

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-222520

(P2017-222520A)

(43) 公開日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C04B 35/565 (2006.01)</b>	C04B 35/56 101F	4G001
<b>C04B 35/80 (2006.01)</b>	C04B 35/56 101B	
<b>G21C 3/06 (2006.01)</b>	C04B 35/56 101L	
<b>G21C 5/00 (2006.01)</b>	C04B 35/80 C	
	G21C 3/06 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-116796 (P2016-116796)  
 (22) 出願日 平成28年6月13日 (2016.6.13)

(出願人による申告) 平成27年度文部科学省エネルギー対策特別会計委託事業「安全性を追求した革新的炉心材料利用技術に関する研究開発」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (71) 出願人 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 (74) 代理人 110001092  
 特許業務法人サクラ国際特許事務所  
 (72) 発明者 鹿野 文寿  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内  
 (72) 発明者 兵藤 義浩  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

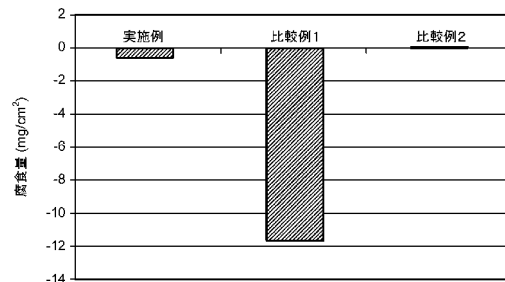
(54) 【発明の名称】 SiC焼結体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐食性を向上可能な、SiC焼結体の製造方法の提供。

【解決手段】スラリー作製工程と焼結工程とを有し、スラリー作製工程では、SiC粉末と焼結助剤粉末とを含むスラリーを作製し、焼結工程では、スラリーを焼結することによってSiC焼結体を得るSiC焼結体の製造方法。但し、焼結助剤粉末は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含み、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量XとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量Yとが下記式(A)に示す関係にある。37/63 X/Y 44/56・・・式(A)

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

S i C 粉末と焼結助剤粉末とを含むスラリーを作製するスラリー作製工程と、前記スラリーを焼結することによって S i C 焼結体を得る焼結工程とを有し、  
前記スラリーにおいて、前記焼結助剤粉末は、 $A l_2 O_3$  と  $Y_2 O_3$  とを含み、 $A l_2 O_3$  の重量 X と  $Y_2 O_3$  の重量 Y とが下記式 ( A ) に示す関係にある S i C 焼結体の製造方法。

$$37/63 \quad X/Y \quad 44/56 \quad \dots \text{式 ( A )}$$

## 【請求項 2】

S i C 繊維の表面に S i C アモルファス層をポリマー溶融合浸熱分解法で形成する S i C アモルファス層形成工程を含み、  
前記焼結工程では、前記 S i C アモルファス層の表面に前記スラリーを設けた後に当該スラリーを焼結することによって S i C モノリシック層を形成すると共に、前記 S i C アモルファス層が結晶化する、  
請求項 1 に記載の S i C 焼結体の製造方法。

## 【請求項 3】

前記 S i C 焼結体が原子炉の材料として使用される、  
請求項 1 または 2 に記載の S i C 焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の実施形態は、S i C 焼結体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

S i C / S i C 複合材は、S i C 繊維と S i C マトリクス等によって構成されたセラミックス基繊維複合材料であって、強度が高く、靱性、耐熱性、および、耐食性が優れる。このため、S i C / S i C 複合材などの S i C 焼結体は、原子力エネルギーシステムおよび核融合エネルギーシステムなどの各システムを構成する構造物に適用されることが期待されている。

## 【0003】

S i C 焼結体の製造方法は、主に、C V D 法（化学気相蒸着法）、P I P 法（ポリマー溶融合浸熱分解法）、R S 法（反応焼結法）、L P S 法（液相焼結法）である。このうち、L P S 法は、成形体に機械的加圧を高温で行うことによって S i C 焼結体を形成する方法であって、緻密な S i C 焼結体を比較的短時間で合成することが可能である。

## 【0004】

S i C は、共有結合性が高い化合物であって、難焼結性である。このため、S i C 焼結体を形成する際には、S i C 焼結体を緻密にするために、一般に、焼結助剤（液相焼結助剤）が用いられている。たとえば、A l - B - C 系の粉末、 $Y_2 O_3$ （イットリア）-  $A l_2 O_3$ （アルミナ）系の混合粉末などが、焼結助剤として用いられる。

