

EPLEXOR® HT 高温システムが可能にする 繊維強化複合材料(C/SiC)の高温での動的粘弾性測定

(Dr. Herbert Mucha, Dr. Horst Deckmann)

初めに

多くのセラミック材料（一体構造セラミック）は小さな機械的負荷であっても、その影響により破損することがあります。セラミックの機械的特性（弾性率や $\tan\delta$ 等）評価には、一般的に 3 点曲げによる動的粘弾性測定が行われます。

3 点曲げ試験の例として長さ 30mm、幅 5mm、厚み 1mm のサンプルがスパン 20mm 程度の U 字型のホルダーに載せられます。サンプル中央に棒状のホルダーで機械的な負荷もしくは変位を与えます。

一体構造セラミック内部に繊維を加え強化した材料はセラミックス複合材料（CMC）と呼ばれます。セラミックス複合材料の製造時の負荷によりセラミック基に初期のクラックが発生します。このクラックは耐荷重の役目を持つ繊維により結合されているため、ダメージ耐性が上がり、材料は破損しません。

金属や樹脂に比べセラミック複合材料はより小さな引張方向のひずみで破断します。そのため繊維複合材料で想定される強度が得られない時は繊維破断伸びを超える引張方向の負荷（通常 3% 未満）が与えられている可能性があります。

一体構造セラミックやセラミック複合材の動的な機械特性の評価において極めて高い温度域までの測定が求められることが多く、できる限り与えるひずみは小さくする必要があります。

3 点曲げ試験は「圧縮」、「引張」、「せん断」の 3 つのモードが混在した機械的な負荷がサンプルに与えられ、どれか単一の物理的な負荷が与えられるわけではございません。そのため、データはある程度の妥協を伴います。例えば引張モードでの測定は引張方向の物理的な負荷のみで、より適切ですが、脆的なセラミックサンプルはホルダーへの固定だけで容易に破断します。残された選択肢は 3 点曲げモードによる試験となります。

3 点曲げ試験ではサンプルとホルダーは必ず接触する必要があり、この接触度合いが測定を通じて変わらないことが理想的です。例えば測定の経過に伴いサンプルの変形が生じるとサンプルと支持するホルダー 2 点での接触が変わります。

また、試験ホルダーとセラミックサンプルでは熱膨張係数の違いによりサンプルの長手方向に意図しない機械的ストレスが発生することもあります。この機械的ストレスは試験時に与える負荷に加わるため測定結果に影響を及ぼします。

更に外的な機械的なストレスではなく、試験チャンバー内の不均一な温度に起因してサンプル内部にストレス差が生じ、脆的なサンプル（例えば単結晶の石英など）はそれのみで破断することがあります。これら 3 点曲げ試験に起因する問題への対策が必要となります。

経験に基づく対策法

前述の3点曲げ試験に起因する対策が施されます。

サンプル周囲温度の不均衡を解消する対策

測定時のサンプル周囲温度の不均衡を解消する2つの異なる対策を実施しています。

繊維強化セラミック・ハーネスインサート (Fig1.)

繊維強化セラミック製のインサートでサンプル周囲を囲む構造によりサンプルとチャンバーハーネスを分離し、不均一な温度の影響を減少させます。また、インサート内部はガスパーージによる酸素濃度の低減や、任意のガス雰囲気下での測定を可能にします。

またサンプル周囲を覆う熱保護用シールド (Fig2.) も用意され、インサートとの同時使用や、シールド単体での使用も可能です。熱保護シールドは試験ホルダーの上部を覆う構造でシールド内の温度を均一にするため、サンプル周囲の温度も均一になります。

シンプルな銅製の熱保護シールドは最高 950℃までの測定に使用することができます。より高い温度の測定にはジルコニウム製シールドを使用します。いずれのシールドも酸化による

影響を免れないため、いずれは交換が必要な消耗品です。異なる熱膨張係数による発生する機械的ストレスへの対策としてサファイア製ローラーの試験治具が挙げられます。研磨されたサファイア製3点曲げ治具 (Fig3.) は測定温度の範囲内で相転移が発生致しません。また単結晶の構造により相対的に反応する部位がほとんどなく、例えば化学的に不活性です。これらの理由によりサファイアは試験治具として最適な材質といえます。研磨されたローラーもサファイア製で、サンプルとホルダーの熱による変形量の違いはローラー部の回転により補完できるため、熱膨張係数の違いによる問題を解決します。ローラーの回転によるサンプル支持間距離の変化は限定的です。また、ローラーとサンプル間で化学的な反応が発生し、損傷が発生したとしても、消耗品のローラー単体は簡単に交換することができ、異なる材質のローラーも用意致します。(例：窒化ケイ素、シリコンカーバイドなど)

機械的に最適な接合が得られるよう、ジンバル型マウント (Fig3. 中央) 構造にしています。このプッシュロッドは平面方向でのサンプルの歪みなどに対応するため採用されていますが、熱によるサンプルのねじれなどに対してもジンバル型マウントにより常に適正にサンプル表面と接触致します。



Fig1. 繊維強化セラミック製インサート (1300℃対応)



Fig2. 銅製熱保護シールド (950℃対応)



Fig3. ジンバル型マウントのプッシュロッドとローラーサポート

測定結果

前述の対策を施し、EPLEXOR500N HT 高温システムを使用し、1500℃近辺までの温度分散測定を実施

- a) 多結晶アルミナ (Al₂O₃) サンプル (Fig4.)
- b) 単結晶アルミナ (Al₂O₃) サンプル (Fig5.)
- c) 繊維強化セラミック基複合材料 (C/SiC) サンプル (Fig6.)

a) 多結晶アルミナ (Al₂O₃) サンプル

基本的に構造が異なる2種類のアルミナ (Al₂O₃) サンプルを測定しました。多結晶アルミナ Al₂O₃ サンプルは純度99.7%の α-Al₂O₃ を含み焼結しています。

各結晶子の周囲はガラス層で覆われており、およそ1100℃を超えた辺りで内部ガラス相は軟化し始め[2]、温度分散グラフ(Fig4.)内で弾性率の急激な減少として現れています。

b) サファイア (単結晶 Al₂O₃)

単結晶サファイアは構造が全く異なり、各結晶間での境界面もなければそれを覆うガラス相も存在しません。そのため、ある温度域における急激な弾性率の低下は発生しませんが、温度の上昇に伴い弾性率は一定の割合で連続的に低下します。また、tanδは多結晶アルミナに比べかなり低くなります。(Fig5.)

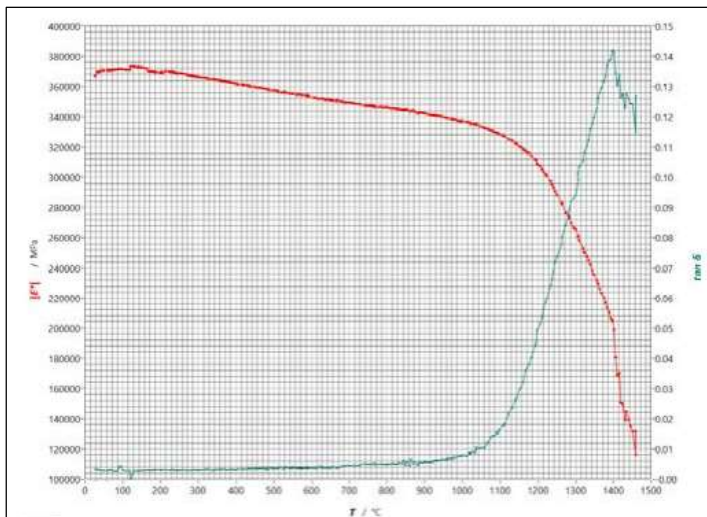


Fig4. 多結晶アルミナサンプル(99.7%)の温度分散測定データ (赤：E*弾性率、緑：tanδ)

Al₂O₃ 多結晶アルミナサンプル

- ・サンプル寸法：1.5mm x 5.0mm x 50mm
- ・サファイア製サンプルサポート治具
- ・3点曲げスパン距離：40mm
- ・ガスパーズ：無し
- ・昇温速度：5K/分
- ・試験荷重：静荷重 10N, 動荷重±4N
- ・周波数：10Hz

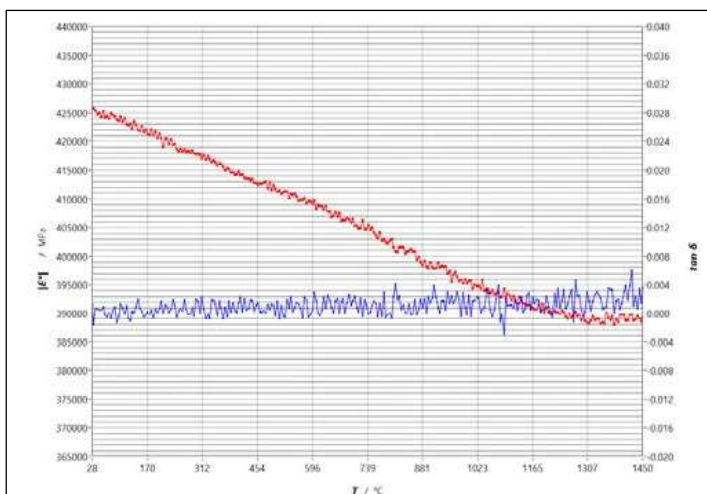


Fig5. 単結晶アルミナサンプルの温度分散測定データ (赤：E*弾性率、青：tanδ)

Al₂O₃ 単結晶アルミナサンプル

- ・サンプル寸法：1.5mm x 7.6mm x 50mm (Saint Gobain Crystals 社製[2])
- ・サファイア製サンプルサポート治具
- ・3点曲げスパン距離：40mm
- ・ガスパーズ：無し
- ・昇温速度：5K/分
- ・試験荷重：静荷重 6N, 動荷重±4N
- ・周波数：10Hz

c) C/SiC 短繊維強化セラミック基複合材料

測定に使用した C/SiC セラミック基複合材料のサンプルはオーストラリア Queensland 大学で作られました。この複合材料はポリマー含浸焼成法(PIP 法)で成型され、セラミック前駆体はアルゴン雰囲気下で 1600℃まで加熱されます。この複合材料は単一方向の繊維層を繊維方向が 0°/90°となるよう順に重ね合わせた 20 層のサンプルで、繊維の占める重量は全体のおよそ 50%になります。[1]

EPLEXOR500N HT システムを使用し、ガスパーズ無しの通常の雰囲気下で室温から 1300℃までの動的粘弾性測定を行い、終了後に 1300℃から室温まで戻す測定を続けて行いました。昇温・降温速度はおよそ 10K/分に設定されています。幅 12.8 mm、厚み 4.5 mm、長さ 50mm に切り出されたサンプルは支持間距離 44.5mm の試験ホルダーに載せられます。静荷重 55N に加え動的に 45N の振幅を周波数 3Hz で与えます。測定データは以下の Fig6.になります。

SiC のような繊維強化されないセラミック材料の場合、温度の上昇に伴い弾性率は低下しますが[3]、C/SiC 複合材ではグラフの通り弾性率の上昇が見られます。DLR シュツットガルト(German Aerospace Center) の RFDA 法 (Resonant Frequency Damping Analysis) による C/SiC セラミック基複合材の測定[4]でも同様の

温度の上昇に伴い弾性率が増加する傾向が得られています。通常の材料とは傾向が異なります。

繊維強化セラミック基複合材料では温度の上昇に伴う弾性率の増加には複数の要因がござりますが、マイクロ構造に起因することから説明できます。高温加圧の製造工程により室温で既にクラックが発生し、マトリクス基材の重量減により内部ストレスが発生します。温度の上昇に伴い強化繊維よりも大きなマトリクス基材の熱膨張に起因する荷重によりこのクラックは再度閉じます。

3 点曲げのホルダーとサンプルの熱膨張係数の違いによるサンプルへの変形はサンプル支持のローラーとジンバル型マウントにより影響を僅少にできるため、セラミック基複合材でもこの構成を使用しています。また、繊維強化セラミック基複合材は製造過程によりクラックが発生します。低温ではこのクラックの幅は広く、温度が高くなるほどクラックは狭くなります。温度の上昇により材料そのもの変形は熱膨張により少なくなります。これについてはより詳細な検証を予定しています。

