

JAERI - M

82-089

TiC被覆層の特性と黒鉛材料の耐食性および
機械的性質におよぼすTiC被覆の効果

1982年7月

依田 真一・井岡 郁夫・奥 達雄
梅川 壮吉*

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこください。なお、このほかには財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷機

TiC被覆層の特性と黒鉛材料の耐食性および
機械的性質におよぼすTiC被覆の効果

日本原子力研究所東海研究所高温工学部

依田 真一・井岡 郁夫¹

庚 達雄・梅川 杜吉^{*}

(1982年6月29日受理)

多目的高温ガス炉炉心部の黒鉛材料は、冷却ヘリウムガス中に含まれる微量 O_2 、 H_2O 、 CO_2 などの不純物ガスにより腐食され、その物理的、機械的性質が劣化する。そこで、IG-11 黒鉛に高温で熱的安定性に優れたTiCを表面被覆し、被覆層の特性と腐食雰囲気中のTiC被覆黒鉛の耐食性と機械的性質について調べ、検討した。TiC被覆膜の1373K、6hrの高温保持により、基材黒鉛と被覆膜との間に良好な接着が得られた。しかしながら、被覆膜と黒鉛の熱膨張差により被覆層には微小クラックの発生が認められた。TiC被覆により腐食環境下(大気中、873K)における腐食速度は約 $1/3$ に減少し、IG-11 黒鉛の耐食性を向上させることができた。しかしながら、3~4時間の腐食において、TiC被覆膜の剝離が生じた。また腐食後のヤング率の減少は、非被覆材に比べ約 $1/2$ に抑制された。被覆材の曲げ強度においては、約4時間腐食後まで強度劣化は認められず、その後は非被覆材と同様な傾向で曲げ強度は低下した。これらの結果より、TiC被覆は、黒鉛材料の耐腐食性の向上、および腐食による機械的性質の劣化の抑制に対して効果的であることが明らかとなった。

本報告は昭和56年度実施された原研-東工大協力研究の成果をまとめたものである。

¹ 東京工業大学大学院，現：HENDEL 管理室

^{*} 東京工業大学精密工学研究所

The Characteristics of TiC and Oxidation Resistance and Mechanical Properties of TiC Coated Graphite Under Corrosive Environment

Shinichi YODA , Ikuo IOKA , Tatsuo OKU and Shokichi UMEKAWA*

Division of High Temperature Engineering, Tokai Research Establishment,
IHFPT

(Received June 29, 1982)

Core region of the Very High Temperature Gas Cooled Reactor(VHTR) consists mainly of polycrystalline graphite whose mechanical properties degraded by corrosion resulting from such impurities as O_2 , H_2O , and CO_2 in coolant He gas. Mechanical properties and oxidation resistance of TiC coated graphite under corrosive condition were examined in order to evaluate the effects of TiC coating on preventing the graphite from its degradation in service condition of the VHTR. Characteristics of TiC coating was also examined using EPMA. Holding the specimen at 1373 K for 6 hr produced strong interface between TiC coating and the graphite, however, microcracks on TiC coating was observed, the origin of which is ascribed to mismatch in thermal expansion between TiC coating and the graphite. Oxidation rate of TiC coated graphite was one-thirds of that of uncoated graphite, which demonstrated that TiC coating on the graphite improved the oxidation resistance of the graphite. However, debonding of TiC coating layer at the interface was observed after heating for 3 to 4 hr in the oxidation condition. Changes in Young's modulus of TiC coated graphite were a half of that of uncoated graphite. Flexural strength of TiC coated graphite remained at the original value up to about 4 hr oxidation, thereafter it decreased abruptly as was the trend of uncoated graphite. It is concluded that TiC coating on graphite materials is very effective in improving oxidation resistance and suppressing degradation of mechanical properties of the graphite.

Keywords; VHTR, Mechanical Properties, Graphite, Oxidation Resistance, TiC Coating, Flexural Strength, Young's Modulus, Debonding, Oxidation Rate, Mismatch, Thermal Expansion

*) Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 TiCの被覆方法	2
2.2 熱サイクル実験	3
2.3 ヤング率および曲げ強度の測定	3
2.4 腐食実験	3
3. 結果と考察	4
3.1 TiC被覆の特性	4
3.2 腐食雰囲気下での熱サイクル試験	6
3.3 腐食量とヤング率・曲げ強度の関係	6
3.4 腐食速度に及ぼすTiC被覆の効果	7
3.5 腐食後の曲げ強度・ヤング率に及ぼすTiC被覆の効果	8
4. 結 言	9
謝 辞	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Procedure	2
2.1 TiC coating by P.V.D.	2
2.2 Thermal Cycling Tests	3
2.3 Measurements of Young's Modulus and Flexural Strength	3
2.4 Oxidation Tests	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Characteristics of TiC coating	4
3.2 Thermal Cycling under Corrosive Environment	6
3.3 Correlation between Young's Modulus , Flexural Strength of IG-11 Graphite and Total burn off	6
3.4 Effects of coating on Corrosive rate of TiC coated Graphite	7
3.5 Young's Modulus and Flexural Strength of TiC coated Graphite after Oxidation	8
4. Conclusion	9
Acknowledgement	9
References	10

1. 緒 言

現在日本原子力研究所において開発研究が進められている多目的高温ガス炉（V.H.T.R.）の炉心部、すなわち燃料体、反射体等の大部分には黒鉛材料が使用される。これらの構成材料としての黒鉛材料にとって、原子炉の運転、停止時これらの構造物内に発生するあらゆる応力に対して、黒鉛材料が十分余裕ある強度特性を有することが要求される。

ところで、炉心部を構成する黒鉛材料の劣化の原因には、次の2つが主要因としてあげられる。第1は中性子照射によるものであり、第2は冷却材であるHeガス中に含まれる不純物ガスによる腐食のため生じた機械的、物理的性質の劣化である。Fig. 1¹⁾に多目的高温ガス炉の1次冷却材循環系内で生じる腐食反応および関連反応を示す。またTable 1¹⁾に高温ガス冷却型原子炉のHe中の不純物濃度を示す。これから明らかなように、通常時における原子炉の腐食ガス濃度は低く、合計しても数ppmから数10ppm止まりである。しかしながら、このような環境下でも腐食に留意しなければならないのは、冷却材の絶対量が多いこと、また腐食ガスの濃度が常にこのTable 1に示した濃度以下に止まる保証がないこと、また事故時に大量の空気が混入する恐れがあること等が、考えられる。またサポートポストなどは、高温でしか20年間交換不可能なために、微量の不純物ガスによる腐食も重大な結果を引き起こす可能性がある。そしてこれらは、究極的に原子炉の安全性と寿命とに密接に関係する重要な問題となる。

黒鉛の腐食反応に影響する因子としては、冷却材He中の不純物量、黒鉛材料中の金属不純物量などがある。とくに原子炉用黒鉛材料では、この金属不純物が触媒作用をし腐食を進行させるため、これら金属不純物（Fe, Co, Ti等）濃度を極力低め耐食性を改善する努力が行なわれている。より一層耐食性を向上させる方法としては、黒鉛材料自身よりもより耐食性の優れた材料を用い、冷却材Heガスと黒鉛材料自身との接触をさける方法がある。すなわち腐食環境下においても優れた耐食性を示す材料を黒鉛表面に被覆することにより、より優れた耐食性を有する黒鉛材料の開発が考えられる。

被覆材としては、VHTR炉内の環境状態すなわち1300K程度の高温で安定な材料であることが要求される。このような高温に耐える材料としては、窒化物、酸化物、炭化物の3つがあげられる。Fig. 2²⁾にこれら3者のギブスの自由エネルギー曲線を示す。これら3者の比較において、炭化物、窒化物、酸化物の順で高温における安定性は増す。炭化物、窒化物を被覆材として用いた場合、これらは、Heガス中に主として含まれるH₂Oと反応し、被覆材表面に酸化物を形成することが、熱力学的にわかる。したがって、炭化物、窒化物の表面被覆を行えば被覆層は、腐食環境下では酸化物となる。

一方酸化物被覆を施した場合には、被覆層に含まれる遊離酸素によって被覆層/基材界面で基材黒鉛の酸化反応が進行し、界面剥離を生ずる恐れがある。これに対し炭化物、窒化物の被覆では、表面から浸入する酸素が、炭化物、窒化物と反応して酸化物となるために、酸素が基材黒鉛に達するまで多くの時間が費されるものと期待される。以上の理由から本実験では表面被覆材としてTiNに比べ比較的作製が容易なTiCを選択した。

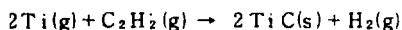
そこで本研究では、熱的に安定で耐食性に優れているTiCを黒鉛表面に被覆し、表面被覆した黒鉛材料の諸物性を測定し、その結果を非被覆材と比較、検討した。すなわちTiC被覆材と非被覆黒鉛材料との酸化速度および、酸化後の両者の曲げ強度、ヤング率を比較し、TiC表面被覆の効果について調べた。なお本実験は、VHTR内の黒鉛材料の腐食挙動を模擬した加速試験として、大気中、873Kで行なった。

