論 文

ジルコニウム合金上に化学緻密化法によって形成した酸化クロムコーティング膜の機械的特性

宮島生欣*・河村 弘・原田良夫*・中田宏勝

(日本原子力研究所大洗研究所, 311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607)
 (* トーカロ (株), 658 兵庫県神戸市東灘区深江北町 4-13-4)

Mechanical Properties of Chromic Oxide Coating Film on Zirconium Alloy Formed by Chemical Densified Coating Method

Kiyoshi MIYAJIMA*, Hiroshi KAWAMURA, Yoshio HARADA* and Hirokatu NAKATA

(Japan Atomic Energy Research Institute, Oarai Research Establishment, Narita-cho, Oarai-Machi, Higashi Ibaraki-gun, Ibaraki 311-13
 * Tocolo Co., Ltd., 4-13-4, Fukae-Kitamachi, Higashinada-ku, Kobe-shi 658)

Tritium, a fusion reactor fuel, is produced by neutron-irradiation of Li-containing ceramics. The container for Li-containing ceramics is made of zirconium alloys, which are embrittled by tritium. Ceramic coating was applied to the zirconium alloy to prevent the hydrogen embrittlement, and the tension and collapse tests, and the acoustic emission measurement during these tests were conducted to understand the mechanical properties of the ceramic coating film and the underlying zirconium alloys. Results of these tests revealed that the coated zirconium alloys have a sufficiently high strength for the container. Furthermore, the acoustic emission signal and the stress change were observed and associated with the peeling and cracking of the ceramic coating film.

[Received February 14, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words: Chromic oxide coating, Zirconium alloy, Zry-4/SUS304 transition joint, Tension test, Collapse test, Acoustic emission, Hydrogen embrittlement

1. 緒 言

一般に、セラミックスコーティングは、硬質で耐摩耗性に優れているほか、断熱性、耐熱性、電気絶縁性等の機能を有するため、産業機械部品、圧延用ローラー等の表面処理として汎用されている^{1),2)}。しかしながら、これらの膜の機械的強度あるいは剥離特性についてはあまり良く知られていないのが現状である。一方、原子力分野、特に核融合炉開発の分野においても、構造材のトリチウム透過防止、第1壁材の表面保護³⁾あるいはトリチウム製造用照射容器材の水素脆化防止⁴⁾のためにセラミックスコーティングが行われようとしている。

本論文では、トリチウム製造用照射容器材の水素脆化防止膜として考えられている化学緻密化法による酸化クロムコーティング膜⁵⁾を照射容器材に施工したものをを用いて行った引張試験及び扁平試験の結果について報告するとともに、両試験時に同時に行ったアコースティックエミッション (AE) 測定の結果についても報告する。

2. 実 験

2.1 セラミックスコーティング法

Fig. 1. Outline of irradiation specimen for production of tritium.

トリチウム製造用照射物の概要を図1に示す。照射容器には Zry-2 又は Zr ライナー付き Zry-2 管, SUS 304 製上下端栓及びそれらを継ぐために Zry-4/SUS 304 異材継手管を用いている。なお, Zry-2 及び Zry-4 はジルコニウム合金であり, 前者の添加元素及び添加率は 1.5% Sn, 0.12% Fe, 0.1% Cr, 0.005 Ni, 後者の添加元素及び添加率は 1.5% Sn, 0.15% Fe, 0.1% Cr であり, Zry-4 は Zry-2 から Ni を除いた組成になっており, 水素ピックアップ特性が改善された合金である。図1に示したように, 比較的長く, 細い管(内径約 10.5 mm) の内面にコーティングする必要があるため, コーティング方法としては化学緻密化法 (Chemical Densified Coating Method: 以後本法を CDC 法, 本法によりコーティングした膜を CDC 膜と称す) を採用した。

CDC 法によるセラミックスコーティングは, セラミックス微粉末をクロム酸の熱分解を利用して成形・硬化させることを特徴とした複合セラミックスコーティングである。CDC 膜は化学的に成膜されるために非常に緻密であり, 母材との密着性が高い。また, 主成分は Cr_2O_3 及び SiO_2 であり, Al_2O_3 が微量含まれる。以下に, 本実験試料に施したコーティングプロセスを示す。

コーティングプロセスは, 前処理とコーティング処理に大別される。前処理は, CDC 膜と母材の密着性を高めるために行うものである。母材がジルコニウム合金の場合の前処理としては, アセトンで脱脂した後に約 2 μm の酸化膜 (ZrO_2) を生成させるために大気中で加熱

処理 (550°C で 4 時間) を行う⁶⁾。次にコーティング処理について説明する。まず, 酸化膜を形成させたジルコニウム合金上にセラミックススラリーを塗布する。セラミックススラリーは平均粒径 10 μm の SiO_2 粉末と 50 wt% の CrO_3 水溶液を重量比で 1:1 に混合し, アルミナ製ボールミルで混練したものである。このスラリーは塗布後に 450°C で焼成することにより水分を蒸発させるとともに SiO_2 粒子の相互結合を行わせ, 多孔質膜を形成する。更に, 多孔質膜を緻密化させるために CrO_3 水溶液を多孔質膜に含浸し, 450°C で焼成する操作を 15 回繰り返す。この工程で多孔質膜部は Cr_2O_3 で充填され, SiO_2 粒子間の結合力が更に強くなり, 密着性の高い, 緻密なコーティング膜が形成することになる。なお, 本コーティングプロセスにより得た CDC 膜の一般の特性を表1に示す。

2.2 実験試料

まず, Zry-2 管, Zr ライナー付き Zry-2 管 (以後 Zr ライナー管と称す) 及び Zry-4/SUS 304 異材継手管 (以後異材継手管と称す) の 3 種類について各々 3 種類の処理, すなわち, 未処理, 前処理のみ及びコーティング処理を施したものを製作した。管材の外径は 12.27 mm, 内径は 10.55 mm, コーティング膜厚は約 20 μm である。次に, それら各管材から, 引張試験用に図2に示す形状の試料を各々 3 個ずつ, 扁平試験用に図3に示す形状の試料を各々 2 個ずつ製作した。異材継手管に施した CDC 膜の断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図4に示

Table 1. General characteristics of CDC-film.

Hardness	: Hmv 900~1200
Adhesion (Zirconium alloy): 49 (Stainless steel): 68	MPa
Thermal expansion	: $8 \sim 11 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$
Resistivity*	: $1 \sim 10 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$
Thermal conductivity*	: 3.96 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
*) Room temperature

Fig. 2. Shapes of test piece for tension test. The shadowed portions show ceramics coated area.

Fig. 3. Shapes of test piece for collapse test.

Fig. 4. SEM image of cross section of test piece. CDC-film thickness: $\sim 20 \mu\text{m}$. Substrate: Zry-4/SUS 304 transition joint tube.

す。

2.3 実験方法

引張試験及び扁平試験はインストロン社製万能試験機 1125 型 (最大荷重 10 t) を用いて行った。応力はフルスケール 500 kgf のロードセルによって測定した。なお、耐力は永久伸び 0.2 % 時の応力とし、オフセット法により求めた⁷⁾。引張速度は耐力まで 0.2 mm/min, それ以降は 1 mm/min である。耐力までの変位は差動トランス伸び計で測定し、それ以降は時間で換算した。扁平速度は 0.2 mm/min である。引張試験は試料が破断するまで、扁平試験は変位が外径の 1/4 に達するまで行った。

また、応力に対する CDC 膜の剝離挙動を観察するために、図 5 に示すように実験試料取付け部に AE センサーを取付け、引張試験及び扁平試験時に発生する AE 信号を測定した。AE センサーは NF 回路設計ブロック (株) 製の AE-901 S (周波数特性 0.1~2 MHz) を用いた。なお、AE 測定に際しては、試験機から発生する AE の影響を受けないように AE 信号検出感度を調節した。また、引張試験においては、実験試料平行部 (破断箇所) を 2 台の高速ビデオカメラを用いて撮影し、コーティング膜のマクロな剝離を観察し、応力-変位解析あるいは AE 発生特性解析に資することとした。

3. 結果及び考察

3.1 引張試験及び引張試験時の AE 測定

引張試験の結果を表 2 に示す。なお、表中の値は 3 本の実験試料についての平均値であり、ばらつきは異材継手管の前処理材及びコーティング処理材を除いて最大土

Fig. 5. Systems of measurement of Acoustic Emission signal and load on tension test and collaps test.

5 % であった。Zry-2 管及び Zr ライナー管に対しては、前処理及びコーティング処理を施しても引張強さ及び耐力の大きな変化は認められなかった。しかしながら、異材継手管に対しては、大きな変化が認められた。未処理材、前処理材及びコーティング処理材についての引張強さの変化を図 6 に示す。なお、異材継手管の破断箇所は、未処理材で Zry-4 部、そのほかの処理のものは圧接部であった。したがって、引張強さの低下は圧接部強度の低下が原因と考えられる。

各管材の未処理材及びコーティング処理材についての応力-変位線図及び AE 発生量を図 7 に示す。Zry-2 管及び Zr ライナー管においては、未処理と前処理の応力-変位線図に有意な差は認められなかったが、コーティング処理材の線図には、未処理材と違って、伸びが約 5 % の位置で応力の急激な低下 (降伏点) が現れた。また、降伏点までの応力は未処理材に比べて大きく、それ以降の応力は未処理材とほぼ同じとなった。なお、高速ビデオ観察により、この降伏点において、CDC 膜が母材からマクロに剝離したことが観察された。これらの結果から、引張試験において CDC 膜は、降伏点まで母材と密着しており、そのときの応力は母材のみならず CDC 膜の応力も加味されていると考えられる。なお、異材継手管のコーティング処理材は圧接部で破断し、伸

Table 2. Results of tension test.

type of tube	Treatment	0.2 % yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Zry-2	Untreatment	381	532	33.7
	Pretreatment *1)	364	519	32.5
	CDC-treatment *2)	364	519	30.5
Zry-2 with zirconium liner	Untreatment	363	498	37.9
	Pretreatment *1)	353	494	33.7
	CDC-treatment *2)	362	488	32.1
Zry-4/SUS304 transition joint	Untreatment	438	515	10.9
	Pretreatment *1)	406	446 *3)	2.1
	CDC-treatment *2)	367	368 *3)	1.3

*1) Heating at 550°C-4h in electric furnace.
 *2) CDC-coating after pretreatment.
 *3) breaking off in the joint.

Fig. 6. Relation between tensile strength and three kinds of treatments, i. e. (a) untreated, (b) pretreated, (c) CDC-treated.

Fig. 7. Results of tension test on untreated and CDC-treated test pieces. There are almost no AE on untreated test piece.

Table 3. Elongation and ΔF at the peeling point of CDC-film in tension test (ΔF : difference of stress between before and after peeling).

Type of tube	Item	Elongation (%)	ΔF (Mpa)
Zry-2		5.6	13.7
		5.0	12.7
		5.1	11.8
Zry-2 with zirconium liner		4.8	13.7
		4.7	10.8
		4.7	19.6

びが1~2%と小さかったためにCDC膜のマクロな剥離は観察されなかった。

降伏点 (CDC 膜剥離点) 前後の応力差 ΔF (MPa) と、その時の伸び (%) を表3に示す。これらの数値はほぼ再現性があり、コーティング膜の強度及び密着力を評価するための指標になり得ると思われる。

次に、AE 信号の測定結果について述べる。いずれの管材に対しても、未処理材及び前処理材からの AE 発生量はコーティング処理材と比べて、非常に少なかった。コーティング処理材からの AE 信号は引張開始直後 (約 0.1% 伸び) から検出され、それ以降も断続的に

検出された。その量は CDC 膜剥離点 (降伏点) 直前に多くなり、剥離点以降は一旦減少する傾向にあった。また、大谷⁸⁾は、带状 CDC 膜試料 ($55 \times 6 \times 1$ mm) の引張試験後の顕微鏡観察において、0.4% 以上の伸びによって CDC 膜表面にマイクロクラックが発生することを確認している。これらの結果から、コーティング処理材の引張時に検出された AE 信号は CDC 膜中のマイクロクラック発生音であると考えられる。

3.2 扁平試験及び扁平試験時の AE 測定

未処理及びコーティング処理後の各管材について得られた扁平試験結果 (荷重-変位線図及び AE 発生量) を図8に示す。この荷重-変位線図にも引張試験の結果と同様、CDC 膜の剥離に対応と思われる荷重の急激な低下が認められた。その荷重低下は段階的に起こり、各々に対して CDC 膜の剥離が観察された。また、異材継手管においては未処理材及び前処理材からも荷重の急激な低下が認められた。なお、この荷重低下が圧接部にクラックが発生したために生じたことを目視によって確認した。

最初の CDC 膜剥離点での試験片の変位量及び変位率

Fig. 8. Results of collapse test on untreated and CDC-treated test pieces. There are almost no AE on untreated test piece.

Table 4. Amounts and rate of the displacement at the peeling point of CDC-film in collapse test.

