

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11)特許番号

特許第3143086号  
(P3143086)

(45)発行日 平成13年3月7日(2001.3.7)

(24)登録日 平成12年12月22日(2000.12.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 0 4 B 35/565		C 0 4 B 35/56
35/80		G 2 1 C 5/00
G 2 1 C 5/00	G D T	C 0 4 B 35/80
7/10	G D T	G 2 1 C 7/10
		1 0 1 L
		G D T C
		C
		G D T C

請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平9-280927	(73)特許権者	000224754 核燃料サイクル開発機構 茨城県那珂郡東海村松4番地49
(22)出願日	平成9年10月14日(1997.10.14)	(73)特許権者	000228338 日本カーボン株式会社 東京都中央区八丁堀2丁目6番1号
(65)公開番号	特開平11-116337	(72)発明者	丸山 忠司 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 動力 炉・核燃料開発事業団大洗工学センター 内
(43)公開日	平成11年4月27日(1999.4.27)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外6名)
審査請求日	平成9年10月21日(1997.10.21)	審査官	三崎 仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 S i C複合材料スリーブおよびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 S i C繊維強化S i C複合材料(S i C / S i C)からなる円筒状薄肉スリーブであって、気孔率が40%以下で、かつ、肉厚が5mm以下であり、前記S i C繊維は丸編みされたS i C連続繊維であることを特徴とする円筒状S i C複合材料スリーブ。

【請求項2】 前記円筒状S i C複合材料スリーブが、前記丸編みされたS i C連続繊維に有機ケイ素化合物を含浸した後、焼成してなるS i C / S i Cである請求項1記載の円筒状S i C複合材料スリーブ。

【請求項3】 前記丸編みされたS i C連続繊維の3層以下の積層からなる請求項1記載の円筒状S i C複合材料スリーブ。

【請求項4】 丸編みされたS i C連続繊維を3層以下の積層にして、有機ケイ素化合物を含浸し焼成する緻密

2

化工程を繰り返すことにより、気孔率が40%以下で、かつ、肉厚が5mm以下のS i Cスリーブを得ることを特徴とする円筒状S i C複合材料スリーブの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線照射条件下等の過酷な条件下においても、良好な耐久性を発揮することが可能なS i C繊維強化円筒状S i C複合材料スリーブに関する。本発明の複合材料スリーブは、原子炉内部品、原子炉用制御棒を構成する部品、核融合炉用高熱流束部材、高温熱交換器用部材等として、特に好適に使用可能である。

【0002】

【従来の技術】セラミックスが耐熱性に優れる材料であることは良く知られているが、セラミックスがこれと同

10

時に、その「脆い」弱点を克服して高温まで高強度を保持できるようになったのは、比較的新しいことである。更には、所望の耐熱性、高強度を有するセラミックスを、構造材料として用いること、すなわちセラミックスを所望の形状に精密に加工することは、その「硬くて、脆い」特性から、特殊な工夫が必要とされて来た。

【0003】例えば、中空円筒状部材たる「スリーブ」について見ると、モノリシック・セラミックス材料を用いた場合は、プロセス中あるいは加工中に該セラミックス材料が脆性破壊を起こしやすいため、厚み0.2～0.4 mmで長尺（例えば1 m）のスリーブを製作することは困難である。

【0004】カーボン繊維強化カーボン複合材料をスリーブ材料として用いた場合には、上記した長尺のスリーブの製作は可能である。しかしながら、このカーボン繊維強化カーボン複合材料は、ステンレス鋼被覆管との浸炭反応（ステンレス表面層への炭素の拡散・浸透）を起こし易いという問題点を有する。

【0005】耐熱鋼をスリーブ材料として用いた場合にも、長尺のスリーブの製作は可能であるが、該耐熱鋼は、中性子吸収材たる「炭化ホウ素（ $B_4C$ ）ペレット」との浸炭反応を起こし易いという問題点を有する。

【0006】アルミナ繊維強化CMC（ceramic matrix composite）をスリーブ材料として用いた場合、中性子照射により体積膨張（swelling）を起こし易いという問題点を有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来より、高速増殖炉を始めとする原子炉の制御棒としては、ステンレス鋼被覆管に $B_4C$ ペレットを挿入してなるものが用いられている。

【0008】原子炉内での制御棒に対する中性子照射により、該制御棒は高温となり、上記チューブを構成するステンレスは $B_4C$ により浸炭されて脆化し、破損する恐れがある。加えて、 $B_4C$ が中性子を吸収することにより、ヘリウムを発生して膨張し、また発熱に伴う熱応力のため $B_4C$ ペレットは割れて破片が移動するため、ステンレス鋼被覆管とのギャップを埋めてしまう。このような状態で $B_4C$ ペレットが中性子照射を受け続けると、該膨張した $B_4C$ とステンレスチューブの間に応力が働き、ステンレス鋼被覆管を損傷することがある。

【0009】このような状況から、炭化ホウ素 $B_4C$ の破片が被覆管内で移動することを防ぐ目的で、オーステナイトステンレス鋼またはフェライト鋼ステンレス鋼等からなる薄肉パイプ（通常「シュラウド」と称する）を、上記したステンレス鋼製被覆管内において、中性子吸収体ペレットの全長にわたって設ける構造が考案されている（特公平6-31769号を参照）。

【0010】しかしながら、上記したシュラウド付き制御棒を長期間使用した場合には、ステンレス鋼製のシュ

ラウドは炭化ホウ素ペレットと反応して、浸炭等によりその延性を失ってしまい、シュラウド管としての機能が低下するという問題点があった。

【0011】本発明の目的は、放射線照射等の過酷な条件下においても、耐熱性、耐食性、高強度性および精密加工性に優れるという特性を有するスリーブを提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、原子炉制御棒用のシュラウド管として優れた機能を発揮できるスリーブを提供することにある。

【0013】本発明の更に他の目的は、中性子吸収材料たる炭化ホウ素との両立性に優れたスリーブを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、従来は薄肉スリーブ加工が困難とされていた、丸編みされたSiC連続繊維により強化されたSiC繊維強化SiC複合材料を用いることにより、過酷な条件下でも良好な耐久性を発揮する薄肉スリーブが製造可能であることを見出した。

【0015】本発明のSiC繊維強化SiC複合材料スリーブは上記知見に基づくものであり、より詳しくは、SiC繊維強化SiC複合材料（SiC/SiC）からなる円筒状薄肉スリーブであって、気孔率が40%以下で、かつ、肉厚が5 mm以下であり、前記SiC繊維は丸編みされたSiC連続繊維であることを特徴とする。

【0016】本発明によれば、更に、丸編みされたSiC連続繊維を3層以下の積層にして、有機ケイ素化合物を含浸し焼成する緻密化工程を繰り返すことにより、気孔率が40%以下で、かつ、肉厚が5 mm以下のSiCスリーブを得ることを特徴とする円筒状SiC複合材料スリーブの製造法が提供される。

【0017】上記したように、SiC繊維強化SiC複合材料を、特定の気孔率を有する薄肉スリーブに加工することにより、耐熱性、耐食性、高強度性および/又は精密加工性が要求される環境で使用可能な構造部品ないし構造部材として、特に優れた特性を有するスリーブが得られる。

【0018】特に、本発明のSiC繊維強化SiC基複合材料からなるスリーブを、シュラウドとしてステンレス被覆管と $B_4C$ ペレット（中性子吸収材）との間に挿入した場合には、シュラウド自体の中性子照射損傷が極めて少なく、また機械損傷許容性（一部が機械的損傷を受けた場合における耐久性）を有し、ステンレス鋼被覆管内部での $B_4C$ の移動も防止でき、ステンレス鋼被覆管が損傷されにくいという優れた特性を有する制御棒が得られる。本発明のスリーブをシュラウドとして用いた場合には、ステンレス製のシュラウドを用いた場合と異なり、本発明のスリーブを構成するSiC繊維強化SiC基複合材料の浸炭は極めて低いレベルに抑制される。

