

高温ガス炉用SiC母材燃料コンパクトの 作製に関する検討

Study of Fabrication of SiC-matrixed Fuel Compact for HTGR

河野 貴大 水田 直紀 植田 祥平 橘 幸男
吉田 克己

Takahiro KAWANO, Naoki MIZUTA, Shohei UETA, Yukio TACHIBANA
and Katsumi YOSHIDA

高温ガス炉プロジェクト推進室
HTGR Project Management Office

August 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの転載等の著作権利用は許可が必要です。本レポートの入手並びに成果の利用(データを含む)
は、下記までお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト (<https://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Reuse and reproduction of this report (including data) is required permission.
Availability and use of the results of this report, please contact
Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2023

高温ガス炉用 SiC 母材燃料コンパクトの作製に関する検討

日本原子力研究開発機構 高温ガス炉プロジェクト推進室

河野 貴大*、水田 直紀、植田 祥平、橘 幸男、吉田 克己*

(2023年6月20日受理)

現在用いられている高温ガス炉用燃料コンパクトは、被覆燃料粒子を黒鉛母材で焼き固めた黒鉛母材燃料コンパクトである。これに対して、SiC 母材燃料コンパクトは、母材を従来の黒鉛から新たに炭化ケイ素に換えたものである。高温ガス炉用燃料コンパクトを従来の黒鉛母材燃料コンパクトから SiC 母材燃料コンパクトに換えることで、高温ガス炉の出力密度等の性能向上が期待される。本研究では、高温ガス炉用燃料コンパクトに適用するための焼成条件を選定し、試作した SiC の密度や熱伝導率を測定した。

Study of Fabrication of SiC-matrixed Fuel Compact for HTGR

Takahiro KAWANO*, Naoki MIZUTA, Shohei UETA, Yukio TACHIBANA and
Katsumi YOSHIDA*

HTGR Project Management Office
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received June 20, 2023)

Fuel compact for High Temperature Gas-cooled Reactor (HTGR) is fabricated by calcinating a matrix consisting of graphite and binder with the coated fuel particle. The SiC-matrixed fuel compact uses a new matrix made of silicon carbide (SiC) replacing the conventional graphite. Applying the SiC-matrixed fuel compact for HTGRs is expected to improve their performance such as power densities. In this study, the sintering conditions for applying SiC as the matrix of fuel compacts for HTGR are selected, and the density and thermal conductivity of the prototype SiC are measured.

Keywords: HTGR, Fuel Compact, SiC, Sintering, Thermal Conductivity, Density

* Tokyo Institute of Technology

目次

1. 序論	1
2. 高温ガス炉の燃料の概要	3
2.1 HTTR の燃料	3
2.2 SiC 母材燃料コンパクト	3
3. 焼結雰囲気及ぼす SiC の焼結性への影響	6
3.1 背景	6
3.2 実験方法	6
3.3 実験結果及び考察	8
3.4 まとめ	8
4. Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の作製及び熱伝導率の評価	13
4.1 背景	13
4.2 実験手順	13
4.3 実験結果及び考察	16
4.4 まとめ	20
5. 結論	28
謝辞	29
参考文献	29
付録 1 熱伝導率の測定結果	31
付録 2 Ruska の方法による SiC 多形の存在割合の評価	36

Contents

1. Introduction	1
2. Outline of HTGR Fuel	3
2.1 HTTR fuel	3
2.2 SiC Matrix Fuel Compact	3
3. Effect of Different Sintering Conditions on Sinterability of SiC	6
3.1 Background	6
3.2 Experimental Method	6
3.3 Results and Discussion	8
3.4 Summary	8
4. Preparation of Sintered SiC with Al-based Agent and Evaluation of Thermal Conductivity	13
4.1 Background	13
4.2 Experimental Procedure	13
4.3 Results and Discussion	16
4.4 Summary	20
5. Concluding Remarks	28
Acknowledgements	29
References	29
Appendix 1 Measurement Result of Thermal Conductivity	31
Appendix 2 Evaluation on Probability of SiC Polytype by Ruska's Method	36

1. 序論

高温ガス炉は、冷却材及び外部電源が喪失しても、人為操作なしで原子炉を安全に静定できる設計が可能であり、極めて安全性の高い原子炉である。日本原子力研究開発機構（Japan Atomic Energy Agency: JAEA）の高温工学試験研究炉（HTTR）[1]は、熱出力 30MW の高温ガス炉であり、2010 年 12 月に実施した出力 30%からの冷却材流量喪失試験では、人為操作なしで原子炉が安全な状態に静定することを実証した[2]。東日本大震災後、新規制基準への適合のために運転を停止していたが 2021 年 7 月に運転を再開し[3]、2022 年 1 月には出力 30%からの炉心冷却喪失試験（炉心を直接冷却する冷却材の流量をゼロとするとともに、残留熱除去のために設けている炉容器冷却設備を同時停止した試験）を行い、人為操作なしで原子炉が安全な状態に静定することを実証した[4]。HTTR では、今後、100%出力での冷却材流量喪失試験を計画しており、世界中から注目されている。また、高温ガス炉は、高効率ガスタービン発電や二酸化炭素（CO₂）フリーな水素製造の高温熱源としても期待されている。

黒鉛を炉心構造物として用いる高温ガス炉は炉心体積が大きく、一般的な発電用原子炉である軽水炉と比べて出力密度が小さい。HTTR の場合、炉心の平均出力密度は 2.5MW/m³である。この値は、一般的な発電用軽水炉の 10 分 1 程度であり、高温ガス炉の実用化にあたっては、HTTR に比べて出力密度の向上は不可欠である。一方、HTTR 燃料は燃料コンパクトが黒鉛スリーブ越しに冷却される構造であり、これらの間のギャップが燃料の効率的な冷却を妨げている。すなわち、出力密度を向上するには燃料の冷却性能を向上させることが解決策の一つであり、具体的には HTTR のように燃料コンパクトを黒鉛スリーブ越しに冷却するのではなく、燃料コンパクトを直接冷却する方法が提案されている[5]。HTTR の燃料コンパクトの母材は黒鉛であり、それ自身の耐酸化性は低いが、耐酸化性に優れる等方性黒鉛製のスリーブに格納することで、空気侵入事故時の燃料コンパクトの酸化を防いでいる。そのため、燃料コンパクトを直接冷却する場合は、燃料コンパクト自身に耐酸化性を付与する必要がある。その方法の一つとして、燃料コンパクトの母材を従来の黒鉛から炭化ケイ素（SiC）に換えた SiC 母材燃料コンパクトの導入が提案されている[6, 7]。

燃料コンパクトの母材の熱伝導率は燃料温度に影響を及ぼすため、高温ガス炉の炉心設計上を行う上で重要な物性値の一つである。一般的に、母材の熱伝導率が高いほど燃料温度は低くなるので、高温ガス炉の炉心設計上、熱伝導率が高い方が望ましい。SiC 母材燃料コンパクトの場合、母材である SiC を緻密化することで熱伝導率の向上が期待できる。また、機械的破碎や化学処理による核物質の抽出・転用を困難にし、盗取による脅威を低減できることと合わせて核物質防護の強化も期待できる。更に、SiC を原子力燃料材料に適用する技術は、高温ガス炉だけではなく、軽水炉や熔融塩炉等の革新炉にも応用が可能であり、本技術の完成は、より社会受容性の高い、また、国際競争力の高い多様な原子力システムの構築に資するものと期待される。

SiC は難焼結性であり、例えば無加圧助剤添加なしで焼結を行う場合は、温度 2200°C 以上に高くしなければならない。燃料コンパクト製造時の燃料破損を防ぐ観点から、焼結温度を下げる必要があり、その方法の一つとして焼結助剤の添加が挙げられる。焼結助剤添加により表面エネルギーの減少または液相を介した粒子拡散の促進が起こり、低温でも焼結が起こりやすくなる。しかし、焼結助剤の添加により焼結体は 2 相以上になるため熱伝導率が悪化する可能性がある。また、核分裂反応を阻害しないように、焼結助剤として使う元素は、その中性子捕獲断面積が小さいことが必要となる。例えば SiC 焼結助剤として広く使われているホウ素は、中性子捕獲断面積が非常に大きく、核分裂反応を大きく阻害するため、SiC 母材燃料コンパクトの作製に用いる助剤としては適さない。

焼結条件を決めるにあたり、考慮すべき事柄として燃料コンパクトが内包している被覆燃料粒子の健全性の維持が挙げられる。被覆燃料粒子の SiC 層は化学蒸着法によって作製された β -SiC であるが、これは準安定相であり温度 1900°C 以上の長時間の焼結によって α -SiC に転移する恐れがある。この転移を起こすと緻密な SiC 層に亀裂が生じ、核分裂生成物の閉じ込め機能が損なわれる可能性がある。なお、従来の黒鉛母材燃料コンパクト製造時の熱処理最高温度条件は 1800°C、1 時間である。また燃料コンパクトの製作性の観点から、焼結は無加圧で行うことが好ましい。

以上より、SiC 母材燃料コンパクトの作製においては、核分裂反応を大きく阻害しない焼結助剤かつ温度 1800°C 以下の無加圧条件にて焼結を行えばよいと考えられるが、一般的にこれらの焼結条件では SiC の十分な緻密化が望めない。そこで本研究では、今後の SiC 母材燃料コンパクトの作製条件の決定に向けた予備的検討として、制約された焼結条件下において焼成条件や助剤などを変えて試作した SiC の密度や熱伝導率を測定した。

2. 高温ガス炉の燃料

2.1 HTTR の燃料

高温ガス炉の燃料は、直径 500~600 μm 程度の二酸化ウラン等でできた燃料核をセラミックスで多層被覆した球を基本単位としている。このため、軽水炉や高速炉のように金属製の被覆管を用いた燃料では被覆管温度を温度 650 $^{\circ}\text{C}$ 以上にするのが困難であるのに対し、高温ガス炉の燃料では、その被覆層の温度が 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上でも使用上問題なく、冷却材温度を極めて高温にできる。HTTR の燃料体を図 2-1 に示す。HTTR 燃料はピン・イン・ブロック型であり、燃料棒と六角柱黒鉛ブロックから構成される。被覆燃料粒子は四重被覆のいわゆる TRISO (Tri-structural isotropic) 型で、燃料核は直径 600 μm の ^{235}U 度低濃縮 (平均 6%) の二酸化ウランである。被覆燃料粒子は黒鉛粉末及びフェノール樹脂バイндаとともに焼成し燃料コンパクトとする。燃料棒は燃料コンパクトを黒鉛スリーブに収納したもので、燃料体は燃料棒を六角柱の黒鉛ブロックの燃料棒挿入孔に挿入したものである。冷却材であるヘリウムガスは燃料棒と黒鉛ブロック間の環状流路を流れる。

2.2 SiC 母材燃料コンパクト

従来の燃料コンパクトは被覆燃料粒子を黒鉛粉末で焼き固めた物で、燃料コンパクトの母材は黒鉛である。SiC 母材燃料コンパクトは、図 2-2 に示すように、燃料コンパクトの母材を従来の黒鉛から SiC に換えたものである。

図 2-3 に示すように、従来の黒鉛を母材とする燃料コンパクトは耐酸化性に優れる等方性黒鉛製のスリーブに格納されており、黒鉛スリーブ越しに冷却される。燃料コンパクトと黒鉛スリーブの間にはギャップが存在し、燃料の効率的な冷却を妨げているが、等方性黒鉛は製造工程にて約 3000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理する必要があるため、従来の黒鉛スリーブと燃料コンパクトを接合した状態で同時に製造するといった方式は被覆燃料粒子の健全性の観点から採用できない。そのため、この問題を解消する方法として黒鉛スリーブ自体を排することが挙げられる。これにより、コンパクトとスリーブ間のギャップがなくなり、燃料の冷却性能が向上する。この方法を採用するためには、従来、等方性黒鉛製スリーブへ格納することで担保していた耐酸化性を別の方法で担保する必要がある。本研究の耐酸化性を有する SiC 母材燃料コンパクトを導入できれば、燃料コンパクトの直接冷却が可能となる。また、更なる冷却性能の向上にむけ、燃料コンパクト中空部の冷却も提案されている[6]。

