

小特集 SiC 系セラミックス複合材料とその核融合炉応用研究の動向

5. 核融合動力炉を志向した SiC/SiC 複合材料の評価・利用技術開発の新展開

檜木 達也

(京都大学エネルギー理工学研究所)

Development of Evaluation and Application Techniques of SiC/SiC Composites for Fusion Reactors

HINOKI Tatsuya

Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji 611-0011, Japan

(Received 22 December 2003)

Evaluation techniques and mechanical properties of silicon carbide composites (SiC/SiC composites) reinforced with highly crystalline fibers are reviewed for fusion applications. The SiC/SiC composites used were fabricated by means of the CVI method. The evaluation includes in-plane tensile strength by in-plane tensile test, transthickness tensile strength by transthickness tensile test and diametral compression test and shear strength by compression test using double-notched specimen. All tests were successfully conducted using small specimens for neutron irradiation experiment. As application technique, the novel tungsten (W) coating technique on SiC is reviewed. The W powder melted by high power lamp in a few seconds and formed coating on SiC. No thick reaction layers of WC and W_5Si_3 , which are formed by the other coating methods, were formed by this method.

Keywords:

mechanical properties, small specimen, in-plane tensile strength, transthickness tensile strength, shear strength and tungsten coating

5.1 はじめに

連続繊維強化セラミックス複合材料は比較的新しい材料で強度・破壊特性も金属やセラミックスとは大きく異なるため、基本的な強度特性も含めた新たな評価法の開発や規格化が現在でも鋭意進められている。Table 1 は連続繊維強化セラミックス複合材料の強度特性評価に関する最新の米国 ASTM 規格をまとめたもので、規格番号の末尾の数字は規格化または、改定された年を示している。SiC/SiC 複合材料に関しても、これらの規格に基づいた評価は行われているが、核融合炉を目的とした場合、中性子照射後の評価を前提とするため、キャプセルサイズによる試験片サイズの制約や照射後試験時の被爆を抑えるために、規格外のできるだけ小さな試験片が好まれる。また小さい試験片の方が、一度に照射できる試験片数を増やすことができ、統計的にも有利である。

これまで SiC/SiC 複合材料の照射後の強度特性評価は、ほとんどが曲げ試験で行われてきた。これは、試験法が非常に簡便であるということ、比較的小さい材料でも評価できる点、主に新しい繊維の開発に伴う SiC/SiC 複合材料の特性の進展が著しかったため、精密な評価の必要性に至らなかった等が主な理由である。しかしながら、SiC/SiC 複合材料の曲げ試験は、簡便さとは裏腹に適切な強度特性評価は非常に困難である。引っ張り、圧縮応力だけで

なく、亀裂発生後には繊維／マトリックス界面での摩擦力による応力伝達等も発生し、厚さ方向に対して対称的な応力の再分布は生じない[1]。つまり、曲げ試験においては初期亀裂発生後の特性は何の強度を測っているのかわからない。また、材料開発に関しても、第4章で示されているように高結晶性繊維を用いた材料が耐照射特性に優れ、以前ほどの著しい進展は考えられず成熟段階に入りつつある。中性子照射後の特性にしても、より精密な評価が求められる段階にあり、曲げ試験ではなく引っ張り試験を中心とした強度特性評価が求められている。SiC/SiC 複合材料は異方性を持つため、5.3で述べる繊維と垂直方向の引っ張り強度や5.4で述べる繊維配向面での剪断強度が、総合的な強度特性評価には重要である。本論文ではすでに中性子照射後試験が行われているか、試験片の中性子照射が実施されている強度試験方法のみ述べているが、それ以外にも微小試験片を用いた寿命予測の試験等は、現在、京都大学や日米協力プログラム (JUPITER II) でも進められており、これらの活動は ASTM の小委員会と密接に連携し、新たな試験法の規格化に重要な役割を果たしている。

本論文では、高結晶性繊維を用いた SiC/SiC 複合材料の中性子照射を前提とした小型サイズでの引っ張り試験評価について述べるとともに、照射後試験を対象とした引っ張り以外の試験方法についても述べる。高熱・高粒子負荷に

author's e-mail: hinoki@iae.kyoto-u.ac.jp

Table 1 Existent ASTM standards for continuous fiber reinforced ceramics matrix composites.

