

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04977

研究課題名(和文)炭化ケイ素の照射欠陥 - 高温水腐食相関解明とその防食の実証

研究課題名(英文)Irradiation Effects on Hydrothermal Corrosion of SiC

研究代表者

近藤 創介 (Kondo, Sosuke)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10563984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,800,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉の事故耐性を高めるため、炭化ケイ素(SiC)で炉心を作る試みがある。しかし、SiCが中性子照射に晒される環境では冷却水による腐食が顕著になる。本研究では、照射によるSiCの腐食加速についてその原因解明と耐食表面の開発を目標とした。我々は、ほとんど外部電流が流れないSiCでも腐食電流を評価できるシステムを開発し、腐食電流と様々なパラメータの相関を明らかにした。最大の発見は、照射欠陥周辺の不対共有電子の密度が腐食速度と強い相関を示すことを、電気化学とESRを中心とした表面分析手法により見出した点である。照射によって材料中に導入された格子欠陥が、加速腐食の主要因の一つとなっていたのである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた成果はそのまま原子炉安全性向上に貢献するが、高濃度な欠陥準位は例えば粒界などセラミックス中に一般に存在するため、セラミックスの普遍的な腐食理論(高温水、水蒸気酸化なども含む)の拡張が期待される。近年、航空機エンジンや廃棄物処理設備など高温水や水蒸気との共存がセラミックスに益々期待されているが、上述のように禁制帯中の局在準位の任意制御により、新しい防食技術に直結する知見となることが工学的にも期待される。

研究成果の概要(英文)：SiC is expected to be a new reactor material that is resistant to accidents.

One of the reasons for this is the high chemical stability of SiC. However, it has been reported the neutron irradiation accelerated the corrosion in the hot water (coolant of the reactor). Therefore, we tried to clarify the mechanisms of the corrosion acceleration and to develop a corrosion-resistant surface. We have developed a system to evaluate the corrosion current in SiC, and have revealed the correlation between the corrosion current and various material parameters. The most significant finding is that the density of dangling-bonds localized at lattice defects such as vacancies showed a strong correlation with corrosion by using surface analysis such as KFM and ESR. Thus, the excessive amount of these defects introduced by irradiation was one of the main causes of the accelerated corrosion. We tried to deactivate the dangling-bonds of the irradiated SiC and demonstrated a corrosion protection.

研究分野：格子欠陥

キーワード：炭化ケイ素 腐食 軽水炉 燃料被覆管 格子欠陥

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故では、電源喪失と冷却失敗により炉心溶融を引き起こした。ジルカロイ製被覆管が水蒸気と反応して水素を発生し、水素爆発を誘発し事故収束を遅らせた。近年、重大事故発生時も被覆管融解を延引できるよう、管材としてSiC繊維強化SiC基複合材料(SiC/SiC)を使用するR&Dが世界的に活発になっている。水素発生が少なく、高融点のSiCの特性に期待してのトレンドであるが、セラミックスを用いる新しい試みは課題も多い。特に、低純度SiCは炉心高温水に触れる表面が減肉することがわかってきた。そこで、材料の高純度化で耐食性向上を図る対策が試されたが、代表者らは、高純度SiCでも中性子照射下では腐食が加速される可能性を最近報告した。一方でSiCの腐食に関しては、その基礎的な反応メカニズムすら明らかにされておらず、当時(現在でもあるが)の対応は、適切な耐食金属被覆を施すことに終始していた。しかし、セラミックスへの被覆層形成は極めて困難であり、被覆が剥離する可能性からも、SiC自体の防食機能の付与が待たれる。

### 2. 研究の目的

照射によるSiCの加速腐食を電気化学的に評価することを可能にし、腐食速度の評価だけでなく、腐食速度が照射で起こる材料変化の何と対応しているのかを明らかにする。本研究で特に注目するのは、照射で材料中に形成される格子欠陥と腐食の相関である。

### 3. 研究の方法

研究全般にわたって、CVD法で作成した単結晶3C-SiCおよび多結晶3C-SiCを供試材として用いた。中性子照射の模擬として、5.1MeV Siイオン照射を利用しSiC中に格子欠陥を導入した。以下に研究の方法を項目に分けて記述する。対応する各論文にさらに詳細に記してある。

(1)照射温度や線量を変化させ、高温高压水(温度:320、圧力:20MPa、溶存酸素濃度:8ppm)オートクレーブ試験による減肉量の照射条件依存性を調べた。

(2)照射温度や線量を変化させ、高温高压水(温度:320、圧力:20MPa、溶存酸素濃度:20ppb, 8ppm)オートクレーブ試験による減肉量を調べた。また、この減肉量と材料表面電位の変化をケルビンフォースマイクロプローブ法(KFM)により調べた。さらに、材料中の欠陥同定のためにフォトルミネッセンスを行った。

(3)照射温度や線量を変化させ、電気化学試験による腐食電流変化を調べた。また、電子スピン共鳴法(ESR)により、照射による腐食電流変化と不対共有電子密度変化の相関を調べた。

### 4. 研究成果

(1)図1に、オートクレーブ試験(168h)後のSiCの表面後退量の照射線量(dpa)依存を示した。照射前の試料では腐食は認められなかったが、照射した試料はいずれも表面が溶解していることが分かる。腐食量は低温で大きく、また照射線量に依存することが明らかになった。しかし、照射線量の増加とともに腐食速度の増加は飽和する傾向が見える。また、より欠陥の移動が起こりにくい(つまり格子間原子空孔の再結合によって欠陥が回復しにくい)低温で腐食速度が大きい。これらの結果は、照射によって形成される点欠陥の蓄積挙動と類似しており、以降は照射欠陥と腐食との相関に以後注目することになった。イオン照射を用いた本結果を踏まえ、それを確かめるための実際の研究炉を用いた中性子照射環境試験が計画され、その成果が近年始めている。それらによると、中性子照射でも同様の傾向が認められている。

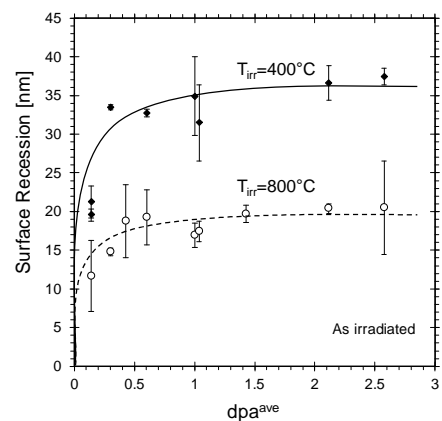


図1. 腐食量と照射量の関係.

(2)図2に400照射後試料(腐食試験前)の表面形状変化(AFM:原子間力顕微鏡による測定)と、KFMの結果、KFM結果に基づいたエネルギーダイアグラム(模式図)を示した。AFMとKFMの測定場所は同一であり、いずれも試料表面上の照射領域と非照射領域の境界である。つまりこれらの図は、非照射表面と照射表面を同時にみていることになる。AFM結果は照射によって材料表面が10%程度上方方向に膨張していることを示している。これは、いわゆる照射誘起のスウェリング現象であり、点欠陥の蓄積によって引き起こされる格子膨張に端を発する。KFMの結果では、照射表面の方が未照射表面に比べて電位が低いことが分かる。しかし、試料上では両者のフェルミレベルは等しいはずなので、模式図に示したように界面でバンドが対応してベンディングしているはずである。このバンドベンディングを誘起したのは、照射試料でのバンドギャップ中に欠陥局在する高密度の電子準位によると考えられる。そのため、以後欠陥周囲の不対共有電子と腐食反応の相関に注目することとなった。

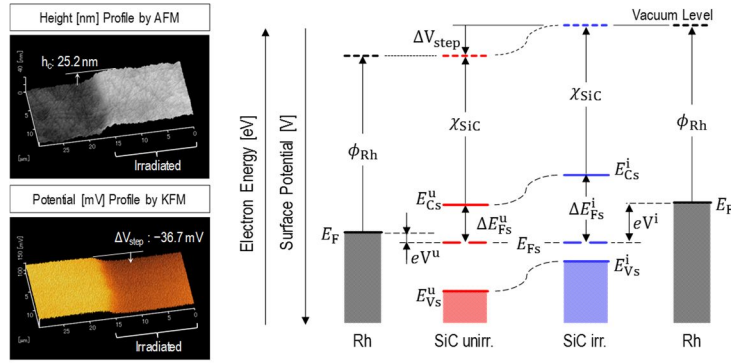


図 2 . 照射後表面解析の結果 .

(3) イオン照射では表面のごく近傍のみが損傷を受ける。また、特に多結晶 SiC は抵抗が大きい  
ため電気化学的な評価はこれまで困難であった。  
本研究では、希フッ酸溶液中で電気化学測定を可能にするシステムを構築し、それにより腐食電流と上述の  
不對電子密度の相関を得ることに成功した。それによれば、腐食速度と同様に腐食電流も照射条件に従って  
変化することが明確になった。損傷初期は腐食電流と不對共有電子密度には線形関係があり、長時間の照射  
によって欠陥周囲にひずみが導入されると、バックボンドの損傷により腐食がさらに加速されることが分  
かった。すなわち、照射によって材料中に過剰に導入された空孔をはじめとする格子欠陥の周囲にある不  
對電子が、加速腐食の主要因の一つとなっていたのである。このメカニズムから逆算し、現在は不對共有  
電子の不活性化処理法を開発し、照射後試料の腐食電流値の大幅な低下を実証するに至っている。

