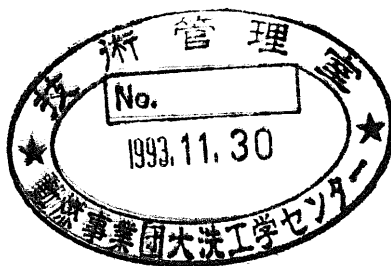


# 「スラリーデッピング法による被覆管内外面傾斜層の試作」

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1993年3月



東 北 大 学

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)

## スラリーディッピング法による被覆管内外面傾斜層の試作

川崎 亮\*

渡辺 龍三\*

### 要 旨

高速増殖炉において用いられている燃料被覆管は、その環境の苛酷さよりさまざまな条件が課せられるため、現在用いられているSUS316材では比較的短期間の稼動で交換しなければならない。そこで本研究では長寿命の燃料被覆管を作製するために、スラリーディッピング法を用いた傾斜機能材料の考え方を導入して、より耐食性、耐熱性に優れた材料を作ることを目的としている。

基板は、SUS304粉末を金型およびCIP成形した円柱状の圧粉体とした。金属粉末をエタノール中に分散させたスラリー内に基板を浸漬し、引上げ、乾燥させ、CIP成形した後、HIP焼結した。傾斜材は組成の異なるスラリーに、同様の手順で順次浸して積層した後、HIP焼結した。焼結体については組織観察、SEM-EDX解析、EPMA解析、熱応力解析などを行い、さらに熱的安定性評価も試みた。

Mo粉末の粒径および体積濃度を変化させてスラリーを調整し、均一なスラリー塗布層を形成するための条件を最適化した。Moが1層のみの時に比べ、傾斜組成制御した方が接合状態も良くそれは有限要素法による熱応力解析結果からも明らかである。SEM-EDX、EPMA解析から組成の傾斜および酸化物などの存在が確認された。熱的安定性については実験前後で大きな変化は見られなかった。以上の結果から、円筒状傾斜組成制御層の形成にスラリーディッピング法が有効であるとわかった。

---

\* 東北大学 工学部 材料加工学科

本報告書は東北大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託によって実施した研究の成果である。

契約番号：040D0224

事業団担当部課室：大洗工学センター 技術開発部 先進技術開発室

担当者：加納 茂機

## Fabrication of the Fuel Cladding Tube Having Double Graded Layer by Slurry Dipping

Akira Kawasaki\*

Ryuzo Watanabe\*

### Abstract

Molybdenum/stainless steel functionally gradient material (FGM), which will be used as long life fuel cladding tubes in the fast breeder reactor, has been fabricated by slurry dipping and sintering process emphasizing the increase in anti-corrosion against liquid sodium and fission products.

Slurries of different compositions were prepared by mixing the appropriate amount of molybdenum and stainless steel powders in the ethanol. Green compacts giving cylindrical shape, substrates, were formed by die pressing of stainless steel powders. The substrates were dipped in the slurry, dried in the air and HIP'ed stepwisely: they were encapsulated in Pyrex glass tubes and then HIP'ed 2h at 1573K at the pressure of 150MPa. The microstructural observation in the cross section of the sintered compacts revealed that the uniform dipped layer was formed and there was no defect such as large residual pores or small cracks.

A defect free Mo/stainless steel FGM was successfully fabricated by the slurry dipping and sintering process, however, in the case of single phase coating of Mo layer on the stainless steel substrate, the serious delamination was observed. Some oxides and compounds were detected in the FGM layer by the use of SEM-EDX and EPMA analysis.

---

\* Tohoku University

Work performed by Tohoku University under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liason : Oarai Engineering Center, Frontier Technology Development Section.

## 目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	スラリーディッピング法による メタルコーティング層の形成と評価	4
1	原料粉末	4
1 - 1	原料粉末	4
2	試料の作製法	4
2 - 1	金型、C I P による基板の作製	4
2 - 2	スラリー塗布方法	4
2 - 3	H I P 前処理	6
2 - 4	H I P 焼結	11
2 - 5	試料作製のフローチャート	16
3	評価	16
3 - 1	スラリー塗布後の状態	16
3 - 2	焼結体の組織観察	24
3 - 3	S E M - E D X 解析	24
3 - 4	E P M A 解析	32

3 - 5	熱応力解析	37
第3章	Mo/SUS系傾斜機能材料の作製	43
1	試料の作製	43
1 - 1	原料粉末の混合	43
1 - 2	スラリー塗布手順	44
1 - 3	HIP焼結	44
2	評価	46
2 - 1	スラリー塗布状態	46
2 - 2	焼結体の組織観察	46
2 - 3	SEM-EDX解析	51
2 - 4	熱応力解析	60
2 - 5	熱的安定性評価	60
3	問題点と今後の方針	65
第4章	総括	70
	参考文献	71
	謝辞	72

## 表・図・目次

### 表

Table.1 介在物の組成分析

Table.2 デンドライト部の組成分析

### 図

Fig.1- 1 傾斜層を有した被覆管の構造

Fig.2- 1 スラリー塗布の方法

Fig.2- 2 60wt%スラリーに付けた圧粉体の乾燥時間と付着量

Fig.2- 3 スラリー塗布圧粉体の写真

Fig.2- 4 各種ガラスの粘度の温度依存性

Fig.2- 5 真空封入装置の模式図

Fig.2- 6 HIP装置の模式図

Fig.2- 7 HIP時の温度と圧力の変化

Fig.2- 8 試料作製のフローチャート

Fig.2- 9 一定スラリー粘度下での原料粉末組成比と濃度の関係

Fig.2-10 Moの付着量とスラリー濃度の関係

Fig.2-11 条件を変えた場合の試料の外観写真

- Fig. 2-12 乾燥時間の予加熱による比較
- Fig. 2-13 焼結体の外観写真
- Fig. 2-14 コーティング層界面の光学顕微鏡写真
- Fig. 2-15 界面のSEM写真と面分析のマップ
- Fig. 2-16 界面でのEPMA解析
- Fig. 2-17 試料のEPMA解析結果
- Fig. 2-18 試料の模式図
- Fig. 2-19 試料の模式図と熱応力計算用メッシュ
- Fig. 2-20 Mo/SUSの軸方向の応力分布
- Fig. 2-21 Mo/SUSの半径方向の応力分布
- Fig. 2-22 Mo/SUSの円周方向の応力分布
- Fig. 2-23 試料にかかる応力の模式図
- Fig. 3- 1 スラリー塗布法に基づく傾斜機能材料の合成プロセス
- Fig. 3- 2 4層コーティング時の試料重量変化
- Fig. 3- 3 4層コーティング時の試料の重量と直径の変化
- Fig. 3- 4 HIP後の傾斜材の光学顕微鏡写真
- Fig. 3- 5 MoとFe、Ni、Crとの状態図
- Fig. 3- 6 (a)のSEM写真とマップ
- Fig. 3- 7 1200℃で4層コーティングしたもののSEM写真とマップ
- Fig. 3- 8 SEM-EDXによる線分析



Fig. 3- 9 試料模式図と入力用物性値

Fig. 3-10 組成を傾斜したMo/SUSの軸方向の応力分布

Fig. 3-11 組成を傾斜したMo/SUSの半径方向の応力分布

Fig. 3-12 組成を傾斜したMo/SUSの円周方向の応力分布

Fig. 3-13 550℃、100h保持前後のEPMA解析

Fig. 3-14 4層傾斜試料の550℃、100h保持前後のEPMA解析結果

## 第1章 序論

我々が21世紀を迎えるにあたって必要不可欠となる宇宙開発、核融合炉開発。これらはその環境の苛酷さから多種多様な条件が要求される。特に核分裂を利用することでエネルギーを得る原子炉はエネルギー量が他よりも膨大であるかわりに安全性について最も気を配らなければならない、その構造材料についてはまだまだ開発の余地が残されている。高速増殖炉において用いられている燃料被覆管もそういった内の一つである。

燃料被覆管に課せられる条件としては、

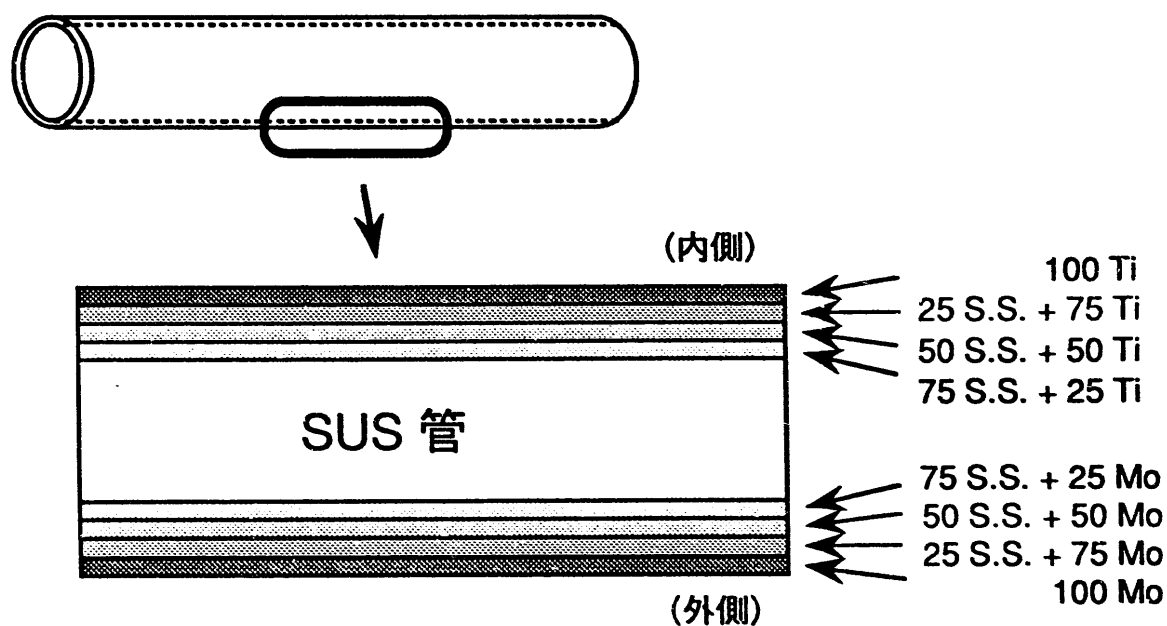
1. 核燃料の形態を保持する一方で核分裂により発生するFP（核分裂生成元素）を冷却材中に放出させない。
2. 炉内の最も中性子束の高い炉心にあって、なるべく中性子を吸収しない。
3. 高温においても燃料やFPと化学的に反応をおこさない。
4. 被覆管の肉厚は被覆管に生じる各種の応力や燃料ペレットとの相互干渉と腐食を評価して決定するもので、その値は約0.5mm程である。

などがあり、現在はモリブデンを数%含んだSUS316などのオーステ

ナイト系ステンレス鋼が主流となっている。これは耐熱性、耐食性に優れ、高温から低温にわたる広い温度範囲で強さと粘りが大きい。さらに成形や溶接などの加工性が良く、しかもそれほど高価でなく、中性子吸収も案ずるほどでないといった利点がある。しかしそれにもまして使用条件が苛酷すぎるため、それほど寿命は長くない。そこで近年考えだされた傾斜機能材料の考え方を導入することを試みる。

傾斜機能材料は均質材料と違い、表から裏に向かって少しずつ材質を変化させることにより表と裏で全く異なった組成や性質をもつといった特徴がある。この考え方を取り入れて考えたのがFig. 1-1のような被覆管である。外側に冷却材であるナトリウムとの耐食性を考えてモリブデン、内側にはF Pとの耐食性を考えてチタンを傾斜させることで、より耐食性、耐熱性の高い長寿命被覆管を作ることがを目的としている。

本研究では被覆管外面のモリブデン層に着目して、円柱状のステンレス圧粉体の丸い表面にモリブデン層を傾斜させるといった異形傾斜機能材料をスラリーディッピング法によって作製する。



基材：ステンレス鋼管  
 傾斜層：内側 ステンレス鋼/Ti（核分裂生成元素との耐食性を図る）  
           外側 ステンレス鋼/Mo（ナトリウムとの耐食性を図る）

最終的な傾斜層4層の厚さの目標は0.1mm程度

Fig.1-1 傾斜層を有した被覆管の構造

## 第2章 スラリーディッピング法による

### メタルコーティング層の形成と評価

#### 1 原料粉末

##### 1-1. 原料粉末

原料粉末は、スラリー用のMo粉末に平均粒径 $0.97\mu\text{m}$ のM12F（東芝（株）製）、同じく $3.05\mu\text{m}$ のM10F（東芝（株）製）、基板成形用のステンレス鋼粉末に平均粒径 $9\mu\text{m}$ のものを用いた。

#### 2 試料の作製法

##### 2-1. 金型、CIPによる基板の作製

基板は成形性を考慮した上で、粒径 $9\mu\text{m}$ のステンレス鋼（SUS304）粉末を用いた。この粉末をフローティングダイ方式の金型ダイスを用いて150MPaで予備成形を行い、直径10mm、長さ20mmの円柱圧粉体を作った。さらにその成形体をゴムスリーブに密封し、200MPaで静水圧成形（CIP）を行い基板を得た。

##### 2-2. スラリー塗布の方法

スラリー塗布の概要をFig. 2-1に示す。

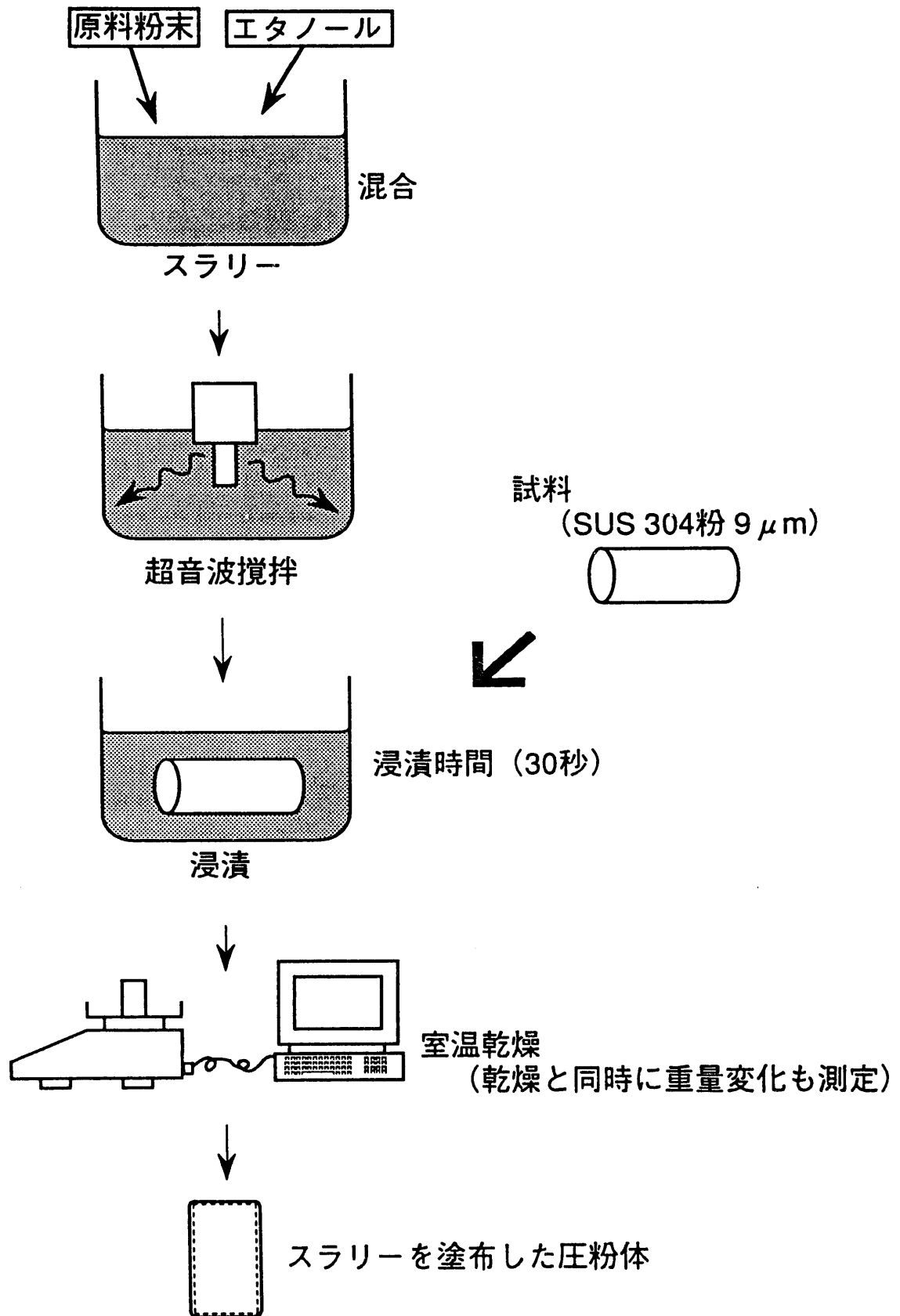


Fig.2-1 スラリー塗布の方法

スラリーは各種、各濃度のMo粉末をエタノールに混合し、超音波攪拌を行って作製した。スラリー溶媒にエタノールを用いるのは揮発性溶媒を用いることで、基板上にスラリーを塗布した後、速やかに蒸発させてコーティング層を作製するためである。その後、スラリーに、基板であるステンレス鋼圧粉体を一定時間浸漬した。その際に、試料に予熱を与えることで影響があるかどうかを調べた。

スラリーを塗布した圧粉体は室温で電子天秤上で乾燥させた。また、電子天秤をコンピュータにつなげることで重量変化も測定し、試料増加重量を調べるとともに乾燥するまでの時間を決めた。

Fig. 2-2にMo (M12F) の60wt%スラリーを塗布した圧粉体の乾燥時間と付着量のグラフを示す。時間がたつとエタノールの蒸発で重量は減少し、約1時間ほどで一定値をとるようになる。この値を乾燥時間の目安とし、他の試料についても同じように行った。こうしてスラリーを塗布した圧粉体試料の外観写真をFig. 2-3に示す。

### 2-3. HIP前処理

スラリー塗布後の試料をCIPせずにHIPを行うと十分に緻密化しない場合があり、付着力も弱いのでCIPをする必要がある。しかし、CIPの段階で基板とコーティング層の界面で剥離が生じるおそれがあるので、100MPaでCIPを行った。

