



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 加速器材料としてのSiC/SiC複合材料の可能性探索： 真空喪失時のNITE-SiC/SiC複合材料の酸化挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2019-03-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 朴, 峻秀, 岸本, 弘立, 中里, 直史, 青木, 正治, 牧村, 俊介, 的場, 史朗 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009780">http://hdl.handle.net/10258/00009780</a>

# 加速器材料としての SiC/SiC 複合材料の可能性探索

## - 真空喪失時の NITE-SiC/SiC 複合材料の酸化挙動 -

朴峻秀\*1, 岸本弘立\*1, 中里直史\*1

青木正治\*2, 牧村俊介\*3, 的場史朗\*3

### 1 はじめに

物質を構成する最小単位は素粒子と考えられる。素粒子科学研究においてミュオン, パイオン, 中性子, ケイオン等の様々な二次粒子素を大強度の陽子加速器を用いて生成する事が求められる。二次粒子の発生と効率的な輸送には高密度元素で出来た加速器ターゲット材料が好ましいことから, 放熱, 放射化の観点から様々な検討が行われている。現在は, ミュオンやパイオンの生成において, 不活性雰囲気中の耐熱性および低放射化の観点から等方性黒鉛がターゲット材料として採用されているが, 炭素(C)は基本的に低密度材料であり酸素の存在する高温雰囲気では容易に酸化されることから, 加速器運転時の予期せぬ大気導入時には, 酸化により放射線物質が飛散する恐れがある。

炭化ケイ素(SiC)は炭素より高密度であり, 優れた耐熱性と低放射化特性を有する。[1-3] 但し, SiC はセラミックスであるため「脆性」であり, この特性は構造材料としての応用においては致命的な弱点となる。近年, SiC 繊維で SiC マトリックスを強化した SiC/SiC 複合材料が開発されており, 加速器ターゲット素材としても非常に適合した素材と考えられる。本学の環境・エネルギーシステム材料研究機構 (OASIS) では他製造手法に比べて極めて緻密で結晶生の高い SiC マトリックスを有す

る SiC/SiC 複合材料の製造に関連した特有技術 (NITE プロセス) を長年研究しており, その優れた性能に対して国内外から注目されている。[4-7]

SiC/SiC 複合材料は主に SiC 繊維, SiC マトリックス及び繊維/マトリックス界面として構成される。航空宇宙分野向けの SiC/SiC 複合材料では耐酸化の観点から窒化ホウ素(BN)が用いられるが, 加速器, 原子力, 核融合などの応用分野においては中性子吸収や核変換によるガス発生の問題から, C が繊維/マトリックス (F/M) 界面素材として用いられる。特に, C は不活性雰囲気での高い耐熱特性と共に, SiC 繊維, SiC マトリックスとの適度の結合強度, 弾性係数, 摩擦係数, 熱膨張率を有しており SiC/SiC 複合材料の F/M 界面として非常に適していると言える。

しかしながら, C は SiC に比べて耐酸化性に乏しく, C を F/M 界面として採用している場合は酸化雰囲気での酸化に関する検討が必要である。従来の研究として SiC/SiC 複合材料の 1000°C 以上の大気酸化に関しては酸化により損耗される F/M 界面層が SiC マトリックスの保護酸化により形成される SiO<sub>2</sub> により塞がり, 継続的な酸化は抑制される事が報告されている。[8,10]なお, 加速器, 核融合などへの SiC/SiC 複合材料の応用において, その使用雰囲気は高い真空状態 (10<sup>-5</sup>~10<sup>-7</sup> Pa) であることから, 酸化による SiC/SiC 複合材料の損傷は考慮する必要はない。

但し, 通常運転時でも使用後に十分に冷却されていない状態でのシステムの大気開放などによる酸化雰囲気との接触や真空喪失事故 (Loss of Vacuum Accident, LOVA) 発生時での材料の健全性, 寿命予測が必要であ

\*1: 環境・エネルギーシステム材料研究機構

\*2: 大阪大学 素粒子物理学実験研究グループ

\*3: 高エネルギー加速器研究機構

る。なお、加速器、核融合炉での運転温度は 1000℃以下であり、LOVA 事故時でもシステムの停止により自然に冷却されるので、温度は下がるが、中・低温では SiO<sub>2</sub> の形成が遅いことから、SiO<sub>2</sub> による F/M 界面損耗層の自己密閉は起こらない。

本報告では加速器や核融合炉などの通常運転、LOVA 時での損耗を想定し、SiO<sub>2</sub> による自己密閉されない 1000℃以下酸化雰囲気での SiC/SiC 複合材料の酸化挙動を定量的に評価すると共に、事故時に確実に損耗が予想される F/M 界面層を保護する手段として化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition, CVD) による SiC 耐環境被覆 (Environmental Barrier Coating, EBC) の導入による NITE-SiC/SiC 複合材料の耐酸化特性向上に関して述べる。

## 2 実験方法

### 2.1 供試材

酸化試験には NITE-SiC/SiC 複合材料、CVD-SiC 耐環境被覆を施した NITE-SiC/SiC 複合材料を用いた。なお、比較検討用として当方性黒鉛 (IG-430U, 東洋炭素社製) を用意した。NITE-SiC/SiC 複合材料の繊維強化構造は繊維を一方向 (Uni-direction, UD) に並べてシート状にした UD プリプレグシートを 0° と 90° に交互に積層したクロスプライ (Cross-ply, XP) 構造である。強化繊維は高結晶性で近化学量論組成の SiC 繊維である Hi-Nicalon Type-S (NGS アドバンスド・ファイバー社) を用いた。繊維表面には CVD 法により厚み 300~500nm 程度の薄い熱分解カーボン (PyC) 層を形成させた。本研究で用いた NITE-SiC/SiC 複合材料の密度は 3.0g/cm<sup>3</sup> である。繊維、F/M 界面、SiC マトリックスの体積率はそれぞれ 53vol%、7vol%、40vol% である。

酸化試験の為に NITE-SiC/SiC 複合材料を幅 10mm × 長さ 10mm × 厚さ 2mm の試験片形状に加工した。試験片はダイヤモンド砥石により研削しており、鏡面研磨は施していない。

CVD 法を用いて NITE-SiC/SiC 複合材料の表面に EBC 層を形成させた。酸化雰囲気から試験片を完全に保護する為には全周被覆が必要であることから、CVD 被覆処理は穴を開けた NITE-SiC/SiC 複合材料を CVD 炉内にぶら下げた状態で 2 回行った。CVD-SiC 層の厚みは約 150μm である。なお、比較材として当方性黒鉛 (IG-430U, 東洋炭素社) を用意した。それぞれの試験片の外観を図 1 に示す。

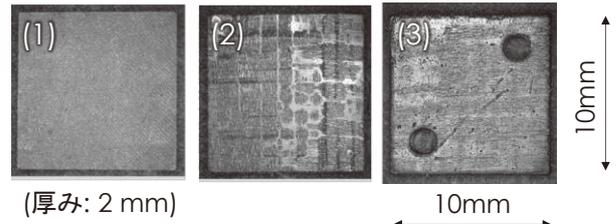


図 1 酸化試験に用いた試験片の外観, (1) IG-430U, (2) NITE-SiC/SiC, (3) CVD-SiC 被覆 NITE-SiC/SiC

### 2.2 酸化試験

酸化試験は赤外線ゴールドイメージ炉 (ULVAC 社製) を用いて行った。炉内での試験片位置と酸化雰囲気ガスのフロー経路を図 2 に示す。雰囲気ガスは石英製のノズルから試験片の上部から供給される。試験片は石英製の半円筒状の支持台に載せられ、ほぼ浮いた状態で石英管の内部に挿入した。炉内の全圧は 1 atm であり、雰囲気ガスの流量は 200ml/min である。酸化挙動における酸素分圧の影響を調べる為に、大気 (酸素 21%) と混合ガス (窒素+酸素 1%) の 2 種類の雰囲気ガスを用いた。

酸化試験は 400℃~1000℃の温度範囲及び 1 分~10 時間の時間範囲で行われた。図 3 のように試験片本数の制約により酸化試験では単純加熱と繰返加熱の二つの試験パターンを用いた。試験片は目標温度まで 1 分で到達できるように急速に加熱しており、保持時間経過後には炉内で冷却した。加熱・冷却中にも雰囲気ガスは継続的に供給した。よって、冷却中での冷たい雰囲気ガスが供給された事により試験片は室温まで 5 分以内に素早く冷却された。試験前後の試験片の重量は測定分解能 0.1mg の精密電子天秤を用いて測定した。

