



複雑形状SiC/SiC複合材料の近似形状成型に関する研究

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: 柳澤, 博文, 朴, 峻秀, 鄭, 憲採, 香山, 晃, 岸本, 弘立, 幸野, 豊 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009075

複雑形状 SiC/SiC 複合材料の近似形状成型に関する研究

柳澤 博文^{*1}, 朴 峻秀^{*2}, 鄭 憲採^{*2}

香山 晃^{*3}, 岸本 弘立^{*3}, 幸野 豊^{*3}

1 はじめに

炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素マトリックス (SiC/SiC) 複合材料は高温機械特性に優れており、化学的に安定で耐化学薬品・耐酸化特性を有する。また、核融合炉・原子炉のような高速・熱中性子照射環境においても極めて優れた低放射化特性を示す。従って、次世代の航空宇宙およびエネルギー産業用の耐熱構造材料として大いに期待されている⁽¹⁾。SiC/SiC 複合材料の製法は幾つかの手法が開発されているが、いずれも性能又はプロセス上の制約により、実用化まで至っていないのが現状である。近年、香山らにより開発された NITE プロセスは高結晶・化学量論組成の先進 SiC 繊維を用い、SiC ナノパウダーを繊維バンドルに充填させ、液相焼結により固める SiC/SiC 複合材料の新しい製造法であり、緻密で高結晶性の SiC マトリックスが得られ、優れた熱・機械特性を示す⁽²⁾。

近年、航空宇宙・エネルギー産業分野において SiC/SiC 複合材料の実用化期待が高まっており、性能だけではなく実用品として要求される形状・寸法を有する焼結体の近似成型技術の確立が求められている。

本研究では複雑な形状を有する NITE-SiC/SiC 複合材料の近似成型技術を確認すべく、核心技術であるプリフォーム段階での高密度化技術および複雑形状を有する SiC/SiC 複合材料の成型を可能とする擬似 HIP 技術の開発を進めており、その結果を述べる。

2 原材料および実験方法

2.1 原材料

NITE 法に基づく SiC/SiC 複合材料の製造の為に、強化材として高結晶性・化学量論組成の SiC 繊維である Tyranno-SA 3rd (宇部興産製)を用いた。繊維/炭素界面相として PyC 被覆 (東洋炭素)を施した。炭素被覆厚みは $500\text{nm} \pm 50\%$ である。SiC マトリックスの原料として粒径約 30nm の SiC ナノパウダーおよび粒径約 300nm サブミクロン SiC パウダーの混合粉末を用いた。焼結助剤およびバインダーを添加し、濃度を調整した混合粉末のスラリーをドクターブレード (PD-Coater, 横山製作所製)を用いて厚み約 80 μm のグリーンシートを製造した。また、混合粉末を含浸させた Tyranno-SA 繊維を用いてプリプレグシートを製造した。Tyranno-SA 繊維は繊維直径と繊維本数/束の異なる 2 種類が供給されている。本研究では繊維直径 $\phi 10\mu\text{m}$ で 800 本/束の Tyranno-SA が用いられている。また、繊維表面には焼結体における亀裂分散、繊維引き抜けなどの擬似延性をもたらす為に厚さ約 400nm の PyC コート (東洋炭素社)を施した。

2.2 実験方法

SiC/SiC 複合材料の近似成型にはプリフォーム段階での高密度化処理が必須であり、高密度化処理の効果を確認する為に、製造したプリプレグシートを 40×40mm のサイズで切断・積層し、板状の試験片を製造した。また、カーボン心棒へ短尺に切断したプリプレグシートを軸方向に対して ± 30 度にずらし、貼り付け、チューブ状のプリフォームを製造した。製造した板・チューブ状のプリフォームは真空密封処理を行った後、

*1: グンゼ株式会社

*2: 株式会社エネテック総研

*3: 環境・エネルギーシステム材料研究機構

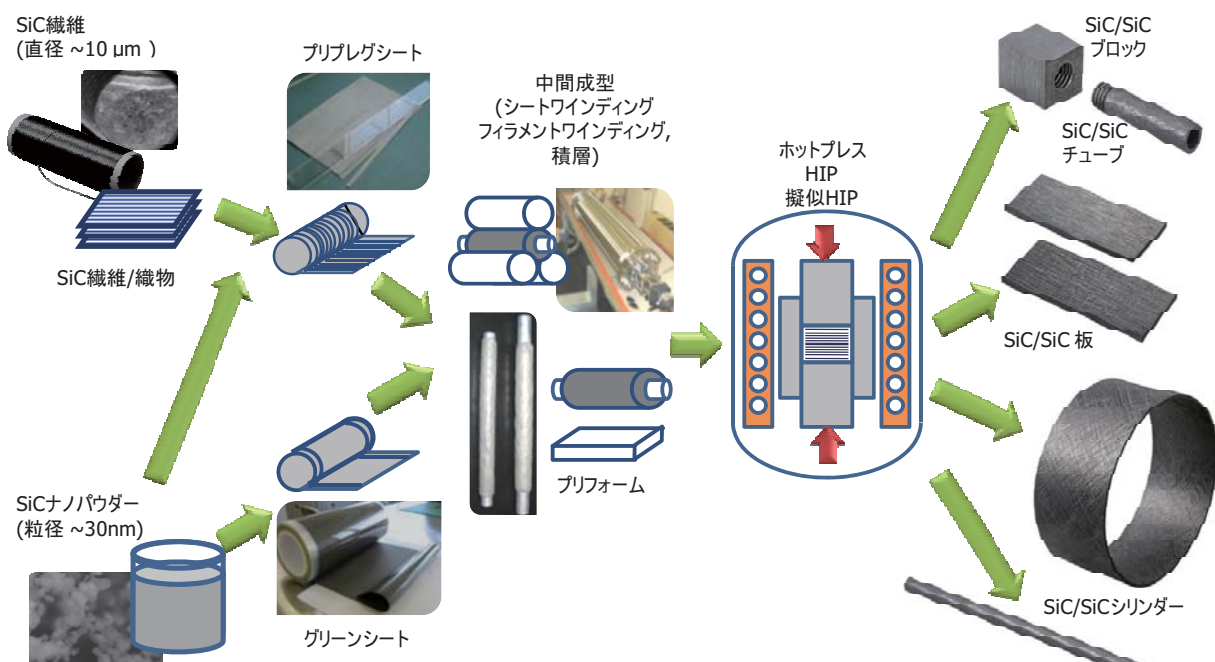


図 1 NITE プロセスによる SiC/SiC 複合材料の製造概念図

室蘭工大の温間静水圧加圧装置(Warm Isostatic Press、WIP)へ掛け、最大温度 95℃、加圧力 17MPa で 1 時間処理を行った。高密度化処理を行った板上のプリフォームは小型ホットプレス(富士電波工業製、最大加圧力 5tonf)を用いアルゴン雰囲気、最大温度 1800℃～1900℃で 10～20MPa の圧力を掛け焼結させた。またチューブ状のプリフォームの焼結には流動性の高い固体粉末を高温での圧力媒体とする擬似 HIP 技術を駆使し、焼結を行った。NITE プロセスにおけるプロセス概念図を図 1 に示す。其々の試験片はアルキメデス法で密度を測定しており、FE-SEM(JSM-6700F、JEOL)で微細組織観察を行った。

3 実験結果と考察

3.1 高密度処理の影響

プリプレグシートを 40mm×40mm に切断し、積層したプリフォームの WIP 処理前後の写真を図 2 に示す。炭素被覆 SiC 繊維はバンドルが 800 本の糸で出来ており、全体的に幅約 0.8mm、厚さ約 0.25mm の楕円型に見える。1mm ピッチで強化繊維を並べているプリプレグシートでは糸の糸配列状況に従い、凸凹となっており、不均一な厚みに成り易い。このような凸凹はプリプレグシートを重ねるとプリプレグシート層間の大きい空間を作り出し、プリフォームの嵩が大きくなる原因となる。

WIP を用いて、温間加圧を行うと、バンドル間の隙間が完全になくなっており、繊維バンドル内部でも SiC

前駆体が詰まっており、微細気孔およびクラックなどが消えている事が分かる。

結果、WIP 前では厚み 12mm 近くの分厚いプリフォームが WIP 後には厚み 4mm 近くまで減っており、体積が 1/3 まで減少しており、高密度プリフォームとなっている事が分かる。

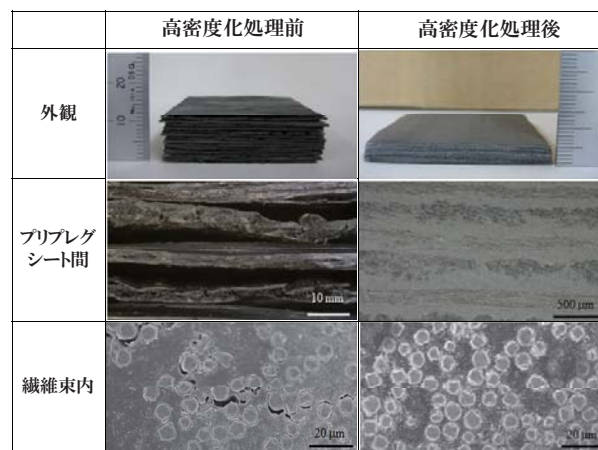


図 2 高密度化処理前後のプリフォームの様子

同素材をホットプレスで高温高压で焼結させた板材の密度と組織写真を図 3 に示す。高密度化処理を行った板材の密度は焼結条件により少々異なるが、高密度化処理を行っていない比較材に比べて高い密度となっており、緻密な微細組織を有している事が分かる。

高密度化処理を行う事で、プリフォーム段階でのマクロ・マイクロ気孔の除去だけではなく、焼結体の緻

密化・結晶化を促し、高密度焼結体が得られる事が分かった。

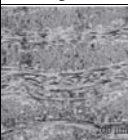
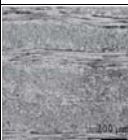
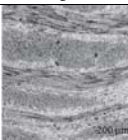
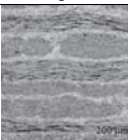
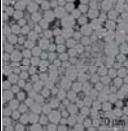
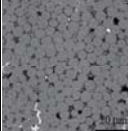
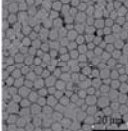
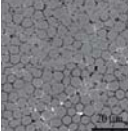
	低圧力成型(成型圧力:10 MPa)		高圧力成型(成型圧力:20 MPa)	
	高密度化処理なし	高密度化処理あり	高密度化処理なし	高密度化処理あり
密度	2.76 g/cm ³	2.82 g/cm ³	2.97 g/cm ³	3.00 g/cm ³
プリプレグ シートの 積層構造				
繊維束内				

図3 焼結体の微細組織・密度に及ぼす
高密度化処理の影響

3.2 チューブプリフォームの製造および擬似 HIP

単純形状板材における実験結果をベースとして、原子力発電において、SiC/SiC 複合材料の適応可能性が一番高い燃料被覆管の製造を目標とし、内径φ10mm、肉厚1mmの細いチューブの製造を試みた。
手作業により制作したチューブプリフォームには長さ方向で若干凸凹があり、一定な直径ではないが高密度化処理前に約Φ18mmであり、高密度化処理後には約φ16mmとなり、約30~40%程度の体積減少があった。高密度化処理前後のプリフォームの様子を図4に示す。



図4 高密度化前後のチューブプリフォームの様子

高密度化処理を行った後、擬似 HIP (P-HIP, Pseudo-Hot Isostatic Press) を実施した。擬似 HIP は基本的に1軸方向での加圧のみで焼結を行うホットプレスをそのまま利用し、カーボンモールドの内部に流動性の高い固体粉末を充填させ、その固体粉末を圧力媒体としその流動性を利用し垂直方向での力を静水圧に変え、焼結体へ力を掛ける手法である。不活性ガスを圧力媒体とし、高温で静水圧を掛ける HIP プロセスに比べて、真

空密封を必要とせず、安価なプロセスである。

図5に高密度化処理有り無し2種類のチューブプリフォームを焼結させた SiC/SiC チューブの様子を示す。高密度化処理を実施していない焼結体では最終段階での過度な体積収縮により外側のプリプレグシートが変形し皺を作っている事が分かる。一方、高密度化処理を実施した焼結体では円い状態をそのまま維持しながら焼結されている事が分かる。

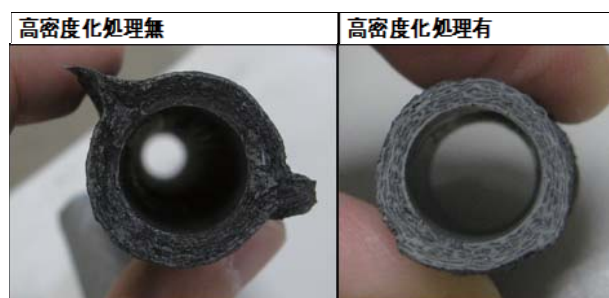


図5 高密度化処理無と有のチューブ焼結体の様子

4 おわりに

先進 SiC/SiC 複合材料の工業化の為に、実用部材として要求される複雑形状部材の製造に欠かせない近似成型技術に関する検討を行った。近似成型には緻密に作製されたプリフォームの製造および焼結段階での静水圧成型技術の確立が必須であり、プリフォームの高密度化プロセスとしては温間静水圧プレスを採用し、そのプリフォームの高密度化効果を確認した。また、流動性の高い固体粒子を圧力媒体とする擬似 HIP 法を用い、チューブプリフォームの熱間静水圧加圧による緻密化・結晶化を試みた。高密度化処理および擬似 HIP 技術により、繊維強化構造の乱れのない健全な組織を有するチューブ状 SiC/SiC 複合材料の製造に成功した。

文献

- (1) R.Naslain, Desig, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, Composites Science and Technology, Vol. 64, (2004), p155-170
- (2) Y.Katoh et al., Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process, fusion Engineering and Design, Vol 61-62, (2002), p723-731