

スラリーディッピング法による 管状傾斜機能材料の試作評価

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1994年3月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター
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管状傾斜機能材料の試作評価

川崎 亮*
渡辺 龍三*

要 旨

本報告書は、平成5年度の動力炉・核燃料開発事業团委託研究「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」について、その成果をまとめたものである。高速増殖炉において用いられている燃料被覆管は使用環境が過酷であるため多くの条件が課せられ、現在用いられているSUS316の寿命は2年程度である。さらなる長寿命化は燃料被覆管にとって重要な課題となっている。そこで、被覆管に要求される条件、特に耐Na性、耐F.P.性を向上させる必要がある。

高速炉用超長寿命燃料被覆管の開発を目的とした場合、基材としては316ステンレス鋼を、そして内側は核分裂生成物との耐食性を図るためにTiからなる傾斜層を有する被覆管を、外側はNaとの耐食性を考えてMoからなる傾斜層を有する被覆管を使用することが有望と考えられる。そこでは被覆管の形状は少なくとも外形8.5mm、長さ約2m、肉厚0.5mm、傾斜層厚さ約0.1mm程度のものを作ることが目標となる。しかしながら、この組成と形状を作することは非常に困難であると考えられるため、当面は基礎研究に重点を置いて研究を進める。

本研究では、曲面へのコーティングということでスラリーディッピング法を用い、またコーティング層の形成には傾斜機能の概念を導入した。それは異種材料の接合ということから熱膨張係数の差によって生じる熱応力を緩和させ、接合性の良化を目指す狙いがある。

平成5年度は去年のMo層の形成に引続いて、被覆管内面に相当するTi層の形成を目標とし、スラリーディッピング法によるTi/SUS系被覆管内面傾斜層の作製を試みた。

実験方法としてはSUS304粉末を金型、さらにCIP成形することで円柱状圧粉体とし、これを基板とした。そしてTi粉末をエタノールと混合し、ボールミリングにより粒径を細かくして適度な粘度をもつスラリーとした後に、この基板を浸し、引き上げて乾燥させた。乾燥後、試料を100MPaでCIPしてからHIPにより焼結を行った。傾斜させた試料については、スラリーディッピングの過程で組成の違うスラリー溶液内に繰り返し浸して、できたものを同様にHIP焼結した。焼結体については組織観察、SEM-EDX解析、EPMA解析、熱応力解析を行い、さらに熱的安定性の評価も試みた。

主たる結果は以下の通りである。

- (1)円筒状に傾斜組成制御層を形成させるには、スラリーディッピング法が有効であることがわかった。溶媒をエタノールとし、Ti粉末の粒径及び粉末の容積濃度を変化させることでスラリーを調整し、コーティング層の形成が可能なスラリーを作製することができた。
- (2)HIP焼結を行った試料の断面組織観察の結果、Ti単相の際にはTi/SUS界面で剝離が観察されたが、組成を傾斜化させることにより接合状態に改善が見られ、それは有限要素法による熱応力解析の結果からも確認することができた。
- (3)SEM-EDX及びEPMA解析の結果から、コーティング層の組成の傾斜化が明らかになったが、傾斜層内では化合物や酸化物の生成がみられた。
- (4)得られた試料の熱的安定性を評価するために、650℃で170h保持の熱処理を行った結果、熱処理の前後で傾斜構造に変化はなく、十分な熱的安定性を有していることがわかった。

* 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：050D0188

事業団担当部課室：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

担当者：加納 茂機

Fabrication and Evaluation of the Tubed Functionally Gradient Material by Slurry Dipping

Akira Kawasaki*
Ryuzo Watanabe*

SUMMARY

This report is the PNC contract research for fiscal year of 1993 titled "Formation of Ti/SUS/Mo graded layer by slurry dipping."

Fuel sheath material for FBR is used under a severe environment. The life of conventionally used SUS316 is known to be only two years. The development of long-life core material having high temperature strength, radiation resistance and anti-corrosion property is now essential.

To create a super-long-life core materials for FBR it seems promising to employ the concept of functionally gradient material, in which these different materials are configured with grading: as base material is used SUS316 stainless steel, the inner wall is made of Ti for the radiation resistant and anti-corrosion property with graded intermediate layers towards the base metal and the outer shell is the graded Mo layer for the corrosion resistance against liquid sodium. The shape of the core tube is a long cylindrical tube and its dimensions are 8.5mm in outer diameter, about 2m in length, shell thickness is 0.5mm and the thickness of the gradient layer is about 0.1mm. However, we have not yet acquired sufficient techniques to realize such shape and dimensions, and the investigation is planned to get basic informations on the processing of the core materials with graded structures. Slurry dipping has been employed for forming a graded layer on curved inner and outer surfaces. And it is indispensable that the graded layers have showed sufficient thermal-stress relief function, as well as good bonding capability.

In this year (FY 1993), the formation of the graded inner layer of Ti/SUS316 by slurry dipping was investigated. The formation procedure is briefly mentioned here as follows. Cylindrical green compacts of SUS304 stainless steel powder was prepared by die compaction and CIP as a substrate for slurry dipping. A coarse Ti powder was suspended in ethanol and milled by tumbler ball mill to get a slurry having an appropriate viscosity for dipping. The substrate was dipped in the slurry, then withdrawn and dried. After drying, the coated sample was CIPed again to settle the wanted green layer. This procedure was repeated with slurries of different compositions to get a graded layer. The formed compacts were HIP-sintered, and subjected to microstructural analysis, SEM-EDX, EPMA and thermal stability test. The thermal stress analysis was done by FEM to evaluate the bonding characteristics.

The main results are listed below.

- (1) The slurry dipping was well applied to form compositionally graded layer on the curved surface of a cylindrical object. The slurry having an appropriate viscosity for dip-forming of a graded layer could be prepared by the control of the particle size and the volume fraction of Ti powder.
- (2) It was noticed that from the microstructural observation of HIPed samples, a single layered coating of Ti on stainless steel substrate debonding at the bonding interface, while a good bonding was obtained in the case of the graded coating. This effect was attributed to a sufficient thermal-stress reduction due to the grading on the basis of the FEM thermal stress analysis.
- (3) The composition profiles were quantified by SEM-EDX and EPMA analysis. Formation of intermetallic compounds or oxides was confirmed.
- (4) The sintered samples were found to have a sufficient thermal stability with no appreciable change in the composition profiles under the condition of heating for 170h at 650°C.

* Tohoku University
Work performed by Tohoku University under contract with Power Reactor and Nuclear
Fuel Development Corporation
PNC Liaison: Oarai Engineering Center, Frontier Technology Section.

目 次

第1章 序論	1
第2章 スラリーディップ法による	
100 %Tiコーティング層の作製	4
1 試料作製	4
1-1 原料粉末	4
1-2 ステンレス鋼圧粉体基板の作製	4
1-3 100 %Tiスラリーの作製	5
1-4 スラリー塗布の方法	5
1-5 焼結	6
1-6 試料作製の概略図	12
2 評価	12
2-1 100 %Tiスラリーの評価	12
2-2 常圧焼結による焼結体の組織観察とSEM-EDX 解析	19
2-3 HIP焼結による焼結体の	
組織観察とSEM-EDX、EPMA解析	21
2-4 熱応力解析	30

第3章 Ti/SUS系傾斜機能材料の作製	41
1 試料の作製	41
1-1 Ti/SUS系円盤状傾斜試料の作製	41
1-2 基板圧粉体及びスラリーの作製	42
1-3 スラリー塗布及び作製の過程	46
2 評価	48
2-1 Mo/SUS/Ti 系円盤状傾斜試料の評価	48
2-2 各傾斜組成のスラリー評価	52
2-3 常圧焼結による傾斜試料の評価	55
2-4 HIP 焼結による傾斜試料の評価	55
2-5 熱応力解析	67
2-6 傾斜試料の熱的安定性の評価	69
3 問題点と今後の方針	83
第4章 総括	85
参考文献	86
謝辞	87

表・図・目次

表

Table.1	常圧焼結100%Ti1層材におけるSEM-EDX点分析
---------	-----------------------------

図

Fig. 1	Mo/SUS/Tiの傾斜層を持つ燃料被覆管
Fig. 2- 1	各種ガラスの粘度の温度依存性
Fig. 2- 2	真空封入装置の模式図
Fig. 2- 3	HIP装置の模式図
Fig. 2- 4	HIP時の温度と圧力の変化(900℃、180MPa)
Fig. 2- 5	試料作製のフローチャート
Fig. 2- 6	ボールミリング時間によるTi粉末の形状変化
Fig. 2- 7	100%Tiスラリー(120hボールミリング) 粉末濃度における付着量変化
Fig. 2- 8	100%Ti(120hボールミリング) スラリーの粉末濃度と粘度の関係
Fig. 2- 9	100%Tiスラリー(40wt%)塗布後の 試料重量変化と乾燥時間

Fig. 2-10 1200℃常圧焼結1層コーティング材の断面SEM写真

Fig. 2-11 1200℃常圧焼結1層材の

Ti/SUS界面付近のSEM-EDX分析

Fig. 2-12 900℃HIP1層材の光学顕微鏡写真

Fig. 2-13 1200℃HIP1層材のSEM写真

Fig. 2-14 100%Ti1層材のSEM-EDX分析

Fig. 2-15(a) 1200℃、1層HIP焼結体のEPMA解析結果 (Ti、Fe)

Fig. 2-15(b) 1200℃、1層HIP焼結体のEPMA解析結果 (Cr、Ni)

Fig. 2-16 100%Ti1層材のEPMA結果模式図

Fig. 2-17 熱応力計算のモデルと入力用物性値

Fig. 2-18 Ti/SUS無傾斜材の熱応力解析 (軸方向)

Fig. 2-19 Ti/SUS無傾斜材の熱応力解析 (半径方向)

Fig. 2-20 Ti/SUS無傾斜材の熱応力解析 (円周方向)

Fig. 3- 1 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜圧粉体

Fig. 3- 2 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜圧粉体の外観写真

Fig. 3- 3 Hot Press温度プログラム

Fig. 3- 4 Ti-Ni、Ti-Fe状態図

Fig. 3- 5 4層傾斜材作製フローチャート

Fig. 3- 6 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜焼結体外観写真

Fig. 3- 7 Ti/SUS系円盤状傾斜材の断面組織

- Fig. 3- 8 Mo/SUS/Ti系焼結体EPMA分析
- Fig. 3- 9 各傾斜組成スラリーのボールミル時間と粉末濃度
- Fig. 3-10 120hボールミリング後の各傾斜組成の粉末写真
- Fig. 3-11 4層傾斜材におけるスラリー塗布と重量変化
- Fig. 3-12 1200℃常圧焼結4層材の外観写真
- Fig. 3-13 1200℃常圧焼結4層材の断面光顕写真
- Fig. 3-14 1200℃HIP4層傾斜材の断面組織写真
- Fig. 3-15 1200℃HIP4層傾斜材のBSE像
- Fig. 3-16(a) 1200℃、4層HIP焼結体のEPMA解析結果 (Ti、Fe)
- Fig. 3-16(b) 1200℃、4層HIP焼結体のEPMA解析結果 (Cr、Ni)
- Fig. 3-17 900℃HIP焼結体の断面光学顕微鏡写真
- Fig. 3-18 900℃、4層HIP焼結体のEPMA解析結果 (Ti、Fe)
- Fig. 3-19 熱応力計算のモデルと入力用物性値
- Fig. 3-20 傾斜材、無傾斜材の熱応力解析 (軸方向)
- Fig. 3-21 傾斜材、無傾斜材の熱応力解析 (半径方向)
- Fig. 3-22 傾斜材、無傾斜材の熱応力解析 (円周方向)
- Fig. 3-23 900℃HIP焼結体の熱処理前後の光学顕微鏡写真
- Fig. 3-24(a) 熱的安定性のEPMAによる比較 (Ti)
- Fig. 3-24(b) 熱的安定性のEPMAによる比較 (Fe)

第1章 序論

近い将来、原子炉の主流になると思われる高速増殖炉内では、高温、中性子照射などの極限環境であるため、そこで使用される材料には高度な性能が要求される。その中のひとつとして炉心内で最も苛酷な環境条件下で用いられている燃料被覆材に注目してみると、以下の様な多くの性能が要求される。中性子吸収断面積が小さい、高温での機械的特性が良い、冷却材であるナトリウムとの反応性が低く安定である、中性子照射による劣化が少ない、等がある。

現在、試運転されている高速増殖炉の燃料被覆材には316型オーステナイト系ステンレス鋼が上記の条件を満たし、尚かつ加工性や経済性といった面からも有利であるため利用されている。しかしそれでも使用環境が過酷であるため、その寿命は2年程度である。さらなる長寿命化を目指すためには材料内で多くの機能を分担させることが必要である。そこで、Fig.1に示したように燃料被覆管の内側を核分裂生成物との耐食性を考えてTi、外側を液体ナトリウムとの耐食性によりMoでコーティングすることで機能を分担させれば、劣化が抑制され長寿命化の目的を達成できると考えられる。

本研究ではステンレス鋼にTiをコーティングすることに着目した。

コーティングのうえでは、Tiからステンレス鋼に向けて組成を徐々に変化させることで接合性の良化や熱応力の緩和を狙う傾斜機能の概念を導入した。また、被覆管側面のような曲面にも傾斜層が構築できるようにスラリディップ法を採用した。これらの技術を応用することで高温強度性と耐放射性を合せもつ優れた超長寿命燃料被覆材を創製することを念頭に置いた。

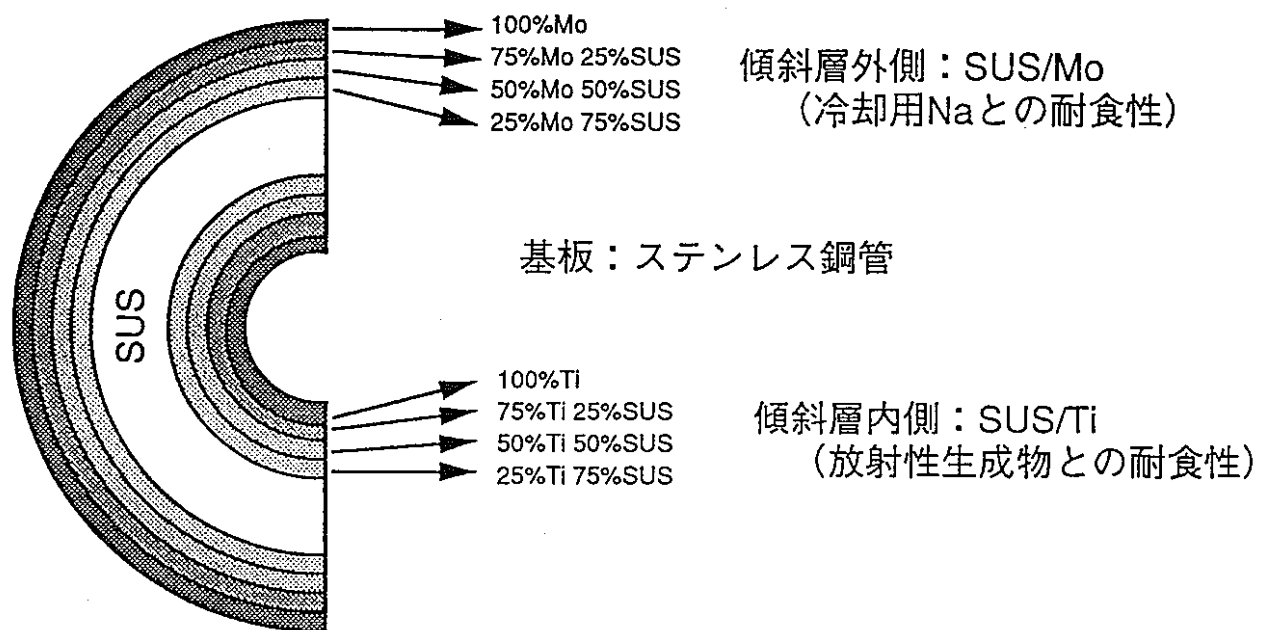


Fig.1 Mo/SUS/Tiの傾斜層を持つ燃料被覆管

第2章 スラリーディップ法による100%Tiコーティング層の作製

実際のTiコーティングは円筒管内面側であるが、本研究では予備的検討として外面側で行っている。

1 試料作製

1-1 原料粉末

基板となるステンレス鋼圧粉体には、SUS304粉末（粒径 $9\mu\text{m}$ ）（日本電球工業株式会社製）を使用した。またコーティング層となるTi粉末には、粒径が約 $40\mu\text{m}$ の粉末（日本ソーダ株式会社製）を用いた。Ti粉末はMo粉末に比べてより活性なので粒径も少し大きめのものを用いている。

1-2 ステンレス鋼圧粉体基板の作製

基板には、SUS304（粒径 $9\mu\text{m}$ ）円柱状圧粉体を用いた。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で圧粉し、直径10mm、高さ20mmの円柱状圧粉体を得た。このままでは強度が弱く取扱いに不便なので、さらに圧粉体をゴムスリーブで密封し

200MPaでCIP（冷間静水圧成形）を行った。以上の作業により相対密度が60～65%の基板圧粉体を得た。

1 - 3 100%Tiスラリーの作製

スラリーを得るためには、粉末を溶媒と混合させる必要がある。溶媒にはスラリーを塗布した後、乾燥させて脱溶媒を行うために揮発性のあるエタノールを用いた。Ti粉末をエタノールと混合するだけでは溶媒中の粉末濃度を高くしても基板を均一に塗布できる粘度が得られなかった。そこで、Ti粉末とエタノールを混合したものをそのままボールミリングし、粉末を扁平化、そして粉碎する事で適度な粘度を持つスラリーを得ることとした。実験では溶媒中の粉末濃度を40wt%としたときに、120hのボールミリングによって適度な粘度を持つスラリーを得ることができた。

1 - 4 スラリー塗布の方法

得られたスラリーは回転子を用いた攪拌器で攪拌し、粉末が溶媒中に均一に分散している状態にしてから1 - 2で得られた基板圧粉体を15秒間、浸漬して引き上げそのまま室温で乾燥させた。乾燥の目的は脱溶媒を行うためであり、その完了の目安は重量変化が一定になるまでとした。

スラリー塗布後、乾燥させた試料はコーティングした層が剥がれやすいことと焼結の際に緻密化が促進されるという理由から100MPaでCIPを行った。

1 - 5 焼結

焼結は2通りの方法で行った。ひとつは常圧焼結であり、もうひとつはHIP（熱間等方圧）焼結である。

常圧焼結は、電気炉を用いてAr雰囲気で行った。昇降温速度を10℃/minとし、1200℃で1h保持させた。

一方、HIP焼結を行うには下準備が必要である。まず、コーティング後CIPを行った試料を気密相で覆わなければならない。これは、HIP効果を十分に発揮させるためであり、そのためには圧力が均一に掛かるように焼結温度において気密相が軟化していなければならない。また、圧力付加、HIP温度において、気密相が完全に溶けてしまわないためには、軟化しながらも適度な粘度が必要である。

Fig. 2-1にはガラス粘度の温度依存性を示しており、斜線の範囲が気密相の適度な作業粘度域である。このことを考慮し、さらにHIP焼結温度が900、1200℃であることを考えればパイレックスガラスがコーティング（ガラス封入）には最適であり、実験でもこれを用いた。

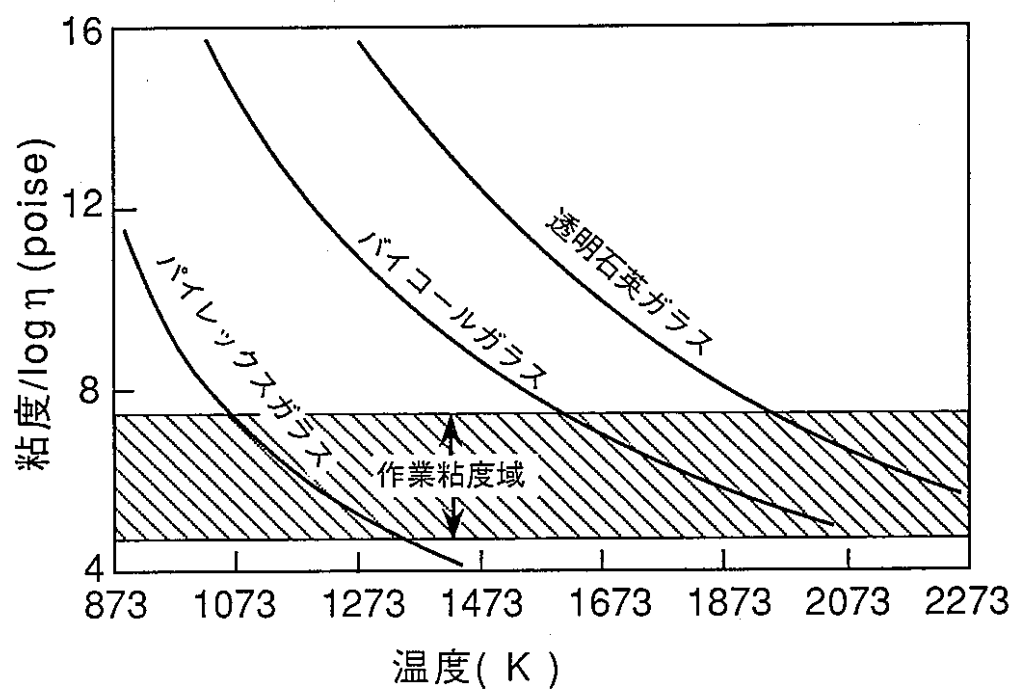


Fig. 2-1 各種ガラスの粘度の温度依存性

まず、パイレックスガラスと試料の反応を防ぐために試料表面にBN粉末をエタノールで溶いたものを塗布し乾燥させ、コーティングした。その後、試料をパイレックスガラス管に封入し、管内を真空ポンプで引きながらガラス管を電気炉で徐々に加熱してゆく。温度が700℃になって、ガラス管内の真空度が 10^{-4} torr以下になったら、さらに加熱しガラスを軟化させ、試料が隙間なくガラスで覆われたらガスバーナーでガラス管を封じ切った。Fig. 2-2に真空封入装置の模式図を示す。

HIP装置はFig. 2-3の様な構造になっている。ガラスによりカプセル化された試料は、グラファイト製のるつぼに充填されたBN顆粒の中に埋め込んだ。圧力媒体としては、Arガスを用い、圧力200MPaで温度は900℃、1200℃と条件を変え、保持時間はそれぞれ1hとした。各種パラメーターのMo焼結時との違いは、粉末性質、緻密化などを考慮して決定した。焼結の際における温度、圧力の時間変化はFig. 2-4に示した。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、軟化点を過ぎたら加圧を開始し、保持温度で設定圧力に達するようにプログラムした。その後、10℃/minで室温まで降温させてガラスカプセル、BNコーティング層を取り除き焼結体を得た。

