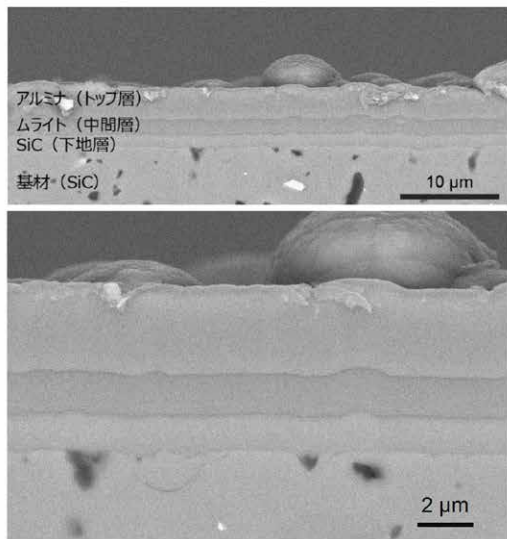
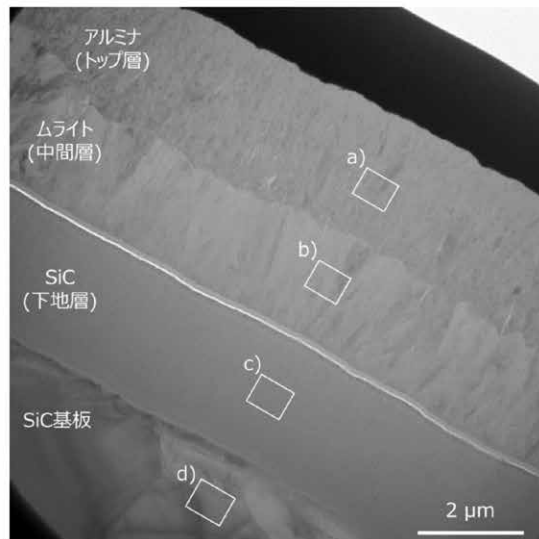


文部科学省 原子力システム研究開発事業
『フルセラミックス炉心実現のための防食技術開発』
成果報告会用資料

断面SEM像



断面TEM像



東北大 近藤 創介 (研究代表)
産総研 且井 宏和
物材機構 下田 一哉

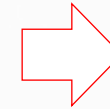
セラミックス (SiC/SiC) にセラミックス (Al_2O_3) をコーティングする技術開発

研究背景 ～なぜセラミックスか、その課題とは～

福島原発事故

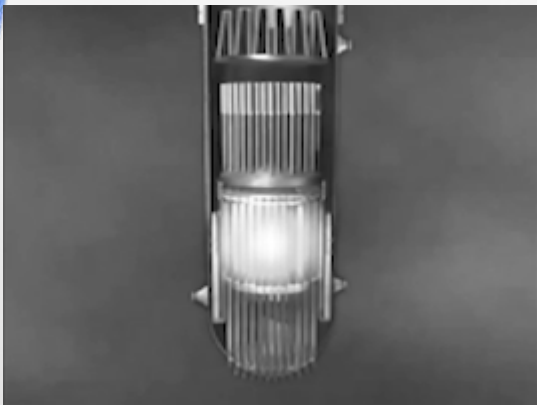


セラミックスによる安全性
向上に注目

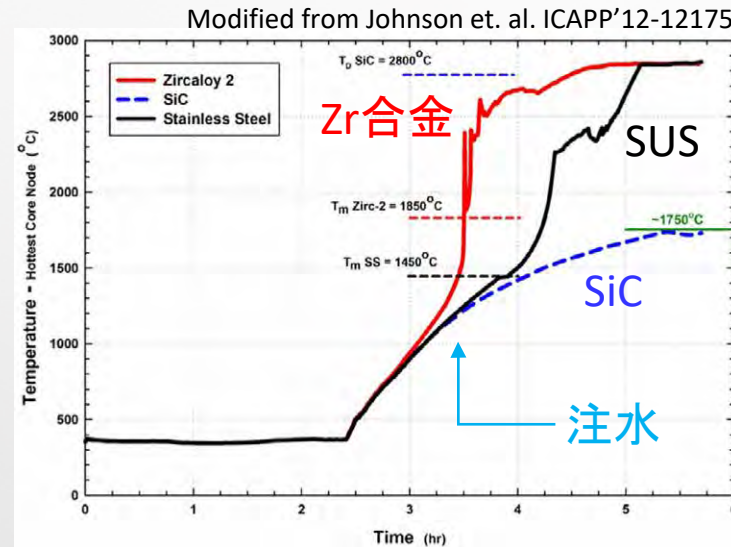


高温高压水腐食が課題

国内外でSiCやSiC複合材料製の炉
心材料の開発が活発化。課題は中
性子照射下での高温水腐食。



Zr製燃料被覆管の溶融の様子
Marcus Burns (2019)



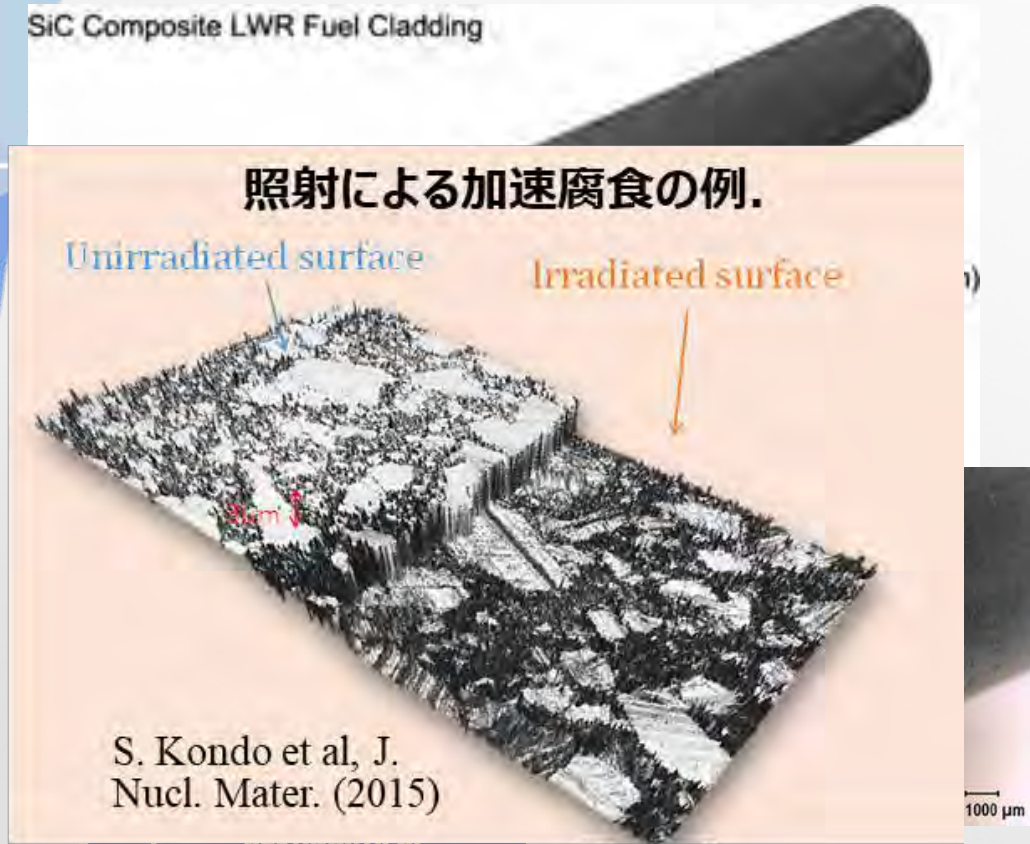
SiCの利点:
水蒸気と反応しにくい。
高温でも強度低下が少ない。
使用後の放射化レベルが低い。

事故時にZr合金製の炉心部材が
水蒸気と激しく反応

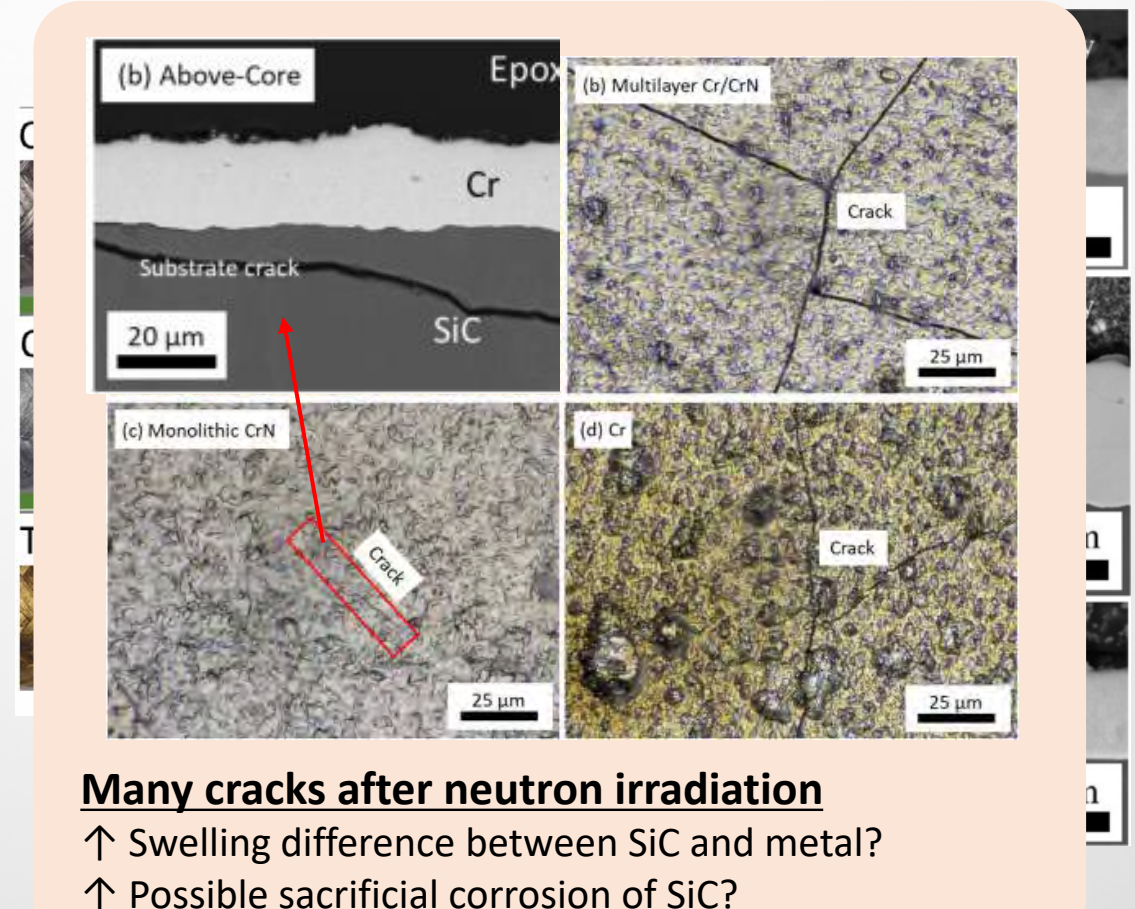


世界の関連研究動向調査

● Coating with dense CVD SiC



● Coating with metals and metal compounds



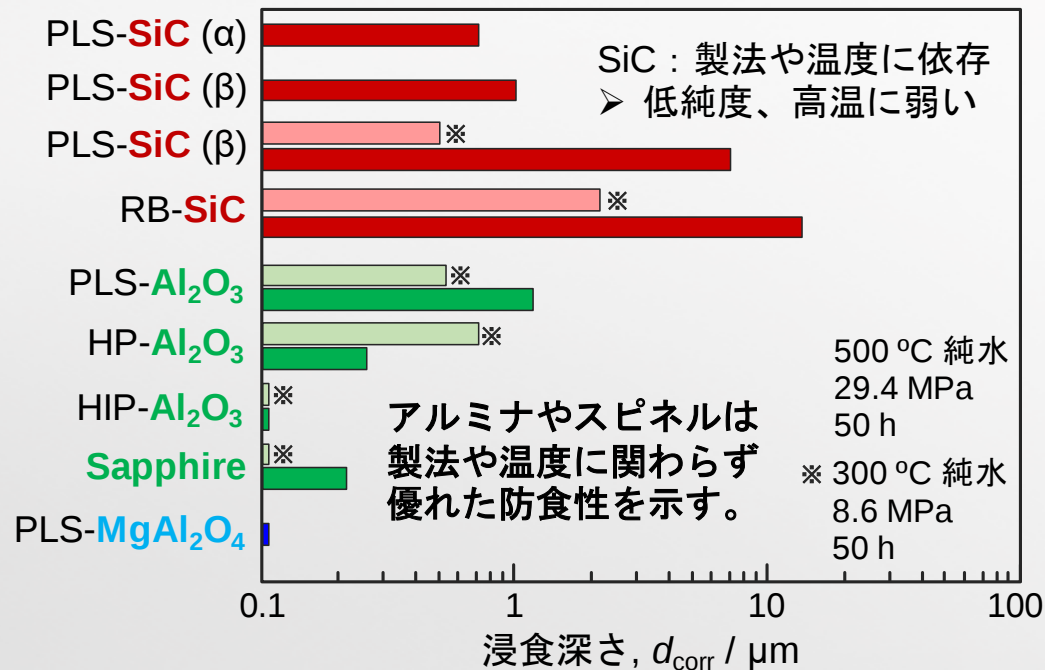
P.J. Doyle, C. Ang, E. Shedd, T. Raton, R. Terrani, S.G. Ramani, "Hydrothermal Corrosion of First-Generation Dual-Purpose Coatings on Silicon Carbide for Accident-Tolerant Fuel Cladding," J. Nucl. Mater., 544 (2021).

耐照射・耐腐食性の高いアルミナをSiCに被覆

■ アルミナの優れた耐食性

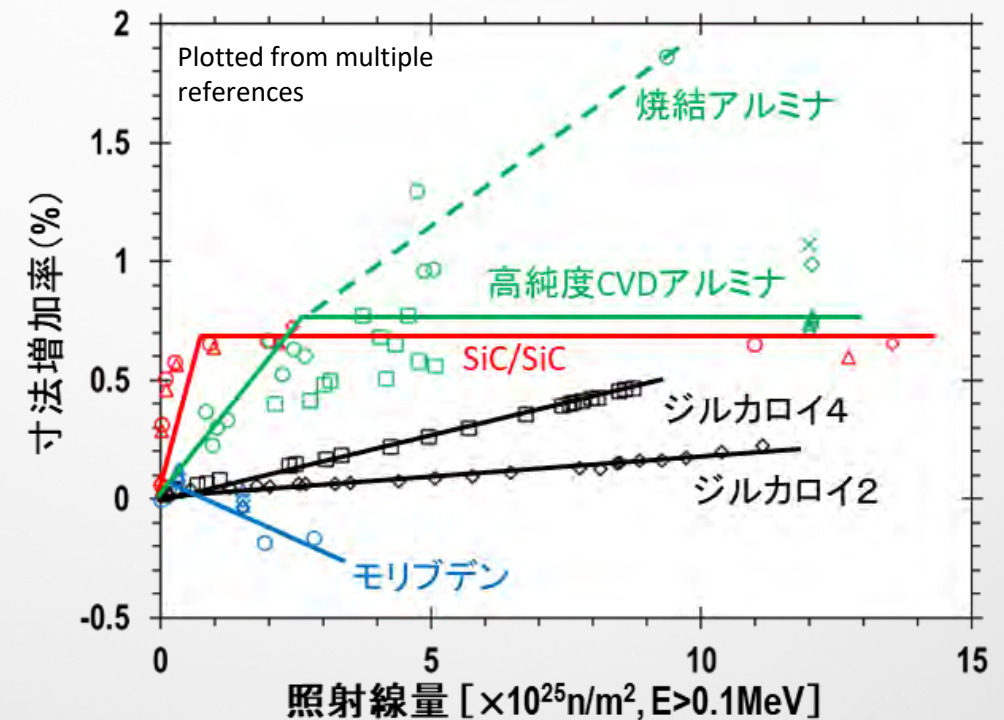
高温水浸漬による各種セラミックの浸食深さの比較

(文献：原ら，あたりあ39, 325-330 (2000))



■ SiCと近い高純度アルミナのスウェリング挙動

各種材料のスウェリングの線量依存比較



緻密で高純度なアルミナによる最表面の被覆が必須

プロジェクトの研究目的

■ プロジェクト名

フルセラミックス炉心実現のための防食技術開発 (R1.11～R3.3)

■ 本研究の目的

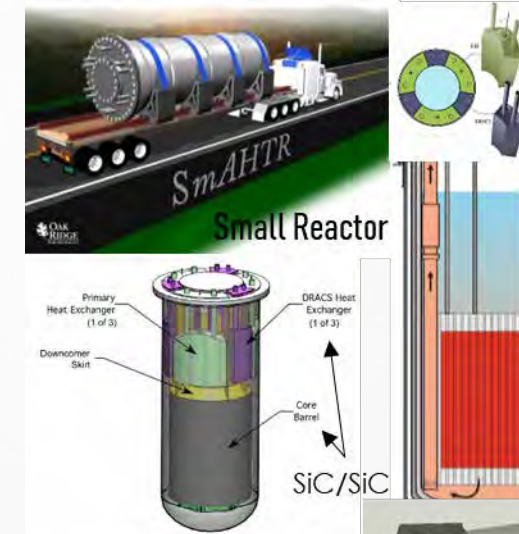
照射効果を考慮したフルセラミックス (SiC/SiCへのセラミックス被覆) による多重防食の基礎基盤技術開発. セラミックス同士の被覆は極めて困難 (世界的に産総研がリードする分野)



高温腐食環境が想定される先進炉材料技術ニーズに対応

■ セラミックス被覆の要件と本研究の達成目標

要件	本研究の達成目標
運転環境 (高温高圧水, 照射環境下) での耐食性	照射後も加速腐食がない事. BWR 模擬環境で浸漬1000 h で水中シリカ濃度5 mg/L 以下.
運転熱サイクルに対して剥離しない密着性	ムライト中間層構造の最適化により, フープ応力150 MPaで剥離なし.
低い熱中性子吸収断面積 (厚さ)	全体膜厚15 μm 以下.
高熱伝導性 (緻密さ)	アルミナ結晶相の最適化により気孔率0.2%以下.



小型モジュール炉 (LiF-BeF₂・FLiNaK冷却) 用に開発中のSiC/SiC炉心構造体 (ORNL)



先進軽水炉用に開発中のSiC/SiC炉心構造体 (GA社)

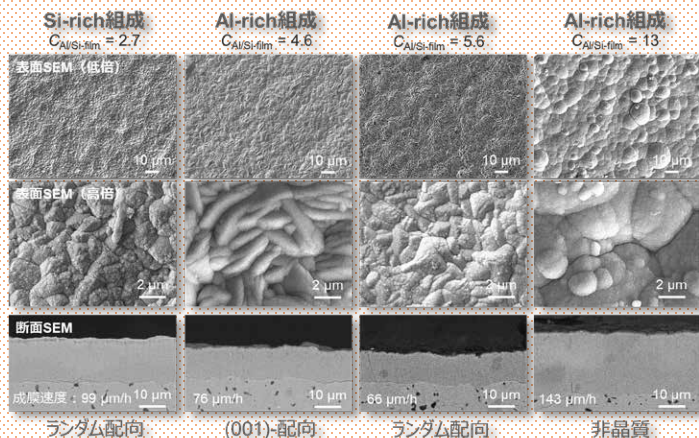
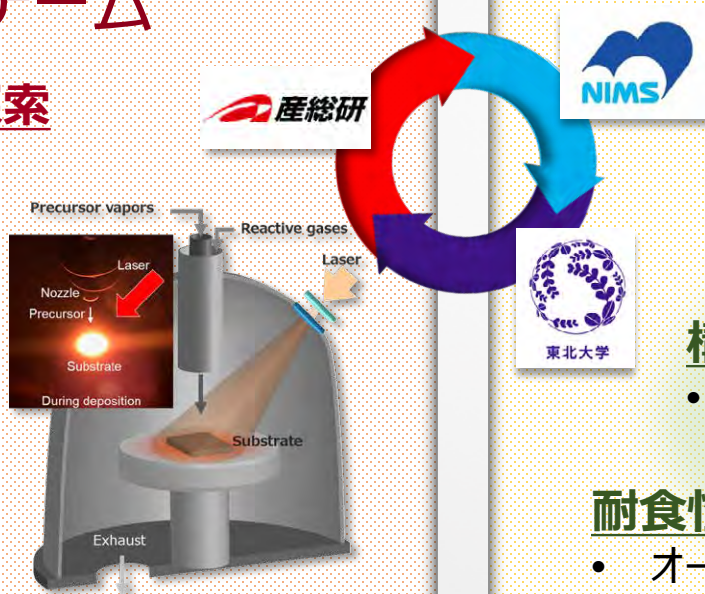
▲ SiC/SiCを炉心材料として用いた新型炉設計・概念.

