

# 超高耐熱性を備える CMC 材料の研削加工に関する研究（第 2 報）

安藤 亮\* 早乙女 秀丸\*\* 曾我部 雄二\* 飯村 修志\*\*\*

## 1. はじめに

航空宇宙関連産業では、機体の軽量化による燃費改善や長寿命化を図る目的で、セラミック基複合材料(CMC)の開発が積極的に進められている<sup>1-2)</sup>。CMC は、セラミックで作られる強化繊維と母材で構成されており、炭素(C)系材料で作られる C/C や炭化ケイ素(SiC)で作られる SiC/SiC が知られている。

CMC は、セラミックの長所である高耐熱性、高剛性、耐薬品性などを備え、欠点である脆さが改善された先進材料であるが、加工による微小クラックの形成が材料破壊に繋がる恐れがあるため、材料へのダメージを極力低減することを目的として長時間の加工を強いられている。そのため、クラックの抑制と加工時間短縮を両立する革新的な加工技術確立することが実用化への急務の課題である。

これまでに、CMC の平面研削に関する研究を実施し、砥石の送り方向に対して適切に材料を配置することで加工面の損傷を抑制できる可能性があることを見出した<sup>3)</sup>。さらに、加工性向上に寄与する表面処理技術に関する研究を実施した結果、熱処理は、紫外線照射に比べて SiC 表面の酸化に対して有効であることがわかった<sup>3)</sup>。

## 2. 目的

本研究では、マシニングセンターによる SiC/SiC の加工性向上を目的として、研削抵抗に対する加工条件の影響評価を試みた。さらに、加工性向上に寄与する表面処理技術としてレーザー処理に関する研究を実施した。

## 3. 研究内容

### 3.1 電着工具を用いたCMCの加工について

マシニングセンターを用いてCMCを加工した際の影響を調査するため、研削抵抗による評価を行った。

#### a) 被加工材について

実験には SiC 織布を重ねた積層体に SiC マトリックスを含浸して焼成した CMC(SiC/SiC)を用いた。また、マトリックスの緻密さの違いによる加工性の違いを評価するため、表 1 に示す通り、マトリックス含浸回数異なるサンプルを用意した。それぞれの曲げ強度及び曲げ弾性率は、万能試験機 (INSTRON 5966、インストロン製) を用いて測定した。

表 1 試料

| 試料名        | 含浸回数(回) | 降伏曲げ強度(MPa) | 曲げ弾性率(MPa) | 形状       |
|------------|---------|-------------|------------|----------|
| SiC/SiC_6  | 6       | 22.31       | 2604       | 1cm 角立方体 |
| SiC/SiC_12 | 12      | 21.69       | 2183       |          |

#### b) 加工実験

小型マシニングセンター(ロボドリル $\alpha$ -T14iDs、ファナック製)に、エアスピンドル(HES810-BT30、ナカニシ製)を取付けた加工機に対して動力計(9119AA2、日本キスラー製)を設置した。被加工材は動力計の上にクランプで固定した。また、研削抵抗については、被加工材の送り方向に対して逆向きのものを  $F_t$ 、垂直に働くものを  $F_n$  とした。なお、工具の軸方向に作用する  $F_s$  については、軸方向に工具を移動することがなかったため、測定を行わなかった。それぞれの位置と方向を示した模式図を図 1 に示す。また、加工条件および測定条件を表 2 に示す。