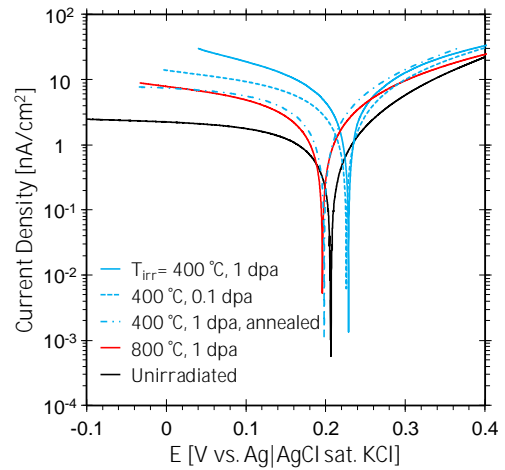


図 3 . 電気化学試験の結果 .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kondo Sosuke, Parish Chad M., Koyanagi Takaaki, Katoh Yutai	4. 巻 110
2. 論文標題 Equilibrium shapes and surface selection of nanostructures in 6H-SiC	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 142106 ~ 142106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4979550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Maeda Yuki, Fukami Kazuhiro, Kondo Sosuke, Kitada Atsushi, Murase Kuniaki, Hinoki Tatsuya	4. 巻 91
2. 論文標題 Irradiation-induced point defects enhance the electrochemical activity of 3C-SiC: An origin of SiC corrosion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 15 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2018.04.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Yuki, Munoz-Noval Alvaro, Suzuki Emiri, Kondo Sosuke, Kitada Atsushi, Shiki Shigetomo, Ohkubo Masataka, Hayakawa Shinjiro, Murase Kuniaki, Fukami Kazuhiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Macroporous SiC Formation in Anodizing Triggered by Irradiation-Induced Lattice Defects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11032 ~ 11039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Sosuke Kondo, Yuki Maeda, Kazuhiro Fukami, Tatsuya Hinoki
2. 発表標題 Effect of Irradiation Defects on SiC Dissolution in Hot Water
3. 学会等名 CIMTEC2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤創介
2. 発表標題 粒子線照射環境でのSiCナノミクロ構造と耐食性の変化
3. 学会等名 金属材料研究所ワークショップ 耐熱材料をめぐる最近の研究動向
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤 創介, 余 浩, 笠田 竜太, 深見 一弘, 檜木 達也
2. 発表標題 SiCの高温高圧水腐食への照射欠陥の影響
3. 学会等名 日本金属学会 2018年秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Hao Yu, Ryuta Kasada
2. 発表標題 Hydrothermal corrosion of ion irradiated SiC
3. 学会等名 14th Japan-China Symp. on Mater. for Adv. Ene. Systems and Fission & Fusion Eng.
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Hao Yu, Ryuta Kasada
2. 発表標題 Irradiation induced hydrothermal corrosion of SiC and the surface passivation for ATF
3. 学会等名 NuMat2018: The Nuclear Materials Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤 創介、笠田 竜太、余 浩、藪内 聖皓、檜木 達也、橋富 興宜、前田 有輝、深見 一弘、土屋 由美子、鹿野 文寿
2. 発表標題 SiCの照射誘起高温水腐食 ~その耐食性付与の可能性を探る~
3. 学会等名 材料照射研究会 (ZE研究会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤 創介、笠田 竜太、余 浩、前田 有輝、深見 一弘、藪内聖皓、檜木達也
2. 発表標題 粒子線照射された3C-SiCの高温高圧水腐食
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤創介、前田有輝、深見一弘、檜木達也
2. 発表標題 SiC高温水腐食へ及ぼす照射欠陥の影響
3. 学会等名 2017年原子力学会秋の大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前田有輝、深見一弘、近藤創介、檜木達也、北田敦、邑瀬邦明
2. 発表標題 欠陥を生成させた3C-SiC の電気化学特性
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Kondo
2. 発表標題 Effect of irradiation on corrosion resistance of SiC
3. 学会等名 The 18th International Conference on Fusion Reactor Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Kondo, Y. Maeda, K. Fukami, S. Mouri, T. Hinoki
2. 発表標題 Effect of irradiation defects on SiC dissolution in aqueous solution
3. 学会等名 42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関 航太郎、近藤 創介、佐藤 紘一、笠田 竜太、余 浩
2. 発表標題 SiCの腐食機構解明に向けた電気化学的アプローチ
3. 学会等名 日本金属学会 2020年春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤 創介, 関 航太郎, 余 浩, 笠田 竜太
2. 発表標題 照射欠陥が及ぼすSiCの腐食反応性への効果
3. 学会等名 日本金属学会 2020年春期講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----