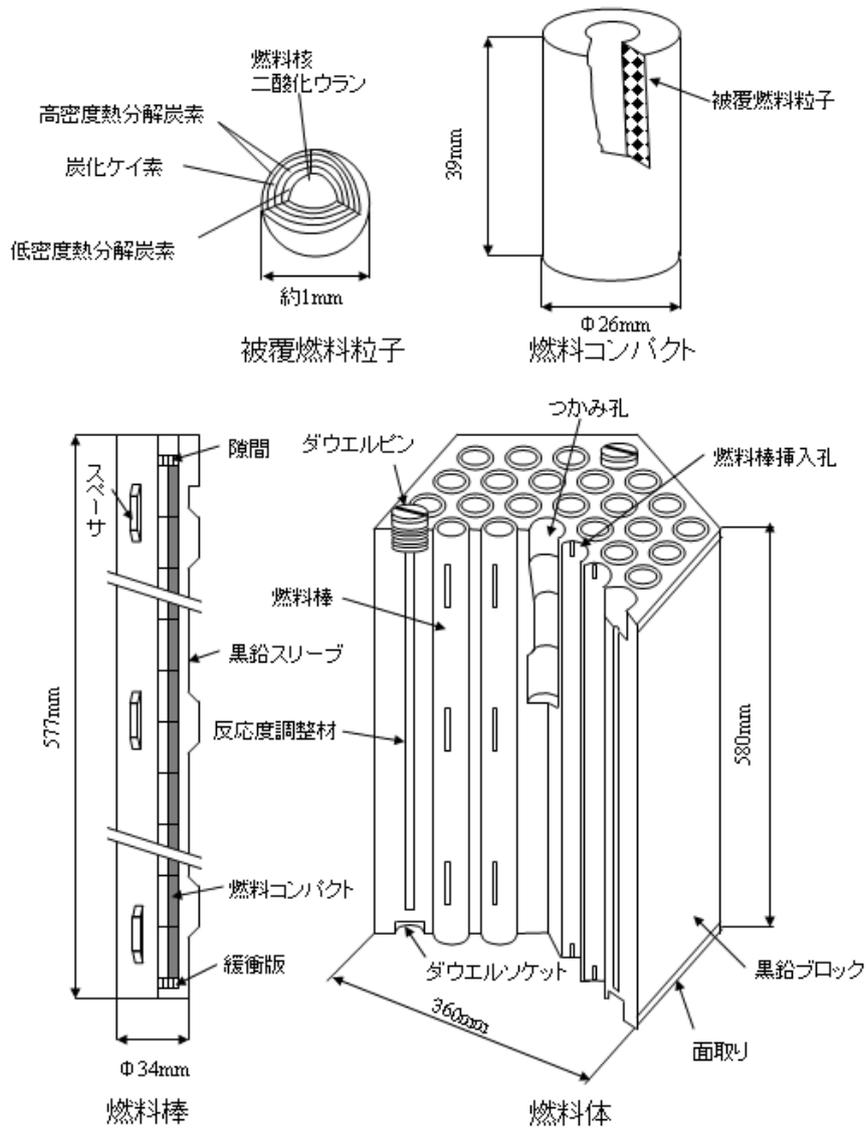


図 2-1 HTTR の燃料体 [1]

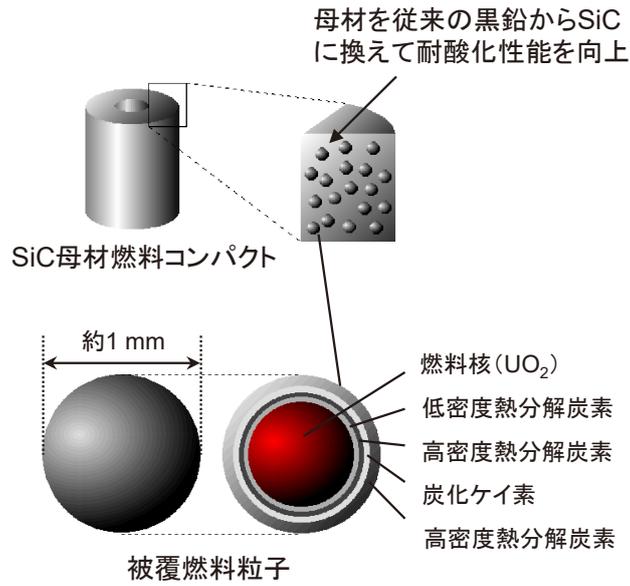


図 2-2 SiC 母材燃料コンパクトの概要

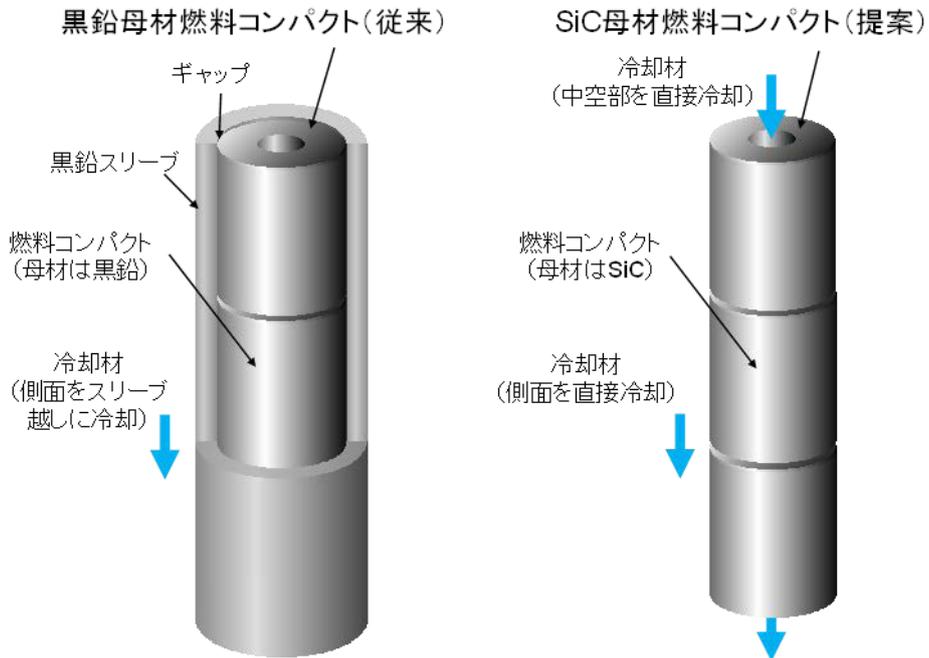


図 2-3 SiC 母材燃料コンパクトと黒鉛母材燃料コンパクトの違い[6]

3. 焼結雰囲気及ぼす SiC の焼結性への影響

3.1 背景

SiC は酸素分圧が十分大きい雰囲気において加熱により酸素と反応し表面に二酸化ケイ素 (SiO₂) 膜を作る。SiC 表面に存在する SiO₂ は SiC の拡散を阻害し焼結を妨げる。これを防ぐために、SiC の焼結はアルゴン (Ar) などの不活性ガス雰囲気下で行うのが一般的である。また、SiC 表面に存在する SiO₂ をホウ素と炭素の混合 (B+C) 系の焼結助剤と共に温度 1500°C まで真空中で加熱し、原料粉末から酸化の要因となる空気 (酸素) を除去しつつ C との反応により除去する方法もある。しかし、SiC 母材燃料コンパクトへ適用する SiC 成形体には、核分裂連鎖反応に必要な中性子の吸収やエネルギー減速に影響する B+C 系の焼結助剤を添加できない。そこで本検討では、B+C 系の焼結助剤を添加しない SiC 成形体の焼結性に雰囲気が及ぼす影響を調べる目的で、従来の Ar 雰囲気下で焼結させた場合と、原料粉末から空气中酸素を除去した条件として温度 1500°C までの昇温中を真空雰囲気、昇温後を Ar 雰囲気として焼結させた場合について、密度や微構造の違いを調べた。焼結体の作製及び評価手順については、図 3-1 および以下の通りである。

3.2 実験方法

3.2.1 焼結体の作製

原料粉末としてβ-SiC (平均粒径 0.5μm、Höganäs 社製) を用いた。原料粉末を 1.5g 秤量し、直径 13mm の金型を用いて 20MPa で一軸加圧成形を行い、その後、200MPa で冷間等方圧加圧法 (Cold Isostatic Pressing :CIP) による成形を行った。

試料はカーボンルツボに入れ、多目的高温炉 (Hi Multi 5000、富士電波工業株式会社製) を用いて焼結を行った。焼結は以下の 2 種類の条件で行った。

条件① : Ar 雰囲気下で室温から温度 1800°C まで昇温速度 30°C/min で加熱し、温度 1800°C で 1 時間保持した後、炉冷した。

条件② : 真空中で室温から温度 1500°C まで昇温速度 30°C/min で加熱した後、原料粉末から空気を十分に除去するために温度 1500°C で 30 分間保持し、その後 Ar ガス置換を行い、5 分間保持した。その後、昇温速度 30°C/min で温度 1800°C まで加熱し、温度 1800°C で 1 時間保持し、炉冷した。本条件の温度プロセスを図 3-2 に示す。

3.2.2 密度及び気孔率の測定

作製した焼結体について、アルキメデス法を用いて嵩密度と開気孔率を測定した。はじめに、蒸留水の入ったビーカーに多孔体を入れ、真空引きすることによって試料内のガスを取り除いた。次に、水中で質量 $W_{in\ water}$ を測定後、試料表面についた水を十分ふき取って再び質量 W_{wet} を測定した。最後に、乾燥機に入れ十分に乾燥させたのち質量 W_{dry} を測定した。それぞれの質量と以下の式を用いて焼結体の嵩密度 ρ_{bulk} 及び焼結体の開気孔率 P_{open}

を求めた。

$$\rho_{bulk} = \frac{W_{dry}}{W_{wet} - W_{in\ water}} \times \rho_{water} \quad (3-1)$$

$$P_{open} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet} - W_{in\ water}} \quad (3-2)$$

また、以下の式により真密度 ρ_{true} (3.2 g/cm^3) と嵩密度から相対密度 $\rho_{relative}$ と全気孔率 P_{all} を計算した。

$$\rho_{relative} = \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{true}} \quad (3-3)$$

$$P_{all} = 1 - \rho_{relative} \quad (3-4)$$

3.2.3 焼結体のキャラクタリゼーション

焼結体のキャラクタリゼーションとして電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope、S4800、株式会社日立製作所製）による微構造観察及び X 線回折分析装置（XRD : X-ray Diffraction、AERIS、Panalytical 製）による結晶相の同定を行った。

FE-SEM で微構造観察を行い、焼結雰囲気の違いが粒子の結合及び気孔に及ぼす影響を調べた。試料を試料台にカーボンテープで固定し、FE-SEM にて以下の条件で試料表面の観察を行った。

- 加速電圧 : 10kV
- エミッション電流 : 10 μ A
- 観察倍率 : 1000~30000 倍
- プローブ電圧 : normal

X 線回折分析（XRD）は以下の手順で行った。原料粉末については特別な操作を行わずそのまま XRD ホルダーに充填した。焼結体については、粉末を得るために焼結体の試料を SiC 乳鉢により十分粉砕した後、XRD ホルダーに粉砕試料を平滑になるように充填した。XRD 分析は以下の条件で行った。

- X線管球 : Cu
- X線管球ウィンドウ : Be 製ウィンドウ
- K_{β} 線フィルター : Ni フィルター
- 管球電圧 : 40kV
- アノード電流 : 15mA
- 測定範囲 : 2θ 10~90°
- 測定ステップ幅 : 2θ 0.021733°
- 1 ステップの時間 : 13.7sec

3.3 実験結果及び考察

表 3-1 より焼結条件①と②の焼結体の嵩密度はそれぞれ 1.68g/cm^3 と 1.67g/cm^3 であり、焼結雰囲気の違いが密度に及ぼす影響はほとんど無かった。しかし、開気孔率は、条件①の Ar フロー下では 45.3%、条件②の真空後 Ar 置換では 41.9%であり、後者のほうが小さくなった。成形体内部に存在する気孔はほぼ全てが開気孔であるが、焼結の進行に伴う粒成長がこれらの開気孔を塞ぐことで内在気孔となる。つまり、開気孔率の小さい条件②のほうが条件①よりも焼結が進行したことが考えられる。

微構造については、図 3-3 より両方の試料において、相互につながった粒子と気孔を確認できる。また、図 3-4 より粒子相互のつながりはネック状の粒成長によることがわかる。また、図 3-5 から今回作製した焼結体の X 線回折ピークは、 $\alpha\text{-SiC}$ (6H) に特徴的な回折角 (34.1deg. と 38.3deg. 表 A2-1 参照) において焼結前のそれと同等もしくはやや際立って見える。なお、付録 2 で考察するが $\beta\text{-SiC}$ が $\alpha\text{-SiC}$ へ相転移した可能性についての確証は得られなかった。

3.4 まとめ

- (1) Ar 雰囲気及び温度 1500°C まで真空中で昇温した後、Ar ガスに置換した条件では、ともに相対密度 52%程度の焼結体が得られた。
- (2) 温度 1500°C まで真空中で昇温した後、Ar ガスに置換した条件②では、開気孔率がおおよそ 42%となり、Ar 雰囲気下で焼結した条件①による焼結体の開気孔率 45%よりも小さい値であった。全気孔率中に占める開気孔率が小さいほど粒成長が促進されて焼結が進行したことが考えられる。
- (3) 温度 1800°C において焼結初期の粒子同士のネック形成を確認した。嵩密度は $1.67\text{g/cm}^3\sim 1.68\text{g/cm}^3$ であり、緻密化には至っておらず、焼結雰囲気による焼結性の大きな違いは確認できなかった。

表 3-1 焼結体の密度及び気孔率

焼結条件 SiC 成型体記号	高密度[g/cm ³]	相対密度[%]	全気孔率[%]	開気孔率[%]
条件① SiC_Ar	1.68	52.2	47.8	45.3
条件② SiC_Vac→Ar	1.67	51.9	48.1	41.9



図 3-1 焼結体の作製及び評価手順

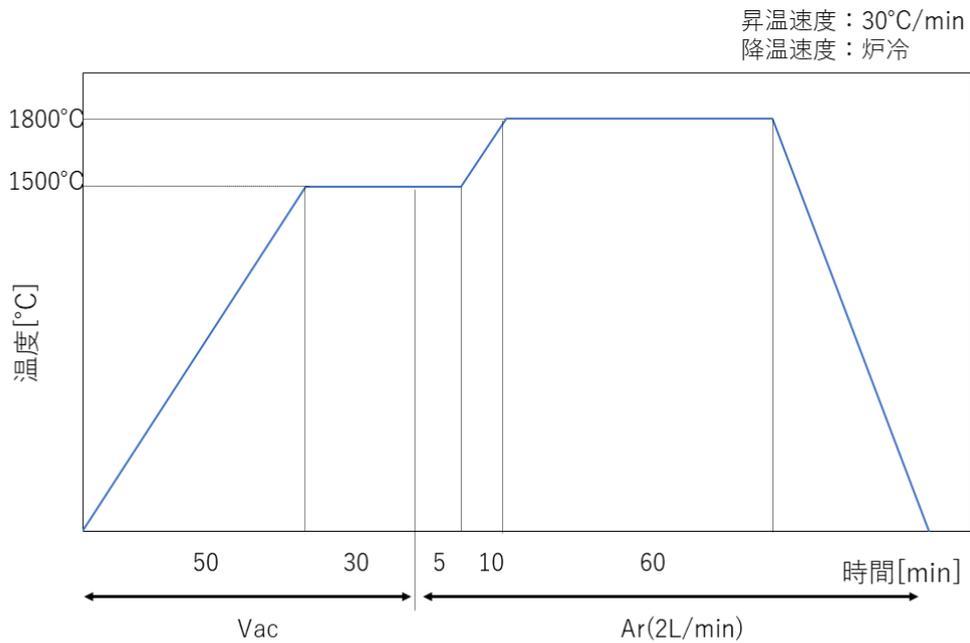


図 3-2 1500°Cまで真空中で昇温した後、Ar ガスに置換する焼結プログラム

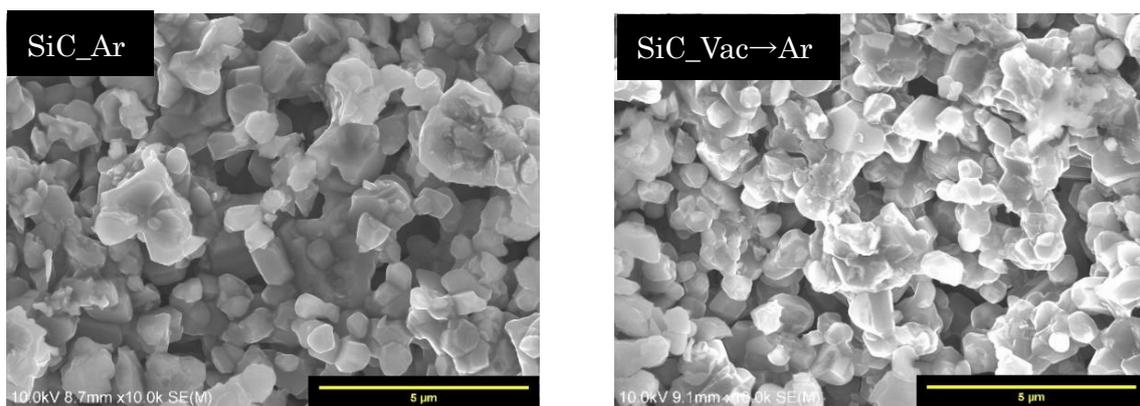


図 3-3 異なる焼結雰囲気で作製した SiC 焼結体の SEM 写真（条件①：SiC_Ar、条件②：SiC_Vac→Ar、いずれも観察倍率 10000 倍）

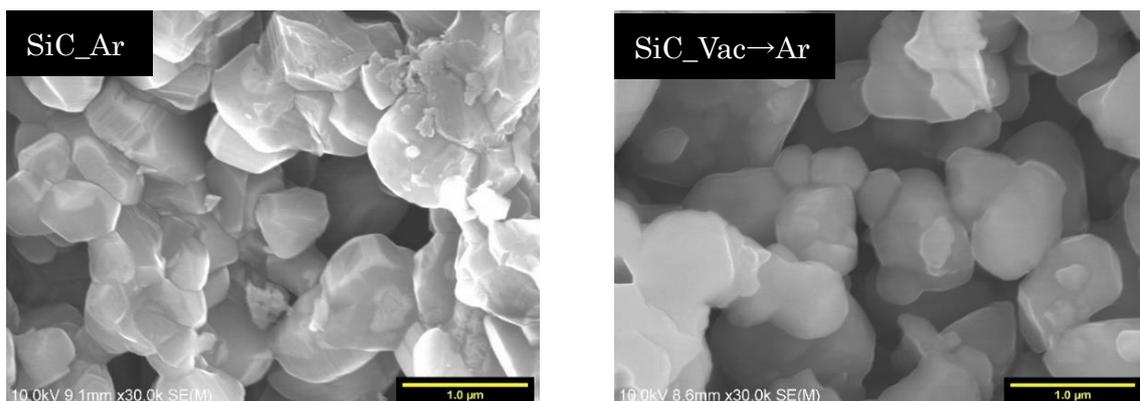


図 3-4 異なる焼結雰囲気で作製した SiC 焼結体の SEM 写真（条件①：SiC_Ar、条件②：SiC_Vac→Ar、いずれも観察倍率 30000 倍）

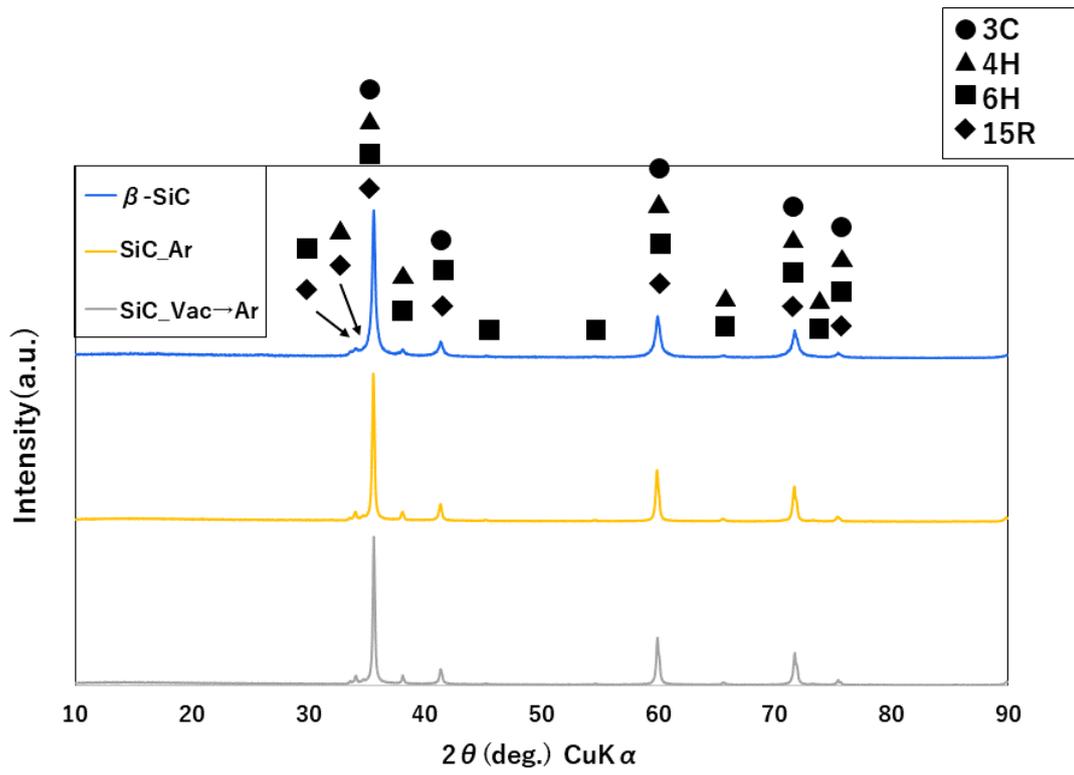


図 3-5 異なる焼結雰囲気で作製した焼結体の XRD パターン (焼結前の原料粉末 : β -SiC、条件① : SiC_Ar、条件② : SiC_Vac→Ar)

4. Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の作製及び熱伝導率の評価

4.1 背景

SiC の無加圧焼結において緻密化に有効な焼結助剤として B+C 系助剤や Al 系助剤がある。本研究では中性子吸収断面積を考慮し、Al 系助剤を検討することとした。その理由は、先行研究[8]として SiC (粒径 2~3 μm) に Al_2O_3 を添加し、温度 1900 $^{\circ}\text{C}$ ~2100 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で 30 分間保持する無加圧焼結を行うと、添加率 5wt% の場合に最も高い焼結密度を示したとの報告による。本研究では、SiC に対する Al_2O_3 の添加率 5wt% を基準として、Al 元素の添加量がこれと等しくなるように $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ または Al の添加量を調製し、温度 1800 $^{\circ}\text{C}$ での SiC の焼結性を確認することを目的とした。焼結体の作製及び評価手順については、図 4-1 および以下の通りである。

4.2 実験手順

4.2.1 焼結体の作製

原料粉末として β -SiC (平均粒径 0.5 μm 、Höganäs 社製) を用いた。また焼結助剤として Al_2O_3 (平均粒径 0.1 μm 、大明化学工業株式会社製)、金属 Al (平均粒径 5 μm 、株式会社高純度化学研究所製)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (純度 98%、ナカライテスク株式会社製) を用いた。 β -SiC と焼結助剤の混合は湿式ボールミルにより行った。容積 150mL のポリエチレン容器に、容器の容量に対して半分の SiC ボール (粒径 5mm)、体積 75mL のエタノール及び原料粉末 (β -SiC、焼結助剤) を加え、24 時間混合した。焼結助剤の添加量は、SiC に対して Al が 2.65wt% となるように調製した。混合後の懸濁液を、ロータリーエバポレーターを用いて温度 50 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、得られた混合粉末を温度 60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 日乾燥した後、SiC 乳鉢を用いて粉碎・ふるいがけ (目開き幅 90 μm) を行った。原料粉末を 1.5g 秤量し、直径 13mm の金型を用いて圧力 20MPa で一軸加圧成形を行った。さらに、一軸加圧成形した成形体を圧力 200MPa で冷間等方圧縮 (CIP) 成形を行った。

試料はカーボン製ルツボに入れ、焼結を前章の条件②と同じく、真空中で室温から温度 1500 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱、温度 1500 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間保持した後、Ar ガス置換を行った。Ar ガス置換後、5 分間保持した後、昇温速度 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で温度 1800 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、温度 1800 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間保持の後、炉冷した。

4.2.2 密度及び気孔率の測定

前章と同様に、作製した焼結体の嵩密度と開気孔率をアルキメデス法により求めた。焼結助剤を添加した各焼結体の真密度 ρ_{true} を以下の(4-1)(4-2)式を用いて計算し、焼結体の嵩密度 ρ_{bulk} から(4-3)(4-4)式により相対密度 $\rho_{relative}$ を求めた。

SiC95wt%+ Al_2O_3 5wt%焼結体について、 $\rho_{SiC} = 3.2 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Al_2O_3} = 3.95 \text{ g/cm}^3$ として

$$\rho_{true} = \frac{1}{\frac{0.95}{\rho_{SiC}} + \frac{0.05}{\rho_{Al_2O_3}}} \quad (4-1)$$

SiC97.35wt%+金属 Al2.65wt%焼結体について、 $\rho_{SiC} = 3.2 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_{Al} = 2.7 \text{ g/cm}^3$ として

$$\rho_{true} = \frac{1}{\frac{0.9735}{\rho_{SiC}} + \frac{0.0265}{\rho_{Al}}} \quad (4-2)$$

全気孔率 P_{all} として

$$\rho_{relative} = \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{true}} \quad (4-3)$$

$$P_{all} = 1 - \rho_{relative} \quad (4-4)$$

4.2.3 焼結体のキャラクタリゼーション

焼結体のキャラクタリゼーションとして電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM：Field Emission Scanning Electron Microscope、S4800、株式会社日立製作所製）による微構造観察及びX線回折分析装置（XRD：X-ray Diffraction、AERIS、Malvern Panalytical製）による結晶相の同定を行った。

FE-SEMで観察を行うための試料調製は以下のように行った。焼結体の試料はアルミニウム製の試料台にカーボンテープで固定した。ボールミル後の原料粉末については、カーボンテープを貼り付けたアルミニウム製の試料台の上ののせた後、イオンスパッタ装置（E-1030、株式会社日立製作所製）を用いてPt-Pdコーティングを施した。それぞれの方法で観察できるようにした後、FE-SEMにて以下の条件で試料表面の観察を行った。

- 加速電圧:10kV
- エミッション電流:10 μ A
- 観察倍率:1000~50000倍
- プローブ電圧:normal

X線回折分析は第3章と同様の条件で行った。

4.2.4 焼結体の熱特性

焼結体の熱特性の評価として、レーザーフラッシュ装置（LFA457、NETZSCH社製）を用いた熱拡散率の測定と示差走査熱量測定装置（DSC: Differential Scanning Calorimeter、DSC4043F、NETZSCH社製）を用いた比熱の測定を行った。熱拡散率、比熱及びアルキメデス法により測定した嵩密度から熱伝導率を算出した。

熱拡散率は以下のように測定した。初めに、研磨盤を用いて焼結体の直径が10mmになるように整えた後、ダイヤモンドカッターを用いて高さが2mmになるように焼結体を切り出した。切り出した焼結体の両面を研磨した後、イオンスパッタ装置を用いて試料表面

の両面を Pt-Pd コートした。Pt-Pd コート上にカーボンスプレーを軽く吹き付け黒化処理を行った。表面を黒化処理した試料を SiC ホルダーに入れ、レーザーフラッシュ装置にセットした。表面にキセノンフラッシュランプによるパルス照射して試料裏面の温度変化を測定することで熱拡散率 α [mm²/s]を求めた。具体的には温度上昇曲線から得られるハーフタイム $t_{1/2}$ と試料の厚さ d から以下の式により熱拡散率 α を求めることができる。

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (4-5)$$

熱拡散率の測定は Ar 雰囲気下で室温及び温度 100°C から 1000°C まで、温度幅 100°C 毎に 3 回ずつ測定した。

比熱は以下のように測定した。まず、焼結体からある程度の大きさの直方体を切り出した。研磨によって直方体試料を標準試料と同程度の体積になるように加工した。標準試料として直径 5.2mm、高さ 0.5mm の円柱状のサファイアを使用した。

比熱は示差走査熱量測定 (DSC, Differential Scanning Calorimetry) の結果より求めた。まず、バックグラウンド測定、標準試料測定及び試料測定の 3 回を 1 回の測定とし、これを各試料について行った。試料は、内部が Al₂O₃ でコーティングされた Pt-Rh+Al₂O₃ パンに入れ、Ar 雰囲気下で測定を行った。測定温度プログラムは、室温で 30 分間保持、その後昇温速度 10°C/min で温度 1050°C まで昇温し、30 分間保持、温度 1050°C から 900°C まで降温速度 20°C/min で降温したのち自然放冷とした。この測定で得られた DSC カーブから比熱 C_p [J/g · K] は以下のように求められる。DSC 測定値は加熱や保温に伴う試料の単位時間 dt あたりの吸収発熱であり、一定圧力下において、この試料への熱の出入り Δq はエンタルピーの変化 dH に等しい。昇温速度 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_p$ と試料質量 w は定数であるため、単位時間当た

りの熱の出入りはエンタルピーを温度で微分したものの $\left(\frac{dH}{dT}\right)_p$ に比例する。このエンタルピーを温度で微分したものが比熱容量である。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta q}{dt}\right)_p &= \left(\frac{dH}{dt}\right)_p \\ &= \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dt}\right)_p w \\ &\propto \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \\ &= C_p \end{aligned} \quad (4-6)$$

熱伝導率 λ [W/m·K] は、嵩密度 ρ 、熱拡散率 α 及び比熱 C_p を用いて以下の式により求められる。

$$\lambda = \rho\alpha C_p \quad (4-7)$$

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 Al系助剤の添加による焼結性への影響

表 4-1 に示すように、焼結体の相対密度は焼結助剤を添加しなかったものよりも添加したもののほうが大きくなった。また Al_2O_3 と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が 59~60%程度の相対密度であったのに対し、Al を焼結助剤とした試料の相対密度はさらに大きくなり、62.4%に達した。開気孔率について、焼結助剤無添加の試料で開気孔率が 43.0%で最も大きかったのに対して、助剤が Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、Al の順に開気孔率は 39.8%、39.7%、33.2%のように小さい値となった。図 4-2 に各 Al 系助剤を添加した SiC 原料粉末の SEM 写真（観察倍率 50000 倍）、図 4-3 および図 4-4 に、各焼結体のそれぞれ観察倍率 5000 倍および 30000 倍の SEM 観察結果を示す。

XRD 分析の結果（図 4-5）から、いずれの焼結体も α -SiC と β -SiC で構成されていることがわかった。Ruska の方法[9]（付録 2 参照）で計算した多形の存在割合（図 4-6）は、焼結助剤 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、Al 添加の順に α -SiC の多形割合が多くなっていると評価された。また Al_2O_3 を添加した焼結体では第 2 相として Al_2O_3 が確認されたが、ほかの助剤を添加した焼結体では Al 化合物の生成は確認できなかった。

ところで、焼結プロセスにおける助剤の役割を粉体の自由エネルギーの観点から考える[10]。表面と粒界による粒子の自由エネルギー E_{sys} は、表面エネルギー ε_{sf} 、粒界エネルギー ε_{gb} 、表面積 S_{sf} 、粒界面積 S_{gb} として以下の式になる。

$$E_{\text{sys}} = \varepsilon_{\text{sf}}S_{\text{sf}} + \varepsilon_{\text{gb}}S_{\text{gb}} \quad (4-8)$$

現在の E_{sys} から E_{sys} が最小になるように変化すること、つまり自由エネルギーの差の過剰エネルギー分が焼結の駆動力 ΔG_{sys} となっている。

$$\Delta G_{\text{sys}} = (\varepsilon_{\text{sf}}S_{\text{sf}} + \varepsilon_{\text{gb}}S_{\text{gb}})_{\text{at present}} - (\varepsilon_{\text{sf}}S_{\text{sf}} + \varepsilon_{\text{gb}}S_{\text{gb}})_{\text{at equilibrium}} \quad (4-9)$$

また、粒成長は表面積の自由エネルギーが駆動力になっている。

$$\Delta G_{\text{sys}} = \varepsilon_{\text{sf}}S_{\text{sf}} \quad (4-10)$$

これを実現するために、蒸発—凝集、表面拡散、粒界拡散、体積拡散など様々な機構で物質の移動が起こる。しかし、蒸発—凝集や他の拡散において粒子表面から粒界に物質が移動する過程では粒子間距離が変わらないため緻密化は起こらず、緻密化に重要な拡散は粒子間の距離が短くなる粒子内部や粒界からの物質移動である[11]。

すなわち、焼結助剤の役割は主に粒界エネルギーを低くすることにある。焼結助剤が満

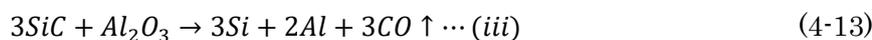
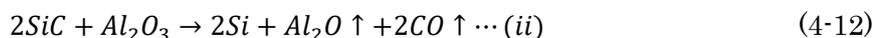
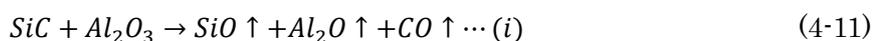
たすべき条件は以下 4 つである[12]。

- ① 焼結する粒子の粒界に存在し表面エネルギーを下げる効果のあるもの。
- ② 加えた助剤がそのまま第二相、または焼結する粒子と反応して第二相を形成するもの。その際焼結する粒子が第二相へよく溶解することと、第二相と焼結する粒子の界面エネルギーが、界面エネルギーと第二相の表面エネルギーの和より小さくなること。また特に液相において粒子に対し濡れ性がよいこと。
- ③ 助剤の添加により物質の拡散が助長されるもの。
- ④ 焼結体の微構造に影響を与えるもの。

特に、Al 系助剤の特徴として、温度 1850°C 付近から焼結助剤として作用することと、Al が SiC 結晶内に固溶し、4H を安定化すること、が挙げられる[13]。

初めに、SiC の焼結に及ぼす Al₂O₃ の添加効果について考える。既往の研究では、Al₂O₃ を助剤として添加した SiC の焼結は次のように進行すると報告されている[14]。温度 1700~1800°C において緩やかに緻密化しながら等軸粒子が成長する。また、3C から徐々に 4H、6H、15R に相転移を起こす。温度 1800~1900°C においては緻密化の急速な進行及び等軸粒子の急成長が起こる。また 3C から 4H、6H、15R への相転移も激しくなる。気孔径が減少しながら開気孔が生成するとともに Al₂O₃ の局在化が始まる。温度 1900~2000°C では気孔が塞がることにより緻密化の進行は遅くなるが板状の粒子が成長する。また 4H の減少と 6H の増加が起こる。ここで 6H の増加は元々存在した 6H を核とした粒成長であると考えられ、6H の増加は焼結が進行を示す一つの指標とみなせる。

Al₂O₃ と SiO₂ の 2 元系状態図[15]によると、十分に高い温度域での焼結条件では、Al₂O₃ は SiC 表面に存在する SiO₂ との共晶反応により、SiC 粒界に相を形成する。しかし本研究における焼結試験での最高温度 1800°C はこの共晶反応を生じるには十分な温度とは言えない。従って、焼結過程において液相を介した物質の拡散はほとんど起こらず、気相を介した物質の拡散が起こったと考えられる。SiC と Al₂O₃ の反応に伴う気相の生成は、温度 1800°C 以上では以下の 3 つの反応による[8]。



このとき Al の生成する(4-13)式の反応により、Al が SiC 結晶内に固溶して 4H を安定化する[13]効果によって 4H の割合が増えるものと予想されるが、図 4-6 の評価結果からはほかの Al 系助剤と比較しても 4H の生成量にさほど違いがなかった。つまり温度 1800°C を超えない本試験では SiC と Al₂O₃ との間で反応はほとんど起こらず、添加した Al₂O₃ は第 2 相として SiC 焼結体内に残存したと考えられ、これが図 4-5 の XRD パターンに検出された理由と考えられる。

次に SiC の焼結に及ぼす Al(NO₃)₃ · 9H₂O の添加効果について考える。Al(NO₃)₃ · 9H₂O は温度 85°C で融解し、温度 150°C 以降において水の脱離・消失に伴う質量減少が生じると

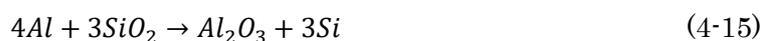
ともに、 γ - Al_2O_3 が生成し、温度 600°Cまでにはほぼすべての $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は分解する[16]。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の分解に伴い、NO や NO_2 が生成するが、これは分解する温度と酸素分圧によって生成割合が変化する。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解により生成した γ - Al_2O_3 は、温度が高くなるにつれて準安定相の δ - Al_2O_3 を経て、温度 1000°C付近で安定相の α - Al_2O_3 に転移する。

一方、図 4-7 の外観写真に示すように、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加した SiC 焼結体にはクラックが生じた。焼結助剤が $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の場合も最終的には Al_2O_3 と同じメカニズムにより SiC の焼結が進行すると考えられるが、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ はエタノールに可溶であるため、ボールミル混合により Al_2O_3 の場合よりも SiC 原料粉末に均一に分散したものと考えられる。一方、一軸加圧成形時に圧力分布が生じる[15]ことで成形体内部に密度分布ができる可能性がある。従って上記の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解に伴う生成ガスの内圧によって強度の低い部位にクラックが生じた可能性が示唆された[17]。

最後に SiC の焼結に及ぼす金属 Al の添加効果について考える。Al の場合は前述の他の助剤とは異なり、焼結温度よりもかなり低温で液相を生成するため、前述のメカニズムに加え液相焼結のメカニズムも重要になる。液相を介しての焼結ではファセット状結晶の生成がみられるが、図 4-4 の SEM 写真においても特徴的な大きな平板状の結晶粒が確認できた。Al の融点はおよそ温度 660°C程度であり、熔融した Al を介して粒子の再配列が起こる。Al の SiC に対する濡れ性はよく、例えば温度 1000°Cの場合は濡れの開始までに時間 200 秒ほど必要であるが、これは温度が高くなるにつれて短くなる[18]。従って本試験の条件では、熔融 Al は SiC に対して十分に濡れていたと考えてよい。熔融 Al は SiC の C と選択的に反応し、以下の反応が起こる[19]。



また熔融 Al は SiO_2 が存在する場合に以下のように反応する。



本研究において、温度 1500°Cまで油拡散ポンプによる真空引きにより圧力 1.0×10^{-4} Torr、つまり 1.3×10^{-1} Pa 程度まで減圧した。温度 1030°Cでの Al の飽和蒸気圧は 100Pa であり[20]、飽和蒸気圧を下回るまで減圧されていた。このことから、図 4-5 の XRD 分析において第 2 相が確認されなかったのは、添加した Al の一部が揮発し、初期の添加量よりも少なくなったためにピーク検出に十分な量の第 2 相が生成しなかったためと考えられる。また再配列による緻密化の過程においては液相が優位に作用したと考えられるが、その後、残存する Al または Al 化合物が SiC 粒子表面を覆うことにより、液相に対する物質の拡散が抑制されたものと推察される。

4.3.2 Al系助剤添加がSiC焼結体の熱伝導率に及ぼす影響

熱拡散率については図 4-8 より、助剤無添加の SiC 焼結体が最も高い値を示し、室温においておよそ $20\text{mm}^2/\text{s}$ であった。Al 添加ならびに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 添加の SiC 焼結体の熱拡散率はほぼ等しく、室温においておよそ $9\text{mm}^2/\text{s}$ であり、無添加焼結体と比較して半分以下の値となった。また、 Al_2O_3 添加 SiC 焼結体の熱拡散率は最も低く、室温において約 $7\text{mm}^2/\text{s}$ であった。試験温度が高くなるにつれて熱拡散率が小さくなる傾向はどの焼結体についても共通しており、高温域では低温域よりもそれぞれの焼結体間の熱拡散率の差は小さくなった。

室温における比熱については図 4-9 より、助剤無添加の SiC が $0.7\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ 、 Al_2O_3 添加の SiC 焼結体が $0.8\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ であり、 Al_2O_3 を添加した方が無添加よりも高い値となった。試験温度が高くなるにつれて比熱が大きくなる傾向はどの焼結体についても同様であった。しかし、Al 添加 SiC 焼結体の比熱は試験温度 600°C で不連続となり、これよりも高い温度で低下する傾向を示した。