研究体制

成膜チーム

CVDパラメータの探索

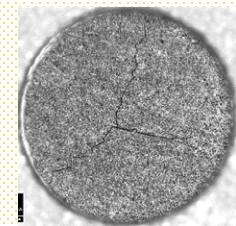
- 原料ガス選定
- 原料ガス混合比
- 成膜温度
- 成膜圧力
- 成膜速度
- 成膜時間
- 中間層探索
- 基材表面粗さ



評価チーム

膜の強度評価 (～800℃)

- 等軸強度
- 破壊靱性
- 硬さ

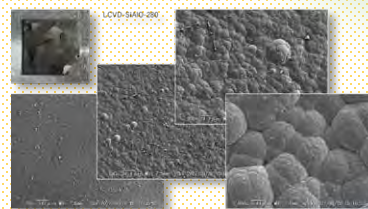


構造評価

- TEM, XRD

耐食性評価

- オートクレーブ腐食耐性



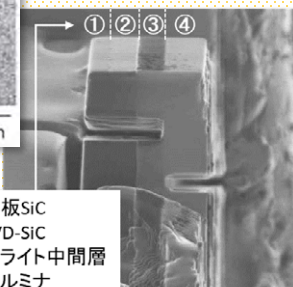
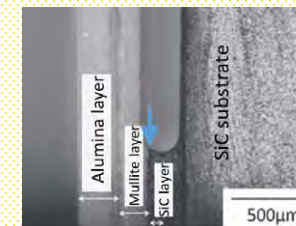
膜の密着性評価 (～800℃)

- 界面せん断強度
- 界面破壊靱性
- 熱サイクル耐性



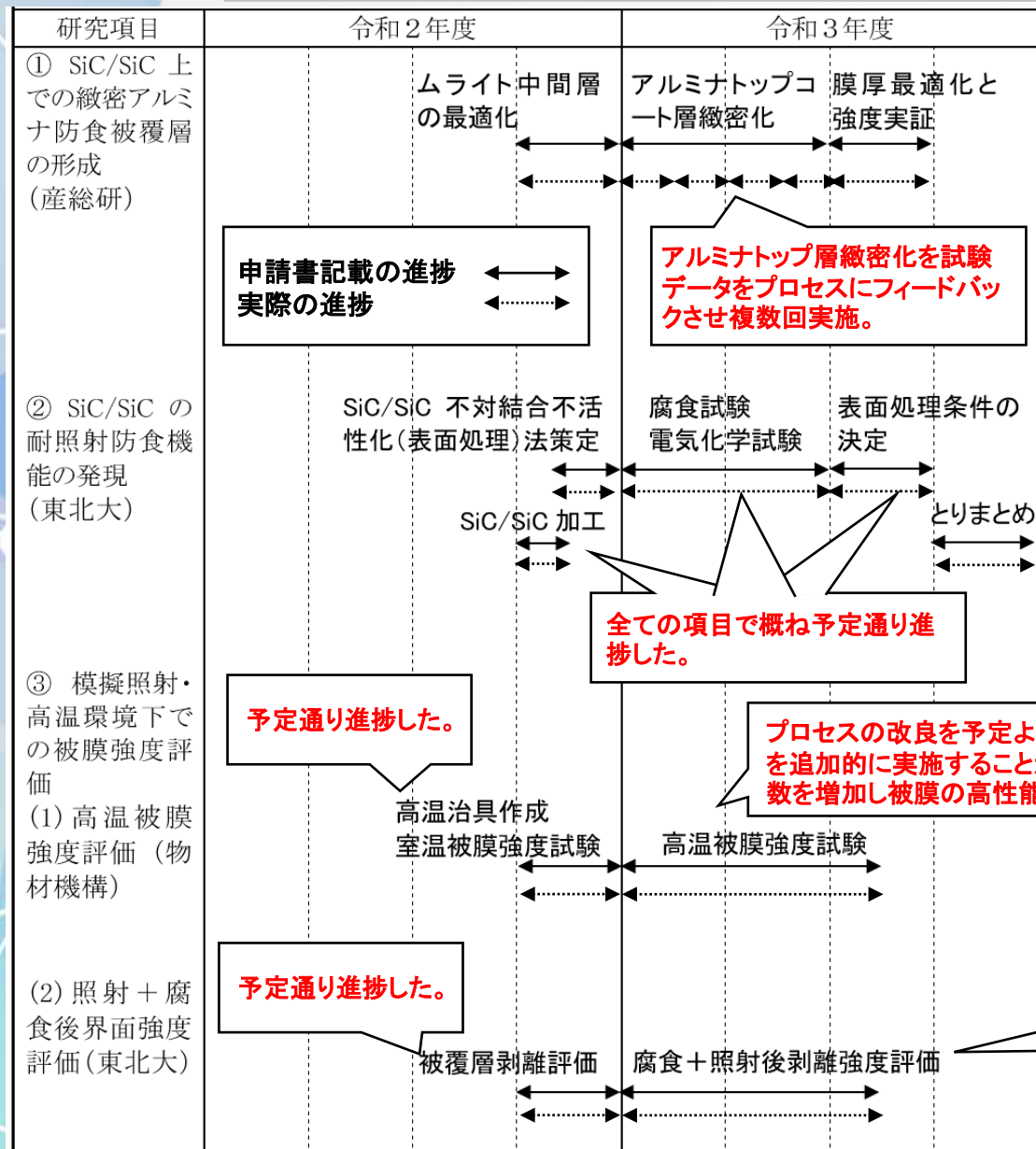
照射効果評価

- 密着性
- 耐腐食性



- ① 基板SiC
- ② CVD-SiC
- ③ ムライト中間層
- ④ アルミナ

研究スケジュール（線表）



①目標を上回る成果：各実施機関との協力によりフープ応力試験による耐剥離性の検証、界面剥離強度評価とメカニズム検証、模擬照射・高温環境下での強度評価に関する知見を成膜プロセスにフィードバックすることにより、強度の観点から上記の**最適化とその試行錯誤を計画した予定回数以上**行うことで**プロセス高度化が実施された**。

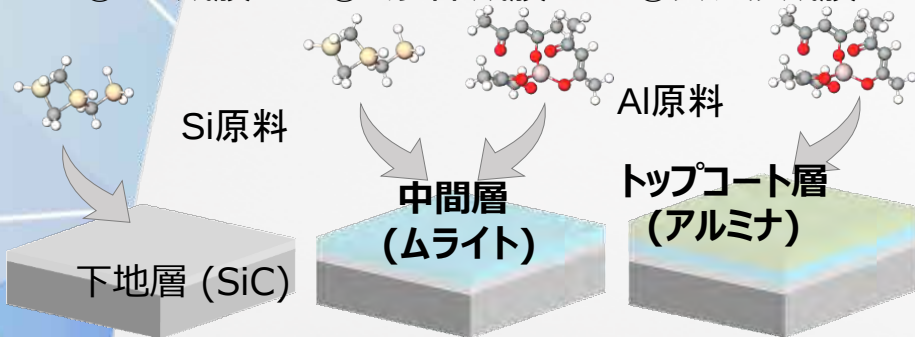
②目標通りの成果：照射した試料について、ESR解析から不對共有電子密度を測定し、照射後も不對電子密度が最も小さくなる最適水素導入条件を決定した。基準として照射後の浸漬1000時間で水中シリカ濃度5 mg/L以下の性能を達成した。照射及び腐食試験後の試料に対し、水素導入量と照射加速腐食量の相関を整理し、その防食メカニズムを明確にして学術的観点からも開発した**防食技術の耐照射性能を実証した**。

③目標を上回る成果：イオン照射後の被膜強度評価においては、**当初の計画にはなかった透過型電子顕微鏡観察も利用して強度変化のメカニズムにまで言及し**今後の被膜開発の指針に大きく寄与する可能性を示せた。

