

A13 Al₂O₃/Al₂O₃ 繊維束複合材料の作製と力学特性評価

山本祥平 (東理大・院), 後藤健 (JAXA), 向後保雄 (東理大), 井上遼 (東理大)

Yamamoto Shohei (Tokyo University of Science), Goto Ken (JAXA), Kogo Yasuo (Tokyo University of Science), Inoue Ryo (Tokyo University of Science)

1. 緒言

近年、航空機エンジンの軽量化や高温部分の耐腐食性能の向上に向けてセラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composites : CMC) の適用が期待されている。中でも繊維とマトリックスを酸化物で構成した酸化物セラミックス複合材料である Al₂O₃ 繊維強化 Al₂O₃ 複合材料 (Al₂O₃/ Al₂O₃) は高比強度、低密度、高温での化学的安定性、低価格という面からシュラウドや排気ノズルへの利用に期待が持たれている。セラミックス繊維をセラミックスマトリックスで固めることで作られる CMC は、セラミックス単体にはない靱性を有している。セラミックス単体にはない靱性を発現するために、マトリックス中に発生する亀裂を直接繊維に伝達しないよう亀裂を偏向することが求められる。繊維-マトリックスの接着力を制御することで亀裂の偏向を可能にし、Fig.1 に示す CMC の亀裂偏向の機能を発現する^[1]。Al₂O₃/ Al₂O₃ では多孔質マトリックスや ZrO₂ による繊維コーティング、モナザイトによる繊維コーティングを導入することによる繊維-マトリックスの接着を弱める研究がなされている。Al₂O₃/ Al₂O₃ では多孔質マトリックスを用いることが一般的である。Fig.2 に先行研究で示される典型的な多孔質マトリックス Al₂O₃/ Al₂O₃ の 引張における応力ひずみ線図を示す^[1]。0°/90° 材の破断ひずみは 0.22% であり、Fig.2 で使用される 3M 社製 Nextel610 の破断ひずみは 0.76% である^[2]。複合材料にすることで繊維が許容できるひずみの 30% 程度で破断に至るため、複合材料中での繊維の機能発現にはまだ向上の余地があると考えられる。

本研究では、1 本の Al₂O₃ 繊維からなる Al₂O₃/Al₂O₃ 繊維束複合材料の作製と Al₂O₃/Al₂O₃ 複合材料の力学特性向上の方法を調査することを目的とした。良好な界面材として知られる C コーティングによる繊維-マトリックスの接着力変化による複合材料の強度の変化と、Dry Bundle 強度と複合材料の強度の比較を行った。

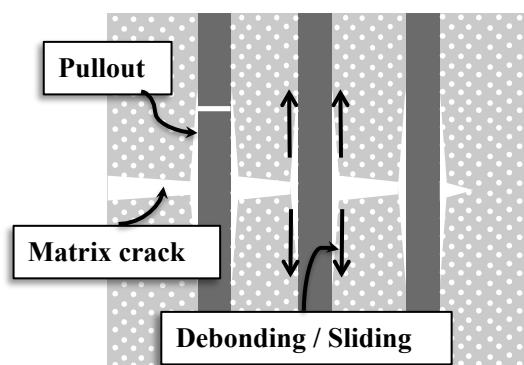


Fig.1 Microstructural concepts for enabling crack deflection in CMC.^[1]

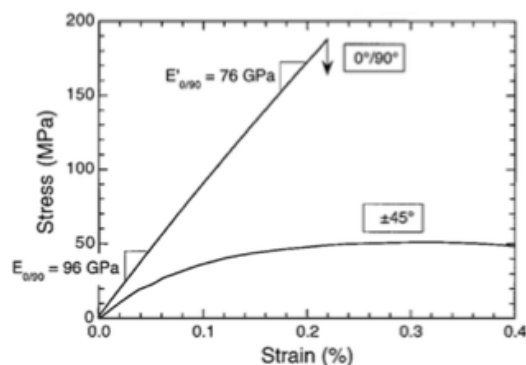


Fig. 2 Typical tensile properties of porous-matrix CFCCs^[1]

2.実験方法

2.1 Al₂O₃ 繊維

本研究で使用した Al₂O₃ 繊維はニチビ社製のニチビアルフ R-350FK-D510 を使用した。公称繊維径 20μm、繊維束本数 350 本の繊維束を使用した。また、エタノールで 1vol% に希釈したフェノール樹脂（住友ベークライト(株)、PR-9840）に対して 5wt% のカーボンブラック（(株)三菱ケミカル、#80）を分散したスラリーを用いて、Al₂O₃ 繊維表面に C コーティングを作製した。

2.2 マトリックスの作製

マトリックスは、バインダーを兼ねた分散液と Al₂O₃ 粒子（住友化学高純度アルミナ AKP-50）、カーボンブラック（(株)三菱ケミカル、#80）を混合した前駆体を焼成して作製した。分散液は Sol-Gel 法 (Yoldas 法^{[3][4]}) を用い、蒸留水、アルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業 >98.0%）、酢酸（関東化学 99.7%）を mol 比 100:1:0.15 で混合して作製した。Table.1 に示す割合に従って分散液、Al₂O₃ 粒子、カーボンブラックを分散し、カーボンブラックは 900°C の空気雰囲気 で除去することで多孔質マトリックスとした。Sol-Gel 法では焼成後に Al₂O₃ となることが知られているので、XRD 測定を用いて最安定相の α - Al₂O₃ が得られる焼成条件を特定した。

2.3 繊維束複合材料の作製

Fig.3 に繊維束複合材料の作製方法を示す。2.2 で作製したマトリックス前駆体スラリー中に 2.1 の Al₂O₃ 繊維を浸漬し真空環境に 10 分間静置して含浸した。その後、スラリーから繊維束を取り出し直径 0.8mm の穴を有するダイスに 4mm/sec の速

度で通過することで過剰分を除去した。90°C で 6 時間以上乾燥後、1150°C で焼成することで繊維束複合材料とした。作製した複合材料について（1）（2）式を用いて繊維体積含有率と複合材料の空隙率を算出した。

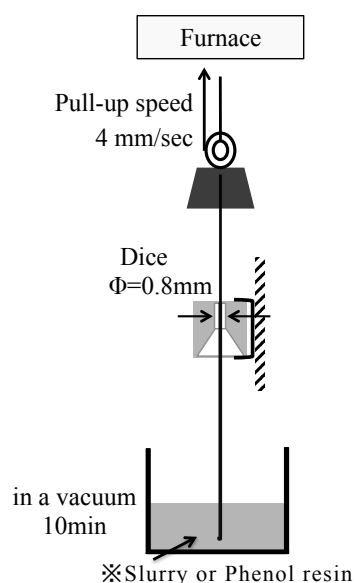


Fig.3 Process of fiber bundle composites

Table.1 Mixing ratio

Composite porosity	Dispersion	α -Al ₂ O ₃ particles	Carbon black
19%porous	48%	52%	0%
*26%porous	58%	42%	0%
35%porous	72%	26%	2%
40%porous	95%	0%	5%

*: 気孔率の基準(先行研究による気孔率の最適値25%に近いものを作製)

$$V_f = \frac{nA_f}{A_c} \quad (1)$$

$$P = \frac{W_{ideal} - W_{actual}}{W_{ideal}} \quad (2)$$

ここで、(1)式について A_f は繊維 1 本の断面積、 n は繊維本数、 A_c は複合材料の断面積を示し、(2)式について W_{ideal} は完全に密な状態の複合材料の重量、 W_{actual} は実測重量を示す。

また、繊維強度を取得する試料として、Fig.3 に示す方法と同様に繊維束 FRP を作製した。

2.4 繊維束複合材料の引張試験

繊維束 FRP と Al₂O₃/Al₂O₃ 繊維束複合材料の引張試験を行なった。Fig.4 に示す試験片を引張試験に用い、試験速度は 0.1mm/min、変位取得はターゲットマーカ(ゲージ長 30mm)を使った非接触の変位計を用いた。

FRP の引張試験では、RT、1000、1100、1150、1200、1300℃の熱処理を施した繊維を使用した FRP で実施した。引張試験で得られる結果を (3) 式に適用して繊維の強度 σ_f を取得した。

$$\sigma_f = \frac{P_{exp}}{nA_f} \quad (3)$$

ここで、 P_{exp} は破断荷重、 A_f は繊維 1 本の断面積、 n は繊維本数を示す。

Al₂O₃/Al₂O₃ 繊維束複合材料の引張試験では (4) 式、(5) 式を用いて複合材料の強度 σ_c と繊維強度発現率 Y を取得した。

$$\sigma_c = \frac{P_{exp}}{A_c} \quad (4)$$

$$Y = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_f} \times 100 \quad (5)$$