熱伝導率については図 4-10 より、助剤無添加の SiC 焼結体が最も高い値を示し、温度 100°C で $20\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ であった。一方、 Al_2O_3 添加 SiC 焼結体が最も小さく、温度 100°C で $10\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ であったが、試験温度が高くなるにつれて熱伝導率はプラトーに向けて低下していくため、試験温度による熱伝導率の減少幅は小さかった。

以上のように得られた Al 系助剤添加 SiC 焼結体の熱特性を次のように考察した。まず、高温での比熱について、デュロン-プティの法則により高温での極限を考えると比熱は一定の値に収束する。図 4-9 より、Al 以外の助剤を用いた場合に温度上昇に伴い比熱が上昇する傾向と、上昇が緩慢になっていく様子を確認した。しかし、Al を添加した場合の比熱はこれらの傾向とは異なり、温度 600°C 付近まで上昇した後、低下した。温度 600°C 付近の不連続な挙動は、残存する Al が熔融したことによるものと考えられる。

次に熱伝導について考察する。セラミックスにおいては弾性波のエネルギーを量子化した仮想的粒子であるフォノンによる熱伝導が支配的であり、電子やフォトンの寄与は小さい。フォノンは結晶内で高温部から低温部に移動するが、その過程はランダムで気体分子の運動と同様に扱えるため、気体分子運動論から熱伝導率 K は以下の式であらわされる。

$$K = \frac{1}{3} C v l \quad (4-16)$$

ここで C は単位体積当たりの比熱、 v は平均粒子速度、 l は粒子の衝突の間における平均自由行程である。特に Debye による絶縁性結晶の熱伝導率において C はフォノンの比熱、 v はフォノンの速度、 l はフォノンの平均自由行程である。(4-16)式より熱伝導率の大きさはフォノンの平均自由行程に比例する。またフォノンの平均自由行程は幾何学的散乱とフォノン同士の散乱によって小さくなる。幾何学的散乱の要因として粒子の境界や格子欠陥、不純物相などが挙げられ、これらの因子と平均自由行程には以下のように逆数の加算性が成り立つ。

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_g} + \frac{1}{l_p} + \dots \quad (4-17)$$

幾何学的散乱は低温で重要であるが、高温においてはフォノンのもつエネルギーが大きくなるためフォノン同士の散乱が重要となる。このときの散乱は様々な格子欠陥により非調和性を生じるので散乱前後でエネルギーを損失する[21]。

図 4-10 において助剤添加により熱伝導率が小さくなった要因については、SiC に対する Al の固溶限は約 1vol%と報告されており、固溶した Al が結晶内欠陥となり熱伝導率を低下させたためと考えられる。また粒界にも Al 系化合物が生成し、フォノン散乱を起こしていると考えられる[22]。

4.4 まとめ

Al 系助剤添加が SiC の焼結性、微構造及び熱的特性に及ぼす影響について検討した。本章で得た結論を以下にまとめる。

- (1) Al 系助剤添加により相対密度 59.0~62.4%の SiC 焼結体を得られた。
- (2) Al₂O₃ 助剤については、焼結温度 1800℃は Al₂O₃ が SiC 表面に存在する SiO₂ との共晶反応を生じるには十分な温度とは言えず、緻密化に大きく寄与しなかった。
- (3) 金属 Al 助剤を添加した SiC 焼結体では大きく平板状の結晶粒が確認できた。Al が焼結温度よりもかなり低温で熔融した Al を介して粒子の再配列が起こる液相焼結のメカニズムと考えられるが、その後、Al が揮発し量が減少したことで、助剤に由来する第 2 相は XRD で確認できるほど生成しなかった可能性がある。
- (4) Al(NO₃)₃・9H₂O 助剤については、Al₂O₃ と同じメカニズムにより SiC の焼結が進行すると考えられるが、Al(NO₃)₃・9H₂O はエタノールに可溶であり、ボールミル混合により、固体の Al₂O₃ よりも SiC 原料粉末に均一に分散すると考えられる。
- (5) 試験温度 100℃において、Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の熱伝導率は、無添加 SiC 焼結体の熱伝導率の 1/2~2/3 程度の数値であった。数値の低下は粒界の第 2 相の生成や Al の固溶等の影響によるものと考えられる。

表 4-1 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の密度と気孔率

SiC 焼結体試料	密度[g/cm ³]	相対密度[%]	全気孔率[%]	開気孔率[%]
SiC (助剤添加なし)	1.66	51.8	48.2	43.0
SiC+Al ₂ O ₃	1.91	59.0	41.0	39.8
SiC+Al(NO ₃) ₃	1.94	59.7	40.3	39.7
SiC+Al	1.99	62.4	37.6	33.2

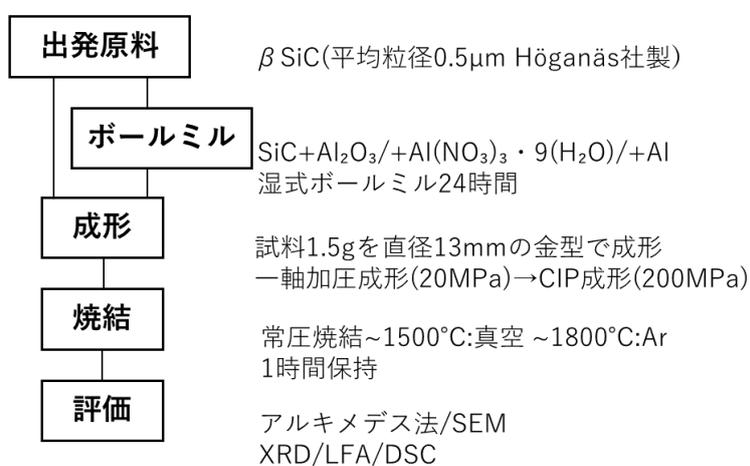


図 4-1 焼結体の作製及び評価手順

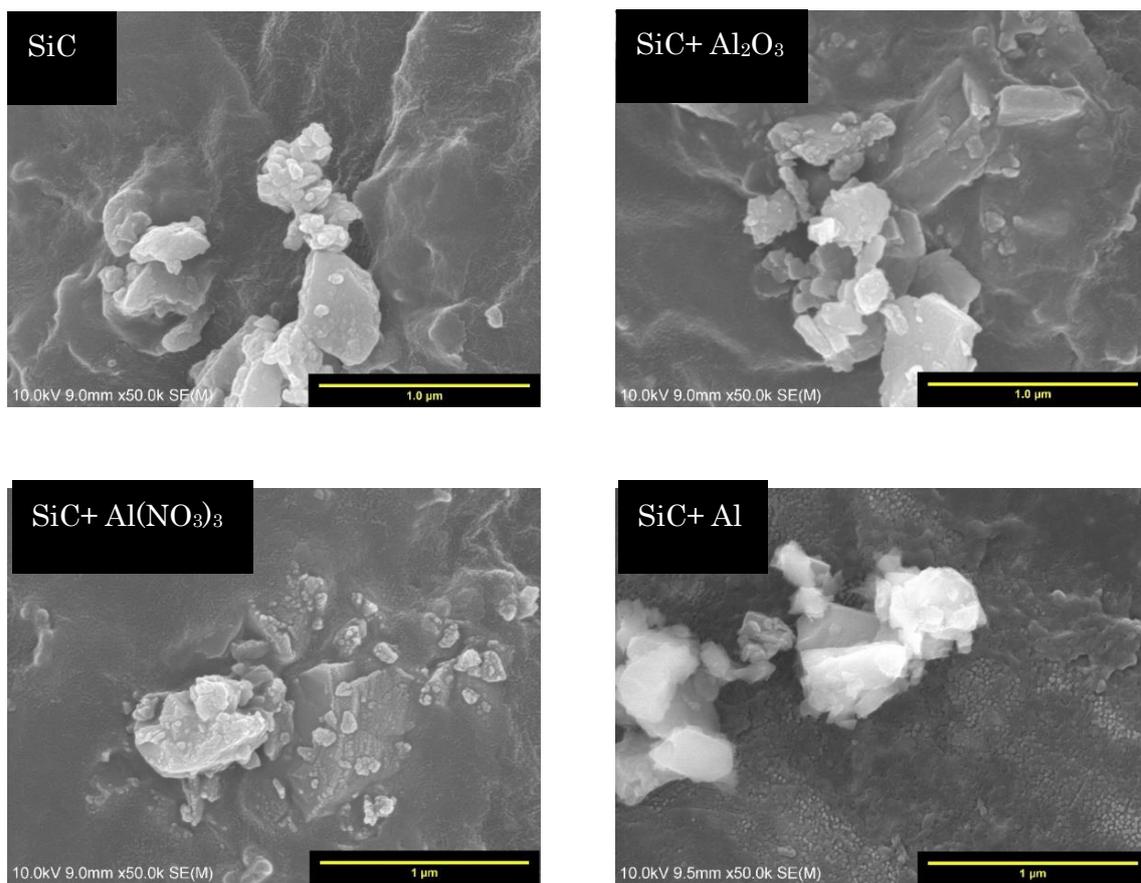


図 4-2 Al 系助剤を添加した SiC 原料粉末の SEM 写真（観察倍率 50000 倍）

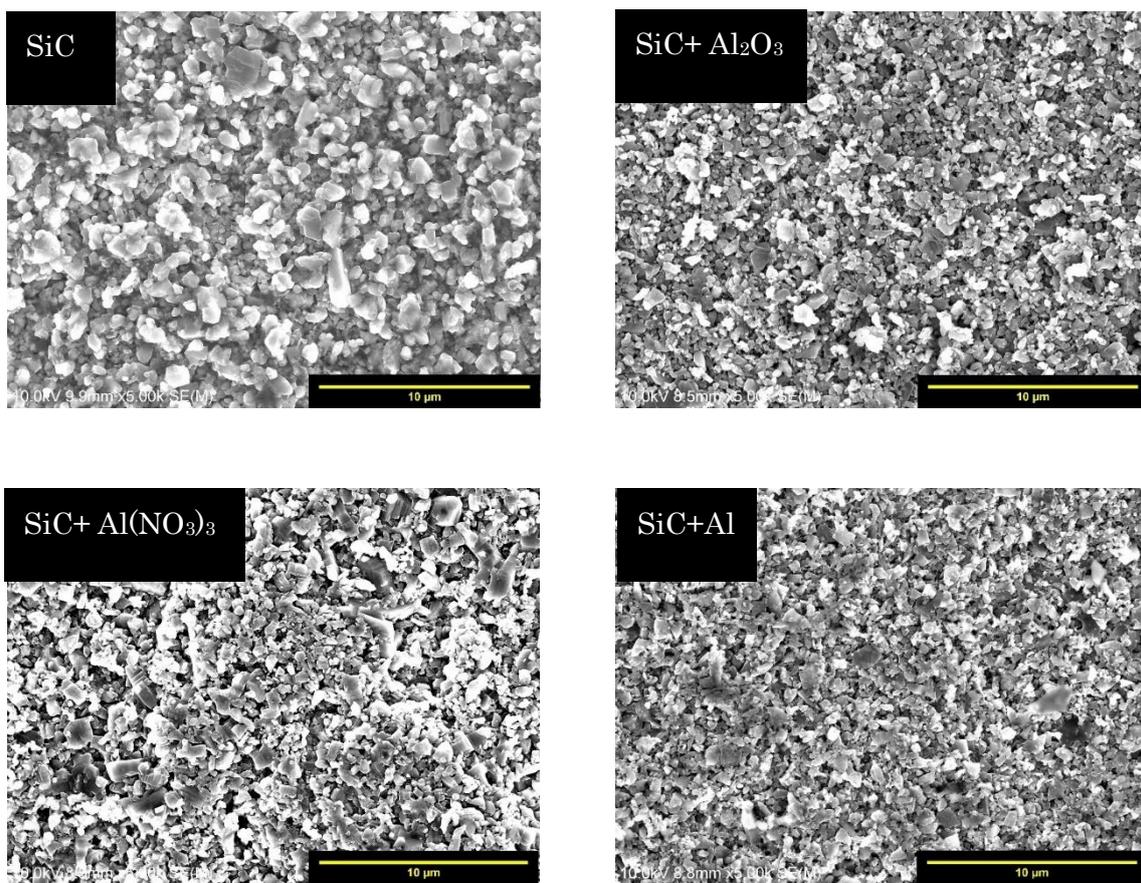


図 4-3 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体表面の SEM 写真（観察倍率 5000 倍）