C1275-00	Standard Test Method for Monotonic Tensile Behavior of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics with Solid Rectangular Cross-Section Test Specimens at Ambient Temperature
C1292-00	Standard Test Method for Shear Strength of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperatures
C1337-96 (Reapproved 2000)	Standard Test Method for Creep and Creep Rupture of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Composites under Tensile Loading at Elevated Temperatures
C1341-00	Standard Test Method for Flexural Properties of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramic Composites
C1358-96 (Reapproved 2000)	Standard Test Method for Monotonic Compressive Strength Testing of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics with Solid Rectangular Cross-section Specimens at Ambient Temperatures
C1359-96 (Reapproved 2000)	Standard Test Method for Monotonic Tensile Strength Testing of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics With Solid Rectangular Cross-Section Specimens at Elevated Temperatures
C1360-01	"Standard Practice for Constant-Amplitude, Axial, Tension-Tension Cyclic Fatigue of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperatures"
C1425-99	Standard Test Method for Interlaminar Shear Strength of 1-D and 2-D Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Elevated Temperatures
C1468-00	Standard Test Method for Transthickness Tensile Strength of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperature

対する特性を向上させる技術として、高融点金属による被覆が重要な鍵となる。タングステン等による被覆は核融合環境下において、SiC/SiC 複合材料の急激な温度上昇を防ぐ役割を果たすとともに、プラズマへの不純物の混入を減らすことが期待されている。本論文では現在開発を進めている新しい被覆技術についても述べる。

5.2 高結晶性 SiC/SiC 複合材料の微小試験片を用いた繊維方向の引っ張り強度評価

一方向の高結晶性繊維を用いて SiC/SiC 複合材料を CVI 法で作製し、中性子照射試験に対応した 50(長さ)×4(幅)×1.5(厚さ)mm の肩部無し直線型の試験片を用いて、ASTM C1275 を参考に繊維方向の引っ張り試験を行った。ユニバーサルタイプの治具を用いて試験片断面の応力の均一化を図り、試料が反って応力集中が生じるのを防いだ。Fig. 1 に示されているのは用いた治具とアルミタブを装着した試験片である。歪の測定はインストロン製の 2 点低荷重接触型の伸び形に、短いゲージ部に対応した補助腕

をつけて行った。試験は室温でクロスヘッド速度 10 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で行った。試験後の破面は SEM により観察を行った。

ASTM の規格外の微小試験片を用いても、試験片はゲージ部で破断し、標準サイズの試験片で得られるような、応力-歪曲線が得られた。Fig. 2 は、高結晶性繊維である Hi-NicalonTM Type-S で強化した SiC/SiC 複合材料と高結晶性繊維ではない Hi-NicalonTM で強化した SiC/SiC 複合材料の引っ張り試験による応力-歪曲線である。SiC/SiC 複合材料の応力-歪曲線は、通常弾性限界応力までの線形領域とそれ以降の非線形領域からなる。オフセット法などで定義される弾性限界応力は、金属材料の降伏応力に相当するが、SiC/SiC 複合材料の構成要素は基本的に非弾性変形を生じないので、それ以降は、マトリックス、界面、繊維のミクロな破壊により、見かけ上の延性を示している。弾性限界応力で生じたマトリックスの亀裂は界面に進展し、剥離した界面では摩擦力が生じる。これらのミクロな破壊により応力の再分布が起こり、見かけ上の弾性率が減少する。Fig. 2 で比較されている 2 種類の SiC/SiC 複合材料は繊維

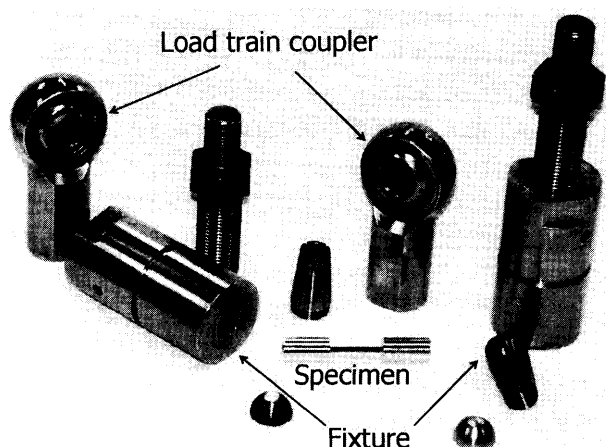


Fig. 1 Fixtures and specimen for tensile testing of SiC/SiC composites.

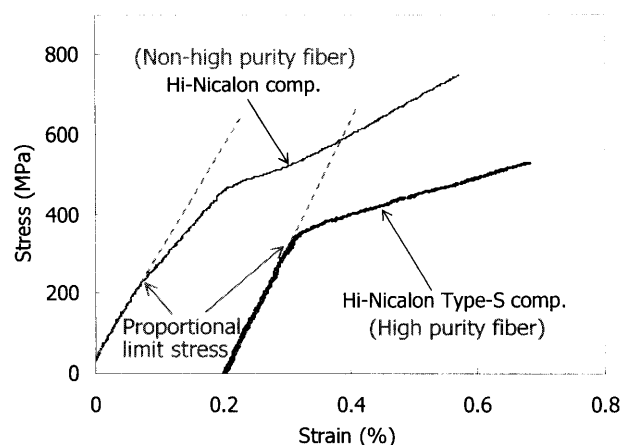


Fig. 2 Typical stress-strain curves obtained from in-plane tensile tests of unidirectional SiC/SiC composites reinforced with Hi-Nicalon (V_f : 40%) or Hi-Nicalon Type-S fibers (V_f : 29%).

体積率等も異なるため (Hi-Nicalon Type-S 複合材料: 29%, Hi-Nicalon 複合材料: 40%) 単純な比較はできないが、一般的な傾向として、高結晶性繊維の複合材料の方が弾性率、弾性限界応力が大きく、最大強度が小さい。高結晶性繊維は非高結晶性繊維に比べて、弾性率が高く強度が低い (第3章 Table 2 参照)。また結晶粒が大きいので、繊維の表面粗さも大きい。複合材料の弾性率は、繊維、マトリックスの弾性率とそれぞれの体積率で定義される複合則により決まるので、高結晶性繊維の複合材料の弾性率は大きくなる。また最大強度は、繊維の強度、体積率、破断強度分布のワイブル係数に依存するので [2]、強度の高い非高結晶性繊維を用いた複合材料の方が大きくなる傾向がある。弾性限界応力を決める初期マトリックス亀裂応力はもう少し複雑で、界面の摩擦力、繊維径、マトリックスの破壊エネルギー、繊維体積率、繊維、マトリックス、複合材料の弾性率に依存するが [3]、高結晶性繊維は高弾性で繊維径が小さく、表面が粗く界面での摩擦力も大きいので、高結晶性繊維を用いた SiC/SiC 複合材料は弾性限界応力が大きくなる。高結晶性繊維で強化された SiC/SiC 複合材料は、非高結晶性繊維で強化された材料に比べて繊維の引き抜けと破断伸びが短く、強度も若干低く、やや脆性的な破壊をするため、非高結晶性繊維で強化された材料の方が好まれる場合もある。特に引っ張り試験に比べ曲げ試験では、より脆性的な破壊挙動を示すため、曲げ試験でしか評価されない場合はこのような考えに支配されやすい。しかしながら構造材料として設計上最も重要な強度特性は弾性限界応力であるし、見かけ上やや脆性的な破壊をしたとしても、セラミックスと異なり狭いばらつきの範囲で高い弾性限界応力を示すような材料が、志向されるべきである。これらの点から高結晶性繊維で強化された SiC/SiC 複合材料は、非高結晶性繊維で強化された材料に比べて、優位にあると言える。

このように、微小引っ張り試験片を用いても、曲げ試験では得られない高精度で強度特性の評価が可能となり、高結晶性繊維を用いた SiC/SiC 複合材料の強度特性が得られた。また第3章で示されているように、高結晶性繊維を用いた SiC/SiC 複合材料は非常に薄い C 界面厚でも優れた強度特性を維持することができるという重要な知見が得られた。

5.3 高結晶性 SiC/SiC 複合材料の繊維と垂直方向の引っ張り強度評価

複合材料の強度特性は強化繊維の方向に依存する異方性がある。繊維と垂直方向の引っ張り強度 (Transthickness Tensile Strength: TTS, Fig. 3) は繊維方向の強度に比べて著しく弱いため、用途によってはこの垂直方向の強度が重要な意味を持つ場合がある。この強度は2方向で強化された材料のマトリックス亀裂応力との関連も考えられる。この方向の破壊は空孔と繊維/マトリックス界面を進展するので、空孔率と界面の強度に依存すると考えられ、TTS の評価は界面の接合強度を評価する手段とも考えられる。非高結晶性繊維で強化した材料の場合は中性子照射による

繊維の収縮で界面が破壊したため [4]、界面の強度特性評価を考慮する以前の問題であった。しかしながら高結晶性繊維で強化した材料の場合、繊維とマトリックスは同様にわずかにスウェリングし、強度特性が照射によりほとんど劣化しないため [5]、界面強度特性の照射による影響等を検討する必要がある。核融合用 SiC/SiC 複合材料の強度評価に関しても、曲げ試験から、小型の引っ張り試験を中心とした多角的な評価が必要な段階になってきた。

連続繊維強化複合材料の TTS の評価方法は、直接的に繊維と垂直方向に引っ張る方法が ASTM C1468 で標準化されている。これを参考に中性子照射用に 5 mm 角で 1.5 mm 厚の小型の試験片を加工し、治具と試験片を接着剤で固定し厚さ方向に引っ張り試験を行った。試料は一方方向の高結晶性繊維の Hi-Nicalon Type-S と Tyranno SA を用いて CVI 法により作製した。Fig. 4 はこれらの試料の応力-変位曲線と試験の模式図、試験後の試料と治具の写真を示している。この方向の引っ張り試験は繊維の引き抜けによる見かけ上の脆性を示さないために、脆性的な破壊挙動を示し最大強度で破壊した。

直接的に繊維と垂直方向に引っ張る試験は、SiC/SiC 複合材料の場合 20 MPa を超える治具と試料との接着剤によ

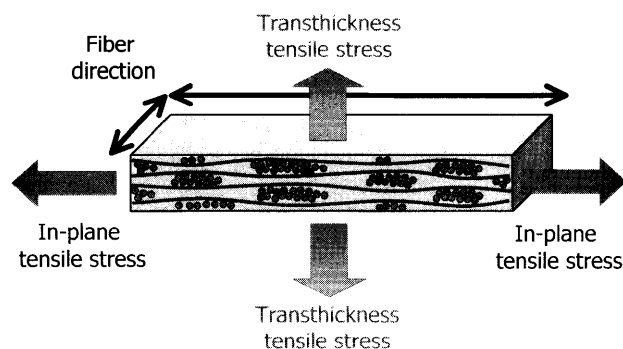


Fig. 3 Schematic showing alignment of tensile stress for the in-plane and transthickness tensile test.

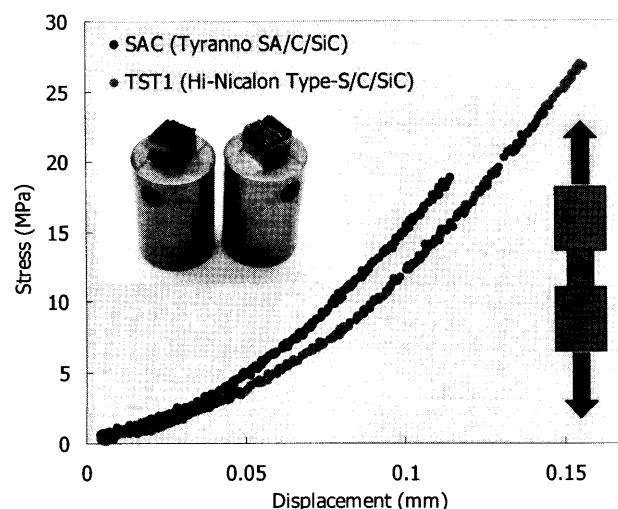


Fig. 4 Schematic and typical loading curves of transthickness tensile test of two types of SiC/SiC composite.