## 【0005】

$Y_2 O_3$  -  $A l_2 O_3$  系の混合粉末は、焼結温度を低下させるために、 $Y_2 O_3$  と  $A l_2 O_3$  とが共晶点（1760）で共晶する組成であって、60重量%の  $Y_2 O_3$  と 40重量%の  $A l_2 O_3$  とが混合されている。 $Y_2 O_3$  -  $A l_2 O_3$  系の混合粉末の反応生成物は、主に、Y A G（イットリウム・アルミニウム・ガーネット（ $Y_3 A l_5 O_{12}$ ））、および、 $A l_2 O_3$  である。反応生成物において、両者の割合は、Y A G が 68.8mol% であり、 $A l_2 O_3$  が 31.2mol% である。反応生成物において、 $A l_2 O_3$  は、Y A G よりも耐食性が低いため、S i C 焼結体の耐食性を低下させる要因になることをわれわれは見出した。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特許第5077937号公報

【特許文献2】特開2002-356381号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

SiC焼結体は、一般に、優れた耐食性を有する。しかし、SiC焼結体は、製造方法に応じて耐食性が大きく異なる。具体的には、CVD法で製造したSiC焼結体が最も優れた耐食性を有し、次に、LPS法で製造したSiC焼結体の耐食性が優れ、次に、RS法で製造したSiC焼結体の耐食性が優れる。

10

## 【0008】

RS法は、金属ケイ素(Si)で母相を埋めることによって稠密なSiC焼結体を得る。しかし、Siが酸化してSiO<sub>2</sub>(シリカ)が生成されると、そのSiO<sub>2</sub>が容易に溶出する。その結果、SiC焼結体の耐食性を向上させることが容易でない。

## 【0009】

LPS法で製造されたSiC焼結体では、焼結助剤によって容易に焼結することができる。焼結温度をなるべく低くするために、2種類の助剤(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の共晶点となる混合比が、主に利用されている。焼結助剤として用いるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合比を、共晶温度の混合比から変化させると、焼結温度を高くする必要が生ずる。その結果、焼結温度がSiC繊維の耐熱温度よりも高くなる可能性がある。

20

## 【0010】

CVD(CVI)法の場合には、焼結助剤を必要としないので、SiC焼結体の耐食性が最も優れている。しかし、この場合には、施工時間が長くなるため、製造コストが高くなる可能性が高い。また、製造を行うときに、噴霧したSiCが繊維束間の大きな気孔を埋める前に表面が埋められて、内部に浸透しないため、SiC焼結体の稠密性が十分でない場合がある。

## 【0011】

ところで、軽水炉の燃料被覆管は、軽水炉の運転時に核反応で発生する核反応生成ガスを封じこめる必要がある。軽水炉の燃料被覆管は、従来、ジルコニウム合金を用いて形成されているが、事故時に多量の水素が発生するため、SiCのように、酸化に対して安定な材料を用いることが望ましい。

30

## 【0012】

この一方で、軽水炉においては、優れた耐食性を有することが要求されている。具体的には、高温(約300)な水の環境で減肉量が少なく、5年間の運用を可能にする耐食性が求められている。

## 【0013】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、耐食性を向上可能な、SiC焼結体の製造方法を提供することである。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

実施形態に係るSiC焼結体の製造方法は、スラリー作製工程と焼結工程とを有する。スラリー作製工程では、SiC粉末と焼結助剤粉末とを含むスラリーを作製する。焼結工程では、スラリーを焼結することによってSiC焼結体を得る。スラリーにおいて、焼結助剤粉末は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含み、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量XとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量Yとが下記式(A)に示す関係にある。

$$37/63 \quad X/Y \quad 44/56 \quad \dots \text{式(A)}$$

## 【発明の効果】

## 【0015】

50

本発明によれば、耐食性を向上可能な、SiC焼結体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、第1実施形態において「実施例」として製造したSiC焼結体について、腐食性試験を行った結果を示す図である。

【図2】図2は、第1実施形態の「実施例」で製造したSiC焼結体について、X線回折を行った結果を示す図である。

【図3】図3は、第2実施形態に係るSiC焼結体の一部について拡大して示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

<第1実施形態>

第1実施形態に係るSiC焼結体の製造方法について説明する。本実施形態において、SiC焼結体を製造するには、スラリー作製工程と焼結工程とを順次行う。

【0018】

(スラリー作製工程)

スラリー作製工程では、SiC粉末と焼結助剤粉末とを含むスラリーを作製する。具体的には、スラリーは、SiC粉末と焼結助剤粉末との両者を液体中において攪拌して混合させることによって作製される。

【0019】

本実施形態においては、焼結助剤粉末は、 $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ を含む。ここでは、焼結助剤粉末は、 $Al_2O_3$ の重量 $X$ と $Y_2O_3$ の重量 $Y$ とが下記数式(A)に示す関係にあることが好ましい。数式(A)で規定する範囲は、 $Al_2O_3 - Y_2O_3$  2元系において、 $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ が「Liq(液相)とYAG」になる範囲のうち、温度が降下したときに $Al_2O_3$ が余剰にならない範囲に、ほぼ相当する。

【0020】

$$37/63 \quad X/Y \quad 44/56 \quad \dots \text{式(A)}$$

【0021】

数式(A)に示す値(=  $X/Y$ )が下限値よりも小さい場合には、焼結するために必要な焼結温度が高くなるので、焼結が不十分になる場合がある。これに対して、数式(A)に示す値(=  $X/Y$ )が上限値よりも大きい場合には、過剰な $Al_2O_3$ に起因してSiC焼結体において腐食が増加する場合がある。

【0022】

原材料である焼結助剤粉末は、 $Al_2O_3$ 粉末および $Y_2O_3$ 粉末と共に、YAG粉末を用いてもよい。焼結助剤粉末にYAG粉末を原材料として追加したときには、式(A)において、 $Al_2O_3$ の重量 $X$ は、 $Al_2O_3$ 粉末の重量 $X_1$ と、YAG粉末における $Al_2O_3$ 成分の重量 $X_2$ とを加算した値になる( $X = X_1 + X_2$ )。同様に、式(A)において、 $Y_2O_3$ の重量 $Y$ は、 $Y_2O_3$ 粉末の重量 $Y_1$ と、YAG粉末における $Y_2O_3$ 成分の重量 $Y_2$ とを加算した値になる( $Y = Y_1 + Y_2$ )。焼結助剤粉末においてYAG粉末が少ない場合には、焼結後に $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ の偏在が生じ、作製されるSiC焼結体の耐腐食性が不十分になる場合がある。これに対して、焼結助剤粉末においてYAG粉末が多い場合には、焼結温度が高くなり、十分に焼結を行うことが困難になる場合がある。

【0023】

焼結助剤粉末は、SiC粉末と焼結助剤粉末との両者を合計した重量に対して、1から30重量%の範囲であることが好ましい。下限値よりも小さい場合には、焼結後の密度が十分に確保できない場合がある。これに対して、上限値よりも大きい場合には、焼結助剤の特性が顕在化し、SiCセラミクスとしての特性が十分に確保されない場合がある。本範囲は、特に、3重量%以上25重量%以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0024】

SiC粉末、および、焼結助剤粉末の平均粒径（平均直径）は、たとえば、下記範囲であることが好ましい。焼結助剤粉末において、YAGは、下記の平均粒径の微粒子になるように、たとえば、フレーク状または粉体状の結晶を十分に粉砕することで用いられる。各粒子の平均粒径は、焼結を進めやすくするため、小さい方が好ましい。

- ・ SiC粉末の平均粒径： 30 nm ~ 300 nm
- ・ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径： 0.05 μm ~ 0.5 μm
- ・ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径： 0.05 μm ~ 0.5 μm
- ・ YAGの平均粒径： 0.05 μm ~ 0.5 μm

## 【0025】

10

スラリーを作製する際に、SiC粉末と焼結助剤粉末との両者を入れる液体は、たとえば、エタノールまたはキシレンである。スラリーにおいて、SiC粉末および焼結助剤粉末が含有する割合（固形分）は、特に限定はなく処理が容易な濃度とすれば良く、たとえば、10 ~ 30重量%である。

## 【0026】

（焼結工程）

焼結工程では、上記で作製したスラリーを焼結することによってSiC焼結体を得る。具体的には、SiC焼結体は、型に入れたスラリーに圧力を加えながら、焼結を行うことで製造される。SiC焼結体は、たとえば、棒状、板状の形状で形成される。焼結は、HIP、ホットプレス、プラズマ焼結などを利用して液相焼結法で行なわれる。詳細については後述するが、本実施形態のSiC焼結体において、焼結助剤粉末の反応生成物は、主成分がYAGである。

20

## 【0027】

なお、本実施形態において、焼結は、たとえば、下記に示す焼結条件で行われる。

- ・ 焼結温度：1850 ~ 1950
- ・ 圧力：10 MPa ~ 40 MPa

## 【0028】

（実施例）

図1は、第1実施形態において「実施例」として製造したSiC焼結体について、腐食性試験を行った結果を示す図である。

30

## 【0029】

図1のうち、「実施例」では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む焼結助剤粉末を用いてSiC焼結体（SiCモノリシック）を製造した。

## 【0030】

具体的には、「実施例」においては、焼結助剤粉末として、0.3重量部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と0.2重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と11.5重量部のYAG粉末との混合物を用いた。ここでは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の割合が42重量%であって、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の割合が58重量%である。このため、「実施例」において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量比（X/Y）は、0.746であって、上記式（A）に示す関係にある（ $X = (11.5 \times 0.42 + 0.3) \times 100 / 12 = 42.75$ 、 $X / Y = 42.75 / 57.25 = 0.746$ ）。

40

## 【0031】

また、「実施例」で用いたSiC粉末および焼結助剤粉末の平均粒径は、下記である。

- ・ SiC粉末の平均粒径：30 nm
- ・ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径：0.1 μm
- ・ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径：0.1 μm
- ・ YAGの平均粒径：0.1 μm

## 【0032】

「実施例」では、88重量%のSiC粉末と12重量%の焼結助剤粉末とをエタノールに入れて混合することによって、スラリーを作製した。ここでは、スラリーにおいてSi

50

C粉末および焼結助剤粉末が含有する割合（固形分）が20重量%になるように、スラリーを作製した。

【0033】

そして、「実施例」では、上記のように作製したスラリーを下記に示す焼結条件で焼結することによってSiC焼結体を得た。

・焼結温度：1850

・圧力：20MPa

【0034】

図2は、第1実施形態の「実施例」で製造したSiC焼結体について、X線回折を行った結果を示す図である。

10

【0035】

図2に示すように、「実施例」のSiC焼結体は、SiCおよびYAGで構成されている。つまり、焼結助剤粉末の反応生成物は、 $Al_2O_3$ を含まずに、ほぼYAGであることが判る。

【0036】

「比較例1」では、焼結助剤粉末として、YAGを含んでおらずに、 $Al_2O_3$ と $Y_2O_3$ とが共晶組成（ $X:Y=60:40$ ）で混合された混合物を用いた。「比較例1」では、この点を除き、「実施例」の場合と同様な条件で、SiC焼結体を製造した。

【0037】

「比較例2」は、SiCモノリシックでなく、YAG単体である。

20

【0038】

腐食性試験では、「実施例」、「比較例1」、および、「比較例2」の各サンプルを、320の純水（溶存酸素8ppm）に168時間浸漬した。そして、浸漬前後で変化した単位面積当たりの重量を「腐食量」として求めた。

【0039】

図1から判るように、焼結助剤粉末にYAGを含む「実施例」は、焼結助剤粉末にYAGを含まない共晶組成の「比較例1」よりも、腐食量が大きく低減している。「実施例」は、YAG単体である「比較例2」に対して、腐食量が近づいている。

【0040】

以上のように、本実施形態では、SiC焼結体の耐食性を向上することができる。

30

【0041】

<第2実施形態>

第2実施形態に係るSiC焼結体の製造方法について説明する。

【0042】

図3は、第2実施形態に係るSiC焼結体の一部について拡大して示す断面図である。

【0043】

本実施形態では、SiC焼結体は、図3に示すように、SiC繊維11とSiC結晶層21とSiCモノリシック層31とを含む。SiC焼結体は、SiC繊維11の表面に、密度が低いSiC結晶層21が被覆されている。そして、更に、SiC結晶層21を被覆するように、SiCモノリシック層31が形成されている。

40

【0044】

本実施形態のSiC焼結体を形成する際には、まず、SiC繊維11を準備する。ここでは、後工程の焼結でSiC繊維11に変形が生じないように、耐熱温度が焼結温度よりも高いSiC繊維11が準備される。

【0045】

つぎに、SiC繊維11にSiCアモルファス層（図示省略）を形成する。ここでは、PIP法（ポリマー溶融合浸熱分解法）でSiCアモルファス層の形成を行う。

【0046】

具体的には、高分子量のポリカルボシラン溶液（図示省略）にSiC繊維11を浸漬した後に、乾燥を行う。そして、その乾燥後のSiC繊維11について熱処理を行う。これ

50

により、S i C 繊維 1 1 の表面に S i C アモルファス層が形成される。熱処理は、A r - H<sub>2</sub> 環境において、熱処理温度が例えば 1 2 0 0 である条件で行われる。なお、P I P 法で生成した S i C アモルファス層は、稠密にするのが難しいので、あえて稠密にしなくてもよい。

【 0 0 4 7 】

つぎに、S i C アモルファス層の表面に第 1 実施形態のスラリーを設けた後に、そのスラリーを焼結することによって、S i C モノリシック層 3 1 を形成する。ここでは、焼結によって、スラリーが S i C モノリシック層 3 1 になると共に、S i C アモルファス層が結晶化して S i C 結晶層 2 1 になる。S i C モノリシック層 3 1 に Y A G 組成での液晶焼結を適用すれば、接液される管の外面の腐食特性の向上が期待できる。

10

【 0 0 4 8 】

本実施形態では、上記したように P I P 法で S i C アモルファス層を設けることによって S i C 繊維 1 1 の隙間が埋め込まれる。このため、本実施形態では、スラリー中の焼結助剤が S i C 繊維 1 1 に取り込まれることを防止することができる。

【 0 0 4 9 】

また、一般には、S i C コーティング層として、カーボンが用いられているが、この場合には、高温での酸化特性が劣る。しかし、本実施形態では、S i C コーティング層が S i C アモルファス層であるので、高温での酸化特性に優れる。

【 0 0 5 0 】

本実施形態の S i C 焼結体は、曲げ試験で好適な結果が得られると共に、高温な水中での耐食性が優れる。また、S i C アモルファス層は中性子による照射の影響を受けて結晶化することで体積変化が生じやすいが、本実施形態では、上述したように、S i C アモルファス層が結晶化によって S i C 結晶層 2 1 に変化しているので、中性子照射の影響が小さい。このため、本実施形態の S i C 焼結体は、原子炉の炉心材として好適に使用することができる。具体的には、本実施形態の S i C 焼結体は、軽水炉において、燃料被覆管、燃料チャンネルボックスに適用することができる。

20

【 0 0 5 1 】

その他、本実施形態の S i C 焼結体は、航空宇宙産業において、超高温エンジン用ノズル、超高温タービンブレード等へ適用することが可能である。

【 0 0 5 2 】

なお、たとえば、第 1 実施形態と同様な方法で S i C モノリシック層 3 1 を別途形成した後に、その S i C モノリシック層 3 1 を貼り付けることで、S i C 焼結体を製造してもよい。

30

【 0 0 5 3 】

< その他 >

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

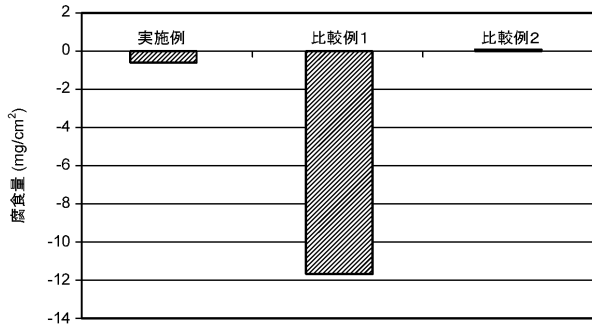
40

【 符号の説明 】

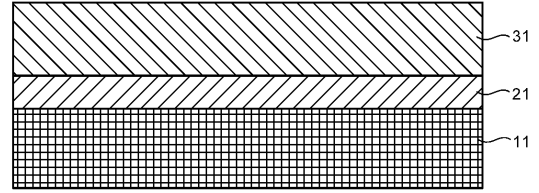
【 0 0 5 4 】

1 1 ... S i C 繊維、 2 1 ... S i C 結晶層、 3 1 ... S i C モノリシック層

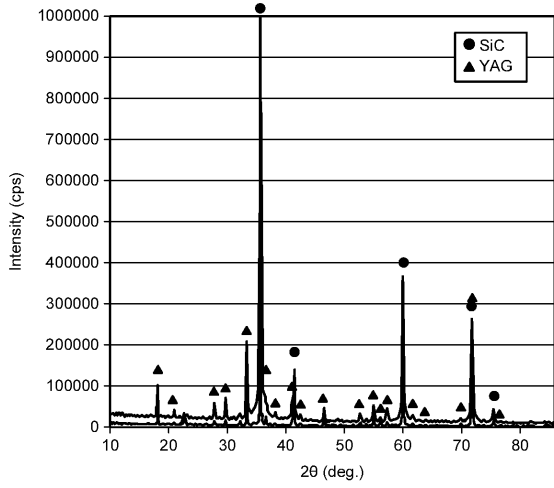
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
G 2 1 C 5/00 C

(72)発明者 垣内 一雄  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 小此木 一成  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 檜木 達也  
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 近藤 創介  
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA09 BA22 BA86 BB03 BB09 BB22 BB86 BC52 BC55  
BD37