令和3年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子カシステム研究開発事業

次世代フルセラミックス炉心設計を見据えた 多重防食技術の基礎基盤研究

成果報告書

令和 4 年 3 月 国立大学法人 東北大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人 東北大学が実施した令和2年度~令和3年度「次世代フルセラミックス炉心設計を見据えた多重防食技術の基礎基盤研究」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略⋯⋯⋯⋯⋯⋯⋯⋯⋯	······ vii
1. はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1–1
2. 業務計画2.1 全体計画	2. 1–1
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成(再委託先:産業3.2 SiC/SiC の耐照射防食機能の発現【R2~R3】3.2-1	除研)【R2~R3】·· 3.1−1
(1) サンプルの作製【R2】 ····································	
(2) 水素導入試験と評価【R2~R3】 ······	3. 2–3
3.3 模擬照射・高温環境下での被膜強度評価【R2~R3】 ·······	3. 3–1
3.3.1 高温被膜強度評価(再委託先:物材機構)【R2~R3】····	3. 3–1
3.3.2 照射+腐食後界面強度評価【R2~R3】······	3. 3–18
(1) 被覆界面強度試験【R2~R3】 ······	3. 3–18
(2) 等 2 軸応力負荷時の被膜評価【R2~R3】·····	3. 3–25
(3) 高温水腐食試験【R2~R3】 ······	3. 3–37
3.4 研究推進【R2~R3】······	3. 4–1
4 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	Δ-1

衣一見	
表 2.1-1	各研究項目の年次計画 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2.1-
表 3.1-1	成膜条件と典型的な成膜パラメータ・・・・・・・・・・・・・・3.1-
表 3.1-2	成膜条件 A の成膜パラメータ ・・・・・・・・・・・・・・・・ 3. 1-
表 3.1-3	成膜条件 B の成膜パラメータ ・・・・・・・・・・・・・・・・ 3. 1-1
表 3. 2. (1)-1 購入した Hi-Nicalon Type-S 繊維のカタログ値[11] · · · · · · · · 3.2-
表 3.3.1-	1 ムライト中間層成膜工程における AI/Si 組成比の違いによる
	被膜外観、表面粗さ、膜厚への影響・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-
表 3.3.1-	2 アルミナ層の結晶性の違い($lpha$ 型、 γ 型)による被膜組織・
	表面粗さ・膜厚の違い・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-
表 3.3.1-	3 基材及び被覆構成物質の物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-1
表 3.3.1-	4 熱サイクル試験及びオートクレーブ試験前後の破壊靭性値変化 · · 3.3-1
表 3.3.2.	(1)-1 未照射圧縮せん断試験結果のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
表 3.3.2.	(1)-2 照射後圧縮せん断試験結果のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
表 3.3.2.	(2)-1 被膜破断時の被膜面平均ひずみ
表 3.3.2.	(3)-1 令和 2 年度 72 時間腐食試験に供した試料リスト・・・・・・・ 3.3-3
表 3.3.2.	(3)-2 被覆材及び各比較材の令和 2 年度 72 時間オートクレーブ試験
	前後の重量・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-4
図一覧	
図 3.1-1	レーザーCVD 装置の概略図 · · · · · · · · · · · · · · · · · 3. 1-
図 3.1-2	被覆材 A と基材(SiC 焼結体)の XRD プロファイル· · · · · · · 3. 1-
図 3.1-3	被覆材 A の断面 SEM 像 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 3.1-4	被覆材 A の断面 TEM 明視野像(左図)と各層の
	EDS スペクトル(右図)・・・・・・・・・・・・・・ 3. 1-
図 3.1-5	図 3.1-4 中のアルミナトップ層の制限視野電子線回折像 · · · · · 3.1-
図 3.1-6	被覆材 A の STEM-HAADF 像と元素マッピング像······ 3. 1-
図 3.1-7	中間層を導入しない場合の断面 SEM 像······ 3.1-
図 3.1-8	ムライト中間層の XRD 図形に及ぼす RAI/Si_vapor の影響 · · · · · 3.1-
図 3.1-9	ムライト中間層の RAI/Si_vapor と RAI/Si_film との関係 · · · · · · 3.1-
図 3.1-10	ムライト中間層の微細組織 ・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-
図 3.1-11	被覆材 B と基材(SiC 焼結体)の XRD プロファイル· · · · · · · · 3. 1−1
図 3.1-12	被覆材 B の断面 SEM 像 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 3.1-13	被覆材 C (αアルミナトップ層) の XRD 図形 ······ 3. 1-1
図 3.1-14	被覆材 C (αアルミナトップ層)表面(a)及び断面(b) SEM 像 · · · · 3. 1-1
図 3.1-15	αアルミナをトップ層とする被覆材の断面 TEM 及び
	制限視野電子線回折像 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 3.1-16	SiC/SiC 基材上に被覆したαアルミナをトップ層とする

	3 層被膜の断面 SEM 像······	3. 1–14
図 3.2.(1)-1	購入した Hi-Nicalon Type-S 繊維の外観・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2-1
図 3.2.(1)-2	(a)作製した SiC/SiC 板材、(b)FE-SME にて観察した微細組織・・・・	3. 2-2
図 3.2.(1)-3	モノリシック SiC 厚板材から加工した各種試験片·····	3. 2-2
図 3.2.(2)-1	水素チャージのための高温高圧水素雰囲気炉の全体外観(左側)、	
	配管と電気炉(右側上段)、及び反応管外観(右側下段) ・・・・・	3. 2-4
図 3.2.(2)-2	熱力学計算による0.5 mm厚SiC中に滞留する水素原子濃度の	
	暴露温度•時間依存 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3. 2-4
図 3.2.(2)-3	本研究で用いた ESR 測定装置の外観······	3. 2-6
図 3.2.(2)-4	3 極電気化学セルの模式図(左側)、及び実験中の外観	
	(ファラデーケージ内部の電気化学セル)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2-7
図 3.2.(2)-5	水素チャージをしていないモノリシック SiC と、800 ℃もしくは	
	900 ℃で水素暴露したモノリシック SiCの ESR シグナル ······	3. 2-8
図 3.2.(2)-6	腐食電流の脱気時間依存・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2-9
図 3.2.(2)-7	800 ℃で 10 時間、900 ℃で 1 時間水素チャージした試料と	
	水素チャージしていない試料のボルタモグラム・・・・・・・・・	3. 2–10
図 3.2.(2)-8	500~1000 ℃、10 時間、1 MPa の水素曝露前後における	
	ESR 結果の差分の比較・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–11
図 3.2.(2)-9	900 ℃、10 時間、1 MPa の水素曝露+照射後の被覆モノリシック	
	SiC 及び被覆 SiC/SiC 試料の ESR 結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–12
図 3.3.1-1	レーザーCVD プロセス時の FEM 解析によるアルミナ単層及び	
	アルミナ/ムライト積層による応力解析‥‥‥‥‥‥‥	3. 3-2
図 3.3.1-2	高温ナノインデンテーション装置及び試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3-4
図 3.3.1-3	ムライト中間層成膜工程における Al/Si 組成比の違いによる	
	硬度・ヤング率への影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3-4
図 3.3.1-4	3 層成膜工程におけるアルミナ層の結晶性の違い($lpha$ 型, γ 型)	
	による硬度・ヤング率への影響	3. 3-6
図 3.3.1-5	モノリシック SiC 上への 3 層構造被覆における CVD-SiC 層の	
	高純度化効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3-6
図 3.3.1-6	SiC/SiC 上への 3 層構造被覆······	3. 3-7
図 3.3.1-7	高温顕微硬度計の外観及び圧子圧入法条件並びに圧痕の測定・・・・	3. 3-8
図 3.3.1-8	高温顕微硬度計による圧子圧入試験及びレーザー顕微鏡を用いた	
	解析例	3. 3-8
図 3.3.1-9	高温顕微硬度計による各層の高温その場測定による機械的特性:	
	(a) ビッカース硬度、(b) 温度依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3-9
図 3.3.1-10	γ-アルミナの室温時における圧痕観察及び計測結果 · · · · · · · ·	3. 3-9
図 3.3.1-11	破壊靭性試験機の概略図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–10
図 3.3.1-12	破壊靭性試験の試験条件と計算式・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–11

図 3.3.1-13	(a)破壊靭性試験後の界面近傍亀裂進展、(b)破壊靭性試験の
	荷重-変位曲線 · · · · · · · 3.3-11
図 3.3.1-14	800°CにおけるSiC/SiC表面上に施した被覆層界面
	(SiC/ムライト) の破壊靭性試験の荷重-変位曲線 ····· 3.3-12
図 3.3.1-15	燃料棒内部の温度分布[20]・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-14
図 3.3.1-16	熱サイクル試験機の外観及び繰り返し熱サイクル試験条件 3.3-14
図 3.3.1-17	繰り返し熱サイクル試験後のFE-SEMによる表断面の
	微細組織変化 · · · · · · 3.3-15
図 3.3.1-18	オートクレーブ試験後の3層構造被膜の硬度・ヤング率 · · · · · 3.3-16
図 3.3.1-19	エロージョン・コロージョンのタイプによる流速と減肉速度の
	関係の模式図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-16
図 3.3.2.(1)-1	FIBによるダブルノッチ試験片の作製手順(上段)と試験片及び
	ダブルノッチ型圧縮試験の模式図(下段)·····3.3-18
図 3.3.2.(1)-2	FIBにより作製したダブルノッチ試験片の2次イオン像····· 3.3-19
図 3.3.2.(1)-3	(a) ダブルノッチ試験片の圧縮せん断試験前に実施した
	イオン照射におけるビーム入射方向と(b)各被覆層の
	損傷深さ勾配・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-20
図 3.3.2.(1)-4	各被膜界面から作製したダブルノッチ試験片の圧縮せん断
	試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-21
図 3.3.2.(1)-5	Si リッチムライト (SRM) と接する各被覆について照射後の
	各被膜界面強度測定結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 3.3.2.(1)-6	各界面の平均せん断強度と単体のせん断強度の比較. ・・・・・・・ 3.3-24
図 3.3.2.(2)-1	等 2 軸応力測定用のリングオンリング試験治具·····3.3-25
図 3.3.2.(2)-2	試験法の確認のために黒鉛材料で実施したリングオンリング
	試験の試験後試料破面及び応力変位図・・・・・・・・・・・・3.3-26
図 3.3.2.(2)-3	高温大気中での試験の様子・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-26
図 3.3.2.(2)-4	有限要素モデル例・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-26
図 3.3.2.(2)-5	黒鉛基板引張面に負荷される応力の FEA 結果・・・・・・・・・ 3.3-27
図 3.3.2.(2)-6	黒鉛基板破断後のデジタルマイクロスコープ画像3.3-28
図 3.3.2.(2)-7	3 層構造被膜を SiC/SiC 複合材料ディスク試料表面に被覆した
	試料の強度試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-30
図 3.3.2.(2)-8	800 ℃での SiC/SiC 複合材料に対するリングオンリング試験結果 3.3-31
図 3.3.2.(2)-9	高温リングオンリング試験結果・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-31
図 3.3.2.(2)-10	リングオンリング試験結果 荷重ー変位曲線‥‥‥‥‥ 3.3-32
図 3.3.2.(2)-11	SiC 被覆のリングオンリング試験中の連続写真 ······ 3.3-33
	DICによる被膜表面の最大主ひずみマップ · · · · · · · · · 3.3-34
図 3.3.2.(2)-13	き裂開口変位及びロードリング内の平均ひずみの試験時間依存・・3.3-35
図 3. 3. 2. (2)-14	被膜破断時の各層表面に負荷される多軸応力・・・・・・・・・・3.3-35

図 3.3.2.(3)-1	オートクレーブ試験の実施手順············ 3. 3-37
図 3.3.2.(3)-2	ハイテンプオーブン内にセットしたオートクレーブ 3.3-38
図 3.3.2.(3)-3	令和 2 年度 72 時間腐食試験前試料の外観・・・・・・・・・ 3. 3-38
図 3.3.2.(3)-4	腐食試験中の温度圧力チャート・・・・・・・・・・・・ 3.3-39
図 3.3.2.(3)-5	新規に設置したオートクレーブ装置3.3-40
図 3.3.2.(3)-6	令和 2 年度 72 時間オートクレーブ試験前後の試験片表面の様子・3.3-41
図 3.3.2.(3)-7	令和3年度第1回72時間オートクレーブ試験前後の
	試験片表面の様子・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-42
図 3.3.2.(3)-8	令和3年度第1回72時間オートクレーブ試験後のXRD測定結果·3.3-42
図 3.3.2.(3)-9	令和3年度第2回72時間オートクレーブ試験前後の
	試験片表面の様子・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-43
図 3.3.2.(3)-10	令和 3 年度 1000 時間オートクレーブ試験前後の
	試験片表面の様子・・・・・・・・・・・・・・・・・3.3-44
図 3.3.2.(3)-11	モノリシック SiC の 320 °C、76 時間腐食試験後の表面観察結果・3.3-46
図 3.3.2.(3)-12	モノリシック SiC の 360°C、72 時間腐食試験後の表面観察結果·3.3-47
図 3.3.2. (3)-13	水素暴露温度の違いによる腐食面積の比較. ・・・・・・・・・ 3.3-48

略語一覧

CE

ASTM: American Society for Testing and Materials 米国試験材料協会

ATF : Accident Tolerant Fuel 事故耐性燃料

BWR : Boiling Water Reactor 沸騰水型炉

: Counter Electrode

CP: Cross-section Polisher クロスセクションポリッシャー

対極

CV : Cyclic Voltammetry サイクリックボルタンメトリー

CVD: Chemical Vapor Deposition化学気相蒸着CVI: Chemical Vapour Infiltration化学気相含浸

EBC : Environmental Barrier Coating 耐環境性コーティング

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy エネルギー分散型 X 線分析

ESR : Electron Spin Resonance 電子スピン共鳴(法)

FIB : Focused Ion Beam 集東イオンビーム

HAADF : High-Angle Annular Dark Field 高角度環状暗視野

IQR: Interquartile Range四分位範囲LM: Laser Microscopeレーザー顕微鏡

LSV : Linear Sweep Voltammetry リニアスウィープボルタンメトリー

MI: Melt Infiltration溶融含侵法OM: Optical Microscope光学顕微鏡

PWR : Pressurized Water Reactor 加圧水型炉 RE : Reference Electrode 参照電極

SEM : Scanning Electron Microscope 走査型電子顕微鏡

SiC/SiC : SiC fiber-reinforced SiC matrix composite SiC 繊維強化 SiC 基複合材料

SMR : Small Modular Reactor 小型モジュール炉

STEM : Scanning Transmission Electron Microscope 走査透過型電子顕微鏡

TEM: Transmission Electron Microscope 透過型電子顕微鏡

WE : Working Electrode 作用電極

XRD : X-Ray Diffraction エックス線回折

産総研 : 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 物材機構: 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概略

東日本大震災で発生した福島第一原子力発電所事故以来、これからの原子炉には電源喪失時においても炉心溶融を免れるような高温材料を炉心構造体に適用することによって原子炉の事故耐性を高め、原子炉発電所からの放射性物質放出リスクを低減する社会要請がある。そのため、次世代軽水炉や、小型モジュール炉(SMR)など材料要件の厳しい新型炉では高温強度が優れた耐熱セラミックスである炭化ケイ素(SiC)複合材が炉心構造材料の選択肢となっている。セラミックスの利用によって事故時には炉心の溶融が避けられたとしても、それに加えて、これまでと同様に長い通常運転寿命の間には高温高圧水に対する耐食性能が重要になる。しかし、SiC の腐食は中性子の照射により加速することが報告されている。セラミックスの防食技術はほとんどなく、一方で金属被覆などによってこれに対応することは高温運転による高効率化や事故耐性などの「耐熱セラミックスを利用している利点」の大部分が損なわれてしまう。そこで、SiC 材料をこれらの炉心材料に適用するには、中性子照射で通常運転時に問題となり得る高温高圧水や液体金属及び高温ガスなど冷媒による腐食に対する金属を使わない新しい防食手法を見出す必要がある。

本研究では、セラミックスのみを用いた多重の防食技術として SiC 自体の改質による防食機能付与技術、及びセラミックス被覆技術を開発することを目的とする。

令和 2~3 年度の 2 ヵ年計画の初年度は、炭化ケイ素複合材料(SiC/SiC)上での緻密アルミナ 防食被覆層の形成、SiC/SiC の耐照射防食機能の発現、SiC/SiC の耐照射防食機能の発現、及び 研究推進の各項目を実施した。令和 2 年度の具体的な実施内容及び成果を以下にまとめる。

(1) SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成(実施機関:産総研)

レーザー化学気相蒸着(CVD)を用いた SiC/ムライト/アルミナの連続積層成膜技術を構築し、ムライト中間層の組成を最適化することで、3C-SiC 下地層/Si リッチ組成ムライト中間層/ γ -Al₂O₃トップ層の 3 層構造を有し、緻密(走査型電子顕微鏡(SEM)観察で気孔フリー)でクラックフリーな被膜を SiC 基材上に成膜することに成功した。また、 α -Al₂O₃トップ層の場合にはクラックは完全に抑制できないものの、緻密質(気孔率 1.1%以下)な被膜が得られた。得られた知見を基に SiC/SiC 基材への被覆を行った。

(2) SiC/SiCの耐照射防食機能の発現

電子スピン共鳴(ESR)試験結果から暴露温度 800 $^{\circ}$ $^{\circ}$

(3) 模擬照射・高温環境下での被膜強度評価

① 高温被膜強度評価(実施機関:物材機構)

産総研で実施した「(1) SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成」におけるモノリシ

ック SiC に被覆したムライト中間層、アルミナ層の被覆層での室温での界面破壊靭性試験を実施した。その結果、ムライト中間層と SiC との層間における破壊靭性は約 $4.8\,\mathrm{J/m^2}$ であった。産総研にフィードバックするためムライト中間層とアルミナトップ層の膜厚に関してシミュレーションを行い、ムライト層は可能な限り薄くすることで界面破壊靭性の向上が見込めることが分かった。また、軽水炉での定常運転時の燃料被覆管の内外面での温度差($\Delta T = 100\,\mathrm{C}$)において熱応力計算した結果、本研究開発における被覆材は全く問題ないことを確かめた。

② 照射+腐食後界面強度評価

本研究により、中間ムライト層の組成によって強度が影響を受けることが分かったが、A1 濃度もしくは Si 濃度を主とした成膜条件を整えれば、バルクのせん断強度に匹敵する強度が得られることが示され、予測される熱応力やエロージョンに対しても十分に耐えることが示された。 SiC/SiC 複合材料に設計応力のフープ応力が負荷されても、CVD/ムライト/アルミナ 3 層被覆が剥離に至らないことが示され、オートクレーブ試験後も被膜は顕著な剥離などはなく、上記の結果と合わせて本研究での試験片サイズでは健全性が実証できた。水素チャージ試料は 800 $\,^{\circ}$ と 900 $\,^{\circ}$ で腐食挙動に相違が認められ、900 $\,^{\circ}$ での水素暴露が最も良好な結果を示しており、今後はこれを水素暴露条件とすることを決定した。

続いて、以下に2ヵ年計画の2年目である令和3年度の実施内容及び成果を述べる。

(1) SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成(再委託先:産総研)

ムライト中間層について膜構造(表面形態、微細組織、結晶配向等)、及び膜厚の最適化により SiC/SiC 基材に強固に密着した防食被覆層形成を行った。また、SiC/SiC 基材上のムライト中間層の組成、結晶相、微細組織、結晶配向、表面形態、膜厚が被覆全体の構造・性状に及ぼす影響を検証し、被覆構造全体の成膜条件を最適化した。微細組織観察や構造評価は走査型及び透過型電子顕微鏡、X 線回折を用いた。各実施機関との協力によりフープ応力試験による耐剥離性の検証、界面剥離強度評価とメカニズム検証、模擬照射・高温環境下での強度評価に関する知見を成膜プロセスにフィードバックすることにより強度の観点から上記の最適化を行った。

(2) SiC/SiCの耐照射防食機能の発現

照射した試料について、ESR 解析から不対共有電子密度を測定し、照射後も不対電子密度が最も小さくなる最適水素導入条件を決定した。基準として照射後の浸漬 1000 時間で水中シリカ濃度 5 mg/L 以下の性能を達成目標値として設定した。照射及び腐食試験後の試料に対し、水素導入量と照射加速腐食量の相関を整理し、その防食メカニズムを明確にして学術的観点からも開発した防食技術の耐照射性能を実証した。

(3) 模擬照射・高温環境下での被膜強度評価

① 高温被膜強度評価(再委託先:物材機構)

マクロな被覆破壊靭性評価を SiC/SiC を対象に実施した。東北大と産総研で作製した耐食 SiC/SiC に被覆を施した試料を対象に、その照射前後・腐食前後の被覆破壊靭性を高温で測定した。また、高温顕微硬度計を用い被覆層の 800℃までの硬さ計測、及び被膜内部の亀裂進展

挙動の観察を行い、マクロな高温での被覆健全性を評価した。

② 照射+腐食後界面強度評価

令和 2 年度に決定した水素導入条件にて SiC/SiC に表面防食技術を適用し、その後イオン照射実験を行った。これらの試料に対し腐食試験及び強度試験を実施し、産総研の被膜設計にフィードバックを行った。ディスク形状試験片を用いた剥離試験による剥離応力評価を高温 (800 $^{\circ}$ C) で実施し、耐剥離の限界フープ応力を決定した。

以上、2ヵ年計画の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

1. はじめに

2011年3月11日の東日本大地震によって発生した地震と津波により、東京電力福島第一原子力発電所では全交流電源喪失及び最終ヒートシンク喪失が発生し、1~3号機にて原子炉冷却不全に陥った。その結果、燃料温度が上昇し、ジルコニウム合金製の被覆管と水との酸化発熱反応が進んだため、酸化熱により燃料温度が急激に上昇し、炉心損傷に至ったと考えられている。廃炉作業は今現在も続いており、汚染水対策、使用済燃料プールからの燃料取り出し、燃料デブリ取り出し、廃棄物対策などが喫緊の課題となっている。それらがうまく進んだとしても、広範囲に拡散した放射性物質が社会に与えた影響の深刻さは言うまでもない。

このことから、事故時にも炉心溶融を免れるような耐熱セラミックス材料だけで軽水炉の炉心構造体を構成することや、より抜本的に安全対策がなされた先進原子炉に適用可能なセラミックス材料の開発は、福島第一原子力発電所事故後の社会要請に応えるものであると言える。近年、SiC/SiC 複合材料は、高温で強度が低下しないことや水蒸気と反応しにくいこと等から事故耐性燃料構造体 (ATF) をはじめとして、SMRの構造材料としても注目され、長期的に照射による材料特性変化が調査されている。特に、上述の SMR は1基が大型トラックに積載できる程度のサイズのものも提案されており、地産地消のエネルギー源となり得ることに加え、事故時にも被害を最小限に抑えられることになる。

これまでに、SiC 材料については耐照射性能が優れており(中性子を受けた際に材料に生じる 性能の変化が小さい。)、特に重視される寸法変化や強度変化が金属材料や他のセラミックス材 料に比べて顕著でないことが実証されつつあるが、冷却剤による SiC の腐食が照射によって加速 することが最近になって分かってきた[1]-[3]。SiCの原子炉利用のための最重要課題の1つとし て認識されるに至っている。国内では研究グループ毎に異なる固有の SiC/SiC の開発に力点が置 かれるが、世界的に見れば未だ材料自体の開発をしているのは日本の特徴である。世界的な流れ として、米や仏を中心に既存 SiC/SiC を利用した ATF や SMR の炉設計がなされており、耐食金属 被覆技術の開発など耐食性能向上に多くの研究リソースが費やされている。学術的にも多数の論 文が出版され、高温高圧水だけでなく、溶融塩、液体金属及び高温ガスでも照射による加速腐 食・酸化が報告されている [4]-[8]。しかしながら、いずれの SiC/SiC 耐食技術においても、金 属と SiC の接触に伴う SiC の犠牲腐食、被覆剥離時の照射加速腐食が考慮されていないだけでな く、被覆自体の強度評価に関するデータの取得法でさえ明確に示されているとは言えない。これ らは、耐熱 SiC に耐熱セラミックス被覆を強固に接着すること、及び 15 μm厚程度の薄い被膜の 評価の双方ともに技術的に極めて困難であることによる。また、SiC 自体に防食機能を持たせる ことは、合金化による機能改善ができないセラミックスでは極めて困難であり、セラミックスの 防食技術の開発が待たれている。

そこで、本研究では軽水炉や SMR の炉心構造体のフルセラミックス化(軽水炉では燃料から被 覆管、チャンネルボックスまで、SMR では高温ガス炉型を想定し燃料コンパクトから燃料体ブロ ックまでをセラミックスで製造すること。)を最終目標として、SiC/SiC 複合材料に SiC 自体の 防食機能付与とセラミックス被覆という多重防食を可能とする技術開発を行う。具体的には、セ ラミックス上にムライト/アルミナ多層被膜を成長させる技術を SiC/SiC 被膜に最適化する。ま た、腐食活性な照射誘起不対電子を水素原子修飾(終端)により不活性化する技術開発を行う。 それらによって SiC/SiC の照射加速腐食を低減させる耐照射防食技術の基礎基盤を形成する。さらに、微小試験による界面ミクロ評価技術、及びマクロな高温試験技術によって、照射前後の被膜の健全性を評価し、その実現可能性を示す。

参考文献

- [1] S. Kondo, M. Lee, T. Hinoki, Y. Hyodo, F. Kano, "Effect of irradiation damage on hydrothermal corrosion of SiC," J. Nucl. Mater., 464 (2015), pp. 36-42.
- [2] S. Kondo, S. Mouri, Y. Hyodo, T. Hinoki, F. Kano, "Role of irradiation-induced defects on SiC dissolution in hot water," Corrosion Sci., 112 (2016), pp. 402-407.
- [3] Y. Maeda, K. Fukami, S. Kondo, A. Kitada, K. Murase, T. Hinoki, "Irradiation-induced point defects enhance the electrochemical activity of 3C-SiC: an origin of SiC corrosion," Electrochem. Commun., 91 (2018), pp. 15-18.
- [4] Bingsheng Li, Yanbin Sheng, Huiping Liu, Xirui Lu, Xiaoyan Shu, Anli Xiong, Xu Wang, "Dissolution corrosion of 4H-SiC in lead-bismuth eutectic at 550°C" Materials and Corrosion. 2019; 70: 1878–1883.
- [5] J. Li, L. Yan, H. Huang, Q. Huang, C. Ren, G. Lei, J. Lin, C. Fu, J. Bai, "Corrosion behavior of ion-irradiated SiC in FLiNaK molten salt," Corrosion Science, 163 (2020), 108229.
- [6] J. Xi, C. Liu, I. Szlufarska, "Effects of point defects on oxidation of 3C–SiC," J. Nucl. Mater., 538 (2020), 152308.
- [7] P.J. Doyle, T. Koyanagi, C. Ang, L. Snead, P. Mouche, Y. Katoh, .S. Raiman, "Evaluation of the effects of neutron irradiation on first-generation corrosion mitigation coatings on SiC for accident-tolerant fuel cladding," J. Nucl. Mater., 536 (2020),152203.
- [8] P. Doyle, K. Sun, L. Snead, Y. Katoh, D. Bartels, S. Zinkle, S. Raiman, "The effects of neutron and ionizing irradiation on the aqueous corrosion of SiC," J. Nucl. Mater., 536 (2020),152190.