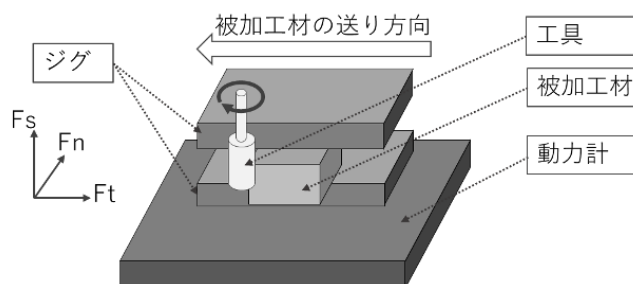


図 1 マシニングセンターによる加工実験

表 2 加工条件・測定条件

|                        |    |                            |
|------------------------|----|----------------------------|
| ダイヤモンド電着工具             | 形状 | $\phi 4 \times 5\text{mm}$ |
|                        | 材質 | 電着ダイヤモンド                   |
|                        | 粒径 | #140、#220、#600             |
| 周速(m/min)              |    | 約 800                      |
| 送り速度(mm/min)           |    | 1000                       |
| 切り込み量( $\mu\text{m}$ ) |    | 100、200、400                |
| サンプリングレート(Hz)          |    | 8400                       |

表 2 に示したサンプリングレートは、研削抵抗を計測する間隔である。なお、今回の実験では、織布を重ねた積層面のみを対象として評価を行った。

#### c) 表面観察

マシニングセンターによる加工が CMC の表面に与える影響を評価するため、マイクロ스코プ(KH-8700、ハイロックス製)を用いて表面観察を行った。なお、試料の凹凸に対応するため焦点を移動しながら撮影することで全焦点像を得る焦点合成モードを使用し、150 倍のレンズを用いて観察を行った。

### 3.2 CMC の加工性向上に寄与するレーザー処理

#### a) 試料作製

CMC の加工性向上を目的として、レーザーを照射した SiC 表面の組成、および、平面研削による研削抵抗を評価した。レーザーマーカ（MD-X1520、Keyence 製）を用いて、CMC のマトリックスを想定したモノリシック SiC に赤外線パルスレーザーを照射した。パルスレーザーは連続レーザーに比べて対象への熱影響が少ない<sup>4-5)</sup>。レーザー照射条件を表 3 に示す。

表 3 レーザー照射条件

| 条件 | パルスエネルギー<br>(mJ) | 周波数<br>(kHz) | 平均出力<br>(W) |
|----|------------------|--------------|-------------|
| 1  | 0.04             | 25           | 1           |
| 2  |                  | 75           | 3           |
| 3  | 0.06             | 25           | 1.5         |
| 4  |                  | 75           | 4.5         |
| 5  | 0.08             | 25           | 2           |
| 6  |                  | 75           | 6           |
| 7  | 0.10             | 25           | 2.5         |
| 8  |                  | 75           | 7.5         |
| 9  | 0.11             | 75           | 8.25        |
| 10 | 0.12             | 25           | 3           |
| 11 |                  | 75           | 9           |

表 3 に示したパルスエネルギーは、平均出力を周波数で除した 1 パルス当たりのエネルギーに相当する。

#### b) 硬さ評価

ナノインデンテーションシステム (TS77、ブルカー製) を用いて、レーザーを照射した SiC 表面の硬さを評価した。測定条件を表 4 に示す。

表 4 測定条件

| 圧子形状    | 制御方式 | 最大荷重<br>( $\mu\text{N}$ ) | 速度<br>( $\mu\text{N/s}$ ) |
|---------|------|---------------------------|---------------------------|
| バーコビッチ型 | 荷重   | 5000                      | 1000                      |

表 4 に示した通り、圧子形状は三角錐形状のバーコビッチ型とした。圧子に対する荷重が表 4 中の最大荷重に到達するまで圧子を押し込み、荷重と押し込み深さの関係を調べた。その時の押し込み速度は  $1000 \mu\text{N/s}$  とした。

#### c) 組成評価

卓上 SEM (TM4000Plus、日立ハイテクノロジーズ製) に付属する EDX を用いて、レーザーを照射した SiC 表面の元素組成を調べた。特性 X 線を得るための電子線の加速電圧を  $15\text{kV}$  とした。

#### d) 研削抵抗評価

平面研削盤を用いて、レーザーを照射した SiC 表面

に対する平面研削を行い、研削抵抗を評価した。研削抵抗測定の様子を模式的に図 2 に示す。

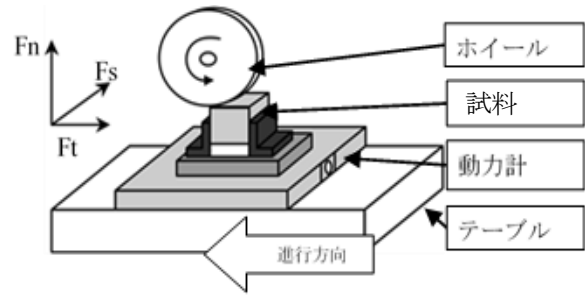


図 2 平面研削加工の様子

図 2 に示した通り、研削抵抗を計測する動力計 (9129AA、日本キスラー製) を試料の下部に設置した。試料の送り方向に対して逆向き、および、垂直に働く研削抵抗をそれぞれ  $F_t$ 、 $F_n$  とした。加工条件を表 5 に示す。

表 5 加工条件

|                         |                         |                                |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| ホイール                    | 形状                      | $\phi 180 \times 100\text{mm}$ |
|                         | 材質                      | ダイヤモンド                         |
|                         | 平均砥粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 30                             |
|                         | ボンド                     | BW                             |
|                         | 集中度                     | 75                             |
| 周速 (m/min)              |                         | 1696                           |
| 送り速度 (mm/min)           |                         | 25                             |
| 切り込み量 ( $\mu\text{m}$ ) |                         | 10                             |

表 5 に示した通り、SiC 表面に対するホイールの切り込み量の設定値は  $10 \mu\text{m}$  とした。

### 3.3 耐熱性 BN コーティングの開発

#### a) コーティング作製

BN 粉末の作製方法を参考にして、CMC の耐熱性向上に寄与する BN コーティングの成膜を試みた<sup>6)</sup>。

モノマー単位のポリビニルアルコール (PVA) に含まれるヒドロキシル (OH) 基とホウ酸をモル比で 1:1 になるように混合し、前駆体を調製した。コーティング用の基板であるアルミナ板を前駆体に浸漬し、乾燥させた。乾燥後のアルミナ板を電気炉内 (FP32、ヤマト科学製) に静置し、炉内温度が  $600^\circ\text{C}$  に到達した時点からその温度を 4 時間保持する予備焼成を行うことで前駆体に含まれる余剰炭素の除去を試みた。次に、雰囲気炉 (S7T-2035DSP、モトヤマ製) を用いて焼成を行った。焼成条件を表 6 に示す。

表 6 焼成条件

| 条件 | 設定温度<br>(℃) | 昇温速度<br>(℃/min) | 保持時間<br>(時間) | 雰囲気            |
|----|-------------|-----------------|--------------|----------------|
| 1  | 1200        | 2               | 5            | N <sub>2</sub> |
| 2  |             |                 | 10           |                |
| 3  | 1300        |                 | 5            |                |
| 4  |             |                 | 10           |                |

表 6 に示した通り、予備焼成後のアルミナ板を雰囲気炉内に静置し、炉内温度が設定温度に到達した時点からその温度を一定時間保持することで焼成を行った。焼成時の雰囲気は窒素雰囲気とした。

#### b) 表面分析

X 線光電子分光装置(Thetaprobe、サーモサイエンティフィック製)を用いて、焼成後のアルミナ板表面に対して元素分析を実施した。試料に照射する X 線の照射径は  $400\mu\text{m}$  とし、試料表面の帯電を中和するために Ar イオンを照射しながら測定を実施した。

