プリフォーム高密度化処理による SiC/SiC 複合材料の微細組織および強度特性への影響

中里直史^{1,*} 岸本弘立² 朴 峻秀²
鄭 憲採³ 幸野 豊² 香山 晃^{2,3}

¹室蘭工業大学大学院工学研究科機械創造工学系専攻

²室蘭工業大学もの創造系領域

³室蘭工業大学 OASIS

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 3 (2011), pp. 146-151

© 2011 The Japan Institute of Metals

Effects of Preform Densification on Microstructure and Mechanical Properties of SiC/SiC Composites

Naofumi Nakazato^{1,*}, Hirotatsu Kishimoto², Joon-Soo Park², Hun-Chea Jung³,
Yutaka Kohno² and Akira Kohyama^{2,3}

¹Graduate School of Mechanical Systems and Materials Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

²College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

³OASIS, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

As an advanced liquid phase sintering method of SiC/SiC composites production, Nano-Infiltration and Transient Eutectic-phase (NITE) process has been intensively studied, where large volumetric shrinkage during sintering process is an issue to be solved. The objective of this work is to investigate the effects of preform densification on microstructure and mechanical properties of SiC/SiC composites fabricated by hot-press of preforms.

The significant improvement seen in preform is the suppression of macro-pores at inter-/intra-fiber-bundles. Finally, this is contributing the reduction of volumetric shrinkage to suppress fiber damage and micro pore formation and eliminate macro pore formation after sintering. And, the composites fabricated presents microstructure homogeneity. The improvement in structure is reflected in high flexural strength. However, pseudo-ductility was worth than anticipated. The brittle behavior of the composites is interpreted to be caused by the damage of PyC interphase.

(Received October 22, 2010; Accepted November 25, 2010)

Keywords: SiC/SiC composites, nano-infiltration and transient eutectic-phase process, preform densification

1. 緒 言

SiC/SiC 複合材料は軽量、優れた高温強度特性、低放射化特性から原子力・核融合分野、航空・宇宙分野用次世代高温構造材料の有力候補とされている¹⁻³⁾。SiC/SiC 複合材料の作製方法では、化学気相浸透法 (CVI: Chemical Vapor Infiltration) やポリマー含浸法 (PIP: Polymer Impregnation and Pyrolysis)、反応焼結法 (RS: Reaction Sintering) が知られており⁴⁻⁶⁾、本研究で用いるのは液相焼結法 (LPS: Liquid-Phase Sintering) を応用した NITE (Nano-Infiltration Transient Eutectic-phase) 法である⁷⁻⁹⁾。NITE 法は高結晶性 SiC 繊維と SiC ナノ粉末を原材料に用い、繊維束内の隙間まで高結晶性のマトリックスを緻密に形成できる。他の SiC/SiC 複合材料の作製法と比較して比較的安価で形状・サイズ等の

制約が少ないことから、エネルギー・航空宇宙だけでなく汎用機器まで幅広い分野で利用可能な方法として期待されている。

核融合炉の第一壁やダイバータ構造部材、あるいはロケットスラスター等の部材製造には複雑な材料成型を必要とする。SiC の難加工性および製作コスト面から、目的形状に近い形状を成型するニアネット成型技術は NITE 法実用化の鍵である。NITE 法においてはプリフォームの焼結時に 1/3 程度に体積が大きく収縮するために、プリフォームからの繊維配列の乱れ、内部欠陥の発生等に伴う最終製品の微細組織および強度特性の劣化が考えられる。さらに大型部材成型では巨大な成型装置が必要になるなど課題が生じる。プリフォーム段階での緻密化プロセスの導入が焼結時の大きな体積収縮量を減少させる手法であると期待されることから、プリフォームを緻密化した際のプリフォームおよび SiC/SiC 複合材料への影響を評価する必要がある。

