「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

工業生産や人々の生活を支える電気エネルギーの供給に関わるエネルギー変換効率を改善することには、環境負荷の小さい社会システムを実現する上で大きな寄与が期待できる方策のひとつです。この研究の狙いは、エネルギー変換システムにおける変換効率の向上とシステム構造の簡略化によるコスト低減・高信頼化を狙った複合機能変換材料として、SiC繊維強化SiC基セラミックス複合材料（SiC/SiC複合材料）等を取り上げ、苛酷環境特性や信頼性の向上に代表される高性能化及び成形・接合・気密被覆等の技術開発に基づくエネルギー変換システム実現のための技術基盤を形成することです。2000年度までの本研究の実施によって、工業的に実用化されつつある金属系の耐熱材料では適用できない超高温・複合苛酷環境で高い信頼性を発揮するSiC/SiC複合材料の素材開発で大きな成果が上がり、またSiC/SiC複合材料を用いたエネルギー変換システムの実用化や他産業分野への応用の見通しが開けつつあります。

２．研究実施内容

CVI法による超耐熱複合材料の開発

高品位SiC/SiC複合材料の製造に適したプロセスである気相浸透反応法（CVI法）による高温特性及び苛酷環境性能に優れた材料開発を目指し、組成及び組織を制御した繊維／マトリックス（F-M）界面構造の最適化を図りました。

SiC/SiC複合材料において高温強度や苛酷環境性能を決定するF-M界面を高度に制御技術を確立し、その応用による高強度化、C/SiC多層界面による超耐環境性SiC/SiC複合材料の開発、ならびに擬多孔質SiC界面による低コスト高耐環境性材料開発の基礎研究を実施しました。特に界面の最適化においては、強化繊維特性に対応した最適な界面特性を明らかにし、高

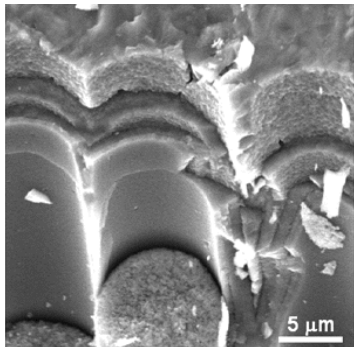

図１　C/SiC多層界面複合材料の破断面における亀裂の屈折分散

密度成形技術の確立と相まって、従来材料の約1.5倍に相当する800MPaの曲げ強度を容易に達成することが可能となりました。またC/SiC多層界面の附与によりマトリックス亀裂を微細に屈折・分散させることが可能となり(図１)、これにより厳しい界面層の損耗環境において複合材料としての強度劣化を飛躍的に抑制できることを実証しました。

表面改質・接合に関する技術開発

SiC/SiC複合材料の耐環境特性の向上及び接合技術の開発を目的として、W被覆の製造、被覆を含めた特性評価法の開発ならびに特性評価を行いました。具体的には、電子ビームPVD法による被覆形成の基礎技術を確立し、さらに真空度、電子ビーム電流ならびに基盤となるSiC基材の温度を変化させて、組織解析と引っ張り試験に基づく評価によりW被覆の高性能化を試みました。被覆の健全性、結晶粒度ならびにSiCとの接合強度はいずれもプロセス条件によって顕著な影響を受けることが示され(図２)、現在もプロセス最適化を継続しています。

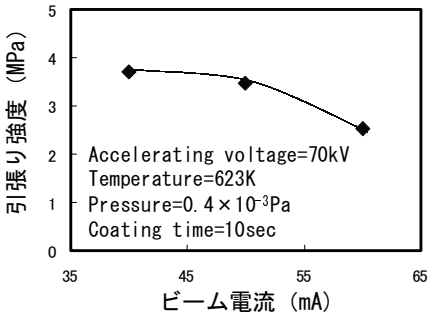

図２　W被覆接着強度のビーム電流依存性

セラミックス複合材料の破壊挙動解析

SiC/SiC複合材料の静的疲労挙動の理論的評価の一環として、繊維のクリープ変形によりき裂が進展するslow crack growthによる破壊挙動をモデル化するための時間依存型界面要素を新たに開発しました。これに基づく有限要素解析の結果、SiC/SiC複合材料の定常クリープ及び加速クリープ遷移現象を再現することに成功し(図３)、時間依存型き裂進展過程における全クリープ現象を再現する足掛かりを得ました。