## 4. 研究結果と考察

### 4.1 電着工具を用いた CMC 加工の結果

#### a) 研削抵抗評価

研削抵抗評価結果を図 3、4、5 に示す。

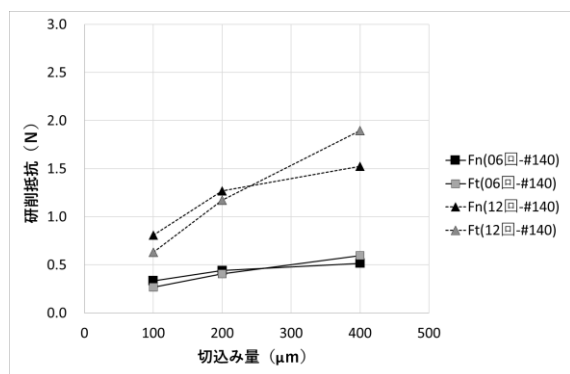


図 3 #140 ダイヤモンド電着工具の研削抵抗

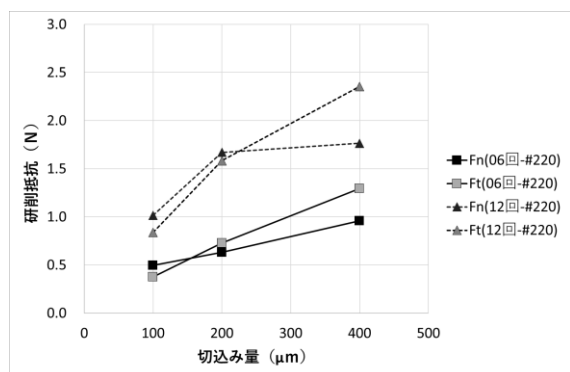


図 4 #220 ダイヤモンド電着工具の研削抵抗

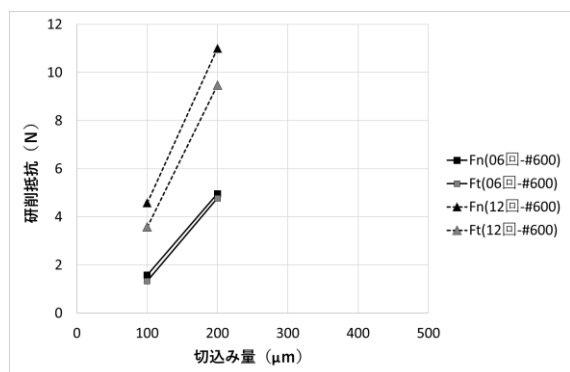


図 5 #600 ダイヤモンド電着工具の研削抵抗

図 3、4、5 より、電着工具の種類、および、被加工材の送り方向に関わらず、切込量の増加に対して、研削抵抗が増加する傾向であった。同様に、SiC/SiC の含浸回数が多い程、研削抵抗は大きかった。さらに、工具の粒径が細くなる程研削抵抗が増加し、粒径 #600 の工具を使用して、切込量を  $400\mu\text{m}$  に設定した場合、SiC/SiC が研削抵抗に耐えられず、層間剥離することを確認した。層間剥離の様子を図 6 に示す。



図 6 層間剥離の様子

これらの結果から、粒径 #600 の工具による仕上げ加工を行う場合、層間剥離を防ぐために、送り方向の抵抗  $F_t$  を抑えることが重要であることが示唆された。さらに、一般的に CMC に対するマシニング加工は、加工対象をワックスで固定した状態で行われるが、粒径 #140、或いは、#220 の工具を用いた加工では送り方向の抵抗  $F_t$  が 3N 以下と小さく、且つ、簡易的な摩擦試験から得られた摩擦係数 (CMC と鉄鋼材) が 0.2~0.25 であることから、バイス固定でも十分に加工できる可能性があることが示唆された。