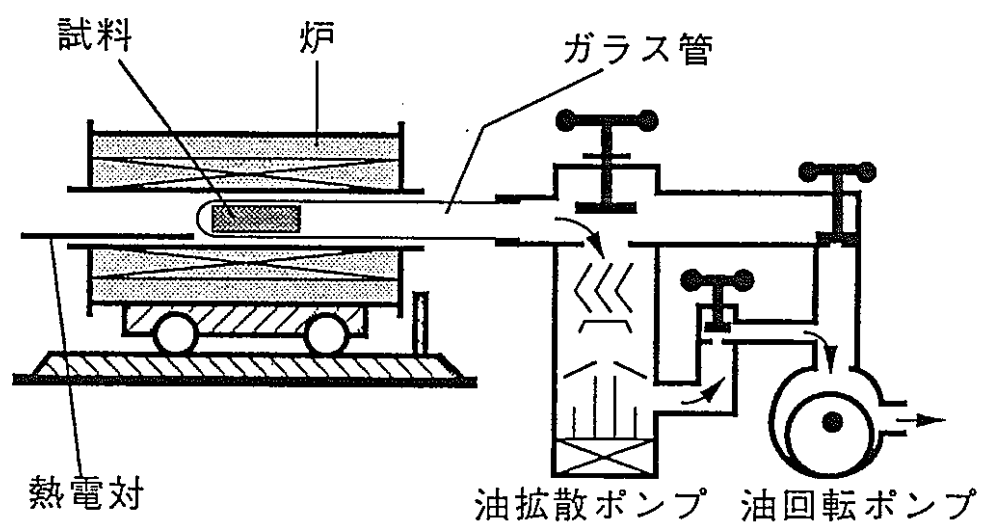


Fig.2-2 真空封入装置の模式図

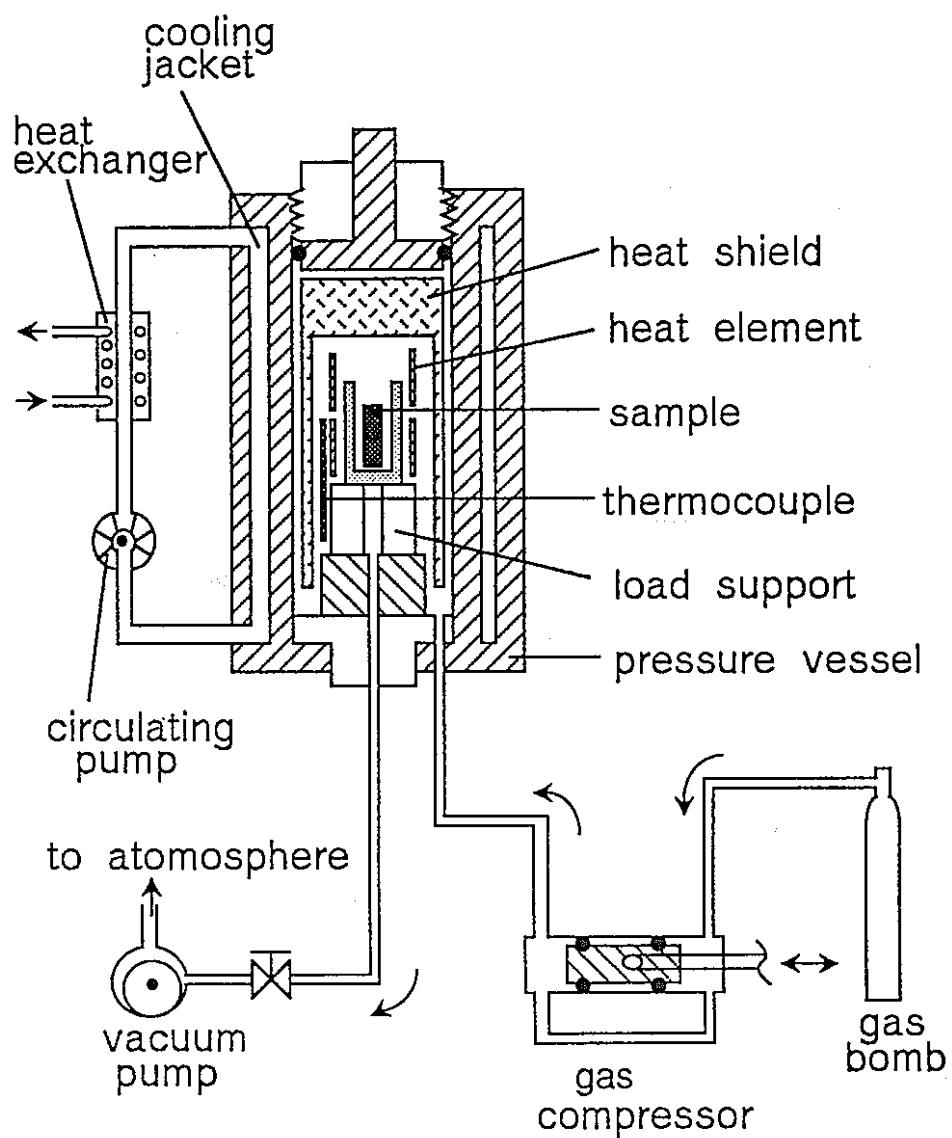


Fig. 2-3 HIP装置の模式図

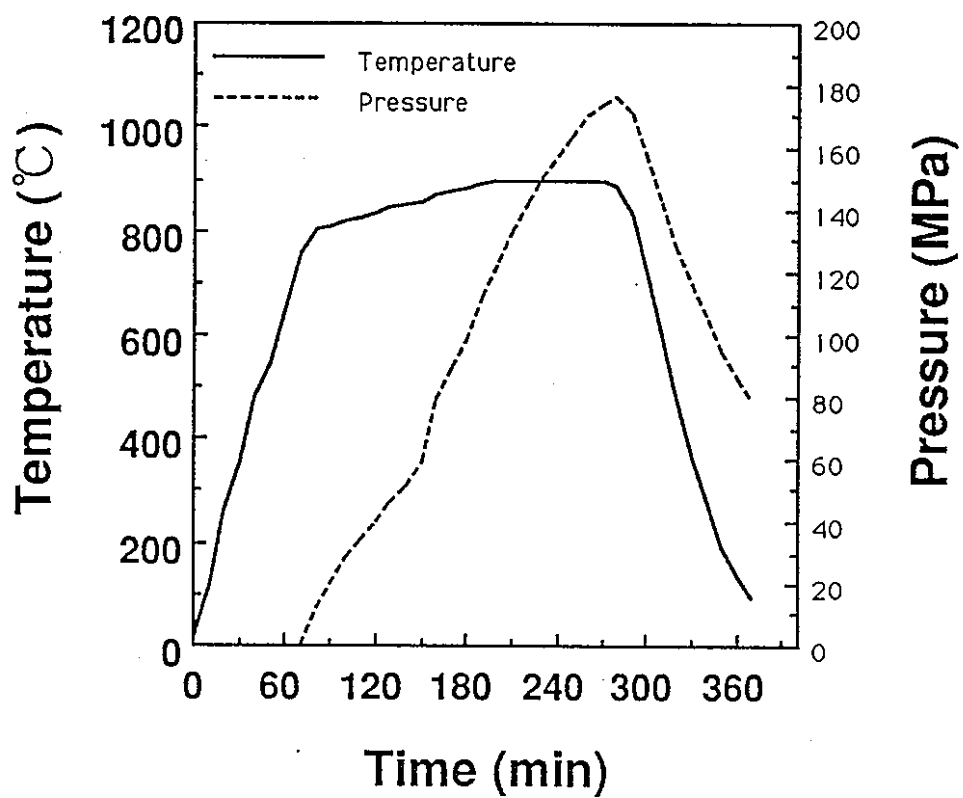


Fig.2-4 HIP時の温度と圧力の変化
(900°C、180MPa)

1 - 6 試料作製の概略図

試料作製のプロセスをフローチャートにまとめたものをFig. 2-5に示す。

2 評価

2 - 1 100%Tiスラリーの評価

スラリーディップ法に用いることのできるスラリーは、基板圧粉体を浸漬したときに基板に付着するだけの粘度が必要である。実験で用いたTi粉末（約 $40\mu\text{m}$ ）をボールミリングせずにエタノール中に分散させても沈降速度が速く、また付着するだけの粘度も得られなかった。従ってボールミリングによってスラリー化を図ったわけである。ミリング条件は、直径 12.66mm のステンレス鋼球を140個用い、ミリング回転速度 110r/min 、ボールを含めたスラリー体積がボットの7割となるように行った。ミリングの過程でどの様に粉末形状が変化していくかを時間を追って観察したものをFig. 2-6に示した。最初に球状であったTi粉末がミリング時間を経るにしたがって扁平化し、そして粉碎され細かくなってゆく様子がわかる。適度な粘度になった120h後のスラリーについて粉末濃度を変化させて基板への付着量を調べた結果をFig. 2-7に示す。濃度が高くなるにつれ

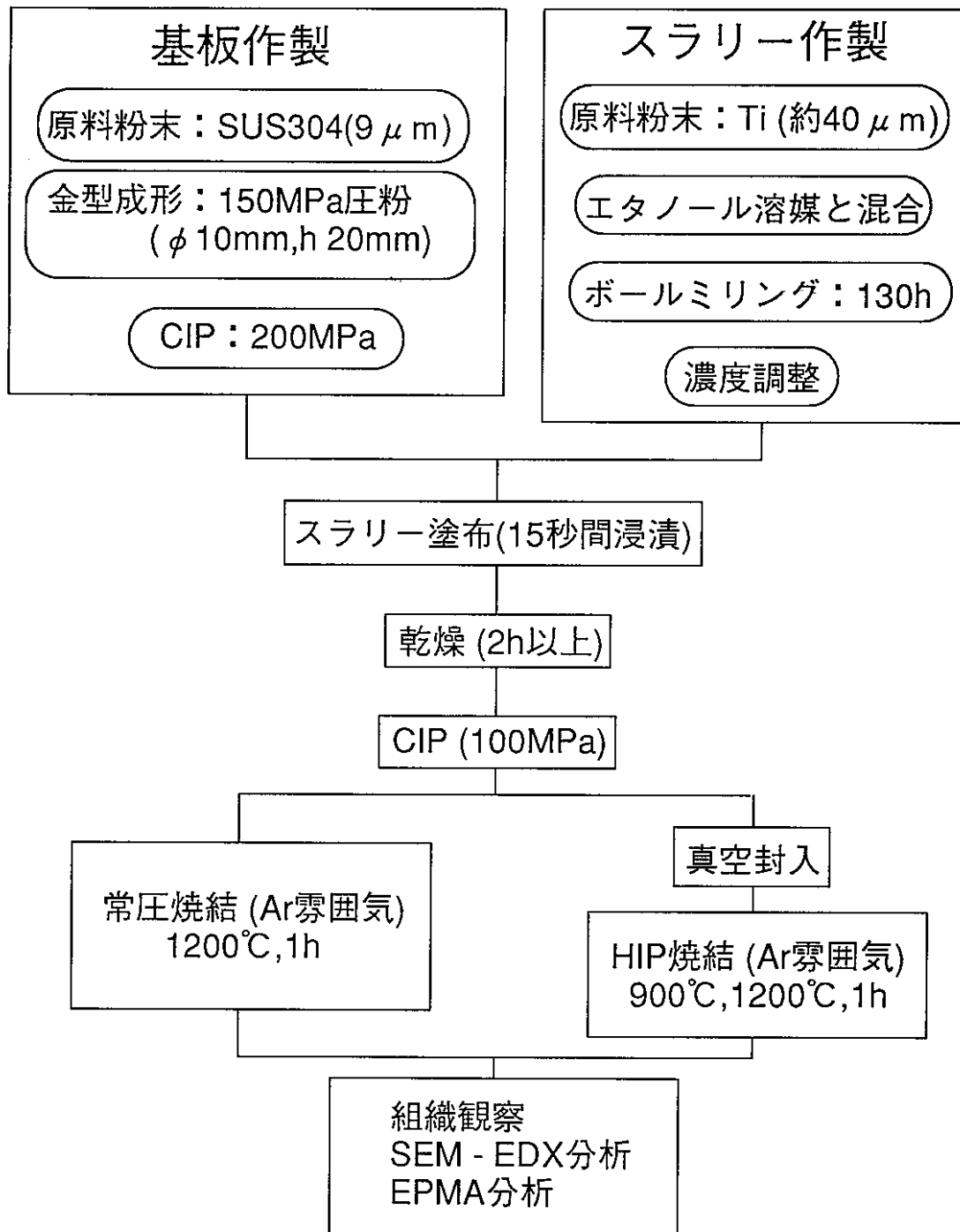


Fig.2-5 試料作製のフローチャート

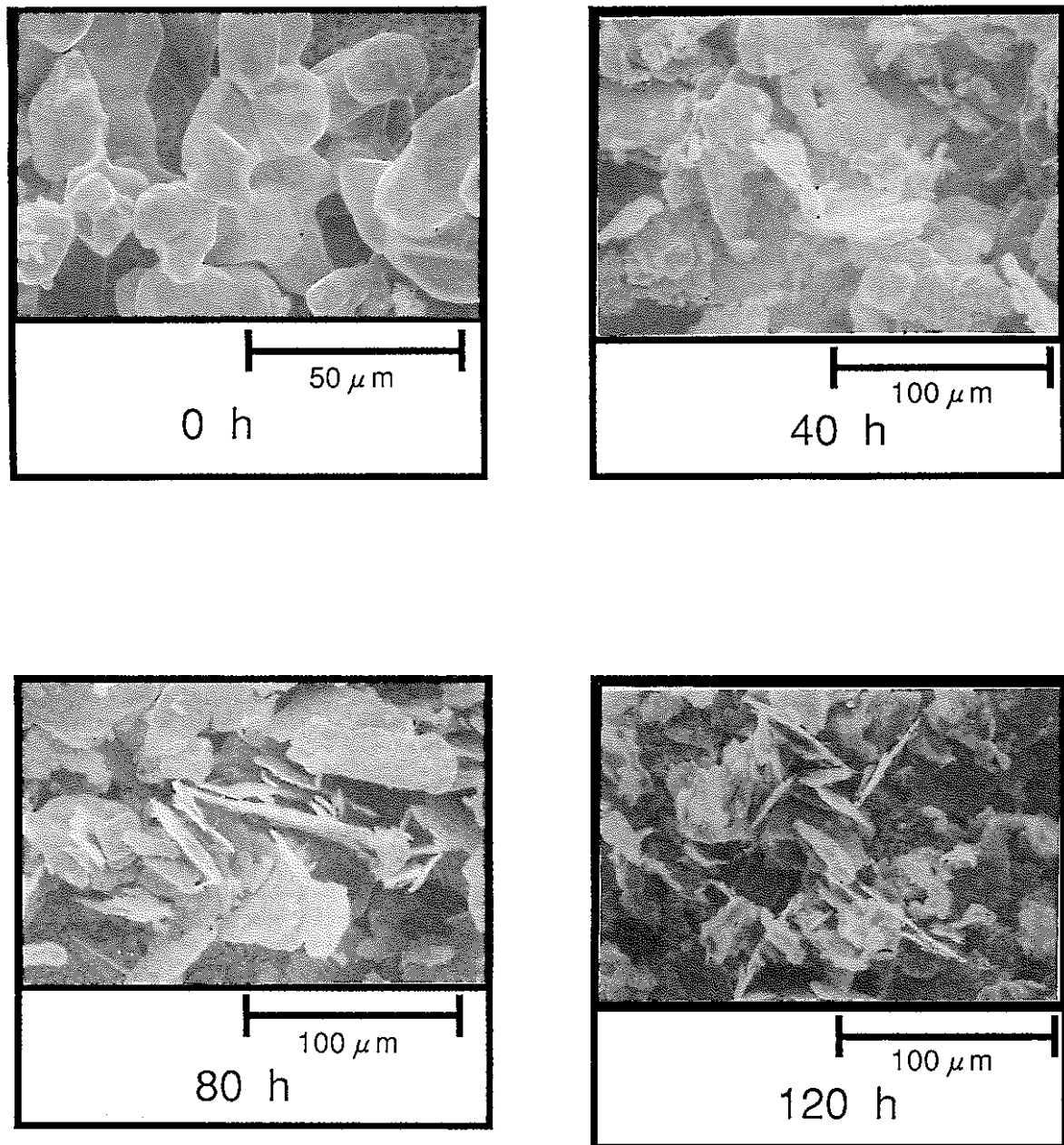


Fig.2-6 ボールミリング時間による
Ti粉末の形状変化

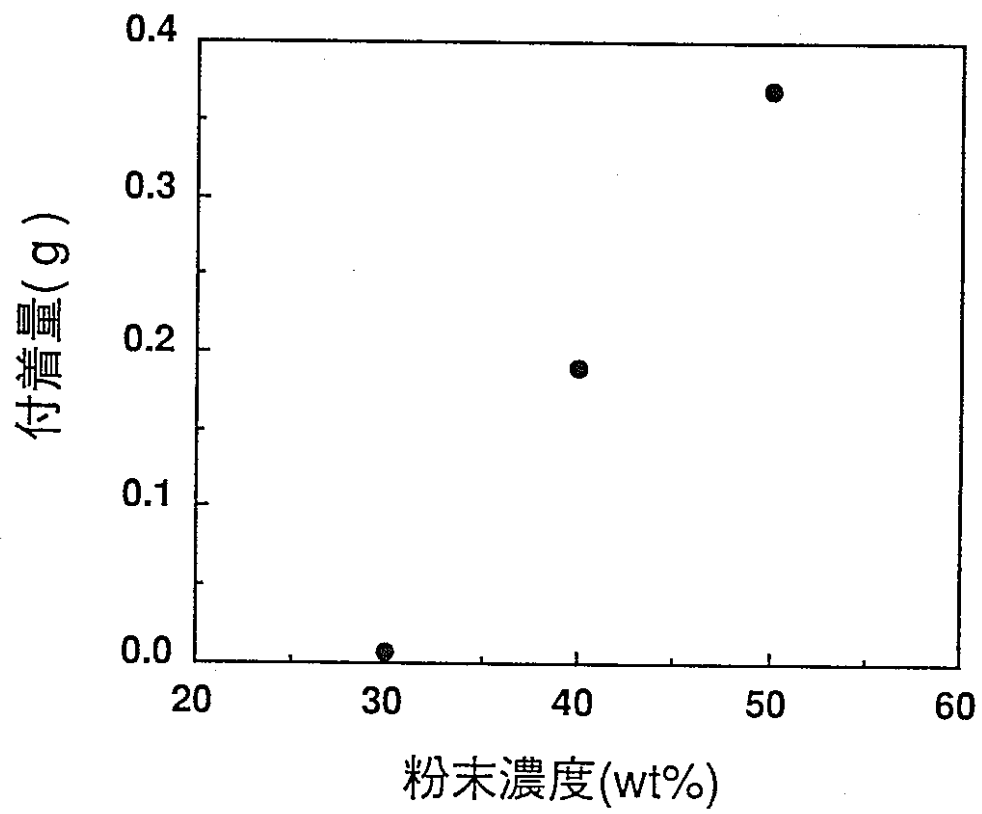


Fig.2-7 100%Tiスラリー(120hボールミリング)
粉末濃度における付着量変化

て付着量も増加するが、実験では適度な厚さの得られる40wt%のスラリーを用いることにした。また粉末濃度を変化させた場合の粘度を測定した結果をFig. 2-8に示した。適度と思われる40wt%スラリーの粘度は3.44mPa・sであった。また、グラフからある濃度に達すると急に勾配が大きくなる傾向が見られるが、この濃度範囲になってようやく基板に付着するスラリーが得られた。

粉末を溶媒中に分散させてスラリー化させるには、以下の様な性質が必要であると思われる。

- ・ 溶媒自体が適度な粘度を有している
- ・ 粉末が微細である

Ti粉末は活性金属であることから微細になると酸化してしまうため実験ではエタノール中でボールミリングすることで酸化を防止しながら微細化した。また溶媒は、脱溶媒が室温で乾燥することで達せられることからエタノールを使用した。

脱溶媒に必要な乾燥時間の目安とするためにスラリー塗布直後から室温で放置した時の試料の重量変化を測定した結果をFig. 2-9に示した。粒径、粒形状などがMoと異なるTi粉末コーティングした試料の試料重量が、一定値になるまで約80分間が必要なことがわかる。このことから実験では乾燥時間を余裕をみて120分間以上とした。

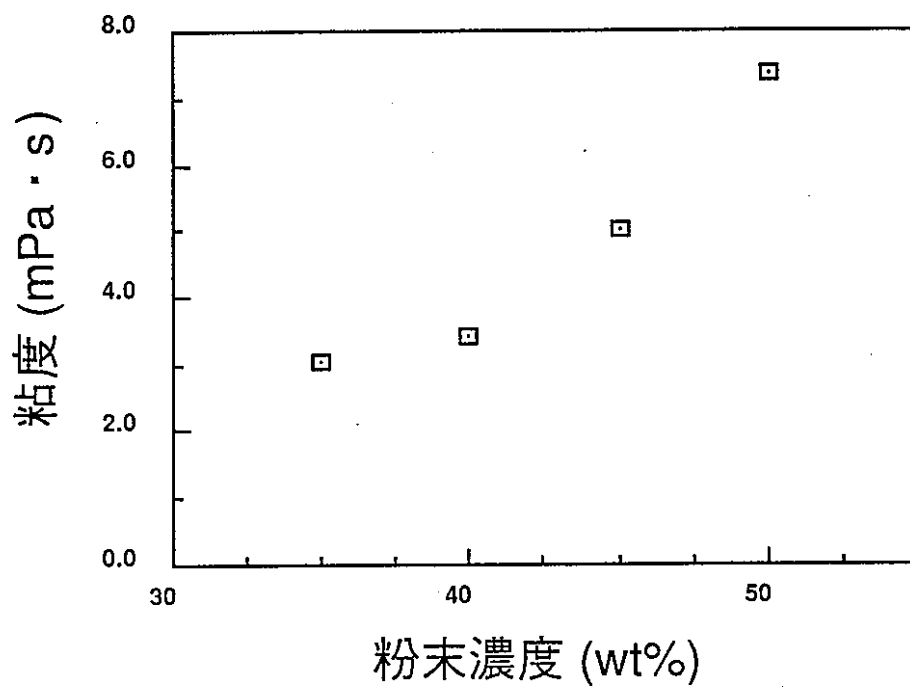


Fig.2-8 100%Ti (120 h ボールミリング)
スラリーの粉末濃度と粘度の関係

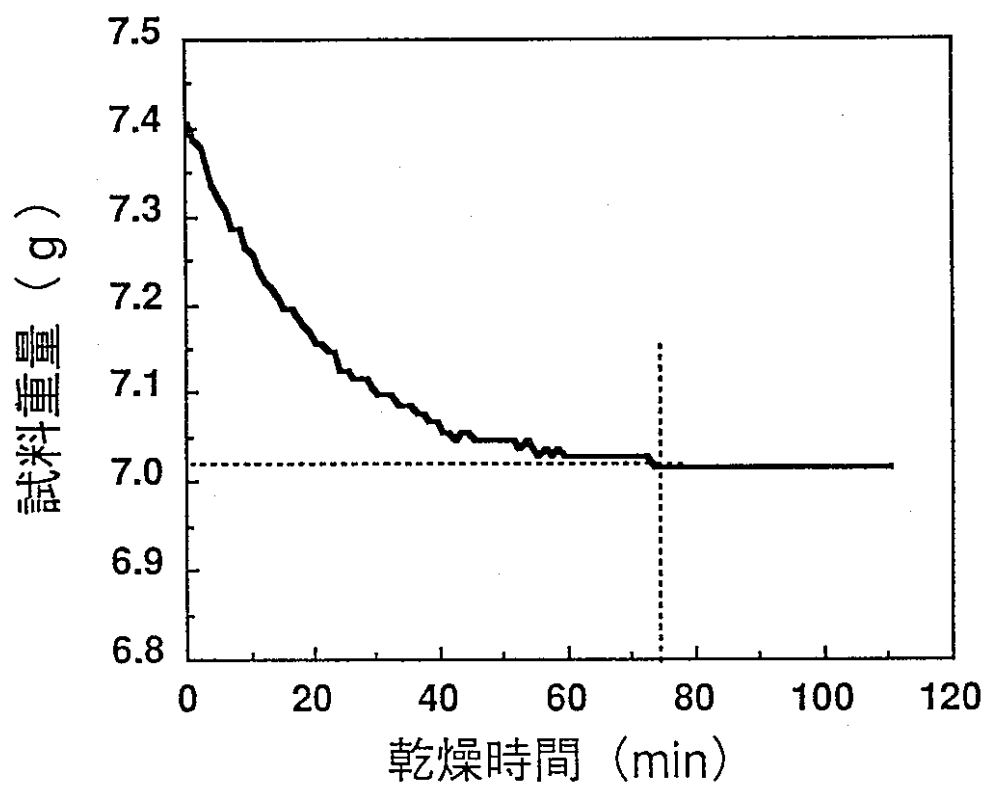


Fig.2-9 100%Tiスラリー(40wt%)塗布後の
試料重量変化と乾燥時間

2-2 常圧焼結による焼結体の組織観察とSEM-EDX解析

Fig. 2-10はAr雰囲気中で1200℃、1h保持の条件で常圧焼結した試料のTi/SUSの界面付近の断面SEM写真である。Tiのコーティング層は完全に剝離しており層自体の緻密化もあまり進行していない。基板でも多くのポアが見られる。接合状態はかなり悪く、コーティング層が欠落している部分も見られた。

