



## SiC/SiCターゲット用新製造プロセスの検討

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: 2019-03-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 朴, 峻秀, 香山, 晃, 岸本, 弘立, 中里, 直史, 神田, 千智, 早坂, 大輔, 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/10258/00009767">http://hdl.handle.net/10258/00009767</a>

# SiC/SiC ターゲット用新製造プロセスの検討

朴 峻秀<sup>\*1</sup>, 香山 晃<sup>\*1</sup>, 岸本 弘立<sup>\*1</sup>, 中里 直史<sup>\*1</sup>, 神田 千智<sup>\*1</sup>, 早坂 大輔<sup>\*1</sup>,

青木 正治<sup>\*2</sup>, 牧村 俊介<sup>\*3</sup>, 的場 史朗<sup>\*3</sup>

## 1 はじめに

素粒子科学研究におけるミュオン, パイオン, 中性子, ケイオン等の様々な二次粒子の生成は, 陽子加速器の利用が必須不可欠であり, 高精度の実験の為に, 高強度化が進んでいる.

加速器ターゲットで発生した二次粒子を効率的に輸送する為には高密度元素からなる材料が適するが, 原子番号の大きな金属材料は陽子ビームにより大きな熱と放射線を発生する.

更に, 標的上のビームによる発熱密度が高くなることによって標的材料の耐熱温度を超えてしまうので, 回転標的方式や液体金属標的を採用する必要がある.

そのために, 加速器ターゲット材料として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, 酸化により放射性物質が飛散される恐れがある.

一方, 炭化ケイ素 (SiC) は C より高密度である事と, 非常に優れた耐熱性と低放射化特性を併せ持っており, 加速器ターゲットとして非常に有望な材料である. 本学 OASIS では SiC マトリックスを SiC 長繊維で補強し, 強靱化した 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を問わず注目されている.[1-4]

加速器においては, 加速器自体のスペックのみならず, 使用目的によって様々な形状・寸法・性能を有するターゲットが求められている.

SiC/SiC 複合材料は SiC 自体が難焼結性セラミックス

ら繊維強化構造に配慮する必要がある. この為, 非常にである事と, SiC 長繊維を強化材として用いている事が精密で複雑な製造プロセスが適用されており, 複雑形状を有する部材の製造および製造コスト低減には限界がある.

本プロジェクトにおいては, 加速器ターゲットとして要求される性能・形状・寸法を満たす SiC/SiC 複合材料製造技術の一つとして, 既存の長繊維ではなく, 長さ 3~10mm 程度の短繊維を強化材として用い, ランダムな繊維強化構造を持ち, 近似形状成型に適した新しい製造プロセス開発を行って, 本編ではその成果を述べる.

## 2 実験方法

### 2.1 短繊維 SiC/SiC 複合材料

1970年代に開発された SiC 長繊維は, 耐熱性向上を目指して, 結晶性および純度を高める製造プロセス改善が行われ, 現在では 1800°C 級の耐熱性を有する SiC 長繊維まで開発されている. SiC 繊維強度は 2GPa~3GPa 程度の高強度を示す. これらの SiC 長繊維を用い SiC/SiC 複合材料は繊維強化方向においては 300~500 MPa 程度の高強度を示す. 但し, 非主軸方向では必然的に弱く, 実際の実用部材では繊維強化構造に細心な注意を払った材料設計が必要である. 製造プロセスにおいても厳密な繊維強化構造の制御が必要である. 一方, 長繊維を短く切断し, ランダムにマトリックス中に分布させた短繊維強化複合材料は一般的に厚さ方向 (Z 軸) を除いて, 繊維はランダムに配置されている事から, 材料設計・製造プロセスが非常に簡単になり, 製造コストが安くなるメリットがある. 但し, 短繊維強化複合材料における課題は短繊維同士の絡み合いによりマトリックス中に均質に分散させ難く, 繊維体積率を上げる事も困難である.

これらの問題を解決する手段として, SiC 繊維を SiC マトリックス原料となるスラリーに含浸・乾燥させ, 一定量の SiC マトリックスを予め含ませているプリプレ

\*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

グシートを短く切断した短繊維プリプレグシートを出発原料とする新しい製造プロセスを開発した。図1に短繊維 SiC/SiC 複合材料の概略製造プロセスを示す。

強化繊維は高結晶性・化学量論組成の SiC 繊維 (Cef-NITE™, GUNZE LIMITED) を用いた。SiC 繊維と SiC マトリックス間の界面 (F/M 界面) として数百 nm 程度の熱分解炭素 (PyC) を繊維表面に被覆している。繊維直径は約 10 μm であり、繊維 500 本が一束になる。SiC マトリックス原料となる混合スラリーは酸化物系焼結助剤とバインダーを含む SiC 粉末を有機溶剤に均質分散・混合させた物である。

PyC 被覆した繊維を混合スラリー槽に通し、一定量のマトリックス成分 (約 45-55 wt%) になるように混合スラリーをくっ付け、乾燥させてプリプレグシートを作製した。繊維束同士の間隔 (ピッチ) は約 1mm 程度である。得られたプリプレグシートを短く切断し、短繊維プリプレグシートを得た。短繊維 SiC/SiC 複合材料の物性に及ぼす繊維長さ効果を調べる為に、切断長さは ~5 と 10mm の 2 条件で準備した。

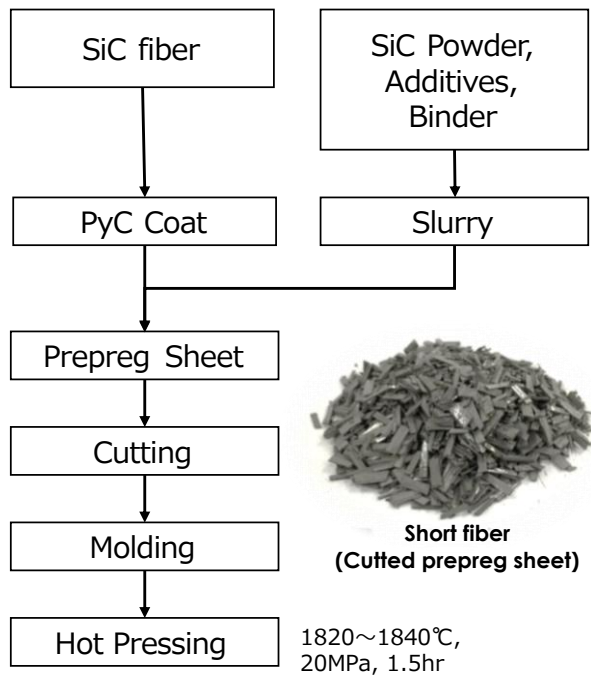


図1 短繊維 SiC/SiC 複合材料の製造プロセス

準備した短く切断した短繊維プリプレグシートをカーボンモールドにランダムに充填させた後、ホットプレス (最大加圧力 5tonf, 富士電波工業製) を用い高温・高圧で焼結させ、板状 (長さ 40×幅 40mm) の短繊維 SiC/SiC 複合材料を作製した。ホットプレス雰囲気は真空中、ホットプレス圧力は 20MPa である。焼結時間は 1.5

時間、焼結温度は 1820°C~1840°C である。焼結後に焼結度合及び曲げ強度を測定する為に、幅 3mm×長さ 26mm×厚み 1.2mm になるように精密切断機を用いて加工を行った。

密度測定はアルキメデス法により行っており、3 点曲げ試験は万能試験機 (Type 205R, インテスコ社製) を用いて実施した。3 点曲げ試験ジグの下部スパーンは 16mm であり、試験速度は 0.5mm/min である。表 1 に短繊維 SiC/SiC 複合材料の製造条件及び得られた物性 (密度及び曲げ強度) を示す。微細組織は FE-SEM (JSM-6700F, JEOL 社製) を用いて行った。

表 1 短繊維 SiC/SiC 複合材料の製造条件及び物性

ID	焼結温度	繊維長さ [mm]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	3点曲げ強度 [MPa]
	[°C]			
SF1	1820	5	2.82	117
SF2	1830	3~5	2.76	96
SF3		10	2.87	135
SF4	1840	3~5	2.88	99
SF5*		5	2.94	100

