

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760479
 研究課題名（和文） カーボンナノ構造体添加による高性能 SiC 繊維強化 SiC 複合材料の作製法の確立
 研究課題名（英文） Optimizing of fabrication process of high performance SiC fibers reinforced SiC matrix composites
 研究代表者
 田口 富嗣 (TAGUCHI TOMITSUGU)
 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
 研究者番号：50354832

研究成果の概要：

高温構造材料としての応用が期待されている SiC/SiC 複合材料に、高熱伝導率を有するカーボンナノファイバーを添加することで、これまでの複合材料の熱伝導率に比べ、約 2 倍の向上に成功した。カーボンナノファイバーを添加することで複合材料の機械強度は、僅かに低下したが、破壊エネルギーは向上した。さらに、機械特性の向上のために、カーボンナノファイバーの表面を耐酸化及び耐熱材料である TiC や SiC に改質した TiC ナノチューブや SiC ナノチューブの合成にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2007 年度 | 1,800,000 | 0 | 1,800,000 |
| 2008 年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 420,000 | 3,620,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：複合材料・物性、セラミックス、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素(SiC)繊維強化SiC(SiC/SiC)複合材料は、高温強度特性に優れ、脆性破壊挙動を示さず、低原子番号元素からのみ構成されているため、低放射化であるという利点から、ガスタービン等の高温構造部材のみならず、原子力分野における構造部材、特に核融合炉の第一壁への応用が期待されている。

SiC/SiC複合材料の作製方法には、化学蒸気浸透(CVI)法、ポリマー含浸焼成(PIP)法、反応焼結(RB)法及びホットプレス(HP、NITE)法等があり、大きく分けて4種類存在する。しかしながら、すべての作製方法においてSiC/SiC複合材料の熱伝導率が低いという共通の欠点

が存在する。本材料を高温構造部材に使用する場合、特にプラントの起動停止時に生じる熱衝撃に対する耐久性が重要となる。この耐熱衝撃特性は熱伝導率及び機械強度に比例するため熱伝導率が低い場合、耐熱衝撃特性が低くなり大きな問題となる。そのため、SiC/SiC複合材料の高熱伝導化が望まれている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、高熱伝導率を有するカーボンナノファイバーをSiC/SiC複合材料に添加することにより、熱伝導率を向上させることを目的とした。さらに、耐酸化性及び高

温強度特性に優れた被覆層をカーボンナノファイバーにコーティングする手法を検討した。SiC/SiC複合材料の機械強度に及ぼすカーボンナノファイバー添加の影響も検討した。

3. 研究の方法

(1)カーボンナノチューブへのコーティング手法の確立

カーボンナノチューブとSiやTi等の金属粉末とを真空中で熱処理するという簡便な方法により、炭化物セラミックス被覆カーボンナノチューブの合成を行う。合成された炭化物セラミックス被覆カーボンナノチューブの微細組織観察及びキャラクタリゼーションを透過型電子顕微鏡やそれに付随したエネルギー分散型X線分析装置等を用いて行った。

(2) RB法、CVI法及びPIP法を用いて作製したSiC/SiC複合材料の熱伝導率及び機械特性に及ぼすカーボンナノファイバー添加の影響

SiC/SiC複合材料を作製する方法は大きく分けて4種類あり、それぞれに長所及び短所がある。そこで、RB、CVI及びPIP法の各方法において、カーボンナノファイバー無添加試料及び添加量を変えた試料をそれぞれ作製した。これら複合材料の熱伝導率をレーザーフレッシュ法にて評価し、3点曲げ試験により曲げ強度、ヤング率及び破壊エネルギーを評価した。

4. 研究成果

(1)

カーボンナノチューブとSi粉末及びTi粉末との熱処理後の透過型電子顕微鏡写真を図1(a)及び(b)に示す。この結果から、Si粉末との熱処理では、カーボンナノチューブの表面に均一にSiC層が形成したC-SiC複合ナノチューブが形成することが分かった。一方、Ti粉末との熱処理では、カーボンナノチューブに50nm程度の大きさのTiC微粒子が担持したTiC微粒子担持カーボンナノチューブが形成した。さらに、熱処理条件を最適化することで、単相SiCナノチューブ及び単相TiCナノチューブの合成も可能であることが分かった。

(2)

(a)RB法によるカーボンナノファイバー添加SiC/SiC複合材料

カーボンナノファイバーを体積分率で約4%添加したSiC/SiC複合材料をRB法により作製した。RB法における熔融Siからカーボンナノファイバーを保護するために、RB法を行う前に、CVI法によりカーボンナノファイ

