

# セラミックス系複合材料の 3Dプリンティングの 海外動向と本技術への期待

国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構  
航空技術部門 構造・複合材技術研究ユニット  
青木 卓哉

第4回複合材成形のための 3Dプリンティングに関するワークショップ  
平成29年9月7日 日本大学 駿河台校舎

# 発表の概要

航空エンジン高温部への適用が進みつつあるSiC<sub>f</sub>/SiC複合材料について、Additive manufacturingの現状と期待を紹介する。

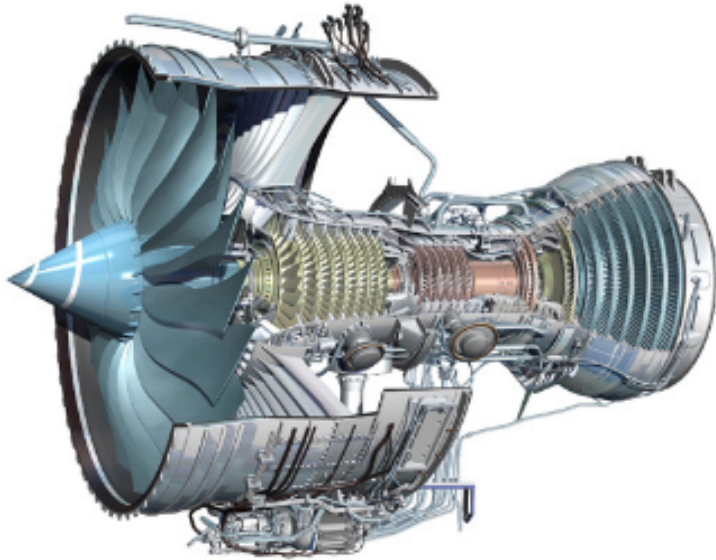
- SiC<sub>f</sub>/SiC複合材料の必要性
- SiC<sub>f</sub>/SiC複合材料の基本構成
- 現状のモノづくり
- Additive manufacturingによる試作研究
  - 米国NASA Glenn Research Center
  - 欧州 ⇒公開文献なし
- 課題と期待

本発表では、“セラミックス基複合材料”の一つであるSiC繊維強化SiCマトリックス複合材料(SiC<sub>f</sub>/SiC)を対象とする。



GE9X(次期B777)

# 航空エンジン・ホットセクションの複合材料化



Rolls-Royce Aviation Ltd. Web pages



Ni合金製高圧タービン翼

出典: 先進金属材料適応研究,  
荒木ら, 石川島播磨技報,  
vol.44,4,2004

従来材料(Ni基合金) :  $8 \text{ g/cm}^3$

炭化ケイ素(SiC)繊維/SiC複合材料:  $2\sim3 \text{ g/cm}^3$  (約1/3)

- 高温部材の重量削減
- 冷却空気の削減



燃費向上

各国のエンジンメーカーが次期航空エンジンの高温部用材料として研究開発中

# Ni基超合金とSiC/SiC複合材料

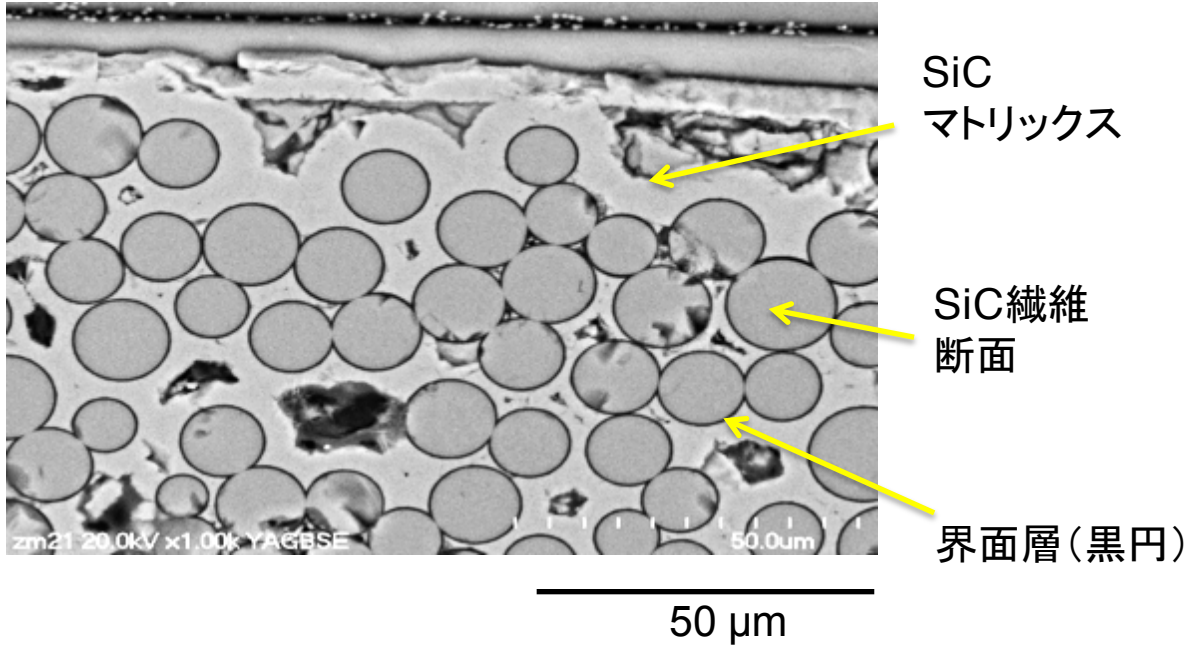
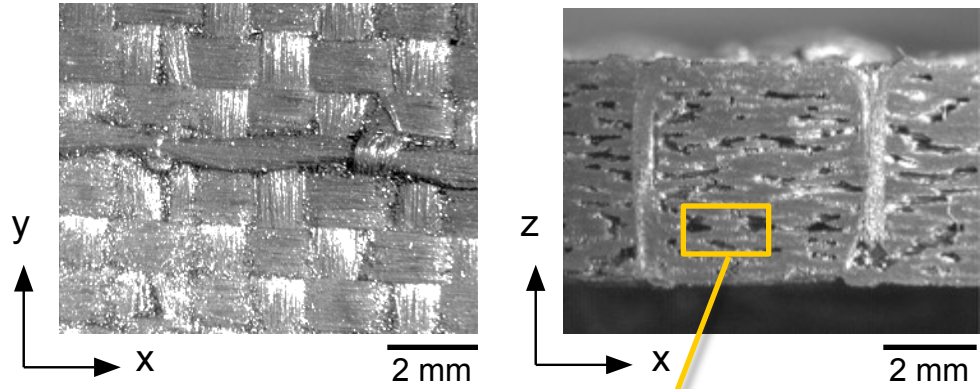


単結晶合金TMS-138  
高圧タービン翼

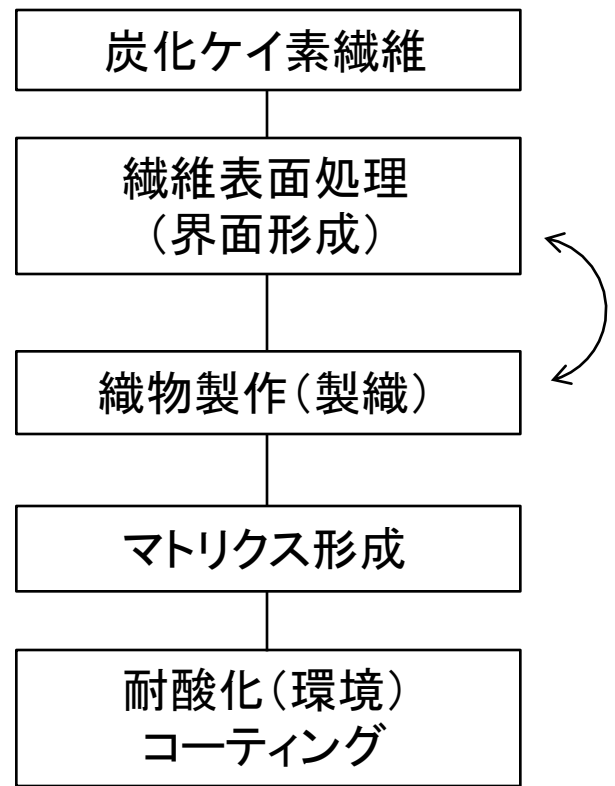
先進金属材料適応研究,  
荒木ら, 石川島播磨技報,  
vol.44,4,2004

- SiC/SiCはNi合金に比べて軽量で、Ni合金よりも200°C 高い1200~1300°Cの耐熱性を示すポテンシャルを持つ。
- 高温部品の冷却空気量を削減+30~50%の軽量化

# SiC繊維強化/SiCマトリックス複合材料



## SiCf/SiCの製造工程



# 炭化ケイ素 (SiC) 繊維

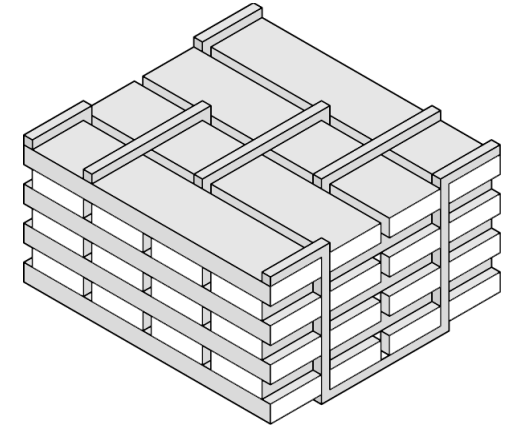


炭化ケイ素 (SiC) 繊維

出典: 宇部興産(株)ホームページより



SiC繊維織物(2D)



SiC繊維織物(3D)

- 1970年代に東北大、矢島先生が発明
- 炭素繊維と異なり、高温での耐酸化性に優れる。
- 実用レベルのSiC繊維については日本の2社が世界シェア100%



(商品名: ニカロン繊維)



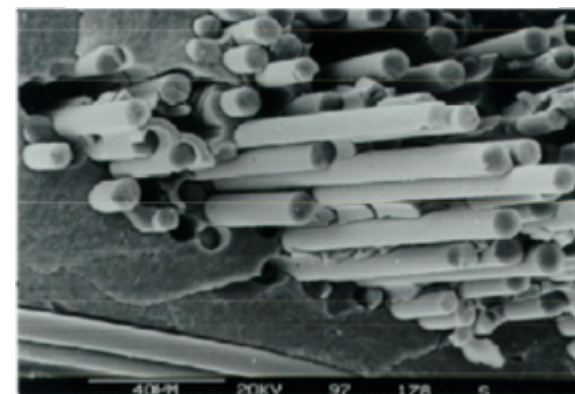
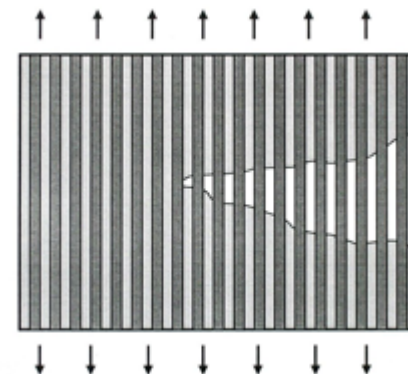
(商品名: チラノ繊維)

# 代表的なSiC繊維の熱・機械的特性

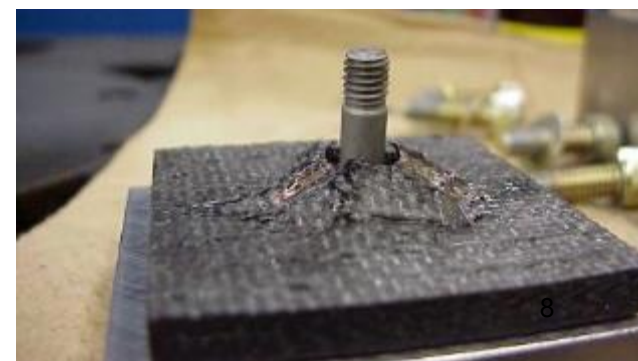
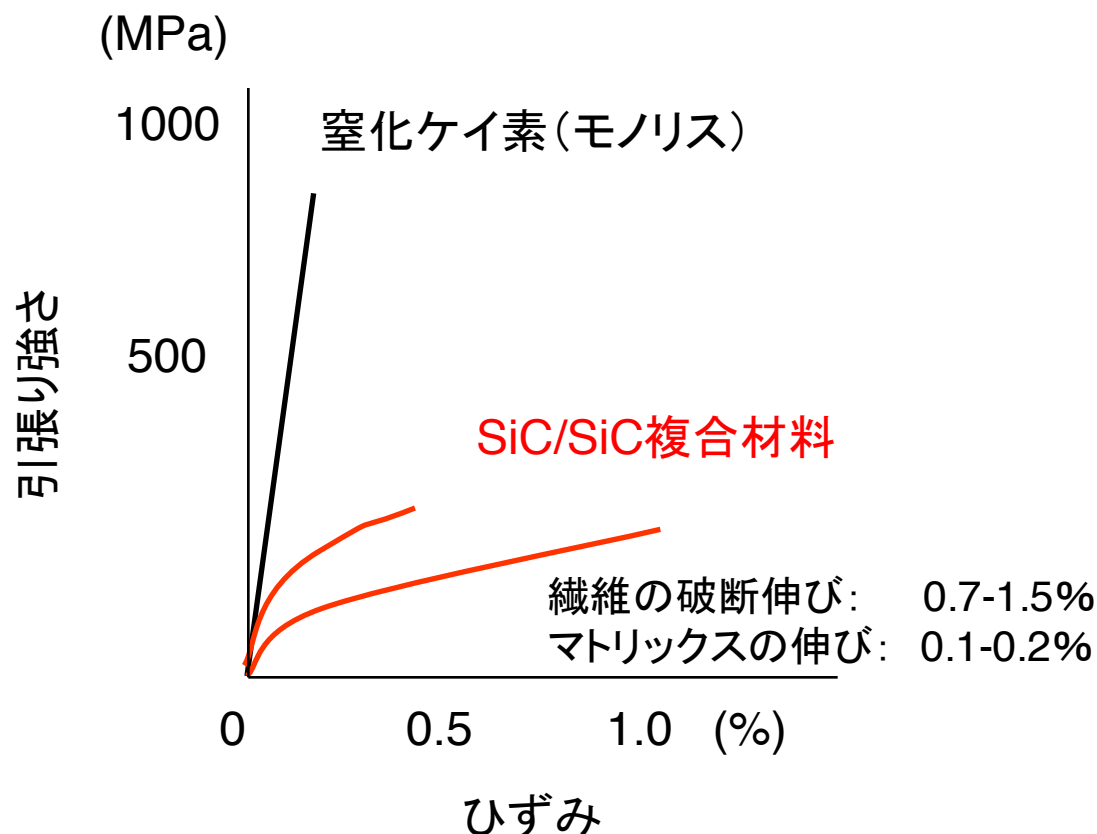
	ニカロン(NGS)			チラノ(宇部興産)		
	NL-200	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon-S	Lox-M	ZMI	SA
微構造	アモルファス		結晶質	アモルファス		結晶質
組成	SiC <sub>1.34</sub> O <sub>0.36</sub>	SiC <sub>1.39</sub> O <sub>0.01</sub>	SiC <sub>1.05</sub>	SiTi <sub>0.02</sub> C <sub>1.37</sub> O <sub>0.32</sub>	SiZr <sub>&lt;0.01</sub> C <sub>1.44</sub> O <sub>0.24</sub>	SiCO <sub>0.5</sub> Al <sub>&lt;0.008</sub>
引張強度 (GPa)	3.0	2.8	2.6	3.3	3.4	2.8
弾性率 (GPa)	220	270	410	187	200	410
伸び (%)	1.4	1.0	0.6	1.8	1.7	0.7
直径 (μm)	14	14	12	11	11	10
CTE (10 <sup>-6</sup> /K)	3.2 (25-500°C)	3.5 (25-500°C)	—	3.1	4.0	—
熱伝導率 (W/m/K)	3.0	7.8	18.4	—	2.52	65

