

## B08 航空・宇宙分野への実用化を目指す NITE-SiC/SiC 複合材料の現状

### Present Status of NITE-SiC/SiC Composites for Aero-Space Application

朴 峻秀 (室蘭工業大学), 香山 晃 (京都大学),

柳谷 絵里 (株式会社 NITE), 米本朋弘 (金属技研株式会社)

Joon-Soo Park (Muroran Institute of Technology), Akira Kohyama (Kyoto University),

Eri Yanagiya (NITE Corporation), Yonemoto Tomohiro (Metal Technology Co. Ltd.)

#### 1. はじめに

炭化ケイ素(SiC)は炭素(C)とケイ素(Si)で出来た化合物であり、軽量(理論密度 3.21 g/cm<sup>3</sup>)で、優れた耐磨耗、耐酸化、高温強度、低放射化特性等の多くの魅力的な特性を備えている事から、航空宇宙およびエネルギー分野への応用が大いに期待されたが、SiC 単体は基本的に脆性的なセラミックスであり構造材料としての利用は制限されてきた。1970 年代後半、東北大学(故)矢島教授らにより有機ケイ素ポリマー(Polycarbosilane, PCS)から細くてしなやかな炭化ケイ素繊維を製造する技術が開発された事により、炭化ケイ素繊維と炭化ケイ素マトリックスを複合化により強靱化を図った炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素マトリックス (SiC/SiC) 複合材料の開発が始まった。[1, 2]

当初、SiC/SiC 複合材料は化学気相浸透法 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)、ポリマー含浸焼成法 (Polymer Infiltration and Pyrolysis, PIP)、反応焼結法 (Melt Infiltration/Reaction Sintering, MI/RS) の何れか、又は前記の複数プロセスのハイブリッドした手法が用いられてきたが、それぞれに一長一短があり、用途は限定されていた。[3-5]例えば、CVI 法は高純度で結晶性の高い特徴があるが、気孔の抑制は困難であり、大型・複雑形状での製造限界はコスト上昇とともに特性劣化を伴い実用化における大きな障害となっている。SiC マトリックスの原料として SiC 繊維製造と同様に SiC 前駆体ポリマーを用いる PIP 法はプロセス自体は単純であるが、原料ポリマ

ーの熱分解による SiC の形成が基本であり、一定の密度まで上げる為には、原料ポリマーの含浸・焼成を 10~20 回も繰り返す必要があり、完全に空孔を抑制することは困難であり、結晶構造欠陥が多くなることも問題である。MI/RS 法は SiC マトリックス原料として SiC 粉末と炭素を含ませたプリフォーム中に熔融 Si を浸透させ、炭素と反応させる事で SiC を作る手法であり、比較的短時間で高密度の SiC/SiC 複合材料製造が可能であるが未反応炭素・Si が組織中に残留し特性劣化の原因となる。また、プロセス過程での SiC 繊維劣化も問題である。

これらの問題点を克服できる新しいプロセスとして SiC の製造に用いられてきた液相焼結法を高度化する検討が進められてきたが、1800°C級の耐熱性を有する高結晶性・化学量論組成の SiC 繊維(例え、Hi-Nicalon Type-S、Tyranno-SA、Cef-NITE、Sylamic、Sylamic i-BN 等)と高純度の SiC ナノ粉末が開発されたことを背景に新規のプロセスが考案された。京都大学香山教授(当時)らにより開発された国際特許である NITE (Nano-Infiltration and Transient Eutectic phase) プロセスは酸化物系助剤を含む SiC 微粒子を SiC マトリックス原料とし、高温・高圧で焼結し、遷移液相(形成された液相が成分元素の拡散によりプロセス初期において固化する特性を有する)を利用する事で緻密で高結晶性の SiC/SiC 複合材料を製造する手法である。[6]この手法は液相焼結法の問題点であった液相の利用を限界まで少なくし、かつプロセス初期に液相を消失させ、固相焼結により非常に短時間、かつ低圧力で高性能の SiC/SiC 複合材料

