

超高分子量PCSを用いる先進PIP法による SiC/SiCの緻密化

アート科学 長谷川 良雄
原子力機構 田口 富嗣

目的

- 原子力関連材料：燃料被覆管、核融合炉用構造材料
- 宇宙材料：セラミックス系スラスタ、熱防御システム
- 対環境材料：超耐酸化性炭素系複合材料
- 耐熱構造材料：自動車関連材料

従来のCMC製造方法	繊維へのダメージ	純度	気孔率	コスト
化学気相浸透法	◎	◎	×	×
反応焼結法	△	○	◎	×
ホットプレス法 → NITE法*	× → ◎	×	◎	×
ポリマー含浸焼成法 (PIP法)	◎	× → ○	× → ○	◎

* NITE (Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic-phase)法

PIP法の最重要課題：緻密化

先進PIP 法



- 気孔率 < 10% で複雑形状に対応できる低コストなSiC/SiCの提供
- 強度の向上、熱伝導率制御、新インターフェイズの実現

先進PIP (APIP: Advanced Polymer Infiltration and Pyrolysis)法

APIP法のコンセプト

全ての原料がPCS由来

さらに

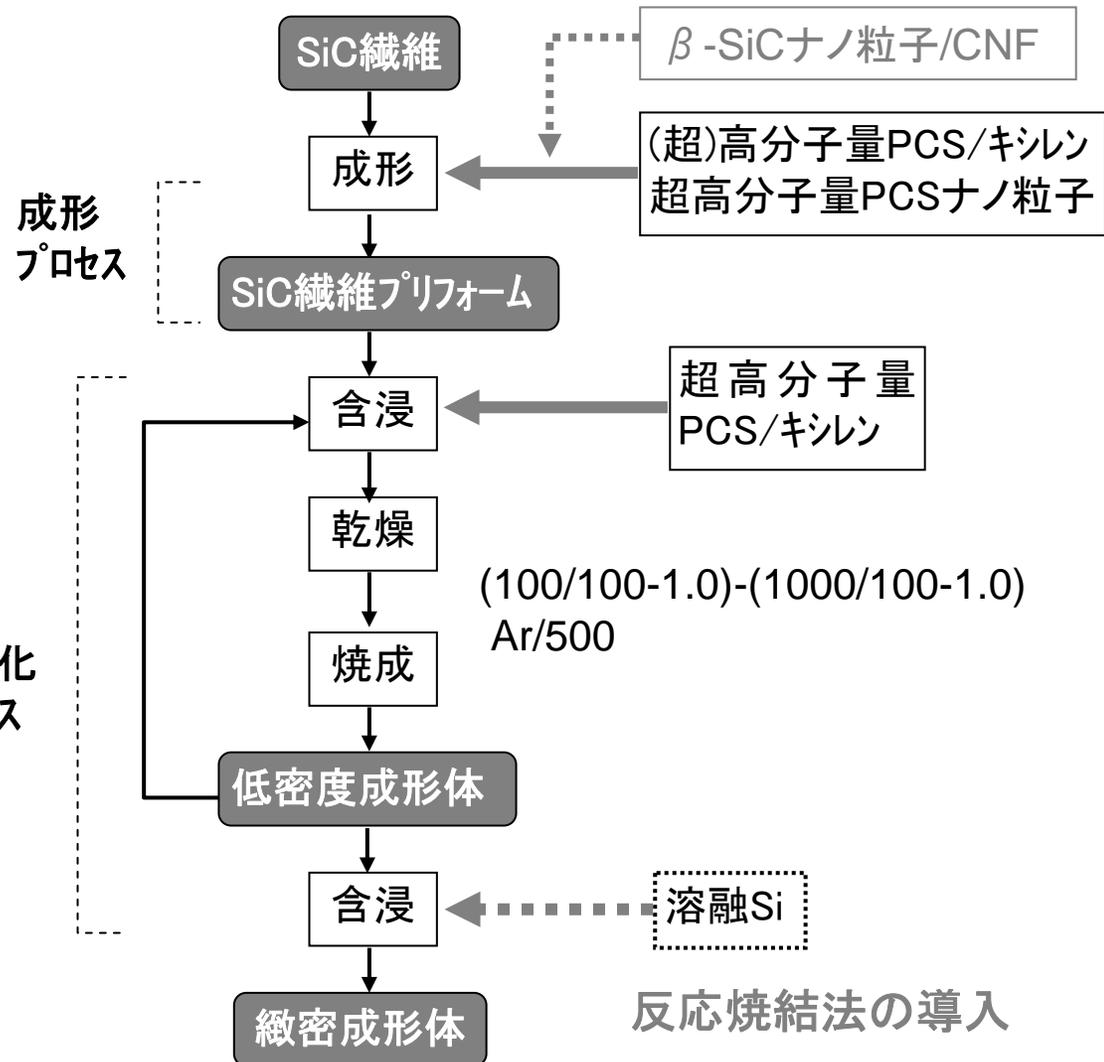
SiCナノ粒子やCNFの利用による緻密化、高純度化、強度の向上、高熱伝導率化

本研究では

- CNF、不融性PCSナノ粒子の緻密化効果
- 不融性PCSナノ粒子の自己焼結によるプリフォーム形成
- 不融性PCSナノ粒子による新インターフェイズの形成

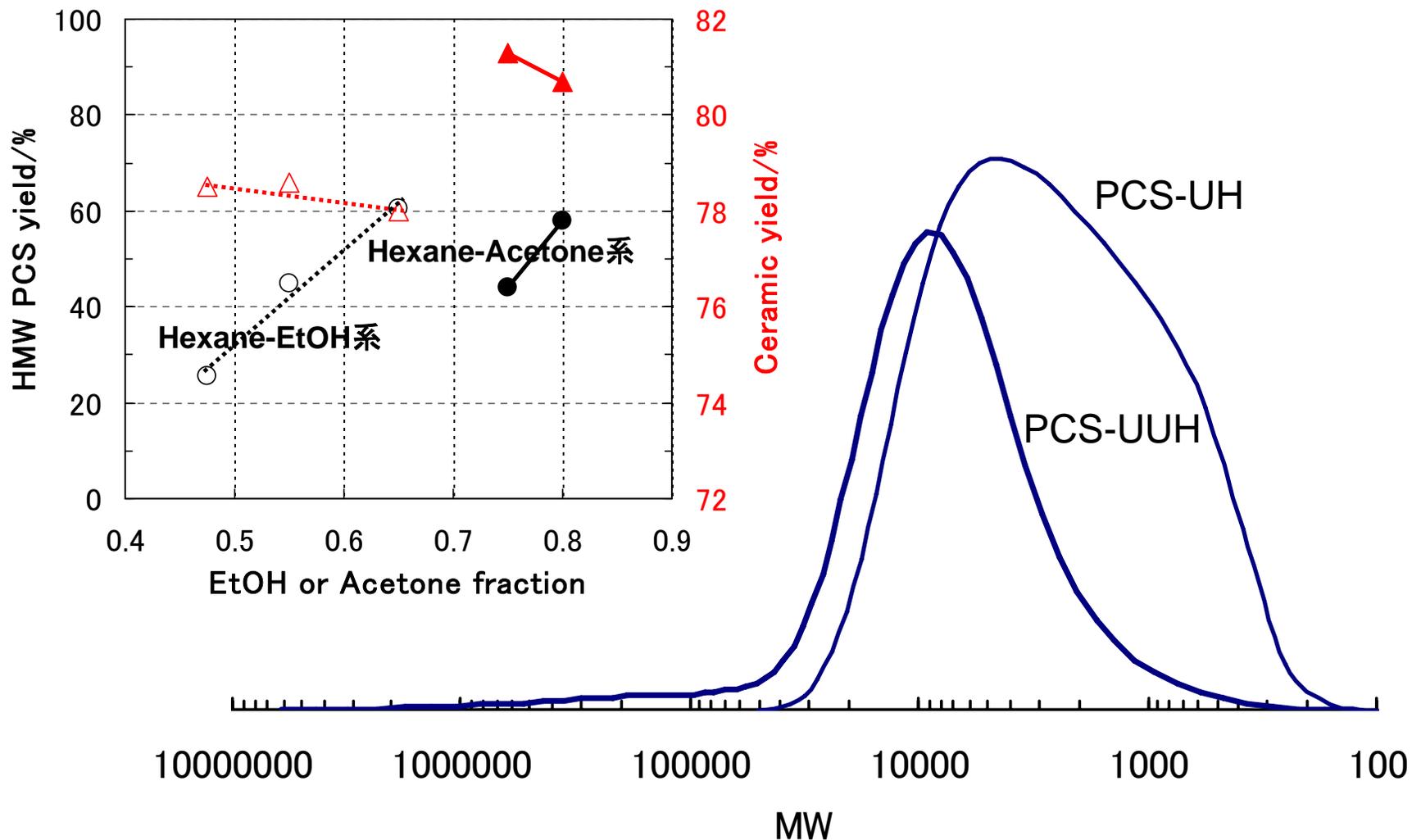
緻密化
プロセス

APIP法



不融性超高分子量ポリカルボシラン(PCS-UUH)の調製

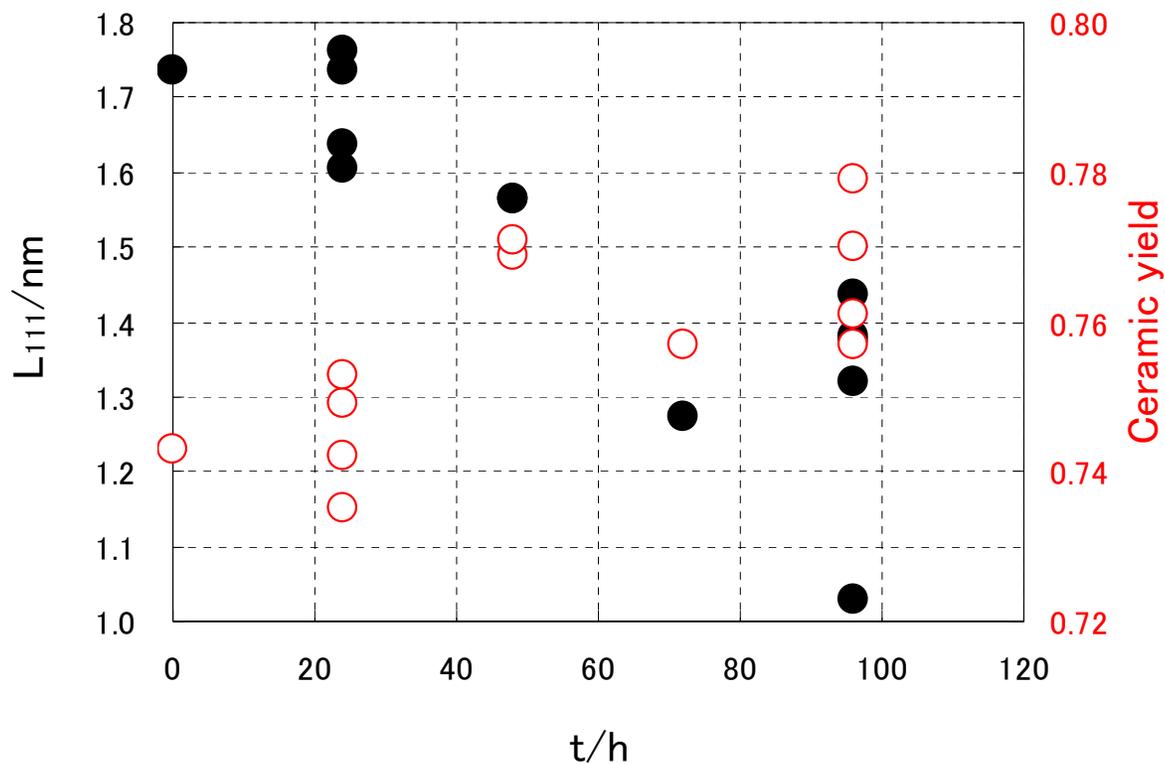
溶媒分別法



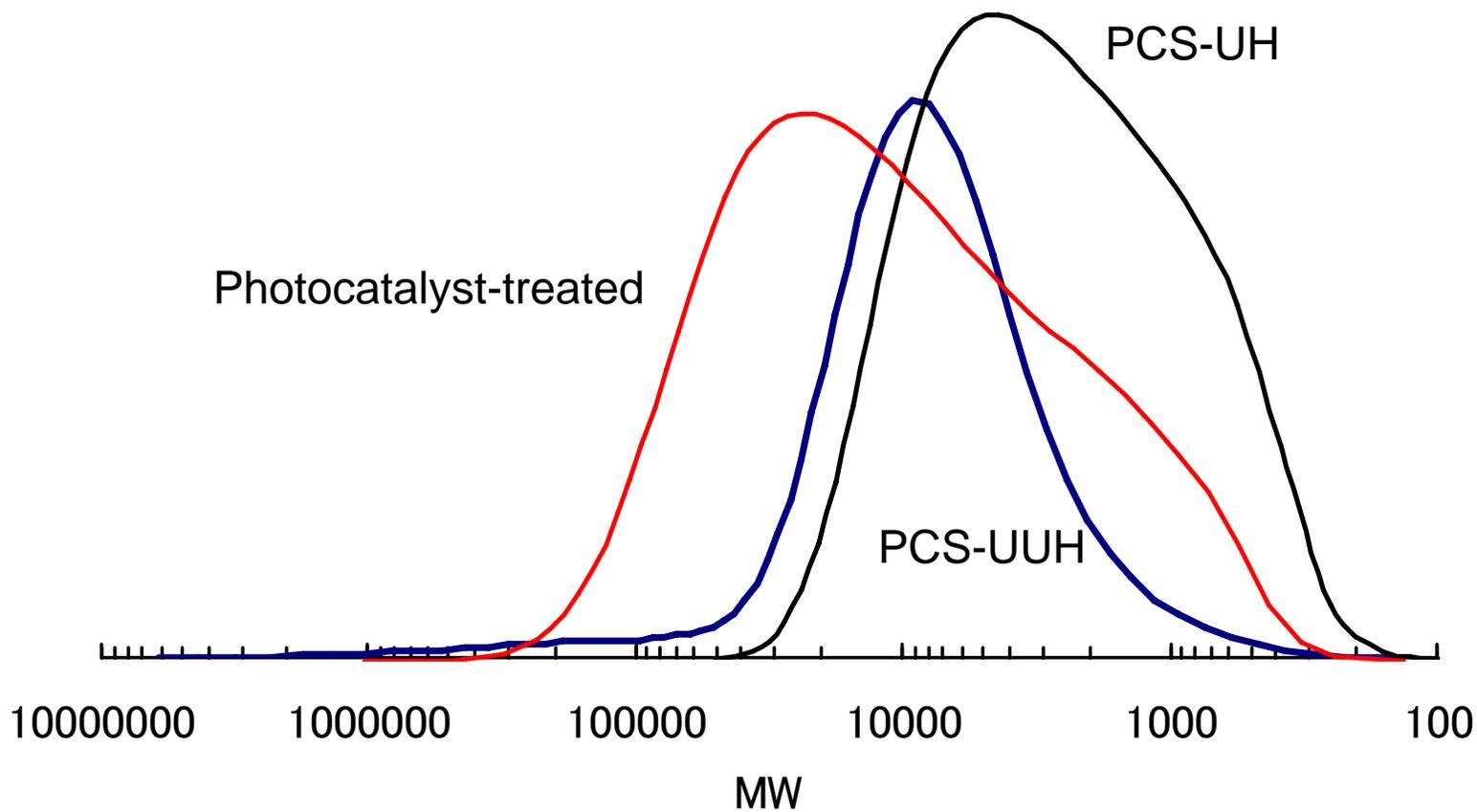
光 (触媒) 反応法



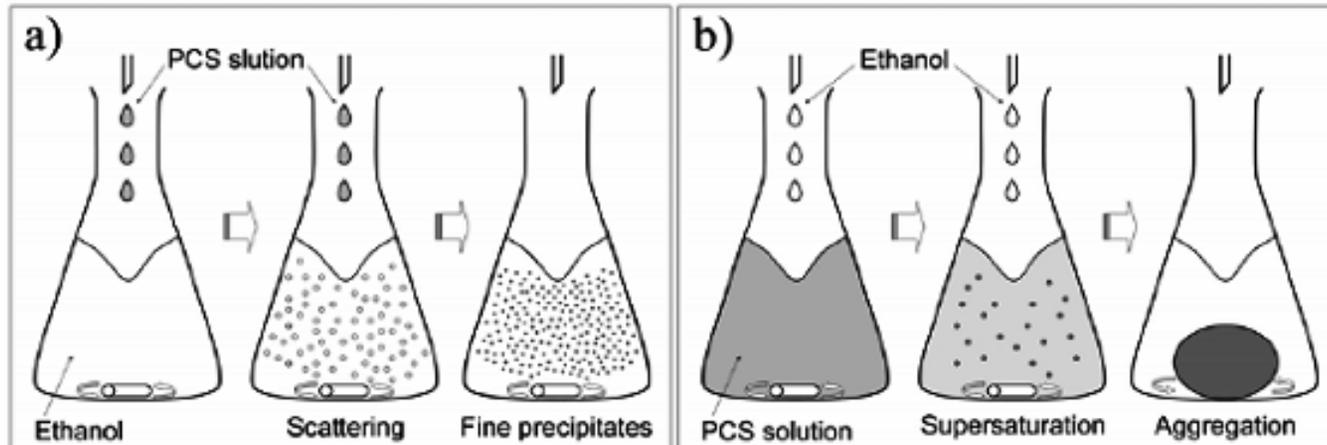
光触媒処理時間とセラミックス収率、Si-Cセラミックスの L_{111}



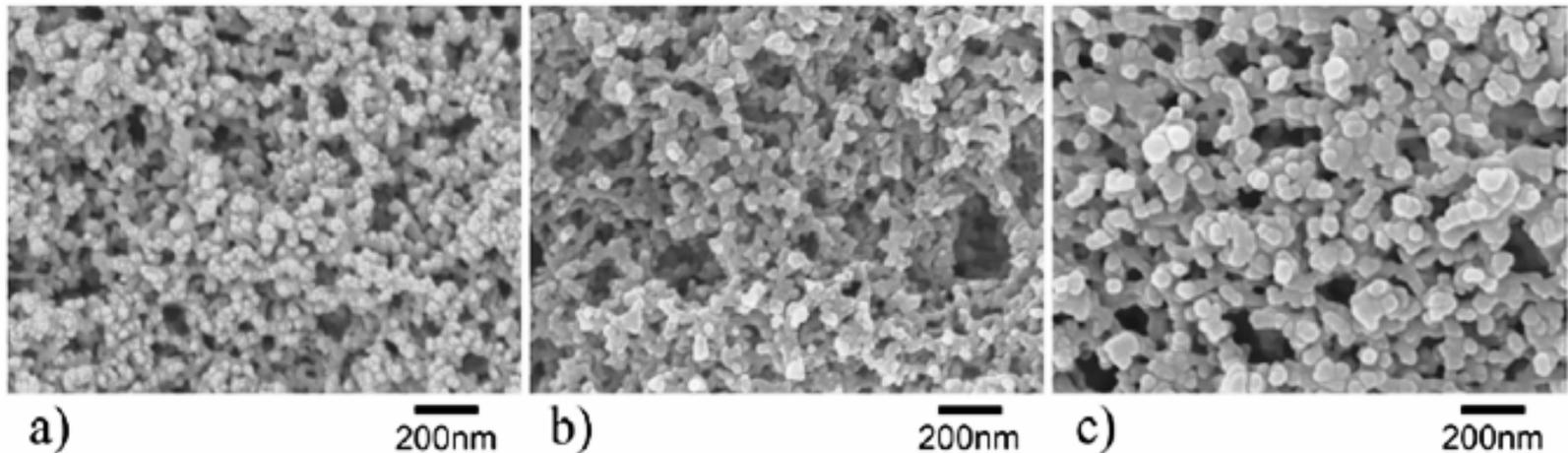
GPCによる分子量分布



PCS-UUHナノ粒子の調製



PCS-UUHナノ粒子の調製法



PCS-UUHナノ粒子

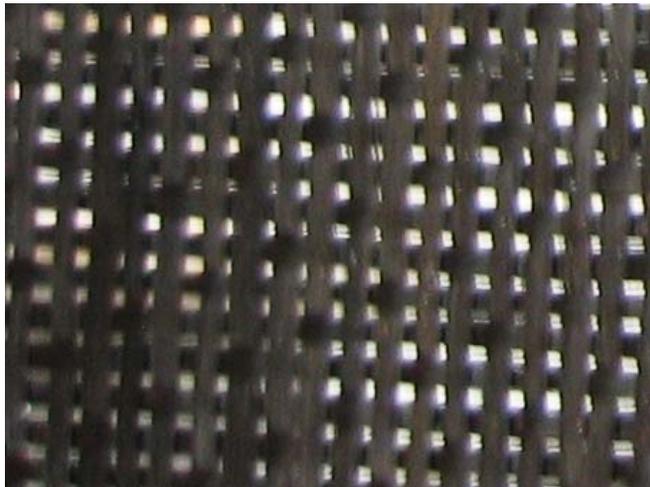
不融化PCS-UUHナノ粒子

1000°C焼成

(S. Ishihara, T. Nishimura, and H. Tanaka, "Fine polycarbosilane particles for precursors of silicon carbide ceramics synthesized by precipitation processing in solvents", The Fifth World Congress on Particle Technology, 2006)

フィラー(CNF)成形法SiC/SiC複合材料の概念

T-1 (CNF無添加)

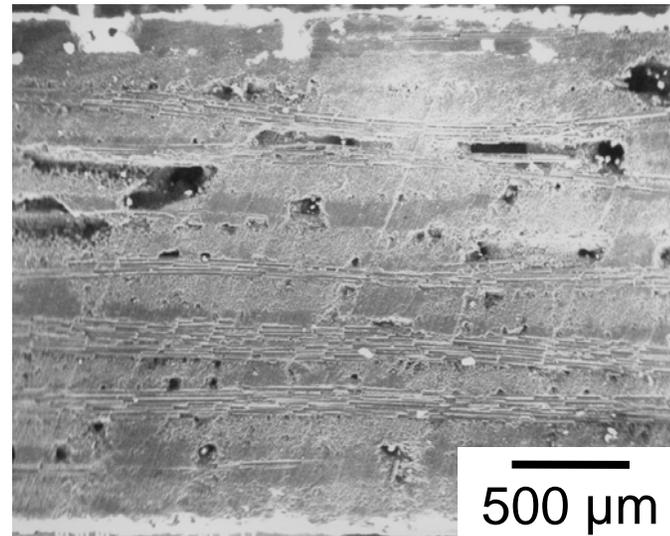
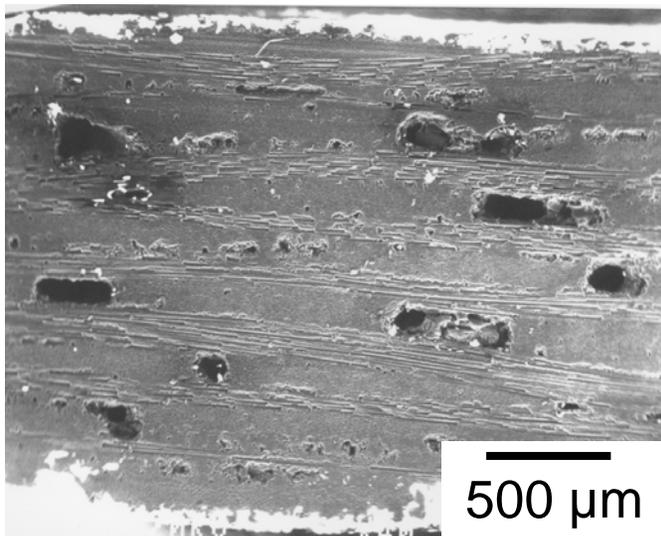


HNL-S5枚朱子織(CNF塗布前)

T-2 (CNF添加)

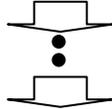


CNF塗布後

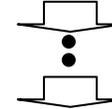


SiC/SiC製造プロセス

APIP(T-1)



APIP(フィラー成形法)



成型



乾燥



グリーンボディ



焼成



Porous Composites



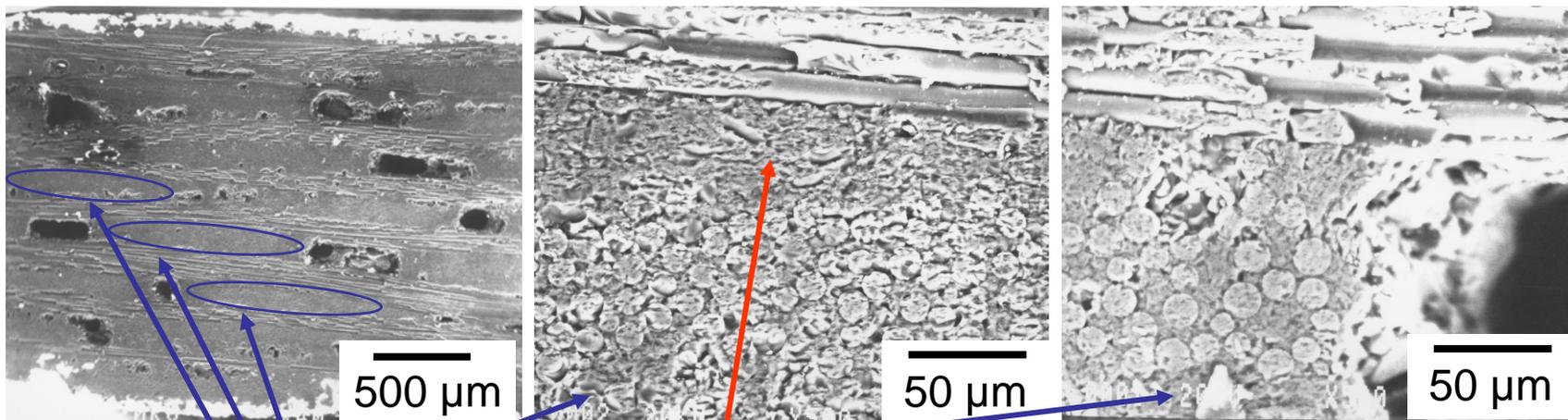
PIP



Dense Composites

T-1 (CNF無添加)

SiC繊維束内部及び表面近傍にのみマトリックスが生成
SiC繊維バンドルがない部分は、気孔

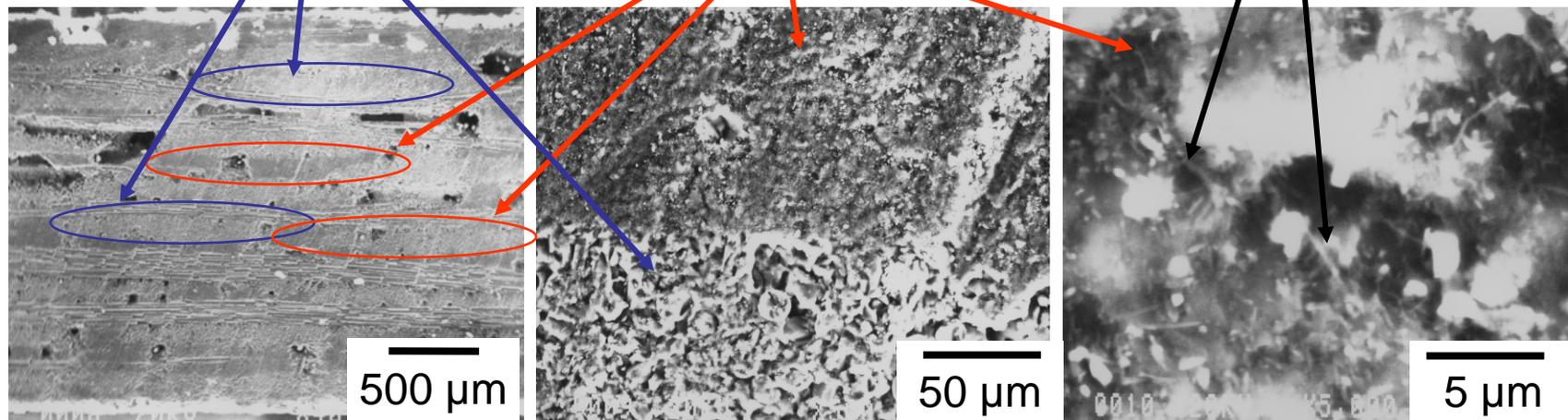


SiC繊維束内部のマトリックス

SiC繊維束外のマトリックス

直径150nm程度のCNF

T-2 (CNF添加)



SiC/SiCの特性

Characterization of SiC/SiC.

Sample	SiC fiber	Binder	p	σ /MPa
T·1	HNL·S	PCS·UH	0.132	448
T·2		PCS·UH + CNF	0.136	383
T·3	HNL	PCS·UUH nanopowder	0.146	198
T·4		PCS·UUH nanopowder + CNF	0.114	181