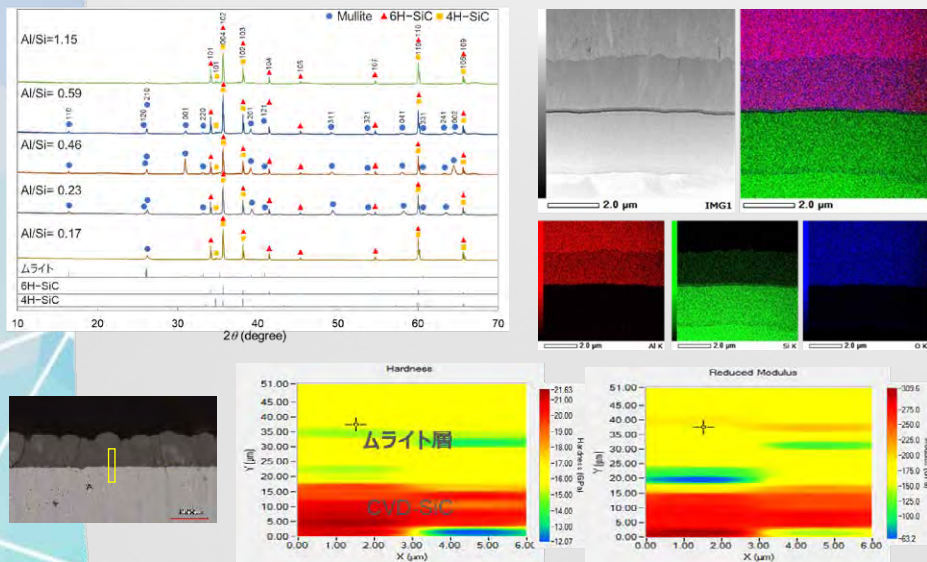
産総研の成膜技術 - 多層セラミックスコーティング

レーザーCVDによる多層膜の短時間成膜

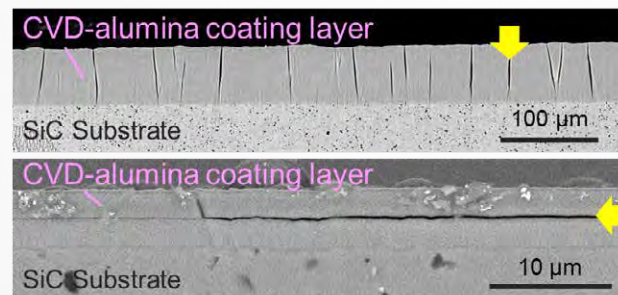
①SiC成膜 → ②ムライト成膜 → ③アルミナ成膜



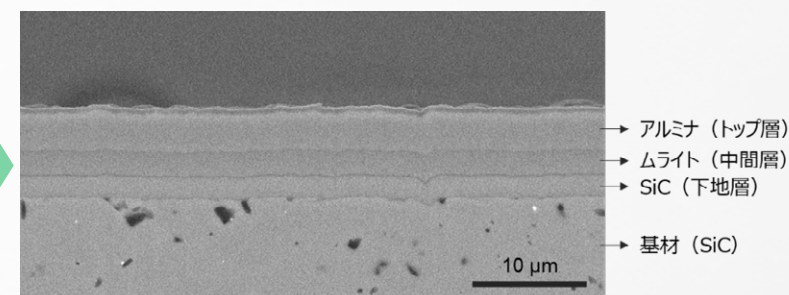
ムライト中間層の制御



アルミナの単一層



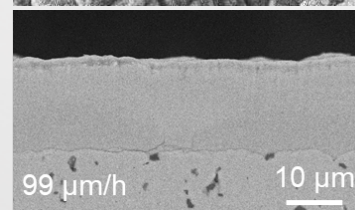
アルミナトップ層をもつ多層膜



CVD多層成膜による亀裂・剥離を抑制を確認

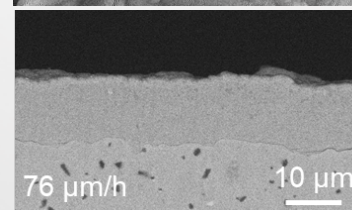
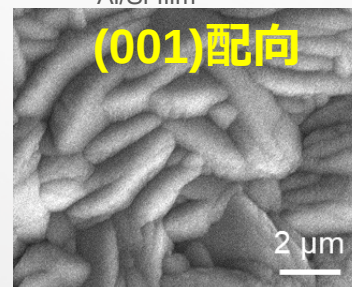
Si-rich組成

$$C_{\text{Al/Si-film}} = 2.7$$



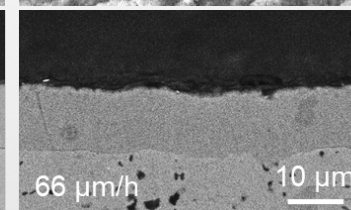
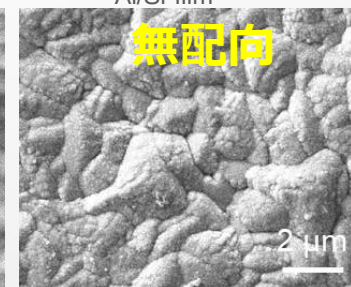
Al-rich組成

$$C_{\text{Al/Si-film}} = 4.6$$



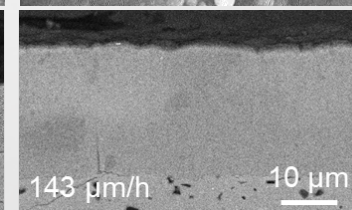
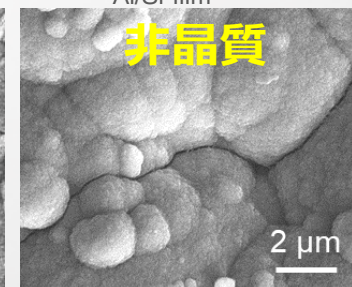
Al-rich組成

$$C_{\text{Al/Si-film}} = 5.6$$



Al-rich組成

$$C_{\text{Al/Si-film}} = 13$$

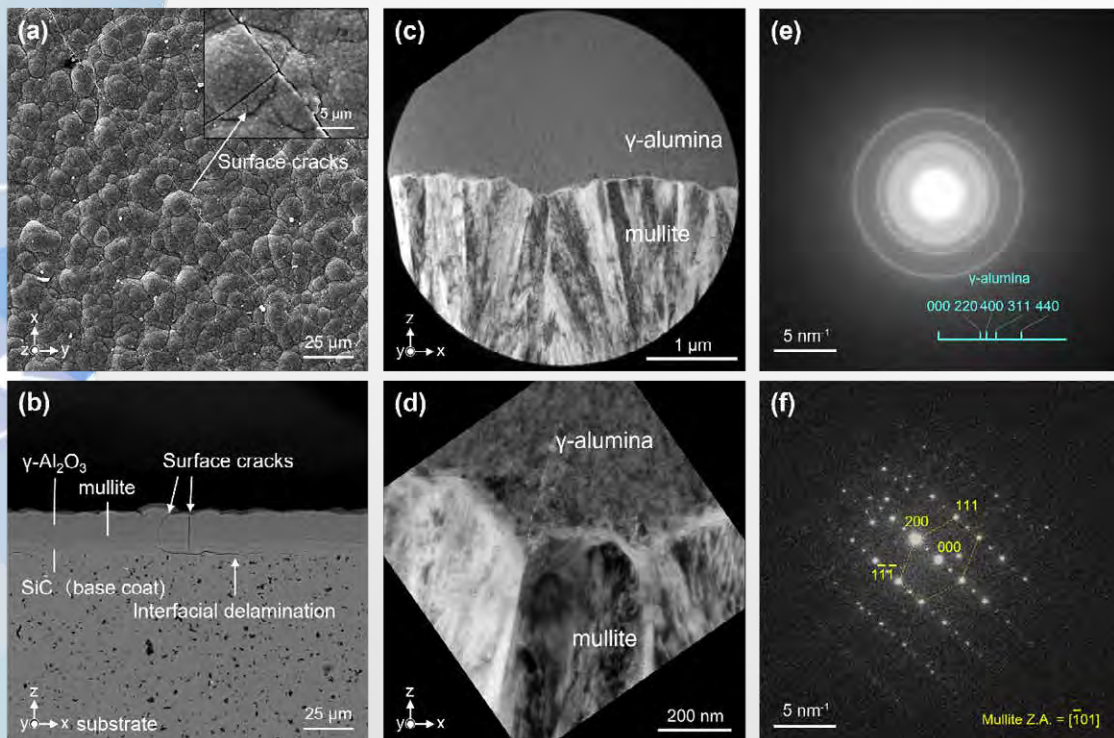


ムライト中間層の厚さ、組成、結晶性、配向、組織に成膜パラメータが及ぼす影響を明らかにし、これら中間層を制御した多層膜を設計

多層構造・界面構造の制御

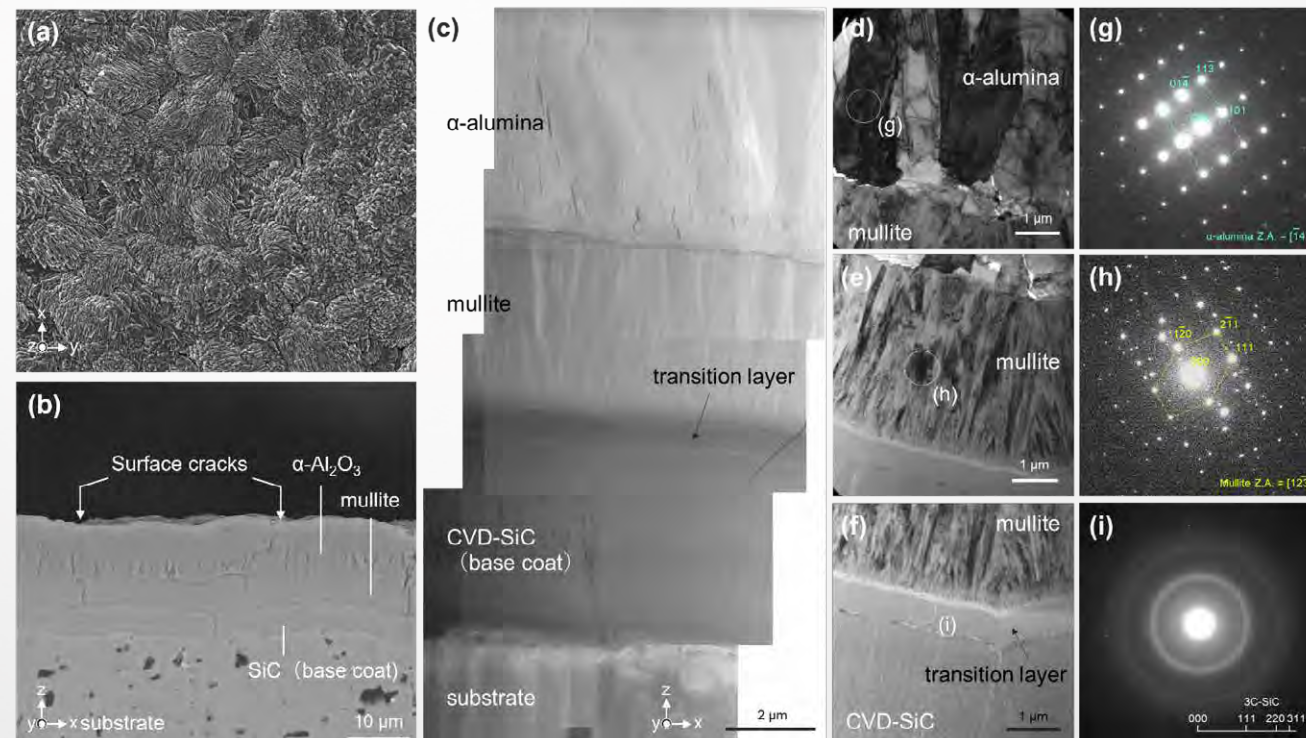
アルミナトップ層の制御と異層界面構造の詳細解析

γ-アルミナトップ層をもつ多層膜



- コーン状の表面組織で緻密質な断面組織のγ-アルミナトップ層が形成された。
- ムライト中間層とは密着した界面が形成された。

α-アルミナトップ層をもつ多層膜

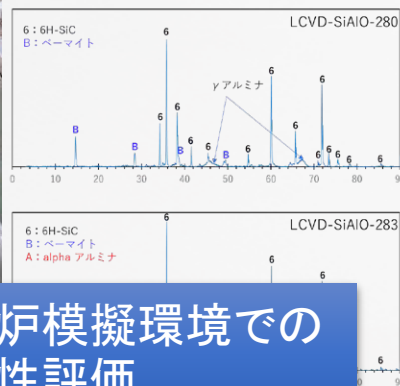


- 結晶自形をもつα-アルミナ表面組織が形成された。
- α-アルミナ/ムライトには欠陥が観察されたが密着した界面が形成
- ムライト/SiC界面は傾斜構造化により密着性の高い界面が形成

