

高温ナトリウム中における自己融着試験(Ⅰ)
SUS316, 硬質クロムメッキ材の自己融着性

1973年8月

区 分 変 更	
変更資料番号	PNC TN 941 73-32
決裁年月日	平成10年3月26日

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた範囲の関係者に配布するものです。供覧、複製、転載、引用、レファレンスおよびその他の利用には、事業団の承認が必要です。なお、開示制限が解除になった場合には、その旨通知します。

動力炉・核燃料開発事業団
計画管理部技術情報室

資料番号: 1

日付: 1985年1月

(W)

1973年8月7日

高温ナトリウム中における自己融着試験（Ⅰ）

SUS316, 硬質クロム・メッキ材の自己融着性

報告者 溝渕庄太郎※ 厚母 栄夫※

加納 茂機※

滑川 優※

大和田哲郎※

期 日 1972年10月1日～1973年5月31日

目 的 高温ナトリウム中における各種材料の自己融着性の比較と、自己融着現象の基礎的な知見を得る

要 旨 高温ナトリウムは材料の表面皮膜を除去して、裸の金属表面を露出させる傾向が強い。このため、材料間で接触している部分では融着が起り、トラブルを引起す可能性が大である。今回、我々は高温ナトリウム中で燃料集合体バッド部材料同志を加圧させ、融着傾向を調べた。この結果、SUS316同志は融着傾向が強く、600°Cナトリウム中で完全に融着した。又相手材がSUS420、クロム・カーバイト等の異種材との組合せでも拡散層を形成して融着した。硬質クロム・メッキでは相手材がSUS316材で融着が認められたが、同種材ではSUS材同志より耐融着材として有効であった。しかし、試験後クロム・メッキ層に割れが観察された。又、今回の試験条件では、Mo材、硬質合金の融着は認められなく、耐融着材として有効であった。今後、自己融着性の比較を静摩擦係数から検討し、耐融着材の開発をおし進めなければならない。

7, Aug, 1973

Self-Welding Behavior of Various
Materials in a Sodium Environment.

Self-Welding of SUS316 and Hard chrome plating.

S. Mizobuchi.
S. Kano.
M. Namekawa.
T. Owada.
H. Atsumo.

Self-Welding occurs at the contact surface point of two materials in high-temperature Sodium. In this experiment

We conducted as to self-welding tendencies of the candidate materials for the fuel-assembly pad in high temperature Sodium.

The results obtained are as follows:

- 1) Austenitic stainless steel (SUS316) showed a marked tendency to self-weld at 600°C, and some different material couples with SUS420 and Cr₃C₂ (coated with plasma-spray) were self-welded by the formation of diffusion layer.
- 2) Hard chrome plating material couples with austenitic stainless steel showed tendency to self-welding, but the same material couples showed little welding.
- 3) Numerous crackings were showed on surface layer of the hard chrome plating after sodium immersion test.
- 4) Molybdenum and Hard alloy materials showed no-self welding.

Sodium Technology Section
Sodium Technology Division
Oarai Engineering Center

目 次

1.	まえがき	1
2.	実験方法	2
2-1	試験装置	2
2-2	試験条件	6
2-3	試験片の形状、及び供試材	6
2-4	試験項目	8
3.	試験結果及び考察	10
3-1	SUS316とSUS316の同一材料の融着性	13
3-2	SUS420の自己融着性	19
3-3	硬質クロム・メッキの自己融着性	20
3-4	その他の材料の自己融着性	26
4.	結 論	31
5.	あとがき	32
6.	文 献	33

1. まえがき

高速増殖炉の冷却材として優れた性質をもつ液体ナトリウムが利用される。このナトリウムは活性であり、一般的の材料の表面に生成された酸化物を除去して、清浄な裸の金属面を露出させ、特に、高温で純度が良くなると、この傾向が大きくなる。このため金属同志が高い圧力で接触した場合、そのまま接着してしまう。いわば自己融着現象が各機器であらわれてくる。高速炉内で、自己融着が問題となる機器に、燃料集合体のパッド部がある。この燃料集合体は6ヶ月毎に取換え、と位置の交換が行われるが、このとき、パッド間で融着（又は摩擦係数の増加）が起っていると、隣接した燃料集合体も同時に上方へ引上げられてしまい、燃料の交換が難しくなる。又、制御棒は機能上、常時出し入れ可能でなければならないがこの場合、送り装置のガイド・ローラとか、グリッパー部で自己融着、および「カジリ」を生じた場合、駆動がスムーズにゆかず、重大な問題を引起す可能性がある。

最近、燃料交換を容易にするよう、予め、熱膨張差による変形や、スウェーリング、バウイング等の現象による燃料集合体の彎曲を防ぐためにクランピング方式が注目されてきている。この方式を採用した場合、パッド部には300～500 Kgの大きな圧縮力が加わることになるので、自己融着に対し相当な苛酷条件となっている。このため、各国でも独自の耐融着材の開発に力をいれている。最近のLMECの開発試験⁽¹⁾では自己融着性はナトリウム中の酸素濃度に左右され、耐融着材としてクロムを含有する材料で、高温硬さの高いものが良いと報告している。このような事から、パッド部材としてアメリカではクロム、カーバイドのライニングが有望としている⁽²⁾。しかし、ドイツではインコネル系材料⁽³⁾、日本では今のところステライトM6合金⁽⁴⁾、が有望であろうと考えられている。又、英國等⁽⁵⁾ではまだ開発中である。すなわち、各国の開発試験で、これらパッド部材として候補になっている材料の評価が一貫せず、不明な点も多い。LMEO等では、有望しながらも、現在、長時間の試験を続行中であるというのが現状である⁽²⁾。日本では、この種の開発試験はほとんど行われておらず、「もんじゅ」設計では一般的な硬質合金であるステライトM6を使う傾向が大きいが、ドイツでのデータでは、この材料の耐融着性は悪いという結果もある⁽⁶⁾。このような事から、我国でも、この方面の研究開発を早急に行うべき時期にきた。今回、我々は自己融着試験の予備実験として、静的Naポット、及び低純度のF-1ポットを使用して行った。ここにこの結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 試験装置

47年度に設置した静的ナトリウム・ポット（ナトリウム全容量 23ℓ）と低純度ループのF-1ポット（図1にフロー・シートを示す）を利用し図-2に示す自己融着試験装置をこれら、ポット・法兰部に付設して、各々の試験条件で試験した。写-1にF-1ポットに付設した装置の外観を示す。試験片はポット内にあり、上部のハンドルを回すことによ

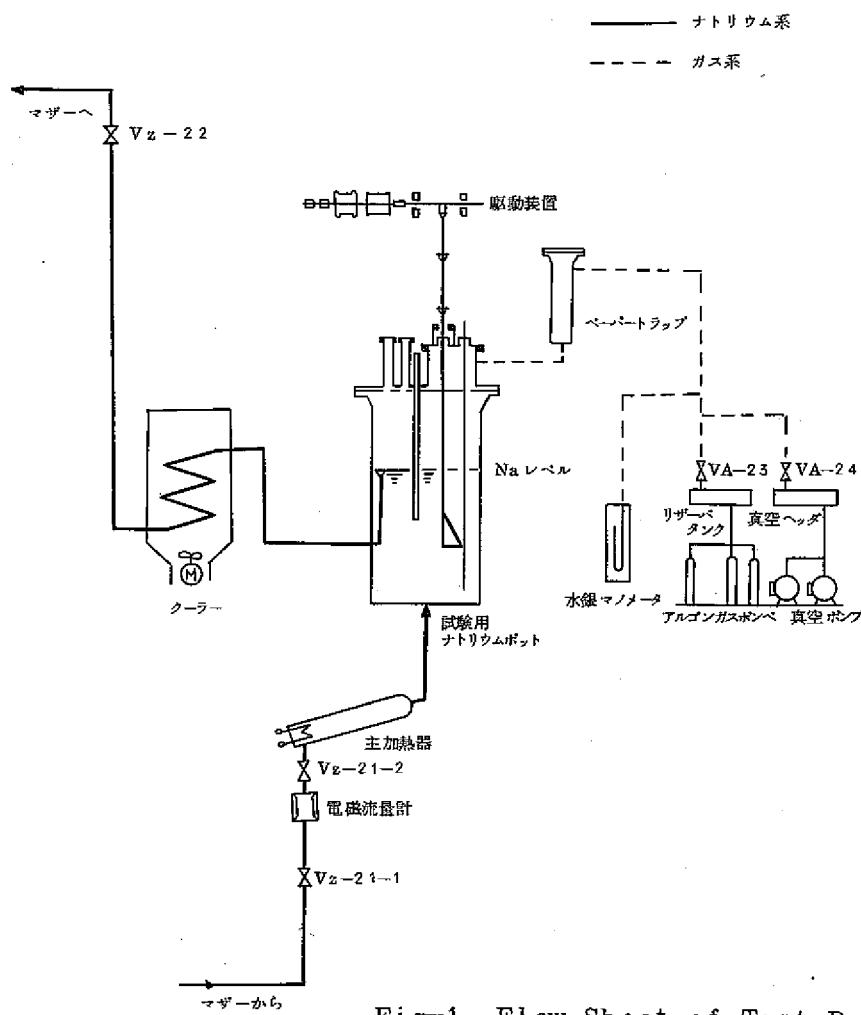


Fig-1 Flow Sheet of Test Device (F-1)

って荷重が負荷される。又、この装置は、1,000kgまで試験片に圧縮応力として伝達することが可能で、荷重制御はロード・セルからのストレーンを読み取ることによって決めた。材料のクリープによる負荷変化は、常時このストレーンの読みで、上記のハンドルを回すことによって調整した。試験期間中の負荷の変動は±1.5%以内におさめることができた。写-2に試験後の試験片の状況を示した。（7組の試験片が試験されている）。F-1ポットによる実験は試験片をセットした自己融着装置を、ナトリウム・ポットに挿入し、アルゴン雰囲気中で約350℃まで予熱した後、ナトリウムを注入した。ナトリウム注入後、Na流量