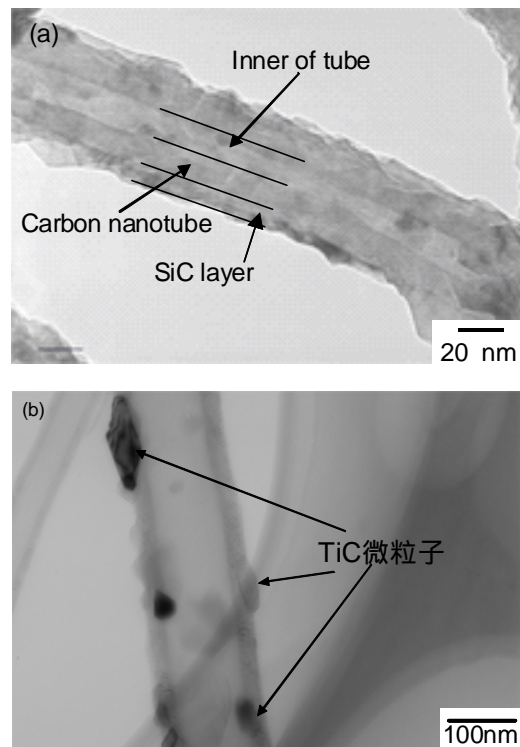


図1 カーボンナノチューブと(a)Si粉末及び(b)Ti粉末との熱処理後の透過型電子顕微鏡写真

バー表面にSiCの保護層を蒸着した。カーボンナノファイバーの分散の有無に関わらず、SiC/SiC複合材料内のSiC繊維体積分率はほとんど変化しなかった。しかしながら、SiC/SiC複合材料の密度は、カーボンナノファイバーを添加することにより減少した。図2にカーボンナノファイバー添加複合材料及び無添加複合材料のそれぞれの熱伝導率の測定結果を示す。約4%と非常に小さい体積分率でカーボンナノファイバーを添加させただけで、室温において90W/mK、800において40W/mKという高熱伝導率のSiC/SiC複合材料の作製に成功した。この結果から、カーボンナノファイバーを添加することにより、無添

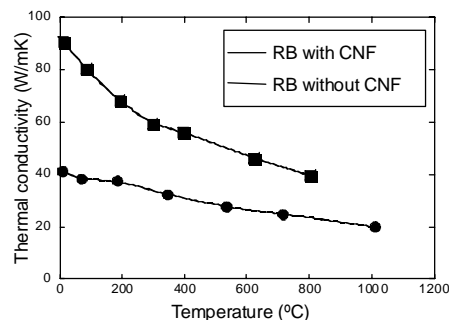


図2 RB法により作製されたSiC/SiC複合材料の熱伝導率測定結果

加複合材料に比べて、2倍以上熱伝導率が向上することが分かった。

(b)CVI 法によるカーボンナノファイバー添加 SiC/SiC 複合材料

CVI 法により作製された複合材料において、カーボンナノファイバー添加試料の気孔率は、同じ CVI 処理時間の場合、カーボンナノファイバー無添加試料の気孔率に比べて低いことがわかった。これは、通常数百 μm 以上の大きな閉気孔として残存する SiC 繊維束間の大きな隙間をカーボンナノファイバーが埋め、カーボンナノファイバーに CVI 法により作製されたマトリックスが蒸着したため、気孔率が早く低減化したと考えられる。カーボンナノファイバー添加試料の曲げ強度及びヤング率は、カーボンナノファイバー無添加試料の曲げ強度及びヤング率に比べて僅かに減少した。一方、破壊エネルギーは、カーボンナノファイバーの添加量が増加すると共に、増加した。図 3 に、曲げ試験後のカーボンナノファイバー添加試料の走査型電子顕微鏡による破面観察結果を示す。この結果から、SiC 繊維の引き抜けだけでなく、カーボンナノファイバー添加試料では、マトリックス領域において、カーボンナノファイバーの引き抜けも確認された。これは、曲げ試験時にカーボンナノファイバーとマトリックス間の界面において、debonding が生じたことを示している。このため、カーボンナ