T-3: 織布の片面にPCS-UUHナノ粉末を織布の片面に塗布

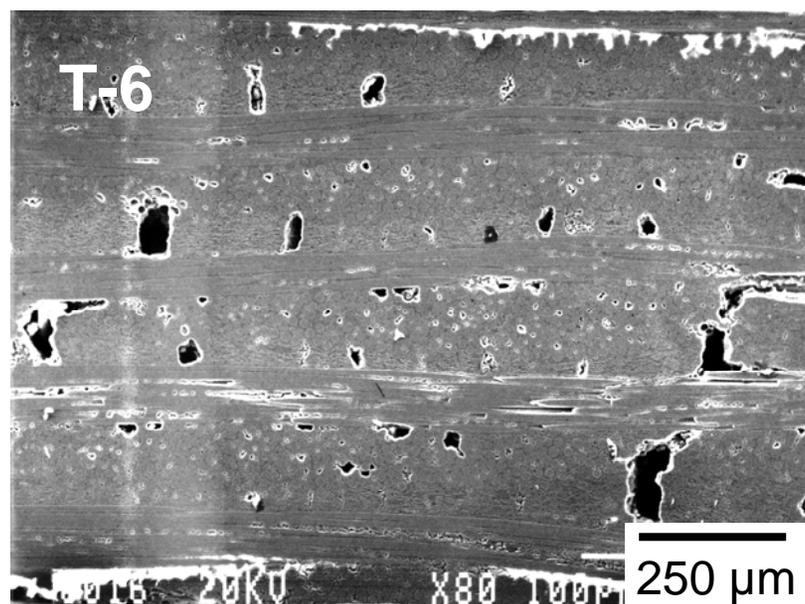
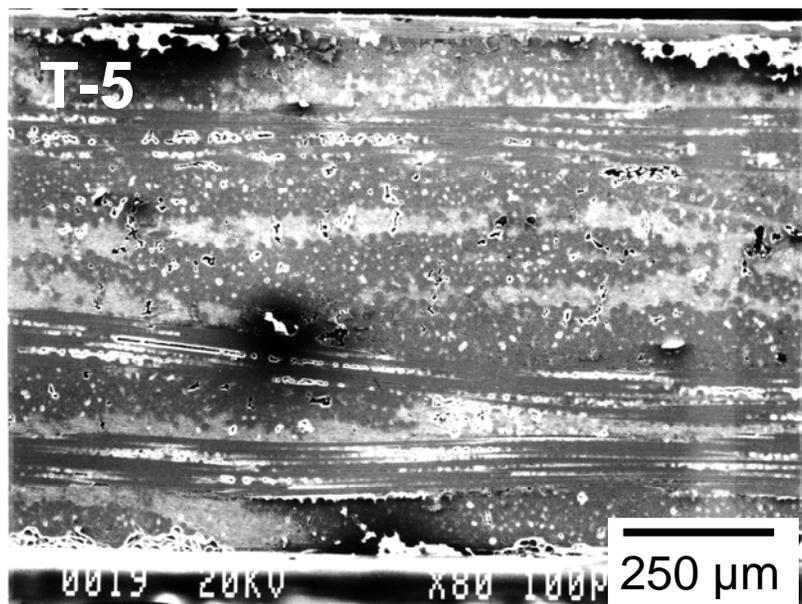
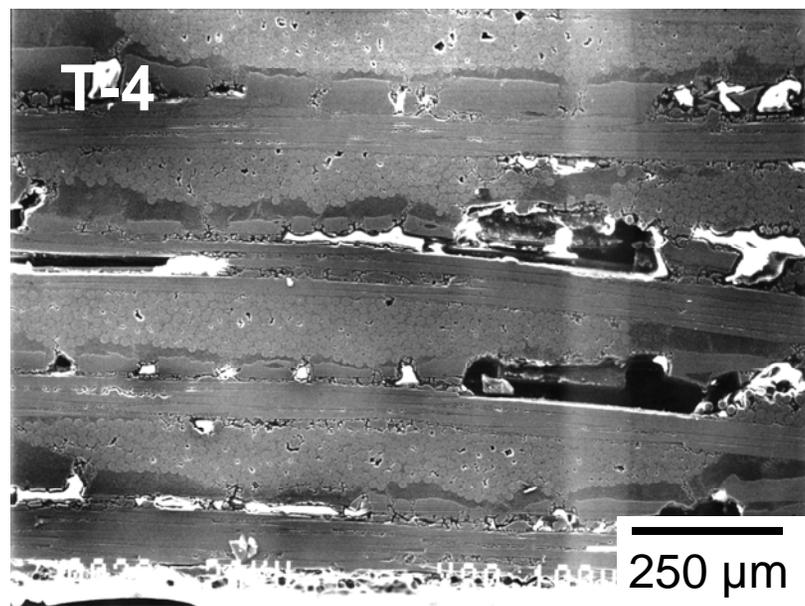
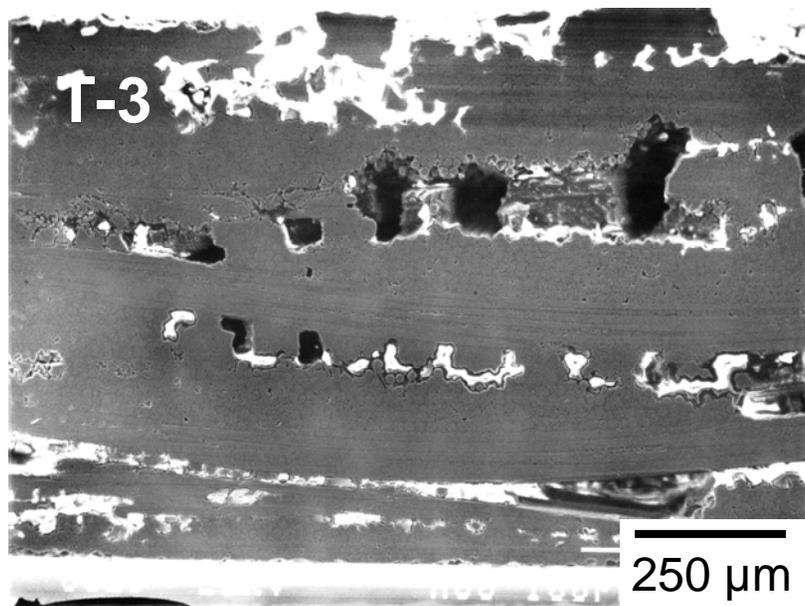
T-4: 織布の片面にCNFを塗布後PCS-UUHナノ粉末を塗布

さらに

T-5: 織布の片面にCNFとPCS-UUHナノ粉末混合物を塗布

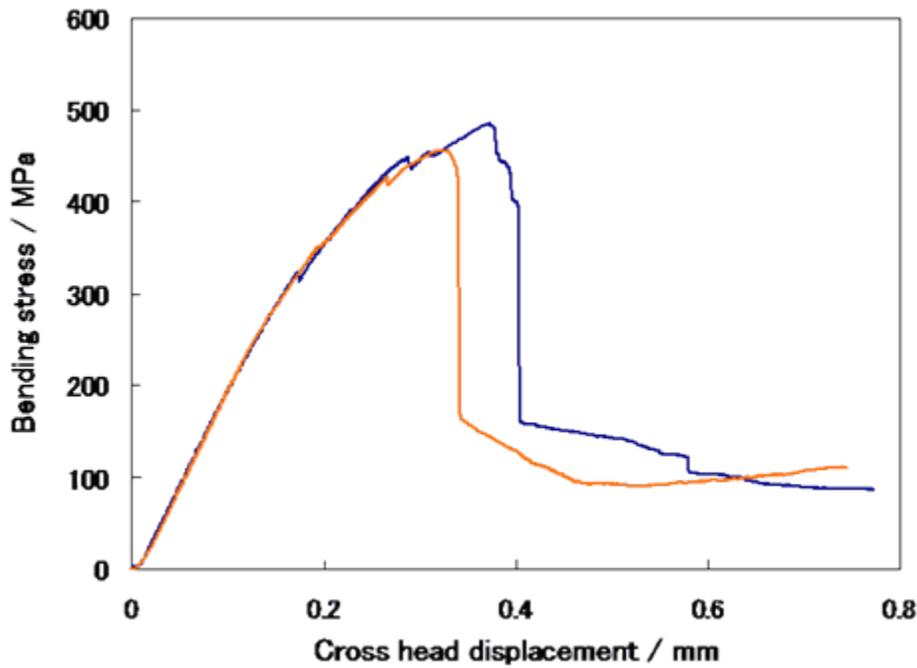
T-6: 織布の両面にCNFとPCS-UUHナノ粉末混合物を塗布

フィラー(PCS-UUHナノ粉末)成形法SiC/SiC複合材料の断面SEM観察結果

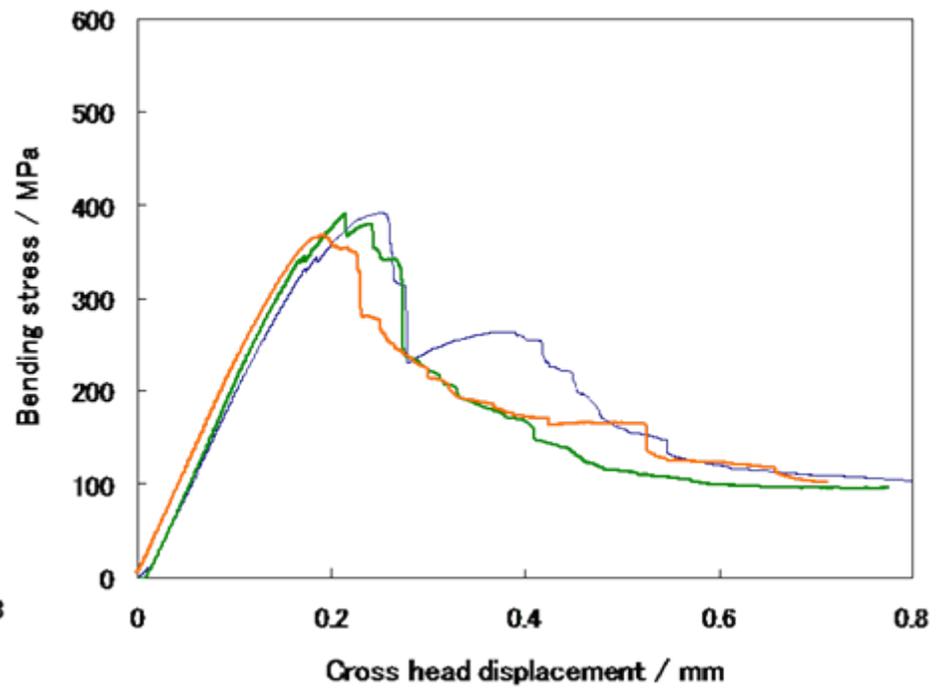


3点曲げ試験結果

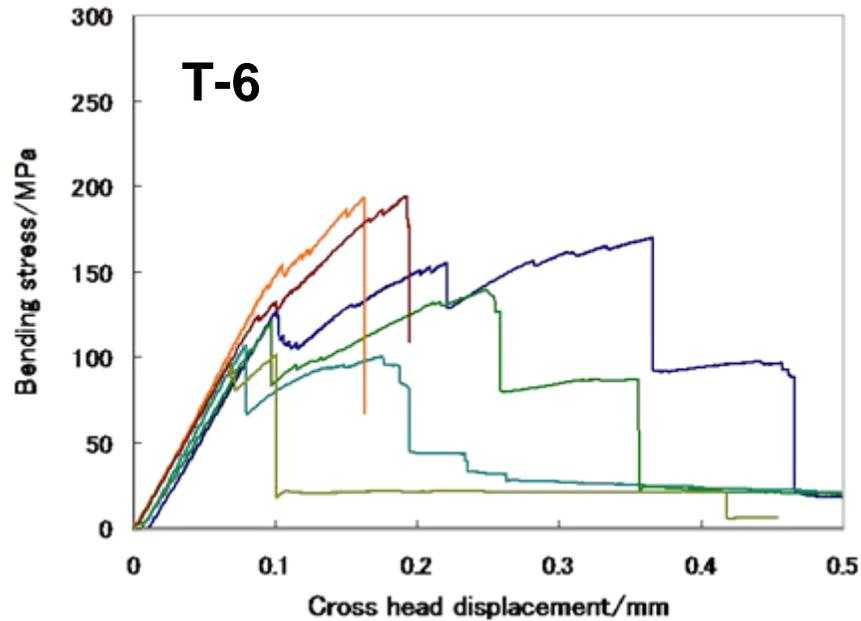
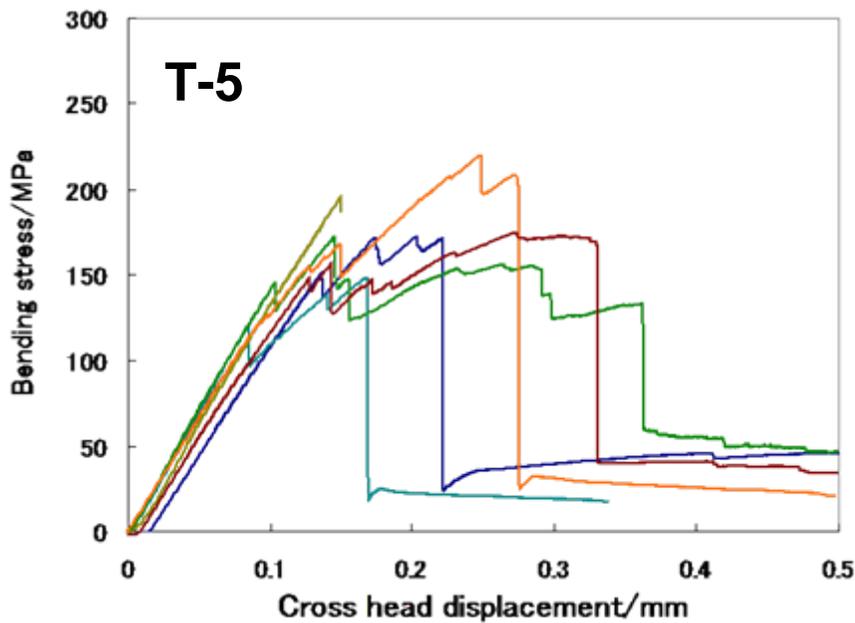
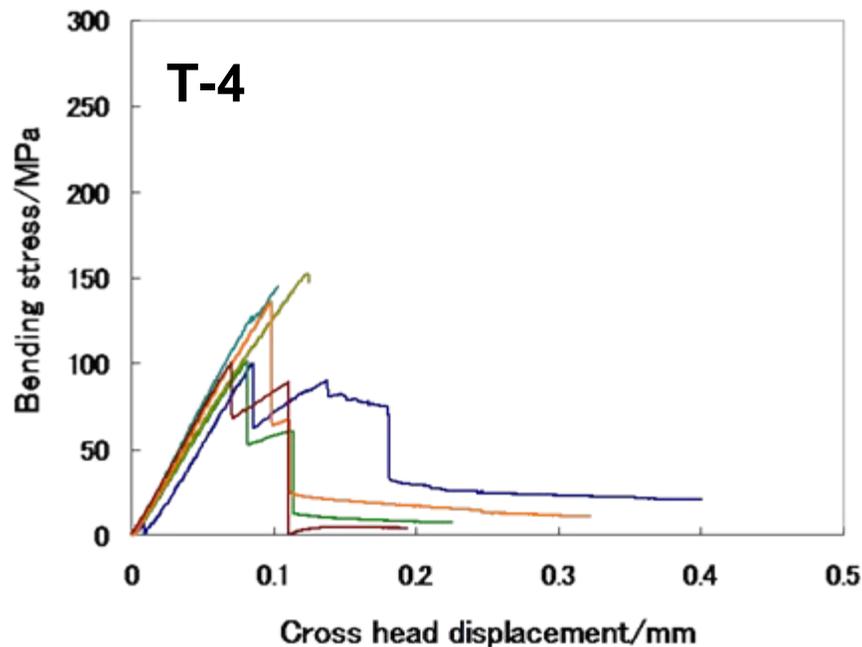
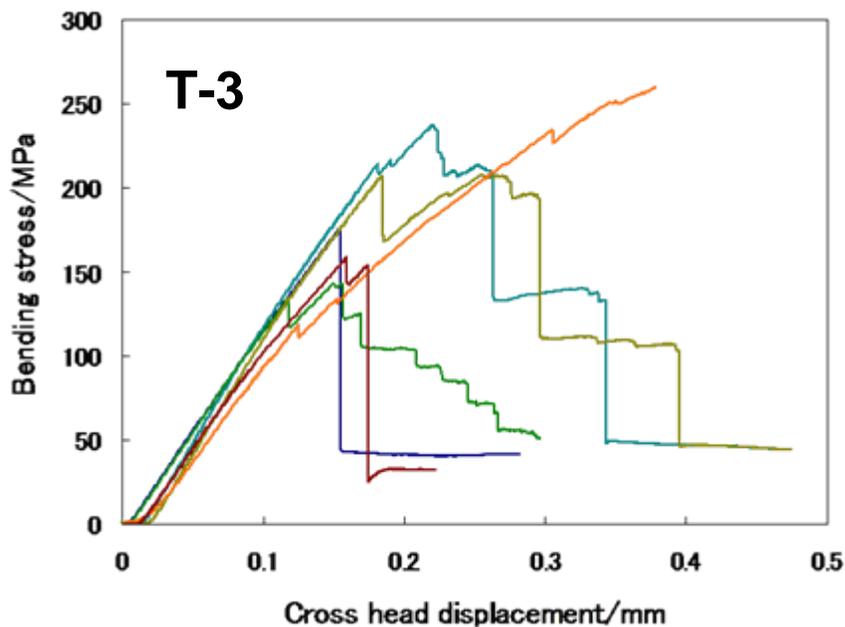
T1 (CNF無添加)