マトリクス基材の熱膨張は強化繊維より通常大きく、サンプル内に存在するクラックの幅は温度の上昇に伴い変化し、クラックが閉じることもあります。

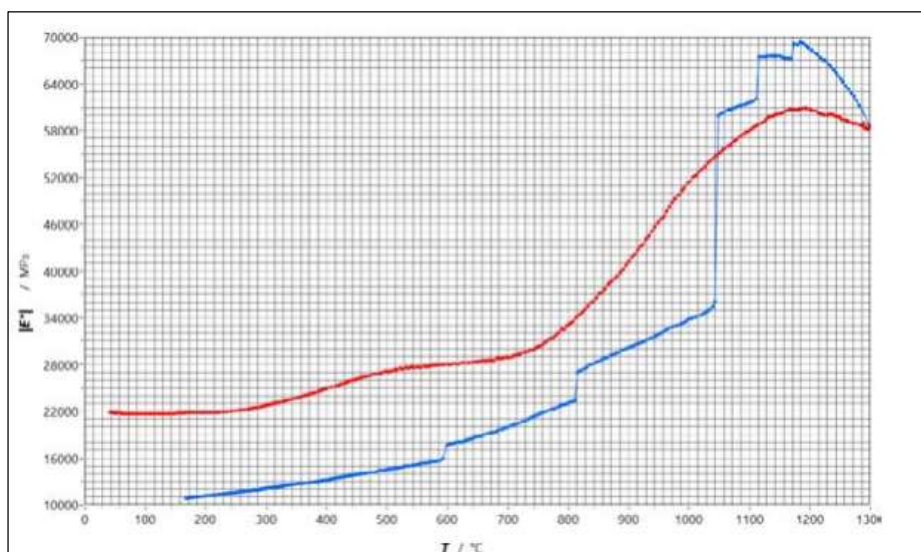


Fig6. C/SiC 繊維強化セラミック基複合材料 1300℃までの温度分散測定データ (赤:室温→1300℃、青:1300℃→室温)

温度の上昇に伴いサンプルの変位量が減少するため弾性率が上昇します。この様にクラックを伴う材料の温度依存性は弾性率に反映されます。通常の雰囲気下での測定ではクラック表面の酸化が強化繊維にダメージを及ぼします。この影響は通常の雰囲気下により長い時間サンプルがさらされる降温側のデータにステップ状の弾性率の低下として現れます。酸化により既に広がったクラックは冷却時に更に広がります。酸化によるダメージが強化繊維にまで及んでいると弾性率の急激な低下として現れます。

まとめ

EPLEXOR500N HT システムにより実際に材料が使用される温度域での弾性成分、 $|E^*|$ や $\tan\delta$ などを信頼できる手法で比較的簡単に求めることができます。チャンバーは最大 1500℃まで加熱することが可能で、通常の雰囲気下に加え、ガスパーズ機構による任意ガスへの置換や、低酸素濃度での測定を可能にします。1500℃までの温度に依存する機械的特性を評価することができるため、C/SiC 材料の製品設計において使用環境に近似した条件を試験機で再現できます。また、酸素濃度の違いによる材料へのダメージなども評価することが可能です。

参考文献

- [1] Christian Kudisonga¹, Herbert Mucha², Horst Deckmann², Luigi Vandi-Jules¹, Michael Heitzmann¹;
¹ University of Queensland, Australia, ² NGB, Germany:
Dynamic Mechanical In-situ Analysis of Ceramic Matrix Composites at 1300°C in Oxidizing Atmosphere; Proc. ICCM22, Melbourne Aug. 11-16,2019; pp 809-820
- [2] Herstellerdatenblatt Saint Gobain Crystals:
<https://www.crystals.saint-gobain.com/products/synthetic-sapphire-materials>
- [3] H. Zimmermann, Elastische Eigenschaften verschiedener keramischer Materialien; KfK-Bericht 5092, Karlsruhe 1992, ISSN 0303-4003
- [4] S. Hönig, D. Koch et.al; Evaluation of dynamic modulus measurement for C/C-SiC composites at different temperatures. Int. J. Appl. Ceram Technol., 2019:16 p. 1723-1733; <https://doi.org/10.1111/ijac.13293>