2. 実験方法

2.1 TiCの被覆方法

現在コーティングの技術としては、C.V.D. (化学蒸着法)、P.V.D. (物理蒸着法) を始めとしてその他スパッター、メッキ法など種々のものがあげられる。本実験ではP.V.D.法からイオンブレーティング法を、以下に述べる理由により用いた。一般にP.V.D.法の利点としては、基材の温度をあげなくてよいことがあげられる。これは、基材が高温にさらされることがないために基材の性質の劣化が生じにくいことに対応する。さらに、基材とコーティング材間の熱膨張係数の大きく異なる場合でも、低温で被覆層を形成させられるために、熱応力によるコーティング層の割れ、界面剝離などが生じにくいという利点がある。また、比較的任意にコーティング材の組織を変化させることができるという利点もある。しかしながらC.V.D.法に比べると厚いコーティング層を得るために比較的時間がかかることかP.V.D.法の欠点とされている。さらにP.V.D.をC.V.D.と比較すると、P.V.D.法の方が、基材とコーティング材との密着性が比較的良く、しかも基材表面を蒸着時までクリーンに保つことが可能であり、しかも形状の複雑な試験片にも均一にコーティングされることなどが利点としてあげられている。以上の点を考慮して本実験では、P.V.D.法のうちからイオンブレーティング法(反応蒸着法)を用いて黒鉛材料へのTiC被覆を行なった。

本実験に用いた黒鉛材料は、微粒等方性黒鉛IG-11(東洋炭素株式会社)である。表面被覆に際し、試料形状は、10.0×10mmと6φ×60mmの2種類を用いた。なお前者は、界面接着力を調べるための熱サイクル試験、および腐食速度実験に用い、後者は曲げ強度およびヤング率測定に用いた。Fig. 3にTiC被覆に用いたイオンブレーティング装置の概略を示す。試料位置は蒸着源上約25cmで、試料と蒸着源の間には、3KVの電圧を印加した。これにより、試料裏側への蒸着物の回り込みが可能となった。黒鉛材料の表面被覆に際して、アルゴンによる試料表面のスパッタリングを行ない、その後アセチレン雰囲気中(4~5×10⁻⁴ torr)で電子ビーム(10KV, 20mA)を用いTiを蒸発させた。さらにプローブ電圧(60V)を印加し、反応性雰囲気を作り、



の反応を生じさせ、試料表面にTiCを直接被覆した。なおこの反応に用いたTi(純度99.98%)は、アーク溶解により脱ガスしたものをを用いた。また基材の温度は以下の事項を考慮して常温とした。IG-11黒鉛材料の熱膨張係数は、熱膨張試験より室温から1273Kまでの平均値として4.5×10⁻⁶/Kになる値を得た。一方、TiCの熱膨張係数は約7.7×10⁻⁶³⁾/K程度とされ

ている。このため高温で試料を作製した場合、上記の熱膨張係数の差により、冷却時に引張応力がコーティング材に発生し、割れが生じる可能性があることを考慮したためである。

また、Raghubar⁴⁾らによれば、TiC蒸着後高温保持(1450K)した場合TiC被覆の組成が化学量論組成に近づき、その硬度が上昇したという報告を基に、本実験ではTiC被覆後に高温保持(1373K, 6hr, 2×10^{-6} torr)した試料も作製した。

2.2 熱サイクル実験

表面被覆層と基材黒鉛との接着性を評価するために、試料に大気中で50回の熱サイクルを施した。なお、熱サイクル実験は、IG-11の酸化がほとんど認められない温度(473K)からIG-11の均一酸化が最も激しい温度(873K)までの温度域で行った。

そして、試料の表面状態すなわち界面剝離、コーティング層の割れ等を光学顕微鏡により観察した。なお、熱サイクルの加熱速度は6.7k/s、冷却速度は8.3k/sで、赤外線瞬間加熱を用いて行なった。

2.3 ヤング率および曲げ強度の測定

ヤング率は、5MHzの水晶発振子を用い、試料中の超音波の透過時間を測定することにより、次式により算出した。

$$E = \rho \times V^2$$

ここで、 E はヤング率(Pa)、 ρ はかさ密度(kg m^{-3})、 V は音速(m/s)を表わす。

曲げ試験は、インストロン型試験機を用い、四点曲げ(内スパン19.0mm, 外スパン38.2mm)で行ない、なおクロスヘッドスピードは $8.3 \times 10^{-3} \text{mm/s}$ とした。曲げ強度は、次式により算出した。

$$\sigma = \frac{P}{2} \cdot \frac{(m - m')}{2} \cdot \frac{c}{I}$$

ここで、 σ は曲げ強度(Pa)、 P は荷重(kg)、 m 、 m' は各々外スパン、内スパンの距離(m)、 c は表面から中立軸までの距離(m)、 I は断面2次モーメント(m^4)を表わす。

2.4 腐食実験

試料の腐食は、赤外線イメージ炉を用い、大気中、873Kで行なった。腐食速度は、一定時間後に試料を炉から取り出し、化学天秤を用いて、試料の重量減を求め、腐食速度を決定した。なお腐食温度はIG-11が均一腐食される温度域中で最も高い873Kとした。

本実験の腐食条件は上記の様にVHTR内の微少不純物による腐食条件とは明らかに異なる。しかしながら後に3.3で述べる様に、黒鉛材料の腐食による物性の変化は、腐食条件によらず全腐食量のみ依存するものであることが、実験的に確認された。したがって本実験における大気

中での酸化実験は、VHTR 中での腐食を模擬した加速試験である。

3. 結果と考察

3.1 TiC 被膜の特性

Fig. 4 に、反応蒸着法により作製した TiC 被膜とそれを高温保持した後の X 線回折解析の結果を示してある。ここで、回折ピークを検出し易くするためにターゲットに Mo を用いたため、基材黒鉛の回折ピークがかなり強く表われた。そこで、Fig. 4 では黒鉛による回折ピークは省略してある。また、Fig. 5 には、A. S. T. M. による標準 TiC の X 線 (Cu ターゲット) の回折角 (2θ) と回折ピーク強度の関係を示す。Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、反応蒸着法および高温保持を施した TiC 被膜の回折角度が標準 TiC の回折角度とはほぼ一致し、TiC の回折角度以外の位置に回折ピークが認められないことから、本方法により作製した被覆膜の組成は、TiC のみであることがわかる。しかしながら、回折ピークの強度比に着目してみると、本方法で作製した TiC 被膜の強度比は、標準 TiC の強度比とかなり異なっている。このような結果は、TiC 被膜に方向性が有るために生じたことで、Raghuram⁴⁾、Kevedy⁵⁾らの結果と一致している。

Fig. 6 に、反応蒸着法により作製した TiC 被膜の E. P. M. A. による表面・横断面の観察および Ti と C の特性 X 線による面分析の結果を示す。なお、横断面の観察では、試料研磨中に TiC 被膜がだれないように試料を樹脂に埋め込んだ。(a) は、TiC 被膜の表面状態であり、結晶粒の大きなドーム状組織を呈している。これは、基材黒鉛の温度が低いために生じた組織である。(b)、(c) の面分析の結果は、Ti および C が均一に存在していることを示し、蒸着 TiC 膜の組成が均一であることを意味している。また、(d) の TiC 被膜横断面からは、TiC 被膜が均一の厚さで蒸着されていることと、TiC 被膜と黒鉛の間で試料研磨により生じた界面の剝離が認められる。(e)、(f) は、横断面の Ti と C の面分析結果である。(f) で、樹脂中にも C の存在が認められるが、これは樹脂が有機物であるためである。次に、Fig. 7 に反応蒸着法により TiC を被覆した試料を高温保持 (1373K, 6hr) した後の表面・横断面および Ti と C の特性 X 線による面分析の結果を示す。(a) は、TiC 被膜後、高温保持を施した試料の表面状態を示している。Fig. 6 (a) と比較して、高温保持によりクラックの発生が認められる。このクラックの発生について考えてみる。

まず、TiC を黒鉛試料に被覆した時の両者の応力状態は、stress free な状態にある。加熱過程においては、すでに述べた両者の熱膨張係数の差により、TiC 被膜に圧縮応力が発生しかつこの応力は室温からの温度差に比例するために、最高温度では、最大圧縮応力が生ずることとなる。高温保持状態下では、この応力は TiC 被膜層のクリープにより緩和され、再び TiC 被膜は、stress free な状態に近づく。この状態から室温まで冷却されたなら、TiC 被膜層には、引張り応力が発生することとなる。ここで、室温に冷却した時に TiC 被覆膜に生じる引張り応力を算出してみよう。TiC 被覆黒鉛材料を Fig. 8 のような平面応力状態のモデルと考えると、弾性応力-歪みの方程式は、

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} \{ \sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z) \} \quad \dots\dots(1)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} \{ \sigma_y - \nu (\sigma_z + \sigma_x) \}$$

となる。冷却時におけるTiC被覆膜と黒鉛に生じる歪みは、

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{gx} = \alpha_g \Delta T + \epsilon_{gx}^e \\ \epsilon_{cx} = \alpha_c \Delta T + \epsilon_{cx}^e \end{array} \right. \quad \dots\dots(2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{gy} = \alpha_g \Delta T + \epsilon_{gy}^e \\ \epsilon_{cy} = \alpha_c \Delta T + \epsilon_{cy}^e \end{array} \right. \quad \dots\dots(3)$$

となる。ここで、 ϵ 、 α 、 ΔT は、歪み、熱膨張係数、温度差を表わし、さらに、 E 、 ν は、ヤング率、ポアソン比をそれぞれ表わしている。また、添字 x 、 y 、 z は方向を、 g 、 c は黒鉛、TiC被覆層を、 e は、弾性歪を表わしている。次に、黒鉛とTiC被覆層の応力の釣り合いの式は、

$$V_g \cdot \sigma_{gx} + V_c \cdot \sigma_c = 0 \quad \dots\dots(4)$$

となる。(1)、(2)、(3)、(4)式と、 $\sigma_z = 0$ 、 $\epsilon_{gx} = \epsilon_{gy}$ 、 $\epsilon_{cx} = \epsilon_{cy}$ 、また、被覆層と基材間の歪みが等しい条件 $\epsilon_{gx} = \epsilon_{cx}$ 、 $\epsilon_{gy} = \epsilon_{cy}$ より、 σ_{cx} ($= \sigma_{cy}$) を求めると次式のようになる。

$$\sigma_{cx} = \frac{V_g \cdot E_g \cdot E_c \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T}{V_c \cdot E_c \cdot (1 - \nu_g) + V_g \cdot E_g \cdot (1 - \nu_c)} \quad \dots\dots(5)$$

ここで、 $\Delta \alpha = \alpha_c - \alpha_g$ 、 V は体積率を表わす。本実験条件、 $\Delta T = 1100K$ 、 $V_c = 10^{-3}$ とする。また、(5)式中のヤング率、 $E_g = 10^4$ (MPa)、 $E_c = 3 \times 10^5$ (MPa)、またポアソン比 $\nu_g = 0.15$ 、 $\nu_c = 0.25$ 。さらに、熱膨張係数 $\alpha_c = 7.7 \times 10^{-6}$ (1/K)、 $\alpha_g = 4.5 \times 10^{-6}$ (1/K)、とすると σ_{cx} は、およそ 1200 (MPa) となる。これは、気孔率 20% の TiC の破壊応力 65 (MPa)¹⁰⁾ を、はるかに超えている。したがって、Fig. 7(a)におけるクラックが、両相の熱膨張係数の差によって生じる熱応力を緩和するために、発生するものと考えられる。また、Fig. 7(a)を Fig. 6(a)と比較して、Fig. 6(a)に示される表面が Fig. 7(a)のような、なめらかな結晶粒の大きな新しい組織へと変化したことは、以下のような、理由によるものと思われる。(1)、高温保持および、TiC 被膜中に発生するであろう塑性歪に起因した結晶粒の粗大化、(2)、高温保持時に生じるクリープなどが寄与していると考えられる。(b)のTiの面分析の結果は、Ti分布に不均一性が認められるが、この理由は明らかではない。一方、(c)におけるCの分布状態は、均一性を呈している。(d)には、被覆膜の横断面を示した。Fig. 6(d)と比較して、界面での剥離が認められず、反応蒸着したままのTiC被膜より、高温保持を施すことにより界面接着強度が向上していることがわかる。

le), (f)には、横断面のTiCの面分析結果を示した。Fig.6(e), (f)と比較して、高温保持の有無によるTiCの拡散状態には、ほとんど変化が認められず、このことから、黒鉛中へのTiの拡散は、生じないことが明らかである。Fig. 9に、反応蒸着したままの試料とそれを高温保持した試料の線分析結果を示す。ここで、TiとCのピークの立ち上りが鋭くないのは、E.P.M.A.の電子ビーム直径が、約5μmくらいであるためである。(a), (b)両者を比較しても、やはり、TiとCの拡散状態には差異が認められない。そこで、この両者の表面での分析を行った。この結果をTable. 2に示す。Figs.6, 7の結果と異なり、TiC被覆中のTiとCの組成に大きな相違が認められた。Table 2の結果を用いてTi-C状態図よりTiC被覆膜中の状態を調べると、反応蒸着したままの被覆膜では、TiC1相と成っているが、高温保持後では、TiCとCの2相と成っていることが明らかとなった。このことは、TiC被覆中に遊離Cが存在し、したがって、TiC被覆内に基材黒鉛からCが拡散していることを示唆しているものである。

3.2 腐食雰囲気下での熱サイクル試験

Fig. 10に、反応蒸着、反応蒸着+高温保持試料の、大気中における50熱サイクル後の試料表面状態を各々示す。反応蒸着試料(a)には、TiC被覆膜の剝離が試料周辺部から進行していることが認められる。これは、接着強度試験試料のため、TiC被覆膜は、角状黒鉛ブロックの1面にのみ、TiC被覆を施してある。このため、剝離は試料周辺部から生じたものと考えられる。しかしながら、(b)では、50熱サイクル後も剝離は認められず極めて良好な接着性を示している。この両者の相違について考えてみよう。(a)に示される反応蒸着試料の接着は、TiCと基材黒鉛表面の機械的な接着すなわち、基材黒鉛表面の微視的凸凹にTiCがはいり込む機械的接着である。一方、高温保持を施したものは、TiC被覆膜と基材黒鉛との界面間で、既に明らかなようにCの拡散が生じたため、化学的接着が形成されたためと思われる。以上の結果より、反応蒸着後に高温保持を施すTiC被覆法が、腐食性雰囲気下でも、優れた接着性を示すことがわかった。

3.3 腐食量とヤング率・曲げ強度の関係

大気中、873Kで腐食させた試料のヤング率および曲げ強度と腐食量の関係をFigs. 11, 12に各々示す。なお、これらの図中には、1273K, 1800°F中で腐食した試料の結果も同時に示す。Figs. 11, 12において、腐食条件の異なった試料間にも、有意差は認められない。すなわち、腐食量の増加に伴い、ほぼ同様な傾向で、ヤング率および曲げ強度が減少していることである。さらに、Figs. 11, 12の結果を既に報告されているヤング率および曲げ強度の見掛け密度の減少と、見掛け密度の減少関係を対数でプロットした結果をFigs. 13, 14に示す。両者ともヤング率、曲げ強度と見掛け密度の間に良い直線関係が認められる。このことから、大気中；873Kでは、IG-11黒鉛材料の腐食は、ほぼ均一腐食挙動であることが明らかとなる。また、Fig. 13, 14のグラフの傾きを算出すると、ヤング率においては、

$$E/E_0 = (\rho/\rho_0)^{5.9}$$

また、曲げ強度では、

$$\sigma / \sigma_0 = (\rho / \rho_0)^{5.9}$$

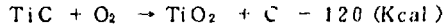
となる関係を得た。ここで、衛藤⁽⁹⁾、今井⁽¹¹⁾らのIG-11における各々の定数は、ヤング率の場合、5.9 (873K, 大気中) 曲げ強度の場合、6.0 (723K~823K, O₂-N₂)であり、本実験結果と良い一致を示した。以上のことから、ヤング率、曲げ強度の腐食による減少挙動は、ほぼ均一腐食と考えられる場合には、腐食環境、温度によらず、その全腐食量のみ依存するものと思われる。そこで、多目的高温ガス炉内の腐食性ガスで一番問題となるのは、H₂OでありTable 1のH₂O濃度を用いて1273KでのIG-11黒鉛材料の腐食速度を計算すると約 4×10^{-4} (mg/cm²・h)となる。したがって、これより大気中腐食量から炉内の黒鉛の腐食時間と対応させることが可能となった。Fig. 15に、IG-11試料 (10×10×10mm³)の大気中、873Kでの腐食量を用いて、本実験で用いた腐食条件 (大気中 873K)での腐食時間と多目的高温ガス炉内の腐食時間を対応させた結果を示す。なおこの結果は、1000℃、18% H₂Oの黒鉛材料との反応速度を参考⁹⁾として計算した。873Kでの腐食時間2, 10, 20時間は、1273K, 4vpm H₂O中での腐食時間2, 10, 20年にはほぼ対応することがわかる。以後のグラフでは、実際の腐食時間と多目的ガス炉内の対応時間とを示すこととする。すなわち、本実験は、多目的ガス炉内の腐食挙動を模擬した加速試験といえる。