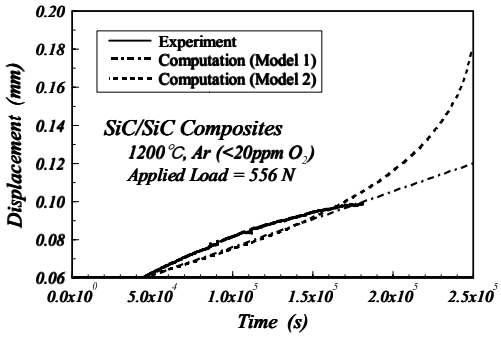

図３　SiC/SiC複合材料のslow crack growth現象の実験と解析結果

プリセラミック・ポリマー及びPIP技術の開発

ポリマー含浸焼成(PIP)法は、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であり、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

挙げつつあります。

本研究では、SiC繊維の紡糸化を容易にしコストを飛躍的に低減可能なポリビニルシラン(PVS)の研究開発を行いました。PVSは、反応性の良いSi-H結合をシリル基, シリレン基として持っているため低温での高架橋性が期待され、SiCマトリックス原料及びハイブリッド化によるSiC系繊維の特性改善に応用されつつあります。PVSの熱分解過程について詳細な分析を実施し、そのセラミックス化過程が⑴低温度域での低分子量成分の揮散及び側鎖の切断による重合、⑵中温度域でのシラン系ガス, 炭化ケイ素系ガスの発生を伴う主鎖の切断による三次元的構造の形成、⑶高温度域でのSiCへの結晶化から成立することを明らかにしました。以上の分析から、低分子量成分の揮散やシラン系ガスの発生を抑制し重合を促進させることにより、セラミックス収率を飛躍的に向上させる可能性が見出されました。これを実現する手法として還流熱処理を実施し、90%を超えるセラミック収率を実現できることが実証されました(図４)。

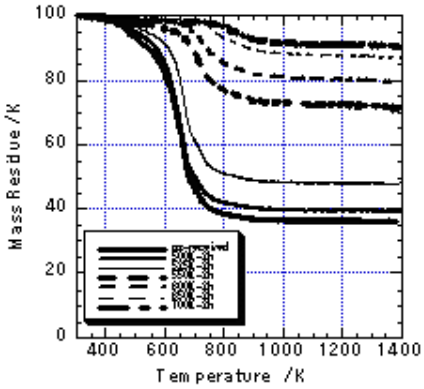

図４　還流熱処理下におけるPVSのTG特性

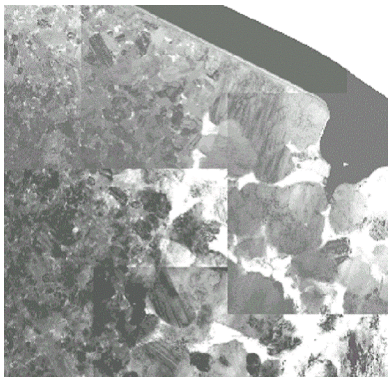

図５　高結晶性PIP-SiC/SiC複合材料の透過電子顕微鏡組織写真（左側が高結晶性SiC繊維、右側が高結晶性SiCマトリックス）

さらに、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、従来PIP法では困難であった高い結晶性を有するSiCマトリックスを有する複合材料を試作し(図５)、高い耐環境性を実証しました。

３．主な研究成果の発表（論文発表）

○Recent Progress of SiC-Fibers and SiC/SiC-Composites for Fusion Applications, T. Noda, A. Kohyama and Y. Katoh,(2000)

○New FEM Analysis of Time-Dependent Crack Growth in SiC/SiC Composites, M. Ando, H. Serizawa and H. Murakawa, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21[3](2000)195-202

○Microstructure and Bending Properties of SiC/SiC Composites Fabricated by Reaction Sintering Process, S.P. Lee, Y. Katoh, T. Hinoki, M. Kotani, A. Kohyama, S. Suyama and Y. Ito, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21[3]

(2000)339-346

○Effect of Multiple Coating Interfacial Structures on Bending Property of FCVI SiCf/SiC Composites, W. Yang, H. Araki, J.Y. Park, T. Noda, A. Kohyama and J. Yu, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21[4] (2000)259-266

