



## 環境・エネルギーシステム用先進SiC/SiC複合材料の プロセス研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 早坂, 大輔 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.15118/00009194">https://doi.org/10.15118/00009194</a>

環境・エネルギーシステム用先進 SiC/SiC 複合材料の  
プロセス研究

工学専攻

早坂 大輔

2016年12月

室蘭工業大学・学位論文

環境・エネルギーシステム用先進 SiC/SiC 複合材料のプロセス研究：目次

第 1 章. 序論 .....	1
1.1. 緒言 .....	1
1.2. 概要 .....	4
1.2.1. SiC の基礎 .....	4
1.2.2. SiC の構造 .....	4
1.2.3. SiC の基礎物性 .....	7
1.2.4. 先進 SiC/SiC 複合材料 .....	8
1.2.4.1. SiC/SiC 複合材料の概念 .....	8
1.2.4.2. SiC/SiC 複合材料の作製方法 .....	9
1.2.4.2.1. PIP 法 .....	11
1.2.4.2.2. MI 法 .....	13
1.2.4.2.3. CVI 法 .....	14
1.2.4.2.4. LPS 法 .....	16
1.2.4.2.5. NITE 法 .....	17
1.3. 先進エネルギーシステムへの応用 .....	19
1.3.1. 核融合炉 .....	19
1.3.2. 原子炉 .....	28
1.3.3. 地熱発電システム .....	29
1.3.4. その他の発電システムおよび利用分野 .....	33
1.4. 本研究の位置付けと構成 .....	33
1.5. 第 1 章のまとめ .....	35

第2章. 特性向上へのプロセス検討と新プロセスへの反映 .....	38
2.1. 新しい製造プロセス概念の提示 (DEMO-NITE 法) .....	38
2.1.1. 湿式プロセスから乾式プロセスへ .....	38
2.1.2. 大量生産に対応する連続プロセス概念の提案 .....	39
2.2. 中間材料製造の最適化 .....	39
2.2.1. スラリーの最適化検討 .....	40
2.2.2. グリーンシート of 最適化検討 .....	46
2.2.3. プリプレグシート of 最適化検討 .....	50
2.2.4. プリコンポジットリボンの最適化検討 .....	51
2.2.5. プリプレグシートとプリコンポジットリボンの比較 .....	51
2.3. プリフォーム製造の最適化 .....	52
2.3.1. PCR 巻き取り装置の開発 .....	52
2.3.2. 温間等方圧加圧装置の開発 .....	54
2.3.3. ホットローラープレスフォーミング装置の開発 .....	55
2.3.4. 高密度化処理結果 .....	57
2.4. 第2章のまとめ .....	57
第3章. 気密性材料としての検討 .....	58
3.1. 気密性試験の位置づけ .....	58
3.1.1. SiC/SiC 燃料被覆管としての気密性 .....	58
3.1.2. 核融合炉構造材としての気密性 .....	60
3.1.3. その他エネルギーシステムにおける気密性 .....	60
3.2. 基礎的な気密性試験方法 .....	61
3.3. 各物質に対する気密性 .....	63
3.3.1. 空気に対する気密性 .....	63

3.3.2.	ヘリウムに対する気密性.....	64
3.3.3.	水素に対する気密性.....	66
3.3.4.	その他の物質に対する気密性.....	67
3.4.	気密性の温度依存性.....	68
3.5.	考察.....	74
3.5.1.	SiC/SiC 複合材料製造法の気密性への影響.....	74
3.5.2.	NITE 法におけるリーク経路評価の考え方.....	76
3.5.3.	組織観察によるリーク経路の推定.....	77
3.5.4.	欠陥及び組織制御と気密性の改善.....	80
3.6.	第3章のまとめ.....	81
第4章.	耐環境性材料としての検討.....	85
4.1.	耐環境性の考え方と評価方法.....	85
4.2.	高温高圧水環境での評価.....	85
4.2.1.	原子炉環境試験.....	85
4.3.	酸性環境での評価.....	94
4.3.1.	ラムジェット火炎暴露中の酸化.....	94
4.4.	高温水蒸気環境での評価.....	108
4.5.	熱衝撃及び熱サイクル環境での評価.....	115
4.5.1.	水急冷試験結果.....	116
4.5.2.	熱サイクル試験.....	127
4.6.	第4章のまとめ.....	132
第5章.	DEMO-NITE 複合材料の応用検討.....	137
5.1.	燃料被覆管への応用.....	137
5.1.1.	真円性・真直性の実現.....	138

5.1.2.	構造欠陥の非破壊検査.....	141
5.2.	高エネルギー加速器用ターゲットへの応用.....	143
5.3.	地熱発電用同軸熱交換器への応用.....	148
5.4.	第5章まとめ.....	- 157 -
第6章.	総括.....	- 159 -

## 第1章. 序論

### 1.1. 緒言

人類は自然物を材料として道具を発明して使用し、エネルギーを発生させ利用することで、発展を続けてきた。約 200 万年前には石を削って出来た石器を用いて生活に役立てている。石器を作り用いることによって、狩猟や解体、伐採や加工など多目的に便利に用いられることが可能になった。自発的にエネルギーを発生させ利用したのは約 50 万年前に薪などを使って火を利用したことが始まりとされ、火を通すことによって可食範囲が広がったとされている。自発的に高エネルギーを発生させ利用することは、食物の消化や太陽光による光合成などの遺伝子に基づいたエネルギーの発生とは異なり、非常に速いスピードで変化する可能性を持つ手段であり、地球上に存在する他の動植物に先駆けた非常に大きな進化であり人類の大きな特徴である。

エネルギーと道具は相互補完的な関係であり、例えば、石器に続く大発明である土器は、粘土を形成し乾燥させ火にかけて焼き上げて作製される。土器作製技術は道具である窯をより高性能なものへ発展させ、より高エネルギーの炎を発生させることに成功した。こうして得られた高エネルギーな炎は、更に新世代の材料である金属の精錬、溶解、鑄造技術に用いられ、人類の歴史を塗り替えてきた。用いられる金属も青銅器から、紀元前 18 世紀ごろから使用が開始された鉄器に進み、高度な製鉄技術を有したヒッタイト人はその技術を元手に青銅器しか持たなかった他民族を制圧し、メソポタミアを征服した。こうした高いエネルギーを扱う為の装置・技術・材料の発明は、人類の進歩の為には欠かせない要素となっている。

世界の人口と扱うエネルギー量の関係は正の関係にあり、図 1[1]のようにエネルギー関連の技術革新が進みエネルギー消費量が大きいほど人口も増えている。使用するエネルギーも家畜（生物エネルギー）、風力、水力と次第に増えて

いき、エネルギーを利用する分野も体を温めたり、食物を加熱したりといった単純なものから、家畜によって移動や畑を耕作し、帆を張り風によって船を進め、水車を回して揚水・脱穀・製粉・製糸を行ったりと人間の労働力の代用として次第に高度な使用方法へと移行していった。やがて17世紀後半に高出力の蒸気機関が発明されると、時と場所を選ばない高出力のエネルギー発生源として石炭が大規模に用いられることになり、それまでの手工業生産から機械製大量生産にかわり、産業革命と呼ばれる工業の発展をもたらした[2]。蒸気機関はやがて発電システムとなり、発電された電力は様々な動力に使えるように発展し続けて、今日では光源やモーターの駆動、加熱・冷却システム、コンピュータなど電力による様々な恩恵を受けている。人々の生活が豊かになり人口が増えると使用するエネルギー量も増えることとなり、人類の発展の為に常に更なるエネルギー資源の活用やエネルギー利用の高効率化が求められている。

エネルギー資源の活用のための今の技術的に求められている事項の一つとして、現在の主要なエネルギーシステムの構造材料である金属材料では耐えられない過酷な環境下でのエネルギーの生産がある。例えば蒸気タービンによって高い電力を発生する為の一つの原理として入り口側と出口側の温度差が大きいほど発電効率は良くなる。しかし出口側は冷却水や外気以下の温度に即した為、出力を上げるには入り口側の蒸気温度を上げる必要がある。蒸気温度を上げるのは投入する燃料と酸素を増やし火力を上げることで可能だが、問題はタービンをはじめとした発電システムの材料がその温度に耐えられない為、材料の高温強度によって蒸気温度は調整せざるを得ない状況となっている。このようにより高いエネルギーを扱うには現状のエネルギーシステム材料での限界が見えており、過酷環境下で利用可能な構造材料が求められている。

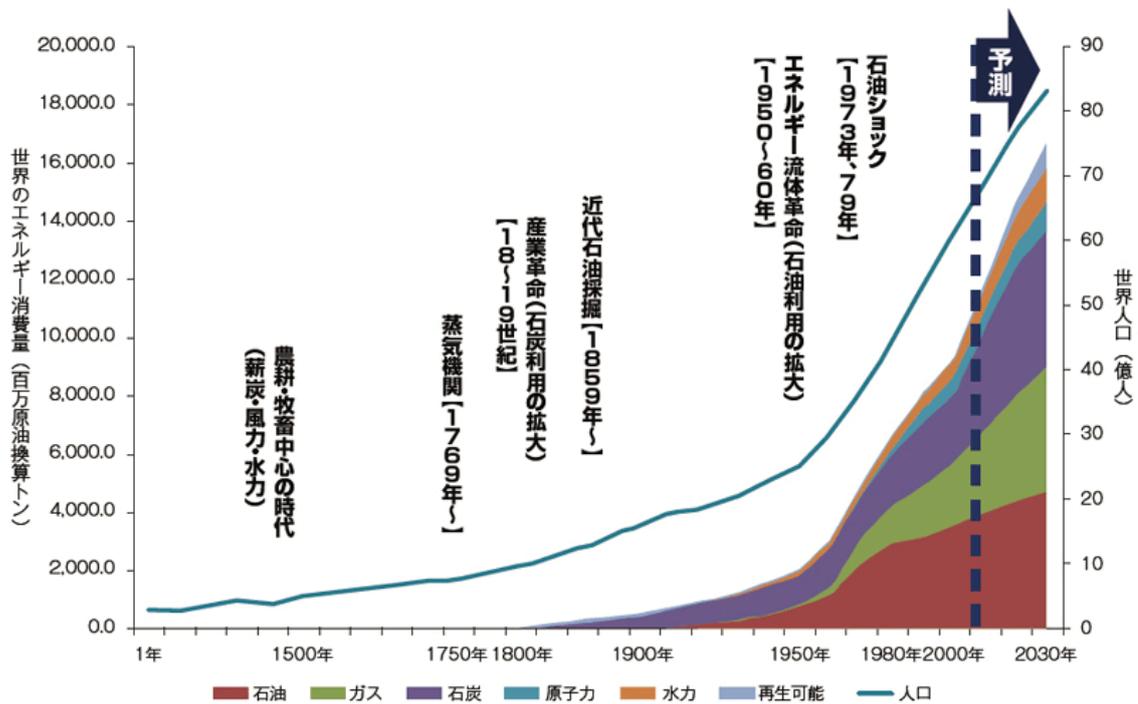


図 1.1-1 世界のエネルギー消費量と人口の推移[1]

日本は現在の主流エネルギー源である化石燃料の資源が少なく、そのほとんどを海外からの輸入に依存されている為、世界の情勢によってエネルギー供給が不安定になるリスクが常に存在している。この問題を解決する為の政策として、国産エネルギーの割合を高めるエネルギー基本計画が制定され、2010年10月の策定では原子力発電および再生可能エネルギーによって2030年までに国内エネルギーの70%を自給する予定であった[3]。しかし2011年3月に起こった東日本大震災による東京電力福島第一原子力発電所事故により、国内の原子炉は安全確認の為、一度すべて停止され、エネルギー自給率も震災前の20%から一時9%まで落ち込む結果となった。これにより現在のエネルギー計画では、原子力発電はいかなる事情よりも安全性を全てに優先させ、世界最高水準の安全性を不断に追及していくことが重要であるとし、原子力発電と共に再生可能エネルギーの導入加速および化石燃料の効率的・安定的な利用のための環境の整備を行い、“多層化・多様化した柔軟なエネルギー需給構造”の構築を目指し

ている。これは原子力のみならず、地熱、水力、風力、太陽光の再生可能エネルギーと現状の主発電方式の火力発電をバランスよく発電するという構想である。こうしたエネルギー改革の為の一つの手段として、現在の金属構造材料よりも過酷な環境に適応した新しい構造材料が必要である。

## 1.2. 概要 [4-25]

### 1.2.1. SiC の基礎

セラミックスという言葉の定義は明確ではないが、例えば無機、非金属物質を原料とした製造に関する技術、及び芸術で製造あるいは使用中に高温（わずかに赤色が認められる温度で 540℃以上）を受ける製品と材料のことを指す。日本では、耐火物、煉瓦・屋根瓦、陶器、磁器、電気工業製品（普通磁器、ステアタイト、アルミナ、ジルコン、フォルステライト他）がセラミックスとして扱われている。多くのセラミックスはイオン結合あるいは共有結合から成り立っており、その特性は多分にこれら結合に依存する。非酸化物系セラミックスの代表格である SiC は耐熱性、高強度、高硬度、高耐食性、化学安定性など優れた特性を持ち、高温材料として用いられている。機能材料としてはワイドギャップの半導体であり、高熱伝導性、抵抗安定性、高電気絶縁性などから、大電力素子や超 LSI 基盤材料として期待されている。本研究の主目的である核融合炉材料としての特徴としては上記の高温特性に加えて、低放射化特性、低崩壊熱特性が挙げられる。

### 1.2.2. SiC の構造

SiC は $\alpha$ 型と $\beta$ 型に大別されるが、Si-C の積層パターンによって更に多くの結晶構造が存在し、これらを多形（ポリタイプ）と呼んでいる。各構造は Si-C のペアを基本とするが、両原子ともに  $sp^3$  混成軌道を取り、互いに四配位の構造となる。この[Si-C]四面体の積み重なり方の違いで、SiC には 100 以上の多形が

存在する。この積層パターンは 3C, 2H, 15R などと表現され<sup>[1]</sup>, 数字は何層枚に同じ積み重ねが繰り返されるかを, アルファベットは結晶格子を示し, C ならば立方晶, H ならば六方晶, R ならば菱面体晶系となる。このうち 3C と呼ばれる立方晶系の構造を持つものが  $\beta$ -SiC である。

$\beta$ -SiC (3C SiC) は図 1-3 に示すように Si 及び C の面心立方格子を互いに  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \rangle$  ずらして配置した構造をとる。原子配列そのものはダイヤモンド構造の Si 結晶と同じで, ちょうどその半分が C に置換されている形である。一般に面心立方格子は  $\langle 111 \rangle$  に A, B, C の三種の層からなるが, 閃亜鉛鉱構造の  $\beta$ -SiC (3C) では Si 原子の ABC 各層と C 原子の A'B'C' が互いに重なり合っている。 $\langle 111 \rangle$  方向から見れば Si と C で常にペアとなっており, (A'B)(B'C)(C'A) の三層周期で同じ構造を繰り返す。

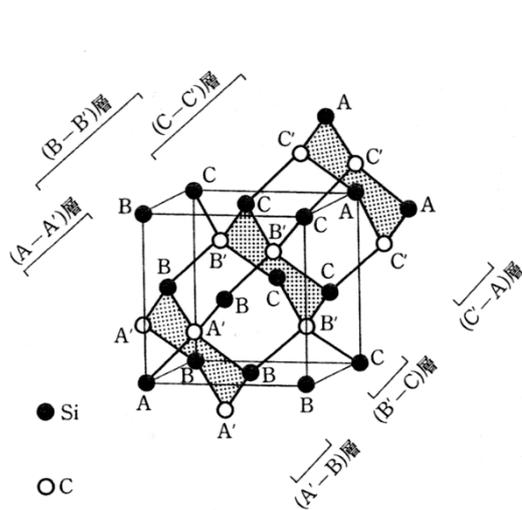


図 1-3. (上)  $\beta$ -SiC (3C: 閃亜鉛鉱型) の

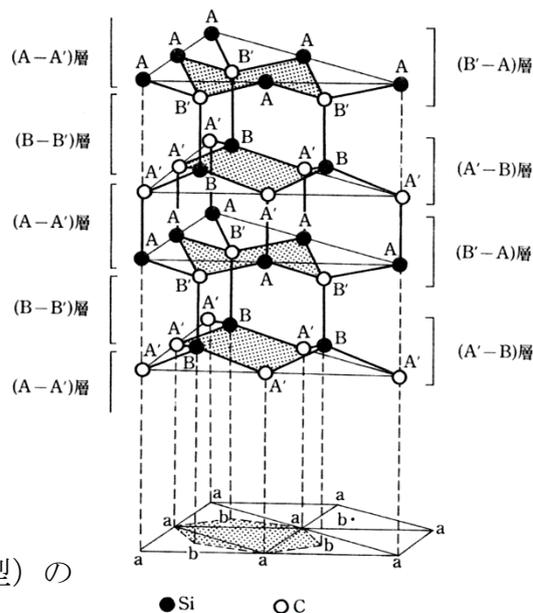


図 1-4. (右)  $\alpha$ -SiC (2H: ウルツ鉱型) の

結晶構造

それに対して非等軸晶は全て  $\alpha$ -SiC として分類されており, 工業材料として重要なのは 2H, 4H, 6H, 15R である。図 1-4.はそのうちで最も簡単な構

造を持つ  $\alpha$ -SiC(2H)の結晶構造である。六方晶であるので $\langle 0001 \rangle$ 方向に(A'B)(B'A)を繰り返す構造をとる。図 1.5.に示すとおり SiC は極めて多くの積層パターンを持ち、六方晶であっても最密構造とは限らない。

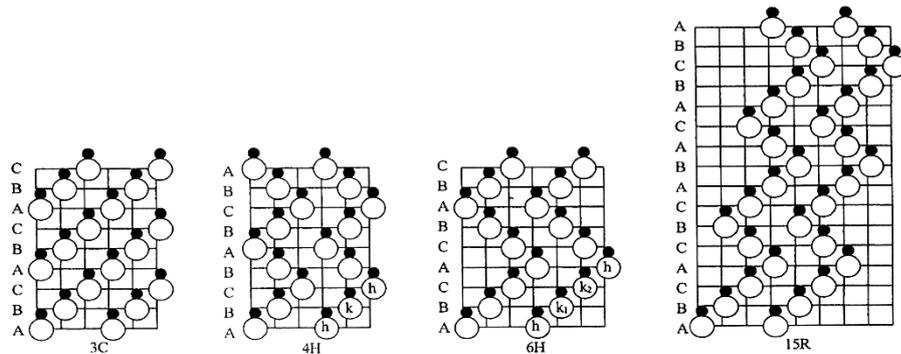


図 1-5. SiC 各多形の積層状態[エラー! ブックマークが定義されていません。]

以上のように  $\alpha$  型,  $\beta$  型という区分は極めて大雑把なもので,  $\alpha$  型は数ある多形のひとつに過ぎない。CVD 法や前駆体法など複合材料の生成手法を用いると  $\beta$ -SiC が生成しやすいが,  $\beta$ -SiC は  $1800\sim 2000^\circ\text{C}$  程度の温度で 6H SiC に遷移する準安定相である。 $1800^\circ\text{C}$  以下では  $\beta$ -SiC は極めて安定であるとされるが, 異論もある。また  $\alpha$ -SiC であっても 2H SiC は条件によっては  $400^\circ\text{C}$  以上で不安定になり, 3C もしくは 6H SiC に遷移するので,  $\beta$ -SiC が特別不安定というよりは, 温度によって安定な多形が存在するというのが適当である。図 1-6.に示した温度に対する多形の出現確率から, 2H が  $1300\text{-}1600^\circ\text{C}$ , 4H は  $1800\text{-}2000^\circ\text{C}$ , 6H は  $1800^\circ\text{C}$  以上, 15R は  $2500^\circ\text{C}$  近傍で安定であるといえる。

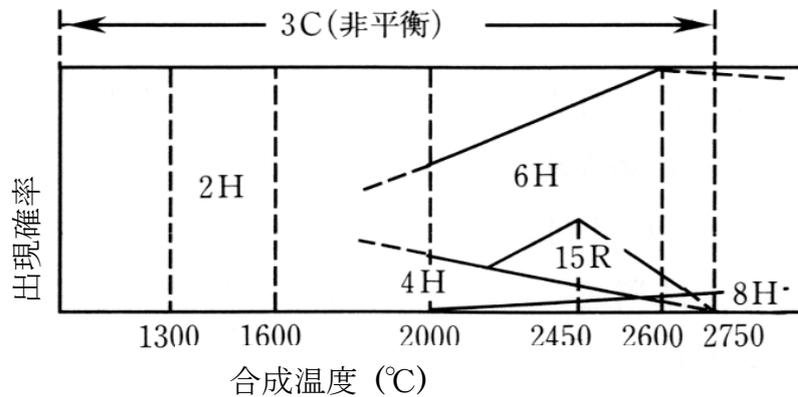


図 1.6. SiC 多形の出現確率の温度依存性[エラー! ブックマークが定義されていません。]

### 1.2.3. SiC の基礎物性

SiC の各物性値は多形毎に異なる。格子定数及び密度は主に X 線回折で評価

表 1-1. SiC 各多形の結晶学的データ

空間群	格子定数* (nm)	原子位置 原子: Wykoff 表示, 座標 xyz
2H P 63 mc	a=0.3081 c=0.5031	Si: 2b, 1/3 2/3 0 C: 2b, 1/3 2/3 3/8
3C F 43 m	a=0.43589	Si: 4a, 0 0 0 C: 4c, 1/4 1/4 1/4
4H P 63 mc	a=0.3081 c=1.0061	Si(1): 2a, 0 0 0 Si(2): 2b, 1/3 2/3 1/4 C(1): 2a, 0 0 3/16 C(2): 2b, 1/3 2/3 7/16
6H P 63 mc	a=0.3081 c=1.5092	Si(1): 2a, 0 0 0 Si(2): 2b, 0 0 1/2 Si(3): 2b, 1/3 2/3 5/6 C(1): 2a, 0 0 1/8 C(2): 2b, 1/3 2/3 7/24 C(3): 2b, 1/3 2/3 23/24
15R R 3 m	a=0.3073 c=3.770	Si(1): 3a, 0 0 0 Si(2): 3a, 0 0 2/15 Si(3): 3a, 0 0 6/15 Si(4): 3a, 0 0 9/15 Si(5): 3a, 0 0 13/15 C(1): 3a, 0 0 3/60 C(2): 3a, 0 0 11/16 C(3): 3a, 0 0 27/60 C(4): 3a, 0 0 39/16 C(5): 3a, 0 0 55/60

\* JPCDS 29-1126, 29-1129, 29-1127, 29-1128, 39-1196

される。表 1-1.は各種 SiC の格子定数を示す。格子定数から密度が容易に計算されるが、格子定数は温度依存があるので注意を要する。表 1-1.の通り、SiC の密度は 3.2 g/cm<sup>3</sup>程度であり、鉄鋼材料に比べて軽量である点が構造材料としては有利な点に挙げられる。CVD 法で作られたバルクの高純度 SiC の密度は上記の通りであるが、焼結材では助剤の影響で密度はより大きくなることもあり、ポリマーを前駆体とする SiC では気孔の存在により密度はより小さくなる。

## 1.2.4. 先進 SiC/SiC 複合材料

### 1.2.4.1. SiC/SiC 複合材料の概念

SiC/SiC 複合材料は、SiC マトリックスに高強度で高弾性な SiC 長繊維および低強度な界面相 (F/M) を複合化させたもので、SiC の優れた特性を活かしながら、モノリシックの SiC の弱点である靱性および強度の信頼性を向上させた材料である。強化繊維もマトリックスも同じ化学式で表記されるが、SiC 繊維自体の微細組織・組成は多岐にわたり、SiC マトリックスについても、その作製方法は様々であり、その微細組織は作製方法に依存することが大きい。さらに SiC/SiC 複合材料に関しては、SiC 繊維と SiC マトリックスの界面層を形成させて成型時の一体化の防止と機械的特性の向上を図ることが一般的であるが、界面層も様々な材料が提案されていて、SiC/SiC 複合材料なる材料システムと、その材料特性も千差万別である。SiC 繊維で複合化することにより得られる機械的特性の特徴は、モノリシック SiC の脆性的破壊挙動を克服し、見かけ上の破壊靱性を増大させ、擬弾性的な破壊挙動を示すということである。図 1-7 は Brook によりモデル化された繊維強化セラミックスの破壊過程を示すが、応力分担、マイクロクラック、繊維引き抜け、クラック進展の妨害という 4 つの機構により複合材料の靱性は向上する。その結果、繊維強化セラミックスは、成型後の切断や孔などの機械加工もモノリシックのセラミックスに比較してより容易に可能となり、高温構造材料としての利用が大いに期待されている。

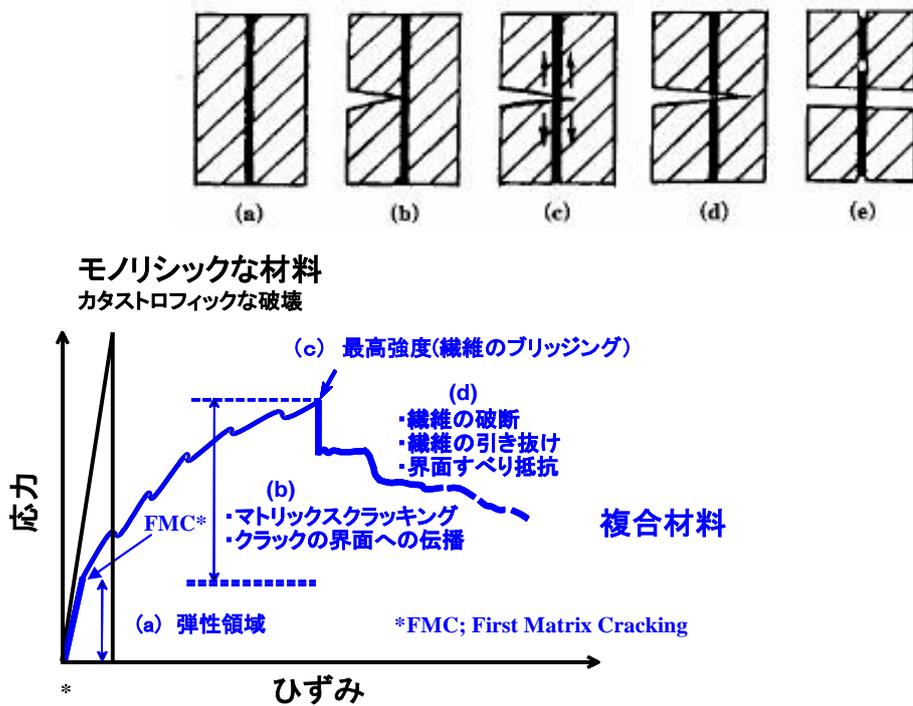


図 1-7 繊維強化セラミックスの破壊過程

- (a) 応力を繊維も負担する
- (b) クラックが繊維で阻止さら、向きを変える
- (c) さらにクラックが進展すると、マトリックスと繊維の境界が剥離する
- (d) 繊維が破壊する
- (e) 繊維が引き抜かれる

#### 1.2.4.2. SiC/SiC 複合材料の作製方法

SiC/SiC 複合材料は、繊維もマトリックスも SiC である。しかしながらその特性は、製造過程や使用する繊維などにより大きく異なる。前述したように、繊維そのものにも様々な種類があるが、マトリックスと複合化の方法も、様々な手法がある。

SiC マトリックスの形成プロセスには、大まかに分類すると、気相化学的手

法，固相反応を利用した手法，ポリマー前駆体を利用した含浸法の 3 種類が存在する。いずれもマトリックスの充填率を向上させることを目的に主眼が置かれ，気相化学的手法として化学気相浸透（CVI：Chemical Vapor Infiltration）法が，ポリマー前駆体を利用した方法として FRP（Fiber Reinforced Plastics）で実績のある含浸法を応用したポリマー含浸焼成（PIP：Polymer Impregnation and Pyrolysis）法，繊維プリフォームへ目的とするマトリックス成分（金属 Si と炭素）を含浸した後にそれらを反応させる（MI：Melt infiltration または RS：Reaction Sintering）法が挙げられる。

以下においては，SiC/SiC 複合材料の複合化プロセスの代表的な方法として，CVI 法，PIP 法，MI/RS 法，近年開発が目覚ましい液相焼結（LPS：Liquid Phase Sintering）法について，その製法及び特徴を述べる（図 1-8）。

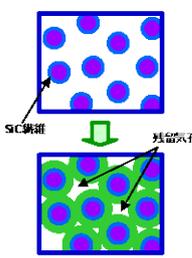
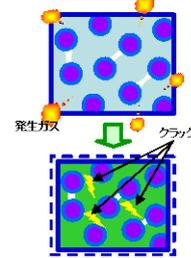
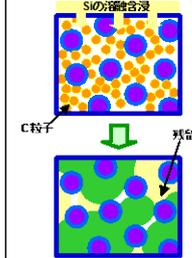
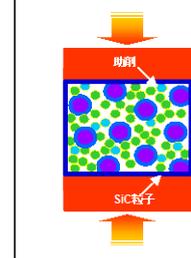
	化学気相浸透法 <b>CVI</b> 法	ポリマー含浸・焼成法 <b>PIP</b> 法	反応焼結法 <b>RS/MI</b> 法	液相焼結法 <b>LPS/NITE</b> 法
複合(含浸)性	◎	○	△	△
被覆性	◎	△	×	×
体積変化	無	中～大	小	小
組織	・高純度結晶化SiC ・残留気孔	・アモルファスベースSiC ・サブマイクロサイズのポア、析出余剰元素	・焼結SiC ・残留Si, C	・焼結SiC ・助剤含む第二相
合成温度	<b>1200K~</b>	<b>1500K~</b>	<b>1693K~</b>	<b>2000K~</b>
焼成中プレス圧	不要	不要または小	不要	大
その他	・高コスト ・装置大掛かり	・原料、条件の影響大 ・FRP, FRM製造技術 ・複雑形状に対応	・高度な圧粉成形技術 ・溶融Siによる繊維損傷	・高温およびプレス圧力による繊維損傷
成形過程のモデル図				

図 1-8 各複合化法の一般的特徴

これらの方法により得られた SiC/SiC 複合材料は，その破壊挙動において大

きな違いがある。CVI 法や MI 法により得られた複合材料は明確な線形領域があり、PIP 法で得られた複合材料は非線形領域が非常に大きい。従って、複合材料の使用目的によって、複合化法を選択すべきである。適応に関して、CVI 法では限られたサイズ・形状で高品位のもの、PIP 法は複雑な形状で均質なもの、RS/MI 法はニアネットシェイプで緻密なもの、LPS 法は単純な形状で高品位・高緻密のものを必要とする場合に適すると考えられる。また、近年では複数の合成法を組み合わせる互いが不得意とする点を補い合わせ、より効率的に高性能化を達成しようとするハイブリッドプロセスの試みが広くなされている。その他にも SiC/SiC 複合材料の代表的合成法はたくさんあり、それぞれ形成過程に起因した利点と課題を有することから、実際の製造においてはそれらの特徴を加味したプロセスの選択と要求される特性に応じた条件設定を行うことが重要である。

#### 1.2.4.2.1. PIP 法

PIP 法は、多次元製織フォームを利用してニア・ネット形状に整えた繊維プリフォームに、マトリックスの前駆体を溶液法あるいは熔融法により含浸した後高温で処理してセラミックス化する方法である。FRP との類似点が多いため、その蓄積されたノウハウや成形装置を用いて大型品や複雑形状物製造への応用が比較的容易である点、製造時間や材料の特性が製品のサイズや形状にあまり依存しないことが利点として挙げられる。繊維間マトリックスは液相ベースのため複合性能に優れ、また、マトリックス原料を幅広く調整できるため組織や組成の制御が可能である。しかしながら、焼成中に多くの欠陥が導入され緻密化が極めて困難な欠点がある。

PIP 法は千数百 °C までの温度で焼成できるため、強化材の致命的な損傷や化学反応による有意な劣化がほとんど生じない。得られる材料特性が各合成条件に大きく依存することから、高性能な材料を得るためには目的に応じた合

成条件の適切な選択と厳密な管理が不可欠である。一方で、プリフォームをポリマー中に浸漬、焼成する手法により、強化材の繊維-マトリックス界面の調整が行なわれているが、純度、被覆厚さの制御、均一性の面で、CVIによる界面調整より劣ることが指摘されている。また、PIP法で作製されたマトリックスは他と比較して結晶性に乏しく、低密度、低弾性定数となる欠点がある。しかしながら、成形体の大きさ、形状に自由度がある点、また低コストプロセスである点等から工業的には非常に有望なプロセスの一つと考えられている。PIP法による複合材料の製造は、①強化繊維からのサイジング材の除去、②マトリックス原料の調製、③含浸、④硬化処理（省く場合もある）、⑤成形（＝初回の焼成）、⑥緻密化から成る。

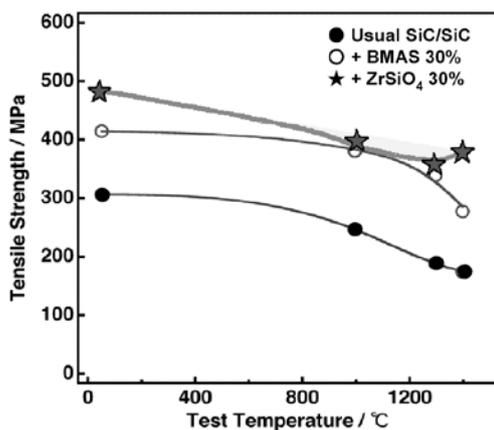


Fig.1-9 酸化物フィラーの添加による

#### SiC/SiC 複合材料の強度特性の改善

マトリックスのセラミックスの前駆体となる有機金属ポリマー、又はそのスラリーを強化材プリフォームに含浸し、そのプリプレグを不活性雰囲気（真空、アルゴン、窒素）中で焼成して複合材を得る。この成形法は、必要に応じてプレス圧力を加える。

前駆体ポリマーが焼成中にガス発生と体積収縮を起こすために形成されたポアやガスの経路（マイクロクラック）を、ポリマーの再含浸・焼成プロセスを繰り返すことによって緻密化する。緻密性（および強度特性）の改善として、

前駆体ポリマーの収率の向上、フィラー（粒子、短繊維等）の添加、成型圧力の最適化、再含浸・焼成の繰り返し等が試みられている(図 1-9)。マトリックス前駆体のセラミックス化に高周波加熱を利用した例もある。近化学量論組成ポリマーの使用により PIP-SiC マトリックス自体の不純物を低減することが可能になり酸化耐性が期待される一方で、そもそも結晶性に劣る PIP-SiC/SiC 複合材料では結局のところ F-CVI 材料などと比較して応用の幅が狭い。特に低いマトリックスクラッキング応力は材料設計の観点からは致命的である。界面制御の点も考慮するとハイブリッドプロセスが PIP 法の唯一の活路であって、F-CVI 法による界面制御と MI 処理による結晶性マトリックスを利用した方法などの、プロセスの選択的組み合わせが今後重要である。また、熱処理による PIP-SiC マトリックスの結晶化促進も重要な検討事項である。

#### 1.2.4.2.2. MI 法

MI 法は、多次元製織法を利用してニア・ネット形状に整えたプリフォーム中に予めマトリックスを構成するいくつかのセラミックス成分を混入させた後に、マトリックスを構成する他の金属成分を含浸し、それらのセラミックスと金属成分の反応を利用して、目的とするマトリックスをプリフォームに複合化する方法である。マトリックスが SiC の場合には、プリフォームに複合化した樹脂を炭化し、そこに熔融金属シリコンを浸透させて反応させることにより得られる。SiC/SiC 複合材料の製造だけでなく、SiC/SiC 複合材料同士の接合にも応用されているプロセス技術である。MI 法では結晶性の良い SiC 系マトリックスを作製することができ、また同時に熔融金属シリコンが空孔を埋めていくため、成形体の空孔率は比較的小さい。また、MI 法により作製された複合材料の熱伝導度は 50W/mK 以上と他の製法と比べて非常に大きな値を有する点、製造にかかるコストが少ない点からも非常に魅力的な製造プロセスと言える。さらに MI 法は、結晶性緻密 SiC が無加圧で得られるため、緻密な SiC/SiC 複

合材料の合成方法として期待されている。

MI 法による合成プロセスは、①強化繊維に CVD 法等で界面相を形成、②製織体に SiC 粒子と C 粒子からなる混合スラリーを含浸、③乾燥後約 1450°C、真空にて熔融金属シリコンとともに自己焼結させる過程からなる。しかしながら、成形体には残留シリコン量が 10~20%程度は含まれるために、繊維が残留シリコンにより損傷を受け高温での強度低下が生じたり、また、照射環境下では意図しない特性が現れたりするなど、実際は多くの課題が山積している。また、熔融金属シリコンによる繊維の劣化防止には緻密な SiC 被覆が不可欠となるため汎用性は低下する。しかしながら最近では、低圧鑄込みと冷間成型による複合スラリー含浸法を利用するプロセスの改良により、高密度、高強度の SiC/SiC 複合材料の製造に成功している。

#### 1.2.4.2.3. CVI 法

構造材料を目的とした SiC/SiC 複合材料の作製において最も重要な点は、内部に残存する気孔を減らし高い密度を得ることである。マトリックスの織物間への浸透性が優れ、さらに結晶性が高く比較的高密度な SiC 系マトリックスが得られる CVD 法や CVI 法は特に有望だとこれまで考えられてきた。

しかしながら CVD 法は炉内にてガスの上流部から SiC の成長が開始するため、織物全体にマトリックスを充填しようとしたときは、合成プロセス途中で表面の過剰な SiC を除去して表面の目詰まりをなくす必要があり、作製に多大な時間を要する。一方で CVI 法は条件を整えることで CVD 法と異なりガスの下流部から SiC 系マトリックスの形成させることが可能で、1 回の工程で複合材料の作製を行うこともできる。

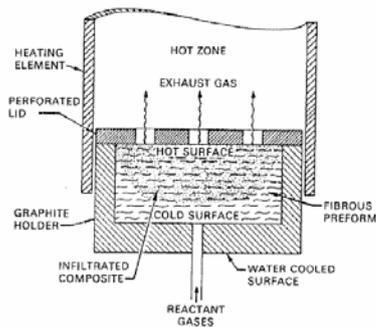


図 1-10 CVI 法によるマトリックス複合化の概念

CVI 法は、多次元製織法を利用したニア・ネット形状に整えたプリフォーム中の繊維表面に、複数のマトリックス原料ガスを析出させることにより目的物により近い形状の複合材料を得る方法であり、図 1-10 に CVI 法の概念図を示す。

比較的低温（1200°C）でのプロセスのため残留応力が小さいこと、高純度かつ化学量論組成の  $\beta$ -SiC を繊維束中の細かな空隙にまで形成できる利点がある。CVI 法は基材上への蒸着厚をナノオーダーで制御可能であるため、SiC 繊維の界面の形成と制御には不可欠な合成技術となっている。しかしながらこれらの手法では繊維間にマトリックス成分を十分浸透させるためには低温・低圧の析出条件を選択する必要もあることから、作製に非常に長時間を要することが難点であった。また、作製可能な試料の大きさ、形状においても作製装置の制約による限界があり、工業的に大型のものを作製するうえでは、他の複合化法に比べてやや劣る。

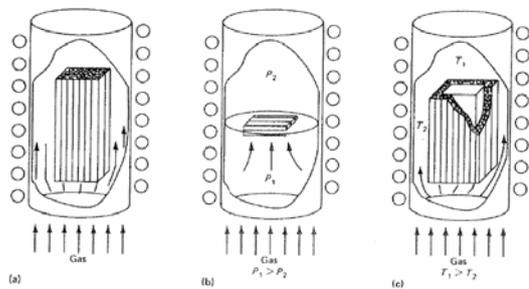


図 1-11 各種 CVI 法の概念

(a) 等温等圧法

(b) 圧力勾配法

### (c) 温度勾配法

高性能な材料を得るためには、反応ガスを基材内部まで浸透させてポアの少ない緻密なバルクを形成する必要があるため、近年では様々なガス導入と加熱方式が試みられている（図 1-11）。基材に温度差，圧力差，またはその両方を併用した方法の F-CVI（Forced Flow/Thermal Gradient Chemical Vapor Infiltration）法を広く採用し，製造時間の大幅な短縮が実現されている。また，ガスを間欠的に導入するパルス CVI 法（タイプ V）などがある。しかしながら一方で，予備成形体中でのガスの濃度勾配の存在，予備成形体中の温度勾配の存在，温度勾配の効果によるガスの圧力勾配の存在により，SiC 系マトリックスの結晶性は優れているものの，析出したマトリックスの密度の不均一性が欠点となっている。特にマトリックスの均一性を改善する目的で，CVI 法の中でも温度勾配を持たない I-CVI（Isothermal Chemical Vapor Infiltration）法も開発されている。

#### 1.2.4.2.4. LPS 法

LPS 法はセラミックスの焼結に最も広く用いられている方法の一つで，繊維のプリフォームをマトリックスのスラリー（原料粉末+助剤）中に通して複合化し，乾燥後積層してホットプレスすることで，マトリックス原料粉末表面の粘性流動により緻密なマトリックスを得ることが可能である。図 1-12 に一例を示す。長繊維を用いた場合の予備形成法には粉末スラリー中に繊維のシートを浸漬する方法（スラリー法），シート状にした繊維とマトリックス粉末を交互に積層する方法（積層法），粉末スラリー中へ浸漬した繊維束を順次ドラムに巻き取る方法（巻き取り法）がある。ホットプレスを用いた作製法は，ガラスやガラスセラミックスをマトリックスとする複合材料作製に広く利用されるが，高融点の結晶質マトリックスの場合には，緻密化するためには一般に 1300°C 以上の高温を要するため，焼成中に繊維の劣化や損傷，マトリックス-繊維間の反応

が問題となる。また加圧が一軸のため得られる製品の形状や強化材の配向方向が限られるが、その改善のために、圧力媒体に不活性気体の Ar や N<sub>2</sub> を用いた HIP 法や常圧焼結法の適用も検討されている。また、ドクターブレード技術を使ったテープキャストによるシート形成技術開発も行われている。

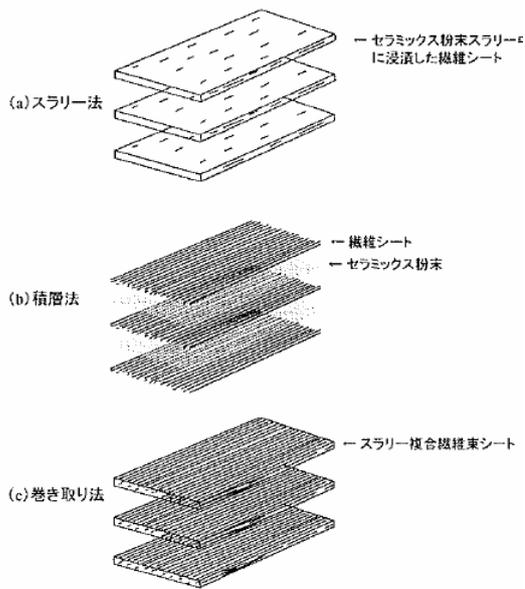


図 1-12 長繊維系複合シートの形成例

#### 1.2.4.2.5. NITE 法

NITE (Nano-Infiltrated Transient Eutectic-phase) プロセスは、LPS 法を発展させたものである。特長は粒径 20~30nm サイズの SiC 超微粒子と先端 SiC 繊維 (tyranno<sup>TM</sup>-SA) を使用することで、プロセス添加剤の使用を最小限に抑え、従来の液相焼結 (LPS) 法では、不可能とされていた“低温”での SiC マトリックス形成を可能とし、さらに繊維束間の微細な空隙に至るまで結晶性の高い SiC マトリックスを緻密に充填することを可能としたプロセスである。特に 1700°C を超える高温での焼結ゆえに従来の SiC 繊維を使用した場合では耐熱性の問題からプロセスとしてまったく成立し得ず、近年における優れた高温

高強度・熱特性を有する高結晶性・化学量論組成 SiC 繊維の使用に限って成立し得る、これまでの複合材料の設計概念を一新する先進プロセスとして位置づけられる。得られる SiC/SiC 複合材料は SiC セラミックス特有の卓越した高温強度や化学的安定性を保ちつつ、構造用金属材料のような延性的な破壊挙動を示す。また NITE 法から得られる緻密質 SiC マトリックスは、優れた気密性を有し、ヘリウム透過性の試験においては従来 PIP 材を凌駕する優れた気密性を示し、真空材料としての適合性を示すことも明らかとなった(図 1-13)。

この NITE-SiC/SiC は熱特性においても非常に優れ、高い熱伝導度と耐熱性を有する。Fig.1-14 は熱伝導度を含むいくつかの熱特性を総合的に評価した図で、従来の構造材料である鉄鋼や開発初期の SiC/SiC 複合材料を大きく上回る優れた特性を示している。

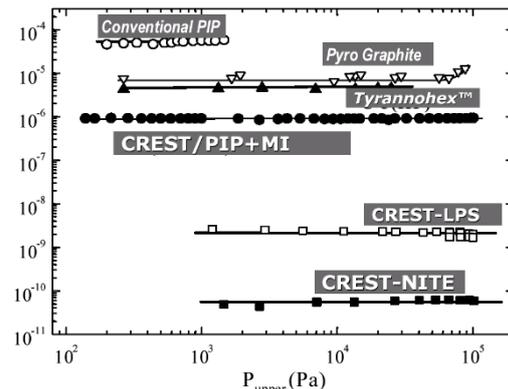


図 1-13 NITE 法で作製された SiC/SiC 複合材料の気密性

しかしながら、NITE 法は酸化物添加剤の使用により焼結温度の低下を可能としているが、依然焼成に 1700°C 以上の高温と高いプレス圧力が必要なため、使用繊維と強化構造、作製部品形状が大きく制約を受ける。しかしながれそれでも成形性に関しては比較的応用の幅が広く、従来プロセス (F-CVI や PIP) ではほぼ不可能に近かった緻密質な大型ブロックの作製や、燃焼器ライナーなどの複雑形状部材のニア・ネット成形に成功している (図 1-15)。

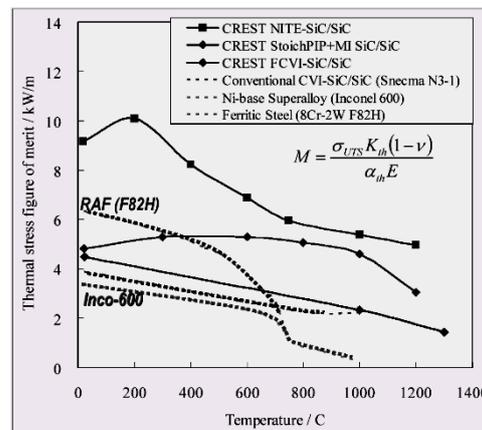


Fig.1-14 NITE 法で作製された SiC/SiC 複合材料の熱特性

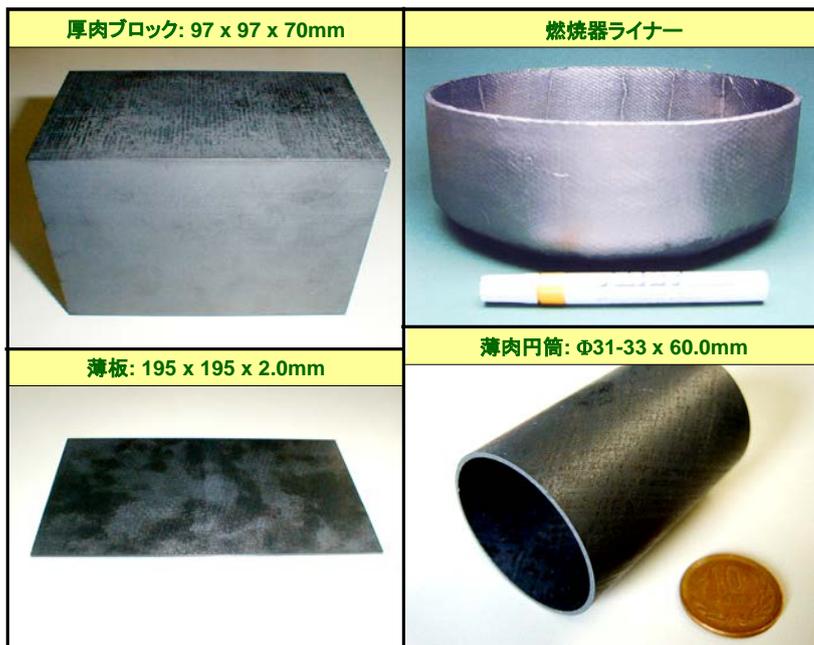


Fig.1-15 NITE 法で作製された SiC/SiC 複合材料要素材の例

### 1.3. 先進エネルギーシステムへの応用

#### 1.3.1. 核融合炉

核融合エネルギーは水素やヘリウムのように軽い小さな原子核を持った原子やその同位体の、原子核同士の融合によって取り出されるエネルギーである。主な核融合反応を以下のように示す。



核融合エネルギーは以下のような特徴を持っている。

(1) 無尽蔵のエネルギー資源

燃料となる水は地球上に大量に存在しており、発電所まで輸送する必要がない。ただし DT 反応を用いる場合には Li も燃料となるのでその採掘が必要であるが、その埋蔵量は多く、海水中にも含まれている。

(2) 暴走の低い危険性

炉心は超高温であるが、蓄えられているエネルギーはわずかである。しかも温度が上がるにつれてエネルギーの逃げ方が速くなるので、温度が上昇しつづけて暴走することはない。

### (3) 少ない放射性廃棄物

核融合反応そのものから生成される放射性物質が蓄積することはないが、高エネルギーの中性子は炉壁を通り抜けて、周囲の炉構造材を放射化する。この誘導放射能をおさえるためには炉材料を適切に選ぶ必要がある。しかし核分裂炉のように長寿命の高レベル放射性廃棄物の問題はない。

### (4) 温室効果なし

石油や石炭のような化石燃料で問題になっている二酸化炭素を発生しないので、地球の温度を上昇させる温室効果を抑制できる。

### (5) 装置の大型化

核融合反応を起こすためには超高温の燃料を閉じ込めなければならないので、装置の体積を大きく、レーザーを使用する場合には大出力にすることが必要である。そのため実用化に至るまでの研究段階でも実験装置が大型化し、開発費用が巨額になる。

核融合エネルギーの反応のためには、原子間のクーロンポテンシャル（静電的な反発力）を越え、核融合反応を発生させるために、高温・高密度のプラズマを利用する。そして、そのプラズマは、エネルギー利得を損なわず核融合反応を起こさせなければならず、高温・高密度のプラズマがある一定時間保持されなければならない（ローソン条件）。このプラズマを反応が起こるまでいかに閉じ込めておくかが、核融合実現の焦点と言える。このプラズマ保持方式は、磁場を利用した方式と短時間に高温プラズマを生成してしまう慣性（レーザー）方式に大別される。その中で磁場閉じ込め方式は、磁力線で編んだ籠のような磁気容器を作り、その中にプラズマを閉じ込める方法で、プラズマの荷電粒子が磁力線に巻きついて運動する性質を利用している。これには、大別して、トラス方式とミラー方式がある。ちなみにドーナツ型磁気容器を用いた環状方

式がトーラス方式（ヘリカル型、トカマク型）であり、直線型の磁気容器を用いた開放端方式がミラー方式である。その中でもトカマク方式は、軸対称なトーラス磁場によるプラズマ閉じ込め方式であり、トロイダル磁場（トーラスの円周方向）に沿ってプラズマを発生、磁場をかけ、プラズマ中に直接電流を流し、プラズマを加熱するとともに、その磁場の力でプラズマを閉じ込めるものである。1970年代以来世界各国で研究が進められ、現在最も進んだ成果を挙げている核融合プラズマ閉じ込め方式であり、最も実用化に近い。トカマク型核融合炉は、先ず、その目的と段階によって、実験炉、原型炉、商用炉の3種に分けられる。また、各々の段階で、その核融合炉の構造用材料と冷却材の組み合わせによって様々な種類があり、また、その設計活動も活発に行われている。トカマク方式を採用した核融合炉研究で、最も精力的に研究・開発が進んでいるのは、日本、欧州連合、ロシア及び米国が共同で次段階の核融合研究開発を目指した国際熱核融合実験炉（図 1-16）である。これは、核融合エネルギー利用が科学的・技術的に実現可能であることを実証することで、制御された点火条件（核融合反応の持続条件）の達成、長時間燃焼を実現、核融合炉に必要な技術を実証し、また、その実用化に必要な工学要素の統合的な試験を行うことを計画している。

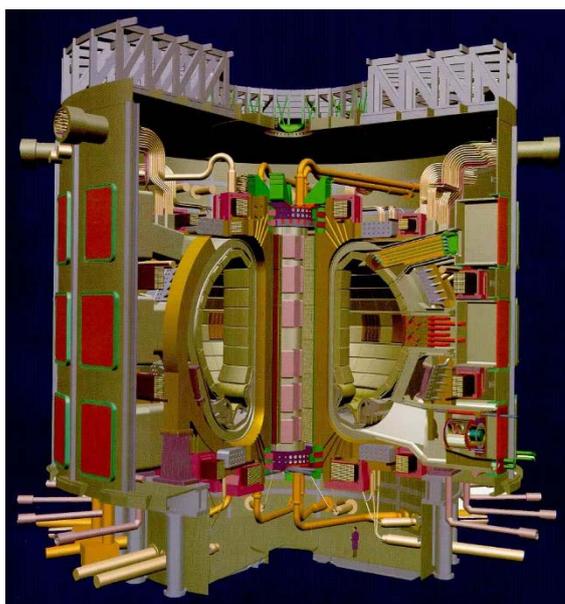


図 1-16 ITER の概念図

### 1.1. 核融合炉のブランケット

原型炉の中核機器となる発電ブランケット（原型炉用増殖ブランケットともいう）には、高効率のトリチウム生成・回収特性、発電に適する高温除熱特性及び十分な遮蔽特性が要求される他、使用環境下で健全性を保持すると共に、高い安全性や信頼性を有し、かつ環境適合性や経済性にも優れていることが必要である。即ち、

#### 1) トリチウム生成・回収特性

増殖ブランケットは、核融合反応の燃料となるトリチウムの自己供給が可能となるよう十分高いトリチウム増殖特性を有すると共に、生成・放出されるトリチウムが合理的な規模の系統で回収可能である必要がある。

