

セラミック基複合材料(CMC)のマトリックスの緻密化を実現するための 新たな製造プロセスに関する研究

安藤 亮* 飯村 修志* 加藤 健**

1. はじめに

セラミック基複合材料(以下 CMC)は、耐熱性・耐摩耗性に優れている。近年では、試験的に航空機エンジン部材として使用されるなど実用化に向けての動きが加速している。

しかし、依然として製造コストが高く民生品への普及は思うように進んでいないのが現状である。

そこで本研究では、株式会社アート科学からの受託を受けて、CMC の製造コストの削減に繋がる新たな製造プロセス開発に関する研究を行った。

2. 目的

株式会社アート科学は、テストピース用の CMC を供給できる数少ない企業の一つであり、CMC の製造工程においてポリマー含浸焼成法(PIP法)を採用している。図1に CMC の製造工程を模式的に示す。

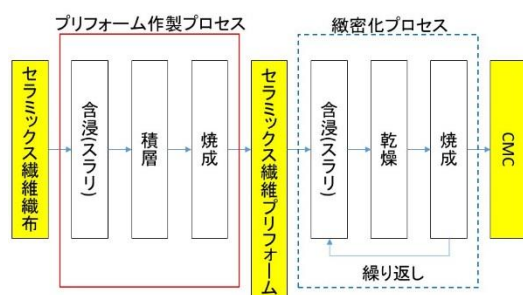


図1 CMCの製造工程模式図

PIP法は、ポリカルボシラン(PCS)^{*1}をセラミック織布に含浸したプリプレグの積層体(プリフォーム)に対して、PCSの含浸・焼成を繰り返す方法であり、CMC中のマトリックスの緻密化に対して有効な手段であると考えられてきた。しかし緻密なマトリックスを得るには、含浸・焼成を何度も繰り返す必要があり、製造コストを押し上げる一因となっていた。

そこで本研究では、従来よりも短時間で緻密なマトリックスが得られるような新たな CMC 製造プロセスの開発に必要な要素技術に関する研究を行った。

3. 実験方法

本研究では、新たなプリフォーム作製プロセスの開発に必要な以下の要素技術に関する研究を行った。

3.1 焼成によって効率的にセラミックスへと転換する有機ケイ素ポリマーの開発

緻密な CMC を得るには、分子間の架橋が進んだ分子量の大きな PCS が必要となる。そこで株式会社アート科学は分子量の大きな PCS を合成するための条件設定を行い、その条件を用いて得られた PCS の分子量分布を GPC(東ソー株式会社製 GPC-8020)により測定した。表1に合成に用いた条件を示す。なお合成法としては液相-気相熱分解縮合法^{*2}を用いた。

表1 合成条件

試料名	合成条件			
	気相温度(°C)	液相温度(°C)	保持時間(h)	雰囲気
PCS-475-5	650	475	5	N ₂
PCS-475-20	650	475	20	N ₂
PCS+C ₂ H ₂ -475-5	650	475	5	N ₂ +C ₂ H ₂
PCS+PPMS-475-5	650	475	5	N ₂ +PPMS

表中の PCS の原料はポリジメチルシラン(PSMS)とした。また PCS-475-5 における合成条件は従来の条件とした。PCS+C₂H₂-475-5 はアセチレン雰囲気にて一定温度での保持を行って得られたものである。PCS+PPMS-475-5 は、ポリフェニルメチルシラン(PPMS)雰囲気にて一定温度での保持を行って得られたものである。なお PCS の分子量分布を測定するための溶離液はテトラヒドロフラン(THF)とした。

3.2 有機ケイ素ポリマーの効率的な含浸方法の開発

効率的な含浸プロセスの確立を目指して、繊維強化樹脂(FRP)のマトリックス形成技術である真空含浸成形(VaRTM)を利用した新たな真空含浸プロセスの検討を行った。図2に真空含浸を行うために作製した装置の外観を示す。

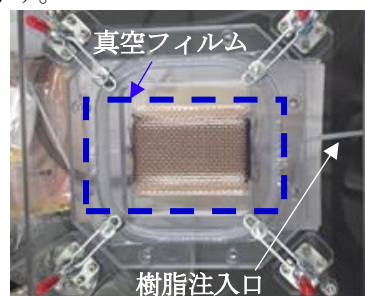


図2 真空含浸装置

*素材開発部門 **先端技術部門

また表3にVaRTMを用いて作製したCMCの作製条件を示す。作製したCMCに曲げ試験を行うことで、VaRTMの有効性を検討した。

表3 CMCの製造条件

試料名	SiC繊維織布	プリフォーム		
		プリフォーム	緻密化	
		VaRTM	PIP法	VaRTM
NZK-03	ZMI平織(4枚)	PCS-UH(64%)	PCS-UH(45%)	-
NZK-17	Type-S(4枚)	PCS-UH(55%)	-	PCS-UH(55%)

試料NZK-03は、プリフォームの作製に対してのみVaRTMが用いられ、緻密化はPIP法により行われた。一方でNZK-17は、プリフォーム作製・緻密化共にVaRTMにより行われた。表中のSiC繊維織布はプリフォーム作製の織布であり、ZMI平織(宇部興産株式会社製)及びNicalon Type-S(NGSアドバンスファイバー製)を使用した。()内の枚数は織布の積層枚数を示す。なおPIP法とVaRTMは共にマトリックス原料として濃度の異なるPCS-UH^{※3}を含浸させた。()内の数値は溶液中のPCS-UHの濃度(%)を示す。

4. 結果と考察

4.1 PCSの分子量分布測定結果

図3にPCSの分子量分布を測定して得られたクロマトグラフを示す。図中のEtは溶出時間を表し、溶出時間が短いほど分子量は大きいことを意味している。

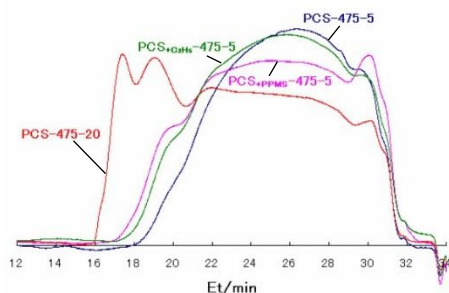


図3 分子量分布測定結果

図3より、PCS-475-20、PCS+C₂H₂-475-5、PCS+PPMS-475-5は、PCS-475-5に比べて溶出時間が短かったことから、これら3つの試料はPCS-475-5よりも高分子量化した成分を含むことがわかった。特にPCS-475-20は、最も溶出時間が短かったことから、最も高分子量化が進んだ成分を含むことがわかった。

以上より、今回設定した合成条件の中では、合成中の一定温度による保持時間を長くすることが、PSCの高分子量化に対して有効であると考えられる。

またPCS-475-20のクロマトグラフの形状はその他のPCSに比べて大きく異なっていたことから、合成中に起こる分子間架橋のメカニズムが異なる可能性があると考えられる。

4.2 CMCの曲げ試験結果

図4にCMCの曲げ試験の結果を示す。

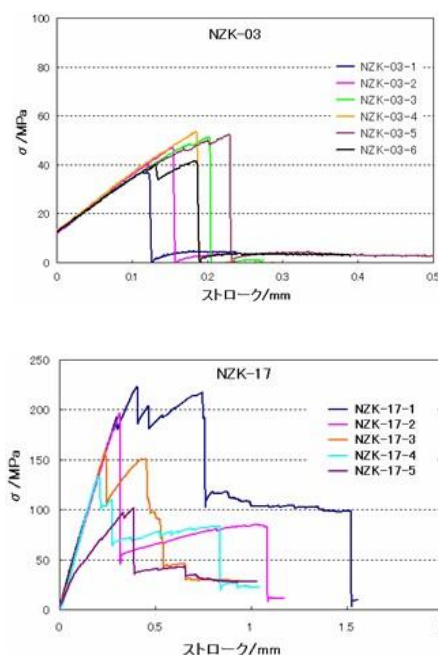


図4 曲げ試験結果

図4より、NZK-17はNZK-03と比較して曲げ強度が大きいことがわかった。よって、VaRTMをプリフォーム作製だけに適用することは、CMCの緻密化を図るには不十分であると考えられる。またストロークに対する応力の推移に注目すると、NZK-03は急激な応力の低下が見られたことから脆性的な破壊挙動を示したと考えられる。一方でNZK-17は破断に至るまでの応力の段階的な減少に加えて、破断面において引き抜かれた繊維が確認されたことから、マトリックスに生じたクラックが段階的に進展したことが予想される。

つまり、VaRTMによるプリフォーム作製・緻密化は、CMCの曲げ強度の向上に寄与するとともにクラックが生じた後の破壊挙動に影響を及ぼす可能性があることがわかった。

5. まとめ

本研究により、分子量の大きなPCSを得るための合成条件の設定に必要な基礎的データを得ることができた。またVaRTMを用いてマトリックスの緻密化を図ったCMCについては、従来法であるPIPによる緻密化を行ったものに比べて曲げ強度が向上し、破壊挙動が変化することがわかった。このことはCMC製造プロセスに対するVaRTMの有効性を示すものと考えられる。

- ※1 有機ケイ素ポリマーの一種でセラミックスである炭化ケイ素(SiC)の前駆体。
- ※2 株式会社アート科学が保有する短時間かつ高収率を実現したPCSの合成方法である。
- ※3 PCSの中でも高分子量成分を多く含み、窒素雰囲気中で焼成すると熔融状態を経ずにセラミックスへと変わるもの