

# 低環境負荷エネルギー用複合機能構造材料の開発研究

研究代表者 京都大学エネルギー理工学研究所 香山 晃

R & D of Environment-Conscious Multi-Functional Structural Materials  
for Advanced Energy Systems  
Akira Kohyama, Research Director of CREST  
Institute of Advanced Energy, Kyoto University

## 1. 研究の概要

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の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。

本研究は、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しエネルギー生産における環境負荷の大幅な低減を可能にする材料システムを提案するものである。全体計画としては図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。本研究は京都大学エネルギー理工学研究所を中心に、図2に示すような研究機関からの参加を得て実施している。これらの活動には宇部興産、日本カーボン、東芝、川崎重工の素材開発から機器設計に広がる幅広い協力を得ている。

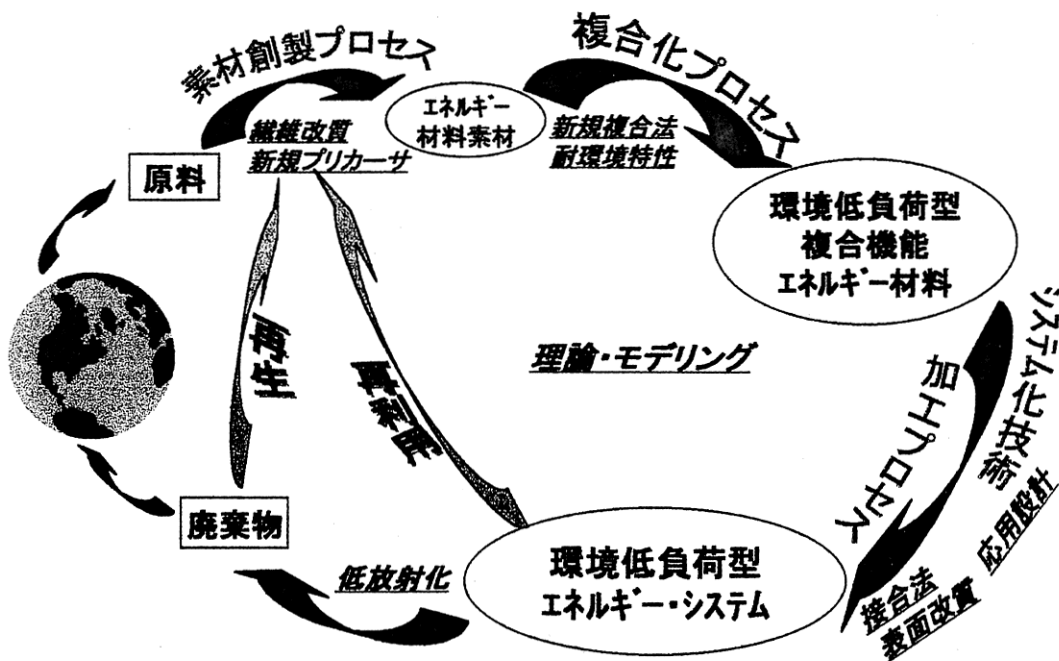


図1 エネルギー生産における環境負荷低減のための材料サイクルと技術課題の概要

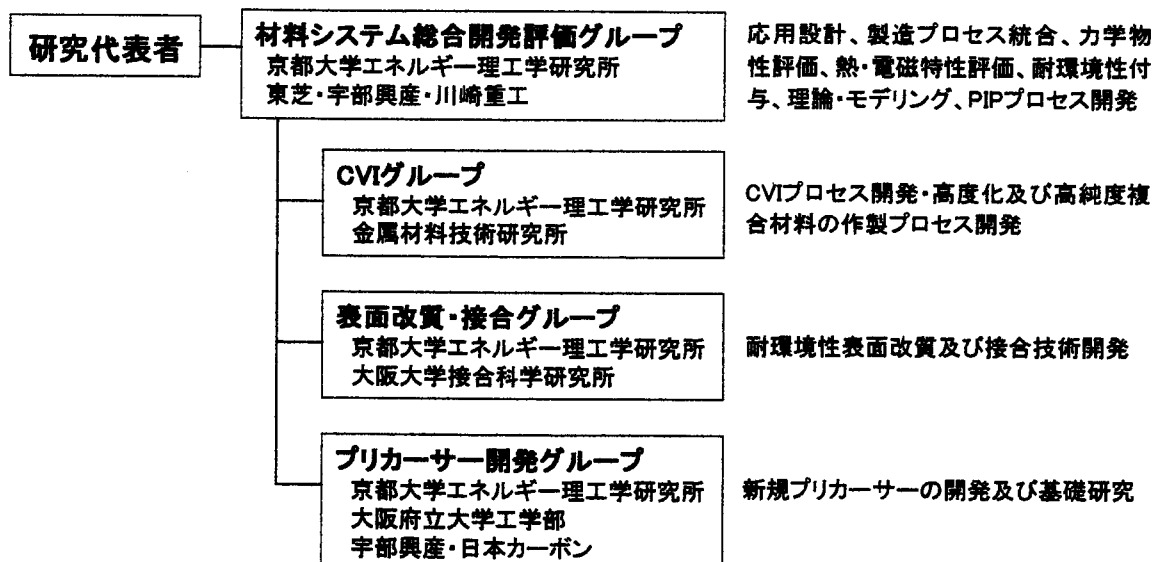


図2 本計画の研究組織の概略

本研究では上記の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。

複合機能構造化とは、材料の機能化と構造化の任意の組み合わせを指す。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。構造化の主な要素は成形及び接合技術であり、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、バルク材料としては強度特性等に限界があり且つ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(線引き加工処理により、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。

## 2. 現在までの中間成果報告

### 2.1 成果内容の要約

#### 2.1.1 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なSiC/SiC複合材料を作製するプロセスは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。また、これまでの研究により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、その結果、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。安全率200%を見込んだ設計許容応力は従来材料の約50MPaから250MPaに向上し、新しい材料カテゴリーを構築しつつある。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。

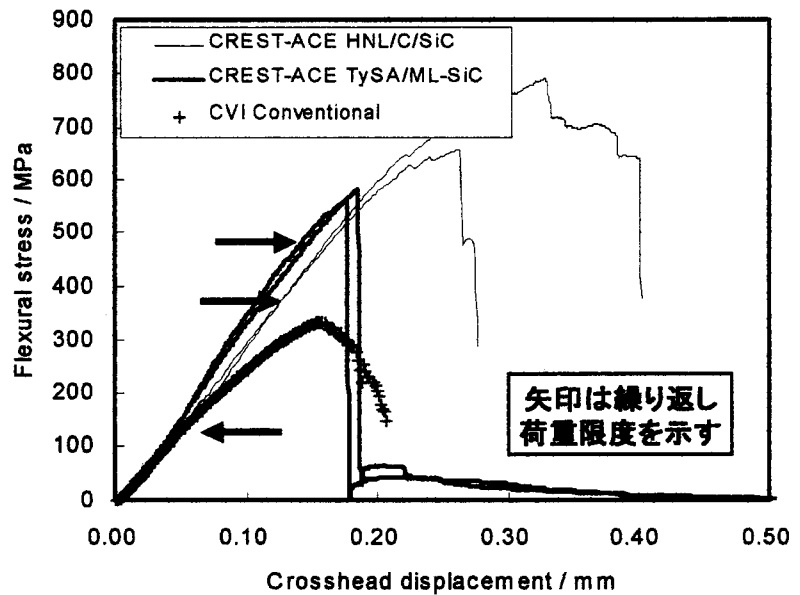


図3 界面制御の高度化による CVI-SiC/SiC の強度特性改善の例

### 2.1.2 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熔融Siを導入する事により反応生成物として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。しかし、これまでの材料は未反応Siのネットワーク化に起因する強度特性上の難点（曲げ強度とクリープ強度が不十分）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2.5倍の強度と2倍の熱伝導度、高純度SiCに匹敵する優れたクリープ強度を有する反応焼結SiCの開発に成功した。熱応力係数は従来材料の5倍を達成しており、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を開発中である。さらにCVI法及びPIP法との複合プロセスとしての検討も実施している。

### 2.1.3 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

有機珪素ポリマーを焼成させてSiCセラミックスを得る技術は前駆体法と呼ばれ、前駆体ポリマーを強化繊維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をポリマー含浸焼成（PIP）法と呼ぶ。本合成法はFRP, FRMと作成技術や設備との類似点が多いことに加え、均一性、組織や組成の制御性、形状の自由度等の点で利点を有する。前駆体ポリマーからバルク体を合成する場合、熱分解中のガス発生と体積収縮による緻密化への弊害が主要な課題であり、対策としてよりガス発生量が少なく体積収率の高いポリマーの開発・使用、フィラーの導入による使用ポリマー量の制御、成形圧力の適用、再含浸焼成緻密化プロセスの確立などが挙げられる。また、マトリックスの充填効率は強化構造によっても大きく影響され、特に繊維間と繊維束間で緻密充填の必要条件が異なると考えられる。さらに耐酸化性、耐照射特性、耐高温クリープ性等の耐環境性能の向上に向けた化学量論組成SiC前駆体ポリマーの開発への期待が高まっている。

