

「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す。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ます。

1999年度を中心とする特筆すべき技術開発の成果としては、

- (1) CVI-SiC/SiCの許容設計強度を従来約5倍に向上させる複合材料プロセスを開発
  - (2) 反応焼結法により熱衝撃特性に卓越したSiC/SiC作製の基礎プロセスを開発
  - (3) 新規ポリマーを用いた超耐熱PIP-SiC/SiC作製の基礎技術を開発
  - (4) 高強度W/W複合材料及び接合体を開発
  - (5) 世界最高性能の複合加速器型先進材料超耐環境性実験設備を完成
- などが挙げられます。

現在までの研究実施により、従来技術で達成されていた特性を大きく凌駕する材料システムの要素プロセス開発が達成されていますが、今後の各要素技術の結合や総合化により、更に高性能・低価格化・応用範囲の拡大等の進展が期待されます。

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ました。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ます。高強度高靱性化、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」が大きく進展します。

## 2. 研究実施内容

エネルギー生産における環境負荷低減を実現するための重要な要素は、エネルギー生成及び変換における高密度化・高効率化及びエネルギー生産システムにおける材料サイクルの低環境負荷化であり、さらに核反応を利用するシステムにおいては誘導放射化と崩壊熱発生低減が重要課題である。これらを達成するための鍵となる科学基盤として、超耐環境性複合機能構造材料の開発、エネルギー変換材料システムの高性能化等が挙げられる。本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。

複合機能構造化とは、材料の機能化と構造化の任意の組合せを指す。機能性に関してはSiC及びその化合物の熱的・電子的・光学的機能に関する基礎研究が主体となるが、それらの進展状況に応じてシステムの検討へと発展させる。構造化の主要な要素は成形技術と接合技術であり、技術開発を進めつつ最終的には核融合システム・高温ガス炉等を想定したエネルギー生成・変換用要素部材の試作を目指す。低放射化特性はSiC/SiC複合材料の大きな利点のひとつであるため、放射化及びそれに対する不純物の影響に関する検討及び対策法の確立も重視する。W/W複合材料は、セラミックス系複合材料と同様に、常温において脆性材料であるWを高強度・高延性のW繊維で強化することにより破壊靱性の改善を狙った金属基複合材料である。従来の金属基複合材料はAl等の延性に富む材料をマトリックスとし高強度繊維(基本的には脆性材料)で強化するものであったのに対し、単体のバルク材料としては強度特性等に限界があり、基本的には脆性材料であるタングステンをマトリックスとし、高強度タングステン合金繊維(線引加工処理により、限界まで強度に関する総合特性を高めたもの)により強化する新しい概念の金属基複合材料である。以下においては、1999年度までに得られた主要な研究成果の概略を紹介する。

### (1) SiC/SiC複合材料の界面制御による飛躍的な強度特性改善

従来実証されてきた高性能SiC/SiC複合材料の作製プロセスはCVI(化学気相含浸)法であるが、従来材料は設計基準となる疲労限が著しく不足していた。これまでの研究からはSiC/SiC複合材料の強度特性の改善に繊維-マトリックス界面制御が重要である事が明らかとなってきた。本研究では高性能化を目指して界面制御の高度化を試み、最高強度で従来材料の2倍、疲労限の目安と考えられる弾性限界では5倍の性能向上を達成した。さらにC/SiC多層コーティングによりマトリックスの微視的クラック感受性が低減されることが実証されており、これにより酸

