

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820306

研究課題名(和文) SiC繊維強化SiC複合セラミックスの低温固相接合法の開発

研究課題名(英文) Development of Low-Temperature Solid-State Bonding Process for SiC-Fiber-Reinforced SiC-Matrix Composites

研究代表者

小濱 和之(Kohama, Kazuyuki)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：00710287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：SiC繊維強化SiC複合セラミックス(SiC-CMC)の接合部耐熱・耐酸化性を維持した接合温度の低減(1400℃以下)のため、Siをインサート材として用いた新規接合法を検討した。SiC焼結体を用いた基礎検討の結果、Si微粒子ペーストを接合部に塗布し、接合温度1300℃程度で低温保持すると、Si焼結層の形成により接合可能であることを見出した。接合強度向上にはSi焼結層の緻密化が必須であり、それを達成するための指針を得るため、Siペースト中の粒子径分布と粒子体積分率がSi焼結層緻密化に及ぼす影響を明らかにした。これらの結果に基づきSiC-CMCへの適用も検討した。

研究成果の概要(英文)：This study aims at the development of low-temperature bonding process to obtain joint structure of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites (SiC-CMCs), and paste-like Si powder is selected as the insert material to reduce bonding temperature to less than 1400 °C and to maintain high-temperature reliability of the joints. SiC sintered materials were used for fundamental investigation, and the paste-like Si powder was inserted at the bonding interface. The SiC sintered materials were successfully bonded at 1300 °C due to formation of the insert layer consisting of sintered Si powder. The joint strength increased as the densified sintered Si powder was obtained. The densification behavior in the sintered Si powder correlated with the median diameter and volume fraction of particles in the paste-like Si powder was systematically investigated. Based on these results, this process was considered to be applicable to SiC-CMCs.

研究分野：工学

キーワード：接合 炭化ケイ素 粉体 ペースト 焼結 放電プラズマ焼結装置

1. 研究開始当初の背景

SiC/SiC 複合セラミックスは、SiC の脆さを克服するため、直径 10 μm 程の SiC 繊維で SiC 基材を強化した軽量・耐熱・耐酸化・高信頼材料である。耐熱温度が約 1400 と高いうえ、Ni 基耐熱超合金に比べて比強度が約 8 倍も高く、また繊維と基材が同種材料のため熱応力割れの懸念がないなど、高温用構造部材として開発が進められている。その反面、本材料による大型・複雑形状部材の作製は現状困難であり、単純形状部材の接合・組み立てを実現することで、プロセス簡便化や低コスト化、量産化などが必須である。

本材料の接合では、接合温度を 1400 以下にする必要があるが、それと同時に接合部が高温用接合構造体として十分な耐熱性と耐酸化性を維持することが必要である。1800 程度以上の高温保持が必要な直接接合は適用不可であり、また接合温度低減のために金属・合金のインサート材を用いれば、接合部の耐熱・耐酸化性が損なわれると考えられる。

これらを踏まえ、接合部の耐熱・耐酸化性を損なわない適切なインサート材を用いた SiC/SiC 複合セラミックスの低温固相接合法の開発が必須である。

2. 研究の目的

本研究では、インサート材として Si (融点約 1400) (当初は Si 板材を想定) を用いることで、接合部の耐熱温度 (1300 程度以上) を維持しつつ、接合温度を低減 (1400 以下) することを目的とした。Si 表面には緻密な酸化被膜が形成されやすいため、接合部の耐酸化性の維持も期待される。

一方、接合プロセスの簡便化・高効率化のため、高速昇温・局所高温保持が可能な放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用い、真空中で炭素治具を用いてプレスすると同時に、試料と治具を直接通電加熱して接合する方法を検討した。

また、加熱された治具から生じる炭素蒸気と Si との反応により SiC が形成され、接合部の耐熱・耐酸化性が母材と同等程度まで向上することを当初期待していた。

これらの背景と着想を踏まえ、高接合強度を得るための接合条件範囲 (温度・時間など) の探索、Si が SiC に変換されるかどうかの検討、および接合機構の解明、を当初研究目的として設定した。

3. 研究の方法

被接合材として主に SiC 焼結体を用い、インサート材として、単結晶 Si 板および Si 粉体 (Si ペースト) を用いた。Si ペーストは Si 粉末をポリエチレングリコール中に分散させて作製した。保持温度 1200 ~ 1400 、保持時間 0 ~ 60 分で接合を行った。比較実験として他の炭化物セラミックスのパルス通電加熱圧接も行った。得られた接合体の接合強度は室温せん断試験で評価した。また、接合

部の断面およびせん断試験後の破断面の微細組織や元素分布などを光学顕微鏡や走査電子顕微鏡 (SEM) で観察し、接合強度との関係を明らかにした。これらの実験で得た知見を基に、SiC/SiC 複合セラミックスへの適用を検討することとした。

4. 研究成果

(1) まずインサート材として単結晶 Si 板 (板厚約 50 ~ 200 μm) を用いた接合を試みた結果、SPS 装置によるパルス通電加熱圧接により 1300 ~ 1400 \cdot 10 ~ 60 分間程度の低温・短時間保持で、割れや変形などなく接合可能であることを示した。加熱炭素治具による還元雰囲気形成により、SiC や Si の酸化は抑制されていた。しかし、得られた接合体はいずれも室温せん断試験で数 MPa 程度の非常に低いせん断破壊強度を示し、Si 板内部で脆性的に破壊していた。

(2) そこで、Si インサート材の破壊強度向上のため、接合部に Si ペーストを塗布する新規接合法の基礎検討を行った。ペースト中の Si 粉体の平均粒子径 (D_{Si}) と体積分率 (V_{Si}) を変化させ、1300 \cdot 60 分間の保持で接合した。

はじめに Si 粉体の平均粒子径の違いが本接合に及ぼす影響を調べるため、 D_{Si} を 0.1 ~ 16 μm と変化させて実験を行った。このとき V_{Si} は Si ペーストが流動性を失わない範囲でできる限り大きくした。得られた接合体の外観写真と接合部断面の反射電子像を図 1 に示す。 D_{Si} が 0.1 μm と小さい場合はペースト中で Si 粒子が凝集し接合面に均一に塗布することができなかったが、それ以外のペーストは塗布可能であり、これらを用いて接合可能

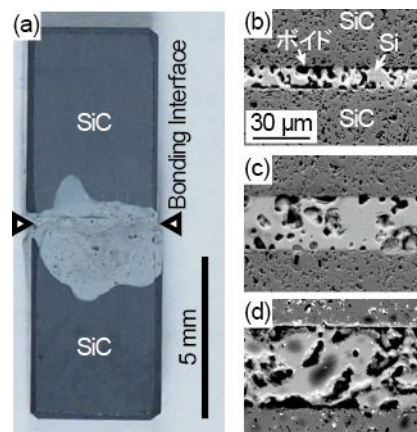


図 1 (a)平均粒子径 5 μm の Si ペーストを用いて 1300 \cdot 60 分保持で接合した SiC 接合体の外観写真、(b)その接合部断面の反射電子像。(c)と(d)はそれぞれ平均粒子径 13 μm と 16 μm の Si ペーストを用いた接合体の接合部断面の反射電子像。

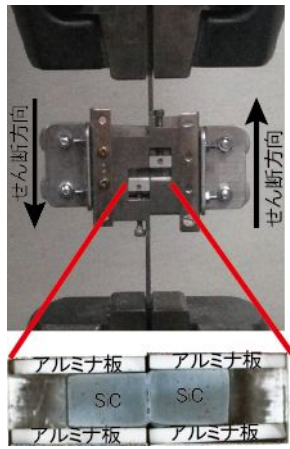


図2 室温せん断試験の概要図。

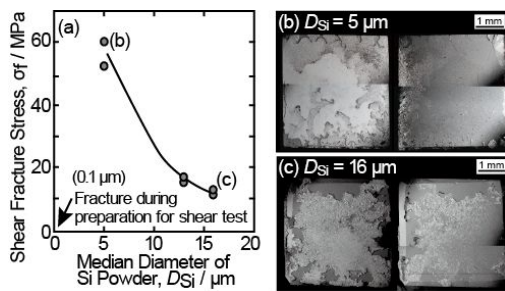


図3 (a)種々の Si 平均粒子径を有する Si ペーストを用いて 1300 °C・60 分保持で接合した SiC 接合体の室温せん断強度。(b)と(c)はそれぞれ平均粒子径 5 μm および 16 μm の Si ペーストを用いた接合体のせん断試験後の破断面の反射電子像。