Fig. 2-11は、Ti/SUS界面を0としてTi側からSUS側にむけて距離を置きながら元素量を点分析した結果をまとめたものである。界面を挟んでTi、Feの分布が急激に変化していることから拡散が生じた範囲は狭いことがわかる。またSEM写真内のSUS側にある灰色と白色の組織を点分析した結果をTable.1に示した。灰色、白色の両者ともTiの存在が多くFe、Ni、Crの存在も見られ、拡散によって化合物が生成している可能性がある。またCrの含有量が両者で異なっていることから別の化合物とも思われる。

	Ti (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)	Ni (wt%)
灰色の部分	61.81	23.73	11.26	4.07
白色の部分	57.29	19.53	20.26	3.24

Table.1 常圧焼結100%Ti1層材におけるSEM-EDX点分析

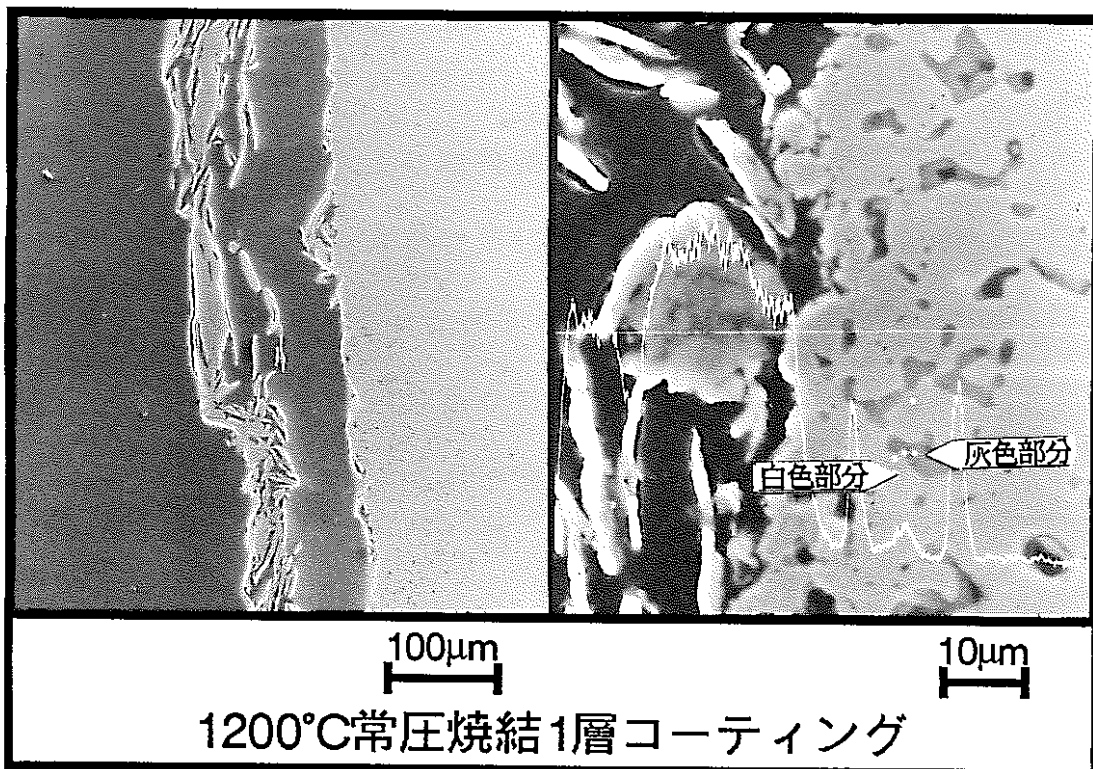


Fig.2-10 1200°C 常圧焼結1層コーティング材の断面SEM写真

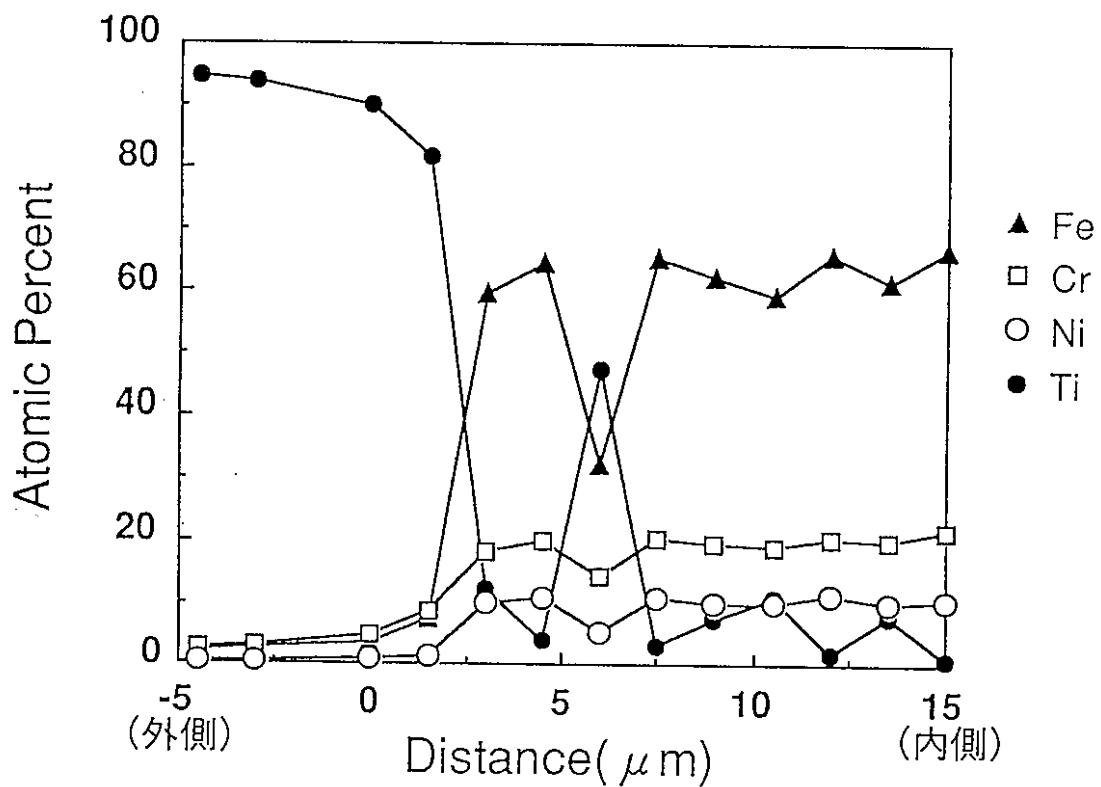


Fig.2-11 1200°C 常圧焼結1層材のTi/SUS界面付近のSEM-EDX分析

2-3 HIP焼結による焼結体の組織観察とSEM-EDX、EPMA解析

保持温度900℃のHIP焼結により得られた焼結体の断面を光学顕微鏡で観察した写真をFig. 2-12に示す。コーティング層が基板から剝離しており、層を半径方向に切る割れが見られた。この剝離は、焼結の冷却時に発生する熱応力が原因と考えられる。

一方、1200℃でHIP焼結した試料では、剝離した部分も見られたが接合した場所も見られた。Fig. 2-13はその断面SEM写真である。コーティング層と基板の間に拡散層が形成されているのがわかる。この写真と同じ部分をTiからSUSに向けてSEM-EDXで点分析した結果がFig. 2-14である。拡散層の厚さは約50 μ mに及んでおり、局部的に元素の含有量が突出しているのが見られ、拡散層内は複雑な相分布になっているものと考えられる。さらに詳しく解析するためにEPMAによりマッピングを行ってみた。その結果をFig. 2-15に示す。また分析結果の模式図をFig. 2-16にまとめてみた。拡散層内をマップにより詳しく見てみると元素の種類、存在量が異なる領域が幾つかに別れて層状に形成されているのがわかる。外側から内側に向けて見てみると、まずコーティングしたTi層があるが、これは拡散してきたと思われるFe、Niが微量に含まれている。次に拡散層になるが、最初にNi、Tiに富む領域があり、Ni-Ti系の化合物の形成が考えられる。そしてNi、Ti、Feを主に含む領域がある。ここでは、各元素

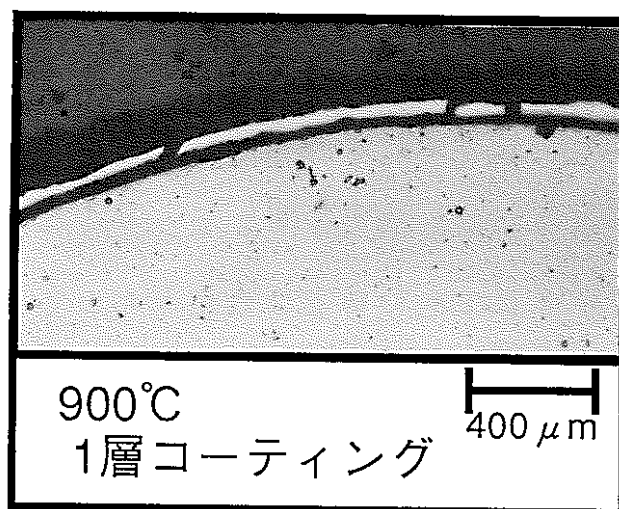


Fig.2-12 900°C HIP 1層材の光学顕微鏡写真

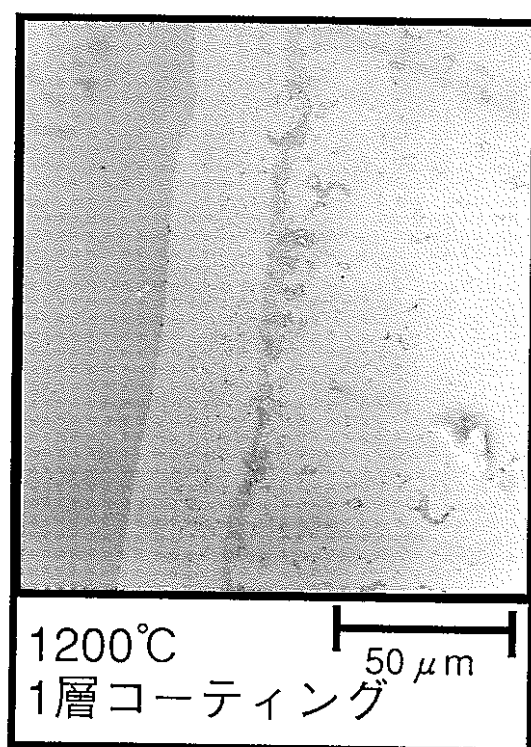


Fig.2-13 1200°C HIP 1層材のSEM写真

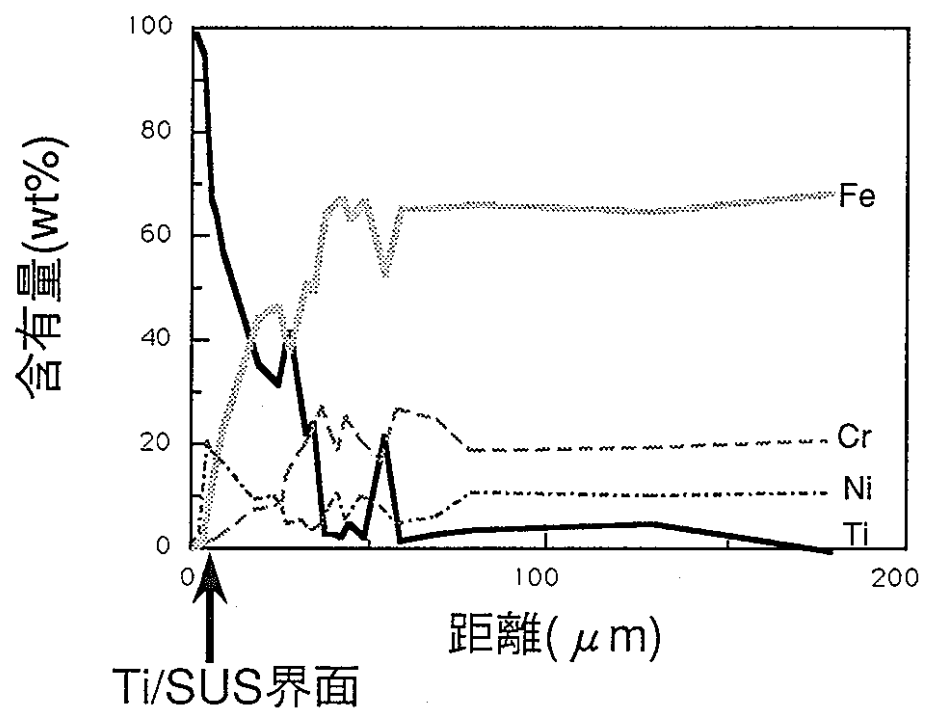


Fig.2-14 100%Ti1層材のSEM EDX分析

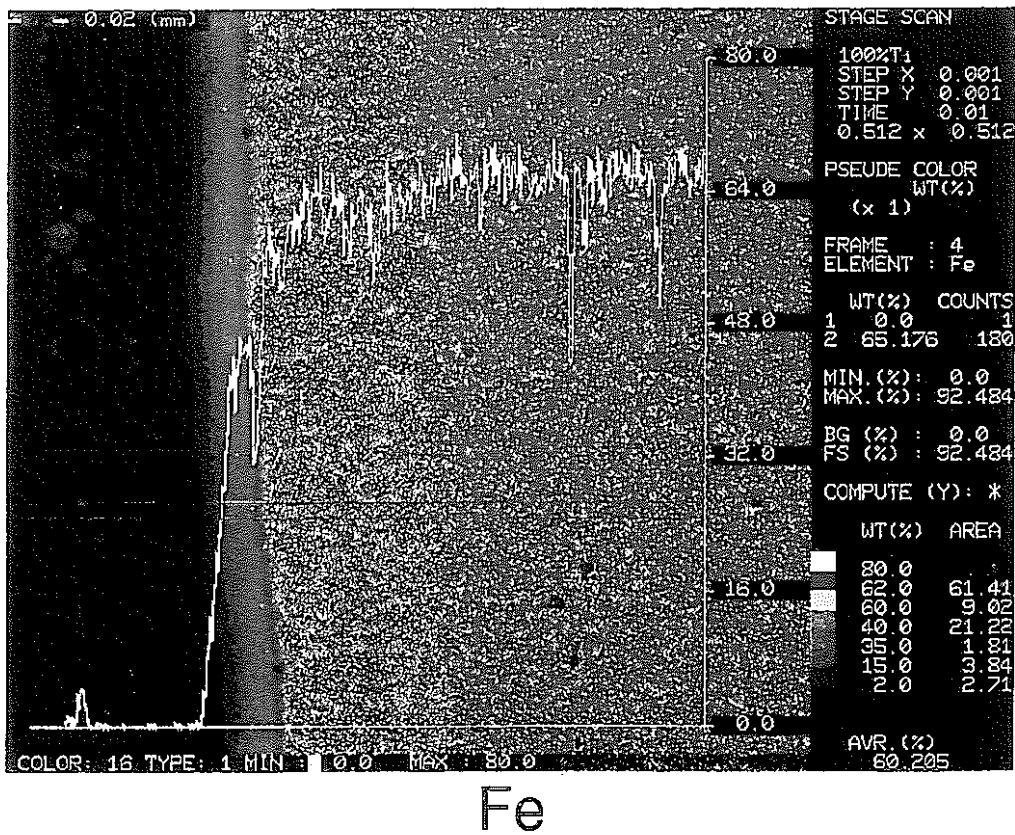
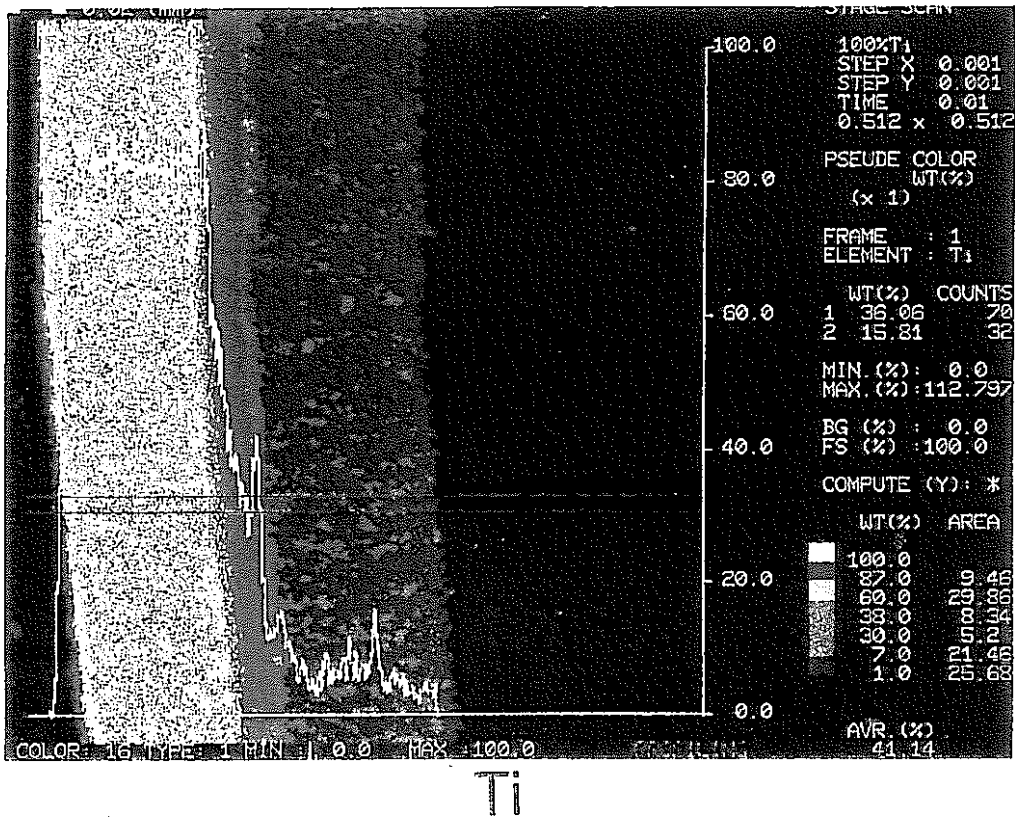


Fig.2-15 (a) 1200℃、1層 HIP焼結体の
EPMA解析結果 (Ti、Fe)

