

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760560

研究課題名(和文) 高強度・高韌性型 SiC 繊維強化多孔質 SiC マトリックス複合材料の開発と耐酸化性能

研究課題名(英文) Development and oxidation resistance of continuous SiC fiber-reinforced porous SiC matrix (SiC/porous SiC) composites with high strength and ductility

研究代表者

下田 一哉 (SHIMODA, KAZUYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・その他部局等・研究員

研究者番号：40512033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000 円、(間接経費) 1,020,000 円

研究成果の概要(和文)：耐酸化性・耐食性をバランスよく1000 以上の耐用温度を備える超過酷環境用高温材料の開発を目的に、新たな材料設計コンセプト(SiC繊維強化多孔質SiCマトリックス(SiC/ポーラスSiC))を考案した。本研究により、繊維/マトリックスC界面を施すことなく高強度のみならず高韌性をも有する革新的な高擬延性型炭化ケイ素(SiC)基複合材料の開発に成功するとともに、破壊メカニズムを組織学的に詳細に提示し1100 まで高温酸化雰囲気において強度特性の劣化しない(経験しない)ことを実証した。また、幅広い応用の為低コストで提供する新たなプロセス開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：New material concept of continuous SiC fiber-reinforced porous SiC matrix (SiC/porous SiC) composites has been invented for the development of ultra-high temperature materials with high oxidation/corrosion resistance and excellent high-temperature strength over 1000 C. In this study, innovative SiC-based composites without any interface between fiber and matrix like carbon have been successfully developed. The composites showed pseudo-ductile behavior and complicated fracture behavior due to enhanced debonding at fiber/matrix interface and frictional stress at the debonded fiber/matrix interface. The porous SiC composites were exposed at elevated temperature up to 1100 C in air. No apparent degradation of flexural strength was observed compared to that of the as-received material. Another fabrication route have been proposed from the view point of the reduced production cost and demonstrated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料物性

キーワード：炭化ケイ素 セラミックス基複合材料 ポーラス 耐酸化性 耐水蒸気耐性

1. 研究開始当初の背景

(1) 高温材料としてセラミックス繊維強化セラミックス材料(CFCCs)を考えた場合、C繊維強化Cマトリックス複合材料(C_f/C)、SiC繊維強化SiCマトリックス複合材料(C_f/SiC)、SiC繊維強化SiCマトリックス複合材料(SiC_f/SiC)が開発されているが、C繊維を用いる材料は500以上の酸化環境下では酸化し、強度特性が劣化してしまう。 SiC_f/SiC に関しても、擬延性破壊を誘発する繊維/マトリックス界面は相対的に弱いCを用いる為、従来の SiC_f/SiC では同様に酸化し、強度特性が劣化してしまう。そのため、1000以上の耐熱性と如何なる酸化雰囲気においても強度特性の劣化しない(経験しない)、超過酷環境用高温材料としてのCFCCsの研究・開発が強く期待されている。

(2) SiC_f/SiC をはじめとする同種の繊維とマトリックスを有する複合材料において、靱性を高める技術として一般的には繊維/マトリックスC界面を施すが、必要な繊維/マトリックスC界面は化学的蒸着法(CVD)等による形成が必要で工業的な観点では歩留まりと高コストが大きな問題となっており SiC_f/SiC 複合材料の幅広い応用を阻害している。そのため、繊維/マトリックスC界面を施さない、新しいCFCCsの材料設計概念が望まれている。

(3) 上記(1)(2)の理由の為、当グループでは、繊維/マトリックスC界面を施さず、脆性的破壊挙動を示す多孔質SiCセラミックスをSiC連続繊維で強化することにより、高強度及び高靱性を兼備したSiC連続繊維強化SiCマトリックス(SiC_f /ポラスSiC)の開発に、マトリックスの多孔質構造もSiCにC含めた状態で強化なSiCを形成後、700程度の大气雰囲気下で脱炭処理を行うことで成功した。しかし、従来の SiC/SiC 複合材料と異なる靱性のメカニズムは不明瞭で未だ解明されていない、また耐酸化性の実証も必要不可欠である。

(4) 開発した SiC_f /ポラスSiC複合材超は、作製温度が1800以上必要な液相焼結(LPS)プロセスを用いるため、用いることの出来るSiC繊維は耐熱性の観点から高結晶性繊維となり非常に高価である。広範囲な応用には、原料コストの削減は非常に重要であり、安価なSiC繊維を用いる1500以下で作製可能な新たなプロセスが必須となる。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、無冷却で1000以上の高温酸化雰囲気での応用を目指し、C界面を施すことなく高強度のみならず高靱性をも有する革新的な高擬延性型 SiC_f/SiC 複合材料を新規材料設計コンセプト(SiC繊維強化多孔質SiCマトリックス(SiC_f /ポラスSiC))

を利用して実証することを主目的とし、低コストで提供する新たなプロセス開発も試みた。

(2) 具体的には、開発したLPS型 SiC_f /ポラスSiC複合材料の破壊挙動を組織学的に理解し、従来の SiC/SiC 複合材料と異なる靱性のメカニズムの解明を行うこと。

(3) また、開発したLPS型 SiC_f /ポラスSiC複合材料を高温酸化雰囲気下で暴露し強度特性を把握することで、1000を超える高温域までの耐熱性/酸化性と高温強度の両面における性能を実証すること。また、環境効果として高温水蒸気耐性も明らかにすること。

(4) C界面を施すことなく高強度のみならず高靱性をも有する革新的な高擬延性型 SiC_f/SiC 複合材料を低コストで提供するため、安価な結晶性の高くないSiC繊維を用いる1500以下で作製可能な新たなプロセス開発を行うこと。

3. 研究の方法

(1) 原料として、1800まで強度劣化しない高結晶性SiC繊維である宇部興産製Tyranno™-SA3(TySA3)を強化材として、焼結助剤を微量(6wt%)含んだNanomakers(仏)製SiCナノ粉末(純度:99%、平均粒径:30nm)と高純度化学社製C粉末(純度:99%、平均粒径:5 μ m)からなる混合物を繊維に塗布することでプリプレグシートを準備した。準備したプリプレグシートは一方向に積層させ、1800以上の温度で最大荷重10MPaを加圧することでC相をマトリックスに含む SiC_f/SiC 複合材料を作製した。作製した複合材料を700程度の大气雰囲気下で脱炭処理を行うことでLPS型 SiC_f /ポラスSiC複合材料を作製した。作製したLPS型 SiC_f /ポラスSiC複合材料は3点曲げ強度試験と破面観察を行うことで組織学的観点から靱性メカニズムの解明を行った。3点曲げ試験ではサイズ1 \times 3 \times 24mm、スパン長さ18mmの試験片を用いてクロスヘッドスピード0.1mm/min、室温で実施した。

(2) 上記(1)で作製したLPS型 SiC_f /ポラスSiC複合材料及びマトリックス/繊維C界面を施した従来法(化学的気相含浸(CVI)法・(ナノ含浸遷移共晶)NITE)法)で作製された SiC_f/SiC 複合材料を、昇温速度10/min、大気中800、1000、1100、保持時間1、10、100時間で暴露試験を行い、質量変化、XRDによる構造変化、FE-SEMによる組織変化、3点曲げ強度試験による強度健全性を調査した。耐酸化メカニズム解明の為、全ての複合材料と強化材であるTySA3を室温から1200まで昇温速度10/min、大气雰囲気下で、TG-DTAを実施した。更に、作製したLPS型

SiC_f/ポラス SiC 複合材料と NITE 複合材料は、室温から 1100 まで昇温速度 10 /min、80%H₂O-20%Ar の水蒸気雰囲気下で TG-DTA を実施した。

(3) 結晶性の高くない SiC 繊維として、Tyranno™-ZMI を採用し、C、Si、SiC 粉末からなる混合物を繊維に塗布することでプリプレグシートを準備した。準備したプリプレグシートは一方向に積層させ、Si 粉末が溶融しうる 1500 以下の温度で焼結を行う反応焼結 (RS) 法によって C 相をマトリックスに含む SiC_f/SiC 複合材料を作製した。作製した複合材料を 700 程度の大気雰囲気下で脱炭処理を行うことで RS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料を作製した。C 相源として、C 粉末の他にプリプレグシートのハンドリング改善が見込めるフェノール樹脂も試みた。作製した RS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料も室温時と 1100 10 時間保持の大気暴露後の 3 点曲げ強度試験によって強度特性の健全性を調査された。また、室温時における破面観察を行うことで組織学的観点から靱性メカニズムの解明を行った。

4. 研究成果

(1) 繊維体積率を 60vol% に制御し、マトリックス気孔率を 30-50% に変化させた予備実験から、LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の破壊挙動を脆性から擬延性に变化させるには 50% 以上のマトリックス気孔率が必要であることが明らかになった。FE-SEM を用いた微細組織観察から、50% マトリックス気孔率を持つ SiC_f/ポラス SiC 複合材料は、高温高圧の作製環境下でも繊維本来の形状を維持しつつ、マトリックスには結晶性の高い SiC ナノ粉末由来の SiC 相と C 粉末由来の開気孔からなることが分かる (図 1)。3 点曲げ試験の破壊挙動から、LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料は、マトリックス気孔率約 50% の比較的高い気孔率にも関わらず、約 300MPa の最大曲げ応力値を持ち、モノリス材のような脆性破壊を示さず、擬延性的な破壊挙動を示した (図 2)。また、3 点曲げ試験後の側面観察から、LPS 型の SiC/ポラス SiC 複合材料は、引張面で亀裂が発生し、マトリックスで亀裂の小さな偏向・分岐し、マトリックス/繊維束界面近傍で亀裂の大きな偏向が起こり、界面に沿った亀裂進展 (界面剥離) を繰り返す、脆性破壊とは全く異なりまた従来の SiC_f/SiC と異なる複雑な破壊挙動を示すことが明らかになった (図 3)。

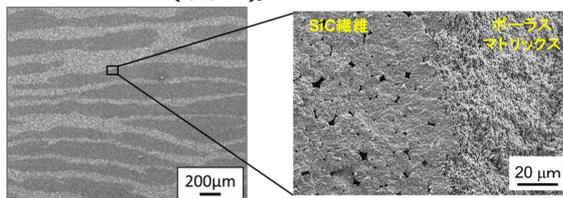


図 1. FE-SEM による LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の微細組織

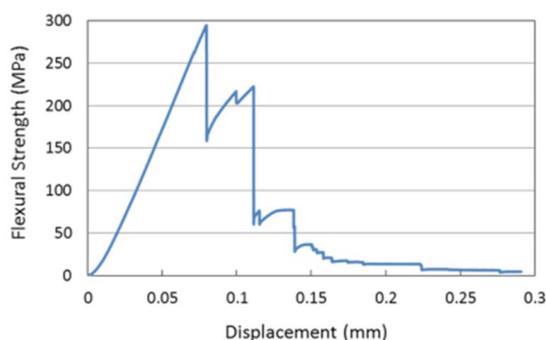


図 2. LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の 3 点曲げ試験破壊挙動

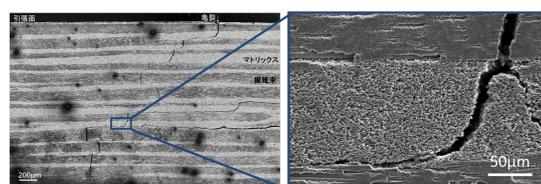


図 3. FE-SEM による 3 点曲げ試験後の側面における亀裂進展観察

(2) 大気雰囲気下での TG 結果 (図 4) から、従来 SiC_f/SiC 複合材料 (CVI 材と NITE 材) が 300 付近から質量減少が始まり、600 ~ 1000 の温度域で急激な質量減少を経験するのに対し、開発した LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 材はともに 700 付近から若干の質量減少を示した。全ての複合材料で 1000 付近からは質量増加を示した。従来 SiC/SiC 複合材料 (CVI 材と NITE 材) の質量減少値は、C 界面相厚さと強化繊維である TySA3 の質量減少値と繊維体積率から算出した値と同等であり、この急激な質量減少は主に C 界面相起因であることが明らかになった。また、開発した LPS 型 SiC/ポラス SiC 材の TG 挙動は強化繊維である TySA3 と同様であり、質量減少値は TySA3 の質量減少値と繊維体積率から算出した値と同等であり、700 付近からの質量減少は TySA3 繊維由来であることを示唆した。また、1000 付近からの質量増加は、XRD 分析によって SiO₂ 相のブロードなピークが見え始めることから SiC における保護酸化 (SiC+3/2O₂ = SiO₂ + CO) に起因するものと考えられる。

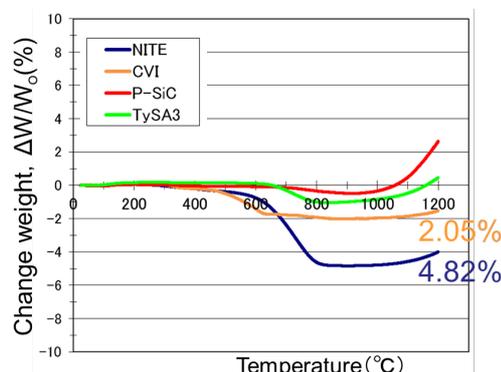


図 4. 大気雰囲気下での TG 結果

(3) 室温時、800 と 1100 10 時間大気暴露後の 3 点曲げ試験の結果から、従来 SiC_f/SiC 複合材料 (CVI 材と NITE 材) は、800 の急激な質量減少域では最大曲げ強度値の大きな劣化 (CVI 材: 約 43% 減、NITE 材: 約 74% 減) と最大強度以降のなだらかな破壊挙動を経験し、1100 の質量増加域では 800 からの若干の最大曲げ強度値の回復はあるものの脆性的な破壊挙動に近づいていた (図 5)。一方、LPS 型 SiC_f/ポラス材では、1100 まで最大曲げ強度値と破壊挙動は室温時と同程度を維持し、強度特性の健全性を確認した (図 6)。1100 10 時間大気暴露後の FE-SEM 観察から、試験片表面部から中心部まで繊維/マトリックス C 界面相の完全消失と酸化物界面相形成が顕著であった NITE 材に対し、表面部のみ完全消失と酸化物界面相形成で中心部では C 界面相が確認出来た為、1100 における CVI 材と NITE 材の強度値・破壊挙動の差異が生じたものと考えられる。

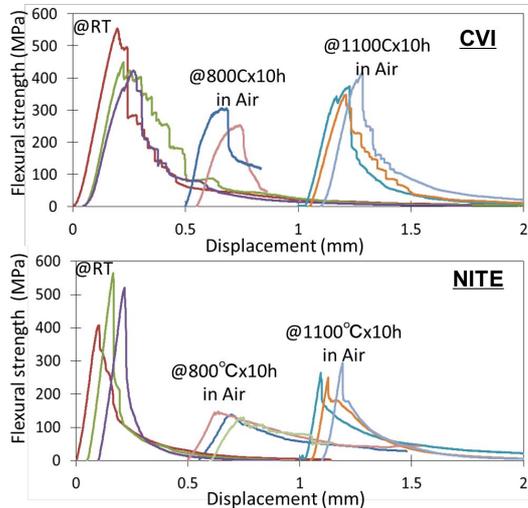


図 5 従来 SiC_f/SiC 複合材料の大気暴露後の 3 点曲げ試験破壊挙動

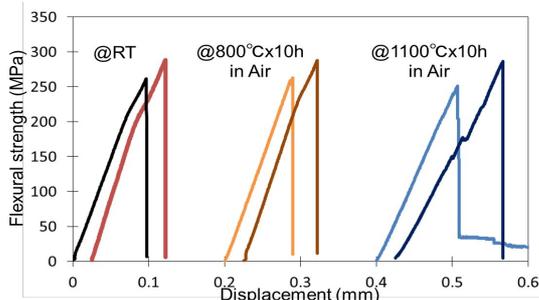


図 6 LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の大気暴露後の 3 点曲げ試験破壊挙動

(4) LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の 800、1000、1100 における大気暴露後の質量増加から次の式 (SiC の酸化速度: $w = kpt$, w : 単位時間単位面積当たりの質量増加, k : 速度定数, t : 時間) を用いて酸化速度を計算し、見かけの活性化エネルギーを算出するためにアレニウスプロット (アレニウス式: $k = A \exp(-E_a/RT)$, E_a : 活性

化エネルギー, A : 頻度因子, R : 気体定数, T : 絶対温度) を行った (図 7)。マトリックス部の影響をより把握し易くする為、強化繊維である TySA3 も同様の計算を行い、見かけの活性化エネルギーを算出した結果、TySA3 は約 127 kJ/mol で、LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料は約 203 kJ/mol あり、酸化速度は主にマトリックスに依存していることが明らかになった。

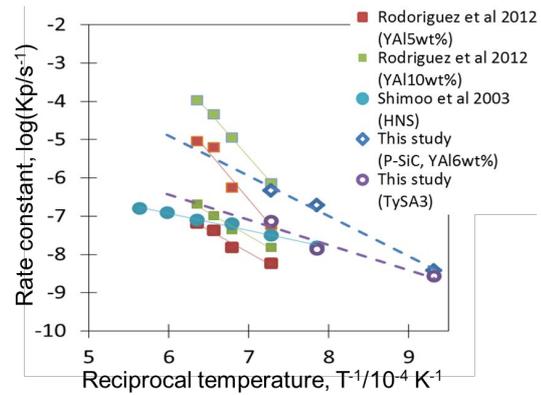


図 7. LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料と TySA3 の大気暴露によるアレニウスプロット

(5) 80% H₂O-20% Ar の水蒸気雰囲気下での TG 結果から、金属系耐熱材料の代表であるステンレス鋼 (SUS304) と Ni 合金 (Hastelloy C276) と比較し、SiC_f/SiC 複合材料は 1 桁から 2 桁程質量増加が少なく、優れた高温水蒸気耐性を持っていることが分かる (図 8)。特に、LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料は大気暴露の TG 挙動とほぼ同様であり、SiC の持つ優れた高温水蒸気耐性を享受しているものと考えられる。本研究では強度特性への影響まで調べてはいないが、LPS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の 1100 高温水蒸気試験後の XRD 結果から、1100 大気暴露後のピークと同定であり、強度劣化の要因は想定できなかった。NITE 材における 950 付近からの質量減少の原因 (メカニズム) は、強度特性調査とともに組織学的解明が今後の課題として抽出した。

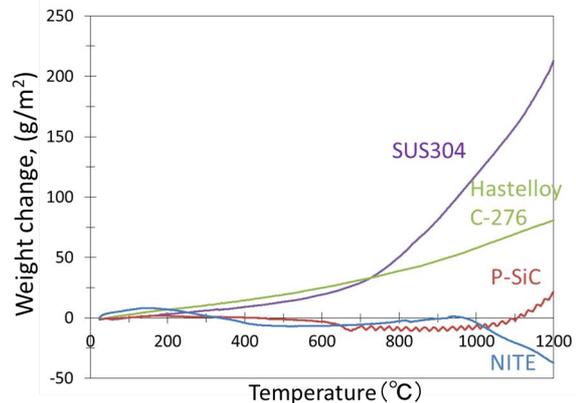


図 8. 80% H₂O-20% Ar 水蒸気雰囲気下での TG 結果

(6) 結晶性の高くない安価な SiC 繊維を用いて RS 型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料として、マトリックスにおける気孔源となる C 相を余剰に形成させるため Si 粉末:C 粉末=40:60、Si 粉末:C 粉末=50:50+フェノール樹脂、Si 粉末:C 粉末=50:50+フェノール樹脂+SiC サブミクロン粉末、の3種類を作製した。プリプレグシート作製上のハンドリングは、バインダーとしての役割を果たすフェノール樹脂(カーボン前駆体)によって大きく改善し、3点曲げ最大強度値も1.5倍近く向上し~120MPaであった(図9)。さらに、SiC サブミクロン粉末を混入することで繊維とマトリックスの密着性が大きく向上し、SiC サブミクロン粉末を加えないの複合材料では比較的弱い層間結合により層間剥離が多数見られたが、SiC サブミクロン粉末を加えたの複合材料では、脱炭後でも層間結合が強められたため層間剥離を阻害し、曲げ弾性率の著しい向上とともに3点曲げ最大強度値が上昇したものと考えられる(図10(a)(b))。また、1100℃10時間保持大気暴露後の3点曲げ強度試験でもの複合材料は、LPS型同様、最大曲げ強度値と破壊挙動は室温時と同程度を維持し、強度特性の健全性を確認した(図11)。

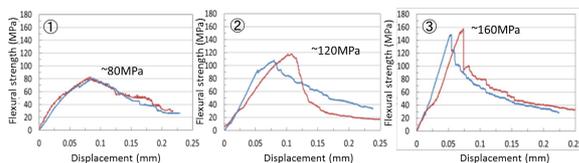


図9. RS型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料の3点曲げ試験破壊挙動: Si 粉末:C 粉末=40:60、Si 粉末:C 粉末=50:50+フェノール樹脂、Si 粉末:C 粉末=50:50+フェノール樹脂+SiC サブミクロン粉末

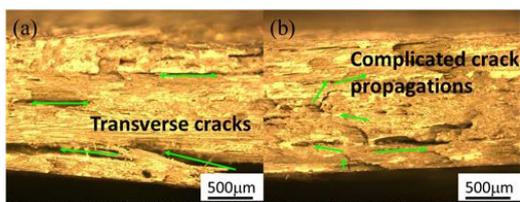


図10. 3点曲げ試験後の側面における亀裂進展挙動:(a) 複合材料、(b) 複合材料

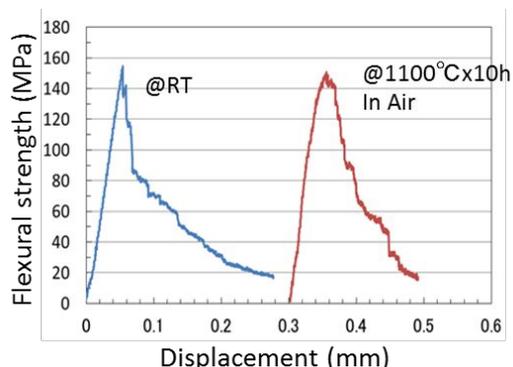


図11. RS型 SiC_f/ポラス SiC 複合材料()の大気暴露後の3点曲げ試験破壊挙動

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)

[学会発表](計10件)

K. Shimoda, T. Hinoki, H. Murakami, "Progresses of SiC-Based Composites Materials in High Temperature Air or Steam Environments," The International Conference on Energy Materials (ICEM-2014), Sathyabama University, Chennai, India, 2014/7/28-30. (Invited)

K. Shimoda, T. Hinoki, H. Murakami, "Oxidation Resistance of SiC-Based Composite Materials against High Temperature in Air and Steam Environments," International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion 2014 (ISHOC-2014), Hakodate, Hokkaido, Japan, 2014/6/23-27.

T. Hinoki, S. Maeta, M. Lee, K. Shimoda, "Porous Silicon Carbide Composites Development by Various Fabrication Methods," The 38th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Daytona Beach, Florida, USA, 2014/1/26-31.

K. Shimoda, T. Hinoki, H. Murakami, "High Oxidation Resistance SiC Fiber-Reinforced Composites without Fiber/Matrix Interphase," 1st International Materials, Industrial, and Manufacturing Engineering Conference (MIMEC 2013), Johor Bahru, Malaysia, 2013/11/4-6.

K. Shimoda, S. Maeta, T. Hinoki, "Development and Characterization of SiC Fiber-Reinforced Porous SiC Matrix Composites," 13th International Conference of the European Ceramic Society, Limoges, France, 2013/6/23-27. (invited)

T. Hinoki, K. Shimoda, S. Maeta, N. Konishi, K. Toyoshima, T. Kawahara, A. Sato, "Mechanical Properties of Porous Silicon Carbide Composites Following Exposure at Elevated Temperature in Air," The 37th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Daytona Beach, Florida, USA, 2013/1/27-2/1.

K. Shimoda, T. Hinoki, S. Maeta, "Oxidation Resistance of SiC Ceramic Fiber-Reinforced Composites," The 51th Symposium on Basic Science of Ceramics, Sendai, Japan, 2013/1/9-10.

T. Hinoki, K. Shimoda, "Silicon Carbide Composites without Fiber/Matrix Interphase," Numat 2012: The Nuclear Material Conference, Osaka, Japan, 2012/10/22-25.

下田一哉、豊島和沖、檜木達也、前田晋、
「繊維強化型ポーラス SiC 複合材料の耐酸化
性」、日本セラミックス協会 2012 年季シンポ
ジウム、名古屋大学、2012/9/19-21.

T. Hinoki, K. Shimoda, "Porous Silicon
Carbide Composites for LWR Cladding,"
2012 American Nuclear Society (ANS) Annual
Meeting, Chicago, IL, USA, 2012/6/24-28.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：セラミックス微粒子分散液の製造方法

発明者：下田一哉、檜木達也

権利者：国立大学法人京都大学

種類：国際出願

番号：PCT/JP2013/55691

出願年月日：2013/3/1

国内外の別：国際

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下田 一哉 (SHIMODA KAZUYA)

独立行政法人 物質・材料研究機構・

先進高温材料ユニット・高温表面キネティク

スグループ・研究員

研究者番号：40512033

(2) 研究分担者

なし。

(3) 連携研究者

なし。