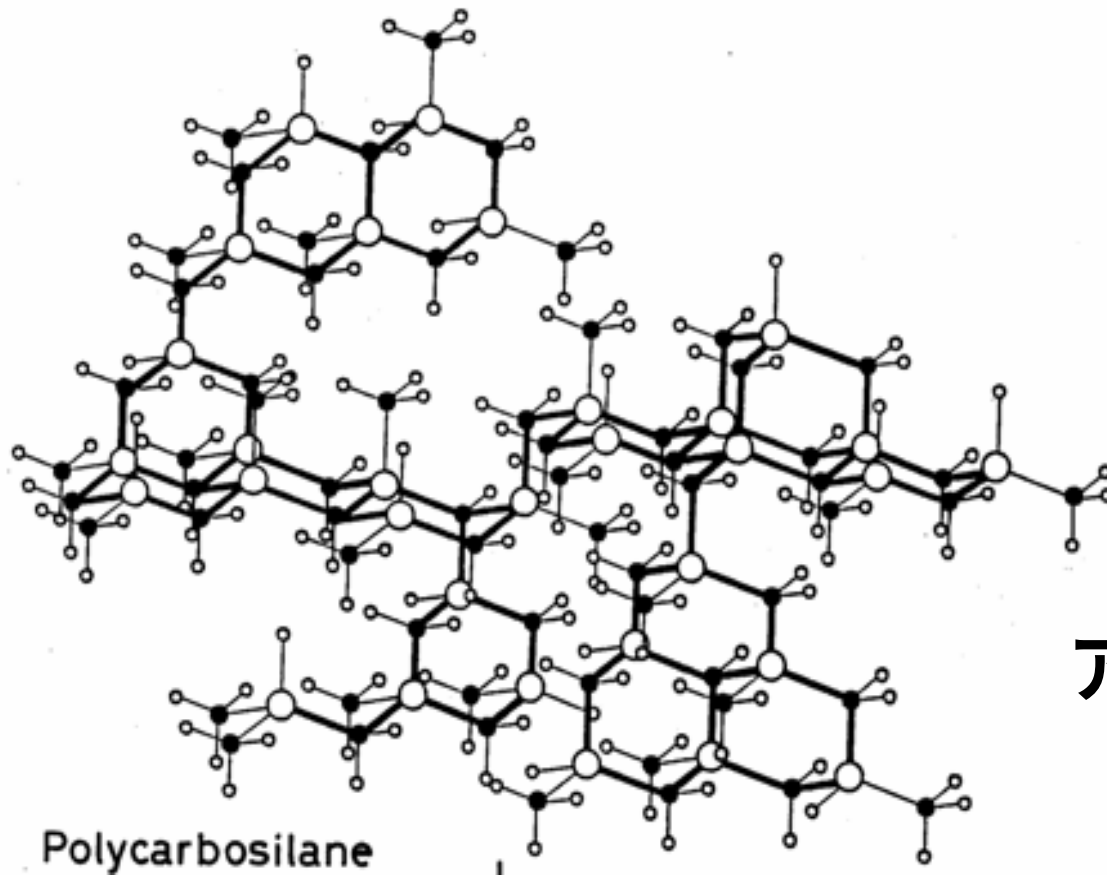


無機高分子を前駆体とするSiC系複合材料 －PIP法SiC/SiC－



アート科学 研究開発部
長谷川 良雄

発表内容

I. 会社概要と無機高分子の応用に関するトピックス

1. 会社概要

2. ポリシラザンを前駆体とするシリカコーティング

3. ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータ用Mo吸着剤

II. SiC系セラミックス基複合材料

1. セラミックス前駆体開発の歴史

2. SiC系複合材料

3. PIP法SiC/SiCと開発の現状

(1) マトリックスの緻密化

(2) 繊維表面への界面層の形成

(3) PIP法SiC/SiC複合材料の課題克服のためには

III. 今後の展開

1. 会社概要と無機高分子の応用に関するトピックス

1. 会社概要



所在地 茨城県那珂郡東海村村松3135-20
資本金 1,000万円
従業員数 25名

Advanced(先端的)
Research(調査) &
Technology(技術)



昭和57年9月設立

原子力関連事業で起業

理化学機器の販売、実験装置の設計・製作

平成14年7月 研究開発部

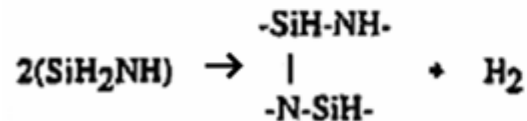
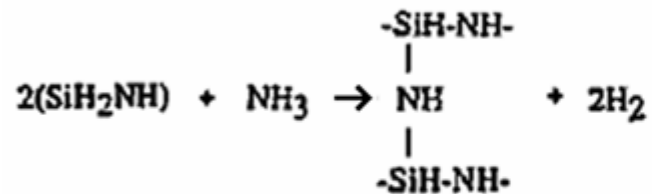
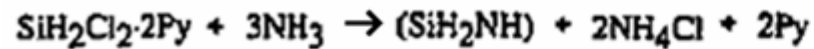
無機高分子を利用する材料開発と応用

経営理念「発想とプライド」

お客様に対し、ゼロからの企画・提案ができ、オンリーワンの技術であらゆるビジネス・研究開発のサポートが行える「研究開発支援型企业」を目指し、自社技術の蓄積と全社員の『絆』にて社会に貢献する。

2. ポリシラザンを前駆体とするシリカコーティング

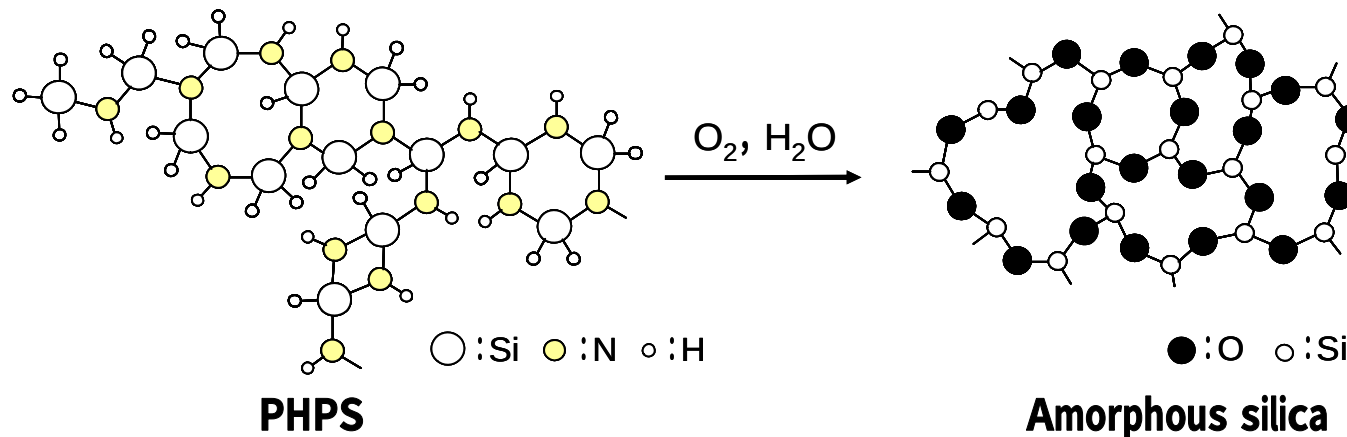
PHPS (Perhydropolysilazane) の合成過程



PHPS の特性

Molecular weight (Mn)	600~2,000
Molecular weight (Mw)	1,400~10,000
Appearance	liquid ~ solid
Color	colorless and transparent
Density	1.3 g·cm ⁻³
Composition	Si/N/H/O/C =65.0/27.0/6.6/1.2/0.2 wt% =21.2/17.6/60.3/0.69/0.16 atomic%
Impurities	Cl < 1.0 ppm Na < 150 ppm K, Ca, Fe < 100 ppm

PHPS のシリカへの転換過程



ポリシラザンを前駆体とする金属材料へのシリカコーティングの応用



金属磁性体コア

高周波加速空洞
(陽子ビームを高いエネルギーまで加速するために、電場をかけて加速する装置)

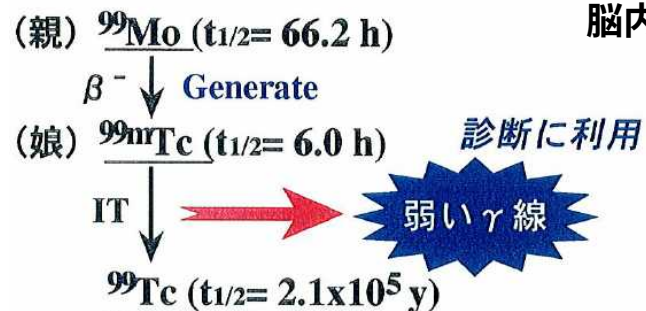
中性子実験装置
(世界最高強度の中性子ビームを利用する装置)



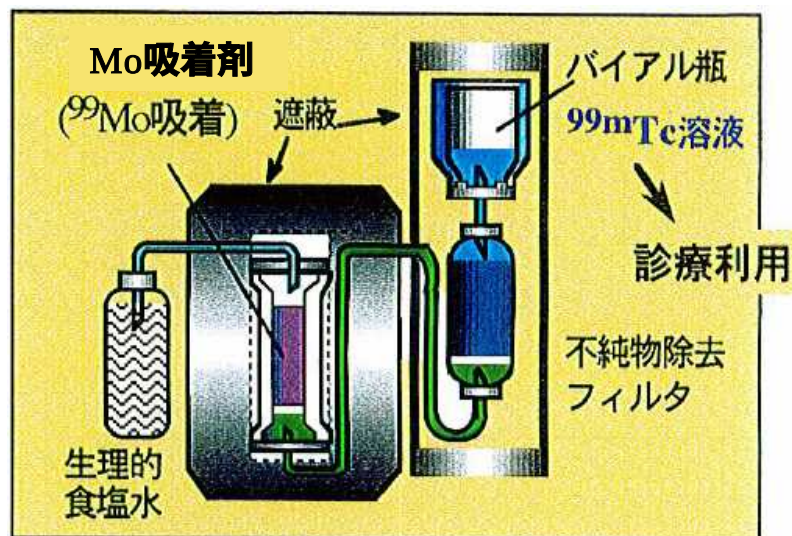
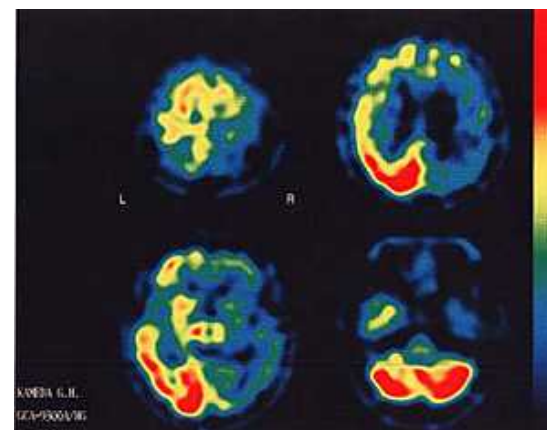
水素貯蔵材料構造解析用耐圧セル

3. ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータ用Mo吸着剤

医療診断用 ^{99}Mo とは



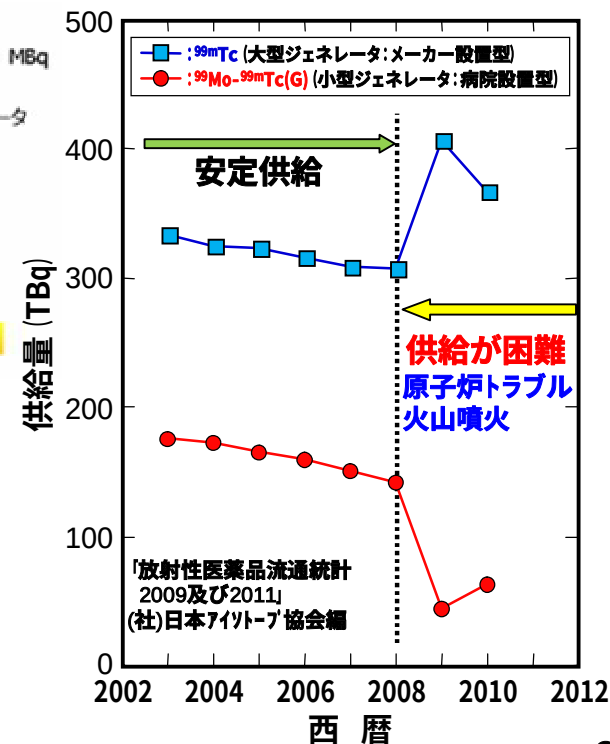
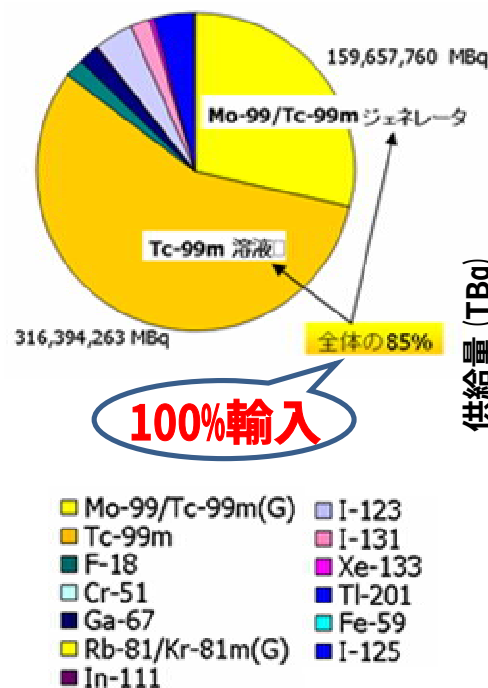
$^{99\text{m}}\text{Tc}$ 標識化合物で描出されたヒトの
脳内の局所脳血流シンチグラフィ



$^{99\text{m}}\text{Tc}$ 小型ジェネレータ構成

概寸：250(幅)×400(高)×300(奥) [mm]

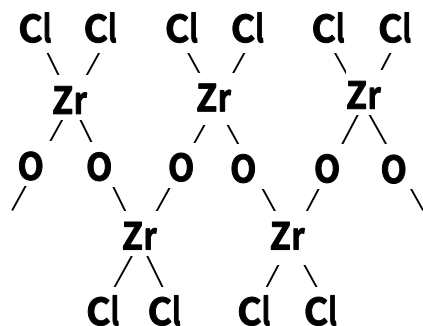
$^{99\text{m}}\text{Tc}$ の医療用放射性同位元素に占める割合と現状



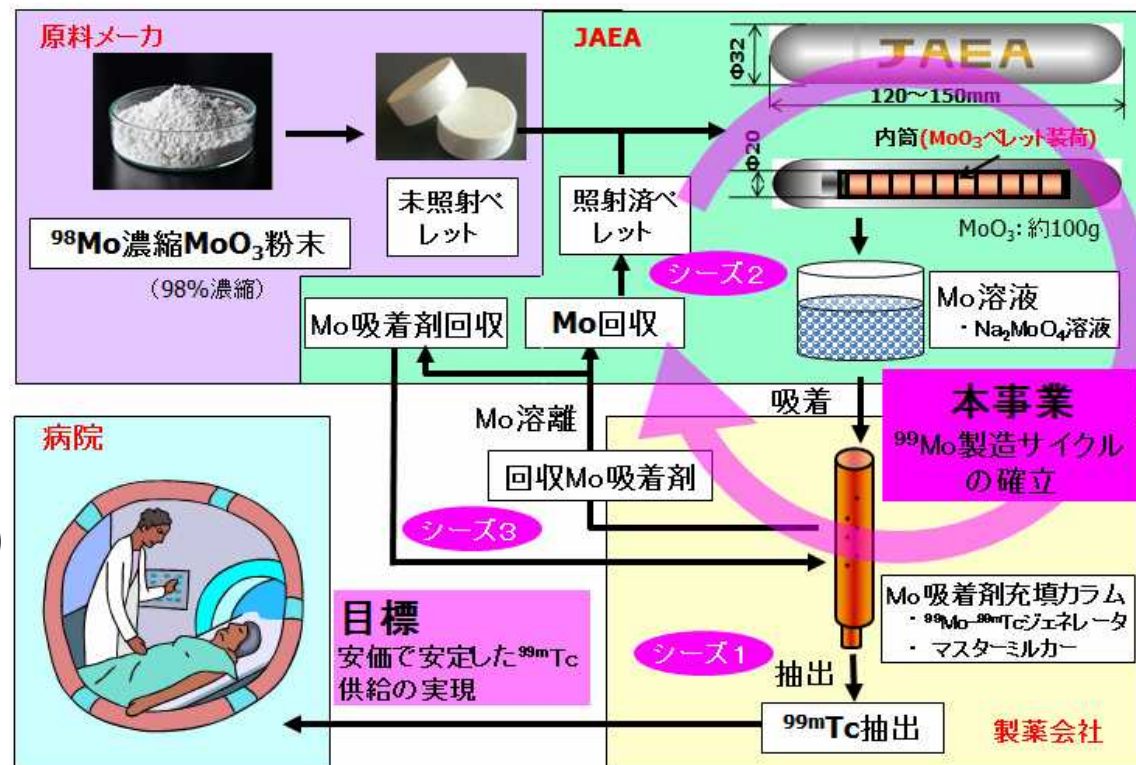
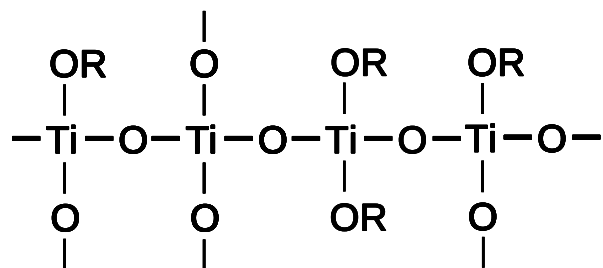
放射化法を用いた医療診断用⁹⁹Mo製造サイクルの確立

Mo吸着剤の再利用技術の開発

PZC (Polyzirconium compound)



PTC (Polytitanium compound)



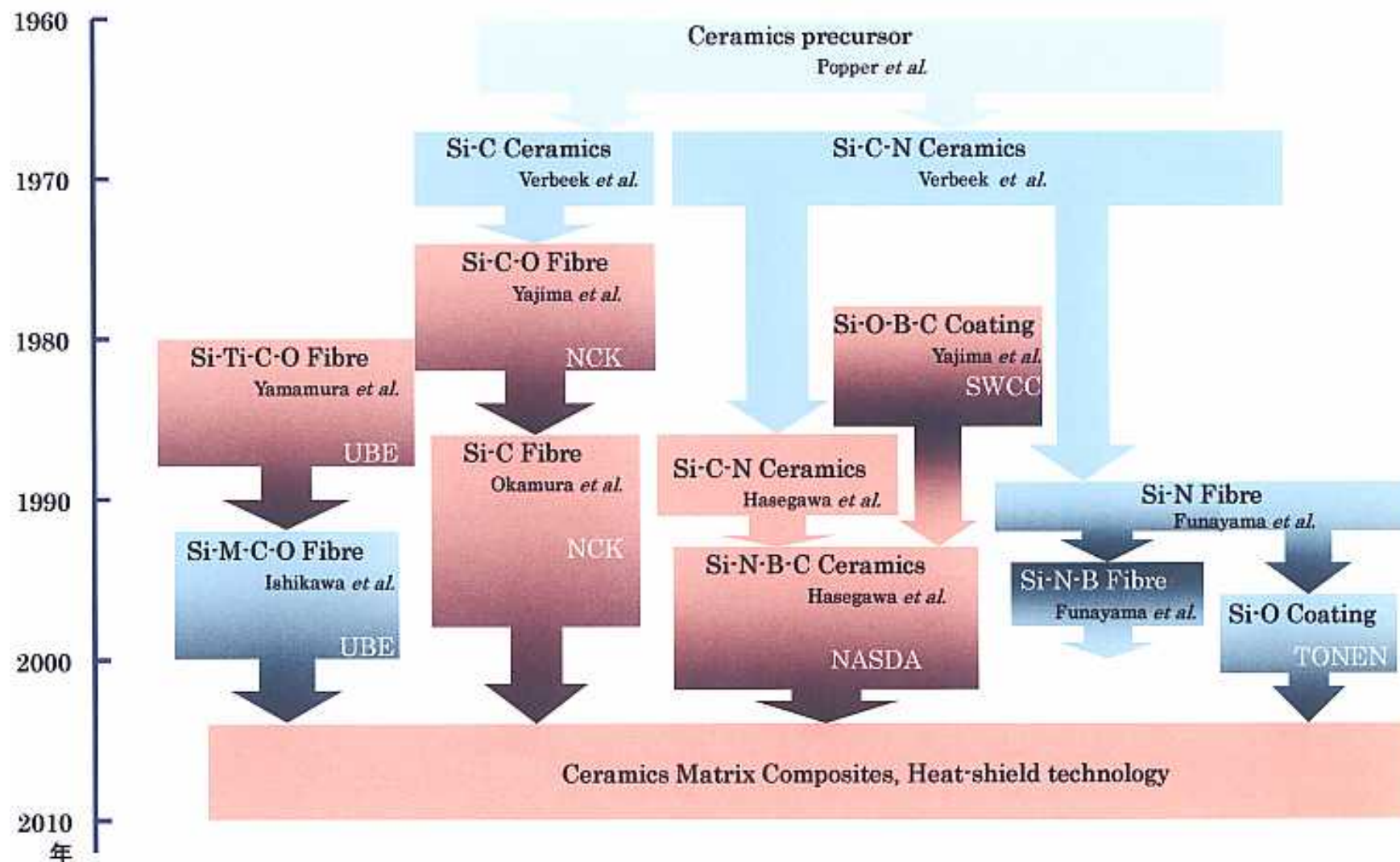
A-STEP ハイリスク挑戦タイプ (H23~25)



つば国際戦略総合特区の新規プロジェクト
(核医学検査薬の国産化)

II. SiC系セラミックス基複合材料

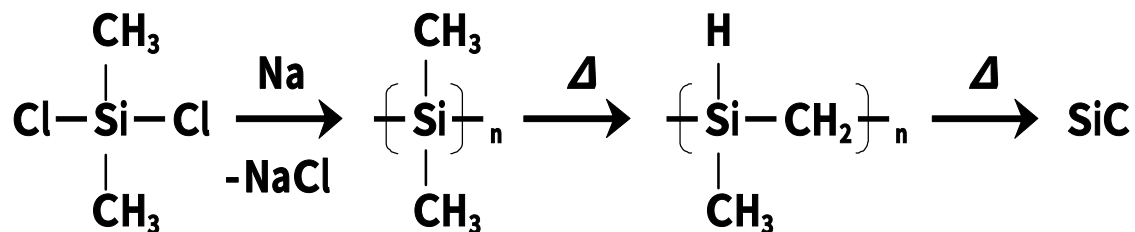
1. セラミックス前駆体開発の歴史



SiC系セラミックス前駆体ポリカルボシラン

1975年 有機ケイ素ポリマーから炭化ケイ素の繊維を工業的に生産することに成功。

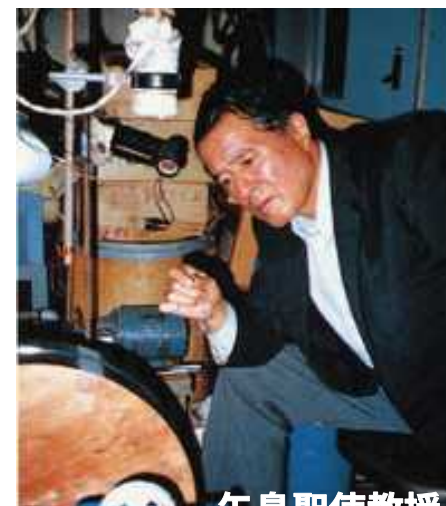
Yajima Process



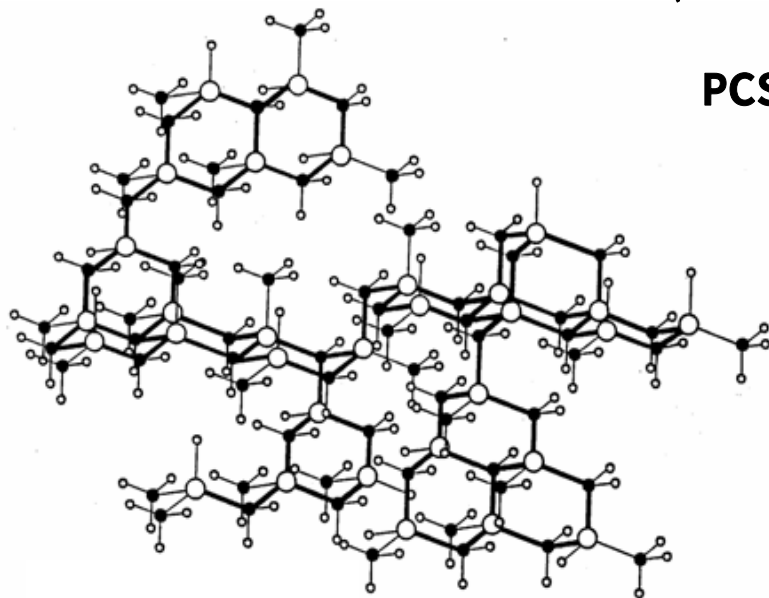
ジクロロジメチルシラン

ポリジメチルシラン

ポリカルボシラン
(PCS: Polycarbosilane)

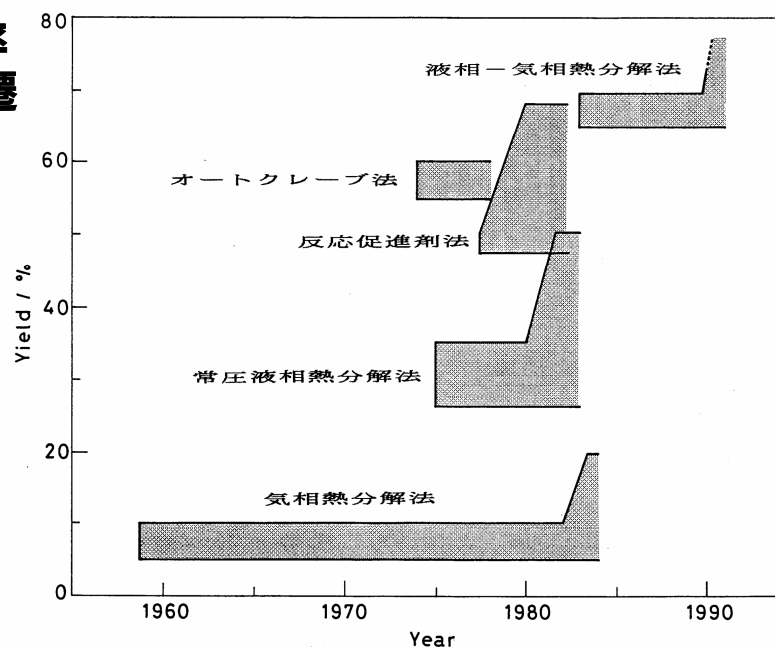


無機化学と有機化学を組み合わせることでSiCの連続繊維という無機化合物の合成に成功した天才的な異能の研究 (宗宮重行)



PCSの推定分子構造

PCSの収率の変遷



実用材料への道



Hi-Nicalon Type S
Tyranno-SA

超耐熱性繊維
へと進歩

宇部興産(株) チラノ繊維



灼熱した
鉄塊を
らくらく支える
チラノの糸。

セラミックスの長所

- ・ 耐熱性
- ・ 化学的安定性

セラミックスの欠点

- ・ 脆さ
- ・ 成形性

長所を生かし欠点をカバーする材料

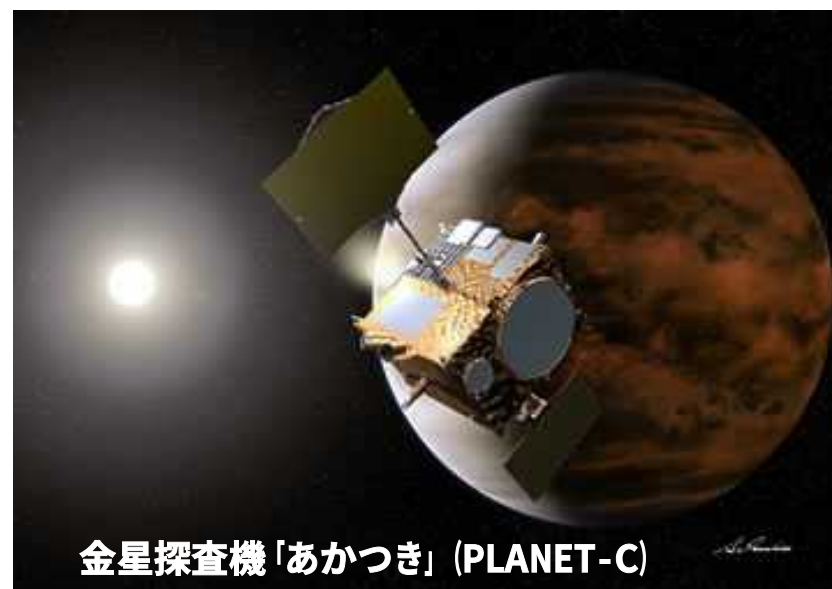
繊維の開発が絶対条件

繊維強化複合材料

未だ実現せず

実現！

実現！



2. SiC系複合材料

SiC繊維、炭素繊維、その他繊維 (連続長繊維) で強化したSiC (マトリックス) 材料

応用分野

- ・ 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



次世代材料として期待

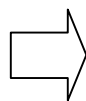
SiC基複合材料の製造方法の比較

CMC製造方法	繊維へのダメージ	純度	気孔率	複雑形状	コスト
化学気相浸透法 (CVI法)	◎	◎	×	×	×
反応焼結法 (RS、MI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

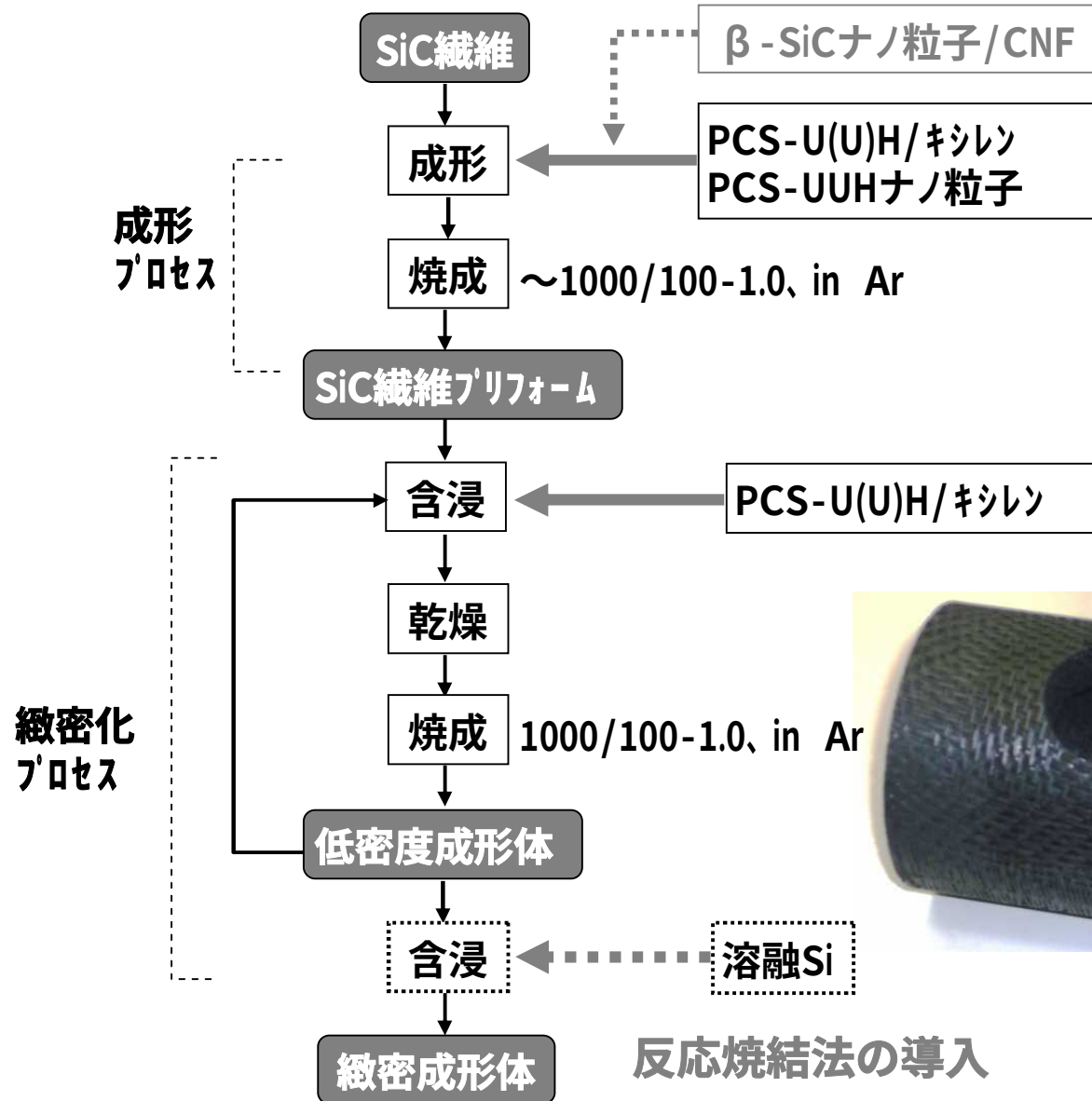
- 緻密化：気孔率<10%
- 新界面層：強度・靱性の向上



複雑形状に対応できる低コストSiC/SiC

3. PIP法SiC/SiCと開発の現状

PIP (PIP: Polymer Infiltration and Pyrolysis) 法



SiC繊維構造物
(編物、織物)

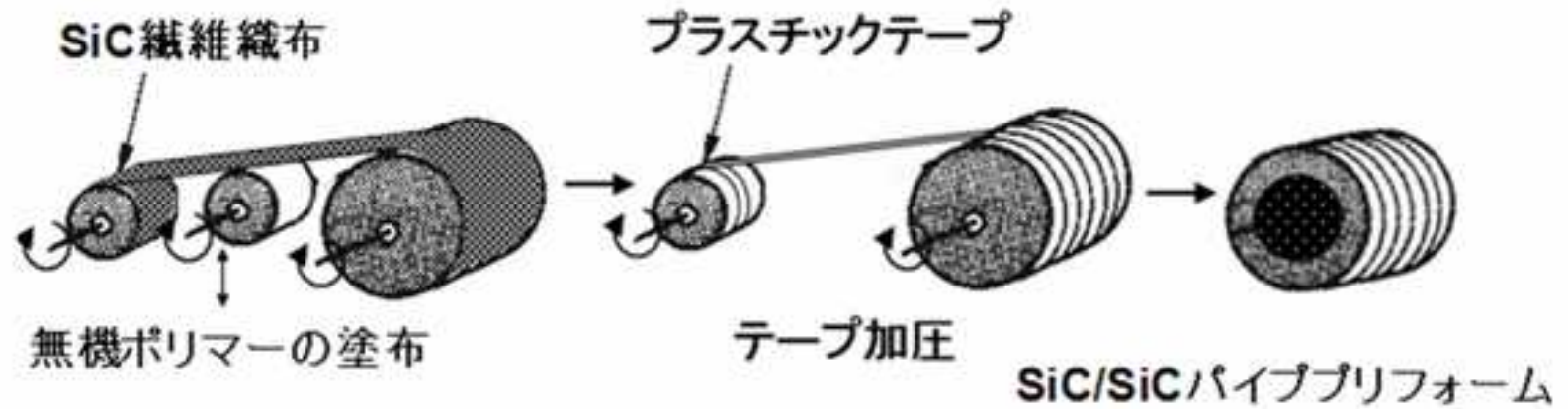


SiC/SiC板

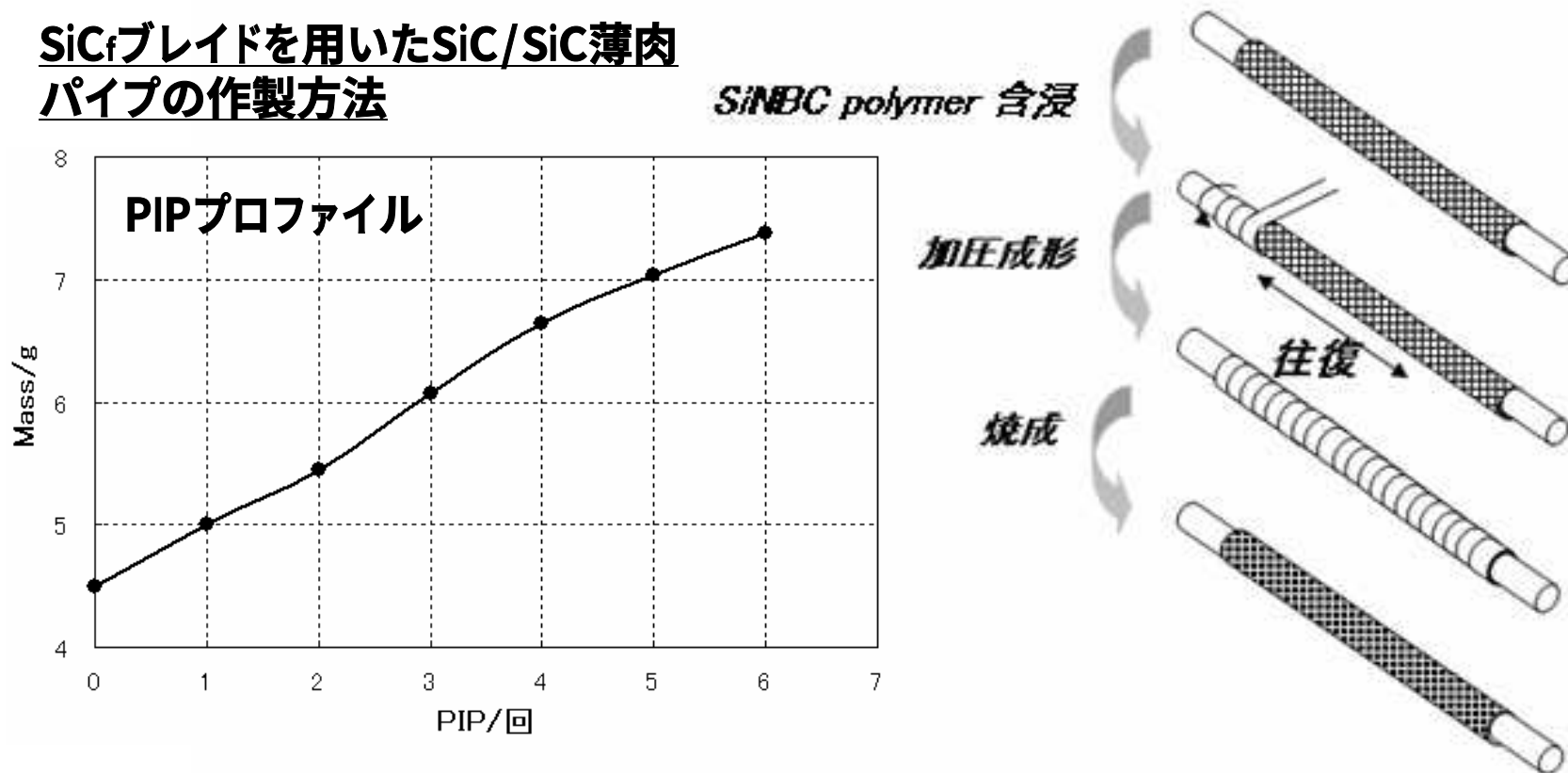


民生用薄肉部材

SiC_f織布を用いたSiC/SiC大型パイプの作製方法



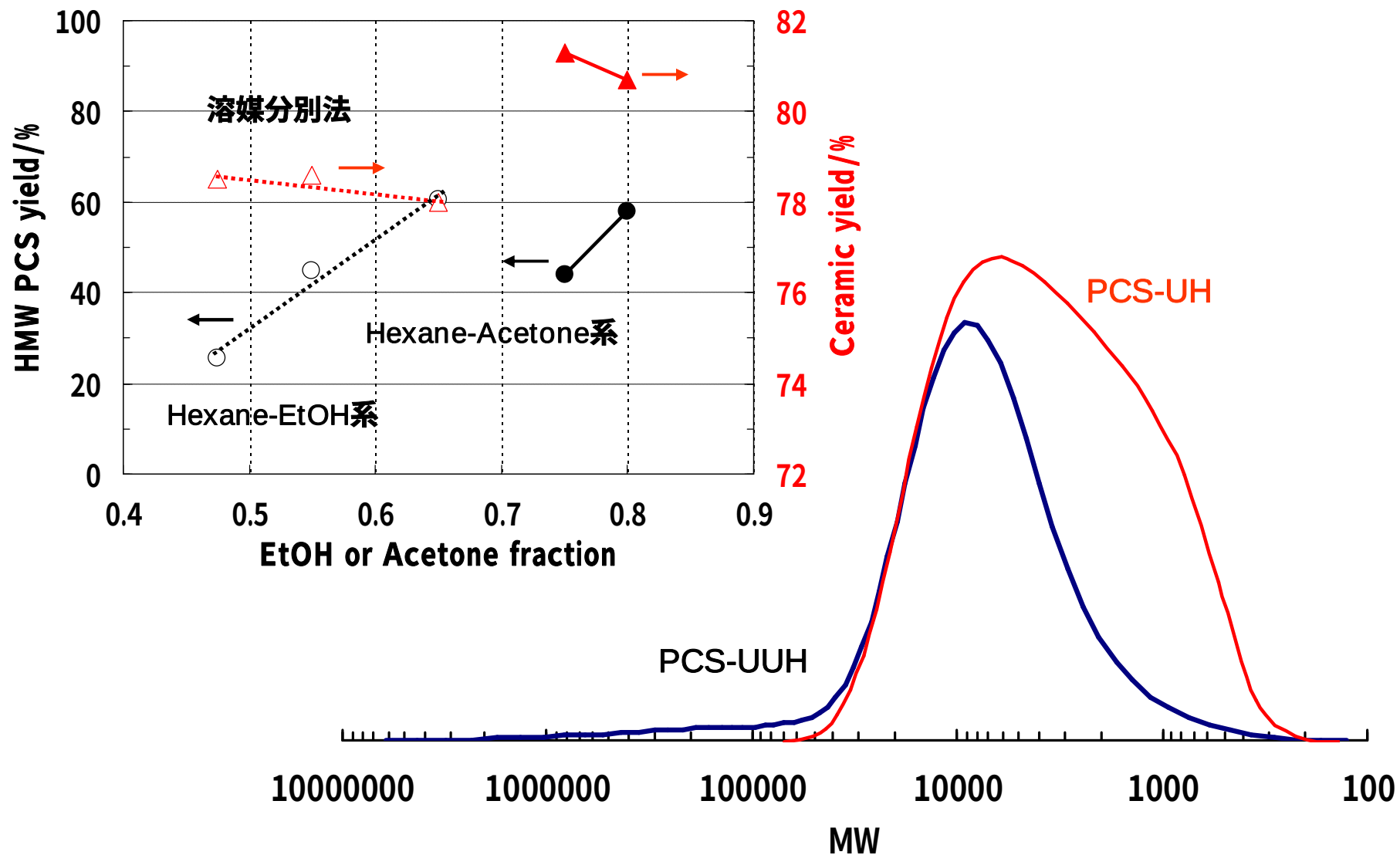
SiC_fブレイドを用いたSiC/SiC薄肉パイプの作製方法



(1) マトリックスの緻密化

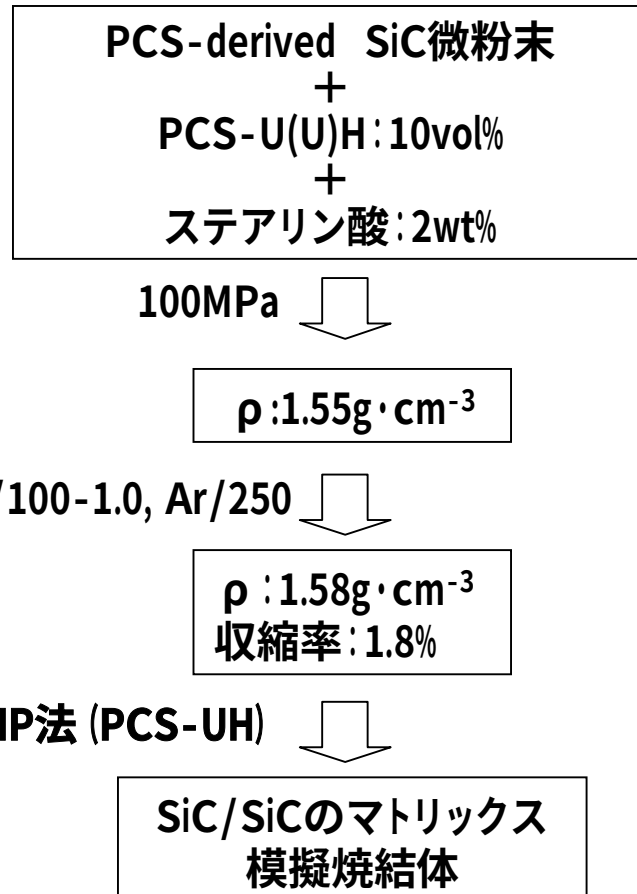
①不融性超高分子量ポリカルボシラン(PCS-UUH)の調製

目的: セラミック収率を極限まで高くする

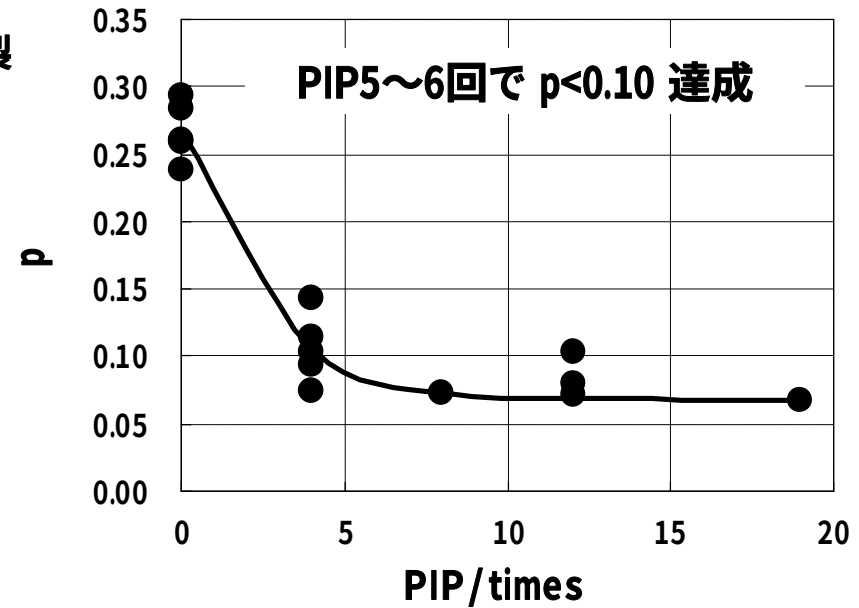


緻密化とマトリックス強度

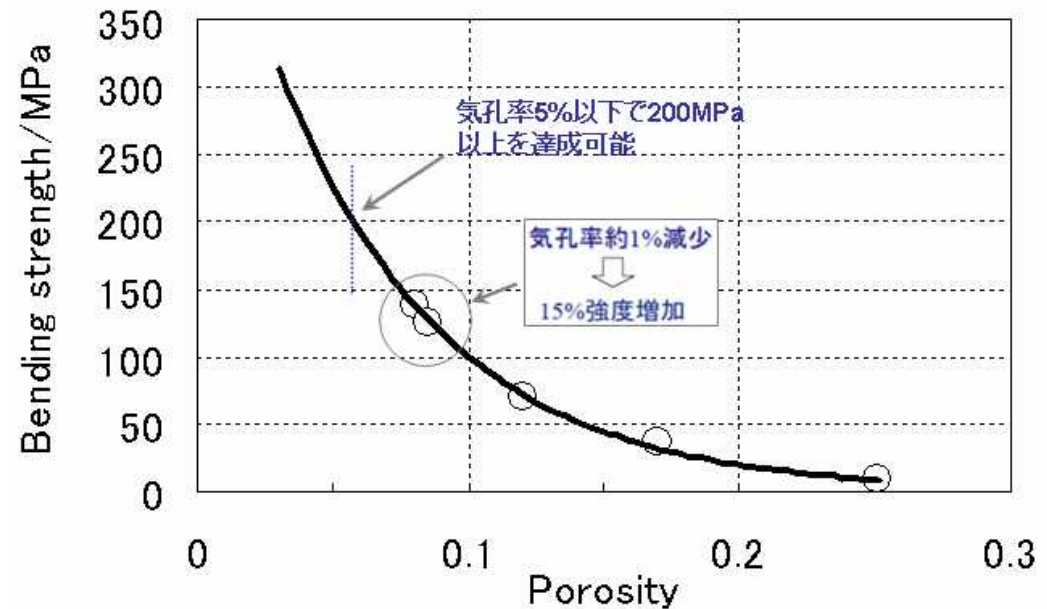
ポリマー含浸焼成 (PIP) 法によりマトリックスのみを作製し、緻密化とマトリックス強度の関係を調べた。



SiC焼結体のPIPの回数と気孔率の関係



SiC焼結体の気孔率と曲げ強度の関係

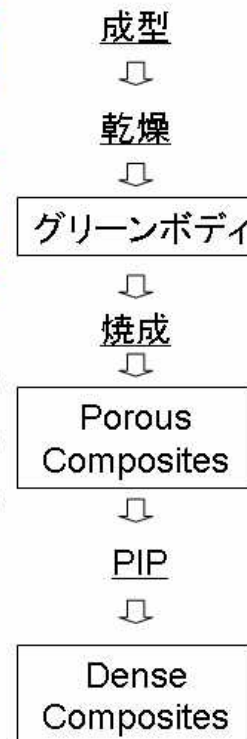
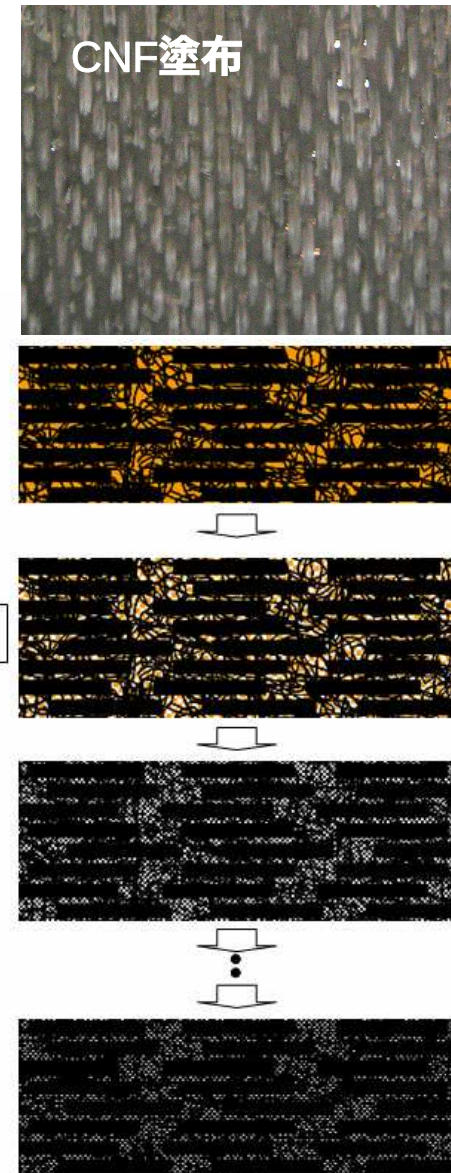


②固体微粒子を利用する緻密化プロセス

SiC/SiC板製造方法

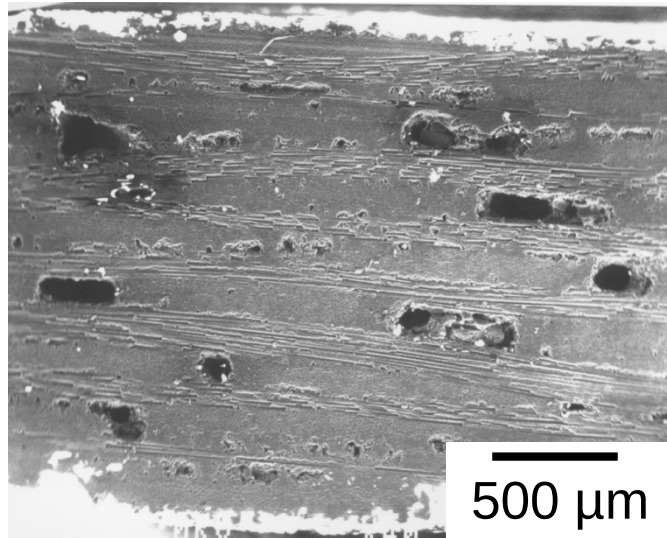
HNL-S 5枚朱子織の織布に
(PCS-UH + CNF) /xylene
スラリーを塗布

