

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420677

研究課題名(和文)電気化学的アプローチによる高性能セラミックス基複合材料の界面層形成プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of Interphase-Formation Process for High-Performance Ceramic-Based Composites Based on Electrochemical Approach

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非導電性または低導電性セラミック繊維に導電性ポリマーを被覆することにより導電性を付与し、電気泳動堆積 (EPD) を用いた電気化学的アプローチによる高性能セラミックス基繊維強化複合材料の新規界面層形成プロセスの開発を行った。その結果、低導電性セラミックス繊維表面に導電性ポリマーを被覆し、繊維表面に導電性を付与することで、EPD法による界面層の形成が可能であることを明らかにし、EPD法により優れた機械的特性を有するセラミックス基繊維強化複合材料の界面層形成プロセスを確立することができた。

研究成果の概要(英文)：Electric conductive polymer was coated on non- or low electric conductive ceramic fibers to improve their surface electric conductivity, and novel interphase-formation process for high performance ceramic-based composites based on electrophoretic deposition (EPD), i. e. electrochemical approach, was developed. As a result, it is demonstrated that the surface electric conductivity of low electric conductive ceramic fibers was improved by the thin electric conductive polymer coating, and EPD can be successfully applied for interphase-formation on the fibers. Furthermore, interphase-formation process for ceramic-based composites with excellent mechanical properties can be achieved by EPD process.

研究分野：セラミック材料工学

キーワード：電気化学プロセス セラミックス基繊維強化複合材料 界面層 導電性ポリマー

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) 等のセラミックスは、耐熱性、耐食性、耐摩耗性等に優れることから、高温構造用部材としての適用が期待されている。しかしながら、これらのセラミックスは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、これらのセラミックスに高強度・高弾性のセラミックス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破壊挙動、すなわち擬塑性的破壊挙動を示し、優れた損傷許容性を有するセラミックス基繊維強化複合材料が高信頼性耐熱材料として期待されている。なかでも、炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素基 (SiC_f/SiC) 複合材料は、航空宇宙産業、原子力分野、高温ガスタービン等のキーマテリアルとされており、米国の GE 社は SiC_f/SiC 複合材料の航空用タービン部材を設計・試作し、実際に飛行試験を行っている。セラミックス基繊維強化複合材料は、主として「①強化繊維」、「②界面層」、「③繊維間隙のマトリックス」で構成されているが、特に繊維/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おり、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セラミックス基繊維強化複合材料の実現の鍵となる。

現在、SiC_f/SiC 複合材料ではカーボン (C) または窒化ホウ素 (BN) が界面層として用いられている。セラミックス基繊維強化複合材料では、直径 10 μ m 程度のセラミックス繊維表面に数百 nm の厚さの界面層を形成する必要がある。現在、これらの界面層は、化学気相堆積 (CVD) 法や化学気相浸透 (CVI) 法等の気相法、ゾル-ゲル法やポリマー溶液被覆-熱分解法等の液相法により形成されている。しかしながら、これらの手法は界面層の形成・析出速度が遅いため製造に長時間を有する、装置が複雑、製造コストが高い、原料収率が低い、原料の取扱が難しい、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問題があった。国内外において、セラミックス基繊維強化複合材料のマトリックス形成プロセスに関しては多くの研究が行われているものの、界面層形成に関しては従来法に替わる新規プロセスに関する研究は行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、非導電性または低導電性セラミック繊維に導電性ポリマーを被覆することにより導電性を付与し、電気泳動堆積 (EPD) を用いた電気化学的アプローチによる高性能セラミックス基繊維強化複合材料の新規界面層形成プロセスの開発を目的とした。平成 26 年度は、低導電性セラミックス繊維表面への導電性ポリマー被覆プロセス及び EPD 法を用いた界面層形成プロセスに関して基礎的検討を行い、プロセス条件の

目処付けを行った。平成 27 年度は、導電性ポリマーを被覆したセラミック繊維に対し、EPD 法を用いた界面層形成プロセスについて、EPD 条件及び EPD 用懸濁液の調製条件を検討し、EPD 法による界面層形成プロセスの最適化を検討するとともに、これらの繊維を強化材としたセラミックス基繊維強化複合材料の作製プロセスを検討した。平成 28 年度は、作製した 1 次元セラミックス基繊維強化複合材料の特性・微構造評価及びキャラクターゼーションを行い、得られた成果をフィードバックし、導電性ポリマー被覆及び EPD 法による界面層形成プロセスの最適化及び確立を図った。

3. 研究の方法

電気化学的アプローチによる高性能セラミックス基複合材料の界面層形成プロセスの開発について、炭化ケイ素 (SiC) に注目し、以下の研究を行った。

(1) 低導電性セラミックス繊維表面への導電性ポリマー被覆プロセスの検討

本研究では導電性ポリマーとして、ピロロール (Ppy) に着目した。蒸留水に酸化剤を 0.01M となるように溶解し、次にドーパ剤を 0.01M となるように溶解した。その後、非晶質 SiC 繊維を一方向に並べ固定し作製した 1 方向繊維プリフォームを浸漬し、ピロロールを 0.01M となるように滴下し、繊維表面においてピロロールの重合を開始させた。重合温度は 0°C、重合時間は 18 時間とした。その後、繊維プリフォームを乾燥した。得られた Ppy 被覆非晶質 SiC 繊維の抵抗値測定及び SEM による断面観察を行った。

(2) 導電性を付与した非晶質 SiC 繊維表面への EPD 法による炭素界面層の形成

コロイドカーボン粒子懸濁液を純水に加え、超音波分散機により分散させた。この水溶液の pH を 10~10.3 に調整し、0.3 wt%カーボン懸濁液を調製した。治具に固定した Ppy 被覆なし、または Ppy 被覆非晶質 SiC 繊維プリフォームをカーボン懸濁液に浸漬し、EPD を行った。EPD 条件は、泳動電圧 3V または 5V、泳動時間は 1 時間とした。

(3) 1 次元セラミックス基繊維強化複合材料の作製

Ppy 被覆した非晶質 SiC 繊維プリフォームについて、カーボン懸濁液を用いて泳動電圧 3V または 5V、泳動時間 1 時間の条件で EPD 法により炭素界面層を形成した。また、SiC の前駆体ポリマーであるポリカルボシランを用いたポリマー溶液含浸-熱分解法 (PIP 法) により繊維間隙への SiC マトリックス形成を行った。得られた複合材料から試験片を切り出し、3 点曲げ試験による曲げ強度及び破壊エネルギーの評価、SEM による破断面及び断面の微構造観察を行った。

(4) ナノインデントを用いた押し込み試験による1次元セラミックス基繊維強化複合材料の界面特性の評価

(3) の3点曲げ試験後の試験片 (a. Ppy 被覆なし EPD なし, b. Ppy 被覆あり EPD 3 V, c. Ppy 被覆あり EPD 5 V) を評価用試料とし、これらの試験片を樹脂に埋めた。この試験片を0.1~0.15mmの厚さとし、ナノインデントを用いて押し込み試験を行った。測定条件は最大荷重 700 mN、負荷速度 14 mN/s で行った。測定は各試料につき 10 点行った。

4. 研究成果

電気化学的アプローチによる高性能セラミックス基複合材料の界面層形成プロセスの開発について、得られた成果を以下に示す。

(1) Ppy 被覆した非晶質 SiC 繊維の抵抗値及び抵抗値から算出した抵抗率はそれぞれ 7.7~8.8 k Ω 及び 0.08~0.09 Ω cm であり、Ppy 被覆していない非晶質 SiC 繊維よりも導電性は大幅に向上した。また、得られた Ppy 被覆非晶質 SiC 繊維断面の SEM 観察の結果から、Ppy 被覆は均一に施されており、Ppy 膜厚はおよそ 0.2 μ m であった。

(2) 図1にEPD後の各繊維表面のSEM写真を示す。Ppy 被覆をしていない非晶質 SiC 繊維にEPDを行った繊維表面は、わずかにカーボン粒子が堆積しているものの、ほとんどの部分でカーボン粒子が堆積しておらず、十分な厚さの炭素界面層は形成できなかった。一方、Ppy 被覆した非晶質 SiC 繊維にEPDを行った繊維表面では、カーボン粒子が堆積している様子が確認でき、十分な炭素界面層が形成していることがわかった。以上の結果から、Ppy 被覆により非晶質 SiC 繊維表面に炭素界面層がEPD法により均一に形成することを明らかにした。

(3) 図2に室温での3点曲げ試験により得られた応力-クロスヘッド変位曲線を示す。Ppy 被覆していない非晶質 SiC 繊維を強化材とした複合材料 (A~C) の最大曲げ強度及び破壊エネルギーはそれぞれ 85~120 MPa 及び 110~220 J/m² であった。また、脆性的な破壊

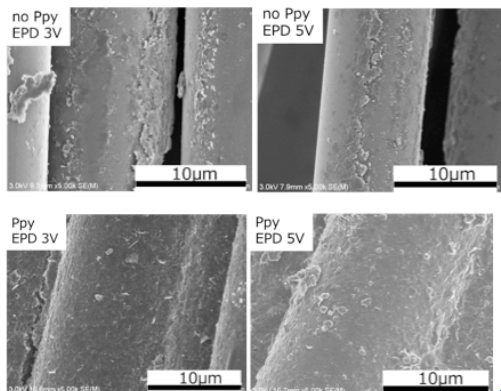


図1 EPD後の各繊維表面のSEM写真

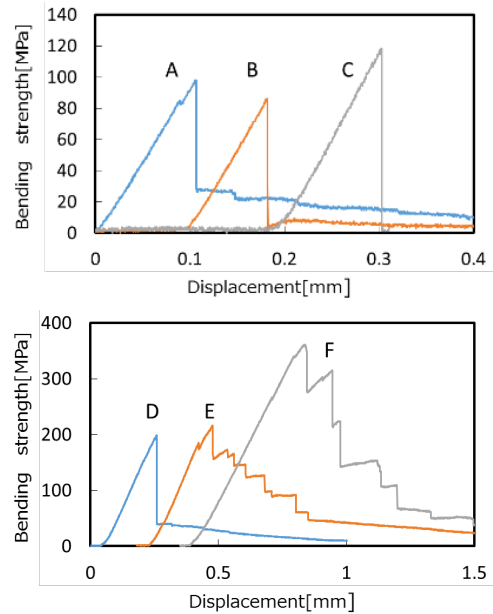


図2 各複合材料の応力-クロスヘッド変位曲線

- A : Ppy なし, EPD なし
- B : Ppy なし, EPD 3V
- C : Ppy なし, EPD 5V
- D : Ppy あり, EPD なし
- E : Ppy あり, EPD 3V
- F : Ppy あり, EPD 5V

挙動を示し、繊維引き抜けは見られなかった。一方、Ppy 被覆し、EPD法により炭素界面層を形成した非晶質 SiC 繊維を強化材とした複合材料 (E, F) の最大曲げ強度及び破壊エネルギーはそれぞれ 220~360 MPa 及び 2200~3400 J/m² であり極めて高い値を示した。また、擬塑性的な破壊挙動を示し、多くの繊維引き抜けが見られた。

(4) ナノインデントを用いた押し込み試験により得られた荷重-変位曲線は直線に近い緩やかな曲線になったが、傾きに変化が見られた。それぞれの曲線を直線近似し、その直線の傾きを算出したところ、(3)の複合材料 E 及び F の傾きは、A の傾きのおよそ半分の値となった。A は炭素界面層がなく、繊維とマトリックスとの結合が強固であるため繊維/マトリックス界面におけるせん断滑りが起こりにくい。一方、炭素界面層を有する E 及び F では、繊維/マトリックス界面におけるせん断滑りが起こりやすいことを示唆している。3点曲げ試験の結果と合わせて考察すると、E2 及び F2 は EPD 法により形成した炭素界面層により、界面剥離及び繊維引き抜けが生じやすく、擬塑性的な破壊挙動を示したと言える。

以上の結果から、低導電性セラミックス繊維表面に導電性ポリマーを被覆し、繊維表面に導電性を付与することで、EPD法による界面層の形成が可能であることを明らかにし、

EPD 法により優れた機械的特性を有するセラミックス基繊維強化複合材料の界面層形成プロセスを確立することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Yoshida, H. Akimoto, A. Yamauchi, T. Yano, M. Kotani, T. Ogasawara, "Interface Formation of Unidirectional SiC_f/SiC Composites by Electrophoretic Deposition Method," *Key Eng. Mater.*, **617**, 213-216 (2014). 査読有
- ② K. Yoshida, H. Akimoto, T. Yano, M. Kotani, T. Ogasawara, "Mechanical Properties of Unidirectional and Crossply SiC_f/SiC Composites Using SiC Fibers with Carbon Interphase Formed by Electrophoretic Deposition Process," *Progress in Nuclear Energy*, **82**, 148-152 (2015). 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① ○吉田克己, 服部裕斗, 山内紹裕, 矢野豊彦, 小谷政規, 小笠原俊夫, 「電気泳動堆積法による 1 次元 SiC_f/SiC 複合材料の窒化ホウ素界面層の形成」, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島, 2014 年 9 月 10 日, 2L23.
- ② ○吉田克己, 「SiC 系繊維強化 SiC 複合材料の新規作製プロセスの開発」, 第 3 回 PD-SiC's 研究会, 群馬, 2014 年 10 月 23 日.
- ③ ○吉田克己, 秋元浩幸, 矢野豊彦, 小谷政規, 小笠原俊夫, 「電気泳動堆積法による 1 次元 SiC 繊維強化 SiC 基複合材料のカーボン界面層の形成」, 無機マテリアル学会第 129 回学術講演会, 佐賀, 2014 年 11 月 21 日.
- ④ ○K. Yoshida, H. Akimoto, N. Mizuta, T. Yano, M. Kotani, T. Ogasawara, "Formation of Carbon and Boron Nitride Interphases for SiC_f/SiC Composites by Electrophoretic Deposition Method," The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 11), Jeju, Korea, August 31, 2015 (Invited).
- ⑤ ○K. Yoshida, T. Kikuhara, T. Yano, M. Kotani, T. Aoki, T. Ogasawara, "Carbon-Interphase Formation on Amorphous SiC Fibers in SiC_f/SiC Composites by Electrophoretic Deposition Process," 14th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE14), December 8, 2015, Kanazawa, Japan.
- ⑥ K. Yoshida, N. Mizuta, T. Yano, M. Kotani, ○T. Aoki, T. Ogasawara, "Formation of Boron Nitride Interphase on SiC Fibers for SiC_f/SiC Composites by Electrophoretic Deposition Method and Their Mechanical Properties," 40th International Conference on

Advanced Ceramics and Composites, January 28, 2016, Daytona Beach, Florida, USA.

- ⑦ ○K. Yoshida, N. Mizuta, T. Ajito, T. Yano, M. Kotani, T. Aoki, T. Ogasawara, "Effect of Carbon and Boron Nitride Interphases Formed by Electrophoretic Deposition Process on Mechanical Properties of SiC_f/SiC Composites," International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (EnCera 2016), Niigata, Japan, May 11, 2016 (Keynote).
- ⑧ ○菊原 哲, 吉田克己, 矢野豊彦, 小谷政規, 小笠原俊夫, 「電気泳動堆積法を用いた低導電性 SiC 繊維への界面層形成プロセス」, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山, 2015 年 9 月 17 日.
- ⑨ ○吉田克己, 菊原 哲, 矢野豊彦, 小谷政規, 小笠原俊夫, 「電気泳動堆積法による低導電性炭化ケイ素繊維への炭素界面層の形成」, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 佐賀, 2016 年 1 月 8 日.
- ⑩ ○水田直紀, 吉田克己, 矢野豊彦, 小谷政規, 青木卓哉, 小笠原俊夫, 「電気泳動堆積法により形成した窒化ホウ素界面層を有する SiC_f/SiC 複合材料の作製とその機械的性質」, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京, 2016 年 3 月 16 日.
- ⑪ ○K. Yoshida, T. Kikuhara, N. Mizuta, T. Ajito, T. Yano, M. Kotani, T. Aoki, T. Ogasawara, "Application of Electrophoretic Deposition for Interphase Formation on Polycrystalline and Amorphous SiC Fibers in SiC_f/SiC Composites," 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC9), Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT 2016), Toronto, Canada, June 28, 2016 (Invited).
- ⑫ ○吉田克己, 「電気化学プロセスを用いた SiC_f/SiC 複合材料の界面層形成プロセスの開発」, AIMS ワークショップ 2016, 仙台, 2016 年 8 月 5 日.
- ⑬ ○吉田克己, 秋元浩幸, 矢野豊彦, 小谷政規, 青木卓哉, 小笠原俊夫, 「繊維配向及び繊維含有率が EPD 法により形成した炭素界面層を有する SiC_f/SiC 複合材料の機械的特性に及ぼす影響」, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島, 2016 年 9 月 8 日.
- ⑭ ○味戸貴志, 吉田克己, 矢野豊彦, 「電気泳動堆積法により形成した炭素界面層を有する非晶質 SiC 繊維強化 SiC 基複合材料の作製とその機械的性質」, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 東京, 2017 年 3 月 17 日.
- ⑮ ○白田 稜, 吉田克己, 矢野豊彦, 「分散剤の異なる BN 懸濁液を用いた電気泳動堆積法による SiC 繊維への BN コーティング」, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 東京,

2017年3月17日.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：表面被覆無機繊維及びその製造方法、並びに複合材料

発明者：吉田克己、矢野豊彦、小谷政規、小笠原俊夫、青木卓哉

権利者：東京工業大学、宇宙航空研究開発機構

種類：特許

番号：特開 2016-156109

出願年月日：2015年2月25日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

○解説 (計2件)

① 吉田克己, 「セラミックス基長繊維強化複合材料の最新動向」, セラミックス, **50**[6], 469-473 (2015).

② 若井史博, 水野賢一, 吉田克己, 北岡 諭, 「エンジニアリングセラミックスの研究開発動向と将来展望」, セラミックス, **51**[12], 826-829 (2016).

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

矢野 豊彦 (YANO TOYOHICO)
東京工業大学・教授

青木 卓哉 (AOKI TAKUYA)
宇宙航空研究開発機構・主任研究員

小谷 政規 (KOTANI MASAKI)
宇宙航空研究開発機構・主任研究開発員

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)
物質・材料研究機構・グループリーダー