

# 技 術 論 文

## SiC セラミック複合材料の製造における品質安定化および歩留り向上 Reliability of Quality and Enhancement of Yield for SiC Ceramic Composite Materials in Fabrication Process



技術開発センター 第一開発室 主任技師 博士(工学) 肖 陽 Yang Xiao	技術開発センター 第一開発室 主任技師 博士(工学) 牟 用煥 Yong-Hwan Mo	技術開発センター 第一開発室 主任技師 博士(工学) 花田 喜嗣 Yoshitsugu Hanada	技術開発センター 第一開発室 室長 博士(工学) 園田 晃大 Akio Sonoda	技術開発センター 第一開発室 技術顧問 工学博士 恵良 秀則 Hidenori Era
---	---	---	---	--

### 要 旨

高い品質のSiCセラミック複合材料の安定的な製造を確立するため、また製品歩留りを向上させるため、温度管理システムを構築し適用した。製造プロセスの初期段階では、セラミック混合粉末を鋼製の金型に装填し仮プレスして120-150℃に加熱する。このプロセスは最終的に得られる製品の品質、寸法、歩留りに大きな影響を与えることを見出した。したがって、混合粉末の温度を直接的にコントロールする必要がある。混合粉末の温度は熱伝導解析により評価した。最初に混合粉末の熱拡散率 ( $\alpha_{\text{powder}}$ ) を試行錯誤法で求め、比較的低い値 ( $\alpha_{\text{powder}} = \alpha_{\text{steel}}/15$ ) を得た。この得られた値を使って金型内の混合粉末の温度を計算した。計算結果から、製造プロセス中のクラックの発生状況や最終プロセス後のマイクロ組織および熔融合金の浸透状況と混合粉末の温度とは密接な関係にあることがわかった。さらに、熱伝導計算プログラムを実際の製造プロセスに組み込んだ。その結果、この温度管理システムにより高品質製品の安定製造が可能となり、また歩留りが著しく向上した。

### Abstract:

In order to establish a reliable fabrication process of SiC ceramic composite materials in high quality and to enhance the product yield, temperature management system has been constructed and applied. At the early stage of the fabrication process, mixed powder of the ceramics is put into a steel mold, prepressed and heated at 120 to 150 degrees. This process was found to greatly affect the quality, gauge and yield of final products. Therefore, it is necessary to directly control the temperature of the mixed powder. The temperature of the mixed powder was evaluated by the heat conduction analysis. Firstly, the thermal diffusivity of the mixed powder ( $\alpha_{\text{powder}}$ ) was evaluated by the try and error method to get a relatively small value as  $\alpha_{\text{powder}} = \alpha_{\text{steel}}/15$ . Using the obtained value, the temperature of the mixed powder body in the mold was calculated. The calculated results indicated that generation behavior of cracks during fabrication processing, microstructure and melt alloy infiltration behavior that were observed after the final process, were closely related to the mean temperature and temperature distribution of the mixed powder inside. Furthermore, we incorporated the heat conduction calculation program into the actual fabrication process for in-situ temperature controlling. As a result, this temperature management system enabled the fabrication of high-quality products in a reproducible manner and also enhanced the product yield markedly.

### 1. 背景

著者らは、SiC セラミック複合材料を開発し、棒鋼の熱間圧延時のガイドローラーへの適用を進めてきた。

ガイドローラー製造には2段含浸焼結法を適用している。この工程は、粉末原料と樹脂を混合し、金型内において室温で仮プレス後、昇温して加熱状態でプレス

を再び施す。

この仮成形体を脱脂後、粗加工を施し、炭化焼結後、溶融 Si 合金を含浸させ炭化体と反応させて SiC 複合材料を製造する。最後に放電加工機により仕上げ加工を行う (Fig. 1)。

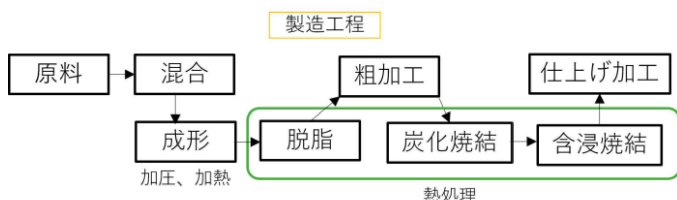


Fig. 1 Manufacturing process of SiC ceramic composite materials.



