

超高耐熱性を備える CMC 材料の研削加工に関する研究（第 3 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を図る目的で、セラミック基複合材料(CMC)の開発が進められている¹⁻²⁾。CMCは、セラミックス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がある。

CMCは、高耐熱性、高剛性などの特徴を備え、従来のセラミックスの欠点である脆さが改善された材料であるが、加工によるクラック形成が材料破壊につながる恐れがあり、材料へのダメージを極力低減するため、長時間かけて加工を行う。そのため、クラック抑制と加工時間短縮を両立する新たな加工技術確立が実用化への課題である。

これまでに、SiC/SiCのマシニング加工に関する研究を実施し、送り方向の抵抗を抑えることで層間剥離を防げることを見出した³⁾。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、SiCにレーザーを照射することで、表面に柔らかい変質層が形成されることがわかった³⁾。

2. 目的

本研究では、マシニングセンターによるSiC/SiCの加工時間を3割短縮することを目的とし、以下を実施した。

- ・平面研削に対するレーザー処理の検討
- ・レーザー照射の定量的な影響評価
- ・耐熱性コーティングの開発
- ・マシニング加工条件の最適化

3. 研究内容

3.1 平面研削に対するレーザー処理の検討

SiC/SiCの平面研削に対するレーザー処理の有用性を検証した。

a) 試料

PIP法(SiC繊維の積層体にSiCマトリックスを含浸し、焼成を行う工程を繰り返して緻密化を図る)によって作製したSiC/SiCを試料とした。マトリックスの含浸・焼成回数は12回とした。試料形状は1cm角の立方体とした。

b) レーザー照射

レーザーマーカー(MD-X1520、キーエンス製)を用いて、SiC/SiCに対してレーザーを照射した。照射条件は表1に示すとおり、周波数と走査速度を固定し、平均出力を変えた。

表1 レーザー照射条件

条件	平均出力 (W)	周波数 (kHz)	走査速度 (mm/s)
1	6.0	75	100
2	7.5		
3	9.0		

c) 加工実験

研削盤(GS-BMH、黒田精工製)を用いて、レーザー照射後のSiC/SiCに対して平面研削加工を行い、研削抵抗を評価した。平面研削加工の様子を模式的に図1に示す。

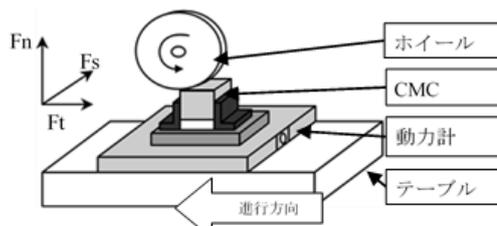


図1 平面研削加工の模式図

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

表2 加工条件

ホイール	形状(φ×mm)	180×100
	材質	ダイヤモンド
	平均砥粒径(μm)	30
	ボンド	BW
	集中度	75
周速(m/min)		1696
送り速度(m/min)		25
切り込み量(μm)		10
サンプリングレート(Hz)		8400

3.2 レーザー照射の定量的な影響評価

a) 試料

レーザー照射後のSiC/SiCに対する加工条件設定に必要なデータを取得するために、SiC/SiCのマトリックスを想定してSiC表面にレーザーを照射し、形成された変質層厚さの定量的評価を試みた。照射条件を表3に示す。周波数と走査速度を固定し、平均出力を表中のように変えた。

表3 レーザー照射条件

条件	平均出力 (W)	周波数 (kHz)	走査速度 (mm/s)
1	1.0	10	100
2	1.5		
3	2.0		
4	2.5		
5	3.0		
6	5.0		
7	10.0		

b) 表面の酸素分布

FE-EPMA (JXA-IHP200F、日本電子製) を用いて、レーザー照射後の SiC 表面の面内酸素濃度分布を調べた。また、特性 X 線を得るための電子線の加速電圧を 15kV とした。

c) 深さ方向における酸素分布

レーザー照射後の SiC 側面に対して、イオンミリング (IB-19520CCP、日本電子製) によるイオンビームを照射し、面粗度を調整した。FE-EPMA を用いて調整した面の表層側から深さ方向における酸素分布を調べた。

3.3 耐熱性 SiNBC コーティングの開発

a) コーティング作製

CMC の耐熱性向上に寄与するセラミックス系コーティング成膜に必要な基礎データを取得するため、前駆体合成を行った。0.2mol の三塩化ホウ素とジメチルジクロロシランを原料として、-70°C に温調したトルエン中で脱塩素反応させ、合成を行った。表 4 に合成条件を示す。