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務では、次世代軽水炉や、SMR、低減速炉など高温・高腐食性の新型炉炉心において、 金属を用いない防食技術として、産総研のセラミックスへのセラミックス被覆技術と東北大 の不対電子の不活性化技術による、使用可能なセラミックス炉心材料の実現のための多重防 食技術の開発を目指し、物材機構の最先端セラミックス被覆試験技術による徹底的な強度評 価によって、炉心のフルセラミックス化を実現させる技術基盤形成を目的としている。

そのために、令和2年度~令和3年度にわたり、以下の項目について検討を行う。一部の項目については、産業技術総合研究所(産総研)、物質・材料研究機構(物材機構)に再委託する。各項目の年度展開を表2.1-1に示す。

(1) SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成(再委託先:産総研)

令和2年度は、東北大より提供される SiC/SiC 材に対してレーザーCVD により高密度なアルミナ層の高速気相成長技術を構築する。産総研のムライト中間層/アルミナトップコート層の連続積層技術を用い、クラックフリーで緻密なアルミナ層の被覆構造を創出する。SEM 及び透過型電子顕微鏡(TEM)と X線回折(XRD)を用いて構造解析を行う。これらを成膜パラメータにフィードバックし、気孔率 0.2 %以下の高密度なアルミナ層の気相成長を達成する。

令和3年度は、ムライト中間層について膜構造(表面形態、微細組織、結晶配向等)、及び膜厚の最適化により SiC/SiC 基材に強固に密着した防食被覆層形成を行う。また、SiC/SiC 基材上のムライト中間層の組成、結晶相、微細組織、結晶配向、表面形態、膜厚が被覆全体の構造・性状に及ぼす影響を検証し、被覆構造全体の成膜条件を最適化する。微細組織観察や構造評価は SEM 及び TEM、XRD を用いる。各実施機関との協力によりフープ応力試験による耐剥離性の検証、界面剥離強度評価とメカニズム検証、模擬照射・高温環境下での強度評価に関する知見を成膜プロセスにフィードバックすることにより強度の観点から上記の最適化を行う。

(2) SiC/SiCの耐照射防食機能の発現

令和2年度は、SiC/SiC 試料を化学気相含侵(CVI)法により作製し、これを板材に加工して各機関に供試材として提供する。作製した試料を対象に、温度・水素圧力・保持時間をパラメータとして試料中への水素導入を実施する。ESR 解析から、材料内部までの不対電子密度分布を定量化し、効率的に水素原子終端が可能となる水素導入条件を決定する。

令和3年度は、照射した試料について、ESR解析から不対共有電子密度を測定し、照射後も不対電子密度が最も小さくなる最適水素導入条件を決定する。基準として照射後の浸漬 1000時間で水中シリカ濃度5 mg/L 以下の性能を達成目標値として設定する。照射及び腐食試験後の試料に対し、水素導入量と照射加速腐食量の相関を整理し、その防食メカニズムを明確にし、学術的観点からも開発した防食技術の耐照射性能を実証する。

(3) 模擬照射・高温環境下での被膜強度評価

① 高温被膜強度評価(再委託先:物材機構)

令和2年度は、産総研においてムライト中間層及び $A1_20_3$ 被覆を施したSiC/SiCについて、被覆破壊靭性を室温で測定する。試験後は被膜のSEM 観察により、被膜層内のテクスチャ構造と破壊様式の関係を調査する。得られた被覆の破壊靭性データから、エロージョン及び繰り返し熱応力に関する健全性シミュレーションを行う。また、令和3年度に向けたSiC/SiC被覆破壊靭性強度試験用の高温試験用治具を作製する。

令和3年度は、マクロな被覆破壊靭性評価をSiC/SiCを対象に実施する。東北大と産総研で作製した耐食SiC/SiCに被覆を施した試料を対象に、その照射前後・腐食前後の被覆破壊靭性を高温で測定する。また、高温顕微硬度計を用い被覆層の800℃までの硬さ計測、及び被膜内部の亀裂進展挙動の観察を行い、マクロな高温での被覆健全性を評価する。

② 照射+腐食後界面強度評価

令和 2 年度は、産総研から提供を受けた材料に対して集東イオンビーム (FIB) を用いて 微小試験片 (ダブルノッチ界面試験) 形状に加工を行う。上で作製した微小試験片に対し被 覆界面強度試験をナノインデンターを用いて被覆界面強度試験を実施し、剥離強度の評価を 行う。また、被膜面のフープ応力試験により、被膜損傷を電子顕微鏡により評価する。加えて、これらの試料に対し腐食挙動を評価する。

令和3年度は、令和2年度に決定した水素導入条件にてSiC/SiCに表面防食技術を適用し、その後イオン照射実験を行う。これらの試料に対し腐食試験及び強度試験を実施し、産総研の被膜設計にフィードバックを行う。ディスク形状試験片を用いた剥離試験による剥離応力評価を高温 (800 $^{\circ}$) で実施し、耐剥離の限界フープ応力を決定する。

(4) 研究推進

関係者間での打ち合わせ会議等、研究代表者の下で、各研究項目間の連携を密にして研究 を進める。

研究項目	内容	実施機関	2020(R2)年度 2021(R3)年度
(1) SiC/SiC上での緻密 アルミナ防食被覆層の形成	被覆の設計・作製・検査	産総研	被覆作製と検査・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
(2) SiC/SiCの耐照射防 食機能の発現	試料の作成	東北大	試料 作製 加工
	水素化試験	東北大	試験と評価
	腐食試験	東北大	72h試験 導入 (2回) 72h試験 (2回) 1000h 試験
(3) 模擬照射・高温環境 下での被膜強度評価	被膜強度	物材機構	室温·核膜 強度 強度 熱応力試験 - 界面破壊靭性試験
	シミュレーション	物材機構	
	照射試験	東北大	照射
	界面評価	東北大	微小試験・ 多軸応力
(4) 総合評価	総合評価	東北大	設計指針 検討 設計指針 検討 検討 総合評価

表 2.1-1 各研究項目の年次計画

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成(再委託先:産総研) 【R2~R3】

① 試験の目的

東北大より提供される SiC/SiC 材に対してレーザーCVD により高密度なアルミナ層の高速気相成長技術を構築する。産総研のムライト中間層/アルミナトップコート層の連続積層技術を用い、クラックフリーで緻密なアルミナ層の被覆構造を創出する。SEM 及び TEM と XRD を用いて構造解析を行う。これらを成膜パラメータにフィードバックし、気孔率 0.2 %以下の高密度なアルミナ層の気相成長を達成する。

ムライト中間層について膜構造(表面形態、微細組織、結晶配向等)、及び膜厚の最適化により SiC/SiC 基材に強固に密着した防食被覆層形成を行う。また、SiC/SiC 基材上のムライト中間層の組成、結晶相、微細組織、結晶配向、表面形態、膜厚が被覆全体の構造・性状に及ぼす影響を検証し、被覆構造全体の成膜条件を最適化する。微細組織観察や構造評価は SEM及び TEM、XRD を用いる。各実施機関との協力によりフープ応力試験による耐剥離性の検証、界面剥離強度評価とメカニズム検証、模擬照射・高温環境下での強度評価に関する知見を成膜プロセスにフィードバックすることにより強度の観点から上記の最適化を行う。

② 試験方法

②-1 成膜試験

防食被覆層の成膜には高強度レーザーを援用した化学気相析出(レーザーCVD)法を用いた。 産総研・中部センターが保有するレーザーCVD 装置(反応槽)の概略を図 3.1-1 に示す。本研究で提案する防食層は 3 層から成り、基材直上の下地層として SiC、中間層としてムライト、トップ層としてアルミナを連続的に積層する。前駆体には、Si 及び C 原料として CVD-4000(Starfire 社製)、Al 原料として Aluminum acetylacetonate(Al (acac) 3、Sigma-Aldrich 社製)を選定した。各前駆体は原料炉内で加熱・気化され、前駆体蒸気は Ar ガス(キャリアガス)とともに反応槽に輸送される。反応槽は油回転式ポンプにより減圧され、成膜時の炉内圧力は80~1000 Pa とした。基材は反応槽内のホットステージ上に設置され、基材表面には高強度レーザーが照射された。レーザーは Nd: YAG レーザー(波長 1064 nm、連続発振モード)またはファイバーレーザー(波長 1080 nm、連続発振モード)を用いた。基材には SiC 焼結体(日本ファインセラミックス社製)を用いて成膜条件探索・最適化試験を進め、得られた知見を基に東北大から提供された SiC/SiC 基材への被覆試験を実施した。レーザー照射により基材温度は上昇し、成膜時の基材表面温度(成膜温度)は放射温度計により測定した。このとき、ノズルを通して輸送された前駆体蒸気により基材表面に被覆層が成膜される。各層の成膜時間は 30~1200 s とした。各成膜条件の代表値を表 3.1-1 にまとめて示す。

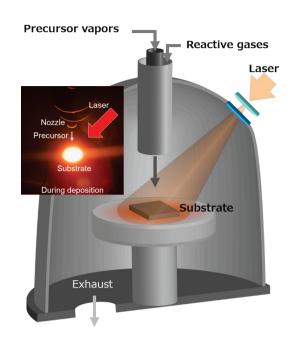


図 3.1-1 レーザーCVD 装置の概略図

表 3.1-1 成膜条件と典型的な成膜パラメータ

	1. SiC (下地層)	2. ムライト(中間	3. アルミナ (トップ	
		層)	層)	
成膜温度 (°C)	1050	850~1050	1050~1200	
レーザー強度 (W)	74~305	32~205	150~310	
Si 原料	CVD-4000	CVD-4000	-	
Al 原料	1	Al(acac)3	Al(acac)3	
Si 原料炉温度 (°C)	40~120	40~120	-	
Al 原料炉温度 (°C)	-	165	165	
Arキャリアガス (sccm)	100~500	50~100	50	
02 反応ガス (sccm)		100~300	100~300	
炉内圧力(Pa)	80~400	200~400	200~500	
成膜時間(s)	60~300	30~180	180~1000	

②-2 評価試験

被覆層の結晶相(構成相)や配向は XRD(θ -2 θ , Cu-K α , Smartlab, Rigaku, Japan)により調べた。微細組織観察には SEM(5-15 keV; JSM-IT300HR, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)を用い、その際、クロスセクションポリッシャー(6 kV Ar イオンビーム、JEOL, IB-19510CP, Japan)により破断面を平滑面に加工した。また、FIB 加工した試料の微細構造観察を TEM(JEM-2100F, JEOL, Japan)により行った。

③ 試験結果

③-1 成膜条件の探索と被覆構造解析【R2】

まずはじめに SiC/ムライト/アルミナ 3 層構造が形成されるための成膜条件探索を行った。 予備実験を通して成膜手順や各種成膜パラメータを調整し、表 3.1-2 に示す成膜条件(以下、成膜条件 A とする。)により SiC/ムライト/アルミナの 3 層構造を有する被覆材(被覆材 A)を作製した。この条件で作製した被覆材の XRD 図形を図 3.1-2 に示す。被覆材 A の XRD 図形には、SiC 基材由来の回折ピーク以外に明確なムライト相に指数付けられる回折ピークが認められ、被覆層には結晶性のムライトの形成が示された。ムライト回折ピークの相対強度は粉末パターンを比較しても大きく異なることはなく、顕著な結晶配向は示さなかった。 XRD 図形からは、下地層の SiC は基材と同一であるため判別できず、また、アルミナの回折ピークは認められなかった。 CVD によるアルミナの成膜では、成膜温度が高温の時 α 相(α -Al $_2$ O $_3$)が形成され、比較的低温では γ 相(γ -Al $_2$ O $_3$)が形成されることが知られる[9]。 γ -Al $_2$ O $_3$ は結晶性が低く、XRD 図形では幅広のピークとなることが多い。本研究では後に述べるように、形成された γ -Al $_2$ O $_3$ 層の膜厚は数 μ m程度と薄く、 θ -2 θ 法では検出できなかった可能性が考えられる。

Zorr = Many Kill Hostman					
	1. SiC (下地層)	2. ムライト (中間	3. アルミナ (トップ		
		層)	層)		
成膜温度 (°C)	1050	1050	1050		
Si 原料炉温度 (°C)	53	53	1		
A1 原料炉温度 (°C)	_	165	165		
炉内圧力(Pa)	200	200	200		
成膜時間(s)	180	180	180		

表 3.1-2 成膜条件 A の成膜パラメータ

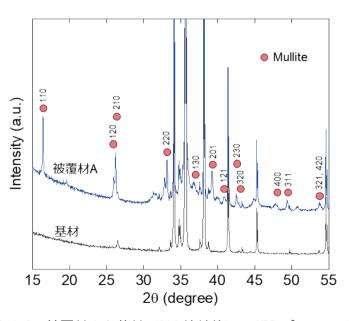


図 3.1-2 被覆材 A と基材 (SiC 焼結体) の XRD プロファイル

被覆材 A の断面 SEM 像を図 3.1-3 に示す。断面は CP 研磨により平滑加工を施したものである。被覆条件 A での連続積層成膜により SiC 基材上にコントラストの異なる 3 層(SiC/ムライト/アルミナ)が積層された被膜が形成されたことが確認できる(図 3.1-3 上図)。この積層被膜において、SEM レベルの倍率でも気孔は認められず、気孔率はほぼ 0 (気孔率は 0.2 %以下)の高密度なアルミナ膜が形成されたことが分かる。SiC/ムライト/アルミナの各層の厚さは、 $2.0~\mu\text{m}/2.1~\mu\text{m}/3.3~\mu\text{m}$ であり、厚さと成膜時間(180~s)から算出される成膜速度は、それぞれ SiC: $40~\mu\text{m}/\text{h}$ 、ムライト: $42~\mu\text{m}/\text{h}$ 、アルミナ: $66~\mu\text{m}/\text{h}$ であった。このように、本プロセスにより 3 層構造を持つ高密度な被膜を高速に成膜できることを示したが、図 3.1-3 下図の白色矢印で示すように成膜面に対して垂直方向に亀裂が形成されることが分かった。これらの亀裂はアルミナ層とムライト層の界面では貫通し、ムライト層と SiC 層の界面で水平方向に進展している。

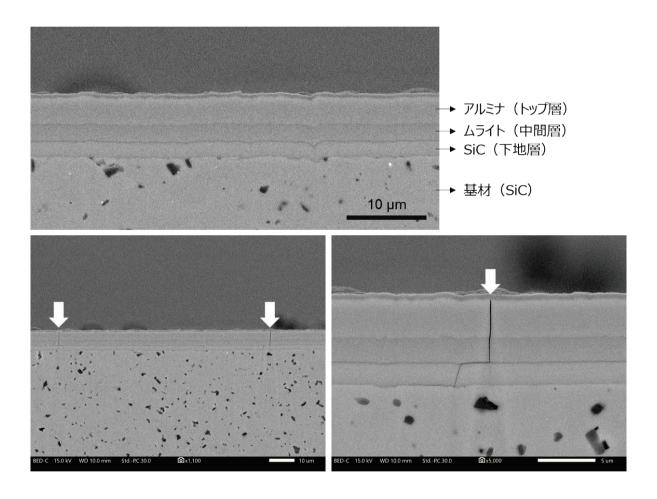


図 3.1-3 被覆材 A の断面 SEM 像

被覆材 A の TEM 明視野像を図 3.1-4 に示す。TEM 観察においても 3 層の被覆構造が形成されたことが確認できる。SiC 下地層は均質な構造であり、制限視野電子線回折図形は 3C-SiC のリングパターンであった。SiC 下地層とムライト中間層の界面には界面層または隙間が観察された。この界面構造の詳細は現在調査中であるが、酸素濃度高い極薄の界面層の形成が示唆されており、SiC 下地層からムライト中間層の連続成膜工程の最適化により密着性の改善が可

能であると考えている。ムライト中間層は数百 nm の比較的粗大な結晶粒で構成された。EDS による元素組成分析では原子数比で A1/Si=4.2 であり(図 3.1-4 中 b)、ムライトの化学量 論組成 A1/Si=3.0 と比較すると A1 リッチ組成であった。ムライト中間層とアルミナトップ層の界面には顕著な界面層や空隙の形成は認められず、密着した良好な界面であることが示唆された。アルミナトップ層はナノサイズの微細な結晶粒で構成され、EDS 組成分析からは A1 と 0 以外は検出されなかった(図 3.1-4 中 a)。制限視野電子線回折像から、アルミナトップ層は $\gamma-A1_2O_3$ であることが示唆された(図 3.1-5)[9]。この被覆材の高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法像と元素マッピング像を図 3.1-6 に示す。元素分布からも SiC 基材上に SiC層、ムライト層、アルミナ層が形成されたことを確認した。

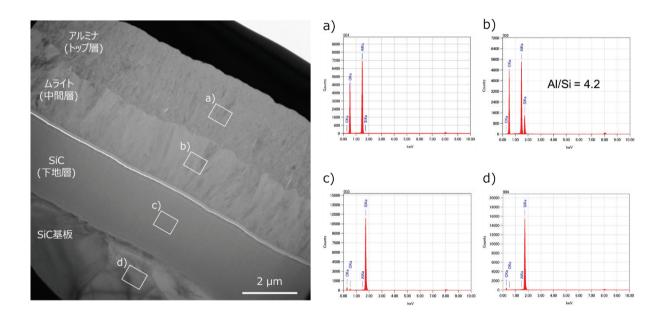


図 3.1-4 被覆材 A の断面 TEM 明視野像(左図) と各層の EDS スペクトル(右図)

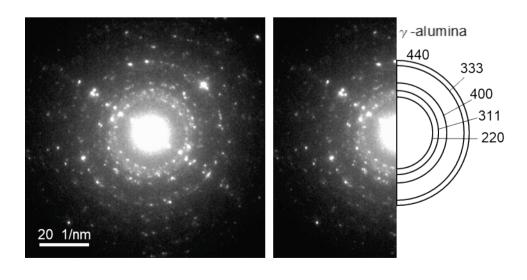


図 3.1-5 図 3-1-4 中のアルミナトップ層の制限視野電子線回折像

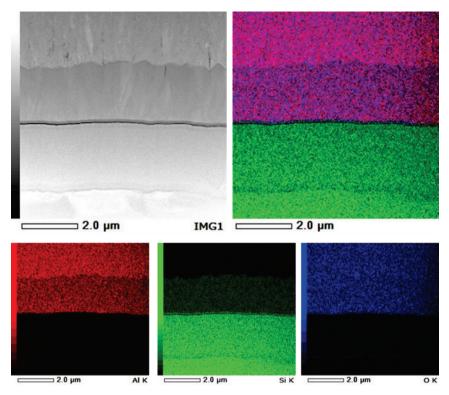


図 3.1-6 被覆材 A の HAADF-STEM 像と元素マッピング像 (元素マッピング像のカラースケールは任意単位)

ここまでで述べてきたように、レーザーCVD より SiC/ムライト/アルミナの 3 層構造を有する被膜の形成条件を検討し、上述の被覆条件 A における各層の特徴として、下地層は 3C-SiC、中間層は比較的粗大な結晶粒で A1 リッチ組成のムライト、トップ層はナノサイズの結晶粒の γ -A1 $_2$ 0 $_3$ であることを明らかにした。SEM 観察において、気孔は確認できず、緻密な被膜が得られた。しかしながら、被膜には亀裂の形成が認められた。これは、成膜温度(1050 °C)から降温過程においてSiCとアルミナの線熱膨張膨張係数差による熱応力により発生するものと考えられる。ここで、ムライト中間層を導入しない場合、図 3.1-7 に示すように亀裂の発生に加えて、アルミナ/SiC 界面の剥離は顕著であった。これは、ムライト中間層の導入により熱応力を緩和し、亀裂や剥離を低減できることを示す。

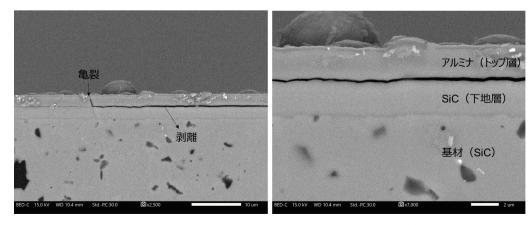


図 3.1-7 中間層を導入しない場合の断面 SEM 像

③-2 ムライト中間層の最適化【R2-3】

防食被覆層の最適構造の設計に向けて、ムライト中間層の成膜パラメータが被膜性状(組成、結晶相、微細組織、結晶配向、表面形態、膜厚等)に及ぼす影響を把握することが重要であり、本項ではムライト単一層の成膜試験を行った。令和2年度に、ムライト層の成膜パラメータの中でも被膜の組成に著しく影響するものはAl/Si 供給比(RAl/Si_vapor)であることが分かったため、令和3年度は供給比に焦点を当て、より詳細に供給比と被膜組成の相関を調べた。ここで、RAl/Si_vapor の調整は、Al 原料加熱温度を 165 °C とし、Si 原料加熱温度を 40-120 °C とすることで行った。RAl/Si_vapor がムライト層の XRD 図形に及ぼす影響を図 3.1-8 に示す。RAl/Si_vapor = 0.17-0.59 では、基材(6H-SiC 及び 4H-SiC)からの回折ピーク以外に、ムライトの回折ピーク群が認められ、これらは結晶質のムライト層が気相成長したことを示す。中でも RAl/Si_vapor = 0.46 では、2 θ = 30.9° のムライト 001 の回折ピーク強度は著しく高く、(001)配向ムライト層の形成が示唆された。RAl/Si_vapor = 1.15 では、2 θ = 26.1° の弱い回折ピーク以外はムライトの回折ピークはほとんど認められず、代わりに、2 θ = 45.8 及び 67.0° の幅広なピーク強度の増加が確認された。RAl/Si_vapor が高い時、気相成長場は Al 過剰な雰囲気であり、中間層の構成相は γ アルミナの割合が増加したと考えられる。

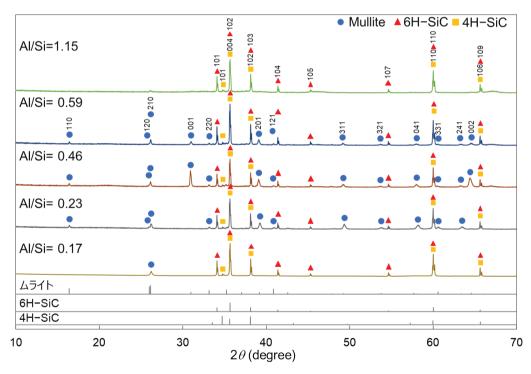


図 3.1-8 ムライト中間層の XRD 図形に及ぼす RAI/Si_vapor の影響

CVD によるセラミックス被覆では、気相原料中の組成比 (RA1/Si_vapor) と形成される被膜中の組成比 (RA1/Si_film) は必ずしも一致しない。図 3.1-9 に RA1/Si_vapor と RA1/Si_film の相関を示す。RA1/Si_vapor が増加すると RA1/Si_film も増加したが、両者は一桁程度異なった。本研究では、RA1/Si_vapor = 0.17-0.23 で、若干Si リッチではあるが、ほぼ量論組成(RA1/Si_film ~3)のムライト層が形成され、RA1/Si_vapor > 0.46 では A1 リッチ

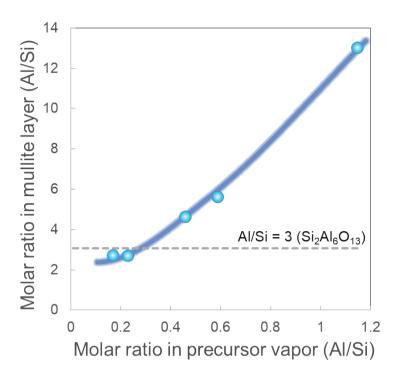


図 3.1-9 ムライト中間層の RAI/Si vapor と RAI/Si film との関係

RA1/Si_film が微細組織に及ぼす影響を図 3.1-10に示す。RA1/Si_film = 2.7のムライト層の表面は数 μ mサイズの島状組織が形成され、その断面はクラックや空隙のない緻密質な組織であった(図 3.1-10(a μ c))。膜厚は約 25 μ mであり、成膜時間から換算される成膜速度は 99 μ mであった。RA1/Si_film = 4.6の(001)配向ムライト層の表面は滑らかな屋根型ファセット組織が形成され、その断面はクラックや空隙のない緻密質な組織であった(図 3.1-10(d μ f))。さらに A1 リッチなムライト層(RA1/Si_film = 5.6)では、表面は数 μ mサイズの島状組織であり、断面は緻密であったがクラックの形成が見られた(図 3.1-10(g μ f))。RA1/Si_film = 13 では、数 μ film が増加すれば A1 リッチ組成となり、ムライト相に加えてアルミナ相(成膜温度 1050 μ film が増加すれば、SiC 基材との界面で剥離やクラックが生じる傾向が得られた(図 3.1-10(g μ film) 。このように、ムライト層の結晶(構成)相、微細組織、結晶配向、及びクラックや剥離などの健全性には、組成(RA1/Si_vapor やRA1/Si_film)が著しく影響し、成膜パラメータ調整により制御可能であることが分かった。

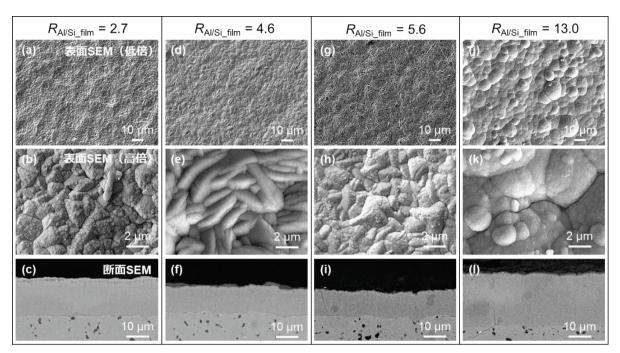


図 3.1-10 ムライト中間層の微細組織 RAI/Si_film = 2.7 (a~c)、4.6 (d~f)、5.6 (g~i)、13.0 (j~l) 表面組織 (a、b、d、e、g、h、j、k)、断面組織 (c、f、I、l)

