

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月11日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860068

研究課題名（和文）中性子照射研究に適したセラミックスモデル複合材料の作製とその界面特性評価

研究課題名（英文）Fabrication of ceramics fiber reinforced model composites suitable for neutron irradiation study and their interfacial strength properties

研究代表者

小沢 和巳 (OZAWA KAZUMI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・任期付研究員

研究者番号：80613330

研究成果の概要（和文）：本研究では、(1) 今後の中性子照射研究で有利と考えられる、これまでより断面積のより小さく、試料間のばらつきも少なく、比較的低コストである先進 SiC 繊維強化 SiC ミニコンポジットを作製した。(2) 除荷・再負荷サイクル引張強度試験、その後のヒステリシスループ解析に加え、単繊維押し抜き試験を通じて、引張強度・界面強度特性に及ぼす繊維表面粗さと界面相厚さの影響に関する知見を得た。(3) 透過電子顕微鏡を用いた、照射前後における熱分解炭素界面相の微細組織変化に対する評価手法に一定の見通しを得た。

研究成果の概要（英文）：In the current research, (1) unidirectional advanced SiC/SiC model composites (minicomposites) were fabricated with smaller and nearly same cross-section and with relatively low cost, for neutron irradiation study on SiC/SiC composites in near-term future. (2) The effects of fiber surface roughness and interphase thickness of the minicomposites on tensile and interfacial properties were examined by unloading-reloading cyclic tensile tests, the hysteresis loop analysis, and single fiber push-out test. Additionally, (3) an evaluation method was suggested for microstructural change of pyrolytic carbon interphase before/after irradiation by an image analysis using TEM micrographs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：複合材料・物性

キーワード：SiC/SiC、炭化ケイ素基複合材料、ミニコンポジット、引張強度特性、界面強度特性、ヒステリシスループ解析、単繊維押し抜き試験

1. 研究開始当初の背景

SiC/SiC 複合材料 (Silicon Carbide: SiC、炭化ケイ素) は核融合炉あるいは次世代原子力システムの構造材料候補として期待されている。研究代表者らは近化学量論組成 SiC

繊維を用い、薄い熱分解炭素 (Pyrolytic Carbon: PyC) 相あるいは SiC/PyC 多層界面相を施し、 β -SiC マトリックスを付与した先進 SiC/SiC 複合材料が優れた耐中性子照射強度特性を有することをこれまでに実証して

きた[1-3]。マクロな複合材料の力学特性自体に大きな変化は認められないものの、照射により誘起される残留応力変化により界面強度特性等様々なパラメータが変化することが研究代表者によって見出されており[4]、その変化機構に対するより詳細な科学的理解が求められる。

一般的に、複合材料のマクロ強度特性（すなわち比例限度応力、最大強度、等）は、マトリックス・繊維・界面相という各構成要素における強度特性の多様かつ複雑な影響を受けるが、照射効果の有無以前に、界面相には、材料の外表面や内部空隙の表面で発生した亀裂を捕捉、偏向、分岐させ、擬延性的破壊挙動を導くという本質的重要な破壊力学的役割が存在している[5]。したがって、中性子照射において複雑な挙動を示す界面相に関する照射効果への理解を深めるためには、遠回りではあるが「マクロ強度特性」、界面相の「ミクロ界面特性」、「ナノ界面構造」の三者をより精密かつ定量的に評価し、系統立てて整理した上で、まずは非照射材に対してマクロ強度特性からナノ組織構造までの強度-組織相関を得ることが望ましい。

こうした背景の中、モデル複合材料（ミニコンポジット）[6]を用いる力学的アプローチは上記の実現のための数少ない武器となりうる。その小さな試験片寸法と、界面力学特性や実効繊維強度が理論的かつ統計的に解析可能であること等から、複合材料の照射研究にとって非常に魅力的なものである。ただ、適切な作製条件に関する知見が限られていたため、中性子照射キャプセルに大量に装填可能なほど小さく、かつ統計的に強度評価が可能なミニコンポジットの作製がこれまでに強く求められてきた。

2. 研究の目的

核融合炉構造材料の候補として期待される先進 SiC/SiC 複合材料の非照射状態における界面強度特性と微細構造との相関の系統的な解明を最終目的とし、背景で上述した通り中性子照射に適したミニコンポジットを作製する。

(1) 中性子照射に適した SiC/SiC ミニコンポジットを作製する。具体的には、中性子照射する各キャプセルに数十本程度装填可能で、統計的に引張評価が可能なものを目指す。

(2) これまでに作製した SiC/SiC ミニコンポジットも適宜用いて、引張、界面強度特性に及ぼす熱分解炭素界面相厚さと繊維粗さの影響を明らかにする。

(3) 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により複合

材料の炭素界面相における微細構造を明らかにする。特に、照射前後における炭素界面相の変化が評価可能な方法を提示する。

3. 研究の方法

(1) 供試材：

高結晶性・近化学量論組成からなる Hi-Nicalon™ Type-S、Tyranno™-SA3 の 2 種の SiC 繊維束を一方向強化材として用いた。単相厚さ 150 nm あるいは 5 層からなる (PyC/SiC) 多層被覆構造の界面を施し、化学気相含浸 (Chemical Vapor Infiltration: CVI) 法にて SiC マトリックスを形成した。

(2) 引張強度評価：

図 1 に研究代表者所属機関でセットアップした引張強度評価システムを示す。試験は室温で実施し、界面強度特性評価のために除荷-再負荷サイクル引張試験を適用した。

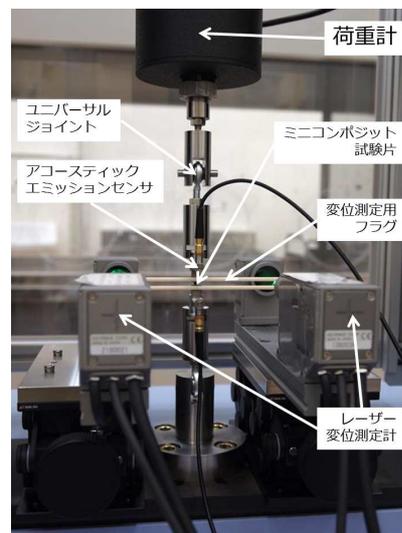


図 1 本研究課題でセットアップしたミニコンポジット引張強度評価システム。

(3) 界面強度評価：

以下の①～③に示す 3 種の界面摩擦強度特性評価を適宜実施した。①マトリックスクラック間隔による評価[7]、②ヒステリシスループ解析[8, 9]とマトリックスダメージパラメータ[10]を組み合わせた定性的な評価、③界面相厚さ効果の確認のために、厚さ～100 μm 程度まで鏡面研磨した試料に対し、単繊維押し抜き試験[11]から解析的に求めた界面摩擦応力評価。

(4) 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察：

ミニコンポジットの各構成要素（繊維・界面相・マトリックス）を含むように集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 法にて選択的に観察試料を加工した[12]後、低エネルギーイオンミリング装置 (Gentle Mill)

にて最終仕上げを行い、放射電界型透過電子顕微鏡 (Field Emission - Transmission Electron Microscope: FE-TEM) を用いて PyC 界面相の微細組織を観察した。

4. 研究成果

(1) ミニコンポジットの作製 :

中性子照射研究にて標準で用いられる微小引張試験片、これまで作製してきたミニコンポジット、ならびに本研究で新たに作製したものとの比較を図2に掲げる。新規ミニコンポジットに関しては試料作製条件の最適化を実施した。具体的には、200-250 mm 程度間隔をあけた一対のグラファイト円柱治具に、50 mm/1 回転ほど繊維束をねじれさせ (トゥ・ツイステイング) 軽く引張をかけた状態で巻きつけて固定し、PyC 界面相を形成した後、CVI 法にてマトリックスをごく薄く付与した。これにより、断面積がこれまでより小さくばらつきもなく、かつ、繊維間にも比較的マトリックスが含浸して空隙も少ない、強度評価が統計的に可能なミニコンポジットの作製が可能となった。

	断面	試料長手方向の外観	本数
通常の「微小」引張試験片			4本
これまでのミニコンポジット			1-3本
本研究中で作製したミニコンポジット			~30本

図2 中性子照射研究にて標準で用いられる微小引張試験片、これまで作製してきたミニコンポジット、ならびに本研究で新たに作製したものとの比較。本数欄は、代表的な中性子照射キャプセル1本に装填できる試料本数を表す。

PyC/SiC 多層界面層を適切に形成し、その役割を最大限に発揮するためには、ツイステイングを小さくする必要があるが、この場合はよりきめ細やかに厚さ制御可能な利点を有するパルス CVI 法を用いた方が望ましい。

今回の作製されたミニコンポジットは旧来のも含めて、現在、米国オークリッジ国立研究所の HFIR (High Flux Isotope Reactor) において中性子照射に供され、繊維・界面相・マトリックスの単繊維押し抜き試験ならびに TEM 組織観察が中性子照射後試験の第一

弾として予定されている。

(2) 引張強度評価システム :

ミニコンポジット用の引張強度評価システムをセットアップした (図1)。引張ひずみを計測は、一対の差動トランス位置・変位計測用センサ (Linear Variable Differential Transformer: LVDT) あるいはレーザー変位測定器にて行った。ミニコンポジットに加え、単繊維、繊維束の引張強度試験にも対応した。また、将来的に、試験中に材料中に蓄積される破損状況をより詳細に評価していくためにも、アコースティック・エミッション法、電気抵抗率変化も併用できるようにシステムを改良した。

(3) 引張・界面強度特性に及ぼす繊維表面粗さの影響 :

図3に、150 nm PyC 単相界面相を施したミニコンポジットにおける、繊維表面粗さと引張・界面強度特性の関係について過去に報告されている文献値 [13-16] も含めてまとめた。図3の通り、繊維表面の粗さの増加とともに、引張強度は上昇傾向にあり、逆に、引張ひずみが減少傾向にあることを示した。繊維表面が粗さの相違は今回の微細組織観察結果と過去の原子間力顕微鏡による繊維表面粗さの測定結果から明白であり、繊維表面粗さが界面摩擦強度、しいては最大引張強度と引張ひずみに大きな影響及ぼすことを明らかにした。

繊維	Hi-Nicalon Type-S	Tyranno-SA3
繊維表面構造 (SEM)		
繊維表面粗さ (R_q) [nm]	<ul style="list-style-type: none"> 0.87 (Hiroki '01) 2.33 (Sauder '10) <10 (Yun '01) 	<ul style="list-style-type: none"> 1.71 (Hiroki '01) 8.04 (Sauder '10) <10 (Yun '01)
引張応力-ひずみ曲線		
界面摩擦応力 (τ) [MPa]	<ul style="list-style-type: none"> 8 (本研究) 14.46 (Sauder '08) 	<ul style="list-style-type: none"> 15 (本研究) 223 (Sauder '08)
F/M界面	150 nm PyC	150 nm PyC

図3 150 nm PyC 単相界面相を施したミニコンポジットにおける、繊維表面粗さと引張・界面強度特性の関係。繊維表面粗さと界面摩擦応力の一部については文献 [13-16] の値も参照した。

(4) 引張・界面強度特性に及ぼす界面相厚さ効果の影響：

図4に、同じHi-Nicalon™ Type-S 繊維を用い、最も内側のPyC相厚さだけ異なる(PyC/SiC)多層被覆界面を施したミニコンポジットの、界面相厚さと引張強度、ならびに界面強度特性との関係を示した。界面相厚さの増加とともに、引張ひずみが増加し、逆に引張強度が低下する界面相厚さ依存性を明らかにした。また、単繊維押し抜き試験の荷重-変位曲線から、文献[11, 17]に従って解析的に求めた界面摩擦応力評価では、最も内側のPyC界面相厚さの増大とともに界面摩擦応力は減少した。ヒステリシスループ解析[8, 9]とマトリクスダメージパラメータ(比例限度応力後の複合材料の破損状況を示した指数)[10]を組み合わせた定性的な解析でも、ほぼ同様な結果が得られた。界面摩擦応力の低下による最大強度の低下は、CurtinのGLSモデル[18]により定性的に説明できると考えられるが、これは、繊維強度を最大限に発揮できる界面相厚さの最適化条件設定の重要性を示唆している。

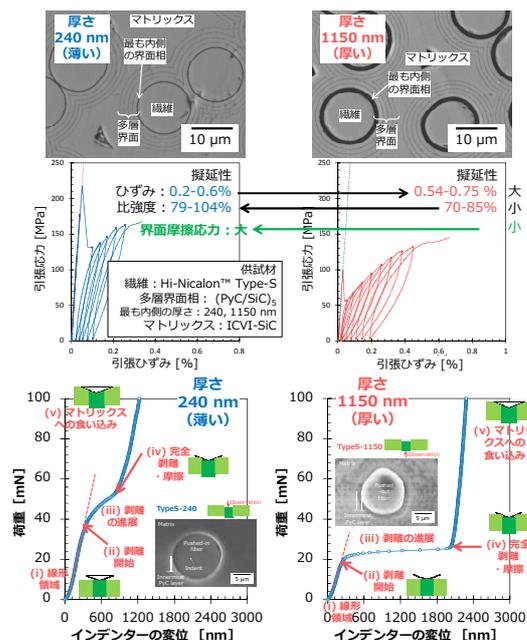


図4 繊維用い、最も内側のPyC相厚さが異なる(PyC/SiC)多層被覆界面を施したミニコンポジットの、界面相厚さと引張強度、ならびに界面強度特性との関係(上段：試料のSEM断面写真、中段：引張応力-ひずみ曲線、下段：単繊維押し抜き試験での荷重-変位曲線。左側：最も内側のPyC厚さが240 nmのもの、右側：PyC厚さが1150 nmのもの)。

なお、旧来のミニコンポジットを試験に用いたため、図4に示した通り、応力-ひずみ曲線の比例限度応力直後において急激な応力の低下が生じている。これについては、CVIマトリクスが過剰に付与され、マトリクスクラックが生じ界面相で分岐されるまでは、あたかもモノリシックなセラミックスの

破壊挙動に似た状況に陥ったと推察される。この点において、この材料では比例限度応力の議論は全くの無意味だが、本研究で注目する最大強度、引張ひずみ、有効繊維強度の評価は問題なく可能である。

(5) PyC界面相のTEM微細組織評価：

本研究において、今後中性子照射後PyC相の界面強度特性を推定する一助とすべく、二次元局所自己相関関数法[19]を用いて、照射前後の局所的なPyC相微細組織を、基底面間距離と関連づけて評価することを試みた。この手法は、比較的容易な画像解析によりアモルファスな局所構造を特定することができ、これまでに電子線照射した非晶質黒鉛での適用が報告されている[20]。本研究に適用した例を図5に示す。画像解析の結果、非照射状態におけるPyCは強い異方性を有していたが、照射により非晶質化が進むことを確認するとともに、炭素材料で最も重要となる、c軸方向の照射前後における層間距離を評価する見通しを得た。

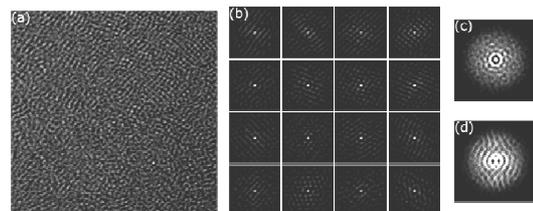


図5 PyC界面相組織と画像解析の一例。(a) 1400°C、10 dpa、60 appmHe/dpaの条件でデュアルイオン照射したPyC界面相微細組織。(b) (a)を4×4に等分割し、それぞれの二次元局所自己相関関数を求めた像。(c)一つの画像を基準にそれを回転させ画像の総和を取り、浮かび上がった平均的局所構造。(d)非照射PyC界面相組織に同様の処理を施して得た像で、(c)と同倍率にて解析。

参考文献

- [1] K. Ozawa, Y. Katoh, T. Nozawa, L.L. Snead, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 416-420.
- [2] Y. Katoh, K. Ozawa, T. Hinoki, Y.-B. Choi, L.L. Snead, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 411-415.
- [3] Y. Katoh, T. Nozawa, L.L. Snead, K. Ozawa, H. Tanigawa, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 400-405.
- [4] K. Ozawa, T. Nozawa, T. Hinoki, A. Kohyama, Ceram. Eng. and Sci. Proc. 27 [2] (2006) 157-167.
- [5] Y. Katoh, J. Plasma Fusion Res. 80 (2004) 18-23.
- [6] 例えば、R. Naslain, J. Lamon, R. Paillet, X. Bourrat, A. Guette, F. Langlais, Compos. Part A-Appl. S. 30 (1999) 537-547.
- [7] F. W. Zok, S. M. Spearing, Acta Metall. Mater. 40 (1992) 2033-2043.
- [8] J. Lamon, F. Rebillat, A. G. Evans, J.

- Am. Ceram. Soc. 78, (1995) 401-405.
- [9] E. Vagaggini, J.-M. Domergue, A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2709-2720.
- [10] M. Y. He, B. X. Wu, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, Mech. Mater. 18 (1994) 213-229.
- [11] 例えば、F. Rebillat, J. Lamon, R. Naslain, E. Lara-Curzio, M. K. Ferber, T. M. Besmann, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 965-78.
- [12] K. Ozawa, S. Kondo, H. Kishimoto, A. Kohyama, J. Electron Microsc. 53 (2004) 519-521.
- [13] T. Hinoki, Doctoral Thesis, Kyoto University (2001).
- [14] C. Sauder, A. Brusson J. Lamon, Ceram. Eng. Sci. Proc. 29 (2008) 91-100.
- [15] C. Sauder, A. Brusson, J. Lamon, Int. J. Appl. Ceram. Tec. 7 (2010) 291-303.
- [16] M. Yun, J. Z. Gyekenyesi, Y. L. Chen, D. R. Wheeler, J. A. DiCarlo, Ceram. Eng. Sci. Proc. 22 (2001) 521-531.
- [17] T. Nozawa, Y. Katoh, L. L. Snead, J. Nucl. Mater. 384 (2009) 195-211.
- [18] W. A. Curtin, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1072-1074.
- [19] G. Y. Fan, J. M. Cowley, Ultramicroscopy 17 (1985) 345-356.
- [20] S. Muto, S. Horiuchi, T. Tanabe, J. Electron Microsc. 48 (1999) 767-776.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計6件)

- ① K. Ozawa, T. Nozawa, H. Tanigawa, Y. Katoh, L. L. Snead, “Tensile and Interfacial Properties of Unidirectional Advanced SiC/SiC Minicomposites,” 37th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC-37), 2013年01月27日～2013年02月01日, Daytona Beach, Florida, USA.
- ② K. Ozawa, T. Nozawa, H. Tanigawa, “Tensile and Interfacial Properties of SiC/SiC Minicomposites,” 27th Symposium on Fusion Technology (SOFT-27), 2012年09月24日～2012年09月28日, Liège, Belgium.
- ③ 小沢和巳、野澤貴史、谷川博康、「SiC/SiCモデル複合材料の引張・界面強度特性評価」、第9回核融合エネルギー連合後援会、2012年06月28日～2012年06月29日、

神戸国際会議場、神戸市。

- ④ 小沢和巳、野澤貴史、谷川博康、「単繊維押し抜き試験によるSiC/SiCモデル複合材料の界面局所力学特性評価」、日本原子力学会2012年春の年会、2012年3月21日、福井大学、福井県。
- ⑤ K. Ozawa, Y. Katoh, T. Nozawa, H. Tanigawa, L. L. Snead, “Strength and Interfacial Properties of Single Fiber-Tow CVI SiC/SiC Minicomposites,” 15th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-15), 2011年10月17日, Charleston, South Carolina, USA.
- ⑥ 小沢和巳、野澤貴史、谷川博康、加藤雄大、L. L. Snead、「SiC/SiCモデル複合材料の界面力学特性評価」、日本原子力学会2011年秋の大会、2011年9月21日、北九州国際会議場・西日本総合展示場、福岡県。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小沢 和巳 (OZAWA KAZUMI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・任期付研究員

研究者番号：80613330