

第14回若手科学者に
よるプラズマ研究会
2011年3月7日、JAEA

SiC/SiC複合材料の特徴と 核融合炉への適用

京都大学 エネルギー理工学研究所
檜木 達也

本講演の概要

- 原子力分野におけるSiC/SiC複合材料の応用
- SiC材料の照射効果
- SiC/SiC複合材料の作製技術開発
- SiC材料のW被覆技術開発
- まとめ

原子力分野におけるSiC/SiC複合材料の応用

SiC/SiC複合材料

SiCセラミックス・・・数あるエンジニアリングセラミックスの中でも特に優れた基礎物性

- ・軽量
- ・耐熱性(高温強度)
- ・耐摩耗性(高硬度)
- ・化学的安定性(耐酸化, 耐食性)
- ・高熱伝導率, 低熱膨張率
- ・低誘導放射化, 低崩壊熱
- ・耐照射特性(寸法安定性、強度)

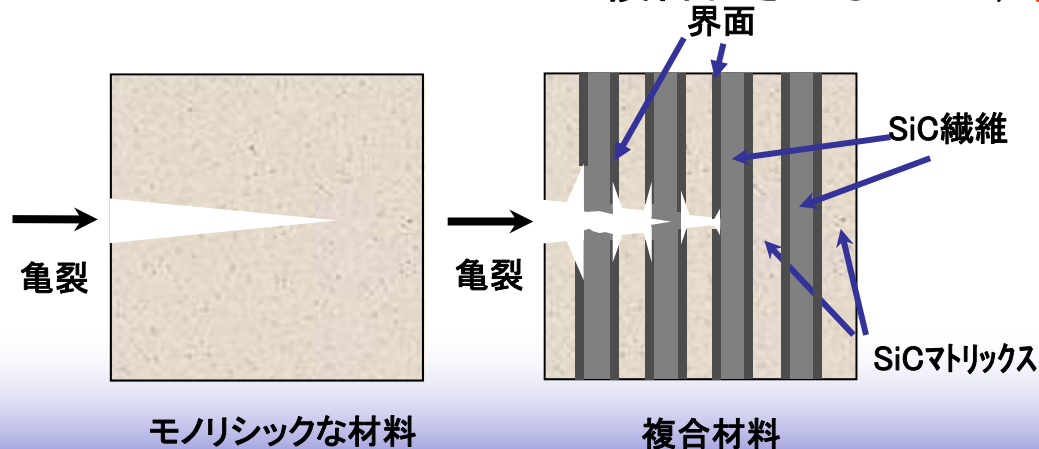


耐熱性・耐環境性材料としての潜在的に優れた資質から積極的利用

最大の弱点: セラミックス独特の脆弱性(= 構造材料としては致命的!)

SiC/SiC複合材料

・・・脆弱なSiCセラミックスに高強度・高剛性のSiC長繊維を複合化させることで, 靱性・信頼性向上(= 構造材として魅力)



特に第三相としての界面相の導入によりクラックの高度な制御が可能

破壊靱性向上のメカニズム

Materials Challenge for Advanced Nuclear Energy System

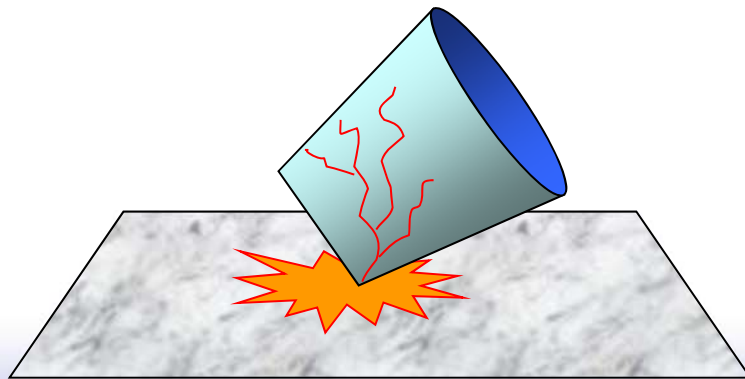
Ceramic Matrix Composites (CMCs)

- *High strength & modulus*
- *High temperature stability in oxidative environments.*
- *Very brittle in nature*
- *Improvement in fracture resistance (Fiber reinforcement...)*

Metals and Ceramics are quite different materials
Ceramic Composites are also very different materials

It is dangerous to try to understand from simple analogies

Ceramics

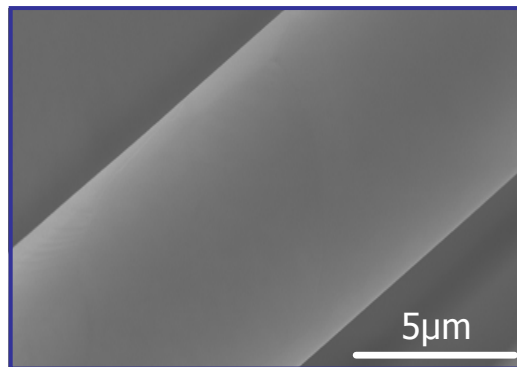


CMCs

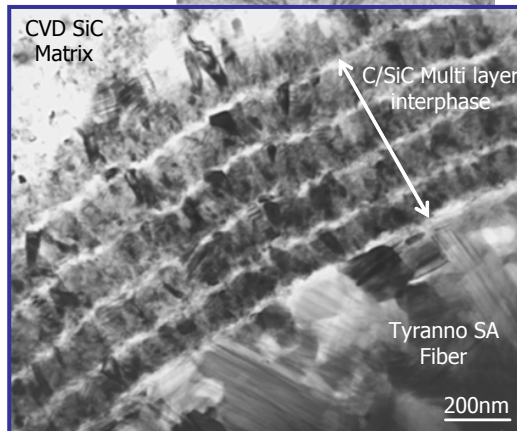


ナノテクノロジーによるSiC/SiC複合材料開発

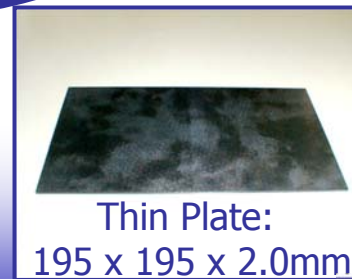
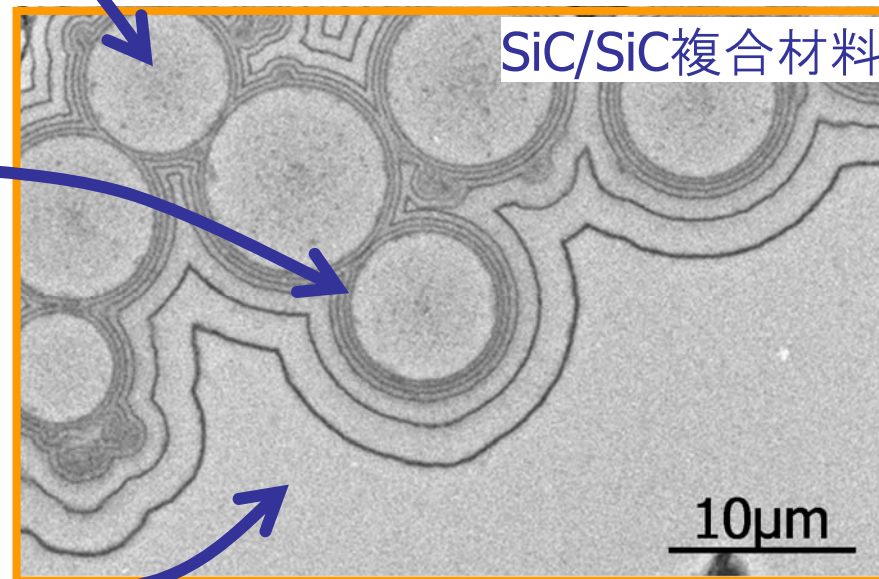
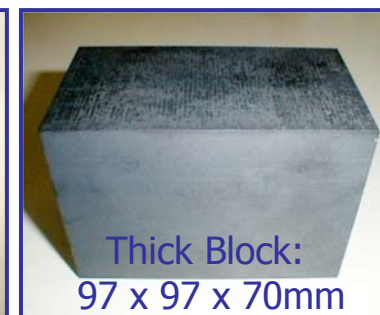
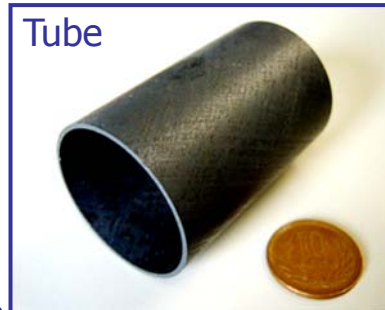
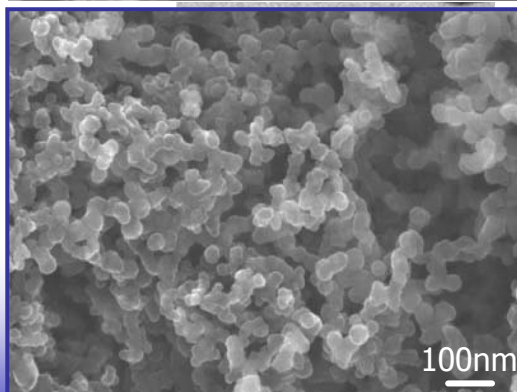
SiC繊維
(Tyranno SAK)
繊維径：7 μ m



F/M界面
(多層C/SiC)
C層：20nm
SiC層：100nm



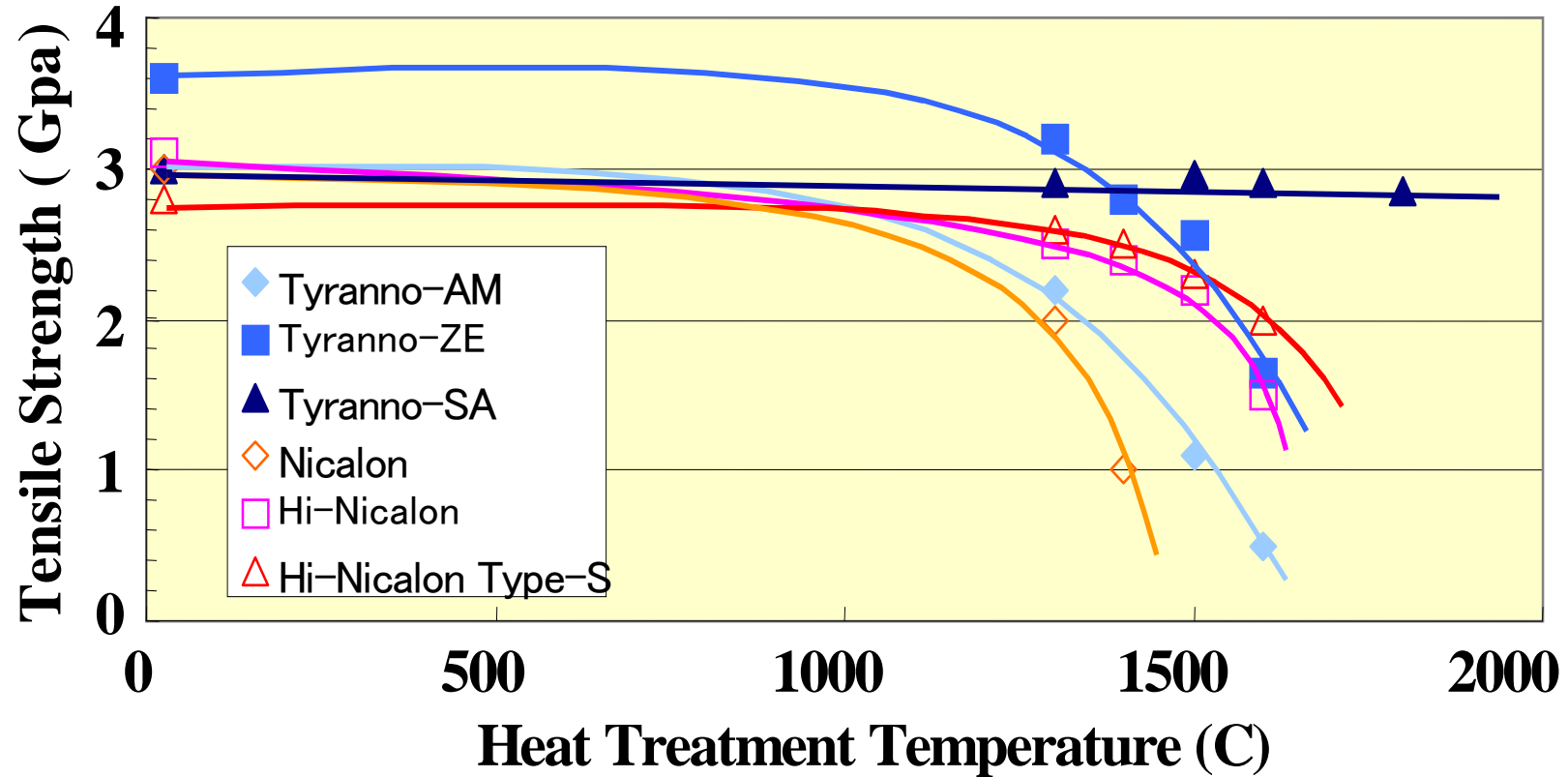
SiCマトリックス
(NITE原料粉末)
原料粒径：30nm



Properties of SiC (-based) Fibers

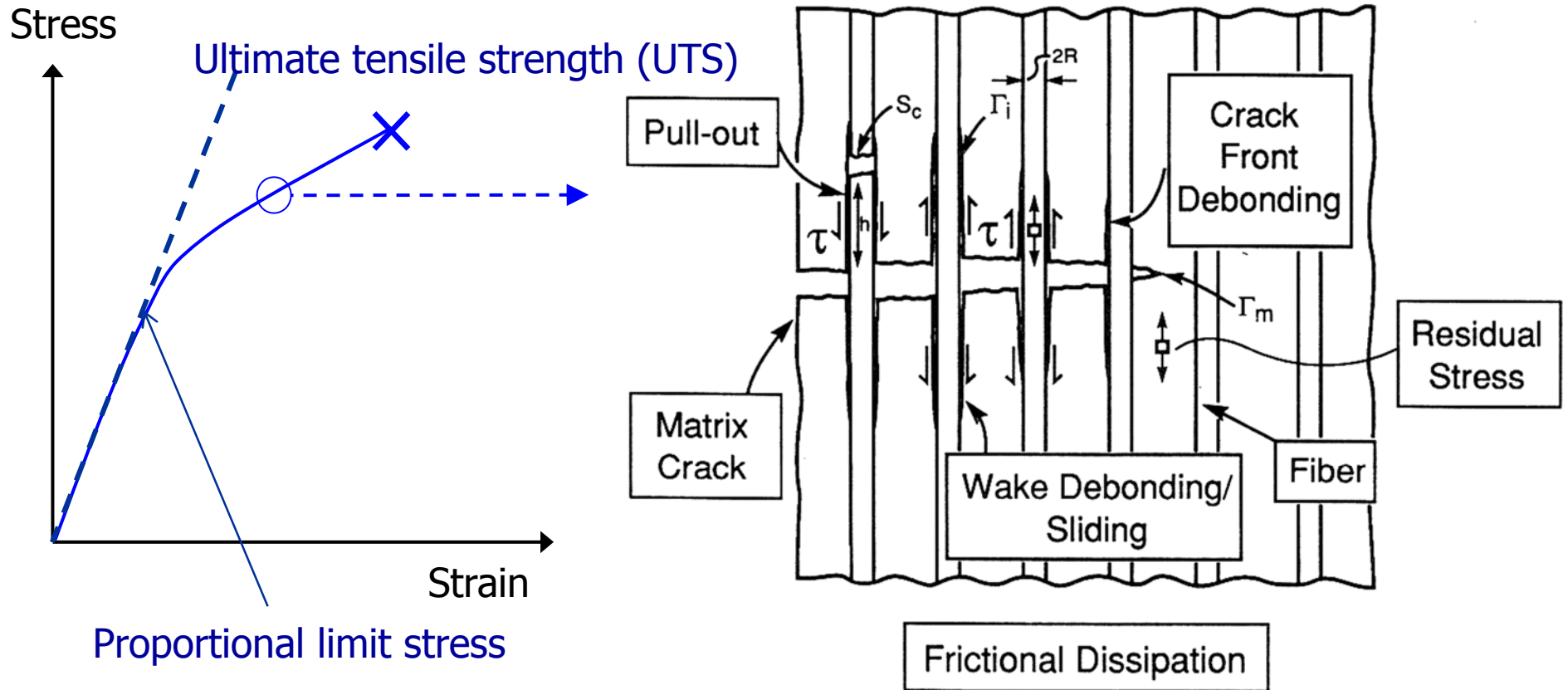
SiC Fiber	C/Si Atomic Ratio	Oxygen Content (wt%)	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (Gpa)	Elongation (%)	Density (Mg/m3)	Diameter (μm)
Nicalon	1.31	11.7	3.0	220	1.4	2.55	14
Tyrrano Lox M	1.37	11	3.3	187	1.8	2.48	11
Hi-Nicalon	1.39	0.5	2.8	270	1.0	2.74	14
Tyranno TE	1.59	5.0	3.4	206	1.7	2.55	11
Hi-Nicalon Type-S	1.05	0.2	2.6	420	0.6	3.10	12
Tyranno SA	1.08	<1	2.8	380	0.7	3.10	10, 7.5

High Temperature Properties of SiC fibers



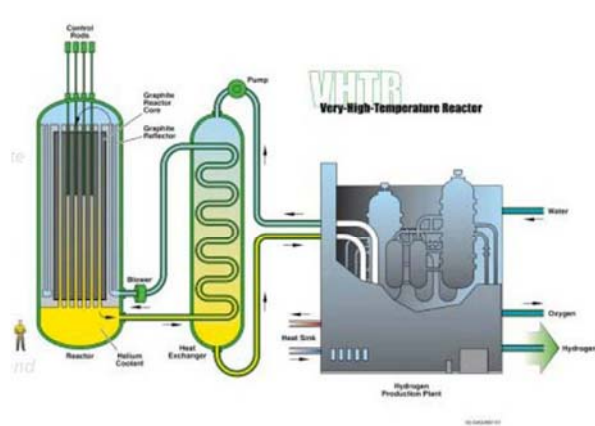
Crystallinity →
Stoichiometry →
Reduction in excess Oxygen →

Fracture Mechanics of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites (CFCCs)

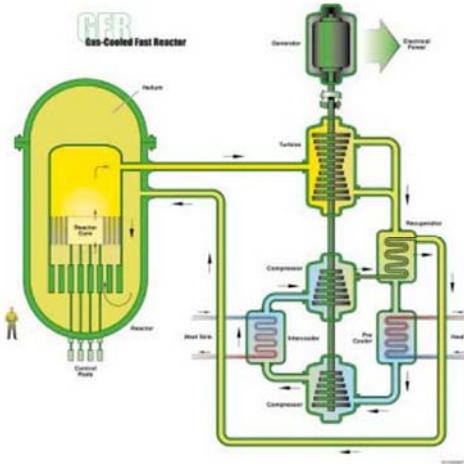


SiC/SiC Composites

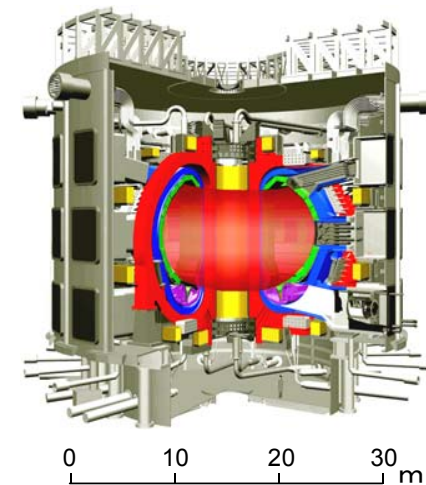
- SiC/SiC composites are considered as attractive structural materials in fission and fusion energy systems
 - High Temperature properties, High Heat Flux resistance, Radiation Damage tolerance
 - can provide intrinsic safety features to the systems



- VHTR / NGNP
 - Control rods
 - Control rod supports
 - HX



- GFR
 - Core structures
 - Fuel pins
 - HX



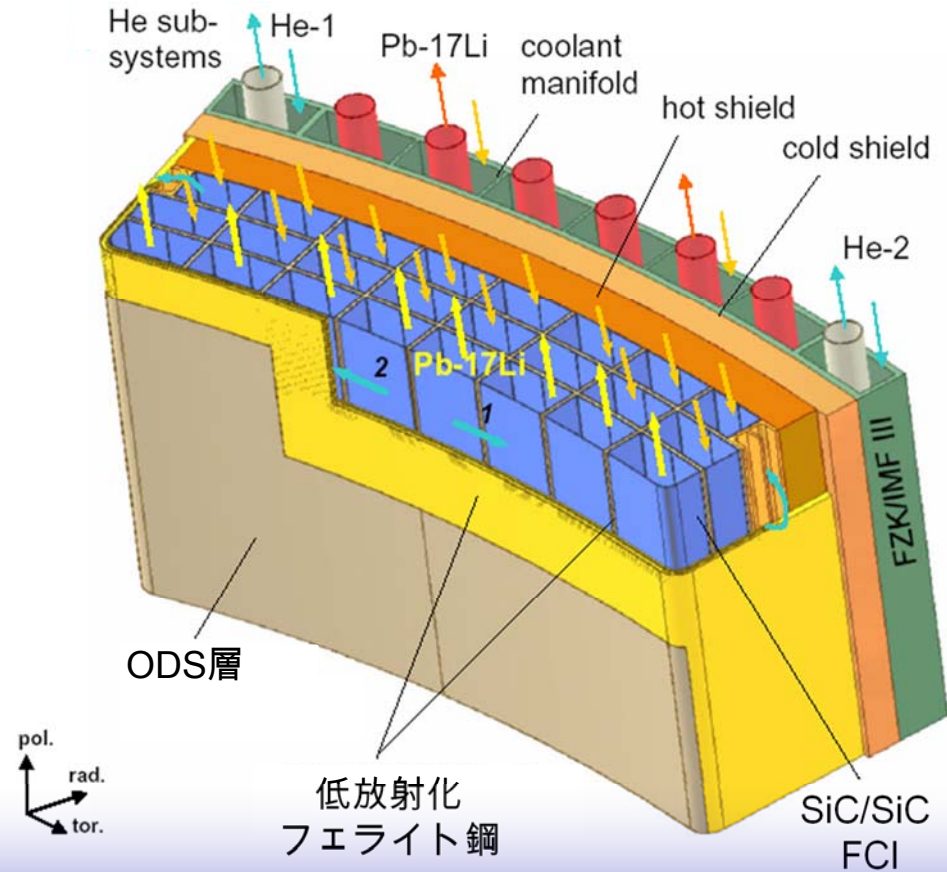
- Fusion
 - Blanket structures
 - Blanket channel liners
 - Diverters

FCIの特徴

構造材料として工業的に信頼性の高い鉄鋼材料を用いながらも、その内側に高温で使用可能な炭化珪素(SiC)等のインサート材を入れることにより、鉄鋼材料の使用可能温度を超えるような温度域での液体金属を用いることができる。

FCIに求められる材料特性

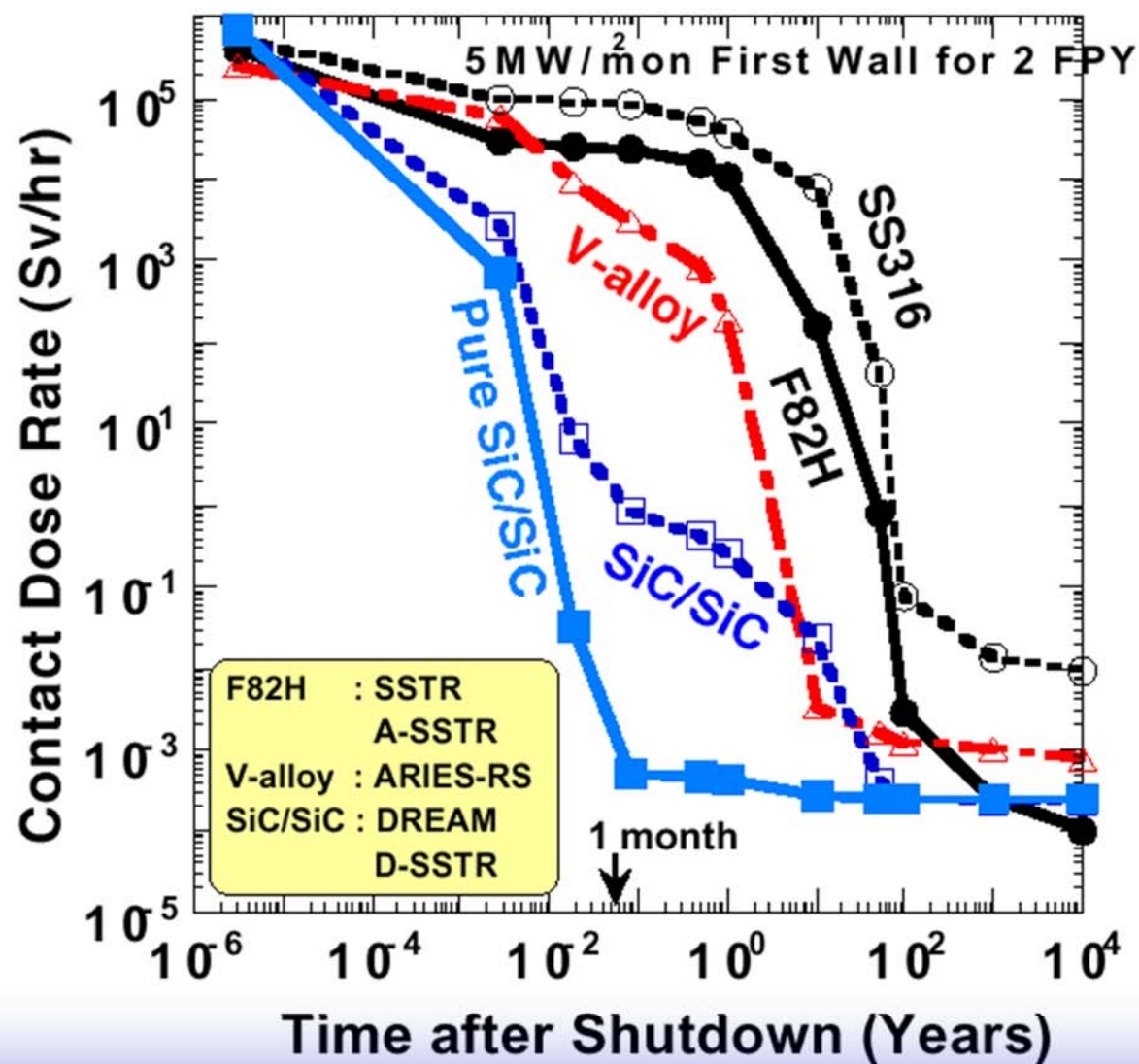
- MHD圧損を低減させるための低い電気伝導度
- 高温の液体金属の熱を外側の鉄鋼材料の耐えられる温度に下げするための低い熱伝導度
- ヘリウム冷却システムへのトリチウム透過を減らすための低いトリチウム透過性
- 液体金属が入り込んで電気伝導度等の特性の変化を避けるための緻密性
- 高温の液体金属に対する耐腐食性
- 核融合中性子照射環境下で上記の健全性を維持できる耐照射特性
- 「箱」形成のための加工技術や接合技術



次世代原子炉システムに求められる材料特性

- 低放射化特性
 - 短い時間で処理、または再利用できる

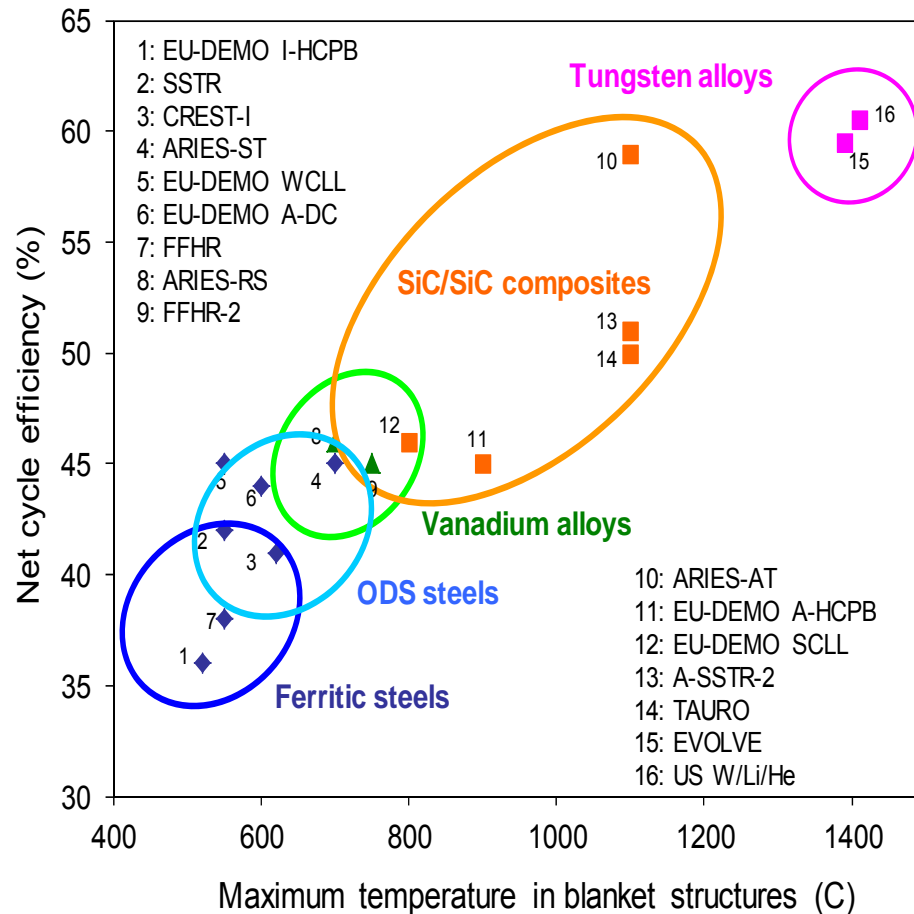
核融合炉候補材料の放射能減衰特性



次世代原子力システムに求められる材料特性

- 低放射化特性
 - 短い時間で処理、または再利用できる
- 高温特性
 - 高エネルギー変換効率、核熱利用

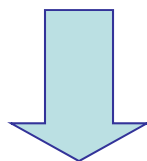
それぞれの核融合炉候補材を用いた場合の 冷却温度と熱変換効率の関係



- Advantages
 - Elevated temperature strength
 - Irradiation damage tolerance
 - Corrosion resistance
 - Low activation / low decay heat
- Risks
 - All risks associated with new material deployment
 - ❖ *These risks are shared with other industries*
- R&D status
 - Conventional materials (CVI, PIP, MI) are commercialized
 - Extensive characterization & test standard development underway
 - Cost limits applications
 - Proposed applications for energy, transportation, aerospace and defense industries (Fusion is the most demanding)

次世代原子炉システムに求められる材料特性

- 低放射化特性
 - 短い時間で処理、または再利用できる
- 高温特性
 - 高エネルギー変換効率、核熱利用



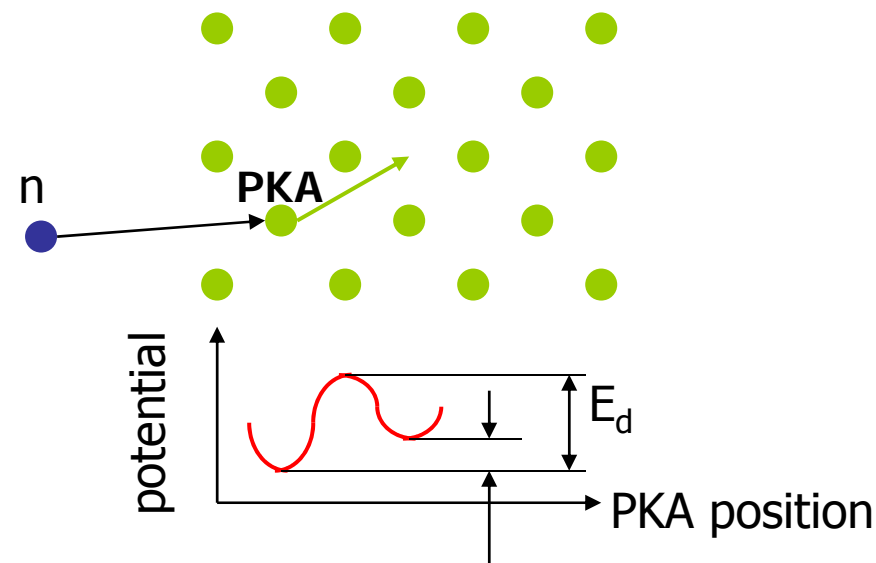
金属材料→セラミックス材料

- 耐照射特性
 - 寸法安定性、強度安定性

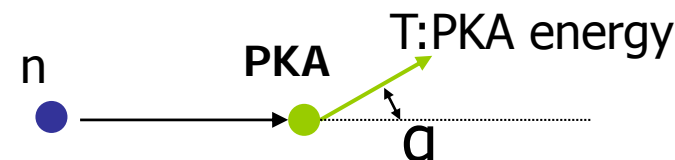
SiC材料の照射効果

原子のはじき出し損傷モデル (Kinchin-Pease Model)

- $N =$ 原子のはじき出し数
= $T / 2E_d$
 - $T =$ 中性子から衝突された原子に与えられたエネルギー (PKA energy)
 - $E_d =$ はじき出しのしきいエネルギー
- 炭素の場合:
 - $E_d = 25 \text{ eV}$
 - $T = 4 M_C M_n / (M_C + M_n)^2 \cdot E_n \cdot \cos^2 \alpha$
= $\sim 4 \text{ MeV}$ per neutron collision
 - $N = 4 \text{ MeV} / 2 / 25 \text{ eV} = 80,000$
 - \rightarrow 80,000 の原子が1回の衝突ではじき出される



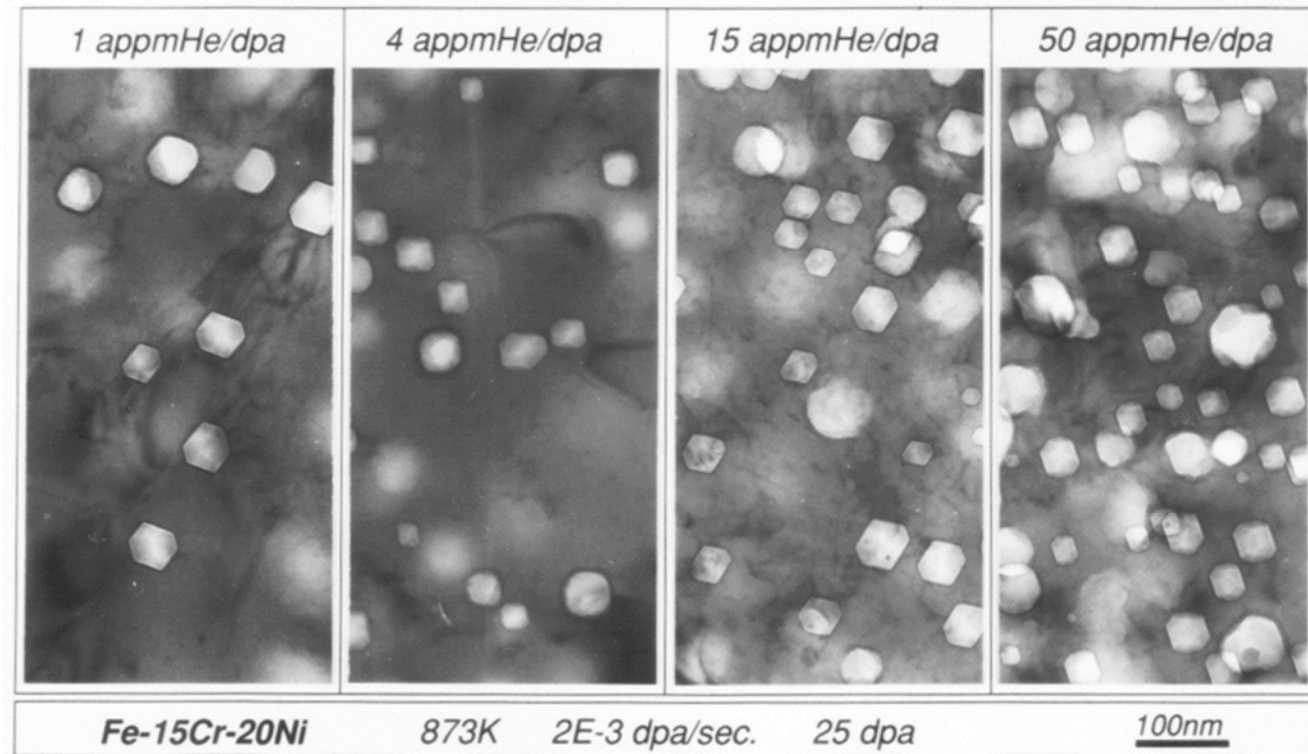
Formation energy of Frenkel defect



中性子照射による材料の膨張例



Neutron-induced swelling of V-alloys (H. Matsui, et al.)

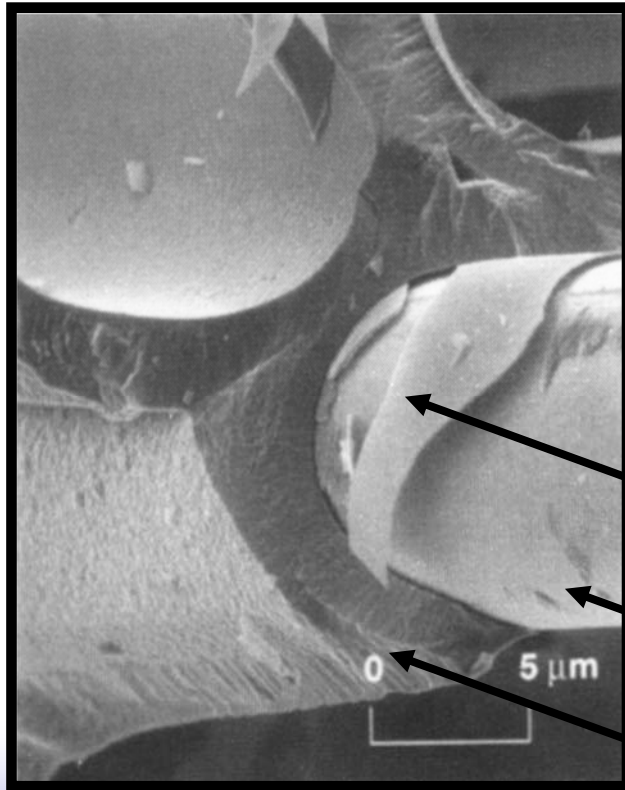


Cavity production in stainless steel by ion irradiation

SiC/SiC複合材料の照射研究

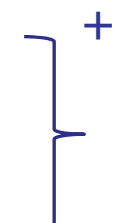
SiC/SiC複合材料は原子力材料としては、最も遅く研究が始まった材料だが、最も潜在能力の高い材料である。

低放射化特性 - 優れた高温特性



複合材料の強度特性

- 繊維
- マトリックス
- 繊維/マトリックス界面



中性子照射

強度特性

+

スウェリング挙動

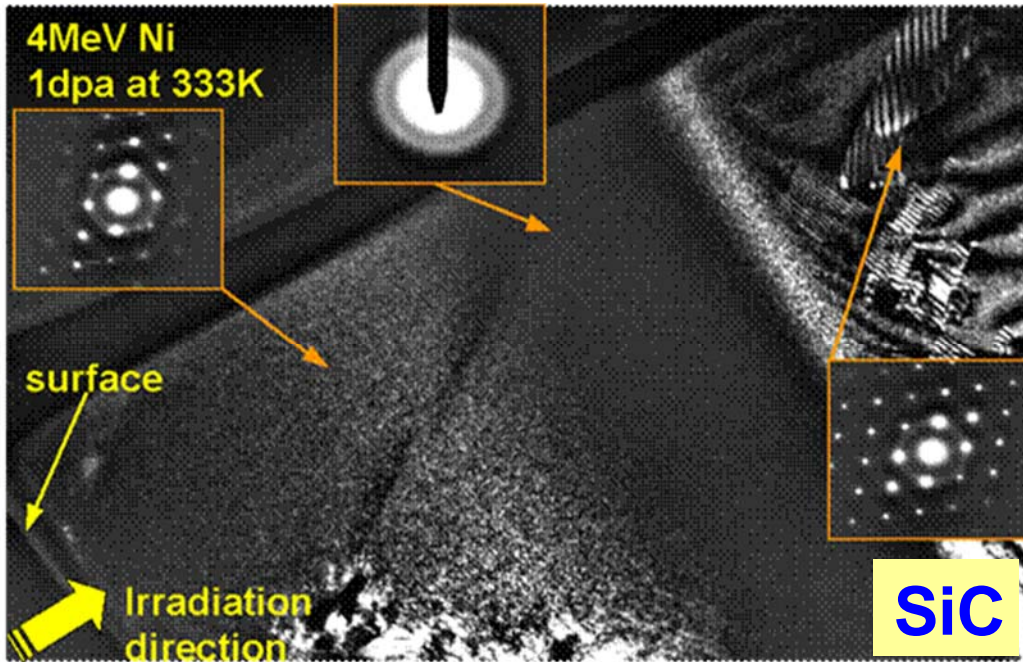
Interphase

Fiber

Matrix

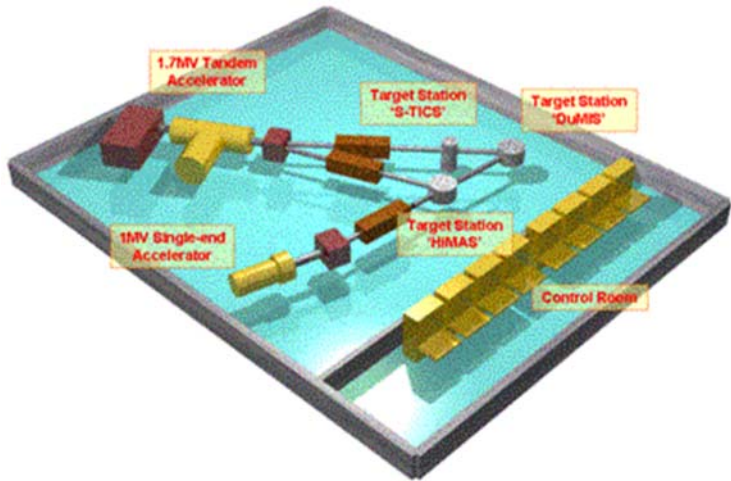
- DuET -

for advanced multiple beam irradiation experiments



Point defect accumulation

Amorphization behavior
(critical condition for amorphization)



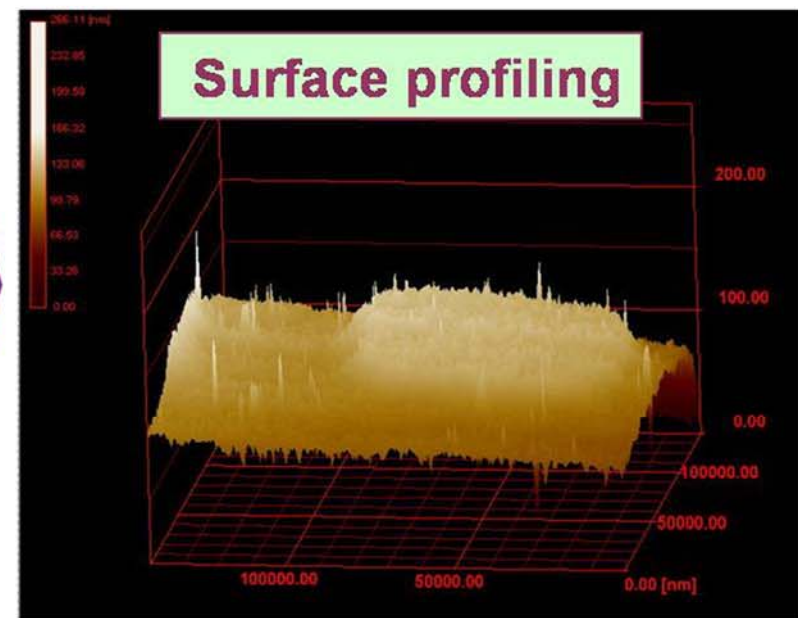
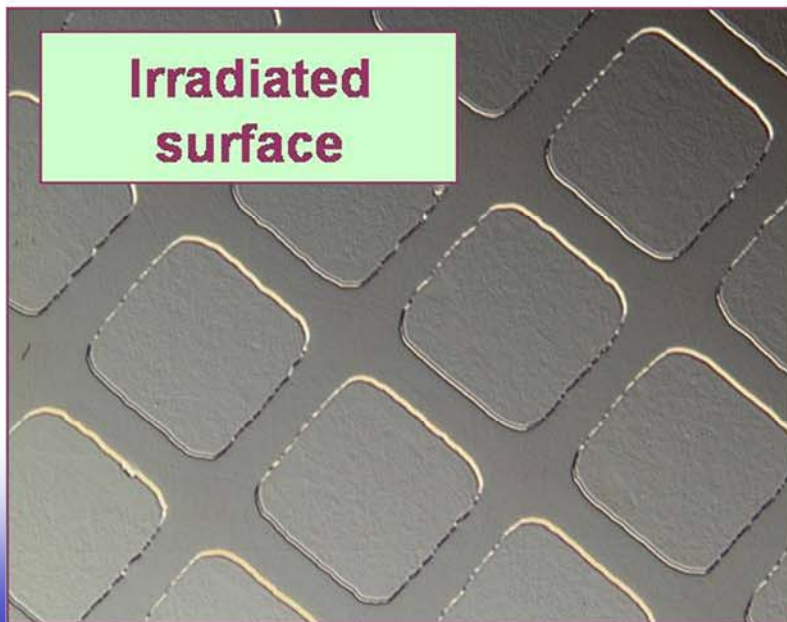
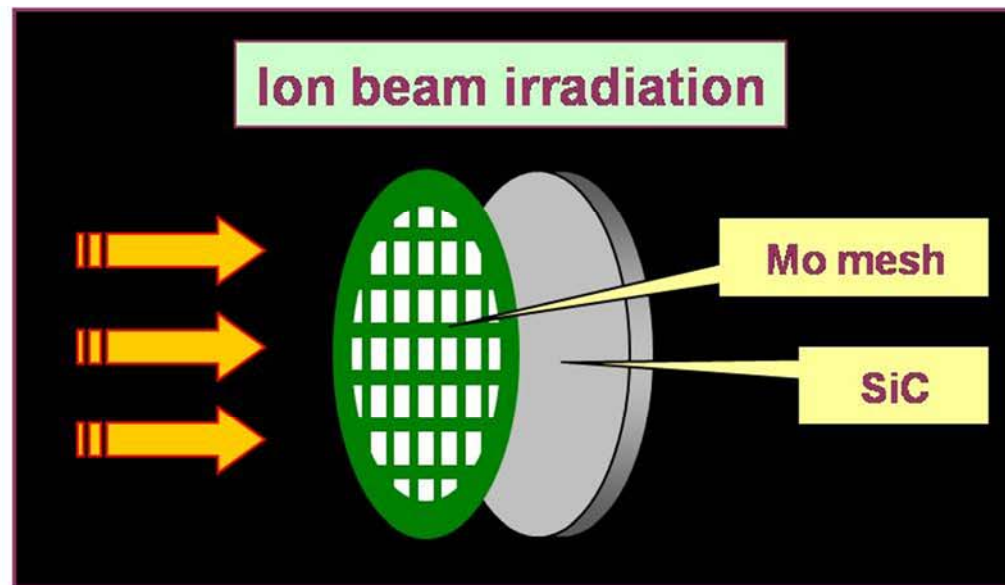
Advanced Multiple-Beam Facility:
DuET(Kyoto Univ.) Provides
Varieties of data
With high accuracy
Under excellent control

Deformation
by swelling

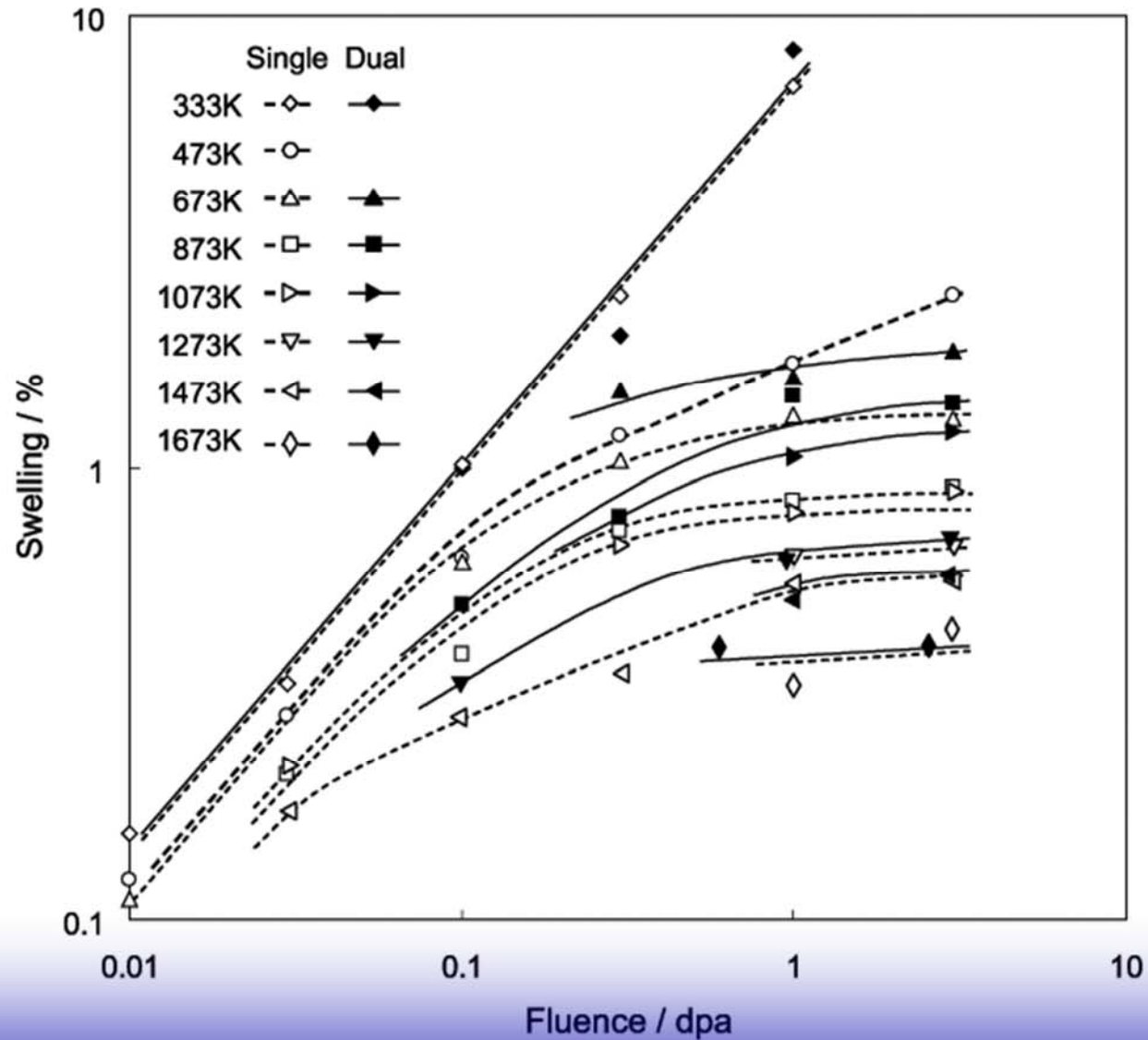
He/H transmutation effects are analyzed by simultaneous He/H irradiation

Kyoto University

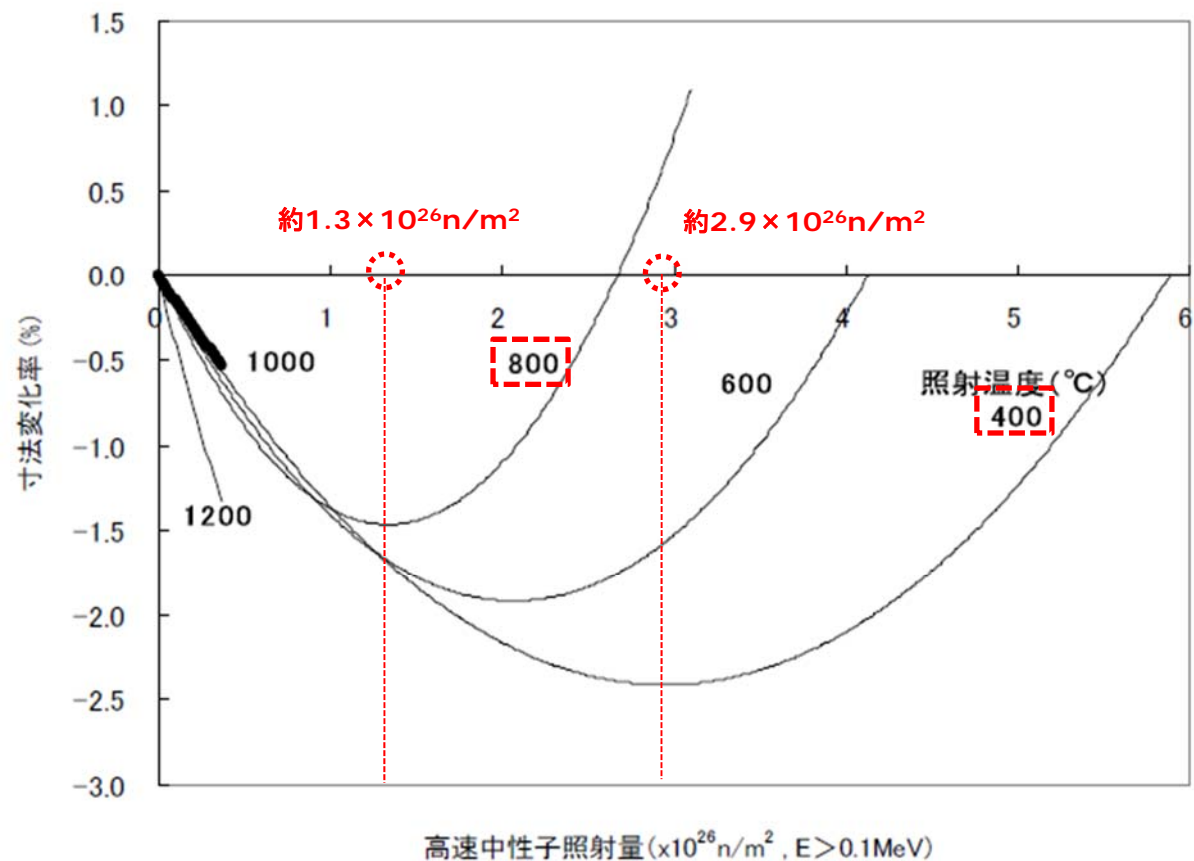
Evaluation Procedure of Swelling by Ion Irradiation



Fluence Dependence of Swelling in SiC under Ion Irradiation

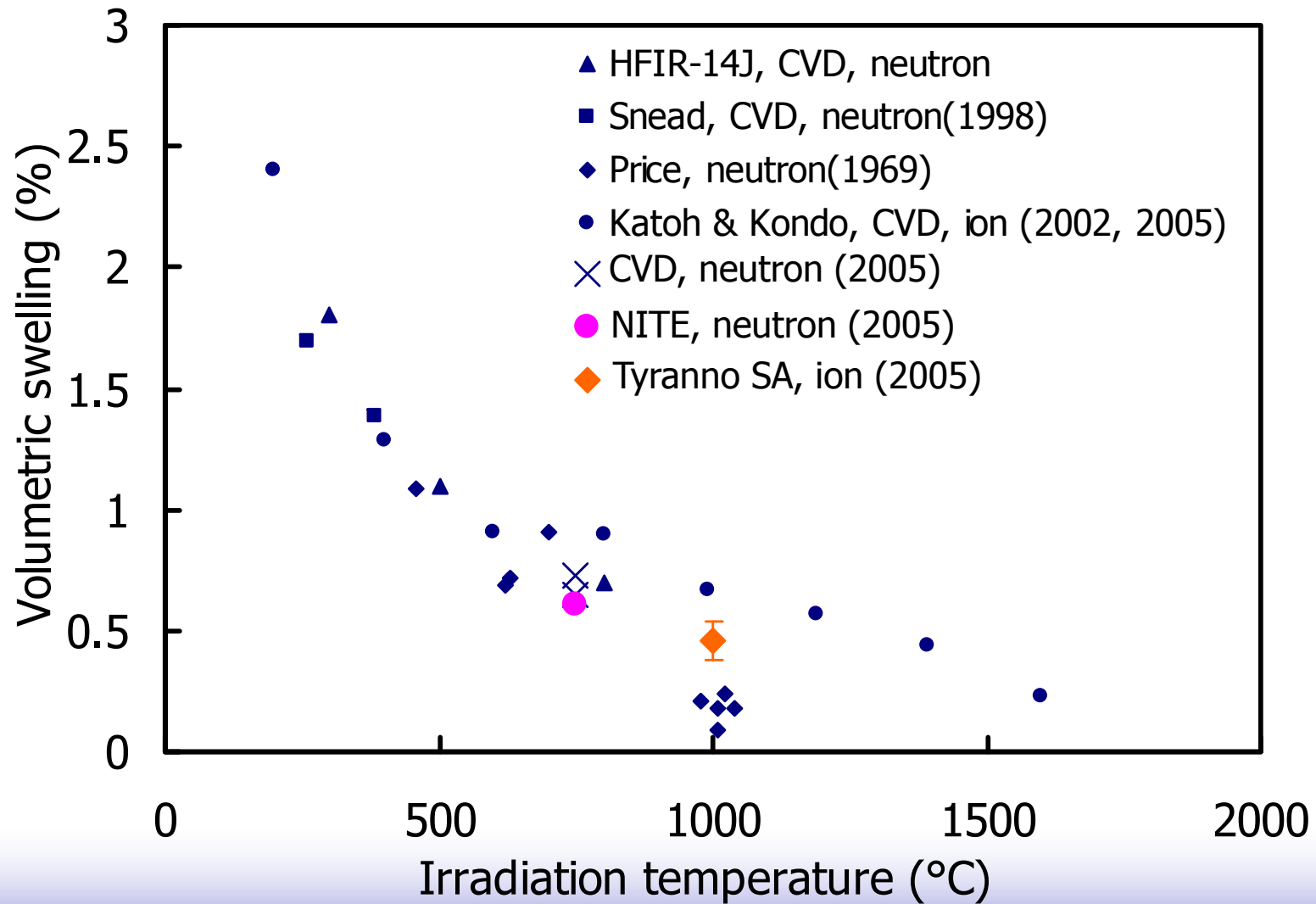


グラファイトのスウェリングの照射温度と 損傷量の依存性

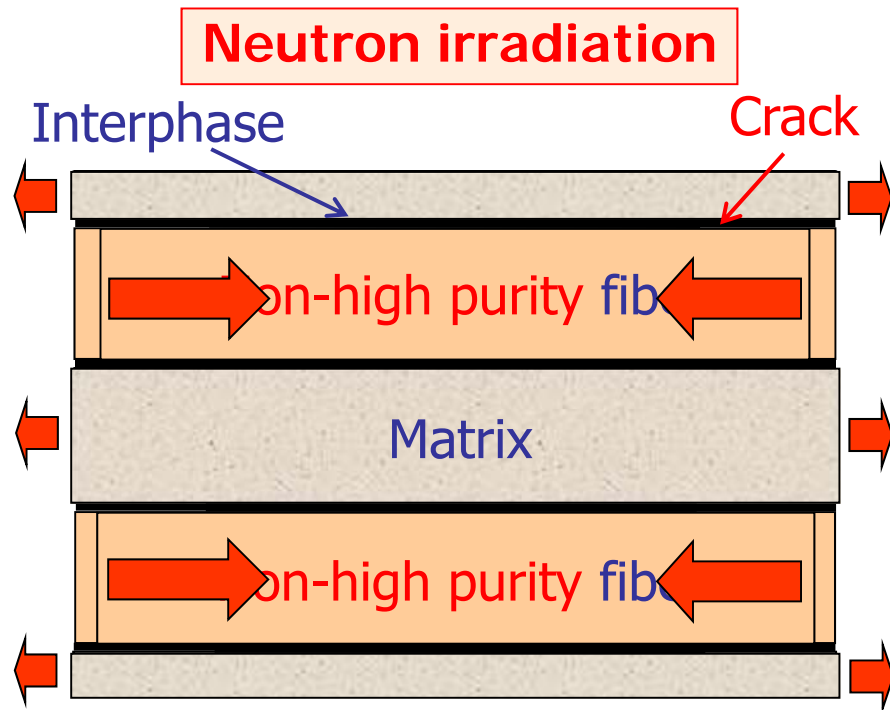


-内外挿によるIG-110 黒鉛の照射による寸法変化率-

Irradiation Effect on Swelling of CVD- and NITE-SiC and Tyranno SA fiber



高純度でないSiC繊維の複合材料の照射効果



Neutron irradiation effect

- Non-high purity fiber → densify
- Matrix SiC → slightly swell

Fiber/matrix interfacial debonding

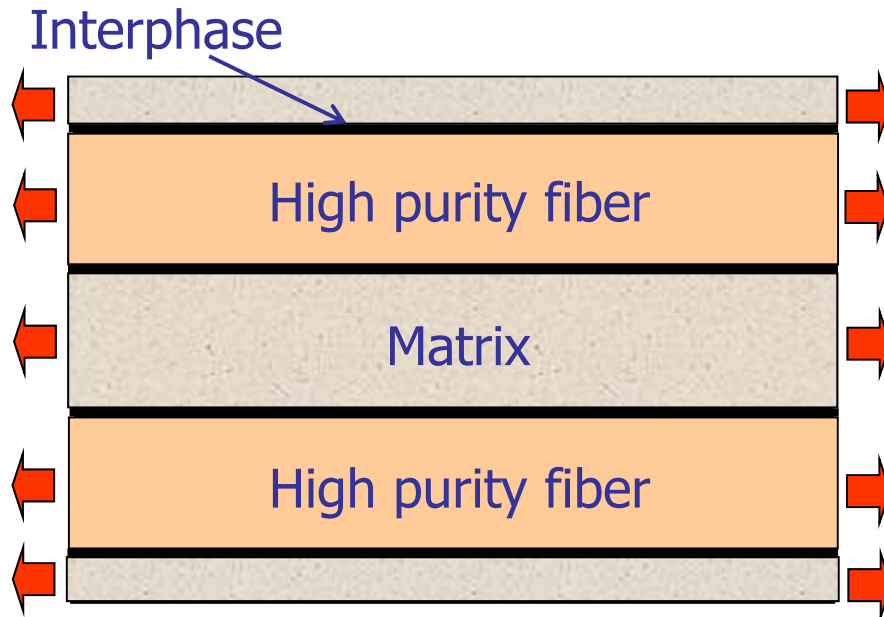


Degradation of mechanical properties with long fiber pull-out

Fracture surface of SiC/SiC composites reinforced with non-high purity fiber (Hi-Nicalon) following neutron irradiation (10dpa, 500°C)

高純度SiC繊維の複合材料の照射効果

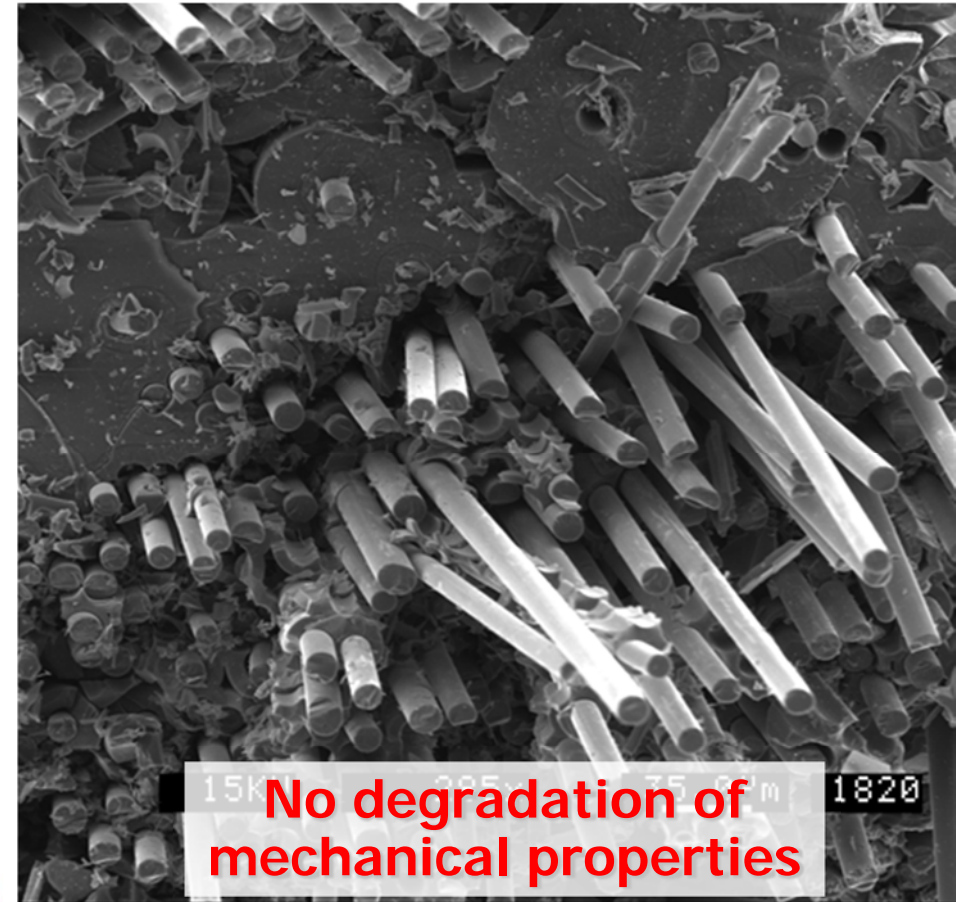
Neutron irradiation



Neutron irradiation effect

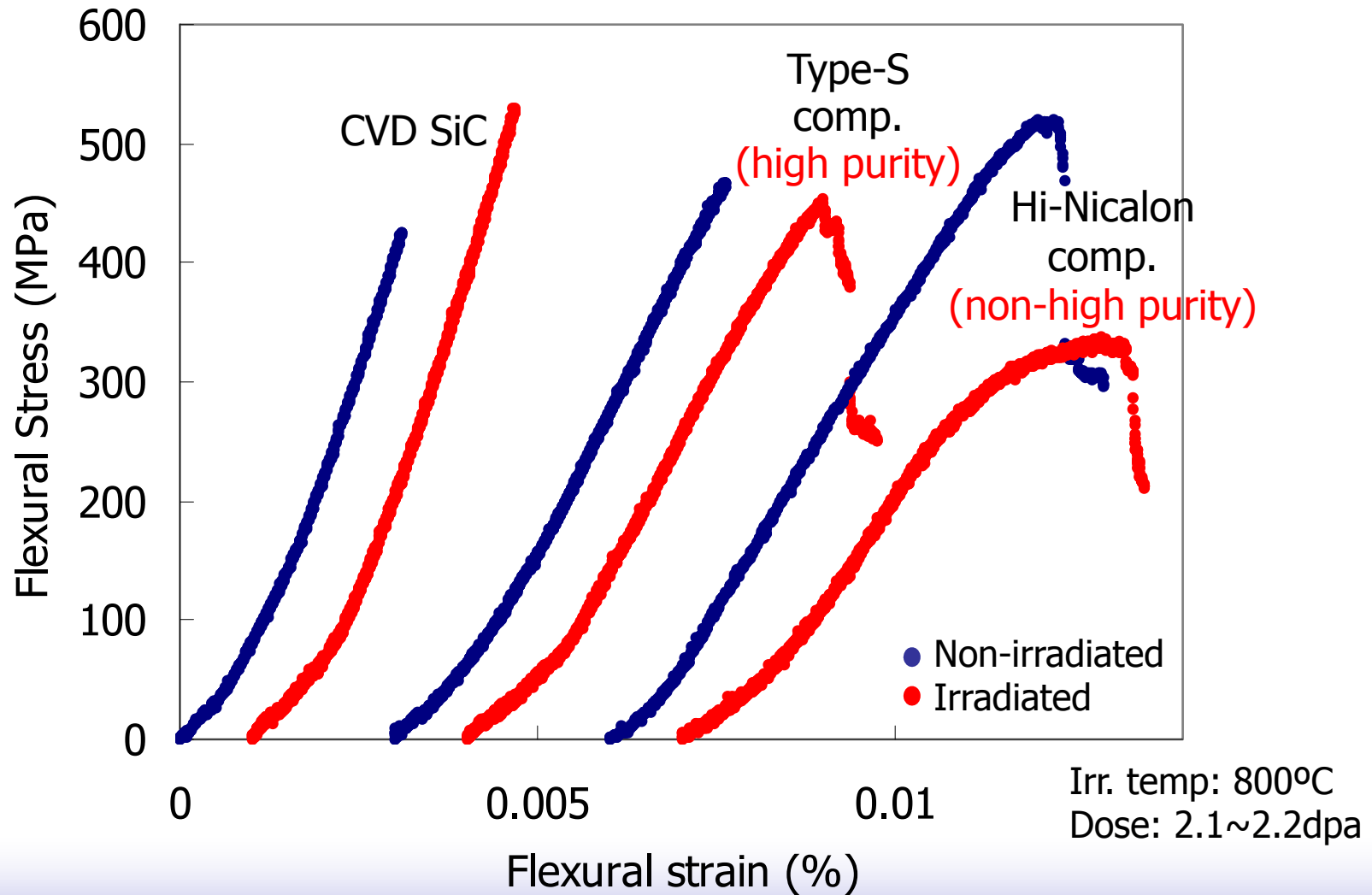
- High purity fiber → slightly **swell**
- Matrix SiC → slightly **swell**

No interfacial debonding

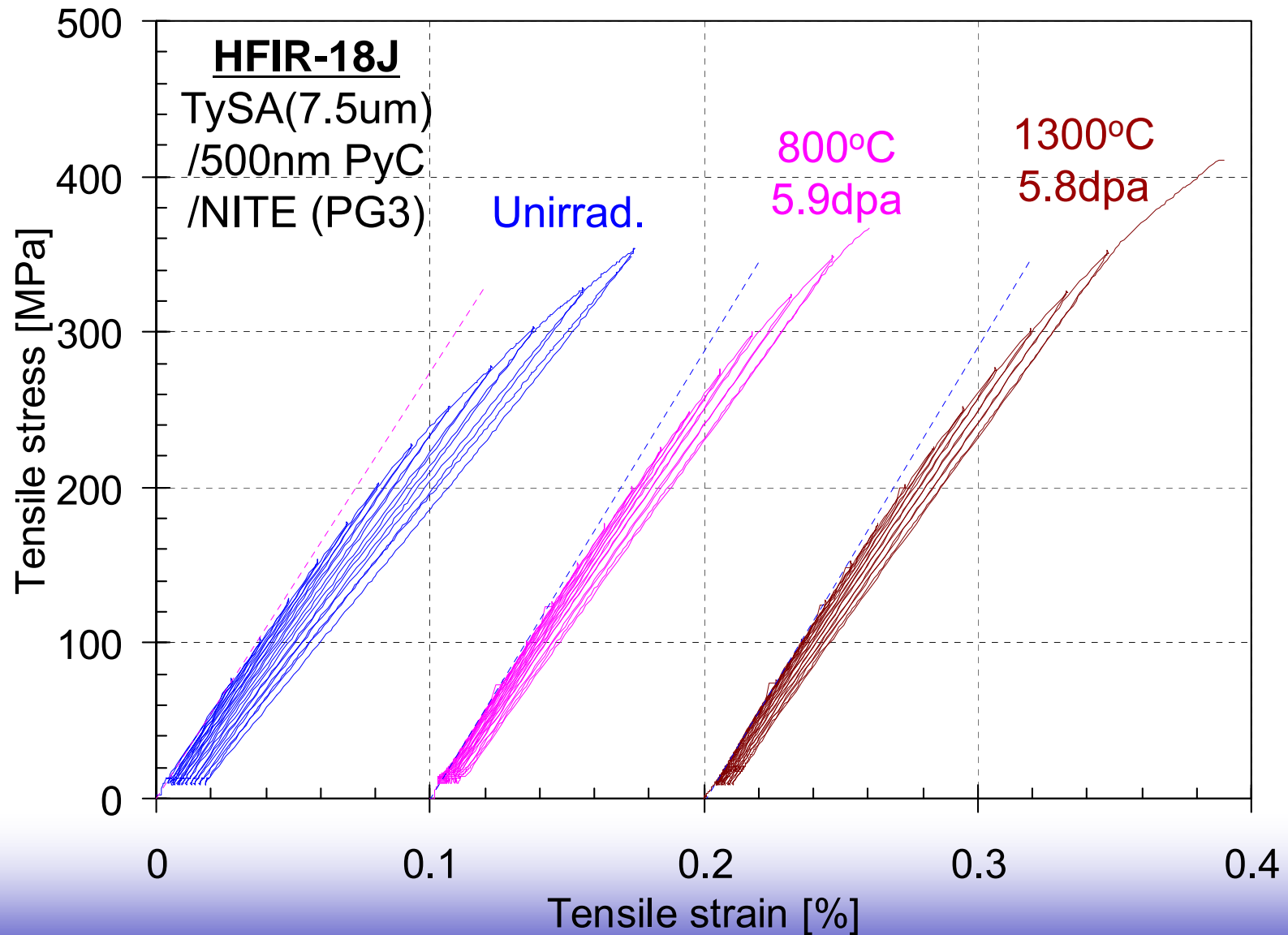


Fracture surface of SiC/SiC composites reinforced with high purity fiber (Hi-Nicalon Type-S) following neutron irradiation (10dpa, 200/350°C)

非照射と中性子照射後のCVD SiCと SiC/SiC複合材料の応力-ひずみ曲線



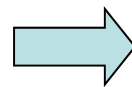
Neutron Irradiation Effects on Tensile Stress-Strain Curve of NITE-SiC/SiC Composites



SiC/SiC複合材料の照射試料マトリックスの変化

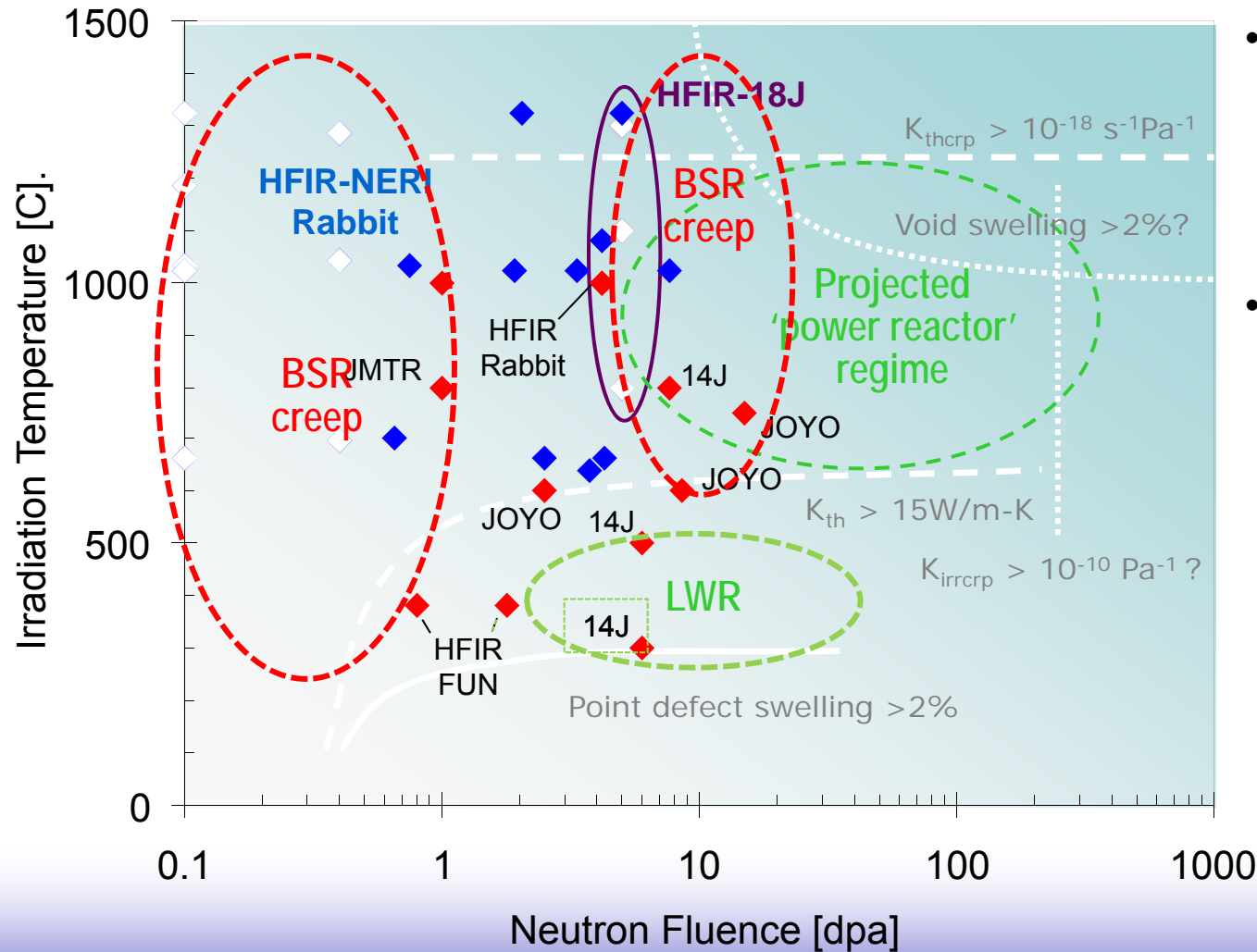
	97M33U	98M7U	00M95U	JOYO SMIR-27
試験片の 種類	CVI (2種類)	CVI, RS, PIP (7種類)	CVI (10種類)	NITE (3種類)
強度評価 方法	曲げ	曲げ	曲げ、引張 DNS	引張、DNS 径方向圧縮
各条件での試 験片数	2本	3本	4本	18本

材料のスクリーニング



選ばれた材料のより詳細な評価

SiC/SiC複合材料及びSiCセラミックスの中性子照射実績と実用化で要求される照射条件



•原子力用SiC材料

- NITE-SiC
- CVD-SiC
- 高純度NITE-SiC/SiC
- 高純度CVI-SiC/SiC

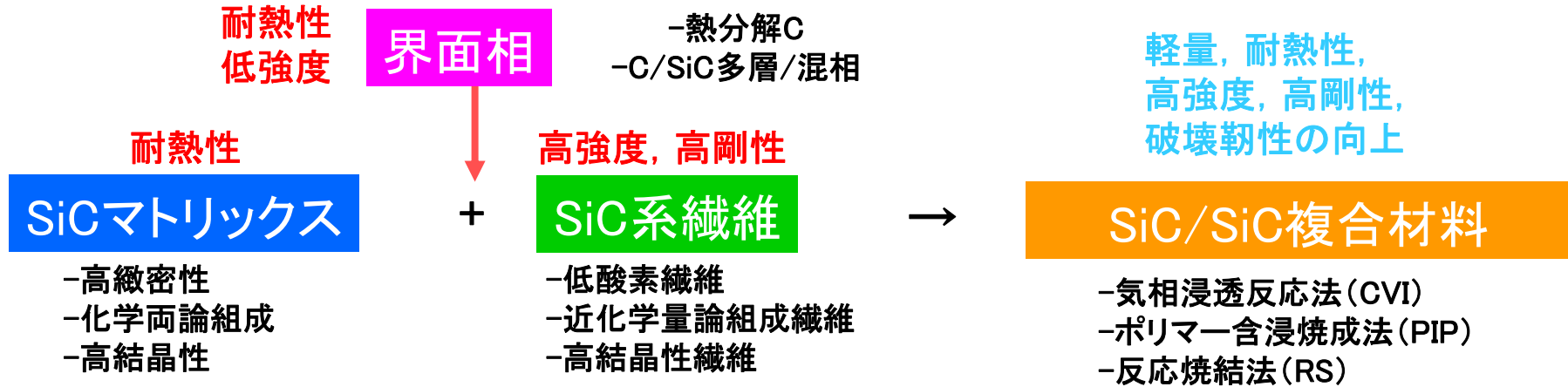
•要求される特性

- 統計的強度特性
- 破壊靱性値
- 引っ張り強度
- 異方性
- 繊維/マトリックス界面特性
- 照射クリープ
- 接合強度

*SiC/SiC*複合材料の作製技術開発

SiC/SiC複合材料

■ SiC/SiC複合材料の構成



■ SiC/SiC複合材料製造プロセス方法

	化学気相浸透法 CVI法	ポリマー含浸浸透法 PIP法	反応焼結法 RS/MI法
原理	反応ガスの蒸着	高分子の熱分解	粉末C + 熔融Si
利点	高純度・高結晶	複雑形状可, 低コスト	高結晶
技術的 問題点	技術的にほぼ確立済み 大型材に残留気孔 長時間・高コスト	ガス発生による体積収縮・気孔 結晶性に乏しい	残留Siによる 繊維劣化

■ SiC/SiC複合材料製造プロセスR & Dにおけるkey factor
マトリックスの**緻密性**, 高結晶性, 形状柔軟性, コスト

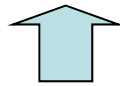


NITEプロセス

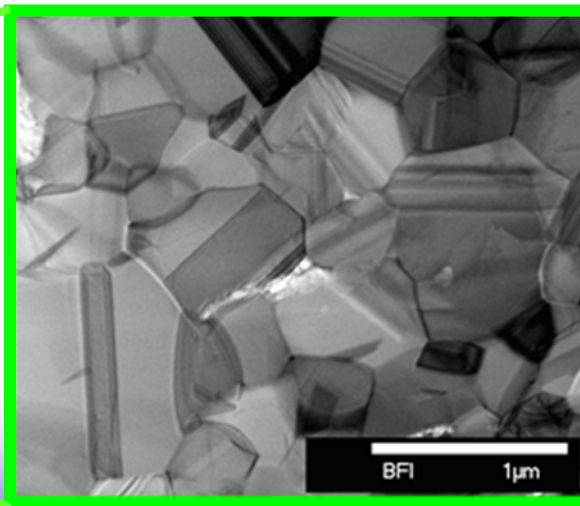
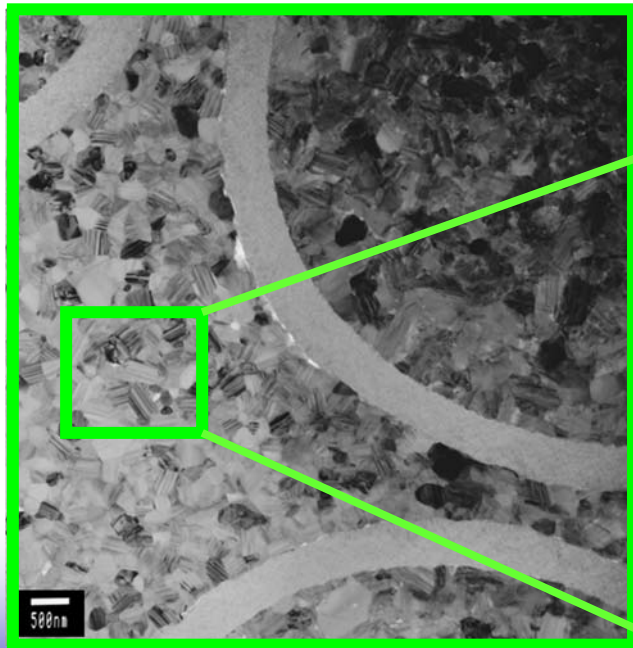
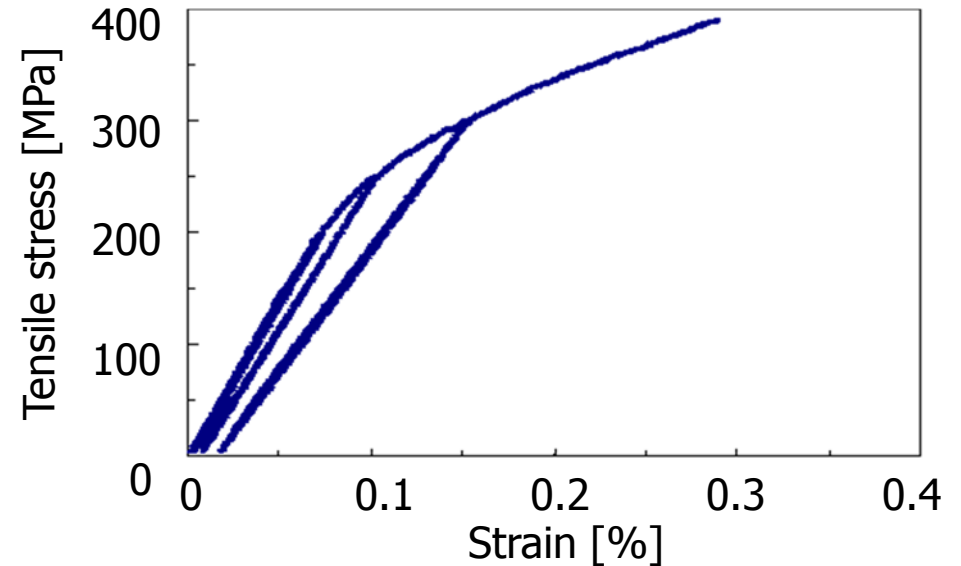
Kyoto University

Basic Properties of NITE-SiC/SiC Composites

Highly crystalline fiber and matrix



Requirement for nuclear application



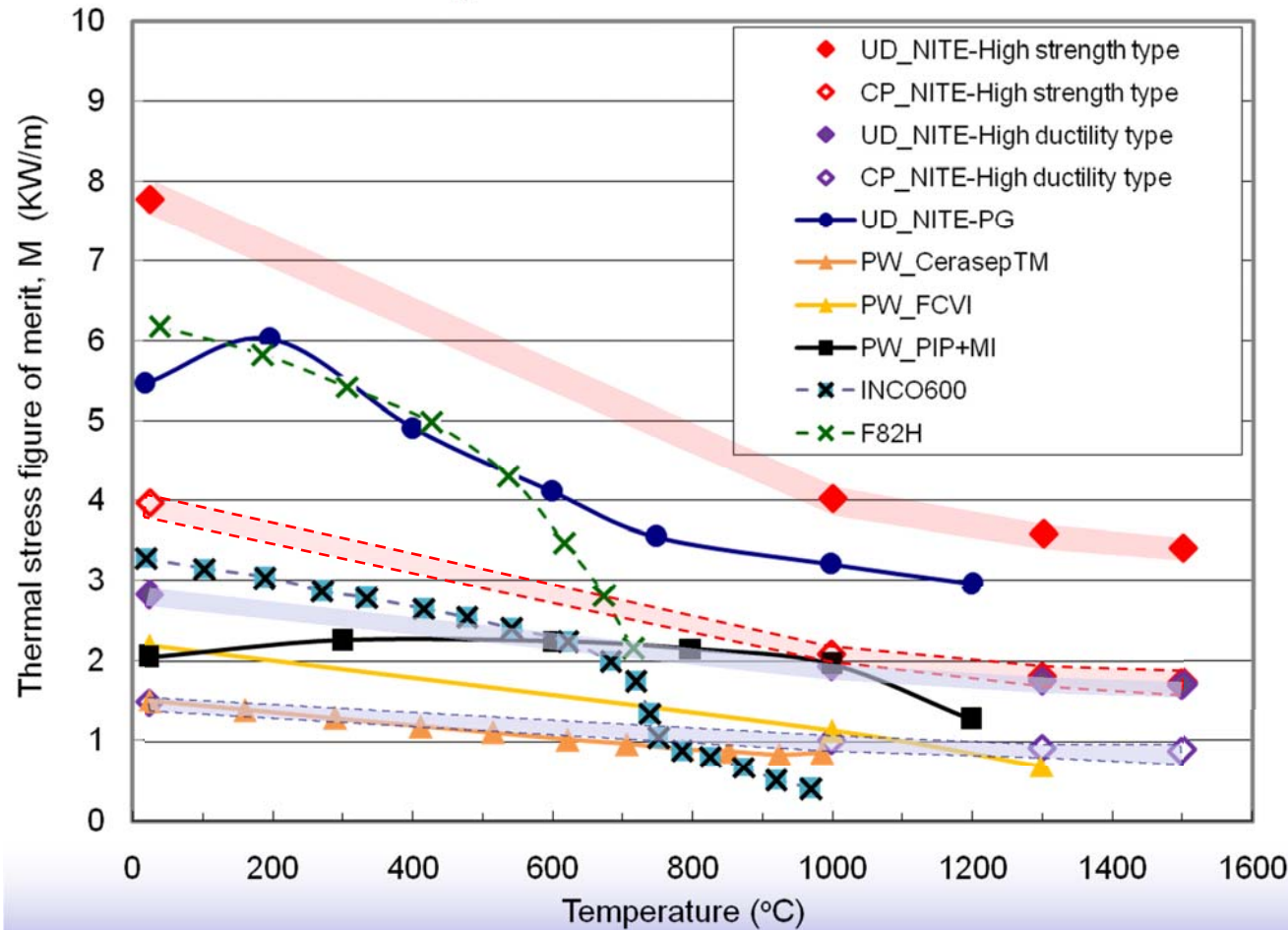
*Inexpensive/
Time-saving New Process*

- Excellent mechanical properties
- High thermal conductivity
- Excellent hermeticity / helium-tightness
- Complex shapes and thin-wall production
- Excellent radiation resistance anticipated

Kyoto University

Thermal Stress Figure of Merit, M

$$M = \frac{\sigma_{YS} K_{th} (1-\Gamma)}{\Gamma_{th} E} \quad \xrightarrow{\text{In Ceramics}} \quad M = \frac{\sigma_{PLS} K_{th} (1-\Gamma)}{\Gamma_{th} E}$$



σ_{YS} : Yield stress

σ_{PLS} : Proportional limit stress

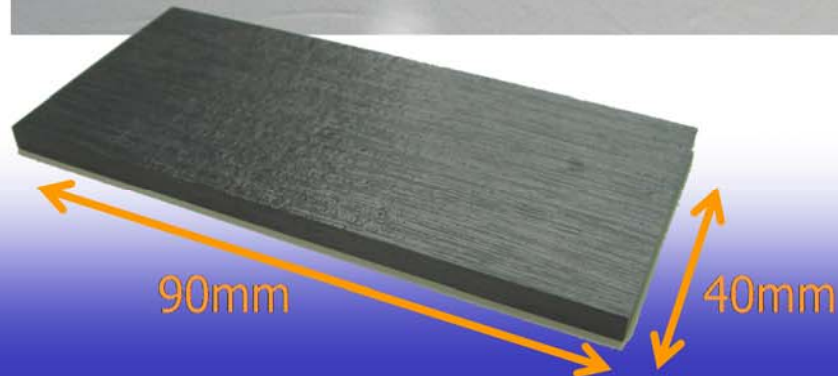
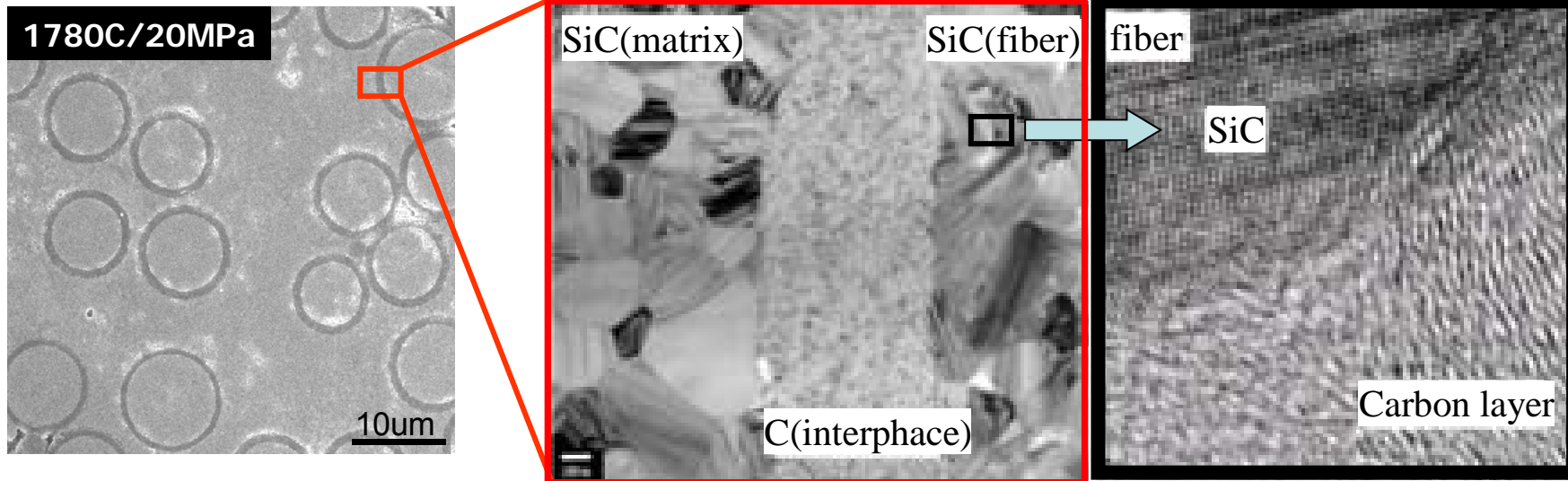
K_{th} : Thermal conductivity
of throughthickness

ν : Poisson's ratio

α : Coefficient of thermal expansion

E : Elastic modulus

NITE-SiC/SiC Composite



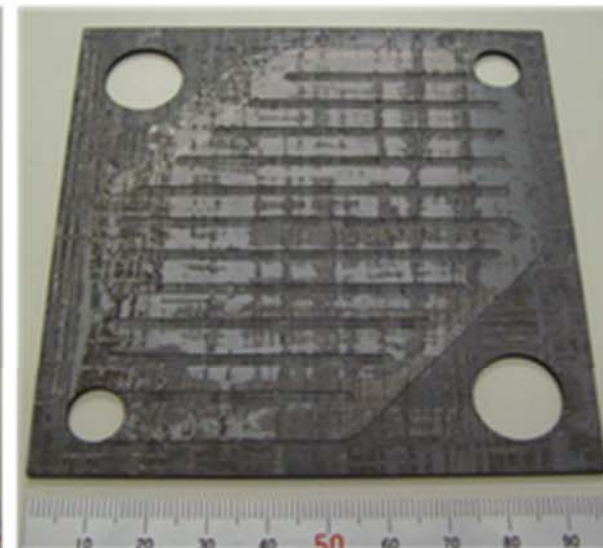
Inexpensive/Time-saving New Process

- Excellent mechanical properties
- High thermal conductivity
- Excellent hermeticity / helium-tightness
- Complex shapes and thin-wall production
- Excellent radiation resistance anticipated

SiC/SiC 複合材料IHX作製技術



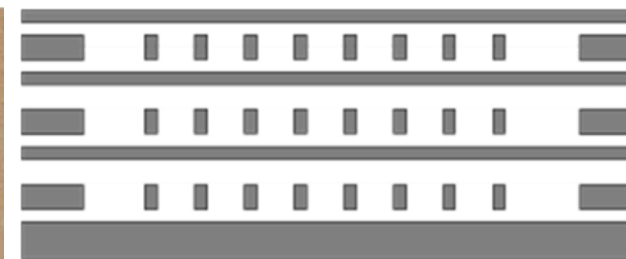
ム



プレート (0.3 mm溝付)



ンシート



フレーム及びピンを別々に加工し、位置固定用溝を持つプレートの上に、はめ込んで接合

SiC材料のW被覆技術開発

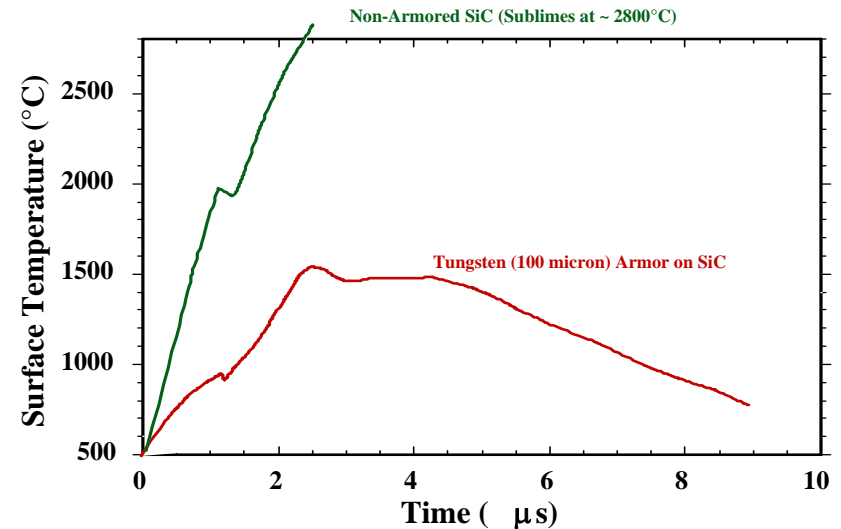
SiC/SiC複合材料のプラズマ対向材への適用

SiC/SiC複合材料

- 耐熱性
- 耐摩耗性
- 低放射化
- 低熱膨張率
- 高熱伝導率
- 化学的安定性

⇒ 核融合炉構造材料の有力な候補
ダイバータへの適用...

高熱負荷による表面損耗が著しいため、
スパッタ損耗の小さい高Z材による被覆が必要



レーザー核融合におけるSiCおよびWの表面温度変化

タングステン

- ✓ 熱膨張係数がSiCと極めて近い
- ✓ 高融点金属(優れた耐高熱負荷)
- ✓ スパッタリング損耗が小さい

- プラズマ対向材としてのSiC/SiC複合材への被覆材
- (SiCと他金属との異種材接合時におけるインサート材)

	CTE (@RT, 10 ⁻⁶ /°C)	融点 (°C)
SiC	4.7	2797
W	4.6	3440
Mo	5.4	2610

SiC及びSiC/SiC複合材料へのW被覆プロセス

高温構造材としてのSiC/W被覆・接合に関する研究はほとんどない

Experimental Procedure for W coating on SiC

Materials

Hexoloy-SA **SiC**
(Saint-Gobain Ceramics, Tokyo KK, Japan)
Poly-crystallize **W**
(Nilaco. Co., Japan)



Hot-pressing

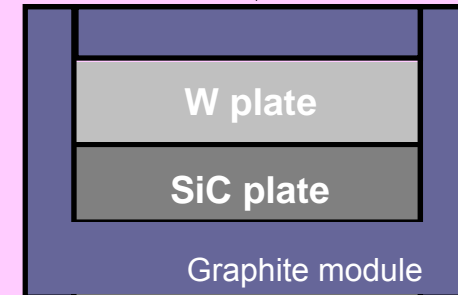
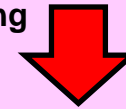
Joining temperature: **1300–1900 °C**
Holding time: **1–100 h**
Bonding pressure: **0–20 MPa**



Microstructure characterization

Interfacial microstructure
Fracture surface

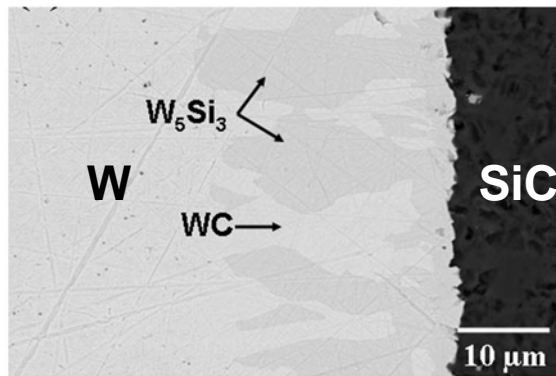
Hot-pressing



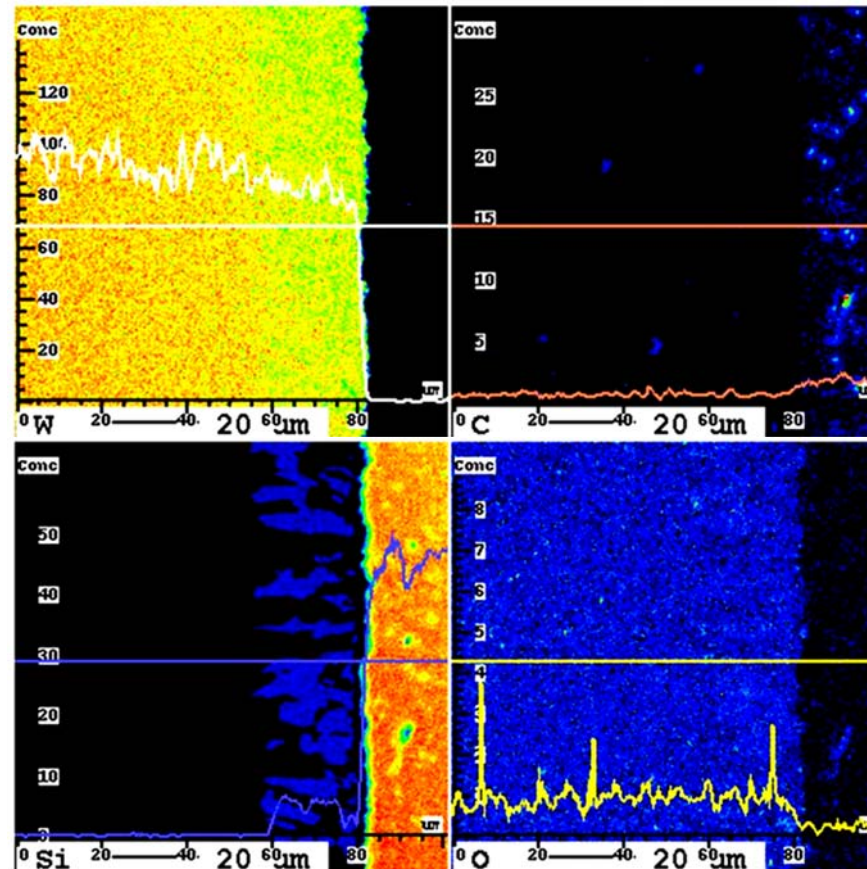
Hot-press facility

Interfacial Microstructure Analysis

Direct diffusion bonding of SiC to W was successful.

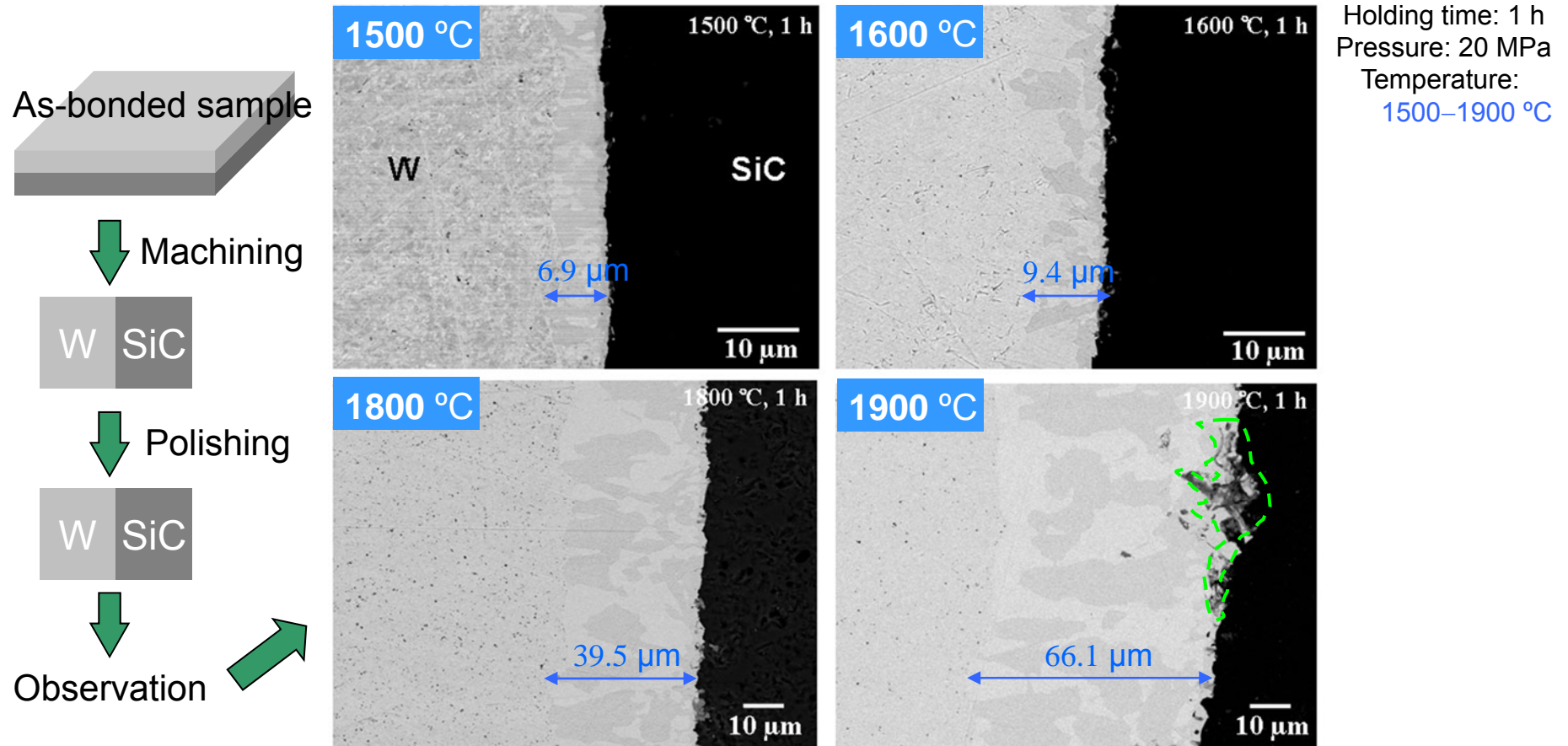


- Joining temperature: 1600 °C
- Holding time: 10 h
- Pressure: 20 MPa
- Atmosphere: Ar



SiC reacted with W and formed W_5Si_3 and WC.

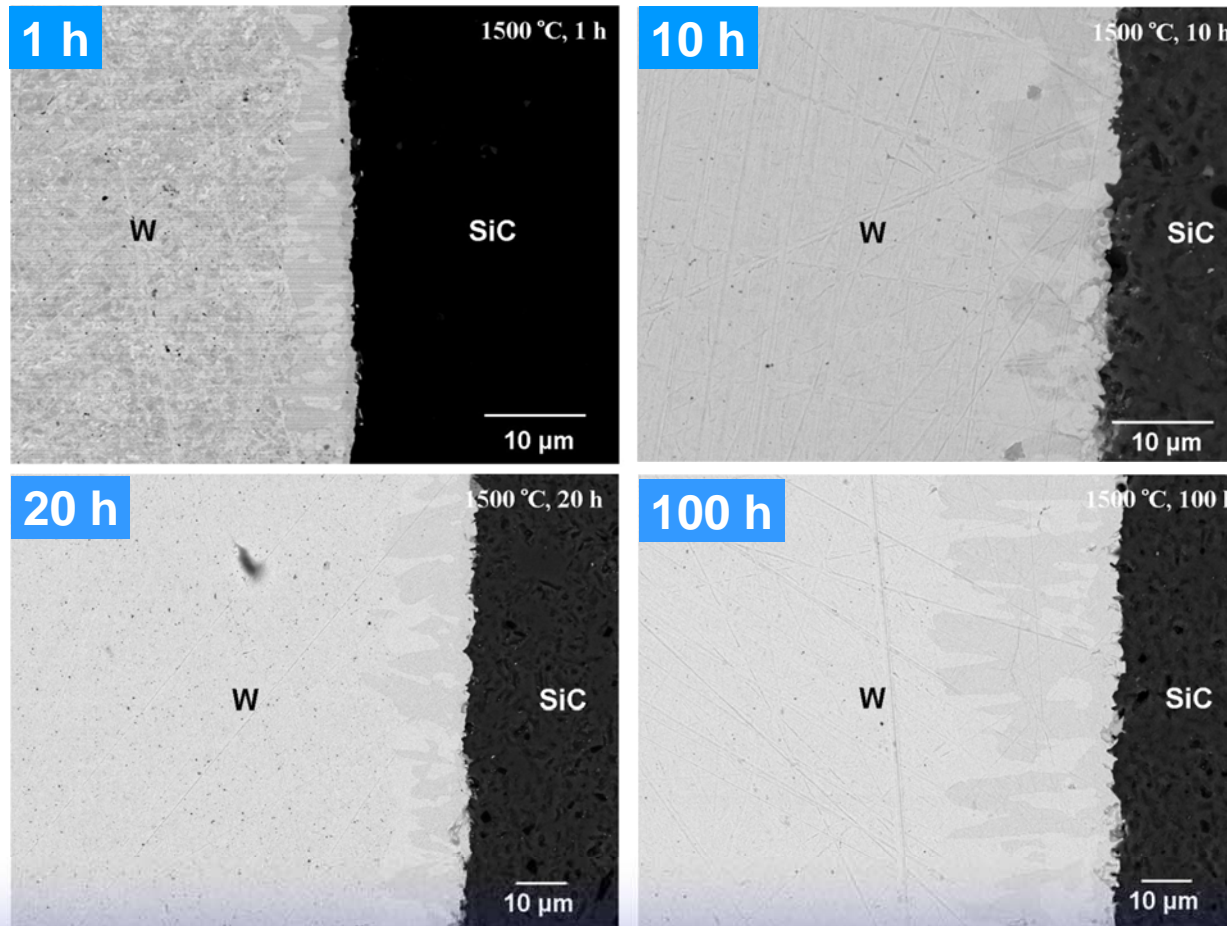
Effect of Joining Temperature on Interphase Microstructure



- ◆ SiC/W joint was successfully obtained.
- ◆ Some small defects (micro-sized pores) were observed at the interface.
- ◆ Thickness of reaction layer increases with increasing the temperature.

Effect of Holding Time on Interphase Microstructure

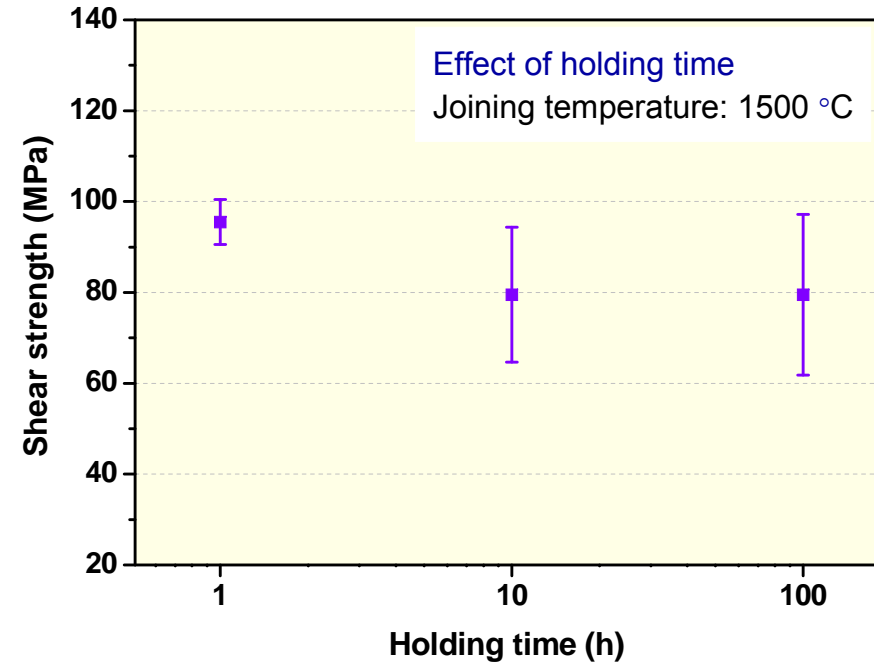
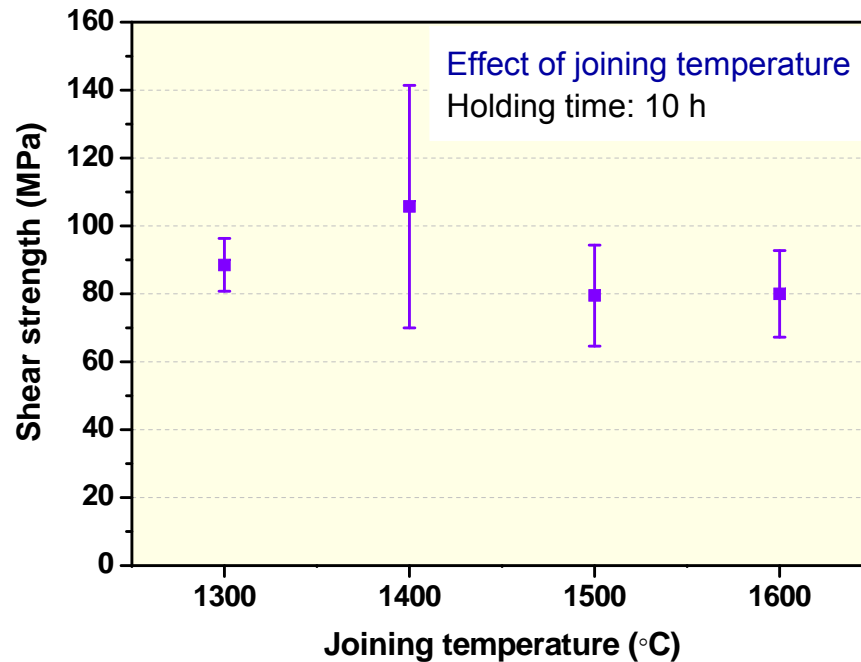
To evaluate the effect of holding time on the mechanical property of SiC/W joint.



Holding time: 1–100 h
Pressure: 20 MPa
Temperature: 1500 °C

Sound joints were obtained for the holding time up to 100 h at 1500 °C.

Joint Shear Strength



High strength joints were obtained.

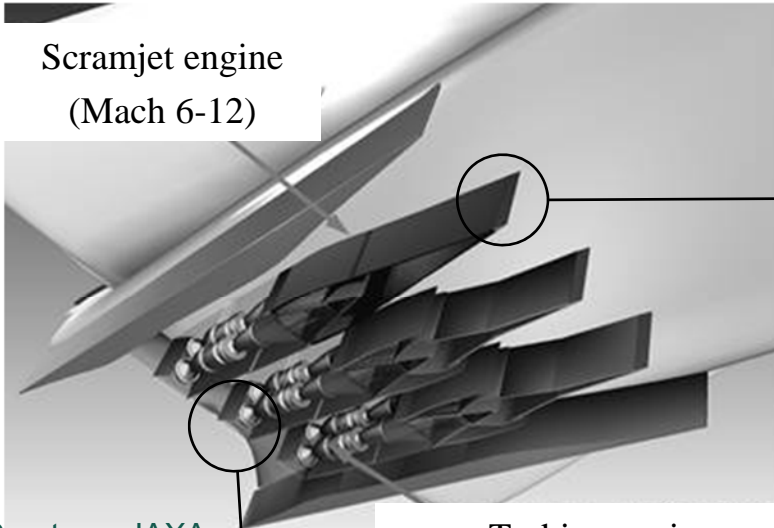
- The joining temperature or holding time has insignificant effect on the strength of the joint.
 - Small difference in interfacial microstructure.
 - The similarity of defects distribution.

SiC/SiC複合材料の現状と課題

- 材料の基本特性
 - － 低放射化特性、耐照射特性は非常に優れている。
 - － 高温強度特性も非常に良い。（基本的に高温の方が強度が高い）
 - － 熱伝導、電気伝導は照射や高温などの環境に影響を受ける。
- デザイン
 - － 評価規格、データベースの充実が必要。
 - － 設計規格、材料規格が必要。（高温ガス炉ではグラファイトで確立しているので、SiC/SiC複合材料はこれを踏襲する。）
- 大型化
 - － 繊維が入っているので可能である。（単純なセラミックスであれば不可）
 - － サイズ効果は比較的小さい。（どれだけ大きくなっても強化されている繊維の特性は変わらない）
 - － 航空・宇宙で培われたニアネットシェイプ技術（繊維で先に形を作る）が適用できる。
 - － 必要サイズのお釜が必要。
- コストダウン
 - － 炭素繊維のコストダウンの歴史の踏襲を目指す。
 - － 核融合だけではどうにもならない。他の原子力システム、民生利用を進める必要がある。
 - － 低コストプロセスの開発と歩留まりの向上が必要。

Examples of Envisioned Aerospace Applications

Scramjet engine
(Mach 6-12)



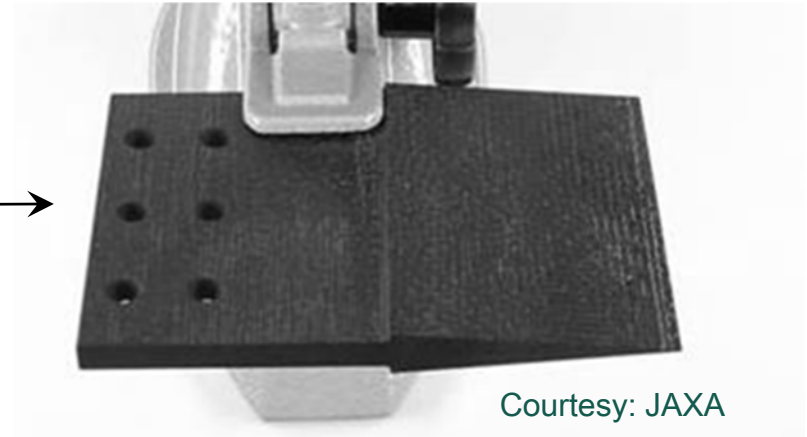
Courtesy: JAXA

Turbine engine
or rocket engine (Mach -6)



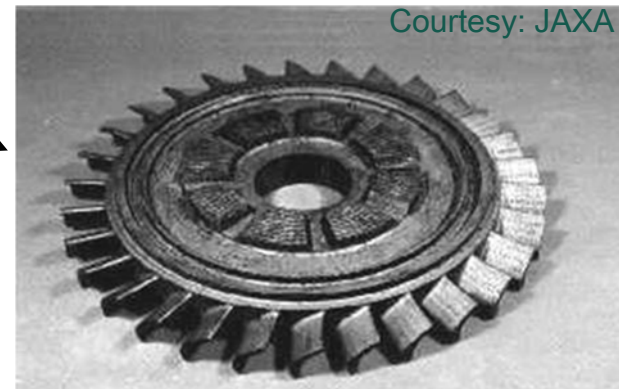
Courtesy: HHTC

SiC Composite Nozzle



Courtesy: JAXA

Strut vane made of SiC composite



Courtesy: JAXA

SiC Composite Blisk for Turbine Engine

*SiC/SiC*複合材料の核融合炉への応用

- Flow channel insert
 - 現状：既存技術で対応可能（実証のR&Dは必要）
 - 開発課題：基本特性制御、液体金属との共存性、接合
 - 確認課題：熱伝導、電気伝導
 - 2030年までの実現性：十分可能
- ダイバータ
 - 現状：タングステンとの接合は比較的容易
 - 開発課題：製造技術、熱伝導、接合、コストダウン
 - 確認課題：タングステン被覆材の特性、高熱負荷時の特性
 - 2030年までの実現性：可能
- ブランケット構造材料
 - 現状：ラボスケール材の特性は十分
 - 開発課題：製造技術、接合、コストダウン
 - 確認課題：実用大型材の基本特性
 - 2030年までの実現性：困難

FCI Material Options – US proposal –

- **SiC-fiber / SiC-matrix composite (SiC/SiC) is the most promising candidate material. This is also the material we have the most experience/radiation effects data on.**
- **Other forms of SiC (e.g. SiC-foam) are considered as potential alternatives.**
- **Radiation instability severely limits choices of non-SiC materials.**

		Mock-up	ITER H-H/D-D	ITER D-T	DEMO/FPR
Year		~2010	~2015	~2020	>2030
Neutron fluence		0	0	~0.1 MWa/m ²	~20 MWa/m ²
T _{max} for Pb-Li		470°C	470°C	470°C	~700°C
Radiation-resistant SiC/SiC	~20 S/m <10 W/m-K	Ready	Need verification	Need verification	Need major R&D
Property-adjusted, radiation-resistant SiC/SiC	1-100 S/m 2 W/m-K	Need minor R&D	Need R&D	Need R&D	Need major R&D
Other SiC-based materials (e.g., SiC foam)	< 1 S/m < 4 W/m-K	Need R&D	Need major R&D	Need major R&D	Need major R&D

まとめ

- 材料の特徴
 - 材料の基本特性は非常に優れている（耐照射特性、高温強度、耐食性）
 - 良い意味でも悪い意味でもセラミックスとも金属とも異なる
 - 製造性やコストは現状では問題（核融合以外での広い利用が必要）
- デザインの問題
 - ほとんどのデザインが古い（デザインの後に材料の特徴が明らかに）
 - 鉄鋼材料ベースの改良がほとんどでセラミックス複合材料ベースではない
 - 材料の特長を生かし切れていない

材料の特徴、現時点での技術見通しに基づく、鉄鋼材料の代替ではない、SiC/SiC複合材料のための新たなデザインが必要