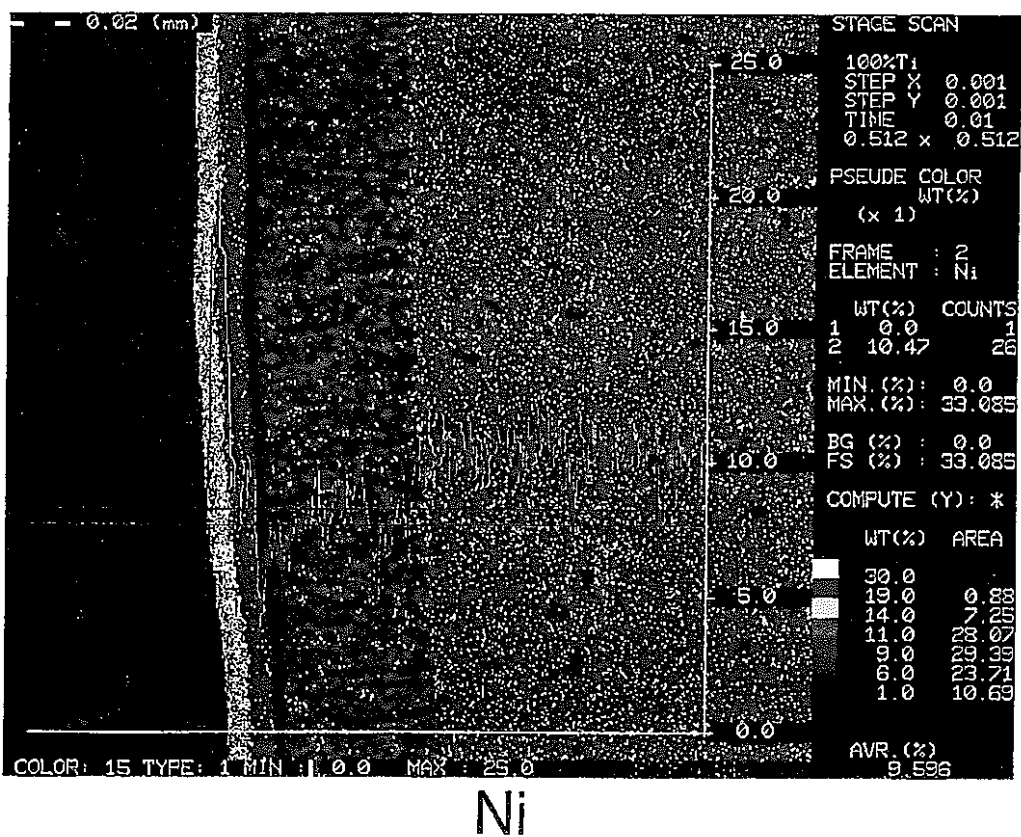
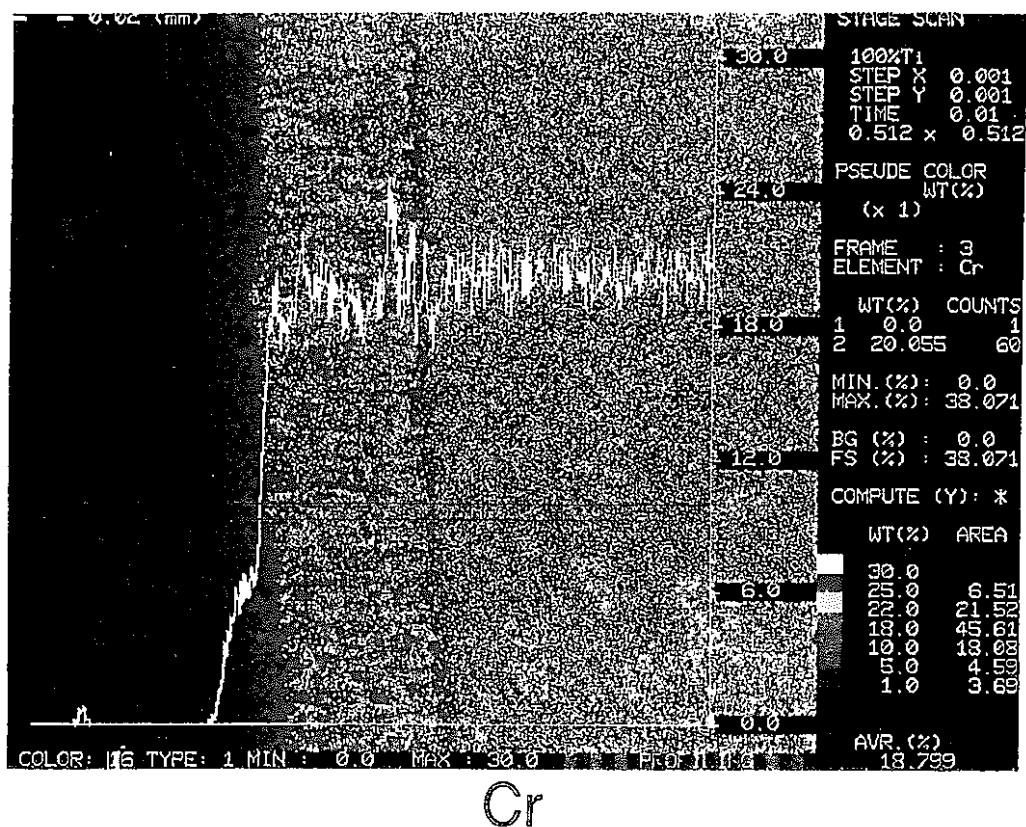
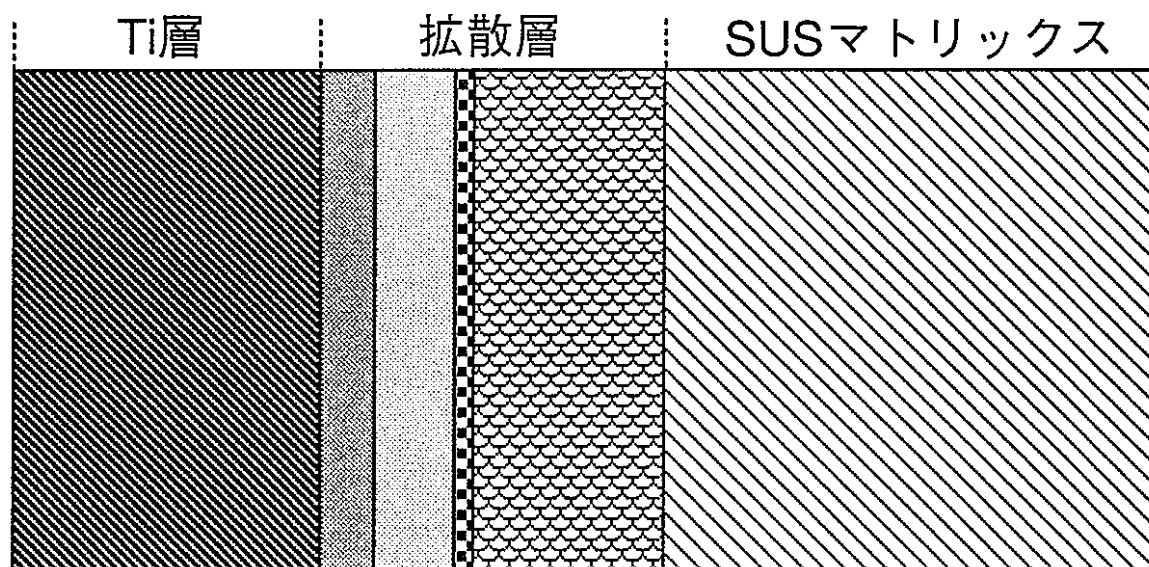


Fig.2-15 (b) 1200°C、1層 HIP焼結体の
EPMA解析結果 (Cr、Ni)



-  Ti層 (Fe、Niが微量に点在)
-  Ni、Tiのリッチ層 (Ni-Ti系の化合物形成が考えられる)
-  Ni、Ti、Feが主に存在 (相分離が生じている)
-  Tiリッチ層 (酸化物の形成が考えられる)
-  Ti、Fe、Cr、Niの混在 (相分離が生じている)
-  SUSマトリックス (Cr酸化物の生成が考えられる)

Fig.2-16 100%Ti1層材のEPMA結果模式図

の分布は模様を描くように分布しており、相分離が生じていると思われる。次にTiに富む領域があるが、ここでは酸素の分布もみられることから、Ti-酸素の固溶体あるいは酸化物の生成が考えられる。そしてTi、SUSを構成する元素が全て存在する領域になるが、ここでも元素の分布は模様を描き、相分離や化合物生成の可能性がある。最後にSUSマトリックスとなるが、ここではCrの点在がみられ、同じ場所で酸素もみられることからCr酸化物が生成していると推定できる。また、微量のTiも存在しておりTiはかなり内部にまで拡散している様子が見えてくる。

このようにTi/SUSの直接接合では、Tiが活性金属であることからSUS304を構成する元素（Fe、Cr、Ni）や他に酸素などあらゆる元素と反応しやすく、相分離や化合物生成が生じ、拡散層内の組織は複雑になりやすい。また結果の様に拡散相領域が層状に別れることで、その互いの層界面が脆性となれば焼結における冷却の際に発生する熱応力により剥離を引き起こすことも考えられる。実際に試料に生じた剥離も熱応力が集中したことの他に組織的に脆性であったことも要因になっていたかもしれない。

2-4 熱応力解析

熱応力とは均一な材料の不均一な温度分布、不均一な材料を均一

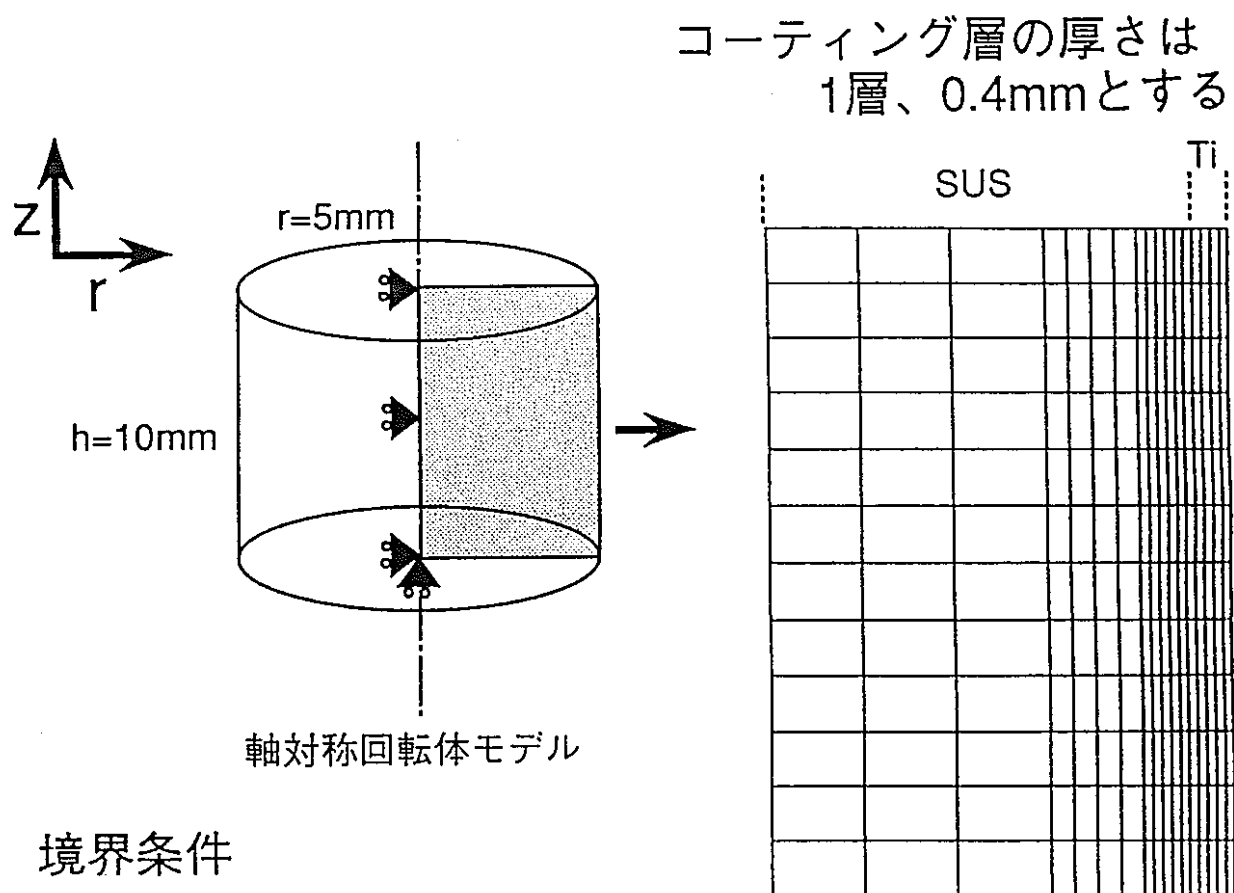
に加熱した場合、または材料表面が急熱急冷された場合に材料の各部の変形が互いに拘束されるために発生するものである。SUS基板にTiをコーティングするうえでは材料作製時、特に焼結で高温に保持した後の冷却の際にSUSとTiの熱膨張の差に起因する収縮量の差によって熱応力が生じる。これが剥離の原因にもなっていると考えられるので、ここでは熱応力を有限要素法による定常熱伝導解析を行って、解析することにした。また計算には汎有限要素法であるMARCを使用した。

Fig. 2-17に解析のモデルとした試料形状の模式図と計算用メッシュ、Ti/SUSの入力用物性値*を記した。モデルの形状は軸対称回転円柱体で寸法は半径5mm、高さ10mmとした。またTiのコーティング層の厚さは0.4mmとした。計算用メッシュは節点数234、要素数204とし応力集中が発生しやすいコーティング層との界面近傍と層内において、応力状態を詳しくみるためにメッシュを細かく分割した。

計算の境界条件としては熱的には1000℃から室温までの均一冷却とし、機械的には中心軸と底面の交点、及び中心軸を半径方向に固定した。また、この試料系はSUS、Tiともに金属であり弾塑性変形

* 金属データハンドブック 日本金属学会編

理科年表



境界条件

- ・ 中心軸をr方向に固定
- ・ 中心軸と底面の交点を固定
- ・ 1000℃から室温までの均一冷却

4接点軸対称要素
要素数 204
接点数 234

入力用物性値

材料	ヤング率 (GPa)	熱膨張係数 (E-6/K)			降伏強度 (MPa)				
		293K	500	800	0℃	400	600	800	1000
SUS	193.0	14.7	17.5	20.2	740	380	340	220	140
Ti	115.7	8.6	9.9	11.1	400	217	118	15	2

Fig.2-17 熱応力計算のモデルと
入力用物性値

するのでこれも考慮した。

Fig. 2-18～20にTi層を直接接合した場合の応力状態を軸、半径、円周方向に分けて示した。それぞれTi/SUSの界面を挟んでTi側に圧縮応力、SUS側に引張応力が働いている。またその最大値は上下底面に近い、接合界面の近傍で生じているという特徴がある。界面では軸、円周方向の応力によりせん断力が生じることから、これが剝離を促すものと考えられる。また、半径方向の応力により引張が生じており、これも剝離を助長していると思われる。Fig. 2-12でみられた剝離もこの熱応力によるものと思われる。

以上の結果から健全なTiコーティング層を形成するためには、この熱応力を緩和することが重要と思われる。そこで、Ti/SUSの界面に傾斜層を導入することが考えられる。そのことについては次章で述べる。

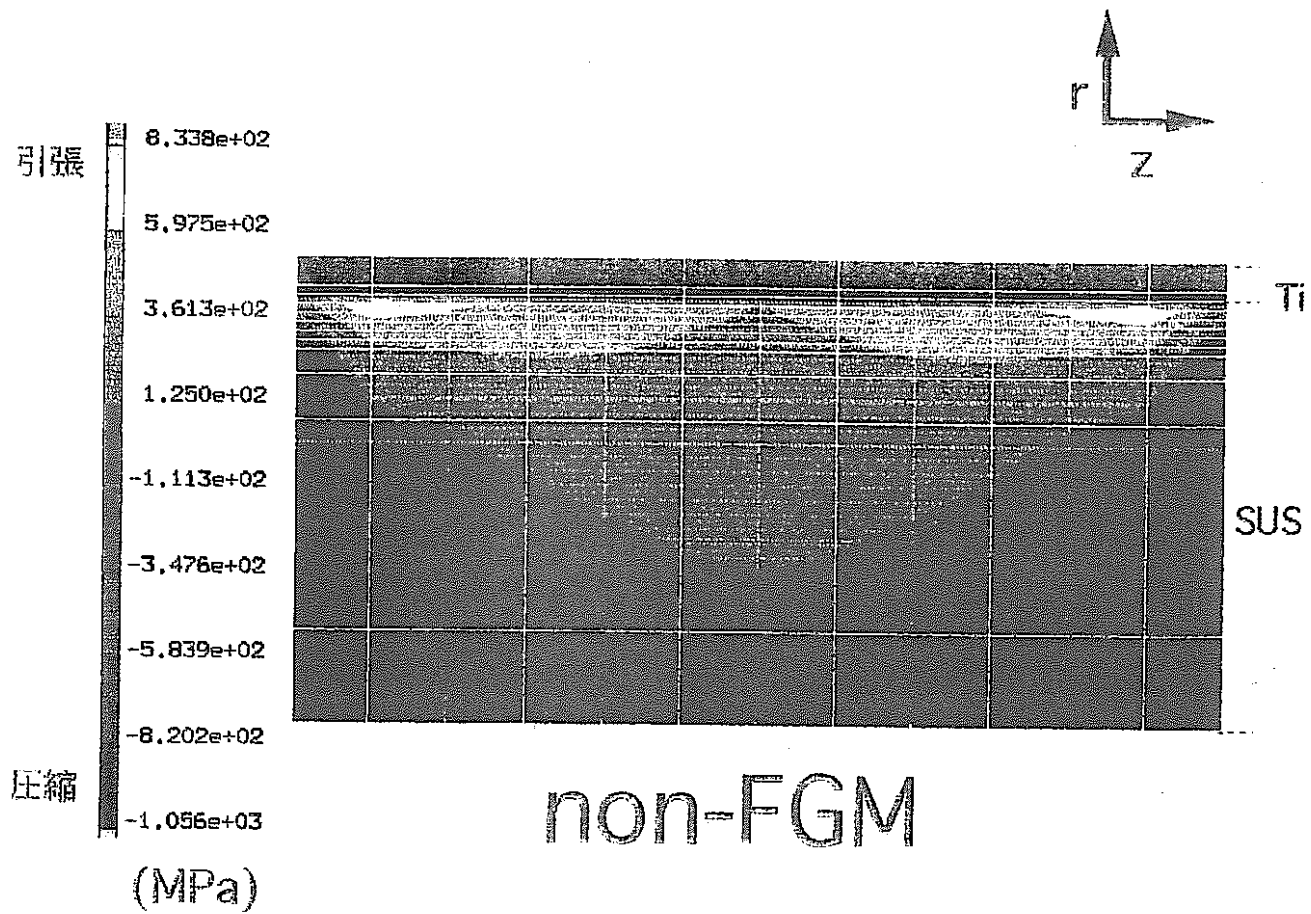


Fig.2-18 Ti/SUS無傾斜材の熱応力解析（軸方向）

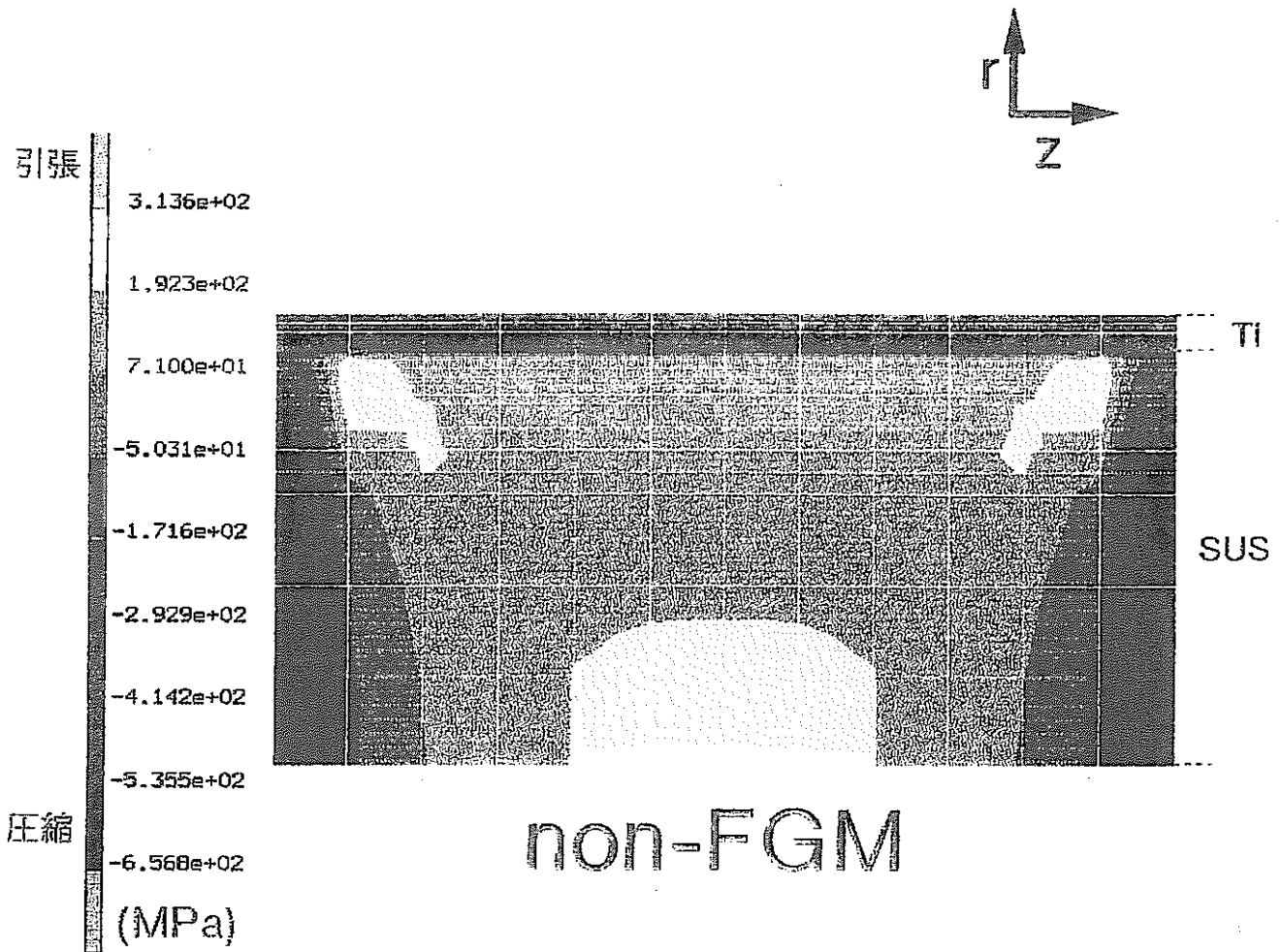


Fig.2-19 Ti/SUS無傾斜材の熱応力解析（半径方向）

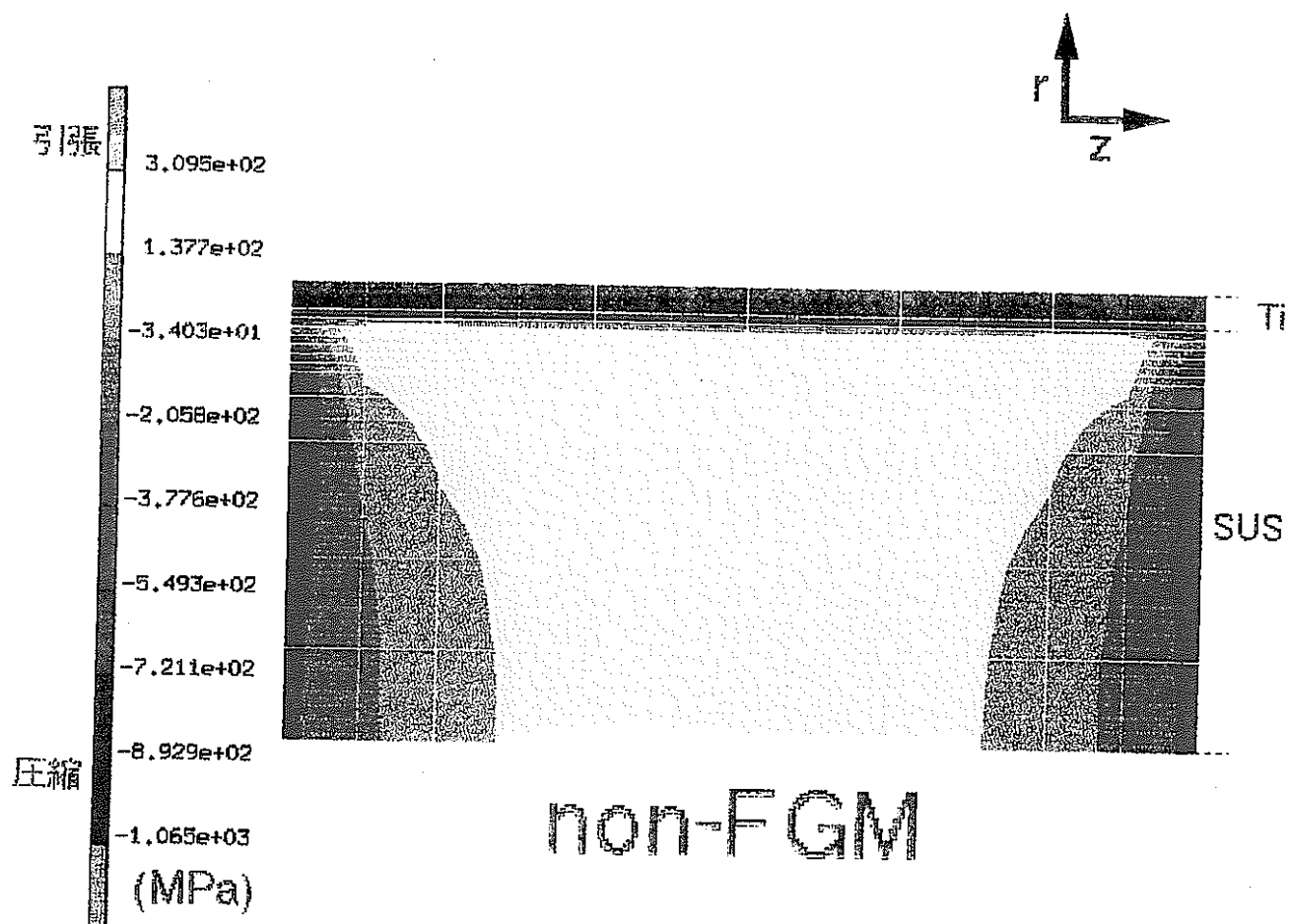


Fig.2-20 Ti/SUS無傾斜材の熱応力解析（円周方向）

第3章 Ti/SUS系傾斜機能材料の作製

第2章の結果からステンレス圧粉体基板に直接Ti層をコーティングするのは接合性や熱応力の影響により困難であると考えられる。そこで、第3章では接合性や熱応力の緩和を考えてTi/SUSの間に傾斜層を導入することで、健全なTiコーティング層を構築することを目指す。

1 試料の作製

1-1 Ti/SUS系円盤状傾斜試料の作製

スラリーディップ法による傾斜材の作製の前に、Ti/SUS系の接合性や反応性を評価するうえでの参考とするために、Fig. 3-1に示したように粉末積層充填法により円盤状に傾斜層を構築した試料をホットプレスにより試作した。序論でも述べたように最終的にはMo/SUS/Tiの傾斜材が目標なのでこの試料に関してはFig. 3-1のような組成順序で作製した。

傾斜圧粉体の作製は、粉末にTi粉末（粒径 $40\mu\text{m}$ ）とSUS304粉末（粒径 $9\mu\text{m}$ ）を用い、まず、各傾斜組成に調合した粉末を乳鉢で

混合した。次に、直径30mmのフローティングダイに、最終的な傾斜層厚さが1層あたり1mmになるように、層状に充填してゆき、全ての層を充填し終わった後、150MPaで圧粉した。そしてさらに200MPaでCIPを行った。Fig.3-2はその圧粉体の外観写真である。写真ではわかりにくいですが25%Mo/SUSの界面で亀裂が生じている。

ホットプレスには直径30mmのアルミナダイスを用いた。ダイスと試料の接触面には潤滑剤としてBN粉末を塗布した。焼結のプログラムは、昇降温速度を6℃/minとし900℃で3h保持するようにした。また、付加圧力は50MPaとしAr雰囲気中で焼結した。Fig.3-3に実際に測定した温度と経過時間を示した。

ホットプレスにおいて保持温度を900℃に設定したのは焼結中の試料の溶融を避けるためである。Ti/SUSを構成する元素（Ti, Fe, Cr, Ni）に注目してそれらの2元系状態図をみるとTi-Ni系で942℃、Ti-Fe系で1085℃に共晶点がある（Fig.3-4参照）。他にも3,4元系が考えられるが、実験では2元系における最低共晶点の942℃を考慮して保持温度を900℃に設定した。

1 - 2 基板圧粉体及びスラリーの作製

粉末積層充填法による傾斜層の構築は、基板が曲面になった場合に対応できないので、ここでは第2章に引続き、スラリーディップ

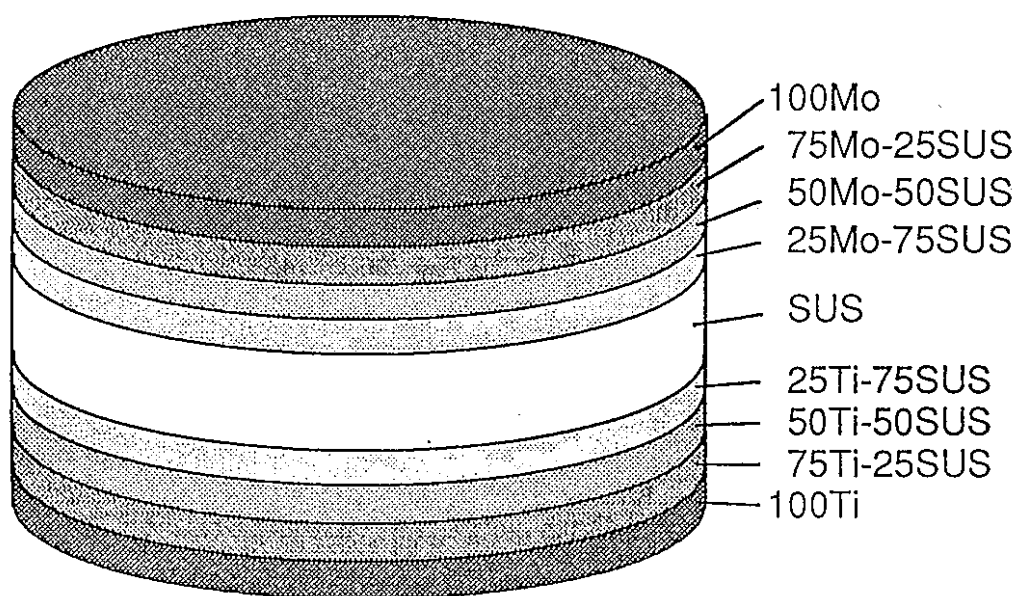


Fig.3-1 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜圧粉体

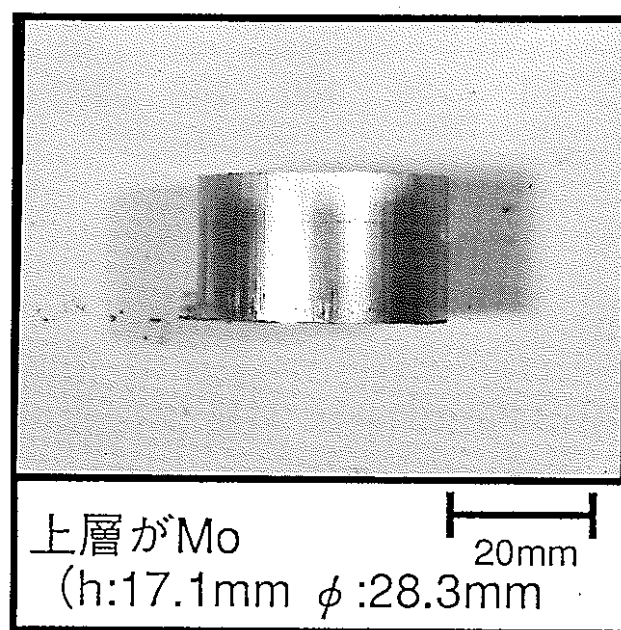


Fig.3-2 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜圧粉体の外観写真

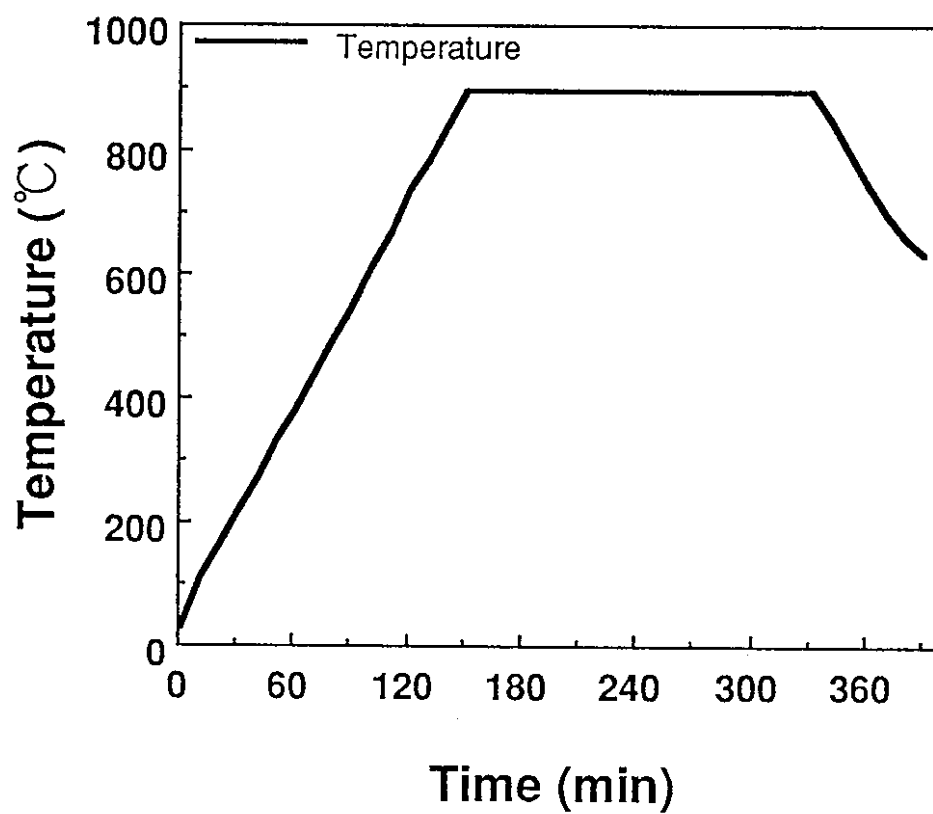
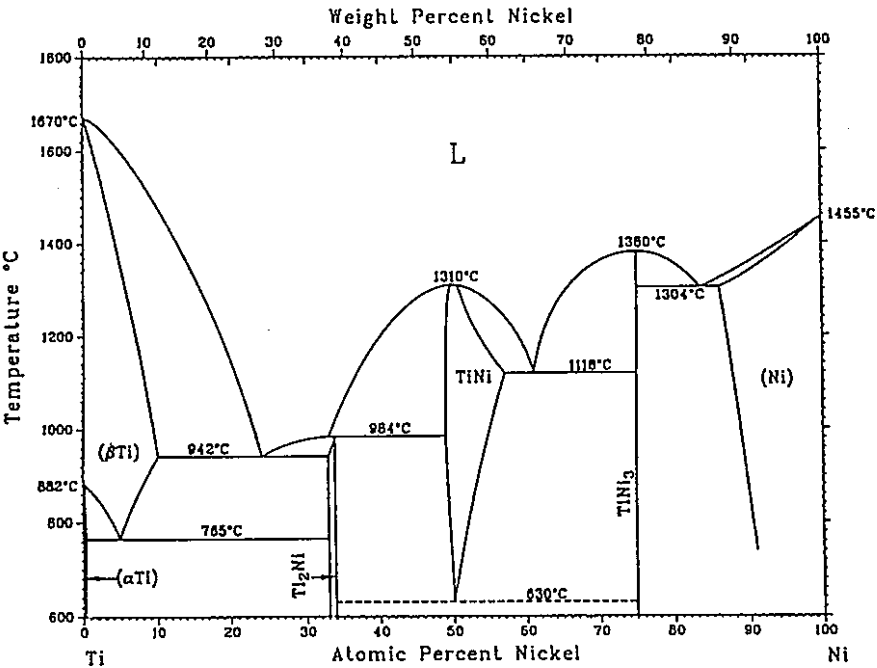


Fig.3-3 Hot Press 温度プログラム

 Ti-Ni Phase Diagram



 Ti-Fe Phase Diagram

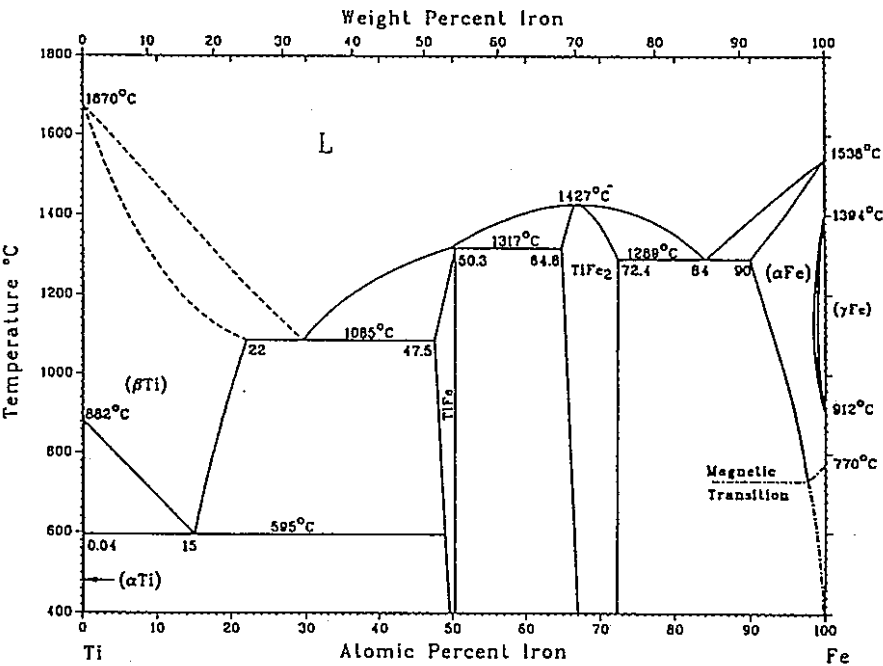


Fig.3-4 Ti - Ni, Ti - Fe 状態図

法により円柱側面に傾斜層を構築することを試みる。基板となる圧粉体は、第2章で使用したものと同一ものを用いた。またスラリーに関しては第2章で使用した100%Tiスラリーの他に各傾斜層の組成(25%Ti-75%SUS, 50%Ti-50%SUS, 75%Ti-25%SUS)を用意した。Ti粉末(40 μ m)については第2章と同じものを用い、SUS粉末についてはスラリー化が容易と思われる粒径の小さなSUS304(粒径3 μ m)を使用した。各組成比に調合した混合粉末を、エタノール溶媒中で基板に一様に付着するだけの粘度が得られるまでボールミリングを行い、その後、濃度調整して適度なスラリーを得た。

1-3 スラリー塗布及び作製の過程

スラリー塗布を含む傾斜層を有する試料の製作過程をフローチャートにしてFig. 3-5に表わした。基本的にはTiを1層コーティングする時と同じだが、傾斜層を4層築くために、スラリー塗布→CIP→スラリー塗布の過程を繰り返すのが特徴である。塗布時間、乾燥時間はTiの1層コーティングの時と同じ条件で行った。焼結の方法としては常圧焼結(1200℃、1h)とHIP焼結(900℃、1hと1200℃、1h)の条件で行った。

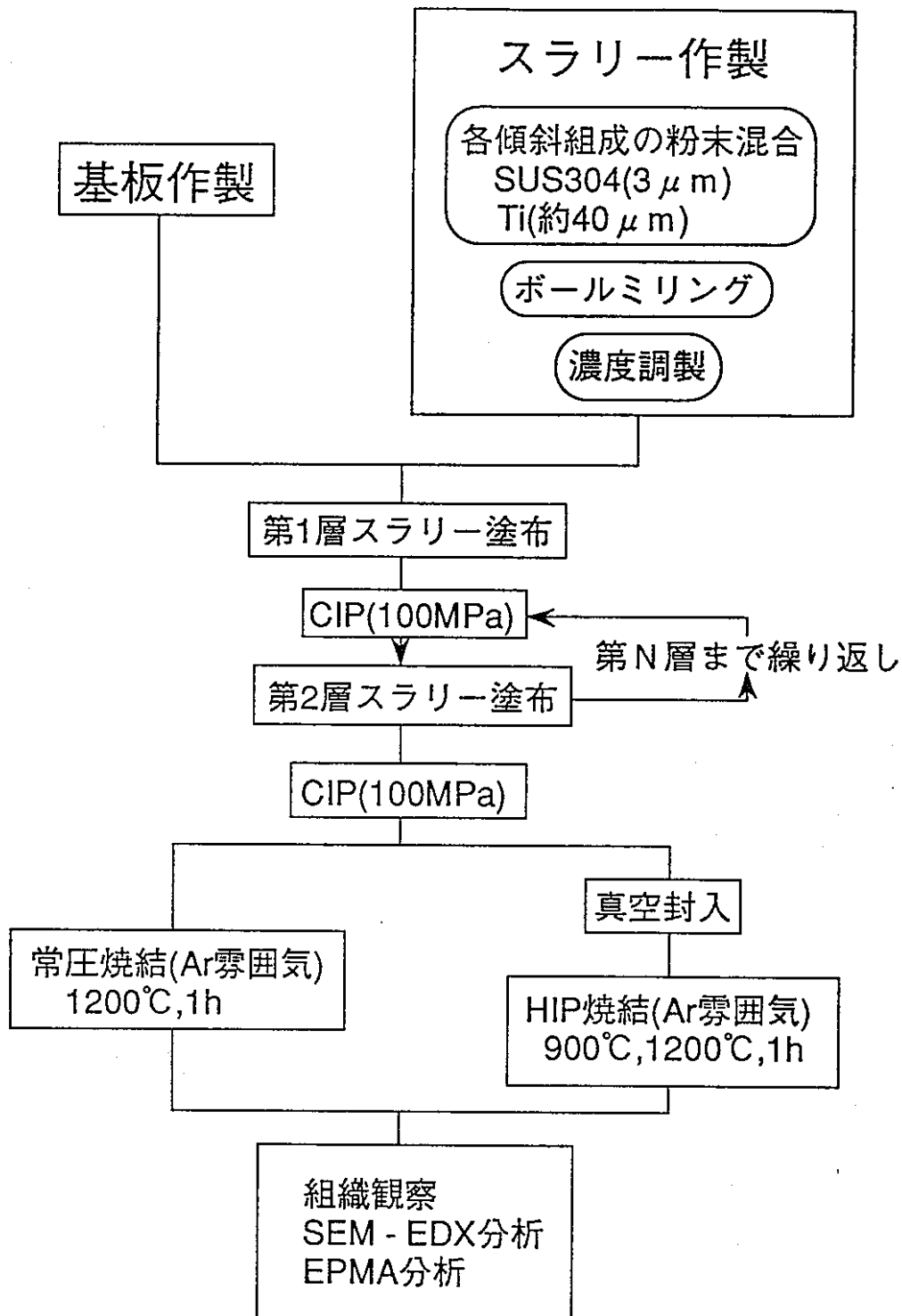


Fig.3-5 4層傾斜材作製フローチャート

2 評価

2-1 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜試料の評価

Fig. 3-6にホットプレス焼結後のMo/SUS/Ti系傾斜焼結体の外観写真を示す。焼結体の上層部を形成するMo/SUS系の傾斜層では焼結における収縮の際に発生したと思われる亀裂がみられる。また焼結体表面は多少なりとも酸化しているが、肉眼でもはっきりと傾斜層を確認できる。また、下層部を形成するTi/SUS系の傾斜層では亀裂はみられず、接合状態は良好と言えよう。

この焼結体の光学顕微鏡による断面組織写真をFig. 3-7に示す。写真はTi/SUSの部分を撮影したものである。Ti粒子と思われる粒の分布状態が、傾斜層の組成変化にしたがって変化している様子がわかる。また緻密化の度合いをみるとTi側では、ポアはほとんど見られないが、SUS側に移行するにつれてポアが多く見られるようになる。緻密化に関して、900℃という温度がTiでは十分であるがSUSでは不十分であることがうかがえる。組織写真をよく見ると、この組織は、粒とそれを縁取っている縁部、さらにその外部というように3種類の組織に大別できる。それぞれの部分をEPMAによって点分析した結果がFig. 3-8である。粒内部はTiが多くみられ Feも存在している。粒縁部はTi, Fe, Cr, Niがみられ、拡散層が形成されている。

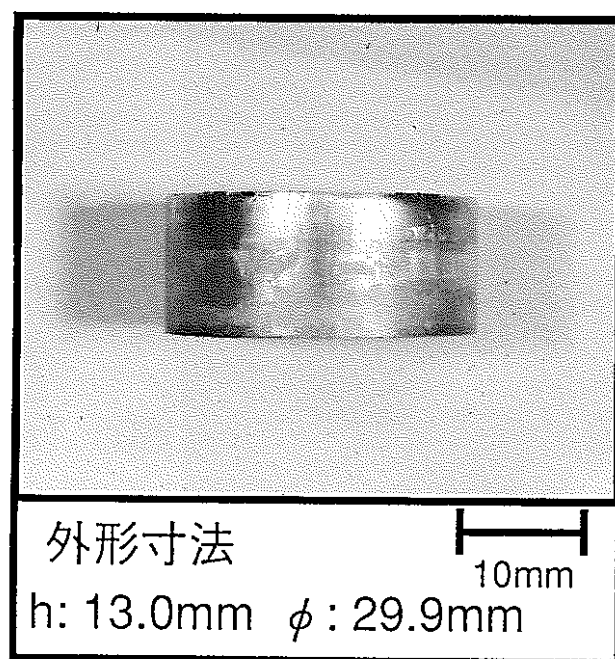


Fig.3-6 Mo/SUS/Ti系円盤状傾斜焼結体
外觀写真

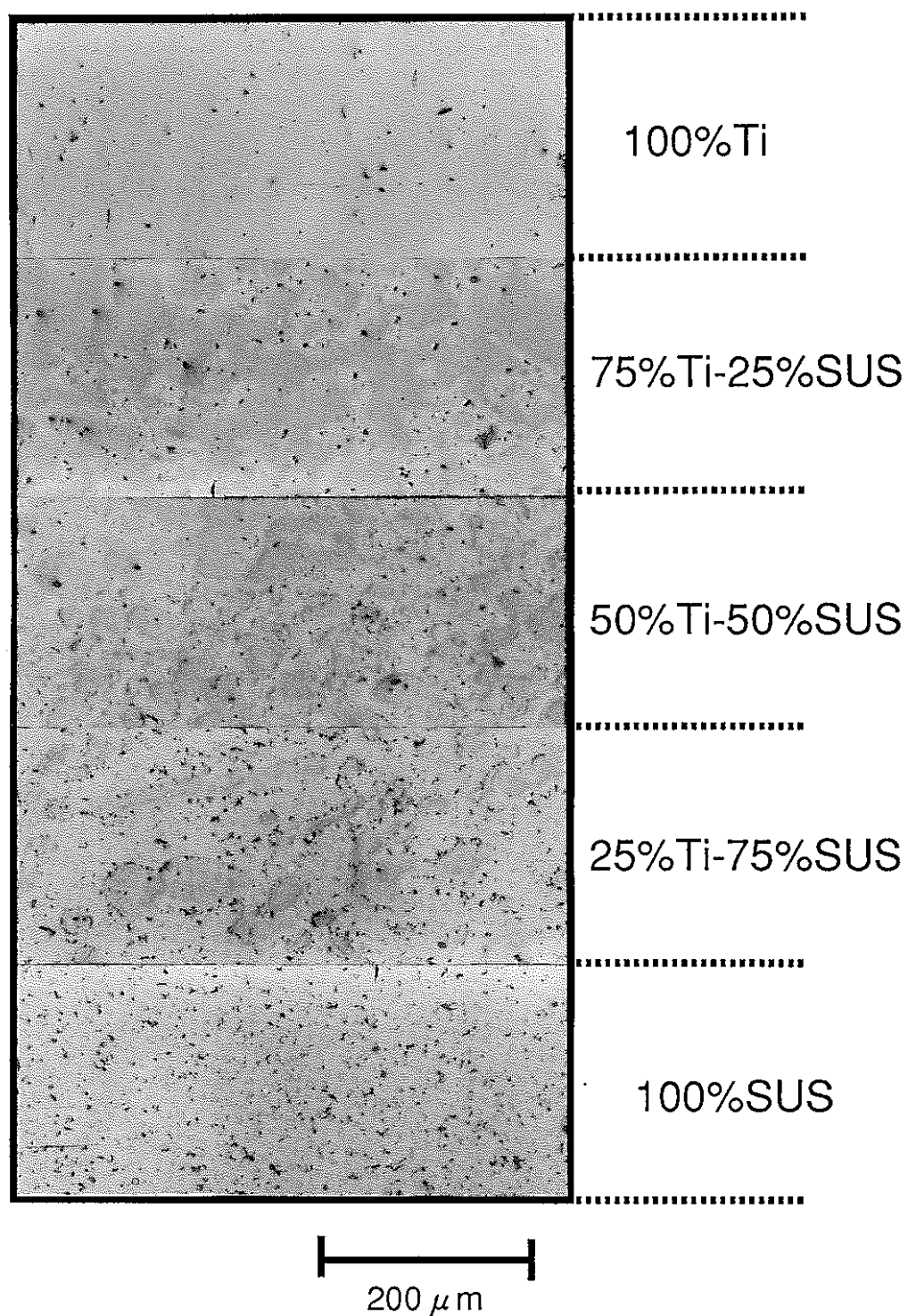
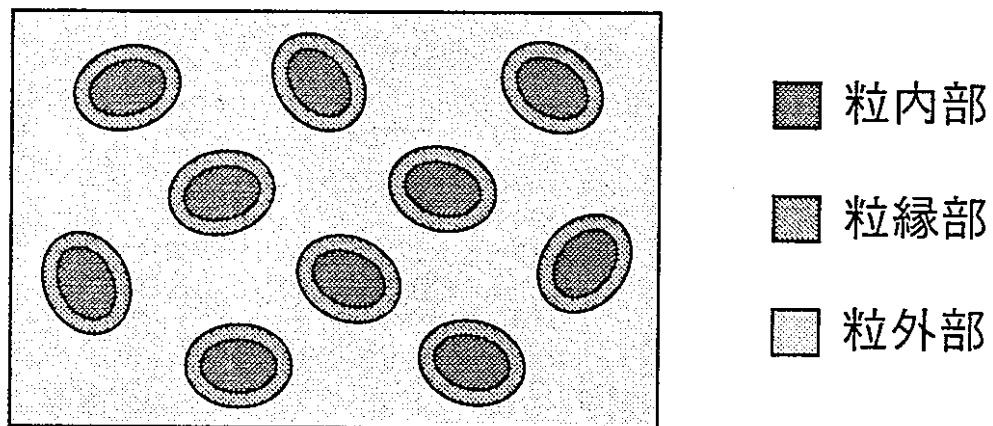


Fig.3-7 Ti/SUS系円盤状傾斜材の断面組織



Ti/SUS層内における組織模式図

	Ti (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)	Ni (wt%)
粒内部	84.027	15.973	0	0
粒縁部	30.276	50.148	15.456	4.120
粒外部	1.570	71.339	20.799	6.291

Fig.3-8 Mo / SUS / Ti 系焼結体EPMA 分析

また、粒外部はSUSの組成に近いが、Tiも測定された。第2章の1200℃でHIP焼結した試料の拡散と比較すると、この試料ではTi粒子の形状がまだ残存していることを含めて、900℃と温度が低いために拡散が抑制されていると言えよう。

2-2 各傾斜組成のスラリー評価

各傾斜組成のスラリーについて、適度な粘度が得られるまでのボールミリング時間と、濃度調整により決定した粉末濃度をFig. 3-9に示す。ボールミリング時間については第2章で100%Tiのスラリーを得るまでに要した時間である120hとした。また濃度については10%単位で調整し、実際に基板に付着させてみて判断した。Fig. 3-10は120hのボールミリングを経た各傾斜組成の粉末をSEMにより撮影したものである。扁平化したり、粉碎されて針状になったTi粉末とその周囲に粒径3 μ mの細かいSUS304粉末があるのがわかる。

粉末を溶媒中に分散させてスラリー化させるには、粉末の溶媒中における沈降速度をどのように抑制するかが問題になると思われる。第2章で述べたように、溶媒自体の粘度が高くなれば当然粉末は浮遊しやすくなるし、粉末が微細化したり扁平化することで表面積が広くなれば沈降時の抵抗が大きくなり、沈降速度も遅くなる。ボールミリングにより適度なスラリーが得られたのは、以上の様な理由

	ボールミリング時間 (h)	粉末濃度 (wt%)
25%Ti-75%SUS	120	40
50%Ti-50%SUS	120	40
75%Ti-25%SUS	120	40
100%Ti	120	40

Fig.3-9 各傾斜組成スラリーの
ボールミル時間と粉末濃度

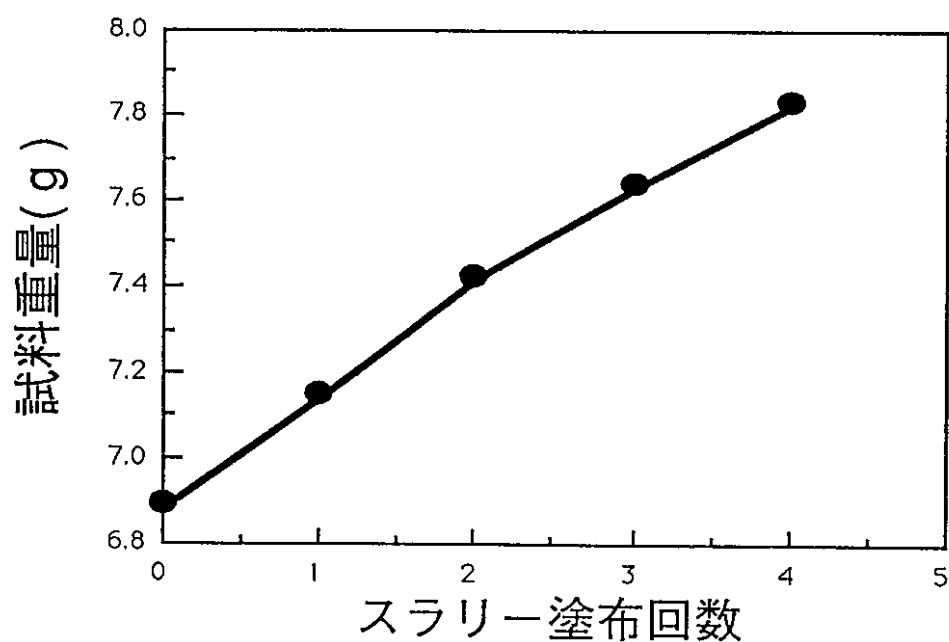


Fig.3-11 4層傾斜材における
スラリー塗布と重量変化

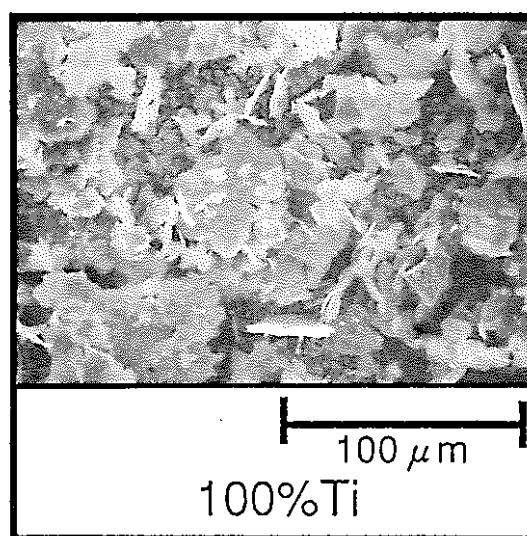
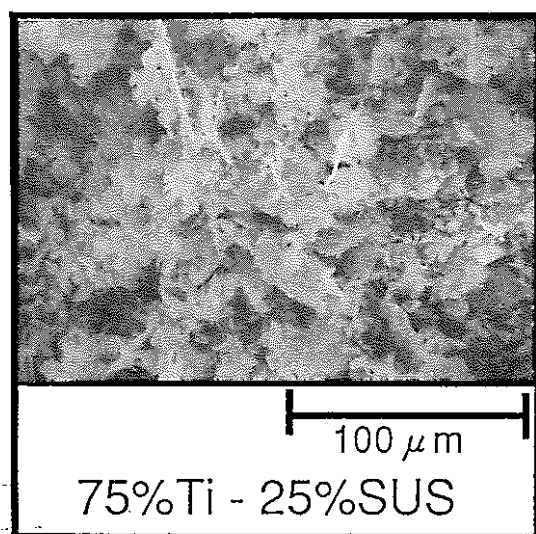
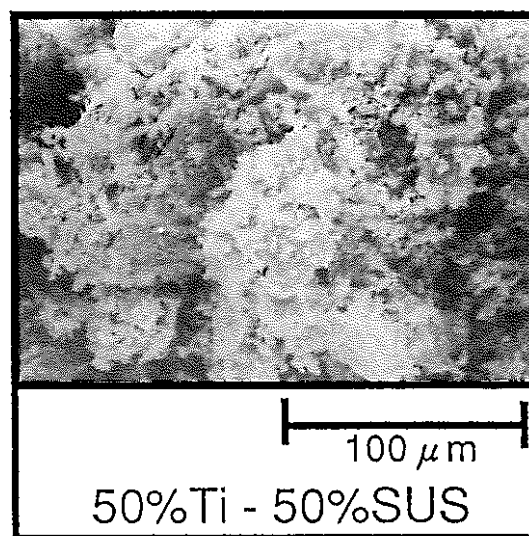
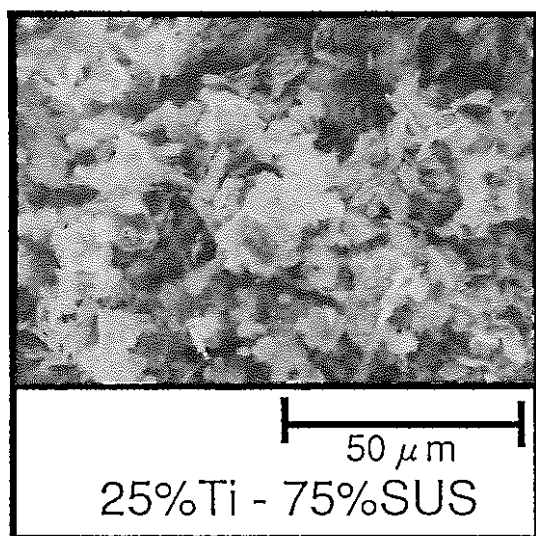


Fig.3-10 120hボールミリング後の
各傾斜組成の粉末写真

によると考えられる。

スラリーを塗布して傾斜層を築いてゆく過程で、試料重量がどのように増加してゆくかを、9個の試料の平均値で示したのが、Fig.3-11である。傾斜層を重ねてゆくにしたがって、試料重量もほぼ直線状に増加しているが各層の組成比が変化していることを考慮すれば、膜厚は徐々に厚くなっていると考えられる。実験ではスラリーの濃度調整を10wt%単位で行ったが、さらに細かく調整を行えば膜厚はある程度制御できると思われる。

2-3 常圧焼結による傾斜試料の評価

常圧焼結によって得られた4層傾斜材の外観写真をFig.3-12に示す。コーティング層が肉眼で確認できるほど剝離しており、欠落している部分も見られた。また試料表面は黒っぽくなっており、Ar雰囲気（純度99.999%以上）でも完全に酸化を防ぐことはできないことがわかる。Fig.3-13にはこの試料の断面写真を示した。コーティングした傾斜層の中で剝離が生じている。またSUSの部分をみてもポアが多くみられ、緻密化の度合いも低いと考えられる。

2-4 HIP焼結による傾斜試料の評価

1200℃でHIP焼結した4層傾斜材の断面組織写真をFig.3-14に示す。



Fig.3-12 1200°C 常圧焼結4層材の外観写真

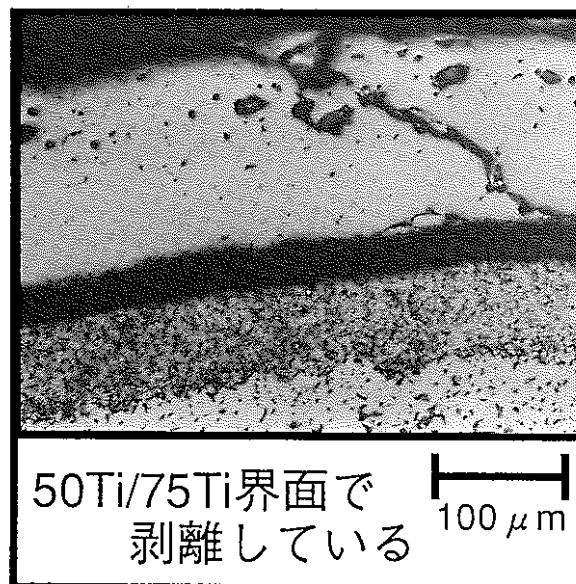


Fig.3-13 1200°C 常圧焼結4層材の断面光顕写真



Fig.3-14 1200°C HIP 4層傾斜材の断面組織写真

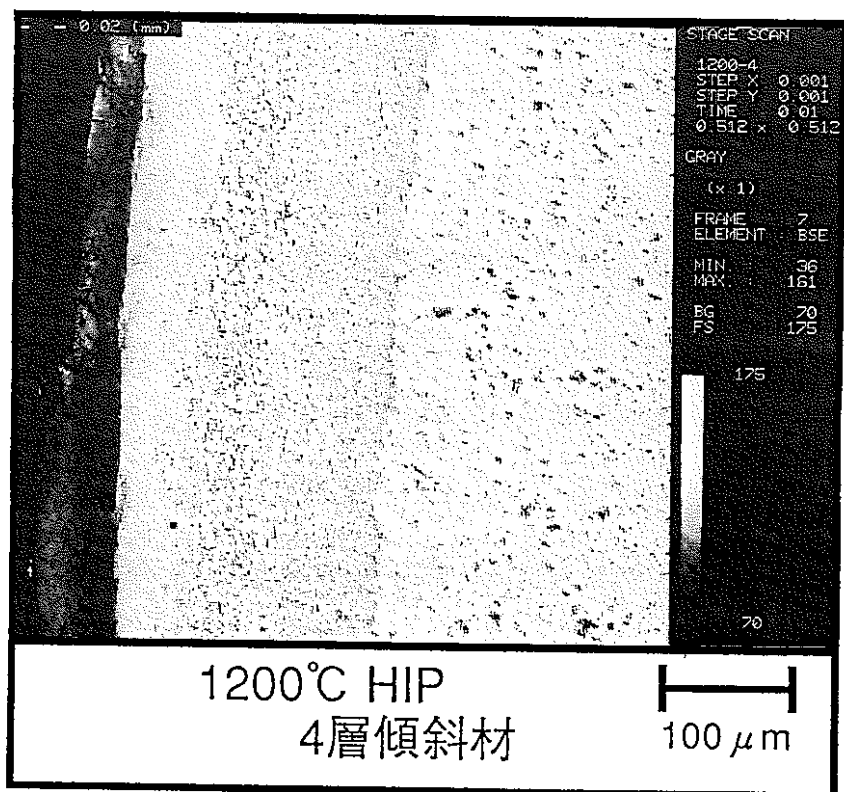
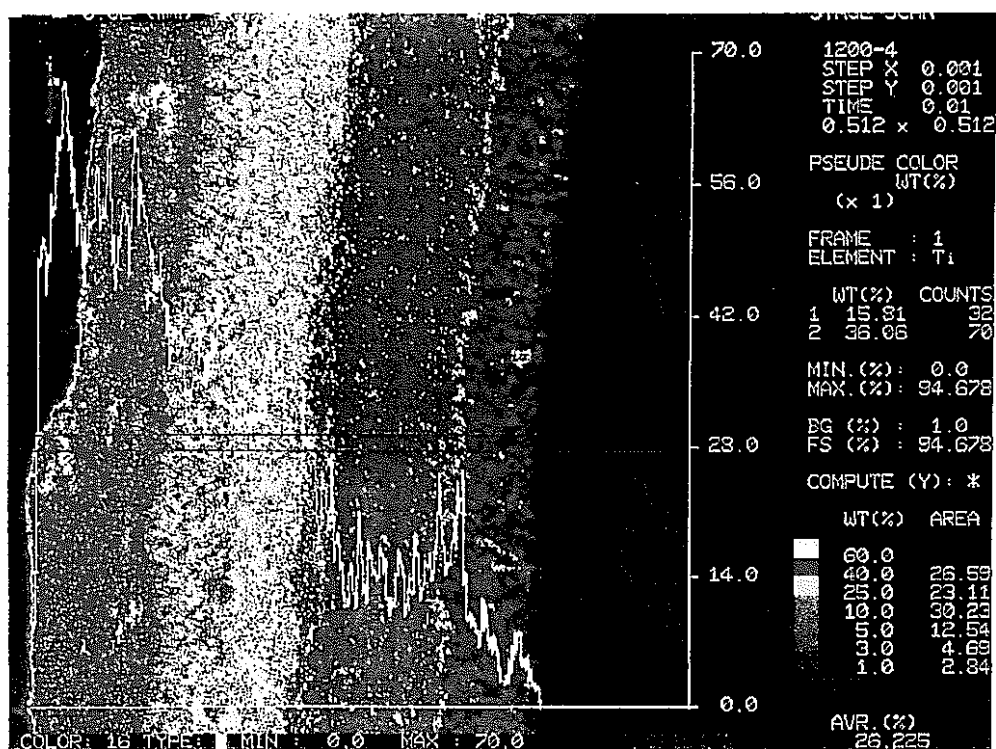
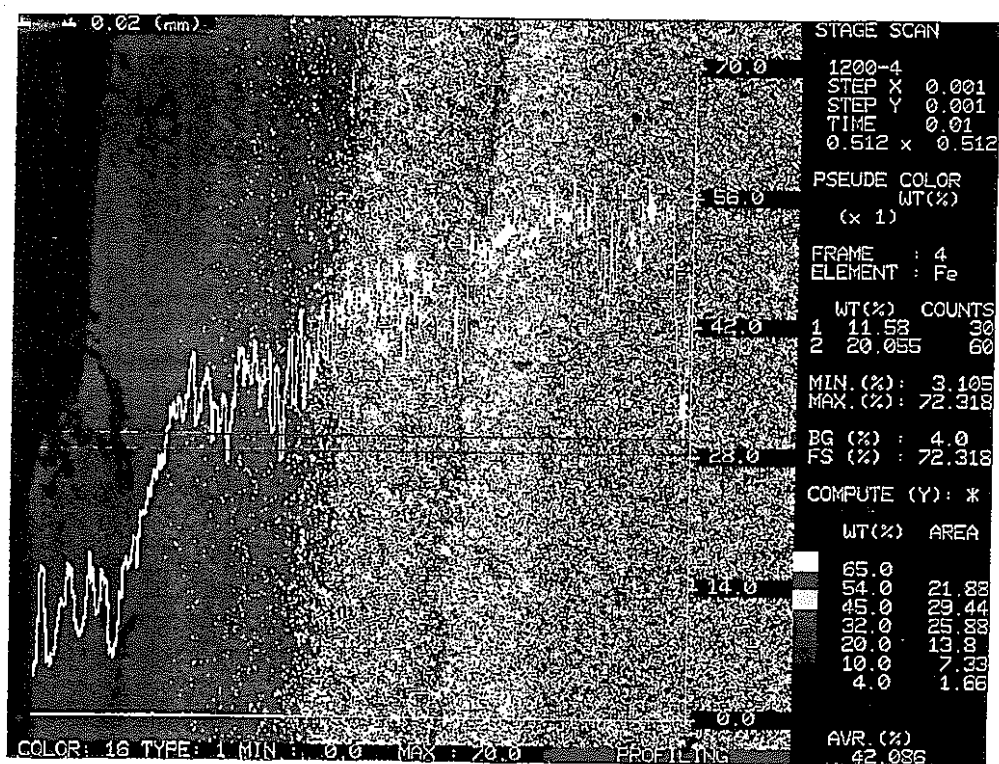


Fig.3-15 1200°C HIP 4層傾斜材のBSE像

ステンレス鋼基板内の組織とは異なるコーティング層が250 μ m程度の厚さで形成されている。第2章で見られた100%TiコーティングHIP焼結体で観察された結果を考慮すると、拡散層の形成も考えられるので、実際に4層の傾斜層が構築されているかどうかを判断するのは難しい。そこでEPMAによるマッピングによりコーティング層の組成をみてみることにした。その解析結果をFig. 3-15, 16に示す。これは試料の反射電子像と、Ti-SUSを構成する主な元素であるTi、Fe、Cr、Niの4元素についてそれぞれマッピングしたものである。まずTiの結果についてみてみると、右側がSUS基板で左に向けて組成の異なる層が4層見られる。しかし、実際にTiのwt%をみてみると最外層のTiは60wt%ほどで、vol%に換算しても70vol%程度で、拡散が生じていることを考慮しても100%Tiである第4層とは考えにくく、75%Ti組成の第3層とみられる。また、最も内側の第1層とみられる層はTiの含有量が数%程度であり25vol%のTi層とは考えにくく、拡散層とみられる。そして次に25vol%Tiの第1層、第2層、第3層となっていると考えられ、100%Tiである第4層は剝離したものと思われる。第2章で述べたように、同じ1200℃でHIP焼結したTi1層材では、接合している部分もみられたのに応力緩和を狙った傾斜層で100%Ti層が剝離した原因は、はっきりしていない。しかし剝離した層を見る限りではその表面に圧縮応力が掛かっていたような痕が見られ、ま

