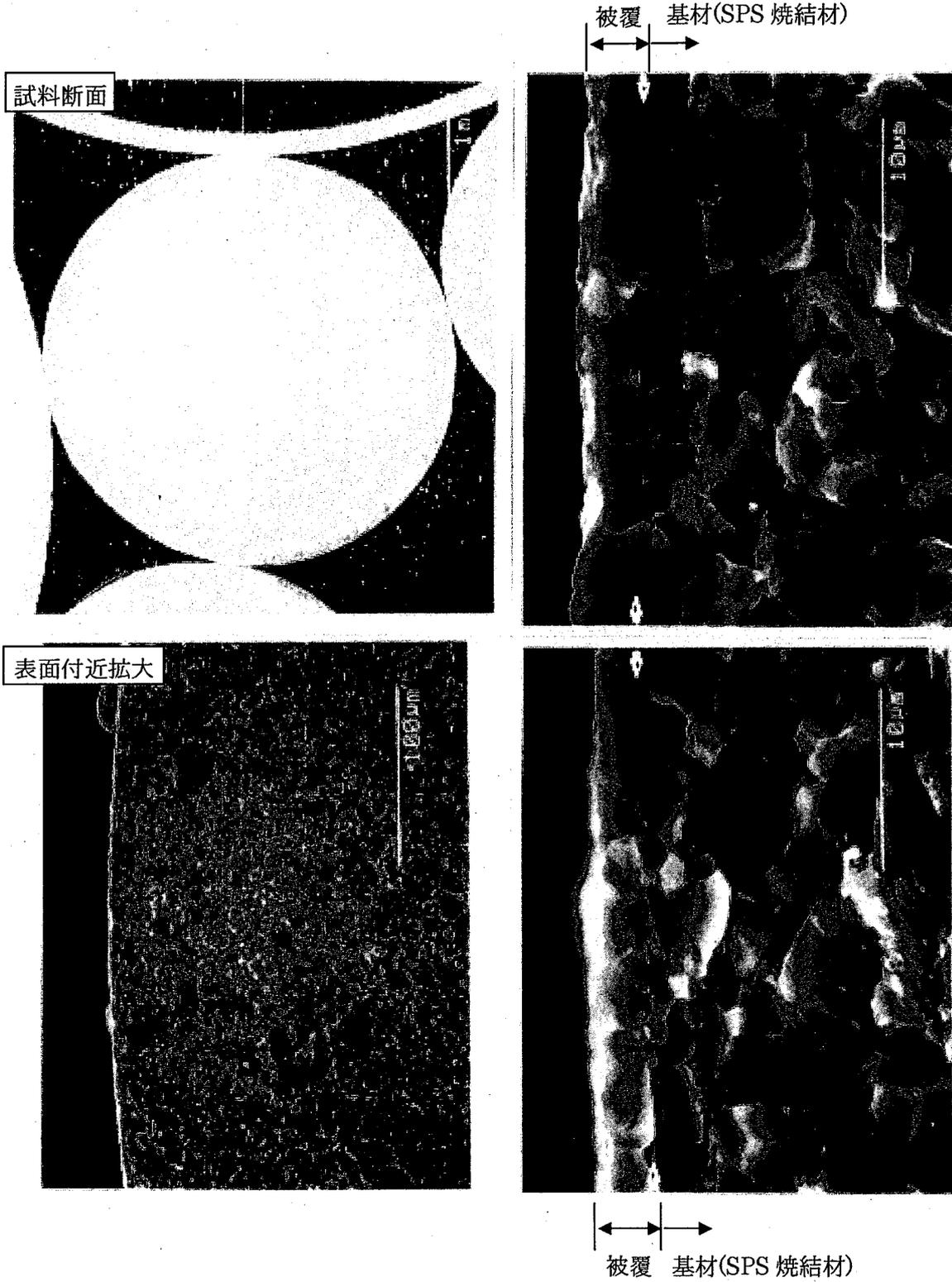


図 4.1-28 加熱試験後の CVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(1,600°Cケース)

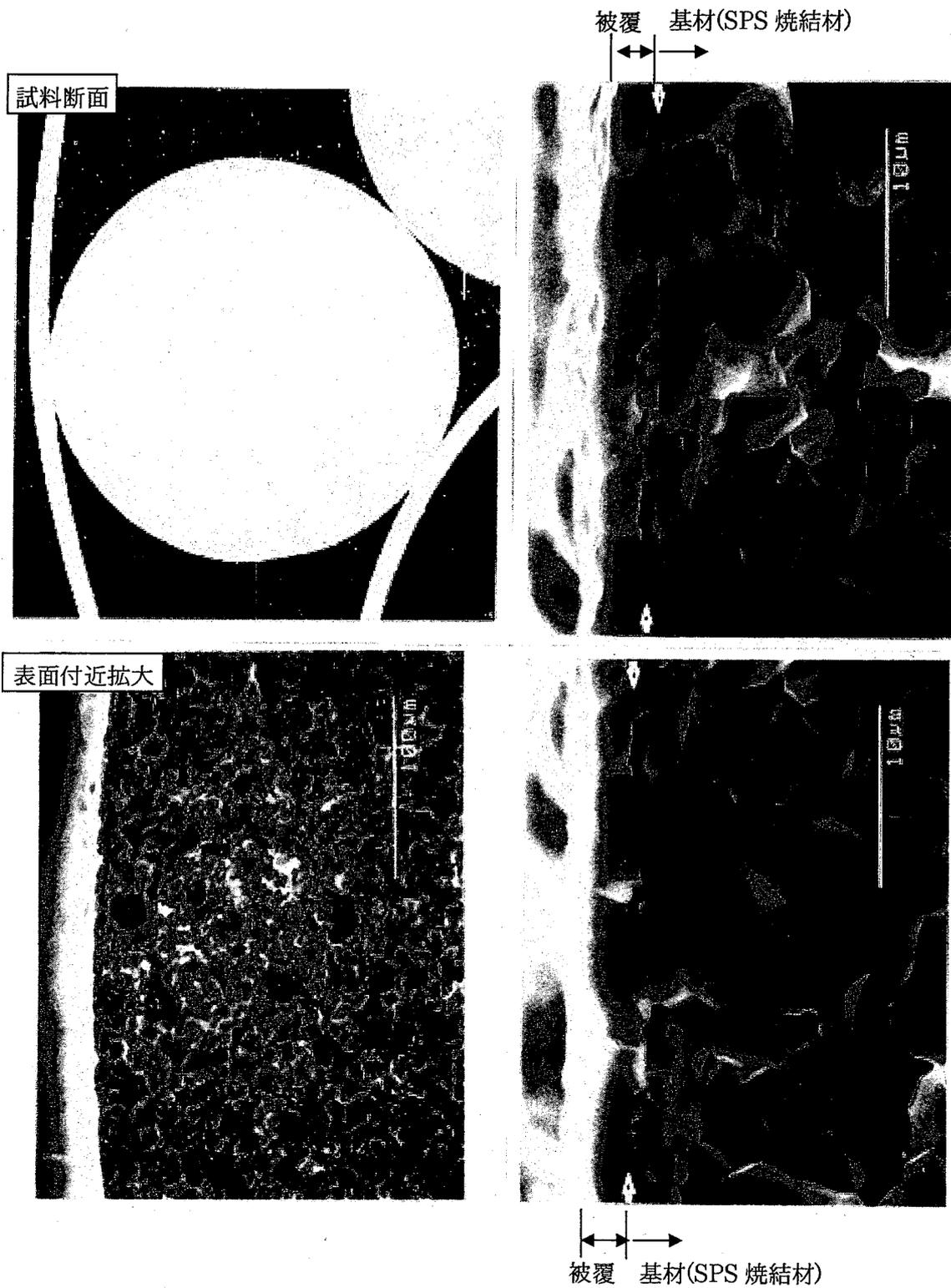


図 4.1-29 加熱試験後の CVD 蒸着試料断面の SEM 観察結果(2,000°Cケース)

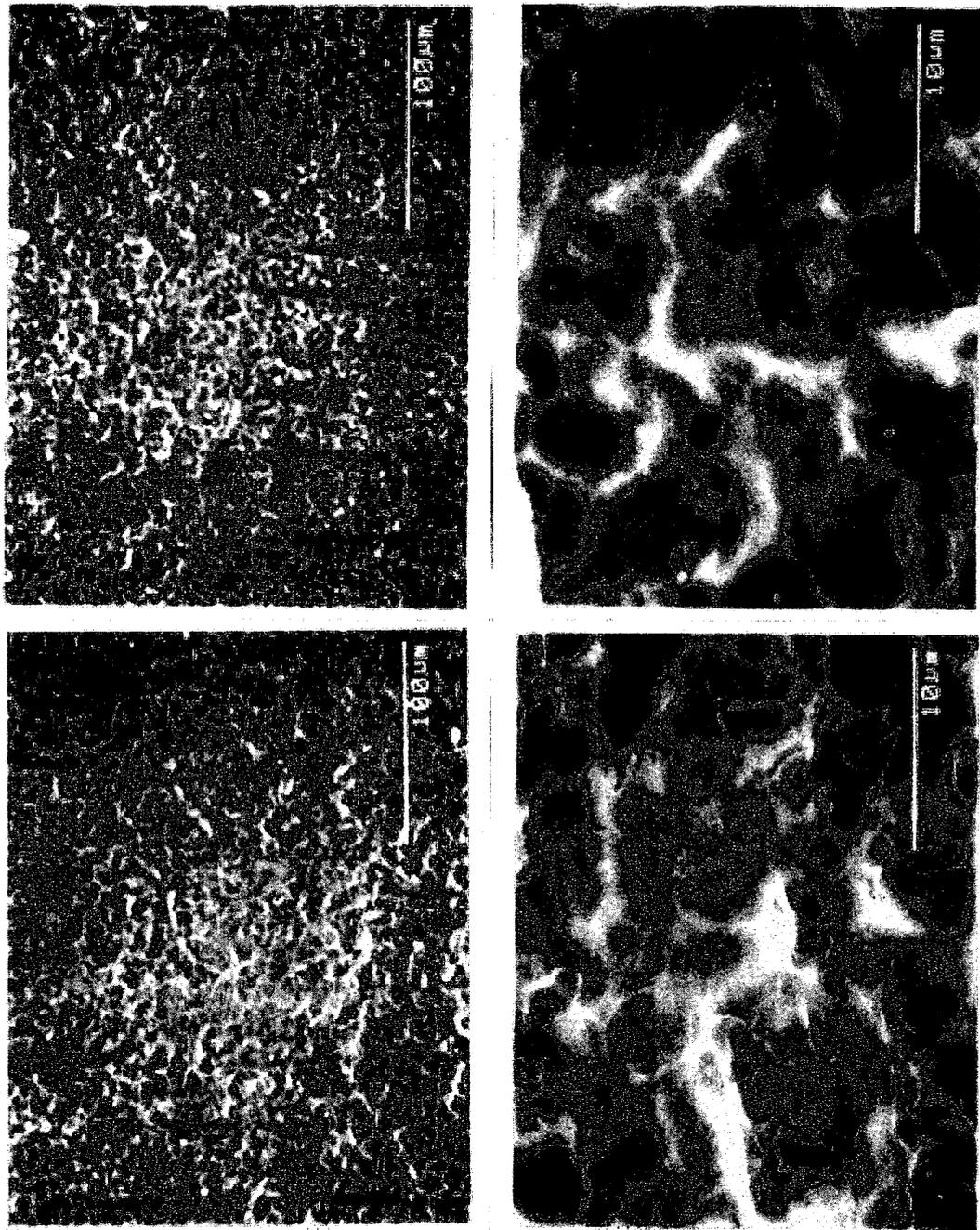


図 4.1-30(1) 加熱試験後の PVD 蒸着試料被覆表面の SEM 観察結果
(1,200°C、1,600°C ケース)

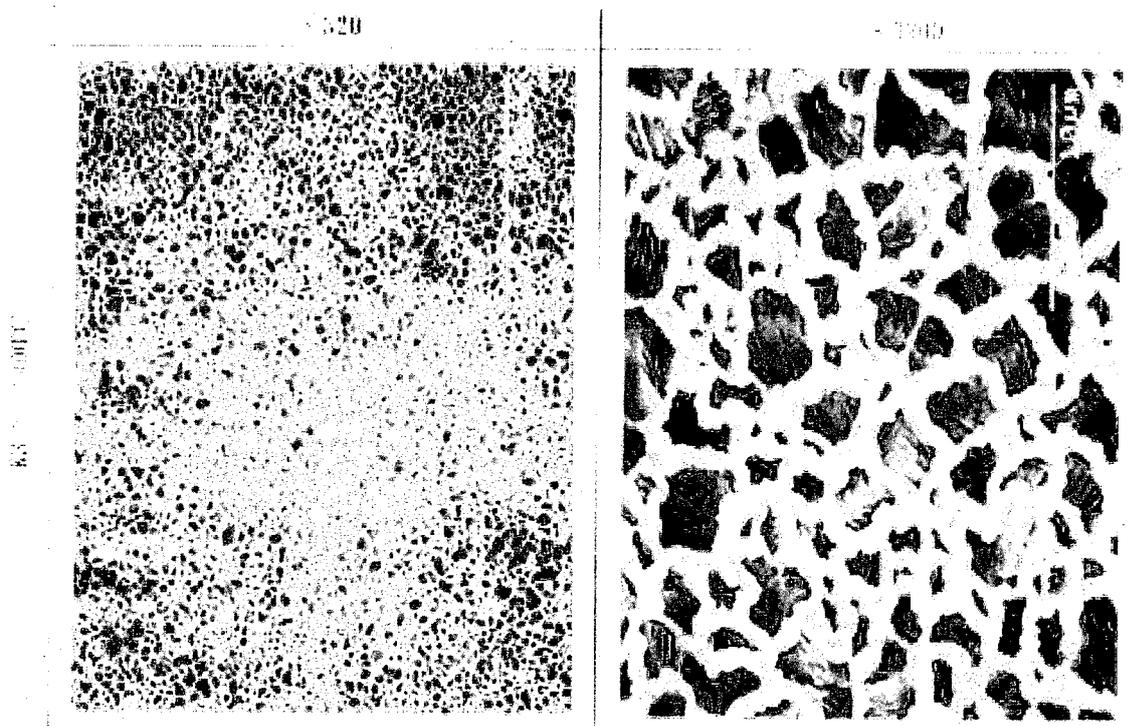


図 4.1-30(2) 加熱試験後の PVD 蒸着試料被覆表面の SEM 観察結果
(2,000°C ケース)

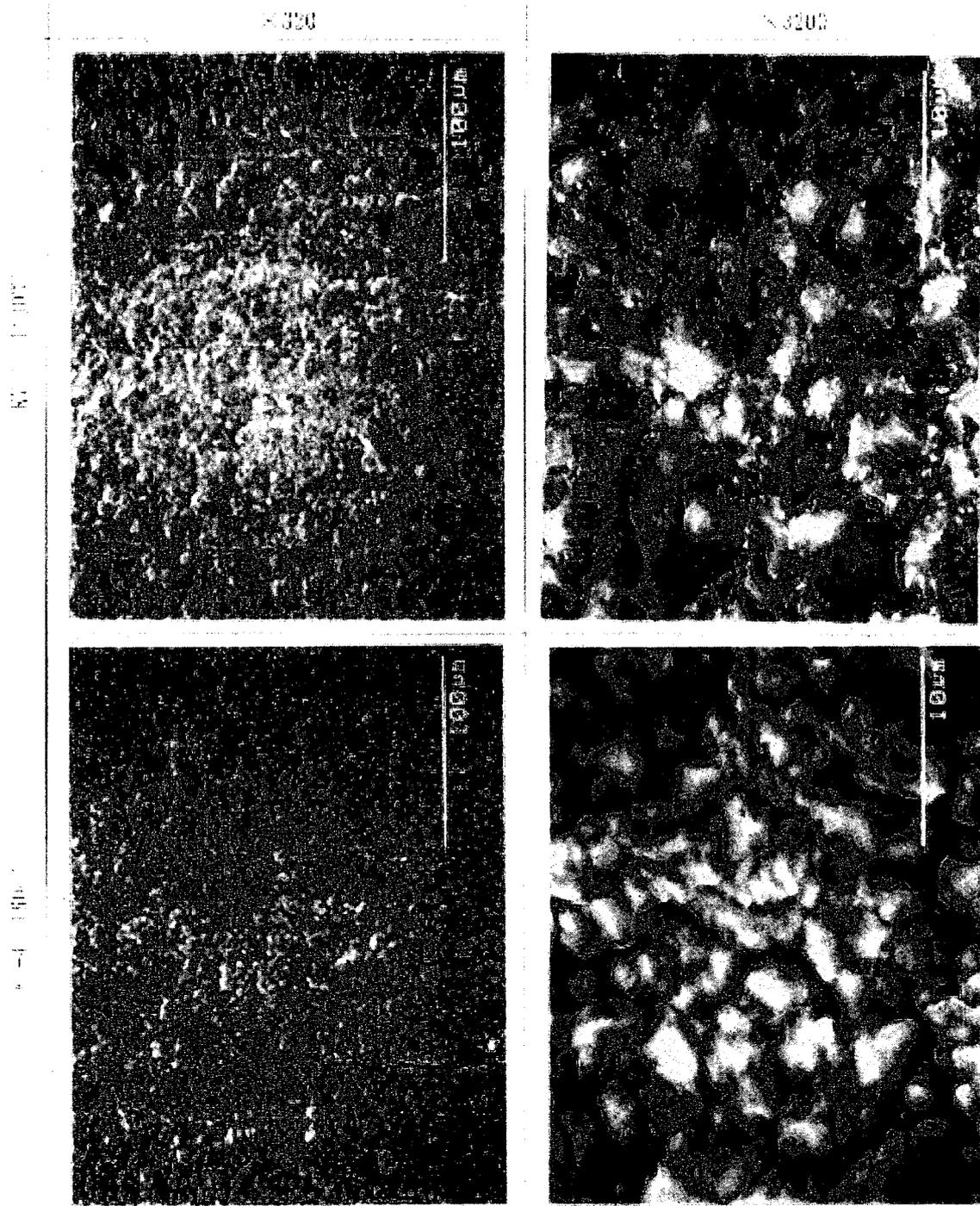


図 4.1-31(1) 加熱試験後の CVD 蒸着試料被覆表面の SEM 観察結果
(1,200°C、1,600°Cケース)

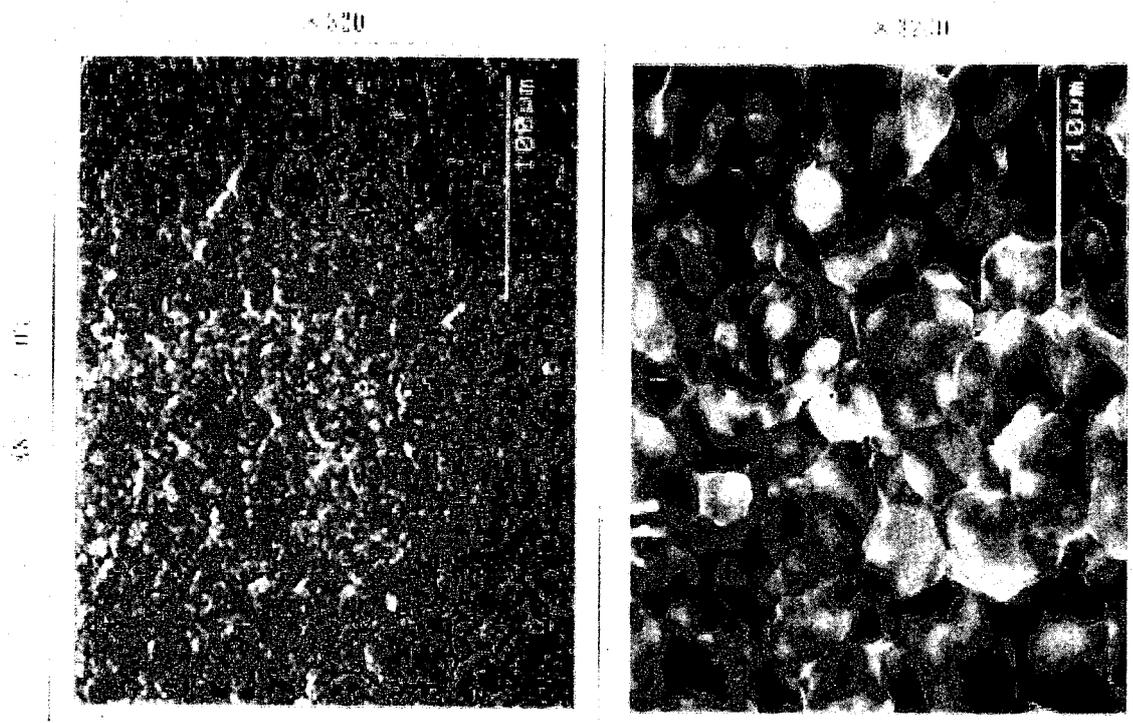


図 4.1-31(2) 加熱試験後の CVD 蒸着試料被覆表面の SEM 観察結果
(2,000°C)

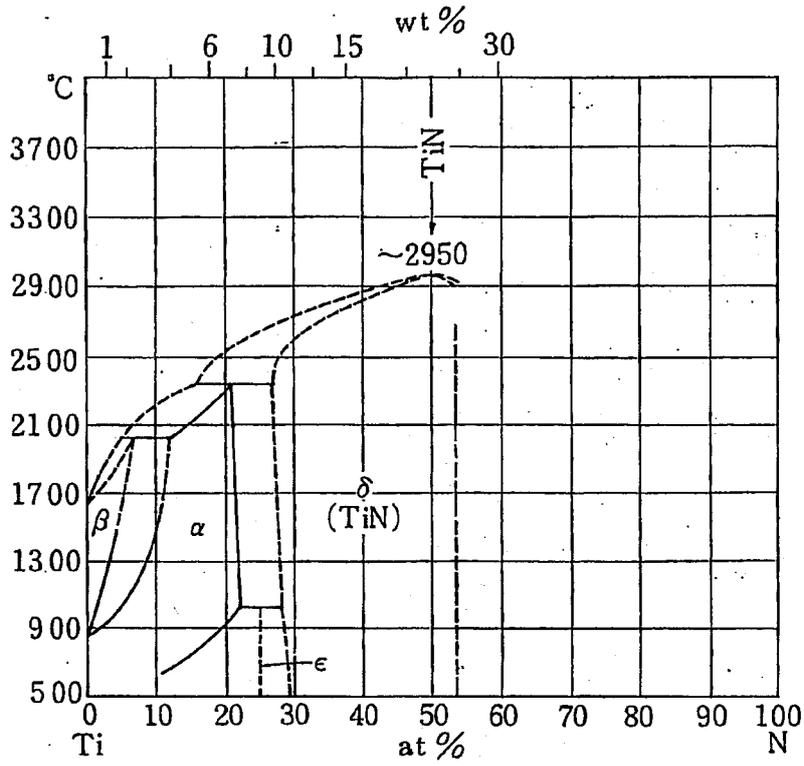


図 4.1-32 Ti-N 状態図

試料表面
↓

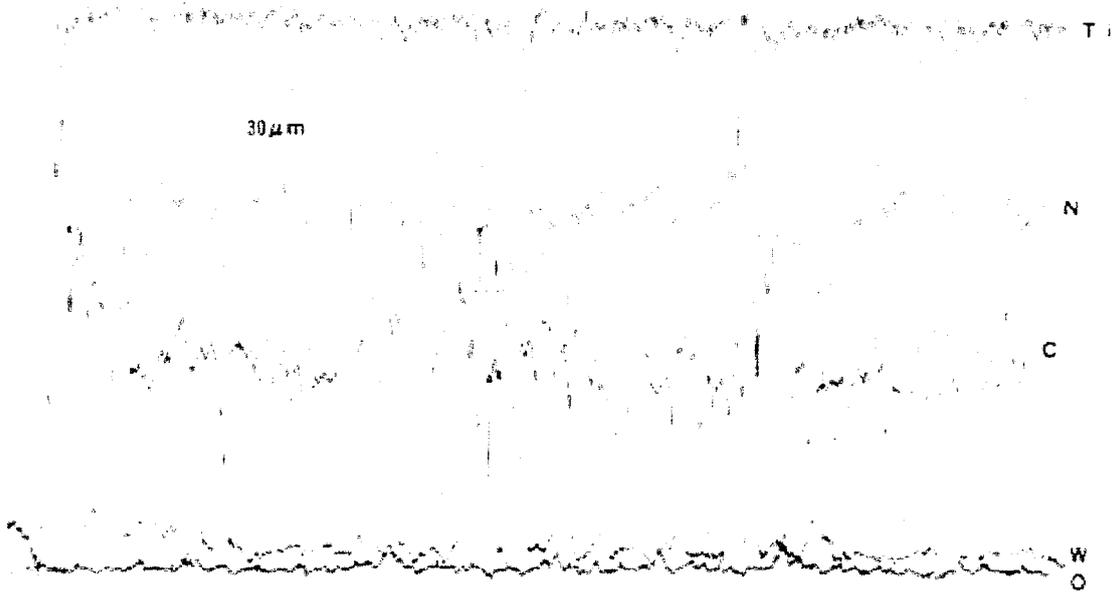


図 4.1-33 EPMA 線分析(Ti, N, C, W, O)

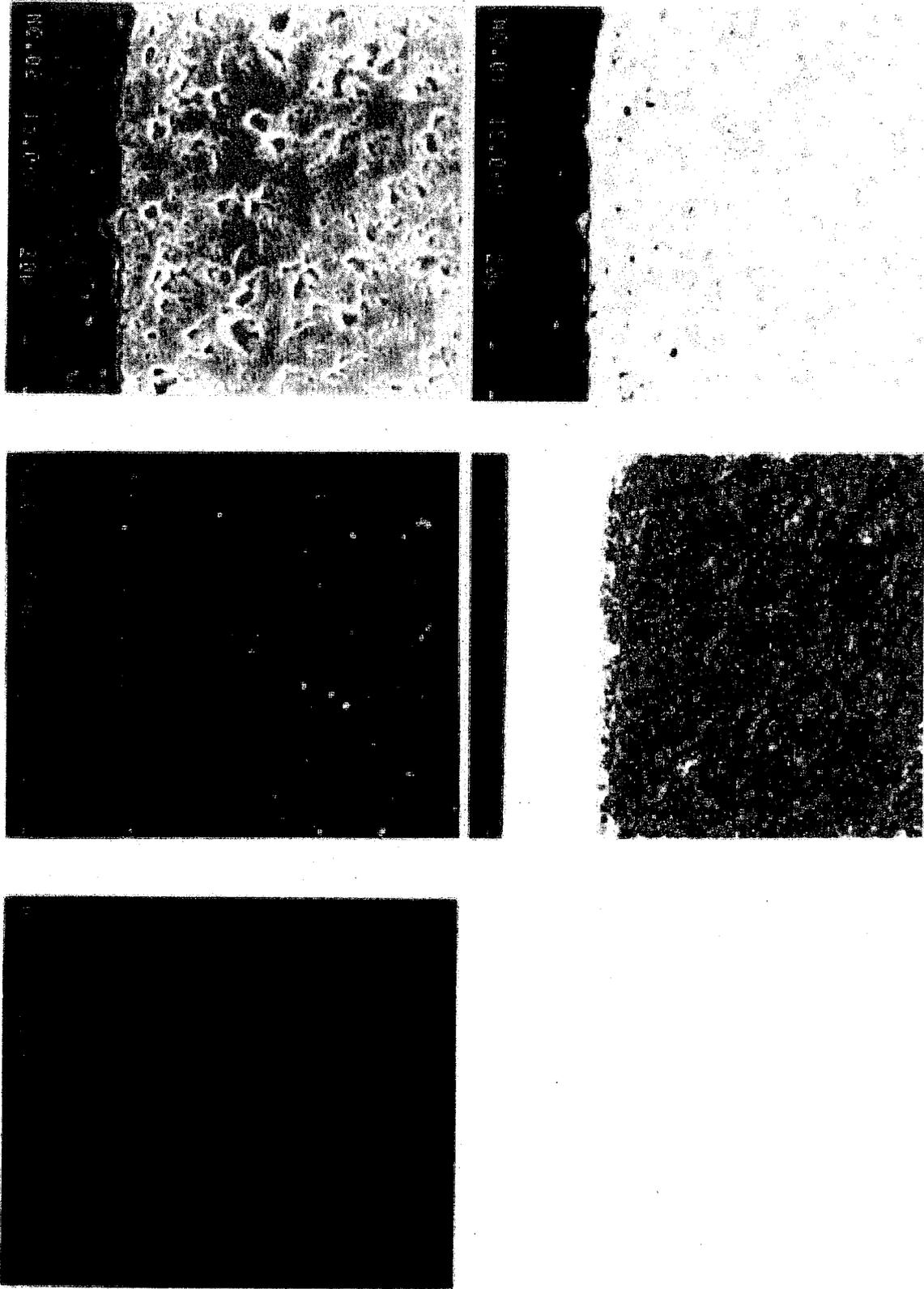


图 4.1-34 EPMA 面分析(C, W, O)

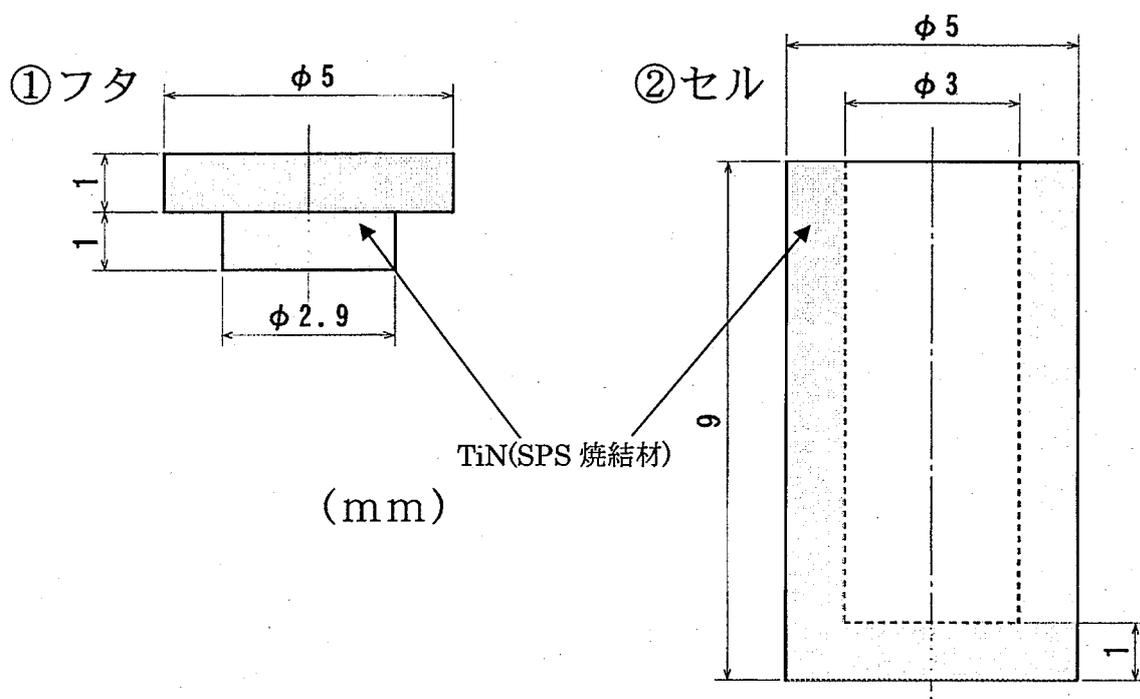


図 4.1-35 新規作成 TiN(SPS 焼結材)製試料フォルダ概況図

試料フォルダ蓋

試料フォルダ容器
(内部に小片形状試料(ϕ :
2mm \times L : 5mm)を内包)

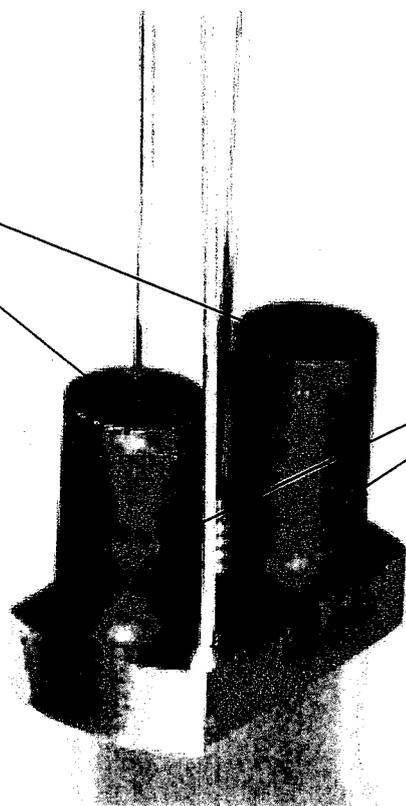


図 4.1-36 試料フォルダ外観写真

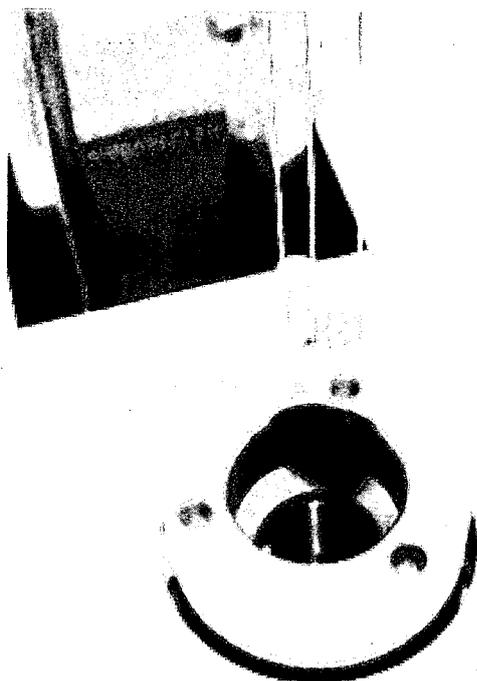
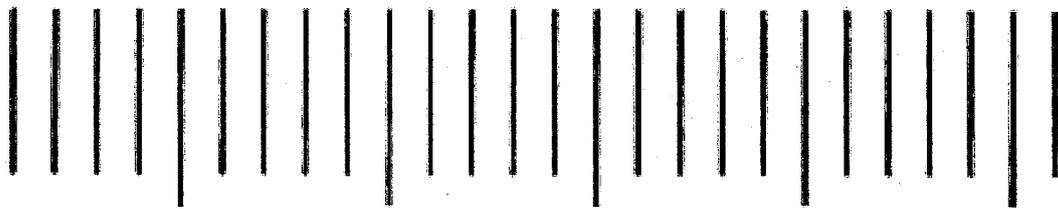
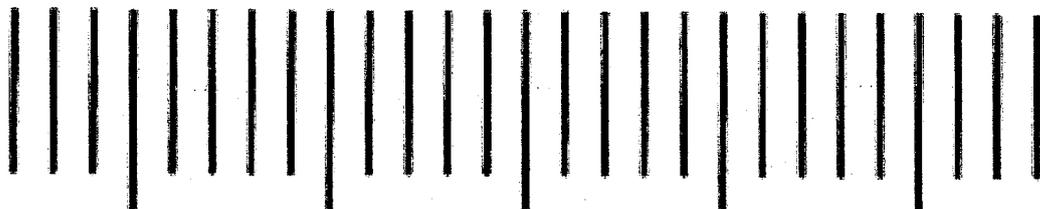


図 4.1-37 支持具外観写真

K5-1 K5-2 K5-3



K5-1 K5-2 K5-3



1.50 1.00 0.50

図 4.1-38 高温加熱試験前後の TiN 蒸着試料(CVD)外観比較

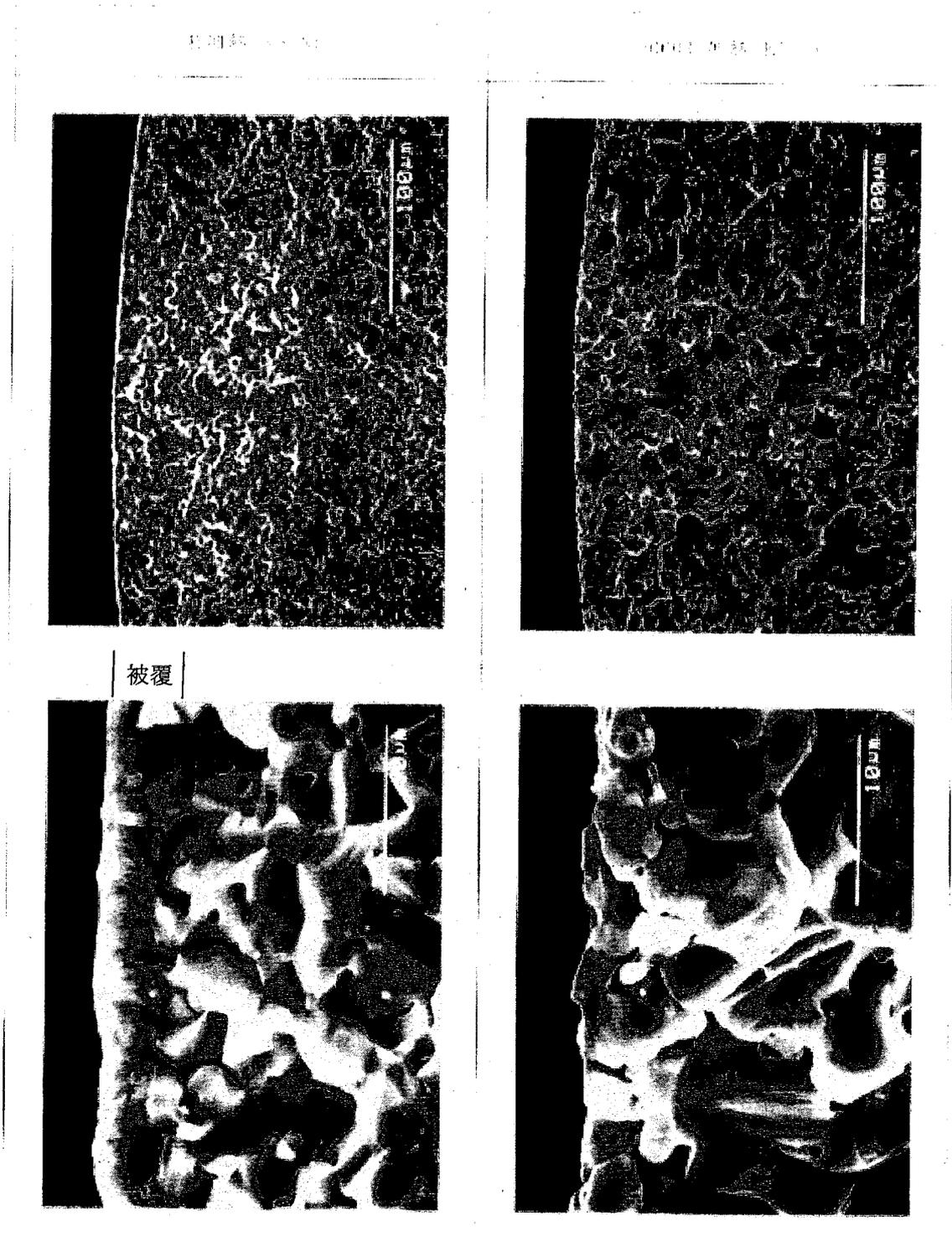
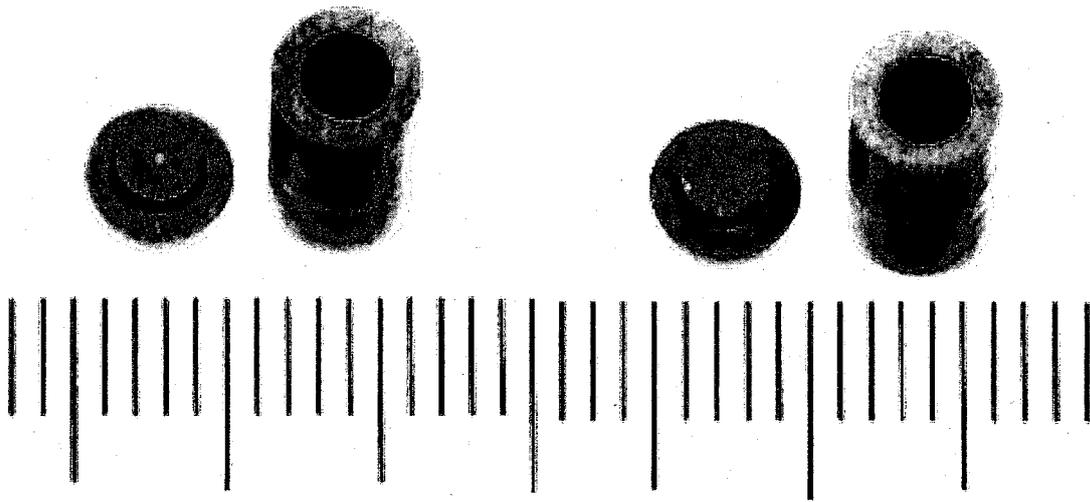


図 4.1-39 高温加熱試験前後の TiN 蒸着試料(CVD) SEM 観察結果比較
(試料断面表面付近)



加熱前



加熱後 (2000°C)

図 4.1-40 高温加熱試験前後の TiN 試料フォルダ概観比較

Untitled:1
 Label: CHIP
 HV: 25.0 kV Till: 0.0 Take-off: 34.3 Det. Type: SUTW+ Ren: 137 In: 40
 FS: 11020 Usec: 100 9-Apr-2002 14:44:03

Untitled:1
 Label: CHIP
 HV: 25.0 kV Till: 0.0 Take-off: 34.3 Det. Type: SUTW+ Ren: 137 In: 40
 FS: 11385 Usec: 100 9-Apr-2002 14:53:36

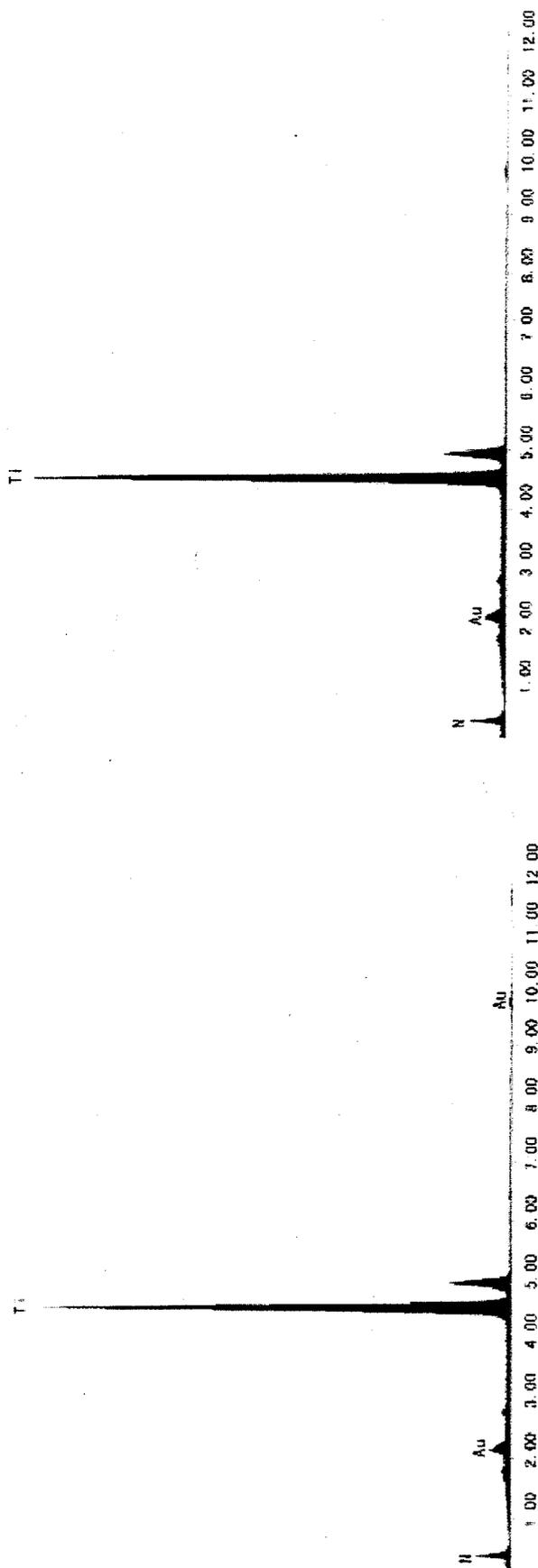


图 4.1-42 EPMA 分析结果(1600°C, PVD 蒸着, 中心部)

图 4.1-41 EPMA 分析结果(1600°C, PVD 蒸着, 周边高密度部)

Untitled 1

Label: CHIP

kV 25.0 Filter 0.0 Take-off 34.3 Det Type SUTW1 Res 137 Te 40

FS 10830 Lsec 100 9-Apr-2002 15:00:54

Untitled 1

Label: CHIP

kV 25.0 Filter 0.0 Take-off 34.3 Det Type SUTW1 Res 137 Te 40

FS 10568 Lsec 100 9-Apr-2002 15:06:08

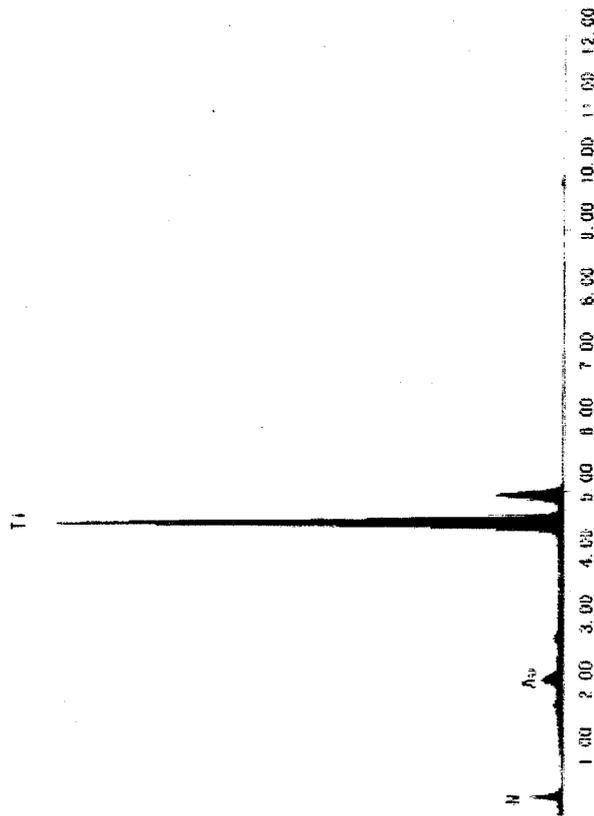


图 4.1-43 EPMA 分析结果(1600°C, CVD 蒸着, 周边高密度部)

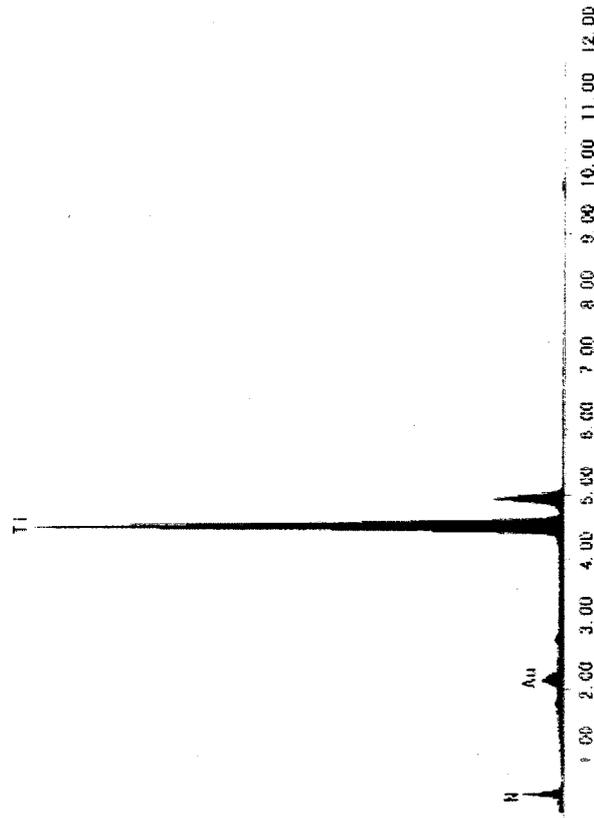


图 4.1-44 EPMA 分析结果(1600°C, CVD 蒸着, 中心部)

4.2 TiN 積層被覆蒸着特性試験

4.2.1 試験結果

(1) PVD 積層蒸着

TiN 焼結材基材への TiN の PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)前後の試料の外観を図 4.2-1 に、TiN の PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化の測定結果を表 4.2-1 に示した。また、SUS304 基材への TiN の PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)前後の試料の外観を図 4.2-2 に、TiN の PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化を表 4.2-2 に示した。重量測定の結果、必ずしもバッチ回数の増加に伴い単調に増加している傾向となっていないことが認められた。

TiN 焼結材基材上への PVD 積層蒸着被覆表面の光学顕微鏡観察結果を図 4.2-3~図 4.2-5 に、SUS304 基材上への PVD 積層蒸着被覆表面の光学顕微鏡観察結果を図 4.2-6~図 4.2-8 に示した。また、SEM による試料断面観察結果(試料断面全体、被覆部拡大図)を図 4.2-9~図 4.2-11、図 4.2-12~図 4.2-14 にそれぞれ TiN 焼結材基材、SUS304 基材について示した。また、SEM 観察結果から測定した各バッチでの被覆厚さを、TiN 焼結材基材、SUS304 基材試料について表 4.2-3、表 4.2-4 にまとめた。