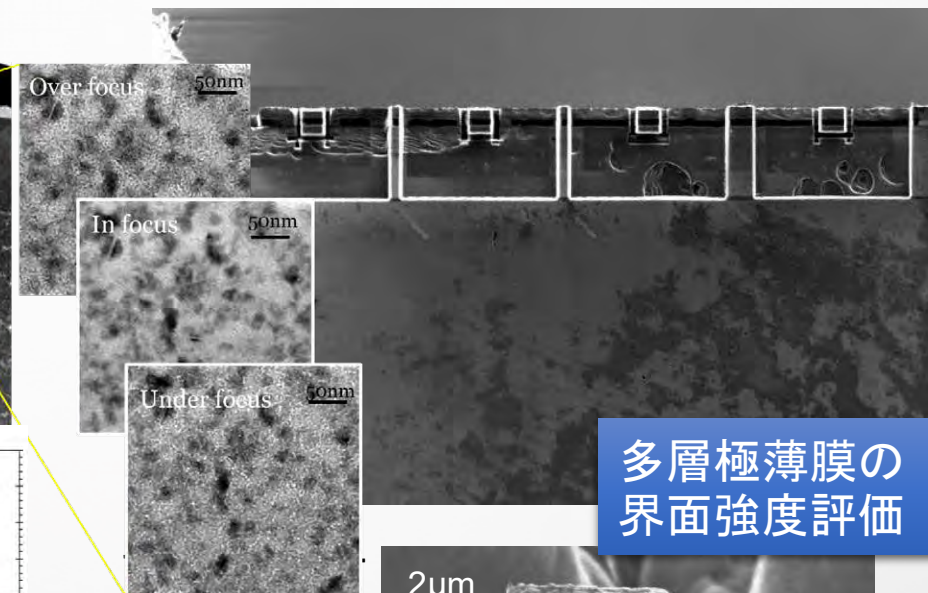
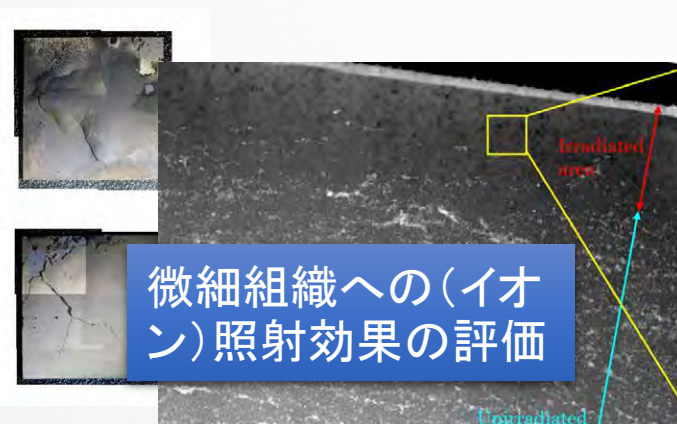
▶ 各種特性評価をフィードバックし、膜厚、結晶構造、微細組織、界面構造を最適化

東北大の評価技術

原子炉模擬環境での
耐食性評価

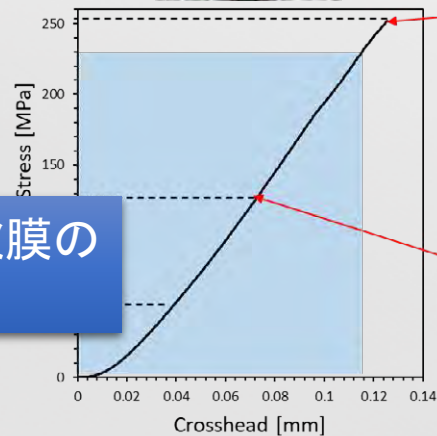


微細組織への(イオン)
照射効果の評価



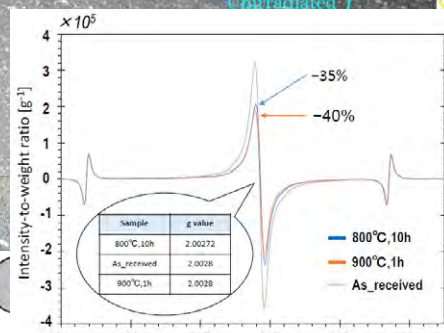
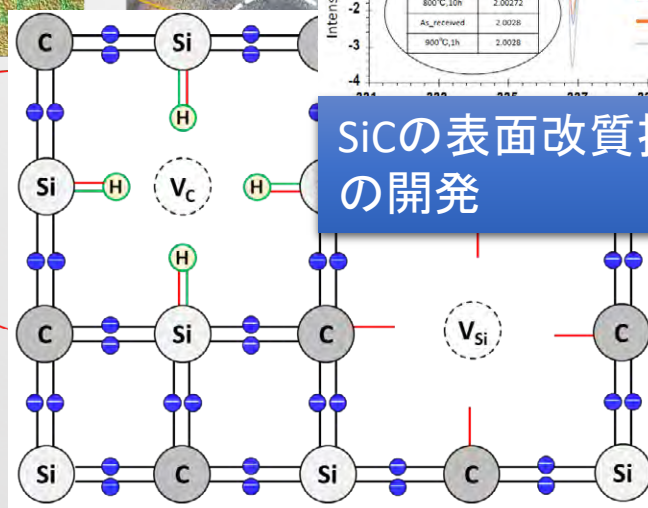
多層極薄膜の
界面強度評価