る強度が必要となり、容易ではない。かなりの数の失敗例に基づいた接着剤等の最適化により、試験の成功率はかなり上がったが、照射後の試料での取り扱いを考慮すると、この試験はあまり得策ではない。また接着剤が必要となるため、この材料の実際の使用温度である超高温での試験は、ほぼ絶望的である。そこでTTSを評価する方法として、ディスク状に加工した試験片の圧縮試験 (diametral compression test または Brazilian test と呼ばれる) を行った。この試験は接着剤を必要としないため、高温での試験も可能であるし、中性子照射後の試料であっても比較的容易に試験が可能である。Fig.5で示されているように、ディスク状の試験片を繊維方向に圧縮することにより、繊維と垂直方向の引っ張り応力が圧縮軸上に発生し、圧縮軸上付近で破壊する。発生する応力(σ_T)は式(1)のようにあらわされる。

$$\sigma_T = 2P/\pi dt \quad (1)$$

P , d , t はそれぞれ荷重、ディスクの径、厚さを表している。基本的に式(1)は等方性の材料に対するものである。複合材料用に若干の修正が必要と考えられ、現在FEMによる応力の解析を行っている。Fig.6はTyrannoSAの平織りで強化したSiC/SiC複合材料から得られた応力-変位曲線で、Fig.4と同様に脆性的な破壊挙動を示し最大強度で破壊の様子が観察された。SiC/SiC複合材料を用いてサイズ効果に関する研究も行っており、ディスクの直径で3.2~9.5 mm、厚さで1.7~6.0 mmの間で顕著なサイズ効果が見られないことが明らかになった。十分な厚さのない試料を想定して、ディスクの端の無い試料に関しても同様な試験を行ったが、強度に違いは見られなかった[6]。中性子照射試験用には6 mm径で3 mm厚の試験片を用意し、照射を行っているところである。また本試験方法はASTMの小委員会において、規格化に向けた審議が現在進められている。

5.4 高結晶性 SiC/SiC 複合材料の剪断試験評価

核融合炉でブランケット第一壁やダイバータに生じる主たる応力は熱応力と想定される。温度勾配による剪断応力

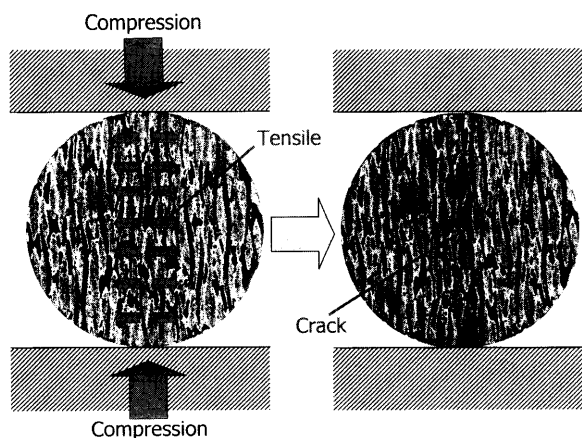


Fig. 5 Schematic of diametral compression test showing optical microscope images of a typical 2D-SiC/SiC specimen before and after the test.

も当然生じるが、SiC/SiC 複合材料の場合等方的な強度特性を備えているわけではないので、繊維の積層面に平行な剪断強度特性が設計上重要である。剪断強度の評価方法として、ASTM C1292を参照しダブルノッチ試験片 (Double-Notched Specimen: DNS) の圧縮試験を行った。試験片は中性子照射試験を考慮した微小試験片を用いた。一方向の高結晶性繊維のHi-Nicalon Type-S, Tyranno SAで強化したSiC/SiC複合材料を用いて、25(長さ)×4(幅)×1.5(厚さ) mmでノッチ間距離6 mmの試験片を用いて試験を行った。Fig.7は応力-変位曲線と試験の模式図を表している。この試験に関しても繊維の引き抜きによる見かけ上の靱性が生じないため、脆性的な破壊挙動を示し最大強度で破壊した。Fig.8は試験後のDNSのSEM写真である。微小試験片を用いても、亀裂がノッチ間を進展することが示された。またTTS試験後の破壊と同様に亀裂は空孔と繊維/マトリックス界面を進展した。