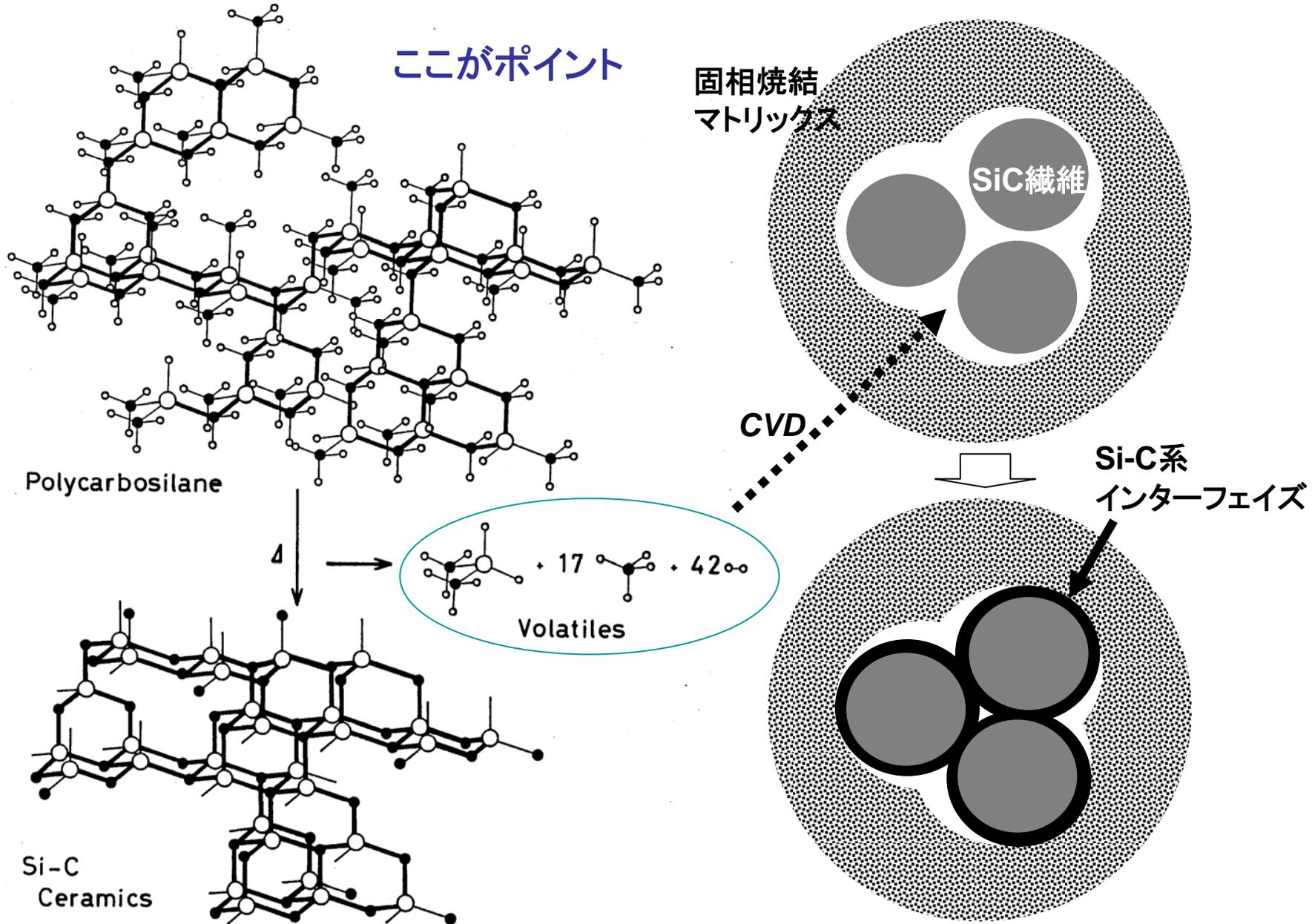
T2 (CNF添加)