試料



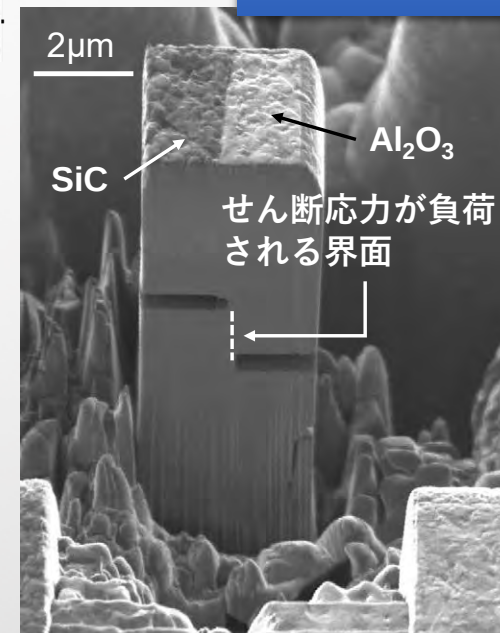
セラミックス被膜の
強度評価

SiCの表面改質技術
の開発

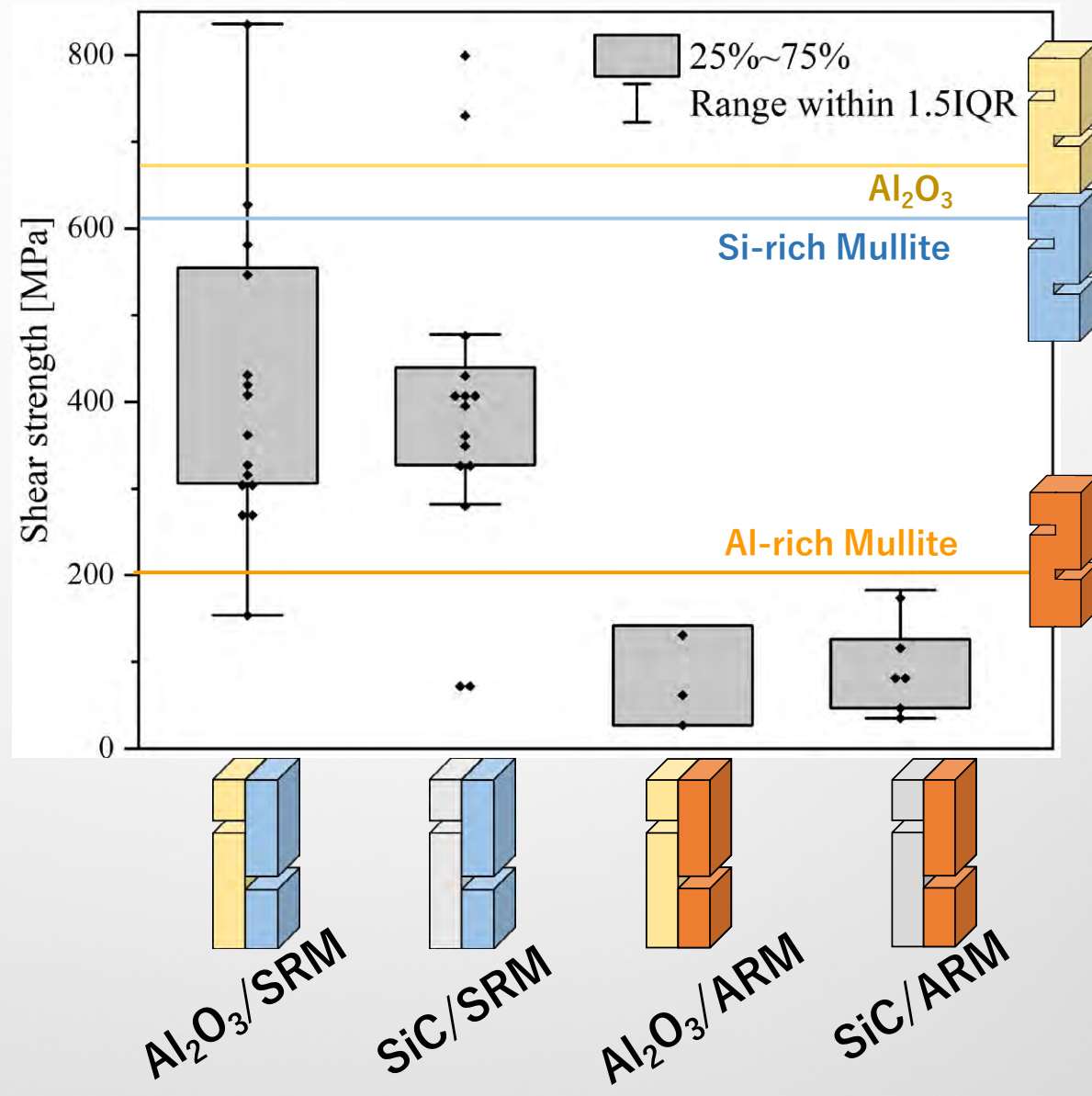
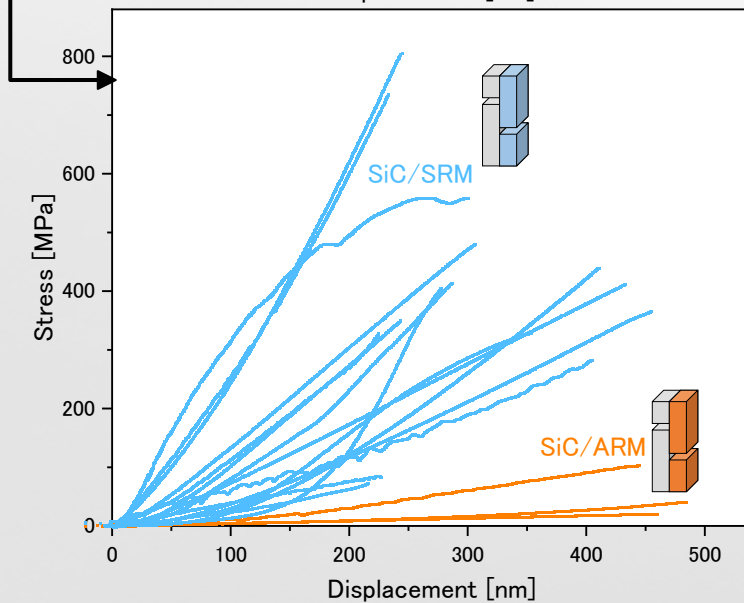
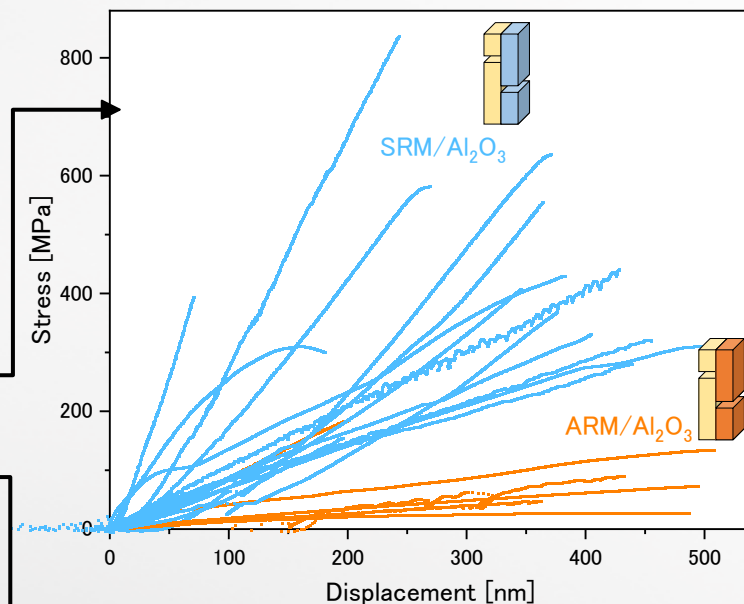
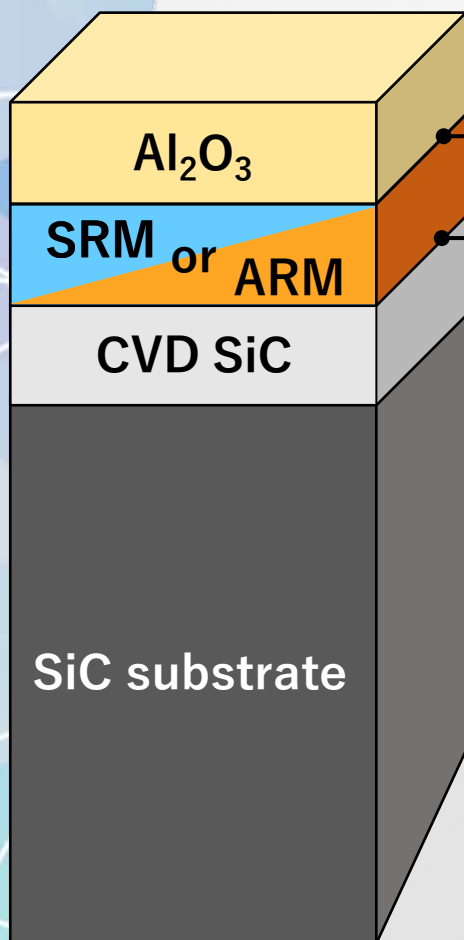


破壊前

破壊後



ムライト組成の違いと強度



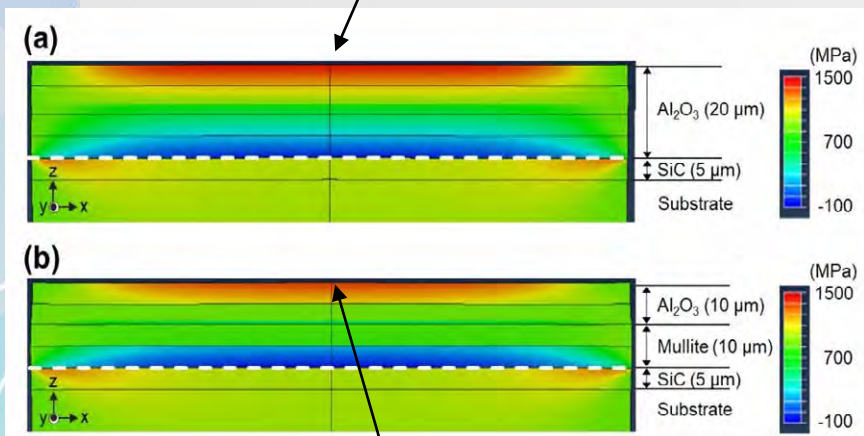
高温被膜強度評価（物材機構）

目的: AISTで行ったレーザーCVD法による被覆形成における被覆欠陥の発生個所を予測し、プロセスへフィードバックすること。又、試作した被覆をNIMSが有する機械的試験一群（破壊靱性試験、ナノインデンテーション試験）を駆使し、特性向上のためのフィードバックとともに実使用環境を想定した被覆健全性評価を行うこと。

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

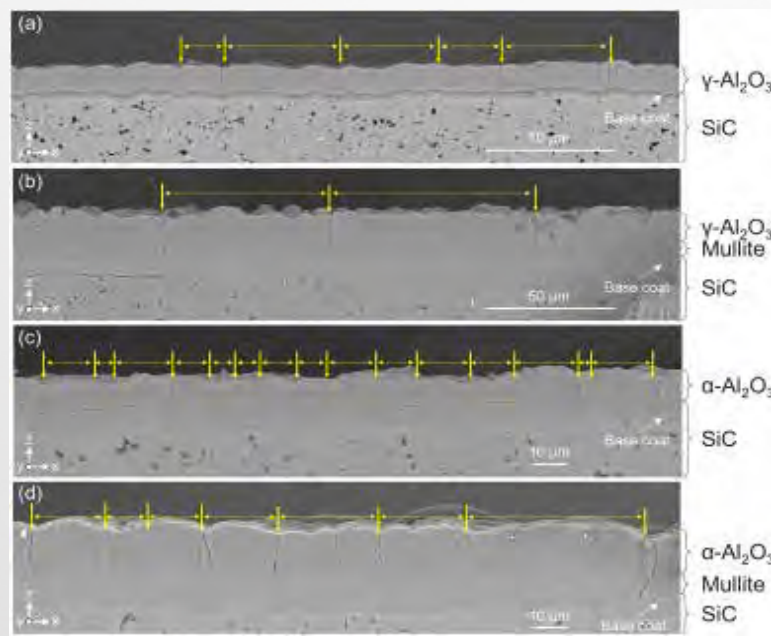
FEM解析とプロセスへのフィードバック

引張応力による表面から縦亀裂発生予測

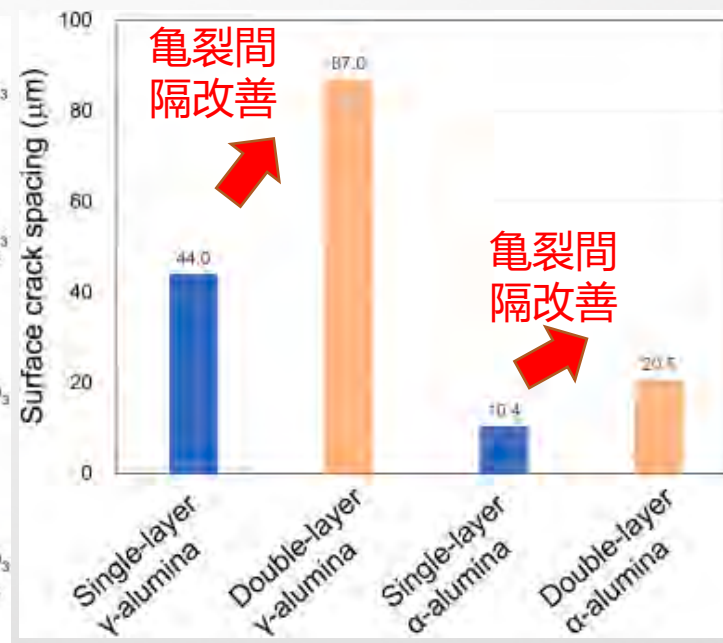


中間層を施すことで表面から縦亀裂発生緩和

AIST試作の被膜組織



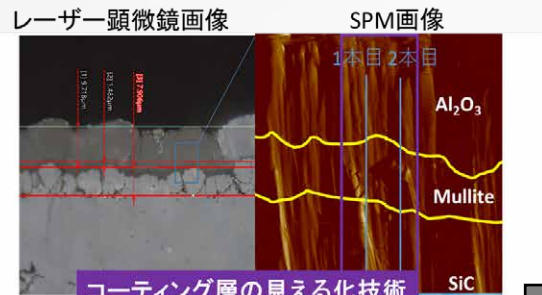
AIST試作の被膜改善



高温被膜強度評価（物材機構）

NIMS：航空機材料開発で培われたハイスループット評価技術
（ナノメカニクス+先進的見える化技術）

SiC/SiC上3層被覆と組成・組織・物性解析

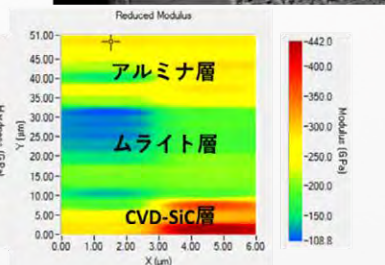
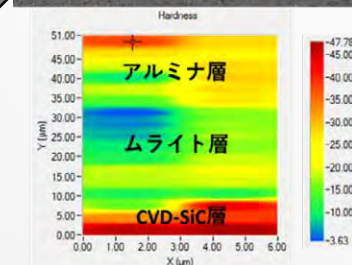
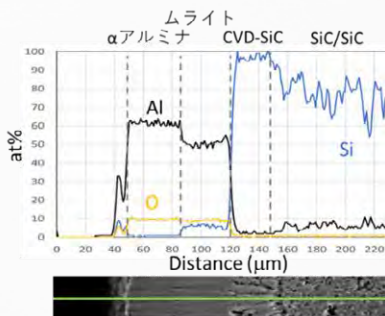
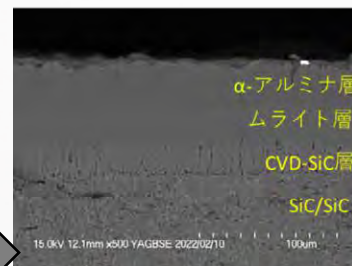
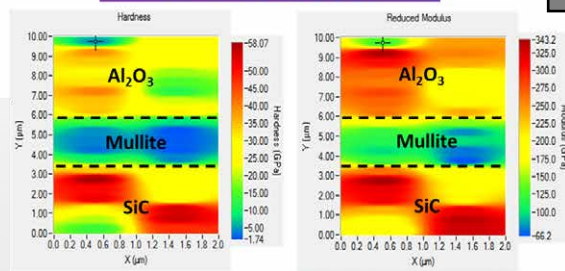


