

高温大型ホットプレスダイスシステムへの C/C 複合材料の適用

Application of C/C Composite Materials in Large-Scale Hot Press Dice Systems at High Temperature

山内 宏 株式会社 IHI エアロスペース 生産センター 生産技術グループ
井出 大 株式会社 IHI エアロスペース 生産センター 生産技術グループ
早川 浩 永 株式会社 IHI エアロスペース 生産センター 生産技術グループ 主査
鈴木 茂 株式会社 IHI エアロスペース 技師長
岸 克宏 株式会社超高温材料研究センター 山口事業所 技術部 次長

セラミックスなどを焼結成形する高温ホットプレスダイスシステムのモールドおよびスペーサには、炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C 複合材料) が有望な材料である。そこで、株式会社 IHI エアロスペースが保有する大型熱間等方加圧 (HIP) 装置を使用し、C/C 複合材料の炭素繊維と製造プロセスの最適化を図り、2 000℃以上の高温環境下で使用するホットプレスダイス構成部品の大型 C/C モールドと C/C スペーサを開発した。これらの試作部品を、株式会社超高温材料研究センターのホットプレス設備に実装して耐久試験を行うことによって、その有効性を確認して実機適用へのめどを得た。

Carbon-Carbon composites (C/C) hold much potential for application in hot press dice systems, for example as molds and spacers. IHI Aerospace (IA) has already developed large-scale C/C composite rocket nozzle components such as the H-2A (SRB-A) and M-V rocket nozzle throats. In this development, we have optimized the C/C composite fabrication process for the creation of large-scale hot press dice parts. The optimized process comprises steps including the selection of carbon fibers, a CFRP process, and HIP (Hot Isostatic Pressing) carbonization. The results of our development are that we have confirmed the effectiveness of C/C molds and spacers by durability testing at temperatures of over 2 000°C using apparatus at the Japan Ultra-high Temperature Materials Research Institute (JUTEM).

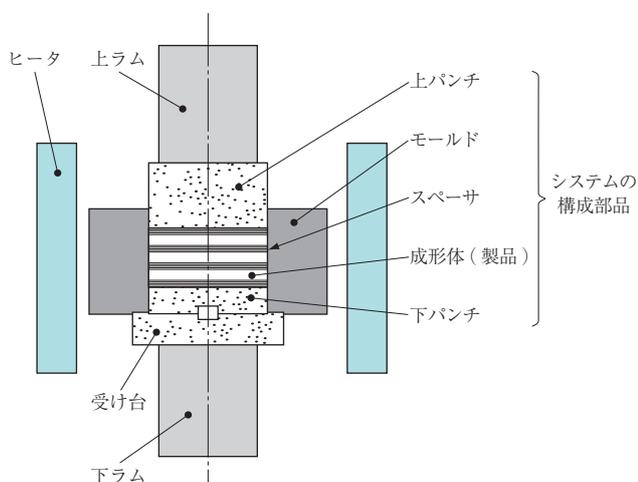
1. 緒 言

高温用ホットプレスのダイスシステムは、第 1 図に示すように 5 種類の部品から構成される。図は 3 体の成形体 (製品) を 4 枚のスペーサを用いて多段で製造する場合のものであり、ダイスシステム全体をヒータで加熱しながら粉体を上下のラムで加圧して固化成形する。モールド

はヒータからの熱を効果的に成形体に伝え、加圧時には引張力が生じるため、高い熱伝導と耐引張クリープ特性が要求される。また、スペーサは耐圧縮クリープ特性が要求される。

1 400℃以上の高温使用環境下に適用できる材料としては、炭素繊維強化炭素複合材料 (Carbon fiber reinforced Carbon matrix composite: 以下、C/C 複合材料と呼ぶ) のほかには黒鉛材料しかないが、黒鉛材料は強度が低い。そのため、モールドは肉厚で重く、作業性が悪くなる。このため、高温用ホットプレスのダイスシステムにおいては C/C 複合材料が必需品になっている。今回はダイスシステムの部品のなかでモールドとスペーサについて C/C 複合材料を適用することにし、そのほかの部品は現行の黒鉛材料で十分と判断して開発を進めた。

