

「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。2001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ブレークスルーを達成しました。また開発した素晴らしい基本性能を持つ SiC/SiC 複合材料を、将来において産業用の基盤エネルギーシステムの部品として実用化するための方法を策定し、その見通しが得られつつあります。

#### 2. 研究実施内容

##### ナノ・インフィльтраーション遷移液相焼結法による複合機能構造材料の開発

高結晶性 SiC 繊維の優れた耐熱性を利用して、10 ナノメートル級の SiC 粉末に酸化物系焼結助剤を加えた原料を遷移液相により比較的低温で焼結しマトリックスを成形する SiC/SiC 複合材料製造プロセスを新たに開発しました。この材料は従来の最高性能を有する CVI 法による SiC/SiC 複合材料を凌ぐ強度特性と延性的な破壊特性を持ちながら、高い熱伝導度を併せ持ち、高効率なエネルギー変換材料として最適な性能を実現できることがわかりました。また、セラミックス複合材料としては初めてヘリウムを含む気体に対する気密性が実証され、ヘリウム冷却方式による熱交換やエネルギー変換システムに適用できる見通しが立ちました。さらに、短時間で製造できることから、従来の材料よりもはるかに低いコストで部品を作れることを示しました。

このプロセスで製造した SiC/SiC 複合材料によるガスタービン燃焼器ライナーのモデル部品を試作して、実環境での燃焼サイクル試験を行いました。その結果、従来材料の比較材では容易に構造破壊に至ったのに対して、本プロセスによる材料は構造劣化を来たさないことが示されました。

この発明は、セラミックス材料開発における大きなブレークスルーとして、世界的な注目を集めて

います。

#### 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さらに進めるとともに、大型部品を均一な組織や性能を実現しつつ製造するプロセスの確立を行いました。

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認し、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。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・分散させることを可能にした SiC/SiC 複合材料で、大型部品を製造するプロセスの開発を進めました。

#### 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、高融点金属被覆の製造、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。2001 年度には共焼結法を用いた W 等の高融点金属と SiC の接合材及び被覆材開発の原理実証を行いました。このプロセスでは高い温度を用いるために SiC と高融点金属の間に反応生成物を生じますが、生成物の相や量はプロセス条件によって制御可能であり、機械的な強度特性には顕著な影響を及ぼさない条件も少しずつ明らかになってきました。

また同様な方法は SiC や SiC/SiC 複合材料、あるいは同系の焼結助剤により成形可能な窒化珪素などのファインセラミックスとの接合に利用できることも明らかにしました。これにより、複雑な形状の部品を、複合材料の製造と同時に成形することや、複合材料による単純形状部品を製造した後に同じ環境条件で接合することが可能であることを示しています。これにより、ガスタービンのディスクなど、従来のセラミックス複合材料技術では、包絡形状を製造して削り出すしかなかった複雑な形の部品を、短時間で安価に製造できる見通しが立ちました。

#### セラミックス複合材料接合体のせん断強度評価試験法の解析

SiC/SiC 複合材料接合体のせん断強度を正確に評価する試験法の一つとして、非対称四点曲げ試験法を取り上げ、その試験法の有用性を、実用化が期待される ARCJoinT 法を用いて作成された SiC/SiC 複合材料接合体を対象に、有限要素法を用いて解析を行いました。具体的には、これまでの非対称四点曲げ試験法による接合体のせん断強度は、均質体を対象に材料力学により、試験片中央部に得られるせん断強度により評価を行っていました。しかしながら、SiC/SiC 複合材料接合体は、1250～1400℃の温度にて焼成して製造されるため、材料中に残留応力が存在します。そこで、その残留応力が、せん断強度評価試験法におよぼす影響を、接合部の厚さの影響も含めて、詳細に解析しました。その結果、接合部の試料表面に非常に大きな残留応力が存在し、接合部近傍に微小欠陥を生じる可能性が高く、せん断強度評価試験に影響をおよぼす可能性が高いことを明らかにしました。また、接合部厚さの影響については、接合部厚さが厚いほうが、試料表面の残留応力は減少しますが、表面近傍の残留応力は逆に高くなることが示され、実部材の設

計においては、接合部のサイズに合わせた接合部厚さの最適化が必要であることを明らかにしました。

#### プリセラミック・ポリマー及び PIP 技術の開発

プレセラミックポリマーの高架橋化の後、熱分解反応(セラミゼーション)により得られる、SiC 系繊維や SiC マトリックスは、セラミックス系複合材料(CMC)の素材として活用されています。繊維に関しては、プレセラミックポリマーとしてケイ素系ポリマーのポリカルボシラン(PCS)が主として用いられており、その製造方法はほぼ確立されていますが、PCS の SiC マトリックスへの応用に関して、セラミックス化率の向上や化学量論組成の SiC 合成など改善すべきことが多くあります。最近のプレセラミックポリマーの研究において、ポリビニルシラン(PVS)やポリメチルシラン(PMS)が注目されています。これらは室温で液状であり、容易に各種の形状に成形することができ、また含浸・焼成のプロセスにより高いセラミックス化率で SiC が得られることなどの特徴があります。

そこで、SiC マトリックスが高収率で得られるプロセスの開発を目指して、各種の条件でのセラミゼーションプロセスを調べ、2000 年度の研究では、PVS や PMS が架橋促進剤としての役割があることを見出し、それぞれのポリマーの特徴を活かすことができる、PVS-PMS, PAS-PCS, PMS-PCM、のブレンド化の可能性について研究を続けてきました。これらの研究結果に基づき 2001 年度は PMS-PCM のポリマーブレンドからのセラミゼーションにより得られる SiC の成分やセラミックス化率を調べ、容易にそれらを変化させることができることを明らかにしました。特に PMS を僅かに添加しても、PCS の架橋や SiC の生成率が向上することを明らかにしました。次いで、SiC 系繊維への応用が行われた。PCS に 0.5%PMS 添加したブレンドポリマーから焼成により得られる SiC 系繊維は、PCS から得られる繊維よりも微細な均一結晶組織からなり高温強度も優れていました。PMS の高架橋効果を利用して CMC の素材として繊維や高収率マトリックスが得られることを明らかにしました。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 材料システム総合開発評価グループ

##### ① 研究分担グループ長名(所属、役職)

香山 晃(京都大学エネルギー理工学研究所、教授)

##### ② 研究項目

セラミックス及び高融点金属複合材料に関わる応用設計、製造プロセス開発・統合、力学物性評価、熱・電磁特性評価、耐環境性付与、理論・モデリング、材料サイクル設計等を行い、低環境負荷エネルギー材料システムの提案と実用化を明確に志向した実証を行った。特に、ナノ・インフィルトレーション遷移液相焼結 SiC/SiC 複合材料基礎プロセスの開発と性能実証、SiC と高融点金属の接合・被覆プロセスの開発、各種材料試験法の開発などを行った。

#### (2) CVI グループ

##### ① 研究者名(所属、役職)

野田哲二(ナノマテリアル研究所、研究主官)

② 研究項目

気相反応浸透法(CVI 法)による高温、耐照射性に優れたセラミックス繊維/SiC 複合材料の開発を目指し、組成及び組織を制御されたC、SiC、W 等の高融点化合物による繊維/バルク界面構造の最適化を図った。これにより従来材料を大きく凌駕する強度特性を有するCVI-SiC/SiC の開発に成功した。また本プロセスにより大型部品の製造を試み、組織と強度の均一性に優れた大型部品の製造した。

(3) 表面改質・接合グループ

① 研究者名(所属、役職)

阿部信行(大阪大学接合科学研究所、助教授)

② 研究項目

高温・耐照射性に優れた SiC/SiC 複合材料の接合方法の開発を最終目的として、SiC/SiC 複合材料への高純度W被覆の製造および被覆の基礎特性・超耐環境性評価を行った。

(4) プリカーサー開発グループ

① 研究者名(所属、役職)

岡村清人(大阪府立大学、教授)

② 研究項目

SiC 系複合材料及び接合材の高温特性向上を目指して、プレセラミックポリマーの改質や化学量論組成 SiC 生成用新規ポリマー開発の基礎研究、各種の条件下でのセラミゼーション機構の解明及び還元法による高収率化技術開発を行った。

4. 研究成果の発表

(1)論文発表

- J.L.Lyman, T. Noda, “Thermochemical properties of Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and SiF<sub>4</sub> in gas and condensed phases”, J.Phys.Chem.Ref.Data,30, 165-186(2001).
- G.Xie,O.Ohashi,T.Yoshioka,M.Song,K.Mitsuishi,H.Yasuda,K.Furuya,T.Noda, “Effect of interface behavior between particles on properties of pure Al powder compacts by spark plasma sintering”, Mater.Trans.JIM, 42, 1846-1849(2001).
- W.Yang,H.Araki,T.Noda,Y.Kato,J.Yu,A.Kohyama, “CVI Tyranno-SA/SiC composites with PYC abd SiC Multi-Interlayers”, Ceram.Eng.&Sci. Proc., 22, 481-488(2001).
- Y.Shi,H.Araki,W.Yang,T.Noda, “Influence of fiber pre-coating on mechanical properties and interfacial structures of SiC(f)/SiC composites”, J. Inorganic mater.,16, 883-888 (2001).
- H.Suzuki,H.Araki,T.Noda,K.Yagi, “Silicon isotope separation by infrared free electron laser”, Trans. MRS Japan,26, 7713 (2001).
- Q.Hu,T.Noda,H.Suzuki,T.Numazawa,O.Arai,T.Hirano, N.Nogi,S.Tanaka, “Low temperature specific heat of isotopically modified boron”, J. Appl. Phys., 90, 728-731(2001)
- M.Fujita, T.Noda, “Nuclear reactions and self-shielding effects of gamma-ray database for

nuclear materials”, JAERI-Conf 2001-006, 317-322(2001).

- Serizawa, M. Ando, C. A. Lewinsohn and H. Murakawa, “Development of Macroscopic Evaluation Method for Creep Deformation in SiC/SiC Composites”, International Journal of Materials and Product Technology, Vol. 16, Nos. 1/2/3 (2001), pp.213-222.
- Serizawa, M. Ando, C. A. Lewinsohn and H. Murakawa, “Computational Analysis of Creep Fracture Deformation in SiC/SiC Composites”, Journal of Nuclear Materials, 289 (2001), pp.16-22.
- H. Serizawa, C. A. Lewinsohn and H. Murakawa, “FEM Evaluation of Asymmetrical Four-Point Bending Test on SiC/SiC Composite Joints”, Transactions of JWRI, Vol.30 No.1 (2001), pp.119-125.
- H. Serizawa, C. A. Lewinsohn and H. Murakawa, “Analysis of Asymmetrical Four-Point Bending Test of Ceramic Composite Joints by Using Finite Element Method”, High Temperature Ceramic Matrix Composites (2001.10), pp.251-256.
- H. Serizawa, C. A. Lewinsohn and H. Murakawa, “FEM Analysis of Experimental Measurement Technique for Mechanical Strength of Ceramic Joints”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 22 [4] (2001), pp.635-642.
- H. Serizawa, C. A. Lewinsohn and H. Murakawa, “FEM Analysis of Asymmetrical Four-Point Bending Test for Shear Strength of Smart Materials Joints”, Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, (2001.12), pp.1931-1934.
- Narisawa, T. Hasegawa, K. Okamura, M. Itoh, T. Apple, K. Moraes and L. V. Interrante, “Synthesis of Silicon Carbide Films from Partially Oxidized Polyvinylsilane by Carbon Tetrachloride Solution Casting”, will be published in J. Mater. Res., **17**(1), 214-223 (2002).
- T. Iseki, M. Narisawa, Y. Katase, K. Oka, T. Dohmaru and K. Okamura, “An Efficient Process of Cross-linking Poly(methylsilane) for SiC Ceramics”, Chem. Mater., **13**(11), 4163-4169 (2001).
- Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, Y. Morita and T. Seguchi, M. Itoh, “Application of Electron Beam Curing for Silicon Carbide Fiber Synthesis from Blend Polymer of Polycarbosilane and Polyvinylsilane”, Rad. Phys. Chem., **60**, 483-487 (2001).
- Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, Y. Morita and T. Seguchi, M. Itoh, “Fine Silicon Carbide Fibers Synthesized from Polycarbosilane - Polyvinylsilane Polymer Blend Using Electron Beam Curing”, J. Mater. Sci., **36**, 357-362 (2001).
- 野田、藤田, “金属材料技術研究所における核データ利用研究”、核データニュース, 68, 87-90(2001).
- Noda, A.Kohyama,Y.Kato, “Recent progress of SiC fibers and SiC/SiC composites”, Physica scripta, T91, 124-129(2001).

- G.E. Youngblood, C.A. Lewinsohn, R.H. Jones and A. Kohyama, “Tensile Strength and Fracture Surface Characterization of Hi-Nicalon™ SiC Fibers”, Journal of Nuclear Materials, 289, 1-9.
  - S.P. Lee, “Fabrication of SiC/SiC Composites by Modified Reaction Sintering Process”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 22 [3], 455-462.
  - S.P. Lee, Y. Katoh, J.S. Park, S.M. Dong, A. Kohyama and S. Suyama, “Microstructural and Mechanical Characteristics of SiC/SiC Composites with Modified-RS Process”, Journal of Nuclear Materials, 289, 30-36.
  - S.P. Lee, Y. Katoh and A. Kohyama, “Microstructure Analysis and Strength Evaluation of Reaction Sintered SiC/SiC Composites”, Scripta Materialia, 44, 153-157.
  - Katoh, “Microstructural Stability of SiC/SiC Composites Under Dual-Beam Ion Irradiation”, Effect of Radiation on Materials: 20th International Symposium, STP1405, 786-798
  - 香山 晃、「エネルギー材料としての SiC/SiC 複合材料の開発」、あたりあ、第 40 卷 第 2 号、140-145
  - 香山 晃、加藤雄大、野田哲二、荒木 弘、「気相浸透反応法による高強度 SiC/SiC 複合材料の開発」あたりあ、第 40 卷 第 3 号、298-300
  - 須山章子、伊藤義康、香山 晃、加藤雄大、「高強度反応焼結炭化ケイ素の開発」、Journal of the Ceramic Society of Japan、109[4]、315-321.
- (2) 特許出願件数 10 件