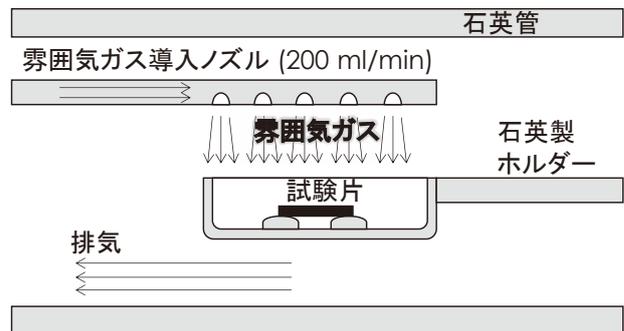


図 2 赤外線ゴールドイメージ炉を用いた酸化試験概念図

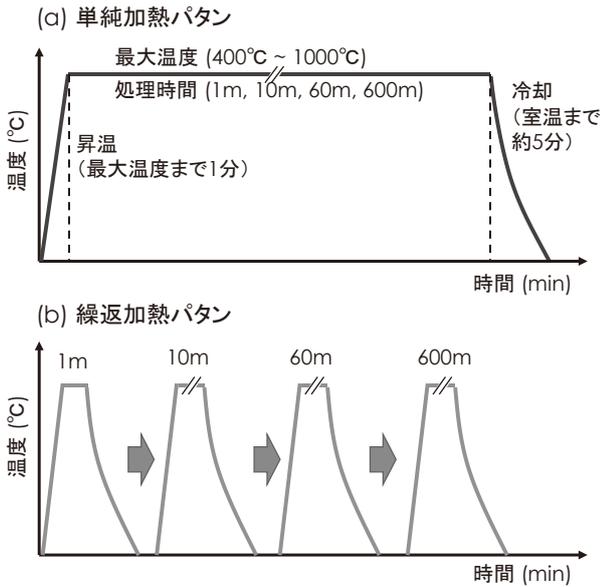


図3 酸化試験時の加熱パターン

酸化試験条件を纏めて表 1 に示す。低温側では酸化による試験片の重量減少が電子天秤で測定し難いほど小さい。なお、黒鉛の場合は高温・長時間処理で完全に焼失される事から、一部の条件では試験を行っていない。重量減少率は重量減少量を試験前の外周表面の面積と処理時間で割った数値である。本研究では試験中に酸化による試験片形状及び表面積の変化は無視する。

表 1 酸化試験条件のまとめ

	大気(酸素21%)				混合ガス(窒素+酸素1%)					
	温度 [°C]	時間 [min]				温度 [°C]	時間 [min]			
		1	10	60	600		1	10	60	600
IG-430U	400									
	600			C	C					
	800	M	M	M		800	M	M	M	C
	1000	C	C			1000				
NITE-SiC/SiC	400			M	M	400				
	600			M	M	600				
	800	C	M	M	C	800	C	M	M	C
	1000			M	M	1000				
CVD-SiC coat	400					400				
	600					600				
	800	C	C	C	C	800	C	C	C	C
	1000	C	C	C	C	1000				

• M : 単純加熱パターン (Monotonic heating pattern)  
 • C : 繰返加熱パターン (Cyclic heating pattern)

酸化試験後には試験片を精密ダイヤモンド切断器で半分に切断した後、樹脂でマウントしたサンプルに対しダイヤモンドスラリー（粒径 3 $\mu$ m）を用いて鏡面研磨を行った。洗浄・乾燥させた試験片を FE-SEM (JSM-6700F 型, 日本電子社) を用いて表面損耗状態を観察した。

### 3 試験結果・考察

#### 3.1 IG-430U の酸化挙動

図 4 に IG-430U の時間と重量減少率の相関を示す。図 5 に酸化試験後の IG-430U の断面観察写真を示す。まず、繰返加熱パターンにより処理した試験片の重量減少率には繰返し加熱・冷却時の重量減少分も含めているため、単純加熱パターンにより処理した試験片の重量減少率より若干過大評価されるが、その差は大きくない。