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ッ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。SiC 前駆体ポリマーとして最も広く使用されているポリカルボシラン (PCS) からはその組成 (C/Si=2) を反映した炭素過剰 SiC が得られ、熱伝導特性や耐環境特性を低下させる原因となる。そこで、PCS にポリメチルシラン(PMS)をブレンドすることによる化学量論組成化を試みた。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) を用いて行った。複合材料の合成においては、マトリックス前駆体へのフィラー導入による高性能化を行い高温強度の大幅な向上を実現している。

#### 2.1.4 高強度 W/W 複合材料及び接合体の開発

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。

#### 2.1.5 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。

特に核融合炉におけるブランケット構造材料等の中性子照射は他に例の無い過酷な環境条件であり、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。この目的に即し、京大エネルギー理工学研究所

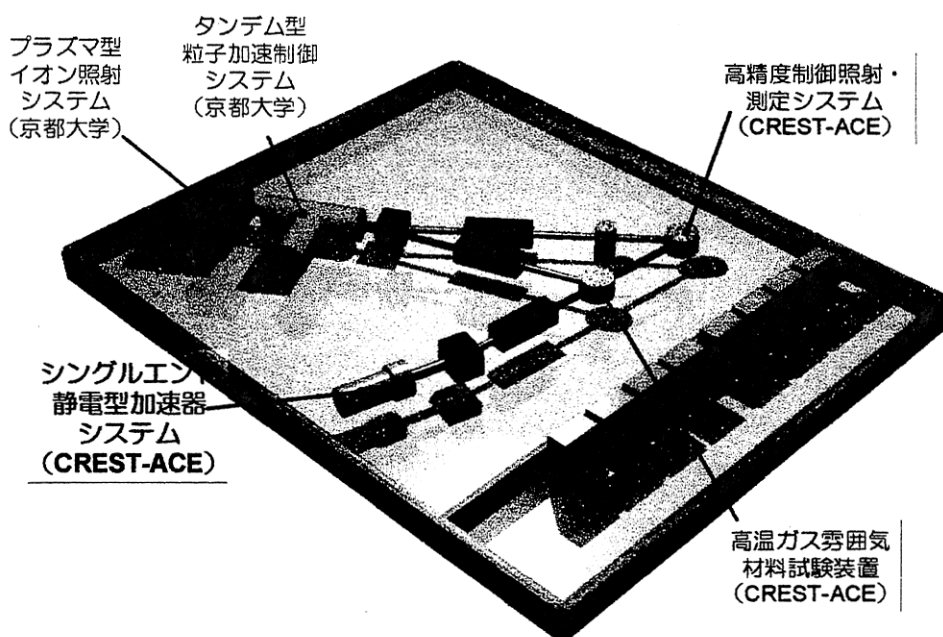


図4：京大エネルギー理工学研究所 DuET 施設

のプラズマ材料相互作用に関するエネルギー複合機構研究設備の増強・高度化を行い、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（DuET施設：図4）を完成させ、本格的に利用を開始している。平成12年度からは照射下での組織変化の研究の他に、照射下での熱伝導特性変化の測定、照射下でのクリープおよび応力緩和挙動の測定、および照射下疲労特性の評価等を行える様にする予定である。本目的のため、結晶性先進SiC繊維であるHi-Nicalon® Type-S（日本カーボン）やTyranno-SA（宇部興産）により繊維強化したSiC/SiC複合材料をCVI法により作製し、イオン照射による組織・強度特性変化に加えて原子炉での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。照射による僅かな結晶粒組織の微細化と繊維マトリックス界面の擾乱の兆候が観察され、それらに対するヘリウムの影響も確認されたが、全般に組織の照射感受性は従来の非晶質繊維と比較して極めて小さくなっており、大幅な特性向上が達成できている事が判る。今後の研究において、照射で誘起されるマイクロ欠陥の挙動、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られる。

## 2.2 発表論文等の記載

代表的な発表論文の一部を以下に紹介する。なお、発表論文及び学会発表の一覧はWWWにて公開している（<http://crestace.iae.kyoto-u.ac.jp>）。

- ① ECCM-8; European Conference on Composite Materials: Science, Technologies and Applications, Vol.4
- ② Progress in the Development of SiC/SiC Composites for Advanced Energy Systems: CREST-ACE Program  
A.Kohyama, Y.Katoh, T.Hinoki, W.Zhang and M.Kotani
- ③ 本研究における SiC/SiC 複合材料システム開発計画と初期における開発成果について概説した。特に環境負荷を低減させるための材料システム要件と開発目標、技術課題を明らかにし、本研究計画の位置付けと期待される成果を紹介した。具体的な開発成果としては、新規ポリマー応用による PIP プロセス開発と CVI プロセスにおける繊維マトリックス界面制御効果に関わる初期の成果を公表した。
- ① Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.20, No.4
- ② Fabrication of High Performance SiC/SiC Composites by Polymer Impregnation and Pyrolysis Method  
M.Kotani, A.Kohyama, K.Okamura and T.Inoue
- ③ 新規に開発した Poly(vinylsilane)系ポリマーをマトリックス・バインダーとして適用し、焼成過程の詳細な分析と成形プロセス最適化に基づいて、簡易な PIP プロセスにより曲げ強度 600MPa 級の SiC/SiC 複合材料を作製することに成功した。さらに、ポリマーから成形されたマトリックスの SiC 繊維との界面における化学組成傾斜の利用とマイクロ構造制御との組み合わせにより複雑で高価な界面制御技術を必要としない延性発現法を見出した。
- ① Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.21
- ② Microstructures and Bending Properties of SiC/SiC Composites Fabricated by Reaction Sintering Process

S.P.Lee, Y.Katoh, T.Hinoki, A.Kohyama, S.Suyama and Y.Itoh

- ③ 反応焼結プロセスにより試作した高密度 SiC/SiC 複合材料のマイクロ組織と強度特性を明らかにした。残留未反応 Si を許容し繊維被覆に BN を用いた従来プロセス型反応焼結 SiC/SiC の詳細な性質を調べることにより、新規に開発した高性能反応焼結プロセスを SiC/SiC 複合材料の成形に適用するための工学的課題とその克服方法を明らかにし、反応焼結法による気密性と熱衝撃特性に優れた SiC/SiC 複合材料開発への道筋を示した。
- ① Journal of Nuclear Materials (in printing)
- ② Microstructure and Mechanical Properties of Low-Activation Glass-Ceramic Joining and Coating for SiC/SiC Composites  
Y.Katoh, M.Kotani, A.Kohyama, M.Montorsi, M.Salvo and M.Ferraris
- ③ セラミックス材料の接合・気密被覆候補材料の中で特に優れた核的特性を有するカルシア・アルミナ系ガラス・セラミックスを用いて CVI-SiC/SiC 複合材料の接合材及び被覆材を試作し、組織と強度特性を調べることにより、同材料の適用性を実証するとともに更なる特性改善への方策を明らかにした。また同材料の SiC との優れた濡れ性を見出し、ガラス系マトリックス・フィラーとしての可能性を指摘した。

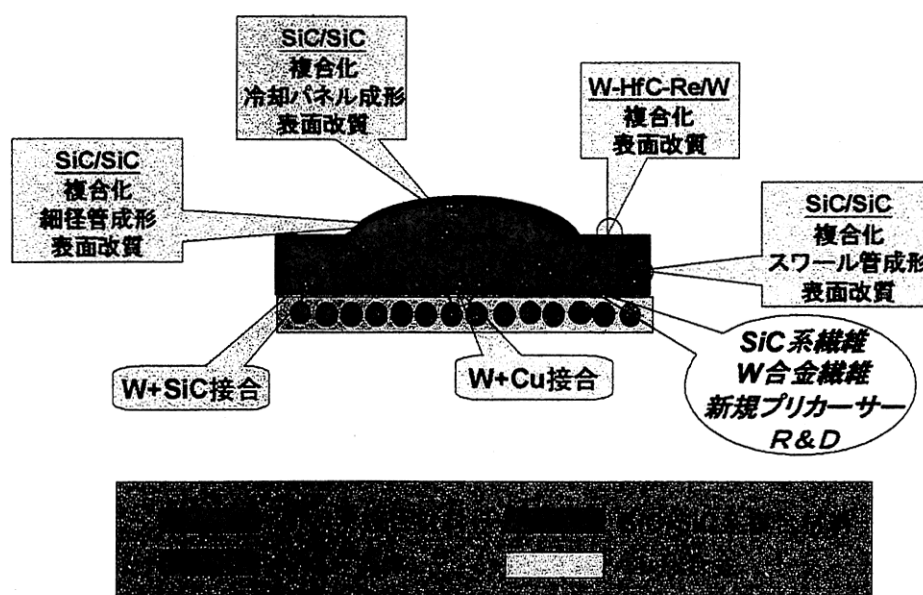


図5 モデル要素部材と技術課題

### 3. 今後の研究の方向

本計画では要素プロセスの高度化を前半で行い、それらの技術の統合を今後進める予定にしている。そのために接合技術についても要素技術の一環として検討を進めており、平成12年度後半からはエネルギー変換機器のモデル要素部材を製造し、特性の確認を行うことを考えている。図5はエネルギー変換パネルの概念図と関連する技術課題を示しており、平板形状のパネルと内部を熱媒体が通過する管状の要素部材の製造と基礎特性評価を開始している。これらの作業を進めつつ、最終的なエネルギー変換システムの概念の完成と統合技術の基礎的な意味での確立を目指す事になる。