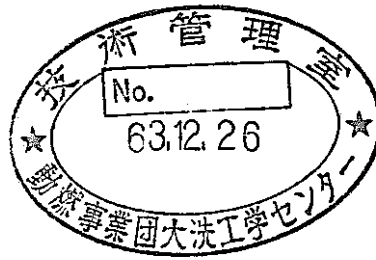


被覆管内面コーティング法の開発 (A)



(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1988年7月

技術資料コード	
開示区分	レポートNo.
T	J9058 88-008
この資料は 図書室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です	
動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室	



複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

被覆管内面コーティング法の開発 (A)

藤原優行*1, 西田俊夫*1

要 旨

高速炉燃料の長寿命化を図る上でPCCIによる被覆管内面の腐食は重要な問題である。腐食低減のため、Tiを酸素ゲッター材として選定し、各種の被覆管内面コーティング法を調べた。量産性、経済性の優れた方法の一つとして無電解Ni-Ti複合めっき法を選択し、SUS 316 鋼板を用いて予備的な実験を行った。実験結果より健全で均一な厚さ(約20 μ m)のNi-Ti 複合めっき層を得ることができた。Ti粒子は最大面積率約30%でNiめっき地中に分散していたが、高温ではNi, Ti の反応すなわち組成変化と金属間化合物の形成が起った。本方法の有用性を評価するためには腐食に対するNi-Ti 複合めっき層の有効性を明らかにする必要がある。

本報告書は、(株)神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：620D203

事業団担当部課室及び担当：燃料材料開発部 照射燃料試験室 滑川 卓志

*1：(株)神戸製鋼所 鉄鋼技術センター

July, 1988

Development on Inner Surface Coating for the FBR Fuel Cladding Tube

Masayuki Fujiwara*¹Tosio Nishida*¹

Abstract

The inner surface corrosion of the cladding as a result of FCCI is an important problem for the long-life fuel of the FBR. To decrease the corrosion, Ti was selected as an oxygen getter, and the various methods for the inner surface coating of the cladding were surveyed. The electroless Ni-Ti complex deposition process was selected as one of the methods that are thought to be commercially available and relatively inexpensive, and some preliminary tests were performed using type 316 stainless steel plates. As the test results, the uniform-thickness layer (about 20 μm) of the Ni-Ti complex deposition free of defects could be obtained. The Ti particles were dispersed in the Ni deposition matrix with the maximum content of about 30% in the area, but the reaction between Ni and Ti, the compositional change and the formation of the intermetallic compounds occurred at the high temperatures. It is necessary to clarify the effectiveness of the electroless Ni-Ti complex deposition against the FCCI corrosion for the evaluation of the availability of this method.

Work performed by KOBE STEEL, LTD. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : AGS Fuels & Materials Division, T. Namekawa

*1: Iron & Steel Technology Center, KOBE STEEL, LTD.

目 次

1. ま え が き	1
2. 各種コーティング法の調査	2
3. 無電解複合めっきの検討	6
3.1 無電解法を用いた複合めっき	6
3.2 無電解Ni-Ti複合めっき実験	6
4. 考察と今後の検討	10
5. あ と が き	47

表・図・写真一覧表

- 表 2 - 1 管内面コーティング法の種類と適用の可能性
表 3 - 1 金属マトリックスと複合微粒子の組み合わせの例
表 3 - 2 めっき層中におけるTi粒末の面積率
- 図 2 - 1 ステンレス鋼被覆管の製造工程
図 3 - 1 金属マトリックスと微粒子の析出機構
図 3 - 2 Ni, Ti複合めっき実験の概略
図 3 - 3 複合めっき断面のEPMA線分析結果(めっきまま)
図 3 - 4 複合めっき断面のEPMA面分析結果(めっきまま)
図 3 - 5 SUS316基板表面の粗さ測定結果
図 3 - 6 複合めっき表面の粗さ測定結果(試料No.5)
図 3 - 7 複合めっき表面の粗さ測定結果(試料No.6)
図 3 - 8 複合めっき断面のEPMA線分析結果(700℃24h加熱後)
図 3 - 9 複合めっき断面のEPMA面分析結果(700℃24h加熱後)
図 3 - 10 Fe-Ni状態図
図 3 - 11 Ti-Ni状態図
- 写真 3 - 1 複合めっき表面のSEM観察結果(基板、炭素鋼)
写真 3 - 2 複合めっき層断面のSEM観察結果(基板、炭素鋼)
写真 3 - 3 複合めっき表面のSEM観察結果(基板、SUS316、試料No.1)
写真 3 - 4 複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.1)
写真 3 - 5 複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.1)
写真 3 - 6 複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.2)
写真 3 - 7 複合めっき層断面の顕微鏡観察結果(試料No.1)
写真 3 - 8 複合めっき層断面の顕微鏡観察結果(試料No.2)
写真 3 - 9 複合めっき層断面のSEM観察結果(試料No.1)
写真 3 - 10 複合めっき層断面のSEM観察結果(試料No.1)
写真 3 - 11 20%冷間加工後の複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.1)
写真 3 - 12 20%冷間加工後の複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.1)
写真 3 - 13 20%冷間加工後の複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.2)
写真 3 - 14 20%冷間加工後の複合めっき層断面のSEM観察結果(試料No.1)

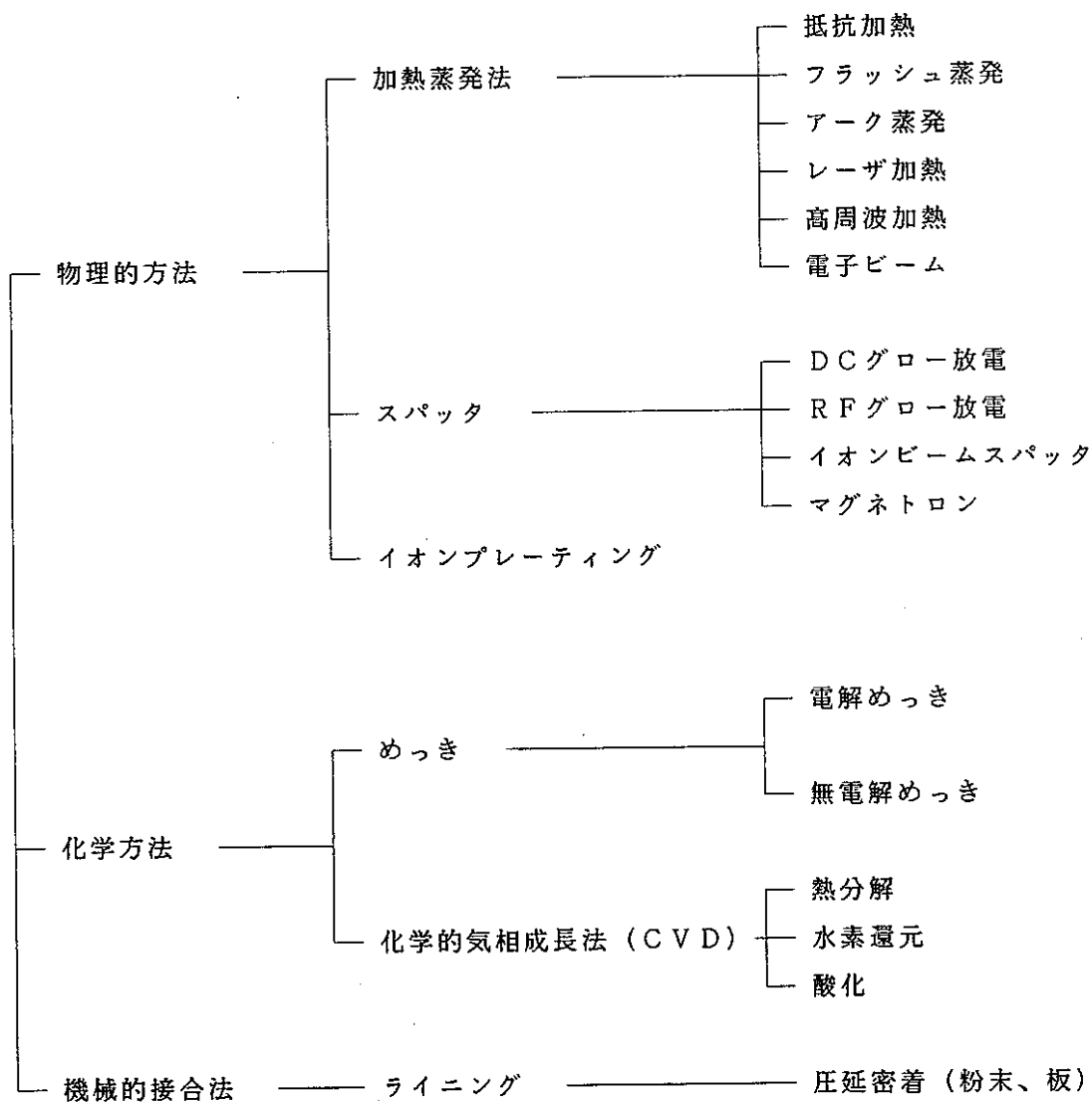
- 写真3-15 700℃24h加熱後の複合めっき表面のSEM観察結果
写真3-16 700℃24h加熱後の複合めっき層断面のSEM観察結果
写真3-17 700℃24h加熱後の複合めっき層断面のSEM観察結果
写真3-18 複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.8)
写真3-19 複合めっき表面のSEM観察結果(試料No.15)
写真3-20 複合めっき層断面のSEM観察結果(試料No.8)
写真3-21 複合めっき層断面のSEM観察結果(試料No.15)
写真3-22 無電解Niめっき層断面のSEM観察結果(めっきまま)
写真3-23 無電解Niめっき層断面のSEM観察結果(700℃24h加熱後)

1. ま え が き

燃料-被覆管化学的相互作用（以下、FCCI）による被覆管内面側の腐食は、被覆管を減肉させることにより燃料寿命を制限する。現在、被覆管材料の耐スェリング性、高温強度が燃料の寿命を支配する因子となっているが、設計条件あるいは材料開発によりこれらの性能が改善された場合にはFCCIが寿命を支配する因子となってくる。従って、高速炉燃料の長寿命化を図る上で、FCCIの低減対策が重要となる。FCCIに起因する被覆管内面腐食は、FP元素であるCs, Te, I等によって引き起され、温度と酸素ポテンシャルが重要因子と考えられ、酸素ポテンシャルを下げることによってFCCIを抑制できることが実証されている。現在考えられているFCCI低減法としては、低O/M比の燃料を使用する方法と酸素吸収物資（Getter材, Zr, Ti, V, Nb等）を燃料ペレット表面あるいは被覆管内面にコーティングする方法がある。本研究は、このうち、酸素Getter材の被覆管内面コーティング法の検討を行うものである。被覆管は細径でかつ長尺であるため、その内面コーティングは難しい。その一つの方法として、すでに真空蒸着法を用いたTiのコーティング方法が開発されているが、経済性の点で難点がある。そこで、本研究では、経済性に優れた実用的なFCCI低減化対策の開発を目的として、最適な被覆管内面コーティング技術の開発のための予備試験を実施するものである。

2. 各種コーティング法の調査

酸素ゲッター材 (Zr, Ti, Nb, V等があるが、本研究ではTiを主体として考える) コーティング法としては、以下に示す各種の方法が考えられる。

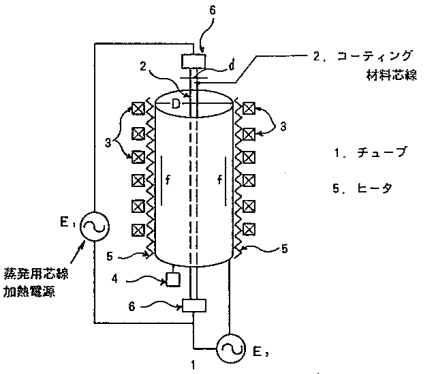
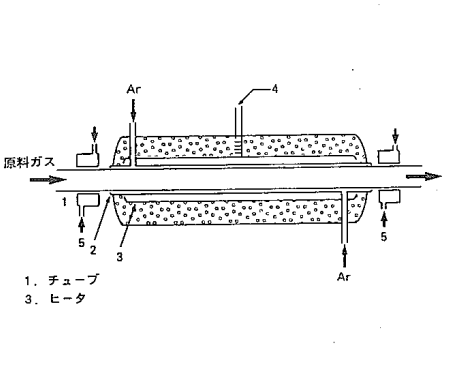
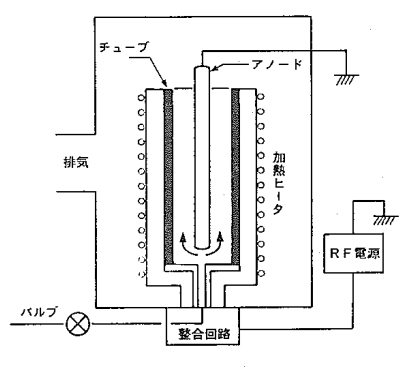
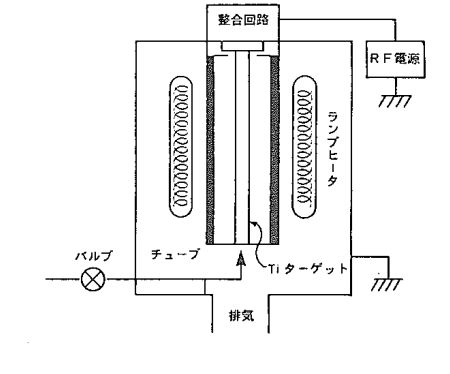


これらの各方法の詳細については文献、解説等で示されているのでここでは省略する。このうち、特許等で考えられている管内面コーティング法として芯線加熱蒸発法、熱CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法がある。これらの特徴と被覆管内面コーティングへの適用可能性をまとめて表2-1に示す。芯線加熱蒸発法は、Ti芯線を被覆管内側に装着し、真空にした後、芯線材料を加熱蒸発させ内面にコーティングする方法で細径、長尺の被覆管内面コーティング法として最も有望と考えられる。しかし、芯線を精度よく装着する必要があること、高真空を要することから量産性、経済性にはやや問題がある。熱CVD法も、細径、長尺の被覆管の内面コーティング法として有望であるが、

化学反応を利用するため被覆管を 800℃以上の高温に加熱する必要があり、適用可能な被覆管材料に制限がある。すなわち、原型炉に使用予定のオーステナイト系ステンレス鋼冷間加工材への適用は困難である。これに対して、プラズマ分解反応を利用したプラズマCVD法があり、この場合被覆管温度を 600℃以下とすることができるが、細径の被覆管内側に電極を精度よく装着する必要があり、この方法の適用性についてはさらに検討が必要である。加熱蒸発法と同じ物理的方法としてスパッタ法があり、この場合も被覆管を高温にする必要はないが、成膜速度が芯線加熱蒸発法やCVD法に比べると遅く、実用上は不利と考えられる。以上の現状考えられている管内面コーティング法のうちでは芯線加熱蒸発法が最も有望で、量産性、経済性の優れた装置、システムの開発が必要である。次いで、プラズマCVD法が有望で今後検討の価値があると考えられる。これらの他にめっき法がある。Tiを直接めっきすることは不可能であるが、近年めっき層中に酸化物、炭化物等の不活性微粒子を取り込む複合めっきが開発されており、例えばNiめっきとTi粒子の組合せによる複合めっきの適用が考えられる。特に、無電解Niめっき法が利用できれば細径、長尺の被覆管内面コーティング法として適用性が高いと思われる。そこで本研究では無電解Ni-Ti複合めっきの適用性について、板材を用いた基礎的な実験を行い検討することとした。

機械的接合法では冷間引抜き法によってTiとステンレス鋼の複合管が実用化されている。この場合、Ti、ステンレス鋼ともかなり厚肉で、これを冷間加工により密着させるものである。被覆管の場合、これよりさらに圧延、引抜き加工を行って薄肉、細径化する。ステンレス鋼被覆管の製造工程を図2-1に示す。冷間加工毎に加工硬化を除去するために1000℃以上の熱処理を施す必要がある。高温に加熱した場合、ステンレス鋼とTiの接合部でステンレス鋼中のFe, NiがTi中に拡散し、脆い金属間化合物を形成する。この反応層は次の加工工程で割れ、剝離の発生の原因となる。熱処理の際、大気中ではTi表面の酸化が問題となる。また、現在の被覆管製造工程に用いられている水素ガスを含む還元性ガス雰囲気での熱処理では極めて脆いTi水素化物が形成される。従って、厚肉のステンレス鋼、Ti複合管から被覆管まで薄肉、細径化するのは困難である。最終の20%冷間加工時にステンレス鋼管とTi管の複合化が考えられるが、この場合内側のTi管の厚さは30μm程度以下とする必要があり、引抜き加工時に破断が生じる可能性が高い。また、このような極薄肉のTi管を製作する必要があり経済性が問題となる。

表 2 - 1 管内面コーティング法の種類と適用の可能性

方法	芯線加熱蒸発法	熱CVD法	プラズマCVD法	スパッタ法
装置				
コーティング物質	低融点属 Cu, Al, (Ti)	金属ハライドガス、水素化物系ガス使用 TiN, TiC, Al ₂ O ₃ , SiC, Si ₃ N ₄ , BN etc.	同 左	金属ターゲット使用、化合物ターゲット使用 同 左
特徴	<p>被覆材料を加熱蒸発させ内面にコーティングを行う方法。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 均一な加熱が困難。 • 長尺管にはコーティングの均一性に欠ける。 • 高真空が必要。 	<ul style="list-style-type: none"> • 高温化学反応処理であるため密着性良好 • 基材が1000℃となるため劣化又は適用材質に制限あり • 未分解ガス、HCl, H₂等の後処理必要 • 成膜速度 10 μm/hr (TiN) 	<ul style="list-style-type: none"> • 600℃以下でプラズマ分解反応を利用 • 同 左 • 6~10 μm/hr 	<ul style="list-style-type: none"> • Ar イオンでターゲット物質をスパッタする反応蒸着法 • 1 μm/hr (マグネトロン方式 ×3倍)
可能性	<ul style="list-style-type: none"> • 細径管 (φ5 以下) コーティング用としては最も有望。 	<ul style="list-style-type: none"> • φ10 以下に適用可 • 数10 μmの厚膜形成可 但し800℃以上に加熱されるため被覆材に制限有。 	<ul style="list-style-type: none"> • φ50 以上必要 • max 10~20 μm • 細径、長尺の被覆管内側にアノードを精度よく挿入するのが困難。 	<ul style="list-style-type: none"> • φ50 以上必要 • max 10 μm • 細径、長尺の被覆管内側にTiターゲットを挿入するのが難しい。 • 成膜速度が遅く、工業的には不利。