# セラミックス基複合材料の特長(1)

- ・強度は弱いですが破断ひずみが多い
- ・局所的に壊れるだけで、全体破壊には至りにくい
- ・金属のような擬似的な塑性変形を示す
- ・多少の欠陥があっても、強度に影響しない



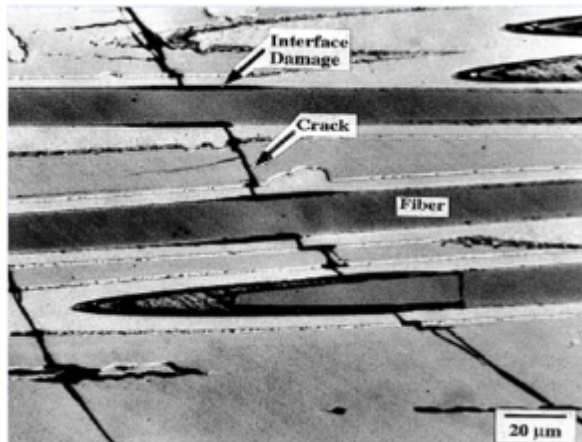
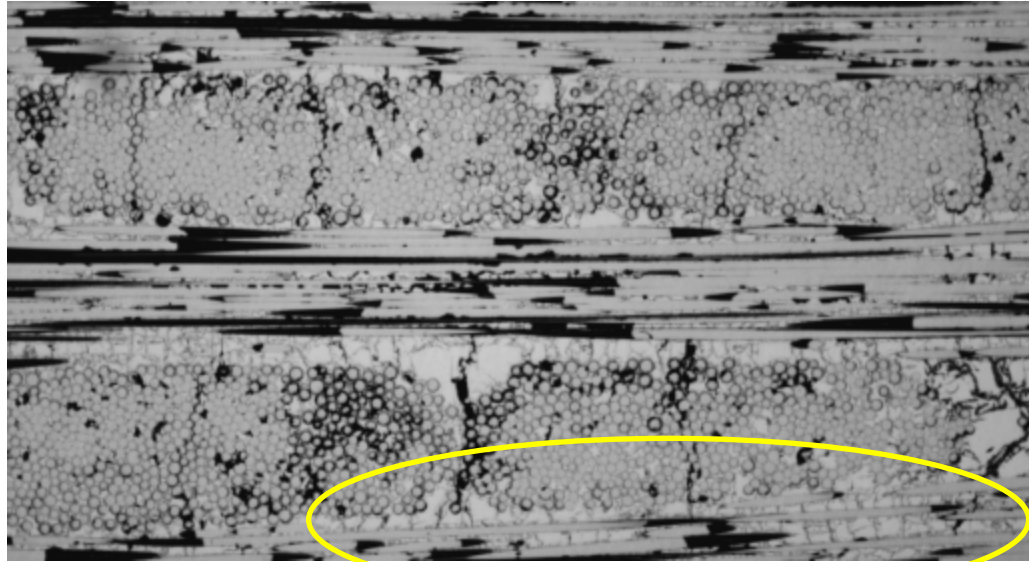
[https://en.wikipedia.org/wiki/Ceramic\\_matrix\\_composite](https://en.wikipedia.org/wiki/Ceramic_matrix_composite)