10

20

30

40

50

【0019】また、本発明のスリーブは0.5mm以下の薄肉スリーブとすることも可能であるため、厚肉スリーブをシュラウドとして用いた場合と異なり、B<sub>4</sub>Cペレットの挿入量が少なくなって制御棒の中性子吸収能の低下を招くことはない。

【0020】下記(表1)~(表3)に、シュラウド用途を考慮した場合の、種々のSiC/SiC製法の比較、種々の無機連続繊維の比較、および種々の材料の比\*

表：シュラウドを考えた場合のいろいろなSiC/SiC製法との比較

製法	CVI※(1)	RB※(2)	PIP※(3)
設備 (国内1m)	△	△	○
薄肉寸法	△	△	○
機械損傷許容性	○	○	○
総合評価	△	△	○

※(1)化学蒸着ガス浸透法 (2)反応焼結法 (3)ポリマー含浸焼成法

\* 較を示す。このような比較の元となるデータについては、例えば文献(R.H. Jones, D. Steiner, H.L. Heinisch et al., Journal of Nuclear Materials, 245 (1997) 87-107; F.W. Clinard, Jr., G.F. Hurley and R.W. Klaffky, Res Mechanica, 8 (1983) 207-234)を参照することができる。

【0021】

【表1】

【表2】

表：シュラウドを考えた場合のいろいろな無機連続繊維との比較

種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ※	Si-C-O	Si-Ti-C-O	Si-N-C-O	SiC/C	SiC
商品名	アルマックス	ニカロン	チラノ	(トーネン)	FP	ハイニカロン
製織加工性	○	○	○	○	×	○
中性子損傷性	△(swelling)	△	×(Ti含有)	△(N含有)	○	○
耐熱性(inHe, 1300℃)	○	×(酸素)	×(酸素)	×(窒素)	○	○
総合評価	△	△	×	×	×	○

【表3】

表：シュラウドを考えた場合のいろいろな材料との比較

要求品質	モノリシックセラミックス	耐熱鋼	C/C ※1	SiC/SiC ※2
薄肉寸法(0.3mm)	×(加工困難)	○	○	○
ステンレスチューブとの反応	○	○	×(浸炭)	○
B <sub>4</sub> Cペレットとの反応	○	×(浸炭)	○	○
機械損傷許容性	×(カタストロフィク)	○	○	○
中性子透過性	○	○	○	○
総合評価 ※3	×	△	△	○

※1 C/C：カーボン繊維強化カーボン複合材料

※2 SiC/SiC：SiC繊維強化SiC複合材料

※3 総合評価 ×・・・×が2ヶ以上

△・・・×が1ヶ

○・・・×が0ヶ

【0022】

【発明の実施の形態】以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準とする。

【0023】(スリーブ)本発明のスリーブは、SiC繊維強化SiC基複合材料からなり、その気孔率が40%以下で、且つ、肉厚が5mm以下のスリーブである。

【0024】(気孔率)本発明のスリーブにおいて、気孔率は40%以下であるが、該気孔率は5~35%(更には5~15%)であることが好ましい。

【0025】本発明において、上記気孔率pは、以下のように定義される。

【0026】

$$p = (\text{真比重} - \text{かさ比重}) / (\text{真比重})$$

上記した「かさ比重」および「真比重」は、以下の方法

により好適に測定可能である。

【0027】<かさ比重の測定方法>かさ比重は試料の体積を寸法から算出し、試料を秤量して、下記計算式から求める。

【0028】かさ比重 = 重量 / 体積

<真比重の測定方法>真比重の測定原理はアルキメデス法に従う。JISによる試験方法では、例えば、JISR-7212があり、液体としてブタノールを使用し、試料は粉碎し149ミクロン以下として測定する。