表 4 合成条件

条件	雰囲気ガス (ml/min)		反応時間 (min)
	窒素	アンモニア	
1	100	400	164
2		300	109
3		200	90

反応ガスである窒素に対するアンモニアの量を変えて合成を行った。表中の反応時間は、原料の仕込み量とアンモニア流量を基に算出した脱塩素反応が終了するまでの時間である。

コーティング用基板であるアルミナ板を合成した前駆体に浸漬し、乾燥させた。雰囲気炉 (S7T-2035DSP、モトヤマ製) を用いて、乾燥後のアルミナ板を焼成した。表 5 に焼成条件を示す。

表 5 焼成条件

条件	設定温度 (°C)	昇温速度 (°C/min)	保持時間 (時間)	雰囲気
1	1200	2	1	窒素
2	1400			

乾燥後のアルミナ板を炉内に静置し、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) 結晶構造評価

X 線回折装置 (SmartLab、リガク製) を用いて、焼成後のアルミナ板表面の結晶構造を評価した。測定法と

して薄膜法を用いた。測定条件を表 6 に示す。

表 6 測定条件

入射角 (°)	入射スリット幅 (mm)	検出器
0.1	2.0	D-tex

3.4 加工条件の最適化検討

小型マシニングセンター (ロボドリル α-T14iDs、ファナック製) を用いて、マシニングによる SiC/SiC の加工条件最適化に関する検討を行った。

a) 試料

試料は 3.1 a) 試料と同様の SiC/SiC を使用し、加工後の機械的特性を調べた。表 7 に、機械的特性を調べるために加工した SiC/SiC の形状を示す。

表 7 試料形状

試験内容	寸法 (mm)		
	厚さ	長さ	奥行
研削抵抗測定	5	10	10
三点曲げ評価	10	45	10

b) 加工装置

小型マシニングセンターを用いて、SiC/SiC の研削抵抗を評価した。

図 2 に、研削抵抗測定の様子を模式的に示す。

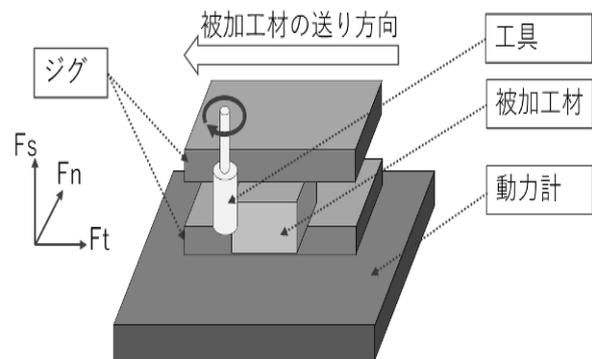


図 2 マシニング加工の模式図

工具であるエアスピンドル (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、試料を動力計の上にクランプで固定した。試料の送り方向に対して逆向きの研削抵抗を Ft、垂直に働く抵抗を Fn とした。なお、軸方向に工具を移動することはなかったため、Fs については、測定を行わなかった。

c) レーザー処理

3.1 で最も厚い変質層が得られた条件を用いて、SiC/SiC 表面にレーザーを照射後、SiC/SiC に対してマシニング加工を行い、研削抵抗を評価した。

レーザー照射条件と加工条件を表 8 に示す。

表 8 加工条件・測定条件

ダイヤモンド	形状(φ×mm)	4×5
ド電着工具	粒径・材質	#600 電着ダイヤモンド
周速(m/min)		約 800
送り速度(m/min)		1000
切り込み量(μm)		100、200、400

d) 加工条件の提案

これまでの研究結果を基に、マシニング加工を行い、加工後の曲げ強度を調べた。提案した加工条件を表 9 に示す。提案条件 1 は加工条件のみを、提案条件 2 は提案条件 1 にさらにレーザー処理を施したものである。また、比較のため、従来条件を表中に示す。

表 9 提案した加工条件

加工回数	従来条件		提案条件 1		提案条件 2	
	切込(mm)	工具	切込(mm)	工具	切込(mm)	工具
1	0.2	#220	0.4	#220	0.4	#220
2	0.2	#220	0.4	#220	0.4	#220
3	0.2	#220	0.4	#220	0.4	#220
4	0.2	#220	0.4	#220	0.4	#220
5	0.2	#600	0.2	#600	0.2	#600
6	0.2	#600	0.1	#600	0.2	#600
7	0.2	#600	0.1	#600	※5 と 6 の間でレーザー (平均出力 10W、周波数 10kHz、走査速度 100mm/s) を照射	
8	0.2	#600				
9	0.2	#600				
10	0.1	#600				
11	0.1	#600				

なお、表 9 では、条件に関わらず、除去する総量は 2mm とした。加工後の SiC/SiC に対して万能試験機 (INSTRON 5966、インストロン製) による曲げ試験を実施した。試験条件を表 10 に示す。

表 10 曲げ試験条件

試験片	加工有	8×10×45 (mm)
	加工無	10×10×45 (mm)
試験速度		0.5 (mm/min)
停止条件		破断もしくはひずみが 10% に達した時点

4. 研究結果と考察

4.1 平面研削に対するレーザー処理の検討

研削抵抗評価結果を図 3 に示す。出力 0 のときの値は、レーザーを照射していない SiC/SiC 表面の抵抗に相当する。

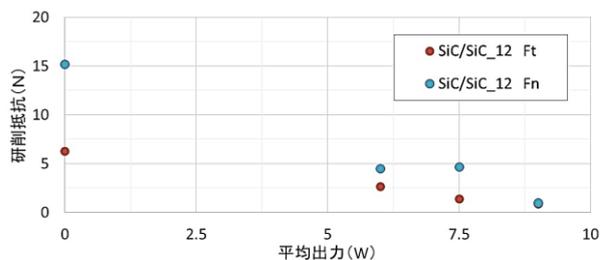


図 3 平面研削抵抗評価結果

図 3 より、方向に関わらず、研削抵抗はレーザーの平均出力増加に対して減少する傾向であった。この結果から、レーザーを照射することで SiC/SiC 表面に加工に有利な層が形成されたことが推察される。

4.2 レーザー照射の定量的な影響評価結果

a) 表面の元素分布評価結果

レーザー照射後の SiC 表面における酸素分布を図 4 に示す。図中のカラーマップは、青色ほど酸素濃度が低く、赤色ほど酸素濃度が高い。

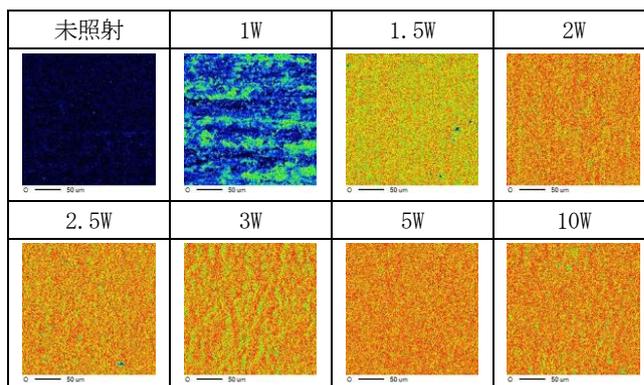


図 4 SiC 表面の酸素分布

図 4 より、照射面内の酸素濃度は、レーザー出力の増加に伴い増加する傾向であった。

b) 深さ方向における酸素分布

レーザーを照射した SiC 表面から深さ方向における酸素分布を図 5 に示す。図中の緑色の箇所は、酸素濃度が高いことを意味する。

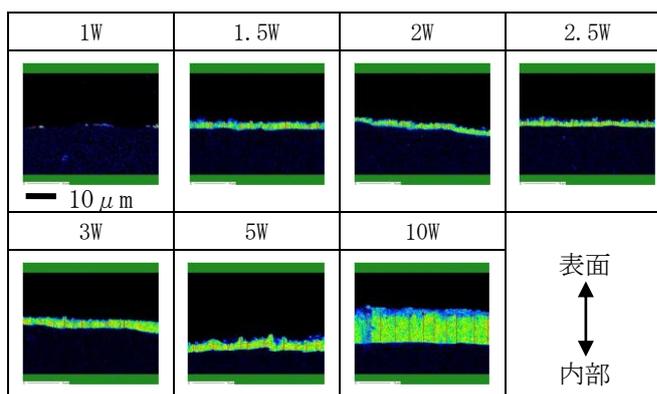


図 5 SiC 表面から深さ方向への酸素濃度分布

酸素が分布する範囲は、レーザー出力の増加に対して広がる傾向であった。この結果は、レーザー照射によって、SiC表面にSiCよりも柔らかい酸化層が形成され、かつ、その厚みはレーザー出力の増加に伴って増大することを示唆する。特に、レーザー出力を10Wにすると、10 μm程度の酸化層が形成される可能性がある。

4.3 耐熱性SiNBCコーティングの開発

図6(a)、(b)に、表5で示した設定温度1200℃と1400℃で焼成した後の、アルミナ板表面のX線回折パターンを示す。比較として、アルミナの回折パターンも図に示す。なお、図中の各条件は、表4の合成条件である。

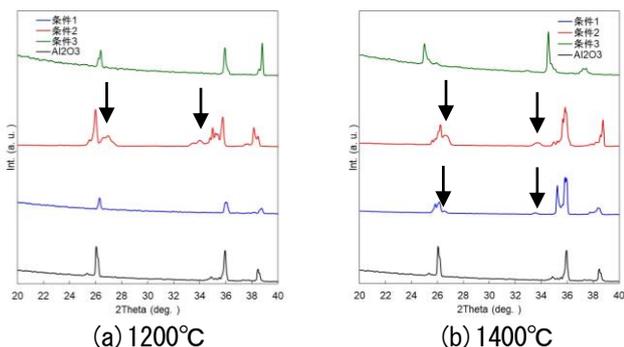


図6 X線回折パターン

図6(a)では、表4中の条件2を用いて合成した前駆体によるコーティングにおいて、Si₃N₄の結晶による回折ピークが観測された。

図6(b)では、条件1、2を用いて合成した前駆体によるコーティングにおいて、Si₃N₄の結晶による回折ピークが観測された。

焼成温度に関わらず、反応時間が最も短い条件3を用いて合成した前駆体によるコーティングでは、アルミナ以外の結晶によるピークは観測されなかった。

これらの結果から、合成時のアンモニア流量によって、焼成のコーティングの結晶構造に違いが生じる可能性があることがわかった。

4.4 加工条件の最適化検討結果

a) レーザー処理の検証

図7に、レーザー処理したSiC/SiCに対してマシニング加工を行ったときの切込量と研削抵抗の関係を示す。比較として、レーザーを照射しなかったSiC/SiCの結果も示す。

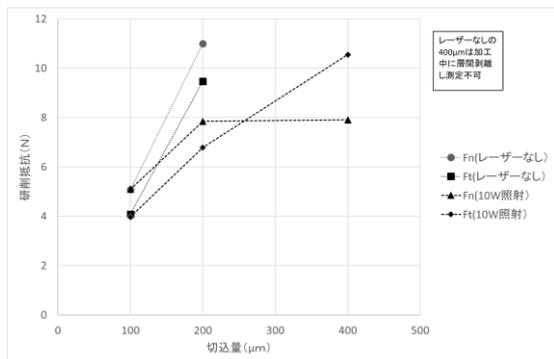


図7 切込量と研削抵抗の関係

同一の切込量・方向で比較した場合、レーザーを照射したSiC/SiCの研削抵抗はレーザーを照射しないものに比べて小さかった。

なお、切込量を400 μmに設定した場合、レーザーを照射しないSiC/SiCにおいて層間剥離が生じたため、加工を行うことができなかった。

これらの結果より、SiC/SiCに対するレーザー照射が、マシニング加工の加工性向上に対して有用であることがわかった。

b) 提案加工の検証結果

図8に、表9中の条件を用いてマシニング加工を行ったSiC/SiCの曲げ強度を示す。比較として、加工を行わなかったSiC/SiCの結果も示す。

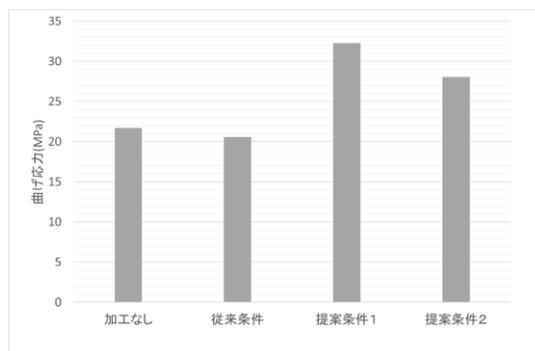


図8 曲げ強度

提案条件で加工したSiC/SiCの曲げ強度は、加工を行わなかったSiC/SiC、および、従来条件で加工したSiC/SiCに比べて大きかった。

この結果から、提案条件の有用性が示唆されたと考えられる。一方で、提案条件のサンプルが加工なしよりも強度が大きくなったことに関しては、CMCの破壊メカニズムが解明されていない部分があり、さらなる調査が必要と思われる。

5. まとめ

本研究を実施した結果、マシニングセンターによるSiC/SiC CMC加工について、加工回数削減により、加工時間3割以上短縮を達成することができた。

今後は、破壊メカニズムの解明とともに、PIP法とは異なる手法で製造したCMCの加工特性などを、取得していきたい。

なお、本研究は令和2年度から令和4年度まで文部科学省特別電源所在県科学技術振興事業「超高耐熱性を備えるCMC材料の研削加工に関する試験研究事業」の一環として実施したものである。

6. 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50号(2022).