#### b) 加工面観察結果

電着工具によるマシニング加工を行った後の SiC/SiC の表面観察結果を図 7 から図 11 に示す。

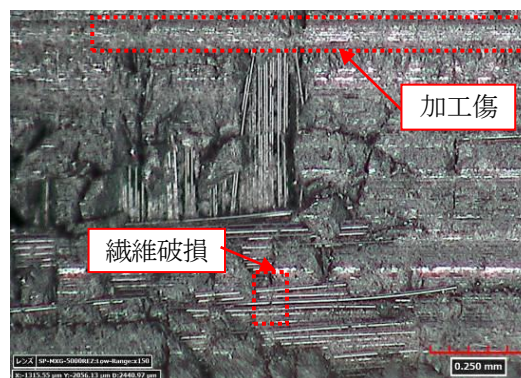


図 7 SiC/SiC\_6 #140 切込量  $200\mu\text{m}$

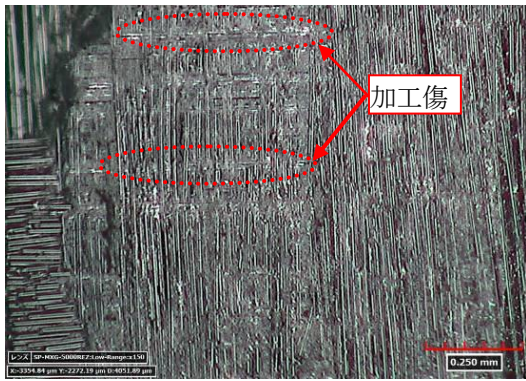


図 8 SiC/SiC\_6 #220 切込量 200  $\mu$ m

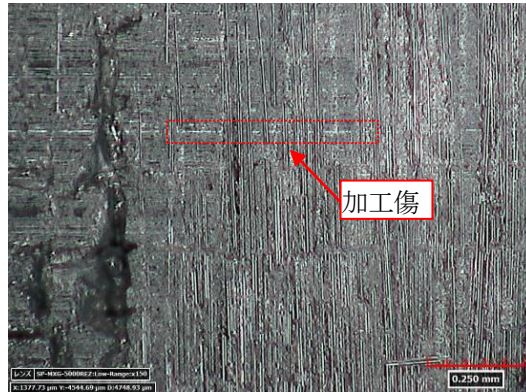


図 9 SiC/SiC\_6 #600 切込量 200  $\mu$ m

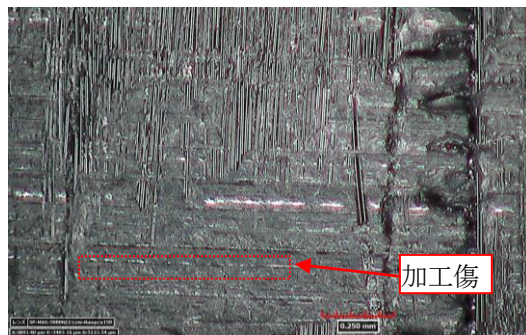


図 10 SiC/SiC\_12 #220 切込量 200  $\mu$ m

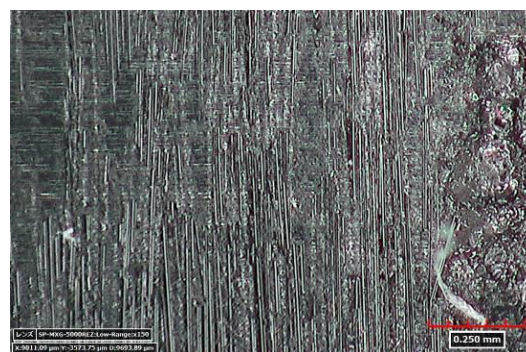


図 11 SiC/SiC\_12 #600 切込量 200  $\mu$ m

粒径 #220、#600 の加工面図 8、図 9 は、粒径 #140 の加工面図 7 に比べて、加工傷や繊維破損が少なかった。マトリックスの含侵回数については、粒径 #220 で加工した場合については差がみられなかった。しかし、粒径 #600 で加工した場合については、加工傷が図 9 の 6 回含侵よりも、図 11 の 12 回含侵の方が若干少ない結果となった。