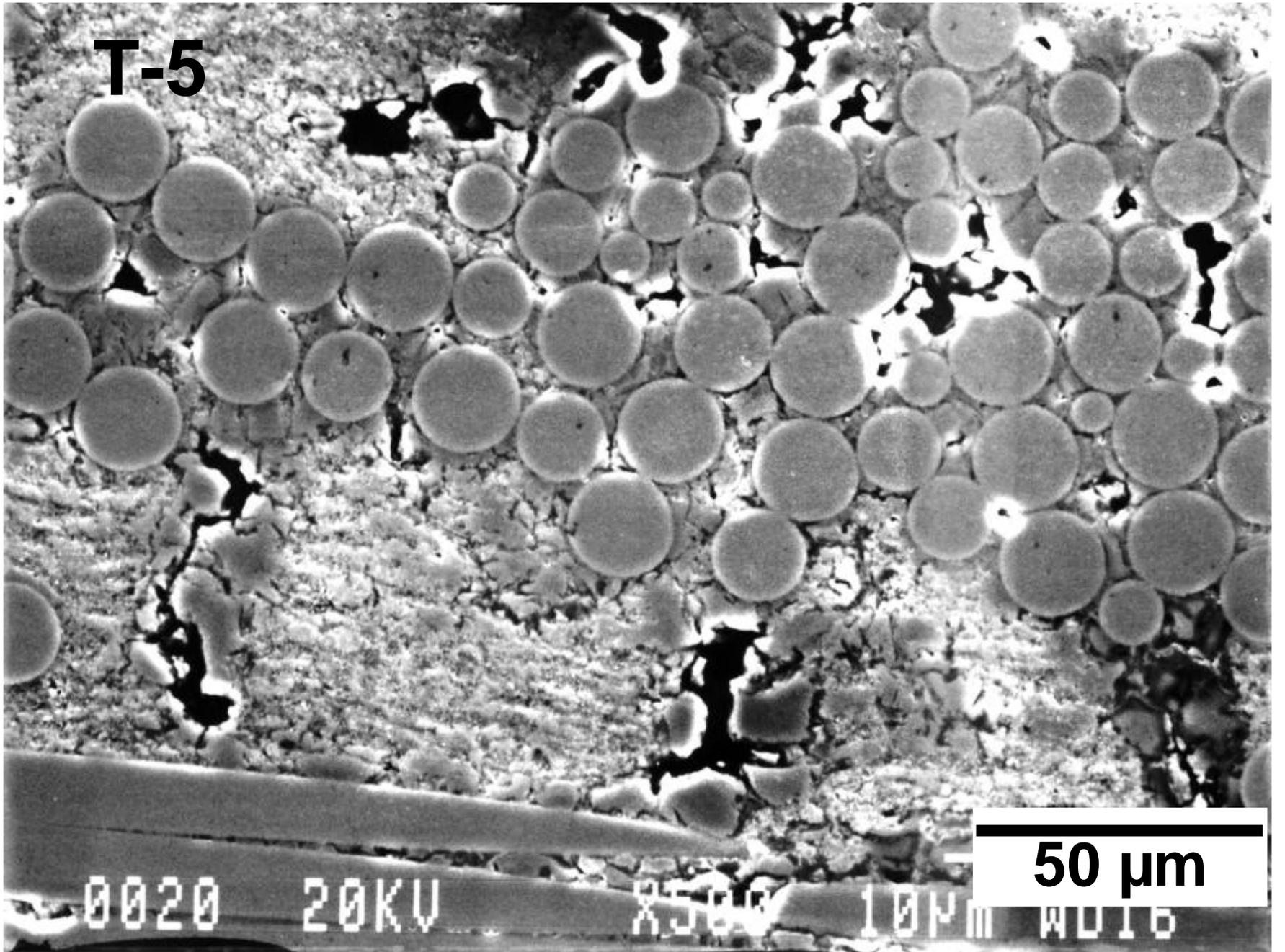
3点曲げ試験結果



ポリカルボシランの熱分解プロセスでのインターフェイスの生成



T-5



50 µm

0020

20KV

X500

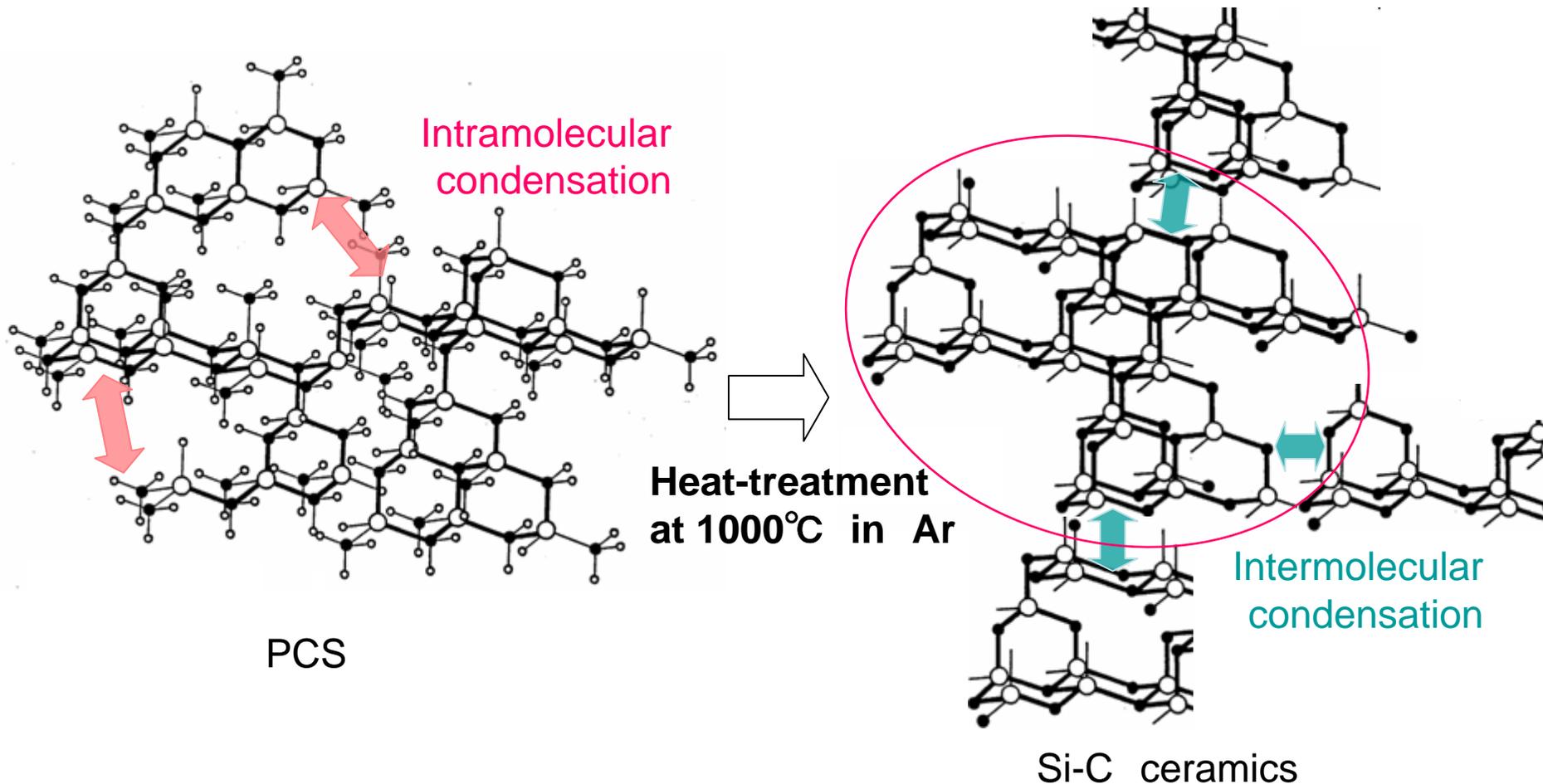
10µm

WD16

PCS-UUH ナノ粉末がバインダーとなる理由

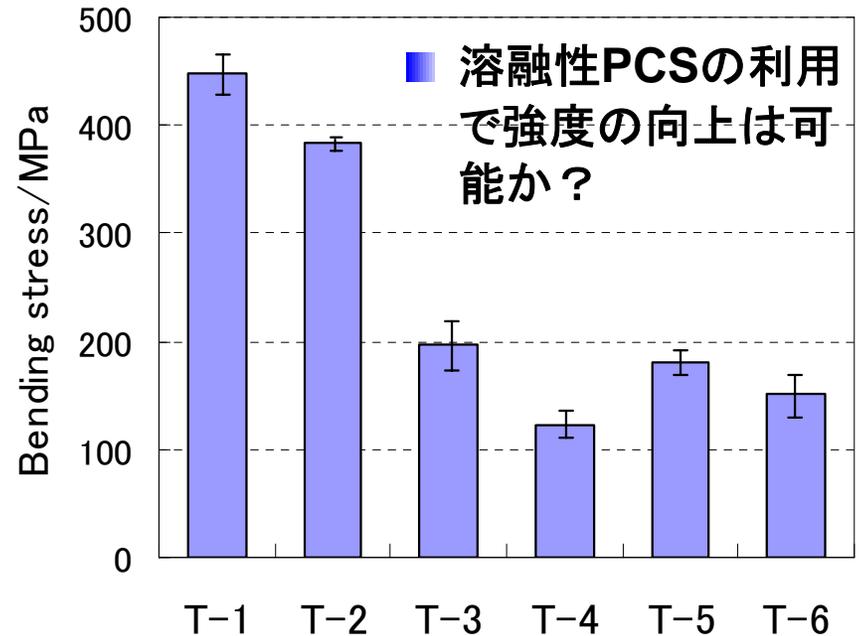
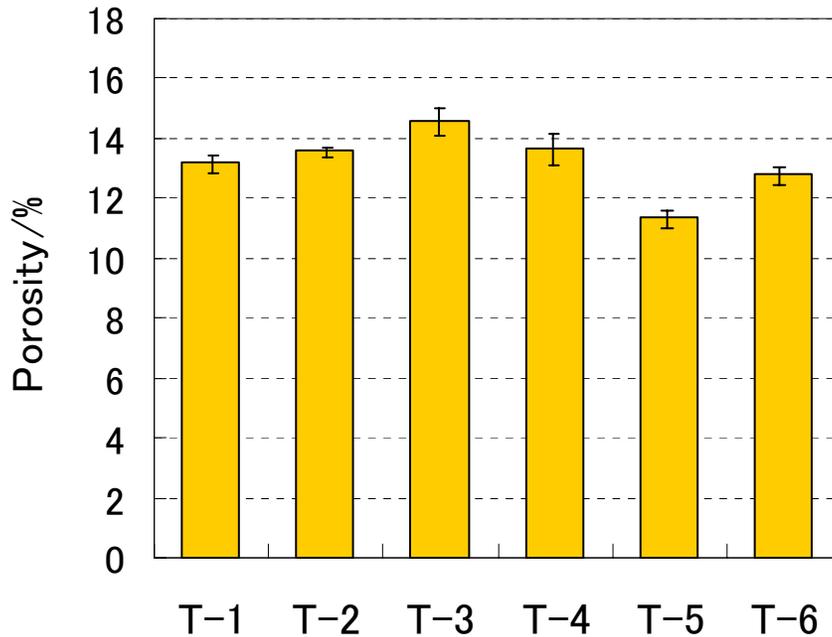
PCS-UUHの溶融状態を経ない自己焼結過程

PCS-UUHは溶融状態を経ることなく1000°Cでセラミック化するが、分子間縮合でSi-Cセラミックスナノ粒子間にネットワークを形成し焼結する。



まとめ

■ APIPで気孔率は従来のPIP法の1/2



- フィラー成形法によるマクロポアの消滅を実現し緻密化SiC/SiCの実現性を確認
- 不融性PCSナノ粒子の自己焼結を利用したプリフォーム形成に成功
- 不融性PCSナノ粒子の熱分解によるインターフェイスのその場形成を示唆