上述の被覆材 A では、SiC 下地層とムライト中間層の界面の脆弱性が示唆された。被覆材 A のムライト中間層は Al リッチ組成であるため厳密にはムライトとアルミナの複合材と考えら れ、TEM による観察視野内ではアルミナトップ層と良好な界面構造が形成された。ムライト中 間層の組成制御により構成相や微細組織、線熱膨張係数、機械的特性は可変であり、被膜の 健全性に影響する。表 3.1-3 に示す条件(成膜条件 B)で作製した被覆材 Bの XRD 図形と断面 SEM 像を図 3.1-11 及び図 3.1-12 にそれぞれ示す。成膜条件 B では SiC 下地層の成膜温度や炉 内圧力は若干異なるものの、成膜条件 A (RA1/Si_vapor = 0.75) との主な相違点は Si 原料 炉温度を高温化して Si 原料の供給を高めた点で、RA1/Si_vapor は 0.39 であった。XRD 図形で はムライト相の回折ピークが認められ(図3.1-11)、断面SEM像においては3層構造の被膜 の形成が確認できたことから(図 3.1-12 左図)、被覆材 B でも SiC/ムライト/アルミナの 3 層被膜が成膜されたことが分かる。被膜中に気孔は見られず、緻密な被膜が形成された。ま た、被覆材 B の被膜中に亀裂の発生は認められなかった。SiC/ムライト/アルミナの各層の厚 さは $1.2~\mu m/~1.4~\mu m/~2.9~\mu m$ であり、被覆材 A の被膜よりも膜厚は若干薄かった。このよう に、成膜条件 B では 3C-SiC 下地層/ムライト中間層/ γ-Al₂O₃ トップ層 の 3 層構造を持ち、緻 密で試料表面全体にわたる光学顕微鏡観察、及びクロスセクションポリッシャー(CP)で加 工した断面の SEM 観察の範囲内でクラックフリーであり、気孔のない被膜が形成された。

表 3.1-3 成膜条件 B の成膜パラメータ

	1. SiC(下地層)	2. ムライト(中間層)	3. アルミナ(トップ層)
成膜温度(°C)	1000	1050	1050
Si 原料炉温度(°C)	77	77	_
AI 原料炉温度(°C)	-	165	165
炉内圧力 (Pa)	80	200	200
成膜時間(s)	180	150	180

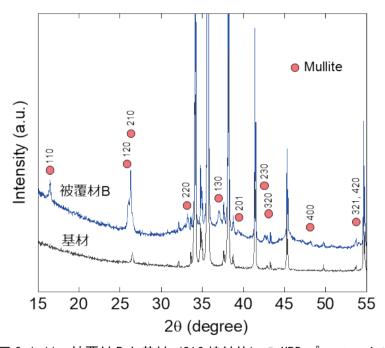


図 3.1-11 被覆材 B と基材 (SiC 焼結体) の XRD プロファイル

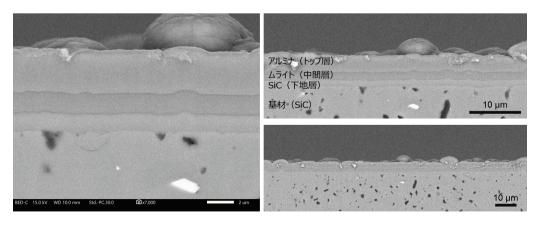


図 3.1-12 被覆材 B の断面 SEM 像

③-3 被覆構造の最適化【R3】

前項までに、ムライト中間層の組成が成膜後の被覆構造の健全性(成膜温度から室温へ の耐熱衝撃性)に及ぼす影響を明らかにし、緻密なッアルミナをトップ層とする3層構造の被 覆材が得られた。以下では、より高い防食性が期待されるαアルミナをトップ層とする成膜 の検討を行った。アルミナ層の成膜温度を 1200 ℃として作製した被覆材 C の XRD 図形を図 3.1-13 に示す。基材やムライト中間層の回折ピークに加えて、2θ = 25.8、35.4、38.1、 43.7 及び 53.1° に回折ピークが現れ、これらはそれぞれ α アルミナ(012)、(104)、(110)、 (113)及び(024)に対応する。 α アルミナの回折ピークは鋭く、結晶性の高い α アルミナトッ プ層が被覆されたことが示唆された。被覆材 C の微細組織を図 3.1-14 に示す。図 3.1-14(a) は被膜の表面 SEM 像であり、数μmサイズのαアルミナ結晶自形を持つ緻密な組織が形成され た。図 3.1-14(b)は被膜の表面 SEM 像であり、SiC 基材表面に SiC 下地層/ムライト中間層/α アルミナトップ層の3層構造が形成された。 α アルミナトップ層にはクラックは発生したもの の、中間層との界面での剥離は生じなかった。ここで、ムライト中間層を積層しない場合、 αアルミナ層とSiC 下地層との界面は全域にわたり剥離した。被覆材 C の断面 TEM 像と制限視 野電子回折像を図 3.1-15 に示す。図 3.1-15 (a) は HAADF-STEM 断面像であり、基板から α アル ミナトップ層までが密着性良く被覆されたことを確認した。また、SiC 下地層とムライト中間 層の界面には膜厚 500 nm 程度の遷移層 (transition layer) を介して、剥離や空隙、クラッ クのない、密着性の高い界面が形成された。また、ムライト中間層とαアルミナ層の界面に はアルミナ中間層側に短いクラックが多数確認されたが、剥離することはなく、比較的良好 な界面が形成された。図 3.1-15(b)及び(c)は α アルミナ層の明視野像と電子線回折像であり、 アルミナ層は数μmサイズの結晶子で構成されることが分かった。 図 3.1-15(d)及び(e)は、ム ライト中間層の明視野像と電子線回折像であり、サブミクロの緻密な結晶性の柱状粒で構成 されることが分かった。遷移層は非晶質様の緻密質であり(図 3.1-15(f))、電子線回折像は 3C-SiC のリングパターンであった。これはSiC 下地層と同一のパターンであり、遷移層はSiC 下地層と同様に、SiC の微結晶層と考えられた。ただし、SiC 下地層はノジュール状の微細構 造であるのに対し、遷移層は滑らかなで緻密な構造であった。

 γ アルミナと比較して、 α アルミナをトップ層とする場合、成膜温度は 100 $^{\circ}$ C以上の高温を要するため、完全にクラックの発生を抑制することは難しかった。しかしながら、遷移層の形成や中間層の最適化により、剥離を完全に抑制し密着性の高い被覆材を作製することができた。また、 α アルミナ層のクラックは、アルミナ層の膜厚を高めることにより低減でき、緻密質で剥離のない α アルミナ層の形成に成功した。

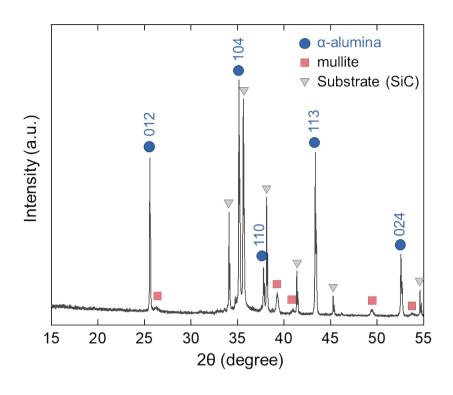


図 3.1-13 被覆材 C (αアルミナトップ層) の XRD 図形

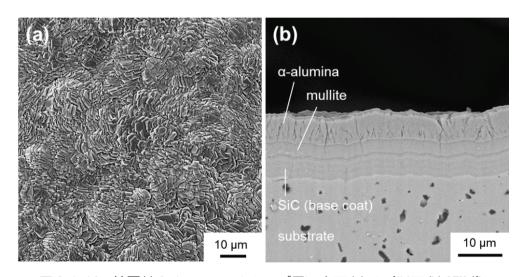


図 3.1-14 被覆材 C (αアルミナトップ層)表面(a)及び断面(b) SEM 像

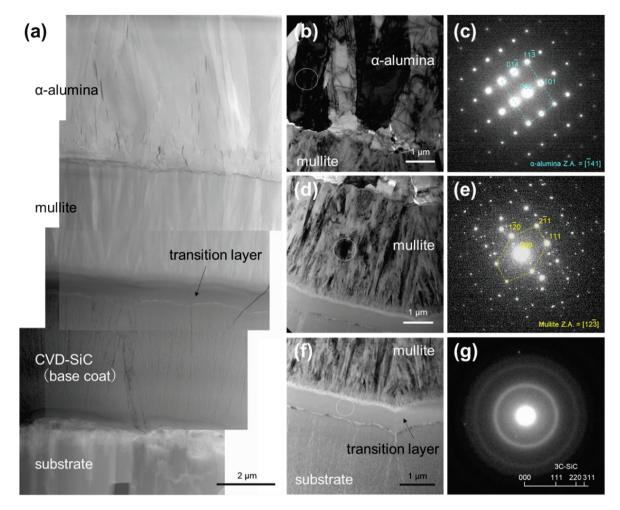


図 3. 1-15 αアルミナをトップ層とする被覆材の断面 TEM 及び制限視野電子線回折像 HAADF-STEM 像 (a) 、αアルミナ層の BFI (b) 及び電子線回折像 (c) 、 ムライト層の BFI (d) 及び電子線回折像 (e) 、遷移層 (transition layer) の BFI (f) 及び電子線回折像 (g)

ここで、後述する各種特性評価の結果(3.3.1)を受け、防食能や高温機械的特性の向上には、SiC 下地層の高純度化も重要な因子であることが分かった。これには、SiC 下地層の成膜時のプロセスガスとして水素を導入することで機械的特性(弾性率や硬さ)や防食能が向上することが分かった。以上で得られた知見を考慮し、SiC 下地層、ムライト中間層及びアルミナトップ層の成膜条件を最適化し、東北大より提供された SiC/SiC 基材上に成膜した 3 層被膜の断面 SEM 像を図 3.1-16 に示す。トップ層は α アルミナ、中間層は量論組成に近いムライト、下地層は高純度化した SiC であり、クラックの発生を完全に抑制することはできなかったが、均質で剥離のない 3 層被膜が形成された。画像解析で見積もられる中間層及びトップ層の気孔率は 1.1 %であり、これはクラックを含むため、緻密で気孔のない α アルミナ/ムライトが気相成長したものと考えられる。また、防食能の向上には中間層を極薄化することが有用であることが分かり、3.3.2(3)での高温高圧水試験では、ムライト中間層の成膜時間を短縮することで、2 μ m以下のムライト中間層を持つ 3 層被覆材を作製した。

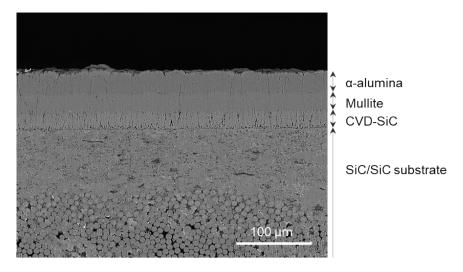


図 3. 1-16 SiC/SiC 基材上に被覆した α アルミナをトップ層とする 3 層被膜の 断面 SEM 像

④ まとめ

令和2年度は、東北大より提供される SiC/SiC 材に対してレーザーCVD により高密度なアルミナ層の高速気相成長技術を構築するため、産総研のムライト中間層/アルミナトップコート層の連続積層技術を用い、クラックフリーで緻密なアルミナ層の被覆構造を創出するための成膜条件探索を行った。令和3年度は、SEM 及び TEM と XRD を用いて構造解析を行い A1/Si 供給比との相関を調査し、これらを成膜パラメータにフィードバックし、クラックフリーで気孔のない高密度な γ (気孔率 0.2%以下)および α (気孔率 1.1%以下)アルミナをトップ層とする被膜の気相成長を達成した。

ムライト中間層について膜構造(表面形態、微細組織、結晶配向等)、及び膜厚の最適化によりSiC/SiC基材に強固に密着した防食被覆層形成を行った。ムライト中間層の組成、結晶相、微細組織、結晶配向、表面形態、膜厚が被覆全体の構造・性状に及ぼす影響を検証した結果、ムライト組成や下地層との界面構造が被膜の密着性に影響することを明らかにし、被覆構造全体の成膜条件を最適化した。これらの微細組織観察や構造評価は SEM 及び TEM、XRDを用いて評価した。各実施機関との協力によりフープ応力試験による耐剥離性の検証、界面剥離強度評価とメカニズム検証、模擬照射・高温環境下での強度評価に関する知見を成膜プロセスにフィードバックすることにより、下地層の高純度化や中間層の極薄化を通して強度の観点から最適化を行った。

参考文献

- [9] N. Bahlawane et.al., J. Electrochem. Soc. 150 (2004) C182-C186.
- [10] H. O.Ayoola et al., Acta Materialia 182 (2020) 257–266.

3.2 SiC/SiCの耐照射防食機能の発現【R2~R3】

(1) サンプルの作製【R2】

① 目的

本研究開発における供試材となるモノリシック SiC を調達すること、並びに調達が困難である SiC/SiC 基板に関しては SiC 繊維を購入し、CVI 法を主として作製すること、またこれらを試験片形状に加工して各再委託機関へ提供することを目的とする。

② 実験方法

令和2年度に購入したSiC繊維は、図3.2.(1)-1に示すようにHi-Nicalon Type-S (HNS) (NGS アドバンストファイバー株式会社製) であり、第 3 世代 SiC 繊維で近科学的組成 (C/Si \rightleftharpoons 1) の高結晶のSiCから成り、高引張弾性率で高引張強度を示す。表 3.2.(1)-1には、カタログ値を示す。



図 3.2.(1)-1 購入した Hi-Nicalon Type-S 繊維の外観

表 3.2.(1)-1 購入した Hi-Nicalon Type-S 繊維のカタログ値[11]

	酸素含有量	化学組成	引張強度	引張弾性率	かさ密度
	(wt%)	(C/Si 比)	(GPa)	(GPa)	(g/cm^3)
Hi-Nicalon	0.8	1 05	9 1	200	9 OF
Type-S	0.8	1.05	3. 1	380	2.85

HNS は、CVI 法にて熱分解炭素(pyrolytic carbon: PyC)と SiC を 2 層構造で界面被覆してプリフォームとした。作製したプリフォームは多数の気孔(>20 %)が残存するため、ポリマー含浸・焼成(polymer infiltration and pyrolysis: PIP)法及び Si 溶融含浸法(MI)にてマトリックス緻密化を行った。作製した SiC/SiC は図 3. 2. (1)-2 のように、(a) 板材形状とし、(b) 電界放出形走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron

Microscope: FE-SEM) にて観察した微細組織を示す。アルキメデス法にて測定した気孔率は2 %程度であり、非常に緻密なマトリックス形成ができていることが分かる。また、繊維や界面損傷はほとんど見られず、マトリックスは SiC と溶融 Si の残存物との混合物 (SiC+Si) として形成していた。

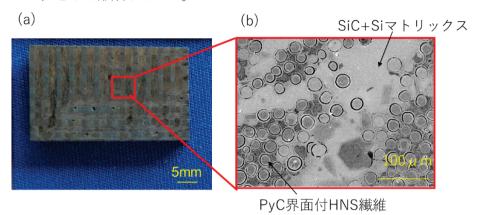


図 3.2.(1)-2 (a)作製した SiC/SiC 板材、(b) FE-SME にて観察した微細組織

モノリシック SiC については、株式会社フェローテックマテリアルテクノロジーズ[12] にて、 ϕ 300 mm×t1.5 mm の SiC 厚板を外注作製し、図 3.2.(1)-3 に示すような各試験片形 状に加工して各研究機関に提供した。

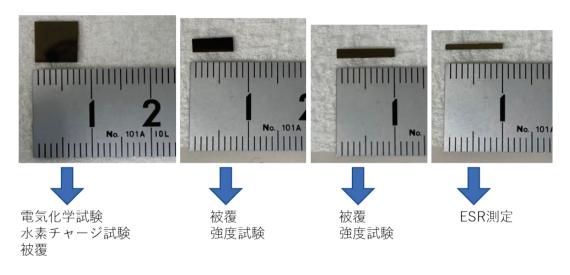


図 3.2.(1)-3 モノリシック SiC 厚板材から加工した各種試験片

参考文献

- [11] Hi-Nicalon Type-S 繊維カタログ値、http://www.ngs-advanced-fibers.com/jpn/item/ (最終アクセス:報告書執筆現在).
- [12] https://ft-mt.co.jp/product/semiconductor_equipment/cvd_sic/(最終アクセス:報告書作成現在).

(2) 水素導入試験と評価【R2~R3】

① 目的

SiC は照射によって高温高圧水環境下で腐食が加速することが知られており、その原因の 1 つとして、照射で形成された空孔周辺にある不対電子が腐食の反応サイトになっていると考えられている。一方で腐食を抑制する技術は今のところ存在していない。

令和 2 年度は、不対電子に予め水素原子を結合させ、腐食を抑制できるとのアイデアの下、それを実証することを試みた。また、水素化のために必要な条件を電気化学試験、ESR、及び後述 (3.3.2.(3)) のオートクレーブ試験の結果も合わせて見出す。

令和 3 年度は、水素チャージによる防食メカニズムを学術観点から明らかにすることを 目的とした。

② 実験方法

②-1 水素チャージ装置の作製と水素チャージ条件の検討【R2~R3】

過去の研究から、SiC は粒界上で優先的に腐食することが確認されている[13]、[14]。この理由として「粒界は原子配列が乱れた領域に対応しているため、粒内に比べてエネルギーが高い状態にある。」という記述にとどまっており、エネルギーが高い状態にあるとなぜ腐食しやすいのかという議論には至っていない。本研究では、後述するように腐食が電気化学腐食であるという事実を踏まえ、粒界優先腐食の原因が粒界上の不対電子が電気的に活性であるという点に注目した。例えば、電気的に活性な不対電子はSi 単結晶やアモルファス Si で見出されており、これが Si デバイスの電気抵抗増加を引き起こし、問題となっている。多結晶 Si では水素チャージによって不対電子の不活性化に成功した例があり[15]~[17]、その機構は不対電子を水素で終端させることによっている。本研究では、照射によって腐食する原因は空孔導入に伴って、その周囲に存在する不対電子の密度も増加するために SiC の電気化学的な腐食が加速されるものとの仮定の下、水素チャージによってSiC の不対電子の不活性化の可能性を検討した。

令和2年度は、水素チャージの手法にはプラズマ暴露、水素イオン照射、あるいは電解チャージ法など様々あるが、本研究ではこれまでの東北大での知見から表面へのダメージが小さいことと、効率的に水素を試料内に導入可能な方法という観点から、高温水素雰囲気への試料暴露という手法を用いる。それを達成するために必要な装置を本研究で新たに設計した。図3.2.(2)-1に装置の外観を示す。水素チャージの対象試料を内径10.5 mmのステンレス製の反応管に封入し、ターボ分子ポンプで10⁻⁵ Pa程度まで真空排気したのち、高純度水素を導入できるようになっている。配管一式はドラフトチャンバー内に設置し、また、水素シリンダーは専用に設計したシリンダーキャビネット内に設置した。加えて、ガス検知器を周辺に設置し、水素チャージ時の安全性を図っている。水素暴露中の温度は電気炉内に設置した熱電対の温度とし、自動で温調コントロールができるように制御系も自作した。

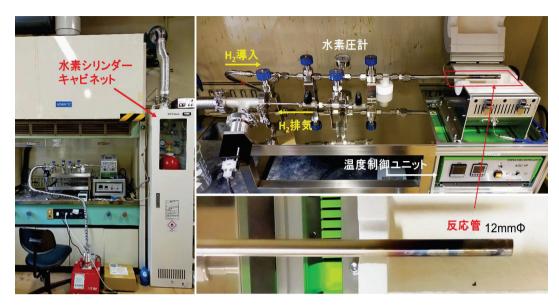


図 3. 2. (2)-1 水素チャージのための高温高圧水素雰囲気炉の全体外観(左側)、 配管と電気炉(右側上段)、及び反応管外観(右側下段)

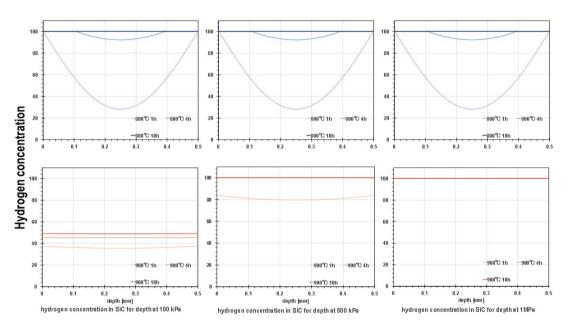


図 3. 2. (2)-2 熱力学計算による 0.5 mm 厚 SiC 中に滞留する水素原子濃度の 暴露温度・時間依存

(表面の水素濃度はジーベルツ則にのみ従うと仮定しており、 表面に侵入する エネルギー障壁は考慮していない。)

水素チャージ条件は 800 \mathbb{C} (1 時間、10 時間)、及び 900 \mathbb{C} (1 時間)で実施した。これらの温度条件は、ジーベルツ則及び SiC 中での水素の拡散係数から熱力学計算した。既往研究より、CVD-SiC プレートへの水素の透過は結晶粒界を介した拡散に支配されていることが分かっているため、水素の拡散係数から試料の水素濃度を求める計算式は、以下のようになる。

$$C(x,t) = (C_s - C_0) \left\{ 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} + C_0$$
 (式 3. 2-1)

ここで、C(x,t): t 秒後[sec]の深さ x[m]地点での水素濃度[H atoms / SiC atoms]、 C_s : SiC 表面の水素濃度[H atoms / SiC atoms]、 C_0 : SiC 試料中の初期水素濃度[H atoms / SiC atoms]、 C_0 : 水素の拡散係数[m²/s]である。また、 C_s を求めるために、ジーベルツの法則を用いた。ジーベルツの法則は以下のように示す。

$$C_{s} = K\sqrt{P} \tag{\vec{x} 3.2-2}$$

ここで、K: SiC の水素溶解度係数 $[Pa^{-0.5}]$ 、P: 圧力[Pa]である。(式 3. 2-1)に(式 3. 2-2)を代入し、 $C_0=0$ と設定し、式を整理すると以下のようになる。

$$C(x,t) = K\sqrt{P}\left\{1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}$$
 (式 3. 2-3)

例えば、図 3.2.(2) -2 に示したように、暴露温度 800 $\mathbb C$ では 10 時間の 1 MPa 水素雰囲気への暴露によって、水素は表面と内部で一定の滞留量になるが、4 時間以下では内部は表面よりも水素濃度が低いことが分かる。一方、暴露温度 900 $\mathbb C$ では 1 時間の暴露時間でも水素濃度が試料内で均一になることが示唆された。これらの検討に基づいて、先述のように 800 $\mathbb C$ (1 時間、10 時間)、900 $\mathbb C$ (1 時間)を温度条件と設定し、1 MPa の水素雰囲気にそれぞれ試料を暴露した。

令和3年度は、令和2年度と同様の条件に加え、600 ℃、及び1000℃でも水素化を実施 した。

両年度ともに共通で、水素暴露に用いた試料は CVD 法で作製した高純度な 3C タイプ構造の多結晶 SiC (以後、モノリシック SiC と略記。) である。本モノリシック SiC は SiC/SiC のマトリックス及び繊維の双方と構造が質的に等しく、その基本的な情報としての試料選択である。試料の大きさは、縦1、横1、厚さ2 mm 程度を基本とした。

②-2 不対電子密度の測定【R2~R3】

令和2年度、及び3年度ともに共通の手法で、水素チャージが及ぼすモノリシックSiCの腐食への効果を検証するため、不対電子密度の変化をESRで測定し、どの程度の不対電子を水素修飾によって不活性化できたかを調査した。以下に簡単な測定原理を述べる。

一般に、安定分子は 2 個の電子がペアとして軌道に入る性質を持っている。それに対して、化学反応の中間物質や固体中の格子欠陥、特定の価数の遷移金属は、不対電子を持つことが知られ、この不対電子を持つ物質は常磁性、持たない物質は反磁性となる。また、電子はスピンと呼ばれる運動量を持つことが知られている。1 つの分子軌道には、電子が 2 個まで格納されるが、この時電子のスピンは互いに逆向きに配置されるため、対となった電子は互いに磁場を打ち消し合い、磁性は現れなくなる。一方、不対電子を持つ常磁性物質では 1 つの電子が対を作らず軌道に入ることで、電子が本来持っている磁性が残る。ESRではこの残った磁性を利用して、磁場中で電子のエネルギーを変化させ、スピンを観測する。電子スピンは、磁場のない時はランダムな方向を向いているが、それらが磁場中に置かれると磁場に対して平行(β スピン)、または反平行(α スピン)に配向する。 α スピンと β スピンは 0 磁場では等しいエネルギーを持つが、磁場の存在下では α スピンは不安



図 3.2.(2)-3 本研究で用いた ESR 測定装置の外観 (電子スピン共鳴装置 JEOL, X330、東北大学化学・バイオ系保有: マイクロ波帯域は 8.75-9.65 GHz (X バンド)、34-36 GHz (Q バンド)、 最大磁場強度は 1.4 T)

定化する一方、 β スピンは安定化する(ゼーマン効果)。この 2 つの向きのエネルギーの差は、磁場強度に比例して大きくなる。そのエネルギー差がマイクロ波のエネルギーに一致した時、電子スピンがマイクロ波を吸収して上の準位に遷移するため、ESR 信号が観測される。ESR は、電子スピン(不対電子)を選択的に観測し、その磁気モーメントの大きさや、他の電子スピンや核スピンとの相互作用を通じて反応性、運動性、構造に関する情報を明らかにしようとする磁気共鳴分光である。電子スピンの周囲の環境を反映する値、電子と核との相互作用を与える超微細構造、緩和時間と密接に関係する線幅や飽和特性、不対電子の量などの情報が得られる。本研究では、不対電子密度(すなわちスピン密度)の情報を得るために ESR 測定を用いた。