5.5 SiC 被覆の新しい技術開発

高熱・高粒子負荷に対する特性を向上させる技術として、高融点金属による被覆が重要な鍵となるが、SiCの場合熱膨張係数が非常に近いことからタングステン(W)による被覆が有効とされている。W被覆の方法としては、プラズマスプレイや化学蒸着、プラズマ蒸着、W粉末を用いたホットプレス法等、様々な方法が用いられている。しかしながら、いずれの方法においても界面において数十 μm 程のWCや W_5Si_3 等の反応層が形成されてしまう[7]。これらの反応層は実用が期待される高温において、熱膨張率の違いにより界面での破壊を引き起こすことが懸念されており、界面反応の抑制が開発の鍵となる。

最近オークリッジ国立研究所において、高エネルギーのプラズマアークランプを用いてSiCにWを被覆をする新しい試みがなされた。SiC上にW粉末を塗り、最大27 MW/m²の高エネルギーにより数秒足らずでW粉末を

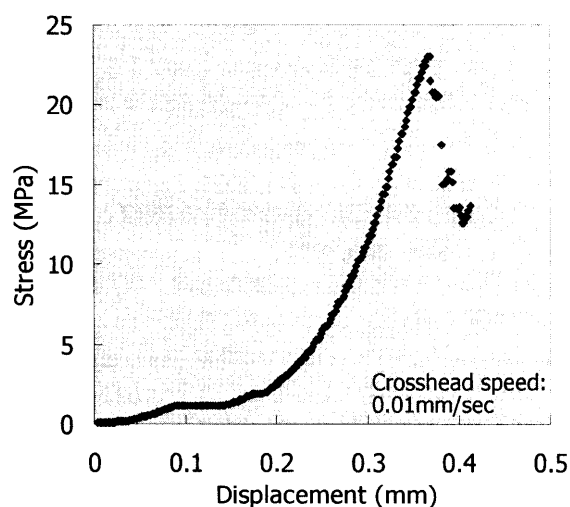


Fig. 6 Typical stress-displacement curve obtained from diametral compression test.

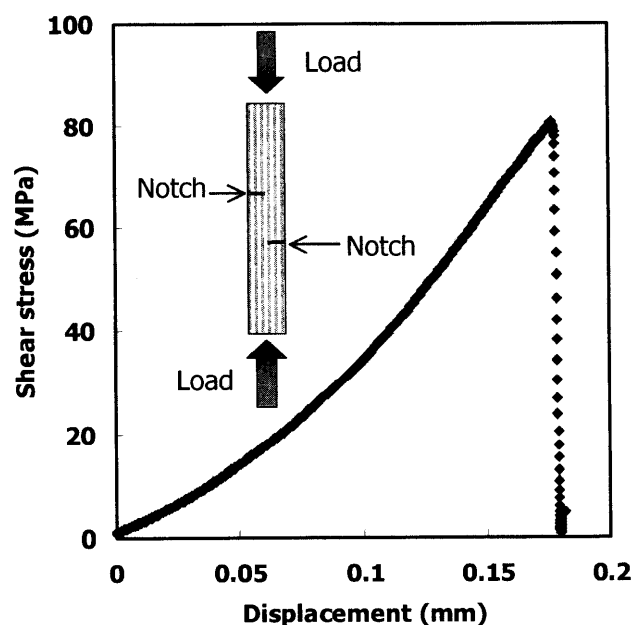


Fig. 7 A typical stress-displacement curve by compression of double-notched specimen.

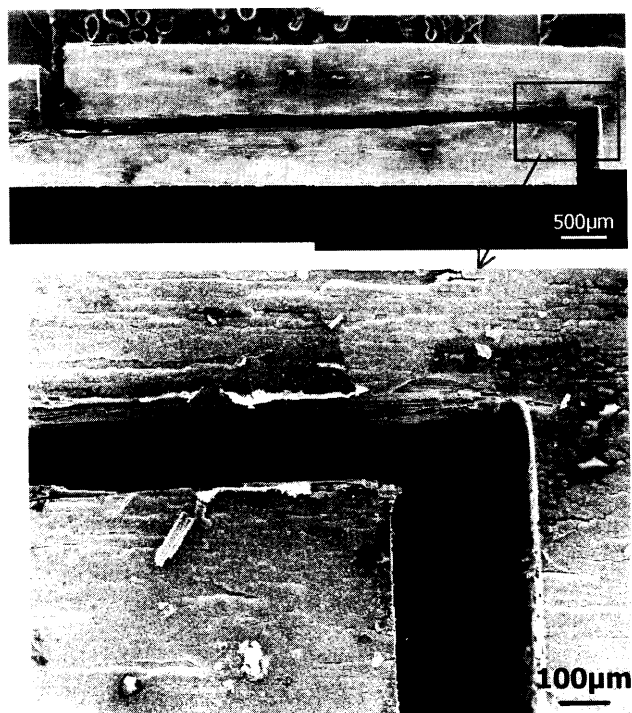


Fig. 8 SEM images of double-notched specimen after a compression test.

融解し被覆を形成させる方法である。表面だけを加熱するために、若干の表面近傍の昇華は見られるものの SiC は形状を留めていた。Fig. 9 は数十 μm 程の W 被覆を施した SiC の走査型電子顕微鏡による反射電子像である。SiC 上の約 3 μm の W 粉末を約 10 mm 幅のランプを用いて 10 mm/s でスキャンすることにより被覆を形成した。Fig. 9 下部の暗コントラストの部分は SiC で、明コントラストの部分が W 被覆の領域である。W 被覆内の界面付近に数 μm 程の

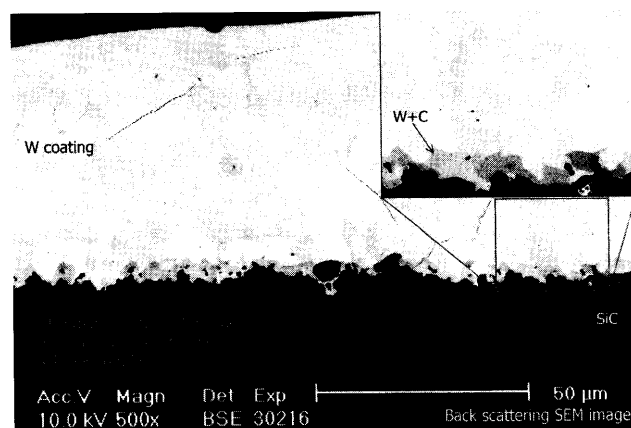


Fig. 9 SEM images of W coating processed at 23.5 MW/m² of lamp power and 10 mm/s of scanning speed with 10 mm lamp width.

WC の粒の形成が見られた。パワーを下げ照射時間を長くした試料では W と Si の共晶組織も見られたが、他の被覆方法で見られるような数十 μm 程の WC や W₅Si₃ 等の反応層の形成は見られなかった。この方法は表面だけを加熱するため、炉の補修技術への応用も期待できる。

5.6 おわりに

これまでの、材料の著しい進歩やそれに伴う耐照射特性の改善等により、詳細な強度特性の評価の必要性は低かった。しかしながら材料開発は成熟段階に入りつつあり、耐照射特性の評価に関しても、限られた試験片サイズの中で、これまでよりも高精細な評価が必要な段階となっている。中性子照射効果を正確に理解するためには、複合材料の構成要素である繊維、マトリックス、界面それぞれに対する、微細構造変化、物理特性変化、強度特性変化を捉え総合的なモデル化も必要である。データの信頼性をあげるために、より多くの試料で統計的な解析を行うことも重要である。ほとんど行われていない、寿命予測の評価も行っていく必要があり、評価に対する重要度は増している。実用化に向けた評価を進めていくと同時に、被覆などの実用化に向けた利用技術の開発を促進していくことも重要である。

参考文献

- [1] S. Raghuraman, E. Lara-Curzio and M.K. Ferber, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **17**[4], 147 (1996).
- [2] W.A. Curtin, *Composites* **24**, 98 (1993).
- [3] W.A. Curtin, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [11], 2837 (1991).
- [4] L.L. Snead, M.C. Osborne, R.A. Lowden, J. Strizak, R.J. Shinnanski, K.L. More, W.S. Eatherly, J. Bailey and A.M. Williams, *J. Nucl. Mater.* **253**, 20 (1998).
- [5] T. Hinoki, L.L. Snead, Y. Katoh, A. Hasegawa, T. Nozawa and A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.* **307-311**, 1157 (2002).
- [6] T. Hinoki, E. Lara-Curzio and L.L. Snead, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **24** [4], 401 (2003).
- [7] F. Goesmann and R. Schmid-Fetzer, *Mater. Sci. Eng. B* **34**, 224 (1995).