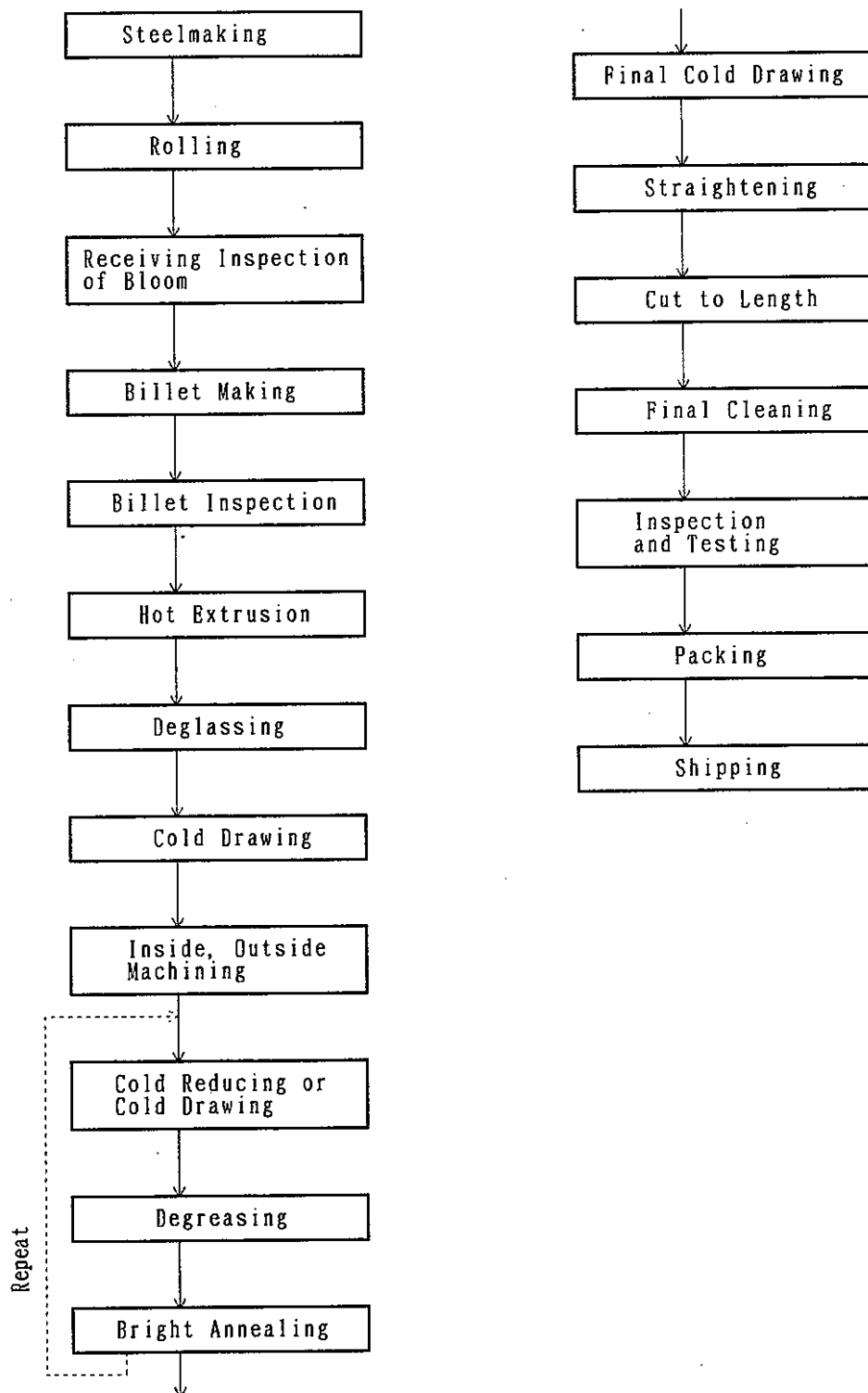


図 2 - 1 ステンレス鋼被覆管の製造工程

3. 無電解複合めっきの検討

3.1 無電解法を用いた複合めっき

複合めっきは、耐摩耗性や自己潤滑性等の機能を求めて、金属と無機微粒子との組み合わせによる基礎研究が公表され、その後工業的な応用を目的とした研究開発が行われるようになってきた。表3-1に代表的な金属マトリックスと共析に使用されている複合材微粒子の組み合わせの例を示す。酸化物、WC、BN、diamond等の硬質粒子を組合せた耐摩耗性用途の例が多くみられる。

無電解法を用いた複合めっきにおいて金属と微粒子（複合材）との共析機構はまだ十分には解明されていないが、次のような2段階の過程を経ると考えられている。

第1に、めっき液中に分散している微粒子が、機械的にめっき素地表面に運ばれ、衝突吸着が起る。

第2に、吸着して活性化しためっき面で金属イオンが還元されて析出し、瞬時に微粒子が埋込まれ、次第に還元する金属で包含され複合めっき皮膜が形成されていく。これらの過程を模式的に図3-1に示す。

無電解複合めっきに必要な条件は、微粒子（複合材）がめっき液のPHで分解あるいは溶解しない安定なものであることであり、また、めっき皮膜の性状に対しては複合材の形状、粒径、比重、懸濁濃度、凝集性が、めっき条件のPH、温度、めっき液の流れ、マトリックス金属の析出速度等が影響する。金属マトリックス中の複合材の微粒子の共析量を最大にするためには、粒子自身がめっき液中に安定に分散し、懸濁濃度が大きいことが必要である。

3.2 無電解Ni-Ti複合めっき実験

前項で示した無電解複合めっき条件を前提として板材を用いてNi-Tiの複合めっき実験を実施した。基板試料とした板材は炭素鋼とSUS316ステンレス鋼の2種でそれぞれ厚さ2.5mmのものを製作し、試験に供した。無電解Niめっき液は、Ni陽イオンの原料として硫酸Ni、還元剤として次亜リンソーダ、それにPH調整剤（PH4~5）を含む市販のものを用いた。これに平均粒径10 μ mのTi粉末を懸濁させた。Ti粉末は、スポンジTiを水素化して粉碎した後、真空中で脱水素したものである。図3-2に示すように、めっき液8 l をビーカーに入れ、これにTi粉末を10g/ l 添加し、プロペラ攪拌した。めっき液は水浴により約85 $^{\circ}$ Cに加熱した。まず、表面が活性化し易くめっきの密着性がよいと思われる炭素鋼について予備実験を行い、その後SUS316鋼について実験を行った。基板試料の大きさは巾60mm、長さ95mmである。なお、炭素鋼の場合、基板は静止状態で液中に浸漬させたが、SUS316鋼の実験では基板試料も低速で回転させた。浸漬時間は、約20 μ mのめっき膜さを目標に2hとした。

炭素鋼基板のめっき表面を走査型電子顕微鏡（以下、SEMと略す）で観察した結果を写真3-1に示す。めっき地にTi粒子の分散が認められる。Niめっき中には次亜リン酸の分解により析出したPが含まれている。めっき表面には空孔等はみられず、またTi粒子の分散状態もほぼ均一となっている。めっき層断面のSEM観察結果を写真3-2に示す。炭素鋼基板とNiめっきの境界部には剥離は認められず良好な密着性を示している。Ti粒子はめっき層表面近傍に多くみられるが、境界部近傍にはほとんど認められない。この原因は明らかではないが基板をめっき液中で回転させることによってめっき層厚さ方向にTi粒子が比較的均一に分散させることが可能であることが判明した。SUS316鋼基板のめっき実験ではめっき液中で基板も回転させた。SUS316鋼基板のめっき表面のSEM観察結果を写真3-3~6に示す。炭素鋼基板へのめっき実験結果の場合と同様に均一なNiめっきとTi粒子の分散状態がみられる。同条件で6枚の試料を作成したがいずれも同様な表面状態がみられた（写真3-6）。めっき表面ではNiめっき面に比較的浅く埋め込まれたTi粒子（写真3-4のB）と、Niめっき中に深く埋め込まれたTi粒子（写真3-5のC）が観察できる。めっき層断面の光顕による観察結果を写真3-7~8に示す。炭素鋼基板の場合と同様にSUS316鋼基板とNiめっき層の境界部には剥離はみられず良好な密着性を示している。めっき層の厚さは約20 μ mであった。めっき表面にはやや凹凸が認められる。めっき層にはTi粒子が埋め込まれておりその分布はほぼ均一である。写真3-7、8で示しためっき層中のTi粒子の面積率を画像解析により求めた。写真3-7の試料No.1の場合は29~31%、写真3-8に示した試料No.2では20~25%程度となり、試料間でややばらつきが認められた。同じくめっき層断面をSEMで観察した結果を写真3-9、10に示す。写真中、白地はNi-Pめっき地で灰色の粒子はTi粉末である。Ti粒子は10 μ m以下のものが多い。めっき部断面をEPMAにより線分析した結果を図3-3に示す。分析元素はSUS316鋼の主成分であるFe, Cr, Niとめっき層中に含まれるTi, Pの5元素とした。SUS316鋼基板では主要構成元素であるFe, Cr, Niがそれぞれの濃度比に対応してほぼ均一に分布しており、めっき層中ではNi, P, Ti濃度が高くなり、Fe, Crは含まれておらず明瞭な境界が認められる。めっき層中でNiとPは同じ分布を示し、Ni, P濃度の低い部分でTi濃度が高くなり、めっき中に埋め込まれたTi粒子を示している。めっき部断面をEPMAで面分析した結果を図3-4に示す。めっき層では線分析の結果と同様なNi, P, Tiの分布状態が観察される。また、Oの分布は特に認められず、粒子は金属Tiと考えられる。

SUS316鋼基板表面およびめっき表面の粗さ測定結果を図3-5~7に示す。基板表面の粗さはRmax D 2 μ m程度であるが、複合めっき表面ではRmax D 6~8 μ m程度と粗さはやや大きくなっている。高速原型炉に使用が予定されている、

改良SUS316鋼被覆管の場合、表面粗さは R_{max} 約 $3\mu m$ 以下とされており、めっきままではこの規定を満たすことはできない。

複合めっきを施したSUS316鋼板を厚さ減少率20%の冷間圧延を行った。圧延後のめっき表面をSEMで観察した結果を写真3-11~13に示す。めっきままで見られた表面に突起した状態で埋め込まれたTi粒子は押し潰され滑らかな表面となるが、圧延方向に直角方向に多数の割れが発生している。この断面のSEM観察結果を写真3-14に示す。割れはNiめっき部に生じ、基板への貫通はない。めっき中に埋め込まれたTi粒子は冷間圧延によりほとんど変形していないようである。無電解Ni-Pめっきの硬さはHV500~600程度といわれており、延性は極めて小さいと思われる。実用化にあたってはどの程度の加工が可能か今後検討の必要がある。

複合めっき板を 10^{-1} ~ 10^{-2} Torr. 程度の真空中において700℃24hの加熱を行った。加熱後めっき表面のSEM観察結果を写真3-15に示す。めっきままの状態に比べて大きな変化は認められない。加熱後めっき層断面のSEM観察結果を写真3-16、17に示す。めっきままの状態と大きく異なり、埋め込まれたTi粒子は判別できなくなっている。また、基板との境界部には反応層が形成され、めっき層中には溝状のものがみられる。この溝は浅く、加熱中反応により生成したものか、あるいは試料研磨時に硬さの差により生成したものか、その生成原因は不明である。写真3-17のめっき部各部のEDX分析結果に示されるごとく、境界反応層ではNi、Fe濃度が高く、めっき層部ではP濃度の高い部分と低い部分が認められた。めっき部断面のEPMA線分析結果を図3-8に示す。図3-3に示しためっきままの状態と比較して、SUS316鋼基板との境界部ではFe、Cr、Niの濃度勾配がゆるやかになっており、SUS316鋼基板からはFe、Crのめっき層側への拡散によって境界部に反応層が形成されている。TiはSUS316鋼側へは侵入せず、めっき層中で均一な分布を示している。また、NiとPの分布は一致しておらず、Niの高い部分、Pの高い部分が認められる。めっき部断面のEPMA面分析結果を図3-9に示す。Ni、P、Tiの分布はほぼ一様となっている。また一部にO濃度のやや高い部分が認められる。以上のように、Ni-Ti複合めっきによってNiめっき地中に埋め込まれたTi粒子は高温加熱によりNiと反応し、めっき層中でほぼ均一な分布となる。

以上の実験ではめっき浴中のTi粉末添加量 $10g/l$ で行ったが、めっき層中のTi粒子含有量とTi粉末添加量の関係を知るため同じめっき条件でTi粉末添加量のみを $20g/l$ および $40g/l$ に変化させてめっき実験を行った。Ti粉末添加量 $20g/l$ の場合の試料(No.8)のめっき表面のSEM観察結果を写真3-18に、 $40g/l$ の場合の試料(No.15)を写真3-19に示す。写真3-3~6に示した $10g/l$ の場合の試料と同様に、いずれの場合も表面はNiめっき地中に埋め込まれたTi粒

子の分散がみられ、検討した範囲のTi粉末添加量では表面状態にほとんど差が認められない。めっき層断面のSEM観察結果を20g/lの場合について写真3-20に、また40g/lの場合について写真3-21に示す。10g/lの場合の写真3-9を加えたそれぞれの写真から画像解析を用いてめっき層中のTi粒子の面積率を測定した結果を表3-2に示す。めっき浴中へのTi粉末添加量が10g/lの場合めっき層中に埋込まれるTi粒子の面積率は平均29%程度で、20g/lにすると面積率は平均33%程度に増えている。しかし、Ti粉末添加量をさらに40g/lに増した場合面積率は平均30%程度と20g/lの場合よりやや少なくなっている。この原因については不明であり、今後、めっき浴の攪拌、温度等のめっき条件とTi粉子含有量についても検討を加える必要がある。

4. 考察と今後の検討

燃料被覆管内面への酸素ゲッター材の各種コーティング方法の調査より、量産性、経済性に優れ、かつ被覆管材質への影響の小さい方法の一つとして、無電解Ni-Ti複合めっき法をとり上げその適用性を評価するため実験を行い以下のことが明らかになった。

- 1) 10g/lのTi粉末を混合した無電解Niめっきにより約10 μ m/hのNi-Ti複合めっき層を得ることができた。複合めっき層はNiめっき地中にTi粒子が埋め込まれた状態であり、またSUS316鋼基板との密着性は良好であった。
- 2) Ti粒子の面積率は20~30%程度であり、試料間でややばらつきが認められた。
- 3) めっきままでは表面の粗さはやや大きく(R_{max} 6~8 μ m程度)、現在、被覆管で要求されている粗さの規格を満足しないので内面研削または軽度の抽伸加工等による平滑化処理が必要である。また、被覆管内面粗さ規格の緩和も検討の余地があると考えられる。
- 4) 複合めっき層の延性は小さく、20%冷間加工を施した場合にはめっき部に割れの発生がみられた。
- 5) 700℃加熱によりSUS316鋼基板との境界部に反応層が形成され、また埋め込まれたTi粉末はNiめっき地中でほぼ均一な分布状態に変化した。

これらの結果のうち、Ni-Ti無電解複合めっき法の適用性評価にあたり、700℃加熱の影響が最も大きな問題と考えられる。まず基板との反応層の形成については次のように考えられる。図3-10のFe-Ni状態図にみられるようにFeとNiは高温ではNi濃度の高いところで化合物FeNi₃を形成することを除いてほぼ全率に固溶する。従って、境界部では基板中のFeがNiめっき側に、めっき中のNiは基板側へ移行し反応層を形成するが、脆い金属間化合物の形成、もしくは低融点の共晶形成はなくめっき層の健全な接合性を維持するものと考えられる。Ti粒子をほとんど含まない無電解Niめっき層における反応層の形成状態を写真3-18、19に示す。700℃24h加熱により境界部に約8 μ mの巾の反応層が観察される。写真3-18のめっきままの境界部と比較すると、反応層は基板側に約3 μ m、めっき側に約5 μ mの範囲に認められる。今後この反応層については、さらに温度、時間との関係を明らかにする必要がある。

つぎに、複合めっき層中での反応に関して考察する。Ti-Ni状態図を図3-11に示す。700℃では、Ni中には約10at%のTiが固溶し、またTiとNiの反応によりTiNi₃、TiNi、Ti₂Niの金属間化合物が形成される。従って、めっきまま埋め込まれたTi粒子は被覆管使用温度で、短時間にNiとの反応が生じ、組成変化、化合物の形成が生じると推定される。このような組成変化、化合物の形成が生じた場合には、Tiの酸素ゲッターとしての性質も変化すると考えられる。このような状態で

Ni-Ti 複合めっき層が被覆管内腐食の低減に有効な作用を及ぼすかは、本方法の適用性を評価するために早急に確認する必要がある。

このような高温加熱による問題点も含めて今後必要と考えられる検討項目をまとめて以下に示す。

- 1) 複合めっき層中のTi粒子含有量とめっき液中へのTi粉末混合量の関係、ならびに最大可能Ti含有量の把握。
- 2) 無電解Ni-Ti複合めっき層の加工性評価。被覆管内面に適用した場合、めっき部の割れ発生のない最大可能加工率の把握。
- 3) 基板との境界におけるFe, Niを主体として反応層形成に及ぼす温度、時間の影響把握。
- 4) 複合めっき層中でNiとTiの反応による組成変化、化合物の形成された状態での酸素ゲッター材としての有効性、すなわちFCCI低減の有効性の確認。
- 5) 細径長尺被覆管内面への無電解複合めっき法の適用技術の開発。

これらのうち、無電解複合めっき法の適用性を見極める上で、特に4)の確認が重要と考えられ、早急に炉外模擬試験等の検討が必要である。

表 3-1 金属マトリックスと複合微粒子の組み合わせの例

金属マトリックス	複 合 材 微 粒 子
Ni and Ni-alloy	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , SiO ₂ , SiC, B ₄ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiC, WC, BN, CBN, Diamond, MoS ₂ , (CF) _n , (C ₂ F) _n , PTFE, PFA
Cu	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ , SiC, ZrC, WC, BN, (CF) _n , PTFE
Cr	Al ₂ O ₃ , SiC, WC
Fe and Fe-alloy	Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂ , WC, (CF) _n , PTFE
Co	Al ₂ O ₃ , SiC, Cr ₃ C ₂ , WC, TaC, ZrB ₂ , BN, Cr ₃ B ₂ , PTFE
Au	Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , TiO ₂ , ThO ₂ , CeO ₂ , TiC, WC, Cr ₃ B ₂
Ag	Al ₂ O ₃ , SiC, (CF) _n , PTFE
Zn	Al ₂ O ₃ , SiC, (CF) _n , PTFE