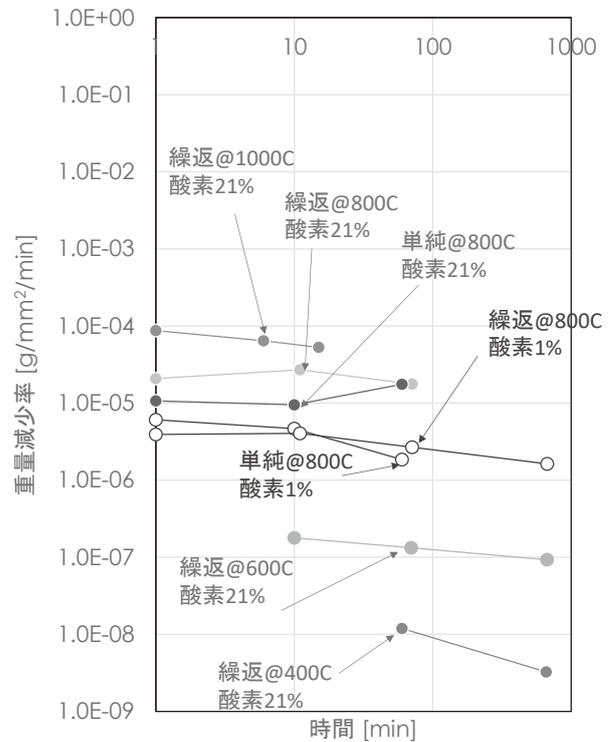


図 4 IG-430U の重量減少率と時間との相関

600°C以下では IG-430U の重量減少は非常に小さいが、試験温度の上昇に伴い重量減少率は急激に増加した。1000°C、大気雰囲気での IG-430U の重量減少率は  $8.7 \times 10^{-5}$  g/mm<sup>2</sup>/min 以上である。IG-430U の重量減少率は処理時間と関係なく、ほぼ一定に維持される傾向が見られる。断面観察写真でも、IG-430U は処理時間が長くなる事につれ厚みは減少しており、長時間処理では試験片は

完全に焼失している。重量減少率の計算では酸化による試験片の表面積変化は考慮していないにも関わらず、IG-430U における重量減少率の維持は酸化損耗が加速的に進んでいる事を意味する。

800°Cでの酸化試験では大気（酸素 21%）で処理した試験片の重量減少率は  $1.7\sim 2.7 \times 10^{-5}$  g/mm<sup>2</sup>/min、混合ガス（窒素+酸素 1%）で処理した試験片の重量減少率は  $1.6\sim 4.0 \times 10^{-6}$  g/mm<sup>2</sup>/min であった。大気雰囲気中の酸素濃度が混合ガスに比べて 21 倍高いにも関わらず、重量減少率は 6~10 倍程度に止まっており、期待値より低い結果となった。これは C と O との反応により試験片の表面に形成される CO、CO<sub>2</sub> ガス層による酸化反応抑制機構の存在が疑われるが、補足検討による検証が必要である。

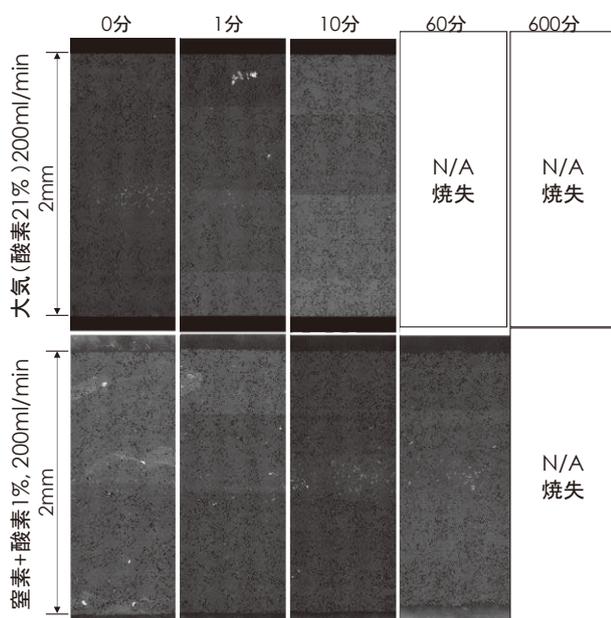


図 5 800°Cの大気又は混合ガスでの酸化試験後の IG-430U の断面

### 3.2 NITE-SiC/SiC 複合材料の酸化挙動

NITE-SiC/SiC 複合材料の重量減少率と処理時間との相関を図 6 に示す。NITE-SiC/SiC 複合材料の重量減少率は IG-430U と全く異なる傾向を示している事がわかる。また、温度、酸素濃度が重量減少率に及ぼす影響も確認出来ない。しかし、NITE-SiC/SiC 複合材料の重量減少率は処理時間に強く依存する。800°C、大気（酸素 21%）で 1 分処理した試験片の重量減少率は  $3.6 \text{ g} \times 10^{-5}$  /mm<sup>2</sup>/min であったが、重量減少率は時間の経過に伴い、急速に減少した。

大雑把に NITE-SiC/SiC 複合材料に含まれる PyC の

体積率・重量率を計算するとそれぞれ 7.0 vol%と 4.6 wt%である。NITE-SiC/SiC 複合材料の重量損失は主に F/M 界面層である PyC の損耗によるものであり、酸化試験後の PyC の残量が推定できる。図 7 に NITE-SiC/SiC 複合材料の PyC 残量と重量減少率との相関を示す。単純加熱パターンによる酸化試験で用いられたそれぞれの試験片は含まれる SiC 繊維、F/M 界面、SiC マトリックスの量が少しばらつく事から、試験結果において誤差が比較的大きい。しかし、繰返加熱パターンを用いた試験結果においては同一試験片を用いている事から、重量減少率と PyC 残量との明白な相関が見える。IG-430U の酸化試験では重量減少率が時間経過と共にほぼ一定であったことから、これらの強い相関を単純に残っている炭素の損耗のみで説明する事は困難である。

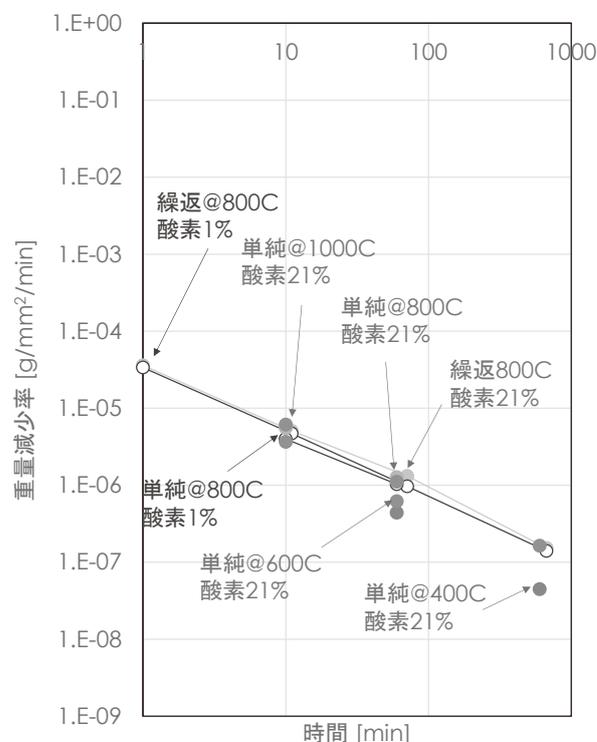


図 6. NITE-SiC/SiC 複合材料の重量減少率と処理時間との相関

酸化試験後の NITE-SiC/SiC 複合材料の断面観察写真を図 8 に示す。NITE-SiC/SiC 複合材料の厚みは変化しておらず、SiC 自体は本酸化試験条件では損耗されない事から当然な結果と言える。図 9 に酸化試験後の繊維束の拡大写真を示す。酸化試験後に F/M 界面層の PyC が焼失している束(図 9(a))とまだ健全に残っている束(図 9(b)) が混在していた。図 7 の結果から推定されるように、図 9 で示している試験片の場合は酸化試験後でも約

40%のPyCがまだ残っていると考えられる。

NITE-SiC 単体及び NITE-SiC/SiC 複合材料は分子の小さい H<sub>2</sub> 及び He においても非常に優れたガス気密性を示す。[13,14] 前述しているように、本酸化試験に用いた NITE-SiC/SiC 複合材料は 0°/90° XP 繊維強化構造を有しており、UD プリプレグシートの交合積層により形成された物である。厚さ方向に積層された繊維束は束間の SiC マトリックスにより分離されている。

これらの SiC 繊維束と SiC マトリックスの積層構造により上下方向からは雰囲気ガスは浸透し難く、機械加工により露出されている試験片側面から PyC の酸化が進むことが考えられ、酸化は側面から徐々に浸透していく。

さらに、図 9(a)で見える様に、繊維とマトリックス間のギャップは約 300nm 程度に過ぎず、NITE-SiC/SiC 複合材料の内部へ雰囲気ガスは浸透し難い。

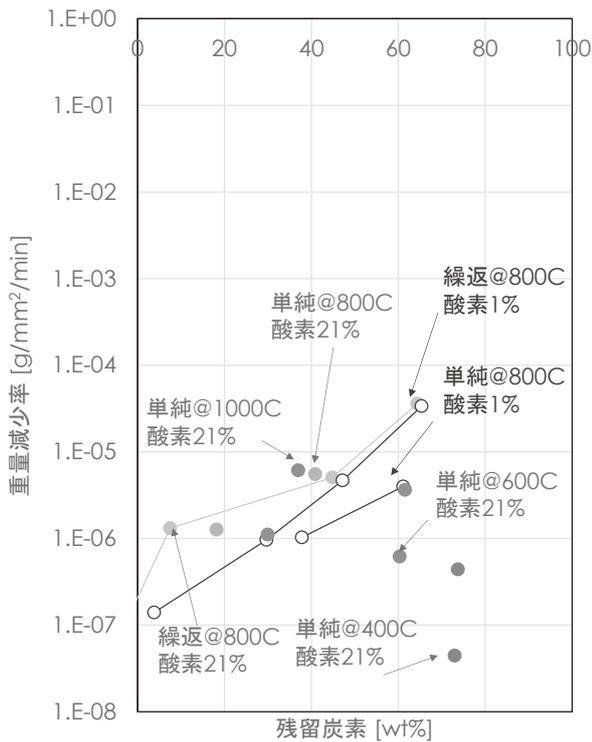


図 7. NITE-SiC/SiC 複合材料中の残存 PyC と重量減少率との相関

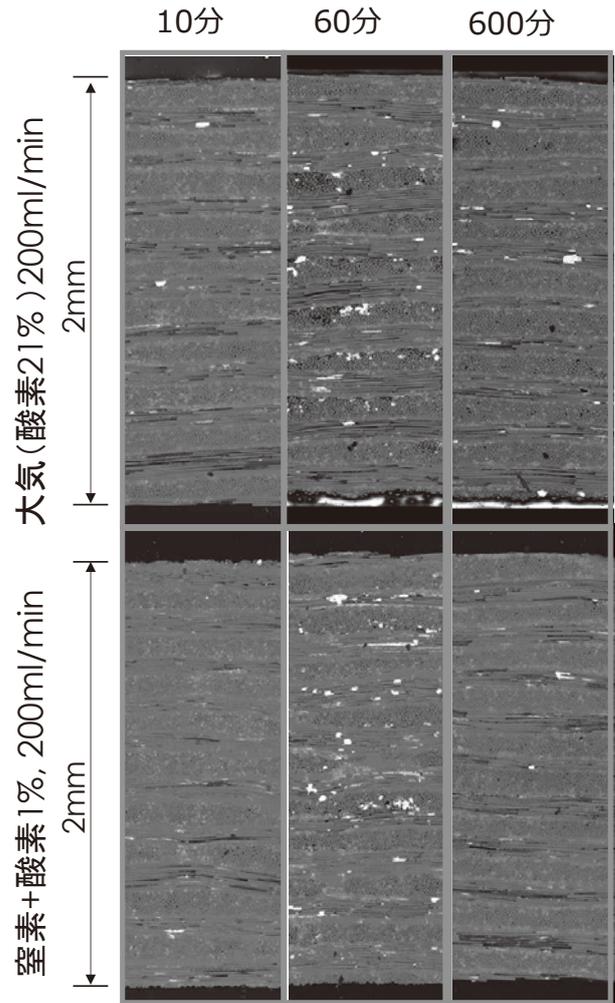


図 8. 酸化試験後の NITE-SiC/SiC 複合材料の断面

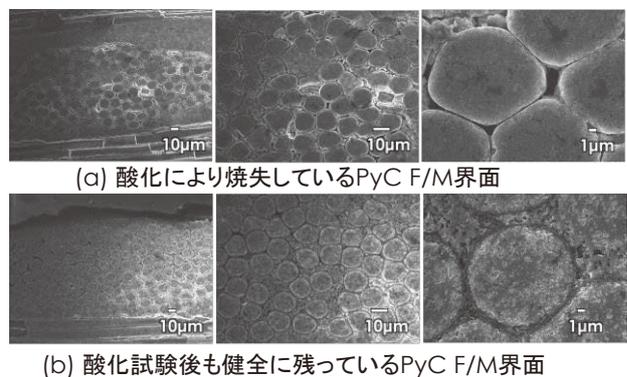


図 9. 酸化試験後の NITE-SiC/SiC 複合材料中の繊維束 (800℃, 混合ガス(窒素+酸素 1%), 繰返加熱パターン, 処理時間 671 分)

### 3.1 CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC の酸化挙動

CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC 複合材料の重量減少率と処理時間との相関を図 10 に、酸化試験後の断面観察写真を図 11 に示す。CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC 複合材料の非常に優れた耐酸化特性が確認出来た。温度、酸素濃度の影響は無視出来る。処理時間が重量減少率に影響を及ぼしている様に見えるが、CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC 複合材料の酸化による重量減少の絶対値が電子天秤の測定限界に近い事から断言出来ない。

図 11 で示しているように、F/M 界面層である PyC が酸化試験後でも健全な微細組織を保っており、CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC 複合材料の酸化による損耗は明確に確認出来ない。CVD-SiC 単体による全面被覆は NITE-SiC/SiC 複合材料に含まれている PyC の保護に非常に効果的である事が証明できた。

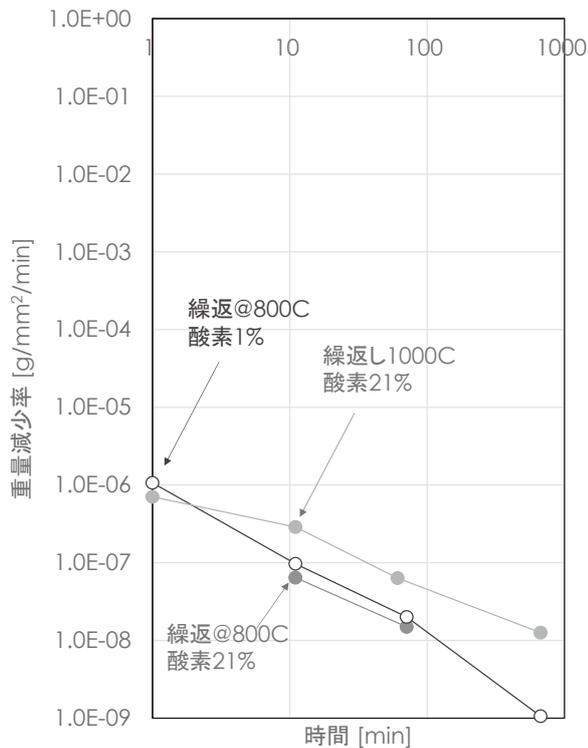


図 10. CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC 複合材料の重量減少率と処理時間との相関

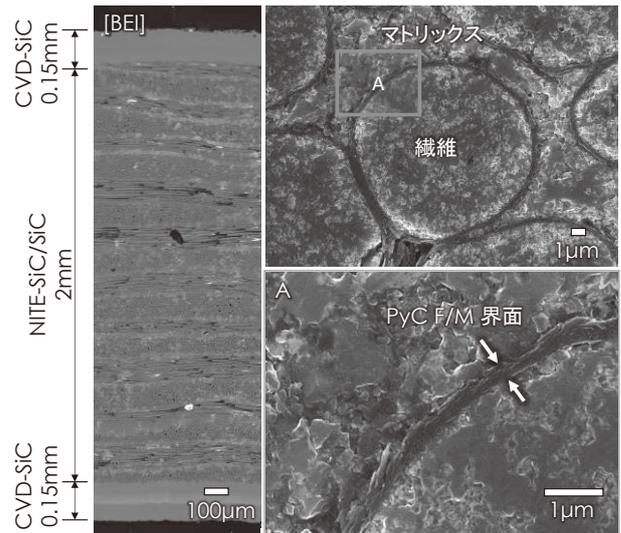


図 11. CVD-SiC 被覆した NITE-SiC/SiC 複合材料の酸化試験後の断面 (大気(酸素 21%), 800°C)

## 5 おわりに

加速器ターゲット材として SiC/SiC 複合材料は有望であり、結晶性が高く緻密な SiC マトリックスが形成できる NITE プロセスを用いた SiC/SiC 複合材料製ターゲットの開発が行われている。通常運転及び LOVA 時を想定した NITE-SiC/SiC 複合材料の耐酸化挙動を評価した。IG-430U に比べて、NITE-SiC/SiC 複合材料は高い耐酸化特性を示している。しかしながら、重量減少率と処理時間との相関及び酸化試験後の断面観察から、雰囲気ガスは SiC/SiC 複合材料の側面から浸透し、PyC を酸化損耗させることが分かった。一方で、CVD 法により SiC 単体層を全表面に形成させた NITE-SiC/SiC 複合材料は被覆なしの NITE-SiC/SiC 複合材料と比較して高い耐酸化特性を示しており、断面観察でも PyC の酸化損耗の痕跡は見つからない事から、SiC 単体層は耐環境被覆層として効果的である事が確認できた。なお、OASIS により試作した NITE-SiC/SiC 複合材料製ターゲットは国内での加速器での実用テストのみならず CERN でのテストも行われている。今後、本研究が素粒子科学研究に少しでも貢献出来る事を期待する。

## 文献

- (1) G.R. Hopkins, Silicon carbide and graphite materials for fusion reactors. Proc. IAEA Symp. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research (59th ed.), IAEA-CN-33/s3-3, Tokyo, Japan, International Atomic Energy Agency, Vienna (1974)

- (2) S.J. Zinkle, N.M. Ghoniem, Operating temperature windows for fusion reactor structural materials, *Fusion Engineering and Design*, 51-52, 2000, p55-71
- (3) T. Nishitani, H. Tanigawa, T. Nozawa, S. Jitsukawa, M. Nakamichi, T. Hoshino, T. Yamanishi, N. Baluc, A. Möslang, R. Lindou, S. Tosti, E.R. Hodgson, S. Clement Lorenzo, A. Kohyama, A. Kimura, T. Shikama, K. Hayashi, M. Araki, Recent progress in blanket materials development in the Broader Approach, *Journal of Nuclear Materials*, 417, 2011, p1331-1335
- (4) A. Kohyama, S. M. Dong and Y. Katoh, "Development of SiC/SiC Composites by Nano-Infiltration and Transient Eutectoid (NITE) Process," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 23 (3), 2002, p311-318.
- (5) S.M. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama, Processing optimization and mechanical evaluation of hot pressed 2D Tyranno-SA/SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2003, p.1223-1231
- (6) K. Shimoda, J.S. Park, T. Hinoki, A. Kohyama, Microstructural optimization of high-temperature SiC/SiC composites by NITE process, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388, 2009, p634-638
- (7) A. Kohama, J.S. Park, H.C. Jung, Advanced SiC fibers and SiC/SiC composites toward industrialization, *Journal of Nuclear Materials*, 417 (1-3), 2011, p340-343
- (8) R.R. Naslain, R. J.-F. Paillet, J.L. Lamon, Single- and Multilayered Interphases in SiC/SiC Composites exposed to severe environmental conditions: An Overview, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7 (3), 2010, p263-275
- (9) W. Yang, A. Kohyama, T. Noda, Y. Katoh, T. Hinoki, H. Araki, J. Yu, Interfacial characterization of CVI-SiC/SiC composites, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311, 2002, p1088-1092
- (10) Y. Chai, X. Zhou, H. Zhang, Effect of oxidation treatment on KD-II SiC fiber-reinforced SiC composites, *Ceramics International*, 43, 2017, p9934-9940.
- (11) J.E. Antill, J.B. Warburton, Active to passive transition in the oxidation of SiC, *Corrosion Science*, 11[6], 1971, p337-342
- (12) T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, Y. Iguchi, High-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride, *Materials Transactions*, 38[10], 1997, p821-835
- (13) T. Hino, E. Hayashishita, Y. Yamauchi, M. Hashiba, Y. Hirohata, A. Kohyama, Helium gas permeability of SiC/SiC composites used for in-vessel components of nuclear fusion reactor, *Fusion Engineering and Design*, 73, 2005, p51-56
- (14) D. Hayasaka, J.S. Park, H. Kishimoto, A. Kohyama, Gas leak tightness of SiC/SiC composites at elevated temperature, *Fusion Engineering and Design*, 109-111, 2016, p1498-1501