PVD 積層蒸着被覆の表面状態について、TiN 焼結材基材試料と SUS304 基材試料と比較すると、TiN 焼結材基材試料の方がポアが多く見受けられるが、これは TiN 被覆が透明であり基材表面の状態が透けて見えているためである。つまり、SUS304 基材は蒸着面を鏡面加工しているのに対し、TiN 焼結材基材試料では SPS 焼結のままであるので、表面観察結果にこの様な相違が生じている。そのため、TiN 焼結材基材試料については、1 バッチ・2 バッチ・3 バッチ蒸着で顕著な相違は認められないが、SUS304 基材試料ではバッチが増えていくとポアの数も増える傾向が認められる。

試料・被覆の断面状態については、TiN 焼結材基材試料・SUS304 基材試料とも、別段変わった点は認められなかった。PVD による被覆層の厚さは、TiN 焼結材基材については、1 バッチ処理後が 2.5 μm 、2 バッチ処理後が 5.5 μm 、3 バッチ処理後が 6.6 μm 、SUS304 基材については、1 バッチ処理後が 2.6 μm 、2 バッチ処理後が 5.3 μm 、3 バッチ処理後が 6.8 μm と当初予定していた厚さよりかなり薄い結果であり、期待していた膜厚に達していなかったことが確認された。これは、蒸着を依頼したメーカーに厚膜化に関する知見があまり無く、従来の商業ラインで実施している蒸着時間条件の範囲で設定したため、当方で期待した厚膜化の限界を見極める程の条件となっていなかったためと考えられる。

(2) CVD 積層蒸着

TiN 焼結材基材への TiC/Ti(CN)/TiN の CVD 積層蒸着(1~3 バッチ)前後の試料の外観を図 4.2-15 に、CVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化を表 4.2-5 に示した。重量測定の結果、1 バッチ約 9mg、2 バッチ約 17mg、3 バッチ約 28mg と単調に増加している傾向が認められた。

CVD 積層蒸着被覆表面の光学顕微鏡観察結果を図 4.2-16~図 4.2-18 に示した。また、SEM による試料断面観察結果(試料断面全体、被覆部拡大)を図 4.2-19~図 4.2-21 に示した。SEM 観察結果から測定した各バッチ試料の被覆厚さを表 4.2-6 にまとめた。

CVD 積層蒸着被覆の表面状態について、PVD 積層蒸着被覆の表面状態と比較すると粒が多く、ざらついているよう見受けられる。試料・被覆の断面状態については、

別段変わった点は認められなかった。また、CVD による被覆層の厚さは、1 バッチ処理後が $2.8\mu\text{m}$ 、2 バッチ処理後が $5.0\mu\text{m}$ 、3 バッチ処理後が $8.5\mu\text{m}$ と、PVD 積層蒸着と同様、当初予定していた厚さよりかなり薄い結果であり、期待していた膜厚に達していなかったことが確認された。これは、PVD 積層蒸着同様、蒸着を依頼したメーカーに厚膜化に関する知見があまり無く、従来の商業ラインで実施している蒸着時間条件の範囲で設定したため、当方で期待した厚膜化の限界を見極める程の条件となっていなかったためと考えられる。

4.2.2 評価、及び、追加検討

今回、TiN 被覆の厚膜化の可能性を探るため、PVD、CVD について積層蒸着特性試験を行ったが、結果としては、厚膜化の可能性の判断に繋がる結果は得られなかった。理由としては、PVD、CVD 蒸着とも、1 回の蒸着時間(積層として、3 回コーティング実施)が、蒸着メーカーの一般製品工程と同等の範囲内であり、また、当初の見通しより膜厚の形成量も少なかったことから、 $7\mu\text{m}$ 程度までの膜厚は形成されてはいたが、実機燃料レベルの厚膜化の可能性を調査する目的としては十分な条件でなかった。

そこで、CVD 積層蒸着については、追加措置として、TiN 蒸着用の治具に積層蒸着されている TiN 被覆の状態に関する調査を行った。この CVD に関する調査結果について以下に示すとともに、PVD についても現状の理解を以下にまとめた。

(1) CVD 積層蒸着

厚膜化の可能性検討に資するため、一般製品向けの TiN 蒸着用の治具に(結果的に)積層蒸着されているであろう TiN 被覆を調査することとした。これは、蒸着の対象である試料自体はロット毎に交換するが、試料を設置する治具については多数回の TiN 蒸着を経験しているので、治具の表面には積層・厚膜の TiN が形成されていることが予想されるためである(実際は、今回の CVD 蒸着試験と同様、TiC/Ti(CN)/TiN の 3 層被覆の積層蒸着)。そこで、蒸着メーカーに依頼し、使用済みの治具の一部を提供して頂き、表面の TiN 被覆の状態(使用済み治具を破壊し)調査することとした。

まず、蒸着メーカーから提供して頂いた TiC/Ti(CN)/TiN 蒸着用治具の一部(破壊済)を図 4.2-22 に示した。次に、TiN 被覆部の拡大写真を図 4.2-23 に示すが、治具表面には $\sim 500\mu\text{m}$ に達する膜厚の被覆が形成されており、基材との密着性も良好であることが認められた。この治具は通常 60 回程度利用しており(期間でいうと約半年とのこと)、1 回あたりの膜厚としては $500\mu\text{m} \div 60$ 回で $\sim 10\mu\text{m}$ 程度であったものと推測される。基本的に、この治具は TiC/Ti(CN)/TiN の CVD に使用されていたが、60 回のうち途中アルミナ等の蒸着も行った可能性をあるとのことであった。また、治具の材質がグラファイトであり、且つ、CVD 蒸着時に毎回 1000°C 程度まで昇温することから、C が TiN 膜中に拡散している可能性も考えられる。一般に TiN は金色であるが、写真中の被膜は少し赤みがかかっており、これは C リッチの層の存在によるものと推測される。

この TiN 厚膜被覆は、当方の設計で目指している厚膜化検討に関し非常に貴重な試料であり、相当レベルの厚さ($\sim 500\mu\text{m}$)まで CVD で成膜できる可能性を示唆するものである。しかし、一方で、被覆の状態については不明瞭な部分が多く、その詳細を確認する必要があることから、光学顕微鏡観察、EPMA 分析にて調査を行うこととした。まず、対象とした治具の一部の外観と光顕観察箇所を図 4.2-24 に示した。図 4.2-25 に

光学顕微鏡観察結果、図 4.2-26 に EPMA 面分析の結果(Ti, N, C)を示した。光学顕微鏡観察結果から、被覆が積層状態にあることがわかる。また、EPMA 面分析の結果からも、光学顕微鏡観察結果同様、積層状態にあること、被覆の大半は Ti であり、ついで N、次に C という順であることがわかった。このことから、被覆の多くの部分は TiN で構成され、その間に TiC が存在しているものと考えられる。SE 像から、被覆の厚さ方向に 3 本割れが認められる。この割れが、どの時点で形成されたか現状不明であるが(蒸着中か、試験中か)、厚膜被覆の成立性に関係するため、今後、今回得られたような厚膜被覆の強度特性を把握すべく詳細な調査が必要と考えられる。

以上、CVD による厚膜化の可能性については、上記の通り有望な蒸着技術であることを示す知見が得られた。

(2) PVD 積層蒸着

PVD による厚膜化の可能性については、今回新たな知見は得られなかった。一般的に、PVD による TiN 蒸着では残留応力が大きくなる傾向があり、残留応力による自己破損が生じると考えられている。そのため、現状では、残留応力を緩和する何らかの方策を講じないことには、当方の設計で要求しているような厚膜化(100 μ m 近傍)は困難な見通しとの認識である。

表 4.2-1 TiN 焼結材基材への PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化

被覆処理	素材 マーク	TP マーク	被覆前					被覆後					被覆前後の 重量変化 (g)
			寸法(mm)			機械加工後	ケガキ後	寸法(mm)			被覆後		
			W	T	L	重量(g)	重量(g)	W	T	L	重量(g)		
PVD3 バッチ	M8	81	4.021	3.050	35.03	2.2240	2.2239	4.040	3.066	35.07	2.2457	0.0218	
		82	4.041	3.043	35.02	2.2357	2.2356	4.057	3.063	35.07	2.2579	0.0223	
	M9	91	4.074	3.052	35.02	2.2438	2.2437	4.110	3.078	35.07	2.2704	0.0267	
PVD2 バッチ	M10	92	4.067	3.051	35.02	2.2388	2.2386	4.096	3.070	35.07	2.2545	0.0159	
		101	4.072	3.049	35.03	2.2611	2.2610	4.088	3.069	35.07	2.2784	0.0174	
	102	4.076	3.050	35.03	2.2616	2.2615	4.093	3.070	35.06	2.2815	0.0200		
PVD1 バッチ	M11	111	4.068	3.045	35.03	2.2564	2.2563	4.068	3.050	35.05	2.2615	0.0052	
		112	4.067	3.040	35.03	2.2485	2.2483	4.063	3.050	35.06	2.2535	0.0052	
	M12	121	4.069	3.046	35.03	2.2532	2.2529	4.082	3.048	35.05	2.2604	0.0075	

表 4.2-2 SUS304 基材への PVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化

被覆処理	TP マーク	被覆前				被覆後				被覆前後の 重量変化 (g)
		寸法(mm)			ケガキ後	寸法(mm)			重量(g)	
		W	T	L	重量(g)	W	T	L	被覆後	
PVD3 バッチ	26-21				4.0878				4.1177	0.0299
	26-22				4.0732				4.1064	0.0332
	26-23				4.0714				4.1058	0.0344
PVD2 バッチ	26-24	キズ防止の為 測定なし	キズ防止の為 測定なし	キズ防止の為 測定なし	4.0818	キズ防止の為 測定なし	キズ防止の為 測定なし	キズ防止の為 測定なし	4.1014	0.0196
	26-25				4.0723				4.0911	0.0188
	26-26				4.0777				4.0953	0.0176
PVD1 バッチ	26-27				4.0780				4.0862	0.0082
	26-28				4.0489				4.0565	0.0076
	26-29				4.0830				4.0923	0.0093

表 4.2-3 TiN 焼結材基材への PVD 積層蒸着被覆厚さ(1~3 バッチ)

	基材		測定実測値 (mm)					平均	平均厚さ (μm)
			1	2	3	4	5		
PVD	SPSTiN	単相被覆	19 20	21 19	19 18	20 17	20 19	19.2	6.0
		1 h 蒸着 (1バッチ)	7	8	11	6	8	8.0	2.5
		2 h 蒸着 (2バッチ)	18	17	18	19	18	18.0	5.6
		3 h 蒸着 (3バッチ)	18	21	23	20	23	21.0	6.6

表 4.2-4 SUS304 基材への PVD 積層蒸着被覆厚さ(1~3 バッチ)

	基材		測定実測値 (mm)					平均	平均厚さ (μm)
			1	2	3	4	5		
PVD	SUS304	1 h 蒸着 (1バッチ)	8	8	9	8	8	8.2	2.6
		2 h 蒸着 (2バッチ)	17	17	17	17	17	17.0	5.3
		3 h 蒸着 (3バッチ)	22	23	23	20	21	21.8	6.8

表 4.2-5 TiN 焼結材基材への CVD 積層蒸着(1~3 バッチ)による形状・重量変化

被覆処理	素材 マーク	TP マーク	被覆前					被覆後					被覆前後の 重量変化 (g)
			寸法(mm)			機械加工後 重量(g)	ケガキ後 重量(g)	寸法(mm)			重量(g) 被覆後		
			W	T	L			W	T	L			
CVD 1 バッチ	M15	151	4.068	3.027	35.04	2.2166	2.2165	4.075	3.053	35.05	2.2257	0.0092	
		152	4.075	3.045	35.04	2.2461	2.2460	4.081	3.051	35.05	2.2556	0.0096	
	M16	161	4.066	3.047	35.04	2.2462	2.2461	4.080	3.065	35.05	2.2555	0.0094	
		162	4.078	3.046	35.04	2.2504	2.2503	4.087	3.063	35.05	2.2596	0.0093	
CVD 2 バッチ	M18	181	4.070	3.047	35.03	2.2468	2.2466	4.088	3.065	35.05	2.2633	0.0167	
		182	4.076	3.046	35.03	2.2508	2.2507	4.099	3.077	35.05	2.2678	0.0171	
	M19	191	4.072	3.044	35.02	2.2438	2.2437	4.093	3.063	35.06	2.2611	0.0174	
		192	4.074	3.045	35.02	2.2452	2.2450	4.094	3.057	35.04	2.2625	0.0175	
CVD 3 バッチ	M20	201	4.070	3.046	35.03	2.2568	2.2567	4.103	3.081	35.07	2.2860	0.0293	
		202	4.070	3.042	35.03	2.2560	2.2559	4.101	3.095	35.08	2.2852	0.0293	
	M21	211	4.080	3.050	35.03	2.2442	2.2441	4.111	3.089	35.06	2.2732	0.0291	
		212	4.082	3.043	35.02	2.2417	2.2414	4.109	3.080	35.08	2.2695	0.0281	

表 4.2-6 TiN 焼結材基材への CVD 積層蒸着被覆厚さ(1~3 バッチ)

	基材		測定実測値 (mm)					平均	平均厚さ (μm)
			1	2	3	4	5		
CVD	SPSTiN	単相被覆	8	8	9	8	8	14.2	4.4
			20	20	18	20	23		
		1 バッチ	10	10	9	7	8	8.8	2.8
		2 バッチ	17	17	14	15	17	16.0	5.0
		3 バッチ	24	27	30	27	28	27.2	8.5

81	
82	
91	
92	
101	
102	
111	
112	
121	
122	
131	
132	
141	
142	



(1)積層蒸着前

3 ハ ツ チ	81	
	82	
	91	
2 ハ ツ チ	92	
	101	
	102	
1 ハ ツ チ	111	
	112	
	121	



(2)積層蒸着後

図 4.2-1 TiN 焼結材基材の PVD 積層蒸着前後の外観

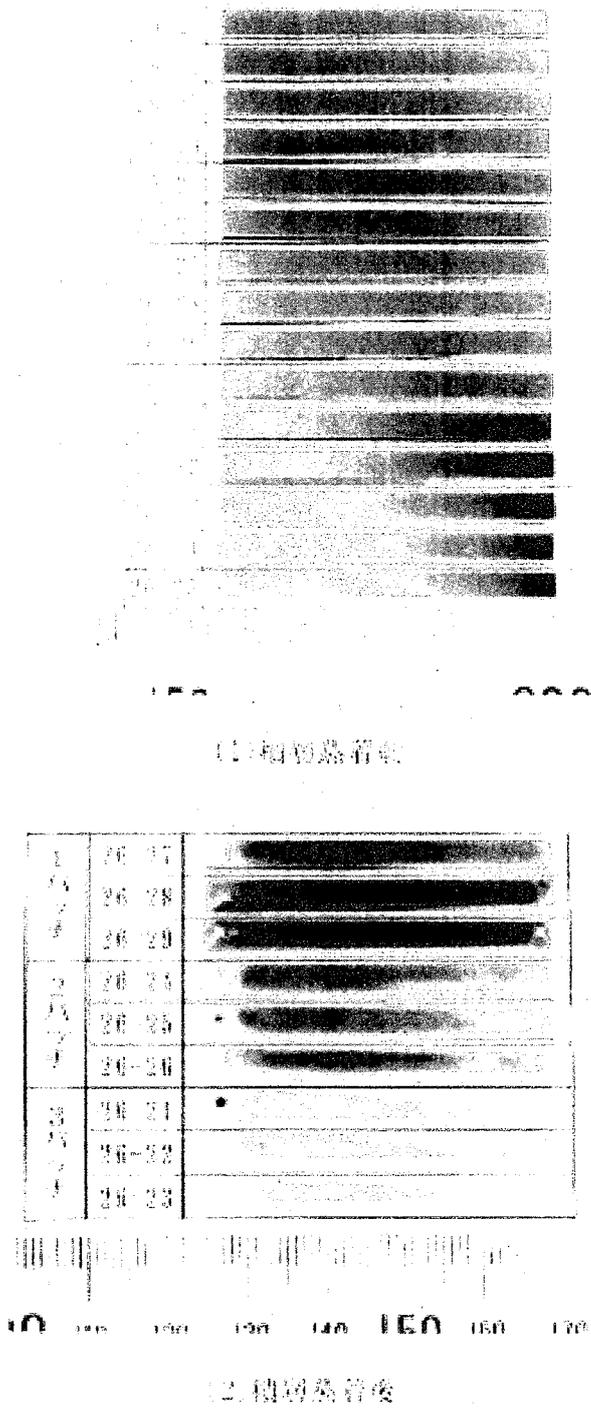


図 4.2-2 SUS304 基材の PVD 積層蒸着前後の外観

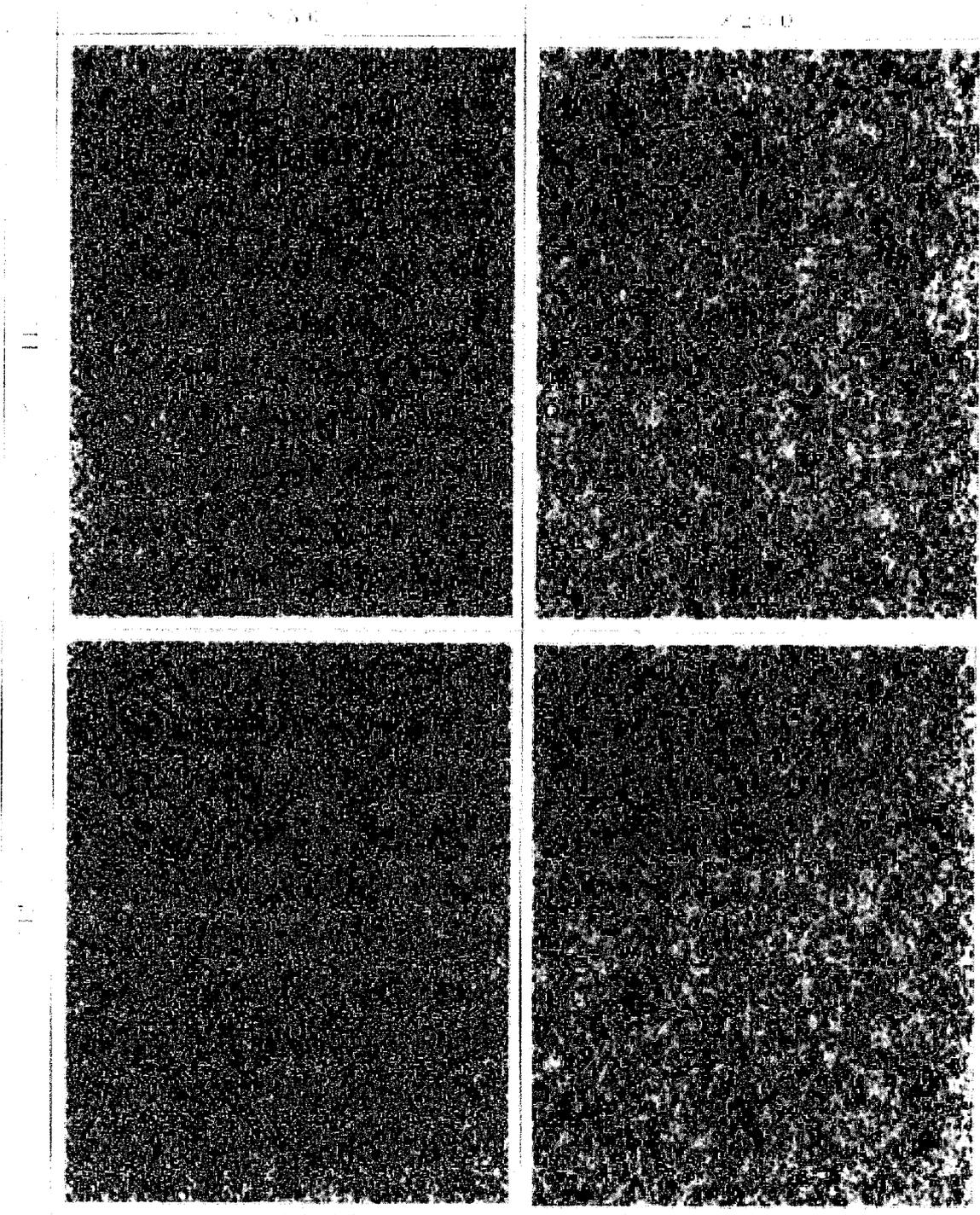


図 4.2-3 PVD 1 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)

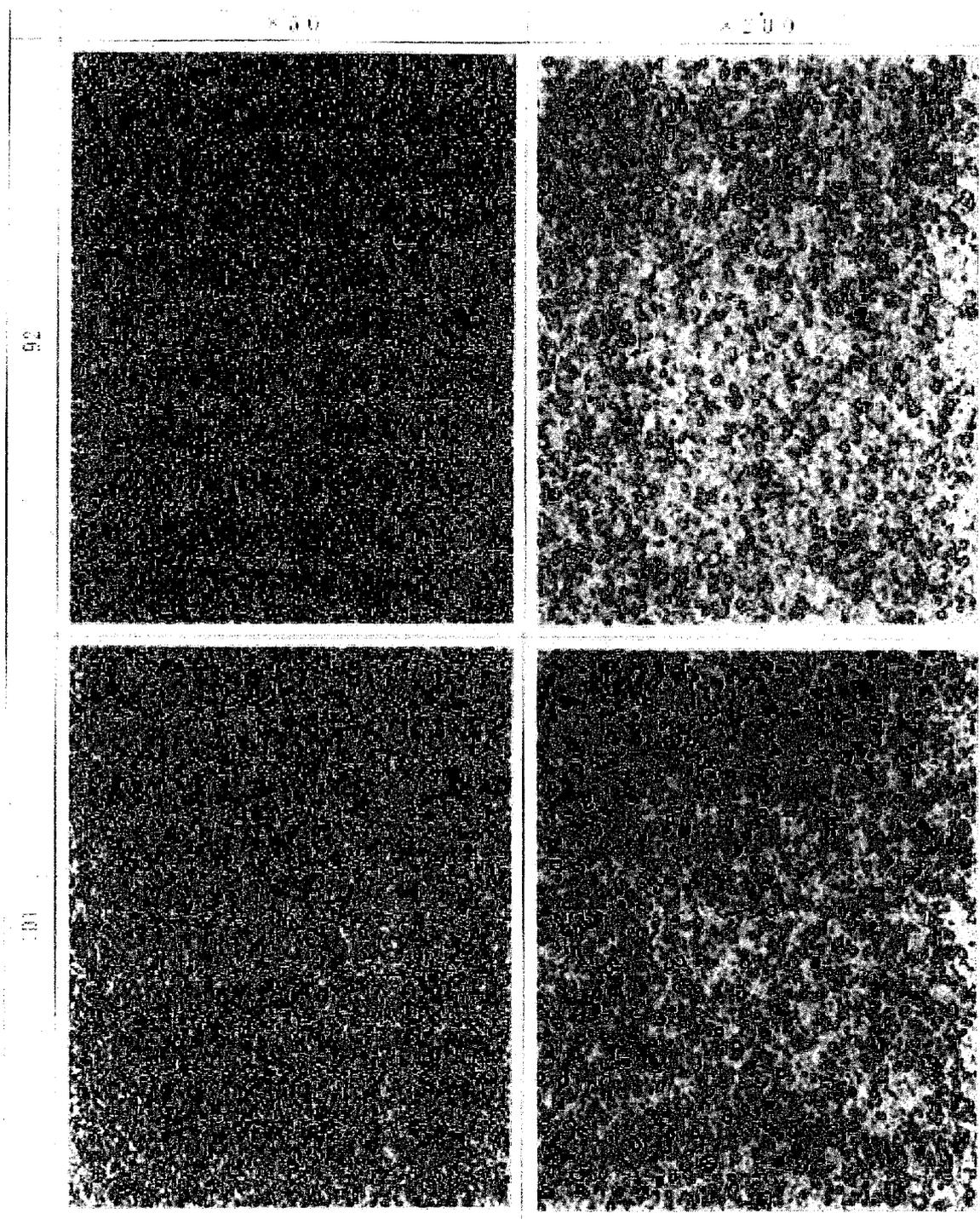


図 4.2-4 PVD 2 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)