\* SF5はSF4の再現実験

## 2.2 近似形状成型

短繊維 SiC プリプレグシートを短繊維 SiC/SiC 複合材料の中間素材として用いるメリットは予め繊維に SiC マトリックス成分を付着させた事により、繊維同士の間隔を防ぎ、SiC 繊維体積率を一定に管理できる事だけでなく、ペレットのような形をした短繊維 SiC/SiC 複合材料を金型に充填させるだけでプリフォームを準備が出来かつ、繊維強化構造を厳密に制御する必要がない事である。これは多様な形状・寸法を有する実用部材の近似形状成型に非常に大きいメリットになり得る。図2に短繊維プリプレグシートを用いたドームの形をした短繊維 SiC/SiC 複合材料のプリフォーム製造及び擬似 HIP による焼結過程を示す。金型に短繊維プリプレグシートを充填・簡易プレスし、プリフォームを得たのち、プリフォームをカーボンモールドに移し、プリフォームの内側にはカーボン粉末を充填した。ホットプレスは基本的に上下一軸加圧のみ可能であり、板材ではない限り複雑形状を有するプリフォームの焼結には適用できない。今回の短繊維 SiC/SiC 複合材料の焼結に用いた加熱・加圧方式は擬似熱間等方圧プレス (Pseudo-HIP) と呼ばれる方式である。これは高温で安定な個体粉末 (ここではカーボン粉末) を圧力媒体と

して用いる事により,上下方向の圧力を等方圧に変換させて焼結させる手法である.本研究では技術実証として,擬似 HIP を適用し外径φ40mm,内径Φ38mm,長さ50mmのドーム型短繊維 SiC/SiC 複合材料を製作した.

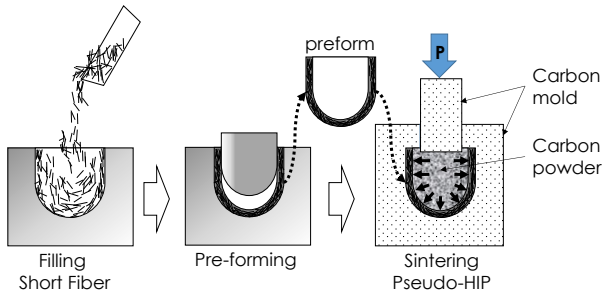


図2 短繊維プリプレグシート及び擬似 HIP によるドーム型 SiC/SiC 複合材料部材の製造プロセス

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 焼結温度の影響

図3に試作した板状の短繊維 SiC/SiC 複合材料 (ID: SF2) の外観を示す.試験片の表面にはランダムに配列された短繊維プリプレグシートに起因する独特な模様が確認できる.

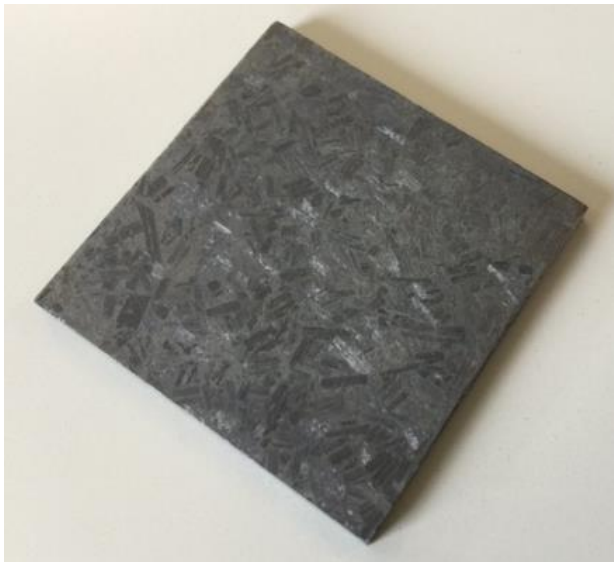


図3 短繊維 SiC/SiC 複合材料の外観 (長さ5mmの短繊維プリプレグシート使用)

短繊維の長さ及び製造温度を変数として,製造条件の最適化を行った.図4に長さ~5mmの短繊維プリプレグシートを用い,1820℃から1840℃まで温度を変えな

がら焼結させた複合材料の密度と曲げ強度を示す.

低い温度で焼結させた試験片 (SF1) の曲げ強度は117 MPa で他の試験片に比べて若干高い.密度に関しては1840℃で焼結させたSF4 と SF5 が  $2.9 \text{ g/cm}^3$  前後として高い数値を示しているが,1830℃で焼結したSF2 試験片の場合は1820℃焼結させたSF1 に比べて若干低い密度 ( $2.76 \text{ g/cm}^3$ ) を示している.

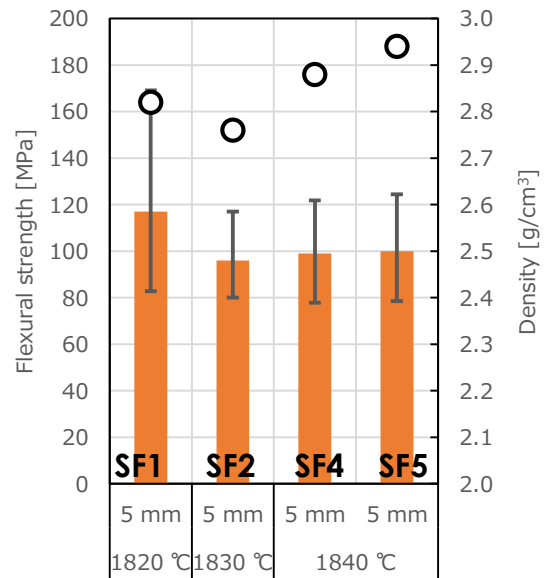


図4 短繊維 SiC/SiC 複合材料の密度・曲げ強度に及ぼすホットプレス温度の影響

図5に異なる温度で焼結させた短繊維 SiC/SiC 複合材料の微細組織を示す.曲げ試験後の破断面では亀裂が大きく偏向する等の SiC/SiC 複合材料特由の複雑な破壊挙動が全ての試験片において確認出来た.繊維バンドル及び繊維を拡大した写真を見ると,1820℃,1830℃で焼結させた複合材料(SF1 と SF2)では繊維バンドル間の SiC マトリックス部及び繊維バンドル内部において巨視・微細気孔が残存している事がわかる.1840℃で焼結させた試験片(SF4 と SF5)には,繊維束内で微細気孔は残っているものの,繊維バンドル間の SiC マトリックスにおける巨視気孔は殆ど消えている.以上より,焼結温度の増加に伴い緻密化進んでいる事がわかる.これは,図4の密度測定結果とも合致する結果であるが,焼結温度上昇により F/M 界面層の損失も起こっており,低い曲げ強度の原因の一つと考えられる.