# セラミックス複合材料の特長(2)

引張荷重



繊維表面に形成する“界面相”が  
高靱化のキー

90° 層やマトリックスに亀裂が  
発生しても、繊維表面の“界面  
相”が剥離し、亀裂を偏向する。  
⇒ SiC繊維の破断を防ぐ。

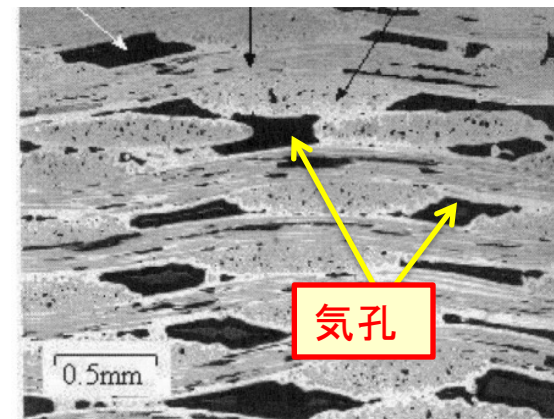
# SiC/SiCの代表的なマトリックス形成法

## ■ 化学気相浸透法

Chemical Vapor Infiltration; CVI

- 高温でシラン系ガスSiC繊維織物に浸透させ、SiCマトリックスを形成する。

**母相形成時間が長く(1~2ヶ月)、気孔が多い。**



## ■ ポリマー含浸焼成法

Polymer Impregnation and Pyrolysis; PIP

- 熱処理によりSiCとなる樹脂(ポリカルボシラン等)を含浸/焼成
- 体積収縮が大きいいため、10回以上の処理を繰り返す。

**母相形成時間が長く(1~2ヶ月)、気孔が多い。**

ニカロン繊維/CVI-SiC複合材料  
J. Lamon et.al

## ■ 熔融Si含浸法

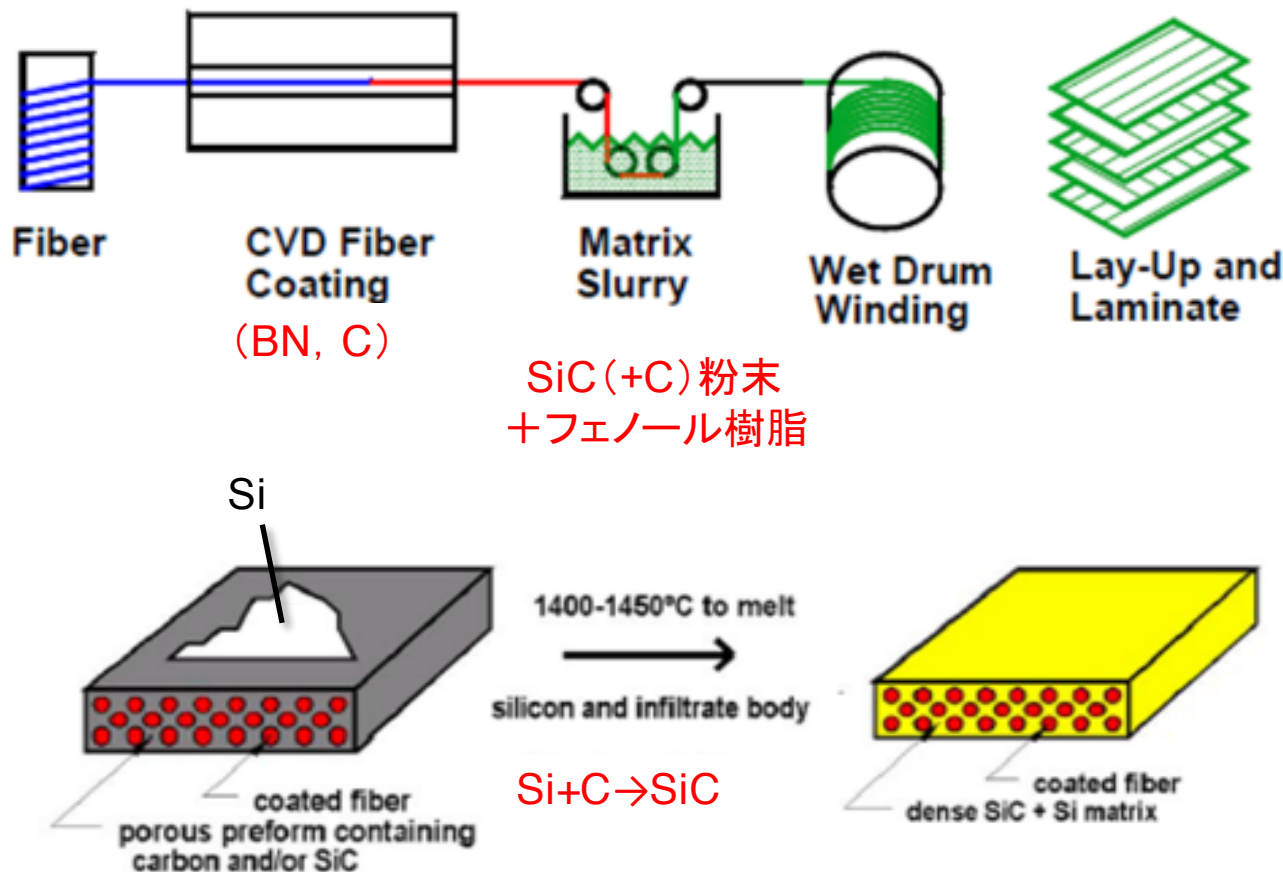
Silicon Melt Infiltration; Si-MI

- SiC繊維織物に炭素やSiC粉末を充填後、Si融液を流し込み、**Si+C→SiC**によりSiCを充填

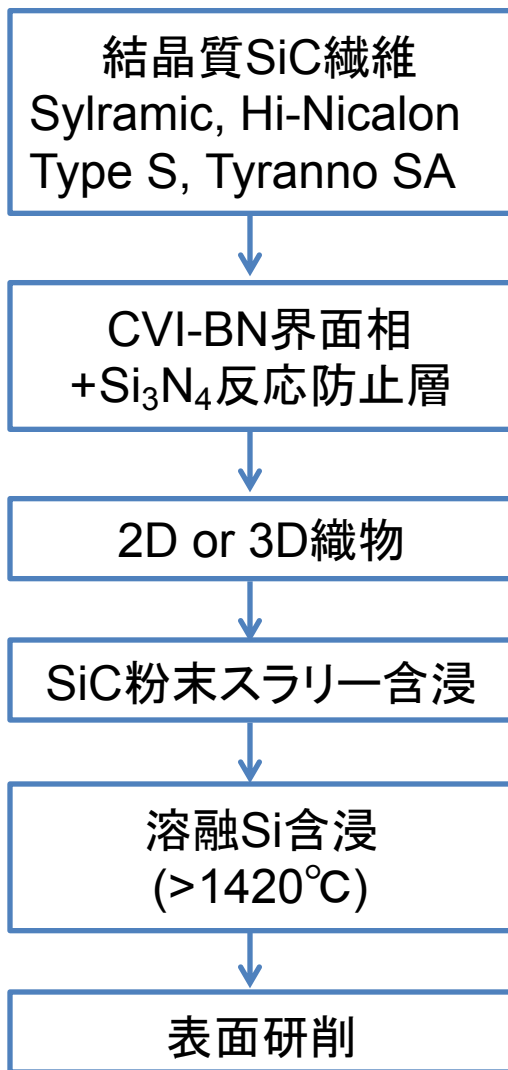
**母相形成時間が短い(1~2日)。残留Si(融点1414℃)を相当量含む。**

# 熔融Si含浸 (Silicon Melt infiltration) 法による SiC/SiCコンポジットの製造 (1/2)

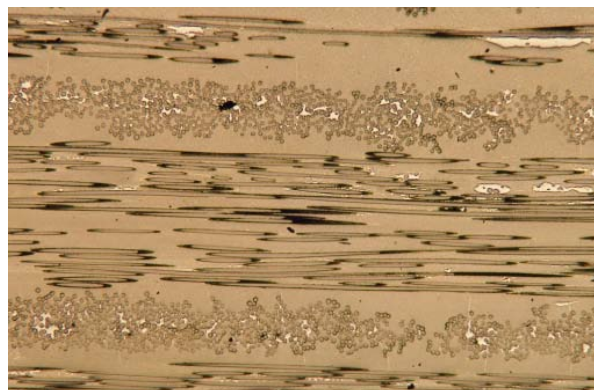
米国GE社のSiC-f複合材料の製造方法(例)



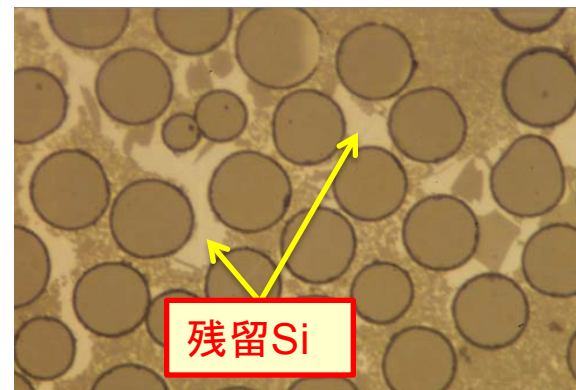
# 熔融Si含浸 (Silicon Melt infiltration) 法による SiC/SiCコンポジットの製造 (2/2)



## 熔融Si含浸法により作製された複合材料の断面



500 μm



10 μm

出典: Krishan L. Luthra, Emerging Applications and Challenges in using Ceramics at General Electric, Ceramic Leadership Summit 2011

- Siの融点以上の1420-1450°Cで熔融含浸を行うため、高価な1500°C以上の耐熱性を示す結晶質SiC繊維を使用
- 緻密なSi-SiCマトリックスを短時間(2日)で形成できる。
- 開気孔率: 1-3% ⇒ 燃焼ガスや空気の侵入を防止

燃焼器、タービン部材へ適用を検討中

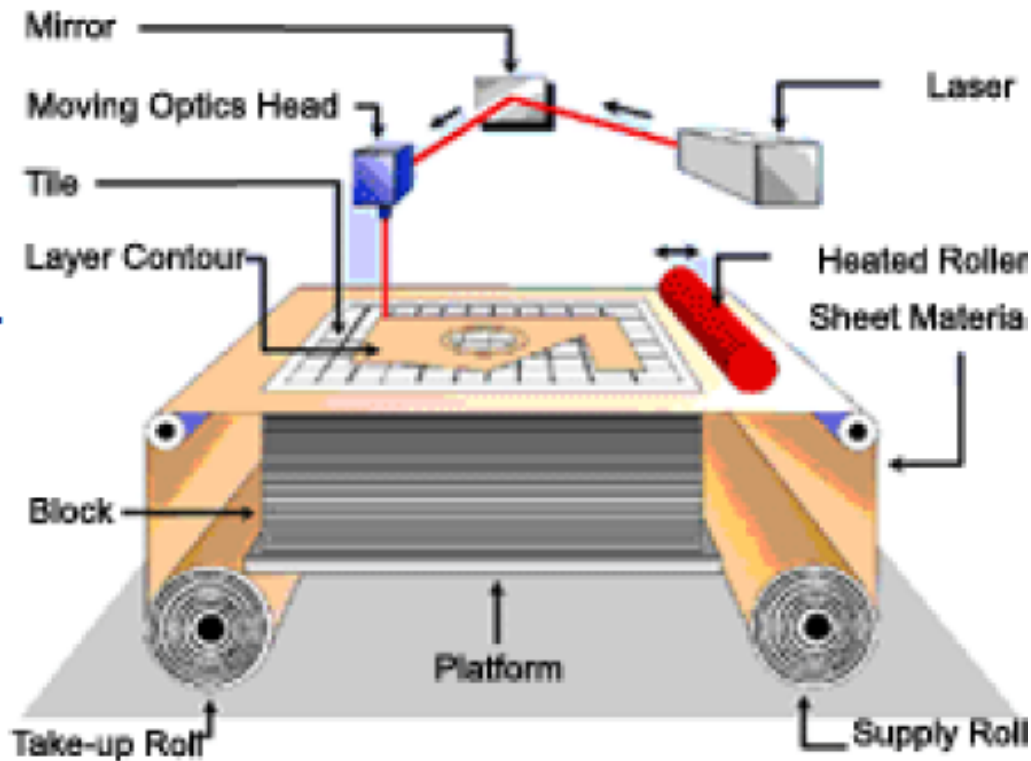
# 現状のモノづくり（GE aviationホームページより）



出典：  
<https://youtu.be/is1B>  
BilkyUM

各工程で多くの人の手が関わっており、大量生産・品質安定のためには自動化が望ましい。

# 積層型SiCf/SiC複合材料の自動積層研究 (NASA Glenn Research Center)



- SiC粉末を分散した繊維クロス（プリプレグ）をレーザーで切断
- ホットローラーで積層
- 上記を繰り返すことでニアネットシェイプ積層体を得る。

## 【本ページ以降の出典】

Additive Manufacturing of SiC-Based Ceramics and Ceramic Matrix Composites

Michael C. Halbig and Mrityunjay Singh

11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Vancouver, B.C., Canada, June 14-19, 2015

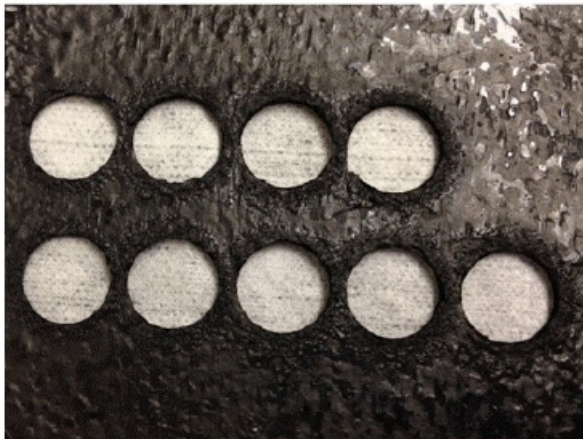
# 積層型SiCf/SiC複合材料の自動積層研究 (NASA Glenn Research Center)

## Prepregs for Composite Processing

- A number of SiC (Hi-Nicalon S, uncoated) fabrics (~6"x6") were prepregged.
- These prepregs were used for optimization of laser cutting process.
- Baseline laser cutting data was also generated for different types of SiC fabrics (CG Nicalon, Hi-Nicalon, and Hi-Nicalon S)



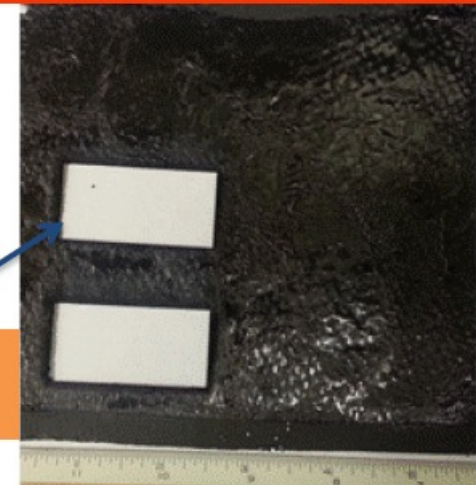
Universal Laser System (Two 60 watt laser heads and a work area of 32"x18")