コーティング層の見える化技術

コーティング層のナノメカニクス

高温試験

短時間連続試験



熱応力計算に用いた実測値

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

被膜の高温機械試験

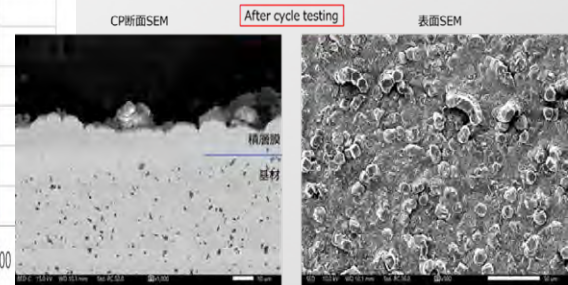
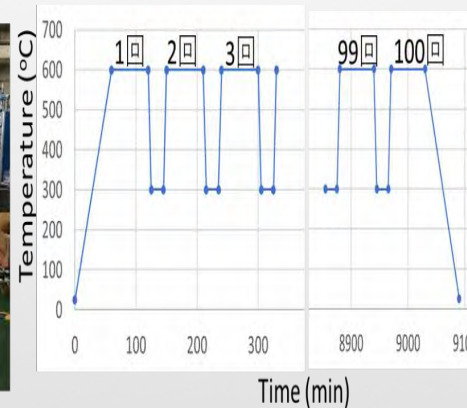
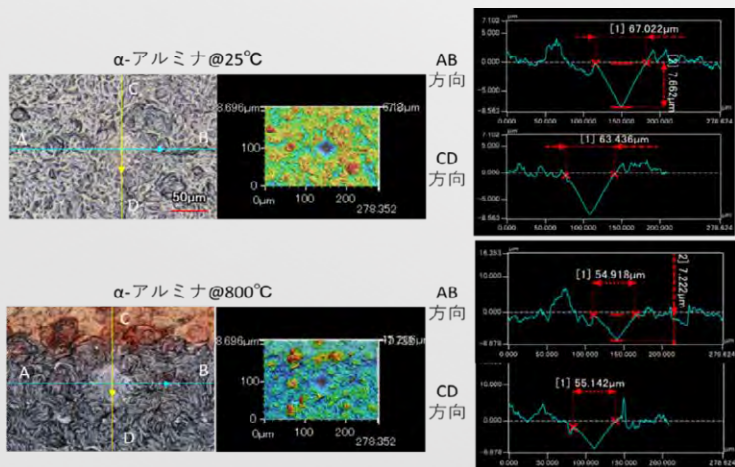
高温での被膜物性値取得

環境効果による被覆健全性

高温熱サイクル試験

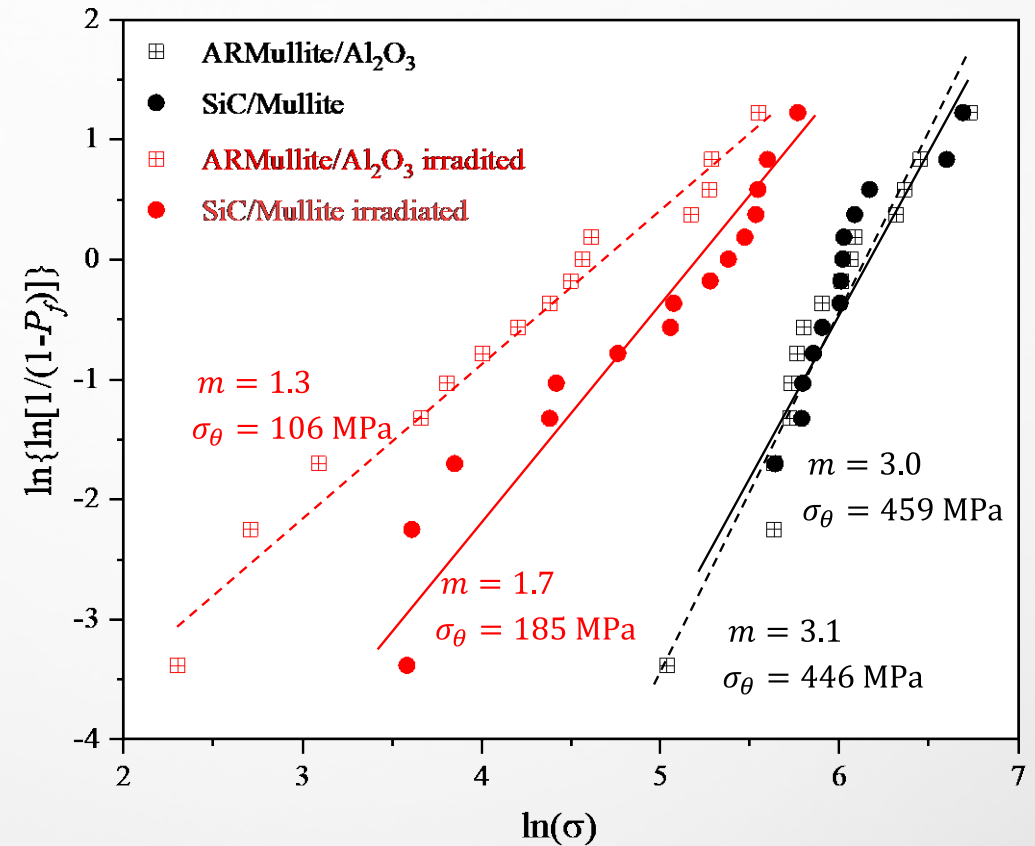
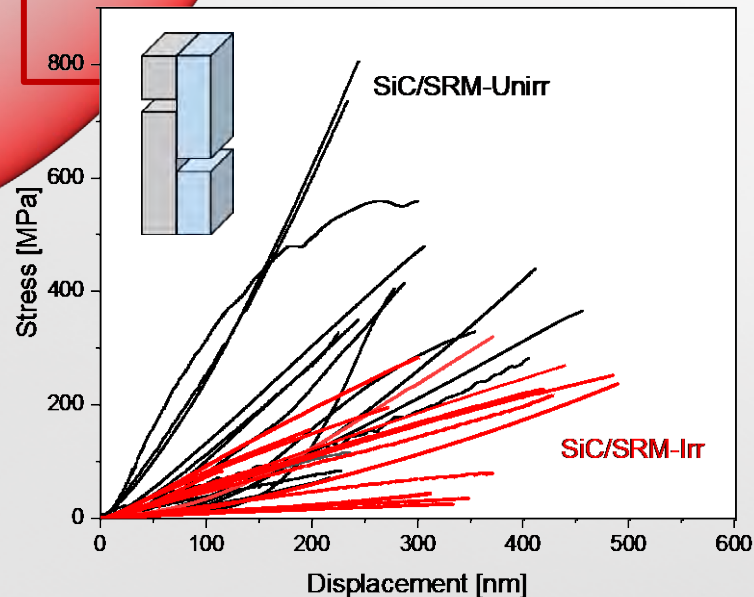
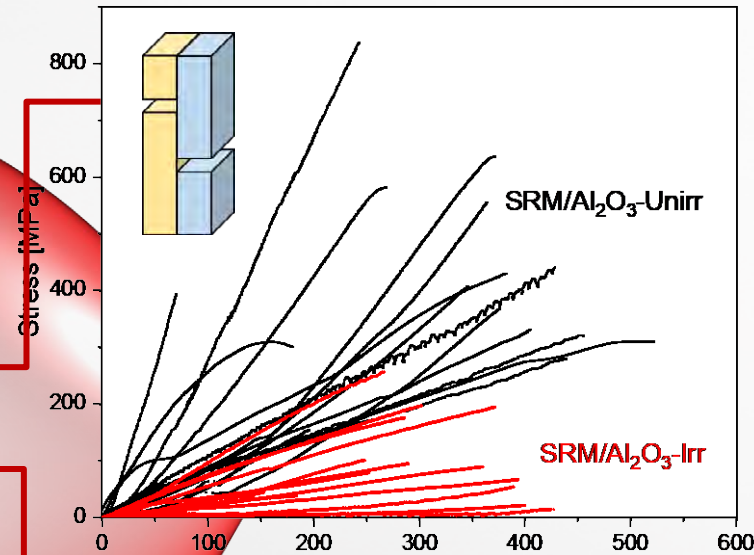
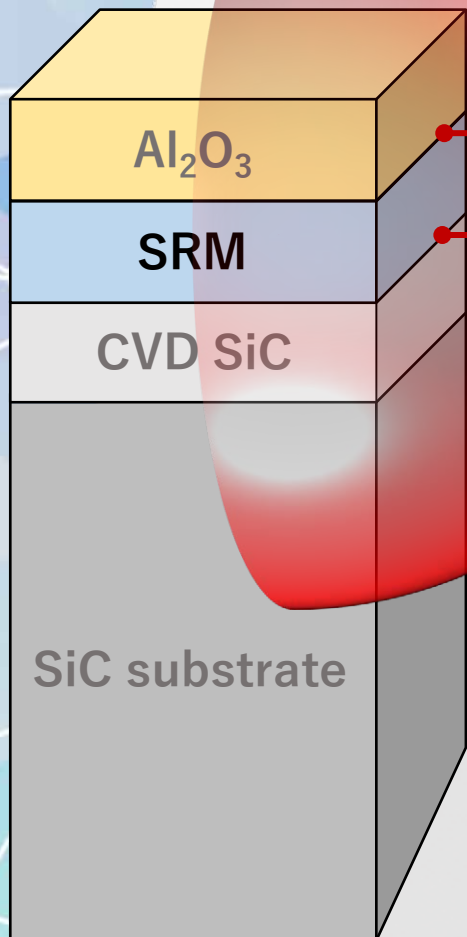
被膜の剥離や損傷無し