○Mechanical Properties of Advanced SiC Fiber-Reinforced CVI-SiC Composites, Y. Katoh, A. Kohyama, T. Hinoki, W. Yang and W. Zhang, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21[3] (2000)399-406

○γ-Ray Curing for Polymethylsilane and Poly(methylsilane-dimethylsilane) for the Improved Ceramic Yields, M. Narisawa, T. Yoshida, T. Iseki, Y. Katase, K. Okamura, K. Oka and T. Dohmaru, Chem. Mater., 12(2000)2686-2692

○A New Multiple Beams - Material Interaction Research Facility for Radiation Damage Studies in Fusion Materials, A. Kohyama, Y. Katoh, M. Ando and K. Jimbo, Fusion Engineering and Design, 51-52(2000)789-795

○Polymer Derived SiC Materials for Joing Silicon Carbide Composites for Fusion Energy, C.A. Lewinsohn, R.H. Jones, T. Nozawa, M. Kotani, Y. Katoh and A. Kohyama, Fusion Materials, DOE/ER-0313/28(2000)89-95

○Tensile Strength and Fracture Surface Characterization of Hi-NicalonTM SiC Fibers, G.E. Youngblood, C.A. Lewinsohn, R.H. Jones and A. Kohyama, Fusion Materials, DOE/ER-0313/28(2000)96-101

○The KFiB Experiment, G.E. Youngblood, D.J. Senor, R.H. Jones, W. Kowbel and A. Kohyama, Fusion Materials, DOE/ER-0313/28(2000)102-108

○High Performance SiC/SiC Composites for Fusion by New Precursor Polymers and Improved PIP Process, A. Kohyama, M. Kotani, Y. Katoh, T. Nakayasu, M. Sato, T. Yamamura and K. Okamura, Journal of Nuclear Materials, 283-287(2000) 565-569

○Interaction Between Fusion Materials R&D and Other Technologies, A. Kohyama, M. Seki, K. Abe, T. Muroga, H. Matsui, S. Jitsukawa and S. Matsuda, Journal of Nuclear Materials, 283-287(2000)20-27

○Joining of Silicon Carbide Composites for Fusion Energy Applications, C.A. Lewinsohn, M. Singh, T. Shibayama, T. Hinoki, M. Ando, Y. Katoh and A. Kohyama, Journal of Nuclear Materials, 283-287(2000)1258-1261

○The Effect of Neutron Irradiation on the Shear Properties of SiC/SiC Composites with Varied Interphase, T. Hinoki, L.L. Snead, Y. Katoh, A. Kohyama and R. Shinavski, Journal of Nuclear Materials, 283-287(2000)376-379

○Microstructure and Mechanical Properties of Low-Activation Glass-Ceramic

Joining and Coating for SiC/SiC Composites, Y. Katoh, M. Kotani, A. Kohyama, M.A. Montorsi, M. Salvo and M. Ferraris, Journal of Nuclear Materials, 283-287 (2000)1262-1266

○Simulating the Influence of Radiation Temperature Variations on Microstructural Evolution, Y. Katoh, R.E. Stoller, A. Kohyama and T. Muroga, Journal of Nuclear Materials, 283-287(2000)313-318

○Finite Element Method for Hot Cracking Analysis under Welding Using Temperature Dependent Interface Element, M. Shibahara, H. Serizawa and H. Murakawa, Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes Ⅸ, (2000)844-851

○New Creep Fracture Analysis of SiC/SiC Composites Using Interface Element, H. Serizawa, M. Ando, C.A. Lewinsohn and H. Murakawa, Proceedings of the 10th Iketani Conference on Materials Research toward the 21st Century, (2000) 389-390

○Conversion of Organosilicon Polymers into Advanced Ceramics, K. Okamura, , Proceedings of the 10th Iketani Conference on Materials Research toward the 21st century, (2000)169-170

○Synthesis of SiC Ceramics from Polymethylsilane Precursors, T. Iseki, M. Narisawa, Y. Katase, K. Oka, T. Dohmaru and K. Okamura, Proceedings of the 10th Iketani Conference on Materials Research toward the 21st century, (2000) 171-172

○Date-Free-Way -Attempt at Developing Distributed Database for Nuclear Materials-, J. Kinugawa, M. Fujita, T. Noda, H. Tsuji, Y. Kaji, T. Sakino, Y. Tachi, K. Kaneda, S. Mashiko, K. Shimura, R. Nakajima and S. Iwata, Proceedings of the 9th German-Japanese workshop on chemical information, (2000)134-135

