184. 爆発接合法によるステンレス鋼と ジルコニウムの異材接合技術の開発

小沼 勉*, 松本 俊美*, 浅野 長一*,
舟本 孝雄*, 広瀬 保男**, 佐々田 泰宏**

(1987年 12月10日 受理)

(1988年 4月28日 再受理)

Development for Dissimilar Metal Joint between Stainless Steel and Zirconium by Explosive Bonding Technique

By Tsutomu ONUMA, Toshimi MATSUMOTO, Chooichi ASANO,
Takao FUNAMOTO, Yasuo HIROSE and Yasuhiro SASADA

Development of dissimilar metal joints between stainless steel and Zr for application to nuclear fuel reprocessing equipment was studied. Two dissimilar metal joints (Zr to SUS 304 L joint and its joint using Ta as insert metal) were made by the explosive bonding technique. After bonding, microstructure, tensile strength and corrosion test of dissimilar metal joints were investigated. The results indicated that:

- (1) The good dissimilar metal joint is obtained between stainless steel and Zr with a Ta insert metal by using explosive bonding technique.
 - (2) A Ta insert metal retards a growth of intermetallic compounds at the bonding interface.
 - (3) The strength of the dissimilar metal joint in this study is higher than that of Zr metal.
- Any local attack was not observed at the bonding interface after corrosion test.

KEYWORDS: nuclear fuel reprocessing, stainless steels, zirconium, tantalum, dissimilar metal joint, explosive bonding, explosive welding, insert metal, interface, intermetallic compounds, mechanical properties, nitric acid, corrosion

I. 緒 言

核燃料再処理工場の高耐食性材料として、ジルコニウム(Zr)が候補材料の1つとして注目されている。Zr製機器を使用する場合、ステンレス鋼配管と接続する技術が不可欠である。しかし、この組合せの異材熔融溶接部には種々の脆い金属間化合物が生成するので、実用に供し得る溶接継手は一般に困難とされている。この解決の手段として固相接合法の適用が考えられる。固相接合法⁽¹⁾には、拡散⁽²⁾、摩擦⁽³⁾、爆発接合⁽⁴⁾等があるが、爆発接合法がクラッド材など異材接合に多くの実績を有している。この接合法の特長は、接合時間が短いので物理的性質が大きく異なり、接合部に脆い金属間化合物が生成し易い異材の組合せでも比較的良

好な接合性と継手強度が得られる。

Zrとステンレス鋼との爆発接合の検討例は極めて少ないが、Decours⁽⁵⁾およびSchwartz⁽⁶⁾らの解説的な報告例がある。英国、フランスのメーカーでは爆発接合法によるZrとステンレス鋼との配管継手部品を製品化している。国内の爆発接合メーカーの技術資料⁽⁷⁾でも接合可能なことを示している。しかし、いずれも材料特性および継手強度や接合部の耐食性には言及していない。

これらの僅かな例からも爆発接合法によれば、再処理設備に使用できるZrとステンレス鋼との異材継手部品の開発が期待できる。

* (株)日立製作所 日立研究所(Hitachi Lab., Hitachi Ltd.)

** (株)日立製作所 日立工場(Hitachi Works, Hitachi Ltd.)

本報は、爆発接合法によりステンレス鋼へZrを直接接合したものと、ステンレス鋼へ中間材を介してZrを間接的に接合したものの2種類の試料を作製した。この中間材にはタンタル(Ta)を使用した。TaはZrに比較して高融点なので、凝固し易く、拡散も遅いので、ステンレス鋼の主要構成元素と金属間化合物を生成し難く、耐硝酸性も優れている。さらに、軟質なので爆発接合性も良好と考えられているので選定した。この2種類の爆発接合材の接合性、継手強度、接合境界の耐硝酸性を比較検討して、再処理設備に使えるステンレス鋼とZrの異材継手開発の可能性を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

1. 供試材料

Table 1 は実験に使用した爆発接合継手の各構成材料の化学成分と機械的性質を示す。再処理設備の厳しい腐食環境に使用するステンレス鋼はC, S, P量が極めて少なく、Si, Mn等の添加量も規制した材

料を用いるが、本実験では異材の接合性と接合境界の耐食性を明らかにすることを目的とするので、母材は一般に使用されているSUS304Lを用いた。同様に、合せ材、中間材も再処理設備用として特に選定したものでなく、それぞれ工業用純Zr, 純Taである。合せ材として使用するTa, Zrは大きな塑性変形を伴ってステンレス鋼母材に接合される。そのため、特にヤング率が小さいZrは酸素含有量をやや低下させた伸びの良い材料を用いた。これらの材料はグラインダ研削で表面を平滑に仕上げた。Ta, Zrは爆発接合の実績が少なく、適正接合条件が明らかでないので、従来の経験を参考にして行なった。

Fig. 1(a)は爆発接合の継手形状の概略を示す。継手形式はSUS304L母材にZr合せ材を直接接合したもの(No.1)と、SUS304LにTa中間材を接合し、これを母材として、このTaを介してZrを間接的にSUS304Lへ接合したもの(No.2)との2種類の接合材を作製して実験に用いた。

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties

Materials	Chemical compositions (wt%)							Tensile properties			Plate thickness (mm)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Y.P (MPa)	T.P (MPa)	EL (%)	
Base metal (SUS304L)	0.023	0.46	0.86	0.031	0.006	9.55	18.25	265	588	65.0	30
Cladding metal (Zr)	H	C	N	O	Fe+Cr	Hf	Zr	246	360	33.0	10
	0.0005	0.006	0.0027	0.105	0.09	0.007	99.6				
Insert metal (Ta)	H	C	N	Nb	Fe	Ta		280	353	45.0	1
	0.007	0.006	0.003	0.006	0.002	99.5

Fig. 1 Configuration of component arrangement for explosive bonded dissimilar metal joint and each specimen

2. 試験方法

(1) 継手強度試験

Fig. 1 (b)は継手引張試験片である。平行部の中央部円形断面がZrまたはTaとSUS 304 Lの接合界面となるように採取した。Fig. 1 (c)は剪断試験片⁽⁶⁾である。試験片の両端に引張荷重を加えてSUS 304 Lの接合界面に剪断力が作用するようにした。

(2) 腐食試験

Fig. 1 (d)に腐食試験片を示す。SUS 304 Lの接合境界を試験片の中心とした。表面は800メッシュの研磨

紙で研磨し、アセトンおよび純水で超音波洗浄した後、腐食液に浸漬した。

Fig. 2は硝酸腐食試験装置の概略を示す。セパラブルフラスコと水冷式球管冷却器および硝酸蒸気の散逸を防ぐために純水を満たしたコールドトラップを使用した。腐食試験液は温度調節器を有する電熱ヒータで加熱した。

Table 2は腐食試験条件を示す。条件Ⅰの腐食液は再処理工場で予想される低濃度硝酸環境の模擬液であり、条件Ⅱは中濃度硝酸環境を模擬した腐食液である。いずれも腐食を加速するルテニウム(Ru)を添加した。

Table 2 Corrosion test conditions

Item	Condition I	Condition II
Solution	9M・HNO ₃ + (100ppm, RuNO ₃ ³⁺)	14M・HNO ₃ + (500ppm, Ru ³⁺)
Temperature	333K (60°C)	393K (120°C) (Boiling)
Testing time	1800ks (500h)	172.8ks (48h)

Fig. 2 Schematic drawing of nitric acid corrosion test facility

(a) Direct joint (Zr/SUS)

(b) Ta insert joint (Zr/Ta/SUS)

Photo. 1 Microstructures of explosive bonded dissimilar metal joint

(a) Bonding zone of Ta/SUS

(b) Bonding zone of Ta/Zr

Photo. 2 EPMA analyses on cross section of Zr/Ta/SUS 304 L joint

Fig. 4 Hardness profile across Zr to SUS 304 L cladding plate, as explosive bonding

化合物の少ない良好な接合部が得られ、接合性は良くなる。この Ta 中間材の使用は Zr/SUS 接合界面の金属間化合物の生成を抑制することがわかる。

2. 接合部の継手引張試験

Table 3 は使用した素材および爆発接合継手の引張試験結果である。素材の特性は Table 1 に比較して高い強度と延性を示す。これは試験片が Fig. 1 に示したように小型であり、標点間距離が 5 mm と短いためである。Zr と SUS 304 L 直接接合の継手強度は Zr 素材の約 $\frac{1}{2}$ の低い引張強さを示し、伸び、絞りを生じないで

接合界面で破断した。この接合境界には Photo. 1 に示すように金属間化合物が存在する。この化合物と構成材料との接合が完全なら、伸び、絞りが低下するにしても強度の低下はないと考えられ、直接接合継手の強度が Zr 素材の $\frac{1}{2}$ 程度に低下するのは、この化合物が極めて脆く、かつ接合境界に微細な割れの存在が推測される。一方、Ta 中間材を使用した継手強度は Zr 素材の値 400 MPa より優れた値 520~530 MPa を示し、伸び、絞りを極めて良好な値である。破断位置も接合境界でなく Ta 中間材の中央部である。この継手引張試

Table 3 Results of tensile test on component materials and explosive bonded joints

Materials and joint	0.2% Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)	Location of fracture
SUS 304L	323	657	133.8	80.6	A
	370	675	126.6	81.5	
Zr	380	397	43.8	46.3	A
	327	400	43.8	47.8	
Direct joint	—	223	0	0	Bonding interface
	—	142	0	0	
Ta insert joint	457	526	45.0	100.0	Ta insert metal
	475	522	53.0	100.0

Direct joint (Zr/SUS)
(fractured at interface)

Ta insert joint (Zr/Ta/SUS)
(fractured at Ta insert metal)

Photo. 3 Tensile fractured surface of explosive dissimilar metal joint

験からも Ta 中間材の使用は Zr と SUS 304 L の接合性の改善に有効なことを示している。

Photo. 3 は引張試験片の破断面の SEM 写真である。Zr と SUS 304 L の直接接合部の破面は爆発接合特有の波状界面が明瞭に現れている。Ta 中間材を使用した継手の破面は Ta の接合境界から円錐状のくびれが生じて延性的に破断している。素材部にも僅かながら絞りが生じている。Zr 素材より低強度の Ta 中間材を有

Fig. 5 Ultimate tensile strength as function of relative thickness X(round bars)

する継手が Zr 素材より高い継手強度を示す。

この理由は、佐藤ら⁴⁾の理論解析から説明することができる。高強度材に挟まれた軟質の低強度材を含む継手部材の両端に静的な引張荷重が作用すると、低強度部材に塑性変形が生ずる。しかし、この塑性変形は高強度部材で阻止されるため低強度部材は多軸応力状態となる。このような状態では、切欠材やロウ接で知られるように軟質の低強度部材に強度上昇が生じる。

Fig. 5 は低強度部材の強度上昇を解析した結果と本実験の Ta 中間材を使用した接合継手の強度上昇について示す。横軸の相対厚さ X は丸棒の直径 D を軟質部の厚さ H で除した値である。左側の縦軸は軟質材を含む継手の軟質材に対する強度上昇の比を示す。継手強度は曲線で示すように、X が小さくなるに従い急激に上昇する。右側の縦軸は Ta の引張強さ 353 MPa を左側の縦軸 ($\sigma_{\mu}/\sigma_{\mu}^1$)=1.0 に対応させた値である。図中に示すように、本実験の Zr/Ta/SUS 継手の X は 0.25 である。○印は実験値を示し解析値の曲線とよく一致する。

3. 接合界面の剪断試験

Table 4 は使用した素材および爆発接合材 SUS 304 L 界面の剪断試験結果である。本実験の試験片では SUS 304 L 素材は延性破壊を生じ、剪断強さも引張強さに匹敵する値となった。Zr 素材の剪断強さも高い値を示す。一方、Ta/SUS 304 L 界面の剪断強さは Zr 素材とはほぼ同等な値であるが、破壊までの伸びはむしろ大きい。これは接合性の改善に有効な Ta 中間材の効果であると判断できる。Zr/SUS 304 L 界面の剪断強さは Zr 素材の $\frac{1}{2}$ 程度の小さい値を示している。しかし、Zr 素材と Zr/SUS 304 L の剪断強さを比較してみると、引張試験の差より剪断強さの差の方が小さい。これは波状の接合界面が一種のくさび効果を持つこと

Table 4 Results of shear fracture test on component materials and explosive bonded interface

Materials and Joints		Max. shear stress (MPa)	Elongation at max. load (mm)	Elongation at fracture (mm)	Remarks
SUS304L		596	4.42	6.27	Base metal
Zr		294	1.13	1.93	Cladding metal
Direct joint	L	194	0.60	0.60	SUS304L/Zr Joint
	T	218	0.65	0.65	
Ta insert joint	L	261	0.75	2.75	SUS304L/Ta/Zr Joint
	T	359	0.90	2.85	

L : Loaded along the direction of detonation

T : Loaded across the direction of detonation

と考えられる。

以上の継手強度試験結果から、Taを中間材として用いることにより、強度が高く健全性に優れた SUS 304 L と Zr の爆発接合継手の製作ができることが判明した。

4. 接合境界の硝酸腐食試験

Photo. 4 は 9 M 硝酸腐食試験後の爆発接合断面の侵食状況写真である。この腐食条件内では Zr/SUS 304 L と Zr/Ta/SUS 304 L の継手形式に関係なく、SUS 304 L と Zr, Ta の表面でほとんど腐食の進行が

認められない。しかし、Zr/SUS 304 L の境界には割れに似た選択腐食が生じている。この腐食は Photo. 1 の顕微鏡組織で白色相、すなわち金属間化合物と SUS 304 L の境界に相当する位置である。この境界は SUS 304 L 素材部に比べて耐硝酸性が著しく劣ることがわかる。一方、Ta/SUS 304 L の境界には全く腐食が生じない。この境界にも Photo. 1 の組織観察で黒色相が生じているが、この腐食試験条件での耐硝酸性は良好である。同様に Zr/Ta 境界の黒色相の耐硝酸性も良い。

Photo. 4 Cross section of explosive bonded dissimilar metal joint after corrosion test in 9 M nitric acid

Photo. 5 は 14 M 硝酸腐食試験後の爆発接合断面の侵食状況の写真である。Ta, Zr 表面には腐食は生じない。しかし、SUS 304 L 母材表面と Zr 表面とで段差が生じ、SUS 304 L 表面に全面腐食が生じているのがわかる。Zr/SUS 304 L 境界にも選択腐食が生じる。この境界の侵食状況は 9 M 硝酸腐食試験に比較して幅が広がる。この侵食部分は Photo. 1 の観察結果との比較から、金属間化合物が溶出して生じたものと判断できる。9 M 硝酸試験と同様、14 M 硝酸試験でも

Zr/SUS 304 L 接合境界の耐硝酸性はステンレス鋼母材に比べて極めて劣る。一方、Ta/SUS 304 L, Zr/Ta 境界の黒色相は、14 M 硝酸腐食試験でも局部侵食がなく耐硝酸性が良いことが判明した。

以上の実験から、Ta 中間材を用いた爆発接合境界の耐食性は、少なくともステンレス鋼母材と同等であることが確認できた。

Photo. 5 Cross section of explosive bonded dissimilar metal joint after corrosion test in 14 M nitric acid

IV. 結 論

再処理設備に使えるステンレス鋼と Zr の異材継手の爆発接合技術の開発を目的として、SUS 304 L と Zr の直接接合継手および Ta を中間材とした 2 種類の接合材を作製した。その異材継手について接合境界の組織観察、機械的性質の評価および Ru イオンを含む硝酸腐食試験を行い、次の結論を得た。

- (1) Ta を中間材として用いることにより、ステンレス鋼と Zr の異材継手が製作できる。
- (2) この原因はステンレス鋼/Zr 界面に比較してステンレス鋼/Ta 界面では金属間化合物の生成が起りにくいと考えられる。
- (3) ステンレス鋼/Ta/Zr の継手強度は Zr 母材より高く、Ru イオン添加硝酸腐食試験でも接合境界の選択侵食を受けにくい。

本研究を進めるに当たり、爆発接合に多大のご協力を頂いた旭化成工業(株)飯塚智洋、伊妻 猛志、亀山龍一郎の諸氏に対し深甚の謝意を表します。

—参考文献—

- (1) WILCOX, W.L., *et al.*: Welding processes-resistance and solid-state welding and other joining processes, "Welding Handbook", Vol. 3, (7th ed.), AWS.
- (2) GERKEN, J.M., *et al.*: A review of diffusion welding, *WRC Bulletin*, **109**, 23 (1965).
- (3) 摩擦圧接研究会: "摩擦圧接", (1979), コロナ社.
- (4) LEWIS, C.F.: Joining dissimilar metals, *Mater. Eng.*, **105**(5), 32 (1987).
- (5) DECOURS, J., *et al.*: Zirconium fabrication and junction between zirconium or titanium and stainless steel, 4th Symp. on Titanium and Zirconium in Industrial Applications, Philadelphia, Oct. 1984.
- (6) SCHWARTZ, M.M.: The fabrication of dissimilar metal joints containing reactive and refractory metals, *WRC Bulletin*, **210**, 38 (1975).
- (7) BC クラッド鋼: 旭化成工業カタログ, (1985).
- (8) MOORE, T.J. *et al.*: Diffusion welding of MA 6000 and a conventional nickel-base superalloy, *Welding J.*, **64**(8), 219-s (1985).
- (9) 石井勇五郎, 他: 爆発圧接境界の溶融層の研究, 溶接誌, **38**(6), 49~55 (1969).
- (10) 佐藤邦彦, 豊田政男: 機械的性質の不連続部を含む材の静的引張強度に関する基礎検討, 同上, **40**(9), 49~64 (1971).