

平成27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

安全性を追求した

革新的炉心材料利用技術に関する研究開発

成果報告書

平成28年3月

株式会社 東芝

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力システム研究開発事業による委託業務として、株式会社 東芝が実施した平成24-27年度「安全性を追求した革新的炉心材料利用技術に関する研究開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	Xiii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
3. 実施内容及び成果	3.1. 1-1
3.1 SiC 試料の作製・検査	3.1. 1-1
3.1.1 SiC 単体試料の作製・検査(再委託先：京都大学)	3.1. 1-1
3.1.2 SiC 複合材試料作製の技術開発(再委託先：京都大学)	3.1. 2-1
3.2 SiC 試料の特性試験	3.2. 1-1
3.2.1 高温水蒸気酸化試験	3.2. 1-1
3.2.2 腐食試験	3.2. 2-1
3.2.3 反応度特性試験	3.2. 3-1
3.2.4 熱衝撃試験	3.2. 4-1
3.3 SiC 試料の照射試験	3.3. 1-1
3.3.1 雰囲気電子線照射試験(再委託先：北海道大学)	3.3. 1-1
3.3.2 イオン照射試験(再委託先：京都大学)	3.3. 2-1
3.4 SiC 試料の接合試験	3.4. 1-1
3.4.1 接合試験	3.4. 1-1
3.4.2 接合強度・密度確認試験	3.4. 2-1
3.5 総合評価	3.5. 1-1
3.5.1 燃料棒熱・機械挙動	3.5. 1-1
3.5.2 炉心特性	3.5. 2-1
3.5.3 過渡時燃料温度変化	3.5. 3-1
3.5.4 事故時燃料温度変化	3.5. 4-1
3.5.5 事故時安全性	3.5. 5-1
3.5.6 低減速炉燃料集合体の適用成立性	3.5. 6-1
3.5.7 高温水環境下での材料適用性	3.5. 7-1
4. 結言	4-1

表一覧

表 2. 1-1	全体業務計画（年度展開）	2-2
表 3. 1. 1-1	ナノ SiC 粉末の化学成分及び特性	3. 1. 1-2
表 3. 1. 1-2	液相焼結に用いた焼結助剤の特性	3. 1. 1-2
表 3. 1. 1-3	液相焼結法を用いたモノリシック SiC 試料の作製条件	3. 1. 1-4
表 3. 1. 1-4	モノリシック SiC 試料の作製条件による測定密度および気孔率	3. 1. 1-11
表 3. 1. 1-5	モノリシック SiC 試料の作製条件による常温曲げ強度測定値	3. 1. 1-14
表 3. 1. 1-6	モノリシック SiC 試料の熱伝導率算出のための比熱、熱拡散率、密度の測定結果	3. 1. 1-16
表 3. 1. 2-1	SiC 複合材の特徴	3. 1. 2-3
表 3. 1. 2-2	SiC/SiC 複合材料の 4 点曲げ試験結果	3. 1. 2-7
表 3. 1. 2-3	CVI-SiC/SiC 複合材料の室温熱伝導率測定値	3. 1. 2-9
表 3. 2. 1-1	試験片マトリックス	3. 2. 1-2
表 3. 2. 1-2	R60802 の成分規格	3. 2. 1-2
表 3. 2. 1-3	事前試験の条件詳細	3. 2. 1-4
表 3. 1. 2-4	高温水蒸気酸化試験条件	3. 2. 1-5
表 3. 2. 1-5	白色領域の組成分析結果	3. 2. 1-14
表 3. 2. 1-6	明灰色領域の組成分析結果	3. 2. 1-14
表 3. 2. 1-7	暗灰色領域の組成分析結果	3. 2. 1-14
表 3. 2. 1-8	ケイ酸塩の組成	3. 2. 1-14
表 3. 2. 1-9	SiC の酸化挙動とその重量に与える影響	3. 2. 1-18
表 3. 2. 1-10	酸化膜を除いた試験片厚さから求めた腐食量	3. 2. 1-19
表 3. 2. 2-1	モノリシック SiC 試験片製造方法および組成	3. 2. 2-2
表 3. 2. 2-2	腐食試験条件	3. 2. 2-5
表 3. 2. 2-3	腐食試験片（照射材）の照射条件	3. 2. 2-6
表 3. 2. 3-1	反応度測定を行った炉心	3. 2. 3-4
表 3. 3. 1-1	雰囲気制御電子線照射の実験条件	3. 3. 1-6
表 3. 4. 1-1	管と端栓の接合条件	3. 4. 1-3
表 3. 4. 1-2	板試験片の接合条件	3. 4. 1-4
表 3. 4. 1-3	管/端栓試験片の接合試験結果一覧	3. 4. 1-6

表 3.4.2-1	ねじり試験結果一覧	3.4.2-4
表 3.4.2-2	空隙長さの割合	3.4.2-5
表 3.4.2-3	各接合条件に対する He 漏えい量	3.4.2-6
表 3.5.1-1	解析に用いた燃料形状	3.5.1-5
表 3.5.2-1	炉心・燃料基本仕様	3.5.2-2
表 3.5.2-2	平衡炉心設計条件	3.5.2-2
表 3.5.2-3	燃料平均温度	3.5.2-3
表 3.5.2-4	ドップラーの計算条件	3.5.2-7
表 3.5.2-5	主な炉心特性の比較	3.5.2-8
表 3.5.3-1	発電機負荷遮断解析における Δ CPR の比較	3.5.3-14
表 3.5.3-2	外部電源喪失解析における被覆管温度の比較	3.5.3-14
表 3.5.4-1	SEEK 条件での反応速度定数	3.5.4-4
表 3.5.7-1	水分析結果（高温水試験 360°C 336 時間、504 時間）	3.5.7-8
表 3.5.7-2	CVD、および液相焼結材の LO 及び TO のピーク半値幅	3.5.7-9

図一覧

図 3.1.1-1	SiC 粉末の混合方式（左：ボールミル、右：スパイクミル装置の概念図）	3.1.1-3
図 3.1.1-2	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ 2 元系状態図	3.1.1-5
図 3.1.1-3	デジタル万能材料試験機の外形と仕様	3.1.1-6
図 3.1.1-4	モノリシック SiC の 4 点曲げ試験	3.1.1-7
図 3.1.1-5	V と ω の関係	3.1.1-9
図 3.1.1-6	液相焼結 SiC 試料の微細組織	3.1.1-12
図 3.1.1-7	モノリシック SiC 試料の作製条件による常温曲げ強度	3.1.1-13
図 3.1.1-8	モノリシック SiC 試料の熱伝導率の結果	3.1.1-15
図 3.1.2-1	複合化プロセス	3.1.2-3
図 3.1.2-2	SiC 繊維のコーティング概念	3.1.2-3
図 3.1.2-3	LPS-SiC/SiC 複合材料の断面外観写真	3.1.2-5
図 3.1.2-4	LPS-SiC/SiC 複合材料の繊維積層部と繊維束内の微細組織	3.1.2-5
図 3.1.2-5	SiC/SiC 複合材料の曲げ応力-変位の関係	3.1.2-7
図 3.1.2-6	YAG 粒界を持つモノリシック SiC と BN 粒子分散 SiC 複合材料を組み合わせて作製した SiC 複合材料の組成分析結果	3.1.2-8
図 3.1.2-7	LPS-SiC/SiC 複合材料の 1500°C アニール後の微細組織と受入材と 1500°C アニール後の材料の引張応力-変位の関係	3.1.2-8
図 3.1.2-8	CVI-SiC/SiC 複合材料の断面外観写真	3.1.2-9
図 3.1.2-9	CVI-SiC/SiC 複合材料の繊維積層部と繊維束内の微細組織	3.1.2-10
図 3.1.2-10	SiC 表面処理を行ったチラノ SA 繊維表面の SEM 観察	3.1.2-11
図 3.1.2-11	PGS-UUH 由来の SiC の XRD 分析結果	3.1.2-11
図 3.1.2-12	複合化プリフォームの曲げ試験プロファイル	3.1.2-11
図 3.1.2-13	PLC 複合材の曲げ試験後の断面 SEM 観察	3.1.2-11
図 3.1.2-14	LPS 複合材料の断面外観写真	3.1.2-12
図 3.1.2-15	LPS 複合材料の繊維積層部と繊維束内の微細組織	3.1.2-12
図 3.1.2-16	複合材の断面組織の SEM/EBSD による観察と分析	3.1.2-13
図 3.1.2-17	LPS-SiC/SiC+BN 複合材料管材の作製の流れ	3.1.2-14
図 3.1.2-18	LPS-SiC/SiC 複合材管材の断面の SEM 像	3.1.2-14
図 3.1.2-19	複合化プロセスにおける SiC 複合材管のプリフォーム外観	3.1.2-15
図 3.2.1-1	高温水蒸気酸化試験装置の外観および模式図	3.2.1-3
図 3.2.1-2	試験治具形状および試験片配置	3.2.1-4
図 3.2.1-3	腐食試験炉内の温度分布（1200°C）	3.2.1-6
図 3.2.1-4	腐食試験炉内の温度分布（1400°C）	3.2.1-6
図 3.2.1-5	各種環境測定の時経変化（事前試験 1200°C）	3.2.1-7

図 3.2.1-6	各種環境測定の時経変化 (事前試験 1400°C)	3.2.1-7
図 3.2.1-7	高温水蒸気酸化試験 (1200°Cおよび 1400°C) 前後の重量変化 (モノリシック)	3.2.1-9
図 3.2.1-8	高温水蒸気酸化試験 (1400°C) 前後の重量変化 (複合材料)	3.2.1-9
図 3.2.1-9	高温水蒸気酸化試験後の試験片外観	3.2.1-11
図 3.2.1-10	高温水蒸気酸化試験前後の NITE 複合材曲げ試験片の外観 (1200°C、72H)	3.2.1-11
図 3.2.1-11	試験後の Zry 試験片の断面マクロ観察結果 (1200°C, 72 時間)	3.2.1-12
図 3.2.1-12	試験後の Zry 試験片の断面マクロ観察結果 (1400°C, 72 時間)	3.2.1-12
図 3.2.1-13	高温水蒸気酸化試験後の断面 SEM 像 (1200°C 72 時間、1400°C, 72 時間)	3.2.1-13
図 3.2.1-14	高温水蒸気酸化試験後の LPS12YAG の断面 SEM 像 (1400°C, 72 時間)	3.2.1-13
図 3.2.1-15	高温水蒸気酸化試験後の SiC 複合材の断面 SEM 像 (1400°C 72 時間)	3.2.1-15
図 3.2.1-16	試験後の複合材断面の元素マッピング (1400°C 72 時間)	3.2.1-16
図 3.2.1-17	高温水蒸気酸化試験 (1600°C)	3.2.1-17
図 3.2.1-18	高温水蒸気酸化試験後の断面観察手順の模式図	3.2.1-18
図 3.2.1-19	高温水蒸気酸化試験後の酸化膜を除いた試験片厚さ	3.2.1-19
図 3.2.1-20	ジルカロイ 2 と SiC 試験材の腐食量と蒸気温度の関係	3.2.1-20
図 3.2.2-1	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ 擬二元系状態図	3.2.2-2
図 3.2.2-2	腐食試験装置	3.2.2-3
図 3.2.2-3	試験片設置状況	3.2.2-3
図 3.2.2-4	腐食試験片の照射領域模式図	3.2.2-6
図 3.2.2-5	高温水腐食試験前後の試験片外観	3.2.2-8
図 3.2.2-6	助剤組成と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C 8ppm 168H)	3.2.2-9
図 3.2.2-7	助剤添加量と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C 8ppm 168H)	3.2.2-10
図 3.2.2-8	試験時間と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C 8ppm 168H)	3.2.2-10
図 3.2.2-9	試験温度と重量変化量の関係 (高温水試験 8ppm, 168 時間)	3.2.2-11
図 3.2.2-10	溶存酸素濃度と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C 168 時間)	3.2.2-11
図 3.2.2-11	CVI-SiC 複合材の 320°C 20ppb, 168h 腐食後試験の断面観察 (上段 : C 界面 CVI、下段 : C 分散 CVI)	3.2.2-13
図 3.2.2-12	CVI-SiC (C 界面) 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面	

観察	3. 2. 2-14
図 3. 2. 2-13 CVI-SiC (C 分散) 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察	3. 2. 2-15
図 3. 2. 2-14 LPS-SiC 複合材の 320°C 20ppb, 168h 腐食後試験の断面観察	3. 2. 2-16
図 3. 2. 2-15 LPS-SiC 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察	3. 2. 2-17
図 3. 2. 2-16 PLC-SiC 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察	3. 2. 2-18
図 3. 2. 2-17 イオン照射した腐食試験片の外観	3. 2. 2-19
図 3. 2. 3-1 Case 1 配置図及び炉心の写真	3. 2. 3-5
図 3. 2. 3-2 Case 2 配置図及び炉心の写真	3. 2. 3-6
図 3. 2. 3-3 Case 3 配置図及び炉心の写真	3. 2. 3-7
図 3. 2. 3-4 空気リファレンスとした Al の反応度価値	3. 2. 3-8
図 3. 2. 3-5 空気リファレンスとした SiC の反応度価値	3. 2. 3-8
図 3. 2. 3-6 28Si (n, γ) に対する感度係数 (ENDF/B-VII. 1)	3. 2. 3-9
図 3. 2. 3-7 natC (n, n) に対する感度係数 (ENDF/B-VII. 1)	3. 2. 3-9
図 3. 2. 3-8 28Si (n, n) に対する感度係数 (ENDF/B-VII. 1)	3. 2. 3-9
図 3. 2. 3-9 28Si (n, γ) に対する感度係数 (JENDL-4. 0)	3. 2. 3-10
図 3. 2. 3-10 natC (n, n) に対する感度係数 (JENDL-4. 0)	3. 2. 3-10
図 3. 2. 3-11 28Si (n, γ) に対する感度係数 (JENDL-4. 0)	3. 2. 3-10
図 3. 2. 4-1 試験装置外観写真	3. 2. 4-2
図 3. 2. 4-2 試験片設置例	3. 2. 4-2
図 3. 2. 4-3 試験前の試験片外観写真	3. 2. 4-5
図 3. 2. 4-4 試験実施中の試験片状態写真 (モノリシック)	3. 2. 4-6
図 3. 2. 4-5 試験実施中の試験片状態写真 (SiC 複合材①、②)	3. 2. 4-7
図 3. 2. 4-6 試験実施中の試験片状態写真 (SiC 複合材③、④)	3. 2. 4-8
図 3. 2. 4-7 試験後の試験片外観状態写真例 (固相焼結モノリシック材)	3. 2. 4-9
図 3. 2. 4-8 試験後の試験片外観状態写真 (液相焼結モノリシック材)	3. 2. 4-10
図 3. 2. 4-9 試験後の試験片外観状態写真 (SiC 複合材)	3. 2. 4-10
図 3. 2. 4-10 SiC 複合材③、④の断面、外観観察写真	3. 2. 4-11
図 3. 2. 4-11 試験後の SEM 観察写真 (液相焼結モノリシック材)	3. 2. 4-12
図 3. 2. 4-12 試験後の SEM 観察写真 (SiC 複合材①)	3. 2. 4-13
図 3. 3. 1-1 HVEM 用密閉型環境セルホルダーの外観	3. 3. 1-1
図 3. 3. 1-2 超高压電顕用環境セルシステム全体の回路図	3. 3. 1-2
図 3. 3. 1-3 超高压電子顕微鏡環境セルシステム外観	3. 3. 1-2
図 3. 3. 1-4 3 系統マスフローコントローラーシステム	3. 3. 1-3
図 3. 3. 1-5 超高压電子顕微鏡環境セルシステムの回路図	3. 3. 1-3

図 3.3.1-6	電子線照射実験用 SiC 薄膜の作製とヒーターワイヤーへの固定手順	3.3.1-4
図 3.3.1-7	ヒーターワイヤーに固定した SiC 薄片試料の実体顕微鏡像	3.3.1-5
図 3.3.1-8	ヒーターワイヤーに固定した SiC 薄片試料の SEM 像	3.3.1-5
図 3.3.1-9	SiC 薄片試料の薄膜部上部 (Top) および下部 (Bottom) の元素分布	3.3.1-5
図 3.3.1-10	真空雰囲気と酸素雰囲気電子線照射下における CVD-SiC の微細組織変化	3.3.1-7
図 3.3.1-11	酸素雰囲気電子線照射下における CVD-SiC の微細組織変化その場観察結果	3.3.1-7
図 3.3.1-12	室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC の外観照射領域に付着したコンタミネーション (上段) と収束イオンビーム (FIB) によるコンタミネーション除去後の試料外観 (下段)	3.3.1-8
図 3.3.1-13	室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC のコンタミネーション除去後の微細組織	3.3.1-8
図 3.3.1-14	室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC の照射領域における元素濃度分布	3.3.1-9
図 3.3.1-15	CVD-SiC の室温・雰囲気電子線照射後の SXES 表面分析結果	3.3.1-9
図 3.3.1-16	室温で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の外観	3.3.1-10
図 3.3.1-17	室温で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の微細組織	3.3.1-10
図 3.3.1-18	雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の照射領域における元素濃度分析 (EDS) 結果	3.3.1-11
図 3.3.1-19	LPS6-SiC の室温・雰囲気電子線照射後の SXES 表面分析結果	3.3.1-12
図 3.3.1-20	350°C で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の外観	3.3.1-12
図 3.3.1-21	350°C ・雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の照射領域における EDS 分析結果	3.3.1-13
図 3.3.1-22	350°C で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の SXES 表面分析結果	3.3.1-13
図 3.3.2-1	京都大学 DuET 照射施設構成図	3.3.2-2
図 3.3.2-2	損傷速度と Si 堆積の深さプロファイル	3.3.2-2
図 3.3.2-3	チャンバーに設置された照射ホルダと試料 (左) とその放射温度計測定画面 (右)	3.3.2-3
図 3.3.2-4	CVD SiC 照射まま材の AFM による段差測定結果	3.3.2-4
図 3.3.2-5	CVD SiC 未照射と照射まま材の微細組織	3.3.2-5
図 3.3.2-6	未照射および照射まま (照射温度 400°C、2.5 dpa) CVD-SiC の低角 XRD 解析の結果	3.3.2-5
図 3.3.2-7	LPS-SiC 照射材の腐食前に実施した AFM による段差測定結果	3.3.2-6
図 3.3.2-8	未照射および照射後 AD-SiC の吸光度測定結果	3.3.2-7
図 3.3.2-9	照射後の CVD SiC を対象に、その照射／非照射境界に形成された段差の AFM 解析および KFM 法により電位測定した結果	3.3.2-9

図 3.3.2-10	照射およびその後の腐食試験を行った CVD SiC の照射／非照射境界の SEM 像	3.3.2-10
図 3.3.2-11	照射およびその後の腐食試験を行った CVD SiC において残存結晶粒を対象に、その照射／非照射境界に形成された段差を AFM により測定した結果	3.3.2-11
図 3.3.2-12	照射およびその後の腐食試験を行った CVD SiC の照射／非照射境界の STEM 像	3.3.2-12
図 3.4.1-1	試験片形状（管／端栓試験片）	3.4.1-1
図 3.4.1-2	管／端栓試験片の断面観察像	3.4.1-2
図 3.4.1-3	管/端栓接合部の空隙モデル	3.4.1-2
図 3.4.1-4	接合面の平面度（0.05mm）	3.4.1-2
図 3.4.1-5	板試験片の形状（腐食特性評価用）	3.4.1-3
図 3.4.1-6	ブロック形状の液相焼結モノリシック材の接合断面	3.4.1-4
図 3.4.1-7	簡易トルク試験の状況	3.4.1-5
図 3.4.1-8	断面観察用試験片の切断位置	3.4.1-6
図 3.4.1-9	管試験片の座屈破断の様子	3.4.1-7
図 3.4.1-10	接合部の断面観察像	3.4.1-7
図 3.4.1-11	腐食試験後の接合部近傍断面観察像	3.4.1-8
図 3.4.2-1	静的ねじり試験状況	3.4.2-1
図 3.4.2-2	He 漏えい試験装置の構成と試験状況	3.4.2-2
図 3.4.2-3	ねじり試験後の試験片外観	3.4.2-4
図 3.4.2-4	接合部の断面観察像（観察倍率 2000 倍）	3.4.2-5
図 3.5.1-1	SiC の照射スウェリングモデル	3.5.1-6
図 3.5.1-2	SiC の熱伝導度モデル	3.5.1-6
図 3.5.1-3	SiC のヤング率モデル	3.5.1-7
図 3.5.1-4	CVD オートクレーブ試験結果（168 時間）と腐食速度モデル（実線）	3.5.1-7
図 3.5.1-5	燃料中心温度	3.5.1-8
図 3.5.1-6	被覆管内面温度	3.5.1-8
図 3.5.1-7	ギャップコンダクタンス	3.5.1-9
図 3.5.1-8	半径ギャップ	3.5.1-9
図 3.5.1-9	燃料棒全体での FP ガス放出率	3.5.1-10
図 3.5.1-10	被覆管内面径方向変位（全変位(total), クリープ変位）	3.5.1-11
図 3.5.1-11	被覆管内面径方向変位（全変位(total), 熱膨張による変位）	3.5.1-11
図 3.5.1-12	被覆管内外面周方向応力	3.5.1-12
図 3.5.1-13	SiC 被覆管の腐食減肉量 及び Zr 酸化膜厚さ	3.5.1-12
図 3.5.1-14	燃料中心温度（MOL で出力急昇）	3.5.1-13

図 3.5.1-15	被覆管外面周方向応力 (MOL で出力急昇)	3.5.1-13
図 3.5.2-1	モデル計算による SiC 材料の減肉厚さの時間変化	3.5.2-3
図 3.5.2-2	燃料装荷パターン	3.5.2-4
図 3.5.2-3	制御棒パターン	3.5.2-5
図 3.5.2-4	燃料中心温度の燃焼度依存性	3.5.2-6
図 3.5.2-5	燃料平均温度の燃焼度依存性	3.5.2-6
図 3.5.2-6	最大線出力密度の燃焼度依存性	3.5.2-8
図 3.5.2-7	最小限界出力比の燃焼度依存性	3.5.2-9
図 3.5.2-8	余剰反応度の燃焼度依存性	3.5.2-9
図 3.5.2-9	炉停止余裕の燃焼度依存性	3.5.2-10
図 3.5.2-10	ドップラー反応度の燃焼度依存性 (ジルカロイ被覆管)	3.5.2-10
図 3.5.2-11	ドップラー反応度の燃焼度依存性 (SiC 被覆管)	3.5.2-10
図 3.5.3-1	熱伝導度の比較	3.5.3-3
図 3.5.3-2	比熱の比較	3.5.3-3
図 3.5.3-3	昨年度用いた熱伝導度の比較	3.5.3-3
図 3.5.3-4	ABWR プラント模擬用の TRACT ノーディング	3.5.3-4
図 3.5.3-5	炉心チャンネル分割の一例	3.5.3-4
図 3.5.3-6	事象進展シナリオ	3.5.3-5
図 3.5.3-7	発電機負荷遮断時の代表的なパラメータの応答	3.5.3-7
図 3.5.3-8	ノミナル条件での MCPR 応答	3.5.3-8
図 3.5.3-9	スクラム速度による中性子束応答の違い	3.5.3-8
図 3.5.3-10	許認可相当のスクラム速度を用いた場合の MCPR 応答の比較	3.5.3-9
図 3.5.3-11	更にスクラム作動遅れ 1 秒を追加した解析例	3.5.3-9
図 3.5.3-12	スクラム開始時間を 1 秒遅らせた条件での MCPR 応答比較	3.5.3-10
図 3.5.3-13	熱伝導度だけを BOC の値 (CPW) にした場合の結果との比較	3.5.3-10
図 3.5.3-14	ノミナル条件での外部電源喪失時のパラメータ応答	3.5.3-11
図 3.5.3-15	ノミナル条件での外部電源喪失時の MCPR 応答の比較	3.5.3-11
図 3.5.3-16	炉心流量応答の比較	3.5.3-12
図 3.5.3-17	炉心流量急減条件での被覆管温度応答の比較	3.5.3-12
図 3.5.3-18	許認可相当の炉心流量コストダウン特性	3.5.3-13
図 3.5.3-19	許認可相当の炉心流量応答条件での被覆管温度応答の比較 (EOC)	3.5.3-13
図 3.5.3-20	熱伝導度を BOC 相当にした場合の被覆管温度応答の比較	3.5.3-13
図 3.5.4-1	TRACT を用いた燃料集合体ヒートアップ模擬解析体系	3.5.4-4
図 3.5.4-2	酸化反応率の比較	3.5.4-7
図 3.5.4-3	不確定性を考慮したノミナル条件での酸化反応率	3.5.4-7

図 3.5.4-4	気化反応率の比較	3.5.4-8
図 3.5.4-5	酸化反応と気化反応の釣り合う酸化膜厚さ	3.5.4-8
図 3.5.4-6	MAAP による TQUX 事象解析の例	3.5.4-9
図 3.5.4-7	崩壊熱の変化	3.5.4-9
図 3.5.4-8	Zr 被覆管燃料の高圧条件でのヒートアップ解析結果	3.5.4-10
図 3.5.4-9	SiC 被覆管燃料の高圧条件でのヒートアップ解析結果 (NOMINAL)	3.5.4-11
図 3.5.4-10	SiC 被覆管燃料の高圧条件でのヒートアップ解析結果 (SEEK)	3.5.4-12
図 3.5.4-11	低圧条件相当の気化反応速度定数を用いた場合	3.5.4-13
図 3.5.4-12	酸化反応速度定数を NOMINAL 条件から 4 桁低減させた条件	3.5.4-13
図 3.5.4-13	最低酸化膜厚さに対する酸化気化量の感度	3.5.4-14
図 3.5.4-14	低圧シーケンス条件の例	3.5.4-15
図 3.5.4-15	低圧条件での酸化反応率	3.5.4-15
図 3.5.4-16	低圧条件における気化反応率	3.5.4-16
図 3.5.4-17	低圧条件で酸化反応と気化反応が釣り合う酸化膜厚さ	3.5.4-16
図 3.5.4-18	低圧条件における Zr 被覆管燃料のヒートアップ解析	3.5.4-17
図 3.5.4-19	低圧ノミナル条件での SiC 被覆管燃料のヒートアップ解析	3.5.4-18
図 3.5.5-1	TQUX 事象における被覆管最高温度	3.5.5-3
図 3.5.5-2	TQUX 事象における炉心水素発生量	3.5.5-3
図 3.5.5-3	LOCA 事象における燃料最高温度	3.5.5-3
図 3.5.5-4	LOCA 事象における炉心水素発生量	3.5.5-4
図 3.5.5-5	最低酸化膜厚さによる水素発生量への感度解析結果	3.5.5-4
図 3.5.6- 1	鉄 (Fe) とケイ素 (Si) の中性子吸収面積の比較 (JENDL-4、JAEA の 作図ツールで作成)	3.5.6-1
図 3.5.6- 2	高経済性低減速スペクトル BWR (BARS) の概念図	3.5.6-2
図 3.5.6- 3	運転時無限増倍率の燃焼度依存性	3.5.6-3
図 3.5.6- 4	運転時制御棒価値の燃焼度依存性 (40%ボイド時)	3.5.6-4
図 3.5.6- 5	冷態時無限増倍率の比較	3.5.6-5
図 3.5.6- 6	冷態時-温態時反応度差	3.5.6-5
図 3.5.6- 7	冷態時制御棒価値の燃焼度依存性 (20°C)	3.5.6-6
図 3.5.6- 8	ボイド反応度 (SiC 被覆管厚 0.7 mm)	3.5.6-7
図 3.5.6- 9	ボイド反応度係数 (SiC 被覆管厚 0.7 mm)	3.5.6-7
図 3.5.6- 10	局所出力ピーキングファクター (LPF) の比較	3.5.6-8
図 3.5.6- 11	Pu 富化度分布	3.5.6-9
図 3.5.6- 12	燃料集合体装荷パターン	3.5.6-10
図 3.5.6- 13	余剰反応度の燃焼度依存性 (BARS)	3.5.6-10
図 3.5.6- 14	最大線出力密度の燃焼度依存性	3.5.6-11

図 3.5.6-15 炉停止余裕の燃焼度依存性	3.5.6-11
図 3.5.7-1 SiC の腐食におよぼす諸因子	3.5.7-1
図 3.5.7-2 CVD-SiC の表面 SEM 像 (腐食試験後、320°C, 8000ppb, 168H)	3.5.7-2
図 3.5.7-3 CVD-SiC の腐食試験後の断面 SEM 像 (320°C, 8000ppb, 168H)	3.5.7-2
図 3.5.7-4 液相焼結材 LPS6YAG の表面 SEM 観察結果 (二次電子像) (320°C、8000ppb、168 時間)	3.5.7-3
図 3.5.7-5 LPS12YAG の腐食試験後の断面 SEM 像 (320°C, 8000ppb, 168H)	3.5.7-3
図 3.5.7-6 試験前後の液相焼結材 LPS6 の表面 SEM 観察結果 (二次電子像) (LPS6 290°C, 168 時間)	3.5.7-4
図 3.5.7-7 試験前後の液相焼結材 LPS6 の表面 SEM 観察結果 (二次電子像) (LPS6YAG 320°C, 168 時間)	3.5.7-4
図 3.5.7-8 蛍光 X 線分析結果 (360°C, 8000ppb, 168 時間)	3.5.7-5
図 3.5.7-9 XRD 回折パターン (360°C, 8000ppb, 168 時間)	3.5.7-6
図 3.5.7-10 LPS6YAG の TEM 明視野像 (上) と HAADF 像 (下) (LPS6YAG 腐食試験前)	3.5.7-7
図 3.5.7-11 CVD 材のラマンスペクトル (CVD-SiC 320°C, 168 時間)	3.5.7-9
図 3.5.7-12 液相焼結材 LPS6YAG のラマンスペクトル (LPS6YAG 320°C, 168 時間)	3.5.7-9
図 3.5.7-13 腐食試験前後の表面 XPS 分析結果 (左 : LPS6YAG、右 : CVD-SiC 320°C, 168 時間)	3.5.7-10

略語一覧

SiC: Silicon Carbide (炭化珪素)

CVD: Chemical Vapor Deposition (化学蒸着)

CVI: Chemical Vapor Infiltration (化学蒸気浸透)

LPS: Liquid Phase Sintering (液相焼結)

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

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分光法)

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

HVEM: High Voltage Electron Microscope (超高圧電子顕微鏡)

FIB: Focused Ion Beam (集束イオンビーム)

ADS: Automatic Depressurization System (自動減圧系)

BARS: BWR with Advanced Recycle System (低減速スペクトル BWR)

概略

東日本大震災の津波により、東京電力福島第一原子力発電所 1 号機、2 号機および 3 号機は原子炉冷却不全に陥り、炉心温度が上昇した。その結果、炉心材料であるジルコニウム合金被覆管およびチャンネルボックスが水蒸気により急激に酸化され、多量の水素が発生し、また、酸化熱により炉心溶融に至った。事故時のような高温で水蒸気と酸化反応しやすい金属に代わり、酸化反応しにくいセラミックスを炉心材料に適用し、水素発生リスクおよび炉心損傷リスクを低減することは、原子力発電所から外部への放射性物質放出リスクを低減することに繋がる。本研究では、水冷却原子炉の動的冷却機能が不全となった事故時においても、冷却可能形状を保つことができる炉心の実現を目指し、炉心材料として SiC の利用技術を開発することを目的とする。

4 ヶ年計画の研究期間を通して、SiC 試料の作製・検査、SiC 試料の特性試験、SiC 試料の照射試験、SiC 試料の接合試験、総合評価を実施した。具体的な実施内容及び成果を以下に纏める。

4 ヶ年計画の研究期間を通じた実施内容を下記に示す。

(1) SiC 試料の作製・検査(再委託先：京都大学)

① SiC 単体試料の作製・検査

腐食抑制に効果を及ぼす視点に基づき作製条件を絞り込み、(2)①の高温水蒸気酸化試験、(2)②の腐食試験、(2)③の反応度特性試験、(3)①の雰囲気電子照射試験、(3)②のイオン照射試験に供するために、繊維を含まない SiC セラミックス単体であるモノリシック SiC (SiC 単体試料) を作製した。作製した SiC 単体試料の熱伝導度、強度及び密度を測定し、微細組織を観察した。

微細組織観察は、電子顕微鏡等の MUSTER 施設を用いて行い、(2)②の腐食試験、(3)②のイオン照射試験に試料を供給できた。

② SiC 複合材試料作製の技術開発

腐食抑制に効果を及ぼす視点に基づき、耐食性、耐酸化特性に優れた SiC 複合材料の材料設計を行い作製した。作製した SiC 複合材試料の熱伝導度、強度及び密度を測定し、微細組織を観察すると共に (2) ①の高温水蒸気酸化試験用試料、(2)②の高温水腐食試験用試料、(2)④の熱衝撃試験用試料、(3)①の SiC 試料の接合試験用試料として供した。また、SiC 複合材料開発に関する国内外の最新の動向調査を行った。

微細組織観察は、電子顕微鏡等の MUSTER 施設を用いて行い、(2)①の高温水蒸気酸化試験、(2)②の高温水腐食試験に試料を供給できた。

(2) SiC 試料の特性試験

① 高温水蒸気酸化試験

(1)①の SiC 単体試料及び(1)②の SiC 複合材試料の作製・検査で作製した SiC 試料の高温水蒸気酸化試験を実施し、高温水蒸気に対する耐性を確認した。

② 腐食試験

通常運転時での SiC 被覆管及びチャンネルボックスの成立性を確認するために、(1)①の SiC 単体試料の作製・検査で作製された未照射材と、(3)②の SiC 単体試料のイオン照射試験でイオン照射された照射材を用いて、オートクレーブ試験を行った。また、原子炉内での SiC の腐食特性や利用技術の国内外の最新動向調査を行った。

③ 反応度特性試験

モンテカルロ計算による東芝臨界実験装置の炉心解析を実施し、その結果を用いて SiC 材を含む試験炉心を組み立て、反応度を測定し、核的特性を把握した。

④ 熱衝撃試験

燃料冷却の際に被覆管に作用する熱衝撃に対する耐熱衝撃性を確認するために、2.2.1(2)の SiC 複合材試料作製の技術開発で作製された管材試料の高温クエンチ試験を実施した。

(3) SiC 試料の照射試験

① 雰囲気電子線照射試験（再委託先：北海道大学）

マスフローボックスシステム装置及び環境セルを製作し、それらを用いて、雰囲気電子線照射試験を行い、照射下 SiC 酸化の影響について検討した。並行して、新たに水蒸気雰囲気で使用可能な環境セルに関する既往研究調査を行った。

② イオン照射試験（再委託先：京都大学）

腐食に及ぼす照射損傷の影響を明らかにするため、(1)①の SiC 単体試料の作製・検査で作製された SiC 単体試料についてイオン照射を行い、照射後試料を(2)②の腐食試験に供給した。また、SiC 複合材の照射効果に関する国内外の最新の動向調査を行った。

イオン照射は DuET 施設を用いて行い、スウェリング評価、組織観察は、電子顕微鏡等の MUSTER 施設を用いて行い、評価及び(2)②の腐食試験に試料を供給できた。

(4) SiC 試料の接合試験

① 接合試験

プラズマ放電接合装置を製作し、装置を利用して SiC 単体試料の管と端栓の接合を模擬した試験を実施し、接合技術確立のための技術課題を整理した。

② 接合強度・密度確認試験

(4)①の SiC 単体試料の接合試験で作製した接合材の強度試験評価を行った。また、断面観察も併せて、接合特性の評価を行った。

(5) 総合評価

これまでに得られた SiC の物性や核特性の知見を用い、軽水炉燃料集合体の構造材をジルカロイから SiC に変更した場合の燃料棒熱・機械挙動、炉心特性、過渡時燃料温度変化、事故時燃料温度変化及び事故時安全性を計算評価した。また、炉心反応度の観点から、典型的な低減速炉燃

料集合体を対象に低減速炉燃料集合体で用いられている SUS 被覆管を SiC 被覆管に変更した時の影響を計算評価した。

4 ヶ年計画の研究期間を通じた成果を下記に示す。

(1) SiC 試料の作製・検査

① SiC 単体試料の作製・検査

液相焼結で作製したモノリシック SiC 試料の耐食性は助剤量に大きく依存することが平成 25 年度までに明らかになっていた。高温水環境下では、Si の溶出に伴う腐食減肉の影響が大きく、減肉量は助剤量と相関があることを確認した。平成 25 年度～平成 26 年度にかけて、助剤の分散性を高めることにより、助剤量を減らす試みを行い、3w%まで Al_2O_3 と Y_2O_3 の助剤量を低減させた。平成 27 年度～平成 28 年度にかけて、 Al_2O_3 や Y_2O_3 以外の助剤成分の検討を行い、腐食後の微細組織観察などの結果に基づき、YAG を主体とした成分を用いることにより、耐食性が改善することが明らかになった。YAG だけでは焼結が進みにくいため、 Al_2O_3 等の残存を減らしつつ焼結性を高めるために、焼結条件、助剤の調製を行なった。 Al_2O_3 等の焼結助剤を 0.1w%程度まで削減しつつ緻密で十分に高い強度を持つ液相焼結のモノリシック SiC 試料の作製に成功した。

② SiC 複合材試料作製の技術開発

SiC 複合材料開発においては、C コーティングの代替の観点で研究開発を進めた。新たな概念として、繊維コーティング無しでマトリックスに粒子を分散させた複合材料や C 以外の繊維コーティングを行なった材料を製作し、SiC 複合材料で期待される延性効果のある複合材の製作に成功した。BN 粒子分散材料では、耐熱性は非常に優れるが、放射化等を考慮すると問題がある。C 粒子分散材料では、C が酸化により焼失するがポーラス SiC 複合材料として強度を維持することが可能であり、BN 粒子分散材には及ばないが従来材よりも十分に高い耐酸化特性を備えている。粒子分散材は新しい SiC 複合材料の形であり、他の粒子を用いた材料の開発も今後期待される。本研究では、これまでの耐高温水特性に優れた粒界に YAG 組成を有する液相焼結と高温酸化特性に優れる BN 粒子分散 SiC 複合材料を組み合わせることにより、耐酸化特性と耐高温水特性に優れる複合材の製作に成功した。

(2) SiC 試料の特性試験

① 高温水蒸気酸化試験

本研究で作製したモノリシック SiC ならびに SiC 複合材試験片を $1200^{\circ}C \sim 1600^{\circ}C$ の高温蒸気中における 72 時間の曝露試験を行った。モノリシック SiC は、CVD-SiC、LPS-SiC とともに、表面には酸化物スケールが形成されたが、変形や損傷は認められなかった。SiC 複合材は、表面には酸化物スケールが形成されたが、変形や損傷は認められず、内部は健全であることを確認した。SiC の高温水蒸気酸化による腐食量は、LPS-SiC、CVD-SiC いずれも、Zry-2 と比較して優れた耐酸化性を有することを確認した。

② 腐食試験

通常運転時での SiC 被覆管およびチャンネルボックスの成立性を確認するために、モノリシック SiC の未照射材を対象に、助剤組成、試験時間、試験温度、溶存酸素濃度をパラメータにしてオートクレーブを用いた高温水腐食試験を行った。

液相焼結法により作製したモノリシック SiC は、助剤の主成分を YAG とすることで、耐食性を改善できた。腐食は試験時間とともに腐食量が増加する傾向を示し、温度が高くなると腐食量が増加する傾向を示した。

③ 反応度特性試験

SiC の軽水炉条件での核特性の把握を目的とし、東芝臨界実験装置 NCA で SiC を測定した。また、測定した SiC の反応度を連続エネルギーモンテカルロ輸送計算コード MCNP6.1 により解析し、核データライブラリの検証を行った。核データライブラリとして JENDL-4.0, ENDF/B-VII.1 を用いたが、2 つの核データライブラリ間に、解析された SiC の反応度における有意な差は見られなかった。

サンプルロッドの本数が少なく、スペクトルが軟らかい系 (Case3) においては、SiC の反応度値の実験と解析が良く一致していた。一方サンプルロッドが多く、スペクトルが硬い系 (Case1, 2) においては 10 ϕ 程度の差異が見られた。感度解析を行った結果、上記の差異は熱中性子の $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ 断面積により少なくとも部分的には説明できる可能性を示した。また、散乱断面積の感度の大きさは吸収に関する感度と同程度であり、実機条件などスペクトルが NCA よりも硬いと見られる系では重要となる可能性が示された。

実用化に向けて、SiC の断面積の絶対値は小さいため、ここで得られた一部の体系での実験と解析での反応度の際は、SiC 複合材を構造材とした燃料の成立性には大きな影響は与えない。一方で、SiC は従来材料のジルコニウム合金よりもさらに中性子吸収断面積の小さい材料であり、この特性を生かして燃料の経済性も追求した燃料としていくためには、微小な断面積であってもその影響を正確に把握することは重要である。その点で、今回得られた反応度の差異が断面積由来であったとした場合、これが実際の燃料の場合にどの程度の影響となるのか、またこの差異が何に起因しているのかを明確にし、断面積の修正が必要であるのか否かを検討することが重要である。この点が、SiC 燃料を実用化し、広く利用できる経済性も持った燃料とするための、今後の課題であると考えられる。

④ 熱衝撃試験

温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ における熱衝撃試験の結果、常圧焼結および液相焼結に関わらずモノリシックは粉砕した。モノリシックは温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ からの熱衝撃に耐えられないことが分かった。本研究にて製作した SiC 複合材は、熱衝撃試験において粉砕せず形状を維持しており、温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ からの熱衝撃に一定の耐性があることが分かった。

(3) SiC 試料の照射試験

① 雰囲気電子線照射試験

真空・酸素雰囲気・室温における電子線照射実験を実施し、表面にコンタミネーションの付

着あるいはSiCの非晶質化傾向が観察された。一方、室温・酸素雰囲気照射ではSiCの非晶質化が抑制される傾向にあった。

真空・酸素雰囲気・350℃における電子線照射実験では、試料表面におけるコンタミネーションの付着やSiC非晶質化の抑制が認められた。

SiC試料表面の元素濃度分析(EDS, SXES)の結果、酸素雰囲気照射したSiC表面においてSiO₂の形成が確認された。このSiO₂形成は、高圧力酸素雰囲気により顕著となる。また、このSiO₂形成挙動には明らかな温度依存性は認められなかった。

② イオン照射試験

イオン照射前後に関わらず SiC の高温高圧水条件での腐食は主として電気化学的に進行していると考えられた。中性子照射でも同様の組織欠陥が形成されるため、イオン照射によって腐食速度が増加するのと類似した傾向が、中性子照射下でも水環境によっては起こることが懸念される。現在は、防食法、あるいは安全に使用できる水環境の決定に必要な腐食のメカニズム理解が十分でないため、これを明らかにすることが実用化への課題である。

(4) SiC 試料の接合試験

放電プラズマ接合により、モノリシック SiC の接合試験を実施し、接合部の耐食性、強度、密封性評価を行った。管/端栓接合部の平面度を向上させることで、片当たりによる空隙および応力集中による強度低下を抑制することができ、接合面の平面度は、管/端栓形状の SiC 同士を接合するにあたり、非常に重要なパラメータである。

管/端栓形状の接合においては接合時間、接合圧力を高くすることにより、接合強度が向上する。これは接合部のミクロな連続した空隙を低減させるためと考えられる。1950℃、40MPa、1000sec. の接合条件でモノリシック SiC 製の管/端栓を接合したところ、接合強度は 200MPa 以上となり、破断位置も母材部であった。

密封性評価におけるヘリウム漏えい量は、1950℃、40MPa、2000sec. の条件で接合したところ、管単体と同等のリーク量が達成できた。この条件が最適な接合条件であると考えられる。CVD および LPS (助剤：6, 12wt%) により作製されたモノリシック SiC の接合部での腐食挙動は母材と類似した傾向が見られた。

(5) 総合評価

① 燃料棒熱・機械挙動

本研究において得られた知見をもとに、SiC/SiC 複合材被覆管燃料の熱機械物性などを評価するモデル案を検討した。また、同モデルを燃料熱機械挙動評価コード FEMAXI-6 に実装し、SiC 複合材物性の特徴を反映した解析を行うことで通常運転時の熱機械挙動を把握でき、Zr 合金被覆管燃料との違いを明らかにすることができた。

実用化に向けた課題として、SiC 被覆管燃料の健全性の判断基準そのもの（たとえばどの程度の応力まで許容できるかなど）を設定することも課題であるが、現行の Zr 合金被覆管燃料の材料を単にそのまま SiC 複合材へ変更しただけでは、燃料成立性が厳しく、これを避ける方策の検討が必要である。この点は SiC 材料の本質的な課題ではなく、設計により回避できる可

能性があり、SiC 被覆管燃料に最適な燃料の設計が必要であると考えられる。また、材料側からのアプローチとしては、PCMI 緩和対策の開発が必要と考えられる。

② 炉心特性

SiC を被覆管に用い、腐食代として、被覆管厚を $100\mu\text{m}$ 厚くしても核特性に大きな影響が無いことを確認できたが、今回、用いた限界出力評価式及び炉心圧力損失評価式は Zry 被覆管を対象に作成したものである、今後設計の進捗に合わせ、SiC を構造材に用いた場合の限界出力評価式及び炉心圧力損失評価式を試験もしくは数値解析で算出する必要がある。

SiC を用いることにより、燃料平均温度が上昇することにより、温度上昇に伴うドップラー反応度が小さくなることの過渡特性の影響評価が必要である。また、定格運転時の炉心特性への影響を確認する必要がある。

③ 過渡時燃料温度変化

発電機負荷遮断時の ΔCPR は、Zr に比べて SiC の方が 0.014 程度大きい、外部電源喪失時の被覆管最高温度は SiC 被覆管の方が Zr 被覆管より 25°C 程度高いが、昇温は Zr の方が高くなっており、これらの挙動の差は、熱伝導率と比熱の違いと考えられた。基本的に SiC 被覆管のプラント過渡応答時の挙動は、Zr 被覆管と大きく異なるものではなく、構造材として十分に適用可能であると考えられる。

④ 事故時燃料温度変化

SiC の酸化反応モデルを適用したシビアアクシデント解析より SiC を炉心の構造材として適用した場合のプラント挙動を評価し、その特性を確認することができた。一方、SiC の酸化反応モデルを使用する際には、反応係数や最低酸化膜厚さ等の不確かさが大きく、SiC の高温条件での物性値も知見も不足している。今後は、これらの不確かさの要因について更なる詳細データを収集して、評価精度を向上させる必要がある。

⑤ 低減速炉燃料集合体への影響

SiC を次世代炉の一つである高経済性低減速炉 (BARS) 適用した場合、中性子寄生吸収がなくなり大きな反応度利得が得られること、また、炉心特性が変化するが Pu 富化度分布再設計により対応可能であることを確認した。しかし、今後の開発・設計の進捗に合わせ、SiC を用いた場合の BARS に適用出来る限界出力相関式の開発、Gd 入り燃料棒 (MOX) の開発、SiC 大型チャンネルボックスの開発が必要である。

⑥ 高温水環境下での材料適用性

SiC 炉心材料の製造方法の方針に活用することを目的に、今回行った腐食試験の結果から高温水中での SiC の腐食メカニズムについて材料起因の因子と環境起因の因子から考察を行った。材料起因の因子として、粒界が腐食に影響を及ぼしていると考えられ、特に LPS-SiC に関しては、粒界に存在する助剤の耐食性向上が重要である。環境の因子としては、溶存酸素が与える影響が大きく、 SiO_x などの酸化物の生成と溶出が腐食に影響を及ぼしていると考えられ、耐

食性改善のためには酸化物の生成を抑制する施策が必要であると考えられる。

今後、実用化にむけた耐食性改善の施策として、これらの因子を中心に、電気化学的な観点で、腐食メカニズムの解明を進め、さらなる耐食性改善を実施する必要がある。

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および最終ヒートシンク喪失が発生し、1号機から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、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。その過程で、被覆管およびチャンネルボックス（ともにジルコニウム合金）の酸化反応に伴い発生した水素が格納容器から漏洩し原子炉建屋で爆発が発生した。このような一連の過程で、損傷炉心より放出された放射性物質が、ベントおよび原子炉建屋での爆発に伴って発電所外部の広範囲に拡散・汚染を引きおこし社会に深刻な影響を与えている。

このことから、事故時の水素発生速度および炉心温度上昇の緩和の観点で、上記軽水炉事故時のような高温で水と酸化発熱反応しやすいジルコニウムに代わり、高温でも化学的に安定で、金属に比べて高温水あるいは水蒸気と酸化反応しにくい（反応速度が小さい）セラミックス材を被覆管やチャンネルボックスといった炉心材料に適用し、酸化発熱反応による水素発生リスクおよび炉心損傷リスクを低減することは、原子力発電所から外部への放射性物質放出リスクを低減することにつながり、その利用技術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いえる。

また、軽水炉条件で高速スペクトルを利用した炉心体系とすることにより、ウランからプルトニウムへの転換比を増大させ、ウラン・プルトニウム資源の格段に利用効率向上を目指す革新炉として、低減速軽水炉が JAEA とメーカーの共同で開発が行われてきた。低減速軽水炉では、高速スペクトル利用体系の炉心とするため稠密な燃料棒配置や炉心短尺化以外は軽水炉と共通であるため、セラミックス炉心材料利用技術は共通の安全基盤技術となる。

従来、セラミックスは特有の脆性特性のため、機械的特性への厳しい要求のある構造材料へ適用検討は進まなかった。しかし、近年、脆性特性が大幅に改善された繊維強化 SiC 複合セラミックス材料（以下 SiC 複合材）が開発され、高温においても化学的に安定であり、機械強度も低下しにくいことから、航空機エンジン部材への適用をはじめとして、構造材料としての利用が検討されている。原子力分野では、核融合炉や高温ガス炉等への適用が検討されてきた。さらに、セラミックス自体は金属に比較して耐食性が高いので、SiC 複合材の軽水炉炉心材料への適用が検討されているが、軽水炉条件の環境・温度での材料特性データは比較的少なく、軽水炉事故時条件での高温データについてはほとんどない。特に、長時間の高温水下的での SiC に存在する不純物、SiC 複合材内の繊維/マトリックス界面の影響等は明らかになっていない。

そこで、軽水炉と革新炉である低減速軽水炉で使用する SiC 複合材炉心材料（被覆管およびチャンネルボックス）の実用化を最終目標として、本研究ではその第一ステップとして、現存する種々の製法にて作製された SiC 単体および SiC 複合材試料を用いて、軽水炉や低減速軽水炉などの水環境における被覆管およびチャンネルボックス適用のための試験を行う。具体的には、通常運転条件を模擬した環境での腐食試験、更に照射による腐食への複合影響効果と照射による材料変化を観察するためのイオン照射試験と雰囲気電子線照射試験、核特性を確認するための反応度特性試験、事故時条件を模擬した高温水蒸気酸化試験と熱衝撃試験、および、製品製造実現性を確認するための接合試験を実施し、SiC 材料のデータを蓄積する。得られたデータをもとに SiC

複合材炉心材料の成立性評価および事故時の安全性評価を行う。また、特に複合材料で懸念される繊維/マトリックス界面の腐食や気密性を補填するための被覆技術開発も行う。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究では、水冷却原子炉の動的冷却機能が不全となった事故時においても、冷却可能形状を保つことができる炉心の実現を目指し、炉心材料として SiC の利用技術を開発することを目的とする。

そのために、平成 24 年度～平成 27 年度に亘り、以下の項目について検討を行う。一部の項目については、京都大学、北海道大学に再委託する。各項目の年度展開を表 2.1-1 に示す。

(i) SiC 試料の作製・検査(再委託先：京都大学)

SiC(シリコンカーバイド：炭化珪素)材料の単体試料、及び繊維で強化した複合材試料を、種々の方法で作成する。作製した試料の、熱、機械的な特性及び組織の特性を検査し、基本的な物性などを把握する。

(ii) SiC 試料の特性試験

(i)で作製された試料の高温水蒸気酸化試験、熱衝撃試験、腐食試験、反応度特性試験を行う。高温水蒸気酸化試験では、作成された試料の作製方法に応じた事故時の水蒸気反応性を把握して、耐水蒸気反応性を持つ作製方法を抽出する。その試料を用いて、ECCS 起動時に想定される熱衝撃耐性を試験で確認する。同じく、通常時運転時の腐食環境を模擬した腐食試験により、後述する成立性評価に資するデータを得る。さらに、熱中性子反応度が低い利点を実際の臨界試験により確認する。

(iii) SiC 試料の照射試験(再委託先：京都大学、北海道大学)

(i)で作製された試料の雰囲気電子線照射試験、イオン照射試験を行う。高圧電子顕微鏡を用いて、真空ではない雰囲気を制御しつつ照射し、環境と照射の複合効果のその場観察を行って、照射環境下での腐食メカニズムに関する知見を得る(再委託先：北海道大学)。これとは別に、イオン照射を行い、表面に損傷を導入し、特性の変化を把握する(再委託先：京都大学)。イオン照射された試料は、(ii)において腐食試験にかけられ、照射の有無が腐食に与える影響について知見を得る。

(iv) SiC 試料の接合試験(一部再委託先：京都大学)

燃料棒として成立するために必要な端栓接合などに適用するため、プラズマ放電接合技術開発を行ない、適切な接合条件についての知見を得る。接合された試料については、強度確認(再委託先：京都大学)、および密度確認のための試験を行ない、機械強度、気密性に関する知見を得る。

(v) 総合評価

上記の試験などから得られた知見を総合し、通常時の燃料棒の成立性、事故時の安全性につき、設計の観点から評価を行う。

表 2.1-1 全体業務計画（年度展開）

カテゴリ	項目	2012 (H24)	2013 (H25)	2014(H26)	2015 (H27)
異なる製造法による試料作製	試料の作製・検査 (室温基礎物性測定)	モノシック 板材	モノシック板材 +複合材板材	モノシック 複合材板材・管材	
事故時 (材料基礎特性)	高温水蒸気 酸化試験	1600℃ 試験	1200℃ 1400℃試験	モノシック・複合材試験	
	熱衝撃試験				熱衝撃試験
通常時・過渡時 (材料基礎特性)	腐食試験			腐食試験	
	イオン照射試験		イオン照射		
	雰囲気制御電子線 照射試験	装置設計・作製		酸化その場観察	
設計技術	反応度特性試験	予備 解析	臨界試験・ラ イブラリ検証		
接合技術	接合試験	装置設計・作製、予備試験		接合試験・強 度試験	接合試験・密封 試験
総合評価	総合評価			解析評価・総合 評価	解析評価・総合 評価

→ :試料供給の流れ

3. 実施内容及び成果

3.1 SiC 試料の作製・検査

3.1.1 SiC 試料の作製・検査（再委託先：京都大学）（平成 24 年度～平成 27 年度）

(1) 目的

高温水腐食試験、高温水蒸気試験結果に基づき作製条件を絞り込み、腐食試験、イオン照射試験に供するために、繊維を含まない SiC セラミックス単体であるモノリシック SiC を作製した。作製したモノリシック SiC の熱伝導度、強度及び密度を測定し、微細組織を観察した。

SiC 複合材料は、SiC 繊維、SiC マトリックス、繊維/マトリックス界面相で構成される。SiC 繊維も SiC マトリックスもベースは SiC ではあるが、それぞれ作製方法により不純物等が異なり、耐食性の観点では不純物の影響が懸念される。界面相は耐食性の観点で表面に露出させる可能性は低いため、実用環境下においてはマトリックスが表面になる可能性が高くマトリックス材料の耐食性が重要である。SiC 複合材料を中性子照射下で使用する場合は、対象とする照射温度領域において、寸法変化が 1dpa 程度で一定となり、強度特性も安定している高結晶性 SiC マトリックスを形成することが好ましい。そこで、本研究では、高結晶性マトリックスを形成する方法として、化学蒸気浸透 (CVI) 法、液相焼結 (LPS) 法を検討し、これらの作製方法で形成されるマトリックスに相当するモノリシック SiC と SiC/SiC 複合材料を高温水試験、高温水蒸気試験、イオン照射試験、接合試験に供することを目的とした。モノリシック SiC 試料は、実際の複合材料で想定される不純物(焼結助剤)の制御による耐食性を調べるため、助剤成分や助剤量の異なる様々な試料の作製を行った。耐高温水蒸気特性は、不純物の影響を受けるが、いずれの材料も既存の金属材料に比べ大きな優位性が確認されたため、主に高温水に対する耐食性の観点で、材料の最適化を目指した。CVI 法で作製されるマトリックスの参照材としては、化学蒸着 (CVD) 法で作製された SiC を用いた。材料は、強度、密度、熱伝導度、微細組織の評価を行なった。

(2) SiC 単体試料の作製・検査の方法

高温水腐食試験結果に基づき作製条件を絞り込み、高温水蒸気試験、腐食試験、イオン照射試験、接合試験に供するために、繊維を含まないモノリシック SiC を準備した。モノリシック SiC 試料は、Dow Electronic Materials 社 (旧、Rohm & Haas 社) の CVD-SiC、焼結助剤の調製を行い様々な条件で、京都大学で作製した LPS-SiC を、微細組織を観察するとともに密度、曲げ強度および熱伝導の測定を行った。

① 作製条件

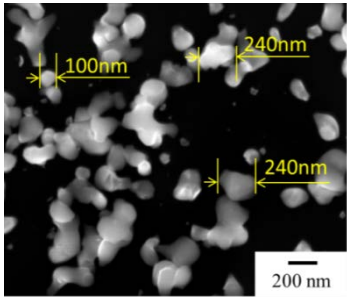
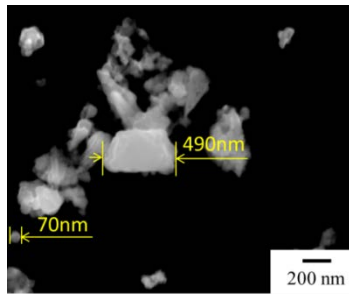
液相焼結法を用いたモノリシック SiC 試料には、不純物の量及び分散性の影響を効果的に把握するため高純度 SiC 超微粒子を選択した。使用した高純度 SiC 超微粒子の特徴等は表 3.1.1-1 にまとめて掲載している。また、SiC の主な焼結助剤として共晶条件等の観点から Al_2O_3 、 Y_2O_3 を選択した。使用した焼結助剤の特徴等は表 3.1.1-2 にまとめ掲載している。液相焼結による SiC 試料は計 12 種類作製した。製造条件は表 3.1.1-3 にまとめて掲載している。

表 3.1.1-1 ナノ SiC 粉末の化学成分及び特性

SiC 超微粒子：ナノ SiC 粉末 (NM SiC 99、Nanomakers 社製 (仏))

粉体特性				化学成分					
平均粒径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	粒子密度 (g/cm ³)	Si/C 比	Si (wt%)	C (wt%)	O (μg)	Fe (μg)	Cr (μg)	Ni (μg)
32	63	3	1	69.8	29.85	1010	60	10	5

表 3.1.1-2 液相焼結に用いた焼結助剤の特性

	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
製造元	高純度化学研究所	高純度化学研究所
特徴	純度：4N (99.99%up) Ave=0.3 μm Mw=101.977 立方晶	純度：4N (99.99%up) Ave=0.4 μm Mw=225.898 立方晶・斜方晶
微細観察		

各試料は原料粉末を電子天秤にて秤量し、図 3.1.1-1 に示したスパイクミル (井上製作所)、遊星ボールミル装置 (Fritsch 社製 Planetary Mono Mill “pulverisette 6”) で湿式混合 (混合したものをスラリーと言う) し、溶媒を乾燥させた後、Ar 雰囲気ホットプレスにより焼結させた。ホットプレスには多目的高温炉 (富士電波工業株式会社) を用いた。Al₂O₃ と Y₂O₃ の配合比は図 3.1.1-2 の Al₂O₃-Y₂O₃ 2 元系における共晶点 (Al₂O₃:Y₂O₃=3:2) をベースに検討を行なった。

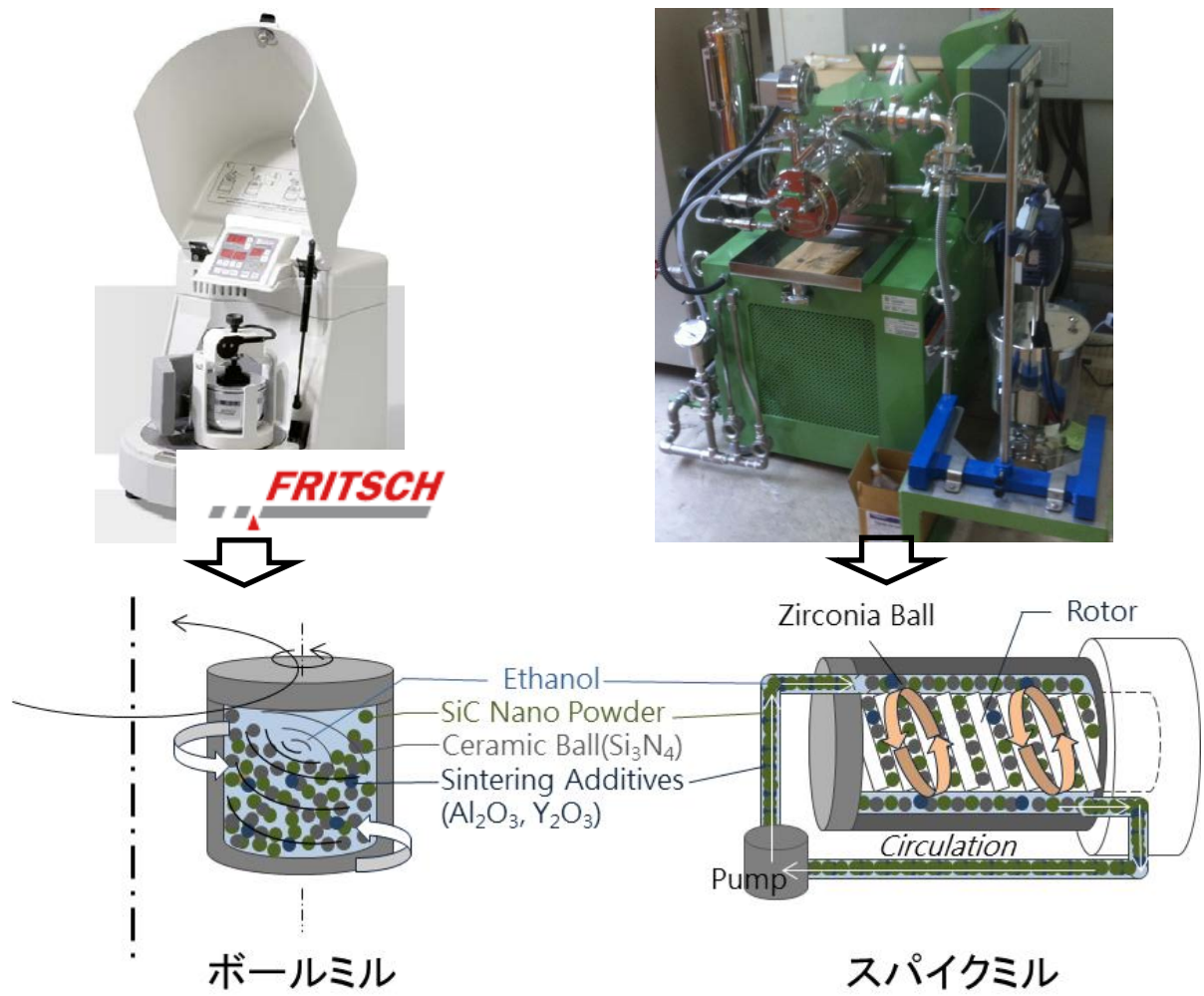


図 3. 1. 1-1 SiC 粉末の混合方式 (左 : ボールミル、右 : スパイクミル装置の概念図)

表 3. 1. 1-3 液相焼結法を用いたモノリシック SiC 試料の作製条件

試料 ID	SiC 粉末量	Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ 添加量	その他の添加量	粉末混合	焼結条件
SM_LPS1	99wt%	1wt%	-	スパイクミル	1850°C 1h 保持 20MPa
SM_LPS2	98wt%	2wt%	-	スパイクミル	1850°C 1h 保持 20MPa
LPS6	94wt%	6wt%	-	遊星ボールミル	1950°C 1h 保持 20MPa
LPS6 +La ₂ O ₃	94wt%	-	6wt% (La ₂ O ₃)	遊星ボールミル	1950°C 1h 保持 20MPa
LPS6 (ZrO ₂)	94wt%	-	6wt% (ZrO ₂)	遊星ボールミル	1900°C 1h 保持 20MPa
LPS0	88wt%	-	12wt% (YAG)	遊星ボールミル	1950°C 1h 保持 20MPa
LPS3	88wt%	3wt%	9wt% (YAG)	遊星ボールミル	1850°C 1h 保持 20MPa
LPS3-1	88wt%	3wt%	9wt% (YAG)	遊星ボールミル	1900°C 1h 保持 20MPa
LPS1	88wt%	1wt%	11wt% (YAG)	遊星ボールミル	1900°C 1h 保持 20MPa
LPS0.5	88wt%	0.5wt%	11.5wt% (YAG)	遊星ボールミル	1900°C 1h 保持 20MPa
LPS0.25	94wt%	0.25wt%	5.75wt% (YAG)	遊星ボールミル	1900°C 1h 保持 20MPa
LPS0.1	97wt%	0.1wt%	2.9wt% (YAG)	遊星ボールミル	1900°C 1h 保持 20MPa

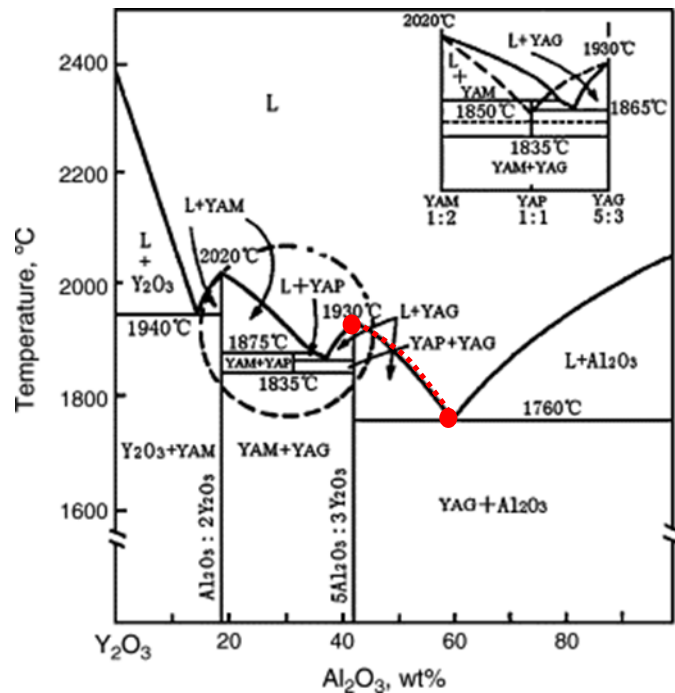


図 3. 1. 1-2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 2 元系状態図 ⁽¹⁾

② 密度測定方法

液相焼結法を用いて作製した SiC セラミックスの密度はアルキメデス法を用いて測定した。アルキメデス法は液体中の固体が同体積の液体の重量と同じだけ浮力を受けること(アルキメデスの原理)を用いて試料の密度を求める方法である。この方法は純水やアルコールなどの密度が分かる溶液と、精密な質量の測定が可能な天秤があれば簡単に試料の密度が測れることから最も広く用いられている代表的な密度測定法の一つである。

測定手順としては、まず、試料を 100 °C の乾燥機の中に入れて十分に乾燥し、天秤で質量を測る。この質量を乾燥質量 W_1 とする。その後、純水が入っているビーカーの中に試験片を入れ、そのビーカーを真空容器の底に置き、2.0 kPa 以下の真空で試料の気孔に水が十分に入るまで吸引する。その吸水した試料の質量(飽水質量)は水中で測定し、水中質量 W_2 とした。また、吸水した試料を水中から取り出し、湿ったガーゼで手早く表面の水滴を除去した後、測定した質量 W_3 とする。その時、ガーゼは十分に水を含ませた後、試料表面の水滴だけを取る程度に絞って用いる。その後、次の式によってかさ密度を計算する。本研究では、モノリシック SiC 材料の 1 条件あたり 20 本の 4 点曲げ試験片を用意し、密度測定の測定を行った。

$$\text{かさ密度 (g/cm}^3\text{)} : \quad \rho_b = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_w \quad (\text{式 3. 1})$$

ここで、 ρ_w は純水の密度(g/cm³)であり、水温によって変わるので、試験の時に水温の測

定も行う。SiCセラミックスの気孔率は次の式によって計算する。

$$\text{気孔率} : \text{Porosity}(\%) = 100 - \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \times 100 \quad (\text{式 3.2})$$

ここで、 ρ_{th} は各作製条件から得られた SiC セラミックスの理論密度である。

③ 強度試験測定方法

4点曲げ試験はデジタル万能材料試験機 (Model : Instron 5581、INSTRON 社、アメリカ) を用いて行った。図 3.1.1-3 に装置の外形と仕様を示し、図 3.1.1-4 には、試験片が4点曲げ試験用の治具に装着されている様子を示す。試験片のサイズは 1.5 mm(t) × 2.0 mm(w) × 25.0 mm(l) であり、4点曲げ試験用治具の下部支持スパンは 20 mm であった。4点曲げ試験の際、クロスヘッドの速度は 0.1 mm/min で一定とし、すべての試験は大気中、室温で行い、平均値を求めた。



項目	詳細
負荷方式	DC サーボモータ
荷重容量	50 kN
試験速度範囲	0.001~1000 mm/min
速度精度	設定速度の±0.1 %
位置測定精度	±0.02 mm または変位の±0.05 %、±1 カウント
荷重測定精度	最大荷重の 1/10 まで指示値の±0.4 %、1/100 まで指示値の±0.5 %、1/250 まで指示値の 1 %
使用周囲温度	10~38 °C

図 3.1.1-3 デジタル万能材料試験機の外形と仕様

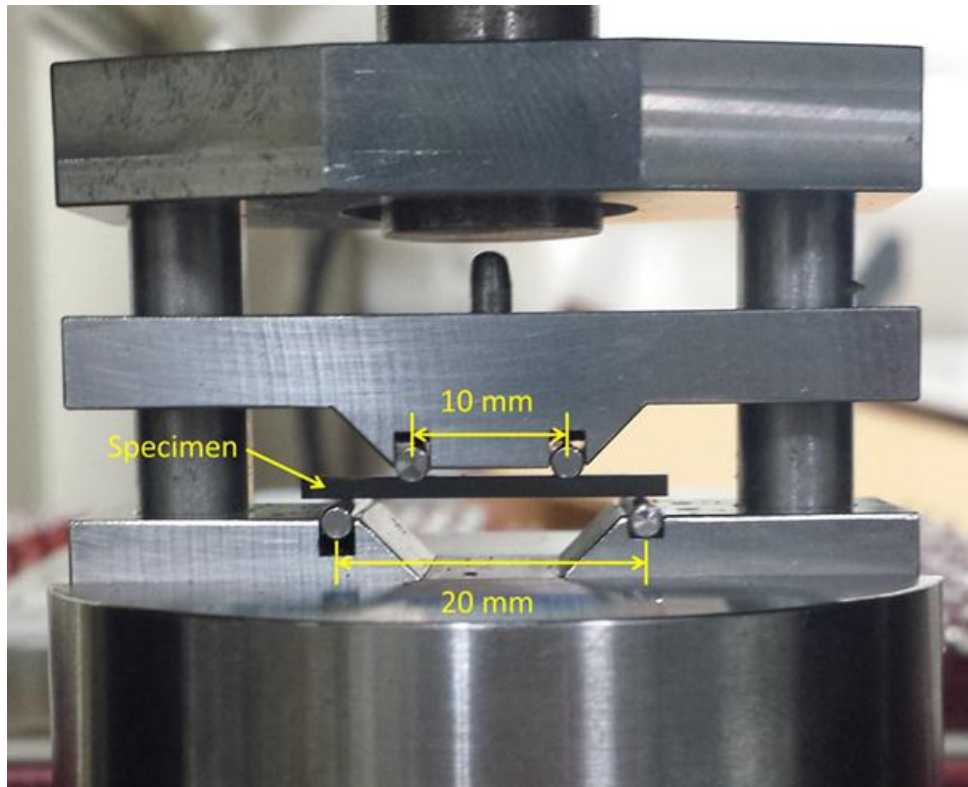


図 3.1.1-4 モノリシック SiC の 4 点曲げ試験

④ 熱伝導度測定方法

SiC セラミックスや SiC 複合材料の熱伝導度を測定するために用いた方法はレーザーフラッシュ法である。Parker が提案したレーザーフラッシュ法の測定原理は一定温度で保持された平板状試料の表面がレーザーのパルスによって加熱されて、瞬間に温度が上がった試料の表面から反対面に向かって 1 次元に熱が拡散されて、最終的に試料の温度が全体的に均一温度になる。レーザーフラッシュ法は金属・セラミックスなど比較的熱伝導率の大きい材料においても、小形の試料を用いるため初期温度分布を安定させやすく、短時間での測定であるため外乱の影響も受けにくい。

レーザーフラッシュ法による熱伝導度測定は、試料の比熱と熱拡散率を別々に測定し、式 (式 3.3) により熱伝導度を計算する。

$$\text{熱伝導度} = \text{試料の密度} \times \text{比熱} \times \text{熱拡散率} \quad (\text{式 3.3})$$

比熱 (C , J/gK) は試料表面で吸収されたレーザーパルスのエネルギー (Q , J/cm²) との関係で

$$C = \frac{Q}{\rho \times L \times \Delta T_{\text{MAX}}} \quad (\text{式 3.4})$$

求められる。 ρ (g/cm³) は材料の密度、 L は試料の厚み、 ΔT_{MAX} はレーザーによる試料の温度変化を意味する。

熱拡散率 (α , cm^2/s) の測定理論は断熱状態にある試料の厚さ L が一様な平板の初期温度分布を $T(x, 0)$ とすると t 時間後の温度分布 $T(x, t)$ の関係は Carslaw と Jaeger が以下の式で示した。

$$T(x, t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, 0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n\pi^2 \alpha t^2}{L^2}\right) \times \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x, 0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (\text{式 3.5})$$

瞬間パルス熱源により与えられた熱量が平板表面で一様な微小深さ h の範囲で吸収されたとすると、 $t=0$ における平板内の温度分布は

$$0 < x \leq h \quad T(x, 0) = \frac{Q}{\rho C h} \quad (\text{式 3.6})$$

$$h < x \leq L \quad T(x, 0) = 0 \quad (\text{式 3.7})$$

となつて、 t 時間後の平板内の温度分布は式 (式 3.5) より

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho C L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin(n\pi h/L)}{(n\pi h/L)} \times \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (\text{式 3.8})$$

となる。 ρ は試料の密度、 C は比熱である。なお、光照射の場合、 h は非常に小さな値であり、 n の小さな範囲では $\sin n\pi h/L \approx n\pi h/L$ と近似できるため、 $x = L$ における温度変化は

$$T(L, t) = \frac{Q}{\rho C L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (\text{式 3.9})$$

となる。試料面での温度上昇の最大値 T_M は式 (式 3.8) より

$$T_M = \frac{Q}{\rho C L} \quad (\text{式 3.10})$$

で与えられる。

$$V(L, t) = T(L, t)/T_M \quad (\text{式 3.11})$$

$$\omega = \pi^2 \alpha t / L^2$$

とおくと

$$V = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (\text{式 3.12})$$

となる。式 (式 3.12) のグラフを図 3.1.1-5 に示した。

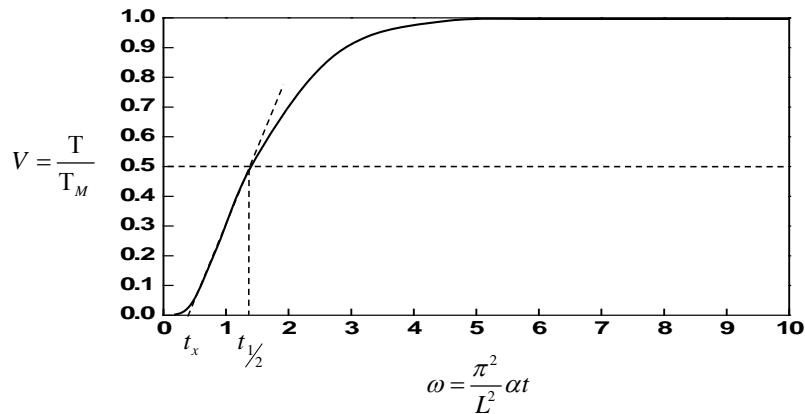


図 3.1.1-5 V と ω の関係

図 3.1.1-5 の曲線は、照射熱源が試料の表面で一様に吸収され、しかも試料からの熱損失が無い場合の試料裏面での温度変化を表している。図 3.1.1-5 から $V(L, t)=0.5$ の場合、 $\omega = 1.37$ であるので、熱拡散率 α は

$$\alpha = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (\text{式 3.13})$$

となる。 $t_{1/2}$ は試料表面に熱量が瞬時に照射されて裏面の温度が、最大値の 1/2 に達するまでに要する時間である。

SiC セラミックスの熱伝導度はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (Model : TC-7000、アルバック理工、日本) を用い、測定温度は室温で測定した。この装置は直径 10 mm、厚さ 1 ~ 3 mm の試料に対して室温から 1300 °C までの比熱及び熱拡散率をレーザーフラッシュ法によって測定する装置で、フラッシュ源としてネオジウム (Neodymium, Nd) ガラスレーザーを使用している。比熱測定では試料の温度上昇の絶対値が要求されているから、熱電対が温度測定センサーとして使われた。試料に熱電対を固定する接着剤として、測定温度が室温の場合には有機化合物であるシアノアクリレート (cyanoacrylate) を主成分にした瞬間接着剤、測定温度が高温の場合にはアルミナセメントが使用された。熱拡散率測定では、レーザーを照射された試料前面から裏面の温度上昇の絶対値より、表面の温度が最高温度の 1/2 に達する時間が必要であるため、熱電対より反応速度が速い赤外線放射温度計を温度測定センサーとして使用した。本研究で使用した TC-7000 装置の比熱測定の精度は $\pm 7\%$ 以下、再現性は $\pm 5\%$ 以下で、熱拡散率測定の精度は $\pm 5\%$ 以下、再現性は $\pm 3\%$ 以下である。

⑤微細組織の評価

微細組織の観察には、自動精密切断機 (Isomet, Buehler) で SiC バルク試料を切断し、断面は 1~0.1 micron 研磨仕上げ (Minimet, Buehler) 後、走査形電子顕微鏡 (Ultra55, Zeiss)、光学顕微鏡 (AxioCam, Carl Zeiss) 等を用いて観察を行った。気孔、不純物の成分や分散性等の基本的な特性の評価と、環境試験後の表面等の検査も行った。組織上成分の分析はエネルギー分散型 X 線分析 (EDS、AMETEK) を用いた。

(3) SiC 単体試料の作製・検査の結果

① 密度評価

助剤添加量等の異なる条件で作製した LPS-SiC と CVD-SiC の密度を表 3.1.1-4 に示す。CVD 材は 99.6%の理論値に近い相対密度を示した。しかし、焼結助剤として Al_2O_3 、 Y_2O_3 粉末を添加して作製した LPS-SiC 材は助剤の添加条件によってかなり異なる密度結果を示した。強力な分散で助剤の分散性が向上できる (25 年度結果中、SM_LPS3 試料) スパイクミル混合式を用いて、助剤量を 1~2wt%まで減らした SM_LPS1 と SM_LPS2 を作製した。SM_LPS1、SM_LPS2 とも非常に低い密度となった。今回用いた焼結条件において、1-2wt%の助剤量では比表面積が大きいナノ SiC 粒子全体の焼結を十分に進めることが難しかったと考えられる。一方、焼結後助剤の成分中、高温水腐食の観点で問題となる Al_2O_3 を減らした LPS6 と LPS6+ La_2O_3 材を作製した。焼結温度 1950°Cで 92%以上の試料が作製は出来たが、複合材料の作製を考えると繊維の熱変形の恐れがある。耐食性を考えて ZrO_2 を添加した LPS6 (ZrO_2) 材は 1900°Cでほぼ 100%相対密度の試料が作製された。一方、 Al_2O_3 成分を減らす目的から成分調製を行い、助剤量を減らした LPS3~LPS0.1 材を作製した。作製温度 1900°Cで、 $Y_2O_3+Al_2O_3$ 量を 0.5wt%まで減らした LPS0.5 も 95%の緻密な材料が得られた。さらに助剤添加量を約半分ずつ減らした LPS0.25、LPS0.1 も緻密に作製された。

表 3.1.1-4 モノリシック SiC 試料の作製条件による測定密度および気孔率

試料 ID	サンプル 番号	密度 (g/cm ³)	理論密度 (g/cm ³)	平均 相対密度 (%)	平均 気孔率 (%)
SM_LPS1	Bulk1	1.43	3.218	44.4	55.6
	Bulk2	1.50	3.218	46.6	53.4
SM_LPS2	Bulk1	1.53	3.227	47.3	52.7
	Bulk2	1.47	3.227	45.7	54.3
LPS6	Bulk	3.02	3.269	92.5	7.5
LPS6+La ₂ O ₃	Bulk	3.15	3.286	95.9	4.1
LPS6 (ZrO ₂)	Bulk	4.45	4.435	≈100	-
LPS0	Bulk	3.06	3.331	91.7	8.3
LPS3	Bulk	3.13	3.326	94.0	6.0
LPS3-1	Bulk	3.19	3.326	96.0	4.0
LPS1	Bulk	3.28	3.330	98.4	1.6
LPS0.5	1	3.22	3.33	94.6	5.4
	2	3.24			
	3	3.21			
	4	3.24			
	5	2.85			
LPS0.25	1	3.15	3.27	97.7	2.3
	2	3.19			
	3	3.18			
	4	3.20			
	5	3.24			
LPS0.1	1	2.94	3.24	93.5	6.5
	2	2.94			
	3	2.98			
	4	3.10			
	5	3.18			
CVD	1	3.20	3.21	99.6	0.4
	2	3.23			
	3	3.20			
	4	3.15			
	5	3.21			

② 微細組織観察

液相焼結 SiC は作製プロセス中焼結助剤が共晶点温度以上で液相化によりナノ SiC 粉末同士の焼結を助長し、焼結の終了時には基本的に成長した SiC 粒子の 3 重点に助剤が偏析する。図 3.1.1-6 は異なる助剤添加量による液相焼結 SiC の微細組織を示す。SiC 粒子の 3 重点には助剤の偏析(白い部分)部と助剤が偏析していない気孔(暗い部分)部が観察された。LPS0.1 材では図 3.1.1-6 (a, d)のように比較的大きい凝集体も観察された。LPS0.5 材においても図 3.1.1-6 (c, f)のように偏析した助剤の凝集や、比較的大きな気孔も観察された。一方、LPS0.25 材は図 3.1.1-6 (b, e)のように細かい助剤の偏析の均一な分布と共に相対的に小さい気孔が観察された。助剤の不均一な偏析や大きな気孔の発生は、作製プロセス中原料粉末の混合段階において、助剤の異なる添加量とその分散性が大きく影響を与えたと考えられる。

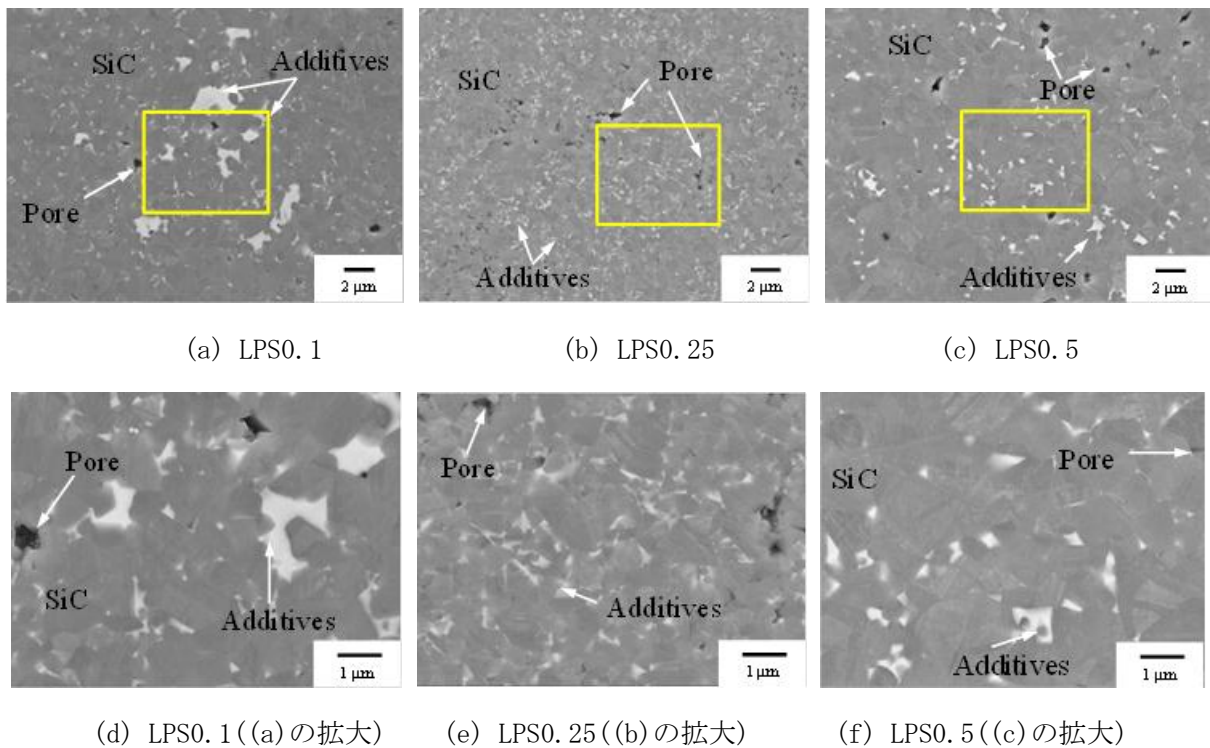


図 3.1.1-6 液相焼結 SiC 試料の微細組織

③ 強度特性

図 3. 1. 1-7 と表 3. 1. 1-5 はモノリシック SiC 試料の 4 点曲げ試験結果を示す。CVD-SiC 材は 642.7 MPa の平均曲げ強度、約 89.5 MPa の最も小さい標準偏差値を示した。LPS-SiC 材は助剤の添加量によって異なる曲げ強度結果を表した。LPS0.5 と LPS0.25 材は CVD より 120 MPa 以上高い強度を、LPS0.1 は約 470 MPa で最も低い強度を示した。LPS0.25 材は強い強度と共に 100 MPa 以下の標準偏差が見られる一方、LPS0.1 と LPS0.5 は相対的に高い標準偏差を表した。LPS0.25 材は LPS0.1 や LPS0.5 材に比べ低いばらつきの安定的な強度および高い強度を有する理由は、組織及び密度の観点から相対的に均一な助剤の分布と小さい気孔、低い気孔率に起因すると考えられる。

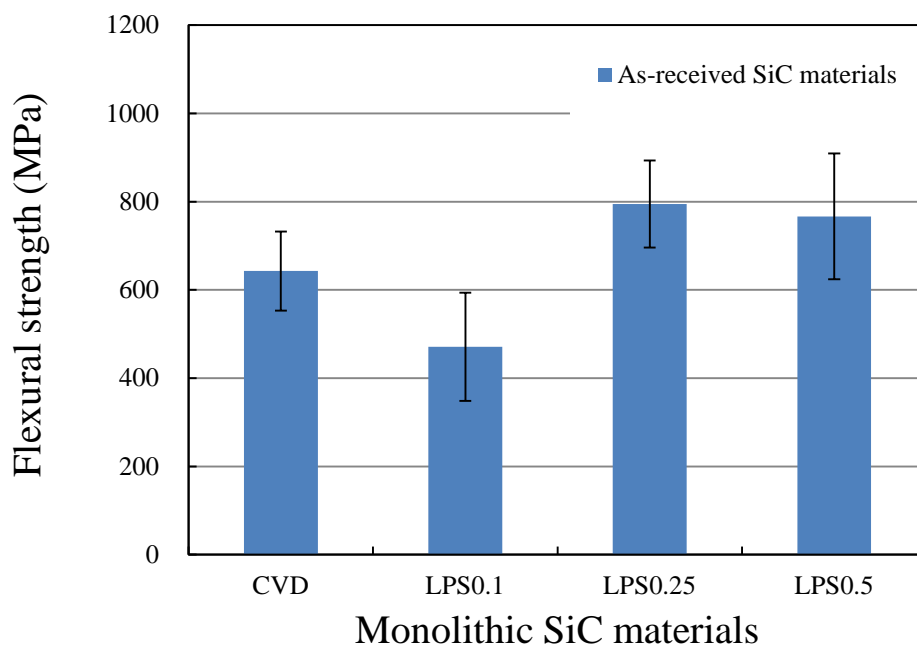


図 3. 1. 1-7 モノリシック SiC 試料の作製条件による常温曲げ強度

表 3. 1. 1-5 モノリシック SiC 試料の作製条件による常温曲げ強度測定値

試料 Type	サンプル番号	曲げ強度 (MPa)	平均曲げ強度 (MPa)	標準偏差 (MPa)
LPS0. 5	1	758. 6	766. 5	142. 5
	2	687. 6		
	3	1045. 2		
	4	618. 4		
	5	650. 9		
	6	856. 6		
	7	842. 6		
	8	671. 7		
LPS0. 25	1	648. 9	794. 5	98. 7
	2	849. 2		
	3	651		
	4	915. 5		
	5	817. 8		
	6	836. 1		
	7	767. 3		
	8	870. 5		
LPS0. 1	1	452. 1	471. 1	122. 6
	2	416. 5		
	3	457		
	4	352. 2		
	5	412. 9		
	6	358. 9		
	7	677. 4		
	8	641. 6		
CVD	1	508. 3	642. 7	89. 5
	2	595. 1		
	3	688. 7		
	4	698		
	5	723. 5		
LPS3	1	860. 1	811. 4	106. 9
	2	643. 3		
	3	768. 4		
	4	920. 2		
	5	849. 7		
	6	826. 9		
LPS6	1	846. 6	815. 8	94. 5
	2	808. 5		
	3	779. 3		
	4	688. 9		
	5	976. 5		
	6	795. 1		
LPS12	1	1368. 1	1383. 9	176. 8
	2	1265. 8		
	3	1554. 2		
	4	1567. 0		
	5	1164. 2		

④ 熱伝導度特性

モノリシック SiC 試料の熱伝導率測定結果を図 3.1.1-8 と表 3.1.1-6 に示す。CVD-SiC 材は 234.7 W/mK の非常に高い値を示した。気相蒸着法により試料厚さ方向に SiC 粒子の (1 1 1) 面が大きく柱状成長することによって CVD-SiC 材は厚さ方向に高い熱伝導が得られたと考えられる。LPS0.25、LPS0.1 材の熱伝導率は 39-41 W/mK の範囲で、助剤の添加量、気孔率、組織上の助剤の凝集が熱伝導に与える及ぼす傾向は見られず、全体的に CVD-SiC 材料に比べ低かった。CVD-SiC 材料より相対的に多い粒界数及び粒界に存在している助剤成分などが伝熱の障害になることが LPS-SiC 材料の低い熱伝導の原因になったと考えられる。ジルカロイの熱伝導率は、16W/mK であり⁽²⁾、今回製作した LPS-SiC 材の熱伝導率は、ジルカロイと比較して、高い傾向を示した。しかしながら、熱伝導率は、温度や照射にも依存することが明らかになっており、照射により熱伝導率が低下することが報告されており⁽³⁾、今後の中性子照射材でのデータ取得が望まれる。

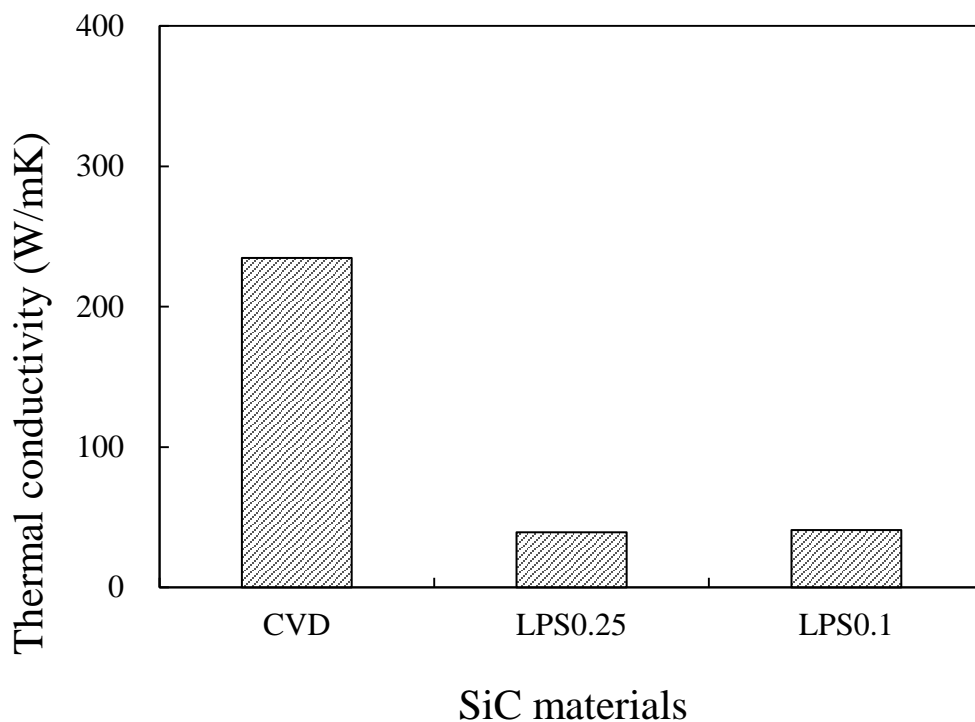


図 3.1.1-8 モノリシック SiC 試料の熱伝導率の結果

表 3. 1. 1-6 モノリシック SiC 試料の熱伝導率算出のための比熱、熱拡散率、密度の測定結果

物性	No.	CVD	LPS0. 25	LPS0. 1
比熱, C (J/gK)	1	0. 6949	0. 6789	0. 6847
	2	0. 6964	0. 6827	0. 6779
	3	0. 6988	0. 6858	0. 6879
	平均値	0. 6967	0. 6825	0. 6835
熱拡散率, α (cm^2/s)	1	1. 0520	0. 1771	0. 1941
	2	1. 0450	0. 1777	0. 2081
	3	1. 0450	0. 1771	0. 2089
	平均値	1. 0473	0. 1773	0. 2037
密度, ρ (g/cm^3)		3. 22	3. 24	2. 93
熱伝導率 (W/mK)		234. 7	39. 2	40. 8

