

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02450

研究課題名（和文）高強度マトリックスを有する酸化物系セラミックス基複合材料の開発

研究課題名（英文）Development of oxide composites with strong matrix

研究代表者

垣澤 英樹（KAKISAWA, Hideki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：30354137

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物セラミックス基複合材料（0x/0x）の多孔マトリックス（母相）を高強度化するため、過熱水蒸気雰囲気中で焼結を行う研究を行った。マトリックス原料となる微細アルミナ粉末を過熱水蒸気雰囲気中で焼結した材料は、原料粉末間の接点であるネック部が成長し粉末同士の結合が強化され、大気中で焼結した材料よりも高い強度を示した。強化繊維とマトリックスの固着を防ぐジルコニアコーティングの開発も行った。開発した技術を統合し、マトリックスを強化した0x/0xを作製することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過熱水蒸気雰囲気中で焼結を行い、高マトリックスのネック部のみを強化することで、マトリックスを緻密化せず（軽量なまま）に高強度化することに成功した。過熱水蒸気雰囲気下でのセラミックスの腐食現象を逆手にとり高強度化に利用し、その効果を実証した点に学術的な意義がある。0x/0xは航空機の燃費改善のため近年ジェットエンジンの排気部で実機適用が始まっている材料であり、今後も用途の拡大が期待されている。0x/0xの高強度化につながる本研究は低環境負荷を求める社会的要請にとっても大きな意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：Porous matrix of an oxide ceramic matrix composite was strengthened by sintering in superheated water vapor. A body of fine alumina particle which is the matrix material sintered in superheated water vapor showed higher strength than one sintered in air. It was attributed to the strong bonding between the particles by the enhanced neck growth in water vapor. Coating technique preventing the bonding of the matrix and reinforcing fiber was also developed. Using these techniques, 0x/0x with high matrix strength was successfully fabricated.

研究分野：複合材料工学

キーワード：酸化物セラミックス基複合材料 過熱水蒸気処理 ネック成長 高強度化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物系セラミックス基複合材料(Ox/Ox)は安価でジェットエンジンの燃焼ガス雰囲気下の耐環境性に優れ、民間用航空機エンジンへの適用が始まっている。しかし、Ox/Oxのマトリックスは、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やムライトのスラリ粉末と前駆体由来のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子がネック結合した多孔体で、強度、耐クリープ性が低く荷重負担が期待できない。本研究はマトリックスのネック強化による特性改善を狙いとし、ネックの成長機構および機械的性質への寄与を明らかにするとともに、複合材料として特性(損傷許容性)を発揮できるように、繊維とマトリックスの界面制御も含めた材料設計指針とそれを具現化するプロセスを示す。

過熱水蒸気下でのネック成長は、粒子の凸部表面の熱力学的平衡蒸気圧がネック部の凹部よりも高いため、凸部で蒸発した水酸化物(気相)が凹部で酸化物として再凝縮すること等により進行する。一方、さらに高温の水蒸気下では、水酸化物の蒸発が再凝縮よりも優勢となり減肉する。ネック成長による強化を効果的に行うためには、高温過熱水蒸気雰囲気での物質移動を把握し制御することが重要である。しかし、現実のネック成長は水蒸気雰囲気(温度、流速など)と原料(寸法、構造など)の条件が相互に影響を及ぼし合う複雑な現象であり、平衡状態の熱力学計算や過去の実験的報告を総合しても効果的な処理条件を得ることは難しい。

予備検討として、Al-Si-O系多孔体における500~900℃でのSiO<sub>2</sub>のネック成長現象をもとに、過熱水蒸気を利用したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスのネック成長の可能性を検証した。その結果、前駆体由来のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子が直径10nm(曲率r=5nm)程度のα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であれば、ネック成長温度を繊維の耐熱温度(1200℃)以下の約1000℃まで低下できる可能性があることがわかった。本研究では、スラリ粉末(数百nm)と前駆体由来の微粒子(~10nm)からなるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスにおけるネック成長機構を理論、実験両面から明らかにし、マトリックス高強度化のための指針を明らかにする。また、前駆体から生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子の構造は前駆体中のAlの配位数によって制御できることがわかっているため、このことを利用しα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子の生成を図り、過熱水蒸気下でのネック成長をさらに促進する。

マトリックスのネック部を強化する一方で、CMCの特長である損傷許容性を発現させるためには、マトリックスと繊維の界面の結合は弱く保っておく必要がある。また、水蒸気から繊維を保護することも必要である。破壊力学に基づいた予備検討の結果、界面破壊靱性が10J/m<sup>2</sup>を超えると繊維とマトリックスが一体化した破壊が生じると予想され、界面を制御する必要性が示唆された。応募者は通常のOx/Oxにおいて多孔質ZrO<sub>2</sub>を繊維表面にコーティングし、界面に剥離を導入できることを示したが、コーティングの多孔構造と界面破壊靱性や繊維保護機能の定量的な関係は不明である。過熱水蒸気処理中の界面結合抑制と繊維保護を両立する多層コーティング(界面コーティング)の設計、具現化が必要である。

### 2. 研究の目的

上記の背景を鑑み、以下の研究を行うこととした。

(1) 高温過熱水蒸気による物質移動促進効果をOx/Oxのマトリックス原料粒子間のネック成長に利用し、マトリックスの強化を図る。ネック成長機構を明らかにし、最適処理条件の指針を得る。

(2) 過熱水蒸気処理時の繊維/マトリックス界面の結合を抑制し、かつ、水蒸気から繊維を保護する多層界面コーティングを開発する。

(3) 上記の技術を取り入れた、高強度マトリックスを有するOx/Oxを実現する。

### 3. 研究の方法

(1) 高強度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックス形成技術の要素プロセス検討

マトリックス原料粉末としてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(純度99.99%、平均粒径0.15μm)を使用し、水蒸気雰囲気中および乾燥空気中で焼結を行い緻密化の過程を調べた。焼結はそれぞれの雰囲気中で800~1300℃で、焼結速度を1~10℃/minで変化させた。最高温度での保持時間を0~2hで変化させた。焼結後、密度測定とSEMによる微細組織の観察を行い、焼結条件との関係を調べた。マトリックス原料の前駆体としてはギ酸Al前駆体溶液と塩化アルミニウム5水酸化物(Al<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>5</sub>)の2種類を検討した。水蒸気雰囲気中と乾燥空気中で加熱を行い、分解過程をTG-DTA/MS、XRD、XPS、MAS-NMR、TEMを用いて検討した。

(2) 界面コーティングの開発:

界面制御コーティング材料の最初の候補として、多くの研究報告があるZrO<sub>2</sub>を選定した。コーティング方法として、繊維とコーティング原料の液中での表面電位差を利用した静電吸着複合

法を検討した。ポリアニオン (PSS) とポリカチオン (PDDA) の交互吸着により繊維表面をマイナスに帯電させた。pH = 3 程度に調整し表面をプラスにチャージさせた粒径 10-20nm の  $ZrO_2$  粒子を分散させた  $ZrO_2$  ゴール溶液を用意し、マイナスに帯電させた繊維を浸漬した。その後さらに PSS、PDDA の交互吸着を行い  $ZrO_2$  粒子を吸着させる工程を最大で 6 回繰り返した。

#### (3) 新規開発 Ox/Ox の複合化技術の開発

マトリックスの原料粉末として(1)で使用した  $\alpha-Al_2O_3$  粉末を純水と混合しスラリーを作製した。強化繊維織物(85% $Al_2O_3$  15% $SiO_2$ )を 4~5 枚積層しスラリーを真空含浸させた。真空含浸は FRP 製造でよく用いられる VaRTM 法を応用し、ガラス板上に織物を重ね樹脂フィルムとシーラントテープで密封し、密封領域を真空引きしながらスラリーを注入する方法により行った。含浸後、900 で空気中または水蒸気中で 2h 仮焼成を行った。仮焼結体に前駆体水溶液を真空下で含浸し、大気中または水蒸気雰囲気中で 900 で加熱し前駆体の熱分解 ( $Al_2O_3$  化)を行った。この工程を 2 回繰り返した後、1100 または 1200 で最終焼成を行い Ox/Ox を得た。Ox/Ox を微細組織の観察、三点曲げ試験、引張試験を行い、焼成温度や雰囲気による機械的性質の違いを検した。

## 4. 研究成果

### (1) 高強度 $Al_2O_3$ マトリックス形成技術の要素プロセス検討

焼結体の密度は空気中で焼結した材料の方が水蒸気中で焼結した材料よりも高かった。空気中での焼結では、焼結速度が速いほど目標温度達成時(保持時間 0h)での密度は低かったが、保持時間が長くなるにしたがって密度はほぼ一定の値に近づいた。水蒸気雰囲気での焼結では、空気中よりも密度が低くなった。また、焼結速度が速いほど高密度が得られるという通常の焼結とは逆の傾向がわずかではあるが認められた。さらに、2h 保持後の密度は一定に近づくのではなく、逆にこの焼結速度の影響が顕著になった。このことは、過熱水蒸気中では、昇温中にその後の緻密化を阻害する表面状態の変化が生じていることを示唆している。焼結体の組織を詳細に調べた結果、過熱水蒸気中では空気中よりも粒成長とネック成長が促進されていることがわかった。粒子間の距離を保ったままこれらの成長が進行したため、その後の緻密化が阻害されたと考えられた。

前駆体の熱分解挙動を調べた結果、ギ酸 Al 前駆体溶液は雰囲気に関係なく 300 程度で有機成分が分解し、 $O_2$  雰囲気の方が  $\alpha$  相化しやすい(酸素 1150、水蒸気 1200)ことを確認した。一方、 $Al_2Cl(OH)_5$  は水蒸気中の方が空気中より低温で分解(空気中では 830 まで分解続く)していた。Cl は HCl ガスとして脱離していると考えられた。 $\alpha$  相化は水蒸気中の方が促進されることがわかった(水蒸気 1000、大気中 1050)。 $Al_2Cl(OH)_5$  の方が  $\alpha-Al_2O_3$  が形成される温度が低いことから、以後の研究は前駆体として  $Al_2Cl(OH)_5$  を用いることを決定した。 $Al_2Cl(OH)_5$  の分解挙動をさらに調べ、空気中では低温から  $\alpha$  相が生成するがその後の  $\alpha$  相への相転移は抑制されることがわかった。一方、過熱水蒸気中では低温では  $\gamma$  相のみで、850 で初めて  $\alpha$  相が生成した。その後急速に相転移が進み、1000 で  $\alpha$  相のみに変化した。

### (2) 界面コーティングの開発

酸性溶液中では  $ZrO_2$  粒子表面はプラスに帯電しているため、繊維表面に  $ZrO_2$  粒子をすき間なく均一に吸着させることができた。吸着作業を繰り返すことにより、厚さの異なる  $ZrO_2$  コーティングを得ることができることがわかった。 $ZrO_2$  コーティングを施工した繊維バンドルにマトリックス原料を含浸させ焼結したミニコンポジットの引張試験の結果、1200 で焼結したミニコンポジットは  $ZrO_2$  コーティングの有無にかかわらず大幅な強度低下が見られた。前駆体が  $ZrO_2$  コーティングも浸透してしまい界面を固着させていると考えられた。CMC 化する際の焼結温度は 1100 とすることを決定した。(1)の結果をもとに室温 ~ 450、450 ~ 900、900 ~ 1100 で雰囲気を乾燥空気または過熱水蒸気に切り替え、様々な雰囲気の設定で焼結を行った。900 まで乾燥空気、900 で水蒸気に切り替えた材料が最も高強度を示した。

### (3) 新規開発 Ox/Ox の複合化技術の開発

VaRTM 法を応用した真空含浸プロセスにより、織物の繊維束内まで原料の粉末スラリーと前駆体が充填された材料が得られた。空気中で 1100、0.5h 焼結した材料の引張強度は 180MPa を超え、先行する米独と同等以上の値が得られた。従来より高濃度で高  $Al_2O_3$  収率(23%)の是駆体を用いることにより、従来(4-5回)より少ない含浸回数(2回)で強度が得られることがわかった。水蒸気中で同一条件で焼結したものはさらに強度が増加し、240MPa に達した。ただし、これらの材料は層間強度が弱く、繊維の破断に先立ち織物間のマトリックスに剥離が生じていた。三点曲げ試験でも織物間に空隙が多い場合や焼結温度が低い場合は織物間で剥離が生じ、繊維の破断前に層間でせん断破壊した。含浸方法を最適化し層間の気孔を減少させることで、層間剥離を回避し引張負荷面で繊維の破断を伴う破壊が生じるようになった。1100 で最終焼結を行った材料は 270MPa 以上の曲げ強度(スパン 20mm)を示した。

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 Ishioka Yu, Kakisawa Hideki, Shimoda Kazuya, Arai Yutaro, Inoue Ryo, Wada Masashi, Kitaoka Satoshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Fabrication, microstructure, and mechanical properties of all-oxide ceramic matrix composites using high-yield precursors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 7767 ~ 7777
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10853-022-07144-5	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 和田 匡史・北岡 諭・下田 一哉・垣澤 英樹
2. 発表標題 AI2O3前駆体の分解・相転移挙動に及ぼす過熱水蒸気の影響
3. 学会等名 公益社団法人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

1. 発表者名 垣澤 英樹・石岡 悠・下田 一哉・和田 匡史・北岡 諭・井上 遼
2. 発表標題 多孔酸化物セラミックス基複合材料の破壊機構とマクロ変形挙動の評価
3. 学会等名 公益社団法人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

1. 発表者名 石岡 悠・垣澤 英樹・井上 遼・下田 一哉・和田 匡史・北岡 諭
2. 発表標題 高濃度前駆体を使用した酸化物セラミックス基複合材料の機械的性質の評価
3. 学会等名 公益社団法人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

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 - アルミナの製造方法	発明者 和田匡史、北岡諭、 垣澤英樹、下田一哉	権利者 物質・材料研究 機構、ファイン セラミックセン
産業財産権の種類、番号 特許、2021-179199	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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	和田 匡史  (WADA Masashi)  (30426506)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局 等・上級研究員   (83906)	
研究 分担者	下田 一哉  (SHIMODA Kazuya)  (40512033)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・ 主任研究員   (82108)	

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