を製造出来るメリットがあり、一般的な強度のみならず、ヘリウム・水素ガスを用いたテストでは金属並みのガス機密性を有している事が示された。当初は複雑形状を有する実用部材の製造での欠陥制御の難しさが障害であったが、新しい乾式中間素材の採用と熱間等方圧プレス（Hot Isostatic Press, HIP）、擬似 HIP（Pseudo-HIP, P-HIP）を適用する事で複雑形状を有する NITE-SiC/SiC 複合材料の近似形状成型も可能となり、寸法や形状に基本的に依存しない卓越した製造プロセスが構築された。[7-13]図 1 に NITE プロセスの流れ図及び NITE プロセスにより製造された SiC/SiC 複合材料製部材の例を示す。

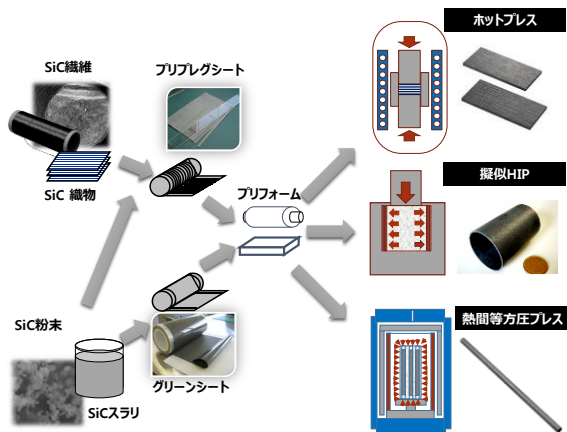


図 1 NITE 法のプロセス概要と NITE-SiC/SiC 複合材料の例

現状では文部科学省・経産省の大型研究により原子力用の燃料被覆管をはじめとする炉心材料の連続製造プロセスのプロトタイプも完成し、実用化へ向けた一歩が大きく踏み出されている。

## 2. NITE-SiC/SiC 複合材料の基本特性

SiC 長繊維で SiC を強化する複合材料である SiC/SiC 複合材料は繊維構造の制御と、界面構造の制御、ならびにマトリック構造の制御により異方性を含む多くの特性を設計して製造できるという魅力があり、航空宇宙・原子力をはじめとして極限環境での用途を目指す材料としては無限の可能性を秘めた先進材料といえる。ここでは NITE 法により製造された SiC/SiC 複合材料の基本特性についていくつか

の例を示す。ここで示された特性は材料特性の限界値や現状での上限を示すものではなく、あくまでも代表的な製品の特性を示すものである。

図 2 は一方向強化したプリプレグシート(中間素材)を積層することにより 2 方向強化構造を制御した積層複合材料の曲げ強度の例である。図 2 では平板の 3 点曲げ強度を示しており、繊維強化要素の曲げに対する有効成分の減少に伴い、強度は低下しているが、十分に高い特性の得られていることが示されている。

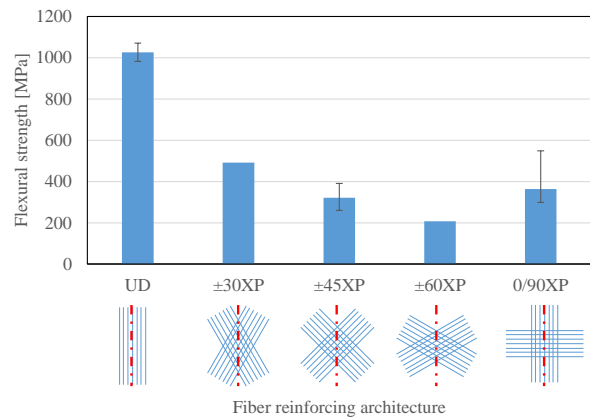


図 2 NITE-SiC/SiC 複合材料の曲げ強度と繊維強化構造との相関

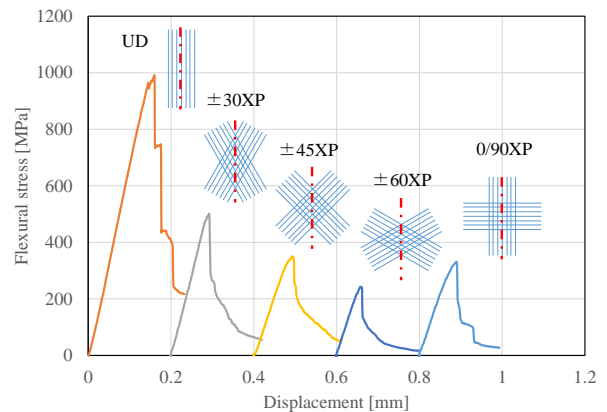


図 3 繊維配向角度の異なる NITE-SiC/SiC 複合材料の曲げ応力-変位曲線の曲げ応力-変位曲線

図 3 は図 2 で示した曲げ試験における応力-変位曲線を示しており、いずれに繊維配向においても高い擬延性が示されており、セラミックの課題である脆性の克服が繊維強化により達成されていることがわ

かる。図4はこのような特性が実現する機構を示すものであり、曲げ試験による破壊(亀裂進展)が繊維間での亀裂の形成-伝播-停止とこの間での亀裂の偏向の繰り返しにより高いエネルギー消費につながり、見かけの延性が得られていることがわかる。

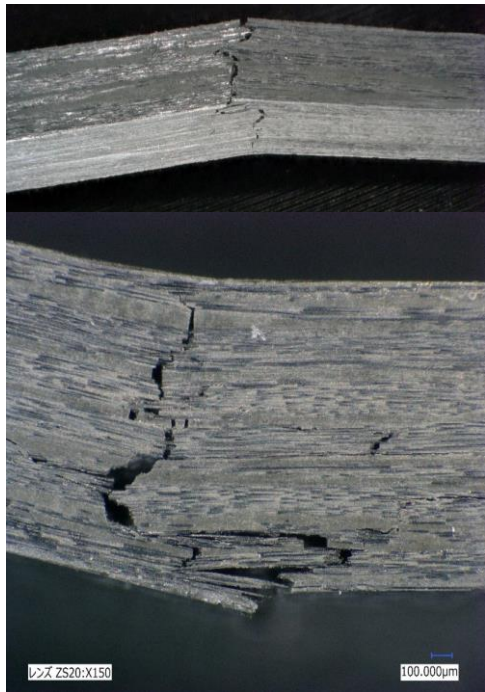


図4 曲げ試験後のNITE-SiC/SiC複合材料の破壊様子

セラミック材料には基本的に金属材料に見られる高い延性の機構は存在できず、繊維強化による亀裂進展の制御により見かけの延性を出すことが期待されており、ここで示す材料においてはこのような機構の発現していることがわかる。

### 3. NITE-SiC/SiC 複合材料の熱衝撃及び熱サイクル環境での評価

SiC/SiC 複合材料の航空宇宙での応用における最大の魅力は高性能ジェットエンジンやロケットへの利用であり、求められる重要な特性の一つに幅広い温度範囲での大きな熱衝撃や熱疲労に対する耐性であり、過去の実験によっても NITE-SiC/SiC 複合材料の熱衝撃及び熱サイクル環境での卓越した性能は確認されてきた。しかし、最近の新しい試験方法での高性能 NITE-SiC/SiC 複合材料の熱衝撃及び熱サイクル環境評価により、さらに優れた特性が確認されたので以下に結果の概要を示す。

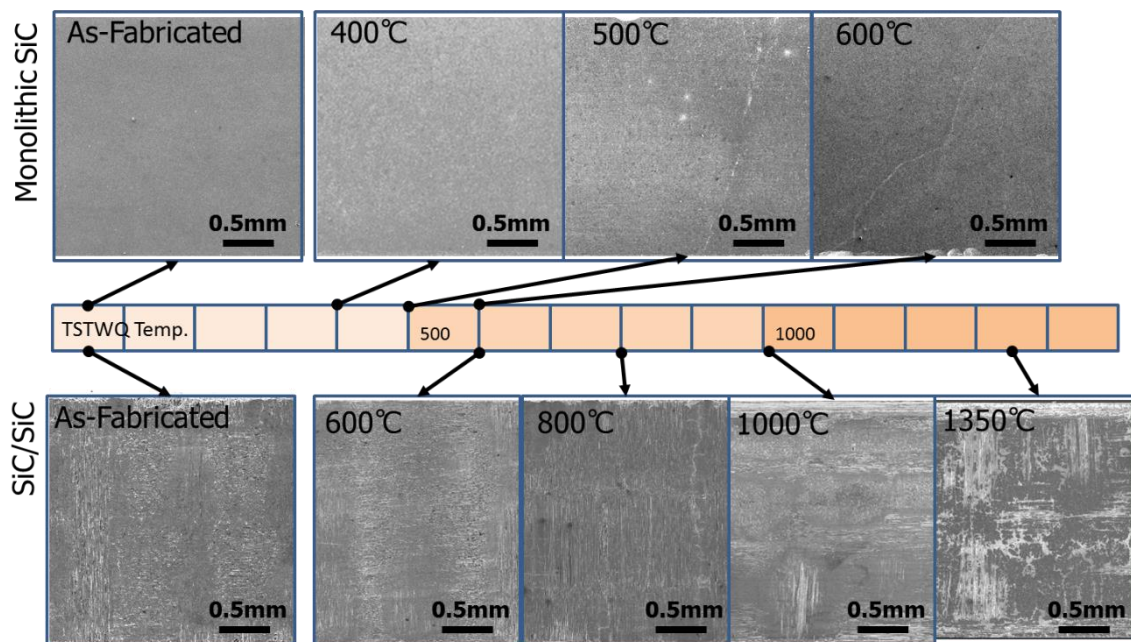


図5 熱衝撃温度差と表面状態の変化



耐熱衝撃試験は管状炉によって最高 1350℃まで 15 分間加熱した試料を水中に落下させ急速冷却を行う水冷却熱衝撃試験（Thermal Shock Test by Water Quenching : TSTWQ）である。供試材の寸法は JIS R1648 の 3t x 4w x 36l mm を参考にして 2/3 サイズの 2t x 2.7w x 24l mm の短冊試験片を用いた。

TSTWQ 試験後、デジタルレーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析によって表面形態および化学組成を検討し、セラミック材料の JIS 標準試験方法で室温 3 点曲げ試験を行い試験した。

モノリシック SiC と SiC/SiC 複合材料のいずれに試験片においても、今回の試験温度範囲では熱衝撃による試験片の破損は認められなかった。図 5 に TSTWQ 試験後の表面状態の変化一覧を示す。モノリシック SiC では 400℃までは変化は確認されず、500℃から小さな表面クラックが発生し、600℃では複数の亀裂のつながりが観察された。SiC/SiC 複合材料では 800℃までは変化は確認されず、1000℃では試料の一部から繊維周辺のマトリックスが剥離しており、1350℃では剥離が顕著になっていた。

図 6 に 1000℃の TSTWQ 後の亀裂形成の状況を示す。亀裂は試験片を横断して形成されているが、脆性的な亀裂ではなく、内側の繊維束内での亀裂停止や、亀裂の偏向が認められ、亀裂進展のエネルギーは、複雑な破壊挙動によって吸収され、熱衝撃による大きなエネルギーに対しても十分な破壊抵抗を有する事がわかる。

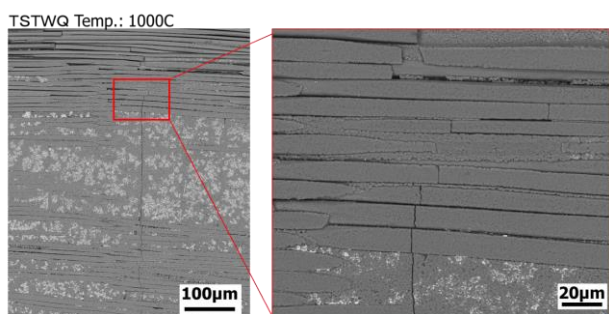


図 6 SiC/SiC 複合材料の 1000℃からの TSTWQ 試験後の亀裂形成

図 7 は SiC/SiC 複合材料の熱衝撃試験後の 3 点曲げ試験結果であり、600℃までの TSTWQ では強度劣化は認められない。中温領域では、擬延性挙動がより明確になり、一方、強度はわずかに低下した。高温領域では、擬延性が低下し、強度も低下した。しかし、1350℃からの熱衝撃試験によっても 30%程度の強度は維持していることと、擬延性が認められること NITE-SiC/SiC 複合材料の優れた耐熱衝撃特性を示すものである。

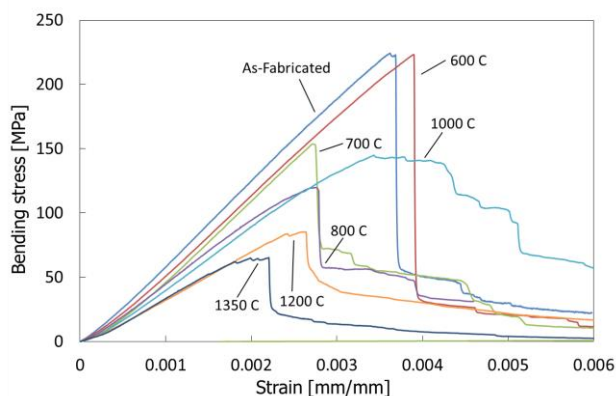


図 7 SiC/SiC 複合材料の熱衝撃試験機後の 3 点曲げ試験結果

#### 4. NITE-SiC/SiC 複合材料の耐熱疲労特性

水冷法による繰返し熱衝撃試験による評価を行った。試料の一つは初期の NITE 複合材料であり、MHI 長崎事業所での熱サイクル試験において図 8 に示されるように 1350℃からの 100 回の急冷サイクルテストにより損傷がなく、強度劣化も認められなかった試料である。

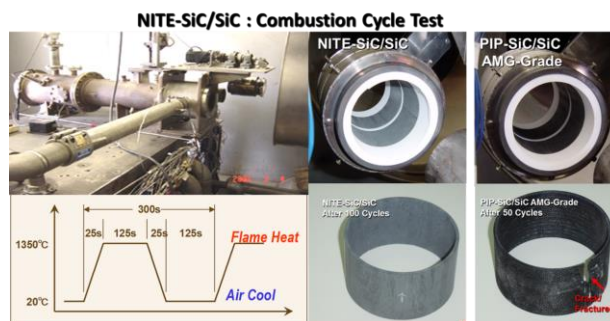


図 8 SiC/SiC 複合材料製シリンダーの熱サイクル試験

ちなみに同じ条件で試験された AMG(当時の国プロでの試作品)の試験片は 50 サイクルで破損している。他の 3 つのサンプルは DEMO-NITE プロセスによる最新のものであり、繰り返し CWQT の後、3 点曲げ試験を行い、SEM + EDX 分析およびデジタルレーザー顕微鏡観察を行った。

初期の NITE-SiC/SiC 製シリンダーを上述の MHI で 100 サイクルの 20°C~1350°C の燃焼サイクル試験を行い、切り出した試料をさらに 10 サイクルの CWQT を行った。

3 点曲げ試験後の試料では試料の側壁に小さな亀裂が見られるが、他の亀裂はほとんど見られない。

非常に波打った亀裂表面は、周期的な燃焼加熱および CWQT によって多くの微小亀裂が形成されたことを示している。しかし、曲げ試験前に明確な亀裂は観察されなかった。これは、元の NITE プロセスによる SiC/SiC においても優れた耐熱衝撃性を有することを示唆している。DEMO-NITE SiC/SiC 複合材料は初期の SiC/SiC 複合材とは大きく異なり、1500C からの CWQT では、最初の急冷からの亀裂の形成が認められたが非常に短く、数も少なかった。しかし、3 回目の急冷で、試料は 2 つに割れ小さい試料は水プールから 1m 以上飛んでおり、解放された熱衝撃エネルギーの大きさがわかり、優れた熱衝撃耐性が示された。

## 5. 終わりに

NITE-SiC/SiC 複合材料は安定・安全なエネルギー供給を目標として、核融合炉・原子炉へ適用する為に開発され、近年、工業化に適したプロセス改良が行われた。DEMO NITE-SiC/SiC 複合材料を航空・宇宙分野へ適用すべく、耐酸化・耐熱衝撃・耐水蒸気・耐燃焼評価が行われており、優れた耐環境特性が示されつつある。また、HIP、擬似 HIP 等の近似形状成型技術を確立しており、更なる耐環境特性向上を目標とした、耐環境被覆技術開発を行っている。

## 参考文献

- [1] S. Yajima, J. Hayashim, M. Omori, K. Okamura, “Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength,” *Nature* **261**, 683-685, (1976)
- [2] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, “Development of high tensile silicon carbide fiber using an organosilicon polymer precursor,” *Nature* **273**, 525-527, (1978)
- [3] Handbook of Ceramic composites, (2005) Edited by Narottam P. Bansal
- [4] G. Ziegler, I. Richter, D. Suttor, “Fiber-reinforced composites with polymer-driven matrix: processing, matrix formation and properties,” *Composites A30* [4], 411-417, (1999)
- [5] Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Development and Applications in Energy Systems” (2002), edited by A. Kohyama et al., Ceramic Transaction 144
- [6] A. Kohyama, S. Dong and Y. Katoh, “Development of SiC/SiC Composites by Nano-Infiltration and Transient Eutectoid (NITE) Process,” *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **23** [3], 311-318, (2002)
- [7] D. Hayasaka, J.S. Park, H. Kishimoto, A. Kohyama, “Gas leak tightness of SiC/SiC composites at elevated temperature,” *Fusion Engineering and Design*, **109-111** (B), 1498-1501, (2016)
- [8] A. Kohyama, D. Hayasaka, H. Kishimoto and J. S. Park, “High Performance SiC/SiC components by NITE-method and Its Application to Energy and Environment”, *Ceramic Transaction*, **256**, 37-52, (2016)
- [9] A. Kohyama, J.S. Park, H.C. Jung, “Advanced SiC fibers and SiC/SiC composites toward industrialization,” *Journal of Nuclear Materials*, 417 (1-3), 340-343, (2011)

- [10] N. Nakazato, H. Kishimoto, K. Shimoda, Y. Kohno, A. Kohyama, "Effects of two-step sintering on densification and performance of near-net shaped NITE-SiC/SiC composites", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **32** (9) , 103-108, (2011)
- [11] J.S. Park, H.C. Jung, Y. Ooi, H. Kishimoto, A. Kohyama, "Fabrication of environmentally resistant NITE-SiC/SiC composites," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*,**18**, (2011)
- [12] A. Kohyama, Y. Kohno, H. Kishimoto, J.S. Park, H.C. Jung, K. Shimoda, "Integrated R & D of SiC matrix ceramic composites for energy/environmental application," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **32** (9), 95-101, (2011)
- [13] N. Nakazato, A. Kohyama, Y. Kohno, "Effects of Pressure during Preform Densification on SiC/SiC Composites", *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, **3** (1), 10-13, (2013)
- [13] J.S. Park, H. Nishimura, D. Hayasaka, J.H. Yu, H. Kishimoto, A. Kohyama, "Fabrication of short SiC fiber reinforced SiC matrix composites with high fiber volume fraction," *Fusion Engineering and Design*, **109-111**(B), 1174-1178, (2016)