#### 2) 発電に適する高温除熱特性

核融合反応で生成される中性子の運動エネルギーを熱エネルギーに変換し、信頼性高く、かつ効率良く系外に取り出す必要がある。特に、高い発電効率を達成するためには、高い冷却材の出口温度を達成する必要がある。

#### 3) 十分な遮蔽特性

増殖ブランケットは、真空容器等と共に、超伝導コイルを始めとする周辺機器や生体に対する放射線防護の役割を担うため、十分な遮蔽性能を有することが必要である。

#### 4) 健全性の保持

増殖ブランケットには、高い熱負荷や中性子負荷、強大な電磁力等の機械荷重が作用するため、それらに対して十分に耐え得ると共に、運転中に想定される高い中性子照射量や運転サイクル、及び化学的環境効果に対しても健全性を保持する必要がある。

#### 5) 高い安全性、信頼性及び環境適合性

増殖ブランケットは、非正常時においても事故の起因事象とならないように高い信頼性と設計裕度を持つと共に、内包する化学的エネルギーや放射性物質保持量を可能な限り低減する必要がある。また、廃棄物量を低減するために誘導放射能を軽減することが望ましい。

#### 6) 高い経済性

より経済的に魅力ある核融合炉を実現するため、高温の増殖ブランケットを使用することにより発電効率を高めると共に、製作コストの低減や増殖材料等の再利用に関する見通しを得る必要がある。また、遠隔によるブランケット交換保守時間を短縮化することは、炉の利用率を向上させ高い経済性を実現する上で重要である。

このように増殖ブランケットは多くの厳しい条件の下に高い機能と性能が要求される。

ブランケット関連材料は、(1)構造材料、(2)ダイバータ関連材料、(3)トリチウム増殖関連材料、に大別される。原型炉のブランケット第一壁やダイバータ板は実験炉に比べて格段に大きな中性子による照射損傷や熱負荷に耐える必要がある。その中に構造材料に求められる重要事項としては、(1)耐照射性等の耐久性に優れ、(2)エネルギー生産に適する高温で使用でき、(3)廃棄物としての低放射化特性に優れ、(4)ブランケットが製作できる製造性・加工性等を有すること等があげられる。核融合炉構造材料開発の結果に基づき、これらを満たし得る、あるいはそのようなポテンシャルが期待できる材料として、現在、低放射化フェライト／マルテンサイト鋼 (RAF/M)、バナジウム合金、SiC/SiC 複合材料の3種類について研究開発が重点的に行われている。核融合炉の経済的競争力を高めるためには熱効率の向上が必要である。図 1-17 は熱利用系と適合材料の組み合わせの例である。フェライト鋼／水で飽和蒸気タービンによる 30%以上、酸化物分散強化型 (ODS) フェライト鋼／水、あるいはバナジウム合金／液体リチウムと過熱蒸気タービンによる 40%以上、炭化けい素複合材料(SiC/SiC)／He とガスタービンによる 50%、を目指すことに対応して、これに見合う材料

の耐熱性と冷却材との両立性を実現する必要がある。この材料の特徴を以下に説明する。

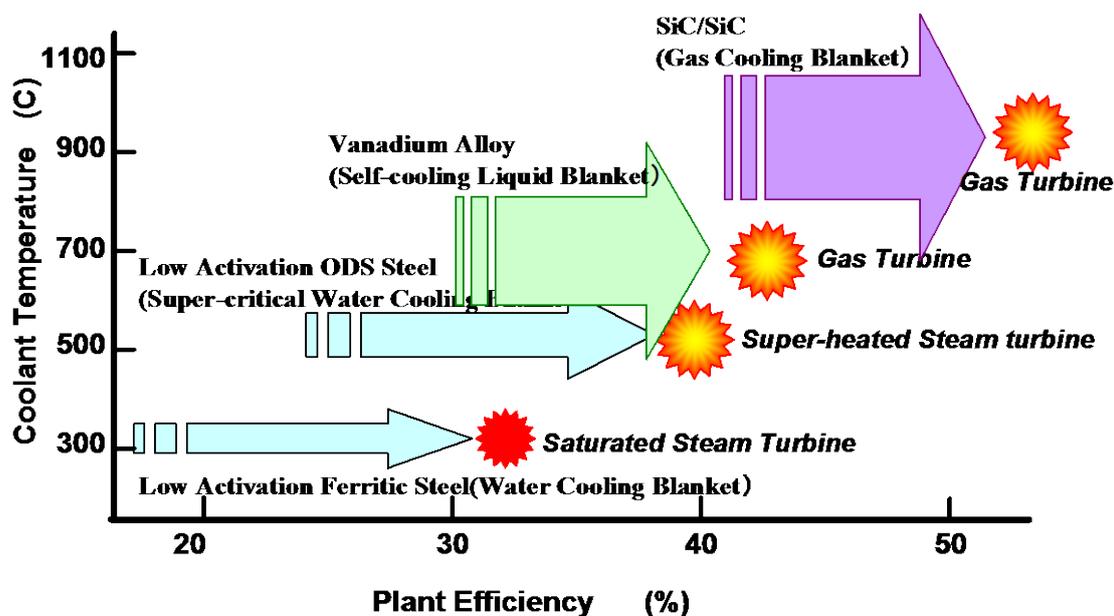


図 1-17 各候補材料の使用温度と熱効率の関係

(1) 低放射化フェライト／マルテンサイト鋼 (RAF/M)

低放射化フェライト鋼は、極めて厳しい照射損傷を受ける高速炉の炉心等で使用実績があるマルテンサイト鋼等を改良し、低放射化特性等を付与したものである。主な改良点は、誘導放射能の減衰が遅い成分元素である Mo や Nb を、問題が比較的少ない W、V や Ta で置き換えて低放射化したことである。また、この種の鋼での照射損傷に関する最大の課題である「照射による破壊靱性値の低下」について、主要成分元素である Cr の量を 7－9％程度に最適化することで低減したことがあげられる。代表的な低放射化フェライト鋼の化学成分は、0.1C－7～9Cr－2W－残部は鉄および V や Ta 等の微量添加元素である。

(2) バナジウム合金

開発の主要な対象になっているバナジウム合金は、酸素による脆化を低減すること等を目的として4%程度のCrおよびTiを加えたものである(V-4Cr-4Ti)。この材料における課題は、高温および低めの温度での強度特性の改善、製造性があげられており、また液体金属冷却ブランケットへの適用のために重要な耐照射性のある電気絶縁皮膜(MHD効果の低減のため)も重要である。これらのうち、合金製造に関しては、日本の大学連合が不純物であるOおよびNを低減し、低温度域での靱性を大幅に改善したヒート(NIFS HEAT)の製作に成功した[16]。また、核分裂炉等を用いた照射挙動評価も確実に進展している。電気絶縁皮膜開発に関しては、Ca酸化物の利用等の進展が報告されているが、十分な段階には至っていない。なお、RAF/Mに比べて、高温強度および低放射化特性に優れている。

### (3) SiC/SiC 複合材料

SiC/SiC 複合材料は、強度が高いSiC繊維(直径数~数百 $\mu\text{m}$ )の織布にSiC多結晶の基質(マトリクス)を付着させて形成される繊維強化型の複合材料である。この種の材料の実用例は非照射条件でも多くないため、開発課題も比較的多いが、高温使用限界が高いことおよび優れた低放射化特性が期待できるため、核融合炉材料開発の領域でも開発が進められており、近年、大きな進展が見られる。現在重点がおかれている課題は、破壊靱性を含む強度、熱伝導度および気密性の向上や、製造手法の改良である。複合材料の代表的な製造手法には、CVI法(SiおよびCを含む気体によりSiC繊維織布上にSiCマトリクスの結晶を成長させる)、PIP法(気体の代わりに織布に高分子を浸漬させ焼成する)、NITE法(SiC粉末と助剤を用い焼結する)等がある。CVI法による複合材料では、SiおよびCの化学量論比が1に近い繊維を用いることで、核分裂炉で10 dpa程度(300~1,000 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲)まで照射しても、劣化がほとんど生じない材料が得られている。CVI-SiC/SiC複合材料に比べ、NITE-SiC/SiC複合材料はマトリクス中のポア密度が顕著に低いため、優れた高温強

度や耐照射特性が報告されている。

ITER テストブランケット・モジュール (TBM) 試験は、ITER を核融合環境のテストベッドとして利用し、モジュール規模のブランケットのプロトタイプを装着して機能試験を実施するものである。このモジュール試験は、DEMO 炉の増殖ブランケットを開発するうえで最も重要なマイルストーンのひとつであり、その目標は、DEMO 炉の典型的なモジュールと同規模の寸法、構造を持つ試験モジュールを用いて、トリチウムの生産、熱の取り出し、放射線の遮蔽などの増殖ブランケットの機能の有効性とモジュールの健全性を核融合環境下で示し、解析手法や設計データの検証を行い、DEMO 炉の条件への、設計・性能解析などの設計精度を高め、核融合環境下での構造健全性の実績を得ることである。TBM の試験計画としては、ITER 運転開始当初から試験を開始する計画である。ITER 運転開始後 3 年目までは水素放電 (HH) 運転期であり、この間に、TBM の冷却装置やトリチウム計測回収装置の基本性能確認を行い、また、表面熱負荷の除熱性や電磁力に対する耐久性に関するモジュールの機能試験を実施する。次いで、4 年目の重水素放電 (DD) 運転期では、中性子の照射環境測定を行い、5 年目以降のトリチウム放電 (DT) 運転期に、核融合環境下での除熱・熱の取り出し、トリチウムの生産と回収、長期間のモジュール健全性などについて、実証的な評価データを取得する。また、運転開始 10 年後以降の ITER 運転後半では、先進的なブランケットのモジュール試験を行う計画である。現在、各極が提案する TBM は、1) 固体増殖/ヘリウム冷却、2) 液体リチウム鉛/ヘリウム冷却、3) 固体増殖/水冷却、4) 液体リチウム増殖/液体リチウム冷却、5) 熔融塩増殖/2 流体冷却 (ヘリウム、熔融塩など) の五つのブランケット方式にまとめられるとともに、構造材料としては 1) ~ 3) および 5) について低放射化鉄鋼材料や SiC/SiC 等が提案され、4) についてはバナジウム合金が提案されている。図 1-18 は EU から提案されている LiPb ブランケットを示す。LiPb 概念の問題点としては液体である、比重が重い、化学的に安定、良好な核特性

(TBR,遮蔽)、低トリチウム溶解度（高平衡圧）、MHD 損失、などであり、性能は制約されても欧州の行っている 500°C以下の

ITER/TBM 開発にきわだった困難は予想されないが SiC 複合材の最近の進歩と、その高温での良好な共存性の可能性である。

このため、高温流動下での腐食が問題となる低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 (RAF/M) に対して SiC インサートを絶縁、保護と断熱に用い、自己冷却と He による Dual Coolant で高温を得る可能性が考えられるようになった。これが、当初保守的なモジュールで出発しても将来的に大幅な高温化が ITER でも期待できる理由である。技術課題は、特に SiC 材料・機器の開発や、MHD 圧損対策、高温化でより困難の増す熱交換、熱利用系やトリチウム透過対策などが挙げられるが、ITER やその次の装置の段階において漸進的に開発が進められる利点がある。

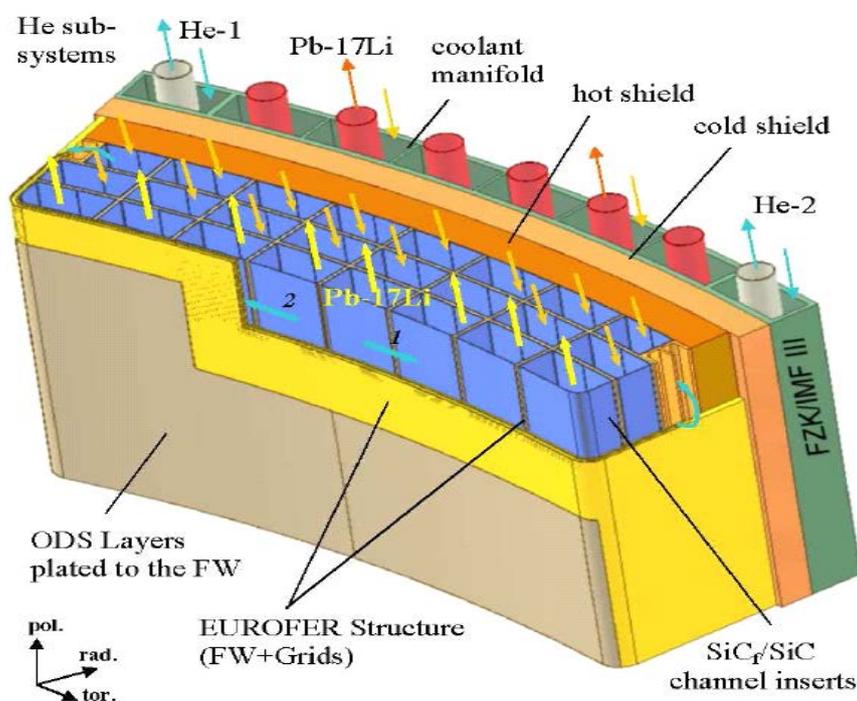


図 1-18 LiPb ブランケットの模式図

### 1.3.2. 原子炉

原子炉で使用される構造材料は、高温・高圧・低酸素分圧酸化雰囲気・高エネルギー中性子照射など、構造・機能材料にとって極めて厳しい環境に暴露され、そのような環境の中での優れた強度特性や形状安定性を有することが必要不可欠であり、発電の採算性まで考慮に入れれば長期間の使用に耐えうる材料でなくてはならない。そして熱効率をさらに高めようとする、要求される材料特性はさらに厳しいものとなる。そして原子炉システムの高い信頼性を実現するためには、必然的に構造材料にも高い信頼性が求められている。

耐熱性という観点から材料を選択するとすれば、Ta や Mo といった高融点金属や合金、C や窒化物や炭化物などのセラミックス材料がその候補に挙がる。これらの材料は高温でも十分な強度を保ち、航空宇宙分野やガスタービンなどをはじめとしたさまざまな高温部材の一部としてすでに利用されているものも少なくない。しかし、一般に原子番号の大きい元素からなる材料は中性子照射により誘導放射化されやすいため使用できず、また軽元素のなかでも核変換を起こしやすいホウ素や放射化しやすい窒素は照射環境では利用できないことが指摘されている。

セラミックスである炭化珪素 SiC は、低誘導放射である元素から成り、耐熱性にも優れる材料であり、高エネルギーの中性子照射を受けても核変換を起こしにくいという優れた特性を持っている。SiC を主とする SiC 長繊維強化 SiC セラミックス基複合材料 (SiC/SiC 複合材料) は、こうした SiC の持つ特性を生かしつつ、構造材料としても利用できるような機械的特性を改善した材料である。構造材料として要求される比強度が高く、また高エネルギー変換効率を実現するための高温強度特性にも優れているため(図 1-19 次世代原子炉のうち高い温度で作動する GFR や核融合炉に利用される材料の有力候補とされており、非常に注目されている。実際に近年の SiC/SiC 複合材料の製造技術や利用技術

の進歩はめざましい。照射後特性に関しても、原子炉を用いた中性子照射特性研究に加えて、イオン照射を利用した照射損傷のシミュレーションによる最新の SiC/SiC 複合材料の耐照射特性研究が精力的になされてきている。

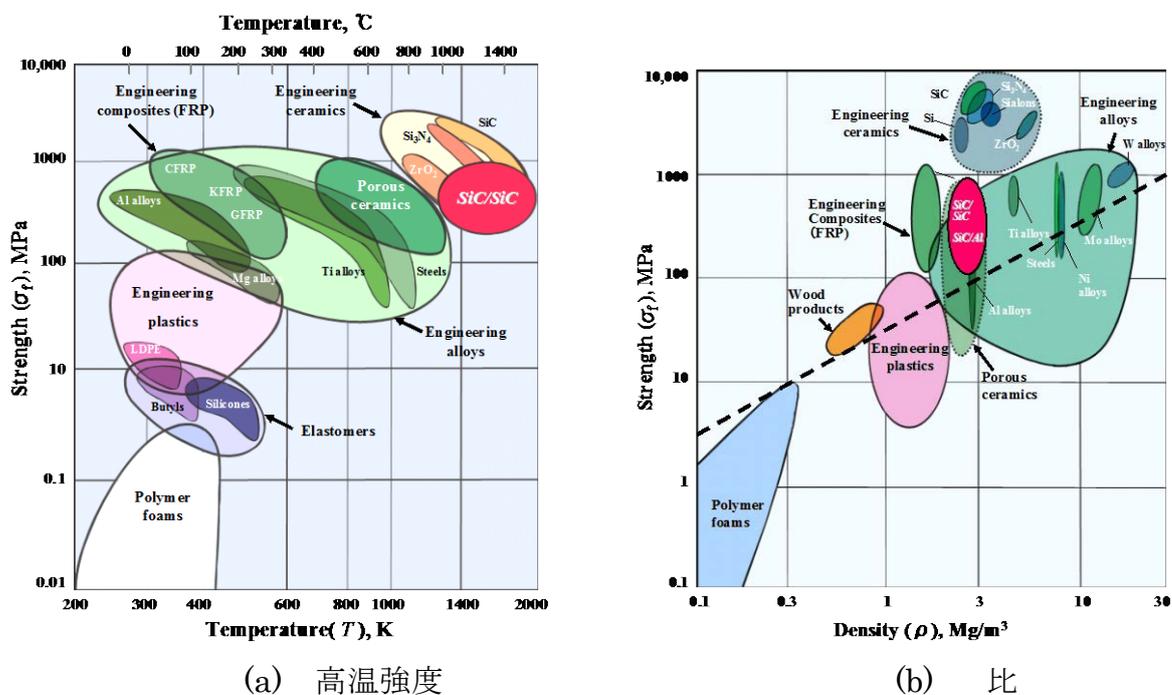


図 1-19 耐熱構造材料に要求される材料特性

このような材料の開発は核融合炉用構造材料の開発研究に特化されたものではなく、他の広範な分野に大きな波及効果を及ぼす基盤技術でもあり、その重要性は計り知れない。特に、高温・超極限環境下といった、ガスタービン、ガス冷却高速炉や超高温ガス炉のような先進核分裂炉などのエネルギー産業への応用に加え、ロケットノズルや、スペースシャトルなどの有人宇宙往来船に使用される耐熱パネルに代表される航空・宇宙産業への応用など幅広く研究が進められている。

### 1.3.3. 地熱発電システム

我が国のエネルギー基本計画では、地熱発電は世界第 3 位の地熱資源量を誇り、発電コストも低く安定的に発電を行うことが可能なベースロード電源を担

うエネルギー源として期待されている。現在の地熱発電システムでは地下 1.5～2.0km の 200～350℃の水・水蒸気を熱エネルギー源として利用している。さらに発電量を増加させるべく次世代地熱発電として、地下 2.5～5km の硬質で透水性が低い 350℃程度の基盤岩領域での浅部高温岩体発電、さらに深い 3～6km の 400～600℃の岩石の延性領域での深部高温岩体発電およびプレートニクス起源の超臨界岩体を利用した超臨界流体発電が考えられている。現在の地熱発電をベースに試算されている地熱資源ポテンシャルは 2370 万 kW であるが、次世代地熱発電が実現すれば、浅部高温岩体発電では 2900 万 kW、深部高温岩体発電及び超臨界地熱発電では既存の出力を遥かに超える数億～数十億 kW の発電が可能であると提唱されている。これらの次世代地熱発電を行う為には、既存の地熱発電環境よりもさらに過酷な環境下での熱エネルギーの安定した取出し技術が必要であり、従来技術の延長上でのエネルギー取出しに加えて、我々が進めてきた加圧水型同軸熱交換方式による環境調和型の発電技術や高深度ボーリング技術・地下深部への注水技術・脆性領域での亀裂造成技術・延性領域での貯留槽造成技術など、多様な概念が検討されなければならない。いずれの技術においても高温高圧環境下(特に超臨界流体発電では 500℃・100MPa 程度)で海水由来の HCl などに起因する厳しい腐食環境に耐える材料が必要となるが、従来材料では不十分であり、特に超臨界地熱流体に対する十分な超耐環境性を有する材料システム技術の構築は求められている最大の技術課題の一つである。

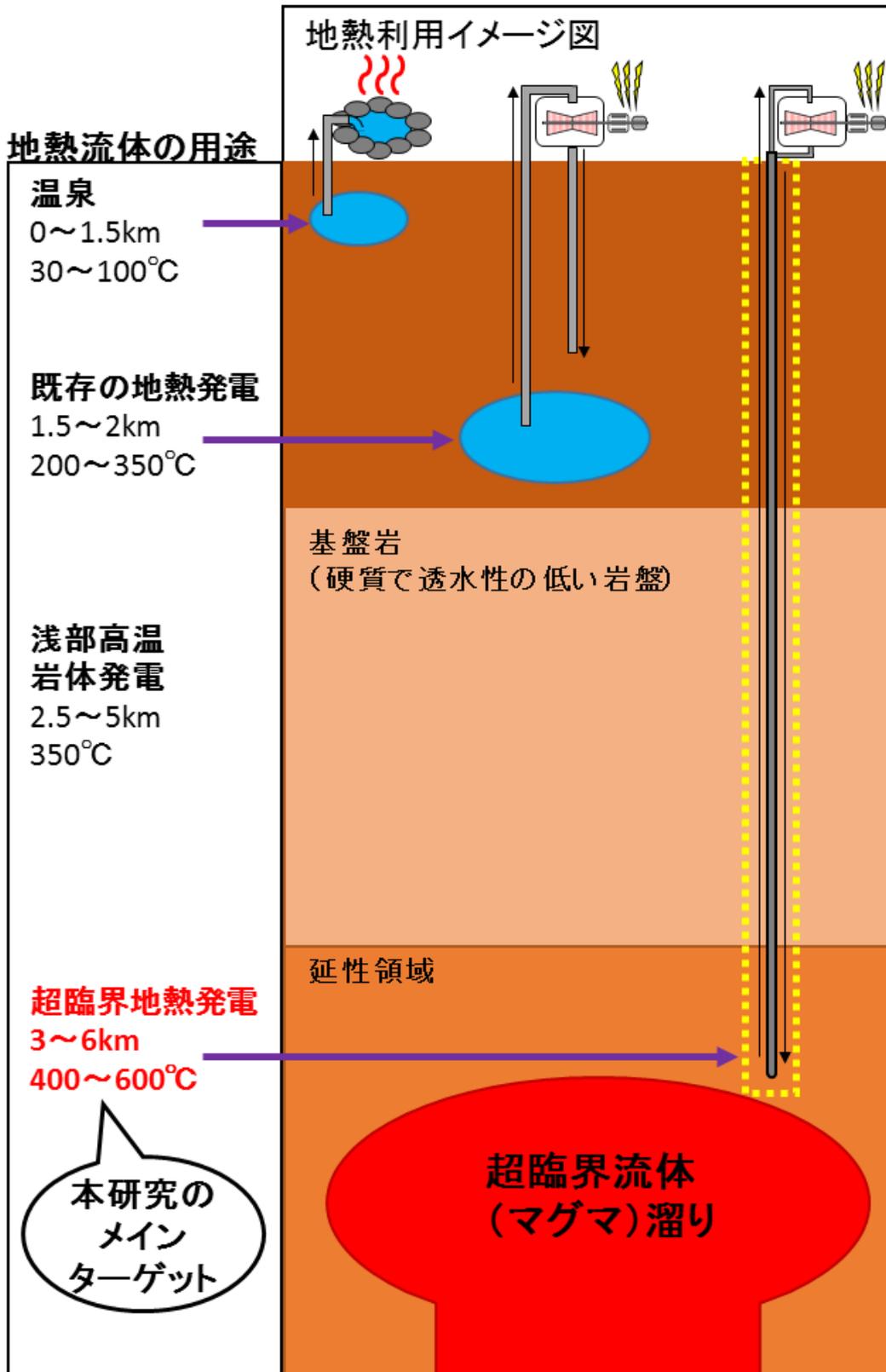


図 1-20 地熱流体の用途

高性能な SiC/SiC 複合材料によって超臨界岩体近傍環境下や超過酷環境下において十分な耐性のある管を作製することは上記の課題解決の現実的な手段であり、材料の基礎特性から耐環境性のセラミックスやセラミックス複合材料への期待はこれまでも大きかった。しかし本開発目標に必要な条件を満たす特性を持つ材料の開発は困難であり今まで実用化に至っていない。SiC の高温強度や耐環境性に優れているが脆いという欠点を SiC 繊維強化によって補う SiC/SiC 複合材料は(擬)延性、靱性にも優れており、高効率かつ安定した発電を目指す先進エネルギーシステムへの適用は世界各国の機関で検討ところされている。

しかし、原子力発電分野では、アメリカやフランスの開発計画は SiC/SiC 複合材料で必要な気密性を達成する事は現実的で無いと発表しており、これまでのところは本提案内容に応用可能な技術は認められない。この気密性の問題をはじめとして、燃料被覆管の基礎要求特性を世界で唯一達成しているのが NITE 法による SiC/SiC 管材である。高气密性や寸法精度などの厳しい基準をクリアしノルウェーのハルデン炉において燃料被覆管として世界で初めて中性子照射実験に成功している事も注目される。

今回の超臨界岩体を利用した発電の実現にも十分な気密性の確保は極めて重要であり、NITE 製 SiC/SiC 複合材料は数少ない候補材料の一つである。超臨界地熱発電で使用するには、現在の想定では 200mm  $\phi$   $\times$  8mmt  $\times$  3000 ~ 6000mml 級の管を数百本製造する必要がある。これまでに NITE 法による SiC/SiC 複合材料の管材料製造実績としては、図 2 に示す同径サイズの部材として 200mm  $\phi$   $\times$  2mmt  $\times$  80mml 級[7]、小型肉厚管モデルとして 40 mm  $\phi$   $\times$  3mmt  $\times$  80 mml 級[5]、細径薄肉の燃料被覆管モデルとして 12 mm  $\phi$   $\times$  1mmt  $\times$  250 mml 級[8]などの製品を多数作製している。これらの製品においては必要とされる要素技術は異なっており、加圧成型法においても HIP 法(等方静水圧加圧)、擬似 HIP 法、HP 法(高温加圧)などがあり、加圧方向に因っても多くの組み合わせが考えられる。本事業では、これまでの実績を基に大量生産や厚肉・長尺化

のプロセス開発と製造機器設計を行う必要がある。そこで、今回の先導研究では、A. 超臨界地熱発電用の SiC/SiC 管材の製造プロセスの開発（第一段階目として 80 mm φ × 3mmt × 50~100mml 級の部材を作製し、大量生産および長尺化に向けたプロセスの問題点を抽出し改善する）、B. SiC/SiC 複合材料の中間素材製造体制の構築（現在の量産体制では不十分な為、高品質かつ効率的な中間素材製造体制について研究開発する）、C. SiC/SiC 複合材料の成型技術の選定と装置設計（加圧焼成法および製造装置の最適化）、D. SiC/SiC 複合材料の超臨界岩体模擬環境の耐久性の確認(500°C・100MPa・HCl の環境下での試験)を行うことで、SiC/SiC 複合材料の超臨界岩体発電適用の為の生産基礎技術の成立性の実証と基本特性の確認を行う必要がある。

#### 1.3.4. その他の発電システムおよび利用分野

火力発電では現状のタービンよりも高温でカルノーサイクルできるため高温のタービンに利用が期待されている。風力発電においても発電機の多くが海上や海の近くにある為、耐気候として腐食に強い SiC/SiC 複合材料は非常に優位である。

航空宇宙分野では現状多くのプロジェクトで期待されている炭素系複合材料よりも酸素下での高温に強く、次世代もしくは次々世代の材料として期待されている。

#### 1.4. 本研究の位置付けと構成

本研究は環境エネルギーシステムにおいて有用な構造材の開発を行うことの一助として、現時点で有用と期待されており、実用化されていない SiC/SiC 複合材料について工業化を目指すプロセス研究を目標としている。広範な環境・エネルギーシステムに適用可能な段階に移行させるプロセス技術研究の成果が本論文であり、全 6 章で構成されている。

第 1 章は本研究の序論であり、将来の環境保全とエネルギー供給を両立させる環境・エネルギーシステムの必要性と、その基幹技術としての SiC/SiC 複合材料の基本的特性、諸製法の分類、金属材料に代わるセラミック系新素材として開発されてきた SiC/SiC 複合材料についてまとめ、本論文の導入としている。

第 2 章では、SiC/SiC 複合材料の製法の一つである NITE 法について、ラボスケールの手作業による材料製造を、工業的製造技術として成立させるための新しいプロセス概念を示し、その核心技術として中間素材および予備成形体製造技術についての詳細を述べている。新プロセスである 1) スラリー、2) グリーンシート、3) プリプレグシート、4) プリフォーム、の各段階について、理論からの技術構築を試み、構造材料を目的とした高密度・高強度 SiC/SiC 複合材料の安定生産のための技術基盤を構築している。この知見を元に DEMO-NITE 法と称する大量生産可能なプリフォームの連続製造プロセスの提案を行っている。

第 3 章では金属材料の代替材料として SiC/SiC 複合材料に要求される気密性の確保に関する技術検討を行っている。NITE 法に本研究で研究している中間素材製造技術を融合させることで、金属材料を超える気密性を確保し得ることを示した。管材に対する評価法を提案し、詳細な微細組織評価を基盤にして気密性の微細組織・プロセス依存性や、リーク経路と組織との相関を考察しまとめている。

第 4 章では環境・エネルギーシステムで必要とされる環境下での構造材料としての安定性について、特に過酷環境での使用という観点から、原子炉内における中性子照射下の炉水環境での安定性、過酷事故時を想定した超高温水蒸気環境下での安定性、航空宇宙機用のラムジェット火炎暴露環境下での安定性、これらのシステムで発生し得る熱衝撃に対する安定性について、新提案の実験法と海外での貴重ともいえる実験でデータを取得し、本手法で製作された SiC/SiC 複合材料の優れた特性を示し、併せて環境・エネルギーシステム設計に有効な基礎データの提示を行なっている。

第 5 章では本研究で開発した SiC/SiC 複合材料の環境・エネルギーシステムへの応用研究を紹介している。事故耐性に優れた燃料被覆管、素粒子研究のための高エネルギー加速器用ターゲット、将来の地熱発電方法として期待されている地熱発電用同軸熱交換器への応用について解説と現状を報告している。

第 6 章はこの論文のまとめである。

## 1.5. 第 1 章のまとめ

本章では概要として本研究の背景と研究の位置づけを示し、超耐環境性材料として金属材料に代わるセラミック系材料の必要性とその中での SiC/SiC 複合材料の重要性を示し、現状についてまとめている。

### 第 1 章の参考文献

- [1] 「平成 24 年度エネルギーに関する年次報告」エネルギー白書 2013、経済産業省資源エネルギー庁
- [2] ペリキンド、コンフェデヲトフ、シネイベルク「人間と技術の歴史 1」、東京図書株式会社（1960）
- [3] 「エネルギー基本計画」経済産業省（2015）
- [4] 香川 豊，八田博志：「セラミックス複合材料」アグネ承風社（1990）.
- [5] 岸本弘立：学位論文，京都大学（2002）
- [6] 下田 一哉：修士論文，京都大学（2004）
- [7] 鄭 憲採：学位論文，京都大学（2008）
- [8] 国立大学法人京都大学，文部科学省 原子力システム研究開発事業報告書『ガス冷却高速炉用高燃焼燃料の開発』（2006）
- [9] 酒瀬川 英雄：学位論文，京都大学（2004）
- [10] 豊島 和沖：修士論文，京都大学（2007）
- [11] 井関孝善，山下和彦，鈴木弘茂：遊離 Si を含む SiC 反応焼結体の Ge による接合，窯業協会誌，89，171–175（1981）

- [12] 井関孝善, 山下和象鈴木弘茂: ち密質炭化ケイ素焼結体のアルミニウムによる接合, 同上91, 1-6 (1983)
- [13] 井関孝象荒川健二, 松崎浩, 鈴木弘茂: 炭化ケイ素焼結体のホットプレスによる接合, 同上, 91, 349-354 (1983)
- [14] 井関草書, 今井雅三, 鈴木弘茂: 遊離Siを含むSiC焼結体の反応焼結法による接合, 同上, 91, 259-264 (1983)
- [15] 日本学術振興会高温セラミック材料第124委員会編, 「SiC系セラミック新材料」, 内田老鶴圃, (2001)
- [16] R.H.Jones, H.L.Heinisch, K.A.McCarthy, “Low activation materials,” J. Nucl. Mater., 271-272, 518-25 (1999)
- [17] A.Kohyama, M.Seki, K.Abe, T.Muroga, H.Matsui, S.Jitsukawa, S.Matsuda, “Interactions between fusion materials R&D and other technologies,” J. Nucl. Mater., 283-287, 20-27 (2000)
- [18] Y.Katoh, “Perspectives of SiC-based ceramic composites and their applications to fusion reactors,” J. Plasma Fusion Res., 80 [1] 12-13 (2004).
- [19] T.Nozawa, T.Hinoki, L.L.Snead, Y.Katoh, A.Kohyama, “Neutron irradiation effects on high-crystallinity and near-stoichiometry SiC fibers and their composites,” J. Nucl. Mater., 329-333, 455-48 part A (2004).
- [20] A.Kohyama, Y.Katoh, K.Jimbo, “Radiation damage study by advanced dual-ion irradiation methods,” Mater. Trans., 45 [1] 51-58 (2004).
- [21] T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama : Interfacial reactions between SiC and aluminum during joining, J. Mater. Sci., 19, 1692-1698 (1984)
- [22] T. Iseki, T. Maruyama, and T. Kameda : Interfacial Reactions Between SiC and Al During Joining, Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 34, 241-248 (1984)
- [23] R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepaugh : Pressure-Sintered Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc., 39, 386-389 (1956)
- [24] S. Prochazka and R. J. Charles : Strength and Microstructure of Dense,

Hot-Pressed Silicon Carbide, “Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 2”. R.

C. Bradtら編, Plenum Press, NewYork (1974) pp. 579-598

[25] R. Rottenbacher and G. Willmann : Diffusionsschweissen von  
Siliziumcarbid, Z.Werkstofftech., 12, 227-229 (1981)

[26] P.Popper : The Preparation of Dense Self Bonded Silicon Carbide,  
“Special Ceramics”, P. Popper編, Heywood, London (1960) pp, 209-219

## 第2章. 特性向上へのプロセス検討と新プロセスへの反映

### 2.1. 新しい製造プロセス概念の提示 (DEMO-NITE 法)

新しいNITE法のプロセスとして図 2.1-1 DEMO NITE 法の概要に示す。

DEMO-NITE法はNITE法の欠点である成形性と安定性と大量生産性を補うプロセスとして開発されており中間素材を用いることが特徴である。

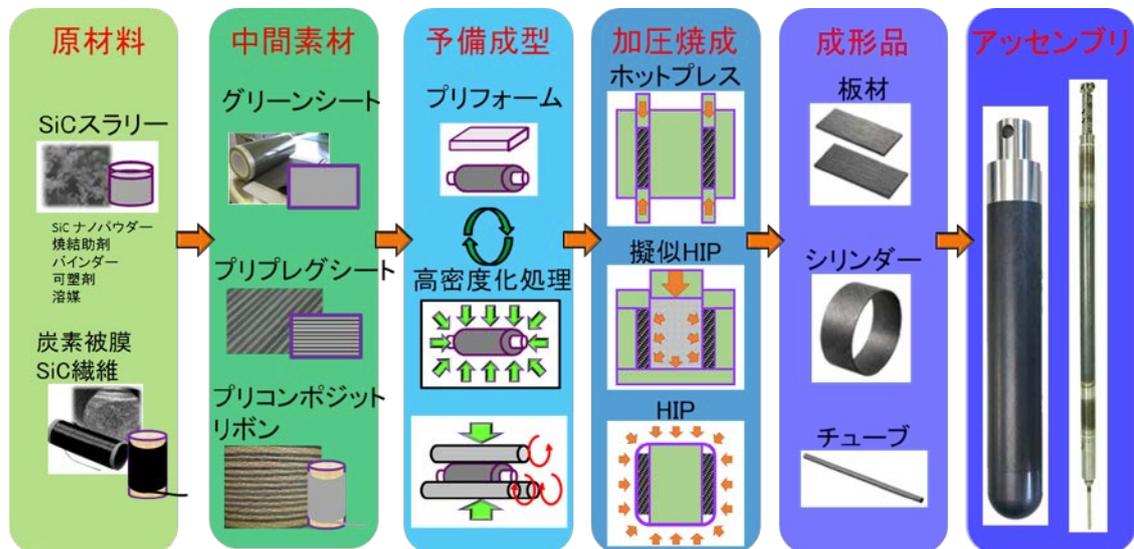


図 2.1-1 DEMO NITE 法の概要

#### 2.1.1. 湿式プロセスから乾式プロセスへ

NITE法はスラリーを成形された繊維に浸してそのまま焼成する湿式プロセスによって作成されている。これに対し、DEMO-NITE法はバインダーによって形状を保持されたスラリーを繊維に付着させた中間素材を用いて乾燥した環境で成形されることから乾式法とされている。

湿式法から乾式法への移行によってSiC/SiC複合材料は各層ごとに設計できるようになり、成形の安定性および構造設計の複雑化が可能となった。

### 2.1.2. 大量生産に対応する連続プロセス概念の提案

図 2.1.2 1 プリフォーム製作の連続プロセス概念であり、SiC 繊維から始まり、①CVI 処理による繊維表面の炭素被膜、②SiC スラリーの含浸によるマトリックス前駆体の付着、③フィラメントワインディングによる予備成形体の製造までの 3 工程がライン製造できる仕組みとなっている。現時点では各工程ごとの研究が進められているが、工業化としてこの概念を実現することは現状の施設の組み合わせであることから容易である。各工程の最適化を行うことでより洗練されや SiC/SiC 複合材料の工業的生産へとつながることから、本研究では中間材料の製造の最適化および予備成形体の最適化を行うことを目的とする。

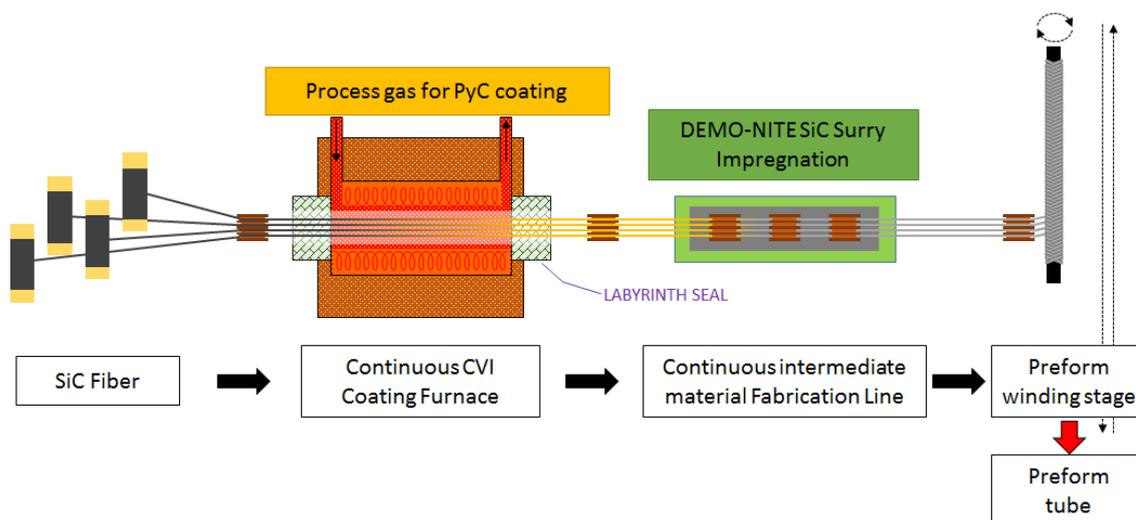


図 2.1.2-1 プリフォーム製作の連続プロセス概念

### 2.2. 中間材料製造の最適化

先に述べたように DEMO-NITE 法は中間素材を用いることが特徴でありその作製プロセスの技術的な発展が必要である。そこで本研究では DEMO-NITE 法に必要な中間素材に必要なスラリーおよび中間素材のグリーンシート・プリプレグシート、プリコンポジットリボンについて作製プロセスの最適化について検討する。

### 2.2.1. スラリーの最適化検討

湿式 NITE 法に用いられるスラリーは SiC ナノパウダーおよび焼結助剤と溶媒であるが、乾式 NITE 法である DEMO-NITE 法に用いられるスラリーは SiC ナノパウダーおよび焼結助剤と溶媒に加えてバインダーと可塑剤が加えられる。バインダーは溶媒が蒸発した後に SiC ナノパウダーと焼結助剤をグリーンシート・プリプレグシート・プリコンポジットリボンといった中間素材の形状を保持するための結合剤として作用し、適切な熱を加えることで軟化し自在に形状を変えることができ、中間素材同士や予備成形用のモールドに接着させる役割を担っている。可塑剤は中間素材自体を柔軟にして形状変化を容易にするために添加している。

DEMO-NITE 法においてスラリー中のバインダーおよび可塑剤は最終的に気化させる脱脂工程で除去されるため、例え 100%の除去ができたとしてもそれが存在した空隙が問題となる。バインダーと可塑剤が存在した空隙および気化時に発生する経路による空隙は最終的に加圧焼成することにより、その存在はほとんど無くなるが、その時に体積が圧縮する要因となり予備成形時に完成形の近似にされていた形状が崩れてしまう。これを抑制する為バインダーおよび可塑剤の割合はその役割を実現できる最低限の量に止める必要がある。

バインダーおよび可塑剤の割合を少なくするため、少量でも結合力の大きいバインダーを用いる必要があるが、その他の要素として SiC 繊維への付着量も重要となる。付着量に対するスラリーのレオロジー的性質の寄与は大きく図 2.2.1-1 にまとめたように DEMO-NITE 法の SiC スラリーは高剪断速度時には剪断応力が低くなる擬塑性流体と剪断応力が一定の高さに達しないと流動しないビンガム流体の特性を示す傾向にある。擬組成流体であるメリットとしては速い速度では粘度が下がる為、繊維束内に浸透しやすい。またビンガム流体であるメリットとしては含浸中では繊維とスラリーはある程度の剪断応力によって流動するが、含浸後には剪断応力が慣性力および空気抵抗のみとなり弱くなるため流動せずに形状を維持することが可能となる。このようなレオロジー的

特性が発揮できる背景には溶媒中のバインダーの高分子鎖が関与しており、そのレオロジー的挙動と繊維の付着を解明することが求められている。

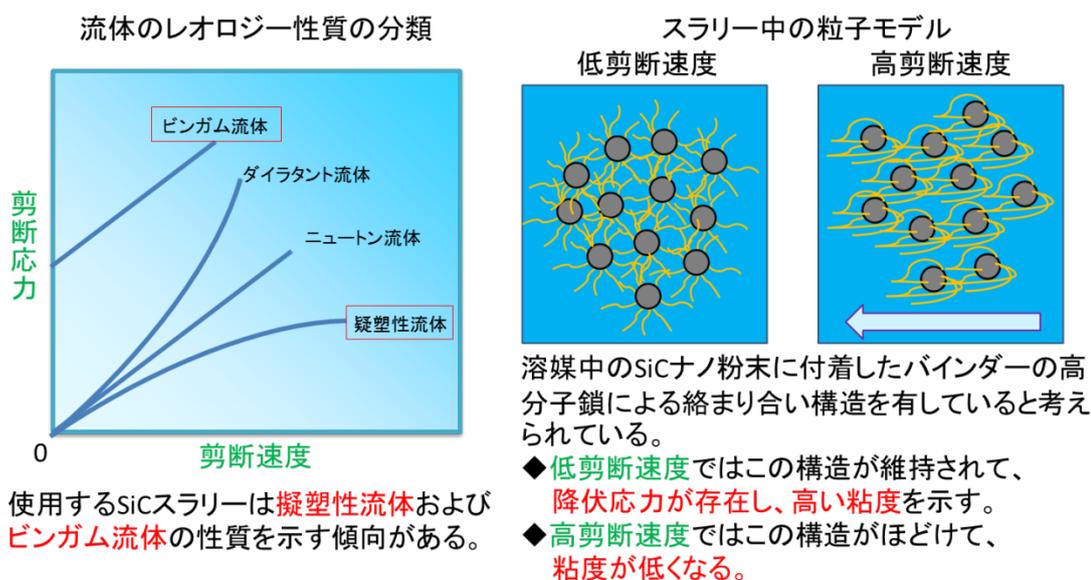


図 2.2.1-1 SiC スラリー特性およびマクロ的概念図

スラリーのレオロジー的特徴と繊維付着の関係を明らかにする為に、2種類のバインダーと各成分の組成比をかえて繊維への付着試験を行った。図 2.2.1-2 試験に用いたスラリー試料一覧を示す。図 2.2.1 3 スラリーによる繊維被膜試験の試料作製方法を示す。

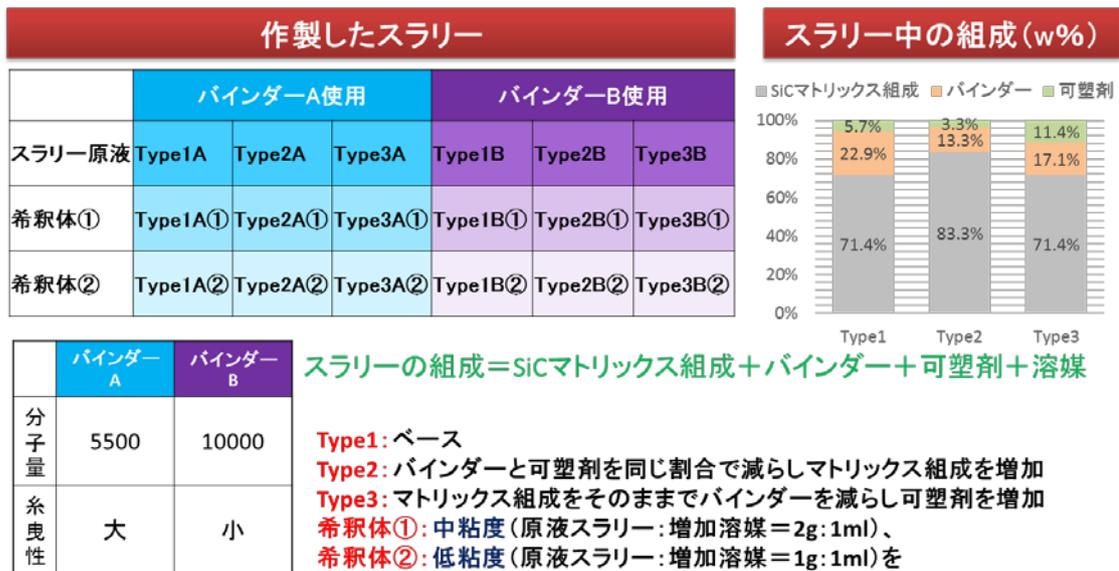


図 2.2.1-3 試験に用いたスラリー試料一覧

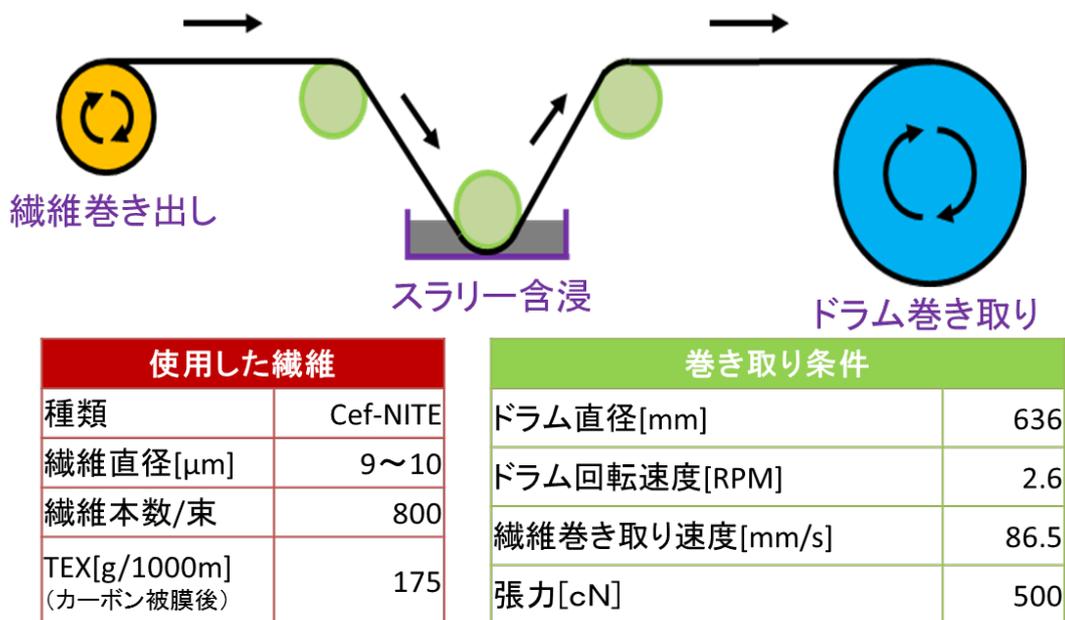


図 2.2.1-4 スラリーによる繊維被膜試験の試料作製方法

図 2.2.1 4 回転粘度計によるスラリーの粘度測定結果では、いずれのスラリーも擬塑性傾向を示した。図 2.2.1 5 スラリーのチキソトロピー値 (TI 値) は、高分子鎖の絡まり合い構造の速度に対する解けやすさの指標であり SiC ナノ粉末の多い Type2A、2B において高い TI 値を示し、Type3 ではバインダーの違いによる可塑剤の影響には違いがみられた。ニュートン流体(例えば水) では TI

値は1となる。

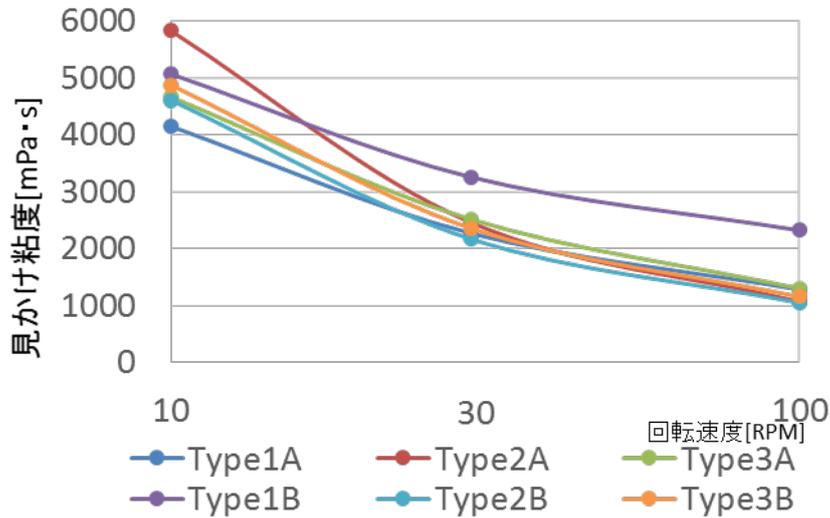


図 2.2.1-5 回転粘度計によるスラリーの粘度測定結果

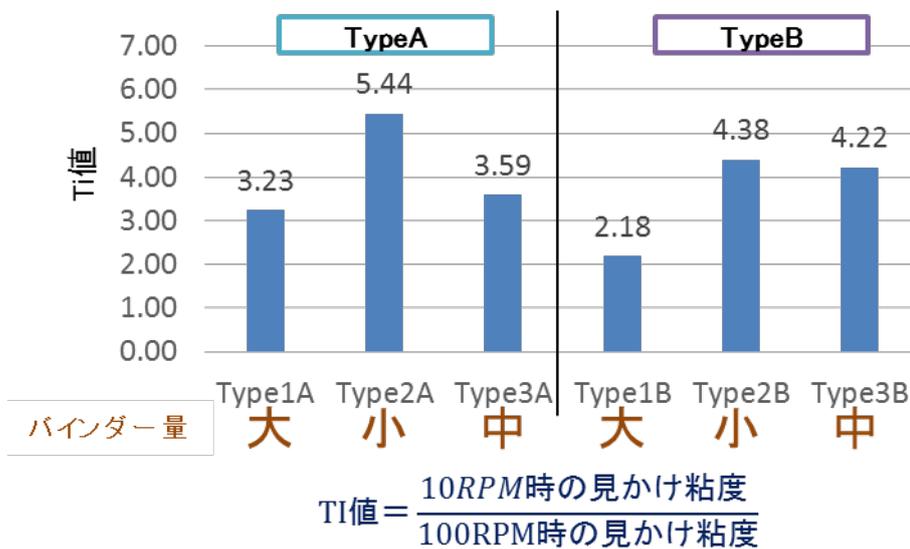


図 2.2.1-6 スラリーのチキソトロピー値

図 2.2.1 6 の振動粘度計によるスラリーの粘度においては非ニュートン流体としての特性が顕著となり、希釈度を高めることにより見かけの粘度は低下する。一方、分子量の多い Type2 は Type1 よりも大きな見かけの粘度を示すことも確認できた。