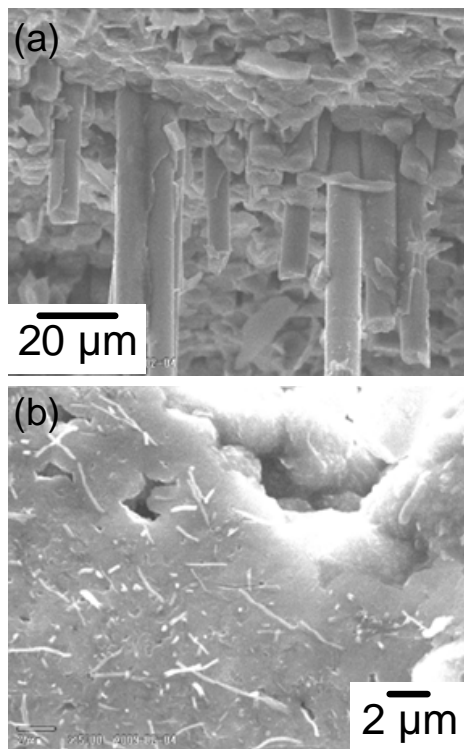


図 3 カーボンナノファイバー添加 CVI-SiC/SiC 複合材料の破面観察結果

ノファイバーを添加した試料の曲げ強度及びヤング率が、無添加試料に比べて僅かに小さい値を示したものと推察される。

図 4 に、カーボンナノファイバー添加及び無添加 CVI-SiC/SiC 複合材料の室温における熱伝導率に及ぼす気孔率の影響を示す。これより、カーボンナノファイバー添加、無添加によらず気孔率が減少するとともに熱伝導率が増加することがわかった。また、同じ気孔率の場合、カーボンナノファイバー添加試料の熱伝導率は、無添加試料の熱伝導率に比べて、2倍以上増加することを明らかにした。これは、カーボンナノファイバーを添加したことにより、SiC 繊維束間の大きな隙間をカーボンナノファイバー自身やその周りに生成したマトリックスが埋めたことで、数百 μm 以上の大きな気孔の数量が減少したためと考えられる。

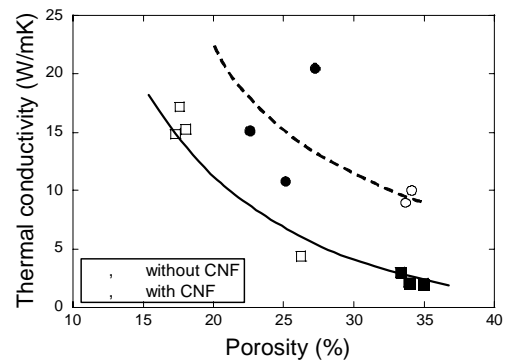


図 4 CVI 法により作製された SiC/SiC 複合材料の熱伝導率測定結果

(c)PIP 法によるカーボンナノファイバー添加 SiC/SiC 複合材料

PIP 法により作製された複合材料においても、CVI 法により作製された場合と同様に、カーボンナノファイバー添加複合材料の気孔率は、カーボンナノファイバー無添加複合

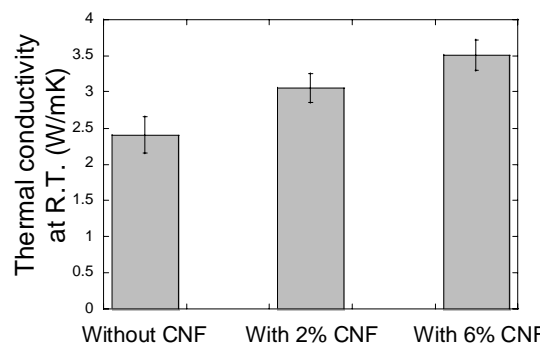


図 5 PIP 法により作製された SiC/SiC 複合材料の熱伝導率測定結果

材料の気孔率に比べて低い値を示した。曲げ強度、ヤング率及び破壊エネルギー等の機械特性については、カーボンナノファイバーの添加に関わらず、大きな違いは観察されなかった。これは、PIP法により作製されたマトリックスは、有機ポリマーから生成するため、セラミックス化の段階で急激な体積収縮が生じる。このため、CVI法により作製された高結晶性のマトリックスに比べて、PIP法により作製されたマトリックスは脆いと考えられる。CVI法により作製された試料と同様に、カーボンナノファイバー添加試料では、カーボンナノファイバーの引きぬげが観察されることから、曲げ試験時に、カーボンナノファイバーとマトリックス間に debonding