高温用ホットプレスに対して、市場からは外径 18 インチ (約 460 mm) のターゲット材の製造など、大型化が要求される時代になった。このためには外径約 800 mm の大型 C/C 複合材料のモールド (以下、C/C モールドと呼ぶ) が必要である。C/C モールドを製造するメーカーは国内に数社あるが、これらのメーカーも外径 900 mm 以上



第 1 図 ホットプレスダイスシステムの概要
Fig. 1 Hot press mold system

の大型部品を作ることは設備能力の関係で難しい。株式会社 IHI エアロスペース (IA) は、宇宙用ロケットノズルなど外径 1 100 mm までの大型 C/C 複合材料を製造する熱間等方加圧 (Hot Isostatic Pressing: 以下、HIP と呼ぶ) 装置を保有しており、この大型部品の製造要求に対応することができる^{(1), (2)}。

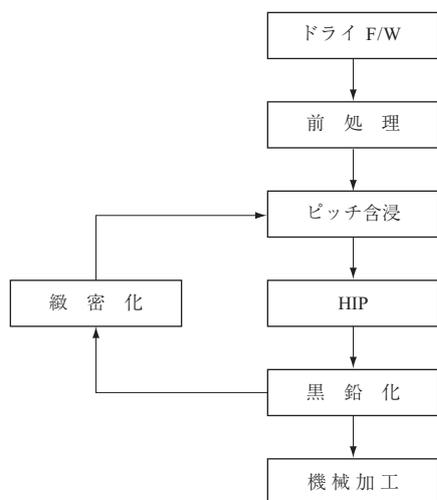
本稿では、高温大型ホットプレスダイスシステムのモールドとスペーサを、C/C 複合材料の炭素繊維と製造プロセスの最適化を行うとともに本 HIP 装置を用いて試作し、株式会社超高温材料研究センター (JUTEM) のホットプレス設備で実装試験によって実機適用へのめどをつけたのでその結果を報告する。

2. C/C 複合材料モールド (C/C モールド) の開発

ホットプレス用ダイスシステムの C/C モールドは、常圧炭化法で製造されたものが市販されている。今回開発したモールドには、IA の標準製造プロセスである HIP 製造法を適用した。C/C モールドの試作フローを第 2 図に示す。常圧炭化法では大気圧で炭化するのに対して、HIP 製造法では 98 MPa の高圧炭化を加えるため、高密度の C/C モールドの製造が可能である。また、この緻密化サイクルを繰り返すことによって、C/C モールドの密度は増加して高強度になる。さらに高熱伝導率も期待できる。具体的な開発プロセスを以下に述べる。

2.1 炭素繊維材料の選定

高強度のモールドを開発するうえで、最初に炭素繊維材料の選定を行った。繊維材料は、① PAN (ポリアクリロ



(注) F/W: フィラメントワインディング

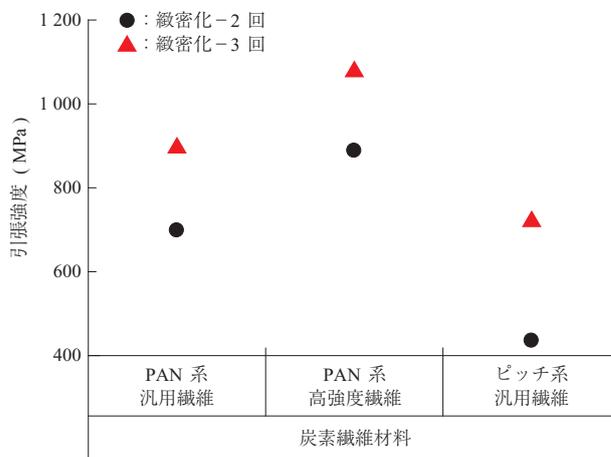
第 2 図 C/C モールドの試作フロー
Fig. 2 Fabrication process for C/C molds

ニトリル)系汎用繊維 ② PAN 系高強度繊維 ③ ピッチ系汎用繊維、の 3 種類から選定することにした。また、緻密化サイクルは 2 回と 3 回として、C/C モールドと同一繊維配向となる一方向性 C/C 複合材料を試作して評価を行った。評価の基準は C/C モールドとして最も重要な特性である引張強度、コスト製造性を考慮した。

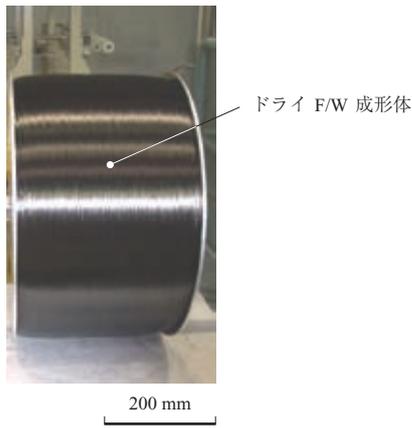
各材料の引張強度を第 3 図に示す。PAN 系高強度繊維は、緻密化サイクル数 2 回で引張強度は 900 MPa、3 回で 1 100 MPa と最も優れていた。しかしこの材料は繊維の収束性が悪く、ハンドリングが非常に難しいことが判明した。これに対して PAN 系汎用繊維は、緻密化サイクル数 2 回で 700 MPa、3 回で 900 MPa であり、引張強度は PAN 系高強度繊維より劣るものの製造性を考慮すると優れていると評価した。また、PAN 系汎用繊維は、ピッチ系汎用繊維よりすべての面で優れていた。なお、設計の概略検討の結果から 700 MPa 以上の保証強度が得られれば現行の C/C モールドより小型軽量化が可能になることから、本開発においては、PAN 系汎用繊維を選定した。

2.2 プロセスの最適化

プリフォームの成形方法は、一方向の強度を向上させることに強みがあり、コスト的にも有利なフィラメントワインディング (以下、F/W) 成形を選定した。F/W 成形は、樹脂を含浸させながらマンドレルに所定の角度で巻き付けるウエット方法やプリプレグ (炭素繊維に樹脂を含浸させたシート状のもの) 化されたヤーンをマンドレルに巻き付ける方法が一般的である。しかし、本開発では、繊維体積含有率 (V_f) を高くし、強度向上を重視したドライ手法で炭素繊維を巻き付ける手法を採用した。試作した C/C モールドの F/W 成形体を第 4 図に示す。



第 3 図 炭素繊維材料および緻密化サイクル数と引張強度
Fig. 3 Relation between tensile strength of C/C and carbon fiber type



第 4 図 C/C モールドのドライ F/W 成形体
Fig. 4 C/C mold precursor (Fabricated using a F/W process)

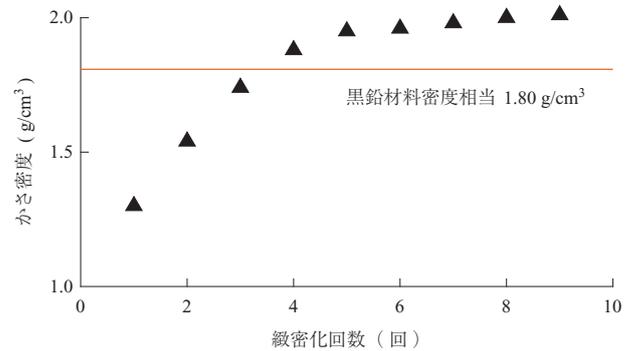
HIP 装置を使用するうえでは、軟化点の低いピッチを用いることが一般的であり、本開発においても踏襲した。HIP は 98 MPa の高圧炭素化を行うことで 0.1 μm 以下の細孔にピッチを高圧充てんできること、高圧炭素化によって収率向上できることに大きな特長がある。

第 5 図に HIP 後のマトリックス炭素組織の変化、第 6 図に加圧力と平均気孔径とかさ密度の及ぼす HIP 効果について示す。加圧力の増加に伴い組織は微細化し、かさ密度は増加して気孔径も小さくなる。本開発において HIP

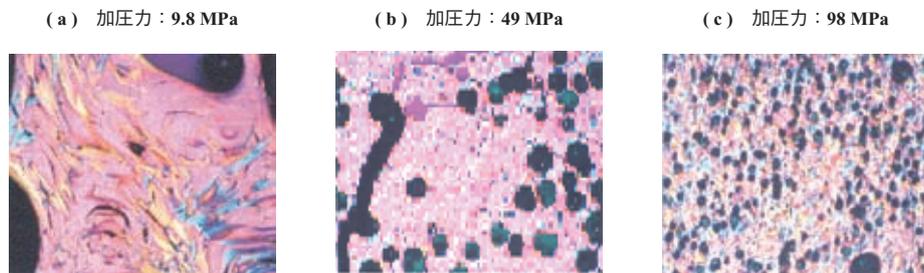
加圧力は 98 MPa を採用した。

黒鉛化処理はマトリックスの結晶性を高め、耐熱性の向上を図ることを目的にしている。ここでは使用環境 2 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で処理を実施した。

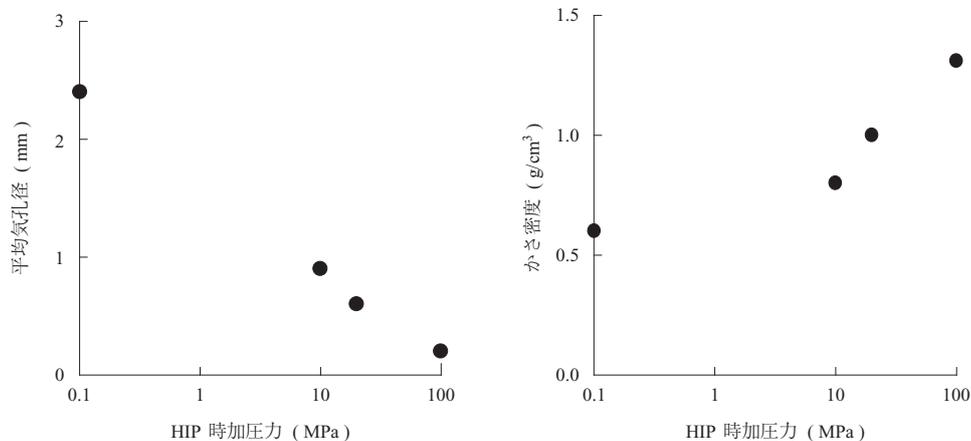
緻密化サイクルは、回数を増やせば C/C 複合材料のかさ密度や強度、熱伝導率は高くなるが、コストアップにつながるため、最も重要な工程パラメタである。本材料の緻密化サイクル数とかさ密度の関係を第 7 図に示す。この結果から、C/C モールド密度を対抗材料である黒鉛材料密度における 1.80 g/cm^3 に設定し、緻密化サイクル数は 3 回を選定した。



第 7 図 緻密化サイクルとかさ密度の関係
Fig. 7 Relation between bulk density and densification cycles



第 5 図 HIP 後のマトリックス炭素組織
Fig. 5 Optical carbon matrix microstructure after HIP carbonization



第 6 図 HIP の効果
Fig. 6 Effects of HIP carbonization

C/C 複合材料の繊維材料とプロセスの最適化を図り、IA が保有する大型 HIP 装置を使用して、大型 C/C モールドを試作した。モールドの寸法は外径 450 mm、内径 300 mm、高さ 200 mm である。外観上有害になるはく離などは観察されていない。その外観を第 8 図に示す。

なお、この試作 C/C モールドの寸法は、実装試験装置から選定されたものであり、設備の能力からは外径 1100 mm までの大型部品の製造が可能である。

2.3 C/C モールドの特性

試作した C/C モールドから試験片を採取して材料特性を計測した。結果を第 1 表に示す。なお、引張特性は曲げ試験での引張破壊値を採用した。表中には比較のために汎用黒鉛材料の特性も示す。試作モールドの密度は 1.83 g/cm³ と高密度であり、実機形状試作品から切り出した試験片の引張強度は 370 MPa と汎用黒鉛材料の約 11 倍になった。さらに、炭素繊維の種類を変えることで高強度化も可能である。

C/C 複合材料や黒鉛材料は 2 000℃ 以上の高温条件下においてクリープ挙動を示すことが知られている。そこで本開発品について 2 000℃ 以上の高温環境下の挙動確認のため、試験片を 2.5 × 5 × 60 mm に加工し、電気炉内で黒鉛ジグを用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で 4



第 8 図 試作した大型 C/C モールド

Fig. 8 Experimentally manufactured large-scale hot press mold

点曲げ試験を実施した。第 9 図に C/C モールドの高温曲げ特性を示す。高温での曲げ強度は 2 000℃ で 673 MPa と最大値を示し、室温での曲げ強度 471 MPa の約 1.4 倍になる。その後 2 400℃ まで強度は大きくは低下しない。また、弾性率の低下は、2 000℃ までは見られないが、2 200℃ 以上では明らかにクリープ挙動を示す。

3. C/C 複合材料スペーサ (C/C スペーサ) の開発

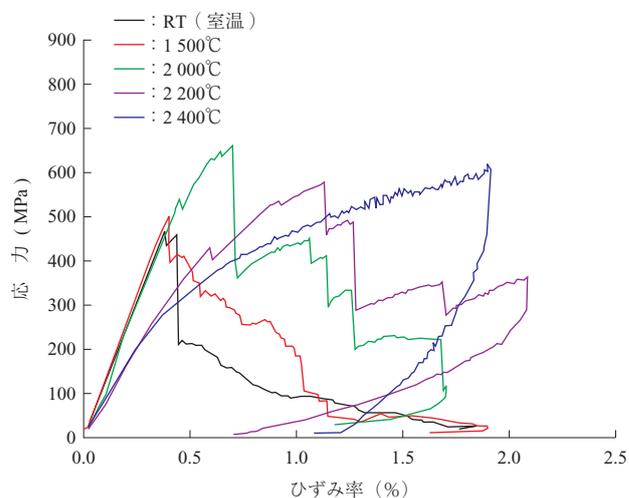
3.1 C/C スペーサの試作

スペーサ材料として前述のモールドと同じ 3 種類の炭素繊維材料 (PAN 系汎用繊維, PAN 系高強度繊維, ピッチ系汎用繊維) とマトリックス種を用いた。ただし、繊維方向はクロス材を用いて二次元配向の複合材料にした。

C/C スペーサの試作フローを第 10 図に示す。ポイントとしては、① 成形安定性 ② 曲げ強度 ③ 圧縮強度 ④ 弾性率、を考慮して CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) 成形を出発とした。緻密化サイクル数はコスト・性能を重視して 1 回にした。C/C スペーサの寸法は外径 300 mm、厚さ 20 mm にした。

3.2 試作 C/C スペーサの特性

PAN 系汎用繊維, PAN 系高強度繊維, ピッチ系汎用繊維の 3 種類の試作 C/C スペーサから、二次元複合材料の特

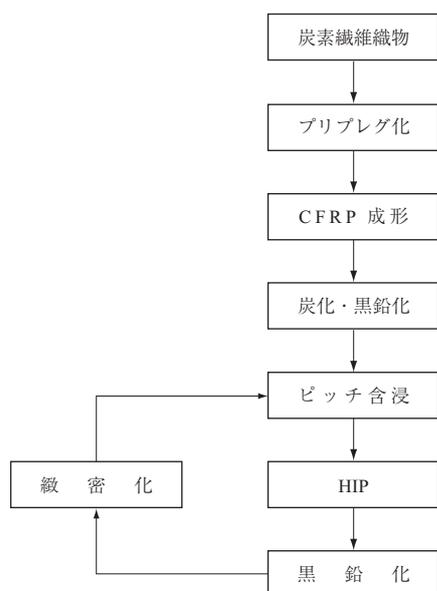


第 9 図 C/C モールドの高温曲げ特性

Fig. 9 Stress-strain curves during bending test of C/C mold at different temperatures

第 1 表 C/C モールドの材料特性
Table 1 Material properties of C/C mold

材 料	かさ密度 (g/cm ³)	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /K)	熱伝導率 (W/(m·K))	弾性率 (GPa)
C/C	1.83	370	370	< 1	37	130
等方性黒鉛 (汎用黒鉛)	1.75	34.3	58.8	3.8	93	11



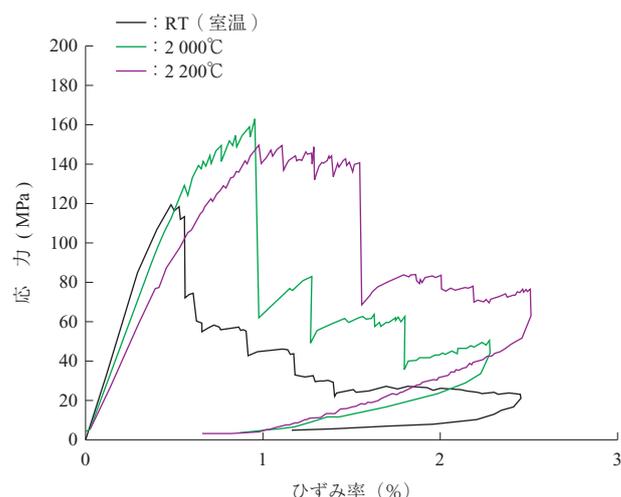
第 10 図 C/C スペーサの試作フロー
 Fig. 10 Experimental fabrication process for C/C spacers

性を把握した。計測結果を第 2 表に示す。特に、ピッチ系汎用繊維では弾性率が 350 GPa を達成し、圧縮強度も汎用黒鉛の 2 倍以上をもつものが製造可能であることが確認された。弾性率の増加はスペーサの薄肉化に寄与するため、客先における効率良い製品の生産が可能になると考えられる。

C/C スペーサでも高温 4 点曲げ試験を実施した。その結果の一例を第 11 図に示す。曲げ強度は 2 000℃で最大値 160 MPa を示し、室温での 119 MPa の約 1.3 倍の強度を示す。2 200℃以上では、C/C モールドと同様にクリープ挙動を示した⁽³⁾。

4. ホットプレス設備における実装試験

JUTEM のホットプレス設備に試作した C/C モールドと C/C スペーサを装着し、実機サイズでほぼ同一形状の半導体製品の製造を想定した試作試験を行って課題を抽出した。実装試験としては、C/C モールドの内径変形量を確認する試験と C/C スペーサを装着して炭化けい素の焼結体を試作する試験の 2 ステップに分けて行った。



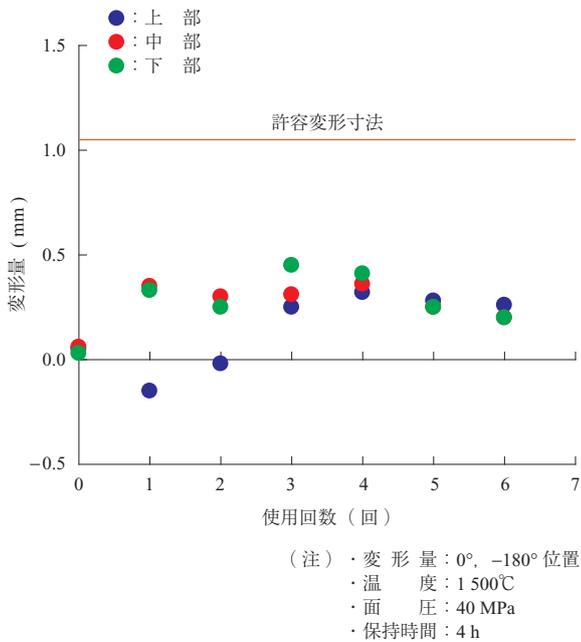
第 11 図 C/C スペーサの高温曲げ特性
 Fig. 11 Stress-strain curves during bending test of C/C spacers at different temperatures

第 1 ステップとして、試作した C/C モールドを用いて温度 1 500℃、面圧 40 MPa で 4 時間保持の条件で窒化けい素焼結体の成形体を繰り返し試作し、C/C モールドの変形を調査した。その結果を第 12 図に示す。C/C モールドの内径 (約 328 mm) の変形量は基準値 1 mm 以内に対して 0.4 mm 以下と小さく、非常に性能が優れていることが確認された。

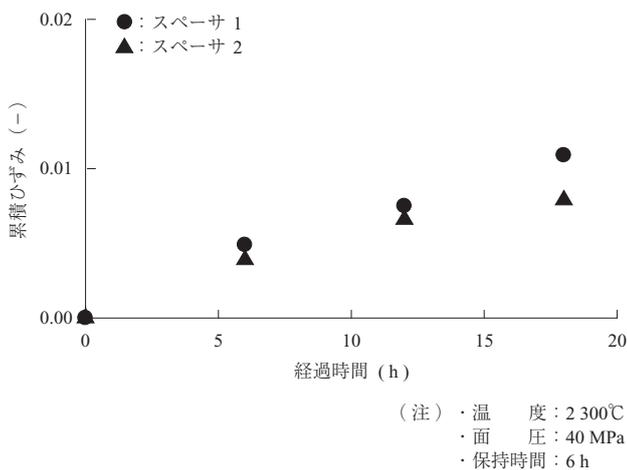
また第 2 ステップとして、試作した C/C スペーサを用いて温度 2 300℃、面圧 40 MPa で 6 時間保持の条件で炭化けい素焼結体 3 枚の多段成形を繰り返し実施し、C/C スペーサの累積ひずみを調査した。結果を第 13 図に示す。C/C スペーサは前述したように 2 200℃以上では高温クリープ挙動を示すことが確認されているが、2 300℃の過剰な高温実装試験においても、累積ひずみ量は小さいことが確認できた。試作した C/C モールドと C/C スペーサを高温ホットプレス設備に実装して、実機適用に対する課題抽出のための試験を行い、安定した結果を得ることができた。

第 2 表 C/C スペーサの材料特性
 Table 2 Material properties of C/C spacer

材 料	グレード	かさ密度 (g/cm ³)	圧縮強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /K)	熱伝導率 (W/(m·K))	弾性率 (GPa)
C/C	PAN 系汎用繊維	1.57	179	83	< 1	40	34
	PAN 系高強度繊維	1.61	271	135	< 1	49	95
	ピッチ系汎用繊維	1.60	223	80	< 1	117	350
等方性黒鉛 (汎用黒鉛)	-	1.75	約 100	58.8	3.8	98	11



第 12 図 実装試験後の C/C モールドの内径変化
Fig. 12 Deformation of inner diameter of mold after test



第 13 図 実装試験後の C/C スペーサの累積ひずみ
Fig. 13 Spacer creep results after packaging test

5. 開発したダイス部品・C/C モールドと C/C スペーサの特長

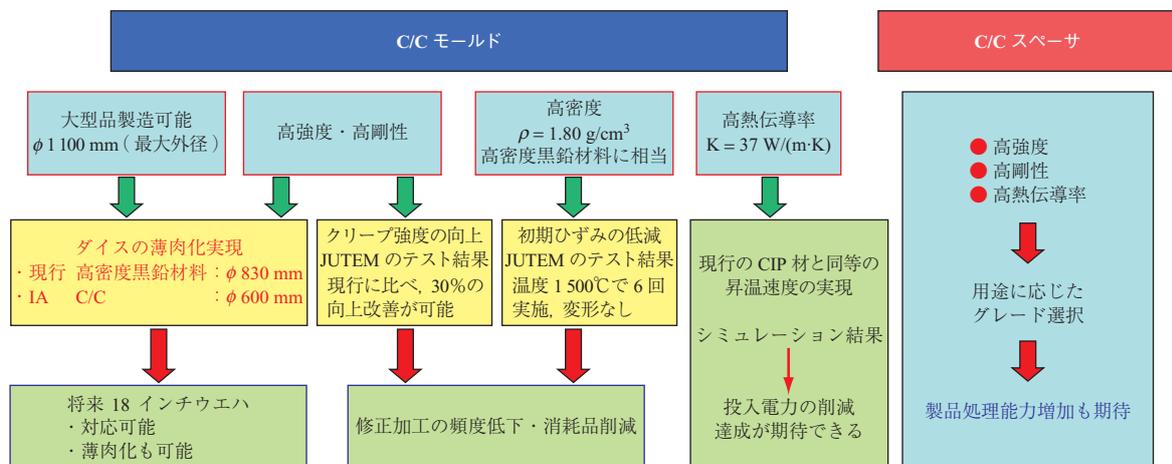
大型高温ホットプレスダイス部品であるモールドとスペーサに対して前述の C/C 複合材料を適用することによって、①大型化②高強度・高剛性③高密度④高熱伝導率、の達成が可能である。第 14 図に開発したホットプレスダイスシステムの概要を示す。

C/C モールドの大型化に関しては、今後半導体産業において予想される 18 インチ以上のウエハ製造への適用にめどが立ったと考える。高強度が図れることから、C/C モールドそのものを薄肉化することによって製品の大口径化が可能になる。また、黒鉛材料並みの熱伝導率をもつため、モールドの薄肉化との相乗効果によって投入電力のコスト低減、すなわちエコな製造が可能になる。

スペーサに関しては、さまざまな特性値をもつ C/C スペーサを製作することができるため、お客様の多様な要求への対応が可能である。たとえば、弾性率の高いグレードを使用することによって C/C スペーサの薄肉化を図り、製作する半導体材料の処理量を増加させることができる。また、実装試験によって、ひずみ量が少ないことも確認されており、長いライフの使用も可能になると考えられる。

6. 結 言

ロケットノズルの C/C 複合材料製造技術を応用し、大型ホットプレス設備用のダイス部品である C/C モールドと C/C スペーサの試作を行った。その結果、開発した C/C 複合材料ダイス部品は、耐久試験における機能性能



第 14 図 開発したホットプレスダイスシステムの概要
Fig. 14 Outline of developed hot press dice systems

が所期の目標を達していることが確認された。特に、耐ク
リーブ特性が良好であることが分かった。また、適切な炭
素繊維や緻密化回数を選択することで、より、① 大型化
② 高強度・高剛性 ③ 高密度 ④ 高熱伝導率、が得られ、
より薄肉化が可能であることも分かった。今後は適用先の
拡大を進めながら、外径 1 000 mm 級の大型ダイスシス
テムの試作開発に取り組んでいく。

— 謝 辞 —

本開発に当たっては、C/C 複合材料の高温特性の取得
と解析に関して独立行政法人産業技術総合研究所 岩下哲
雄主任研究員に多大なる協力をいただきました。また、株
式会社 IHI 機械システムの田中俊郎部長をはじめ、ご協
力をいただいた関係各位に厚く謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 山内 宏：宇宙ロケット用炭素繊維強化／炭素複
合材料 セラミックス 第 42 巻 第 12 号 2007 年
12 月 pp. 964 - 966
- (2) H. Yamauchi, H. Hayakawa and S. Suzuki :
Development of Three Dimensional Composite with
Extremely Low Thermal Expansion Properties
IHI ENGINEERING REVIEW Vol. 40 No. 1
(2007.3) pp. 27 - 30
- (3) 岩下哲雄, 山内 宏：C/C コンポジットの超高温
での材料力学的特性に及ぼす炭素繊維の違い 日
本複合材料合同会議集 (JCCM-2) 2011 年 1D-
01 (Pdf)