【0029】(肉厚)本発明のスリーブの肉厚は、5mm以下である。この肉厚が5mmを越えると、該スリーブの熱伝達性が低下し、また、該スリーブの内容積の減少(例えば、スリーブ内に配置すべき中性子吸収材等の「他の材料」の収容性の低下)を招く。

【0030】スリーブに要求される機械的強度を満たす限り、不均一な熱伝達の防止およびスリーブ自体による占有空間の低減(中性子吸収材等の「他の材料」用の空間の確保)の点からは、この肉厚はより薄い方が好ましい。具体的には、肉厚は3~1mm程度、更には1~0.5mm程度(特に0.3~0.2mm程度)であることが好ましい。

【0031】(SiC繊維)本発明において使用可能なSiC(炭化ケイ素)繊維は特に制限されないが、純度の点からは、電子線不融化的方法(例えば、特開平4-194028号公報を参照)によって得られるSiC繊維であることが好ましい。

【0032】上記SiC繊維の組成も特に制限されないが、耐熱性の点からは、Siと、Cと、Oとを少なくとも含むSiC繊維であることが好ましく、更には、下記の組成範囲を有するSiC繊維であることが好ましい。

【0033】

Si:50~70%(更には、60~70%)

C:30~40%(更には、30~38%)

O:0.01~14%(更には、0.01~1%)

上記SiC繊維の表面に対しては、必要に応じてコーティングを施してもよい。このようなコーティングを施すことにより、機械的損傷に対する許容性を増大させることができる。緻密で均一な界面の形成が容易な点からは、例えば、CVD(化学的気相堆積法)-カーボンコーティング、CVD-BNコーティング、CVD-SiCコーティングの1種あるいは2種以上の組合せのコーティングを用いることが好ましい。

【0034】製織性の点からは、SiCで複合化する前のSiC繊維の直径は、5~20μm程度、更には、8~15μm程度であることが好ましい。

【0035】(SiC/SiC複合材料)本発明に規定する物性を有するスリーブを与える限り、該スリーブを構成するSiC/SiC複合材料(繊維)の製法は特に制限されないが、スリーブの機械的損傷許容性の点からは、CVD法(原料ガス中で、高温において化学蒸着を

行う方法)、CVI法(原料ガス中で、高温において化学蒸着ガスを浸透させる方法)、RB法(反応焼結法)、PIP法(ポリマー含浸焼成法)が好適に使用可能である。中でも、SiC/SiC複合材料を用いた薄肉スリーブの作製が容易な点からは、PIP法が特に好適に使用可能である。

【0036】上記したCVD法、CVI法、RB法およびPIP法は、必要に応じて、2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0037】(スリーブの製造方法)本発明のSiC複合材料スリーブは、例えば、SiCからなる連続繊維を丸編みした後、PIP法等を用いて、該スリーブを構成する連続繊維をSiC複合化(SiC/SiC複合化)することにより、得ることができる。

【0038】(製織方法)所望の物性を有する本発明のスリーブを与えることが可能である限り、上記した連続繊維をスリーブに製織する方法は特に制限されず、公知の製織方法を使用することが可能である。厚みの均一性の点からは、上記製織方法として、「丸編み」を用いることが好ましい。この「丸編み」の詳細については、例えば、繊維便覧の加工編(繊維学会編、第502頁以下、1969年(昭和44年)5月30日発行)、発行所:丸善株式会社)を参照することができる。

【0039】上記連続繊維の丸編みに、例えば芯材(例えば、チタン、鉄等の金属からなる棒状体)を挿入して、必要に応じて、丸編みした繊維体の両端から引っ張ることにより、所望のスリーブ状とすることが好ましい、この際、繊維体を挿入する前に芯材の表面に、離型剤、離型紙等を必要に応じて予め配置しておいてもよい。

【0040】上記により得られたスリーブは、必要に応じて、2枚以上重ねた後、次の工程に使用してもよい。厚みの点からは、該スリーブを構成する連続繊維の「層数」は、3以下であることが好ましい。

【0041】この際、(必要に応じて)第1層目に重ねるべき第2層目も、この第1層目と同様にスリーブ状とすることができる。この場合には、該第2層目を構成すべき連続繊維をスリーブ状とした後、スリーブ状とした連続繊維の両端を少し(スリーブの軸方向に沿って)圧縮して、上記「第1層目」より、やや大きい外径とした後に、前記した「第1層目」にかぶせることが好ましい。

【0042】本発明においては、緻密な構造が容易に得られる点からは、例えば、下記の織構造が好適に使用可能である。

【0043】打込本数:20~30本/インチ

織角度(軸方向):30~60°

積層数:1~2層

外径(直径):12.1~12.3mm

気孔率(含浸前):40~60%

上記した「織角度」とは、丸編みの軸方向と該丸編みを構成する連続繊維の方向とがなす角（鋭角側）をいう。

【0044】上記により得られた丸編みは、必要に応じて、所望の長さに切断してもよい。この際、該切断は公知の切断手段（例えば、ダイヤモンド・カッター）により行うことができる。該切断の際の繊維の「ほつれ」を防止する点からは、例えば、図1の模式断面図に示すように、スリーブ1に適当な芯材2（スリーブ1の内径と同寸法の外径を有する）を挿入し、該スリーブ1の外側周囲に離型紙3（厚さ200 $\mu$ m）を巻き付けた後に、該離型紙3および芯材2ごとスリーブ1を切断することが好ましい。離型性の点からは、上記離型紙3の厚さは、100～300 $\mu$ m程度であることが好ましい。

【0045】（含浸および焼成）本発明において、上記したPIP法によりSiC繊維の複合化を行う際の好ましい態様について説明する。

【0046】まず、有機シラン化合物を含浸すべき、SiC連続繊維で製織した丸編みに、所定の芯材を挿入する。この含浸および焼成工程において「しわ」の発生、および損傷（破ける等）を防止する点からは、 $1 \sim 7 \times 10^{-6}$  / 程度の熱膨張係数を有するものであることが好ましい。このような熱膨張係数を有する材料の例としては、チタン棒、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）棒等が挙げられる。

【0047】また、「しわ」の発生防止の点からは、上記芯材の外径は、スリーブの内径より大きいことが焼成時の収縮を見込む上で好ましく、更には、スリーブの内径を基準として、2～10%程度芯材の外径が大きいことが好ましい。

【0048】上記スリーブ内に挿入すべき芯材には、予め離型剤をコーティングするか、あるいは離型紙を巻き付けておくことが好ましい。この際の「離型紙」としては、紙製で芯材との接着面側に接着剤が配置されている「離型テープ」が好適に使用可能である。このような離型テープは、焼成時の加熱により容易に炭化して、容易に除去可能であるため、上記目的に好適に使用可能である。

【0049】（有機ケイ素化合物）本発明のPIP法において使用可能な有機ケイ素化合物は、SiCを合成可能なものである限り特に制限されないが、炭化ケイ素を形成する点からは、ポリカルボシラン（ $-(R)Si-C-$ ）<sub>n</sub>（Rはアルキル基）、ポリビニルシラン $CH_3-Si\{(CH_2=CH)(CH_3)Si\}_n-Si-C$   
H<sub>3</sub>、ポリシラスチレン $\{(CH_2H_5)(CH_3)Si\}$   
<sub>n</sub>等が好適に使用可能である。中でも、焼成残存率の点からは、ポリカルボシランが特に好適に使用可能である。

【0050】含浸性の点からは、上記有機ケイ素化合物の平均分子量は、500～100,000（更には、500～3000）程度であることが好ましい。

【0051】（含浸）含浸に際しては、必要に応じて、溶媒を使用してもよい。このような目的に使用すべき溶媒は、上記有機ケイ素化合物を溶解可能なものであれば、特に制限されない。工業性の点からは、キシレン、ヘキサン、トルエン等の有機溶媒が好適に使用可能である。含浸に用いる溶液の濃度は、浸透性の点からは、50～100%（更には、50～70）%程度であることが好ましい。

【0052】上記有機ケイ素化合物の含浸を効率的に行う点からは、真空・加圧含浸の手法を用いることが好ましい。この際の真空度は0.1～20mmHg程度が好ましく、加圧（ゲージ圧）は5～10kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0053】薄肉化と厚みの均一化の点からは、上記有機ケイ素化合物の含浸の後に、テーピング加圧をも行うことが好ましい。この際のテーピングは、ポリエチレン等からなる樹脂テープを用い、荷重1～10kgf程度で引張りつつ、上記テープを含浸後のスリーブ表面に巻き付けることが好ましい。この際、上記テープの荷重は、ばね秤等の公知の手段を用いて測定することが可能である。強度の点からは、上記テーピング用のテープの厚さは、10～30 $\mu$ m程度であることが好ましく、幅は5～20mm程度であることが好ましい。

【0054】（焼成）焼成は、不活性ガス（窒素、アルゴン等）の雰囲気、常圧、高温で行い、上記によりSiC繊維間に含浸させた有機ケイ素化合物からSiCを生成させることが好ましい。最終熱処理温度は800～1600（更には、1300～1500）程度であることが好ましい。

【0055】この焼成の際に、スリーブに生ずる（芯材に生じる「そり」等に基づく）可能性のある「そり」を防止する点からは、例えば、該スリーブの外側を「プレス型」で保持することが好ましい。スリーブへの着脱が容易な点からは、このプレス型は、「割り型」（軸に垂直な方向の断面が、半円形状）であることが好ましい。

【0056】上記プレス型を構成する材料は、この焼成工程における「そり」の発生を効果的に防止する点からは、 $1 \sim 7 \times 10^{-6}$  / 程度の熱膨張係数を有するものであることが好ましい。このような熱膨張係数を有する材料の例としては、黒鉛材等が挙げられる。

【0057】（シュラウドの態様）本発明のスリーブを、原子炉制御棒用のシュラウド（薄肉管）として用いた態様の一例を図2の模式断面図に示す。図3は、図2の拡大図である。

【0058】図2を参照して、B<sub>4</sub>C等からなる中性子吸収材ペレット10が、本発明のスリーブからなる中空円筒状のシュラウド11内に配置され、更に、該シュラウド11とは所定のギャップ12を置いて、中空円筒状の被覆管13（ステンレス等からなる）が配置されている。

【0059】上記シュラウド11内の中性子吸収材ペレット10の両端は、ペレット押さえ14aおよび14bによって保持され、更に、被覆管13内の中性子吸収材ペレット10およびシュラウド11は、該被覆管13の両端に配置された端栓15aおよび15bによって保持されている。該端栓の一方15aと、ペレット押さえの一方14aとの間には、シュラウド11を好適な状態で保持するためのペレット押さえスプリング16が配置されている。

【0060】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0061】

【実施例】

#### 実施例1

(スリーブの形成) SiCからなる直径14 $\mu$ mの連続繊維(日本カーボン(株)社製、商品名:ハイニカロン)を丸網みして外径12.0mm(直径)、打込み本数20~30本/インチ、織角度(軸方向)を30~60 $^{\circ}$ 、肉厚が0.2mmの丸編みスリーブを得た。

【0062】図1を参照して、上記により得た丸網みのスリーブ1に外径12mの芯材2を挿入した後、該スリーブの外周に、糸のほつれを防止する目的で、厚さ200 $\mu$ mの離型紙3を巻き付けて該スリーブを保持した。このようにして離型紙3を巻き付けて該スリーブをダイヤモンドカッターにて、所定の長さ(1m)に切断した、得られたスリーブの気孔率は55%であった。

【0063】別に、外径11.4mm、長さ1200mmのチタン棒に、有機物で炭化する紙タイプの離型紙を巻き付けた。該離型紙を巻き付けたチタン棒を、上記で得た切断後のSiC繊維スリーブに挿入した。

【0064】上記スリーブを気密容器内に入れ、該容器内を真空(1mmHg)に引いて10分間保持させた後、平均分子量2000の有機ケイ素化合物ポリカルボシラン(Si(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(日本カーボン(株)社製、商品名:ニプシ)の50%溶液(溶剤:キシレン)180mlを、上記容器内に加えた。更に、該容器内を加圧(10kg/cm<sup>2</sup>)して、180分間保持することにより、上記樹脂溶液をスリーブ内に含浸させた。

【0065】この後、上記スリーブの外周に、ポリエチレンテープ(厚み15 $\mu$ m、幅15mmを荷重2kgfでテーピング加圧した。

【0066】上記によりテーピングした含浸スリーブの外周に、該スリーブ外径と同寸法内径を有する「割型」の円筒形状(軸方向に沿って2つに割れる)の黒鉛型を配置し、該形状が保持される程度の荷重(約2kgf)をかけたつ、不活性ガス(アルゴンガス)により1350、60分間で焼結させ、薄肉SiC繊維強化SiC複合材料スリーブを作製した(PIP法)。

【0067】焼結後、スリーブから上記Ti棒を脱芯し、該スリーブの内側および外側への付着物を、サンド

ペーパー#100を用いて、SiC繊維を傷つけないように注意しつつ、除去した。

【0068】上記緻密化後のスリーブの端面を切断して、所定の長さ(100cm)に仕上げた。

【0069】上記により得られたスリーブは、気孔率が30%で、且つ目視にて光の透過がなかった。該スリーブを平坦な表面上に乗せ、該平坦面とスリーブとの間の最大の間隔を「隙間ゲージ」で測定したところ、該「ソリ」は、スリーブ長さ1m当たり0.1mm程度であった。

【0070】実施例2

(CVI法およびRB法によるスリーブの作製)実施例1で用いたPIP法(ポリマー含浸焼成法)に代えて、下記条件のCVI法(化学蒸着ガス浸透法)またはRB法(反応焼結法)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして、SiC繊維強化SiC複合材料(SiC/SiC)からなる薄肉スリーブを得た。

【0071】<CVI法の条件>4塩化ケイ素SiCl<sub>4</sub>とメタンCH<sub>4</sub>、水素ガスキャリアー下で10torr、1300 $^{\circ}$ Cで基材スリーブ中にガスを浸透蒸着させる。

【0072】<RB法の条件>カーボンブラック、フェノール樹脂と-SiC粉を水に分散させたスラリーを、基材SiCスリーブに含浸し、乾燥させ、1450 $^{\circ}$ Cの温度で真空中溶融シリコンを浸透させる。

【0073】実施例3

(セラミックス複合材料(CMC)の機械的特性の評価)スリーブ形状のCMC機械特性評価規格が無い場合「PEC-TSCMC01長繊維強化セラミック基複合材料の室温及び高温引張応力-ひずみ挙動試験方法」、および「PEC-TSCMC04長繊維強化セラミック基複合材料の室温及び高温曲げ強さ試験方法」の規格に従って、種々のセラミックス複合材料(CMC)からなる平板を作成し、高温引張試験と高温曝露後の室温曲げ試験を行った。これらのPEC-TSCMC規格の詳細については、例えば文献(PEC-TSCMC01,09)を参照することができる。

【0074】上記により得られた高温引張試験結果、および高温耐久性結果を、下記の(表4)~(表7)に示す。

【0075】[表4]

大気中、各温度での高温引張強度(界面:ポロナイト<sup>®</sup>、強化繊維ハイニカロン、製法:PIP法)

温度	引張強度
20℃	350MPa
400℃	350MPa
1200℃	230MPa
1400℃	160MPa

[表5]

大気中、各温度での高温引張強度（界面：カーボン、強化繊維 ニカロン、製法：PIP法）

温度	引張強度
20℃	110MPa
400℃	110MPa
600℃	60MPa
1000℃	50MPa

[表6]