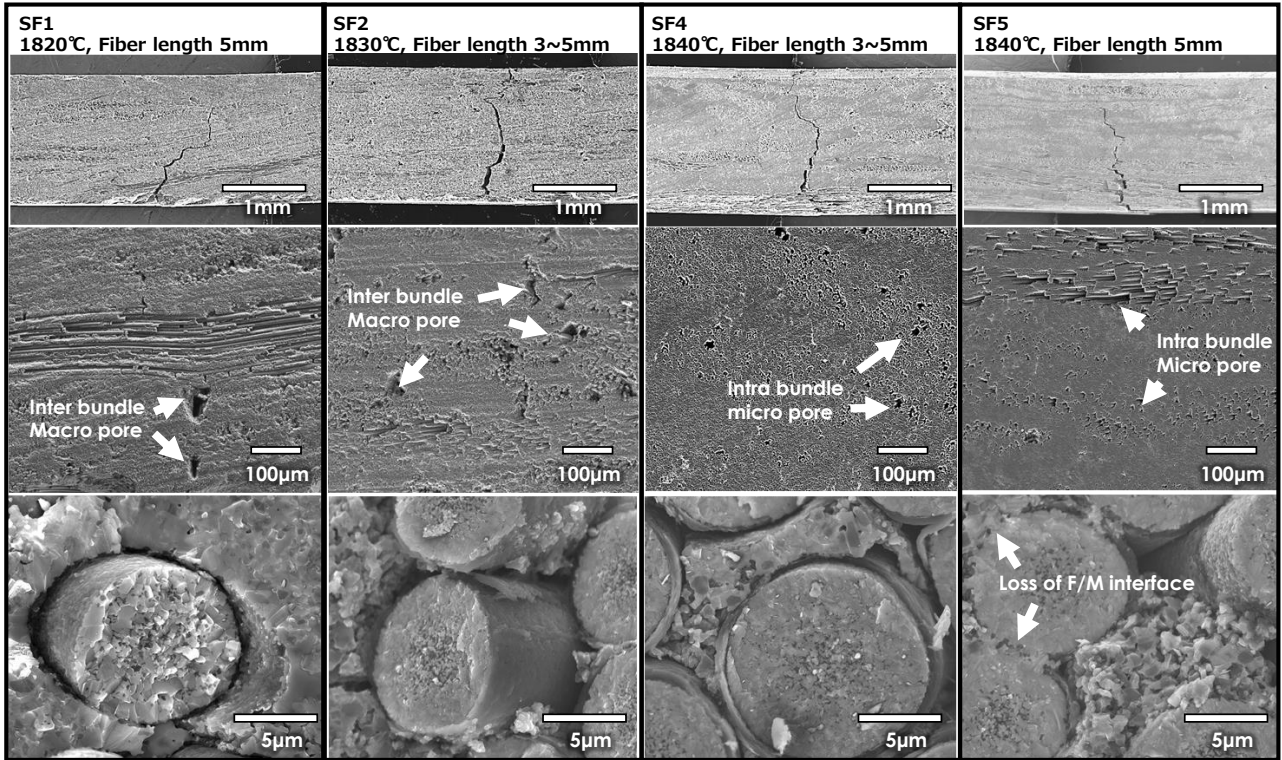


図5 異なる焼結温度で作製した短繊維 SiC/SiC 複合材料の微細組織 (繊維長さ~5mm)

### 3.2 繊維長さの影響

図6と7に同一焼結温度(1830°C)で作製した短繊維 SiC/SiC 複合材料の繊維長さや密度・曲げ強度との相関及び微細組織を示す。短繊維長さ増加に伴い、曲げ強度及び密度も増加する結果となった。一般的に強化繊維の長さが長くなる事に連れて、より長い亀裂偏向を含む複雑な破壊挙動・強靭化が期待出来る。

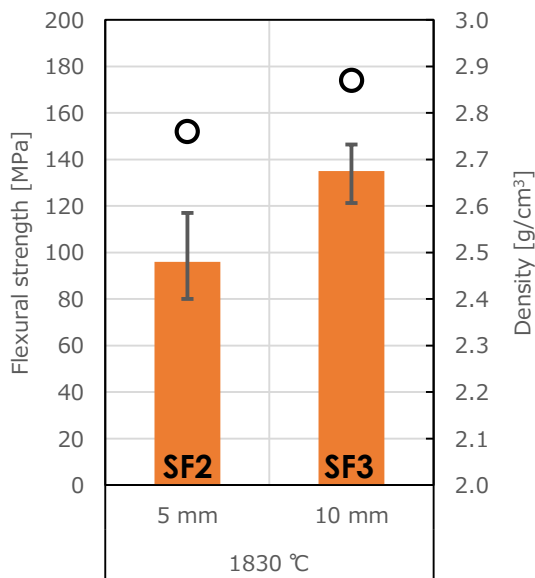


図6 繊維長さや密度・曲げ強度との相関

しかしながら、図7の微細組織観察結果においては、顕著な差は確認出来ない。なお、繊維長さが長くなる事に連れて、強化構造の不均質が増える可能性もあり、最適な繊維長さに関しては追加的検討が必要である。

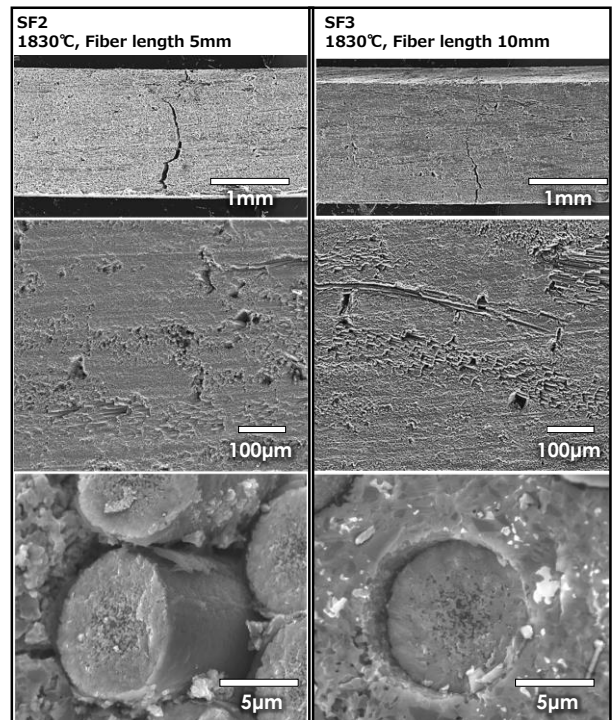


図7 繊維長さの異なる短繊維 SiC/SiC の微細組織

### 3.3 擬似 HIP による短繊維 SiC/SiC 複合材料の 近似形状成型

上記、板状の短繊維 SiC/SiC 複合材料を用いた検討結果に基づき、複雑形状（ドーム型）を有する短繊維 SiC/SiC 複合材料の試作を行った。（図 8）上下一軸のみのホットプレスを用いているにも関わらず、当初目標とした形状・寸法を有する短繊維 SiC/SiC 複合材料を製作出来た。SiC マトリックス中の欠陥（巨視・微細気孔）も殆ど観察されず、繊維と F/M 界面層も健全である事を確認した。SiC 繊維は延性・塑性を持たないセラミックスであり、長繊維を用いる SiC/SiC 複合材料の製作では繊維同士の拘束により、焼結過程での焼結体全体の体積変化に追従した SiC 繊維位置変化は制限される場合があるが、短繊維では技術的難関はなく、大型加速器向けのターゲット製造も可能である。

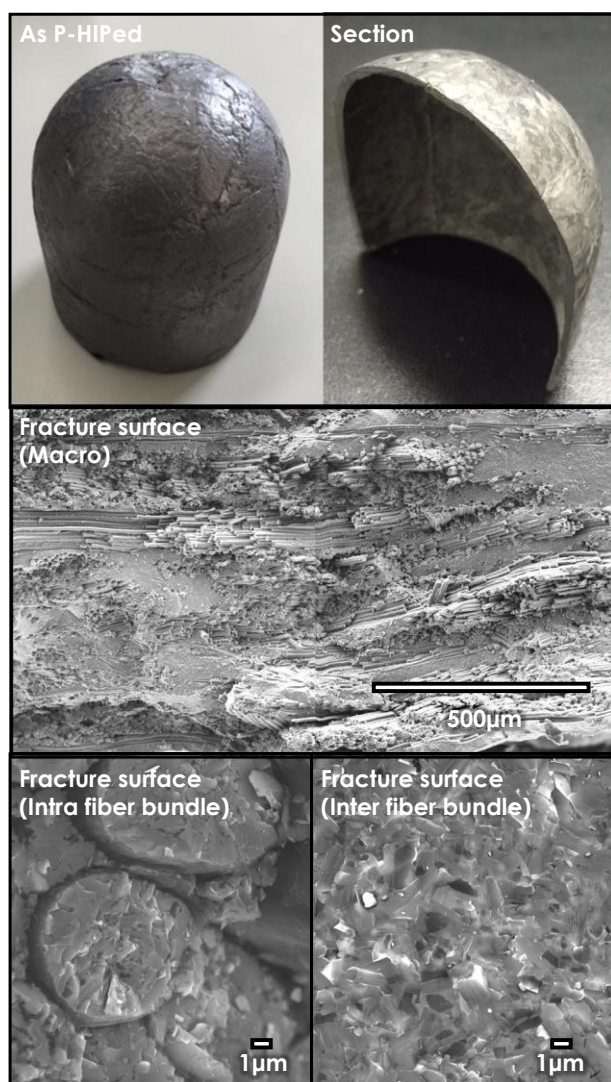


図 8 擬似 HIP により作製したドーム型短繊維 SiC/SiC 複合材料の外観と微細組織

### 4 おわりに

加速器ターゲットの要求条件に合わせた様々な形状・寸法を有する SiC/SiC 複合材料の製造方法に関する研究を行った。従来の技術的課題を解決した短繊維プリプレグシートを採用する事で短繊維 SiC/SiC 複合材料の製作に成功した。擬似 HIP 手法を用いる事で複雑形状品のニアネットシェイプ成型も可能である事を示した。今回開発した製造プロセスは工程が簡単で大型化・量産化にも適しており、加速器ターゲット適用に向けた設計・評価を進めている。

### 文 献

- (1) A. Kohyama, M. Singh, H.T. Lin and Y. Katoh Ed., Advanced SiC/SiC Ceramic Composites Ceramics Transactions 144, American Ceramic Society, 2002
- (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 61-62, 2002, p723-731
- (3) A. Kohyama et al., Advanced SiC fibers and SiC/SiC composites toward industrialization, Journal of Nuclear Materials 417 (1-3), 2011, p340-343
- (4) J.S. Park et al., Efforts on large scale production of NITE-SiC/SiC composites, Journal of Nuclear Engineering 367-370 (A), 2007, p719-724