3.4 腐食速度に及ぼすTiC被覆の効果

腐食速度に及ぼすTiC被覆の影響を調べるために、TiC全面被覆試料の腐食時間と重量減の関係をIG-11試料と比較して、Fig. 16に示す。両者の腐食速度をこの図より算出すると、非被覆材試料は6時間の腐食時間までは 0.82×10^{-2} (g/g・hr)となり以後急速に増加し、また、TiC被覆試料は、腐食初期において 0.21×10^{-2} (g/g・hr)、後期では $0.47 \times 10^{-2} \pm 0.1 \times 10^{-2}$ (g/g・hr)となり、TiC被覆試料の方が1/3程度腐食速度が遅いことがわかる。このことから、TiC被覆の効果により腐食がかなり抑制できるものと認められる。しかしながら、3~4時間腐食後のTiC被覆試料に剝離が生じる面があった。これは、試料にTiC被覆を行う際、6回に分けて各面ごとにTiC被覆したため、各面での被覆条件が微妙に異なったこと、TiC被覆膜に微細なクラックが存在していること、重量減の測定ごとに室温に冷却したために熱サイクルを被ったこと、などが原因と考えられる。

ここで、このTiC被覆膜の剝離機構について考察する。まず、腐食による重量減について考えてみる。TiC被覆膜の組成が化学量論的組成からずれている場合、TiC中のTiの優先的蒸発により重量減が生ずる場合がまず考えられる⁷⁾。しかしながら、その減少量は本実験値に比べ、非常に少ない。したがって、本実験では、C+O₂→CO₂の反応が生じているものと思われる。Fig. 17に、TiC被覆膜剝離後および2時間腐食後の黒鉛表面また、比較として腐食前の黒鉛表面を示した。(b), (c)の両者を比較して、よく似た表面状態を呈していた。また剝離は、TiC被覆膜と基材黒鉛の界面で生じていた。以上のことを考慮し、TiC被覆膜の剝離機構をモデル化して、

これを Fig. 18 に示す。(a)は、表面から TiC 被覆膜中に酸素が拡散して、基材と反応し剝離を引き起こす機構を示している。873K において、TiC 被覆膜表面では、次の反応が生じる。



このことから、TiC 被覆膜中に酸素が拡散していく場合には、TiC が TiO_2 に変化する。そこで、酸素が黒鉛界面に到達する時間を次式によって、求めてみよう。なお、TiC 中の酸素の拡散に関するデータがないため、TiC が TiO_2 になった後の問題とする。

$$C/C_0 = 1 - \text{erf}(y) \quad \dots\dots(6)$$

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad \dots\dots(7)$$

ここで、 x : 拡散距離 $\text{erf}(y)$: 誤差関係
 t : 拡散時間 C : 濃 度
 D : 拡散係数

$D_0 = 1.42 \times 10^{-4}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}$), $Q = 45$ (Kcal)⁸⁾, $T = 873\text{K}$ (これらの値は、973K ~ 1123K の温度域での TiO_2 中での O_2 の値である。) を代入すると、厚さ 10 μm の被覆膜を酸素が拡散するのに約 6 日かかることになる。しかし、本実験で作製した TiC 被覆膜はかなりポーラスで柱状的な構造であるため、酸素の拡散は結晶粒界や空孔で起こり、より速くなると考えることもできる。(b)は、TiC 被覆後の高温保持により生じたクラックから酸素が浸入して反応する機構である。さらに、高温保持により界面近傍では、 C が TiC 中に拡散しているため界面近傍でポーラスな領域が考えられる。そこで、表面からクラックを通過して浸入してきた酸素がそのまま黒鉛中に直進する場合と界面方向に平行に浸入して、剝離を生ずるという考えである。本実験では、おそらくこの 2 つの機構が働いているものと思われる。そこで、界面剝離を防ぐには、TiC 被覆膜をより密化することさらに、表面クラックの抑制については、熱膨張係数が TiC 被覆層と基材間の中間の熱膨張係数を有しかつ、延性な材料を中間層とし被覆する方法、あるいは根本的解決策として、黒鉛材料の熱膨張係数を TiC 被覆膜と同じにすることなどが考えられる。

3.5 腐食後の曲げ強度・ヤング率に及ぼす TiC 被覆の効果

Fig. 19 に、TiC 被覆試料及び非被覆試料の腐食時間に対する曲げ強度の減少率の関係を示す。ここで、IG-11 黒鉛の曲げ強度 σ_0 は、腐食前の試料 (5 本) の平均値 $\sigma_0 = 42.6$ (MPa) である。図より明らかに、TiC 被覆の効果認められる。すなわち、非被覆材が約 2 時間の腐食で、曲げ強度が約 80% に減少しているのに対し、TiC 被覆試料には、曲げ強度の劣化が認められない。TiC 被覆材の曲げ強度に劣化が生じるのは、およそ 3 ~ 4 時間の腐食後であり、それ以後 TiC 被覆材の曲げ強度の減少傾向は、非被覆材のそれと類似している。そして、TiC 被覆材の曲げ強度の減少率が 80% となるのは、約 12 時間後であり、先に述べた非被覆材の腐食時間よりも約 10 時間耐食性の優れていることがわかる。これらの結果を Fig. 16 と比較すると、Fig. 16 において、TiC 被覆試料の重量減が腐食初期において (約 3 ~ 4 時間後まで) 少ないことと対応する。さらに、重量減が大きくなる領域において、曲げ強度も極端な減少を示し、両図が良

い対応関係を示していることがわかる。なお、Fig. 19において、TiC被覆試料が、長時間腐食（10時間以上）において、曲げ強度のバラツキが大きい。この原因としては、試料によって長時間腐食の場合、TiC被覆層の局部的剝離が生じ、ここで優先的に腐食が進行し、これが曲げ破壊の initiation となるためと考えられる。Fig. 20に、TiC被覆試料と非被覆試料の一定時間腐食後の試験後の破面を示す。破面はどちらも脆性破面を呈している。両者の顕著な相違は、非被覆試料に多量の気孔が認められかつ、かなり内部腐食しているのに対し、TiC被覆試料では内部腐食がほとんど認められず、TiC被覆の効果が明らかである。次に、TiC被覆試料および非被覆試料の腐食時間に対するヤング率の減少傾向をFig. 21に示す。なお、このヤング率測定には、曲げ試験試料を用いた。図より明らかに、TiC被覆試料の方が非被覆材に比べヤング率減少の程度が押えられている。Fig. 21をFig. 19の曲げ強度の減少傾向と比較すると、曲げ強度の減少が10時間付近から急速になるのに対し、ヤング率の減少は、さほど急激ではないことがわかる。この相違は、ヤング率は腐食により形成される黒鉛の内部欠陥（気孔）に対して比較的不敏感であるが、一方曲げ強度は、これら内部欠陥に対して極めて敏感である点にある。

4. 結 言

黒鉛材料は、冷却材Heガス中に含まれる不純物ガスにより腐食され、その機械的・物理的性質は劣化する。そこで、黒鉛材料にTiCを表面被覆して、腐食速度および腐食後のヤング率・曲げ強度に及ぼすTiC被覆の効果を調べ、検討した。本実験で得られた結果を以下に記す。

- (1) イオンブレーティングによる反応蒸着法で被覆したTiC被膜と基材黒鉛材料との接着性は、高温保持（ 2×10^{-6} torr, 1373 K, 6h）により向上した。しかしながら、熱膨張係数の差によりTiC被覆膜中にクラックが発生した。
- (2) TiC被覆IG-11黒鉛の大気中873 Kでの腐食速度は、IG-11黒鉛材料と比べて約1/3に減少した。しかし、3～4時間腐食後にTiC被覆膜の剝離が生じた。
- (3) TiC被覆IG-11黒鉛における腐食後のヤング率は、同時間腐食後IG-11黒鉛材料と比べて約1/2に減少した。また、TiC被覆IG-11黒鉛の曲げ強度の減少は、腐食後約4時間まではほとんど起こらず、それ以後は、IG-11黒鉛材料の腐食後の曲げ強度の減少と同様な傾向を示した。

謝 辞

本研究は、原研高温工学部高温材料強度研究室と東京工業大学精密工学研究所黒川研究室との間で行なわれた協力研究をまとめたものである。本研究の遂行に当たり両研究所の多くの方々との協力を得た。とくに原研高温材料強度研究室の深谷清氏にはE P M Aで、また藤崎勝夫氏には曲げ試験に関して大変お世話になった。また同研究室の衛藤基邦副主任研究員には黒鉛の酸化に関する多くの御助言をいただいた。さらに東京工大黒川研の若島健可博士には有益な助言と多大なる激励を賜った。以上の方々へ心よりの謝意を表す。

REFERENCES

1. 今井 久：日本原子力学会誌 22. (1980) 769
2. AArnulf Muan, Oslorn E.F. : Phase equilibria among oxides in stellmaking pp.3-10
3. Cornie J.A. : ICCM/2 Proc. of the 1978 inter. conf. on comp. mater. April 16-20, 1978, Toronto, Canada
4. Raghuram C. and Bunshah R.F. : J. Vac. Sci. Technol., 9, 1389 (1972)
5. Kenedy K. : Trans. Intern. Vac. Met. Conf., 195 (1968)
6. Herbert J.C. Kouts : Advance Reactor Safety Research Division, Nureg/CR-1977, BNL-Nureg-51297
7. 福富 勝夫：日本原子力学会誌 2. (1981) 638
8. Dechamps M. and Lehr P. : J. Less-Common Met., 56, (1977) 193
9. M. Eto and F.B. Growcock : BNL-NUREG-51493
10. ゲベサムソノフラ：高温材料（日ソ通信社）. 1977.

Table 1 Impurities in He coolant gas for various gas cooled reactors.

不純物ガス 原子が	H ₂	CH ₄	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
	(p p m)					
VHTR (JAERI)	2	0.2	0.2	2	0.1	0.2
Dragon	1	0.1	0.1	0.1	—	~0.1
AVR	10	1	5	30	10	<0.1
Peach Bottom	10	1	1	0.5	<0.05	<0.5
Fort St. Vrain	8~10	0.2~0.6	5~10	2~3	0.5~1.5	3.6

Table 2 Chemical composition of as-fabricated and after heat treatment specimens analysed by EPMA.

	As-fabricated	Exposed to 1373 K
Ti (%)	56.9	36.8
C (%)	43.1	62.8
C/Ti	0.72	1.72

不純物ガス源

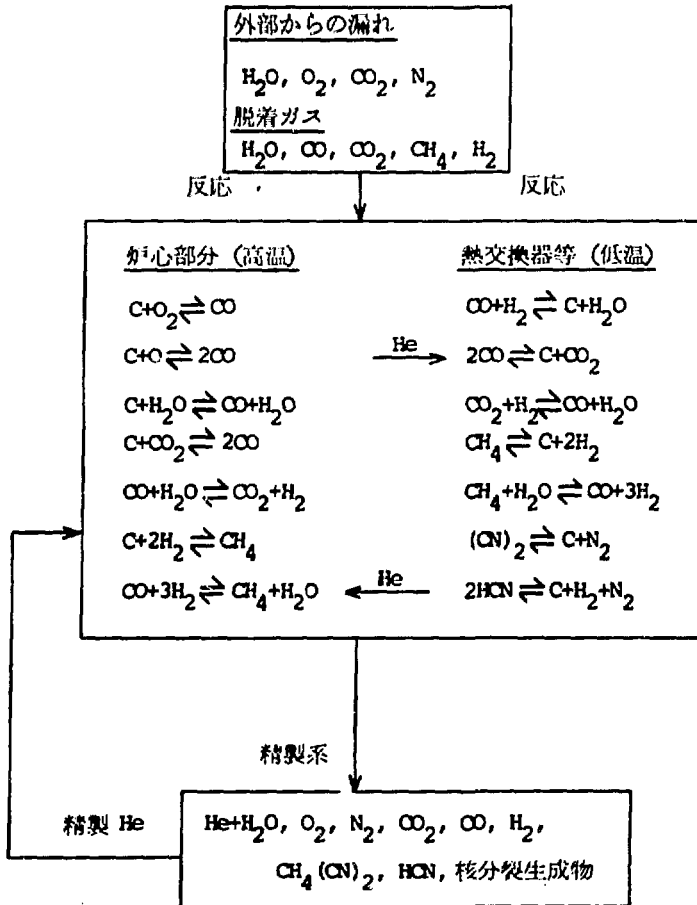


Fig. 1 Oxidation reactions occurring in VHTR for primary coolant system.

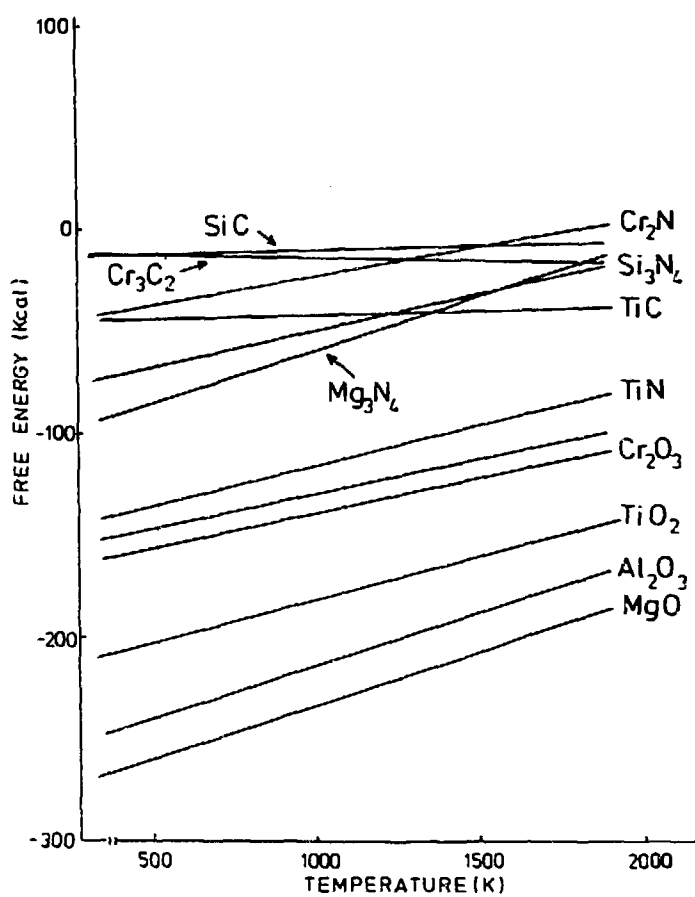


Fig. 2 Free energy as a function of temperature.

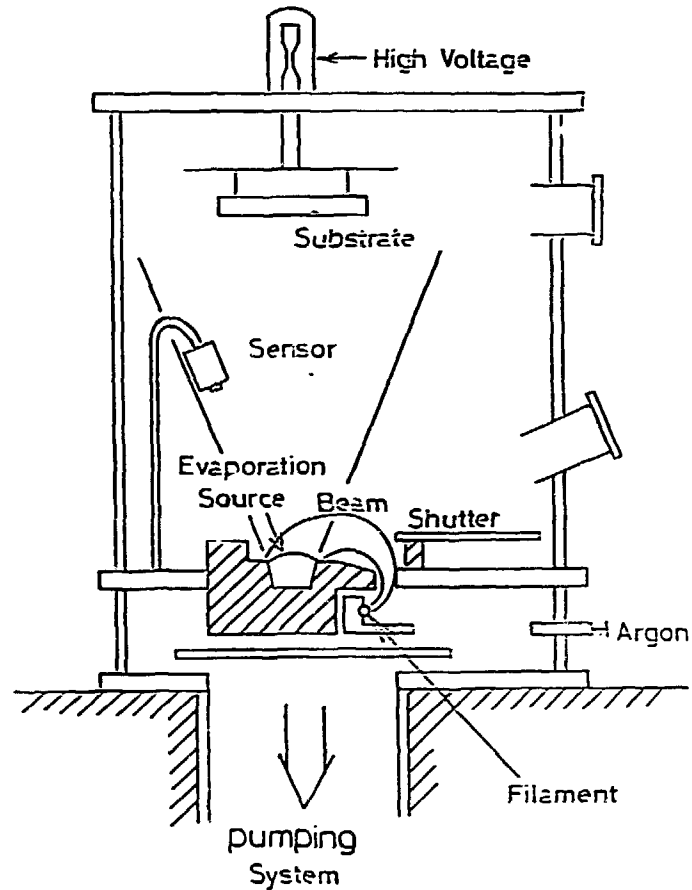


Fig. 3 Schematic representation of the apparatus used in the experiment for evaporation process.

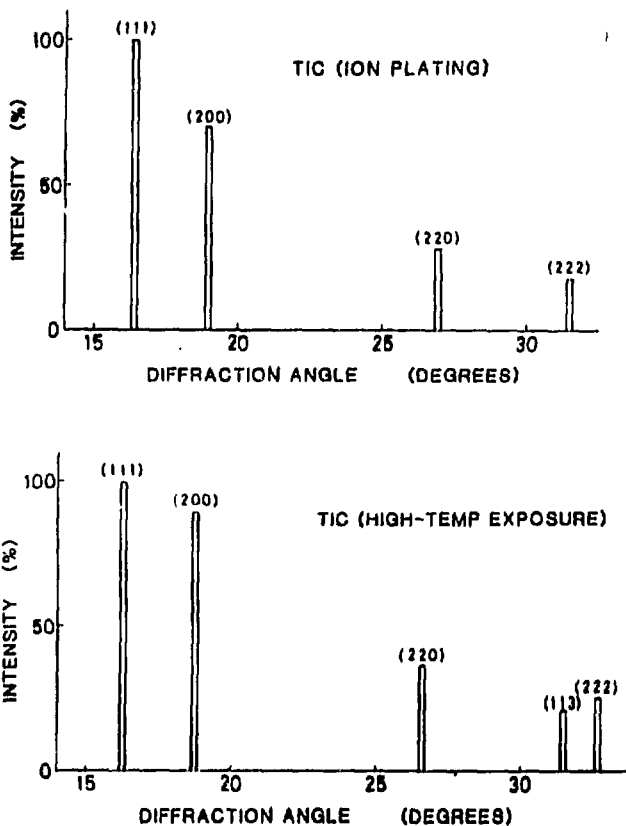


Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of TiC. (a) As-fabricated and (b) exposed to 1373 K.

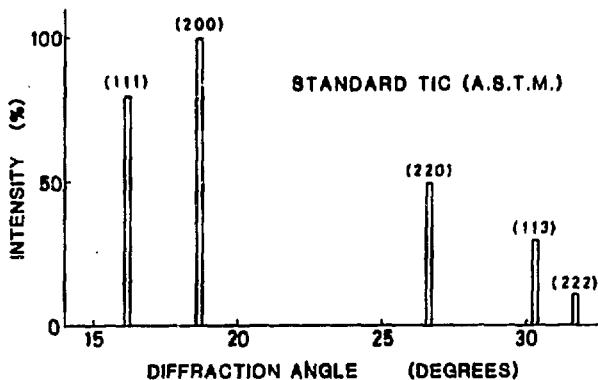


Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of standard TiC.

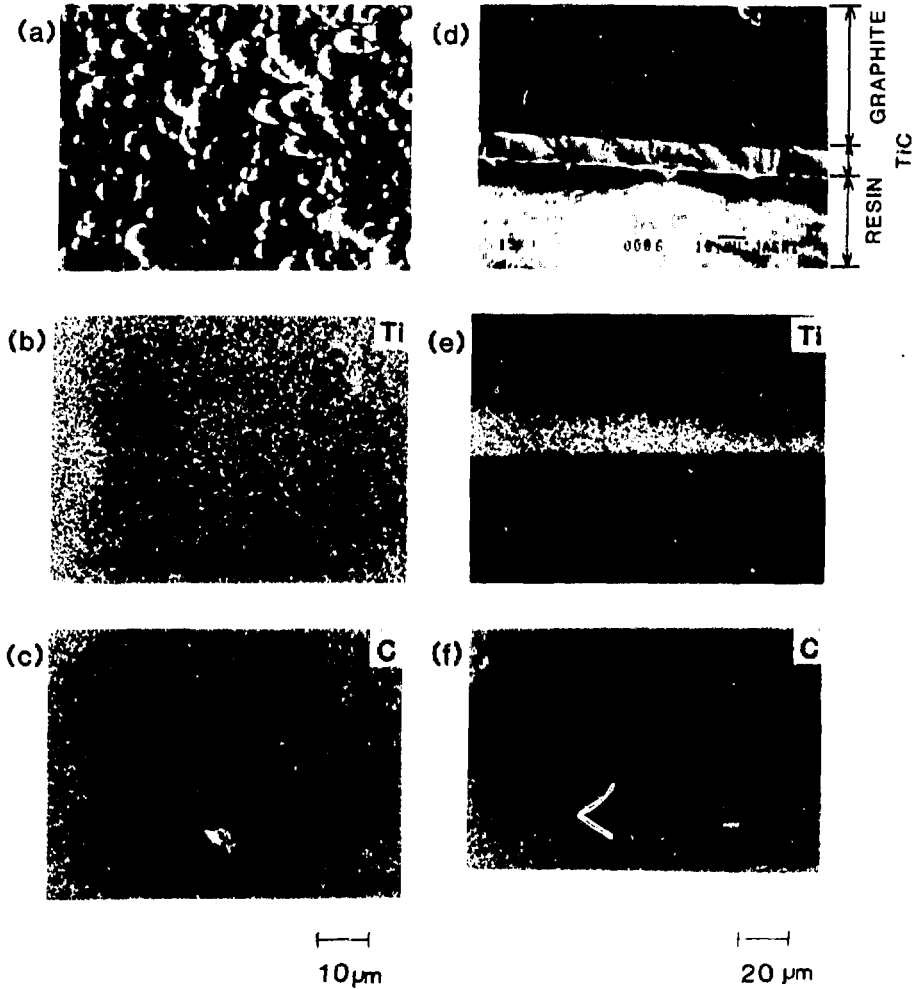


Fig. 6 SEM and scanning X-Ray micrographs of TiC coated Graphite. (a) SEM micrograph of TiC coating surface, (b) Ti X-Ray image, (c) C X-Ray image, (d) SEM micrograph of TiC/graphite interface, (e) Ti X-Ray image, and (f) C X-Ray image.

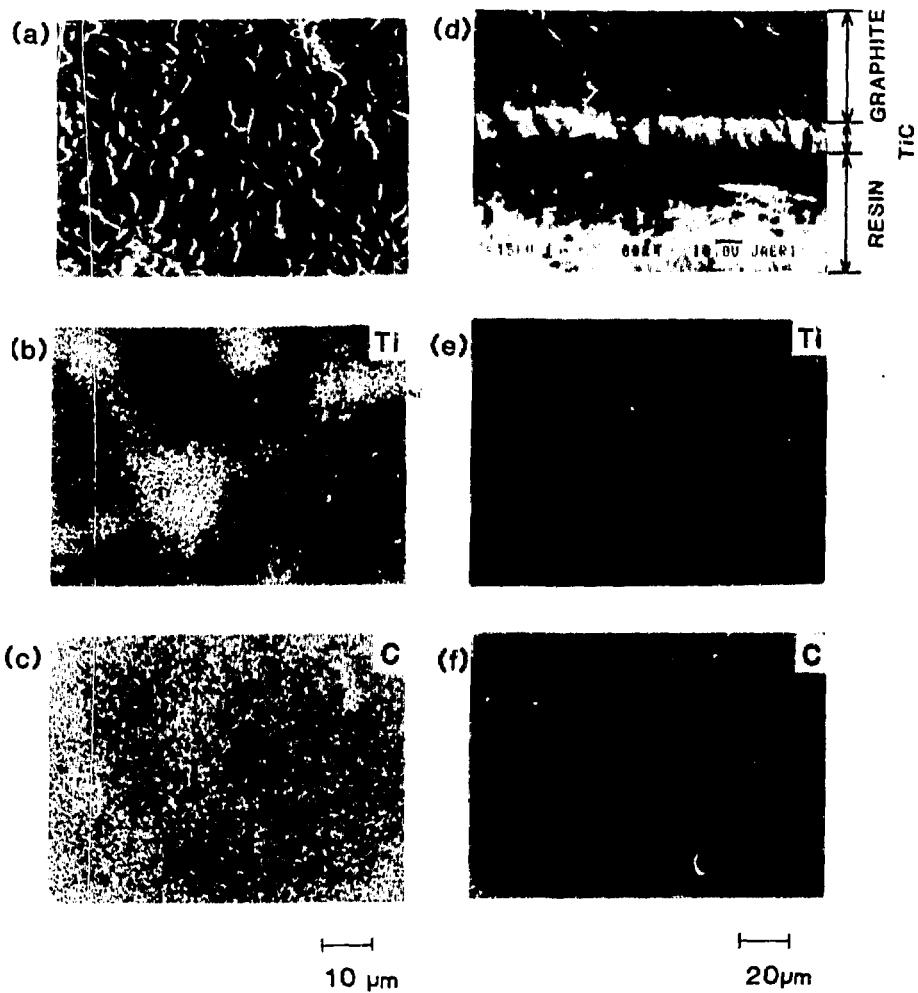
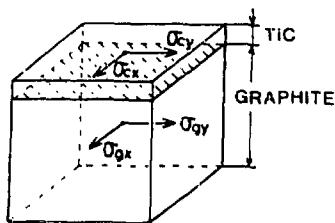


Fig. 7 SEM and scanning X-Ray micrographs of TiC coated graphite. (a) SEM micrograph of TiC surface, (b) Ti X-Ray image, (c) C X-Ray image, (d) SEM micrograph of TiC/graphite interface, (e) Ti X-Ray image, and (f) C X-Ray image.



σ_c : STRESS OF COATED LAYER

σ_g : STRESS OF GRAPHITE

Fig. 8 A model for calculating thermal stresses caused by mismatch in thermal expansion coefficients.

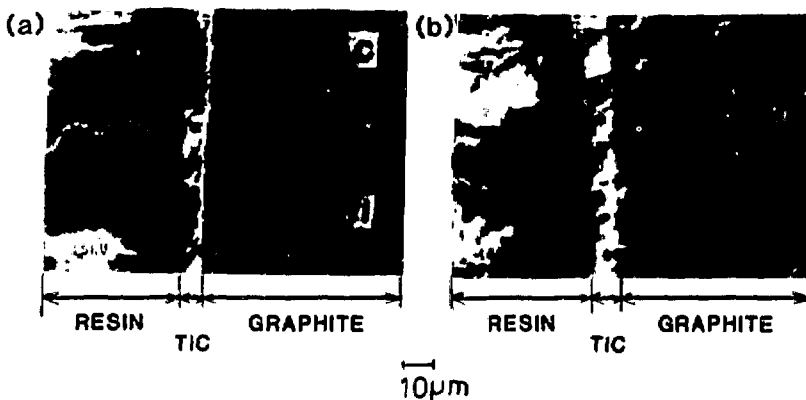


Fig. 9 SEM micrographs and line profiles of the cross section for TiC coated graphite. (a) As-fabricated, and (b) after 6 hrs at 1373 K.

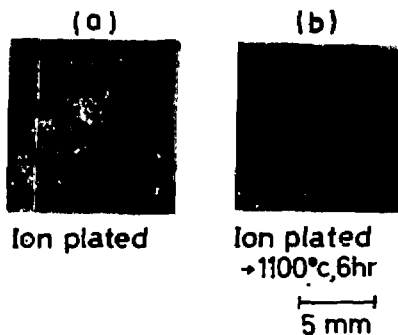


Fig. 10 Appearances of TiC coated graphites subjected to 50 thermal cycles in air. (a) Ion-plated TiC and (b) TiC coated graphite after 6 hrs at 1373 K.

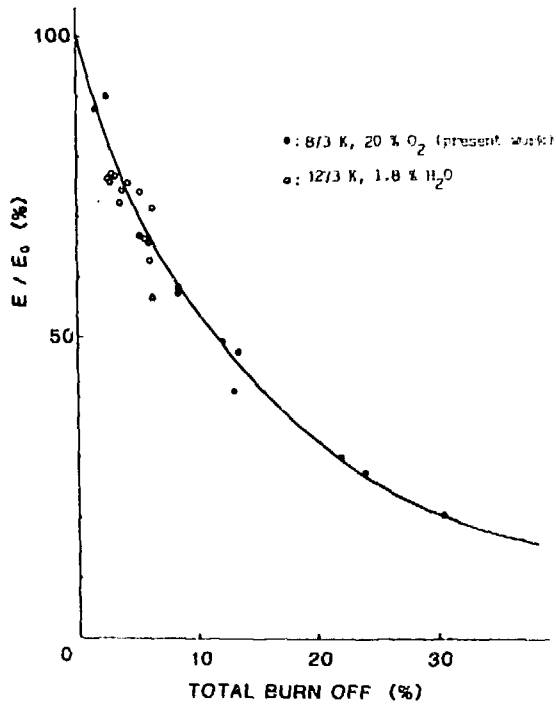


Fig. 11 Young's modulus of IG-11 graphite obtained from different oxidation treatments as a function of weight loss.

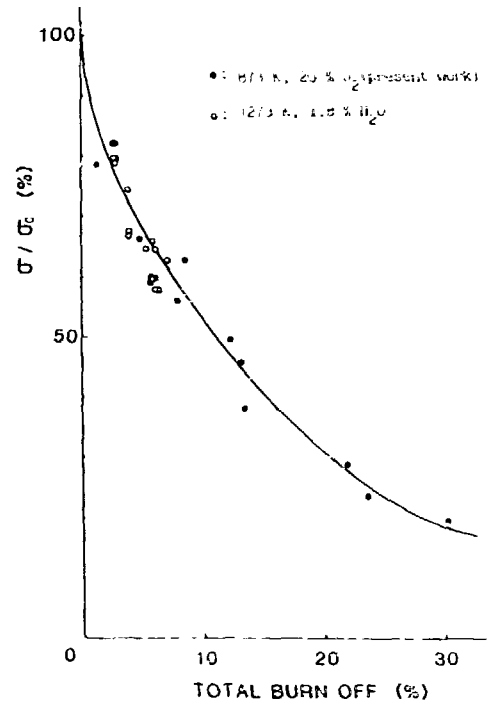


Fig. 12 Bending strength obtained from four points bending tests after different oxidation treatments as a function of weight loss.

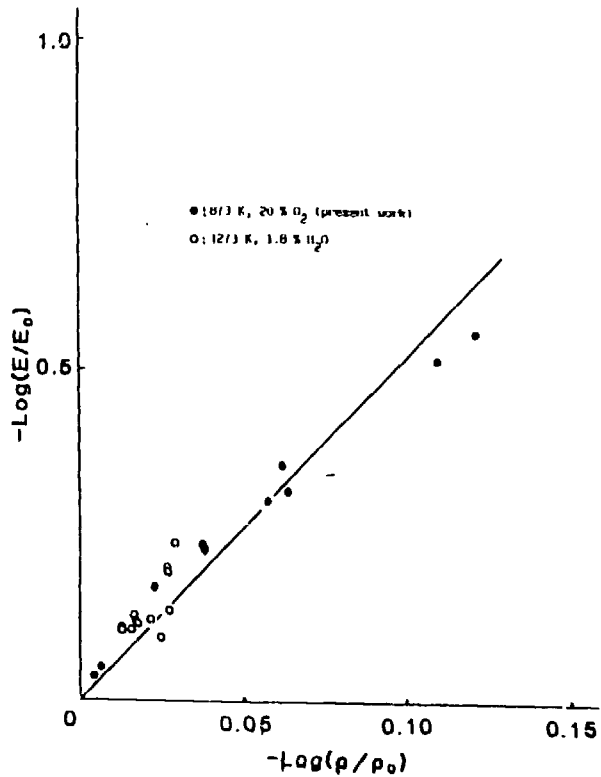


Fig. 13 Plot of $-\text{Log}(E/E_0)$ vs $-\text{Log}(\rho/\rho_0)$ diagram showing linear relationship, obtained from different oxidation treatments.

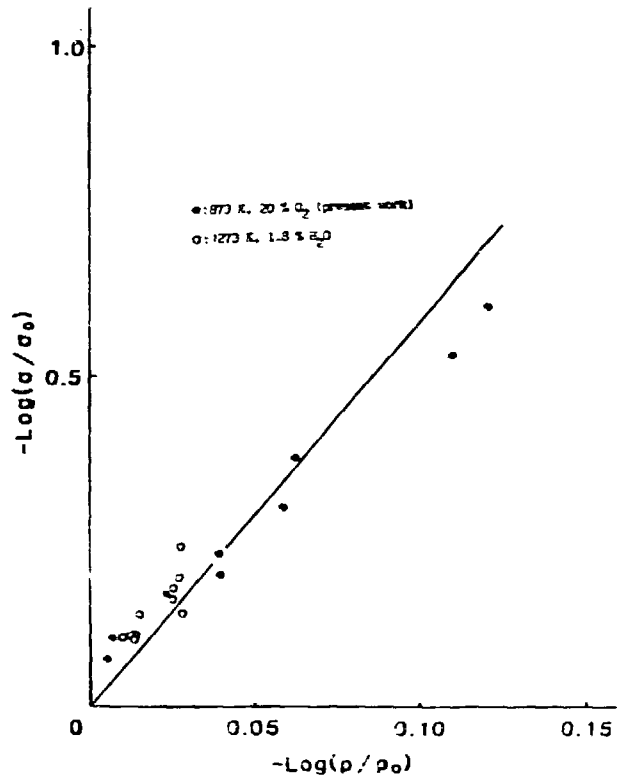


Fig. 14 $-\text{Log}(\sigma/\sigma_0)$ vs $-\text{Log}(\rho/\rho_0)$ diagram showing linear relationship, obtained from different oxidation treatments.

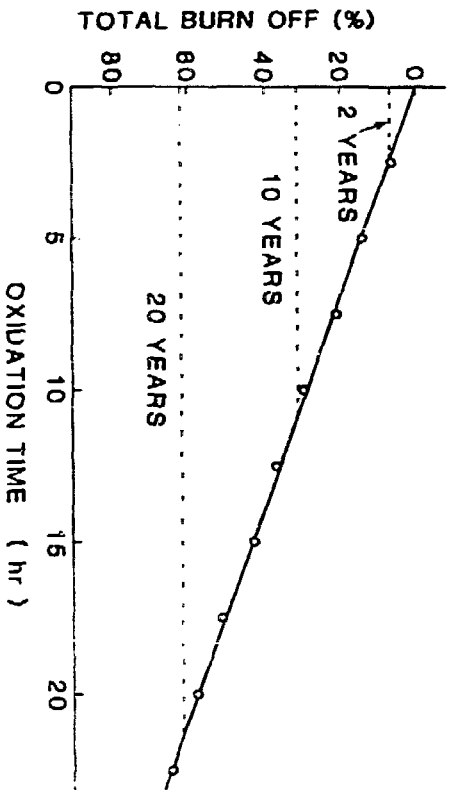


Fig. 15 Weight loss vs oxidation time corresponding to service time of VHTR.

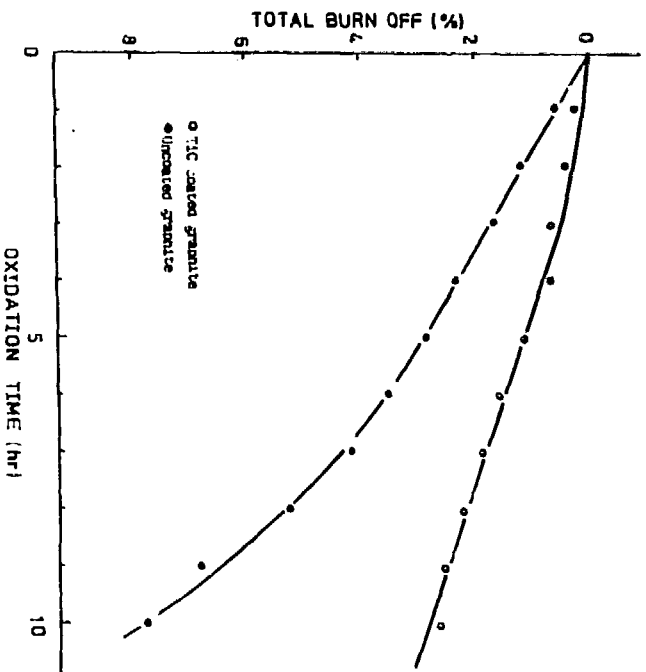


Fig. 16 Burn off vs oxidation time diagram.

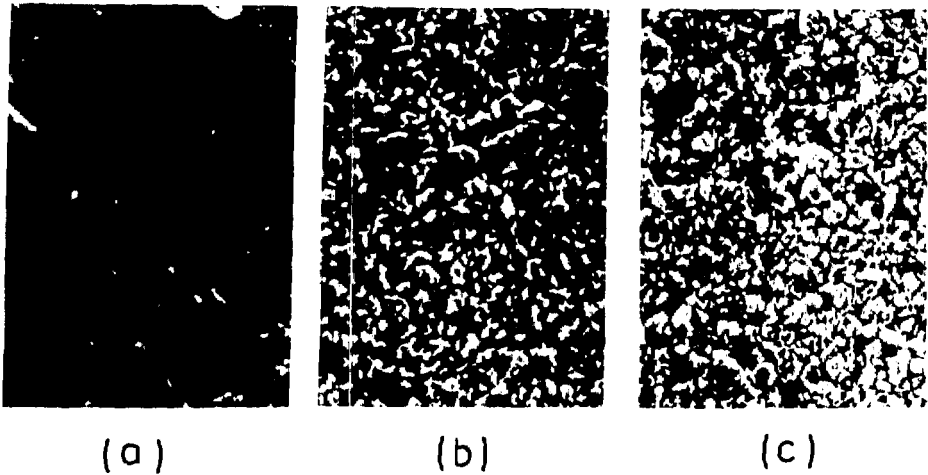


Fig. 17 Photomicrographs of IG-11 graphite before and after oxidation, and the surface after debonding of TiC coated graphite. (a) As-fabricated, (b) after 2 hrs oxidation, and (c) the debonding surface of TiC coated graphite after oxidation.

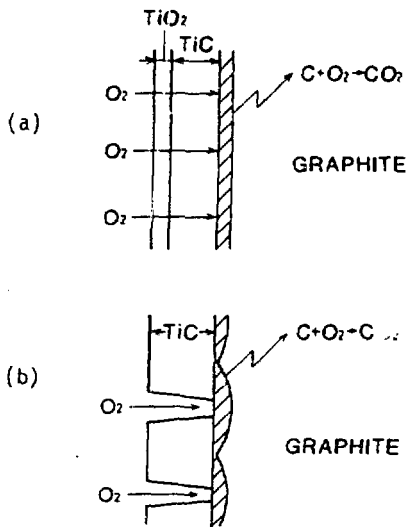


Fig. 18 Models for debonding process due to oxidation of TiC coated graphite. (a) Porous TiC, and (b) cracking of TiC on graphite.

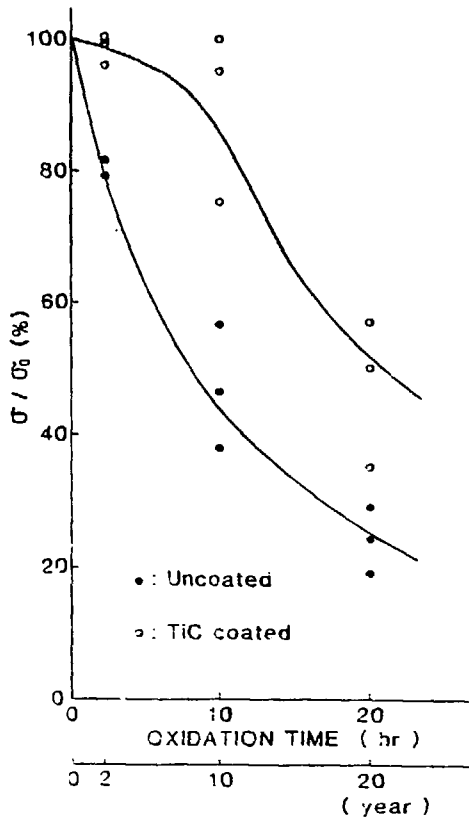


Fig. 19 Relative bending strength vs oxidation time diagram showing the effect of TiC coating on the decrease in the strength under oxidation.

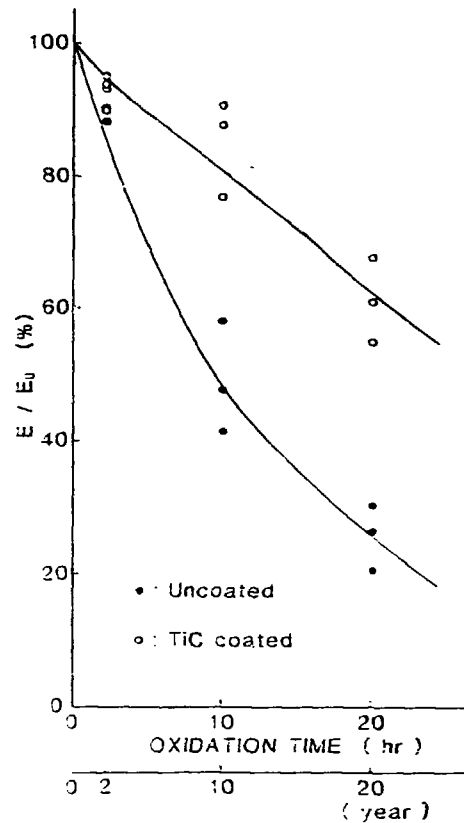


Fig. 21 Change in Young's modulus as a function of oxidation time showing the effect of TiC coating on degradation of Young's modulus in oxidation.

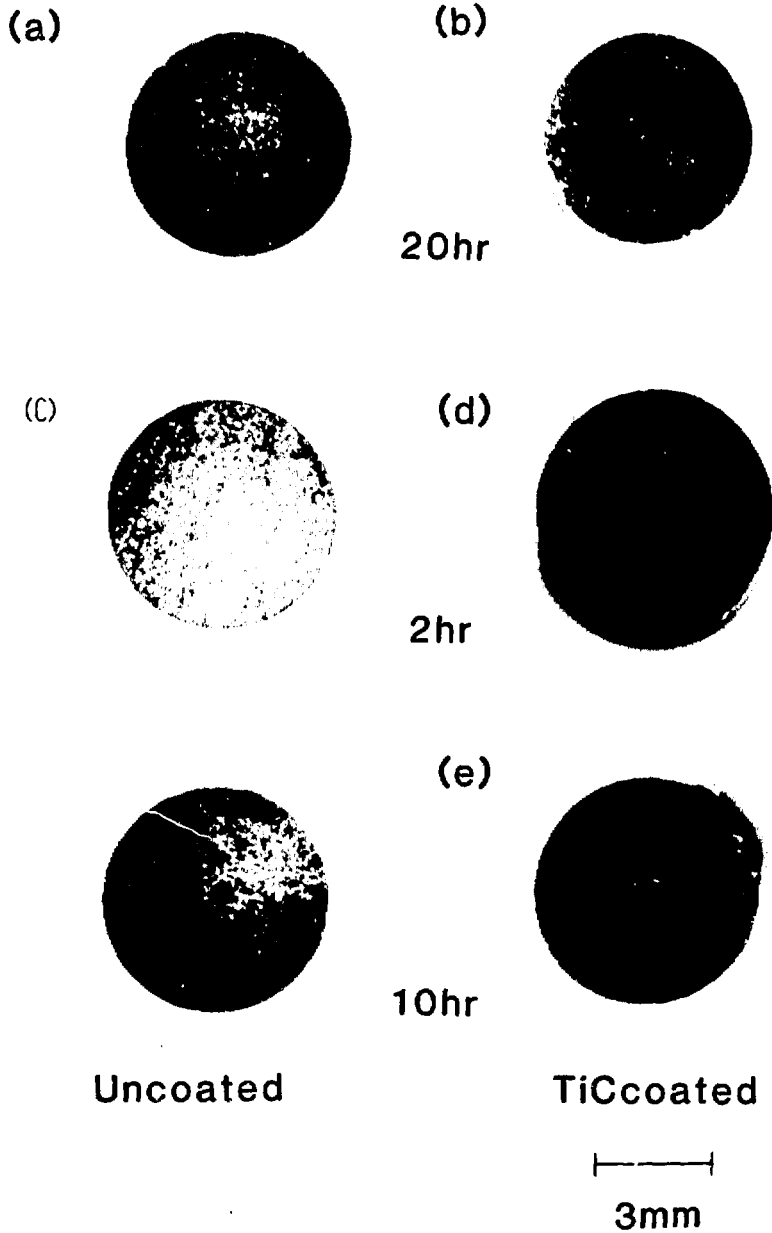


Fig. 20 Appearance of fracture surface of IG-11 graphite and TiC coated graphite after several hrs at 873 K in air.
(a) Uncoated graphite and (b) TiC coated graphite after 20 hrs.