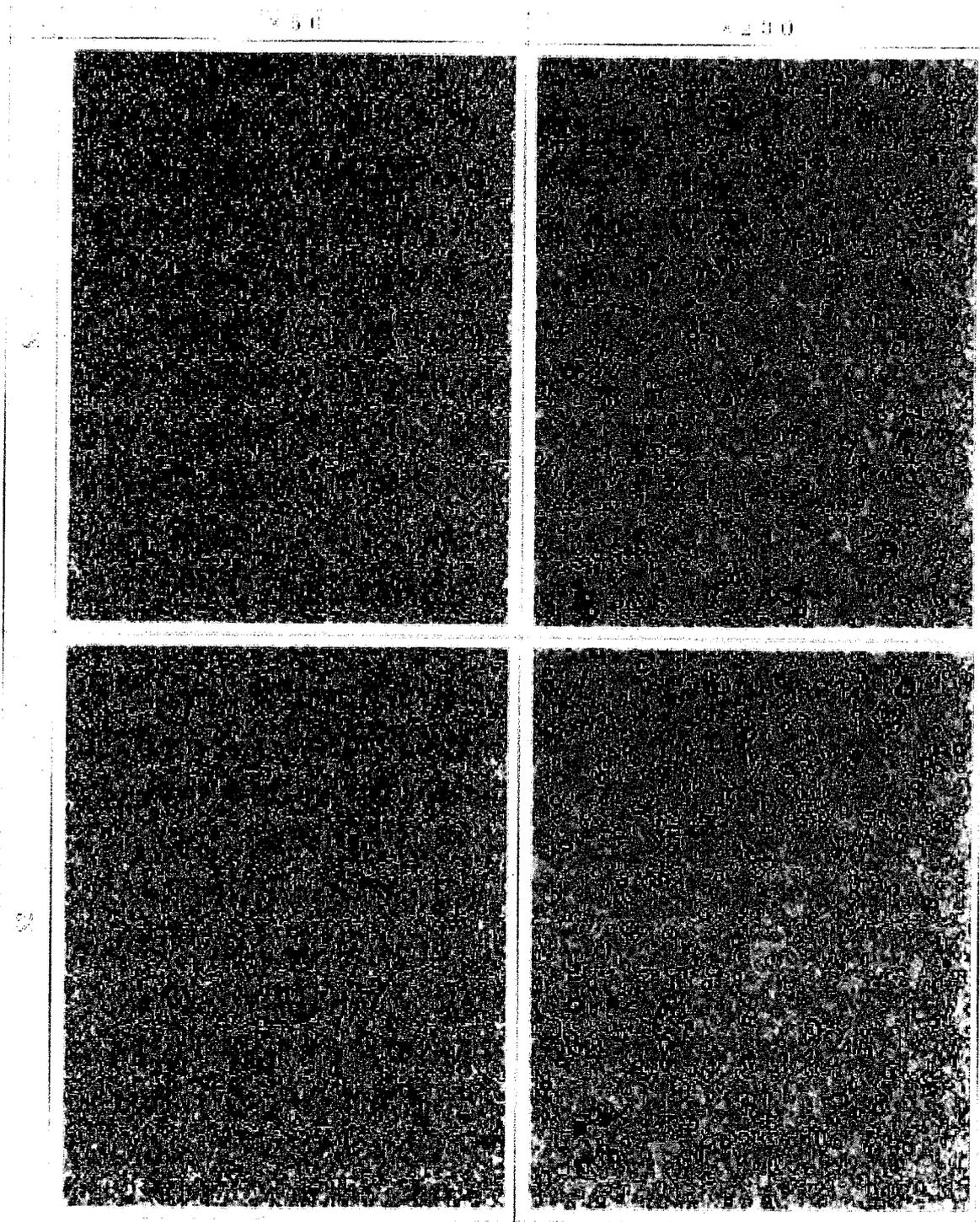


図 4.2-5 PVD 3 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)

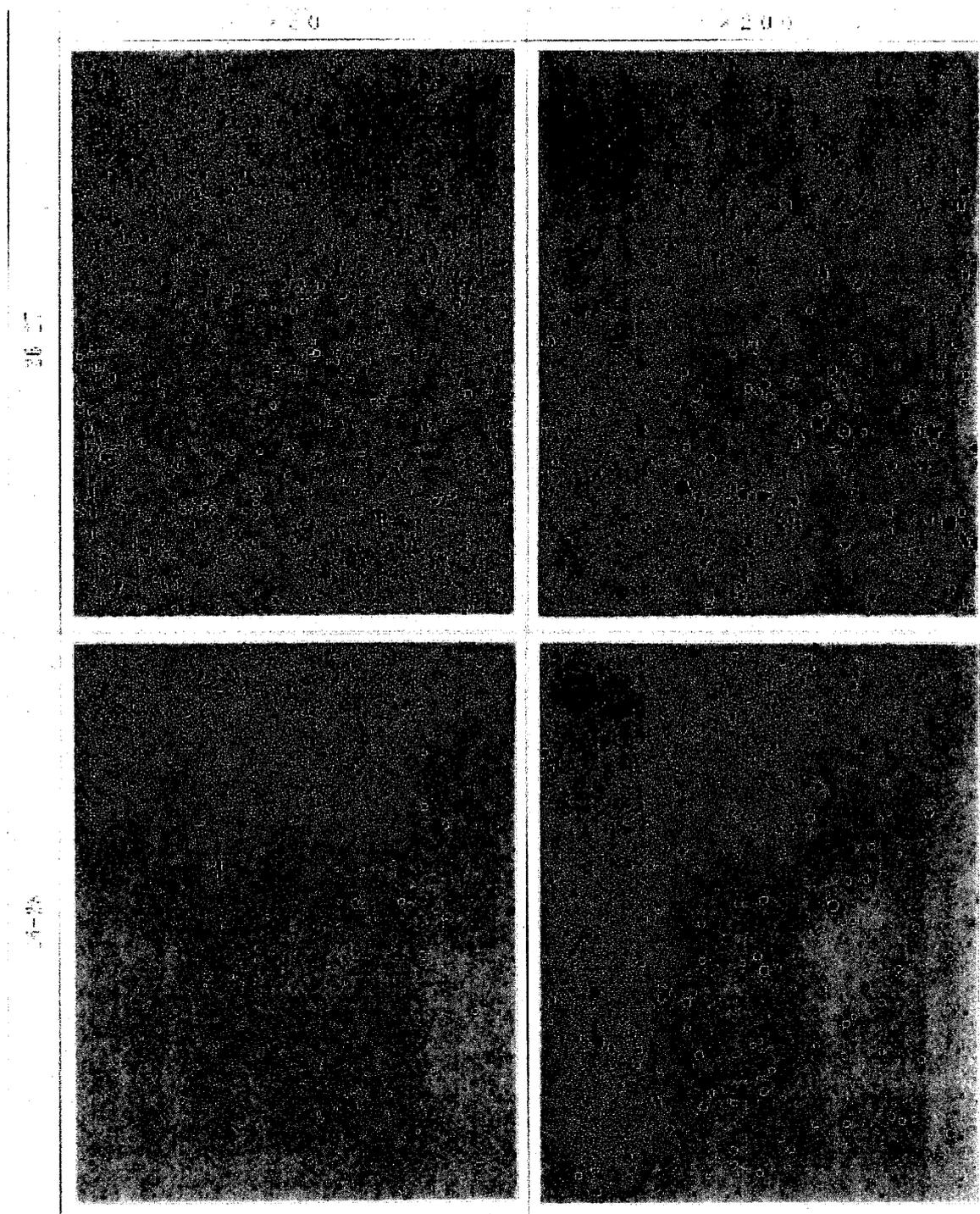


図 4.2-6 PVD1 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(SUS304 基材)

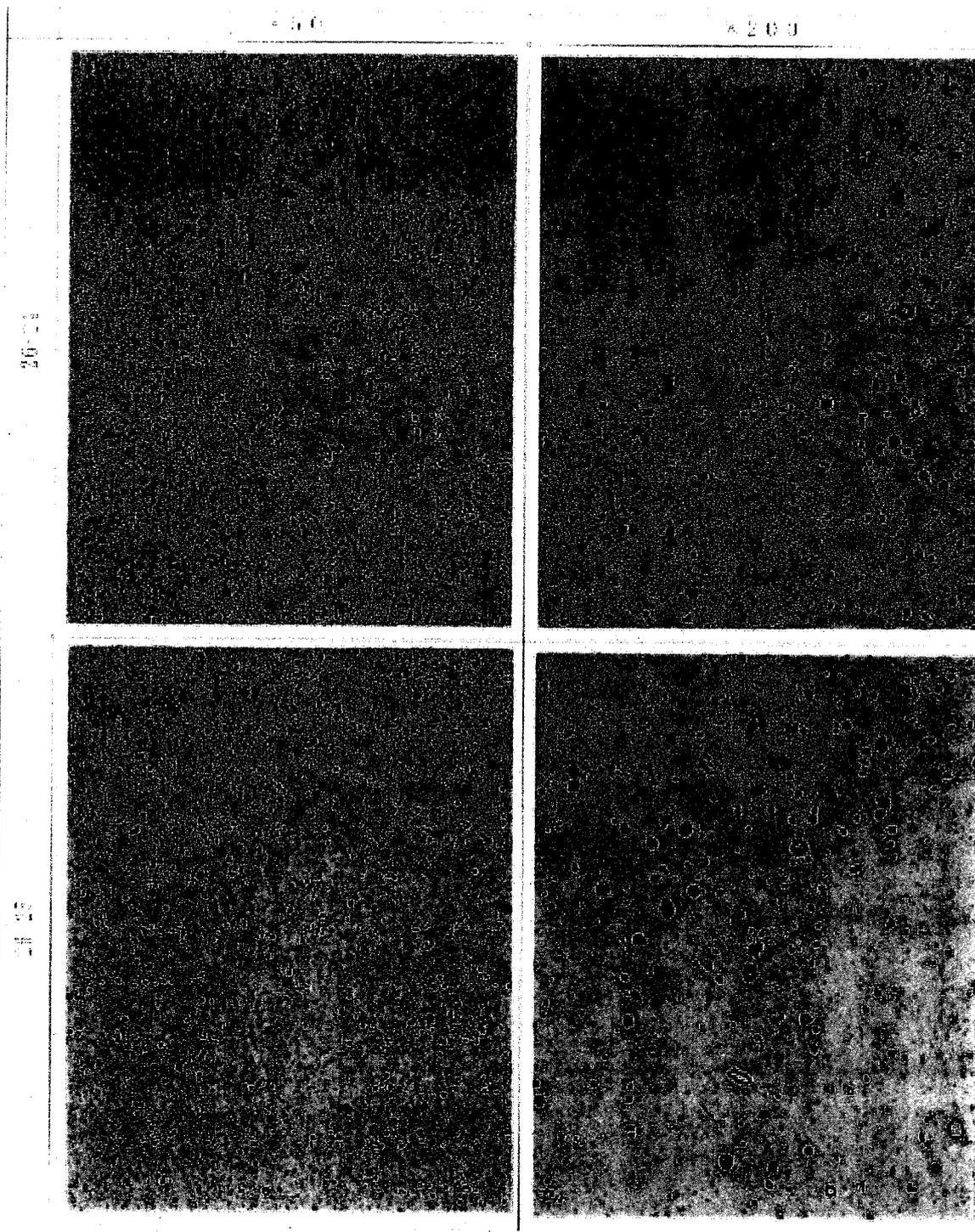


図 4.2-7 PVD 2 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(SUS304 基材)

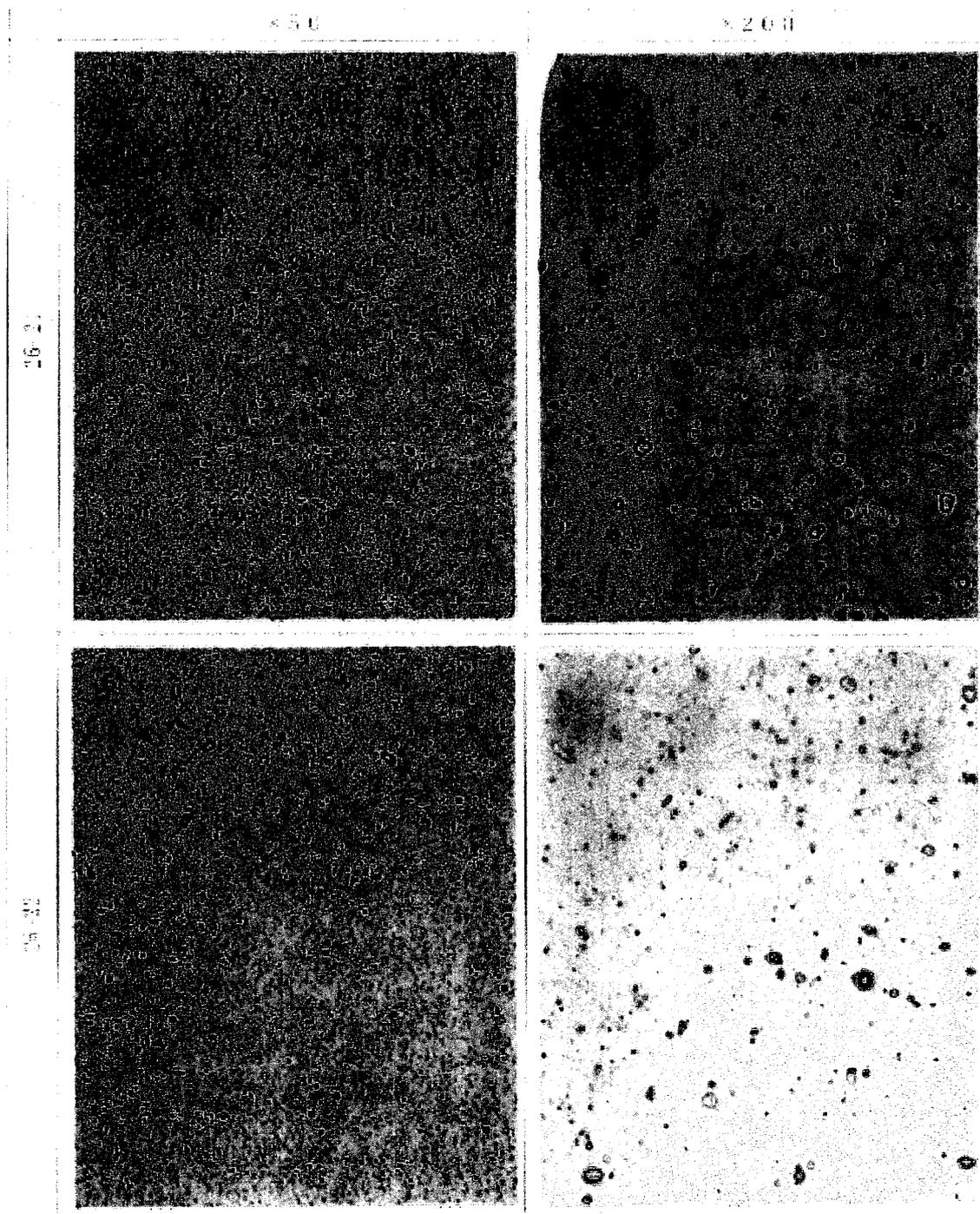


図 4.2-8 PVD 3 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(SUS304 基材)

図 4.2-9

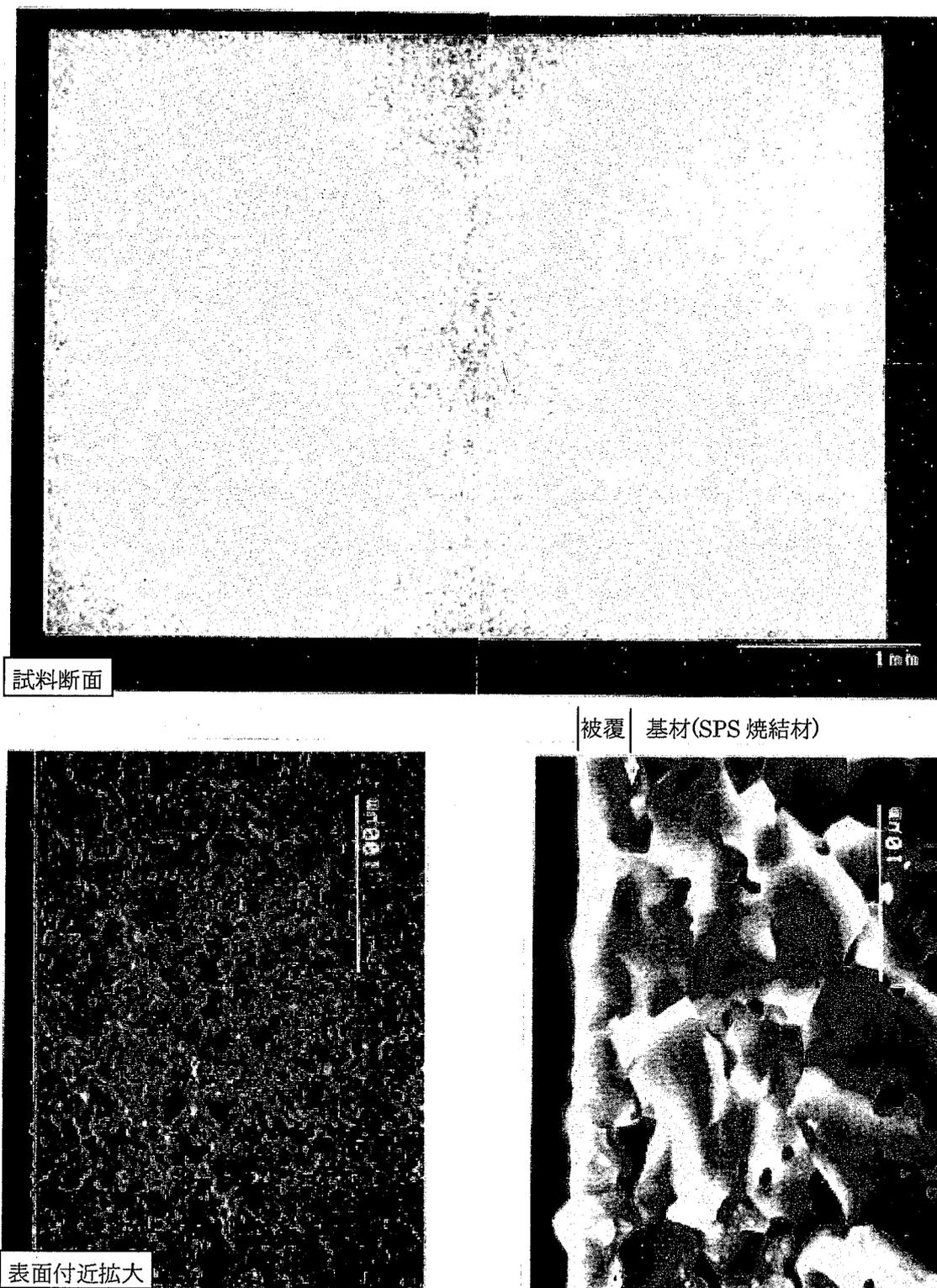


図 4.2-9 PVD1 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)

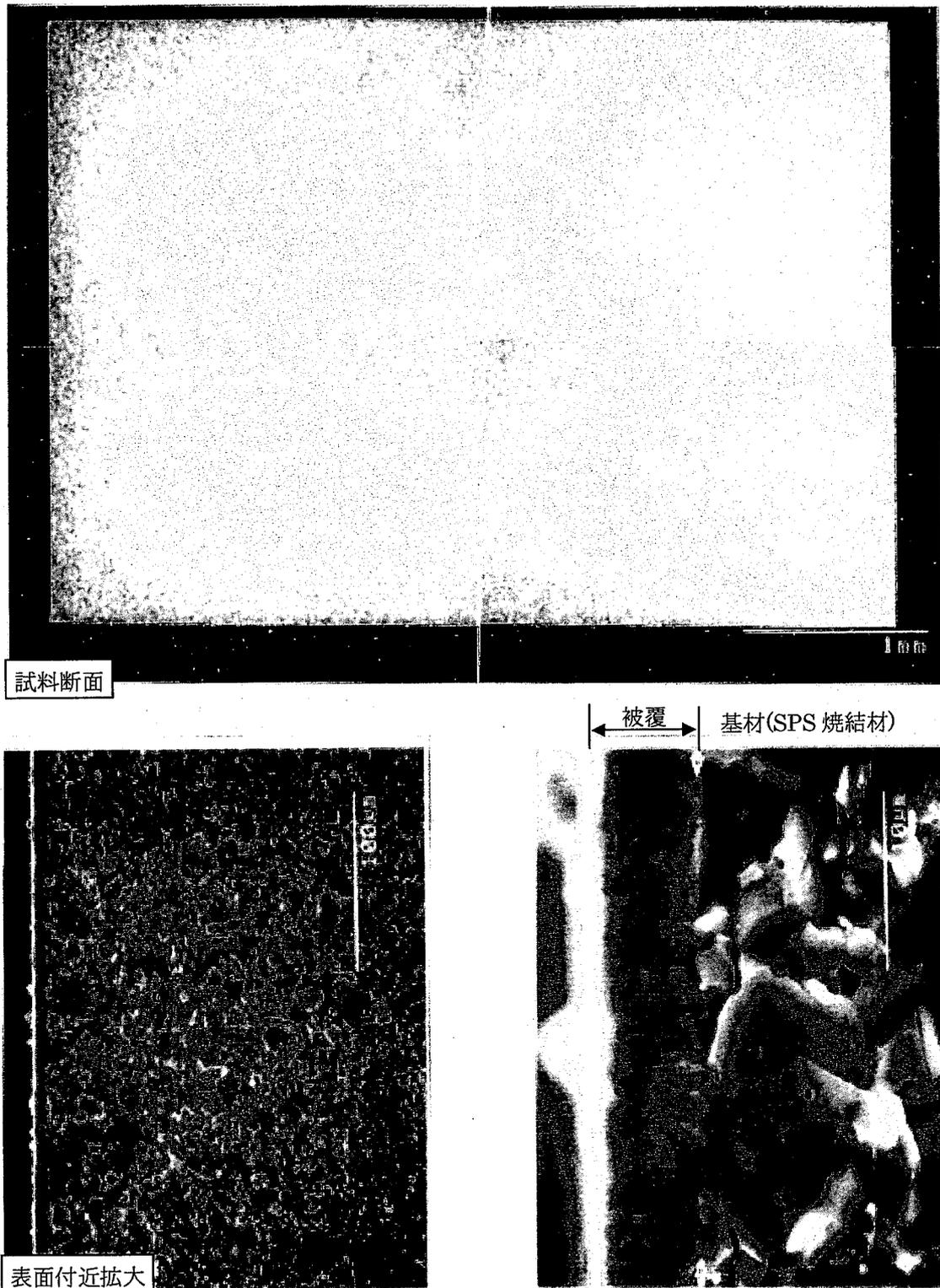


図 4.2-10 PVD2 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)

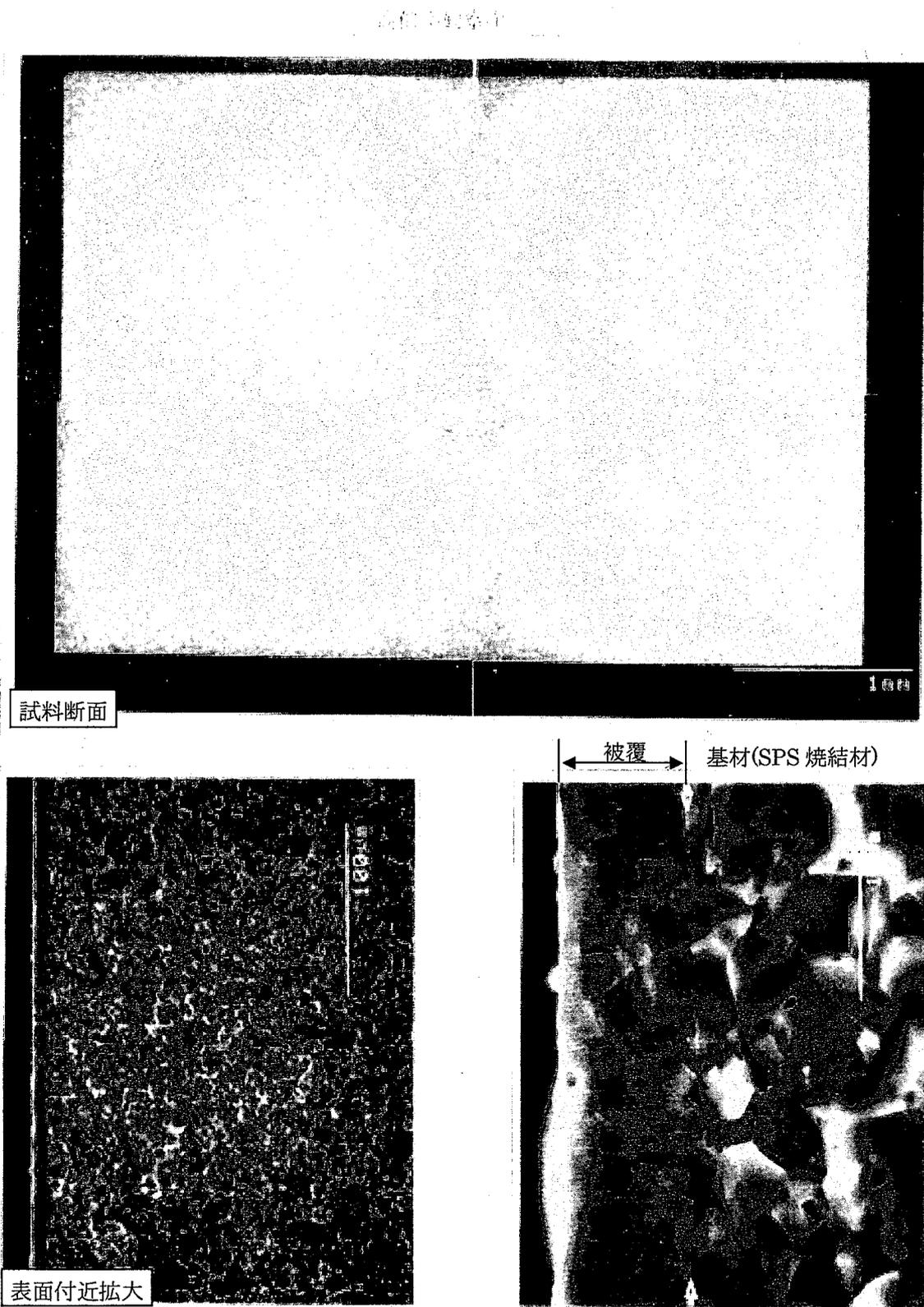
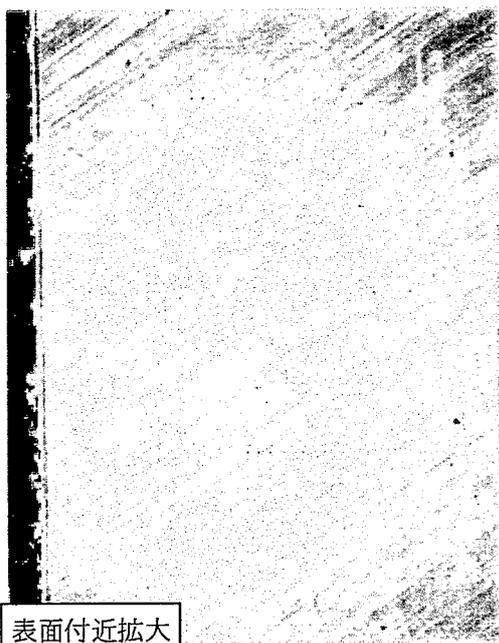