## 4.2 CMC の加工性向上に寄与するレーザー処理

### a) 硬さ測定結果

レーザー処理した SiC 表面の硬さ測定結果として接触深さとパルスエネルギーの関係を図 12 に示す。図の横軸は、パルスエネルギーを、縦軸は接触深さを表す。接触深さは、最大荷重に到達するまで圧子を押し込んだ深さから弾性変形分を除去した値であり、対象が柔らかい程、その値は大きくなる。

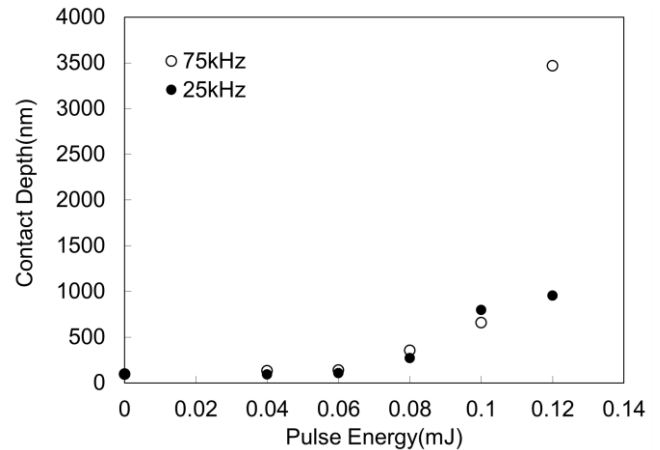


図 12 硬さ測定結果

図 12 より、周波数に関わらず、パルスエネルギーが大きくなる程、接触深さが増加する傾向が見られた。この結果は、レーザー照射によって、SiC 表面に SiC よりも軟質な層が形成され、その厚みはパルスエネルギーが大きくなる程、増加することを示唆するものと推察される。特に、周波数を 75kHz にすると、接触深さはパルスエネルギーに対して指数関数的に増加することから、軟質な層の厚みも同様に増大する可能性が示唆された。

### b) 組成評価結果

レーザー処理した SiC 表面の組成評価結果を図 13 に示す。図の横軸は、パルスエネルギーを、縦軸は Si 原子数濃度に対する O 原子数濃度の比 (O/Si) を表す。

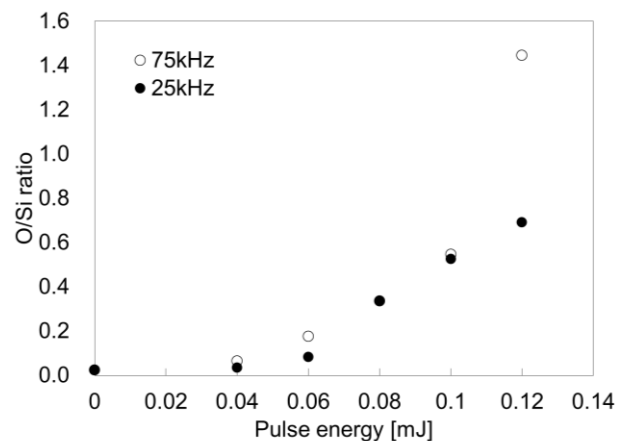


図 13 組成評価結果

図 13 より、周波数に関わらず、パルスエネルギーが

大きくなる程、 $O/Si$  が大きくなる傾向が見られた。このことから、レーザー照射によって、 $SiC$  表面の酸化が進行する可能性が示唆された。特に、周波数を  $75kHz$  にすると、 $O/Si$  はパルスエネルギーに対して指数関数的に増加することから、酸化も同様に進行する可能性が示唆された。さらに、 $O/Si$  と接触深さは、パルスエネルギーに対して類似した挙動を示すことから、接触深さの増加は酸化によって形成された酸化層厚みが増大したことに起因するものと推察される。

#### c) 研削抵抗評価結果

周波数  $75kHz$  のレーザーを照射した  $SiC$  表面の研削抵抗評価結果を図 14 に示す。図の横軸は、パルスエネルギーを、縦軸は研削抵抗を表す。

