



SiC/SiC複合材料の中間素材製造技術の研究

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: 2016-11-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 鄭, 憲採, 朴, 峻秀, 岸本, 弘立, 香山, 晃 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009074

SiC/SiC 複合材料の中間素材製造技術の研究

鄭 憲採^{*1}, 朴 峻秀^{*1}

岸本 弘立^{*2}, 香山 晃^{*2}

1 はじめに

炭化珪素繊維強化炭化珪素マトリックス(SiC/SiC)複合材料は優れた高温強度特性、化学的な安定性や高い加工性の為、幅広い分野での使用が注目されている材料である。特に、良好な熱伝導性、耐酸化性及びに中性子照射に対する耐照射特性に優れ、宇宙航空、原子力用等の構造材料としての使用が期待されている。一方で高コストと大量生産システムが整備されていないために実用化には厳しい制約を受けている。

従来、SiC/SiC複合材料は化学ガス浸透法(CVI)、反応焼結法(RS)、高分子含浸焼成法(PIP)などのさまざまな作製方法により、製作されているが、高コスト、プロセスの長時間、低緻密化、未反応Si、Cの残留などの課題がある。他に上記技術を複合したハイブリッドタイプのプロセス(CVI+RS、PIP+CVI等)も研究されているが、複雑かつ長時間のプロセスとなり、性能的にもコスト面からも実用化には程遠い。これに対し、ナノインフィルトレーション遷移共晶プロセス(NITE)は将来的なコスト低下が期待でき、製品の性能面では従来製法と比較して概ね優位で、特に気密性と耐摩耗性を有することはNITE法の大きな特徴となっている⁽¹⁾。近年、室蘭工業大学の環境・エネルギーシステム材料研究機構(OASIS)の香山らのグループでは先進SiC繊維とSiCナノ粉末を用いた高結晶性・高強度の複雑形状のSiC/SiC複合材料の作製と量産化を目指し、活発な研究を行っている⁽²⁾。本研究ではNITE-SiC/SiC複合材料の低コスト、量産化を目指して、基盤技術となる中間素材であるSiCグリーンシート作製の製造と最適化に関する検討を行った。

2 実験方法

2.1 SiC グリーンシートの作製

本研究では原料粉末として平均粒径サイズが異なる3種類のSiC粉末(NP-1;31nm、NP-2;78nm、SMP-1;310nm)と焼結助剤として Al_2O_3 、 Y_2O_3 を用いた。また、バインダーと可塑剤を添加し、グリーンシート用のSiCスラリーを作製した。本研究ではモノリシックSiCの特性に及ぼすSiCスラリーの分散性と均質性の影響を検討するため、異なる3種類の混合プロセス(粉碎処理なし、ステンレスメッシュ、ボールミル)を用い、SiCスラリーの作製を行った。作製されたSiCスラリーはドクターブレード方式のPD塗工機(PD-Coater、横山製作所製)により厚みが約80 μm のSiCグリーンシートを製造した。プロトタイプSiCグリーンシート作製の流れ図と作製表、PD塗工機の外観と製作した中間素材を図1と表1に示す。PD塗工機の吐出装置に充填されたスラリーは数ミリ/分の速度でフィルム上に塗布される。塗布されたスラリーは5メートルの乾燥台の上で送風により乾燥され、巻取機で巻き取られる。現状においてグリーンシートは10メートル程度にわたっても製造可能となっている。

表1 SiC グリーンシートの製造条件

SiCグリーンシート	SiC粉末	混合プロセス
OGS1	NP-1+SMP-1	粉碎処理なし
		ステンレスメッシュ
		ボールミル
OGS2	NP-2+SMP-1	ステンレスメッシュ
OGS3		ボールミル

*1：株式会社エネテック総研

*2：環境・エネルギーシステム材料研究機構

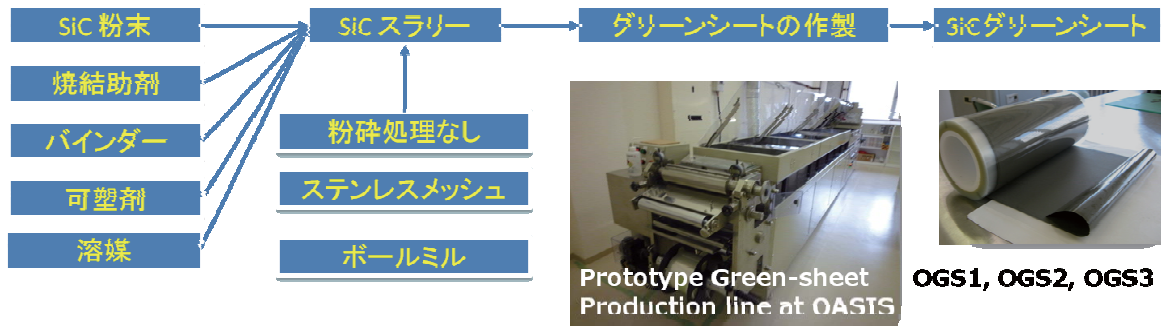


図1 プロトタイプ SiC グリーンシートの製造

2.2 モノリシック SiC の作製と評価方法

製造した SiC グリーンシートを $40 \times 26\text{mm}$ サイズで切断・60 枚を積層し、ホットプレス (FVPHP-R-5 型、富士電波製) によりモノリシック SiC の焼結を行った。焼結条件は 1870°C 、 20MPa 、1.5 時間保持、Ar 雰囲気で行った。焼結されたモノリシック SiC は密度、強度特性の評価のため、 $26_L \times 3_W \times 1.2_T\text{mm}$ で加工した。試験片の密度はアルキメデス法により測定された。強度特性にはデジタル万能材料試験機 (Model 4505, INSTRON Co., Ltd.) を用いた 3 点曲げ試験によって行った。室温、大気中でスパン長さ 16mm、クロスヘッドスピード 0.3mm/min の条件で行なった。試験本数は各試料につき 5 本とした。3 点曲げ試験後の各試験片の破断面は FE-SEM (JSM-6700F, JEOL) で微細組織観察を行った。

3 実験結果と考察

テープキャスト成形によるグリーンシートの特性は原料粉末の平均粒径、スラリーの分散性及び乾燥温度、移送速度などの作製条件に大きく影響する⁽³⁾。図 2 に製造された SiC グリーンシートの (a) 最適化前

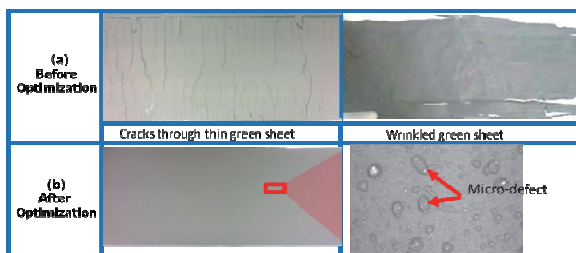


図2 SiC グリーンシート (a) 最適化前 (b) 最適化後

(b) 最適化後の様子を示す。当初はグリーンシートにひび割れが発生し、長いシートとするのが困難であった。スラリーおよび乾燥速度調整の最適化後はグリーンシートの表面にはクラックなどのマクロ欠陥は観察されていないが、現状においては粉末が凝集されているバブル形のマイクロ欠陥が観察されている。

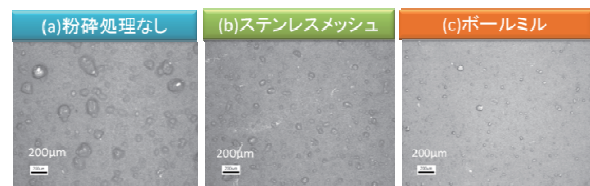


図3 SiC グリーンシートの表面様子 (a) 粉碎処理なし (b) ステンレスメッシュ (c) ボールミル

3.1 混合プロセスの影響

図 3 に各混合プロセスにより製造された SiC グリーンシートの表面の様子を示す。ボールミル混合プロセスにより製造された SiC グリーンシートの表面にはマイクロ欠陥がほとんど観察されなかった (図 3(c))。ボールミルによる SiC スラリーの混合プロセスは SiC 粒子間の分散性やグリーンシートの均質性には効果的であるが、プロセス時間が長時間であり、ボールの取出しにより SiC スラリーの消耗を起こすため、本研究の目標である量産化には好ましくない方法である。攪拌後にステンレスメッシュによるろ過処理を行う手法で製造されたグリーンシートの場合、マイクロ欠陥は粉碎処理なしのグリーンシートと比較し顕著に減少されていることが確認された。

図 4 は混合プロセスとモノリシック SiC の曲げ強度特性の相関関係を示す。ステンレスメッシュ処理によりモノリシック SiC の曲げ強度は上昇する傾向がある、平均の曲げ強度はボールミルによるモノリシック SiC

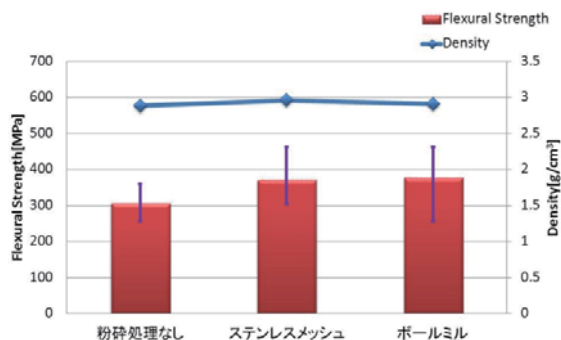


図4 モノリシック SiC 特性に及ぼす混合プロセスの影響

とステンレスメッシュ処理の試料では同等であることが確認された。3点曲げ試験後の各試験片の破断面を図5に示す。粉砕処理なしのモノリシック SiC には分散されてない SiC ナノ粉末による凝集粒子が観察され、これが強度低下の主な要因と考えられる。ボールミル材とステンレスメッシュ処理材には破面上にこのような凝集粒子部はほとんど認められず、両者の特性は SiC の焼結状態により決定されるものと思われる。

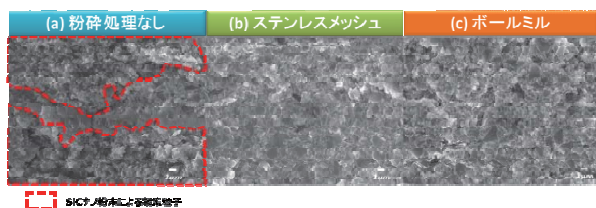


図5 モノリシック SiC の破断面; (a)粉砕処理なし
(b)ステンレスメッシュ(c)ボールミル

3.2 SiC 粉末の影響

テープキャストによるグリーンシートの製造には凝集粒子の影響以外にも原料粉末のサイズや形状にも大きく影響がある⁽³⁾。SiC グリーンシートの製造条件の最適化のため、本研究では2種類の混合 SiC 粉末を用い、SiC グリーンシートの特性に及ぼす原料粉末の影響を検討した。各 SiC グリーンシートの作製条件を表1に示す。製作した一連の素材の原料 SiC ナノ粉末を Fi-NITETM と呼称するが、図6に Fi-NITETM シリーズから異なる条件により作製されたモノリシック SiC の曲げ強度特性及び密度を示す。Fi-NITE-OGS シリーズは Fi-NITE のグリーンシートより製作したモノリシック SiC 材であり、Fi-NITE はラボスケールモノリシック SiC で、グリーンシートで添加されるバインダーや可塑剤が入ってない SiC スラリーをボールミルプロセ

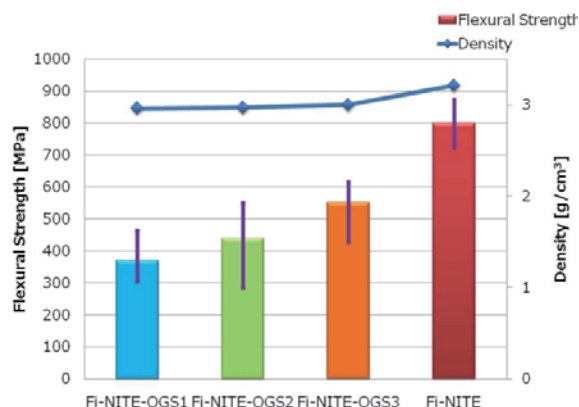


図6 モノリシック SiC の特性に及ぼす原料粉末の影響

スにより混合後に焼結したモノリシック SiC 材料である。Fi-NITE SiC の密度と曲げ強度はそれぞれ 3.2g/cm^3 、 800MPa であり、密度はほぼ SiC の理想密度に近く、曲げ強度的にも優れた特性を示す。Fi-NITE-OGS シリーズでは原料粉末の選択により密度及び曲げ強度が変化するが、Fi-NITE の7割程度まで向上してきている。性能調整のために混合 SiC 粉末調整を実施しているが、モノリシック SiC での曲げ強度特性を向上させるには、各 SiC 粉末のサイズの差が大きい混合粉末 (NP-1+SMP-1) よりサイズの差が小さい混合粉末 (NP-2+SMP-1) を用いる方が効果的である。図7に各モノリシック SiC の3点曲げ試験後の破断面を示す。原料粉末の変更とボールミルプロセスにより凝集粒子の消滅と均質なグレインを得ることができた (図7(c))。

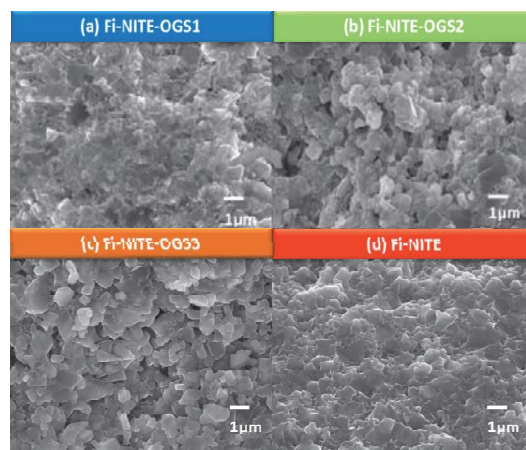


図7 Fi-NITE シリーズの破断面 ; (a) Fi-NITE-OGS1, (b) Fi-NITE-OGS2, (c) Fi-NITE-OGS3, (d) Fi-NITE

現状においては Fi-NITE-OGS3 においても粒界破壊部が多く認められ、主に粒内破壊のみで破断していると考えられる Fi-NITE 材との間には差がある。これらを改善することが Fi-NITE-OGS 材の更なる性能向上のた

めの今後の課題である。

4 おわりに

本研究では NITE-SiC/SiC 複合材料の低コスト、量産化を目指し、中間素材である SiC グリーンシートの製造に関する最適化の検討を行った。シート化技術はおおむね達成されてメートルオーダーのグリーンシートの製造が可能となった。シート品質の最適化において凝集粒子は強度低下の主な原因であり、ボールミルプロセスより短時間で行われるステンレスメッシュによる混合プロセスは凝集粒子の消滅には効果的である。また、原料粉末の変更とボールミルプロセスにより凝集粒子の消滅と均質なグレインを得ることができ、Fi-NITE の約 70%の優れた強度特性持つモノリシック SiC の作製が可能であった⁽⁴⁾。

研究発表等

平成 23 年 10 月 16—21 日の米国サウスカロライナ州 チャールストンにおいて実施された第 15 回核融合材料国際会議 (ICFRM15) において研究発表を行った。また Journal of Nuclear Materials に論文を投稿中である。

文献

- (1) Y Katoh, A Kohyama, T Nozawa, M Sato, SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 587-591.
- (2) A. Kohyama, J. S. Park and H. C. Jung, Advanced SiC fibers and SiC/SiC composites toward industrialization, J. Nucl. Mater., 417 (2011) 340-343.
- (3) Loey A. Salam, Richard D. Matthews, Hugh Robertson, Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in thermoelectric green tapes, Journal of European Ceramic Society, 20 (2000) 1375-1383.
- (4) H-C Jung, H. Kishimoto, J-S Park, A. Kohyama, “Fi-NITE Green Sheets for Nuclear Grade SiC/SiC Large Scale Production”, J. Nucl. Mater., submitted.