○SiCf/SiC composites material database, K. Miyamoto, M. Fujita and T. Noda, Proceedings of the 9th German-Japanese workshop on chemical information, (2000)136-137

○Remote Optical Microscope System in the Internet, M. Fujita, K. Miyamoto, Y. Matsuzaki and T. Noda, Proceedings of the 9th German-Japanese workshop on chemical information, (2000)141-142

○Nuclear reaction database for materials on transmutation under neutron irradiation, T. Noda, M. Fujita, Proceedings of the 9th German-Japanese workshop on chemical information, (2000)138-140

○The Influence of Dual-ion Irradiation and High Temperature Annealing in

SiC/SiC Composites, H. Kishimoto, Y. Katoh, A. Kohyama and M. Ando, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅱ(2000)733-738

○Computational Analysis of Crack Growth in SiC/SiC Composite Caused by Creep of Bridging Fibers, H. Serizawa, M. Ando, C.A. Lewinsohn and H. Murakawa, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅰ(2000)571-576

○Effect of Circular Hole Notch on Notched Strength Characteristics of Al7075/CFRP Layered Composites, J.S. Park, H.K. Yoon, S.P. Lee and A. Kohyama, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅰ(2000)605-610

○PIP Process Optimization and Mechanical Properties of SiCf/SiC Composites, M. Kotani, A. Kohyama, Y. Katoh and K. Okamura, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. II (2000)689-694

○Characterization of the Milliwave-PIP SiC/SiC Composites, S.M. Dong, W. Zhang, T. Nozawa, Y. Katoh, A.. Kohyama, S.T. Schwab and L.L. Snead, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅱ(2000)747-752

○Microstructures and Fracture Characteristics of Reaction Sintered SiC/SiC Composites, S.P. Lee, Y. Katoh, W. Zhang, M. Kotani, A. Kohyama and S. Suyama, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅰ(2000)651-656

○Controlling Fiber-Matrix Interfacial Properties of SiC/SiC Composites by Simple Fiber Pre-Treatment, T. Hinoki, W. Yang, T. Nozawa, Y. Katoh and A. Kohyama, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅱ(2000)739-744

○Effect of Specimen Geometry on Tensile Properties of SiC/SiC Composites, T. Nozawa, T. Hinoki, Y. Katoh, A. Kohyama, E.L. Curzio and S.P. Lee, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅱ(2000)721-726

○The Evaluation of the Interfacial Properties in SiCf/SiC Composites by PIP, W. Zhang, M. Kotani, Y. Katoh and A. Kohyama, Proceedings of the Second Asian-Australasian Conference on Composite Materials(ACCM-2000), Vol. Ⅱ(2000) 759-764

○Effects of Interfacial Structure on Bending Properties of SiC(f)/SiC Composites, Y. Shi, H. Araki, W. Yang, S. Sato, T. Noda and A. Kohyama, The Relationship on Properties, Processing and Microstructure of Advanced Ceramics, Ed. By Jingkun Guo, Xi Yao, (2000)155-162

○Finite Element Method for Hot Cracking Using Temperature Dependent Interface Element (Report Ⅱ) - Mechanical Study of Houldcroft Test -, M. Shibahara, H. Serizawa and H. Murakawa, Transactions of JWRI, Vol.29, No.1 (2000)59-64

○Formation of W Layers on SiC Ceramics - Study on EB-PVD (report 1) -, N. Abe, R. Matsuda, J. Morimoto, M. Tomie and S. Noguchi, Transactions of JWRI, Vol.29, No.1(2000)107-108

○耐照射新材料, 野田哲二, 山本徳和, 化学工業, 51, No.8(2000)585-592

○表面エネルギーに基づいたき裂伝播のモデル化と複合材料の界面剥離への応用(第3報)－き裂の伝播速度に及ぼす諸因子の影響－, 呉　政奇, 江本篤史, 芹澤　久, 村川英一, 関西造船協会誌, 第233号(2000)141-148

○宇宙用構造材料としての無機高分子の重要性, 成澤雅紀, 岡村清人, 高分子, 49(2)(2000)65-69

○耐熱性含ケイ素高分子を前駆体に用いたアモルファス炭素－シリカ複合体の合成, 成澤雅紀, 山根健太郎、岡村清人、伊藤正義, 炭素, 195(2000)383-387