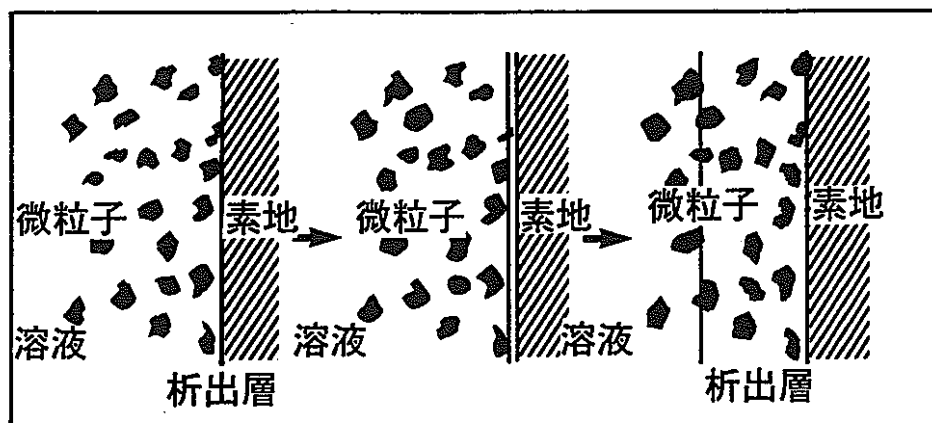


図 3-1 金属マトリックスと微粒子の析出機構

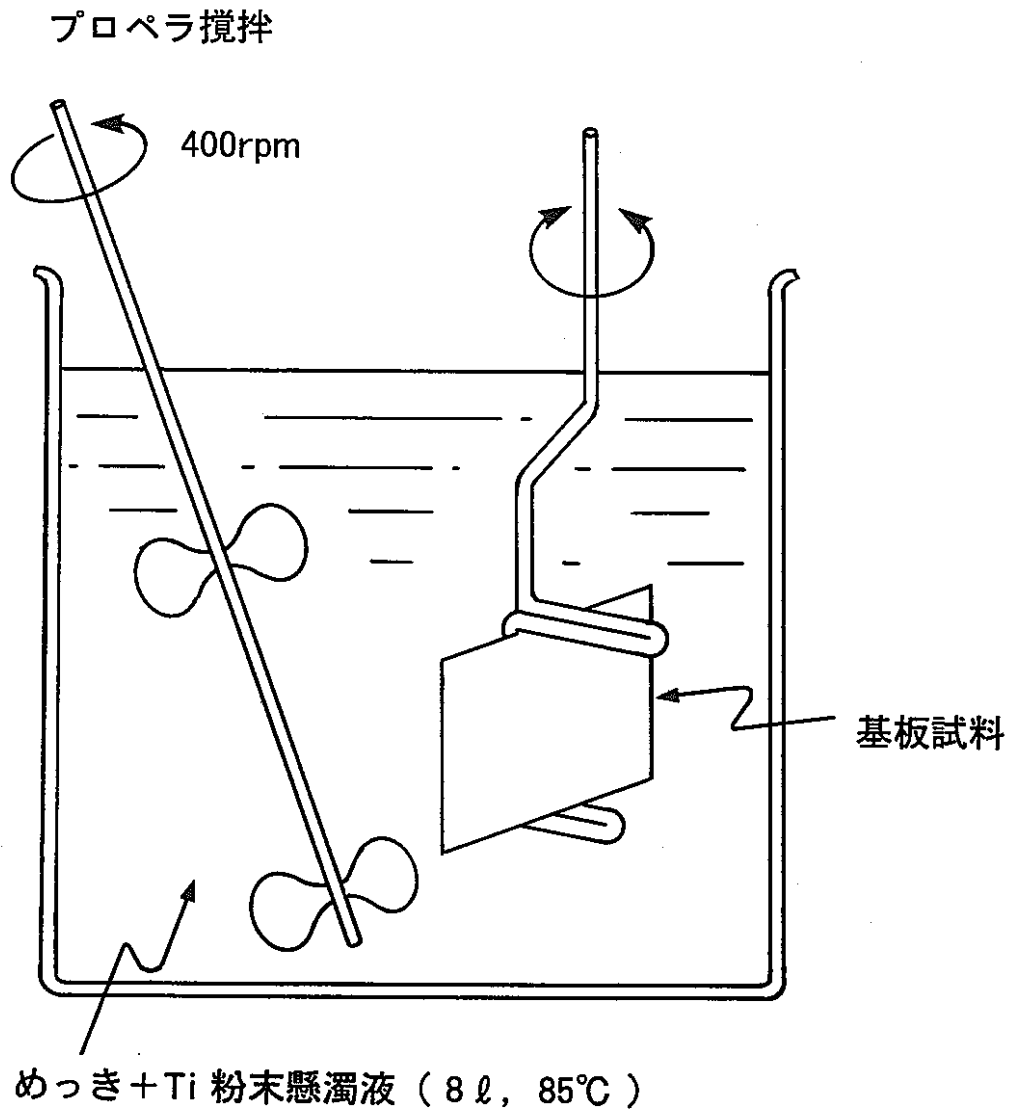


図 3 - 2 Ni, Ti 複合めっき実験の概略

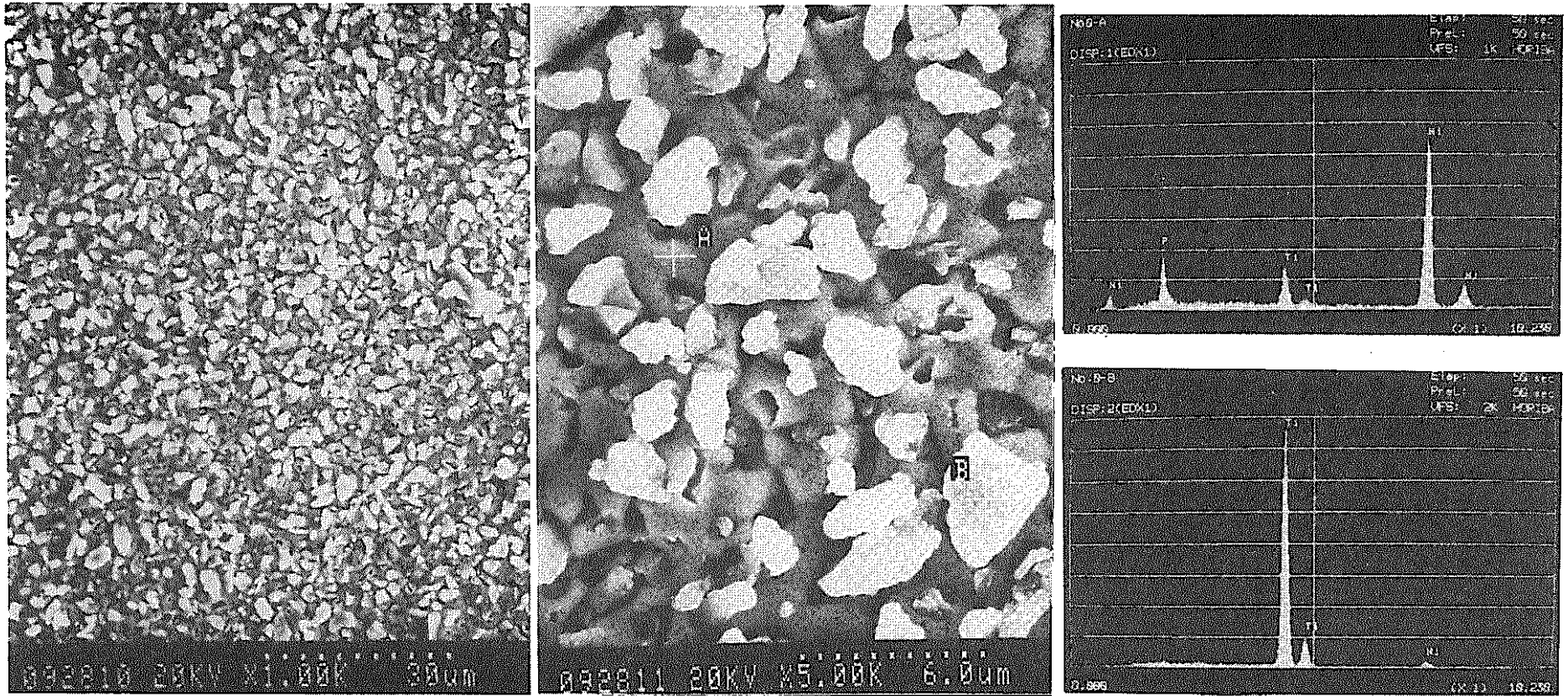


写真3-1 複合めっき表面のSEM観察結果（基板、炭素鋼）

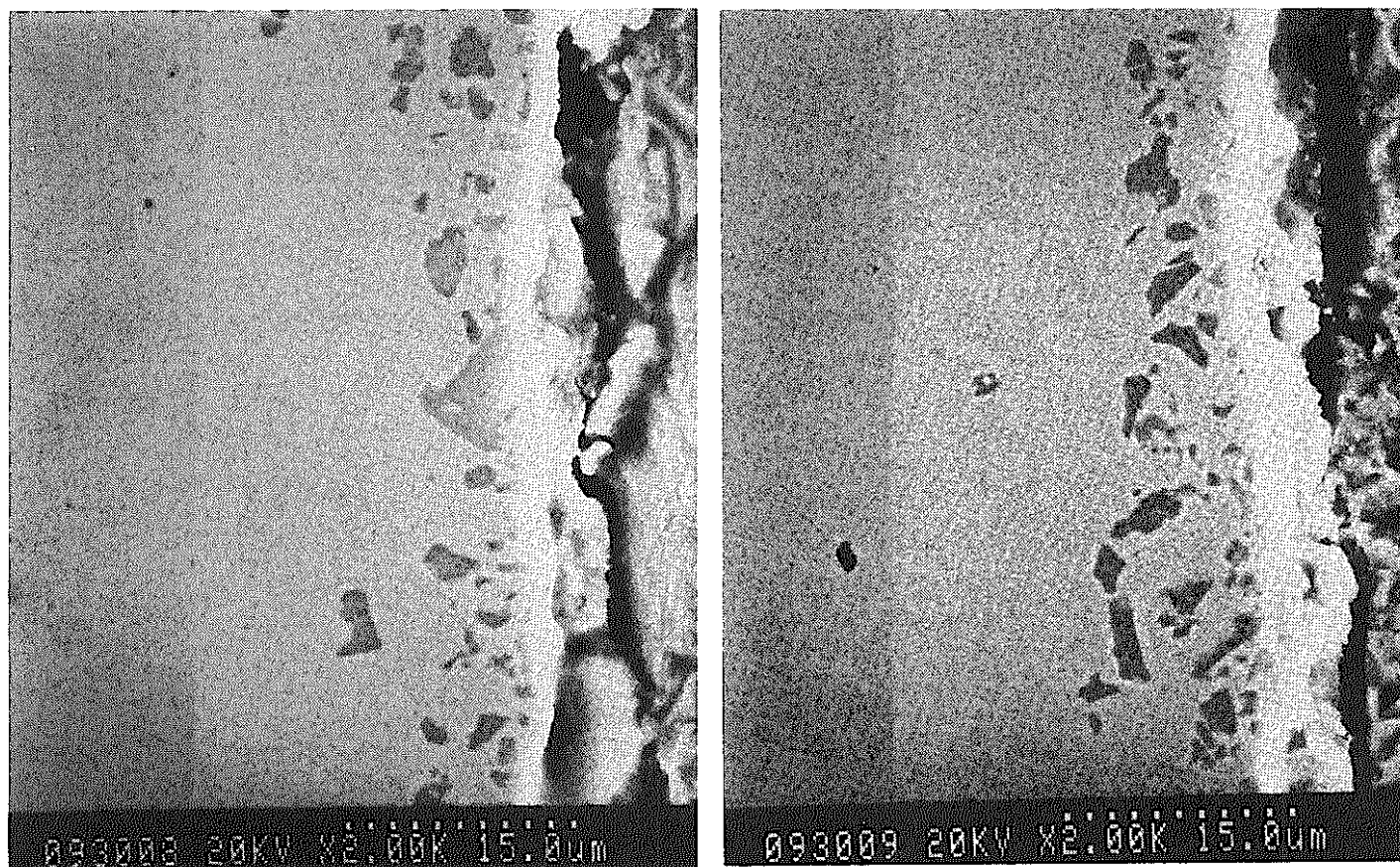


写真 3 - 2 複合めっき層断面のSEM観察結果（基板、炭素鋼）

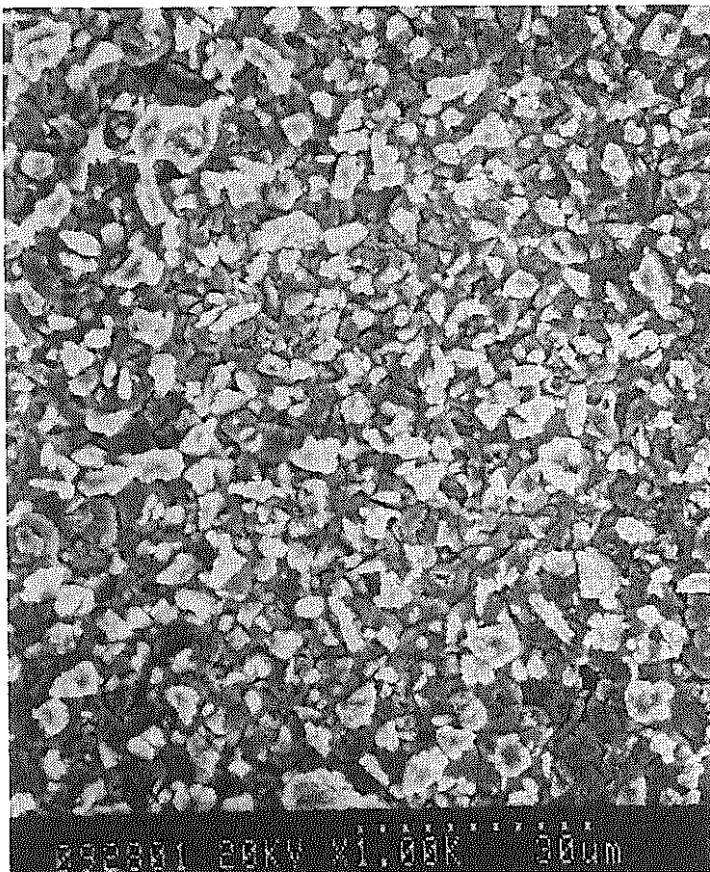


写真3-3 複合めっき表面のSEM観察結果
(基板、SUS316、試料No. 1)

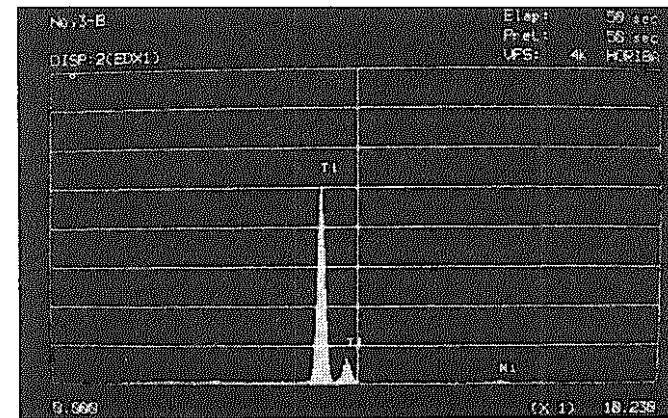
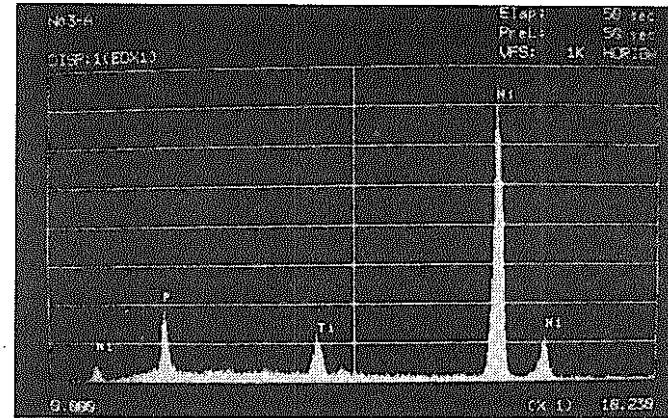
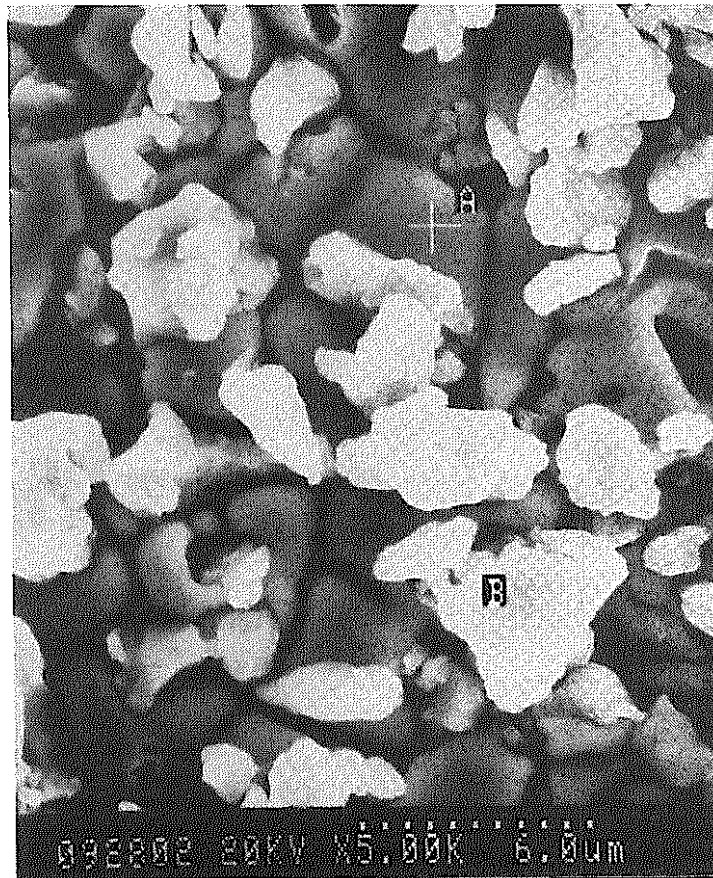


写真3-4 複合めっき表面のSEM観察結果 (試料No. 1)

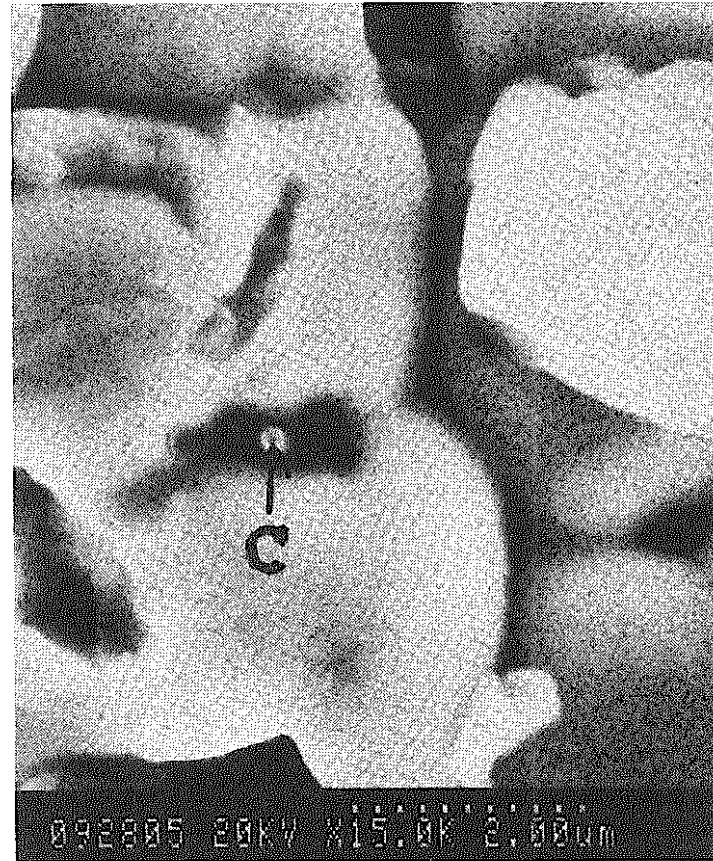
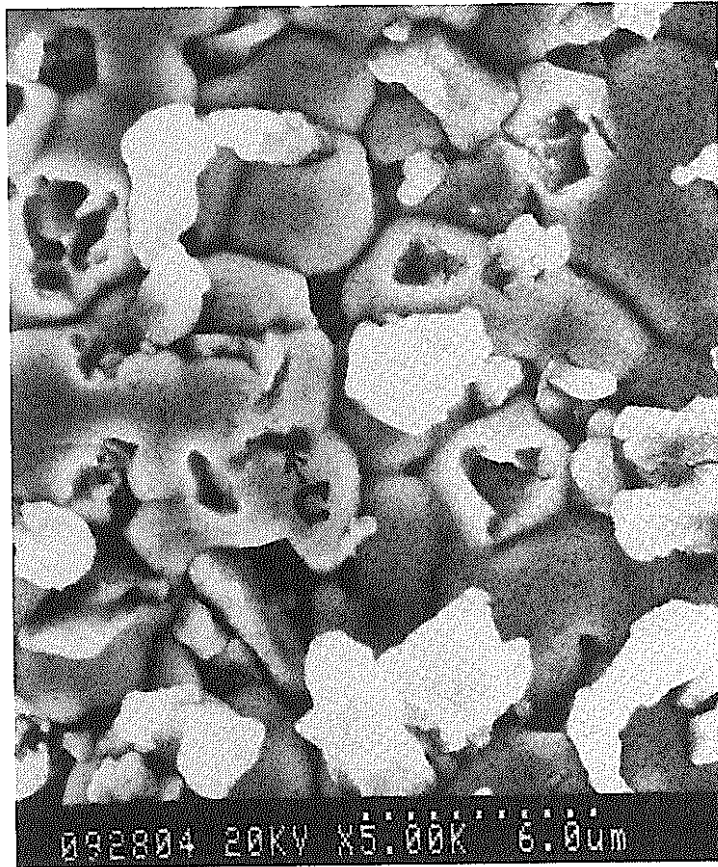
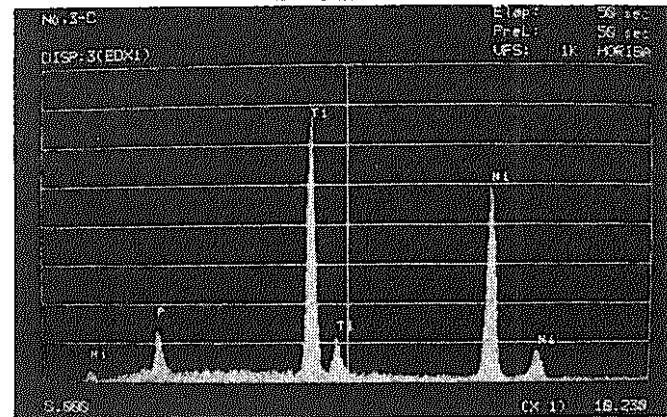