繊維バンドル間の大空孔を
なくす

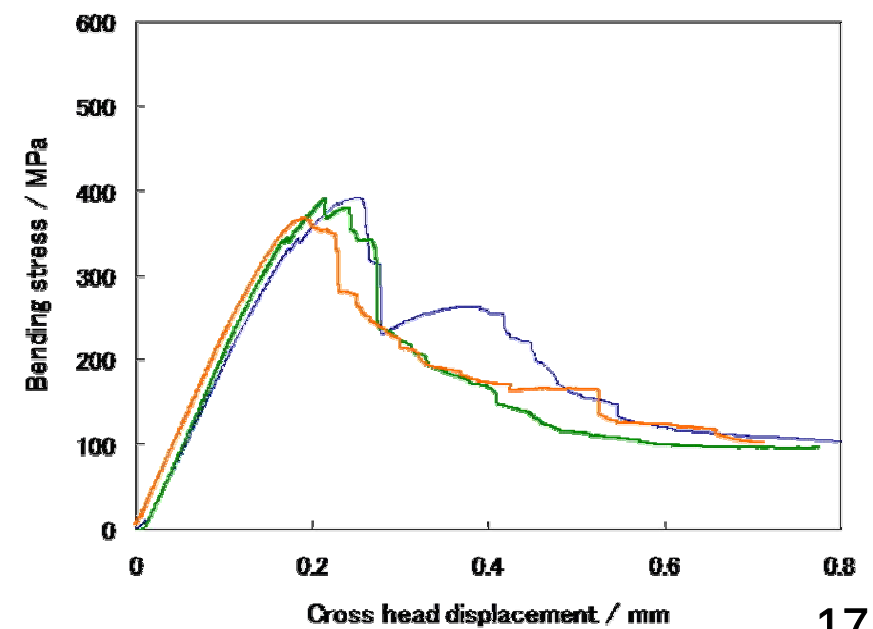
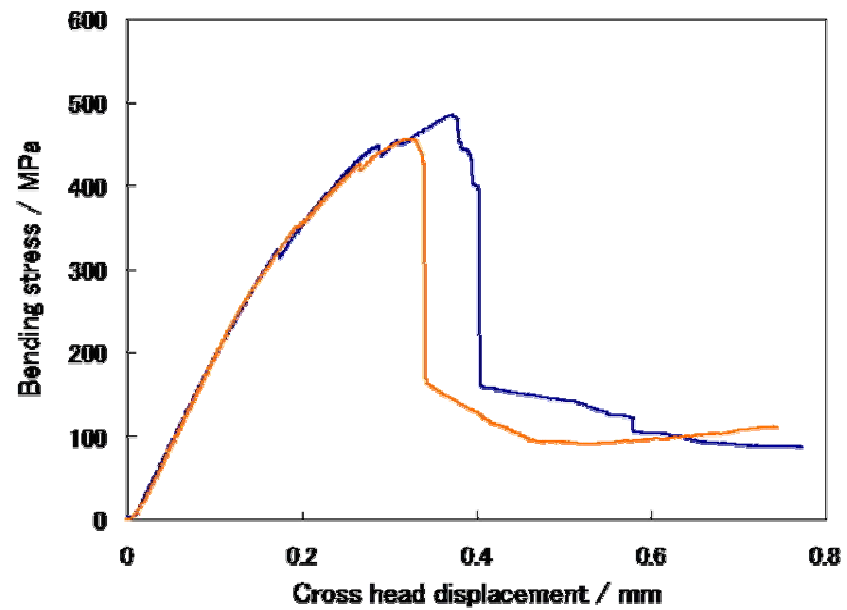
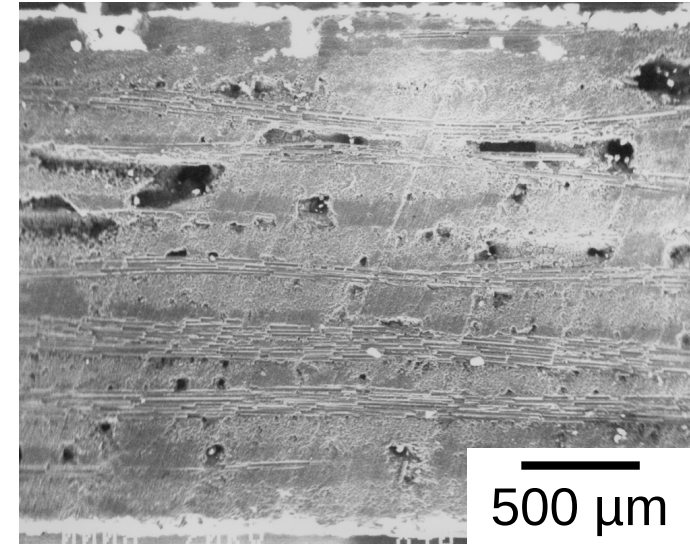


曲げ試験結果

CNF塗布なし



CNF塗布



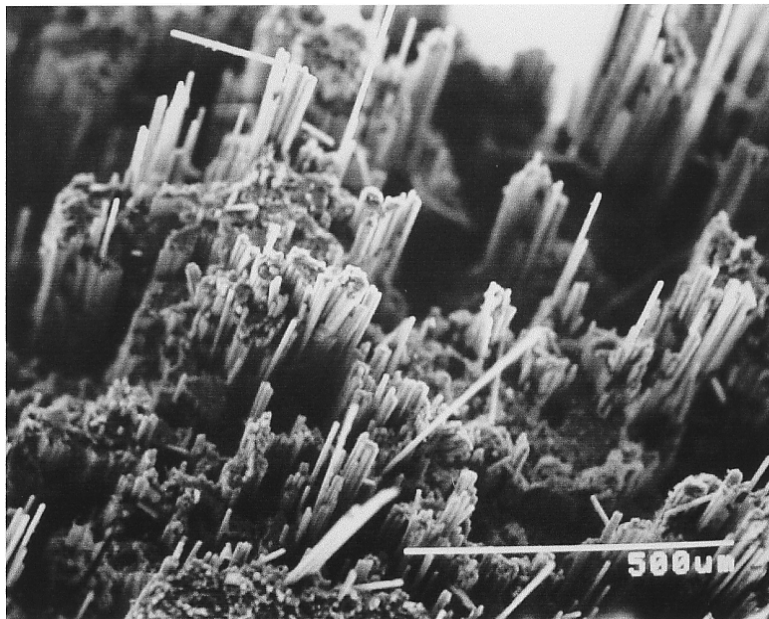
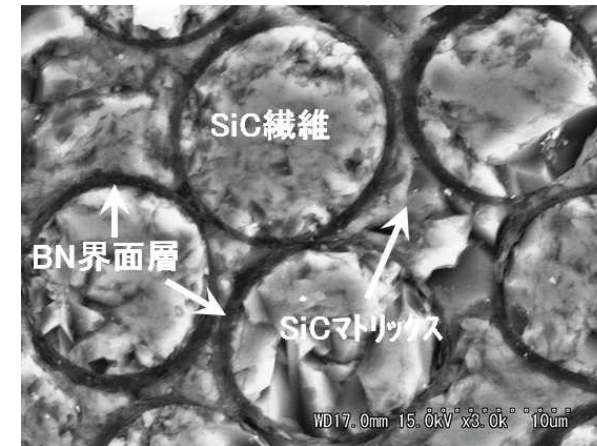
(2) 繊維表面への界面層の形成

脆性破壊を起こさないSiC/SiCには界面層は必須

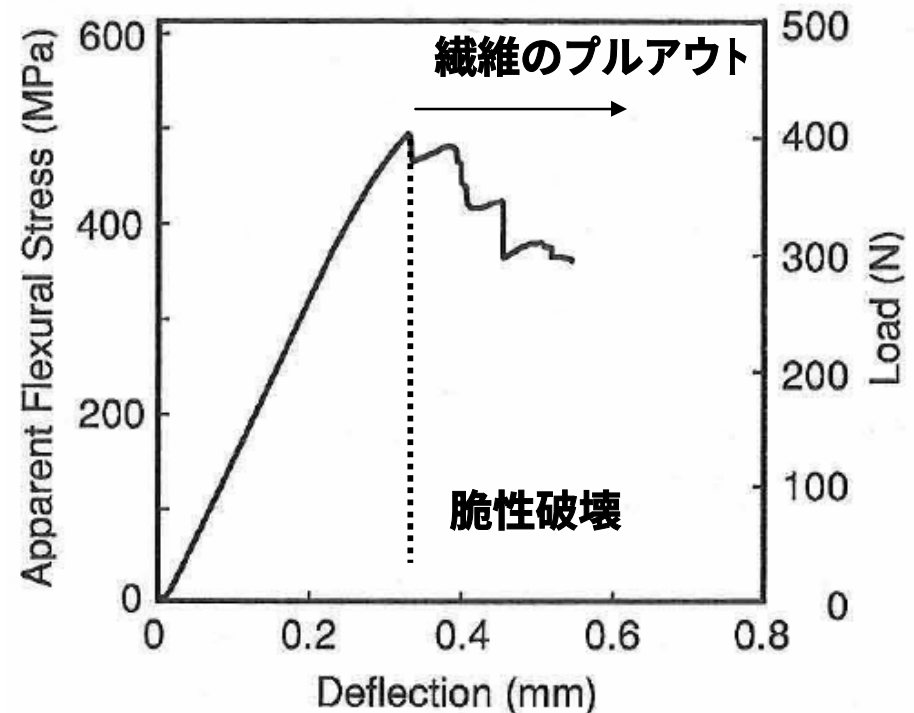
従来の界面層は、繊維表面への乾式法 (CVD法) により形成されたBNあるいはC層 (厚さ1 μ m程度) であった。

国内では製造・入手不可

新界面層の開発が必要

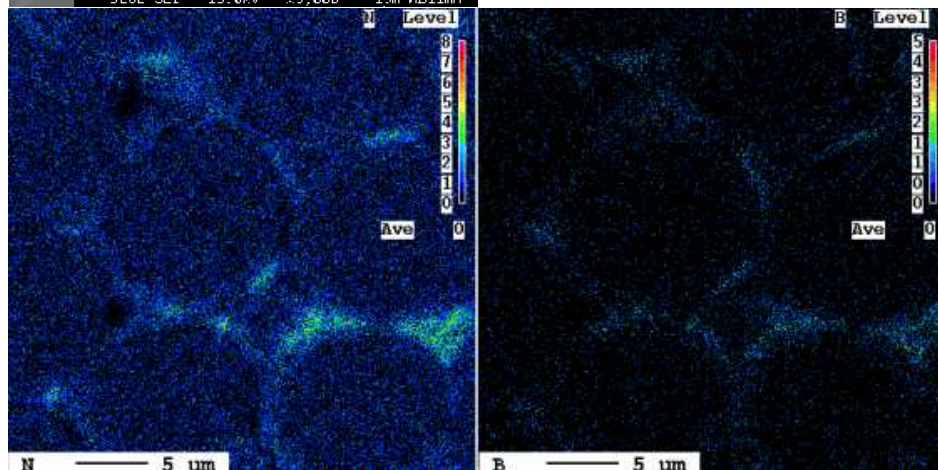
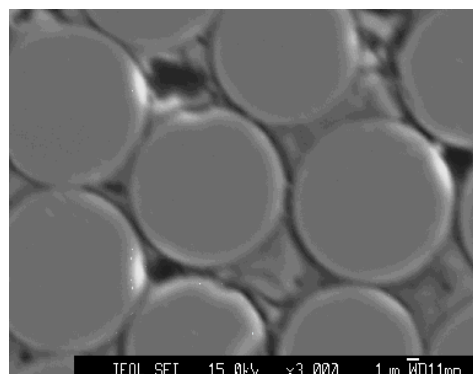
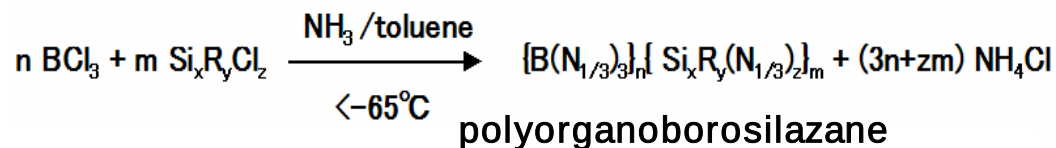


C_f/SiNBC系複合材料の3点曲げ試験結果と破断面のSEM観察



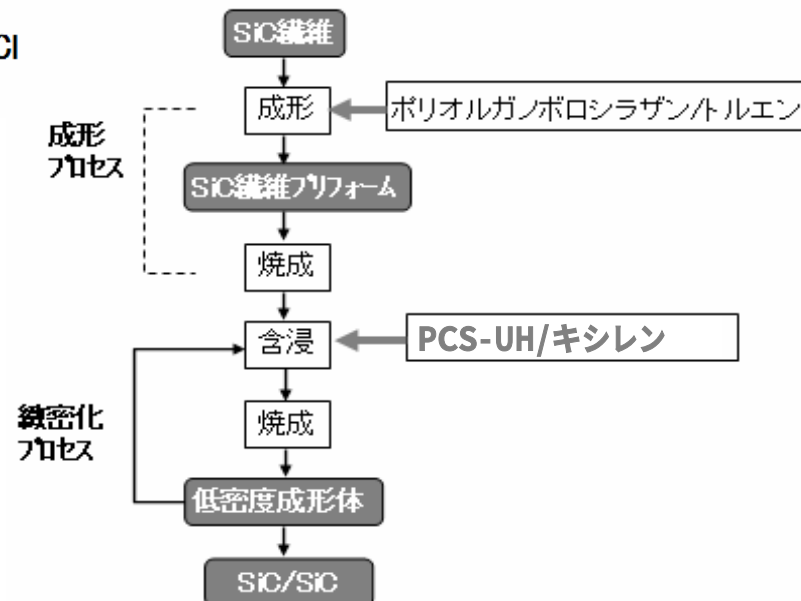
① 湿式法 (ポリオルガノボロシラザン) による新界面層の形成

新界面層前駆体の分子設計

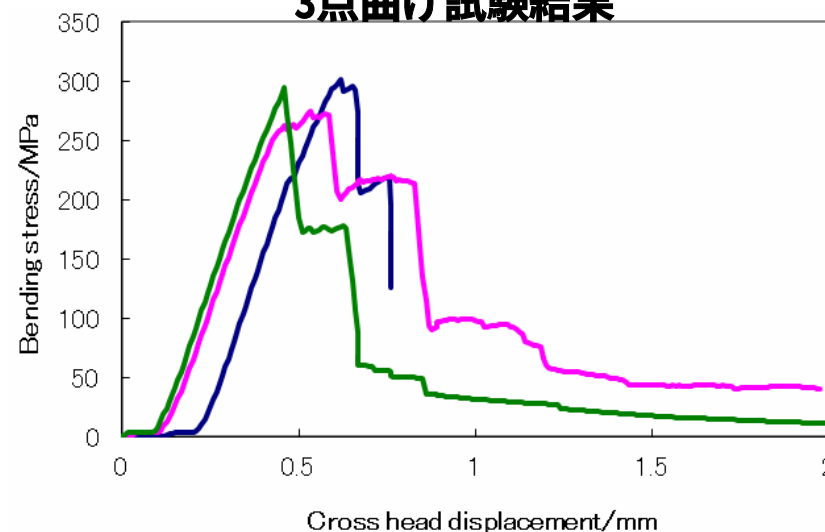


EDXによるSiC/SiC断面のN、B面分析により、繊維表面にボロシリコンカーボナイトライド (Si-N-B-C) 系セラミックス層が形成されていることを確認

APIP法

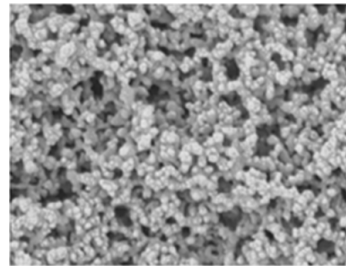


3点曲げ試験結果

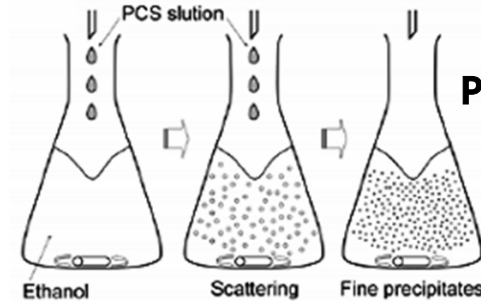


② *in situ* での界面層の導入

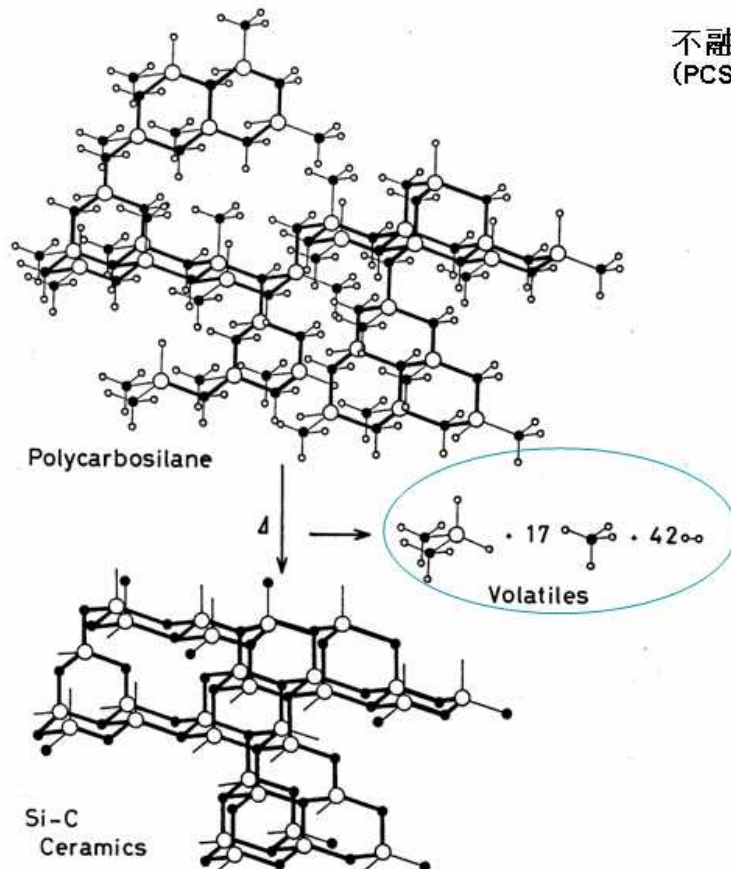
PCS-UUHナノ粒子を利用するSiC/SiC製造プロセス中に界面層を形成する



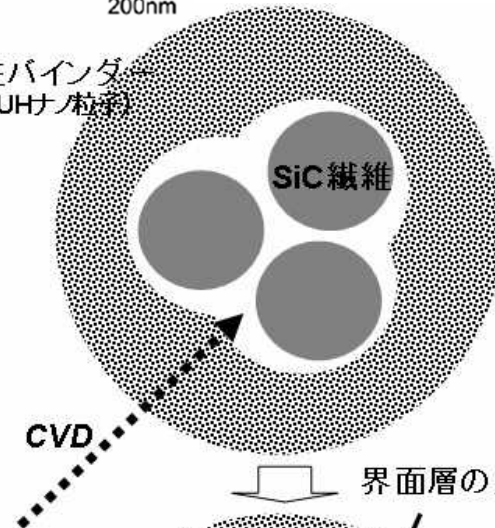
200nm



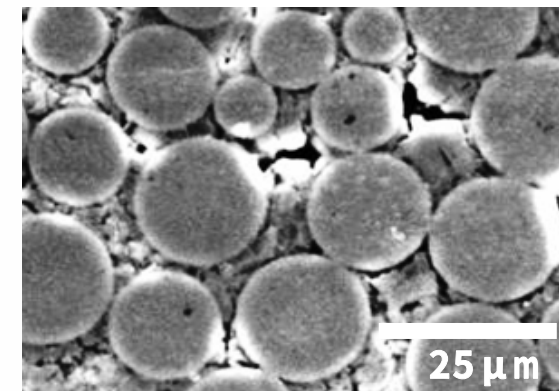
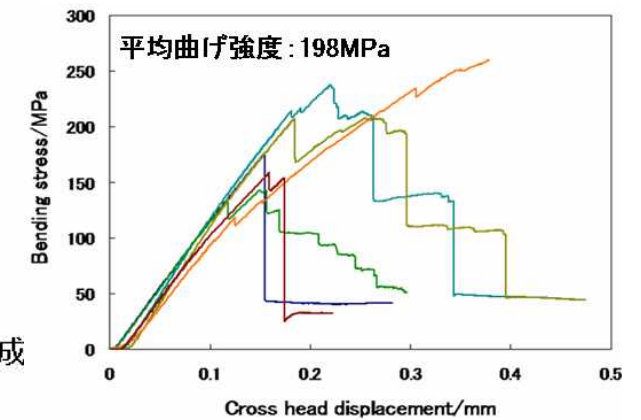
PCS-UUHナノ粒子の調製法



不融性バインダー
(PCS-UUHナノ粒子)