Item Type of tube	Amount of displacement (mm)	Rate of displacement* (%)
Zry-2	1.36	11.1
	1.37	11.2
Zry-2 with zirconium liner	1.27	10.9
	1.22	9.9
Zry-4/SUS304 transition joint	0.97	7.9
	1.07	8.7

*) Rate of displacement(%) = A/B × 100

A: Amounts of displacement

B: Outside diameter of tube before test (=12.27mm)

Fig. 9. Results of collapse test on untreated test piece. (a) Zry-2 tube, (b) Zry-2 tube with zirconium liner, (c) Zry-4/SUS 304 transition joint tube.

を表 4 に示す。これによると、異材継手管における CDC 膜は他に比べて小さい変位率で剥離することが分かる。目視観察によると、異材継手管における SUS 304 上の CDC 膜は Zry-4 上の CDC 膜に比べて早く剥離した。つまり、扁平に対する CDC 膜の耐剥離性は、SUS 304 に比べて Zry-4 の方が高く、密着性に優れていると考えられる。

扁平試験においては、未処理材及び前処理材からも AE 信号が少量検出された。図 9 に示すように、未処理材からの AE 発生量は、Zry-2 管<Zr ライナー管<異材継手管の順番で多くなり、Zr ライナー管はライナー部、異材継手管は圧接部からそれぞれ発生する AE によって AE 発生量が多くなっているものと思われる。

図 8 から分かるように、コーティング処理材の AE 信号は扁平開始直後から現れ、その量は弾性変形領域で多く、それを過ぎると減少した。また、AE 発生量は

CDC 膜剥離による応力の低下に対応しており、剥離直前に多くなり、剥離直後に少なくなった。一般的に、バルク材の強度試験等において、破壊の直前に AE 発生量が急増し、その現象は破壊の予測に利用できるといわれている^{9)~11)}。したがって、コーティング膜に対する上記の現象は、コーティング膜の剥離メカニズムを詳細に解析するうえで、重要な情報を内在しているものと思われる。

4. 結 論

CDC 膜付きジルコニウム合金管及び CDC 膜付き異材継手管の機械的強度を調べるために、引張試験及び扁平試験を行った。その結果を以下に示す。

(1) Zry-2 管及び Zr ライナー付き Zry-2 管については、前処理やコーティング処理による引張強さの低下は認められなかったが、異材継手管については強度低下が認められた。

(2) CDC 膜は 5 % 伸びまでマクロ的に耐えられることが分かった。

(3) 引張及び扁平による CDC 膜の剥離は、負荷応力の急激な減少でとらえられることが分かった。

(4) CDC 膜のマイクロクラックや剥離に対応すると思われる AE 信号が検出された。

(5) 異材継手管の CDC 膜は他の管材に比べて少ない扁平量で剥離が認められた。

謝 辞 本研究をまとめる上で、日本原子力研究所材料試験炉部・二村嘉明部長及び斎藤実次長に種々の御助言を頂いた。また、セラミックスコーティング施行に際し、トーカロ(株)の野村記生氏に御助力を頂いた。以上、記して謝意を表します。

文 献

- 1) 友野理平他, “セラミックスコーティング技術”, 総合技術センター, 東京 (1984).
- 2) 日本化学会編, “機能性セラミックスの設計”, 化学総説, No. 37, 学会出版センター (1982).
- 3) Karl Koizlik and Hubertus Nickel, “Plasma-wall interaction in fusion reactor and its effects on first-wall materials”, *High Temperature-High Pressures*, 18, No. 2, 127-34 (1986).
- 4) トリチウム化学研究専門委員会編, “トリチウムの化学—基礎から応用まで—”, 日本原子力学会 (1982).
- 5) 野村記生, 宮島生欣, 高谷松博, 実務表面技術, 32, No. 2, 42-47 (1985).
- 6) 河村 弘, 宮島生欣, 公開特許公報, 昭 63-57783.
- 7) 日本規格協会, “金属材料引張試験方法”, JIS Z 2241 (1980).
- 8) S. Ohtani et al., “Characteristics of Ceramics and Metal Composite Films Produced by Chromic Acid Infiltration Coatings”, *Material Research Soc., International Meeting on Advanced Materials*, Tokyo, Japan (1988).
- 9) 大塚裕光, 材料科学, 19, 286-90 (1983).
- 10) 吉田憲一, 材料科学, 19, 266-73 (1983).
- 11) 岸 輝雄, 材料, 29, No. 324, 908-15 (1980).