図 4.2-11 PVD3 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)

高倍率観察面



試料断面



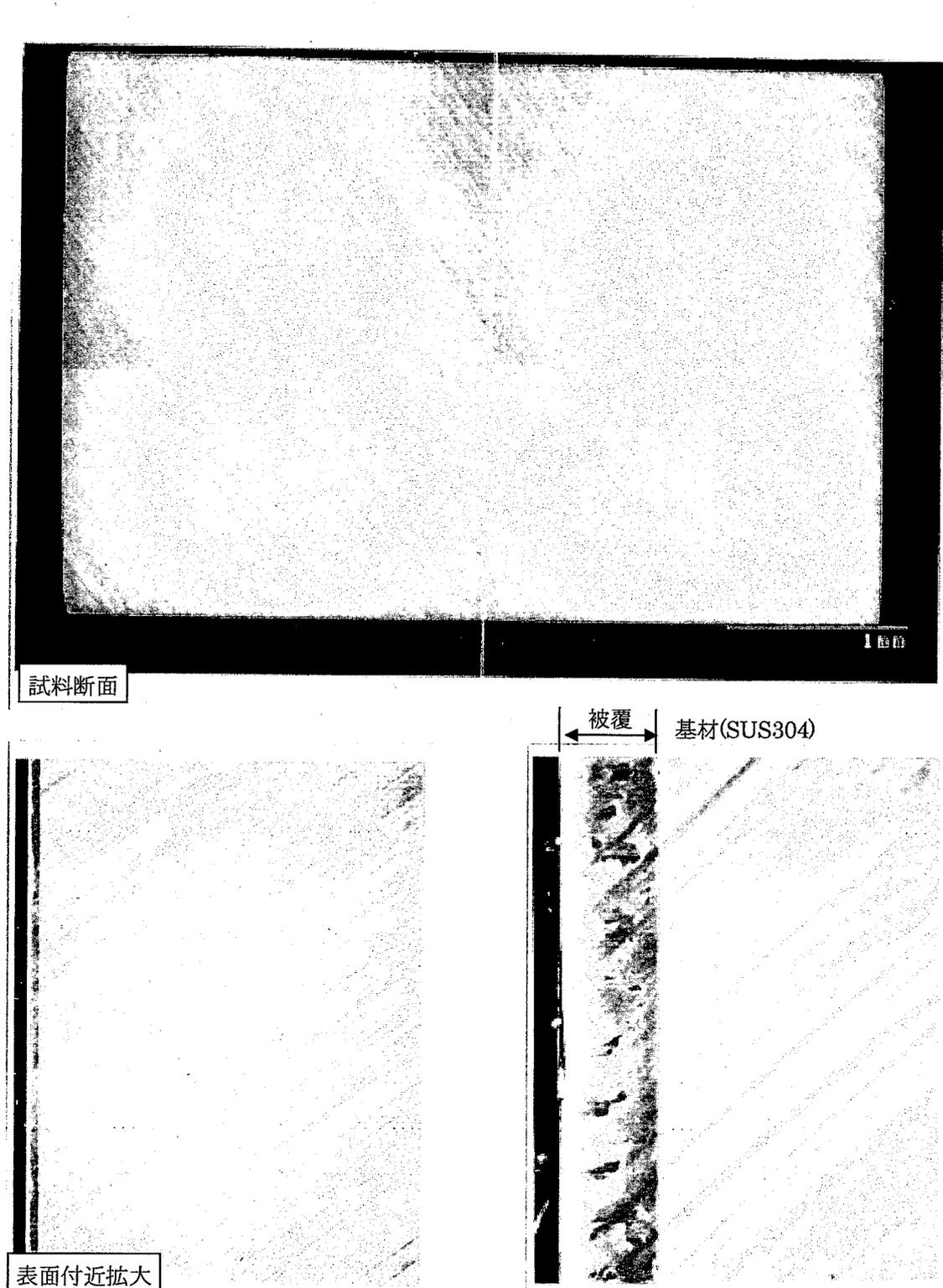
表面付近拡大

被覆 基材(SUS304)



図 4.2-12 PVD1 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(SUS304 基材)

SEM観察結果



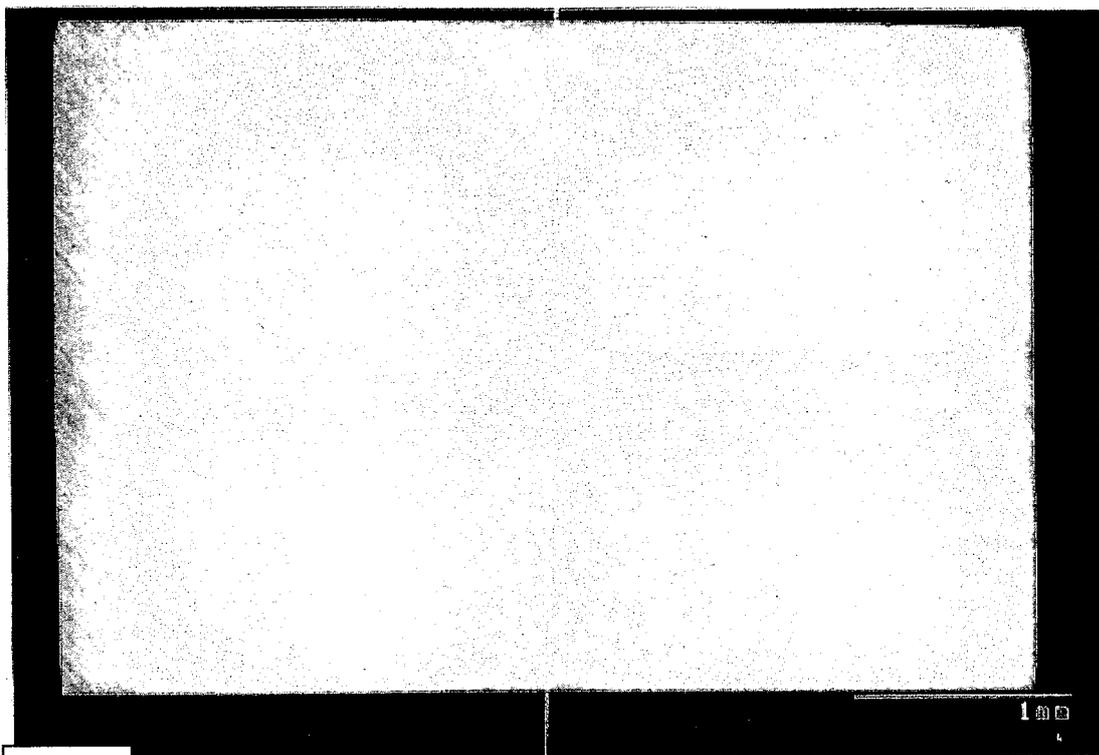
試料断面

表面付近拡大

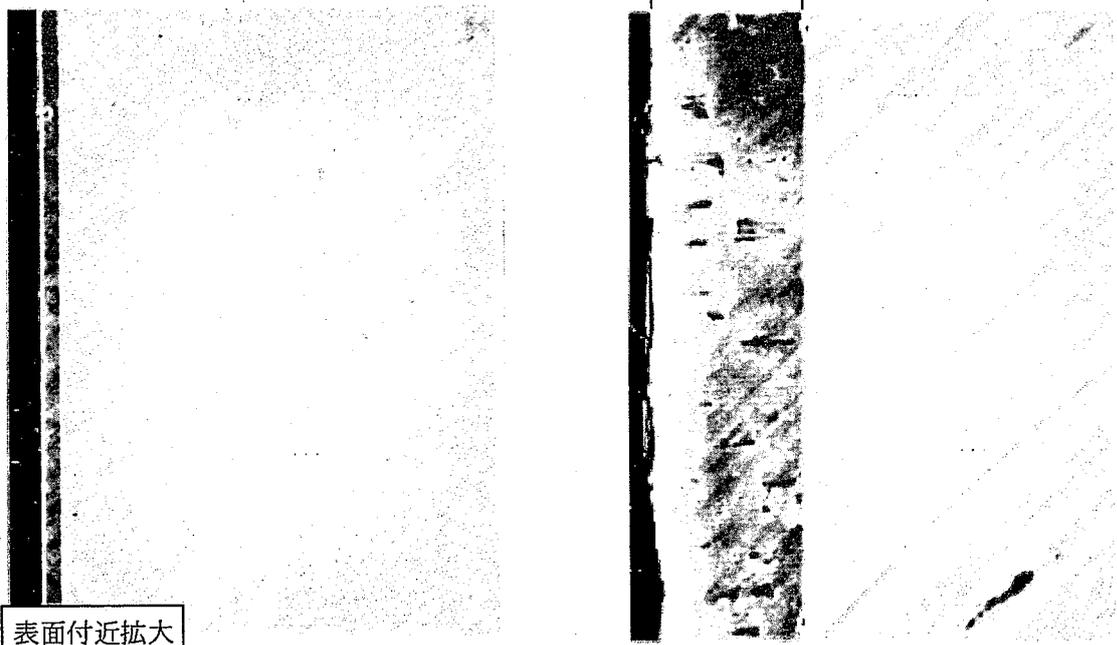
被覆 基材(SUS304)

図 4.2-13 PVD2 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(SUS304 基材)

SEM観察結果

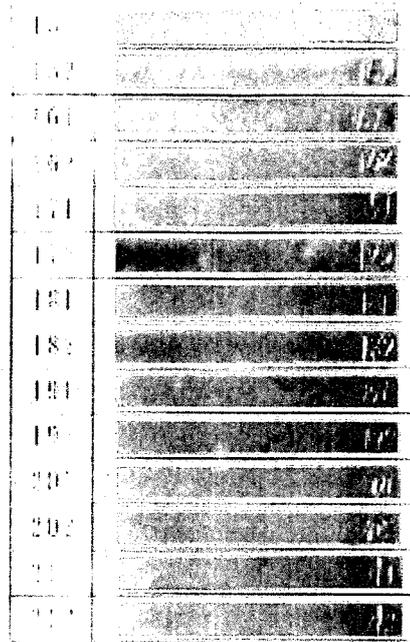


試料断面

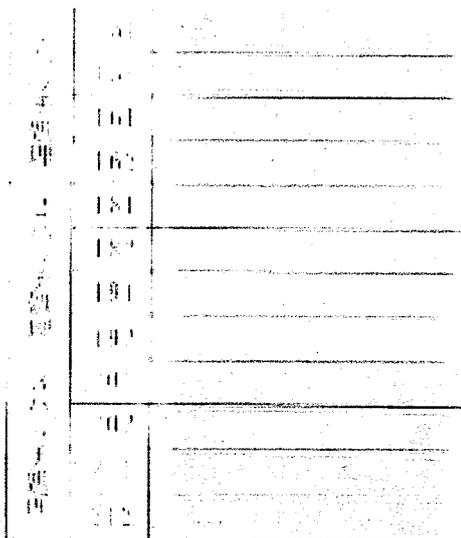


表面付近拡大

図 4.2-14 PVD3 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(SUS304 基材)



CVD積層前



CVD積層後

図 4.2-15 CVD 積層蒸着前後の TiN 焼結材試料の外観

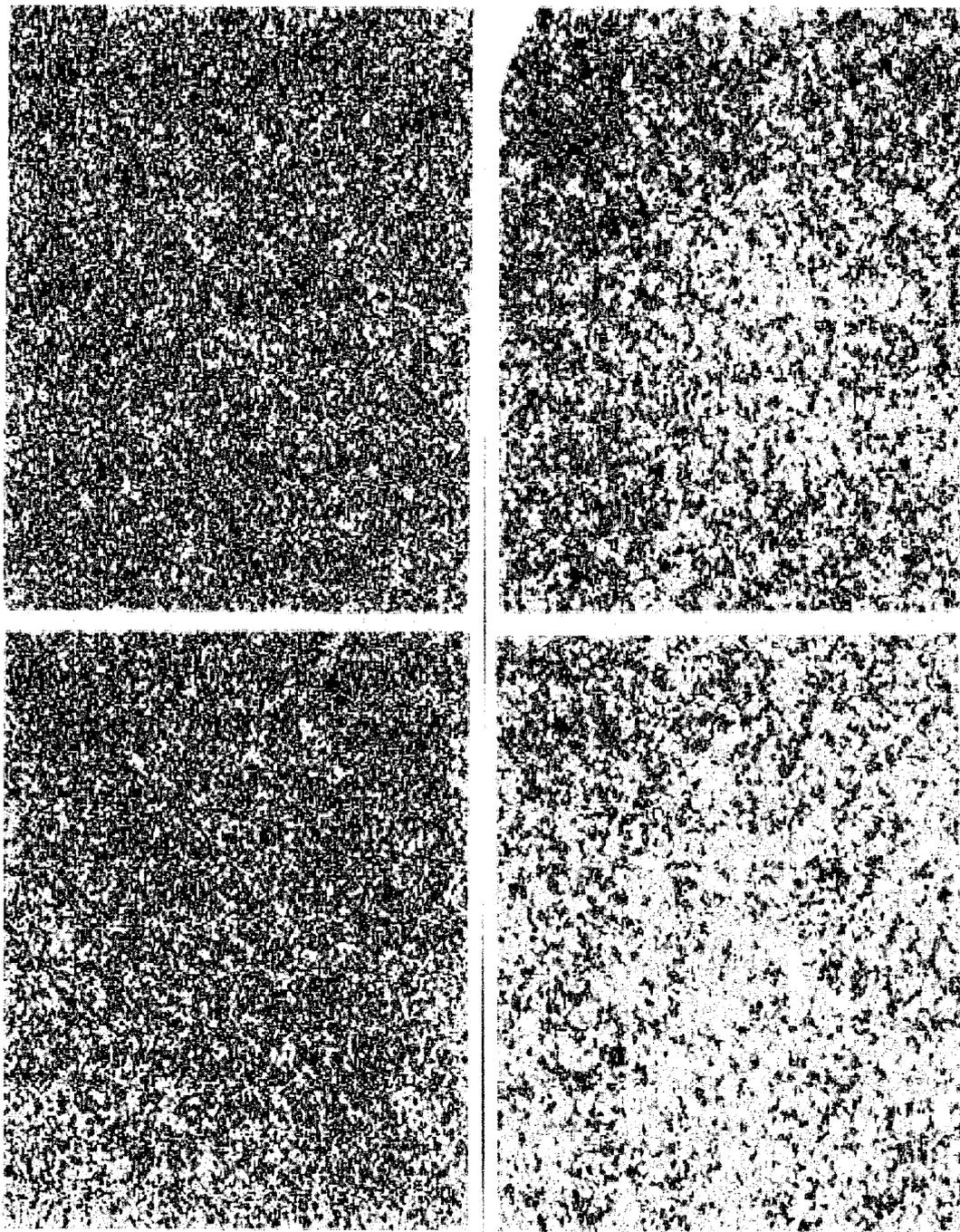


図 4.2-16 CVD1 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)

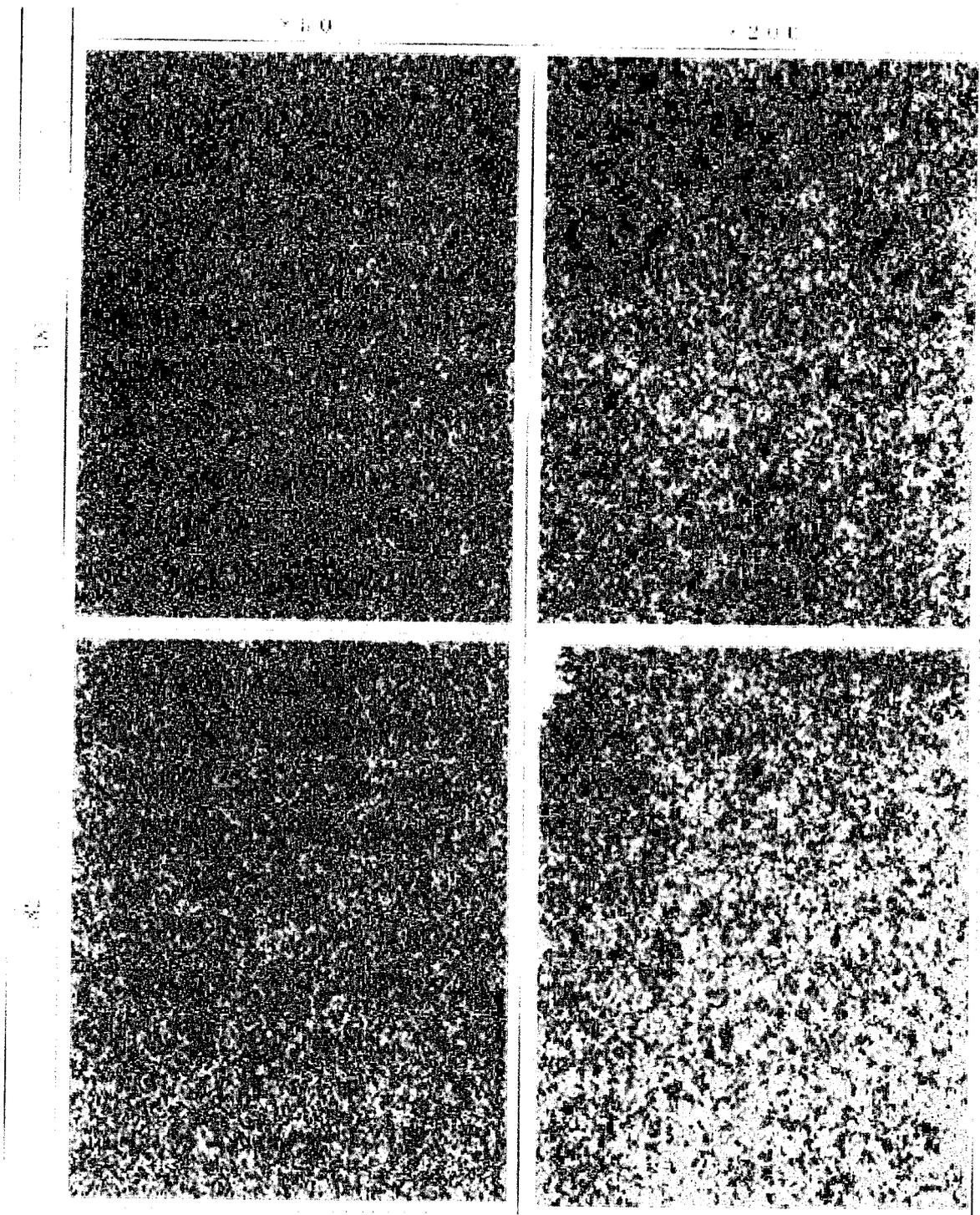


図 4.2-17 CVD2 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)

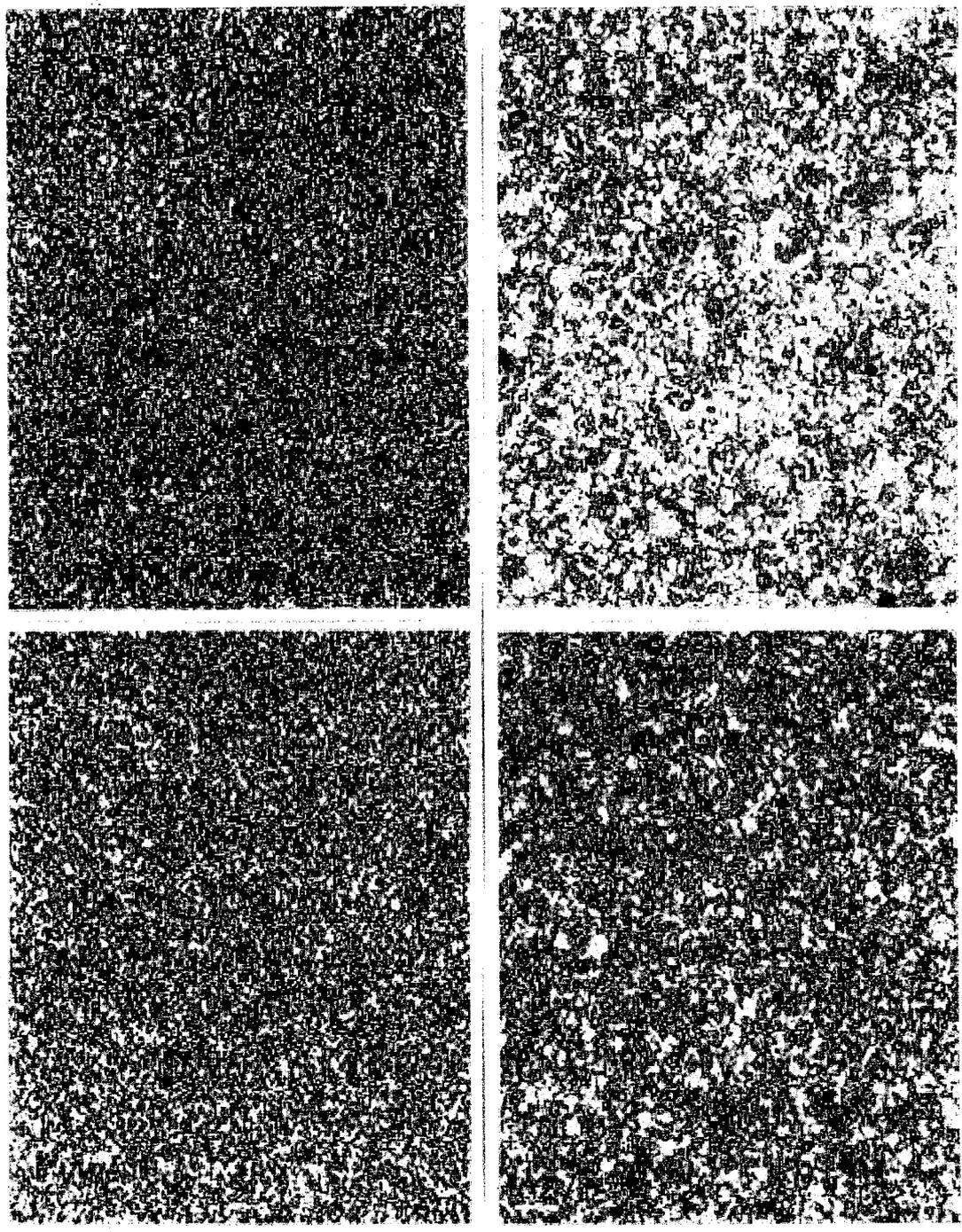


図 4.2-18 CVD3 バッチ積層蒸着試料表面の光学顕微鏡観察結果(TiN 焼結材)

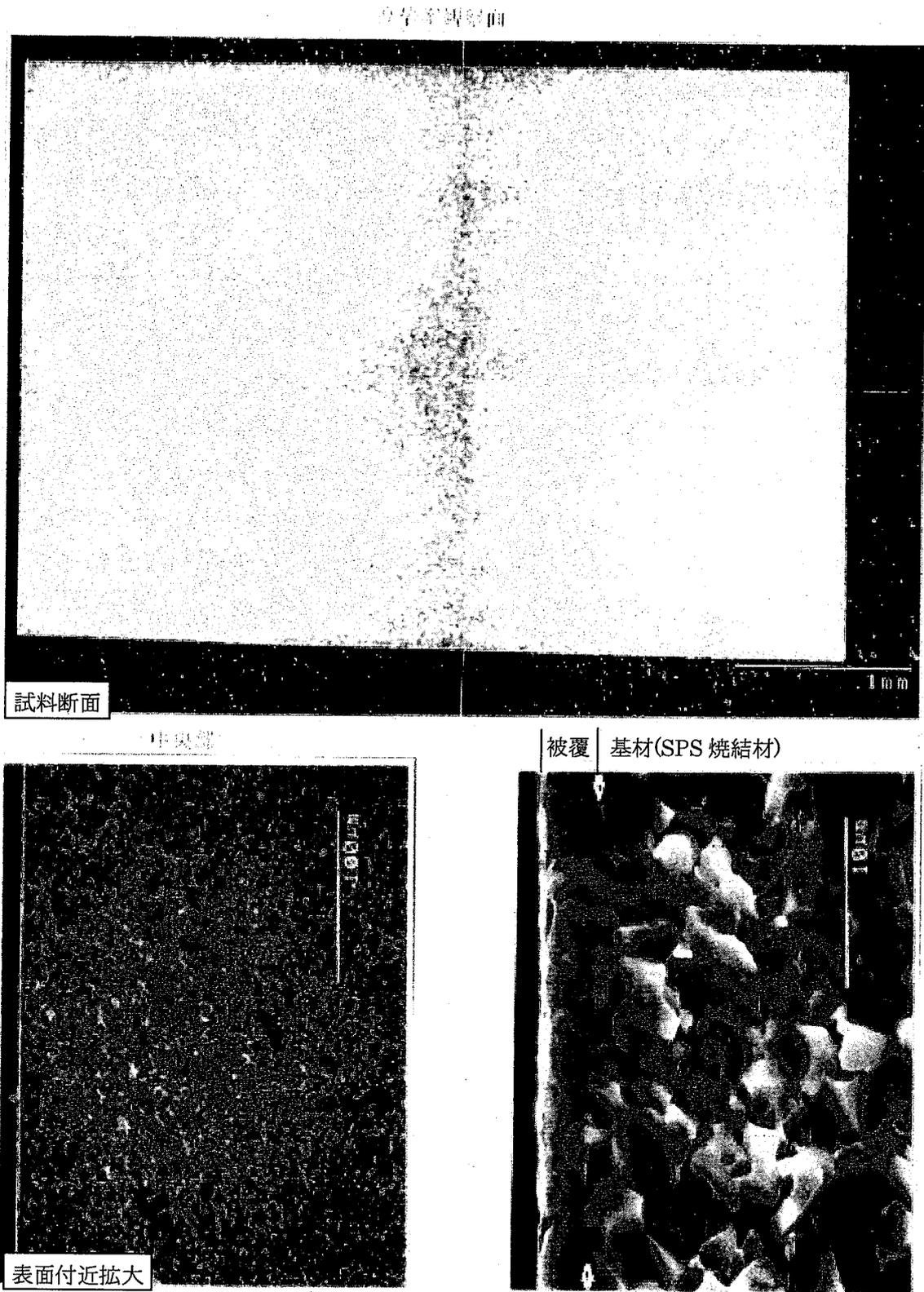


図 4.2-19 CVD1 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)

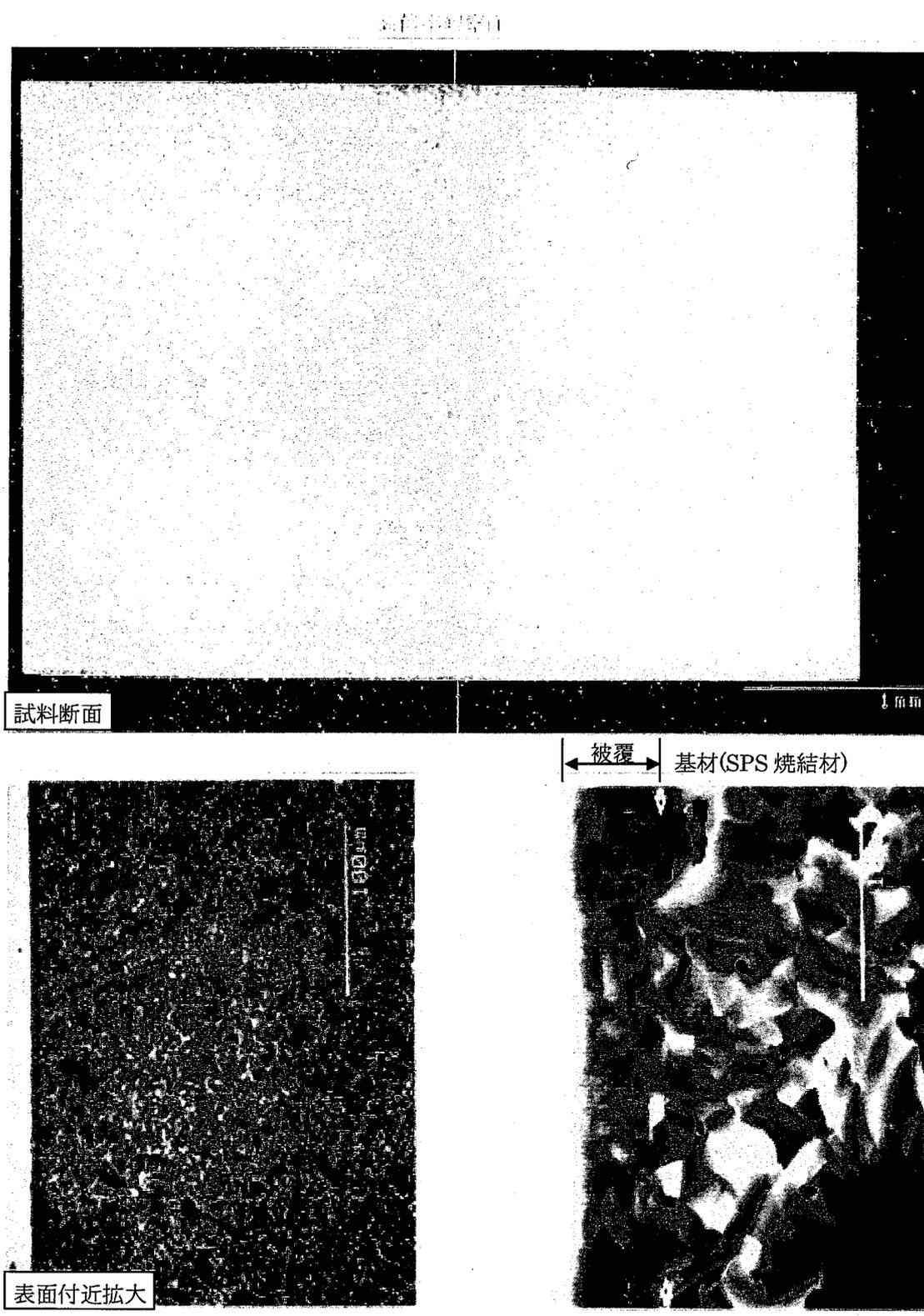


図 4.2-20 CVD2 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)

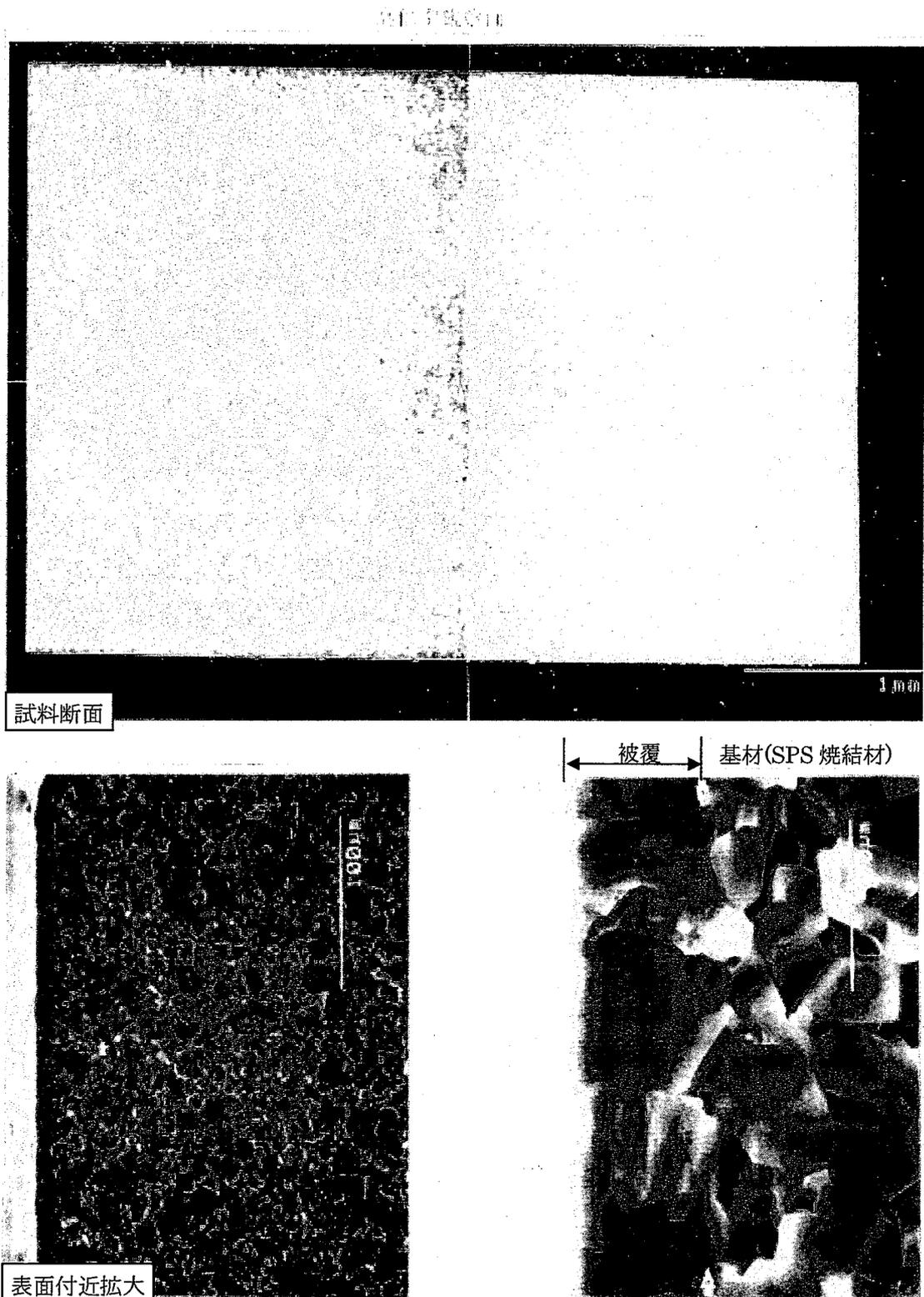


図 4.2-21 CVD3 バッチ積層蒸着試料断面の SEM 観察結果(TiN 焼結材)



図 4.2-22 蒸着メーカーから提供して貰った TiC/Ti(CN)/TiN 蒸着治具の外観(CVD 蒸着治具、破損済)

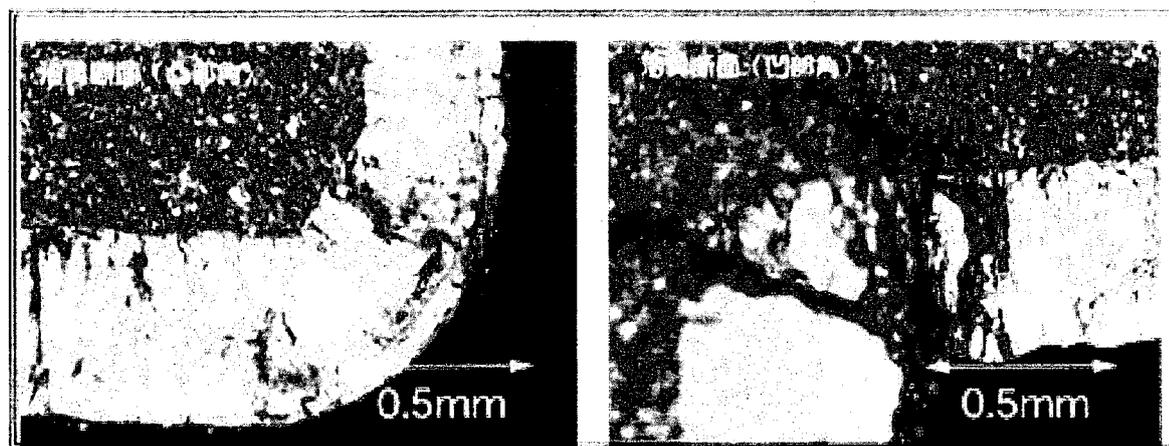


図 4.2-23 TiN 蒸着治具の被覆部拡大写真

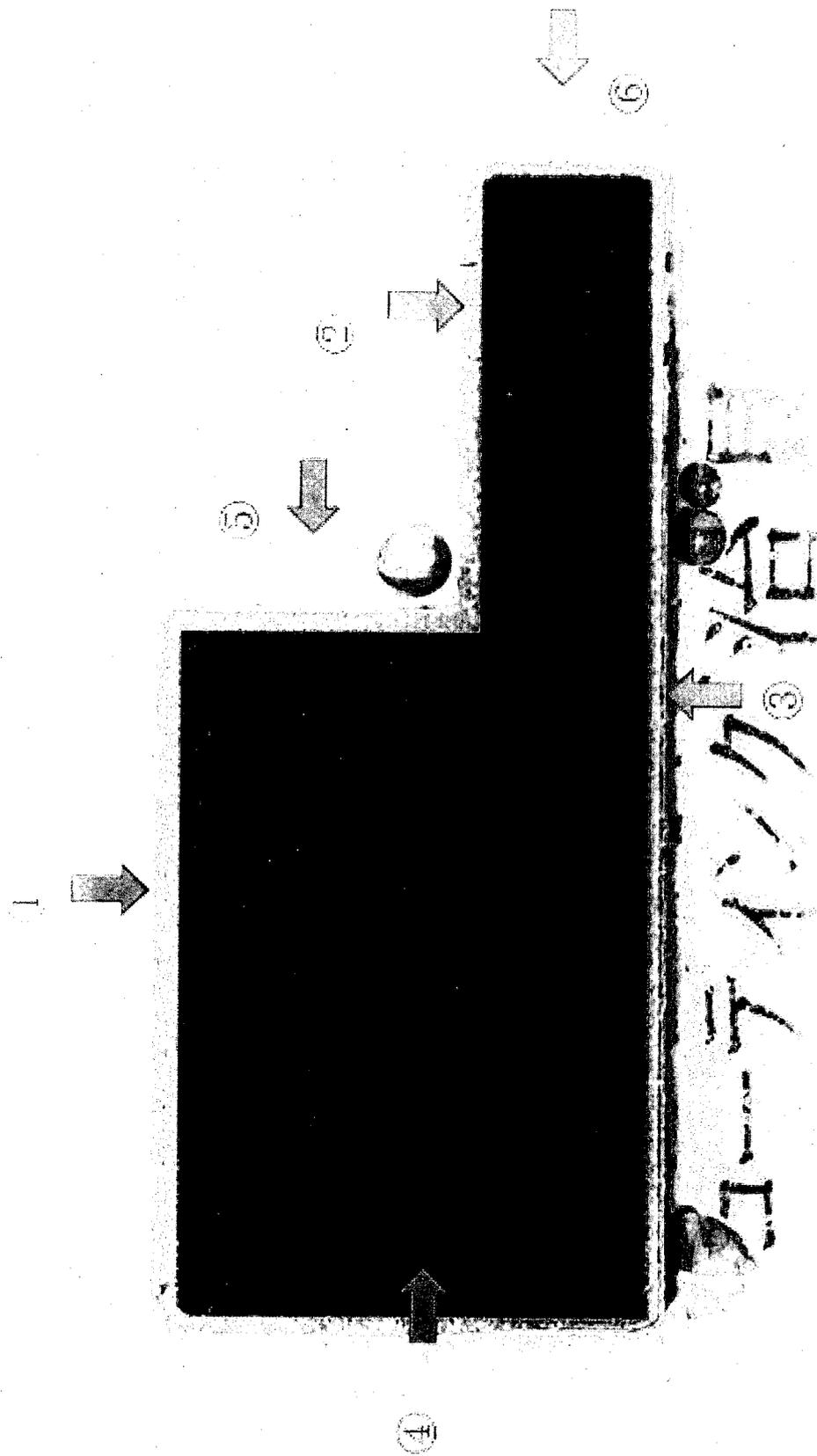


図 4.2-24 CVD による TiC/Ti(CN)/TiN 蒸着治具の一部の外観、及び、光顕観察箇所(矢印箇所)

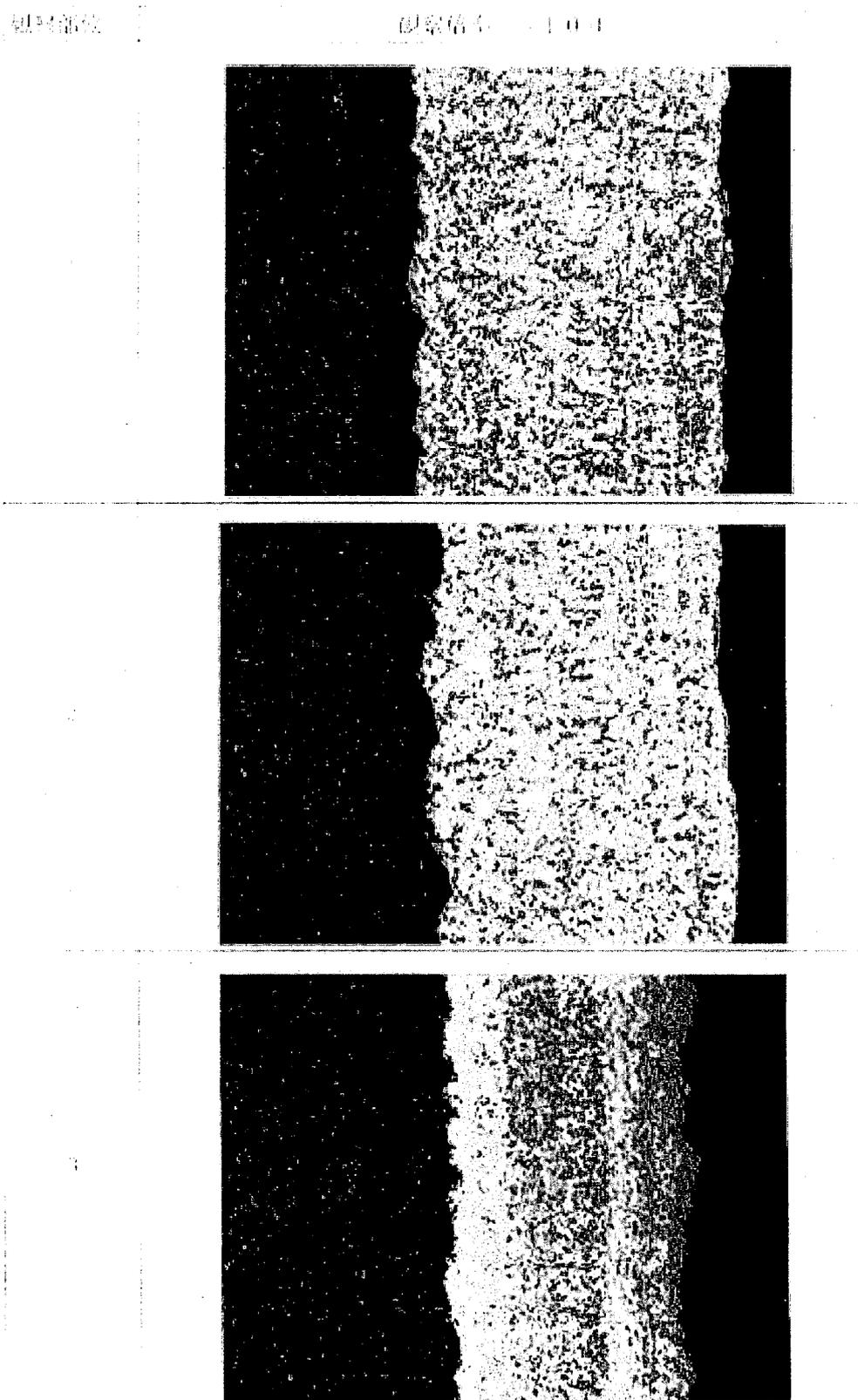


図 4.2-25(1) 光学顕微鏡観察結果(1,600°C、CVD 蒸着、中心部)

観察部位

観察倍率 500倍

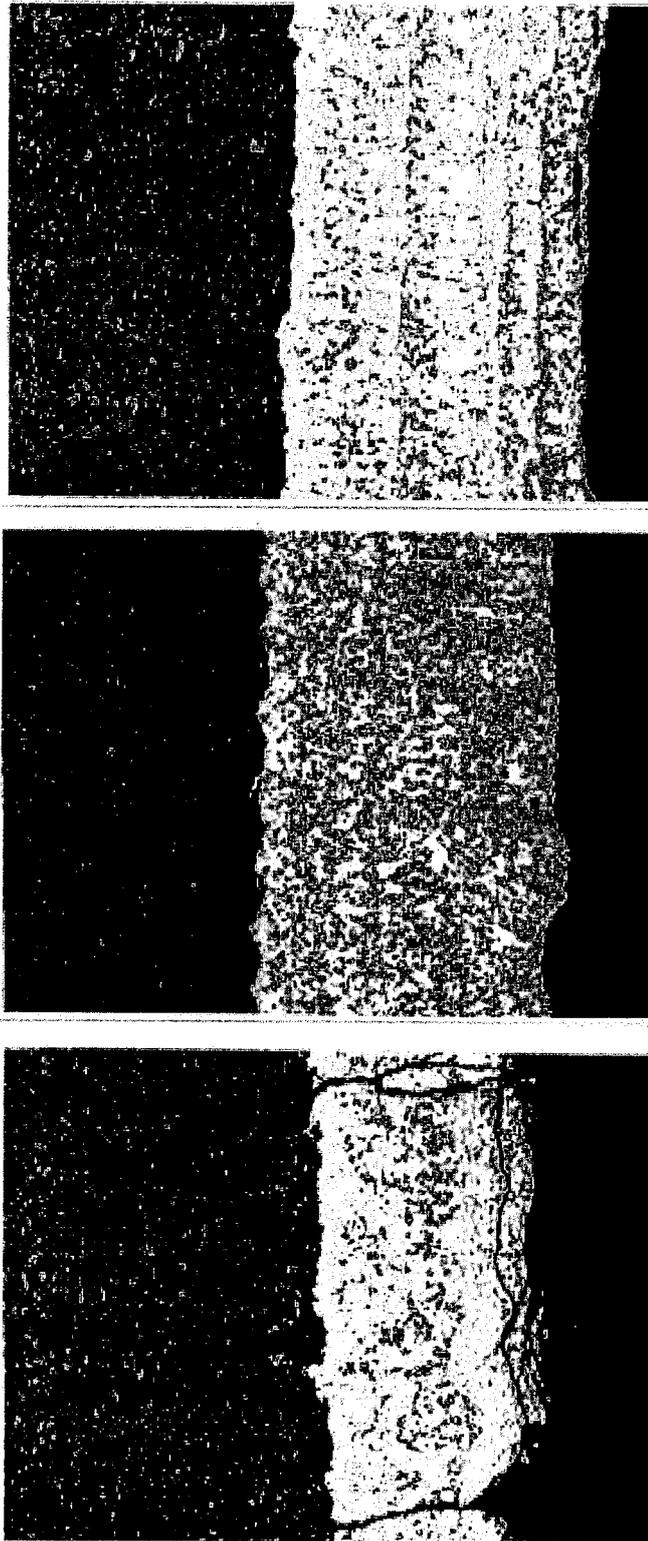


図 4.2-25(2) 光学顕微鏡観察結果(1,600°C、CVD 蒸着、中心部)

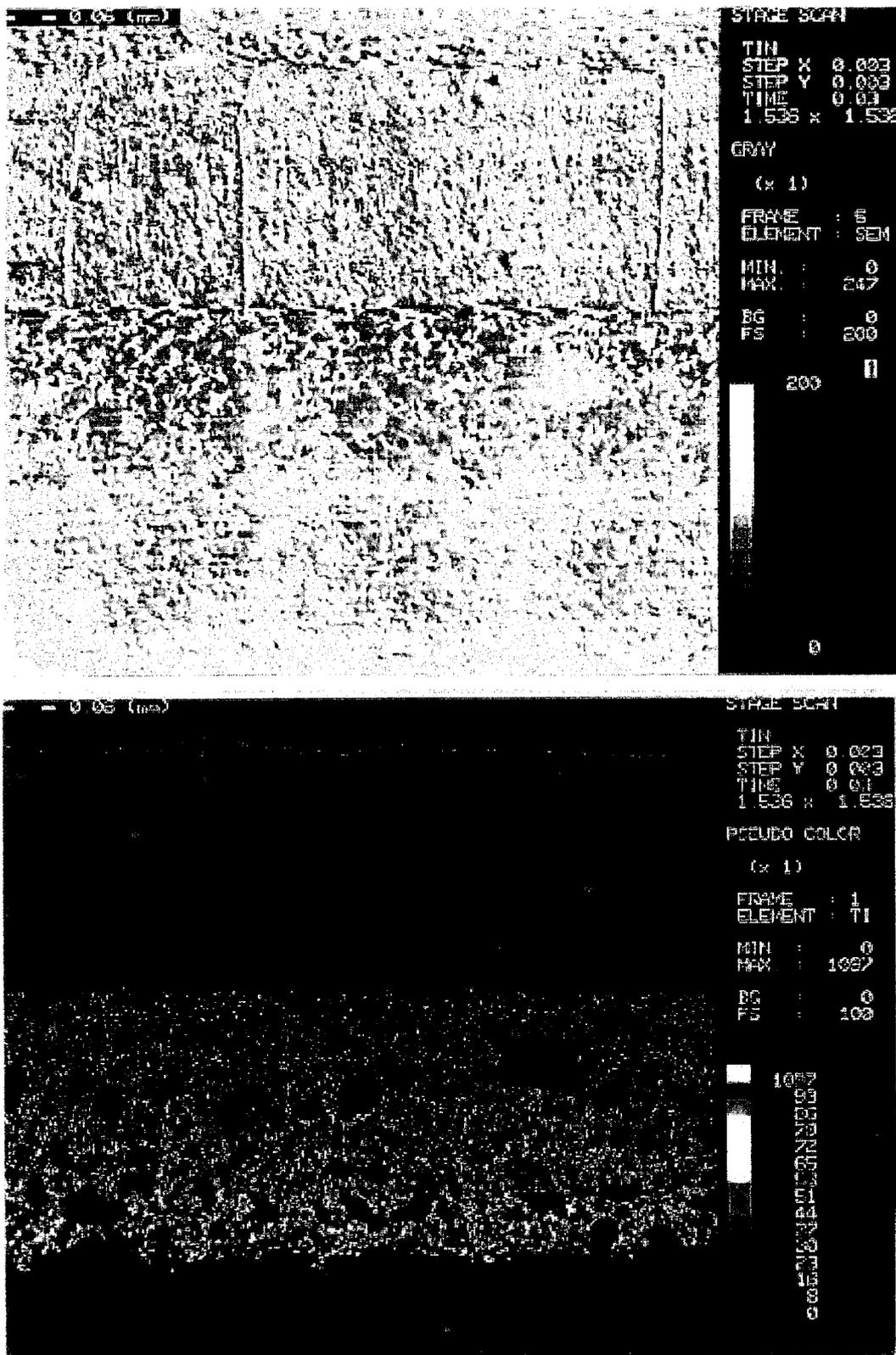


図 4.2-26(1) EPMA 分析結果(1,600°C、CVD 蒸着、中心部)

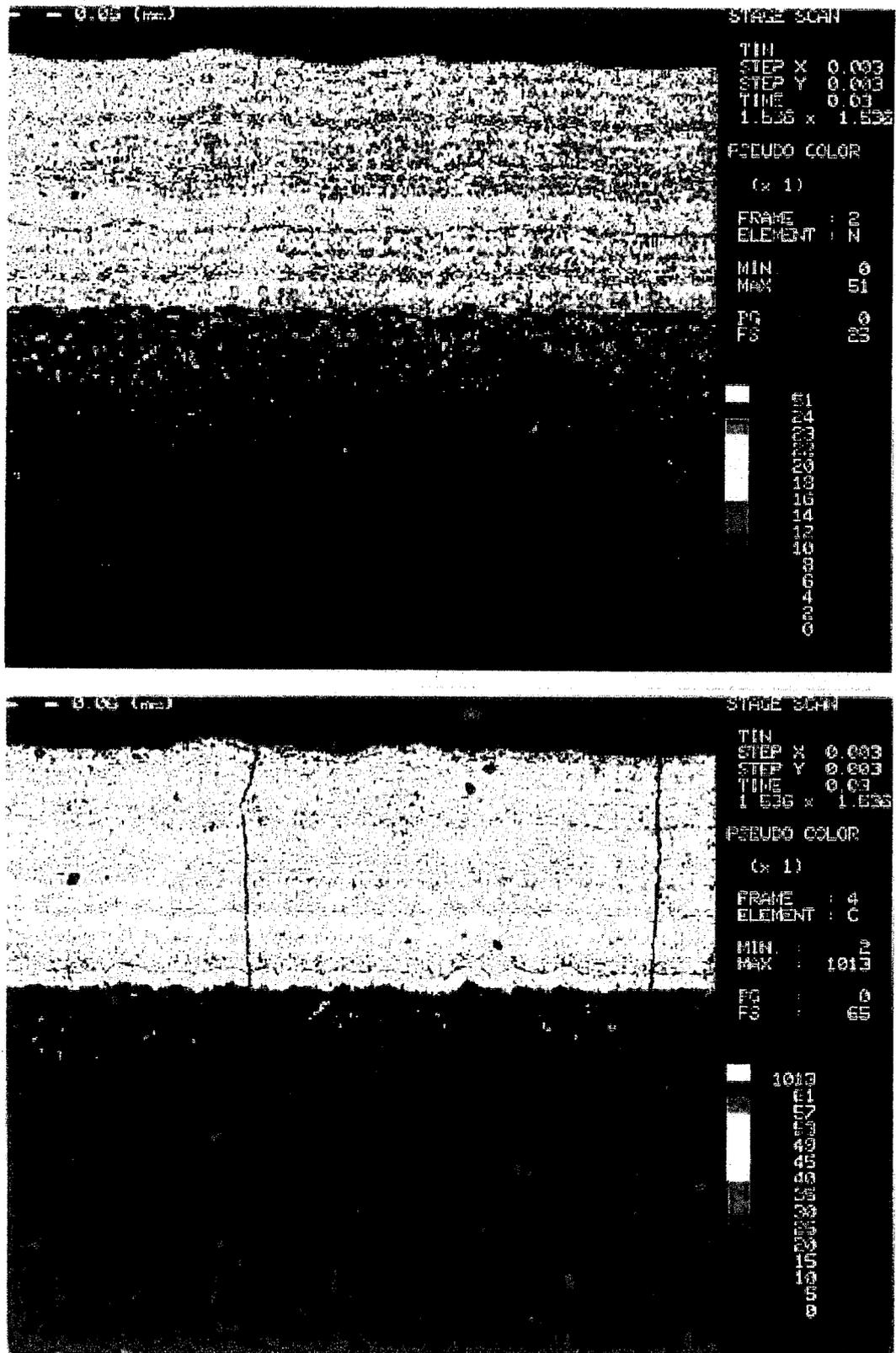


図 4.2-26(2) EPMA 分析結果(1,600°C、CVD 蒸着、中心部)

4.3 CVD 蒸着 TiN 被覆試料に関する強度特性試験

4.3.1 試験結果

(1) 表面性状観察

CVD 蒸着した TiN 被覆の表面状態を光学顕微鏡で観察した結果を図 4.3-1 に示した。被覆表面の状態は、加熱試験試料・積層蒸着試料の CVD 被覆状態と同様であり、曲げ試験に影響を与えられようと思われるようなクラック等は存在していないことが確認された。

(2) 残留応力測定

TiN 焼結材基材表面、及び、CVD 蒸着した TiN 被覆表面の残留応力測定結果を表 4.3-1・表 4.3-2 に示した。

TiN 被覆表面の残留応力は、被覆と基材が同一材質ということから、 -24MPa (平均値)と極めて小さい圧縮側の応力であることが確認された。また、基材についても、残量応力は -26MPa (平均値)と小さい結果であった。

(3) 曲げ試験

TiN 焼結材基材、及び、CVD 蒸着試料に対する、曲げ試験時の荷重-変位線図を図 4.3-2・図 4.3-3 に、曲げ試験時の荷重-歪み線図(歪みゲージを貼付した試料に対する試験結果)を図 4.3-4 に、曲げ試験後の外観を図 4.3-5・図 4.3-6 に示した。また、曲げ試験の測定結果を表 4.3-3・表 4.3-4 にまとめた。

TiN 被覆試料の荷重-変位線図は、いずれの試料とも変位約 1.2mm で破断が見られた。これは、TiN 焼結材基材の曲げ試験結果と同様である。また、曲げ強度についても、TiN 焼結材基材では 560MPa (平均値)、CVD 蒸着試料では 550MPa (平均値)と同等であり、破損は TiN 焼結材の基材側から発生していたものと考えられる。

この結果から、CVD 被覆の強度特性としては、少なくとも SPS 焼結材以上の強度を有するものと推定できる。

(4) SEM 観察

CVD 蒸着試料の曲げ試験後破断面の SEM 観察を図 4.3-7・図 4.3-8 に示した。

破断面において、上面(被覆蒸着面)側から波上の状態が観測され、破断は基材の被覆蒸着面側から生じていたものと考えられる。高倍率の観察結果から、破断後においても被覆と基材に剥離等は認められなかった。

4.3.2 評価、及び、追加検討

TiN 基材(SPS 焼結材)に CVD 蒸着した TiN 被覆試料について、曲げ試験を実施することで CVD 蒸着による TiN 被覆の強度が評価可能と予想していたが、結論としては、SPS 焼結材側から破損が開始し、CVD 被覆の強度特性としては、少なくとも SPS 焼結材以上の強度を有するものと推定できるに留まった。

今後の対応策として、SPS 焼結材の強度を改善することが考えられるが、SPS 焼結材で高強度を目指すべく高密度とするには、現状より更に高温・高圧条件での焼結が要求され、今回使用した装置での対応は困難と思われる(現条件でも、かなり高温条件

であり、SPS 装置の外表面を冷却する等の措置が必要となると考えられる)。その様な訳で、CVD 被覆の強度特性評価については、測定法の見直しも含め、今後継続的に検討を要するものと思われる。測定法の代替案としては、被覆厚膜化による被覆単独試験等が、現状有望と考えられる。

表 4.3-1 TiN 焼結材基材表面の残留応力測定結果

試料符号	測定値、MPa		
		バラツキ	平均
131	-26	±8	-26
141	-26	±8	

表 4.3-2 CVD 蒸着した TiN 被覆表面の残留応力測定結果

試料符号	測定値、MPa		
		バラツキ	平均
12	-25	±14	-24
22	-21	±11	
32	-26	±14	

表 4.3-3 TiN 基材の曲げ試験結果

試料マーク	最大荷重 Pb (N)	試験片幅 w (mm)	試験片厚さ t (mm)	曲げ強さ σ		曲げ弾性率 (N/mm ²)	変位 (mm)		
					平均				
基材のみ	131	487	4.07	3.04	582	heikin	—	0.125	0.125
	141	451	4.06	3.05	539	560	—	0.125	

押込速度：0.05mm/min

$$\sigma = \frac{3 \times P b \times L}{2 \times w \times t^2} \quad E = \frac{3 \times P b \times L}{2 \times w \times t^2 \times \epsilon}$$

表 4.3-4 CVD 蒸着試料の 3 点曲げ試験結果

試料マーク	最大荷重 Pb (N)	試験片幅 w (mm)	試験片厚さ t (mm)	曲げ強さ σ		曲げ弾性率 (N/mm ²)	変位 (mm)		
					(N/mm ²)				
TiN CVD処理	11	459	4.05	3.04	551	平均 550	—	0.127	平均 0.124
	21	443	4.05	3.04	531		—	0.120	
	31	469	4.06	3.05	559		—	0.121	
	41	465	4.06	3.04	558		—	0.129	
	51	457	4.04	3.05	548		486239	486239	

押込速度：0.05mm/min

$$\sigma = \frac{3 \times P b \times L}{2 \times w \times t^2} \quad E = \frac{3 \times P b \times L}{2 \times w \times t^2 \times \epsilon}$$

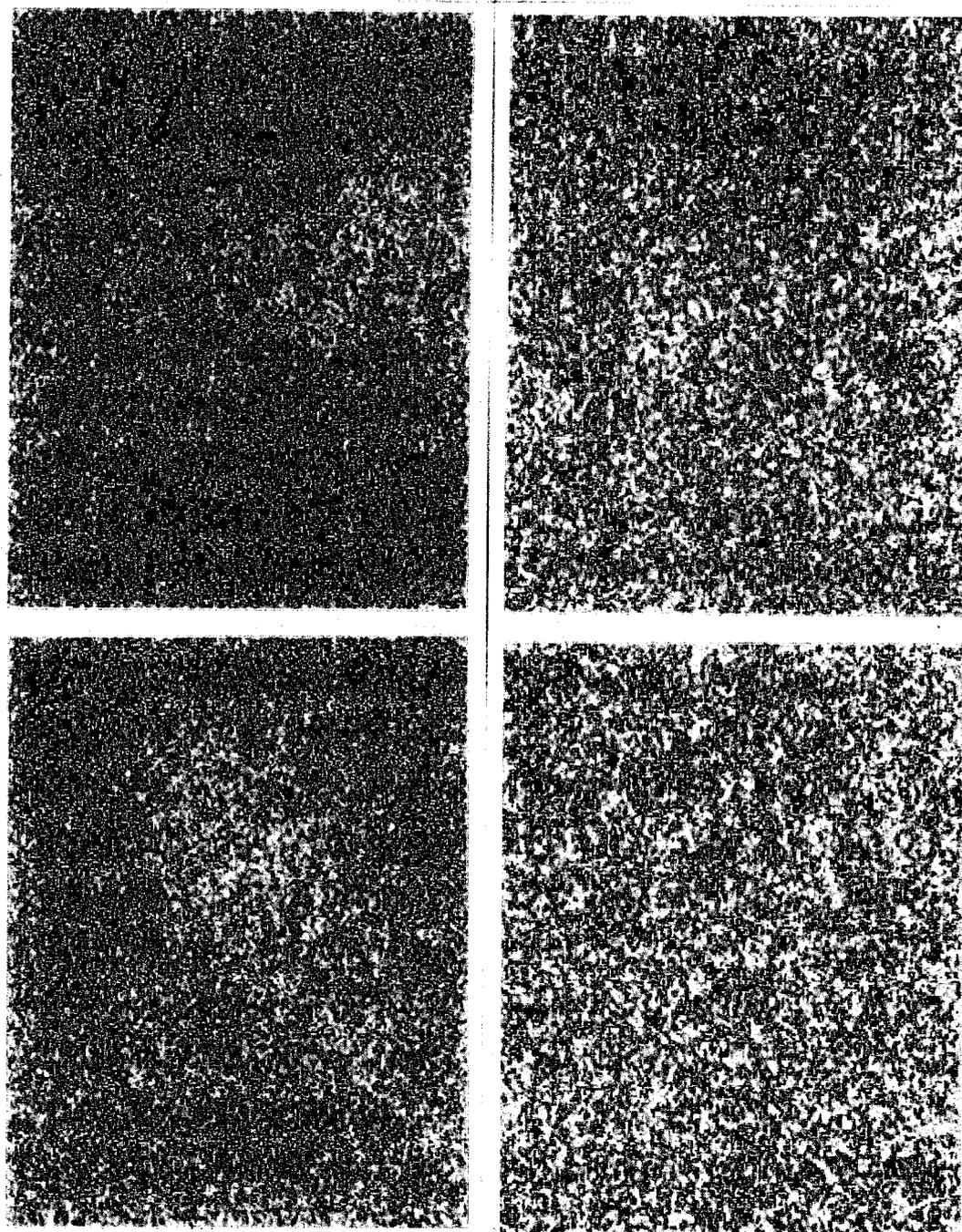


図 4.3-1(1) CVD 蒸着被覆表面の光学顕微鏡観察結果

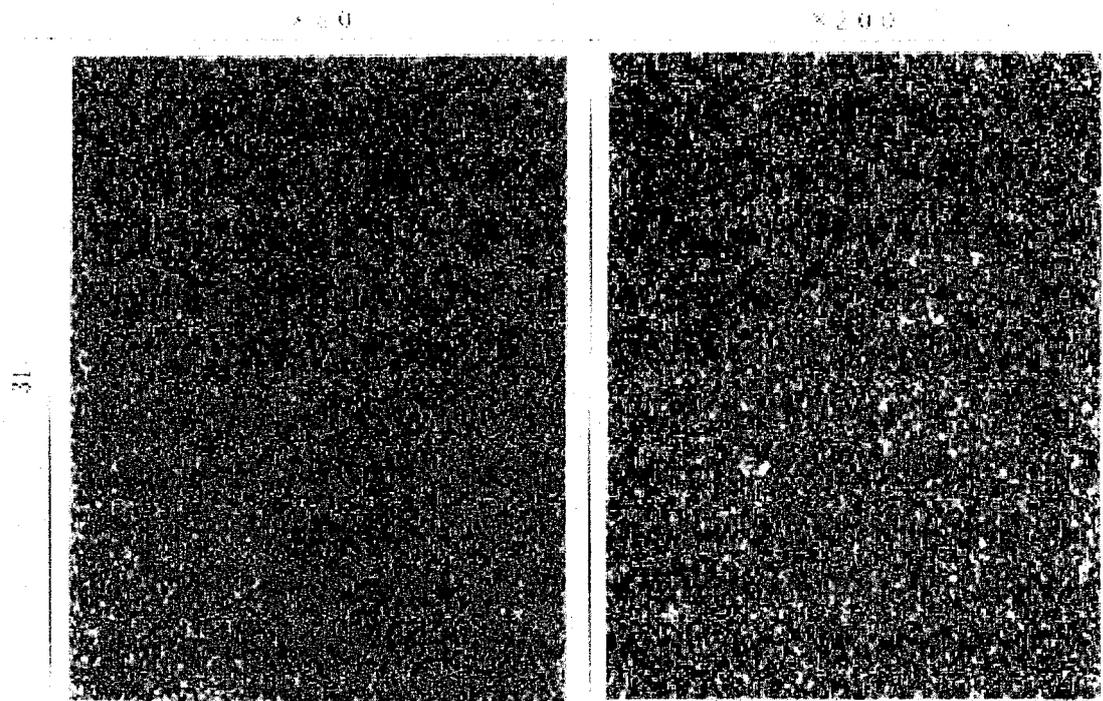
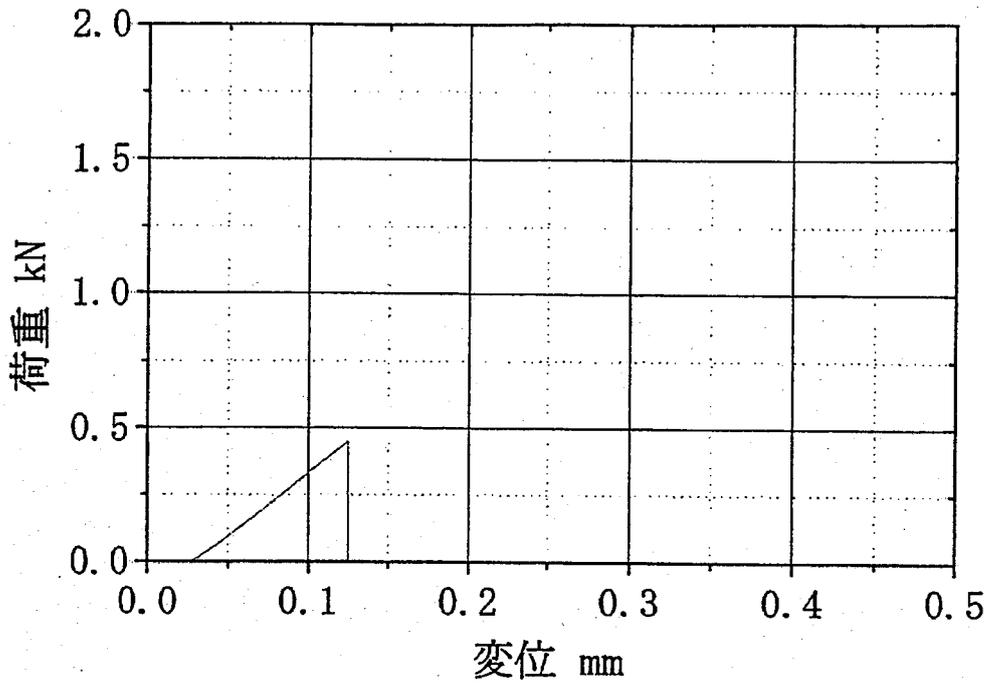
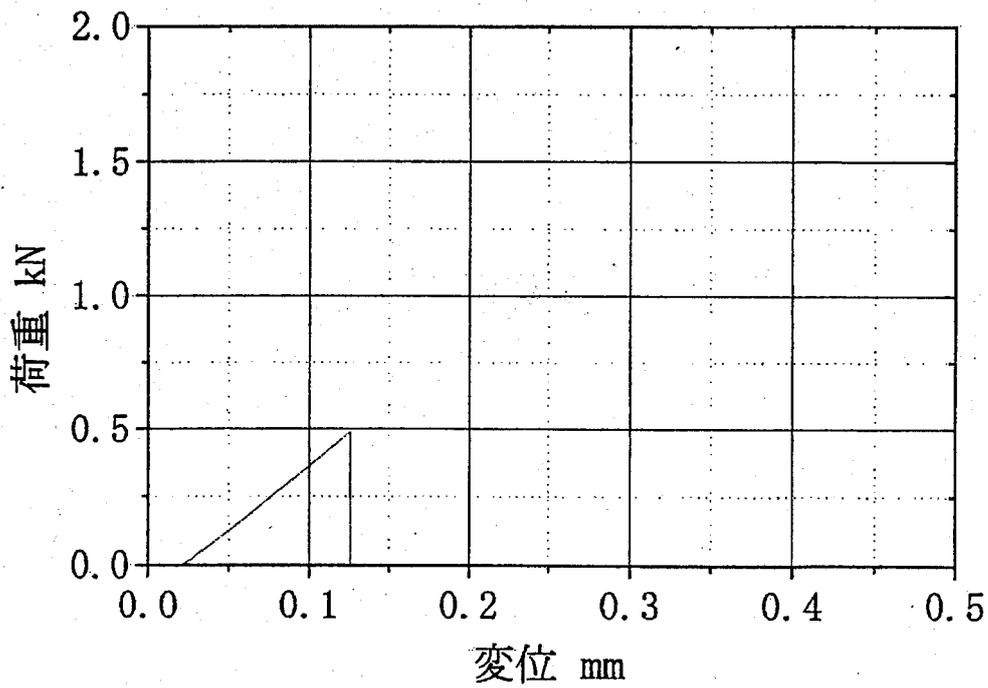


図 4.3-1(2) CVD 蒸着被覆表面の光学顕微鏡観察結果

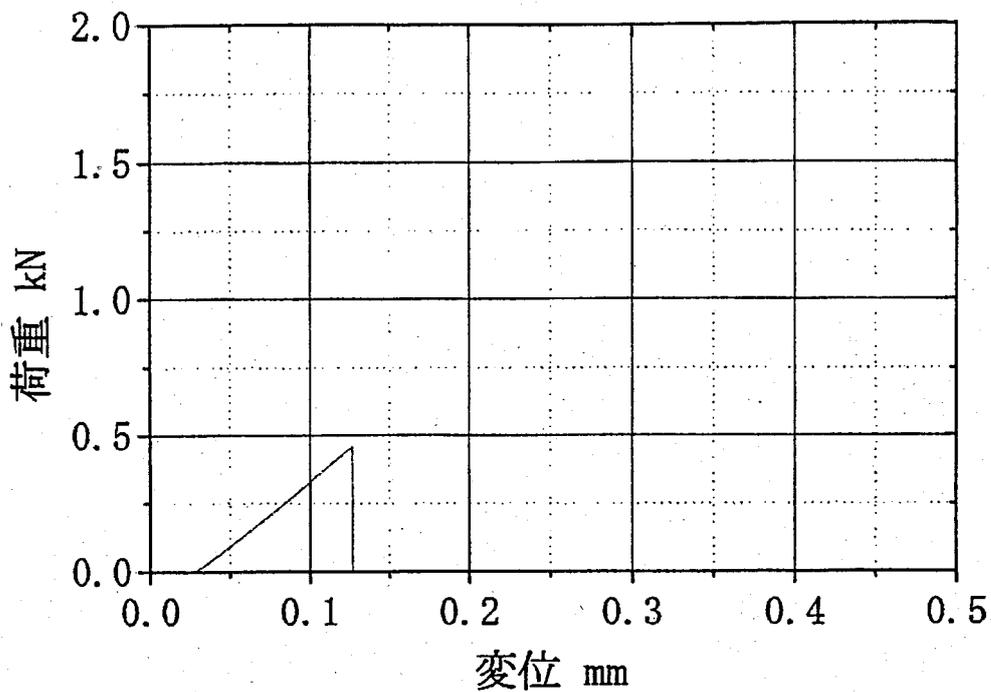


(1) 試料符号131

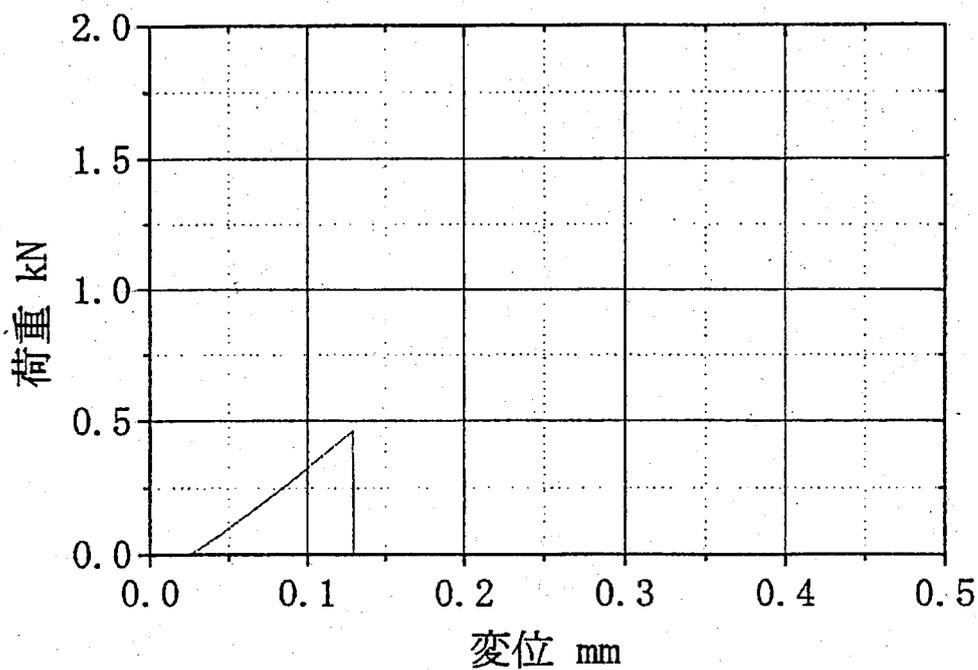


(2) 試料符号141

図 4.3-2 曲げ試験時荷重-変位曲線(TiN 焼結材基材)