だった。接合部では多孔質の Si 焼結層が形成されていた(図 1(b) - (d))。図 2 に示す室温せん断試験ではいずれの接合体試料も接合部で破断したが、Si 板を用いた場合よりも強度は高かった。図 3(a)に接合部のせん断破壊強度の Si 平均粒子径依存性を、図 3(b), (c)に試験後の破断面の反射電子像を示す。ペーストを均一に塗布できる範囲内においては、 D_{Si} の低減とともに接合強度は増大し、 D_{Si} が 5 μm のとき最大せん断強度は約 60 MPa だった。 D_{Si} が 13 μm および 16 μm の場合は破断箇所は主に Si 焼結層の内部だったが、 D_{Si} が 5 μm の場合は主に Si 焼結層と SiC の界面だった。 D_{Si} を減少させ Si 焼結層を薄く形成することで Si 焼結層自体の破壊強度が増大し、比較的接合強度の大きい Si/SiC 界面で破断するようになり、接合部せん断破壊強度が増大したと考えられる。

次に D_{Si} が 5 μm の Si ペーストを用い、 V_{Si} を 40 ~ 65% と変化させて接合強度に及ぼす影響を調べた。 V_{Si} が 60% 程度以上になるとペーストの流動性が失われ、接合面に均一に塗布できなかったが、56%以下のペーストは塗布可能であり、これらを用いて接合可能だ

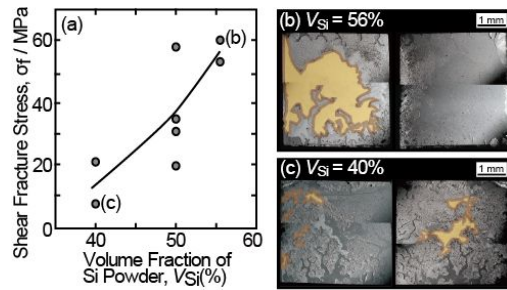


図4 (a)種々の Si 体積分率を有する Si ペーストを用いて 1300 °C・60 分保持で接合した SiC 接合体の室温せん断強度。(b)と(c)はそれぞれ Si 体積分率 56% および 40% の Si ペーストを用いた接合体のせん断試験後の破断面の反射電子像。黄色く着色した領域は Si 焼結層が緻密化した部分。

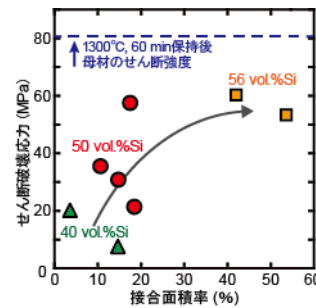


図5 種々の Si 体積分率を有する Si ペーストを用いて 1300 °C・60 分保持で接合した SiC 接合体の室温せん断強度の接合面積率依存性。

った。図 4 に接合部の室温せん断破壊強度の V_{Si} 依存性を、図 4(b), (c)に試験後の破断面の反射電子像を示す。ペーストを均一に塗布できる範囲内においては、 V_{Si} の増大とともに接合強度は増大していた。破断面の微細組織観察結果等を総合すると、Si 焼結層が緻密になっている部分が多いほどせん断強度は向上することがわかった。そこで図 5 のように Si 焼結層が緻密化した部分でかつ SiC との界面で破断したと考えられる部分の面積を測定し、それを接合部全体の面積で除した値を接合面積率として評価した。せん断試験の結果と総合すると、接合面積率の増大とともにせん断破壊強度は向上することがわかった。