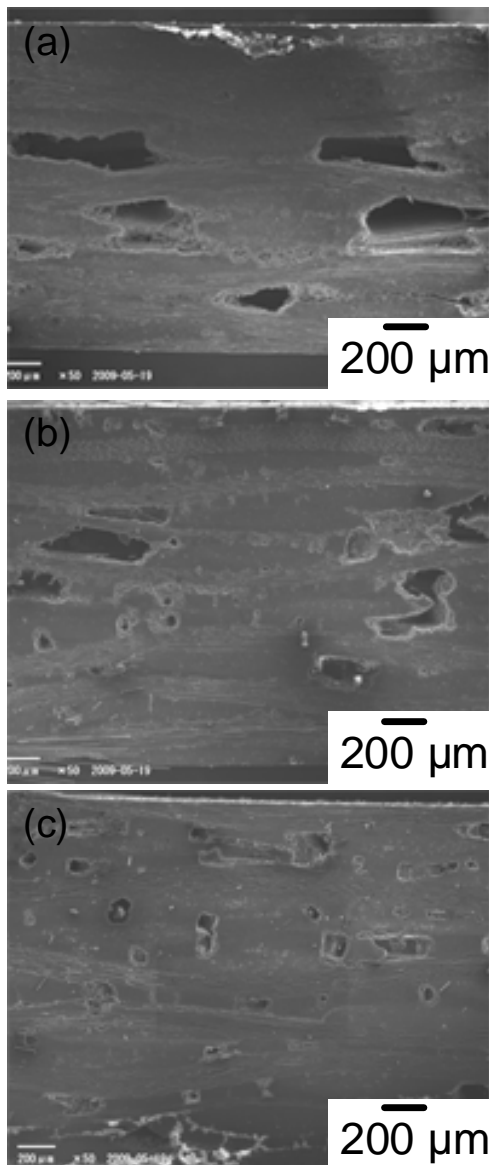


図6 PIP-SiC/SiC 複合材料の断面の走査型電子顕微鏡写真結果 (a)カーボンナノファイバー無添加試料、(b)カーボンナノファイバー2%添加試料、(c)カーボンナノファイバー6%添加試料

が生じると考えられるが、上述したように元来PIP法により作製されたマトリックスは脆いため、カーボンナノファイバーが添加された場合においても、カーボンナノファイバー無添加試料の機械特性と大きな違いが生じなかったものと考えられる。

図5に、PIP-SiC/SiC 複合材料の室温における熱伝導率に及ぼすカーボンナノファイバー添加の影響を示す。この結果から、熱伝導率は、カーボンナノファイバーの添加量が多くなると共に、向上することが分かった。図6に、PIP-SiC/SiC 複合材料の断面の走査型電子顕微鏡観察結果を示す。この結果から、数百 μm を超える大きな気孔が、カーボンナノファイバー添加により減少し、さらに、気孔の形状が平板状から等形状へと変化している。カーボンナノファイバーを添加することにより複合材料の熱伝導率が向上した理由は、カーボンナノファイバー無添加に比べて、カーボンナノファイバー添加試料の気孔率が低いこと、また、SiCバンドル間に存在する大きな気孔の形状が、平板状から等形状に変化したためであると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

T. Taguchi, H. Yamamoto and S. Shamoto, The synthesis and structure of suspended ultra-thin Si_3N_4 nanosheets, Nanotechnology 19, 485601 (2008), 査読有り

T. Taguchi, H. Yamamoto and S. Shamoto, Synthesis and characterization of single-phase TiC nanotubes, TiC nanowires and carbon nanotubes equipped with TiC nano-particles, J. Phys. Chem. C 111(51), 18888-18891 (2007), 査読有り

T. Taguchi, N. Igawa, S. Miwa, E. Wakai, S. Jitsukawa, L. L. Snead and A. Hasegawa, Effect of displacement damage up to 50 dpa on microstructural development in SiC/SiC composites, J. Nucl. Mater. 367-370, 698-702 (2007), 査読有り

〔学会発表〕(計4件)

田口富嗣、山本博之、社本真一、長谷川良雄、SiC/SiC 複合材料の熱的・機械的特性に及ぼすカーボンナノファイバー添加の影響、日本セラミックス協会 2008 年秋季シンポ、H20.9.17-19、北九州国際会議場

田口富嗣、井川直樹、山本博之、社本真一、カーボンナノチューブの表面改質による炭化物系複合ナノチューブの合成と微細組織観察、第15回機械材料・材

料加工技術講演会（M&P2007）、
H19.11.17-18、長岡技術科学大学
田口富嗣、井川直樹、山本博之、社本真
一、Preparation and microstructural
observation of SiC nanotubes and SiC
composite nanotubes、第33回フラー
レン・ナノチューブ総合シンポジウム、
H19.7.11-13、九州大学

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口 富嗣（TAGUCHI TOMITSUGU）

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用

研究部門・研究副主幹

研究者番号：50354832

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし