「環境低負荷型の社会システム」
平成９年度採択研究代表者

香山　　晃

（京都大学エネルギー理工学研究所　教授）

# 「低環境負荷エネルギー用複合機能構造材料の開発」

## １．研究実施の概要

環境低負荷型のエネルギー生産システムを成立させる鍵となる高性能・高品位なエネルギー材料の開発基礎研究として、耐熱性やその他の厳しい環境に対して優れた耐性を有する複合機能構造材料・システムを構築する事がこの研究のねらいである。

具体的にはセラミックス基及び高融点金属基複合材料の核融合炉、高温ガス炉、超高温燃焼システム等による電気エネルギー生成への応用を目的とし、炭化珪素繊維により強化された炭化珪素基複合材料（SiC/SiC）やタングステン合金繊維により強化されたタングステン基複合材料（W/W)、及びそれらの複合化要素部材の開発やこれらを用いるシステム要素の設計・製作・特性評価等を行っている。

これまでの特筆すべき技術開発の成果としては

１：珪素系ポリマーを原料として作成する細径・長繊維としての SiC 繊維の特性改善と、より優れた特性を有する新 SiC 繊維の基礎開発に成功。

２：反応焼結法（RS 法）による高性能かつ安価な SiC の開発に成功。

３：RS 法による高性能 SiC/SiC 複合材料の基礎技術開発に成功。

４：ポリマー含浸・焼成法（PIP 法）の新プロセス開発による高性能 SiC/SiC 複合材料の開発に成功。

５：新ポリマー及び新フィラーの利用による化学量論組成(Stoichiometry)の SiC/SiC 複合材料の開発と高温強度の改善に成功。

６：気相浸透反応法（CVI 法）による SiC 繊維表面被覆の改善による SiC/SiC 複合材料特性の改善を実現。

７：SiC/SiC 複合材料の接合法としての RS 接合法(RB 法)、ガラス接合法の確立。

８：高温特性に優れる W/W 複合材料の基礎開発に成功。

９：高熱負荷機器要素材料としての W/W 複合材料と銅との接合体の基礎開発に成功。

が挙げられる。

現状で既に、これまでの技術で達成されていた特性を凌駕する材料システムが出来ているが、今後の各要素技術の結合や総合化により、更に高性能・安価・応用範囲の拡大等での進展が期待される。

炭化珪素セラミックスは、耐環境性、耐熱性、高熱伝導性、高温強度、低熱膨張、耐摩耗性にすぐれた特性を有することから、高温構造部品、耐摩耗部材として、着実にその用途を広げてきた。最近、半導体用製造治具やダミーウエハ等半導体関連製品の需要が大幅に伸びており、また、航空宇宙分野やエネルギー関連機器、大電力用半導体への適用も期待されている。

高強度高靭性化、低コスト化、更には耐環境性の改善が実現できれば、大幅な需要の拡大が見込まれますし、本研究の目的である「複合機能を有する構造材料を利用する低環境負荷型の新しいエネルギーシステムの実現」が大きく進展する。