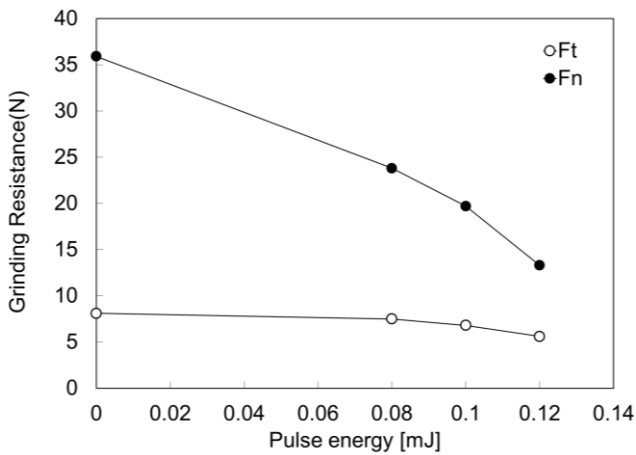


図 14 研削抵抗評価結果

図 14 より、 $F_t$  と  $F_n$  は、パルスエネルギーの増加に対して単調に減少する傾向であった。特に、 $F_n$  において、その傾向が顕著であった。これらの結果より、 $SiC$  表面に対する平面研削抵抗の減少に対してレーザー処理が有効であることがわかった。さらに、 $F_t$  に対する  $F_n$  の比 ( $F_n/F_t$  比) とパルスエネルギーの関係を図 15 に示す。図の横軸はパルスエネルギーを、縦軸は  $F_n/F_t$  比を表す。

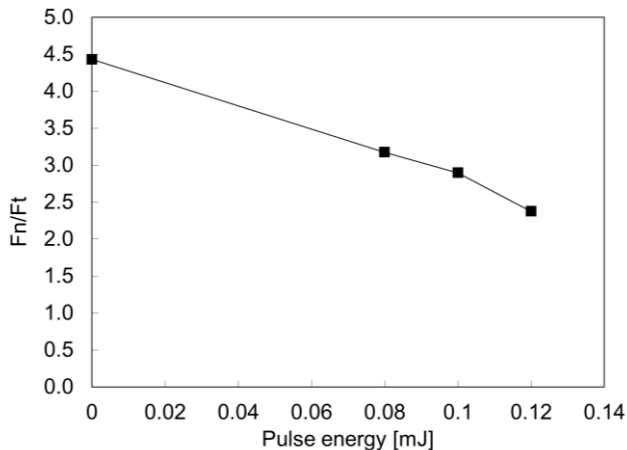


図 15  $F_n/F_t$  のパルスエネルギー依存性

図 15 より、 $F_n/F_t$  はパルスエネルギーに対して単調

に減少する傾向であった。 $F_n/F_t$  が小さくなる程、被加工材に対する研削砥石の食い込みが改善されることから、パルスエネルギーが大きくなる程、 $SiC$  表面に対する平面研削の加工性が向上すると言える。さらに、パルスエネルギーの増加に対して酸化層厚みが増大すると考えられることから、酸化層の厚みが増大する程、加工性が向上する可能性が示唆された。

### 4.3 耐熱性 BN コーティングの開発

#### a) 表面分析結果

X 線光電子分光装置による焼成後のアルミナ板表面における X 線光電子スペクトル測定結果を図 16 に示す。図の横軸は結合エネルギーを、縦軸は X 線のカウント数を表す。図中の条件は、表 6 に示した焼成条件を表す。

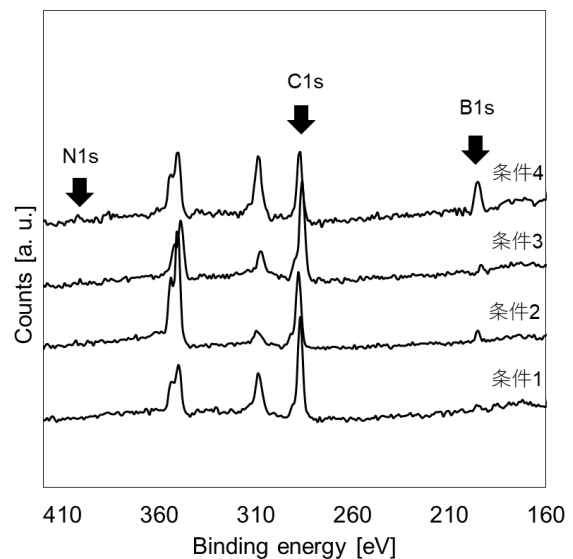


図 16 X 線光電子スペクトル

図 16 より、条件 1 を除く条件で焼成したアルミナ板表面において、ホウ素 (B) 1s 軌道によるピークが観測された。焼成条件に関わらず、炭素 (C) 1s 軌道に関するピークが観測された。さらに、焼成条件に関わらず、窒素 (N) に関するピークは観測されなかった。これらの結果から、アルミナ板の表層では、BN は形成されていない可能性があることが示唆された。また、条件によって B1s 軌道と C1s 軌道のピークの大小関係が異なることから、焼成条件によってアルミナ板表面に形成される構造が変化する可能性が示唆された。

複数の OH 基を持つポリオールである PVA とホウ酸を原料として湿式法で BN 粉末を合成する場合、焼成前の前駆体中に存在するホウ酸エステル結合 (B-O-C 結合) が h-BN 形成の起点になるという報告がある<sup>6)</sup>。このことから、今回調製した前駆体において、B-O-C 結合の形成が不十分だった可能性があることが推察される。よって、BN を形成させるためには、焼成条件を再検討することに加えて焼成前の前駆体に B-O-C 結合を導入する方法を検討する必要があると考えられる。

## 5. まとめ

1. マシニングセンターによるSiC/SiCの加工において、粒径 #220の工具は、荒加工から仕上げ前の加工まで使用できることがわかった。粒径 #600の工具による仕上げ加工において、送り方向の抵抗を抑えることが層間剥離を防ぐために重要であることを確認した。さらに、加工対象であるSiC/SiCの含侵回数が増えると、加工による割れ等の発生が少なることが確認された。
2. SiCにレーザーを照射することで、平面研削における加工性が向上することがわかった。さらに、加工性の向上は、SiC表面の酸化層厚みの増加に起因する可能性があることが示唆された。
3. PVAとホウ酸による前駆体を塗布して焼成したアルミナ板表面の構造は、焼成条件によって変化する可能性があることがわかった。BNを形成させるためには、焼成条件の再検討に加えて前駆体にB-O-C結合を導入する方法を検討する必要があると考えられる。

## 6. 今後の課題

マシニングセンターによる加工において、層間剥離が起りやすい積層した織布の面内方向に対する加工の検討を行う予定である。

レーザー処理によって形成される SiC 表面について、表層から深さ方向における O の分布を調べることで酸化層厚みを定量的に評価する予定である。

耐熱性 BN コーティングについて、h-BN の形成を促進する目的で焼成前の前駆体溶液に B-O-C 構造を導入する方法を検討する。

## 7. 参考文献

- 1) T. Ogasawara, Plasma Fusion Res. **80**, 1 (2004).
- 2) T. Shibayama, H. Takahashi, J. Japan Inst. Metals, **64**, 11 (2000).
- 3) 安藤亮他:茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告, 第 49 号(2021).
- 4) K. Sugioka, J. Japan Soc. Prec. Eng. **81**, 8 (2015).
- 5) J. Ikeno, J. Japan Soc. Prec. Eng. **83**, 6 (2017).
- 6) M. Kakiage, T. Shoji and H. Kobayashi, J. Ceram. Soc. JAPAN **124**, 13-17 (2016).