電子スピン共鳴に用いた試料は前述した寸法のモノリシック SiC、及び SiC/SiC 複合材料 (400 $\,^\circ$ C、最大 10 dpa) である。測定には東北大工学研究科が保有する図 3. 2. (2) -3 に示した日本電子の JES-X330 を用いた。標準的な測定条件はマイクロ波周波数: 9431 MHz、マイクロ波出力: 1 mW、測定磁場: 336 mT、変調磁場幅: 0.2 mT、掃引時間: 1 min の条件を基本とした室温測定である。

②-3 腐食電流の測定【R2】

電気化学測定における代表的な電流-電位曲線法には、サイクリックボルタンメトリー (CV) やリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 等があり、腐食の理論解析のために用いられている。これらは測定が簡便である割りに、得られる電流-電位曲線(ボルタモグラム)から電極表面あるいは電極近傍でどのような反応が起こっているかを直観的に把握できるため、インピーダンス法やパルス法などさらに高度な測定法の前に最初に行う方法として使われることが多い。CV や LSV は電位を制御しながら電流を測定できるポテンショスタット装置に作用電極(WE)、参照電極(RE)、対極(CE)を接続し、支持電解質を含

んだ溶液に 3 電極を浸し、一定の掃引速度で電位を増減させて電流値を測定する方法である。腐食状態時はカソード反応とアノード反応が同じ速度で試料表面上で起こり、見かけ上電子が外部回路に流れず、腐食電流を検出することができない。そこで、電位を負側へ掃引することで、作用電極表面でカソード反応だけを起こす。また、電位を正側へ掃引すると作用電極表面でアノード反応だけを起こす。これらのカソード反応とアノード反応から得られた電流-電位曲線とターフェルの式を用いることで、酸化還元系の標準電位(腐食電位)とその電流値を知ることができる。電位情報から定性分析が、電流情報から定量分析が可能である。電気化学的な可逆性・不可逆性、酸化・還元種の安定性、化学反応速度など様々な情報が得られる方法であるが、電極、電位掃引速度、溶媒などに影響されやすい方法でもある。

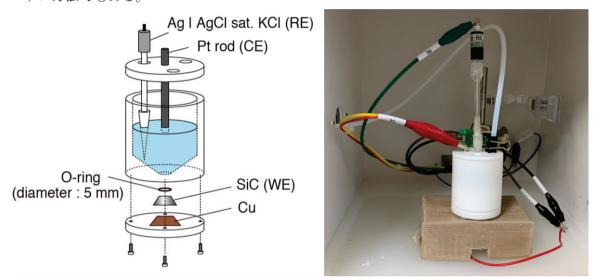


図 3. 2.(2)-4 3 極電気化学セル(テフロン、自作)の模式図(左側)、及び 実験中の外観(ファラデーケージ内部の電気化学セル)

本研究では、SiC に対する腐食電流(変化)の測定を目的としており、再現性のある結果にするために、モノリシック SiC 試料についてこれまで最も多く経験のある LSV を図 3.2.(2)-4 に示した自作の電気化学セルを用いて実施した。電気化学測定には、北斗電工電気化学測定システム HZ-7000 を用いた。電解液は蒸留水を希釈液として 21~mM HF + 12~mM NH4F + 0.967~mM NH4C1 の濃度となるように調製した。電気化学測定開始前には、電解液一試料界面が安定するまで電解セルを安静にし、浸漬電位測定によって 10~分間に 10~mV 以上の変化が認められないことを確認した。安定確認後、掃引速度を $3~\text{mV/s}\sim1000~\text{V/s}$ 、サンプリング間隔を $10~\text{μs}\sim100~\text{ms}$ 、及び電流レンジを自動または 30.3~mA、及び 300~μA に固定した。参照電極として 10~km を用いた。また、ノイズが結果に反映されることを防ぐために、装置にはアースを接続し、オシロスコープで 10~km オーダーの電流測定に問題がないレベルまでノイズ低減ができていることを確認した。

③ 結果

③-1 ESR による不対電子密度の評価【R2】

図 3.2.(2)-5 にモノリシック SiC を対象に、水素チャージしていない試料及び異なる 2 条件で水素チャージした試料から得た ESR シグナルを示す。一般に ESR では変調磁場に対する吸収ピークの位置分解能を向上させること、及び S/N 比を向上させることを目的として微分波形が利用されるため、本研究でも微分波形として示している。両サイドにある波形は、変調磁場及びシグナル強度補正のための Mn マーカーからの信号である。試料毎の重量がわずかに異なるため、Mn マーカーの波形が一致するように強度全体をノーマライズしている。

水素チャージをしていない試料(As received)の波形が最も大きく、水素チャージした 試料の波形高さはそれよりも顕著に低下していることが分かる。これは、水素チャージに よって電磁波の吸収(とそれに伴う不対電子の励起)が起こりにくくなったことを意味しており、各試料間のピーク面積の比較はそのまま不対電子密度(スピン密度)の比較に対 応する。それぞれのピーク面積及び不対電子密度が既知の Mn マーカーからのシグナルとの 比較により導出した不対電子の密度は、水素チャージしなかった試料では 2.5×10^{17} 、800 $\mathbb C$ で水素チャージした試料では 1.6×10^{17} 、900 $\mathbb C$ で水素チャージした試料では 1.5×10^{17} であった。すなわち、水素チャージによりそれぞれの条件で 36%、及び 40%の不対結合が水素チャージにより消失したことになる。これらのすべてが、水素原子の不対電子修飾に起因するかどうかは今のところ明確ではないが、水素チャージが不対結合の絶対的な

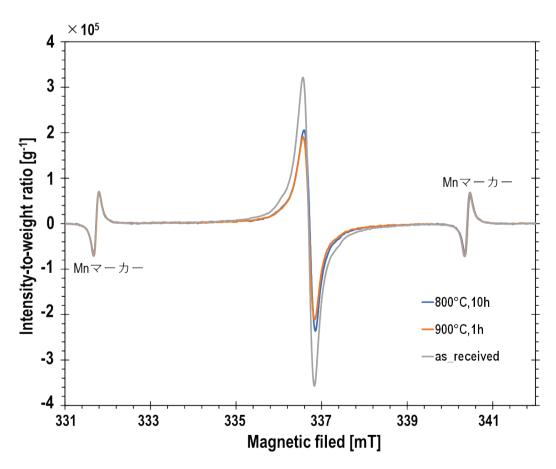


図 3. 2. (2)-5 水素チャージをしていないモノリシック SiC と、800 ℃もしくは 900 ℃で水素暴露したモノリシック SiC の ESR シグナル

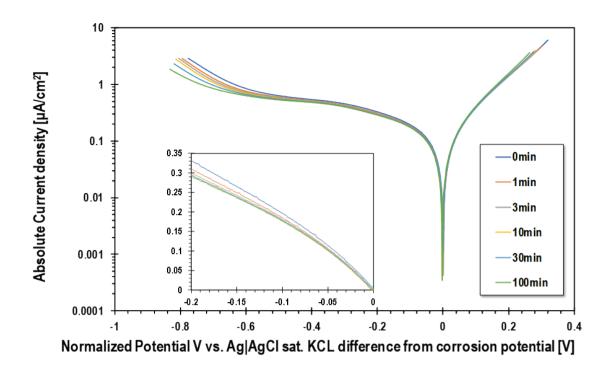


図3.2.(2)-6 腐食電流の脱気時間依存

数を低下させることが確認された。不対電子の数の減少は水素チャージ温度によって大差ないが、防食効果には大きな差異として現れることを以下に述べる。

③-2 腐食電流への水素チャージの効果【R2】

図 3.2. (2)-6 に本研究で用いた水素チャージしていないモノリシック SiC の典型的なボルタモグラムを示す。図中の時間 (min) は、電気化学測定前に電解液の脱気を目的として実施した Ar のバブリング時間である (バブリング時間が長くなるにつれ、電解液中の溶存酸素濃度が低下する。)。図から明らかなようにカソード電流は脱気時間とともに減少しており、腐食電流も低下している。この結果から、カソード反応に関与する拡散種が電解液中の溶存酸素であり、溶存酸素の還元反応がカソード主反応であることが分かる。一方、溶存酸素の濃度変化に対し、アノード電流はほとんど変化していない。過去に行われた SiC の高温高圧水オートクレーブ試験においても、高温高圧水中の酸素濃度が高いほど減肉が大きかったことが報告されている[1]。このことから希釈 HF 溶液中でも高温高圧水条件と同様のカソード反応が起こっており、それが腐食電流を決定する主要因子となっていることが分かった。

図 3.2.(2) -7 は、800 $\mathbb C$ で 10 時間、900 $\mathbb C$ で 1 時間水素チャージした試料と、水素チャージしていない試料のボルタモグラムを比較したものである。腐食電流はそれぞれ、6.75、0.62、及び 9.82 nA/cm^2 であった。水素チャージの有無によって、アノード電流の変化はほとんど見られなかった。一方で、カソード電流は 900 $\mathbb C$ チャージ試料で顕著に減少しており、水素チャージによってカソード反応が抑制できることが確認できた。これに伴い、水素チャージ試料では腐食電流値が水素チャージ前後で 90 %程度も減少しており、防食手法としての可能性を示唆する結果が得られた。しかしながら、800 $\mathbb C$ では水素暴露時間が

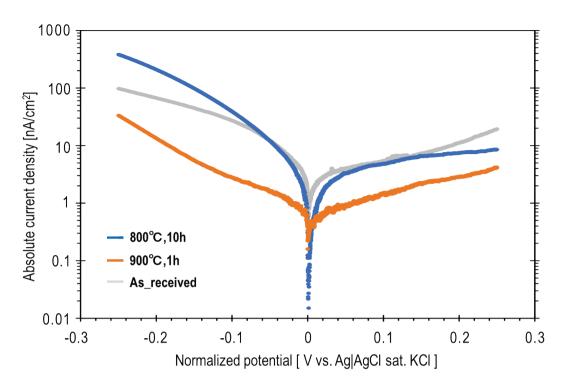


図 3. 2. (2) -7 800 °Cで 10 時間、900 °Cで 1 時間水素チャージした試料と 水素チャージしていない試料のボルタモグラム

10 時間と長時間であるにもかかわらず、腐食電流の低下は36 %程度であった。このことは、800 ℃では水素が表面から試料内部に効果的に浸入できていないか、できたとしてもその多くが不対結合と結合できなかったことを示唆している。

③-3 水素チャージと防食の学術的検討【R3】

図 3.2. (2)-8 は各温度で水素曝露した試料の ESR 測定結果である。ただし、図中の曲線は水素曝露前後における ESR シグナルの差分であり、不対電子の増減が水素チャージ前後で起こらなければシグナルは変化しないのでフラットな線になる。これによれば、すべてのチャージ温度において不対電子の現象が認められたが、その差分シグナルの形は異なっていることが分かる。例えば 500 ℃の水素曝露条件では主に 336. 4~336.8 mT 付近でマイクロ波を吸収する不対電子が減少していた。一方、それ以上の暴露温度では 336. 4~336.8 mT の範囲、あるいは 336.8~338 mT 付近でマイクロ波を吸収する不対電子が減少していた。 特に 600 ℃では最も広い範囲の不対電子が減少していた。また、700 ℃、800 ℃の水素曝露条件では水素曝露後のグラフが水素曝露前のグラフより左にシフトしたあとに減少していた。これらの相違は、水素チャージ温度によって水素化できる不対電子の種類(Si 空孔周辺の不対電子や C 空孔周辺の不対電子の別など)が異なることを示唆している。さらに、これらの試料中では 900℃で最も腐食が抑制可能であったことから、過去の文献[18]を考慮すれば、900 ℃では C-H に比べてより昇温熱離脱試験で解離温度の高い Si-H 結合が形成されたものと考えられる。特に[18]の知見は照射 SiC で得られたものであり、水素原子について、照射によって形成される欠陥との結合と、本研究で得た未照射試料中の欠陥(主

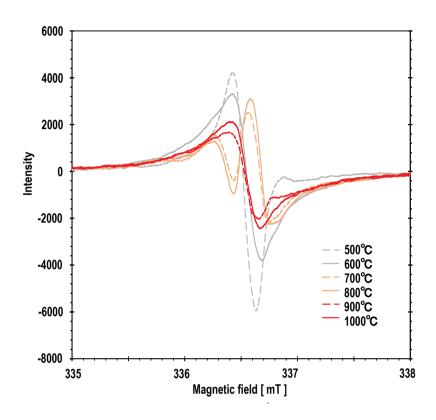


図 3. 2. (2) -8 500~1000 °C、10 時間、1 MPa の水素曝露前後における ESR 結果の差分の比較

として粒界にある空孔と考えている。)との結合に類似性が認められることを示唆してい る。これらの結果から同様の不対電子欠陥が導入される照射試料に対して期待できる水素 導入量と照射加速腐食量の相関を整理すると、500 及び 600 ℃においては未照射にも認め られる 336.4~336.8 mT 付近で観測できる不対電子のみが強く水素終端され、700 及び 800 ℃ではそれよりやや広い範囲で終端が起こるが差分シグナルの形状変化から分かるよ うにg値のシフトが認められており、CあるいはSiの選択的な不対電子終端が起こってい ると考えられる。900 ℃を超えるとほぼすべての欠陥周囲の不対電子について水素終端が できるものと予想できる。また、本研究で開発した手法によって可能な水素導入量は、上 述の熱力学的検討によれば照射で導入される空孔密度(例えば 900 ℃で 10²³ m-³ 程度「197) よりも十分に大きい。これらのことを複合して考えれば、照射材においても900 ℃での水 素チャージが防食に有効である可能性が高いことが分かる。また、SiC/SiC についても同 様の被覆処理を実施し(腐食試験後の外観は図3.3.2.(3)-9に示した。) さらに400 ℃に て Si イオン照射を実施したあとの ESR 結果を図 3. 2. (2)-9 に示す。図から、両試料ともに 照射によってシグナル強度が著しく増加しているものの、水素チャージによって Sic/Sic に対してもモノリシック SiC と同様の不対電子現象の効果が得られているものと考えられ る。また、水素チャージの効果を長期腐食試験においても確認するため、上記と同様の被 覆と水素チャージを施した照射後 SiC/SiC 試料について、320 ℃(腐食試験後の外観は図 3.3.2.(3)-10) 、1000 時間腐食試験の実施後に重量変化を測定したところ測定限界である 0.1 mg 以下であった。これにより、本研究の目標値として設定した照射後の浸漬 1000 時 間で水中シリカ濃度5 mg/L 以下を達成できたことが確認できた。

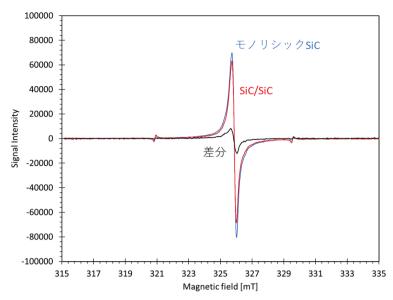


図 3. 2. (2) -9 900 °C、10 時間、1 MPa の水素曝露+照射後の被覆モノリシック SiC 及び被覆 SiC/SiC 試料の ESR 結果

④ 水素導入試験と評価のまとめ【R2~R3】

令和 2 年度は、モノリシック SiC を対象とした ESR 試験結果から暴露温度 800 $^{\circ}$ C及び 900 $^{\circ}$ Cのいずれの条件でも水素が明確に試料中に導入されており、不対電子の数を減少させていることが分かった。一方で、電気化学試験では 900 $^{\circ}$ C暴露条件の方が腐食電流を顕著に低下させられることが分かった。SiC には Si 原子に付随する不対電子と C 原子に付随する不対電子がそれぞれ存在しているはずであるので、800 $^{\circ}$ Cではそのどちらかが効果的に不活性化できていない可能性がある。いずれにしても、本研究項目で 900 $^{\circ}$ C以上の暴露条件で水素化することが効率良い防食手法になり得ることが分かり、今後はこの条件を水素チャージの基本条件とした。

令和3年度は、水素暴露温度によるESR差分シグナルの違いから現時点での知見から考え得る範囲で水素チャージによる防食メカニズムを明らかにし、また、照射試験小野腐食試験により開発した防食技術の耐照射性能を実証した。

参考文献

- [13] 川久保 隆, 平山 秀雄, 後藤 昭, 金子 正: 材料, 38, 92 (1989).
- [14] 川久保 隆, 平山 秀雄, 金子 正: 材料, 39, 312 (1990).
- [15] T.I. Kamins, P.J. Marcoux, "Hydrogenation of transistors fabricated in polycrystalline-silicon films," in IEEE Electron Device Letters, 1 (1980) pp.159-161.
- [16] I.W. Wu, A.G. Lewis, T.Y. Huang, A. Chiang, "Effects of trap-state density reduction by plasma hydrogenation in low-temperature polysilicon TFT," in IEEE Electron Device Letters, 10 (1989) pp.123-125.
- [17] Akito Hara and Kuninori Kitahara "Hydrogenation of Polycrystalline Silicon Thin-Film Transistors," New Advances in Hydrogenation Processes Fundamentals and Applications, Available from: https://www.intechopen.com/books/new-advances-in-hydrogenation-processes-fundamentals-and-applications/hydrogenation-of-polycrystalline-silicon-thin-film-transistors
- [18] Yasuhisa Oya, yoshihiro Onishi, Kenji Okuno, Satoru Tanaka, Trapping and Detrapping Mechanisms of Deuterium in SiC Studied by XPS and TDS, Materials Transactions, Vol. 46, No. 3 (2005) pp. 552-556.
- [19] S. Kondo, Y. Katoh, L.L. Snead, "Microstructural defects in SiC neutron irradiated at very high temperatures," Journal of Nuclear Materials 382 (2008) 160–169.

3.3 模擬照射・高温環境下での被膜強度評価【R2~R3】

3.3.1 高温被膜強度評価(再委託先:物材機構)【R2~R3】

① 試験の目的

令和2年度は、産総研が行うレーザーCVDプロセスを用いた耐環境被膜において、短期間で精度良くフィードバックを行うため、まず物材機構では有限要素解析(FEM)を用いてムライト中間層の有効性を検証し、亀裂や剥離等の被膜欠陥の発生個所を予測した。次に、モノリシックSiCやSiCとへのムライト中間層及びアルミナトップ層の試作品を物材機構が有する機械的試験一群(破壊靭性試験、高温ナノインデンテーション試験等)を駆使して実測することで、特性向上のためのプロセスへのフィードバックを行うとともに使用環境を想定した被覆健全性評価を行った。令和3年度は上記に加えて、800℃までの高温での被覆健全性を熱応力的数値計算及び繰り返し熱サイクル試験で検証し、東北大が実施する高温高圧水腐食での被覆健全性に関して機械的試験を通して検証した。また、東北大学と産総研で作製した耐食SiC/SiCに被覆を施し同様の機械的試験を実施した。具体的には、以下の6項目を実施した。

- (1) FEM によるレーザーCVD プロセス時の被膜の応力解析【R3】
- (2) ムライト中間層成膜工程時の組成比の違いによる機械的特性への影響【R3】
- (3) SiC 及び SiC/SiC 上への 3 層構造の機械的特性評価【R3】
- (4) 3 層構造での破壊靭性試験【R2~R3】
- (5) 高温での被膜の機械的特性評価【R3】
- (6) 環境効果による被膜健全性【R2~R3】

2 結果

②-1 FEM による CVD プロセス時の被膜の応力解析 【R3】

まず産総研におけるレーザーCVD プロセスを模擬し、表面温度 1200 ℃、基盤温度 1000 ℃、応力・歪みフリーの膜を系全体として一瞬で 25 ℃に落とした場合の FEM 解析結果を図 3. 3. 1-1 に示す。上図のようにモノリシック SiC 基材にアルミナ単層をレーザーCVD プロセスで施す場合、アルミナ層表面に引張応力が CVD-SiC 層とアルミナ層との界面には圧縮応力が発生し、アルミナ層は表面から縦亀裂が多数発生すること、CVD-SiC 層とアルミナ層との界面には横亀裂による剥離が発生することが安易に想像できた。実際、産総研が行ったレーザーCVD プロセスでもアルミナ層表面からの縦亀裂と CVD-SiC 層とアルミナ層との界面には横亀裂による剥離が起こっていることが確認できた。次に、下図のように本プロジェクトで提案するムライト中間層を施すことでアルミナ層の表面近傍の引張応力が低減すること、アルミナ層との界面には圧縮応力も同時に低減することで、アルミナ層の縦亀裂発生と CVD-SiC 層とアルミナ層との界面での横亀裂による剥離は大きく改善することが期待できる。

CVDプロセスによる実証

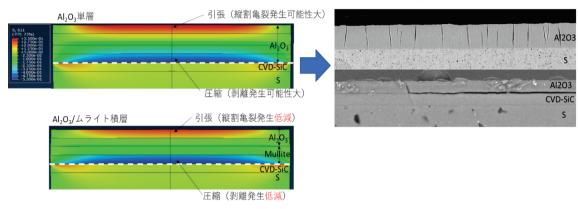


図 3. 3. 1-1 レーザーCVD プロセス時の FEM 解析によるアルミナ単層及び アルミナ/ムライト積層による応力解析

②-2 ムライト中間層成膜工程時の組成比の違いによる機械的特性への影響【R3】

表 3.3.1-1 に、産総研が実施したムライト中間層成膜工程における A1/Si 組成比の違いによる被膜の表面外観・表面粗さ、断面外観・平均膜厚の違いをまとめる。表面・断面外観はレーザー顕微鏡(KEYENCE、VK-X1000)で観察し、表面粗さは表面画像から面全体を測定範囲とし複数枚を解析した平均値、膜厚は断面画像から複数点選択し平均値を算出した。形成したムライトは柱状に成長しており表面粗さや膜厚はほとんど影響していないことが分かった。

表 3.3.1-1 ムライト中間層成膜工程における AI/Si 組成比の違いによる被膜外観、 表面粗さ、膜厚への影響

	表面外観	表面粗さ		膜厚
A1/Si =4.5	<u>50μm</u>	Ra=4. 0 μm	<u>50μm</u>	55 μm
A1/Si =6.5	<u>50μm</u>	Ra=3. 8 μm	<u>50μm</u>	58 μm
A1/Si =10.0	<u>50μm</u>	Ra=2. 9 μ m	<u>50μm</u>	43 μm

図 3.3.1-2 に、被膜の物性取得のために用いた物材機構が保有する高温ナノインデンテーション装置(Hysitron、TI950)及び試験方法について示した。本被覆材のような薄膜かつ薄被覆材の場合、一般的に測定する面の平滑性や荷重が大きく影響することが知られており、本試験は物材機構がこれまで培ってきた薄膜・薄被覆材のノウハウを駆使し、数十 nm 程度の圧痕を $2~\mu$ mの間隔で 17~点を 2~列インデント(最大荷重 2~mN、2~ sec 保持)することで薄膜試料による短時間(約 5~分/試料)試験を極薄の被膜(\sim 50~ μ m)に一挙に行う連続試験を用いた。

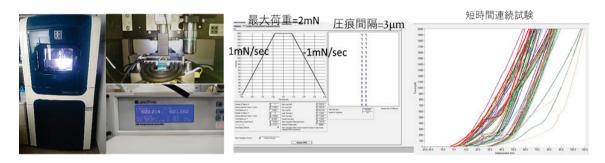


図3.3.1-2 高温ナノインデンテーション装置及び試験方法

ナノインデンテーション試験後の荷重変位曲線から各層の硬度並びにヤング率を算出し、2Dイメージング機能を用いてマップ化した結果を図 3.3.1-3 に示す。Al/Si 組成比が大きくなるにつれて、硬度・ヤング率ともに向上していくことが分かった。また、Al/Si = 10.0 の場合、ムライトバルク材のヤング率(約 210 GPa) 程度になることが分かった。

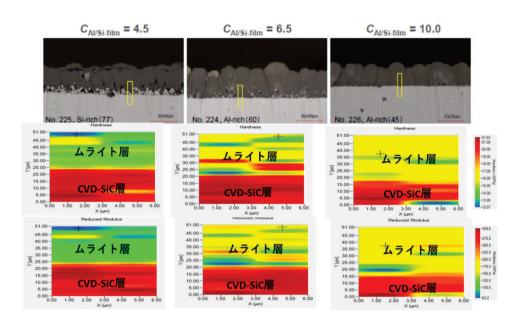


図 3.3.1-3 ムライト中間層成膜工程における AI/Si 組成比の違いによる 硬度・ヤング率への影響

②-3 SiC 及び SiC/SiC 上への 3 層構造の機械的特性評価 【R3】

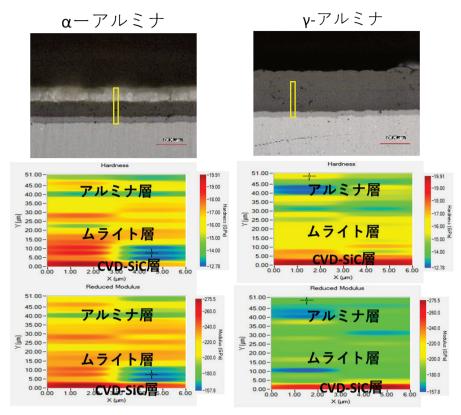
表 3.3.1-2 に、産総研が実施したムライト中間層/アルミナトップ層から成る 3 層成膜工程におけるアルミナ層の結晶性の違い(α 型、 γ 型)による被膜の表面外観・表面粗さ、断面外観・平均膜厚の違いをまとめる。表面・断面外観はレーザー顕微鏡(KEYENCE、VK-X3000)で観察し、表面粗さは表面画像から面全体を測定範囲とし複数枚を解析した平均値、膜厚は断面画像から複数点選択し平均値を算出した。アルミナ層の結晶性の違い(α 型、 γ 型)による表面粗さへの影響はほとんどなく、機械試験に向けて産総研側に物材機構から提示した厚み CVD-SiC 層=約 $10~\mu$ m、ムライト中間層=約 $30~\mu$ m、アルミナトップ層= $30~\mu$ m通りに成膜厚みの制御が可能であることが分かった。断面外観から、FEM 解析によ

るシミュレーションでムライト中間層の効果としてアルミナ層の大きな縦亀裂、CVD-SiC 層とムライト中間層との界面での横亀裂による剥離がレーザー顕微鏡では探知できないレベルであった。

表面外観 表面粗さ 断面外観 膜厚 Ra=1.6 α-アルミ 型 ナ μ m $=27 \ \mu \text{m}$ ムライト $=27 \mu \text{m}$ CVD-SiC 焼結SiC 50µm $=10 \ \mu \text{m}$ Ra=1.0 γ-アルミ 型 ナ μ m $=31 \ \mu \text{m}$ ムライト $=29 \, \mu \text{m}$ CVD-SiC 焼結SiC 50µm 50µm $=9 \mu m$