化雰囲気における材料寿命が著しく延長されることが期待される。

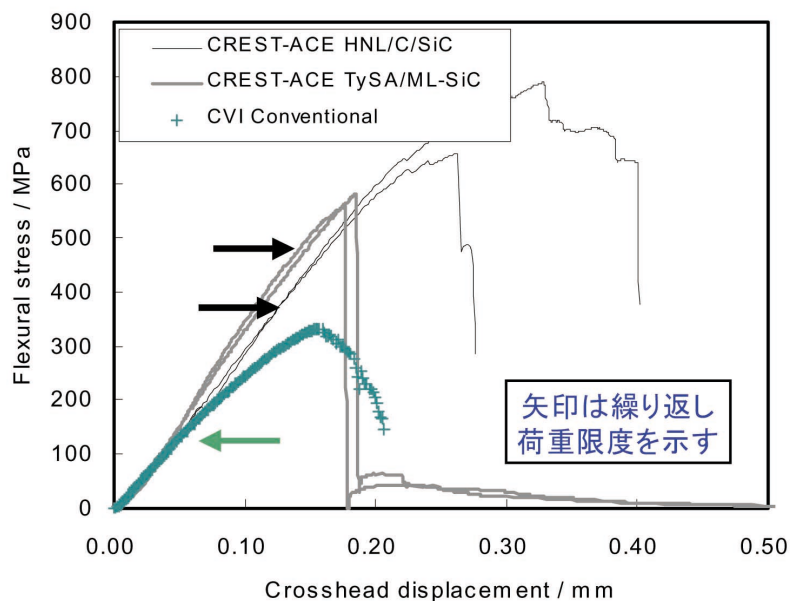


図1 界面制御の高度化によるCVI-SiC/SiCの強度特性改善の例

(2) 反応焼結成形法による熱衝撃特性に卓越したSiC/SiC複合材料の開発

反応焼結法は、炭素を主体とするマトリックスに溶融Siを導入する事により反応性生物としてSiCを作り、少量の未反応Siが空隙を満たすことにより、熱伝導度と気密性に優れることを特徴とする製造方法であるが、未反応Siのネットワーク化に起因する高温特性上の難点があった。本研究でのプロセス高度化により、低価格を維持しつつ従来材料の5倍の熱応力係数を有する材料の開発に成功した。現在、高強度プロセスの複合材料への適用による高性能SiC/SiC及びCVI法及びPIP法との複合プロセス開発を進めている。

(3) 新規ポリマーによる超耐熱SiC/SiC複合材料プロセスの開発

有機ケイ素ポリマーを強化材プリフォームへ含浸・焼成することにより複合材料を合成する手法はポリマー含浸焼成（PIP）法として知られている。本研究では、熱分解生成SiCの高収率化、化学量論組成化に向けたポリマーの合成と熱分解プロセスの最適化ならびにそれをマトリクス前駆体に用いた複合材料の開発を行い大きな成果を挙げつつある。また、ポリマー収率の改善を目指した熱分解プロセスとして還流熱処理の効果に関する調査をポリビニルシラン（PVS）を用いて行い、マトリックス充填技術の高度化とにより高温強度の大幅な向上を実現している。今後は化学量論組成を目指した新規ポリマー開発、プロセス条件の最適化などにより高温特性、超耐環境性などをさらに高めた材料開発を進める。

(4) 高強度W/W複合材料及び接合体の開発

本研究では、脆性マトリックス複合材料における材料設計の考え方に基づき擬延性の発現を狙ったW合金繊維強化Wマトリックス複合材料(W/W複合材料)及びそのCuとの接合体の開発を行った。強化繊維はW-3%Re合金であり、マトリックス原料としてはW粉末を用いてホットプレス法により作製した。また、傾斜構造を有するW/W-Cu接合体とW繊維をCu中に埋め込んだものの2種類の接合体を試作し、組織と強度を評価した。今回の試作範囲における最も適正なプロセス条件では、マトリックス初期破壊強度600MPa、最大強度1GPa、最大強度80%保持ひずみ10%以上の高靱性高強度W/W複合材料が得られることが確認された。これらの特性は繊維-マトリックス界面の構造制御によりさらに向上可能と考えられる。また、Cuとの接合体に付いては高い接合強度が得られ、低温側での熱エネルギー利用の可能性についての予備的な検証が出来た。

(5) 複合加速器型・先進材料超耐環境性実験設備(DuET施設)

核融合炉や高温ガス炉に代表される先進基盤エネルギー変換及び構造を担う材料は、高温、高エネルギー中性子、強磁場、応力場及びそれらの変動等による複合的な過酷環境にて用いられる。これらの用途に新規に開発される材料は、優れた超耐環境性を有するものでなければならない。特に耐照射性の評価と付与は高品位エネルギー用SiC/SiC複合材料開発の重要な課題として系統的な研究が進められている。本目的のため、本研究では世界最高性能の複合加速器型・先進材料超耐環境性実験設備を完成させ、本格的に利用を開始した。併せて、結晶性先進SiC繊維で強化したSiC/SiC複合材料を作製し、イオン照射による組織・強度特性変化に加えて中性子照射による組織・強度特性等の変化の観察も進めている。現在の材料においては照射による僅かなミクロ組織変化と繊維-マトリックス界面の擾乱の兆候が観察されたが、耐粒子線環境性を向上させるための組織学的知見が得られ方向性が明らかになった。今後の研究において、照射で誘起されるミクロ欠陥の挙動、界面構造安定性の精密な評価、繊維内部における相安定性等及びそれらの初期組織や製造プロセスとの関わりについて明らかにしていくことが、超耐環境性材料開発の上で重要と考えている。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

C.A. Lewinsohn, H. Serizawa, D. E. Johnston, G. E. Youngblood, R. H. Jones and A. Kohyama, "High-Temperature Mechanical Properties of Advanced Nicalon Fibers and Their Relationship to Composite Failure", Advances in Ceramic Composites IV, Ceramic Transactions, Vol. 96(1999)371-379.

C.A. Lewinsohn, R. H. Jones, M. Singh, T. Shibayama, T. Hinoki, M. Ando and A. Kohyama, "Methods for Joining Silicon Carbide Composites for High-Temperature, Structural Applications", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20

[3](1999)119-124.

G.E. Youngblood, C.R. Eiholzer, C.A. Lewinsohn and R.H. Jones, A. Hasegawa and A. Kohyama, "Fiber Diameter Variation/Sample Preparation and Analysis", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [3](1999)481-487.

H. Araki, W. Yang, Y. Shi, S. Sato, T. Noda and A. Kohyama, "Bending Properties of CVI SiCf/SiC Composites at Elevated Temperatures", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)371-378.

H. Murakawa, H. Serizawa and Z. Q. Wu, "Computational Analysis of Crack Growth in Composite Materials Using Lennard-Jones Type Potential Function", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [3](1999)309-316.

H. Serizawa, C. A. Lewinsohn, G. E. Youngblood, R. H. Jones, D. E. Johnston and A. Kohyama, "High-Temperature Properties and Creep Resistance of Near-Stoichiometric SiC Fibers", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)443-450.

M. Kotani, A. Kohyama, K. Okamura and T. Inoue, "Fabrication of High Performance SiC/SiC Composite by Polymer Infiltration and Pyrolysis Method", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)309-316.

R. Yamada, T. Taguchi, J. Nakano and T. Igawa, "Thermal Conductivity of CVI and PIP SiC/SiC Composites", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [3](1999)273-280.

S. Suyama, T. Nakagawa, N. Tachikawa, Y. Ito, Y. Katoh and A. Kohyama, "Evaluation of Microstructure for SiCf/SiC Composites by Mercury Intrusion Method", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [3](1999)181-190.

T. Iseki, M. Narisawa, K. Okamura, K. Oka and T. Dohmaru, "Highly Cross-Linked Precursors to Silicon Carbide", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)317-322.

T. Nakayasu, M. Sato, Y. Yamamura, K. Okamura, K. Katoh and A. Kohyama, "Recent Advancement of Tyranno/SiC Composites R & D", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)301-308.

T. Noda, H. Araki, W. Yang and Akira Kohyama, "Thermal Stabilities of CVI SiCf/SiC Composites", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)387-394.

T. Shibayama, G.W. He, H. Takahashi, Y. Katoh and A. Kohyama, "Environmental Effects of Microstructural Stability in SiC/SiC Composites", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20 [4](1999)161-168.

Y. Katoh, T. Hinoki, A. Kohyama, T. Shibayama and H. Takahashi, "Microstructural Stability of SiC/SiC Composites", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 20

[4](1999)325-332.

A. Kohyama, T.Nakayasu, M.Kotani, M.Sato, T.Ymamura, K.Okumura, Y.Katoh, "High Performance SiC/SiC Composites for Fusion by New Precursor Polymers and Improved PIP Process", Fusion Engineering,(1999).

C.A. Lewinsohn, R.H.Jones, 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-0313/26(1999)65-71.

M. Narisawa, A.Idesaki, S. Kitano, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi and M. Itoh, "Use of Blended Precursors of Poly(vinylsilane) in Polycarbosilane for Silicon Carbide Fiber Synthesis with Radiation Curing", J. Am. Ceram. Soc., 82[4](1999)1045-51.

T. Iseki, M. Narisawa, K. Okamura, K. Oka and T. Dohmaru, "Reflux Heat-Treated Polymethylsilane as a Precursor to Silicon Carbide", J. Mater. Sci. Lett., 18(1999)185-187.

A. Kohyama, E.E. Bloom and K. Ehrich, "Summary of Discussion Session: Design and Materials", Journal of Nuclear Materials,271-272(1999)538-539.

H. Serizawa, C.A. Lewinsohn. G. E. Younglood, R.H. Jones, D.E. Johnston and A. Kohyama, "High-Temperature Properties of Newly Developed Advanced SiC Fibers", Key Engineering Materials, Vols. 164-165(1999)287-290.

Z.Q. Wu, H. Serizawa and H. Murakawa, "New Computer Simulation Method for Evaluation of Crack Growth Using Lennard-Jones Type Potential Function", Key Engineering Materials, Vol. 166(1999)25-32.

A. Kohyama, "A New Project on R & D of Advanced Material Systems for Conversion of Energy: CREST-ACE Program", Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)1-6.

C.A. Lewinsohn, R.H. Jones, M.Singh, T. Shibayama, T. Hinoki, M. Ando, Y. Katoh and A. Kohyama, "Low Activation Joining of SiC/SiC Composites", Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)126-131.

H. Murakawa, H. Serizawa and Z.Q. Wu, "Computational Analysis of Crack Growth in Composite Materials Using Lennard-Jones Type Potential Function" ,Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)94-101.

R. Yamada, "An Overview of JAERI's SiC/SiC Development Program", Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)17-21.

S. Suyama, Y. Itoh, S. Nakagawa, N. Tachikawa, A. Kohyama and Y. Katoh, "Effect of Residual Silicon Phase on Reaction-Sintered Silicon Carbide", Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)108-112.

T. Nakayasu, M. Sato, T. Yamamura, K. Okamura, Y. Katoh and A. Kohyama, "Recent Advancement of Tyranno/SiC Composites R & D", Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)71-75.

T. Shibayama, G.W. He, H. Takahashi and A. Kohayma, "Environmental Effects of Microstructural Stability in SiC/SiC Composites" Proc. of the Third IEA International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications,(1999)167-173

H. Serizawa, C. A. Lewinsohn, G. E. Youngblood, R. H. Jones, D. E. Johnston and A. Kohyama, "Evaluation of Advanced SiC Fibers for Reinforcement of CMC", Proceeding of 12th International Conference on Composite Materials (ICCM-12),CD-ROM(1999).

M. Ando, H. Serizawa, C.A. Lewinsohn, and H. Murakawa, "New FEM Analysis of Crack Growth Behavior in Composite Materials", Proceeding of 12th International Conference on Composite Materials (ICCM-12),CD-ROM(1999).

H. Murakawa, K. Nakacho, N. Abe and H. Serizawa, "Simulation of Fracture Process of Advanced Materials Using Interface Element", Proceeding of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources (ECOMAP-98),(1999)577-582.

H. Serizawa, C. A. Lewinsohn, G. E. Youngblood, R. H. Jones, D. E. Johnston and A. Kohyama, "Strength and Oxidation Resistance of Hi-Nicalon type S at 1373 K", Proceeding of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources (ECOMAP-98),(1999)583-588.

T. Hinoki, H. Serizawa, "Interfacial Fracture Behavior of SiC/SiC Composites for Fusion Application", Proceeding of International Symposium on Environment-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources (ECOMAP-98),(1999)571-576.

H. Serizawa, H. Murakawa and Z. Q. Wu, "Computational Method for Static and Dynamic Crack Growth Using Interface Potential Energy", Proceedings of the Eighth International Conference on Mechanical Behavior of Materials (ICM8), Progress in Mechanical Behavior of Materials,Vol. I(1999)261-266.

M. Shibahara, H. Serizawa and H. Murakawa, "Finite Element Method for Hot Cracking

Using Temperature Dependent Interface Element", Transactions of JWRI, Vol.28 No.1(1999)47-53.

岡村清人、「最近の無機繊維の動向と将来」、ハイテクインフォメ - ション (財) 中国技術振興センタ - 編、(1999).

呉 政奇、芹澤 久、村川英一、「表面エネルギーに基づいたき裂進展のモデル化と複合材料の界面剥離への応用 (第二報) 動的き裂進展解析への適用」、関西造船協会誌、第232号(1999)145-153.

柴原正和、芹澤 久、村川英一、「界面要素を用いたFEMによる溶接高温割れに関する理論的研究 (第一報) 温度依存型界面要素の開発」、関西造船協会誌、第232号(1999)135-144.

安藤東宙、芹澤 久、村川英一、「SiC/SiC複合材料のSlow Crack Growthに関する解析」、溶接構造シンポジウム'99講演論文集、(1999)209-215

江本篤史、呉 政奇、芹澤 久、村川英一、「界面要素を用いた弾性板中におけるき裂の動的伝播解析」、溶接構造シンポジウム'99講演論文集、(1999)373-378.