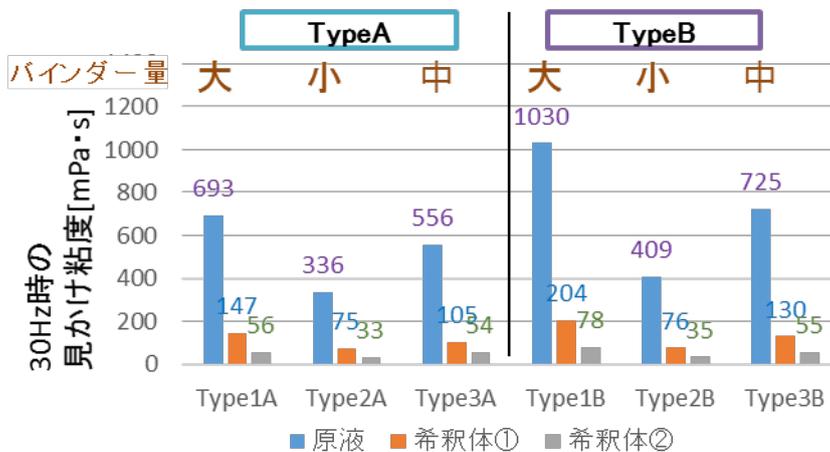
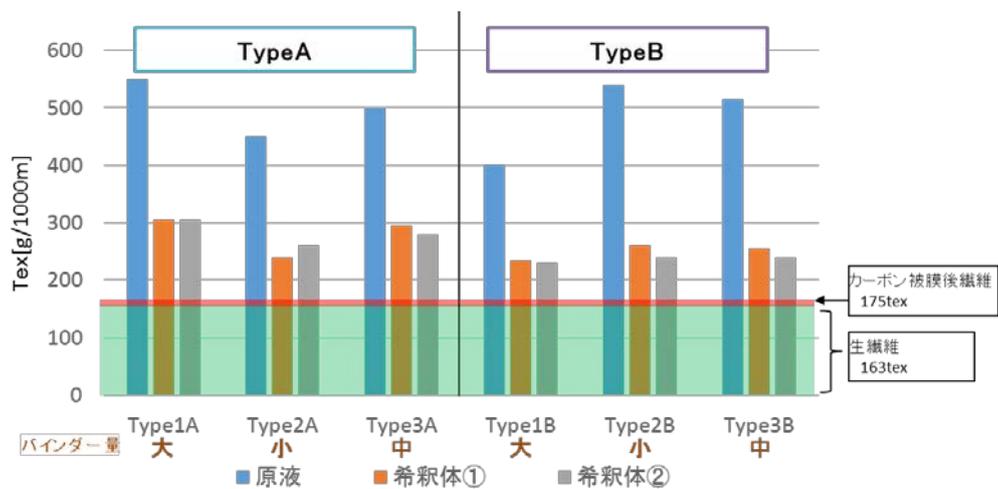


図 2.2.1-7 振動粘度計によるスラリーの粘度

図 2.2.1 7 のスラリー被膜繊維の TEX は試作品の 1000m 中の重量(g/1000m =tex) の計算値でこの中に繊維として 175tex が含まれている。

一般的に粘度が高いスラリーの方が付着量が多い傾向があるが、TypeB においては粘度の高い Type1B の付着量が一番少なかった。これはバインダーB の糸曳性が低く、付着しても落ちてしまった為と考えられる。また希釈体については、希釈量による付着量の差が少なかった。傾向として TypeA は組成割合を変えても差異は少なかったが、TypeB では高マトリックス濃度である Type2B が大きな値を示した。



※Tex(織度): 繊維の1000m中の重量→SiC繊維付着しやすさの指標

図 2.2.1-8 スラリー被膜繊維の TEX

図 2.2.1 8 の スラリー被膜繊維の表面状態原液ではマトリックス組成率の高い Type2A において乾燥時の収縮割れが確認されたが、同一の組成濃度の Type2B では確認されなかった。一方で高濃度スラリーでは、バインダーB はバインダーA よりも伸びる傾向があった。



図 2.2.1-9 スラリー被膜繊維の表面状態

図 2.2.1 9 のスラリー被膜繊維の切断面からはバインダー量が多いほど繊維

への付着が強固になり、繊維がバラバラになりにくい傾向にあることが判明した。

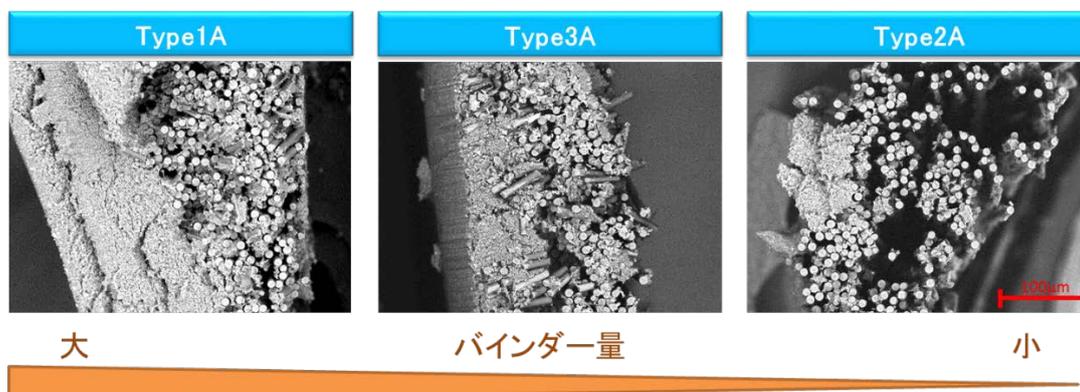


図 2.2.1-10 スラリー被膜繊維の切断面

2 種類のバインダーを用い、その組成割合および希釈度を変えたレオロジー特性の異なるスラリーを調整した SiC/SiC 中間素材試作品を作製する事により以下の知見を得た。

分子鎖量の多いバインダーB がより高い粘性を示した。しかし、バインダーの過度の添加は、乾燥後の繊維-マトリックス組成の結合力低下の原因となる事が確認された。バインダーBにおいて高マトリックス組成濃度で付着量が多く、表面に割れが発生しないスラリー条件の最適化に成功した。これらの知見をもとに、さらに以下のプロセスにおいて微調整を行い、中間素材の連続製造ラインでの製造に適した条件を決定できた。

## 2.2.2. グリーンシートの最適化検討

グリーンシートは SiC スラリーをシート状に乾燥させた中間素材であり、繊維束間のマトリックス形成のために使用される、図 4.2.2-1 は最適な条件で作製されたグリーンシートである。グリーンシートの前駆体である SiC スラリーは説明した通り SiC ナノパウダーと焼結助剤からなる SiC マトリックス形成物とバインダー、溶剤からなっている。

バインダーおよび溶剤はそれぞれ焼成前とグリーンシート形成時にそれぞれ

気化し、これらが存在していた部分は空洞となって、その分体積圧縮が起こるか空隙が焼成後もそのまま存在してしまう場合がある為、バインダーおよび溶剤の割合は SiC マトリックス形成という観点からは出来るだけ少ない方が好ましい。しかし一方でバインダーおよび溶剤の割合が少ないと中間素材が崩壊しやすくなるのと中間素材同士の粘着性が損なわれるので複雑形状の予備成形体を作製することが困難となる。これらの割合はそれぞれの作製難易度から総合的に調整する必要がある。

例え SiC スラリーの組成が同じだったとしても調合方法によってスラリーの特性は大きく変化する。例えばバインダーは溶剤に溶けるが、いきなり大量のバインダーを溶剤の中に投入するとバインダーは塊のまま表面の粘度が高くなり、内部まで溶剤が浸透しない状態となってしまう場合がある。このような場合は内部に浸透するまで時間がかかり、そのまま次の段階に進んでしまうとバインダーを使用した量に対して期待される粘性が低くなり、更に焼成後に大きな空隙が出来やすくなることが考えられるため好ましくない。この問題を解決するには粉ふるいにかけて少量ずつ投入しながら攪拌していくことで均等に分散することが可能である。

スラリーの調合後のシート化の工程においてもっとも重要なことは溶剤を乾燥させる蒸発速度である。いきなり高温や強い風量、乾燥した空気に曝してしまうと大きな気泡が形成されて表面が荒れたり、強い収縮力がグリーンシートに働いてしまい図 2.2.2-2 のようにひび割れや下部シートから剥離したりと不均質なグリーンシートが作製される。

グリーンシート作製時の問題点とその原因を図 4.2.2-3 にまとめた。これらは経験則に従ったものが多くその条件の定量化はこれからの研究課題である。

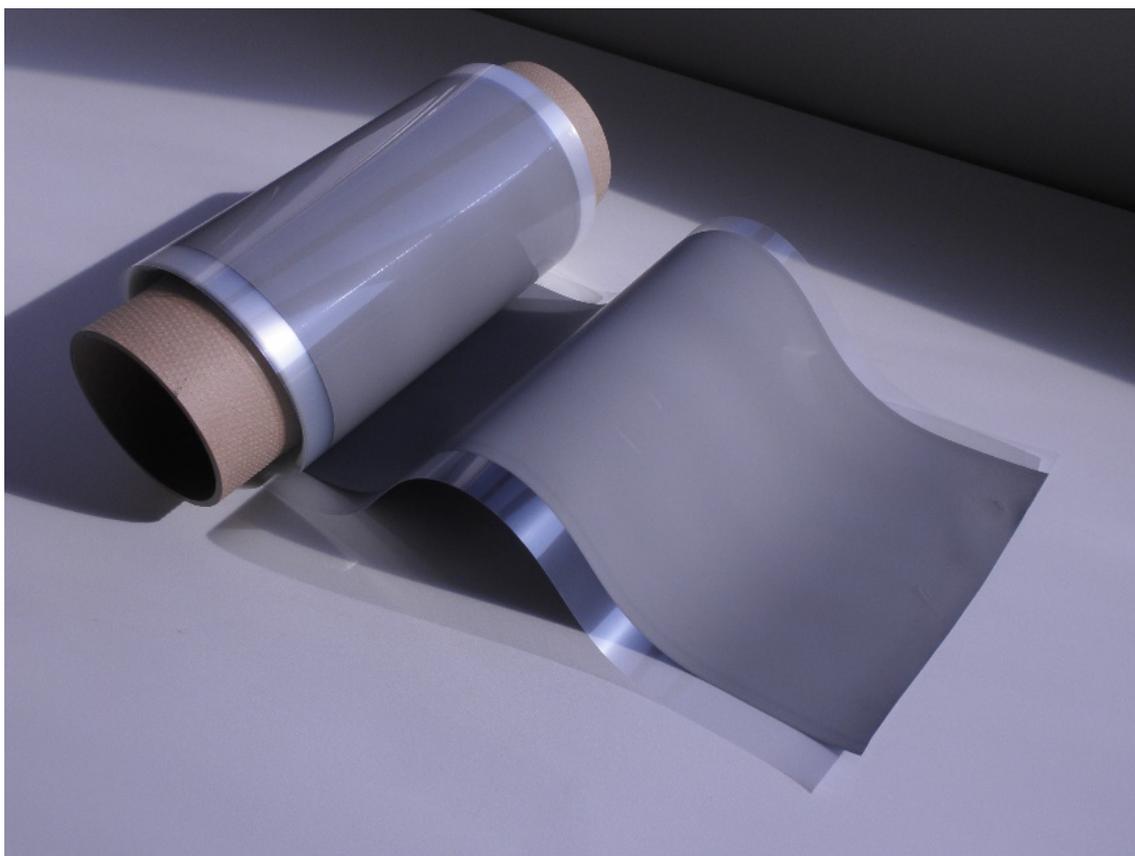


図 2.2.2-1 SiC グリーンシート



図 2.2.2-2 不適切な条件で製作した SiC グリーンシート

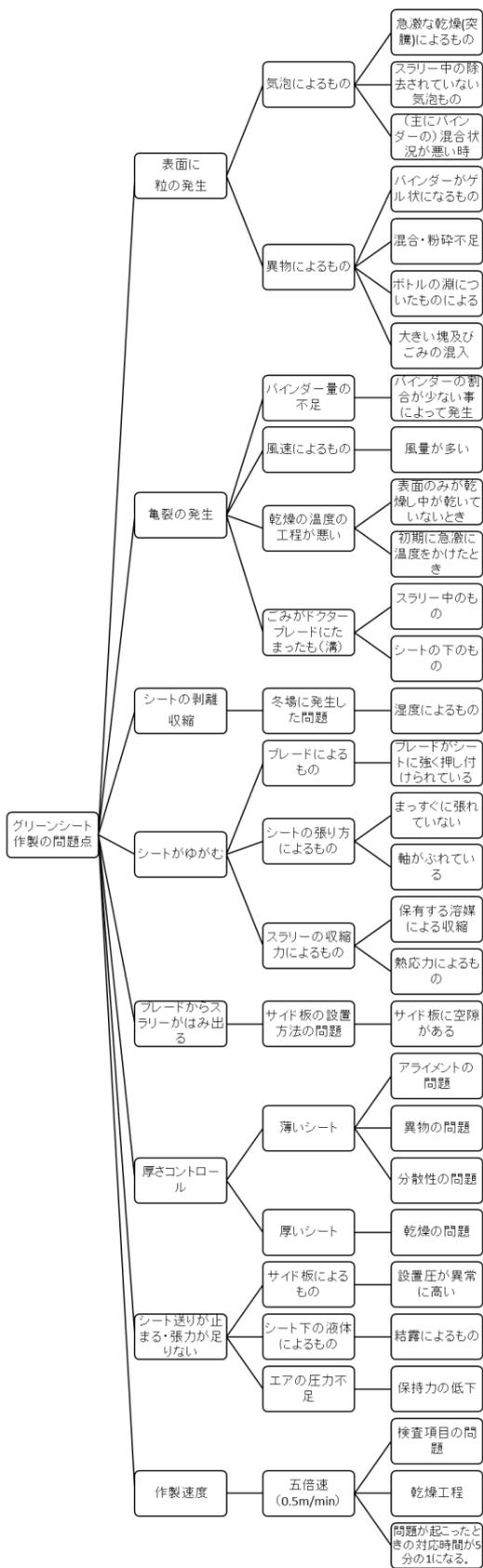


図 2.2.2-3 SiC グリーンシート最適化の系統図

### 2.2.3. プリプレグシートの最適化検討

SiC グリーンシートは SiC 粉末のみから構成されており、SiC 繊維を適切な方向でまっすぐ配置するには、SiC 粉末にあらかじめ SiC 繊維を一体とした中間素材を準備すると便利である。SiC プリプレグシートと呼称する中間素材は先の SiC グリーンシートを利用し、これにスラリーを含浸した SiC 繊維束を載せて一体化・乾燥させる。SiC グリーンシートと載せる SiC 繊維の量から粉末に対する繊維体積率を計算しやすくなる利点がある。実際の製作は SiC グリーンシートを張り付けたドラムに SiC スラリーを浸した SiC 繊維を巻き取ることで行うが、図 2.2.3-1 に示すように、強い張力で巻き取っていくことで、繊維束がやや扁平化し、グリーンシートの厚さが均一化され制御しやすくなる。巻き取りにおいては特に SiC 繊維はドラムに固定されていないために SiC 繊維に付与する張力には限界があり、後述のプリコンポジットリボンに比べると繊維束の扁平化は小さい。

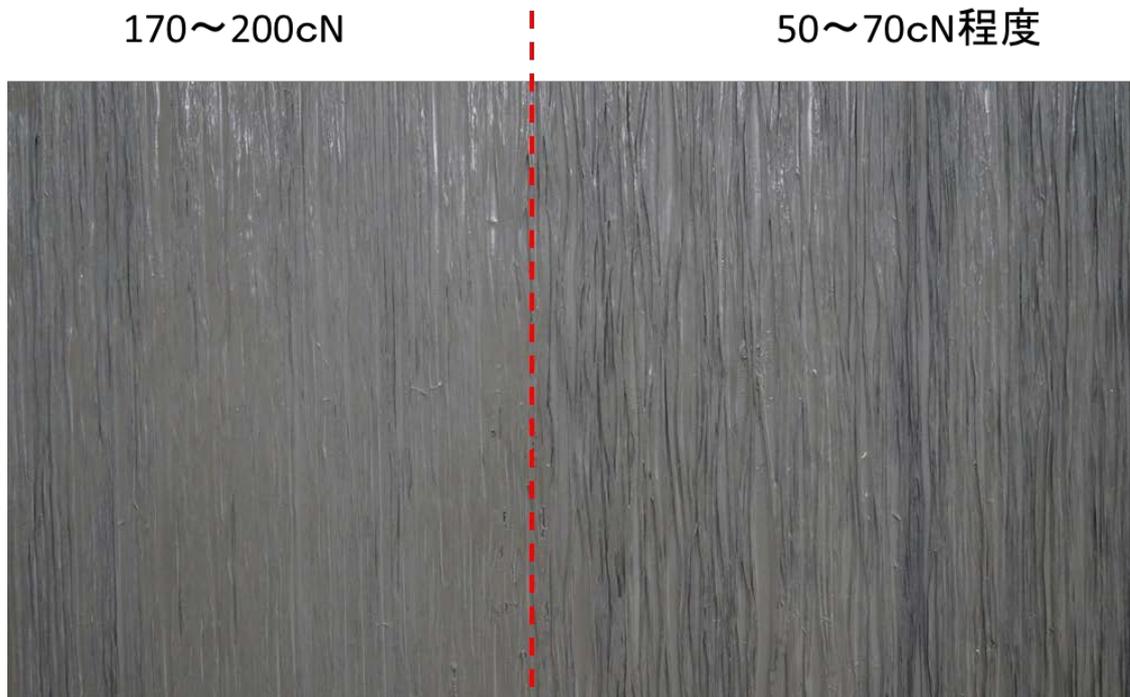


図 2.2.3-1 SiC プリプレグシートの表面と繊維張力の関係

## 2.2.4. プリコンポジットリボンの最適化検討

プリプレグシートは幅が広く、板材を作るには都合が良いが、管材を作る際には冊状に切り出して巻きつけていく必要があり、より幅が狭く連続したプリプレグシートを開発した。プリコンポジットリボン (PCR) と名づけられ、実際に SiC/SiC 燃料被覆管製作に用いられた。図 2.2.4-1 にプリコンポジットリボンの製造工程を示す。プリコンポジットリボンにおいても繊維束の開繊処理を行う必要がある。この開繊した繊維束に SiC スラリーを含浸し、さらにローラーの間を通過させて 100-200  $\mu\text{m}$  程度の厚さに扁平化させる。そのままの形状で乾燥させてボビンに巻き取ってプリコンポジットリボンとする。

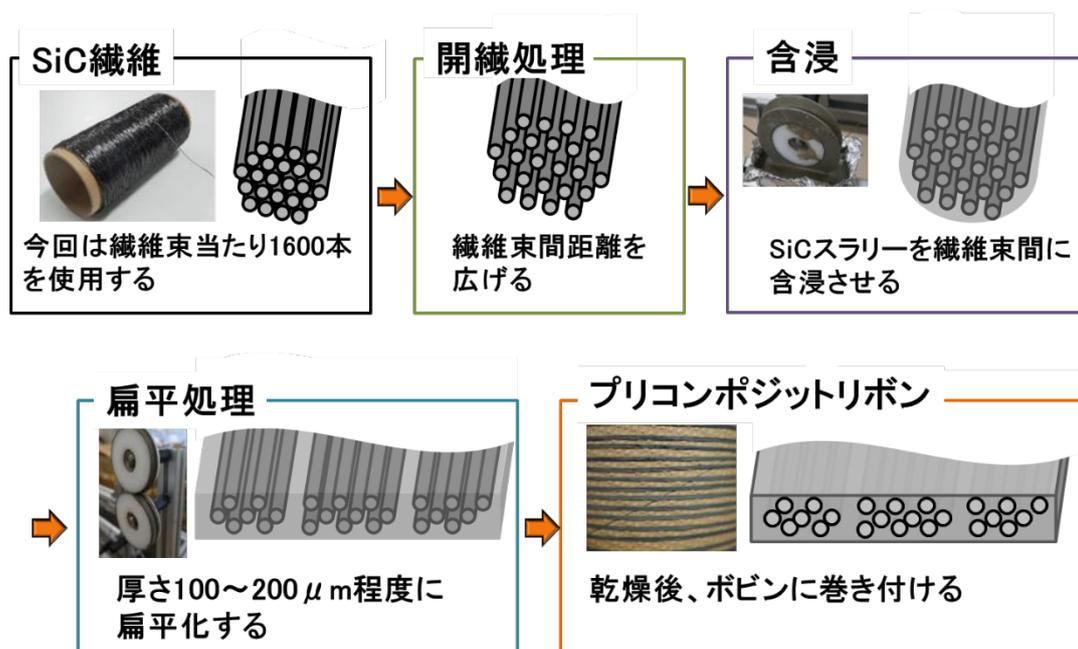


図 2.2.4-1 プリコンポジットリボン(PCR)の製造工程

## 2.2.5. プリプレグシートとプリコンポジットリボンの比較

プリコンポジットリボンは 0.5 mm程度の厚さになるプリプレグシートに比べて 0.1-0.2 mmと薄く、ローラーによって繊維束が扁平化されているために繊維束

がより開繊されており、加圧焼結時に SiC スラリーが繊維束内に含浸されやすいという点がある。また管材を製作する際には UD プリプレグシートを用いると繊維構造がクロスプライにならざるを得ず、また繊維配向もプリプレグシートの弾力の問題から最大で中心軸から±30°程度に限定される。プリコンポジットリボンでは後述の巻き取り装置を利用して張力を制御することで、自由に繊維配向を選ぶことができる。SiC 繊維を配置の精度も高くでき、強化材構造を織り込み構造にすることも可能である。

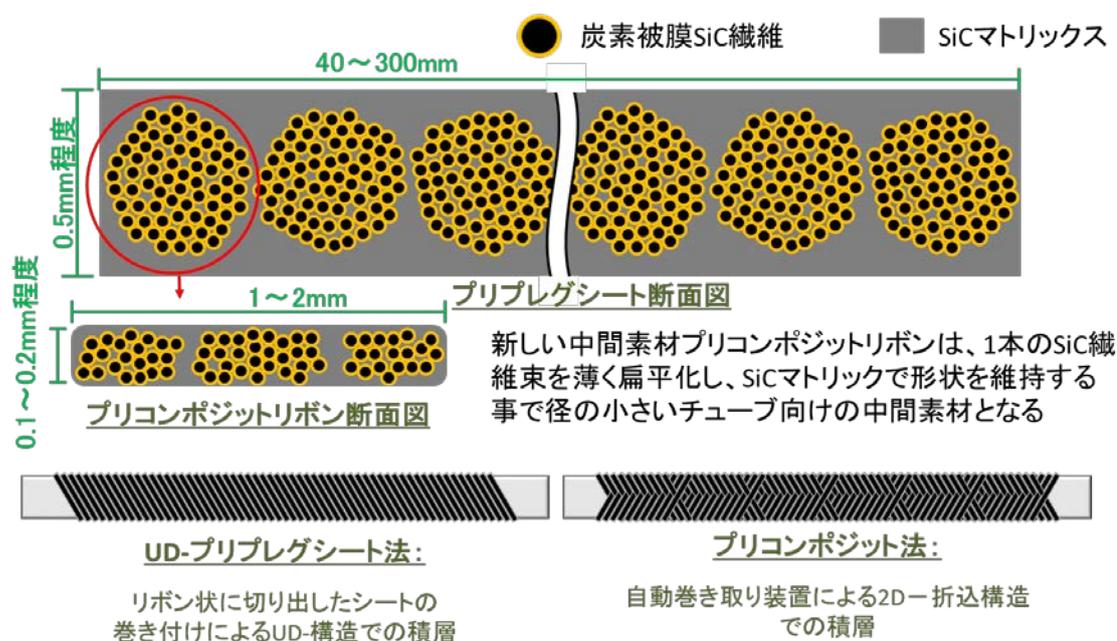


図 2.2.5-1 プリプレグシートとプリコンポジットリボンの概念比較図

## 2.3. プリフォーム製造の最適化

### 2.3.1. PCR 巻き取り装置の開発

プリコンポジットリボンは巻き取り装置のに設置された芯棒を回転させ、これに巻きつけていく形で行う。図 2.3.1-1 に示すようにプリコンポジットリボンのポビン位置は固定され、SiC 繊維はポビンから、ポビンに取りつられた張力調

整装置に従った張力で送り出され、芯棒に巻き取られていく。芯棒を載せた台は設定された速度で移動し、設定された回転速度で芯棒が回転する。このシステムでは最終製品の長さ分だけ台の長さが必要となるが、ボビン数を増設しやすく、繊維構造をフレキシブルに変更しやすい利点がある。

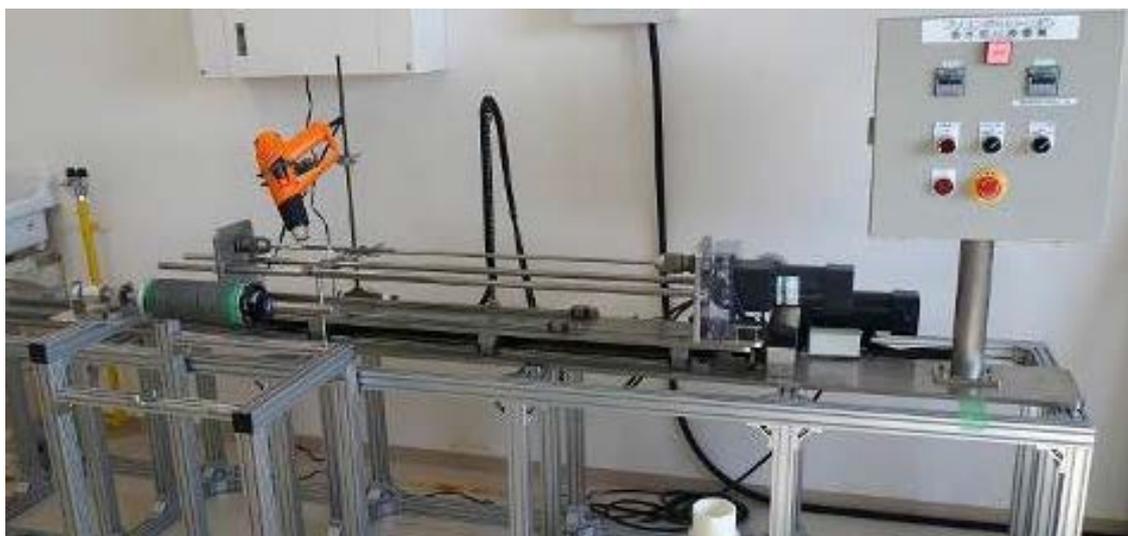


図 2.3.1-1 プリコンポジットリボン巻き取り装置の外観

ボビンから送り出されたプリコンポジットリボンに巻きつけられていくが、加熱してバインダーを軟化させる必要がある。図 2.3.1-2 はサーマルビジョンで計測した巻き取り部の温度で、この画像では 90℃に加熱されている。巻き取りにおいては室温を一定にしておくが、巻き取り温度を一定に制御しておくことで、高温すぎてバインダーが流れ出したり、逆にプリコンポジットリボンが硬すぎて適切な位置に繊維を配置できないなどの影響を防ぐことができる。

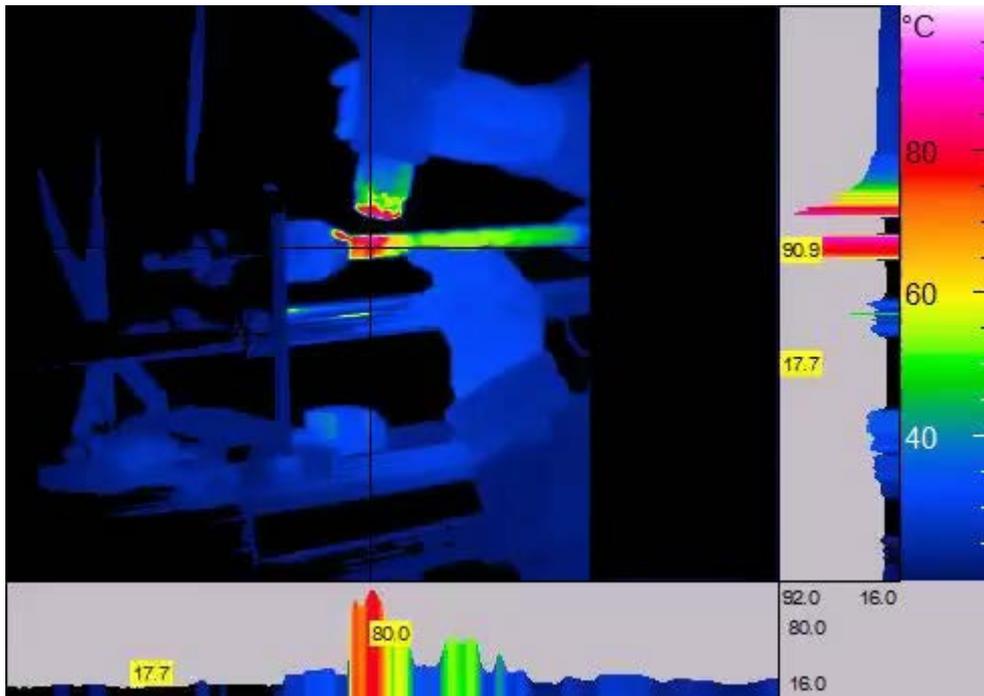


図 2.3.1-2 プリコンポジットリボン巻き取り時の温度計測

### 2.3.2. 温間等方圧加圧装置の開発

NITE 法は粉末の液相焼結の応用であり、プリフォームは焼結時に体積が収縮する。SiC 繊維は高結晶化繊維を使用するために体積変化は生じないため、プリフォームにおいて配置された SiC 繊維はマトリックスの焼結の進行に従ってゆがんでいく。この影響を最小限にする手法として、バインダーが軟化する温度域で等方加圧を行いプリフォーム中のマクロポアを消滅させる手法を開発した。図 2.3.2-1 は温間等方加圧装置の外観、図 2.3.2-1 温間等方加圧装置のシステム図である。作製中の SiC/SiC 管材のプリフォームは定期的にビニル製のバッグに真空封入され、温間等方加圧装置中で水圧により等方加圧が行われる。各段階でマクロポアを消滅させて硬く締まったプリフォームを製作できる。このプロセスによって加圧焼結時の収縮を SiC マトリックスの焼結に伴う体積収縮に限定することができ、繊維配向の乱れを抑制することができる。



図 2.3.2-1 温間等方加圧装置の外観

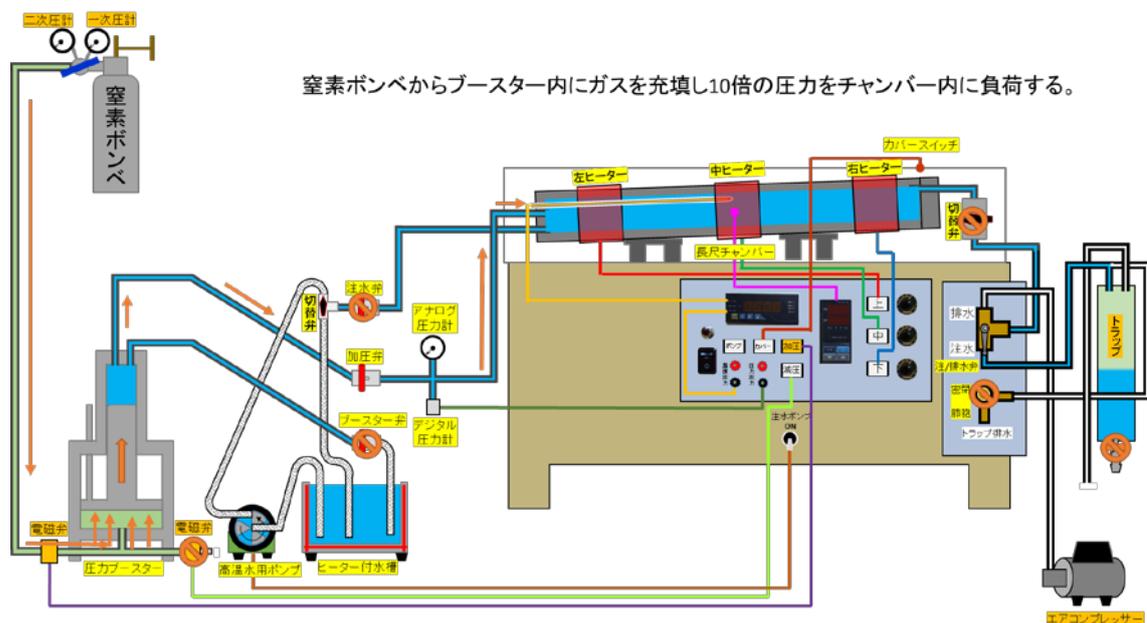


図 2.3.2-2 温間等方加圧装置のシステム図

### 2.3.3. ホットローラープレスフォーミング装置の開発

プリコンポジットリボンを巻き取り装置で巻いていくものの、温間等方加圧

プロセスの中間段階でもマクロポアを可能な限りつぶしておかないと、温間等方加圧段階で繊維配向の乱れが生じる。ホットローラープレスフォーミング装置（HRPF）は数層の巻き取り毎に機械的な加圧を加えてマクロポアを除去し、プリフォームの真円度を確保する装置で、加熱可能な回転する 3 本のローラーから構成される。下部ローラーは二本の間にプリフォームが設置され、上部ローラーにより加圧されつつ回転し、その圧力でマクロポアの除去と真円度の確保が行われる。温度は上部ローラー中央部で測定され、管理される。

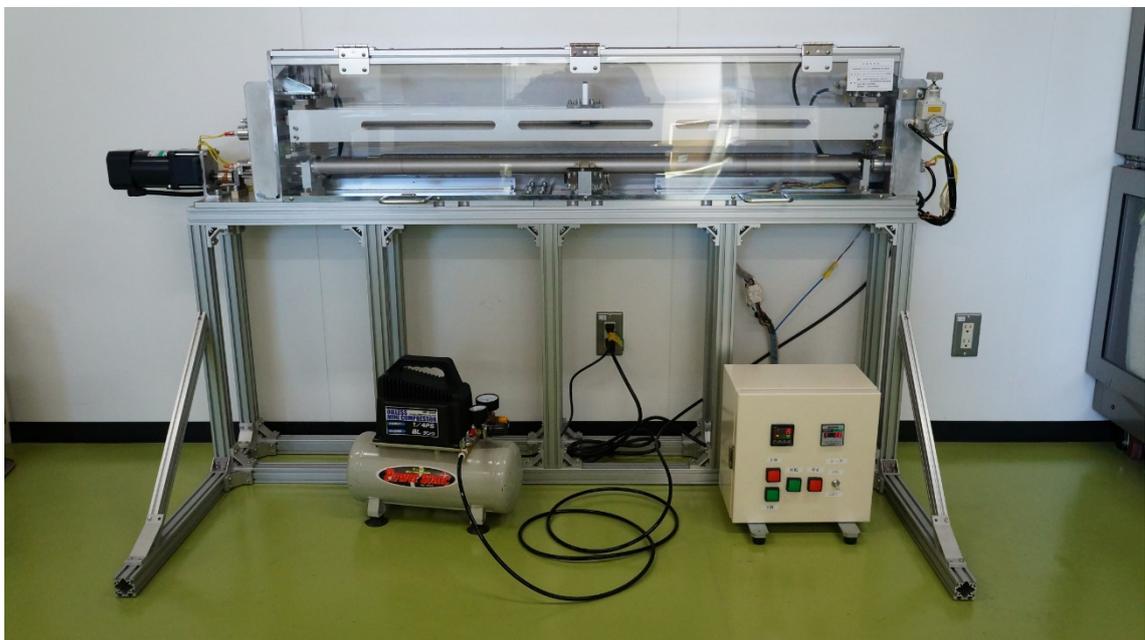


図 2.3.3-1 ホットローラープレスフォーミング装置の外観

### 2.3.4. 高密度化処理結果

図 2.3.4 1 は予備成形体の各工程での外径 10 地点での寸法誤差の合計を積み上げグラフで示したものであり、SiC/SiC 中間素材のレイヤーを巻いてグリーンシートを張り WIP、HRPF の順番で処理を行い、その後次の層に移行していった時の外径の差を示している。

WIP 処置を行った後はそのままのものよりも平均化しており、その後 HRPF をするとさらに寸法誤差が少なくなっていることがデータとして示されている。

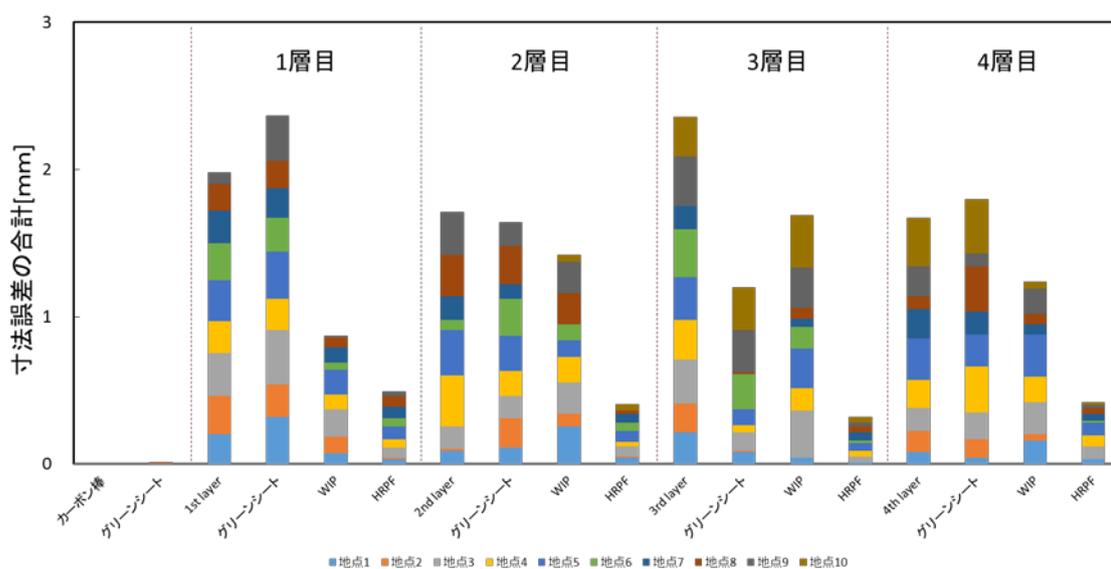


図 2.3.4-1 各工程での 10 地点での寸法誤差の合計

## 2.4. 第 2 章のまとめ

本章では NITE-SiC/SiC 複合材料の特性向上に寄与しているプロセス上の改善について、新しいプロセス概念を示し、基幹技術となる中間素材製造の最適化、プリフォーム製造の最適化を示し、大量生産に対応できる連続製造プロセスの提案を行っている。

### 第3章. 気密性材料としての検討

#### 3.1. 気密性試験の位置づけ [1-11]

環境・エネルギーシステムにおいて気密性は(1)熱交換器として2つの流体の混合防止、(2)真空・ガス置換系の密閉容器、(3)スラスタノズルなどの推力変換の効率性の向上や(4)放射性物質などの有害物質の閉じ込めの為に必要な特性である。これらの基準を満たす構造材が求められている。本来、炭化イ素は核融合炉のガス透過防止用の被膜として期待されている[1]ことからわかるようにガス透過量は極めて小さい、しかしこれらの被膜は母材との熱膨張率差により破壊される場合が多く実用化に至っていない。また SiC/SiC 複合材料ではマトリックスが十分に充填されない製法だと気密性の確保は困難であり、SiC/SiC 複合材料を用いた原子力および核融合炉の構造材の適用の為に課題の一つとして懸念されている[1]。例えばフランスの原子力・代替エネルギー庁のCEA では気密性を確保するために金属層を2つのSiC/SiC層で挟んでSandwichと名付けた構図のチューブ材を公表している[2]。アメリカでも気密性を確保するためのモノリシックSiCの上にSiC/SiC複合材料を被膜したチューブ材を公表している[3]。これらはSiC/SiC複合材料だけで気密性を確保することは困難だったので代案として開発がなされたものである。NITE法によるSiC/SiC複合材料は極めて密度が高く作成できることが知られており、気密性の確保も他の製法と比べて原理的に容易である。この章ではSiC/SiC複合材料の気密性について測定結果をもとに評価する。

##### 3.1.1. SiC/SiC 燃料被覆管としての気密性

第2章で述べたようにSiC/SiC複合材料は事故時の高度な安全性を担保するため原子力の燃料被覆管として用いられることが期待されている。燃料被覆管に求められる特性の一つとして核分裂生成物質(FP)の閉じ込めは安全性にかかわる重要な項目である。

図 3.1.1-1 に SiC/SiC 燃料被覆管の FP 閉じ込め性能評価チャートを示す。

被覆管の外部に FP が漏出されるのは大まかに分別して亀裂や空孔による粘性流と格子間拡散による分子流に分けられる。粘性流レベルの FP 透過を気密性評価、分子流レベルの FP 透過を拡散性評価とした。本研究では基礎的な検討として気密性評価を行う。拡散性評価としてはすでにモノリシック SiC での評価は古くからされており、金属材料よりも優れた低拡散性を持っている。しかし SiC/SiC 複合材料はすでに述べられているように異なる界面が多く存在し、それに伴い亀裂や空孔が多く粘性流レベルの透過が問題となっている。燃料被覆管としての気密性としては、例えばハルデン炉では燃料被覆管の基準として He 漏れ試験スプレー法で燃料キャプセル非装荷時： $4 \times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  未満、燃料キャプセル装荷時： $4 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  未満のリーク量が基準となっている。本研究ではこの基準を元に気密性試験を行い、それに強度的な負荷や環境的な負荷を加えて SiC/SiC 燃料被覆管としての閉じ込め性能を評価する。

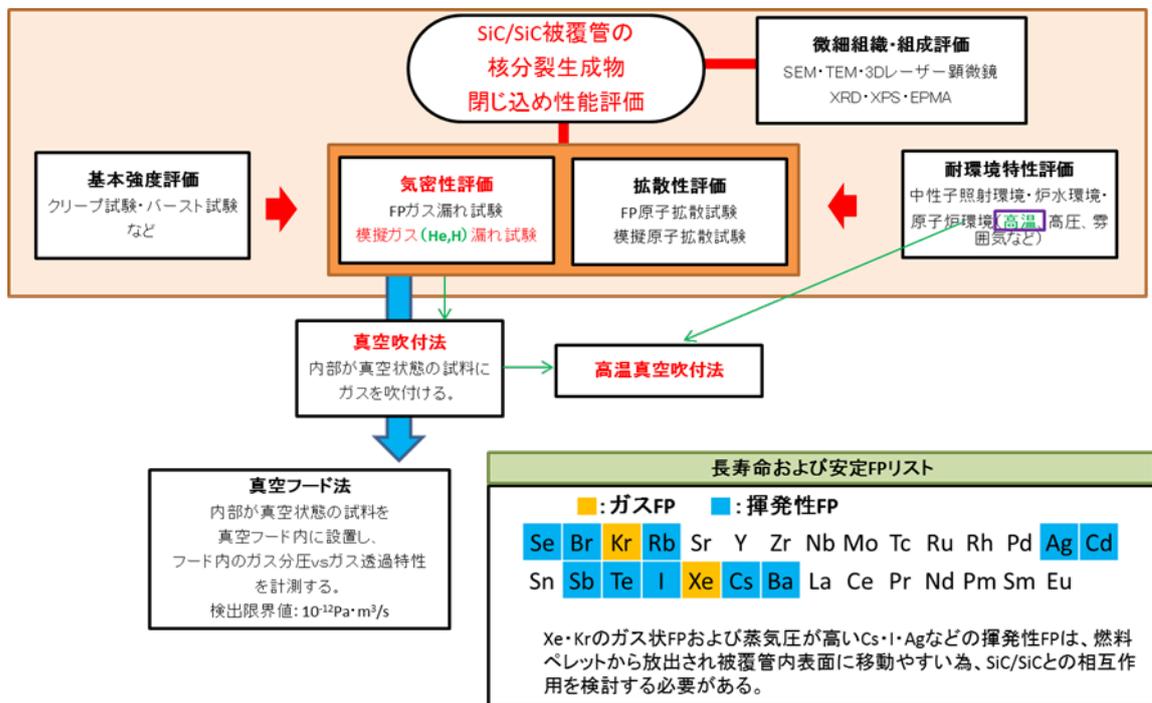


図 3.1.1-1 SiC/SiC 被覆管の核分裂生成物の閉じ込め性能評価

FP は様々な物質が作製されるが、特に大気圧で気体や液体状態の FP ほど環境に放出されやすく注意が必要である。これらの FP は原子半径が 1.10~2.35 Å ほどであり、照射や化学反応による影響などを気にしなければ、より小さい 0.32~0.38 Å である原子サイズの水素やヘリウムの方が閉じ込めることは難しい。

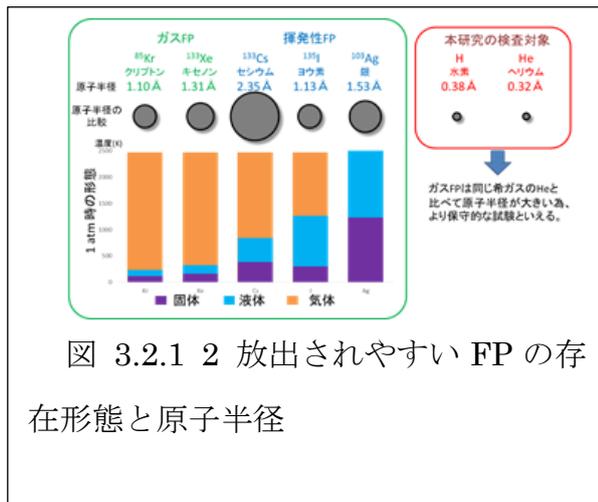


図 3.2.1 2 放出されやすい FP の存在形態と原子半径

被覆管の閉じ込め性能の基礎的な性質を確かめるため保守的な試験として水素およびヘリウムをトレース材として用いて試験を行う。

### 3.1.2. 核融合炉構造材としての気密性

ブランケットには水素同位体（重水素、トリチウム）およびヘリウムに対する気密性が必要となる。これらの物質は分子量が小さく、水素原子に乖離する為、金属材料では透過量が多いため、金属材料の表面に透過量の少ない SiC を含むセラミックスを被膜することによって透過を防ぐ透過防止膜をつける研究が行われている。しかしこれらの被膜と母材は熱膨張係数が大きく異なるため高温において機能することは難しい。SiC/SiC 複合材料であれば自身の透過量も低く熱膨張率差問題も解決出来るため保護膜を使用するという選択肢も十分に考慮できる。

### 3.1.3. その他エネルギーシステムにおける気密性

この他にも火力発電のタービンブレードや風力発電のブレード、航空宇宙分野のスラスターノズルにおいても一次的なエネルギー流体を受けて二次的なエネルギーへ変換する為にはある程度の気密性が必要であるが、熱交換器や真空容器に求められるよりも気密性の仕様は緩和される。

### 3.2. 基礎的な気密性試験方法 [12]

気密性試験は液体を用いた試験、空気や特定のガスを用いる方法に分類される。さらに透過物質、透過物質を検知する原理・手段によってさまざまな試験方法に分類される。各試験方法はリーク大きさによって適用できる範囲があり、図 3.2-1[3]は気密性試験における一般的な測定範囲である。リーク量の単位  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  は  $1\text{Pa}$  で  $1$  立法メートルの気体が  $1$  秒間に流れる量と定められており、大気圧に変換すると  $1\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}\doteq 9.87\text{atm}\cdot\text{mL}/\text{s}$  となり約  $100$  秒で  $1\text{L}$  ほどのリーク量となる。また  $10^{-10}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  では  $1\text{mL}$  の漏れに約  $32$  年間かかる。このようにリーク量は大きな隔りがありリーク量に応じた試験法が望まれる。

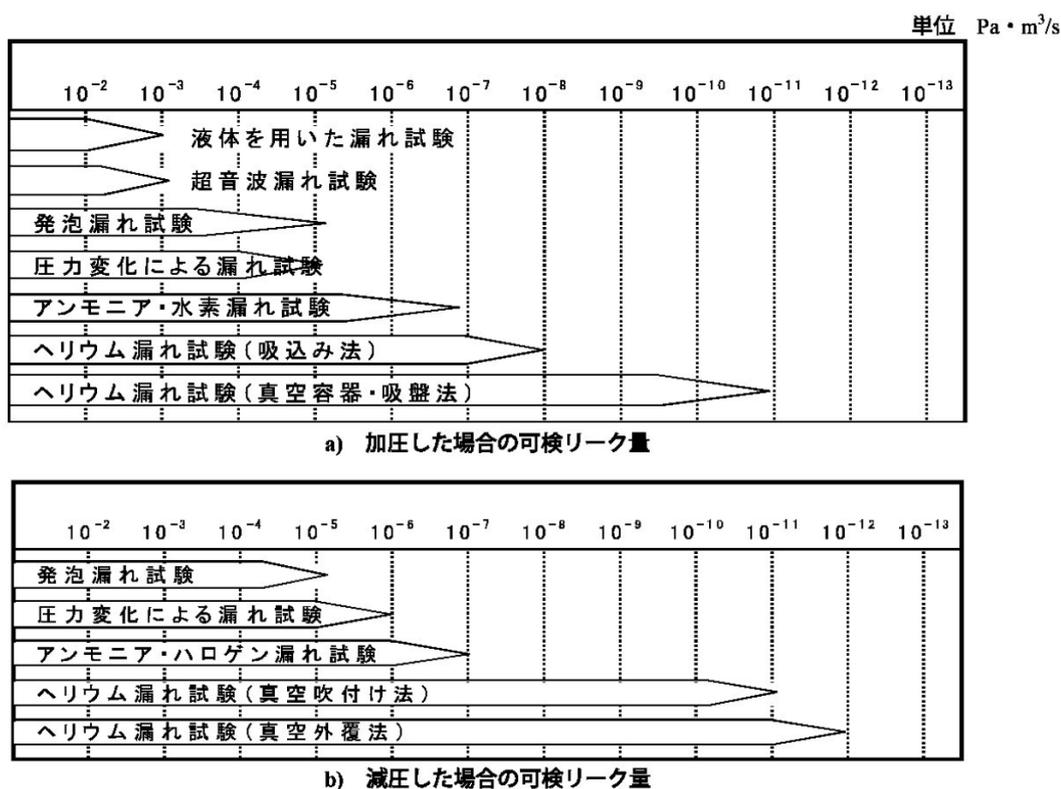


図 3.2-1 各試験における一般的な可検リーク量測定範囲[3]

図 3.2-2 は気密性試験法の系統であり試験体の形状および加減圧、サーチ材とその検出方法の分類によってさまざまなものがある。簡単に説明すると、発泡とは、目に見えるほどの泡を検出する方法で、視認および発泡の量を計測す

ることによりそのリーク量を計測する試験で比較的大きいリーク量の試験体に用いられる。ヘリウムとは、分子量が小さく科学的に安定的な He ガスをトレーサ材として検出する試験方法で極めて小さいリーク量の試験体に用いられる。圧力変化とは、試料およびそれに面した別の空間の圧力差による移動量を計測する方法で先に紹介した 2 つ試験方法の中間程度のリーク量の試験体に用いられる。その他の試験方法はトレーサ材をヘリウムから他のガスに変えた方法や、化学反応により変化する表面被膜材とトレーサ材をセットで用いたもので比較的大きいリーク量の経路は反応によって表面が変化しわかるようになる。

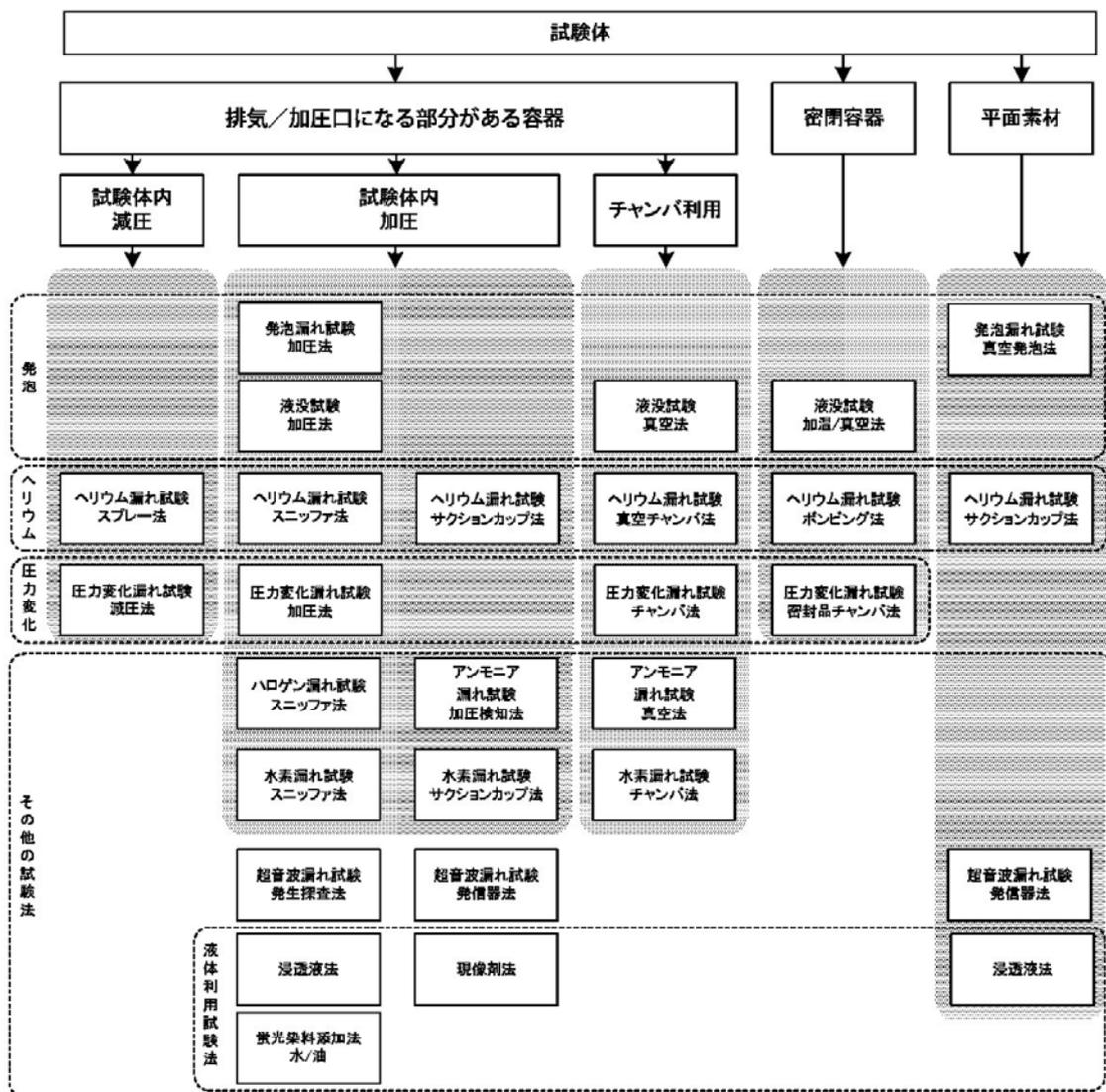


図 3.2-2 気密性試験の系統

### 3.3. 各物質に対する気密性

本研究では NITE-SiC/SiC 複合材料の気密性を評価するため、エネルギーシステムでの実用化において問題となる各種の物質(ガス)に対する気密性、透過特性を調べる。調査対象としては作成された各世代に分けて初期の試作品である Generation-0 (G-0) <2012 年 1 月製造>、より均一化した Generation-1 (G-1) <2014 年 1 月製造>、更に改善を行った Generation-2 (G-2) <2014 年 8 月製造>の燃料被覆管用のチューブ材を設定し、試験を行った。試料寸法はそれぞれ外径 12mm、内径 10mm、長さ 200mm である。

