

A14 ZrO₂ 界面相を有する SiC/SiC ミニコンポジットの作製と

界面力学特性の評価

池田 憲優(東京理科大学)・後藤 健(宇宙科学研究所)・向後 保雄(東京理科大学)・
井上 遼(東京理科大学)・伊藤 暁彦(横浜国立大学)・伊海 雅和(横浜国立大学)

1. 緒言

ガスタービンエンジンの燃料消費効率の向上にはタービン入り口温度の上昇が有効である。従って使用される材料の耐熱性向上に伴い、その温度は年々上昇している。近年では Ni 基超合金に代わり SiC 繊維強化 SiC 複合材料(SiC/SiC)が導入されつつあり、200℃の耐熱温度上昇と 20%の熱効率向上が期待されている^[1]。

SiC/SiC は、繊維、繊維をまとめるマトリックス、繊維-マトリックス間にある界面相の 3 つ要素から構成される。界面相は繊維-マトリックス間の接着を弱めることで繊維をクラックから保護する重要な役割を担う。繊維-マトリックス間の接着が十分に弱い場合、マトリックスから進展してきたクラックは界面相で繊維表面に沿って偏向し、繊維を傷つけることなく進むことができる。材料全体の破断を防ぐことで靱性を向上できる。一方、繊維-マトリックス間の接着が十分に弱くない場合、クラックは直進しモノリシックな SiC と同様に脆性破壊する。高い靱性を発現させるためには界面の力学特性を適切に制御することが重要となる。クラックの偏向が起こる条件は繊維の破壊エネルギーと界面の剥離エネルギーの比で表せる^[2]。

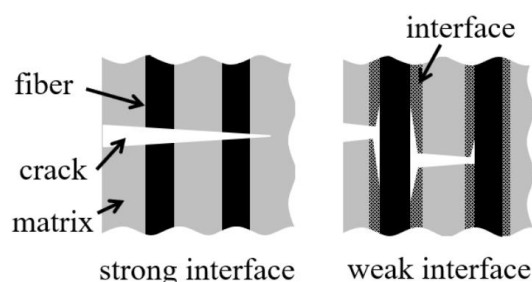


Fig.1 SiC/SiC の破壊挙動

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_f} \leq \frac{G_d}{G_p} \quad (1)$$

Γ_i はの界面の剥離エネルギー、 Γ_f は繊維の剥離エネルギー、 G_d はクラックが偏向する際のエネルギー開放率、 G_p はクラックが貫通する際のエネルギー開放率である。

SiC/SiC の界面相は一般に BN が用いられている。SiC 単体の耐熱温度が 1500 °Cほどであるのに対し、BN は約 900 °Cの高温酸化雰囲気中で劣化し界面相としての機能が失われてしまう。そこで本研究では BN に代わる材料として耐酸化性に優れた酸化物セラミックスに着目した。その中でも耐熱性に優れる ZrO₂に着目した。ZrO₂を界面相とした例は報告されており、950 °Cから 1200 °Cにかけて BN 界面相よりも優れたクリープ特性を示した^[3]。しかし界面相の性能としては BN には届いていないのが現状である。そこで、研究の最終的な目標は BN に並ぶ性能をもつ ZrO₂ 界面相の作製とし、本研究では、適切な界面力学特性を示す ZrO₂ 界面相の厚さの指標調査を目的とし、SiC/SiC を作製し界面力学特性の評価を行った。

2.実験方法

2.1 化学気相蒸着(CVD)法による界面コーティング

tetrakis(2,4-pentanedionato)zirconium 約 1 g を原料炉(250 °C, Ar 雰囲気)に挿入し液体になるまで 5 分間放置した. 気化した tetrakis-zirconium を Ar ガスで運び O₂ ガスとともに 1600 本の繊維からなる 1 本の SiC 繊維束(Tyranno SA, 宇部共産(株), 直径 7.3 μm)に吹き付けた. この時 Ar ガス, O₂ ガスの流量はともに 100 ml/min, 装置内の圧力は 4×10² Pa とした. 別方向から半導体レーザーを照射し繊維表面に ZrO₂ を作製した. レーザー出力は 68 W とし, 赤外線サーモグラフィで照射領域の温度を測定した. 反応は局所的であるため, 繊維束を約 20 mm/min で移動させることで試料全体にコーティングを施した. コーティングした ZrO₂ は XRD で組成を確認した.

2.2 FRP の引張り試験

CVD 法に伴い繊維が劣化していないかを確認するべく FRP を作製し引張り試験を実施した. SiC 繊維束と 2.1 節でコーティングした SiC 繊維束をそれぞれフェノール樹脂に含浸させた後, 直径 8 mm の穴の空いたダイスに通すことで余分なフェノール樹脂を落とした. クリップを重りとし大気雰囲気下, Fig.2 の温度条件で FRP を作製した. FRP を Fig.3 のような台紙に貼り付け, 引張圧縮試験機をにセットした. 台紙の点線部分を切断し, 引張速度 0.1 mm/min で引張り試験を実施した. 変位は CCD カメラでターゲットを追うことで測定した.

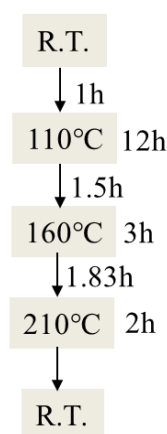


Fig.2 FRP 用温度プログラム

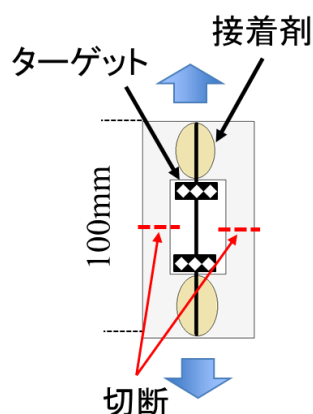


Fig.3 引張り試験

2.3 ポリマー含浸焼成(PIP)法による複合化

界面コーティングを施した SiC 繊維束と施していない SiC 繊維束をそれぞれ SiC の前駆体である Allylhydridopolycarbosilane(SMP-10)に含浸させた後, 2.2 節と同様の条件で硬化させた. 炭化炉を用いて Ar 雰囲気下最大温度 1000 °C, 保持時間 1 h, 昇温速度 10 °C/min で焼成した. PIP 法は焼成時にマトリックスの体積が減少してしまうためこの工程を 3 回繰り返すことで密なマトリックスの作製を試みた.

2.4 単繊維の押込み試験

SiC/SiC を樹脂に埋め込んだ後、研磨を施し薄片を作製した。約 100 μm まで研磨した試験片をワックスの上に張り付け、垂直方向に配向している繊維をビッカース型圧子を用いて押しぬき Push-out 試験を実施した。このとき負荷速度は 3.87 mN/sec とした。繊維が剥離した際の荷重 F^* を繊維の側面積で割ることで界面せん断強度を算出した。また、試験片の厚さを約 1.26 mm とし、繊維をビッカース型圧子で押込むことで Push-in 試験を実施した。このとき界面剥離のエネルギーを次式で求めた^[4]。

$$\Gamma_i = \frac{F^{*2}}{4\pi^2 R^3 E_f} \quad (2)$$

R は繊維半径、 E_f は繊維のヤング率(380GPa)である。

3 結果および考察

3.1 CVD 法の影響

レーザーが照射している領域の温度は約 1500°C であった。また、レーザーが照射された領域の繊維束は変色が確認され、自重で曲がらなくなった。XRD パターンには ZrO_2 の単斜晶と正方晶が確認された(Fig.4)。CVD 法を行っていない繊維束の引張強度は 1800 ± 20 MPa、CVD 法を行った繊維束は 1600 ± 100 MPa であり、大きな繊維強度の低下がないことを確認した。

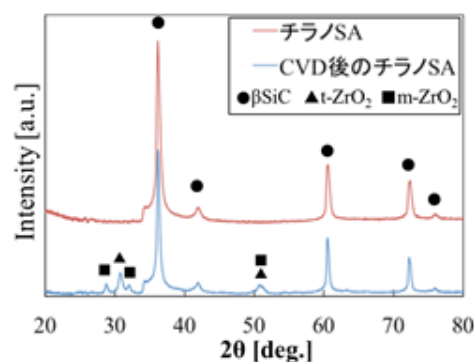


Fig.4 XRD pattern

3.2 SiC/SiC の評価

作製した SiC/SiC の繊維体積率と気孔率はそれぞれ $18 \pm 2\%$ と $28 \pm 4\%$ だった。 ZrO_2 界面相は部分的に繊維表面から剥離していたものが確認された。本研究では界面相が一様に繊維表面についている繊維のみ押込み試験を実施した。