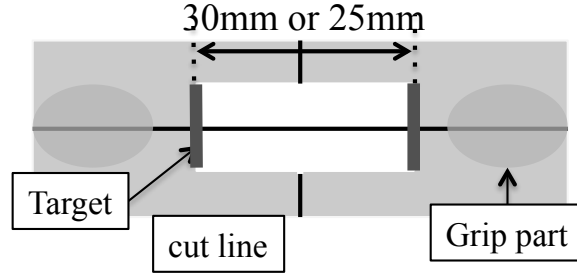


Fig.4 Tensile test sample

ここで、 A_c は複合材料の断面積、 ε_c は複合材料の破断ひずみ、 ε_f はFRPの破断ひずみの平均値を示す。

2.5 単繊維引張試験

Fig.4に示す試験片（ゲージ長25mm）を引張試験に使い、試験速度は0.1mm/min、変位取得は非接触の変位計を用いた。得られた試験結果と（6）式を用いてワイブル係数 m を取得した。ワイブル係数 m と（7）（8）式を用いて単繊維の平均強度 σ_{ave} と Dry bundle 強度 σ_b を算出した^{[5][6]}。

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_f} \right) \right] = m \ln \sigma + \ln \frac{V}{V_0 (\sigma_0)^m} \quad (6)$$

$$\sigma_{ave} = \eta \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_{ave}} = \left(\frac{1}{me} \right)^{1/m} \frac{1}{\Gamma(1+1/m)} \quad (8)$$

ここで P_f は平均ランク法による累積損傷確率、 η は尺度パラメータ、 e はネイピア数、 Γ はガンマ関数を示す。

3. 結果および考察

3.1 繊維強度・マトリックスの作製

Fig.5に熱処理温度と Al_2O_3 繊維の引張強度の関係を示す。本研究で使用している Al_2O_3 繊維は $1200^\circ C$ 以上で熱処理を行うと強度が低下することが確認できる。Fig.6にSol-Gel法で作製した前駆体を $1150^\circ C$ で焼成した後のXRD解析の結果を示す。2.2で示す方法で作製するマトリックスは $1150^\circ C$ 以上の焼成で最安定である $\alpha-Al_2O_3$ が得られることがわかる。繊維強度を低下することなくマトリックスを最安定である $\alpha-Al_2O_3$ とするために複合材料の焼成には $1150^\circ C$ を使用した。

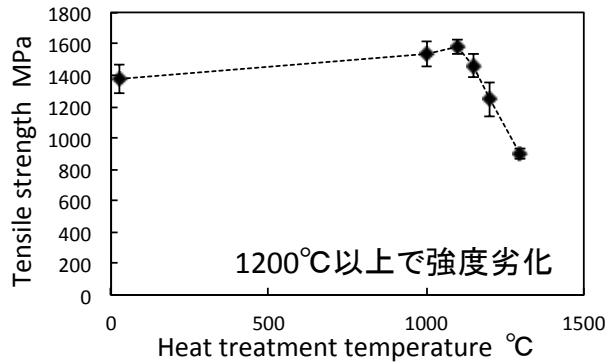


Fig.5 Relationship between tensile strength of Al_2O_3 fiber and heat treatment

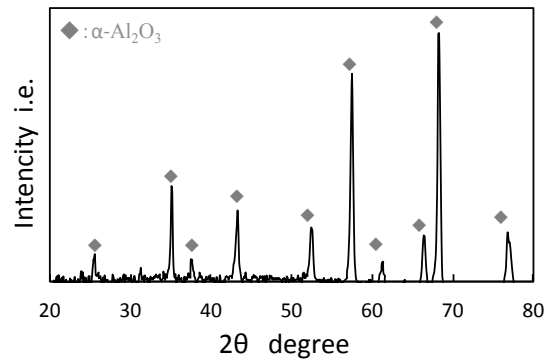


Fig. 6 XRD patterns of Al_2O_3 precursor sol sintered at 1150°C

3.2 繊維束複合材料の作製結果

Table.2 には空孔率を変えて作製した繊維束複合材料の繊維体積含有率 V_f を示す。本研究で作製した繊維束複合材料は≒55%の繊維体積含有率を有していることが確認できた。また、Fig.7 に作製した繊維束複合材料の断面を示す。それぞれの試料について繊維とマトリックスに偏りが無い状

態の複合材料が作成できた。また、繊維表面に C をコーティングした複合材料の断面からは繊維近傍に C が存在していることが確認できた。

3.3 繊維束複合材料の引張試験結果

Fig.8 に引張試験後の複合材料の破断面を示す。Fig.8(a) に示すように 29%porous の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 繊維束複合材料の破断面は箒状を示した。また、19、35、42%porous の複合材料も同様に箒状の破断面を示していた。Fig.8(b)は複合材料にマトリックスを再含浸し緻密化を行った繊維束複合材料の破断面を示す。この材料では、十分に緻密化できた外側の部分はフラットな破断面を示し、緻密化が不十分であったと考えられる中心部分は箒状に近い破断面を示している。Fig.8(C)には繊維表面に C コーティングを施した繊維を使用した複合材料の破断面を示している。コーティング無しの材料と同様に箒状の破断面を示した。

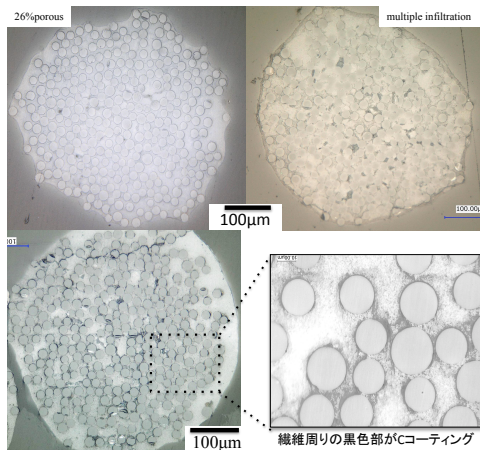


Fig.7 Typical cross sections of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bundle composites

Table.2 Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bundle composites

Sample	Fiber volume fraction V_f [%]
19%porous	54.2 ± 3.5
26%porous	53.7 ± 7.7
39%porous	53.4 ± 2.6
42%porous	55.2 ± 4.3
multiple infiltration	51.6 ± 4.3
C-coating	54.7 ± 3.2

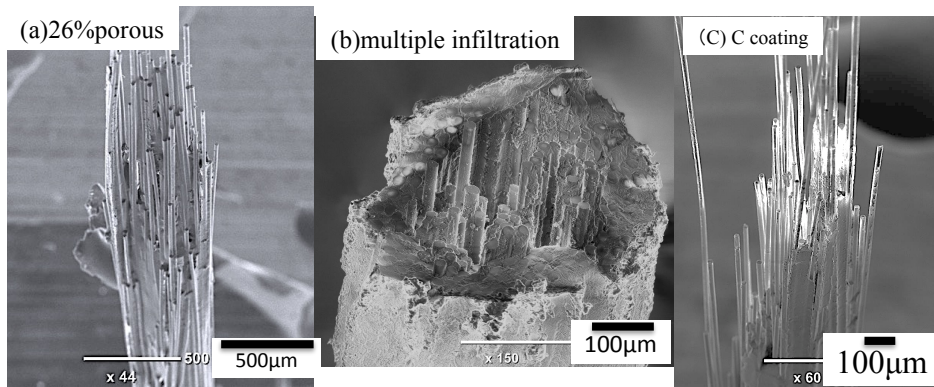


Fig.8 Typical fracture surface of bundle composites

Fig.9 は複合材料の空孔率と引張強度の関係を示している。また、Table.3 は複合材料の引張強度、ヤング率、繊維強度発現率を示したものである。緻密化や繊維表面にコーティングを施さずに作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ は複合材料の空孔率に関わらず約 300MPa 程度の引張強度を示した。また、ヤング率 V_f と繊維強度発現率 Y は空孔率がの増加に伴い低下した。19、26%porous の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ は引張強度とヤング率、繊維強度発現率にはほとんど差を示さなかった。マトリックスを複数回含浸することで緻密化を施した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ に関しては、引張強度が 108MPa、繊維強度発現率が 17.8%であり、緻密化を行う前と比較して 1/3 程度の値を示した。

本研究で作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のマトリックスはスラリーを含浸して作製しているものであり、この方法で作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (非緻密化) については、複合材料の空孔率は引張強度には寄与しないと考えられる。しかし、緻密化を行うと強度や繊維強度発現率が大きく低下し、破断面がフラットになることから、緻密化を行うことで複合材料の引張強度へのマトリックスの寄与を高めることができると考えられる。繊維強度発現率の大きな現象も、破断面がフラットになっていることより、繊維-マトリックスの接着が強くなったことにより複合材料中で繊維が十分機能しなくなったことが考えられる。

繊維表面にフェノール樹脂で炭素コーティングを施した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ では、26%porous と比較してヤング率には変化はないが、引張強度と繊維強度発現率は増加し、それぞれ 410MPa、62.5%を示した。破断面はコーティングを施していない $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様に筈状の破断面を示した。繊維表面にコーティングを施したことにより $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の引張強度が増加したため、繊維とマトリックスを直接接着しないコーティングの導入は多孔質マトリックスの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ においても有効であることが示された。

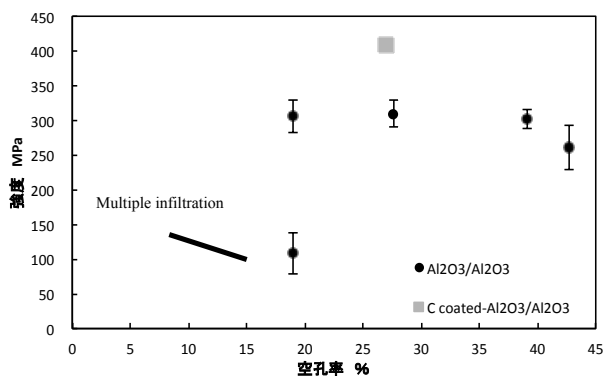


Fig.9 Relationship between tensile strength of Al_2O_3 fiber and composites porosity

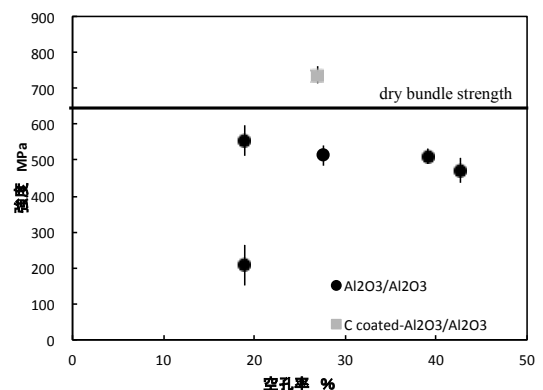


Fig.10 Comparison of tensile strength between $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bundle composites and dry bundle.

Table.3 Tensile properties of Al₂O₃/Al₂O₃ bundle composites

	Strength σ_c [MPa]	Young's modulus E_c [GPa]	Fiber efficiency Y [%]
19%porous	306 ± 23.7	82.5 ± 7.62	43.8 ± 5.9
26%porous	309 ± 19.4	84.9 ± 4.41	45.5 ± 6.2
39%porous	301 ± 13.6	47.6 ± 2.71	15.6 ± 1.5
42%porous	260 ± 31.9	38.5 ± 7.71	16.4 ± 3.2
multiple infiltration	108 ± 30.1	46.6 ± 6.23	17.8 ± 4.1
C-coating	410 ± 13.6	85.4 ± 8.64	62.5 ± 8.8

3.4 Dry bundle 強度と複合材料の強度比較

単繊維の引張試験より本実験に用いた Al₂O₃ 繊維束のワイブル係数、単繊維の平均強度、Dry bundle 強度を取得した。ワイブル係数 $m=3.6$ 、単繊維の平均強度 $\sigma_{ave}=1110 \pm 345$ MPa、Dry bundle 強度 $\sigma_b=650$ MPa であった。Fig.10 に複合材料の引張強度と Dry bundle 強度の比較を示す。Dry bundle 強度は、複合材料中で強化材である繊維が十分に機能している場合の複合材料の強度の下限值を示す。繊維表面に C コーティングを施した Al₂O₃/Al₂O₃ 以外は Dry bundle 強度を下回ったことから、多孔質マトリックスを使用した Al₂O₃/Al₂O₃ は、複合材料中で十分に繊維が機能していないことが確認された。また、繊維表面にコーティングを施すことで複合化後の繊維の機能低下防止に有効であることが示された。

4.結論

本研究では1本の Al₂O₃ 繊維束からなる Al₂O₃/Al₂O₃ 繊維束複合材料を作製した。Al₂O₃/Al₂O₃ の引張強度と繊維強度発現率はそれぞれ 309MPa、44.5%であった。また、繊維表面に C コーティングを施した Al₂O₃/Al₂O₃ の引張強度と繊維強度発現率は 410MPa、62.5%であった。Dry bundle 強度を超える強度を示したのは C コーティングを施した Al₂O₃/Al₂O₃ のみであり、このことから、繊維強度発現率の向上に繊維表面へのコーティングがゆこうであることが示された。

5.参考文献

- [1] Frank W. Zok, J. Am. Ceram. Soc., 89 [11] 3309–3324 (2006)
- [2] 3M™ Nextel™, Ceramic Fibers and Textiles Technical Reference Guide
- [3] Bulent E. Yoldas, Ame Ceram Soc bull, vol.54,p286-290
- [4] Y.KOBAYASHI, Journal of material science 40(2005) 263-283
- [5] B.D.Coleman, Journal of the Mechanics Physics of Solid, 1958, Vol.7
- [6] 香川豊、セラミックス基複合材料、培風館