* 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

2. 目 的

本研究ではプリフォームへの高密度化処理が NITE 法による SiC/SiC 複合材料の微細組織および強度特性に及ぼす影響について研究を行った。

3. 実 験 方 法

強化材には CVD 法により厚さ約 500 nm の PyC(熱分解炭素)界面層を被覆した Tyranno-SA™(宇部興産)を使用し、これに平均粒径 30 nm の SiC ナノ粉末と焼結助剤として平均粒径 0.3 μm の Al₂O₃(高純度化学研究所, 純度 99.99%), 平均粒径 0.4 μm の Y₂O₃(高純度化学研究所, 純度 99.99%)を混合したスラリーを含浸させてプリプレグシートを作製後, シートをカット・積層して, 2D(Cross-plied: 0°/90°)の板状と複雑形状プリフォームを作製した。これらプリフォームに対し, 加熱・加圧による高密度化処理を行った後, ホットプレス装置を用いて, 温度 1800~1900℃, 圧力 10~20 MPa, 保持時間 1.5 h, Ar 雰囲気の中で加圧焼結を行い, NITE-SiC/SiC 複合材料を製作した。

作製後の板状試料は試験片寸法 26^L mm × 3^W mm × 1.2^T mm に切り出し, 三点曲げ試験を室温, 大気中, スパン長さ 16 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で行った。曲げ試験後の破面評価および複合材料(板状, 複雑形状)の微細組織評価には光学顕微鏡, 電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL JSM6700F)を用いた。空隙率の欠陥, 繊維界面層状態の定量評価は 2000 倍(10 視野)および 500 倍(5 視野)の

SEM 画像, 150 倍(5 視野)の光学顕微鏡像より求めた(各視野での平均化処理)。

4. 結果および考察

4.1 高密度化処理後のプリフォームの微細組織

Fig. 1 に高密度化処理による空隙の減少を示す。高密度化処理前にはプリプレグシートの積層間の空隙, 繊維束内の空隙が観察される。本研究では前者をマクロポア, 後者をマイクロポアと定義する。光学顕微鏡, SEM 像による画像解析から高密度化処理前ではマクロポアは 17%, マイクロポアが 11%であり, 合計で 28%の空隙が存在している。高密度化処理後では, プリプレグシート間ではマクロポアは抑制され, マイクロポアが 2%残存するのみとなる。Fig. 2 の(a)高密度化処理前, (b)高密度化処理後の SiC 繊維断面観察から, この段階では SiC 繊維の PyC 界面層の損傷は観察されなかった。

4.2 高密度化処理が及ぼす焼結時の体積収縮の影響

Fig. 3 に NITE プロセスにおける高密度化処理および焼結時の体積収縮を示す。高密度化処理なしの試料は焼結時に 75%の大きな体積収縮を示すのに対し, 高密度化処理ありの試料では 40%に抑えられ, 体積収縮が 33%改善された。この 33%の改善は高密度化処理前のプリフォーム中に存在した空隙の体積率とはほぼ一致している。高密度化処理ありの試料での焼結時の体積収縮は高密度化処理で消失しなかった空隙に加え, スラリー中に含まれるバインダーや焼結助剤の消失等が関係していると考えられる。

Fig. 1 Change in microstructure of preform before and after the addition of preform densification.

Fig. 2 SEM image of PyC coated SiC fiber before and after the addition of preform densification: (a) before the addition of preform densification, (b) after the addition of preform densification.

Fig. 3 Volumetric shrinkage during preform densification and sintering.

4.3 高密度化処理が及ぼす成型体の微細組織の影響

Fig. 4 にロケットノズルコーン形状部材の高密度化処理あり/処理なし試料の断面組織を示す。(a)高密度化処理なしの試料ではプリプレグシートの湾曲が見られ、湾曲した個所に欠陥の形成が確認できる。一方で、(b)高密度化処理ありの試料ではシートの湾曲や欠陥の形成が抑制されていることから、焼結による繊維構造の崩れはほとんどなく、体積収縮の減少による効果が示されている。

Fig. 5 に高密度化処理あり/処理なしの板状試料のマトリックス観察結果および平均結晶粒径測定結果を示す。高密度化処理なしの試料では繊維束内に空隙や未焼結部分が観察される。高密度化処理ありの試料では繊維束内部、外部において焼結状態に明確な相違は認められず、繊維束内部では SiC 粒子間の結合と粒成長の進行が明瞭であり、緻密かつ均質に焼結が進行している。

高密度化処理あり/処理なしの試料表面の SiC 繊維部分の後方散乱電子像を Fig. 6 に示す。この像では原子番号が小さい元素は黒、大きい元素は白のコントラストを示す。界面状態の解析のために(a)は界面層が SiC 繊維全周に存在して

いる未損傷界面繊維、(b)は界面層が一部損傷している繊維、(c)は界面層が全周損傷している繊維に分類して画像解析を実施した。白いコントラストを示している個所は、焼結助剤の Al_2O_3 、 Y_2O_3 の残留から形成された酸化物相であり、主に YAG (yttrium aluminum garnet) であることが過去の研究からわかっている¹⁰⁾。繊維束内部、マトリックス近傍部の領域から、(a)の存在比率解析を行った結果を Fig. 7 に示す。高密度化処理の有無によらず繊維束内部よりもマトリックス近傍部では(a)の存在率が減少している。一方で、高密度化処理の有無による比較では、高密度化処理ありの試料において繊維束内部では 13%の減少、マトリックス近傍部では 12%の減少を確認している。

マトリックスの焼結に関して、高密度化処理なしの試料ではマクロポアが存在しており、特に焼結の初期段階においては加圧状態が不均一になる可能性や、主に液相形成後に初めて繊維束内部にマトリックス原料が進入することが考えられ、繊維束外部の焼結に比べて繊維束内部の焼結は遅れて進行すると考えられる。高密度化処理ありの試料では処理により、既にマトリックス原料が繊維束内部に含浸しており、焼結は繊維束内部と外部で焼結の進行過程にほとんど相違がないと考えられことから、高密度化処理に伴う焼結状態の均質化は説明できる。

繊維界面層の損傷については、マトリックス近傍部の繊維よりは内部で(a)が増加することから、焼結に伴う物理的あるいは化学的な影響であろうことは推察できるが、どの要素が界面層の損傷に直接関与しているのかは現段階では特定できない。可能性としては焼結中の液相と SiC ナノ粉末の移動に伴う物理的な剥離、助剤成分と界面層の化学的な反応が考えられる。界面層である炭素と焼結助剤中の Al_2O_3 間には式(1)に示すような反応が考えられている¹¹⁾。

高密度化処理ありの試料では界面層の損傷が繊維束内部・マトリックス近傍部で同程度に助長されていたことから、焼結助剤と界面層との反応が最も可能性が高いと考えられる。しかし、界面層の損傷の直接的な原因が高密度化処理による

Fig. 4 Microscope images of cross-section of the complex shaping composites: (a) without the addition of preform densification, (b) with the addition of preform densification.

	Without preform densification	With preform densification
Inter-fiber -bundles matrix	<div>Average grain size 840 nm</div> <div>1 μm</div>	<div>Average grain size 940 nm</div> <div>1 μm</div>
Intra-fiber -bundles matrix	<div>Average grain size 650 nm</div> <div>1 μm</div>	<div>Average grain size 830 nm</div> <div>1 μm</div>

Fig. 5 SEM image of microstructure of SiC/SiC composites without or with the addition of preform densification.

Fig. 6 Back scattered electron image of cross-section of fiber: (a) no damage interphase, (b) a part of damage interphase and (c) damage interphase.

Fig. 7 Change in residual no damage interphase fiber between composites without or with the addition of preform densification.

Fig. 8 Flexural stress-strain curves of SiC/SiC composites without or with the addition of preform densification.

Fig. 9 Fracture surfaces of the SiC/SiC composites: (a), (c) without the addition of preform densification, (b), (d) with the addition of preform densification.

ものであるかは現時点では不明であり、今後より詳細な解析が必要である。

4.4 高密度化処理が及ぼす成型体の強度特性への影響

Fig. 8 に高密度化処理あり/処理なしの板状試料の三点曲げ試験結果を示す。試験片数は各 3 本である。高密度化処理ありの試料では、平均最大曲げ応力が 2 倍に向上したが、擬延性の低下も見られる。Fig. 9 に三点曲げ試験後の SEM による破面観察結果を示す。(a) 高密度化処理なしの

試料では繊維のプルアウトが観察され、プルアウト長さは最大で $\sim 40 \mu\text{m}$ 程度である。一方で、(b) 高密度化処理ありの試料ではプルアウトはほとんど認められず、概ね脆性的に破壊していることが観察される。繊維束内の拡大した破面を Fig. 9(c), (d) に示す。高密度化処理なしの試料では繊維界面層が繊維全周に存在して、繊維は円形状を維持しているのに対し、高密度化処理ありの試料では、界面層の消失および形状の変形した繊維が多数観察される。Fig. 2 の結果から高密度化処理後のプリフォームでは繊維界面層の損傷は認め

られなかったため、界面層の損傷は焼結中に起こったものと考えられる。実際に作製プロセス中の界面層の損傷、厚さの減少により、プルアウトが生じず、擬延性が低下することが報告されている¹⁰⁾。Fig. 7 の結果からも高密度化処理ありの試料では界面層の損傷が認められることから、界面層損傷が擬延性低下の一因であると考えられる。本研究の SiC/SiC 複合材料は構造材料としての使用を目的としているため、擬延性の低下は好ましくなく、界面層の保護および擬延性確保のための作製プロセスの検討が今後必要である。界面層と焼結助剤の反応を軽減させるためのスラリー中の焼結助剤量の最適化、もしくは界面層の損傷を計算に入れた界面層厚さの設定が考えられる。高密度化処理により焼結が進行することから、ホットプレス条件の最適化も必要であり、今後の検討を要する。

5. 結 言

プリフォームへの高密度化処理が NITE 法による SiC/SiC 複合材料に及ぼす影響について以下の知見を得た。

(1) 高密度化処理によるプリフォーム中のマクロ欠陥の減少・消失、およびミクロ欠陥の劇的な減少を確認した。

(2) 焼結時の体積収縮は 30% 以上減少し、繊維構造の崩れや欠陥の形成が抑制された。

(3) 焼結後の構造ではマトリックスおよび繊維束内部における SiC の粒成長促進と欠陥の抑制、組織の均質化が認められ、同時に、曲げ強度の向上効果も認められた。

(4) しかし、擬延性については、期待値を下回る結果となり、繊維表面の炭素界面層の損傷が原因と理解された。

文 献

- 1) R. Naslain: Compos. Sci. **64**(2004) 155–170.
- 2) R. E. Tressler: Compos. A **30**(1999) 429–437.
- 3) T. Nozawa, T. Hinoki, A. Hasegawa, A. Kohyama, Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr. and J. B. J. Hegemen: J. Nucl. Mater. **386–388**(2009) 622–627.
- 4) W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, Q. Yang and T. Noda: Ceramics International **33**(2007) 141–146.
- 5) R. Jones, A. Szewda and D. Petrak: Compos. A **30**(1999) 569–575.
- 6) A. Sayano, C. Sutoh, S. Suyama, Y. Itoh and S. Nakagawa: J. Nucl. Mater. **271–272**(1999) 467–471.
- 7) A. Kohyama, S. M. Dong and Y. Katoh: Ceram. Eng. Sci. Proc. **23**(2002) 311–318.
- 8) Y. Katoh, S. M. Dong and A. Kohyama: Fusion Eng. Des. **61–62**(2002) 723–731.
- 9) S. M. Dong, Y. Katoh and A. Kohyama: J. Am. Ceram. Soc. **86**(2003) 26–32.
- 10) K. Shimoda, J. S. Park, T. Hinoki and A. Kohyama: Compos. Sci. Technol. **68**(2008) 98–105.
- 11) E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza and F. Castro: J. Eur. Ceram. Soc. **24**(2004) 2895–2903.