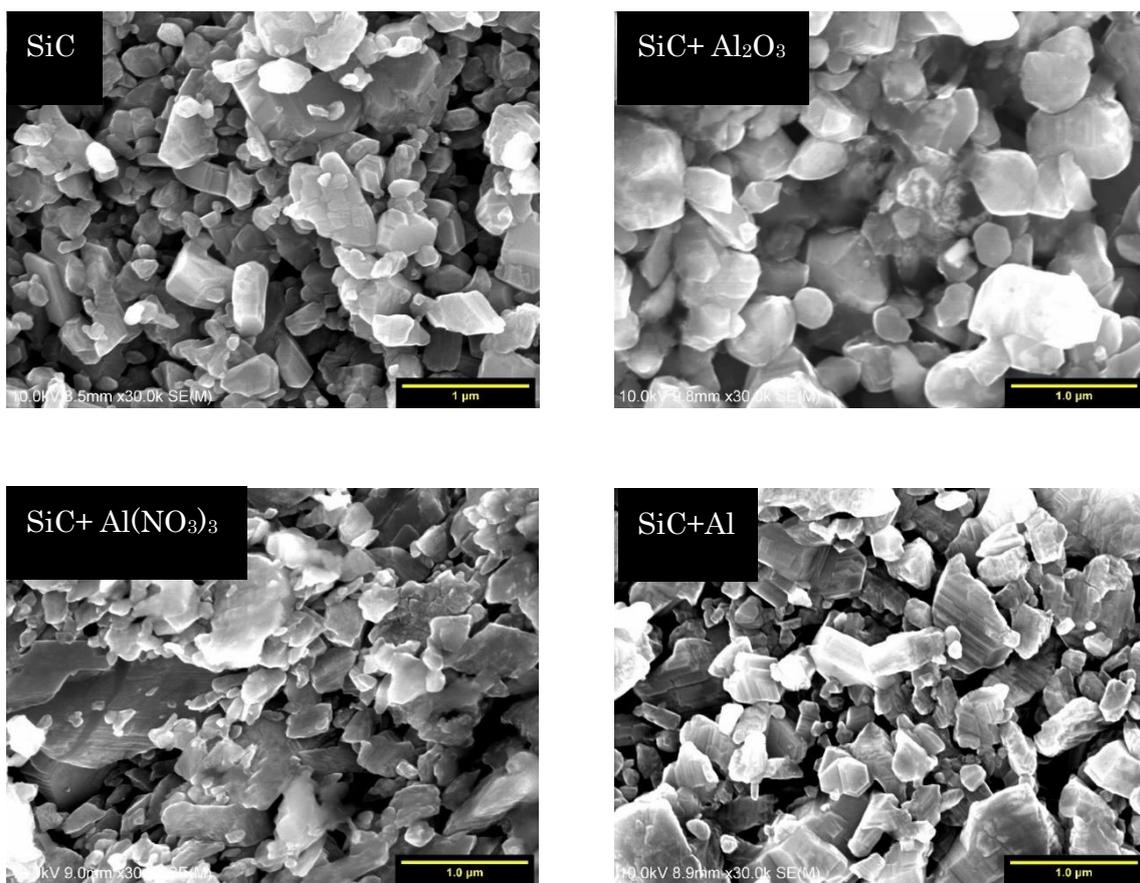


図 4-4 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体表面の SEM 写真（観察倍率 30000 倍）

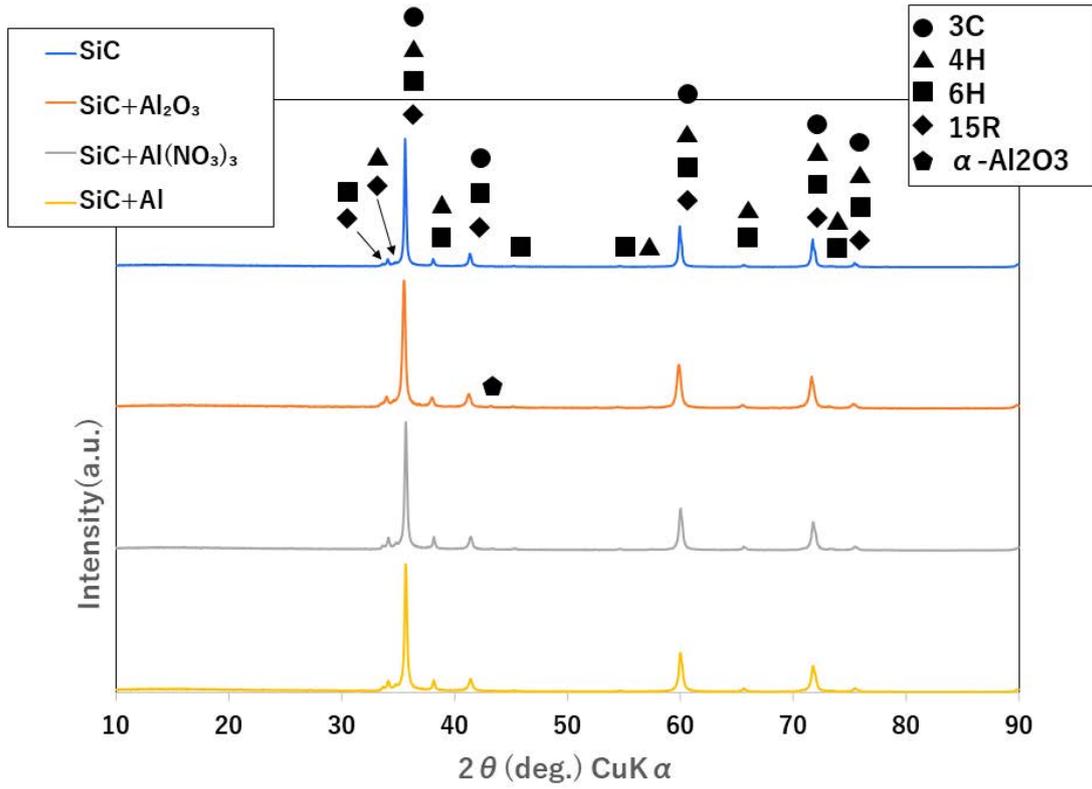


図 4-5 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の XRD パターン

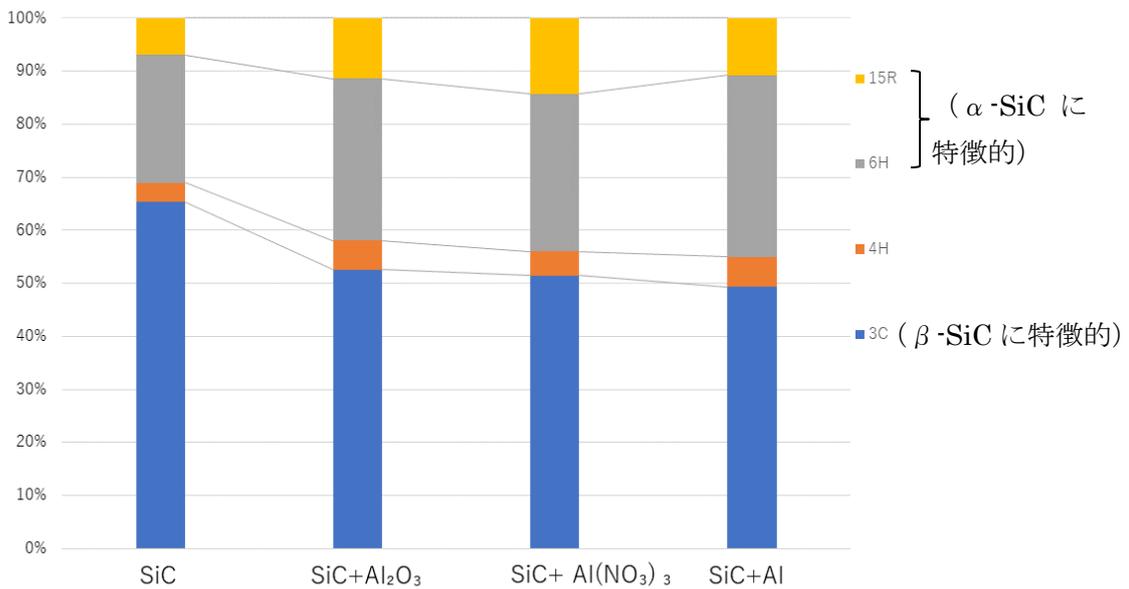


図 4-6 Ruska の多形分析により求めた Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の多形の割合

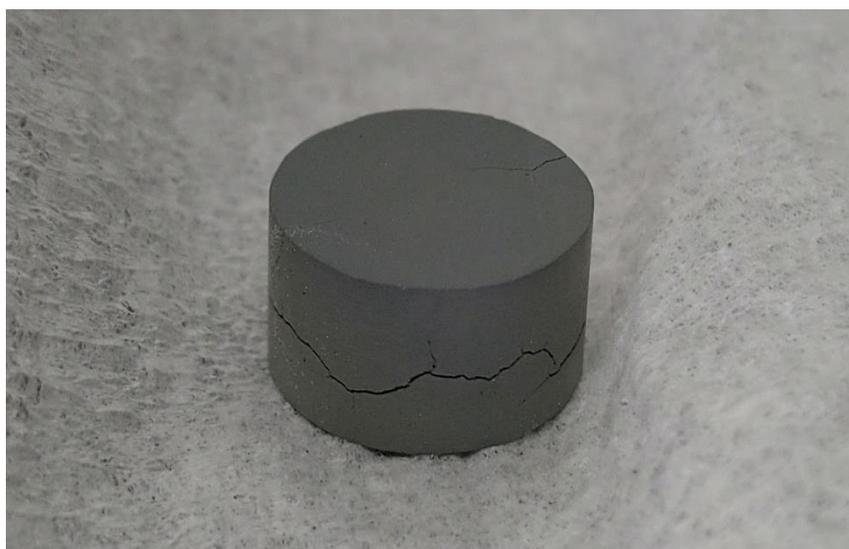


図 4-7 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加した SiC 焼結体の外観

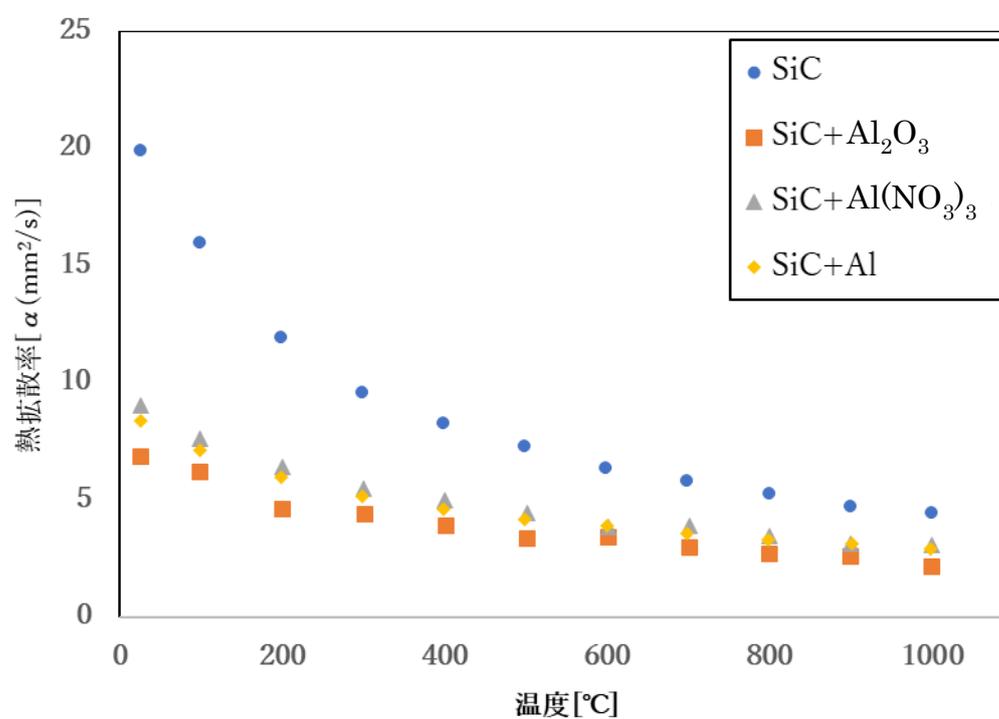


図 4-8 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の熱拡散率

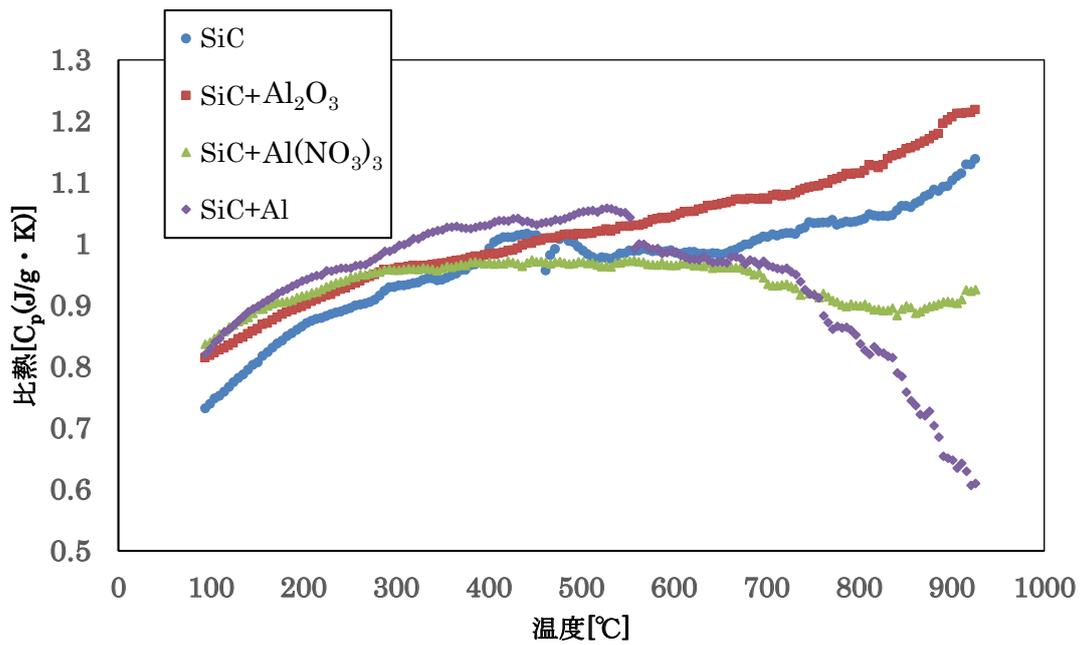


図 4-9 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の比熱

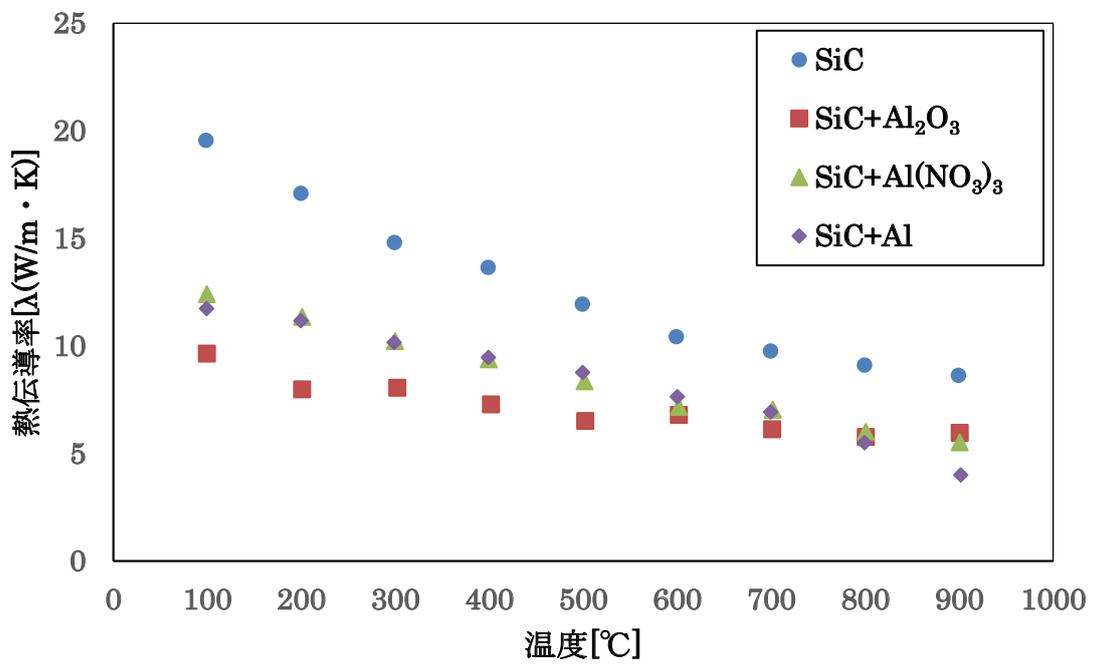


図 4-10 Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の熱伝導率

5. 結論

本研究では、高温ガス炉用 SiC 母材燃料コンパクトの作製に関する予備的検討として、SiC の燃料コンパクト母材材料としての適用性を検証するため、制約された焼結条件下において焼成条件や助剤などを変えて試作した SiC の密度や熱伝導率を測定した。その中で、焼結雰囲気が SiC の焼結性に及ぼす影響の検討、Al 系焼結助剤の添加による SiC 焼結体の焼結性と熱伝導率に及ぼす影響の検討の評価を行った。

まず、焼結雰囲気が SiC の焼結性に及ぼす影響を Ar 雰囲気、ならびに温度 1500°C まで真空中で昇温後に Ar ガス置換した条件で検討し、両条件ともに相対密度 52% 程度の焼結体が得られた。後者の条件で焼結した焼結体の開気孔率はおよそ 42% となり、前者の 45% より小さくなった。全気孔率中に占める開気孔率が小さいほど粒成長が促進されて焼結が進行したものと考えられる。温度 1800°C において焼結初期の粒子同士のネック形成を確認したが、嵩密度は $1.67\text{g/cm}^3 \sim 1.68\text{g/cm}^3$ であり、緻密化には至っておらず、焼結雰囲気による焼結性の大きな違いは確認できなかった。

つぎに、Al 系焼結助剤の添加による SiC 焼結体の焼結性と熱伝導率に及ぼす影響を検討した。Al 系助剤添加により相対密度 59.0~62.4% の SiC 焼結体が得られた。Al₂O₃ 助剤について、1800°C の焼結温度は、Al₂O₃ が SiC 表面に存在する SiO₂ との共晶反応を生じるには十分な温度とは言えず、緻密化への大きな寄与はみられなかった。金属 Al を添加した SiC 焼結体では、焼結中に焼結温度よりもかなり低い温度で液相を生成するため、液相焼結のメカニズムも重要であり、大きく平板状の結晶粒が確認できた。熔融した Al を介して粒子の再配列が起こるが、その後、Al の揮発が起こることで添加した Al 量は減少するため、助剤に由来する第 2 相を XRD で確認できなかった。Al(NO₃)₃・9H₂O 助剤については、Al₂O₃ と同じメカニズムにより SiC の焼結が進行すると考えられるが、Al(NO₃)₃・9H₂O はエタノールに可溶であり、ボールミル混合により、Al₂O₃ 添加よりも SiC 原料粉末に焼結助剤が均一に分散すると考えられる。試験温度 100°C において、Al 系助剤を添加した SiC 焼結体の熱伝導率は、無添加 SiC 焼結体の熱伝導率の 1/2~2/3 程度を示し、この低下は粒界の第 2 相の生成や Al の固溶等の影響によるものと考えられる。

本研究における制約された焼結条件下においては、SiC の十分な緻密化には至らなかった。今後は制約条件の見直しも含めた、更なる燃料コンパクトの製造条件の改善が必要である。

謝辞

本報をまとめるにあたり、実験及び日常生活において親切なご指導を賜りました東京工業大学 先端原子力研究所 Gubarevich Anna 助教ならびに今井雅三 技術支援員に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、多くのご協力ならびにご支援を頂きました、同研究所 吉田克己研究室の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] S. Saito, et al., “Design of High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR),” JAERI 1332 (1994) 247p.
- [2] K. Takamatsu, et al., “Experiments and validation analyses of HTTR on loss of forced cooling under 30% reactor power,” J. Nucl. Sci. Technol., 51 (2014) pp. 1427-1443.
- [3] 日本原子力研究開発機構, HTTR (高温工学試験研究炉) の運転再開について (お知らせ), <https://www.jaea.go.jp/02/press2021/p21073003/> (閲覧日: 2023/2/13).
- [4] 日本原子力研究開発機構, HTTR (高温工学試験研究炉) における国際共同試験の実施について (お知らせ) - 炉心冷却喪失試験の実施 -, <https://www.jaea.go.jp/02/press2021/p22013101/> (閲覧日: 2023/2/13).
- [5] 片西昌司他, 高温ガス炉ガスタービン発電システム(GTHTR300)用高燃焼度燃料の成立性評価, (I), 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 1, No. 4 (2002).
- [6] N. Mizuta, et al., “Study of SiC-matrix fuel element for HTGR”, Proceedings of 27th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-27) (Internet), 5pages, Tsukuba, Japan, May 19-24, 2019.
- [7] M. Goto, et al, “Conceptual study of an experimental HTGR upgraded from HTTR,” Proceedings of HTR2018, Warsaw, Poland, October 8-10, 2018.
- [8] M. A. Mulla, V. D. Krstic, “Pressureless sintering of β -SiC with Al_2O_3 additions,” J. Mater. Sci., 29 [4] (1994) pp.934-938.
- [9] J. Ruska, L. J. Gauckler, J. Lorenz and H. U. Rexer, “The quantitative calculation of SiC polytypes from measurements of X-ray diffraction peak intensities,” J. Mater. Sci., 14 [8] (1979) pp.2013-2017.
- [10] 田中英彦, 「焼結と粒成長理論への新しいアプローチ」, まてりあ, 48[8] (2009).
- [11] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann (著), 「セラミックス材料科学入門基礎編」, 小松和藏他 (訳), 内田老鶴圃 (1980).

- [12] 猪股吉三, 「SiC セラミックスにおける焼結助剤の進歩」, 日本学術振興会セラミック材料第 124 回委員会第 31 回会議資料(61.3.27~28), No.124-31-6-86 (1995).
- [13] 三友護, 猪股吉三, 熊埜御堂真士, 「4H-,6H-SiC の安定性に及ぼす不純物アルミニウムの影響」, 窯業協會誌, 78[7] (1970) pp.224-228.
- [14] 篠原伸広, 鈴木恵一朗, 菅野隆志, 「アルミナ添加炭化ケイ素セラミックスの焼結-2-炭化ケイ素の緻密化と粒成長挙動-」, Research Report of Asahi Glass Co., Ltd. 43[1] (1993) pp.21-33.
- [15] J. H. Welch, A New Interpretation of the Mullite Problem, Nature, 186 [4724] (1960) pp.545-546.
- [16] 舟木好右衛門, 清水義勝, 「アルミニウム塩の加熱分解によって生成する無定形アルミナの熱転移ならびに加水」, 工業化学雑誌, 62[6] (1959) pp.788-793.
- [17] 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, p.159 (2001).
- [18] 沖猛雄, 長隆郎, 日比野淳, 「SiC とアルミニウムの濡れ性およびこれに及ぼす合金添加元素 Si, Mn, Fe および Cu の影響」, 日本金属学会誌, 49 [12] (1985) pp.1131-1137.
- [19] J. C. Viala, F. Bosselet, V. Laurent and Y. Lepetitcorps, “Mechanism and kinetics of the chemical interaction between liquid aluminium and silicon-carbide single crystals,” J. Mater. Sci., 28 [19] (1993) pp.5297-5300.
- [20] R. W. Miller, “The Vapor Pressures of Some Liquid and Solid Metals”, Industrial & Engineering Chemistry, 17[1] (1925) pp.34-35.
- [21] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann (著), 「セラミックス材料科学入門応用編」, 小松和藏他 (訳), 内田老鶴圃 (1980), pp.613-621.
- [22] 竹田幸男, 中村浩介, 前田邦裕, 松下安男, 「SiC 焼結体の熱伝導率及び電気抵抗率におよぼす焼結助剤の影響」, 窯業協會誌, 95[9] (1987) pp.860-863.

付録 1 熱伝導率の測定結果

本文にて検討した SiC 母材燃料コンパクト作製プロセスを用いて、燃料コンパクト相当の大きさの SiC 焼結体を作製した。また、作製した焼結体に関して高密度、熱拡散率、比熱容量を測定し、熱伝導率を算出した。

1. 焼結体の作製

原料粉末として β -SiC（平均粒径 0.5 μ m、Höganäs 社製）を用いた。これを約 40g 秤量し、寸法 35mm \times 35mm の金型を用いて圧力 20MPa で一軸加圧成形を行った。さらに、一軸加圧成形した成形体を圧力 200MPa で CIP 成形を行った。

成形体をカーボンるつぼに入れ、真空中で、昇温速度 30°C/min で室温から温度 1500°C まで加熱し、温度 1500°C で 30 分間保持した後、Ar ガス置換を行った。Ar ガス置換後、5 分間保持した後、昇温速度 30°C/min で温度 1800°C まで加熱し、その後 1 時間保持し、炉冷した。

2. 密度及び気孔率の測定

作製した焼結体について、アルキメデス法を用いて高密度と開気孔率を測定した。はじめに、蒸留水の入ったビーカーに多孔体を浸漬し、真空引きを行った。次に、水中での質量 $W_{in\ water}$ を測定後、試料表面に付着した水を十分ふき取って、飽水質量 W_{wet} を測定した。最後に、乾燥機に入れ十分に乾燥させ、乾燥質量 W_{dry} を測定した。焼結体の高密度 ρ_{bulk} 及び焼結体の開気孔率 P_{open} を以下の式により求めた。

$$\rho_{bulk} = \frac{W_{dry}}{W_{wet} - W_{in\ water}} \times \rho_{water} \quad (A1-1)$$

$$P_{open} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet} - W_{in\ water}} \quad (A1-2)$$

また、真密度 ρ_{true} (3.2 g/cm³) と高密度から、相対密度 $\rho_{relative}$ と全気孔率 P_{all} を以下の式により求めた。

$$\rho_{relative} = \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{true}} \quad (A1-3)$$

$$P_{all} = 1 - \rho_{relative} \quad (A1-4)$$

3. 焼結体の熱特性

焼結体の熱特性の評価として、レーザーフラッシュ装置 (LFA457、NETZSCH 社製) を用いた熱拡散率の測定、ならびに示差走査熱量測定装置 (DSC: Differential Scanning Calorimeter、DSC4043F、NETZSCH 社製) を用いた比熱の測定を行った。熱拡散率、比熱及びアルキメデス法により測定した嵩密度から熱伝導率を算出した。

試料の熱拡散率は以下のように測定した。初めに、焼結体の直径が 10mm になるように研磨盤で試料外周を整えた後、試料高さが 2mm になるようにダイヤモンドカッターを用いて焼結体を切り出した。切り出した焼結体の両面を研磨した後、イオンスパッタ装置を用いて試料表面の両面に Pt-Pd コートした。Pt-Pd コート上にカーボンスプレーを軽く吹き付け黒化処理を行った。表面を黒化処理した試料を SiC ホルダーに入れ、レーザーフラッシュ装置にセットした。表面にキセノンフラッシュランプによるパルス照射を照射して試料裏面の温度変化を測定することで熱拡散率 α [mm²/s]を求めた。具体的には温度上昇曲線から得られるハーフタイム $t_{1/2}$ と試料の厚さ d から以下の式により熱拡散率 α を求めることができる。

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (\text{A1-5})$$

熱拡散率の測定は Ar 雰囲気下で室温及び温度 100°C から 1000°C まで、温度幅 100°C 毎に 3 回ずつ測定した。

また、試料の比熱は以下のように測定した。まず、焼結体から直方体を切り出し、研磨により標準試料と同程度の体積になるように加工した。標準試料として直径 5.2mm、高さ 0.5mm の円柱状のサファイアを使用した。

比熱測定はバックグラウンド測定、標準試料測定及び試料測定の 3 回を 1 回の測定とし、これを各試料について行った。内部が Al₂O₃ でコーティングされた Pt-Rh+Al₂O₃ パンに測定試料を入れ、比熱測定を行った。測定は Ar 雰囲気で行った。測定温度プログラムは、室温で 30 分保持後、昇温速度 10°C/min で温度 1050°C まで昇温した後に 30 分間保持し、温度 1050°C から 900°C まで速度 20°C/min で降温した後、自然放冷した。この測定で得られた DSC カーブから比熱 C_p [J/g・K] を求めた。DSC は加熱や保温に伴う試料の吸収発熱を単位時間 dt あたりで測定する装置である。一定圧力下において、この試料への熱の出入り Δq はエンタルピーの変化 dH に等しい。昇温速度 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_p$ と試料質量 w は定数であるため、単

位時間当たりの熱の出入りはエンタルピーを温度で微分したものの $\left(\frac{dH}{dT}\right)_p$ に比例する。このエ

ンタルピーを温度で微分したものが比熱容量であることから、DSC の測定結果より比熱を求めることができる。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\Delta q}{dt}\right)_p &= \left(\frac{dH}{dt}\right)_p \\
 &= \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dt}\right)_p \quad w \\
 &\propto \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \\
 &= C_p
 \end{aligned}
 \tag{A1-6}$$

試料の熱伝導率 λ [W/m·K]は、嵩密度 ρ 、熱拡散率 α 及び比熱 C_p を用いて、以下の式により求めた。

$$\lambda = \rho \alpha C_p \tag{A1-7}$$

作製した SiC 試験片について、図 A1-1 に熱拡散率、図 A1-2 に熱伝導率、図 A1-3 に比熱のグラフを示す。また、これらの熱物性の値を表 A1-1 に示す。

Table A1-1 Thermal properties of SiC specimens.

Temperature [°C]	Specific heat [J/g/K]	Thermal diffusivity [mm ² /s]	Thermal conductivity [W/mK]
26.4	0.708	22.22	26.898
100.3	0.89	16.816	25.594
201.7	0.972	12.804	21.274
301.5	1.021	10.409	18.169
402.3	1.05	8.795	15.793
502.2	1.049	7.625	13.673
601.4	1.113	6.773	12.894
700.2	1.068	6.115	11.165
800.3	1.095	5.542	10.378
901	1.035	5.005	9.574
999.9	1.119	4.673	8.941

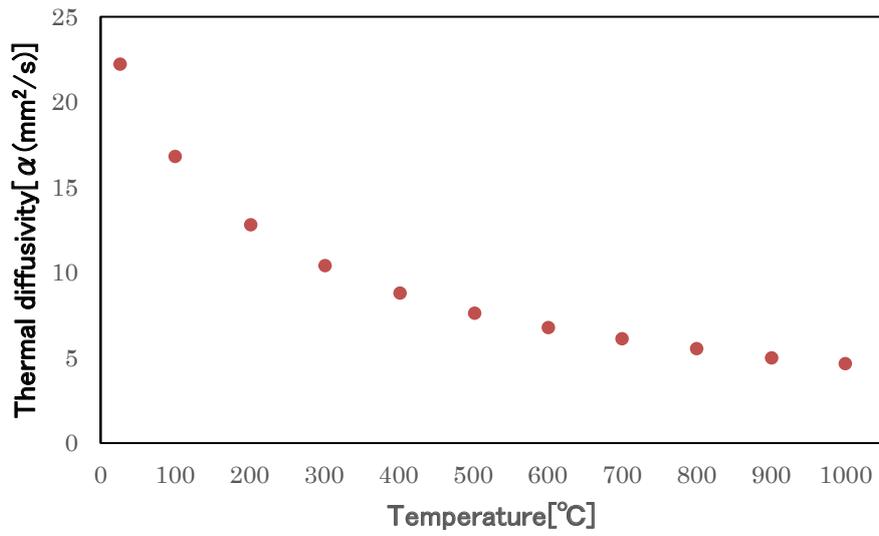


Figure A1-1 Thermal diffusivity of SiC specimen.

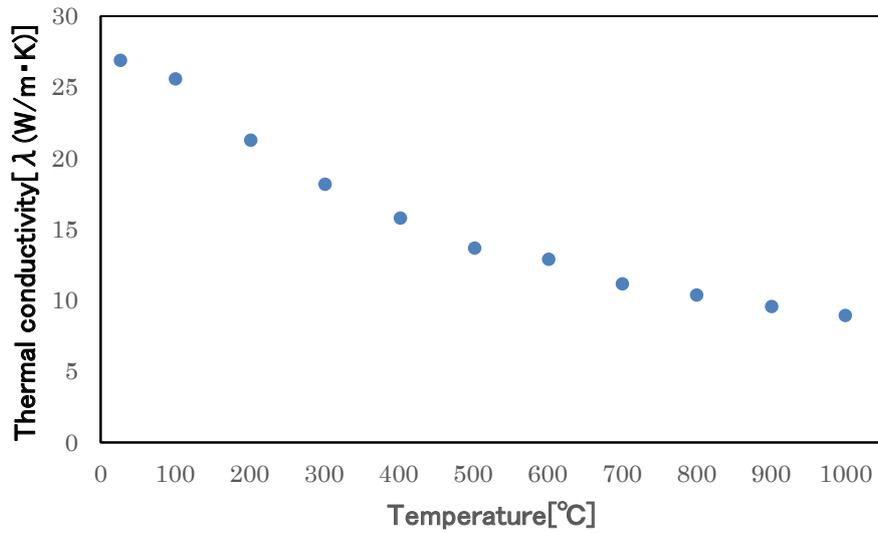


Figure A1-2 Thermal conductivity of SiC specimen.

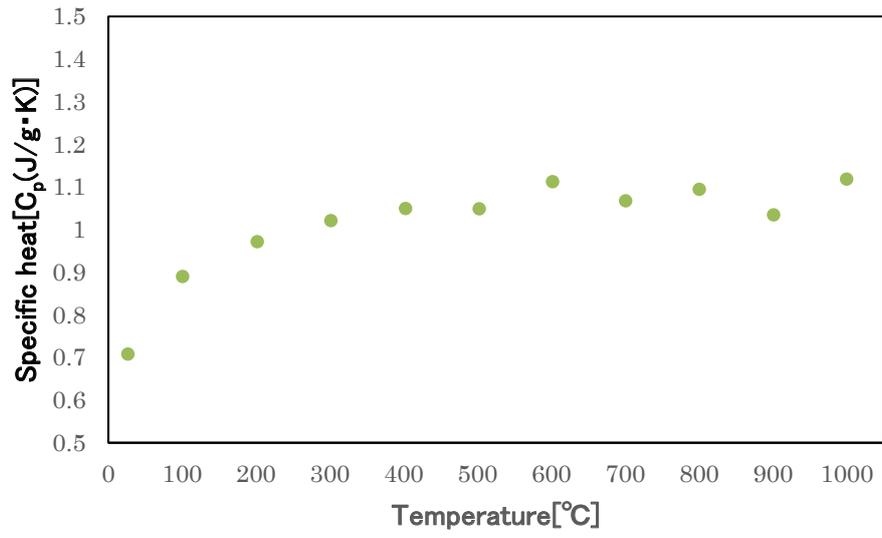


Figure A1-3 Specific heat of SiC specimen.

付録2 Ruska の方法による SiC 多形の存在割合の評価

X線回折チャートから Ruska の方法[9]により SiC 多形の存在割合を算出する方法について述べる。評価する SiC 焼結体を 3C、4H、6H 及び 15R の完全な結晶粒子の混合物で、結晶は相互に X 線的に干渉しないと仮定する。1 つの単結晶の X 線回折ピークの理論強度は以下の式で与えられる。

$$I_n = m|F|^2 \cdot LP \cdot V^{-1} \quad (\text{A2-1})$$

ここで理論強度 I_n は単位胞あたりで規格化した値である。また m は種々の物理定数、 F は結晶の構造因子、 LP はローレンツ因子と偏光因子、 V は結晶の単位胞の体積である。(A2-1)式により SiC のそれぞれの多形の各ピークの理論強度を算出できる。この方法では表 A2-1 に示す SiC の代表的な 4 本のピークを用いる。各ピークによって各多形にかかる係数 $a(15R)$ 、 $b(6H)$ 、 $c(4H)$ 、 $d(3C)$ を成分とした行列 X と、XRD 測定によって得た 4 つのピークのカウント数 $Y_1 \sim Y_4$ を成分とした行列 Y を定める。これにより以下の方法で多形の定量分析ができる。

$$X = \begin{pmatrix} d \\ c \\ b \\ a \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{pmatrix} \quad (\text{A2-2})$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 19.4 & 11.2 \\ 0 & 38.9 & 0 & 26 \\ 100 & 25.1 & 59.2 & 31.1 \\ 0 & 34.1 & 18.1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A2-3})$$

$$Y = AX \leftrightarrow X = A^{-1}Y \quad (\text{A2-4})$$

X線回折の結果(図 3-5)にもとづく評価の結果、図 A2-1 のように原料粉末では β -SiC (3C) の割合が 60%程度、 α -SiC (6H を主とし、6H から派生した 15R を一部含む) の割合が 40%程度であり、焼結によって生じる 6H (α -SiC) と 4H の増加は示されたものの、 α -SiC 相の (6H と 15R の合計) 割合としては、原料粉末と比較して変化がみられなかった。その原因のひとつとして、6H (α -SiC) の存在割合を評価する上で図 3-5 の X 線回折ピークカウント数が小さすぎた可能性が考えられる。

結論として、 β -SiC が α -SiC へ相転移した可能性についてはデータが少なく論証に至らなかったものの、本手法は焼結によって生成する様々な SiC 多形の存在確率の傾向を推測する一助になる。

表 A2-1 SiC 多形分析における Ruska の計算値[6]

回折ピーク 2θ (deg.) CuKα	各多形からの強度			
	3C(d)	4H(c)	6H(b)	15R(a)
34.1	0	0	19.4	11.2
34.9	0	38.9	0	26
35.8	100	25.1	59.2	31.1
38.3	0	34.1	18.1	0

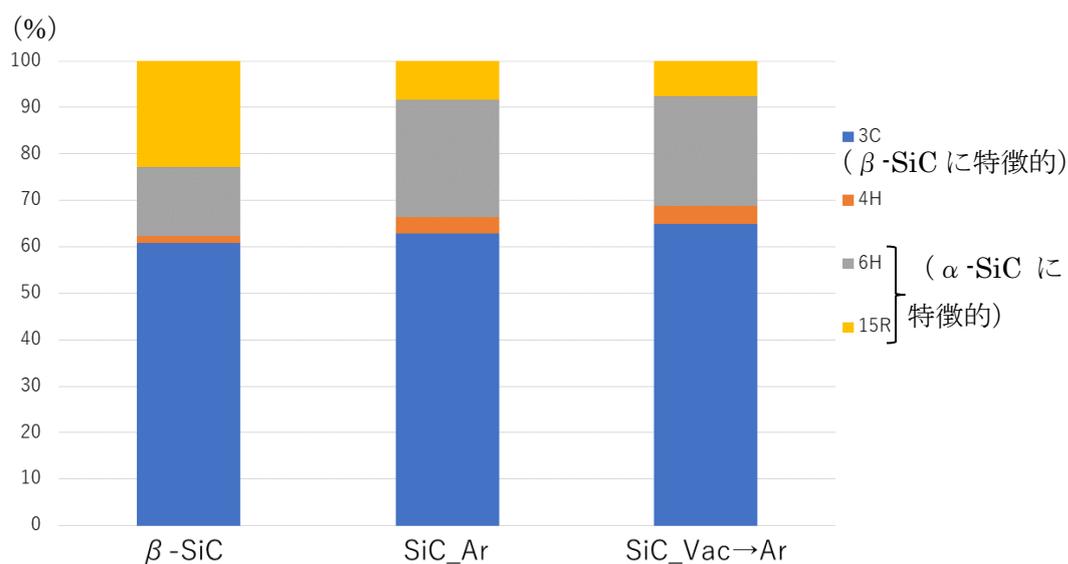


図 A2-1 Ruska の方法により求めた異なる焼結雰囲気で作製した SiC 焼結体の多形の割合 (焼結前の原料粉末: β-SiC、条件①: SiC_Ar、条件②: SiC_Vac→Ar)

This is a blank page.