SEM specimens cut with different laser power/speeds

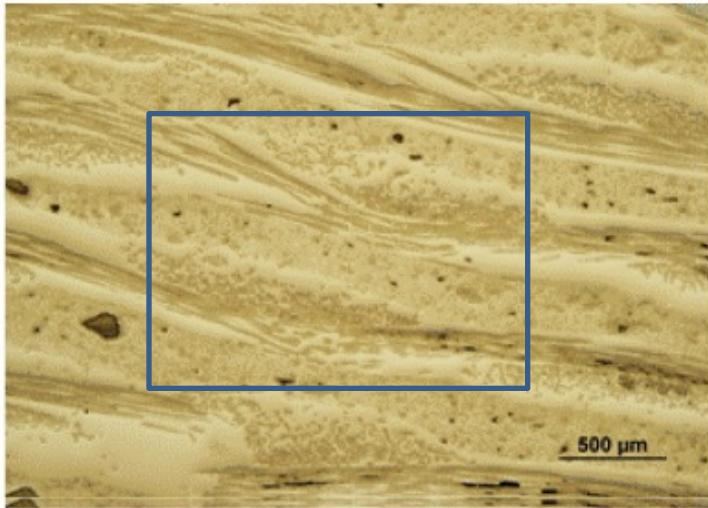


Laser cut prepregs used for composite processing

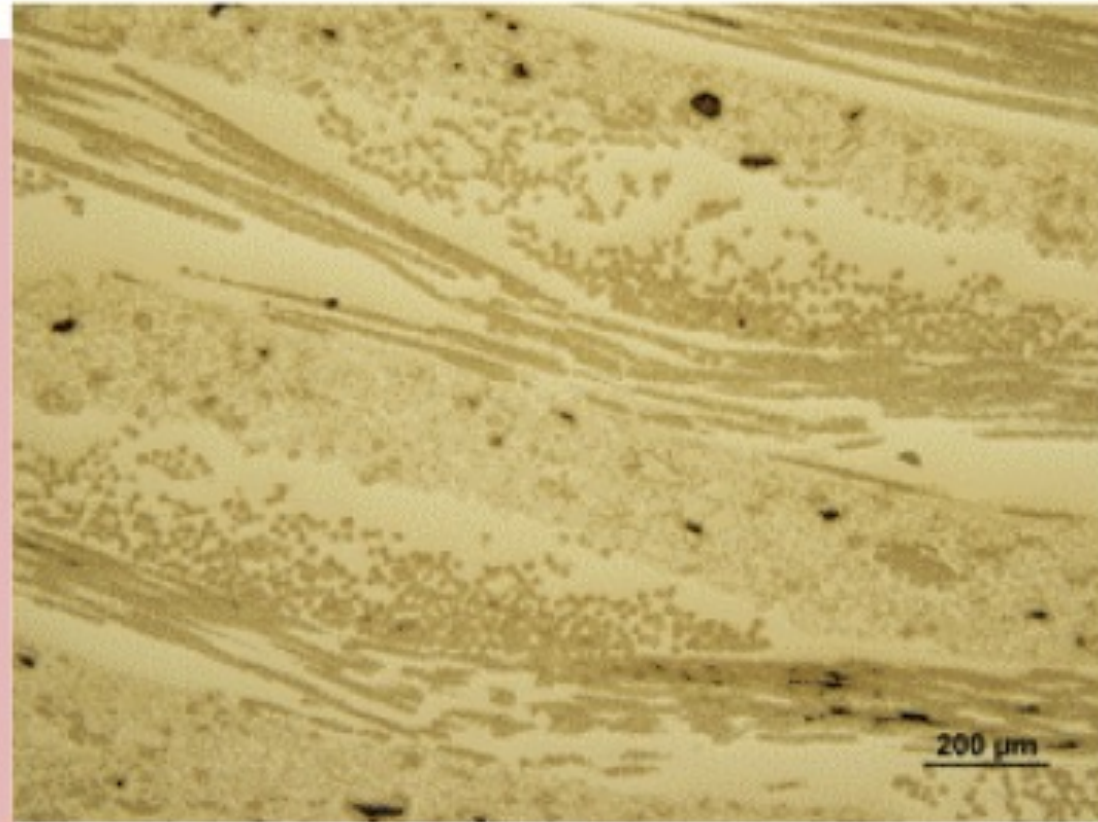


# 積層型SiCf/SiC複合材料の自動積層研究 (NASA Glenn Research Center)

## Si溶融合浸後の自動積層SiC/SiC複合材料の断面写真



- 緻密なSi-SiCマトリックスを形成できている。
- 層間で著しいマトリックスリッチ領域は認められない。





# 現状のモノづくり（GE aviationホームページより）



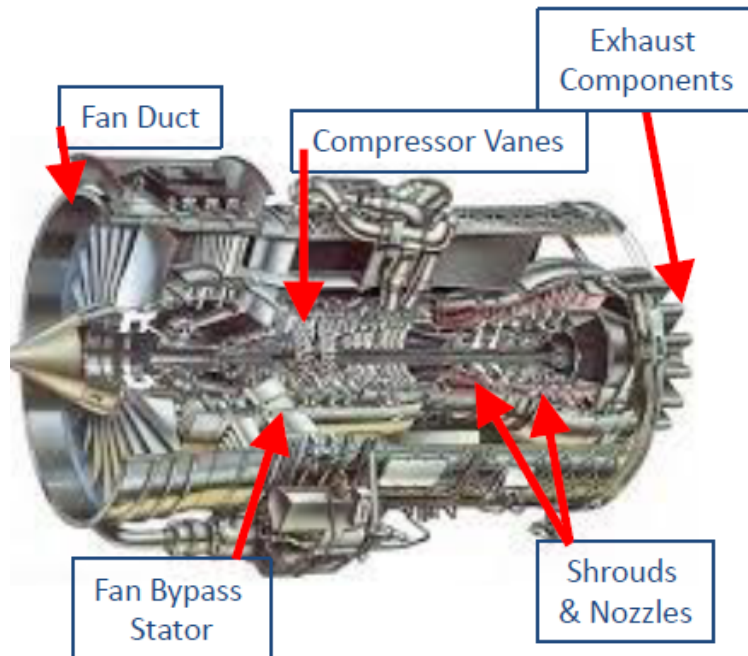
GE社でもUDプリプレグテープのAutomated placement技術が開発されている。

出典：<https://youtu.be/is1BBilkyUM>

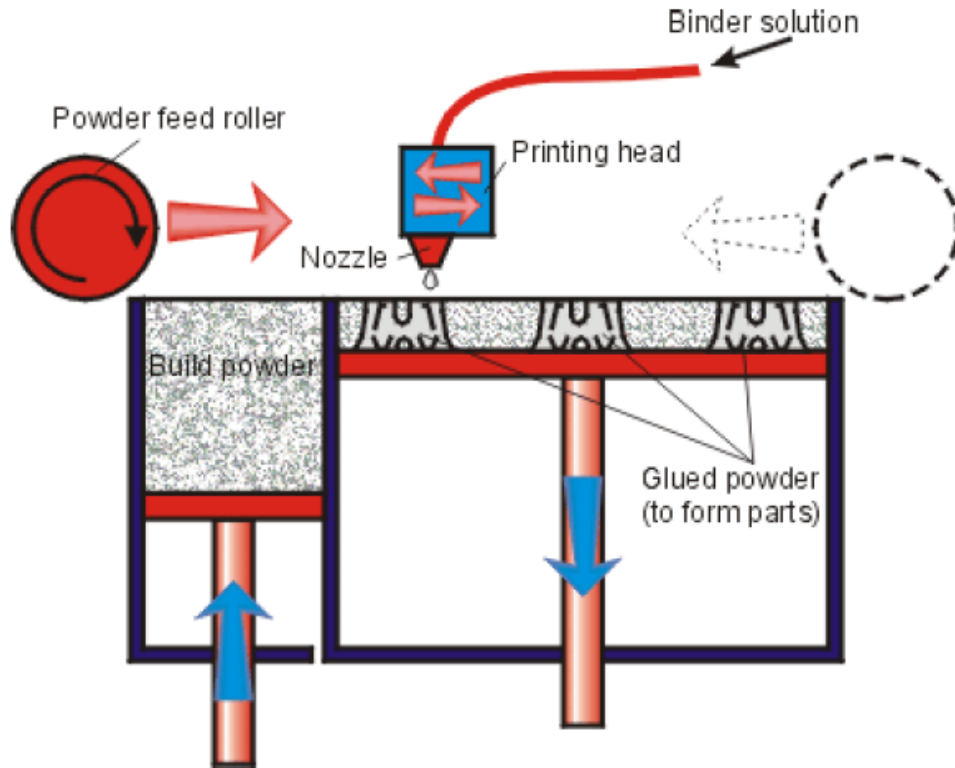
# Binder Jet PrintingによるSiCf/SiCの試作研究 (NASA Glenn Research Center)

## Non-metallic Turbine Engine Project

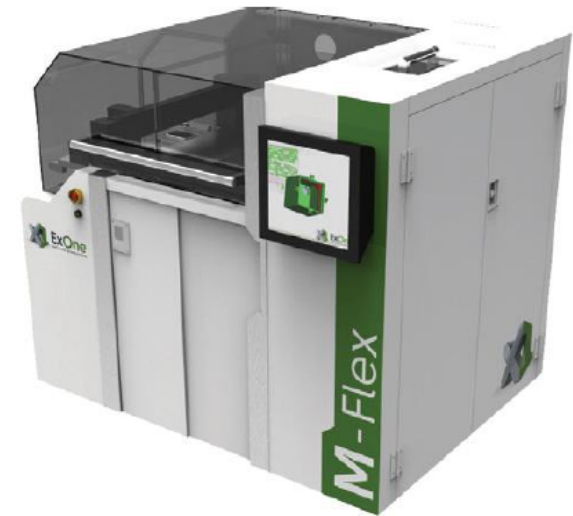
- 2013-2015年
- NASAがスポンサー
- 非金属(CFRP, 耐熱CFRP, SiC/SiC)のエンジン部品の新たなモノづくり技術を開発, プロトタイプ部品を試作し, 実エンジンへの適用性を検討する。
- NASA GRC, Ohio Aerospace Institute, RP+M, Honeywell Aerospace, NASA LRC



# Binder Jet PrintingによるSiCf/SiCの試作研究 (NASA Glenn Research Center)



In Collaboration with rp+m



- SiC粉末 + SiC短繊維の混合物からなるパウダレイヤをローラで形成
- プリンターヘッドから、ポリカルボシラン樹脂溶液 + SiC微粉末を部品形状に合わせて吐出する。
- 上記を繰り返すことで、グリーン成形体を作る。
- 高温不活性雰囲気(1000°C, 30分, Ar)で熱処理し、ポリカルボシランをSiC化する。

# Binder Jet PrintingによるSiCf/SiCの試作研究 (NASA Glenn Research Center)

- SiC粉末

大粒径粉末と小粒径粉末を用いることで、高密度化を図る。

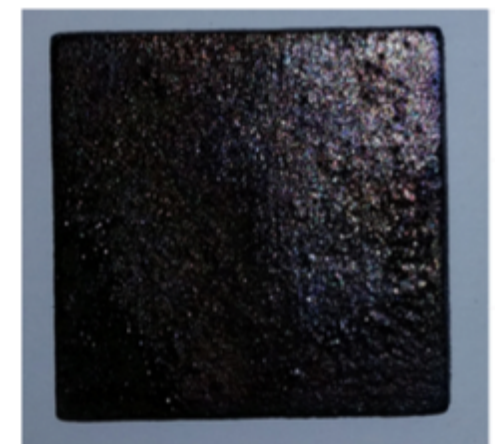
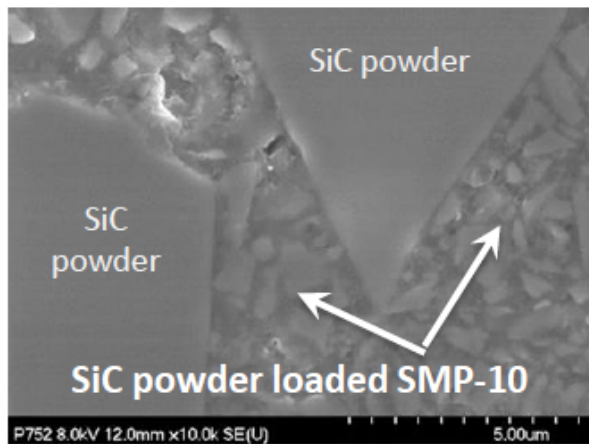
粉末商品名： Carborex 220, 240, 360, 600 （粒径：9～53ミクロン）

- ポリカルボシラン樹脂溶液

米国Starfire社製SMP-10（SiC微粉末、フェノール樹脂を添加する場合も）

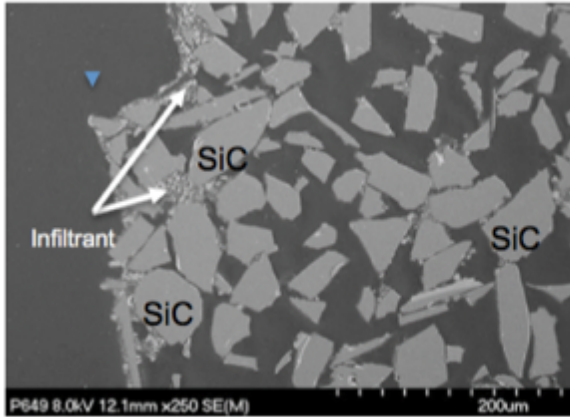
- SiC繊維

SI-TUFF繊維（直径7ミクロン、長さ65～70ミクロン、E = 350 GPa, 米国製）

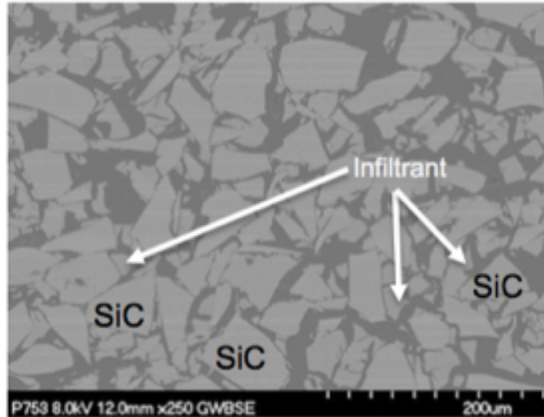


50 mm\*50 mm\*4 mm

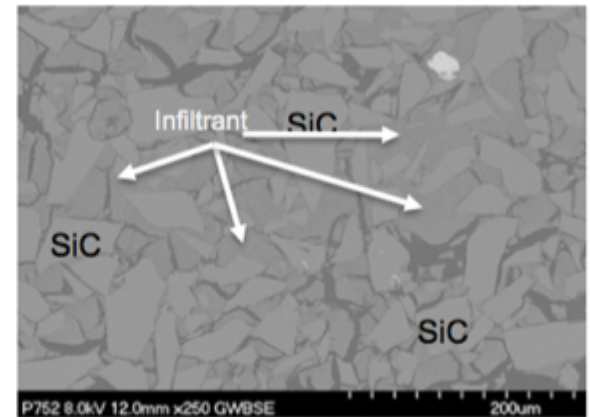
# Binder Jet PrintingによるSiCf/SiCの試作研究 (NASA Glenn Research Center)



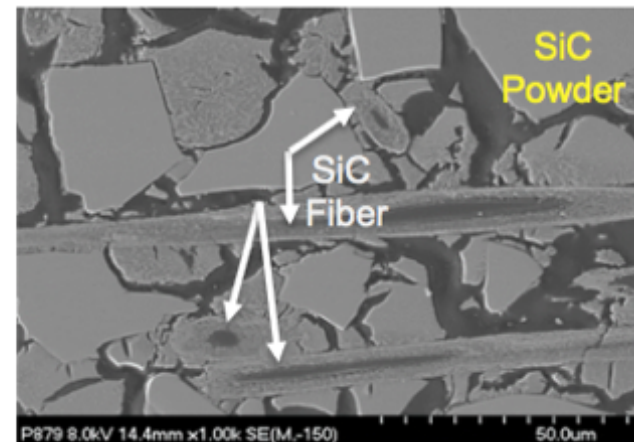
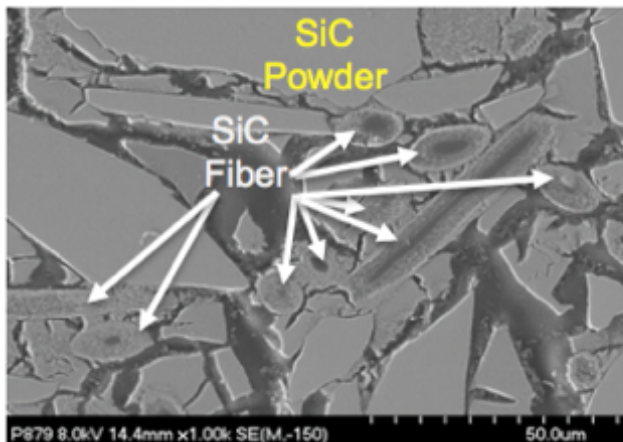
SiC粉末1粒径+SMP-10