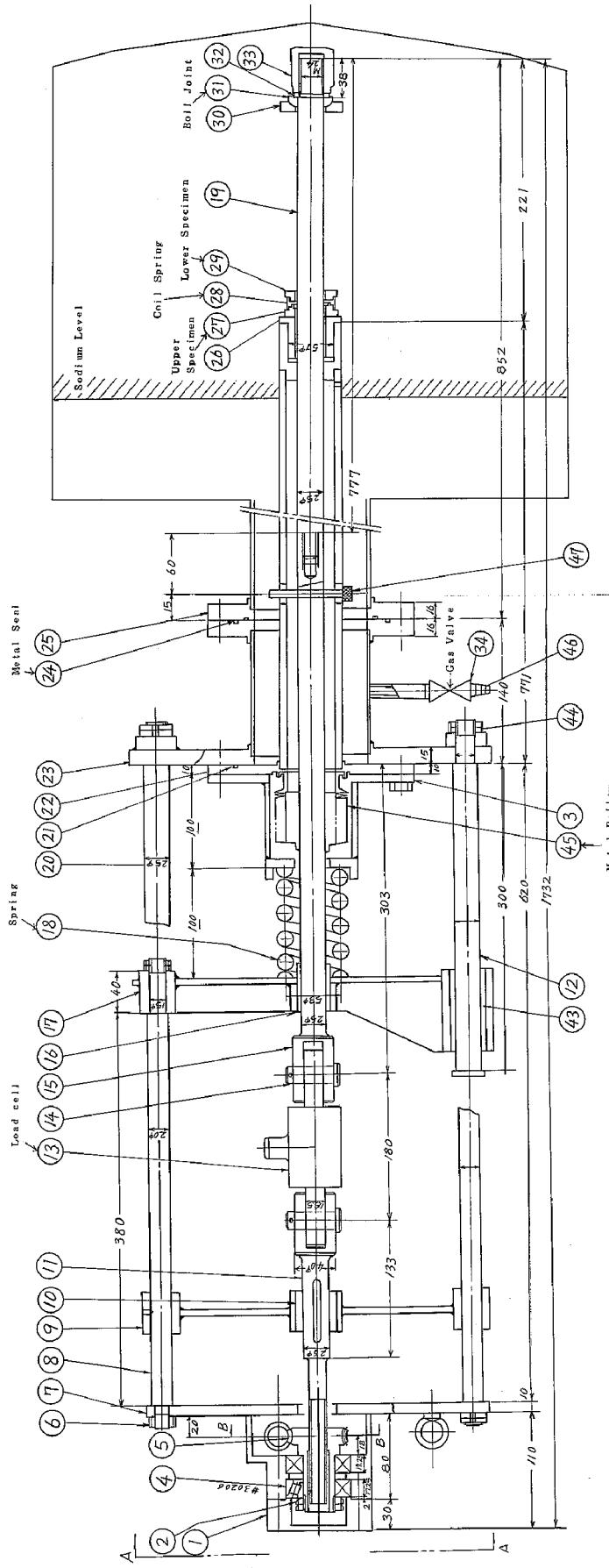


Fig-2 A Sketch of Self-Welding Test Device

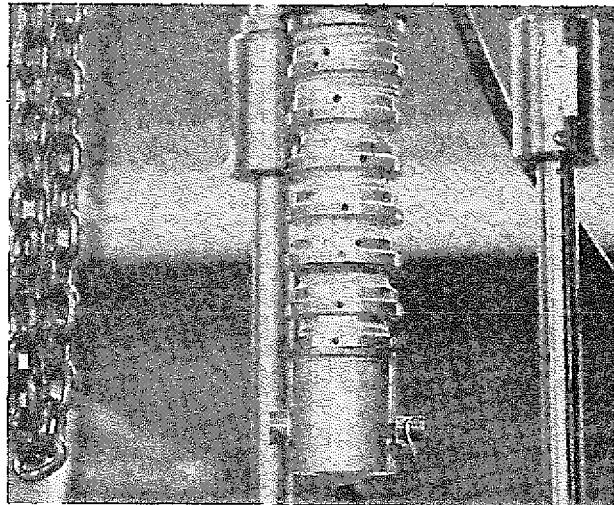
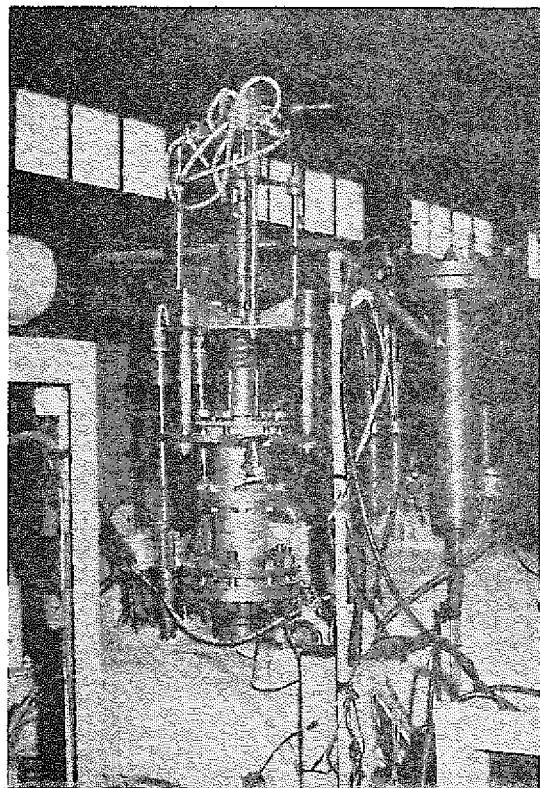


photo-1

Appearance of Test Device
upper F-1 Pot

Appearance of Test Piece

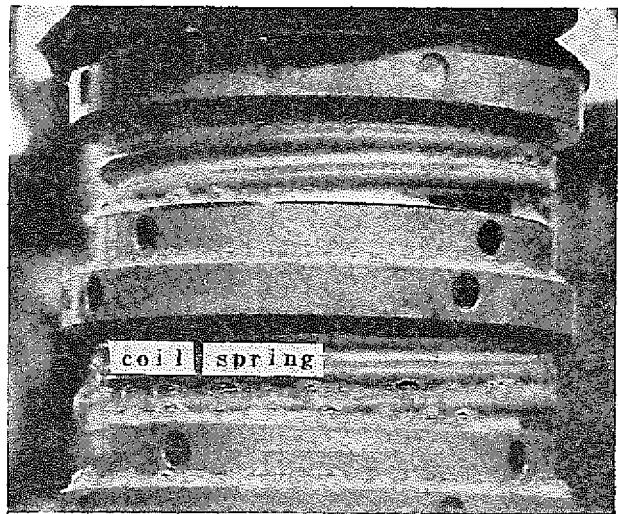
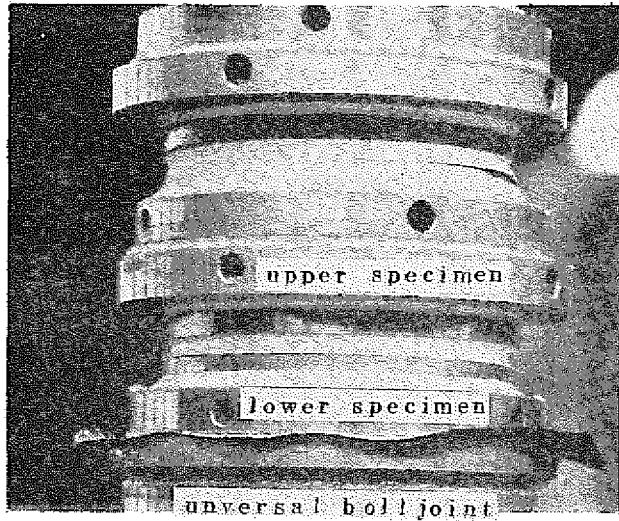


Photo-2

Appearance of Specimens after Tested

を約 $0.5 \ell/\text{min}$ とし、加熱器、内挿ヒータを投入した。

所定の試験時間終了後は、試験片の変化（酸化）を少なくするため、 350°C までナトリウム温度を下げた後に、ポット中のナトリウムをドレーンした。なお、静的ナトリウム中試験は、ナトリウム温度を 100°C まで下げて試験片を出し入れした。この様なことから、静的ナトリウム試験では、第1回目の試験より第2、第3とナトリウム純度が悪くなっている。

2-2 試験条件

各々の試験における試験条件を表-1に示す。

Table-1 Test conditions

試験片番号、Na温度($^{\circ}\text{C}$)、浸漬時間(hr)、面圧(Kg/mm^2)、ナトリウム流量(ℓ/min)

1-1~1-7	650	192	2.2	0 (静的ポット)
2-1~2-7	650	364	3.5	0 (静的ポット)
3-1~3-7	650	312	2.9	0 (静的ポット)
4-1~4-7	600	500	3.4	0.5 (ループ・ポット)
5-1~5-7	600	265	2.25	0.5 (ループ・ポット)
6-1~6-7	600	220	4.3	0.5 (ループ・ポット)

原型炉「もんじゅ」用燃料集合体のパッド部での条件として、ナトリウム温度は最高 650°C 、拘束した場合のクランピング力は最大 500Kg 程度（面圧で約 0.5Kg/mm^2 ）とされている。今回の試験条件は、自己融着現象を生じさせて、各種材料の融着性の比較を行うため、面圧をかなり高くして試験した。又融着は、接触材料間に酸化フィルムが生成される度合によって、大きな影響をうけるといわれている。今回の試験中には、ナトリウムのサンプリングを行わなかったが、今までの実績から（注1）酸素濃度は第1回の試験が 10ppm 前後、第2、3回は 60ppm 以上、第4、5、6回の試験は 12ppm 程度となっている。

（注1） SN941-72-06
SJ225-73-02 の報告書参照

2-3 試験片の形状、及び供試材

試験片は下試験片と上試験片にわかれており、それぞれの接触面で接触するよう加圧した。試験後融着した場合、引張試験を行うために各々の試験片に $\varnothing 6\text{mm}$ のキリ孔を設けてある。又、これは試験片内部に入ったナトリウムを完全にドレーンする役目をも果す。なお、試験接触面では片当りを防ぐために、ボール・ジョイント受を下部にもうけた。図-3に各々の試験片の形状を示した。供試材質は「常陽」のパッド部材である硬質クロム・メッキ、硬質合金（コルモノイ166）、SUS316、クロム・カーバイトラを選んだ。各々の材質の製作方法を表-2に示した。又、供試材の各化学成分を表-3に示す。

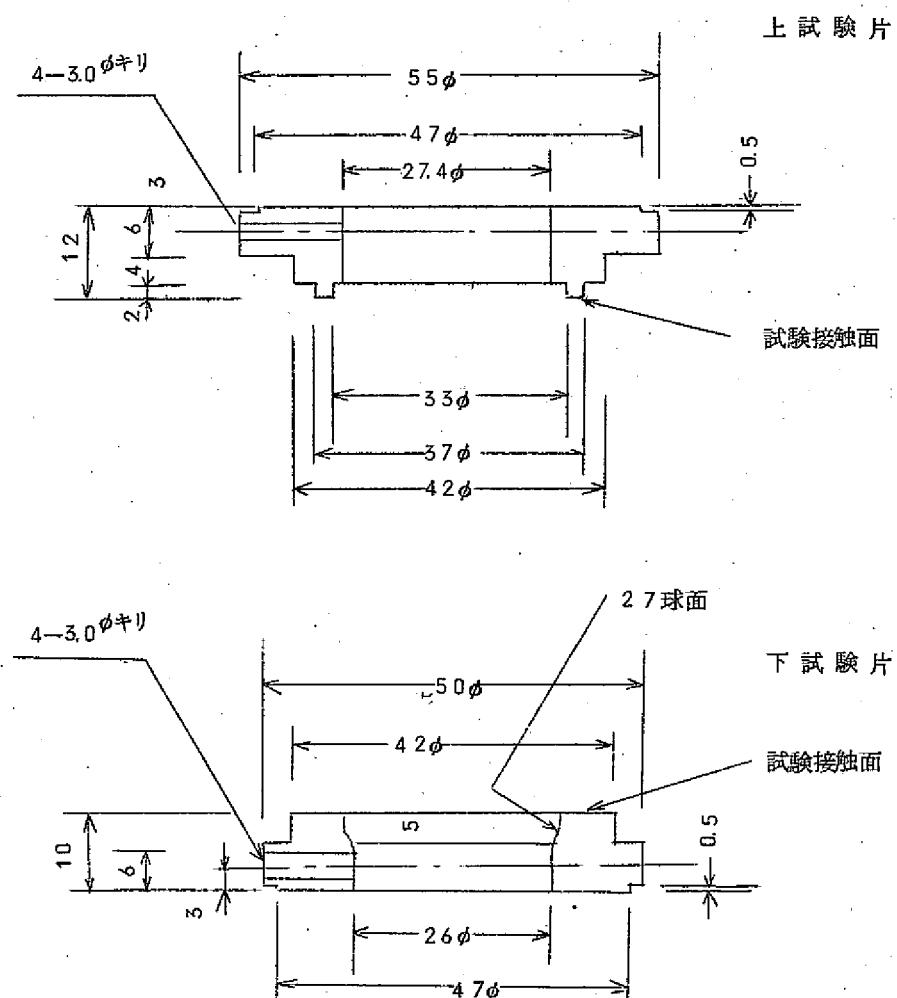


Fig 3 Dimensions of Specimen.

Table - 2 Hard chrome plating conditions

材 料	肉 厚・表面アラサ	製 作 法
硬質クロム・メッキ	10μ, 20μ, メッキ仕放し面	サージェント溶メッキ ^{注(2)}
	20μ, 40μ表面研磨 (600#エメリー)	"
コルモノイ合金 クロム・カーバイト モリブデン	1.0mm表面研磨 (600#エメリー)	酸素, アセチレン溶射肉盛 ^{注(3)}
	0.5mm表面研磨 (600#エメリー)	プラズマ・ガン溶射肉盛 ^{注(4)}
SUS 316	表面研磨 (600#エメリー)とワ士上げのみ	
SUS 420	表面研磨 (600#エメリー)とワ士上げのみ	

- 注(2) サージェント浴は、クロム酸 200 g/l + 硫酸 2 g/l の比をもつ浴で、一般的な硬質クロム・メッキ浴である。
- 注(3) 酸素・アセチレン溶射肉盛というのは、母材(SUS316)にコルモノイ粉末を酸素・アセチレン炎の中を通して、半溶融状態で吹き付けする。この後、再度、酸素・アセチレン炎で再溶解させ、コルモノイ合金と母材を完全に密着させる。
- 注(4) プラズマ・ガス溶射肉盛というのは、前記の炎をプラズマ(約 $10,000^{\circ}\text{C}$)で行うものであり、この場合、溶射のままで、再溶解処理は行わない、このため、母材は 200°C 以下の状態を保ったまま溶射肉盛ができる。

Table - 3 Chemical composition of materials (wt%)

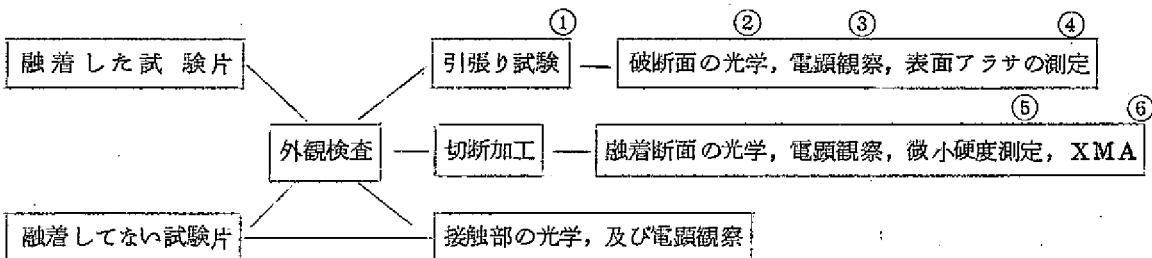
材 料	C	Si	Ni	Cr	Fe	Mn	B	Mo	Cr ₃ C ₂
コルモノイ合金	0.75	4.25	73.75	13.5	4.75		3.00		
クロム・カーバイト			12	3					85
モリブデン								9.9	
SUS 316	0.07	0.48	10.5	16.61	残	1.53		2.12	
SUS 420	0.16 ~0.25	1.0>	-	12.0 ~14.0	残	1.0>			
硬質クロム・メッキ					残				

なお、試験片をポットから取り出した時は、銀白色の金属光沢を有するが、直ぐに白色となり、空気に触れてあわ立ちを始める。(写-2参照)

2-4 試験後の解析項目

ナトリウム中で試験した試験片は、ポットから抜き出し、エチルアルコール処理→水洗→アセトンで超音波洗浄→乾燥の工程をへて、解析までデシケータのなかで保存した。その後図-4に示す項目にそって解析した。

Fig-4 解析手順



- 1) 引張り試験はインストロン社のオートグラフ Type で
引張り速度は 0.005mm/M で行った。
- 2) オリンパス社の PME 光学顕微鏡により観察した。
- 3) 日立製走査型電子顕微鏡 HSM-2型
- 4) 三豊製触針式超アラサ検査機・Type AB-2を使用
- 5) 明石製マイクロ・ピッカースかたさ計 MODEL-MUK Type-Dを使用
- 6) 日立製 Type-5Bを使い、同時に 3 元素を分析した。

3. 試験結果及び考察

試験後、超音波洗浄を行なった後も、接触している材料については融着傾向が強いと判断した。今回の実験に供試した全ての試験片の組合と融着性の結果を表-4に示した。

Table 4 融着性試験結果一覧表

T.P NO ⁽¹⁾	試験片の組合せ			融着性 ⁽²⁾
1-1	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨 ⁽³⁾	VS.	同一材(バネ入) ⁽³⁾	×
1-2	SUS316	VS.	同一材(バネ入)	○
1-3	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨	VS.	同一材(バネ入)	×
1-4	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨	VS.	同一材	×
1-5	コルモノイ No.6	VS.	同一材	×
1-6	SUS316	VS.	同一材	○
1-7	SUS316	VS.	同一材	○

2-1	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨	VS.	同一材(バネ入)	×
2-2	SUS316	VS.	同一材(バネ入)	○
2-3	SUS316	VS.	同一材	×
2-4	SUS420	VS.	同一材	○
2-5	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨 ⁽³⁾	VS.	SUS420	×
2-6	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨 ⁽³⁾	VS.	SUS420	×
2-7	コルモノイ No.6	VS.	同一材	×

3-1	SUS316	VS.	SUS420(バネ入)	×
3-2	SUS420	VS.	SUS420	×
3-3	SUS316	VS.	SUS316	×
3-4	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨 ⁽³⁾	VS.	SUS420	○
3-5	コルモノイ No.6	VS.	コルモノイ No.6	×
3-6	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨	VS.	同一材	○
3-7	SUS316	VS.	硬質クロム・メッキ	○

4-1	硬質クロム, メッキ, 20 μ仕放し	VS.	同一材(バネ入)	×
4-2	硬質クロム・メッキ, 20 μ仕放し	VS.	同一材	×
4-3	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨	VS.	同一材(バネ入)	×

T.P NO	試験片の組合せ		融着性
4-4	硬質クロム・メッキ, 20 μ研磨	V.S. 同一材	×
4-5	硬質クロム・メッキ, 40 μ研磨	V.S. 同一材	×
4-6	SUS316	V.S. 同一材	○
4-7	コルモノイ _{M6.6}	V.S. コルモノイ _{M6.6}	×

5-1	硬質クロム・メッキ, 10 μ仕放し	V.S. 同一材(バネ入)	×
5-2	硬質クロム・メッキ, 20 μ仕放し	V.S. 同一材(バネ入)	×
5-3	硬質クロム・メッキ, 20 μ仕放し	V.S. 同一材	×
5-4	SUS316	V.S. 硬質クロム・メッキ10μ仕放し	×
5-5	SUS316	V.S. 硬質クロム・メッキ20μ仕放し	×
5-6	SUS420	V.S. 硬質クロム・メッキ20μ仕放し	○
5-7	SUS316	V.S. 同一材	○

6-1	SUS316	V.S. 硬質クロム・メッキ20μ研磨	○
6-2	SUS316	V.S. 硬質クロム・メッキ20μ仕放し	×
6-3	SUS316	V.S. SUS420	○
6-4	SUS316	V.S. Mo	×
6-5	SUS316	V.S. 85%Cr ₃ C ₂ ・15%NiCr	○
6-6	硬質クロム・メッキ, 20 μ仕放し	V.S. 同一材	×
6-7	85%Cr ₃ C ₂ ・15%NiCr	V.S. 85%Cr ₃ C ₂ ・15%NiCr	○

なお

- ①の数字は、ナトリウムに浸漬した時の上からの試験片位置を示す。1回の試験で7組の試験を行った。又、ナトリウム液位は最上段の試験片位置から30~50mm離れたところである。
- ② 融着性の判定は、超音波洗浄一乾燥後でも接着している組合せを○印で、離れたものを×印で示した。
- ③ この硬質クロム・メッキはSUS420上にしたもので、他のメッキで無印のものは全てSUS316上にメッキしたものである。
- ④ このバネ入りというのは、写-2に示すごとく、上試験片とある一定時間離しておき、下試験片の間に17-7 PH製のコイル・バネを入れ、接触面をナトリウムでフラッシングするためのものである。バネ定数の関係で上部の2~3の組合せしか出来なかった。

以上の実験結果を得たが、これら試験片を図-4に示すような手順にそって解析した。各材料の組合せにおける融着性についての解析結果を次に記述する。

3-1 SUS 316とSUS 316の同一材料の融着性

SUS 316同志は諸外国の文献から、^(6,7) 最も融着しやすい材料であるといわれているが、今回我々の実験でも、ほとんど、この組合せのものは融着性が認められた。写一6にこの組合せで融着した試験片の外観を示す。特にナトリウム純度が多少悪くとも融着する。すなわち、境界域に皮膜（フィルム）の生成があって、固体拡散が起つていなくとも、塑性変形だけの機械的「かみ合い」効果のみで相当な融着性を示す。又、今回の試験片は接触面とその近傍のみしか硬質クロム・メッキ、その他の肉盛方法を施さなかったため、ほとんどの試験片で写一7に示すごとく、表面処理

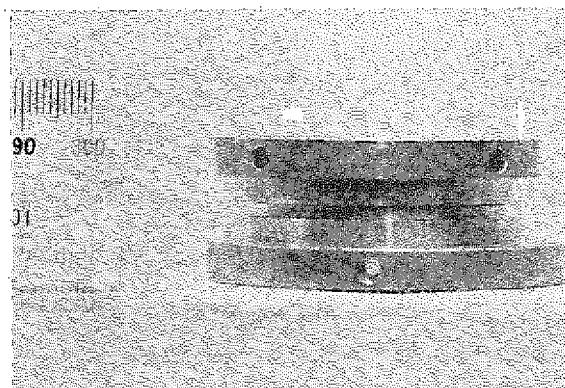


Photo-6 Self-Welded Specimen

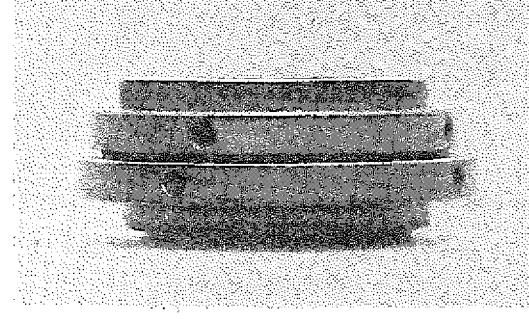
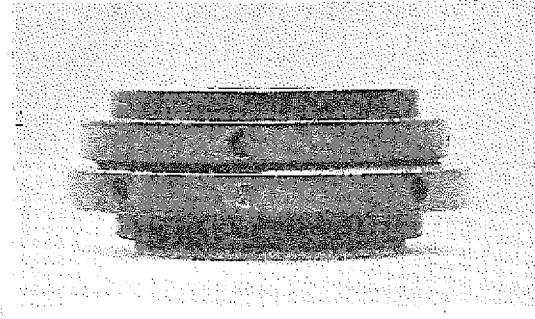
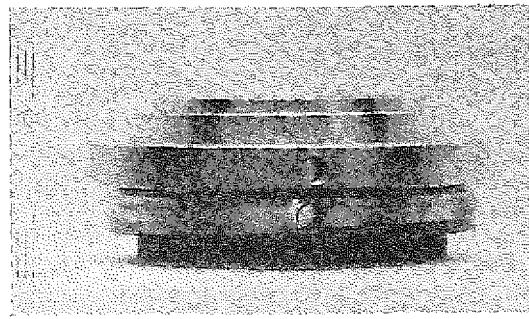
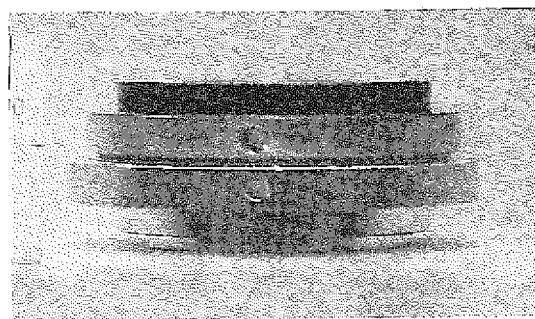
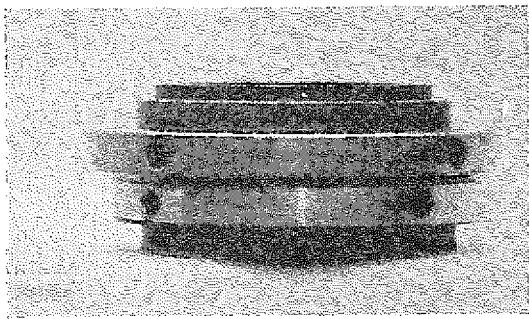
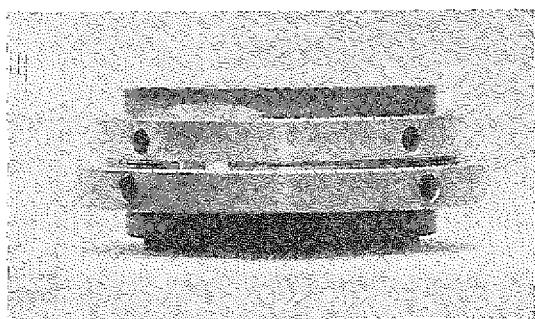


Photo 7 Self-Welded Specimens

× 1

をしない面（試験面の反対側面）で融着がみられた。この場合の融着した部分の面積は、試験接觸面の面積より 5 倍大きい。すなわち平均面圧が $0.45 \text{ Kg/mm}^2 \sim 0.7 \text{ Kg/mm}^2$ の低い圧力でも、SUS 316材同志では 600°C 高温ナトリウムで融着することがわかる。又、一部の試験片で写一 8 に見られるように 2 ~ 3 組のものが連続して融着してしまったのがみられた。これ

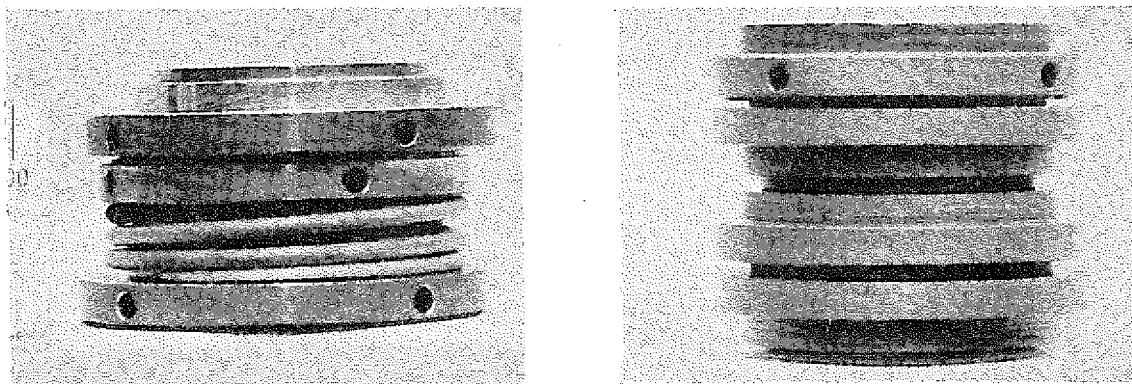


Photo 8 Self-Welded Specimens

× 1

らの場合は、ほとんど接觸面材質が SUS 316 材同志である。これら融着した試験片をインストロン引張試験機で引張試験を行い、この破断した時の荷重を融着力とすると、各々次の値で破断した。例えば試験片 #1-7 (表一 4 参照) が 800 Kg, 試験片 #5-7 (表一 4 参照) が 405 Kg である。ここで融着性を示す式として、

K : 融着性を表わす係数 (自己融着係数)

$$K = \frac{\alpha}{F} \quad \alpha : \text{融着した試験片を破断するために要した力 (Kg)}$$

F : 試験負荷荷重 (Kg)

で表わすならば、 K 値の変化によって次の事がいえる。

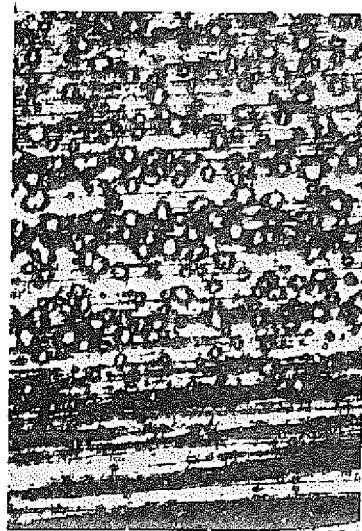
$K \geq 1$ 自己融着が完全に生じた。

$1 > K > 0$ 一部に自己融着が生じている。

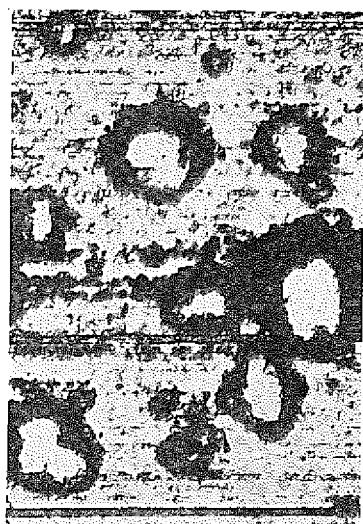
$K = 0$ 自己融着は生じない。

試験片 #1-7 の K 値は 1.6 となり、完全な自己融着が生じたといえよう。又、#5-7 の試験片の K 値は 0.8 となっている。自己融着性を表わすものとして、ほかに、静摩擦係数の値によって表現するものがあるが、今回の試験では、この摩擦係数の測定はしていない。

引張り試験後の破断面（接觸試験面）を光学顕微鏡で観察した。この結果を写一 9 に示した。破断面に粒状物がみられ、この部分で固体拡散が起り、融着力を増していたものと思われる。この粒状物を走査型電顕で観察したのが、写一 10 である。粒状の形態をしたもののは融着部であり、ここが引張破壊によって周囲の縁で塑性変形が起り、内部は脆性破壊した。これらの模様が観察される。又、この粒状の形態を呈している以外の表面では、ナトリウム中で腐食された特有の状況を示している。このような事から、この粒状をした面積部は真実



$\times 113$



$\times 450$

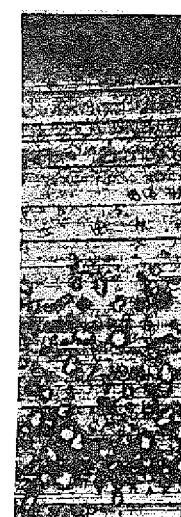


Photo 9 Optical Micrographs on Surface of SUS 316
after Tensile test.

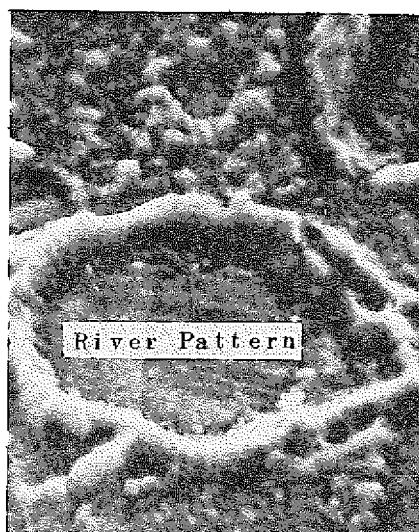
Self-Welding area.



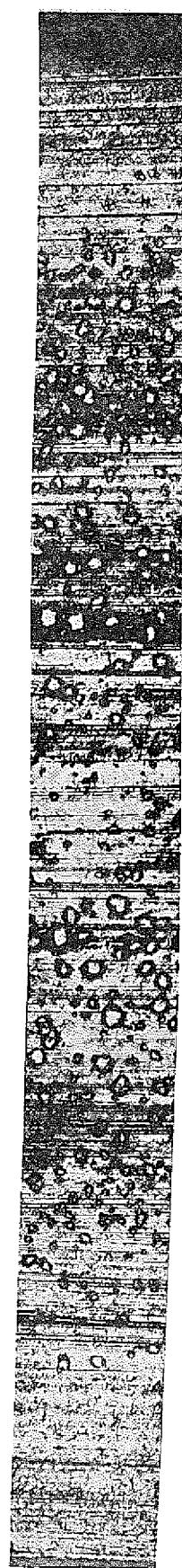
$\times 565$



$\times 1700$



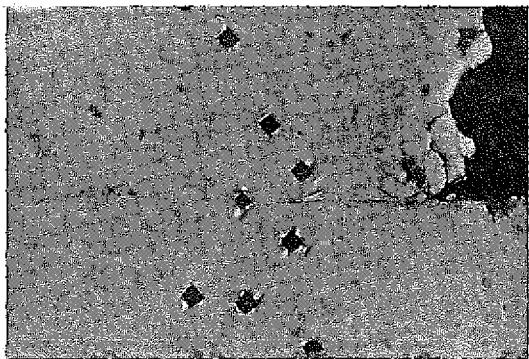
$\times 2825$



$\times 225$

Photo 10 Scanning Electron Micrographs on
Surface of SUS 316 after tensile test.

接触部ともいえる。この面積は全面積に対して、約1/20であった。すなわち、真実接触面積当りの融着力はNo.1-7の試験片で 7.2Kg/mm^2 にも達し、母材(SUS316)の抗張力に匹敵する。融着した試験片(No.1-6)を切断して、接着断面の光学顕微鏡で観察した。この組織を写真-11に示す。圧痕の大きさはビッカースかたさを示す。境界域では、かたさが上

 $\times 113$

HV 136

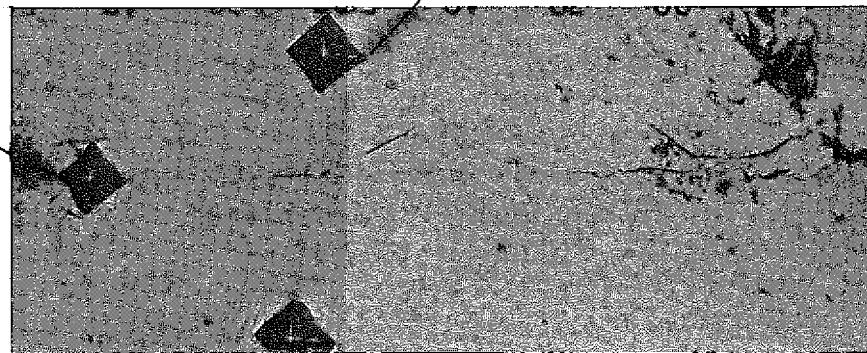
 $\times 450$

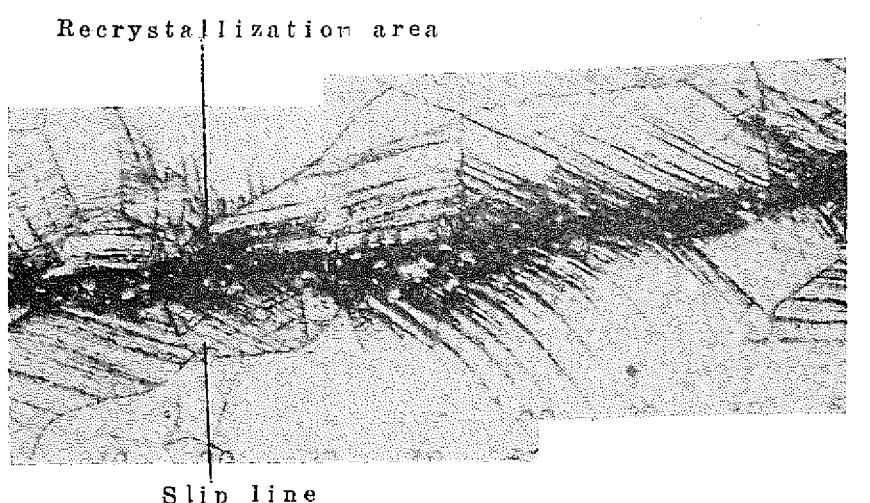
photo 11 Cross-Sectional Micrographs of SUS316-SUS316 Couple
(No-Etching)

昇していることがわかる。上試験片と下試験片の境界線がわからない域では、固体拡散が生じて融着を起した部分で、境界がみえるところでは機械的「かみあい」のみであると思える。又写真-12はエッチング後(腐食液は王水+グリセリン)の組織である。境界部は多くの辺りが生じ、一部の辺り線が境界を貫通しているのがみられた。この事は固体拡散が起り、一部で再結晶が起ったものと解釈できる。機械的「かみあい」効果の典型的なものを写真-13に示す。このような状態を呈するものは、静摩擦係数の増大をまねく。又、試験片が写真-7のごとくの接着を示す場合の、接触部断面組織を写真-14に示した。これは、微少突起部で塑性変形が起り、機械的「かみあい」効果を起したものであり、自己融着が機械加工による表面の「うねり」、及び表面の仕上げあらさが、大きく影響を与えていることを示している。すなわち、融着を起さないために設計上接触面積を大きくとって、面圧を小にしても融着の強さにはあまり影響しない。このことは、設計上、形状等を変えることより、耐融着材を選定したほうが良策であることを示すものである。なお、接触部断面のXMAによる合金元素

分布の解析の結果でも、まったく境界部の元素変化はみとめられなかった。写-15 IC Ni
元素の面分析結果を示す。



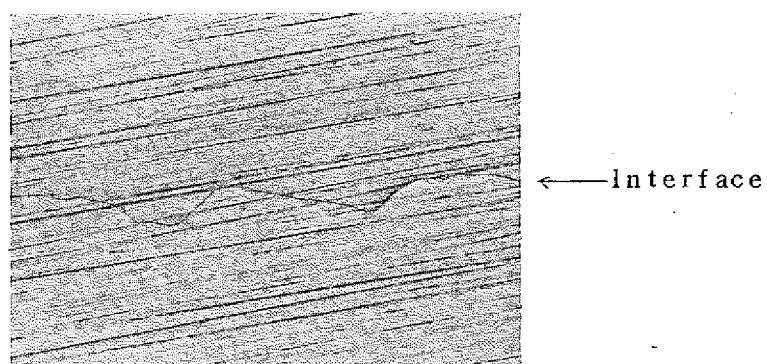
x 225



x 450

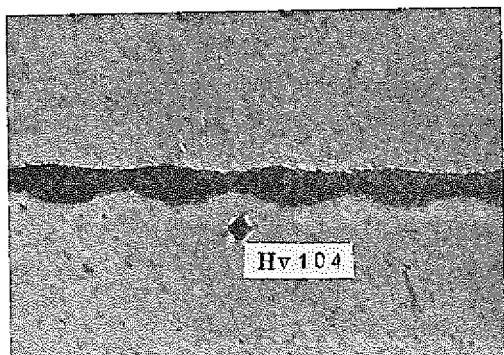
photo-12 Cross Sectional Micrographs of SUS316-SUS316 Couple.

(after Etched)

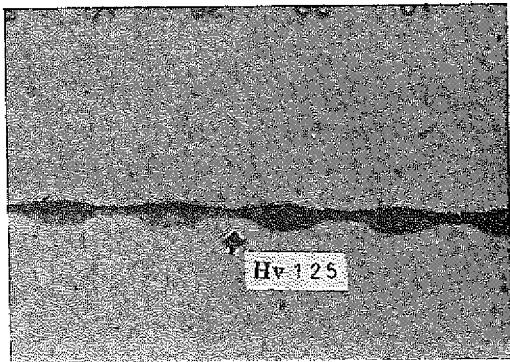


x 225

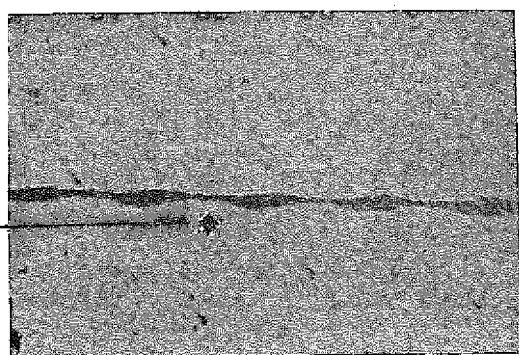
photo 13 Interface SUS316-SUS316 Couple.



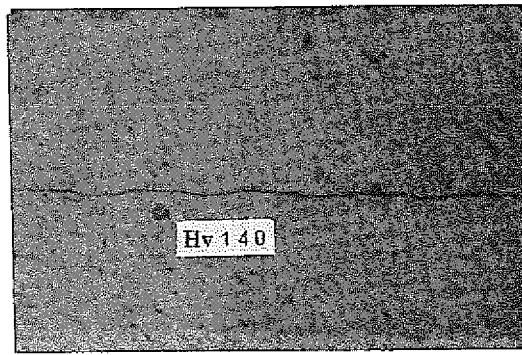
× 113



× 113



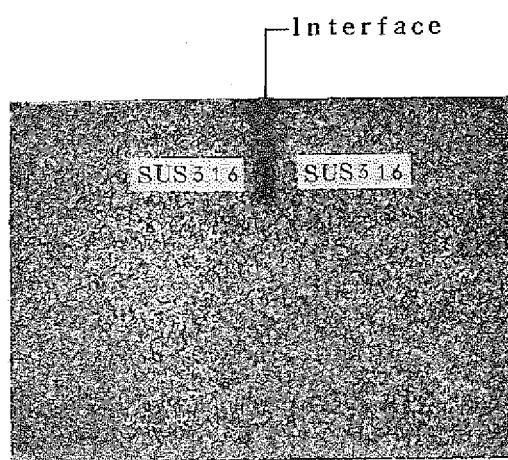
× 113



× 113

photo 14 Cross Sectional Micrographs of SUS316-SUS316 Couple.

(Contact pressure: 0.45 Kg/mm²)



× 200

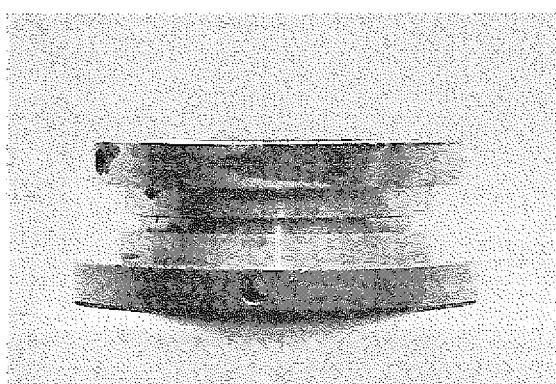
photo 15 Electron probe Microanalysis of Ni

(SUS316-SUS 316 Couple)

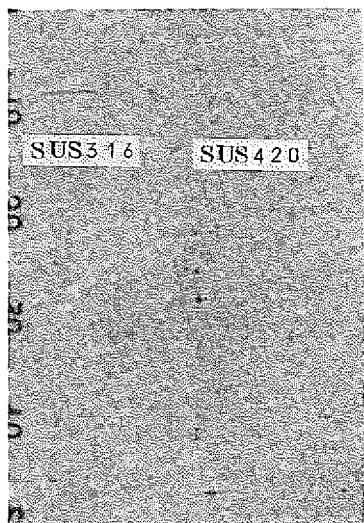
以上 SUS 316 同一材の自己融着性について記述したが、この材料の組合せでは 600°C の高温ナトリウム中でほとんど完全に、自己融着が起ると予想される。今後、この材料が高速炉内で各機器に使用され、融着、カジリの可能性がある場合は、何らかの表面処理方法を考慮する必要がある。

3-2 SUS 420 の自己融着性

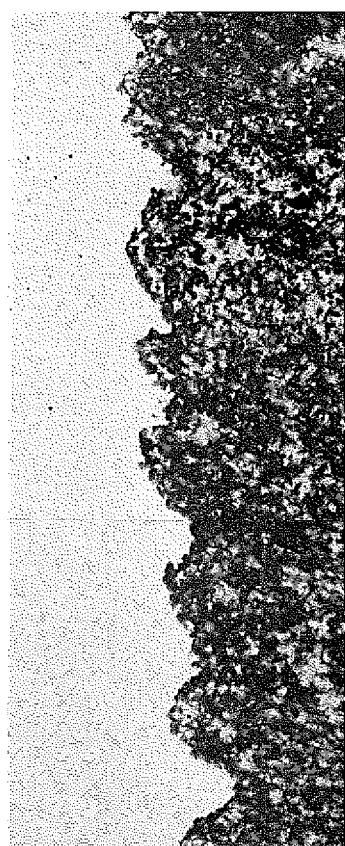
SUS 420 は、13 クロム・ステンレス・スチールで、高速増殖炉のナトリウム中では使用される部分が少ないが、ガス系（ナトリウム・ベーパー系を含む）では使用される場合がある。今回は他材料との比較のために試験した。写-16 は試験片 No.6-3 で、相手材が



Appearance of Self-Welded
SUS 316-SUS 420 Couple

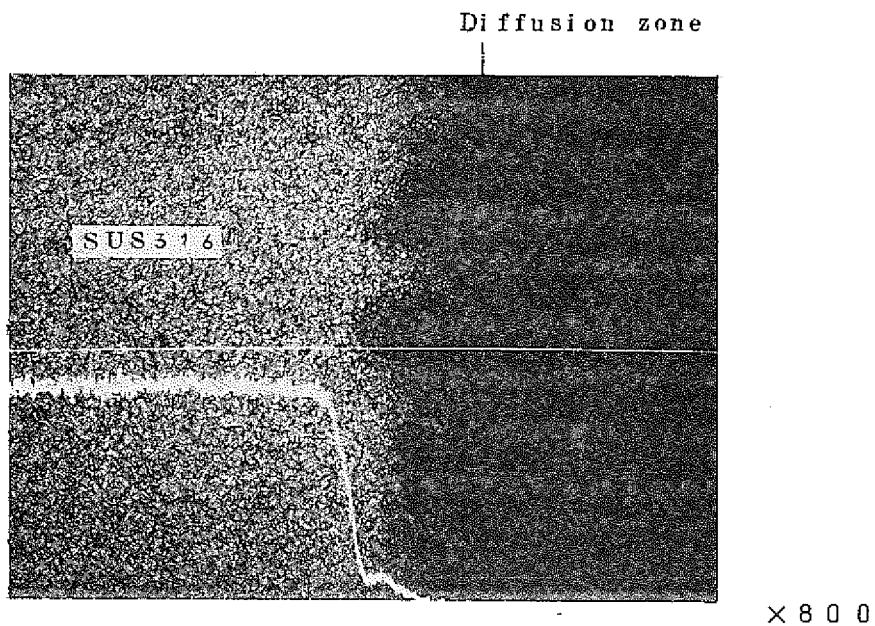


No-Etching × 113



after Etched × 900

Cross-Sectional Micrographs on Interface of SUS 316
-SUS 420 Couple.



Electron probe Microanalysis of Ni

photo 16 Analysis on Self-Welded SUS316-SUS420 Couple

SUS316のとき融着した状況を示したものである。また切断後、融着部断面の光学顕微鏡とXMAによるNi元素の面分析結果をも示した。組織上、境界域に間隙は認められず、完全な融着が生じている。エッチングではSUS420のほうが早く腐食されるが、境界域におけるくい込みが大きく、何らかの拡散が起っている。またこれはXMAによるNi元素の面分析結果からも明らかである。SUS420はNi元素を含まないが、境界域でSUS316からのNi希釈が認められ、Niの固体拡散が生じたといえる。この組合せの融着試験はNo.3-1でも行ったが、この時は融着しなかった。第3回試験の時SUS420同一材の試験も行ったが融着しなかった。すなわち、SUS420のごとく合金元素としてクロムだけ（微量元素は除く）含有している材料では、ナトリウム中の酸素濃度が融着性に影響していると思われる。Ni元素は自己融着傾向を強くする作用があるようである。

3-3 硬質クロム・メッキの自己融着性

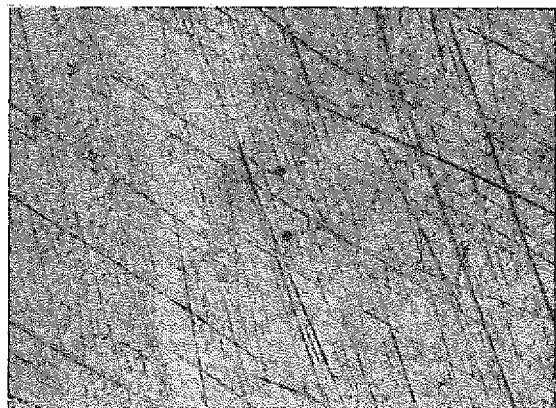
従来から、この硬質クロム、メッキは耐融着材として使用されてきている。ラブソディ炉の集合体パッド部の材質は、この表面処理がなされた。しかしメッキであるので、まだ、多くの不安定要素がたくさんあり、ラブソディ炉においても、燃料交換時に一部のパッド部で「カジリ」つき等のトラブルがあったと報告されている。現在「常陽」の集合体パッド部材料は、このメッキを施すことでの計画が進んでいる。しかし「もんじゅ」では出力の増大、クランピング方式の採用等から、パット部における自己融着の可能性が大きくなっているので、このまま硬質クロム・メッキを使用することはできない。だが、最近の研究ではクロムが高

温ナトリウム中で、酸素濃度が低くても安定な皮膜（一般に $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ）を生成することがわかった^(8, 9)ので、今後、又、耐融着材として注目されてくる可能性が予想される。今回は表-5に示すような硬質クロム・メッキの条件を変えて試験し、かつ、他の材料と比較を行った。

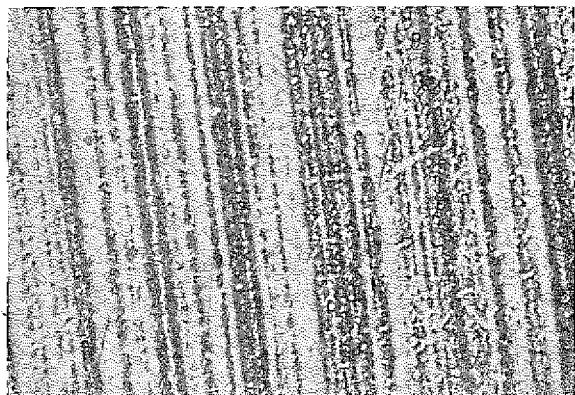
Table-5 Electroplating Conditions

No	メッキの肉盛 (μ)	メッキ面の仕上げ	メッキ施行メーカー
1	40	仕放し	特硬メッキ(株)
2	20	研磨(600#)	硬化クローム(株)
3	20	仕放し	"
4	10	仕放し	"
5	20	仕放し	三菱原子力(株)

なお、メッキ処理はすべて電気メッキでメッキ浴はサージェント浴（クロム酸200g/l, 硫酸2g/l）を用い、電圧5ボルト、20A/dm²の電流密度で施工した。表-5の中でNo.5の施工方法が「常陽」の燃料集合体パッド部の条件と同じ前処理であり、ほとんど同一とみなされる。又、各々の常温かたさは微少ピッカースかたさで700～900N入っている。硬質クロム・メッキの試験前の表面状況を写-17に示す。表面は電着された層特有

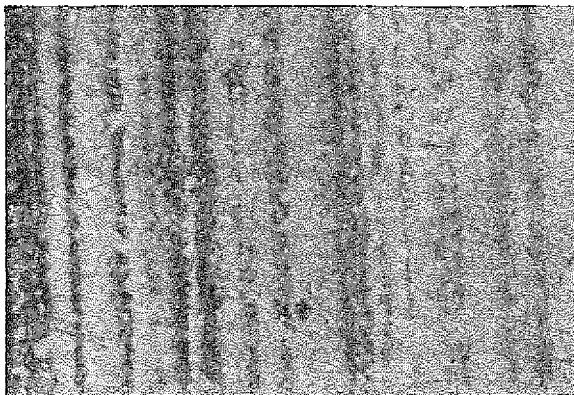
 $\times 113$

Hard Chrome plating
(polish finishing)



×113

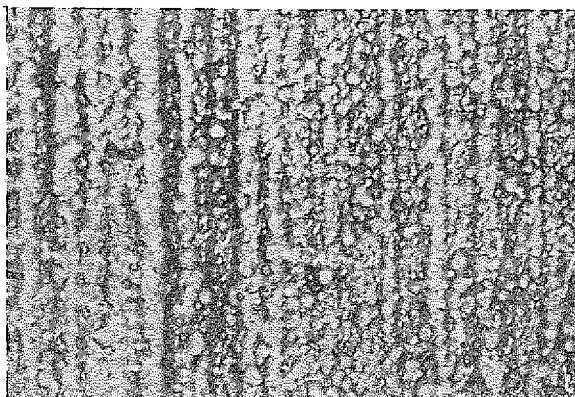
As plated



×250

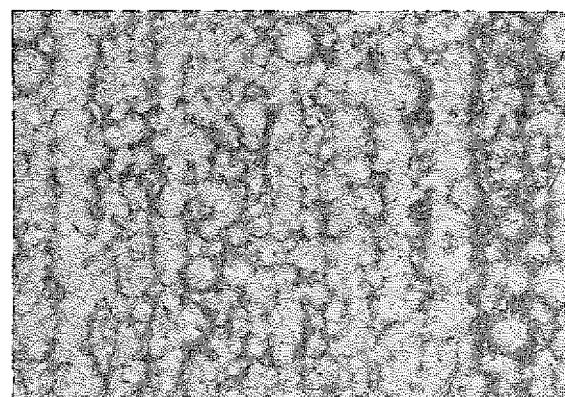
Plated by MAPI

(plating thickness : 20 μ)



×113

As plated



×250

plated by HARDEN CHROME

(plating thickness : 20 μ)

photo 17 Surface Micrographs of Hard Chrome plating before Test

の性状を示す。又、研磨した面では、研磨キズが見られる。しかし、この時では、いずれのメッキ面でも割れの発生は認められていない。硬質クロム・メッキ同志の試験片では、ほとんどの組合せで融着がみられなかったが、T・P#3-6のものだけが融着した、この場合、試験後の硬さがHv245にも下がっており（試験前のこのT・Pの硬さは測定していなかった），これが融着した一因とも思われる。写-18にこの融着した試験片の外観を示す。相手材がSUS316か又はSUS420の場合では、融着性が増しT・P#3-4, 3-7, 5-6, 6-1の各試験片で融着がみられた。写-19に硬質クロム・メッキを介して融着した接触域断面の光学顕微鏡組織を示した。又、硬質クロム・メッキは脆いため、融着後クロ

ム。メッキ表面部で割れが起り、ハク離したと思われる組織を写-20に示す。融着した

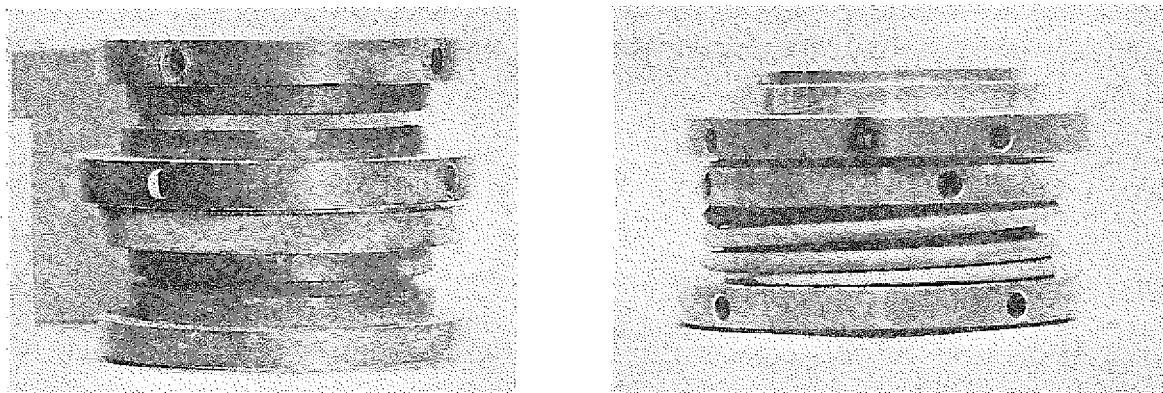
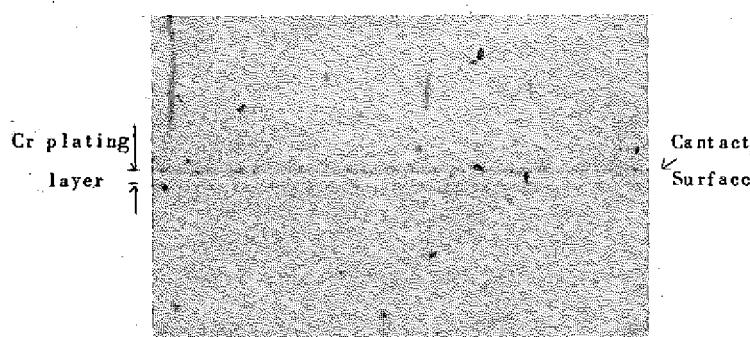
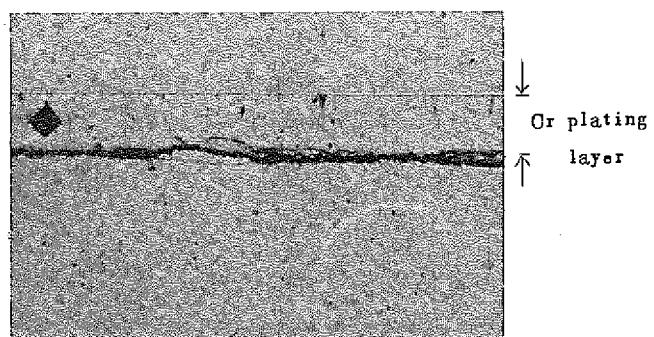


photo 18 Self-Welded Specimens on Hard chrome plating



$\times 113$

photo 19 Cross Sectional Micrographs
of hard chrome plating



$\times 450$

photo 20

T・P #3-6をインストロン試験機で引張った結果、破断力は23.25kgであった。K値は0.35を示し、SUS316同志の融着性より、小さいが、融着が起ったとみなされる。従来からCr, Mo, W等の材料が高温ナトリウム中に浸漬されると、表面に皮膜の形成があると云われている。⁽⁹⁾特に、このなかでもCrは650°Cナトリウム中で、酸素濃度が6~7ppm程度で表面に皮膜を作るとされている。今回の実験でも、ナトリウム中の酸素濃度の違いから、硬質クロム・メッキ面が黒色へと変色を起していることがわかった。黒色の濃淡は表面に形成した皮膜の厚さによると推定できる。写-21, 22は低純度ループ(酸素濃度約1.2ppm)で試験したもので、上試験片の上部の変色(黒色)している部分が硬質クロム・メッキされていた部分である。写-21のリング状の変色していない域は試験接触面である。一部、皮膜がハク離した形跡がある。試験後の硬質クロム・メッキ表面の観察を、

光学，及び電顕で行った。結果を写真23に示す。いずれの条件で試験した場合でも，表面

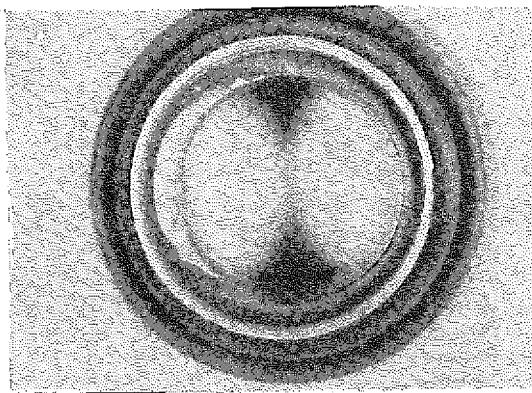


photo 21 Appearance on Contact
Surface of hard chrome plating

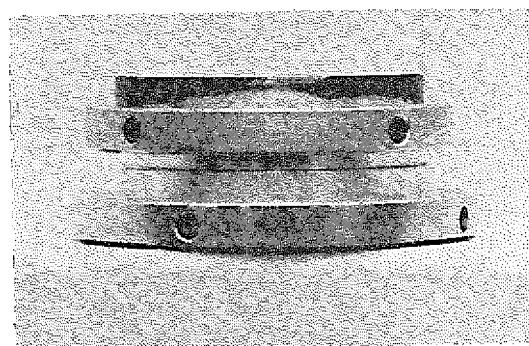
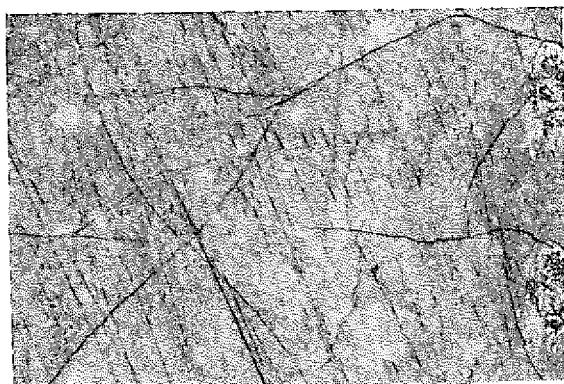
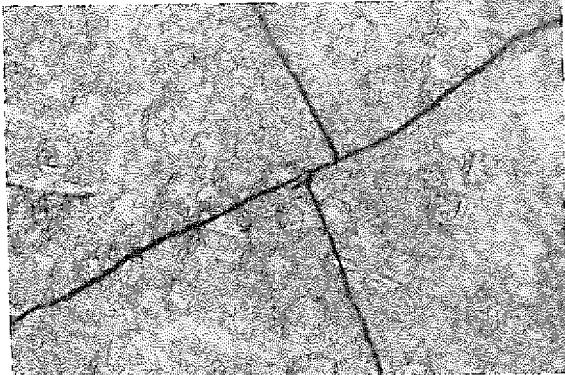


photo 22 Self-Welded Specimen



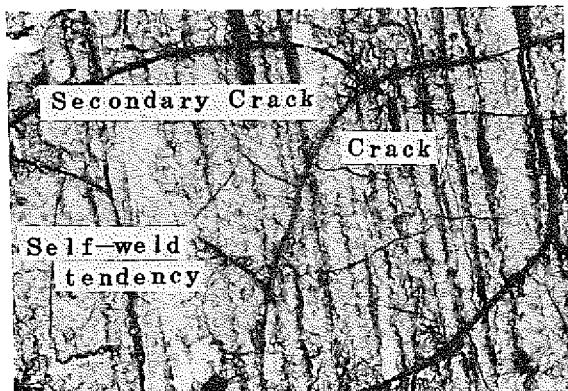
20 μ 研磨

$\times 225$



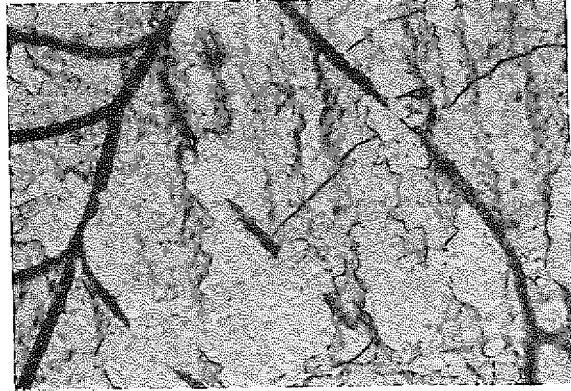
10 μ

$\times 225$



20 μ

$\times 225$



$\times 450$

photo 23 Optical Micrographs on Surface of hard Cr plating after Tested

にクラックがみられた。特に、 $20\ \mu$ メッキ仕放しの面で2次的なクラックもみられる。これらのクラックは加圧接触面、非接触面、にかかわらず発生し、硬質クロム・メッキでは避けられない現象であると思われる。しかし、この割れは、断面の組織から観察して、一部貫通しているものもあり、今回の試験は試験片に運動を与えたかったので、この程度であったが、フレッティングの如き微動打撃運動がある場合とか、曲り、ねじれの反復運動をともなう部材として使用した時は、ハク離等の問題が生じると思われる。写-24に電顕写真を示す。

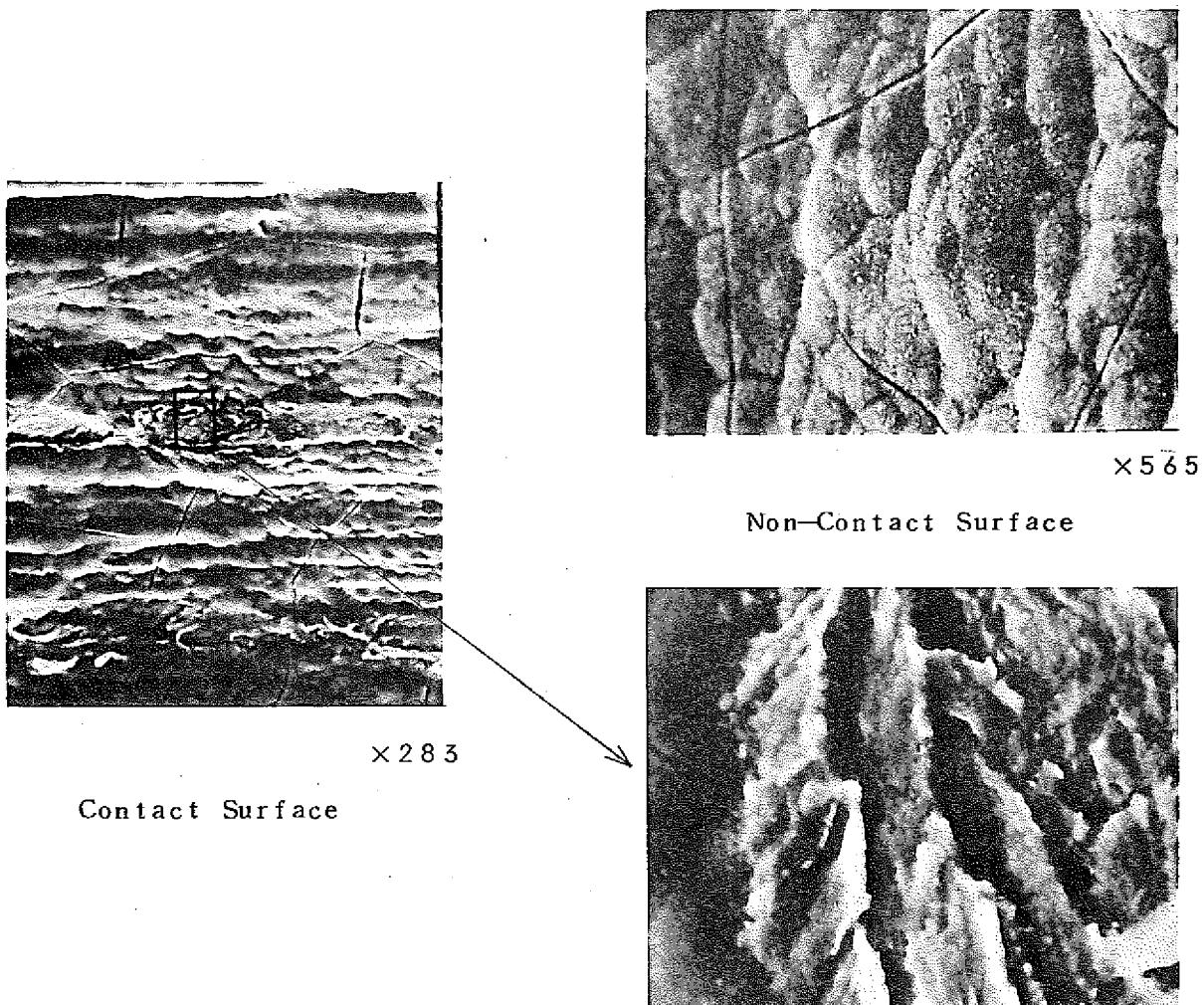


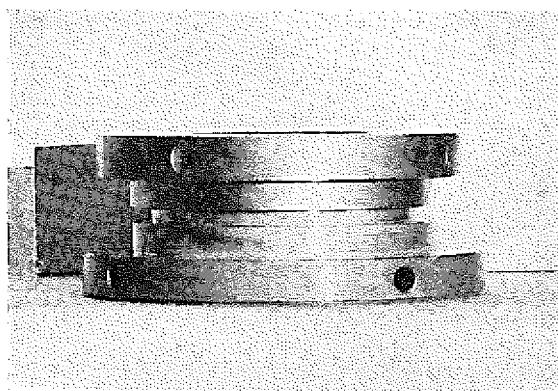
photo 24 Scanning Electron Micrographs on Surface of hard Cr $\times 2830$
plating after Tested.

したが、加圧接触していないところのメッキ面は粒状物がみとめられる。今回の試験で、ナトリウム中試験後の硬質クロム・メッキのかたさは大きく降下し、試験前のかたさ（常温）がピッカースかたさ 800 だったものが、600°C ナトリウム温度で 220 時間浸漬後では

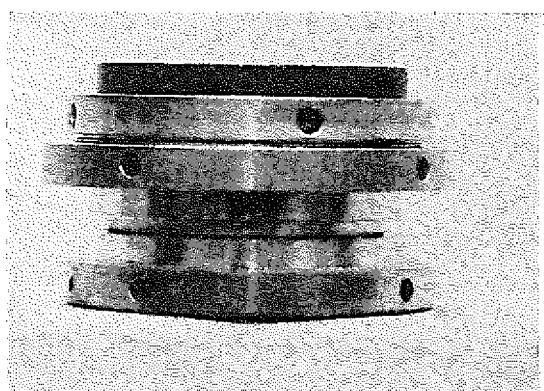
441になった。(メッキ厚み $20\ \mu$ 研磨), メッキ仕放し面では平均のピッカースかたさは400になった。以上, 硬質クロム・メッキの融着現象について調べた。すなわち, メッキを施すことによって, SUS316やSUS420材より耐融着性を増すことがわかったが, しかし, クラックが発生すること, 及び, 硬度の低下, 又, メッキ仕放し面では微少突起部で一部融着がみられ, この様な面では静摩擦係数の増大を招くことが予想される。このような事から, 実験炉「常陽」の集合体パッド部(ラッパー管肉厚を薄くして, パネ特性を有しているので, クラックの発生からくるハク離の恐れが少々あるが)材としては有効な方法であると思える。しかし, 出力の大きな「もんじゅ」で使えるかどうかは, 静摩擦係数等の解析方法を加えた今後の自己融着試験結果をまたねばならない。

3-4 その他の材料の融着性

韌性を有する母材に, かたさの大きな炭化物系, 硬質合金, サーメット等を表面にコーティングして耐融着性をもたせることは, 従来から有望とみなされ,⁽⁸⁾かつ, 諸外国でも応用されてきた。今回の試験では, 母材にSUS-316を選んで, この表面に, コルモノイ合
金の酸素ーアセチレンガス溶射によるコーティング, 及びMo, Cr₃C₂+15%NiCr材料の
プラズマ・ガンによる溶射皮膜について試験した。コルモノイについては, T・P#1-5,
2-7, 3-5, 4-7で, それぞれの条件で試験したが, どの条件でも融着性は認められ
なかつた。又Mo材でもT・P#6-4で相手材をSUS316と組合せ試験したが, 融着性
は認められなかつた。このMoあるいは, W材料等は耐融着材として有望と思われる所以,
今後, 詳細な試験を行い, 融着性の判定をしなければならない。クロム・カーバイドは, 米
国でパッド部材として, 最近, 特に注目されるようになった材料の一つである。Hanford
(2)では, Detonation-Gunで溶射されたCr₃C₂+15%NiCrの高温ナトリウム中
では, 非常に低い摩擦係数(0.3以下)を有すると報告している。今回の試験では, この
Detonation-Gunで行った溶射ではなくて, プラズマの炎を用いたプラズマ・ガンでコー
ティングしたものを使用した。この場合は数%の気孔を有している。(Detonation-Gun
では0.5%以下)第6回目の条件で試験した結果, Cr₃C₂+15NiCr同一材でも, 相手材が
SUS316材であつても融着性を示し, 特に相手がSUS316材では完全な融着性を示した。
融着した試験片の外観を写-25に示した。写-26は相手材がSUS316材とのもので,
これを切断し, 融着部の断面組織を示した。この組織中, 黒色部は気孔であり, 扁平状の溶
射層を介して完全に融着しているのがわかる。写-27に腐食液(王水+グリセリン)でエ
ッティング後の断面組織を示す。特に, 固体拡散した層が観察された。又, 母材のSUS316
が, 相当に腐食されているが, これは, Cr₃C₂+15NiCrをコーティングする前の処理でグ
リット・プラストを行つており, 表層部でおおく歪をうけたものと思われる。又, 融着して
いる部分のSUS316材側では, SUS316同志の融着試験片における接触域近傍の辻り線

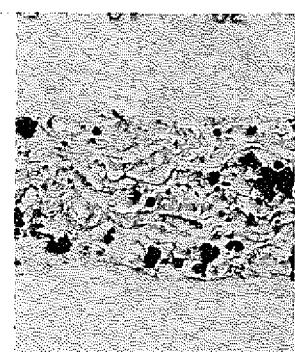
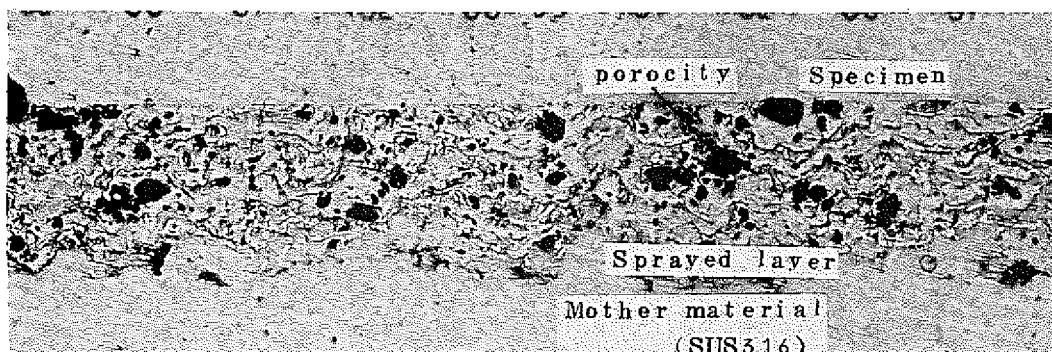


× 1

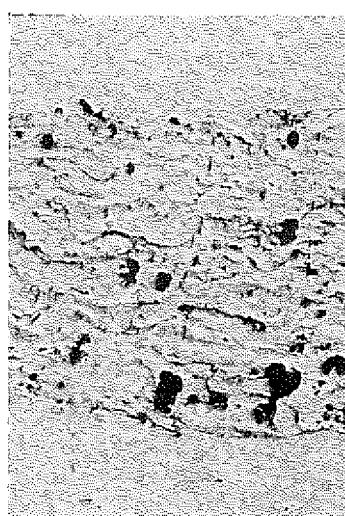


× 1

photo 25 Appearance of Self Welded Chrome Carbide



× 113



upper Specimen (SUS316)

Contact Surface (Self-Welded Surface)

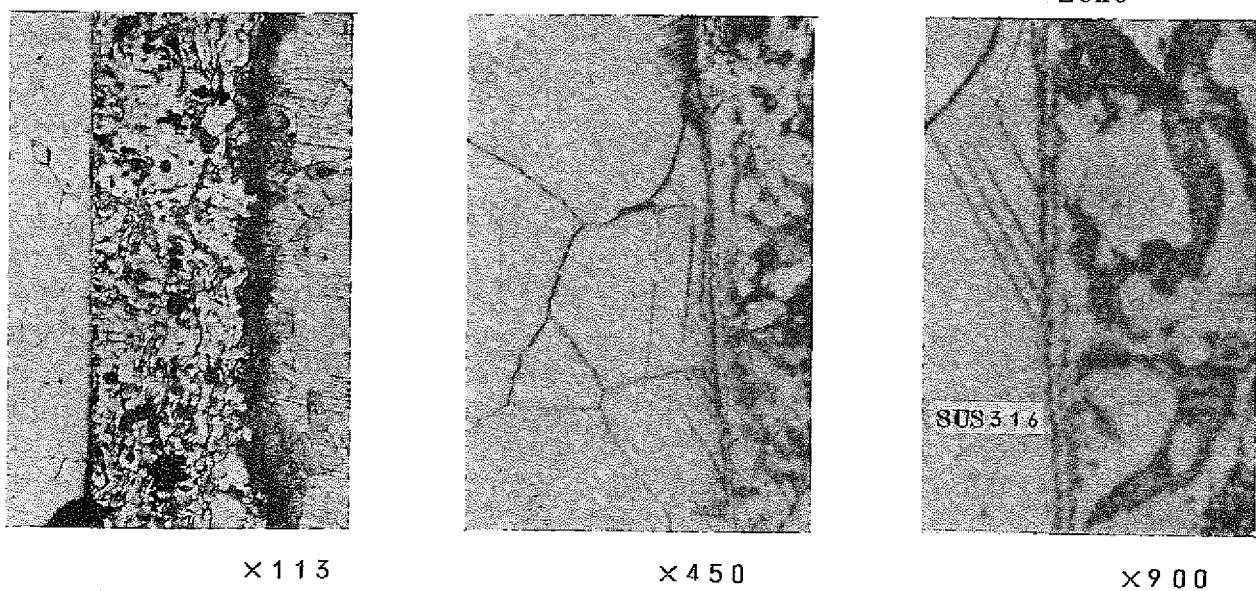
Spray-Coated Chrome-Carbide by Plasma-Gun

SUS316

× 250

photo 26 Cross-Sectional Micrographs of SUS 316 - Chrome Carbide Couple

Diffusion Zone

photo 27 Cross-Sectional Micrographs of Self-Welded SUS316-Cr₃C₂ Couple

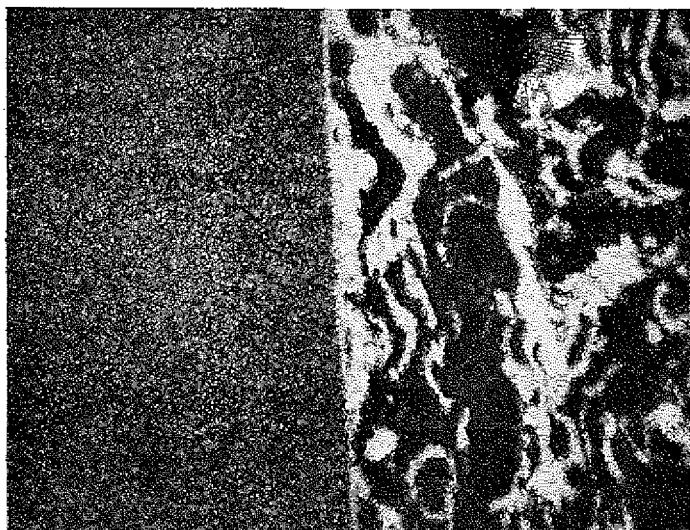
と比較して少ない。この事は面圧が低くても、ある程度以上の温度雰囲気中であれば、融着する可能性を含んでいるものと言える。固体拡散した層を有する融着域の XMAによる元素分析を行った。結果を写-28, 29に示す。又、写-30に融着境界部の電顕写真を示した。これらの事から、SUS316材とCr₃C₂・15NiCrの融着境界部にそって、ニッケル元素の富んだ層が認められた。この層は融着していると思われる境界の全域で認められた。

Cr₃C₂のコーティング時にバインダーとして1.5%のNiCrが加圧接觸中優先的に拡散してきたと思われる。(溶射肉盛では、表面だけ均一にコーティングすることは不可能である。)今後、これらの材料を耐融着材として使用するときは、バインダーの材料(一般にバインダーは高温でねれ性が良くなる材料を使用している)が問題となる恐れがあり、この方法を応用するまでには周到な研究が必要である。

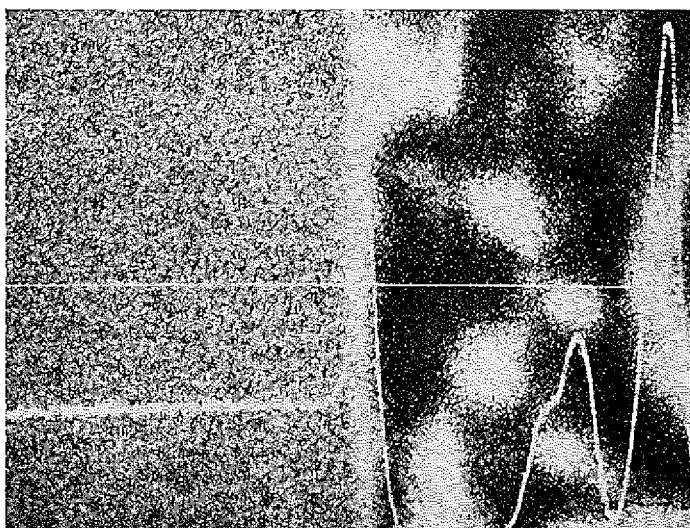
注⑤

Detonation-Gunで溶射コーティングした材料については、次の自己融着の追加試験(48年9月～10月)で行う予定である。なお、ナトリウムのフラッシング効果をバネによって与えて、これらの融着性への影響をみたが、今回の試験では、ほとんど差がなかった。しかし、融着性は材料表面の皮膜形成が多大なウエートをしめると思われるので、今後これらの点が試験課題となろう。

注⑤ この溶射肉盛方法は、酸素とアセチレンの爆発力を利用して、粉末を高速(音速の数倍)で溶射し、気孔の少ない肉盛層を得る。又、母材も冷間のままで溶射肉盛することが可能である。

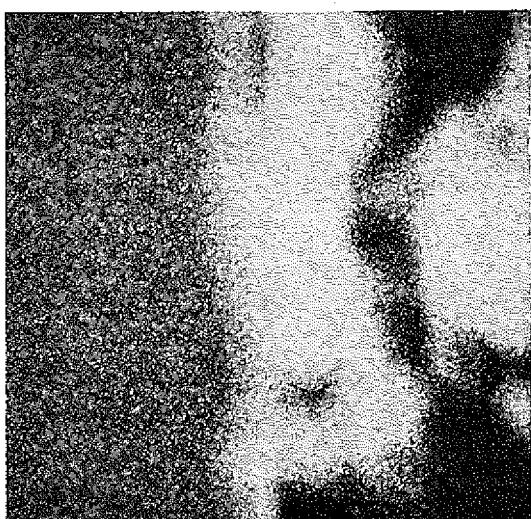


$\times 400$



SUS 316 Cr₃C₂

$\times 800$



$\times 1600$

photo 28 Electron probe Microanalysis of Ni (Self-Welded)

SUS316-Cr₃C₂• 15NiCr Couple)

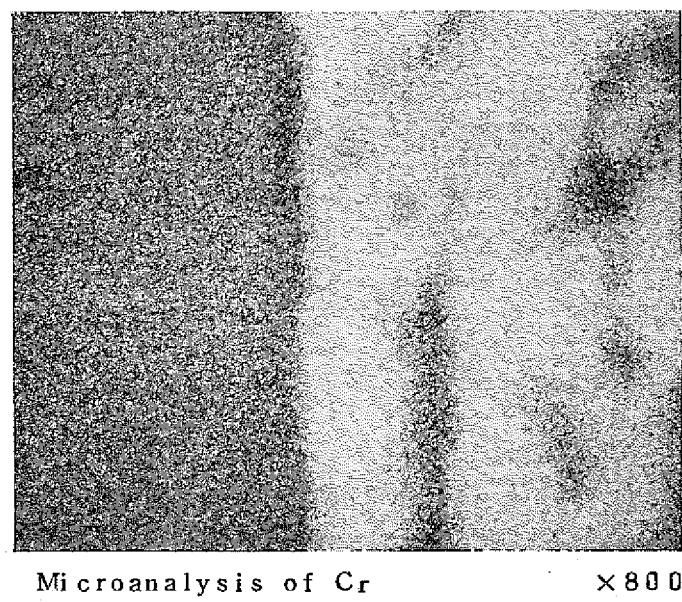
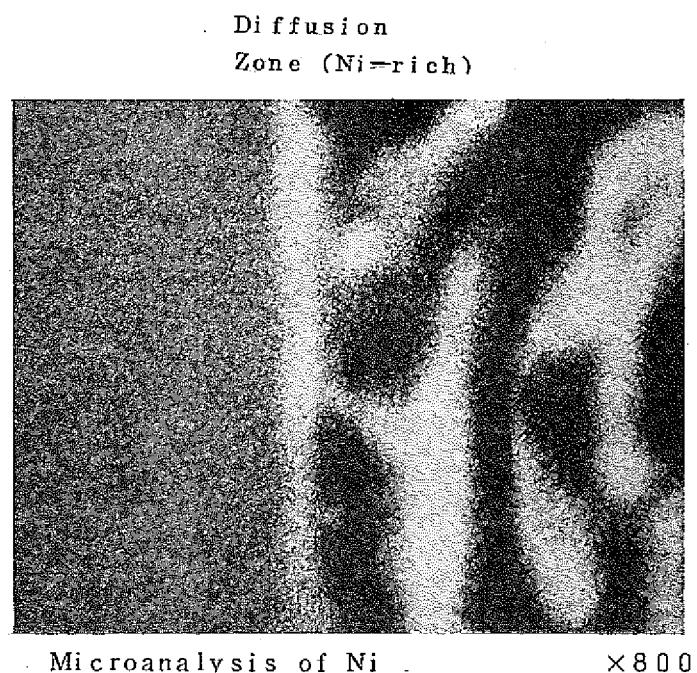


photo 29 Electron probe Microanalysis of SUS316-Cr₃C₂•15NiCr Couple

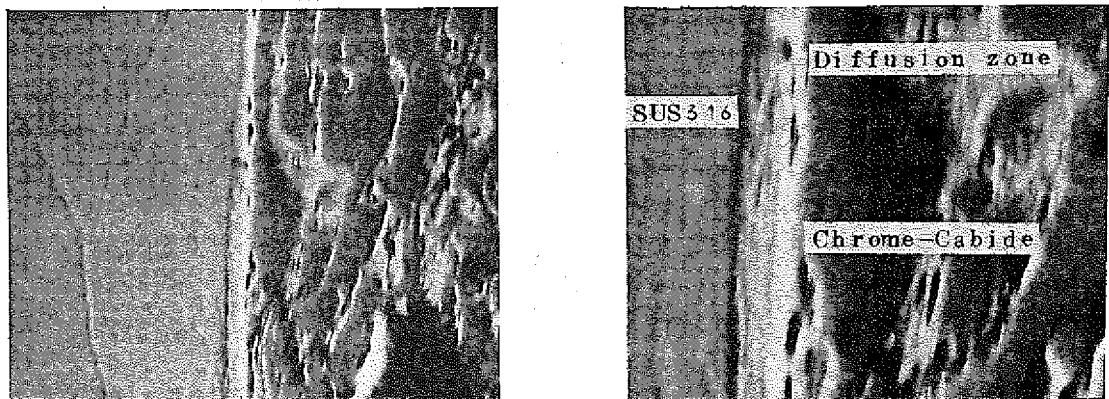


photo 30 Scanning Electron Micrographs of Interface on SUS316-Cr₃C₂•15NiCr Couple

4. 結論

以上の試験から次の結果を得た。

- 1) 高温ナトリウム中における SUS316 同志は非常に融着傾向が強く、面圧 0.45 Kg/mm^2 程度でも融着する。
650°C高温ナトリウム中で 2.2 Kg/mm^2 の圧力で接触させた SUS316 同志は完全に融着し、融着部の破断強さは母材の強度以上にもなる。
- 2) SUS316 と SUS420 の異種材同志でも、600°C, 4.3 Kg/mm^2 の条件で Ni 元素の拡散を生じて融着した。
- 3) 硬質クロム・メッキは、肉厚、メッキ面の仕上げ状態のいかんにかかわらず、試験後にクラックがみられた。
- 4) 硬質クロム・メッキを 600°C, 220 時間ナトリウム中に浸漬した後の表面硬さは、浸漬前の硬さの約 60%まで低下した。
- 5) 硬質クロム・メッキでも一部の突起で融着が起り、相手材が SUS316, SUS420 のほうが融着性が強い。しかし、これら硬質クロム・メッキ同志では SUS316, SUS420 の同一材の融着性と比較して、自己融着傾向は少なく有効である。
- 6) プラズマ・ガンでライニングされた Mo は、耐融着材として有効であったが、クロム・カーバイドは相手材が SUS316 のとき完全に拡散層を形成して融着した。この場合、特にバインダー材としての材料が融着性に寄与している。

5. あとがき

今回の実験は、48年度新設の自己融着ドータ・ループの建設に先がけて予備実験的に行つたものであり、多少、系統的でなかった試験もあったが、ここに報告した以外にも2, 3の興味ある結果を得た。すなわち、

- 1) 治具として使用した TC-1 (94% TiC + 6% Ni の焼結材) は浸漬後 (第2回テスト条件) マクロ的に結晶粒が観察されるほど腐食された。G-1 (96% WC + 4% Co の焼結材) は腐食がみられず、今後治具として利用することができる見通しをえた。(第1回、第3回、第4回に使用した)
- 2) 第2回の試験で 0.15 mm 肉厚のジルコニウム板をゲッター材として高温 (650°C) ナトリウム中に浸漬した。ナトリウムの汚れがひどくて純化度はほとんど認められなかつたが、ジルコニウム板は酸素、炭素をトラップし、表層部に緻密なかたさの高い (Hv 450) 層が形成された。この硬さはもとの材料の硬さと比べて4倍もあつた。又、低純度 (約12ppm 程度の酸素濃度と予想せられる) のポット中試験でも第6回目のテストでナトリウム中に浸漬したところ、肉厚は薄かつたが硬さの高い層を形成していたのがみられた。特に緻密な表層部が形成されたことから、今後ナトリウム中の摺動、摩擦摩耗部品として利用できる可能性がある。(ナトリウム中に浸漬して表面硬化させた後使用する)
- 3) 第5回ポット試験で、SUS316 を電解研磨 (りん酸十硫酸十クロム酸溶液を用いた) してナトリウム中に浸漬したところ、試験後も金属光沢を有しており、他の機械加工仕上げ面及びバフ磨き面より腐食が少ないようであった。この事は SUS316 材でも不動態皮膜の変化 (皮膜中の Cr₂O₃ と NiO の割合等を変える) によって、ナトリウム中の腐食を減少させる可能性があることを説明しているのではないかと思う。

以上、各々の実験結果を得たが、厳密に自己融着の試験を行うためには高温ナトリウム中で摩擦係数を on-line で測定できること、特に静摩擦係数の測定は材料の耐融着性を判断する上で不可欠である。又、融着後ナトリウム中で引張破断させ、実際上の機器の働きに適応出来るような装置を製作し、試験する必要がある。48年度予算で、これら機能を含んだ装置が製作されるので、今後、この装置の完成をまって自己融着に関連した試験研究をおし進めて行きたい。本稿を終えるにあたり、走査型電子顕微鏡写真、XMA解析を担当して戴いた、ナトリウム技術開発室員河井雅史、根本昌明、両君に感謝の意を表する。

6. 文 献

- 1) LMEC 70-10

Friction And Wear Screening Tests of Materials of Sodium.

By N.T.Hoffman, D.E.Goggins,

J.J.Droher, Jul.15,1970

- 2) FFTF Friction And Wear Programs.

By R.N.Johnson

US/Japan Fast Reactor Exchange Meeting

April 27~28. 1972.

- 3) Summary of R&D-Work on Sodium Technology at GFK-karlsruhe.

D002. 12. 1972

By G.Kessler.

- 4) 高速増殖炉原型炉「もんじゅ」3次設計 昭和48年3月

- 5) Engineering Development and Sodium Technology

1972年 日英交換資料

- 6) Experimental Investigation of Self-Welding of Structural Materials under Sodium, Nuclear Engineering And Design 14

(1970) P83~98 By K.Bendorf. Jum.4.1970

- 7) APDA-126

Evaluation of Materials Self-Welding in Sodium-Cooled Reactor Systems By D.O.Leeser, R.C.Williams

- 8) Wear And Friction Characteristics of Structural Materials in liquid Sodium. By W.A.Glaeser.

Reactor Technology. Vol, 5.no.1. Spring 1972

- 9) LMEC 71-7

Materials Compatibility in Sodium, LMEC Semiannual Technical Progress Report January-June. 1971