107 革新的高温ガス炉燃料用 ZrC 被覆層の TEM・STEM 観察

TEM/STEM Observation of ZrC Coating Layer for the Advanced High Temperature Gas-cooled Reactor Fuel

○ 相原純 (原子力機構) 植田祥平 (原子力機構) 安田淳 (原子力機構)
石橋英春 (原子力機構) 沢和弘 (原子力機構) 本橋嘉信 (茨大)

Jun AIHARA, Shohei UETA, Atsushi YASUDA, Hideharu ISHIBASHI, Kazuhiro SAWA
Japan Atomic Energy Agency, 4002 Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken
Yoshinobu MOTOHASHI
Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi, Ibaraki-ken

Key Words: HTGR, HTTR, VHTR, ZrC coating layer, free carbon, microstructure, TEM

1. 緒言

高温ガス炉 (HTGR) は固有の安全性に優れ 1000℃ 近くの高温のガスを炉外に取出すことができ、高効率の発電等への利用が期待されている。国際的な第四世代原子炉システムの検討の中でも超高温ガス炉 (Very High Temperature Gas-cooled Reactor: VHTR) は有力な候補の一つである。我が国では、日本原子力研究開発機構の高温工学試験研究炉 (High Temperature Engineering Test Reactor: HTTR) を中心に高温ガス炉の研究開発が進められている。この高温ガス炉の燃料は、Fig. 1 に示すように球状の UO_2 燃料核を低密度熱分解炭素層 (バッファ層)、内側の高密度熱分解炭素層 (IPyC 層)、第 3 層、外側の高密度熱分解炭素層 (OPyC 層) で被覆した直径約 0.9mm の被覆燃料粒子である。このうち、第 3 層は気体・固体の核分裂生成物 (FP) を閉じ込める重要な役割を持つ。

現在、HTTR において使用されている被覆燃料粒子においてはこの第 3 層として SiC を用いているが、SiC は 1700℃ 以上で $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態を起こし強度が低下することと、高燃焼度まで使用すると核分裂生成物である Pd による腐食が問題になってくる。そこで我々は、従来の SiC 被覆燃料粒子より高温でより高燃焼度まで使用できると期待される、従来の SiC を ZrC に置き換えた ZrC 被覆燃料粒子の技術開発を平成 16 年度から開始し、実際の ZrC 被覆実験は平成 17 年度に開始した。

ここでは、ZrC 被覆実験で得られた ZrC 層の微細組織観察結果を報告する。製造した ZrC 被覆粒子の基本的検査として断面研磨試料の光学顕微鏡観察を行い、その所見の原因を調べるために、加えて、今後被覆層のマクロな物性を解釈する上で重要な基礎的知見を得るために TEM・STEM 観察を行った。

Fig. 1 Coated fuel particle for HTTR

2. 実験

ZrC 被覆層は、Fig. 2 に示す流動床を有する ZrC 被覆実験装置を用いて粒子をガスで流動させた状態で化学蒸着反応により被覆した。粒子として、実際の UO_2 燃料核+バッファ層+IPyC 層と寸法、重量及び表面状態を模擬するため、ジルコニア球に高密度熱分解炭素 (PyC) を被覆した模擬被覆粒子を用いた。この模擬被覆粒子約 50g を蒸着装置に投入し、臭化物法で ZrC を化学蒸着する。以下にその主な化学反応を示す。

Fig. 2 ZrC coating equipment and schematized spouting particles.

以上のように作製した ZrC 被覆粒子のうち初期の 1 バッチから断面研磨試料を作製し、光学顕微鏡観察を行なった。更に、同じバッチの粒子から FIB 法により ZrC 層の断面 TEM 試料を作製し、TEM・STEM 観察を行った。TEM 及び STEM の加速電圧は 200kV である。

3. 結果と考察

3-1. 被覆粒子の外観と断面光学顕微鏡観察結果

被覆粒子は金属光沢を持ち、Fig. 3 に示すように、ZrC 層が全体に緻密に被覆されていた。ZrC 層内に周方向に走る縞模様が観察された。

3-2. TEM・STEM 観察結果

3-1 で述べた ZrC 層内の縞模様について調べるために、TEM・STEM 観察を行なった。Fig. 4 に示すように、下の PyC 層との境界部を含む、粒子周方向に約 8.5 μm 、径方向に約 12 μm の TEM 観察可能な視野を得た。これは、このバッチの ZrC 層のほぼ全厚み領域に相当する。

Fig. 3 Optical microscopic image of the polished cross section of the coated particle.

(1) ZrC 層内の周方向の縞模様について

Fig. 4より ZrC 層部には STEM 暗視野像で黒く抜けて見える層状の構造が密な部分とあまりない部分が存在することがわかる。3-1 で述べた ZrC 層内の周方向に走る縞模様は、このような構造を反映したものと考えられる。

Fig. 4 Dark field STEM image of the ZrC coating layer.

Fig. 5に示すように、層状の構造部では幅 5~10nm 程度のカーボンナノチューブによく似た格子縞コントラストがみられた。また、STEM 暗視野像で際立って黒く見える領域は、亀裂やボイド、もしくは周辺と比べて軽元素が多い領域であること、更に、STEM/EDX のスペクトルより、STEM 暗視野での黒い領域においてはその近傍の白い領域に比べてCのピークが強いことから、この層状の構造は遊離炭素相と考えられる。

Fig. 5 High resolutional TEM image of the region which would be free carbon at the grain boundary.

また、この遊離炭素相と思われる領域の細長い形状及び格子縞が領域の折れ曲がりに沿っていることから、遊離炭素相は ZrC 結晶粒界に c 面が沿った構造をとりやすいものと思われる。遊離炭素相が ZrC 結晶粒界に存在するかどうかにか

かわらず、このような構造は、孤立した塊として存在する場合と比べ、剥離に加えて遊離炭素相に添った物質拡散が起こりやすいと考えられる。従って、ZrC 層の機械強度に加えて核分裂生成物閉じ込め性能を損なわないためにも、定比 ZrC 層の製作は非常に重要であると考えられる。

また、STEM+EDX のスペクトルより、この遊離炭素相と思われる部分には Br が偏析していることがわかった。

(2) ZrC 層の集合組織

ZrC 結晶粒は小さく、粒子周方向には 100nm 程度であった。粒子径方向には領域によって変動がみられた。粒子最表面に近い領域では径方向に 0.5~1μm 程度に細長く伸びていた。一方、遊離炭素相と考えられる物が多い領域では結晶粒は粒子径方向にも小さく、粒子周方向と同程度のサイズであった。これは、遊離炭素相の析出により結晶成長が妨げられるからと考えられる。

また、電子線回折像より ZrC 結晶組織は配向性を持っていることがわかった。特に粒子の最表面に近い領域の方が配向性が強く、(111)面が粒子径方向に対して平行になりやすいと考えられる。ZrC 層が配向性を持った柱状の結晶組織を持つことから、ZrC 層蒸着は ZrC 基板と気体との反応によるものと推測される。

(3) PyC/ZrC 境界部分

樹脂埋め込みを行わなくても PyC/ZrC 境界を含む TEM 試料を作製できたことから、ZrC 層と内側の PyC 層は結合していると考えられる。ZrC 層と PyC 層の境界には Fig. 6 に示すようにカーボンチューブのような物が堆積方向に向かって伸びている幅 100nm 程度の構造が観察された。

Fig. 6 Bright field TEM image of PyC/ZrC boundary region.

4. 結言

平成 17 年度に開始した ZrC 層被覆実験の初期のバッチから ZrC 層の断面研磨試料及び断面 TEM 試料を作製し、光学顕微鏡観察及び TEM・STEM 観察を行い、以下のようなことがわかった。

(1) 断面研磨試料の光学顕微鏡観察を行なったところ、ZrC 層中には周方向に走る縞模様が観察された。TEM・STEM 観察により、この縞模様は遊離炭素相の存在を反映している可能性が大きいことがわかった。更に、遊離炭素相の存在は ZrC 層の機械特性及び FP 閉じ込め性能に大きな悪影響を与える可能性があることがわかった。従って、遊離炭素が少ない ZrC 層を製造することが非常に重要である。

(2) その他、今後製造する被覆粒子の挙動やマクロな物性を解釈する上で重要な以下のような基礎的知見を得た。

- ・ ZrC 層と内側の PyC 層は結合しており、PyC/ZrC 境界は特徴的な構造を持っていた。
- ・ ZrC 層は配向性を持った柱状組織を成していた。
- ・ 遊離炭素相と思われる領域には Br が偏析していた。

本報告は、電源開発促進対策特別会計法に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成 17 年度「革新的高温ガス炉燃料・黒鉛に関する技術開発」の成果です。