大気中、1400 で高温曝露した後の室温の曲げ強度（界面：ボロンナイトライド、強化繊維 ハイニカロン、製法：PIP法）

曝露時間	曲げ強度
0h	400MPa
200h	400MPa
600h	400MPa

[表7]

大気中、1400 で高温曝露した後の室温曲げ強度（界面：カーボン、強化繊維 ニカロン、製法：PIP法）

曝露時間	曲げ強度
0h	300MPa
200h	100MPa
600h	50MPa

## 【0076】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、SiC繊維強化SiC複合材料（SiC/SiC）からなる円筒状薄肉スリーブであって、気孔率が40%以下で、かつ、肉厚が5mm以下であり、前記SiC繊維は丸編みされたSiC連続繊維であることを特徴とする円筒状SiC複合材料スリーブが提供される。

【0077】更に、本発明によれば、丸編みされたSiC連続繊維を3層以下の積層にして、有機ケイ素化合物を含浸し、焼成する緻密化工程を繰り返すことにより、気孔率が40%以下で、かつ、肉厚が5mm以下のSiCスリーブを得ることを特徴とする円筒状SiC複合材料スリーブの製造法が提供される。

【0078】本発明のSiC複合材料スリーブは、薄肉であるのみならず、放射線照射等の過酷な条件下における耐熱性、強度性および精密加工性に優れるという特性を有する。

【0079】本発明のスリーブは、原子炉制御棒用のシュラウド管として優れた機能を発揮するのみならず、中性子吸収材料たる炭化ホウ素との両立性にも優れたスリーブとなる。

【0080】本発明のスリーブは、原子炉制御棒用のシュラウド管以外にも、その耐熱性、強度性および精密加工性を活かして、核融合関連の第1壁（ダイバータ）あるいは高温で腐食性ガスに晒される部材（例えば、石油クラッキングにおける熱交換器、1300 程度の高温となる）等としても好適に使用可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】製織した後のスリーブをカッターで切断する際の、芯材、スリーブおよび離型紙の積層状態を示す模式断面図である。

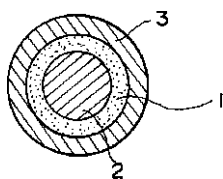
【図2】本発明のスリーブを原子炉制御棒のシュラウドとして用いる際の一態様を示す模式断面図である。

【図3】図2の一部拡大図である。

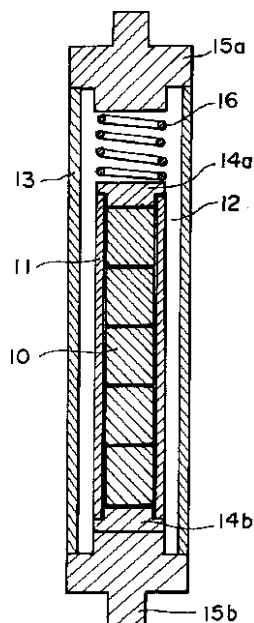
## 【符号の説明】

1...スリーブ、2...芯材、3...離型紙、10...中性子吸収体、11...シュラウド、12...ギャップ、13...被覆管。

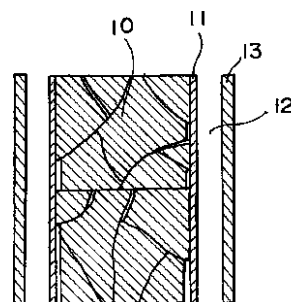
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 小野瀬 庄二  
 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 動力  
 炉・核燃料開発事業団大洗工学センター  
 内

(72)発明者 光野 司朗  
 神奈川県横浜市神奈川区新浦島町 1 - 1  
 - 1 日本カーボン株式会社 研究所内

(56)参考文献 特開 平 6 - 159004 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C04B 35/565 - 35/577

C04B 35/80

G21C 5/00,7/10