写真3-5 複合めっき表面のSEM観察結果
(試料No. 1)



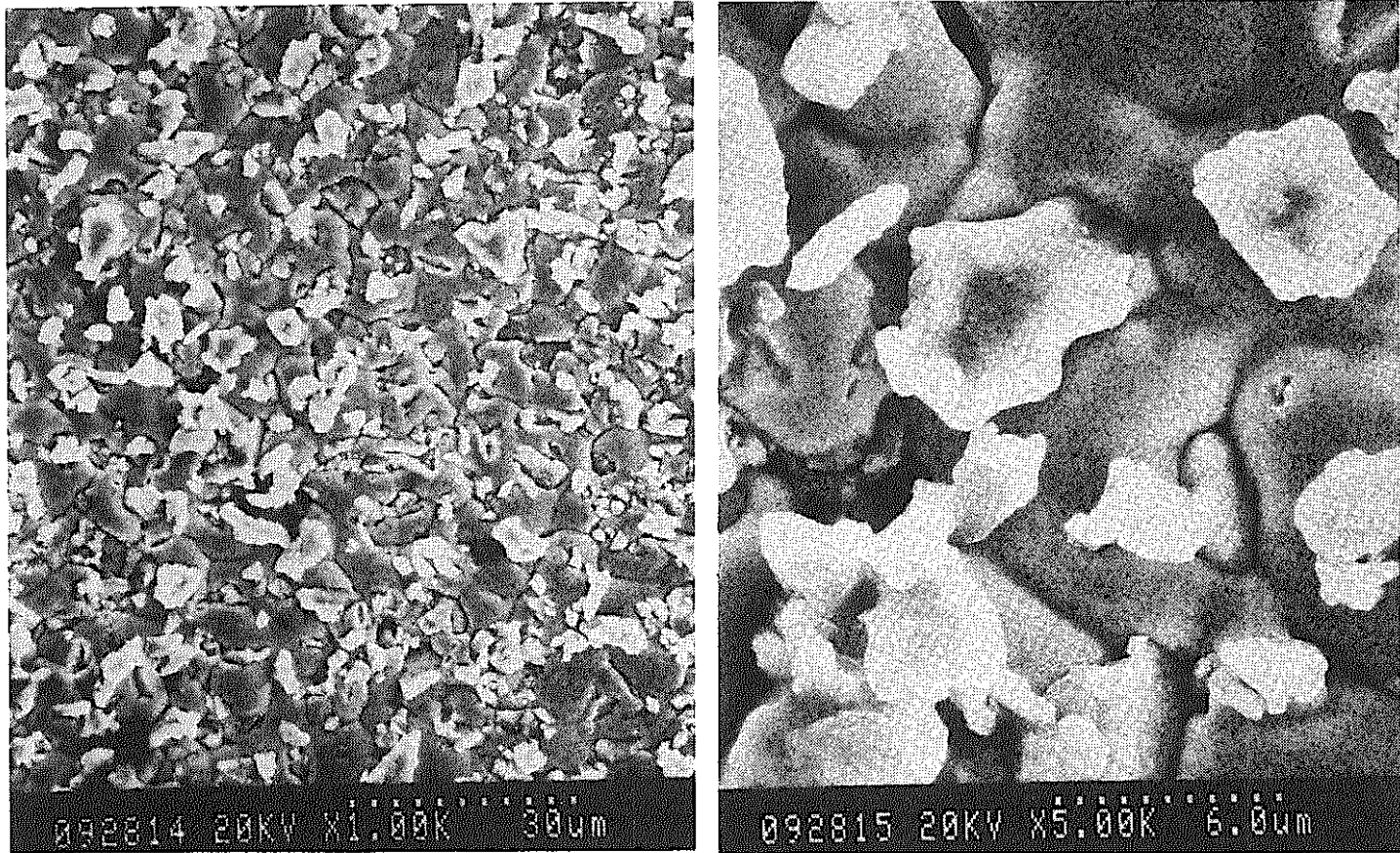
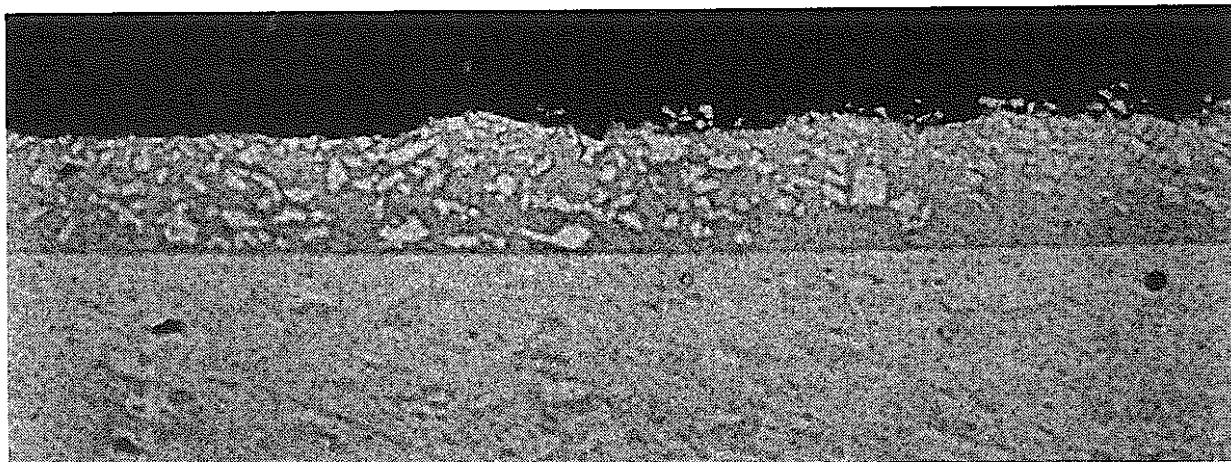
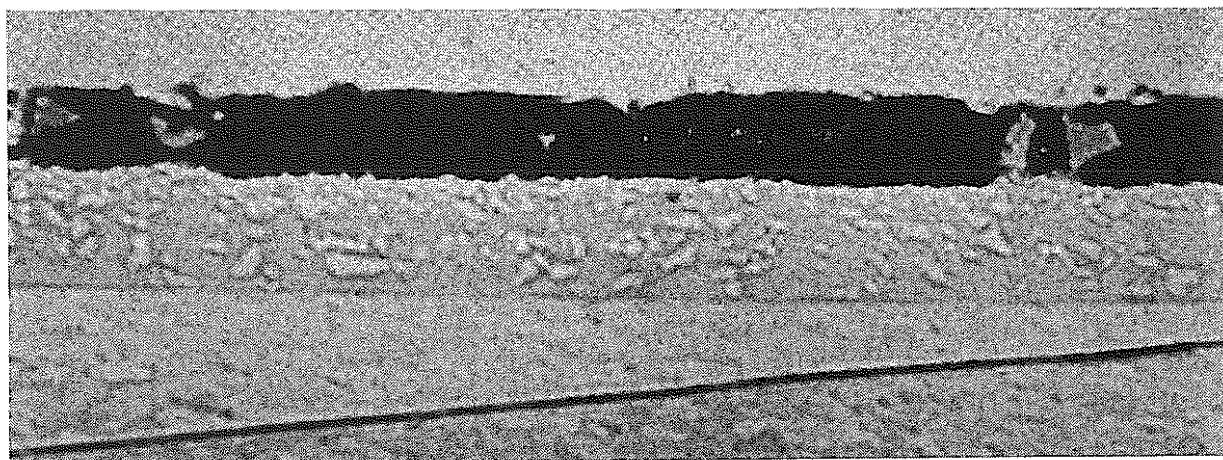


写真3-6 複合めっき表面のSEM観察結果（試料No. 2）



Ti 粒子の面積率 (29.2%)

20μm



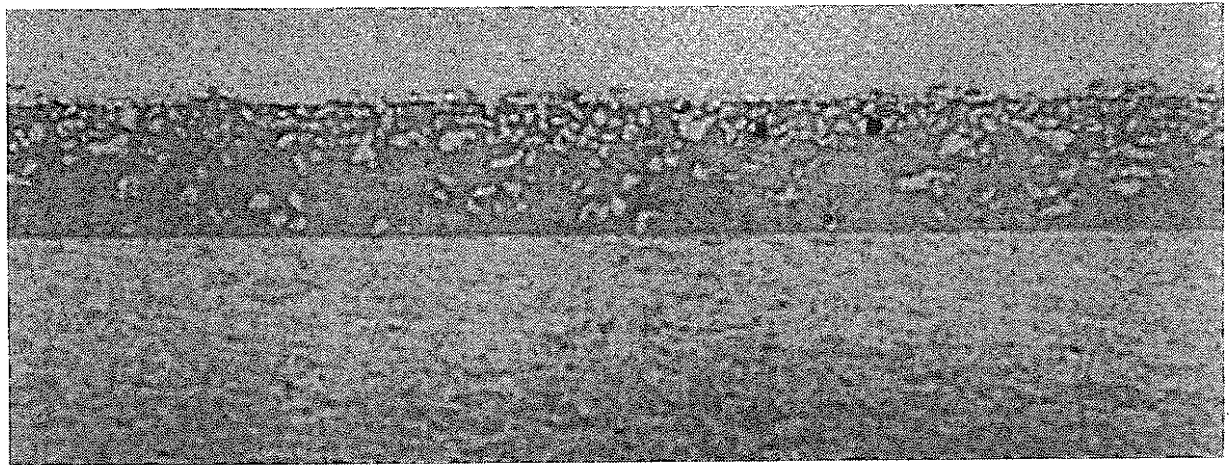
(30.9%)

写真 3 - 7 複合めっき層断面の光顕観察結果 (試料No. 1)



Ti 粒子の面積率 (24.2%)

20μm



(21.6%)

写真 3 - 8 複合めっき層断面の光顕観察結果 (試料No. 2)

