

JAERI-Research

94-016



SiC/C傾斜組成黒鉛開発材料の強度特性評価

1994年10月

中野純一・藤井貴美夫・新藤雅美

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株原子力資料サービス

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ㈱原子力資料サービス

SiC/C 傾斜組成黒鉛開発材料の強度特性評価

日本原子力研究所東海研究所材料研究部

中野 純一・藤井貴美夫・新藤 雅美

(1994年8月31日受理)

SiC 表面被覆層, SiC/C 中間層および黒鉛基材からなる開発傾斜組成黒鉛材料の基材の機械的強度におよぼす SiC 表面被覆層および SiC/C 中間層の影響を評価するために, 室温で, 傾斜組成黒鉛材料, SiC 表面被覆黒鉛材料, SiC/C 中間層だけを有する黒鉛材料および未処理黒鉛材料について, 曲げおよび圧縮試験を行った。さらに, それらの結果を表面状態の目安である比表面積で考察した。

SiC 表面被覆せずに SiC/C 中間層のみを有する試料では Si 濃度とともに比表面積は増加したが, その強度は黒鉛基材とほぼ同等であった。SiC 表面被覆層を有する試料(傾斜組成黒鉛材料および SiC 表面被覆黒鉛材料)では, それぞれの基材(SiC/C 中間層だけを有する黒鉛材料および未処理黒鉛材料)の約 2 倍の強度となった。

Evaluation of Strength Properties of Developed SiC/C Compositionally Gradient
Graphite Materials

Junichi NAKANO, Kimio FUJII and Masami SHINDO

Department of Materials Science and Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 31, 1994)

To evaluate the influence of surface SiC coating and intermediate SiC/C layers on the mechanical strength of graphite matrix of the developed compositionally gradient graphite materials, which are composed of a surface SiC coating layer, an intermediate SiC/C layer and a graphite matrix, bending and compressive tests were carried out for SiC/C compositionally gradient graphite materials, SiC coated graphite materials, graphite materials with the intermediate SiC/C and virgin graphite materials at room temperature. The results of the tests were discussed in comparison with the specific surface areas which is a measure for the surface condition of samples.

For the graphite with the intermediate SiC/C layer, the strength was independent of the Si content in the intermediate SiC/C layer and almost the same as that for the graphite substrate, although the specific surface area increased with an increase in the Si content in the intermediate SiC/C layer. The strength of the surface SiC coated specimens, i.e., SiC/C compositionally gradient graphite materials and SiC coated graphite materials, was about twice as that of the respective substrate, i.e., the graphite with the intermediate SiC/C layer and the virgin graphite.

Keywords: Compositionally Gradient Graphite Material, β -SiC, Surface SiC
Coating Layer, Intermediate SiC/C Layer, Si Content

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2.1 試 料	1
2.2 曲げおよび圧縮試験	2
2.3 比表面積測定	2
3. 実験結果	3
3.1 曲げ試験	3
3.2 圧縮試験	4
3.3 比表面積測定	5
4. 考 察	5
4.1 SiC/C 中間層の影響	5
4.2 SiC 表面被覆層の影響	6
5. 結 言	7
謝 辞	7
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Procedure	1
2.1 Specimens	1
2.2 Bending and Compressive Tests	2
2.3 Measurement of Specific Surface Area	2
3. Experimental Results	3
3.1 Bending Test	3
3.2 Compressive Test	4
3.3 Measurement of Specific Surface Area	5
4. Discussion	5
4.1 Influence of the Intermediate SiC/C Layer	5
4.2 Influence of the Surface SiC Coating Layer	6
5. Conclusions	7
Acknowledgements	7
References	8

1. 緒 言

黒鉛および炭素材料は、その優れた核特性および高温特性のために原子力を始めとする多くの分野において使用されている。高温ガス炉(HTGR)では、炉心構造材料として黒鉛材料が使用されており⁽¹⁾、大気および冷却水侵入事故時に炉心の健全性を維持するためには黒鉛の耐酸化性が重要な要素となる⁽²⁾。このためHTGRの高性能化に備えて、我々は耐酸化性黒鉛材料の開発研究を行ってきた。また、高い耐酸化性をもつ黒鉛材料の開発により、HTGR用に限らず黒鉛材の用途が様々な分野へ拡大されることも見込まれる。

炭化ケイ素(SiC)は、高い硬度、高熱伝導性、低熱膨張率、低放射化性、高温での高強度および耐酸化性等の優れた特性を有するので、黒鉛表面にSiCを被覆することによりその耐酸化性を向上させることができる。しかし、基材と被覆層との熱膨張率の違いによる熱応力の発生により被覆層の剥離が生じる可能性がある。そこで、黒鉛基材に一酸化ケイ素と炭素間の化学反応により表面から内部に向かってケイ素の濃度勾配を有するSiC/C中間層を作製し、さらにその上に化学蒸着法(CVD)によりSiC表面被覆層を施した材料、すなわち、SiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材からなるSiC/C傾斜組成黒鉛材料を開発した。これにより明確な界面を有しない傾斜構造となるので加熱冷却の過程で生じる熱応力を緩和できるものと考えられる。この傾斜組成黒鉛材に対する大気中での熱サイクル酸化試験においては耐酸化性の向上がすでに認められている^(3~5)。

傾斜組成黒鉛材がHTGRの炉心構造材料として使用される際には、その機械的および物理的特性、照射効果などが重要な項目となる。機械的特性に注目すると、基材黒鉛自体が多孔質体であることに加え、SiC/C中間層作製の段階で気相拡散反応を利用しているのものでそれによる気孔率の増加による強度の低下が懸念される。その反面、SiC自体が高い強度を有するのでSiCとの複合化による強度向上も予測される。

本報告は、SiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材から構成される傾斜組成黒鉛材の基材強度におよぼすSiC表面被覆層およびSiC/C中間層の影響を明らかにすることを目的として、室温、大気中で曲げおよび圧縮試験を行ない、それらの結果を表面状態の目安となる比表面積の測定結果とともにまとめたものである。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

SiC/C傾斜組成黒鉛材の基材として、原子炉級微粒等方性黒鉛であるIG-110(東洋炭素(株)製)および構造用粒黒鉛PGX(UNION CARBIDE社製)を使用した。これらの黒鉛は、日本原子力研究所で建設中の高温工学試験研究炉(HTR)の炉心および炉床部構造材として使用される。これらの黒鉛材の代表的な性質をTable 1に示す⁽⁶⁾。

SiC/C傾斜組成黒鉛材料は一酸化ケイ素と炭素間の化学反応(第1段階)およびCVDによるSiC被覆(第2段階)を併用することで作製される。第1段階は、次の表面および細孔内気相拡散反応により、表面から内部に向かってSiC濃度勾配を有するSiC/C中間層を形成させる。



1. 緒 言

黒鉛および炭素材料は、その優れた核特性および高温特性のために原子力を始めとする多くの分野において使用されている。高温ガス炉(HTGR)では、炉心構造材料として黒鉛材料が使用されており⁽¹⁾、大気および冷却水侵入事故時に炉心の健全性を維持するためには黒鉛の耐酸化性が重要な要素となる⁽²⁾。このためHTGRの高性能化に備えて、我々は耐酸化性黒鉛材料の開発研究を行ってきた。また、高い耐酸化性をもつ黒鉛材料の開発により、HTGR用に限らず黒鉛材の用途が様々な分野へ拡大されることも見込まれる。

炭化ケイ素(SiC)は、高い硬度、高熱伝導性、低熱膨張率、低放射化性、高温での高強度および耐酸化性等の優れた特性を有するので、黒鉛表面にSiCを被覆することによりその耐酸化性を向上させることができる。しかし、基材と被覆層との熱膨張率の違いによる熱応力の発生により被覆層の剥離が生じる可能性がある。そこで、黒鉛基材に一酸化ケイ素と炭素間の化学反応により表面から内部に向かってケイ素の濃度勾配を有するSiC/C中間層を作製し、さらにその上に化学蒸着法(CVD)によりSiC表面被覆層を施した材料、すなわち、SiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材からなるSiC/C傾斜組成黒鉛材料を開発した。これにより明確な界面を有しない傾斜構造となるので加熱冷却の過程で生じる熱応力を緩和できるものと考えられる。この傾斜組成黒鉛材に対する大気中での熱サイクル酸化試験においては耐酸化性の向上がすでに認められている^(3~5)。

傾斜組成黒鉛材がHTGRの炉心構造材料として使用される際には、その機械的および物理的特性、照射効果などが重要な項目となる。機械的特性に注目すると、基材黒鉛自体が多孔質体であることに加え、SiC/C中間層作製の段階で気相拡散反応を利用しているのものでそれによる気孔率の増加による強度の低下が懸念される。その反面、SiC自体が高い強度を有するのでSiCとの複合化による強度向上も予測される。

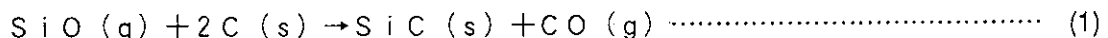
本報告は、SiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材から構成される傾斜組成黒鉛材の基材強度におよぼすSiC表面被覆層およびSiC/C中間層の影響を明らかにすることを目的として、室温、大気中で曲げおよび圧縮試験を行ない、それらの結果を表面状態の目安となる比表面積の測定結果とともにまとめたものである。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

SiC/C傾斜組成黒鉛材の基材として、原子炉級微粒等方性黒鉛であるIG-110(東洋炭素(株)製)および構造用粒黒鉛PGX(UNION CARBIDE社製)を使用した。これらの黒鉛は、日本原子力研究所で建設中の高温工学試験研究炉(HTR)の炉心および炉床部構造材として使用される。これらの黒鉛材の代表的な性質をTable 1に示す⁽⁶⁾。

SiC/C傾斜組成黒鉛材料は一酸化ケイ素と炭素間の化学反応(第1段階)およびCVDによるSiC被覆(第2段階)を併用することで作製される。第1段階は、次の表面および細孔内気相拡散反応により、表面から内部に向かってSiC濃度勾配を有するSiC/C中間層を形成させる。



高純度ヘリウム流中で純度99.9%の一酸化ケイ素粉末を1300℃で気化させ、黒鉛基材を1380℃の反応温度まで加熱した。この反応後は試料重量が増加するので、次式により黒鉛中のSi濃度を求め、これを傾斜化の目安とした。

$$\text{Si濃度 (\%)} = \frac{A_{\text{Si}}}{A_{\text{C}}} \times \frac{W_b - W_a}{W_b} \times 100$$

W_a : 反応前試料重量

W_b : 反応後試料重量

A_{Si} : ケイ素の原子量 (=28.086)

A_{C} : 炭素の原子量 (=12.011)

反応時間を変化させることで、Si濃度の異なるSiC/C中間層を形成させることができる。これにより、強度特性におよぼすSi濃度の影響を評価することができる。第1段階の処理のみをしたIG-110黒鉛材料の断面におけるSiの特性X線像および組成変化の概念図をFig.1(a)に示す。介在している黒い部分は未反応の黒鉛粒子および気孔である。図から分かるようにSiC/C中間層においてSiC濃度は試料表面から内部に向かって一様に減少しておらず、黒鉛粒子の存在に大きく左右されている。以下、第1段階の手法により作製したIG-110およびPGX黒鉛材料をそれぞれSiC/IおよびSiC/Pとして表す。

次に第2段階として、CVDによる β -SiC被覆を行なった。SiC表面被覆層の厚さは約100 μm である。これは、黒鉛基材および中間層作製後の試料も多孔質であるので耐酸化性を完全なものとするためである。Fig.1(b)および(c)にそれぞれIG-110黒鉛材料にCVD被覆のみを行なった場合および第1段階の処理後にCVD被覆を行なった場合(傾斜組成黒鉛材料)の断面におけるSiの特性X線像および組成変化の概念図を示す。Fig.1(b)ではSiC被覆のみを施した場合に明確な界面が存在することが観察できる。Fig.1(c)から分かるように傾斜組成黒鉛材料はSiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材から構成され、SiC表面被覆層とSiC/C中間層の間に明らかな界面が存在していない。第2段階の手法により作製したIG-110黒鉛材料をSiC-Iとして表す。試験片の加工の流れおよび各処理における断面の模式図をFig.2に示す。

2.2 曲げおよび圧縮試験

曲げ試験は、スパン間隔を上スパン17mm、下スパン34mmの4点曲げとした。試験片形状は、長さ50mm、直径6mmの丸棒とした。試験片の種類は、傾斜組成IG-110黒鉛材料(SiC-SiC/I)、SiC/C中間層のみを持つIG-110およびPGX黒鉛材料(SiC/IおよびSiC/P)、SiC/C中間層を形成させずに表面にCVD-SiC被覆のみを施したIG-110黒鉛材料(SiC-I)、およびそれぞれの比較用として、基材のIG-110およびPGXを用意した。圧縮試験片については、その寸法を高さ10mm、直径6mmの円柱状とし、SiC/Iおよび基材IG-110の2種類を試験した。

いずれの試験においても、万能試験機(新興通信工業製 TDM5000D型)を用い、クロスヘッド・速度は0.5mm/min一定とし、室温、大気中で行なった。各試験片のSi濃度をTable 2に示す。試験後、SEM(日本電子製 JXA-840A)による破面および表面状態の観察を行なった。

2.3 比表面積測定

SiC/C中間層作製時に(1)式の拡散反応を利用することにより、試料の表面構造の変化、気体分子の

の侵入経路の拡大および気孔率の低下が懸念される。そのため、IG-110、SiC/IおよびSiC-IIに対して、ガス吸着装置(島津製作所製 アキュソープ2100-02形)により液体窒素温度(77K)でBET法を利用した比表面積測定を行なった。試料の形状は、 ϕ 10mm×20mmで、端部の曲率半径を4Rとした。この際の吸着ガスはKrを使用した。

比表面積とは、単位量の物質中に含まれるその物質の表面積の総和であり、表面の広がりを表すためのものである。この比表面積を求める方法の一つに吸着法があり、吸着には主としてVan der Waals力による物理吸着と、吸着材と固体表面原子との間に化学的な結合を生じる化学吸着の2種類に分類でき、炭素系材料における吸着は主に物理吸着である。Brunauer, Emmett, TellerらがLangmuirの単分子層吸着理論から導いた式が以下のBET式である^(7~9)。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

P : 吸着剤の気圧 P₀ : 吸着剤の飽和蒸気圧 C : 吸着熱に関する定数
V : 吸着量 V_m : 単分子層吸着量

この式のうち、P/V(P₀-P)を縦軸に、P/P₀を横軸にプロットして直線関係が得られる場合にその切片および勾配から1/V_mC、(C-1)/V_mCを算出し、V_mおよびCを求めるのがBET法である。

3. 実験結果

3.1 曲げ試験

(1) SiC/C中間層を有する場合

IG-110およびPGXにおけるSi濃度の違いによる試料断面のSiの特性X線の変化をそれぞれFig.3および4に示す。IG-110(Fig.3(a))では、Si濃度の0.31%ではほとんど表面付近にSiが集中しており、1.73%(Fig.3(b))で300 μ m程度、2.72%(Fig.3(c))でも表面から450 μ m程度しかSiが侵入していない。このようにSi濃度の増加とともにSiの侵入距離も増加するが、かわりに表面近傍の粒子のうち黒鉛のみで占められる大きさが縮小しており、表面付近へのSiの集中がみられる。PGXにおいては、Si濃度の増加とともにSiの侵入距離が飛躍的にのびており、Si濃度4.12%(Fig.4(c))で試料表面から約1700 μ mまで侵入している。けれども、その侵入の状態は一様ではなく、結晶粒界、すなわちバインダーに沿って侵入しているとみられる。これはおのおのの黒鉛基材の緻密さおよび純度の違いによるものと考えられる(Table 1参照)。

SiC/IおよびSiC/Pでの曲げ強度をFig.5に示す。横軸はSiC/C中間層中のSi濃度とし、それぞれの基材の強度範囲を破線で示した。双方の材料ともにその曲げ強度はSi濃度に依存しておらず、基材黒鉛とほぼ同等の強度を保っている。但し、Si濃度4%以上のPGXについては基材範囲を下回っている。

IG-110、SiC/I、PGXおよびSiC/Pの曲げ強度についてワイブル確率紙上にプロットしたものをFig.6に示す。横軸を曲げ強度、縦軸を累積破壊確率とした。試料または製品などの均質性の目安となるm値は、IG-110、SiC/I、PGXおよびSiC/Pにおいて、それぞれ12.9、5.58、25.8および3.79である。各試料とも基材黒鉛の均質性は高いものの、SiC/C中間層をもうけることで直線の傾斜が緩やかになり

の侵入経路の拡大および気孔率の低下が懸念される。そのため、IG-110、SiC/IおよびSiC-IIに対して、ガス吸着装置(島津製作所製 アキュソープ2100-02形)により液体窒素温度(77K)でBET法を利用した比表面積測定を行なった。試料の形状は、 ϕ 10mm \times 20mmで、端部の曲率半径を4 Rとした。この際の吸着ガスはKrを使用した。

比表面積とは、単位量の物質中に含まれるその物質の表面積の総和であり、表面の広がりを表すためのものである。この比表面積を求める方法の一つに吸着法があり、吸着には主としてVan der Waals力による物理吸着と、吸着材と固体表面原子との間に化学的な結合を生じる化学吸着の2種類に分類でき、炭素系材料における吸着は主に物理吸着である。Brunauer, Emmett, TellerらがLangmuirの単分子層吸着理論から導いた式が以下のBET式である^(7~9)。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

P : 吸着剤の気圧 P₀ : 吸着剤の飽和蒸気圧 C : 吸着熱に関する定数

V : 吸着量 V_m : 単分子層吸着量

この式のうち、P/V(P₀-P)を縦軸に、P/P₀を横軸にプロットして直線関係が得られる場合にその切片および勾配から1/V_mC、(C-1)/V_mCを算出し、V_mおよびCを求めるのがBET法である。

3. 実験結果

3.1 曲げ試験

(1) SiC/C中間層を有する場合

IG-110およびPGXにおけるSi濃度の違いによる試料断面のSiの特性X線の変化をそれぞれFig.3および4に示す。IG-110(Fig.3(a))では、Si濃度の0.31%ではほとんど表面付近にSiが集中しており、1.73%(Fig.3(b))で300 μ m程度、2.72%(Fig.3(c))でも表面から450 μ m程度しかSiが侵入していない。このようにSi濃度の増加とともにSiの侵入距離も増加するが、かわりに表面近傍の粒子のうち黒鉛のみで占められる大きさが縮小しており、表面付近へのSiの集中がみられる。PGXにおいては、Si濃度の増加とともにSiの侵入距離が飛躍的にのびており、Si濃度4.12%(Fig.4(c))で試料表面から約1700 μ mまで侵入している。けれども、その侵入の状態は一様ではなく、結晶粒界、すなわちバインダーに沿って侵入しているとみられる。これはおのおのの黒鉛基材の緻密さおよび純度の違いによるものと考えられる(Table 1参照)。

SiC/IおよびSiC/Pでの曲げ強度をFig.5に示す。横軸はSiC/C中間層中のSi濃度とし、それぞれの基材の強度範囲を破線で示した。双方の材料ともにその曲げ強度はSi濃度に依存しておらず、基材黒鉛とほぼ同等の強度を保っている。但し、Si濃度4%以上のPGXについては基材範囲を下回っている。

IG-110、SiC/I、PGXおよびSiC/Pの曲げ強度についてワイブル確率紙上にプロットしたものをFig.6に示す。横軸を曲げ強度、縦軸を累積破壊確率とした。試料または製品などの均質性の目安となるm値は、IG-110、SiC/I、PGXおよびSiC/Pにおいて、それぞれ12.9、5.58、25.8および3.79である。各試料とも基材黒鉛の均質性は高いものの、SiC/C中間層をもうけることで直線の傾斜が緩やかになり

均質性が低下している。

IG-110、SiC/I、PGXおよびSiC/Pにおける代表的な応力-ひずみ曲線をFig.7に示す。いずれの試料においても、わずかに塑性変形を生じ、曲線の勾配も基材とほぼ同じものとなっており、SiC/C中間層の存在が変形挙動におよぼす明らかな影響は認められない。

(2) SiC表面被覆層を有する場合

CVDによるSiC表面被覆層を有する2種類の試料、すなわちSiC-SiC/IおよびSiC-Iの曲げ強度を、基材IG-110の強度とともにSiC/C中間層中のSi濃度の関数としてFig.8に示す。SiC-Iにおける強度範囲を破線で示す。SiC-SiC/IおよびSiC-Iの平均曲げ強度は、それぞれ78.0MPaおよび71.7MPaであり、双方とも基材IG-110の36.8MPaと比べて約2倍の強度向上がみられる。Fig.5と同様にSiC-SiC/Iの強度はSiC/C中間層中のSi濃度には依存していない。

Fig.9にIG-110、SiC/I、SiC-IおよびSiC-SiC/Iの曲げ強度についてワイブル確率紙上にプロットしたものを示す。SiC-IおよびSiC-SiC/Iのm値はそれぞれ7.30および6.13であり、SiC表面被覆層を有する試料においても、IG-110およびSiC/Iの場合と同様にSiC/C中間層が存在する試料の方がm値が小さく、均質性が低下している。SiC-SiC/Iの作製過程からみれば、SiC/C中間層をもうけたことにより均質性が低下したものの、SiC被覆することで均質性をある程度回復しているといえる。

IG-110、SiC/I、SiC-IおよびSiC-SiC/Iにおける代表的な試料の応力-ひずみ曲線をFig.10に示す。IG-110およびSiC/Iはわずかながら塑性域に達しているのに対し、SiC-IおよびSiC-SiC/Iはその変形挙動が全く直線的であり、弾性破断であることがわかる。このことからSiC表面被覆層の存在は試料の変形挙動に大きな影響をおよぼすことがいえる。なお、この直線から求めたIG-110、SiC/I、SiC-IおよびSiC-SiC/Iのヤング率は、それぞれ18.9、19.8、82.8および94.5GPaであり、弾性変形に限った挙動も変化してゐる。

3. 2 圧縮試験

SiC/Iおよび基材IG-110における圧縮強度をSiC/C中間層中のSi濃度の関数としてFig.11に示す。IG-110の強度範囲を破線で示す。Fig.5における曲げ強度と同様に、SiC/C中間層を設けたことにより強度が低下することがなく、基材強度を保持している。また、Si濃度に対する依存性はみられない。

IG-110およびSiC/Iの圧縮強度をワイブル確率紙上にプロットしたものをFig.12に示す。IG-110およびSiC/Iのm値はそれぞれ11.5および9.68であり、SiC/C中間層の存在する試料のほうが小さな値となっているが、図中の直線の傾きはFig.6の曲げ試験のものほどは大きくない。圧縮荷重は亀裂を閉じる方向にはたらくために有為な差とならなかったものとみられる。

Fig.13にIG-110およびSiC/Iの圧縮試験における代表的な応力-ひずみ曲線を示す。比較として、曲げ試験における応力-ひずみ曲線も加えた。圧縮試験においても、SiC/C中間層のみの試料では基材黒鉛と類似した挙動を示し、SiC/C中間層の影響はほとんどみられない。また、曲線の降伏点および弾性変形部の勾配が曲げ試験と圧縮試験の場合で多少異なるのは、圧縮試験の応力状態が単一方向に均一であるのに対し、曲げ試験では初期亀裂発生部において引張応力が生じ、中立面を境にして反対側では圧縮応力という応力勾配が存在するためとみられる。

3. 3 比表面積測定

SiC-I、SiC/Iおよび基材IG-110の3つの試料の比表面積を、SiC/C中間層中のSi濃度の関数としてFig.14に示す。SiC/IではSi濃度の増加とともに比表面積も増加する傾向にあり、Si濃度6%付近で基材IG-110の約3倍程度まで増加している。測定試料中、SiC-Iの比表面積がもっとも小さく、基材IG-110よりも2桁程度低下している。測定に用いた試料と同一形状で表面が平滑であり、細孔等が存在しない物体を仮定し、その比表面積を計算すると $2.1\sim 2.4\times 10^4\text{m}^2/\text{g}$ となる。SiC-Iの測定値の平均値が $2.1\times 10^3\text{m}^2/\text{g}$ であるのでSiC-IではSiC被覆が施してあってもその表面状態はまったく平滑ではなく、ある程度凹凸であるといえる。

Fig.15にSEM観察による各試料の表面の様子を示す。これにおいてもIG-110(Fig.15(a))とSiC/I(Fig.15(c)および(d))のものを比較すると、IG-110単体では整った黒鉛粒が観察されるのに対し、Si濃度が0.31(Fig.15(c))から1.73%(Fig.15(d))と大きくなるにしたがい、表面に生じているSiCとみられる微細な粒の量が増加している。SiC-I(Fig.15(b))では、緻密なSiC粒がすきまなく表面を覆っているのが確認できる。なお、SiC-IおよびSiC-SiC/Iでの破断面のSEM観察では、引張および圧縮応力の負荷部ともSiC表面被覆層の剥離などは認められず、基材と被覆層間の固着性が良好であったことがうかがえる。

4. 考 察

4. 1 SiC/C中間層の影響

SiCの室温における曲げおよび圧縮強度はそれぞれ165および1470MPa⁽¹⁰⁾である。それらはIG-110およびPGXの曲げ強度よりもはるかに高い値である。SiC/C中間層をもうけることは強度の点からみて黒鉛とSiCの間に位置する複合材ということになる。このため、SiC/IおよびSiC/Pの強度はSiC/C中間層中のSi濃度の増加とともに増加することが予測された。けれども、IG-110およびPGXの曲げ強度および圧縮強度はFig.5および11に示すように、各基材黒鉛とほぼ同等であり、Si濃度に対する依存性は認められなかった。

野田ら⁽¹¹⁾はCVIによるSiC/SiC複合体において気孔率の減少とともに破壊強度が増加すると報告している。佐藤ら⁽¹²⁾はバーン・オフによる減量にもなってIG-110のヤング率、曲げおよび圧縮強度が低下すると述べている。奥ら⁽¹³⁾は各種黒鉛材料において酸化による密度の減少とともに圧縮強度が低下していると報告している。このように、黒鉛材料およびセラミックス材料の強度は、気孔率の増加とともに減少することがよく知られている。Fig.14から分かるように、SiC/Iの比表面積、すなわち気孔率はSiC/C中間層中のSi濃度の増加とともに増加する。そのため、気孔率の点からみるとSiC/IおよびSiC/Pの強度は各基材黒鉛の強度よりも小さく、Si濃度の増加とともに減少すると考えられる。

上記のことから、SiC/C中間層作製によるSiC量の増加の影響は強度向上に寄与する一方で、気孔率の増加をとめない強度を低下させる。結果として、相殺作用により、強度におよぼすSiC/C中間層中

3. 3 比表面積測定

SiC-I、SiC/Iおよび基材IG-110の3つの試料の比表面積を、SiC/C中間層中のSi濃度の関数としてFig.14に示す。SiC/IではSi濃度の増加とともに比表面積も増加する傾向にあり、Si濃度6%付近で基材IG-110の約3倍程度まで増加している。測定試料中、SiC-Iの比表面積がもっとも小さく、基材IG-110よりも2桁程度低下している。測定に用いた試料と同一形状で表面が平滑であり、細孔等が存在しない物体を仮定し、その比表面積を計算すると $2.1\sim 2.4\times 10^{-4}\text{m}^2/\text{g}$ となる。SiC-Iの測定値の平均値が $2.1\times 10^{-2}\text{m}^2/\text{g}$ であるのでSiC-IではSiC被覆が施してあってもその表面状態はまったく平滑ではなく、ある程度凹凸であるといえる。

Fig.15にSEM観察による各試料の表面の様子を示す。これにおいてもIG-110(Fig.15(a))とSiC/I(Fig.15(c)および(d))のものを比較すると、IG-110単体では整った黒鉛粒が観察されるのに対し、Si濃度が0.31(Fig.15(c))から1.73%(Fig.15(d))と大きくなるにしたがい、表面に生じているSiCとみられる微細な粒の量が増加している。SiC-I(Fig.15(b))では、緻密なSiC粒がすきまなく表面を覆っているのが確認できる。なお、SiC-IおよびSiC-SiC/Iでの破断面のSEM観察では、引張および圧縮応力の負荷部ともSiC表面被覆層の剥離などは認められず、基材と被覆層間の固着性が良好であったことがうかがえる。

4. 考 察

4. 1 SiC/C中間層の影響

SiCの室温における曲げおよび圧縮強度はそれぞれ165および1470MPa⁽¹⁰⁾である。それらはIG-110およびPGXの曲げ強度よりもはるかに高い値である。SiC/C中間層をもうけることは強度の点からみて黒鉛とSiCの間に位置する複合材ということになる。このため、SiC/IおよびSiC/Pの強度はSiC/C中間層中のSi濃度の増加とともに増加することが予測された。けれども、IG-110およびPGXの曲げ強度および圧縮強度はFig.5および11に示すように、各基材黒鉛とほぼ同等であり、Si濃度に対する依存性は認められなかった。

野田ら⁽¹¹⁾はCVIによるSiC/SiC複合体において気孔率の減少とともに破壊強度が増加すると報告している。佐藤ら⁽¹²⁾はバーン・オフによる減量にもなってIG-110のヤング率、曲げおよび圧縮強度が低下すると述べている。奥ら⁽¹³⁾は各種黒鉛材料において酸化による密度の減少とともに圧縮強度が低下していると報告している。このように、黒鉛材料およびセラミックス材料の強度は、気孔率の増加とともに減少することがよく知られている。Fig.14から分かるように、SiC/Iの比表面積、すなわち気孔率はSiC/C中間層中のSi濃度の増加とともに増加する。そのため、気孔率の点からみるとSiC/IおよびSiC/Pの強度は各基材黒鉛の強度よりも小さく、Si濃度の増加とともに減少すると考えられる。

上記のことから、SiC/C中間層作製によるSiC量の増加の影響は強度向上に寄与する一方で、気孔率の増加をとめない強度を低下させる。結果として、相殺作用により、強度におよぼすSiC/C中間層中

のSi濃度の影響は、ほとんど現われなかったものと考えられる。SiC/C中間層を有する試料において、基材の強度範囲を上回るものあるいは下回るものがあるのも、これらの相反する要因の一方の影響が強く作用したためとみられる。

被覆前の熱サイクル試験用の試料⁽³⁾において、Si濃度約5.25%ではCVD被覆後にコーナー部で割れの発生が確認されている。圧縮試験片でも、Si濃度5.75、5.97および9.44%のものでは中間層作製後、コーナー部において小さな欠落が確認されている。これらの試料の最大応力は、それぞれ、2.74、18.14および5.08MPaという他の試料に比べてひじょうに小さい値で破断しており、コーナー部の欠落に伴うマイクロクラックが導入されていたと思われる。これらの割れ等の発生については表面付近での付加的な被覆あるいはSiC/C中間層作製時の(1)式の反応による多量のSi付着に起因する体積膨張、またはマイクロクラックの進展などが考えられる。Fig.5中のSi濃度4%以上のPGXの低曲げ強度も上記の理由によるものと思われる。また、Fig.14中の高Si濃度のSiC/Iにおける比表面積の増大についても、このマイクロクラックの導入が一因をなしているものとみられる。以上のことから、現時点においては過度の傾斜化は強度低下を生ずるものと推測され、基材の種類によって異なるがSi濃度4.00%を越えないものが良好であるといえる。

4.2 SiC表面被覆層の影響

SiC-SiC/IおよびSiC-IのSiC表面被覆材の曲げ強度は、Fig.8にみられるようにIG-110基材の約2倍であった。SiC-SiC/IおよびSiC-Iの高強度は、高強度材料としてSiCの複合化および表面状態の改善の双方によるものとみられる。

多くの緻密な結晶質セラミックス材料では、表面に関係する傷がその材料の実用強度を低下させること⁽¹⁴⁾およびクラックサイズにより強度が遷移するため、微構造の与える影響は大きいこと⁽¹⁵⁾がわかっている。すなわち、セラミックスの強度は表面粗さに依存するものであり、平滑な表面は高強度となる。Fig.9から基材黒鉛を傾斜化することで均質性が低化するが、SiC被覆することで均質性をある程度回復している。Fig.14の結果が示すように、SiC-Iの比表面積の値はIG-110のものより2桁小さくなっている。Fig.15(b)からもSiC-Iの表面が緻密になっていることがうかがえる。IG-110およびそれをもとにして作製されたSiC/Iは元来、多孔質であり、表面においても多数の気孔が存在しており、引張荷重が負荷されることにより、それらがクラック発生点となることが考えられる。SiC被覆することで表面の気孔をカバーし、平滑な表面となり、クラックが発生しにくく強度が向上したものみられる。結果として、このことが比表面積を低下させたとみられる。

一方、 β -SiCの室温での曲げ強度は165MPa⁽¹⁰⁾であり、CVD-SiCの曲げ強度は条件により200~800MPa⁽¹⁶⁾である。SiC-SiC/IおよびSiC-Iの被覆材ともこの強度まで達していない。また、SiC表面被覆層の厚さは100 μ mと薄く、試験片の断面積のうち被覆層の占める割合は約6.4%でしかない。これらのことから、被覆による強度向上の原因のうち被覆層であるSiCがその高い強度により負担した領域は、表面状態の改善によるものよりも大きくないとみられる。

まとめとして、SiC被覆による表面の平滑化がSiC-SiC/Iの高強度化の主な要因となっていると考えられる。

5. 結 言

SiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材からなる開発傾斜組成黒鉛材の基材の強度におよぼすSiC表面被覆層およびSiC/C中間層の影響を評価するために、室温で、傾斜組成黒鉛、SiC表面被覆黒鉛、SiC/C中間層だけを有する黒鉛および処理なしの黒鉛について、曲げおよび圧縮試験を行なった。さらに、それらの結果を表面状態の目安である比表面積で考察した。これにより、結果は以下の通りである。

- (1) SiC/C中間層のみを有する試料では、比表面積がSiC/C中間層中のSi濃度の増加とともに増加するが、強度低下は生じず基材黒鉛とほぼ同等の強度を示した。さらに、その強度はSi濃度に依存しない。
- (2) SiC表面被覆をすることによって比表面積は減少し、SiC/C傾斜組成黒鉛およびSiC被覆黒鉛の強度はそれらの基材であるSiC/C中間層だけを有する黒鉛および処理なしの黒鉛の約2倍に向上する。SiC/C傾斜組成黒鉛においてもその強度はSi濃度に依存しない。

謝 辞

曲げおよび圧縮試験を行なうにあたり御指導下さった、衛藤基邦室長をはじめとする熱エネルギー材料研究室の皆様へ深く感謝いたします。また、比表面積測定において御指導下さった材料開発研究室の高橋正氏に感謝いたします。

5. 結 言

SiC表面被覆層、SiC/C中間層および黒鉛基材からなる開発傾斜組成黒鉛材の基材の強度におよぼすSiC表面被覆層およびSiC/C中間層の影響を評価するために、室温で、傾斜組成黒鉛、SiC表面被覆黒鉛、SiC/C中間層だけを有する黒鉛および処理なしの黒鉛について、曲げおよび圧縮試験を行なった。さらに、それらの結果を表面状態の目安である比表面積で考察した。これにより、結果は以下の通りである。

- (1) SiC/C中間層のみを有する試料では、比表面積がSiC/C中間層中のSi濃度の増加とともに増加するが、強度低下は生じず基材黒鉛とほぼ同等の強度を示した。さらに、その強度はSi濃度に依存しない。
- (2) SiC表面被覆をすることによって比表面積は減少し、SiC/C傾斜組成黒鉛およびSiC被覆黒鉛の強度はそれらの基材であるSiC/C中間層だけを有する黒鉛および処理なしの黒鉛の約2倍に向上する。SiC/C傾斜組成黒鉛においてもその強度はSi濃度に依存しない。

謝 辞

曲げおよび圧縮試験を行なうにあたり御指導下さった、衛藤基邦室長をはじめとする熱エネルギー材料研究室の皆様に深く感謝いたします。また、比表面積測定において御指導下さった材料開発研究室の高橋正氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) たとえば, IAEA-TECDOC-690.
- (2) M.Shindo, F.Okamoto, K.Kunitomi, S.Fujita and K.Sawa: Nucl.Eng.Des. 132(1991)39.
- (3) K.Fujii, H.Imai, S.Nomura and M.Shindo: J. Nucl. Mater., 187(1992)204.
- (4) K.Fujii, J.Nakano and M.Shindo: J. Nucl. Mater., 203(1993)10.
- (5) J.Nakano, K.Fujii and M.Shindo: JAERI-M 93-159 (August 1993).
- (6) T. Iyoku, S.Shiozawa, M. Ishihara, T.Arai and T.Oku: Nucl.Eng.Des. 132(1991)23.
- (7) 炭素材料学会編: 炭素材料実験技術 (1), 化学技術社(1978)p.120.
- (8) J. W. Hassler: 江口孝訳. 活性炭, 共立出版p.183(1966).
- (9) 早川宗八郎: 粉体物性測定法, 朝倉書店,p.228 (1973).
- (10) データブック高融点化合物便覧, 日・ソ通信社, p291(1978).
- (11) T.Noda, H. Araki, F. Abe, H. Suzuki and M. Okada: ISIJ International, 32(1992)926.
- (12) S. Sato, K. Hirakawa, A. Kuramada, S. Kimura and E. Yasuda: Nucl.Eng.Des. 118(1990)227.
- (13) T. Oku, M. Eto, K. Fujisaki, Y. Yoda, S. Ishiyama and T. Sugihara: NUREG/CP 0045, Vol. II p.500(1982).
- (14) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Vhlmamn: Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York(1976): 小松他共訳. セラミックス材料化学入門 (応用編), 内田老鶴園新社, p.762(1980).
- (15) 多島容, 浦島和浩: セラミックス 25(1990)No.2 p.96.
- (16) 平井敏雄, 佐々木眞: 炭化珪素セラミックス, 内田老鶴園 p.55(1998).

Table 1 Typical material characteristic values for IG-110 and PGX graphite.

	IG-110	PGX
Bulk Density (kg/m^3)(R.T.)	1.78×10^3	1.73×10^3
Mean Tensile Strength (MPa)(R.T.)	25.3	8.1
Mean Compressive Strength (MPa)(R.T.)	76.8	30.6
Young's Modulus (GPa)($\pm 1/3 S_u$)(R.T.)	7.9	6.5
Mean Thermal Expansion Coefficient ($\times 10^{-6}/\text{K}$)(293~673K)	4.06	2.34
Thermal Conductivity (W/(mK))(673K)	80	75
Ash (ppm)	Max.100	Max.7000
Grain size (μm)	Mean 20	Max.800

Table 2 Si contents in samples with intermediate SiC/C layers.

Specimens		Si contents (%)
Bending tests	SiC/I	0.31~2.72
	SiC-SiC/I	0.17~5.10
	SiC/P	0.45~4.23
Compressive test	SiC/I	0.07~3.60
Measurement of specific surface area	SiC/I	0.17~6.80

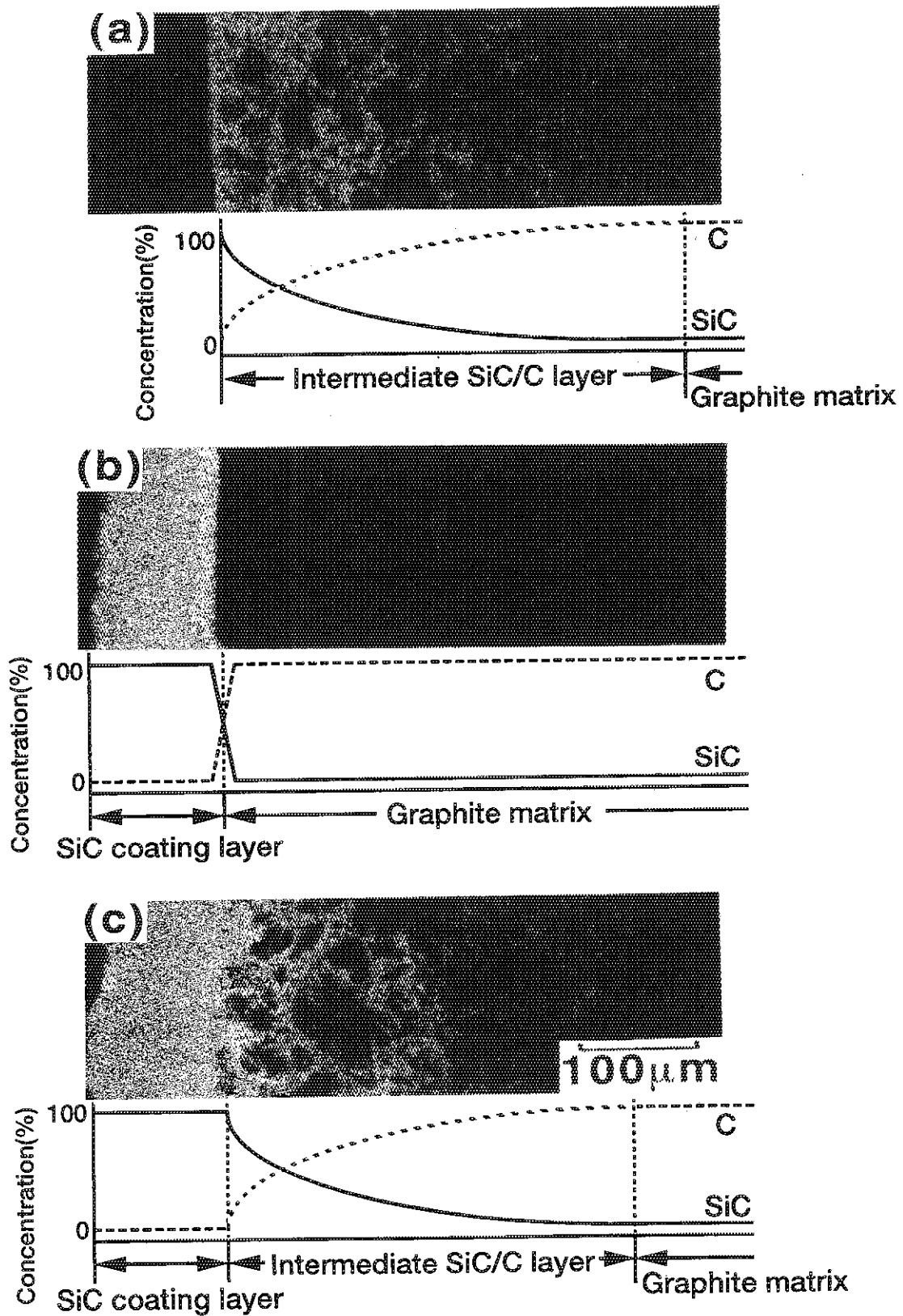


Fig.1 Characteristic X-ray images of Si and conceptual models of change in concentrations for cross sections of the bending specimens:
 (a) SiC/I, (b) SiC-I, and (c) SiC-SiC/I.

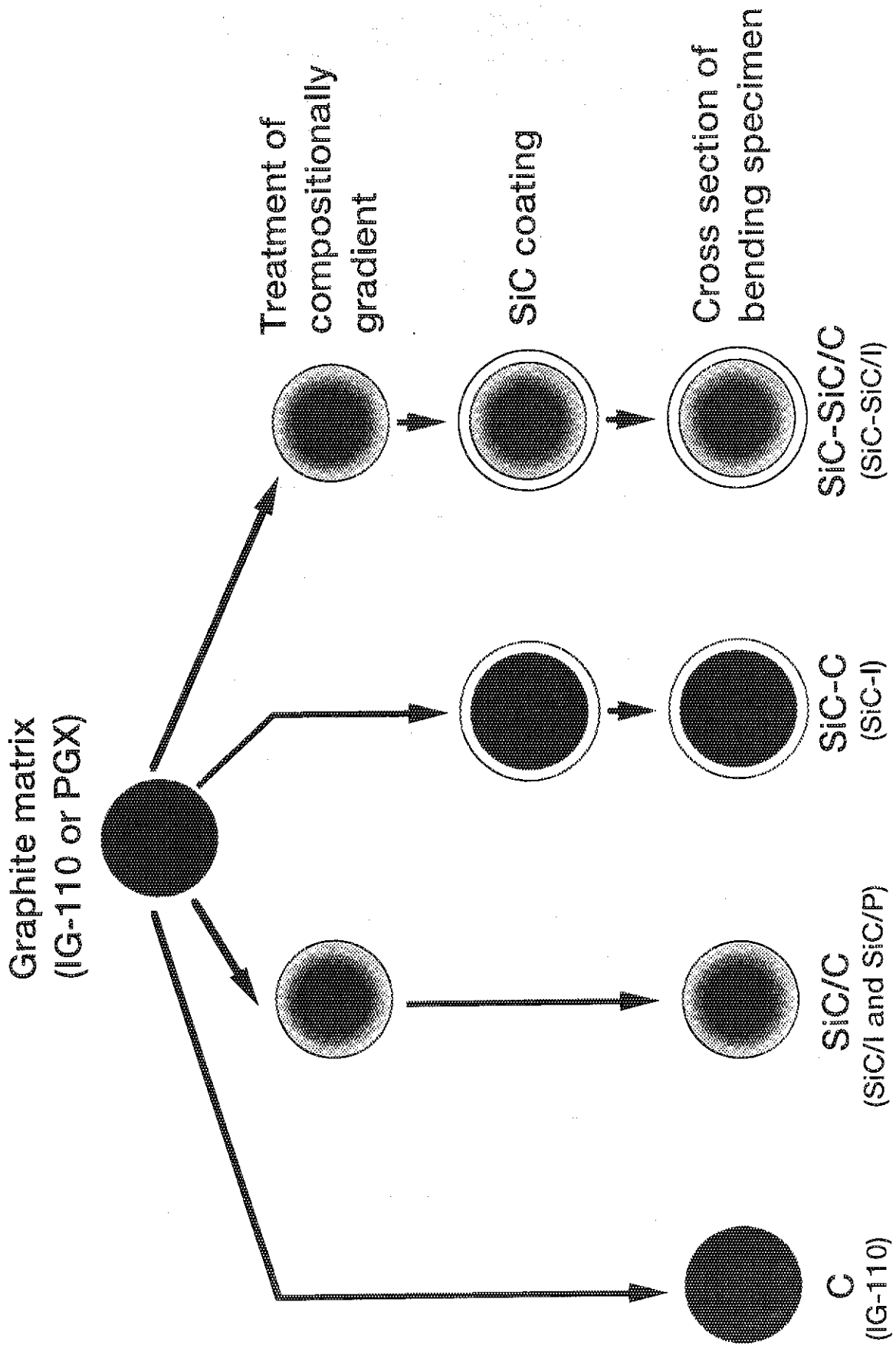


Fig.2 Schematic illustration of cross sections of the specimens.

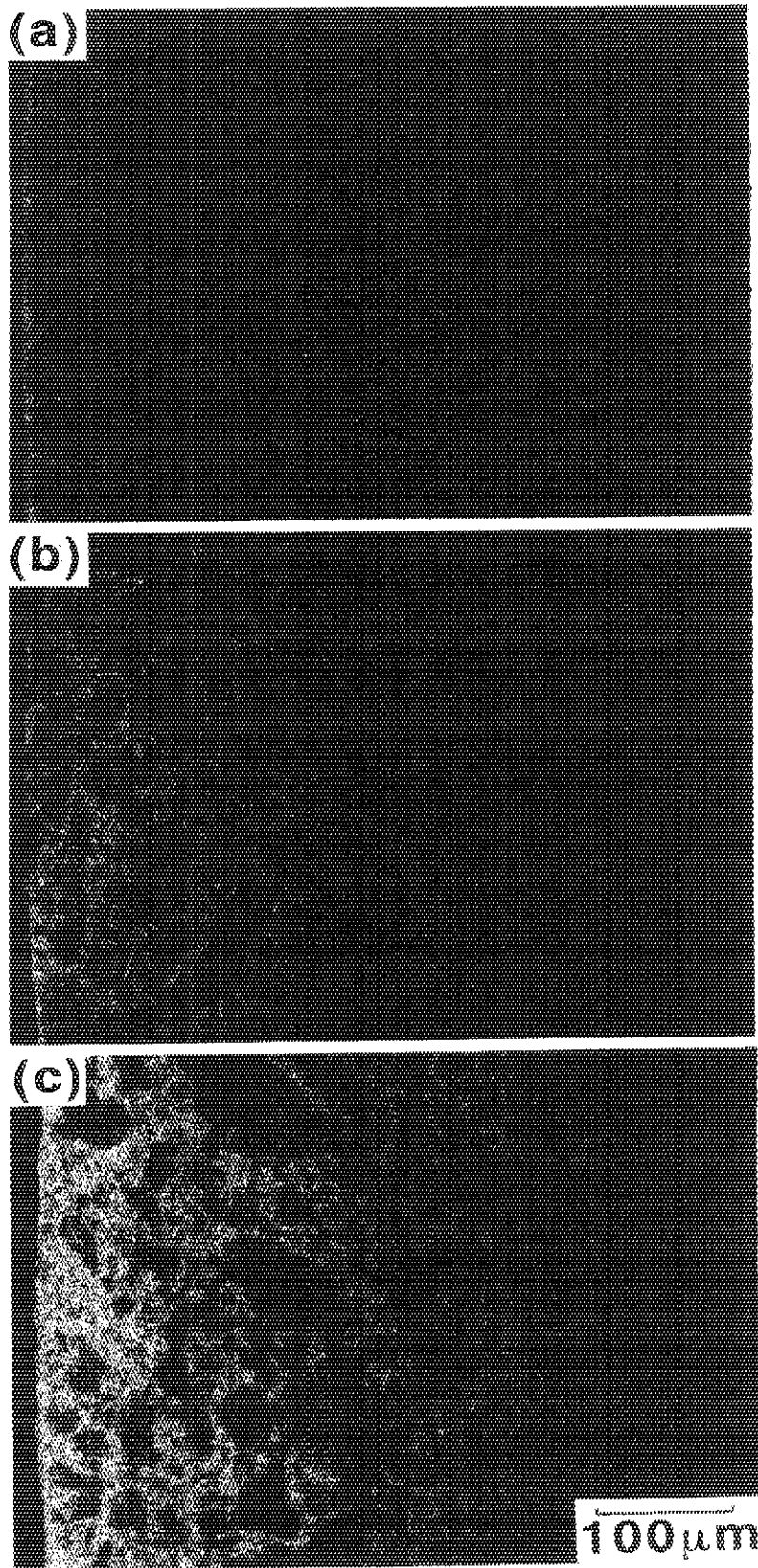


Fig.3 Characteristic X-ray images of Si for cross sections of the SiC/I:
(a)Si content is 0.31%, (b)1.73%, and (c)2.72%.

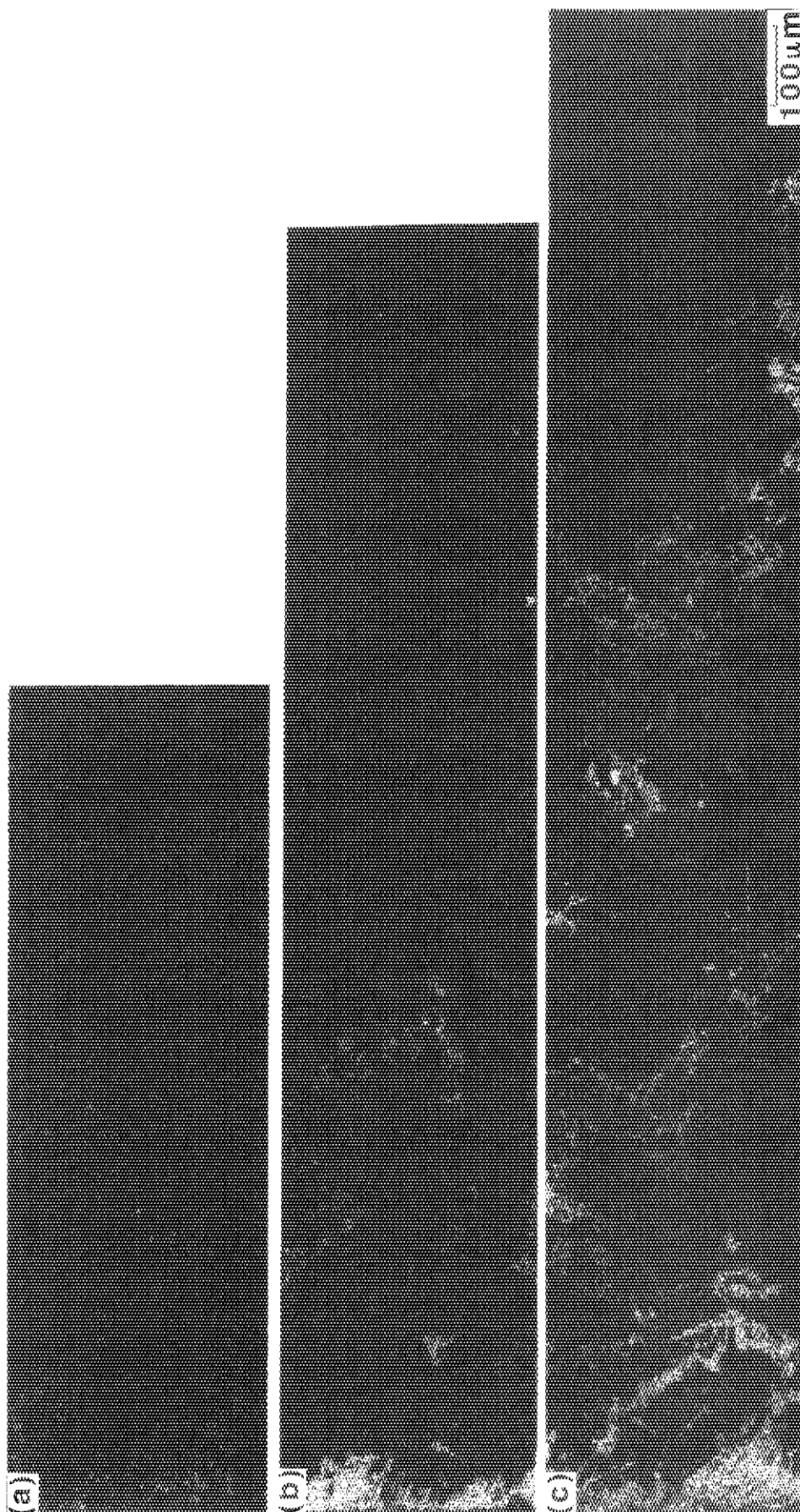


Fig.4 Characteristic X-ray images of Si for cross sections of the SiC/P:
(a)Si content is 0.45%, (b)2.01%, and (c)4.12%.

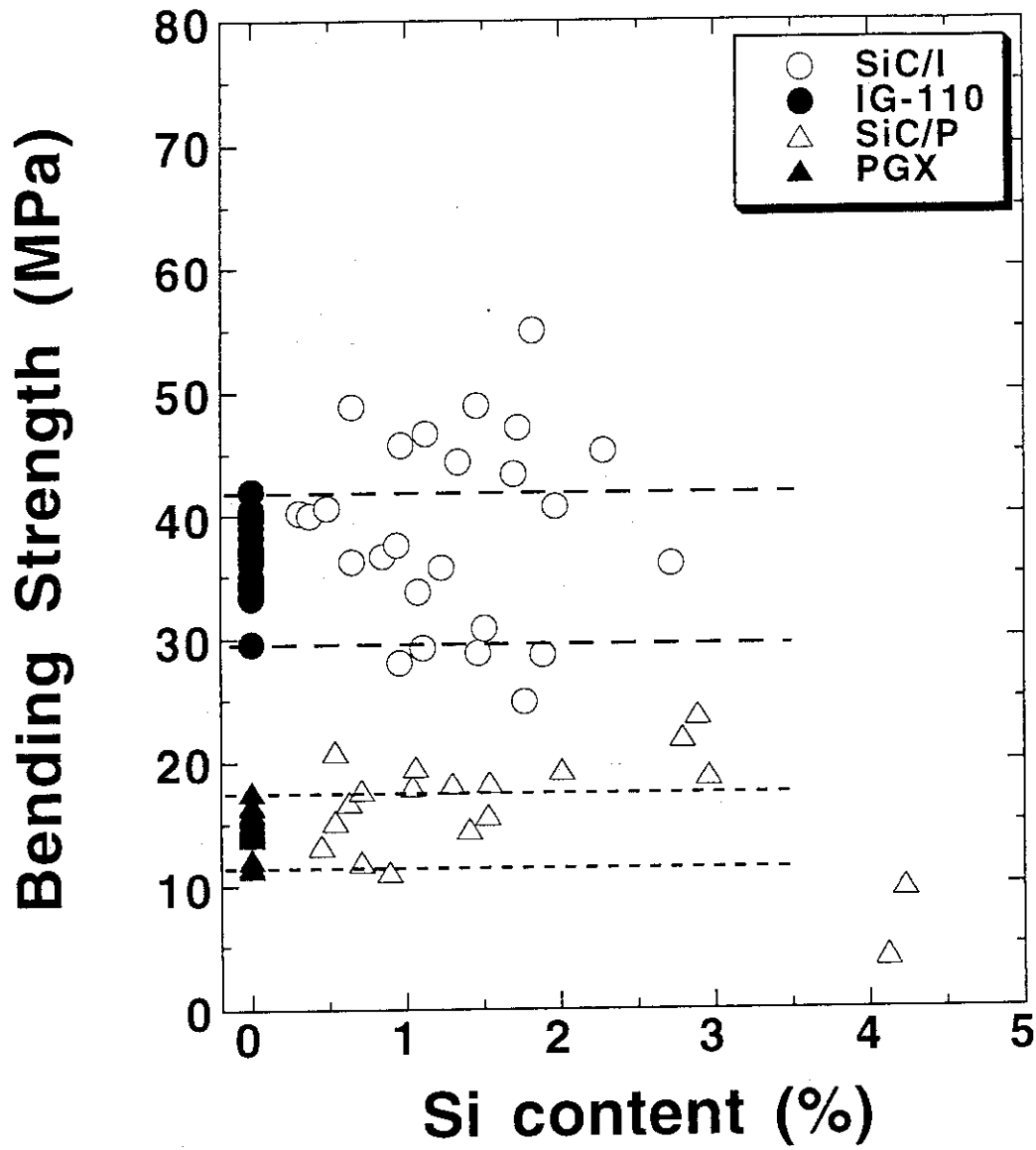


Fig.5 Bending strength as a function of the Si content (mass %).

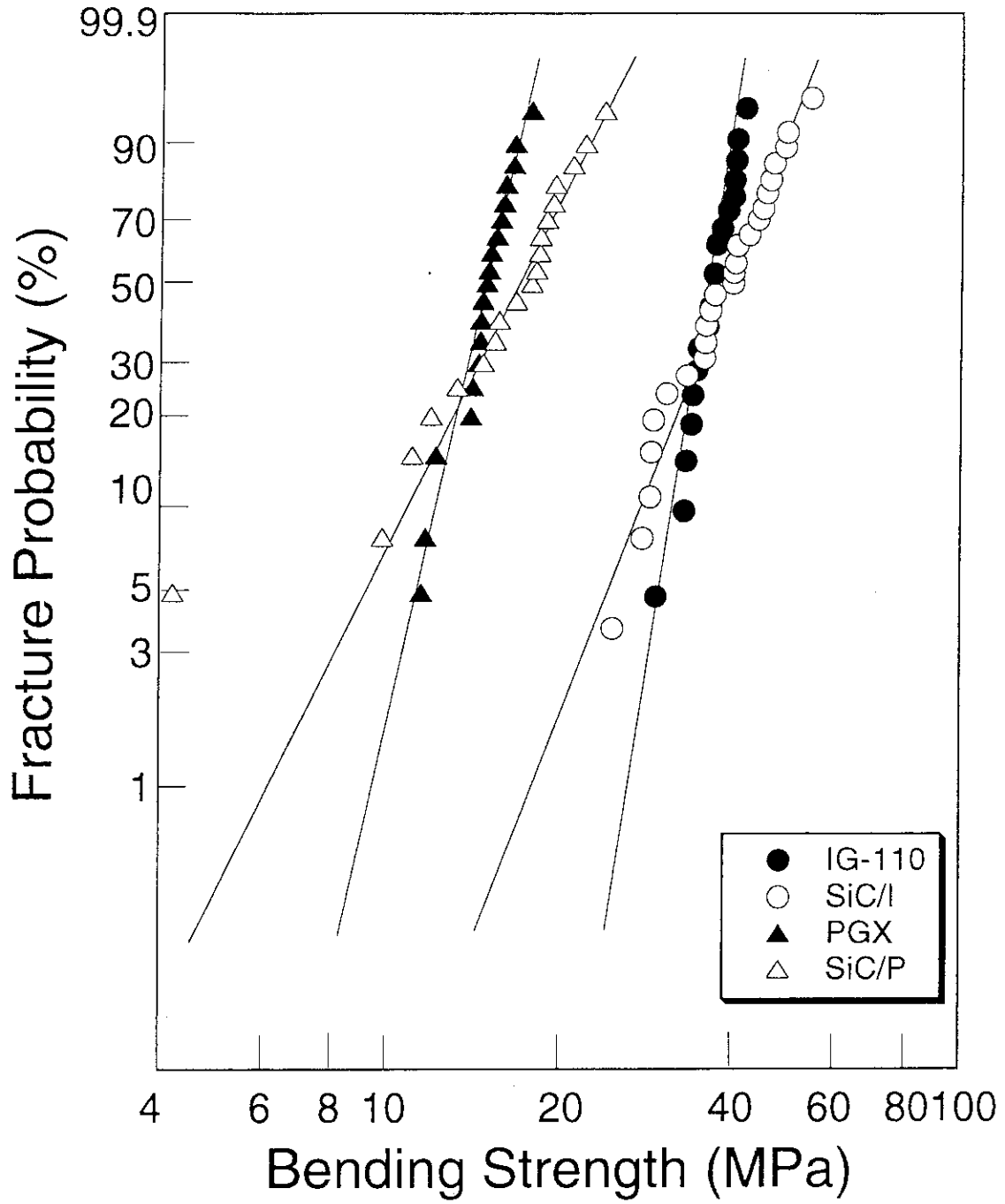


Fig.6 Distribution of the bending strength.

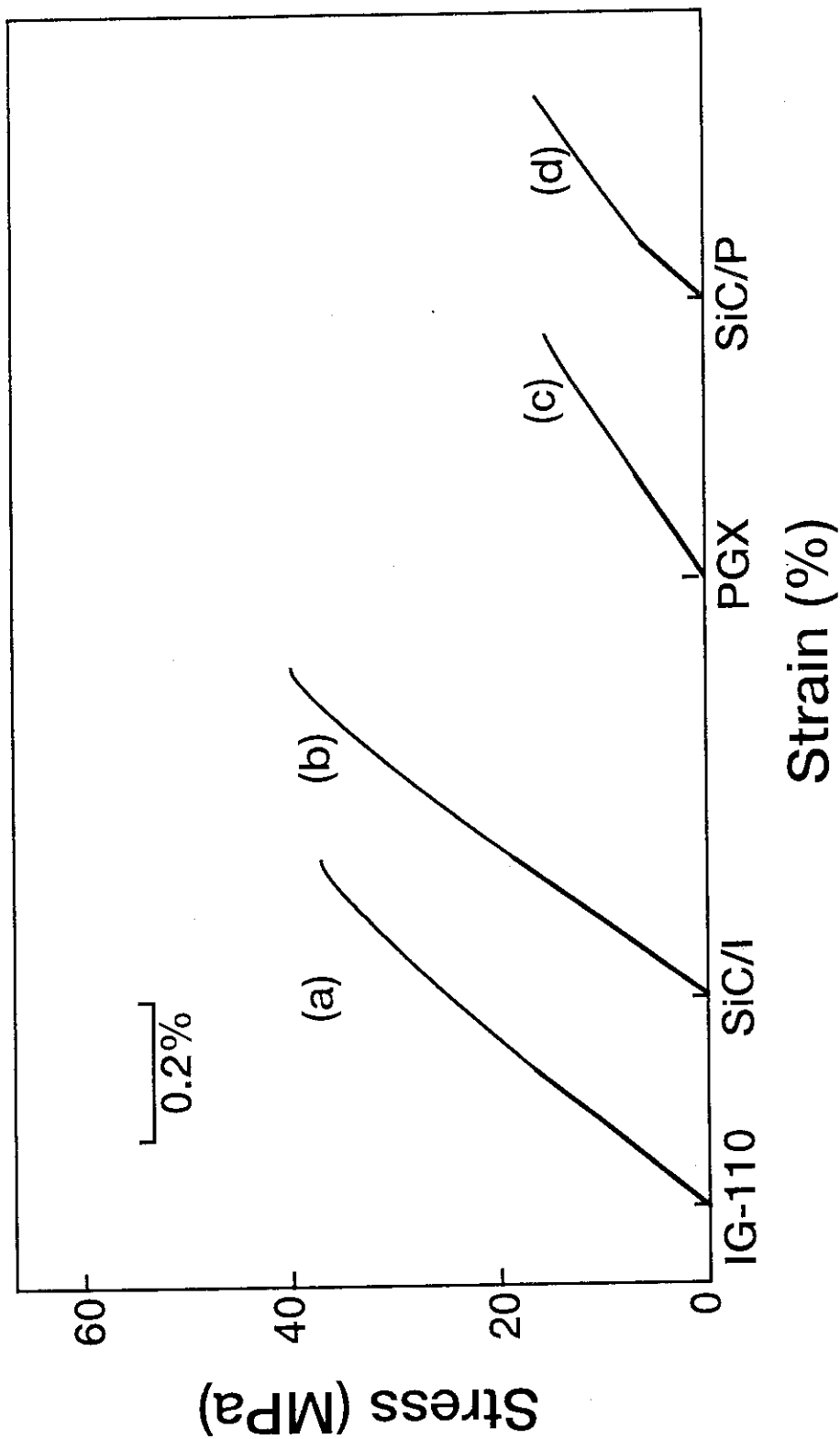


Fig.7 Stress-strain curves of the bending specimens:
(a)IG-110, (b)SiC/I, (c)PGX, and (d)SiC/P.

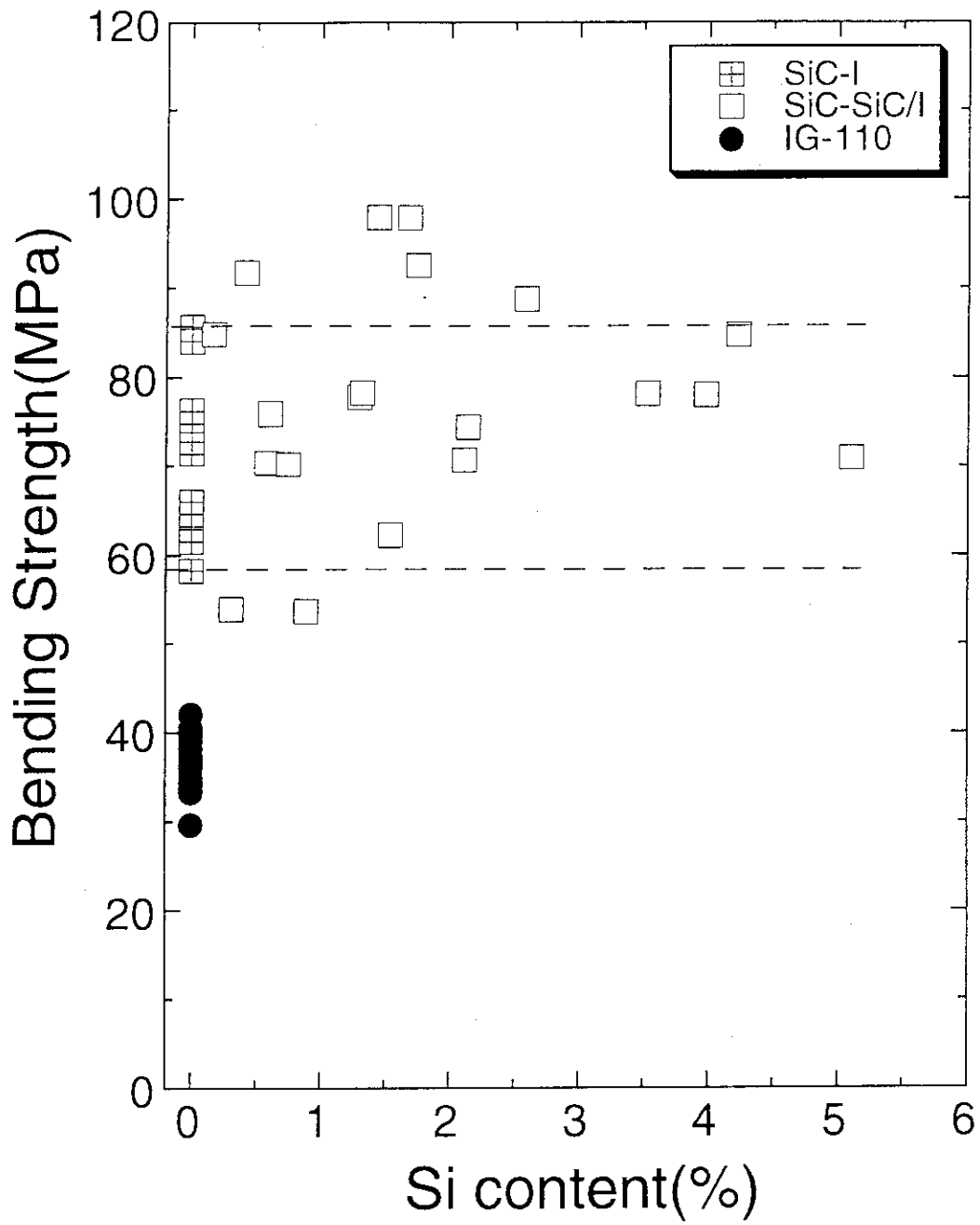


Fig.8 Bending strength as a function of the Si content (mass %).

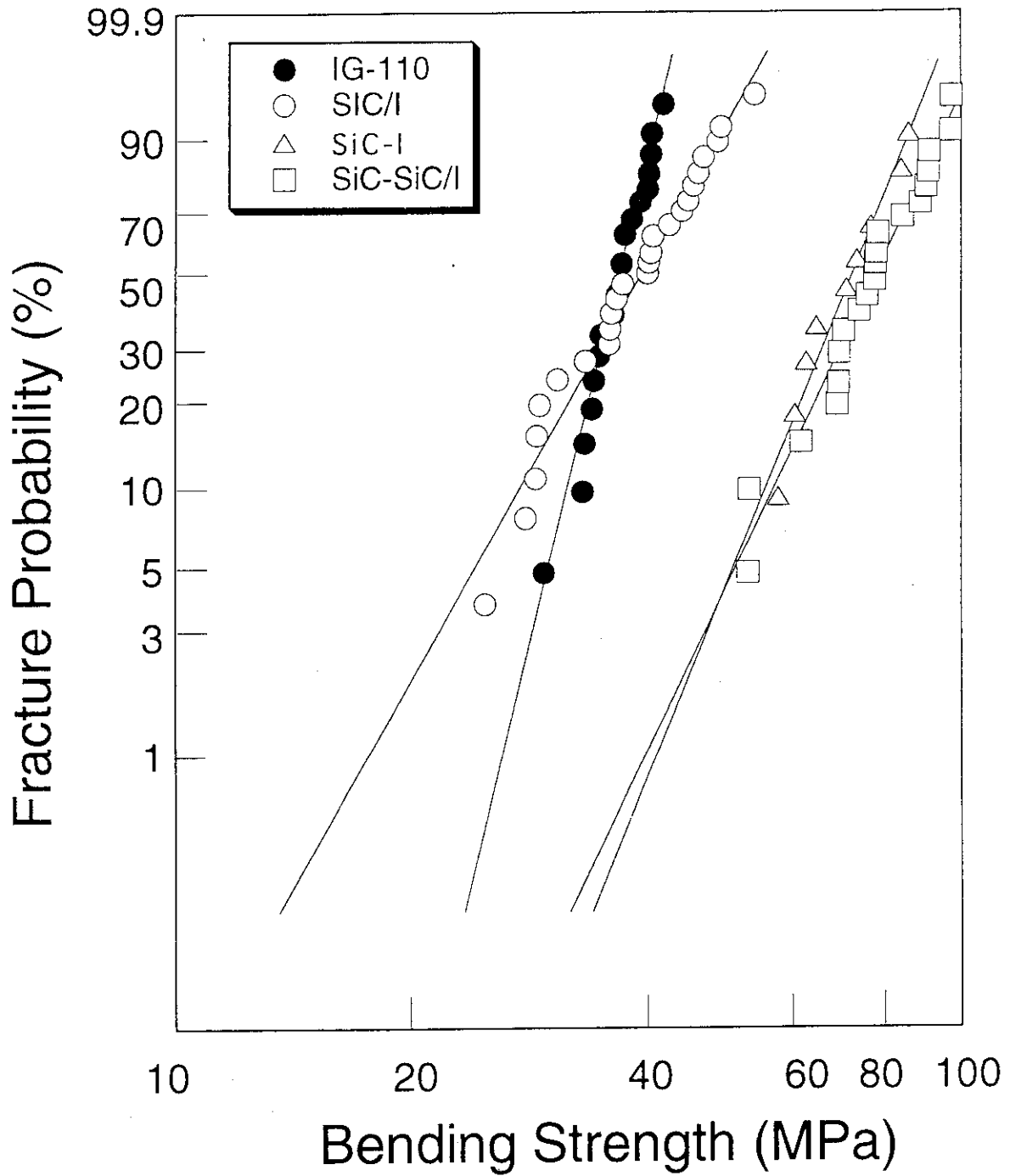


Fig.9 Distribution of the bending strength.

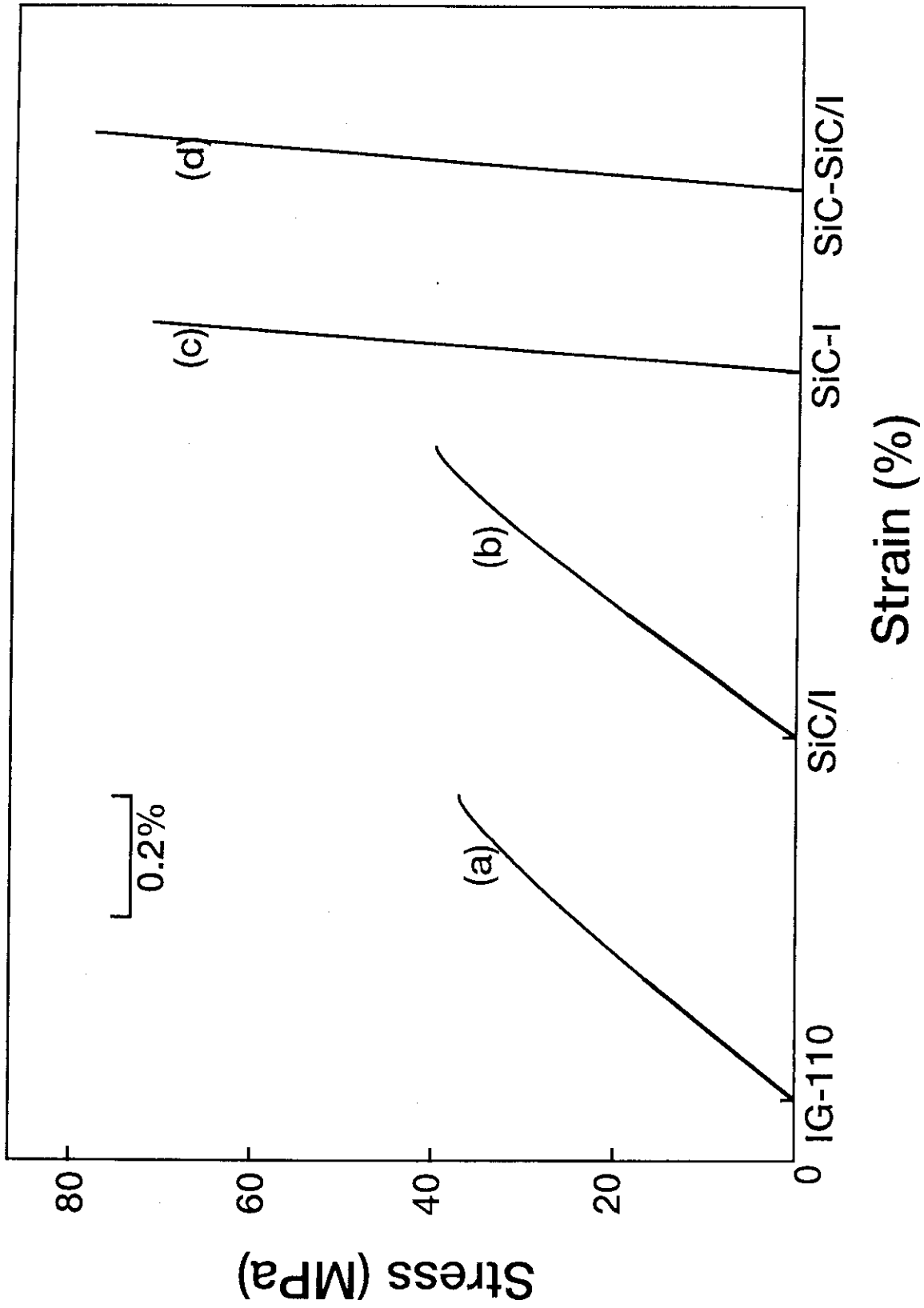


Fig.10 Stress-strain curves of the bending specimens:
(a)IG-110, (b)SiC/I, (c)SiC-I, and (d)SiC-SiC/I.

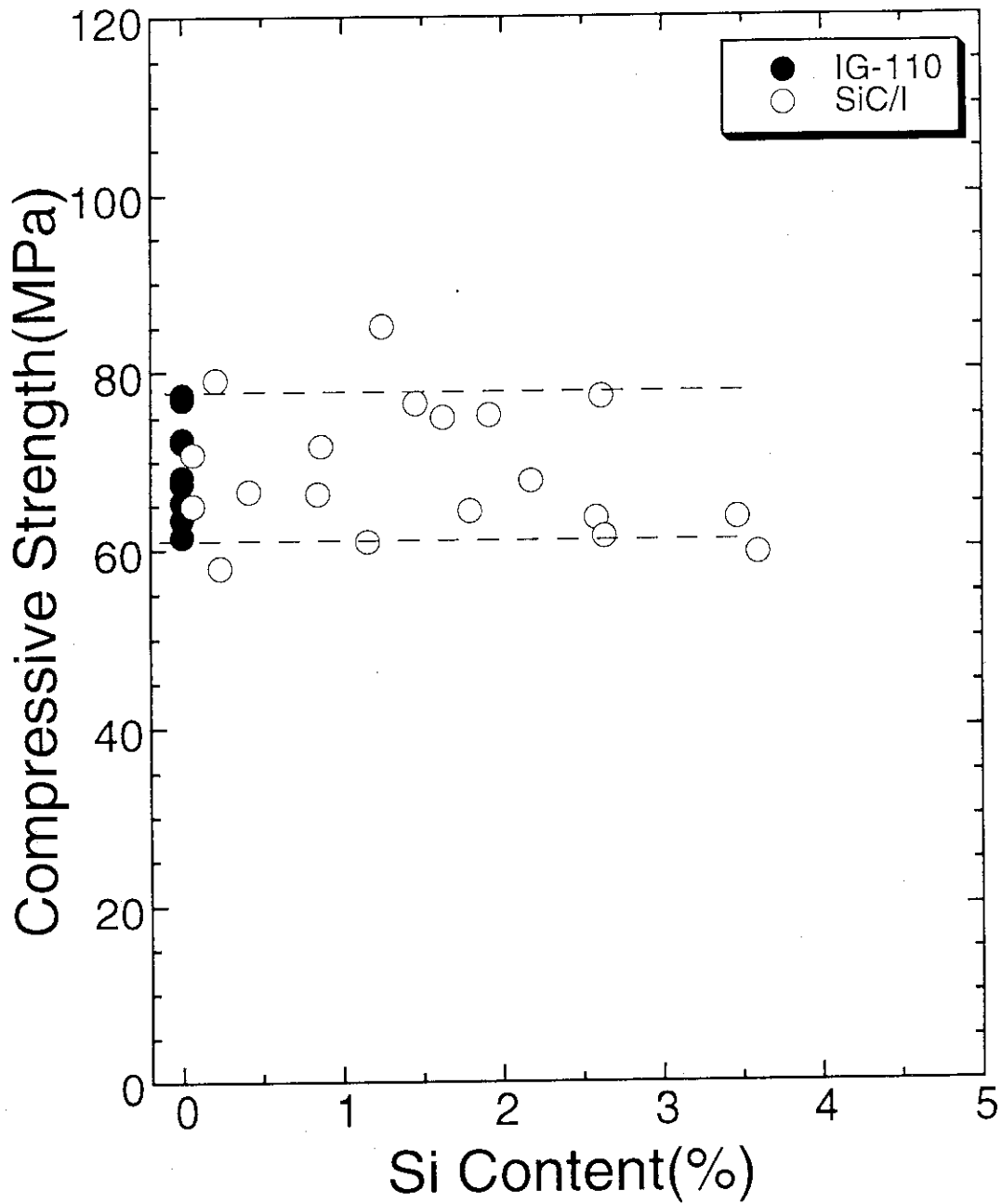


Fig.11 Compressive strength as a function of the Si content (mass %).

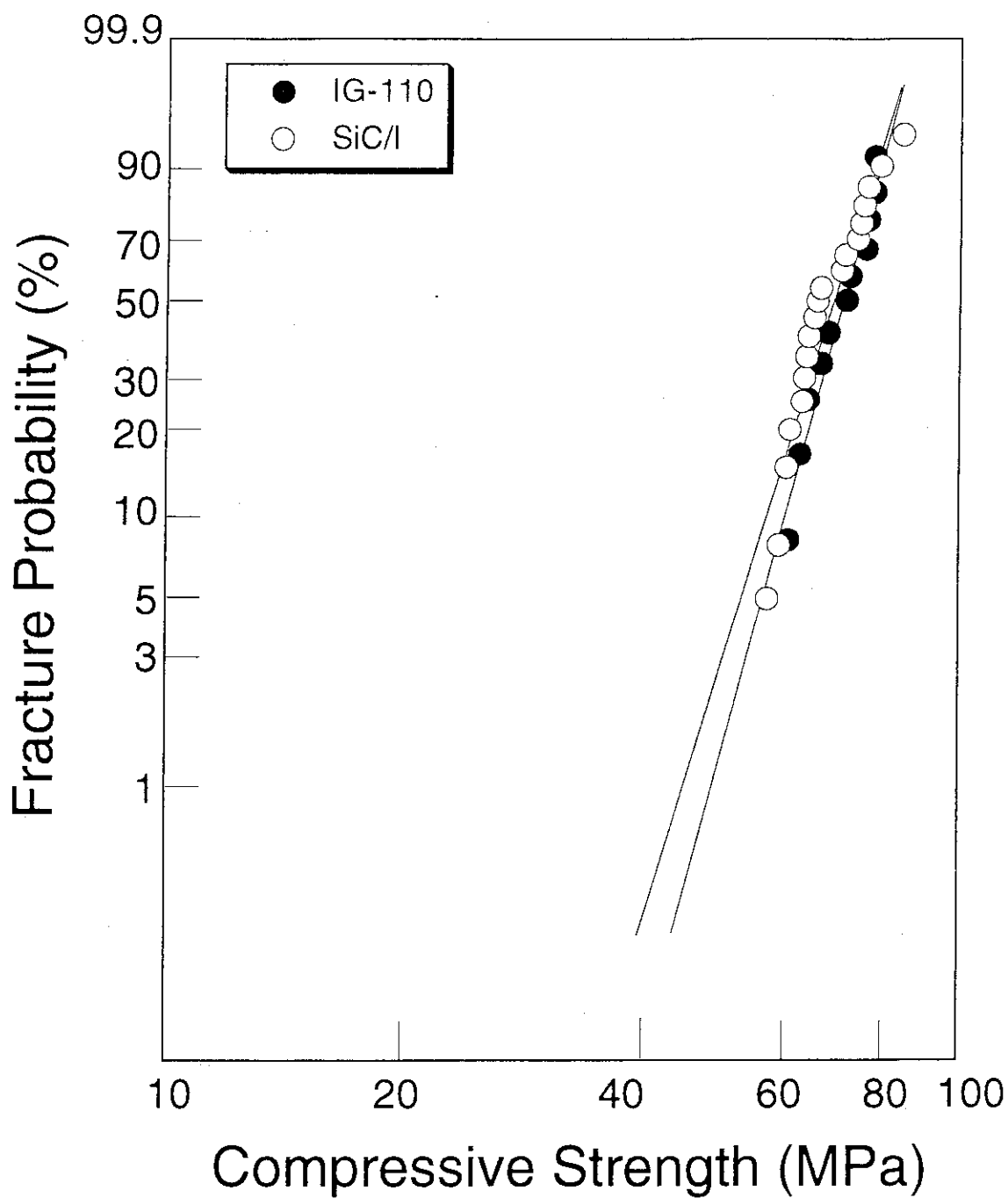


Fig.12 Distribution of the compressive strength.

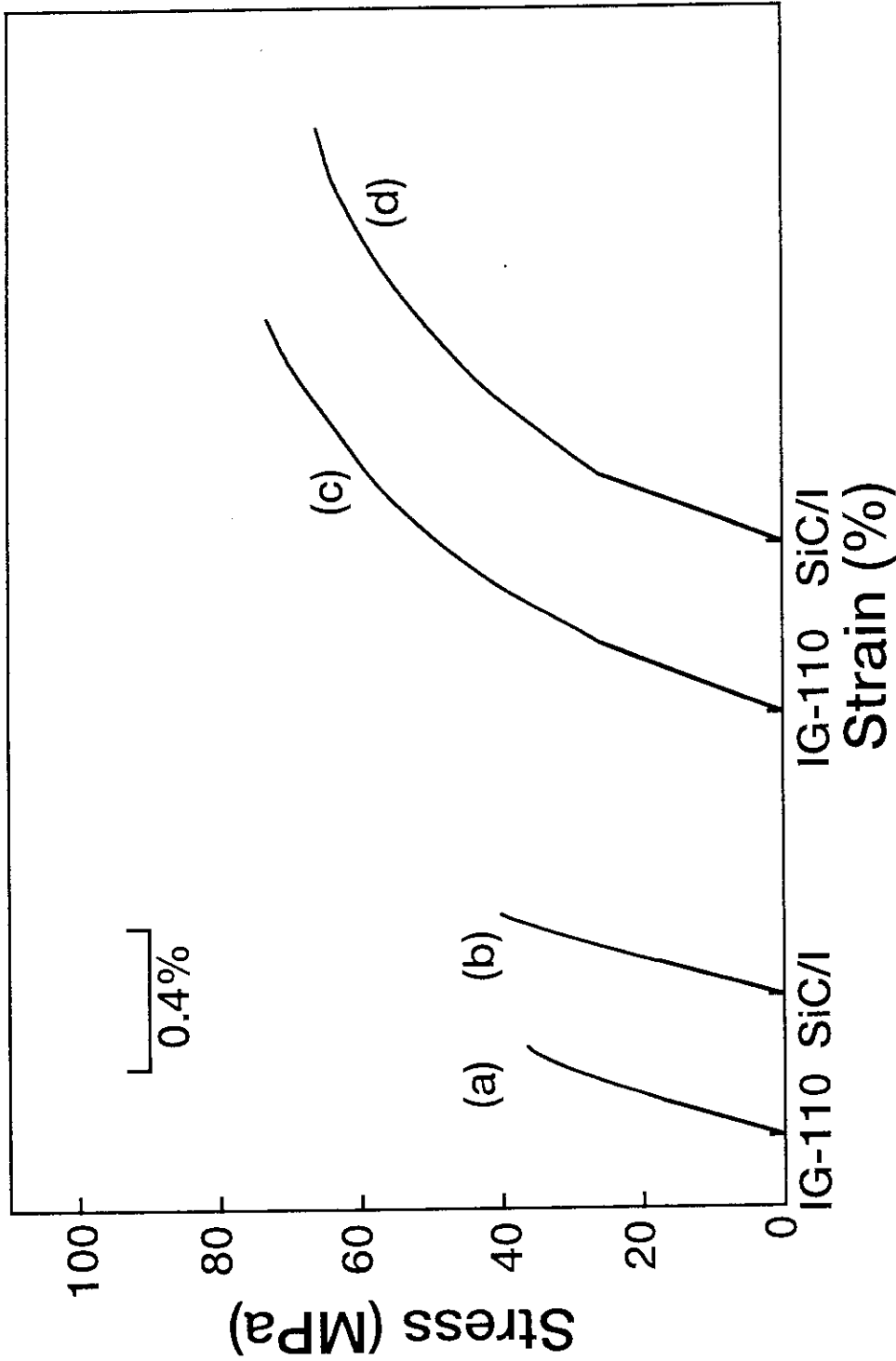


Fig.13 Stress-strain curves of the compressive and bending specimens:
(a) and (b) are the bending specimens, and (c) and (d) are the compressive specimens.

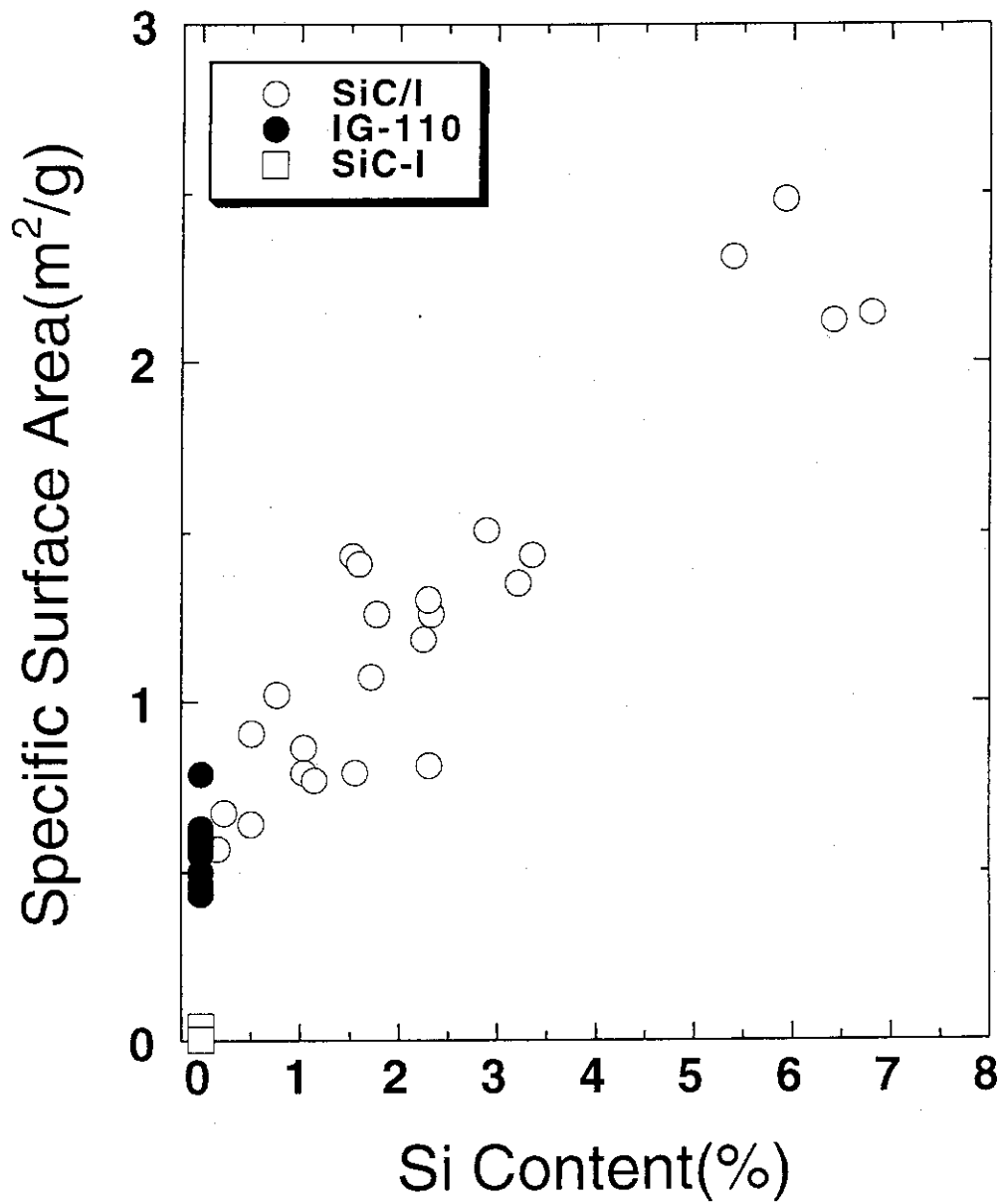


Fig.14 Specific surface area as a function of the Si content (mass %).

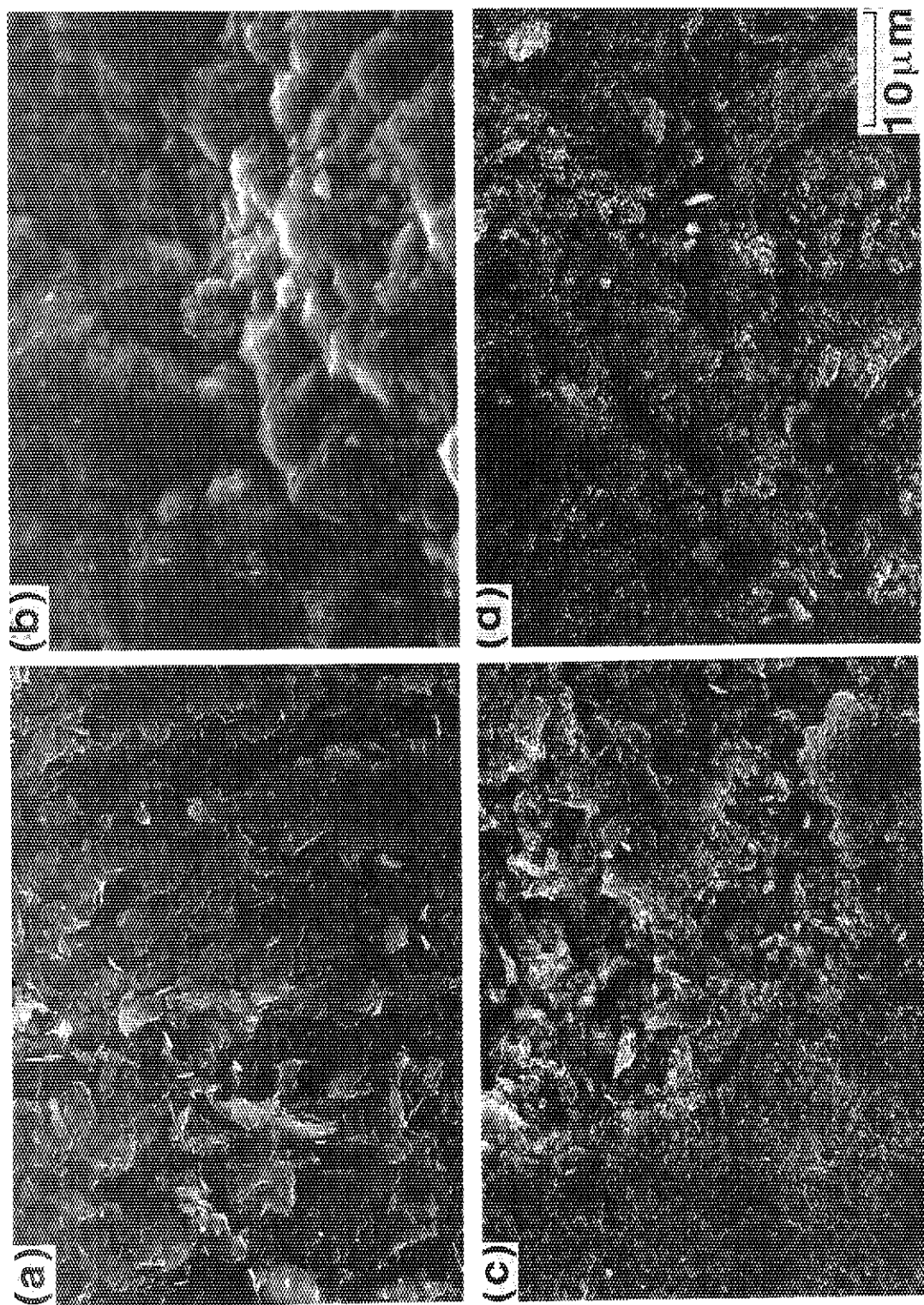


Fig.15 Micrographs of the surface of bending specimens: (a)IG-110, (b)SiC-I, (c)SiC/I with 0.31% Si content, and (d)SiC/I with 1.73% Si content.