

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02451

研究課題名（和文）高温酸化物の相転移を利用した繊維強化セラミックス複合材料の繊維コーティングの研究

研究課題名（英文）Study on high temperature phase transition oxide ceramic fiber coating of ceramic matrix composites

研究代表者

後藤 健（Goto, Ken）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号：40300701

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：ZrO₂繊維コーティングのプロセス温度による繊維/マトリックス界面のせん断応力の変化を調査し、コーティングのプロセス条件の最適化を実施した。また、ZrO₂繊維コーティングを施工したSiC繊維を用いたSiC/SiC複合材料の引張試験を行い、十分な繊維保護機能を有していることを明らかにした。続いて、作製したミニコンポジットを1100℃大気中に1時間暴露し、酸化後の界面力学特性と引張強さを取得した。酸化後の界面せん断応力は酸化前の50から100 MPaに比較して非常に大きくなった。また、引張強さは酸化前の370 MPaから半減し、繊維強度保持機能を失っていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、相転移を用いることにより繊維コーティング内の残留応力を増やし、そのような繊維コーティングを施したセラミックス複合材料が十分な力学特性を発揮することを示した。一方、酸化物による繊維コーティングは、界面はく離の発生がSiC繊維とコーティングの間で発生するために酸化によりコーティングと繊維の固着を発生させることも明らかとなった。このことは、今後の繊維強化セラミックスの繊維コーティングの開発において重要な設計指針を与えるものとなる。

研究成果の概要（英文）：Coating process of ZrO₂ fiber coating on SiC fiber was optimized by measuring fiber/matrix interface mechanical property with changing coating temperature. Tensile test of SiC fiber reinforced SiC matrix mini-composite revealed that ZrO₂ fiber coating exhibited enough fiber protection from matrix cracking. Tensile strength and interface mechanical property of SiC fiber reinforced SiC matrix mini-composite was examined after oxidation with 1273 K for 1 hour. Interface shear stress after oxidation increased from the original value (50 to 100 MPa). Tensile strength after oxidation also degraded almost half from the original value (370 MPa).

研究分野：複合材料

キーワード：セラミック繊維 繊維コーティング 界面 複合材料

1. 研究開始当初の背景

ファインセラミックスでは発揮できない損傷許容特性を有する連続繊維強化セラミックスは、Ni 基超合金に代わる新しい耐熱材料として航空機エンジンでの使用が開始された。特に民生用航空機エンジンでは燃費の向上が最大の課題であり、これまでは、Ni 基超合金の使用可能温度の向上と遮熱コーティングによるタービン入口温度の向上により燃費の向上が図られてきた。より高温で使用可能な SiC 繊維強化 SiC 複合材料 (SiC/SiC) は、素材密度が Ni 基超合金の 1/3 程度でありエンジンの軽量化により燃費性能を向上できる。ジェットエンジンでは Ni 基超合金にかわり、セラミックス複合材料を使用することにより最大で 7% の燃費が向上するとされている。現在、国内外のジェットエンジンメーカーが使用している、または使用を検討している SiC/SiC は最高使用温度 1200 をターゲットとした部材開発が最終段階にあり、非常に激しい国際競争となっている。さらに、次世代 SiC/SiC としては 1400 を目指した研究開発が、戦略的イノベーション創造プログラム「革新的構造材料」において進行中である。SiC 繊維は結晶性繊維の開発により 1500 以上の高温で使用可能となっているにも関わらず、これを用いた複合材料は繊維の耐熱温度を十分に活かせていない。

SiC/SiC の最高使用温度が低く抑えられている要因の一つに、繊維/マトリックス界面の接着強度を制御する繊維コーティングが低温で劣化し機能を喪失するという課題がある。SiC/SiC では損傷許容特性を持ちノッチ敏感性のないものとするためには、マトリックスに生じたクラックにより繊維が損傷しないようにすることが必要である。マトリックスと繊維間の界面の制御のためには、SiC 繊維との接着強度が小さい繊維コーティングを施工し、繊維に到達したクラックが繊維に進展せず繊維に沿った方向に偏向するようにすることが有効である。これまでに SiC/SiC で開発された繊維コーティングはいずれも化学蒸着法 (CVD 法) による六方晶の炭素と窒化ホウ素 (BN) である。これらは結合強度の小さい六方晶の C 軸方向が繊維軸に直交するように配向しており、マトリックスから進展してきたクラックは繊維コーティングに到達した後に弱い方向に進み繊維軸方向に偏向させることができる。一方、繊維コーティングがない場合や機能を喪失してしまうとモノリシックセラミックスと同様にノッチ敏感性を有し脆性破壊様式を示すようになり低強度となる。炭素や BN は高温酸化雰囲気では酸化しガス化して消失してしまう。このような問題により、炭素や BN より高温で長時間機能できる繊維コーティングの開発が SiC/SiC のさらなるブレークスルーをもたらすキー技術となっている。

2. 研究の目的

SiC 繊維は結晶性繊維の開発により 1500 以上の高温で使用可能となっているにも関わらず、これを用いた SiC/SiC 複合材料は繊維の耐熱温度を十分に活かせていない。SiC/SiC の最高使用温度が低く抑えられている要因の一つに、繊維/マトリックス界面の接着強度を制御する繊維コーティングが低温で劣化し機能を喪失するという課題がある。そこで、より高温酸化雰囲気安定である ZrO_2 または部分安定化 ZrO_2 による繊維コーティングをレーザー CVD により実現することを本研究の目的とした。着目した理由は 2 点である。まず、 ZrO_2 は熱膨張係数が比較的大きく、SiC 繊維との間に熱応力が発生し、接着強度を弱めること。さらに、 ZrO_2 は 1000 付近で体積膨張・収縮を伴う相変態 (立方晶 単斜晶) を起こすため、コーティング施工温度とその後の熱処理条件を設定することで、残留応力を変化させることが可能となることである。国内外で繊維コーティングの研究が活発に進められているが、酸化セラミックスの繊維コーティングを実用化した例はまだ存在していない。少ない実施例として ZrO_2 を紫外線アシスト型 CVD により成膜した繊維コーティングを付与した SiC/SiC を 1200 までの温度範囲において力学特性を取得した例が存在しており、BN に比較して優れていることが報告されている。一方、どのような残留応力が存在するのか、熱処理により特性が変動するのかといったコーティングの最適条件はいまだに明らかにされておらず、本研究によりブレークスルーが期待できる。

3. 研究の方法

本研究では高温空气中で安定な ZrO_2 を用いた繊維コーティングを実現することを目的として、以下の(1)から(3)の項目を実施する。

(1) レーザー CVD 装置の構築

現在は横浜国大、伊藤暁彦准教授の所有する CVD 装置を借用して研究を共同で進めている。研究を加速するために、既存のレーザー光源を活用してレーザー CVD 装置を宇宙科学研究所に構築し、より効率的な横浜国大、伊藤暁彦准教授との協力体制を構築する。原料粉末キャリアとしてアルゴンガスを併用し、酸素ガスの供給装置を有し、ロータリーポンプによる炉内圧力の制御が可能な仕様とする。繊維束にコーティングするために、最大 100m の移動距離を有する繊維ホルダ支持ステージを作製する。

(2) レーザー CVD による ZrO_2 コーティングの施工

ZrO_2 コーティングを SiC 繊維に施工する。レーザー出力を変化し、 ZrO_2 コーティングの作製可能な条件を探索するとともに、条件を変えた時の結晶相の変化を調査する。レーザー CVD 装置が安定して稼働した後に、 Y_2O_3 を添加した部分安定化 ZrO_2 をコーティングする条件を探索する。

(3) SiC/SiC ミニコンポジットによる各種力学特性の取得

作製した ZrO₂ コーティング施工 SiC 繊維を用いて、一本の繊維束からなる SiC/SiC ミニコンポジットを作製する。作製したミニコンポジットを用いて、単繊維押し抜き法、単繊維押し込み法による界面力学特性を取得し、各種コーティング製造条件による界面力学特性の変化を調査する。また、引っ張り試験による力学特性を取得し、最終的な力学特性を明らかにする。得られた力学特性に関する調査結果を用いて、コーティングや熱処理条件の再設定を行い、各種製造条件による特性変動とコーティング組織の関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ZrO₂ コーティングの作製と界面力学特性の温度依存性

レーザーCVD 装置については順調に製作を進めることができた。繊維コーティングの原料にはジルコニウムアセチルアセトナート、強化繊維には Tyranno SA (宇部興産(株))の繊維束を使用した。酸化させた原料を O₂ ガスと共に繊維上に供給し、レーザーを照射して ZrO₂ を生成した。レーザー出力を 700~1400 の範囲で変更した。図 1 はプロセス温度を変化させた場合の界面せん断応力の変化を示したものである。界面せん断応力は Push-out 法により求めた。樹脂埋めした SiC/SiC ミニコンポジットを厚さ 1 ~ 2 mm に切り出し、研磨により 155 μm 以下の薄片を作製した。薄片を金属板に接着用ワックスで接着し、Push-out 試験片とした。ピッカー型圧子を用いて負荷速度 3.87 mN/sec で繊維を 1 本ずつ押し抜いた。繊維が押し出される荷重を繊維の側面積で割る事で界面せん断応力を算出した。

プロセス温度が 700 程度以下では ZrO₂ を生成することができないことが判明した。一方、プロセス温度をあげた場合、100 度では界面せん断応力がもっとも大きくなり、その後低下し 1400 度で最低となった。界面せん断強度の増減の原因としては、作製温度が上昇するにつれ、繊維を締め付ける方向に熱応力が大きくなるため界面せん断強度上昇し、1170 度付近で生じる t-m 相変態に伴う体積増加が熱応力を緩和し界面せん断強度が減少したと考えられた。X 線回折による分析では作製温度が低い場合は t 相のみ見られるが、1000 度を越えると m 相が出現しており、ZrO₂ の t-m 変態による界面せん断応力の低下の効果が発揮されていることが推定できた (図 2)。

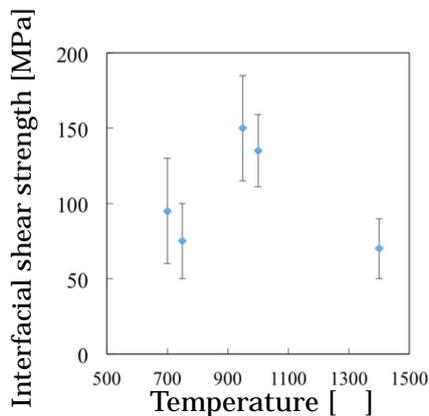


図 1 繊維コーティングのプロセス温度による界面せん断応力の変化

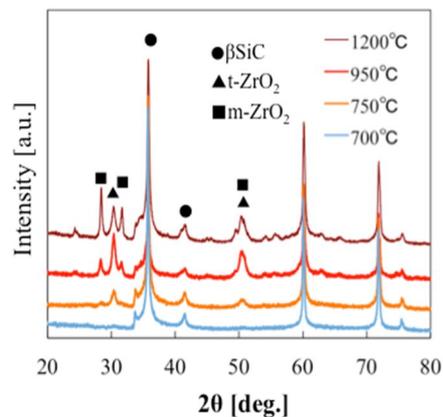


図 2 X 線回折による ZrO₂ の結晶構造の解析結果

(2) SiC/SiC ミニコンポジットの力学特性

複合化には PIP 法を使用した。SiC 粉末を混合したアリルヒドライドポリカルボシランに繊維束を浸させた。一方向強化複合材料となるよう繊維束を吊るし、大気雰囲気 210 度で硬化させた後、Ar 雰囲気 1000 度で焼成した。含浸から焼成までの工程を 2 回実施する事でマトリックスを充填した。作製したミニコンポジットの気孔率と繊維体積率はそれぞれ 28 ± 4 %、18 ± 2 % となった。引張強度は約 370 ± 70 MPa になった。コーティングにより繊維強度の劣化がないことが確認された。また破断面には繊維の引き抜きが確認された (図 3)。界面はく離エネルギーを求めるために、Push-in 試験を実施した。異種材料界面に到達したクラックが偏向する条件は、界面剥離エネルギー γ_i 、繊維の破壊エネルギー γ_f 、クラックが直進及び偏向するときのエネルギー開放率 G の比を用いて $\gamma_i / \gamma_f < G_d / G_p$ と表すことができる。添字の d 及び p はそれぞれ偏向したクラック、直進したクラックを示す。繊維及び ZrO₂ の弾性率をそれぞれ 380 GPa、210 GPa とした時に $\gamma_i / \gamma_f < G_d / G_p \approx 0.34$ となった。Push-in 試験により $\gamma_i = 1.9 \pm 0.6$ [J/m] であり、 $\gamma_i / \gamma_f = 0.25$ であることから、作製したミニコンポジットはクラックが繊維/マトリックス界面で偏向する条件を満たすことが明らかになった。

(3) 酸化後の力学特性の変化

作製したミニコンポジットを 100 mm に切り出し、1100 °C の大気中に 1 h 置き、酸化させた。酸化後のミニコンポジットの力学特性を求めるために、Push-out 試験及び引張試験を実施した。酸化後の単繊維押し抜き法により取得した界面せん断応力は 250 MPa 以上(繊維破壊が発生し押し抜け なかった)となり酸化前の 50 から 100 MPa に比較して非常に大きくなった。また、引張強さは酸化前の 370 MPa から半減し、繊維強度保持機能を失っていることが明らかとなった。また、破断後の破断面からは、繊維の引き抜きがほぼなくなっていることが明らかとなった(図 4)。ZrO₂ 繊維コーティングはそれ自身の発生する熱応力や相変態による残留応力により、あらかじめはく離している領域や、コーティングの割れが発生したりしている。そのため、酸素の透過により ZrO₂ コーティング相と SiC 繊維の間に SiO₂ が生成し、繊維/マトリックス界面の接着強さを増加させたと考えられた。

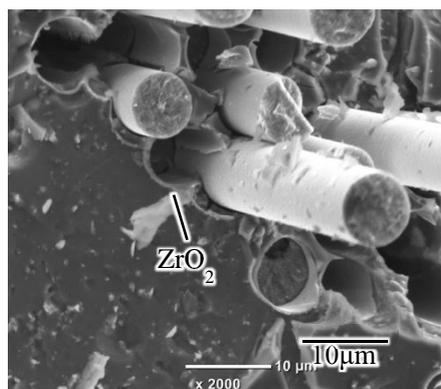


図 3 ZrO₂ 繊維コーティング付き SiC/SiC ミニコンポジットの破面

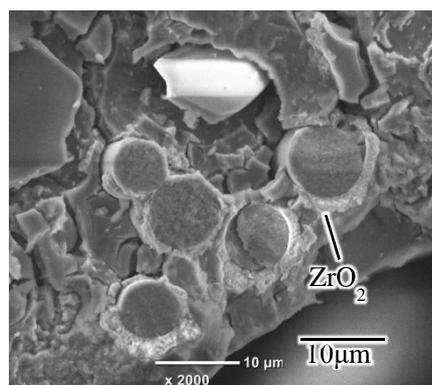


図 4 酸化後の ZrO₂ 繊維コーティング付き SiC/SiC ミニコンポジットの破面

(4)まとめ

本実験で作製した SiC/SiC ミニコンポジットは ZrO₂ を 700 °C もしくは 1400 °C で作製する事で界面せん断強度は約 70 から 90 MPa に減少し、繊維-マトリックス界面でクラックが偏向する条件を満足した。引張試験後のミニコンポジットの破断面には繊維の引き抜きが確認でき、繊維-マトリックス界面として機能することがわかった。一方で、酸化試験により界面せん断強度は著しく上昇した。本研究のマトリックスは気孔が多く、ZrO₂ 界面層のみでは繊維の酸化を防止出来なかったと考えられる。

H Li, Gregory N. Morscher, Jinil Lee, and Woo Young Lee, " Tensile and Stress-Rupture Behavior of SiC/SiC Minicomposite Containing Chemically Vapor Deposited Zirconia Interphase ", J.Am.Ceram. Soc. 89 [9] 1726-1733 (2004).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tobata Yuta, Takeuchi Shinsuke, Goto Ken	4. 巻 41
2. 論文標題 Mechanism of cumulative damage to short fiber type C/SiC under tension	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 113 ~ 122
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 後藤 健
2. 発表標題 因子分類によるSiC/SiC複合材料の疲労挙動の解明
3. 学会等名 第12回日本複合材料会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken Goto, Akihiko Ito, Tetsuji Matsuda
2. 発表標題 Oxidation resistant Yb Silicate coating for SiC/SiC composites
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 Kenyu Ikeda, Ken Goto, Yasuo Kogo, Ryo Inoue, Akihiko Ito, Shogen Matsumoto
2. 発表標題 Preparation of SiC/SiC mini composite with ZrO ₂ interface and evaluation of interfacial mechanical properties,
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 Ken Goto, Akihiko Ito, Tetsuji Matsuda
2. 発表標題 Heat resistant oxide ceramic fiber coating for SiC/SiC
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
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
研究協力者	伊藤 暁彦 (Ito Akihiko)		

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
---------	---------