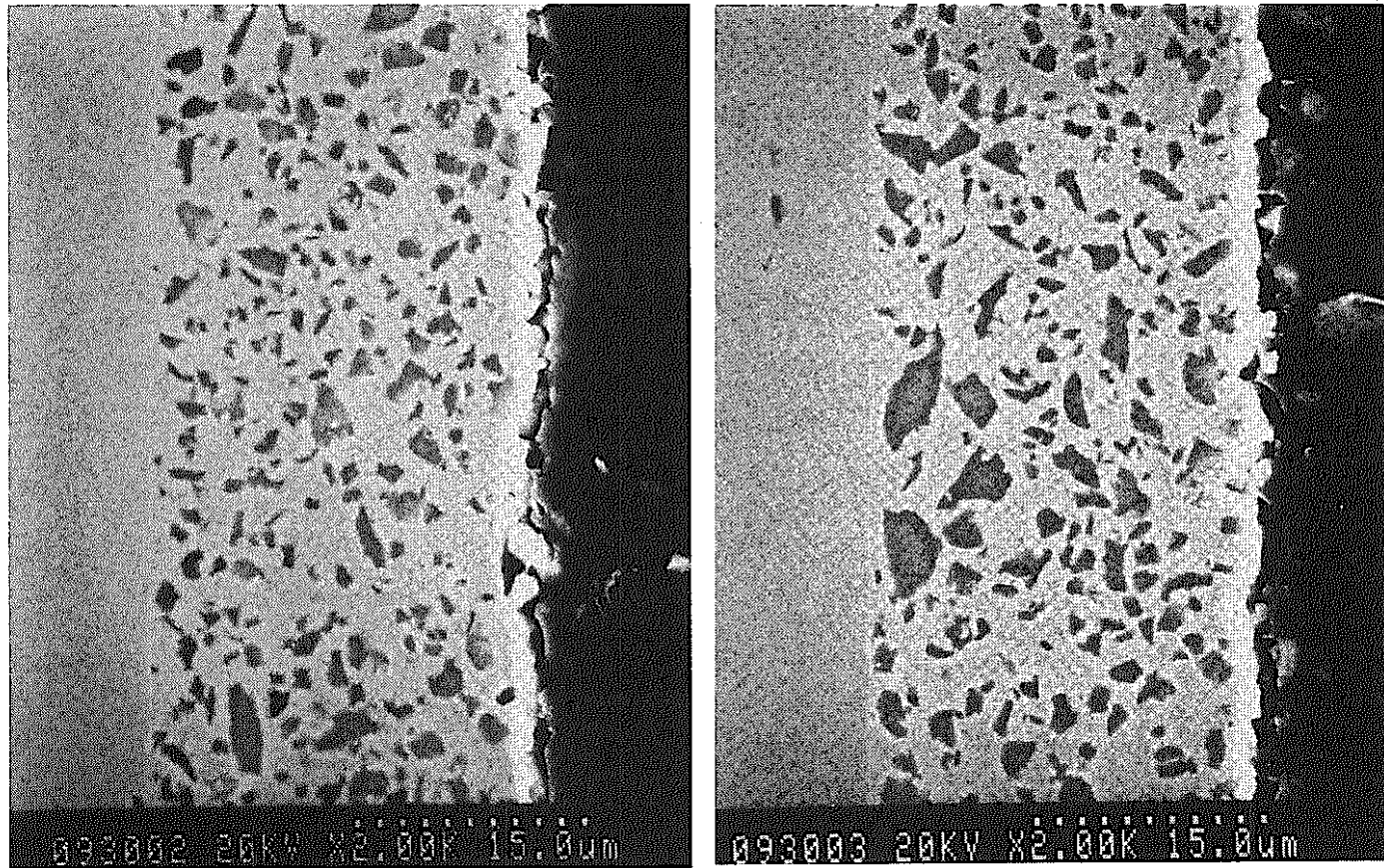


写真3-9 複合めっき層断面のSEM観察結果（試料No. 1）

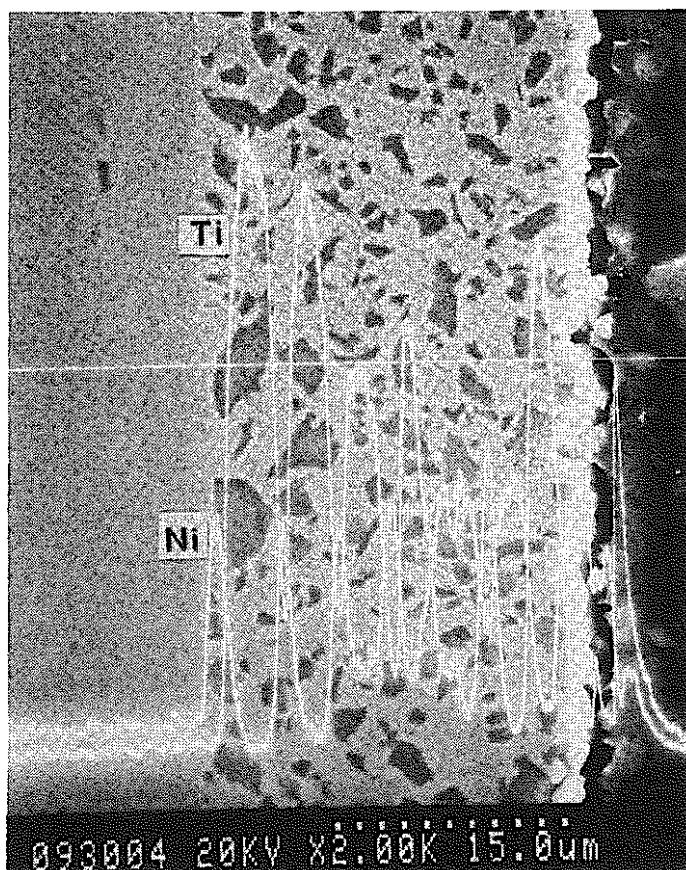


写真3-10 複合めっき層断面のSEM観察結果（試料No. 1）

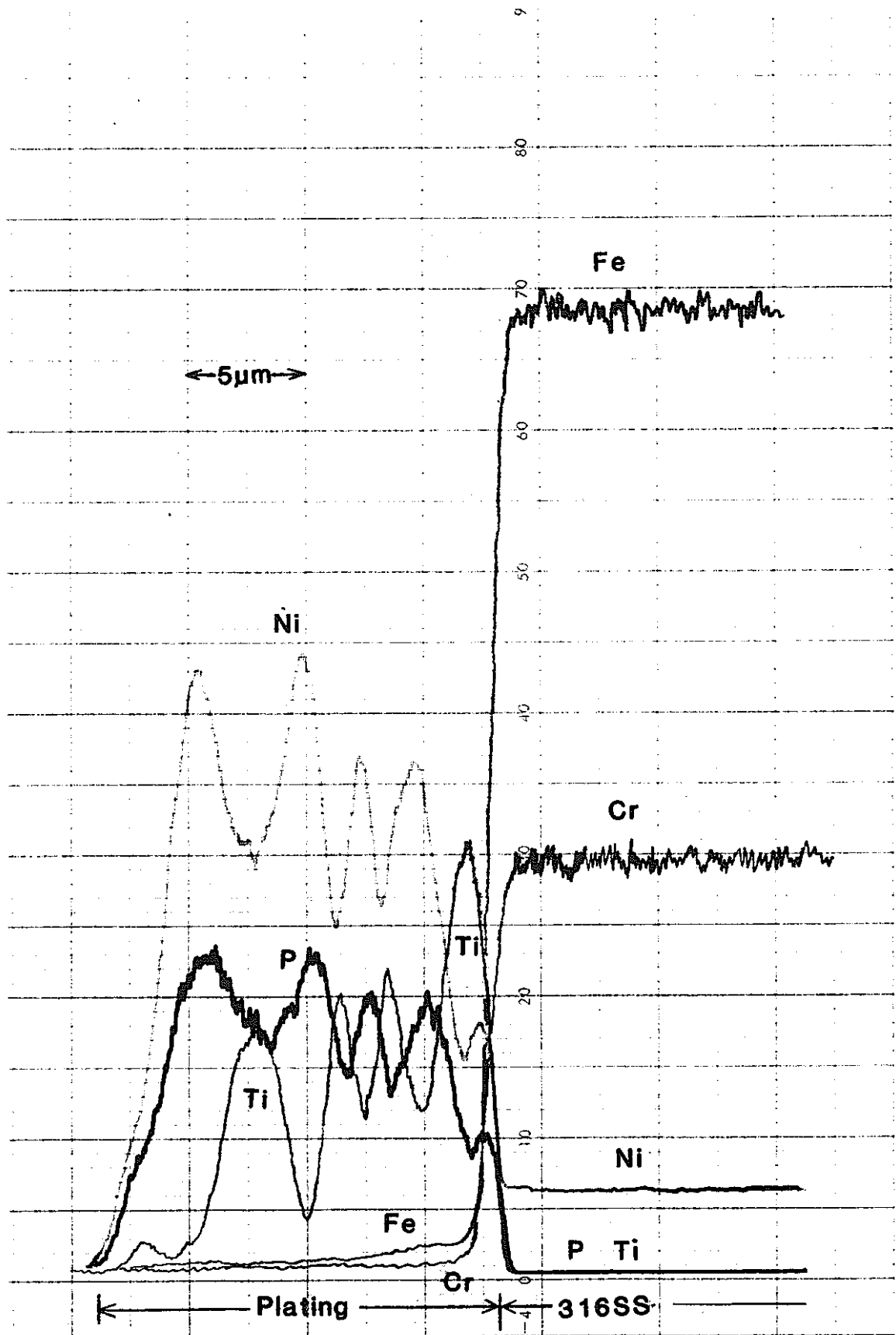


図3-3 複合めっき層断面のEPMA線分析結果（めっきまま）

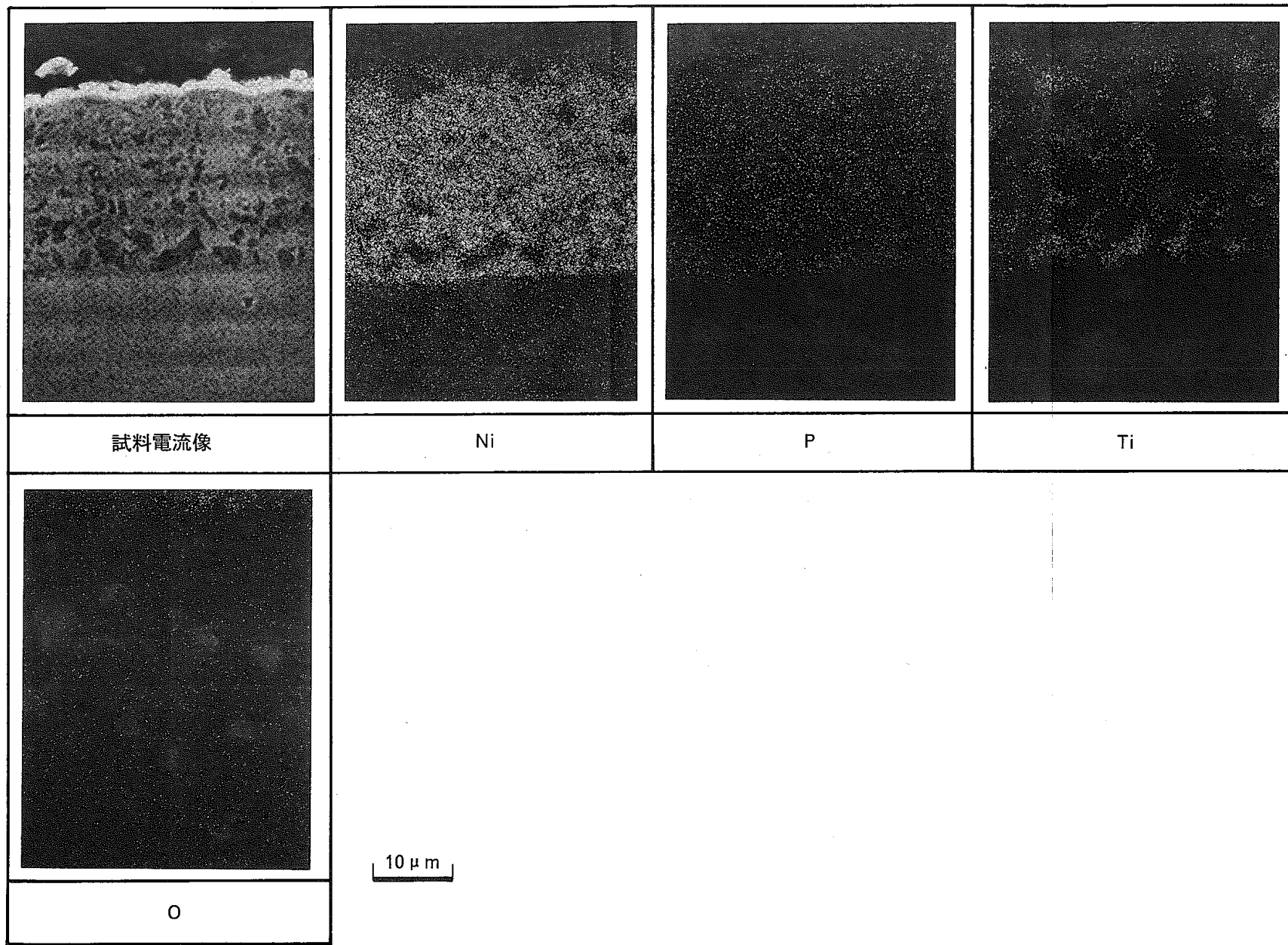
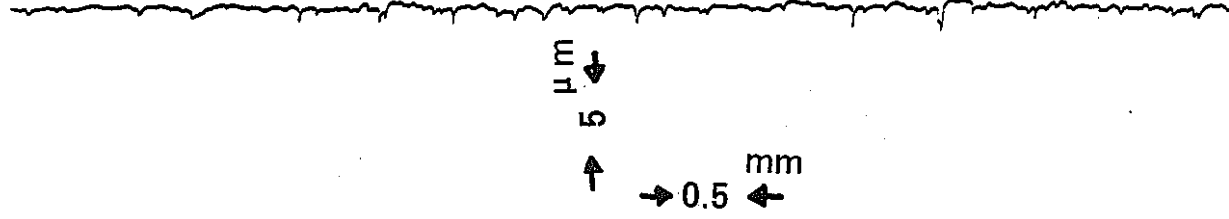


図3-4 複合めっき層断面のEPMA面分析結果（めっきまま）

V 2000
H 20
L 8.00mm
Filter N Phase type
CUTOFF λ 0.8mm
Stylus 2 μ m
Drive speed 0.5mm/s
Ra 0.167 μ m
RMS 0.233 μ m
• RmaxD 2.397 μ m
RzD 1.669 μ m
Rmax 4.130 μ m
Rz 2.324 μ m
K 0.66
F Profile



V 2000
H 20
L 8.00mm
Filter N Phase type
CUTOFF λ 0.8mm
Stylus 2 μ m
Drive speed 0.5mm/s
Ra 0.193 μ m
RMS 0.260 μ m
• RmaxD 2.100 μ m
RzD 1.638 μ m
Rmax 8.855 μ m
Rz 3.433 μ m
K 0.60
F Profile

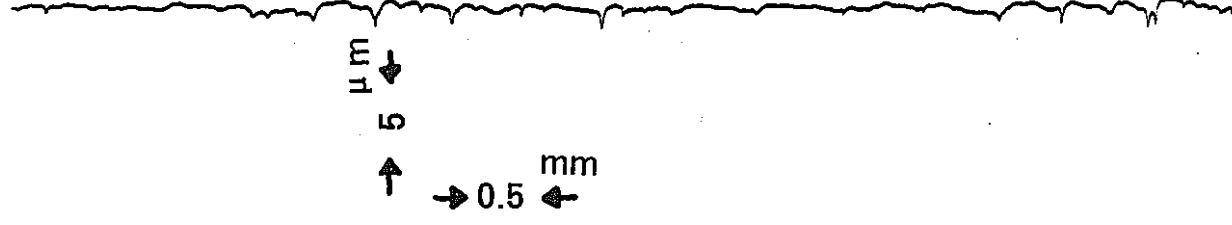
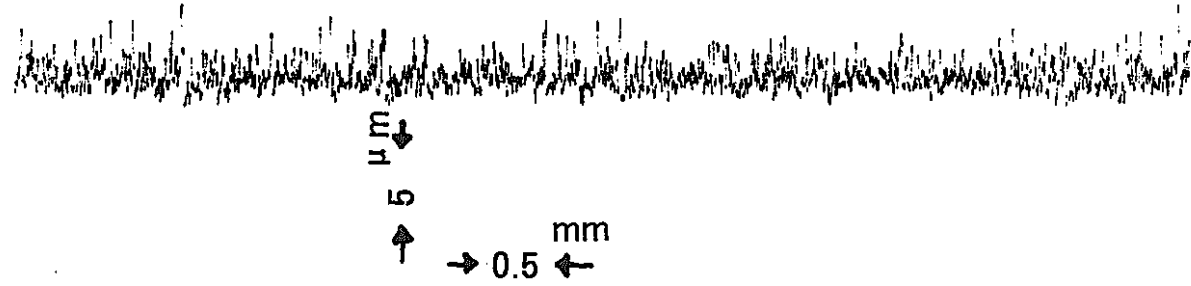


図 3 - 5 SUS316 基板表面の粗さ測定結果

V 2000
H 20
L 7.68mm
Filter N Phase type
CUTOFF λ ϕ 0.8mm
Stylus 2 μ m
Drive speed 0.5mm/s
Ra 0.784 μ m
RMS 1.007 μ m
RmaxD 7.035 μ m
RzD 6.363 μ m
Rmax 8.907 μ m
Rz 8.253 μ m
K 0.41
F Profile



V 2000
H 20
L 8.00mm
Filter N Phase type
CUTOFF λ ϕ 0.8mm
Stylus 2 μ m
Drive speed 0.5mm/s
Ra 0.866 μ m
RMS 1.128 μ m
RmaxD 8.242 μ m
RzD 7.441 μ m
Rmax 11.84 μ m
Rz 9.474 μ m
K 0.31
F Profile

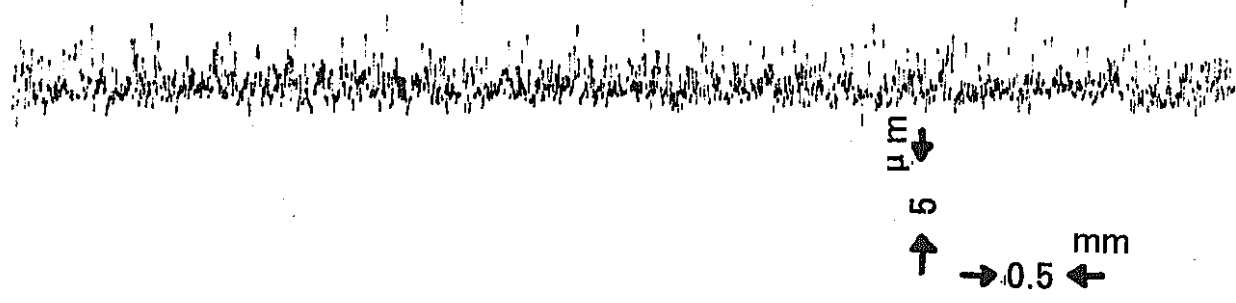
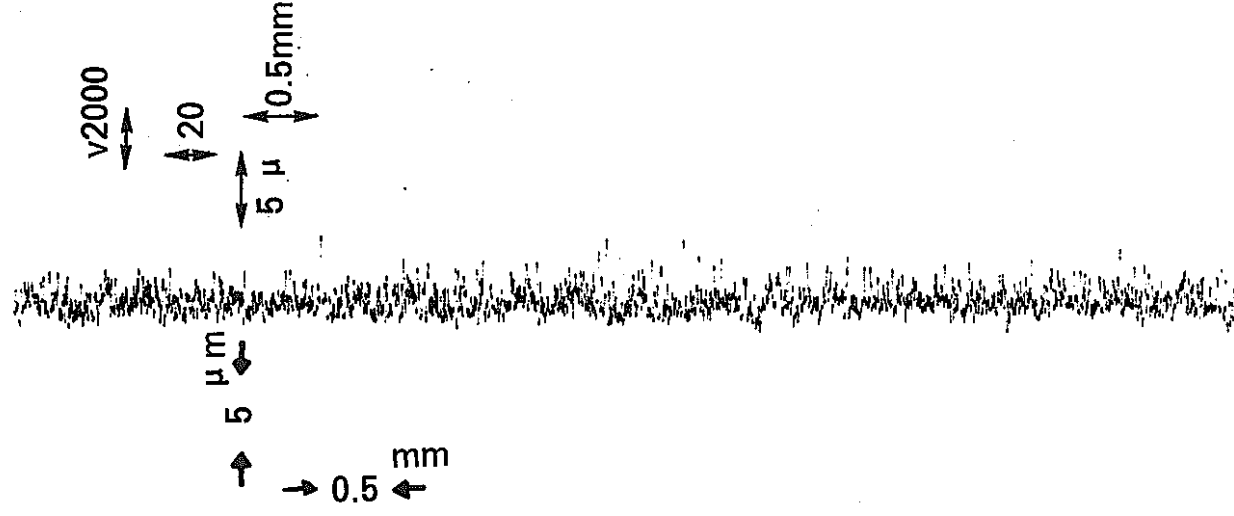


図 3 - 6 複合めっき表面の粗さ測定結果 (試料No. 5)

V 2000
H 20
L 8.00mm
Filter N Phase type
CUTOFF λ 0.8mm
Stylus 2 μ m
Drive speed 0.5mm/s
Ra 0.717 μ m
RMS 0.907 μ m
RmaxD 6.492 μ m
RzD 5.659 μ m

Rmax 9.030 μ m
Rz 7.395 μ m
K 0.41
F Profile



V 2000
H 20
L 8.00mm
Filter N Phase type
CUTOFF λ 0.8mm
Stylus 2 μ m
Drive speed 0.5mm/s
Ra 0.767 μ m
RMS 0.973 μ m
RmaxD 7.245 μ m
RzD 5.918 μ m

Rmax 8.277 μ m
Rz 7.161 μ m
K 0.39
F Profile



図 3 - 7 複合めっき表面の粗さ測定結果 (試料No. 6)

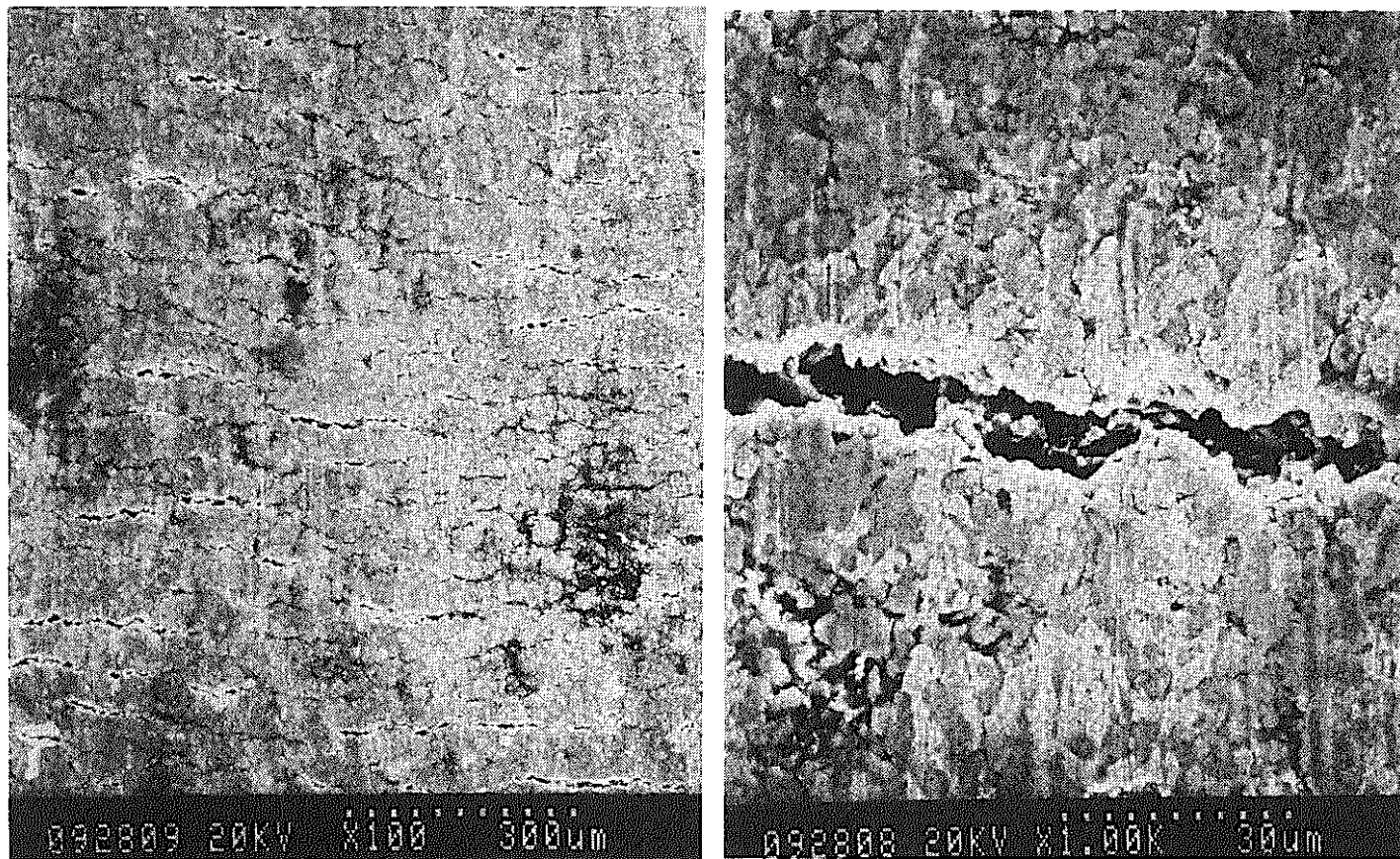


写真 3 - 11 20%冷間加工後の複合めっき表面のSEM観察結果
(試料No. 1)

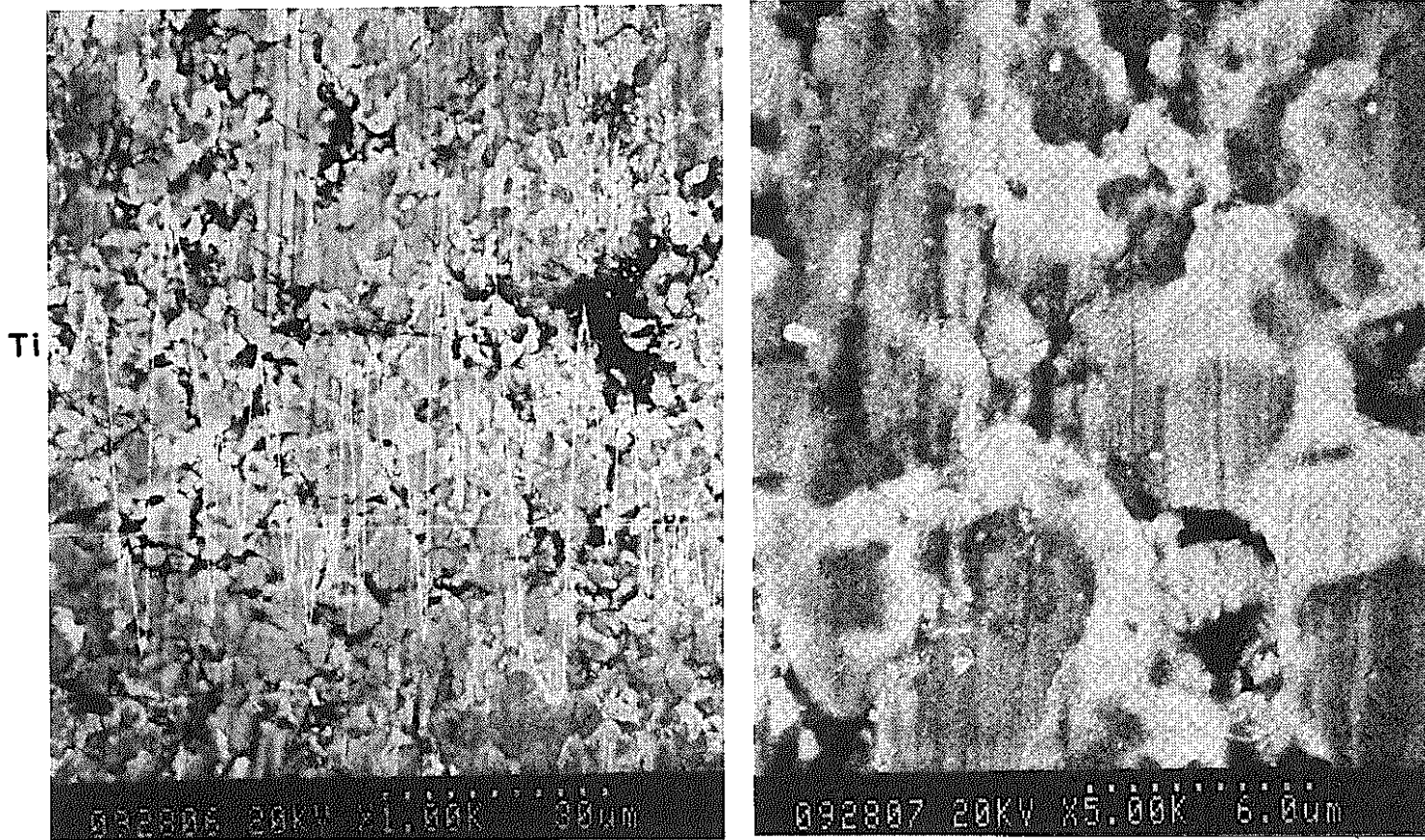


写真 3 - 12 20%冷間加工後の複合めっき表面のSEM観察結果
(試料No. 1)

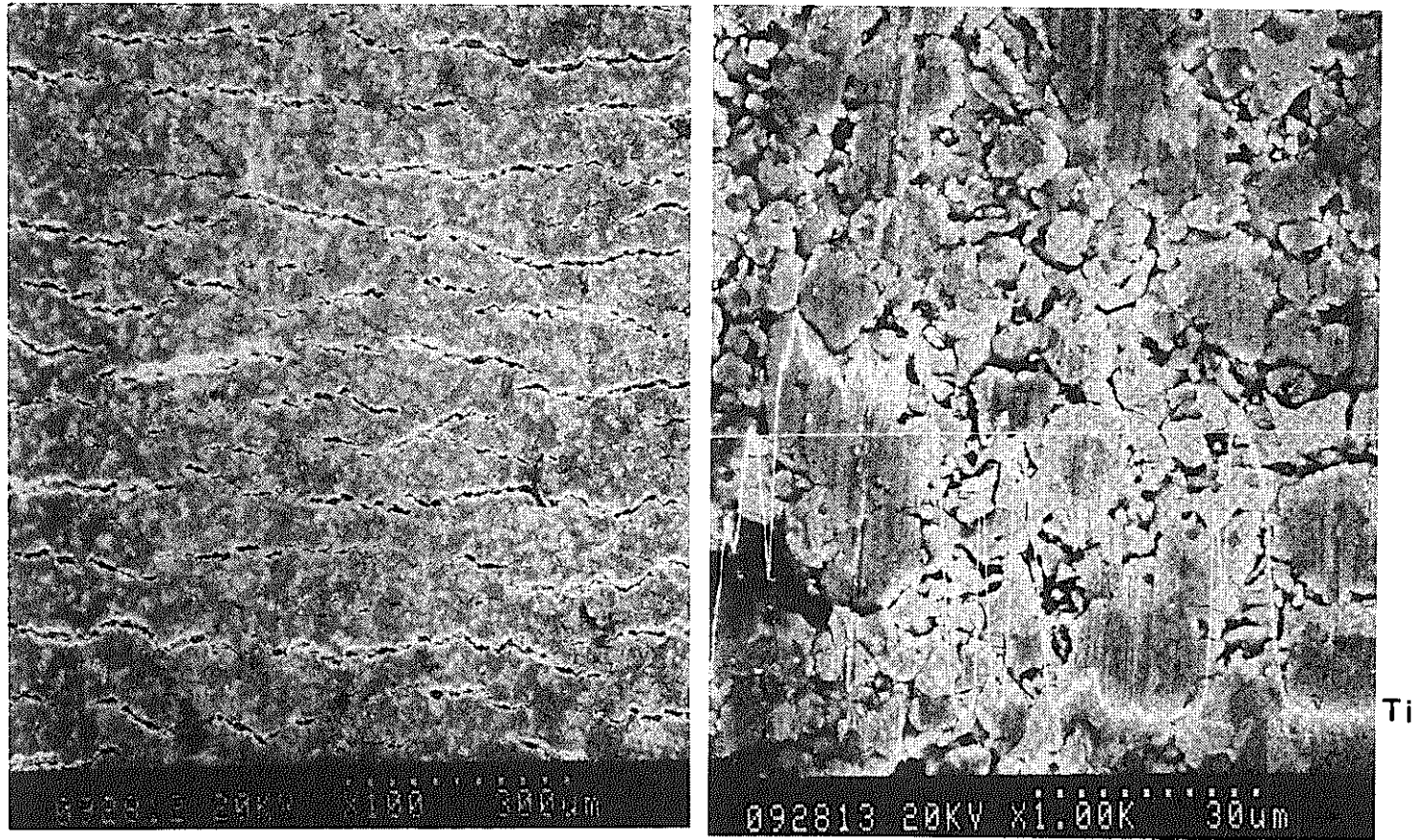


写真 3 - 13 20%冷間加工後の複合めっき表面のSEM観察結果
(試料No. 2)

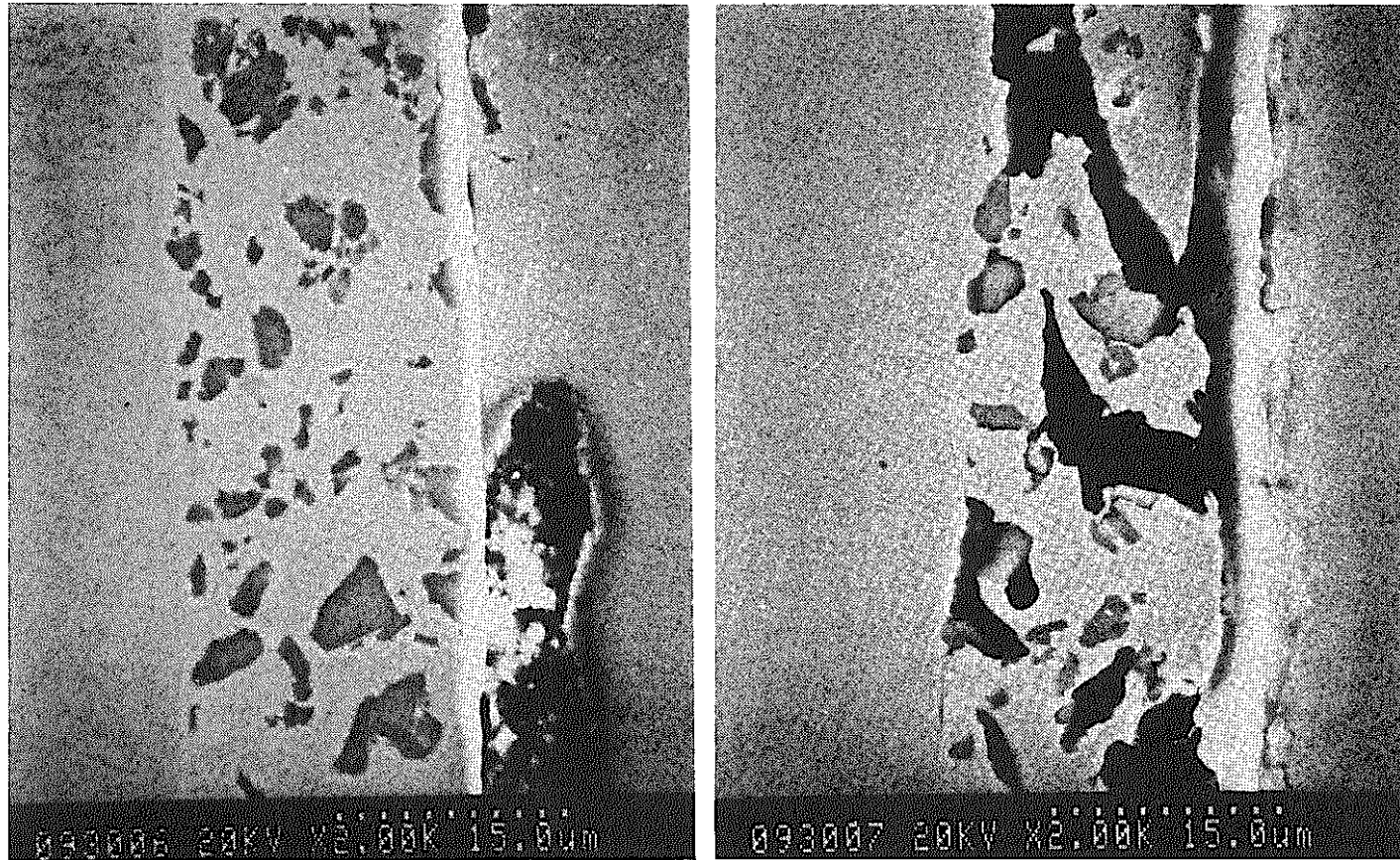


写真3-14 20%冷間加工後の複合めっき層断面のSEM観察結果
(試料No. 1)

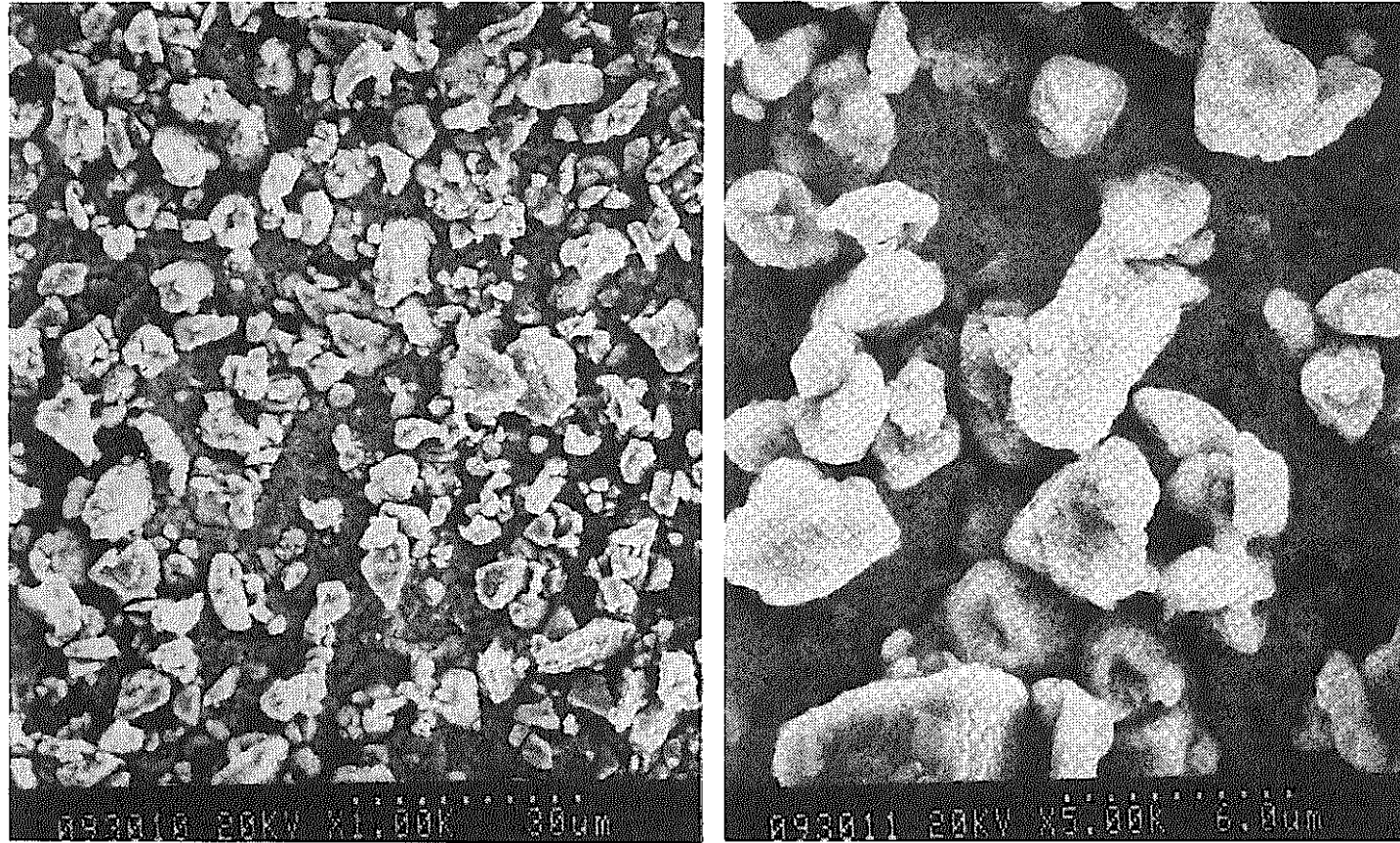


写真 3 - 15 700°C24h加熱後の複合めっき表面のSEM観察結果

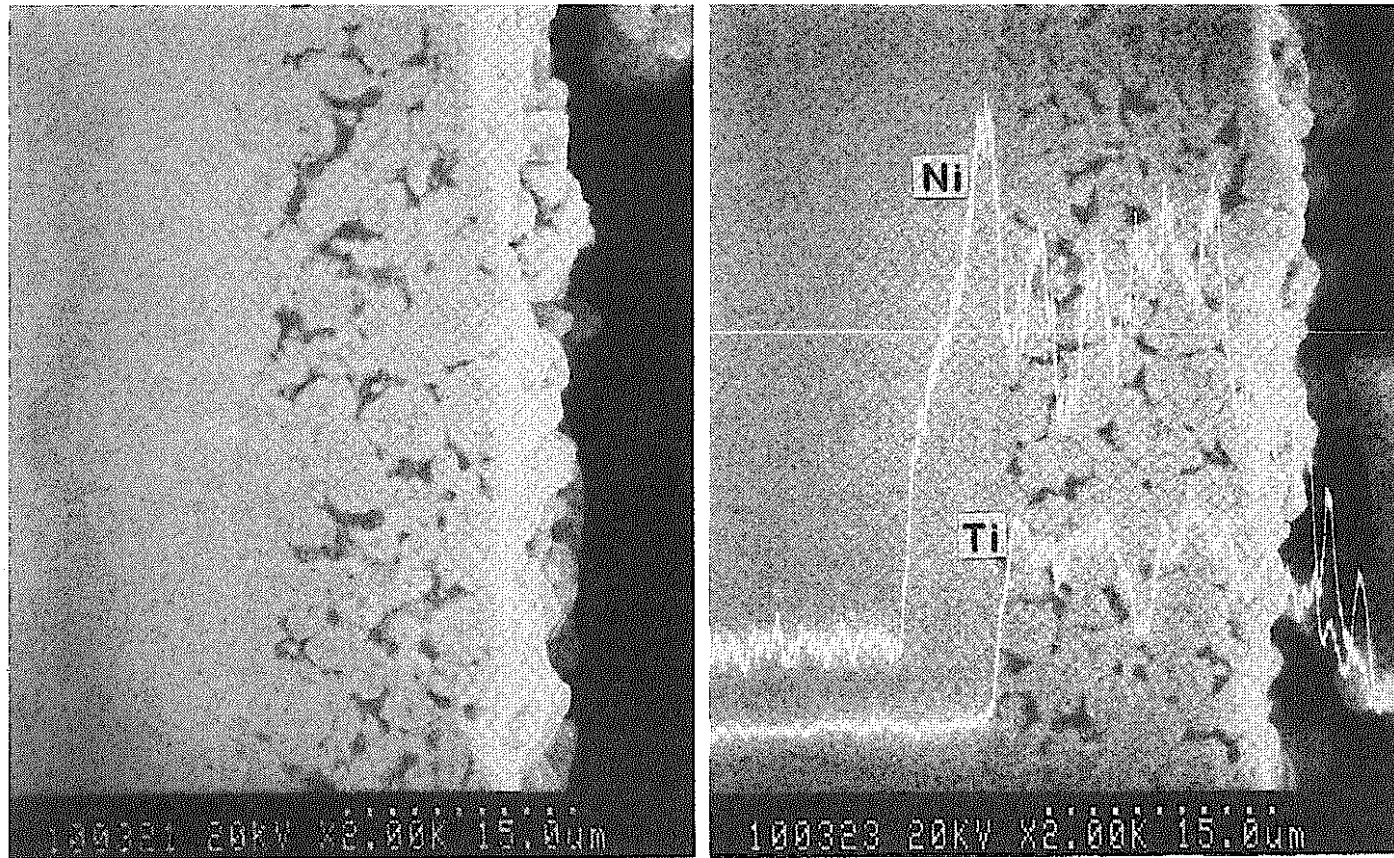


写真3-16 700°C24h加熱後の複合めっき層断面のSEM観察結果

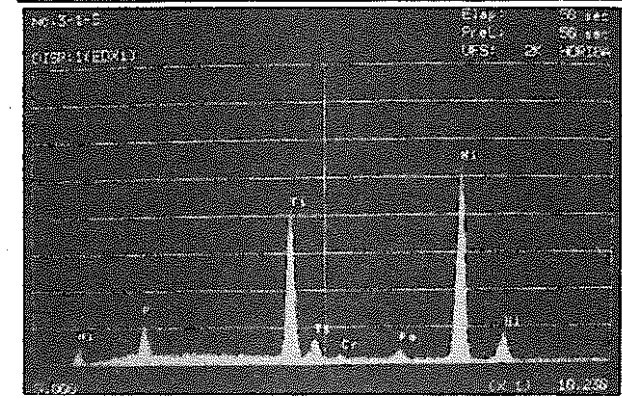
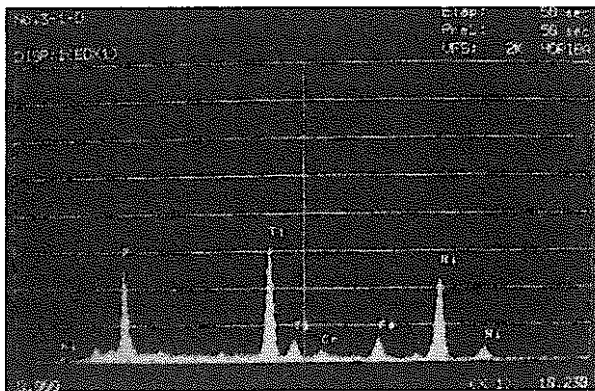
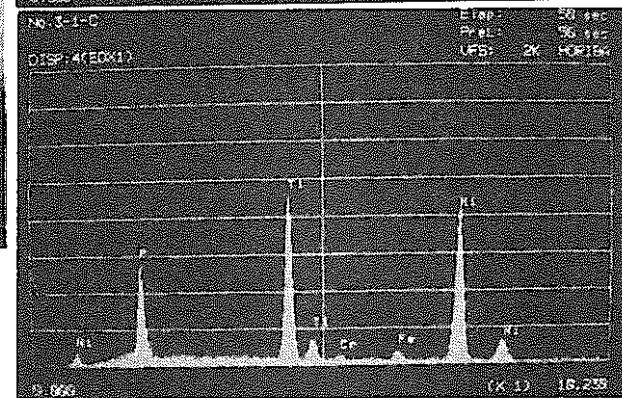
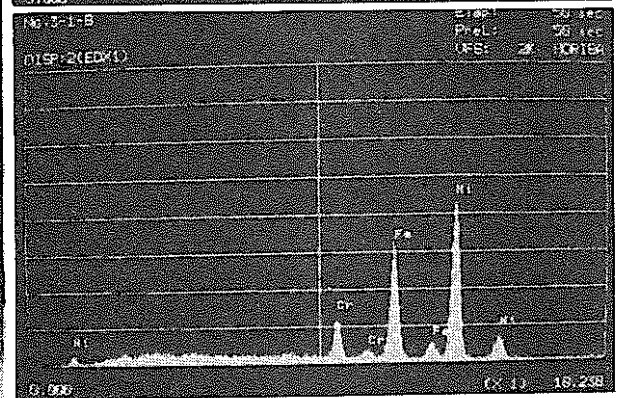
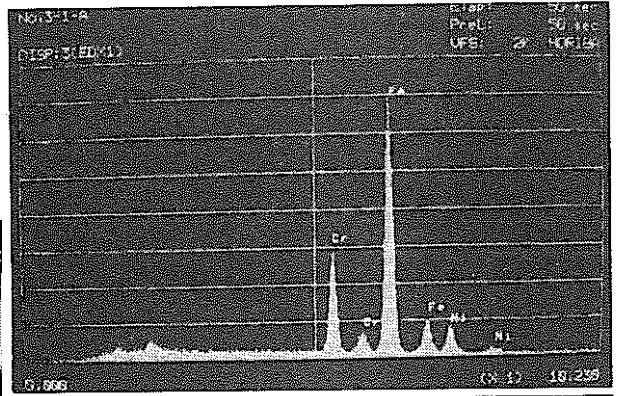
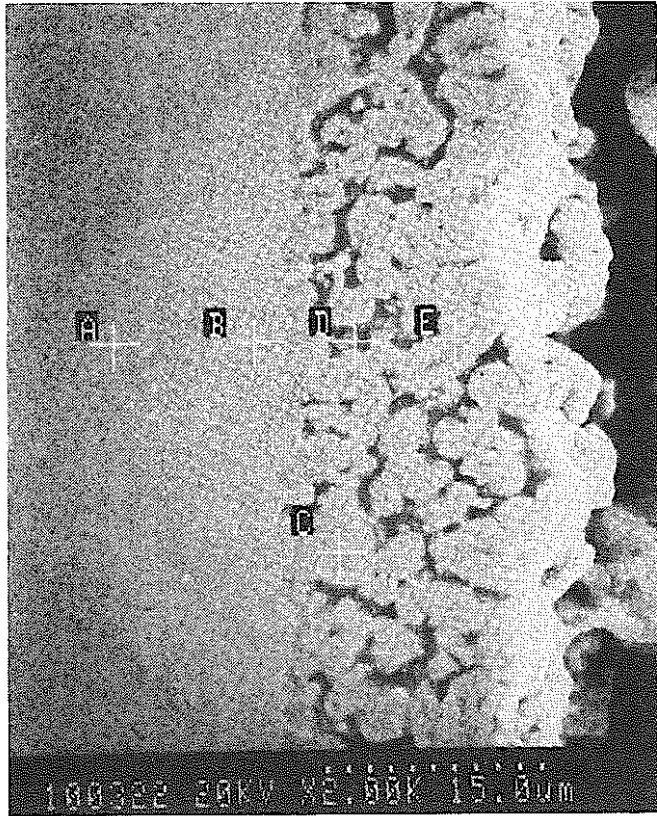


写真 3 - 17 700°C24h加熱後の複合めっき層断面のSEM観察結果

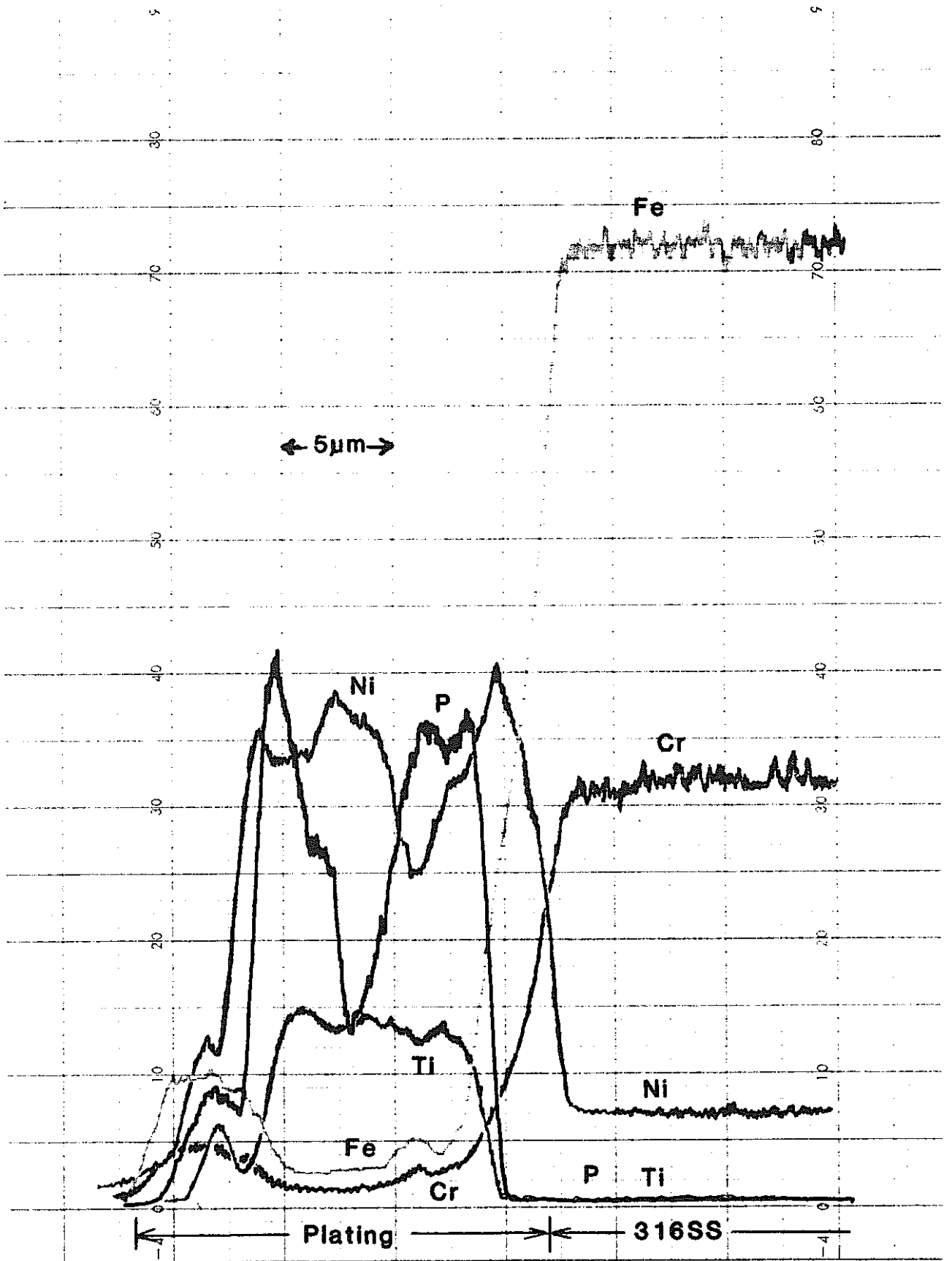


図3-8 複合めっき層断面のEPMA線分析結果（700°C24h加熱後）

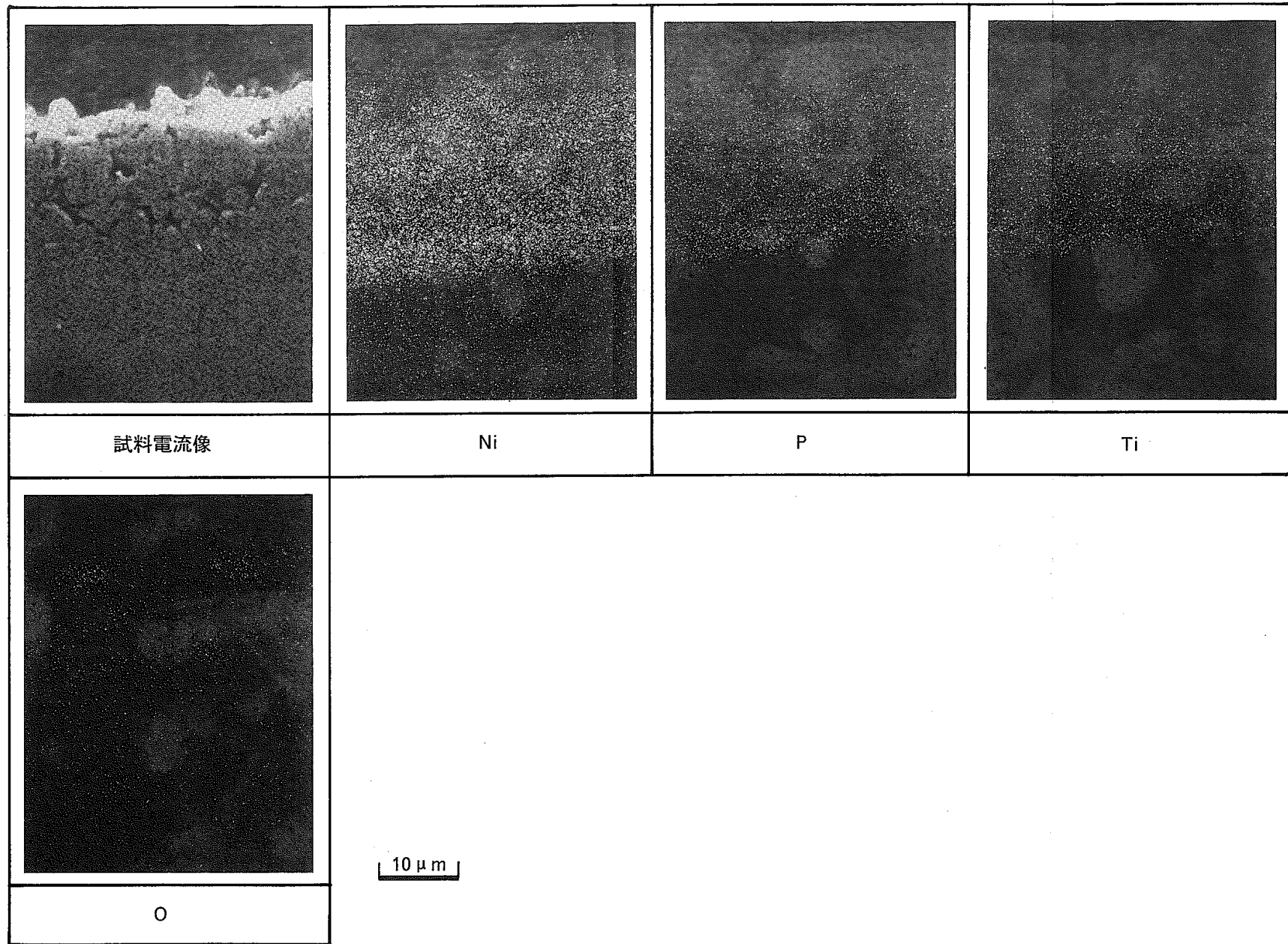


図 3 - 9 複合めっき層断面のEPMA面分析結果 (700°C24h加熱後)

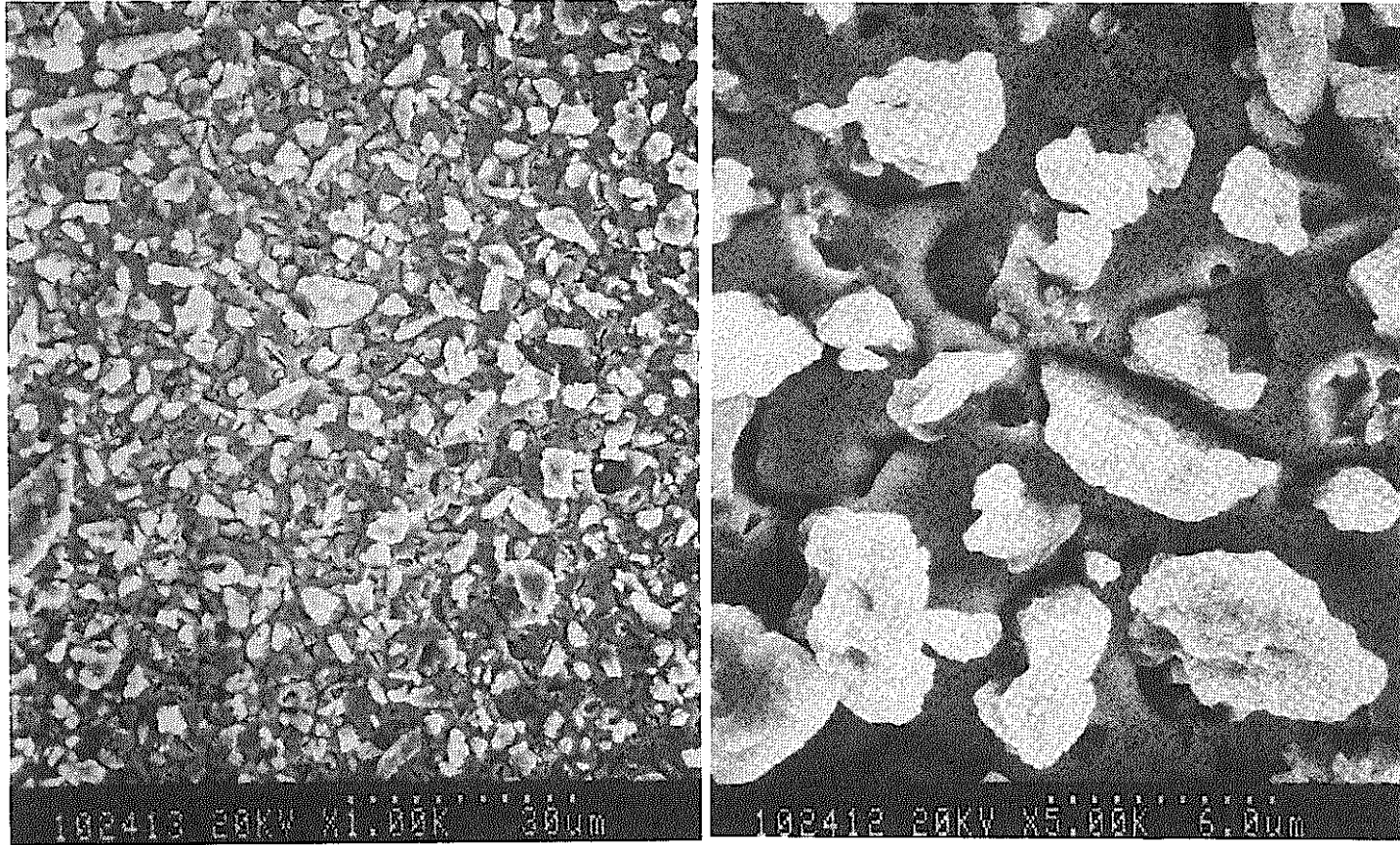


写真 3 - 18 複合めっき表面のSEM観察結果（試料No. 8）

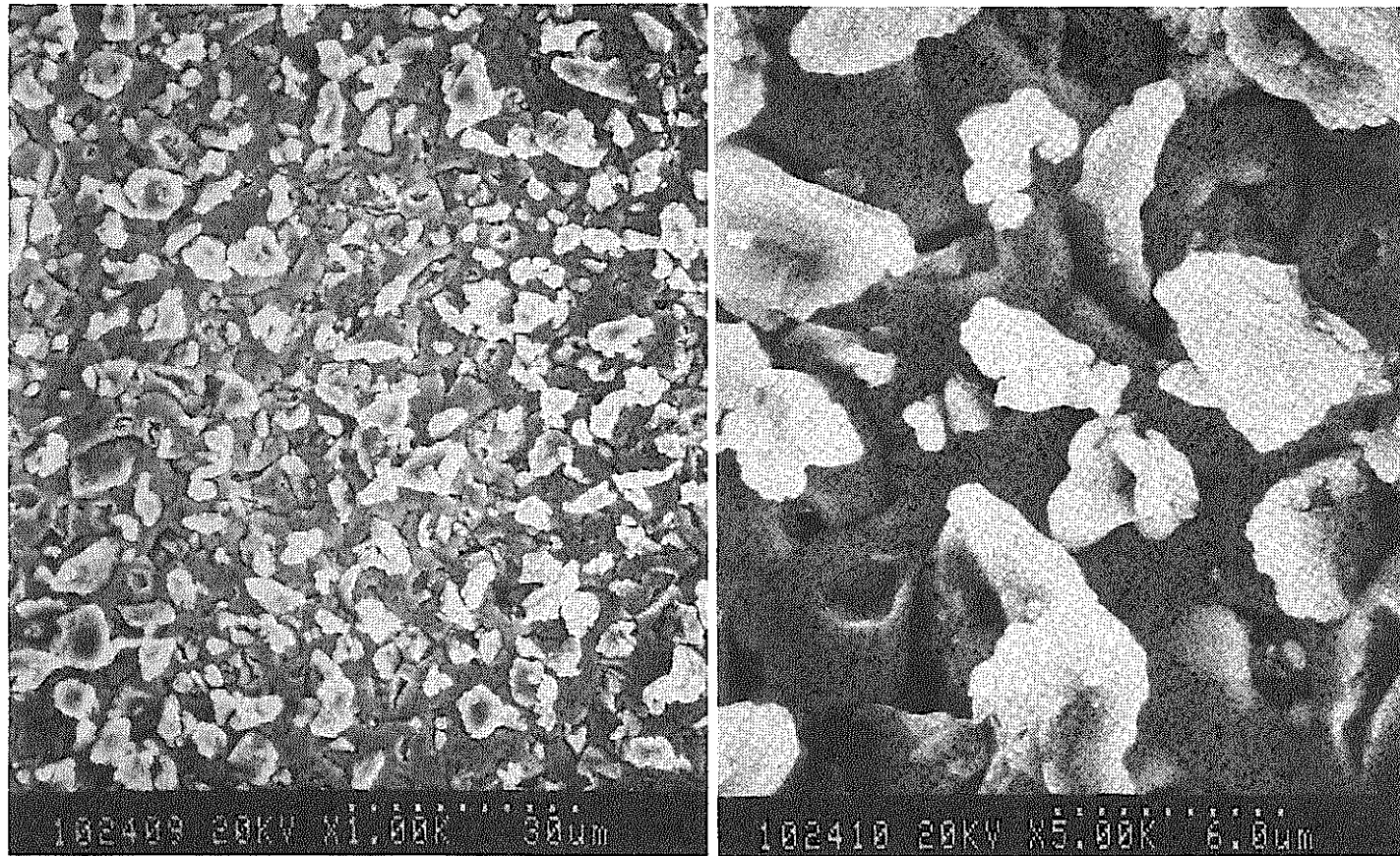


写真3-19 複合めっき表面のSEM観察結果（試料No. 15）

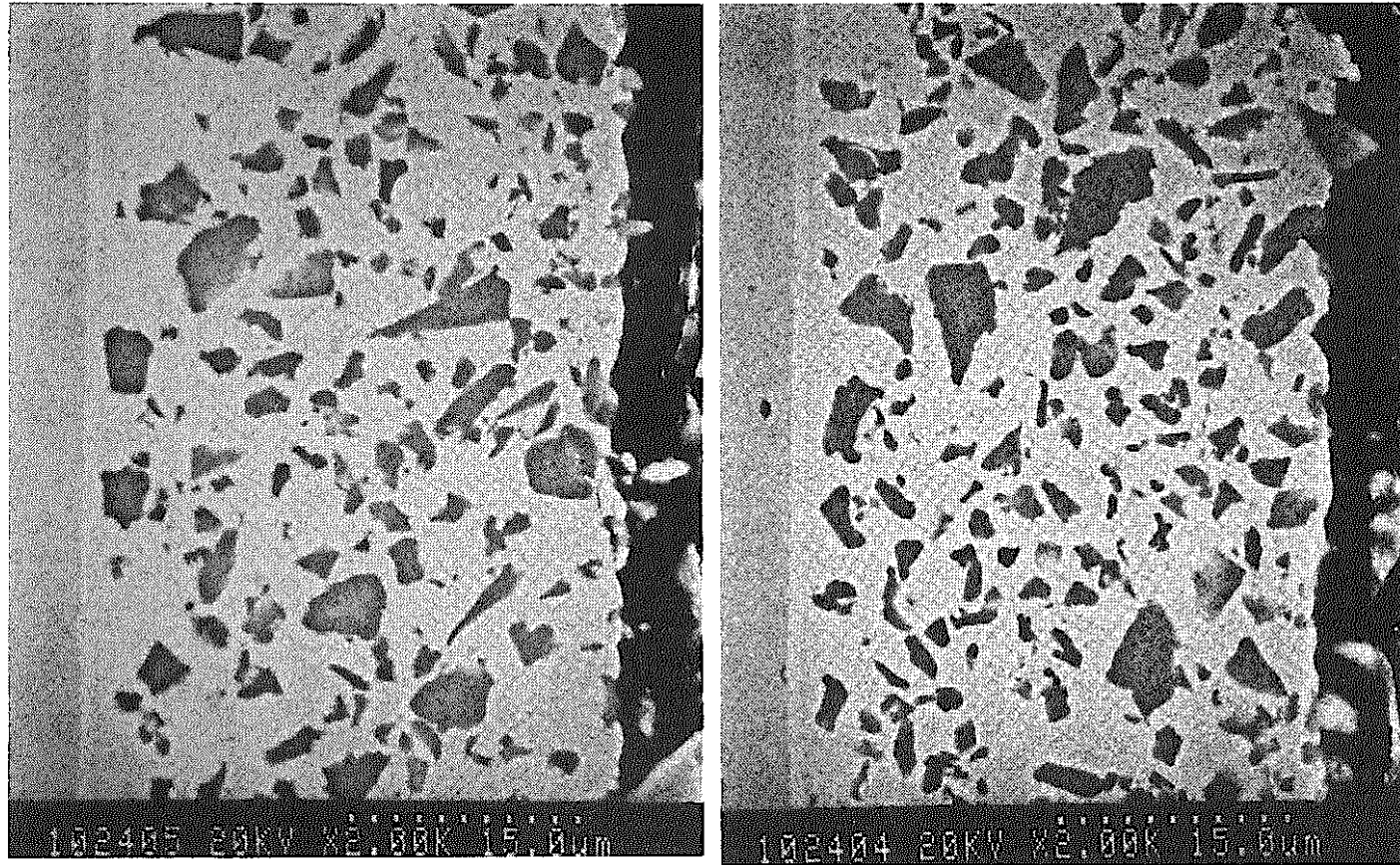


写真3-20 複合めっき層断面のSEM観察結果（試料No. 8）

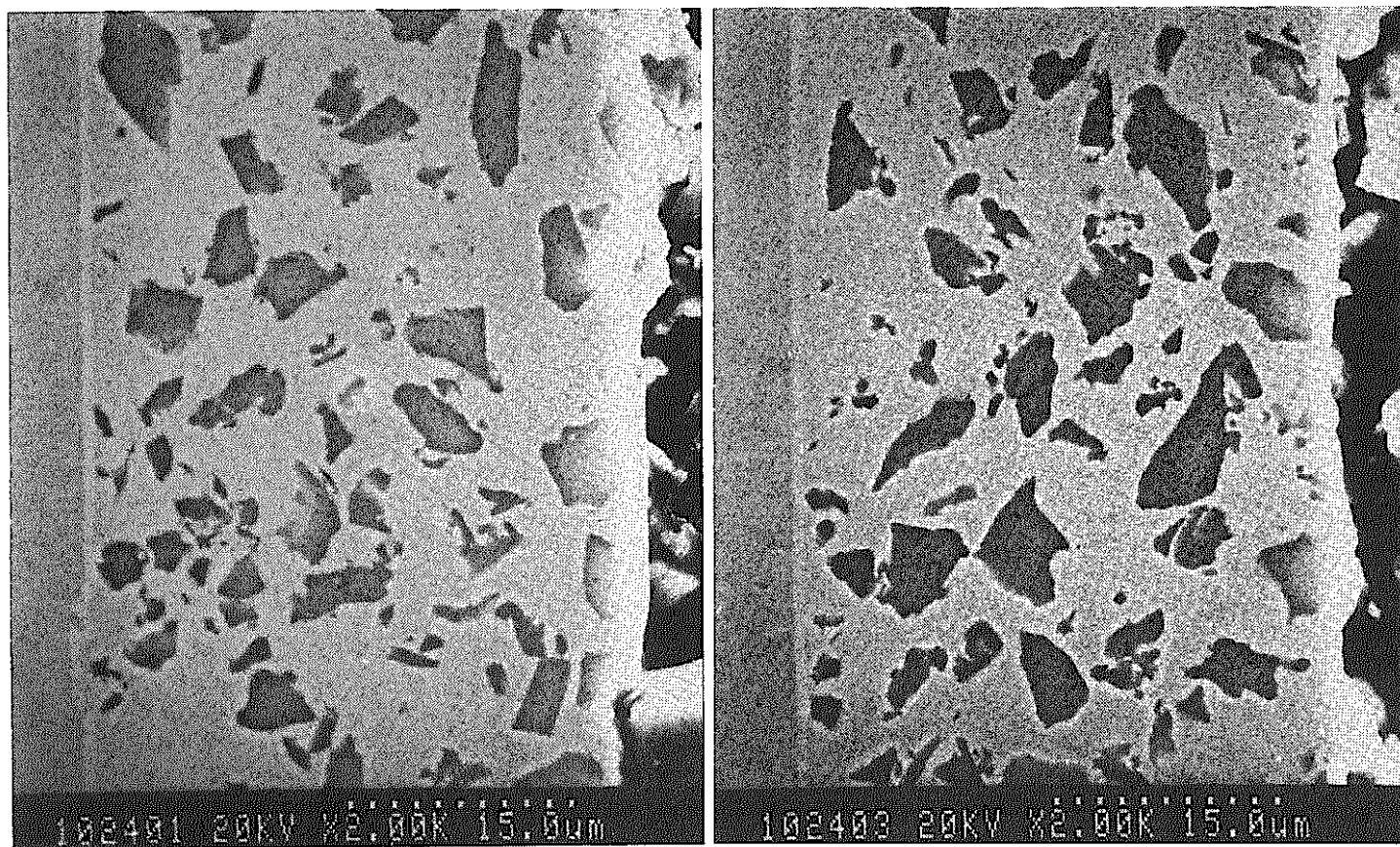


写真3-21 複合めっき層断面のSEM観察結果（試料No. 15）

表 3 - 2 めっき層中における Ti 粉末の面積率

めっき浴中の Ti 添加量	めっき層断面における Ti 粉末の面積率	
	2ヵ所の測定値	平均値
10 g / ℓ	28.4%	29.2%
	30.1%	
20 g / ℓ	30.7%	32.9%
	35.1%	
40 g / ℓ	28.6%	29.6%
	30.7%	

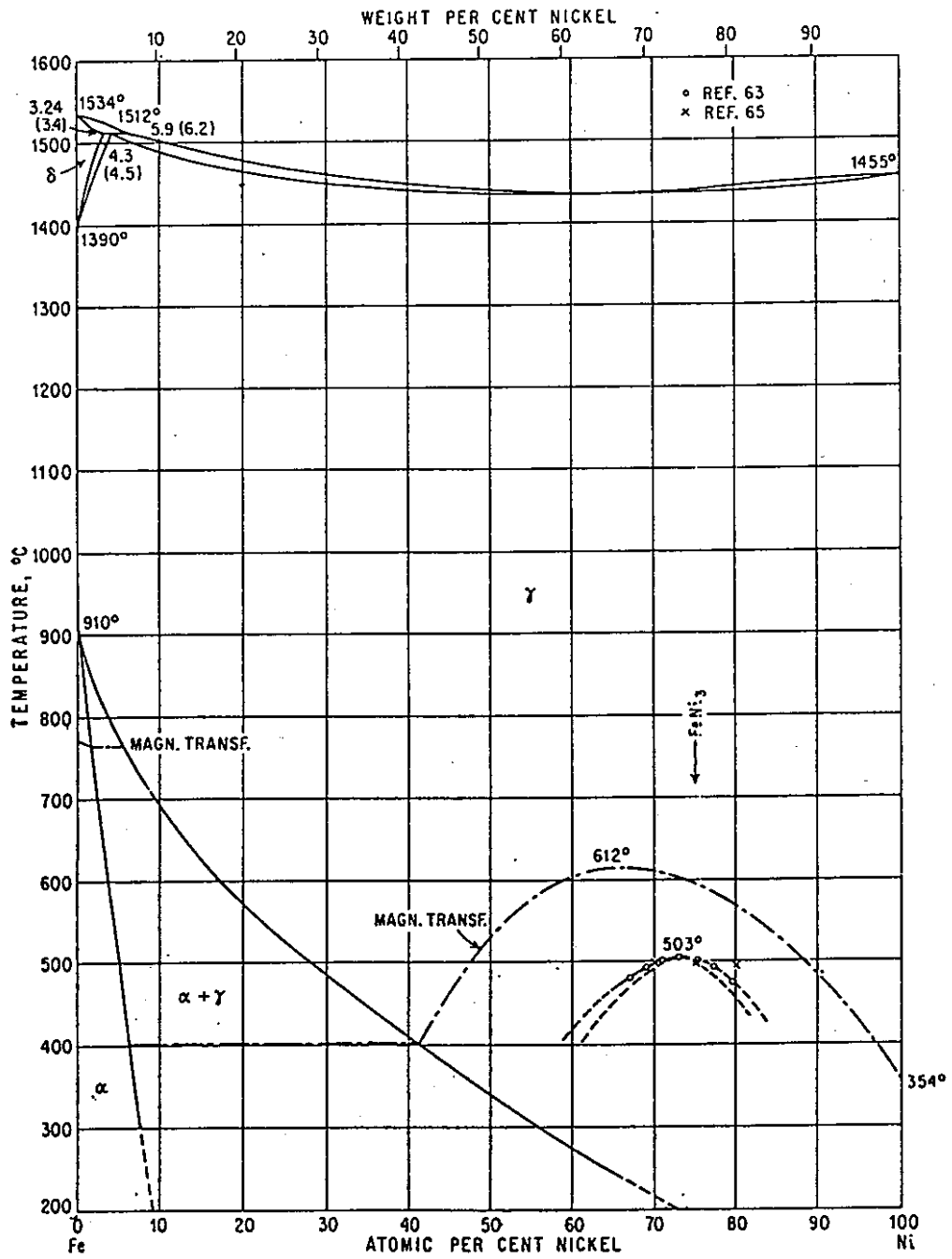


图 3-10 Fe - Ni 状态图

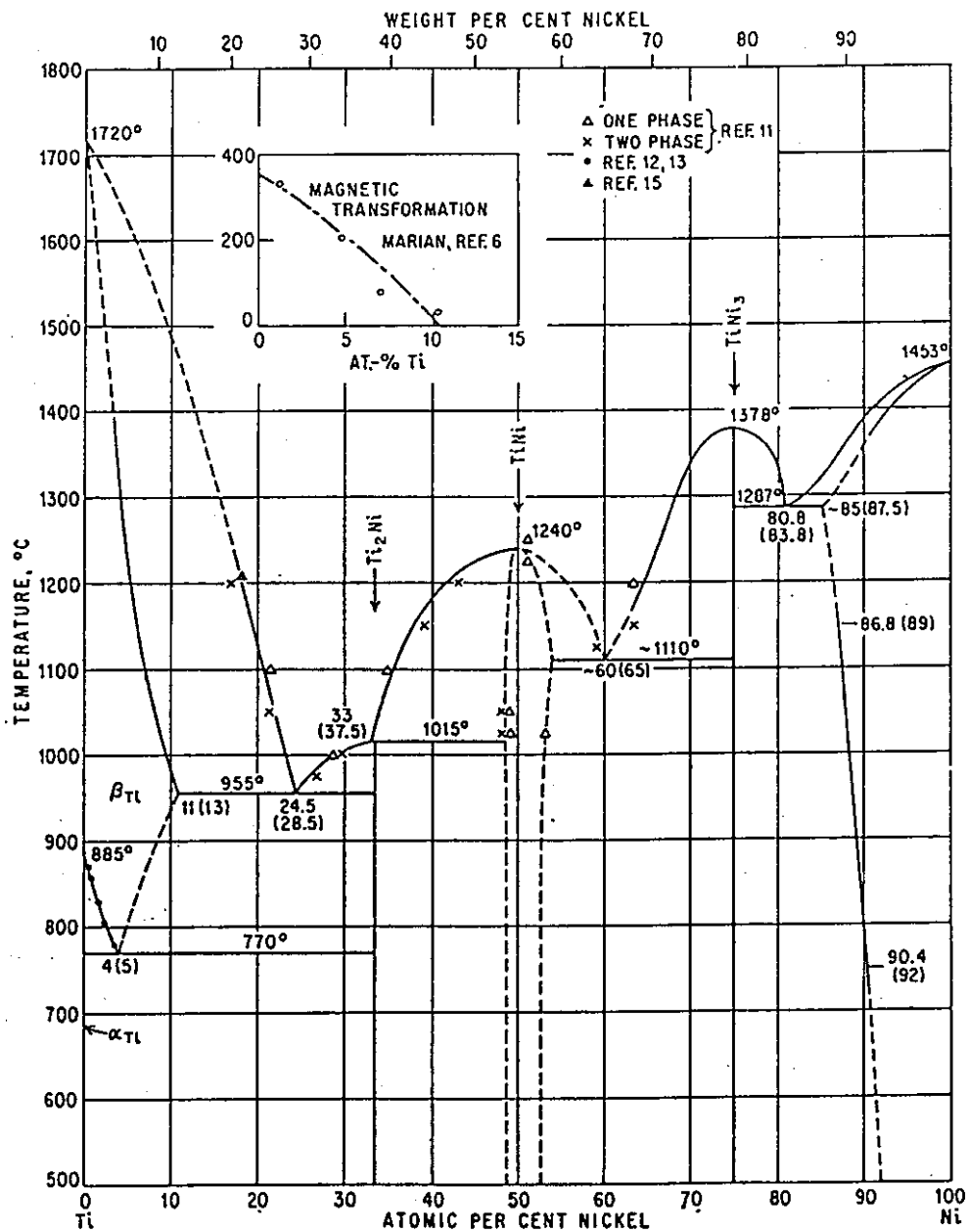


图 3-11 Ti - Ni 状态图

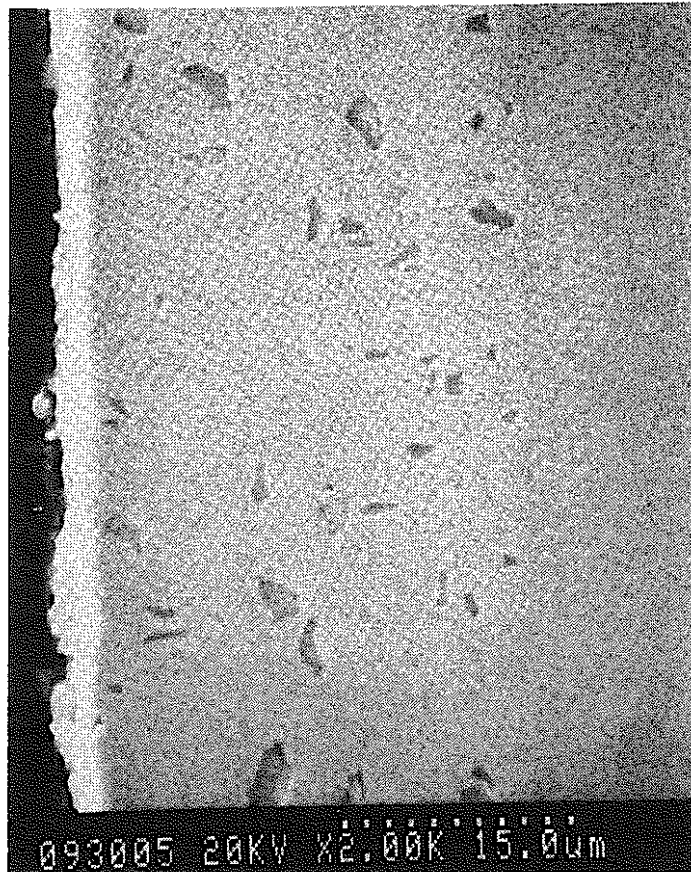


写真3-22 無電解 Ni めっき層断面のSEM観察結果（めっきまま）

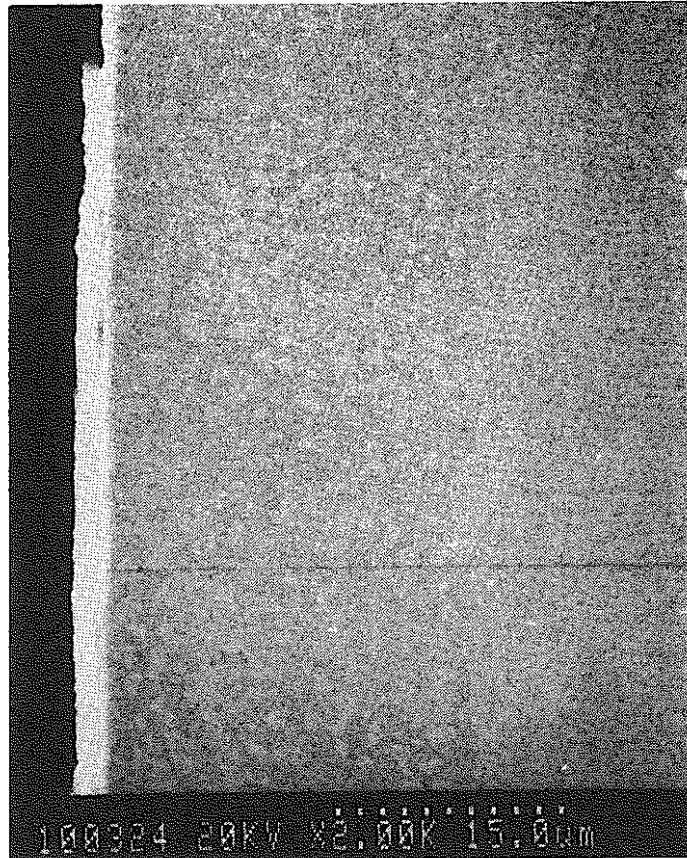


写真 3 - 23 無電解 Ni めっき層断面のSEM観察結果（700°C24h加熱後）

5. あとがき

高速炉燃料の長寿命化を図る上で重要となるFCCIによる被覆管内面側の腐食の低減化対策の一つとして、被覆管内面コーティング法の検討を行った。FCCI低減に有効な酸素ゲッター材の代表としてTiをとり上げ、まず管内面コーティングに適用可能な方法の調査を行った。被覆管は細径、長尺でその内面コーティングは極めて困難な技術であり、各種方法のうち物理的方法では芯線加熱蒸発法、化学的方法ではプラズマCVD法、無電解複合めっき法が有望と考えられた。本研究では、量産性、経済性に優れ、かつ被覆管材質への影響の小さい方法の一つとして無電解Ni-Ti複合めっき法をとり上げ、その適用性を評価するため板材を用いて予備的な実験を行った。その結果、SUS316鋼基板上に厚さ20 μ m程度、Ti粒子の含有面積率30%程度の健全性、密着性に優れたNi-Ti複合めっき層を得ることができた。しかし、高温ではNi、Tiの反応による組成変化、化合物の形成が生じ、このような状態でのFCCIによる腐食低減に対する有効性の確認が本方法の適用性を見極める上で重要と判断された。