## 2．研究実施内容

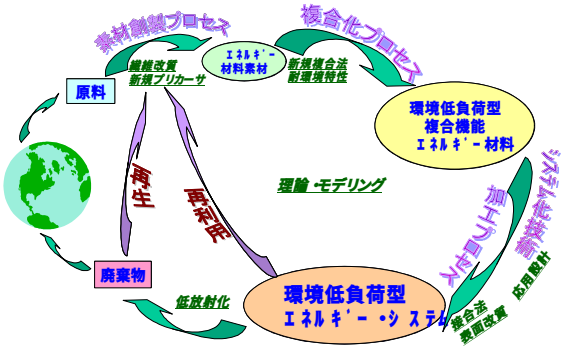


図１：CREST-ACE での材料サイクルと技術課題

本研究；CREST-ACE（*Core Research for Evolutional Science and Technology-Advanced Materials for Conversion of Energy*）は、低環境負荷エネルギー用複合機能構造材料として、超耐環境性の複合材料を開発するものである。図１に示すように、材料設計・プロセス開発からエネルギーシステムへの応用を経て、材料サイクルの完結に至る、材料開発全般に関する体系的な研究活動を実施するものである。本研究では目的に叶う可能性の高いセラミックス材料と高融点金属の２種類の材料カテゴリーの中から、特にセラミックス基複合材料として炭化珪素(SiC)繊維強化型の炭化珪素基複合材料（SiC/SiC）及び、高融点金属複合材料としてタングステン繊維強化型のタングステン合金基複合材料（W/W）を、開発研究の対象としている。本研究における SiC/SiC 複合材料開発戦略は、大別して基礎製造プロセス開発、特性評価ならびに複合機能構造化よりなる。基礎製造プロセスの開発は、複合材料及びその構成要素の本質的な高性能化を意図するものであり、具体的には新しい強化繊維の開発、マトリックスの製造法や特性制御法の開発、繊維－マトリックス界面制御の高度化、積層法、3 方向強化材料の製造法等の開発ならびに高度化を行う。特性評価の内容は、強度特性を中心とし、物理特性、化学特性の基礎的評価に加えて、原子レベルでのミクロ構造解析（特に繊維－マトリックス界

面を対象とする）や、中性子照射効果及びその複合場の効果などエネルギー材料に特有の環境因子に対する応答を、研究課題に含めている。

以下に代表的な成果の例を挙げる。

反応焼結法による高性能かつ安価な SiC の開発：粉末焼結法による一般の炭化珪素セラミックスの曲げ強度は約 400MPa、一方、低コスト化・高純度化が期待できる反応焼結法（RS 法）で作製した炭化珪素セラミックスの曲げ強度は 300～400MPa と低く、高強度化が求められていた。反応焼結法は、炭化珪素粉末と炭素粉末からなる成形体を作製し、成形体と溶融珪素との反応によって SiC を作成する方法である。本研究では原料の炭化珪素粉末と炭素粉末の比率及び粒径の最適化や反応焼結の為のプリフォーム成形条件等の最適化によって、遊離珪素の減少と微細化および分散等に成功し、これにより、曲げ強度を 1000MPa まで向上させ、熱伝導特性にも優れた世界トップレベルの高強度炭化珪素セラミックスを開発した。現在、この方法での複合材料の作成を進めている。

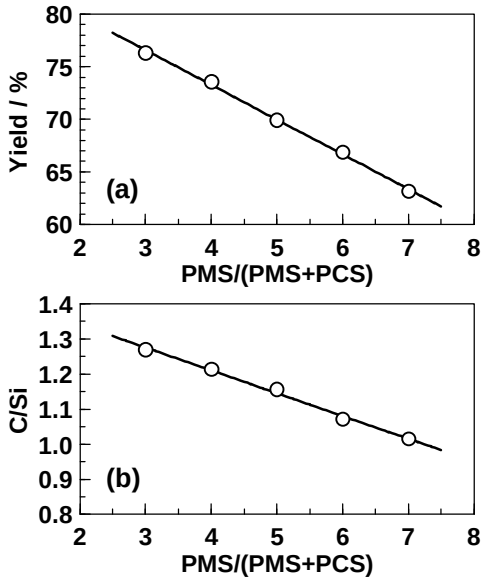


図２：ポリマー混合による炭化収率と C/Si 比の変化

PIP 法による高性能かつ安価な SiC/SiC の開発：有機珪素ポリマーをマトリックスの前駆体として用いるポリマー含浸焼成法（PIP 法）は大型・複雑形状物作成やコスト面において有利である反面、高密度で均一な組織を得るのが困難とされている。本研究では、プレカーサーとするポリマーの熱分解特性の理解に基づく製造条件制御による材料組織の最適化と複合組織と力学特性の関係に関する基礎的検討を通して高密度で強化繊維が均一に配向した組織が得られる条件を明らかにし、さらにフィラーの添加量を制御することにより材料内部に存在するポアの減少に成功し、少ないプロセス回数(再含浸回数)で高密度・高強度の複合材料を製造する事に成功した。また、ポリビニルシラン(PVS)を用いる事により、繊維への表面被覆を施さなくても室温

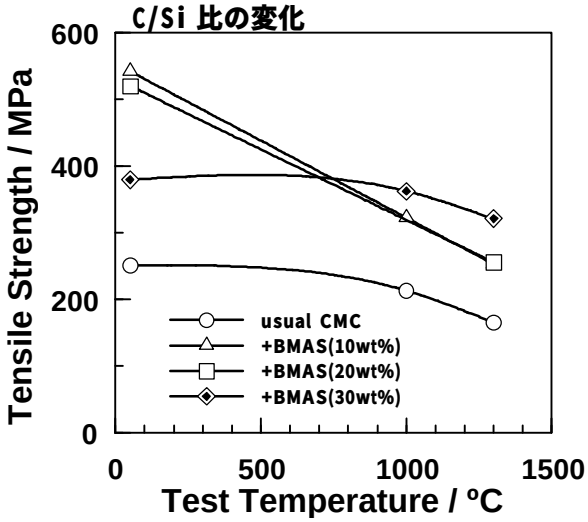


図３：BMAS 添加による引張り強度変化

においては十分に優れた特性を示す事を明らかにした。これは繊維への表面被覆を必要としない新しいプロセスの可能性を示すものである。

ポリマーを前駆体とするSiCにおける課題の一つに如何にして化学量論的な組成(Stoichiometry)に近づけるかがある。本研究では図2に示されるようにポリメチルシラン(PMS)とポリカルボシラン(PCS)を混ぜる事により、適切な混合比の下でSi/C 比を１にする事に成功した。この手法は繊維の作成にも適用できるものであり、この方向での検討も開始している。一方、ポリマーの混合による炭化収率の低下についてはポリマーの改善の他に、焼成中の放出ｶﾞｽの還流プロセスが検討され、600-700Kにおける2時間程度の還流により炭化収率を90%以上に改善出来る事を示した。ｶﾞｽ還流の製造プロセスへの適用については現在検討中である。また、マトリックスにSiC粉末やBMAS (BaO2-MgO-Al2O3-SiO2)を添加する事によりプロセス回数を減少させ、強度特性も改善する効果において、BMAS添加の優れた強度改善効果が確認され、高温領域において特に顕著であることが明らかとなった。これについてはミニ複合材料での確認であり、現在、複合材料の製造を行い特性の確認を進めている。

CVI法による繊維表面被覆法の改善：FCVI法及びICVI法を用いるSiC繊維表面の被覆法の検討を行った。C/SiCの多層被覆やポーラスSiC被覆についてその後の多様なマトリックス形成プロセスに対応した有効性の評価を行った。金材研への新しい大型FCVI装置の導入やORNLのFCVI,ICVI装置、Hypertherm社のICVI装置の利用により多様な被覆を作成し構造と強度・熱特性等についての関係を明らかにし、被覆法の最適化を進めつつある。複合材料の接合法としてのガラス接合法の確立や高温特性に優れるW/W複合材料の基礎開発においても優れた結果を得ている。

## ３．研究成果の発表（論文発表）


○香山晃,「戦略的基礎研究CREST-ACEと核融合炉材料開発戦略の概要」, 超高温材料シンポジウム12論文集－新しいエネルギー材料－pp.59-67.

○A. Kohayma, Y. Katoh, T. Hinoki, W. Zhang and M. Kotani, “Progress in the Development of SiC/SiC Composites for Advanced Energy Systems: CREST-ACE Program”, European Conference on Composite Materials Science - Technologies and applications, Vol.4 (1998) pp.15-22.

○T. Hinoki, A. Kohyama, S. Sato and T. Noda, “Effect of Fiber Coating on Interfacial Shear Strength of SiC/SiC by Nano-indentation Technique”, Journal of Nuclear Materials Materials 258-263 (1998)1567-1571.

○G. E. Youngblood, R. H. Jones, A. Kohyama and L. L. Snead, “Radiation

Response of Advanced SiC Fibers", Journal of Nuclear Materials Materials 258-263 (1998) pp.1551-1556.

○W. Zhang, T. Hinoki, Y. Katoh, A. Kohyama, T. Noda, T. Muroga and J. Yu, "Crack Initiation and Growth Characteristics in SiC/SiC under Indentation Test", Journal of Nuclear Materials Materials 258-263 (1998) pp.1577-1581.

○P. Fenici, R. H.Jones, A. Kohyama and L. L. Snead, "Current Status of SiC/SiC Composite R&D", Journal of Nuclear Materials Materials 258-263 (1998) pp215-225.

○M. Ferraris, M. Salvo, C. Isola, M. Appendino Montorsi and A. Kohyama, "Glass-ceramic Joining and Coating of SiC/SiC for Fusion Applications", Journal of Nuclear Materials Materials 258-263 (1998) pp.1546-1550.

○Y. Katoh, A. Kohyama and T. Hinoki, "Microstructural Evolution of SiC/SiC Composite under Irradiation", European Conference on Composite Materials Science -Technologies and applications, Vol.4 (1998) pp.351-357

○T. Hinoki, W. Zhang, Y. Katoh, A. Kohyama and H. Tsunakawa, "Roles of Interfacial Microstructure on Interfacial Shear Strength of SiC/SiC", European Conference on Composite Materials Science -Technologies and applications, Vol.4 (1998) pp.209-215.

○W. Zang, T. Hinoki, Y. Katoh, A. Kohyama and T. Noda, "Effect of Fiber Coating on Initiation and Growth Characteristics in SiC/SiC under Indentation Test", European Conference on Composite Materials Science - Technologies and applications, Vol.4 (1998) pp.359-366.

○G.E.Youngblood, R.H.Jones, A.Kohyama, Y.Katoh, A.Hasegawa, R.Scholz and L.L.Snead,"The HFIR 14J SiC/SiC Composite and SiC Fiber Collaboration", Proc. of The Fusion Reactor Materials, DOE/ER-0313/24, U.S. Department of Energy, (1998) pp.115-121.

○ N.L.Vaughn, L.L.Snead, R.A.Lowden, A.Kohyama, Y.Katoh, J.L.Baily, J.J.Henry and A.M.Williams, "Fablication of SiC/SiC Composites Using Advanced Fibers", Fusion Materials, DOE/ER-0313/25, U.S. Department of Energy, (1998), pp.81-86.

○C.A.Lewinsohn, R.H.Jones, M.Singh,T. Shibayama, T. Hinoki, M. Ando, Y. Katoh, and A. Kohyama, "Methods for Joining Silicon Carbide Composites for High Temperature Structural Applications", Fusion Materials, DOE/ER-0313/25, U.S. Department of Energy, (1998), pp.87-92.

○ A.Kohyama, "Development of High Performance Composites for

Environment-Conscious Energy Applications", Proc. of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources, (1998) pp.286-291.

○ Y.Katoh, A.Kohyama, M.Ando, K.Jimbo, T.Sakka, A.Kimura, F.Sano, T.Mizuuchi and T.Obiki, "Multiple Beams-Material Interface Research Facility at Kyoto University and Prospective Application to Advanced Energy Materials Study", Proc. of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources, (1998) pp.428-433.

○T. Hinoki, H. Serizawa, T. Shibayama, W. Zhang, Y. Katoh and A. Kohyama, "Interfacial Fracture Behavior of SiC/SiC Composites for Fusion Application", Proc. of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources, (1998) pp.571-576.

○W.Zang, T.Hinoki, Y.Katoh, A.Kohyama, T.Noda and T.Shibayama "Effect of Fiber Coating on Crack Behaviors in SiC/SiC" Proc. of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources, (1998) pp.561-564.

○M. Kotani, A. Kohyama, K. Okamura and T. Inoue, "Fabrication of High Performance SiC/SiC Composite by Polymer Impregnation and Pyrolysis Method", Proc. of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources, (1998) pp.595-598.

○A.Kohyama, A.Hasegawa, T.Noda and Y.Katoh, "Present Status of SiCf/SiC Composites as Low-Activation Structural Materials of Fusion Reactor in Japan", Proc. of 17th IAEA Fusion Energy Conference, (1998) p.297.

○T. Hinoki, W. Zhang, H. Serizawa, Y. Katoh and A. Kohyama, "Analysis of Interfacial Shear Process of CMCs", Proc. of The 1st Asian-Australian Conference on Composite Materials Vol.II, (1998) pp.510.1-4.

○A.Kohyama、" A New Project on R&D of Advanced Material Systems for Conversion of Energy: CREST-ACE Program", Proc of The CARET Symposium, (1998) pp.645-652.