HNL/SiC系複合材料の3点曲げ試験結果と断面のSEM観察



(3) PIP法SiC/SiC複合材料の課題克服のためには

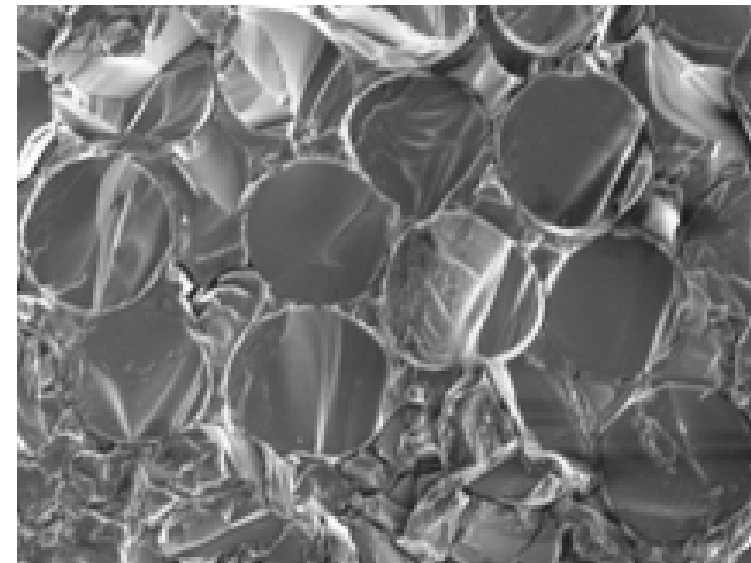
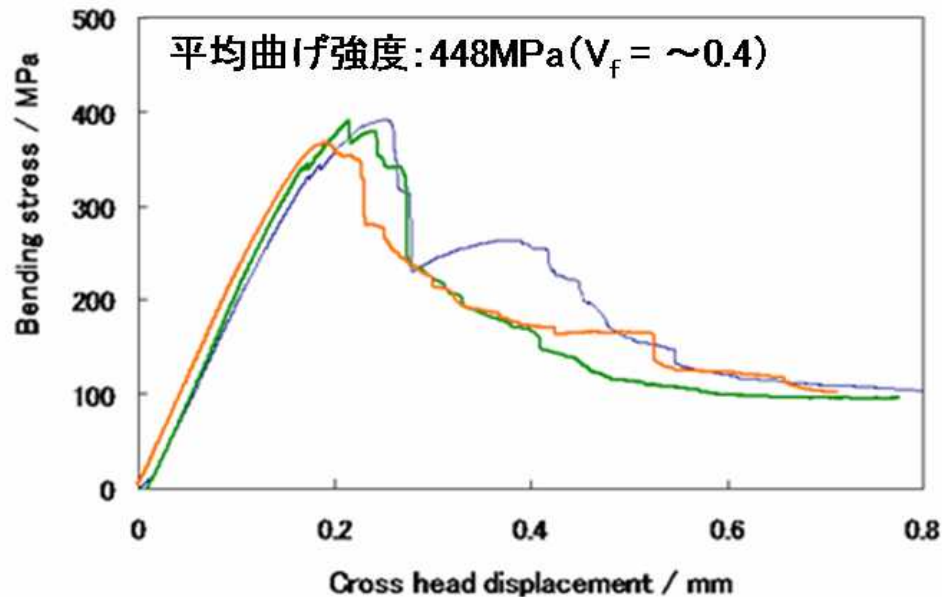
今後以下の点を確認しながら、緻密化とタフネスを改良する。

- ・強 度：SiC繊維はSiC組成の繊維、NCK製はHNL Type S、UBE製はTyranno-SAがベストである。

溶融タイプのPCS (PCS-UH) でマトリックスを形成し高強度化する。

- ・緻密化：繊維織布のバンドル間の空隙をプリフォームの段階でできる限り埋める方法、材料 (CNF、SiCナノ粒子) を選択し、PIPの回数を減らす。

- ・タフネス：湿式法、in situ法の探索を行い、国産技術を開発する。



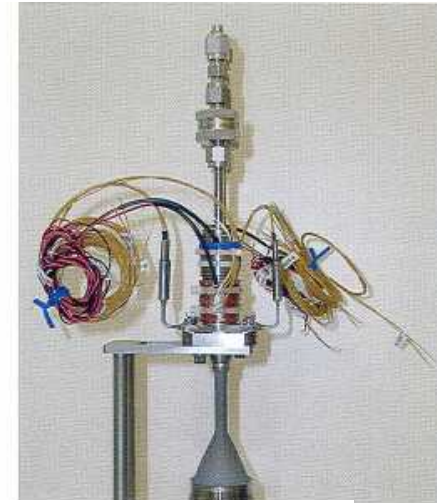
ρ : $2.1 \sim 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (気孔率8~14vol%)
従来のPIP法の $1.8 \sim 1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に比べ格段に増加

III. 今後の展開

例えば宇宙ステーション補給機 (HTV) 用
スラスタのSiC/SiC化のために



500N級



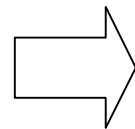
22N級

(IA社カタログより)

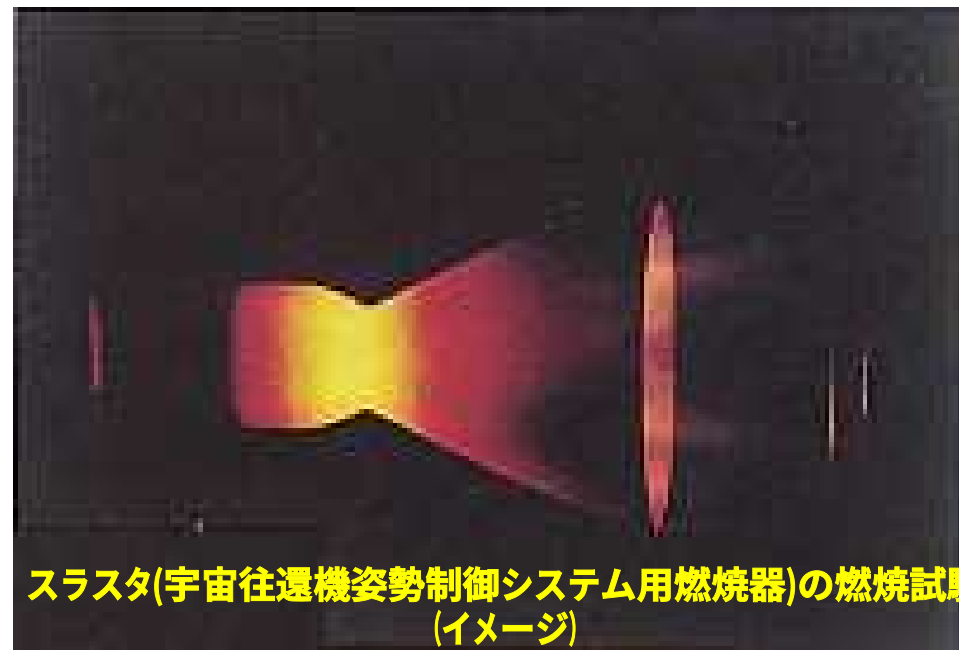
SiC/SiCの進捗状況

三次元織りスラスタ
プリフォーム

PIP法



H26 ?

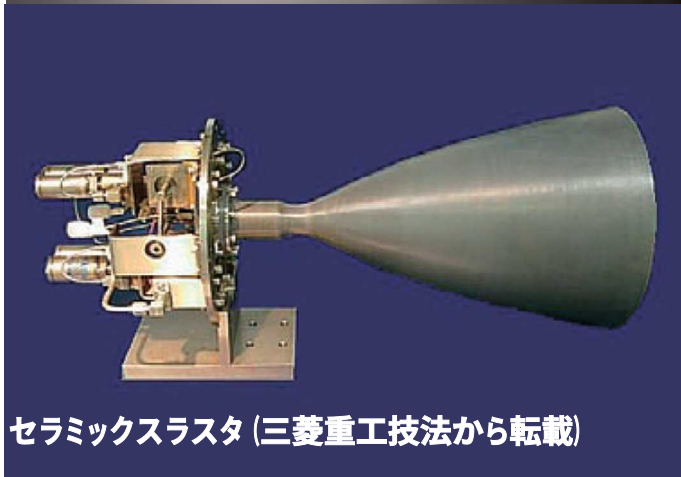


スラスタ(宇宙往還機姿勢制御システム用燃焼器)の燃焼試験
(イメージ)

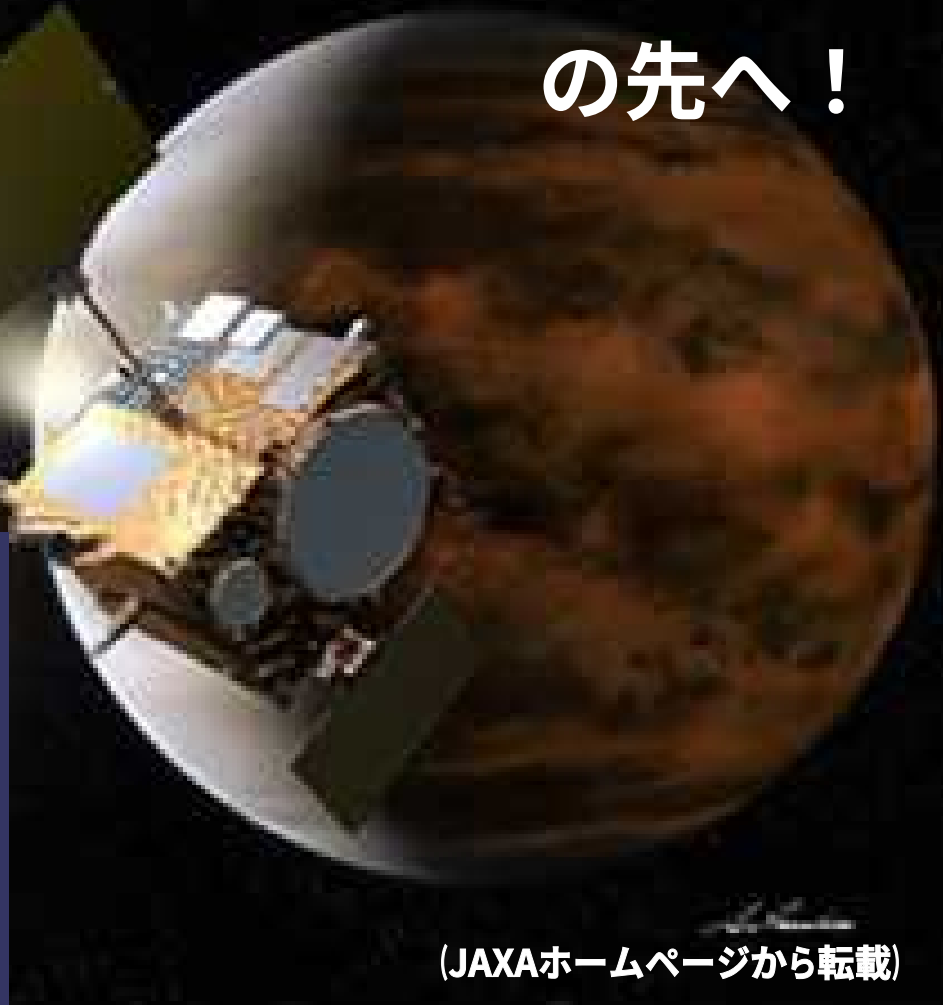
ご清聴ありがとうございました。

金星探査機「あかつき」(PLANET-C)

の先へ！



セラミックスラスタ (三菱重工技法から転載)



(JAXAホームページから転載)