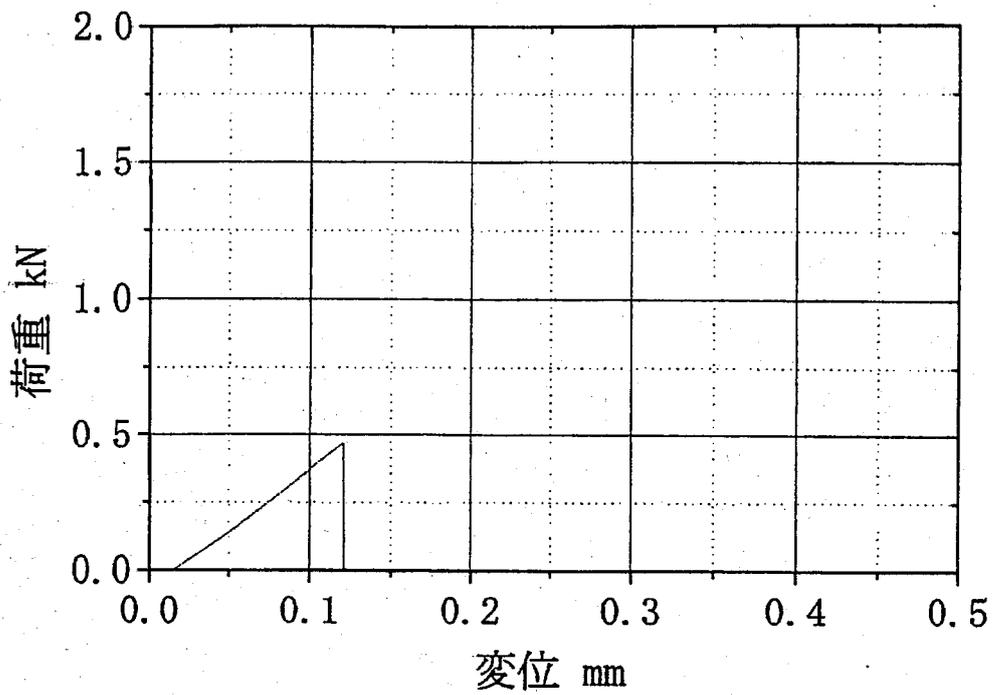


(1) 試料符号11

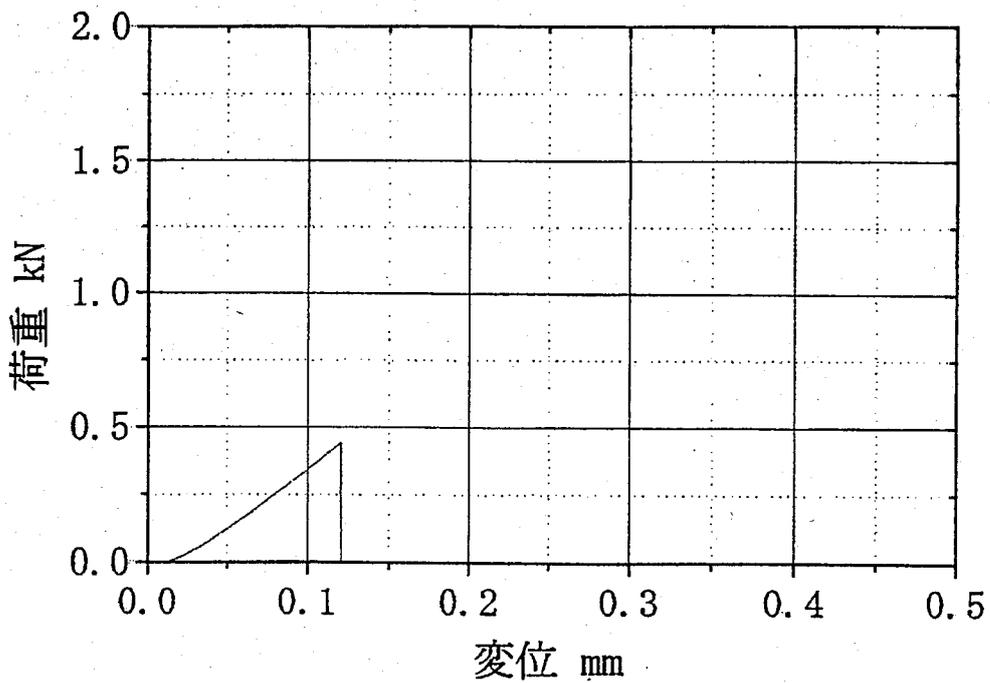


(2) 試料符号21

図 4.3-3(1) 曲げ試験時荷重-変位曲線(CVD 蒸着試料)

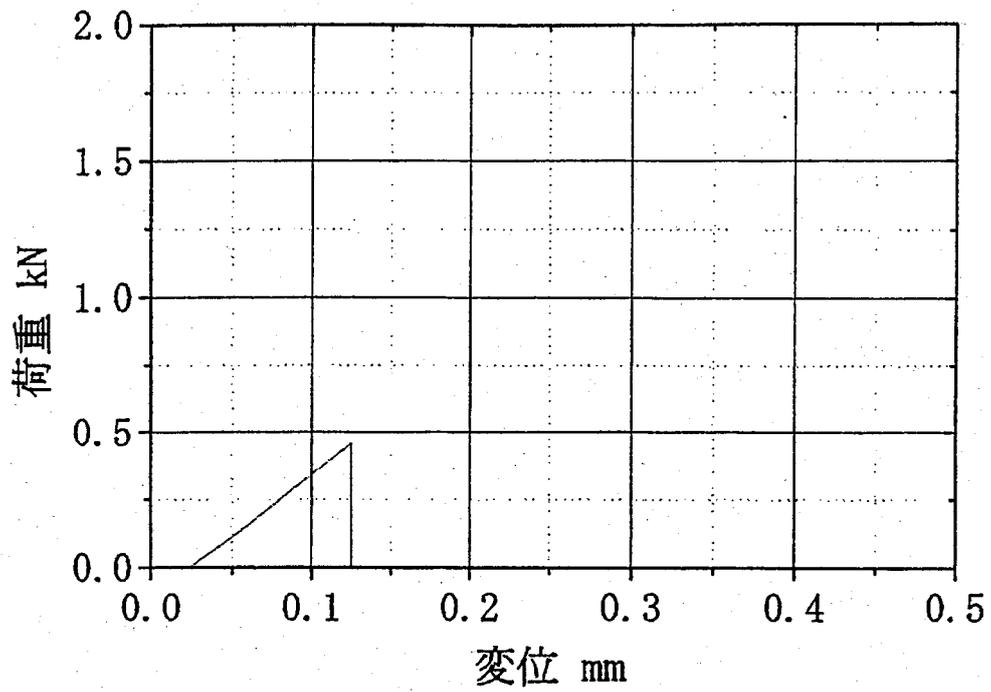


(1) 試料符号31



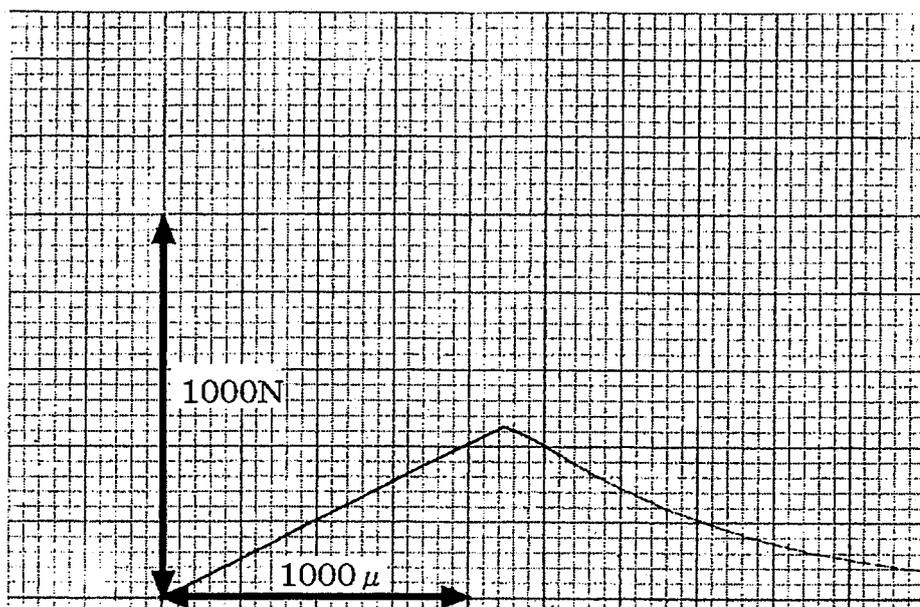
(2) 試料符号41

図 4.3-3(2) 曲げ試験時荷重-変位曲線(CVD 蒸着試料)



(1) 試料符号51

図 4.3-3(3) 曲げ試験時荷重-変位曲線(CVD 蒸着試料)



(1) 試料符号11

図 4.3-4 曲げ試験時荷重-歪み曲線(CVD 蒸着試料、歪みゲージ貼付)

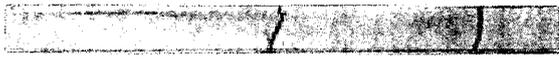
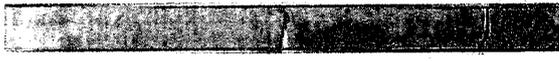
基 材	131	
	141	

図 4.3-5 曲げ試験後外観(TiN 焼結材基材)

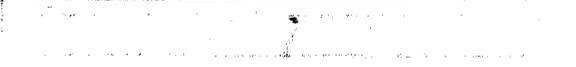
被 覆 材	11	
	21	
	31	
	41	
	51	

図 4.3-6 曲げ試験後外観(CVD 蒸着試料)

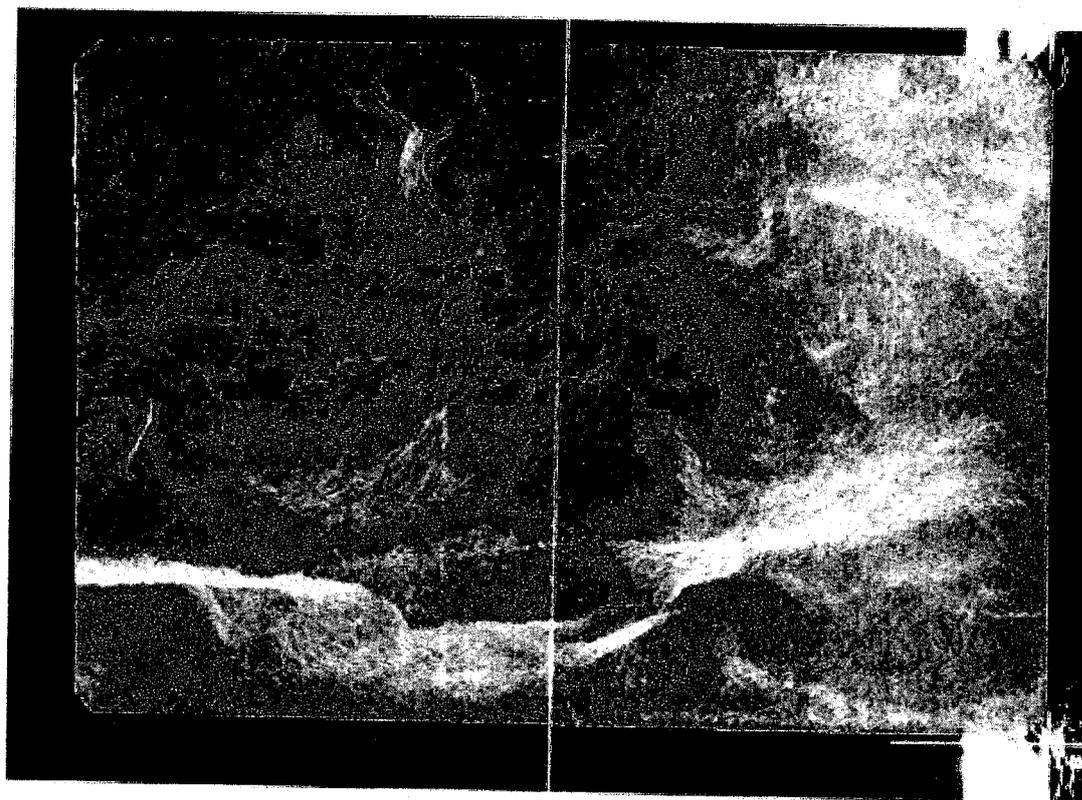


図 4.3-7 CVD 蒸着試料曲げ試験後の断面 SEM 観察結果(全体)

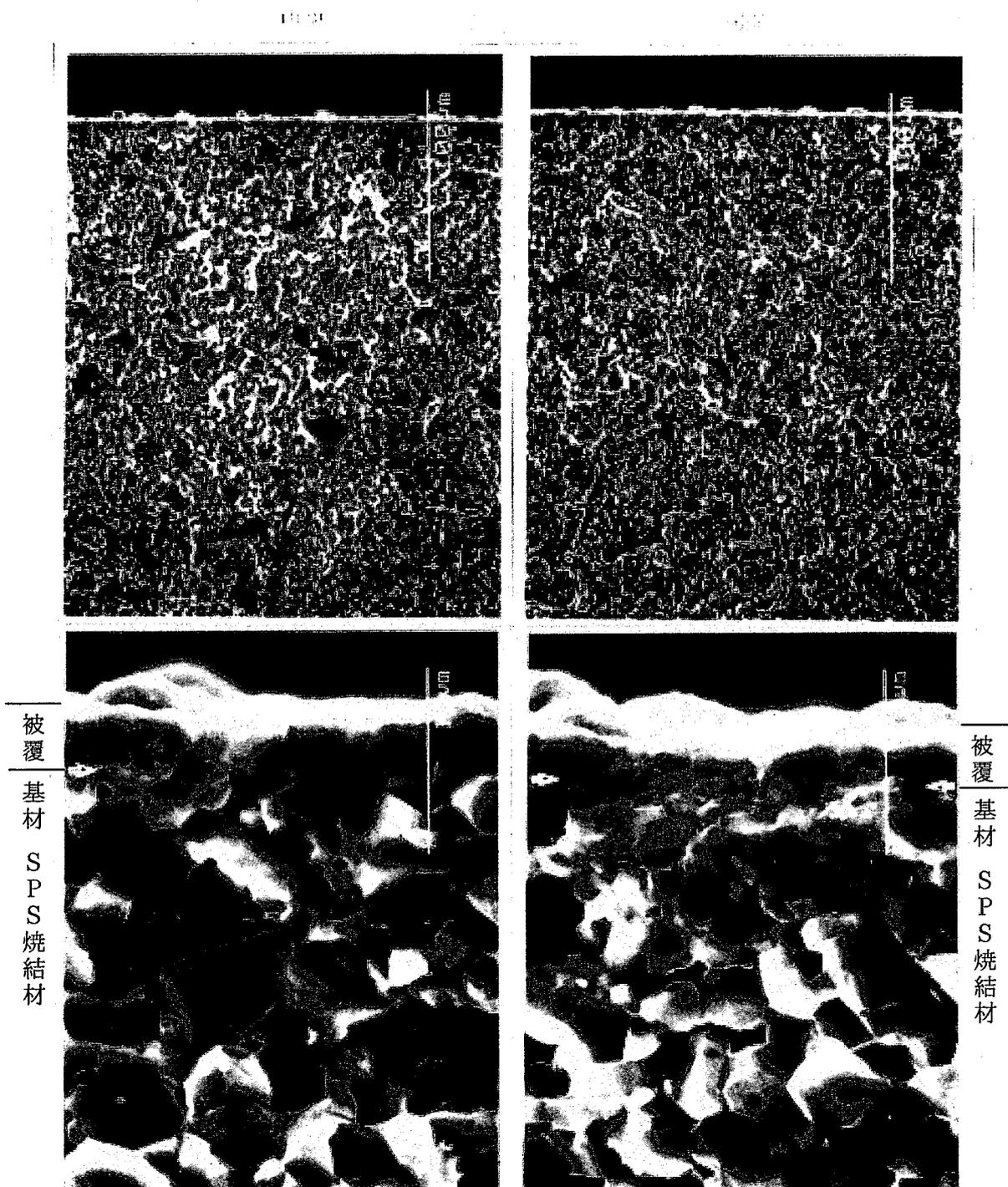


図 4.3-8 CVD 蒸着試料曲げ試験後の断面 SEM 観察結果(高倍率)

5. 今後の課題

(1) TiN 被覆の高温特性について

今回の試験の結果、PVD、CVD 蒸着による試料とも 1,600℃では基材周辺部に高密度領域が認められた。これらの発生メカニズムについては、現状不明であり、今後詳細に調査する必要がある。また、PVD 蒸着被覆については、2,000℃まで加熱すると、表面に白い網目状の様相が現れ、明らかに被覆の状態が変化した兆候が認められた。この発生メカニズムについても、PVD 被覆の実機燃料への適用性を見極める観点から極めて重要であり、今後詳細に調査・特定する必要がある。

(2) TiN の積層被覆蒸着特性について

CVD については、今回の検討結果から、CVD 装置内に試料を長期間放置し、長時間(～数ヶ月程度)かけて蒸着すれば当方で要求している程度の厚膜を形成できることがわかった。ただし、今回の検討では、形成された厚膜被覆の強度特性については不明であることから、今後詳細に調査する必要がある。そこで、当面の作業として、CVD 装置内に曲げ試験片を長期間放置することで CVD 被覆試料を作成し、強度特性試験を試みる予定である。

PVD については、厚膜化の問題点として一般に残留応力が大きいことが挙げられ、その応力により被覆が自己破損する可能性が高いと考えられている。今回の検討では、その点が問題となって生じるレベルまでの膜厚には到達しなかったが、厚膜化に向けた今後の課題として、この残留応力を緩和する何らかの方策の検討が必要と考えられる。その候補として、TiN 層の間にバインダーとして Ti 金属層を挟み積層蒸着することで応力を緩和する方法が現状有望と考えられることから、当面の作業として、TiN+Ti 積層蒸着による可能性検討を試みる予定である。

また、TiN の厚膜形成方法としては、CVD、PVD 以外にも適用可能な既存技術の調査を実施しているところであり、その中で、有望な技術として「溶射」^[13]及び「Ti の窒化」^{[14][15]}が現状候補として挙げられる。

「溶射」は、一般産業の分野で数百 μm 程度の厚膜形成に一般的に利用されている技術であり、現時点で調査した範囲でも、窒化物セラミックスの溶射実績を有し、TiN についても適切な材料粉末さえ生成できれば(溶射に適した粉末の大きさは、10～45 μm 程度、10 μm 以下では溶射時にダマになって残ることが多く、45 μm 以上では未溶融のまま放出される)、大きな開発要素もなく厚膜の形成は見通しがあることがわかった。「溶射」技術については、今後とも継続して文献・実績調査等により情報収集を進める予定である。

「Ti の窒化」については、まず Ti 金属を蒸着し(金属であることから、TiN より蒸着は容易)、それを窒化することで TiN 膜を形成する方法である。Ti の窒化自体は実績のある技術であることから、当面の作業としては、Ti の薄板状試料のガス窒化により TiN 試料を作成し、強度特性試験等を実施することを考えている。

(3) CVD 蒸着 TiN 被覆の強度特性について

今回の試験では、TiN の SPS 焼結材の強度が十分でなかったため、曲げ試験時に基材側から破損が開始し TiN 被覆の強度を測定できなかった。今後の課題として、まず、SPS 焼結材の強度を改善することが考えられる。高強度を目指すべく SPS 焼結材を高密度と

するには、現在の焼結条件より更に高温・高圧が要求され、現状でもかなり高温・高圧であることから、SPS 装置の外表面を冷却する等の措置が必要となり、対応には多くの課題を要するものと考えられる。その様な訳で、CVD 被覆の強度特性評価については、新たな有効な測定法を開発することも視野に入れた上で、今後とも継続的に検討を要するものと考えられる。測定法の代替案としては、被覆厚膜化による被覆単独試験等が、現状有望と考えられる。

6. まとめ

(1) TiN 被覆の高温特性について

TiN 被覆の高温条件下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℃ まで顕著な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、被覆と基材で同一材料(TiN)を用いたことから、TiN の焼結が進行したもので高温での安定性上は大きな問題ではないと考えられ、CVD 蒸着被覆は 2,000℃ まで適用できる可能性があるかと判断した。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、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。そのため、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ものと考えられる。

(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、PVD、CVD について積層蒸着特性試験を実施した。試験の結果としては、今回想定した試験条件では 1 回の蒸着時間が一般製品工程と同等の範囲内であり、3 回繰返し蒸着したが十分な膜厚が蒸着されず、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、追加措置として、CVD 装置内の治具には積層で被覆が蒸着されていると考えられることから、この部分の TiN 被覆状態を調査したところ、 $\sim 500 \mu\text{m}$ に達する膜厚の被覆が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($\sim 500 \mu\text{m}$)まで CVD で成膜できる可能性を示唆するものであり、CVD は TiN 厚膜蒸着技術として有望であることがわかった。

(3) CVD 蒸着 TiN 被覆の強度特性について

CVD で蒸着した TiN 被覆について強度特性を評価する必要性は大きいですが、その一方、CVD は一般に蒸着温度が高く、基材との熱膨張差により被覆が破損しやすい傾向がある。そこで、被覆と同一材の TiN 焼結材(SPS 焼結材)を基材とし TiN 被覆を CVD 蒸着した試料について曲げ試験を実施することで、CVD 被覆の強度を評価する試みを行った。結果としては、曲げ試験時に SPS 焼結基材から破損が生じ、CVD 被覆の強度については SPS 焼結基材以上であると推定できるに留まった。今後、CVD 被覆の強度特性を評価するには、SPS 焼結材強度の改善や、被覆厚膜化による被覆単独試験等の対応が必要と考えられる。

7. 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柔軟に各種試験に対応して頂いただけでなく、放電プラズマ焼結法による TiN の焼結技術について多くの知見を拝借いたしました。この場において、感謝の意を込めましてお礼させていただきます。誠に有り難うございました。

8. 参考文献

- [1] 池上 哲雄, 林 秀行, 水野 朋保 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] 木曾 芳広, 永沼 正行 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).
- [3] O. M. Stansfield, “EVOLUTION OF HTGR COATED PARTICLE FUEL DESIGN”, Energy, Vol. 16, No. 1/2, pp. 33-45, (1991).
- [4] 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) (研究報告)」, JNC TN9400 2002-032, (2002).
- [5] IAEA TECDOC 978, “Fuel performance and fission product behavior in gas cooled reactors”, (1997).
- [6] Heinz Nabelek, Werner Heit, et al., “THE PERFORMANCE OF HIGH-TEMPERATURE REACTOR FUEL PARTICLES AT EXTREME TEMPERATURES”, Nuclear Technology, Vol. 84, (1989).
- [7] 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).
- [8] 岡崎 尚登, 緒方 潔 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).
- [9] 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).
- [10] 鵜田 正雄(住友石炭鉱業株), 「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).
- [11] 鵜田 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).
- [12] JIS R 1601, 「ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」, (1995).
- [13] 福本 昌宏, 「レビュー&トレンド 溶射」, 溶接学会誌, 第 68 巻, 第 8 号, (1999).
- [14] 顔旭, 加藤 昌彦, 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).
- [15] 戸梶 恵郎, 小川 武史, 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).

(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^{[7][8]}。

・ 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。



・ 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。