Fig. 2 Photograph showing mold being heated by gas flame.

SiC 複合材料の特性は粉末原料の種類、混合割合、溶融浸透合金の成分設計など多くの要因により変化するが、著者らはこれまでの研究で最適な合金設計、工程設計を行えば、耐摩耗性に著しく優れた SiC 複合材料が製造できることをすでに報告した<sup>1)4)</sup>。そして、この優れた特性を有する SiC 複合材料の製造には多くのプロセスを経て達成されるが、特に、仮プレス後の成形工程は後の脱脂、炭化、焼結工程に大きな影響を与え、製造中のクラック発生や加工中の割れ、最終製品の組織 (および均一性)、気孔の有無などを決定する重要な要因となる。当初は、製造工程の初期段階である仮成形体を作製するにあたって、

① 金型の外側をバーナーで加熱する方法を用いた。バーナー加熱時の様子を Fig. 2 に示す。当初は粉末の成形が目的であったため本方法を採用したが、製造工程中にクラックが発生し半数以上の成形体に割れが生じるといった不具合が多発した。これは、成形工程における成形体の温度が制御されていないことによると考え、

② 加熱炉を用いて、より均一に加熱する方法を採用した。Fig. 3 に用いた加熱炉の外観を示す。加熱炉を用いることにより粉体は比較的均一に加熱されクラックや割れの問題は解決されたが、加熱炉内の雰囲気温度により制御を行っていたため、外気温によって加熱速度や目標温度到達時間が異なり、成形体の寸法

に大きなバラツキが生じ、歩留まりの向上が抑えられた。その後、温度制御用熱電対を金型表面に装着するとともに、金型表面の複数個所に熱電対を取り付けて温度を測定した。そして、金型表面温度と成形体のクラック発生の有無や組織 (結晶組織の大きさや均一性など) を詳細に検討し、加熱速度及び到達温度 (温度制御プログラム) の関係を調査した。これらを幾度も試行錯誤的に繰り返し製造を行った。しかし、品質評価は最終の含浸焼結工程後に行わざるを得ないので、温度制御プログラムへのフィードバックには多大な時間を要することになる。また、先にも述べたように、金型表面温度も外気温により左右されるので、その都度温度制御プログラムを修正変更する必要に迫られた。また、例えば、小径・中径のローラーへの適用や大径ロールへの適用を考慮すると、それに応じた金型が必要になるが、この場合も金型表面温度が異なり温度制御プログラムを変更せざるを得ない。そこで、外気温や金型の大きさが変化しても粉末成形体の温度を直接的に把握できれば、クラックの発生を抑えられ、寸法および組織が安定した SiC 複合材料が得られることから、歩留まりが飛躍的に向上すると考えられる。



Fig. 3 Photograph showing furnace for mold heating.

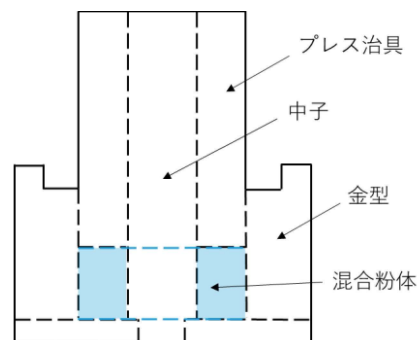


Fig. 4 Cross sectional view of ceramic powder (blue) in steel mold.

本稿では、ガイドローラー製造工程において最終工程まで重要な影響を及ぼす成形加熱工程の改善と寸法・品質安定化について述べる。

## 2. 方法

目的とするガイドローラーの一例として概略図を Fig. 4 に示す。内径  $\phi 29\text{mm}$ 、外径  $\phi 70\text{mm}$ 、高さ  $27\text{mm}$  の円筒形（青色）である。Fig. 5 に加熱炉に投入した金型および粉末成形体（青色）の模式図を示す。斜線部分は加熱前の仮プレスおよび加熱後のプレスを行う治具を示している。また、仮プレス後の成形体の熱物性値を評価するために、仮プレス前の混合粉末を金型に投入し、Fig. 6 に示す位置で温度測定を行った。これは、熱伝導計算をある適当な熱物性値を想定して試行錯誤的に繰り返し、計算結果が測定結果に合うように物性値を定めるためのものである。

熱伝導計算は、次の熱伝導方程式が基礎となる。

$$\partial T/\partial t = \alpha(\partial^2 T/\partial x^2) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに、T は温度、t は時間、x は距離である。熱拡散率  $\alpha$  は

$$\alpha = k/(\rho C_p) \quad \dots \dots \dots (2)$$

で表される。k は熱伝導率、 $\rho$  は比重、 $C_p$  は定圧比熱である。ここでは、金型は鋼材(S45C)を用いているのでこれらの値はおおよそ既知であり、粉体については少なくとも  $\alpha$  の値が決定されれば熱伝導計算が可能となる。なお、熱伝導計算については離散化を行って前進差分法を適用し、軸対称問題（円柱）として取り扱った。計算安定化条件 ( $\alpha \Delta t/(\Delta x)^2 < 0.5$ ) を念頭において、刻み幅 ( $\Delta x$ ) を  $0.5$  または  $0.25\text{cm}$ 、時間ステップ ( $\Delta t$ ) を  $1/20 \sim 1/500\text{sec}$  とした。なお、上記の範囲内で比較計算を行ったところ、すべての場合で誤差は 3%以内であった。

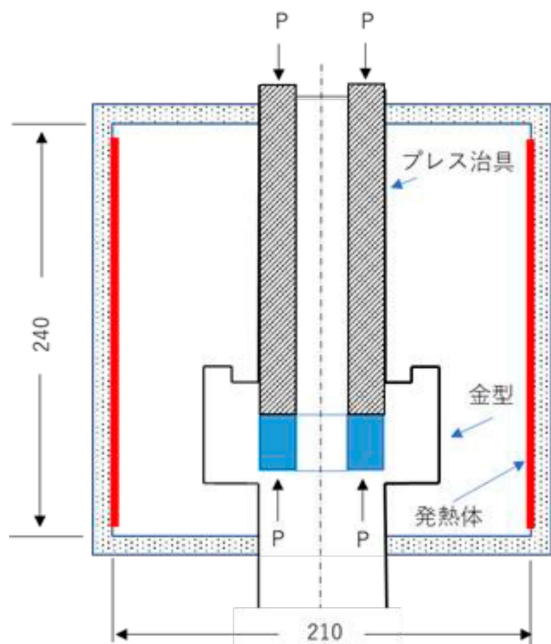


Fig. 5 Cross sectional view of ceramic powder (blue) and steel mold in furnace.

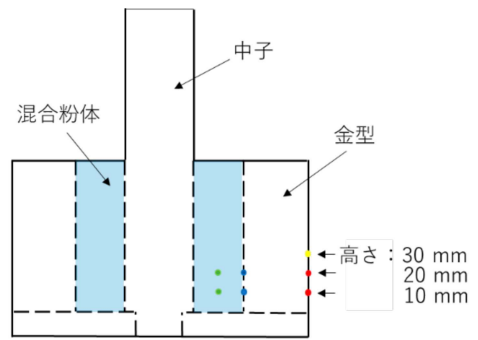


Fig. 6 Cross sectional view of ceramic powder and mold, indicating positions of thermocouple for temperature measurement.

## 3. 結果および考察

### 3.1 SiC 粉体の熱拡散率

鋼(S45C)の熱伝導率を  $k=0.107 \text{ cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$ 、比重を  $\rho=7.84 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、比熱を  $C_p=0.109 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C})$  とすると鋼の熱拡散率は、 $\alpha_{\text{steel}}=0.125 \text{ cm}^2/\text{s}$  となる。一方、粉体の熱拡散率を  $\alpha_{\text{powder}}$  としていくつかの適当な値を用いて計算を行った。 $\alpha_{\text{powder}}=\alpha_{\text{steel}}/20$  とし計算した結果が Fig. 7 および Fig. 8 である。Fig. 7 に示すように、各要素における温度が求められ、熱電対は半径方向および高さを変化させた位置に装着している。いくつかの熱電対の位置における温度の測定値および計算結果を Fig. 8 に示す。

曲線は金型表面温度（赤）、金型/粉体境界の温度（青）、粉体内部の温度（緑）を示しており、実測値と計算値は概ね一致していることから、粉体を金型に投入したままの（仮プレス前の）粉体の熱拡散率は鋼の  $1/20$  とした。

ポーラス材料の熱伝導率  $k$  は、固体部分の熱伝導率を  $k_0$  とすると

$$k = k_0 (\rho/\rho_0)^n \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし、 $\rho/\rho_0 > 0.05$

で表される<sup>5)</sup>。ここで、 $\rho$  はポーラス材料の密度（かさ密度）、 $\rho_0$  は固体の密度（真密度）、 $n$  は定数で  $1.65 \sim 1.8$  の値である。

金型に SiC 粉末を充填した場合の熱伝導計算を行うにあたっては熱拡散率が必要となる。熱拡散率  $\alpha$  は式(2)で表され、比熱  $C_p$  は固体部分の固有物性値であるので一定の値である（温度に依存しないとした）。空気は熱容量が非常に小さく熱の出入りに関しては極めて小さな影響しか与えないと考えられる。したがって、空気を含むポーラス材料の熱拡散率は固体部分の体積率、すなわち、密度（かさ密度）で表されることになる。式(2)、(3)から

$$\alpha = \alpha_0 (\rho/\rho_0)^{n-1} \quad \dots \dots \dots (4)$$

が得られる。ここで、 $\alpha_0$  は空気の体積率（気孔率）が 0%のときの熱拡散率である。

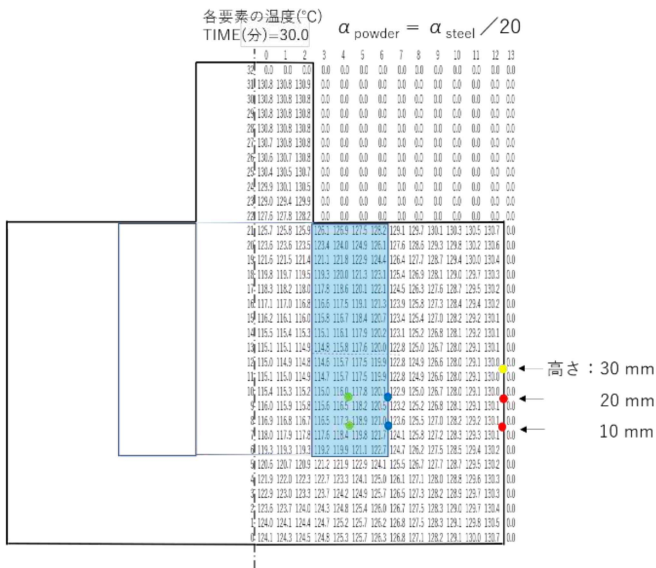


Fig.7 Illustration of ceramic powder body and mold before prepressing and calculated result during heating.

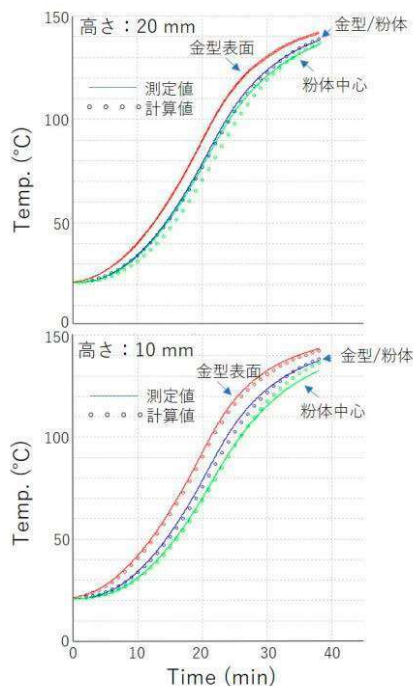


Fig. 8 Comparison of temperatures between measured and calculated. The temperatures were obtained at the positions shown in Figs. 6 and 7.

前述したように、原料は混合粉末および樹脂で構成されている。投入粉末重量は 180 g、粉体の真密度 ( $\rho_0$ ) は  $2.48\text{g/cm}^3$  である。金型に投入した粉体の高さから体積を求め、これらの値から粉体のかさ密度 ( $\rho_{\text{powder}}$ )、空気の体積率 ( $V_{\text{air}}$ ) を見積もることができる。プレス治具 (金型) 内に固体粉末を充填した時 (仮プレス前) のポーラス材料の密度は  $\rho=1.12\text{g/cm}^3$  ( $V_{\text{air}}=54.9\%$ ) であった。また  $\alpha_{\text{powder}}=\alpha_{\text{steel}}/20$  ( $\alpha_{\text{steel}}=0.125\text{cm}^2/\text{s}$ ) としてこれらの結果を式(4)に適用すると、粉体のみの熱拡散

率  $\alpha_0=\alpha_{\text{steel}}/11.5$  を得ることができる。 $\alpha_0$  と  $\rho_0$  を式(4)に代入し、任意の気孔率 (空気体積率) をもつポーラス材料の熱拡散率をグラフで表示すると Fig. 9 のようになる (ただし、 $n=1.7$  とした)。仮プレス後では  $\rho=1.71\text{g/cm}^3$  ( $V_{\text{air}}=30.9\%$ ) であるので、この時の熱拡散率  $\alpha_{\text{powder}}$  は次のようになる。

$$\alpha_{\text{powder}} = \alpha_{\text{steel}}/15 \quad \dots \dots \dots (5)$$

なお、 $n=1.65\sim 1.8$  の範囲で変化させると、式(5)の分母の値は 15.2~14.2 まで変化する。また、粉体の熱拡散率  $\alpha_{\text{powder}}$  の値を 10%程度変化させても計算温度は  $1^\circ\text{C}$  以内に収まるので、粉体密度の 10%の変化 (すなわち仮プレス圧力の変化) は粉体 (成形体) 温度に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

### 3.2 ガイドローラーへの適用

上述のように、成形工程は金型に粉末を充填した後、仮プレスを行ない、加熱に際しては加熱炉内の金型表面に装着した熱電対の温度を参照して (PID 制御) 加熱プログラムにより金型表面温度の制御を行う。また複数個所に取り付けた熱電対から出力される電圧値、すなわち金型表面温度を熱伝導計算の境界条件とし、上述の熱物性値を用いて粉体内の温度計算を行った。

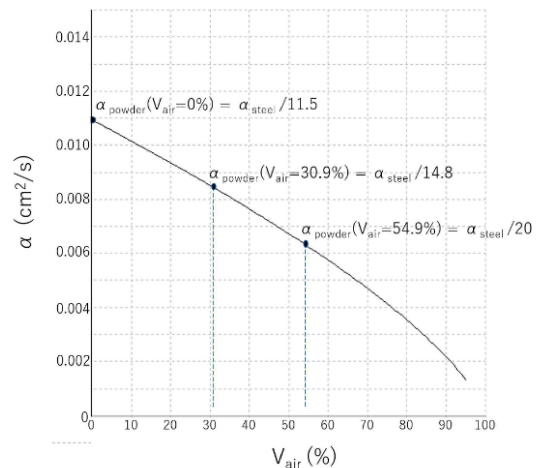


Fig. 9 Relationship between volume fraction of air,  $V_{\text{air}}$ , and thermal diffusivity,  $\alpha$ .

Fig. 10 は最終工程 (含浸焼結工程終了後) の組織と初期工程の仮プレス後加熱した時 (成形工程) の粉体内温度を定性的に寒暖色で示したものである (Fig.1 参照)。粉体内温度が低いと (左下) 組織がち密になり、反対に粉体内温度が高めの場合、SiC がやや大きくなるがその大きさは、 $50\mu\text{m}$  以下である。左下のように温度が低い場合、最終の含浸工程で組織がち密すぎて熔融 Si 合金が浸透が難しくなる傾向にあった。このように、粉体内の温度制御は勿論のこと、粉体内における温度の均一性も安定的に製品を製造する重要な要素であることがわかる。

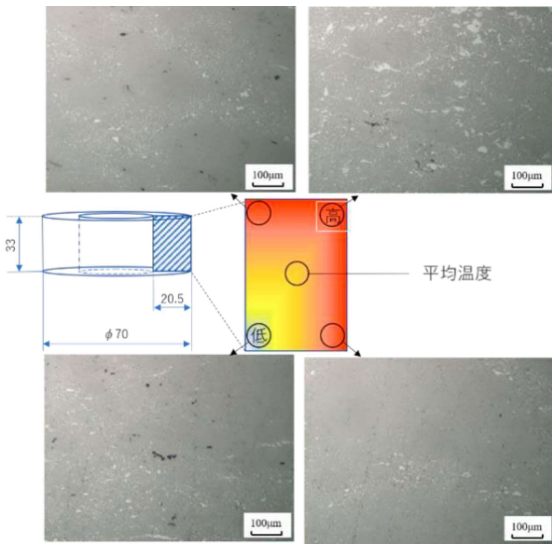


Fig. 10 Effect of temperature difference in ceramic powder body just after heating on microstructures finally processed.

粉体内の温度の不均一性を抑制するため、加熱炉内の雰囲気温度の不均一性を考慮しつつ新たに金型の設計変更などの改善策を施し、再実験を行った。

Fig.11 に初期の成形工程における粉体内温度分布 (左側)、最終含浸焼結工程後の組織 (中央) および CT スキャンによる含浸状況 (右側) を示す。いくつかの温度条件で成形を行ったが、粉体内温度はいずれの金型表面温度においても金型表面側の円筒型粉体外周部 (温度表示の右側、赤字) では高く、金型中央部に近い円筒粉体内縁部 (温度表示の左側、青字) では比較的低い値となった。しかし、いずれ温度条件でも粉体内の均一性はほぼ達成されたと言って良いであろう (およそ 4°C 以内)。また、加熱温度が低いと組織がち密であり、高いとやや粗大であるがせいぜい 50 $\mu\text{m}$  の大きさである。

金型表面温度(°C)	粉体内温度(°C)	組織	含浸状況
140	137.8 138.1 138.7 139.4 137.4 137.7 138.3 139.2 137.1 137.4 138.1 139.1 136.8 137.3 138.0 139.0 136.7 137.1 137.9 139.0 136.6 137.1 137.9 138.9 136.6 137.1 137.9 138.9 136.7 137.1 137.9 139.0 136.8 137.2 138.0 139.0 137.0 137.4 138.1 139.1 137.3 137.7 138.3 139.2 137.7 138.0 138.6 139.3		
135	132.5 133.0 133.7 134.9 131.9 132.4 133.2 134.5 131.4 131.9 132.9 134.3 131.1 131.7 132.8 134.2 130.9 131.5 132.7 134.2 130.9 131.4 132.6 134.3 130.8 131.4 132.6 134.2 130.9 131.5 132.6 134.2 131.0 131.6 132.7 134.2 131.3 131.9 132.9 134.3 131.7 132.3 133.2 134.5 132.3 132.8 133.6 134.7		
130	125.0 125.4 126.2 127.3 124.3 124.8 125.7 127.0 123.8 124.4 125.4 126.9 123.5 124.1 125.2 126.8 123.3 124.0 125.1 126.7 123.2 123.9 125.1 126.7 123.2 123.9 125.0 126.7 123.3 123.9 125.1 126.7 123.4 124.1 125.2 126.8 123.7 124.3 125.4 126.8 124.2 124.7 125.6 127.0 124.8 125.3 126.1 127.3		

Fig. 11 Temperature distributions in ceramic powder body just after heating (left), microstructures after finally processed (center), and results of CT scanning (right).

さらに、含浸状況からみると粉体温度が低いと未含浸領域が形成されやすくなる。以上のように、成形工程における粉体の加熱温度及び粉体内の均一性は最終製品に大きな影響を与える。これらの結果から、適切な温度制御プログラムを設定し熱伝導計算を導入することによって製品品質が安定化し、歩留まりが飛躍的に向上することがわかった。さらに、目標とする成形体寸法のバラツキも小さく抑えられ、加工工程を大幅に短縮できるようになった。

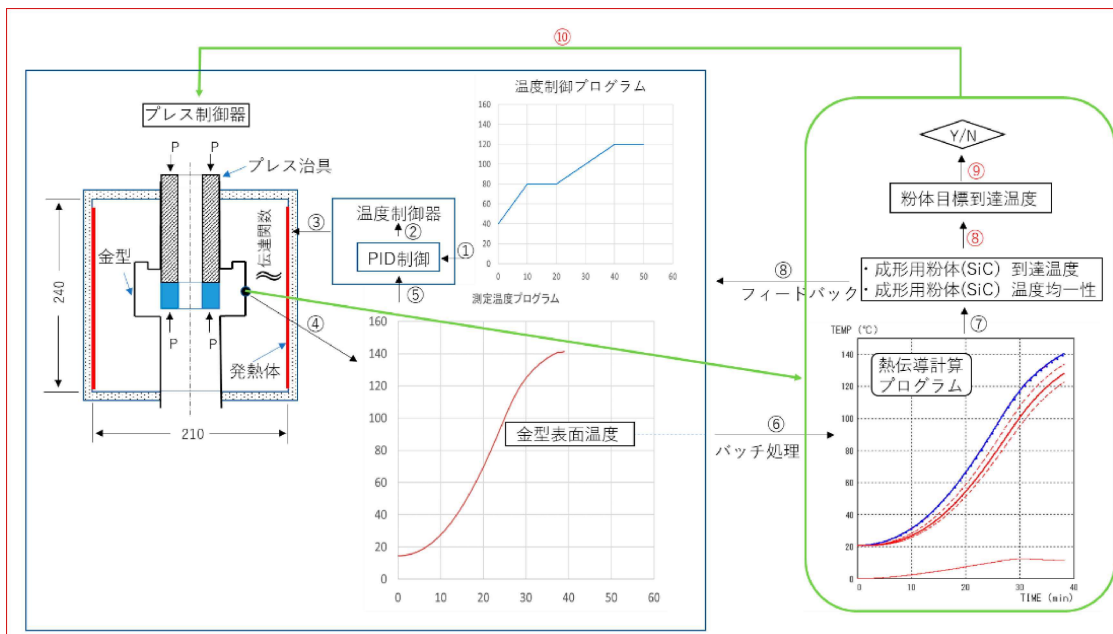


Fig. 12 Schematic diagram of flow of temperature measurement and its calculation for heat conduction.

### 3.3 成形工程における温度管理プログラムの適用

当初は、初期工程の成形加熱時に金型に装着した熱電対を通して温度制御プログラムにより出力を制御して加熱を行った。さらに温度測定用熱電対を金型表面に複数箇所取り付け、時間～温度データをメモリーに蓄え、一連の工程が終了した後、測定データをコンピュータに移し熱伝導計算を行っていた（バッチ処理）。しかし、先にも述べたように雰囲気温度（例えば室温）が異なると、同じ温度制御プログラムで加熱しても金型の昇温速度が変化し、最終的には粉体内温度の均一性などに影響を及ぼす。また、組織や含浸状況は最終の含浸工程終了後に評価せざるをえないので、製造の初期段階で粉体自体の温度や均一性を評価できれば、製品品質や歩留まりがさらに向上すると考えられる。

Fig. 12 は製造工程における成形温度管理の概略図である。バッチ処理は温度測定データを取得し（左側、青枠で囲んだ部分）、このデータを用いて別途、熱伝導計算を行うことになる。一方で、温度測定を行いながら、取得温度をただちに計算に組み込み、粉体内温度をその都度計算できれば、目標到達温度および均一性をその場で評価でき（赤枠部分）、最終工程の評価を待たずとも最終製品の品質評価の予測が可能となる。

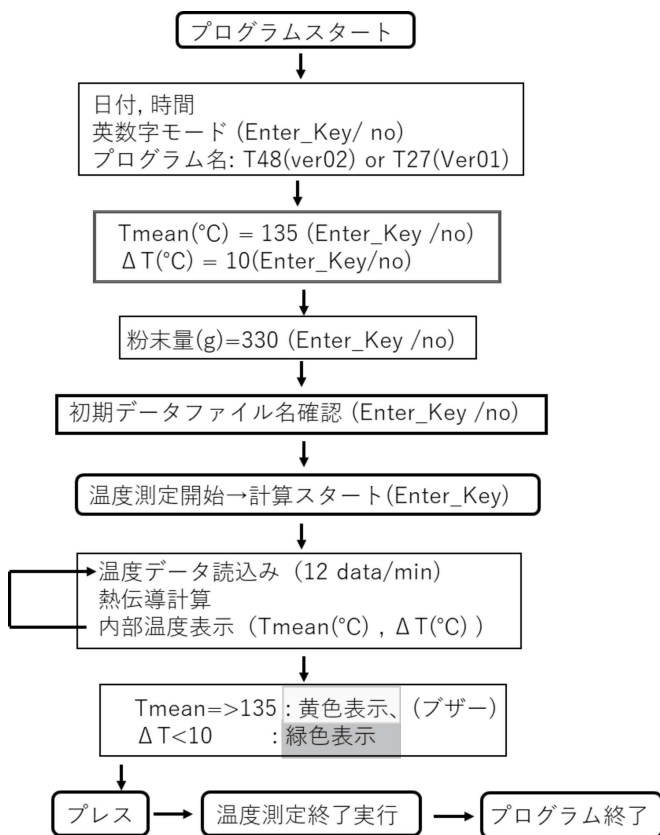


Fig. 13 Flowchart of program for measured temperature acquisition and heat conduction calculation.

そこで、従来の熱伝導計算プログラムに測定温度データ取込みの同期化や計算結果を表示させるプログラムコードを追加した。Fig. 13 は、成形工程における加熱時の管理プログラムのフローチャートである。なお、本稿では小型ガイドローラーを中心に述べてきたが、すでに中型ガイドローラーへの適用も行っている。およそその手順は、まず、小型 (T27) または中型 (T48) 用のプログラムを起動し、スタートさせる。目標とする粉体平均温度 ( $T_{\text{mean}}$ ) および粉体内温度均一度 ( $\Delta T$ ) を設定し、投入粉末量を入力する。投入粉末量は、粉体部分の寸法や密度を決めるためのものである。その後、取得する温度データのファイル名を確認して、加熱を開始し、温度データを取得すると同時に熱伝導計算が実行される。時間経過とともに、金型表面温度、粉体平均温度、粉体内最高温度、粉体内最低温度、粉体内温度均一度がグラフに表示され、粉体平均温度と粉体均一度が目標値になると表示数値が黄色と緑で点滅する。この時点でプレスを行い、仮成形体を得る。目標温度や投入粉末量は一度設定を行えば、記録に残され 2 回目以降は確認作業だけで済むようにプログラムされている。

### 4. 結言

棒鋼の熱間圧延工程に使用されるガイドローラーの品質安定化、寸法精度向上および歩留まり向上を目的として温度管理システムの構築を試みた。金型内の粉体の到達温度および粉体内温度の均一性を評価した。また、この熱伝導計算を製造工程に組み込み、その場で評価できる管理システムを構築した。結果は次のようである。

- 1) 熱伝導計算に必要なセラミックス複合材料の原料となる混合粉末の熱拡散率の値を試行錯誤的に見積もった結果、鋼の 1/15 程度が妥当であると考えられた。
- 2) 粉末成形用金型表面に熱電対を装着し、これらの測定温度を境界条件として熱伝導計算を行うことにより、金型内の粉体の平均温度及び温度分布を評価することができ、これらの温度が製品品質（組織）、寸法、含浸状況に多大な影響を与えることがわかった。
- 3) 粉体温度（平均温度）および温度均一性を制御することによって、品質安定化および歩留まりが大幅に改善された。
- 4) 加熱中の測定温度をただちに熱伝導計算に取り込むことにより、その場で粉体温度および温度均一性を評価できるシステムを構築し、品質安定化および歩留まりが飛躍的に向上した。

## 謝辞

本報告の作成にあたり、最終工程の加工を精密に行い、寸法精度のデータを取得して頂いた舩添太一氏に感謝します。また、粉末の混合から成形工程の実務を担当し、温度測定に多大な協力を頂いた山本和弥氏に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) Y. Hanada, Y. Sho, A. Yamamoto, T. Tokunaga and H. Era: J. JFS 91 (2019) 710
- 2) Y. Hanada, Y. Sho, A. Sonoda, H.G. Kang, H. Nagayoshi, A. Yamamoto, T. Tokunaga: Arch. Metall. Mater., 64 (2019) 1645
- 3) Y. Hanada, Y. Sho, A. Yamamoto, T. Tokunaga and H. Era: J. JFS 92 (2020) 8
- 4) 花田、肖、恵良：フジコー技報 No.29 (2021) 21
- 5) 小林：軽金属：55 (2005) 327