SiC粉末2粒径+SMP-10



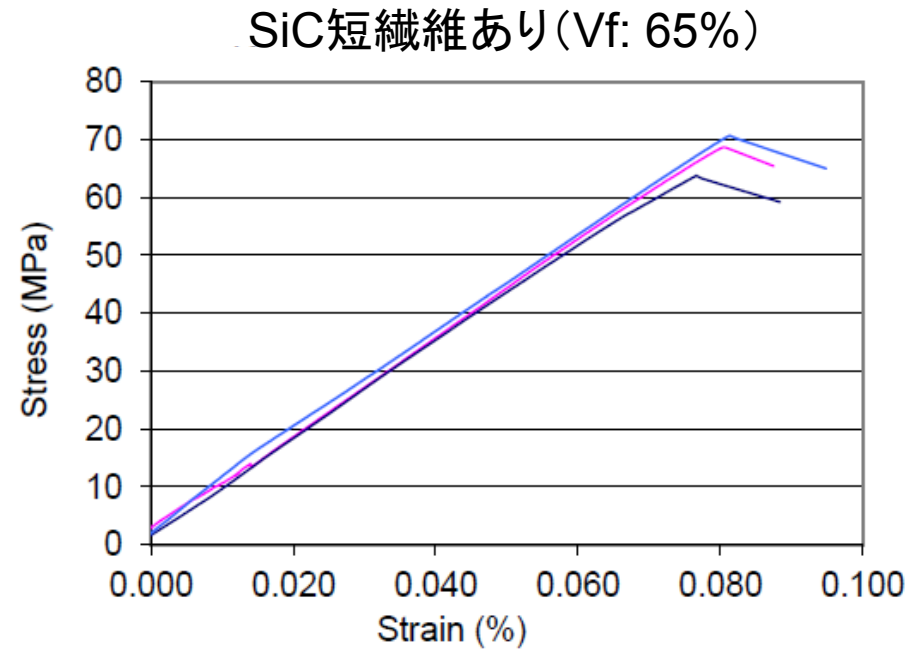
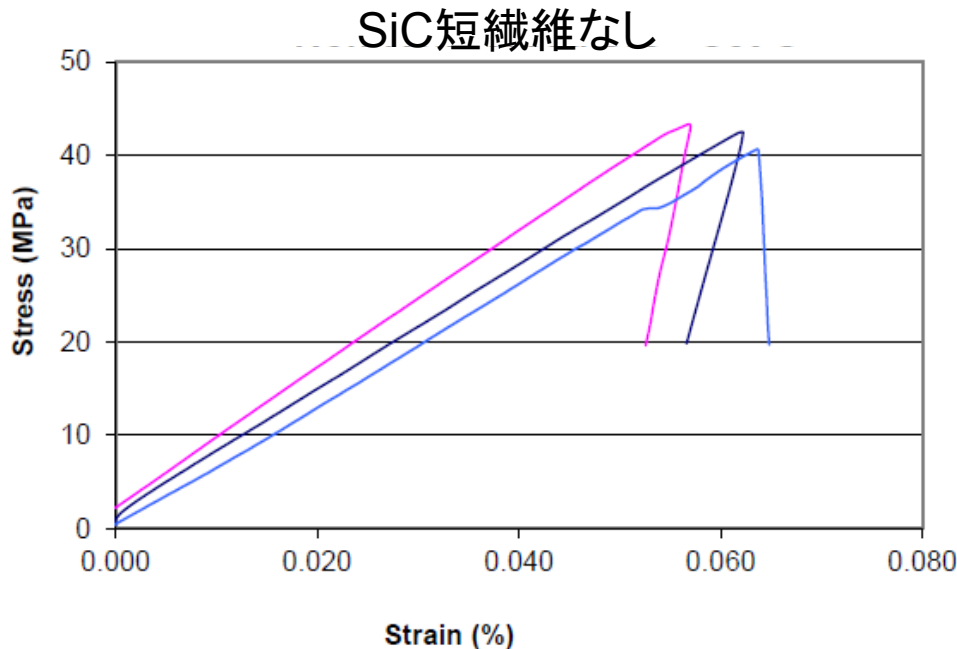
SiC粉末2粒径  
+SiC粉末添加SMP-10



SiC短繊維分散SiC複合材料 (Vf: 35, 45, 65%)

# Binder Jet PrintingによるSiCf/SiCの試作研究 (NASA Glenn Research Center)

試作したSiC短繊維分散SiC複合材料 (Vf: 65%)の4点曲げ試験結果  
(室温, 1200°Cアルゴン雰囲気中)

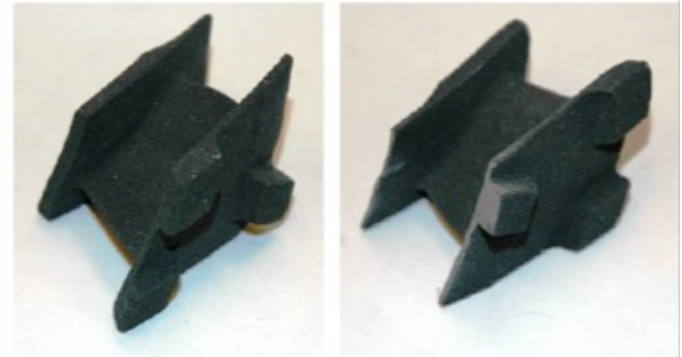


SiC短繊維を分散することで以下の特性改善が認められている。

強度: 40 MPa → 60~70 MPa  
破壊ひずみ: 0.06% → 0.08%  
剛性: 約1.5倍

# Binder Jet PrintingによるSiCf/SiCの試作研究 (NASA Glenn Research Center)

Vf: 20%



First stage nozzle segments.



High pressure turbine nozzle segments: cooled doublet vane sections.

# 課題と期待 (まとめ)

- 米国GE社が主導して、航空エンジンホットセクションへのSiC<sub>f</sub>/SiC複合材料が進んでおり、一部部品に実機適用が開始されたところ。
- 現状は、BN被覆SiC繊維クロスやUDプリプレグテープを積層し、Si溶融合浸により高密度なSi-SiCマトリックスを形成している。
- 大量生産と品質安定化のため、テーププレースメント技術も開発され、実用化間近と思われる。
- CFRPのように、連続繊維を利用した3Dプリンディング技術の研究開発もおそらく水面下では進んでいると思われる。
- 3Dプリンディングの基本的な優位性と課題はCFRPと全く同様
- SiC<sub>f</sub>/SiCでは、繊維表面のBN界面層が力学特性向上のためには不可欠であるが、日本ではBN被覆SiC繊維の入手が困難であるのが現状。