高温顕微硬度試験



界面強度に及ぼす粒子線照射の影響 (SRMのみ)

粒子線
5.1MeV Si²⁺-ion
(中性子線の模擬)

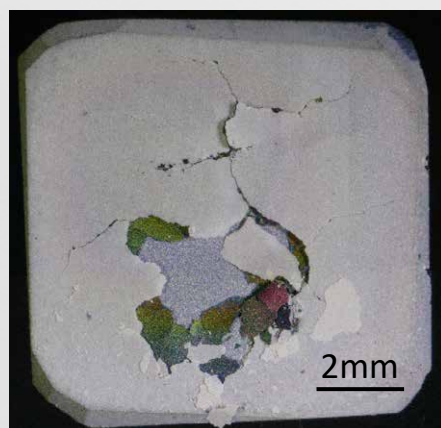
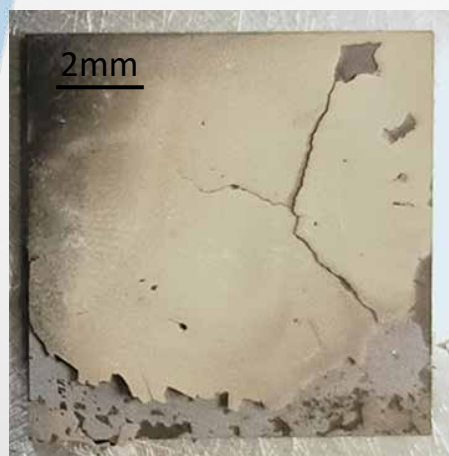


- いずれの界面も粒子線照射により強度は、照射前の25～50%程度に低下する。
- ばらつきもやや大きくなる傾向がある。
- ただし、いずれの界面でも照射直後に剥離などの顕著な損傷は観察できなかった。

被膜の耐腐食性の向上に成功

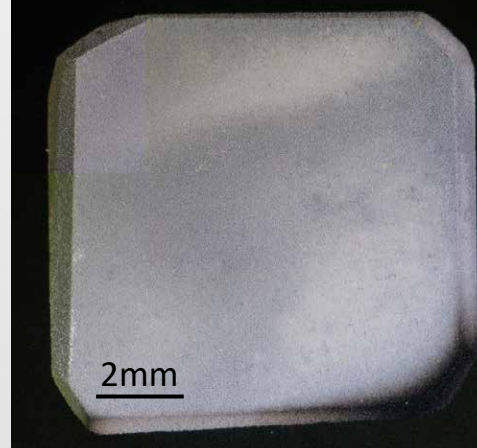
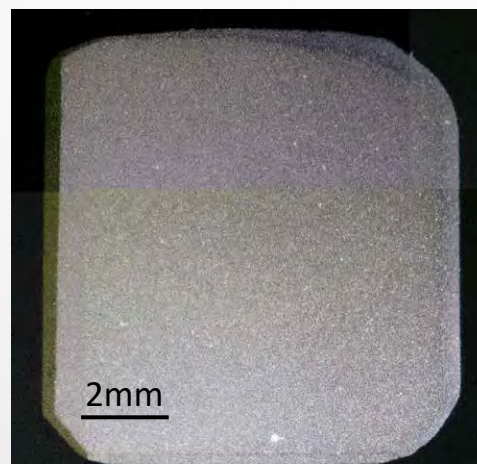
改良前のコーティング

SiC/肉厚ムライト/ γ アルミナ(上)
SiC/極薄ムライト/ α アルミナ(下)

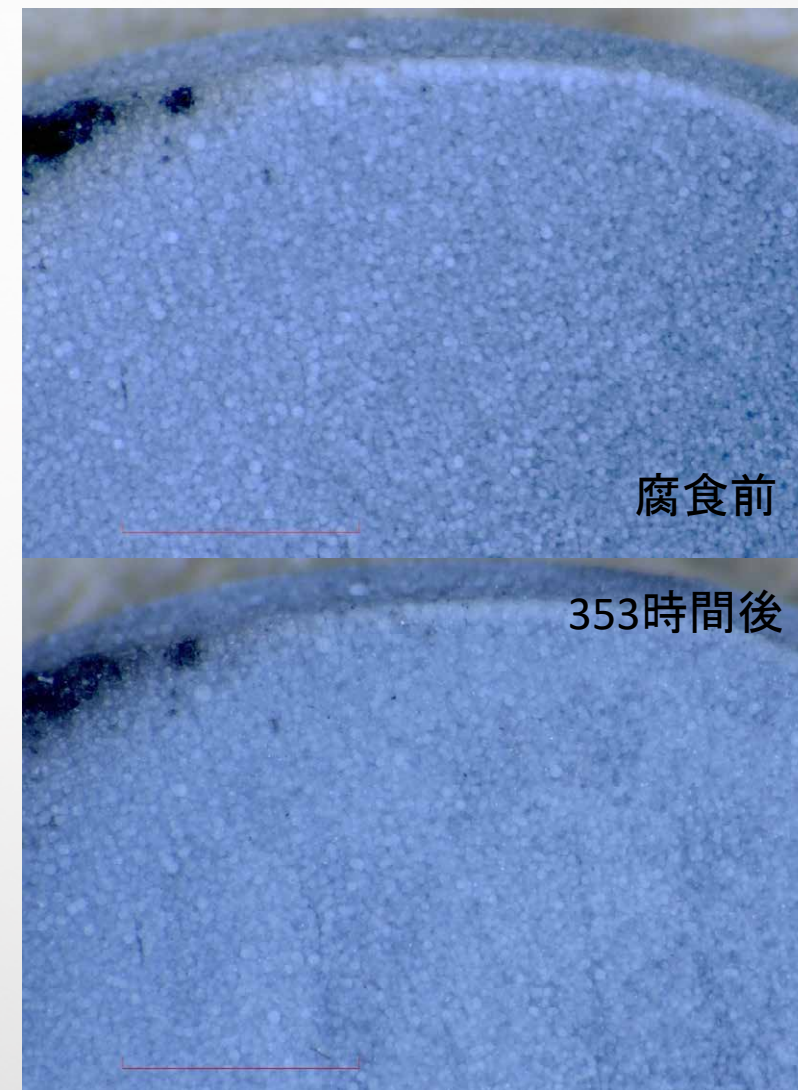


改良後のコーティング

高結晶SiC/極薄ムライト/ γ アルミナ(上)
高結晶SiC/極薄ムライト/ α アルミナ(下)



1000時間試験(実施中)



関連成果

学会発表 (抜粋)

- 日本金属学会年会(2021年3月、9月)
「SiC表面へのムライト/アルミナ連続CVD被膜形成による防食効果」 近藤 創介ら.
「水素チャージSiCの耐食性評価」 関 航太郎(M2)ら.
「Small specimen strength testing of Al₂O₃ coating on SiC」 Shaofan Lyu(M2)ら.
「Microstructure changes of SiC fiber due to impurities induced internal oxidation」 Xinwei Yuan(D1)ら.
- 日本セラミックス協会年会(2021年3月、9月)
「Investigation of mechanical properties of SiC fibers with high-temperature passive oxidation」 Xinwei Yuan(D1)ら.
「SiCの高温水腐食に対する多重防食技術開発」 近藤 創介ら.
「化学気相析出による炭化ケイ素基材上への緻密なアルミナ層の合成と微細組織」 薄川 隆太郎ら.
- ICFRM20(2021年10月)
「Development of Corrosion Protection Technology for SiC with Ceramics Alone」 Sosuke Kondoら.
「Effects of hydrogenation of high purity SiC on the surface passivation」 Kotaro Seki(M2)ら.
- 原子力学会(本会)
「フルセラミックス炉心実現のための防食技術開発」シリーズ6件.

論文

- 「Contribution of dangling-bonds to polycrystalline SiC corrosion」 S. Kondo et. al, Scripta Materialia, 6-9, (2020).
「Microstructure and integrity of multilayer ceramic coating with alumina top coat on silicon carbide by laser chemical vapor deposition」 R. Usukawa et. al., Ceramics International 49, 10946-10952, (2023).
「Compressive strength degradation of SiC fibers exposed to high temperatures due to impurity-induced internal oxidation」 X. Yuan(D1) et. al, Journal of the European Ceramic Society 44, 5334-5342, (2022).

特許

- 「セラミックス積層体及びセラミックス積層体の製造方法」、東北大・NIMS・AISTの3者共願、特願2022- 31325.

まとめ

被覆技術開発

- 東北大、産総研、物材機構によるプロジェクト研究によって緻密(少なくとも高温高压水の侵入がない程度)かつ高純度(SEM-EDSで認められない程度)なアルミナ被膜をSiC/SiC複合材料にコーティングする技術(CVD-SiC $\Rightarrow$ CVD-ムライト $\Rightarrow$ CVD-アルミナ)が確立された。

被膜性能評価

- 被覆自体の強度は十分に高く($\epsilon = 6 \times 10^{-4}$ 程度まで許容)、本研究で用いたSiC/SiC複合材料が破壊に至る(フープ応力で250MPa)まで健全性を維持することを確認し、高温(800°C)でも顕著な低下は認められなかった。
- 初期界面せん断強度は各層とも400MPa以上のムライトバルク強度と同程度の値を示しており、 $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ (100回)の熱サイクル試験でも破壊に至らなかった。初期ロットは照射により強度が著しく低下したが、最新ロットは強度低下要因を排除したため照射効果は限定的であった。
- 高温高压試験において、320°C、20MPa、溶存酸素8ppm、浸漬350時間までは光学顕微鏡レベルでは(照射、未照射を問わず)顕著なダメージは認められておらず、耐食性についても問題ないと考えている。

今後の展開

現行プロジェクト

R4-6原シス課題

課題名：フルセラミックス炉心を目指した耐環境性3次元被覆技術の開発

目的： 被膜技術の三次元構造体への拡張