#### 3.3.1. 空気に対する気密性

燃料被覆管の開発の初期の段階である G-0 は大きい欠陥を持つ管が多く存在した。例えば図 3.3.1-1 では作製された G-0 のチューブ材の片側を封止し、もう一方から圧縮空気を送り込んだ時の写真である。チューブの内圧を高くすると外部表面の一部から気泡が発生し内圧が高くなるにつれてより気泡の出る範囲が広がっていく。このことからこのチューブ材では最初に気泡が発生するところの漏れの貫通孔は一番空気が通り易く、内圧が上がると共により空気が通り難い貫通孔からも気泡が発生したことが伺える。こうしてリーク量の多さが対照的に比較でき、その部分をより詳細に調査することによりリークの原因が特定でき、改善することが可能となる。またこの方法で検出されるリーク量は  $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  程度までであり、G-1 および G-2 のチューブでは気泡が発生することは無かった。

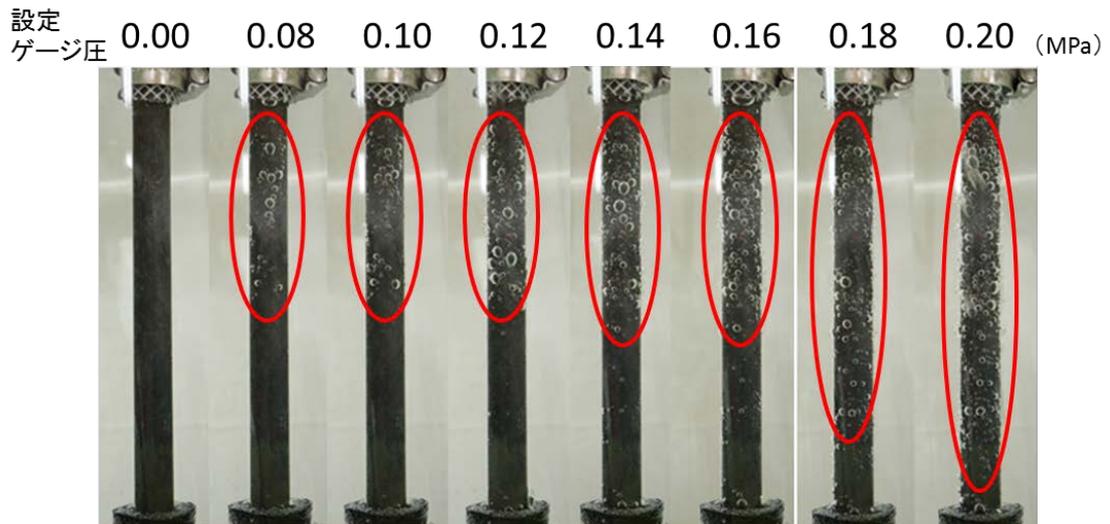


図 3.3.1-1 水没試験の例

### 3.3.2. ヘリウムに対する気密性

SiC/SiC 被覆管の He リーク測定機構概念図を図 3.3.2-1 に示す。まずは試料 (samp) の接続無しでのポートを閉じ、装置内部を真空にしてリークディテクターシステム内に校正用 He ガス孔 (CL) から一定分圧の He を流し、質量分析計 (MS) で質量数  $e=4$  の He を検出することにより、その検出値によりリーク量を校正する。He リーク量によって①と②のポートを開閉し、He 量の大きいグロスリークフローだと油回転ポンプ (RP) 側から入ってある程度薄められた He ガスを MS によって検出する。より He 量が少ないファインリークフローだとターボ分子ポンプ (TMP) と MS に近い管から入りそのまま MS で検出される機構である。片側封止した試料のもう一方から接続リークディテクターシステムに接続し、をまずは平衡状態となるまで内部を RP および TMP によって真空排気する。この時の気密性の悪い試料の場合は到達真空度が高くなり、大気中に存在する 0.0005 %のヘリウムが検出される。その後、He ガスボンベからノズルを用い試料に吹き付けてリーク量およびリーク箇所を評価した。

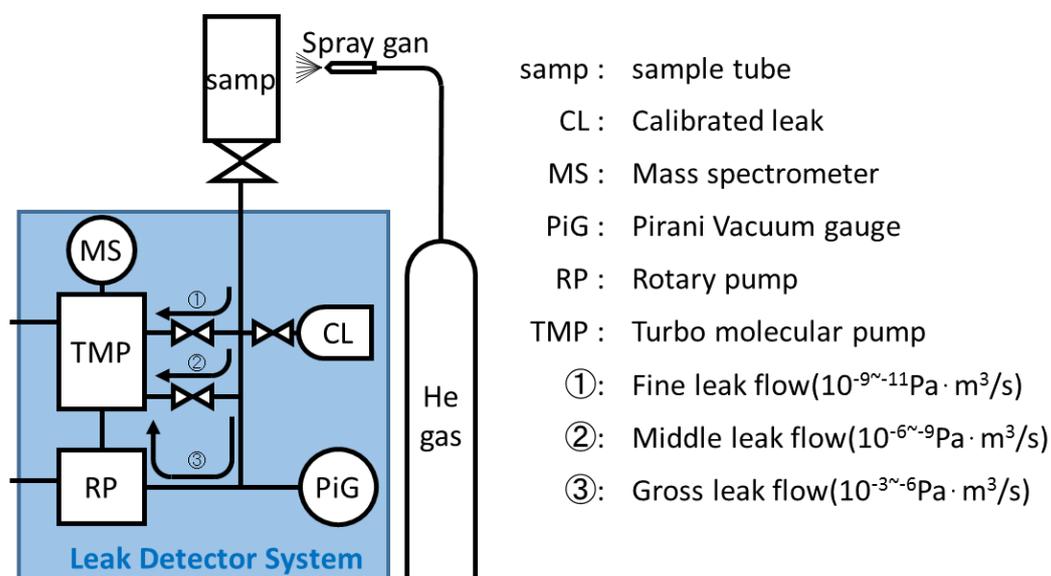
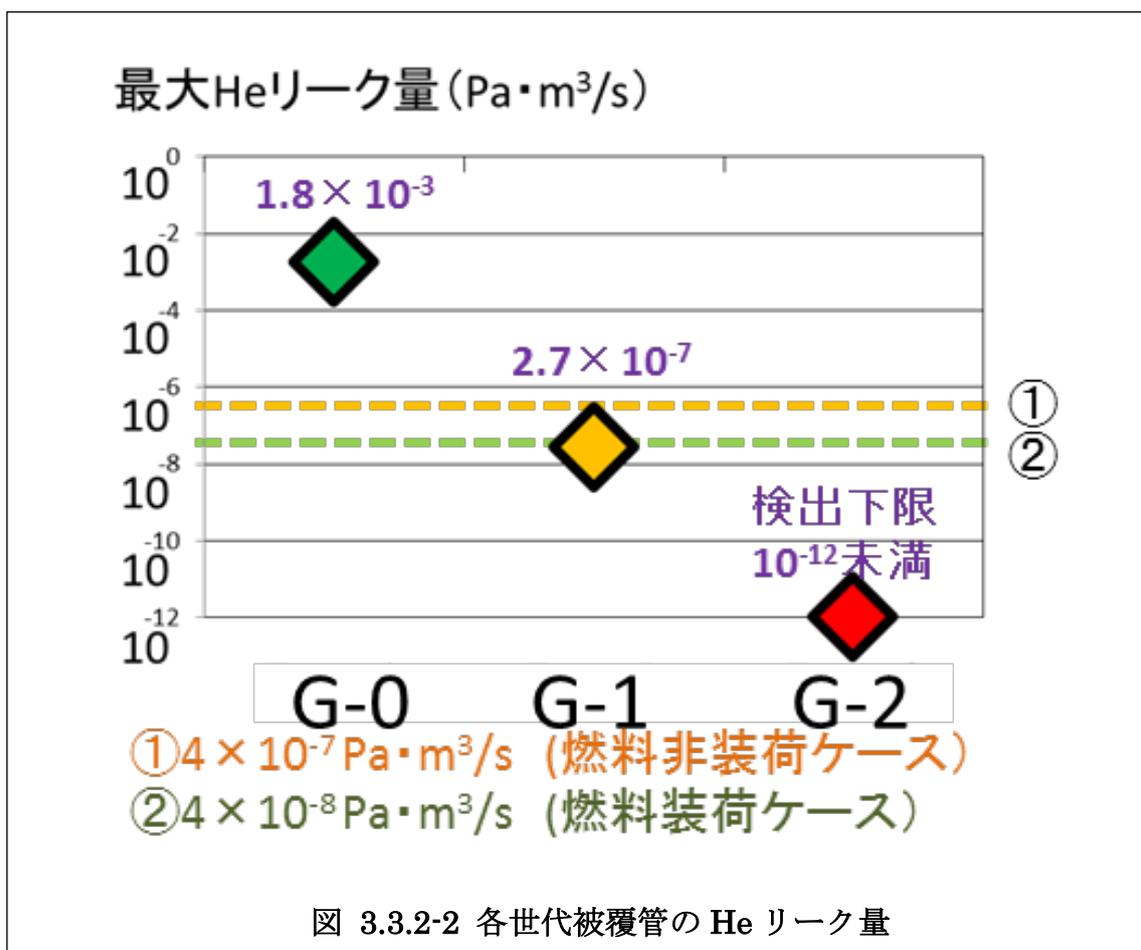


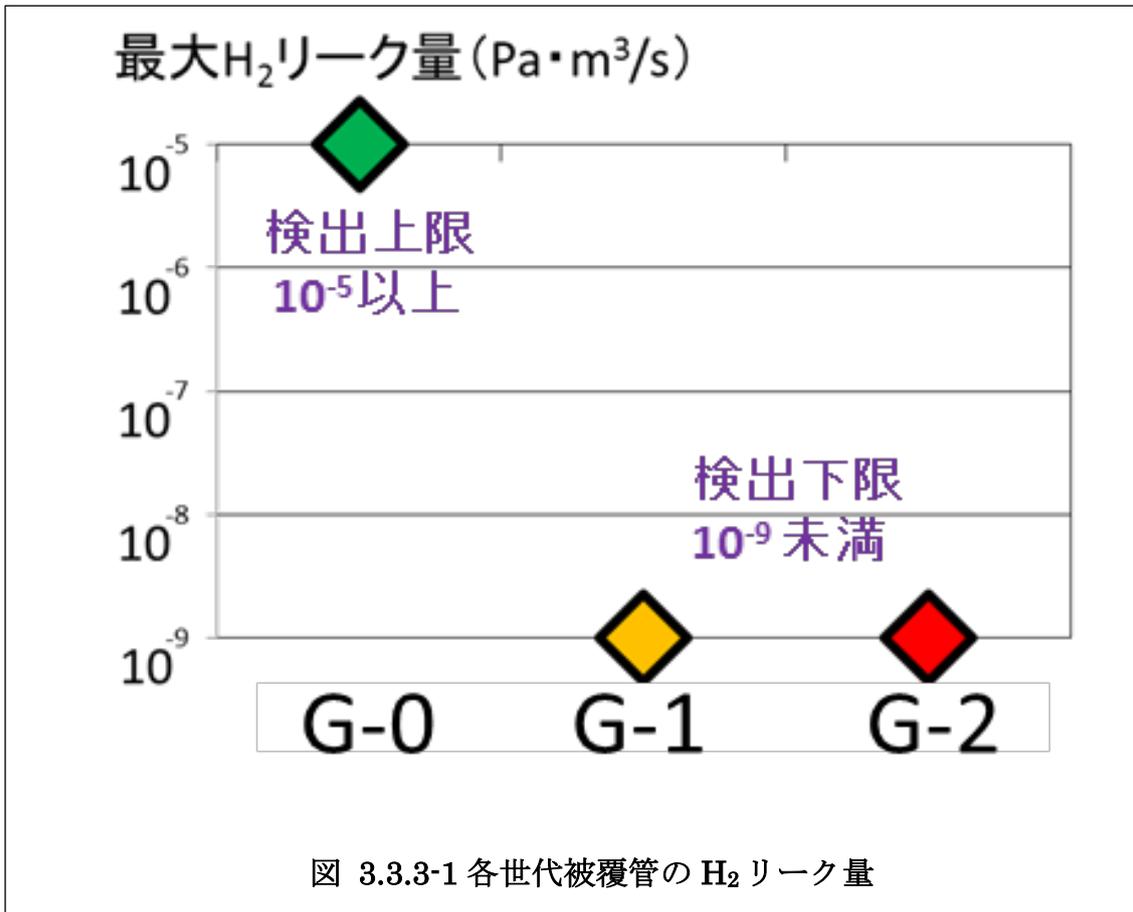
図 3.3.2-1 SiC/SiC 製チューブの He リーク試験機構概念図

図 3.3.2 2 に各世代の被覆管の He ガスにおけるリーク量を示す。初期の作製物である G-0 の He リーク量は  $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  であり、水没試験で検出される  $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以上の範囲内になっていた。G-1 のリーク量は  $2.7 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  であり、ハルデン炉での燃料非装荷ケースと燃料装荷ケースの基準を満たしていた。G-0 の He リーク量は検出下限の  $10^{-12}$  未満なり He リーク試験機では検出できなかった。



### 3.3.3. 水素に対する気密性

各世代の SiC/SiC 被覆管の H<sub>2</sub> に対する気密性の測定は図 3.3.2-1 の試験機構に Ar : 99%、H<sub>2</sub> : 1% の混合ガスボンベを接続して、MS で質量数 e=2 を検出して行った。測定結果を図 3.3.3-1 に示す。G-0 の H<sub>2</sub> リーク量は検出上限の 10<sup>-5</sup> Pa・m<sup>3</sup>/s 以上であり、He リーク量で検出された 1.8×10<sup>-3</sup> Pa・m<sup>3</sup>/s の範囲内であった。G-1 と G-2 の H<sub>2</sub> リーク量は検出下限の 10<sup>-9</sup> Pa・m<sup>3</sup>/s 未満であり、G-2 は He と共に検出下限であったが、G-1 は He リーク量の 2.7×10<sup>-7</sup> Pa・m<sup>3</sup>/s よりも下回っていた。



### 3.3.4. その他の物質に対する気密性

本研究で行ったのは空気、ヘリウム、水素に対する気密性であったが、SiC/SiC 複合材料がエネルギーシステム材料として使用される環境として気密性が要求されるのは、原子力発電所における各種核分裂生成物、核融合炉における水素同位体、航空宇宙分野における推進用ガス、火力発電における高温蒸気、地熱発電分野における地下熱水・蒸気など多種多様な物質への気密性が期待されている。これらの物質は単純な気密性に対する要求だけで比較すると、He と H<sub>2</sub>

よりも分子サイズが大きいため透過する量は必然的に少なくなると予想されるが、エネルギーシステム材料としての適用段階のステージが進む段階では、SiC/SiC 複合材料の気密性は作成時の形状に依存する可能性がある為、その形状での必要な物質の気密性を測定し適合するか判断する必要がある。

### 3.4. 気密性の温度依存性 [13-24]

単純な気密性は G-2 において十分な性能が確認されたが、SiC/SiC 複合材料がエネルギーシステムの構造材として使用される環境はそれぞれである。これらの環境においても気密性が維持できるか確認をする必要がある。そのためいくつかの基本的な環境特性依存性を評価することが必要となる。

代表的なものとしては温度依存性、圧力依存性、損傷速度依存性など多くの因子が考えられる。また、実際の応用に際しては必要となる依存性もそれぞれ異なってくるが、ここでは最も基本となる温度依存性について、簡略化された測定方法を提案し、その方法に準じたシステムを用いて測定を行った。

エネルギー変換システムにおいては温度差があるほど変換効率は高くなるが、一方で温度差の拡大により気密性変化のシステムへの影響などが顕在化することも問題となる。SiC/SiC 複合材料は高温での耐久性は評価されているが、高温での気密性はほとんどがモノリシック SiC のものである。本研究では高温における気密性を検証するため高温でのヘリウムおよび水素のリーク量の測定を行う。高温での評価を行う為の懸念の一つとしてシール材が挙げられる。常温では十分な性能を発揮するシール材でも高温では変性してしまい性能を発揮できなくなる。そこで本試験では試料の一部を加熱して、シール材は使用範囲温度内に保つ試験機構を設計した。設計した高温気密性試験機構の模式図および外観を図 3.4-1 に示す。チューブ状の試料の片側を封止しもう一方を真空ポンプと質量分析計のシステムにつなぎ、接続部はフッ素系樹脂の O リングおよびフッ素系グリスによって封止した。試料の中央部の表面を加熱する為の内径

15mm、長さ 100mm の管状炉を設置し、管状炉の中心部にはヘリウム、水素のトレースガスを吹き付けるための 30mm のノズルが設置されている。管状炉の温度は管状炉の内面まで貫通した熱電対を試料に接触させて測定し、それを元に温度調節器によって温度管理を行った。

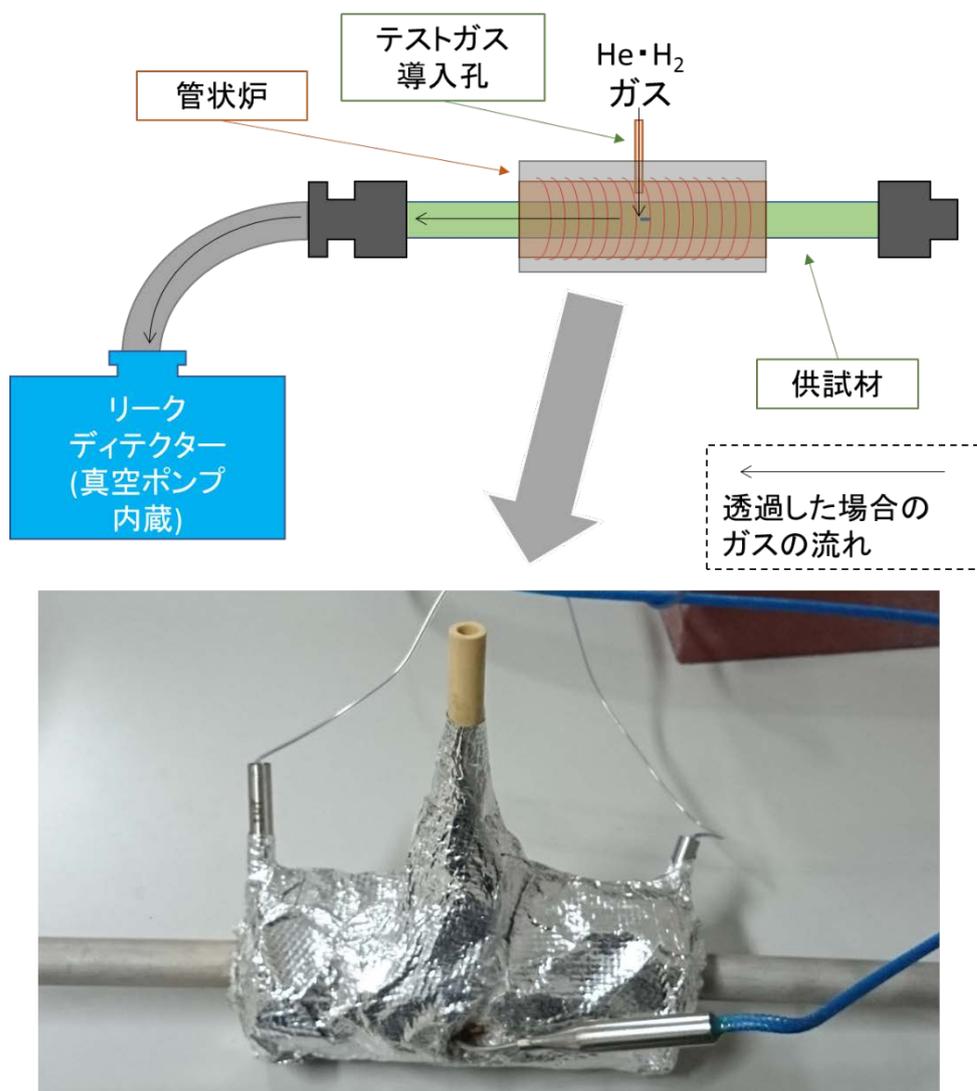


図 3.4-1 高温気密性試験機構の模式図および作製した管状炉の外観

供試材として SiC/SiC 複合材料管 (G-2) と比較材としてステンレス鋼管 (SUS304) およびジルカロイ管 (ジルカロイ-2) を用いた。試料の寸法はそれぞれ内径 10mm、外径 12mm、長さ 200mm である。

試験条件は 100～300℃までを 50℃ずつ、300～400℃までを 25℃ずつ分けて

各温度に達してから 30 分後のヘリウムおよび水素のリーク量を測定した。この時の質量分析計部の温度は 25℃以下であった。

各試料における各温度のヘリウムリーク量を図 3.4 3 に示す。各材料ともに  $10^{-11}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  台の値でありごくわずかなヘリウムが検出されていた。

SiC/SiC 複合材料管は 300℃と 325℃でリーク量が増えているが 350℃で下がり以降はほとんど検出されなかった。ステンレス鋼管では 250℃まではほとんど検出されなかったが、300℃から検出され始め 350℃を境に検出量が増えた。ジルカロイ管では 100℃からわずかに検出されており、300℃を境に検出量が増えていった。結果として、ステンレス鋼管とジルカロイ管に比べ SiC/SiC 複合材料管は高温でもヘリウムに対する気密性は高かったといえる。また SiC/SiC 複合材料管の傾向は 300℃付近の一時的にリーク量

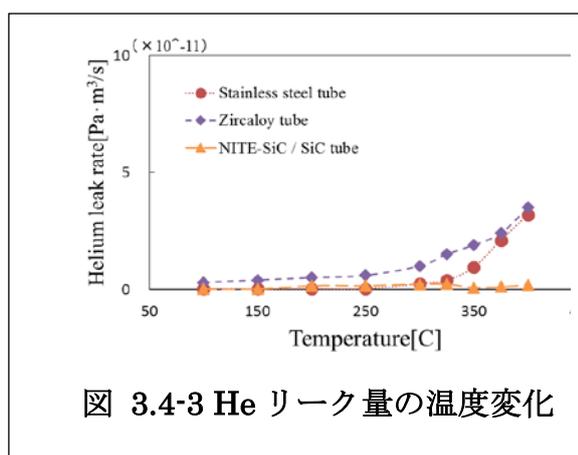


図 3.4-3 He リーク量の温度変化

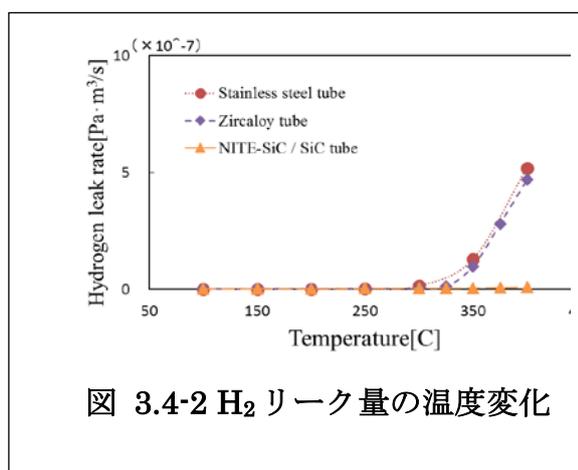


図 3.4-2 H<sub>2</sub> リーク量の温度変化

が増えてその後下がる現象は不自然であり、この原因は管の内面などの真空系統内に吸着していたヘリウムが加熱によって脱離したなど様々な要因が考えられるが、その後リーク量が下がったことから一時的な検出量の増加であり、この時のヘリウムの外部からの透過という意味ではこの時点でのヘリウム透過量は  $0.1 \times 10^{-11}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  よりも少ないと考えられる。

各試料における各温度の水素リーク量を図 3.4 3 に示す。各試料ともに 325℃までは水素は検出されなかったがステンレス鋼管およびジルカロイ管は 350℃から水素リーク量が増大した。SiC/SiC 複合材料管は 400℃まで水素のリークは

検出されなかった。

ヘリウムおよび水素の透過量の拡散係数を計算する為、アレニウスプロットを行った。

ヘリウムリーク結果のアレニウスプロットを図 3.4-4 He リーク量のアレニウスプロットを図 3.4-4 に示す。試験材のヘリウム透過量の参考値として CVD 製 SiC/SiC の値を示している。今回の試験では SiC/SiC 複合材料のヘリウム透過挙動は検出下限以下で不安定となった。供試材である NITE 製 SiC/SiC 管は不安定な値ではあるが低い透過水準を保っており、CVD 製 SiC/SiC よりもおよそ  $10^5$  倍高く、ステンレス鋼管およびジルカロイ管よりも低い値を示した。

ヘリウム透過量の式はステンレス鋼管では  $L=1.0 \times 10^{-8} e^{-4\alpha/RT}$  となり拡散係数は  $4\alpha$ 、ジルカロイ管では  $L=1.3 \times 10^{-3} e^{-12\alpha/RT}$  で拡散係数は  $12\alpha$  であった。近似式中の  $L$  はガス透過量、 $\alpha$  は今回の試験条件下での定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。ステンレス鋼と比べジルカロイではヘリウム透過の拡散係数が低く、試験範囲ではジルカロイの透過量が多かったが、より高温ではステンレスの透過量が多くなる可能性が示唆された。

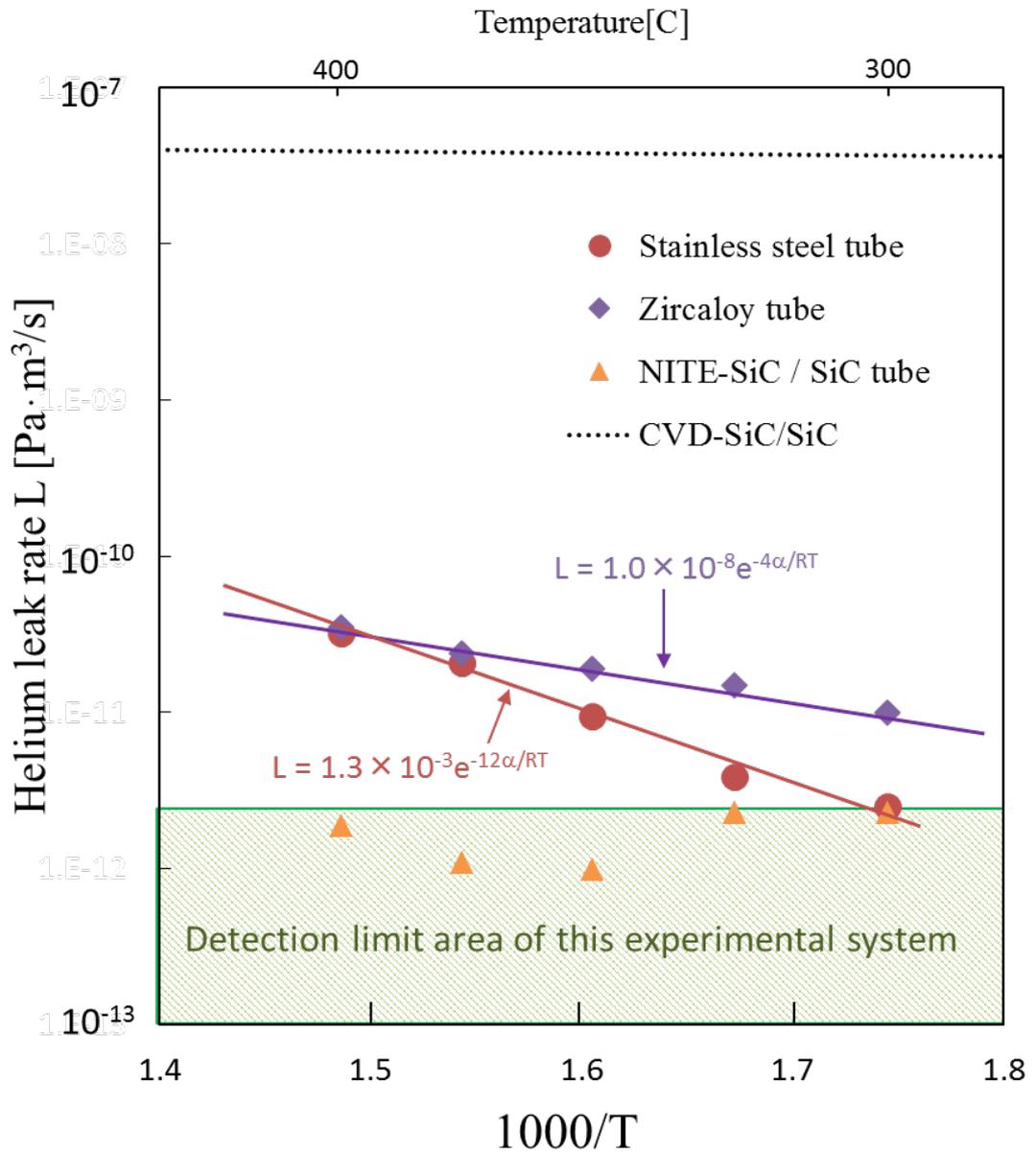


図 3.4-4 He リーク量のアレニウスプロット

水素リーク結果のアレニウスプロットを図 3.4-5 に示す。試験材の水素透過量の参考値として SUS304 および Zircaloy-4 の文献値を加えた。水素透過量の

式はステンレス鋼では  $L=1.6 \times 10e^{-12\alpha/RT}$  で拡散係数は  $12\alpha$ 、ジルカロイ管では  $L=3.0 \times 10^6 e^{-20\alpha/RT}$  で拡散係数は  $20\alpha$  だった。今回の試験方法ではステンレス鋼とジルカロイの拡散係数は同素材の文献値よりも高くなっており  $\alpha < 1$  であることが示された。

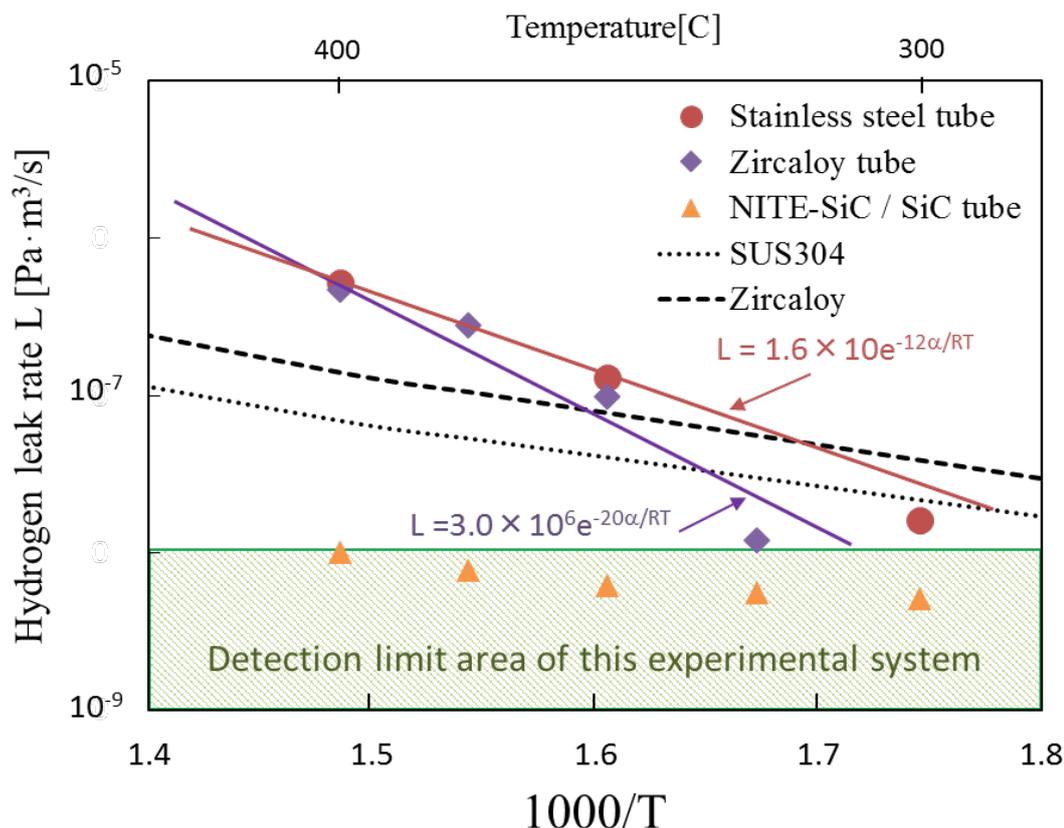


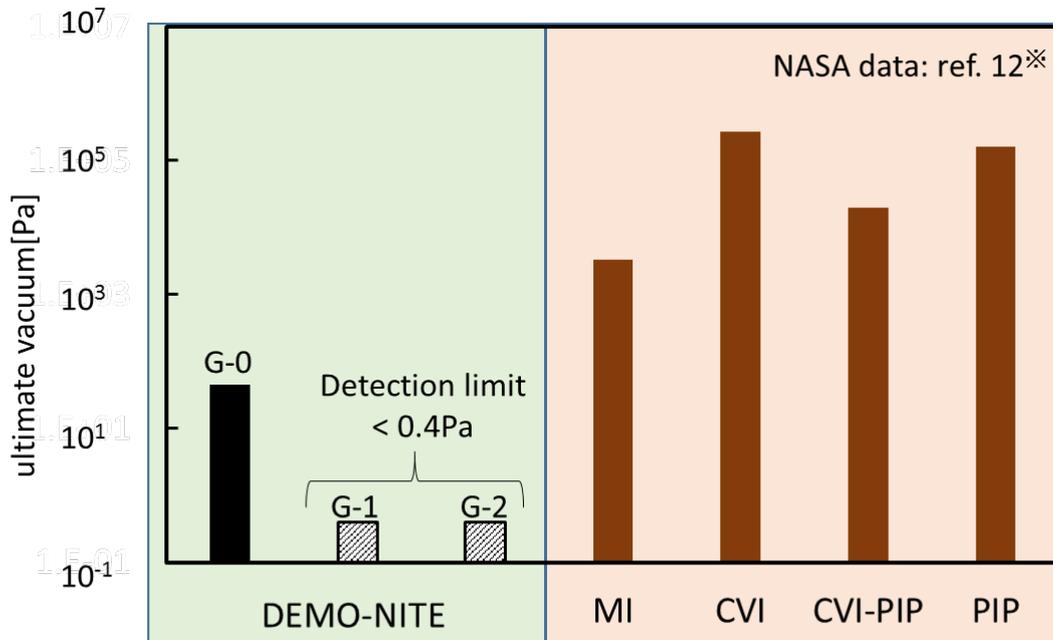
図 3.4-5  $H^2$  リーク量のアレニウスプロット

この試験機構において拡散係数が高くなる要因の一つとしてヒーターの加熱が試料の一部のみであり、加熱温度が高くなるごとに加熱範囲が広がってしまうことが挙げられる。加熱範囲が広がるとその範囲に応じて透過の増加量が増え、その分の拡散係数も増加すると考えられる。また試料の接続部まで加熱範囲が広がるとシール材からガスが透過してしまう可能性も考えられる。

### 3.5. 考察 [25-32]

#### 3.5.1. SiC/SiC 複合材料製造法の気密性への影響

図 3.5.1-1 に空気に対する気密性として各製法の SiC/SiC 複合材料の到達真空度を示す。MI、CVI、CVI+PIP、PIP の値は文献値の単位 mtorr/m を今回試験した試料と同じく 1mm の厚さとして変換している。NITE 製 SiC/SiC は他の MI、CVI、CVI+PIP、PIP によって作成された SiC/SiC 複合材料よりも到達真空度が低く、G-1 および G-2 ではピラニ真空計の測定下限に達し、高真空容器用の材料としての可能性が示唆された。



※converted mtorr/m into ultimate vacuum under 1 mm wall thickness.

図 3.5.1-2 各製法の SiC/SiC 複合材料の到達真空度の比較

NITE 以外の製法の SiC/SiC の到達真空度が高く気密性が低い理由としては図 3.5.1-3 に示すように SiC マトリックスの充填率が低く空隙が多いことによる貫通孔の存在が挙げられる。NITE 製 SiC/SiC は他の製法の SiC/SiC 複合材料とくらべると空隙は少なく緻密な組織となっている。他の製法の SiC/SiC の

貫通孔形成としては PIP 法ではマトリックス前駆体が浸透して一旦は満たされるが、焼成時に収率が 100%ではなく、一部がガス化して外部に放出されるためその時に通過する孔が気孔として残ることが理由として挙げられる。CVI 法ではマトリックス形成の途中でプロセスガスの細かい経路が形成され、それ以上奥の空洞まで届かなくなると考えられ、時間をかければ原理上貫通孔は塞がるが、形状は歪に膨らみ、それを予定形状に削ると空洞が出現しそれが貫通孔となってしまう理由が挙げられる。MI 法では、内部真空度を下げて熔融 Si と C が内部空洞を十分に満たして焼結させると原理上は貫通孔が無くなるが、今回の参考文献では貫通孔の形成を抑制できなかったようである。また MI 法はそのプロセスの性質上、残留した Si と C が存在し、SiC/SiC 複合材料の使用が期待される過酷環境での使用が制限される。

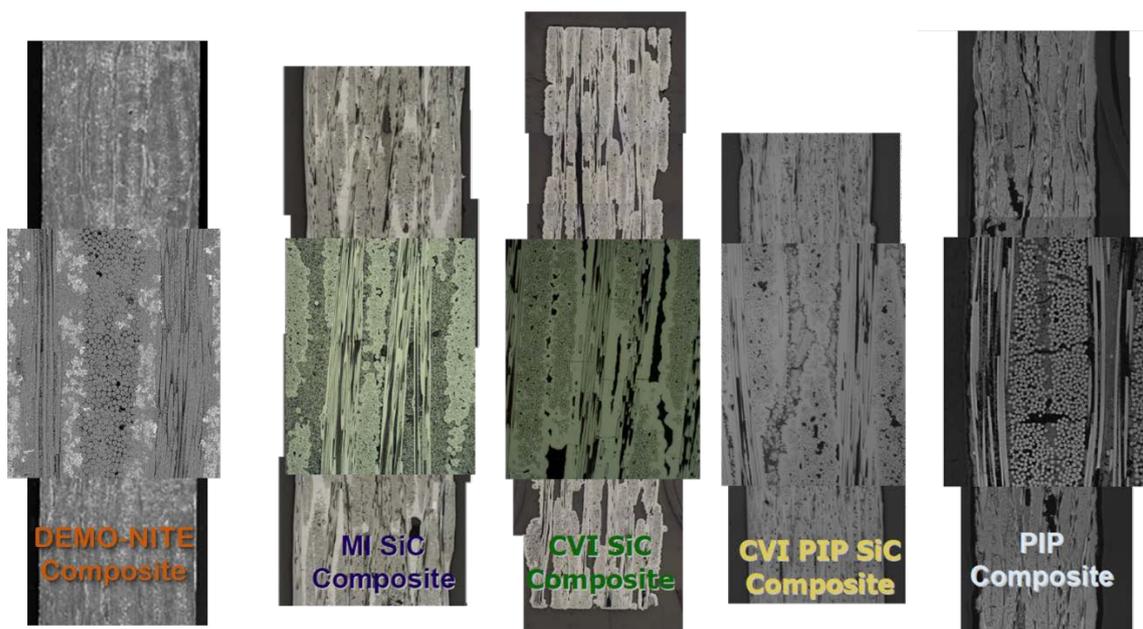


図 3.5.1-4 各製法の SiC/SiC 複合材料の断面観察写真

### 3.5.2. NITE 法におけるリーク経路評価の考え方

NITE 製 SiC/SiC 複合材料は上述したように優れた気密性を有し、厳しい環境下においても気密性が高い水準で維持されることは判明した。

しかし、最終的なエネルギーシステムへの応用においては金属材料と比べて遜色のない高い性能が求められ、一般のセラミック材料で議論される大きなリークに関する議論や考察は適用できない、また、このような高い気密性を有するセラミック複合材料がこれまで存在していなかったこともあり、この水準の複合材料の気密性評価手法は存在せず、リーク経路に関する評価についても定説が見つからない。

ここではリーク経路の大きさを推定する為、リーク経路が単一のまっすぐな孔と仮定してハーゲン・ポアズイユの式で計算を行った。

ハーゲン・ポアズイユの式は式(1)に示す通りである。

$$\Delta P = \frac{8\mu L Q}{\pi r^4} \quad (1)$$

この時  $\Delta P$  は透過物質の壁を隔たった圧力差[Pa]、 $\mu$  は気体の粘性[Pa・s]、 $L$  は気体を通る孔の長さ[0.001m]、 $Q$  は流れる気体の体積流量[m<sup>3</sup>/s]、 $\pi$  は円周率、 $r$  は気体を通る孔の半径[m]である。今回の試験では 1atm の大気中で行った為、式(1)は式(2)として変換される。

$$Q[\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}] = \frac{\pi r^4 (P_1^2 - P_2^2)}{8\mu L} \times P_1 \quad (2)$$

この時、 $P_1$  は外部の大気圧、 $P_2$  は内部の真空圧として、 $Q$  を検出されるヘリウムリーク量の単位に合わせるため  $P_1$  で全体を除算した。ヘリウムリーク量からハーゲン・ポアズイユの式によって算出されたリーク経路の半径の大きさを図 3.5.2-1 に示す。ヘリウムリーク量が大きいほど大きなリーク径となりその孔の大きさとリーク量は比例関係にある。貫通孔の大きさは漏れの量が多い G-0 でも半径 17  $\mu\text{m}$  で、漏れの検出されなかった G-2 は半径 0.15  $\mu\text{m}$  未満とい

う結果が算出された。

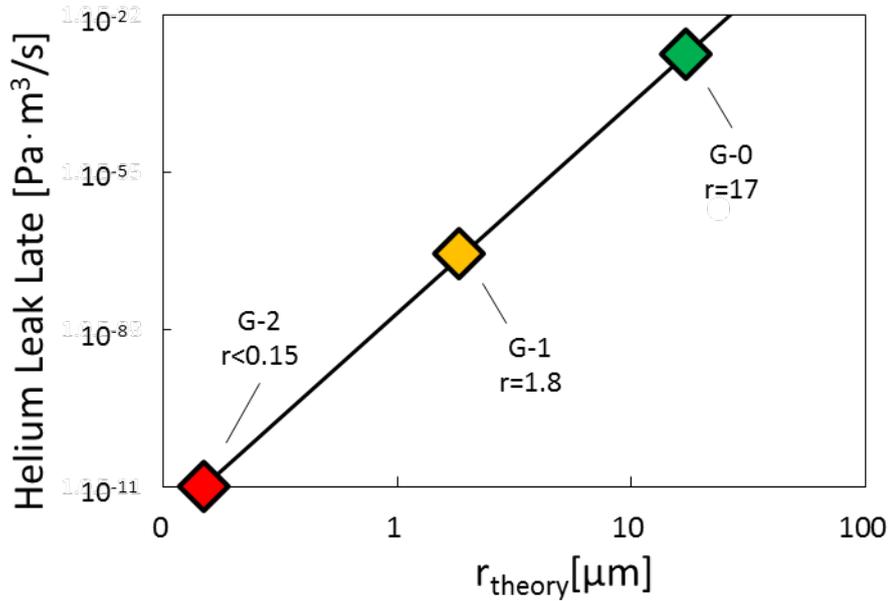


図 3.5.2-2 He リーク量からの貫通孔大きさの算出結果

この結果は垂直に 1 つだけまっすぐな 1mm 長さの貫通孔があると仮定した結果であり、実際のリーク経路となる貫通孔は算出された値よりも小さい複数の貫通孔が SiC/SiC 内で太さを変化させつつ、合流・分離を行いながら 1mm よりも長い距離となる。よってリーク量は複数の不定な孔の集合となり式(3)によって表される。

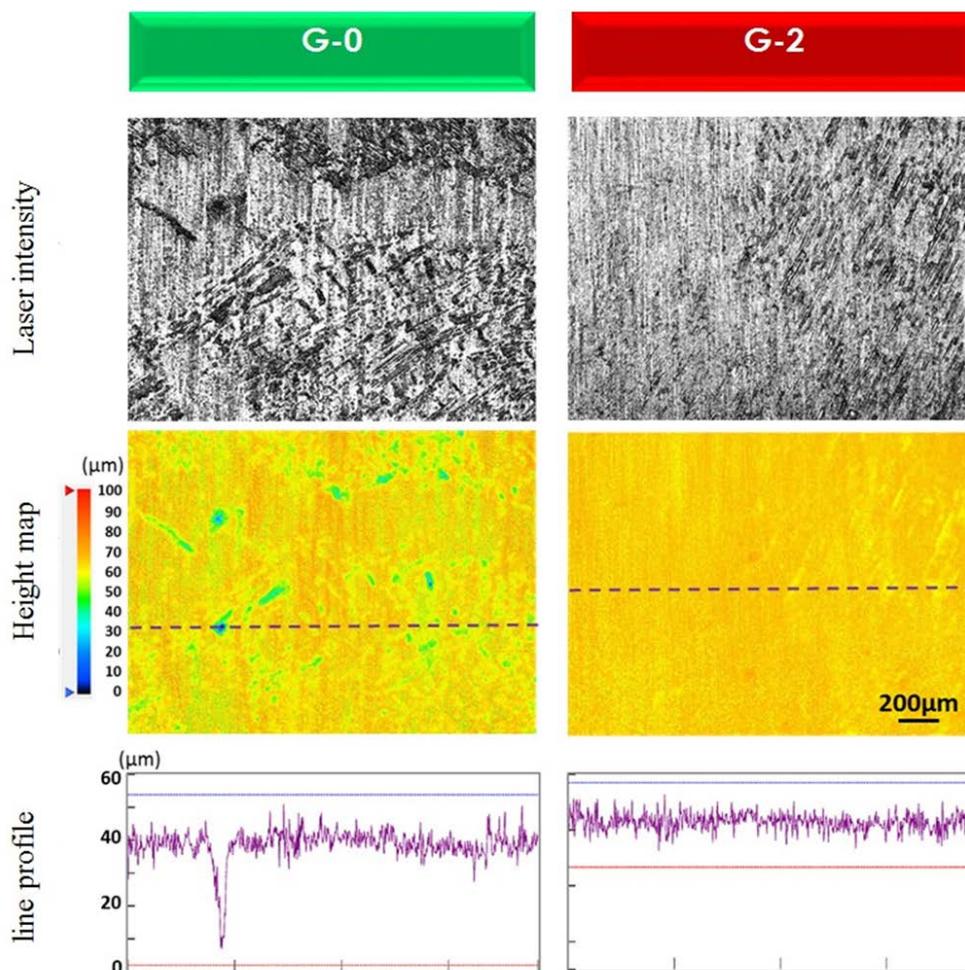
$$Q[\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}] = \sum_{i=0}^n \frac{\pi r_i^4 (P_1^2 - P_2^2)}{8\mu L_i} \times P_1 \quad (3)$$

このことから図 3.5.2-2 の値よりも小さいリーク経路がそれぞれの試料に存在する。

### 3.5.3. 組織観察によるリーク経路の推定

図 3.5.3-1 に 3D レーザー顕微鏡で観察した NITE-SiC/SiC 管 G-0 と G-2 の

表面状態を示す。レーザーの反射光イメージでは G-0 と G-1 は垂直方向の形状整形時の研磨痕が存在し、その他にそれぞれ SiC 繊維が斜め方向に観察された。高さマップでは外径 12mm の外周を平坦化処理している。G-0 は G-2 よりも全体的に表面が荒く繊維方向に沿った孔が深かった。紫の点線上のラインマップでは G-0 は幅  $50\mu\text{m}$ 、深さ  $40\mu\text{m}$  程度の孔が確認されたが G-2 では高低差は  $10\mu\text{m}$  以内に収まっていた。G-0 の孔の幅および深さについてはレーザー顕微鏡の入射角により検出されない部分があるので途中で孔が閉口しているのではなく、検出されている以上の孔があることが予想されるが、G-0 の孔の大きさの指標としてハーゲン・ポアズイユの式によって算出された単一孔のモデルでは半径  $17\mu\text{m}$  = 直径  $34\mu\text{m}$  の孔と算出されたので、この観察結果の規模と近く、内部では先細りになっている可能性がある。



### 図 3.5.3-1 NITE-SiC/SiC 管の外表面状態

図 3.5.3-2 に G-0、G-1、G-2 の切断面写真を示す。G-0 は内周に繊維に対して垂直な幅  $10\mu\text{m}$  ほどのひび割れが多く存在し、外周方向に向かって少なくなっていた。外周付近は大きなひび割れは見つからなかったが繊維束間にマトリックスが充填されていない部分が多かった。このマトリックスのひび割れと繊維束間のマトリックスの充填不足がリークの経路となっていることが予測される。G-1 は焼結助剤と推定される輝度の高い部分が偏在しており、繊維束内マトリックスの欠如も確認された。焼結助剤は焼結時に液相となり SiC 粒子同士を接合している為、濃淡があると結合力が弱くマトリックス内のごくわずかな隙間に浸透していない部分が存在する可能性がある。G-2 は繊維束外の輝度は安定しており、繊維束内において一部に輝度の高い箇所が存在するが空隙やクラックはこの視野では確認できなかった。

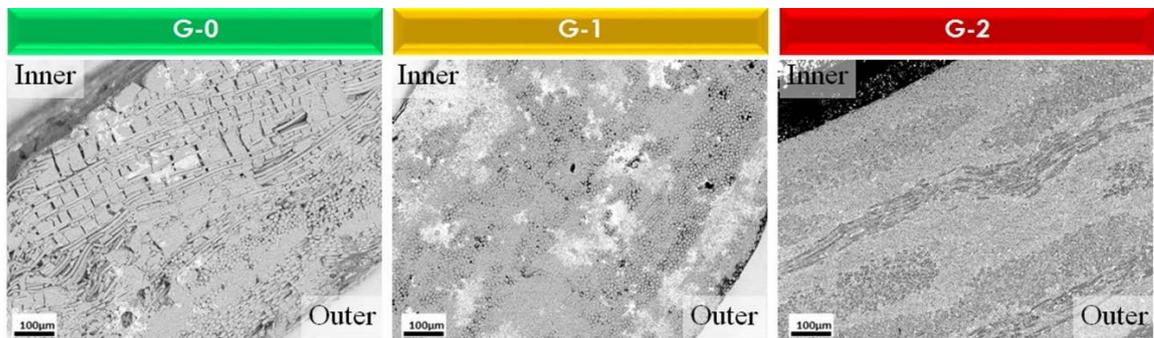


図 3.5.3-2 NITE-SiC/SiC 管の切断面 (広域)

図 3.5.3-3 に G-2 で一部観察された組織欠陥を示す。(a) は繊維束外のマトリックスのクラックで、幅  $1\mu\text{m}$  以下の極小のクラックが観察された。(b) は繊維束内の空孔で、 $5\mu\text{m}$  程度空孔が観察された。(a) は熱応力や加工時の衝撃によるクラックの発生と推定され繊維束間でそのクラック伝播が止まっているように見える。(b) は繊維同士が密着しており、そこにマトリックス前駆体であるスラリーが入り込まず空隙が残された可能性がある。このような空隙は(b)の左上に存在する焼結助剤部 (輝度の高い部分) のように液相時に空隙を補填

されたような穴埋め痕があることから余剰の焼結助剤によって補填される可能性がある。

このような組織欠陥は途中で止まっている閉気孔である可能性もあるが、場合によってはこのような欠陥がいくつかつながって外壁から内壁に通じる貫通孔となっている可能性もある。このような欠陥を少しでも防ぐための改善を行うことでより気密性に優れた SiC/SiC 複合材料を作製することが期待される。

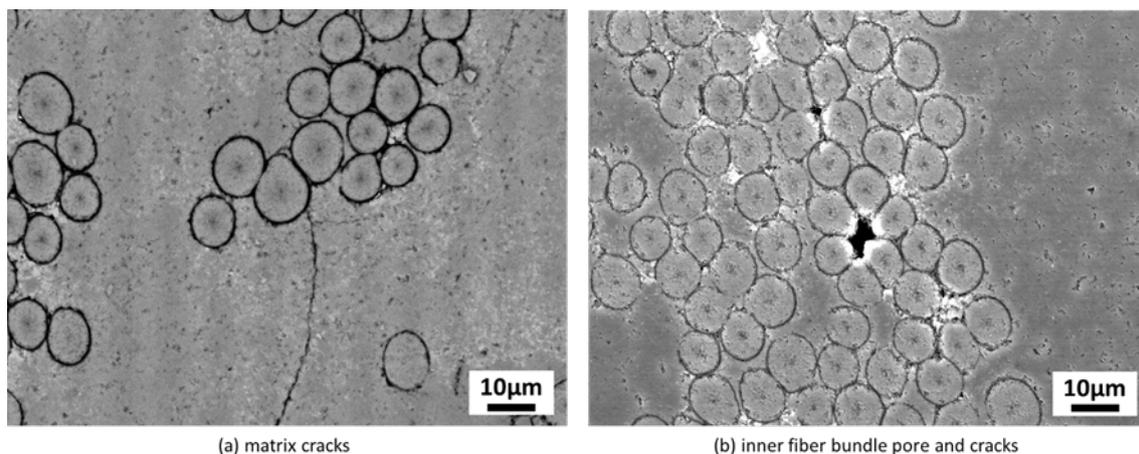


図 3.5.3-3 G-2 の微細組織中の欠陥

#### 3.5.4. 欠陥及び組織制御と気密性の改善

ヘリウムおよび水素の高温透過挙動から SiC/SiC 複合材料は組織欠陥などによる比較的大きな粘性流による透過経路を無くせば、分子拡散による透過は金属よりも少ないことが伺える。このことから気密性の改善の基本的な考えとして SiC/SiC 複合材料中のリーク経路となる欠陥の抑制が挙げられる。主な欠陥はマトリックスの不足およびクラックであり、それらの発生を防ぐことにより SiC/SiC 複合材料の気密性は向上する。図 3.5.4-1 は NITE 製 SiC/SiC 複合材料のヘリウムリーク量の改善の歴史であり、密度および開気孔率は JIS R 1634 に基づいて測定している。ヘリウムリーク量が多い G-0 では密度が  $3.0\text{g/cm}^3$  と

低く、開気孔率が 3% 近くあった。G-2 では密度も  $3.1\text{g/cm}^3$  付近となり開気孔率も 1% 未満となっていた。このことから密度が高い緻密な組織の SiC/SiC 複合材料を作製することで気密性の確保が作製可能なことが伺える。欠陥および組織制御の考え方については第 5 章に、それに伴うプロセスの改善については第 6 章にそれぞれ記述する。

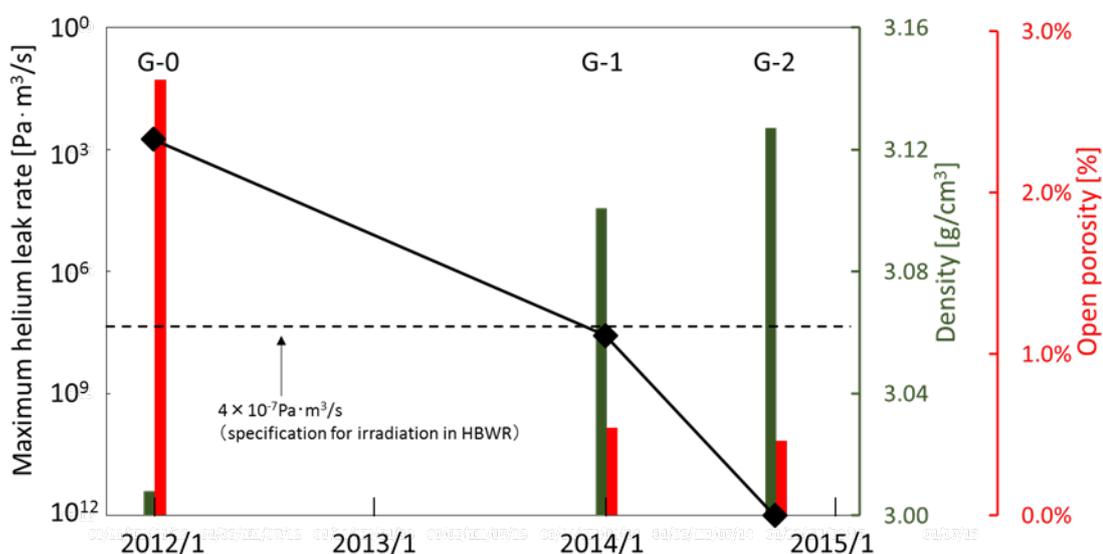


図 3.5.4-1 NITESiC/SiC 管のヘリウムリーク量および密度、開気孔率の改善の歴史

### 3.6. 第 3 章のまとめ

SiC/SiC 複合材料は繊維に阻まれマトリックスが十分に充填されず気密性を確保するは困難であるが、NITE 製 SiC/SiC 複合材料では気密性を有するのに十分なマトリックス充填に成功し、空気、ヘリウム、水素の透過を防ぐことに成功した。

### 第3章の参考文献

- [1] 長谷川晃、土谷邦彦、石塚悦男、「核融合炉を成立させる最適な材料—過酷な照射条件に耐える新材料の開発最前線」日本原子力学会誌, Vol. 47, No. 8 (2005)
- [2] Strategic Energy Plan. METI, Japan, April, 2014.
- [3] Framework for Nuclear Energy Policy. Atomic Energy Commission (Japan). 2005.
- [4] Kohyama A, Singh M, Lin H T, Katoh Y. Advanced SiC/SiC Ceramic Composites; American Ceramic Society. 2002; Ceramics Transactions vol.144
- [5] Jones R H. Gas leak rate estimates for ceramic matrix composites, Fusion Reactor Materials Semimanual Progress Report for Period Ending September 30, 1991; DOE/ER-0313/11, 304-308.
- [6] Terrani K A, Pint B A, Parish C M, Silva C M, Snead L L, Katoh Y. Silicon Carbide Oxidation in Steam up to 2 MPa. Journal of American Ceramic Society. 2014; 97(8), 2331-2352
- [7] Yang D J, International presentation on “SiC”, In: Second Meeting of the Expert Group on Accident Tolerant Fuels for Light Water Reactors. 23–25 Sept. 2014: OECD/NEA HQ2014.
- [8] Kohyama A, Kotani K, Katoh Y, Nakayasu T, Sato M, Yamamura Y, Okamura K. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP. processing with new precursor polymers J. Nucl. Mater. 2000; 283–287.
- [9] Hino T, Hayashishita E, Yamauchi Y, Hashiba M, Hirohata Y, Kohyama A. Helium gas permeability of SiC/SiC composite used for in-vessel components of nuclear fusion reactor. Fusion Engineering and Design. 2005; 73: 51-56.
- [10] Kohyama A, Hinoki T, Mizuno T, Kunugi T, Sato M, Katoh Y, Park J S. R & D of Advanced Material Systems for Reactor Core Component of Gas Cooled Fast Reactor. Proc. ICAPP '05; 2005 May, 15-19; Paper 5282; Seoul, (KOREA). [CD-ROM].
- [11] Kohyama A, Kohno Y, Kishimoto H, Park J S, Jung H C, “Industrialization of Advanced SiC/SiC Composites and SiC Based Composites. Intensive activities at Muroran Institute of Technology under OASIS. Proceedings of ICC3 (Osaka); 2010 Nov 14-18.
- [12] JIS Z 2330:2012 非破壊試験–漏れ試験方法の種類及びその選択
- [13] Park J S, Nakazato N, Nishimura H, Hayasaka D, Kishimoto H, Kohyama A, High Performance SiC/SiC Pipes/Tubes by New Prototype Continuous NITE Process. Proceedings; 2014 Oct 27-30; Clearwater(US):MuMAT2014; 2014.

- [14] Morscher N G. Advanced Woven SiC/SiC Composites for High Temperature Applications. Composites at Lake Louise (Canada). 2007.
- [15] PFITZNER J. Poiseuille and his law. *Anaesthesia*. 1976; 31: 273-275.
- [16] S. Sharafat, R.H. Jones, A. Kohyama, P. Fenici, Status and prospects for SiC–SiC composite materials development for fusion applications, *Fus. Eng. Des.* 29 (1995).
- [17] Y. Hatano et al., Permeation of tritium and radioactive contamination and decontamination, *J. Plasma Fusion Res.* Vol. 85 (2009) 726-735.
- [18] T. Nishio, S. Ueda, I. Aoki, R. Kurihara, T. Kuroda, H. Miura, T. Kunugi, Y. Seki, T. Nagashima, M. Ohta, J. Adachi, S. Yamazaki, I. Kawaguchi, T. Hashimoto, K. Shinya, Y. Murakami, H. Takase, T. Nakamura, Improved tokamak concept focusing on easy maintenance, *Fusion Eng. Des.*, 41 (1998), p. 357
- [19] R. H. Jones, Fusion Reactor Materials Semimanual Progress Report for Period Ending September 30, 1991, DOE/ER-0313/11, 304-308.
- [20] Jae Ho Yang, International Presentation on “SiC”, Second Meeting of the Expert Group on Accident Tolerant Fuels for Light Water Reactors, 23-25 Sept., 2014, OECD/NEA HQ.
- [21] A. Kohyama, K. Kotani, Y. Katoh, T. Nakayasu, M. Sato, Y. Yamamura, K. Okamura, *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 565.
- [22] T. Hino, E. Hayashishita, Y. Yamauchi, M. Hashiba, Y. Hirohata, A. Kohyama, Helium gas permeability of SiC/SiC composite used for in-vessel components of nuclear fusion reactor, *Fusion Engineering and Design*, Volume 73, Issue 1, April 2005, Pages 51–56.
- [23] A. Kohyama, T. Hinoki, T. Mizuno, T. Kunugi, M. Sato, Y. Katoh, J.S. Park, Proc. ICAPP’05, 2005 (in CD, paper # 5282).
- [24] A. Kohyama, Y. Kohno, H. Kishimoto, J. S. Park, and H. C. Jung, “Industrialization of Advanced SiC/SiC Composites and SiC Based Composites; Intensive activities at Muroran Institute of Technology under OASIS”, Proceedings of ICC3 (2010).
- [25] J. S. Park, N. Nakazato, H. Nishimura, D. Hayasaka, H. Kishimoto and A. Kohyama, to be published as Proceedings of NUMAT 2014 (2015).
- [26] JIS Z2331:2006 Method for helium leak testing.
- [27] T. Goto, High Speed Deposition of SiC Coating by Laser Chemical Vapor Deposition, CMCEE-T1-S4-013-2015 to be published
- [28] A. Kohyama, D. Hayasaka, H. Kishimoto and J. S. Park High Performance SiC/SiC Component by NITE-method and its application to energy and environment , in print
- [29] C. Sauder, C. Lorrette, F Audubert, A. Michaux, C. Colin, P. David, A. Coupé, Ph Berne, L. Briottet, J.L. Séran, L. Chaffron, Innovative SiCf/SiC Composite Materials for Fast Reactor Applications, Colloque MECAMAT 2011 – Aussois (2011)

- [30]H. Hagi, T. Yanagawa, Hydrogen Penetration into SUS304 Stainless Steel and Hydrogen Embrittlement Caused by Cathodic Polarization, Memoirs of the Fukui Institute of Technology 38, (2008)
- [31]H. Ogawa, T. SABURI, K. KIUCHI, Basic Evaluation on Metal-hydrogen Interaction for Selecting Cladding Material, JAERI-Research 2000-055
- [32]H.E. Khalifa, C.P. Deck, O. Gutierrez, G.M. Jacobsen, C.A. Back, Fabrication and characterization of joined silicon carbide cylindrical components for nuclear applications Journal of Nuclear Materials 457 (2015) 227–240

## 第4章. 耐環境性材料としての検討

### 4.1. 耐環境性の考え方と評価方法

環境・エネルギーシステムで必要とされる環境下での構造材料としての安定性について、特に過酷環境での使用という観点から、原子炉内における中性子照射下の炉水環境での安定性、過酷事故時を想定した超高温水蒸気環境下での安定性、航空宇宙機用のラムジェット火炎暴露環境下での安定性、これらのシステムで発生し得る熱衝撃に対する安定性について、新提案の実験法と SCARLET と INSPIRE の二つの軽水炉に向けた SiC/SiC 被覆管研究の大型プロジェクトを中心とした海外での貴重ともいえる実験でデータを取得し、本手法で製作された SiC/SiC 複合材料の優れた特性を示し、併せて環境・エネルギーシステム設計に有効な基礎データの提示を行なっている。

### 4.2. 高温高圧水環境での評価

#### 4.2.1. 原子炉環境試験 [1-3]

DEMO-NITE 製 SiC/SiC のハルデン炉での炉水ループ照射試験は現在 3 回行われており、それぞれの運転条件は表 4-1 の通りである。試料は DEMO-NITE 法によって作製された SiC/SiC 複合材料を用いた。使用した SiC 繊維はチラノ SA・10 $\mu$ m・800 バンドルで表面に炭素被膜を形成している。SCARLET ではそれぞれ装荷したチューブの寸法は外径 12mm、厚さ 1mm で、長さは 50～150mm でハルデン炉の治具に接続する為に両端をジルカロイ管と接合した。INSPIRE では SCARLET と同寸法のチューブ材の他に強度試験用の板材およびチューブ材の加工品を装荷した。試料作製に使用した中間材料は SCARLET ではプリコンポジットリボン、INSPIRE ではプリプレグシートである。

水のサンプルは定期的にループ回路内から採取し、Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS spectrometer を用いて Molybdenum Blue-Spectrophotometry 法によって Si 濃度を定量した。

表 4-1, 炉水ループ条件

		1 <sup>st</sup> SCARLET	2 <sup>nd</sup> SCARLET		1 <sup>st</sup> INSPIRE	
Duration	Day	2014/12/22~ 2015/2/13	2015/9/11~2015/10/23		2016/1/15~2016~2/13	
Irradiation time	h	0~682	0~574	575~1000	0~455	456~696
Temperature	C	In: 270~290 Out: 285~310	In:280 Out:300	In:280 Out:300	In:279.5 Out:283.5	In:285 Out:287
Pressure	MPa	16.2	12.7		~7.7	~7.1
Flowrate	ℓ/h	1600	1650		570~670	470~520
SiC / SiC samples surface area	dm <sup>2</sup>	3.43	7.60	7.60	7.65	7.65
Boron	ppm	~1000	-		-	
Lithium	ppm	~4.5	-		-	
Oxygen	ppb	-	200~300	-	-	
Hydrogen	ppm	2.2~3.2	-	1.8~2.2	1.8~2.2	
Water exchange		○	-		○	
purification		-	○		○	

## 実験結果

### (1) 1<sup>st</sup>SCARET

1<sup>st</sup>SCARET 時は水化学を現行の燃料被覆管（ジルカロイ）と同様の条件で運転した。この条件において炉水ループ照射下の Si 濃度は 50 時間後に管理規定である 1000ppb になった為、注水をして水の入れ替え行う事で濃度を緩和する処理が取られた。Si 濃度の経時変化および水交換量を図 4.2.1 1 に示す。水交換量は前回の Si 計測時からその時点までの注水量であり、100 時間以前の 3 点は急激に水を交換しているが、100 時間以降は流量 4.1~4.7 L/h で水交換を行っている。Si 濃度は 270h を境目に減少から増加傾向に変化し、500h からは変化がほぼ一定となった。

この結果から  $m_{Si}$  : 炉水ループ外に流出したと推定される Si 重量[mg]を  $\rho_0$  : 前回の Si 濃度[ppb]、 $\rho$  : その時点の Si 濃度[ppb]、 $V$  : 前回からその時点までに水交換量[L]として、式-(1)により計算した。

$$m_{Si} = \frac{(\rho_0 + \rho)}{2} \times V \times 1000 \quad - (1)$$

また  $m_{Si}$  より、 $M_{Si}$  (=28.0855) : Si のモル質量[g/mol]、 $M_{SiC}$  (=40.0962) :

SiC のモル質量[g/mol]、 $A_{SiC}$  : SiC/SiC 複合材料の表面積[dm<sup>2</sup>]、 $\Delta t$  : 前回からの経過時間[day]として式-(2) から  $mdd_{SiC}$  : SiC 相当分の推定腐食速度 [mg/dm<sup>2</sup>/day]を算出した。

$$mdd_{SiC} \cong m_{Si} \times \frac{M_{SiC}}{M_{Si}} \times \frac{1}{A_{SiC} \times \Delta t} \quad - (2)$$

図 4.2.1 2 に SiC 相当分の推定腐食速度の経時変化を示す。 $mmd_{SiC}$ は 200h を境に減少傾向から増加傾向に変化し、500h 以降ではほぼ一定の値となっており、炉水ループ照射条件下の全体を通すと 28.6[mg/dm<sup>2</sup>/day]となった。

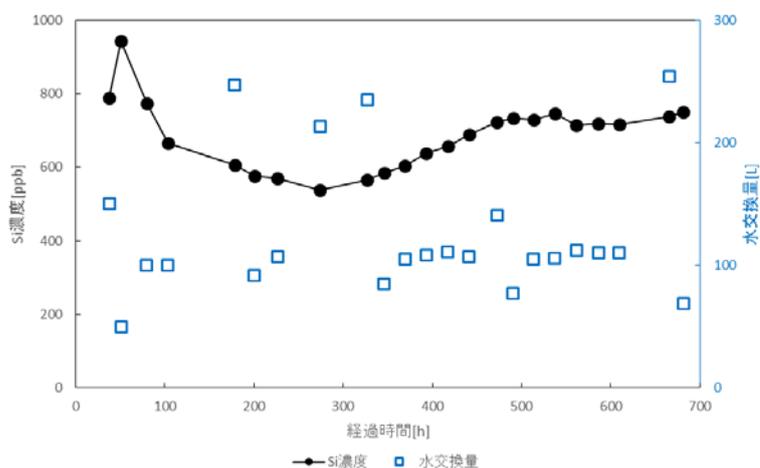


図 4.2.1-1, 1st SCARET 時の Si 濃度の経時変化および水交換量

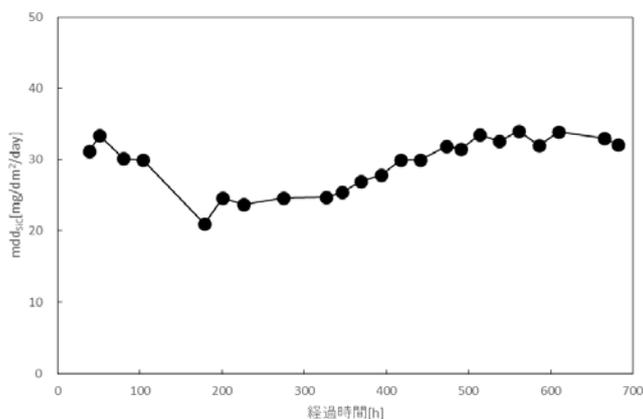


図 4.2.1-2, 1st SCARET 時の SiC 相当分の推定腐食速度の経時変化

## (2) 2<sup>nd</sup> SCARLET

2<sup>nd</sup> SCARLET 時は SiC/SiC 複合材料に最適な水化学を調査する為、574 時間までは酸素水化学 (Oxygen : 200~300ppm)、575 時間からは水素水化学 (1.8~2.2ppm) 条件で運転を行った。1<sup>st</sup> SCARLET 時の Si 濃度の経時変化を図 4.2.1 3 に示す。600 時間経過時に酸素水化学と水素水化学の切り替えを行った。また通常運転時は purifier を通して Si 含む不純物を浄化しているが、①~④の時には purifier をバイパスしている。全体の傾向として酸素水化学の方が水素水化学の時よりも Si 濃度が高い傾向にあった。また Purifier を通している時は酸素水化学では Si 濃度は 170ppm 付近まで上昇し続けていたが、水素水化学に変えると 40ppm まで低下した。

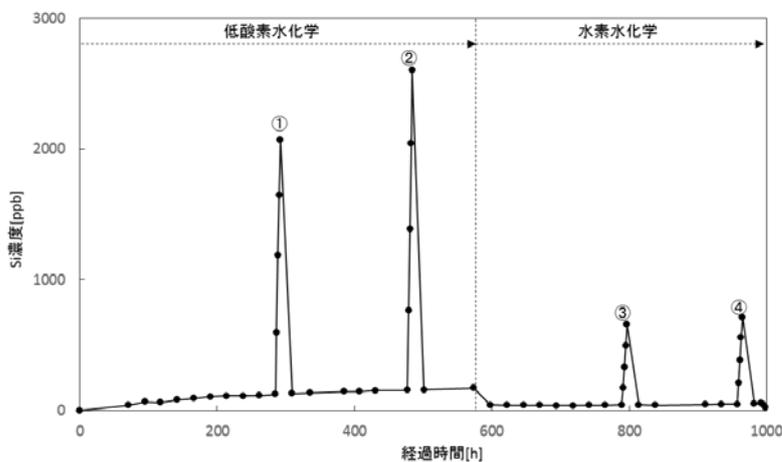


図 4.2.1-3, 2<sup>nd</sup> SCARLET 時の Si 濃度経時変化

図 4.2.1 4 に purifier を通さなかった期間である①~④の Si 濃度経時変化のグラフおよび各機関の近似式を示した。酸素水化学である①②時よりも水素水化学である③④の方が Si 濃度増加速度は遅かった。また図 4.2.1 4 のグラフではサンプル採取間隔が少なく一時関数で  $R^2$  : 相関係数が 99%以上だったが、

①から②および③から④の濃度増加速度が上昇している様に、経過時間が経つと Si 濃度増加量が増えることから、厳密には他の要素も含めた数式が必要となる。

近似式  $y = ax + b$  の傾き要素  $a$  は Si 濃度上昇速度 [ppb/h] となる。これにループ回路全体の水量を  $V (\cong 80)$  [L] とすると SiC 腐食速度 :  $mmd_{SiC}$  [mg/dm<sup>2</sup>/day] は式-(3)で近似的に求められる。(

$$mmd_{SiC} \cong 0.024a \times V \times \frac{M_{SiC}}{M_{Si}} \times \frac{1}{A_{SiC}} - (3)$$

式-(3)から 2<sup>nd</sup> SCARLET の SiC 推定溶出速度  $mmd_{SiC}$  は酸素水化学時 : 99.4 ~ 119.4 [mg/dm<sup>2</sup>/day]、水素化学時 28.2 ~ 31.7 [mg/dm<sup>2</sup>/day] と算出された。

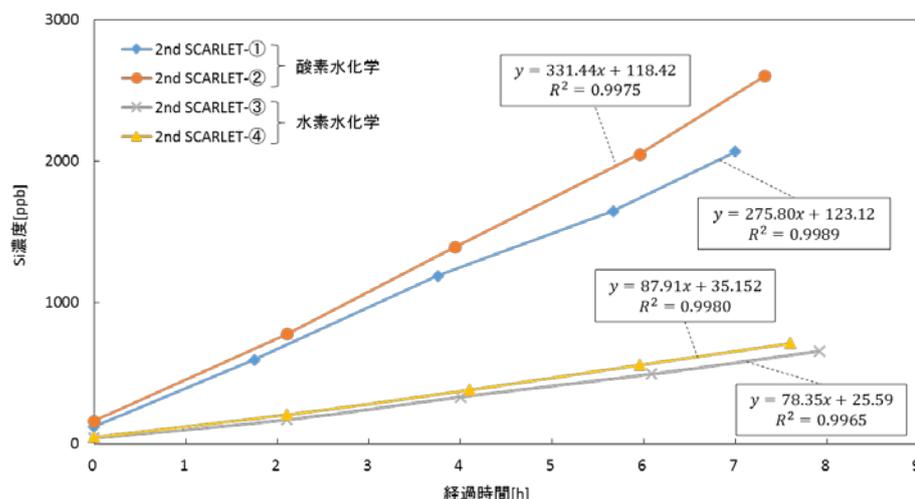


図 4.2.1-4, 2<sup>nd</sup> SCARLET 時の purifier を通さなかった時の Si 濃度経時変化および近似式

### (3) 1<sup>st</sup> INSPIRE

1<sup>st</sup> INSPIRE では未沸騰条件および沸騰条件の比較として途中で温度および圧力を変化させて、455 時間までは全域が未沸騰状態、456 時間からは上部設置試料が沸騰状態に晒され、残りの下部設置試料が未沸騰状態で運転を行っている。図 4.2.1 5 に 1<sup>st</sup> INSPIRE 時の Si 濃度の経時変化を示す。2<sup>nd</sup> SCARLET 時と同様に、通常運転時は purifier を通して Si 含む不純物を浄化しているが、①~④の時には purifier をバイパスしている。また①~④以外時にはループ

回路の保守の為、日に 0~16L の水を交換している。経時変化と共に Si 濃度が上昇していく傾向にあった。また purifier を通した状態では未沸騰から沸騰状態に切り替える直前では 9[ppm]だったが、切り替えて 1 日経つと 12[ppm]と約 30%濃度が上昇した。

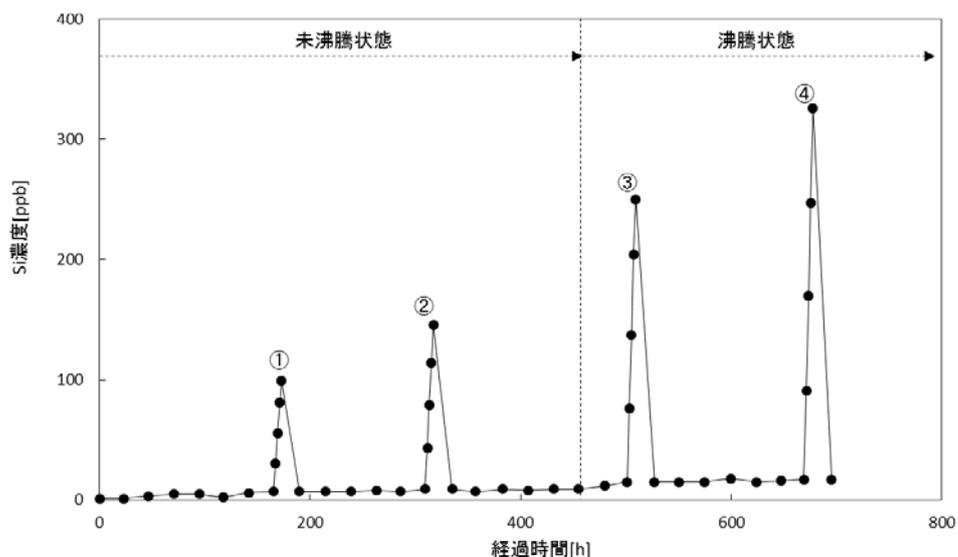


図 4.2.1-5, 1<sup>st</sup> INSPIRE 時の Si 濃度経時変化

図 4.2.1 6 に purifier を通さなかった期間である①~④の Si 濃度経時変化のグラフおよび各機関の近似式を示した。未沸騰状態である①②時よりも沸騰状態である③④の方が Si 濃度増加速度は早かった。また 2ndSCARLET と同様に図 6 のグラフではサンプル採取間隔が少なく一時関数で  $R^2$ : 相関係数が 99%以上だったが、①から②および③から④の濃度増加速度が上昇している様に、経過時間が経つと Si 濃度増加量が増えることから、厳密には他の要素も含めた数式が必要となる。

式-(3)から 1<sup>st</sup> INSPIRE の SiC 推定溶出速度  $mmd_{SiC}$  は未沸騰状態時 : 4.3~6.0[mg/dm<sup>2</sup>/day]、沸騰状態時 10.4~13.5[mg/dm<sup>2</sup>/day]と算出された。

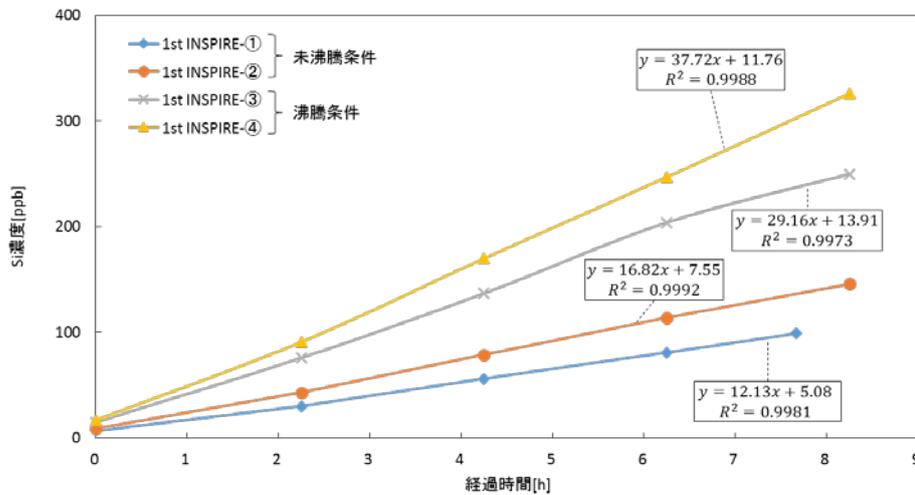


図 4.2.1-6, 1<sup>st</sup> INSPIRE 時の purifier を通さなかった時の Si 濃度経時変化および近似式

#### 4. 考察

##### (1) Si 濃度による推定腐食速度と実際の SiC/SiC の腐食速度

照射試験後の重量変化について、SiC/SiC 複合材料は低放射化特性を有するが今回の照射試験ではロッドを組み立てる都合上ジルカロイ管と接合されているため放射化しているため安全になるまで試験が困難であり、また SiC/SiC 単体での重量測定は難しく、現状では一部の試料しか重量の測定をしていない。重量測定を行った一例として 1<sup>st</sup> INSPIRE の強度試験用の SiC/SiC 試験片のデータでは 53 試料で表面積は合計 2.03[dm<sup>2</sup>]で全照射試験体の表面積の 27%分である。この 53 試料の全てで計算した腐食速度は 19.6[mg/dm<sup>2</sup>/day]だったが、各試料の腐食速度については 0.9~76.8[mg/dm<sup>2</sup>/day] ( $\sigma=18.1$ ) とばらつきがある結果となっている。1<sup>st</sup> INSPIRE の Si 濃度変化からの推定溶出速度では 4.3~13.5[mg/dm<sup>2</sup>/day]であったので実際の腐食速度の範囲内に収まっている。このことから Si 濃度の経時変化から SiC/SiC 燃料被覆管全体のおおよその腐食量を予想することは可能であることが示唆された。今後は照射後の材料をより詳細に解析し、腐食量の誤差要因を解明することで、より軽水炉環境下に適した材料作製の基礎データを取得する。

## (2) DEMO-NITE 製 SiC/SiC 複合材料の腐食速度の加速について

2<sup>nd</sup> SCARLET および 1<sup>st</sup> INSPIRE では同条件の運転においても時間経過によって腐食速度が加速していった。通常の腐食挙動では初期に表面上の反応しやすい物質が反応し大きく腐食し、次第に反応が収まることで腐食速度が収束していく。今回、経過時間によって腐食速度が加速した要因の一つとしては腐食流体に晒される表面積が増大していった可能性がある。例えば Kawakubo らの報告<sup>[5]</sup>では 290°C の純水中での SiC の腐食挙動として焼結助剤に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いているものは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による粒界相が形成されていることがあり、粒界腐食が起こるとされている。よって DEMO-NITE SiC/SiC にも焼結助剤に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれるので、作製条件によっては粒界腐食（粒界中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiC の電位差によるガルバニック腐食???) が起こりやすく、それによって脱粒が起こり、腐食流体に晒される表面積が大きくなって腐食速度が加速する場合がありますと考えられる。こういった腐食速度の加速減少に対しては、腐食速度が少ない試料を参考に SiC/SiC 中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態の最適化および CVD-SiC などの環境保護膜を表面に付与することで低減されることが期待される。

## (3) SiC/SiC 被覆管に対する水化学の最適化について

これまで計 3 回の軽水炉環境下での試験を行ったが、照射条件やループ回路が異なり、腐食速度の試料誤差が大きく経過時間に対して加速する傾向にある為、別の時期に行った水化学の影響を正確に比較することは難しい。傾向を見る為に図 4.2.16 に縦軸を各照射試験時の SiC の推定腐食速度、横軸を測定時間の平均時間としてプロットしたグラフを示す。まず PWR 炉水環境に近い 1<sup>st</sup> SCARLET と比べ 2<sup>nd</sup> SCARLET 酸素水化学時は約 4 倍腐食速度が高くなっているが、2<sup>nd</sup> SCARLET の水素水化学時では同様の値となっている。このことから水中の酸素濃度が高いほど SiC の腐食挙動は加速している。CVD β-SiC では 300°C において酸素濃度を <10ppb に調整した流れの遅い脱酸素水中では 5400 時間経過しても重量変化は測定不可 (zero within uncertainty) なケース

[10]もあるので、中性子照射環境下でも SiC/SiC 複合材料の腐食において水の酸素濃度の影響が大きいことが伺える。また 16.2[MPa]から 12.7[MPa]への水圧変化や Boron や Lithium の存在は SiC の腐食に大きく影響しないことが伺える。

2<sup>nd</sup> SCARLET の水素水化学時と比べ、1<sup>st</sup> INSPIRE(未沸騰条件)では約 1/5 倍、1<sup>st</sup> INSPIRE(沸騰条件)では約 1/2 倍の値になっている。このことから流速が 1650[l/h]から 500[l/h]に変化した時の腐食速度の減速が伺える。(流速が早い場合腐食電位が上がることで実験結果で明らかになっているので電位腐食の可能性はある。[JNES のレポートに記載があったが出展がないので良い出展を探す]) 上記の傾向は照射条件、ループ回路、試料誤差の影響を無視して考察している為、明確な傾向を示すため同様の条件での試験が望まれる。

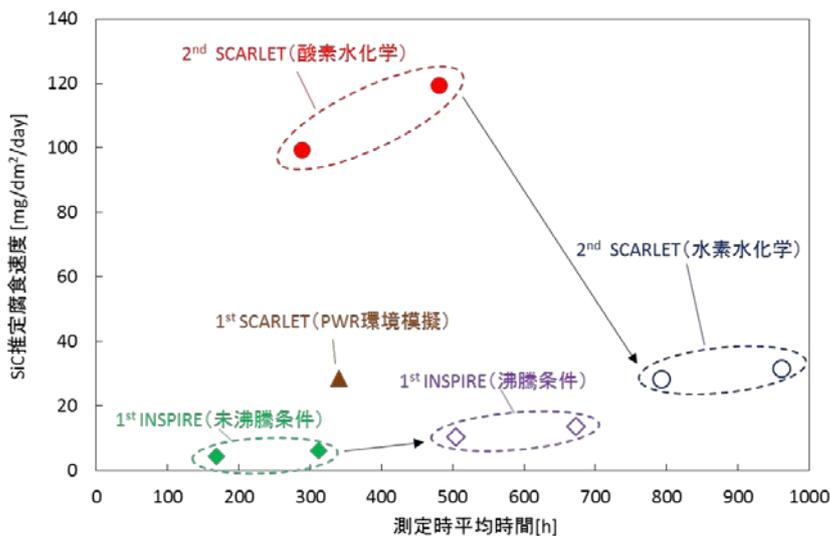


図 4.2.1-7, 各照射試験時の SiC 推定腐食速度

### 4.3. 酸性環境での評価

#### 4.3.1. ラムジェット火炎暴露中の酸化

航空宇宙分野で使用されるスラスターノズルに SiC/SiC を適用するためラムジェット火炎の影響を調査した。図 4.3.1-1 は試験片の形状および設置方法である。

燃料噴射損傷試験の概要・試料設置方法

##### 提供試験片情報

ID	強化繊維	繊維強化構造	幅	長さ	厚み	重量	かさ密度	備考
			[mm]	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	
MHPM20140501-①	CeF-NITE	UD	40.2	40.1	1.95	9.65	3.07	
MHPM20140501-②	CeF-NITE	UD	17.2	40.2	1.92	3.93	2.97	片面CVD-SiCコート



図 4.3.1-1 燃料噴射損傷試験の損傷概要・試料設置方法

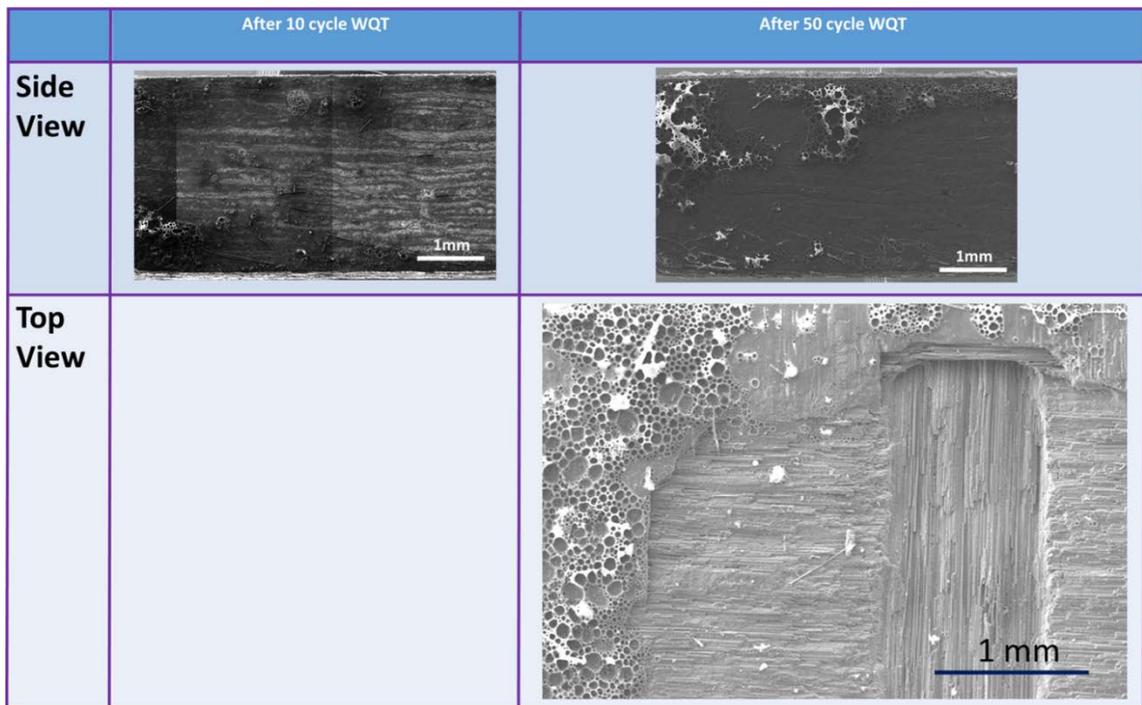
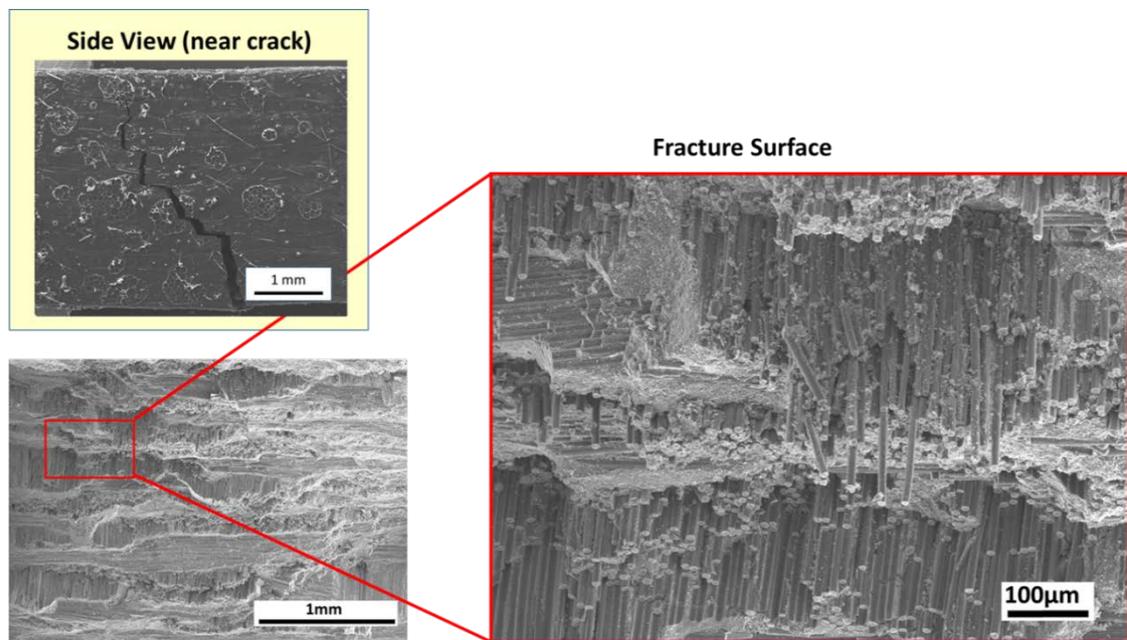


図 4.3.1-2 燃料噴射損傷試験後の試験片の表面損傷



A. Kohyama: Organization of Advanced Sustainability Initiative for Energy System/ Material, Muroran Institute of Technology

図 4.3.1-2 燃料噴射損傷試験後の試験片のクラック近傍微細組織

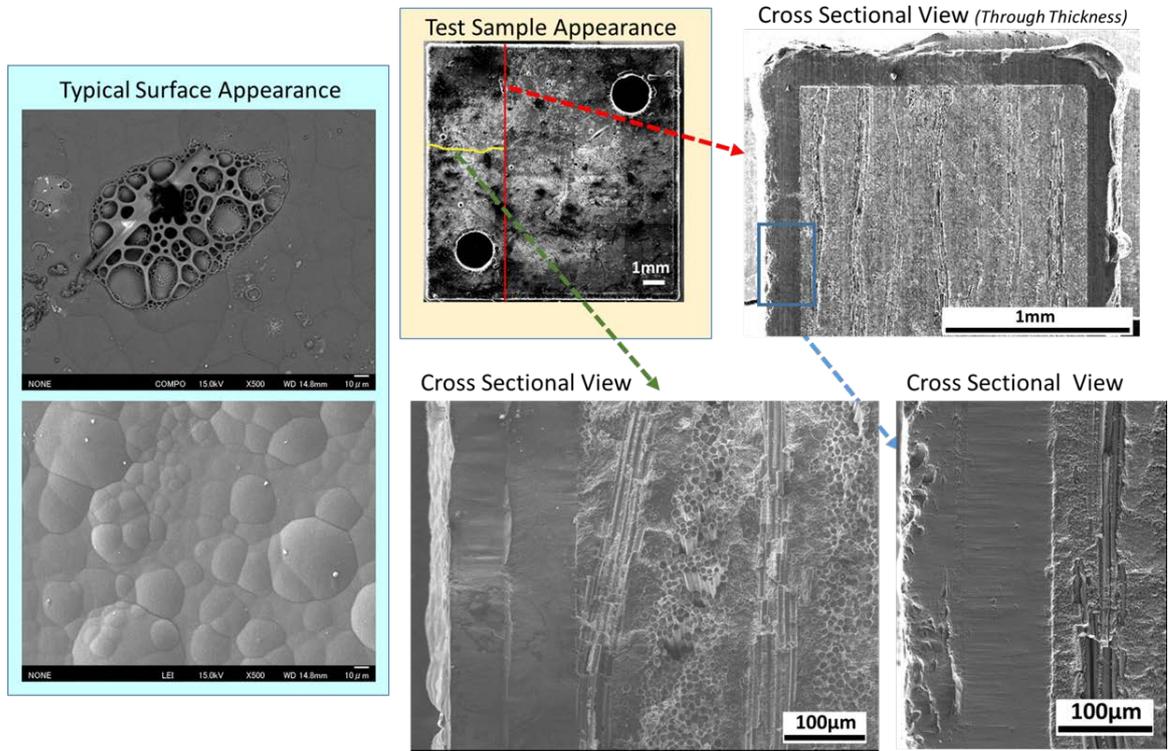


図 4.3.1-3 CVD で被覆した SiC/SiC 複合材料の高温酸化試験後の表面及びに断面観察

### 燃料噴射試験の様子

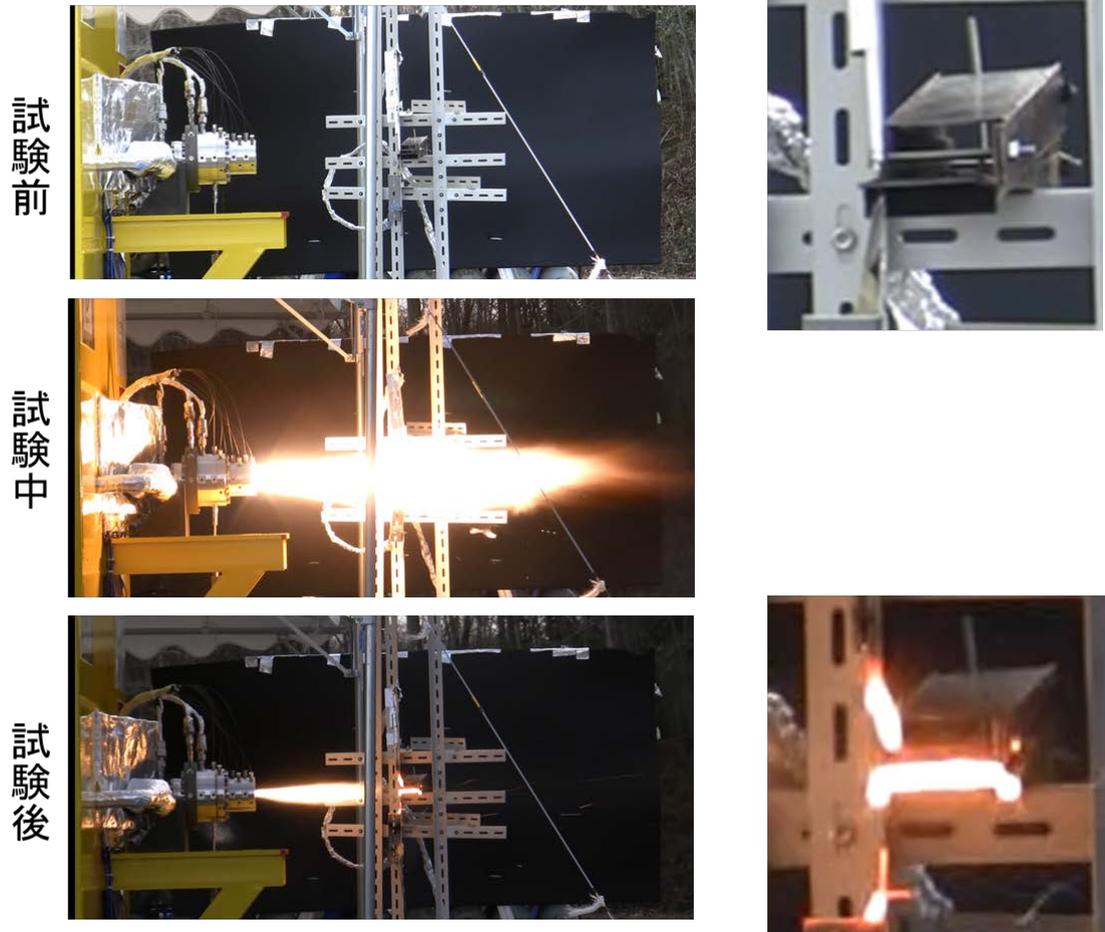


図 4.3.1-4 燃料噴射試験の様子

MHPM20140501-①-小断片(最も噴射口に近かった箇所)

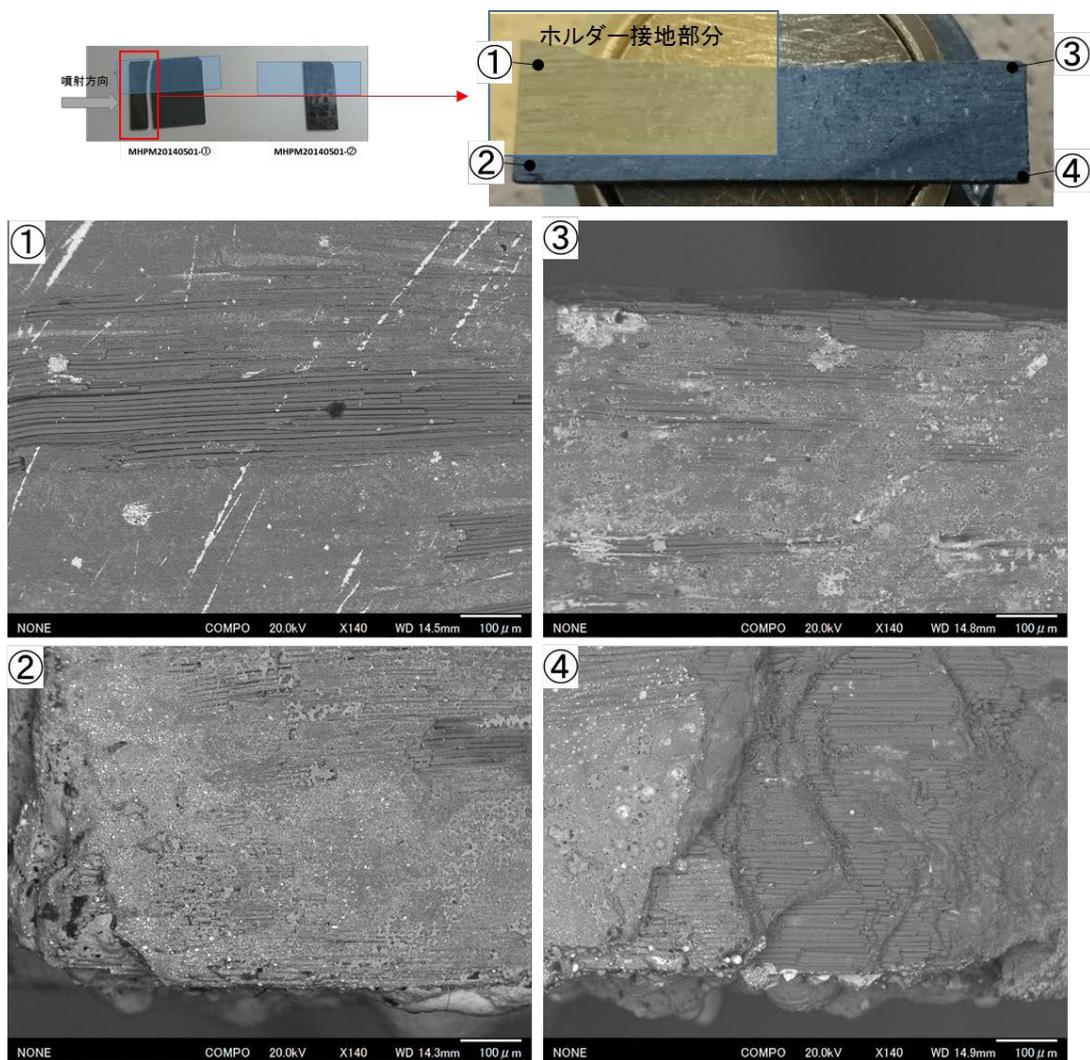


図 4.3.1-5 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

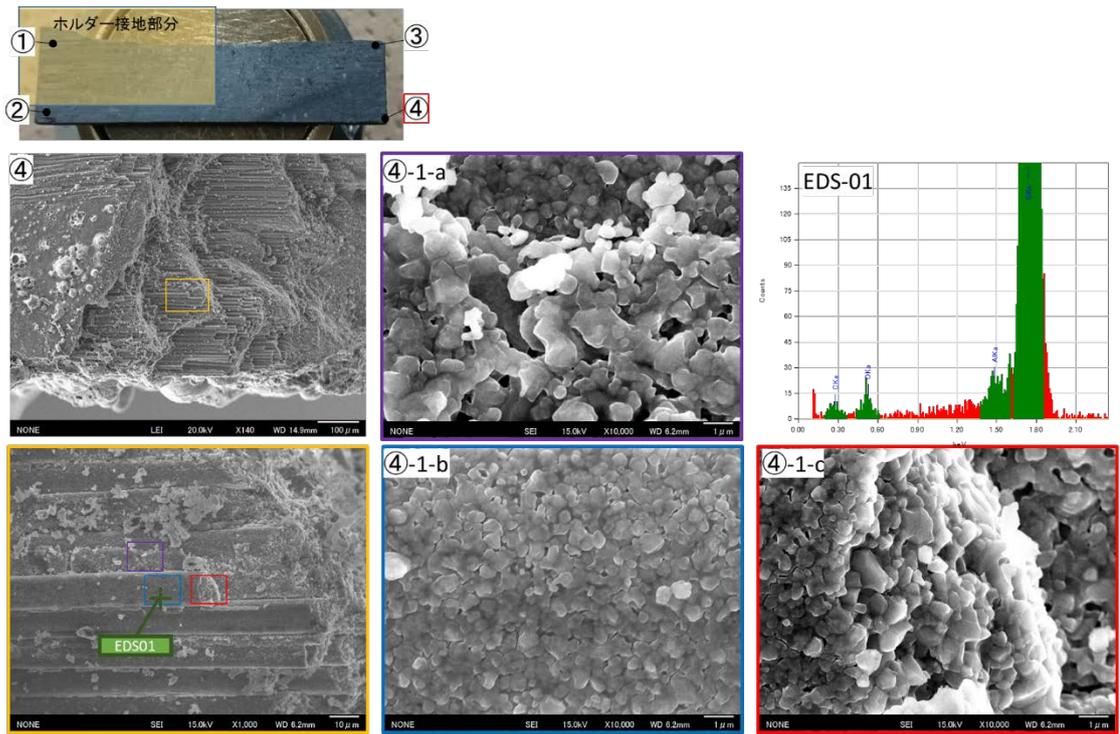


図 4.3.1-6 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

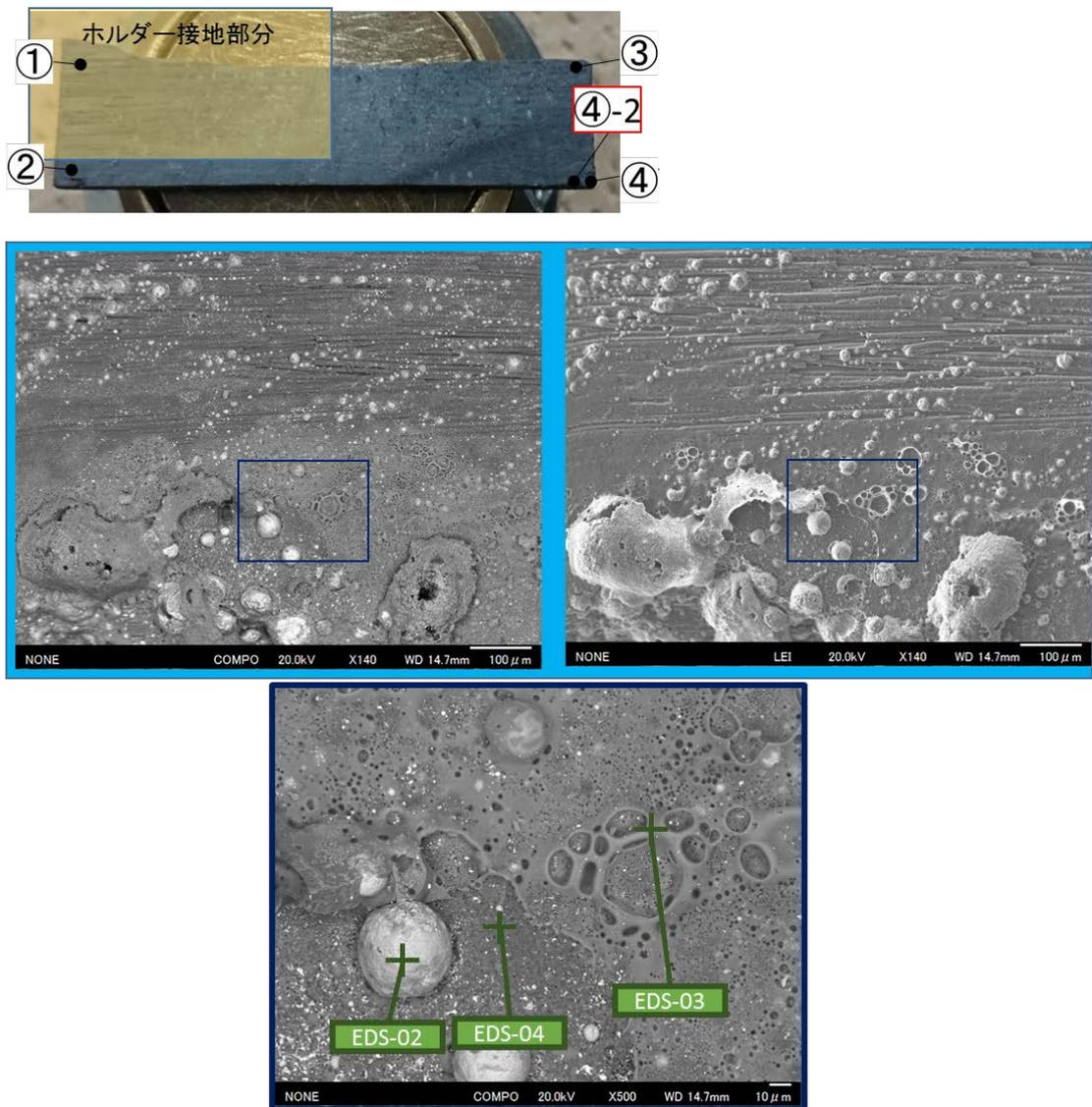


図 4.3.1-7 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

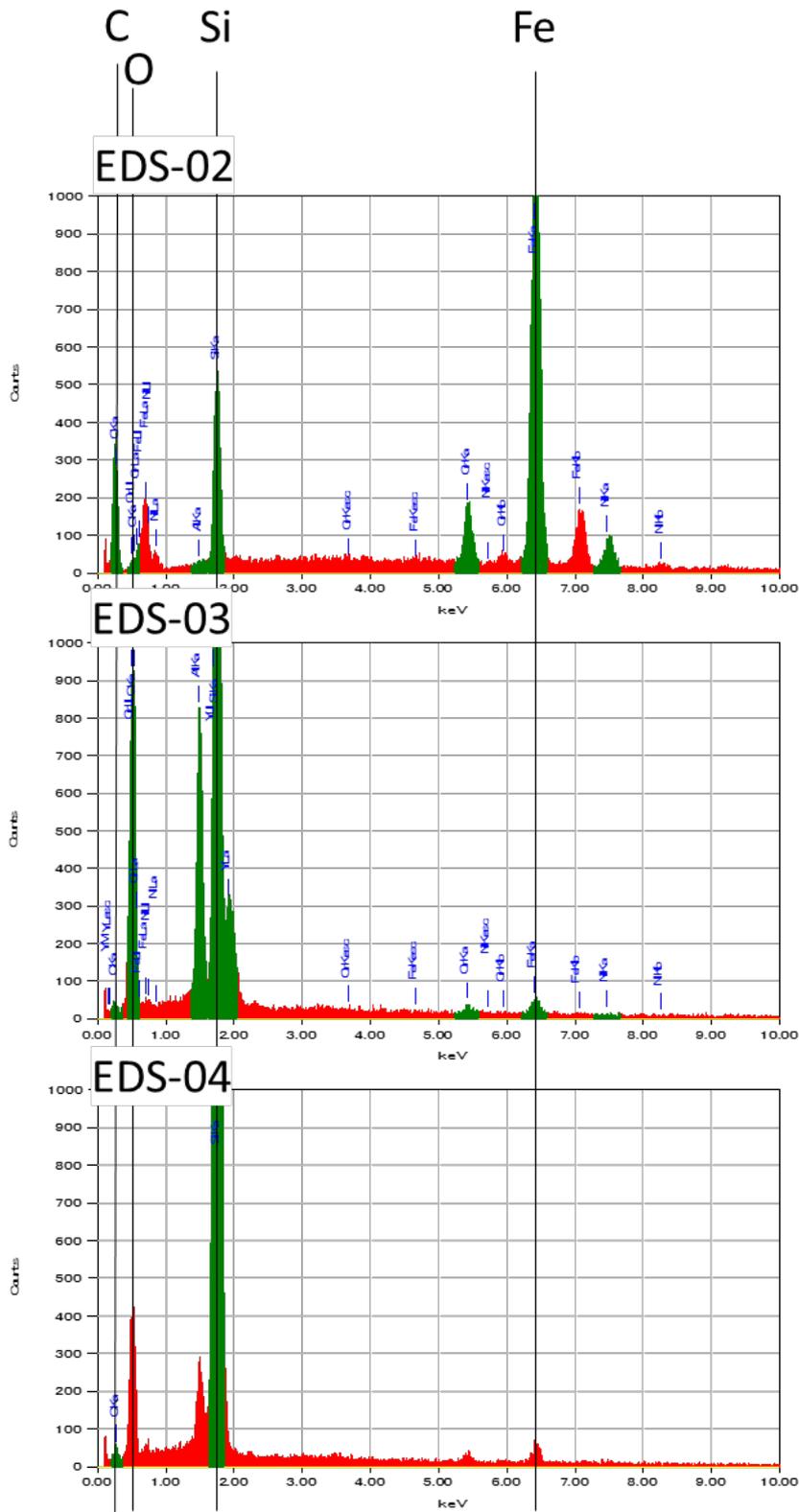


図 4.3.1-8 燃料噴射試験後の試験片表面の EDX 分析

標準的な DEMO-NITE SiC マトリックスは Si について C のピークが多く観察される。燃料噴射試験後のマトリックスでは C はあまり検出されず O のピークが多く観察された。また Si の検出ピークも下がっていて Al と Y が相対的に高くなっている。

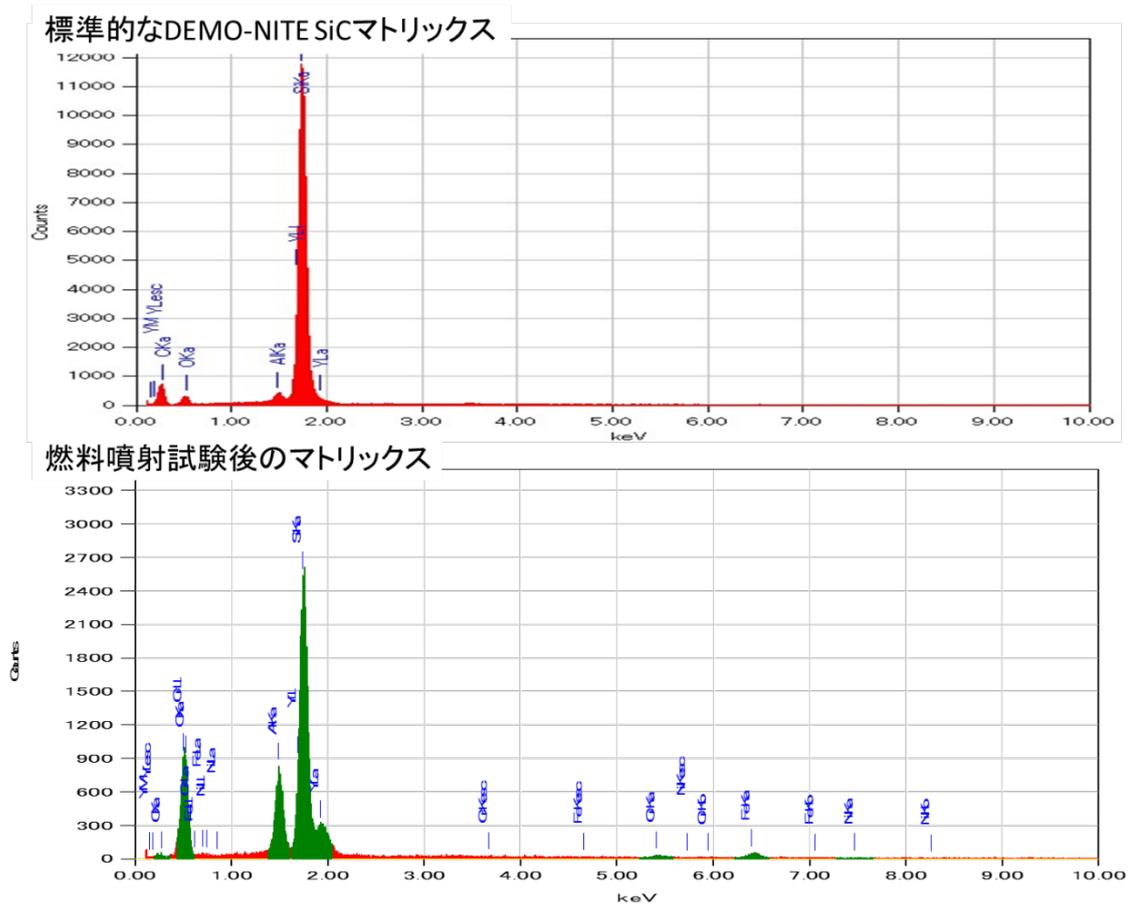


図 4.3.1-8 燃料噴射試験前後の NIT SiC/SiC の複合材料の EDX 分析の比較

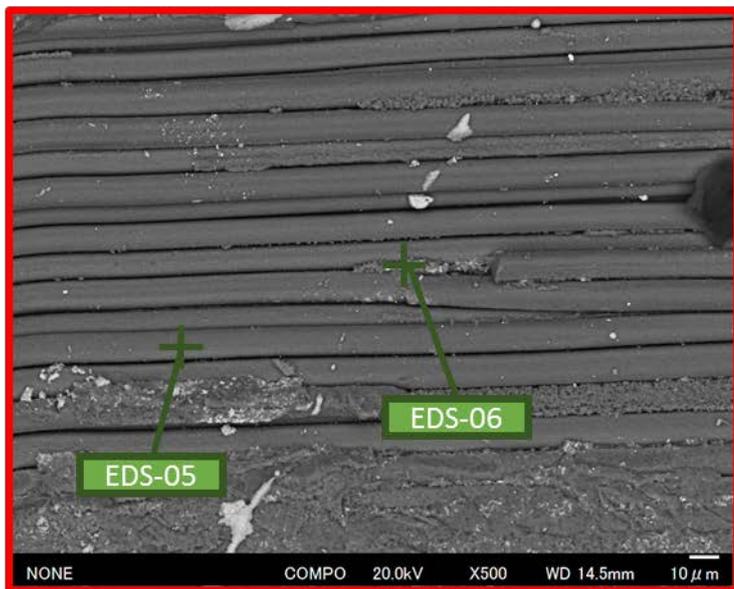
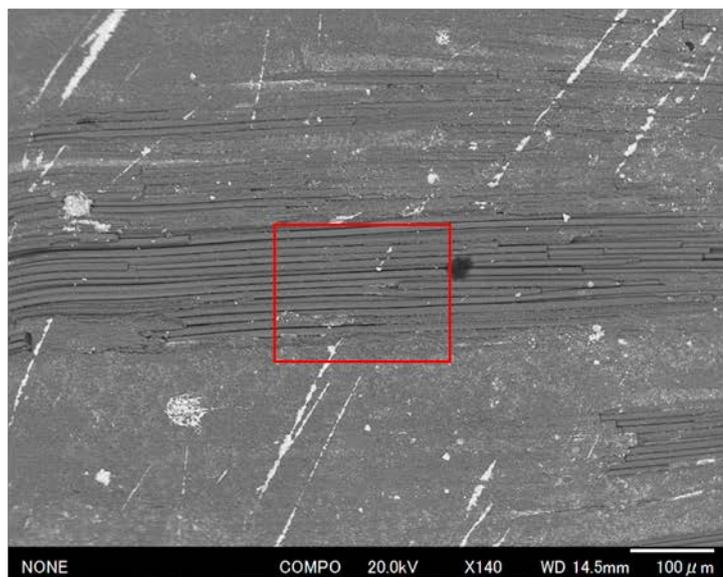
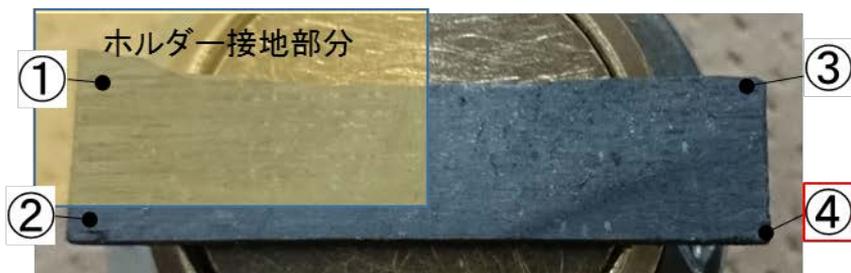


図 4.3.1-9 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

[EDS-05]繊維上の EDS 分析では Si と C が検出されカーボン皮膜は無く大部分が SiC であると推測される。[EDS-06]繊維間のマトリックスでは通常の DEMO-NITE SiC のピークと類似しており、大きな変化がないと推測される。

金属のホルダーが接地競れた部分は SiC 繊維のカーボンコーティングは消失するが、SiC 自体の酸化はあまり起こらない可能性がある。

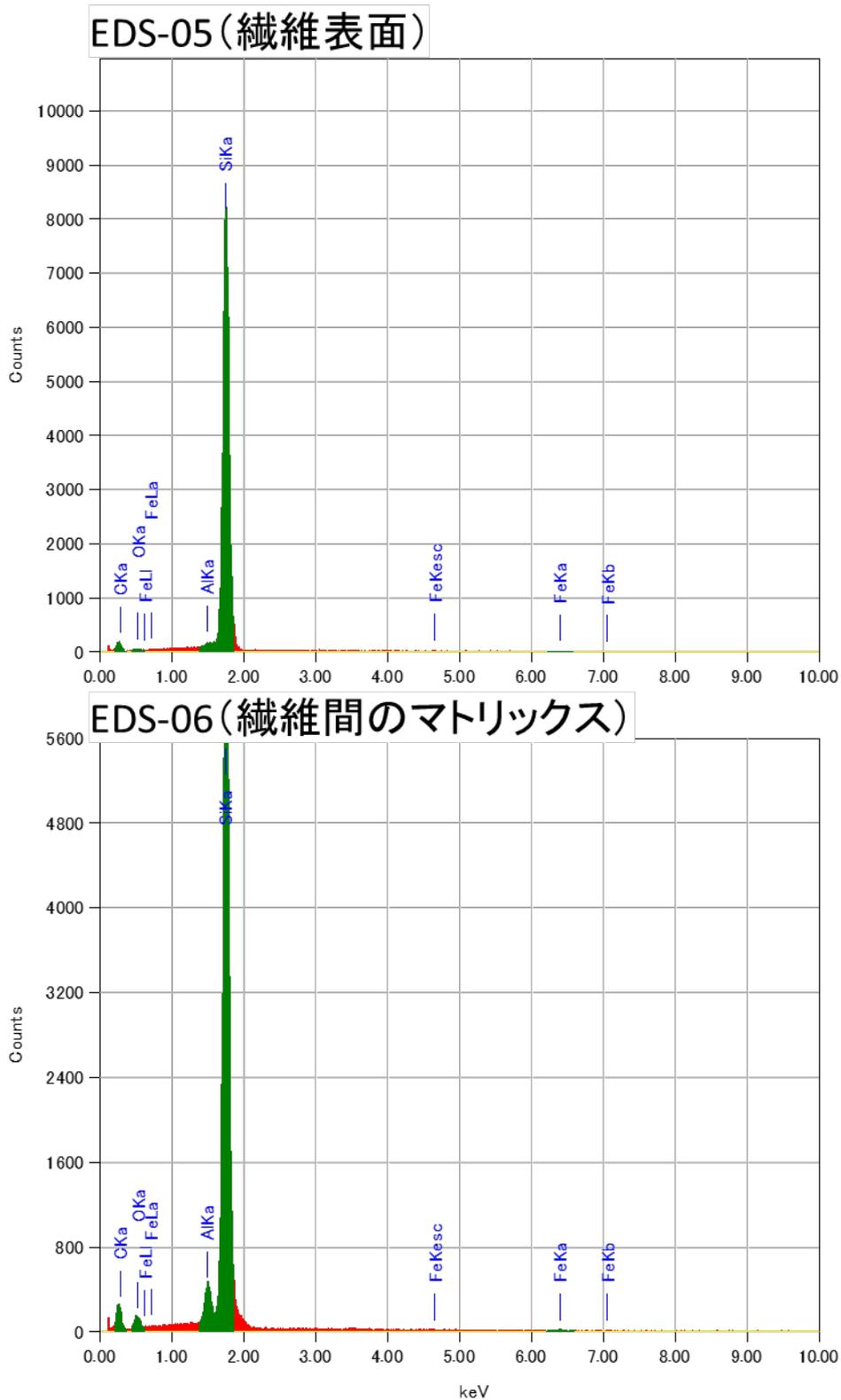


図 4.3.1-10 燃料噴射試験後の試験片表面の EDX 分析

MHPM20140501-①-小断片①-2  
ステンレスホルダー接地部分

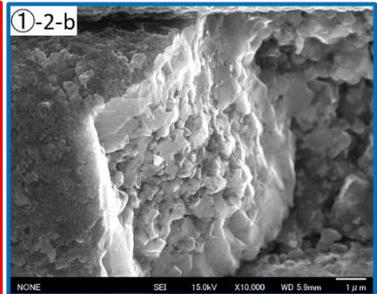
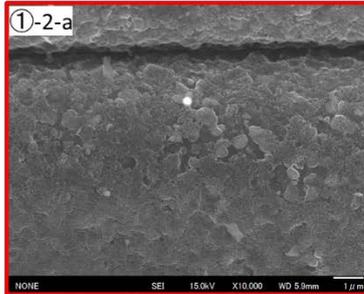
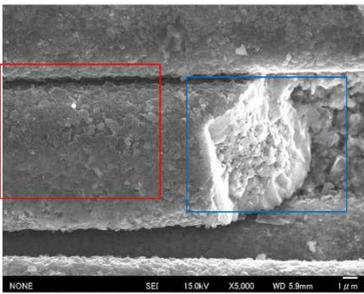
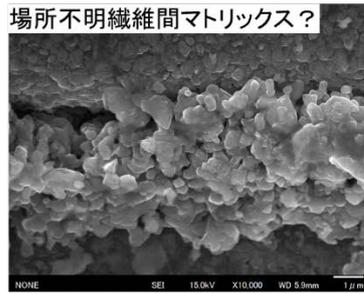
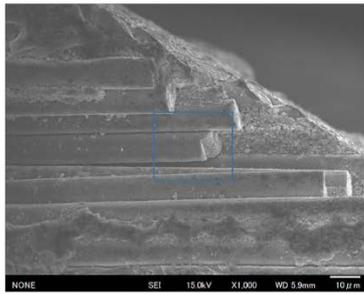


図 4.3.1-11 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

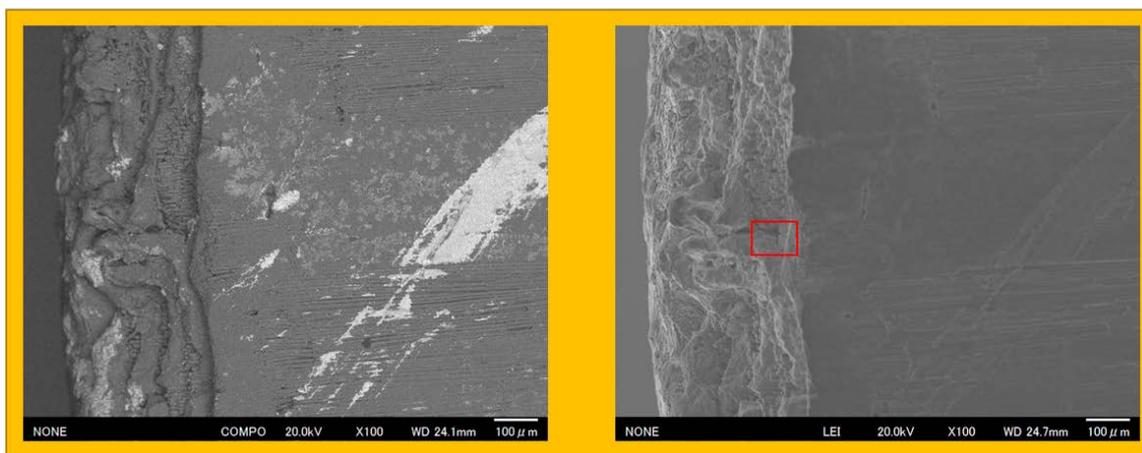
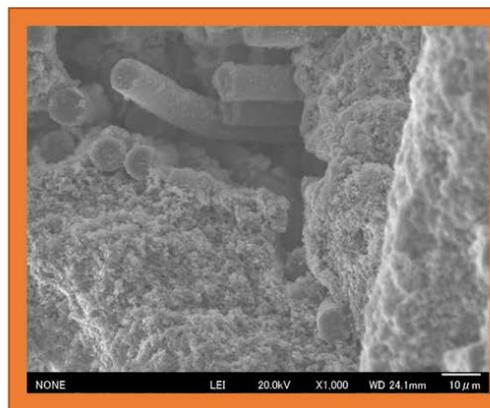


図 4.3.1-12 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

レーザー顕微鏡とSEM像の比較

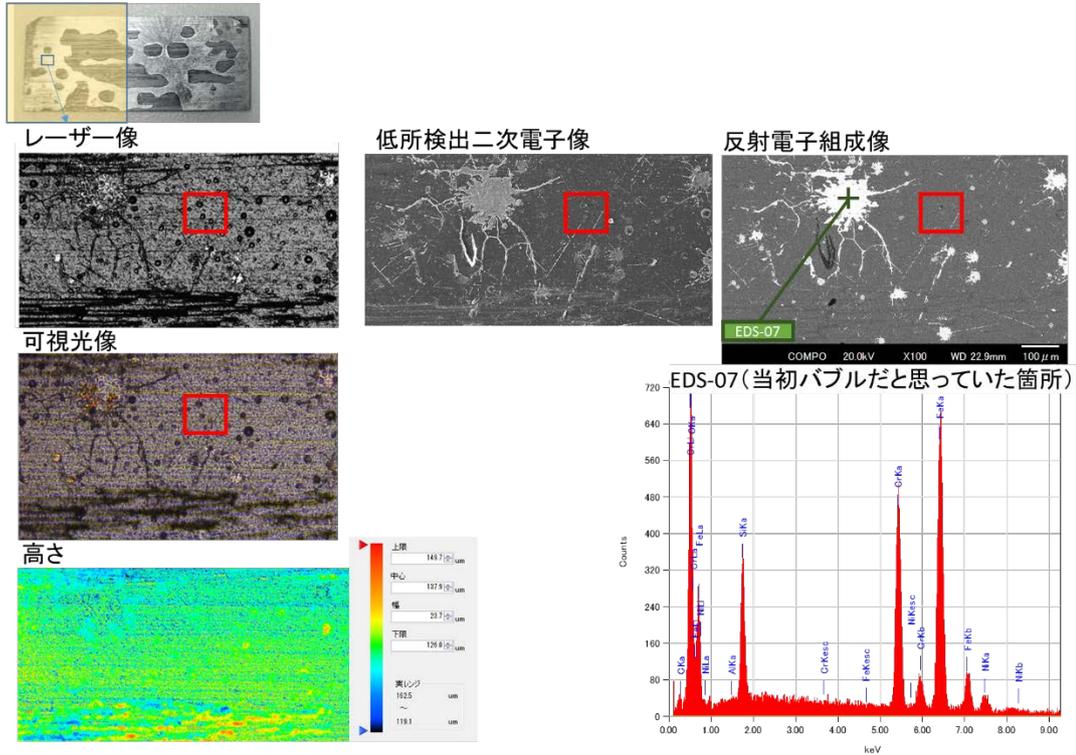


図 4.3.1-13 燃料噴射試験後の試験片表面の組織観察

4.4. 高温水蒸気環境での評価 [1]

実験方法

室蘭工業大学・グンゼで作製した 2 種類の NITE-SiC/SiC 複合材料を供試材として用いた。水蒸気酸化試験片の寸法  $11^L \times 11^W \times 1.5^T$  mm で、試験装置への取付のための  $\square 2$  mm の穴を有している。試験片の図面を図 4.4-1 に示す。この穴の壁面は水蒸気による繊維/マトリックス界面層の損傷を防ぐためにモノリシク SiC によりコーティングしている。水蒸気酸化試験前の評価として供試材の寸法測定及び重量測定を行った。水蒸気酸化試験は ORNL 試験設備を用い、高温水蒸気中（温度：1400、1600、1700°C、雰囲気：100 % H<sub>2</sub>O 中）で実施した。本装置は世界でも数少ない最高温度 1700°C での試験が実施可能かつ、照射材にも対応できる試験機である。テストマトリックスを表 4.4-1 に示す。試験後

の評価として寸法測定及び重量測定を行った。

表 4.4-1 水蒸気酸化試験のテストマトリックス

		試験温度		
		1400	1600	1700
SiC表面 被覆	あり	○	○	○
	なし	○	○	○

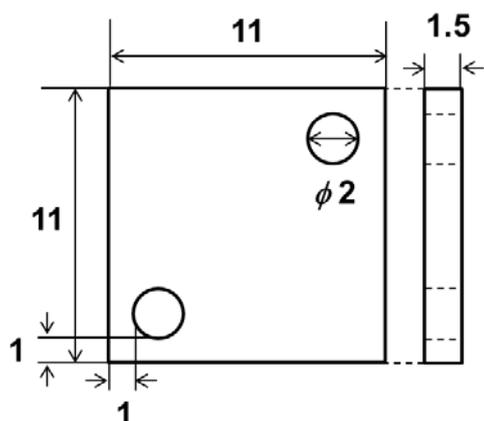


図 4.4-1 水蒸気酸化試験片の図面

#### 実験結果

各供試材の試験前の外観を図 4.4-2 に示す。供試材は表面の CVD-SiC 被覆ありの試験片 (SCNITE) と被覆なしの試験片 (UCNITE) の 2 種類である。CVD-SiC 被覆は室蘭工業大学の複合環境効果評価 (Facility for Energy/Environmental Material Assessment : FEEMA) 施設を用いて実施した。CVD-SiC 被覆なし試料表面では、強化繊維構造が確認でき、SiC 繊維が露出しているのがわかる。試験機への取付穴部の SEM 観察結果を図 4.4-3 に示す。

約 100  $\mu$ m 厚さの CVD-SiC 層が均一に被覆されているのを確認した。

ORNL での高温水蒸気試験は 3 月 9 日より開始され、13 日に 1400°C の実験が完了し、残りの 2 条件の試験は翌週に行われ 20 日にすべての実験が完了している。最終報告書は 27 日に完成し、報告書のエネルギー省による確認作業を終えて 31 日に正式な報告書 (ORNL/LTR-2015/141) が届けられた。以下にその結果を要約する。(報告書は最後に添付)

表 4.4 エラー! 指定したスタイルは使われていません。-2 に各試験条件及び、試験前後の試験片寸法及び重量を示す。図 4.4-4 に各試験温度での水蒸気暴露後の試験片外観、図 4.4-5 に各試験温度における試験後の重量変化を示す。CVD-SiC 被覆した試験片 (SCNITE) では温度 1400°C 及び 1600°C の試験において重量減少を示し、1700°C ではわずかな重量増加が見られた。重量減少は水蒸気による酸化スケール ( $\text{SiO}_2$  層) の形成とその後の  $\text{SiO}_2$  層の揮発によるものと考えられる。CVD-SiC 被覆なしの試験片 (UCNITE) では温度 1400°C においてわずかな重量増加、1600°C 及び 1700°C では重量減少を示し、1700°C での重量減少量は大きい。温度 1700°C の試験後において、UCNITE では試料中からの放出物質が観察された。この放出物質は XRD 結果からガラス層 (非晶質  $\text{SiO}_2$ ) と結晶性  $\text{SiO}_2$  (クリストバライト型) の混合物質であると考えられる。

今回の試験結果での重要な知見は 2 つある。

- (1) NITE 法で製作した SiC/SiC 複合材料において SiC 被膜を有する試料では ORNL で行った CVD 法で製作したモノリシックの SiC と同様の挙動を示し、被膜が健全に維持されている事と内部の SiC/SiC 複合材料への損傷が認められない事。
- (2) NITE 法で製作した SiC/SiC 複合材料で表面を露出したままの試料では粒界の微量な酸化物が原因となるクリストバライトの生成が認められ、1700°C で比較的大きな質量現象が認められた。しかし、表面観察からも大きな損傷は認められず、形状変化などは全く認められない。一方、ORNL で行った重要な結果である「CVD-SiC 被覆なしの

CVI-SiC/SiC 複合材料において水蒸気暴露（温度：1300℃、圧力：1.7 MPa、暴露時間：48 h）によって繊維束領域が膨れ、管形状を維持できていな。」が SiC 被覆が損傷を受けた際の問題点として指摘した著しい損傷が NITE 法の SiC/SiC 複合材料では認められていない事。

特に（2）の結果は緻密性が圧倒的に優れている NITE 法の SiC/SiC 複合材料の圧倒的な優位性を示すものでもあり、今後の開発方針への影響の大きな成果である。

表 4.4 エラー! 指定したスタイルは使われていません。-2 試験条件及び、試験前後の試験片寸法及び重量

Sample ID	Temperature [°C]	Flow Rate [cm/s]	Initial mass [mg]	Final mass [mg]	Thickness [cm]	Length [cm]	Width [cm]	Area [cm <sup>2</sup> ]	Mass change [mg/cm <sup>2</sup> ]
SCNIT E-01	1400	52	686.57	685.62	0.1970	1.1545	1.1526	3.157	-0.27
UCNIT E-01	1400	52	520.87	522.23	0.1437	1.1534	1.1540	3.132	0.41
SCNIT E-02	1600	59	679.07	677.87	0.2056	1.1583	1.1523	3.162	-0.33
UCNIT E-02	1600	59	523.16	519.71	0.1462	1.1563	1.1585	3.136	-1.03
SCNIT E-03	1700	62	686.31	688.03	0.2032	1.1590	1.1601	3.163	0.47
UCNIT	1700	62	520.18	475.9	0.146	1.1	1.1	3.1	-13.12

E-03				1	4	648	1570	38	
------	--	--	--	---	---	-----	------	----	--

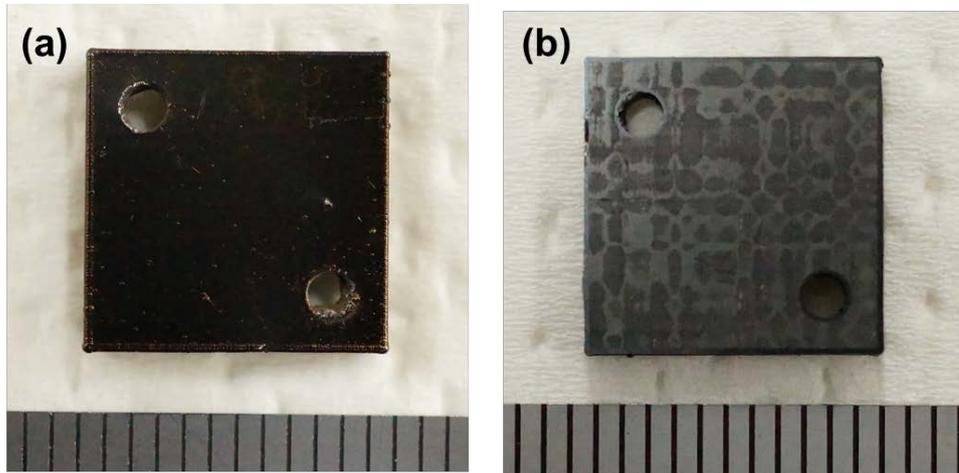


図 4.4-2 試験前の供試材外観：(a) CVD-SiC 被覆あり試験片 (SCNITE)、  
(b) CVD-SiC 被覆なし試験片 (UCNITE)

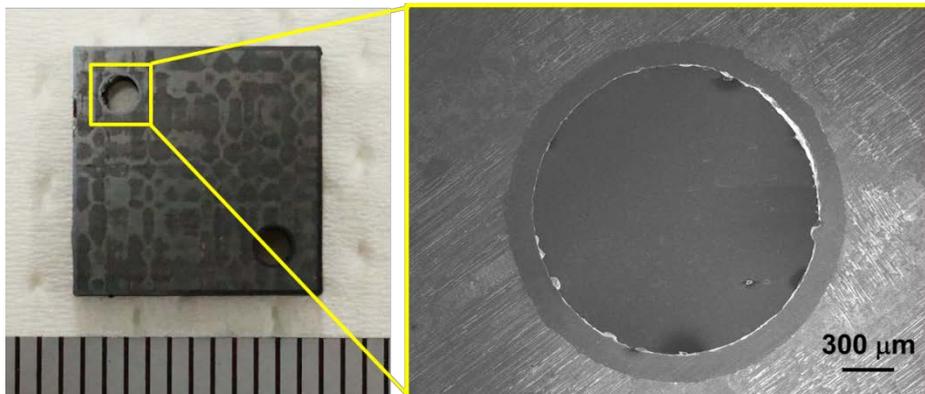


図 4.4-3 試験片取付部の SEM 画像

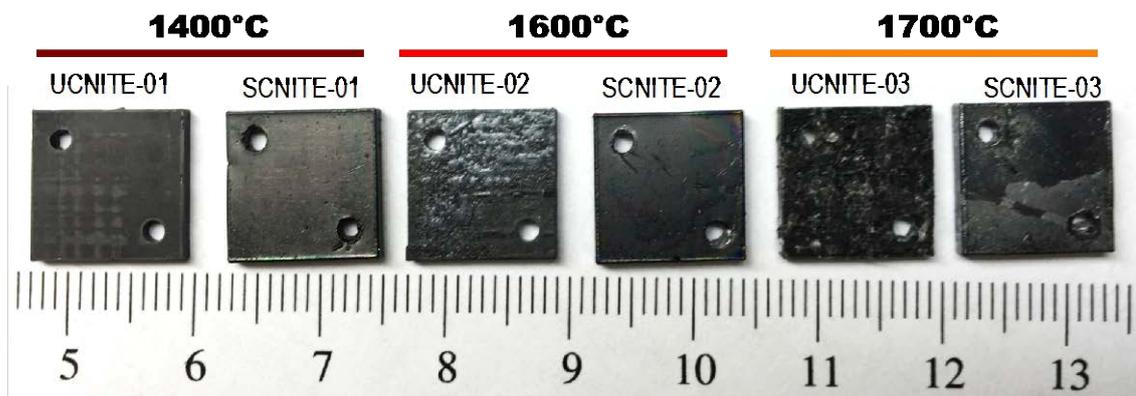


図 4.4-4 各試験温度での 4 h 水蒸気暴露後の UCNITE 及び SCNITE 試験片外観

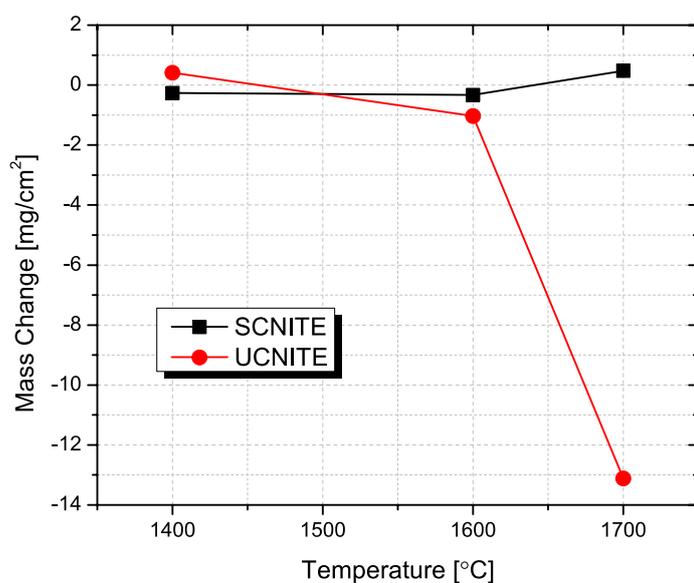


図 4.4-5 各試験温度における試験後の重量変化

#### 文献データとの比較

CVD-SiC 被覆なし試験片では温度 1700°Cにおいて NITE-SiC マトリックスからのガラス層（焼結助剤も含む）の放出が観察され、これが顕著な重量減少の理由と考えられる。一方、CVD-SiC 被覆した試験片では試験片からのガラス層の放出は認められず、過去に報告されているモノリシック CVD-SiC と同様の

高温水蒸気中での酸化挙動を示しており、基本的な挙動に関してはこれまでの多くの報告内容と一致することが判り、同一の現象を評価していることが確認された。

今回の試験結果での重要な知見は 2 つあり、これまでの報告では判断できなかった新しい知見である。

- (1) NITE 法で製作した SiC/SiC 複合材料において SiC 被膜を有する試料では ORNL で行った CVD 法で製作したモノリシックの SiC と同様の挙動を示し、被膜が健全に維持されている事と内部の SiC/SiC 複合材料への損傷が認められない事。
- (2) NITE 法で製作した SiC/SiC 複合材料で表面を露出したままの試料では粒界の微量な酸化物が原因となるクリストバライトの生成が認められ、1700°C で比較的大きな質量減少が認められた。しかし、表面観察からも大きな損傷は認められず、形状変化などは全く認められない。一方、ORNL で行った重要な結果である「CVD-SiC 被覆なしの CVI-SiC/SiC 複合材料において水蒸気暴露（温度：1300°C、圧力：1.7 MPa、暴露時間：48 h）によって繊維束領域が膨れ、管形状を維持できていない（エラー! 参照元が見つかりません。）」が SiC 被覆が損傷を受けた際の問題点として指摘した著しい損傷が NITE 法の SiC/SiC 複合材料では認められていない事。

特に (2) の結果は緻密性が圧倒的に優れている NITE 法の SiC/SiC 複合材料の圧倒的な優位性を示すものでもあり、今後の開発方針への影響の大きな成果である。

#### まとめ

ORNL の高温水蒸気試験装置を用いる試験は本委託業務の重要な要素であり、米国関係者の協力とエネルギー省の高度の判断があつて計画代表者をはじめとするエネルギー省への訪問の後 10 日後に契約が成立した。その後は ORNL の

担当者による極めて迅速な対応により 3 月 20 日にすべての試験が完了している。試験が無事に完了し、予想していた通りの SiC の高温水蒸気中での安定性が確認できたことで本課題は無事に完了したと判断できる。

最大の成果はこれまでの結果から ORNL を始めとして「SiC/SiC 複合材料においては繊維と界面との反応により形状維持すら困難になるという重大な危惧があり、CVI 法と比べて粒界等での不純物の多い NITE 法ではこの損傷はさらに大きくなる。」という予想が随所で述べられてきたが、この形状維持の問題は繊維-界面の問題ではなく、CVI 法による欠陥の存在であり、NITE 法で製作した SiC/SiC 複合材料においては形状維持が出来ているという事実が第三者によって確認されたことである。

#### 4.5. 熱衝撃及び熱サイクル環境での評価 [4-29]

熱衝撃に対する耐性の確認の為、図 4.5-1 耐熱衝撃試験方法図 4.5-1 に示すように管状炉によって 15 分間加熱した試料を自由落下させて、水による急冷却を行う水冷却熱衝撃試験 (Thermal Shock Test by Water Quenching : TSTWQ) を行った。供試材としては NITE 製モノリシック SiC と 0° /90° の XP の NITE 製 SiC/SiC 複合材料を用いた。4<sup>t</sup> x 40<sup>w</sup> x 40<sup>l</sup> mm の板材から分割加工して、供試材の寸法は JIS R1648 の 3<sup>t</sup> x 4<sup>w</sup> x 36<sup>l</sup> mm を参考にして 2/3 サイズの 2<sup>t</sup> x 2.7<sup>w</sup> x 24<sup>l</sup> mm の短冊試験片を複数用意した。試験は炉の加熱温度をモノリシック SiC では 400°C、500°C、600°C、800°C、SiC/SiC 複合材料では 600°C、700°C、800°C、1000°C、1200°C、1350°Cで行った。

TSTWQ 検査後 : TSTWQ をデジタルレーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析によって検査した後の表面形態および化学的性質。次に、これらのサンプルは、室温で 3/2 スケールの 3 点曲げ試験を行い、セラミック材料の JIS 標準試験方法で試験した。三点曲げ試験後、走査型電子顕微鏡を用いて破面分析を行った。

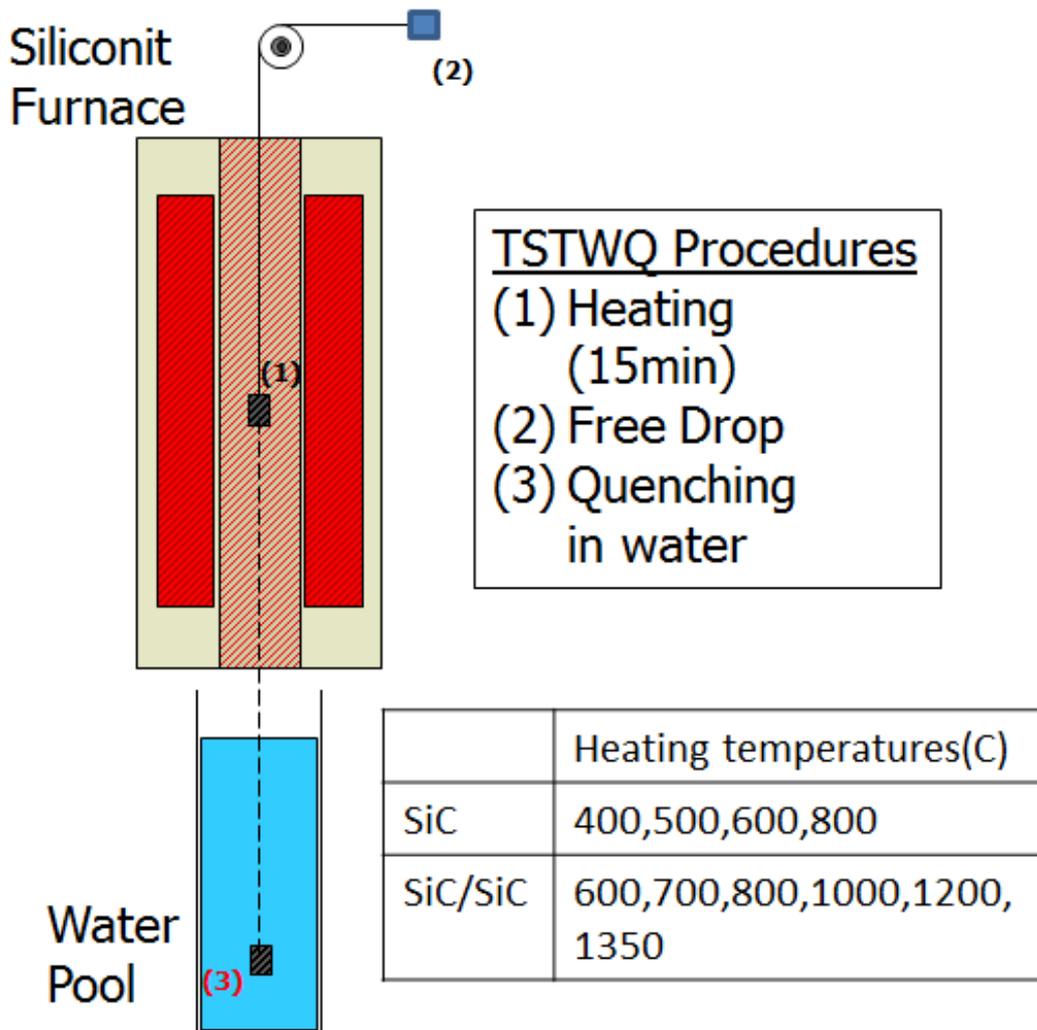


図 4.5-1 耐熱衝撃試験方法

#### 4.5.1. 水急冷試験結果

モノリシック SiC と SiC/SiC 複合材料は今回の試験温度範囲では熱衝撃により分断されるようなダメージは受けなかった。図 4.5.1-1 に各温度で TSTWQ を行った表面状態の変化一覧を示す。モノリシック SiC では 400°Cまでは作成時から表面に変化は確認されなかったが、500°Cから小さな表面クラックが発生しており、600°Cでは 2 つのクラックがつながっている様子が観察された。SiC/SiC 複合材料では 800°Cまでは表面変化は確認されなかったが、1000°Cで

は試料の一部から繊維が剥離してきて、1350℃では繊維の剥離が顕著になってきた。

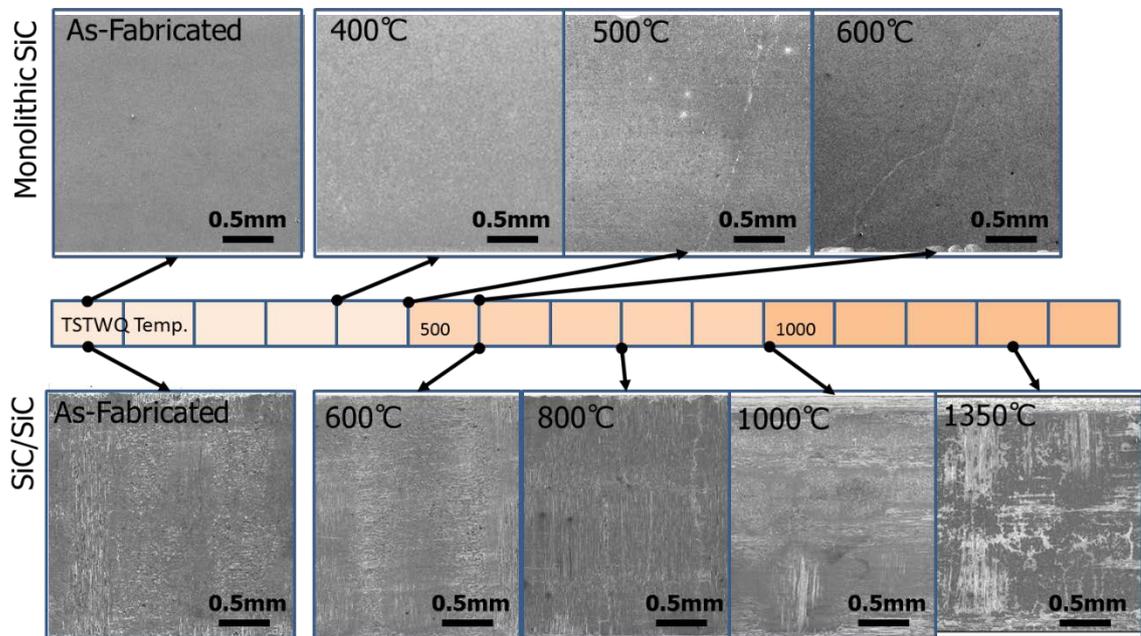


図 4.5.1-1 各熱衝撃温度差と表面状態の変化

図 4.6.1 2 のモノリシック SiC の熱衝撃試験後の表面状態変化ほぼ直線状の亀裂の拡大 SEM 像である。500℃TSTWQ 後の DEMO-NITE SiC 中の 5。多くの小さな亀裂偏向が観察されたが、撓みは非常に小さく、表面からの亀裂深さについての評価はできなかった。付加的な特徴は、表面の非 SiC 元素の酸化によって引き起こされる小さな孔食の形成である。

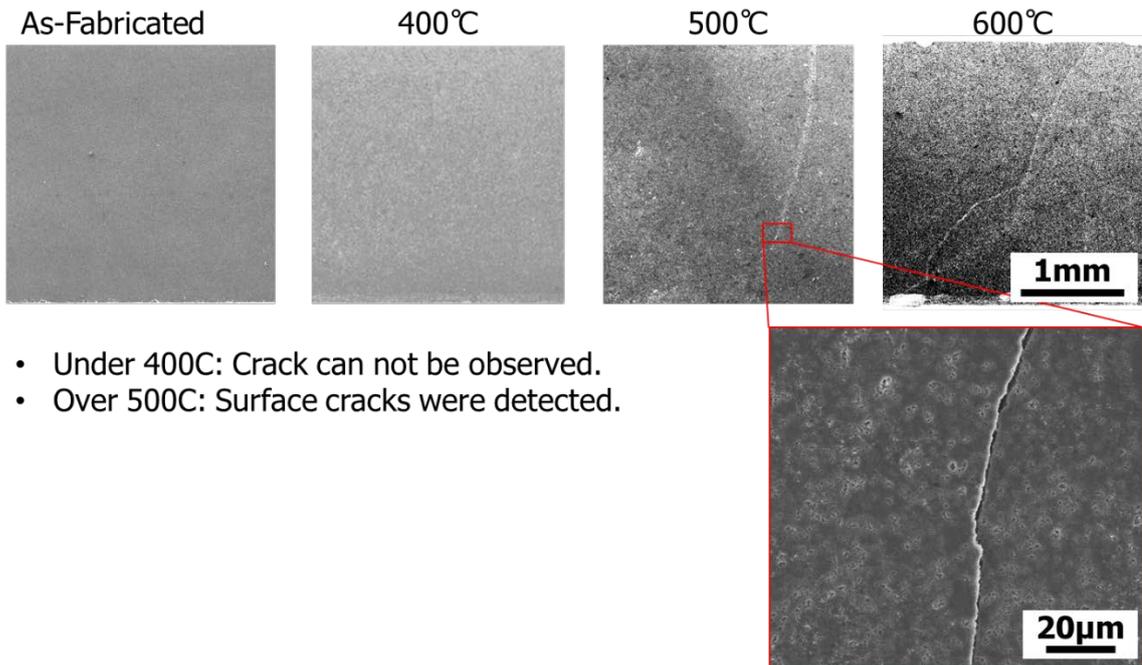


図 4.5.1-2 モノリシック SiC の熱衝撃試験後の表面状態変化

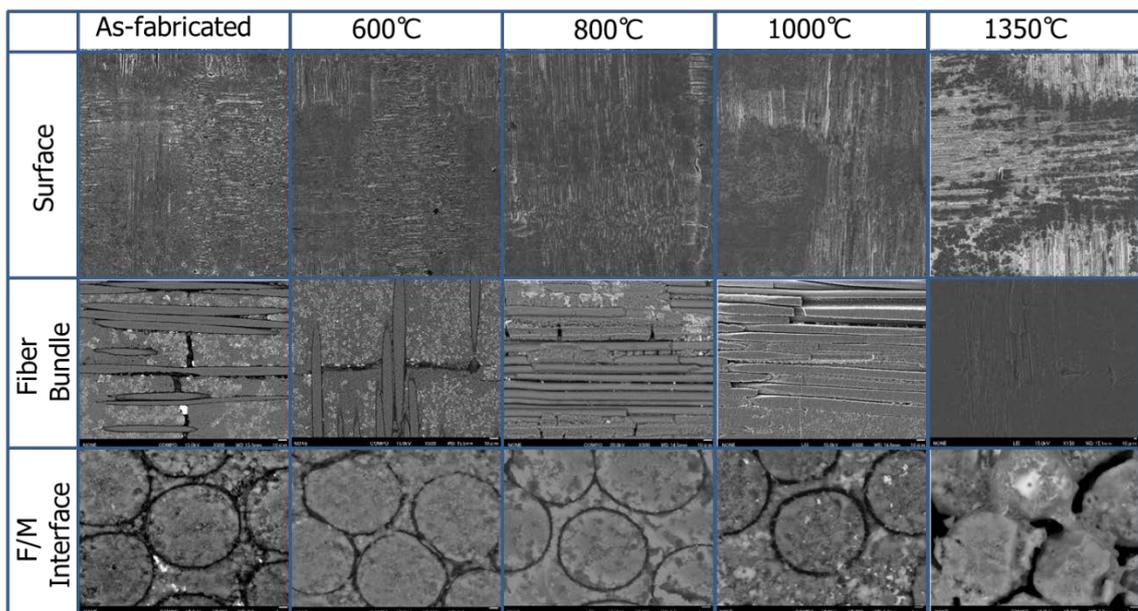


図 4.5.1-3 SiC/SiC 複合材料の熱衝撃試験後の表面状態変化

図 4.6.1 4 の SiC/SiC 複合材料の 1000℃差熱衝撃試験後のクラック伝播に示すように、1000℃の TSTWQ 後にトラフ繊維/マトリックスクラックが観察された。しかし、内側の繊維束でさらに亀裂伝播が止まった。亀裂進展のエネルギーは、複雑な破壊挙動によって吸収され、繊維束に亀裂が分岐しているように見える。

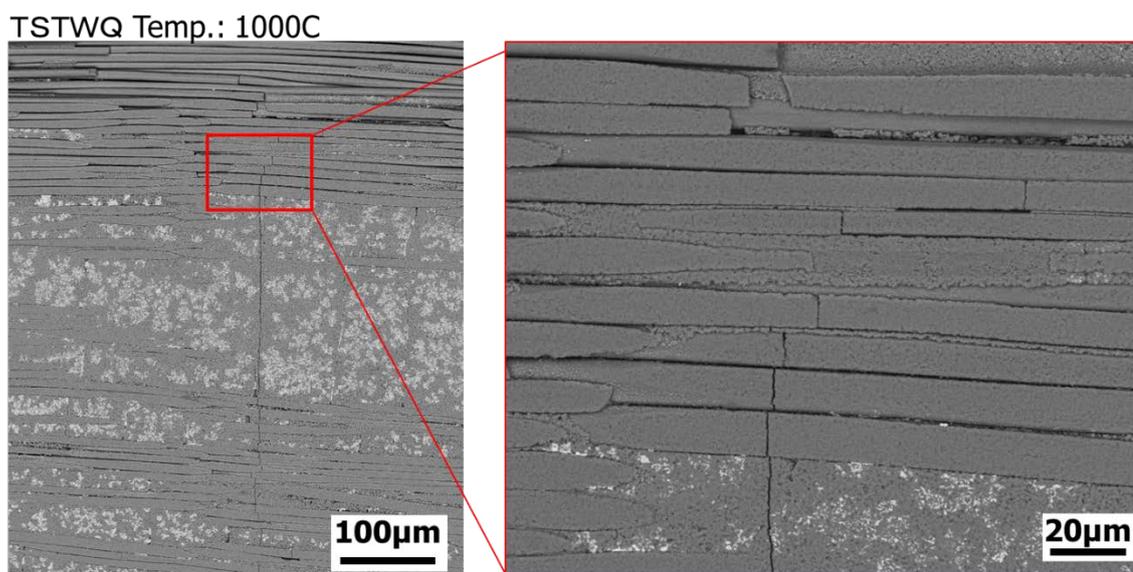


図 4.5.1-4 SiC/SiC 複合材料の 1000℃差熱衝撃試験後のクラック伝播

図 4.6.1 5 熱衝撃試験後のマトリックス/繊維界面の変化は、内部繊維束の微細構造を示す。1000℃を超える加熱温度の場合、炭素界面の有意な損失が観察された。試料表面に平行な繊維束への炭素界面の損失は、TSTWQ による表面剥離に強い影響を及ぼす可能性がある。

この図では、繊維とマトリックスとの間の大きな隙間を識別できる試料表面に垂直な繊維の場合の C 界面の損失が示されている。この大きなギャップは、

多くの異なるメカニズムで骨折の挙動に強い影響を与える可能性があります。1350°Cに加熱した場合、ギャップ形成に加えて、酸化によって形成されたガラス相による繊維とマトリックスとの架橋が確認された。繊維とマトリックスの間のギャップ形成とガラス相形成の複合効果を研究し、非常に高温での破壊挙動を理解するために明確にされるべきである。

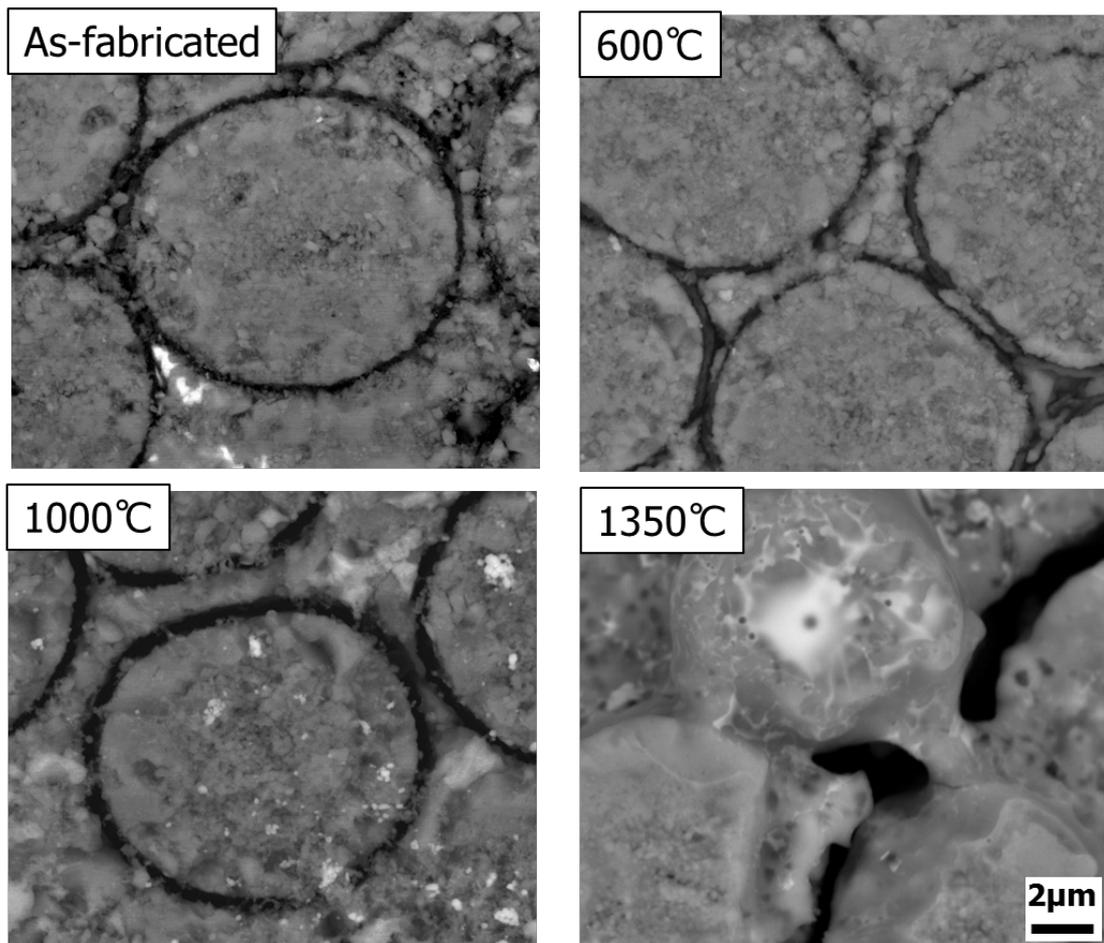


図 4.5.1-5 熱衝撃試験後のマトリックス/繊維界面の変化

図 4.6.1 6 はモノリシック SiC の熱衝撃試験後の 3 点曲げ試験結果は、異なる温度における TSTWQ の前後の DEMO-NITE SiC の応力 - 歪み曲線を表す。一般に、これらの曲線は、典型的なモノリシックセラミック破壊モードを示す。400°Cでの TSTWQ によって、変形および破壊挙動は非常によく似ており、

TSTWQ の温度が高いほど、ピーク曲げ強度は温度が上昇するにつれて減少していた。

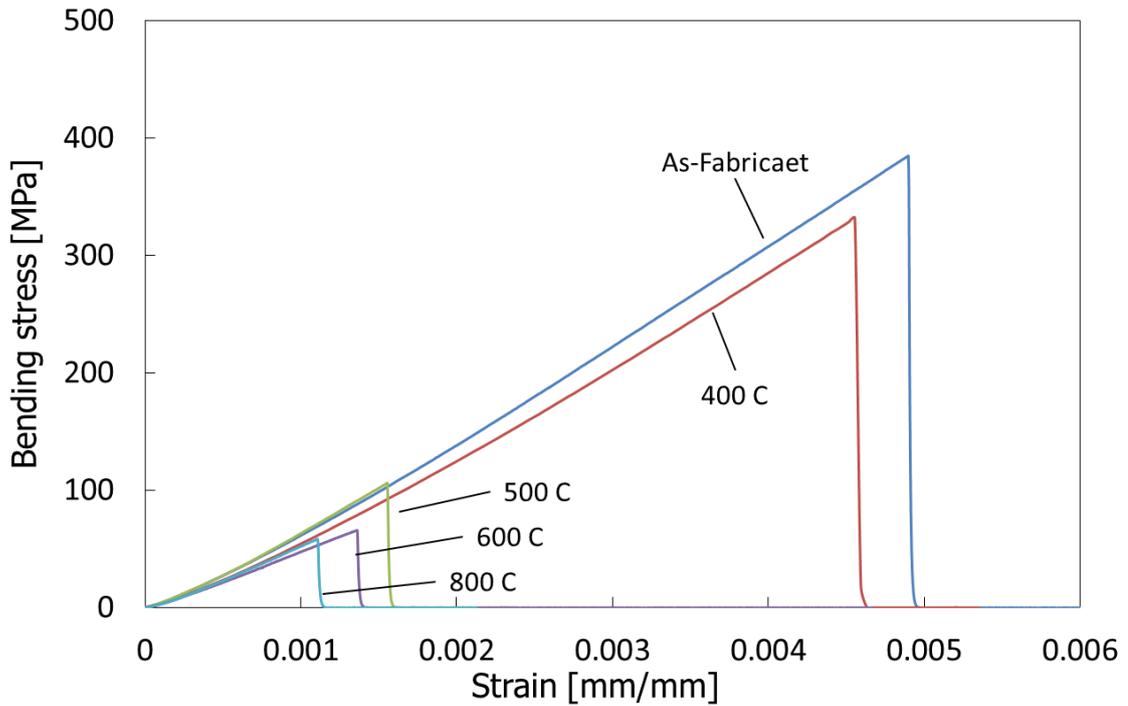


図 4.5.1-6 モノリシック SiC の熱衝撃試験後の 3 点曲げ試験結果

図 4.6.1 7 SiC/SiC 複合材料の熱衝撃試験機後の 3 点曲げ試験結果は、異なる温度における TSTWQ 前後の DEMO-NITE SiC / SiC の応力 - 歪み曲線を表しています。600°Cまでの TSTWQ、S-S 関係はほぼ同一であった。中温領域では、擬似延性挙動がより明確になり、一方、強度は低下した。高温領域では、擬似延性が低下し、強度も低下した。3 点曲げ試験特性に対する TSTWQ 温度の影響を図 4.6.1 8 熱衝撃試験後の最大応力と弾性率の変化に示す。モノリシ

ック SiC の場合、熱衝撃による強度および弾性率の低下は、400°C付近で開始し、600°C付近のボトムラインに達した。生存確率としてモノリシック水冷試験による強度低下が報告されている 7。この結果では、生存確率の低下は 400°Cから 450°Cにほぼ低下しました。この熱衝撃による急速な降下は、DEMO-NITE SiC に比べて CVD 試料の多孔度が高いと思われます。

DEMO-NITE SiC / SiC の場合、700°Cから機械的特性の低下が始まり、その滴は一度約 40%の強度低下を 1000°Cまで維持した。この温度領域において、擬延性挙動が観察された。この温度範囲よりも高いと、強度低下は徐々に増加し、1350°Cで 70%の損失に達した。

この TSTWQ 温度依存性は、破壊形態から分析される。これは、破壊モード特性に対する変形と破壊挙動との相関を確立するための非常に予備的な解釈である。

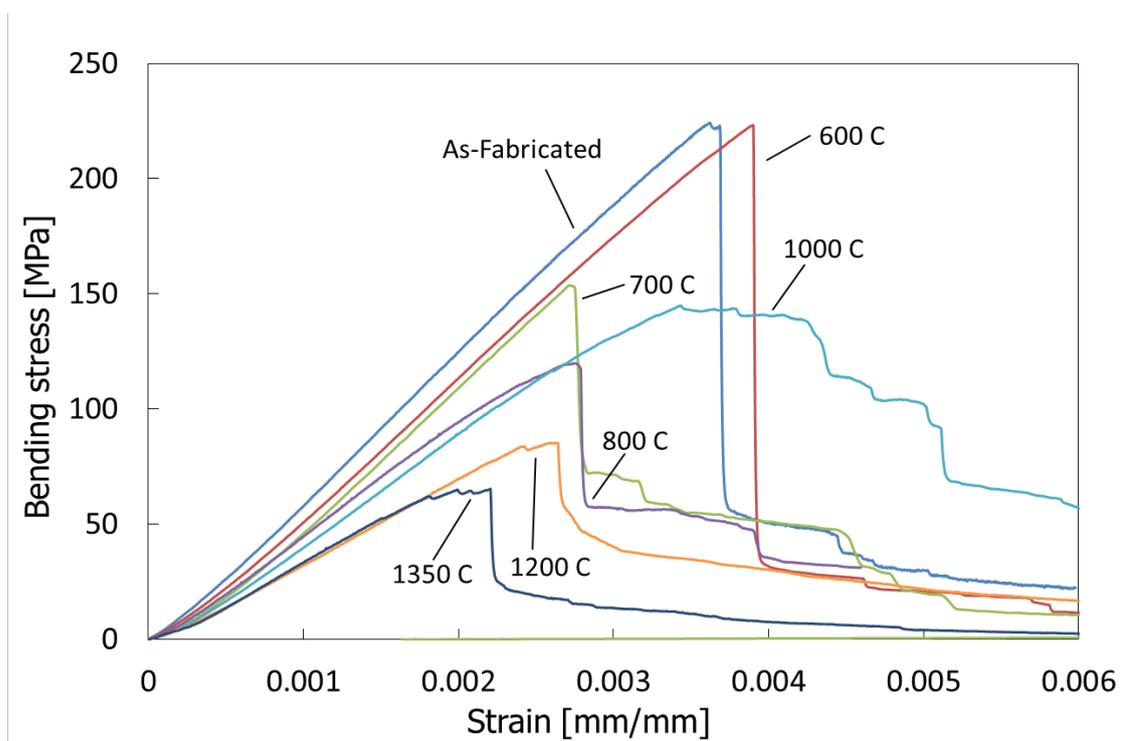


図 4.5.1-7 SiC/SiC 複合材料の熱衝撃試験機後の 3 点曲げ試験結果

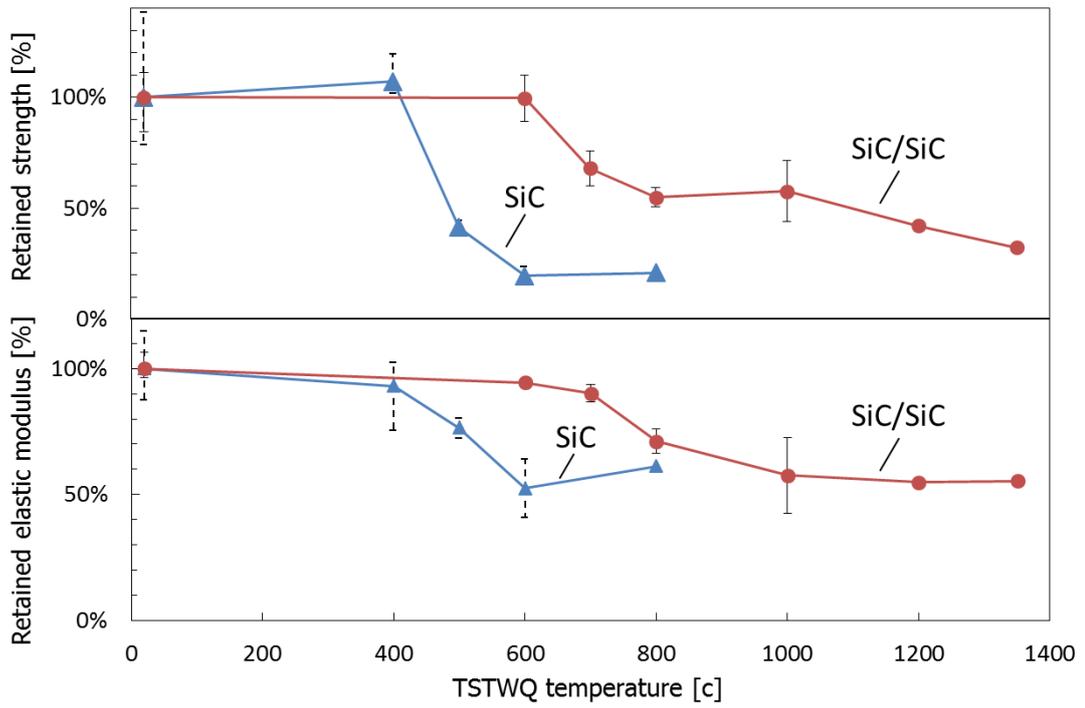


図 4.5.1-8 熱衝撃試験後の最大応力と弾性率の変化

DEMO-NITE SiC の場合、TSTWQ 温度が破壊特性に及ぼす影響を図 4.6.1 9 モノリシック SiC の熱衝撃試験後 3 点曲げ切断面状態の変化に要約する。 SiC 試料は、400°C で製造され、処理されても、単純な脆性破壊表面を示すが、SiC ナノ粉末から微細な微細構造を反射する。 亀裂発生は張力面の表面から開始した。 検出可能な表面欠陥は存在しない。 500,600 および 800°C の TSTWQ の場合、きわめて滑らかであるが、亀裂伝搬中の大きな亀裂たわみが観察された。 これらの場合、亀裂発生部位は、試験片の側壁ならびに引っ張り側面に強く接するように見える。 亀裂発生部位は、TSTWQ によって導入された既存の亀裂であり、3 点曲げ試験による曲げ応力によって伝播される。 400°C のサンプルでの TDTWQ と比較してむしろ滑らかな破断面は、これらの場合のより速い亀裂伝播に由来する可能性がある。 これは、3 点曲げ試験中に AE 測定によって確認される。

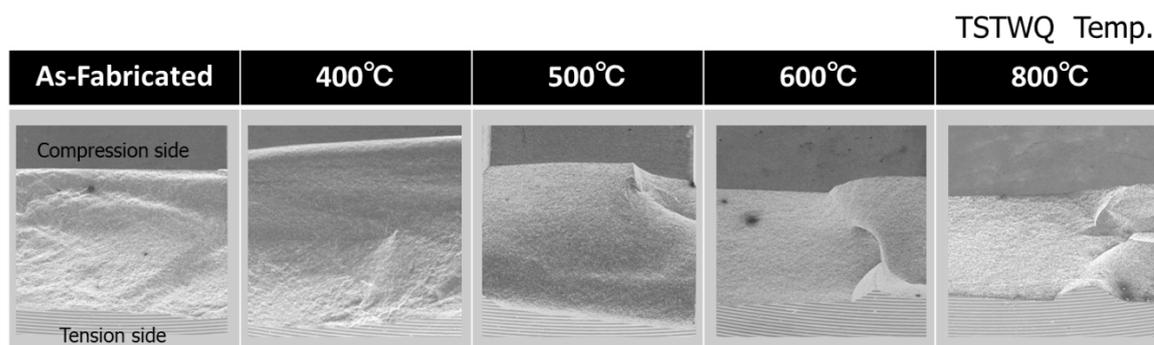


図 4.5.1-9 モノリシック SiC の熱衝撃試験後 3 点曲げ切断面状態の変化

DEMO-NITE SiC / SiC の場合、TSTWQ 温度が破壊特性に及ぼす影響を図 4.6.1 10 に要約する。600°C で加工して処理した SiC 試験片は、典型的な複雑な破壊挙動を示すが、層間の亀裂伝播を検出することはできない。しかし、800°C および 1000°C で処理した試験片から非常に長い層間クラックが形成されていることが確認された。1350°C の処理の場合、比較的単純な亀裂伝播が観察された。亀裂進路の長さは、低温で処理した試験片の長さよりも短い。これらの 3 つのタイプの異なる破壊モードの中で、繊維 - マトリックス界面構造には明確な差異がある。図 4.6.1 10 に示すように、TSTWQ 温度が低い方から TSTWQ 温度界面構造が繊維上の C 皮膜との元の界面から変化する場合、C 界面の損失による繊維とマトリックスの単純な隙間、および繊維とマトリックスを架橋するガラス質 Si 酸化物との単純な隙間。CVD SiC による環境バリアコーティングは、より高い TSTWQ 温度で見られる 2 つのタイプの破壊モードを禁止または抑制することがある。この EBC 効果に関する限られたデータがこれを支持するかもしれない。

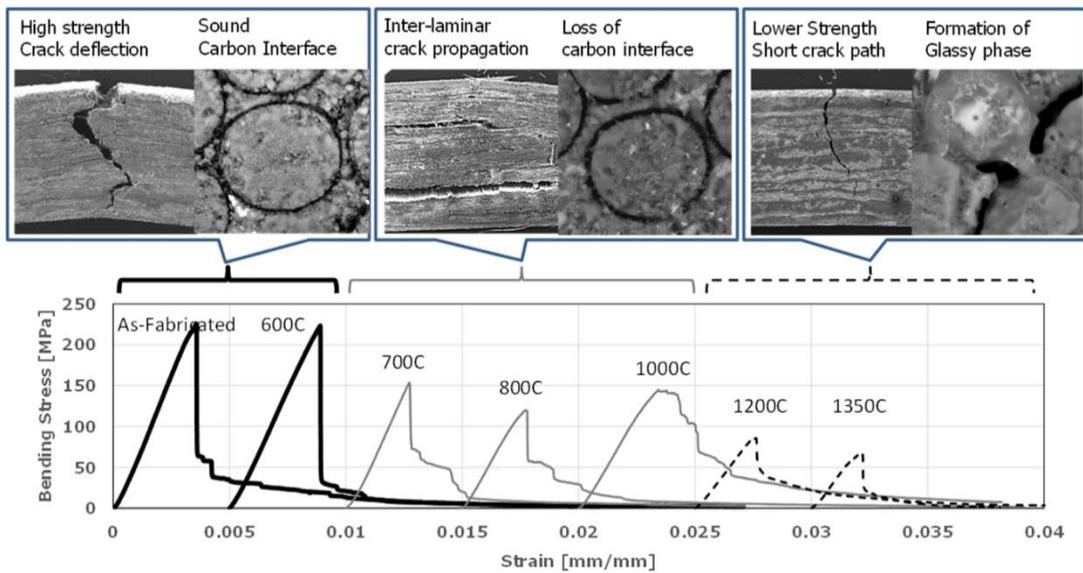


図 4.5.1-10 SiC/SiC 複合材料の熱衝撃試験後 3 点曲げ破断状態の変化及び F/M 界面および応力ひずみ曲線の傾向

#### 4.5.2. 熱サイクル試験

本実験では、水冷法による繰返し熱衝撃試験を適用した。4種類の試料を選  
択した。1つは、MESTでCREST-ACEプログラムのためにテストされた残り  
のサンプルであり、ここでは100回のサイクルテストが検出可能な損傷なしに  
終了した。他の3つのサンプルはDEMO-NITEプロセスによる最先端の材料  
です。これらの試料を垂直型のSiliconit炉で15分間加熱し、急冷するため  
に水プールの上部で迅速に移した。クエンチ後、試料を水プールから引き上げ、  
試料を炉に戻す前に5分間待った。炉から急冷への試料移送中の正確な温度低  
下は定義されておらず、これは正確な分析のためにすぐに行われるべきである。  
CWQTの後、3点曲げ試験を行い、SEM + EDX分析およびデジタルレーザー  
顕微鏡を適用した。結果を図4.5.2-1に示す。

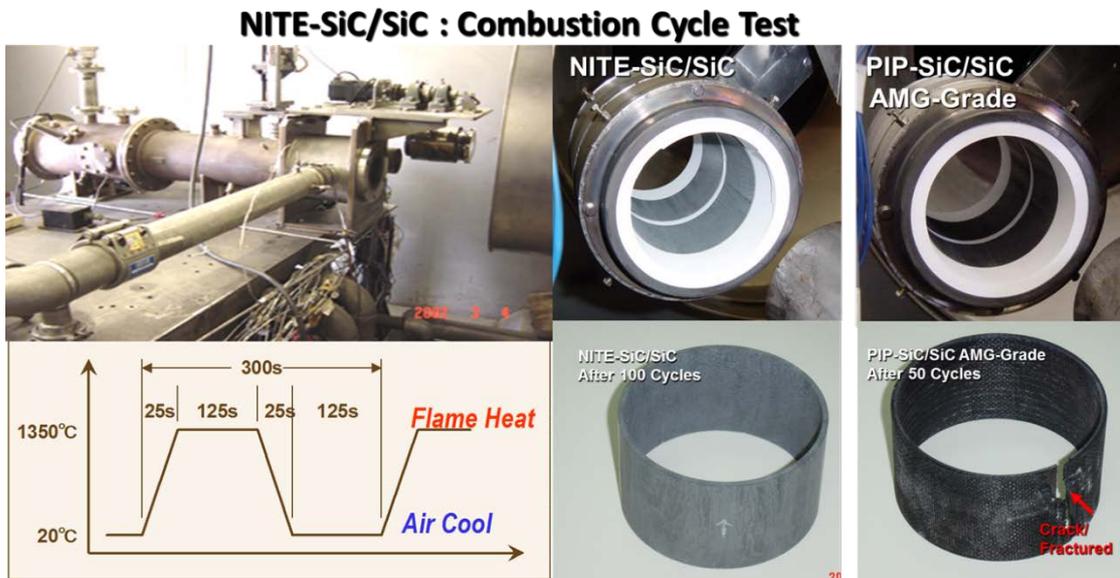


図 4.5.2-1 SiC/SiC コンバスターの熱サイクル試験

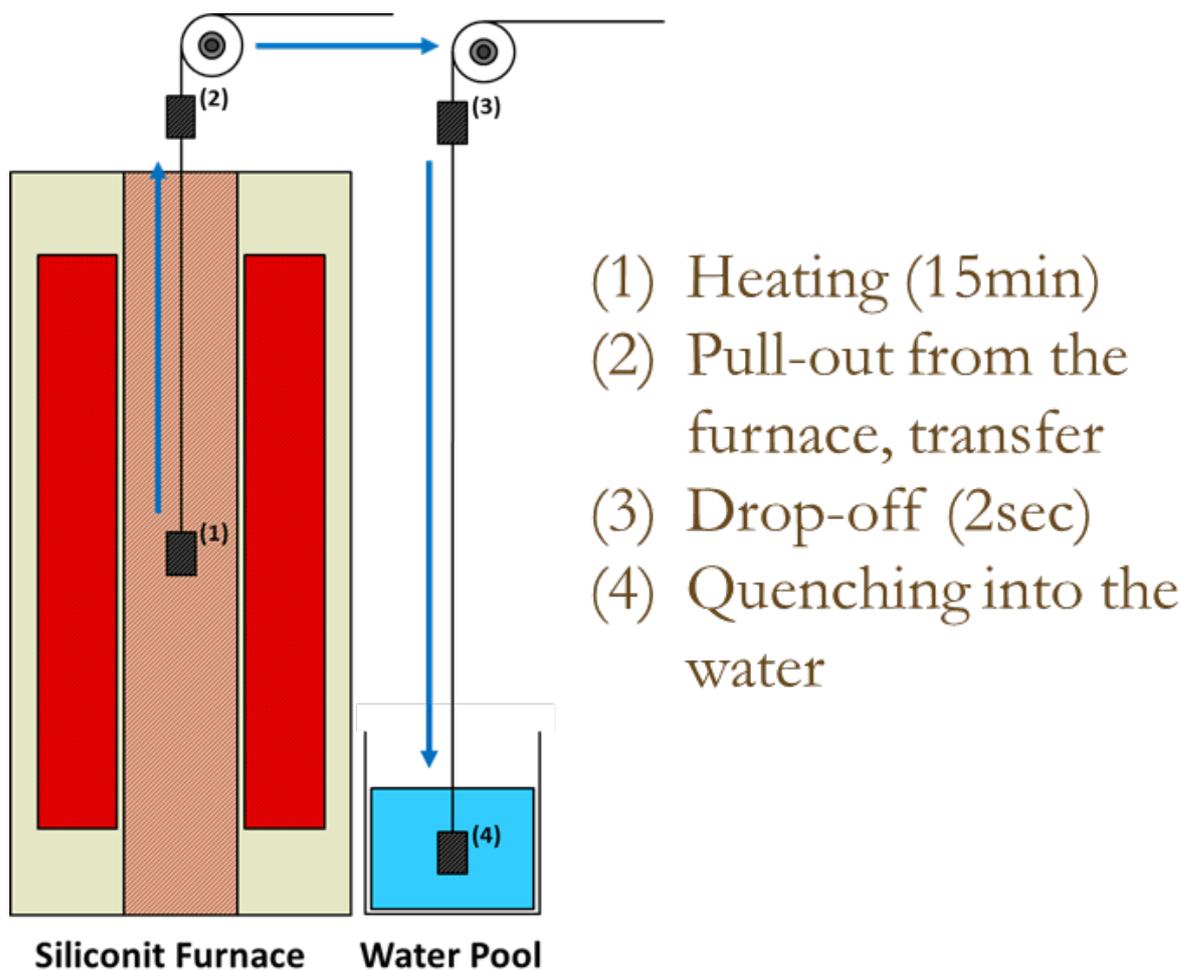


図 4.5.2-1 熱サイクル試験概要

NITE-SiC / SiC は、100 サイクルで 20C~1350C の燃焼サイクル試験を行い、この試料の試料を円柱試料から切り取り、さらに 10 サイクルの CWQT を行った。3 点曲げ試験後の試料の SEM 観察結果を図 4.5.2-2 に示す。

試料の側壁に小さな亀裂が見られるが、他の亀裂はほとんど見られない。非常に波打った亀裂表面は、周期的な燃焼加熱および CWQT によって多くの微小亀裂の存在を示し得る。しかし、曲げ試験前に明確な亀裂は観察されなかった。これは、元の NITE プロセスによる SiC / SiC が優れた耐熱衝撃性を有すること

を示唆している。

DEMO-NITE SiC は SiC / SiC 複合材とは大きく異なり、1500C からの CWQT は、最初の急冷からの亀裂を水に導入した。しかし、亀裂の長さは非常に短く、多くの亀裂は観察されなかった。2 回目の急冷により、亀裂の総数はわずかに増加し、亀裂の長さはわずかに伸びたように見えた。しかし、3 回目の急冷では、試料は 2 つに分けられ、より小さい試料は水プールから 1m 以上飛んでいった。

破壊面では、ムライトおよび/またはシリカの泡および層の形成が検出された。図 2 に示すように、図 11 に示すように、酸化ケイ素の生成は容易に分類することができた。酸化物生成のサイズと量から、亀裂開始段階が解釈され、図 5 に示されている。酸化物は、破損した表面上に白い泡として明確に見られた。SEM 画像は最大 30 度の傾斜を記録した。Fig. 11°、0° および 30° の傾斜画像を、解釈を説明するための模式図と共に示す。図に示すように、表面に垂直な多くの垂直クラックを特定することができます。オレンジ色に着色された領域は、第 1 の焼入れにより第 1 の亀裂伝播領域であり、緑色で着色された領域は第 2 の亀裂伝播領域であり、黄色で着色領域は第 3 の焼入れで最終的に壊れた表面である。明らかに、黄色に着色した領域では、他の 2 つの領域に見られる酸化物の形成により、明確な劈開亀裂表面が見られる。DEMO-NITE SiC 材料の複雑な粒界構造を有する非常に微細な結晶粒組織は、他の製造方法ではこの破壊挙動を SiC 材料と類似しないものにする可能性がある。

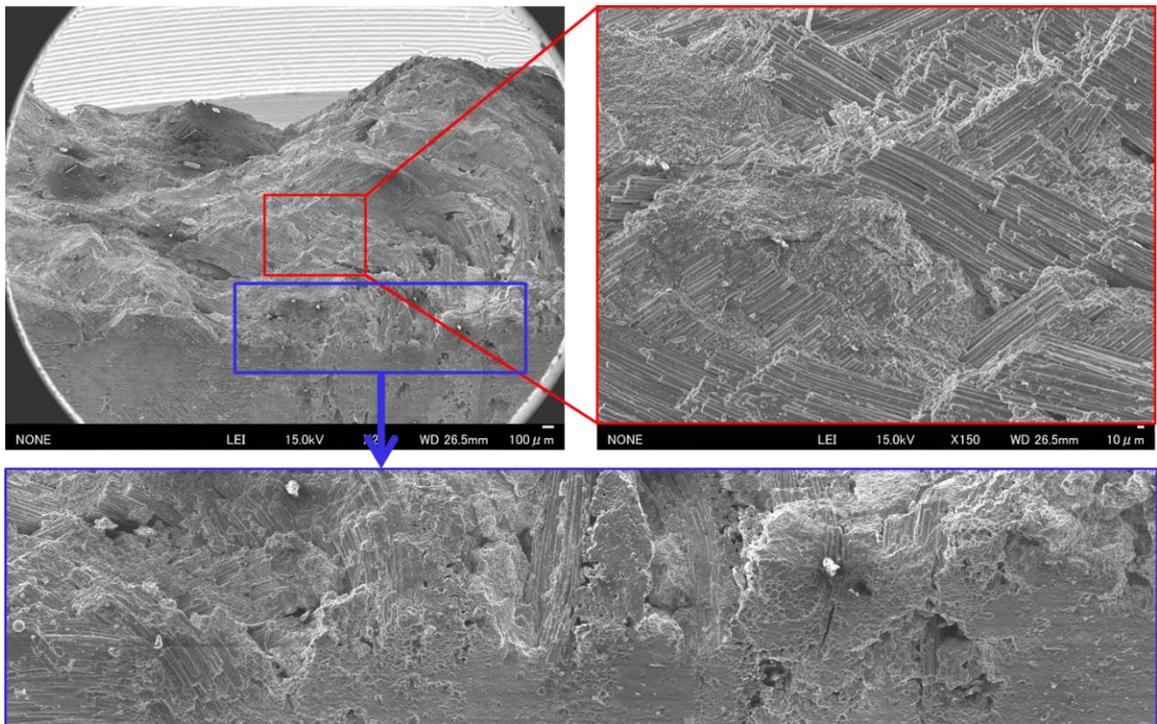


図 4.5.2-2 繰り返し熱衝撃試験後の破面

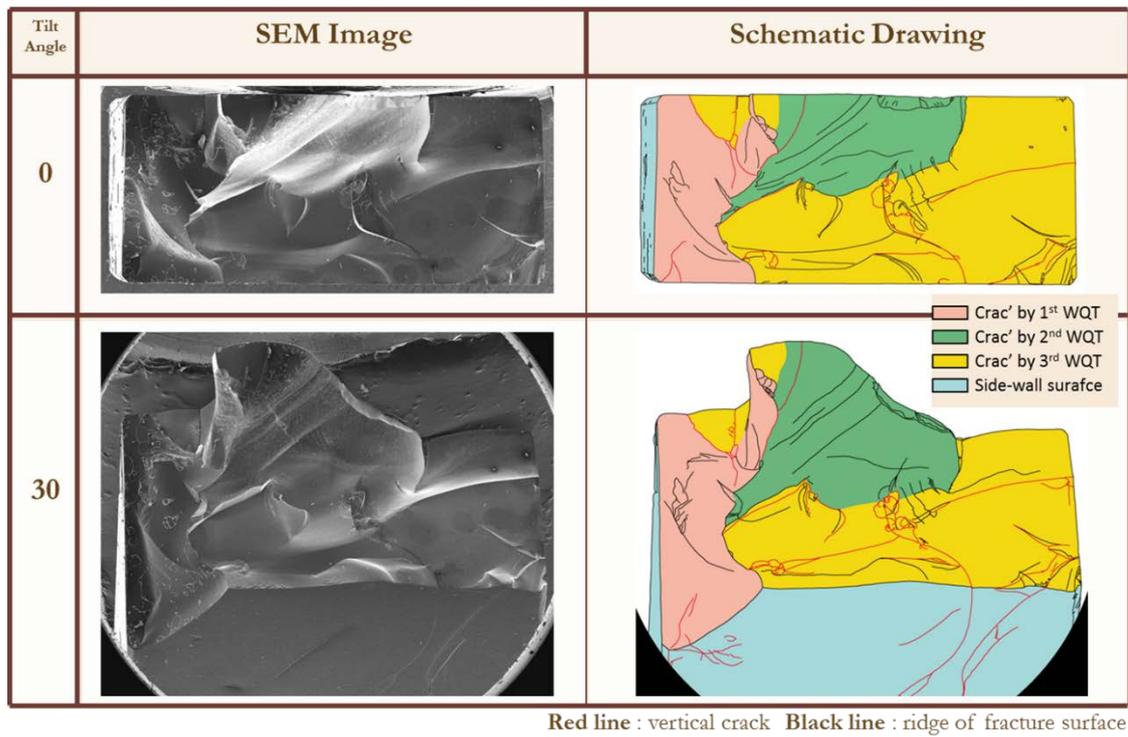


図 4.5.2-3 繰り返し熱衝撃試験後の SiC の亀裂進展模式図

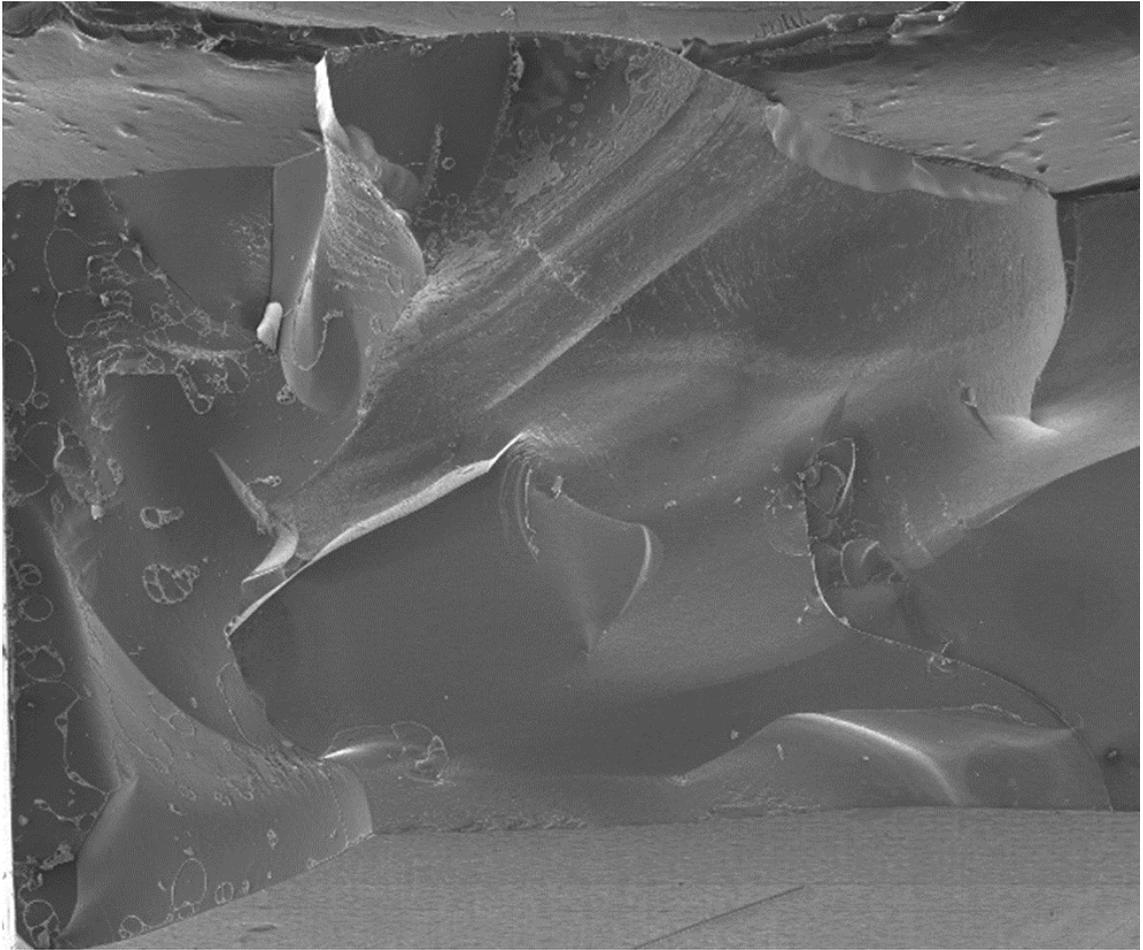


図 4.5.2-3 繰り返し熱衝撃試験後の破面

#### 4.6. 第4章のまとめ

本章では SiC/SiC 複合材料の過酷なエネルギーシステム環境下での安定性について、新規エネルギーシステムにおいて求められる多様な特性に関し、新しい評価法の提案と結果を示しており、過酷環境での特性として評価を行い、考察し、まとめている。

#### 第4章参考文献

- [1] 「発電用原子炉等安全対策高度化技術基盤整備事業事故耐性燃料の実用化評価成果報告書」国立大学法人 室蘭工業大学 (2015)
- [2] 平成 24 年度革新的実用原子力技術開発補助事業「革新的安全性向上を実現させるセラミック複合材料の燃料集合体への適用技術開発」成果報告書、国立大学法人室蘭工業大学 (2016)
- [3] 文部科学省 原子力システム研究開発事業「高度な安全性を有する炉心用シリコンカーバイド燃料被覆管等の製造基盤技術に関する研究開発」成果報告書、国立大学法人室蘭工業大学 (2016)
- [4] Handbook of Composite Material Technology for Future Industries (1990), Edited by H. Maki,
- [5] Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Development and Applications in Energy Systems” (2002), edited by A. Kohyama et al., Ceramic Transaction 144
- [6] A. Kohyama, K. Kotani, Y. Katoh, T. Nakayasu, M. Sato, Y. Yamamura, K. Okamura, J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 565.
- [7] Y. Asakura, D. Hayasaka, J.S. Park, H. Kishimoto, A. Kohyama,(2014), SiC/SiC Fuel Cladding by NITE process for Innovative LWR – Pre-composite Ribbon Design and Fabrication-, Ceramic Transactions, 246, 79-84.
- [8] A. Kohyama, H. Kishimoto and J. S. Park (2014), Irradiation Projects on Increased Accident Tolerance of Fuel for LWRs - Status and Future Plan -, Proceedings of Enlarged Halden Project Meeting, Roros, Norway.
- [9] D. Hayasaka, J.S. Park, H. Kishimoto and A. Kohyama, H/He Permeability and retention properties of high performance SiC/SiC Fuel Pin by prototype continuous NITE Process, NuMAT2014,

Clearwater Beach, Florida, USA, 27-30 October, 2014

- [10] Y. Lee, T. J. Mckrell and M. S. Kazimi, (2013), Thermal Shock Fracture of SiC and its application to LWR fuel cladding performance during reflood, Nuclear Engineering and Technology, vol.45, 811-814.,
- [11] A. Kohyama, D. Hayasaka, H. Kishimoto and J. S. Park (2015), High Performance SiC/SiC components by NITE-method and Its Application to Energy and Environment, in this volume
- [12] Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Development and Applications in Energy Systems, (2002), edited by A. Kohyama et al., Ceramic Transaction 144
- [13] A. Kohyama, Shaoming Dong and Yutai Katoh (2002), Development of SiC/SiC Composites by Nano-Infiltration and Transient Eutectoid (NITE) Process, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol 23, Issue 3, 311-318
- [14] N. Nakazato, J.S. Park, Hirotatsu Kishimoto and A.Kohyama (2014), Effects of F/M Interface Properties on Performance of SiC/SiC Composites by New Prototype Continuous NITE Process, NuMAT2014, Clearwater Beach, Florida, USA, 27-30 October, 2014
- [15] J.S. Park, N. Nakazato, H. Nishimura, D. Hayasaka, H. Kihimoto and A. Kohyama (2014), High performance SiC/SiC Pipes/Tubes by new prototype continuous NITE process, NuMAT2014, Clearwater Beach, Florida, USA, 27-30 October, 2014
- [16] D. Hayasaka, J.S. Park, H. Kishimoto and A. Kohyama, H/He Permeability and retention properties of high performance SiC/SiC Fuel Pin by prototype continuous NITE Process, NuMAT2014, Clearwater Beach, Florida, USA, 27-30 October, 2014
- [17] A. Kohyama, H. Kishimoto and J.S. Park (2014), He Leak Tight

SiC/SiC fuel Pin with Zircaloy End-cap for HWBR Irradiation Test at Halden, NuMAT2014, Clearwater Beach, Florida, USA, 27-30 October, 2014

- [18] A. Kohyama and A. Kohyama and Y. Katoh (2002) , Overview of CREST-ACE Program for SiC/SiC Ceramic Composites and Their Energy System Applications, Ceramic Transaction vol. 144, 3-18.
- [19] D. Hayasaka, J. S. Park, H. Kishimoto and A. Kohyama (2015), OASIS Interim Report.
- [20] D. Hayasaka, C. Kanda, H. Kishimoto, A. Kohyama, S. Makimura and M. Aoki (2014), Advanced SiC/SiC Rotating Target for DeeMe by NITE Method, Proc. of J-PARC 2014, in press.
- [21] C. Kanda, J. S. Park, H. Kishimoto, S. Makimura, M. Aoki and A. Kohyama. (2014), Present Status of SiC Component R & D for “DeeMe” Rotating Target, Proc. of J-PARC 2014, in press.
- [22] 11 A. Kohyama, H. Kishimoto and J. S. Park (2014), Irradiation Projects on Increased Accident Tolerance of Fuel for LWRs - Status and Future Plan -, Proceedings of Enlarged Halden Project Meeting, Roros, Norway.
- [23] N. Nakazato, H. Kishimoto, J. S. Park and A. Kohyama (2015), High Temperature Steam Oxidation Experiment of DEMO-NITE SiC/SiC, OASIS Interim Report.
- [24] H. Kishimoto, T. Shibayama, K. Shimoda, T. Kobayashi and A. Kohyama (2011), Microstructure and mechanical characterization of W/SiC bonding for structural material in fusion, J. of Nuclear Mater., 417, 387-390.
- [25] Waleed A. M., H. Kishimoto, Y. Kohno, S. Hirotsuki and A. Kohyama, (2013), Behavior of W-SiC/SiC dual layer tiles under LHD plasma

- exposure, *J. Nuclear Mater.*, 442, 382-388.
- [26] R. H. Jones (2001), Response of SiC/SiC to transient thermal conditions: a review, *Fusion Reactor Materials Semi-annual report*, 45-54.
- [27] H. Wang and R. N. Sign (1994), Thermal Shock Behavior of Ceramics and Ceramic Composites, *International Materials Reviews*, vol.39, No. 6, 600-604.
- [28] Y. Lee, T. J. Mckrell and M. S. Kazimi, (2013), Thermal Shock Fracture of SiC and its application to LWR fuel cladding performance during reflood, *Nuclear Engineering and Technology*, vol.45, 811-814.,
- [29] S. P. Lee, J. K. Lee, I. S. Son, D. S. Bae and A. Kohyama (2012), Thermal shock properties of 2D-SiC/SiC composites, *Fusion Engineering and Design* 87, 1244-1248.

## 第5章. DEMO-NITE 複合材料の応用検討

### 5.1. 燃料被覆管への応用 [1-2]

2011年3月の福島第一原子力発電所の炉心溶融事故で、燃料被覆管の安全性がクローズアップされ、高温での水・ジルカロイ反応による発熱と水素の発生が抑えられ、かつ高融点の SiC への期待が高まっている。NITE 法で製作した SiC/SiC 複合材料は微細組織の結晶性が高く高密度の材料であり、気密性と耐照射性で優れていて、燃料被覆管としての良い素性を持っている。基礎的な技術は本論文で述べてきた SiC/SiC 複合材料で網羅できるが、特に燃料被覆管に必要とされる原子炉内での実験にはさらにハードルが存在する。ガス気密性はこれまで述べてきた技術で対応できるが、内部に測定機器を挿入可能な形状精度を有する直径 10 mm 程度、肉厚 1mm 程度の管を製作し、かつ照射リグに装荷可能なセグメントの製作や SiC/SiC 被覆管の真直度の確保、個々の SiC/SiC 被覆管およびに各セグメントのガス気密性を規定値までにおさめることなど、多くの課題を克服する必要があった。図 5.1-1 燃料被覆管への応用の概要を示す。

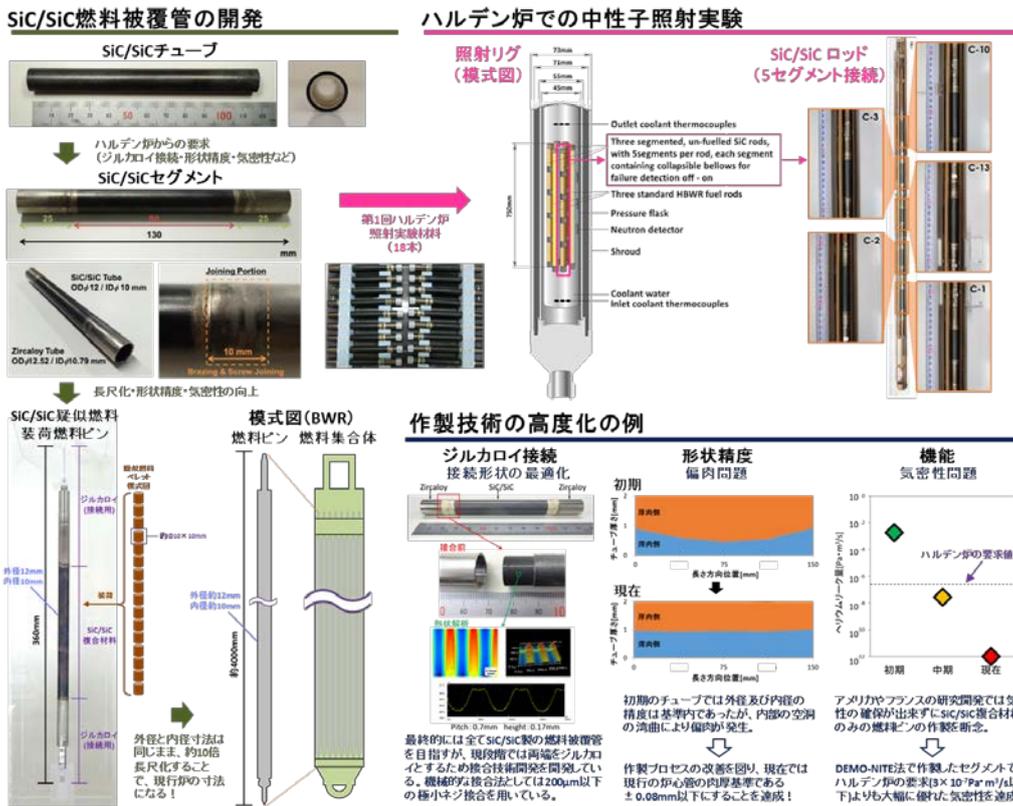


図 5.1-1 燃料被覆管への応用の概要

### 5.1.1. 真円性・真直性の実現

SiC/SiC 被覆管には真円性と真直性が要求される。真円性の欠如に伴う肉厚の不足は耐フープ応力の欠如に直結して、加圧水環境下で破壊の原因となり、内部に破壊測定用のコラプシブルベローズを挿入するのに支障が出る。将来的には核燃料を挿入に支障をきたし、またギャップと被覆管の壁厚が不均等になるために燃料棒の温度が不均等になるなど問題が出る。真直性の不足は4メートル程度に達する照射リグ内では端栓位置がずれてしまい、リグ内に取り付け不可となる。SiC/SiC 管の肉厚は一本一本ずつ計測され、合格品のみが原子炉内照射実験に供された。図 5.1.1-1 は肉厚測定器の概念図である。内部に内面接触針を設置してこれを基準とし、外側にダイヤルゲージを設置して、SiC/SiC 管をかぶせて外側のダイヤルゲージにより肉厚を計測する。図 5.1.1-3 は肉厚測定結果であるが、良い管(試料1)と悪い管(試料2)で大きな差が出る。悪い管(試

料 2) では肉厚のもっとも大きな部分では 1.6 mm 程度に達する。設計上の肉厚は 1mm であり、この最大肉厚部と 180° 逆側の壁が最肉薄部となる。図 5.1.1-4 の長さ方向の SiC/SiC の肉厚変化結果から、中央部に肉厚の最厚・最薄部が存在しており、SiC/SiC 被覆管が HIP 後にわずかにしなっていた場合、外側を加工したことにより偏肉を生じることが示されている。

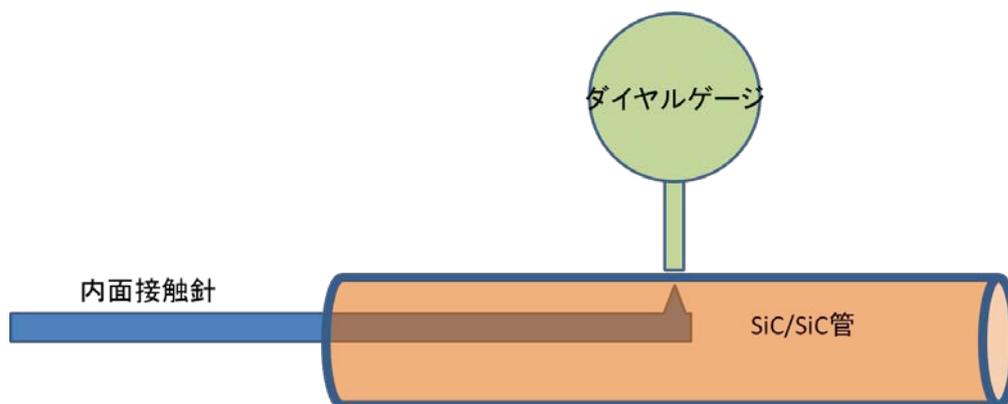


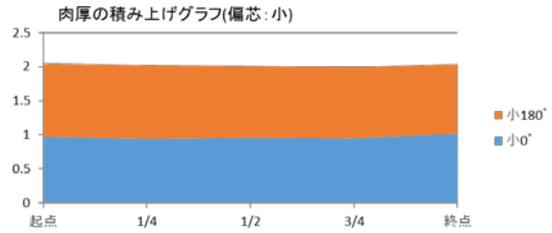
図 5.1.1-1 肉厚測定器の概念図



図 5.1.1-2 肉厚測定器試作品

試料1 回転偏芯:極小

	小0°	小180°	平均
起点	0.972	1.074	1.023
1/4	0.938	1.086	1.012
1/2	0.956	1.056	1.006
3/4	0.946	1.050	0.998
終点	1.019	1.019	1.019
差	0.081	0.067	0.025



試料2 回転偏芯:極大

	大0°	大180°	平均
起点	0.902	1.199	1.051
1/4	0.594	1.476	1.035
1/2	0.457	1.566	1.012
3/4	0.550	1.458	1.004
終点	0.911	1.138	1.025
差	0.454	0.428	0.047

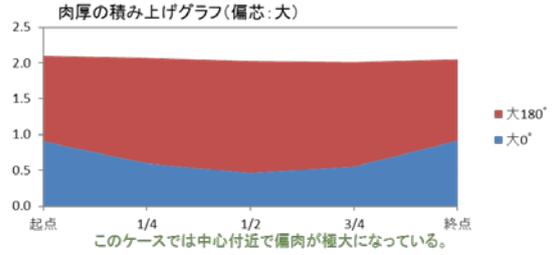


図 5.1.1-3 肉厚測定結果

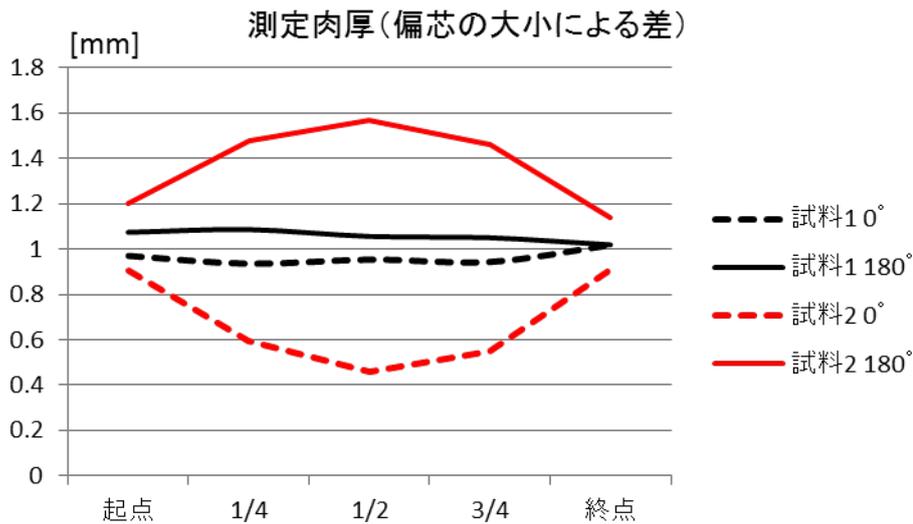


図 5.1.1-4 長さ方向の SiC/SiC の肉厚変化

### 5.1.2. 構造欠陥の非破壊検査

SiC/SiC 被覆管の内部欠陥検査は課題であり、切断面のレーザー顕微鏡観察やSEM観察の他に非破壊検査としてCTスキャンによる内部透過像を撮影しその評価を行っている。今回用いた機器はSHIMADZU製inspeXio SMX-225CTでX線発生部は開放管 30~225kV、0~1000 $\mu$ A、最大135W、検出器はイメージインテンシファイア式で最少焦点サイズは4 $\mu$ mである。

図 5.1.2-1はCTスキャンで撮影されたSiC/SiC被覆管のX線透過像である。この視野ではSiC/SiC被覆管の内部に欠陥は観察されず密な構造であったが、先の節で述べた偏心があり肉厚が0.8mmの薄肉部と1.2mmの厚肉部となっていることが確認され、内径は10mm、外径は12mmであり仕様の範囲内であるが壁の肉厚は仕様の範囲外であったことが判明した。

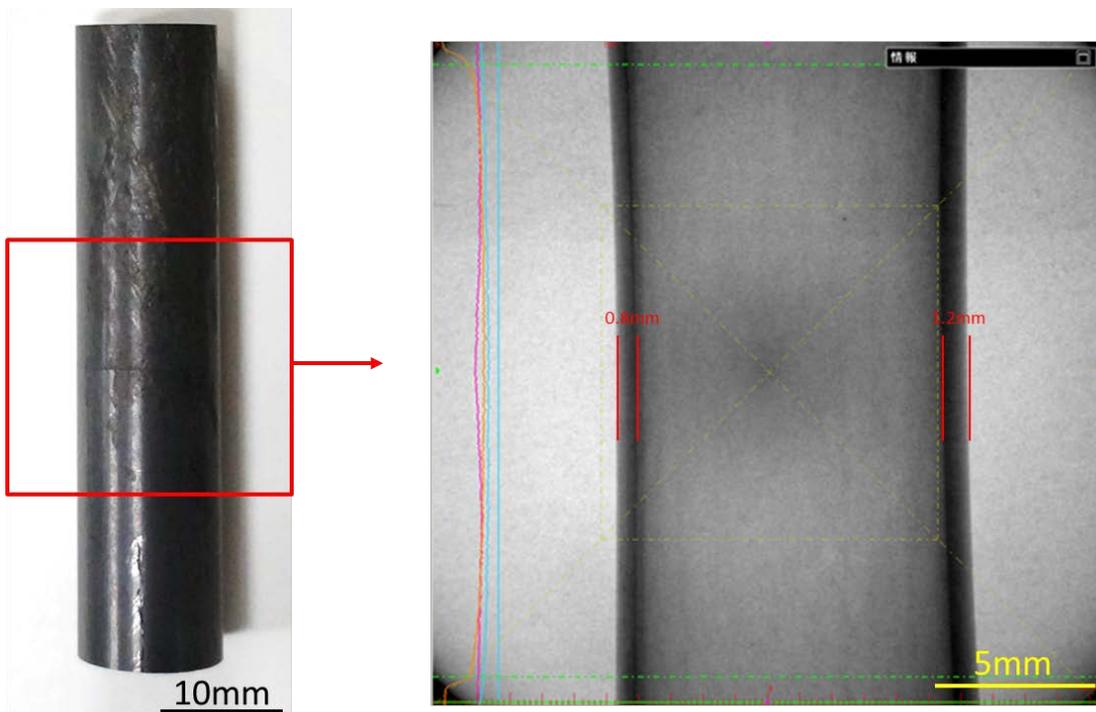


図 5.1.2-1 SiC/SiC 被覆管の CT スキャンによる欠陥検査

図 5.1.2-2 は SiC/SiC 被覆管とジルカロイ端栓を CT スキャンにより内部透過した例であり、質量数が異なる SiC とジルカロイ系金属においてコントラストの違いからその両者が判別できることが判明した。またネジの嵌めあいの確認も可能となり、密閉封止性の参考とすることが出来る。

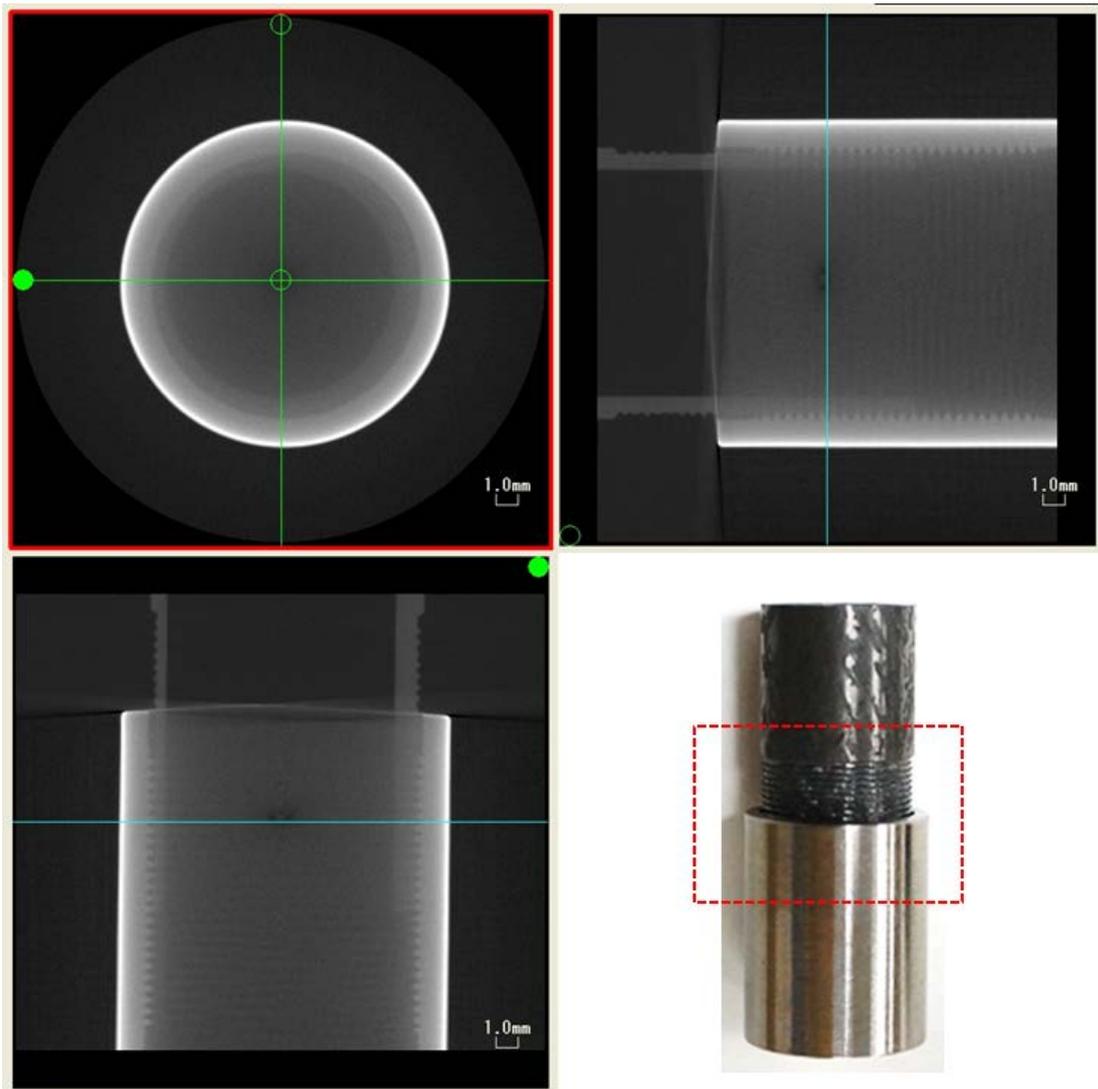


図 5.1.2-2 SiC/SiC 被覆管とジルカロイ端栓の CT スキャンによる欠陥検査

## 5.2. 高エネルギー加速器用ターゲットへの応用 [3-6]

各界におけるミュオン電子変換の実験的探索は非常に興味深い研究課題であり、多くのプロジェクトが世界中で進行中である。米国では、Particle Physics Project Prioritization Panel がこのテーマを「予算状況下でサポートしなければならない」と提言しています。DeeMe プロジェクトは、3 GeV の急速サイクリングシンクロトロン (RCS) を J-PARC の材料・生命科学実験施設 (MLF) で利用可能なパルス陽子ビームを利用して、 $10^{-14}$  の感度での  $m^-e$  変換の実験的探索である。

DeeMe プロジェクトは理論的には、回転ターゲットをカーボンから炭化ケイ素に置き換えることにより、 $10^{-14}$  より優れた感度を期待しています。SiC ターゲットはイン・ビーム実験用に製作され、SiC / SiC ターゲットは次のステップになります。モノリシック SiC ターゲットの代わりに SiC / SiC ターゲットの最大の利点は、機械的安定性と非常に厳しい動作条件に対する設計の柔軟性です。この研究の目的は、SiC / SiC 回転ターゲットの概念設計と、NITE プロセスによるターゲット製造の技術的実現可能性を提供することである。

SiC / SiC 回転ターゲットは、現在、5.2-11 に示すように、現在準備されているカーボンターゲットから置き換えられる概念的設計段階にある。

放射線耐損傷性の低い固定カーボンターゲットの寿命が不十分であるため、2008 年以来、劣化を低減するために回転炭素ターゲットへの移行が決定された。

カーボンから炭化ケイ素への  $m^-$  生成ターゲットの置換は、グラファイトターゲットよりも約 6 倍大きい  $m^-e$  実効変換効率を大幅に向上させる。理論的には、 $10^{-14}$  の感度で  $m^-e$  変換に達することができます。

SiC の回転ターゲットの設計と解析は、モノリシック SiC をベースにした Makimura S. によって開発され、試作ターゲットは無加圧焼結法 (CERASIC®) で製作されました。

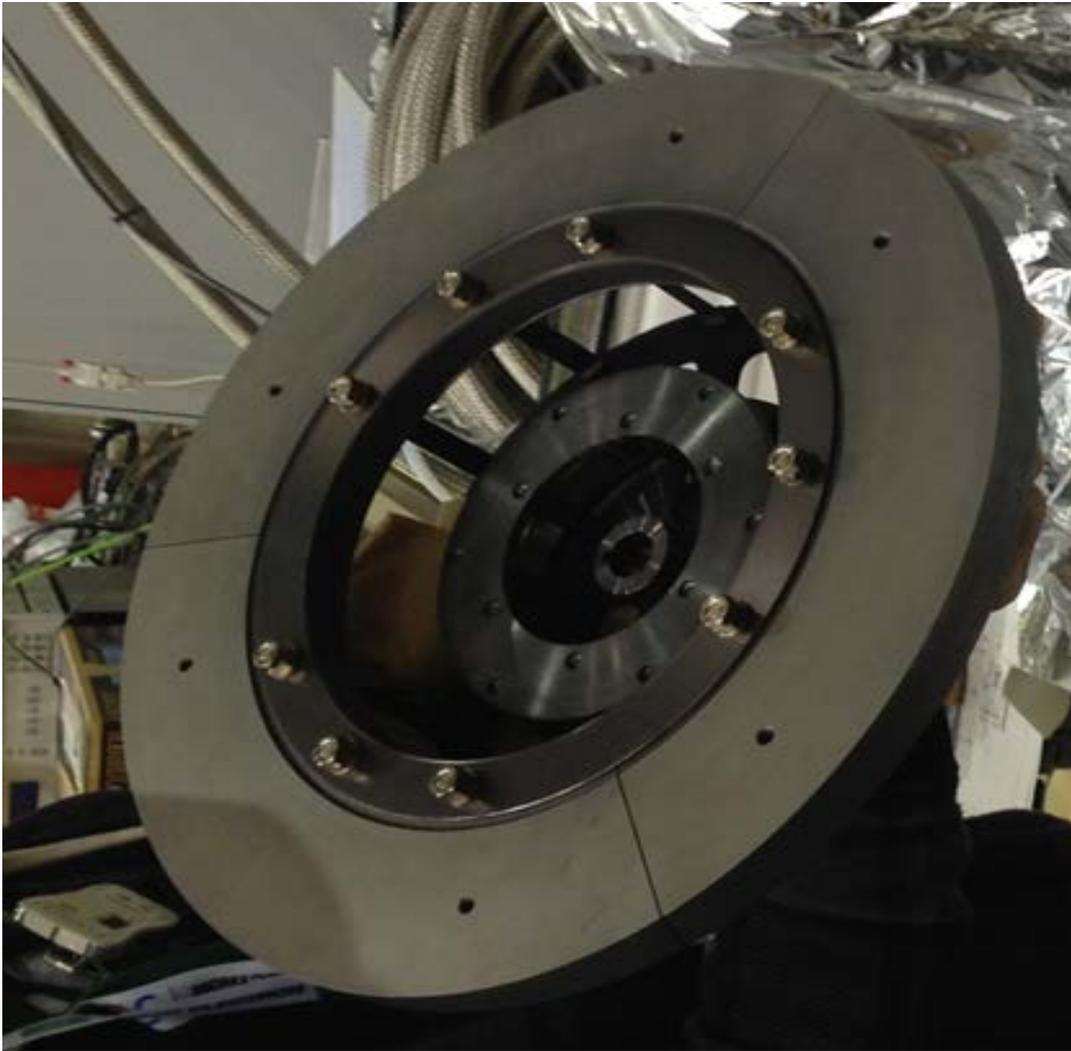


図 5.2-1 DeeMe Project で用いられた.カーボン製回転式ターゲット

SiC / SiC 回転ターゲット設計は、J-PARC の「Materials and Life Science Experimental Facility」のモックアップ試験スタンドに適合するように設計されています。図 5.2-2 は現在のデザインを示しています。設計上の特徴には、多層コンセプト、円形セクタータイプの部品、および組み立てるための SiC / SiC ボルトおよびナットが含まれる。6つの円形セクタータイプのパーツを1つのレイヤーリングと3つのレイヤーにするために金属のリング要素を中心にして組み立て、360mm の外径で回転ターゲットを作成します。

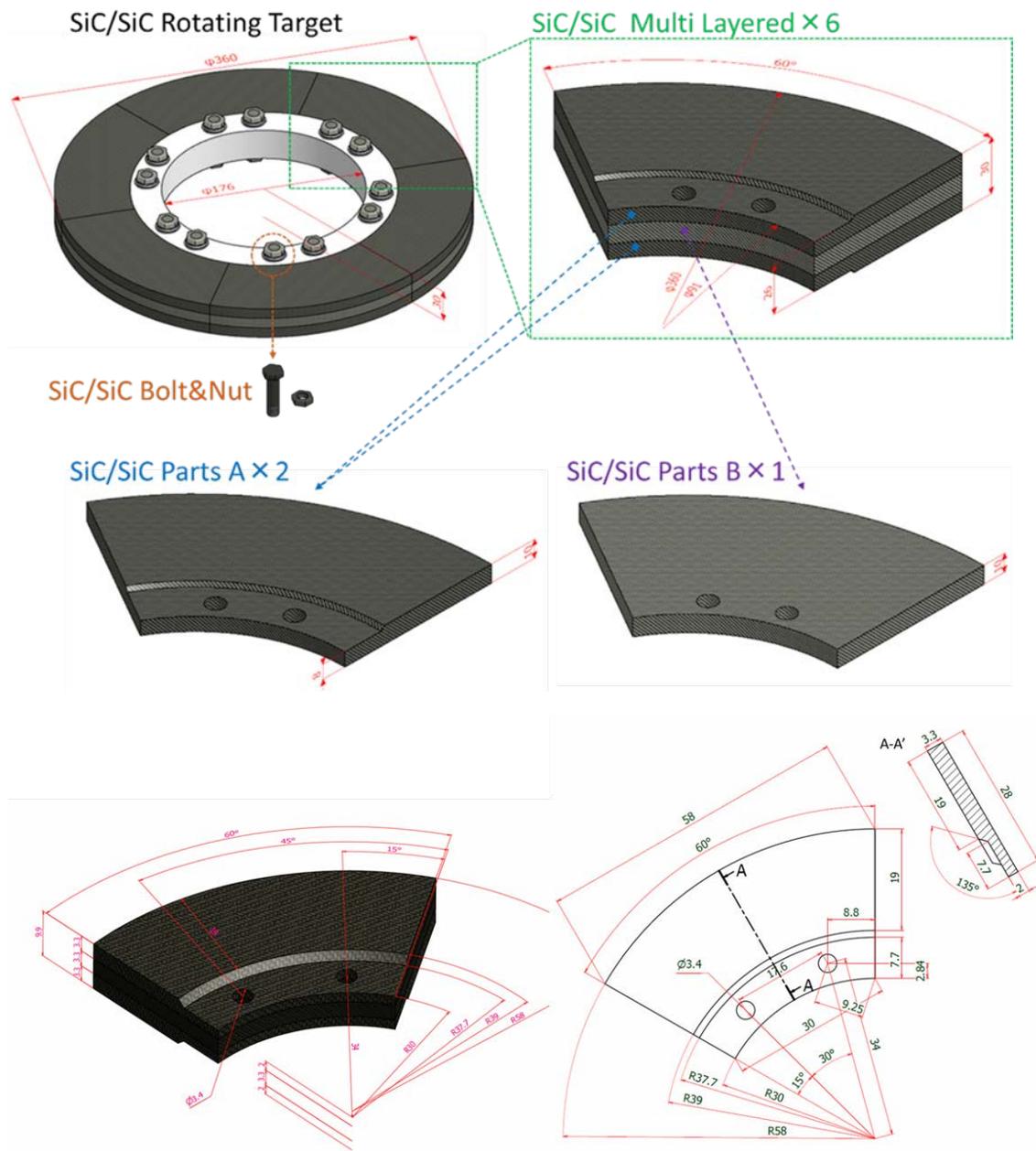


図 5.2-2 SiC/SiC のミュオンターゲット設計概念図

SiC/SiC 製ミュオン回転ターゲットのモックアップ品を図 5.2-3 に示す。今

回は実寸の 1/3 サイズで Type A を 2 枚、Type B を 1 枚作製した。



図 5.2-3 SiC/SiC のミュオンターゲットモックアップ

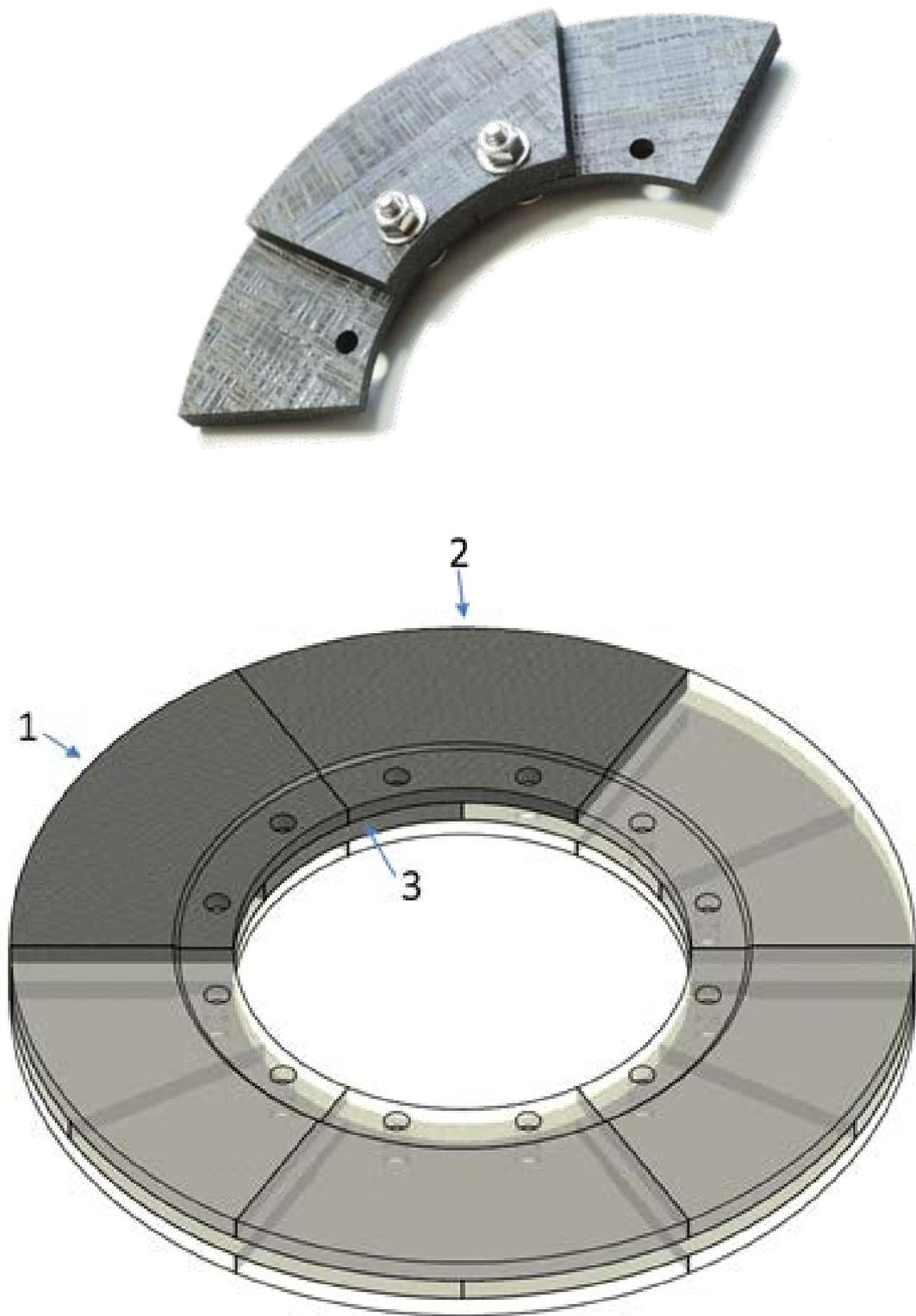


図 5.2-4 試作した SiC/SiC ターゲットのアッセンブリ例

### 5.3. 地熱発電用同軸熱交換器への応用 [7]

超過酷環境用の材料として期待されている SiC/SiC 複合材料の新しい地熱発電への応用技術の完成をめざすものである。ここ数年の研究開発努力により、中間素材（グリーンシート・プリプレグシート）の量産化技術およびプリフォームの高密度化技術の大幅な進展が見られ、より高品質の製品をより低コストで安定した状態で大量に製造できる状況を背景とした実現性の高い提案であり、新方式の地熱発電において核となる SiC 基セラミック部材（セラミックス複合材料 2 重鋼管）を実証段階から継続的に供給することで当該製造技術を実用段階まで成長させると共に、将来的な新エネルギーとしての地熱発電技術開発に貢献することを目的にする。

## 加圧水型同軸熱交換システム

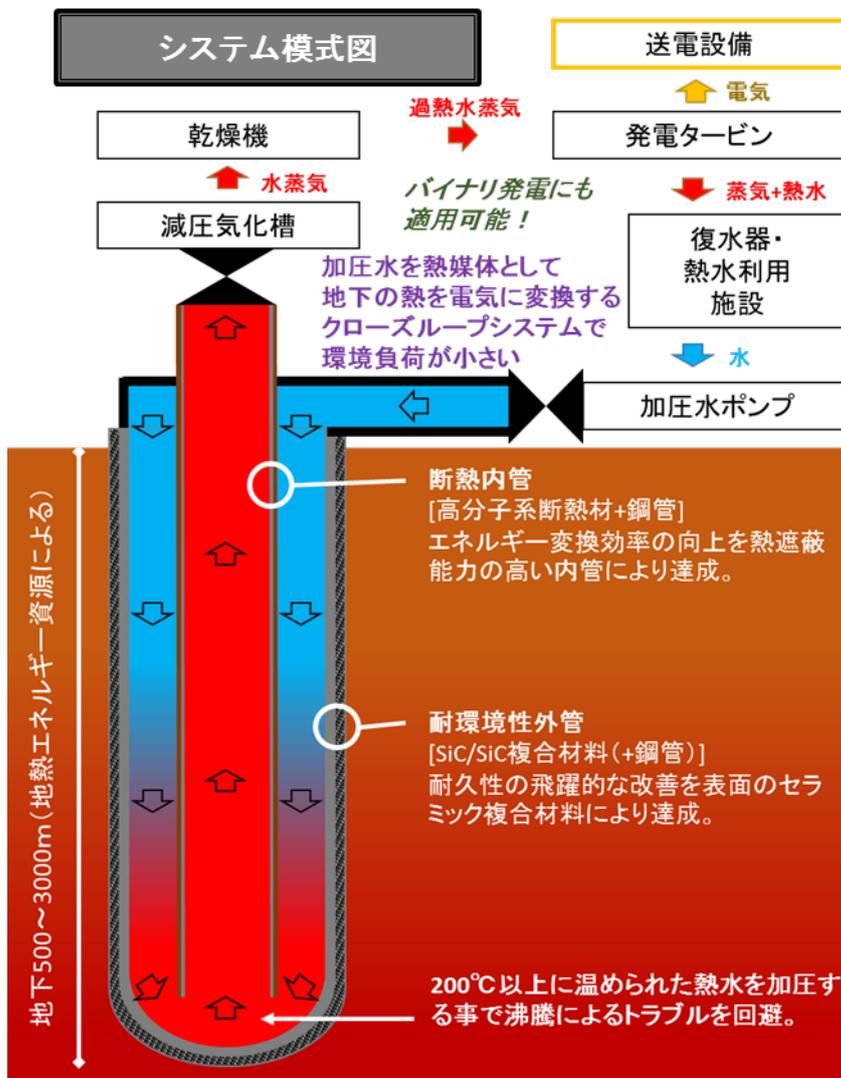


図 5.3-1 加圧式同軸二重管熱交換器による地熱発電の概略図

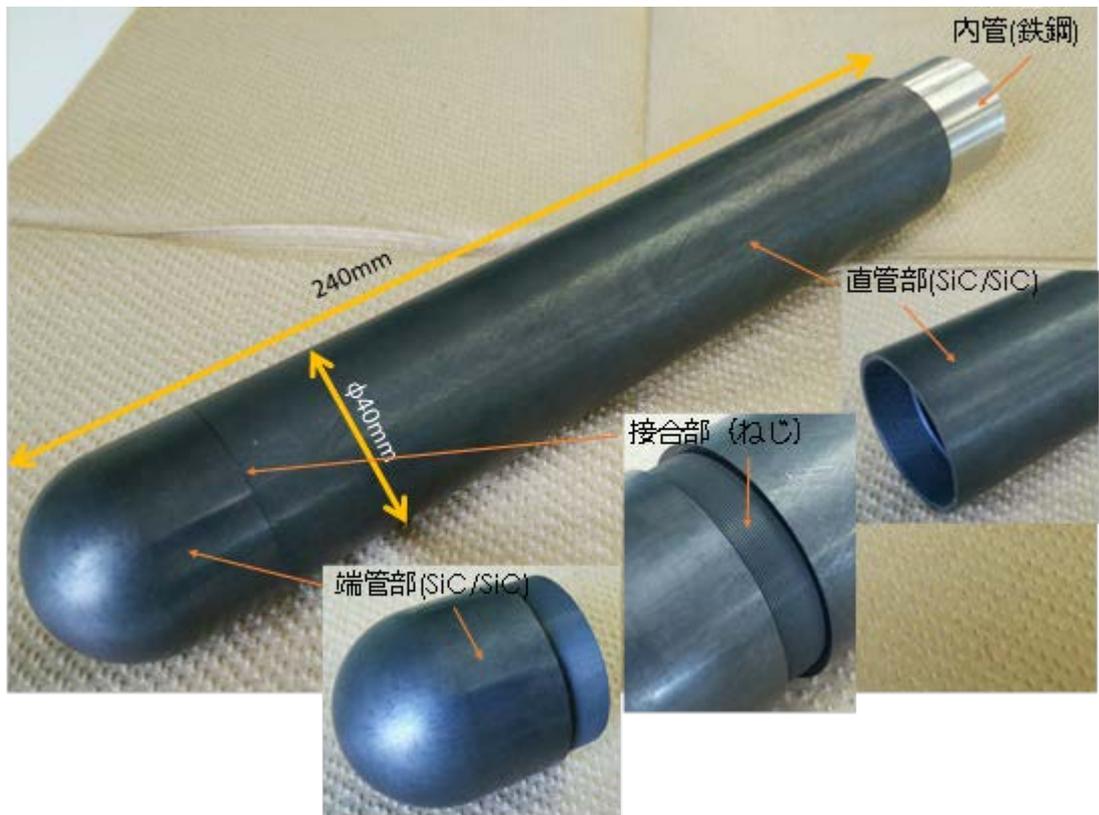


図 5.3-2 耐環境評価用として作製したユニットモデルの外観

### ユニットモデル実地浸漬試験

実用環境下でのユニットモデルの耐環境性能を確認するために、北海道登別

市に協力頂き、登別温泉「奥の湯沈殿槽」での浸漬試験を実施した。浸漬期間は平成27年6月1日から8月31日までの3ヶ月である。図5.3-3に、奥の湯沈殿槽の外観および浸漬時の様子を示す。奥の湯の温度は約70から90℃であり、pH4.6の硫黄泉である。表5.3-2に奥の湯の温質に関するデータを示す。ユニットモデルは比較材である一般的な炭素鋼管（これから鋼管と称す。）およびユニットモデルと同素材で作成した材料評価用リングと共に紐に吊るし、水深約1mの地点に3ヶ月間静置した。



図 5-3-3 奥の湯沈殿槽と浸漬試験の様子

表 5.3-2 浸漬実験場所（登別温泉、奥の湯）の化学成分表

5 試料1kg中の成分 : 分量および組成									
(イ) 陽イオン		ミリグラム (mg)	ミリバール (mval)	ミリバール% (mval%)	(ロ) 陰イオン		ミリグラム (mg)	ミリバール (mval)	ミリバール% (mval%)
水素イオン	H <sup>+</sup>				フッ素イオン	F <sup>-</sup>	0.5	0.03	0.21
ナトリウムイオン	Na <sup>+</sup>	180.1	7.83	82.10	塩素イオン	Cl <sup>-</sup>	414.5	11.69	82.89
カリウムイオン	K <sup>+</sup>	42.3	1.98	8.58	水酸イオン	OH <sup>-</sup>			
アンモニウムイオン	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.6	0.03	0.28	硫化水素イオン	HS <sup>-</sup>	0.3	0.01	0.08
マグネシウムイオン	Mg <sup>2+</sup>	2.9	0.24	1.89	チオ硫酸イオン	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.6	0.05	0.37
カルシウムイオン	Ca <sup>2+</sup>	66.4	3.31	26.27	硫酸イオン	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39.0	0.81	6.45
アルミニウムイオン	Al <sup>3+</sup>	0.8	0.07	0.53	炭酸水素イオン	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0	0.00	0.00
マンガンイオン	Mn <sup>2+</sup>	0.8	0.03	0.23	炭酸イオン	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.0	0.00	0.00
第一鉄イオン	Fe <sup>2+</sup>	0.5	0.02	0.14	リン酸イオン	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
第二鉄イオン	Fe <sup>3+</sup>								
計		294.2	12.61	100	計		456.4	12.59	100
(ハ)遊離成分									
非溶解成分		ミリグラム(mg)	ミリモル(mmol)	非溶解成分		ミリグラム(mg)	ミリモル(mmol)		
メタ硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	186.3	2.39	メタ亜硫酸	HAsO <sub>2</sub>	1.4	0.01		
メタ副酸	HBO <sub>3</sub>	49.9	1.14	計		237.6	3.53		
溶解物質(ガス性のものを除く) 0.988 g/kg									
溶解ガス成分		ミリグラム(mg)	ミリモル(mmol)						
遊離二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	74.8	1.70						
遊離硫化水素	H <sub>2</sub> S	60.5	1.79						
計		135.1	3.48						
成分総計		1.123 g/kg							
(ニ)その他の微量成分		銅:検出せず	鉛:検出せず	カドミウム:検出せず	リン酸: 0.093 mg/kg				
		亜鉛:検出せず	総水素: 0.08 μg/kg						

\*Ref: 環境温泉報告書 第1907-03

ユニットモデルの材料情報を表 5-3-3 に示す。また、浸漬前後の材料の重量変化を表 5-3-4 に示す。また、浸漬試験前後の材料概観を図 5-3-4 と-5 に示す。図 5-3-4 で確認されるように、3ヶ月の浸漬試験後の鋼管表面には大量のスケールが付着しており、赤い錆びの発生も確認される。腐食が激しく、一部が欠落した箇所もあることから、重量測定は行っていない。

ユニットモデルについては、重量変化はほとんど確認できなかった。SiC/SiC部においては逆に重量が若干増えている。これは、図 5.3-5 にて確認できる通り、一部の表面に付着・析出している硫黄の残存が原因であると考えられる。低熱膨張合金 (SLE-2) で製作されているパーツにおいては、表面が茶色に変色しているが腐食による大きな劣化・破損は確認されず、重量については内部鋼管お

よび吊具 A において僅かに減少した。

表 5-3-3 実施浸漬実験に用いられた構成材料

構成材料／パーツ		外径[mm]	内径[mm]	長さ [mm]
NITE-SiC/ SiC	直管	42	36	200
	端管	42	36	
低熱膨張合 金 (SLE-2)	鋼管	36	32	243
	吊具 A	32.84	-	60
		36		
25.81				
吊具 B	41.95	38.6(ねじ)	30	
		26	20 (ねじ)	
比較材 (鋼管) *		40	-	-

表 5-3-4 実施浸漬実験に用いられた構成材料の重量変化

構成材料／パーツ		重量 [g]	
		試験前	試験後
NITE-SiC/SiC	直管	221.26	221.37
	端管	49.16	49.22

低熱膨張合金 (SLE-2)	鋼管	484.45	484.16
	吊具 A	299.75	299.42
	吊具 B	103.45	103.55
ユニットモデル		1158.07	1157.72
比較材 (鋼管) *		743.1	-



図 5.3-4 奥の湯で浸漬した鋼管（比較材）の浸漬試験前後の様子



図 5-3-5 奥の湯で浸漬したユニットモデルの浸漬試験前後の様子

また、ユニットモデルと同時に浸漬した、材料評価用リングを用いて浸漬試験による微細組織の変化を確認した。材料評価用リングおよび SEM 観察用試験片の外観を図 5-3-6 に示す。SEM 観察用試験片は、材料評価用リングのうち一部を幅 3mm で切断し、SiC/SiC 外管は外表面を、低膨張合金は内表面を観察部とした。低膨張合金内管については、図 5-3-4 の吊具と同様に変色を確認されたのに対し、SiC/SiC 外管には変色や欠損等は確認できなかった。続いて、SEM による詳細な表面観察を実施した結果を図 5-3-7 に示す。SiC/SiC 外管については、大きな変化は見受けられなかった。低膨張合金の表面も同様に、大部分の材料に変化は見られないものの、局所的にスケールと思われる物質の付着や、多数の孔食が観察された (図 5-3-8)。しかしながら、低膨張鋼合金による内管は、実際には SiC/SiC 外管および吊具により温泉には触れないようシールされる条件となっており、実際の運用には問題ないと判断される。



図③-21 奥の湯における浸漬前後の材料評価用リングと、SEM 観察用試験片の外観

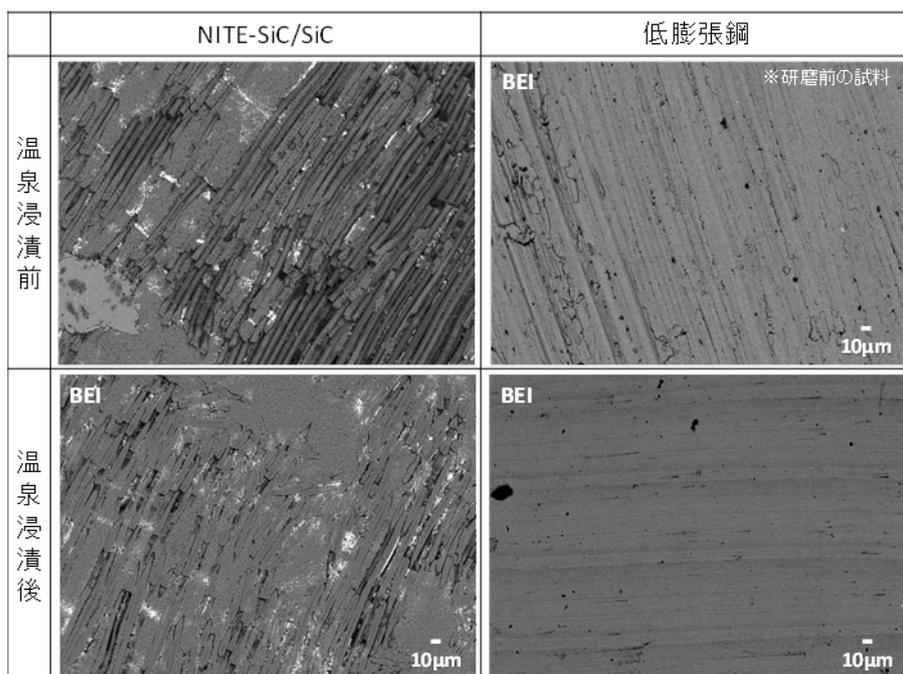


図 5-3-6 SiC/SiC 外管および低膨張合金内管の SEM 観察結果

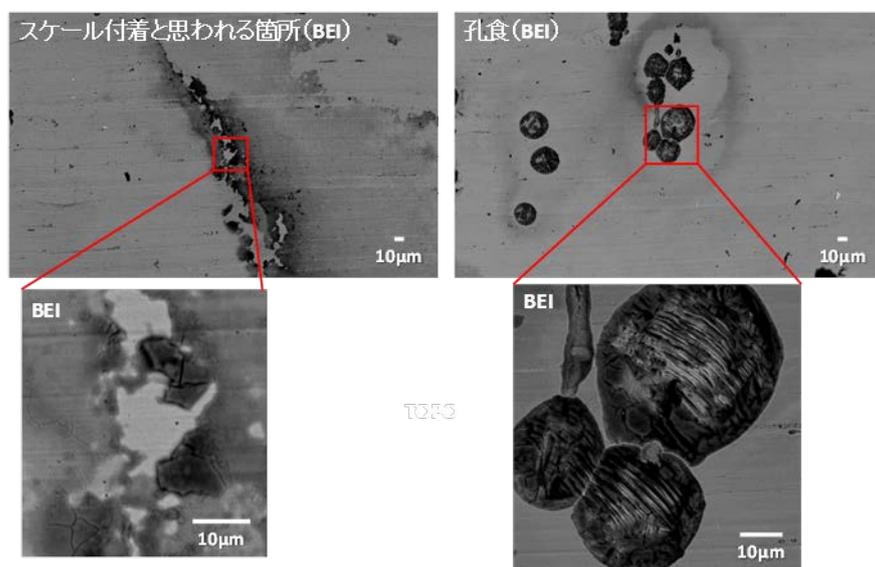


図 5-3-7 低膨張合金内管に見られた特異点

また、表 5.3-2 から、イオン種による登別温泉浸漬時の年間予想腐食速度を計算した結果、 $\text{Na}^+$  :  $1.1 \times 10^{-3} \text{mm/year}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  :  $3.8 \times 10^{-5} \text{mm/year}$ 、 $\text{Cl}^-$  :

8.7×10<sup>-3</sup>mm/yearであった。今回設計されたユニットモデルの SiC/SiC 外管厚さは 2mm であることから、最も腐食量の多い Cl<sup>-</sup>でも 200 年以上の耐用年数があることから、最低使用寿命 10 年以上は達成された。

## 耐環境性外管：地熱流体浸漬試験

### 90日間浸漬試験

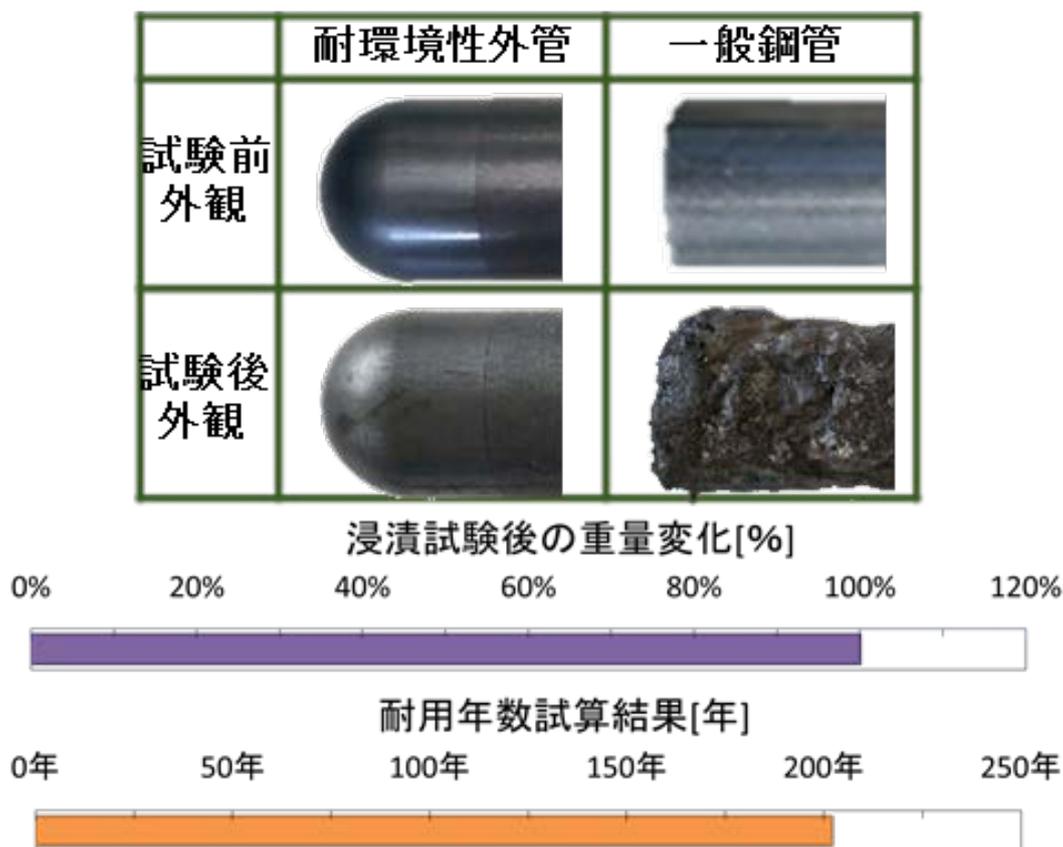


図 5-3-8 地熱流体浸漬試験結果まとめ

#### 5.4. 第 5 章まとめ

本章では新しく提案されたプロセスである、DEMO-NITE プロセスにより製造された材料の応用検討として行った例を示している。事故耐性に優れる燃料被覆管、素粒子研究の新しい道を切り開く超高エネルギー加速器ターゲット、

将来の地熱発電方法として期待されている地熱発電用同軸熱交換器への応用について、必要とされる仕様を満たすことを、評価法の検討や考察も含めてまとめている。

## 第5章参考文献

- [1] 平成 24 年度革新的実用原子力技術開発補助事業「革新的安全性向上を実現させるセラミック複合材料の燃料集合体への適用技術開発」成果報告書、国立大学法人室蘭工業大学（2016）
- [2] 文部科学省 原子力システム研究開発事業「高度な安全性を有する炉心用シリコンカーバイト燃料被覆管等の製造基盤技術に関する研究開発」成果報告書、国立大学法人室蘭工業大学（2016）
- [3] N. Kawamura et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 600 (2009) 114-116.
- [4] S. Makimura et al., KEK-MSL Progress Report (2011) 7.
- [5] A. Kohyama et al., High Temperature Ceramic and Composite (2010)513-518.
- [6] A. Kohyama and H. Kishimoto, Nuclear Safety and Simulation (2013)72-79.
- [7] 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)平成 24 年度第 1 回申請課題、”加圧水型 DCHE 方式地熱発電用の耐環境・長寿命セラミックス複合材料 2 重鋼管の開発” 成果報告書、国立大学法人室蘭工業大学

## 第6章. 総括

第1章は本研究の序論であり、将来の環境保全を伴う十分なエネルギー供給のためには先進的な環境・エネルギーシステムが必要であり、そのためには新規材料が必須であることと、概要として本研究の背景と研究の位置づけを示し、超耐環境性材料として金属材料に代わるセラミック系材料の必要性とその中でSiC/SiC複合材料の重要性を示し、現状についてまとめている。

第2章では、SiC/SiC複合材料の新しいプロセス概念を示し、基幹技術となる中間素材製造の最適化、プリフォーム製造の最適化を示し、大量生産に対応できる連続製造プロセスの提案を行っている。

第3章では重要な特性である気密性に関する検討を行い、ほかの製法と比べて本研究で実施しているNITE法の基本的な優越性を述べ、気密性試験法の開発を伴う新しい評価結果を示し、本研究で開発している材料の卓越した気密性をプロセス依存性や、リーク経路の評価、組織との相関などの側面より考察しまとめている。

第4章では耐熱特性について、新規エネルギーシステムにおいて求められる多様な特性に関し、新しい評価法の提案と結果を示しており、過酷環境での特性として評価を行い、考察し、まとめている。

第5章では新しく提案されたプロセスである、DEMO-NITEプロセスにより製造された材料の応用検討として行った例を示している。事故耐性に優れる燃料被覆管、素粒子研究の新しい道を切り開く超高エネルギー加速器ターゲット、将来の地熱発電方法として期待されている地熱発電用同軸熱交換器への応用について、必要とされる仕様を満たすことを、評価法の検討や考察も含めてまとめている。

## 研究業績

### ・論文（査読付き）

1. D. Hayasaka, C. Kanda, H. Kishimoto, A. Kohyama, S. Makimura, M. Aoki, "Advanced SiC/SiC Rotating Target for DeeMe by NITE Method", Proceedings of the J-PARC Symposium 2014, JPARC14-115 (2014)
2. Daisuke Hayasaka, Hirotatsu Kishimoto, Joon-Soo Park, Akira Kohyama, "Oxidation and High Temperature Resistance of SiC/SiC Composites by NITE-Method", Proceedings of the 11th CMCEE, (2015)
3. Daisuke Hayasaka, Joon-Soo Park, Hirotatsu Kishimoto, Akira Kohyama, "Gas leak tightness of SiC/SiC composites at elevated temperature", Fusion Engineering and Design, In Press, Corrected Proof, Available online 17 December 2015 (2015)
4. Daisuke Hayasaka, Hirotatsu Kishimoto, Akira Kohyama, "Helium permeability of high-performance SiC/SiC tube", Journal of Nuclear Science and Technology, In Press, Corrected Proof, Published online: 14 Sep 2016 (2016)

### ・学会発表(国際学会)

1. Daisuke Hayasaka, Hirotatsu Kishimoto and Akira Kohyama, R & D of SiC/SiC Heater for IFMIF High Flux Test Module, 8th Japan-Korea Workshop on "Fusion Material Technology Toward Next Fusion Devices" (2012/11/7 Seoul, South Korea)
2. D. Hayasaka, C. Kanda, H. Kishimoto, A. Kohyama, S. Makimura, M. Aoki, Advanced SiC/SiC Rotating Target for DeeMe by NITE Method, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC (2014/05/14 Tsukuba, Ibaraki, JAPAN)
3. Daisuke Hayasaka, Joon-Soo Park, Hirotatsu Kishimoto and Akira Kohyama, HELIUM PERMEABILITY OF HIGH PERFORMANCE SiC/SiC FUEL CLADDING BY DEMO-NITE PROCESS, The Nuclear Materials Conference 2014 (2014/10/28 Clearwater Beach, Florida)
4. Daisuke Hayasaka, Joon-Soo Park, Hirotatsu Kishimoto and Akira Kohyama, Helium Leak Tightness of DEMO-NITE SiC/SiC Fuel Cladding for Halden Reactor Irradiation, International Symposium on

Utilization of Research Reactors for Material Studies (2014/12/11 Sendai Miyagi Japan )

5. Daisuke Hayasaka, Hirotatsu Kishimoto and Akira Kohyama、Correlation of Helium Gas Tightness and Microstructure on DEMO-NITE SiC/SiC Fuel Cladding, 3rd International Doctoral Student Symposium on Material Science (2015/02/26 Sapporo, Hokkaido, Japan)
6. D. Hayasaka, H. Kishimoto, J. Park, A. Kohyama, Oxidation and High Temperature Resistance of SiC/SiC Composites by NITE-method, 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, (2015/6/16 Vancouver, B.C., Canada)
7. Daisuke Hayasaka, Joon-Soo Park, Hiritasu Kishimiti, Akira Kohyama, Gas Leak Tightness of SiC/SiC Composites at Elevated Temperature, The 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, (2015/9/14 Jeju Island, Korea)

・学会発表(国内)

1. 早坂大輔、樋口直人、朝倉勇貴、岸本弘立、幸野豊、香山晃、同軸管式地熱発電用の耐熱性高分子系複合材料 2 重管の作製、平成 23 年度 日本金属学会、日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会 (2012/01/20 札幌)
2. 早坂大輔、朝倉勇貴、岸本弘立、幸野豊、香山晃、坂村喬史、加圧水型 DCHE 法による地熱発電用同軸 2 重管用素材の耐環境性評価、公益社団法人日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム (2012/09/19 名古屋)
3. 早坂大輔、樋口直人、朝倉勇貴、岸本弘立、幸野豊、香山晃、(グンゼ)大西一彰、柳沢博文、加圧水型 DCHE 法による地熱発電システム開発(3:断熱・耐環境内管の概念と開発の現状)、日本地熱学会 平成 24 年学術講演会 講演要旨集 (2012/10/25 秋田)
4. 早坂大輔、岸本弘立、香山晃 北海道工業試験場 坂村 喬史、加圧水型 DCHE 法による地熱発電用 外管素材の高温酸性環境特性評価、H24 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会 (2013/01/25 室蘭)
5. 早坂大輔、高山直之、神田千智、朝倉勇貴、岸本弘立、香山晃、SiC/SiC 燃料被覆管製造プロセスの研究 ; (1) プリコンポジットリボン概念と製造、日本原子力学会 2013 年春の年会 (2013/03/28 大阪)
6. 早坂大輔・櫻庭希望・高山直之・岸本弘立・香山晃、SiC/SiC 中間材料の製作における NITE 法スラリーのレオロジー特性の影響、日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同平成 25 年度サマーセッション (2013/07/26 室蘭)

7. 早坂大輔、櫻庭希望、岸本弘立、香山晃、 NITE 法用 SiC スラリーのレオロジー特性に基づく検討、H25 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会 (2014/01/23 札幌)
8. 早坂大輔、神田千智、朝倉勇貴、岸本弘立、香山 晃、 NITE SiC/SiC 製燃料ピンの開発と密封性評価、日本原子力学会 2014 年春の年会 (2014/03/26 東京)
9. 早坂大輔、櫻庭希望、朴峻秀、岸本弘立、香山晃、 NITE-SiC/SiC 複合材料の透過性評価、第 10 回 核融合エネルギー連合講演会 (2014/06/19 Tsukuba, Ibaraki, JAPAN)
10. 早坂 大輔、櫻庭 希望、朴 峻秀、 岸本 弘立、香山 晃、 NITE SiC/SiC 製燃料ピンの He 及び H<sub>2</sub> に対する気密性評価、日本原子力学会 2014 年秋の大会 (2014/09/9 京都)
11. 早坂 大輔、朴 峻秀、岸本 弘立、香山 晃、 DEMO-NITE SiC/SiC 燃料被覆管の He 及び H<sub>2</sub> に対する高温気密性評価、日本原子力学会 2015 年春の年会 (2015/02/26 茨城)
12. 早坂大輔、朴峻秀、岸本弘立、香山晃、燃料被覆管用 SiC/SiC 複合材料の熱衝撃特性、日本原子力学会 2015 年秋の年会 (2015/9/11 静岡)

・ 研究会発表

1. 早坂 大輔、朴 峻秀、岸本 弘立、香山 晃、 SiC/SiC 複合材料による耐環境構造材料の開発、シーズ・ニーズマッチングフェア with 金融機関 (2014/11/6 札幌)

## 謝辞

岸本 弘立 教授には、本研究の全般にわたり終始懇切丁寧な御指導と貴重な御教示を賜りました。また、多くの国際学会、国内学会での発表など、研究者として多くの貴重な経験をする機会を与えて頂きました。懇切丁寧の御指導は、学生生活および研究生生活の全てにわたり、この上ない励みとなりました。心より深く感謝申し上げます。

室蘭工業大学 機械航空創造系学科 齋藤 英之 教授には、本博士論文の審査を通して貴重な御助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

室蘭工業大学 環境・エネルギーシステム材料研究機構 香山 晃 機構長（特任教授）には、職場環境の提供を受け、その上博士号取得への道筋を示して頂きました。また本研究の全般にわたり終始懇切丁寧な御指導と貴重な御教示を賜りました。また、多くの国際学会、国内学会での発表など、研究者として多くの貴重な経験をする機会を与えて頂きました。懇切丁寧の御指導は、学生生活および研究生生活、私生活の全てにわたり、この上ない励みとなりました。心より深く感謝申し上げます。

室蘭工業大学 環境・エネルギーシステム材料研究機構 朴 峻秀 准教授には、プロセス研究・実験・解析に関し、様々な御指導・御助言を頂きました。研究活動全般の直接的な御指導をして頂いただけでなく、研究活動に対しての良き姿勢を学ばせて頂きました。心より感謝申し上げます。

室蘭工業大学 環境・システム材料機構の研究員・技術員ならびに秘書の方々には仕事を通して、様々な研究活動や組織的活動において、素晴らしい貴重な体験をすることが出来ました。心より深く感謝申し上げます。

岸本研究室 学生および院生ならびに卒業生諸氏の方々には、研究室生活において、言い尽くせないほどの様々な思い出、影響を与えて頂きました。心より感謝し、各位のより一層の御発展を心より御祈り申し上げます。

最後に、大学生活をあらゆる面でここまで支えてくれた両親、家族に、ここに感謝の意を申し上げます。