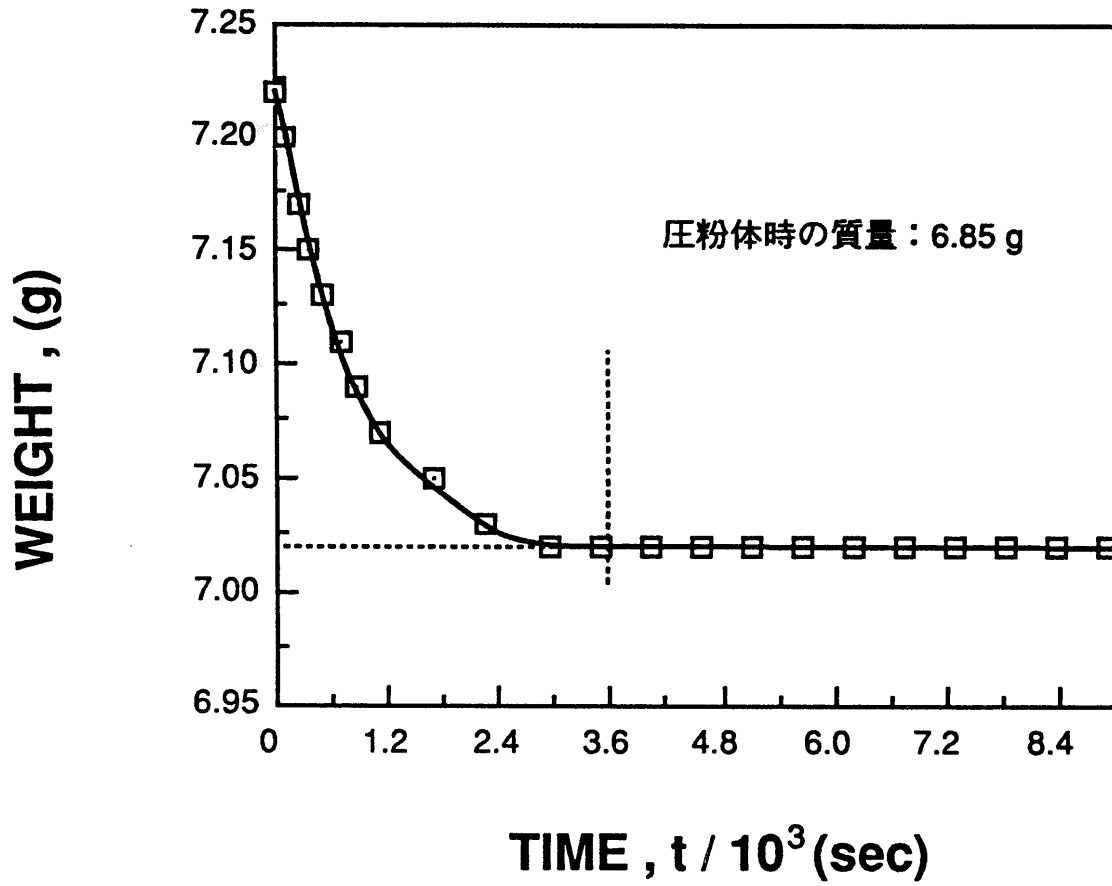


Fig.2-2 60wt%スラリーに付けた圧粉体の乾燥時間と付着量



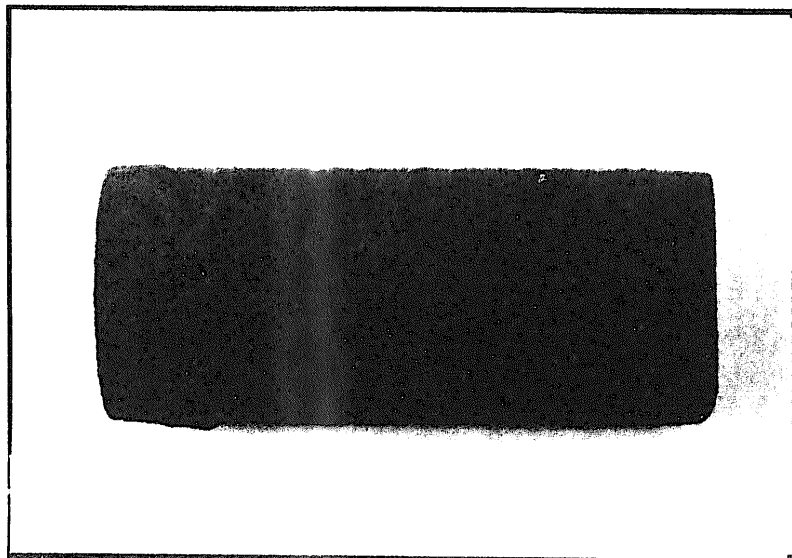


Fig.2-3 スラリー塗布圧粉体の写真

CIPを行った試料は、HIP効果を十分に発揮させるために試料を気密相で覆い、また、圧力が均一にかかるためにHIP温度においてその気密相が十分に軟化していなければならない。さらにHIP温度での気密相が失われないためには適当な粘度が必要である。よってFig. 2-4に示すようなガラスの粘度の温度依存性とHIP温度1473Kということをふまえて、パイレックスガラスを気密相に用いた。

まず、パイレックスガラスと試料との反応を防ぐために、試料にBN粉末のエタノールスラリーを均一に塗布し、試料をパイレックスガラス管に装填した。そして約75℃で8時間乾燥させた後、真空ポンプに装着し、真空に引きながら電気炉で徐々に加熱し、700℃で真空度が $10^{-4}$ 以下になった後730~750℃に保持した。ガラス管が軟化して試料を隙間なく包み込んだ後、ガスバーナーによりガラス管を封じ切った。

Fig. 2-5に真空封入装置の模式図を示す。

#### 2-4. HIP焼結

HIP装置の模式図をFig. 2-6に示す。ガラスカプセルした試料はグラファイト製のるつぼに充填したBN顆粒の中に埋め込んだ。そして圧力媒体としてアルゴンガスを用い、条件を圧力150MPa、温度1300℃、1.5時間保持で行った。その際の温度と圧力の変化はFig. 2-7に

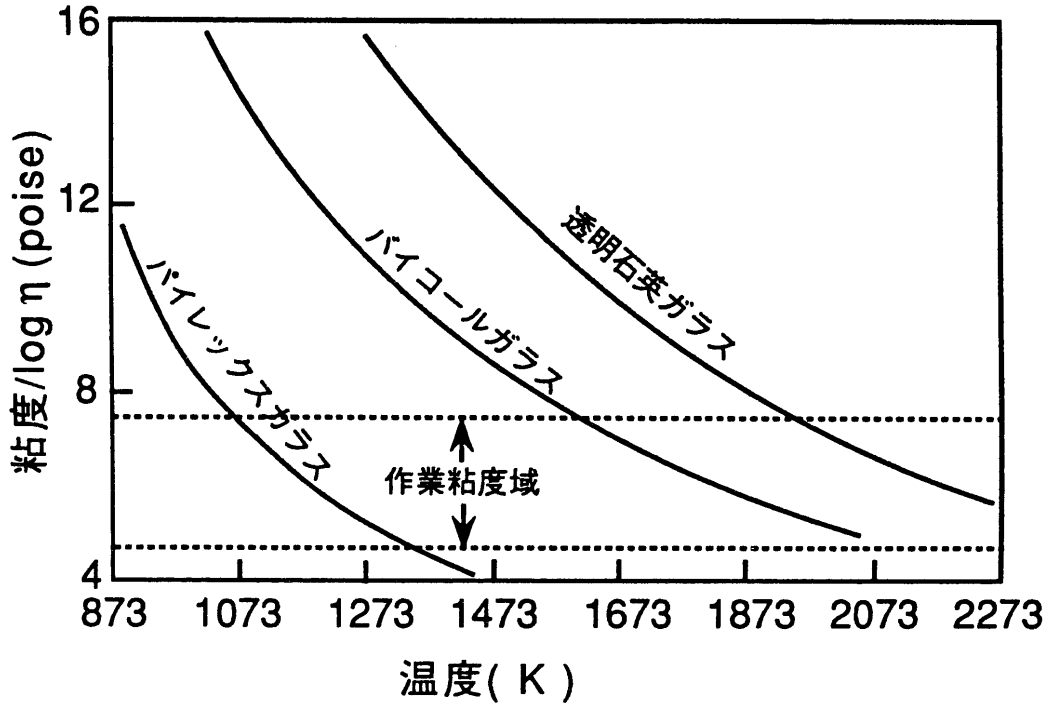


Fig. 2-4 各種ガラスの粘度の温度依存性

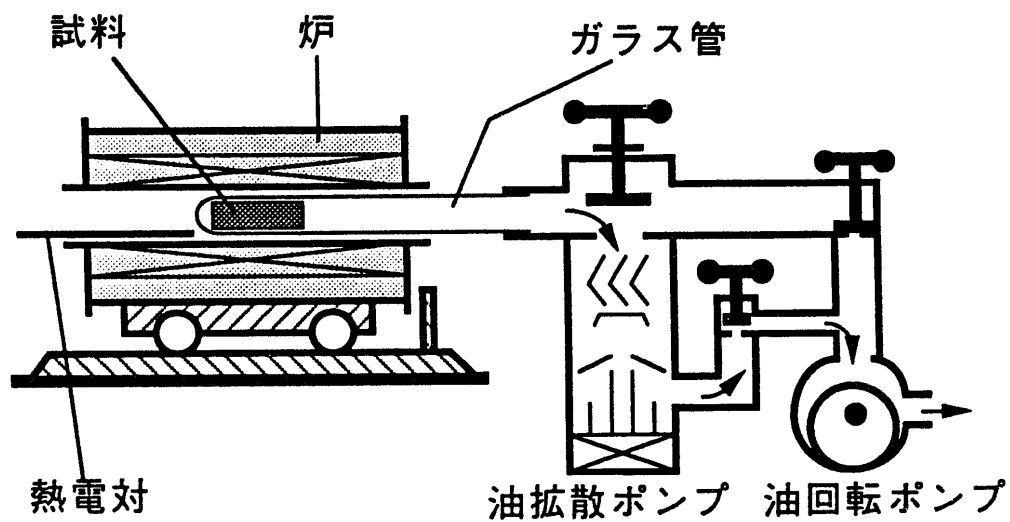


Fig.2-5 真空封入装置の模式図

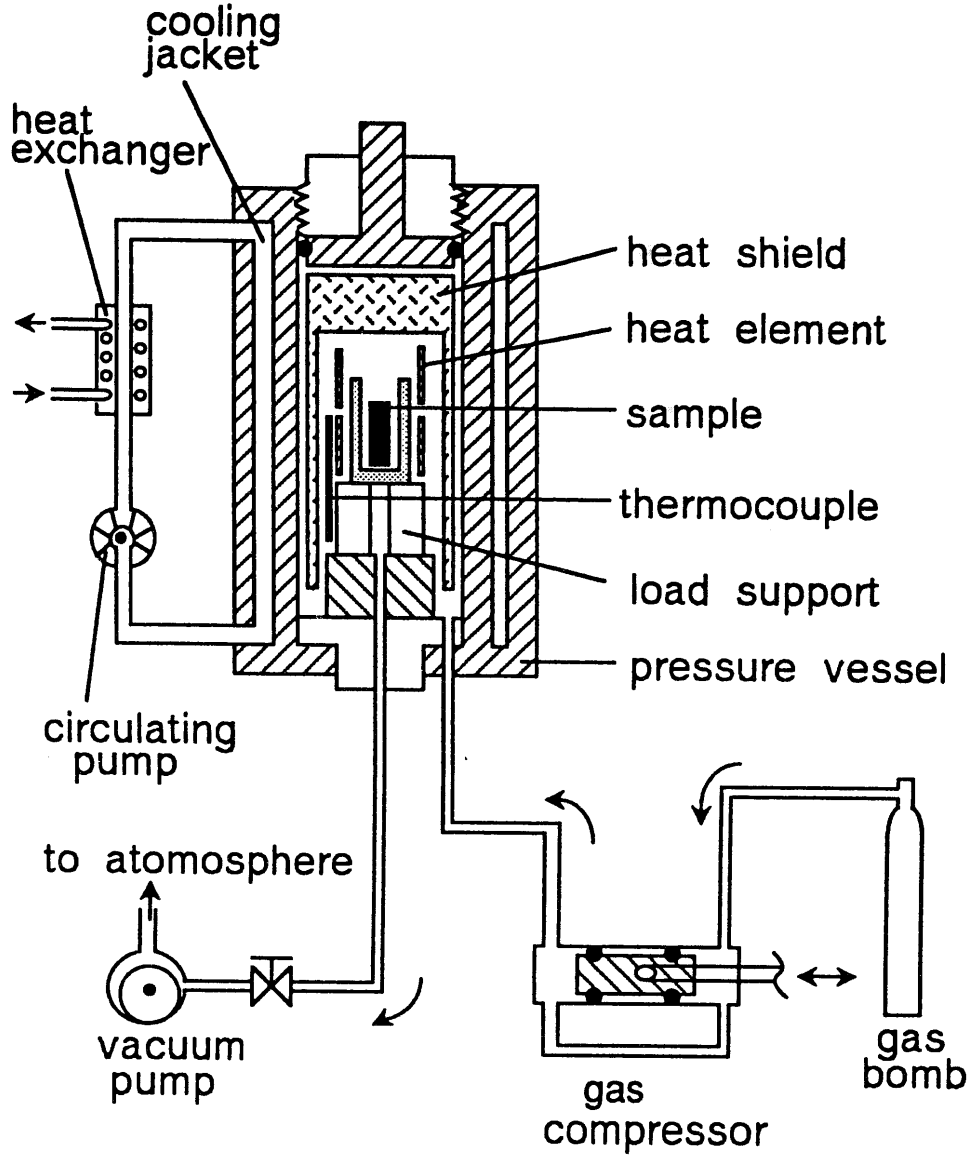


Fig. 2-6 HIP装置の模式図

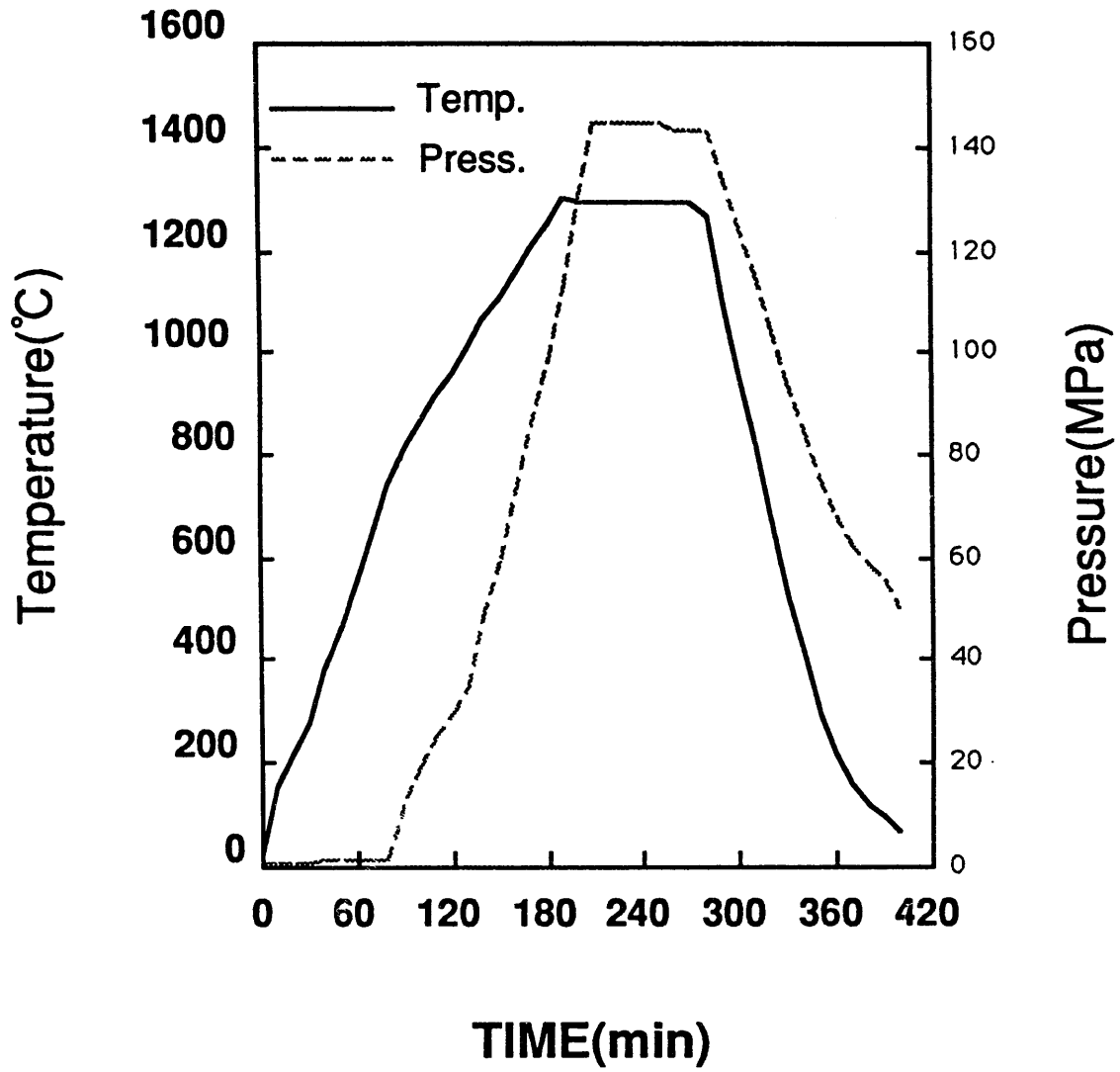


Fig.2-7 HIP時の温度と圧力の変化

示す。パイレックスガラスの軟化点である800℃までは加圧は行わず、軟化温度後加圧を開始し、条件である温度に達したところで圧力が所定の圧力になるようにする。そして1.5時間保持した後、約10℃/minで室温まで冷却し試料を取り出してガラスカプセル、BN層を除去して試料を得た。

## 2 - 5 . 試料作製のフローチャート

Fig. 2-8に試料作製方法をまとめたフローチャートを示す。

## 3 評価

### 3 - 1 . スラリー塗布後の状態

Fig. 2-9に参考文献からの一定スラリー粘度下での原料粉末組成比と濃度との関係を示す。このグラフを見ればわかるように原料粉末がすべてメタルの場合、スラリー中の原料粉末濃度は50~60wt%ぐらいになりそうなのがわかる。そこで、このぐらいの値を考慮して原料粉末濃度40、50、60wt%のスラリーを作製して評価してみた。図中の四角いプロットは50wt%のMoスラリーのプロットであり粘度を測定してみると $2 \times 10$  PA.Sであった。

Fig. 2-10に40、50、60wt%スラリー塗布後のMoの付着量を示す。スラリー中の原料粉末濃度が増加するほどMoの付着量も増加するこ

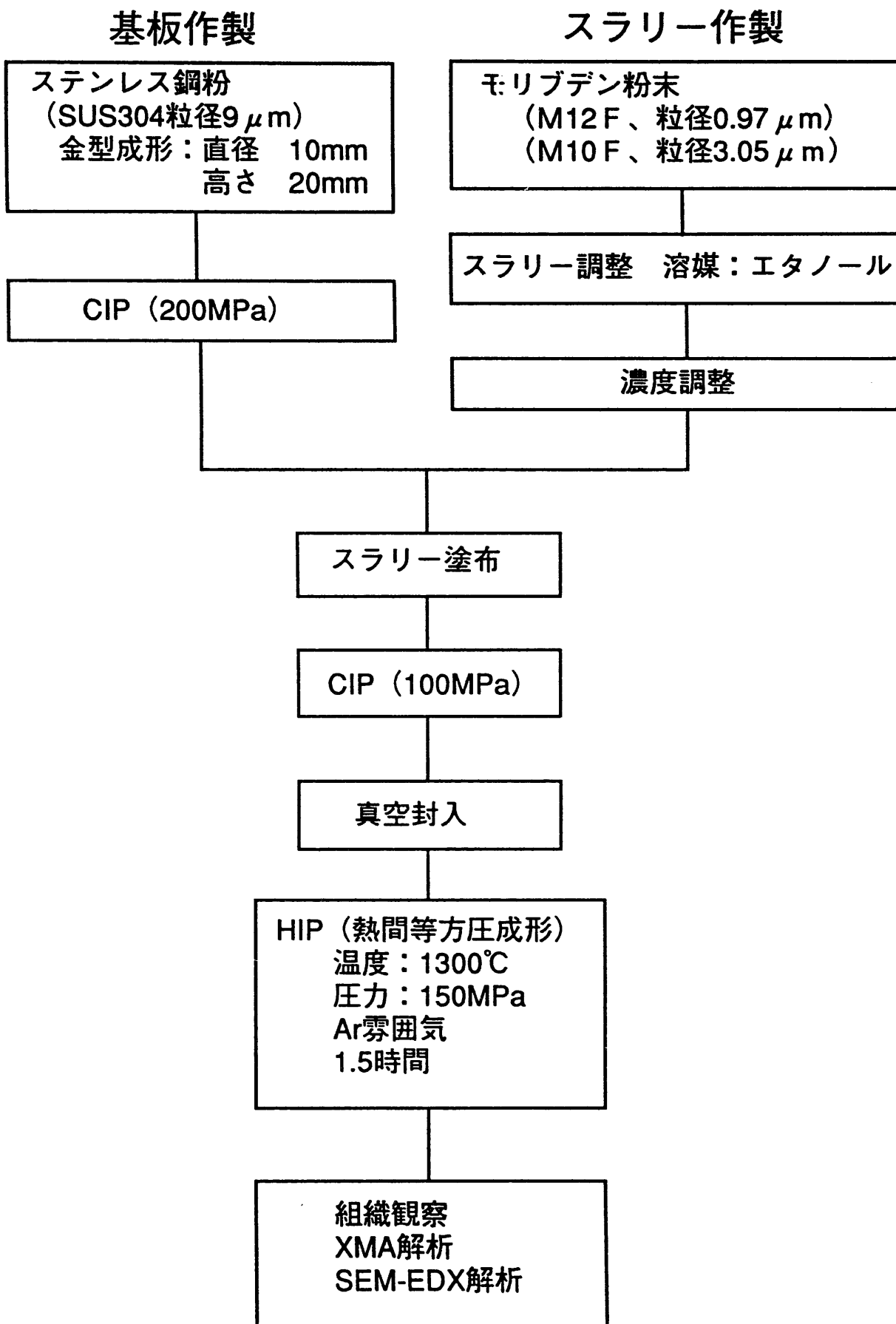


Fig.2-8 試料作製のフローチャート



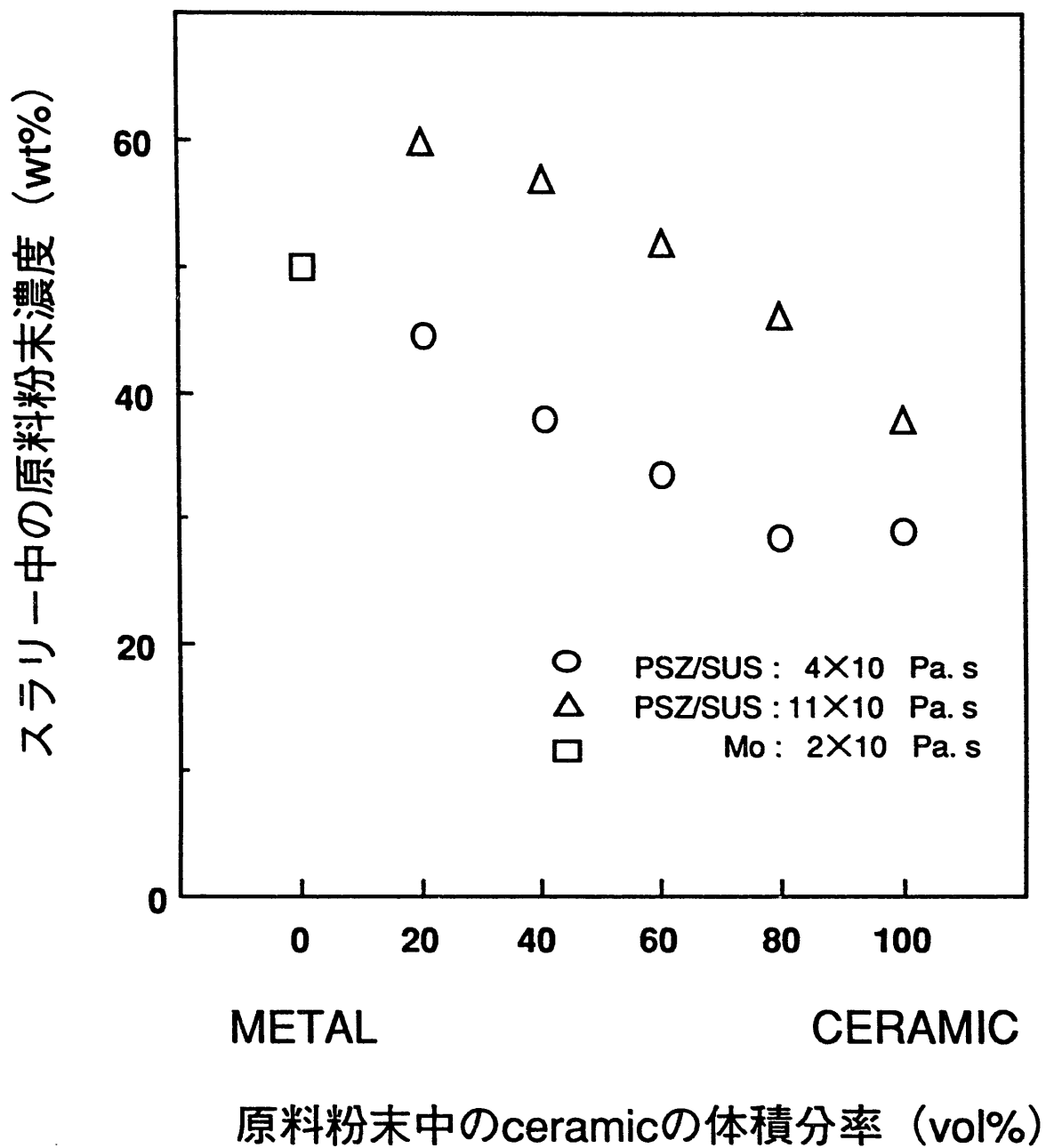


Fig.2-9 一定スラリー粘度下での  
原料粉末組成比と濃度との関係

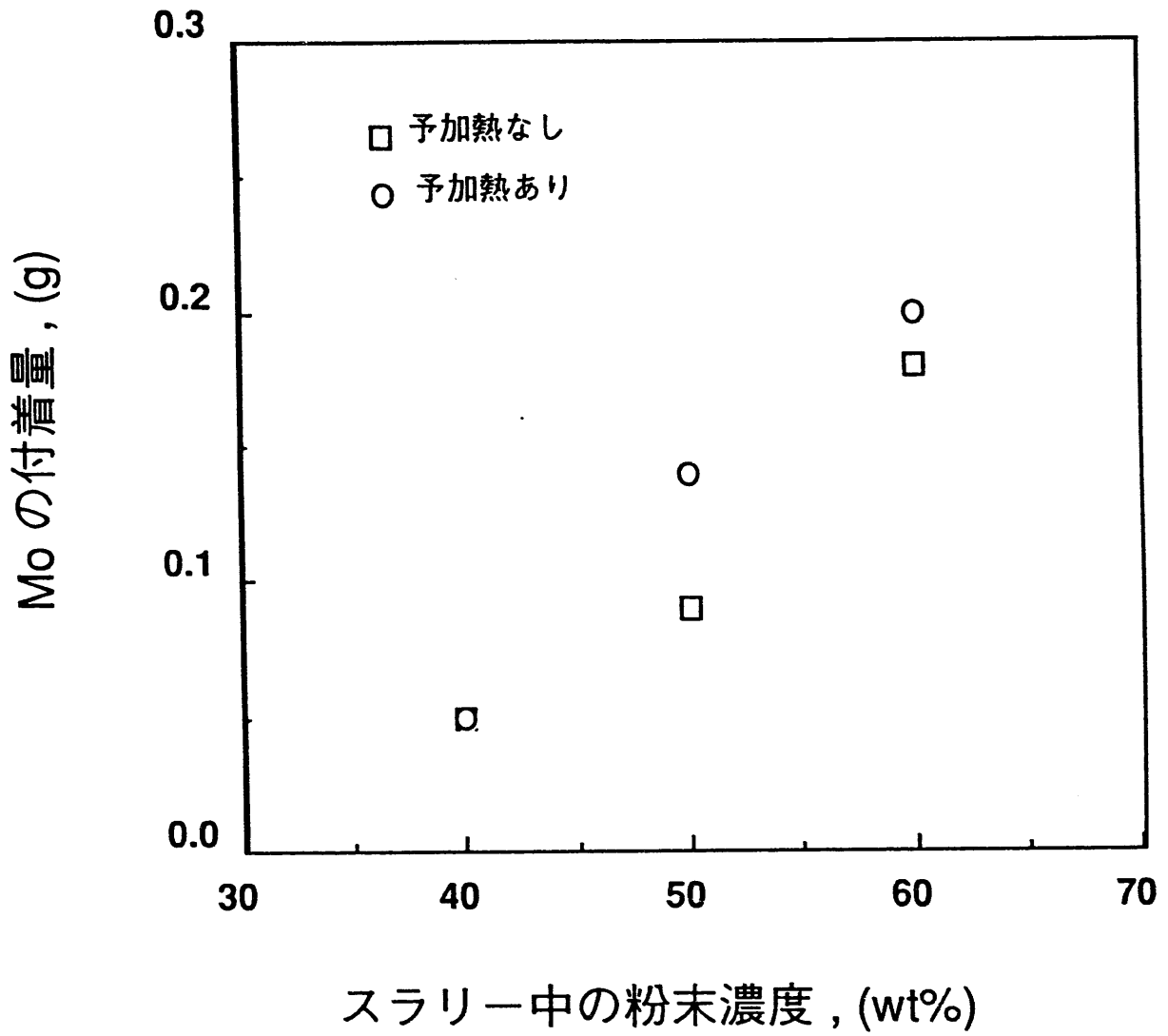
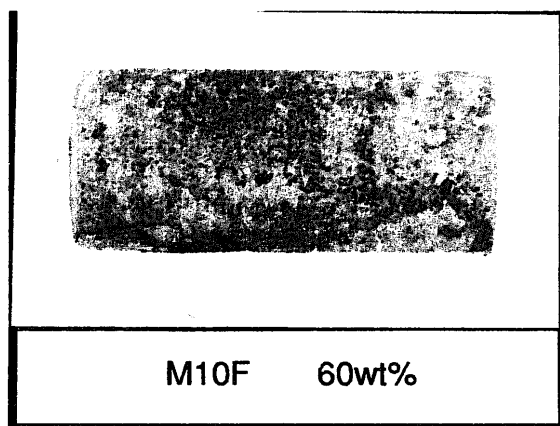
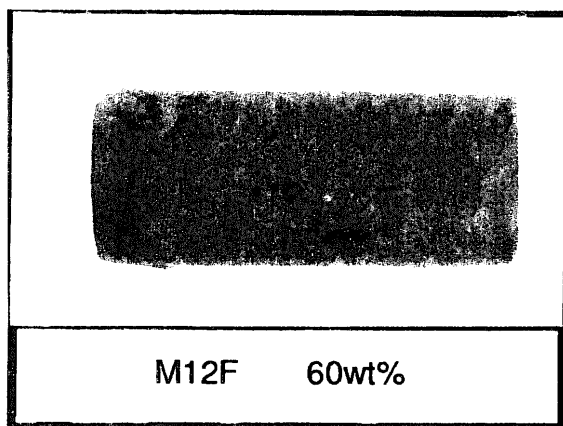
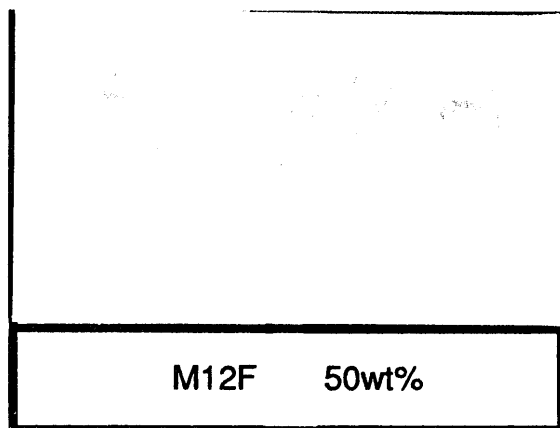
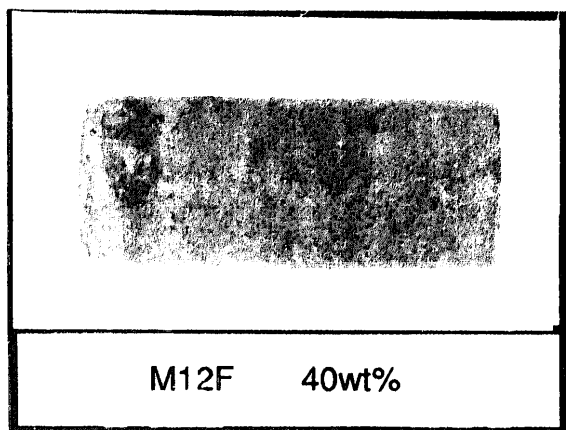


Fig.2-10 Moの付着量と  
スラリー濃度の関係

とがわかる。しかし、実際にスラリーにつけた圧粉体を比較すると Fig. 2-11に示す写真のように40wt%などではMo粉末が付着するのはしているが、ところどころでステンレス鋼圧粉体の表面などが見えており、とても均一に付着しているとはいえなかった。そこで比較的均一に付着しており、増加重量も平均して0.20gと多すぎない値をとる60wt%スラリーを塗布した試料を以後の実験でも使うようにした。

また、スラリーの原料粉末として用いたMo粉末も、粒径の $0.97\mu\text{m}$ のM12Fと粒径が $3.05\mu\text{m}$ のM10Fについて60wt%濃度でスラリーを付着してみた。その際のM10Fの外観写真もFig. 2-11に示す。M10Fスラリーに浸した圧粉体表面はほとんどMo粉末は付着せず、粒径による付着量への影響はかなり大きいと思われる。これらの結果から、以下の実験については粒径 $0.97\mu\text{m}$ のMo (M12F) 粉末の濃度60wt%スラリーを基本にして行なうこととした。

他に試料に予熱を与えることでスラリー付着状態に影響があるかどうかも調べた。Fig. 2-12はMo (M12F) 60wt%スラリーに試料をつけた際の乾燥時間と付着量のデータで一方は何もせずそのままスラリーを塗布したもの、もう一方は試料を先に $60^{\circ}\text{C}$ で60分加熱してスラリーを塗布したものである。圧粉体のみの重量に少し差があるので多少のずれはあるが乾燥時間、付着量ともそれほど違いはなく付



M12F 粒径 $0.97\ \mu\text{m}$   
M10F 粒径 $3.05\ \mu\text{m}$

Fig.2-11 条件を変えた場合の  
試料の外観写真

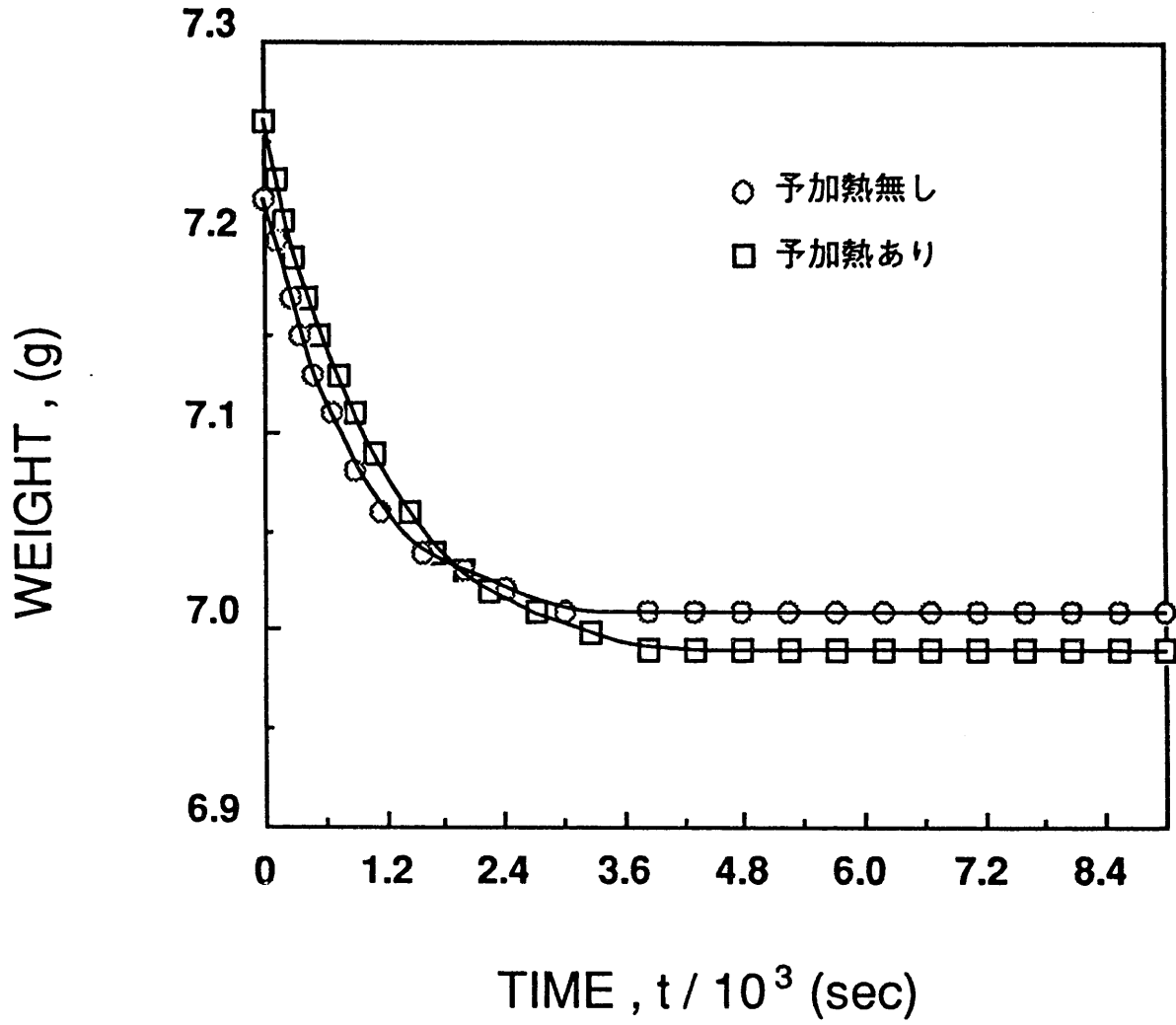


Fig.2-12 乾燥時間の予加熱による比較  
(60wt%)

着状態も均一についていることから試料の予熱による影響はさほどないものと思われる。

### 3-2. 焼結体の組織観察

HIP後の試料の外観写真をFig. 2-13に示す。上の図はBN層がはりついている状態でこれを取り除くと下の図のようなメタリックな色の焼結体がでてくる。この焼結体を円柱試料の直径方向に切断し、Moとステンレスとの界面を光学顕微鏡で観察した写真をFig. 2-14に示す。Moとステンレスの界面を見てみると新しく中間層ができているのが見られる。また、その内側にはステンレス内部よりも多くのporeが見られる。周囲を観察していくと下の図のようにMoとステンレス層の界面で剝離が生じているところもある。特に、きれいに接合しているところの直径方向に反対の箇所では剝離がひどく生じているところが多かった。

### 3-3. SEM-EDX解析

Fig. 2-15にSEM-EDXによって写したMo、ステンレス界面のSEM写真とその写真の範囲内の面分析を行なった写真を示す。上側がMo層で下側がステンレス圧粉体である。SEM写真を見てみると黒い介在物がたくさんあり、Moとステンレス界面の方に大きな物が見られた。

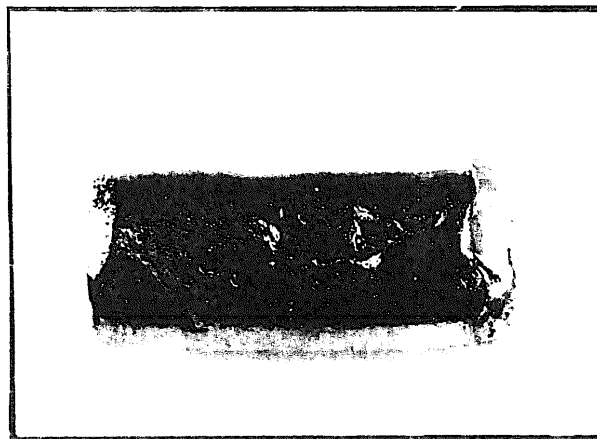
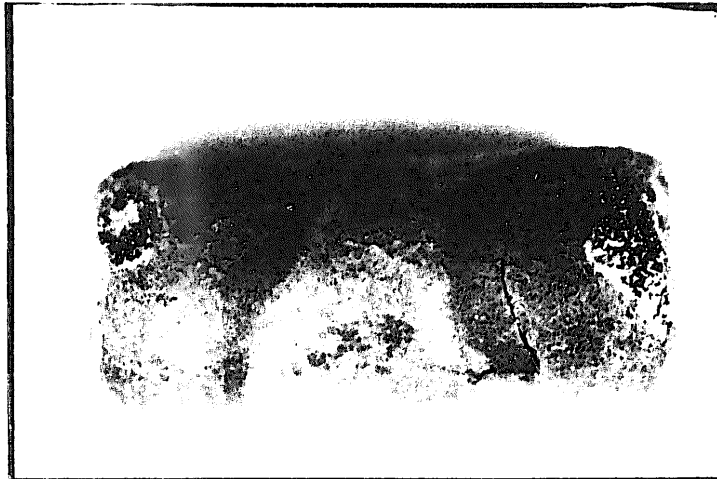


Fig.2-13 焼結体の外観写真

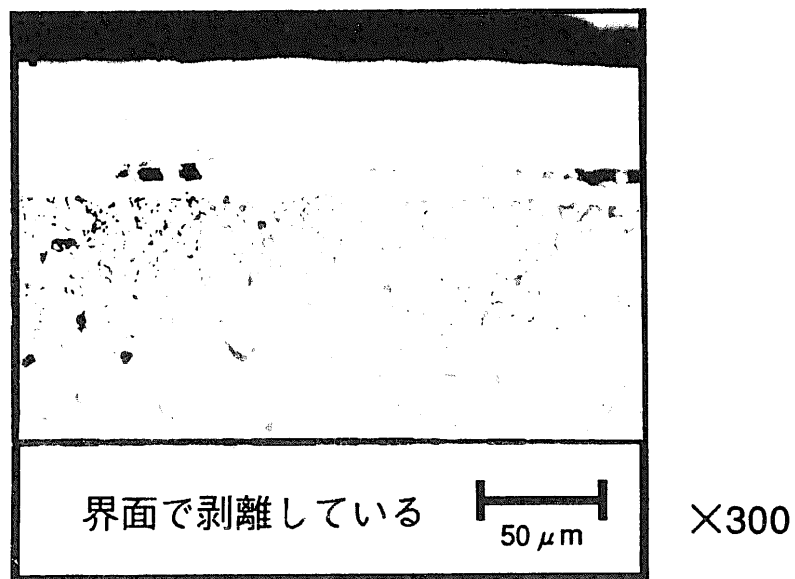
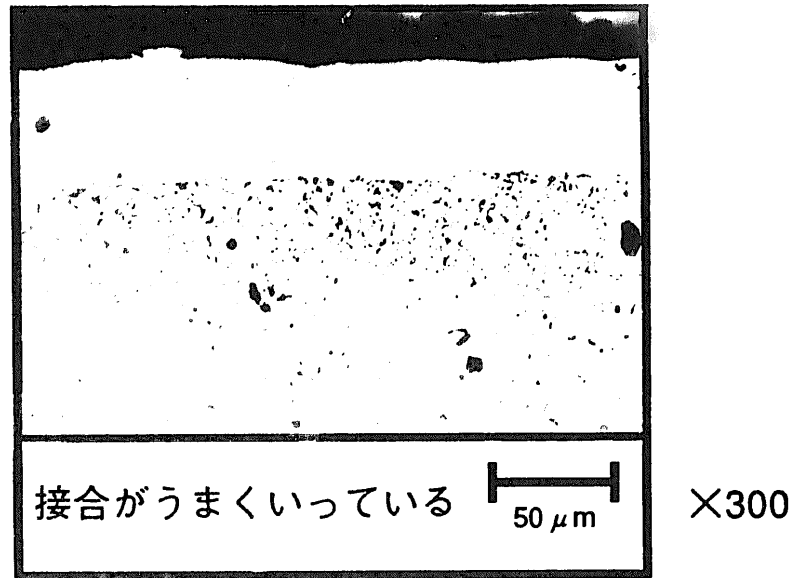


Fig.2-14 コーティング層界面の  
光学顕微鏡写真



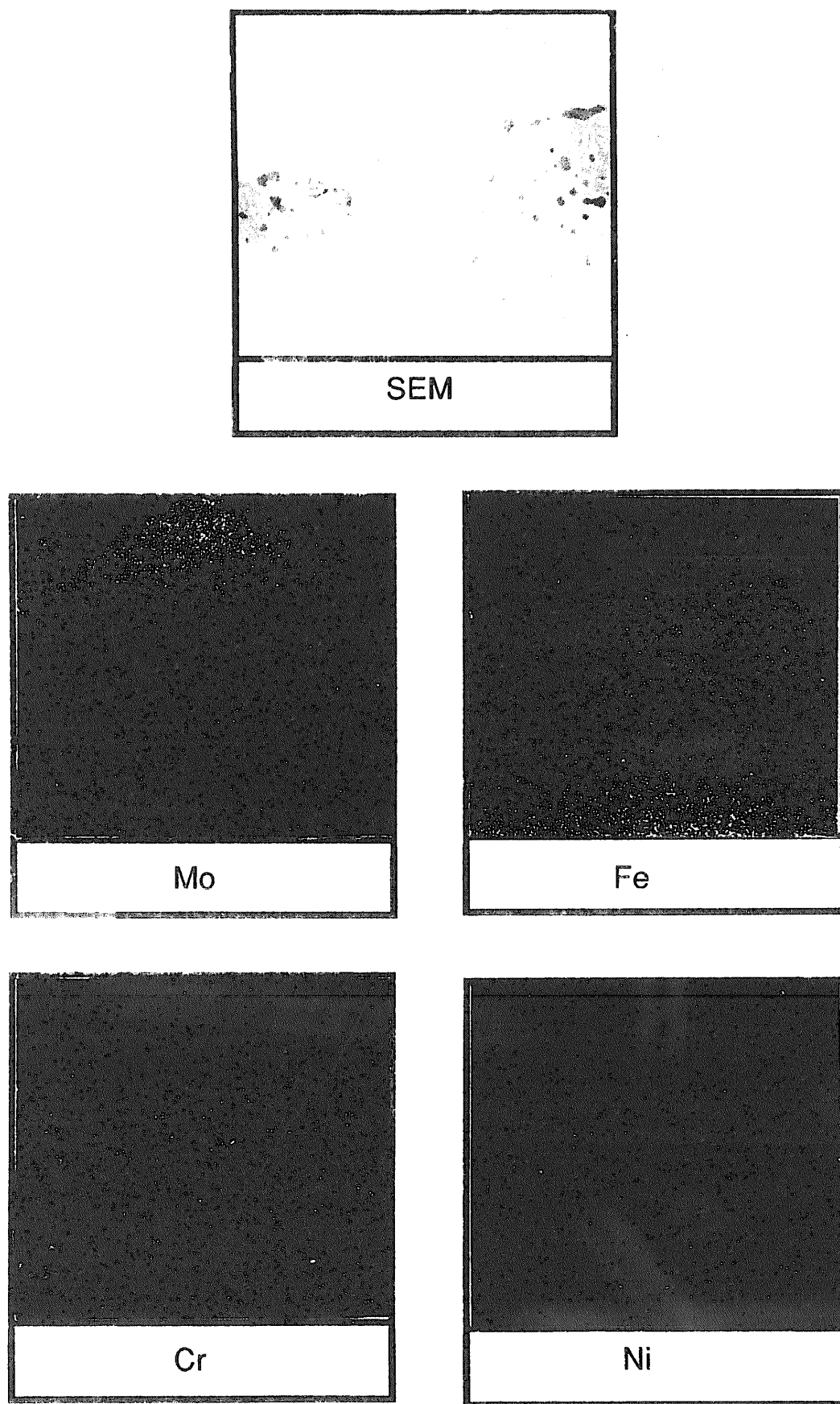
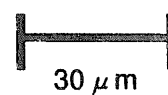


Fig.2-15 界面のSEM写真と面分析のマップ (×1000)



接合界面はしっかりくっついているがステンレス圧粉体の端付近には黒と白の縞模様が観察できた。濃度のゆらぎによるものか共晶ができているのかもしれないと思われる。また、圧粉体内部に見られる介在物の組成を示したのがTable.1でありFe、Cr、Siが比較的多くなっているのでこれらの酸化物ではないかと考えられる。が、Siの存在についてはどこから混入したものか不明である。

Table.1 介在物の組成分析

元素名	Mo	Fe	Cr	Ni	Si
wt%	6.24	37.94	34.10	6.53	15.19

面分析のMoのマップはMoの多い層がステンレス圧粉体にきちんとコーティングされていることがわかる。また、圧粉体内部の方にまでMoが拡散していることもよくわかる。Feのマップはステンレス圧粉体内部で多く、Mo層で低くなって界面の存在を明らかにしている。Crのマップも圧粉体内部の方が多いためであるが、かなりMo層の方へも拡散しているような結果がでておりCrのマップのみで界面を判断するのは難しい。Niのマップは全体にわたってほぼ均一に分布していた。

### 3-4. EPMA解析

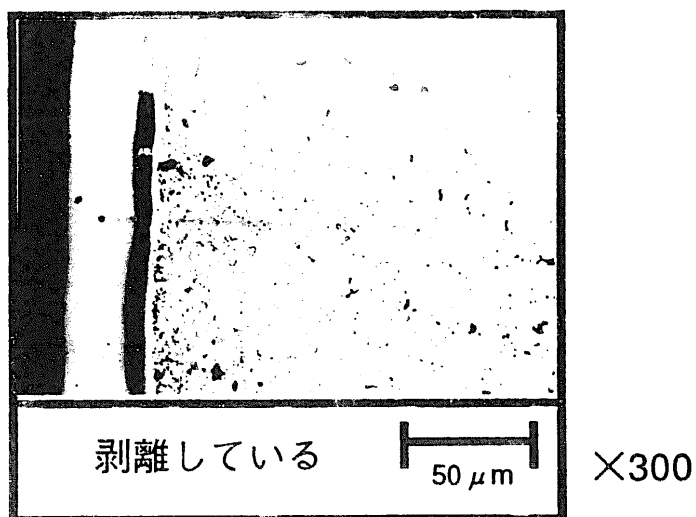
Fig. 2-16にEPMA解析を行なった場所の写真を示す。一つは界面の接合がきちんとしているところで、もう一つは剝離が生じているところである。また、界面での接合がきちんとしているところのEPMAの結果をFig. 2-17に示す。Moのデータを見ると $100\mu\text{m}$ ぐらいのところまで、ある程度の量が含まれており先ほどのSEMのマップからわかったことと同じくMoは圧粉体内部まで浸透しており、同様にFe、Niも外側へ拡散しているのがわかる。また、Mo層とステンレス圧粉体との間で層が見えるところはEPMAの結果もMoが約50wt%、Fe、Cr、Niも含まれていて約 $10\sim 15\mu\text{m}$ 位の幅の反応層（拡散層）ができていて化合物のできている可能性も考えられる。ステンレス内部の介在物は線分析してみるとOとCrが増加し、Feが減少することからCrの酸化物が主であると思われる。

剝離しているところをはさんでとったEPMAの結果では剝離層をはさんで反応層の存在が見られる。よって剝離は反応層ができた後、冷却時の熱膨張係数の違いから生じる熱応力等によってはがれたものと考えられる。

これらのSEM-EDX、EPMAの結果から考えられる試料の模式図をFig. 2-18に示す。



25  $\mu\text{m}$



50  $\mu\text{m}$

Fig.2-16 界面でのEPMA解析

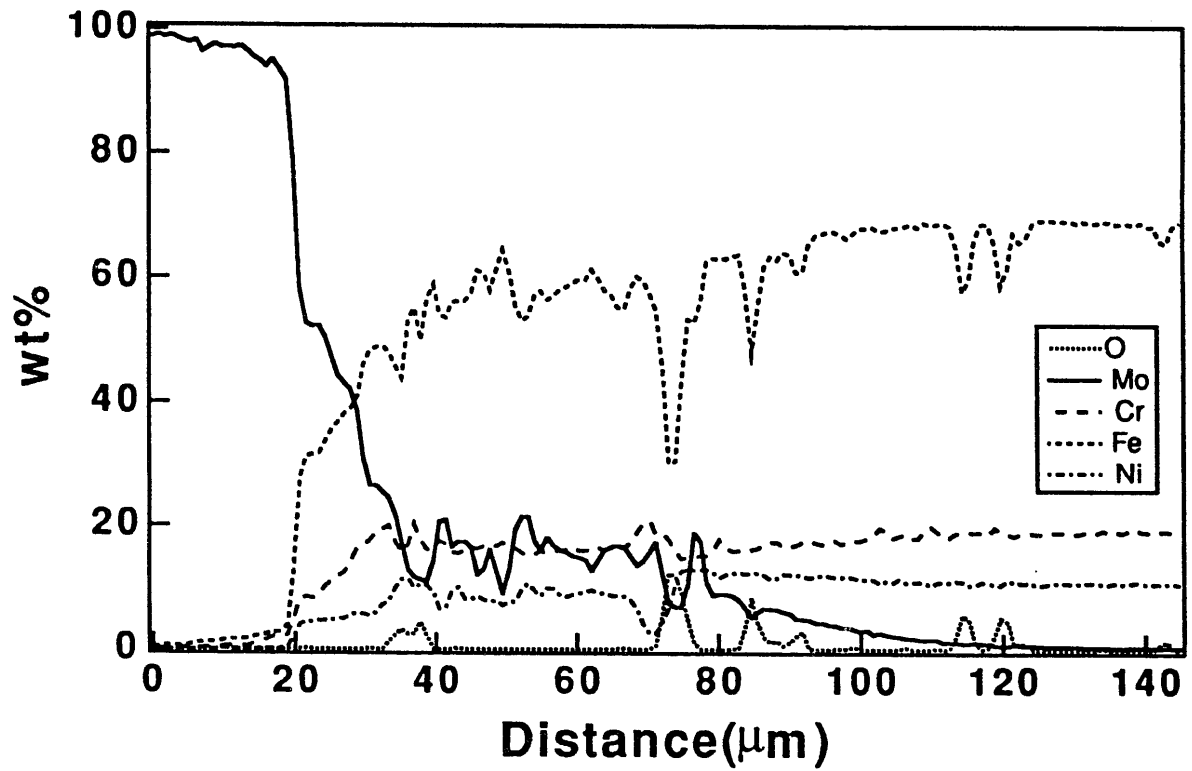


Fig.2-17 試料のEPMA解析結果

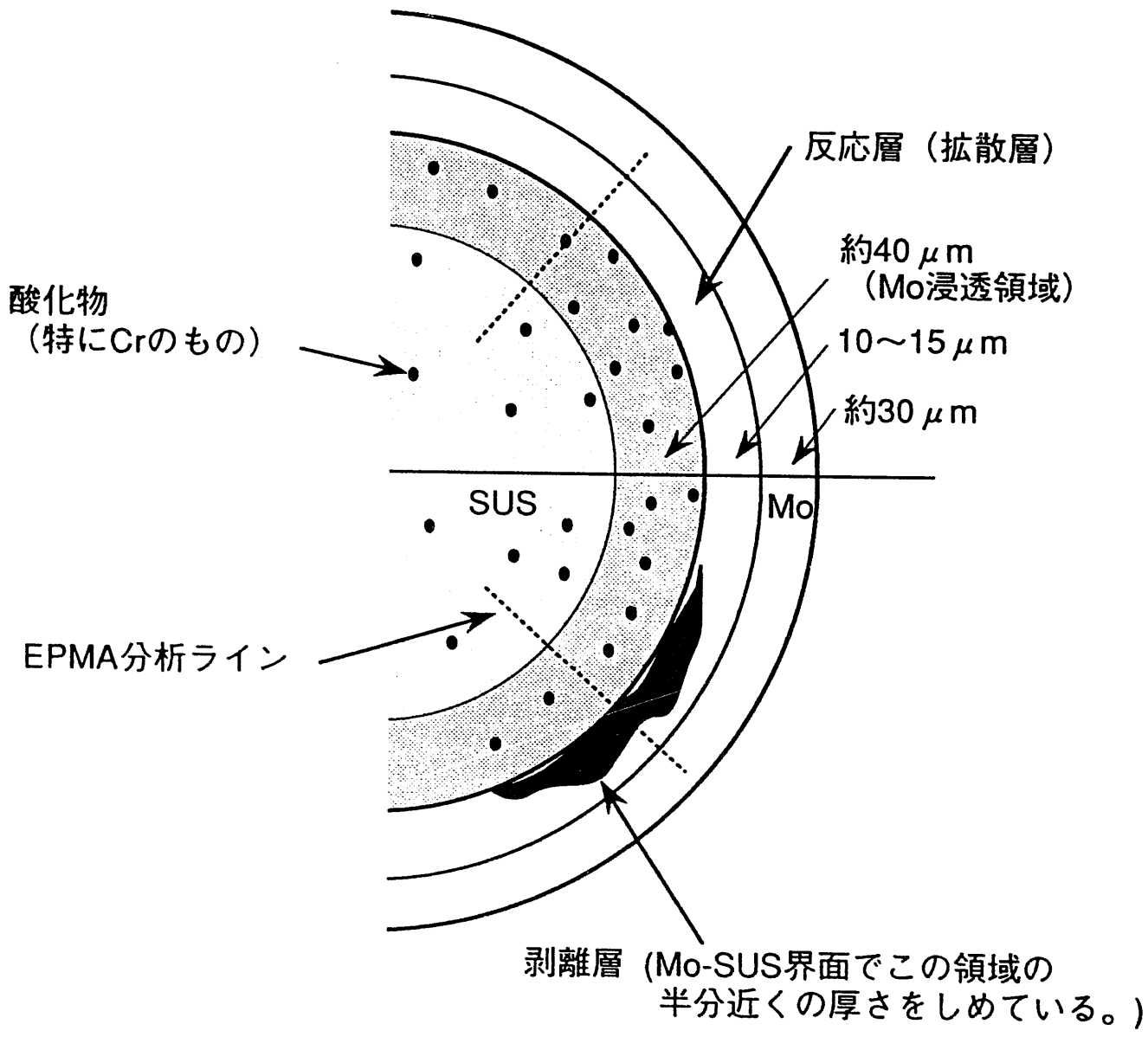


Fig.2-18 試料の模式図

### 3-5. 熱応力解析

試料にかなり剝離しているところが多い原因として、試料冷却中にかなりの熱応力がかかっていると思われるので有限要素法による定常熱伝導解析を実施した。計算には汎有限要素法であるMARCを用いた。

Fig. 2-19に熱応力解析を行なった試料の模式図と熱応力計算用の要素メッシュを示す。これらの条件で1300℃から室温まで冷却する際の試料内部の軸方向応力、半径方向応力、円周方向応力を計算した。その結果をFig. 2-20～Fig. 2-22に示す。今回、塑性変形は考慮していないので値は大きくでている。

これをみてわかるのは半径方向の応力は表面層付近ではそれほどでないが、軸方向の応力、円周方向の応力は表面層付近でかなりの応力がかかっている。これらが原因で剝離が生じているものと思われる。3つの応力分布から応力がFig. 2-23のようにかかったことがわかる。これらの結果を見る限り界面での熱応力を緩和する必要がある、組成を傾斜させた方がいい結果が得られるかもしれないと思われる。

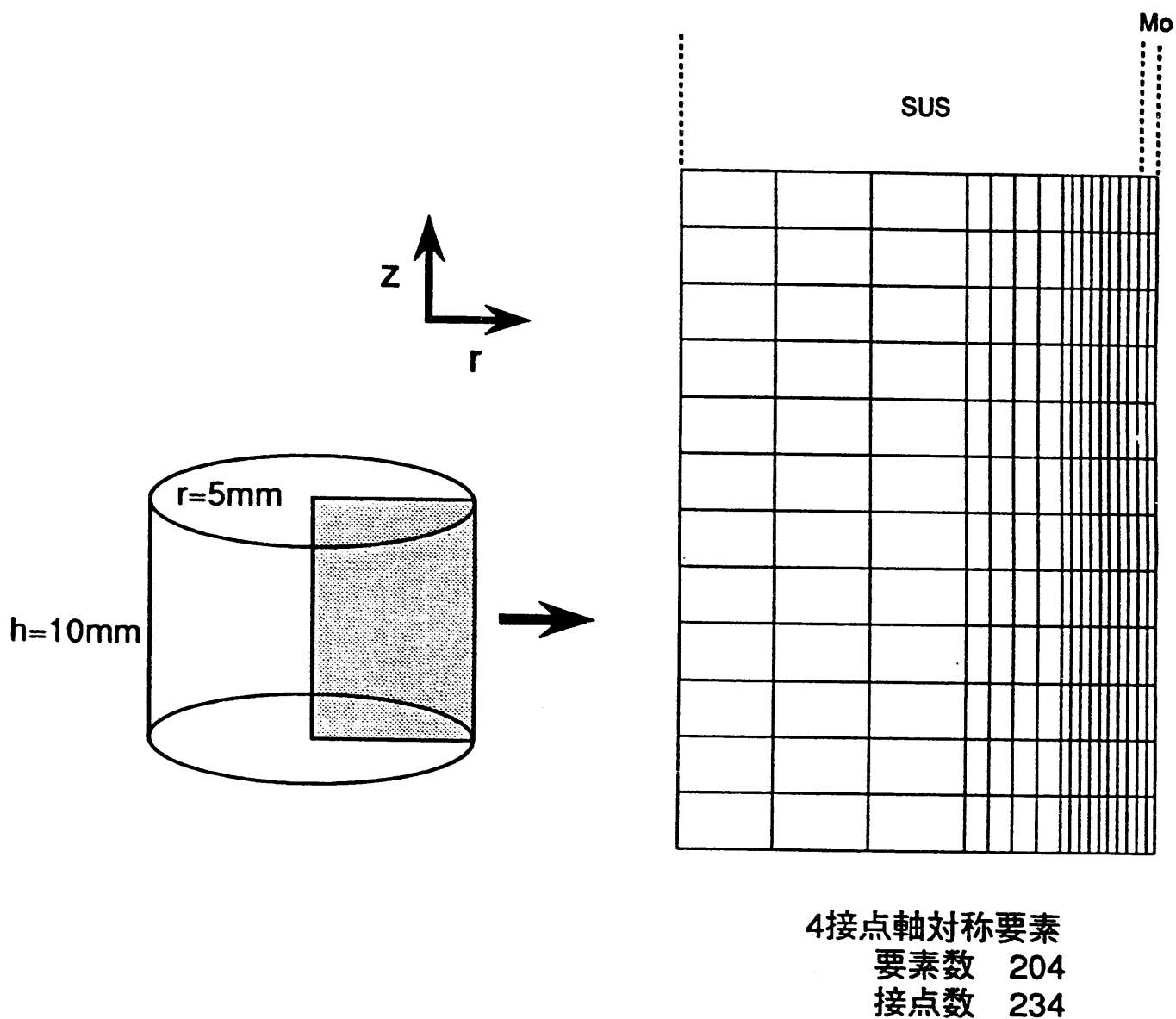


FIG.2-19 試料の模式図と  
熱応力計算用メッシュ



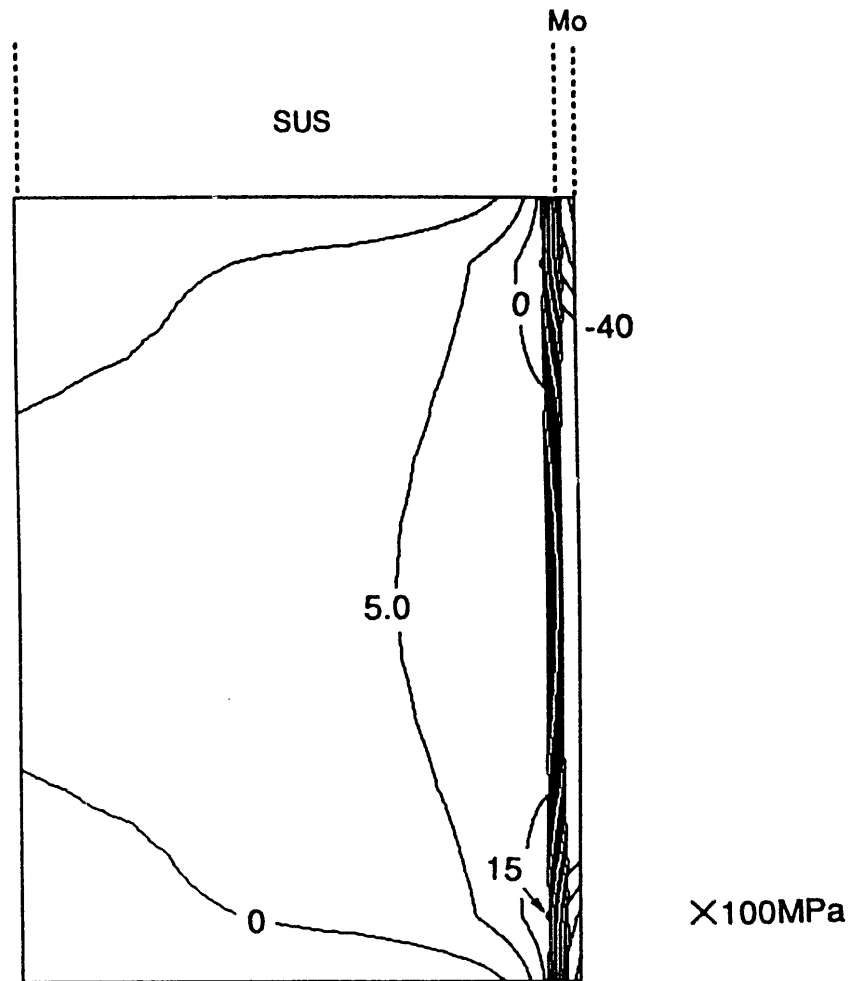


Fig.2-20 Mo/SUSの軸方向の応力分布

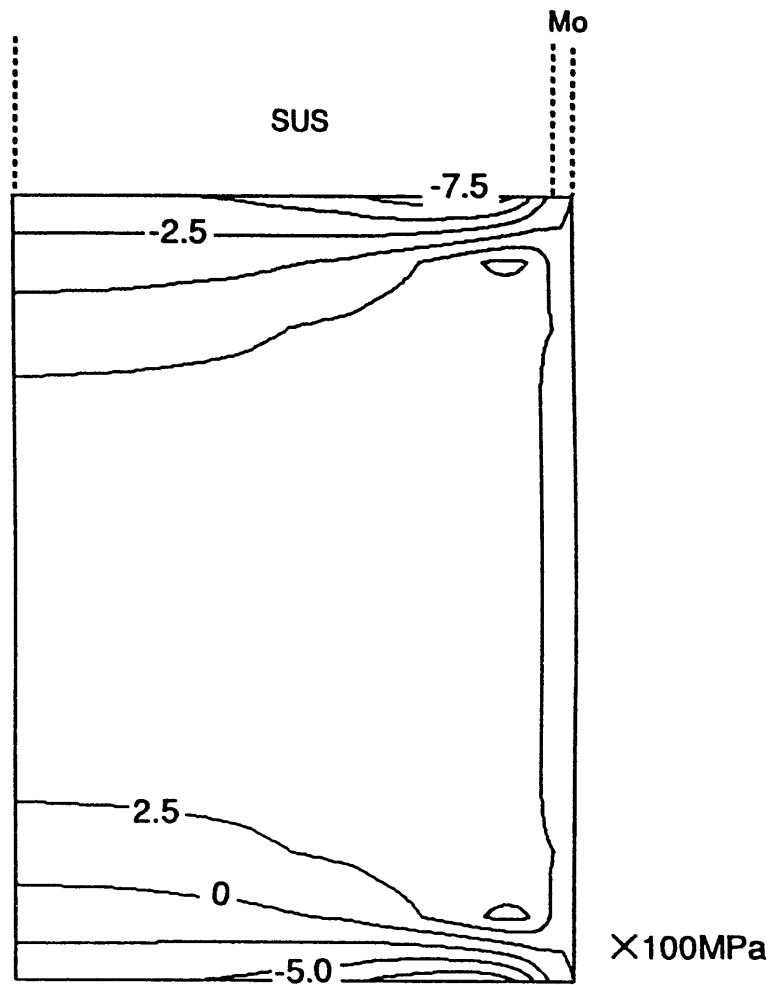


Fig.2-21 Mo/SUSの半径方向の応力分布

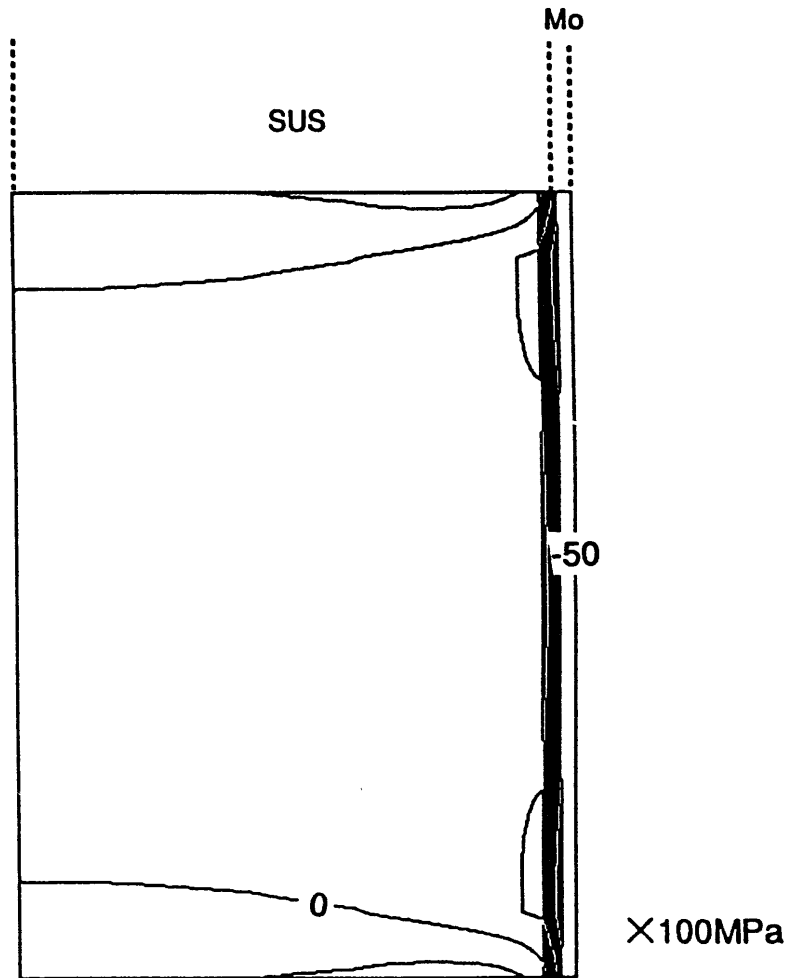


Fig.2-22 Mo/SUSの円周方向の応力分布

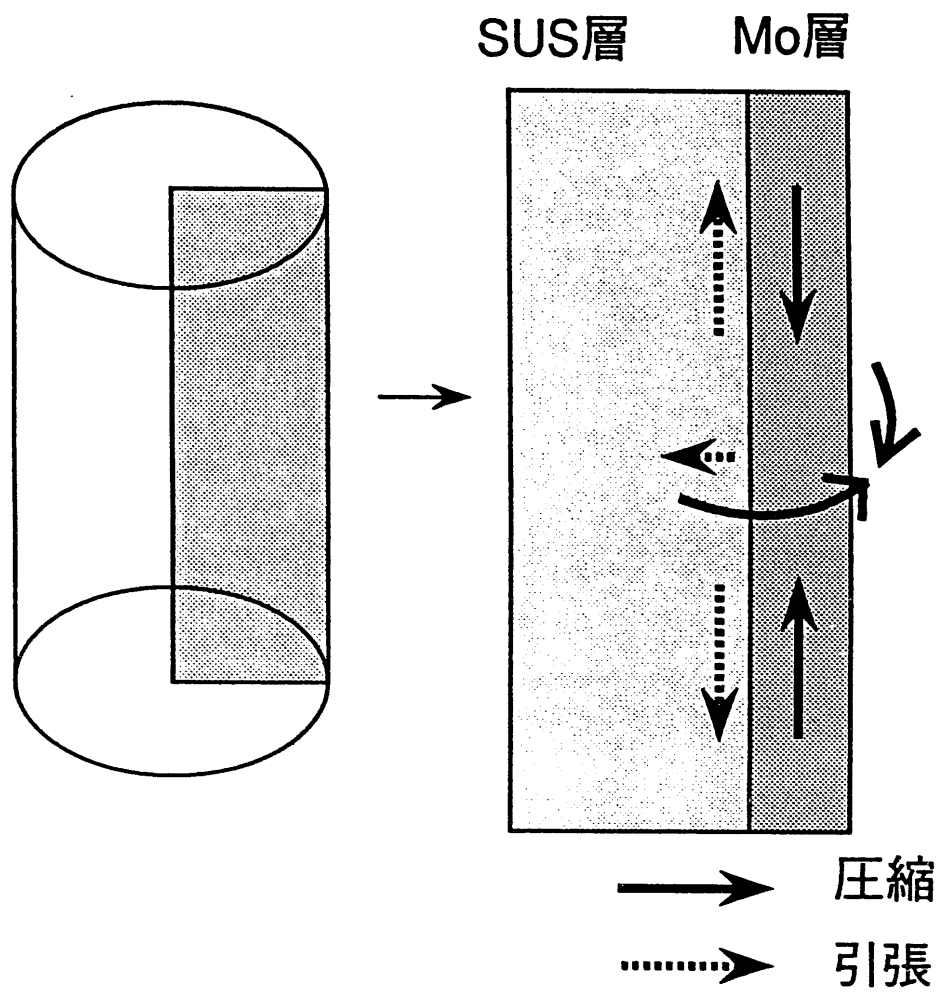


Fig.2-23 試料にかかる応力の模式図

## 第3章 Mo/SUS系傾斜機能材料の作製

第2章での結果より、ステンレス圧粉体に直接Mo層をコーティングするのは多大な熱応力による剥離のために難しいと思われる。この章ではそういった熱応力を緩和し、さらなる接合機能の向上を目的としてMo層とステンレス圧粉体の間の組成を傾斜化させた試料を作製する。

### 1 試料の作製

#### 1-1. 原料粉末の混合

原料粉末は基板成形用には成形性を考慮して平均粒径 $9\mu\text{m}$ のステンレス鋼粉末、スラリー用には前章の結果をふまえて平均粒径 $0.97\mu\text{m}$ のMo(M12F)粉末(東芝(株)製)と平均粒径 $3\mu\text{m}$ のステンレス鋼粉末を用いた。

スラリー用の粉末については各傾斜層の組成割合(SUS-25vol.%, SUS-50vol.%, SUS-75vol.%)で、約30分アルミナ乳鉢中で混合し、エタノールを溶媒とした60wt%スラリーとした。

## 1 - 2 . スラリー塗布手順

Fig. 3-1にスラリー塗布法に基づく傾斜機能材料の合成プロセスの簡単なフローチャートを示す。だいたいはMo層のみをコーティングしたプロセスと同じで、スラリー塗布を何度も繰り返すという流れになっておりスラリー塗布の方法は前章で述べたとうりである。この際にMoのみのコーティングと違うのはスラリーの調合である。

Fig. 2-9に示したように原料粉末中に混合するセラミックの体積分率を変化させると、一定スラリー粘度下でのスラリー中の原料粉末濃度も変化する。Moとステンレスの場合、どちらもMETALなのでこのデータほど変化はなくとも粒径、密度の違いから同じように体積分率によってスラリー濃度が変わると思われる。各層の厚さを均一にするためには一定粘度で行なうのが好ましいが、今回の実験においてはスラリー濃度を一定にしてコーティングしていくことを試みた。

## 1 - 3 . H I P 焼結

HIP焼結に関するプロセスも前章と同じであるが、前処理の段階で傾斜層を一層塗布する度に100MPaでCIPを行ない、さらにスラリーを塗布するといった形で行なった。

HIPの温度は前の実験において共晶組織らしきものが観察された

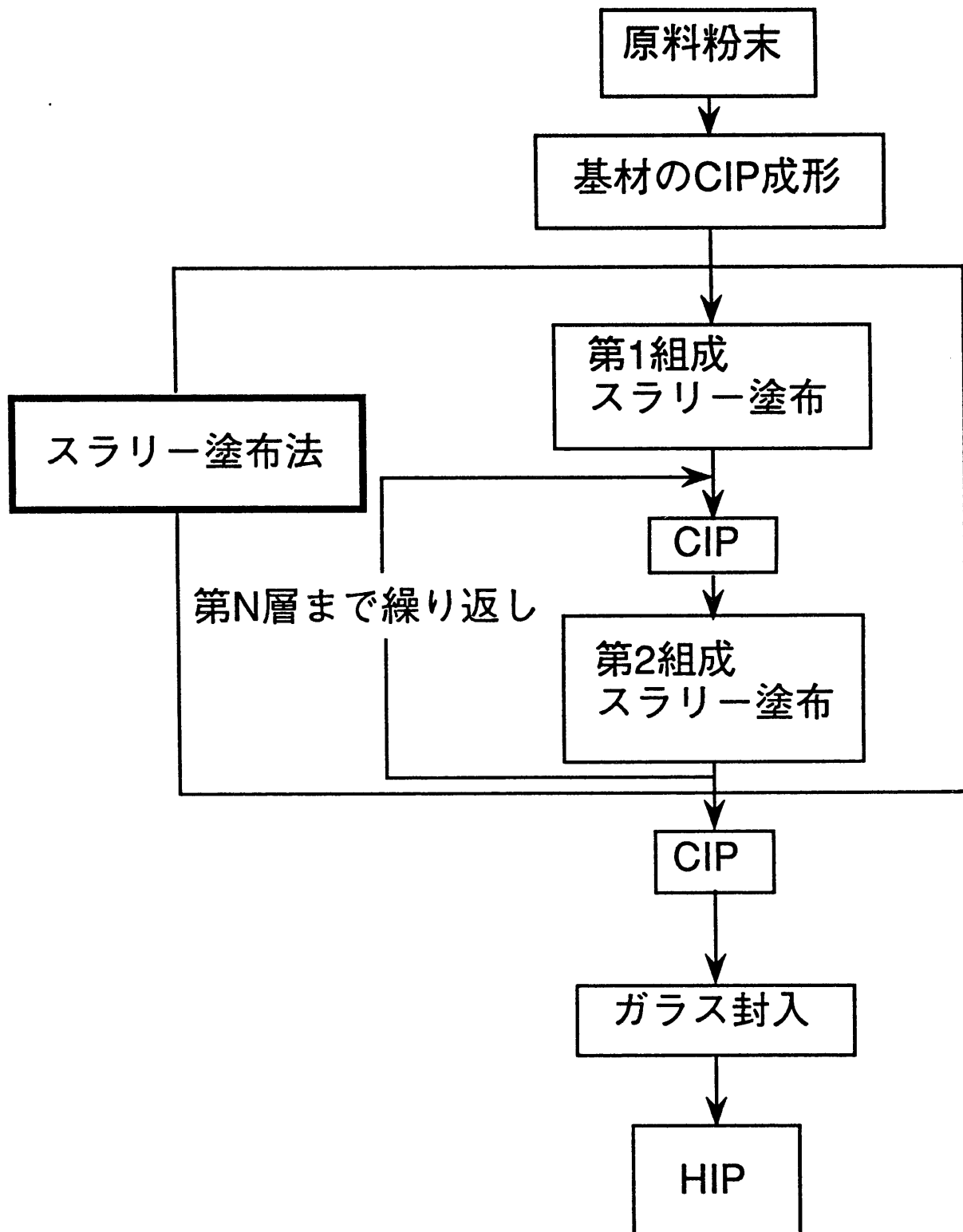


Fig.3-1 スラリー塗布法に基づく  
傾斜機能材料の合成プロセス

ので、保持温度を1300℃と1200℃の場合で行なった。

## 2 評価

### 2-1. スラリー塗布状態

Fig. 3-2に前章と同様の方法で測定した4層コーティングした際の乾燥時間と付着量との関係を示す。どの層のデータも同じような挙動をとっており、約60分で乾燥し、試料重量も一定の割合で増加している。最後の層の重量が少し低い値を取っているが、後で重量のみを測定すると同じ割合で増加していたので測定機器による誤差だと思われる。Fig. 3-3には同じ試料についての重量変化と直径変化を示す。どちらも同じような割合で増加していることからスラリーはほぼ均一に付着したと思われる。外観を見ても下の層が見えることはなかった。

### 2-2. 焼結体の組織観察

HIP後の試料を同じように円柱試料の直径方向に切断してMoとステンレスとの界面を光学顕微鏡を用いて観察した写真をFig. 3-4に示す。またそれぞれの条件は写真の下に示す。

(a)は1300℃より少し高かったのか共晶組織に見られるようなデンドライトのような層が観察できた。(b)は1200℃で4層をコーテ



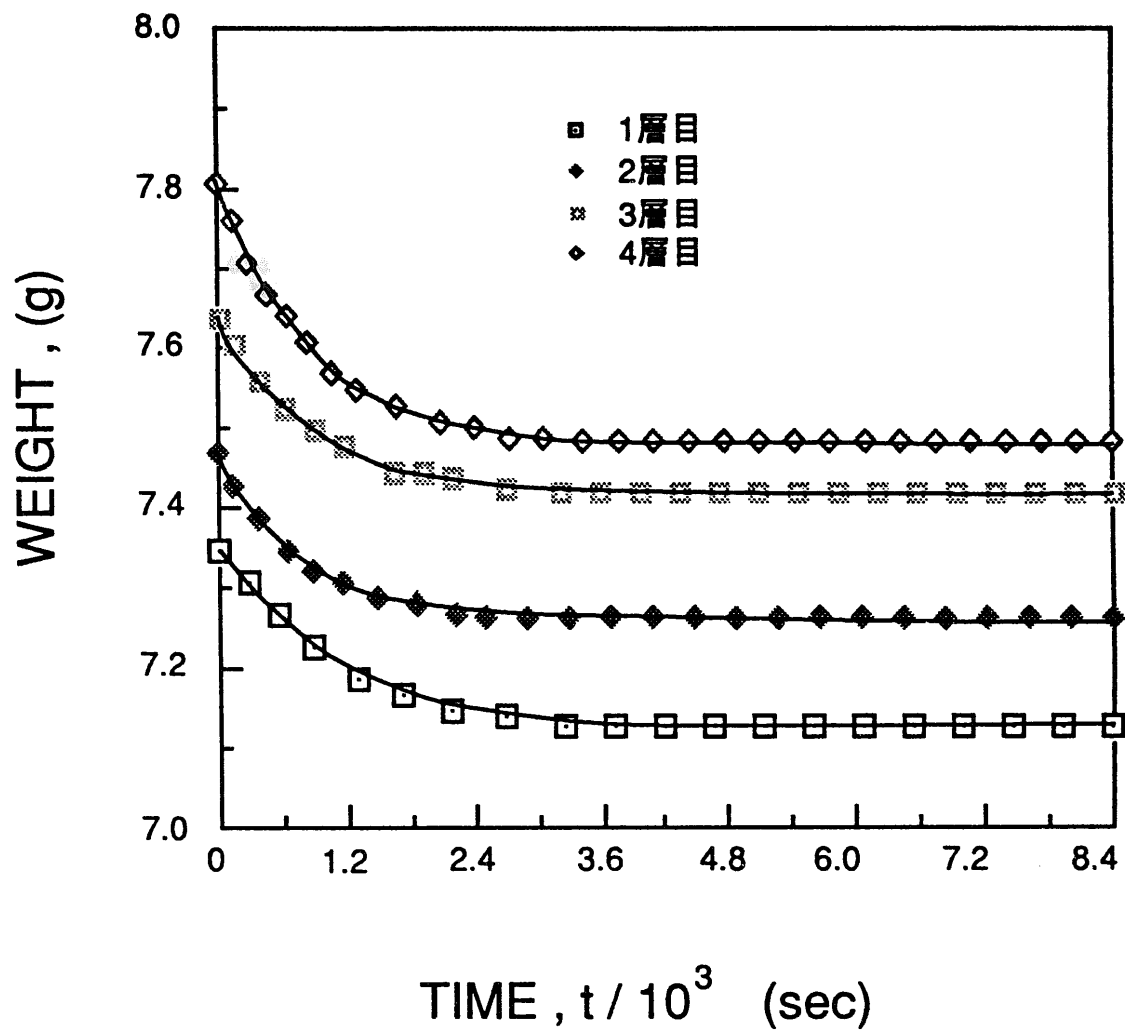


Fig.3-2 4層コーティング時の  
試料重量変化

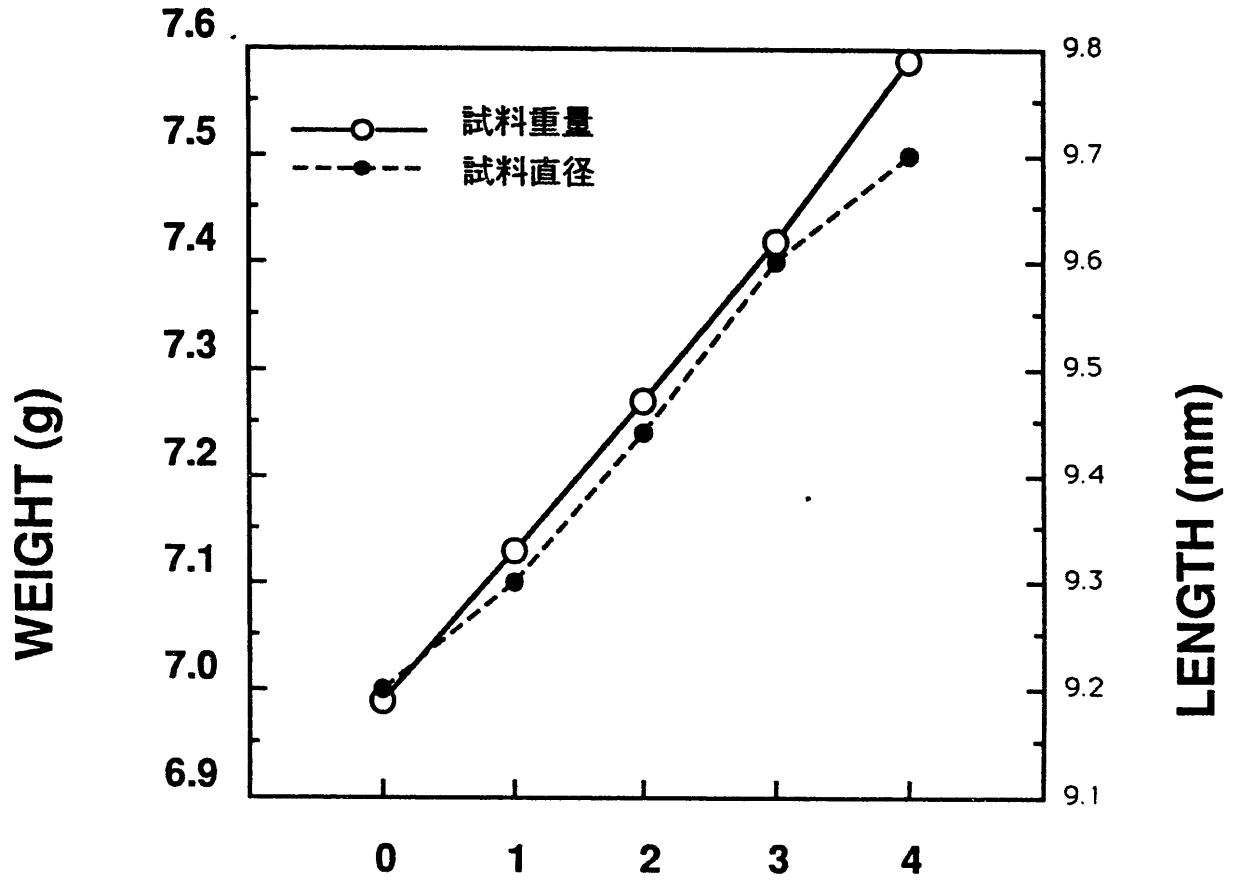


Fig.3-3 4層コーティング時の  
試料の重量と直径の変化

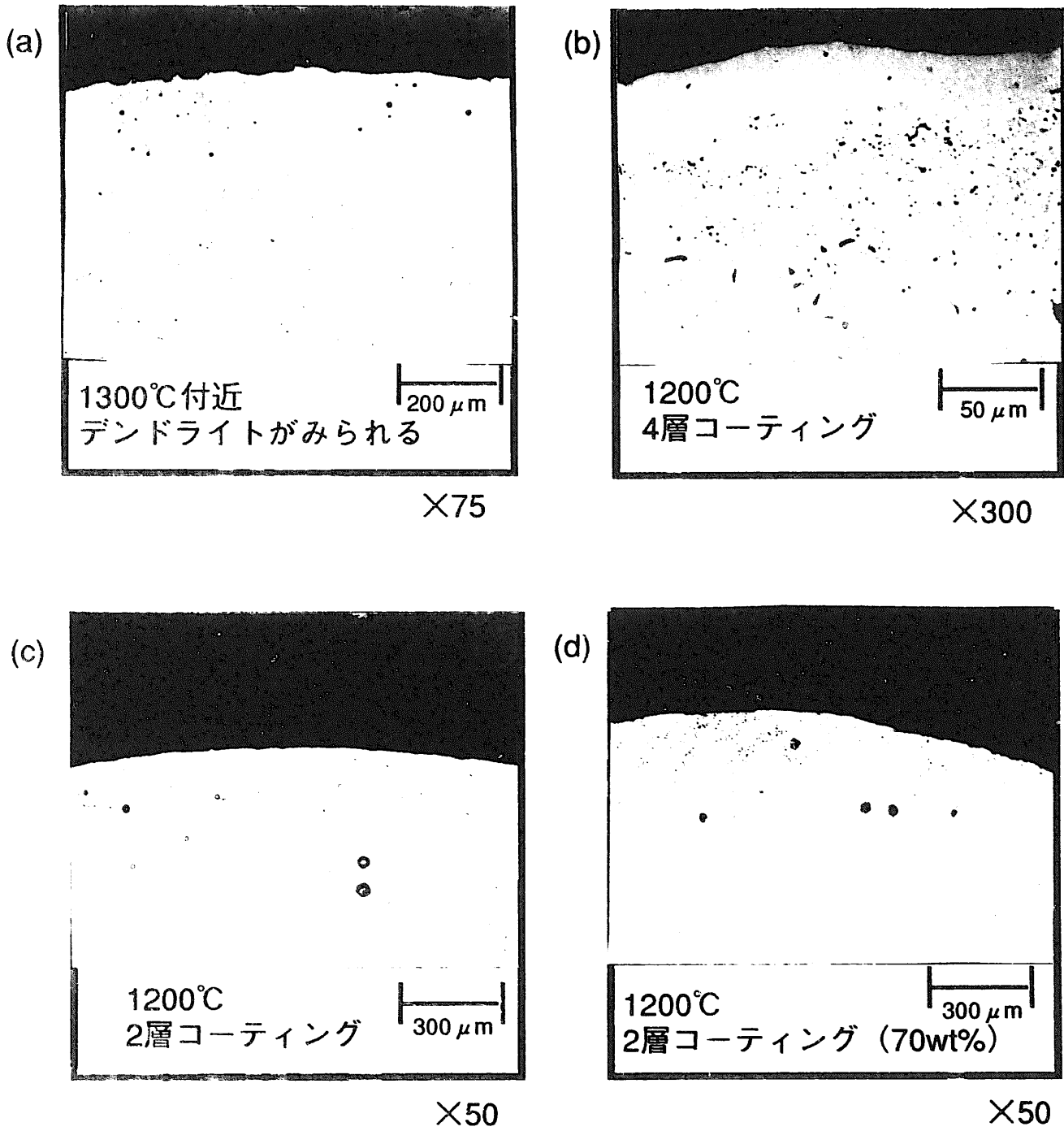


Fig.3-4 HIP後の傾斜材の  
光学顕微鏡写真

ィングしたものできちんと接合している。(c)は同じく1200℃で2層をコーティングしたものであるが、一番外のMo層がはっきりしなかった。(d)は1200℃で2層コーティングであるが、スラリー濃度を70wt%にしてみたものである。ここでも1300℃ぐらいの温度で見られたデンドライトのような組織が観察された。

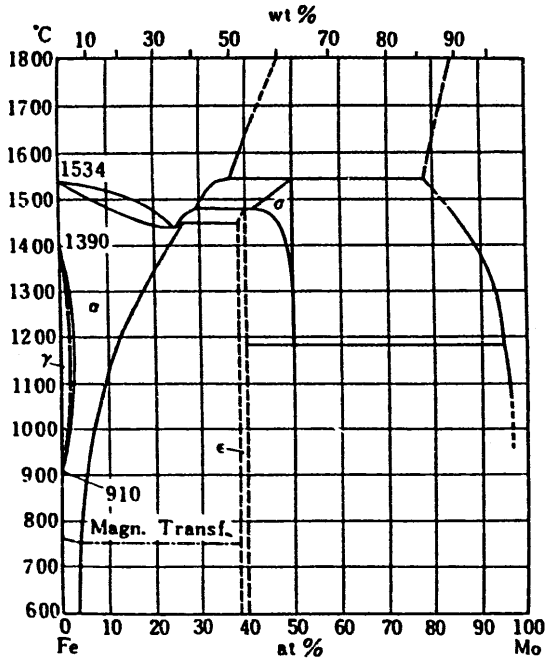
MoとFe、Ni、Crの状態図をFig. 3-5に示す。見てみると1300℃近くではMo-Niの間で共晶のできそうな様子がある。しかし、Mo系の状態図ははっきりしていないところが多く、3元、4元系になっているかもしれないので確かなことは言えないであろう。

### 2-3. SEM-EDX解析

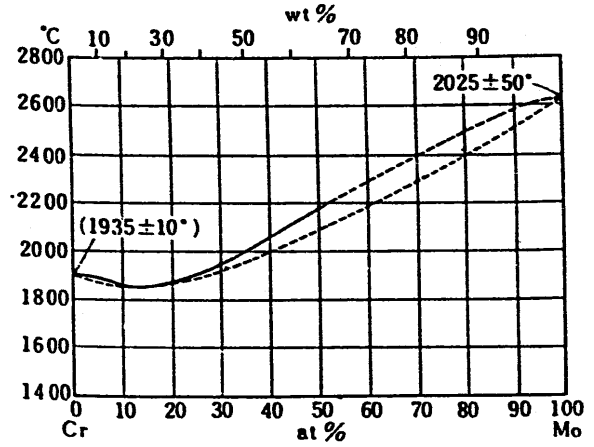
SEM-EDXによって写したSEM写真をFig. 3-6に示す。(a)は1300℃付近の温度でHIP焼結した際のデンドライト組織の拡大写真である。写真の白いところでMoの多いのがわかるが、Feのマップはほぼ一様な分散を示していた。ここで見られる白い層と黒い層の組成を示したのがTable. 2である。

Table.2 デンドライト部の組成分析

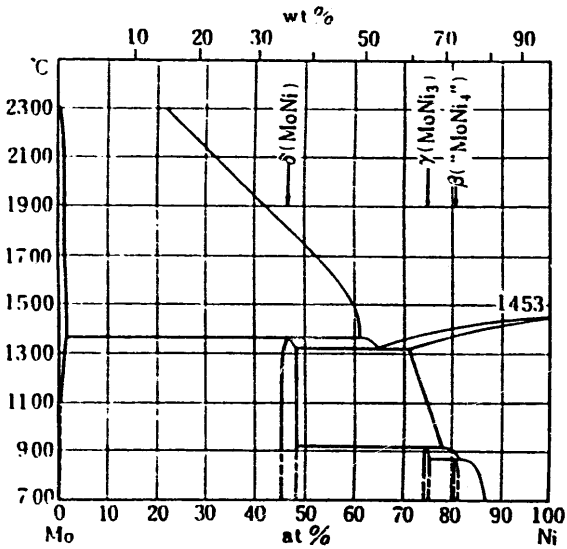
	Mo(wt%)	Fe(wt%)	Cr(wt%)	Ni(wt%)
白い場所	43.67	38.44	14.03	3.87
	42.48	37.79	15.55	4.18
黒い場所	19.61	56.78	14.70	8.92
	20.92	55.12	15.07	8.89



Mo - Fe

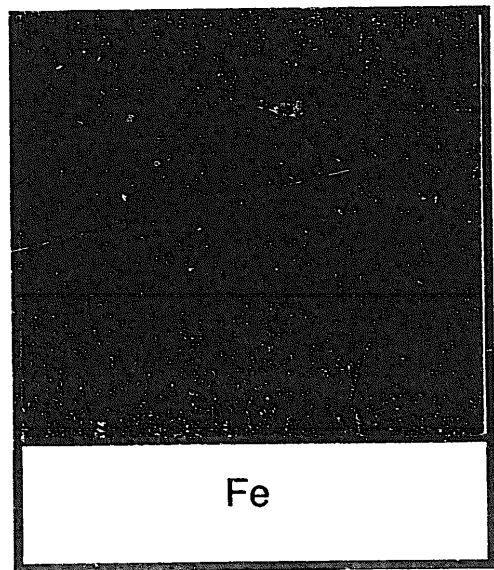
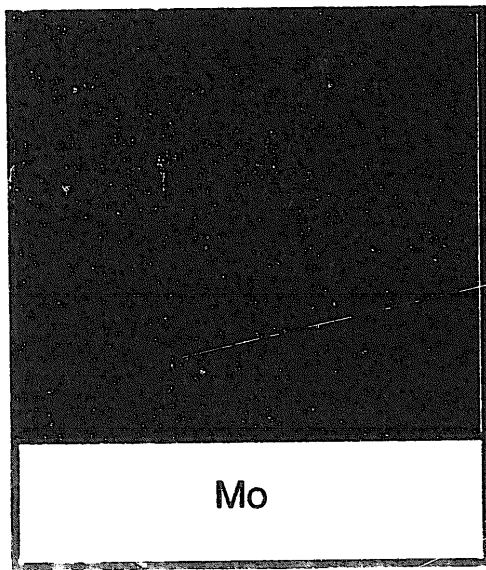
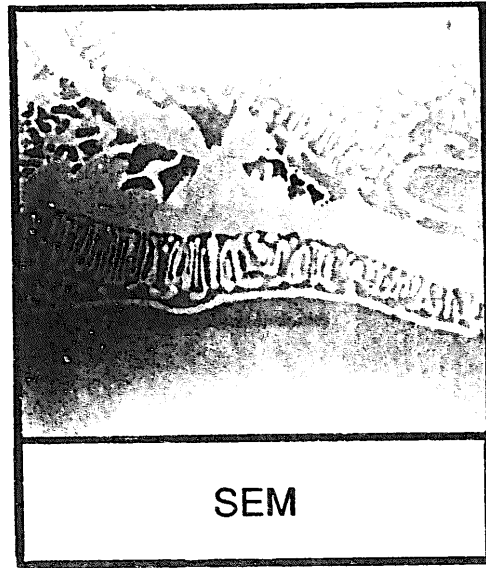


Mo - Cr



Mo - Ni

Fig.3-5 MoとFe、Ni、Crとの状態図



17.6  $\mu\text{m}$

Fig.3-6 (a)のSEM写真とマップ (×1730)

先のマップの結果と同じで白いところはMoが多く、黒いところはFeとMoの大小が逆転しているのがわかる。またCrは一定であるがNiは白いところで少なく、黒いところで高くなっておりMoとNiの間での組織変化がおこったのではないかと思われる。

Fig. 3-7は1200℃で4層コーティングしたものの界面で、Moのみをコーティングした時に比べて幅広い層を有している。しかし、4層分の界面ははっきりせず、一番外にMo100%とSUS-75%Moとの界面と思われるのが一つと、かなり内側に二つぐらいの界面が見られ、さらに内部のステンレス層にはMoのみをコーティングした時と同様な縞模様が観察される。下の写真はこの場所のマップであるが、たしかに傾斜しているがMoのマップもFeのマップも連続性という点では少し不十分であると思われる。またCrのマップは何とかとれたがNiについてはほとんど取れず、この層の中にNiはほとんど含まれていないことがわかる。

この層について焼結体表面から内部へ10 $\mu$ mごとに点分析していった結果がFig. 3-8である。Moのみをコーティングした時よりも長い距離で組成が傾斜しており、1層のみの時と似た挙動をとっているがその変化率はかなり低くなっており、うまく傾斜できたと思われる。ところどころ組成がおかしい値を取るのは、写真で黒く見えている介在物やporeによって値が変化したものと思われる。4層コ

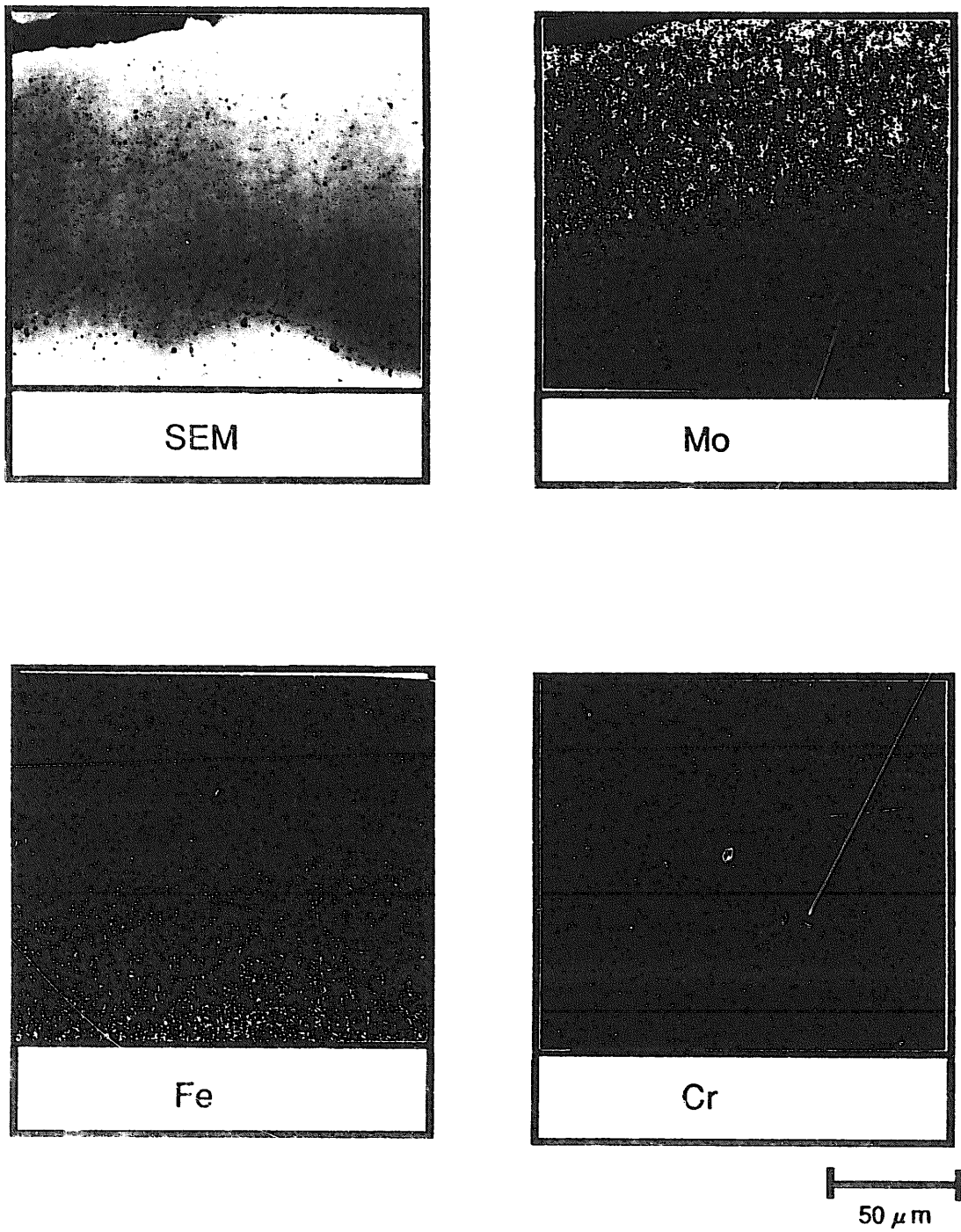


Fig.3-7 1200°Cで4層コーティングしたものの  
SEM写真とマップ (×600)



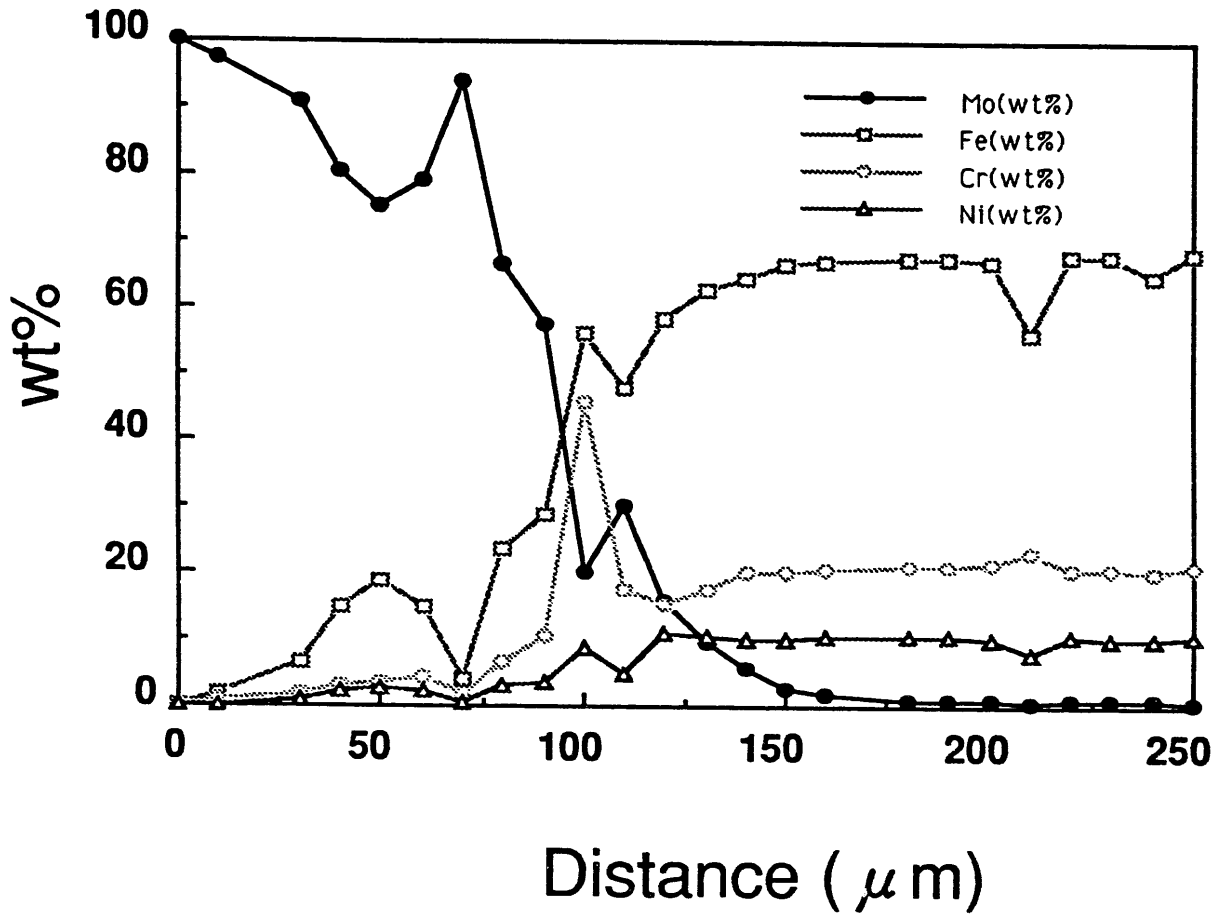


Fig.3-8 SEM-EDXによる線分析

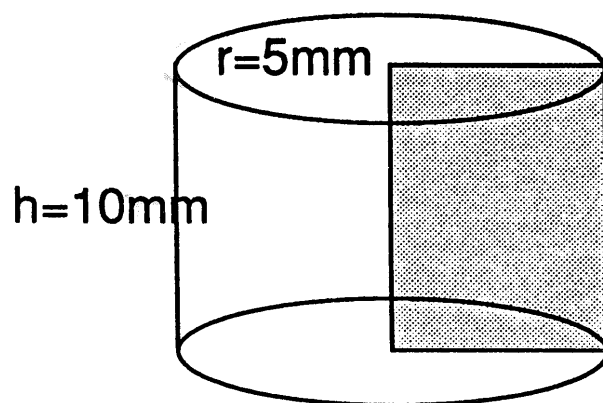
ーティングしたものを線分析したEPMA解析の結果は2-5の熱的安定性評価の項で示す。

#### 2-4. 熱応力解析

第2章で行なったのと同様の方法で、ステンレス圧粉体にMo層を傾斜させた場合の熱応力分析を行なってみた。この際の試料の模式図と入力した物性値をFig. 3-9に示す。Moのみと同様に1300℃より室温まで冷却した場合の結果である。結果をMo1層のみをコーティングして計算した結果と比較してFig. 3-10～Fig. 3-12に示す。これを見てわかることは傾斜させることで熱応力が緩和されていることである。界面付近を見ると傾斜させた方が軸方向、円周方向にかかる高い応力のかかる面積がせまくなり、その最大値も減少している。また、試料内部に向かっての応力分布も1層のみのときほど集中せず応力傾斜が緩やかになっていることがわかる。よって大きな熱応力のかかるこの試料で界面の組成を傾斜させることは有益であると考えられる。

#### 2-5. 熱的安定性評価

4層コーティングした試料を2つに切断し、一方を550℃で焼きなまして、何もしていない試料と比較してその熱的安定性を見定める。550℃というのは高速増殖炉での燃料被覆管の周囲を流れるナ

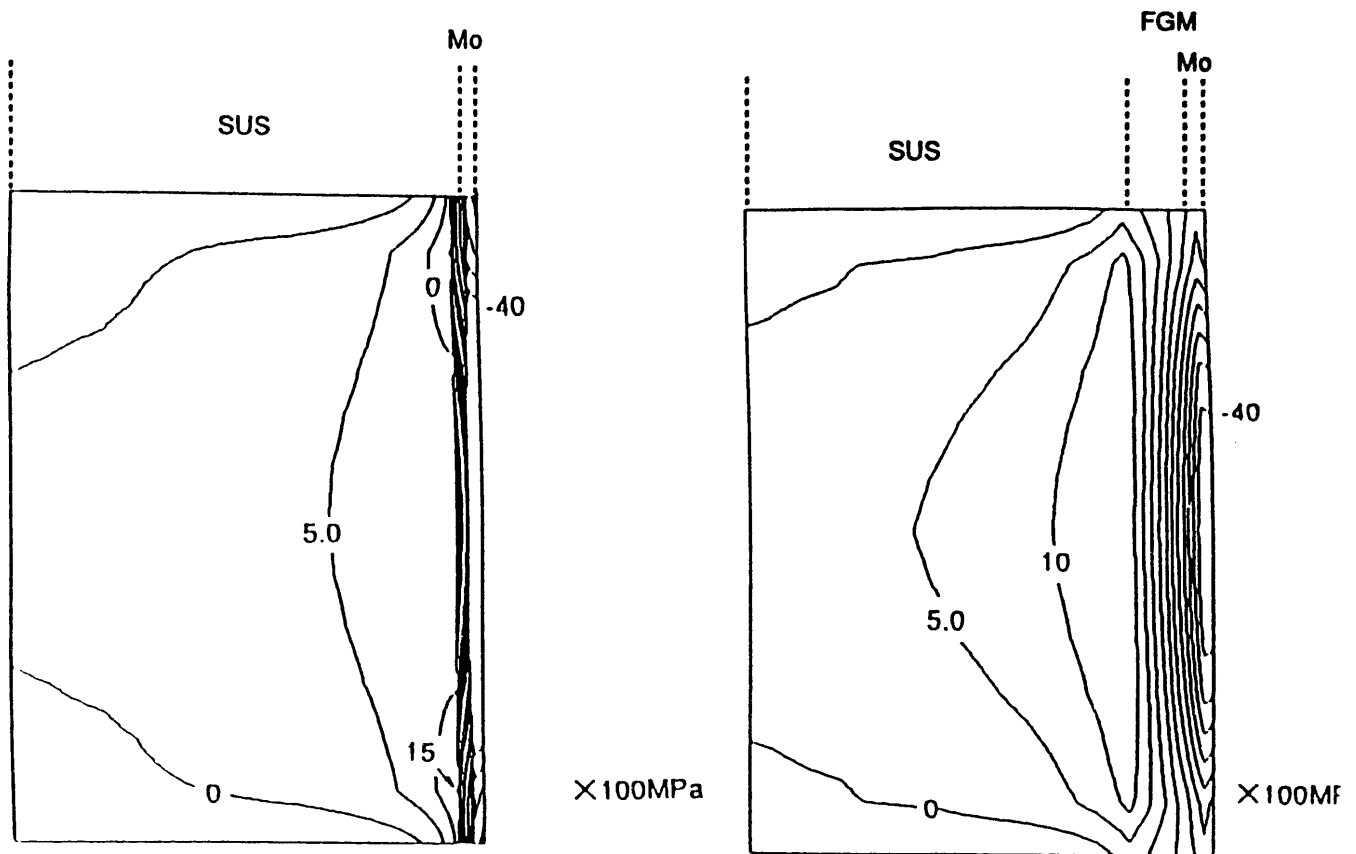


熱応力解析の試料寸法  
(FGM4層の一層の厚さを0.2mmとする)

### 各組成の入力用物性値

組成	ヤング率(GPa)	ポアソン比	熱膨張率( $10^{-6}/K$ )
SUS	193	0.3	18
SUS-25%Mo	220	0.3	15.12
SUS-50%Mo	247	0.3	12.24
SUS+75%Mo	274	0.3	9.35
Mo	301	0.3	6.47

Fig.3-9 試料模式図と入力用物性値



FGMとMo層とはMoのみの厚さを  
同じ0.25mmにすることで比較した。

Fig.3-10 組成を傾斜した  
Mo/SUSの軸方向の応力分布

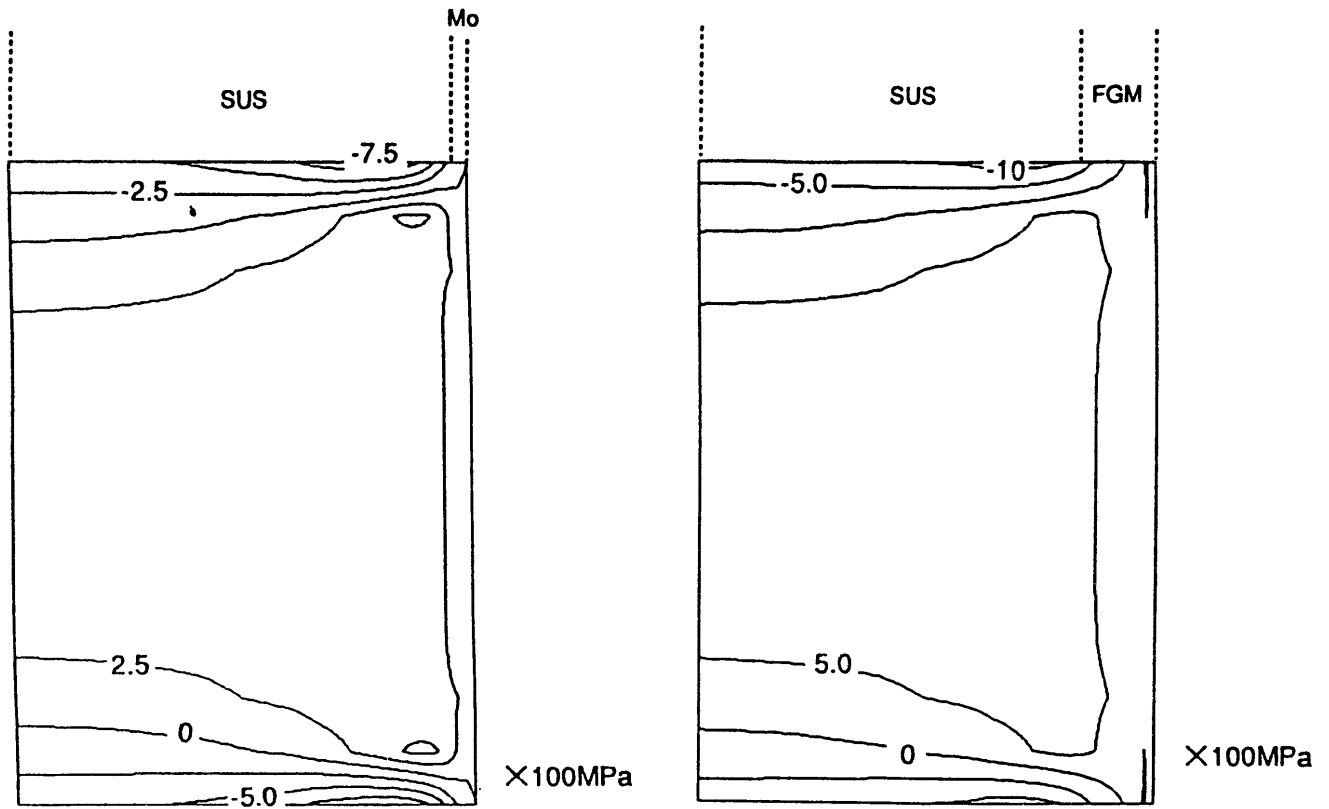


Fig.3-11 組成を傾斜した  
Mo/SUSの半径方向の応力分布

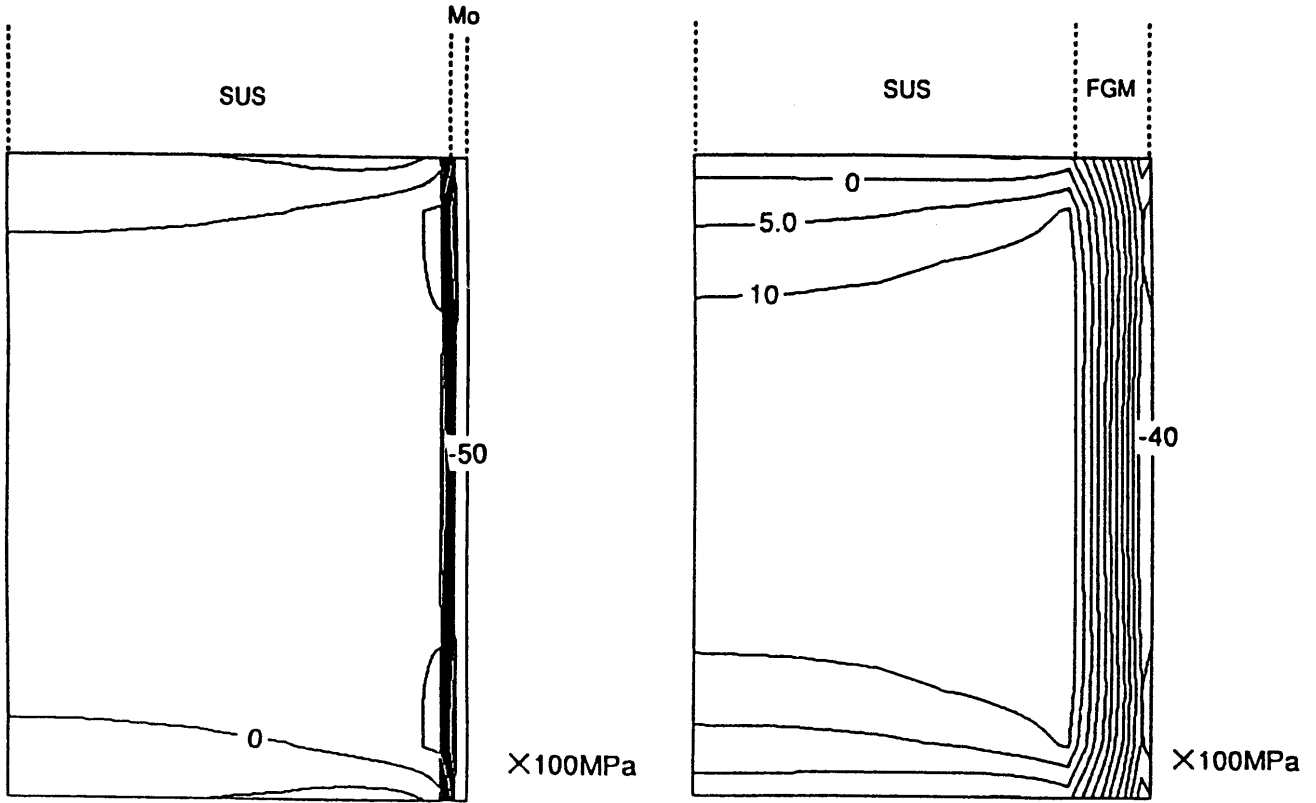


Fig.3-12 組成を傾斜した  
Mo/SUSの円周方向の応力分布

トリウム冷却材の出口温度で一番高い温度であり、耐管性を考える上でも重要な評価である。

Fig. 3-13に焼きなまし前と後の写真を示す。写真を見る限りでは剥離もなくそれほど変化はないように思われる。Fig. 3-14にはこの二つの試料の界面のところをEPMA解析した結果を示す。少し場所がずれているので層の厚さに違いがあり比較しにくいだが、グラフの形はほぼ同じでうまく傾斜しているのがわかる。焼きなまし前の結果は4層コーティングのEPMA解析だが、反応層付近のデータは複雑で反応しているとしても、3元か4元系の反応が起っていると考えられる。またCrとMoが反対の動きをとらず、同じ動きをとっているところもあり化合物が生成していることも考えられる。

### 3 問題点と今後の方針

熱応力解析や実験より、組成を傾斜させることでMo層をステンレス圧粉体に接合するのは有益であると思われ、その熱的評価も悪い結果ではなかった。

他に、今後の方針としては粘度や濃度を調節してプロセス条件の最適化を行うこと、また、FGMとNon-FGMの試作材について腐食試験、熱機械的性質を調べる事などがある。

他にもMoと同様に被覆管の内側に塗布するTiについても同じ様に実験を進めて行きたいと思われる。

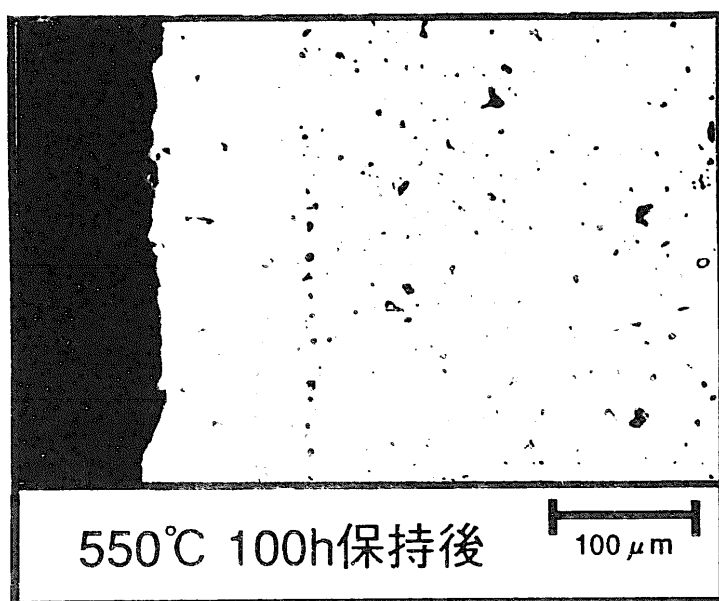
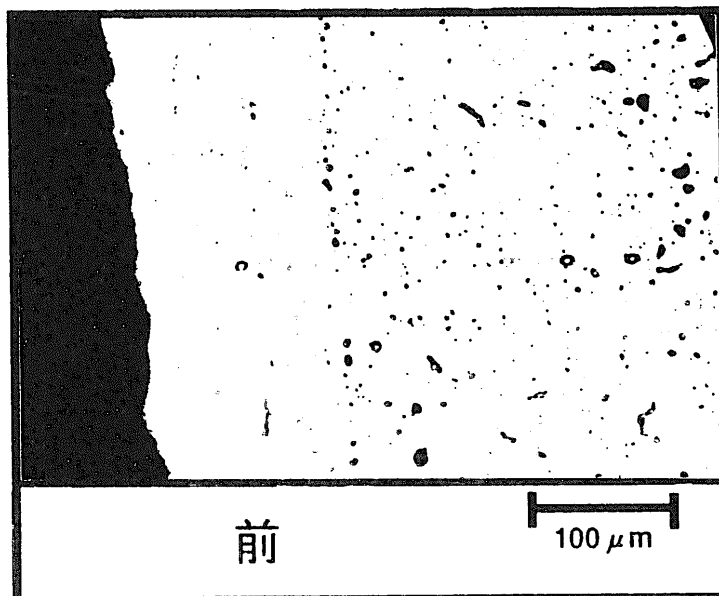
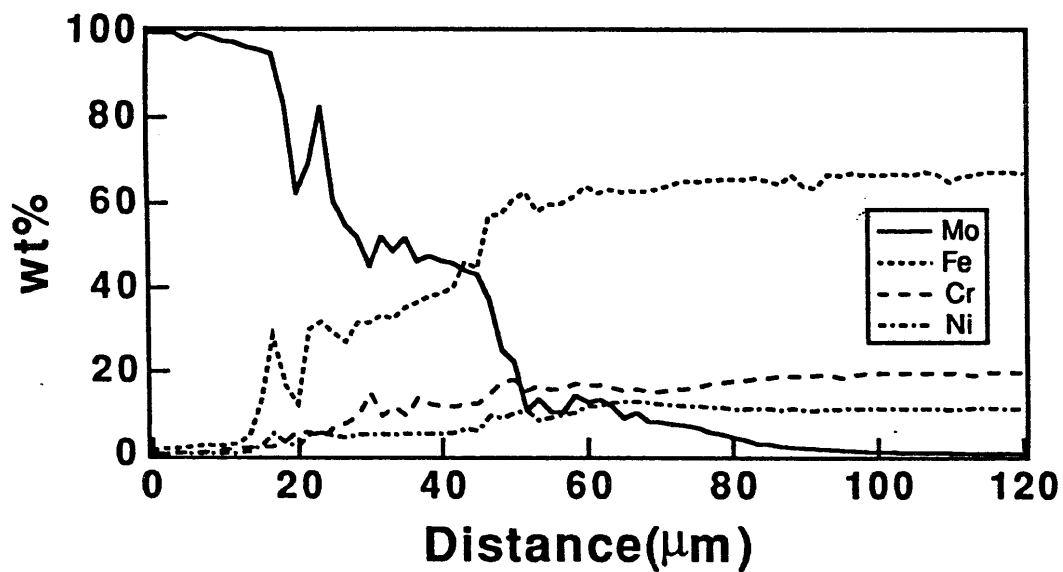
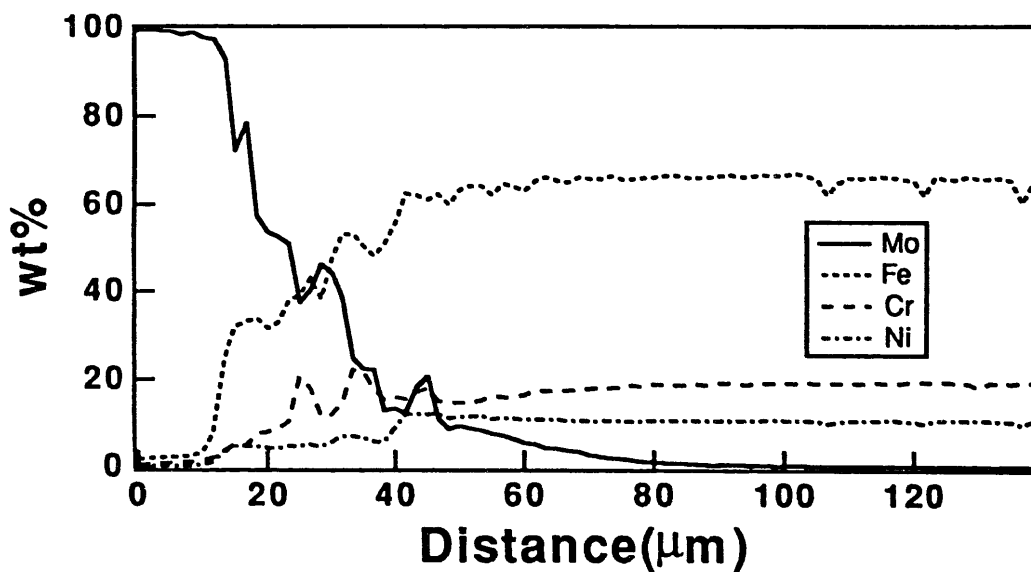


Fig.3-13 550°C 100h保持前後の  
EPMA解析  
( $\times 66$ )





保持前



保持後

Fig.3-14 4層傾斜試料の 550°C 100h  
保持前後のEPMA解析結果

## 第4章 総括

本研究ではスラリーディッピング法による耐熱・耐食性傾斜機能材料作製を目的として次のような結果を得た。

- (1) 円筒状傾斜層など積層充填しにくい傾斜層の作製にスラリーディップ法が有効であると分った。
- (2) HIP後の試料はうまく接合しているが、冷却時における熱応力での剝離も見られた。
- (3) 有限要素法による熱応力解析結果よりMo層のみの接合より組成を傾斜させた方が有効に接合できることがわかった。
- (4) 熱的安定性を評価するために550℃で100h保持した試料の傾斜層は、その前後で変化は見られず十分な安定性をもっているとわかった。

## 参考文献

- 1) 吉田：原子力用材料に関する調査研究会試料(1990)
- 2) H. Yamaoka, M. Yuki, K. Tahara and T. Irisawa, J. Am. Ceram. Soc., (1992)
- 3) Kazuo Torii and Takahasi Iwasaki, Chemical. Soc(1986)2021-2024
- 4) 川崎、渡辺：粉体および粉末冶金 37 (1990)
- 5) 本間：東北大学卒業論文

## 謝 辞

本研究を行うに当たり、研究実施計画の立案、研究目的、研究課題の設定などについて適切な御指導・御助言をしていただくとともに、高速炉およびその燃料被覆管に関する知見並びに使用環境条件など本研究に不可欠な情報を提供して下さった動力炉・核燃料開発事業団・先進技術開発室の加納茂機氏に感謝の意を表します。