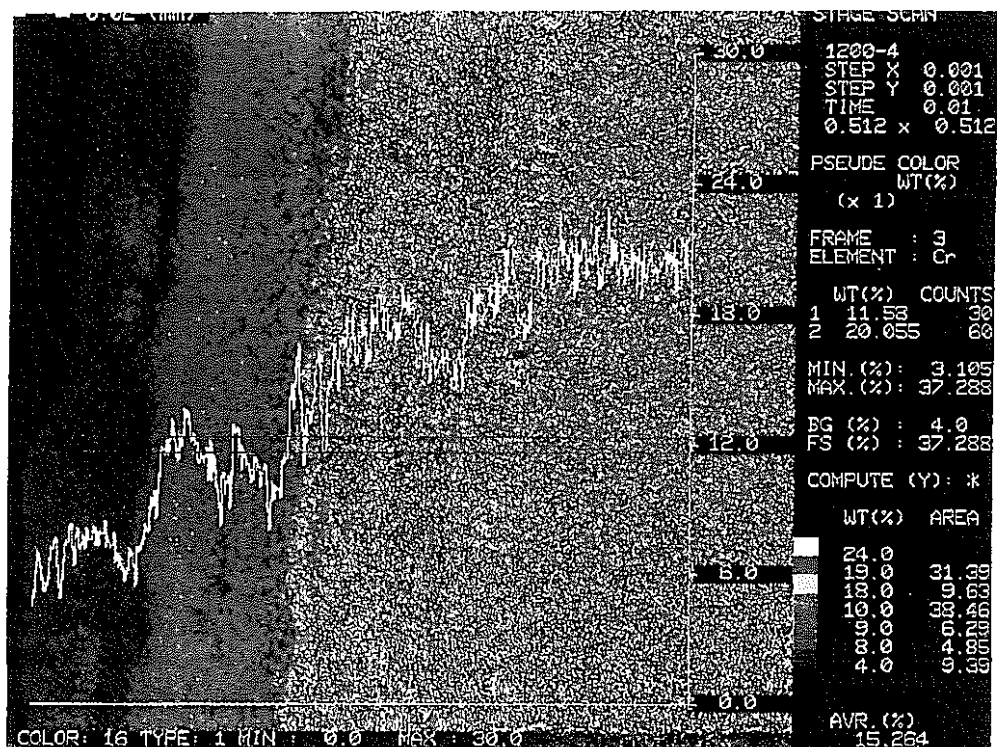


Ti

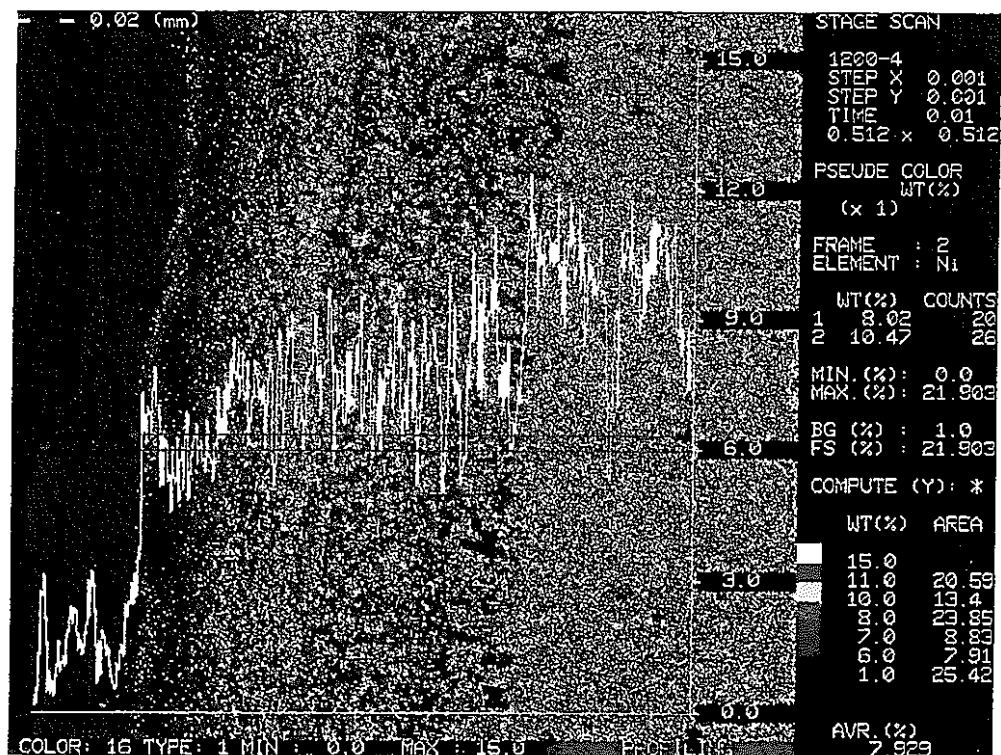


Fe

Fig.3-16 (a) 1200°C、4層 HIP焼結体の
EPMA解析結果 (Ti、Fe)



Cr



Ni

Fig.3-16 (b) 1200°C、4層 HIP焼結体の
EPMA解析結果 (Cr、Ni)

たTiの反応性なども考えれば、この剝離に関しては複合的な要因が考えられる。ほかのFe, Cr, Niのマップからも第4層は、剝離していると思われる。各傾斜層ごとにみても、各層の濃度は一様でなく模様を描いたような分布になっている。これは相分離や化合物形成の可能性を示している。また層界面近傍で濃度が高かったり、低かったりしており界面への偏析も考えられる。

一方、Fig. 3-17に900℃でHIP焼結した4層傾斜材の断面組織写真を示す。ステンレス鋼基板とは明らかに組織の異なるコーティング層が形成している。またこの写真をみる限り剝離などの様子はみられなかった。しかし、これもコーティング層が4層から成り立っているかどうか判断するのは難しい。そこで、この試料についてもEPMA解析を行った。今回は解析する元素をTi、Feとした。Fig. 3-18はその定性的なマッピングの結果である。写真の右側がSUS基板であり左側に向けて、傾斜層が構築されている。Ti、Feのマップを比較してみると左側にみられる最外層はTiが多く存在し、しかもFeはほとんどみられないことから100%Ti層ではないかと思われる。そして右側に向けて75%Ti、50%Ti、25%Tiと4層が構築されている。Fig. 3-16でみられた内側の拡散層は今回は顕著にはみられず、拡散は狭い範囲で行われている。また、マップ上に示した線分析の結果も傾斜

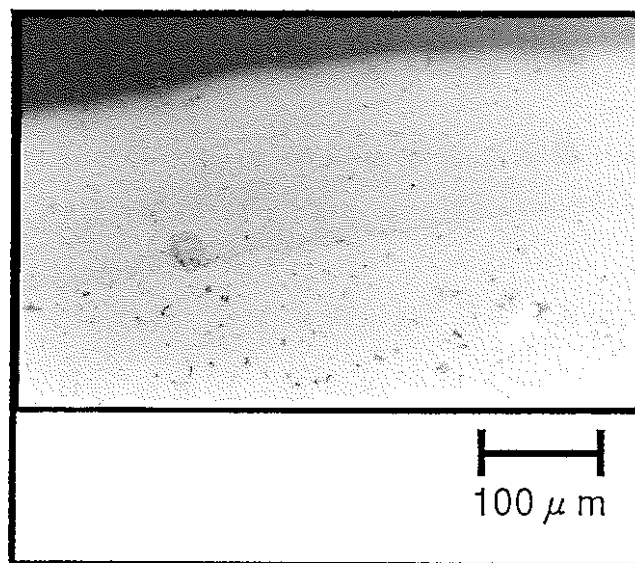


Fig.3-17 900°C HIP焼結体
の断面光学顕微鏡写真

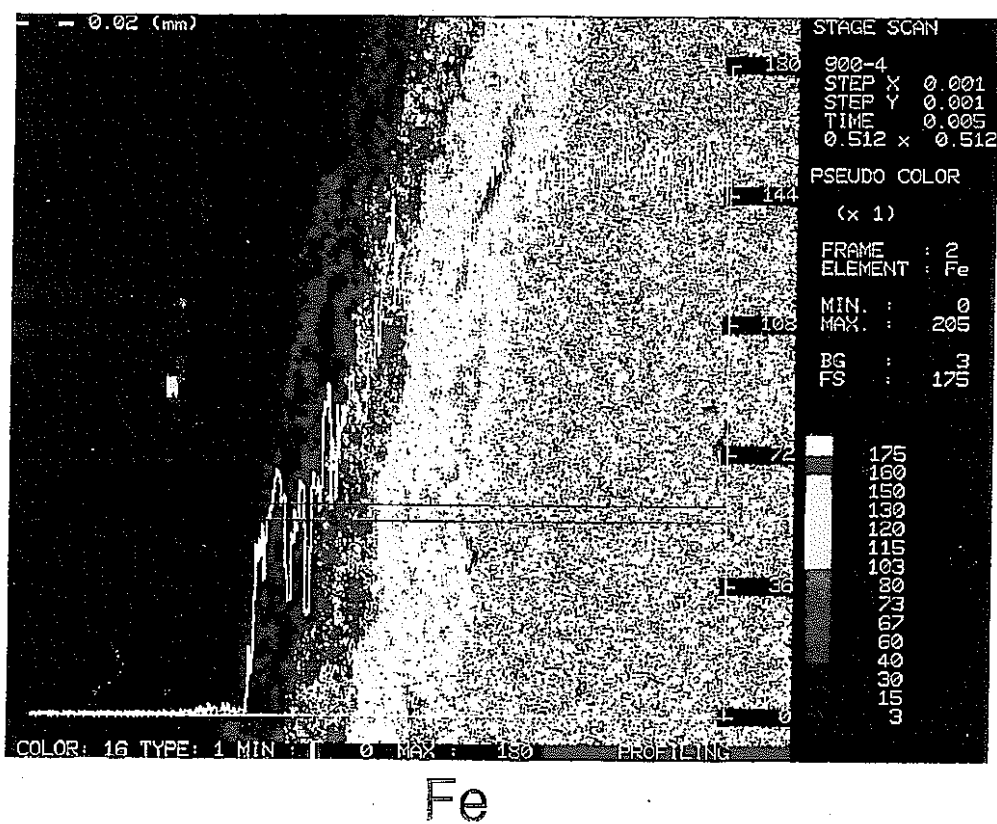
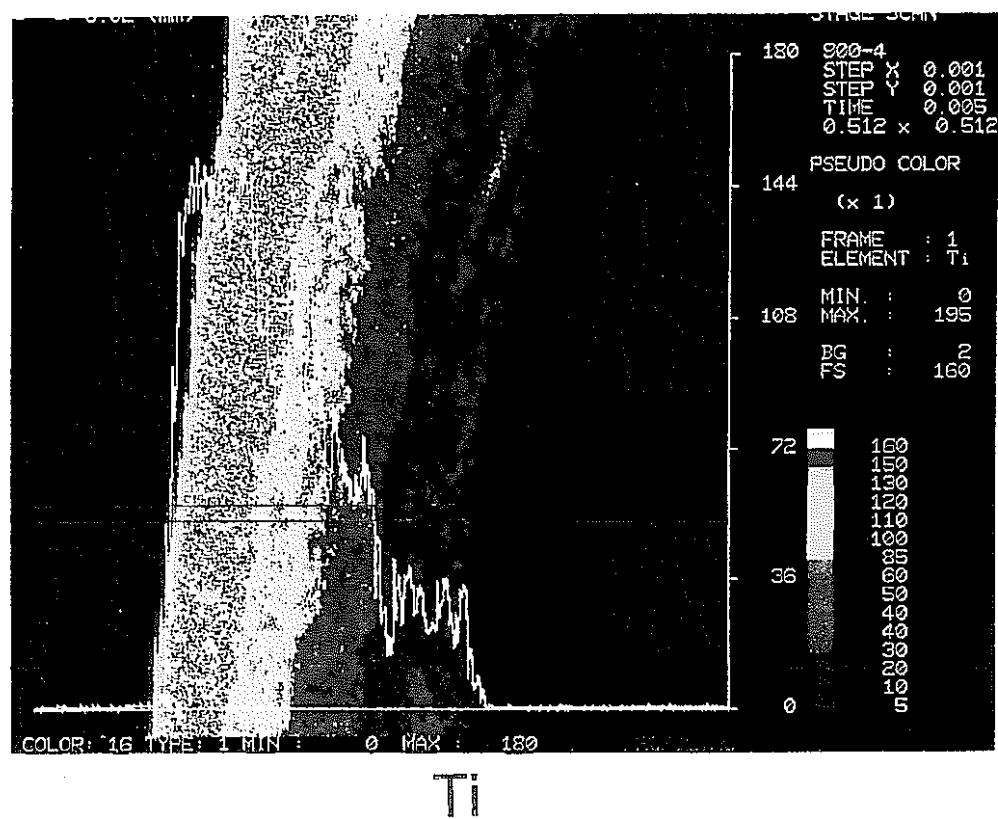


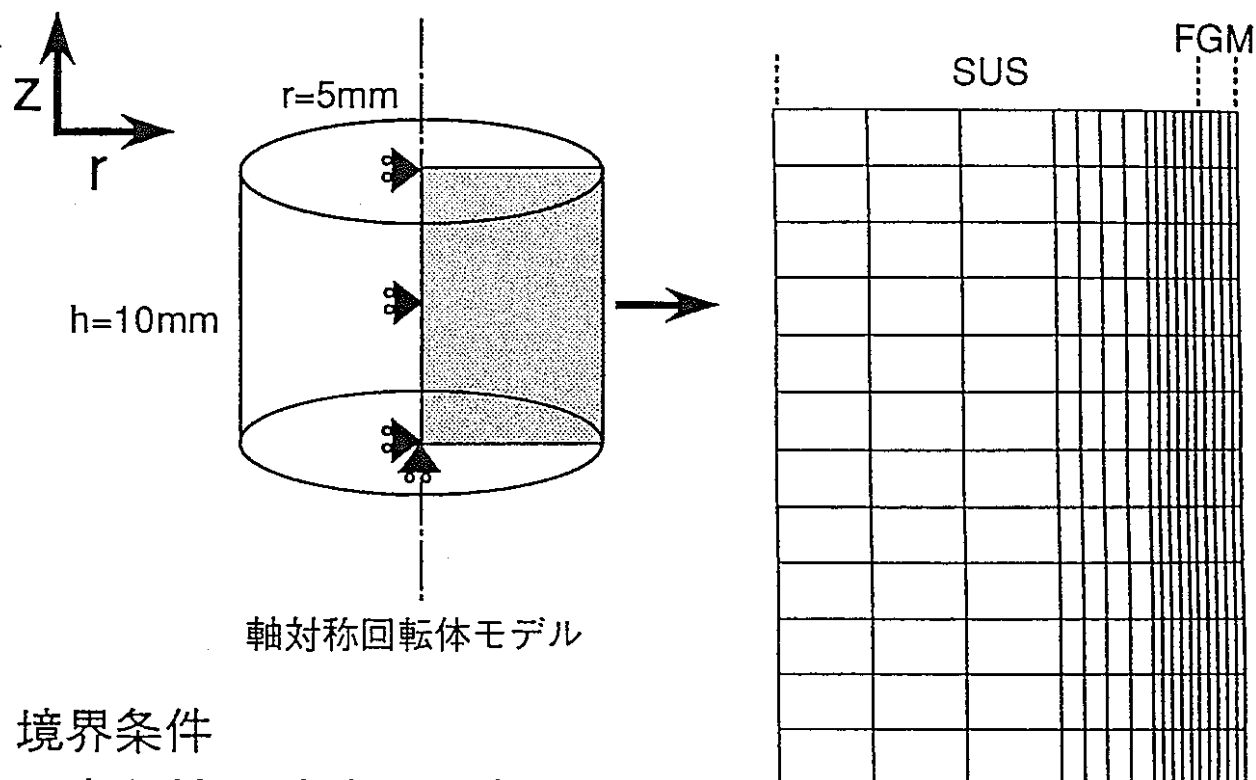
Fig.3-18 900℃、4層 HIP焼結体の
EPMA解析結果 (Ti、Fe)

層が変化する毎に階段状に変化しており、各層の間における拡散は狭い範囲で行われたと考えられる。これはこの試料のHIP焼結温度が900℃と低いということによる。焼結温度が低いことにより拡散が抑制され、傾斜層における連続的な組成の傾斜はみられなかったが、同じ900℃でHIP焼結したTi1層材の断面写真（Fig. 2-13参照）と比較すれば1層材でみられた剝離はみられず、コーティング層を傾斜化することにより100%Ti層を築きやすくなったと考えられる。しかし、拡散は抑制されたとは言え、依然、各傾斜層内はTi、Feの分布にムラがあり、化合物や相分離が生じている可能性は十分考えられる。これはTi-SUSを構成する元素がいかに活性な金属であるかを示すものである。今回の実験では、HIP温度は900℃と1200℃で行ったが、緻密化の度合いと、Ti-SUS間の反応を考慮するとどちらが良いとも言えず、温度条件を決定するのは今後の課題である。

2-5 熱応力解析

第2章における熱応力解析と同様の方法で傾斜材についても熱応力解析を行った。今回は、1層コーティングの際に厚さ0.4mmだった層を、各層の厚さ0.1mmの傾斜層を4層導入した場合をモデルとした。また傾斜層における各層の入力物性値（出典は第2章参照）はFig. 3-19に示したとおりである。以下、条件等は第2章におけるものと

コーティング層の厚さは
4層で0.4mmとする



境界条件

- ・ 中心軸をr方向に固定
- ・ 中心軸と底面の交点を固定
- ・ 1000℃から室温までの均一冷却

4接点軸対称要素
要素数 204
接点数 234

入力用物性値

材料	ヤング率 (GPa)	熱膨張係数 (E-6/K)			降伏強度 (MPa)				
		293K	500	800	0℃	400	600	800	1000
SUS	193.0	14.7	17.5	20.2	740	380	340	220	140
75SUS	173.7	13.2	15.6	17.9	655	340	285	169	106
50SUS	154.4	11.7	13.7	15.7	570	300	229	118	71
25SUS	135.0	10.1	11.8	13.4	485	258	174	66	37
Ti	115.7	8.6	9.9	11.1	400	217	118	15	2

Fig.3-19 熱応力計算のモデルと
入力用物性値

同様にして計算した。

Fig. 3-20～22の応力解析図には比較のために第2章における傾斜化を行っていない直接接合の結果も併用した。軸、円周、半径方向とそれぞれの応力の最大値が、傾斜層を導入することで1/3～2/3程軽減されていることがわかる。また等圧線の間隔も傾斜化により広くなり、試料全体で応力集中が緩和されている。以上の様に傾斜層を導入することは熱応力を緩和し、剝離を抑制することに大きく貢献していると考えられる。

2-6 傾斜試料の熱的安定性の評価

本研究で試作したTi/SUS系傾斜材料は、その応用を高速増殖炉における燃料被覆材に想定しているため、その耐熱性を評価することは、材料の性能を判断するのに重要である。そこで、ここでは試料の熱的安定性を評価するために900℃のHIP焼結で得られた4層傾斜材を2つに分割し、一方を650℃で170h保持し、その後 もう一方の未処理試料と比較することにした。熱処理の保持温度は高速増殖炉内における環境温度を想定して決定した。

Fig. 3-23 はその断面組織写真を示す。これを見る限りでは剝離や新たな拡散層の形成はなく、両者に顕著な差はみられなかった。さらに詳細を比較するためにEPMA解析を行った結果をFig. 3-24に示

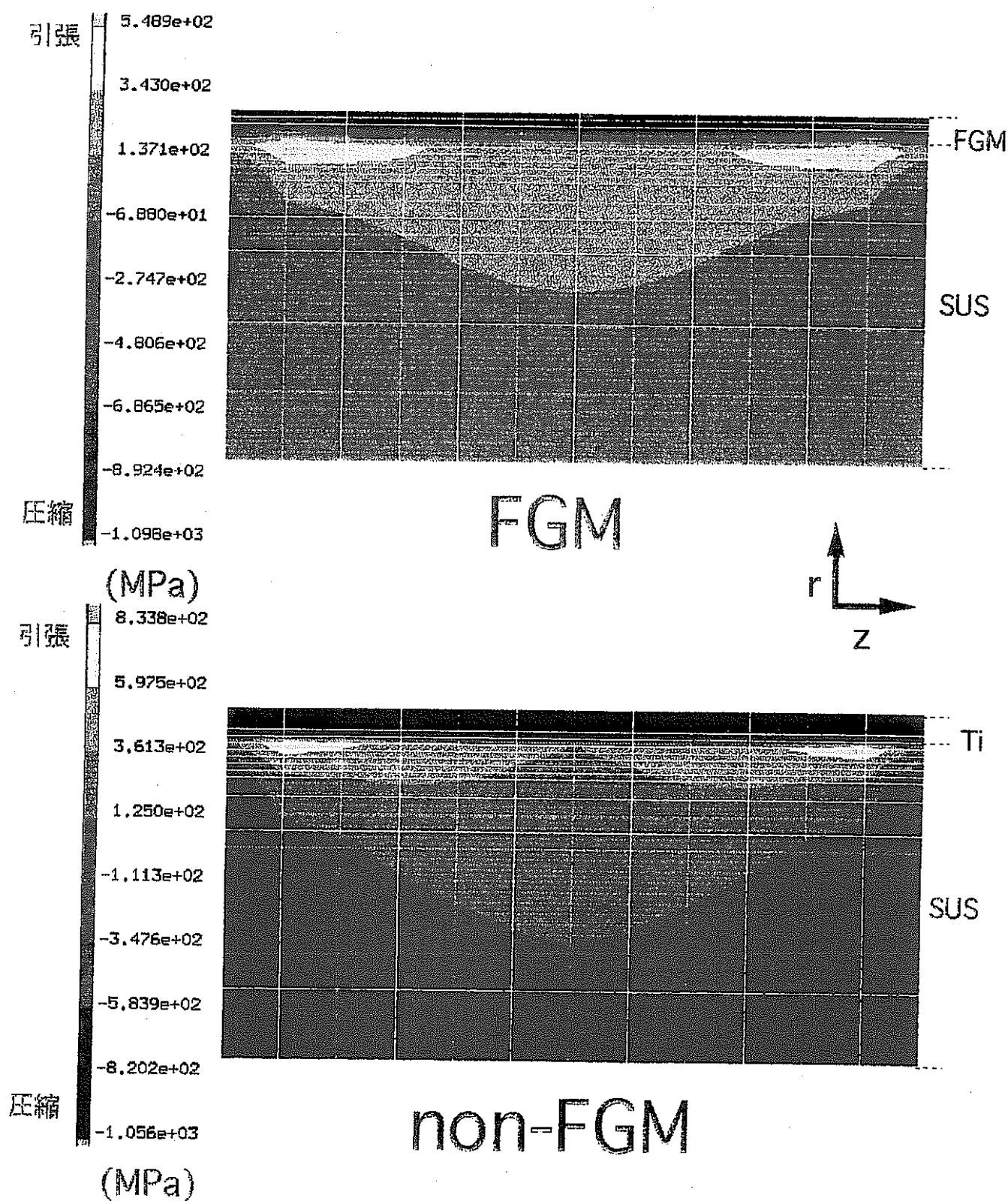


Fig.3-20 傾斜材、無傾斜材の
熱応力解析（軸方向）

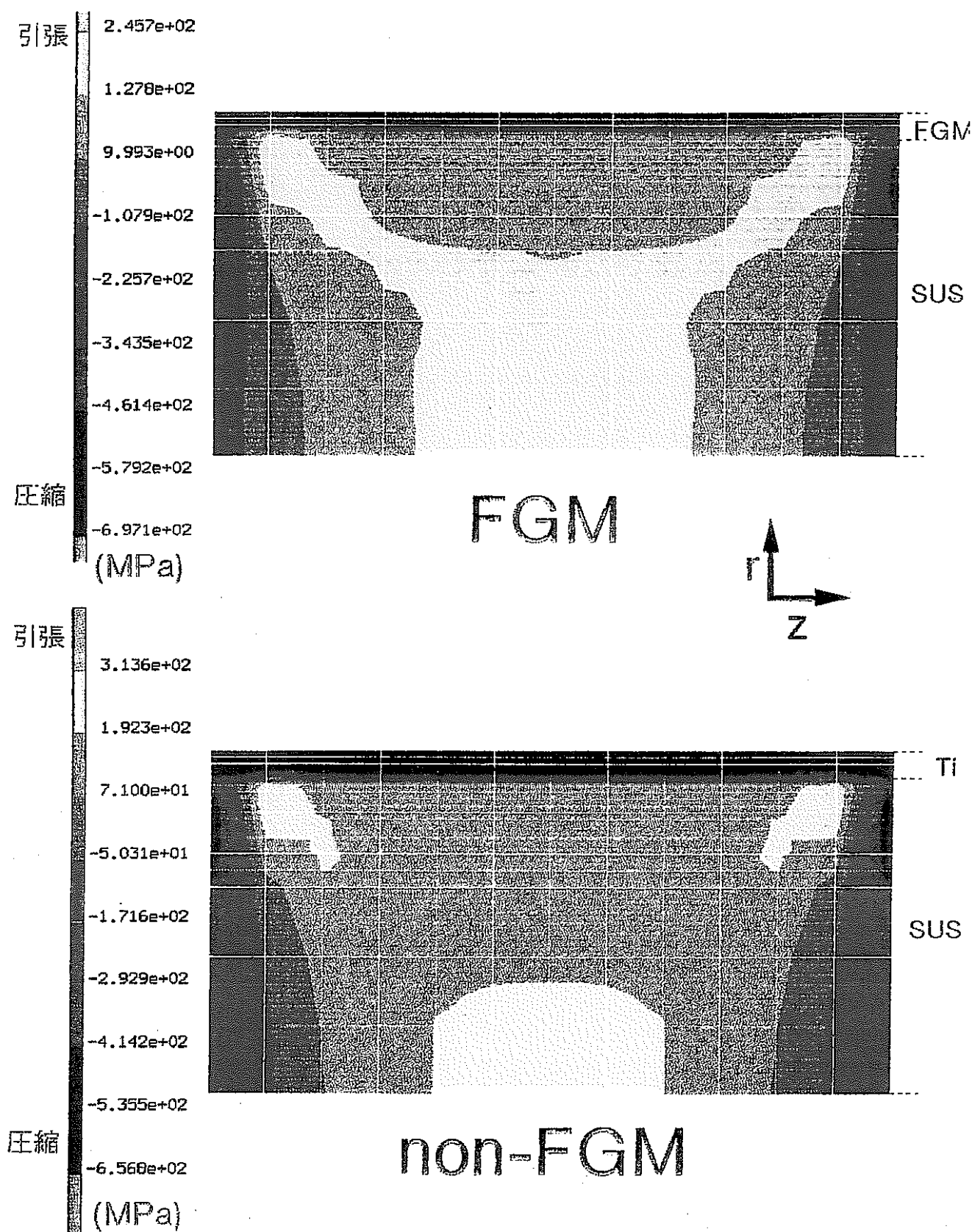


Fig.3-21 傾斜材、無傾斜材の
熱応力解析（半径方向）

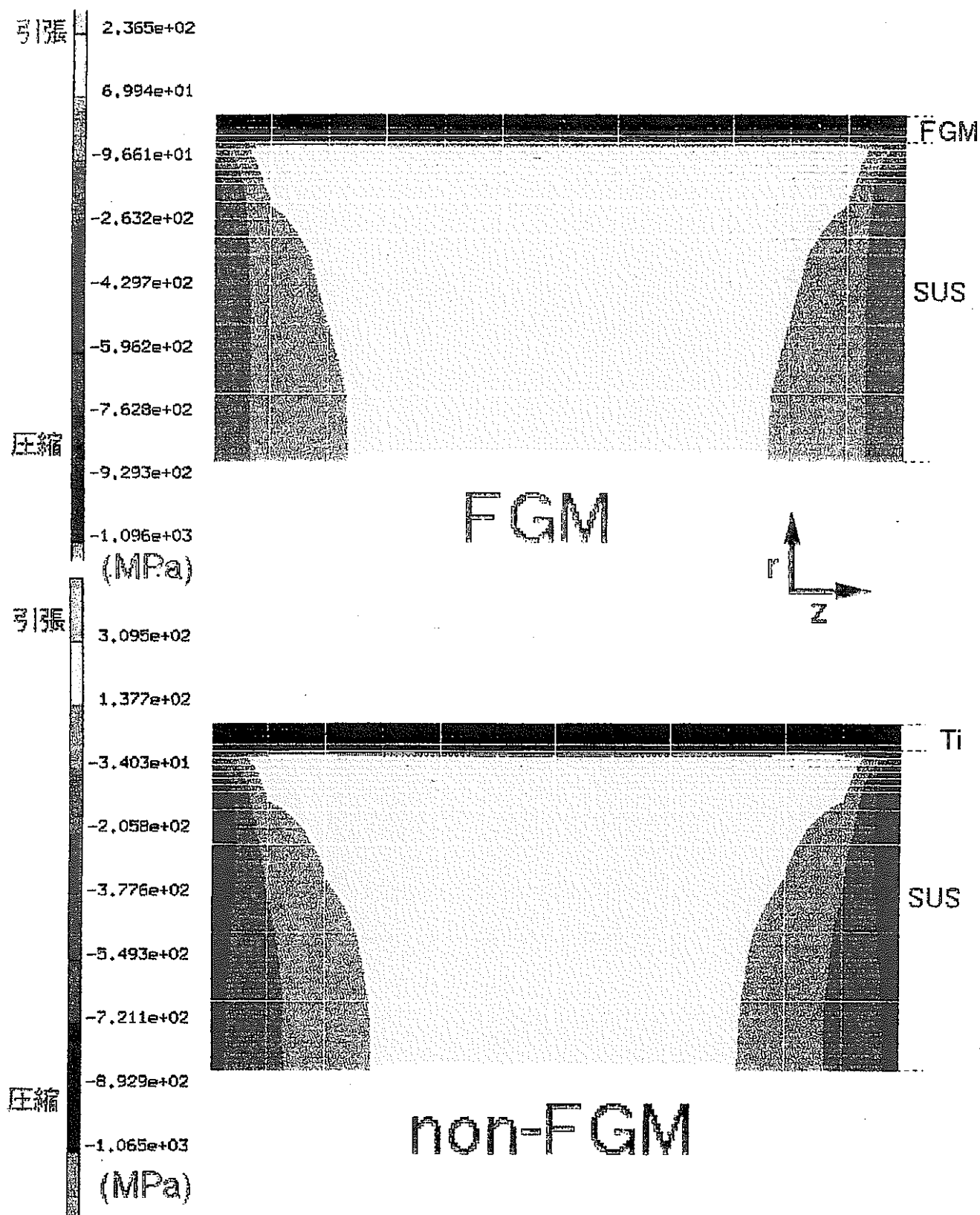


Fig.3-22 傾斜材、無傾斜材の
熱応力解析 (円周方向)

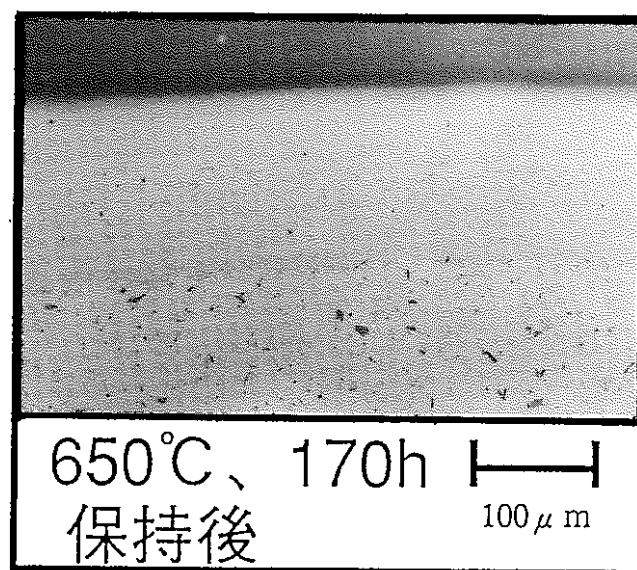
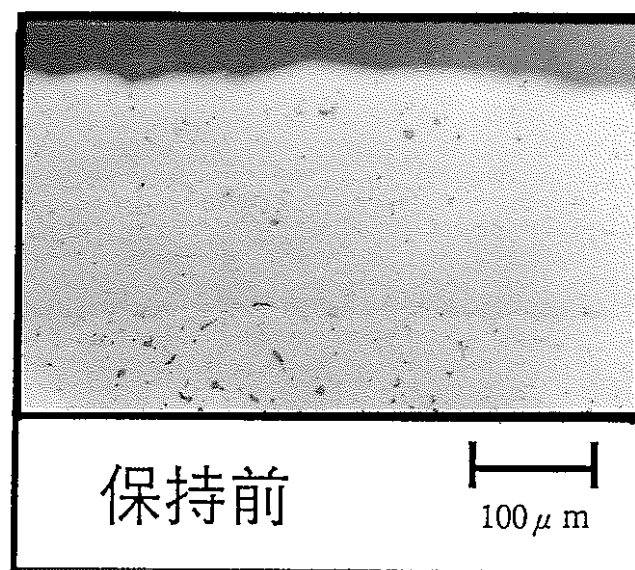
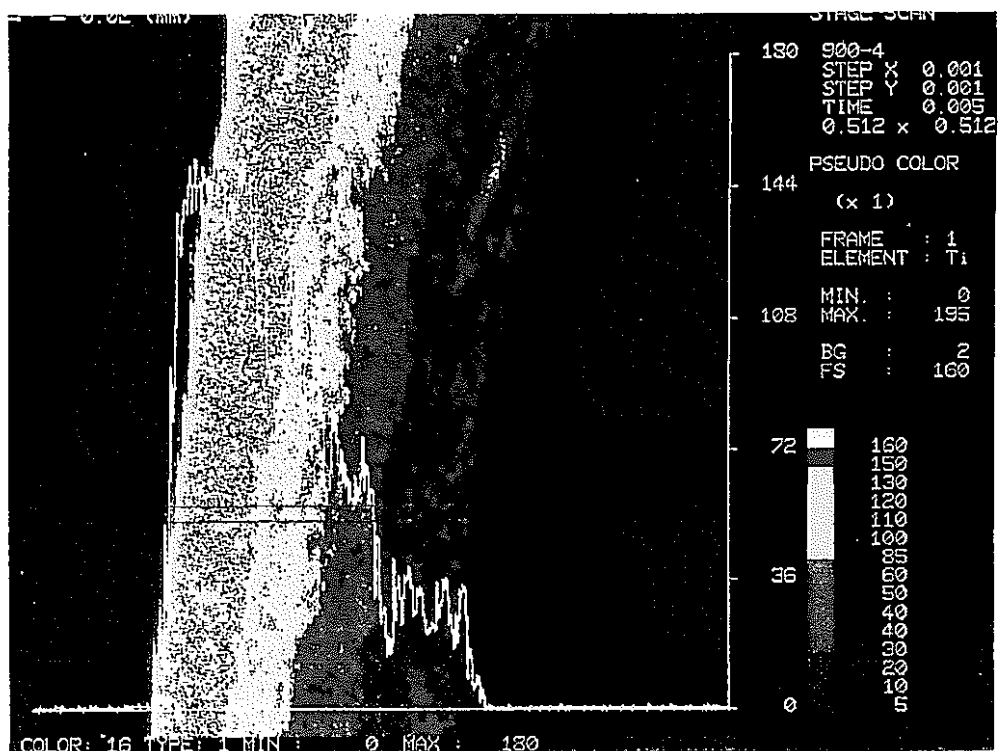
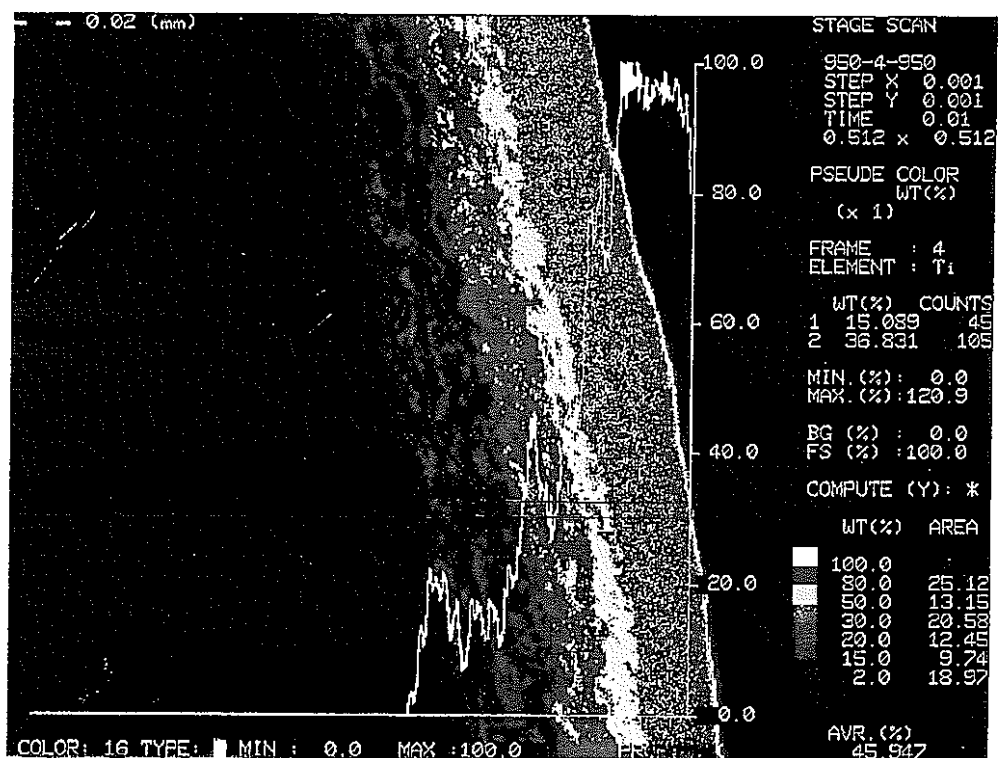


Fig.3-23 900°C HIP焼結体の熱処理前後の
光学顕微鏡写真

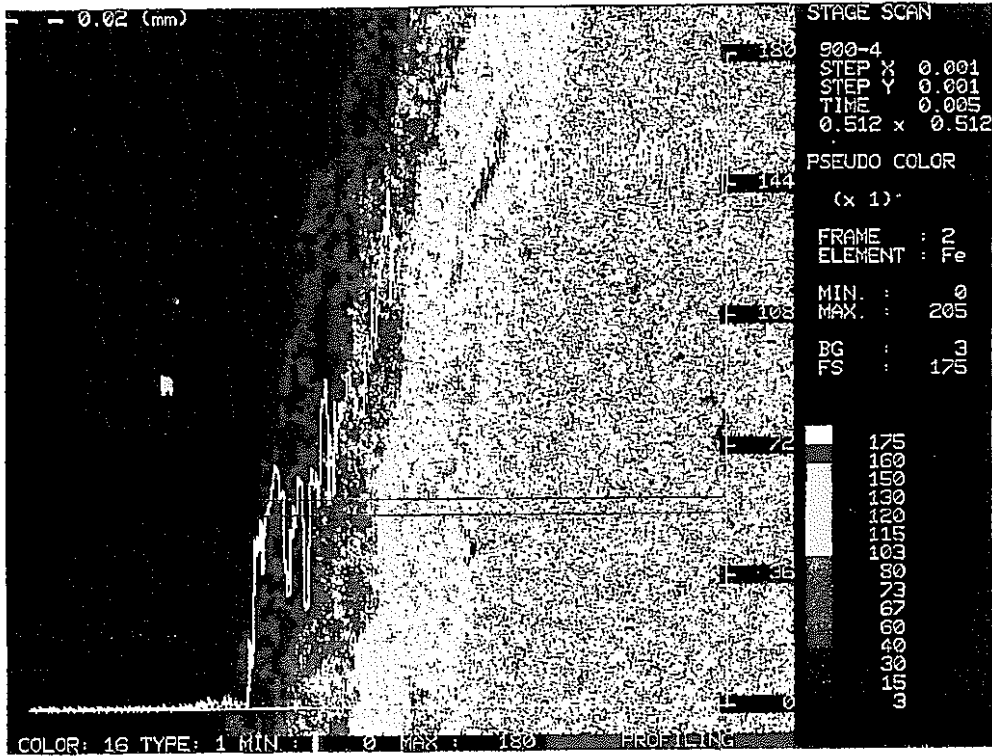


Ti

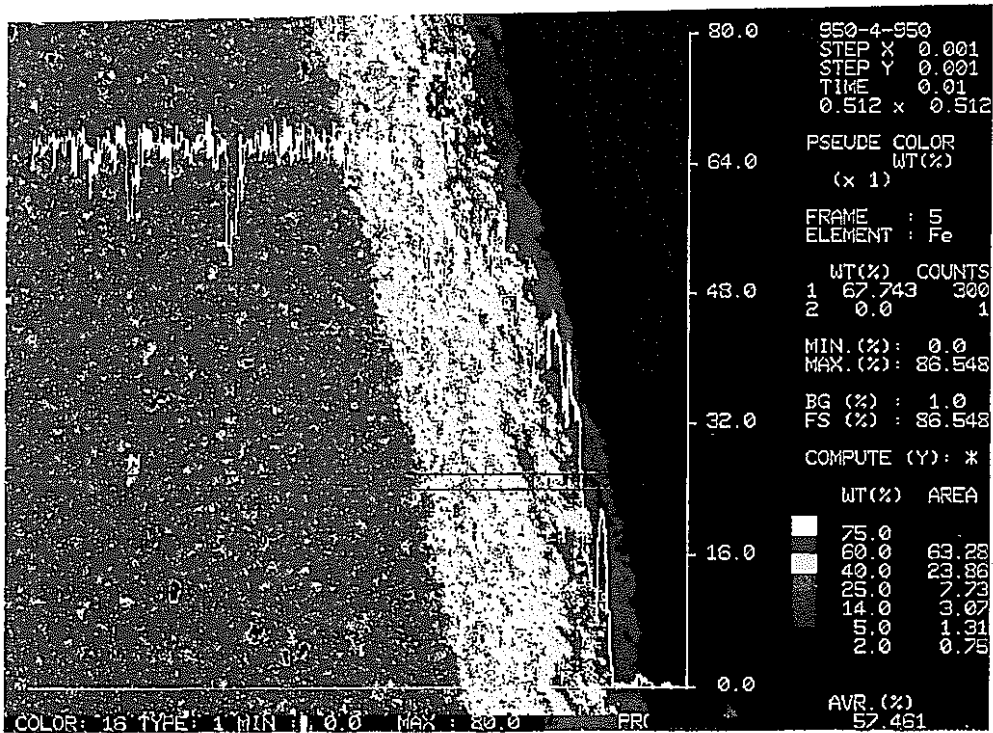


650°C、170h保持

Fig.3-24 (a) 熱的安定性の
EPMAによる比較 (Ti)



Fe



650°C、170h保持

Fig.3-24 (b) 熱的安定性の
EPMAによる比較 (Fe)

す。試料のマッピングを行った部分が異なるため、コーティング層の厚さなどに多少なりとも差があるが、熱処理後の試料にも傾斜層が4層確認でき、傾斜構造が崩壊しているようなことはなかった。

また、SUS基板とコーティング層の界面における拡散層が広がった様子もみられなかった。傾斜層内における元素濃度のムラも未処理の試料と比較すれば同程度であり、またマップ上に示した線分析の結果も同じ様に階段状を呈し、各傾斜層の界面における相互の拡散もあまり行われていないと思われる。

以上の結果から、傾斜材料の傾斜構造は実際の環境温度に対して耐熱性を有していると考えられる。

3 問題点と今後の方針

本研究により、SUS基板に傾斜層を導入することでTiコーティング層を築くことができたが、その作製過程には確立していない部分が多い。まず、スラリー塗布の過程であるがスラリー濃度を一定にただけでは付着量は試行を重ねるごとに異なり、試料の膜厚を全て一様にするのは難しい。しかし、膜厚を制御することは材料設計の面からも非常に重要である。スラリー付着量の制御には、粉末濃度や浸漬時間の他に基板表面の粗さや基板をスラリー中から引き上げる際の引き上げ速度も関与していると思われる。

こういった様々な因子を考慮した上でのプロセス条件の最適化はMo、Tiともに必要であり、それはスラリー特性の制御を確立することでもある。現在検討しているのは、各種のバインダーを用いることでスラリーの粘性を確固たるものとし、厚さ制御、スラリー塗布時の健全性を確保しようというものであるが、バインダーの除去や、組織への影響等を考えると、慎重に検討した上で用いる必要がある。また、EPMA解析でみられたようにTi-SUS系を構成する元素は、反応性に富んでおりコーティング層内で多種の化合物の形成が考えられ、特に、酸化物生成はその抑制が必要である。傾斜層を導入した場合も、その層内の組成が局部的にリッチになったり欠乏帯を生成すると、組成変化が連続的にならず傾斜化の効果を損う恐れが生じる。他には組織の緻密化も必要である。また、実験ではSUS304粉末を用いたが、実際にはSUS316粉末を考慮すること、Tiについては内面側傾斜層なので、それに応じた実験、熱応力解析を行わなければならない。評価については耐熱性のみを行ったが、その他にも燃料被覆材として要求される多くの性能（耐放射性、高温強度性など）についての評価も行う必要があると思われる。

第4章 総 括

本研究では、スラリーディップ法によりTi/SUS系耐熱耐食傾斜機能材料を試作することにより以下の結果を得ることができた。

- (1) 円柱側面の様な曲面においても、スラリーディップ法により傾斜構造を有するコーティング層を構築することができた。
- (2) Ti/SUSという異種材料の接合にも傾斜層を導入し、HIP焼結することで接合できることがわかった。
- (3) 有限要素法による熱応力の解析結果より、Ti/SUSの接合には直接接合よりも傾斜化させた方が熱応力を緩和し、接合に有利であることがわかった。
- (4) Ti/SUS系傾斜材料を650℃で170h保持することで耐熱性を評価した結果、その熱処理による傾斜層に変化はなく、実用に適する熱的安定性を有していることがわかった。

参考文献

- (1) 動力炉、核燃料開発事業団：高速増殖炉の技術，(1985)日本工業新聞社
- (2) W.Kim, J.E.Flinn and J.G.Byrne Acta metall.mater., 41
(1993)49-57
- (3) H.Yamaoka, M.Yuki, K.Tahara and T.Irisawa:J.Am.Ceram.Soc.,
(1992)
- (4) N.Taylor, D.C.Dunand and Mortensen:Acta metall.mater., 41
(1993)955-965
- (5) 傾斜機能材料研究会編：傾斜機能材料(1993) (株)工業調査会
- (6) 粉体加工学会編：粉体工学便覧(1986) 日刊工業新聞社
- (7) 三宅：東北大学卒業論文

謝 辞

本研究を行うにあたり、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くださった動力炉・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わします。