表 3.3.1-2 アルミナ層の結晶性の違い (α 型、 γ 型) による被膜組織・表面粗さ・膜厚の違い

図 3.3.1-4 には、図 3.3.1-3 に示したナノインデンテーション装置及び試験法を用いて、3 層構造のナノインデンテーション試験後の荷重変位曲線から各層の硬度並びにヤング率を算出し、2D イメージング機能を用いてマップ化した結果を示す。試料界面を中心に厚み方向に 2μ m 間隔で上下 17 列 2 行の合計 34 点を約 2μ m×約 34μ m の範囲内でインデント(最大荷重 2mN、2sec 保持)している。アルミナの成膜温度に依存し、ムライト中間層の硬度及びヤング率は α 型の方が若干高くなる傾向があった。また、アルミナトップ層も α 型の方が γ 型よりも硬度及びヤング率は高くなっていた。



ここで、CVD-SiC 層の硬度(~19.91 GPa)とヤング率(~275.5 GPa)が既存の CVD-SiC バルク材と比較して低いことから、産総研でのレーザーCVD プロセスにおいて、 H_2 ガスをフローさせて高純度化を CVD-SiC 層に施した結果を図 3.3.1-5 に示す。トップ層を α 型にした場合、 H_2 ガスをフローさせて高純度化を CVD-SiC 層に施すことで硬度(~26.89 GPa)とヤング率(~325.9 GPa)ともに大きく向上していた。

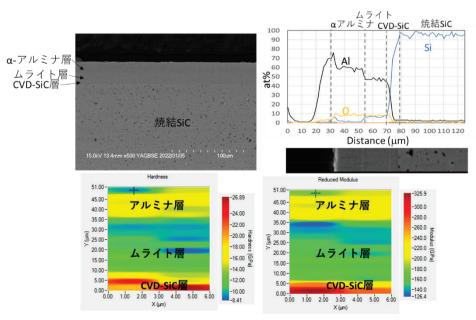


図 3.3.1-5 モノリシック SiC 上への 3 層構造被覆における CVD-SiC 層の高純度化効果

同条件を用いて、基材を SiC/SiC にした場合の断面写真、EDS による元素ライン分析及 びナノインデンテーション試験による硬度・ヤング率算出結果を図 3.3.1-6 に示す。膜厚は、物材機構から要望した機械試験用被覆のため、アルミナ層=約 $30~\mu m$ 、 Δ ライト層=約 $30~\mu m$ 、CVD-SiC 層=約 $20~\mu m$ であった。 H_2 ガスをフローさせて酸素の消費に伴う高純度化を CVD-SiC 層で行うことで硬度(Δ 47.78 GPa)とヤング率(Δ 420 Δ 420 Δ 50 ともに大きく向上し、理論値に近付いていた。

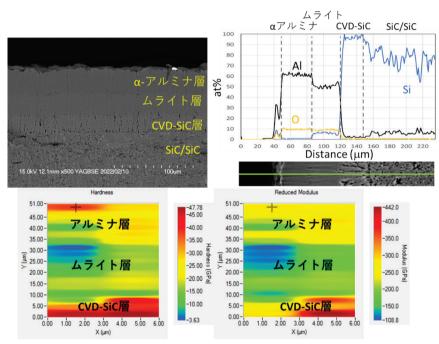


図 3.3.1-6 SiC/SiC 上への 3 層構造被覆

②-4 高温での被膜の機械的特性評価【R2~R3】

高温での被膜の機械的特性及び亀裂進展挙動を把握するため、物材機構で保有する高温 顕微硬度計(図 3.3.1-7 参照)による圧子圧入法で、令和 2 年度は室温で、令和 3 年度は 真空環境下で室温から 800 ℃までの高温その場測定を行った。



圧痕条件;

温度: 25, 200, 400, 600, 800°C 荷重: 4.9 N (0.5 kgf) x 15 sec

雰囲気:真空

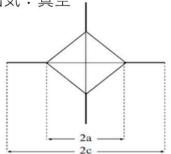


図 3.3.1-7 高温顕微硬度計の外観及び圧子圧入法条件並びに圧痕の測定

各層の破壊靭性値は、JIS R1607 に準じ、圧痕先端から発生する亀裂長さを測定し、以下の式に代入することで算出した。

$$K_{ic} = 0.018 \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}}\right)$$

ここで、KIC:破壊靭性値(MPa・ $m^{1/2}$)、E:ヤング率(GPa)を適応、H:ビッカース硬さ(HV)、c:クラック長さの平均の半分(m)、a:圧痕の長さの平均の半分(m)、P: 圧子圧入荷重(N)

圧子圧入は、室温から 800 ℃まで 5 点以上の複数点で行い、図 3.3.1-8 に示すようにレーザー顕微鏡を用いて圧痕画像を取得し、AB 方向、CD 方向に分けて 3 D 形状で解析した。

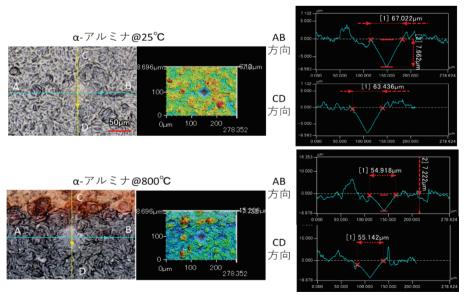


図3.3.1-8 高温顕微硬度計による圧子圧入試験及びレーザー顕微鏡を用いた解析例

図 3.3.1-9 には、圧痕の長さから解析された(a) ビッカース硬度、(b) 破壊靭性値を示す。ムライト中間層、アルミナトップ層は温度が上がる毎に若干高硬度化していき、SiC 層はほとんど変化ないことが分かった。また、破壊靭性値は、各層ばらつきはあるものの概ね変化が小さかった。特に、ナノインデンテーション試験では α型と γ型で大きな硬度の違いが存在したが、図 3.3.1-9 中の γ - アルミナの室温測定に対応する○で囲んだプロットは、図 3.3.1-10 に示すように γ型は室温時の圧痕が明瞭に観察できなかったため測定結果に大きな誤差を生じていた。しかし、室温から 800 ℃の高温領域まで一貫して機械的特性はムライト中間層が低く、特に亀裂進展挙動に影響を及ぼす破壊靭性値は一番低いことから、CVD-SiC 層とムライト中間層で行う界面破壊靭性試験においては、室温から高温領域まで 亀裂はムライト中間層側に進展していくことが安易に予測できる。また、アルミナトップ層で発生するかもしれない縦亀裂はムライト中間層で止まらずに貫通する可能性が高いことも安易に予測できる。

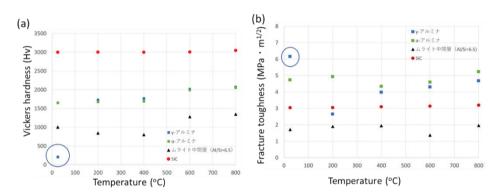


図 3.3.1-9 高温顕微硬度計による各層の高温その場測定による機械的特性: (a) ビッカース硬度、(b) 温度依存性

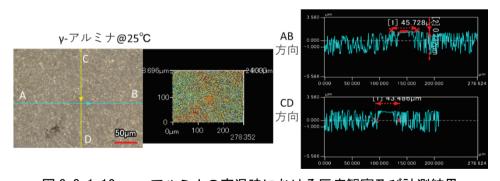


図 3.3.1-10 γ-アルミナの室温時における圧痕観察及び計測結果

②-5 3 層構造被膜の破壊靭性試験を用いた健全性評価【R3】

被膜の健全性として極めて重要な界面剥離は、FEM 解析結果(図 3.3.1-1)から CVD-SiC 層とムライト中間層との界面で起こる可能性が高く、産総研が成膜した SiC や SiC/SiC 上への 3 層構造の被膜を用いて、物材機構が有する破壊靭性試験装置(図 3.3.1-11)や試験方法(図 3.3.1-11)から実測した結果を図 3.3.1-12 にまとめる。

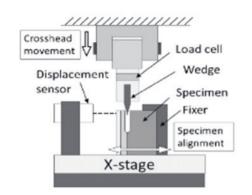


図3.3.1-11 破壊靭性試験機の概略図

ここで、幅 3 mm、高さ 4 mmの試験片に、まず図 3.3.1–12 に示すようにムライト中間層と CVD–SiC との界面に初期ノッチ(長さ(c=約 1.7 mm))を入れ、ノッチ間にくさび状のダイヤモンド圧子(角度(2θ = $17.6°)を押し込む(押し込み速度:<math>12\mu$ m/min)ことでノッチ間に基材側と被覆側を引き離すノッチ開口の力(F)がかかる。逆に圧子にかかる開口の力を N とした場合、圧子の押し込み力(P)、摩擦力(μ N)は力の平衡から式 3.3.1.2–1~式 3.3.1.2–3 が成り立ち、界面での破壊靭性値(Γ)は式 3.3.1.2–4 で算出できる。ここで、A は F E N の変換係数、 δ は基材と被覆層にかかる力 F のひずみであり、本研究においては図 3.3.1.2–1 上の変位センサーから算出し、1.20 は試験片の幅 1.22 mm、1.22 にはノッチ長さである。

$$\frac{P}{2} = N(\sin\theta + \mu\cos\theta) \tag{\vec{x} 3. 3. 1. 2-1}$$

$$F = N(\cos\theta - \mu\cos\theta) \tag{\vec{x} 3.3.1.2-2}$$

$$F = \frac{1}{2} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} P = AxP \tag{\ddagger 3.3.1.2-3}$$

$$\Gamma = \frac{3F\delta}{2bL} = \frac{3AP\delta}{2bL} \tag{\vec{x} 3. 3. 1. 2-4}$$

さらに、ノッチ開口の力Fとひずみ δ は式3.2.2-5が成り立つ。

$$F = \frac{3\overline{E'I}}{L^3} \delta \tag{\ddagger 3.3.1.2-5}$$

ノッチ開口の影響で曲げの力がかかる被覆層はノッチから中立面までの距離(η_0)に関して、ムライト中間層のヤング率(EB)、厚さ(hB)、アルミナ被覆層のヤング率(EA)、厚さ (hA) を用いて同一ひずみの関係式から式 3.3.1.2-6 が成り立ち、同等の曲げ剛性 ($\overline{E'I}$) は式 3.3.1.2-7 で表される。

$$\eta_0 = \frac{E'_A h_A^2 + E'_B h_B^2 + 2Ea'h_A h_B}{2(E'_A h_A + E'_B h_B)}$$
 (£\frac{3}{3}. 3. 1. 2-6)

$$\overline{E'I} = \frac{b}{3} \left[E'_A \{ (-\eta_0 + h_B + h_A)^3 - (-\eta_0 + h_B)^3 \} + E'_B \{ (-\eta_0 + h_B)^3 - (-\eta_0)^3 \} \right] \quad (\vec{x} \ 3. \ 3. \ 1. \ 2-7)$$

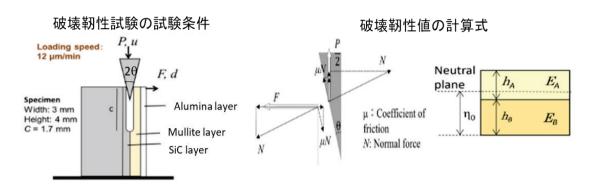


図 3.3.1-12 破壊靭性試験の試験条件と計算式

産総研が施したムライト中間層とアルミナ被覆層の試作品を用い、長さ 1.7 mm のノッチ加工したデジタル画像を図 3.3.1-13(a)、本破壊靭性試験を実施した荷重一変位曲線を図 3.3.1-13(b)に示す。亀裂は、初期において CVD-SiC 層とムライト中間層との界面で進展し、途中からムライト中間層側に偏向していた。破壊靭性値は約 13.8 J/m^2 であった。同様の手法を用いて、SiC/SiC 上に施した CVD-SiC 層とムライト中間層との破壊靭性値は約 8.6 J/m^2 であり、溶射法を用いて成膜する航空機用の CVD-SiC 層とムライト中間層との界面での平均的な破壊靭性値(約 4.0 J/m^2)よりも十分に高かった。これは、溶射法による成膜が疎な膜形成になるのに対し、本研究ではレーザーCVD 法による密な膜形成によるものだと考えられる。本研究開発でおこなった 3 層 $10\sim50\,\mu$ m 程度の膜厚の薄膜試料では試験後破断に伴い粉々になってしまうため、3 層が $500\,\mu$ m 程度の厚膜試料を用いて亀裂進展挙動を観察した。亀裂は、SiC及びSiC/SiCともに、初期において CVD-SiC 層とムライト中間層との界面で進展し途中からムライト中間層側に偏向していた。これらの結果は、2-4 高温での被膜の機械的特性評価で各層の破壊靭性値から予測した結果と一致していた。

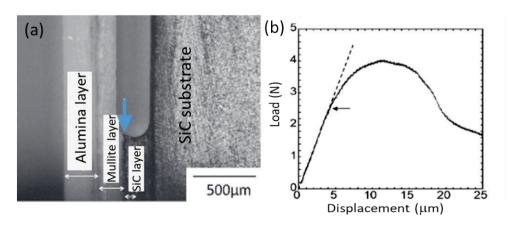


図3.3.1-13 (a) 破壊靭性試験後の界面近傍亀裂進展、(b) 破壊靭性試験の荷重-変位曲線

図 3.3.1-14 に 400 °Cイオン照射後に、800 °Cにて試験した SiC/SiC 複合材料に被覆した CVD-SiC/ムライト界面相での破壊靭性試験における荷重変位曲線を示す。照射後は界面強度が低下している傾向(P=約0.58 N とした場合、破壊靭性値 = 約0.96 J/m²)が認められるが、照射によって SiC/SiC 基板の表面荒れなどが顕著に見受けられ、それに由来する複合材料の照射表面の強度低下が測定値に強く影響している傾向が認められており、実際の被覆の劣化はより上述よりは小さいと考えられる。

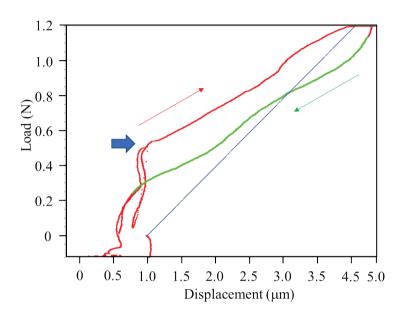


図 3. 3. 1-14 800 °Cにおける SiC/SiC 表面上に施した被覆層界面 (SiC/ムライト) の 破壊靭性試験の荷重-変位曲線

②-6 被覆健全性の検討【R2~R3】

産総研が試作する CVD-SiC 層、アルミナ被覆層、ムライト中間層のような多層構造を持つ被覆では熱負荷を受ける実用時における各層の熱膨張係数やヤング率の違い、及び両層の密着性の違いなどから熱応力を受け、基材と被覆層との剥離という致命的な損傷を伴う可能性がある。令和 3 年度では、令和 2 年度実施より精度を増すため、ナノインデンテーション試験で実測したヤング率並びにレーザー顕微鏡で計測した膜厚等の数値の更新を行い、軽水炉環境での定常運転時の熱履歴での被膜の健全性を数値計算から評価した。まず、表 3.3.1-3 に数値計算に用いた各層の物性値(令和 3 年度に更新した数値は赤字で記載。)を示す。

表 3.3.1-3 基材及び被覆構成物質の物性値

	物質	ヤング率 (GPa)	実測	膜厚 (μm)	ポアソン 比	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹)
トップコート	アルミナ	350-400 => <mark>300@α</mark> => 200@γ		20=>30	0.3	8-9
アンダーコート	ムライト	214 => <mark>200</mark>		20=>30	0.3	5.6
ボンドコート	CVD-SiC	447 => <mark>350</mark>		5 =>10	0.17	4.5
44.11	焼結 SiC	400 => <mark>300</mark>		500	0.17	4.2
基材	SiC/SiC	200 =>	280	500	0.17	4

亀裂や剥離がない場合に各層に働く熱応力は、

$$\sigma_t^T = \frac{E_t' \Delta T [E_u' h_u (\alpha_t - \alpha_u) + E_b' h_b (\alpha_t - \alpha_b) + E_s' h_s (\alpha_t - \alpha_s)]}{E_t' h_t + E_u' h_u + E_b' h_b + E_s' h_s}$$
 (\$\tau_s 3. 3. 1. 3-1)

$$\sigma_u^T = \frac{E_u' \Delta T[E_t' h_t (\alpha_u - \alpha_t) + E_b' h_b (\alpha_u - \alpha_b) + E_s' h_s (\alpha_u - \alpha_s)]}{E_t' h_t + E_u' h_u + E_b' h_b + E_s' h_s}$$
 (\$\pi\$ 3. 3. 1. 3-2)

$$\sigma_b^T = \frac{E_b' \Delta T[E_t' h_t(\alpha_b - \alpha_t) + E_u' h_u(\alpha_b - \alpha_u) + E_s' h_s(\alpha_b - \alpha_s)]}{E_t' h_t + E_u' h_u + E_b' h_b + E_s' h_s}$$
 (£\frac{1}{3}. 3. 1. 3-3)

$$\sigma_s^T = \frac{E_s' \Delta T[E_t' h_t(\alpha_s - \alpha_t) + E_u' h_u(\alpha_s - \alpha_u) + E_b' h_b(\alpha_s - \alpha_b)]}{E_t' h_t + E_u' h_u + E_b' h_b + E_s' h_s}$$
 (\$\pi\$ 3. 3. 1. 3-4)

で与えられる。h は皮膜厚さ、添え字の t、u、b、s はそれぞれトップコート、アンダーコート、ボンドコート、基材を表す。まず、図 3.3.1-14 に示す軽水炉での定常運転時の燃料被覆管の内外面での温度差(Δ T=100 $^{\circ}$ C)において、表 3.3.1-3 で示したヤング率と熱膨張係数を用いて各層の熱応力を計算した結果、焼結 SiC では σ_t =-107 MPa、 σ_u =-23MPa、 σ_b =-2.6 MPa、 σ_s =7.9 MPa、となり、SiC/SiC では σ_t =-106 MPa、 σ_u =-23 MPa、 σ_b =-1.4 MPa、 σ_s =7.7 MPa、となり、どちらの場合もトップコートであるアルミナ被覆層には最大約 107 MPa の圧縮応力が働いていると考えられる。しかし、産総研で施したアルミナ被覆層は緻密であり、 α -アルミナ焼結体の圧縮強度(>2000 MPa)と同程度有すると考えると定常運転時の熱応力は全く問題ないことが簡単に予想できる。

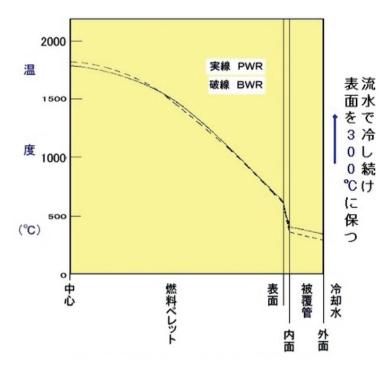


図 3.3.1-15 燃料棒内部の温度分布[20]

次に、アルミナの限界熱衝撃温度である温度差($\Delta T=300$ C)を与えた場合、最大約 322 MPa の引張応力がアルミナトップ層にはかかるが、 α —アルミナ焼結体の 3 点まげ強度は約 440 MPa あり、不測の事態(加速試験)が起こっても被膜の健全性は理論的には高いものと予測できる。そのため、 α -アルミナのトップ層を施した試料を用いて図 3.3.1-15 に示す熱サイクル試験機を用い、大気中 600 C、1 時間保持 \Leftrightarrow 300 C、20 分保持を 100 回繰り返す熱履歴を与えた熱サイクル試験を実際に行うことで実証実験を行った。

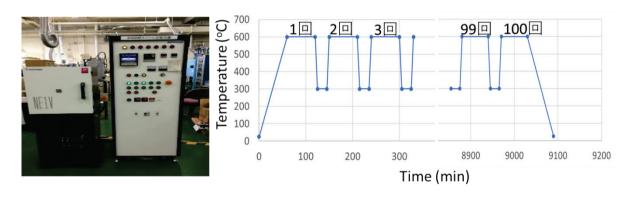


図 3.3.1-16 熱サイクル試験機の外観及び繰り返し熱サイクル試験条件

熱サイクル試験後、図 3.3.1-16 に示すように FE-SEM にて断面観察と表面観察を行った。 100 回の熱サイクル後も被膜は剥離することなく、またアルミナトップ層でも大きな縦亀 裂が発生することなく優れた被膜の耐熱性、耐熱衝撃性を有していることを実証した。

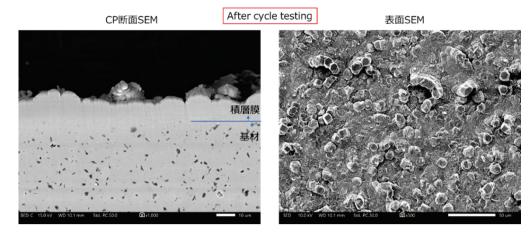


図 3.3.1-17 繰り返し熱サイクル試験後の FE-SEM による表断面の微細組織変化

次に、焼結 SiC に 3 層構造被覆を施した試料を用い熱サイクル試験後、及び東北大で実 施したオートクレーブ試験(高温高圧水腐食)後の CVD-SiC 層とムライト中間層との界面 で行った界面破壊靭性試験結果を表 3.3.1-4 にまとめる。繰り返し熱サイクル試験前後は、 顕著な変化も見受けられず優れた被膜の密着性が確認できた。一方、オートクレーブ試験 前後では、大きく破壊靭性値が低下していた。このため、オートクレーブ試験後の試験片 を用いて、ナノインデンテーション試験による硬度・ヤング率測定を実施した結果を図 3.3.1-17 に示す。高温高圧水腐食試験、ムライト中間層はベーマイトに変化しそれに伴い 機械的特性が著しく低下していた。又、アルミナトップ層はムライト中間層のベーマイト 化に伴う影響を受けたと思われる硬度・ヤング率の低下したアルミナ②層とほとんど影響 を受けていない表面近傍のアルミナ①層に分かれていたことから、ムライト中間層のベー マイト化は試料エッジ部からの水の侵入によって起こっている可能性が大きいと考えられ る。そのため、ノッチ加工中にも被膜が剥がれることも複数回あり、本試験結果は妥当な 値だと考える。また、ムライト中間層のベーマイト化に伴いアルミナトップ層側にも多少 の影響を及ぼしている可能性を硬度・ヤング率測定から推測するが、高温水腐食の詳細な メカニズム等、今後解明することで適切な中間層選択による耐高温圧水腐食の被覆形成技 術の確立も十分可能であると考える。

表 3.3.1-4 熱サイクル試験及びオートクレーブ試験前後の破壊靭性値変化

	暴露前	暴露後
熱サイクル試験	13.8 J/m^2	11.6 J/m^2
オートクレーブ試験	$14.6~\mathrm{J/m^2}$	1.4 J/m ²

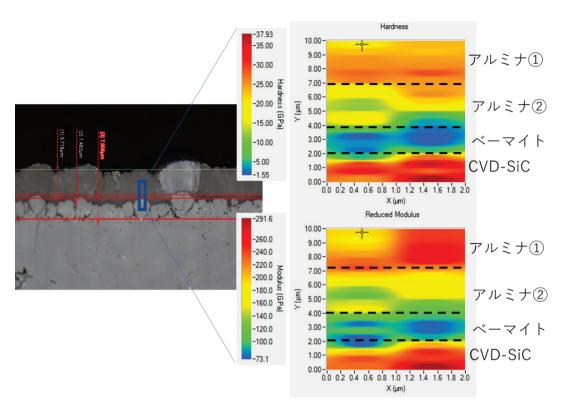


図 3.3.1-18 オートクレーブ試験後の3層構造被膜の硬度・ヤング率

次に粘度 $\mu = \sim 10^{-4}$ Pa・s の高温水が流速 V=5 m/s でアルミナ被覆層表面を流れる場合のエロージョンを想定した場合、化学的に高温水に対して非常に安定なアルミナ[21]では図 3.3.1-18 に示すエロージョン・コロージョンのタイプによる流速と減肉速度の関係の模式図におけるような減肉をすることは考えにくく、機械的に被覆が剥離する被覆破壊型になると想定される。

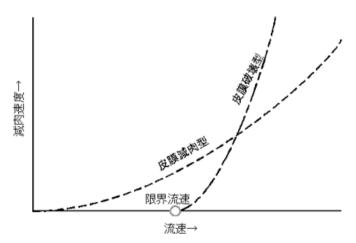


図 3.3.1-19 エロージョン・コロージョンのタイプによる流速と減肉速度の関係の 模式図

その場合、アルミナ被覆層表面が高温水から受けるせん断応力 (σ) は、

 $\sigma = \mu \times V/H$

となり、ここでHはアルミナ緻密層の膜厚であり、 $30~\mu m$ とすると、 $\sigma=$ 約 0.048~MPa で、全く問題ないことが想定される。仮に、アルミナ被覆層とムライト中間層の界面せん断強度が非常に強固でムライト中間層で剥離すると想定した場合でも、 $\sigma=$ 約 4.7~MPa であり、こちらの場合も全く問題とならないことが 3.3.2.(1) 及び 3.3.2.(2) の結果(例えば表 3.3.2.(1)-1 圧縮せん断試験結果)からも明らかになった。

③ まとめ

産総研で実施した「3.1 SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成」におけるモノ リシック SiC に被覆したムライト中間層、アルミナ層の被覆層について FEM 解析を用いて ムライト中間層の有効性を検証し、亀裂や剥離等の被膜欠陥の発生個所を予測した。令和 2年度は、モノリシック SiC や SiC/SiC 上へのムライト中間層及びアルミナトップ層の試作 品を物材機構が有する機械的試験一群(破壊靭性試験、高温ナノインデンテーション試験 等)を駆使し室温で実測することで、特性向上のためのプロセスへのフィードバックを行 い CVD-SiC 層の高純度化に伴うヤング率の向上に成功し、令和 3 年度は上記データが改善 していることを確認し、耐高温高圧水腐食における耐久性が著しく向上した。また、令和 3 年度に使用環境を想定した被覆健全性評価を、800 ℃までの高温での被覆健全性を熱応 力的数値計算及び繰り返し熱サイクル試験で検証し、東北大が実施した高温高圧水腐食で の被覆健全性に関して機械的試験を通して検証した。試験後は被膜の SEM 観察及び高温ナ ノインデーテーション試験により、被膜層内のテクスチャ構造と破壊様式の関係を調査し た。得られた被覆の破壊靭性値の低下は、高温高圧水腐食におけるムライト中間層のベー マイト化に伴う機械的特性の劣化が原因であると考えられるが、3.3(3)でも述べるように、 ベーマイト化は試料エッジ部からの水の侵入によって起こっている可能性が大きく、本質 的問題ではないと考えられる。また、エロージョン及び繰り返し熱応力に関する健全性は 問題ないことを実証した。また、令和2年度において決定した水素導入条件である900 ℃、 1 MPa、10 時間の水素暴露及びその後の照射を施した SiC/SiC についても被覆の健全性を 評価した。

参考文献

- [20] 三島 良績他(編):軽水炉燃料のふるまい(平成 2 年改訂版)、原子力安全研究協会 (1990) 37.
- [21] 原 信義、杉本 克久、まてりあ 第39巻 第4号 (2000)325-330.

3.3.2 照射+腐食後界面強度評価【R2~R3】

令和2年度に、産総研から提供を受けた材料に対してFIBを用いて微小試験片(ダブルノッチ型試験)形状に加工を行った。作製した微小試験片に対し令和2年度から3年度に被覆界面強度試験をナノインデンターにより実施し、被膜の剥離せん断強度評価を行った。また、被膜材料にフープ応力が負荷された時の被覆の健全性を評価するため、等2軸引張応力を被覆材両面及び被膜に負荷し(リングオンリング試験)、被膜損傷を光学顕微鏡及び電子顕微鏡により評価した。加えて、両年度にかけて、被覆を施した試料に対しオートクレーブ試験を実施し、腐食挙動を評価した。

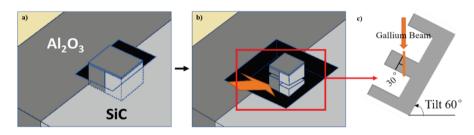
(1) 被覆界面強度試験【R2~R3】

① 目的

これまでセラミックスとセラミックスの接合は極めて困難であり、しかも本件では原子力用途で求められる不純物の少ない高純度のアルミナ及びムライト被膜を SiC/SiC に製膜するという全く新しい手法であるため、その強度に関する情報は極めて重要である。ここでは、成膜後の被膜健全性を確認するため、被覆界面の剥離せん断強度を評価することを目的とした。

② 被覆界面強度試験と照射の方法

現状では 15 µm以下の薄いセラミックス被膜の被覆界面の強度を評価する方法は標準化されていない。また、本研究では令和 3 年度に照射実験を実施し、被覆界面強度への照射



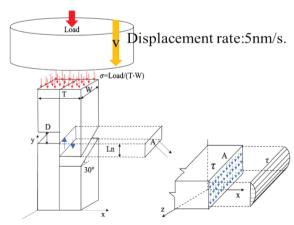


図 3.3.2.(1)-1 FIB によるダブルノッチ試験片の作製手順(上段)と 試験片及びダブルノッチ型圧縮試験の模式図(下図)

効果を検証したため、数μm程度のイオン飛程のスケールで評価可能な微小試験法の適用が必須と言える。ここでは、繊維強化型複合材料の層間剥離強度試験[22] (ASTM C1292では試験片サイズは30×15×6 mmを推奨。)に用いられるダブルノッチ型圧縮試験を参考に、FIB による試験片作製とナノインデンターを用いた圧縮によるせん断試験を行う。微小試験片を用いるその他の利点としては、1)研究室規模で作製可能な小型試料からも各種強度試験用の試験片が獲得できる、2)獲得試験片数の増加に伴い統計解析が容易になる、3)試験片当たりの照射経費が減少し経済的である、4)材料の体積減少に伴う人体への被ばく量の軽減から照射後の取り扱いが比較的容易になる、などの多くの利点が考えられるが、他にも試験片が小さいために環境因子の影響を試料全体に均一に付与することが可能とされている[23]。

本研究では断面試料作製装置(クロスセクションポリッシャー、日本電子)によって SiC上に作製した被膜を、基板となるSiCごと断面に加工し、図 3.2.2.(1)-1 に模式図で示すように FIB 上で被覆界面にダブルノッチ型圧縮試験片を作製した。図 3.2.2.(1)-1 下段にはナノインデンターでの圧縮時に付加されるせん断応力を模式図で示してある。せん断応力(τ)は負荷荷重をノッチ間に存在する界面の面積(A)で除した値を用いた。また、典型的な試験片作製中の FIB 観察像を図 3.3.2.(1)-2 に示す。図 3.3.2.(1)-2 上段には 4本の作製中の試験片が被覆界面上に並んでいるが、令和 2年度には 1 試料の作製におよそ 1 時間必要であったものが、令和 3年度現在では微小試験片作製プロセスの最適化、及びほぼ自動化されたため 15 分に短縮された。下段は典型的なダブルノッチ型試験片を示してあり、この試験片では 4 つの異なる層、それぞれ 1) 基板 SiC、2) CVD により被覆



図3.3.2.(1)-2 FIBにより作製したダブルノッチ試験片の2次イオン像 (上段には4つの試験片が被膜層に形成されていることを示してあり、その拡大像が下段。)

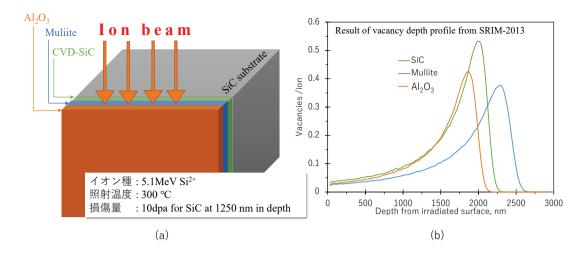


図 3.3.2.(1)-3 (a) ダブルノッチ試験片の圧縮せん断試験前に実施した イオン照射におけるビーム入射方向と(b) 各被覆層の損 傷深さ勾配

した CVD- SiC 層、3) ムライト中間層、及び 4) アルミナトップ層が確認できる。この試験 片の場合はノッチ先端が 3) ムライト中間層と 4) アルミナトップ層の間にあるので、圧縮試 験中はせん断応力が両ノッチ先端で接続される 3) / 4) 界面に負荷される。

ここでは、ムライト層のない試料(SiC上にアルミナ層を直接製膜したもの)、及び2種類の組成(Si リッチムライト、もしくは Al リッチムライト)を持つムライト中間層を有する試料に対し、それぞれの膜構造界面で上記せん断強度を比較した。

③ 結果

試験結果を図 3.3.2.(1) -4:(上段) 中間層が存在しない SiC/Al₂O₃ 被膜界面、(下段左)SiC/ムライト中間層被膜界面、(下段右)ムライト中間層/Al₂O₃ トップコート界面に示す。試験片のいずれの被膜界面から取得したかは模式図で示した。それぞれの試験結果は表 3.3.2.(1) -1 にまとめた。各界面はセラミックス同士の接合面であるので、脆性的な破壊様式を呈すると考えられるが、図中上段に示した SiC/Al₂O₃ 界面では脆性的な破壊が認めら

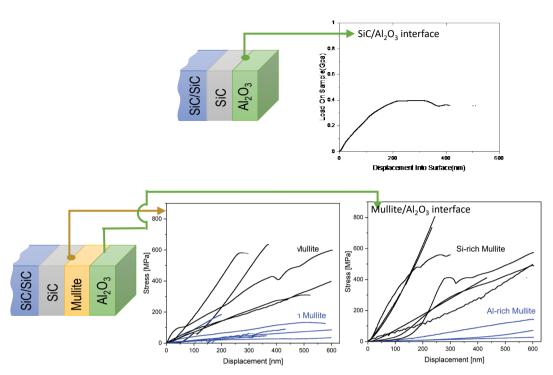


図3.3.2.(1)-4 各被膜界面から作製したダブルノッチ試験片の圧縮せん断試験結果 (界面の取得場所は模式図で示してある。)

れていない。これは、圧縮中に曲げモードが入ってしまったか、ノッチの開口幅が不十分であったことなどが考えられるが、せん断強度として最大値である $401~\mathrm{MPa}$ であるとした。いずれにしても、この試料に関しては $3.1~\mathrm{ci}$ で述べたように SEM レベルで頻繁に剥離が認められたのでこれ以上の検討はしていない。 $\mathrm{SiC}/\mathrm{\Delta}$ ライト界面においては試験した $10~\mathrm{i}$ 試料のうち $2~\mathrm{con}$ の試験片では脆性的な破壊挙動を示さなかったが、それぞれにおいて線形則から大きくずれ始めたところをせん断強度とした。また、 $\mathrm{\Delta}$ ライト/ $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ 界面ではすべての試験片で脆性的な破壊挙動が認められた(図中いくつかの試料で直線的に荷重増加したのちに急激な伸びが認められるが、これは破壊に伴ってノッチが完全に閉じたあと、破断した上部が下部の上を滑っているものと考えられる。)。

SiC/ムライト界面、ムライト/アルミナ界面の双方で Si リッチなムライト層成膜を行った試料でAl リッチムライト層を有する試料に比べて顕著に高いせん断強度を示していた。最も高い値は Si リッチムライト/アルミナ界面で認められ、平均の剥離せん断強度は 504 MPa であった。一方、Al リッチムライトでは、アルミナとの界面せん断応力は 94 MPa であり、顕著に小さい。SiC とムライトの界面は、いずれもこれらと同じ傾向であり、Si リッチ組成のムライトとの界面で 546 MPa、Al リッチムライトとの界面で 80 MPa となった。いずれの試料でも試験片の作製は、FIB にて観察できる既存クラックの存在しない個所から行っているため、ダブルノッチ試験片内部にたまたまクラックが存在する確率は大きくないと予想される。このことは、Al リッチ組成のムライトと、SiC 層もしくはアルミナ層との界面ではせん断強度が何らかの理由で、Si リッチ組成と比べて本質的に低下していることを意味している。3.3 節で予測されたように Al リッチ界面で成膜後に導入されると予想される残留応力が強度に影響したか、あるいは、この界面ではそもそもの化学結合が良好

表 3.3.2.(1)-1 未照射圧縮せん断試験結果のまとめ

Interface type	Mullite composition	Shear strength [MPa]	Average shear strength [MPa]	
		636		
	Si-rich	309		
		581	504	
		400		
		599		
Mullite/Al ₂ O ₃		184		
		47		
	Al-rich	85	94	
	AI-TICII	126	94	
		35	1	
		90		
	Si-rich	805		
		736		
		499		
		478	546	
SiC/Mullite		407		
SiC/Munite		411		
		490		
	Al-rich	142		
		69	80	
		27		

図 3.3.2.(1)-5 に、上記で強度が比較的高かった Si リッチムライト (SRM) と接する各被覆について、照射後の各被膜界面から作製したダブルノッチ試験片の圧縮せん断試験結果、及び比較のために既出の未照射試験片の結果も示した。また、表 3.3.2.(1)-2 に圧縮せん断試験において得られた界面の破壊せん断応力を示した。双方の結果から明らかなように、照射によって曲線の傾き、及び強度が双方とも著しく低下していることが分かる。ただし、それでも多くの場合はすぐに破壊に至るような低応力とはなっておらず、複合材料の相間剥離強度と比較しても十分な強度を維持していると言える。実際に、照射直後のSEM 観察では被膜の剥離や被膜内の亀裂は認められていない。さらに言えることは、照射試験に供した試料の被膜は、本研究が開始されてすぐのものであったため、SiC の結晶性が最新の試料と比較して低いことや、ムライト層の中に意図しない組成不安定な領域があるなど、照射による組織不安定性を誘起する要因を内包すると考えられる。これらを鑑みると、本課題の終期に改良された試料では照射下での寸法や形状をはじめ組織安定性がより安定していると考えられ、耐照射性能がより高いと予想できる。

表 3.3.2.(1)-2 照射後圧縮せん断試験結果のまとめ

Interface type	Shear stress [MPa]	Average shear stress [MPa]
C l	256	
Si-rich	135	182
mullite/Al ₂ O ₃ Irradiated	196	162
madiated	141	
C:C / C: .:.l	324	
SiC/Si-rich mullite	441	245
Irradiated	143	243
madiated	73	

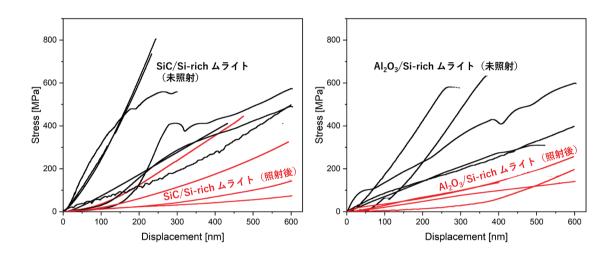


図 3.3.2.(1)-5 Si リッチムライト (SRM) と接する各被覆について照射後の 各被膜界面強度測定結果

本一連の研究で得られたせん断強度の絶対値は、smaller is stronger で一般に知られる「強度のサイズ効果」の観点から、値の大小を他の試験法で得られた既報データと比較することは容易でない。そこで、本研究では各層単体からも同寸法のダブルノッチ型試験片を作製し、微小試験片サイズの中のいわゆるバルクせん断強度に対応するデータを取得した。図 3.3.2.(1)-6 に被覆した CVD SiC 単体、被覆したムライト単体、被覆したアルミナ単体から作製した試験片のせん断試験結果を、それぞれの界面の平均強度と比較する。単体試料では SiC のバルクせん断強度が最も高く、次いでアルミナ、ムライトの順にせん断強度が高いことが分かる。また、ムライト中間層を Si リッチ組成にした場合は SiC/ムライト中間層界面とムライト/Al₂O₃ 界面が、単体のせん断強度と同程度に高い強度を持っていることが分かった。一方、熱膨張係数の差から最も成膜が困難であった SiC/Al₂O₃ 界面でも、データの取得数は限定的であるが、その 60 %程度の強度は出ており、クラックがない場所においては両相間で一定程度の化学結合ができているものと考えられる。照射でそれらは低下する傾向が示されたが、プロジェクト終期に得られた改良後のサンプルでは強度低下の要因となる組織不安定が解消されているため、照射誘起の強度低下は示したもの

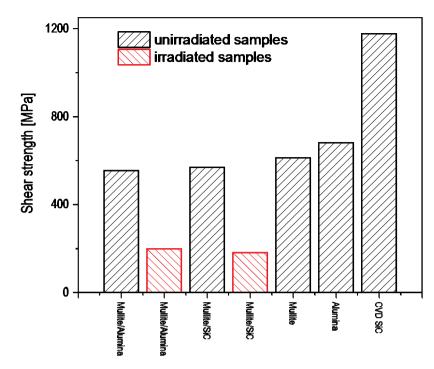


図 3. 3. 2. (1)-6 各界面の平均せん断強度と単体のせん断強度の比較 (図中の SRM は Si-rich mullite の略である。)

よりは小さいと考えるのが妥当である。一方で、A1 リッチな組成を持つムライトを中間層とする場合は、照射がなくても明確に低い値を示しており、界面せん断強度がバルクせん断強度と比較しても著しく低いことが明確になった。

④ まとめ

本研究により、比較的簡単に界面せん断強度を導出する方法を確立し、今後は半自動で迅速な界面評価が可能となった。それにより、中間層の厚さによって強度が影響を受けることが分かったが、A1 濃度もしくは Si 濃度を主とした成膜条件を整えれば、バルクのせん断強度に匹敵する強度が得られることが示され、例えば 3.3.1 での熱応力計算で予測されるような局所的に膜内に負荷される 130 MPa 以上の熱応力や、3.3-7 で検討した数 MPa のエロージョン負荷に対しても十分に耐えることが示された。

参考文献

- [22] ASTM C1292: Standard Test Method for Shear Strength of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperatures.
- [23] 幸野 豊: プラズマ・核融合学会誌, 第76巻, 第4号, (2000), p.368-375.

(2) 等 2 軸応力負荷時の被膜評価【R2~R3】

① 目的

例えば軽水炉事故耐性燃料として開発される SiC/SiC 複合材性の燃料被覆管、あるいは溶融塩や液体金属を冷媒とした先進炉では、円管外側で 150 MPa 程度が設計フープ応力とされる[24]、[25]。本研究では、SiC/SiC 複合材料に等 2 軸応力を設計応力まで付与した場合に、対応する外側 2 軸ひずみによって被膜の剥離が生じないことを実証することを目的とする。令和 2 年度は手法の開発と被覆の剥離が起こらないことを実証し、令和 3 年度は獲自体の強度を決定した。

② 方法

燃料被覆管などの炉心構造材において内部で発生するガスや燃料の膨張による内圧と熱 勾配負荷は、いずれも構造体の圧力境界部に 2 軸応力場を発生させる。当然ながら表面は 対応するひずみを受け、被膜界面にも 2 軸の応力が負荷される。圧力負荷では、主応力と して軸方向応力/フープ応力の比が 0.5 の応力場が生成されるのに対し、熱勾配負荷では軸 方向応力/フープ応力の比が 1.0 の等 2 軸応力場が生成されるのが一般的である。また、照 射誘起スウェリングによる表面のひずみは、被膜自体のひずみがそれに比べて小さい場合 は界面との間のひずみのミスマッチにより被膜内部には等 2 軸引張応力が負荷される。このことから、本研究では被膜にとって最も高負荷なフープ応力状態となる等 2 軸引張応力 を膜表面に付与するため、ディスク形状の試験片を用いた等 2 軸圧縮(リングオンリング)試験を室温及び 800 ℃で実施した。

本研究では令和 3 年度にイオン照射を実施したため、図 3.3.2.(2)-1 に示すように新たに微小ディスクを用いたリングオンリング試験治具を作製した。試験片の寸法は ASTM C14919-05[26]を参考に外径をディスク試料と同じ ϕ 10 mm とし、ロードリング径は ϕ 4.5 mm、サポートリング径は ϕ 9 mm とした。中断の写真に示したように、ロードリング上に乗せたボールを圧縮試験機で押下することによりサポートリング(上)側の試料表面には等2 軸圧縮応力が、サポートリング(下)側の試料表面には等2 軸引張応力が負荷される。各等2 軸応力(σ_f : equibiaxial stress)は以下の式で表される。

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi t^2} \left[(1 - \nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1 + \nu) ln \frac{D_S}{D_L} \right]$$
 (式 3. 3. 2-1)



図 3.3.2.(2)-1 等 2 軸応力測定用のリングオンリング試験治具

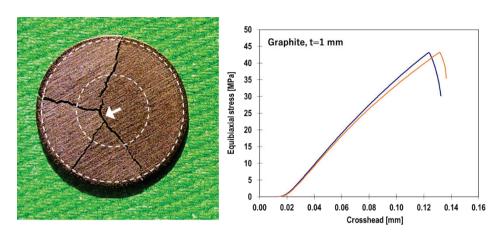


図3.3.2.(2)-2 試験法の確認のために黒鉛材料で実施したリングオンリング試験の 試験後試料破面及び応力変位図

式中の記号はそれぞれ、F[N]は負荷荷重、t[mm]は試料厚さ、 D_S , $D_L[mm]$ はそれぞれサポートリング径、ロードリング径、また、 ν はポアソン比である。

図 3.3.2.(2)-2 には予備試験として被膜の強度試験の前に実施した、黒鉛の強度試験結果を示した。試験後の黒鉛表面から分かるように、亀裂(図中矢印)はロードリング内部から発生していると考えられ、また、典型的な等 2 軸のき裂進展形状であり、ロードリング内に最大等 2 軸応力が負荷されていることが確認できた。また、得られた等 2 軸応力は、同質の黒鉛材料で得られるフープ応力にほぼ一致していることも確認した[27]。試験は室温にて、ひずみ速度 0.2 mm/min で、付加荷重 10 N毎に試験片表面を光学顕微鏡(OM)及びレーザー顕微鏡(LM)にて観察し、亀裂の発生の有無を確認して最大で約 250 MPa まで実施した。

ここでは、Si リッチなムライト中間層を含んだ 3 層被覆(SiC/ムライト/アルミナ)を CVI-SiC/SiC 上に製膜した 10 mm 径のディスクを試料として用い、パラメータとしてトップコートを γ アルミナにしたものと α アルミナにしたものについて、試験中に被膜にクラックが入る応力を観察した。ただし、 α アルミナについては CVD 条件の最適化の初期に作 製した試料であるため被膜全体が α 相になっておらず、一部 γ 相が残存している可能性が

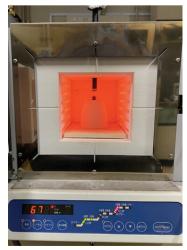


図 3.3.2.(2)-3 高温大気中での試験の様子

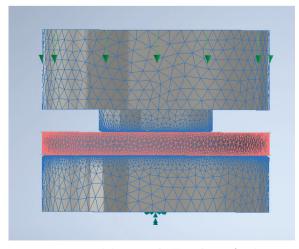
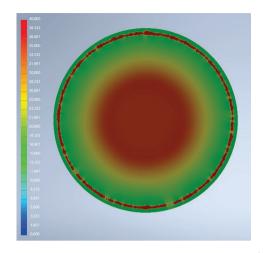
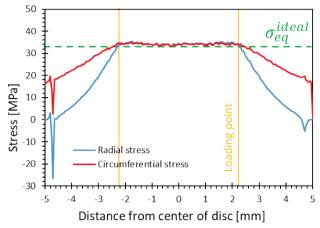


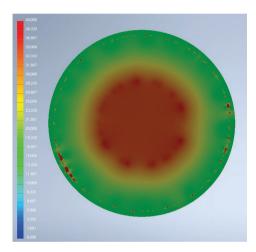
図 3.3.2.(2)-4 有限要素モデル例

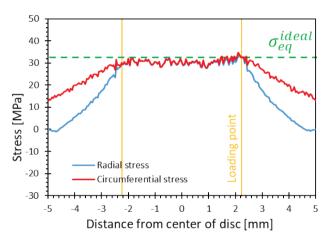
ある。試験中は、10 N負荷毎に試験を停止し、OM及びLMによってクラックの有無を確認



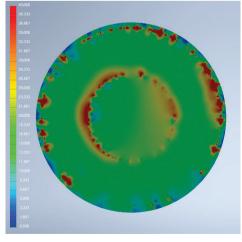


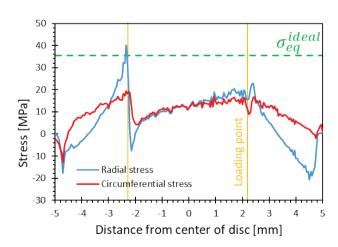
(a) 試料厚 1.0 mm





(b) 試料厚 0.25 mm





(c) 試料厚 0.1 mm

図 3.3.2.(2)-5 黒鉛基板引張面に負荷される応力の FEA 結果

した。高温試験は図 3.3.2.(2)-3 に示すように大気中で実施した。図中のマッフル炉の中した。高温試験は図 3.3.2.(2)-3 に示すように大気中で実施した。図中のマッフル炉の中にセラミックスで作製したリングオンリング試験治具内に装填されたサンプルディスクを設置し、水冷却管を巻き付けたステンレス棒(マッフル炉上部に設けられた反応管挿入口から導入。)でロードリング上部に設置したこれもセラミックス製のボールを圧縮する仕様になっている。試験機は室温測定の時と同様に、インテスコの万能試験機を用いた。

また、被膜自体の強度を確認するため、黒鉛基板に被膜を形成し、黒鉛を媒介して被膜 に応力を負荷し被膜強度を導出することを試みた。引張面である被膜面に均一に多軸応力 を負荷することを目的として、有限要素解析及び実際の強度試験によってリングオンリン グ試験の治具の寸法及びサンプルサイズを最適化した手順を以下に示す。基板試料は黒鉛 ディスク (新日本テクノカーボン製 IGS-743) である。本研究では、φ10 mm×0.25 mm^t、 0.1 mm^t、1.0 mm^tの試料について有限要素解析 (Finite Element Analysis; FEA) 及び実 際の強度試験により応力集中が発生することなくリングオンリング試験が可能であるかど うかをそれぞれ比較した。まず、FEAによって試料下面の応力分布を算出した。CADモデル の作成にはFUSION360 (Autodesk Co., USA, CA94901) により、本研究で使用したロード/ サポートリングと同型のモデルを作成した。有限要素モデルの作成及び解析は Inventor Nastran (Autodesk 社)を使用した。メッシュ要素は四面体 2 次要素とし、メッシュ同士 の連続性は保持し、図 3.3.2.(2)-4 に例示したような有限要素モデルを構築した。計算量 の削減のため、ロードリング(サポートリング)と試料の接触面に近付くにつれメッシュ が段階的に細分化される(接触面にて最も細分化される。)ようにした。ロードリング (サポートリング)と試料の接触は Nastran に付随するソルバーで解析ステップ毎に再計 算・定義し、その他の接触条件は分離接触、剛性因子は 0.1、摩擦係数は 0 とした。拘束 条件は、サポートリング下面のみを x、y、z 方向および x、y、z 軸回転方向に拘束した。 荷重条件は、いずれの試料においても式 3.3.2-1 により算出される多軸応力が約 35 MPa と なるように、1.0 mm^t、0.25 mm^t、0.1 mm^tの試料にそれぞれ65 N、4.0 N、0.7 Nをロード リング上面に垂直下向きに負荷した。

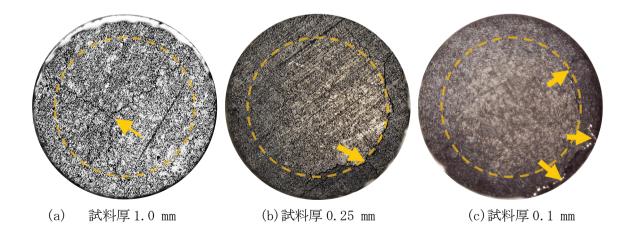


図3.3.2.(2)-6 黒鉛基板破断後のデジタルマイクロスコープ画像 (点線はロードリング直下位置、矢印はき裂発生部を示す。)

図 3.3.2.(2)-5 はリングオンリング試験で試料下面に負荷される応力分布の FEA 結果である。本研究でデザインしたロードリング、サポートリングでは、試料厚 0.25 mm (図 3.3.2.(2)-5b) 及び 0.1 mm (図 3.3.2.(2)-5c) を採用した場合、図から明らかなように均一な多軸応力が負荷できていない。特に、ロードリング接触部直下に顕著な応力集中が生じていることが分かる。一方、試料厚 1.0 mm を採用した場合、試料下面の中央領域に均一な多軸応力がロードリング内部全域にわたって分布していることが分かる。また、この時、試料下面に負荷される多軸応力は式 3.3.2-1 に示す理論式とほぼ一致した。

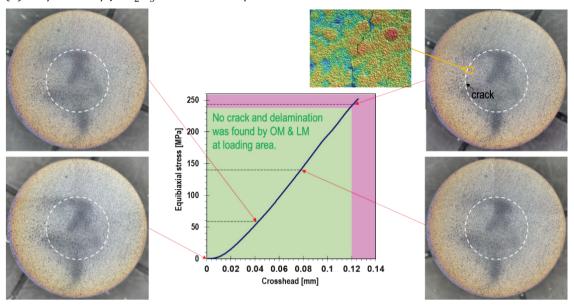
図 3.3.2.(2)-6 はリングオンリング試験によって破断した直後の試料を引張面側からデジタルマイクロスコープで撮影した画像である。試料厚 1.0 mm では黄色の破線(ロードリング直下)に囲まれた円領域内の表面からき裂が発生していた。一方で、試料厚 0.25 mm ではロードリング直下から、試料厚 0.1 mm ではロードリング直下及びサポートリング直下からき裂が発生したことが確認された。FEA 及び実際の強度試験の結果、本研究で使用するロードリング、サポートリングでは試料厚 0.25 mm 以下ではロードリング直下位置で応力集中が生じて均一な多軸応力を負荷できないことが分かった。また、試料厚 1.0 mm では均一に多軸応力を負荷できるということが確認できたため、黒鉛基板を用いた強度試験では試料厚 1.0 mm の黒鉛基板を採用した。

試験中は被膜をデジタルマクロスコープで継続して観察し、DIC により被膜が破断に至るまでの平均ひずみ、及びき裂発生部のき裂開口変位を測定した。破断時の被膜面全体の平均多軸応力値は、本研究のリングオンリング試験片と同型の有限要素モデルを対象にした FEA 結果から導出した。

③ 結果

図 3.3.2. (2)-7 は(a) γ アルミナをトップコートにした SiC/SiC、及び(b) α アルミナをトップコートにした SiC/SiC 試料の各応力負荷後の表面の様子を示したものである。写真で示した各表面は試験中にサポートリングに接していた側(等 2 軸引張が負荷されている。)であり、応力-変位図に矢印で示した応力負荷後に除荷したあとの写真である。写真中に示した破線はロードリングの接触している箇所(実際の接触は裏側。)を示しており、この円の中で最大等 2 軸応力が負荷されている。図中(a)に示した γ アルミナについては、応力-変位図の背景を緑にした領域では円の内側及び外側双方で負荷応力 240 MPa までクラックの発生や剥離に伴い生じる可能性のある表面粗さの増加は認められなかった。図中(b)に示した α アルミナでは、試験開始前から周囲部で剥離が認められており、これは被膜作成後の冷却時に多層被膜間での熱膨張係数の差から生じた剥離であると考えられる(この剥離は成膜パラメータの最適化により現段階では解決している。)。 α アルミナをトップコートにした試料でも、ロードリングの内側では負荷応力 240 MPa まで新たな剥離は認められなかった。一方、周囲の既存剥離は応力が上昇するに伴って損傷が激しくなっていることが分かる。これは、リングオンリング試験に固有の現象として、ディスク外

(a) SiC/Mullite/γ-Al₂O₃ coated on SiC/SiC



(b) SiC/Mullite/α-Al₂O₃ coated on SiC/SiC

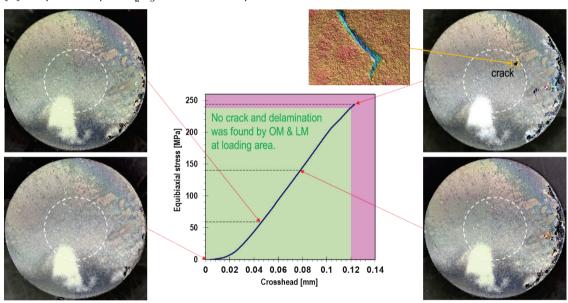


図 3.3.2.(2)-7 3 層構造被膜を SiC/SiC 複合材料ディスク試料表面に被覆した試料の 強度試験結果

- ((a) トップコートをγアルミナにした試料、及び
 - (b) トップコートを α アルミナにした試料)

周部にはひずみが蓄積されることにより起こったものであり、本質的ではないため議論の 対象とはしない。

いずれの試料においても約 245 MPa 以上の負荷応力後の観察(図中応力変位図のピンクで示した領域)でクラックが認められた。クラックの起点はいずれの試料でもロードリングの直下で発生しているように見受けられるため、ロードリング直下で局所的なたわみが生じていた可能性がある。しかしながら、黒鉛での予備試験では同程度の変位量(0.12 mm)

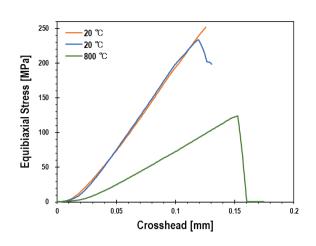


図 3. 3. 2. (2)-8 800 ℃での SiC/SiC 複合材料に対する リングオンリング試験結果

で発生し、ディスク表面全体にやや遅い速度で表面の等 2 軸ひずみとともに伝播したことを推測させる。すなわち、界面が破壊(もしくは剥離)する前に界面層自体の破壊がはじめに起こった可能性が高い。一方、3.3.2.(2)-7 (b)に示した表面形状測定結果からは、亀裂は粒子状のアルミナとは無関係に直線的に進展している様子がうかがえる。これは、亀裂が剥離を伴って一気に進展した可能性を示している。

図 3.3.2.(2)-8 は800 ℃、大気中で試験した結果を先ほどの結果とともに示したもので

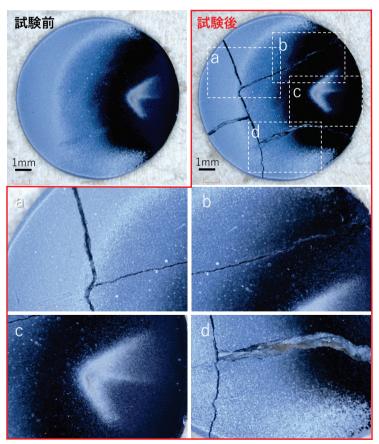
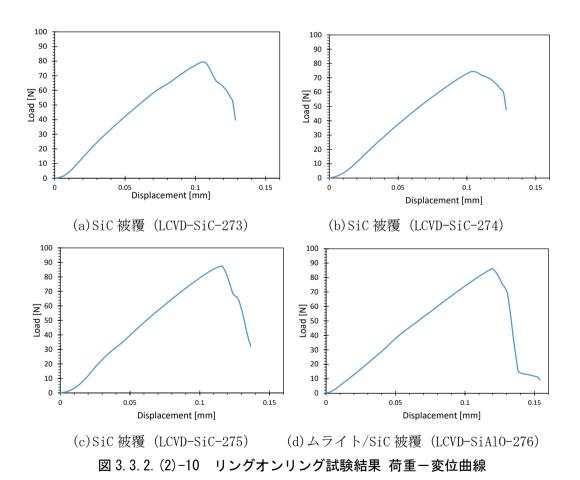


図 3.3.2.(2)-9 高温リングオンリング試験結果

ある。800 ℃での保持時間は約20分ほどであったが、複合材料の応力変位線の傾きが明確に低下しており、強度も120 MPa 程度まで低下している。これらの低下はSiC 繊維をコーティングしている界面が熱分解炭素であるために起こったものと考えられ、被覆の強度が低下したことによるものではないと考えられる。特に破壊までにほぼ線形的な変位曲線を示しているため、試験中に途中で被膜が先に損傷したとは考えにくい。図3.3.2.(2)-9 に示すように、試験後の表面の観察を光学顕微鏡により実施したが、複合材料に発生したき裂以外に被膜上に他の亀裂は確認できなかった。これらを考えると、少なくとも800 ℃でも室温の結果と同様に被膜の強度は複合材料のフープ破壊(本試験では等2軸応力として124 MPa。)に至るより前に壊れるような値ではないと言えるため、被覆の耐剥離の限界フープ応力としては124 MPa以上であると結論できる。

次に被膜自体の今日の測定についての結果を示す。図 3.3.2.(2)-10 は各供試材の荷重-変位曲線、図 3.3.2.(2)-11 はデジタルマクロスコープによる試験その場観察映像から試験開始 0 秒後~176 秒後のフレームを静止画像にしたものである。この画像からは、試験開始 162 秒後から被膜表面にき裂が発生したことを確認できる。



3.3-32

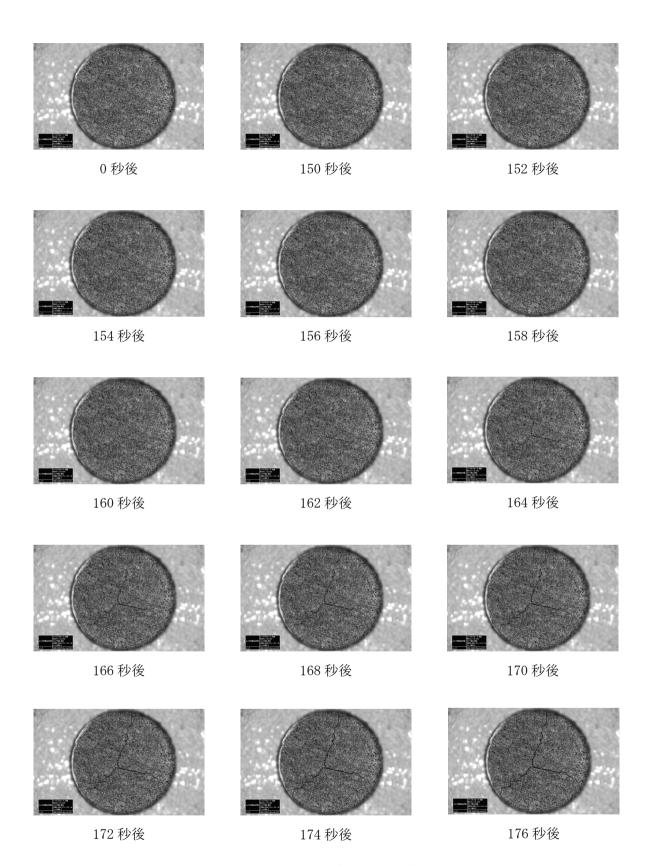
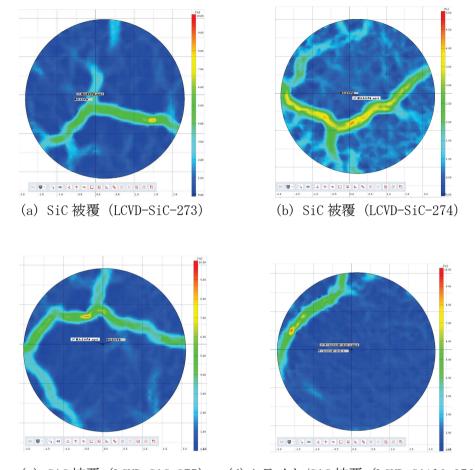


図 3.3.2.(2)-11 SiC 被覆のリングオンリング試験中の連続写真



(c) SiC 被覆(LCVD-SiC-275) (d) ムライト/SiC 被覆(LCVD-SiA10-276) 図 3. 3. 2. (2) -12 DIC による被膜表面の最大主ひずみマップ

図3.3.2.(2)-12 はロードリング直下に囲まれた円領域内の最大主ひずみマップにて、最初にき裂が認識された撮影フレームを4つの供試材それぞれで示したものである。図中で赤く表示されている点は変位量が5%以上でセラミックスの弾性率を考えると破壊が完了している点と見なすことができる。この点で被膜に初期クラックが導入されたということが分かり、デジタルマイクロスコープの映像から肉眼では確認できなかった微小なき裂を高精度に認識することができた。図3.3.2.(2)-13 はき裂発生部のき裂開口変位とロードリング内の平均ひずみのグラフである。き裂開口変位が線形的な増加から外れた点、すなわちき裂開口距離が最初に急激に開いた点で最初に被膜にき裂が入ったとみなし、その時間に対応するロードリング内の平均ひずみを求めた結果を表3.3.2.(2)-1 に示す。図

表 3.3.2.(2)-1 被膜破断時の被膜面平均ひずみ

サンプル名	ひずみ (×10 ⁻⁴)
SiC単層被覆(LCVD-SiC-273)	9.6
SiC単層被覆(LCVD-SiC-274)	9.9
SiC単層被覆(LCVD-SiC-275)	6.4
ムライト/SiC2層被覆(LCVD-SiAIO-276)	6.6

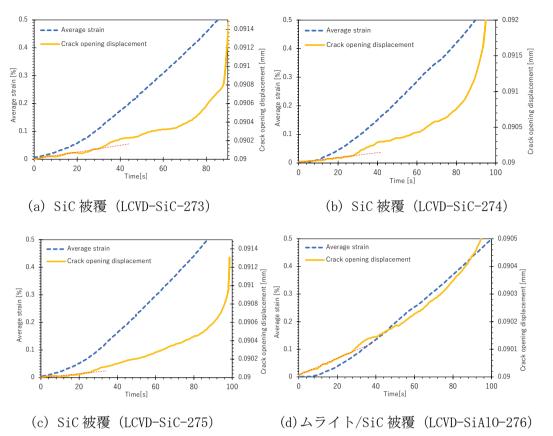


図 3.3.2.(2)-13 き裂開口変位及びロードリング内の平均ひずみの試験時間依存

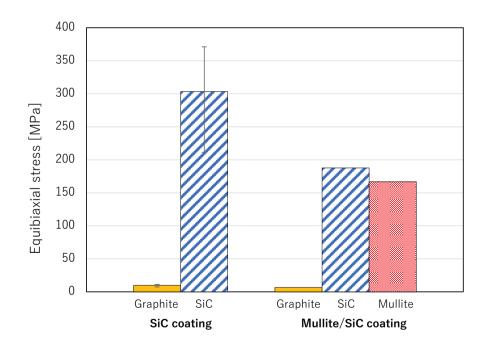


図3.3.2.(2)-14 被膜破断時の各層表面に負荷される多軸応力

3.3.2.(2)-14 は被膜に初期クラックが導入された時点の平均ひずみから FEA により計算し

た各層に負荷される平均多軸応力のグラフである。被膜に初期クラックが導入された時点で、黒鉛にはほぼ応力が負荷されておらず、被膜がほとんどの応力を負担していることが分かった。本研究で得た SiC 被膜の多軸強度はそれぞれ 371、327、211 MPa であり、複合材料上の被膜試験で検証したのと同じくそれぞれ SiC/SiC 複合材料の多軸強度よりも十分に大きいことが分かり、被膜強度としては問題ないことを明らかにできた。ただし、ムライトを付けると全体としての強度が 180 MPa まで低下していることもあり、ムライトの緻密さを向上するか、より薄い層にすべきであることを成膜チームにフィードバックした。

④ まとめ

本研究により、令和 2 年度は SiC/SiC 複合材料に設計応力のフープ応力が負荷されても、本研究で開発したレーザーCVD の援用による SiC/ムライト/アルミナ 3 層被覆が顕著な剥離に至らないことが示された。また、令和 3 年度には、高温(800 $^{\circ}$ C)におけるリングオンリング試験の結果から、耐剥離の限界フープ応力は 124 MPa 以上であることが確認できた。また、以上の結果を成膜の改良に資する情報として産総研の成膜チームにフィードバックした。

参考文献

- [24] G. Singh, R. Sweet, N.R. Brown, B.D. Wirth, Y. Katoh, K. Terrani," Parametric Evaluation of SiC/SiC Composite Cladding with UO2 Fuel for LWR Applications: Fuel Rod Interactions and Impact of Nonuniform Power Profile in Fuel Rod,"Journal of Nuclear Materials, Volume 499, 2018, Pages 155-167.
- [25] Status Report on Structural Materials for Advanced Nuclear Systems, NEA No. 6409. 2013.
- [26] ASTM C 1499-05, Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [27] Eto, Motokuni, Ishiyama, Shintaro, Burchell, T.D., & Yahr, G.T. (1996). The biaxial strength and fracture criteria for HTGR graphites (JAERI-Research--96-016). Japan.

(3) 高温水腐食試験【R2~R3】

① 目的

軽水炉環境のみならず、溶融塩や液体金属など様々な冷媒形態でも照射による SiC の加速腐食が腐食特性の問題点として確認されている。ここでは、本研究で実施する被覆の特性評価を腐食後にも確認するため、また水素化による SiC 自身の防食機能発現の効果を評価するために、それぞれの材料についてオートクレーブ試験を行う。

② 高温水腐食の方法

2-1 試験材料

3.1 で作製した被覆材及び、参照材としていずれも被覆の施してない SiC 焼結体、単結晶 α アルミナ、SiC/SiC を被膜の特性評価としてオートクレーブ試験に供した。また、水素チャージによる防食効果の検討のため、高純度なモノリシック SiC に水素チャージしたものと、してないものを腐食試験に供した。

②-2 試験装置及び手順

図 3.3.2.(3) -1 にオートクレーブ試験の実施フローを示す。また、図 <math>3.3.2.(3) -2、図 3.3.2.(3) -3 に装置外観と腐食前の試料の配置をそれぞれ示す。本研究では、高温水条件の試験温度は 320 $^{\circ}$ Cと設定した。これは BWR の炉水温度である 290 $^{\circ}$ Cと ASTM B811-02 の腐食試験温度である 360 $^{\circ}$ の中間の値として選択した。溶液は蒸留水とし、溶存酸素量は

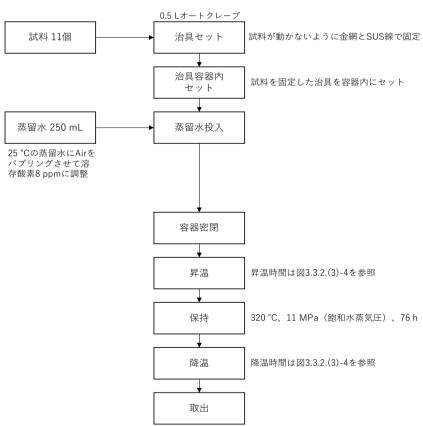


図 3.3.2.(3)-1 オートクレーブ試験の実施手順



図 3.3.2.(3)-2 ハイテンプオーブン内にセットしたオートクレーブ

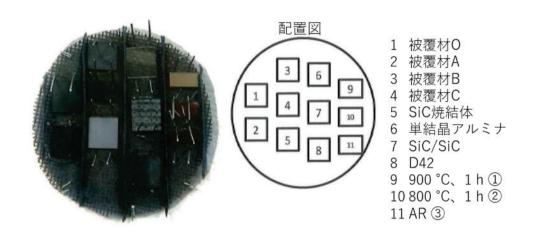


図 3.3.2.(3)-3 令和 2年度 72時間腐食試験前試料の外観

酸素飽和条件である 8 ppm で実施した。腐食試験中は常時容器内部温度を熱電対で測定し、容器内圧力についても設定温度での水の飽和蒸気圧を維持していることを確認している。これらの測定の結果は、図 3.3.2.(3)-4 に示した。また、設定条件において予備実験から液体のままの水が容器内に残存し、すべての試料が高温水に浸漬した状態であることを確認している。試験時間は参照材である高純度 CVD-SiC の腐食が確認でき始める 76 時間とし、試験終了後に試験片をオートクレーブから取り出した。回収した試料を乾燥後に、以後の評価を行った。また、オートクレーブ試験した試料のリストは表 3.3.2.(3)-1 にまとめた。また、令和 3 年度の腐食試験は図 3.3.2.(3)-5 で示したオートクレーブ装置(株式会社 Akico 社高温高圧反応容器、MAC-100-H)を新規に設置し、令和 3 年度以降はこの装置により腐食試験を実施している。

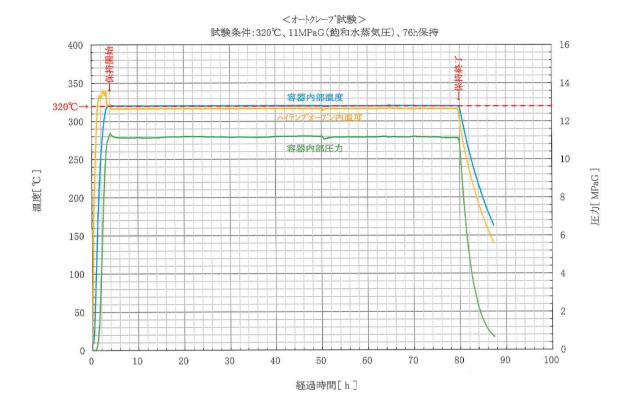


図 3.3.2.(3)-4 腐食試験中の温度圧力チャート

表 3.3.2.(3)-1 令和 2年度 72時間腐食試験に供した試料リスト

X of or the part of the part o			
試料	ID	基材	被覆条件/水素チャージ条件
1. 被覆材 0*	LCVD-SiA10-39	SiC 焼結体	SiC/Al-rich-Mullite/γAl ₂ O ₃
2. 被覆材 A*	LCVD-SiA10-53	SiC 焼結体	SiC/Si-rich-Mullite/γAl ₂ O ₃
3. 被覆材 B*	LCVD-SiA10-34	SiC 焼結体	SiC/Al-rich-Mullite/ γ Al $_2$ O $_3$
4. 被覆材 C*	LCVD-SiA10-61	SiC/SiC	SiC/Al-rich-Mullite/ γ Al $_2$ O $_3$
5. SiC 燒結体	n/a	n/a	n/a
6. 単結晶 α アルミナ	n/a	<0001>	n/a
7. SiC/SiC	SiC/SiC SS-4	n/a	n/a
8. モニター用試料	n/a	n/a	n/a
9. CVD-SiC	H900_1h	n/a	900 ℃、1 MPa、1 時間
10. CVD-SiC	H800_1h	n/a	800 ℃、1 MPa、1 時間
11. CVD-SiC	AR	n/a	n/a

*試料詳細は3.1参照

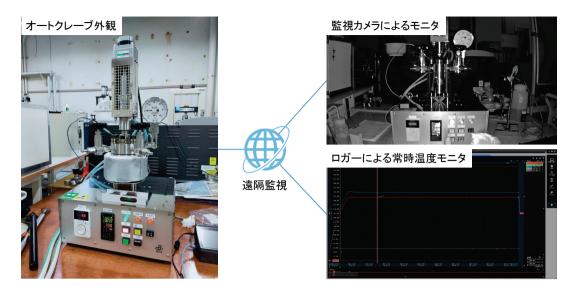


図 3. 3. 2. (3)-5 新規に設置したオートクレーブ装置 (株式会社 Akico 社高温高圧反応容器、MAC-100-H)

③ 試験結果

③-1 被覆材の腐食挙動

3.1 節で作製した被覆材と比較材におけるオートクレーブ試験前後の外観写真を図 3.3.2. (3) -6、重量変化を表 3.3.2. (3) -2 に示す。被覆材の基材は SiC 焼結体(被覆材 0、A、B)及び SiC/SiC 複合材(被覆材 C)である。試験後、被覆面の外観観察では若干の色変化はあるものの、被覆材 0、A 及び B では試験前後の有意な重量変化は見られないことから、オートクレーブ試験後も被膜は消失することなく被膜形態を維持するものと考えられる。一方、被覆材 C (基材: SiC/SiC 複合材)の重量は 5.2 %減少した。今回作製した被覆材の成膜処理は板状基材の片面のみであり、被覆処理なしの SiC/SiC 複合材の重量減少 (7.1 %) よりも低減されたため、被覆による防食効果が示唆される。また、オートクレーブ試験後の XRD 測定からはベーマイトの形成が示唆されており、現在、詳細な被覆構造変化を調査中である。一方、比較材のアルミナ単結晶(α 相)ではオートクレーブ試験による外観や重量変化、ベーマイトの形成などの腐食は認められず、少なくとも高純度 α アルミナが優れた耐腐食性を持つことを示す。

表 3.3.2.(3)-2 被覆材及び各比較材の令和 2 年度 72 時間オートクレーブ試験前後の重量

試料	ID	試験前重量 [g]	試験後重量 [g]
1. 被覆材 0*	LCVD-SiA10-39	0. 2053	0. 2053
2. 被覆材 A*	LCVD-SiA10-53	0. 1706	0. 1703
3. 被覆材 B*	LCVD-SiA10-34	0. 1704	0. 1698
4. 被覆材 C*	LCVD-SiA10-61	0. 1743	0. 1653
5. SiC 燒結体	n/a	0. 1649	0. 1649
6. 単結晶 α アルミナ	n/a	0. 1882	0. 1888
7. SiC/SiC	SiC/SiC SS-4	0. 2749	0. 2554

試料	腐食試験前	腐食試験後
被覆材0		
被覆材A		
被覆材B		
被覆材C		
SiC焼結体		
単結晶アルミナ		
SiC/SiC		

図 3.3.2.(3)-6 令和 2 年度 72 時間オートクレーブ試験前後の試験片表面の様子

ここまでの結果を受けて、より詳細な各被膜の耐食性の調査とスクリーニングを目的と

して、令和3年度は360 $^{\circ}$ C、11 MPa、溶存酸素濃度8 ppm の水環境にて72 時間のオートクレーブ試験を実施した。はじめの試験では γ と α いずれのポリタイプのアルミナが好ましいかを判断することを最大の目的としていたが、R2 年度に開発したムライト厚膜をつけた被膜は図 3.3.2. (3) -7 に試料外観を示したように 360 $^{\circ}$ Cでは実際はどちらも被膜のダメージが大きいことが分かった。なお、図中左には試料 ID と基本となる膜構造(括弧内は成膜時間)を示した。

サンプルID	腐食前	腐食後
LCVD-SiAIO-280 V-AI ₂ O ₃ Al-rich-Mullite(3 min) SiC(5 min)		CHERTHOLE STRAIN SPERMING CHERT
LCVD-SiAIO-283 α-Al ₂ O ₃ Al-rich-Mullite(3 min) SiC(5 min)		

図 3.3.2.(3)-7 令和 3 年度第 1 回 72 時間オートクレーブ試験前後の試験片表面の様子

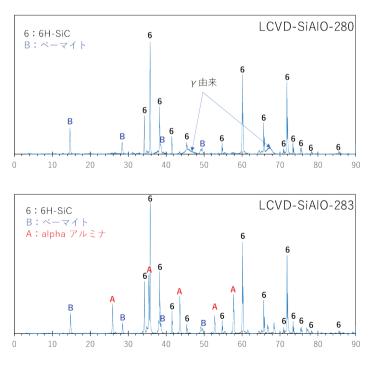


図 3.3.2.(3)-8 令和 3 年度第 1 回 72 時間オートクレーブ試験後の XRD 測定結果

これらのダメージの要因を詳細に調べるために XRD 解析を行ったところ、図 3.3.2.(3)-8 に示すようにムライト構造は認められず、代わりにベーマイト構造が認められることが分かった。一方で、アルミナ構造は腐食試験後も試験前と明確な変化はなかった。これらを踏ま

えると、図 3.3.2.(3)-7 で観察された被膜損傷の主な原因はムライトと高温水の反応であると考えられるため、R3 年度はムライトの厚みを従来の 6 分の 1 (この値は十分な精度で成膜時間の制御が可能になるように設定した。) にまで低減させることにした。

サンプルID	腐食前	腐食後
LCVD-SiAIO-369 y-Al ₂ O ₃ Mullite(30s) H-SiC(3 min)		
LCVD-SiAIO-370 α-Al ₂ O ₃ Mullite(30s) H-SiC(3 min)		
LCVD-SiAIO-371 V-AI ₂ O ₃ Mullite(30s) SiC(3 min)		
LCVD-SiAIO-372 α-Al ₂ O ₃ Mullite(30s) SiC(3 min)		
LCVD-SiAIO-374 α-Al ₂ O ₃ Mullite(30s) SiC(3 min) On SiC/SiC		

図 3.3.2.(3)-9 今和 3 年度第 2 回 72 時間オートクレーブ試験前後の試験片表面の様子

それらの改善を加えて第2回目として実施した結果を図3.3.2.(3)-9に示した。試料外観を見ると、LCVD-SiA10-369及び370は全く損傷が認められないが、LCVD-SiA10-371及び372は同様に被膜損傷が認められる。損傷が認められたということは、令和3年度第1回目のオートクレーブ試験で予想されたように、ムライト層を薄くするだけでは損傷の回避が難しいことを意味している。一方で、369及び370で損傷が認められない(SEM観察及びXRD解析においても明確な損傷は認められなかった。)ことから、その下地となるSiCの製法が被膜の耐食性能が大きく寄与していることを示している。これら2つは下地となるSiC

成膜時にキャリアガスとして水素を用いており、371 及び372 との構造的な相違は既に 3.1 で示したように SiC の結晶性の違いにある。ここではトップ層となるアルミナのタイプについては大きな区別が認められなかった。よって本研究で最も高い耐食性を示す成膜系としての要素は、下地層として水素キャリアガスを用いた SiC を用いること、及びこれは必須とは言えない可能性もあるが薄いムライト層を用いること、さらにトップ層となる緻密なアルミナを用いることであると結論付けられる。

続いて、これらの結果を踏まえて、下地については水素キャリアガスを用いた SiC にした被膜試料を選択し、同様の水環境において保持時間を 1000 時間にした結果を図 3.3.2.(3) -10 に示した。 照射効果に関して調査するために、LCVD-SiA10-373 についてはイオン照射材となっており試料中央の 2 mm 径程度(図中赤の点線で囲んだ部分)に紙面手前方向から奥方向に 300 $^{\circ}$ $^{\circ$

サンプルID	腐食前	腐食後
LCVD-SiAIO-411 α-Al ₂ O ₃ Mullite(30s) H-SiC(12 min)		
LCVD-SiAIO-412 α-AI ₂ O ₃ Mullite(30s) H-SiC(15 min)		
LCVD-SiAIO-413 α-Al ₂ O ₃ Mullite(30s) H-SiC(15 min)		
LCVD-SiAIO-373 イオン照射材 α-AI ₂ O ₃ Mullite(30s) H-SiC(3 min)		

図 3.3.2.(3)-10 令和 3 年度 1000 時間オートクレーブ試験前後の試験片表面の様子

図中の外観からはすべての未照射試料で被膜の変色(概して腐食後被膜表面は白色を呈していた。)が認められたが、これが腐食による損傷と関連があるかは今のところ明確でない。また、いずれの試料においても浸漬時間が長時間であったにもかかわらず、これまで図 3.3.2.(3)-7 の LCVD-SiA10-280 及び 283 や、図 3.3.2.(3)-9 の LCVD-SiA10-371 及び 372 において認められ

たような顕著な被膜の剥離とそれによる SiC 基板の高温水への暴露はなかった。 ただし、試料エッ ジ部では被膜の一部消失が確認できた。原因として、試料は片面のみ被覆しているため、エッジ 部ではトップのアルミナ層が十分に被覆できておらず、多層膜断面もしくは端面の、特にムライト層 が腐食試験初期から高温水に晒されてそこからの水の侵入があったことが要因と考えられる。また、 全体的な傾向として、剥離は成膜時のガスノズルから遠い(遠くなるほど原料ガス濃度が低下して いる。)場所で起こる頻度が高かった。これは、原料ガスの流れを制御することで膜質のさらなる改 善が可能であることを示唆しており今後研究対象とすべきである(実際に本研究中にもガス流の制 御で膜質が改善、もしくは膜厚が増加した例がある。)。一方で、変色はしたものの SEM や XRD 解 析によってアルミナトップ層は試料表面の大部分で残存していることを確認することができた。図 3.3.2.(3)-10 の照射材(LCVD-SiA10-373)については、部分的に被膜が剥離していることが確認 できた。しかしながら、照射部のみに限定される現象ではないため、これは照射による加速腐食と は異なり、下地の SiC が未照射材と比べて薄かったことと、基盤となる SiC/SiC 複合材料表面がそ の場所で特に粗かった(もしくは他と比べて特に平滑であった。)等の複合的な要因の可能性があ る。赤の点線で囲んだ照射部だけに限定すれば、被膜剥離によって剥き出しになった SiC 複合材 料表面は黒く変色し(この変色は非照射部では確認できない。)、腐食損傷が認められるものの、 被膜(アルミナトップ層)がまだ残存している個所も存在している。照射と非照射で、アルミナトップ 層の表面の色や SEM レベルでの観察では差異が認められなかったことから、照射をしてもアルミ ナトップ層の腐食には大きな影響がない。すなわち、アルミナ層を最表面とする防食被膜は照射の 影響を受けないものと本研究結果からは考えられる。

③-2 水素チャージ材の腐食挙動

3.2.2項で水素チャージしたモノリシック SiC について、令和2年度に水素チャージ温度 800 ℃及び 900 ℃の違いによる腐食挙動への影響を見るためオートクレーブ後に表面を観察した結果を図 3.3.2.(3)-11 に示す。この材料は高純度(純度 99.9995 %以上)であり、肉眼では黄色味がかった透明色を呈している。OM で明るく映っている点状の模様は腐食後に表面に形成された穴である。本試料は腐食試験前に鏡面研磨を施しており、腐食前の写真は示していないが、OM、あるいは SEM で観察できるサイズの穴はほぼ存在していなかった。一方、水素チャージを施していない試料(図中 As_received で示した。)の表面には高密度な穴が存在していた。SEM 像によればこれらの穴は小さな結晶粒が抜け落ちたものであると考えられる。これは、過去の文献でも報告されている通り、結晶粒界が腐食されやすい結果生じた脱粒であると考えられる。800 ℃で水素チャージした腐食後試料でも同様の脱粒が認められるが、その密度は水素チャージしなかった試料に比べて著しく小さくなっていることが分かる。900 ℃で水素チャージした試料では脱粒はほとんど認められなかった。

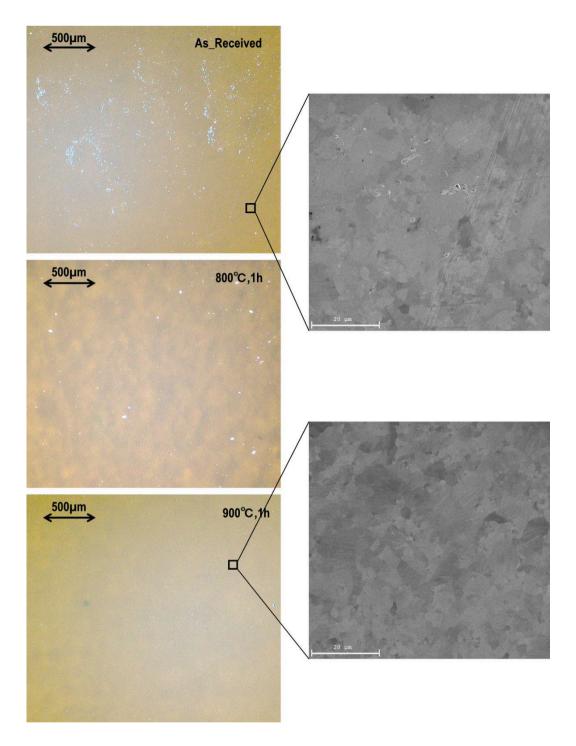


図 3. 3. 2. (3)-11 モノリシック SiC の 320 °C、76 時間腐食試験後の表面観察結果 (左列: 0M 像; 上段: 水素チャージなし、中断: 800 °C水素チャージ、下段: 900 °C水素チャージ、右列: SEM 像)

R3 年度は、水素暴露時間を 10 時間に固定して、3.3.2 節において ESR 差分シグナルに変化が認められた 600 \mathbb{C} 、800 \mathbb{C} 、1000 \mathbb{C} において水素暴露試験を実施し、それらの試料に対して 360 \mathbb{C} 、72 時間にてオートクレーブ試験を実施した。また、防食効果の検証のために 320 \mathbb{C} 、1000 時間のオートクレーブも実施した。ここで用いた試料は、これまでと同様にフェローテックの高純度 CVD-SiC であり、結晶粒界が主たる不対電子の存在位置と考

えられる。

図 3.3.2.(3)-12 に 360 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 、72 時間にてオートクレーブ試験を実施する前後の表面光学顕微鏡観察結果を示した。図中には試料中央付近の 1.5×3.0 mm の範囲の視野が収まっているが、いくつかの白色の斑点が認められる。これは、図 3.3.2.(3)-10 で示した脱粒の痕跡に相当し、これが増えると腐食が大きかったことを意味している。

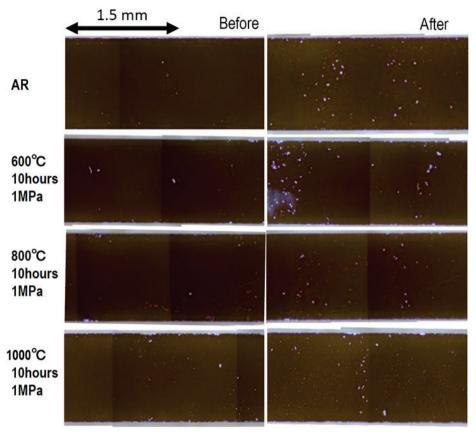


図 3. 3. 2. (3)-12 モノリシック SiC の 320 °C、76 時間腐食試験後の表面観察結果 上から AR (水素チャージなし)、水素暴露温度 600 °C、水素暴露 温度 800 °C、水素暴露温度 1000 °Cである。 いずれも水素チャージしたものは暴露時間 10 時間。

試料の軽さと小ささから重量変化は極めて限定的であったため、本研究ではこの脱粒痕の2次元的な面積増加から腐食量を評価し、図3.3.2.(3)-13で水素暴露温度にて比較した。2次元評価により脱粒痕(ピット)の深さを考慮することができなくなるが、いずれのピットも結晶粒程度の深さであると考えられるので2次元評価による誤差は大きくないと現時点では考えている。上述の増加面積は水素化していない試料(図中ARで表記)の変化量で規格化してある。図から明らかなように、水素暴露しなかった試料で最も腐食が大きく、水素化すると腐食が小さくなることがここでも確認できた。これによれば、水素暴露温度600℃においても未処理材と比べて60%程度の腐食に抑えられており、800℃以上の条件では20~30%程度の腐食に抑制できている。最も防食性を示したのは水素暴露温度1000℃であり、より高温で水素化した方が耐食性は上がる傾向がここでは見られた。また、水素暴露した資料についてLCVD-SiA10-373と同様の条件でのイオン照射後試料も行っ

たが、それについても防食効果が認められており、1000 時間オートクレーブ後も重量や OM で検出可能な加速腐食は認められなかった。ただし、結果を整理したところ水素暴露条件(もしくは水素導入量)と照射加速腐食の明確な相関は認められなかった。これは、極めて限定的な水素量であっても、照射加速腐食を抑制する効果があることを示唆している。未照射 CVD-SiC の水中シリカ濃度が浸漬 1000 時間後のモリブデン青による吸光光度法測定で BWR 冷却水環境換算で 18.3 mg/L であったことから、水素化により 20 %低減できることを考えると照射+1000 時間のオートクレーブ試験においても基準値とした 5 mg/L 以下を達成できていると言える。

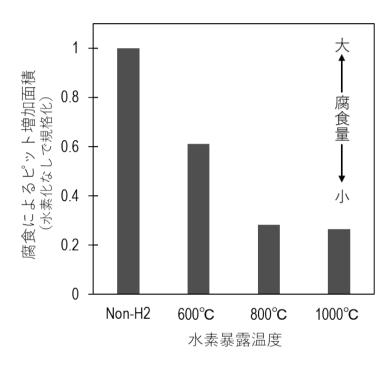


図 3, 3, 2, (3)-13 水素暴露温度の違いによる腐食面積の比較

③-3 水素チャージの条件の検討

令和 2 年度の結果は、水素チャージ後に測定した ESR の結果と矛盾していない。すなわち、900 $\mathbb C$ で水素チャージした方が 800 $\mathbb C$ に比べて腐食の反応サイトになると考えられる不対結合の数が明確に減少しており、その結果、オートクレーブ試験においても腐食が抑制されたものと考えられる。令和 3 年度の結果は、より長時間の水素暴露によって 600 $\mathbb C$ 以上であれば防食効果があることを示した。一方、より高温であればさらに防食効果を向上させられる可能性が示唆された。

④ まとめ

水素チャージによる防食効果は、水素化の温度と時間のいずれにも依存することが示されたが、水素化温度を 600 ℃程度に抑えたいのであれば 10 時間の暴露時間で 60 %程度の防食効果が得られ、800 ℃以上にできるのであれば 10 時間で 20~30 %程度の防食効果が得られることが分かった。

3.4 研究推進

本研究を推進するに当たり、耐食技術開発チーム(セラミックス被覆技術を有する産総研と水素チャージによる防食技術を有する東北大で構成。)と被膜構造の性能評価チーム(高温強度試験と表面損傷・応力・腐食解析モデルを有する物材機構と被膜強度の微小試験技術を有する東北大で構成。)との間で常に連携を保ってきた。具体的には、評価チームの成果を逐次耐食技術開発チームにフィードバックし、被膜を作製するCVDパラメータを最適化していき、例えば、界面せん断強度の観点からムライト中間層はA1リッチ組成よりもSiリッチ組成の方が好ましいことなど、改良を進めてきた。これを可能にした大きな理由は、プロジェクト開始早々にお互いの研究施設や実験装置を見学し、相互利用などを通し、装置の仕組みや条件設定範囲を深く理解したことが大きい。続いて、COVID-19の蔓延で対面でのコミュニケーションが難しくなったこともあって、当初よりSMSグループやオンライン会議チームを発足させた。上記の相互理解があったからこそ、それをベースに常時情報交換が効率的に可能となり、研究推進が遅滞なく進められた。オンライン会議(一部はオンサイト)の実施実績の実施日と概要を以下に列挙する。

令和2年度

- ・ 2020年11月17日(主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題:研究スケジュールの確認)
- ・ 2021 年 1 月 15 日(主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題:被膜構造の最適化)
- ・ 2021年2月5日、2021年3月30日(主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一 哉、産総研 且井宏和、主な議題:R2年度成果の総括)

令和3年度

- ・ 2021 年 5 月 12 日 (主な出席者: 東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題: R3 年度研究スケジュールの確認)
- ・ 2021 年 11 月 4 日 (主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題:進捗報告とオートクレーブ試験の準備検討)
- ・ 2021 年 11 月 16 日(主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題:オートクレーブ試験の結果総括)
- ・ 2021 年 12 月 9 日 (場所:東北大学片平キャンパス、主な出席者:東北大 近藤創介、 物財機構 下田一哉、産総研 且井宏和、主な議題:これまでの成果発表と原子力学会 の準備に向けた打ち合わせ)
- ・ 2021年12月15日(主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題:進捗報告と原子力学会の申し込み詳細議論)
- ・ 2022 年 2 月 25 日 (場所:産総研中部センター、主な出席者:東北大 近藤創介、産総 研 且井宏和、主な議題:成膜プロセスの最適化に関する最終検討)
- ・ 2022 年 3 月 23 日(主な出席者:東北大 近藤創介、物財機構 下田一哉、産総研 且井 宏和、主な議題:期間中研究全体の総括).

東北大学では学生の参加も多く、学内外での発表も多く行っている。令和2年度では、日本 金属学会 2020 年秋季講演大会では1件の口頭発表、2件のポスター発表を行っており、その うちの1件、「関航太朗,近藤創介他:水素チャージによる SiC の防食効果の検討」では優秀ポスター賞を受賞している。また、日本金属学会 2021 年春季講演大会では 2 件の口頭発表、2 件のポスター発表を行っている。また、セラミックス協会 2021 年年会でも 1 件の口頭発表を行っている。その他、日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会の討論会「セラミックスおよびセラミックス系複合材料の環境劣化と防食」において、研究代表者によって研究全体の話題「原子力用途としてのセラミックスの腐食と防食」を基調講演として行い、他分野への紹介も積極的に行っている。令和3年度も引き続き精力的に発表を行っており、原子力学会では 2 件のポスター発表、セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウムでは 2 件の口頭発表を行っている。特にセラミックス協会では原子力外に向けた展開を目指して、研究代表者が本研究課題の概要と主な成果を高温セラミックス関連のシンポジウムセッションで口頭発表した。日本原子力学会 2022 年春の年会ではシリーズ講演として、本研究課題全般にわたって 6 件の連続公演にて成果を発表した。シリーズ講演のタイトルは以下である。

主題目:フルセラミックス炉心実現のための防食技術開発

副題:(1) プロジェクト概要

副題:(2)化学気相性出による炭化ケイ素材上へのセラミックス防食層の作製

副題:(3) SiC 基盤上への耐高温高圧水被膜の高温評価

副題:(4)セラミックス被膜のリングオンリング強度評価

副題:(5)Small specimen shear stress testing on ceramics coating

副題:(6)不対電子の水素終端による SiC の耐食性向上

また、国際学会である 20th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM20) においても、口頭発表「Development of Corrosion Protection Technology for SiC with Ceramics Alone」、ポスター発表「Effects of hydrogenation of high purity SiC on the surface passivation」の 2 件の発表を行っている。

また、東北大学及び再委託機関である産総研、物材機構の3者において、セラミックス場へのセラミックス被覆の手法として以下の特許も出願し、これらを通して防食技術の基礎基盤技術の形成が達成された。

【発明の名称】セラミックス積層体及びセラミックス積層体の製造方法 【発明者】近藤 創介(東北大),且井 宏和(産総研),薄川 隆太郎(産総研),下田 一哉(物材機構) 【出願日】令和4年(2022年)3月1日 【出願番号】特願2022-031325【国等の委託研究の成果に係る記載事項】令和2年度,文部科学省,国家課題対応型研究開発推進事業,原子力システム研究開発事業,新発想型,課題名「次世代フルセラミックス炉心設計を見据えた多重防食技術の基礎基盤研究」委託研究,産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願.

4. 結言

本研究では、次世代軽水炉や、小型モジュール炉、低減速炉など高温・高腐食性の新型炉炉心において、金属を用いない防食技術として、産総研のセラミックスへのセラミックス被覆技術と東北大の不対電子の不活性化技術による、使用可能なセラミックス炉心材料の実現のための多重防食技術の開発を目指し、物材機構の最先端セラミックス被覆試験技術による徹底的な強度評価によって、炉心のフルセラミックス化を実現させる技術基盤形成のため、令和2年度業務として(1) SiC/SiC上での緻密アルミナ防食被覆層の形成、(2) SiC/SiCの耐照射防食機能の発現、(3)模擬照射・高温環境下での被膜強度評価として(3.1) 高温被膜強度評価と(3.2) 照射+腐食後界面強度評価としての① 被覆界面強度試験、② 等2 軸応力負荷時の被膜評価、③ 高温水腐食試験を実施した。成果を以下にまとめる。

(1) SiC/SiC 上での緻密アルミナ防食被覆層の形成

令和 2 年度は、レーザーCVD を用いた SiC/ムライト/アルミナの連続積層成膜技術を構築し、ムライト中間層の組成を最適化することで、3C-SiC 下地層/シリカ過剰組成ムライト中間層/ γ -Al $_2$ O $_3$ トップ層の 3 層構造を有し、緻密(SEM 観察で気孔フリー)で観察の範囲内で気孔率が 0 となるクラックフリーな被膜を SiC 基材上に成膜することに成功し、緻密な被膜を製膜する CVD 条件を明確にした。また、得られた知見を基に SiC/SiC 基材への被覆を行い、後述する特性評価を実施した。

令和3年度は、上で得た基本技術のうちムライト中間層について膜構造(表面形態、微細組織、結晶配向等)、及び膜厚のさらなる最適化を実施し、SiC/SiC 基材に強固に密着した防食被覆層形成を行った。また、被膜性能評価からのフィードバックを基に、SiC/SiC 基材上のムライト中間層の組成、結晶相、微細組織、結晶配向、表面形態、膜厚が被覆全体の構造・性状に及ぼす影響を検証し、被覆構造全体の成膜条件を最適化した。

(2) SiC/SiC の耐照射防食機能の発現

令和 2 年度は、ESR 試験結果から暴露温度 800 $^{\circ}$ $^{\circ}$

令和 3 年度は、引き続き、照射した試料について、電子スピン共鳴(ESR)解析から不対共有電子密度を測定し、照射後も不対電子密度が最も小さくなる最適水素導入条件を決定し、それが照射および高温高圧水に耐えられること確認した。

(3) 模擬照射・高温環境下での被膜強度評価

(3-1) 高温被膜強度評価

令和2年度は、産総研で実施した3.1 SiC/SiC上での緻密アルミナ防食被覆層の形成におけ

るモノリシック SiC に被覆したムライト中間層、アルミナ層の被覆層での室温での界面破壊靭性 試験を実施した。その結果、ムライト中間層と SiC との層間における破壊靭性は約 $4.8~\mathrm{J/m^2}$ であった。産総研にフィードバックするためムライト中間層とアルミナトップ層の膜厚に関しシミュレーションを行い、ムライト層は可能な限り薄くすることで界面破壊靭性の向上が見込めることが分かった。また、軽水炉での定常運転時の燃料被覆管の内外面での温度差($\Delta T = 100~\mathrm{C}$)において熱応力計算した結果、本研究開発における被覆材は全く問題ないことを確かめた。

令和3年度は、マクロな被覆破壊靭性評価をSiC/SiCを対象に追加して実施した。東北大と産総研で作製した耐食SiC/SiCに被覆を施した試料を対象に、その照射前後・腐食前後の被覆破壊靭性を高温で測定した。また、高温顕微硬度計を用い被覆層の800℃までの硬さ計測、及び被膜内部の亀裂進展挙動の観察を行い、マクロな高温での被覆健全性を評価した。

(3-2) 照射+腐食後界面強度評価

① 被覆界面強度試験

令和2年度は、FIBを用いた微小試験技術により、ダブルノッチ界面試験を被覆材の被覆層に対して実施した。これにより、比較的簡単にナノインデンターによる圧縮試験から界面せん断強度を導出することが可能となった。結果から、中間層の厚さによって強度が影響を受けることが分かったが、A1濃度もしくはSi濃度を主とした成膜条件を整えれば、バルクのせん断強度に匹敵する強度が得られることが示され、上述の熱応力計算で予測されるような局所的に膜内に負荷される130 MPa以上の熱応力や、数 MPaのエロージョン負荷に対しても十分に耐えることが示された。

令和3年度は、令和2年度と同様の実験を引き続き実施し、データポイントを増やすことで界 面強度のさらなる改善のためのフォードバックを成膜プロセスに供与した。

② 等 2 軸応力負荷時の被膜評価

令和2年度は、被膜にフープ応力状態となる等2軸引張応力を膜表面に付与するため、ディスク形状の試験片を用いた等2軸圧縮(リングオンリング)試験を実施した。本研究により、SiC/SiC 複合材料に設計応力のフープ応力が負荷されても、本研究で開発したレーザーCVD の援用によるSiC/ムライト/アルミナ3層被覆が顕著な剥離に至らないことが示された。

令和3年度も、リングオンリング試験を引き続き実施し、高温でも被膜が十分な強度を維持していること、及び膜自体が破壊に至るフープ応力を定義した。

③ 高温水腐食試験

令和 2 年度は、被覆の特性評価を腐食後にも確認するため、また水素化による SiC 自身の防食機能発現の効果を評価するために、それぞれの材料についてオートクレーブ試験を行った。いずれの被膜構造においても顕著な剥離及び重量変化等は認められなかったが、 γ アルミナをトップ層としたものは色の変化が認められた。一方で、 α アルミナは全く損傷を受けておらず、今後は α アルミナをトップ層とすることで高い防食効果が期待できることが分かった。水素チャージ試料はこれまでの結果と同様に 800 $^{\circ}$ C と 900 $^{\circ}$ で腐食挙動に相違が認められ、900 $^{\circ}$ での水素暴露が最も良好な結果を示しており水素導入条件として最適であると決定した。

令和3年度は、水素暴露温度の検討幅を拡張し、ESR測定結果及びオートクレーブによる腐食 試験の結果から水素チャージによる防食効果を確認し、防食効果が発現するメカニズムについて の学術的検討を行った。

(4) 研究全体の結言

上記各項目で示したように、2ヵ年計画の2年目である令和3年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。今後必要な展開を以下に簡単に記す。薄くて緻密なセラミックス被膜をSiC/SiC 複合材料表面上に形成するというこれまでになかった技術の基礎基盤の形成は完成したものの、1つの試料の中にも原料ガスの流れのばらつきで性能の低い箇所が初期の試料には散見された。つまり、本研究結果から要求性能通りの被膜作製を保証できるのは、本試料サイズ以下かつフラットな表面を対象としてのみである。換言すれば、本研究では成膜技術は経験に頼っているところが大きく、試料が大型化や複雑形状になった場合に対応できるような知見がまだまだ不足している。特に、今後出現すると考えられるSiC/SiC製の3次元構造体の複雑形状にも対応するためには、原料ガスを適切に試料表面にフィードする経験に頼らないプロセスの開発が必須と考えられる。ただし、本課題で開発し、実施した被膜評価法を駆使しながら、成膜条件と被膜性能の対応を地道に集めることでこれを解決することができるはずである。