

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18938

研究課題名（和文）三元系ナノ層状炭化物を用いたセラミックス基複合材料の新規耐環境性界面層の開発

研究課題名（英文）Development of novel environment-resistant interphase for ceramic-based composites using nanolayered-ternary carbides

研究代表者

吉田 克己（YOSHIDA, Katsumi）

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：20337710

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、 Ti_3SiC_2 や Al_4SiC_4 の三元系ナノ層状炭化物をSiCf/SiC複合材料の耐環境性界面層の候補材とし、本研究グループが提案・開発した電気泳動堆積（EPD）法によるセラミックス基複合材料の新規耐環境性界面層の開発を目的とした。その結果、EPD法により形成した Ti_3SiC_2 及び Al_4SiC_4 は、SiCf/SiC複合材料の耐環境性を有する新規界面層として有望であることを世界に先駆けて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、層状構造を有し、高温下において耐熱性及び耐酸化性に優れる Ti_3SiC_2 や Al_4SiC_4 の三元系ナノ層状炭化物を用い、本研究グループが開発した低環境負荷・低コストプロセスであるEPD法により、SiCf/SiC複合材料の耐環境性に優れる界面層の形成が可能であることを世界に先駆けて明らかにした。本研究は、耐環境性界面層及びその製造プロセスのどちらについてもこれまでに国内外において例のない革新的成果である。

研究成果の概要（英文）：We focused on Ti_3SiC_2 and Al_4SiC_4 , nanolayered ternary carbides, as candidates as environment-resistant interphases for SiCf/SiC composites. The objectives of this study was to develop the novel environment-resistant interphases for ceramic-based composites by electrophoretic deposition (EPD) method. As a result, we clarified that Ti_3SiC_2 and Al_4SiC_4 formed by EPD method are promising as novel interphases with environment resistance for SiCf/SiC composites.

研究分野：耐苛酷環境性材料

キーワード：セラミックス基複合材料 界面層 耐環境性 三元系ナノ層状炭化物 電気泳動堆積法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは高温構造用部材として期待されている材料であるが、脆性破壊するために金属材料と比較して構造材料としての信頼性に問題があり、適用が制限されている。そのため、SiC に高強度・高弾性の SiC 繊維を複合化することにより、金属材料の破壊を模擬した非脆性破壊挙動を示し、優れた損傷許容性を有する SiC 繊維強化 SiC 基 (SiC_f/SiC) 複合材料が航空宇宙産業、高温ガスタービン、原子力・核融合分野等の高信頼性耐熱材料として期待されている。航空宇宙分野では、ニッケル基合金に替わる航空機ジェットエンジン用部材としてタービン翼や燃焼器ライナー等に適用することが期待されており、国内外において積極的に研究開発が行われている。SiC_f/SiC 複合材料は、強化繊維、界面層及びマトリックスで構成されているが、なかでも繊維/マトリックス界面は優れた機械的特性を発現させるために極めて重要な役割を担っている。そのため、繊維表面に最適な界面層を形成し、最適な界面制御することが高性能 SiC_f/SiC 複合材料の実現の鍵となる。現在、SiC_f/SiC 複合材料の界面層として、炭素 (C) または窒化ホウ素 (BN) が用いられているが、これらは高温下において酸化雰囲気中に曝される場合には容易に酸化されるため、耐環境性を有する新規な界面層が求められている。また、SiC_f/SiC 複合材料の界面層は現在のところ気相法により形成されているが、製造に長時間を有する、製造コストが極めて高い、製造中に有害なガスを排出するため環境負荷が大きい等の様々な問題があり、産業界では従来の手法に代わる革新的プロセスの確立が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、耐環境性界面層の候補材として「三元系ナノ層状炭化物」に注目した。三元系ナノ層状炭化物は層状構造を有し、金属とセラミックスとを組み合わせた特徴を有するユニークな材料であり、耐熱性に加えて高温下において耐酸化性に優れることから、従来の C 及び BN に代わる SiC_f/SiC 複合材料の革新的耐環境性界面層となる可能性を秘めている。また、本研究グループは、低環境負荷、低コストプロセスとして電気泳動堆積法 (EPD) を用いた SiC_f/SiC 複合材料の革新的界面層形成プロセスを世界に先駆けて提案・開発している。

本研究では、Ti₃SiC₂ や Al₄SiC₄ の三元系ナノ層状炭化物を耐環境性界面層の候補材とし、EPD 法によるセラミックス基複合材料の新規耐環境性界面層の開発を目的とした。2018 年度は、EPD に用いる三元系ナノ層状炭化物 (Ti₃SiC₂) の水系懸濁液の調製条件及び EPD 条件を検討した。2019 年度は、EPD に用いる三元系ナノ層状炭化物である Al₄SiC₄ について、水系懸濁液の調製条件及び EPD 条件を検討した。2020 年度は Ti₃SiC₂ 及び Al₄SiC₄ について、EPD 法による界面層被覆プロセスの最適化、三元系ナノ層状炭化物を界面層とする SiC_f/SiC 複合材料の作製とその機械的特性、及び高温酸化雰囲気での耐酸化性を評価した。

3. 研究の方法

(1) 三元系ナノ層状炭化物 (Ti₃SiC₂) の水系懸濁液の調製条件及び EPD 条件の検討

Ti₃SiC₂ 粉末を高周波誘導加熱装置を用いた燃焼合成により作製した。得られた Ti₃SiC₂ 粉末の水系懸濁液にポリエチレンイミン (PEI) を少量添加し、Ti₃SiC₂ の水中での分散性を評価した。また、Ti₃SiC₂ 水系懸濁液の pH を変化させ、各 pH でのゼータ電位を測定した。合成した Ti₃SiC₂ 粉末をエタノールを溶媒とし、SiC ボールを用いた湿式ボールミルにより粉碎した後、遠心分離装置を用いて粒子を分級した。分級した Ti₃SiC₂ 粉末を機械的な処理により薄片化処理を施した。薄片化 Ti₃SiC₂ 水系懸濁液に PEI を少量添加し、pH を所定の値に調整することで EPD 用懸濁液を調製した。結晶質 SiC 繊維表面に導電性ポリマーであるポリピロールを液相プロセスにより被覆した後、SiC 繊維をテフロン製の治具に一軸方向に貼り付け、一次元繊維プリフォームを作製した。このプリフォームを Ti₃SiC₂ 水系懸濁液に浸漬し、EPD を行い、EPD 条件の検討を行った。

(2) 三元系ナノ層状炭化物 (Al₄SiC₄) の水系懸濁液の調製条件及び EPD 条件の検討

市販の Al₄SiC₄ 粉末を原料として用いた。Al₄SiC₄ 粉末の水系懸濁液に PEI を少量添加し、Al₄SiC₄ の水中での分散性を評価した。また、Al₄SiC₄ 水系懸濁液の pH を変化させ、各 pH でのゼータ電位を測定した。蒸留水に Al₄SiC₄ 粉末と PEI を加えた後、遠心分離を用いて分級し、pH を所定の値に調整することで EPD 用懸濁液を調製した。SiC 繊維をテフロン製の治具に一軸方向に貼り

付け、一次元繊維プリフォームを作製した。このプリフォームを Al_4SiC_4 水系懸濁液に浸漬し、EPDを行い、EPD条件の検討を行った。

(3) Ti_3SiC_2 及び Al_4SiC_4 を界面層とする SiC_f/SiC 複合材料の作製、その機械的特性及び高温酸化雰囲気での耐酸化性の評価

(1) 及び (2) の方法で Ti_3SiC_2 及び Al_4SiC_4 を被覆した結晶質 SiC 繊維の一次元プリフォームを、被覆層の密着性の向上及び剥離を抑制するために、 1000°C 、2時間の条件で熱処理を行った。1次元 SiC_f/SiC 複合材料は、アリルヒドライドポリカルボシラン (AHPCS) を用いたポリマー溶液含浸-熱分解 (PIP) 法により作製した。得られた1次元 SiC_f/SiC 複合材料について、室温での3点曲げ試験を行い、破壊挙動及び曲げ強度を評価した。また、 Ti_3SiC_2 を界面層とした1次元 SiC_f/SiC 複合材料について、大気炉を用いて、 800°C - 1200°C 、保持時間2時間の条件で酸化試験を行い、酸化後の複合材料の3点曲げ強度及び破壊挙動を評価した。

4. 研究成果

(1) 分散剤として PEI を添加し、超音波ホモジナイザーを用いることで良好な分散性を示す Ti_3SiC_2 の水系懸濁液の調製が可能であることを明らかにした。 Ti_3SiC_2 のゼータ電位 (PEI 添加, 水系懸濁液) を測定したところ、等電点は pH8 付近であり、pH8 より低い場合にはゼータ電位は正、pH8 よりも高い場合にはゼータ電位は負の値となった。ゼータ電位測定結果から、PEI を分散剤として添加した Ti_3SiC_2 水系懸濁液では、pH を 5 以下になるように調整することで、懸濁液中で Ti_3SiC_2 粒子が安定的に分散できることが明らかになった。次に EPD 法により SiC 繊維表面への Ti_3SiC_2 の被覆条件の検討を行ったところ、 Ti_3SiC_2 懸濁液の濃度が 2 wt%, pH4 の条件で、泳動電圧 4 V、泳動時間 60 分での EPD を行った場合に比較的均一で十分な厚さの Ti_3SiC_2 層の形成が可能であることを明らかにした (図 1)。以上の結果から、EPD に用いる Ti_3SiC_2 水系懸濁液の調製条件の目処付け及び EPD 法による Ti_3SiC_2 界面層形成条件の目処付けができた。

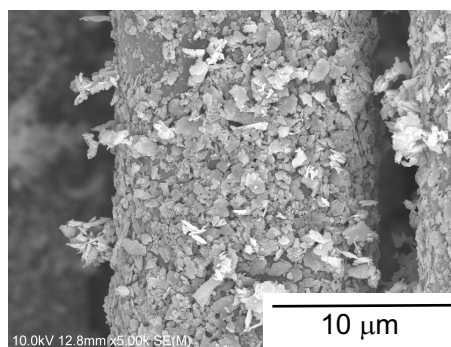


図 1 EPD により SiC 繊維表面に形成した Ti_3SiC_2 界面層の SEM 写真

(2) EPD 法に用いる Al_4SiC_4 粉末の水系懸濁液の調製条件について検討したところ、分散剤としてポリエチレンジイミン (PEI) を添加し、pH を 5 に調整することで良好な分散性を示す Al_4SiC_4 粉末の水系懸濁液の調製が可能であることを明らかにした。 Al_4SiC_4 粉末のゼータ電位を測定したところ、pH=5 の条件では正の値を示した。次に EPD 法により SiC 繊維表面への Al_4SiC_4 の被覆条件の検討を行ったところ、PEI を添加し、pH を 5 に調整した Al_4SiC_4 水系懸濁液を用いて EPD (泳動電圧 3 V、泳動時間 60 分) を行うことで、 SiC 繊維プリフォームの繊維表面に比較的均一で十分な厚さを有する Al_4SiC_4 界面層を形成できることを明らかにした (図 2)。以上の結果から、EPD に用いる Al_4SiC_4 水系懸濁液の調製条件の目処付け及び EPD 法による Al_4SiC_4 界面層形成条件の目処付けができた。

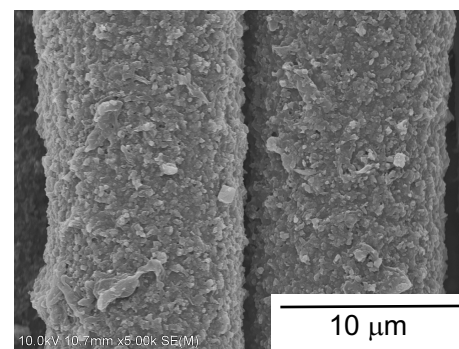


図 2 EPD により SiC 繊維表面に形成した Al_4SiC_4 界面層の SEM 写真

(3) EPD 法により、 SiC 繊維表面に厚さ 60–350 nm の Ti_3SiC_2 及び Al_4SiC_4 界面層を形成した。 Ti_3SiC_2 及び Al_4SiC_4 を界面層とした 1次元 SiC_f/SiC 複合材料の室温での 3点曲げ試験を行ったところ、どちらの界面層についても擬塑性破壊挙動を示した (図 3)。 Ti_3SiC_2 を界面層とした 1次元 SiC_f/SiC 複合材料の 3点曲げ強度及び破壊エネルギーはそれぞれ 350 MPa 及び 6200 J/m^2 であった。また、 Al_4SiC_4 を界面層とした 1次元 SiC_f/SiC 複合材料の 3点曲げ強度及び破壊エネルギーはそれぞれ 130 MPa 及び 830 J/m^2 であった。曲げ試験後の SiC_f/SiC 複合材料の破断面の SEM

観察を行った結果、界面層を持たない SiC_f/SiC 複合材料では繊維の引き抜けはほとんど確認されなかったのに対し、Ti₃SiC₂ 及び Al₄SiC₄ 界面層を有する SiC_f/SiC 複合材料では、多くの繊維引き抜けが観察された。以上の結果から、Ti₃SiC₂ 及び Al₄SiC₄ は SiC_f/SiC 複合材料の界面層として有効であることを明らかにした。Ti₃SiC₂ を界面層とした 1 次元 SiC_f/SiC 複合材料について、大気炉を用いた 800 °C-1200 °C での酸化処理後に室温での 3 点曲げ試験を行ったところ、800 °C での酸化では SiC_f/SiC 複合材料は擬塑性的破壊挙動を維持したが、1000 °C 以上の酸化で脆性的な破壊挙動を示した。また、TG-DTA, SEM 及び EDX の結果から、酸化により Ti₃SiC₂ 界面層表面に生成した酸化膜が酸化保護膜として機能する可能性が示唆され、耐酸化性の更なる向上のためには Ti₃SiC₂ 界面層の厚さの増加が必要であると結論づけた。

以上の結果から、本研究では、EPD 法により形成した Ti₃SiC₂ 及び Al₄SiC₄ は、SiC_f/SiC 複合材料の耐環境性を有する新規界面層として有望であることを見出した。

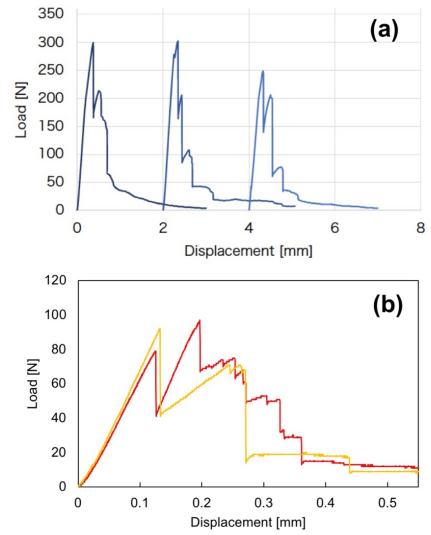


図 3 (a) Ti₃SiC₂ 及び(b) Al₄SiC₄ を界面層とした 1 次元 SiC_f/SiC 複合材料の室温での 3 点曲げ試験における荷重-変位曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 吉田 克己
2. 発表標題 電気泳動堆積（EPD）法を用いたSiCf/SiC複合材料の界面層形成プロセス
3. 学会等名 日本学術振興会先進セラミックス第124委員会第160回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤津 陸, Gubarevich Anna, 吉田 克己
2. 発表標題 電気泳動堆積法によるSiCf/SiC複合材料のグラフェン及びTi ₃ SiC ₂ 界面層の形成とその機械的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉崎 貴宏, Gubarevich Anna, 吉田 克己
2. 発表標題 電気泳動堆積法を用いたSiCf/SiC複合材料のAl ₄ SiC ₄ 界面層の形成とその機械的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsumi Yoshida, Mayuko Kasakura, Ryo Shirata, Takashi Ajito Takashi, Toyohiko Yano, Masaki Kotani
2. 発表標題 Mechanical Properties of SiCf/SiC Composites with BN Interphase Formed by Electrophoretic Deposition
3. 学会等名 10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mayuko Kasakura, Katsumi Yoshida, Masaki Kotani
2. 発表標題 Formation of BN interphase for SiCf/SiC composites using flaked BN suspension by electrophoretic deposition method
3. 学会等名 10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsubasa Watanabe, Anna Gubarevich, Katsumi Yoshida
2. 発表標題 Combustion synthesis of single-phase Al ₄ SiC ₄ powder by induction heating
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PacRim13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsumi Yoshida
2. 発表標題 Development of High Performance SiC-Based Ceramics and Composites
3. 学会等名 44th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Katsumi Yoshida, Hiroyuki Akimoto, Tetsu Kikuhara, Takashi Ajito, Ryo Shirata, Toyohiko Yano, Masaki Kotani, Takuya Aoki, Toshio Ogasawara
2. 発表標題 Mechanical Properties of SiC Fiber-Reinforced SiC Composites with Carbon Interphase Formed by Electrophoretic Deposition Method
3. 学会等名 International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田克己、味戸貴志、白田稜、グバレビッチアンナ、矢野豊彦、小谷政規
2. 発表標題 電気泳動堆積法によるSiC繊維表面への炭素及び窒化ホウ素層被覆プロセスの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 グバレビッチアンナ、田村理輝、吉田克己
2. 発表標題 燃焼合成法によるMAX相セラミックス粉末の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Gubarevich Anna, Maletaskic Jelena, 吉田克己
2. 発表標題 Synthesis of novel ZrxTi3-xSiC2 MAX phase solid solutions
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	Gubarevich Anna (GUBAREVICH Anna) (40447529)	東京工業大学・科学技術創成研究院・助教 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Forschungszentrum Juich GmbH			
英国	Kingston University			