以上の結果より、Si 焼結層の薄膜化・緻密化により、それ自体の強度が向上するとともに、Si/SiC 界面の接合面積が増大するため、接合強度が増大すると結論づけた。このように接合強度増大のための最適な平均粒子径および体積分率の選択指針を明らかにした。

(3) 一方、当初目的では、SPS 装置内の加熱治具から生じた炭素蒸気と Si インサート材が反応することで、Si がより耐熱・耐酸化性

の高いSiCに変化することを期待していたが、Siペーストを用いた本接合法では、Si粒子がSiCに変化するとむしろSi焼結層の緻密化が阻害される原因になると考えられる。実際にはそのような化学変化は観察されず、接合中にSiペースト中のポリエチレングリコールが蒸発し雰囲気中に拡散するため、炭素蒸気がSi粒子まで到達できないことなどが要因と考えられる。

(4) 上記結果より、当初計画に示した接合強度向上のためのプロセス条件の解明および接合機構の解明は達成されたと考えている。Siペースト塗布による接合法の検討を新たに始めることになり、研究方針に修正があったが、より母材強度の大きいSiC/SiC複合セラミックスの接合への応用展開も十分に可能であると考えられ、実用化に向けた研究をさらに発展させる予定である。

<引用文献>

小濱和之、伊藤和博、寺田俊一、桐原聡秀、Siペースト塗布による炭化ケイ素の低温接合、溶接学会全国大会講演概要第96集、(2015)191。

寺田俊一、小濱和之、伊藤和博、桐原聡秀、初期粒子密度を制御したSiペーストを用いたSiC低温接合による高接合強度化、溶接学会全国大会講演概要第97集、(2015)90。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計9件)

小濱和之、伊藤和博、放電プラズマ焼結装置を用いた炭化ジルコニウムの直接固相接合、(一社)溶接学会平成26年度春季全国大会、2014年4月24日、東京ビッグサイト(東京都)。

Kazuyuki Kohama, Kazuhiro Ito, ZrC-ZrC Bonding Using Spark Plasma Sintering System, The International Symposium on Visualization in Joining and Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW 2014), November 28, 2014, Hotel Hankyu Expo Park (Suita, Osaka).

小濱和之、伊藤和博、寺田俊一、桐原聡秀、Siペースト中間材を用いたSiC接合温度の低温化、(公社)日本金属学会2015年春季大会、2015年3月18日、東京大学駒場IIキャンパス(東京都)。

小濱和之、伊藤和博、寺田俊一、桐原聡秀、Siペースト塗布による炭化ケイ素の低温接合、(一社)溶接学会平成27年度春季全国大会、2015年4月24日、学術総合センター2階一橋大学一橋講堂(東京都)。

Kazuyuki Kohama, Kazuhiro Ito, Formation of

ZrC-ZrC Joints Using Spark Plasma Sintering System, 68th Annual Assembly of International Institute of Welding, July 1, 2015, Helsinki (Finland).

寺田俊一、小濱和之、伊藤和博、桐原聡秀、Siペースト中間材の初期粒子径分布制御によるSiCの低温・高強度接合、(一社)溶接学会平成27年度秋季全国大会、2015年9月4日、北海道科学大学(北海道札幌市)。

小濱和之、接合部の微細組織制御による固相拡散接合温度の低温化、(一社)溶接学会四国支部・(一社)溶接学会若手の会共催研究会、2015年11月12日、川田工業(株)四国工場(香川県多度津町)。

小濱和之、接合部微細組織制御による低温接合、(一社)溶接学会若手の会溶接・接合若手研究会、2016年3月9日、琵琶湖畔おごと温泉木もれび(滋賀県大津市)。

小濱和之、寺田俊一、伊藤和博、桐原聡秀、Siペーストの粒子体積分率制御によるSiC低温接合と接合強度向上、(公社)日本金属学会2016年春季大会、2016年3月24日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都)。

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小濱 和之 (KOHAMA, Kazuyuki)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号：00710287

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし