

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01218

研究課題名(和文) 溶融金属の含浸シミュレーションと耐熱セラミックス複合材料の創製

研究課題名(英文) Numerical simulation on melt infiltration process for ceramic matrix composites

研究代表者

井上 遼 (Inoue, Ryo)

東京理科大学・工学部機械工学科・准教授

研究者番号：60756295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：SiC繊維強化SiCマトリックス複合材料の製造プロセスである金属Siの溶融含浸(MI)法について、プロセス中の含浸挙動をシミュレーションで再現した。MI法は溶融状態のSiと繊維プリフォーム内に形成させた炭素源との反応を利用しSiCをIn-situ形成させる方法であり、固/液界面で流路狭窄が生じる。本研究では界面で生じる反応生成物の影響を加味したマルチフィジックスシミュレーションを行い、流路閉塞を再現することに成功した。一方、含浸高さの実験結果とは差異が存在し、固/液界面で生じた反応生成物による濡れ性の変化による寄与が大きいことが分子動力学による解析からも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiC/SiC複合材料はジェットエンジンのタービンブレードなどへ社会実装されつつあり、従来材料に比べ軽量で耐熱性に優れるゲームチェンジャーである。一方、その製造方法は複雑で試行錯誤的に温度や圧力、時間などのプロセスパラメーターが決定されてきた。本研究の成果により、実験による検証回数を大幅削減に寄与することができる。また、新たな材料系に溶融含浸法を適用する場合にも有効活用が可能である。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we simulate capillary melt infiltration (MI) phenomenon during manufacturing of SiC fiber-reinforced SiC matrix composites. During MI process, SiC is formed by reaction between Si melts and carbon source in SiC-fiber preform. Frequently, flow channels become narrower at the solid/liquid interface due to formation of reacted products. In the present study, we successfully reproduce obstruction of micro-channels by reaction-formed products by multi-physics simulation. However, the difference of infiltration height between simulated value and results of experiment was large. This is because the effect of changes in wetting by reaction-formed product.

研究分野：材料工学、流体力学、分子動力学

キーワード：セラミックス基複合材料 溶融含浸法 毛細管現象 反応性濡れ マルチフィジックス 分子動力学

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポラス材料中の気孔部に液相を含浸し、単体では実現し得ない機能が備わった複合材料が実現されている。同様の原理はセラミックス基複合材料(Ceramic Matrix Composite: 以降 CMC)のプロセスに応用され、航空機エンジン用の SiC を SiC 繊維で強化した SiC/SiC 複合材料の製造方法として利用されている。複合材料のマトリックスは、熔融状態の金属 Si をプリフォームとされる SiC 繊維織物中含浸し、繊維表面の炭素と反応させることで形成される(図.1)。この手法は熔融含浸(Melt Infiltration: 以降 MI)法と呼ばれ、温度・時間や圧力等の条件を最適化すれば、気相成長を利用した方法に比べ、短時間で気孔率 5% 以下の複合材料を作製できる。SiC/SiC 複合材料の社会実装により運用温度の 200°C の高温化と 15% の軽量化が実現でき、10% の燃費向上・省エネルギー効果が見込まれており、耐熱構造材料の分野にパラダイムチェンジが起きつつある。

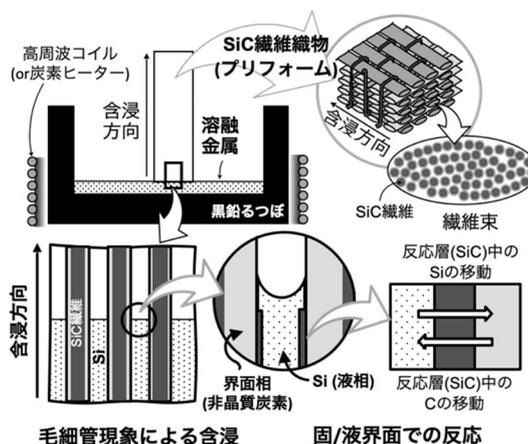


Fig. 1 Schematic of matrix formation process during melt infiltration process.

MI 法とこれまでの液相含浸プロセスの違いはマトリックスをその場形成させるため、熔融金属と繊維表面で生じる反応を積極的に利用する点にある。織物構造やポラス構造制御が可能となっている現在、含浸金属と固相の材料の組み合わせ次第で、多様な複合化が実現できる材料設計の自由度が高いプロセスであり、新たな機能を持った新材料を創出できるポテンシャルを秘めている。

固/液界面での反応を利用するがゆえ、マトリックスの形成によって熔融金属の流路がふさがれ含浸変位が減少し、材料中にポラス構造が残存することが知られている。含浸不良が生じると、繊維/マトリックス間での荷重伝達機能が失われ、繊維が本来持つ強度が発現せずに材料全体の強度が著しく低下することが問題で、既存の材料系においても最適化を経て実用化までに 20 年以上を要した経緯がある。熔融金属の含浸を新材料の開発に積極的に利用するためには、マトリックスの形成・成長と熔融金属の含浸現象を練成した物理モデル・シミュレーション手法の構築と熔融含浸の本質を理解することがアカデミアに求められている。

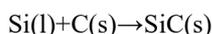
2. 研究の目的

本研究では固/液界面での反応層の形成と熔融金属の流れを練成解析できる解析を実現することで、熔融含浸現象を理解することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では多孔質カーボンを直方体に加工し、重力に対し垂直方向へ Si を浸透した。直方体の他に流路への浸透を観察するためにスリットを入れた試料も作製した。ガラス状炭素で構成された高透過度と低透過度多孔質カーボンをを用いた。それぞれの密度は 1.29g/cm³, 1.56 g/cm³ である。作製した試料を BN コートをコーティングしたグラファイトるつぼに設置し、カーボン溶解炉によって熔融含浸を行った。熔融含浸時の温度は 1450°C と 1500°C、保持時間は 5 分以内で変化させた。炉内圧力は約 2.6 kPa、昇温速度は 50°C/min とした。含浸後の試料はエポキシ樹脂に埋めた後、浸透方向に対して平行な面で切断し研磨した。研磨面を走査型電子顕微鏡(SEM, TM3030plus, HITACHI)付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDS)装置を用いて EDS 解析を行うことで、Si と C の分布を測定した。

本研究では実験を再現するために解析を実施した。浸透現象と同時にプリフォーム内部の炭素と Si が反応し流路壁に SiC が生成され、反応式は以下のように表される。



この反応においては Si と C が接触した瞬間に発生し即座に 1 μm 程度の SiC 層が形成されるが、その後は SiC の中を微量の Si が拡散し炭素表面に供給されることで徐々に成長していくとされる。本研究では SiC の生成を壁の成長による流路の変形として扱い、時間に対する厚さの増加量を以下の式で設定した。

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k_0}{4} \frac{1}{\delta^3}$$

ここで、 δ は SiC 厚さ、 k_0 は SiC 中での Si の拡散や電位等の関係から求められる定数であり $k_0 \sim 1.00 \times 10^{-22}$ 程度である。

MI 法では複数の現象が同時に発生するため、マルチフィジックスシミュレーションを行うことのできる COMSOL を使用し解析を行った。幅に対して奥行きの影響が無視できる二次元直方流路における Si の浸透をシミュレーションするための単一毛管モデルを生成した。Si や Ar の運動は Navier-Stokes 方程式と連続の式によって記述した。また、壁の濡れ速度は浸透流よりも十分に速いと仮定し、メニスカスと壁の境界に表面張力を導入した。表面張力と接触角はそれぞれ $\sigma=0.76$ [N·m]、 $\theta=35$ [deg] という Si/C 界面における文献値を用いた。重力加速度は垂直下向きでジオメトリの下辺を Si の開放境界、左右の壁が濡れ壁、上辺を流出口に設定した。粘性係数と密度の温度依存性は関数で入力した。MI 法においては、Si の浸透現象と同時に流路壁で SiC の生成反応が発生するが、これは SiC の層による流路の変形という形でシミュレーションに組み込んだ。まず、Si が到達したことを判定するために、

$$f_{Si} = \begin{cases} 1 \cdots (c_{Si} \geq 10^4 \text{ [mol/m}^3 \text{)}) \\ 0 \cdots (c_{Si} < 10^4 \text{ [mol/m}^3 \text{)}) \end{cases}$$

を導入した。これは c_{Si} がある位置での Si の濃度を表し、それが 10^4 以上になれば 1 を、未満であれば 0 を返す関数である。SiC の成長速度式との積を取り、浸透した領域での壁の法線成長速度、

$$\frac{d\delta_{SiC}}{dt} = f_{Si} \cdot \frac{k_0}{4} \frac{1}{\delta^3}$$

を設定した。ただし、計算の発散を防ぐため $\delta_0=0.001$ [mm] を初期条件として与えた。

次に Si の浸透現象をマクロな視点から再現するためにプリフォーム全体を多孔質としたモデルを作成した。浸透挙動は Darcy-Brinkman 方程式で制御し、Si の移動を粒子の拡散という形で表現した。粒子の移動は化学種輸送モジュールを適用し、それぞれの粒子の濃度を質量保存則によって記述した。

$$\varepsilon \cdot \rho \frac{\partial \omega_j}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_j + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_j = 0$$

ここで、 ε は多孔度、 ω は濃度、 \mathbf{j} は流束である。毛管モデルと同様に重力を垂直下向きに設定し、底辺が Si の流入口で上辺を流出口にした。また、粒子の拡散は Fick の法則によって流束を以下のように定めた。

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$$

ω はある位置における粒子の濃度であり D は拡散係数である。本研究では $D_{Si}=10^{-10}$ m²/s で行った。また、透過度と多孔度は実験で得られた値を利用した。

先のモデルのような Si の挙動に注目した解析に加えて Si と C の反応に焦点を当てたモデルも作成した。このモデルでは Si や C、SiC をそれぞれ微小な粒子として扱い濃度の増減や拡散によって反応現象を再現した。多孔質モデルと同様に化学種輸送モジュールを利用し、Si と C の相互拡散係数は $D_c=5.3 \times 10^{-5}$ (cm²/s) とした。計算時間は浸透直後の SiC 生成反応を再現する短時間のもとの含浸終了時までどの程度 SiC マトリックスが形成されるかを再現する長時間のものを行った。反応は Si と C が触れた部分で即座に発生し、(Si:C:SiC=-1:-1:+1) の比率で粒子の濃度を変化させた。

4. 研究成果

多孔質カーボンに対する平均含浸高さや時間の関係を図.2 に示す。ただし、横軸は保持時間ではなく炉内の温度が Si の融点 1413°C を超えてからのおおよその経過時間である。それぞれの透過度で保持時間 1-3 min のデータにおける近似直線を最小二乗法によって求めると実験結果のプロットによく一致した。また、高透過カーボンの方が低透過カーボンよりも含浸速度が 2.3 倍になっている。いずれの透過度で保持時間 4 min のプロット以降は本実験条件における最大含浸高さに到達しこれ以降は頭打ちになるのではないかと推測される。

スリットに対する含浸高さや時間の関係を調べたところ、低透過カーボンにおける含浸速度が 2.4 倍程度増加していたが高透過カーボンでは 1.2 倍程度しか増加していない。スリット内における含浸速度は高透過カーボンが低透過カーボンの 1.15 倍程度であったことから直方流路では材質による含浸速度への影響は比較的小さいことがわかった。含浸温度と含浸高さの関係から、保持温度を 50°C 上昇させると含浸量が高透過カーボンで 1.65 倍、低透過カーボンでは 1.76 倍に増加した。平均含浸高さは高透過カーボンで 1.57 倍、低透過カーボンで 1.44 倍程度増加していた。このことから Si の含浸(速度)は保持

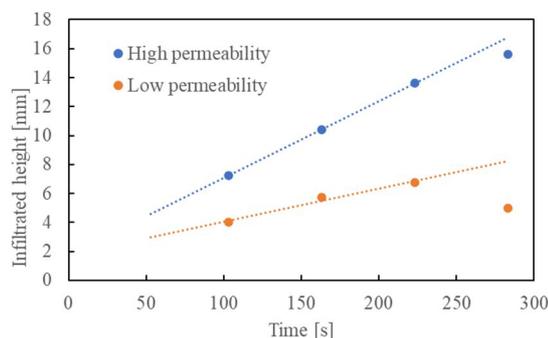


Fig. 2 Relationship between infiltrated height on porous carbon and time.

温度に強く依存する。含浸速度と保持温度に関する研究は Hofbauer らによって報告されている。1600°Cから 1900°Cの保持温度で直方流路内の浸透速度が指数関数的に 10 倍以上増加する結果が得られており、同実験で圧力を変化させた場合には雰囲気圧力に対して対数関数的に減少する結果が得られている。この温度・圧力依存性は液体の蒸気圧変化に近い傾向を持ち、Si の浸透速度は液体の気化によって律速されているという仮説が立てられている。本研究でもデータ数は少ないが温度上昇に対して含浸速度が大きく増加している点では共通しており、多孔質媒体への浸透現象も Si の気化が重要な役割を果たしていると考えられる。

多孔質体に対する含浸現象について考察する。流体力学的な観点から考えると、気孔率が低下することにより流路幅が減少し粘性の影響をより強く受けるため低透過カーボンで浸透速度が低下したと考えられた。内部の SEM 画像を比較したところ、高透過カーボンには大きな孔が存在しているがそれらを結ぶ流路の幅は低透過カーボンと同程度であった。そのため、高透過カーボンでも低透過カーボンと同じように細い流路では粘性の影響を受けて浸透速度は低下すると考えられ、浸透速度の違いを単純に流路幅と粘性の関係で論じることは難しい。高透過カーボンでは非含浸領域を迂回するように Si が浸透しているのに対し、低透過カーボンでは細い流路の先で浸透が止まっていた。また、液面が到達していない部分で 1~2μm 程度の Si と SiC の粒が観察され、これが多孔質内部で発生した場合には細い流路は塞がれる。このことから高透過カーボンでは気化した Si によっては閉鎖しない流路が比較的多く存在するため簡単に浸透し続けることができるが、低透過カーボンでは浸透可能な流路が限られてしまうために浸透速度が遅くなったと考えられる。

次に直方流路に対する浸透メカニズムについて考察する。含浸高さについては、

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{w\rho g}$$

で与えられる。ただし、w は流路幅である。用いる定数は $\sigma=0.76$ [N/m], $w=10^{-3}$ [m], $\rho=2.49 \times 10^3$ [kg/m³]とし、接触角は高透過カーボンでは 32 [deg]、低透過カーボンでは 29 [deg]であった。これらを代入して得られた理論含浸高さとして保持時間 3min における含浸高さを比較したところ、どちらの試料でも浸透高さが大きく異なっていた。

多孔質モデル低透過・高透過カーボンの透過度と多孔度によって計算した結果と実験結果の比較を図.3 に示す。高透過カーボンの実験結果とよく一致していることがわかる。ただし、低透過カーボンの計算結果は高透過カーボンのものに近く実験結果とは乖離している。これは両方のモデルで粒子の拡散係数を同じ値に設定したことに起因する。多孔度や透過度よりも粒子拡散に関する定数の方が計算に与える影響が大きいと予想される。拡散係数を理論から定量的に算出することは難しく、正確なシミュレーションを行うためには試料ごとに実験的に計測する必要がある。

そのため、多孔質モデルを実際の RMI 法の解析に利用するためには対象となるプリフォームで予め拡散係数を求めておく必要がある。

以降の記述は特許出願を控えており、設定した期限までに記述したい。

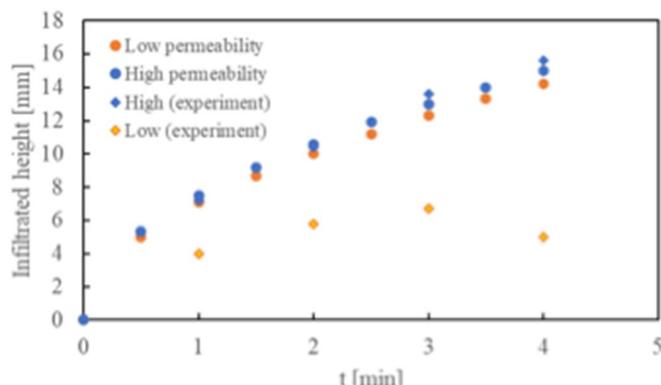


Fig.3 Calculation results of porous model and experiments.

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 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 井上 遼 , 新井 優太郎, 垣澤 英樹, 下田 一哉	4. 巻 60
2. 論文標題 セラミックス基複合材料及び耐環境コーティングの研究開発動向	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本溶射学会誌 溶射	6. 最初と最後の頁 222-228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11330/jtss.60.222	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 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Taketo Koizumi, Daichi Matsubara, Yutaro Arai, Takuya Aoki, Ryo Inoue
2. 発表標題 Analysis of wetting and infiltration phenomena at the interface between molten metal and ceramics
3. 学会等名 International Conference on Materials and Processing 2022 (ICM&P2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸茂 智貴, 小出 士純, 新井 優太郎, 井上 遼
2. 発表標題 溶融合浸法によるC/UHTCMCの作製とプロセス時に生じる反応含浸の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35 回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小泉 勇登, 松原 大地, 新井 優太郎, 青木 卓哉, 井上 遼
2. 発表標題 溶融金属とセラミックスの界面における濡れ・浸潤現象の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35 回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 遼
2. 発表標題 超高温セラミックス複合材料の性能評価と多元素化
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, (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Inoue, & Yutaro Arai
2. 発表標題 Experimental and Numerical study on Reactive Melt Infiltration Process
3. 学会等名 acific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM14) (招待講演)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 井上遼
2. 発表標題 セラミック系複合材料の信頼性保証に向けた要素技術の開発
3. 学会等名 物質・材料研究機構 セラミックス系材料研究会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 小泉 勇登, 新井 優太郎, 青木 卓哉, 井上 遼
2. 発表標題 CMCにおける溶融含浸プロセスの有限要素解析
3. 学会等名 第29回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2021)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 川田 悠太, 井上 遼
2. 発表標題 SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料の耐熱性能向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 丸茂 智貴, 井上 遼
2. 発表標題 超音速機用C/UHTC複合材料の開発と機械的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Taketo Koizumi, Daichi Matsubara, Yutaro Arai, Takuya Aoki, Ryo Inoue
2. 発表標題 Analysis of infiltration phenomena and molecular dynamics of wetting at the interface between model metal and ceramics
3. 学会等名 XVIIIth Conference of the European Ceramic Society
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 松原 大地, 小泉 勇登, 新井優太郎, 青木卓哉, 井上 遼
2. 発表標題 Si-Nb-Ti合金を用いたセラミックス複合材料の開発
3. 学会等名 第30回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Siと炭素の界面における濡れ・湿潤現象の分子動力学解析
2. 発表標題 小泉 勇登, 松原 大地, 新井優太郎, 青木卓哉, 井上 遼
3. 学会等名 第36回日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年～2024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	青木 卓哉 (Aoki Takuya) (40358635)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・航空技術部門・主任研究開発員 (82645)	
研究分担者	新井 優太郎 (Arai Yutaro) (70844439)	東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・助教 (32660)	

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