

SiC 表面に生成した SiO₂酸化被膜の高温生成挙動

High Temperature Formation Behavior of SiO₂Oxide Film Formed on Surface of SiC

*山口 壮一朗 鬼塚 貴志 宇埜 正美
福井大学附属国際原子力工学研究所

抄録

有望な事故耐性燃料被覆材として SiC が注目されている。そこで、事故時条件での SiC 表面に生成する SiO₂酸化皮膜の健全性を調べる目的で、SiC 試料を温度 1100~1500℃、保持時間 25~100h、大気雰囲気中で酸化試験を行った。その結果、SiO₂酸化皮膜の表面のクラックや多層構造を確認し、SiO₂が生成しても条件によっては、酸化反応が停止しないことを確認した。

キーワード

炭化ケイ素、二酸化ケイ素、高温酸化挙動

1. 緒言

現在 LWR の安全裕度を大幅に改善するために、革新的な技術が強く求められており、その中でも SiC による Zr 合金の完全な置換は、事故耐性燃料被覆材として最も有望であると結論付けられている。SiC は、Zr 合金よりも高い高温強度、高い化学的不活性と、重大事故時ではるかに低い水素発生量が期待されるなど多くの魅力的な利点を有している[1]。またこれまでも、水蒸気との酸化反応では良好な特性が示されている。しかし、事故時に想定される大気雰囲気下で高温に晒されたときに酸化保護膜である SiO₂酸化皮膜の健全性が分かっていない。本研究では、高密度の SiC を用いて高温での酸化試験を行い、SiO₂の健全性を評価した。

2. 実験方法

実験は、高密度 α-SiC を温度 1100、1300、1500℃、保持時間 25、50、100h、大気雰囲気の条件を用いて酸化試験を行った。その後、X 線回折、SEM・EDSを行った。

3. 結果

試験後の X 線回折の結果、全試験条件において SiO₂酸化膜の生成を確認した。また、1300,1500℃の条件では SiO₂がクリストバライトであることが分かった。次に、SEM で表面を観察すると 1300、1500℃の試料でひび割れを確認した。これは、冷却時にクリストバライトが約 163~275℃の温度で高温相から低温相へ相転移するときに、異常収縮したため[2]だと考えられる。SiO₂酸化膜の厚さは、温度の上昇とともに厚くなっていることが分かった(表 1)。また、SEM 観察により 1500℃の時に SiO₂が多層構造になっていることが確認された。また、この構造は(1)式の反応によりガス種である SiO が SiC と SiO₂の界面で生成し、溜まることで SiO₂が膨らみ、最終的に破壊されることで SiO が抜けていき[3]、その破壊された部分から酸素が新たに流入することで新たな SiO₂が生成することで生じたと考えられる。これらの結果から、SiO₂が生成しても条件によっては、酸化反応が停止しないと考えられる。

表 1 SiC 表面に生成した SiO₂酸化皮膜の厚さ

温度(℃)		酸化皮膜の厚さ(μm)		
		25h	50h	100h
1100	1層	0.193±0.047	0.256±0.043	0.345±0.052
1300	1層	0.472±0.050	0.594±0.046	0.786±0.038
1500	多層	10.72±1.40	116.9±12.2	
	1層	1.203±0.403	0.981±0.325	2.737±0.993

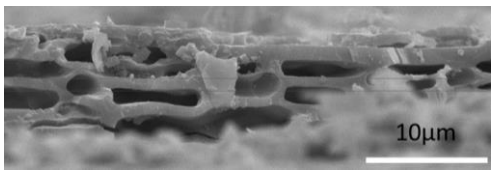
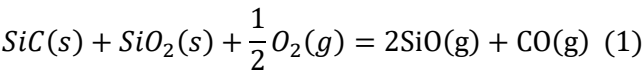


図 1 1500℃、25h での SiO₂多層構造



謝辞：本研究は科研費(26420866)の助成を受けたものである。

参考文献

[1] Barrett, K. et.al Idaho 83415 INL/EXT-12-27090 (2012)
[2] 日本セラミックス協会、セラミックス工学ハンドブック[応用]、第 2 版、P22,23、技報堂出版、2002
[3] Guinel M. J. F & Norton M. G. J, J. Non. Cryst. Solids, vol. 351, no.3, pp. 251-257, (2005)

*Souichirou Yamaguchi, Takashi Onitsuka, Masayoshi Uno
Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui