

キャリア移行制御による SiC 繊維表面への耐酸化性付与

東北大学 金属材料研究所 近藤創介

Providing Oxidation Resistance to SiC Fiber Surface by Controlling Carrier Migration

Sosuke Kondo

Institute for Materials Research, Tohoku University

炭化ケイ素(SiC)および SiC 繊維強化型 SiC 基複合材料は、高温強度に優れるため航空機エンジンや、先進原子炉の構造材料として期待されている。一方で、高温にて様々な冷媒に去られるため腐食が課題となる。特に粒子線が照射される環境では照射加速腐食が問題となっており、これまでそれ自体を防ぐ手法は存在しなかった。本研究では、ドーピングによる SiC の防食が実現可能かどうか調査するため、2 種類のドーパントを注入した SiC の耐食性を調査した。結果から、N ドープにより n-type にした SiC では、防食の効果は認められなかったが、Al ドープにより p-type にした SiC ではイオン照射による格子欠陥導入後も加速腐食が抑制されていた。

Silicon carbide (SiC) and SiC fiber-reinforced SiC-based composites are expected to become structural materials for aircraft engines and new nuclear reactors due to their superior high-temperature strength. On the other hand, corrosion is an issue because they are exposed to various refrigerants at high temperatures. In particular, irradiation-accelerated corrosion is a problem in environments where particle beams are irradiated, and there has been no method to prevent this problem. In this study, the corrosion resistance of SiC was investigated using two types of dopants to investigate whether corrosion protection by doping is feasible. The results showed that no effect of corrosion protection was observed in n-type SiC with N-doping, but accelerated corrosion was suppressed in p-type SiC with Al-doping even after introduction of lattice defects by ion irradiation.

1. はじめに

SiC およびその複合材料である SiC 繊維強化 SiC 基複合材料(SiC/SiC)は航空機エンジン部材や次世代原子炉の炉心材料として有力視されている。特に、現行の軽水炉での高温高圧水環境において SiC の溶解が問題となることを世界に先がけて我々が明らかにし¹⁾、セラミックス利用のための最重要課題のひとつとして認識されるに至っている。軽水炉では Si 溶解(原子炉での管理値はシリカで 5 ppm/L と極めて厳しい)とそれによって起こる 1 次冷却配管内でのガラス析出、タービンブレードでのシリカ形成は不可避の課題である。そのため、米や仏を中心に Cr、Ti、Zr 系の金属被覆による耐食性能向上に多くの研究リソースが費やされている。さらに、これらの腐食挙動は照射により影響を受ける可能性が指摘されている。ここで言う照射とは、粒子線照射のことであり、原子炉環境では運転中に核燃料から飛来する中性子照射に晒される。最初にこの照射加速腐食が報告されたのは

高温高圧水環境下^{1,2)}であり、続いて液体金属³⁾や熔融塩⁴⁾環境下でも照射加速腐食が報告されている。これらは高純度 SiC を対象とした炉外試験の報告であり、既存の材料で知られている照射誘起腐食のメカニズム、例えば水の放射線分解によるラジカル生成などの環境変化や、ステンレス鋼に見られる Cr 欠乏層形成などの組成変化では説明ができない。

本研究では、この照射加速腐食について、その耐食表面の開発を目標としている。これまで、照射によって SiC の結晶格子中に導入された欠陥(空孔などの格子欠陥)の増加とともに腐食速度が増加する結果が得られている。照射欠陥の導入量(欠陥周囲に局在する不対結合)と腐食速度の相関を得るため、加速器によって材料(単結晶および多結晶 3C-SiC)に対し、電気化学試験(サイクリックボルタンメトリー)や高温高圧水オートクレープを用いた腐食試験を実施し溶解挙動を調べたところ、腐食電流が照射線量の増大に伴い増加する傾向を明確に捉えている⁵⁾。その傾向は点欠陥の蓄積傾向と同様ではあるが、現段階では腐食電流と欠陥の材料中への蓄積量が1対1で相関があるのかは不明である。また、現段階では SiC の腐食が酸素の還元を対極反応としたアノード溶解反応として進行する傾向は認められているが、これを抑制する手法として、高温高圧水中の溶存酸素濃度を低下させるなどの水環境の改善以外の根本的な腐食抑制手法が存在していない。金属などでは合金化により材料自体の改質が望めるが、SiC ではそもそもそれは不可能といってよい。特に複合材料の強度を担う SiC 繊維については、複合材料内部に複雑に挿入されているので、耐食被覆などは不可能である。そこで本研究では、電気化学反応を原因とする SiC の腐食(アノード溶解反応)について、腐食反応が酸化体との電子のやり取りであることに注目し、半導体の整流性を利用してこの速度を制御できる可能性を調べるために、ドーピングした SiC の腐食挙動の変化を調査した。

2. 実験方法

用いた試料は化学気相蒸着で作製した多結晶の立方晶 SiC であり、これは現在用いられる高結晶 SiC 繊維と同等の結晶型の 3C 構造をもつ。これを 10 x 20 x 2 mm の板状に加工し両面を鏡面状態になるまで研磨し、コロイダルシリカによって照射前の最終処理を施した。また、これらの試料に対し n 型および p 型の SiC 表面を形成するためホットイオンインプラ法によって、800℃ 以上で N および Al を任意の 3 種類のドーパントレベルに達するまでドーピングし、インプラ後の追加熱処理によってほぼすべてのドーパントを電氣的に活性化させた。試料表面から約 200nm 程度までは均一にキャリアが分布するようにイオン注入エネルギーを変化させている。ドーピングによって試料中に導入されるキャリア濃度について、シミュレーション(SRIM2013)を用いてその深さ異存を調べた結果を Fig.1 に示した。

上記の試料をおよそ半分の長さ(10mm 程度)

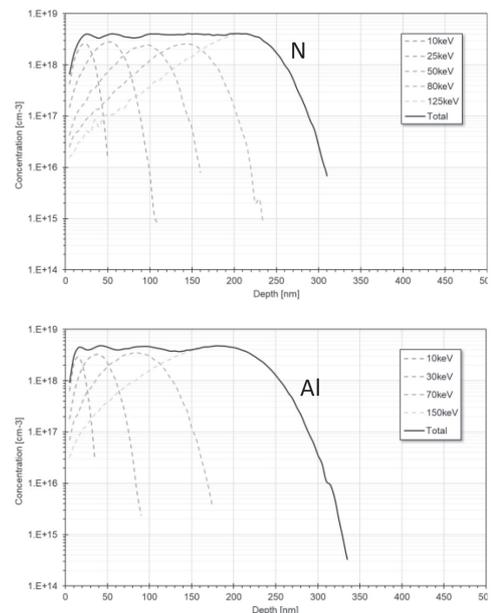


Fig.1 Depth profiles of dopant concentration introduced within the SiC surface by ion implantation. Upper figure shows the result of doping N atoms and lower shows the result of doping Al atoms into SiC, respectively.

に切断し京都大学エネルギー理工学研究所が保有する DuET 加速器施設によってイオン照射を実施した。試料の半分は未照射のまま参照材として残すことを目的とした処理である。これらの試料に対して、5.1 MeV の Si イオンを照射温度 400°C を目標温度に設定しそれぞれ 3nA/mm² の電流密度で各種時間照射した。やや説明がくどくなるが、先述のイオン注入はキャリアを導入するために実施したものであり、このイオン照射は中性子照射による格子ダメージを模擬するために行ったものである(そして、照射加速腐食は後者のイオン照射による格子ダメージが引き起こしていると考えられる)。照射温度は放射温度計により計測したが、温度の制御にやや手間取ったため、照射の開始後 5 分間は最大で±80°C 程度の温度誤差が生じてしまったが、それ以降は±2°C 程度で推移した。照射した試料は、フッ化水素酸中でサイクリックボルタンメトリーによる電気化学評価を行った。残りの半分の Si イオンを照射しなかった試料については高温高压水(320°C、20MPa、168 時間浸漬)のオートクレーブによる腐食試験を実施し、腐食試験後は表面に形成された腐食損傷に起因する形状変化を調査するため、原子間力顕微鏡 (AFM、KEYENCE VN 8010) にて観察した。

3. 結果と考察

アンドープ SiC、n-type SiC、および p-type SiC に対して、まずは高温高压水腐食試験をした結果を Fig.2 に示す。図中の棒グラフは腐食による表面の損失深さを示しているが、これは AFM 測定結果を元に導出している。特徴的な例として、腐食試験後の n-type SiC (3.0×10²⁰ cm⁻³ N ドープ材)と p-type SiC (3.0×10²⁰ cm⁻³ Al ドープ材)の表面の AFM 観察結果を示している。この観察領域は Si 照射前にドープされた場所と、ドープされていない場所の境界である (Fig. 中には Boundary と表記してあり、ドープ中に試料押さえ具によってイオン注入されていなかった場所との境界である)。この境界上にて n-type SiC の表面には大きな段差が形成されているが、p-type SiC では段差は認められていない。すなわち、

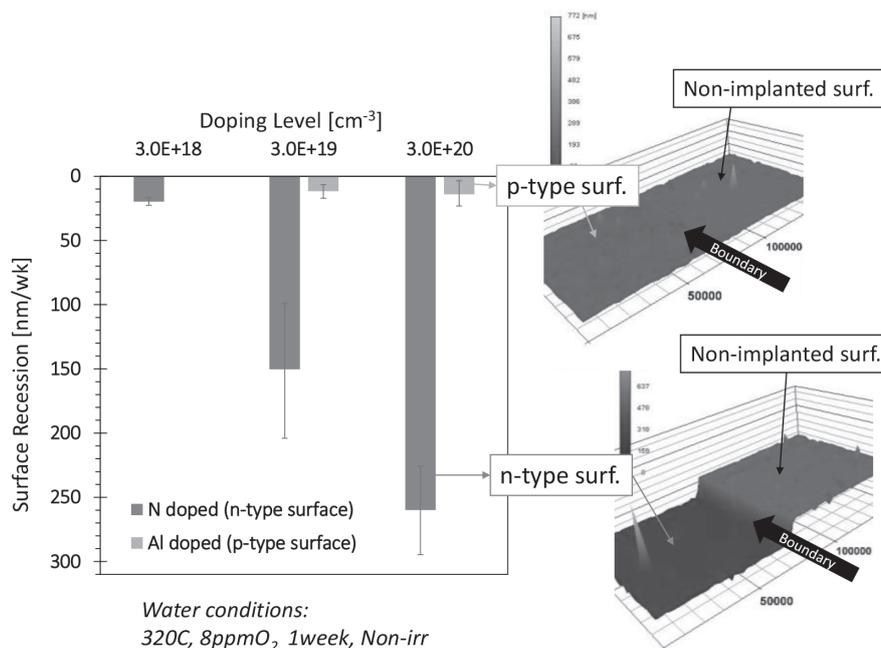


Fig.2 Weight loss measured after 178 hours of exposure of an as-doped samples to high-temperature, high-pressure water. The inset images show the results of surface measurements by AFM.

アンドープ SiC と比べて、n 型にするだけで腐食量が大きくなっているが、p 型にしても腐食量は顕著には大きくない。棒グラフをしてみると n 型キャリア濃度の増加とともに腐食量は大きくなっており、p 型においてもキャリア濃度が 19 乗を超えるとやや腐食量は大きくなるがアンドープと比べてもほとんど腐食量には変化がない。

次にアンドープ SiC、n-type SiC、および p-type SiC それぞれについて、Si イオン照射を実施して格子欠陥を導入したが、ドーパの有無に関わらずいずれも表面近傍が黒色化し吸光量が増加していることが確認された。これは、多数の格子欠陥が結晶内に(あるいはその格子欠陥に局在する準位がバンドギャップ内に)導入されたことを示している。照射後、電気化学試験を実施した結果を Fig.3 に示した。上段はアンドープ試料の測定結果であるが、Si 照射によって腐食電流 (i_{corr}) がおよそ 50% 程度増加していることが分かる。これは、1. はじめに述べた照射による加速腐食に相当する。特に、カソード電流が増加していることから、照射によって溶存酸素の還元が起りやすくなったものと考えられる(脱気により電解液から溶存酸素を除去するとカソード電流が著しく低下することを確認している)。中段のグラフは N をドーパした n-type SiC の結果であるが、やはり腐食電流が増加しており照射加速腐食を抑制できていないことが分かる。しかしながら、Fig.2 で見たように N ドープしただけでも腐食が加速するので、ドーパの効果なのか照射の効果なのかはこの結果のみからは明確でない。ただし、ここでもやはり、カソード電流の増加が主な腐食電流増加の要因である。下段のグラフは、Al をドーパした p-type SiC の結果であるが、腐食電流の増加は顕著でないことが分かった。特に照射によるカソード電流の増加はほとんど認められない。むしろ、照射によってアノード電流が低下している傾向さえ見えている。

上記の実験から、SiC の腐食の電気化学的な側面が見えてきた。この結果のみから言えることは、照射によって加速する理由は、空孔などに取り残された不対電子が、電解液中の酸化体によって奪われやすくなったことと考えられる。つまり、酸化反応は電子が SiC の表面から奪われる反応であるが、ドーパによって奪われやすさに変化が現れた結果が得られたと考えられるだろう。もし、ドーパによって電子の SiC 中から液中(あるいはその逆)への電子の移行のしやすさが制御できたと考えるならば、これは整流性をもつ半導体特有

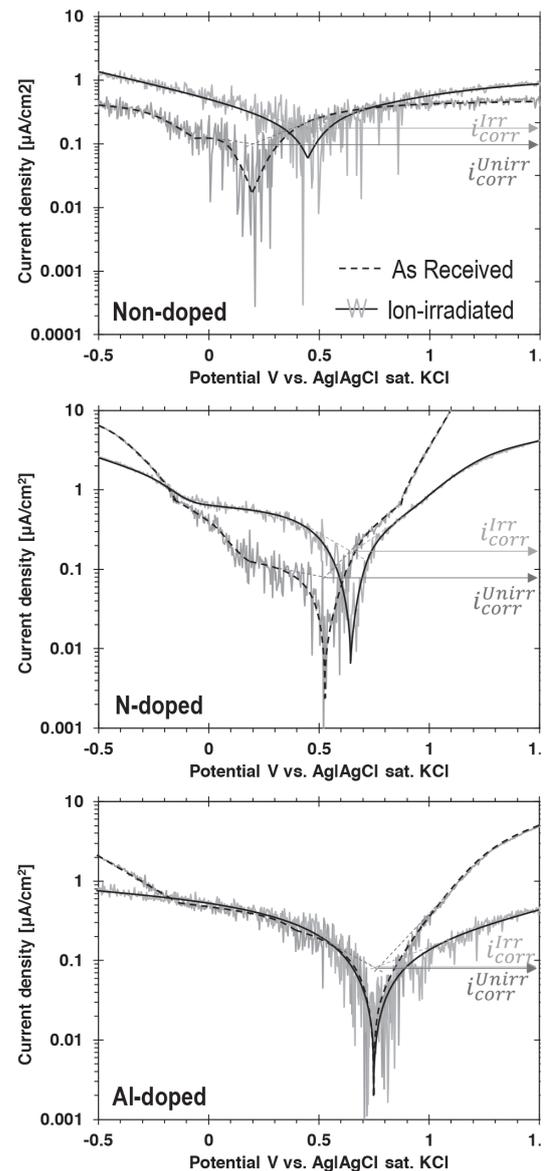


Fig.3 Comparison of cyclic voltammetry results before and after ion irradiation.

の新しい防食メカニズムとして利用できるかもしれないという結果が得られた。

4. 結論

SiC が中性子などの粒子線照射下で(格子欠陥導入によって)腐食が加速する現象、すなわち照射加速腐食を防ぐ新しい技術の可能性を調べた。N ドープにより n-type にした SiC では、防食の効果は認められなかったが、Al ドープにより p-type にした SiC ではイオン照射による格子欠陥導入後も加速腐食が抑制されていた。適切なドーパントを表面にのみ注入することで、SiC 繊維などを含めた普遍的な半導体物質の防食技術となる可能性が示唆された。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度(第 41 回)日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) S. Kondo, M.H. Lee, T. Hinoki, Y. Hyodo, F. Kano, J. Nucl. Mater., 464 36 (2015).
- 2) S. Kondo, S. Mouri, Y. Hyodo, T. Hinoki, F. Kano, Corrosion Sci., 112 402 (2016).
- 3) B. Li, Y. Sheng, H. Liu, X. Lu, X. Shu, A. Xiong, X. Wang, Materials and Corrosion, 70, 1878 (2019).
- 4) J. Li, L. Yan, H. Huang, Q. Huang, C.L. Ren, G. Lei, J. Lin, C. Fu, J. Bai, Corrosion Sci., 163, 108229 (2020).
- 5) Y. Maeda, K. Fukami, S. Kondo, A. Kitada, K. Murase, T. Hinoki, Electrochemistry Communications, 91 15-18 (2018).