(4) まとめ

液相焼結で作製したモノリシック SiC 試料の耐食性は残存する Al_2O_3 や Y_2O_3 の量に大きく依存することが平成 25 年度までに明らかになっていた。耐高温水蒸気特性では、NITE 複合材料で見られたように極端に多い場合には問題になるが、数%の範囲では金属材料に比べ大きな優位性が見られたため、問題ではないと考えられた。高温水環境下では、現行のジルカロイに比べ腐食量が多く、これらの助剤成分に大きな影響が見られたため、これらの焼結助剤成分を削減することが高温水環境で使用するために重要であった。平成 25 年度～平成 26 年度においては、粉末の分散性を高めることにより、助剤量を減らす試みを行い、3w% (バッチによっては 1w%) まで Al_2O_3 と Y_2O_3 の助剤成分を低減させた。平成 27 年度～平成 28 年度にかけては、 Al_2O_3 や Y_2O_3 以外の助剤成分の検討を行い、腐食後の微細組織観察などの結果に基づき YAG 成分を主に用いることにより、耐食性が改善することが明らかになり、焼結助剤として YAG を中心に用いることとした。YAG だけでは焼結が進みにくいため、 Al_2O_3 等の残存を減らしつつ焼結性を高めるために、焼結条件、助剤の調製等を行なった。 Al_2O_3 等の焼結助剤を 0. 1w%程度まで削減しつつ緻密で十分に高い強度を持つ液相焼結のモノリシック SiC の開発に成功した。

参考文献

- (1) M. Ernes, H. Levin, F. McMuedie, Phase Diagrams for Ceramics [M], American Ceramics Society, Columbus (1975)
- (2) E. J. Lahoda et al., “Challenges in the Development of Silicon Carbide Advanced Fuel Cladding for Light Water Reactor Application”, Proceeding of 2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting, Chendu, China, (2011) T5-010.
- (3) Lance L. Snead et al., “Handbook of SiC properties for fuel performance modeling”, Journal of Nuclear Materials 371 (2007) 329-377

3.1.2 SiC 複合材試料作製の技術開発（再委託先：京都大学）（平成 25 年度～平成 27 年度）

(1) 目的

高温水腐食試験、高温水蒸気試験等の結果に基づき、耐食性、耐酸化特性に優れた SiC 複合材料の材料設計を行い作製した。作製した SiC 複合材試料の熱伝導度、強度及び密度を測定し、微細組織を観察すると共に高温水蒸気酸化試験用試料、高温水腐食試験用試料として供した。板材で作製した複合材料と同様な条件で管材の作製を行い、熱衝撃試験として供した。

(2) SiC 複合材の試作

① 複合材のコンセプト

SiC 繊維強化 SiC 基複合材料は、基材である SiC マトリクス、SiC 繊維、および両者の界面層からなる。界面層はマトリクスで発生した亀裂を繊維で偏向させるために、相対的に弱い層が用いられ、繊維とマトリクスの結合力を低減させ複合材料の靱性を発現させるために用いられる。繊維とマトリクスの界面強度は複合材料の強度を決める重要な要素である。

従来の核融合炉、高温ガス炉等の原子力技術での SiC/SiC 複合材料では、化学蒸着（CVD: Chemical Vapor Deposit）で形成される C 界面が用いられてきた。本プロジェクトでは C 界面以外に、PIP で形成される SiC 多孔質界面の複合材料、界面層自身を無くし、マトリクスに粒子を分散させることにより、界面強度を制御して作製した新たな複合材料の作製を行った。それらの特徴とプロセスを表 3.1.2-1 と図 3.1.2-1 に示す。SiC/SiC 複合材料は気相蒸着充填法を用いた CVI-SiC/SiC 複合材料 2 種、液相焼結法を用いた LPS-SiC/SiC 複合材料 2 種の計 4 種を試作した。

(a) 液相焼結（LPS）複合材

液相焼結（LPS）法を用いた LPS-SiC/SiC 複合材は、従来の界面層である SiC 繊維の C コーティングを無くし、マトリクスとして SiC と BN 粉末に焼結助剤 Al_2O_3 、 Y_2O_3 を添加及び混合し、焼結したものである。BN 粉末を加えることにより、マトリクスの弾性率や熱膨張係数を変化させ繊維/マトリクスの界面強度を制御させ、従来の SiC/SiC 複合材料の、特に、高温での劣化の原因となる界面層を無くし、高温酸化特性を著しく向上させることを目的に開発した材料である。マトリクス最外面には、モノリシック SiC で開発した耐食性にすぐれた LPS-SiC を適用している。管形状の複合材では、外面を LPS 層とし、両側を端栓で密封すれば、水に触れるのは外面だけであるから、モノリシック LPS-SiC と同様な耐食性を期待できる。

(b) CVI 複合材

気相蒸着充填（CVI）法を用いた CVI-SiC/SiC 複合材料は繊維を積層してプリフォームとし、SiC 繊維に界面層として、従来の C 被覆を施したものと、C 被覆を無くしたものを製作した。C 被覆をなくしたものは、マトリクスを蒸着させる際に、マトリクスの原料ガスに C の原

料ガスを加えて、蒸着させることにより、全体に C を分散させた状態で、CVI 法を用いて高純度 SiC マトリクスを作製した材料である。LPS の BN 分散材と同様に、界面層無しで、繊維/マトリクスの界面強度を制御することを目的に開発した材料である。

(c) PLC 複合材

本プロセスは、PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) 処理を組み合わせた LPS 複合材 (Composite) であることから、頭文字をとって PLC と呼ぶこととする。この複合材は、SiC 繊維とマトリクスの界面層として多孔質 SiC のコーティングを採用することとした。その概念を図 3.1.2-2 に示す。この概念ではマトリクス、繊維、界面層のすべてが SiC で統一されるため、SiC の潜在的利点である高温特性や、モノリシックで評価した諸特性をそのまま適用することができる。一方で、マトリクスと繊維の界面層が低密度の SiC であるため、製造時に界面層の隙間が SiC マトリクスで埋められると、界面層は SiC モノリシックになってしまうことから、繊維とマトリクスを区分し、複合機能を発現・維持させる課題がある。

実際には、繊維間のすきまを効率的埋め、SiC 繊維とマトリクスの界面を確保するために、コーティングされた SiC 繊維にポリカルボシラン (PCS-UH) を含浸させて焼成することで、PIP 層を板表面に付ける。その後、SiC モノリシックで開発した耐食性に優れる LPS 層を板の両面に塗布し、PIP 成形体を LPS 層で挟み込んだ構造にすることで、PLC 複合材は、LPS モノリシックで被覆されていることとなり、LPS モノリシックの耐食性を反映させていくことができる。管形状の PLC では、内面を PIP 層、外面を LPS 層とし、両側を端栓で密封すれば、水に触れるのは外面だけであるから、同様な耐食性を示すことが期待できる。

表 3.1.2-1 SiC 複合材の特徴

複合材 試料名	繊維コーティング		マトリクス		
	C 被覆	SiC 被覆	CVI	LPS	
			PIP 無 C 粒子分散	PIP 無 BN 粒子分散	PIP 有 粒子分散無
CVI (C 被覆)	○	×	×	×	×
CVI (C 分散)	×	×	○	×	×
LPS	×	×	×	○	×
PLC	×	○	×	×	○

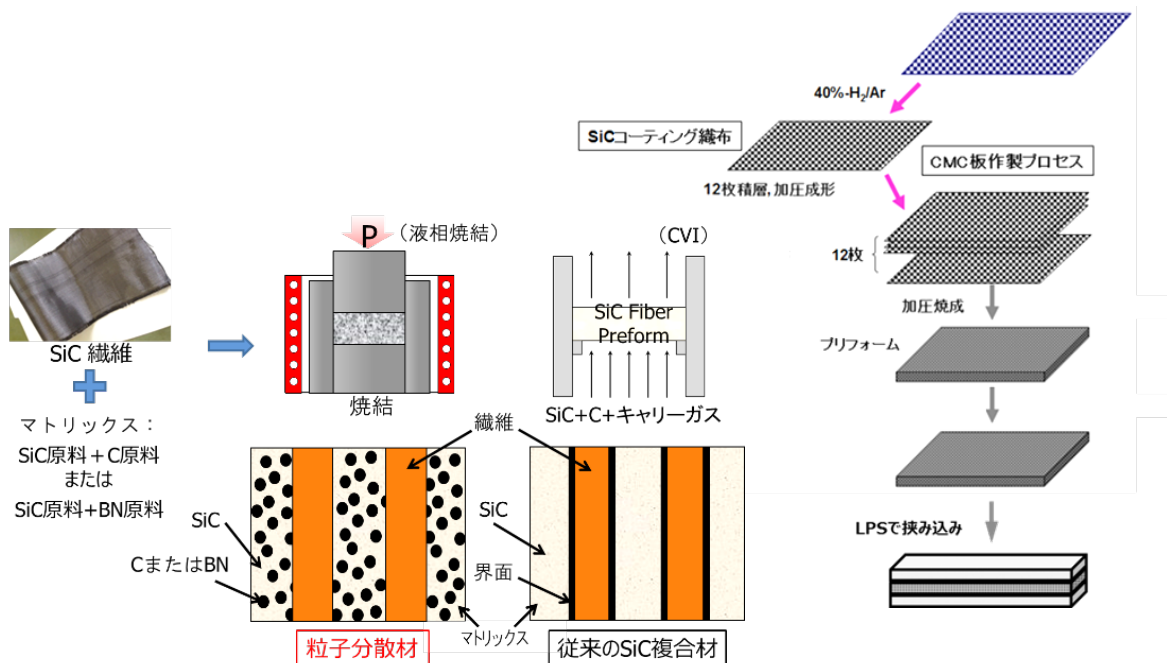


図 3.1.2-1 複合化プロセス

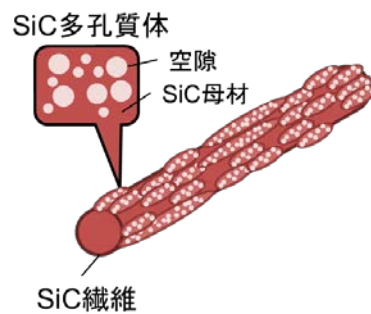


図 3.1.2-2 SiC 繊維のコーティング概念

②複合材の試作

(a) LPS 複合材

液相焼結 (LPS) 法を用いた LPS-SiC/SiC 複合材は、マトリックスとして SiC と BN 粉末に焼結助剤 Al_2O_3 、 Y_2O_3 を添加及び混合した。繊維は、宇部興産製の Tyranno SA 繊維を用いた。さらに、繊維とマトリックス混合粉末を繰り返して積層し、マトリックス最外面に、モノリシック SiC で開発した耐食性にすぐれた SiC スラリを塗布し、1800~1900°C、20MPa でホットプレス焼結を行った。

従来の C 被覆を含む NITE-SiC/SiC 複合材料は、購入し準備した。

(b) CVI 複合材

気相蒸着充填 (CVI) 法を用いた CVI-SiC/SiC 複合材料は Tyranno SA-SiC 平織繊維を積層してプリフォームとした。従来供給されてきた CVD による C 被覆を施したものと、C 被覆を無くし、C の原料ガスと SiC 原料ガスを流し、CVI 法を用いて高純度 SiC+C マトリックスを充填したものを作製した。

(c) PLC 複合材

チラノ SA SiC 繊維からなる平織の織布を裁断して 50 x 50 mm のシートを作製した。このシートを、超高分子量ポリカルボシラン (PCS-UUH) 溶液に含浸・乾燥後、 H_2+Ar 中で、1200 °C まで加熱し 1 時間保持して熱処理を行い、SiC 繊維表面に、多孔質 SiC 膜 をコーティングした。次にそのシートを、通常のポリカルボシラン (PCS-UH) 溶液に含浸した後、SiC 繊維シートを同じ手順で 12 枚積層した。積層後、2mm のスペーサ を用いて治具で固定し、そのまま真空置換炉中で、 N_2 雰囲気、1000°C、1 時間の熱処理を施して板状の成形体を得ることで、PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) による SiC マトリックスを形成するためのプリフォームを形成した。

得られたプリフォームに、PCS-UH 溶液を用いて、PIP による塗布を繰り返し実施した。PIP が施された成形体板の両面に 3.1.1 で記述した LPS モノリシック層を付与した。板の両面に均等な厚さで LPS 生成のためのスラリを 0.7mm 厚さで塗布し、ホットプレスにより焼成を行った。

(3) SiC 複合材 (板) の評価

(a) LPS 複合材

図 3.1.2-3 に LPS-SiC/SiC 複合材料の断面外観を示す。SiC 繊維のすきまに均一に分布したマトリクス層が認められた。

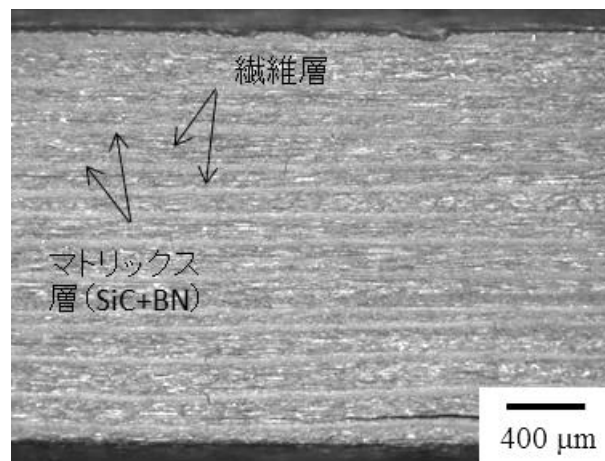


図 3.1.2-3 LPS-SiC/SiC 複合材料の断面外観写真

図 3.1.2-4 は LPS-SiC/SiC 複合材料の繊維積層部及び繊維束内の微細組織を示す。LPS-SiC/SiC 複合材料は、図 3.1.2-4 (左図) のように均一な厚さのマトリクス層が繊維層の間に形成され、図 3.1.2-4 (右図) のように繊維束内にもマトリクスが緻密に形成されている。

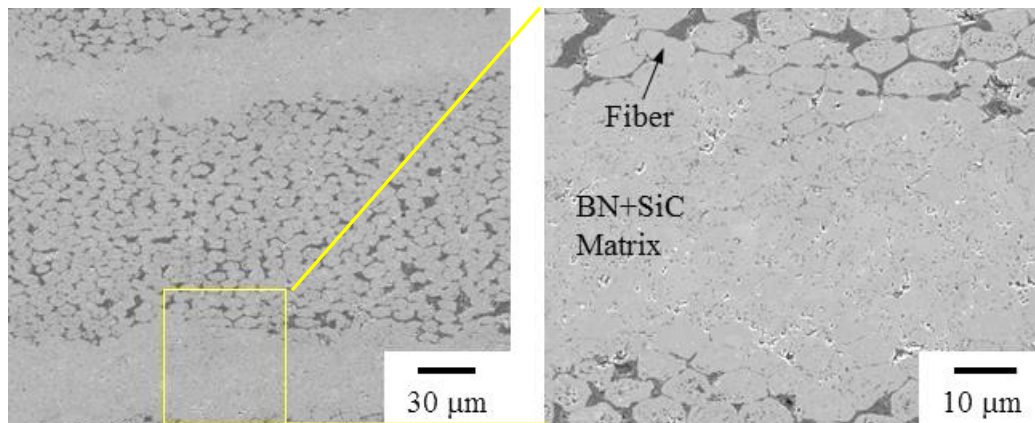


図 3.1.2-4 LPS-SiC/SiC 複合材料の繊維積層部と繊維束内の微細組織

LPS-SiC/SiC 複合材料の密度測定を行った。繊維束内及び繊維—マトリックス界面では Open-pore が多い為、複合材料の密度は重量と体積測定で計算した。LPS-SiC/SiC 複合材料の密度は 2.68g/cm^3 であった。

表 3.1.2-2 と図 3.1.2-5 は、SiC/SiC 複合材料の曲げ試験結果及び曲げ応力—変位グラフを示す。LPS-SiC/SiC 複合材料は、515 MPa の高い強度とともに、擬延性効果が現れている。これは、繊維コーティングは無いが、マトリックス中の BN の存在により、繊維とマトリックスの結合が抑制され、界面への亀裂の伝播が生じたためと考えられる。

LPS-SiC/SiC 複合材料に関して、図 3.1.2-6 に試作材断面の組成分析結果を示す。マトリックスに助剤と BN 粒子が均一に分散している。

図 3.1.2-7 に LPS-SiC/SiC 複合材料の、室温と 1500°C 大気暴露試験後の引張試験結果の比較と 1500°C 大気暴露後の微細組織観察結果を示す。 1500°C 大気暴露後でも基本的な強度の劣化は見られなかった。繊維/マトリックス間に界面相がある従来の SiC 複合材料では、C 界面で 600°C 程度から顕著な酸化が見られ、BN を界面にした材料でも 1000°C 程度から顕著な酸化が見られるため、酸化に伴う強度の低下が生じることが知られている。これに対し、LPS-SiC/SiC 複合材料は、繊維の入っていないマトリックスだけの領域で、表面から $100\mu\text{m}$ 深さまでは BN 量が徐々に減少するとともに、酸化の進行が見られた。一方、繊維束領域においては、ほとんどが繊維で占められ、相対的に BN 量が少ないため、表面から $10\sim 20\mu\text{m}$ で酸化が食い止められた。SiC 複合材料の強度は、繊維の健全性が大きな支配因子となるが、本試験では繊維の酸化が非常に限られたことから、 1500°C での大気暴露後も強度を維持したものと考えられる。

表 3.1.2-2 SiC/SiC 複合材料の 4 点曲げ試験結果

Type	Specimen No.	Flex. Str.(MPa)	Average flexural strength (MPa)	Standard deviation (MPa)
CVI-SiC/SiC	1	386.2	396.3	105.4
	2	310.3		
	3	360.7		
	4	346		
	5	578.3		
LPS-SiC/SiC	1	515	515	-
PLC-SiC/SiC	1	927.9	802.8	135.1
	2	821.0		
	3	659.5		

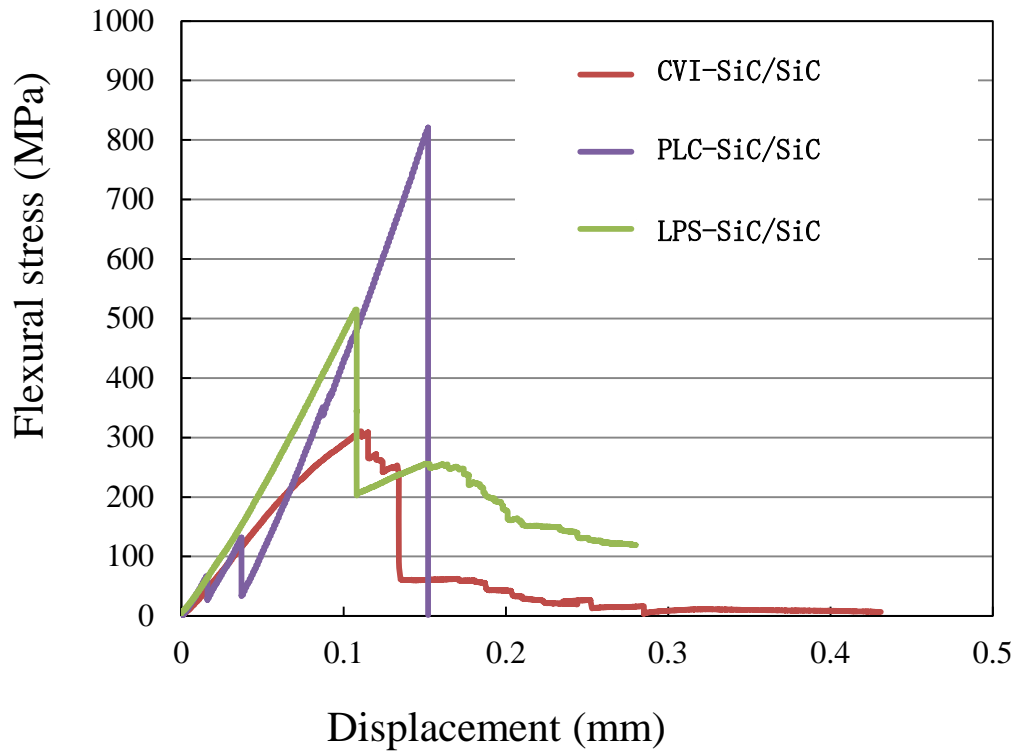


図 3.1.2-5 SiC/SiC 複合材料の曲げ応力-変位の関係

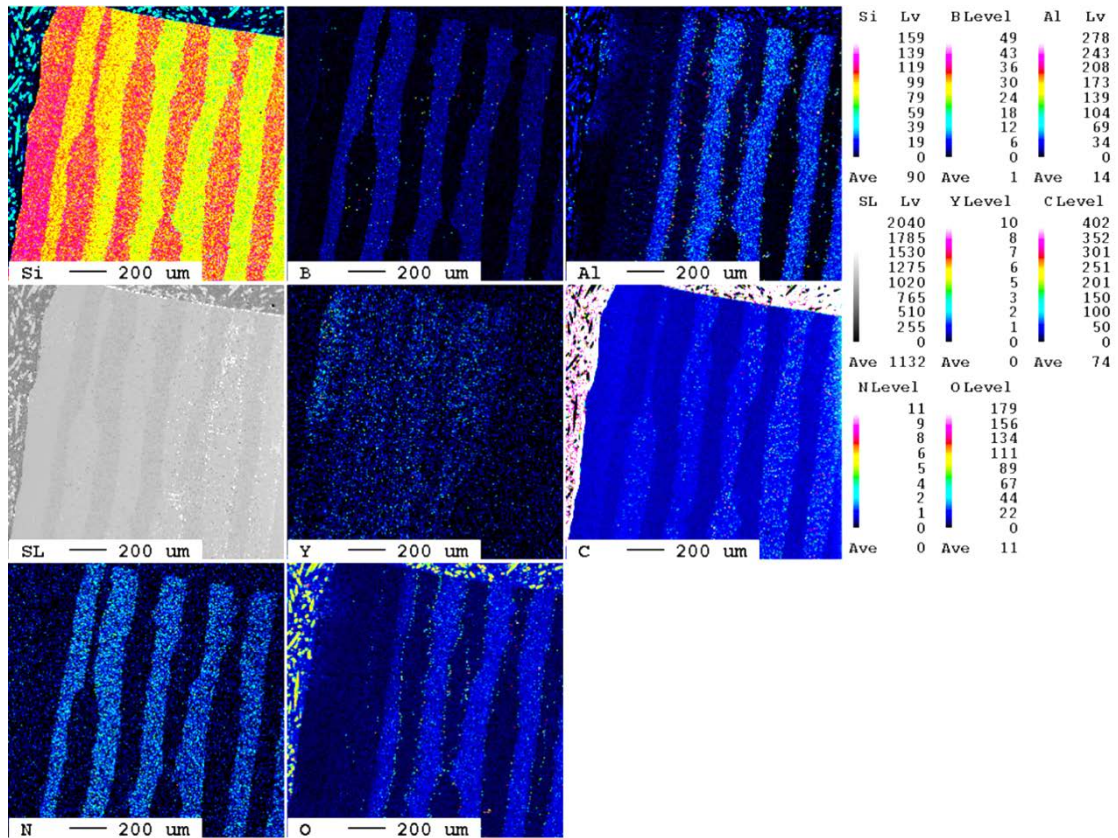


図 3. 1. 2-6 YAG 粒界を持つモノリシック SiC と BN 粒子分散 SiC 複合材料を組み合わせて作製した SiC 複合材料の組成分析結果

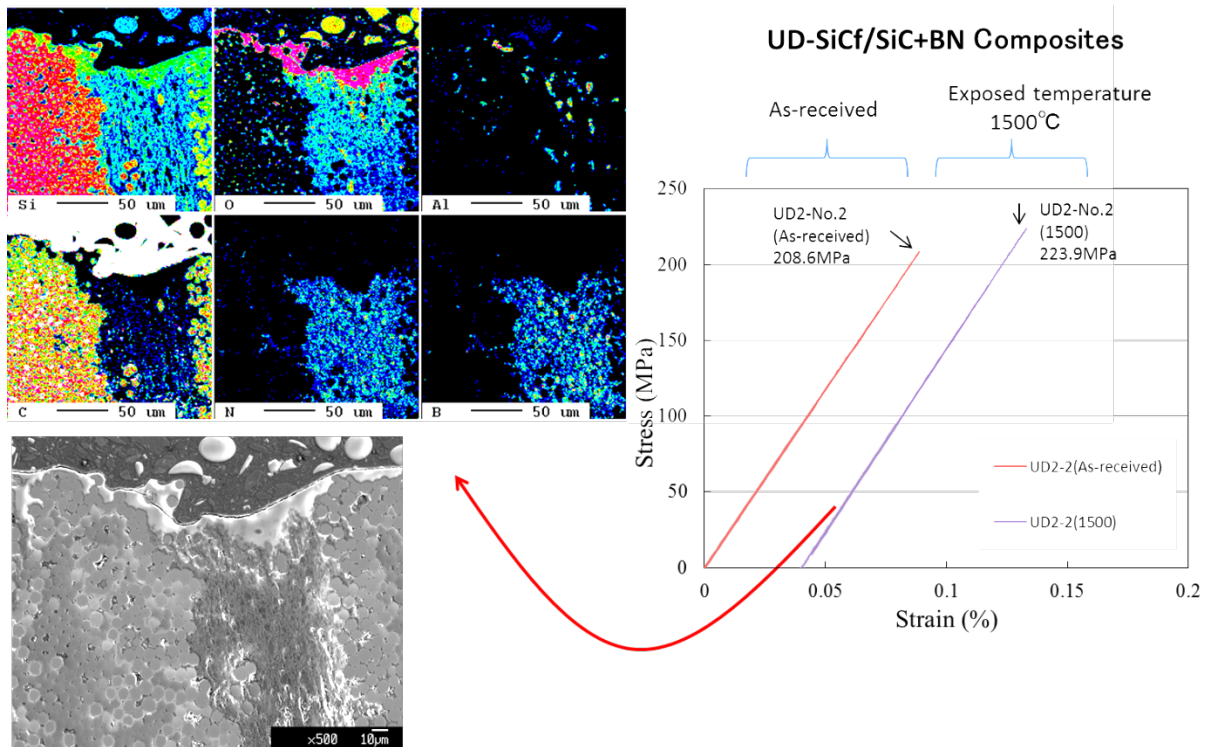


図 3. 1. 2-7 LPS-SiC/SiC 複合材料の 1500°C アニール後の微細組織と受入材と 1500°C アニール後の材料の引張応力-変位の関係

表 3.1.2-3 に複合材料の熱伝導結果をまとめたものを示す。試料の厚さ方向で、繊維と垂直方向の熱伝導の測定結果である。従来の結果と同様に、LPS 材の方が CVI 材よりも高い傾向を示した。比熱は類似した値であるため、熱拡散率の違いが、主に熱伝導率の違いに反映されている。CVD のモノリシック SiC と LPS のモノリシック SiC では、CVD—SiC の方が基本的には高い熱伝導率を持つが、CVI 複合材は、大きな気孔が繊維束間に存在するため、LPS 複合材に比べて熱伝導が低くなっている。加藤の報告⁽¹⁾では、一般的な CVD では $\sim 300\text{W/mK}$ 、2D—Hi—Nicalon CVI では $\sim 10\text{W/mK}$ である。特に、C 界面は熱伝導の異方性が大きく、繊維と垂直方向では低いいため、マトリックスの熱伝導が複合材料の熱伝導に大きく影響を及ぼすと考えられる。C 界面材と C 分散材の違いに関しては、C 分散 SiC の熱拡散率が低いと推察されるが、より詳細な解析が必要である。

LPS 複合材は、小さな気孔が繊維束内に存在するが、繊維の無いマトリックス領域は CVI に比べ緻密であるために、CVI 材よりも高い熱伝導が得られたものと考えられる。

表 3.1.2-3 CVI—SiC/SiC 複合材料の室温熱伝導率測定値

試料	比熱, C (J/gK)	熱拡散率, α (cm^2/s)	密度, ρ (g/cm^3)	熱伝導率 (W/mK)
CVI (C 界面)	0.721	0.0762	2.61	14.3
CVI (C 分散)	0.692	0.0430	2.61	7.76
LPS	0.722	0.130	2.68	25.2

(b) CVI 複合材

図 3.1.2-8 に CVI—SiC/SiC の断面外観を示す。CVI—SiC/SiC 複合材料は SiC 繊維プリフォームの内部に原料ガスを流して SiC マトリックスを充填したため、繊維織物の変形が無く SiC マトリックスを形成することが出来た。しかし、繊維束らの間に原料ガスが十分に流れなかったため、数百 μm の空間が存在している。

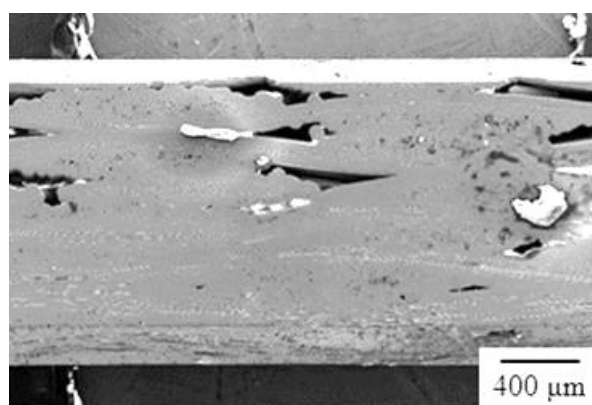


図 3.1.2-8 CVI—SiC/SiC 複合材料の断面外観写真

図 3.1.2-9 は CVI—SiC/SiC 複合材料の繊維積層部及び繊維束内の微細組織を示す。図 3.1.2-9 のように、CVI—SiC/SiC 複合材料は繊維束間と繊維束内の隙間に SiC マトリックス

が形成されている。しかし、SiC マトリックスが形成されている部分はほとんど繊維束間周辺で、繊維束内には気孔が多い。これは、繊維間の隙間は小さく繊維で覆われているため原料ガスが流れ込みにくく気孔で存在したためと考えられる。

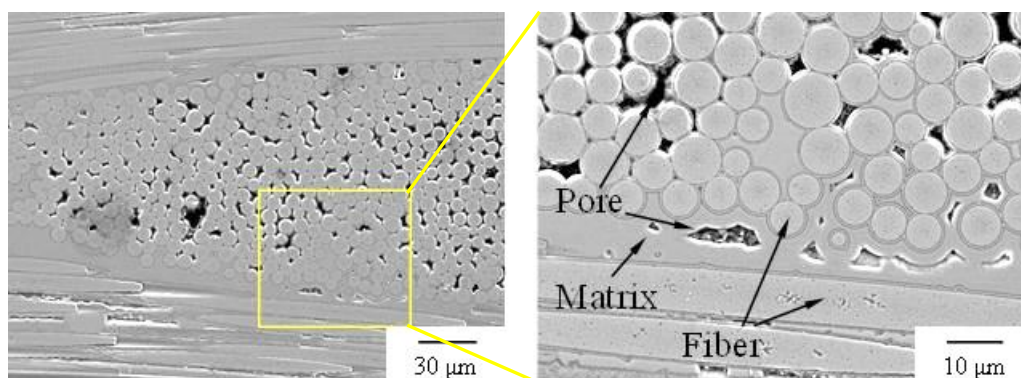


図 3.1.2-9 CVI-SiC/SiC 複合材料の繊維積層部と繊維束内の微細組織

CVI-SiC/SiC の密度測定を行った。繊維束内及び繊維—マトリックス界面では Open-pore が多い為、複合材料の密度は重量と体積測定で計算した。CVI-SiC/SiC 複合材料の密度は 2.61g/cm^3 であった。

表 3.1.2-2 と図 3.1.2-5 は、SiC/SiC 複合材料の曲げ試験結果及び曲げ応力—変位の関係を示す。CVI-SiC/SiC 複合材料は繊維束間の大きい空間の存在にも関わらず約 396MPa の高い強度を持った。また曲げ応力—変位グラフで最大強度後の擬延性挙動も現れた。CVI-SiC/SiC 複合材料は、最大荷重後マトリックスのき裂が発生した際に繊維/マトリックス間に伝播し、繊維と剥離した界面の摩擦力が荷重を担うため、擬延性挙動が生じたと考えられる。

(c) LPS 複合材 (PLC)

多孔質 SiC 膜をコーティング施工した SiC 繊維表面の SEM 観察結果を、図 3.1.2-10 に示す。数百 nm 厚さの界面層が観察された。この界面層は、PCS-UUH 由来であることを確認するため、PCS-UUH を SiC 繊維と同条件で焼成した粉末を作製し、XRD 測定を実施した。その結果を図 3.1.2-11 に示す。これは典型的な SiC 粉末のピークを示しており SiC セラミックスであることが確認できた。

次に板状成形体から採取した曲げ試験片の曲げ試験プロファイルを図 3.1.2-12 に示す。SiC モノリシックに類似した脆性破壊的な破壊様式を示すが、擬延性効果もみられる。曲げ強度は 350MPa であった。これらの効果は SiC 繊維の界面層によると考えることができる。

図 3.1.2-13 に、曲げ試験片の破断面の SEM 観察結果を示す。左および中図から、明らかに繊維の引き抜けが観測されている。SiC 繊維表面に SiC 膜である界面層がコーティングされ、破断面での繊維表面とマトリックス間には右図のように、すきまが観測される。これは、繊維とマトリックスの結合が弱いことを示しており、界面層による繊維とマトリックスの分離、すなわち複合効果が発現したものと推定できる。

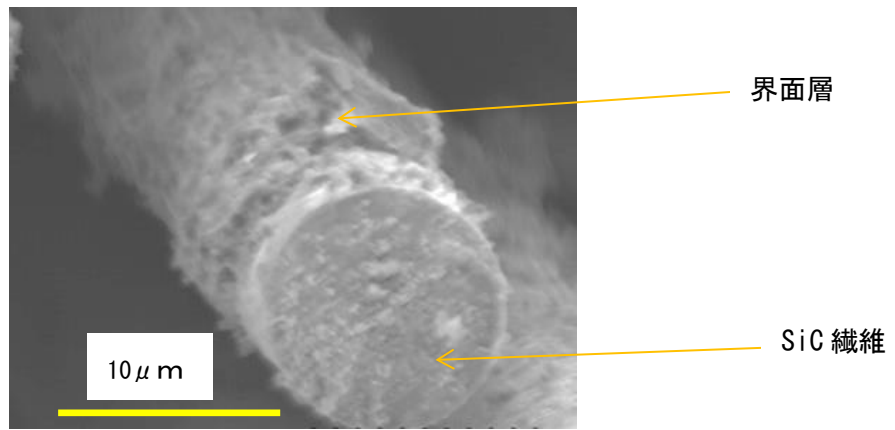


図 3.1.2-10 SiC 表面処理を行ったチラノ SA 繊維表面の SEM 観察

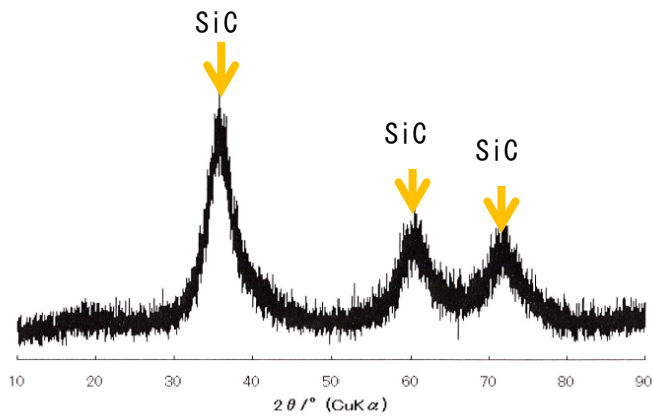


図 3.1.2-11 PCS-UUH 由来の SiC の XRD 分析結果

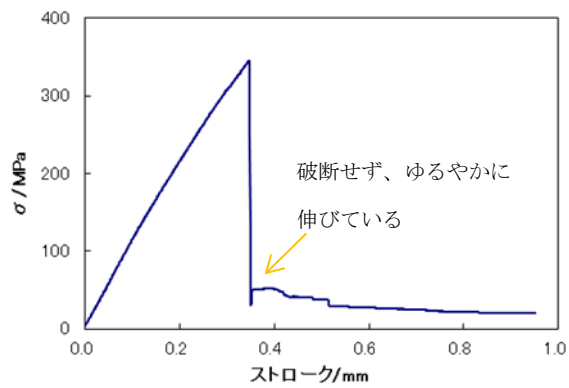


図 3.1.2-12 複合化プリフォームの曲げ試験プロファイル

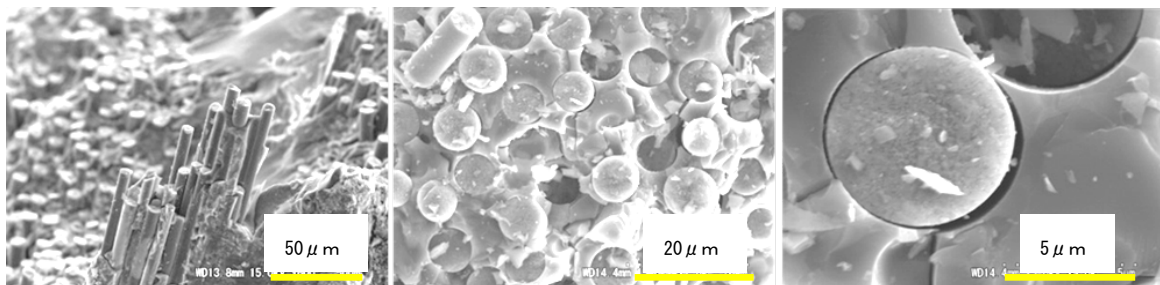


図 3.1.2-13 PLC 複合材の曲げ試験後の断面 SEM 観察

図 3.1.2-14 に PLC 複合材の断面外観を示す。PLC 複合材は、SiC マトリックスを形成したため、繊維部の上部に厚い SiC マトリックス部が存在した。これは PIP 層であり、作製した SiC 繊維プリフォームの上下に LPS6YAG 混合粉末を塗布したものをホットプレスで焼結したため、サンプル上下面に LPS6YAG マトリックスが確認された。

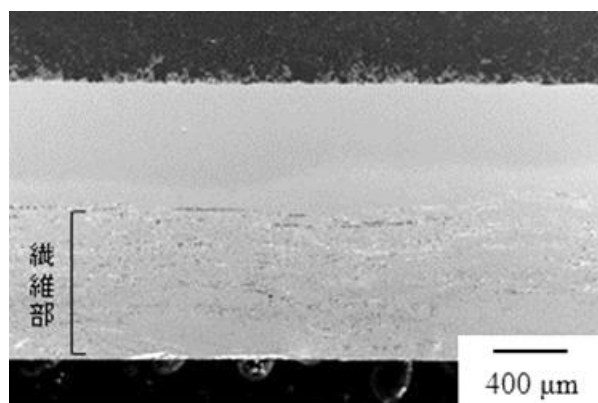


図 3.1.2-14 LPS 複合材料の断面外観写真

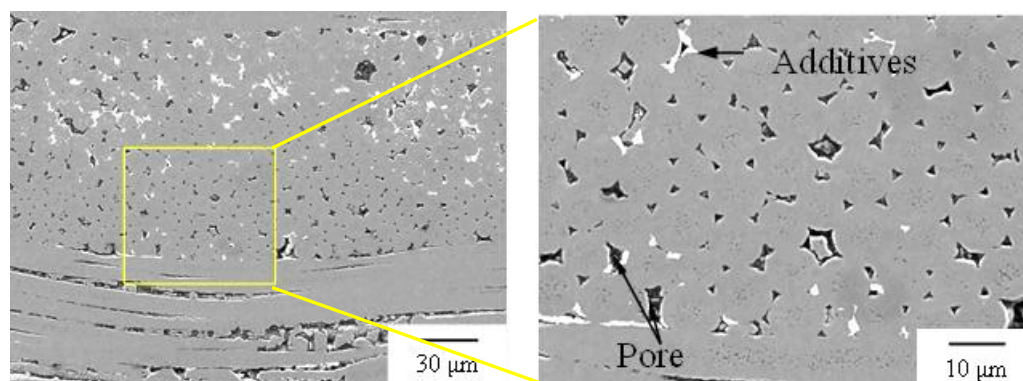


図 3.1.2-15 LPS 複合材料の繊維積層部と繊維束内の微細組織

図 3.1.2-15 に PLC 複合材料の繊維積層部及び繊維束内の微細組織を示す。PLC 複合材料は、繊維束内の隙間に一部焼結助剤が見られる。一方、繊維束内の隙間に焼結助剤が分散されずに気孔になっている場所は、周辺の繊維が緻密に接触され、繊維束の一部に一体化が認められる。

PLC 複合材料の密度測定を行った。繊維束内及び繊維—マトリックス界面では Open-pore が多い為、複合材料の密度は重量と体積測定で計算した。PLC 複合材料の密度は 3.05g/cm³ であった。

表 3.1.2-2 と図 3.1.2-5 は、SiC/SiC 複合材料の曲げ試験結果及び曲げ応力—変位グラフを示す。PLC 複合材料は約 803MPa の強度を示したが、破壊が脆性挙動を示した。これは、元の SiC 繊維形体を維持している CVI-SiC/SiC 複合材料に相違して、PLC 複合材料は焼成中に繊維同士の焼結による接着により、マトリックスからのき裂が繊維/マトリックス間で偏

向することなく繊維束に直接に伝わり破壊したことが原因と考えられる。

PLC 複合材において、PIP 処理された板状 SiC 成形体の SiC マトリクスは、非晶質である。この SiC 成形体に、ホットプレスによって LPS 層を付与した。このとき、ホットプレスによって導入される応力と熱によって、SiC 成形体は、非晶質から結晶に粒成長することを期待していた。非晶質のままでは、照射によって結晶化が進行し、結晶化による体積変化でマトリクスが破損することを回避する必要があるためである。

試作された PLC 複合材試験体の断面を観察した結果を図 3.1.2-16 に示す。断面図の上から、SiC 繊維層、PIP 層、LPS 層が示されており、PIP 層について EBSD による結晶方位分析を実施し、 β -SiC の結晶粒サイズ分布結果を示す。これから約 $0.1 \mu\text{m}$ の結晶粒が多いことがわかる。粒径サイズが、これより小さいものは、本分析 SEM の電子線サイズの限界であるため、カットオフされていると考えられる。これらの結果から、PIP 層の結晶粒径は、結晶質になっており、照射時に導入される欠陥のシンクとしての結晶粒界も確保されることから、耐照射性の向上が期待できる。

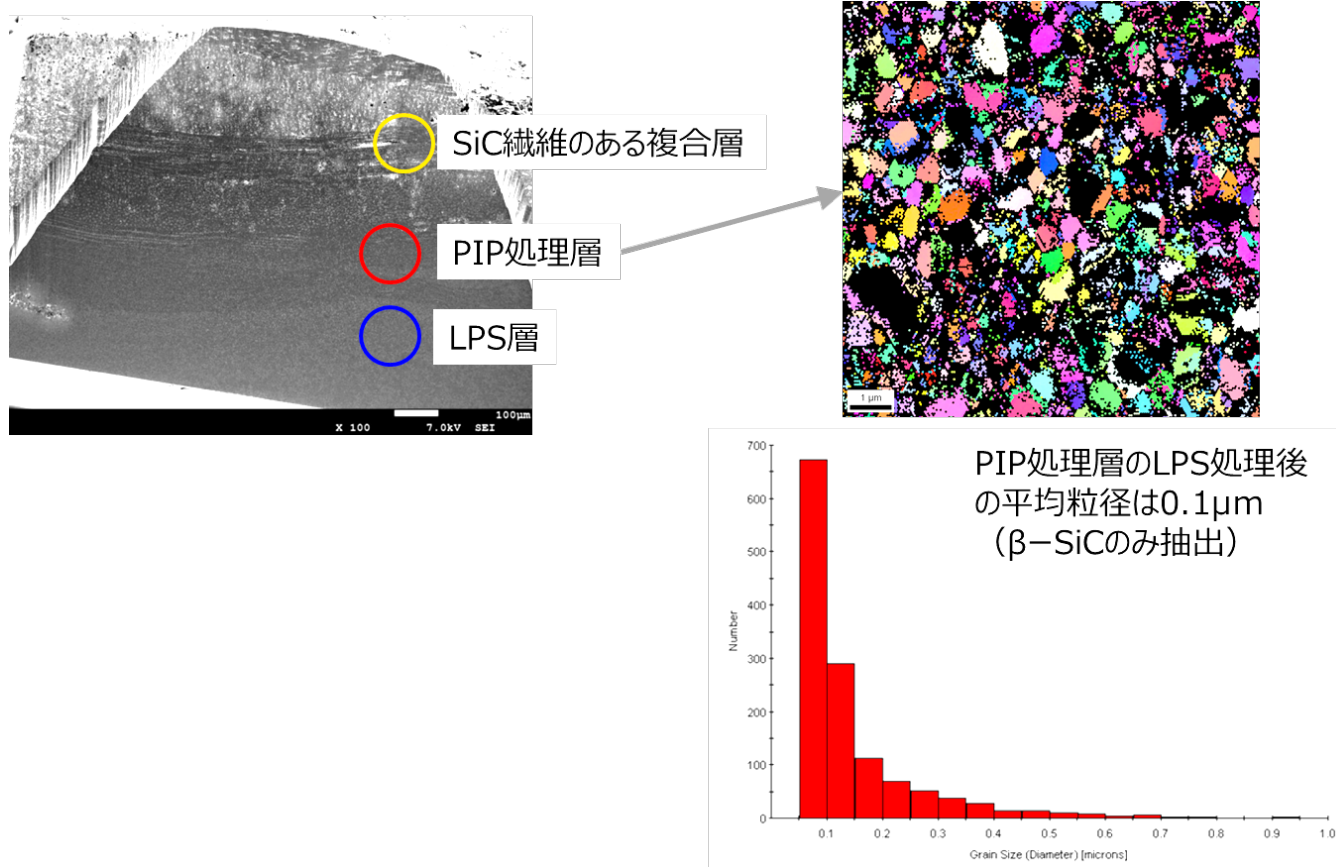


図 3.1.2-16 複合材の断面組織の SEM/EBSD による観察と分析

(4) SiC 複合材（管）の試作と評価

(a) LPS 複合材

板材の LPS-SiC/SiC 複合材料の作製技術をベースとして、管材の作製を行った。繊維は Tyranno SA と Hi-Nicalon type-S の 2 種類を用いた。図 3.1.2-17 に示すように直径 10mm の炭素棒にフィラメントワインディングにより、繊維を巻き付け、板材と同様な条件で外側からホットプレスにより加圧焼結させることにより、管材の作製を行った。作製した管材は熱衝撃試験に供した。

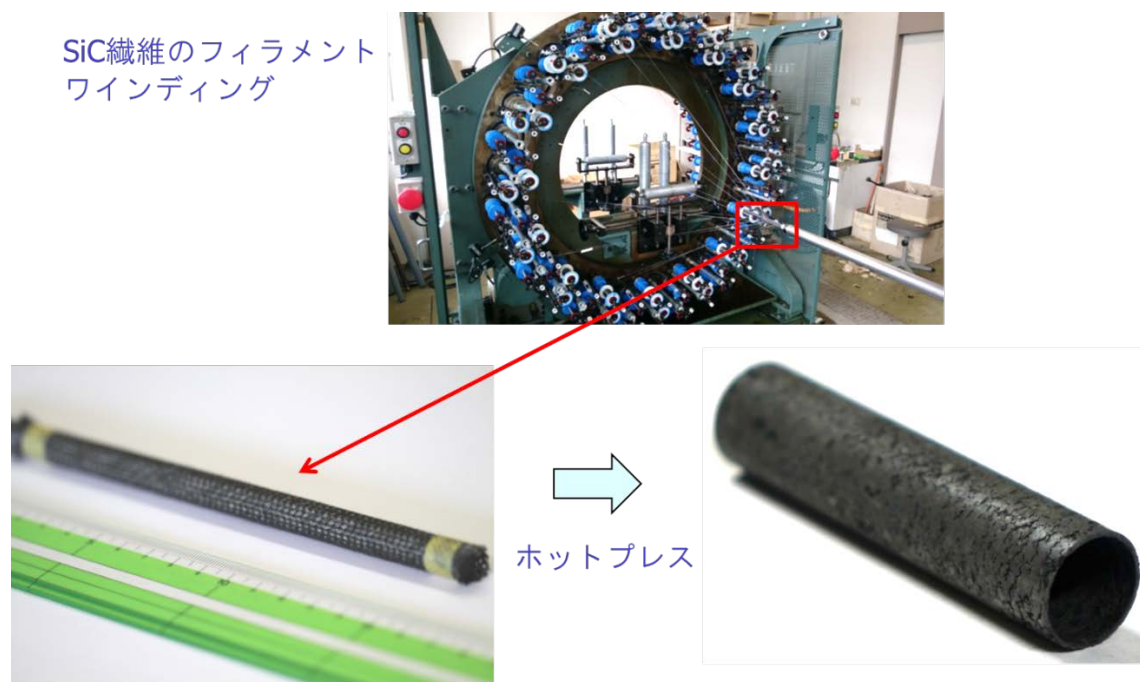


図 3.1.2-17 LPS-SiC/SiC+BN 複合材料管材の作製の流れ

作製した LPS-SiC/SiC 管材の断面の SEM 像を図 3.1.2-18 に示す。これは、製作時の中子である炭素棒を付けたまま切断して、断面研磨後に観察した結果である。右の拡大図で丸く見えているものが SiC 繊維である。

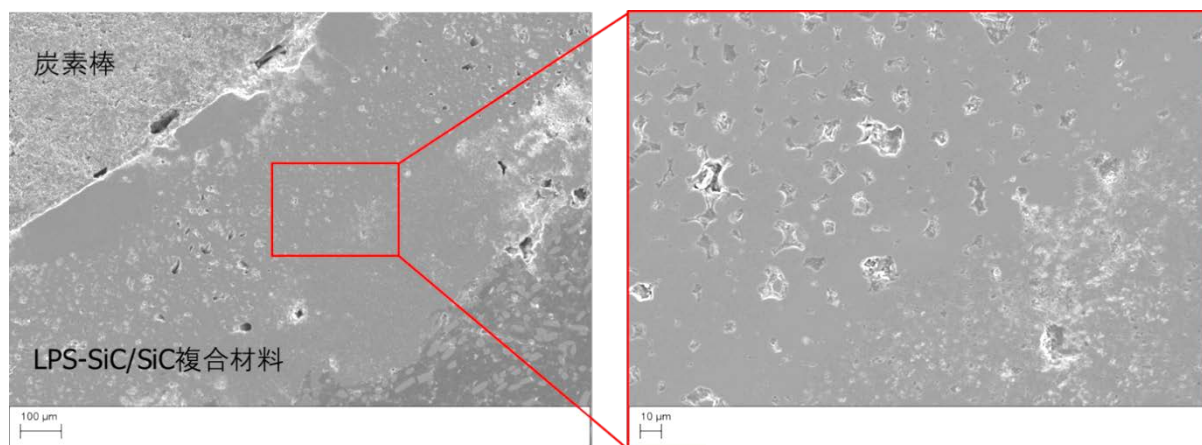


図 3.1.2-18 LPS-SiC/SiC 複合材管材の断面の SEM 像

(b) PLC 複合材

(a)と同じ織機で管形状にブレードイングされた Tyranno SA SiC 繊維に、超高分子量ポリカルボンラン (PCS-UUH) 溶液を減圧含浸し、乾燥後、H₂-Ar 中で、1200℃まで加熱し、1 時間保持して熱処理を行い、SiC 繊維表面に多孔質 SiC 膜をコーティング施工した。こうして、管形状 SiC 複合材プリフォームを得た。

その後、プリフォームに PCS-UH を用いる PIP 法を 12 回繰り返し、管形状の SiC 複合材を製作した。PIP の条件は、図 3.1.2-1 に示した板の作製プロセスと同様である。試作の外観を図 3.1.2-19 に示す。

最後に、板材と同様な条件で外側からホットプレスにより加圧焼結させることにより、管材の作製を行った。

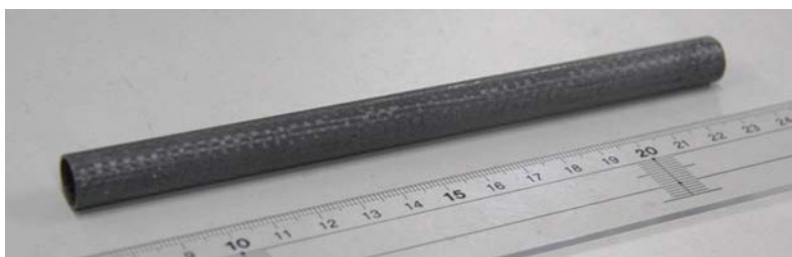


図 3.1.2-19 複合化プロセスにおける SiC 複合材管のプリフォーム外観

(5) SiC 複合材の総合検討

事故耐性を備え、かつ水環境の原子炉に SiC 複合材料を用いるためには、事故環境である高温での大気酸化や水蒸気酸化に耐えることと、通常運転時の 300℃の水中で長時間の腐食環境に耐えることが必要である。事故環境条件では、従来の SiC 複合材料である繊維の C 被覆が使用できないことも想定されること、通常運転時の水中では、腐食液相焼結材で用いられるアルミナ等の不純物が問題になることは平成 25 年度までの成果で明らかになっていた。

液相焼結による SiC マトリックスの最適化に関しては、モノリシック SiC で開発を進めて高温水に対する耐食性の優れた液相焼結 SiC の開発に成功した。SiC 複合材料開発においては、C 界面の代替の観点で研究開発を進めた。新たな概念として、繊維コーティング無しでマトリックスに粒子を分散させた複合材料や、C 以外の繊維コーティングを行なった材料を開発し、SiC 複合材料で期待される延性効果のある材料の開発に成功した。BN 粒子分散材料では、耐熱性は非常に優れるが、燃料被覆管での放射化等を考慮すると課題がある。C 粒子分散材料では、C が酸化により焼失するが、消失部がポーラス構造となり、SiC 複合材料として強度を維持することが可能であり、BN 粒子分散材には及ばないが従来材よりも十分に高い耐酸化特性を備えるという可能性を示すことができた。粒子分散材は新しい SiC 複合材料の形であり、他の粒子を用いた材料の開発も今後期待される。

(6) 最新動向調査

福島事故後、特に米国を始めとする海外での事故耐性燃料開発に関する関心は非常に高く、米国では、大型の予算を投じて研究開発を進めており、2022 年以降の商業化を目指したロ

ードマップを掲げている。2016年1月に米国で開催された米国セラミックス学会の会議では、SiC複合材料関連では、75件の発表があった。SiC複合材料の規格基準に関するセッションもあり、実用化に向けた検討が進められている。OECDにおいては、軽水炉の事故耐性燃料に関する議論が進められ、2014年4月28-29日にフランスのパリのOECDで開催された会議により、expert groupを立ち上げることで合意され、6月に正式に設立された。また、10月にはIAEAにおける事故耐性燃料に関する会議が、米国のオークリッジ国立研究所で開催され、米国を中心とした最近の成果が報告された。IAEAに関しても、国際共同研究が検討され、2016年の立ち上げを目指すことが確認された。一方、日本国内においても、「熔融事故における核燃料関連の課題検討ワーキンググループ」や「安全対策高度化技術検討特別専門委員会」等において、事故耐性燃料・材料開発に関する検討が進められている。海外では、CVDを用いた研究を中心に、高温水や高温水蒸気の特性の評価が行なわれているのに対して、本研究では、実際の材料に含まれる不純物効果の評価を行っており、非常にユニークで重要な研究である。SiC複合材料開発に関しては、基本的にはCVI材が主流であり、米国にしてもフランスにしても、高温酸化雰囲気での繊維/マトリックス界面の消失による強度特性の劣化は認識しており、表面にSiC被覆を行なった材料を用いている。また、照射効果と高温水との複合効果に関しては、本研究の成果以外にはOECDやIAEAの会議でも報告されていないため、国際的にも非常に大きく注目されている。

(7) まとめ

本研究では、これまでの耐高温水特性に優れた粒界にYAG組成を有する液相焼結と高温酸化特性に優れるBN粒子分散SiC複合材料を組み合わせることにより、耐酸化特性と耐高温水特性に優れる材料の開発に成功した。

参考文献

- (1)加藤雄大 ; J. Plasma Fusion Res. Vol. 80, No. 1 (2004) 18-23

3.2 SiC 試料の特性試験

3.2.1 高温水蒸気酸化試験（平成 24 年度～平成 27 年度）

(1) 目的

本プロジェクトで準備した、作製条件の異なる SiC 試験片について、1200～1600℃での高温水蒸気酸化試験を実施し、高温水蒸気の耐性を確認した。

(2) 高温水蒸気酸化試験の方法

2-1) 試験サンプル

SiC 複合材の高結晶性 SiC マトリックスを形成する方法として化学蒸気浸透法 (CVI) 法、液相焼結 (LPS) 法を採用し、これらで形成される SiC マトリックスに相当するモノリシック SiC を高温水蒸気酸化試験に供した。表 3.2.1-1 に水蒸気試験の試験片マトリックスと試験片の選定理由とそのねらいを示す。CVI 法で得られる SiC マトリックスの参照材として、化学蒸着 (CVD) 法で作製された SiC を試験に供した。また、焼結助剤の量が異なる試験材 3 種 (LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG) の試料を試験に供した。CVD 材は助剤フリーな高純度材料としての挙動評価を、液相焼結法で作製した LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG は助剤量の影響評価をそれぞれ目的とした。複合材は 3.1.2 で作製した、製造方法の異なる 2 種 (LPS 複合材、PLC 複合材) とした。比較として、CVI 法により作製した複合材 (CVI 複合材)、NITE 法により作製した SiC 複合材 (NIET 複合材) も試験に供した。CVI 複合材は助剤フリーな高純度材料としての挙動評価を目的とした。

これらモノリシック SiC について、いずれも外観観察および重量測定を行なった後、高温水蒸気酸化試験に供した。モノリシック SiC の試験片寸法および枚数は、組織評価用として 10×10×2 mm を各 1 枚、強度評価用として 40×2.5×1.5mm (曲げ試験片)、または 40×1.5×3mm (引張試験片) のいずれかを 2 本とした。SiC 複合材の試験片寸法および枚数は、組織評価用として 10×10×2 mm を各 1 枚、LPS 複合材は強度評価用として 40×1.5×3mm (引張試験片) を 2 個試験に供した。

現行の燃料被覆管材料との比較を目的として、Zry-2 に適用されている米国工業規格 ASTM B 811-90 に準拠した R60802 の管材から採取した φ12-10×1.5mm 試験片 1 個を試験に供した。R60802 の組成を表 3.2.1-2 に示す。

表 3. 2. 1-1 試験片マトリックス

用途	温度 [°C]	試験 時間 [時間]	モノシリック SiC				SiC 複合材				Zry-2
			LPS12 YAG	LPS6 YAG	LPS3 YAG	CVD	LPS	PLC	NITE	CVI	
表面 観察用	1200	24	○	○	○	○	—	—	—	○	—
		48	○	○	○	○	—	—	—	○	—
		72	○	○	○	○	—	—	○	○	○
	1400	72	○	○	○	○	○	○	○	○	○
強度 評価用	1200	72	○	○	○	○	○	—	—	○	—
	1400	72	○	○	○	○	○	—	—	○	—
ねらい			助剤量の評価		高純度 SiC の評価		製造方法の評価			高純度 SiC の評価 (リファレンス)	現行材との 比較 (リファレンス)

表 3. 2. 1-2 R60802 の成分規格

Sn	Fe	Cr	Ni	O	Fe+Cr+Ni	Zr
1.20 ~	0.07 ~	0.05 ~	0.03 ~	0.09 ~	0.18 ~	残部
1.70	0.20	0.15	0.08	0.16	0.38	

2-2) 事前試験方法

試験条件および試験装置の確認のため、1200°C、1400°C各条件の事前試験を実施した。

図 3. 2. 1-1 に試験装置外観と試験装置模式図を、図 3. 2. 1-2 に試験治具形状および試験片配置を示す。試験片を専用の治具に装荷して反応管(炉心管)に設置し、反応管(炉心管)へ不活性ガス(Ar)をフローさせて脱酸素ガス処理を行うとともに、試験温度まで昇温した。並行して水蒸気発生器側も不活性ガス(Ar)フロー等の脱酸素ガス処理を行い、反応管(炉心管)が試験温度に到達した時点でフローを不活性ガスから水蒸気に切換、高温水蒸気雰囲気で行った。

SiC 試験治具を試験炉中央部に設置した状態で、試験炉中央部近傍の温度分布測定を行った。1200°Cで約 1 時間の保持後、試験炉中央部近傍の温度分布測定を実施した。続けて 1400°Cまで昇温させ、1200°Cと同様に、約 1 時間の温度保持後、試験炉中央部近傍の温度分布測定を実施した。

使用する試験装置の雰囲気温度および試験片温度(治具温度)より反応管内の温度分布を確認するとともに、試験系内の酸素濃度、蒸気発生器の蒸気発生量を測定した。温度分布は雰囲気温度測定用熱電対の位置を移動させることで計測した。測定範囲は炉心管の長さ方向の中央部から±50mm としていたが、実際には目標温度±20°C以内としていたため、-10°C程度の範囲まで温度分布測定を行った。熱電対はアルミナセメントを用いて治具に固定した。表 3. 2. 1-3 に事前試験条件の詳細を示す。



試験装置

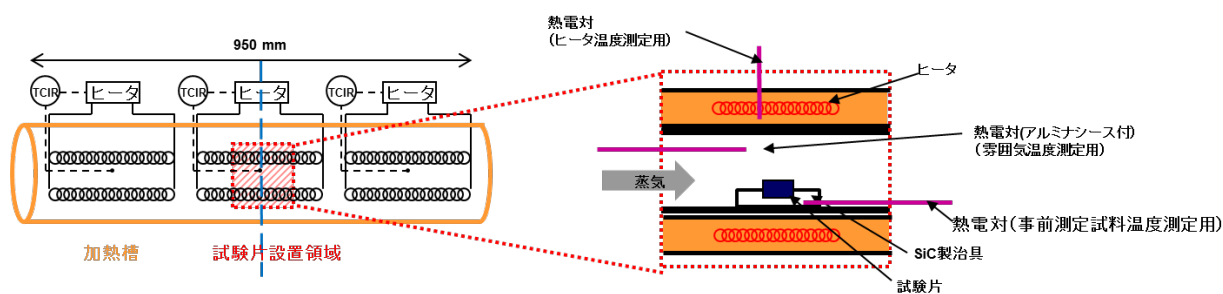
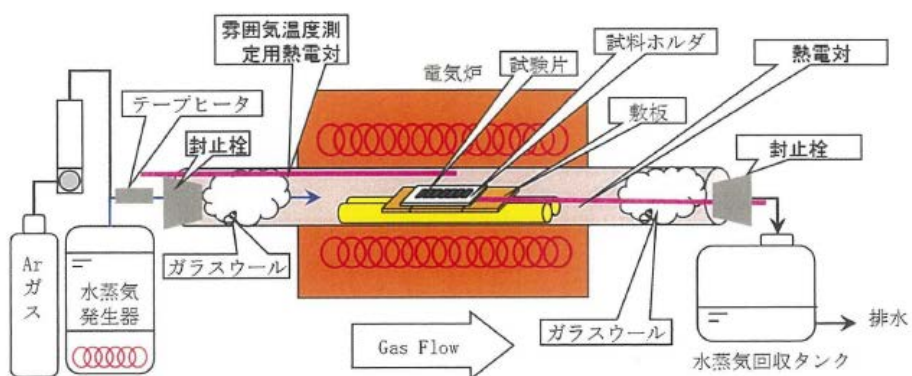


図 3.2.1-1 高温水蒸気酸化試験装置の外観および模式図

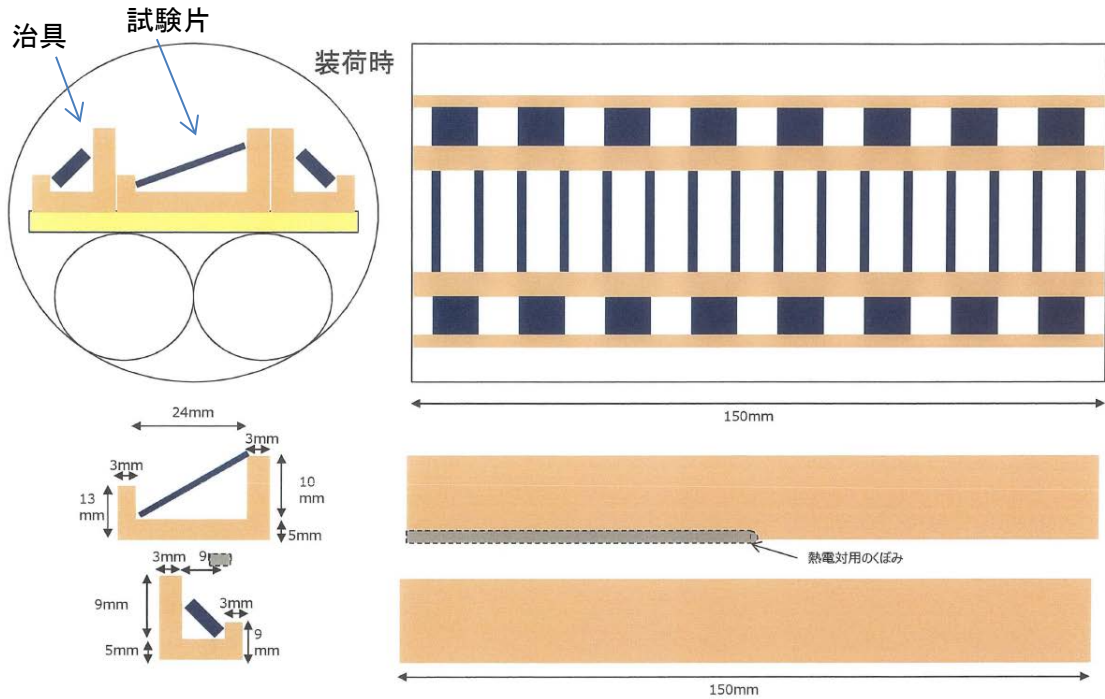


図 3.2.1-2 試験治具形状および試験片配置

表 3.2.1-3 事前試験の条件詳細

治具	セラミックス製治具
供給水	双葉化学薬品株式会社製 精製水
使用ガス	高純度アルゴンガス (Ar-N48) カタログ値 : Ar > 99.998%、 O ₂ < 2ppm、N ₂ < 10ppm、 H ₂ O < -65°C DP
目標温度 [°C]	1200 ± 50、1400 ± 50、
昇温速度 [°C/時間]	室温 → 500°C : 250
	500°C → 1200°C : 50
	1200°C → 1400°C : 50
水蒸気濃度目標 [%]	100%
水蒸気流量 [ml/時間]	300 ± 30
保持時間 [時間]	1 時間以上
不活性ガス	Ar

2-4) 本試験

予備試験にて設定した試験温度にて 1200℃および 1400℃の水蒸気酸化試験を実施し、試験前後の重量を測定した。試験温度は、試験ホルダの温度が目標温度となるように電気炉の温度を調整し制御した。試験時間は 1200℃では 24 時間、48 時間、72 時間の 3 条件とし、試験を 2 回に分けて実施した。1400℃では 72 時間の 1 条件とした。表 3.1.2-4 に試験条件を示す。

表 3.1.2-4 高温水蒸気酸化試験条件

	1200℃	1400℃
供給水	双葉化学薬品株式会社製 精製水	
使用ガス	高純度アルゴンガス (Ar-N48) Ar > 99.998%、O ₂ < 2ppm、 N ₂ < 10ppm、H ₂ O < -65℃DP	
目標温度 [℃]	1200±50	1400±50
昇温速度 [℃/時間]	室温→500℃ : 250	
冷却速度 [℃/時間]	500℃→1200℃ : 50	500℃→1400℃ : 50
	1200℃→500℃ : 100	1400℃→500℃ : 100
	500℃→室温 : 炉冷	500℃→室温 : 炉冷
水蒸気濃度 [%]	100	
水蒸気流量[m ³ /時間]	300 ±30	
保持時間 [時間]	24、48、72	72
不活性ガス	Ar	

(3) 試験結果

3-1) 事前試験の温度分布

図 3.2.1-3、および図 3.2.1-4 に事前試験の均熱測定結果、図 3.2.1-5、図 3.2.1-6 に事前試験の各種環境測定の経時変化を示す。図 3.2.1-3 に示すように、1200℃事前試験において、治具中央位置の雰囲気温度と治具の最大温度差は 0.8℃であった。治具全長を含む範囲の温度は 1196～1203.5℃で最大と最小の差は 6.9℃であり、十分均一な温度範囲を示した。1400℃事前試験において、治具全長を含む範囲の温度は 1397.3～1402.2℃で最大と最小の差は 4.9℃であり、十分均一な温度範囲を示した。図 3.2.1-4 に示すように治具中央位置の雰囲気温度と治具温度の温度差は 0.2℃であった。1200℃も 1400℃も、治具を下流側に設置すると温度差は小さくなる傾向を示すことから、試験片治具の設置位置を、本試験では予備試験の位置より 20mm 下流側に設置することとした。水蒸気発生量は 1200℃および 1400℃いずれも 300±30 ml/時間の範囲内であった。

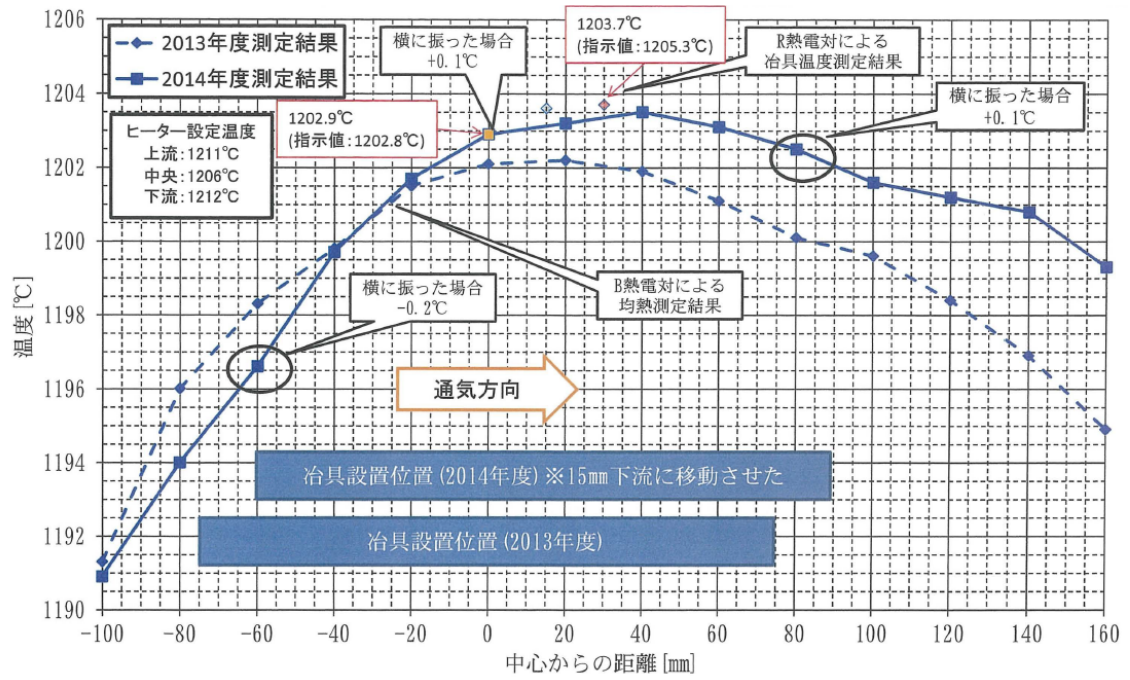


図 3.2.1-3 腐食試験炉内の温度分布 (1200°C)

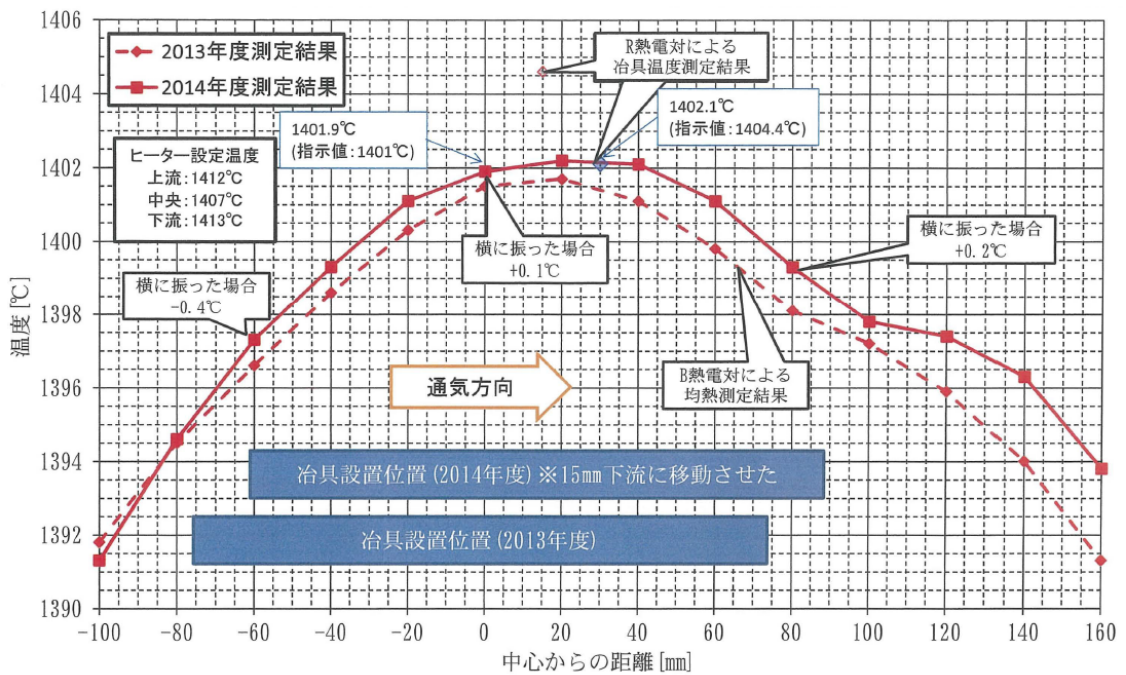


図 3.2.1-4 腐食試験炉内の温度分布 (1400°C)

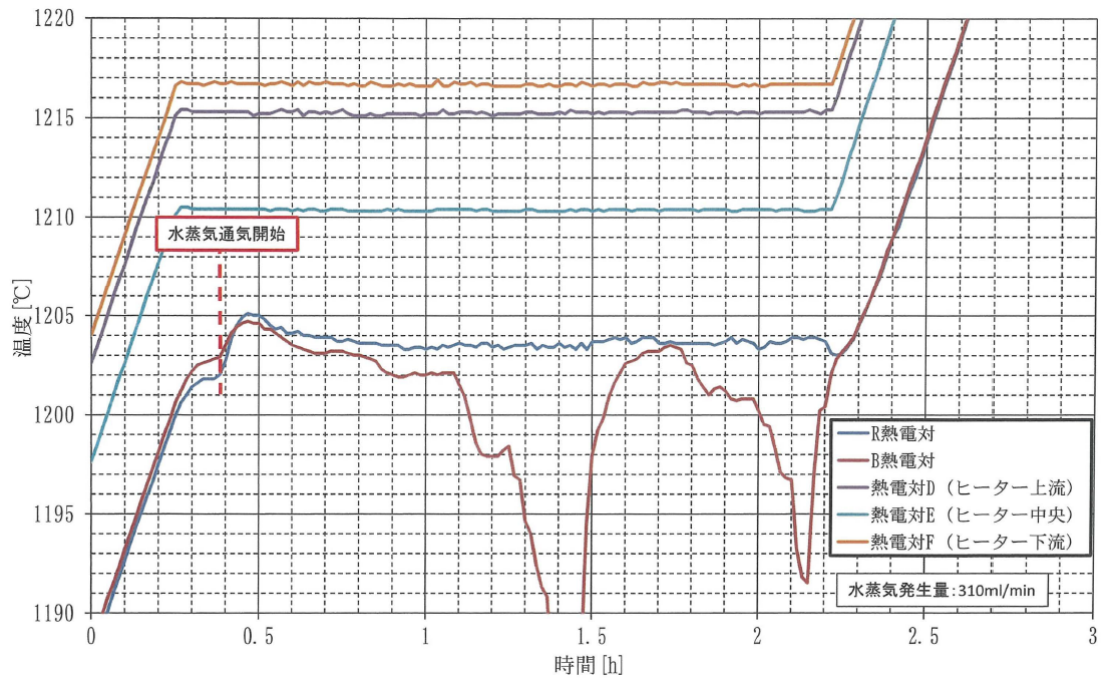


図 3.2.1-5 各種環境測定の際の経時変化 (事前試験 1200°C)

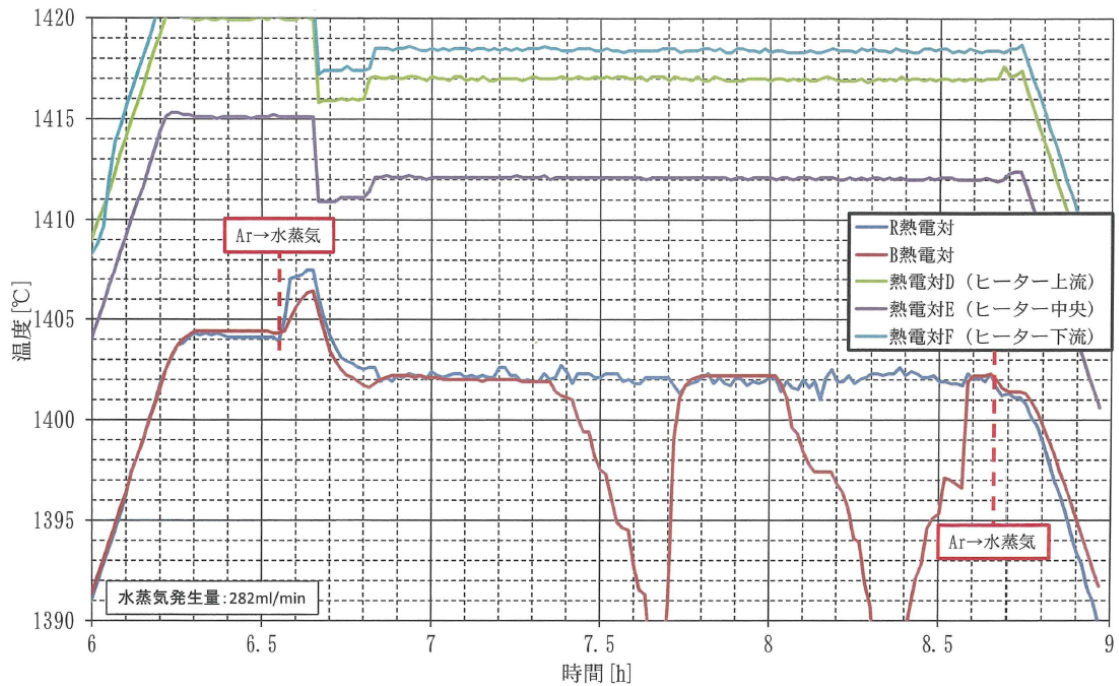


図 3.2.1-6 各種環境測定の際の経時変化 (事前試験 1400°C)

3-2) 本試験の温度分布

【1200℃ 1回目】

容器内の雰囲気温度および治具温度は 1200℃±5℃の範囲内で安定していた。試験開始時 500℃における Ar ガス雰囲気での酸素濃度は 2ppm 以下であった。電気炉の温度は設定温度の±5℃の範囲内で安定していた。一方、予熱部の管内面温度も 122～135℃の範囲で変動していた。各時間の平均水蒸気発生量は 289～310 ml/時間 であった。今回 2 台並列で使用した蒸気発生器の間に最大で約 21ml/時間の差がみられるものの、300ml/時間±10%程度の範囲内であった。

【1200℃ 2回目】

容器内の雰囲気温度および治具温度は 1200℃±5℃の範囲内で安定していた。試験開始時 500℃における Ar ガス雰囲気での酸素濃度は 2ppm 以下であった。電気炉の温度は設定温度の±5℃の範囲内で安定していた。一方、予熱部の管内面温度も 118～135℃の範囲で変動していた。各時間の平均水蒸気発生量は 276～315 ml/時間 であった。今回 2 台並列で使用した蒸気発生器の間に最大で約 39 ml/時間の差がみられるものの、300ml/時間±10%程度の範囲内であった。

【1400℃】

容器内の雰囲気温度および治具温度は 1400℃±3℃の範囲内で安定していた。試験開始時 500℃での酸素濃度は 2ppm 以下であった。各電気炉の温度は設定温度の±5℃の範囲で安定していた。また、予熱部の管内面温度も 116～133℃の範囲で変動していた。各時間の平均水蒸気発生量は 280～320 ml/時間 であった。今回 2 台並列で使用した蒸気発生器の間に最大で約 40 ml/時間の差がみられるものの、300 ml/時間±10%程度の範囲内であった。

3-3) 試験前後の重量変化

図 3.2.1-7、図 3.2.1-8 にモノリシック材および複合材の試験前後の重量変化を示す。試験片の重量変化は 1200℃, 24 時間後の場合、モノリシック材は LPS3YAG, LPS6 YAG, LPS12 YAG は重量増加で、CVD は増減がなかった。

48 時間後も 24 時間後と同様の傾向を示しており、モノリシック材は LPS3 YAG, LPS6 YAG, LPS12YAG は増量で、CVD は-0.06%と重量が減少した。72 時間後でもモノリシック材は前記と同様に、LPS3YAG, LPS6YAG, LPS12YAG は増量で、CVD は重量減少した。

1400℃の場合、増減の傾向は概ね 1200℃条件と一致した。LPS3YAG、LPS6 YAG は 1200℃条件と比較して 3～5 倍程度の重量増がみられた。複合材は重量が増加した。CVI 法に比べると、LPS 法で作製した SiC 複合材の方が重量増加量が大きかった。

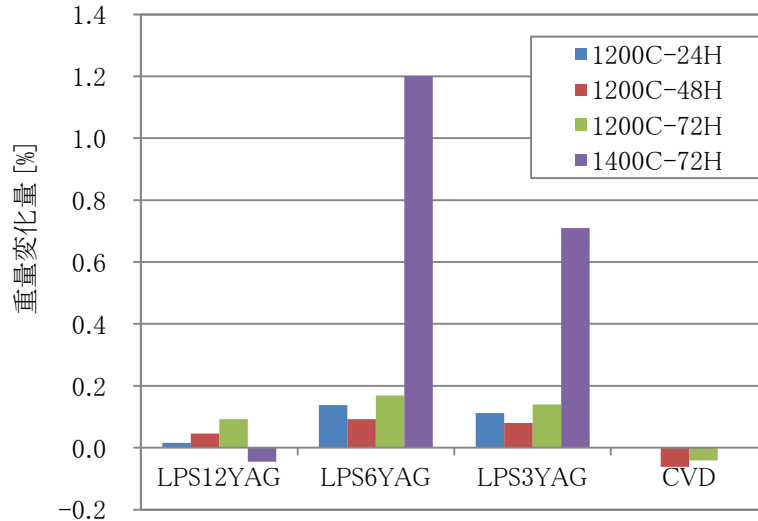


図 3.2.1-7 高温水蒸気酸化試験（1200℃および1400℃）前後の重量変化（モノリシック）

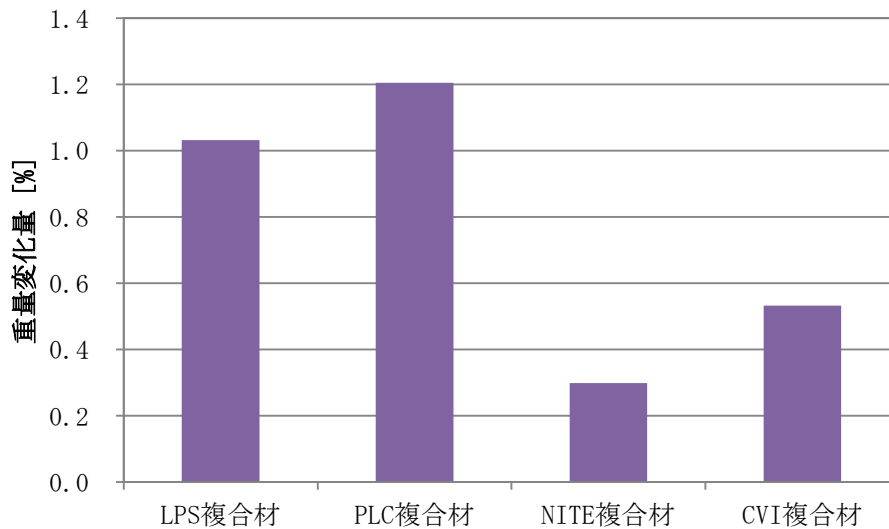


図 3.2.1-8 高温水蒸気酸化試験（1400℃）前後の重量変化（複合材料）

図 3.2.1-9 に試験後の試験片外観を示す。24 時間後の試験片表面は、LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG は何れも灰色に変色していた。その他の材料に明瞭な色調の変化はみられなかった。48 時間後の試験片表面は、LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG が薄い灰色に変色していた。72 時間後の試験片表面は、LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG は 48 時間後よりも更に薄い灰色の色調を示した。CVI でも白く変色した部位が認められた。LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG は薄い灰色の色調を示した。ジルカロイは全域が白色に変色した。

1400℃, 72 時間後の試験片表面は、LPS3YAG、CVD、CVI 複合材を除く全ての試験片の表面は白く変色していた。また、LPS12YAG 試験片を設置した治具の底部、および LPS6YAG 試験片を設置した治具の底部では液だれの痕跡が認められた。ジルカロイは全域が白色に変色した。NITE 複合材は 1400℃において白く変色した。図 3.2.1-10 に高温水蒸気酸化試

験前後の NITE 複合材曲げ試験片の外観を示す。1200°Cにおいて、NITE 複合材は顕著な変形があり、曲げ試験に供することが出来なかった。他の SiC 複合材試験片は曲げ試験に供した。

図 3.2.1-11 に 1200°C試験後の Zry-2 試験片の断面 SEM 像を、図 3.2.1-12 に 1400°C試験後の Zry-2 試験片の断面 SEM 像を示す。いずれも完全に酸化されており、白色のジルコニアになっていた。1400°C試験後材は試験治具から外した段階で割れ、形状を保たなかった。管の肉厚中央部附近に境界線ができていた。これは、外面と内面の両面から酸化が進行したためと考えられる。

図 3.2.1-13 に 1200°C, 72 時間、1400°C 72 時間モノリシック材の高温水蒸気酸化試験後の断面 SEM 像を示す。いずれの試験片も SiC の表面に酸化膜スケールが生成した。この傾向は 1200°C、1400°Cに共通していたが、1400°Cの試験片の方が酸化膜スケールの形状が不定であり、峯状の凹凸があった。また、酸化膜スケールが厚く、内部に色の異なる領域がみられた。

LPS 法で作製したモノリシック SiC を 1400°C試験で暴露した後に形成した酸化膜の組成分析を行った。図 3.2.1-14 に 1400°C 72 時間高温水蒸気酸化試験後の LPS12YAG の断面 SEM 像の観察領域を示す。①で指示した白色領域、②で指示した明灰色領域、③で指示した暗灰色領域の 3 箇所をエネルギー分散型 X 線分析により組成分析した。分析した元素は Si、Y、Al とし、エネルギー分散型 X 線分析法での定量性が低い C、O は対象外とした。分析結果を表 3.2.1-5～表 3.2.1-7 に示す。表 3.2.1-8 に示す Al や Y のケイ酸塩の組成と比較したところ、①で指示した白色領域は $Y_2Si_2O_7$ 、②で指示した明灰色領域は Al_2SiO_5 、③で指示した暗灰色領域は $Al_6Si_2O_{13}$ に組成に近く、酸化物スケールは Al や Y のケイ酸塩が含まれていると考えられる。

図 3.2.1-15 に高温水蒸気酸化試験後の SiC 複合材の断面 SEM 像を示す。モノリシック材と同様に、表面に酸化物スケールが確認された。CVI 複合材の酸化物スケールの厚さは約 $6\mu m$ であったのに対し、LPS 複合材、PIP 複合材は約 $30\sim 40\mu m$ であった。LPS 法で作製した SiC 複合材は、LPS 法で作製したモノリシック材と同様に、酸化物スケール中に色の異なる領域が確認された。LPS 法で作製された複合材は、表面に LPS-SiC が形成されているため、十分予想できる事象であるが、確認のため、エネルギー分散型 X 線分析により組成分析を行った。図 3.2.1-16 に試験後の複合材断面の元素マッピングを示す。CVI 複合材は、Si、O を主成分とする酸化物であったのに対し、LPS 複合材、P 複合材は Si、Al、Y、O いずれも検出され、Y、Al は偏析が確認された。モノリシック材と同様に、ケイ酸塩が生成されたと考えられる。

これらの結果から、1200°Cおよび 1400°C高温水蒸気環境では、既存の燃料被覆管は金属ジルコニウムが完全に酸化され、ジルコニア（酸化ジルコニウム）になってしまうため、被覆管の内外圧差で破損する可能性が高い。一方で、SiC については、モノリシック SiC はいずれも表面には酸化層が形成されたが、変形や損傷は認められなかった。NITE 複合材を除く SiC 複合材 2 種は、同試験条件において表面には酸化層が形成されたが、変形や損傷は認められず、内部は健全であることを確認した。以上から、SiC であれば個体差はあるが形状は確保できることが明らかとなった。

	モノリシック				複合材				Zry-2
	LPS12YAG	LPS6YAG	LPS3YAG	CVD	LPS	東芝	NITE	CVI	
1200°C 24時間									
1200°C 48時間									
1200°C 72時間									
1400°C 72時間									
									10 mm

図 3. 2. 1-9 高温水蒸気酸化試験後の試験片外観

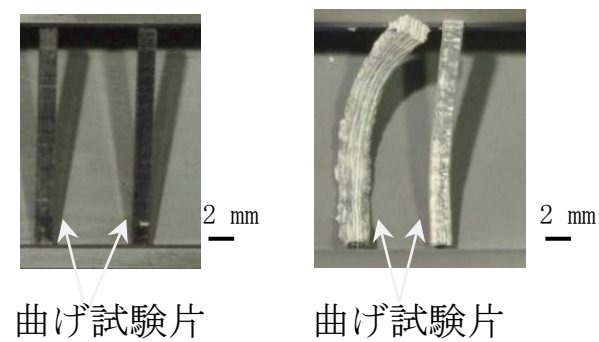


図 3. 2. 1-10 高温水蒸気酸化試験前後の NITE 複合材曲げ試験片の外観 (1200°C、72 時間)

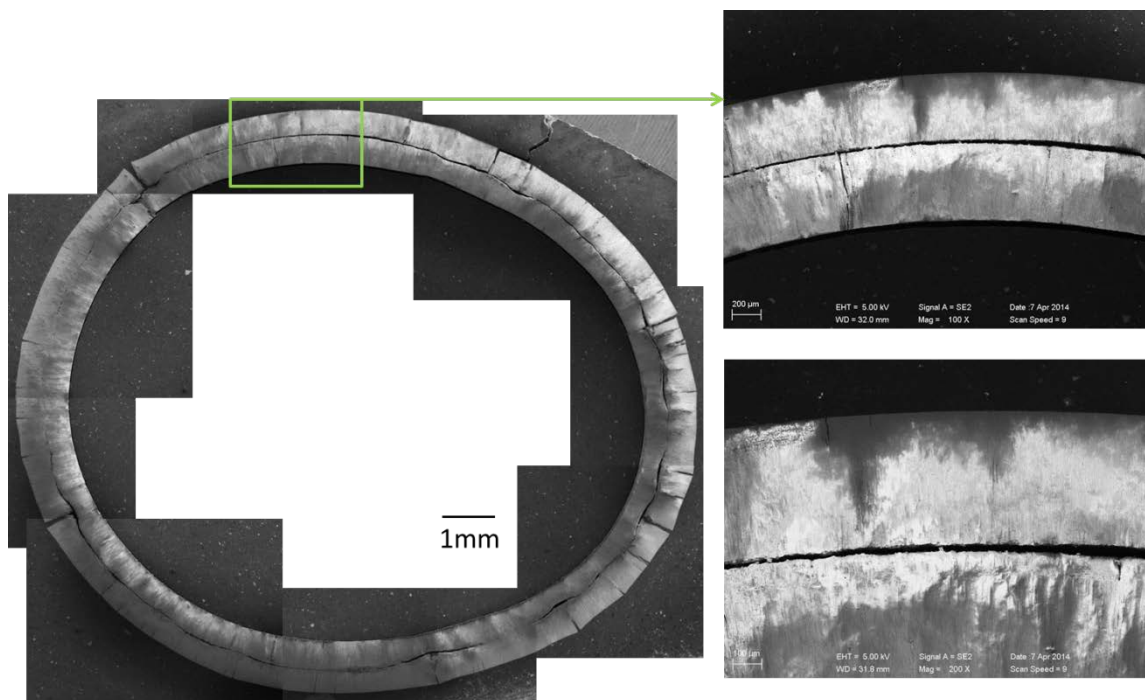


図 3. 2. 1-11 試験後の Zry 試験片の断面マクロ観察結果 (1200°C, 72 時間)

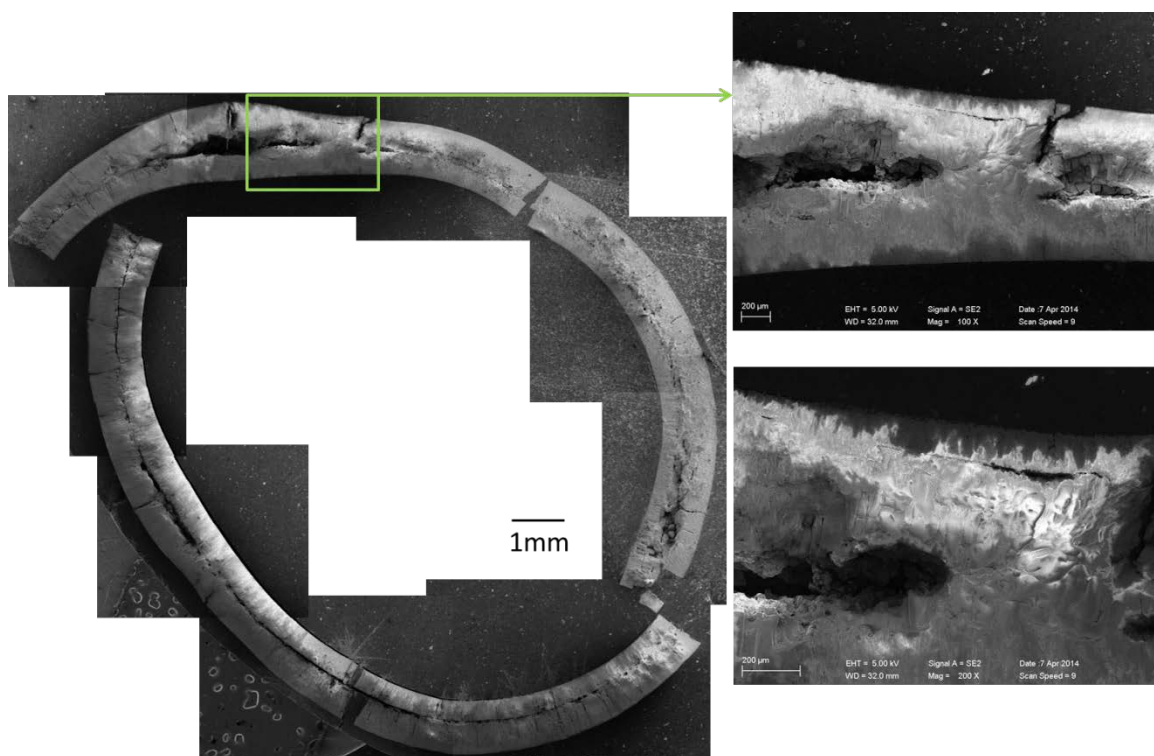


図 3. 2. 1-12 試験後の Zry 試験片の断面マクロ観察結果 (1400°C, 72 時間)

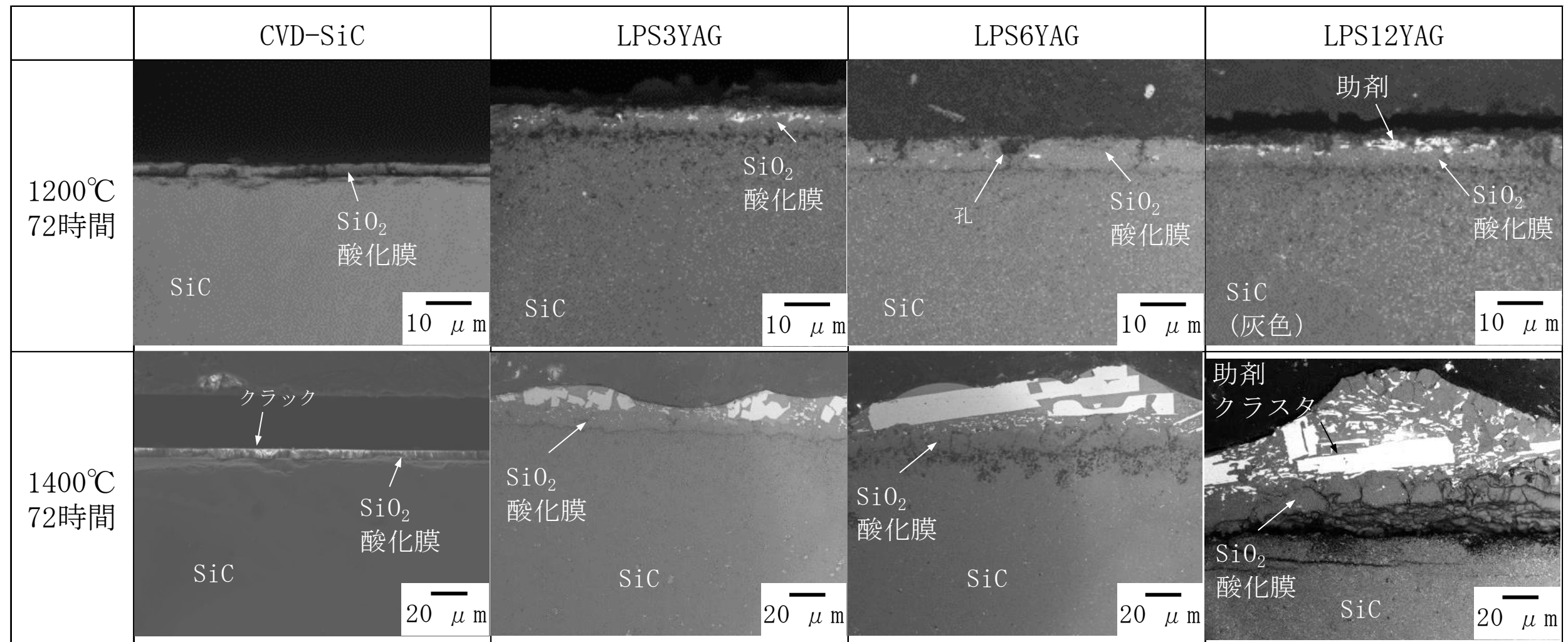


図 3. 2. 1-13 高温水蒸気酸化試験後の断面 SEM 像 (1200°C 72 時間、1400°C, 72 時間)

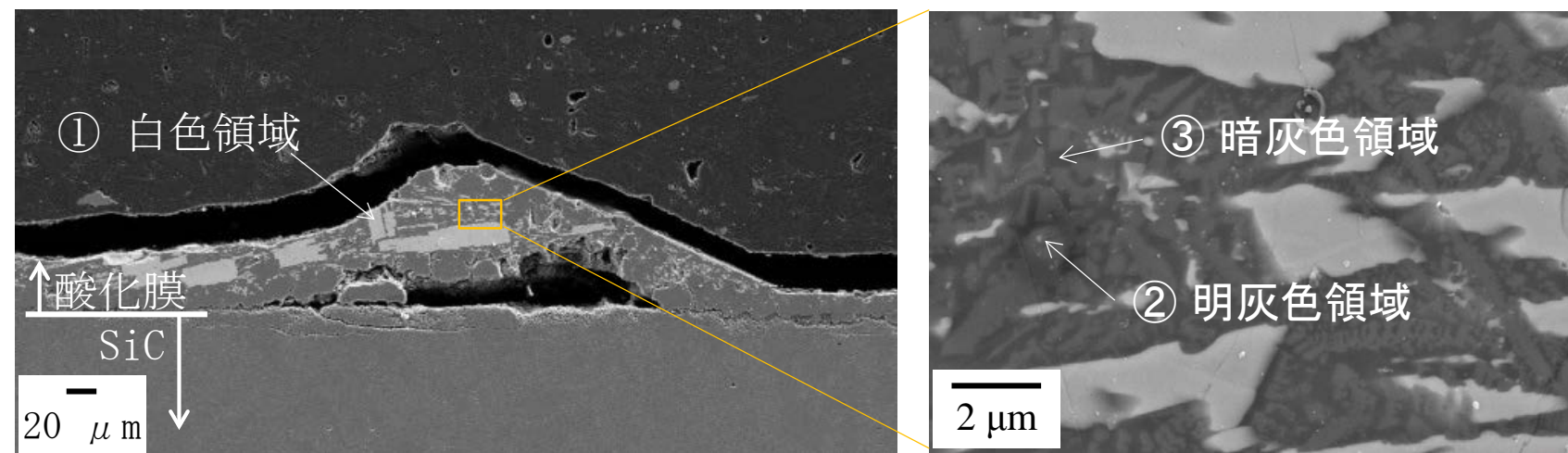


図 3. 2. 1-14 高温水蒸気酸化試験後の LPS12YAG の断面 SEM 像 (1400°C, 72 時間)

表 3. 2. 1-5 白色領域の組成分析結果 (LPS12YAG 1400°C, 72 時間)

	1	2	3	4	5	Ave
Y	76.5	76.0	76.0	75.8	75.8	76.0
Si	23.5	24.0	24.0	24.2	24.2	24.0

表 3. 2. 1-6 明灰色領域の組成分析結果 (LPS12YAG 1400°C, 72 時間)

	1	2	3	4	5	Ave
Si	37.1	37.2	36.1			36.8
Al	62.8	62.8	63.9			63.2

表 3. 2. 1-7 暗灰色領域の組成分析結果 (LPS12YAG 1400°C, 72 時間)

	1	2	3	4	5	Ave
Si	73.0	80.0	81.5	76.7	75.4	77.3
Al	27.0	20.0	18.5	23.3	24.6	22.7

表 3. 2. 1-8 ケイ酸塩の組成

物質名	元素		
	Y	Si	Al
$Y_2Si_2O_7$	76	24	0
Y_2SiO_5	86.4	13.6	0
Al_2SiO_5	0	34.2	65.8
$Al_6Si_2O_{13}$	0	25.8	74.2

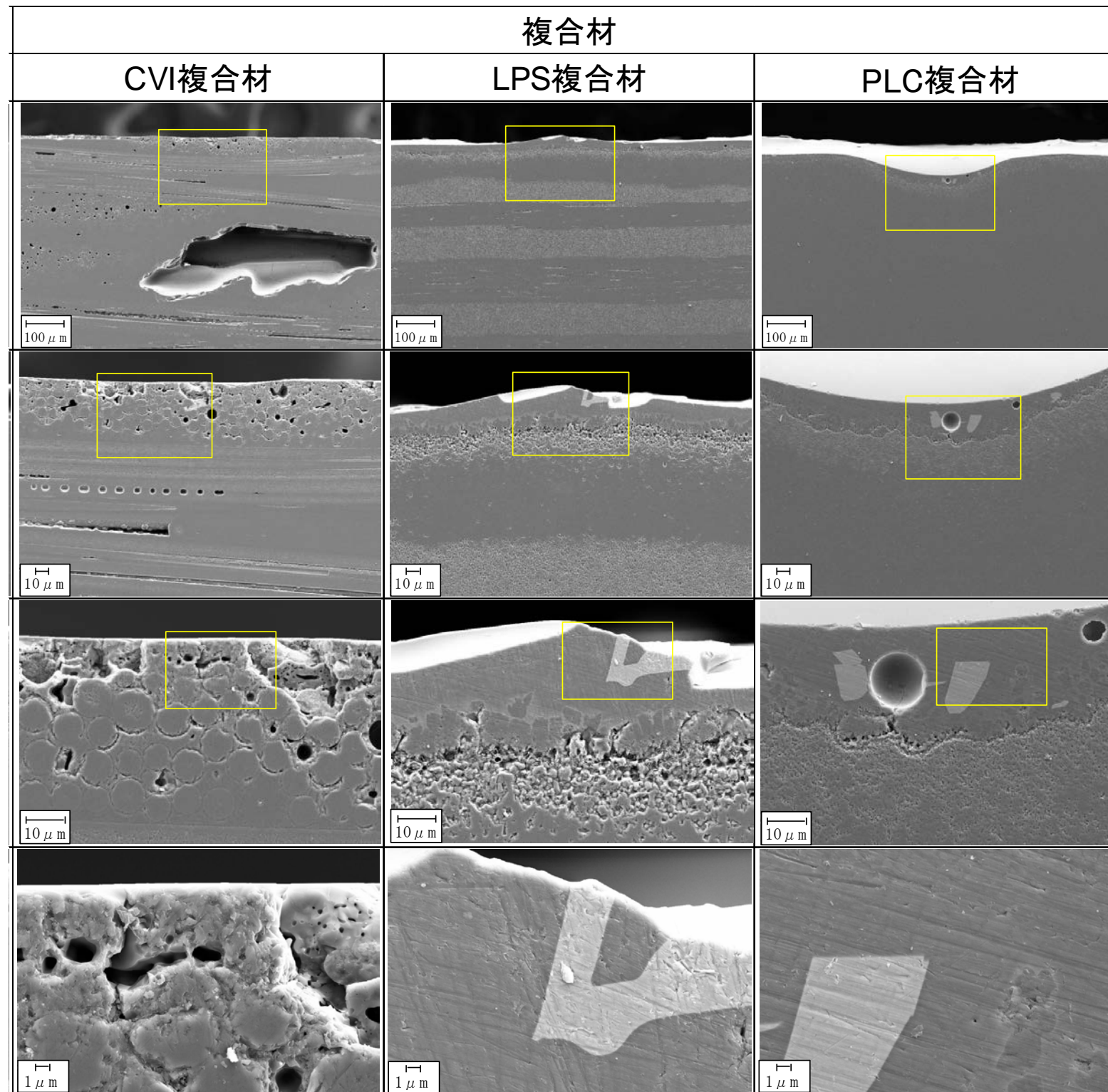


図 3. 2. 1-15 高温水蒸気酸化試験後の SiC 複合材の断面 SEM 像 (1400°C 72 時間)

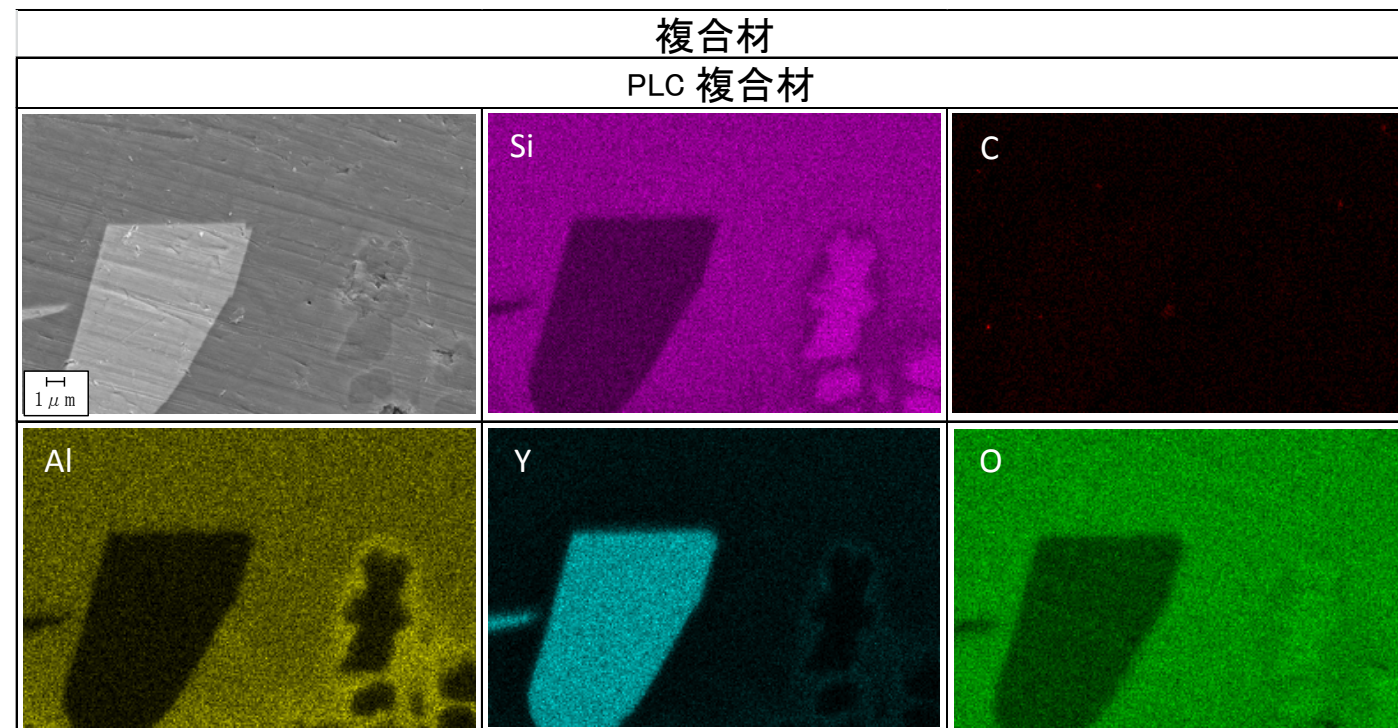
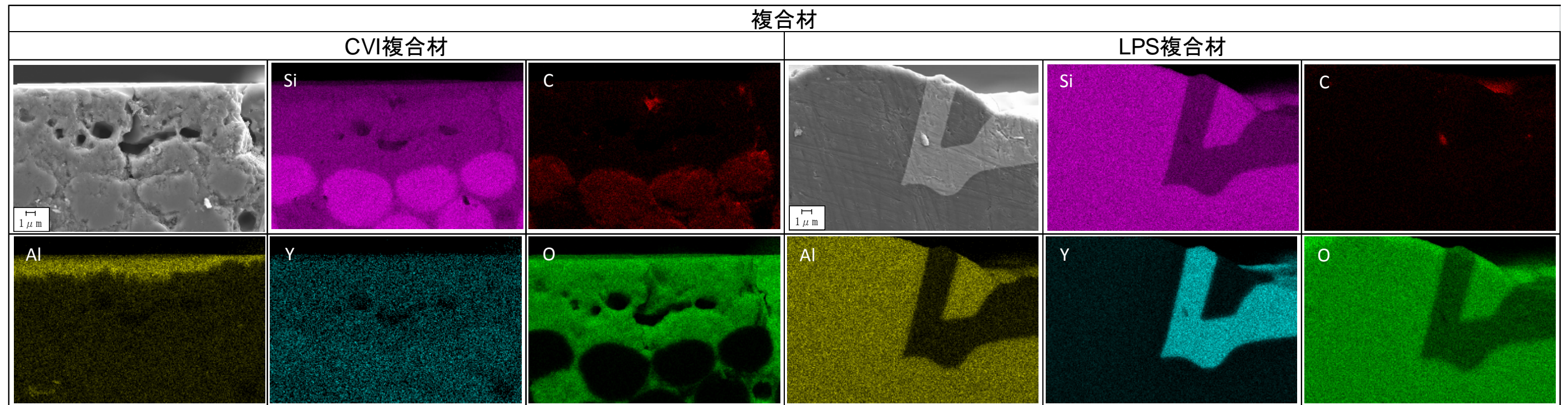


図 3.2.1-16 試験後の複合材断面の元素マッピング (1400°C 72 時間)

図 3.2.1-17 は、1600°Cの高温水蒸気酸化試験前後の SiC 試料外観写真を示す。CVD 材は試験後に板状の形状を保っていた。LPS-SiC は、一部、損傷が見られる試料もあったが、ほとんどの試料は形状を保っていた。

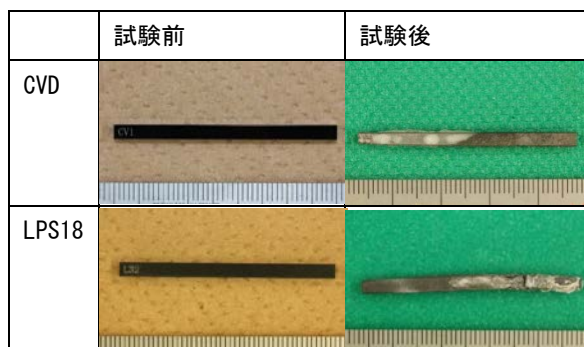


図 3.2.1-17 高温水蒸気酸化試験 (1600°C)

(4) 考察

(3)の結果で示したように、LPS 法により作製した SiC は表面にシリカまたはケイ酸塩を含む酸化物が生成される。表 3.2.1-9 には試験中に起きたと考えられる事象を、SiC 表面の酸化によるシリカの生成、シリカの水酸化とその揮発、酸化物の液相化と脱落と考え、各々の反応式を示し、SiC が 1mol 反応するときの重量変化をまとめたものである。表 3.2.1-8 からわかるように、酸化物の生成は重量増となるが、その揮発や試料表面からの脱落は重量減となる。このため重量変化による評価は SiC の酸化挙動を正確に反映できていない可能性がある。そこで、図 3.2.1-18 に示す高温水蒸気酸化試験後の断面観察手順の模式図のように、酸化物スケールを除いた SiC の厚さを評価した。その結果を図 3.2.1-19 に示す。酸化物を除いた試験片厚さは、LPS 法で作製した SiC の方が CVD-SiC よりも小さい傾向を示した。酸化物を除いた試験片厚さは 1400°Cの方が 1200°Cよりも小さい傾向があり、1400°Cの方がマトリックスの減肉が顕著であることがわかった。LPS 法で作製した SiC は、助剤量を 3%、6%、12%と 3 種類を試験に供したが、助剤量の明瞭な依存性は確認されなかった。

今回、作製した SiC 試験片を高温水蒸気酸化試験に供したが、その結果を既存の燃料被覆管材である Zry-2 と比較するため、腐食量を整理した。SiC の酸化皮膜厚さは図 3.2.1-18 で評価した値を採用し、(1)式から求めた腐食量を表 3.2.1-10 に示す。Zry-2 の腐食量は試験では完全に腐食してしまったので、(2)式に示す B-J モデルを利用して評価をおこなった。

図 3.2.1-20 にモノリシック SiC と Zry-2 蒸気温度と腐食量の関係を示す。LPS 法で作製した SiC は代表して LPS6YAG を示し、比較として、CVD、Zry-2 も示した。モノリシック SiC は CVD、LPS3YAG、LPS6YAG、LPS12YAG いずれも Zry-2 に比べて、腐食量が約 1/1000 であり、良好な耐酸化性を有することが確認された。

SiC の腐食量 = 酸化被膜厚さ × 全表面積 × SiO₂ 密度 ÷ SiO₂ 式量 × SiC 式量 ÷ 全表面積…(1)
 Zry-2 の腐食量 (B-J モデルより導出)

$$w^2 = 33.3 \times 10^6 t \exp\left(-\frac{45500}{RT}\right) \dots (2)$$

w [mg / [cm]²] : 単位時間単位面積で反応した重量

t [sec] : 経過時間 72 時間と設定

T [K] : 温度

R [cal/mol / K] : 気体定数

表 3. 2. 1-9 SiC の酸化挙動とその重量に与える影響

事象	反応式	重量に与える影響
SiC 表面の酸化によるシリカの生成	(表面) SiC(s) + 2H ₂ O(g) → <u>SiO₂(s)</u> + CO ₂ (g) + 2H ₂ (g)	+20g/mol
シリカの水酸化とその揮発	(一部) SiO ₂ (s) + 2H ₂ O(g) → <u>Si(OH)₄(g)</u>	-40g/mol
酸化物の液相化と脱落	Y ₂ Si ₂ O ₇ (s) → Y ₂ Si ₂ O ₇ (l) Al ₂ SiO ₅ (s) → Al ₂ SiO ₅ (l)	-346 g/mol -162 g/mol

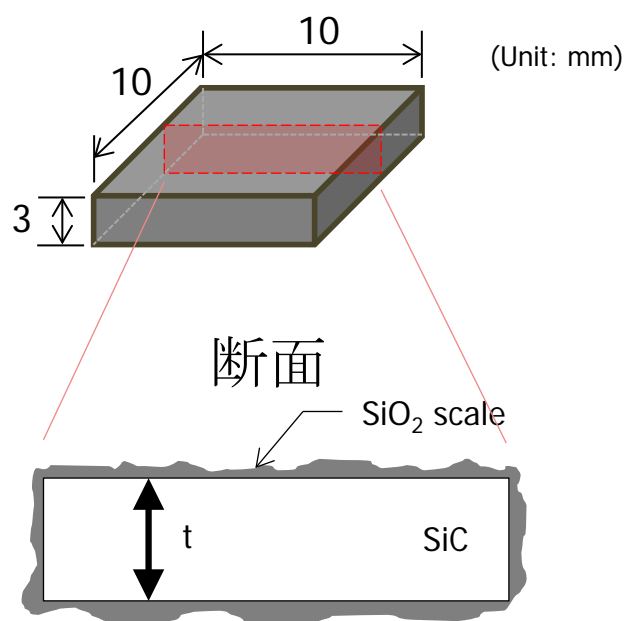


図 3. 2. 1-18 高温水蒸気酸化試験後の断面観察手順の模式図

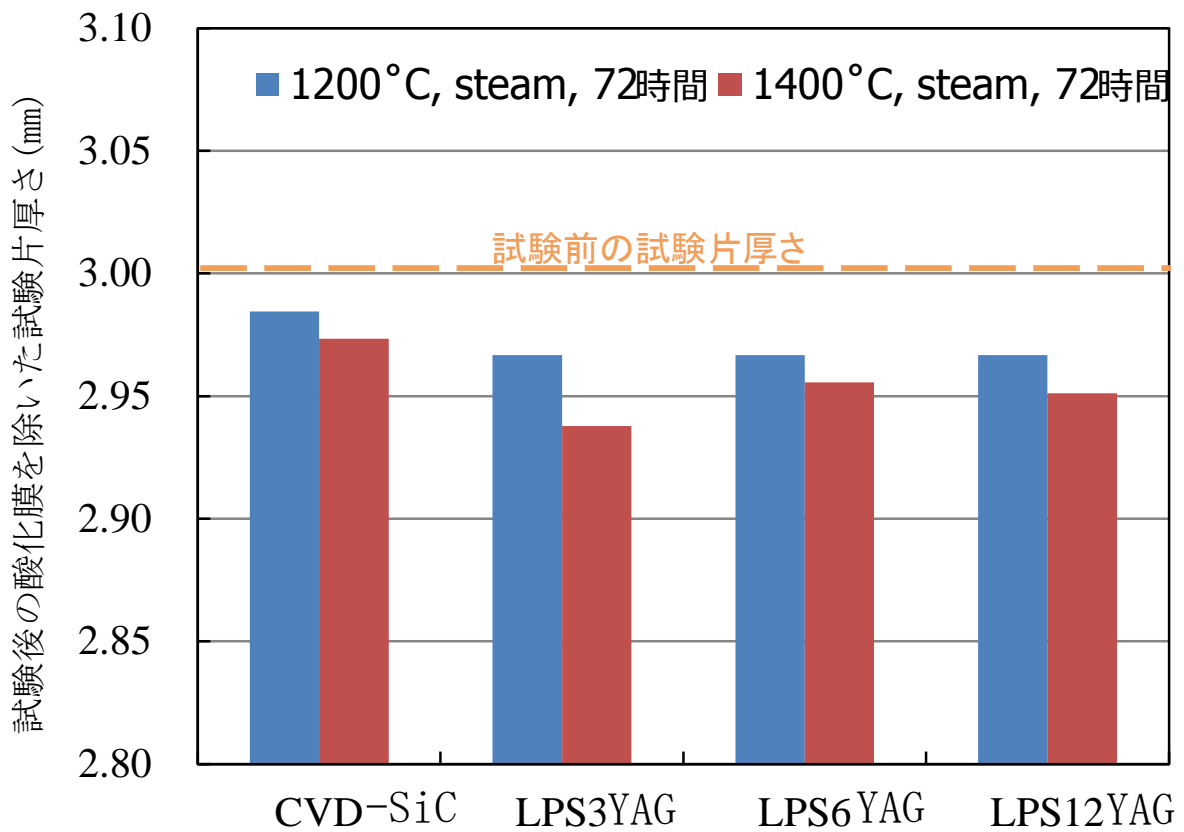


図 3.2.1-19 高温水蒸気酸化試験後の酸化膜を除いた試験片厚さ

表 3.2.1-10 酸化膜を除いた試験片厚さから求めた腐食量

	腐食量 [mg/cm ²]	
	1200°C	1400°C
LPS3	2.4	5.6
LPS6	2.4	3.2
LPS12	2.4	4.0
CVD	1.6	2.0

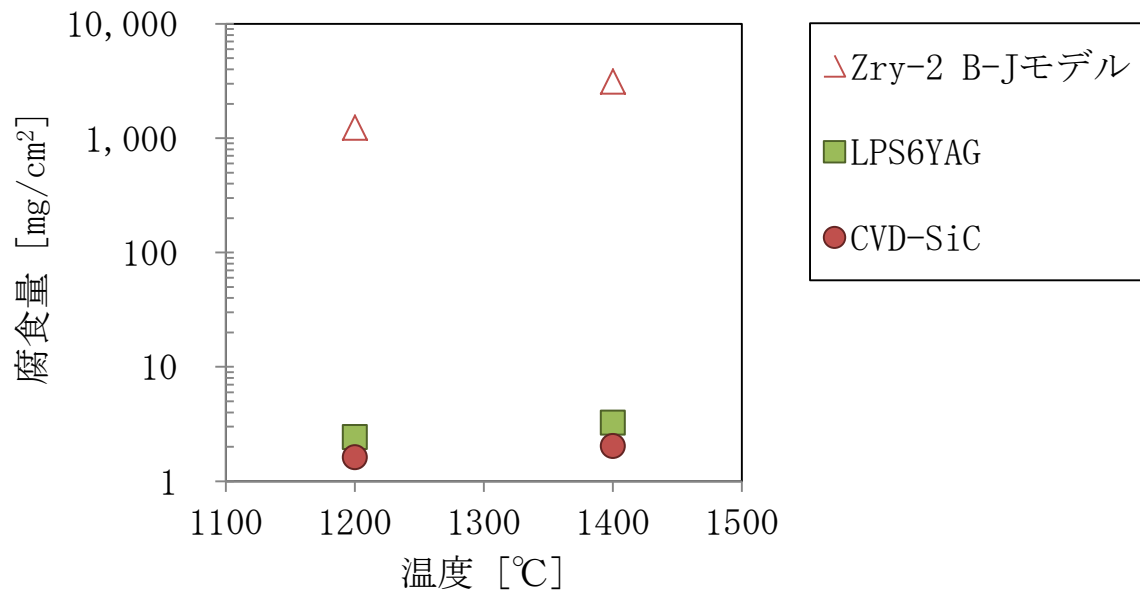


図 3. 2. 1-20 ジルカロイ 2 と SiC 試験材の腐食量と蒸気温度の関係

(5) まとめ

本研究で作製したモノリシック SiC ならびに SiC 複合材試験片を 1200°C~1600°C の高温蒸気中における 72 時間の曝露試験を行った。モノリシック SiC は、CVD-SiC、LPS-SiC ともに、表面には酸化物スケールが形成されたが、変形や損傷は認められなかった。SiC 複合材は、表面には酸化物スケールが形成されたが、変形や損傷は認められず、内部は健全であることを確認した。SiC の高温水蒸気酸化による腐食量は、LPS-SiC、CVD-SiC いずれも、Zry-2 と比較して優れた耐酸化性を有することを確認した。

3.2.2 腐食試験（平成 25 年度～平成 27 年度）

(1) 目的

原子炉水環境では、SiC の腐食特性に課題のあることが確認されており、平成 26 年度までに得られた検討で大幅な腐食特性の改善が達成されたが、一方で模擬照射試験によって腐食が加速する可能性があることが示された。これらの結果を踏まえ、腐食メカニズムを推定し、通常運転時での SiC 被覆管およびチャンネルボックスの成立性を確認するために、(1) ①の SiC 単体試料の作製・検査および(1)②の SiC 複合材料試料作製の技術開発で作製された未照射材と、(3)②のイオン照射試験でイオン照射された照射材を用いて、SiC 単体試料のオートクレーブ試験を行う。

(2) 高温水腐食試験の方法

2-1) 非照射材の試験材料

SiC 複合材の高結晶性 SiC マトリックスを形成する方法として化学蒸気浸透法 (CVI) 法、液相焼結 (LPS) 法を検討し、これらで形成される SiC マトリックスに相当するモノリシック SiC を腐食試験に供した。CVI 法で得られる SiC マトリックスの参照材として化学蒸着 (CVD) 法で作製された SiC (以後、CVD-SiC) を試験に供した。ここで CVD-SiC は高純度材料としての耐食性評価を目的としている。また、複合材については、CVI 法により作製した複合材 (CVI 複合材)、および LPS 法により作製した複合材 (LPS 複合材) を用いた。

液相焼結法で作製された SiC (LPS-SiC) については、焼結助剤 (以後、助剤と記載する) の添加量、組成をパラメータとし、助剤の添加量は 3, 6, 12wt. % の 3 種類とした。図 3.2.2-1 に Al₂O₃-Y₂O₃ 擬二元系状態図を示す。焼結助剤は Al₂O₃, Y₂O₃, YAG (Y₃Al₅O₁₂) の配合比率をパラメータとして、Al₂O₃:Y₂O₃=3:2 の共晶点の組成で配合した助剤、および YAG 粉末と Al₂O₃:Y₂O₃=3:2 の混合粉を 23:1 の比率で混合した、YAG が主成分である助剤の 2 種類を用いた。試験に供した LPS 複合材のマトリックスは YAG を主成分とした助剤量 12wt. % で作製した。なお、モノリシック SiC の詳細な作製方法は 3.1.1 に、SiC 複合材料の詳細な作製方法は 3.1.2 に記載した通りである。

試験片の記号の説明を次に述べる。モノリシック SiC の場合は、CVD 法により作製された試験片は CVD と記した。液相焼結法で作製した試験片は LPS と表記し、その後に助剤添加量 (wt%) を記し、YAG が主成分の助剤用いている場合は末尾に YAG と表記した。また、液相焼結法により作製した試験片を総称する場合は LPS-SiC と記載し、それと対比する場合に CVD 法で作製した試験片を CVD-SiC と記した。複合材の場合は、CVI 法で作製した試験片は CVI 複合材と記し、液相焼結法により作製した試験片は LPS 複合材と記した。

製造方法の違いによる耐食性への影響評価は CVD と LPS を比較すること実施する。また LPS-SiC は助剤添加量、助剤組成の影響を評価することをそれぞれ目的としており、これらに加えて、助剤の耐食性を評価するため、YAG 板材を 10×10×3 mm に加工し試験に供した。以後、この試料 YAG と記載する。

モノリシック SiC は 3×10×40 mm または 2×10×30 mm の形状に、SiC 複合材は 10×5×2mm に加工した。試験片は、純水中、およびアセトン中で超音波洗浄し、温度 100℃ 1 時間の条件下で乾燥後、重量測定および外観観察を行なった上で、腐食試験に供した。

以上に述べた試験片の作製条件を表 3.2.2-1 にまとめた。

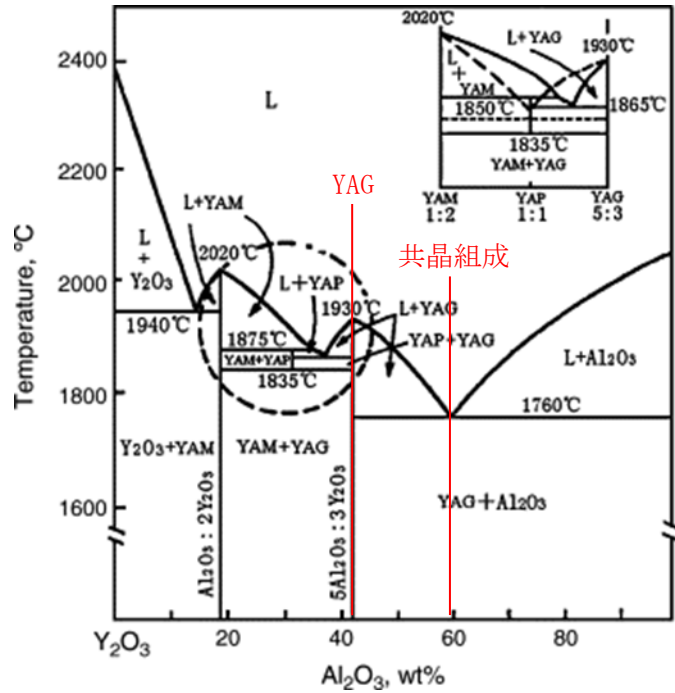


図 3.2.2-1 Al₂O₃-Y₂O₃ 擬二元系状態図^[1]

表 3.2.2-1 モノリシック SiC 試験片製造方法および組成

種別	材料記号	作製方法		助剤量	助剤組成			原料粉 末粒径	試験片 数量
		CVD/CVI	LPS		Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	YAG		
-	-	-	-	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	nm	-
モノリ シッ ク	CVD	○	-	0	0	0	0	-	2
	LPS3	-	○	3	1.8	1.08	0	32	2
	LPS6	-	○	6	3.6	2.16	0	32	2
	LPS12	-	○	12	7.2	4.32	0	32	2
	LPS3YAG	-	○	3	0.075	0.05	2.875	32	2
	LPS6YAG	-	○	6	0.15	0.1	5.75	32	2
	LPS12YAG	-	○	12	0.3	0.2	11.5	32	2
	YAG	-	-	100	0	0	100	-	1
複合材	CVI 複合材	○	-	0	0	0	0	-	2
	LPS 複合材	-	○	12	0.3	0.2	11.5	32	2

2-2) 試験装置

図 3.2.2-2 に腐食試験に用いた試験装置概要を、図 3.2.2-3 に設置状況を示す。試験片はいずれもニッケル製ワイヤを用いてオートクレーブ内に設置した。

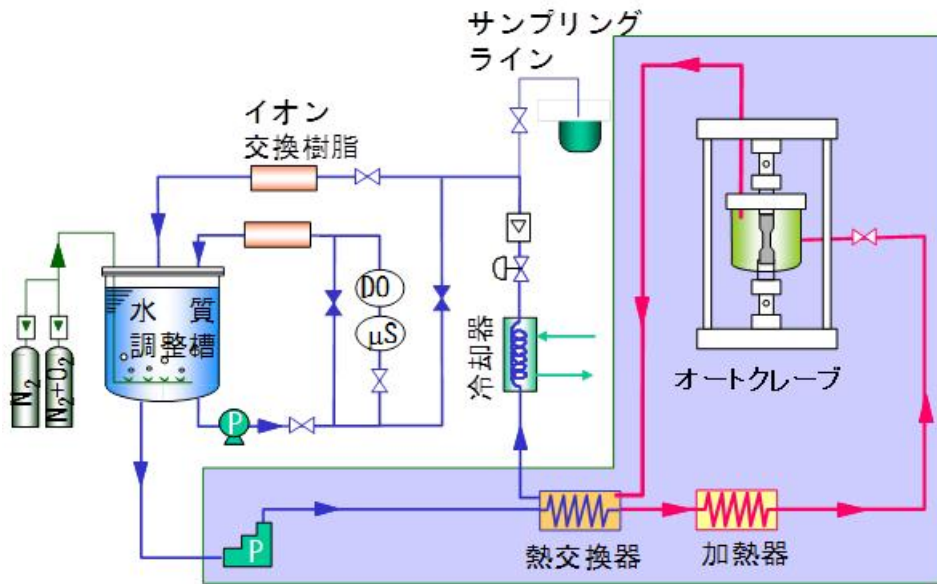


図 3.2.2-2 腐食試験装置

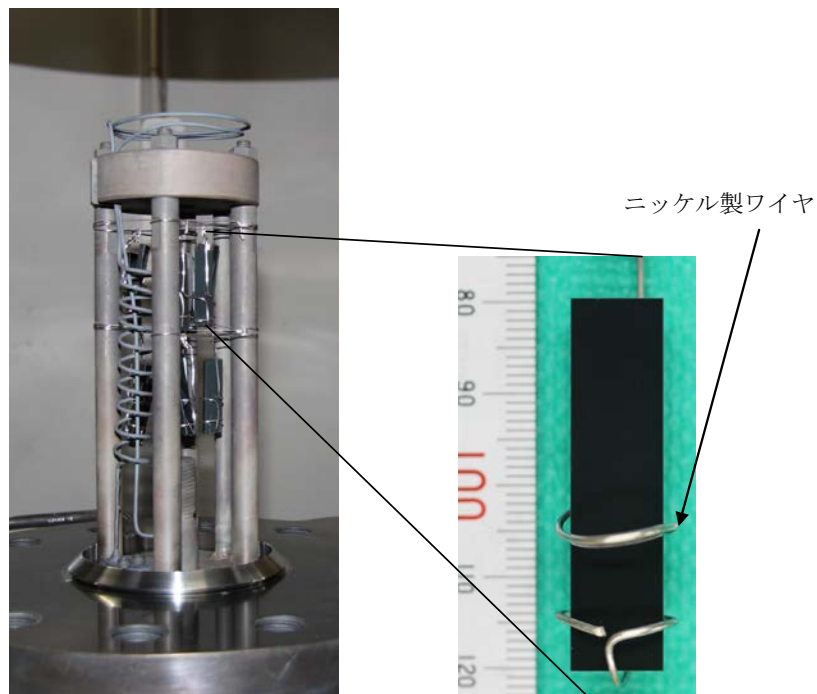


図 3.2.2-3 試験片設置状況

2-3) 非照射材の腐食試験

高温水条件の試験温度はBWRの炉水温度である290℃、ASTM B811-02の腐食試験温度である360℃、ならびにその中間の320℃とした。圧力は360℃における水の飽和水蒸気圧18.7 MPaより高い20 MPaとした。溶液は純水とし、溶存酸素量は、酸素飽和条件である8000ppb (=8ppm)ならびに溶存酸素濃度の影響を評価する観点で20ppbの2条件で実施した。試験時間は290℃では168時間とした。320℃では168時間、336時間、504時間、1008時間と段階的に区切り、試験片を回収した。360℃の場合は168時間、504時間とし、試験終了後に試験片を回収した。回収した試験片を純水中、およびアセトン中で超音波洗浄し、温度100℃ 1時間の条件下で乾燥後、重量測定、外観観察を行なった。表 3.2.2-2 に実施した高温水腐食試験の条件を示す。

高温水試験後の試験片に対しては、外観観察を行った後、一部の試験片に対して分析評価を行った。分析手法は以下の通りである。走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察を行った。試験片内部からFIBにより薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) による高角度散乱分析、元素マッピングを行った。X線光電子分光法 (XPS)、顕微レーザーラマン分光分析法 (μ -Raman) による分析を行った。

顕微レーザーラマン分光分析法 (μ -Raman) は、Thermo Fisher Scientific 社製 Almega を使用し、励起レーザー波長は 532nm とした。対物レンズ倍率は 100 倍とし、CCD カメラで検出した。X線光電子分光法 (XPS) は PHI 社製 Quantera SXM を使用し、X線源は単結晶分光 AlK α 線を使用し、出力 25W、分析領域は ϕ 100 μ m とした。

モノリシック SiC では腐食減肉が重要な評価指標であるため、試験前後の重量変化を中心に評価を進める。一方で SiC 複合材では重量変化は必ずしも重要指標ではない。その理由は、本複合材のコンセプトとして、SiC 管の接液部は管の外表面だけであり、その部分はモノリシック SiC で構成されているためである。一方で、事故で、モノリシック SiC である外表面に微小な亀裂が発生し、内面層である SiC 複合材にまで大きな亀裂や破損が生じた場合の腐食挙動を把握しておく必要があることから、高温水腐食後の評価として断面観察を実施した。

表 3.2.2-2 腐食試験条件

条件					材料											
イオン 照射	圧力	溶存 酸素 濃度	温度	試験 時間	モノリシック								複合材			
	(MPa)	ppb	(°C)	(H)	CVD	LPS3	LPS6	LPS12	LPS3YAG	LPS6YAG	LPS12YAG	YAG	CVI 複合材	LPS 複合材		
非照射	20	8000	20	320	168	○	—	—	—	○	○	○	—	○	○	
			20	360	168	○	—	—	—	○	○	○	—	○	○	
			320	290	168	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—
				168	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				336	○	—	—	—	○	○	○	○	○	—	—	—
				504	○	—	—	—	○	○	○	○	○	○	—	—
			360	1008	○	—	—	—	○	○	○	○	○	○	—	—
				168	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—
			504	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—

2-4) 照射材の腐食試験


表 3. 2. 2-3 に腐食試験に用いた照射材の照射条件を示す。焼結助剤の照射影響と SiC の影響とを分けて検討するため、CVD 法により作製された市販の高純度 SiC、および液相焼結法により作製した SiC3 種をイオン照射し、腐食試験に供した。CVD-SiC は Dow 社（米国）製 CVD-SiC（以下 RH-SiC もしくは CVD-SiC）ADMAP 社（日本）製 CVD-SiC（以下 AD-SiC）を用いた。

以上の試験片を 2×10×10 mm に加工し、図 3. 2. 2-4 に示す領域を照射試験に供した。照射試験の詳細は 3. 3. 2 に記載している。

表 3. 2. 2-3 腐食試験片（照射材）の照射条件

			RH_CVD	ADMAP_CVD	LPS3	LPS6	LPS12
照射 条件	400℃	1 dpa	○	○	○	○	○
		3 dpa	○	—	—	—	—
	800℃	1 dpa	○	○	—	—	—
		3 dpa	○	—	—	—	—

照射温度	照射量	RH-CVD	AD-CVD	LPS3	LPS6	LPS12
400℃	1dpa					
	3dpa		—	—	—	—
800℃	1dpa			—	—	—
	3dpa		—	—	—	—



照射領域

図 3. 2. 2-4 腐食試験片の照射領域模式図

(3) 試験結果

3-1) 非照射材の腐食試験結果

3-1-1) モノリシック SiC の腐食試験結果

図 3.2.2-5 に試験前後の試験片の外観を示す。試験前は LPS-SiC、CVD-SiC いずれも黒色だった。試験後の LPS-SiC は 320℃、20ppb の条件では外観の変化がほとんど認められなかった。360℃、20ppb の条件では、LPS3YAG、LPS6YAG の表面色がわずかに灰色に変化した。320℃、8ppm の条件では、全ての LPS-SiC で、灰色または白色に変化した。時間の経過とともに、青みがかった灰色から、白くなっていく傾向が認められた。

CVD 材は、試験温度が高くなるに従い、黒色から灰色へ表面色の変化が認められた。LPS-SiC と同様に、時間の経過共に灰色から、黄色がかった白色に変化していく傾向が認められた。

CVI 複合材は実施したすべての条件において外観の変化がほとんど認められなかった。

LPS 複合材は 320℃ 20ppb の条件では外観の変化がほとんど認められなかった。360℃ 20ppb 168 時間においてわずかに表面色の変化が認められ、白灰色に変化した。320℃、8ppm の条件では白灰色に変化した。

試験前/後	条件				材料										
	圧力 (MPa)	溶存酸素 濃度 ppb	温度 (°C)	試験時間 (H)	モノリシック						複合材				
					CVD	LPS3	LPS6	LPS12	LPS3YAG	LPS6YAG	LPS12YAG	CVI複合材	LPS複合材		
試験前	—	—	—	—											
試験後	20	8000	20	320	168		—	—	—						
			20	360	168		—	—	—						
			290	168					—	—	—	—	—	—	—
				168											
				336		—	—	—				—	—		
			320	504		—	—	—				—	—		
				1008		—	—	—				—	—		
				168					—	—	—	—	—		
			360	336					—	—	—	—	—		
				504								—	—		

図 3.2.2-5 高温水腐食試験前後の試験片外観

図 3.2.2-6 にモノリシック SiC の 320°C 8ppm 168H の腐食試験より求めた助剤組成と重量変化量の関係を示す。重量変化量は、試験前後に超音波洗浄を行った後の重量測定結果から求めたものである。比較として、CVD-SiC ならびに YAG 単体試料をに示した。助剤の組成を共晶点の組成から、YAG を主成分の組成とすることで、重量変化量は約 1/10 まで低減可能なことがわかった。比較として示している YAG は重量はほとんど変化しなかった試料と、重量が増加した試料とがあったことから、助剤組成を YAG としたことで重量変化量が小さくなったことが裏付けられた。以上から、助剤の組成は耐食性に効果のある因子であることが確認された。

図 3.2.2-7 にモノリシック SiC の 320°C, 8ppm, 168H の腐食試験より求めた助剤添加量と重量変化量の関係を示す。助剤添加量を 12wt% から 6wt% とすることで重量変化量が低減する傾向が認められた。助剤添加量が 0wt% である CVD-SiC と、6wt%、12wt の LPS-SiC のプロットは、ほぼ一直線上にあるが、3% の試料は前述の傾向は当てはまらず、6wt% ならびに 12wt% よりも重量変化量が大きかった。これは助剤添加量を減少させることで、試料の結晶粒径ならびに助剤組成の分布が変化し、腐食特性に影響を及ぼしたものと考えられる。

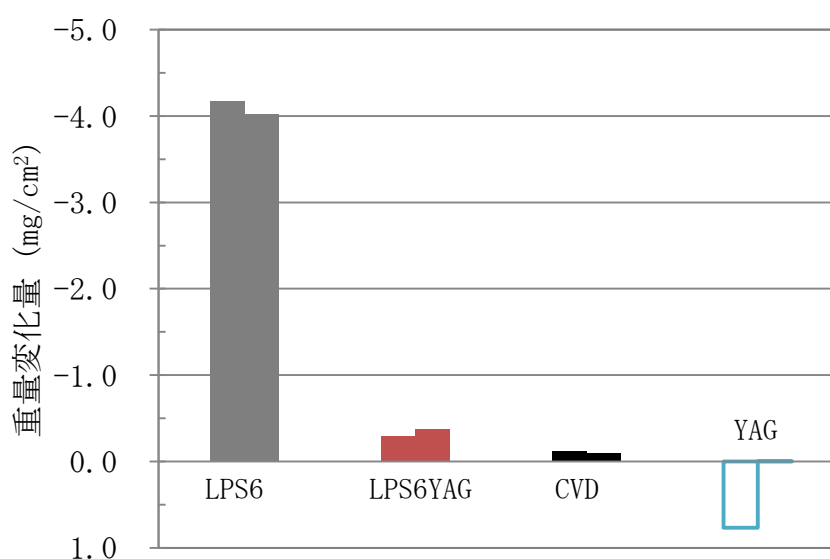


図 3.2.2-6 助剤組成と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C, 8ppm, 168H)

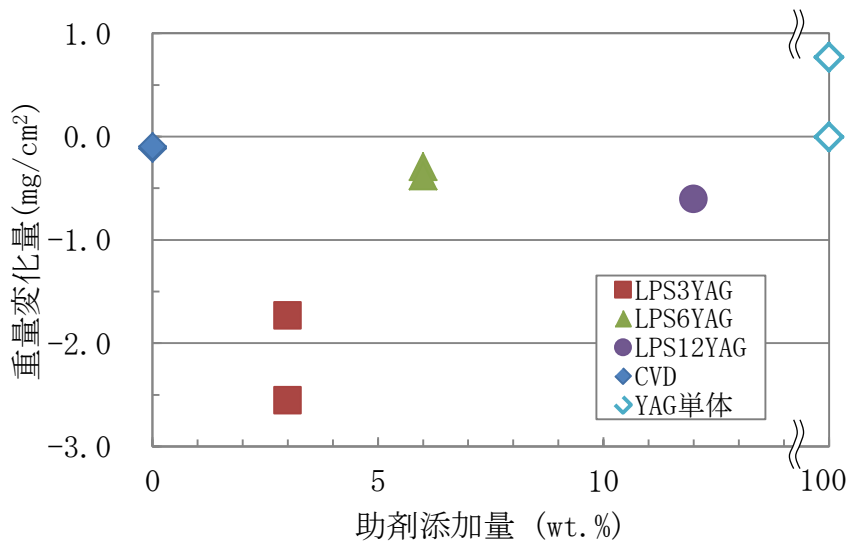


図 3.2.2-7 助剤添加量と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C, 8ppm, 168H)

図 3.2.2-8 に 320°C, 8ppm の条件下における試験時間と重量変化量の関係を示す。対象材料は YAG を主成分とする助剤で作製した LPS-SiC とした。重量変化量は試験前後に超音波洗浄を行った後の重量測定結果の差から求めた。図 3.2.2-8 から、重量変化量は試験時間とともに大きくなる傾向が認められた。

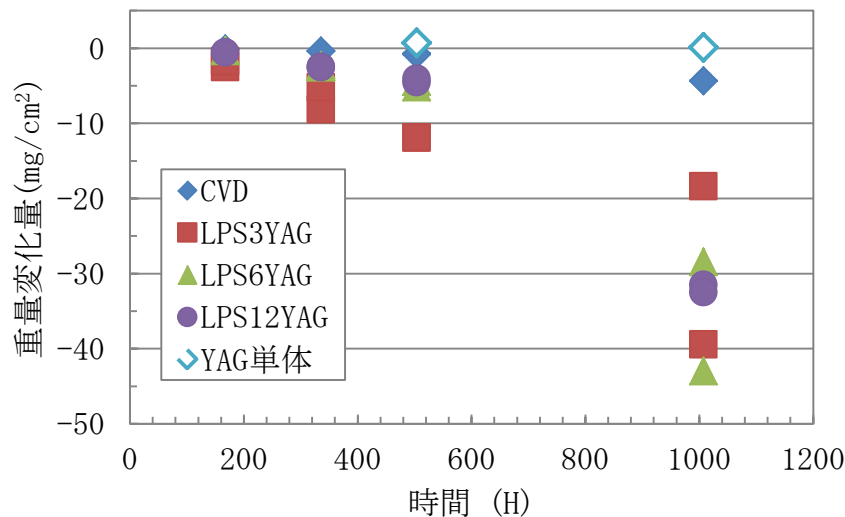


図 3.2.2-8 試験時間と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C, 8ppm)

図 3.2.2-9 に 320°C, 360°C の条件下による試験温度と重量変化量の関係を示す。溶存酸素濃度はいずれも 8ppm、試験時間はいずれも 504 時間である。重量変化量は先に述べたように試験前後に超音波洗浄を行った後の重量測定結果の差から求めた。重量変化量は試験温度が高いほど増加する傾向が認められた。また、LPS-SiC は CVD-SiC に比較して重量変化量が大きく、試験温度依存性が顕著であった。

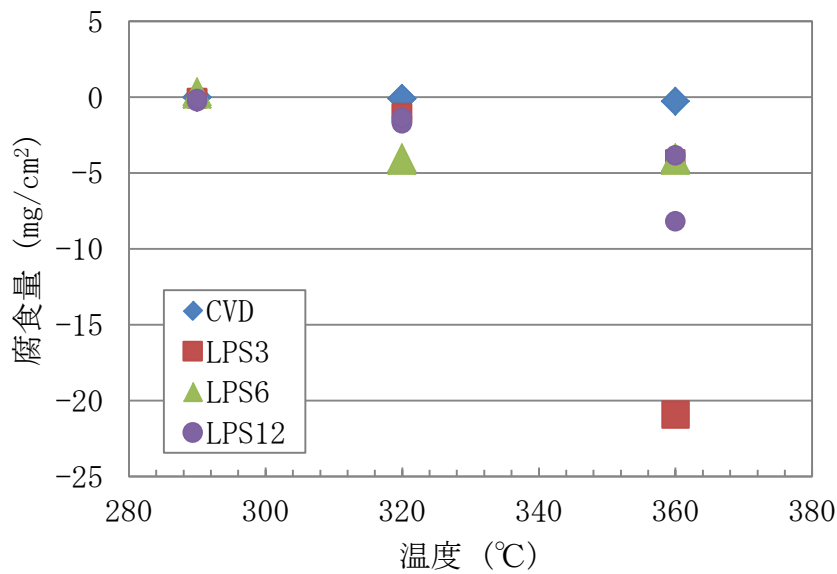


図 3.2.2-9 試験温度と重量変化量の関係 (高温水試験 8ppm, 168 時間)

図 3.2.2-10 に 320°C における溶存酸素濃度と重量変化量の関係を示す。溶存酸素濃度は 20ppb または 8ppm であり、試験時間はいずれも 168 時間である。重量変化量は先に述べたように試験前後に超音波洗浄を行った後の重量測定結果の差から求めた。腐食に与える溶存酸素濃度の差は顕著であり、溶存酸素濃度が高いほど重量変化量が増加した。また、LPS-SiC は CVD-SiC に比較して重量変化量が高く、溶存酸素濃度依存性が顕著であった。助剤添加量の依存性は明瞭には認められず、試験片の一部は溶存酸素濃度が 20ppb の条件において試験後に重量が増加していたが、傾向は一定しなかった。

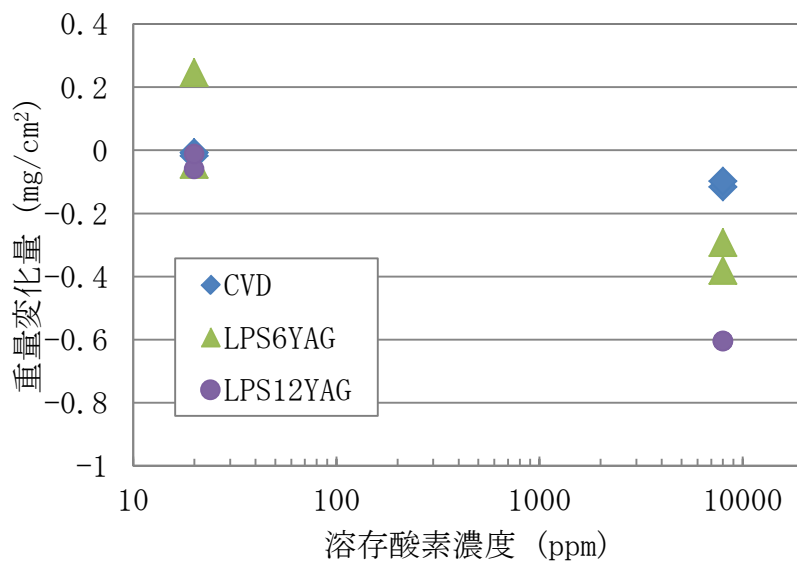


図 3.2.2-10 溶存酸素濃度と重量変化量の関係 (高温水試験 320°C 168 時間)

3-1-2) SiC 複合材の腐食試験結果

CVI 複合材腐食後の断面観察結果を図 3.2.2-11～図 3.2.2-13 に示す。CVI 複合材では、C 界面材と C 分散材ともに、SiC 繊維がマトリクスから分離するようすが観察される。ただし、マトリクスから SiC 繊維が分離するまでの挙動が異なっている。320°C、8ppm 腐食後の CVI-C 界面複合材では、SiC 繊維とマトリクスの間、すなわち界面が明瞭な区切りが認められることから、選択的に固溶したことが明らかである。。一方、CVI-C 分散複合材の場合は、SiC 繊維がばらばらになっている領域と、そうでない領域が混在している。外面に近い領域がばらばらになっており、その領域ではマトリクスが一樣に固溶しているように見える。SiC 繊維については、CVI-C 界面および C 分散複合材ともに繊維内に隙間がみられ、マトリクスよりも繊維が損傷を受けているように見受けられた。320°C、20ppb 腐食後は、C 界面および C 分散 CVI 複合材に大きな差異は認められず、いずれも腐食痕が明瞭ではなかった。

LPS 複合材腐食後の断面観察結果を図 3.2.2-14～図 3.2.2-15 に示す。LPS 複合材は、CVI 複合材に比べ、表面の粗さが大きくなっていった。これは、マトリクスの酸化が進行していたと判断できる。320°C、8ppm の条件下における試験片には、酸化物とマトリクスの境界にき裂が認められたが、このき裂が腐食試験中の酸化の進行で発生したものか、試験材の観察準備中に発生したものか、その発生時期は不明である。後者であったとしても、わずかな応力でき裂が発生する状態であったと考えられ、これらのき裂が進展することで、複合材の破損が進行する可能性がある。LPS 複合材は、マトリクスの空隙や、SiC 繊維とマトリクス界面の隙間で選択的な固溶は見られなかった。320°C、20ppb では、腐食による顕著な影響は認められなかった。

PLC 複合材腐食後の断面観察結果を図 3.2.2-16 に示す。PLC 複合材は、320°C、8ppm の腐食試験データのみであり、試験後の SEM 観察結果より、LPS 層に比べ、PIP 層部分の両端部の酸化が顕著であった。酸化は両端のみで、内部の酸化は見られなかった。また、SiC 繊維と PIP マトリクスとの界面は明瞭ではなく、隙間においても腐食は認められなかった。LPS 複合材と同じように、酸化物部分では、き裂が認められた。

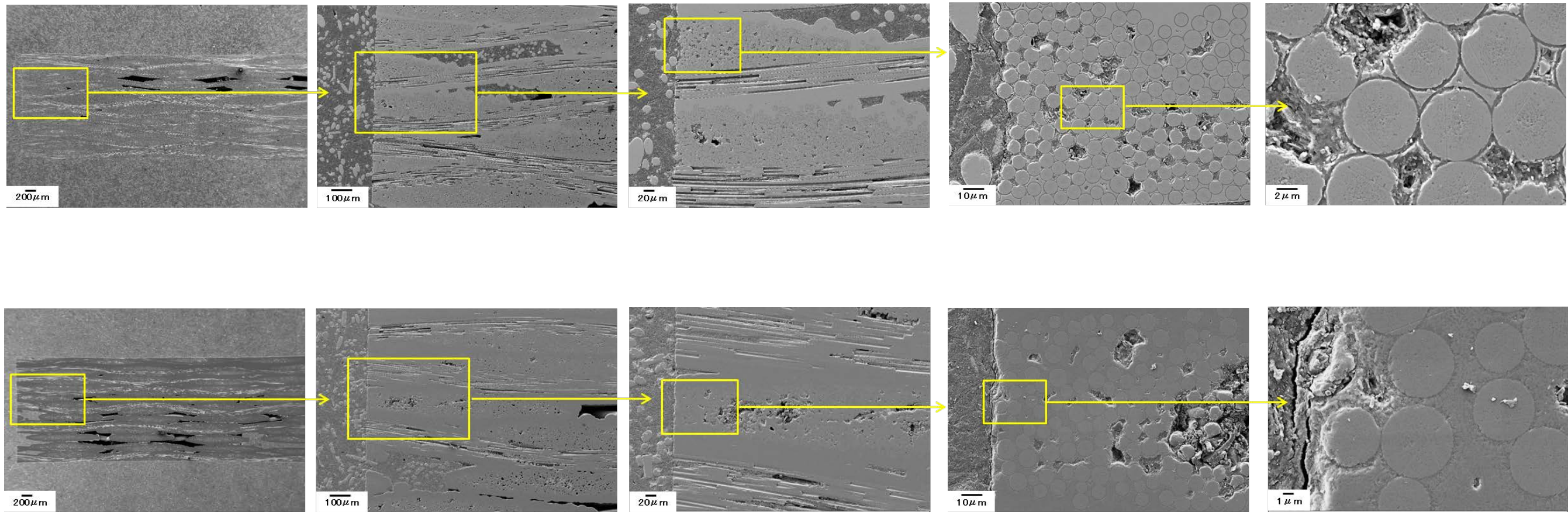


図 3. 2. 2-11 CVI-SiC 複合材の 320℃ 20ppb, 168h 腐食後試験の断面観察
 (上段 : C 界面 CVI、下段 : C 分散 CVI)

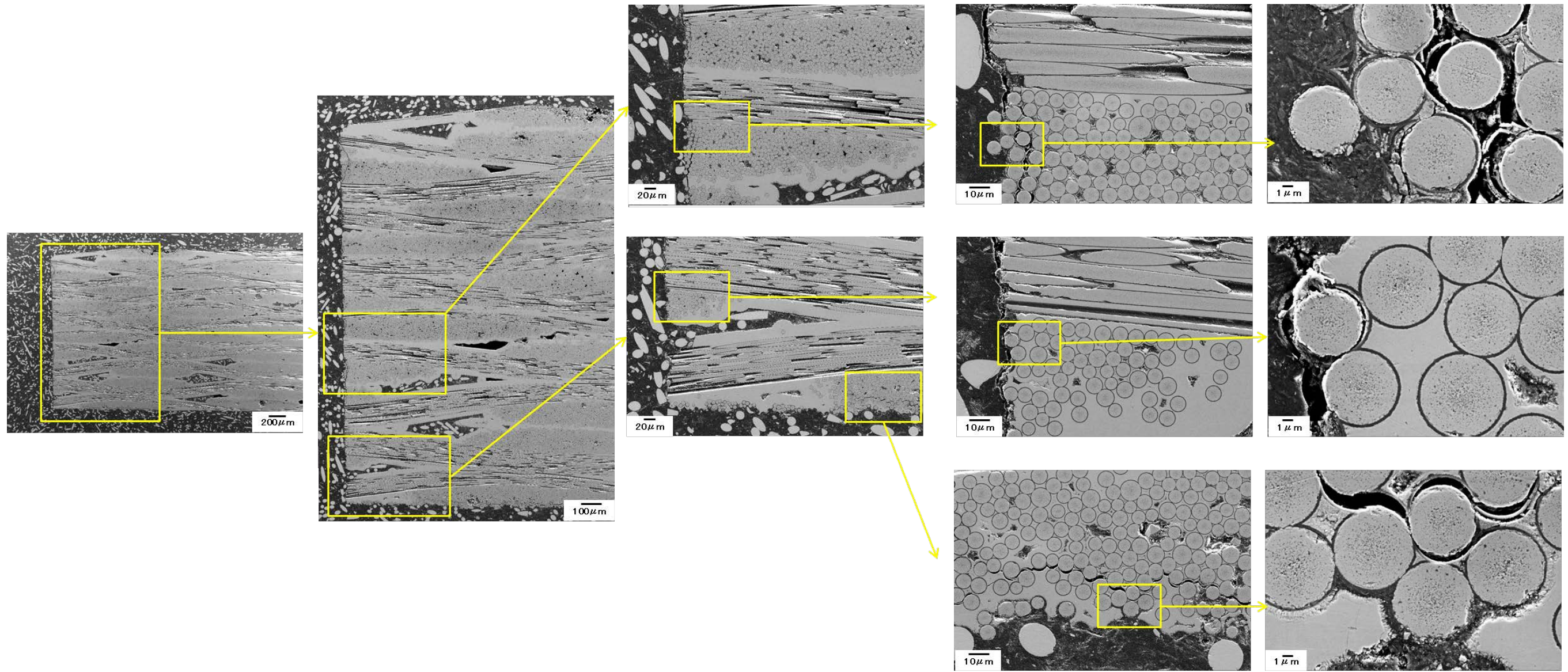


図 3.2.2-12 CVI-SiC (C 界面) 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察

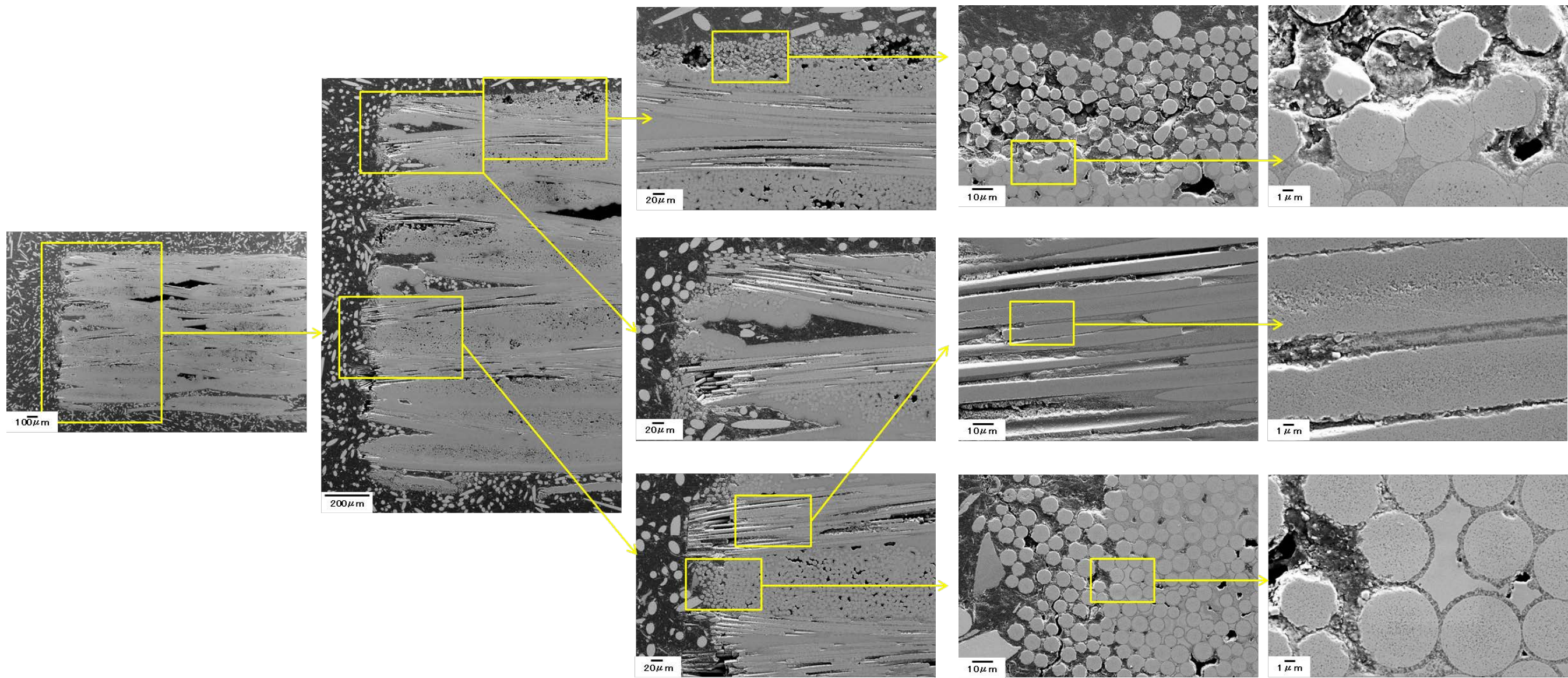


図 3. 2. 2-13 CVI-SiC (C 分散) 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察

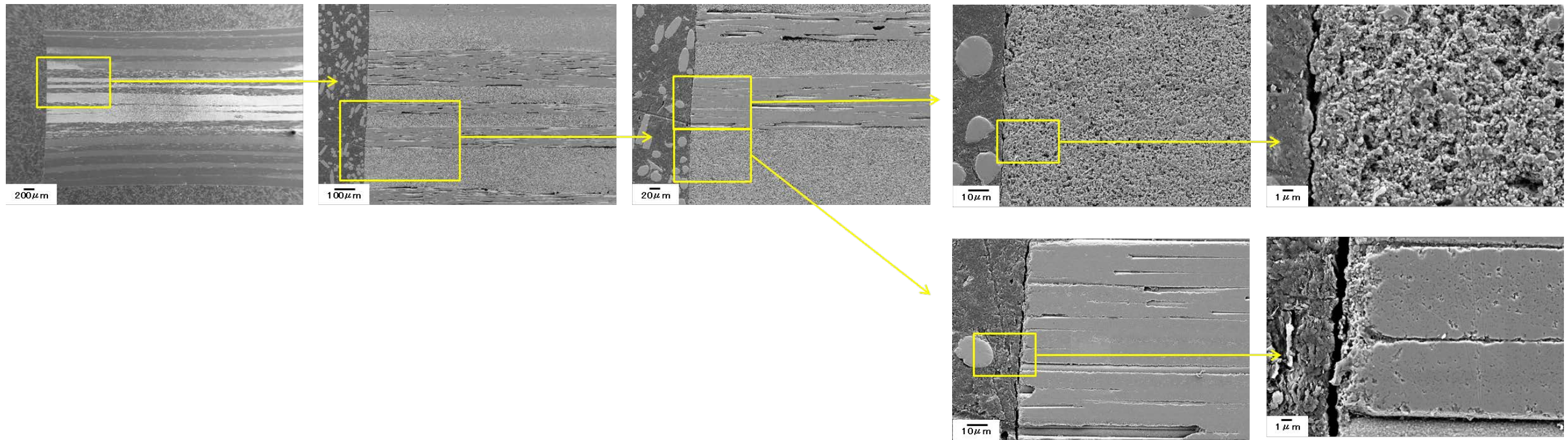


図 3. 2. 2-14 LPS-SiC 複合材の 320°C 20ppb, 168h 腐食後試験の断面観察

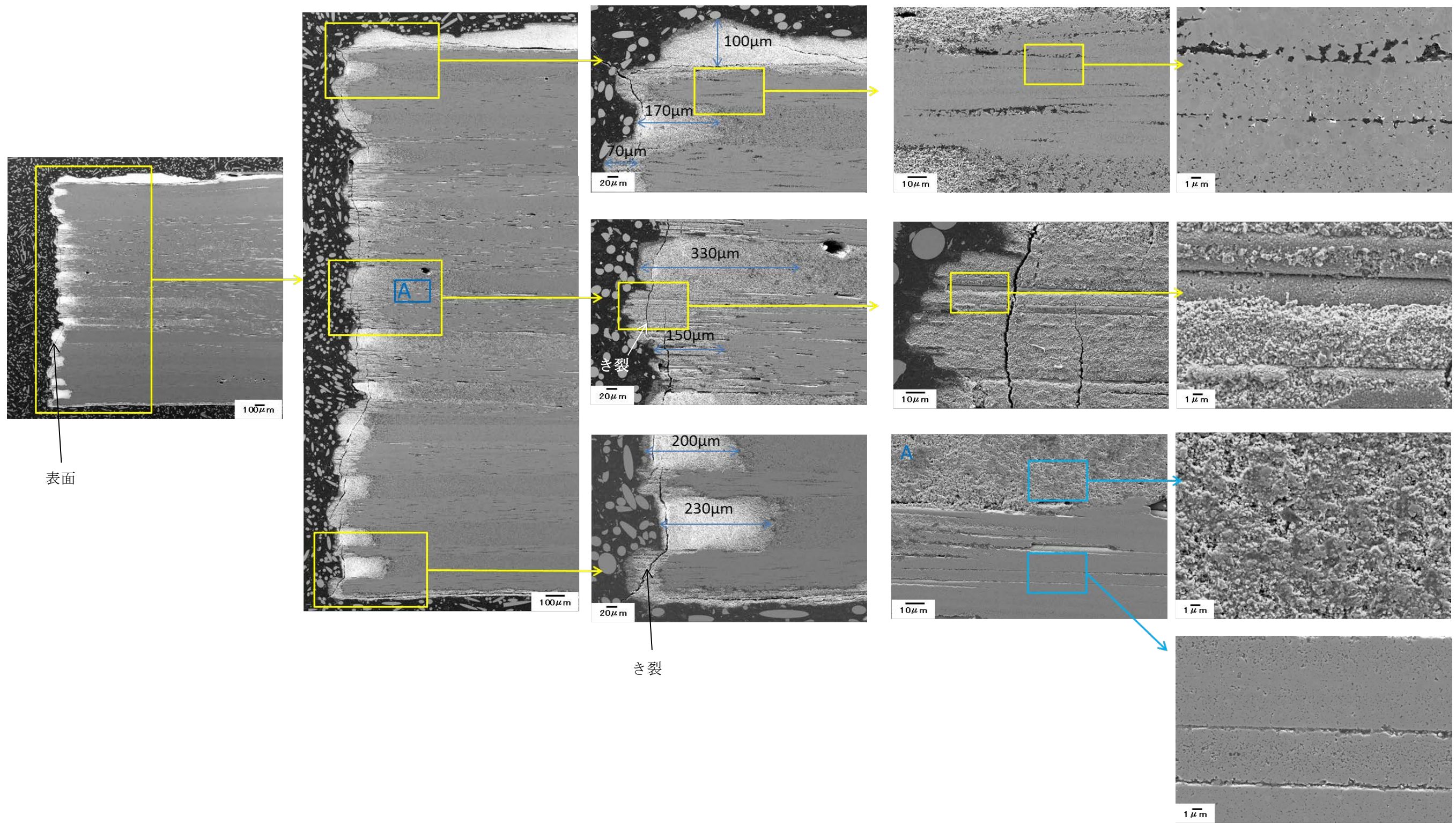


図 3. 2. 2-15 LPS-SiC 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察

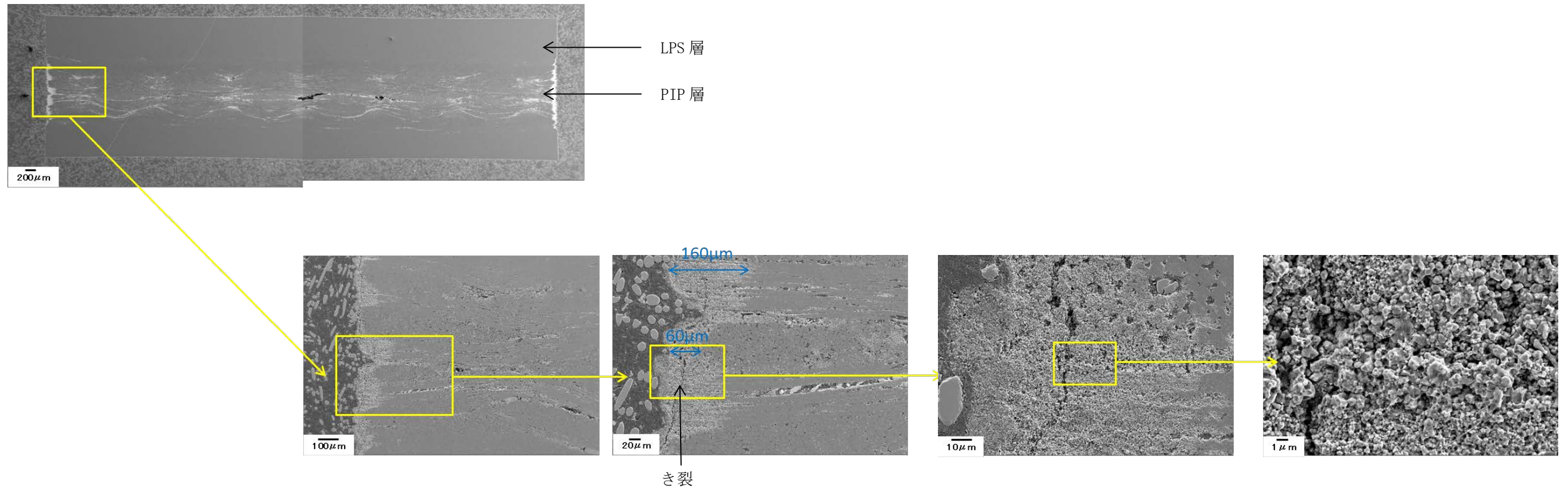


図 3.2.2-16 PLC-SiC 複合材の 320°C 8ppm, 168h 腐食後試験の断面観察

3-2) イオン照射材の腐食試験結果

図 3.2.2-17 に照射後腐食試験片の外観を示す。CVD-SiC、AD-SiC は図 3.3.2-5 に示す照射領域と非照射領域に対応した色の差が生じており、照射領域の方が白色化していた。LPS-SiC は照射領域、非照射領域ともに腐食が進行し、照射領域と非照射領域の区別がつかなかった。腐食に与えるイオン照射の影響は 3.3.2 節で述べる。

照射条件		RH CVD		ADMAP CVD		LPS3		LPS6		LPS12	
		試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
400°C	1 dpa										
	3 dpa			—	—	—	—	—	—	—	—
800°C	1 dpa					—	—	—	—	—	—
	3 dpa			—	—	—	—	—	—	—	—

図 3.2.2-17 イオン照射した腐食試験片の外観

(4) まとめ

通常運転時での SiC 炉心材料の適用性を検討するために、モノリシック SiC の未照射材を対象に、助剤組成、試験時間、試験温度、溶存酸素濃度をパラメータにしてオートクレーブを用いた高温水腐食試験を行った。

液相焼結法により作製したモノリシック SiC は、助剤の主成分を YAG とすることで、耐食性を改善できた。腐食は試験時間とともに重量変化量が増加する傾向を示し、温度が高くなると重量変化量が増加する傾向を示した。

参考文献

[1] M. Ernes, H. Levin, F. McMuedie, Phase Diagrams for Ceramics [M], American Ceramics Society, Columbus (1975)

3.2.3 反応度特性試験（平成 25 年度）

(1) 目的

燃料被覆管の材料として SiC 複合材を用いる場合、従来軽水炉では炉心材料として利用されていない材料であるため、軽水炉条件での核特性の把握が必要となる。SiC の主成分である Si や C は中性子吸収断面積が Zr よりも小さく、中性子経済の点においては Zr 基合金よりも燃料被覆管材として有利な材料となると考えられる。また、SiC には軽元素として C が含まれ、中性子吸収の他にも減速などの中性子散乱の効果もある可能性が考えられ、これらの効果が燃料や炉心の核特性にどの程度影響するかを確認することは、被覆管材としての SiC の特性の把握の意味でも重要である。核特性の評価には中性子の各反応断面積をデータベース化した核データライブラリが用いられるが、SiC の反応度を軽水炉条件で測定した実証データは現状では存在せず、そのため解析による評価の信頼性が明確ではない。そこで、SiC の反応度値を東芝臨界実験装置(Toshiba Nuclear Critical Assembly, 以下 NCA)で測定し、SiC の核特性を確認する。また、得られた測定データをモンテカルロ輸送計算コードとの比較により分析し、核データライブラリの検証を行う。

(2) 方法

SiC の反応度は水位差法により測定する。水位差法の概要を述べる。NCA では、鉛直方向に対称な炉心を構成し、炉心の水位を変更することによって反応度を調整する。燃料周囲に減速材である水が存在することによって中性子の減速が起こり、燃料ペレットでの核分裂が発生するため、炉心の燃料のうち水面より下の領域が実効的に核分裂の連鎖反応に寄与している。水位を上げるほど上記の実効的に寄与する燃料の領域が増え、また体系が大きくなるため中性子の系外への漏れも減るために、反応度は高くなる。水位差法ではリファレンスとなる体系で臨界水位を測定する。その後、リファレンスと比較すべきサンプルを置換した炉心を構成し、サンプル炉心で臨界水位を測定する。サンプル炉心の臨界水位は、リファレンスをサンプルに置換したことによる反応度変化を保障する分だけ変化するので、この関係を逆に用いることで両炉心の臨界水位の差を測定することによってサンプルの反応度を測定することができる。

ここではサンプルとして中実な SiC のモノリシック材を、リファレンスとして空気、SiC と同程度の密度である Al を用いた。SiC の中性子に関する核的な断面積は小さいため、事故遮蔽などの形状の効果は小さく、また繊維やマトリックスの幾何学的な構成も核特性には影響を与えないことから、炉心に装荷できるサンプル量を多くするために中実モノリシック材を用いた。

SiC の反応度に関与する効果は主に中性子の吸収・散乱であると考えられるため、それぞれの反応度に与える効果を調べるため中性子スペクトルの異なる 3 炉心について反応度特性試験を行った。試験を実施した 3 炉心の特徴を表 3.2.3-1 に示す。各々のケースにおいて格子ピッチは 1.52cm 一定とした。

Case 1 はテスト領域を 4.9wt%燃料棒で構成し、サンプルロッドを 32 本装荷した炉心とした。炉心の燃料配置図と、構成した炉心の写真を図 3.2.3-1 に示す。Case 2 はテスト領域

を 2.0wt%で構成し、サンプルロッドの配置は Case 1 と同様とした。炉心の燃料配置図と、構成した炉心の写真を図 3.2.3-2 に示す。Case 1, 2 についてはサンプルロッドが 9 本で、110cm まで SiC あるいは Al サンプルを装填している。Case 3 は 2.0wt%燃料棒で炉心を構成するが、サンプルロッドの周囲に燃料棒の無い水領域を配置した。炉心の燃料配置図と、構成した炉心の写真を図 3.2.3-3 に示す。サンプルロッドは 9 本で、150cm まで SiC あるいは Al サンプルを装填した。

また、反応度を測定した炉心体系を模擬した解析を行うことで、断面積ライブラリの検証を行った。解析コードは連続エネルギーモンテカルロ輸送計算コード MCNP6.1 を用いた。断面積ライブラリには、ENDFB-VII.1、JENDL-4.0 を用いた。また、各々の反応に関する臨界固有値への感度を解析した。

(3) 結果および考察

図 3.2.3-4 に空気をリファレンスとした Al の反応度値の測定値と計算値を示す。Case 1, 2, 3 それぞれ、ENDF/B-VII.1、JENDL-4.0 の計算結果はともに測定値とよく一致している。これより、MCNP6.1 の計算モデルや用いる核データセットの妥当性が確認できたと考えられる。

図 3.2.3-5 に空気をリファレンスとした SiC の反応度値の測定値と計算値を示す。ENDF/B-VII.1、JENDL-4.0 の両核データ間での際は小さい。Case 1, Case 2 では、解析結果が 5~10% 測定値より正側に評価されている。これは SiC の断面積に由来するとすれば、SiC の中性子吸収が少ない、あるいは中性子のもれに寄与する散乱が小さい、などの状況が考えられる。Case 3 についてはエラーバーの範囲で測定と解析が一致しているが、若干ではあるが解析が正側に反応度値を評価している。

SiC を含む炉心に対して、感度解析を行った。ENDF/B-VII.1 を用いた解析は図 3.2.3-6~図 3.2.3-8 に、JENDL-4.0 を用いた解析は図 3.2.3-9~図 3.2.3-11 に示した。図 3.2.3-6 および図 3.2.3-9 に見られるように、 $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ の感度は、核データによらずほぼ同一となっている。これによれば、熱中性子に関する感度があり、それ以外のエネルギーに関してはほとんど感度が見られない。Case 1, 2 は同程度の感度で、Case 3 がその半分程度の感度となっている。この感度の傾向は、反応度値の解析と測定との差異と傾向が一致しており、反応度値の正側への過大評価の要因は ^{28}Si の熱中性子吸収断面積にある可能性が示唆された。すなわち、Case 1, 2 では ^{28}Si の熱中性子吸収を強めることで、反応度値の解析値と測定値との差異を説明できると考えられる。ただし、SiC の中性子吸収断面積そのものは小さく、修正できる幅も大きくないため、これのみでは測定との際を全て説明できるかは、詳細な検討が必要である。Case 3 においてはもとよりエラーバーの範囲内ではあるが、若干正の反応度側に寄った結果であったため、中性子吸収断面積の修正により負側に解析結果が寄ったとしても、エラーバーの範囲内から外れない可能性がある。

Case 1, 2 では Case 3 より中性子吸収の感度が高いが、これは装荷したサンプル数の違いによるものと考えられる。Case 1, 2 では 32 本、Case 3 では 9 本と装荷数に 3 倍以上の差があるが、 $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ の感度係数では 2 倍程度の差にとどまっている。これは、Case 3 ではスペクトルが軟らかく、サンプルロッド一本あたりの中性子吸収の程度が大きいことを示

していると考えられる。

また、核データによる差はあるものの、 $^{28}\text{Si}(n, n)$ および $^{\text{nat}}\text{C}(n, n)$ 断面積の感度も中性子吸収と同程度の大きさであることも確認できた。特にスペクトルの硬い Case 1 で大きい傾向がある。このことから、実炉などスペクトルの比較的硬い炉心においては、散乱の寄与を考慮することが重要であると考えられる。

(4) 実用化課題等

SiC の軽水炉条件での核特性の把握を目的とし、東芝臨界実験装置 NCA で SiC を測定した。また、測定した SiC の反応度を連続エネルギーモンテカルロ輸送計算コード MCNP6.1 により解析し、核データライブラリの検証を行った。核データライブラリとして JENDL-4.0, ENDF/B-VII.1 を用いたが、2つの核データライブラリ間に、解析された SiC の反応度における有意な差は見られなかった。

サンプルロッドの本数が少なく、スペクトルが軟らかい系 (Case3) においては、SiC の反応度値の実験と解析が良く一致していた。一方サンプルロッドが多く、スペクトルが硬い系 (Case1, 2) においては 10% 程度の差異が見られた。

感度解析を行った結果、上記の差異は熱中性子の $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ 断面積により少なくとも部分的には説明できる可能性を示した。また、散乱断面積の感度の大きさは吸収に関する感度と同程度であり、実機条件などスペクトルが NCA よりも硬いと見られる系では重要となる可能性が示された。

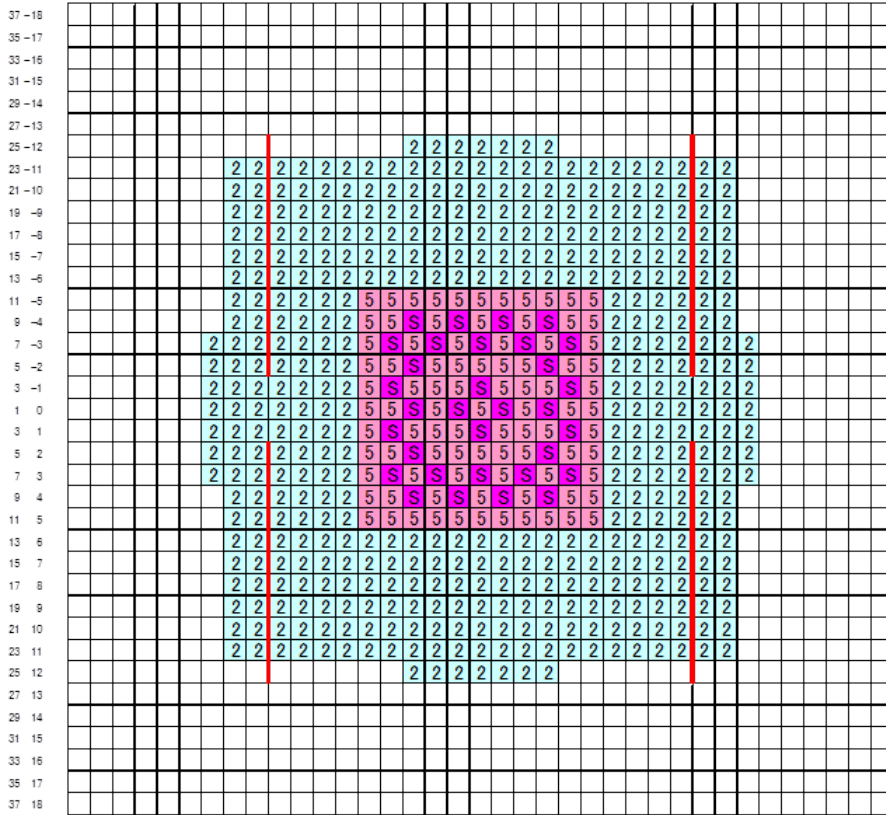
実用化に向けて、SiC の断面積の絶対値は小さいため、ここで得られた一部の体系での実験と解析での反応度の際は、SiC 複合材を構造材とした燃料の成立性には大きな影響は与えない。一方で、SiC は従来材料のジルコニウム合金よりもさらに中性子吸収断面積の小さい材料であり、この特性を生かして燃料の経済性も追求した燃料としていくためには、微小な断面積であってもその影響を正確に把握することは重要である。その点で、今回得られた反応度の差異が断面積由来であったとした場合、これが実際の燃料の場合にどの程度の影響となるのか、またこの差異が何に起因しているのかを明確にし、断面積の修正が必要であるのか否かを検討することが重要である。この点が、SiC 燃料を実用化し、広く利用できる経済性も持った燃料とするための、今後の課題であると考えられる。

表 3.2.3-1 反応度測定を行った炉心

ケース名	テスト領域	サンプルロッド本数	中性子 スペクトル	基準水位
				(cm)
Case 1	4.9wt%燃料棒	32	硬	100
Case 2	2.0wt%燃料棒	32	中間	100
Case 3	2.0wt%燃料棒	9 (サンプルロッド周囲に 水領域を配置)	軟	130

1.5R5P89/2P436-S32

37 35 33 31 29 27 25 23 21 19 17 15 13 11 9 7 5 3 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37
 -18 -17 -16 -15 -14 -13 -12 -11 -10 -9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18



2	2%燃料棒	436 本	— 安全板位置
5	4.9%燃料棒	89 本	
S	SiC試験棒	32 本	

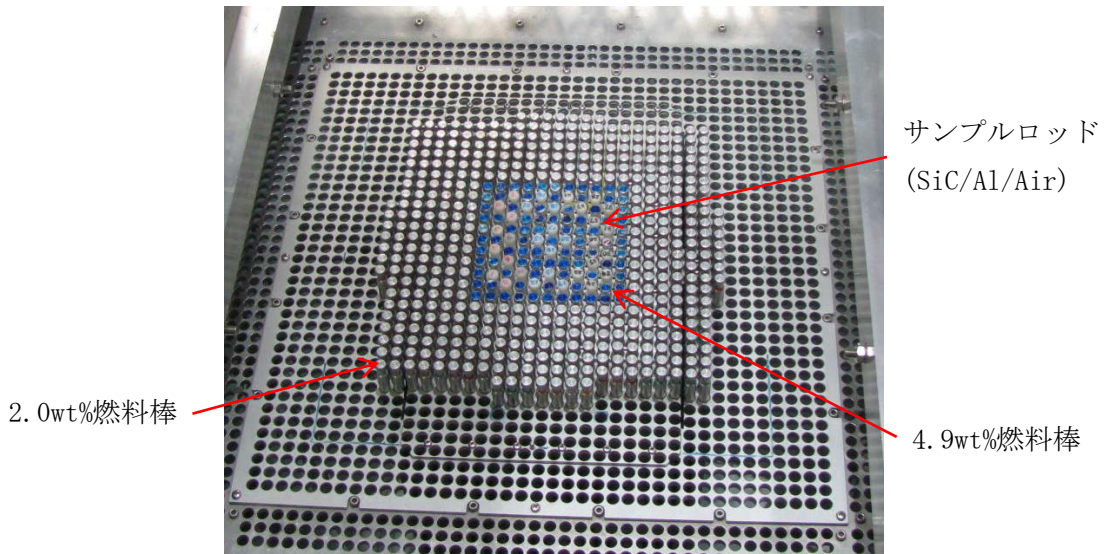
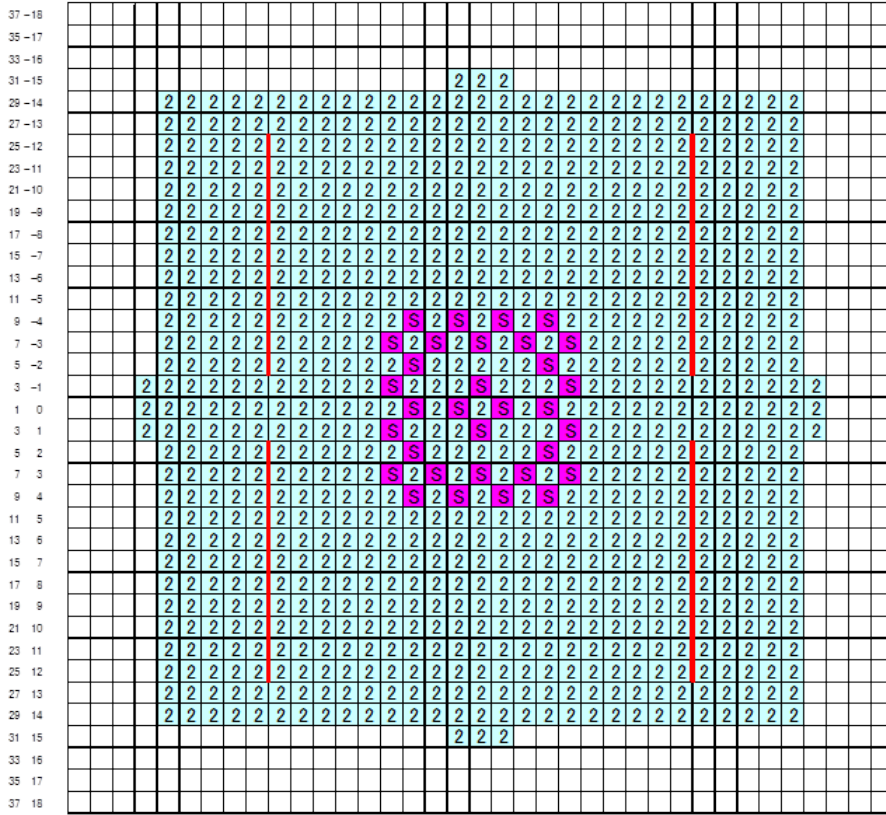


図 3. 2. 3-1 Case 1 配置図及び炉心の写真

1.5R2P821-S32

37 35 33 31 29 27 25 23 21 19 17 15 13 11 9 7 5 3 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37
 -18 -17 -16 -15 -14 -13 -12 -11 -10 -9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18



2 2%燃料棒 821 本
 S SiC試験棒 32 本
 ———— 安全板位置

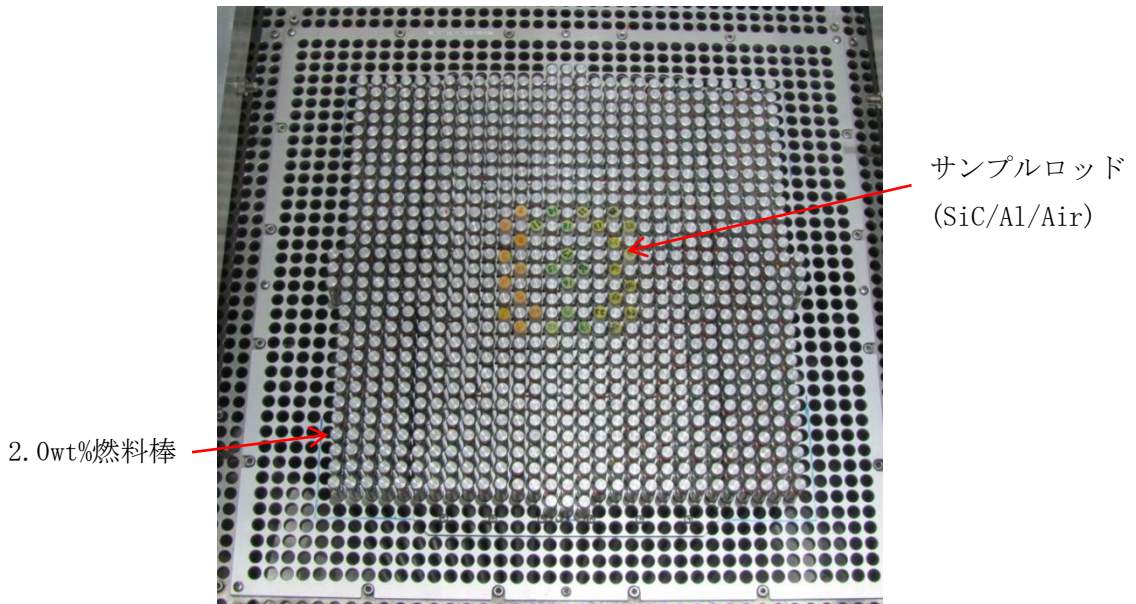
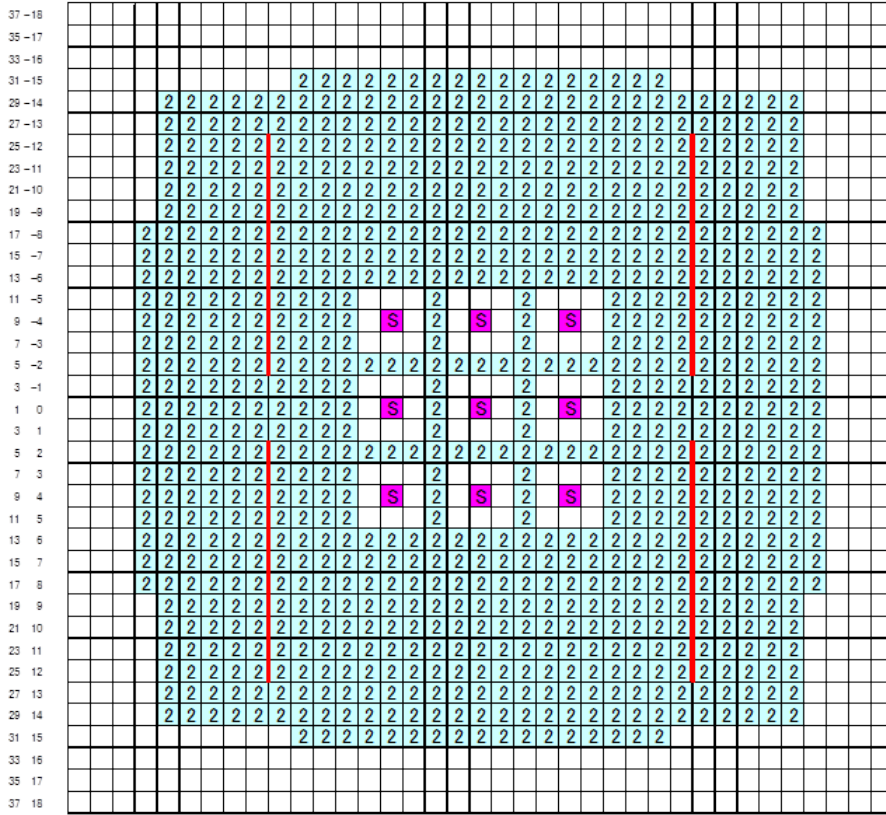


図 3. 2. 3-2 Case 2 配置図及び炉心の写真

1.5R2P828-S09

37 35 33 31 29 27 25 23 21 19 17 15 13 11 9 7 5 3 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37
 -18 -17 -16 -15 -14 -13 -12 -11 -10 -9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18



2 2%燃料棒 828 本
 S SiC試験棒 9 本
 ——— 安全板位置

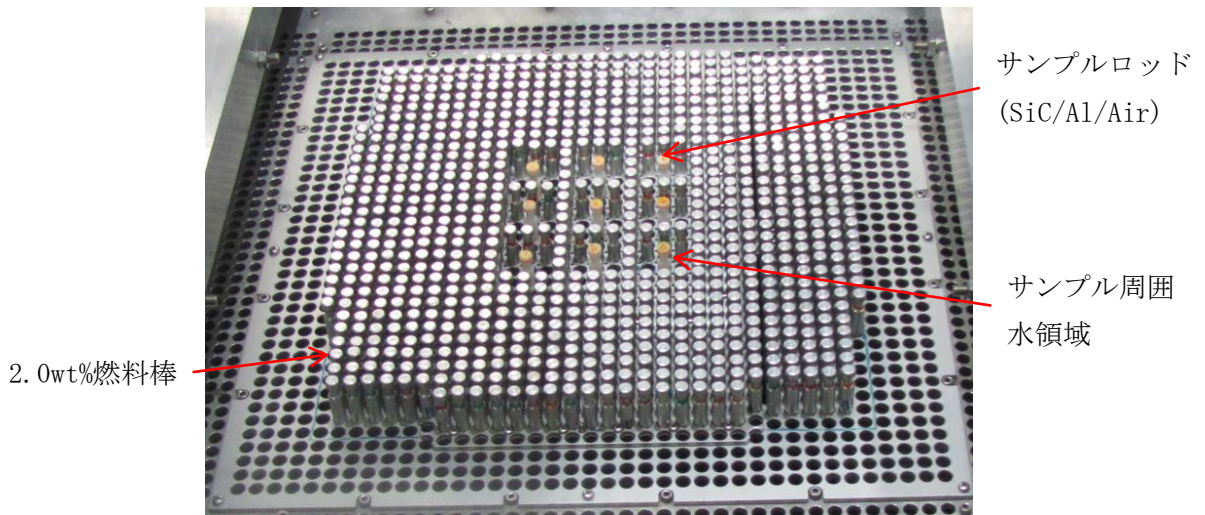


図 3.2.3-3 Case 3 配置図及び炉心の写真

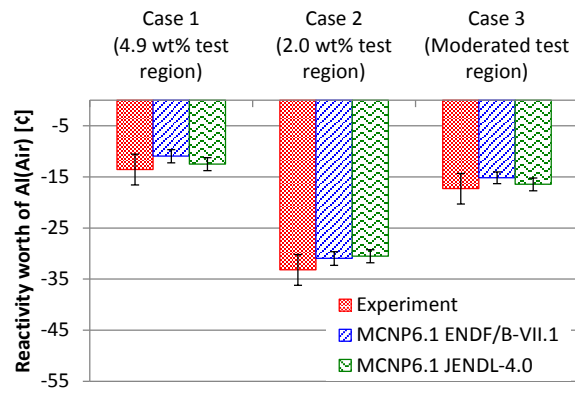


図 3. 2. 3-4 空気リファレンスとした Al の反応度価値

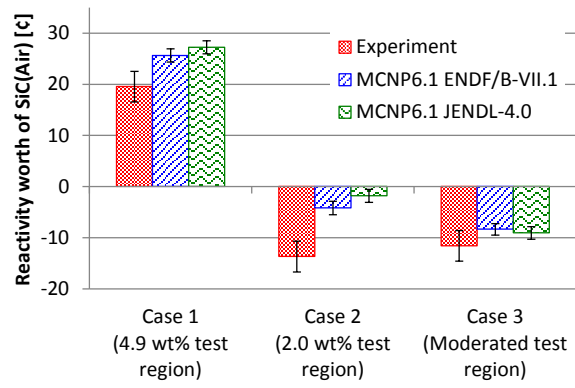


図 3. 2. 3-5 空気リファレンスとした SiC の反応度価値

ENDF/B-VII.1 (SiC sample rods)

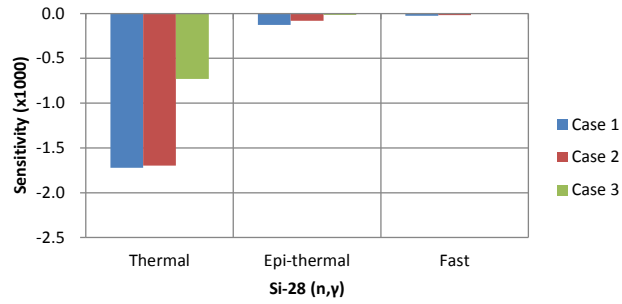


図 3. 2. 3-6 $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ に対する感度係数 (ENDF/B-VII. 1)

ENDF/B-VII.1 (SiC sample rods)

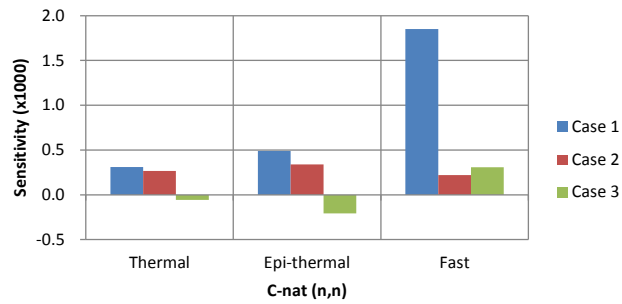


図 3. 2. 3-7 $^{nat}\text{C}(n, n)$ に対する感度係数 (ENDF/B-VII. 1)

ENDF/B-VII.1 (SiC sample rods)

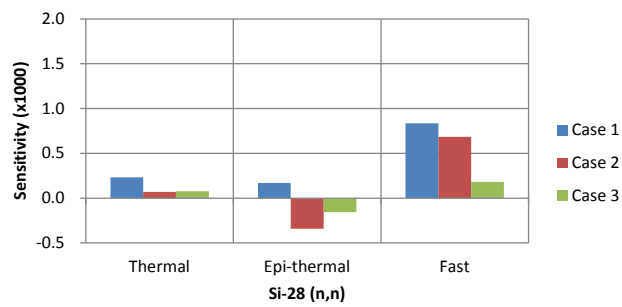


図 3. 2. 3-8 $^{28}\text{Si}(n, n)$ に対する感度係数 (ENDF/B-VII. 1)

JENDL-4.0 (SiC sample rods)

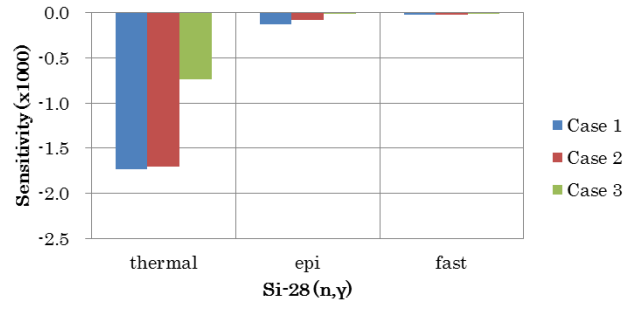


図 3. 2. 3-9 $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ に対する感度係数 (JENDL-4. 0)

JENDL-4.0 (SiC sample rods)

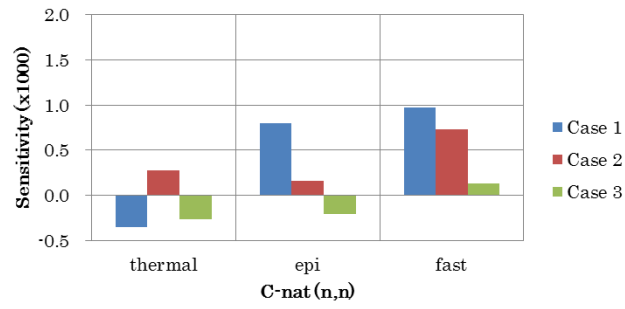


図 3. 2. 3-10 $^{\text{nat}}\text{C}(n, n)$ に対する感度係数 (JENDL-4. 0)

JENDL-4.0 (SiC sample rods)

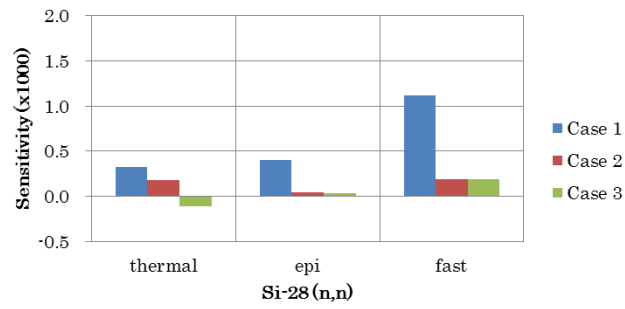


図 3. 2. 3-11 $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ に対する感度係数 (JENDL-4. 0)

3.2.4 熱衝撃試験

(1) 目的

緊急炉心冷却装置 (Emergency Core Cooling System : ECCS) による燃料冷却の際に被覆管に作用する熱衝撃を想定し、SiC 複合材の耐熱衝撃性確認のための高温クエンチ試験を行う。

(2) 熱衝撃試験の方法

2-1) 試験材料

試験に供した材料は、SiC 複合材、SiC モノリシック材である。複合材は、LPS 法により作製した SiC 複合材 (LPS 複合材) を用いた。作製方法は 3.2.1 に記載した通りである。SiC 複合材①、②は繊維を Tyranno SA、SiC 複合材③、④は Hi-Nicalon type-S を使用している。SiC モノリシック材は、複合材の比較材として、イビデン製の固相焼結モノリシック材および京セラ製の液相焼結モノリシック材を準備した。試験は、複合材：4 本、固相焼結モノリシック材：10 本、液相焼結モノリシック材：2 本をそれぞれ実施した。

試験片の形状は燃料被覆管を想定しているため、いずれも管状とした。SiC 複合材の形状は SiC 複合材①～②は長さ 50mm、外径 11mm、内径 10mm であり、SiC 複合材③～④は長さ 30mm、外径 11mm、内径 10mm であった。複合材①は内側には厚さ 0.5mm 程度のカーボンが付着していた。これは製造時のカーボン心棒の残さである。SiC モノリシックの形状は、長さ 30mm、外径 11mm、内径 10mm または長さ 50mm、外径 11mm、内径 10mm とした。

2-2) 試験方法

図 3.2.4-1 に試験装置の外観写真例を示す。モノリシックに対する熱衝撃試験方法は JIS R 1648 に規格化されているが、管状複合材に対する試験方法は規格化されていない。従って、試験は JIS R 1648 を参考に実施し、試験片形状、実施本数は適時変更した。

試験装置は、温度調整器、電気炉、アクリル水槽にて構成されており、アクリル水槽内には常温の水を設置した。電気炉の上下は解放されおり、温度上昇時には断熱材にて蓋をすることで、放熱を抑制する。試験片を水中に落下するときには断熱材を外す構造になっている。試験片は、いずれもアルミナ製のひもを用いて固定し、電気炉の上部から吊り下げ、電気炉中央部に設置した。図 3.2.4-2 に試験片設置例を示す。

試験片を設置後、試験片設置周辺温度が 1200℃になるまで温度を上昇させた。昇温時間は約 60 分である。1200℃に達した後 30 分保持し、その後ひもを切断し、試験体を水中に投下した。試験終了後は、アクリル水槽から試験体を回収した。

試験は計 3 回実施し、1 回目はモノリシック 7 本 (固相焼結モノリシック材：5 本、液相焼結モノリシック材：2 本)、SiC 複合材：1 本、2 回目はモノリシック 3 本 (固相焼結モノリシック材：3 本)、SiC 複合材：1 本、3 回目はモノリシック 2 本 (固相焼結モノリシック材：2 本)、SiC 複合材：2 本を実施した。

2-3) 評価方法

試験前後の試験片外観、ビデオ撮影による試験中の試験片の状況から、熱衝撃の影響を評価した。また、試験後の試験片は、複合材および液相焼結モノリシック材の一部に対してSEM観察を行い、き裂および剥離の状態を評価した。

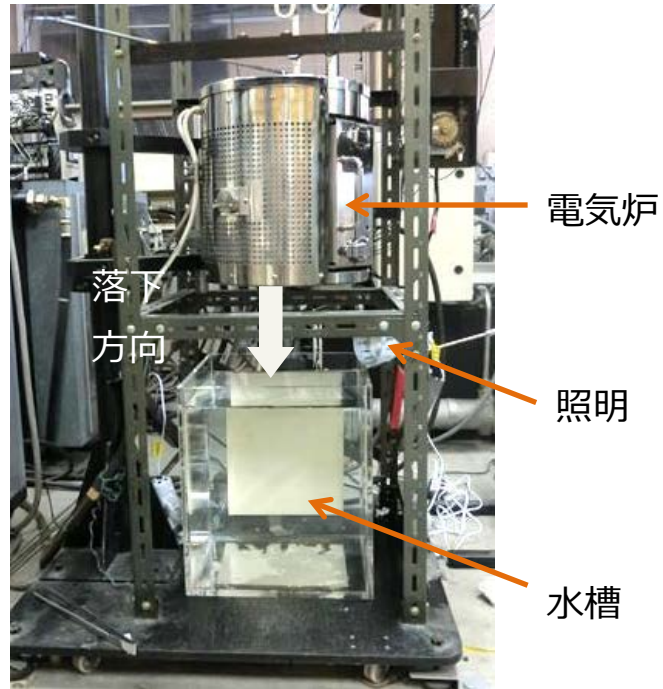


図 3. 2. 4-1 試験装置外観写真



a. 固定例

b. 電気炉内設置

図 3. 2. 4-2 試験片設置例

(3) 試験結果

図 3.2.4-3 に試験前の試験片外観写真を、図 3.2.4-4~6 に代表的な試験実施中の試験片状態写真を、図 3.2.4-7~9 に試験後外観写真を示す。SiC 複合材に対しては、2-2) に記載した試験条件以外に、同じ試験片を用いて温度 1200°C、5 分間維持した後水中に投下した試験 (SiC 複合材①2 回目) も行った。

図 3.2.4-4 に示すように、固相焼結モノリシック材は、水中投下した瞬間に破壊し、液相焼結モノリシック材は、水中投下した瞬間は破壊していないが、冷却中破壊していく様子が認められた。磯村らは、Si₃N₄ 系-BN 複合焼結体に対して、BN 含有量を変化させてポアソン比を変えることで、耐熱衝撃性を評価しており、BN 含有量の増加=ポアソン比低下により、熱衝撃破壊係数が上昇したことを報告している⁽¹⁾。本試験に使用したモノリシックのポアソン比は固相焼結モノリシック材が 0.3 に対し、液相焼結モノリシック材は 0.16 であり、液相焼結モノリシック材の方が小さく、この差が関連したと推定される。図 3.2.4-5 は SiC 複合材①および②の熱衝撃試験の状態写真である。SiC 複合材①および②はモノリシックと異なり、投下時も冷却中においても破壊せず、形状を維持したままであることが伺えた。なお、SiC 複合材①は 1 回目は 50mm の長さで実施したが、2 回目は中央部にき裂が入っていたため、その部分より切断して、試験に供した。図 3.2.4-6 は繊維に SiC 複合材③および④の熱衝撃試験の状態写真である。SiC 複合材③は水中投下時には破壊していないが、試験片が赤色から黒色に変化した時点で破壊が始まったのを確認した。SiC 複合材④は SiC 複合材①および②と同様、破損せずに形状を維持しているのが認められた。

図 3.2.4-7 および 8 に示すように、固相焼結モノリシック材はすべて破壊し、液相焼結モノリシック材は 1 本破壊したが、1 本は端が一部欠損で形状を維持していた。以上のことから、モノリシックは 1200°C の熱衝撃によって破壊することが分かった。

図 3.2.4-9 より、SiC 複合材①は 1 回目、2 回目ともに管は破壊せず、管形状を維持していた。SiC 複合材①のカーボン は 1 回目の試験後の外観より内側に残存していないことを確認した。カーボンは高温大気中では酸化する特性をもつため、試験中に酸化燃焼して消失することを予想していたが、予想通り、昇温および温度 1200°C に維持している間に燃焼した。SiC 複合材②は製作時に入ったき裂および破損した付近が熱衝撃により破損しているのを確認した。しかし、それ以外のエリアは形状を維持しており、複合材①と同様、耐衝撃性を持っていると考えられる。SiC 複合材③と④については、③は破損、④は破損しておらず、管形状を維持していた。図 3.2.4-10 に SiC 複合材③、④の断面、外観観察写真を示す。研磨前断面写真より、④はカーボン芯棒の外周に沿って比較的均一に管が製作されているが、③は凹凸が認められた。その影響は、研磨後の外観観察からも認められ、SiC 複合材③の管表面状態は SiC 複合材④に比べ、白色部分と黒色部分と明確に分かれていた。これは、SiC 繊維の巻き方が偏ったためと考えられ、そのため、繊維とマトリックスの剥離による引き抜き効果が現れず、応力集中が生じ、破壊したと推定される。

図 3.2.4-11~12 に代表的な試験後試験片の SEM 観察写真を示す。モノリシックは SiC 複合材のマトリックスが液相焼結材を用いていることから、比較として液相焼結にて製作されている液相焼結モノリシック材の破断面に対して観察を行った。破面はほぼ粒界に沿って割れて

おり、一部粒内にき裂の発生が認められた。急速冷却に伴う熱衝撃の影響を受け、粒界に沿って破壊したと考えられる。SiC 複合材①については側面を観察することで、熱衝撃によるき裂有無を評価した。その結果、一部に繊維とマトリックスの間に剥離を確認するとともに、繊維にき裂が入っているのが観察された。急速冷却による影響を受け、繊維とマトリックスの剥離および繊維内のき裂は発生したが、管形状の維持が困難になるほどの劣化ではないと推定され、複合材としての機能が十分発揮されたと考えられる。

(4) まとめ

- ・温度 1200°Cにおける熱衝撃試験の結果、常圧焼結および液相焼結に関わらずモノリシックは破壊し、管形状を維持不可能であることが分かった。
- ・本研究にて製作した SiC 複合材は、熱衝撃試験において破壊せず形状を維持しており、温度 1200°Cからの熱衝撃に耐えられることが分かった。

参考文献：

- (1) 磯村、船橋、内村、川崎製鉄技報 Vol.21 No.4 P.17-22 (1989)

固相焼結モノリシック材（長さ：30mm）	固相焼結モノリシック材（長さ：50mm）
	
液相焼結モノリシック材（長さ：30mm）	
	
SiC 複合材①（1回目）	SiC 複合材①（2回目）
	
SiC 複合材②	
	
SiC 複合材③	SiC 複合材④
	

図 3. 2. 4-3 試験前の試験片外観写真







固相焼結モノリシック材（長さ 50mm）	液相焼結モノリシック材（長さ 30mm）
	
	
	

図 3. 2. 4-4 試験実施中の試験片状態写真（モノリシック）

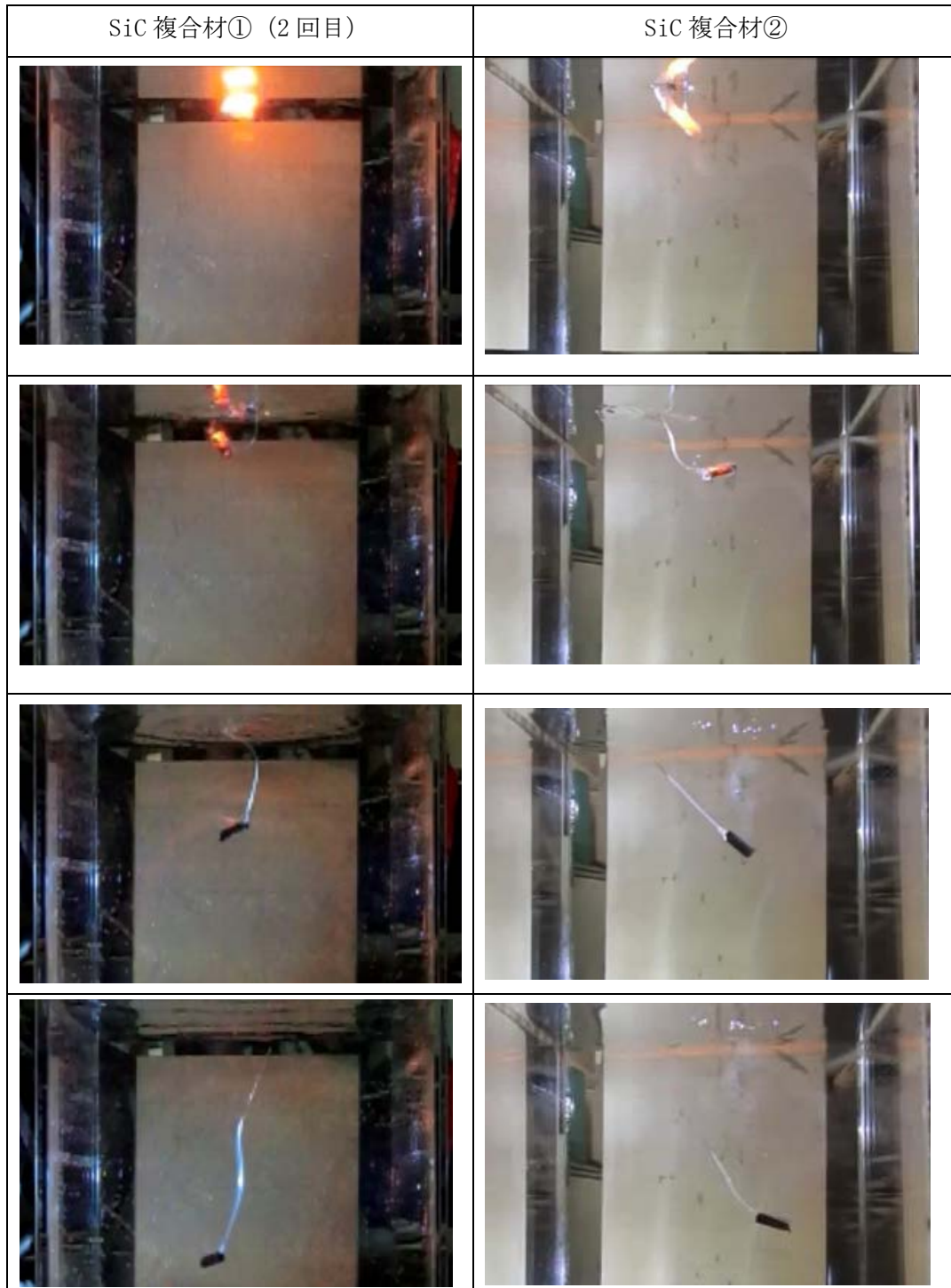


図 3. 2. 4-5 試験実施中の試験片状態写真 (SiC 複合材①、②)

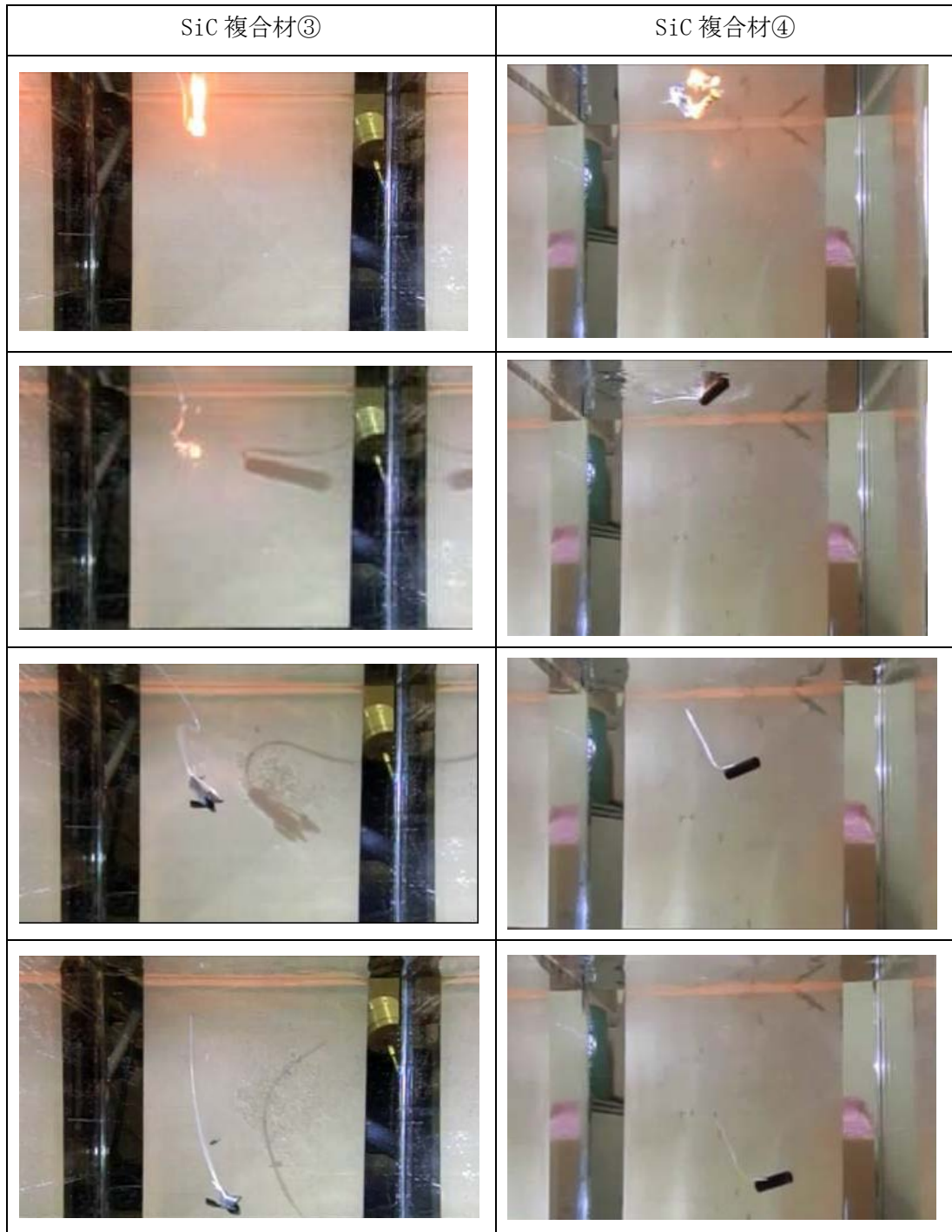


図 3.2.4-6 試験実施中の試験片状態写真 (SiC 複合材③、④)

固相焼結モノリシック材 (1 本目)	固相焼結モノリシック材 (2 本目)
	
固相焼結モノリシック材 (3 本目)	固相焼結モノリシック材 (4 本目)
	
固相焼結モノリシック材 (5 本目)	
	

図 3. 2. 4-7 試験後の試験片外観状態写真例
(固相焼結モノリシック材)



液相焼結モノリシック材 (1本目)	液相焼結モノリシック材 (2本目)
	

図 3.2.4-8 試験後の試験片外観状態写真 (液相焼結モノリシック材)

SiC 複合材① (1回目)	SiC 複合材① (2回目)
	
<p data-bbox="440 1193 608 1227">SiC 複合材②</p> 	
<p data-bbox="440 1543 608 1576">SiC 複合材③</p> 	<p data-bbox="994 1543 1161 1576">SiC 複合材④</p> 

図 3.2.4-9 試験後の試験片外観状態写真 (SiC 複合材)

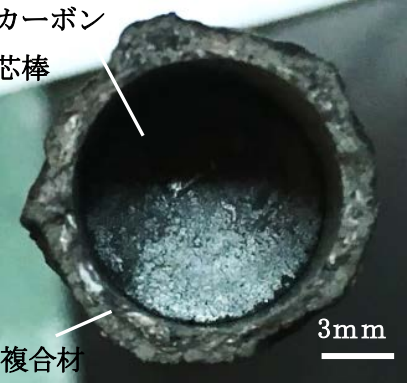

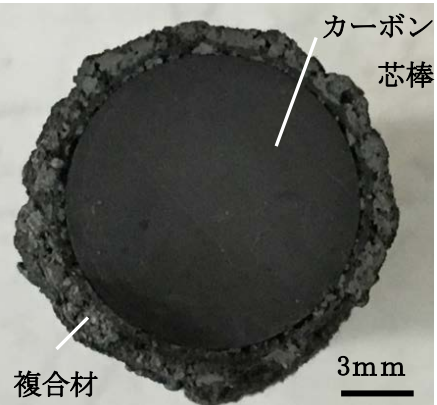

	製作後の断面観察（研磨前）	研磨後の外観観察
SiC 複 合 材 ③	 <p>カーボン 芯棒</p> <p>複合材</p> <p>3mm</p>	 <p>10mm</p>
SiC 複 合 材 ④	 <p>カーボン 芯棒</p> <p>複合材</p> <p>3mm</p>	 <p>10mm</p>

図 3. 2. 4-10 SiC 複合材③、④の断面、外観観察写真

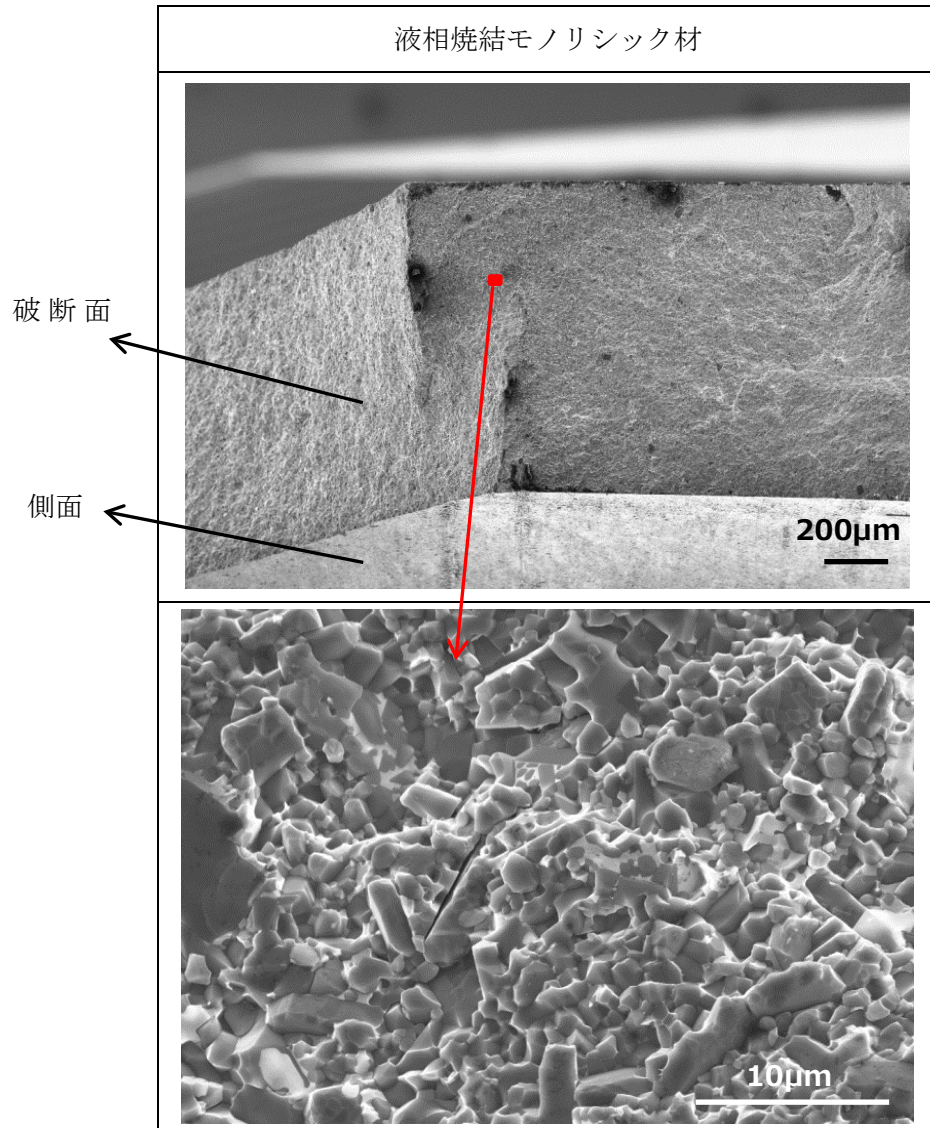


図 3. 2. 4-11 試験後のSEM観察写真（液相焼結モノリシック材）



管状試験片

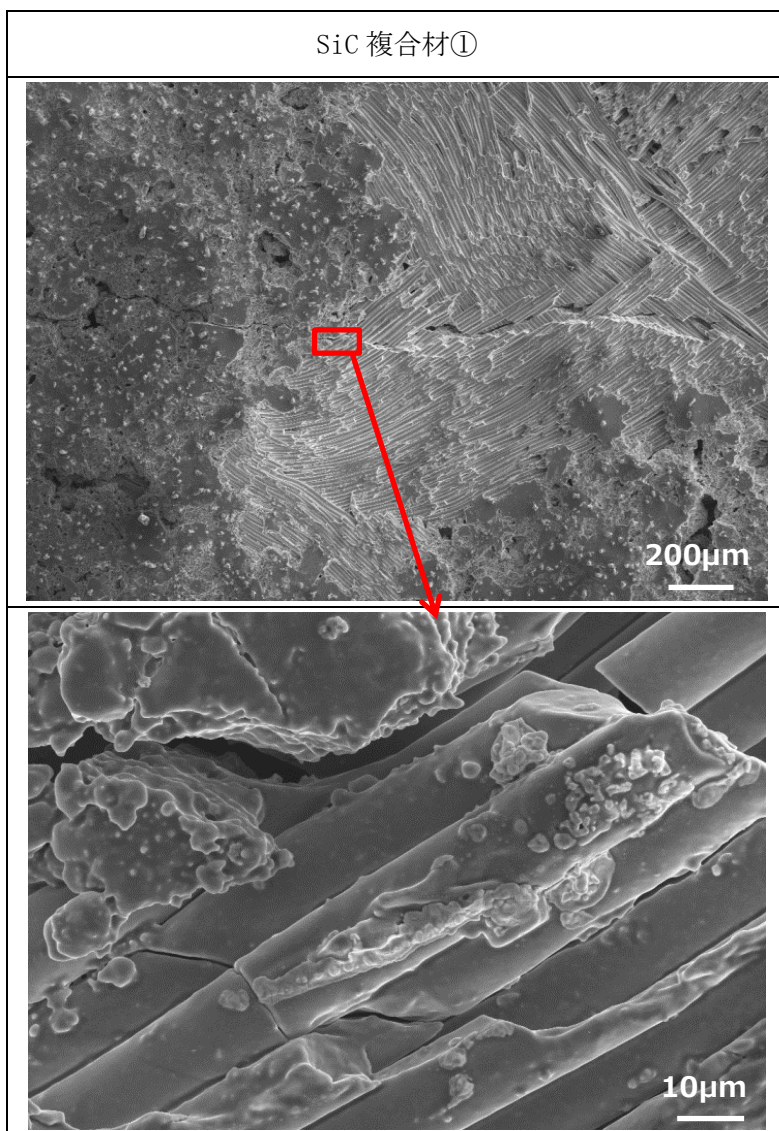


図 3. 2. 4-12 試験後の SEM 観察写真 (SiC 複合材①)
<側面の一部を拡大観察>

3.3 SiC 試料の照射試験（平成 24 年度～平成 27 年度）

3.3.1 雰囲気電子線照射試験（再委託先：北海道大学）

(1) 目的

平成 25 年度に作製したマスフローボックスシステム装置及び環境セルを用いて、雰囲気電子線照射試験を行い、照射下 SiC 酸化のメカニズムを明らかにする。並行して、新たに水蒸気雰囲気で使用可能な環境セルに関する既往研究調査を行う。

(2) 方法

マスフローボックスシステム装置の概要

本研究で使用する密閉型環境セルホルダーの外観を図 3.3.1-1 に示す。超高圧電子顕微鏡(HVEM; JEM-ARM1300)のサイドエントリーゴニオメータに対応したガス還流加熱一軸傾斜試料ホルダーとなっている。試料ホルダー先端部には隔膜型ガス雰囲気部(試料室)と試料直接加熱機構(ワイヤーヒータによる直接加熱)が組み込まれている。試料室内のガス環境設定は、別構成のガス環境制御装置を接続して行う。



図 3.3.1-1 HVEM 用密閉型環境セルホルダーの外観

図 3.3.1-2 は超高圧電顕用環境セルシステム全体の回路図である。セル内の排気はターボ分子ポンプ(TMP)と組み合わされたドライポンプ(DP)で行う。配管振動によるホルダー本体の振動を防止するため、振動の激しい DP は装置外の離れた位置に配置され、ステンレス製フレキシブルチューブにて TMP と接続されている。セル内の到達圧力は 5.0 ~ 6.0 Pa 程度である。これは、配管が細く(1/4 インチ径)、ポンプからホルダーまでの距離が長いことなどが原因している。使用中の水素ガス源としては(株)日本製鋼所製の MH タンクを使用し、一定圧の高純度のガスを供給している。ガス供給経路にはニードルバルブ、マスフローコントローラー、マスフローメーターを設置し微調整を行う。また、バッファータンクを設置することにより、セル内の急激な圧力上昇を防止している。

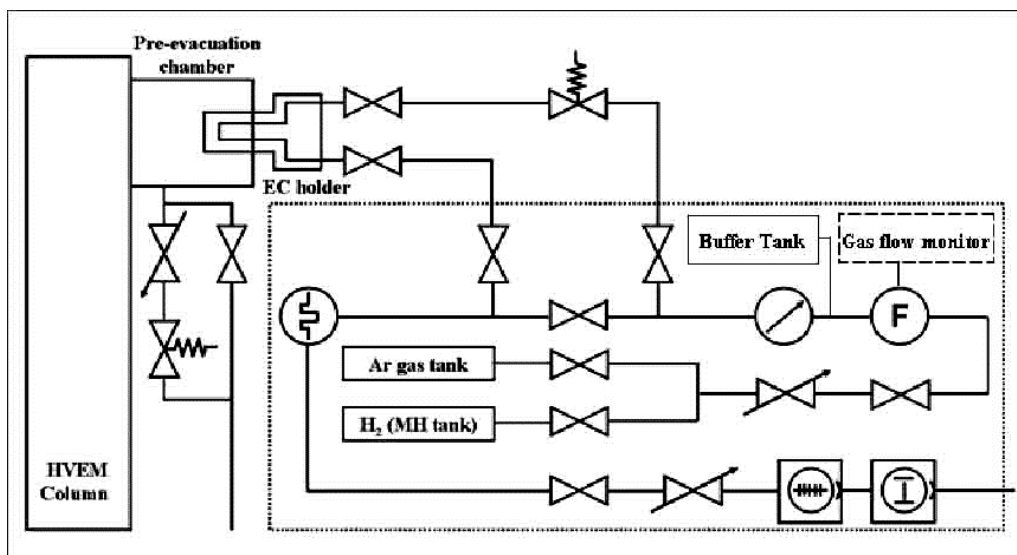


図 3.3.1-2 超高压電顕用環境セルシステム全体の回路図

図 3.3.1-3 は環境セルホルダー、ガス環境制御装置組み込み超高压電子顕微鏡本体の外観である。予備排気系に設置したマニュアルバルブおよび電磁バルブからなる排気ラインにより、ホルダー予備排気時の本体予備排気室と環境セル内部の圧力差を制御することで、隔膜の破損を防止する。本体の試料室と加速管排気ラインの二箇所に分圧計を設置し、隔膜を介して鏡筒内に漏れ出すガスを検知する。ガスの分圧についてはリミット値が設定され、分圧が一定値に達すると連動して本体の電子銃と高压が切断されると同時に、ゴニオメータ付近の水素ガス供給経路の電磁バルブが自動的に閉まり、本体への水素ガスの流入が最小限に抑えられる。

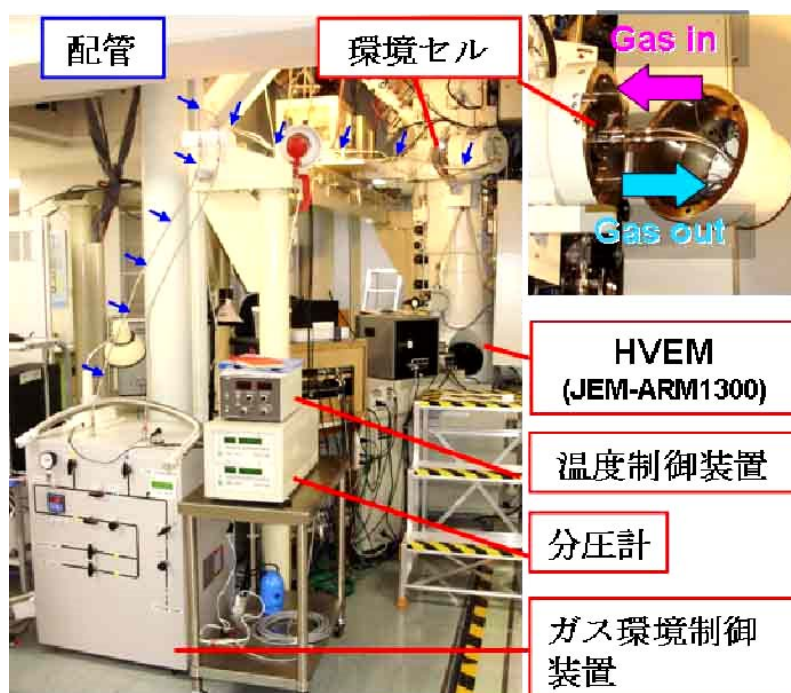


図 3.3.1-3 超高压電子顕微鏡環境セルシステム外観

酸素ガス雰囲気での SiC の電子線照射実験を行うため、酸素ガスライン、水蒸気ライン及びキャリアガスとしてのアルゴンガスラインの 3 系統マスフローコントローラーシステム（図 3.3.1-4）を既存の環境ガス制御装置に接続し、環境セルおよび超高圧電子顕微鏡に組み込んだ（図 3.3.1-5）。配管動作は、ガスフロー：2cc/min 以上、鏡体真空度：5E-5Pa 以上、環境セル真空度：1E-2Pa 以上及び環境セルガス圧：1 E-2MPa 以上である。

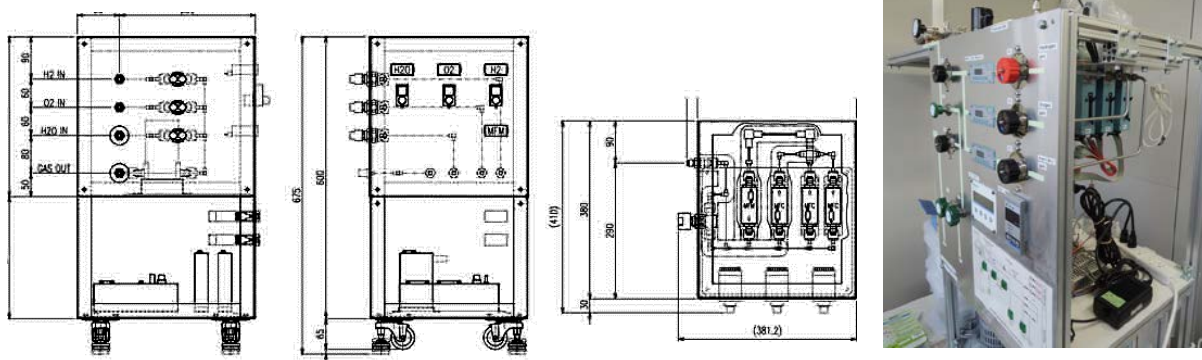


図 3.3.1-4 3 系統マスフローコントローラーシステム

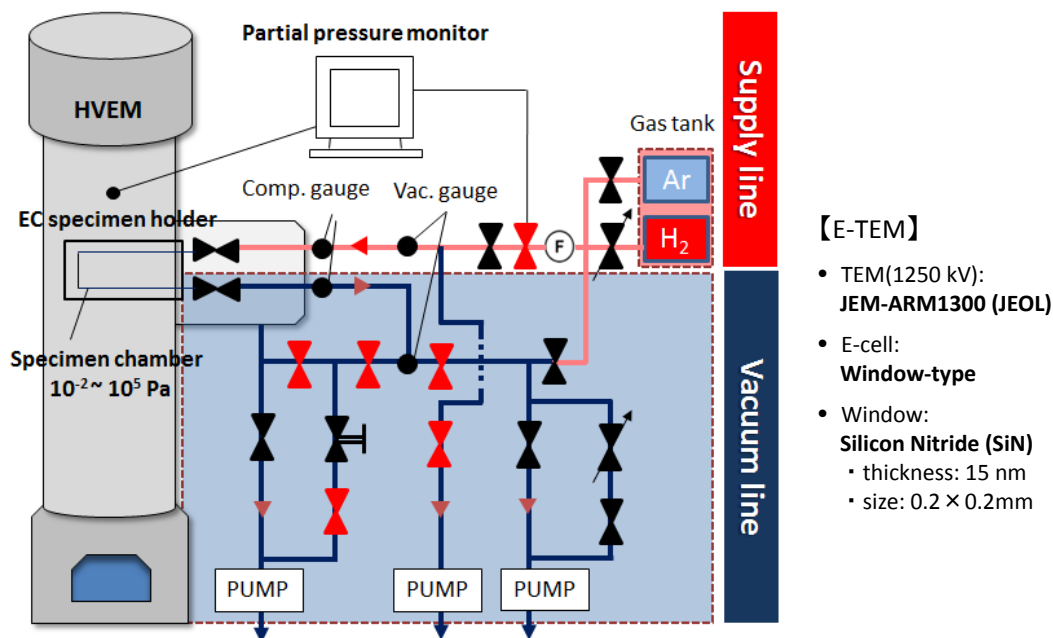


図 3.3.1-5 超高圧電子顕微鏡環境セルシステムの回路図

真空環境下における広範な温度での電子線照射実験

化学蒸着法Chemical Vapor Deposition (CVD)で作製したCVD-SiC (京大提供) を、実験試料として用いた。CVD-SiCおよびCVD-SiCナノ粉末と6%の助剤を液相焼結して高結晶化させたLPS6-SiC材料を収束イオンビーム装置(FB-2100HITACHI) を用いて $20 \times 20 \times 2$ (μm)に切り出したSiC 薄片を装置内のピックアッププローブで取出し、環境セルホルダー用特殊ワイヤーヒーターへタングステンデポジットにより固定した(図3.3.1-6)。加工時、材料表面にAu 蒸着を施し、FIB による薄片試料切り出し時の観察領域へのGa イオンの侵入を防止した。続いて、FIB-SEM (JIB-4600F) を用いて固定した薄片の薄膜化処理(～数10 nm-thick)を行い、雰囲気制御電子線照射その場観察用の試料とした。

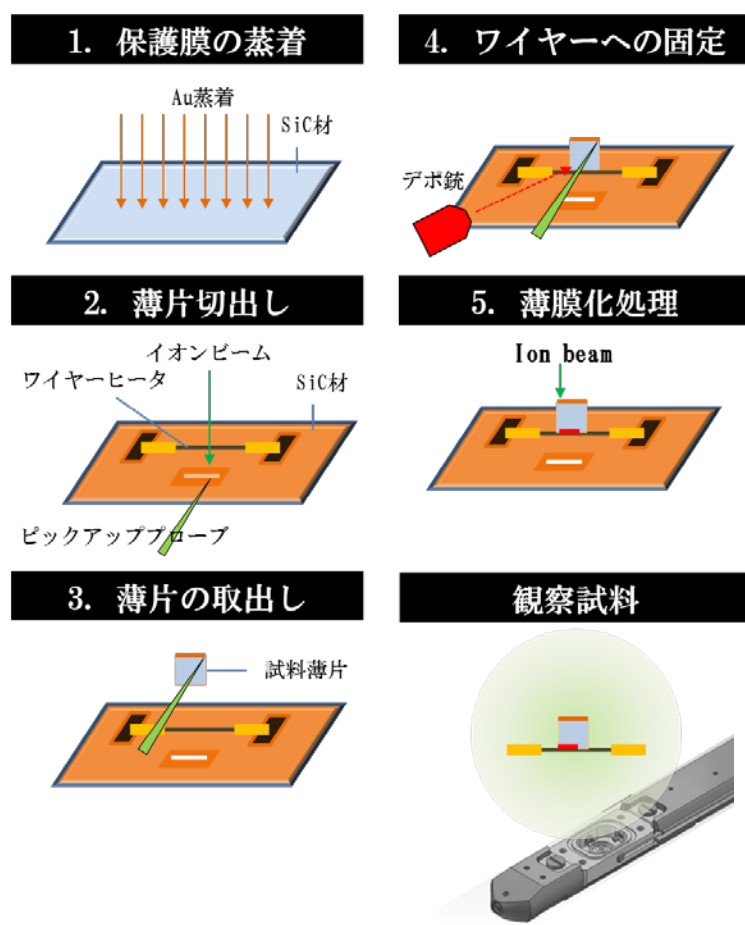


図3.3.1-6 電子線照射実験用SiC薄膜の作製とヒーターワイヤーへの固定手順

図3.3.1-7に作製した観察試料の実体顕微鏡像を示す。2枚のSiC 薄片試料は、ヒーターに固定されている。図3.3.1-8にこの薄片試料の上面および側面から撮影したSEM観察像を示す。両端がヒーター上に担持された薄片試料は、その中央部が薄膜化された領域であり、この厚さは最も薄い場所で約80 nmであった。また、図3.3.1-9に薄膜部上部および下部の元素分布を示す。これより、Ga は表面のW 層中のみに存在することを確認した。従って、観察領域としてW 層以下の薄膜上部の領域を選択した。

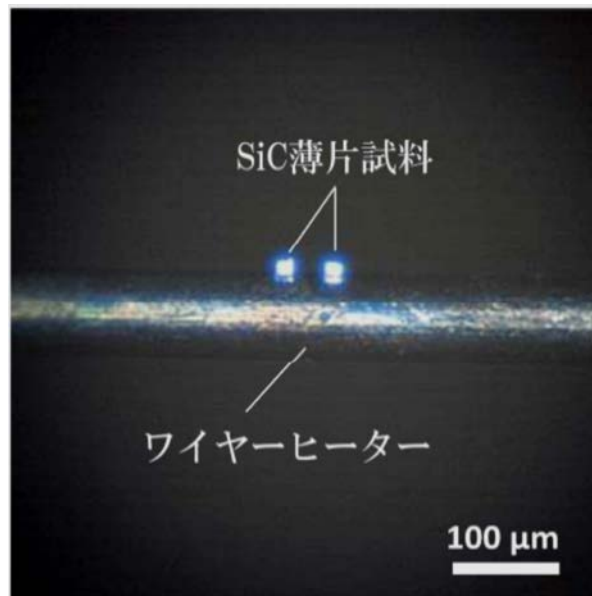


図 3. 3. 1-7 ヒーターワイヤーに固定した SiC 薄片試料の実体顕微鏡像

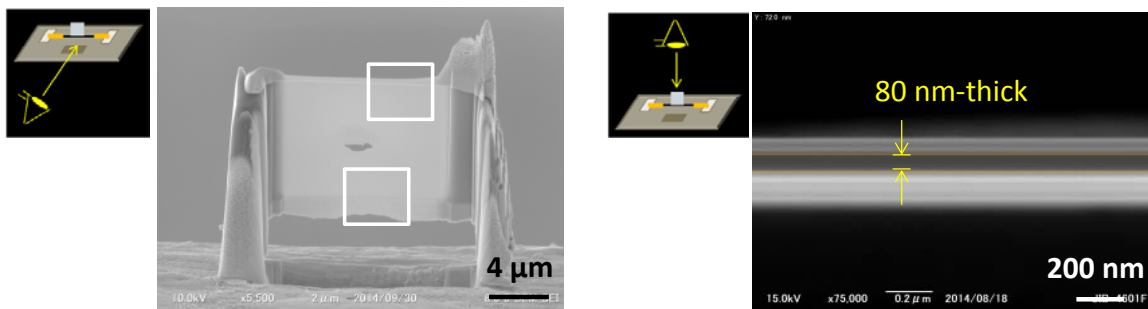


図3. 3. 1-8 ヒーターワイヤーに固定したSiC 薄片試料のSEM像

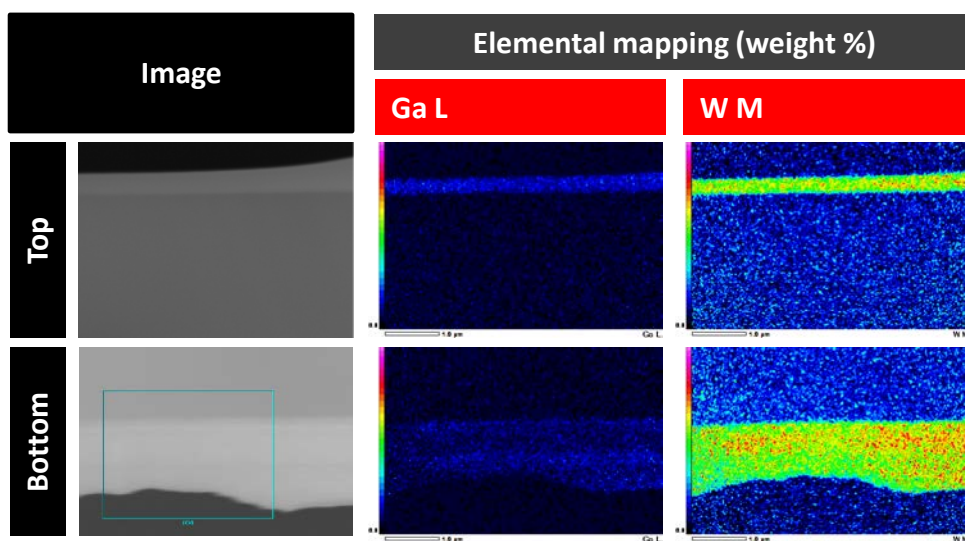


図3. 3. 1-9 SiC 薄片試料の薄膜部上部(Top)および下部(Bottom)の元素分布

ガス雰囲気電子線照射およびその場観察は、超高圧電子顕微鏡（JEM-ARM1300, JEOL）および本研究で開発したEHVEM システムで行った。電子線照射その場観察実験は、照射温度を室温及び350°C、雰囲気を真空及び酸素として、最大5分間行った。表 3.3.1-1 に雰囲気制御電子線照射の実験条件を示す。また、雰囲気制御照射実験後の試料は、収差補正操作透過型電子顕微鏡(Titan)に付属したエネルギー分散X線分析(EDS)および電子線マイクロアナライザー(EPMA)に付属した軟X線発光分光法(SXES)により、照射前後における試料表面の化学組成変化を精査した。

表3.3.1-1 雰囲気制御電子線照射の実験条件

温度	室温, 350°C	
雰囲気	真空(5.0×10^{-2} Pa)	酸素(12, 43kPa)
損傷量[dpa]	8.3	8.3
損傷速度[dpa/s]	2.3×10^{-3}	2.3×10^{-3}

(3) 結果

図 3.3.1-10 に真空および酸素(12kPa)雰囲気・室温での電子線照射下における微細組織変化を示す。電子線照射により CVD-SiC 薄膜中に欠陥が導入されているものの、室温、低損傷量条件では欠陥クラスターは観察されなかった。一方、照射中に回折図形の変化が観られ、雰囲気の差異が照射中の SiC の構造変化に影響を及ぼした可能性がある。試料として用いた CVD-SiC 材中には積層欠陥が高密度に存在するため、明視野像および電子線回折パターンには、これに由来する線状組織および回折スポットが見られる。電子線回折パターンに見られる高強度の回折スポットは、母相の α -SiC に由来するものである。いずれの雰囲気においても、明視野像では照射領域に黒いコントラストが生じ、電子線回折パターンでは回折スポットが消失した。さらに、真空条件では全ての回折スポットの強度が低下していたのに対し、酸素雰囲気条件では高次の回折スポットで強度低下が観られた。

図 3.3.1-11 に、酸素(43kPa)雰囲気・室温での電子線照射下における微細組織変化のその場観察結果を示す。この結果より、図 3.3.1-10 で見られた照射損傷量の増大に伴う回折スポットの強度低下は、高次の回折スポットで優先的に生じていたことが判明した。また、透過波近傍に見られる積層欠陥に由来する回折スポット強度にも同様の傾向が見られた。電子線照射下における SiC のアモルファス化を試料作製時に表面に付着した酸素が促進する⁽¹⁾という報告もあり、酸素雰囲気電子線照射下では、SiC 結晶構造の無秩序化すなわちアモルファス化が進行した可能性がある。これまで、高真空雰囲気電子線照射下での SiC のアモルファス化について、主な先行研究は試料温度や電子線の加速電圧の影響に関するもの⁽²⁾であり、低温(108 K)⁽³⁾から室温⁽⁴⁾におけるアモルファス化の進行が報告されている。

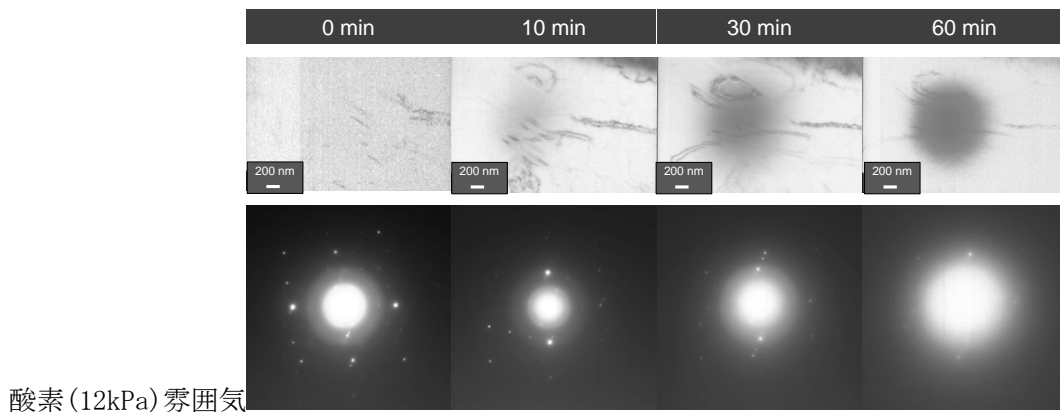
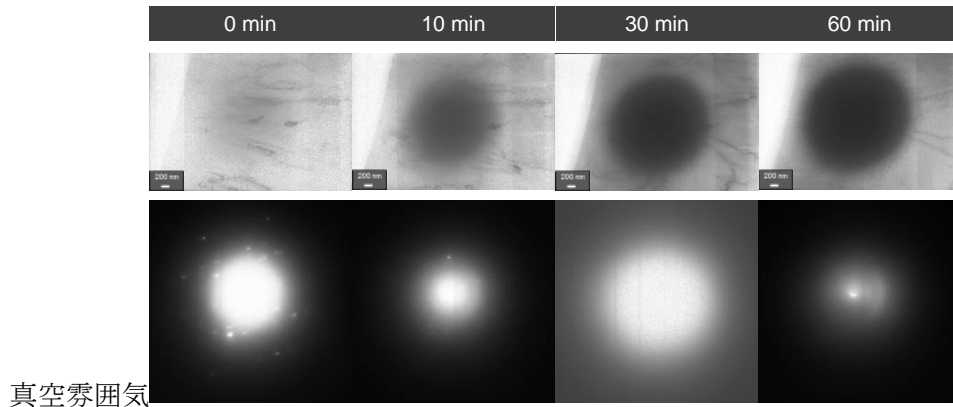


図 3. 3. 1-10 真空雰囲気と酸素雰囲気電子線照射下における CVD-SiC の微細組織変化

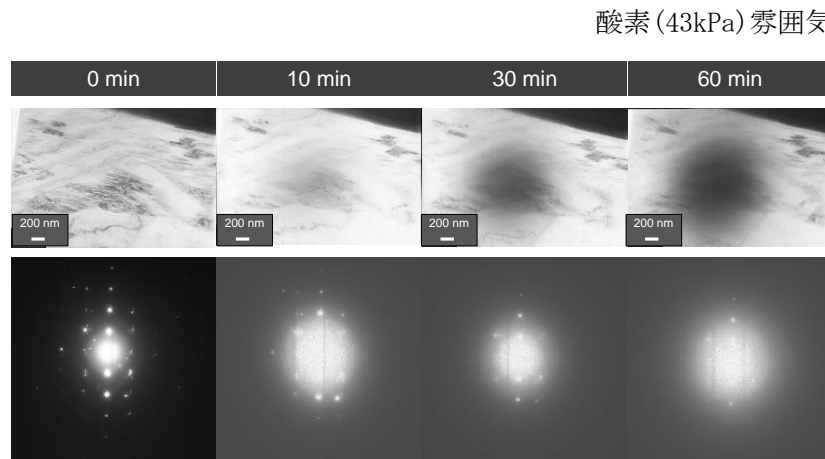


図 3. 3. 1-11 酸素雰囲気電子線照射下における CVD-SiC の微細組織変化その場観察結果

図 3. 3. 1-12(上段)に室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC の外観を示す。照射領域中心にコンタミネーションの付着が観察される。この状態では、試料表面における詳細な元素濃度分析が困難であるため、収束イオンビーム装置(FIB)を用いて試料表面のコンタミネーションの除去を試みた。FIB 加工後の試料の外観を図 3. 3. 1-12(下段)に示す。試料厚さが全体的に平均化し、湾曲も観られないことから、SiC 試料表面を損傷させずにコンタミネーションを除去できたと言える。

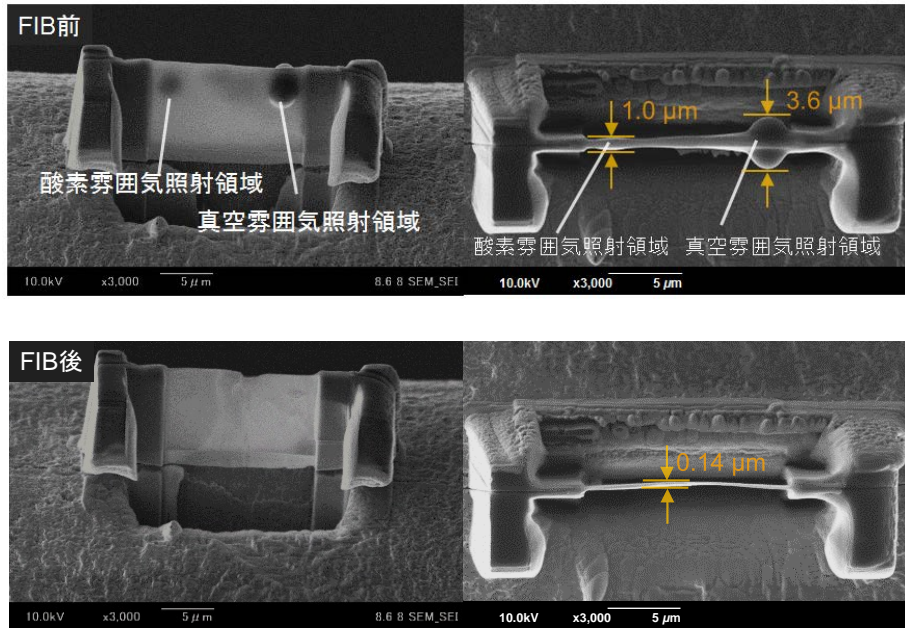


図 3. 3. 1-12 室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC の外観
照射領域に付着したコンタミネーション(上段)と
収束イオンビーム (FIB)によるコンタミネーション除去後の試料外観(下段)

図 3. 3. 1-13 に、室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC のコンタミネーション除去後の微細組織を示す。コンタミネーション除去により、CVD-SiC 由来の制限視野回折像が明確に観られるようになった。明視野像には不規則なコントラストが観察されたが、回折図形には該当するスポットが観られないことから、試料表面における非晶質な物質の存在が示唆される。図 3. 3-14 に、当該領域における元素濃度分布を示す。真空および酸素雰囲気照射した領域の明視野像においてははっきりしたコントラストが観察されるが、EDS による詳細な元素濃度分析結果では明確な軽元素の濃度変調は観察されない。さらに、SXES による試料最表面層の元素濃度分析結果を図 3. 3-15 に示す。

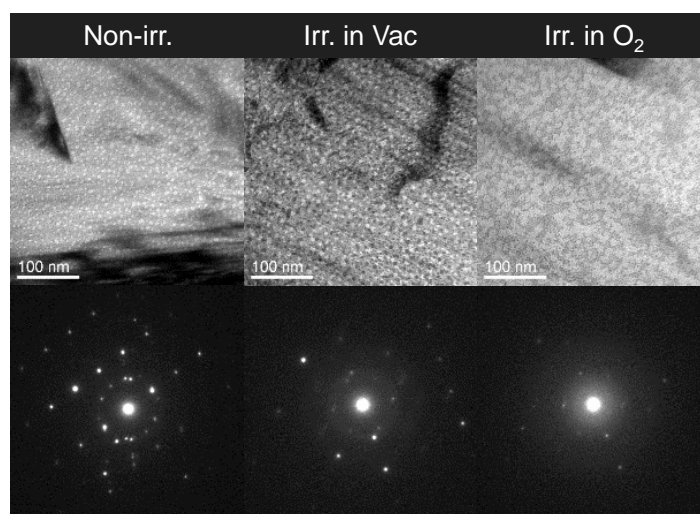


図 3. 3. 1-13 室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC のコンタミネーション除去後の微細組織

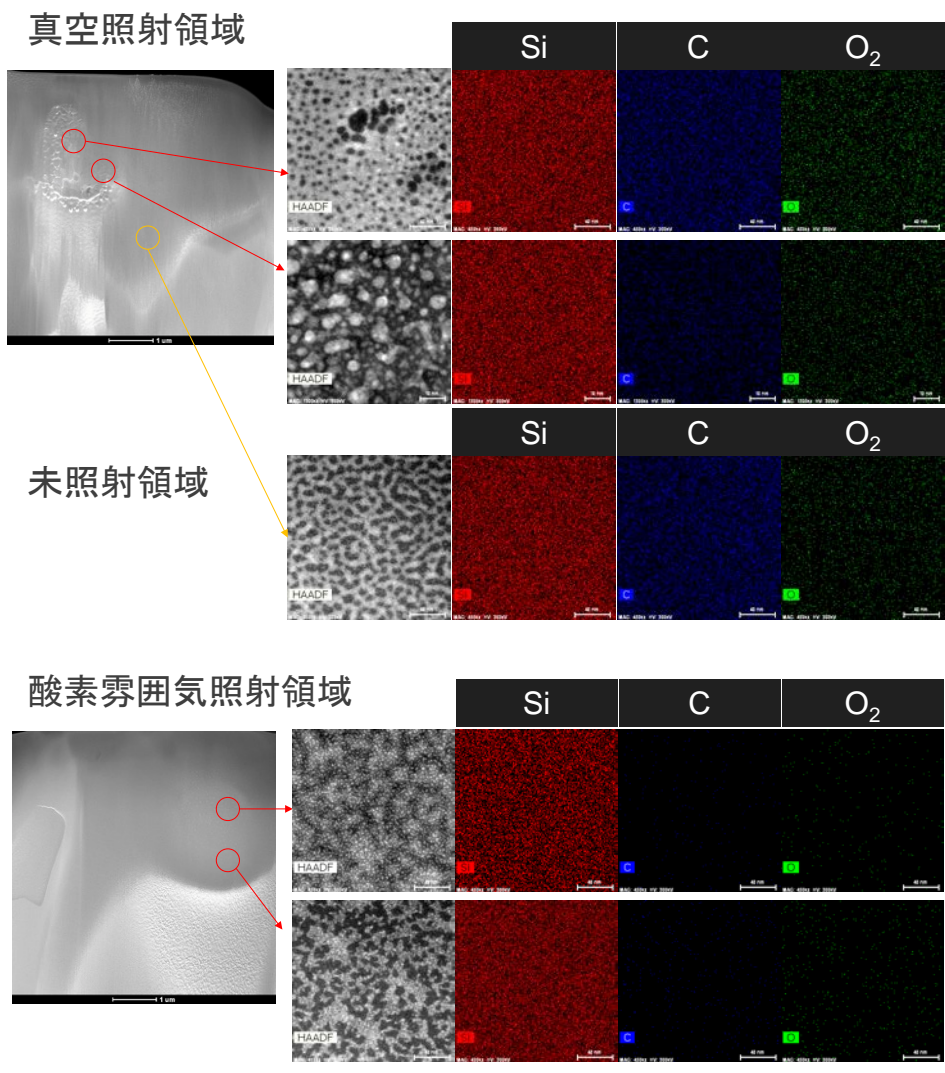


図 3.3.1-14 室温で雰囲気電子線照射した CVD-SiC の照射領域における元素濃度分布

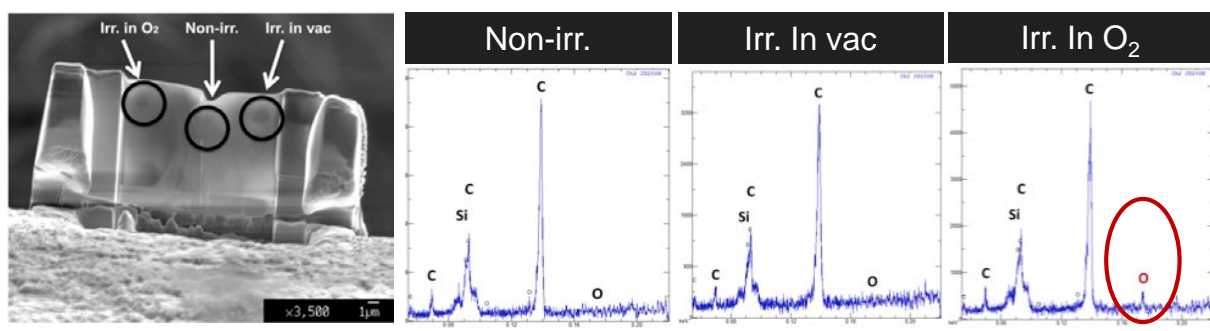


図 3.3.1-15 CVD-SiC の室温・雰囲気電子線照射後の SXES 表面分析結果
(酸素雰囲気電子線照射による試料表面における SiO₂ の形成を確認)

CVD-SiC の室温・雰囲気電子線照射後の SXES 表面分析から、酸素雰囲気電子線照射した領域において典型的な SiO₂ 由来のエネルギーピークが確認されたことから、酸素雰囲気中で CVD-SiC を照射すると、非晶質な SiO₂ の形成を伴う SiC の腐食が試料表面から進行することが実験的に確かめられた。

CVD-SiC を用いた雰囲気電子線照射実験から、酸素雰囲気での照射が SiC 最表層における SiO₂ の形成を促進することが判明したことを踏まえ、高結晶化させた LPS6-SiC 材料に対し、低損傷量照射実験を行い、試料最表層の損傷挙動を調査した。図 3.3.1-16 に室温で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の外観を示す。低損傷量の場合、照射領域表面におけるコンタミネーションの付着はほとんど観られなかったため、照射実験後に FIB 加工を経ずに濃度分析を行うことができた。

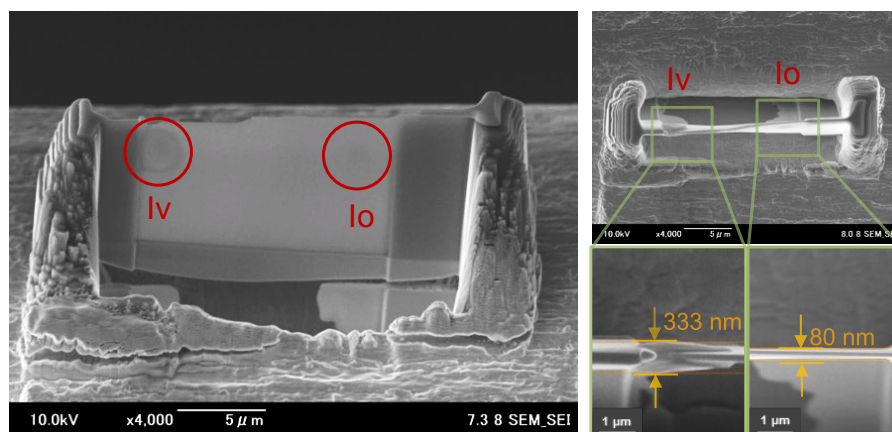


図 3.3.1-16 室温で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の外観
(低損傷量の場合、照射領域表面におけるコンタミネーションの付着はほとんど観られない)

図 3.3.1-17 に、室温で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の微細組織を示す。真空および酸素雰囲気・室温で照射した LPS6-SiC において、表面の損傷組織および化学組成に大きな差異が観られた(図 3.3.1-18)。特に、酸素雰囲気での照射した領域において高濃度の O が検出されたが、真空雰囲気での照射した領域における O 濃度分布は極めて特徴的で、コンタミネーション由来の分布と言える。室温で雰囲気制御照射実験を行った LPS6-SiC 試料の SXES 分析においても典型的な SiO₂ のエネルギープロファイル (図 3.3.1-19) が得られた。この SiO₂ の形成は、酸素圧力の増加とともに顕著となる傾向にある。一方、電子顕微鏡による構造解析では SiO₂ の結晶性が認められないことから、酸素雰囲気の照射で形成する SiO₂ は、CVD-SiC の場合と同様にアモルファスの可能性が高い。

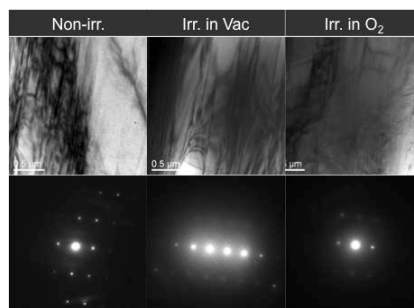


図 3.3.1-17 室温で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の微細組織

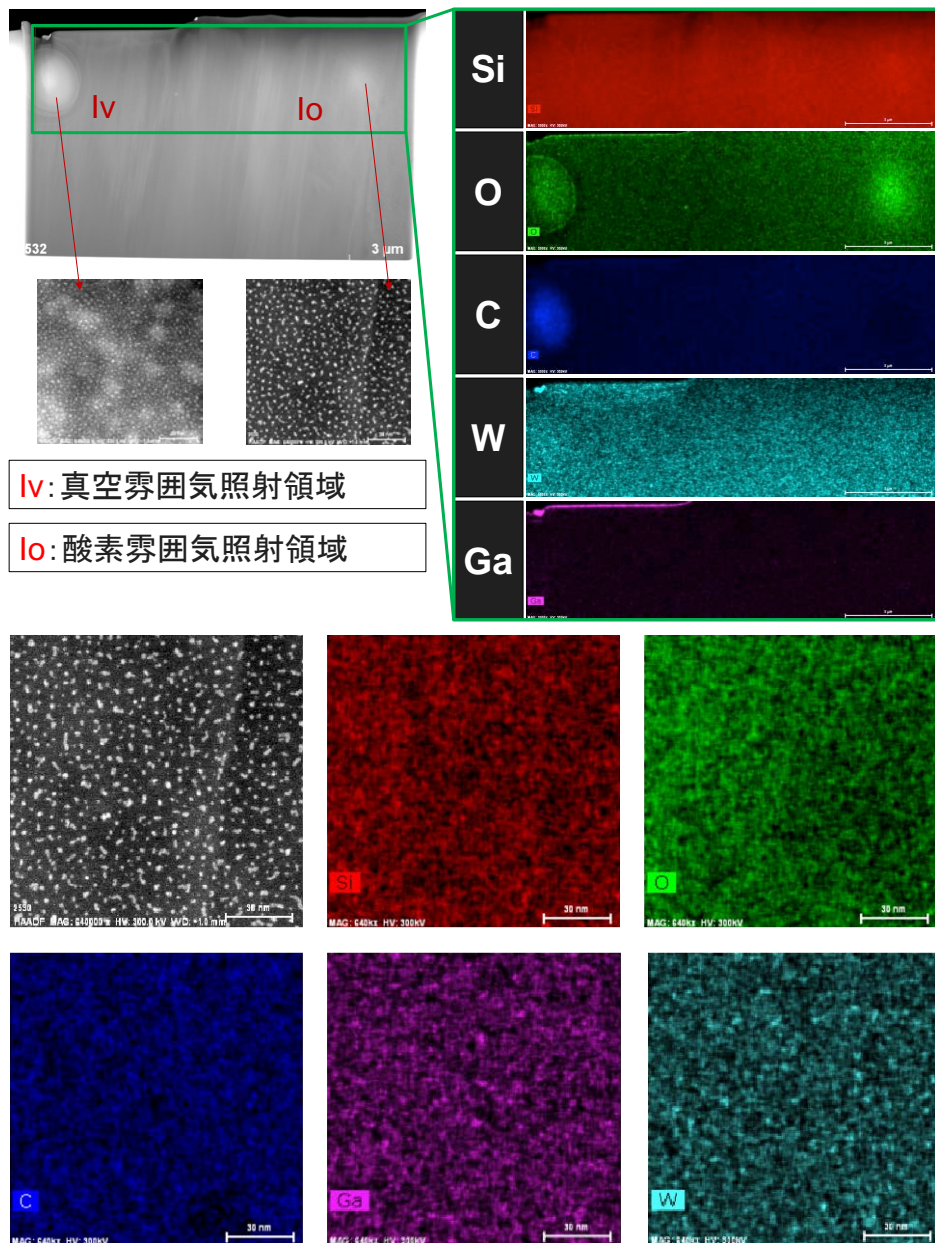


図 3. 3. 1-18 雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の照射領域における元素濃度分析 (EDS) 結果

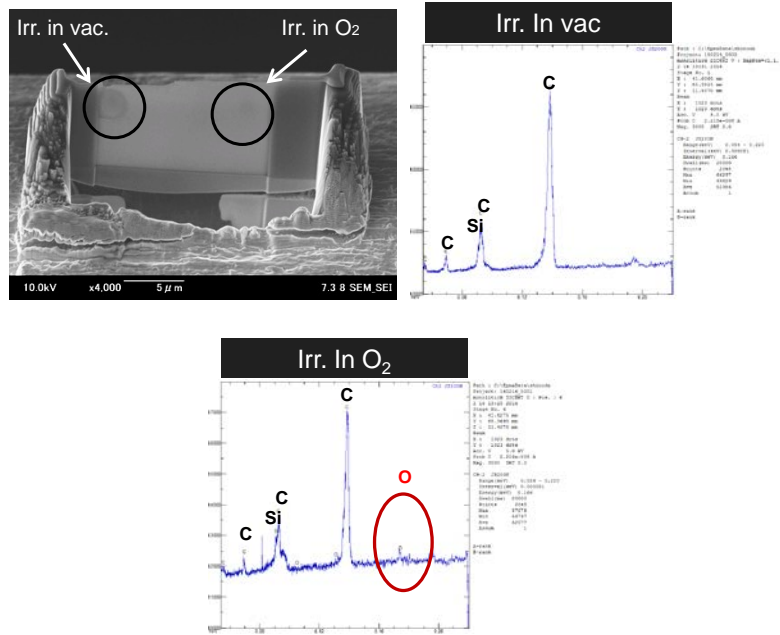


図 3. 3. 1-19 LPS6-SiC の室温・雰囲気電子線照射後の SXES 表面分析結果
(酸素雰囲気電子線照射した領域において SiO₂ 由来のピークが僅かに確認された)

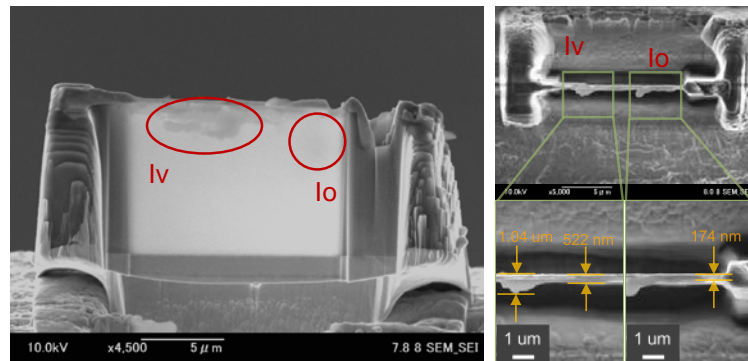


図 3. 3. 1-20 350°C で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の外観
(低損傷量の場合、照射領域表面におけるコンタミネーションの付着はほとんど観られない)

350°C で雰囲気制御照射実験を行った LPS6-SiC 試料の EDS 分析結果を図 3. 3. 1-21 に示す。350°C においても、真空および酸素雰囲気照射した領域において、試料表面の損傷組織および化学組成に大きな差異が観られた。特に、酸素雰囲気照射した領域において高濃度の O が検出されたが、真空雰囲気で照射した領域における O 濃度は極めて低い。350°C で雰囲気制御照射実験を行った LPS6-SiC 試料の SXES 分析結果を図 3. 3. 1-22 に示す。試料表面において O 及び Si のピークが観察され、典型的な SiO₂ のエネルギープロファイルが得られた。この SiO₂ の形成は、酸素圧力の増加とともに顕著となる傾向にある。一方、電子顕微鏡による構造解析では SiO₂ の結晶性が認められないことから、酸素雰囲気の照射で形成する SiO₂ は、アモルファスである可能性がある。

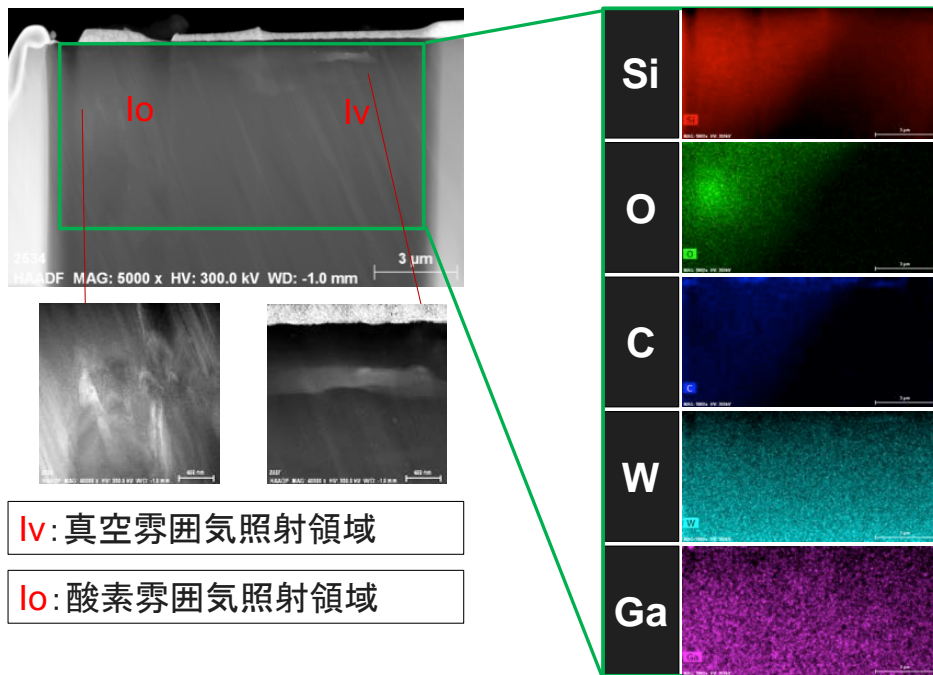


図 3. 3. 1-21 350°C・雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の照射領域における EDS 分析結果

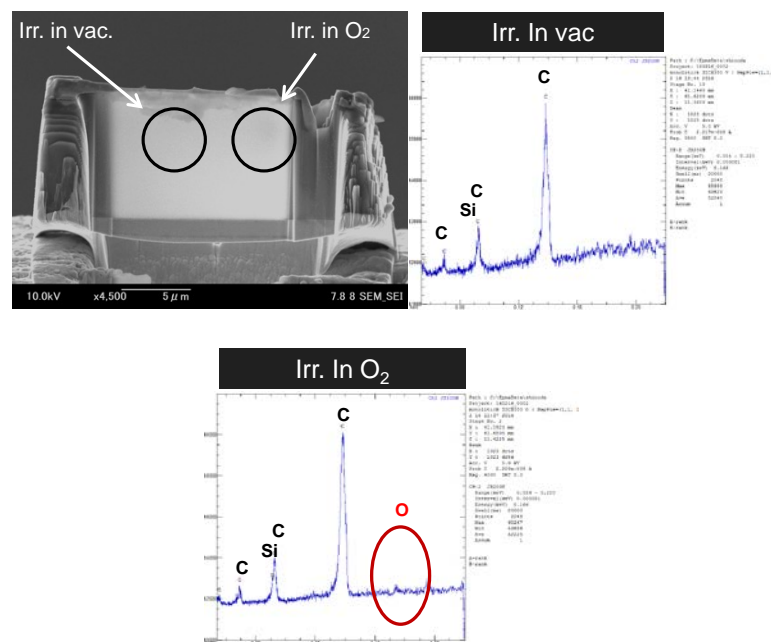


図 3. 3. 1-22 350°C で雰囲気電子線照射した LPS6-SiC の SXES 表面分析結果 (酸素雰囲気電子線照射した領域において SiO₂ 由来のピークが僅かに確認された)

(4) まとめ

これまでの雰囲気照射実験結果から、以下の知見が得られた。

- ・ 真空・酸素雰囲気・室温における電子線照射実験。
室温・真空雰囲気照射で、表面にコンタミネーションの付着か SiC の非晶質化傾向が観られる。一方、室温・酸素雰囲気照射では SiC の非晶質化が抑制される傾向にある。
- ・ 真空・酸素雰囲気・350°C における電子線照射実験。
試料表面におけるコンタミネーションの付着や SiC 非晶質化の抑制が観られる。
- ・ SiC 試料表面の元素濃度分析(EDS, SXES)
酸素雰囲気照射した SiC 表面において SiO₂ の形成が確認された。この SiO₂ 形成は、高圧力酸素雰囲気により顕著となる。また、この SiO₂ 形成挙動には明らかな温度依存性は認められない。

参考文献

- [1] S. Muto, H. Sugiyama, T. Kimura, T. Tanabe, T. Maruyama, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 218 (2004) 117-122.
- [2] H. Inui, H. Mori, H. Fujita, Philos. Mag. B, 61 (1990) 107-124.
- [3] S. Muto, T. Tanabe, T. Shibayama, H. Takahashi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 191 (2002) 519-523.
- [4] I. T. Bae, M. Ishimatu, Y. Hirotsu, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 250 (2006) 315-319.

3.3.2 イオン照射試験（再委託先：京都大学）（平成 25 年度～平成 27 年度）

(1) 目的

平成 24-26 年度のイオン照射材の高温水腐食試験の結果から、イオン照射した表面での腐食量の増大が観察され、平成 27 年度はこれまでの結果に基づいて選択した複数の照射条件・水条件で試験を行い、その照射と腐食の複合効果を明らかにすることを目的とした。

(2) 方法

2-1) イオン照射

市販の高純度 SiC {CVD-SiC/Dow 社（米国）製/以下 RH-SiC もしくは CVD-SiC, CVD-SiC/ADMAP 社（日本）製/以下 AD-SiC, Pure-Beta/Bridgestone 社（日本）製/以下 PB-SiC} および 3.1 章で作製した SiC 試料について、図 3.3.2-1 に示した京都大学エネルギー理工学研究所が保有する DuET [1]においてイオン照射を実施した。DuET は 2 機の加速器で構成され、それぞれ加速電圧 1.7 MV のタンデムコックロフトウォルトロン型加速器（HVEE Tandetron™ Model 4117）と、1 MV シングルエンド型加速器（Singletron™）である。本研究ではイオン照射は Tandetron™ を用いて Si イオンを加速し、SiC への照射損傷導入を行った。イオン源から Si-イオンを引き出し、Si²⁺を 1.7 MV の加速電圧で加速し、イオンは高压ターミナルまでは Si-イオンとして 1.7 MeV で、ターミナルから出射部までは Si²⁺イオンとして 1.7 [MeV]×2 [価数] = 3.4 [MeV]のエネルギー分だけ加速され、最終的には合計 5.1 MeV のエネルギーをもつ Si²⁺イオンが材料に照射されている。

ビーム電流はファラデーカップを多連装したビームプロファイルシステム（BMP）によって試料表面直前において照射前後で計測した。電流から以下の式により、試料表面での損傷量（dpa）を導出し、表面から 1 μm までの損傷量の平均値を本研究における公称の損傷量と定義した。Si イオンのビームフラックス Φ_{Si} は、

$$\phi_{Si} = \frac{I_{Si}}{A_1 Z_{Si} e}$$

で導出している。ここで I_{Si} はファラデーカップにおけるビーム電流値、 A_1 はタンデム加速器からのビームライン TBL に対するファラデーカップの開口面積、 Z_{Si} は Si イオンの荷数、 e は素電荷である。このとき、ある深さにおける損傷速度 $G_{dpa(x)}$ は、

$$G_{dpa(x)} = \frac{\phi_{Si} N_{def}(x) \Omega}{\Delta x}$$

$N_{def(x)}$ は深さ x と $x+\Delta x$ の間における入射イオン一個あたりのフレンケル欠陥形成数であり、SiC の Ω は原子体積である。なお、最終的な損傷速度のプロファイルは SRIM2013[2]で計算し、図 3.3.2-2 のようになる。この結果から表面には Si イオンの堆積は認められず、腐食が Si 堆積位置まで進行するまでは注入 Si の影響はないはずである。ただし、深さ方向に損傷速度勾配があることは、腐食に対する照射の影響を評価する際に注意を要することを記しておく。照射温度は照射中に常時放射温度計で試料表面温度を図 3.3.2-3 に示したように測定しており、照射中の温度変化は 60 分毎に実施したビームの電流値の計測直後を除いては ±5°C 程度であった。

照射温度の設定は、腐食試験中に導入した欠陥組織が回復しないことを目的として腐食試験温度より高く設定し、その中でも過去の参照可能な照射データが比較的多い照射温度を選択した。

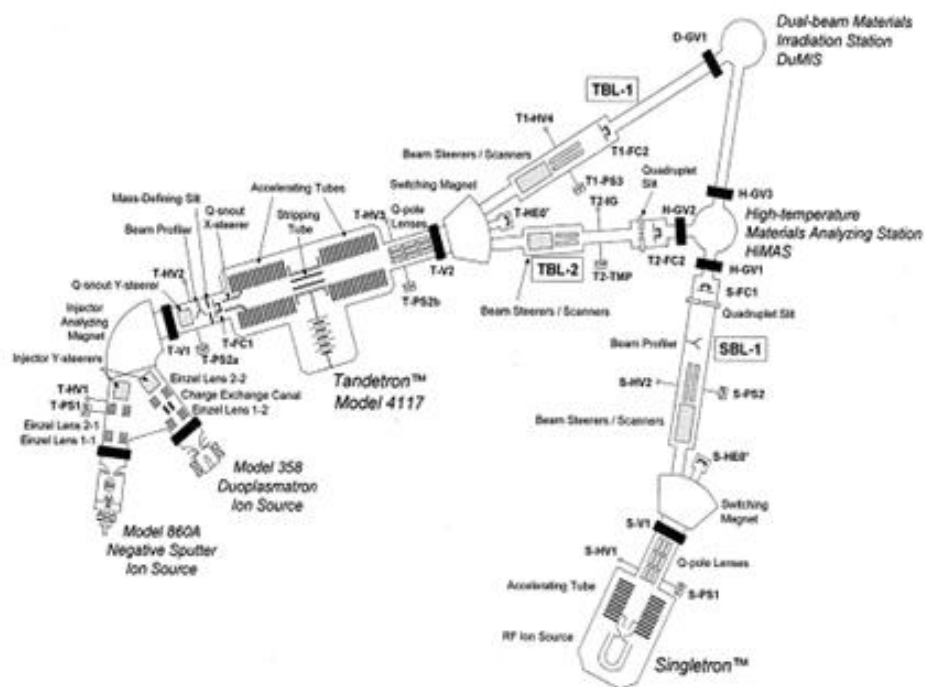


図 3. 3. 2-1 京都大学 DuET 照射施設構成図

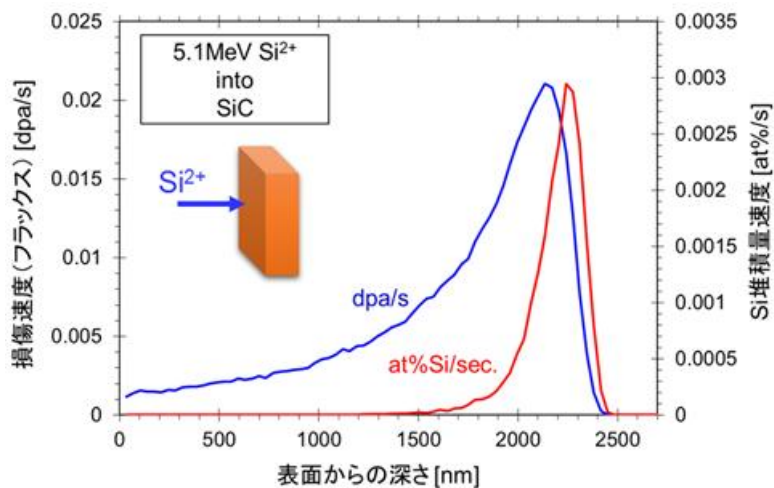


図 3. 3. 2-2 損傷速度と Si 堆積の深さプロファイル

また、実仕様温度に可能なだけ近い温度として 300℃照射も今年度実施している。本研究で作製された助剤を含有する各試料の詳細は本報告書の SiC 試料の作製の章を参照されたい。

2-2) 照射後および腐食前・後解析

イオン照射した試料の損傷評価を目的として、照射まま材を対象にスウェリング測定を実施した。イオン照射では損傷領域が表面近傍に限定されるために、中性子照射材にならった寸法測定による体積膨張評価を利用したスウェリング評価は現実的でない。また、格子定数の変化を X 線回折測定で評価し、その増加率をもって線形スウェリングとする試みもあるが、カスケード損傷が導入されている材料においては格子定数の増加率は試料寸法の膨張率とは必ずしも一致しないようである。本研究では、腐食試験前にイオン照射によるスウェリング評価は試料表面に照射部、非照射部を作り出し原子間力顕微鏡 (AFM、キーエンス社製 VN8010) によって段差測定を行った。加藤らによれば、CVD SiC に関してこの手法は SiC においては中性子照射と良い一致を示すことが報告されており、助剤を含む SiC に対しても中性子照射の結果と同等であるといういくつかの報告例がある[3]。

イオン照射により形成されたマイクロ組織欠陥の観察・評価を目的として、照射表面から FIB 加工 (FB2200、日立ハイテクノロジーズ) および Ar ミリング (Nanomill, Fischione) で薄膜を作製し、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察 (JEOL2100, 200keV, 日本電子) を一部の照射まま材を対象に実施した。また、イオン照射による表面生成物が検出できる下限以上に存在しないことを XRD 測定 (Rigaku, RINT-II) で確認している。

イオン照射により形成された欠陥に起因するバンドギャップ中の局在準位の評価を目的として、イオン照射まま材を対象に、紫外可視分光光度計 (島津, UV-1800) により吸光度を計測した。試料は 200 ミクロン厚以下まで薄片化し、波長 300 から 1100nm (スペクトルバンド幅 1nm) までの範囲でダブルビーム法により測光した。

イオン照射による電位変化の評価を目的として、走査型プローブ顕微鏡 (SPM, Nanocute, 日立ハイテックスサイエンス) を用いたケルビンフォースマイクロスコピー (KFM) 法によって照射試料の表面電位測定を行なった。ここでは、励振電圧による静電気力成分の振幅がゼロとなるようにフィードバックした電圧で表面電位を計測し、それを画像化した。

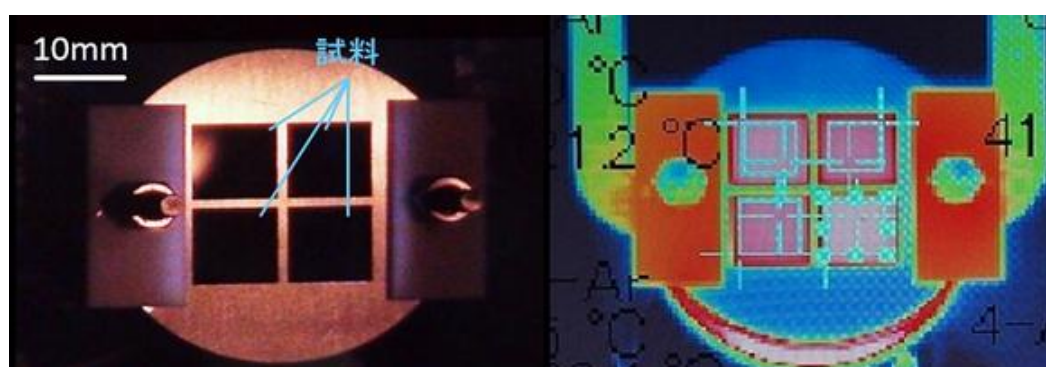


図 3.3.2-3 チャンバーに設置された照射ホルダと試料(左)とその放射温度計測定画面(右)

(3) 結果および考察

3-1) イオン照射後 (腐食試験前) 評価

中性子照射と同様にイオン照射によってもはじき出し損傷を受けた表面損傷域はスウェ

リングを起こす。上述のようにイオン照射した材料のスウェリングは、材料全体が変形しない場合は照射表面の隆起として表現される。図 3.3.2-4 はイオン照射した材料（腐食前）の照射面上で照射された領域（照射域）と照射されていない領域（非照射域）の境界に形成された段差を、イオン照射による深さ方向の平均損傷量に対してプロットしたものである。Katoh らが実施した手順に従って段差をスウェリングに換算すれば、照射温度 400°C、1 dpa で 1.4% のスウェリングを示しており、10 dpa でも 1.5% と飽和している傾向が認められる。スウェリングの絶対値は、中性子照射の報告である 1.95% (400°C、Blackstone、1971)、1.3% (380°C、Snead、1997)、1.1% (458°C、Price、1969) などと比べて中間程度であり、もっともらしい値といえる。照射温度 800°C では明らかに段差が小さくなっており、スウェリングは 0.7% 程度で飽和しており、彼らの結果とほぼ一致していることがわかる。ここで重要なことは、800°C 照射材は 400°C 照射材と比較して著しく小さなスウェリングを示していることである。これは、はじき出し損傷により導入された以降に材料中に残存した点欠陥の蓄積量が、両温度で大きく異なること（800°C で残存欠陥量が少ない）を意味している。ここでいう点欠陥は、スウェリングの主要因となりうる空孔、あるいはアンチサイト欠陥などであり、2 次欠陥を形成していない通常の TEM 観察では見えないような欠陥である。ただし、これらの点欠陥濃度は易動度の大きな格子間原子で形成されるような 2 次欠陥組織にも影響を及ぼす。図 3.3.2-5 は照射後微細組織であるが、800°C 照射材では粗大化した転位ループが形成されているのに対し、400°C 照射材では格子がひずんだような不明瞭なコントラストが観察されるだけである。これらの格子ひずみは数 nm 程度の小さな格子間原子クラスターが高密度に形成されていることを示唆している。また、図 3.3.2-6 に示したように照射後の XRD 測定も実施したが、照射前後で SiC 相のみが同定されており、実施したすべての解析で表面の化学組成変化は認められていない。

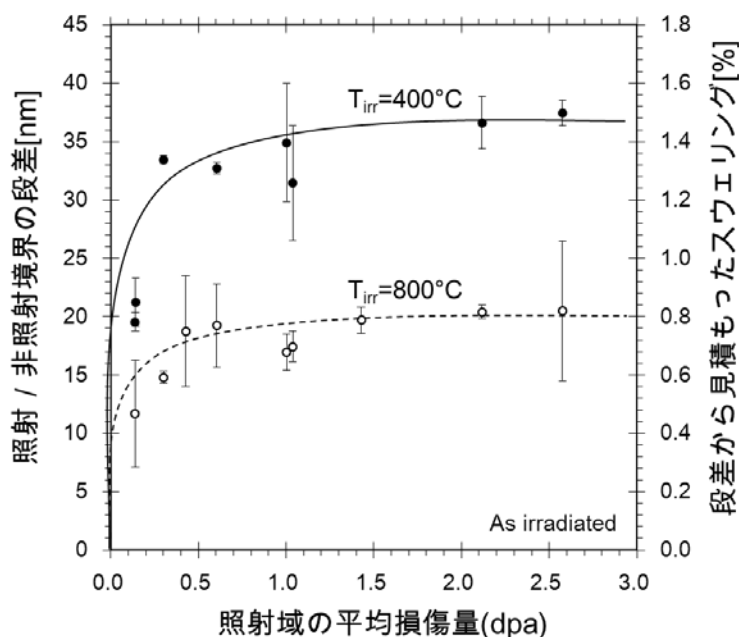


図 3.3.2-4 CVD SiC 照射まま材の AFM による段差測定結果

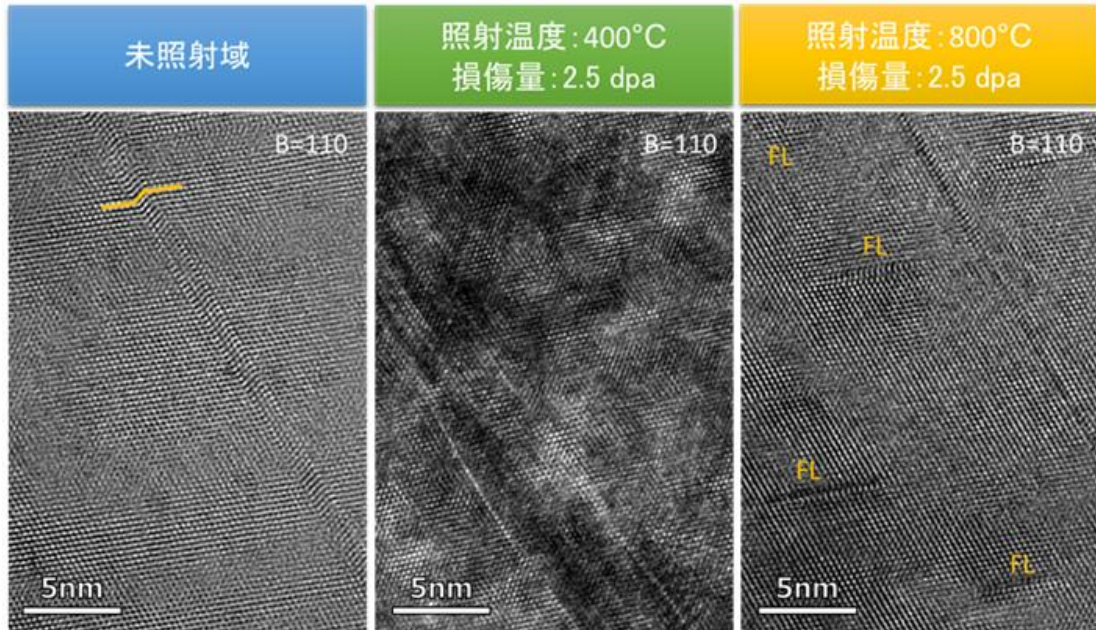


図 3.3.2-5 CVD SiC 未照射と照射まま材の微細組織

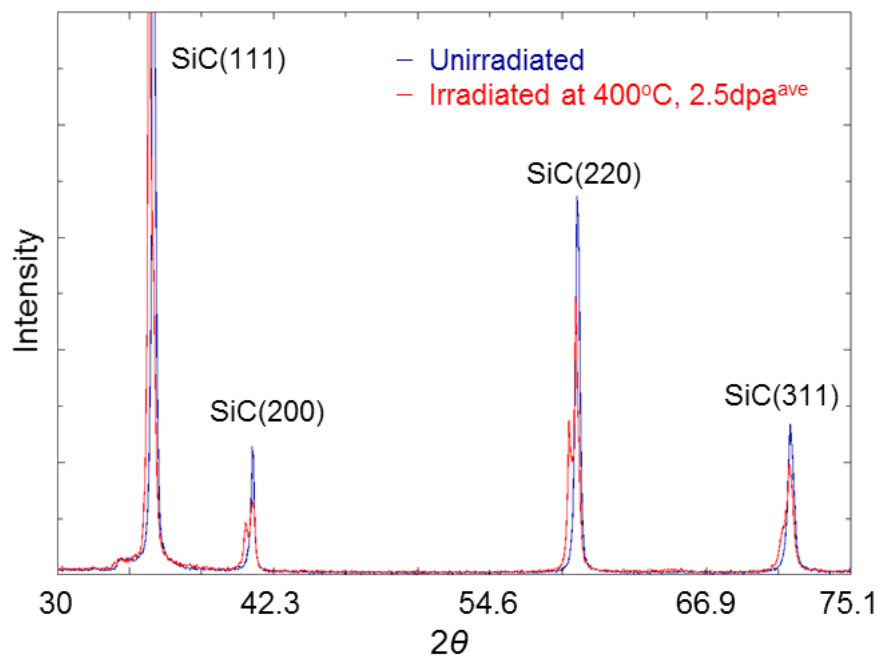


図 3.3.2-6 未照射および照射まま(照射温度 400°C、2.5 dpa)CVD-SiC の低角 XRD 解析の結果

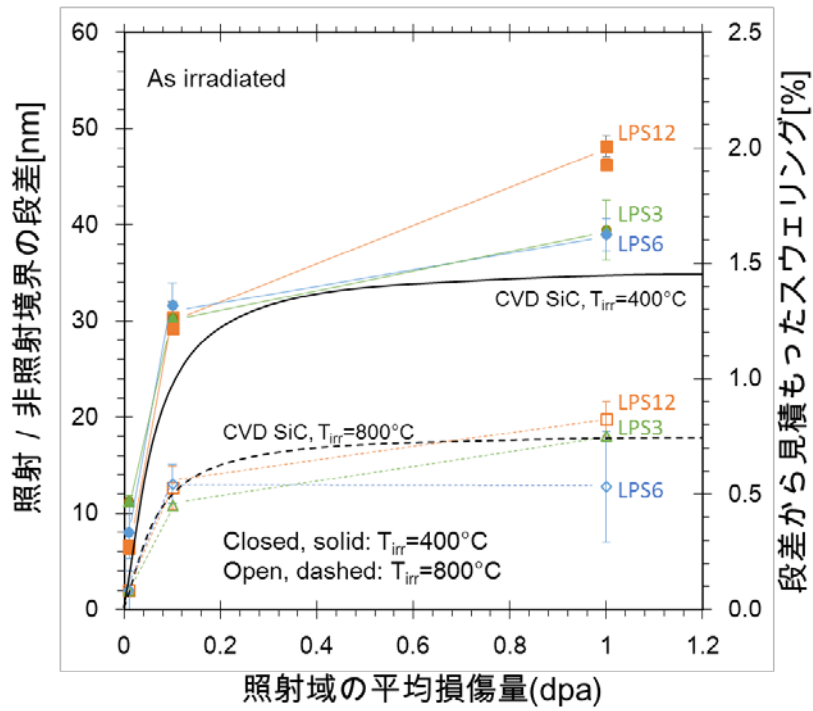


図 3.3.2-7 LPS-SiC 照射材の腐食前に実施した AFM による段差測定結果

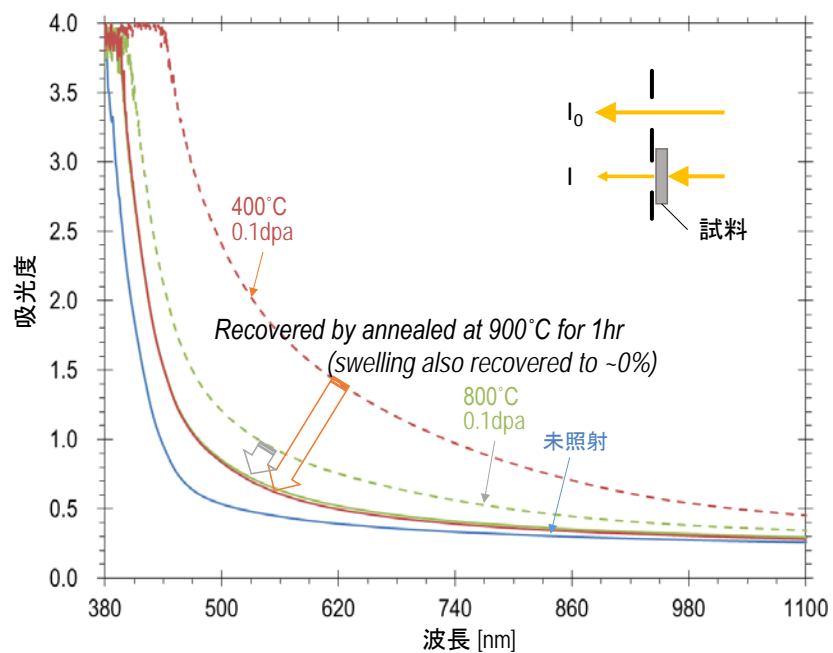
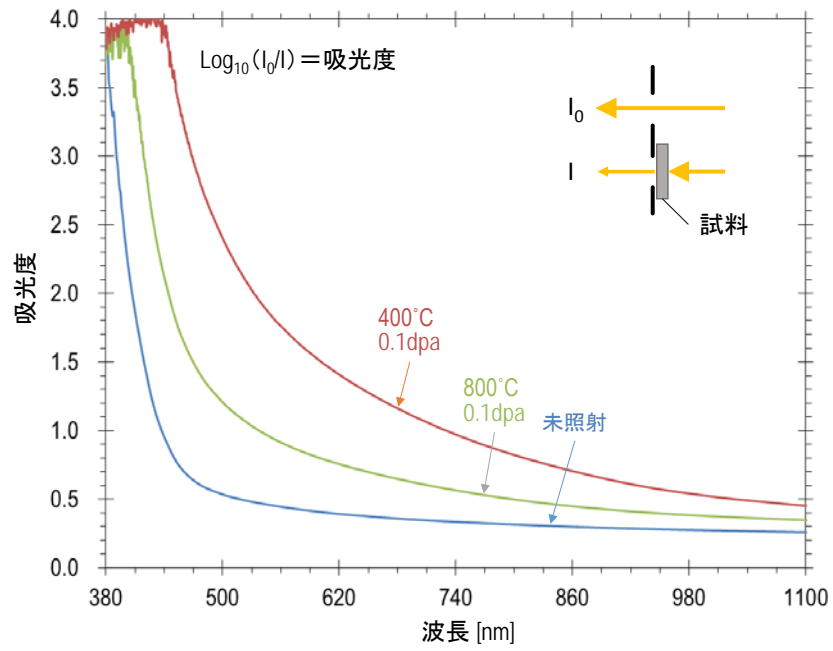


図 3. 3. 2-8 未照射および照射後 AD-SiC の吸光度測定結果

不純物を含む SiC (LPS SiC、LPSn と記した場合は n wt%の助剤量を試料製造時に加えていることを示す。材料の詳細は本報告書材料製造の箇所を参照。) 照射材についてもスウェリング測定を前述の CVD SiC と同様に実施し、その結果を図 3. 3. 2-7 に示した。図中には参考のために CVD SiC のトレンドラインも合わせて示してある。また、400°C照射材における一部のデータは昨年度の報告書から引用している。LPS SiC においても 400°C照射材の方が 800°C照射材よりもスウェリングは顕著に大きい。800°C照射材では CVD SiC と同様の段差が認められており、スウェリングが CVD SiC と LPS SiC の双方で同程度であったことを示して

いる。一方で、照射温度 400°Cでは LPS SiC 方が CVD SiC よりもスウェリングが大きい傾向にあることがわかる。これは、過去の文献[4, 5, 6]を参考にすれば、助剤成分のスウェリングが SiC に比べて顕著に大きいことに起因すると理解できる。また、助剤量の大きな LPS12 試料ではスウェリングの増加が 1dpa 以降も継続していることがわかる。

未照射および照射まま AD-SiC (照射温度 400 および 800°C、損傷量はいずれも 0.1dpa) の吸光度を図 3.3.2-8 に示す。未照射試料では、SiC (3C) のバンドギャップ (2.2-2.4eV) に対応する 500nm 付近よりも短波長側で吸光度が急激に増加している。これは、バンドギャップ以下の光はほとんど吸収されないことを示している。図からイオン照射により吸光度が増加することが明確であるが、照射温度 400°Cの方が 800°Cに比べて顕著に増加している。一方で、バンドギャップ付近での吸光度増加の立ち上がりは鮮明でなくなっている。図 3.3.2-8 下は同照射試料を 900°C、1 時間の真空中アニールをした後の吸光度測定結果であるが、アニール後は照射材の吸光度は低下し、概して未照射材のそれに近づいている。一方、アニールによってスウェリングに伴う段差は測定限界程度まで回復しており、これは欠陥の回復を意味している。すなわち、アニールによる吸光度の低下も欠陥の回復と関連がありそうである。現段階では、イオン照射による吸光度増加の原因はバンドギャップ中に形成された欠陥準位を介する光吸収経路の増加と考えているが、より詳細な議論にはさらに分光解析等が必要である。特に、イオン照射によって形成された欠陥による散乱も見かけの吸光度の増加に寄与しているはずである。ただし、レイリー散乱の散乱係数が波長の 4 乗に反比例することを考慮すれば、未照射試料を参照材に得た照射部のみの吸光度と未照射試料の吸光度の差分の解析結果は単純なレイリー散乱モデルのみでは記述できず、散乱だけでは照射による吸光度の著しい増加を説明できないことは確認している。

イオン照射に伴う局在欠陥準位の形成は半導体材料では一般的な現象と考えられるが、荷電欠陥、あるいは、ドナー/アクセプターレベルに相当する局在準位が多量に導入された場合は、材料中電子の電気化学ポテンシャルに相当するフェルミレベル (電位) が変化するはずである。図 3.3.2-9 に、400°Cおよび 800°Cで照射した AD-SiC の SPM および KFM 法で測定した表面形状プロファイル、および同じ位置での電位プロファイルをそれぞれ示した。KFM 法で測定できる値は正確には探針と試料の仕事関数の差に起因する接触電位差であるが、非照射/照射域双方を含む同一試料表面内では各領域のフェルミレベルが一致しているので、各表面領域で測定される値の差は各領域間の接触電位差、すなわち各領域間の仕事関数の差と考えることができる。仕事関数は無限遠基準の電気化学ポテンシャルと同一には取り扱えないが、仕事関数の差は各領域を非接触にした場合 (すなわち真空基準を同一にした場合) の電子のエネルギー準位 (すなわち電位) の差分に相当するので、同一試料上での (短針との) 接触電位差プロファイルの相対値は各位置での絶対電極電位の相対値と同義に取り扱える。図から、未照射域に比べて照射域で電位が低下、すなわち仕事関数が「表面では」上昇していることが示されており、スウェリングが大きい 400°C照射の方がより表面電位低下も顕著であった。ここで、「表面では」としたのは、表面での欠乏層によりバンドに湾曲が生じていることを予測しての記述であり、材料内部の電極電位がどのように照射によって変化しているかは測定できないことによる。ただし、実際の腐食環境では水中の酸化還元系との接触で定義されるバンドの湾曲が腐食の進行を決定する要因となるため、イオン照射によっ

て変化する表面電位が腐食の速度のみならず、平衡する酸化還元系を変化させることはありうるという結果を得たことになる。

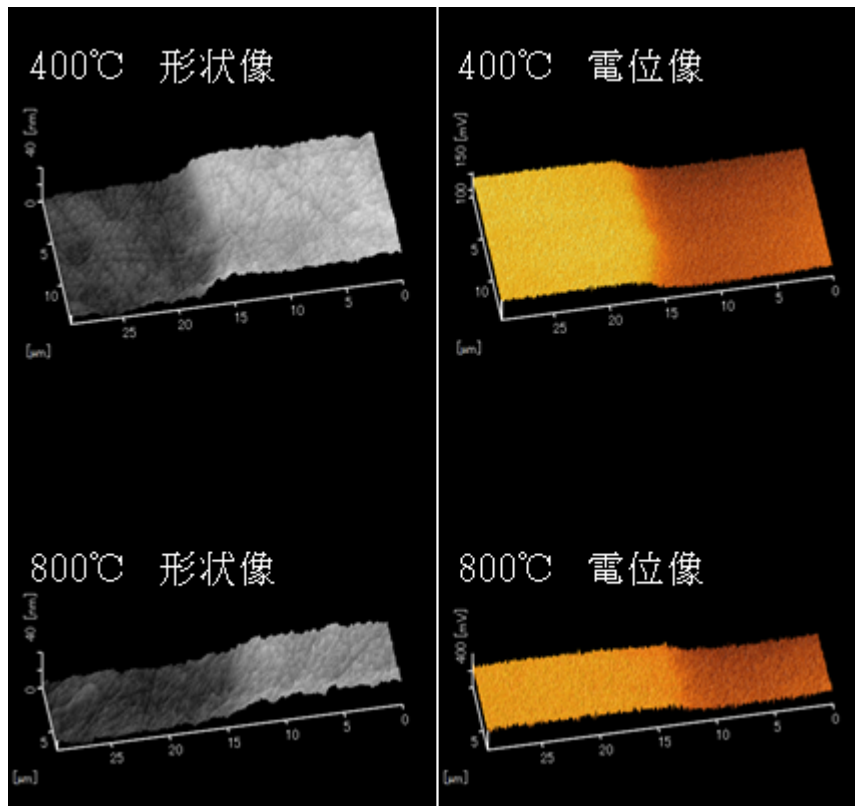


図 3.3.2-9 照射後の CVD SiC を対象に、その照射／非照射境界に形成された段差の AFM 解析および KFM 法により電位測定した結果

3-2) イオン照射材の高温水腐食後評価

当初に実施した 360°C 試験では、いずれの材料においても最も低い損傷量である 0.01dpa 照射材で照射-非照射境界の段差はイオン飛程の 3 ミクロン程度であり、腐食中に全ての照射域が消失したと判断できる。これは、照射による水腐食への影響が著しいことを示すが、腐食試験中のどの時点で照射域が消失したかは検出できていない。また、表面観察では明確な表面層の形成は、非照射域・照射域ともに認められなかった。

図 3.3.2-10 に 320°C、8ppmDO の水条件で腐食した後のイオン照射材 (CVD SiC、照射温度 400°C、800°C) の照射／非照射境界付近の SEM 像を示した。図 3.3.2-10(a, c) は 400°C 照射材、(b, d) は 800°C 照射材をそれぞれ示している。両試料で照射／非照射境界は明瞭に認められるが、これは矢印で示した照射域における腐食損傷が、非照射領域と比べて著しく進行していることによる。照射、および非照射の域双方に共通する腐食表面の特徴は、粒界が優先して腐食している点である。腐食面には線状の模様が観察されるが、これは積層欠陥の表面端であることがわかっている。非照射・照射に関わらず、積層欠陥も粒界ほどではないが優先的に腐食するようである。また、これまでの解析で表面には断面 TEM 観察や EDS 等で検出できるほどのシリカの形成はなかった。AFM による表面形状測定によれば、照射／非

照射境界の段差は 400°C照射材では損傷量に関わらず約 2.8 μm 程度でほぼ一定であった。これは、イオン照射で照射損傷が起こった深さにほぼ一致しており、照射域が腐食試験中にすべて消失したことを示している。一方で、800°C照射材の照射域では粗大な結晶粒が脱粒せずに残存している箇所（残存結晶粒）が頻繁に認められており、照射域の腐食が 400°C照射材に比べると腐食が穏やかに進行したことを示している。

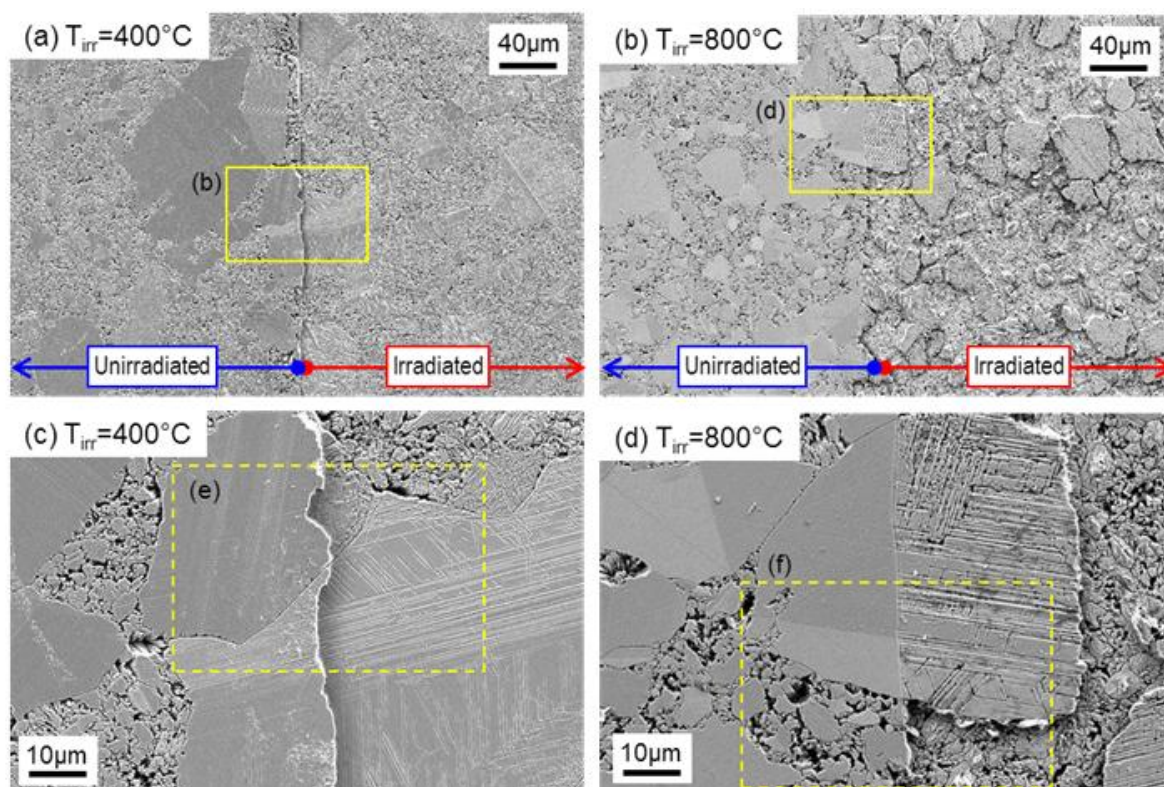


図 3.3.2-10 照射およびその後の腐食試験を行った CVD SiC の照射／非照射境界の SEM 像

図 3.3.2-11 は 800°C照射材の 320°C、8ppmD0 の水条件腐食後の残存結晶粒を対象に照射／非照射境界の段差を AFM で測定し、段差の平均値を表面損傷量に対してプロットしたものである。ここでは、非照射域の高さをゼロ基準と定義しており、負の段差値はこの基準より低い（つまり腐食量が大きい）ことを意味している。照射まま材ではスウェリングのために照射域の方が面高さが大きかったことは既に示したが、腐食後 400°C照射材はもちろん 800°C照射材においてもすべての照射条件で負の段差値を示しており、予め実施したイオン照射が腐食を加速させる結果となっている。また、腐食後に観察された段差は損傷量とともに大きくなっているが、0.5dpa 付近で飽和傾向を示しており、スウェリングの損傷量依存と類似したトレンドである。これらの結果は、スウェリングの要因となる点欠陥などの照射誘起の微細組織欠陥が腐食速度を増加させるということを示唆している。

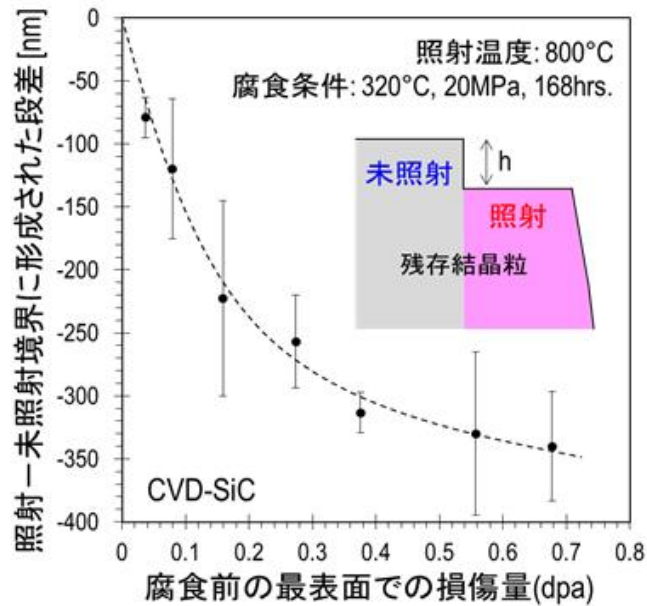


図 3.3.2-11 照射およびその後の腐食試験を行った CVD SiC において残存結晶粒を対象に、その照射／非照射境界に形成された段差を AFM により測定した結果

図 3.3.2-12 に腐食試験後の (a)非照射域(b)0.08dpa(c)0.68dpa 照射域 それぞれの断面 STEM 観察像を示した。イオンビームの入射方向は、各像で紙面上から下方向であり、照射表面から 3 ミクロン程度の位置に紙面左右方向にコントラストの違いによって認められる線が、イオン照射による欠陥導入域とそれより深い場所の境界である。薄膜は一つの結晶粒から取得しているため、粒界は像中には含まれていない。断面から明らかなように、腐食は積層欠陥などの結晶の不連続部分で顕著であることが分かる。損傷の程度を見てみると、概してランダム粒界、整合境界、積層欠陥の順、すなわち整合性の悪い順に腐食が著しいといえそうである。ただし、これらの結晶不連続部分での優先的な腐食は非照射域でも認められており、その優先腐食に対するイオン照射の影響を定量的に明らかにできていない。図(c)からは、境界原子層のみが腐食によるダメージを受けているというよりむしろ、腐食が面欠陥の表面端で開始された後はイオン照射部の腐食を伴いながら深さ方向へ腐食が進行している様子がうかがえる。図 (b) と比較すると、その進行の速度は損傷量が大きいと著しいといえる。また、図(c)では、損傷域の最も深いところで大きく腐食が進行し、薄膜に穴が開いている。この位置では、損傷量が急激に増加する位置であり、腐食の進行が損傷量に従い大きくなることを示唆している。ただし、この位置では注入イオンが主として停止している位置でもあるため、その影響がないとは断定できない。

一方で、LPS SiC に関しては 3.2.2 節の腐食後試料の概観写真あるいは重量変化測定結果に示したように、非照射、照射域の双方で溶存酸素 8ppm の水条件では腐食が CVD SiC に比べて著しく大きく、段差測定による評価は離散的になっており、照射域がほとんど残存しておらず照射影響を評価するには至っていない。ただし、概して照射域の方が非照射域よりも腐食によるダメージが大きいというのが観察者の得た印象である。また、YAG バルク材に関しては非照射/照射に関わらずほとんど重量変化や表面損傷が認められていないことは記し

ておく。

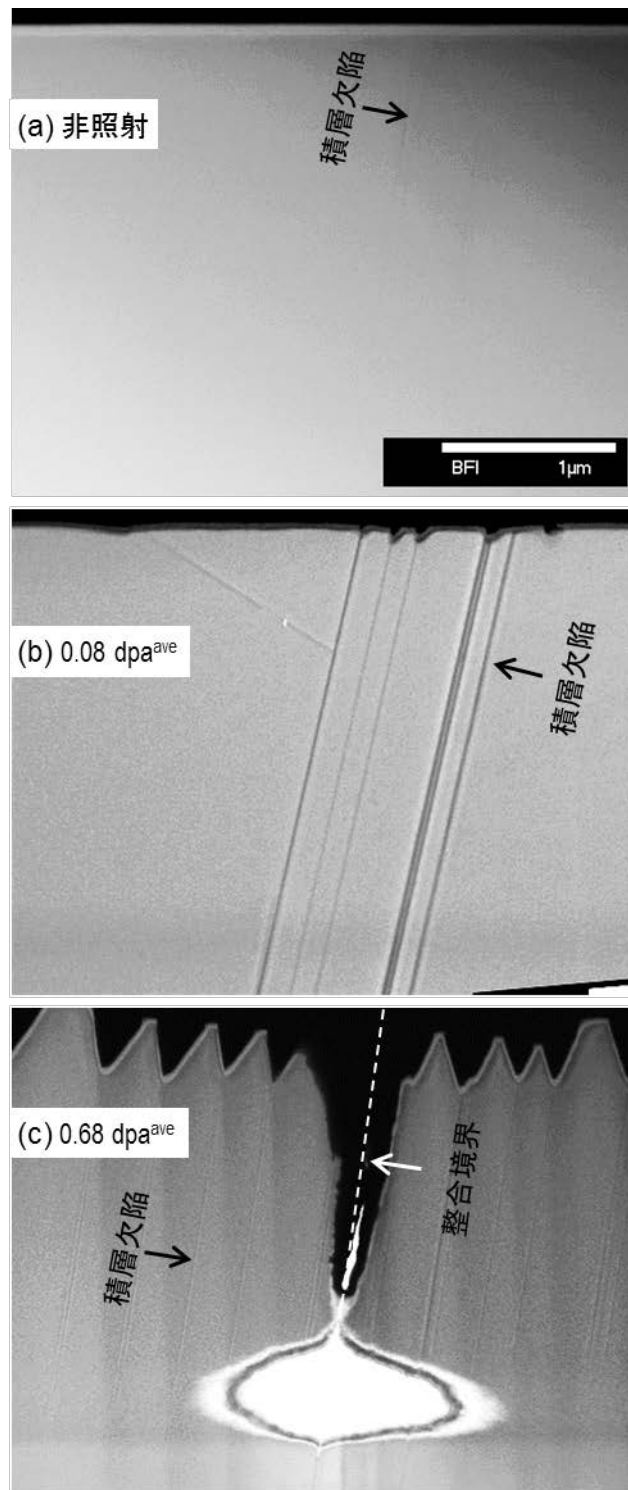


図 3.3.2-12 照射およびその後の腐食試験を行った CVD SiC の照射／非照射境界の STEM 像

(4) 実用化課題等

上で得られた結果を概してみれば、イオン照射前後に関わらず SiC の高温高圧水条件での腐食は主として電気化学的に進行していると考えられる。中性子照射でも同様の組織欠陥が形成されるため、イオン照射によって腐食速度が増加するのと類似した傾向が、中性子照射下でも水環境によっては起こることが懸念される。現在は、防食法、あるいは安全に使用できる水環境の決定に必要な腐食のメカニズム理解が十分でないため、これを明らかにすることが実用化への課題である。

(参考文献)

1. Kohyama, Y. Katoh, M. Ando, K. Jimbo, “A new Multiple Beams-Material Interaction Research Facility for radiation damage studies in fusion materials,” *Fus. Eng. & Des.*, 51-52 (2000) 789-795
2. <http://www.srim.org/SRIM/>
3. Y. Katoh, H. Kishimoto, A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.* 307-311 (2002) 1221-1226.
4. T. Koyanagi, S. Kondo, T. Hinoki, “Effect of differential swelling between fiber and matrix on the strength of irradiated SiC/SiC composites,” *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) S380-S383.
5. K. Ozawa, Y. Katoh, L.L. Snead, T. Nozawa, T. Hinoki, A. Hasegawa, *Fusion Materials Semiannual Progress, Report DOE/ER-0313/46*, 2009, pp. 4-15.
6. T. Koyanagi, S. Kondo, T. Hinoki, “The influence of sintering additives on the irradiation resistance of NITE SiC,” *J. Nucl. Mater.*, 417 (2011) 435-439.

3.4 SiC 試料の接合試験（平成 24 年度～平成 27 年度）

3.4.1 接合試験

(1) 目的

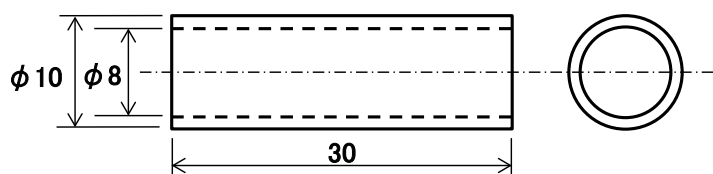
燃料被覆管は燃料ペレットや FP ガスを内部に封入する必要があるため、SiC 製燃料被覆管には SiC 同士の接合技術が必要である。被覆管の使用環境における耐食性を考慮すると、接合はフィラーを用いない方法であることが望ましい。そこで SiC 同士の直接接合が可能な放電プラズマ接合を用い、モノリシック SiC の接合試験および接合部の評価を行った。その結果、接合技術確立に向け、管／端栓形状において母材相当の強度が得られていない、耐食性や密封性の評価がされていないといった課題が挙げられた¹⁾。

これらの技術課題を踏まえ、プラズマ放電接合装置を利用した SiC 試料の管／端栓の接合技術を確認することを本研究の目的とした。本項では管／端栓の接合試験および接合が及ぼす腐食特性への影響について述べる。

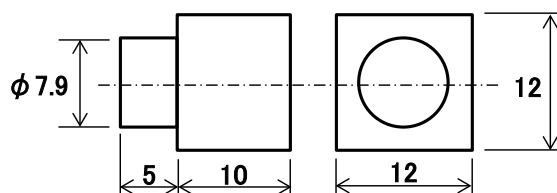
(2) 試験方法

2-1) 材料および試験片形状

管／端栓形状の接合試験では液相焼結法により製作された商用モノリシック SiC（以下、液相焼結モノリシック材）と、固相焼結により作製された商用モノリシック SiC 材（以下、固相焼結モノリシック材）を用いた。図 3.4.1-1 に管および端栓の試験片形状図を示す。管形状の試験片は長さ 30mm、厚さ 1mm の管とし、端栓形状の試験片は管の外側に出る部分が 12×12×10mm の角型とした。これは後に実施する静的ねじり試験の治具形状に合わせた形状である。



(a) 管試験片



(b) 端栓試験片

図 3.4.1-1 試験片形状（管／端栓試験片）

また、SiC の接合においては接合面の表面粗さの増大に伴い、接合部における空隙率が高くなることが報告されている²⁾。この観点から接合面の表面粗さは算術平均粗さ $Ra=0.1\mu$

m以下とした。図3.4.1-2に接合面の平面度0.05mmで接合した管/端栓試験片（固相焼結モノリシック材：1950°C-20MPa-1200sec.）の断面観察像を示す。SiCは剛性が高く塑性変形量が小さいため、接合面の平面度0.05mmでは管外側の接合面において方当たりが生じており、その大きさは幅約2μm、深さ約250μmの空隙となっていた。図3.4.1-3に管/端栓接合部の空隙モデルを示す。この肩当たりによる空隙の形状を半楕円形状でモデル化し、Neuverの三角則を用いて応力集中係数 K_{th} を計算したところ³⁾、その値は8となった。すなわち、接合部に静的ねじり付与によるせん断応力が負荷されたとき、接合部にはそのせん断応力の8倍の応力が負荷されたこととなり、正確な接合強度とならない。そこで、これを抑制するために接合面の平面度は機械加工精度の限界である0.005mm以下とした。図3.4.1-4に接合面の平面度（0.05mm）を示す。

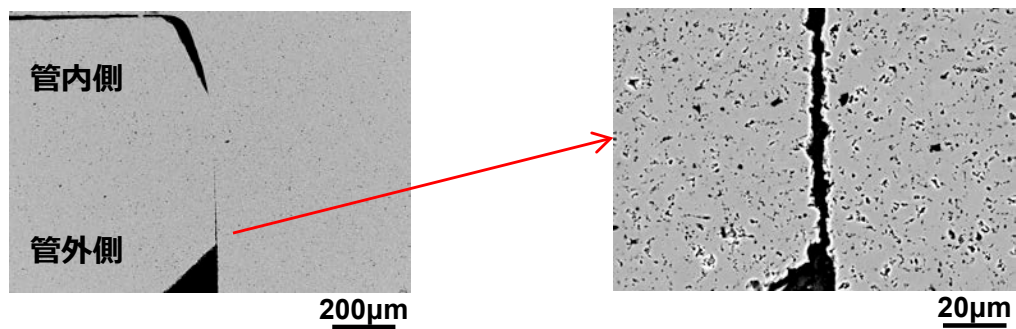


図3.4.1-2 管/端栓試験片の断面観察像

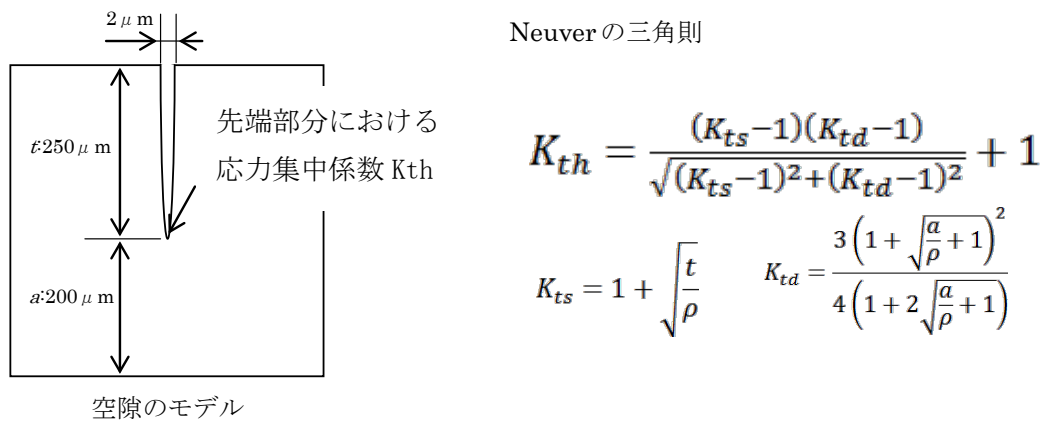


図3.4.1-3 管/端栓接合部の空隙モデル

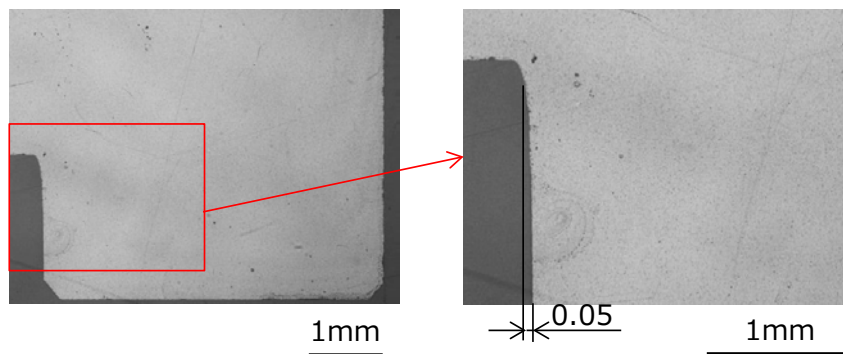
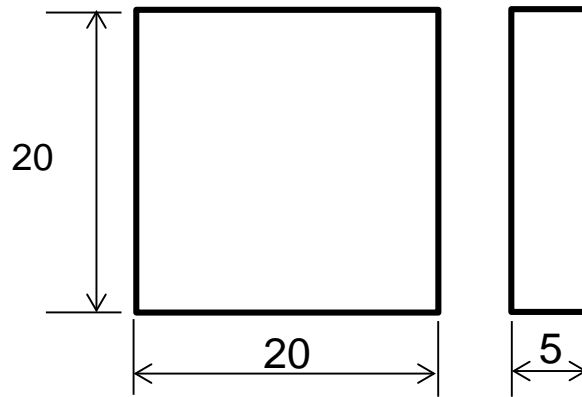


図3.4.1-4 接合面の平面度（0.05mm）

図 3. 4. 1-5 に板試験片の形状（腐食特性評価用）を示す。腐食特性の評価には、図 3. 4. 1-5 に示すような板形状の試験片を用い、20×20mm の面を放電プラズマ接合によって接合した。試験材料は 3. 1. 1 に記述された助剤量 6% および 12% の液晶焼結モノリシック材（LPS6wt% および LPS12wt%）と、比較のための CVD 材を加え、計 3 種とした。



単位：mm

図 3. 4. 1-5 板試験片の形状（腐食特性評価用）

2-2) 接合方法

上記の試験片に対して放電プラズマ接合を用い、接合試験を行った。表 3. 4. 1-1 に管と端栓の接合条件を示す。接合条件は液相焼結モノリシック材は接合温度 1700℃、接合圧力 20MPa、固相焼結モノリシック材は接合温度 1950℃、接合圧力 20MPa を基準として、接合圧力および接合時間を変化させて、各条件に対する接合試験を実施した。接合温度はブロック形状の液相焼結モノリシックが 1450℃で接合したこと、端栓接合は接合面積が小さくなること、複合材に使用される SiC 繊維への温度影響を考慮して、1700℃～1950℃の範囲で選定した。

表 3. 4. 1-1 管と端栓の接合条件

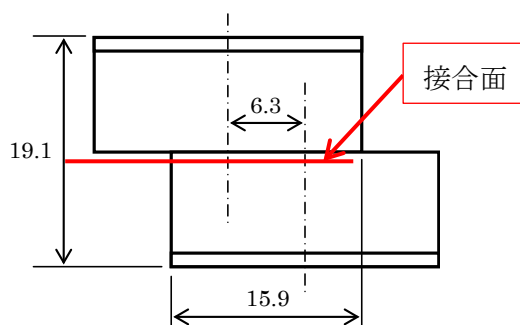
接合温度(℃)		1700						1800						1950					
接合時間(sec.)		1000		2000				1000		2000				1000		2000			
接合圧力(MPa)		20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
接合試験 (モノリシック管/ 端栓)	固相焼結モノリシック材	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○	○	○	-	-
	液相焼結モノリシック材	○	○	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-

表 3. 4. 1-2 に腐食特性評価用の接合条件を示す。本試験で用いる LPS 材は接合の実績がないため、ブロック形状の液相焼結モノリシック材の接合条件を基に選定した。図 3. 4. 1-6 に接合温度 1450℃、接合圧力 20MPa で接合したブロック形状の液相焼結モノリシック材の断面観察像を示す。この図からわかる通り、1450℃、20MPa の条件でブロック形状の液相焼結モノリシックは空隙を生じることなく接合されていた。さらに本試験で用いる LPS 材は助剤

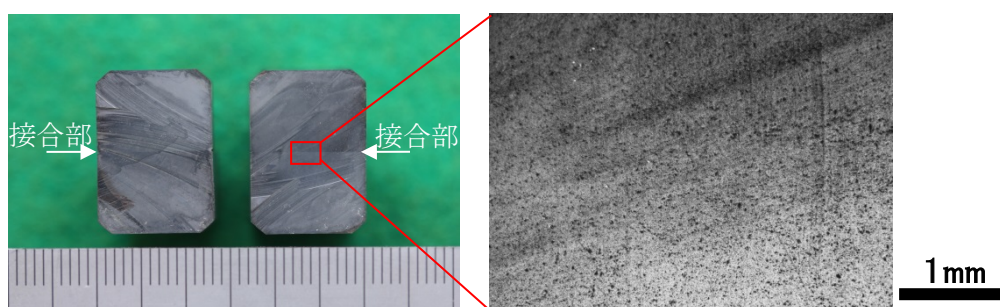
成分量が6~12wt.%と多いことを考慮し、LPS材は接合温度1400℃、20MPaで接合試験を実施した。またCVD材は助剤成分がなく、助剤が接合に寄与しない分接合にはより多くの入熱が必要と考えられるため、接合温度は1500℃とした。

表 3.4.1-2 板試験片の接合条件

試験片	温度	圧力	接合時間
CVD材	1500℃	20MPa	600sec.
LPS6wt%	1400℃		
LPS12wt%			



(a) 液相焼結モノリシック材（ブロック形状）の形状



(b) 断面観察像

図 3.4.1-6 ブロック形状の液相焼結モノリシック材の接合断面

(3) 評価方法

3-1) 簡易強度試験

管／端栓試験片の接合後はトルクレンチを用い、簡易的な強度試験（以下、簡易トルク試験）を行った。図 3.4.1-7 に簡易トルク試験の状況を示す。付与したトルクは 5kgf・cm であり、この時点で接合部破断を生じる試験片については、後述する強度評価および密封性評価は実施しないものとした。

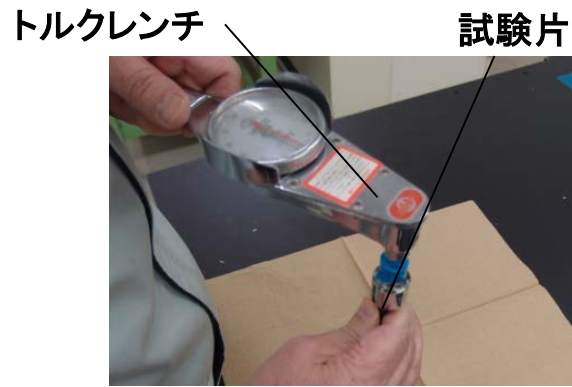


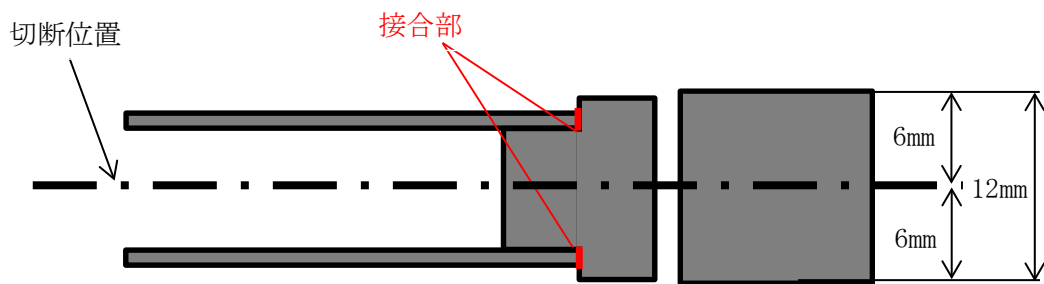
図 3. 4. 1-7 簡易トルク試験の状況

3-2) 断面観察

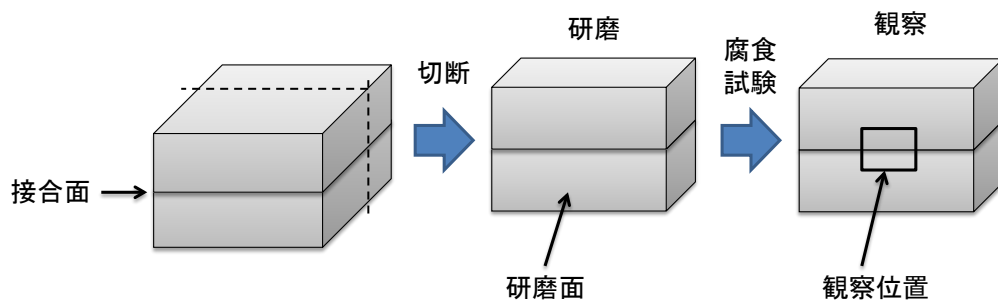
接合後の試験片を図 3. 4. 1-8 に示す様に中心位置で切断し、接合部近傍の断面観察を実施した。観察には走査型顕微鏡 (SEM) を用い、接合部近傍における断面の状態を評価した。

3-3) 腐食試験

腐食試験は、温度 320°C、圧力 20MPa、溶存酸素濃度 (DO) 8ppm、純水中の条件にて、168 時間浸漬して行った。試験方法の詳細は 3. 2. 2 に示す。試験後は、断面観察を行った。



(a) 管／端栓接合試験片



(b) 板試験片（腐食特性評価用）

図 3. 4. 1-8 断面観察用試験片の切断位置

(4) 試験結果

4-1) 接合試験および簡易トルク試験

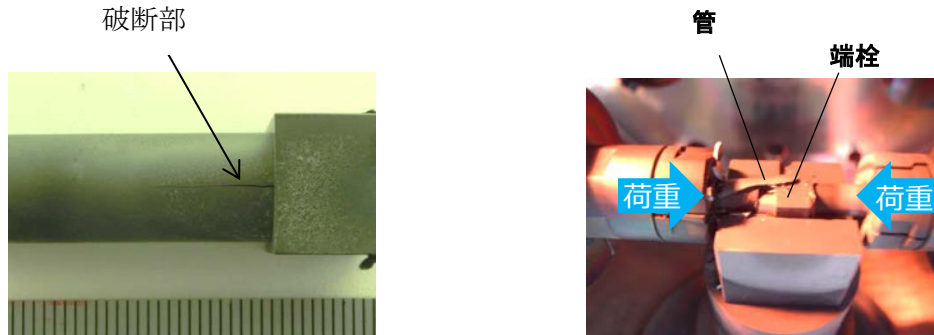
表 3. 4. 1-3 に管/端栓試験片の接合試験結果の一覧を示す。液相焼結モノリシック材は 1700℃-20MPa-2000sec.、1800℃-20MPa-1000sec. の条件で、固相焼結モノリシック材は 1950℃-20MPa-1000sec.、1950℃-40MPa-2000sec.、1950℃-20MPa-2000sec. の条件で外観上割れや未接合がないこと、簡易トルク試験でも接合部破断しないことを確認した。

図 3. 4. 1-9 に接合時における管試験片の座屈破断の様子を示す。上述の条件から更に圧力を高くした場合、図 3. 4. 1-9 に示す様な座屈破断が生じた。

表 3. 4. 1-3 管/端栓試験片の接合試験結果一覧

接合温度(°C)		1700						1800						1950					
接合時間(sec.)		1000			2000			1000			2000			1000			2000		
接合圧力(MPa)		20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
接合試験 (モノリシック管/ 端栓)	固相焼結モノリシック材	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○	●●	○	-	-
	液相焼結モノリシック材	●	●●	-	○	-	-	○	-	-	●●	-	-	-	-	-	-	-	-

- : 外観上、割れや未接合が見られなかった
- : 簡易トルク試験 (5kgf・cm) 負荷で接合部破断を生じた
- : 接合中に管が座屈破断を生じた

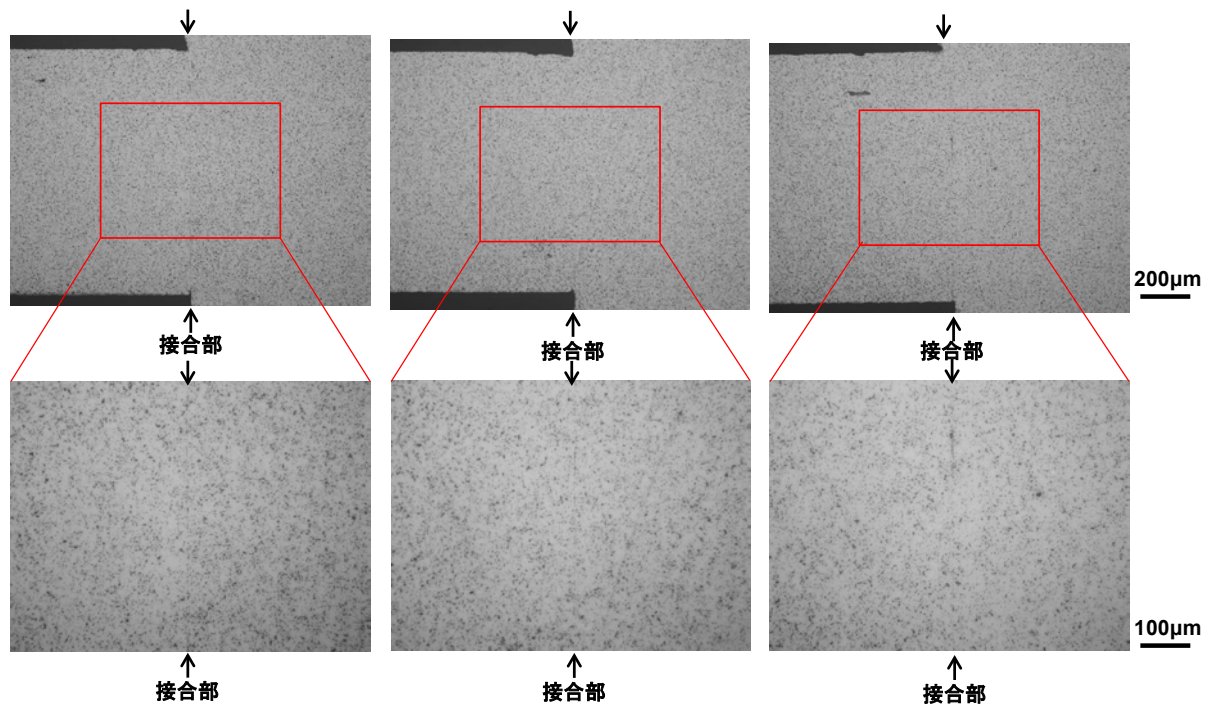


(a) 液相焼結モノリシック材(1700°C-40MPa) (b) 固相焼結モノリシック材(1950°C-80MPa)

図 3. 4. 1-9 管試験片の座屈破断の様子

4-2) 断面観察結果

図 3. 4. 1-10 に各試験片の断面観察像を示す。本試験で接合した管/端栓試験片の接合部は均等に接触しており、管の厚さ全領域で端栓と接合されていることが認められた。この結果から、平面度 0.005mm とすれば、接合部における応力集中を抑制することが可能であると考えられる。



(a) 固相焼結モノリシック材 (1950°C-20MPa-1000sec.) (b) 固相焼結モノリシック材 (1950°C-20MPa-2000sec.) (c) 固相焼結モノリシック材 (1950°C-40MPa-1000sec.)

図 3. 4. 1-10 接合部の断面観察像

4-3) 腐食特性評価結果

図 3.4.1-11 に腐食試験後における接合部近傍の断面観察像を示す。CVD 材、LPS 材共に、接合部および接合部近傍には腐食による脱粒や減肉は観察されず、局所的に加速される傾向は認められなかった。

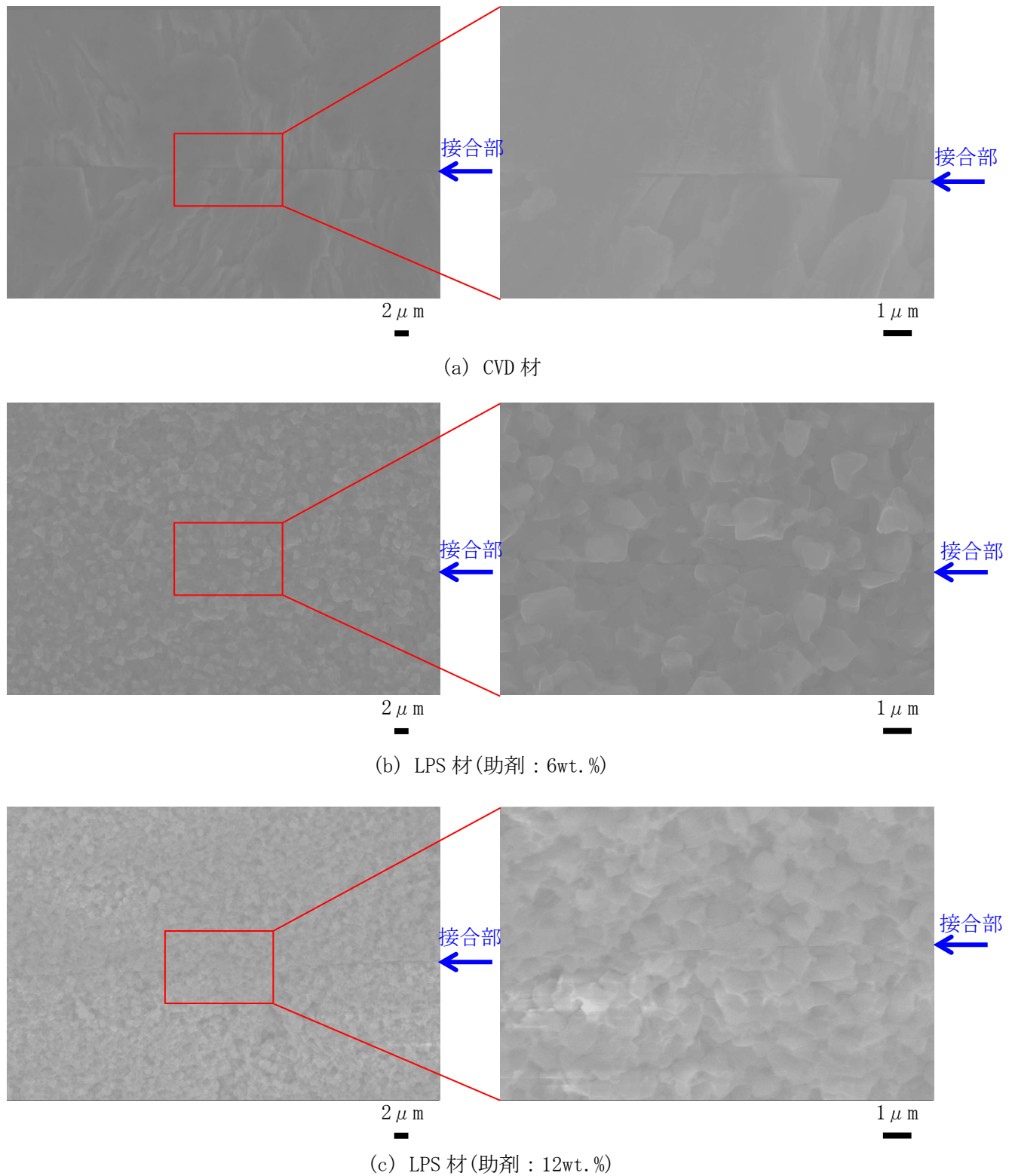


図 3.4.1-11 腐食試験後の接合部近傍断面観察像

3.4.2 接合強度・密度確認試験

(1) 目的

3.4.1 の接合試験で作製した管／端栓試験片に対して強度試験及び接合密度試験を実施し、接合部の強度及び密封性を評価することを目的とする。接合強度は母材と同等の強度を実現すること、密封性は He リーク検出器の検出限界以下を実現することを目標とする。

(2) 方法

2-1) 接合強度評価方法

管と端栓の接合部における接合強度は ASTM F 1789 に準拠した静的ねじり試験によって評価した。図 3.4.2-1 に試験状況の外観を示す。試験機にはインストロン社製ねじり試験機 (MT1-E1) を用いた。図 3.4.2-1 に示すように、装置に試験片を設置し、試験片の片側の端栓を回転速度 20deg./min でねじりながらトルクをモニタリングし、最大トルクを破断時のトルクとして取得した。得られた破断時のトルクを用いて、中空円筒構造物の最大せん断応力を求める式 (1) ¹⁾を用いて破断応力 (せん断応力) を求め、さらに Mises の降伏条件式 (2) を用いて垂直応力に換算した。接合強度評価試験後は SEM 観察を行った。

$$\tau_{max} = \frac{16d_1}{\pi(d_1^4 - d_2^4)} T \quad (1)$$

τ_{max} : 破断応力
 T : 破断時のトルク
 d_1 : 管外径
 d_2 : 管内径

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

τ : せん断応力
 σ : 垂直応力

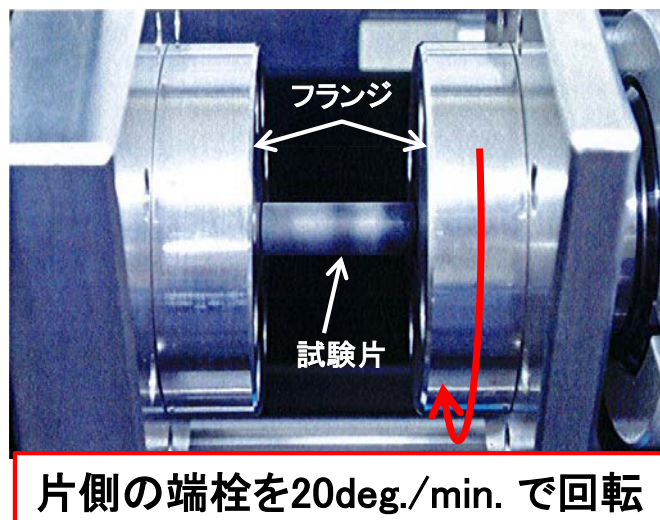


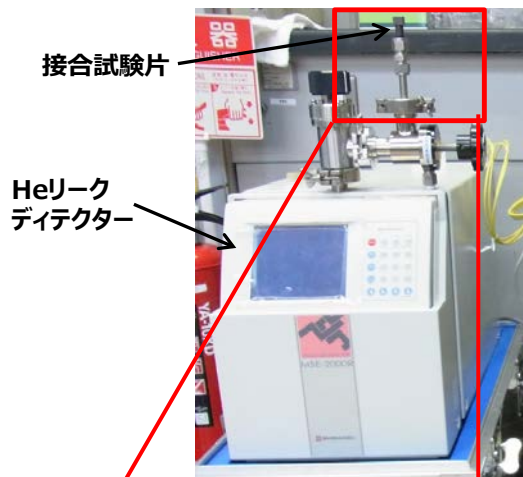
図 3.4.2-1 静的ねじり試験状況

2-2) 密封性評価方法

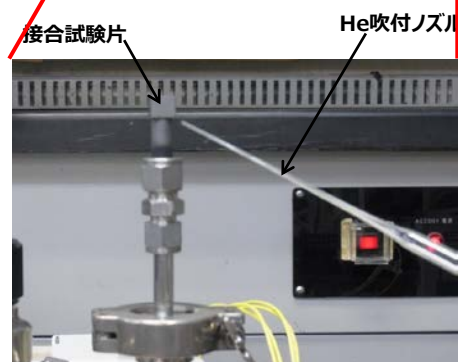
管と端栓の接合部の密封性を評価するため、JIS Z 2331 に準拠した He 漏えい試験（真空吹付法）を実施した。図 3.4.2-2 に試験装置の構成と試験状況を示す。管の片側を接合した試験片の内部を真空ポンプで減圧しながらノズルで He ガスを吹き付け、He リークディテクター（島津製作所社製 MSE2000R）を用いて漏えい量を検出した。尚、He リークディテクターの検出可能範囲は $10^{-12} \sim 10^0 \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec.}$ である。吹付は管の周方向 0° 、 90° 、 180° 、 270° の 4 箇所から行い、その平均値でリーク量を求めた。また、接合部のリーク量を正確に取得するため、本試験は以下の手順で行った。

【試験手順】

- ① 管単体試験片の両端を密閉材で封止し、管からのヘリウム漏えい量を取得
- ② 接合試験片の接合部および管部のそれぞれの箇所における漏えい量を取得
- ③ ①と②の比較により接合部からのヘリウム漏えい量を評価



(a) 装置構成



(b) 試験状況

図 3.4.2-2 He 漏えい試験装置の構成と試験状況

(3) 試験結果

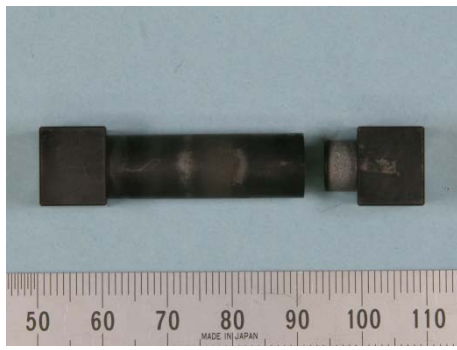
3-1) 強度試験

図 3.4.2-3 にねじり試験後の試験片外観を、表 3.4.2-1 にねじり試験結果の一覧を示す。

本試験では、目標とする接合強度を暫定的に接合した試験片を用いた引張試験によって得られた破断応力²⁾ (130~260MPa) とした。

固相焼結モノリシック材は 1950°C-20MPa-1000sec. の条件では接合部破断となり、その破断応力 (垂直応力換算値) は 7.5~23.9MPa であった。破断応力は目標値よりも低く、十分な接合強度は得られなかった。接合時間を 2000sec. とする、あるいは接合圧力を 40MPa とすると、接合強度は向上し、母材部 (管) で破断する試験片も見られた。特に圧力を高くした効果は大きく、その接合強度は 200MPa 以上となった。これは目標とする接合強度を見たいしており、十分な接合強度を有していると考えられる。一方、液相焼結モノリシック材では 1800°C-20MPa-1000sec.、1700°C-20MPa-2000sec. の何れの接合条件でも破断応力 (垂直応力換算値) は最大で 5.8MPa 程度であり、十分な接合強度は得られなかった。

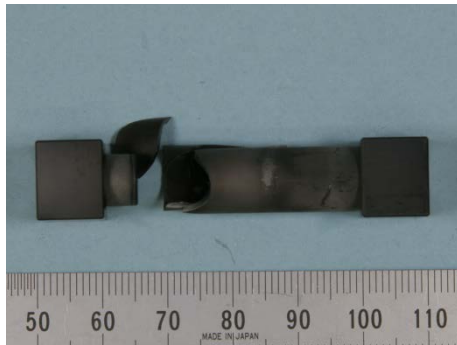
図 3.4.2-4 に拡大した接合部近傍 (固相焼結モノリシック材) の SEM 観察像を示す。接合圧力 20MPa では、厚さ方向全域にわたって幅 0.5 μm 程度の空隙がランダムに生成しているのに対し、接合圧力 40MPa ではその空隙の間隔が短くなっている様子が認められた。表 3.4.2-2 に各試験片の空隙長さの割合を示す。空隙長さの割合は、空隙の長さ/観察視野の厚さ全長によって算出した。表 3.4.2-2 に示す通り、接合圧力 20MPa では 0.70、40MPa では 0.37 とミクロ的な空隙の割合が約半分となっている。接合圧力を高くし、接合面全体をすき間なく密接に接触させることで、接合に必要な拡散をより均等に生じさせたために、空隙の割合が減少したと考えられる。



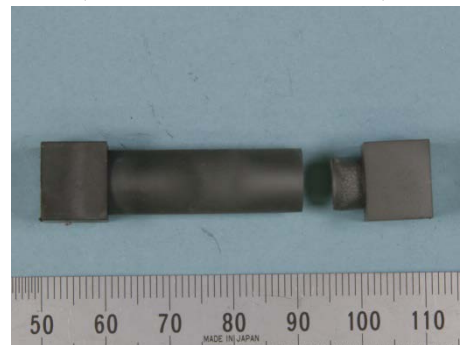
(a) 固相焼結モノリシック材
(1950°C-20MPa-1000sec.)



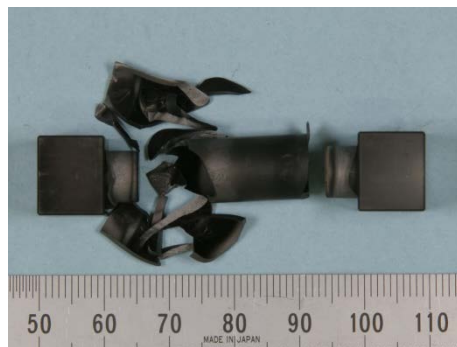
(d) 液相焼結モノリシック材
(1800°C-20MPa-1000sec.)



(b) 固相焼結モノリシック材
(1950°C-20MPa-2000sec.)



(e) 液相焼結モノリシック材
(1700°C-20MPa-2000sec.)

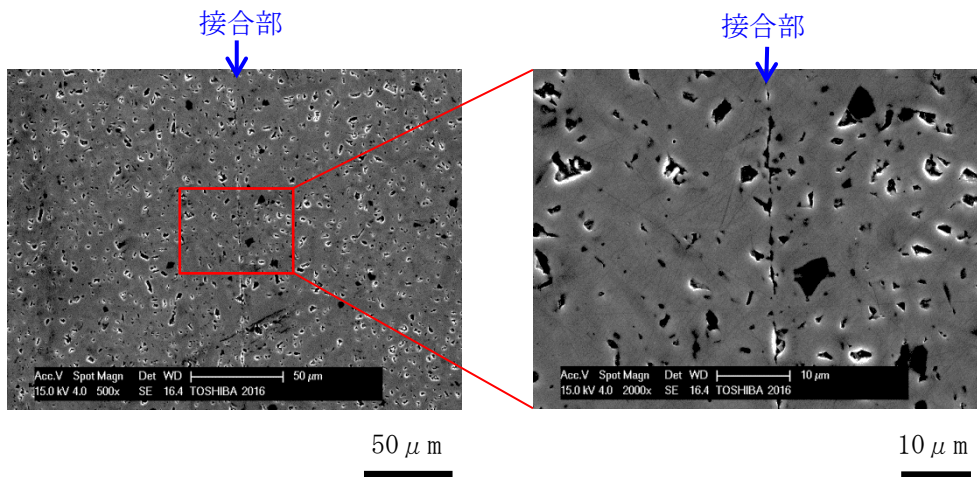


(c) 固相焼結モノリシック材
(1950°C-40MPa-1000sec.)

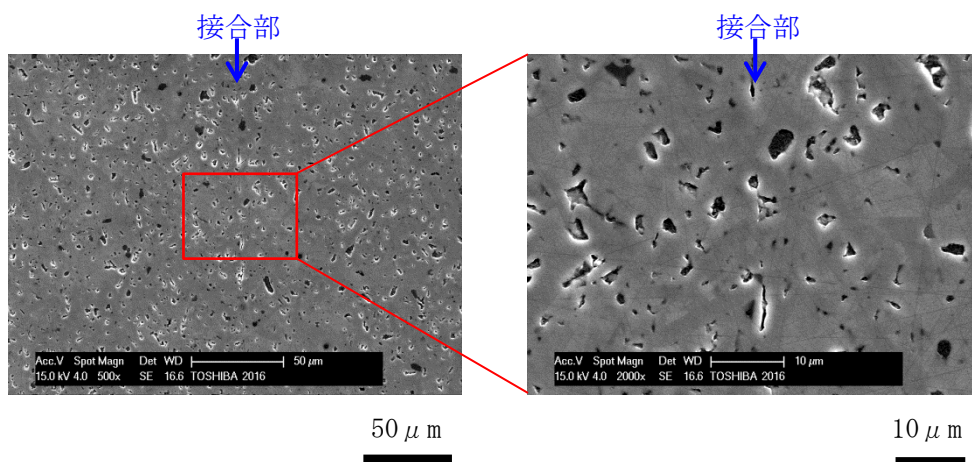
図 3.4.2-3 ねじり試験後の試験片外観

表 3.4.2-1 ねじり試験結果一覧

材料	接合条件			破断トルク N・m	破断応力		破断位置
	接合温度	接合圧力	接合時間		せん断応力	垂直応力(換算)	
	°C	MPa	sec.		MPa	MPa	
固相焼結モノリシック材	1950	20	1000	0.50	4.3	7.5	接合部
				1.60	13.8	23.9	接合部
	1950	20	2000	3.90	33.6	58.3	接合部
				6.40	55.2	95.6	母材(管)
				14.40	124.2	215.2	母材(管)
17.40	150.1	260.0	母材(管)				
液相焼結モノリシック材	1800	20	1000	0.19	1.6	2.8	接合部
				0.39	3.4	5.8	母材(管)&接合部
	1700	20	2000	0.02	0.2	0.3	接合部
				0.001	0.01	0.01	接合部



(a) 固相焼結モノリシック材(1950°C-20MPa-1000sec.)



(b) 固相焼結モノリシック材(1950°C-40MPa-1000sec.)

図 3. 4. 2-4 接合部の断面観察像 (観察倍率 2000 倍)

表 3. 4. 2-2 空隙長さの割合

接合温度	接合時間	接合圧力	空隙長さの割合
1950°C	1000sec.	20MPa	0.70
		40MPa	0.37

3-2) 密封性評価

表 3. 4. 2-3 に各接合条件に対する He 漏えい量を示す。固相焼結モノリシック材では接合条件：1950°C-40MPa-1000sec. では He がリークし、1950°C-40MPa-2000sec. ではリークしなかった。固相焼結モノリシック材の接合条件：1950°C-40MPa-1000sec. は、接合部の強度は十分であっても接合部に空隙があるため、He がリークしたと考えられる。1950°C-40MPa-2000sec. はおそらく接合時間を長くすることで空隙がなくなり、リークしなかったと考えら

れる。

液相焼結モノリシック材の接合条件：1700°C、20MPa-2000sec. は He のリークが認められ、固相焼結モノリシック材の接合条件：1950°C-40MPa-1000sec. の約 10000 倍の量であった。

液相焼結モノリシック材の接合条件：1700°C、20MPa-2000sec. は強度試験でも接合部から破断し且つ破断応力も小さいことから、未接合部や割れが生じていたと推定される。

今回の結果から、SPS を用いた SiC の接合には、接合面を十分密接可能な接合圧力と拡散させるための十分な接合時間が必要であることが分かった。

表 3. 4. 2-3 各接合条件に対する He 漏えい量

試験体	接合条件			リーク量 (Pa・m ³ /sec.)	判定	
	接合温度 (°C)	接合圧力 (MPa)	接合時間 (sec.)			
固相焼結モノリシック材	管単体	-			3.8 × 10 ⁻¹¹	検出限界
	接合試験体	1950	40	1000	4.5 × 10 ⁻⁷	リーク有
	接合試験体	1950	40	2000	3.7 × 10 ⁻¹¹	検出限界
液相焼結モノリシック材	管単体	-			3.8 × 10 ⁻¹¹	検出限界
	接合試験体	1700	20	2000	3.3 × 10 ⁻³	リーク有

(4) まとめ

放電プラズマ接合により、モノリシック SiC の接合試験を実施し、接合部の耐食性、強度、密封性評価を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- ・ 管/端栓接合部の平面度を向上させることで、肩当たりによる空隙および応力集中による強度低下を抑制することができる。接合面の平面度は管/端栓形状の SiC 同士を接合するにあたり、重要なパラメータであることが分かった。
- ・ 管/端栓形状の接合においては接合時間、接合圧力を高くすることにより、接合強度が向上する。これは接合部のミクロな連続した空隙を低減させるためと考えられる。
- ・ 1950°C、40MPa、1000sec. の接合条件でモノリシック SiC 製の管/端栓を接合したところ、接合強度は 200MPa 以上となり、破断位置も母材部であった。
- ・ 密封性評価におけるヘリウム漏えい量は、1950°C、40MPa、2000sec. の条件で接合したところ、管単体と同等のリーク量が達成できた。
- ・ CVD および LPS (助剤：6、12wt%) により作製されたモノリシック SiC の接合部での腐食挙動は母材と類似した傾向が見られた。

参考文献

- 1) 村上敬宣 「材料力学」 森北出版 (2002)
- 2) 平成 25 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安全性を追求した革新的炉心材料利用技術に関する研究開発 成果報告書

3.5 総合評価（平成 26 年度～平成 27 年度）

3.5.1 燃料棒熱・機械挙動

(1) 目的

本研究においてこれまでに得られた SiC の物性や化学反応などの知見を用い、軽水炉燃料の被覆管を Zr 合金から SiC に変更した場合の燃料棒熱機械挙動を評価する。燃料棒として、特に通常運転時の条件における熱機械的な挙動の把握は重要な点である。本研究において SiC 複合材で測定した物性値に基づく SiC の物性モデル化を行い、そのモデルを持って通常時の熱機械挙動評価とした。これによって Zr との挙動の違いを明確にし、SiC 被覆管の通常運転時の熱機械挙動を把握することを目的とする。

(2) 方法

本研究において実施された試験の結果、および文献調査^{3)~7)}から得られた知見をもとに熱機械物性などを評価するモデルについて検討した。また、ここで検討した各モデルを燃料熱機械挙動解析コード FEMAXI-6⁸⁾に実装し、通常運転条件での燃料熱機械挙動解析を行った。燃料の諸元については現行の BWR 9×9 燃料相当とした。解析した燃料の諸元を表 3.5.1-1 に示す。出力履歴は BWR の通常運転条件とした。また、異常な過渡変化として、燃料の出力が短時間に急上昇した場合の燃料熱機械挙動への影響を評価した。Zr 合金の場合と、同寸法の SiC 被覆管について解析し、従来の Zr 合金被覆管燃料と SiC 被覆管燃料とのふるまいの違いについて評価を行った。また、SiC 被覆管については、腐食減肉モデルを考慮したケースと考慮しないケースとで比較を行い、腐食減肉モデルの影響を評価した。

解析に用いた SiC の物性モデルの概要を以下示す。本研究において取得されたデータを基準とし、必要に応じて温度依存性、照射依存性などを文献データから取り入れたモデルとしている。

(a) 照射スウェリング

本研究において得られたイオン照射（400℃、Si²⁺、5.1MeV）による体積変化の結果と、文献による中性子照射による体積変化の結果は、おおよそ一致している。通常運転の温度範囲でのスウェリングは、点欠陥の蓄積による平均的な格子膨張が主な要因であり、スウェリングの飽和は点欠陥数密度の飽和による。このため、CVD は 1dpa 以上では約 1.5%で飽和している。照射による点欠陥スウェリングまたは遷移スウェリングはおよそ 150-1000℃の範囲で起こり、1000℃を超えて 1400℃程度までは徐々にボイドスウェリングに移行すると考えられている³⁾。従って、通常運転時には遷移スウェリング現象を考えればよい。

ここでは Katoh らによりまとめられている CVD, CVI SiC/SiC のモデルを適用することとする。現状では、スウェリングは FEMAXI-6 の Zr 合金の照射成長ルーチンを利用して実装しており、そのため径方向への伸びは 0 で軸方向のみにスウェリングするモデルとなっている。照射依存性を図 3.5.1-1 に示す。0.5dpa 程の照射量で飽和しており、温度が高いほど飽和スウェリングが小さいモデルとなっている。

(b) 熱伝導度

本研究における CVI の熱伝導度測定値 14.3W/m/K を基準として常温未照射の値とし、これに温度変化および照射劣化の効果は既往研究を参照して取り入れるモデルとする。熱拡散率の逆数(reciprocal thermal diffusivity、以下、逆熱拡散率とする)が直線的に増加し、作製方法に依存せずほとんどの複合材で一定の値で表せる。熱拡散率は熱伝導度と比例関係にあるため、本研究で得られた室温測定データにこの変化率を取り入れて未照射の場合のモデルとする。照射による劣化を伴う熱抵抗は、Snead らにより、 $\lambda_{irr}^{-1} = \lambda_0^{-1} + \lambda_{rd}^{-1}$ で表され、照射効果に伴う熱抵抗は遷移スウェリングの大きさに比例するとされている。

以上から、測定された室温の値(初期欠陥由来)と、温度に対し一次の依存性を持つ逆熱拡散率を組み合わせ非照射の値とし、温度に依存しない照射欠陥由来の抵抗を考慮することで計算する。モデル上は温度に依存した局所的な照射スウェリングと連動させることで精密な評価が可能になると考えられるが、ここでは実装する解析コードのコード構造上の制限から、照射温度を全領域一律に一定の値を用いている。熱伝導度の温度・照射損傷依存性を図 3.5.1-2 に示す。照射依存性は照射スウェリングを介して導入しているため、照射スウェリング同様 0.5dpa 程でほぼ飽和していることが確認できる。

(e) ヤング率

本研究で測定した CVI 引張試験(室温)データからは、弾性係数は平均 244GPa と得られている。この試料の密度は 2.65 (g/cm³)である。一方で CVI のヤング率はポロシティ依存性を持つことが報告されている。そのため、ここでは、みかけの密度に対し一次の関係を仮定したモデルを常温未照射でのヤング率とする。温度依存性は常温から 1000°Cの幅で、6%の減少となる。Snead らによって提案されているモデル式を用いるものとするが、通常運転の温度範囲では温度変化による直接的な影響は小さい。照射依存性については、1000°C以下ではごくわずかである。複合材は加成則が成り立つので、繊維、マトリックスともに β 相である CVI のようなものなら、CVD データが使えるとされる。また、Snead ら⁵⁾によれば CVD の照射依存性は 800°Cまでで数%減少する。照射スウェリングと一次の関係を仮定し、これを考慮したモデルとする。なお、照射スウェリングの値は熱伝導度と同様、一定温度とした近似的な連成連成モデルとして扱うものとする。

ポアソン比に関しては、Ben-Belgacem らは Katoh らのデータに基づき、面内方向 0.13、肉厚方向 0.16 として、温度、照射依存性は考慮していない。これにならい、本研究での解析では当方的な材料として取り扱うため、周方向変位に対する肉厚方向変位を与えるように、等方的に 0.16 と設定する。ヤング率・ポアソン比ともにここでは、複合材の異方性は考慮しておらず、等方的なモデルとして取り扱っている。温度・照射依存性を図 3.5.1-3 に示す。熱伝導率同様、照射依存性は照射スウェリングを介しているため、0.5dpa 程で飽和がみられる。

(g) 腐食速度

本研究におけるオートクレーブ試験によれば、CVD SiC は 360°Cで約 80 μ m/y の減肉速度であり、保護性酸化膜の存在は見られない。腐食速度は製造法により異なるものではあるが、ここでは候補材に CVD 並みの耐食性能を想定しモデル化を行う。CVD のデータをもとに、保

護性酸化膜を作らずに時間とともに直線的に反応が進む減肉とし、その腐食速度は温度によって活性化されるとする。照射効果は現在のところ導入していないが、今後データの拡充とともにモデル化し、評価していくことが重要である。温度による活性化はアレニウス型、すなわち腐食減肉速度の対数と逆温度が一次の関係にあると仮定し、測定値をもとに係数を決定し、図 3.5.1-4 に示すように本解析のモデルとした。

(3) 結果および考察

(a) 通常運転時

通常運転時の燃料中心温度、被覆管内面温度、ギャップコンダクタンス、半径ギャップ、FP ガス放出率(FGR)の解析結果を図 3.5.1-5～図 3.5.1-9 にそれぞれ示す。また被覆管内面の径方向変位を図 3.5.1-10、図 3.5.1-11 に示す。図 3.5.1-10 には全変位とクリープ成分を、図 3.5.1-11 には全変位と熱膨張成分を示している。図 3.5.1-12 には被覆管の内面及び外面における周方向応力を示す。図 3.5.1-13 には SiC の腐食減肉量、および Zr の酸化膜厚さを示す。

SiC と Zr との挙動を比較する。燃料中心温度を参照すると、ペレットの融点までは上がらないが、SiC では Zr に対し高い温度となっている。これは照射により SiC の熱伝導度が低下し、Zr よりも低い値となるためと考えられる。このように熱伝導度の差により SiC の場合はペレット温度が Zr より高くなるため、FGR が増加し、ギャップ内の Xe, Kr 増加によってギャップコンダクタンスが低下する。

被覆管の内面の径方向変位は、SiC ではほぼ一定となっており、Zr では燃焼とともに増加している。成分毎で比較を行うと、Zr 合金における燃焼度に伴う変位の増加は、クリープによる変位であると考えられる。一方 SiC ではほとんどクリープしないため、被覆管の変位は燃焼に対してほぼ一定のふるまいとなっている。また、この一定の成分は熱膨張によるものであることがわかる。

被覆管の周方向応力に関しては、SiC の特に内面において、燃焼度とともに急激な増加がみられる。これは SiC ではヤング率が大きく、またクリープがほとんどないため応力緩和しないことによるものと考えられる。また、SiC では内外面の応力差が大きい。これは SiC の熱伝導度が照射により低くなり、被覆管内外面での温度差が大きくなっていることによる熱応力であると考えられる。

SiC 被覆管に関して、腐食減肉の影響を評価する。燃焼末期で腐食減肉量は $30\mu\text{m}$ 程度で、燃焼度に対しほぼ直線的に増加しており、腐食速度はほぼ一定となっているとみられる。これは燃料表面温度がほぼ一定であるためと考えられる。腐食減肉により被覆管外径は若干小さくなるものの、その影響はわずかであり、今回導入したモデル程度の腐食速度であれば、燃料の熱機械挙動へ与える影響は小さいことを確認した。

(b) 燃料棒過渡時

異常な過渡変化として、出力が急上昇した場合の燃料の熱機械挙動に関しての解析結果を図 3.5.1-14、図 3.5.1-15 に示す。出力急上昇の時点で被覆管と燃料ペレットが接触した状

態にあり、出力急上昇によって燃料ペレットの温度が上昇、熱膨張により被覆管に高い応力がかかる。SiC 複合材被覆管燃料がどの程度の応力まで使用できるか明確な基準は現状ないものの、SiC 複合材の比例限度として 100MPa 程度の値が報告されており、この値をベースとして考えると、異常な過渡変化時にはこの応力を超えてしまう場合がある。このため、現行の Zr 合金被覆管燃料の材料を単にそのまま SiC 複合材へ変更しただけでは、燃料が成立しない可能性があるが、被覆管の高い応力を避けるため、燃料の寸法としてペレット直径を変更し、燃料—被覆管ギャップ幅を変えた検討を行った。これにより、ギャップ幅を拡げる場合には被覆管の応力が緩和され、100MPa を下回る構成とできる可能性がある。ギャップ幅を変えたことによる FP ガス放出による燃料棒内圧の評価や、ペレット径が変わるとする U のインベントリが変わるため、燃料経済性の評価なども必要であるが、設計によって異常な過渡変化時にも熱機械的に成立させる設計の可能性を示した。詳細なデータ取得や検討は今後の課題である。

(4) 実用化課題等

本研究において得られた知見をもとに、SiC/SiC 複合材被覆管燃料の熱機械物性などを評価するモデル案を検討した。また、同モデルを燃料熱機械挙動評価コード FEMAXI-6 に実装し、SiC 複合材物性の特徴を反映した解析を行うことで通常運転時の熱機械挙動を把握でき、Zr 合金被覆管燃料との違いを明らかにすることができた。

実用化に向けた課題として、SiC 被覆管燃料の健全性の判断基準そのもの（たとえばどの程度の応力まで許容できるかなど）を設定することも課題であるが、現行の Zr 合金被覆管燃料の材料を単にそのまま SiC 複合材へ変更しただけでは、燃料成立性が厳しく、これを避ける方策の検討が必要である。この点は SiC 材料の本質的な課題ではなく、設計により回避できる可能性があり、SiC 被覆管燃料に最適な燃料の設計が必要であると考えられる。また、材料側からのアプローチとしては、PCMI 緩和対策の開発が必要と考えられる。

(参考文献)

1. 平成 24 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 「安全性を追求した革新的炉心材料利用技術に関する研究開発」 成果報告書, 平成 25 年 3 月, 株式会社 東芝.
2. 平成 25 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 「安全性を追求した革新的炉心材料利用技術に関する研究開発」 成果報告書, 平成 26 年 3 月, 株式会社 東芝.
3. Y. Katoh et al., “Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: properties and irradiation effects,” J. Nucl. Mater., 448 (2014) 448.
4. S. Higuchi et al., “A Study on Thermo-Mechanical Behaviour of LWR Fuel Rod with SiC Cladding,” Paper 2126, Proceeding of Top Fuel 2009, Paris, France, September 6-10, 2009.

5. L. L. Snead et al., “Handbook of SiC properties for fuel performance modeling,” J. Nucl. Mater., 371 (2007) 329.
6. Y. Katoh et al., “Property tailorability for advanced CVI silicon carbide composites for fusion,” Fusion Eng. Des., 81 (2006) 937.
7. M. Ben-Belgacem et al., “Thermo-mechanical analysis of LWR SiC/SiC composite cladding,” J. Nucl. Mater., 447 (2014) 125.
8. 鈴木元衛、斎藤裕明、軽水炉燃料解析コード FEMAXI-6, 1; 詳細構造とユーザーズマニュアル JAERI-Data/Code 2003-019(2003).

表 3.5.1-1 解析に用いた燃料形状

ペレット直径	約 9.6mm
被覆管外径	約 11.2mm
被覆管厚さ	約 0.71mm
ペレット-被覆管ギャップ	約 0.1mm
燃料有効長	約 3.71m
He ガス封入圧	約 1.0MPa
初期条件	常圧・冷温状態

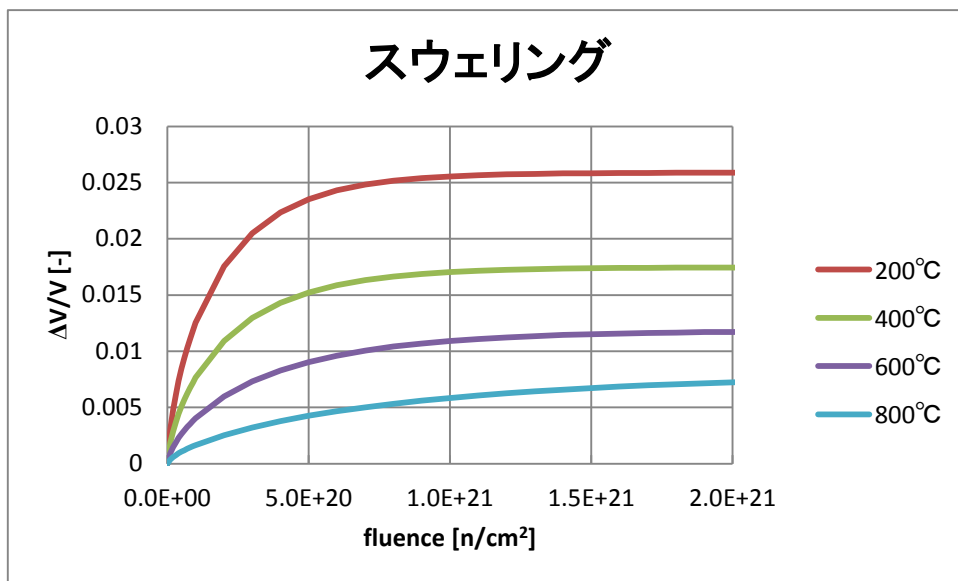


図 3. 5. 1-1 SiC の照射スウェリングモデル

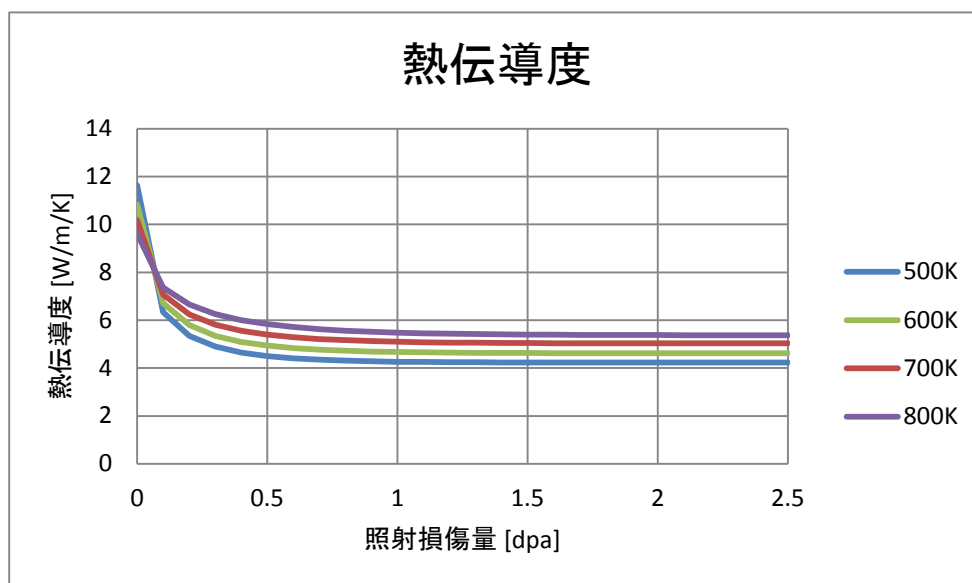


図 3. 5. 1-2 SiC の熱伝導度モデル

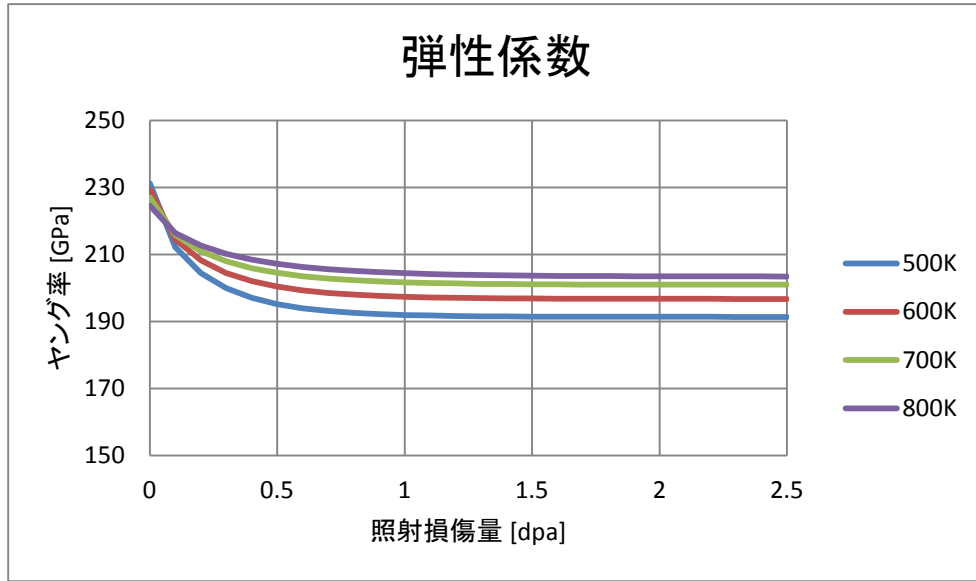


図 3.5.1-3 SiC のヤング率モデル

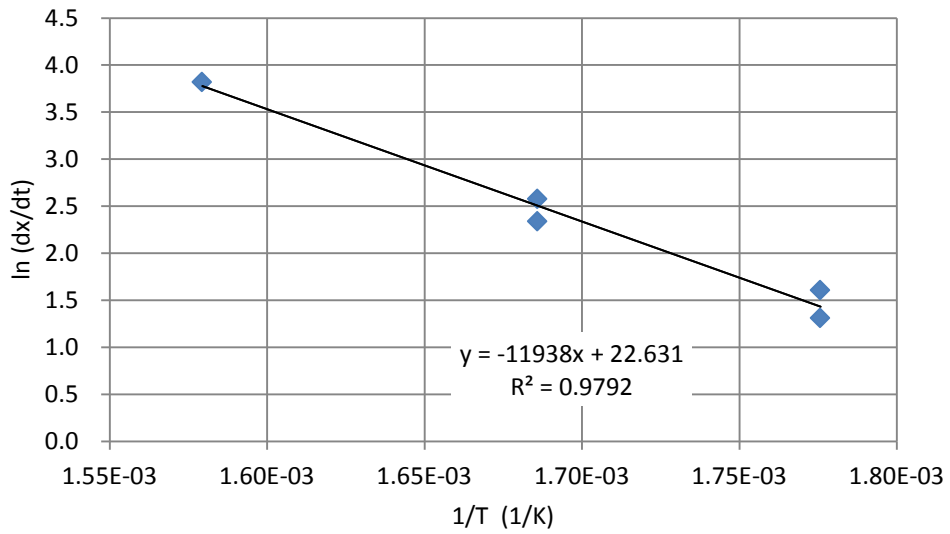


図 3.5.1-4 CVD オートクレーブ試験結果（168 時間）と腐食速度モデル（実線）
 dx/dt : 減肉速度 ($\mu\text{m/y}$), T : 温度 (K)

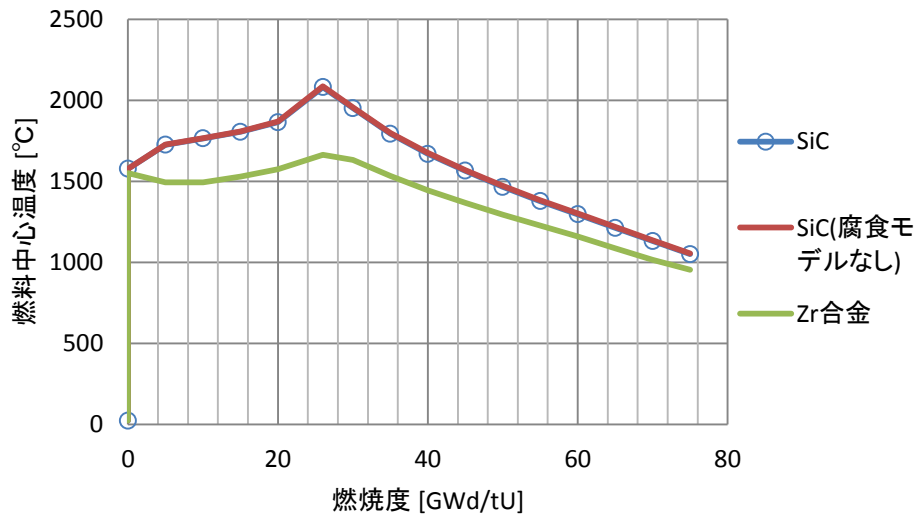


図 3.5.1-5 燃料中心温度

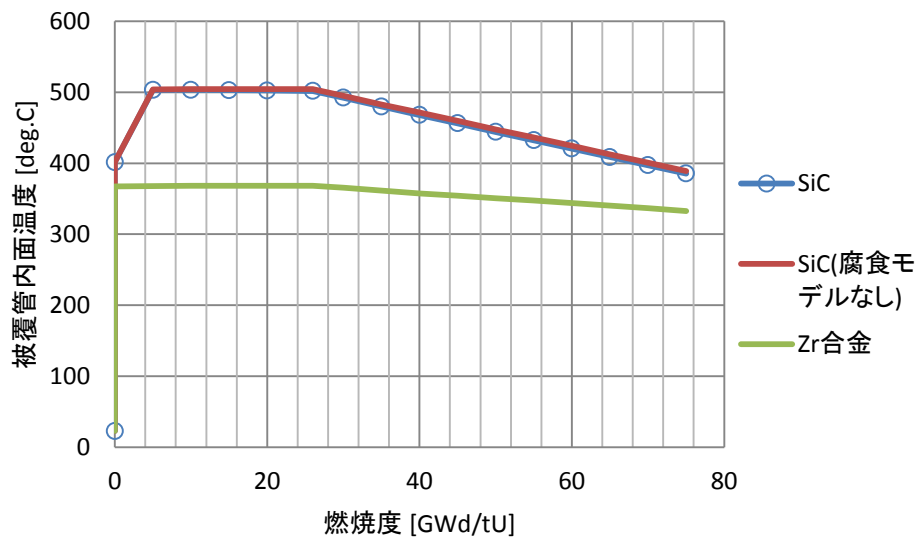


図 3.5.1-6 被覆管内面温度

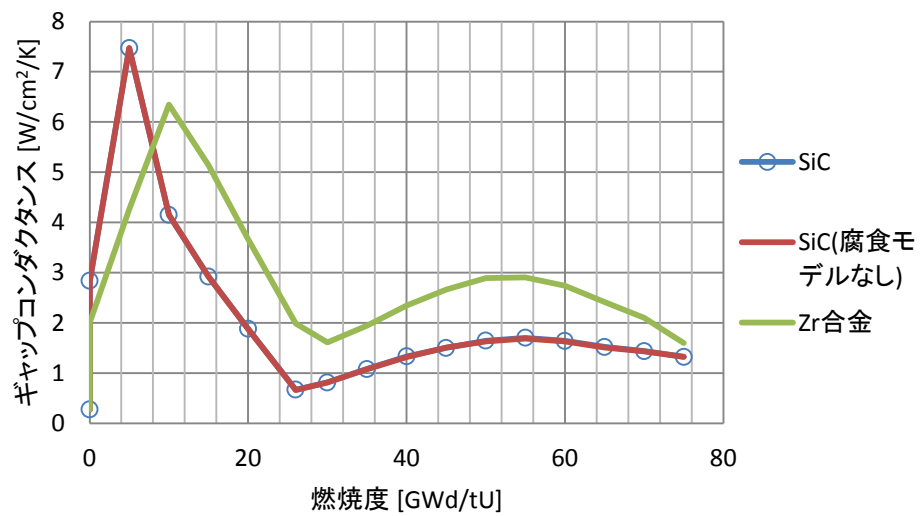


図 3.5.1-7 ギャップコンダクタンス

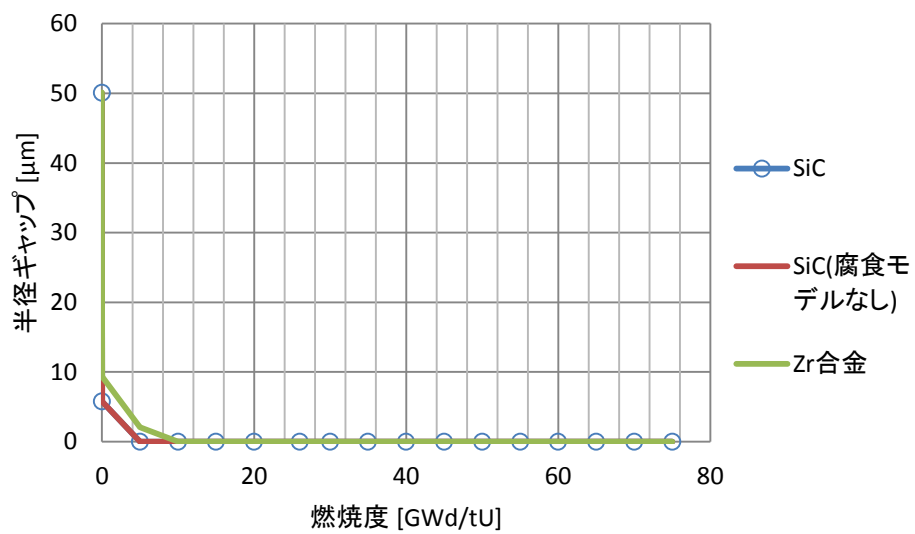


図 3.5.1-8 半径ギャップ

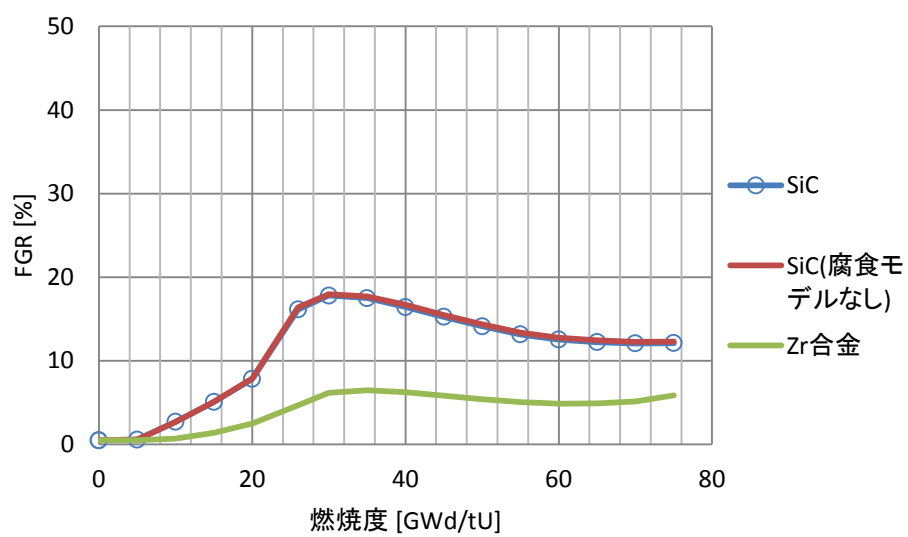


図 3.5.1-9 燃料棒全体での FP ガス放出率

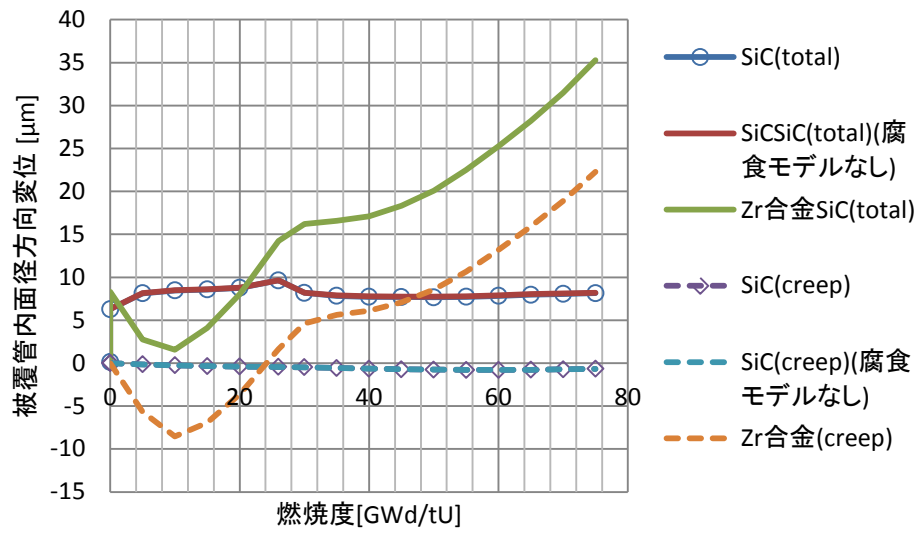


図 3.5.1-10 被覆管内径方向変位 (全変位(total), クリープ変位)

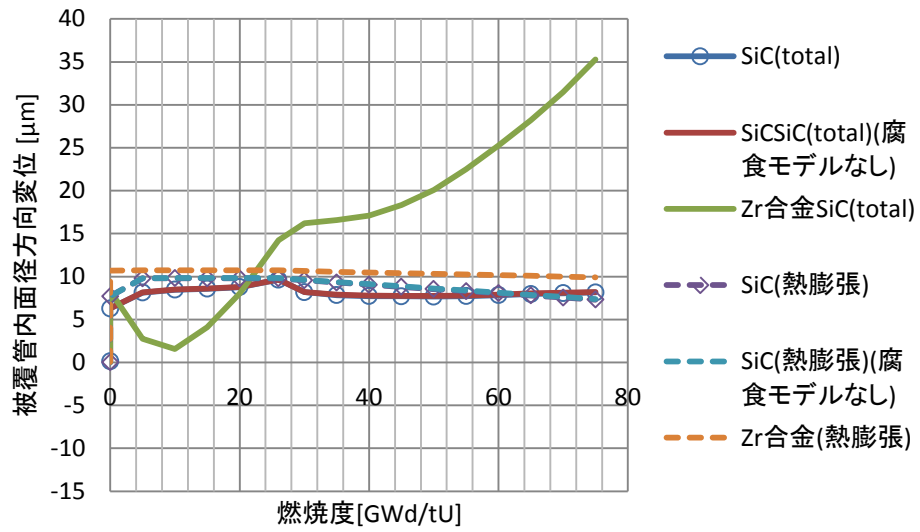


図 3.5.1-11 被覆管内径方向変位 (全変位(total), 熱膨張による変位)

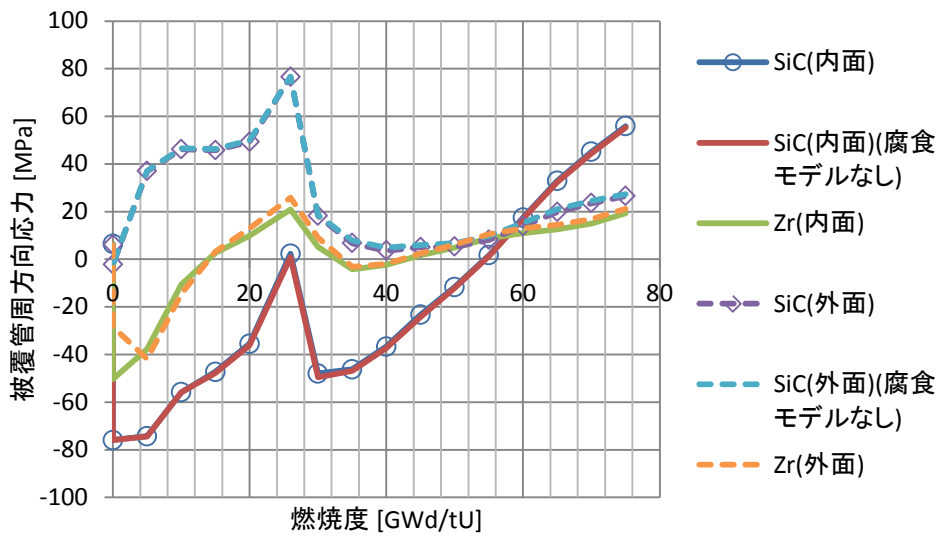


図 3.5.1-12 被覆管内外面周方向応力

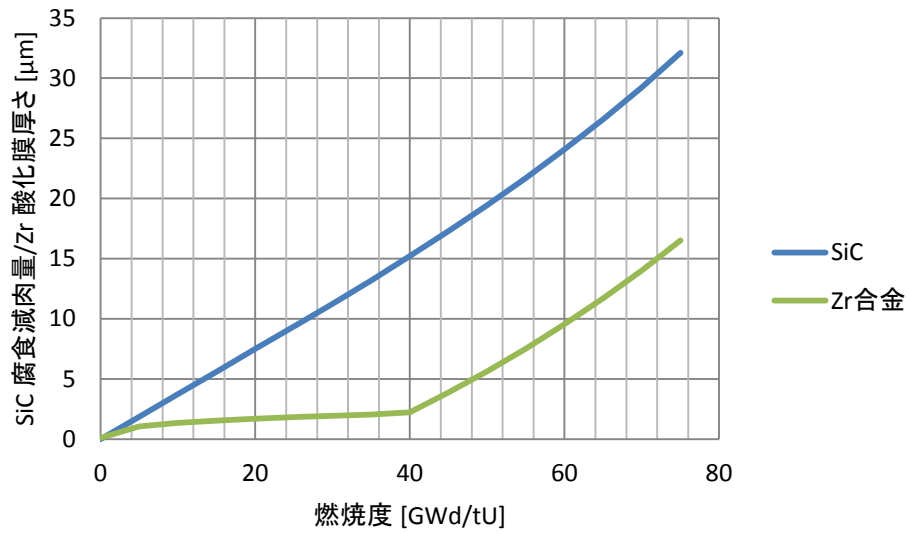


図 3.5.1-13 SiC 被覆管の腐食減肉量 及び Zr 酸化膜厚さ

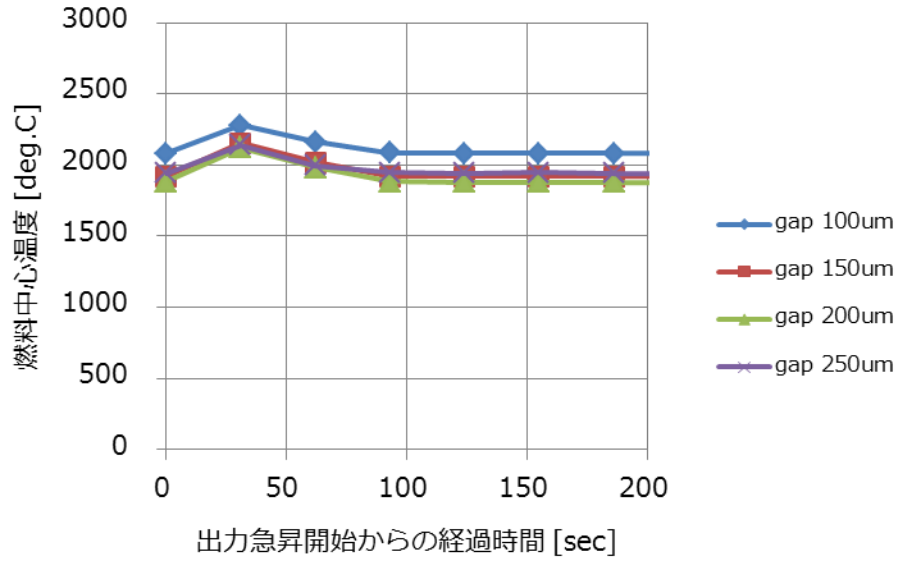


図 3.5.1-14 燃料中心温度 (MOL で出力急昇)

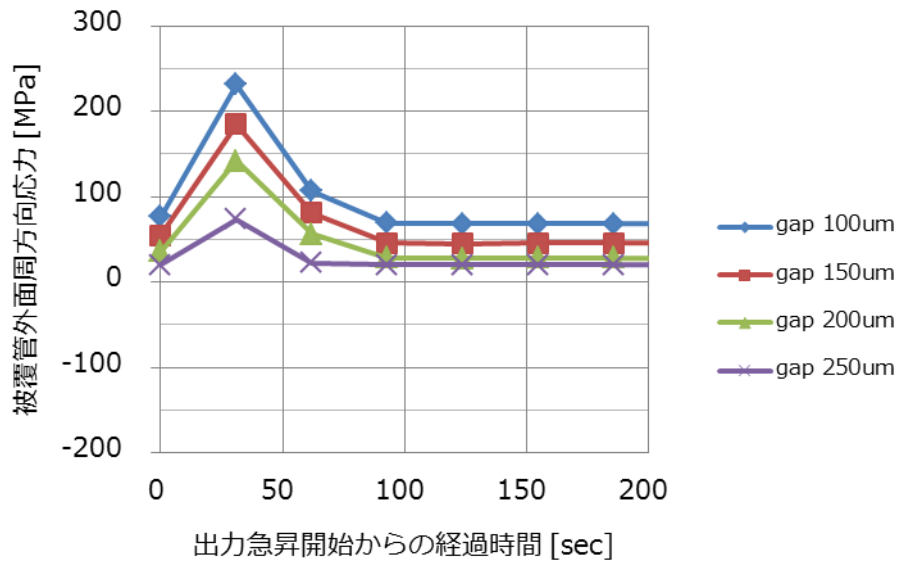


図 3.5.1-15 被覆管外面周方向応力 (MOL で出力急昇)

3.5.2 炉心特性

(1) 目的

これまでの研究成果から、SiC 被覆管は高温水により腐食し、減肉していく。被覆管の機械的強度等の健全性を保つためにはあらかじめ減肉分の被覆管厚みを追加しておく必要があると考えられる。被覆管厚さが変化すると炉心特性へ影響を与える事から、減肉分の被覆管厚さを追加した場合における炉心特性の変動を評価する。

SiC 被覆管は、Zry 被覆管に比べて熱伝導率が低く、燃料温度が上昇する事がこれまでの研究から分かっている。燃料温度が上昇した場合、共鳴ピークが鈍る事で一般的にドップラー係数の絶対値が小さくなる事が知られている。そこで、本検討ではこれまでに評価された SiC 被覆管使用時の燃料温度評価結果を用いて SiC 被覆管を用いた際のドップラー係数を評価した。

また、将来的には SiC 被覆管を用いた 5%超燃料の使用も考えられる事から、ドップラー係数の濃縮度依存性についても評価を行った。

(2) 方法

これまでに評価されている SiC 被覆管の減肉厚さの時間変化を図 3.5.2-1 に示す。軽水炉の中でも冷却材温度の高い PWR の冷却材炉心出口温度は約 325℃である事から、5 年間炉心に滞在した際の減肉厚さは 50~100 μ m の間にある事が予想される。

以上から、本稿で検討する SiC 被覆管の減肉厚さを 50~100 μ m とした。

基本設計条件は高燃焼度 9×9 燃料を用いた ABWR の平衡炉心設計とした。

炉心・燃料基本仕様、平衡炉心設計条件は表 3.5.2-1 と表 3.5.2-2 に示される通りであり、これまでの SiC 被覆管の炉心特性検討と同じく現行の Zry 燃料被覆管外径及び被覆管肉厚を基準としている。この基準に対して被覆管外径を大きくし被覆管肉厚を 50 μ m 及び 100 μ m 増加させたケースについて炉心特性評価を実施した。

また、燃料装荷パターン (1/4 炉心分) を図 3.5.2-2 に示す。炉心装荷は境界面回転対称であり、コントロールセルは 17 個用意している。制御棒パターンを図 3.5.2-3 に示す。

10 数サイクルの燃料更新を行い、前サイクルとの炉心特性が変わらなくなったことを確認し、平衡炉心に達したと判断した。

先行研究の調査によれば線出力密度として設計履歴を用いた場合 Zry 被覆管を用いた燃料と SiC 被覆管を用いた燃料の燃料中心温度を図 3.5.2-4 に、被覆管内面温度を図 3.5.2-5 に示す。被覆管に SiC を用いると被覆管の熱伝達係数の悪化により、燃料中心温度及び被覆管内面温度が 100~400℃程度上昇する。

本検討ではこの温度差が最大となる点での平均燃料温度を評価し、平均燃料温度でのドップラー反応度を評価した。ドップラーの計算条件を表 3.5.2-4 に示す。

燃料内平均温度は概ね燃料中心温度と被覆管内面温度の中間の値を取る事から、表 3.5.2-3 に示す値とした。これより線出力密度として設計履歴を用いた場合、Zry 被覆管燃料と SiC 被覆管燃料の燃料内平均温度の温度差が 279℃である事が分かる。一方、Zry 被覆管燃料の核特性評価で用いる燃料温度は 520℃である事から、SiC 被覆管燃料でのドップラ

一反応度の燃焼度依存性評価に用いる燃料温度は保守的に 799℃とした。

評価は、BWR 炉心設計に用いている格子計算コード、炉心シミュレータ及び連続エネルギーモンテカルロコードを用いた。

表 3.5.2-1 炉心・燃料基本仕様

項番	項目	単位	典型的 ABWR
1	電気出力	MWe	約 1380
2	原子炉熱出力	MWt	3926
3	原子炉圧力	MPa (gage)	7.07
4	炉心流量 定格	t/hr	52.2×10^3
5	燃料集合体数	体	872
6	炉心出力密度	kW/L	約 50.6
7	燃料集合体	—	9×9 燃料

表 3.5.2-2 平衡炉心設計条件

項番	項目	条件
1	運転期間及び サイクル燃焼度	13 ヶ月 (負荷率 100%) 10.35GWd/t
2	最大線出力密度	44kW/m 以下
3	最小限界出力比	1.25 以上
4	炉停止余裕	0.010 Δk 以上
5	取出燃焼度 (GWd/t)	バッチ平均 約 45 バンドル最大 約 55
6	取替炉心	平均濃縮度 約 3.7wt%

表 3.5.2-3 燃料平均温度

	Zry 被覆管燃料	SiC 被覆管燃料
燃料中心温度 (°C)	1662.7	2099.6
被覆管内面温度 (°C)	410.3	531.3
燃料内平均温度 (°C)	1036.5	1315.5

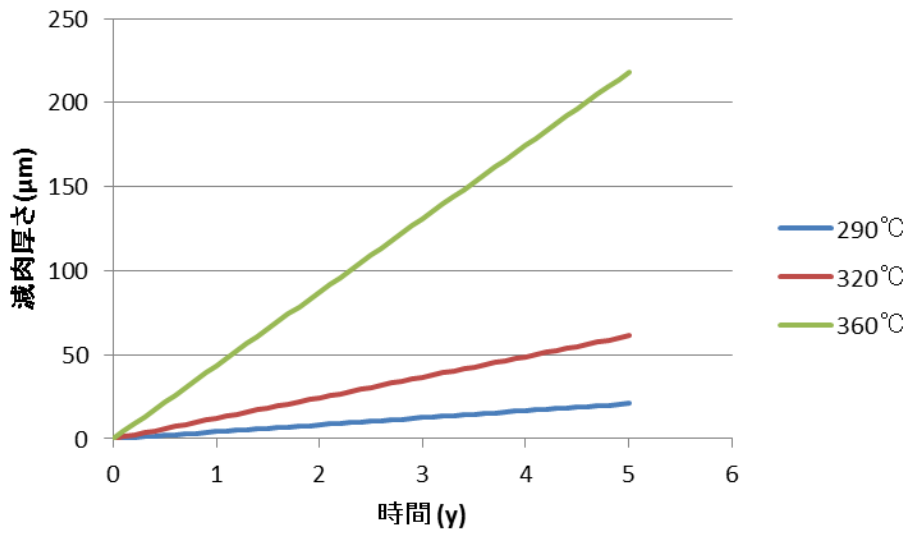
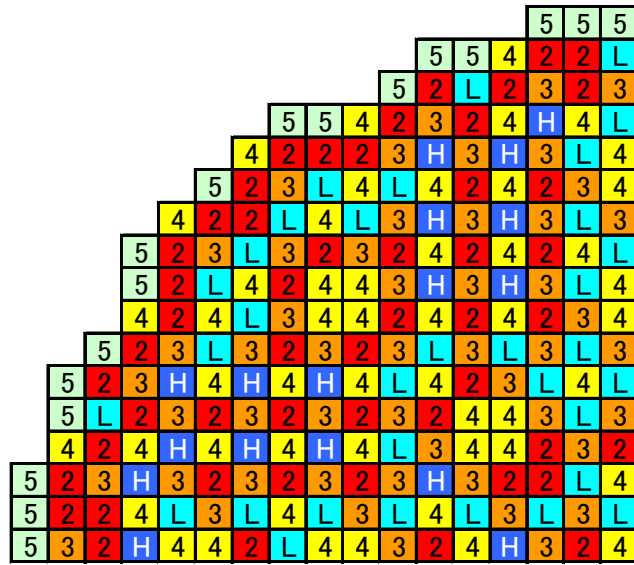


図 3.5.2-1 モデル計算による SiC 材料の減肉厚さの時間変化



- L 新燃料(低Gd)
- H 新燃料(高Gd)
- 2 2サイクル目燃料
- 3 3サイクル目燃料
- 4 4サイクル目燃料
- 5 5サイクル目燃料

図 3.5.2-2 燃料装荷パターン

H-5. STEP3A平衡炉心

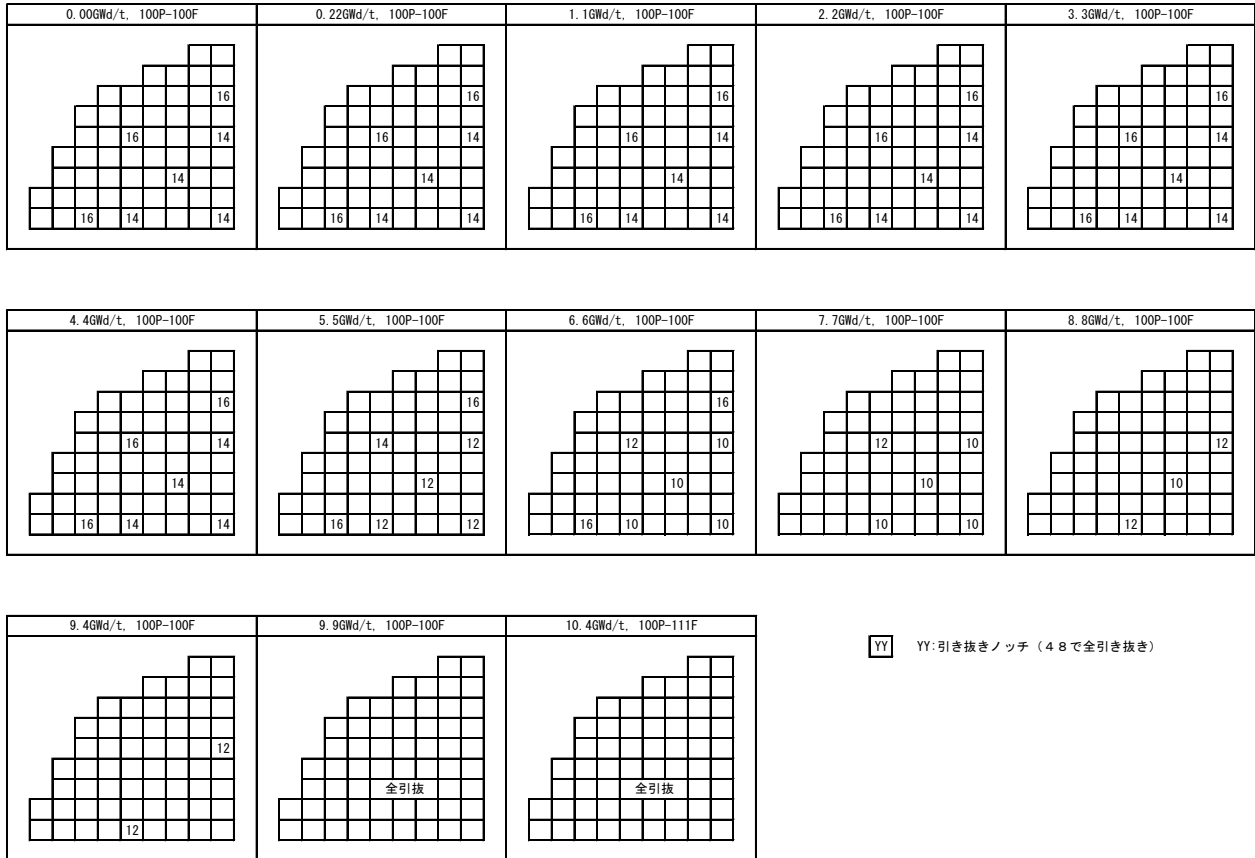


図 3.5.2-3 制御棒パターン

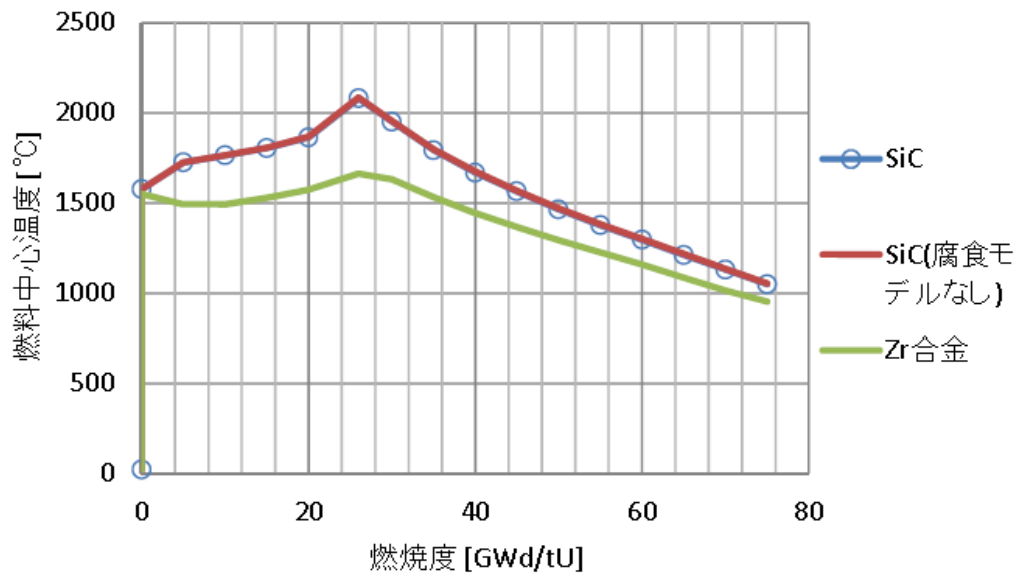


図 3.5.2-4 燃料中心温度の燃焼度依存性

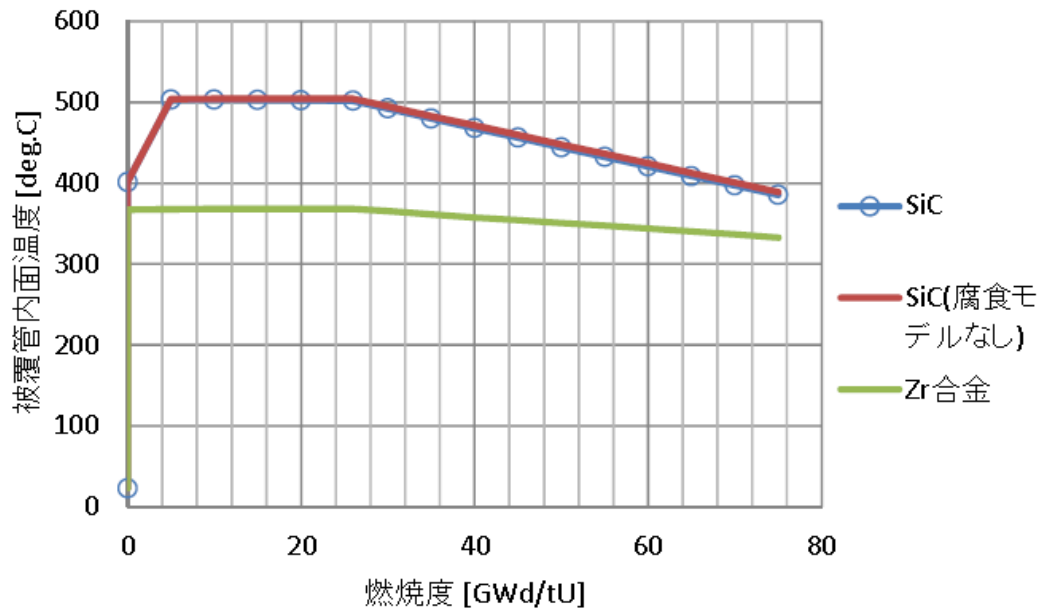


図 3.5.2-5 燃料平均温度の燃焼度依存性

表 3.5.2-4 ドップラーの計算条件

被覆管材料	Zry	SiC
濃縮度(%)	3.8, 5.0, 7.0, 10.0	
燃焼度点(GWd/t)	0, 5, 10, 25, 45, 65, 75	
被覆管厚さ(mm)	0.71	
燃料ペレット径(mm)	0.976(gapスメア)	
燃料平均温度(°C)	520	799
ドップラー反応度 計算時温度変化	±100	

(3) 結果および考察

表 3.5.2-5 に Zry 燃料を装荷した炉心 (Zry 炉心)、Zry 炉心と同じ燃料寸法で、被覆管材料に SiC を用いた炉心 (SiC 炉心 (基準) または SiC 既存検討)、SiC 炉心の被覆管厚さを 50 μ m 及び 100 μ m 追加した炉心 (SiC 炉心 (50 μ m 肉厚追加) 及び SiC 炉心 (100 μ m 肉厚追加)) の主な炉心特性を示す。

図 3.5.2-6 に最大線出力密度のサイクル中の燃焼変化を示す。サイクル全体に亘り、SiC 既存検討と被覆管厚さを追加したケースでは大きな差は見られなかった。

図 3.5.2-7 に最小限界出力比のサイクル中の燃焼変化を示す。サイクル末期にて SiC 既存検討と肉厚を追加したケース間で 0.01 程度の差が見られるが、平衡炉心評価での変動の範囲である。

図 3.5.2-8 に余剰反応度のサイクル中の燃焼変化を示す。SiC 既存検討に比べて被覆管厚さを追加したケースでは全体的に余剰反応度が低い傾向にある。これは SiC 被覆管の厚みが増した為に、中性子の寄生吸収が増加した事、及び H/HM が硬い方向に変化した効果と考えられる。但し、100 μ m 程度の被覆管厚さ追加では、Zry 炉心に比べて中性子経済の面で SiC 被覆管を用いる方が有利である。

図 3.5.2-9 に炉停止余裕のサイクル中の燃焼変化を示す。炉停止余裕は SiC 既存検討に比べて肉厚を追加したケースの方が高くなっている。これは余剰反応度が低下した事が主要因と考えられる。

図 3.5.2-10 及び図 3.5.2-11 に Zry 被覆管燃料、SiC 被覆管燃料におけるドップラー反応度特性を示す。

本結果から、SiC 被覆管燃料は Zry 被覆管燃料に比べてドップラー反応度の絶対値が最大 16%程度小さくなった。これは、SiC 被覆管燃料の燃料温度が高く共鳴吸収量の温度変化が小さくなる事に起因すると考えられる。これにより、SiC 被覆管燃料炉心の運転中に反応度印加が起こった場合、Zry に比べてピーク出力が高くなる可能性がある。また、SiC 被覆管の厚さが増した場合は燃料温度が更に上昇すると予想され、ドップラー反応度の絶対値がよ

り小さくなると考えられる。

10%までの濃縮度ではドップラー反応度の濃縮度依存性は殆ど見られず、燃焼度に対する依存性も Zry 被覆管燃料と SiC 被覆管燃料でほぼ同様の傾向を示した。

表 3.5.2-5 主な炉心特性の比較

項目	Zry炉心	SiC炉心(基準)	SiC炉心(50 μ m肉厚追加)	SiC炉心(100 μ m肉厚追加)
取替燃料濃縮度	3.7			
運転期間(月)	13ヶ月(負荷率100%)			
コントロールセル数	17			
最大線出力密度(kW/m)	40.2	40.3	40.1	39.9
最小限界出力比	1.43	1.42	1.42	1.42
炉停止余裕(% Δ k)	2.11	1.94	2.08	2.20
余剰反応度(% Δ k@220MWd/t)	1.18	1.90	1.81	1.76
余剰反応度(% Δ k@EOCMWd/t)	0.0178	0.0598	0.0531	0.0521
ボイド係数(Δ k/k, 40% void, BOC)	-8.3E-04	-7.3E-04	-7.2E-04	-7.2E-04
ボイド係数(Δ k/k, 40% void, EOC)	-8.7E-04	-7.7E-04	-7.7E-04	-7.7E-04
減速材対燃料体積比(Vm/Vf)	2.83	2.83	2.81	2.79

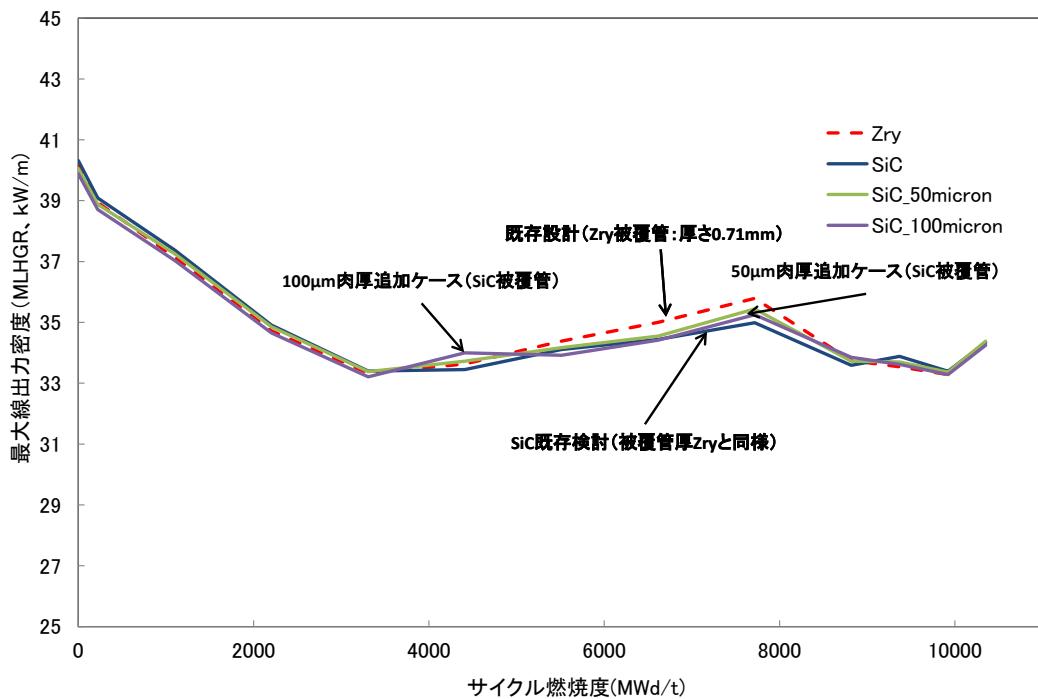


図 3.5.2-6 最大線出力密度の燃焼度依存性

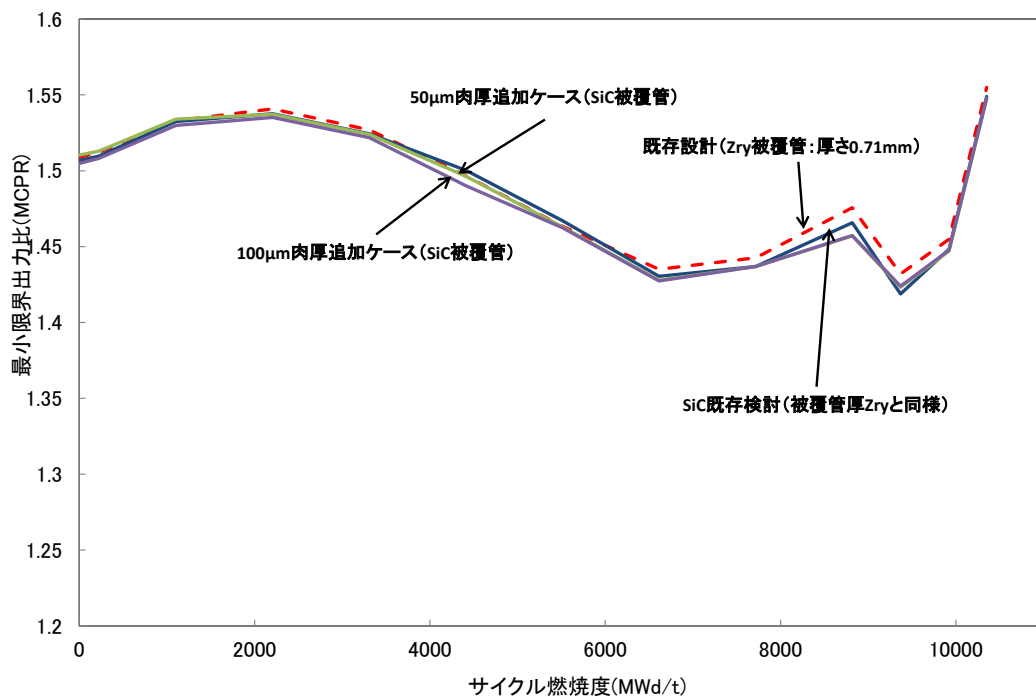


図 3. 5. 2-7 最小限界出力比の燃焼度依存性

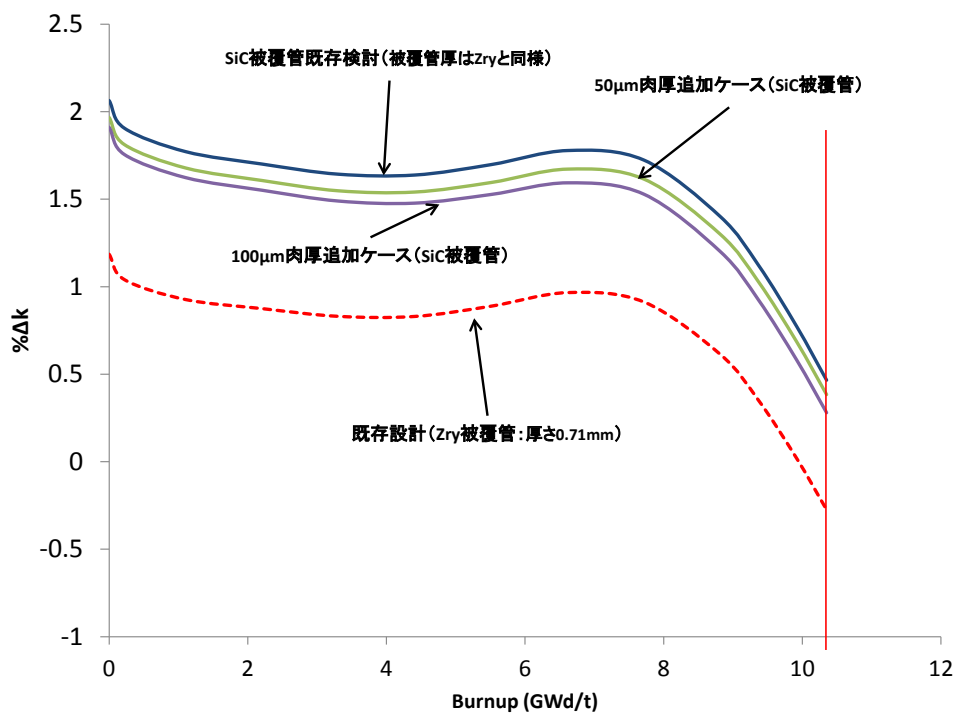


図 3. 5. 2-8 余剰反応度の燃焼度依存性

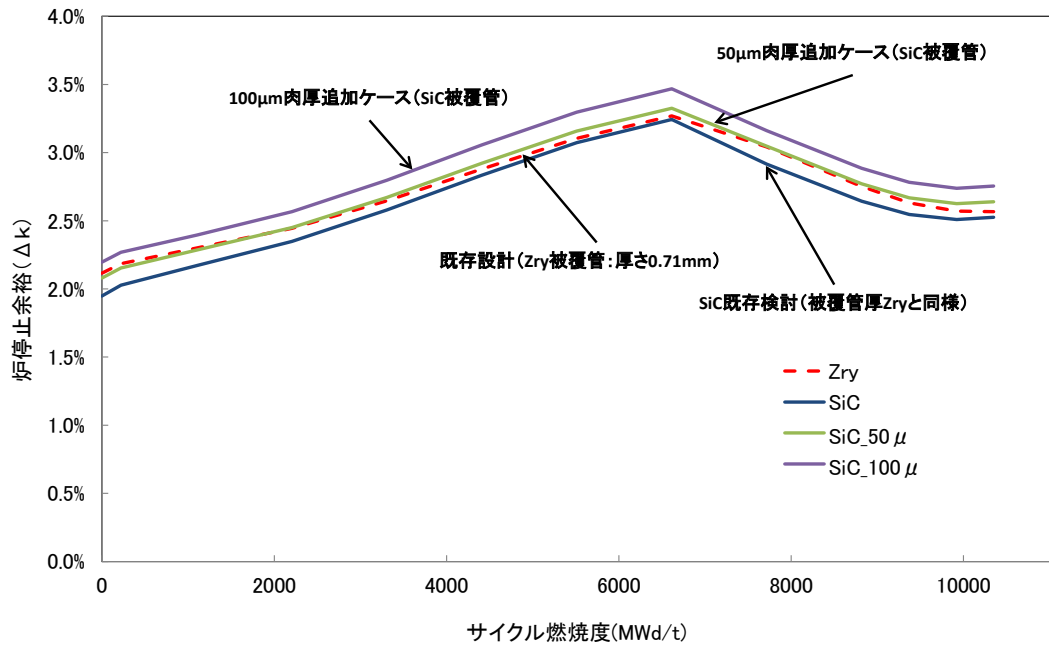


図 3. 5. 2-9 炉停止余裕の燃焼度依存性

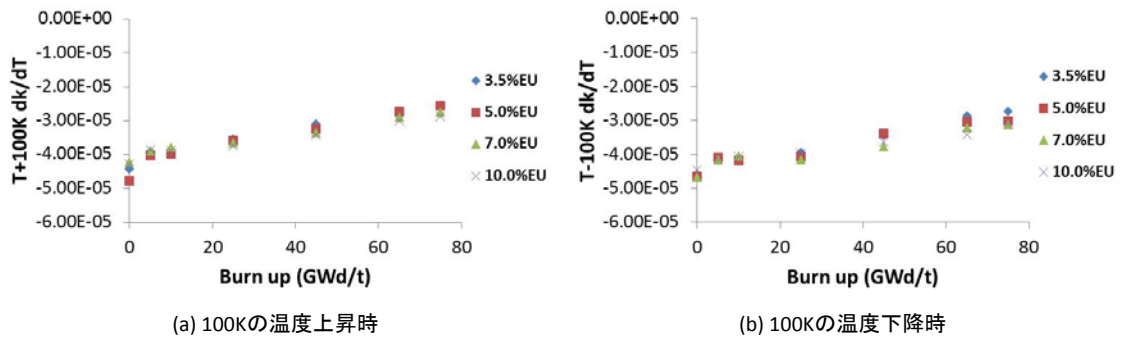


図 3. 5. 2-10 ドップラー反応度の燃焼度依存性 (ジルカロイ被覆管)

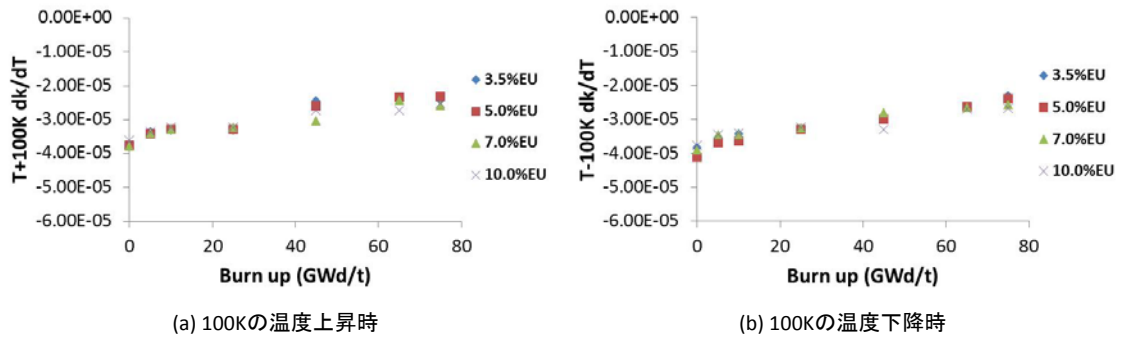


図 3. 5. 2-11 ドップラー反応度の燃焼度依存性 (SiC 被覆管)

(4) 実用化課題等

SiC を被覆管に用い、腐食代として、被覆管厚を $100\mu\text{m}$ 厚くしても核特性に大きな影響が無いことを確認できたが、今回、用いた限界出力評価式及び炉心圧力損失評価式は Zry 被覆管を対象に作成したものである、今後設計の進捗に合わせ、SiC を構造材に用いた場合の限界出力評価式及び炉心圧力損失評価式を試験もしくは数値解析で算出する必要がある。

SiC を用いることにより、燃料平均温度が上昇することにより、温度上昇に伴うドップラー反応度が小さくなることの過渡特性の影響評価が必要である。また、定格運転時の炉心特性への影響を確認する必要がある。

3.5.3 過渡時燃料温度変化

(1) 目的

平成 26 年度に新たに今年度の成果として得られた SiC の物性値並びに水金属酸化反応式を用いて、プラント過渡時の被覆管温度挙動解析を、核熱水力過渡安全最適評価コード TRACT を用いて実施した。以下にその内容を示す。

(2) 解析条件

平成 24 年度、25 年度に実施された試験の結果、および文献調査から得られた知見をもとに TRACT 解析に必要な熱物性モデル並びに水金属酸化反応モデルの見直しが行われ、今年度はそれを反映したデータの変更並びに水金属反応モデルの組み込みを実施した。

比熱に関しては昨年度と同様であるが、熱伝導度に関しては以下の見直しが行われている。

① 2009 モデル

照射後熱伝導度 (CVD ベース)

$$\lambda_{irr} = \frac{1}{(1.75 \times 10^{-5}T + 0.012) + (-3.7 \times 10^{-7}T^2 - 3.34 \times 10^{-4}T + 0.835) \left(\frac{2\phi t}{1 \times 10^{25}} \right)^{0.777}}$$

Φt : 高速中性子フルエンス $E > 1\text{MeV}$ (n/m^2) $< 0.144 \times 10^{25} \text{ n}/\text{m}^2$, $472 < T < 1123\text{K}$

② 2014 モデル CVI-SiCf/SiC, NITE-SiCf/SiC

SiC 複合材の熱伝導度: λ (W/mK)

$$\lambda = \frac{1}{(\lambda_{0,RT}^{-1} + \lambda_{0,T}^{-1} + \lambda_{rd}^{-1})} \quad (3.5.3.1)$$

但し、以下の通り計算する。

測定値 (RT: $25+273.15=298.15 \text{ K}$)

CVI-SiCf/SiC: $\lambda_{0,RT} = 14.3 \text{ (W/mK)}$

NITE-SiCf/SiC: $\lambda_{0,RT} = 24.0 \text{ (W/mK)}$

熱拡散率の逆数の非照射温度依存性 (変化率) = 熱抵抗の温度変化率

$$\lambda_{0,T}^{-1} = \frac{0.02(T-T_0)}{C \cdot \rho} \times \frac{1}{100} \text{ (mK/W)} \quad (3.5.3.2)$$

照射依存欠陥の熱抵抗

$$\lambda_{rd}^{-1} = b \cdot s_{irr} \text{ (mK/W)} \quad (3.5.3.3)$$

T: 温度(K)、 T_0 : 基準温度 (RT $T_0=298.15 \text{ K}$)

C: 比熱(J/gK)

ρ : 密度(g/cm^3)

b: 実験的比例係数(mK / W / %swelling) $b=0.061$

s_{irr} : 照射スウェリング量(%) スウェリングモデルから計算できる量

比熱に関しては、以下のように昨年度のモデルと同じとする。

① 2009 モデル (CVD)

$$C_p = 925.65 + 0.3772T - 7.9259 \times 10^{-5}T^2 - 3.1946 \times 10^7/T^2$$

C_p :定圧比熱(J/kg·K), T :温度(K)

② 2014 モデル 上記と同じとする。(CVD)

$$C_p = 925.65 + 0.3772T - 7.9259 \times 10^{-5}T^2 - 3.1946 \times 10^7/T^2 \quad (3.5.3.4)$$

C_p :定圧比熱(J/kg·K), T :温度(K)

以上のモデルを用いた熱伝導度を図 3.5.3-1 に、比熱を図 3.5.3-2 に、それぞれ Zr と比較して示す。なお、熱伝導度に関しては BOC ではスウェリング率を 0%、EOC ではスウェリング率を 1.5%として算出した。また、今回は過渡解析であり、被覆管温度は高々900K であるとして、プロット範囲を限定している。熱伝導度は Zr では温度に対して単調増加しているが、SiC は逆に単調減少している。BOC の冷温条件では Zr より高い値であるが、運転条件では全て Zr よりも熱伝導度は低い値を示している。図 3.5.3-3 に昨年度 1 点炉簡易動特性モデル解析に用いた熱伝導度を示すが、BOC に関して、傾向は同じであるが、値は今年度の方がかなり低くなっていることがわかる。EOC に関しては傾向が異なっており、特に高温条件では昨年度のモデルに対してかなり低くなっている。比熱は全体的に Zr の 1/2~1/3 程度の値になっていることがわかる。

解析対象は、9x9 燃料を装荷した代表的 ABWR とする。プラント全体の TRACT ノーディングを図 3.5.3-4 に示す。通常の過渡解析に用いられている標準ノードである。すなわち、圧力容器(VSSL01)は高さ 15 ノード、断面方向 4 リングの体系で、標準的な ABWR の制御系を模擬している。

炉心は集合体タイプ、オリフィスタイプ、集合体平均出力分布に応じた 10 チャンネルタイプを用いる。図 3.5.3-5 にチャンネル分割の一例(BOC)を示す。なお、炉心条件としては通常の Zr 被覆管に対する被覆管追加厚さを 100 ミクロンとした条件から、BOC (燃焼度 0.0G) と EOC (燃焼度 9.39G) の 2 種類を用いる。Zr 被覆管燃料も同様の燃焼度の炉心を用いる。いずれも 1/4 回転対象炉心を用いた。図 3.5.3-6 に事象進展シナリオを示す。

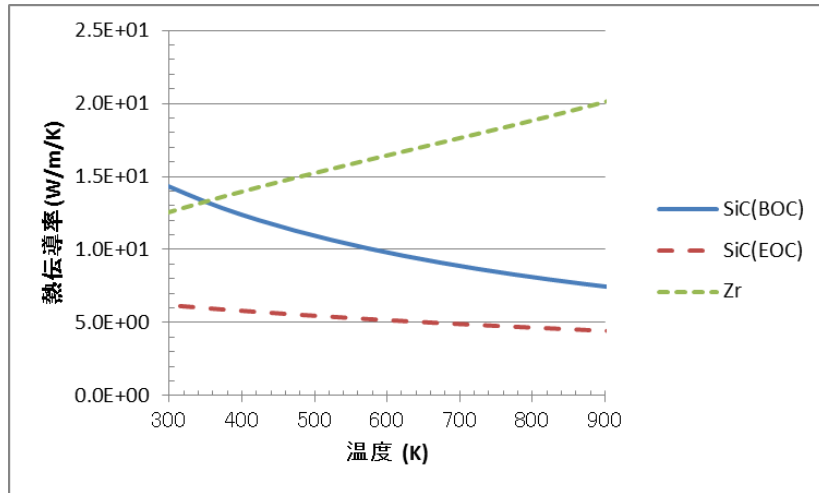


図 3.5.3-1 熱伝導度の比較

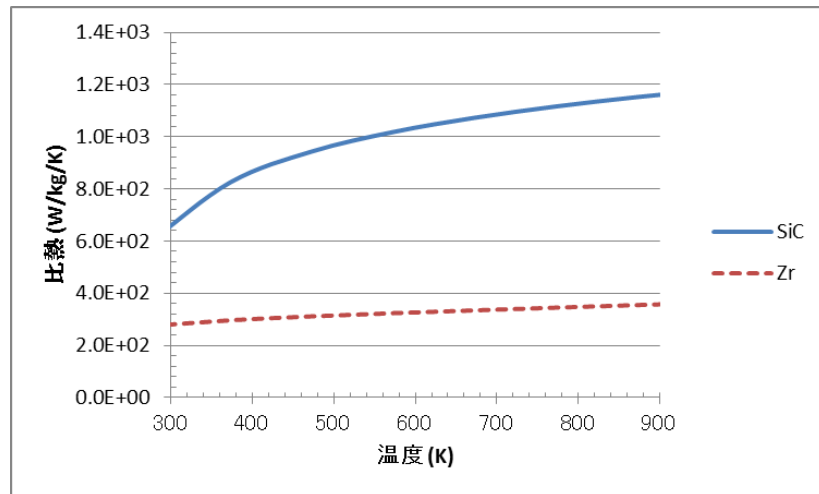


図 3.5.3-2 比熱の比較

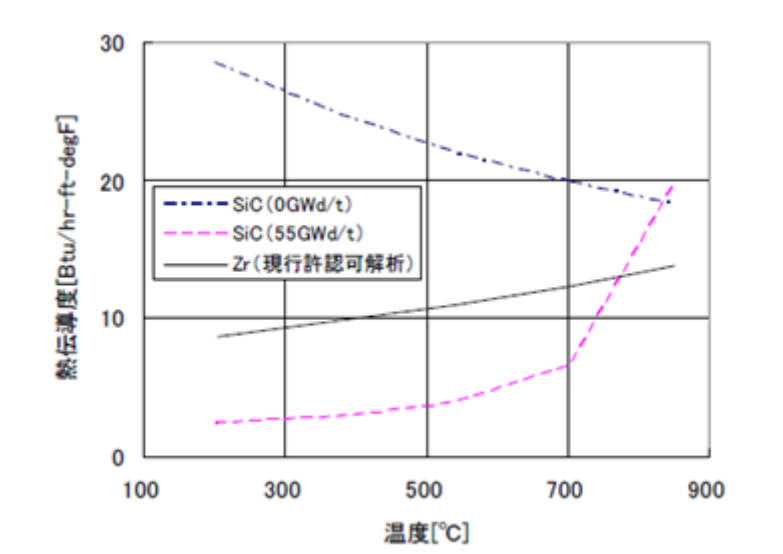


図 3.5.3-3 昨年度用いた熱伝導度の比較

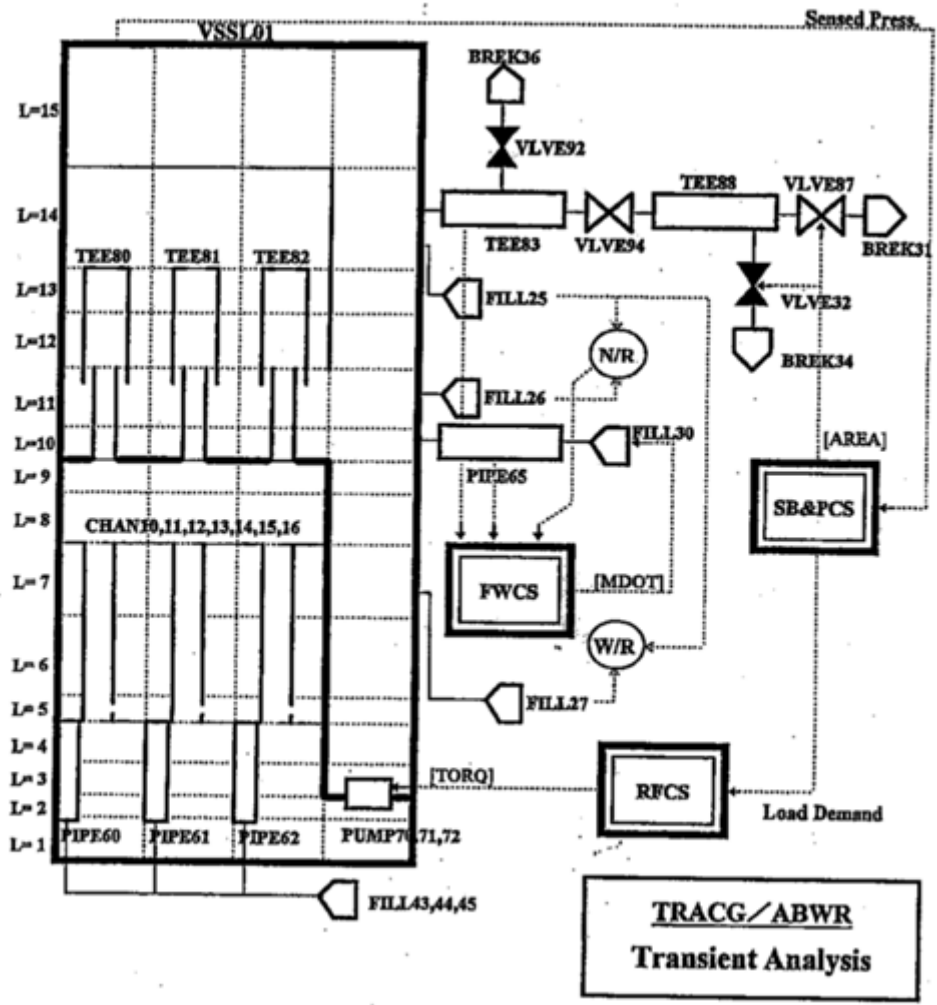


図 3. 5. 3-4 ABWR プラント模擬用の TRACT ノーディング

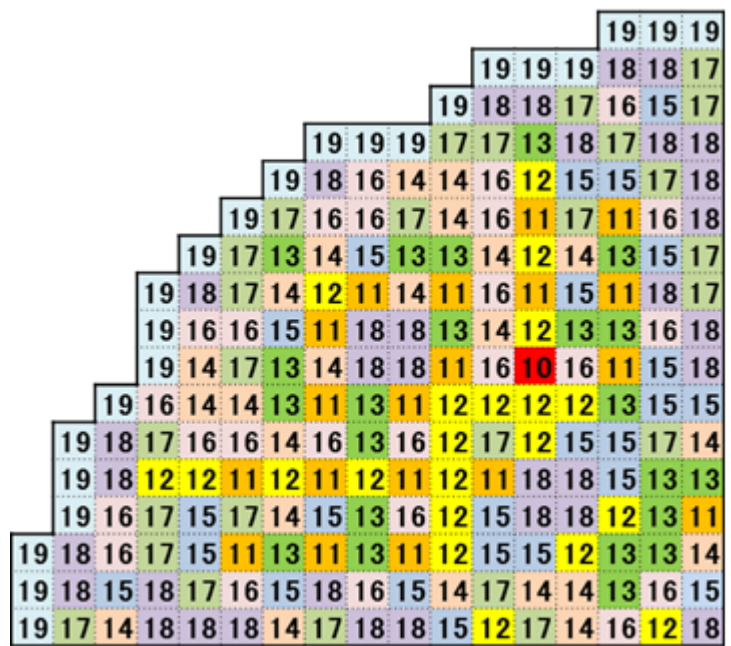


図 3. 5. 3-5 炉心チャンネル分割の一例

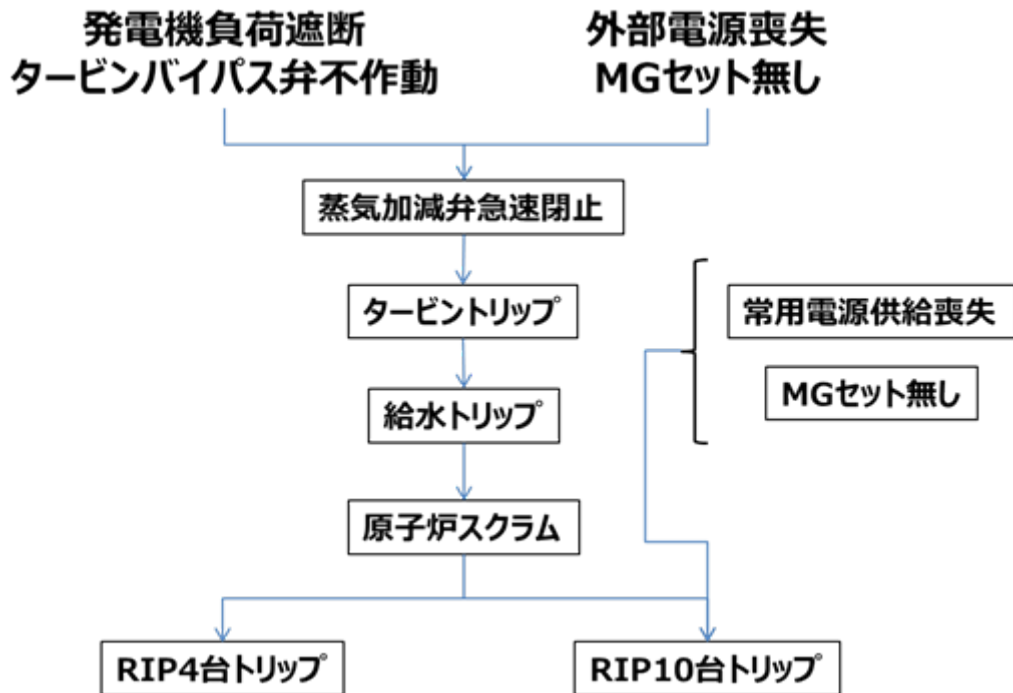


図 3.5.3-6 事象進展シナリオ

(3) 解析結果

昨年度の 1 点炉簡易動特性モデルを用いた過渡解析相当の解析として、図 3.5.3-6 に示す事象進展シナリオを採用した。すなわち、通常の過渡解析の代表例として発電機負荷遮断（タービンバイパス弁不動作）と、事故解析として外部電源喪失（MG セット無し）の 2 例の解析を実施した。前者と後者の違いは、図 3.5.3-6 にも示すように、後者では外部電源喪失により 10 台すべての内蔵型再循環ポンプ(RIP)が停止するのに対して、前者は同じ電源系に接続された 4 台のみが停止する。しかも MG セットは考慮しないので、瞬時に停止としているので後者の流量コストダウン特性は厳しく、過渡ではなく事故に分類される。

3-1) 発電機負荷遮断の解析結果

図 3.5.3-7 に代表的なプラントパラメータの挙動を示す。ここでは、スクラム速度として許認可ベース（全挿入 3.7 秒）ではなく、プラント実力値（全挿入 1.073 秒）を用いた。図 3.5.3-8 に MCPR の応答を Zr 燃料と比較して示すが、いずれも MCPR は初期値より低下しない。

そこで、スクラム速度を実力値から許認可相当の遅い値に変更した解析を実施した。図 3.5.3-9 にスクラム速度の違いによる中性子束応答の違いを比較して示す。図 3.5.3-10 に MCPR の応答を比較して示す。BOC では MCPR は初期から低下しないが、EOC では Zr で 0.034、SiC で 0.046 低下しており、SiCの方がわずかに大きい。これは、図 3.5.3-1 に示した熱伝導度の差に起因する結果である。

更にスクラム作動開始を1秒間遅らせた解析を実施した。図3.5.3-11、図3.5.3-12に中性子束応答をこれまでのスクラム速度が実力値並びに許認可相当で実施した結果と比較して示すが、昨年度の1点炉簡易動特性モデルによる解析結果同様に中性子束応答にピークが現れていることがわかる。 Δ CPRはBOCでは、Zrが0.177、SiCが0.184、EOCでは、Zrが0.150、SiCが0.164であり、EOCの方が炉心流量が高く、コストダウンも遅いためBOCより小さい。 Δ CPRはSiCの方が大きい、BOCの0.007に比べてEOCでは0.014と2倍に拡大しており、これも熱伝導度の差によるものである。

念のため熱伝導度の値のみをBOC相当の値にしたEOCの解析を実施した場合のMCPRの応答を図3.5.3-13に示す。CPWがその結果であり、よりZr燃料の応答に近くなっていることから、熱伝導度の効果であることがわかる。

3-2) 外部電源喪失の解析結果

まずは実力値を用いたノミナル解析時の代表パラメータの応答を図3.5.3-14に示す。この条件におけるMCPRの応答を図3.5.3-15にBOC/EOCそれぞれでZr被覆管燃料と比較して示すが、いずれの条件でもMCPRは1.0に対して十分に余裕があり、BTは発生していない。

そこで、RIPの慣性を無視して0.1秒でRIP回転数を強制的にゼロにして、炉心流量コストダウン特性を厳しくした。炉心流量の応答をノミナル条件と比較して図3.5.3-16に示すが、炉心流量は急激に自然循環流量まで低下していることがわかる。この条件における被覆管内側温度の応答をZr被覆管と比較して、BOC/EOCそれぞれについて図3.5.3-17に示す。初期温度がSiCの方が高く、EOCで特にその傾向が強いのは熱伝導度の差による。BOCでは被覆管温度の挙動は良く一致している。比熱の違いで、昇温はZrの方が大きい、リウエットは早い。EOCでは初期温度がSiCの方が高いため、温度上昇度は小さいが最高温度は750Kで、リウエットはZrより遅い。

EOCでの応答の違いを確認するため、RIP回転数を2.0秒でゼロにすることで、許認可相当のコストダウン特性を模擬した(図3.5.3-18)。被覆管温度の応答を図3.5.3-19に示すが、被覆管温度上昇度は共に50K以下であり、BTおよびリウエットはSiCの方が遅くなっている。また、熱伝導率(CPW)をBOC相当の値にすることで、Zrの応答にかなり近くなっており(図3.5.3-20)、やはり熱伝導率の影響が大きいことがわかる。

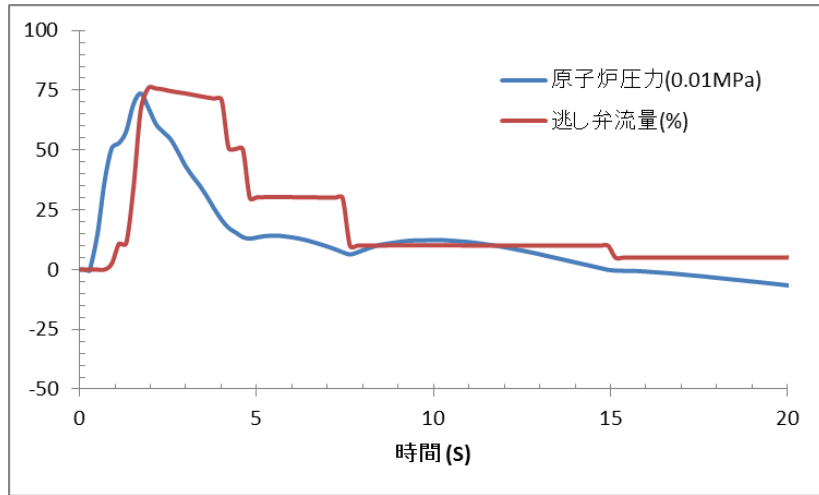
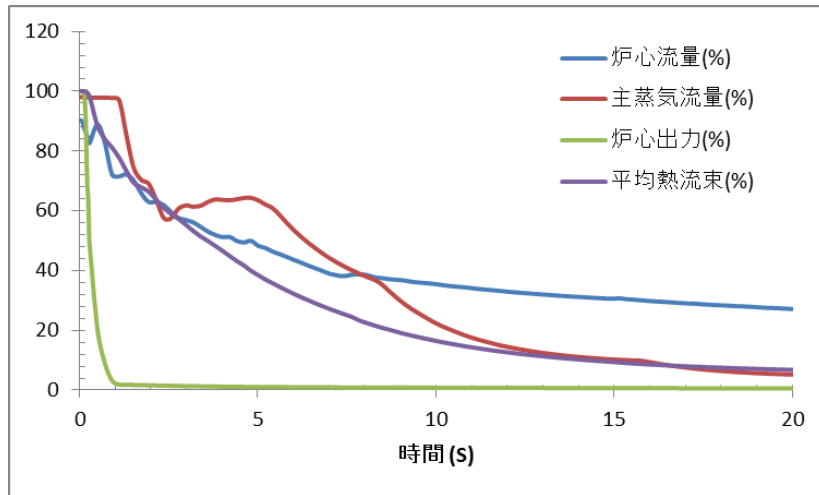


図 3.5.3-7 発電機負荷遮断時の代表的なパラメータの応答

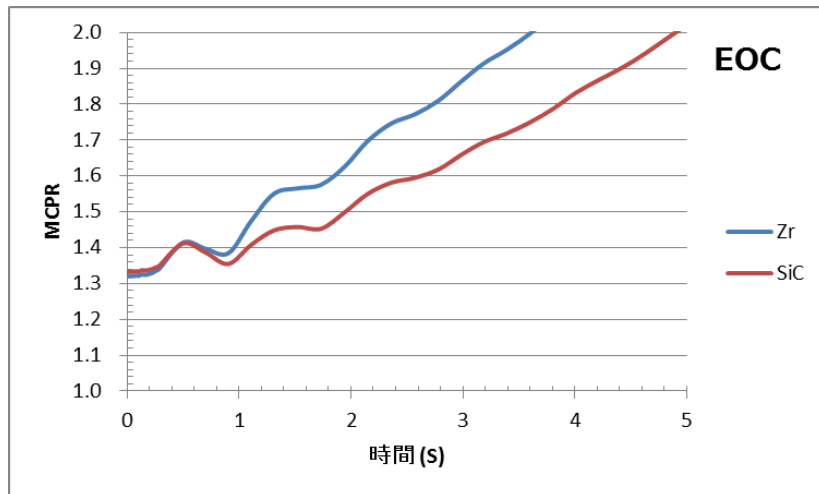
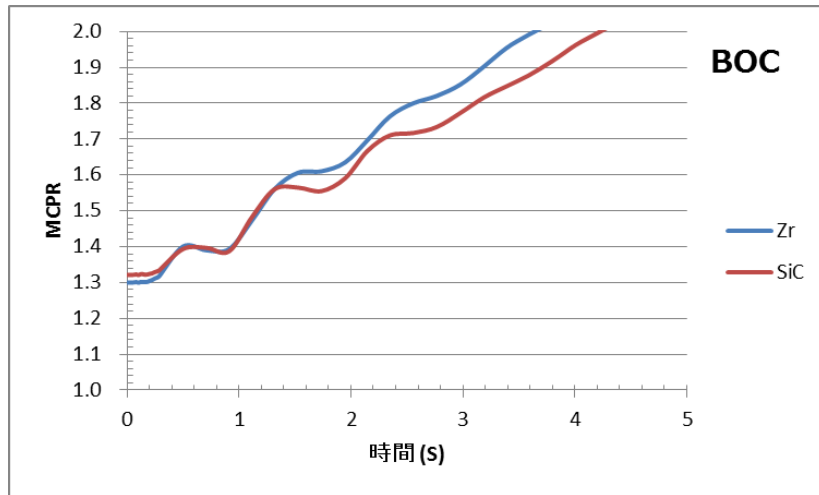


図 3.5.3-8 ノミナル条件での MCPR 応答

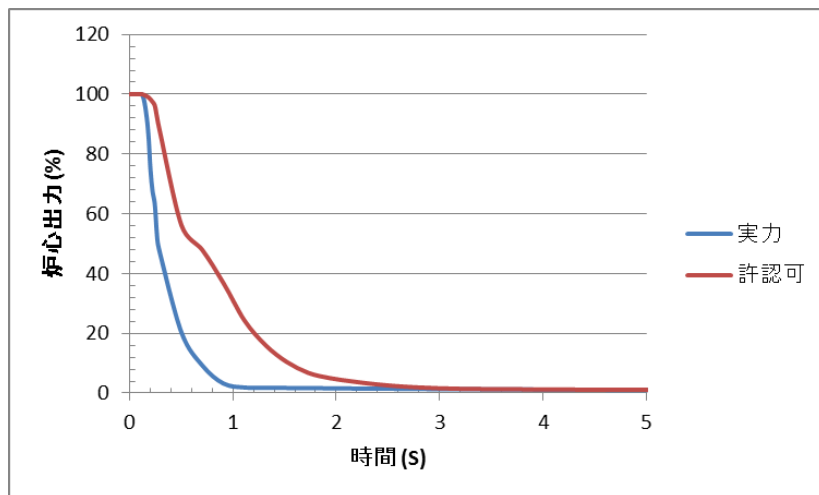


図 3.5.3-9 スクラム速度による中性子束応答の違い

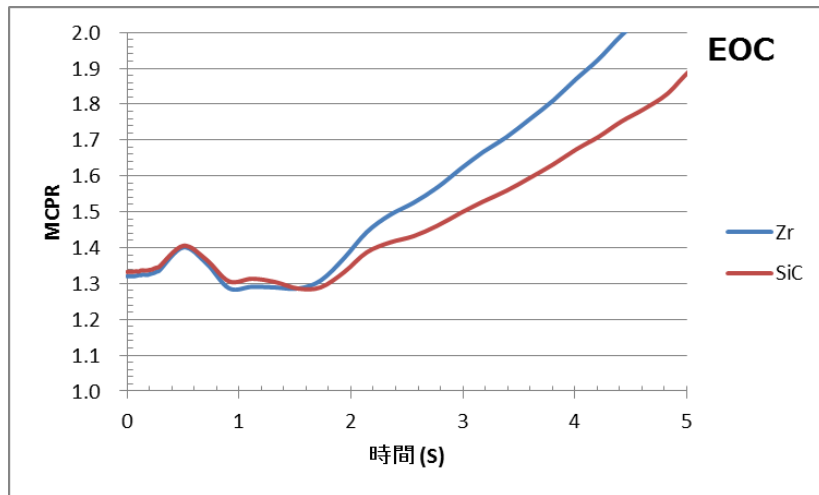
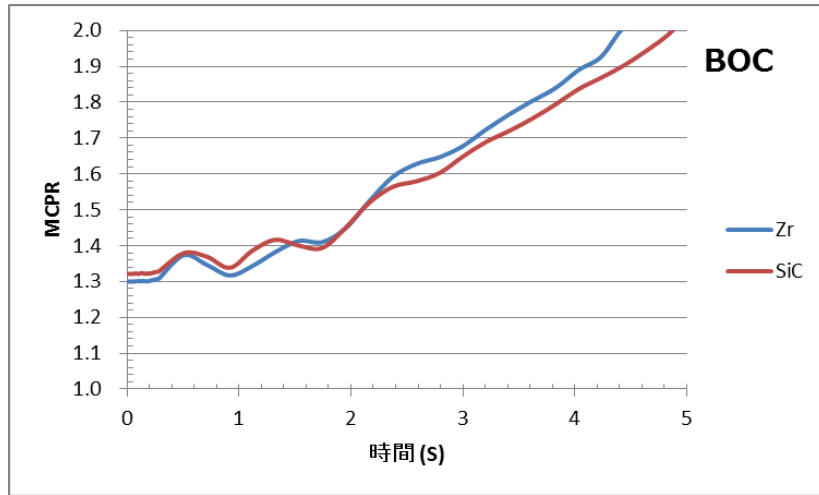


図 3.5.3-10 許認可相当のスクラム速度を用いた場合の MCPR 応答の比較

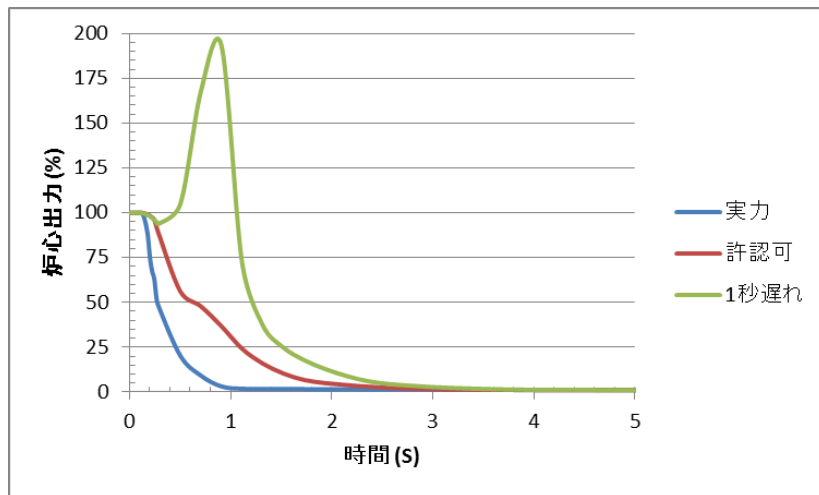


図 3.5.3-11 更にスクラム作動遅れ 1 秒を追加した解析例

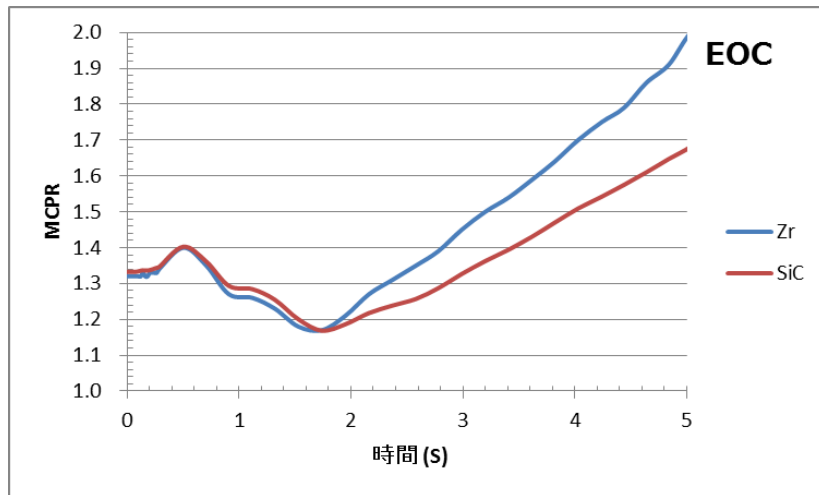
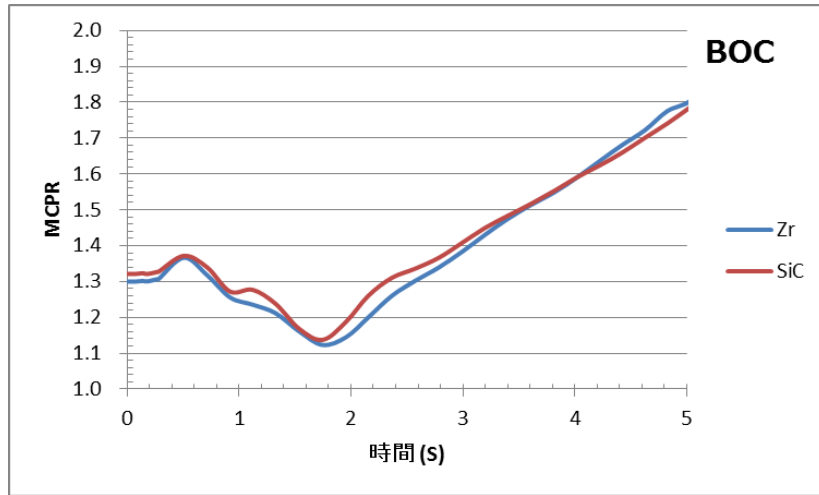


図 3.5.3-12 スクラム開始時間を 1 秒遅らせた条件での MCPR 応答比較

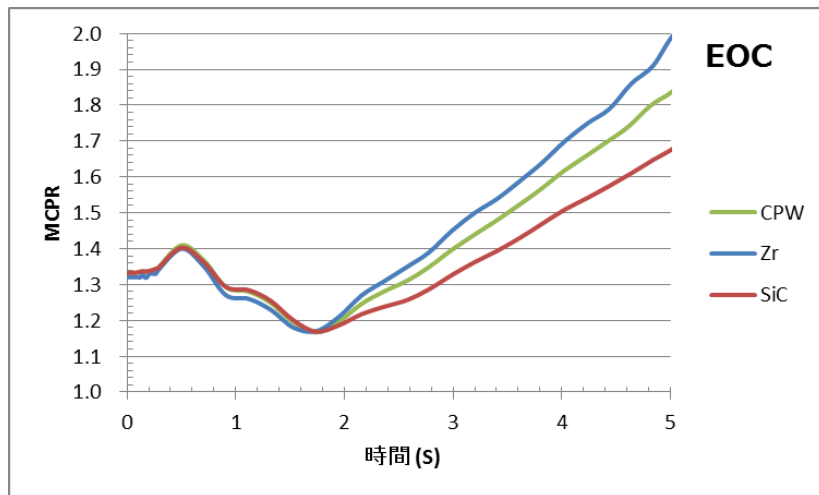


図 3.5.3-13 熱伝導度だけを BOC の値(CPW)にした場合の結果との比較

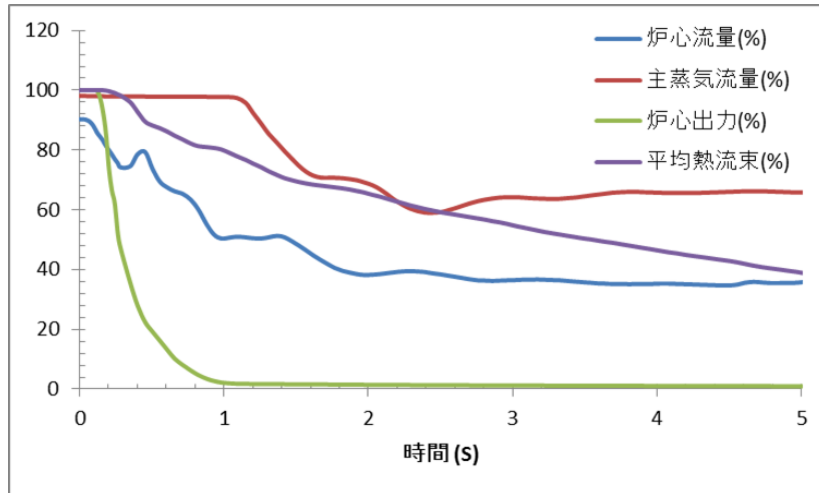


図 3. 5. 3-14 ノミナル条件での外部電源喪失時のパラメータ応答

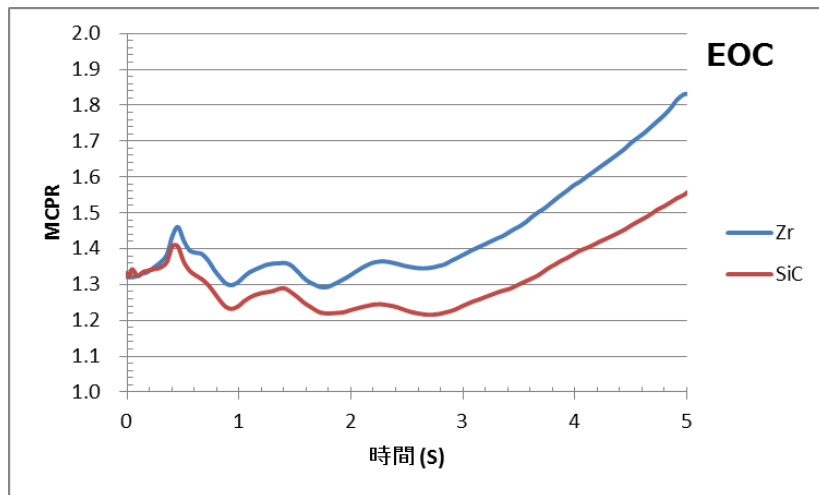
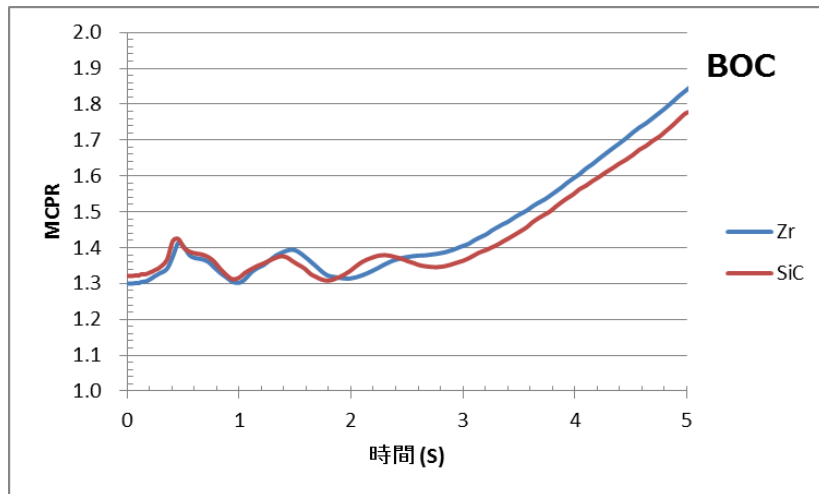


図 3. 5. 3-15 ノミナル条件での外部電源喪失時の MCPR 応答の比較

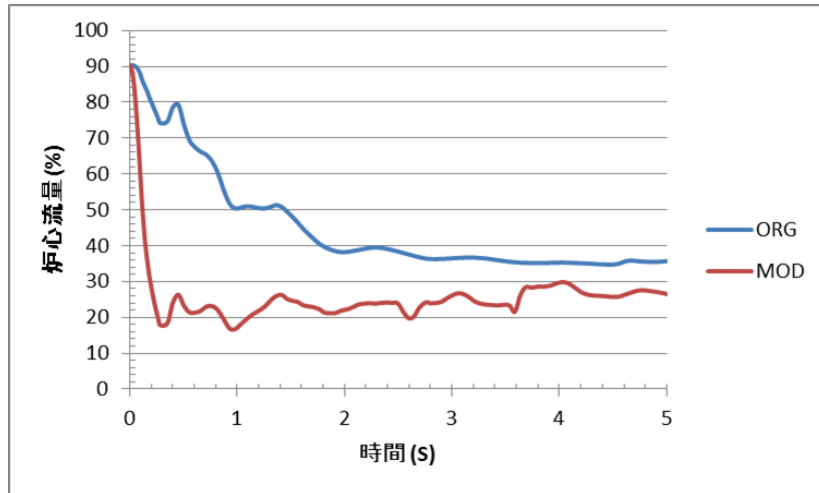


図 3. 5. 3-16 炉心流量応答の比較

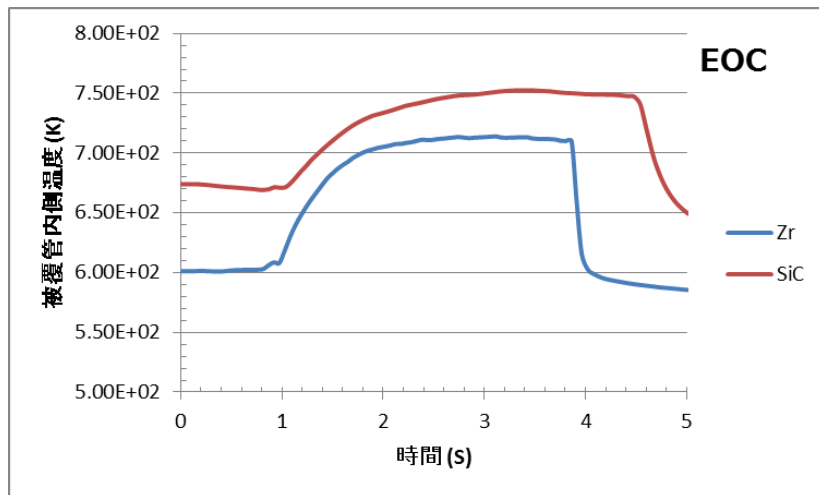
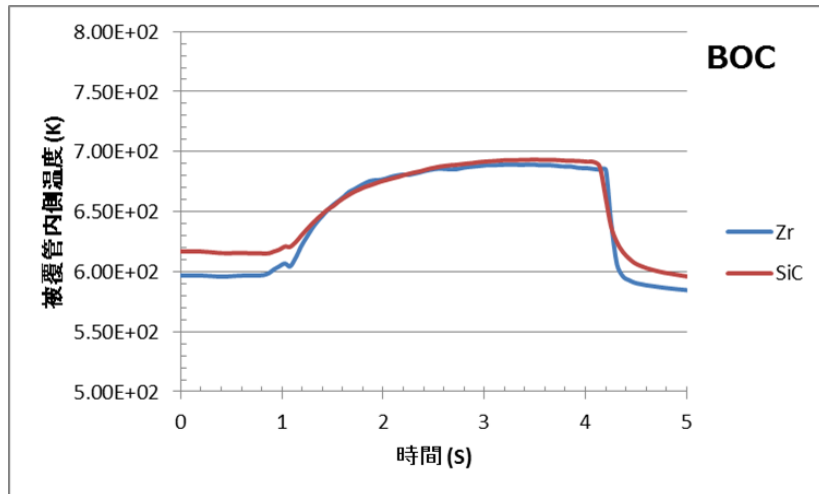


図 3. 5. 3-17 炉心流量急減条件での被覆管温度応答の比較

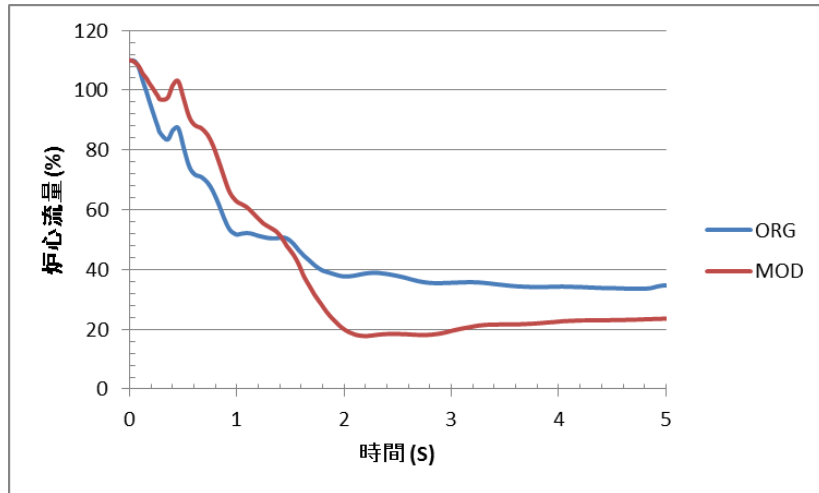


図 3.5.3-18 許認可相当の炉心流量コーストダウン特性

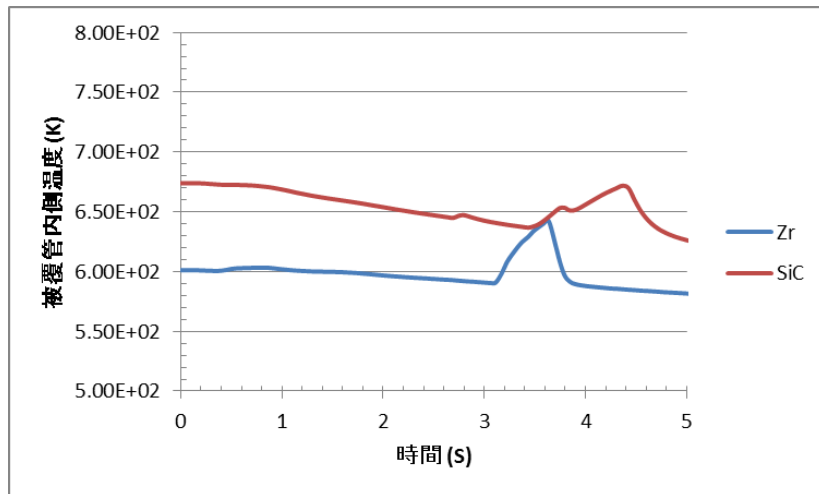


図 3.5.3-19 許認可相当の炉心流量応答条件での被覆管温度応答の比較 (EOC)

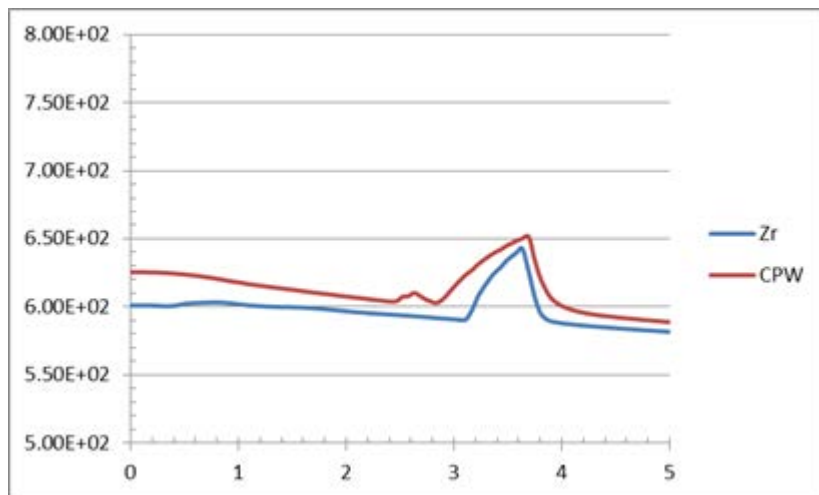


図 3.5.3-20 熱伝導度を BOC 相当にした場合の被覆管温度応答の比較

(4) まとめ

発電機負荷遮断時の Δ CPR の比較を表 3.5.3-1 にまとめて示す。同様に外部電源喪失時の被覆管温度変化の比較を表 3.5.3-2 にまとめて示す。

表 3.5.3-1 発電機負荷遮断解析における Δ CPR の比較

Δ CPR	Zr		SiC		差分	
	BOC	EOC	BOC	EOC	BOC	EOC
IMCPR	1.300	1.320	1.322	1.332		
ノミナル条件	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0		
スクラム速度許認可	< 0.0	0.034	< 0.0	0.046		0.012
+スクラム開始遅れ1秒	0.177	0.150	0.184	0.164	0.007	0.014

表 3.5.3-2 外部電源喪失解析における被覆管温度の比較

被覆管内面温度(K)	Zr		SiC		差分	
	BOC	EOC	BOC	EOC	BOC	EOC
IMCPR	1.300	1.320	1.321	1.332	0.021	0.012
初期温度(K)	609.646	617.262	640.468	723.031	30.822	105.769
最高温度 (ノミナル)	609.646	617.262	640.472	723.031	30.826	105.769
昇温 (ノミナル)	0.000	0.000	0.004	0.000	0.004	0.000
最高温度 (RIP0.1)	715.082	765.388	740.761	788.501	25.679	23.113
昇温 (RIP0.1)	105.436	148.126	100.293	65.470	-5.143	-82.656
BT継続時間 (秒)	3.179	3.336	4.071	4.126	0.892	0.790

発電機負荷遮断時の Δ CCPR は、Zr に比べて SiC の方が 0.014 程度大きい、外部電源喪失時の被覆管最高温度は SiC 被覆管の方が Zr 被覆管より 25℃程度高いが、昇温は Zr の方が高くなっており、これらの挙動の差は、熱伝導率と比熱の違いで説明が可能である。基本的に SiC 被覆管のプラント過渡応答時の挙動は、Zr 被覆管と大きく異なるものではなく、構造物として十分に適用可能であると考えられる。

3.5.4 事故時燃料温度変化

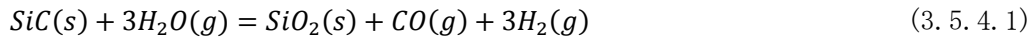
(1) 目的

平成 26 年度に新たに今年度の成果として得られた SiC の物性値並びに水金属酸化反応式を用いて、炉心燃料ヒートアップ時の挙動解析について核熱水力過渡安全最適評価コード TRACT を用いて実施した。以下にその内容を示す。

(2) 解析条件

平成 24 年度、平成 25 年度に実施された試験の結果、および文献調査から得られた知見をもとに TRACT 解析に必要な熱物性モデル並びに水金属酸化反応モデルの見直しが行われ、今年度はそれを反映したデータの変更並びに水金属反応モデルの組み込みを実施した。

SiC の酸化反応は、SiO(g)が生じて減肉していくいわゆる active 反応ではなく、passive 反応であり、以下の(3.5.4.1), (3.5.4.2)式であらわされ、SiO₂を形成しその SiO₂が Si(OH)₄となり消費していくいわゆる paralinear 酸化挙動を示す。



以上の反応において、SiO₂厚さの時間変化を表す式は以下の(3.5.4.3)となる。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha^2 k_p}{2\rho^2 x} - \frac{k_l}{\rho} \quad (3.5.4.3)$$

ここで、

x : SiO₂厚さ

k_p : parabolic 速度定数

k_l : linear 速度定数

ρ : SiO₂密度[g/cm³]

α : SiC→SiO₂に変化したときの重量変化割合 (SiO₂分子量) / (O₂分子量 - C分子量)

(3.5.4.3)式右辺第一項は SiO₂生成に関わり、第二項は酸化膜の気化による SiO₂消滅に関わる。

ORNL の分析によれば、k_p、k_l は以下のように相関式が得られている。

$$k_p = p \cdot \exp\left(a_p + \frac{E_p}{RT}\right) \quad [mg^2/cm^4/h] \quad (3.5.4.4)$$

$$k_l = v^{0.5} p^{1.5} \cdot \exp\left(a_l + \frac{E_l}{RT}\right) \quad [mg/cm^2/h] \quad (3.5.4.5)$$

$$a_p = 14.13 \pm 3.7, \quad E_p = -238 \pm 53 \quad \left[\frac{kJ}{mol}\right] \quad (3.5.4.6)$$

$$a_l = 9.7 \pm 1.3, \quad E_l = -123 \pm 18 \quad \left[\frac{kJ}{mol}\right] \quad (3.5.4.7)$$

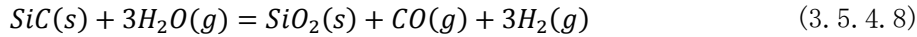
ここで、各記号は以下の意味である。

v : 場の気体の流速 [m/s]

p : H_2O の分圧 [MPa]

R : ガス定数 $8.314E-3$ [kJ/mol/K]

また、反応熱は以下のエンタルピーから求める。



$$\Delta H^\circ = [(\Delta H^\circ_{SiO_2}) + (\Delta H^\circ_{CO}) + 3 \times (0)] - [(\Delta H^\circ_{SiC}) + 3 \times (\Delta H^\circ_{H_2O})]$$



$$\Delta H^\circ = [(\Delta H^\circ_{Si(OH)_4})] - [(\Delta H^\circ_{SiO_2}) + 2 \times (\Delta H^\circ_{H_2O})]$$

それぞれの化合物の標準生成エンタルピーは以下のフィッティング式で計算する。単位は、 ΔH [kJ/mol] , T [K] である。

$$\Delta H^\circ_{SiC}$$

$$400 \leq T(K) \leq 1600$$

$$\Delta H^\circ_{SiC} = -5 \times 10^{-10}T^3 + 9 \times 10^{-7}T^2 + 2 \times 10^{-4}T - 73.474 \quad (3.5.4.10)$$

$$1600 < T(K) \leq 1700$$

$$\Delta H^\circ_{SiC} = -0.5026 \cdot (T - 1600) - 72.904 \quad (3.5.4.11)$$

$$1700 < T(K) \leq 2800$$

$$\Delta H^\circ_{SiC} = -2 \times 10^{-10}T^3 + 2 \times 10^{-6}T^2 - 2.4 \times 10^{-3}T - 122.5 \quad (3.5.4.12)$$

$$\Delta H^\circ_{H_2O}$$

$$400 \leq T(K) \leq 2800$$

$$\Delta H^\circ_{H_2O} = -7 \times 10^{-10}T^3 + 5 \times 10^{-6}T^2 - 1.47 \times 10^{-2}T - 237.71 \quad (3.5.4.13)$$

$$\Delta H^\circ_{SiO_2}$$

$$400 \leq T(K) \leq 800$$

$$\Delta H^\circ_{SiO_2} = -2 \times 10^{-9}T^3 + 2 \times 10^{-5}T^2 - 1.3 \times 10^{-2}T - 908.86 \quad (3.5.4.14)$$

$$800 < T(K) \leq 900$$

$$\Delta H^\circ_{SiO_2} = 0.01876 \cdot (T - 800) - 907.794 \quad (3.5.4.15)$$

$$900 < T(K) \leq 1600$$

$$\Delta H^\circ_{SiO_2} = 8 \times 10^{-10}T^3 - 2 \times 10^{-6}T^2 + 8.7 \times 10^{-3}T - 913.01 \quad (3.5.4.16)$$

$$1600 < T(K) \leq 1700$$

$$\Delta H^{\circ}_{SiO_2} = -0.4151 \cdot (T - 1600) - 900.097 \quad (3.5.4.17)$$

$$1700 < T(K) \leq 2800$$

$$\Delta H^{\circ}_{SiO_2} = 5 \times 10^{-11}T^3 - 1 \times 10^{-6}T^2 + 2.61 \times 10^{-2}T - 981.96 \quad (3.5.4.18)$$

$$\Delta H^{\circ}_{CO}$$

$$400 \leq T(K) \leq 2800$$

$$\Delta H^{\circ}_{CO} = 5 \times 10^{-10}T^3 - 4 \times 10^{-6}T^2 + 8 \times 10^{-4}T - 109.54 \quad (3.5.4.19)$$

$$\Delta H^{\circ}_{Si(OH)_4}$$

$$400 < T(K) \leq 530$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= [(\Delta H^{\circ}_{Si(OH)_4})] - [(\Delta H^{\circ}_{SiO_2}) + 2 \times (\Delta H^{\circ}_{H_2O})] \\ &= 0.008432 \cdot (T - 400) + 51.68 \end{aligned} \quad (3.5.4.20)$$

$$530 < T(K) \leq 2800$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= [(\Delta H^{\circ}_{Si(OH)_4})] - [(\Delta H^{\circ}_{SiO_2}) + 2 \times (\Delta H^{\circ}_{H_2O})] \\ &= 3 \times 10^{-9}T^3 - 1 \times 10^{-5}T^2 + 2.19 \times 10^{-2}T + 43.111 \end{aligned} \quad (3.5.4.21)$$

なお、これまでは、温度依存性を無視していた。参考として以下に T=298.15K における標準生成エンタルピーを示す。

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= [(-903.49296) + (-110.54128) + 3 \times 0] - [(-73.22) + 3 \times (-241.818464)] \\ \therefore \Delta H^{\circ} &= -215.359 \text{ kJ/mol SiC} \end{aligned} \quad (3.5.4.22)$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= [(-1351.3)] - [(-903.49296) + 2 \times (-241.818464)] \\ \therefore \Delta H^{\circ} &= 35.82989 \text{ kJ/mol SiO}_2 \end{aligned} \quad (3.5.4.23)$$

反応度速度式における定数として与えられている (3.5.4.7)式は、大気圧条件におけるものであるが、高圧条件(0.34-2.07MPa)における linear 速度定数は以下の式で与えられている。

$$a_l = 19.6 \pm 3.2, E_l = -211 \pm 40 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \quad (3.5.4.24)$$

なお、parabolic 速度定数は同じである。

以上の ORNL の文献で与えられている (3.5.4.6) (3.5.4.7) (3.5.4.24) の速度定数を今後 NOMINAL 条件と呼ぶことにする。これに対して、平成 25 年度取得データを再現するように設定した速度定数を SEEK 条件と呼ぶことにする。SEEK 条件では表 3.5.4-1 の速度定数を用いる。

表 3.5.4-1 SEEK 条件での反応速度定数

	ap	a1	Ep	E1
	-0.52	1.50	-41.5 kJ/mol	-22.9 kJ/mol
exp(a)	0.59 mg ² /cm ⁴ /h//MPa ^{1.5} /v ^{0.5}	4.50 mg ² /cm ⁴ /h//MPa ^{1.5} /v ^{0.5}		

解析対象は、9x9 燃料 1 体とする。水素発生量の評価に関しては、ABWR 炉心を想定して、TRACT の解析結果を ABWR の燃料集合体数である 872 倍した値とする。TRACT による解析ノーディングを図 3.5.4-1 に示す。すなわち、9x9 燃料集合体 1 体を CHAN コンポーネントで模擬する。加熱部は 24 ノードで、上下に非加熱部は各々 2 及び 1 ノード設けた標準的な体系である。CHAN の下部には流量境界(FILL)を設け、チャンネル下部から一定流量で水を抜くことで水位低下を模擬する。CHAN の上部には圧力境界 BREK と流量境界 FILL を設ける。前者で通常運転状態での圧力境界を設定する。後者はチャンネル上部からの注水を模擬する。

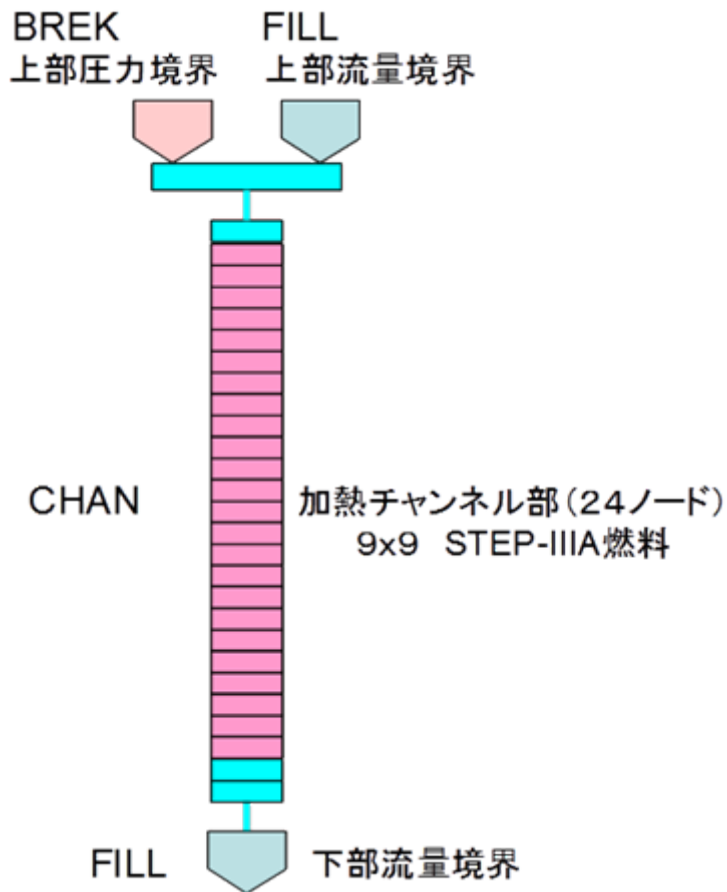


図 3.5.4-1 TRACT を用いた燃料集合体ヒートアップ模擬解析体系

(3) 解析結果

酸化反応率に関して、図 3.5.4-2 に Zr と SiC の NOMINAL 条件、SEEK 条件で比較して示す。Zr に比べてノミナル条件は $1.0e-5 \sim 1.0e-4$ 程度の大きさになり、シーク条件は温度依存性が小さく、大きさは $1.0e-7 \sim 3e-3$ であり、特に高温条件での反応率が小さいことがわかる。また、図 3.5.4-3 にノミナル条件での不確定性を考慮した反応率と Zr の反応率を比較するが、不確定性の最大値でも Zr の反応率の数分の 1 程度で小さいことがわかる。

また、図 3.5.4-4 に気化反応率をノミナル条件とシーク条件で示すが、酸化反応率と同様の傾向が見られる。図 3.5.4-5 に酸化反応と気化反応の釣り合う酸化膜厚さの関係を示す。これより酸化膜厚さが薄くなると、酸化反応の方が気化反応より優勢になるので、数マイクロン以上の酸化膜厚さが蓄積すれば、気化反応が優勢になってもその厚さ以下には酸化膜は薄くならない（酸化反応が優勢になるので）、その膜厚さ以上の酸化膜が安定的に形成され、酸化反応が急激に増加することは抑制されると考えられる。

解析条件としては、まずは高压でのヒートアップ条件を採用する。これは、例えば TQUX（減圧失敗、高压注水失敗）に相当した事故条件であり、図 3.5.4-6 に MAAP を用いた TQUX 事象での解析例を示す。事象は定格圧力よりも高い圧力で進展して、燃料がヒートアップして炉心損傷に至っている。

この事象進展条件相当に、圧力を 7MPa で固定として、崩壊熱を図 3.5.4-7 のように変化させ、図 3.5.4-1 の体系で燃料集合体下部の流量境界から一定に水を抜くことで、燃料露出を模擬する。

まず、Zr 被覆管燃料炉心のヒートアップ解析結果を図 3.5.4-8 に示す。MAAP に比べて、燃料露出の進展が 2000 秒ほど早くなっている。流量引き抜き割合が大きすぎたためである。酸化反応が急速に進展するため、反応熱の方が崩壊熱を大きく上回り、短時間で燃料損傷に至る。水素発生量は、全炉心で換算すると 500kg 程度になる。

次にノミナル条件における SiC 被覆管燃料炉心でのヒートアップ解析の結果を図 3.5.4-9 に示す。Zr 被覆管燃料に比べて、燃料温度の上昇は緩やかである。それは、酸化反応が Zr に比べて緩慢に進展するため酸化発熱量も少ないためである。しかし酸化反応は緩慢ながら継続するため、酸化量は Zr 燃料の半分程度になり、水素発生量はほぼ同じである。また、水素に比べて一酸化炭素が大量に発生している。

図 3.5.4-10 に SEEK 条件での SiC 被覆管燃料炉心のヒートアップ解析結果を示す。燃料温度の上昇飽和値は、酸化反応の無い場合とほぼ同じであり、崩壊熱に比べて反応率は無視できる程度のレベルになっている。酸化量、水素発生量は NOMINAL 条件の 1/50 程度しかない。

NOMINAL 条件と SEEK 条件では図 3.5.4-2 に示した酸化反応率以上の違いが結果に表れており、その原因は (3.5.4.3) 式からもわかるように酸化膜厚さの影響と考えられる。図 3.5.4-5 からわかるように、酸化膜厚さが数マイクロン以下の場合には酸化反応が優勢となるが、気化反応と釣り合うあたりでは図 3.5.4-9 の 1200~1500 秒付近で見られるように、酸化膜が安定的に形成されずに、酸化反応と気化反応が共に激しく進展する可能性がある。一旦、数マイクロン程度の酸化膜が形成されれば、酸化反応が急激に進展することは無くなるので、数マイクロン程度の酸化膜の安定的形成が SiC の酸化進展を抑制する重要な条件となる。SEEK 条件では酸化反応だけでなく、気化反応率も NOMINAL 条件に比べて緩やかであり、

NOMINAL の低圧条件相当である。試しに、NOMINAL 条件で気化反応速度定数を低圧条件のものに差し替えた場合の、酸化量、気化量の変化を図 3.5.4-11 に示すが、常に酸化反応が気化反応を上回ることによって安定的な酸化膜が形成され、酸化反応は SEEK 条件相当に酸化反応速度定数を 4 桁低減させた条件である図 3.5.4-12 相当の酸化量に抑制されていることがわかる。ただし、まだ気化反応により酸化膜形成が不十分であることから、SEEK 条件よりは 1 桁程度酸化量は大きいままである。

酸化反応式 (3.5.4.3) を数値的に解く場合に、酸化膜厚さがゼロでは安定に解けないため、初期値として最低酸化膜厚さを与えており、現状は 10^{-12}m を用いている。これは、単純に数値安定性のために設定した値であり物理的には意味のある値ではないが、物理的な観点からみれば薄すぎる値と思われる。そこで、この最低膜厚さを変えた例を図 3.5.4-13 に示す。ミクロン以下の場合、ほとんど酸化膜厚さが形成されずに反応が進展するフェーズがあること、低圧条件では数ミクロンの酸化膜が形成されていることがわかる。

そこで、次に低圧条件として TQUV (減圧成功・低圧注水失敗) 相当の条件におけるヒートアップ解析を実施した。すなわち、図 3.5.4-14 で圧力が大気圧近傍となる 3600 秒付近からヒートアップが開始されるとして、圧力条件を 0.12MPa とした。酸化反応率は、図 3.5.4-15 のようになり図 3.5.4-2 の高圧条件に比べて 2 桁弱低下している。これは単純に圧力比を反映している。また、図 3.5.4-16 には低圧条件での気化反応率を示すが、これも図 3.5.4-4 の高圧条件における気化反応率より 3 桁弱低下しているが、これは気化反応率が圧力比の 1.5 乗に比例しているからに他ならない。したがって、酸化反応と気化反応の釣り合う厚さは圧力比の平方根に反比例するので、その厚さは図 3.5.4-5 より 1 桁弱厚くなり、数十ミクロン程度の厚さになる (図 3.5.4-17) だけの酸化膜が形成されれば、酸化反応は高圧条件に比べて更に大きく抑制されることになる。

低圧条件における Zr 被覆管の燃料露出時ヒートアップ解析の結果を図 3.5.4-18 に示す。高圧条件における図 3.5.4-8 の結果と大きな違いは無く、Zr 被覆管の場合は圧力に対する感度がほとんどないことがわかる。

低圧ノミナル条件におけるヒートアップ解析の結果を図 3.5.4-19 に示す。高圧条件に比べて、気化反応が抑制されることから、酸化膜はある程度の厚さで安定的に形成されることで、酸化反応はある時点からほとんど抑制され、ヒートアップはほとんど崩壊熱のみで進展することから、燃料温度の上昇は大きく緩和され、燃料損傷も抑制されることが期待できる。酸化量、水素発生量共に Zr 被覆管の 1%以下に抑制されている。

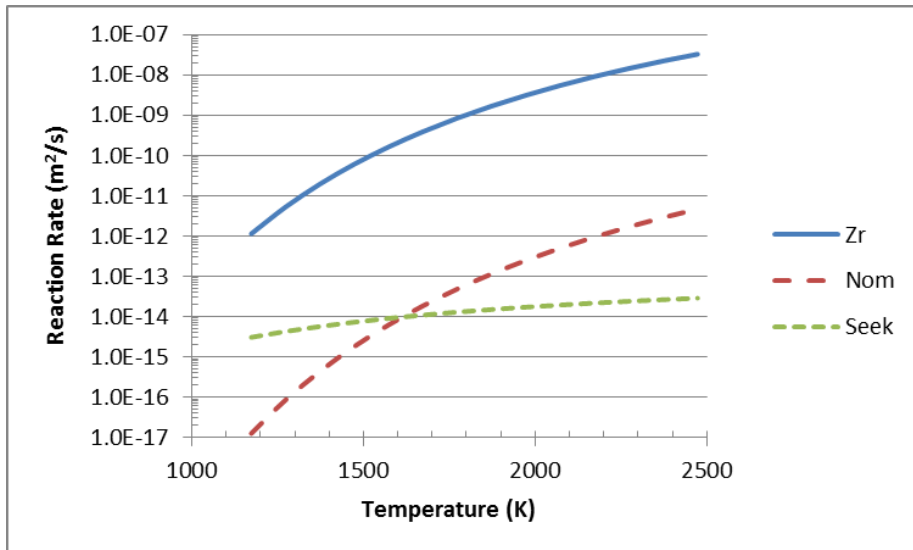


図 3. 5. 4-2 酸化反応率の比較

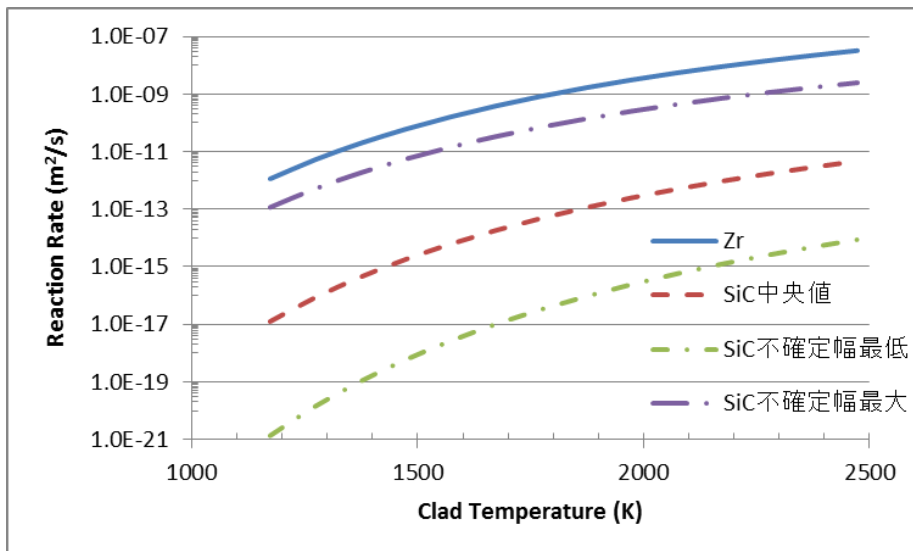


図 3. 5. 4-3 不確定性を考慮したノミナル条件での酸化反応率

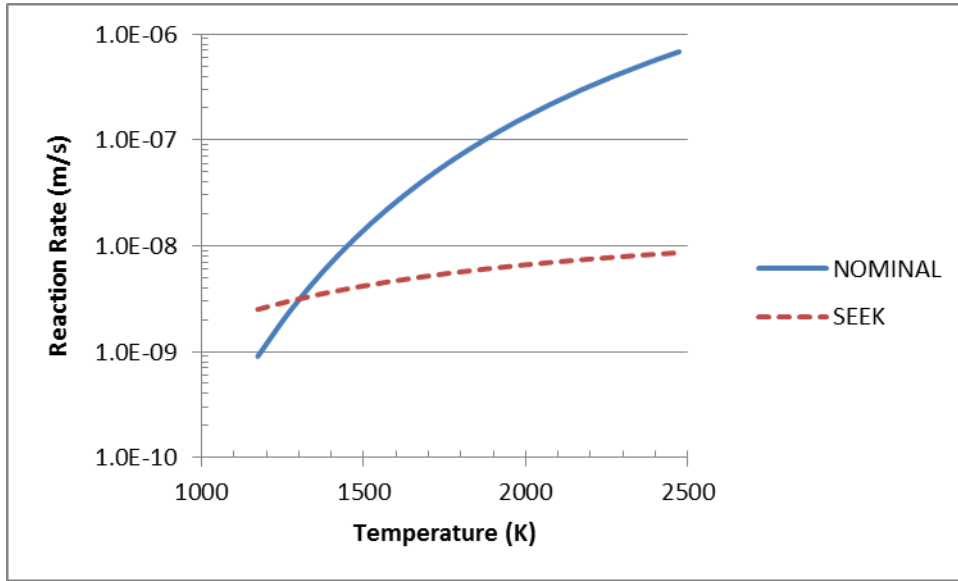


図 3. 5. 4-4 気化反応率の比較

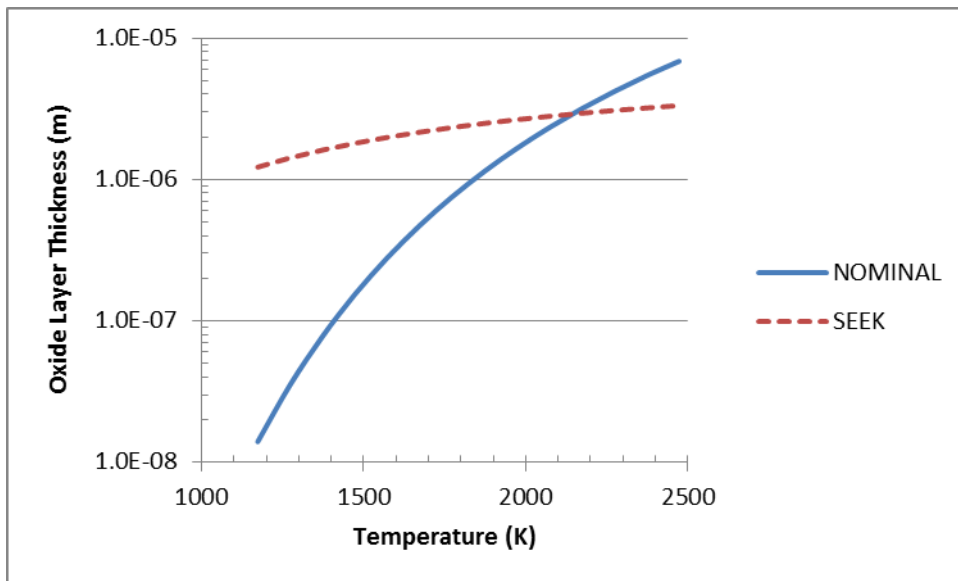


図 3. 5. 4-5 酸化反応と気化反応の釣り合う酸化膜厚さ

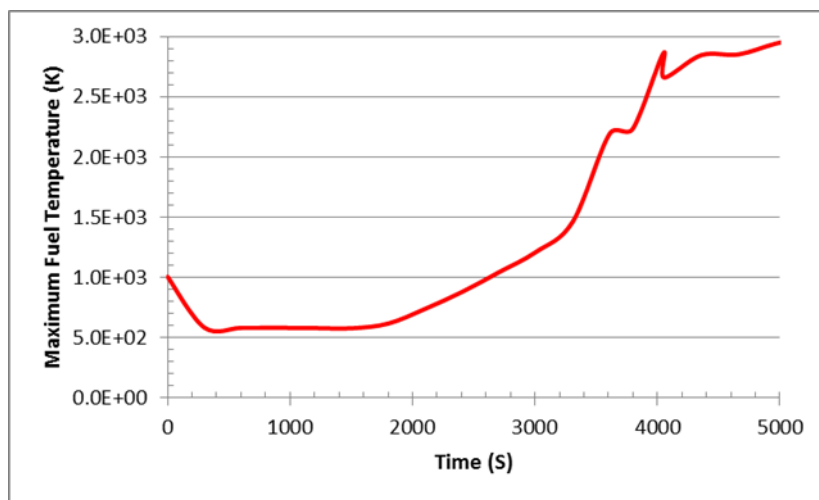
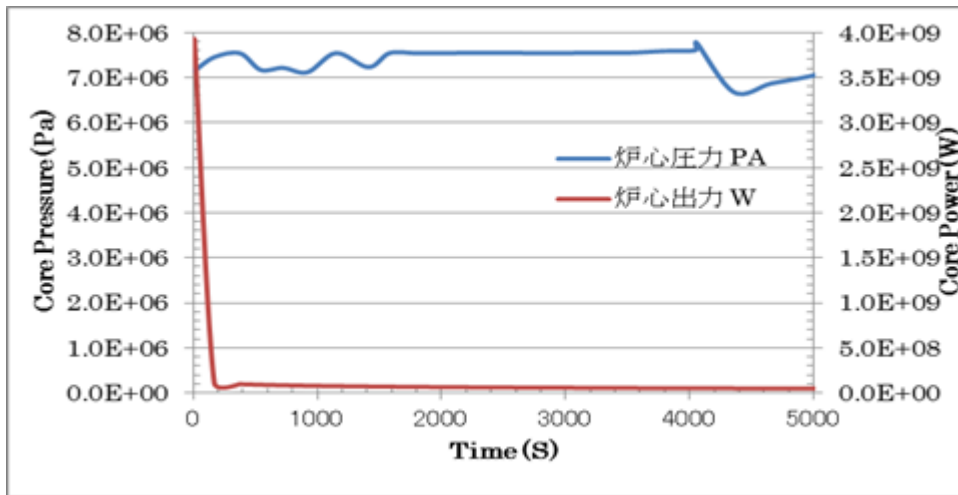


図 3. 5. 4-6 MAAP による TQUX 事象解析の例

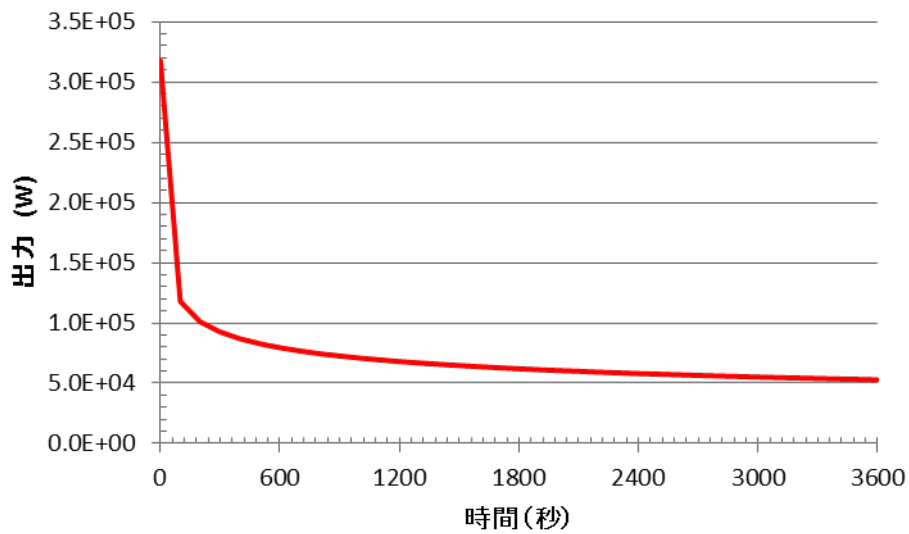


図 3. 5. 4-7 崩壊熱の変化

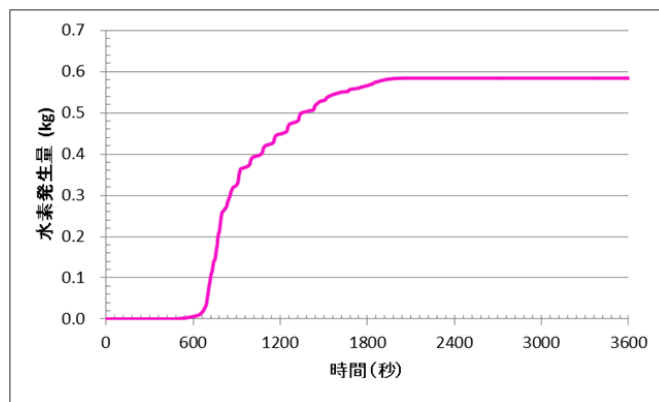
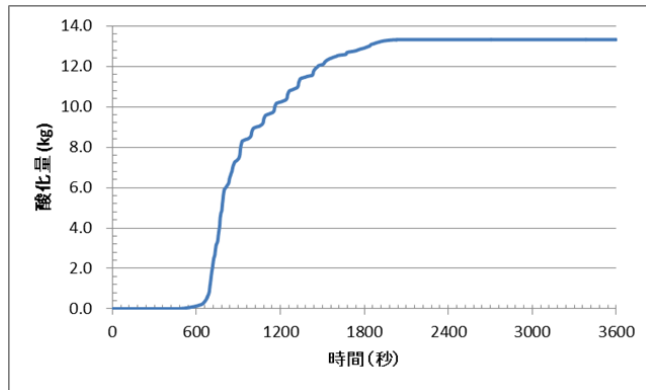
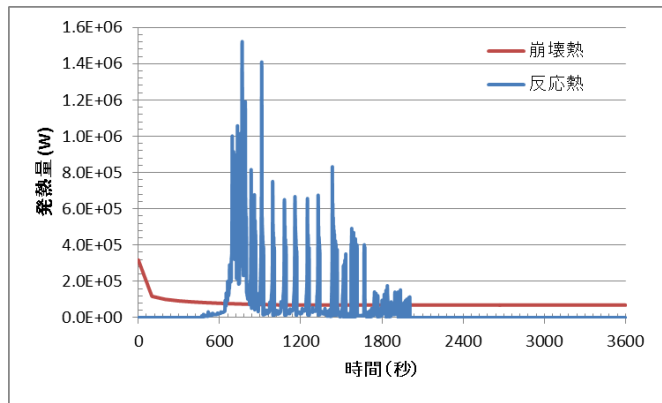
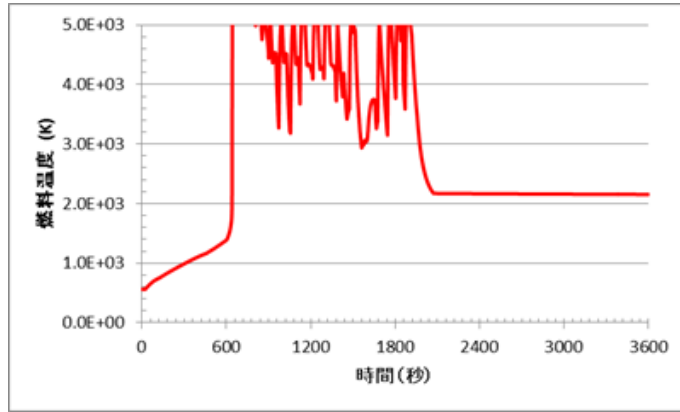


図 3.5.4-8 Zr 被覆管燃料の高圧条件でのヒートアップ解析結果

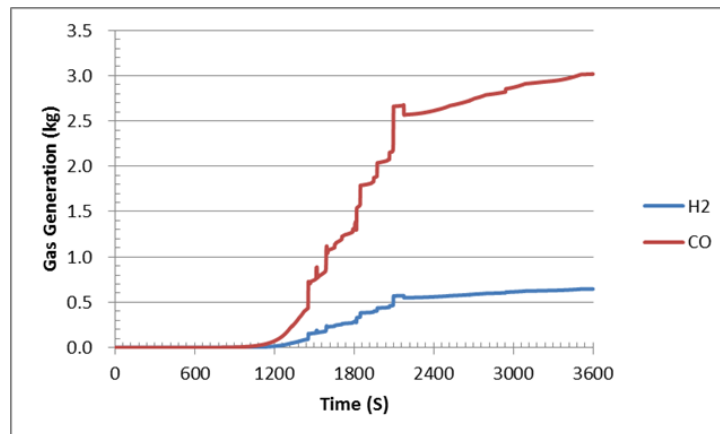
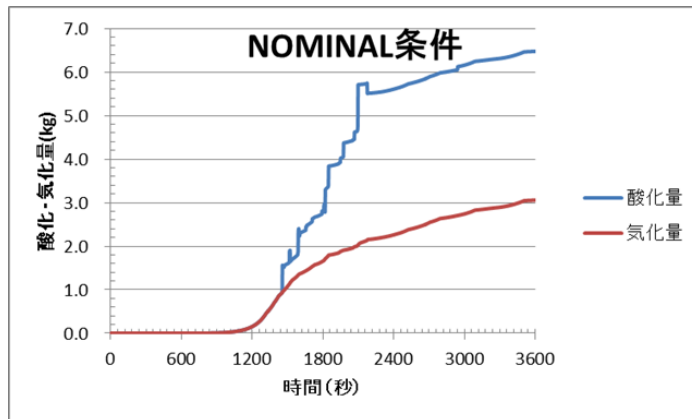
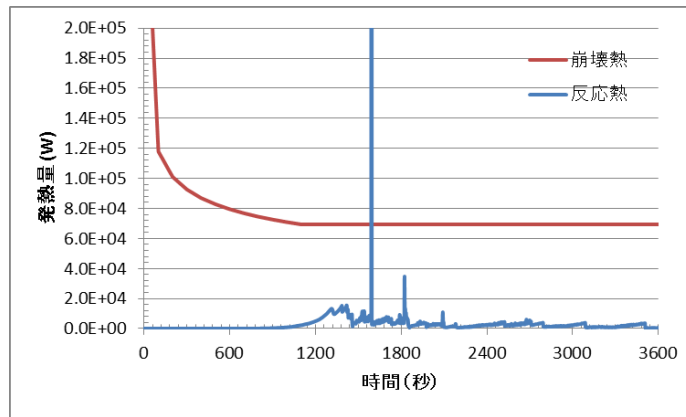
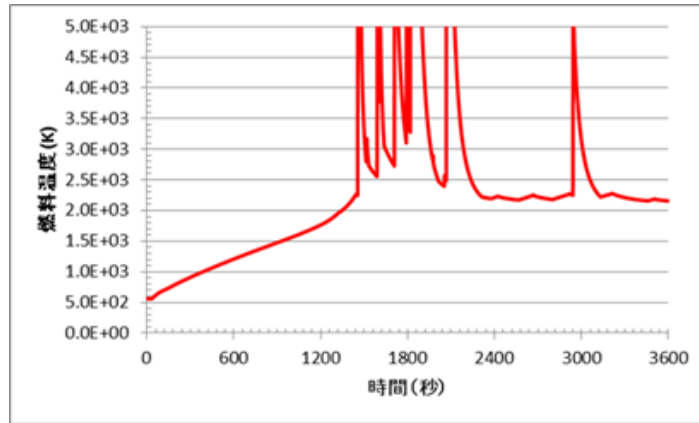


図 3.5.4-9 SiC 被覆管燃料の高圧条件でのヒートアップ解析結果(NOMINAL)

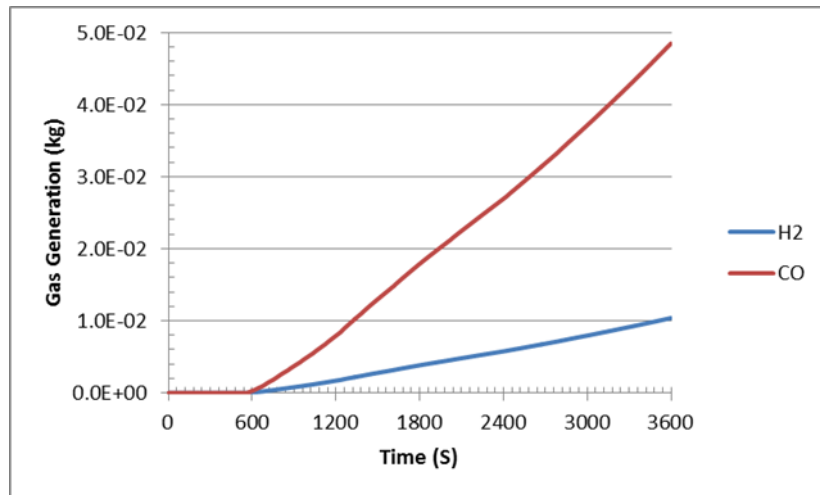
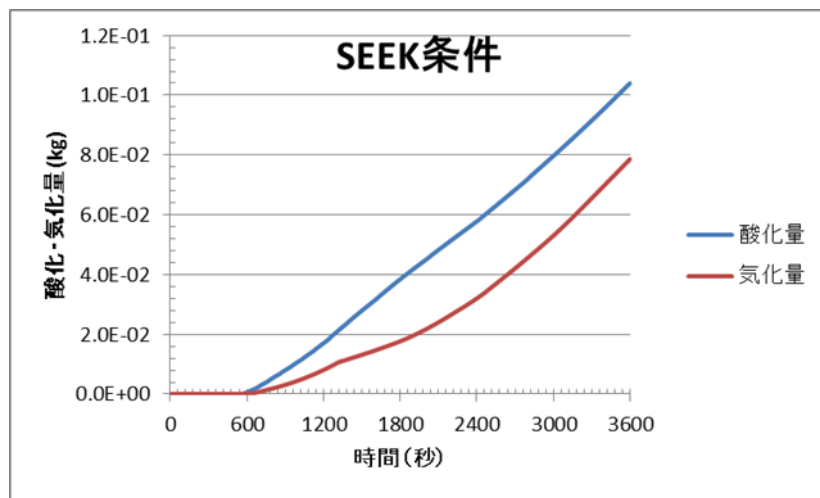
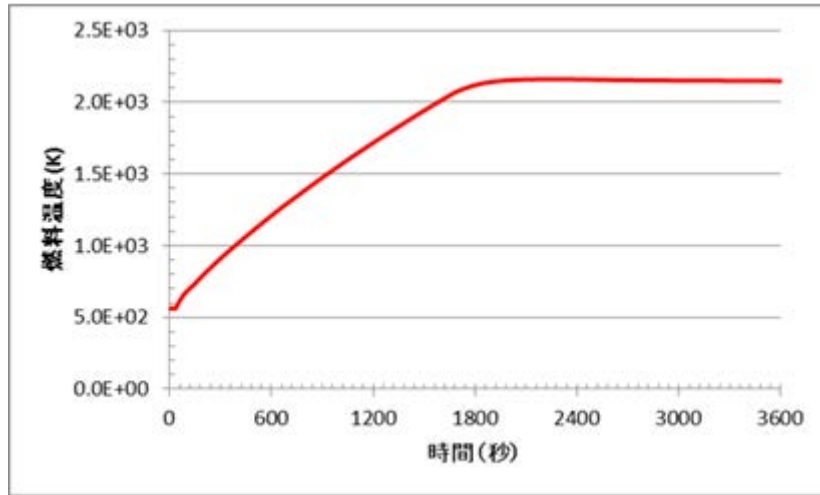


図 3. 5. 4-10 SiC 被覆管燃料の高圧条件でのヒートアップ解析結果(SEEK)

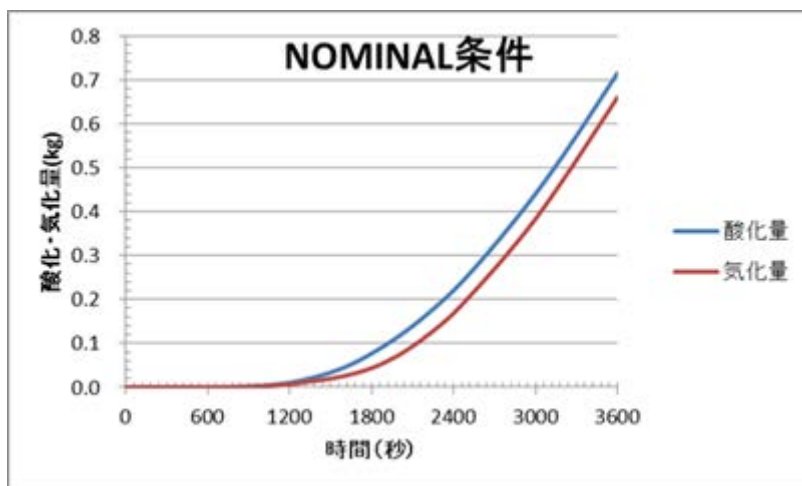


図 3. 5. 4-11 低圧条件相当の氮化反応速度定数を用いた場合

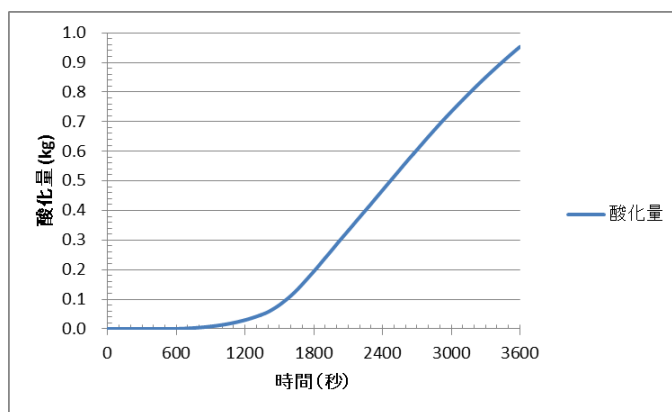


図 3. 5. 4-12 酸化反応速度定数を NOMINAL 条件から 4 桁低減させた条件

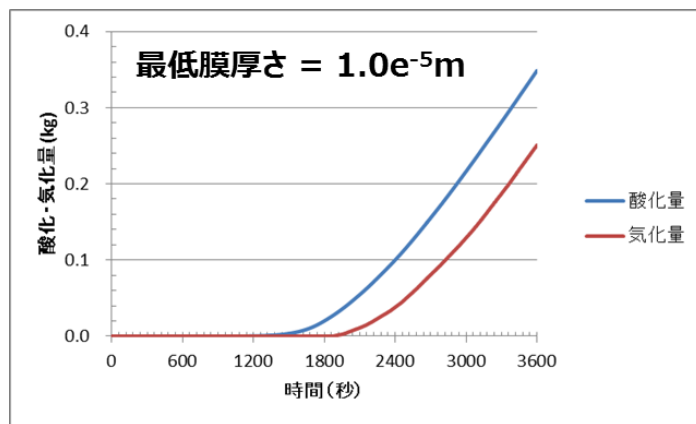
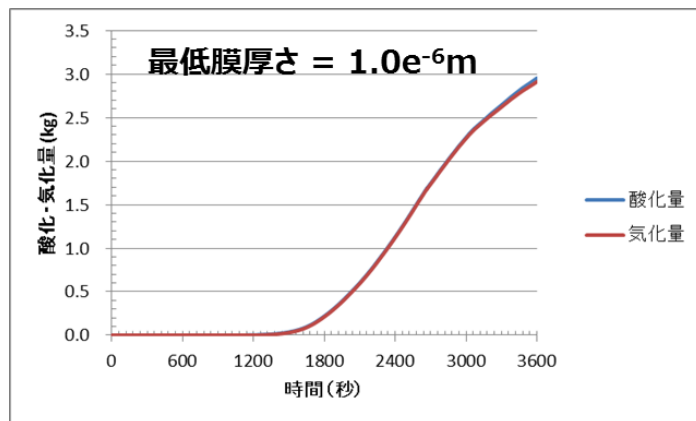
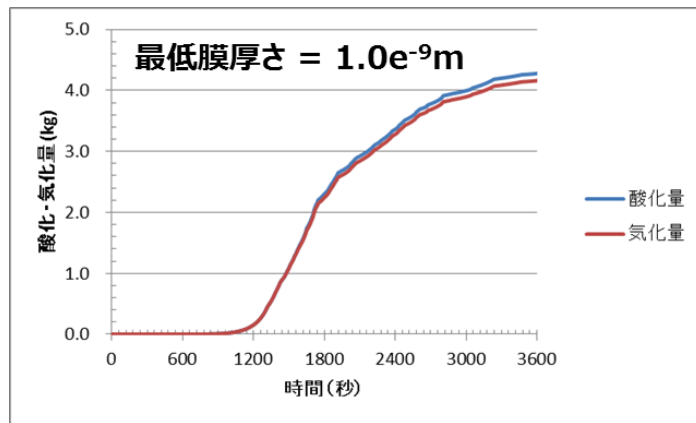


図 3.5.4-13 最低酸化膜厚さに対する酸化気化量の感度

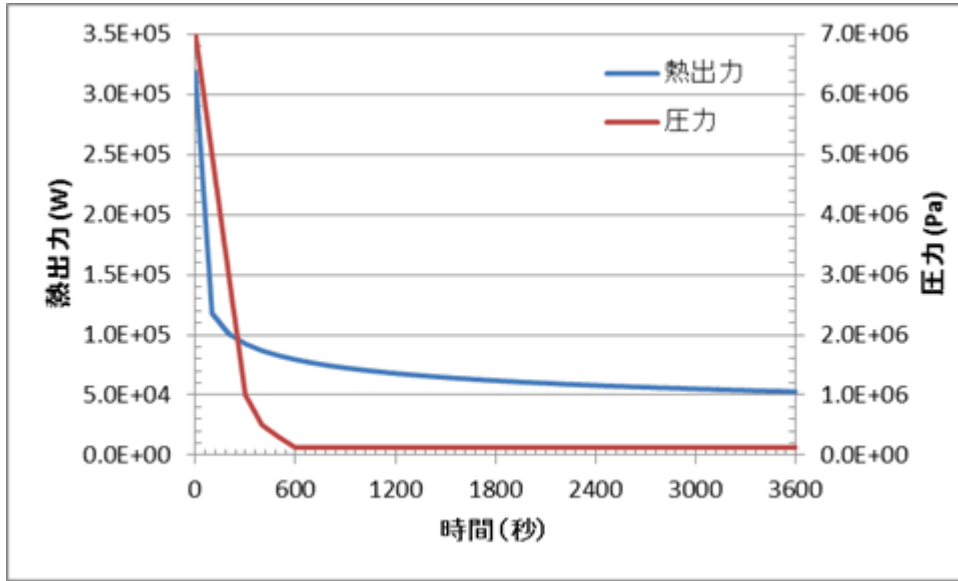


図 3. 5. 4-14 低圧シーケンス条件の例

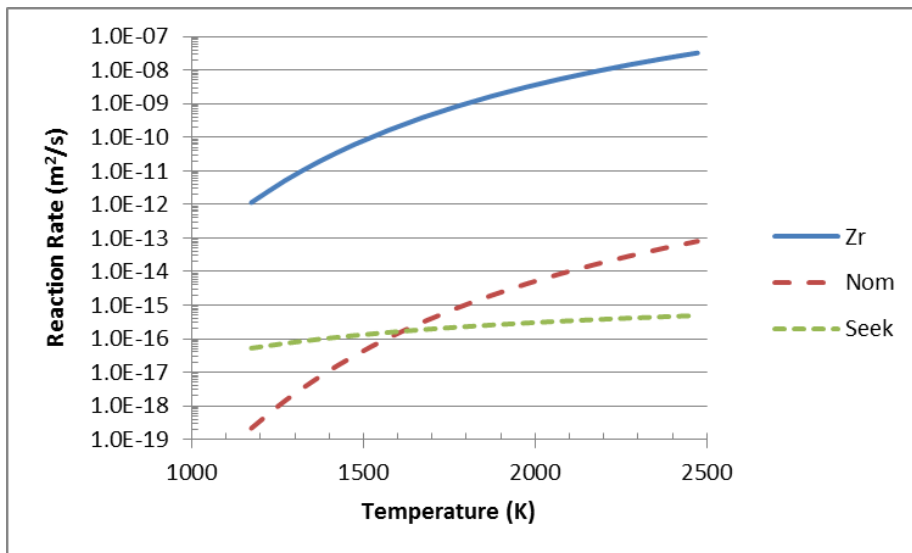


図 3. 5. 4-15 低圧条件での酸化反応率

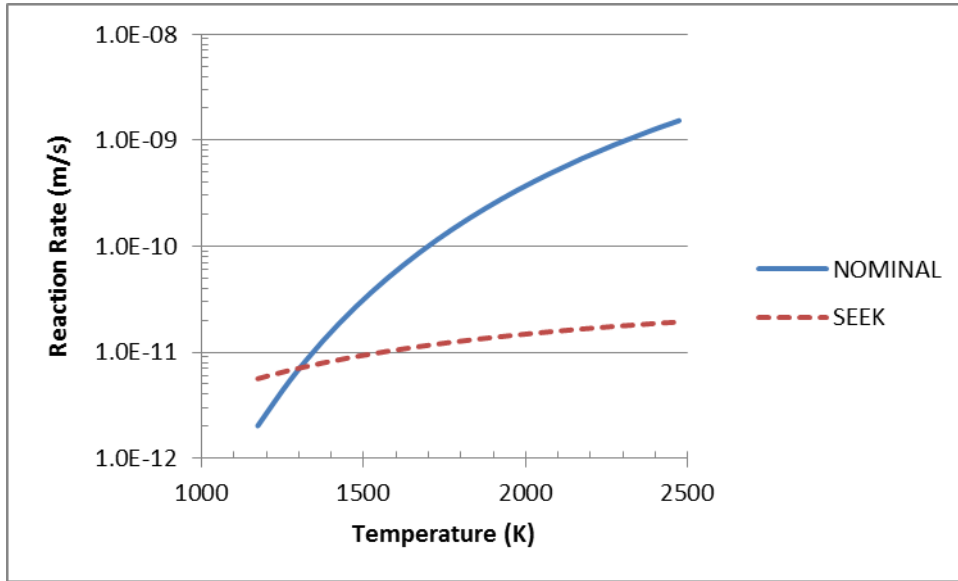


図 3.5.4-16 低圧条件における気化反応率

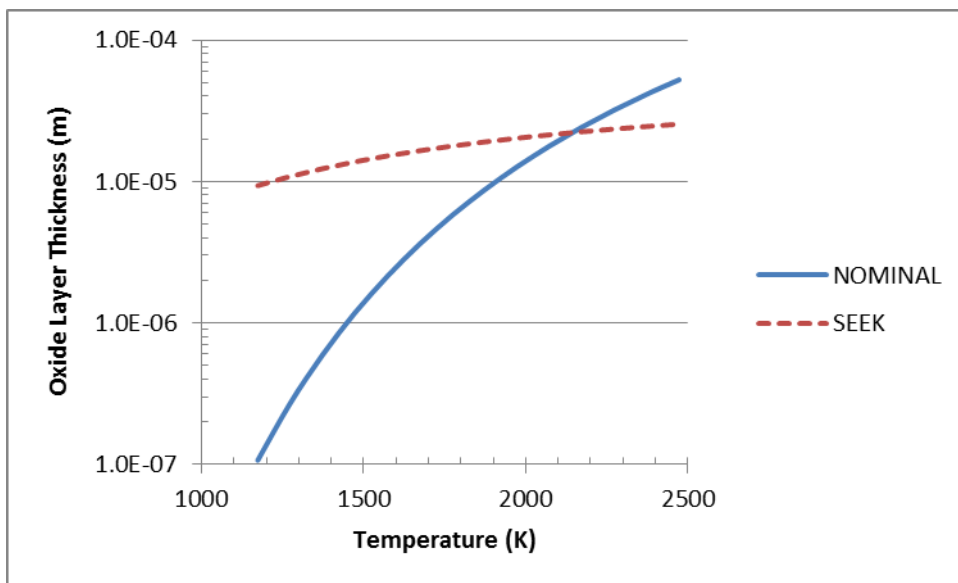


図 3.5.4-17 低圧条件で酸化反応と気化反応が釣り合う酸化膜厚さ

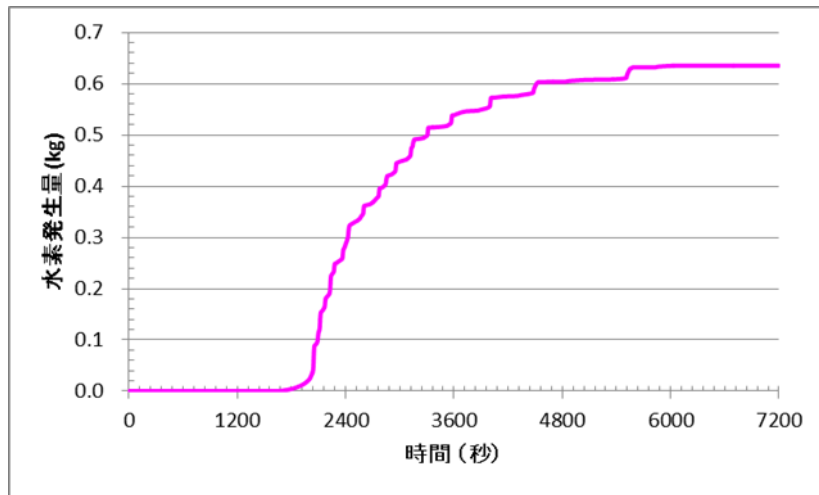
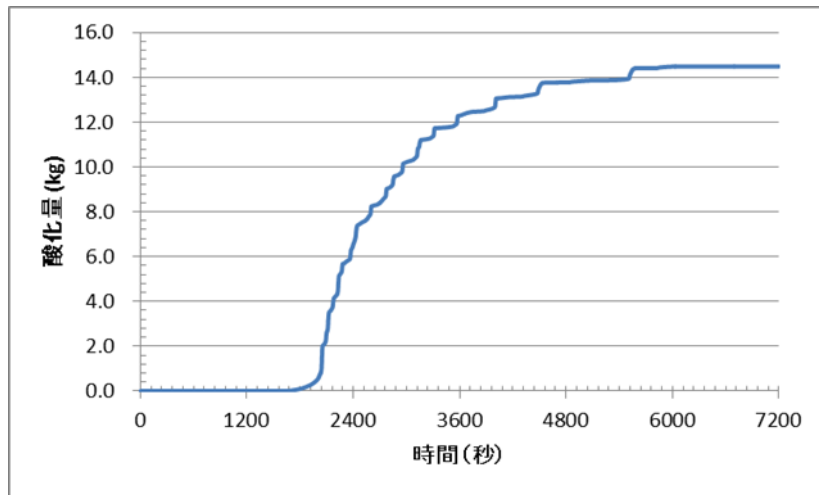
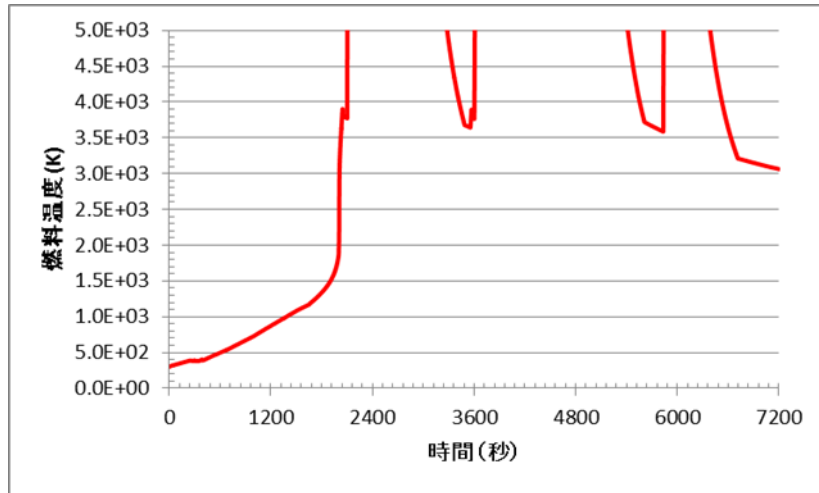


図 3.5.4-18 低圧条件における Zr 被覆管燃料のヒートアップ解析

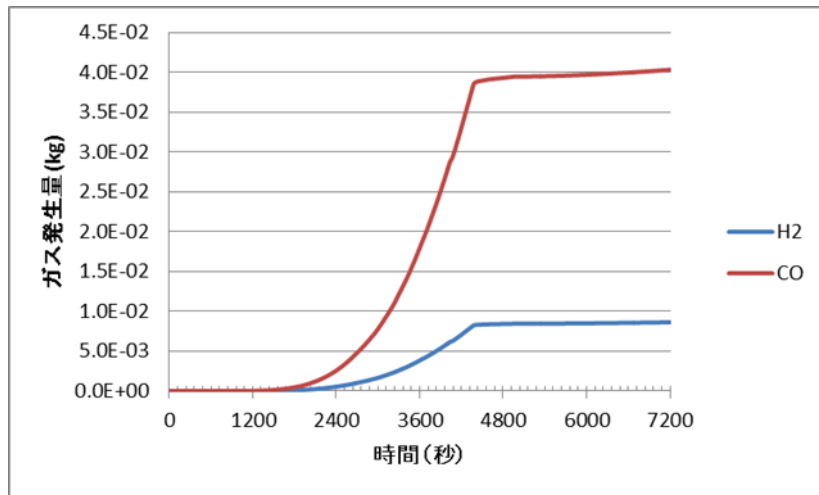
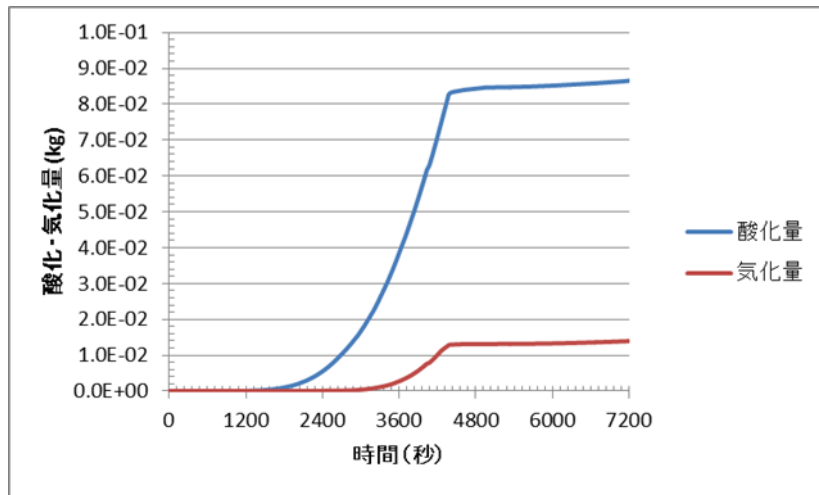
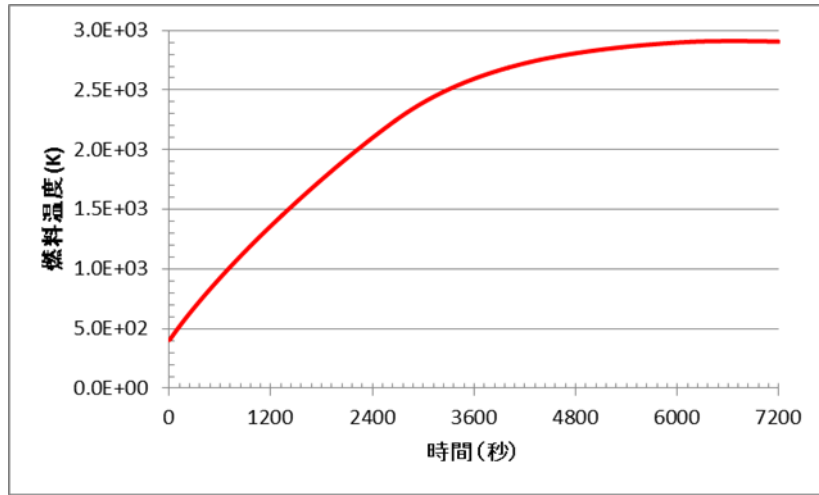


図 3.5.4-19 低圧ノミナル条件での SiC 被覆管燃料のヒートアップ解析

(4) まとめ

SiC 被覆管と高温水蒸気との酸化反応モデルに対して最新の知見を反映して、核熱水力過渡安全最適評価コード TRACT の燃料熱伝達の水金属反応モデルを改良した。その改良モデルを用いて、燃料集合体 1 体における燃料露出時のヒートアップ解析を実施し、以下の新たな知見が得られた。

高圧条件では、Zr とオーダー的には同じ酸化反応が進む可能性があるが、気化反応が優勢なため酸化膜が形成されずに、酸化反応が進みやすくなるためであり、酸化膜が数ミクロン程度形成されれば、酸化反応は大きく低減するが、低圧条件では、酸化反応はほとんど無視できる程度であり、燃料ヒートアップはほとんど崩壊熱で決まる。したがって、重大事故が発生した場合には、ADS（自動減圧系：Automatic Depressurization System）等で炉心を減圧することで、被覆管の酸化反応は抑制可能であり、炉心損傷を回避できる可能性が大きい。

3.5.5 事故時安全性

(1) 目的

シビアアクシデント条件下における、SiC 合金の水金属酸化反応による水素発生量や反応熱の影響を Zr 合金の場合と比較して定量的に評価するために、シビアアクシデント解析コード MAAP を用いた解析を実施し、プラント全体の挙動を評価した。以下にその内容を示す。

(2) 方法

SiC の酸化反応による水素発生量や反応熱を評価するために、シビアアクシデント条件下におけるプラント全体の挙動を解析できる MAAP コードに SiC 酸化反応モデルを組み込み、解析を実施した。使用した SiC 酸化反応モデルは、前節の NOMINAL 条件を使用している。本コードでは、被覆管とチャンネルボックスの材質に Zr を用いているが、本研究では、これらの材質を SiC に設定した。

MAAP コードでは、炉心露出から、燃料ヒートアップ、燃料損傷、燃料溶融、コリウムリロケーション、RPV 損傷、MCCI、PCV 損傷までの一連のシビアアクシデント条件を解析することができる。しかし、燃料溶融後の SiC の物性に関する知見は少なく、不確かさが大きいため、本解析では水金属反応が燃料温度上昇過程に大きく影響すると考えられる炉心露出から燃料溶融までに着目して考察を行う。

解析条件は、シビアアクシデント解析事象の中から高圧条件の TQUX 事象と低圧条件の LOCA 事象を実施した。

(3) 結果および考察

高圧条件である TQUX 事象における結果を以下に示す。TQUX 事象は、MSIV 閉等の過渡変化が起因事象となり、その後高圧炉心注水に失敗し、かつ原子炉減圧にも失敗する事象である。本事象における、炉心損傷までの時間は一般的に数時間である。図 3.5.5-1 に被覆管最高温度の応答を示す。被覆管とチャンネルボックスに共に Zr を用いたケースでは 1400K より急激に温度上昇するのに対して、SiC を用いたケースにおける温度上昇は緩慢であり、Zr 合金の融点及び SiC 合金の融点を考慮すると被覆管溶融開始時刻には 50 分程度の余裕が得られた。

図 3.5.5-2 に炉心での水素発生量を比較した結果を示す。ここで示す水素発生量には、MAAP コード内に組み込まれているモデルを用いて評価したステンレス鋼の酸化反応により発生したものも含まれている。Zr のみの場合と比較すると、SiC を適用した際の酸化反応による水素発生量は 1/3 程度に減少していることが確認できる。

次に、低圧条件である LOCA 事象における結果を以下に示す。本事象は、一次系配管の大破断による冷却材喪失が起因事象となり、その後、全 ECCS が作動しない事象である。そのため、TQUX 事象と比較すると炉心損傷進展も早く、炉心損傷までの時間は 1 時間以内である。図 3.5.5-3 に被覆管最高温度の応答を示す。Zr のみの場合と比較すると温度上昇は緩慢であり、被覆管溶融開始時刻には 30 分程度の余裕が得られた。

図 3.5.5-4 に炉心での水素発生量を比較した結果を示す。本事象における SiC における水

素発生量の低減率は TQUX 事象比べて大きく、Zr の場合と比較すると、1/9 程度である。これは、SiC 酸化反応モデルが圧力に依存する項を含んでいるためであり、LOCA 事象においては減圧効果の影響で水素発生量がより低減した結果が得られたと考えられる。

これらの結果より、被覆管及びチャンネルボックスに SiC を適用すれば Zr 炉心に比べて顕著な効果がある可能性があることが期待できる。

本解析で使用している酸化反応式は、前節で示したように、酸化反応速度が酸化膜厚さに反比例しており、数値的に解く場合に、酸化膜厚さがゼロでは安定に解けないため、初期値として最低酸化膜厚さを与えている。SiC の酸化反応式では、SiC が酸化して SiO₂ 酸化膜を形成する反応と SiO₂ 酸化膜が気化して Si(OH)₄ となり消費していく反応が競合している。そのため、一度形成された SiO₂ 酸化膜厚さは気化反応により減少していく。従って、Zr の場合のように酸化膜が形成されるにつれて酸化反応が減速していくだけではなく、SiC では事象進展の途中で酸化反応が加速する可能性もある。酸化膜厚さが非常に小さい場合には、酸化反応が支配的となるが、酸化膜厚さがある程度厚くなると気化反応が増加し支配的となり、ある厚さでバランスすることとなる。水素発生量もまた、このバランスする厚さにより影響する。これらの酸化反応速度は最低酸化膜厚さによる影響が非常に大きく、初期値の設定が重要な影響を及ぼす可能性がある。

そこで、本研究では最低酸化膜厚さの感度解析を実施した。上記の TQUX 事象、LOCA 事象の解析では、最低酸化膜厚さを 1 μm に設定している。そこで、本解析では TQUX 事象を対象として、最低酸化膜厚さを 1nm から 100 μm まで変化させた感度解析を実施し、水素発生量に与える影響を確認した。以下に示す結果は、被覆管及びチャンネルボックスに SiC を適用した場合での比較である。

図 3.5.5-5 に水素発生量を比較した結果を示す。最低酸化膜厚さを 1nm、1 μm、10 μm、100 μm に変化させた結果を示している。また、図中の 'W/O VP' ケースは、最低酸化膜厚さを 1 μm とした上で気化反応が発生しないとしたケースである。'TOSHIBA' ケースは、最低酸化膜厚さは 1 μm に加えて、反応速度の反応係数を前節で示した SEEK 条件としたケースである。これより、SiO₂ 酸化膜厚さを大きく設定するほど水素発生量は減少することが確認できる。上記シビアアクシデント事象の解析を実施した際に設定した最低酸化膜厚さを 1 μm としたケースでは、気化反応を考慮しないケースと合わせて比較すると、数 10 μm で酸化膜厚さがバランスしていると考えられる。さらに、'1 μm' と 'TOSHIBA' の結果を比較すると水素発生量は大きく異なり、反応係数による影響も大きく影響することが分かる。これらの感度解析より、水素発生量の評価には反応係数及び最低酸化膜厚さの設定が大きく影響することが確認できた。

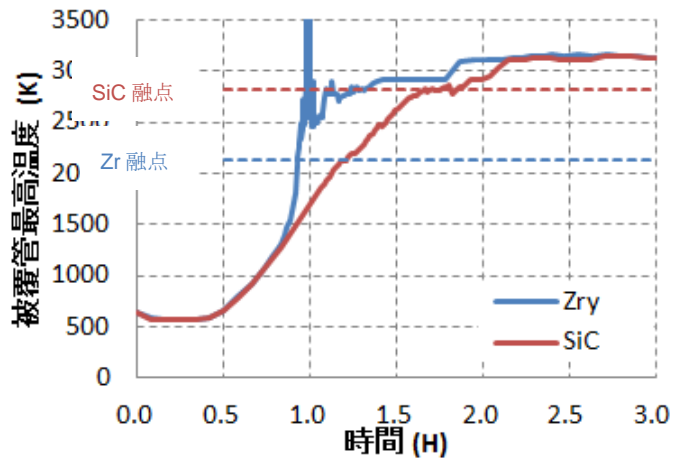


図 3.5.5-1 TQUX 事象における被覆管最高温度

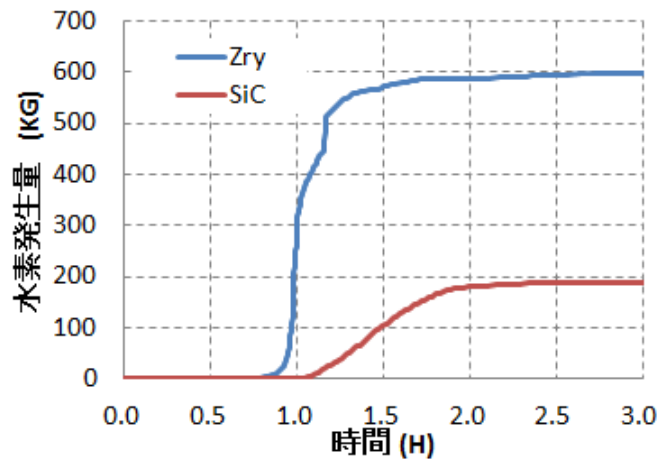


図 3.5.5-2 TQUX 事象における炉心水素発存量

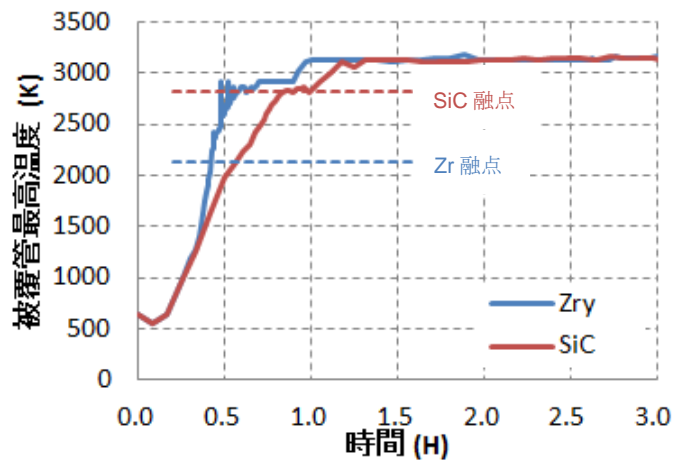


図 3.5.5-3 LOCA 事象における燃料最高温度

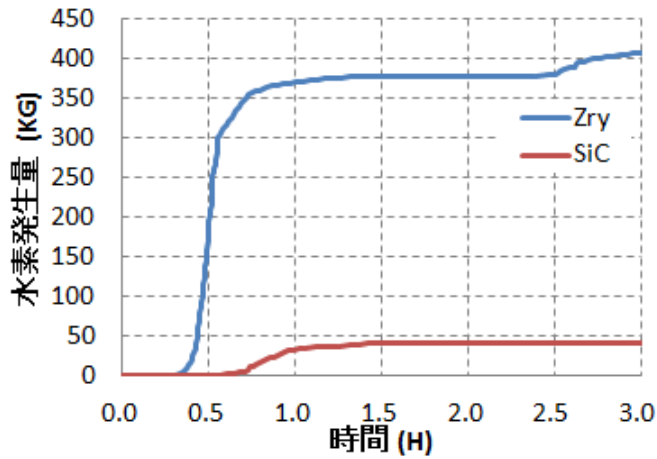


図 3.5.5-4 LOCA 事象における炉心水素発生量

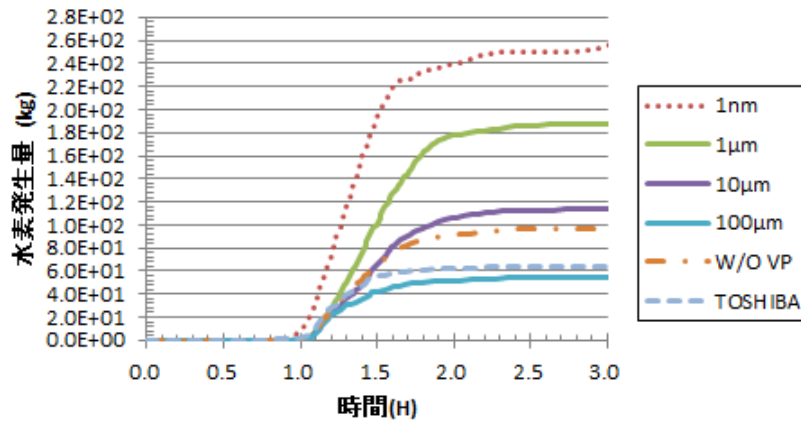


図 3.5.5-5 最低酸化膜厚さによる水素発生量への感度解析結果

(4) 実用化課題等

SiC の酸化反応モデルを適用したシビアアクシデント解析より SiC を炉心の構造材として適用した場合のプラント挙動を評価し、その特性を確認することができた。一方、前章で示した通り、SiC の酸化反応モデルを使用する際には、反応係数や最低酸化膜厚さ等の不確かさが大きい。また、SiC の高温条件での物性値も知見が不足している。今後は、これらの不確かさの要因について更なる詳細データを収集して、評価精度を向上させる必要がある。

3.5.6 低減速炉燃料集合体の適用成立性

(1) 目的

事故耐性燃料材の候補である SiC の炉内構造材適用性評価の一環として、SiC を高経済性低減速スペクトル BWR (以降、BARS と呼ぶ。) の構造材への適用を目指している。高経済性低減速 BWR は稠密格子を達成するため、構造材として SUS を採用している。SUS の主要核種である Fe に比べ、SiC 中の Si の中性子吸収断面積は JENDL-4.0)によると図 3.5.6-1 に示すように 10 分の 1 程度である。これにより、構造材として SiC を採用することにより核的利得が得られることが予想されるとともに核特性に影響が予想される。本研究は BARS の燃料集合体構造材として SiC を適用した場合の核特性への影響を評価し、SiC を低減速炉に適用出来ること及び適用に際しての課題を抽出する。

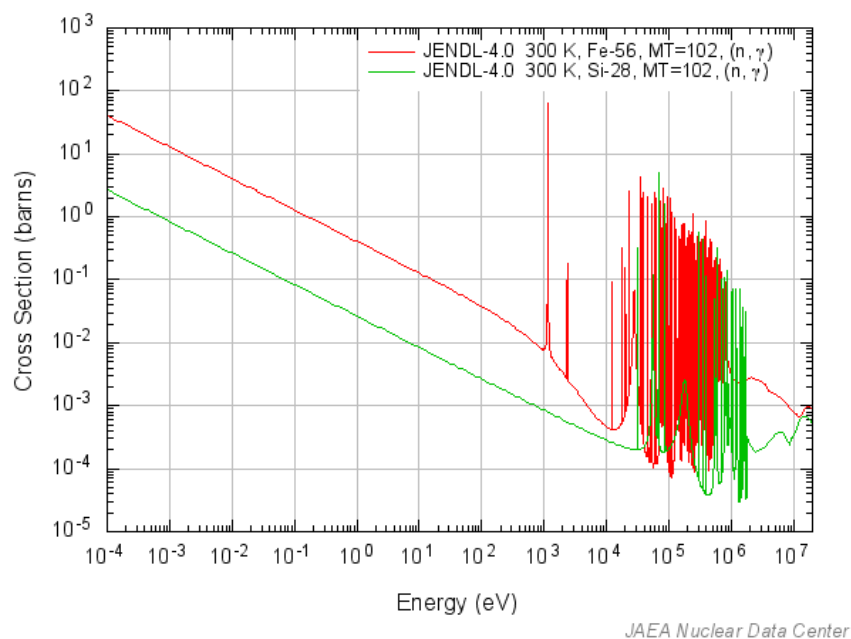


図 3.5.6-1 鉄 (Fe) とケイ素 (Si) の中性子吸収面積の比較 (JENDL-4.0、JAEA の作図ツールで作成)

(2) 方法

解析は BARS のチャンネルボックス及び被覆管を SUS から SiC に変更する以外は、BARS の炉心設計に用いた、取出し燃焼度 45GWd/t、履歴ポイド率 40% で評価した。BARS の概要を以下に記す。

BARS は、原子力発電及び核燃料サイクルの安全性・経済性に係る技術の一層の向上を図る目的で開発されたものである。

BARS は低減速スペクトル BWR と乾式再処理、振動充填燃料方式を組合せ燃料サイクル全体でもコスト低減を図るコンセプトを構成する炉の概念である。BARS では、既存の BWR 構造を極力生かしつつ燃料ピンを稠密化させて水対燃料比を低減することで中性子スペクトルを高エネルギー側にシフトさせるとともにプルトニウムを富化した燃料を用いている。これに

より天然ウラン利用率を向上させると同時にプルトニウム同位体の高次化を抑制し、プルトニウムリサイクルを容易にし、環境負荷低減を図った炉概念である。図 3.5.6- 2 に BARS の概念を ABWR に適用した例を示す。先に述べたように既存炉の変更を少なくする為、压力容器の外側については変更せず炉心のみを変更している。燃料集合体を大型化し、一辺の長さを約 30 cm と現行 BWR 燃料の 2 倍のサイズを採用し、炉心断面図に示すように四角のマス一つが燃料集合体であり、通常チャンネル 132 体とボイド率が上昇した時に炉心からの中性子漏れを増やし負の反応度をストリーミングチャンネル 76 体の計 208 体で炉心が構成されている。燃料集合体内に燃料棒を稠密に 658 本装荷している。炉心はボイド係数を負側に遷移させ、稠密化による炉心圧損増加を緩和するため、燃料有効長（燃料発熱長）を現行軽水炉燃料の 3.7m から約 3 分の 2 となる 2.4m に短尺化している。被覆管の材料を SUS から SiC に変更するに際し、被覆管厚を 0.3 mm から高燃焼度 9×9 燃料と同じ 0.71 mm とし、チャンネルボックスは厚みを変えずに SUS から SiC とした。

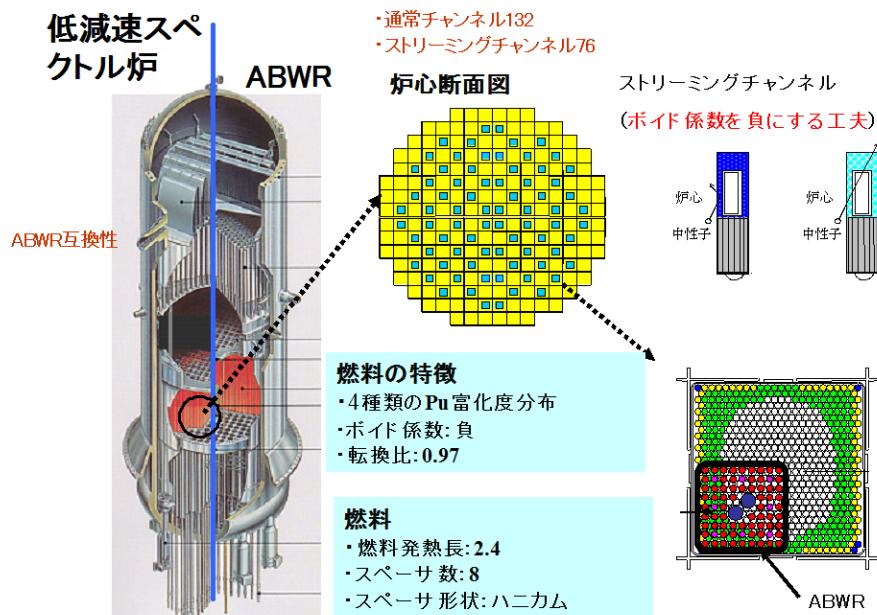


図 3.5.6- 2 高経済性低減速スペクトル BWR (BARS) の概念図

(3) 結果および考察

① 運転時無限増倍率への影響

図 3.5.6- 3 に運転時無限増倍率への影響を示す。SiC を採用することにより、全燃焼度に亘って無限増倍率が $0.03 \Delta k$ 増加している。これは、チャンネルボックス及び被覆管を SUS から SiC に変更したことによる中性子寄生吸収が減少したことと被覆管を SUS から SiC にする際に被覆管厚を外側に増やしたことにより水領域が減り水の寄生吸収が減少したことによる。通常の軽水炉用燃料では水領域が減ると中性子寄生吸収が減ることによる反応度増加よりも中性子減速能の低下による反応度低下効果が大きいため、水領域が減

ると無限増倍率が低下する。しかし、BARS ではもともと中性子減速能が小さく、中性子減速能低下の効果が小さいため、水の寄生吸収低下の効果が上回って無限増倍率が増加したものである。

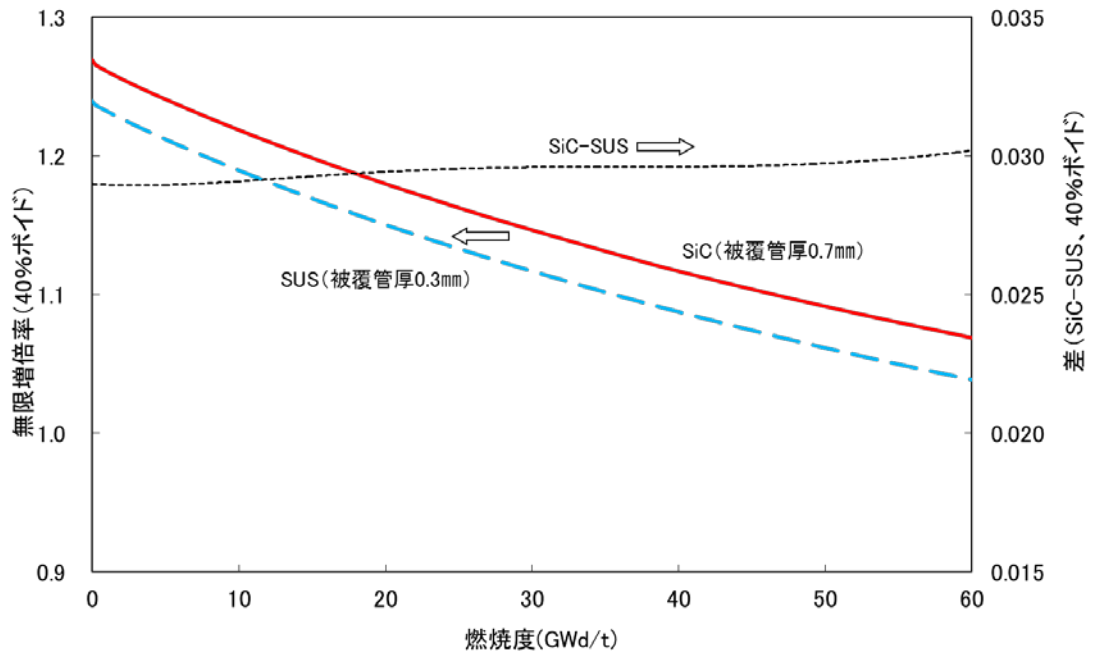


図 3.5.6-3 運転時無限増倍率の燃焼度依存性

② 運転時制御棒価値

運転時の制御棒価値 (40%ボイド時) を図 3.5.6-4 に示す。SiC を用いたことにより制御棒価値の装荷時から取出時までの平均が約 7.5% $\Delta k/k$ から約 8.5% $\Delta k/k$ に増加することが分かった。これは、チャンネルボックスに SiC を用いたことにより中性子寄生吸収が減少したことによる。

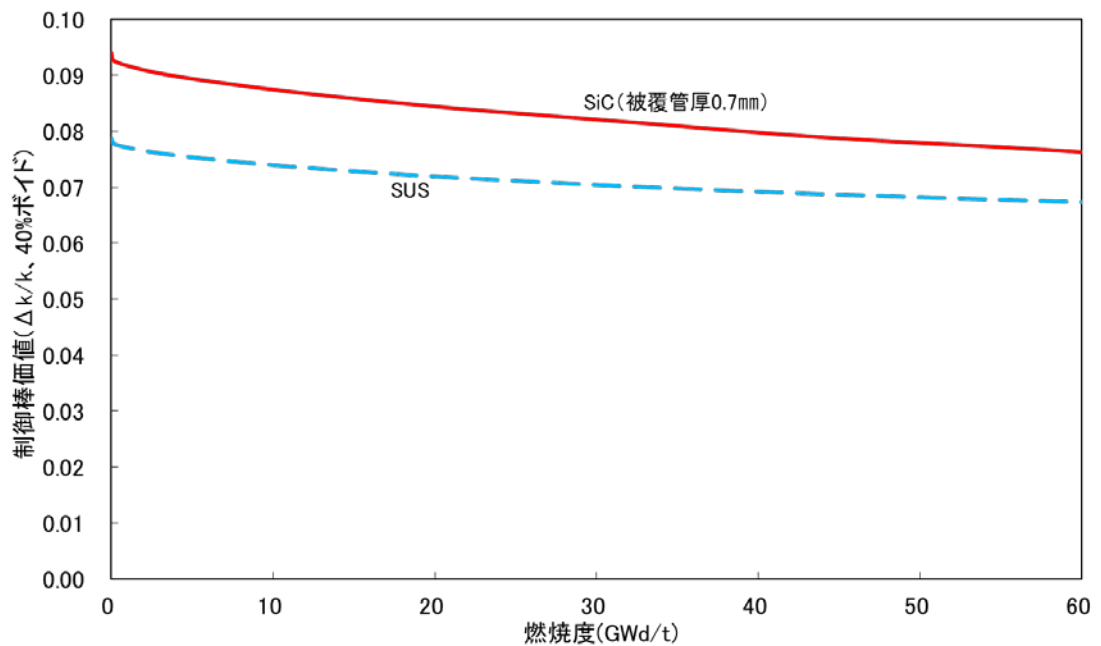


図 3.5.6- 4 運転時制御棒価値の燃焼度依存性 (40%ボイド時)

③ 冷態時無限増倍率と冷態時温態時反応度差

図 3.5.6- 5 に冷態時無限増倍率の比較をしめす。SiC をチャンネルボックス及び被覆管に用いることにより冷態時無限増倍率が 0.05~0.055 Δk 増加することが分かる。また、図 3.5.6- 6 に冷態時温態時反応度差を示す。SUS を構造材に用いた場合、冷態時温態時反応度差は装荷時から取出時までの間、負であるが、SiC を用いると冷態時温態時反応度差が 0.03 Δk 増加することが分かる。冷態時無限増倍率及び冷態時温態時反応度差の増加は、炉停止余裕を少なくすることが分かっている。炉停止余裕の設計条件は最大価値制御棒が未挿入の状態では 0.01 Δk 以上であることを考えると 0.03 Δk は大きな数値である。次節以降で述べるように冷態時の制御棒価値が 0.025 $\Delta k/k$ 程度増加することと過去の検討で設計された BARS は炉停止余裕が 0.03 Δk 以上であって余裕があるが、後述するように、炉停止余裕は減少し、設計基準を満足しなかったため、新たに Gd 入り燃料棒を導入した燃料・炉心設計を行っている。

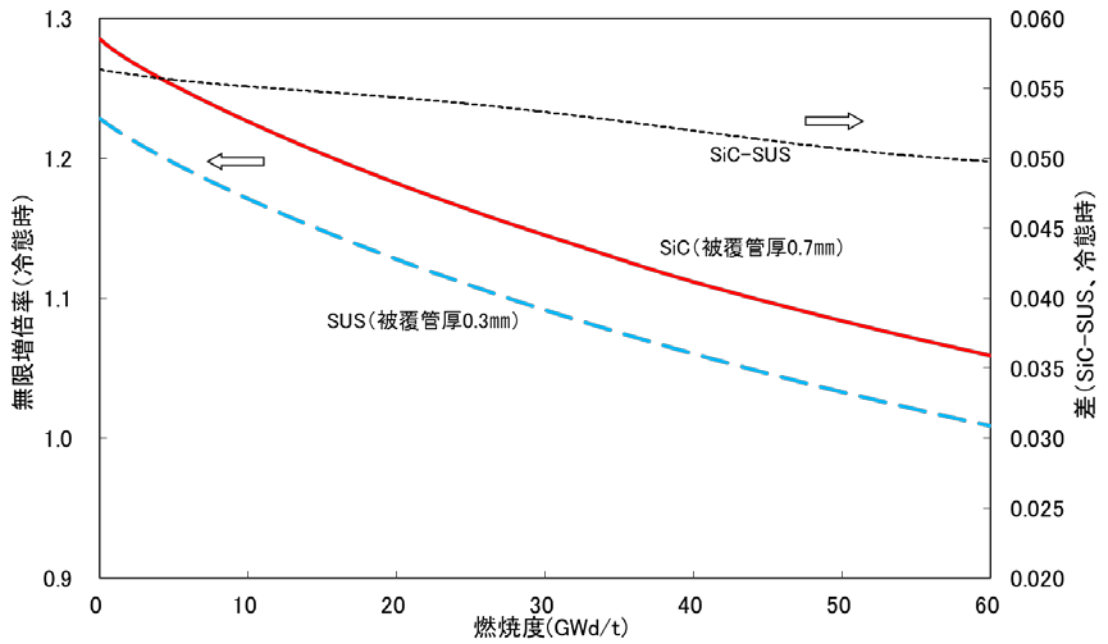


図 3.5.6- 5 冷態時無限増倍率の比較

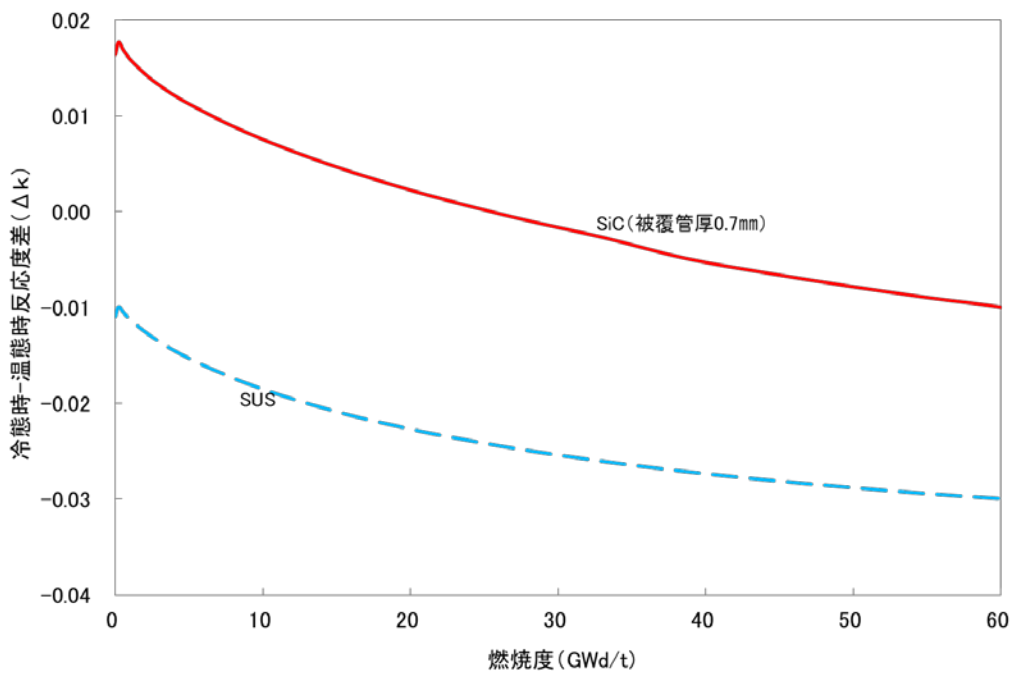


図 3.5.6- 6 冷態時-温態時反応度差

④ 冷態時制御棒

冷態時の制御棒価値 (20°C時) を図 3.5.6- 7 に示す。SiC を用いたことにより制御棒価値の装荷時から取出時までの平均が約 9% $\Delta k/k$ から約 12% $\Delta k/k$ に増加することが分かつ

た。これは、構造材に SiC を用いたことにより中性子寄生吸収が減少したことによる。

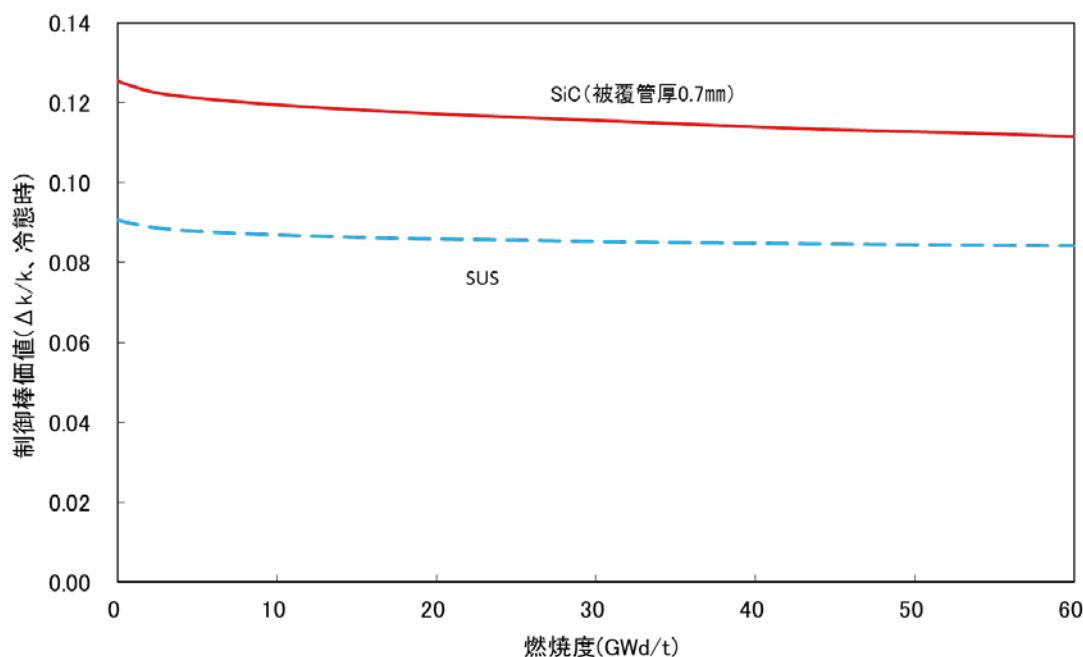


図 3.5.6-7 冷態時制御棒価値の燃焼度依存性 (20°C)

⑤ ボイド反応度係数

図 3.5.6-8 にチャンネルボックス内のボイド率を炉心平均に相当する 40%で燃焼させ、各燃焼度点で瞬間的にボイド率が 70%もしくは 0%に変化した時に投入される反応度を示す。BARS に用いられる燃料集合体は、現行の沸騰水型原子炉で用いられる燃料集合体と異なり、ボイド率が増加した時に正の反応度がある（すなわち、出力変化に対し正のフィードバックが入る）。構造材を SUS から SiC に変更し、被覆管厚 0.7 mmを採用したことにより、ボイド変化に伴う投入反応度は 1/2 に低減した。これは、被覆管が厚くなり、チャンネルボックス内の水領域が減少したことによる。

図 3.5.6-9 に BARS の炉心ボイド係数の評価結果を示す。燃料集合体の核特性のみを用いて評価した結果は同図で無限大近似として示したものである。無限大近似でのボイド係数は正となるが、BARS には、炉心からの中性子漏れを制御することによりボイド係数を負側に移行させる機構としてストリーミングチャンネルを有している。この機構を採用することにより、BARS の炉心ボイド係数は燃料有効長 85 cmの炉心と同等となることが分かっている（ストリーミングチャンネル効果と呼んでいる）。このストリーミングチャンネル効果を取り入れた一点炉近似で評価した結果を同図の点線で示す。SiC を構造材として採用しても、炉心ボイド係数は負であり $-0.02 \sim -0.025 \Delta k / \Delta V$ となることが分かる。

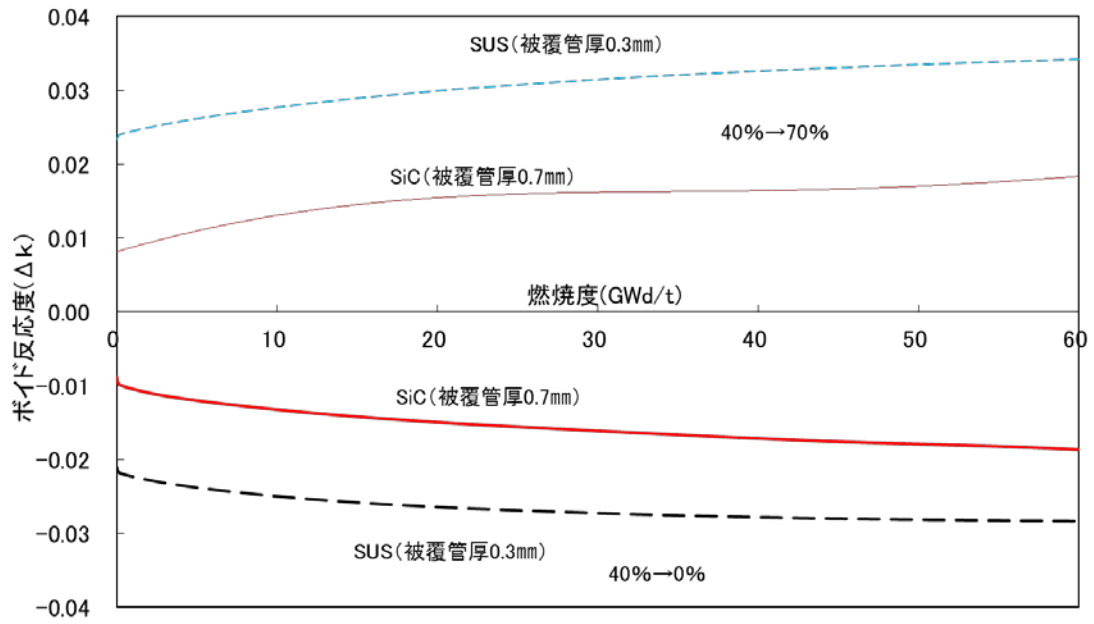


図 3.5.6- 8 ボイド反応度 (SiC 被覆管厚 0.7 mm)

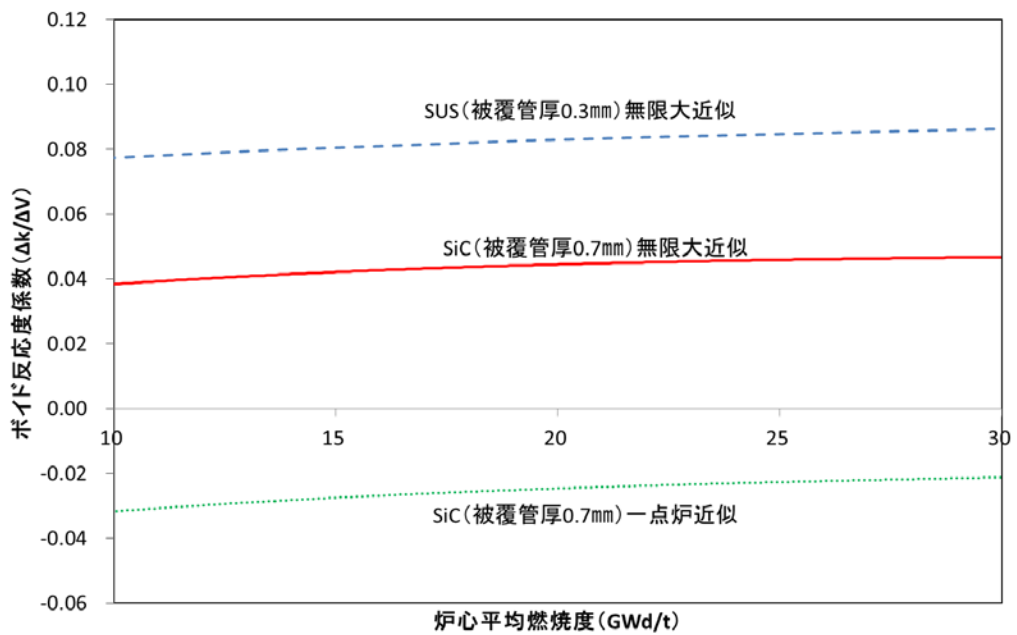


図 3.5.6- 9 ボイド反応度係数 (SiC 被覆管厚 0.7 mm)

⑥ 局所出力ピーキングファクター

図 3.5.6- 10 に局所出力ピーキングファクター (LPF) の比較を示す。沸騰水型原子炉で

は局所出力ピーキングを小さくするため、燃料棒単位で濃縮度分布もしくはプルトニウム富化度分布を変えている。今回、プルトニウム富化度分布を変えずに構造材を SUS から SiC に変えたことによる LPF への影響を評価した。チャンネルボックスを SUS から SiC に変えたことによりチャンネルボックスの外側にある水領域からの熱中性子供給が増えてチャンネルボックスに面した燃料棒の出力が上がることで、被覆管厚が 0.3 mm から 0.71 mm に厚くなり、チャンネルボックス内の水領域が減少し、燃料集合体中央付近の燃料棒出力が低下することにより、燃料集合体外周部（チャンネルボックスに面した）燃料棒の出力が上がることでとの相乗効果により、LPF が 0.25 と大きく増加した。このままでは、LPF の値が大きいため、後述するように、富化度種類数を増やしプルトニウム富化度分布を見直すこと及び Gd 入り燃料棒の追加により最大線出力密度の設計目標を満足させることが出来る。

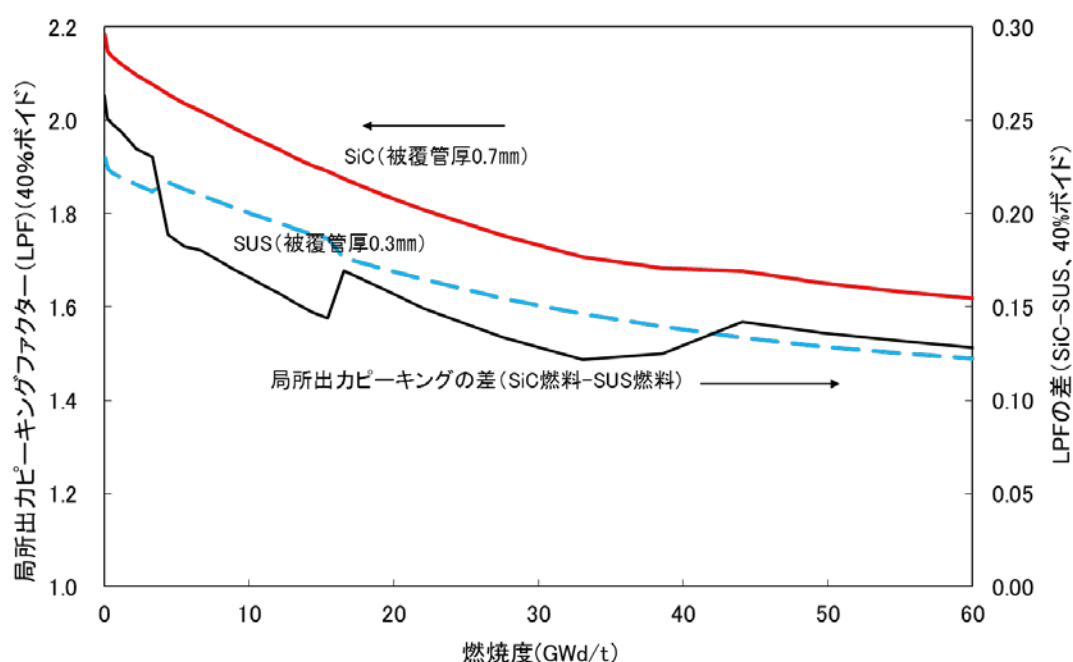


図 3.5.6- 10 局所出力ピーキングファクター (LPF) の比較

⑦ 富化度分布の見直し

前述したように、BARS の燃料集合体の構造材を SUS から SiC に変更したことにより、LPF が増加している。これは、被覆管厚を 0.3 mm から 0.71 mm にしたことにより、チャンネルボックス内の H/HM が低下し、燃料集合体中央部の出力が出にくくなったこと及びチャンネルボックスが中性子寄生吸収の多い SUS から寄生吸収の少ない SiC に変更したことにより、チャンネルボックスに面した燃料棒の出力が上がりやすくなることにより生じている。そこで、図 3.5.6- 11 に示すように Pu 富化度種類数を 4 から 5 に増やし Pu 富化度分布を見直した。これにより、LPF を SUS 製よりも低下させることができた。さらに、炉停止余裕改善のため、Gd 入り燃料棒を 8 本追加した。

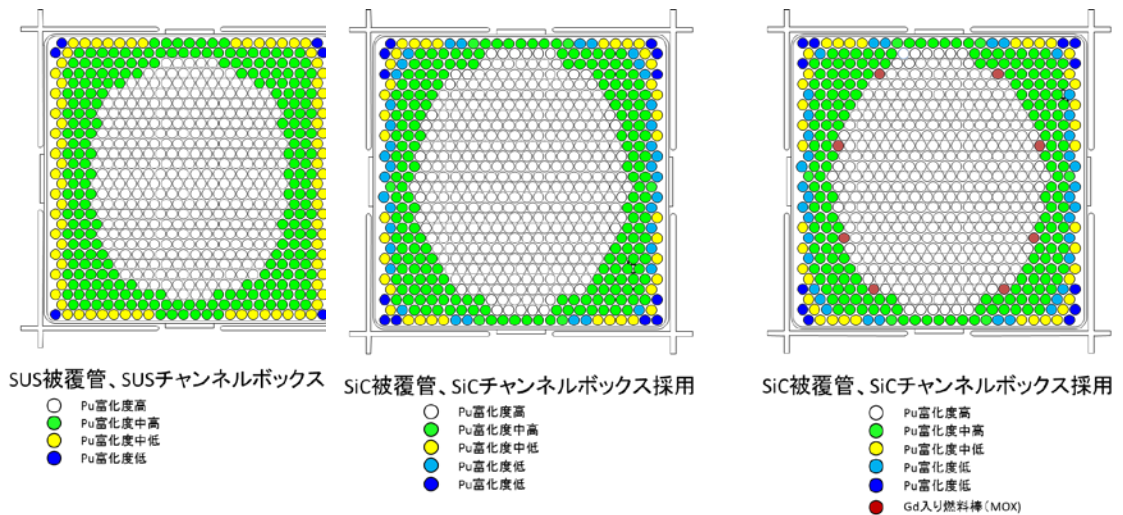


図 3.5.6-11 Pu 富化度分布

⑧ 炉心設計

燃料装荷パターン及びシャッフリングは、基本的に先行研究の成果を踏襲した。図 3.5.6-12 に燃料装荷パターンを示す。同図において桁一つが燃料集合体 1 体を示し、中に記載された数値は装荷サイクルを示している。1 が新燃料であり、数値が大きくなるにつれて燃焼が進んでいる。同図において、ハッチングされているものが短尺燃料集合体であり、BARS の特徴でありボイド係数を負にするストリーミングチャンネルを構成している。

余剰反応度の燃焼度依存性を図 3.5.6-13 に示す。炉停止余裕の改善の為 Gd 入り燃料棒 (MOX) を採用したことにより、サイクル初期の余剰反応度が $1.6\% \Delta k$ に抑えられている。

最大線出力密度の燃焼度依存性を図 3.5.6-14 に示す。局所出力ピーキングファクターの低減と先行研究の成果を踏襲し軸方向 Pu 富化度分布の差を設けたことにより、最大線出力密度は設計目標である 40kW/m 以下を達成している。

炉停止余裕の燃焼度依存性を図 3.5.6-15 に示す。炉停止余裕もサイクルを通じて $1.6\% \Delta k$ 以上あり、設計目標の $1\% \Delta k$ 以上を満足している。

最小限界出力比については被覆管厚を 0.3 mm から 0.71 mm に厚くしていることと被覆管を SUS から SiC にしたため、SUS 用に開発した限界出力評価式が適用できないため本検討では、限界出力比の評価は行っていない。



図 3.5.6-12 燃料集合体装荷パターン

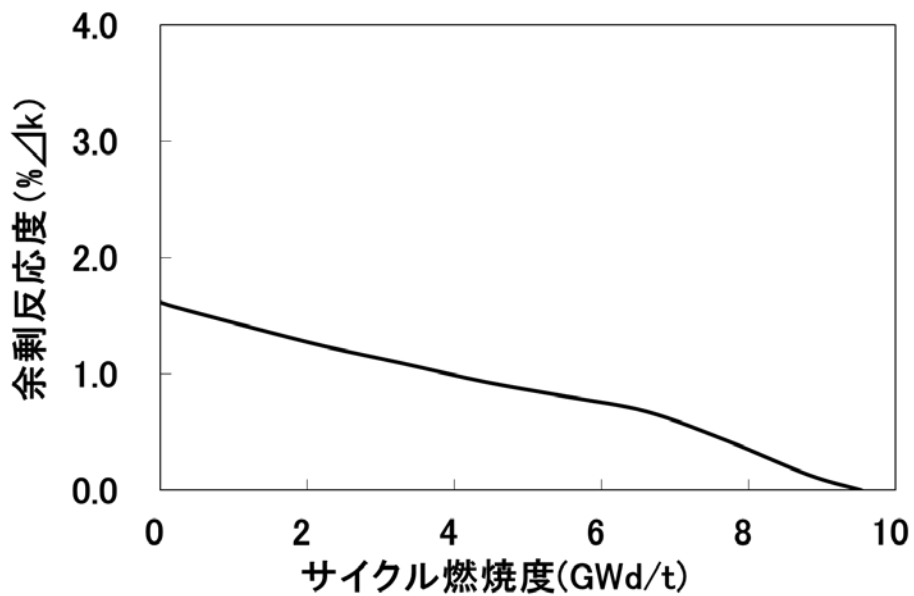


図 3.5.6-13 余剰反応度の燃焼度依存性 (BARS)

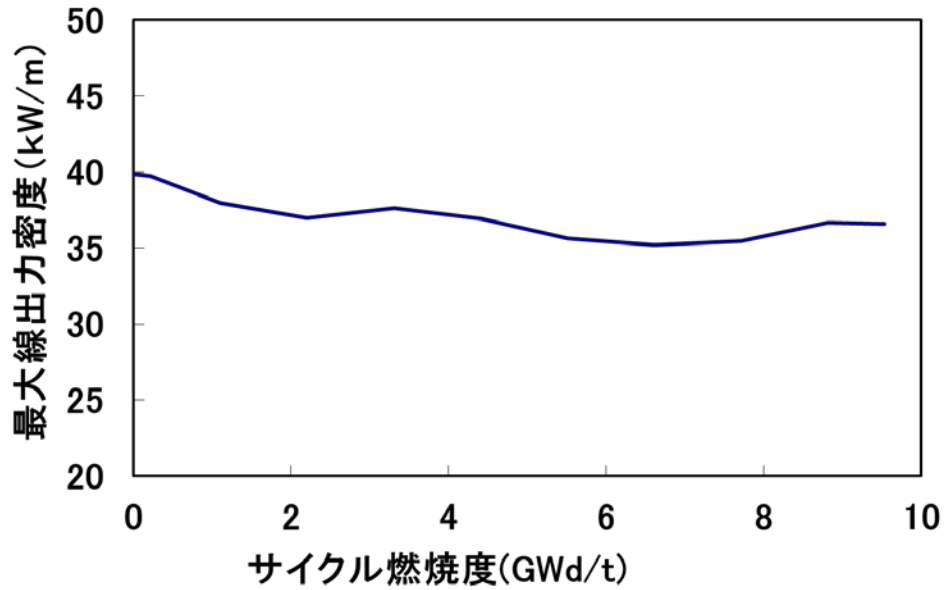


図 3.5.6-14 最大線出力密度の燃焼度依存性

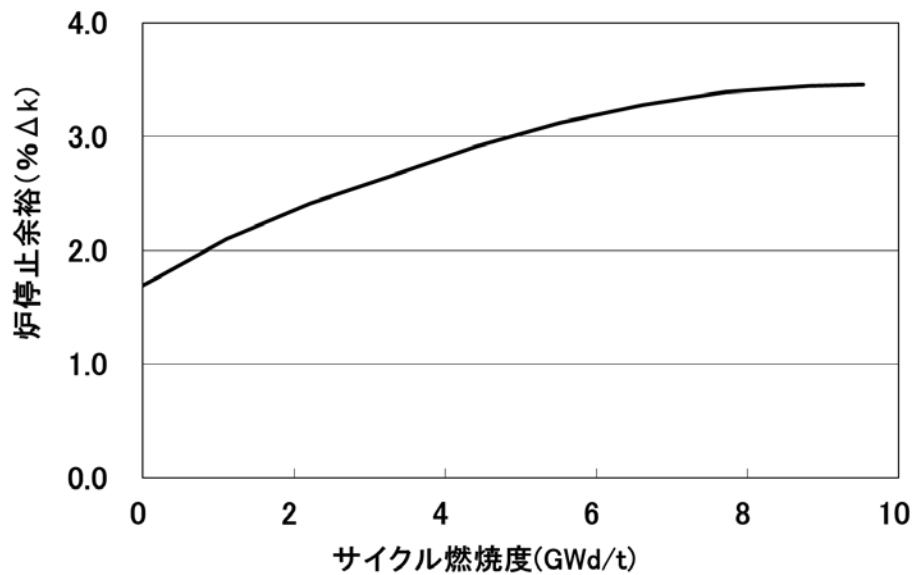


図 3.5.6-15 炉停止余裕の燃焼度依存性

(4) 実用化課題等

SiC を次世代炉の一つである高経済性低減速炉 (BARS) 適用した場合、中性子寄生吸収が無くなり大きな反応度利得が得られること、また、炉心特性が変化するが Pu 富化度分布再設計により対応可能であることを確認した。しかし、今後の開発・設計の進捗に合わせ、SiC を用いた場合の BARS に適用出来る限界出力相関式の開発、Gd 入り燃料棒 (MOX) の開発、SiC 大型チャンネルボックスの開発が必要である。

3.5.7 高温水環境下での材料適用性

今後のSiC炉心材料の製造方法の方針に活用することを目的に、今回行った腐食試験の結果から高温水中でのSiCの腐食メカニズムについて考察する。そののちに、SiCの腐食挙動へ影響を与える因子について考察する。図3.5.7-1にSiCの腐食におよぼす諸因子をまとめた。材料起因の因子と環境起因の因子があり、それぞれ別個に検討した。3.2.2の(1)～(3)までで述べたことをもとに、SiCの腐食挙動に影響を及ぼす諸因子について、材料起因の因子、環境起因の因子に対して検討した。材料起因の因子に対しては、LPS-SiCに特有の助剤の因子を加えて検討した。

1) 材料起因の因子に対する考察

1-1) 粒界

1-2) 助剤

2) 環境起因の因子に対する考察

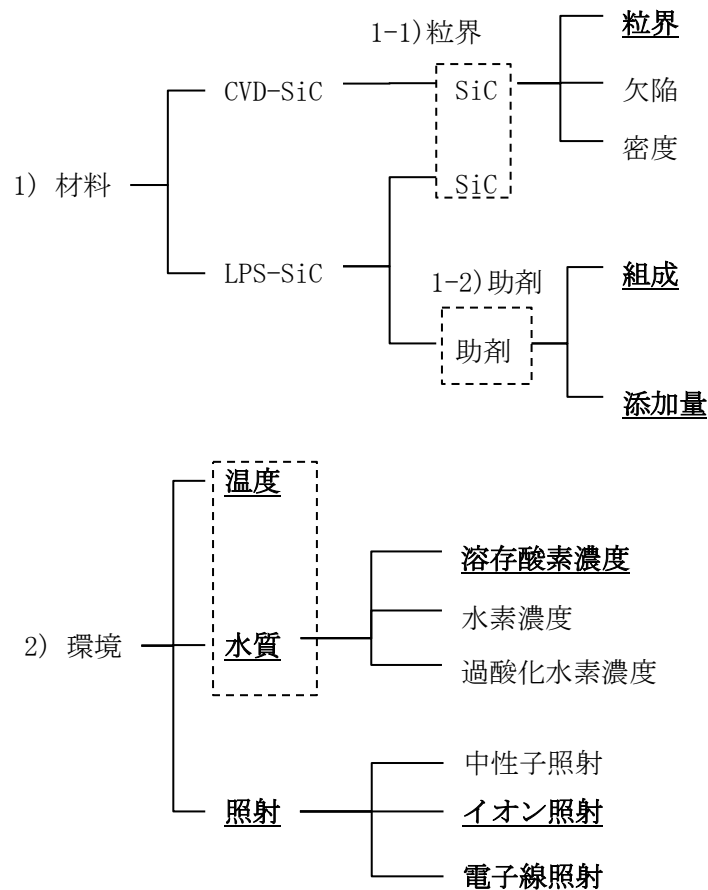


図 3.5.7-1 SiCの腐食におよぼす諸因子

1) 材料起因の因子に対する考察

1-1) 粒界に関する検討

粒界の観点からの考察を以下に述べる。図 3.5.7-2 に度 320°C、溶存酸素濃度 8000ppb、腐食試験 168H の条件下で試験を行った CVD の表面 SEM 写真を示す。図中の左半分が非照射域、右半分が照射域である。照射域の方が減肉は大きいことはイオン照射の項で述べたが、照射域、非照射域にかかわらず、腐食は粒界に沿って進行し、結晶粒径が約 10 μm オーダー以上の比較的大きな結晶粒は残存する傾向が認められた。図 3.5.7-3 に CVD 材の断面 SEM 写真を示す。腐食試験後は柱状に沿って腐食が進行しているのが認められた。図 3.5.7-2 および図 3.5.7-3 の観察結果より、CVD の腐食は積層欠陥や粒界から優先して進行していると考えられ、腐食の進行に伴い接液面積が増えることで、さらに腐食が進行する過程を繰り返したものと推定される。

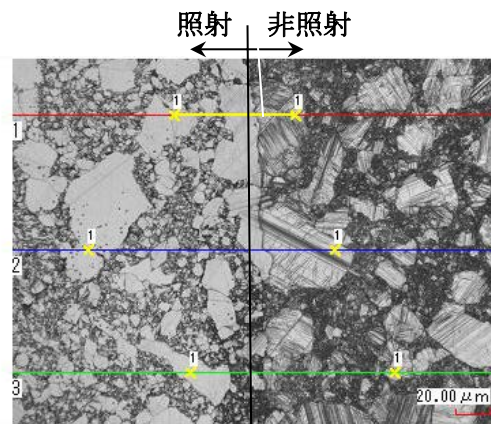


図 3.5.7-2 CVD-SiC の表面 SEM 像(腐食試験後、320°C, 8000ppb, 168H)

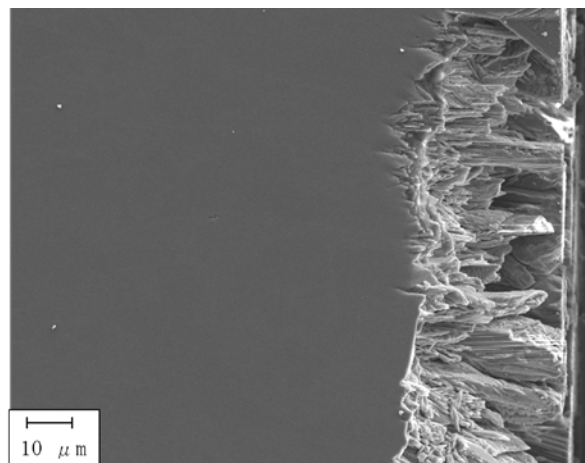


図 3.5.7-3 CVD-SiC の腐食試験後の断面 SEM 像 (320°C, 8000ppb, 168H)

図 3.2.2-4 に 320°C 8000ppb、試験時間 168h の腐食試験後の液相焼結材 LPS6YAG の表面 SEM 像を、図 3.2.2-5 に 320°C 8000ppb、試験時間 168h の腐食試験後の液相焼結材 LPS12YAG の断面 SEM 像を示す。試験後の表面 SEM 像より、脱粒痕が認められており、粒界に沿って腐食が進行していると考えられる。断面 SEM 像からも表面から内部に向かって脱粒痕が認められた。液

相焼結材も粒界を起点として腐食が進行し、進行とともに接液面積が増大することによって脱粒が増え、さらに腐食が進行するという過程を繰り返していると考えられる。

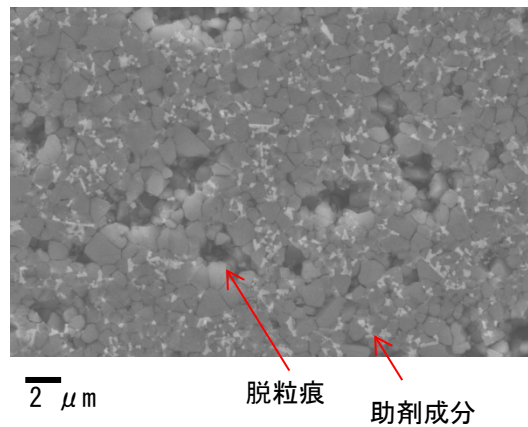


図 3.5.7-4 液相焼結材 LPS6YAG の表面 SEM 観察結果 (二次電子像)
(320°C、8000ppb、168 時間)

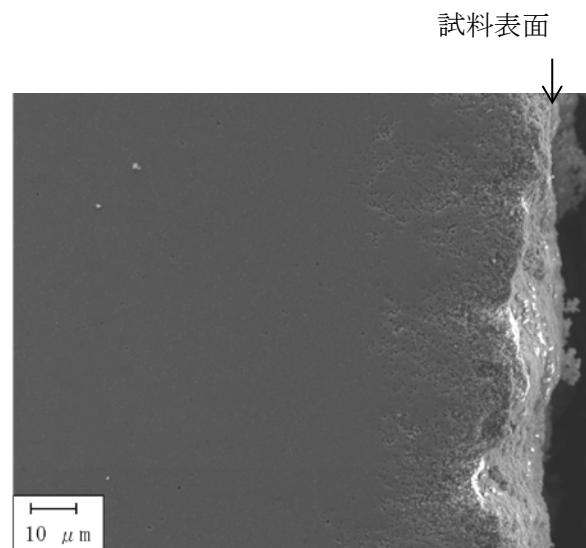


図 3.5.7-5 LPS12YAG の腐食試験後の断面 SEM 像 (320°C、8000ppb、168H)

SiC の高温水腐食は、CVD および液相焼結材ともに、粒界を起因として発生していることが示唆された。対策としては、粒界を少なくする (結晶粒径を大きくする)、粒界の耐食性を高める (欠陥密度を低減する) などが考えられ、具体的な施策を検討する必要がある。

1-2) 助剤に関する検討

図 3.5.7-6 に、290°C 168 時間の腐食試験前後の液相焼結材 LPS6 についての表面 SEM 観察結果 (二次電子像) を、図 3.5.7-7 に、320°C 168 時間の腐食試験前後の液相焼結材 LPS6YAG についての表面 SEM 観察結果 (二次電子像) を示す。試験前の表面は平滑であり、随所に白色の指示が認められた。これらの白色の指示は、3.1.1 で確認したとおり、助剤成分である Al や Y から得られるものである。灰色の領域は SiC である。黒色の領域は試験片内部に存在する空隙で

ある。図 3.5.7-6 より、温度 290°Cでは、試験後の表面には結晶粒界に沿った開口部が認められ、これら開口部の分布は、助剤の分布と類似していた。このことから開口部の形成には助剤が関与していると推定される。図 3.5.7-7 より、温度 320°Cにおける試験後の表面は、白色部の助剤成分、および SiC 粒子の他に、SiC 粒子の脱落が原因と考えられる脱粒痕が認められ、脱粒痕の周囲の粒界は助剤成分が少なくなっていた。それに対して、助剤が残留している領域では SiC の脱粒は認められなかった。従って、粒界の助剤は、液相焼結材の耐食性に大きく影響することが分かる。

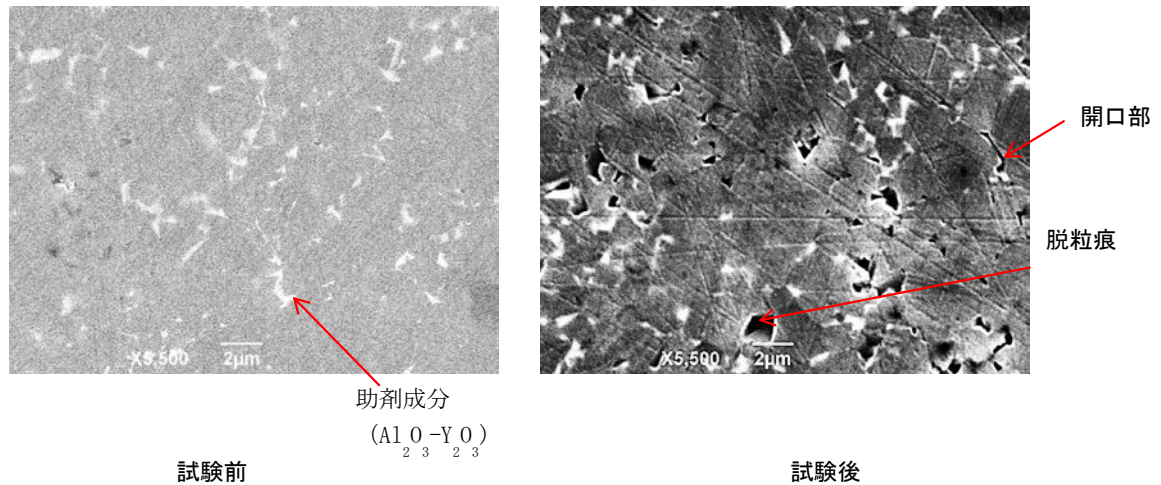


図 3.5.7-6 試験前後の液相焼結材 LPS6 の表面 SEM 観察結果 (二次電子像)
(LPS6 290°C, 168 時間)

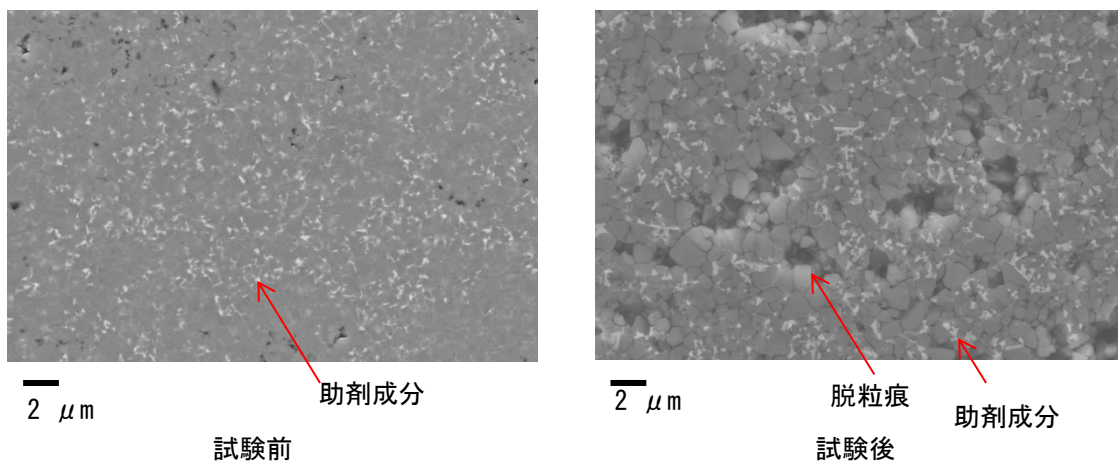


図 3.5.7-7 試験前後の液相焼結材 LPS6 の表面 SEM 観察結果 (二次電子像)
(LPS6YAG 320°C, 168 時間)

ここで、試験後残留している助剤の成分を調べるために、蛍光 X 線 (XRF) による成分分析および XRD 回折を行った。

図 3. 5. 7-8 に蛍光 X 線 (XRF) による、成分分析結果より得られた Al と Y の原子数比を示す。分析例として温度 360°C、溶存酸素濃度 8000ppb、168 時間条件における液相焼結材の結果を示した。腐食後の CVD 材および液相焼結材 LPS12 には、Al の原子数と Y の原子数の比 (Al/Y 比) を示し、腐食試験前後を比較するため、製造時に秤量した Al_2O_3 と Y_2O_3 の混合比から想定される Al/Y 比も合わせて記載した。試験後の Al/Y 比は、液相焼結材のいずれにおいても製造時の混合比から想定される Al/Y 比よりも低かった。これは助剤成分のうち、Al が想定よりも減少している可能性を示している。助剤成分である Al および Y は、高温水中では Al 化合物と Y 化合物を生成する可能性があり、製造時の混合比に比べ Al が減少していることを考慮すると、Al は化合物となり、水中に溶出した可能性が示唆された。

図 3. 5. 7-9 に試験前後の試験片表面から得られた XRD 回折パターンを示す。分析例として 360°C 168 時間腐食後の CVD 材および液相焼結材 LPS12 の試験片より得られた回折パターンを示した。液相焼結材 LPS12 の試験後の試料表面から、試験前には認められなかった YAG の回折ピークが明瞭に認められた。

以上の結果から、腐食後に残留する助剤成分は YAG が主成分であり、 Al_2O_3 は何らかの形で消失していることがわかった。図 3. 2. 2-1 の Al_2O_3 - Y_2O_3 擬二元系状態図に示すように、YAG の組成に比べると共晶組成は Al_2O_3 が多く、耐食性の観点では余剰であり、このような余剰 Al_2O_3 の低減が耐食性の向上に寄与すると考えられる。その対応策として、助剤成分の YAG の比率を高めることが挙げられるが、YAG の組成は共晶組成よりも融点が高くなり、共晶組成よりも焼結温度が上昇してしまう。SiC 複合材を作製する観点では、焼結時において繊維への損傷を軽減することが必要であり、焼結温度は 2000°C 以下が望ましいことも考慮すると、繊維への損傷と焼結を両立する作製条件が今後の課題といえる。

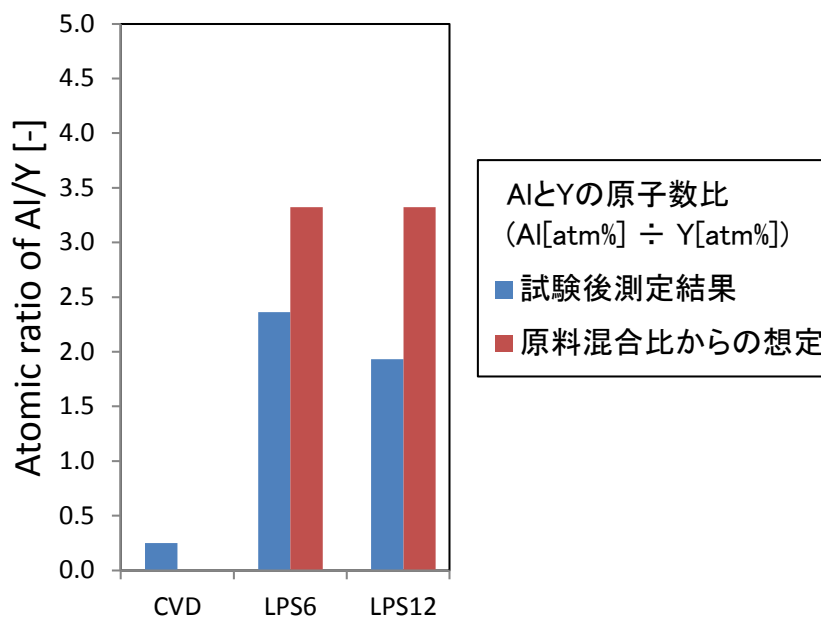


図 3. 5. 7-8 蛍光 X 線分析結果 (360°C, 8000ppb, 168 時間)

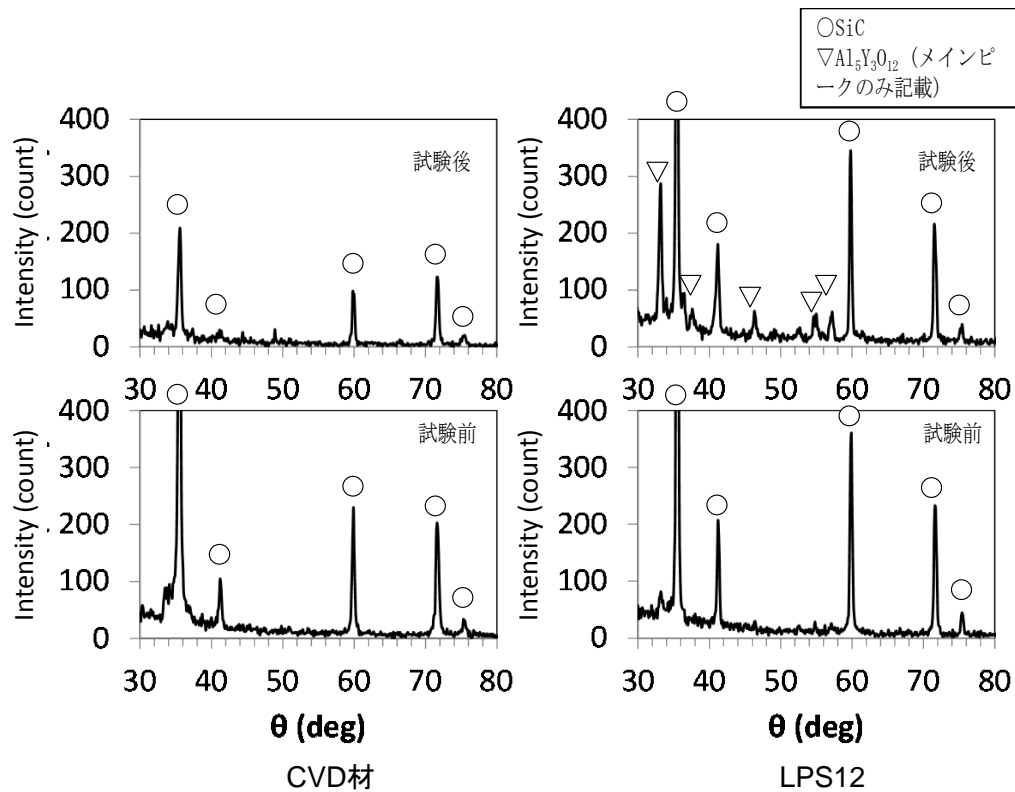


図 3.5.7-9 XRD 回折パターン (360°C, 8000ppb, 168 時間)

前述のように、SiC の耐食性向上の観点では、粒界に存在する焼結助剤の耐食性向上が重要であることが分かった。表 3.2.2-1 に示すように、焼結助剤の多くは YAG で作製しており、YAG の耐食性は高純度 SiC である CVD-SiC と同等であることが図 3.2.2-5 から示されている。しかしながら、両者の混合物である LPS-SiC の耐食性は、YAG ならびに CVD-SiC よりも低く、さらなる改善の余地がある。このことを、結晶粒界に存在する焼結助剤の均一性の観点で考察する。

図 3.5.7-10 に、FIB により加工した液相焼結材 LPS6 薄膜状試験片の TEM 明視野像と高角度散乱暗視野像 (HAADF 像) を示す。HAADF は、元素分析において定量性は低いが高分解能を有する手法であり、コントラストの濃淡は原子番号 Z に応じて変化するものである。図 3.5.7-10 (HAADF 像) において、コントラストの黒が強いほど軽元素、白いほど重元素を示すことから、黒灰色指示の領域は SiC 粒子であり、その周囲の白色または灰色指示の領域は助剤成分と判断できる。助剤を示す領域は、場所によって組成比に由来するコントラストの明暗差があるため、白色だけでなく灰色でも指示され、これは偏析があることを示している。助剤の偏析は耐食性を下げると考えられるため、SiC が脱粒している領域は、周囲の助剤が目標である YAG の組成および結晶構造となっていないため、耐食性が低下していた可能性がある。以上のことから、液相焼結材は、粒界に存在する焼結助剤が腐食挙動により大きく影響を与えていると考えられ、耐食性の高い助剤を均質に形成することが重要である。

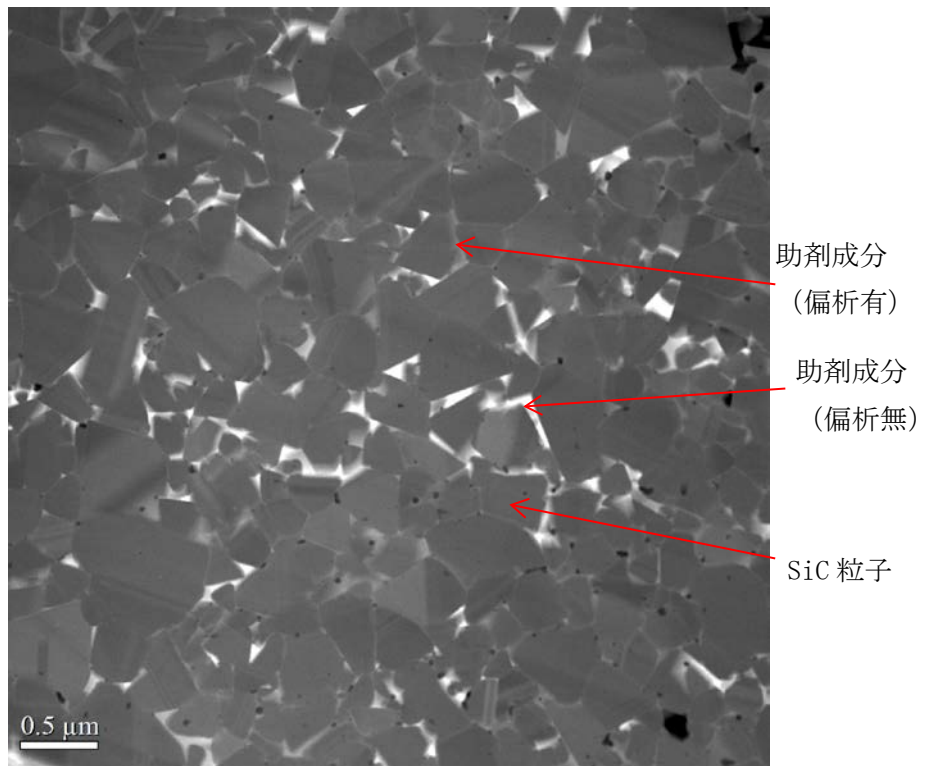
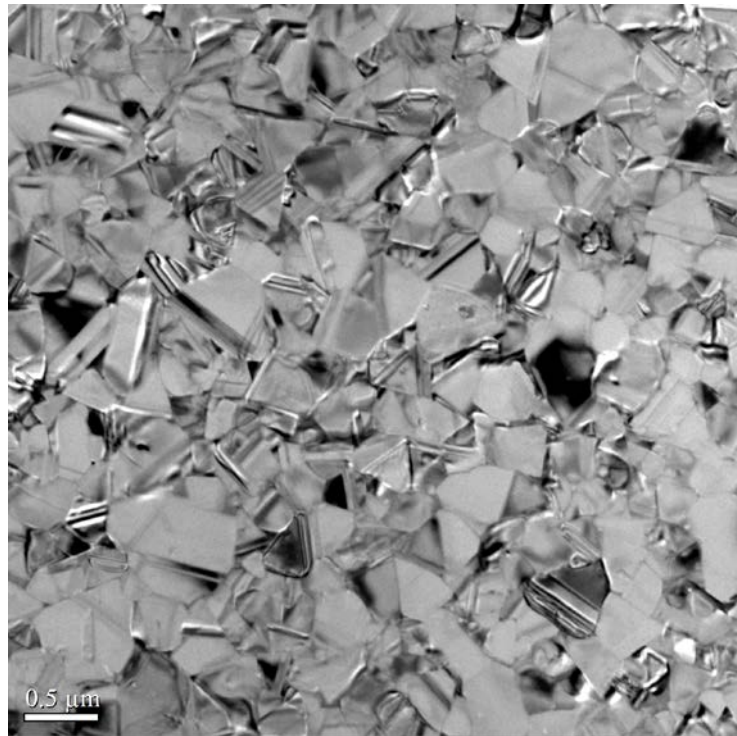


図 3. 5. 7-10 LPS6YAG の TEM 明視野像(上)と HAADF 像(下)
(LPS6YAG 腐食試験前)

2) 環境起因の因子に対する考察

最後に、LPS 法、CVD 法などの作製条件によらず共通する、SiC の高温水腐食に与える水質の影響を評価するため、高温水試験を行った際の水の成分分析を行った。336 時間の試験終了時、および 504 時間の試験終了時にサンプリングを行い、誘導結合プラズマ発光分析法を用いて Ni, Cr, Al, Y, Si の定量分析を行った。表 3.5.7-1 に分析結果を示す。このうち、Ni は試料のセッティングに使用したニッケル製ワイヤから、Cr は腐食試験機のステンレス製配管から溶出したものである。成分分析の結果、Al, Y は検出下限以下と Si の 1.3% ($0.01 \div 0.73$) 未満であり、オートクレーブに装荷した全試験片から想定される割合より低かった。このことから、360°C の高温水環境においては、液相焼結材の粒界に形成されていると想定した Al, Y, Si, O の全部または一部からなる化合物のうちで Si 化合物がもっとも水中に溶けやすいと考えられる。

表 3.5.7-1 水分析結果 (高温水試験 360°C 336 時間、504 時間)

	Ni	Cr	Al	Y	Si
サンプリング①	0.011	0.084	<0.01	<0.01	0.73
サンプリング②	<0.01	0.083	<0.01	<0.01	0.80

図 3.5.7-11 に CVD 材の顕微ラマン分光測定結果を、図 3.5.7-12 に液相焼結材 LPS6YAG のラマンスペクトルを示す。320°C 168 時間腐食後の CVD および LPS6YAG 試験片に対して顕微ラマン分光測定を行った。800 cm^{-1} 付近のピークは Si-C 結合の T0 (横型光学) フォノンであり、980 cm^{-1} 付近のピークは Si-C 結合の L0 (縦型光学) フォノンである。1500 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} 付近のピークは表面に付着した炭化水素などに由来する C-H のピークである。CVD および LPS6YAG とともに、腐食前後の Si-C ピーク位置に変化はなかった。表 3.5.7-2 に T0、L0 のピーク半値幅を示す。CVD 材および LPS 材ともに半値幅が小さく結晶性が良く、試験前後でもその傾向は変わらなかった。

図 3.5.7-13 に 320°C 168 時間腐食試験前後の表面 XPS 分析結果を示す。LPS6YAG、CVD-SiC いずれも、腐食試験前は 101eV 近傍に現れる C-Si のピークのほかに、102~103eV に現れる SiO_x (x<2) の位置、103eV 近傍に現れる SiO₂ の位置にも検出があり、表面には酸化物が形成されていたことがわかる。しかし、腐食試験を行った後のサンプルからは、20ppb ならびに 8000ppb いずれの条件からも SiO_x のピークは確認されず、酸化物は除去されていた。

K. A. Terrani は、高温水中におけるシリカと石英の飽和溶解度を報告しており^[1]、シリカ、石英いずれも水に溶解し、飽和溶解度は温度に対して正の相関がある^[1]。このことから、図 3.5.7-13 における SiO_x ピークの消失は SiO₂ または SiO_x は水に溶解したためと考える。C-Si のピークは減退する傾向を示さなかったため、SiC の腐食反応は SiO_x の生成とその溶解が律速していると考えられる。溶存酸素濃度が高いと腐食量が顕著に大きくなるのは、溶存酸素濃度が高い方が SiC から SiO_x への酸化が容易であり、SiO_x の再生成と溶解が繰り返され、腐食が加速していたからだと考えられる。

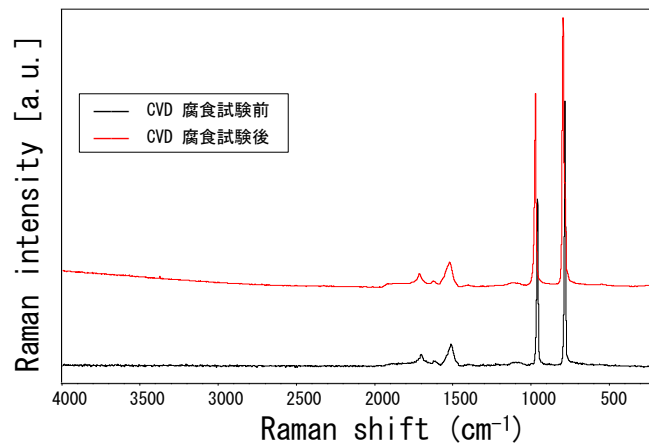


図 3. 5. 7-11 CVD 材のラマンスペクトル
(CVD-SiC 320°C, 168 時間)

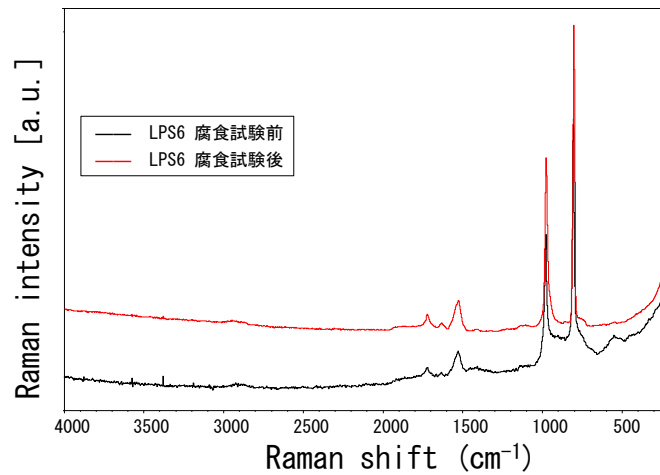


図 3. 5. 7-12 液相焼結材 LPS6YAG のラマンスペクトル
(LPS6YAG 320°C, 168 時間)

表 3. 5. 7-2 CVD、および液相焼結材の LO 及び TO のピーク半値幅

試験片 No.	半値幅	
	TO	LO
CVD 試験前	10	10
CVD 試験後	10	11
LSP6 試験前	14	17
LSP6 試験後	13	17

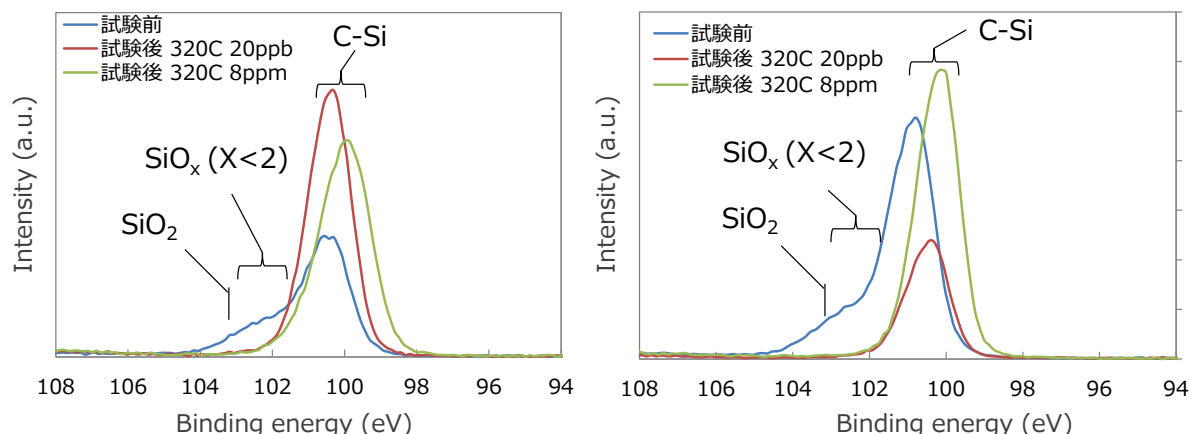


図 3. 5. 7-13 腐食試験前後の表面 XPS 分析結果 (左 : LPS6YAG、右 : CVD-SiC 320°C, 168 時間)

まとめ

SiC 炉心材料の製造方法の方針に活用することを目的に、今回行った腐食試験の結果から高温水中での SiC の腐食メカニズムについて材料起因の因子と環境起因の因子から考察を行った。材料起因の因子として、粒界が腐食に影響を及ぼしていると考えられ、特に LPS-SiC に関しては、粒界に存在する助剤の耐食性向上が重要である。環境の因子としては、溶存酸素が与える影響が大きく、 SiO_x などの酸化物の生成と溶出が腐食に影響を及ぼしていると考えられ、耐食性改善のためには酸化物の生成を抑制する施策が必要であると考えられる。

最後に

SiC の通常運転時における高温水中での腐食挙動を系統的に評価した。SiC の耐食性は、現行の炉心材であるジルコニウム合金の水準に達成していないことがわかり、その原因について分析結果をもとに検討した。その結果、腐食におよぼす環境因子として、温度や溶存酸素濃度、照射が加速因子であることが明らかとなった。材料因子としては、SiC は、安定皮膜による基材の保護が得られず、基材の耐食性を向上させることが重要である。特に LPS-SiC は、焼結助剤の主成分に YAG を用いることより耐食性の向上が可能であることが明らかとなった。YAG の耐食性は CVD-SiC と同等以上であり、この特性を十分に活用すれば、LPS-SiC のさらなる耐食性向上が期待される。

今後、実用化にむけた耐食性改善の施策として、これらの因子を中心に、電気化学的な観点で、腐食メカニズムの解明を進め、さらなる耐食性改善を実施する必要がある。

参考文献

- (1) K. A. Terrani, J. Nucl. Mater. 465 (2015) 488-498

4 結言

本業務では、安全性を追求した革新的炉心材料使用技術を研究開発するため、平成 24 年度～平成 27 年度に亘り、(1)SiC 試料の作製・検査、(2)SiC 試料の特性試験、(3)SiC 試料の照射試験、(4)SiC 試料の接合試験、(5)総合評価を実施した。成果を以下に纏める。

(1) SiC 試料の作製・検査

① SiC 単体試料の作製・検査

液相焼結で作製したモノリシック SiC 試料の耐食性は助剤量に大きく依存することが平成 25 年度までに明らかになっていた。高温水環境下では、Si の溶出に伴う腐食減肉の影響が大きく、減肉量は助剤量と相関があることを確認した。平成 25 年度～平成 26 年度にかけて、助剤の分散性を高めることにより、助剤量を減らす試みを行い、3w%まで Al_2O_3 と Y_2O_3 の助剤量を低減させた。平成 27 年度～平成 28 年度にかけて、 Al_2O_3 や Y_2O_3 以外の助剤成分の検討を行い、腐食後の微細組織観察などの結果に基づき、YAG を主体とした成分を用いることにより、耐食性が改善することが明らかになった。YAG だけでは焼結が進みにくいため、 Al_2O_3 等の残存を減らしつつ焼結性を高めるために、焼結条件、助剤の調製を行なった。 Al_2O_3 等の焼結助剤を 0.1w%程度まで削減しつつ緻密で十分に高い強度を持つ液相焼結のモノリシック SiC 試料の作製に成功した。

② SiC 複合材試料作製の技術開発

SiC 複合材料開発においては、C コーティングの代替の観点で研究開発を進めた。新たな概念として、繊維コーティング無しでマトリックスに粒子を分散させた複合材料や C 以外の繊維コーティングを行なった材料を製作し、SiC 複合材料で期待される延性効果のある複合材の製作に成功した。BN 粒子分散材料では、耐熱性は非常に優れるが、放射化等を考慮すると問題がある。C 粒子分散材料では、C が酸化により焼失するがポーラス SiC 複合材料として強度を維持することが可能であり、BN 粒子分散材には及ばないが従来材よりも十分に高い耐酸化特性を備えている。粒子分散材は新しい SiC 複合材料の形であり、他の粒子を用いた材料の開発も今後期待される。本研究では、これまでの耐高温水特性に優れた粒界に YAG 組成を有する液相焼結と高温酸化特性に優れる BN 粒子分散 SiC 複合材料を組み合わせることにより、耐酸化特性と耐高温水特性に優れる複合材の製作に成功した。

(2) SiC 試料の特性試験

① 高温水蒸気酸化試験

本研究で作製したモノリシック SiC ならびに SiC 複合材試験片を $1200^{\circ}C \sim 1600^{\circ}C$ の高温蒸気中における 72 時間の曝露試験を行った。モノリシック SiC は、CVD-SiC、LPS-SiC とともに、表面には酸化物スケールが形成されたが、変形や損傷は認められなかった。SiC 複合材は、表面には酸化物スケールが形成されたが、変形や損傷は認められず、内部は健全であることを確認した。SiC の高温水蒸気酸化による腐食量は、LPS-SiC、CVD-SiC いずれも、Zry-2 と比較して優れた耐酸化性を有することを確認した。

② 腐食試験

通常運転時での SiC 被覆管およびチャンネルボックスの成立性を確認するために、モノリシック SiC の未照射材を対象に、助剤組成、試験時間、試験温度、溶存酸素濃度をパラメータにしてオートクレーブを用いた高温水腐食試験を行った。

液相焼結法により作製したモノリシック SiC は、助剤の主成分を YAG とすることで、耐食性を改善できた。腐食は試験時間とともに腐食量が増加する傾向を示し、温度が高くなると腐食量が増加する傾向を示した。

③ 反応度特性試験

SiC の軽水炉条件での核特性の把握を目的とし、東芝臨界実験装置 NCA で SiC を測定した。また、測定した SiC の反応度を連続エネルギーモンテカルロ輸送計算コード MCNP6.1 により解析し、核データライブラリの検証を行った。核データライブラリとして JENDL-4.0, ENDF/B-VII.1 を用いたが、2 つの核データライブラリ間に、解析された SiC の反応度における有意な差は見られなかった。

サンプルロッドの本数が少なく、スペクトルが軟らかい系 (Case3) においては、SiC の反応度値の実験と解析が良く一致していた。一方サンプルロッドが多く、スペクトルが硬い系 (Case1, 2) においては 10 ϕ 程度の差異が見られた。感度解析を行った結果、上記の差異は熱中性子の $^{28}\text{Si}(n, \gamma)$ 断面積により少なくとも部分的には説明できる可能性を示した。また、散乱断面積の感度の大きさは吸収に関する感度と同程度であり、実機条件などスペクトルが NCA よりも硬いと見られる系では重要となる可能性が示された。

実用化に向けて、SiC の断面積の絶対値は小さいため、ここで得られた一部の体系での実験と解析での反応度の際は、SiC 複合材を構造材とした燃料の成立性には大きな影響は与えない。一方で、SiC は従来材料のジルコニウム合金よりもさらに中性子吸収断面積の小さい材料であり、この特性を生かして燃料の経済性も追求した燃料としていくためには、微小な断面積であってもその影響を正確に把握することは重要である。その点で、今回得られた反応度の差異が断面積由来であったとした場合、これが実際の燃料の場合にどの程度の影響となるのか、またこの差異が何に起因しているのかを明確にし、断面積の修正が必要であるのか否かを検討することが重要である。この点が、SiC 燃料を実用化し、広く利用できる経済性も持った燃料とするための、今後の課題であると考えられる。

④ 熱衝撃試験

温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ における熱衝撃試験の結果、常圧焼結および液相焼結に関わらずモノリシックは粉砕した。モノリシックは、温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ からの熱衝撃に耐えられないことが分かった。本研究にて製作した SiC 複合材は、熱衝撃試験において粉砕せず形状を維持しており、温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ からの熱衝撃に一定の耐性があることが分かった。

(3) SiC 試料の照射試験

① 雰囲気電子線照射試験

真空・酸素雰囲気・室温における電子線照射実験を実施し、表面にコンタミネーションの付

着あるいはSiCの非晶質化傾向が観察された。一方、室温・酸素雰囲気照射ではSiCの非晶質化が抑制される傾向にあった。

真空・酸素雰囲気・350℃における電子線照射実験では、試料表面におけるコンタミネーションの付着やSiC非晶質化の抑制が認められた。

SiC試料表面の元素濃度分析(EDS, SXES)の結果、酸素雰囲気照射したSiC表面においてSiO₂の形成が確認された。このSiO₂形成は、高圧力酸素雰囲気により顕著となる。また、このSiO₂形成挙動には明らかな温度依存性は認められなかった。

② イオン照射試験

イオン照射前後に関わらず SiC の高温高圧水条件での腐食は主として電気化学的に進行していると考えられた。中性子照射でも同様の組織欠陥が形成されるため、イオン照射によって腐食速度が増加するのと類似した傾向が、中性子照射下でも水環境によっては起こることが懸念される。現在は、防食法、あるいは安全に使用できる水環境の決定に必要な腐食のメカニズム理解が十分でないため、これを明らかにすることが実用化への課題である。

(4) SiC 試料の接合試験

放電プラズマ接合により、モノリシック SiC の接合試験を実施し、接合部の耐食性、強度、密封性評価を行った。管/端栓接合部の平面度を向上させることで、片当たりによる空隙および応力集中による強度低下を抑制することができ、接合面の平面度は、管/端栓形状の SiC 同士を接合するにあたり、非常に重要なパラメータである。

管/端栓形状の接合においては接合時間、接合圧力を高くすることにより、接合強度が向上する。これは接合部のミクロな連続した空隙を低減させるためと考えられる。1950℃、40MPa、1000sec. の接合条件でモノリシック SiC 製の管/端栓を接合したところ、接合強度は 200MPa 以上となり、破断位置も母材部であった。

密封性評価におけるヘリウム漏えい量は、1950℃、40MPa、2000sec. の条件で接合したところ、管単体と同等のリーク量が達成できた。この条件が最適な接合条件であると考えられる。

CVD および LPS (助剤：6、12wt%) により作製されたモノリシック SiC の接合部での腐食挙動は母材と類似した傾向が見られた。

(5) 総合評価

① 燃料棒熱・機械挙動

本研究において得られた知見をもとに、SiC/SiC 複合材被覆管燃料の熱機械物性などを評価するモデル案を検討した。また、同モデルを燃料熱機械挙動評価コード FEMAXI-6 に実装し、SiC 複合材物性の特徴を反映した解析を行うことで通常運転時の熱機械挙動を把握でき、Zr 合金被覆管燃料との違いを明らかにすることができた。

実用化に向けた課題として、SiC 被覆管燃料の健全性の判断基準そのもの（たとえばどの程度の応力まで許容できるかなど）を設定することも課題であるが、現行の Zr 合金被覆管燃料の材料を単にそのまま SiC 複合材へ変更しただけでは、燃料成立性が厳しく、これを避ける方策の検討が必要である。この点は SiC 材料の本質的な課題ではなく、設計により回避できる可

能性があり、SiC 被覆管燃料に最適な燃料の設計が必要であると考えられる。また、材料側からのアプローチとしては、PCMI 緩和対策の開発が必要と考えられる。

② 炉心特性

SiC を被覆管に用い、腐食代として、被覆管厚を $100\mu\text{m}$ 厚くしても核特性に大きな影響が無いことを確認できたが、今回、用いた限界出力評価式及び炉心圧力損失評価式は Zry 被覆管を対象に作成したものである、今後設計の進捗に合わせ、SiC を構造材に用いた場合の限界出力評価式及び炉心圧力損失評価式を試験もしくは数値解析で算出する必要がある。

SiC を用いることにより、燃料平均温度が上昇することにより、温度上昇に伴うドップラー反応度が小さくなることの過渡特性の影響評価が必要である。また、定格運転時の炉心特性への影響を確認する必要がある。

③ 過渡時燃料温度変化

発電機負荷遮断時の ΔCPR は、Zr に比べて SiC の方が 0.014 程度大きい、外部電源喪失時の被覆管最高温度は SiC 被覆管の方が Zr 被覆管より 25°C 程度高いが、昇温は Zr の方が高くなっており、これらの挙動の差は、熱伝導率と比熱の違いと考えられた。基本的に SiC 被覆管のプラント過渡応答時の挙動は、Zr 被覆管と大きく異なるものではなく、構造材として十分に適用可能であると考えられる。

④ 事故時燃料温度変化

SiC の酸化反応モデルを適用したシビアアクシデント解析より SiC を炉心の構造材として適用した場合のプラント挙動を評価し、その特性を確認することができた。一方、SiC の酸化反応モデルを使用する際には、反応係数や最低酸化膜厚さ等の不確かさが大きく、SiC の高温条件での物性値も知見も不足している。今後は、これらの不確かさの要因について更なる詳細データを収集して、評価精度を向上させる必要がある。

⑤ 低減速炉燃料集合体への影響

SiC を次世代炉の一つである高経済性低減速炉 (BARS) 適用した場合、中性子寄生吸収がなくなり大きな反応度利得が得られること、また、炉心特性が変化するが Pu 富化度分布再設計により対応可能であることを確認した。しかし、今後の開発・設計の進捗に合わせ、SiC を用いた場合の BARS に適用出来る限界出力相関式の開発、Gd 入り燃料棒 (MOX) の開発、SiC 大型チャンネルボックスの開発が必要である。

⑥ 高温水環境下での材料適用性

SiC 炉心材料の製造方法の方針に活用することを目的に、今回行った腐食試験の結果から高温水中での SiC の腐食メカニズムについて材料起因の因子と環境起因の因子から考察を行った。材料起因の因子として、粒界が腐食に影響を及ぼしていると考えられ、特に LPS-SiC に関しては、粒界に存在する助剤の耐食性向上が重要である。環境の因子としては、溶存酸素が与える影響が大きく、 SiO_x などの酸化物の生成と溶出が腐食に影響を及ぼしていると考えられ、耐

食性改善のためには酸化物の生成を抑制する施策が必要であると考えられる。

今後、実用化にむけた耐食性改善の施策として、これらの因子を中心に、電気化学的な観点で、腐食メカニズムの解明を進め、さらなる耐食性改善を実施する必要がある。