Push-out 試験の代表的な荷重-変位曲線を Fig.5 に示す。繊維が押しぬけたとき荷重-変位曲線がフラットになった後、圧子がマトリックスにあたることで再び荷重が増加する挙動を示した。したがって荷重-変位曲線がフラットになった時の荷重を剥離荷重 F^* とした。界面相を持たない SiC/SiC の界面せん断強度は試験片の厚さへの依存性は無く、 110 ± 40 MPa であった。Fig.6 に ZrO_2 界面相の厚さごとの SiC/SiC の界面せん断強度を示した。このとき SiC/SiC の厚さは 155 μm であった。 ZrO_2 界面相をつけることで界面せん断強度は 40MPa ほど低下した。一方、本試験の範囲では界面相の厚さによる界面せん断強度の変化は見られなかった。

Push-in 試験の代表的な荷重-変位曲線を Fig.7 に示す. 繊維表面に剥離が確認されたときの変位から剥離が確認されなかったときの変位を引くことで, 繊維表面の変位を算出した(Fig.8). Fig.8 の荷重変位曲線が直線から外れたときの荷重を剥離開始荷重とした. 界面相を持たない SiC/SiC の界面剥離のエネルギーは 2.2 ± 1.1 J/m, ZrO_2 界面相をもつ SiC/SiC は 1.9 ± 0.6 J/m となった. 比較のため BN 界面相をもつ SiC/SiC に同様の手順で界面剥離のエネルギーを算出したところ, その値は 1.6 J/m であった. BN と比較すると ZrO_2 の剥離エネルギーはまだ大きく改善の必要がある.

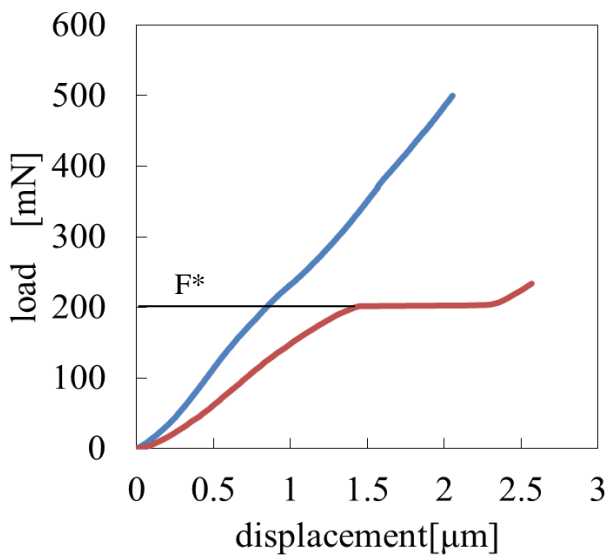


Fig.5 Push-out 試験の荷重変位曲線

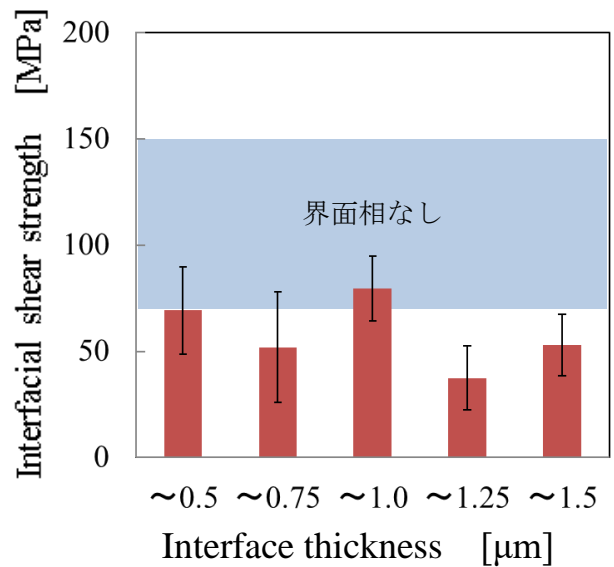


Fig.6 界面相の厚さ別の界面せん断強度

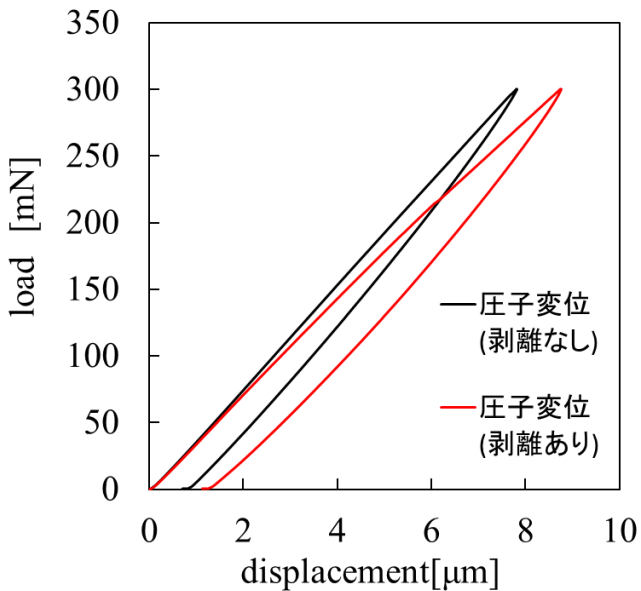


Fig.7 Push-in 試験の荷重変位曲線

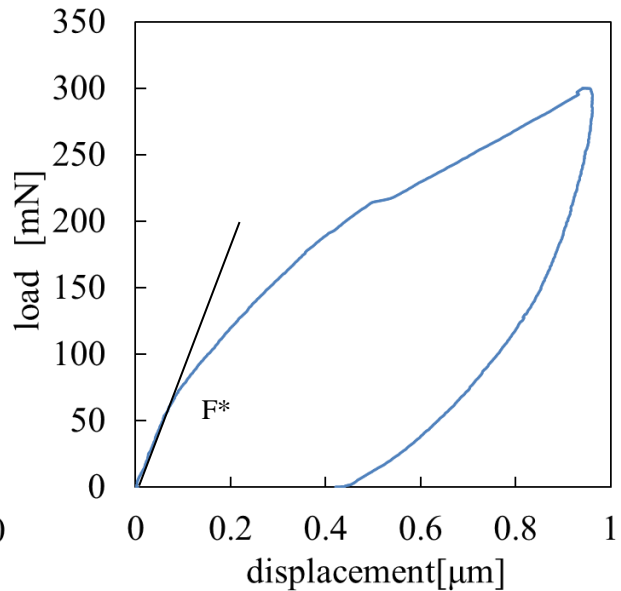


Fig.8 繊維表面の変位

4. 結言

CVD 法と PIP 法を用いて ZrO_2 界面相を有する SiC/SiC 繊維束複合材料を作製した。押込み試験により界面せん断強度と界面剥離のエネルギーを測定した。 ZrO_2 界面相をつける事で界面強度が $110\pm 40\text{MPa}$ から $70\pm 20\text{MPa}$ へと減少した。本実験の範囲では界面強度の界面相の厚さによる依存性は確認されなかった。界面の剥離エネルギーは BN 界面相と比較すると ZrO_2 界面相のほうが大きい。界面相がない時は減少し 1.9 ± 0.6 となった。

5. 参考文献

- [1]北岡論, 長繊維強化セラミックス基複合材料の腐食防食技術の変遷と将来展望, 材料と環境, 63, 165-169(2004)
- [2]B.N.Ahn, W.A.Curtin, T.A.Parthasarathy, R.E.Dutton, "criteria for crack deflection/penetration criteria for fiber-reinforced ceramic matrix composites", Composites Science and technology 58 1775-1784 (1998)
- [3] H Li, Gregory N. Morscher, Jinil Lee, and Woo Young Lee, "Tensile and Stress-Rupture Behavior of SiC/SiC Minicomposite Containing Chemically Vapor Deposited Zirconia Interphase", J.Am.Ceram. Soc. 89 [9] 1726-1733 (2004)
- [4] 香川豊, 大蔵明光, 日本金属学会誌, 56,1992,278-284