

論文の内容の要旨

論文題目           Preparation of Silicon Carbide Fibers and Their Application to Ceramic Matrix Composites

耐熱性炭化ケイ素繊維の開発とセラミックス基複合材料への適用

氏 名               武田 道夫

本研究では、電子線照射不融化法による耐熱性炭化ケイ素 (SiC) 繊維の開発を行い、セラミックス複合材料への適用によりその本開発 SiC 繊維の有効性を明らかにしたものである。

本研究の目的は以下の通りである。繊維強化セラミックス (CFCC) は一般のモノリシックのセラミックスに比較して高い破壊エネルギーと累積的な破壊様式を示すため、1000°C 以上の高温での構造材料としての適用が期待される材料である。しかしながら、現状の SiC 繊維は耐熱性に限界があり、最高使用温度はおよそ 1300°C である。そのため、図 1 に示すように CFCC の製作に必要な高温では繊維の劣化が生じ、満足な複合材を得ることができ

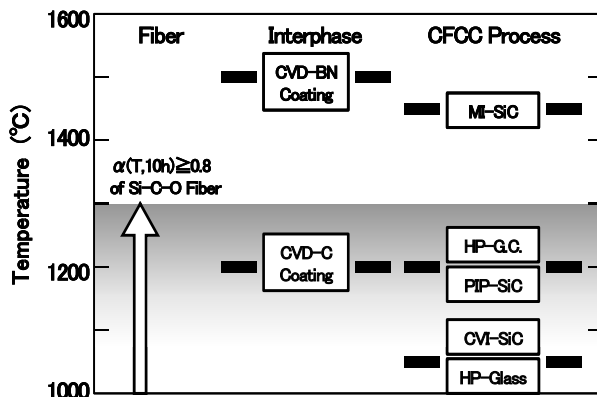


図 1 複合化プロセス温度と現行 SiC 繊維の耐熱性の限界

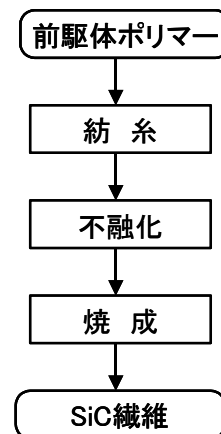


図 2 SiC 繊維の製造プロセス

ない。これまでの研究により、繊維の高温劣化は繊維に含有される酸素に起因しており、高温での CO ガス放出と繊維の重量減少、および SiC 結晶の成長とともに強度低下が起ることが知られている。図 2 に SiC 繊維の製造プロセスを示すが、SiC 繊維は前駆体ポリマー（ポリカルボシラン）を熔融紡糸して、不融化、焼成といった工程により製造される。ここで、Si-C-O からなる繊維の含有酸素は、不融化工程において酸素による架橋反応を起こすため導入される。そこで、岡村、瀬口らの研究グループは、SiC 繊維の不融化に際しガンマ線や電子線を使用して低酸素量の SiC 繊維の試作を行い、その耐熱性が高いことを明らかにした。そこで、この低酸素量の SiC 繊維の開発と工業化に取り組むことにした。以下に本論文の各章について要約する。

第二章では電子線照射不融化法による低酸素 SiC 繊維（Si-C 繊維）を試作してその特性解析と製造条件を適正化した。図 3 に、繊維の酸素含有量と強度維持率  $\alpha$  の関係を示すが、酸素量 0.4wt% のものでは  $\alpha \approx 0.9$  と高い熱的安定性を示した。また、図 4 に示すように従来 Si-C-O 繊維に比べて耐熱性が大幅に改善された。

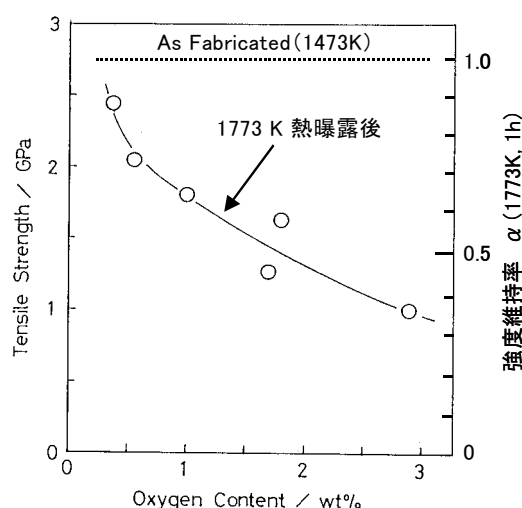


図 3 Si-C 繊維の酸素含有量と強度維持率

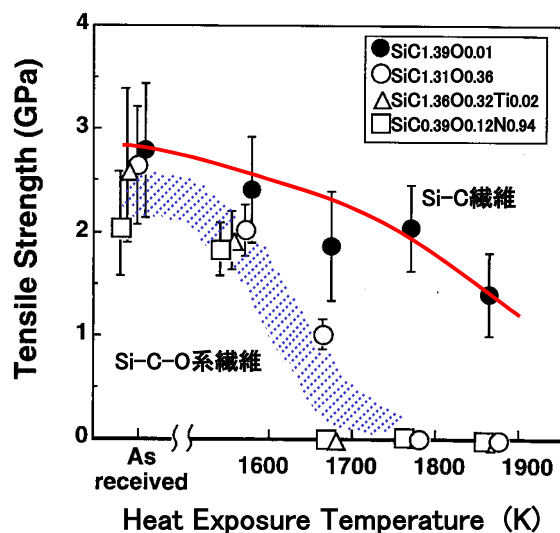


図 4 開発 Si-C 繊維の熱曝露試験後の強度

第三章では、熱分解で雰囲気制御により C/Si 比率の異なる SiC 系繊維を試作してその特性を調べた。不融化したポリカルボシランから SiC 系セラミックスへの熱分解は水素やメタンを主とする分解ガスの放出とともに無機化反応が進行するが、その化学平衡を制御することで同一の前駆体から C/Si=0.86~1.56 のセラミックス繊維を試作し得た。C/Si 化学組成の違いにより繊維の機械的特性（図 5）や物理的性質が大きく変化することを見出した。この研究を基礎にして C/Si  $\approx 1$  と化学量論組成の SiC 繊維の開発に成功した。この SiC 繊維は高弾性率であり、高温での耐酸化性が優れているといった特長を有する。

第四章では SiC 系繊維の高温での引張り強さやクリープなど機械的特性に及ぼす繊維構造の影響について解析した。その結果、化学組成と結晶性が高温での機械的特性と密接な

関連のあることを見出した。

第五章では、開発した Si-C 繊維（ハイニカロン）織布で強化した SiC/SiC 複合材料をポリマー含浸・熱分解法（PIP 法）で試作し作製条件を適正化した。ポリマー含浸回数 N の増加に伴い、三点曲げにおける比例限界荷重、最大荷重の増大が測定された。また破壊のモードは、 $N < 10$  では圧縮側での破壊が、また  $N \geq 10$  では引張り側での破壊が生じていた。

第六章では、SiC/SiC（PIP）における強化繊維と界面コーティングの違いと耐熱性に及ぼす影響について解析した。SiC 系繊維は Si-C-O 繊維、Si-C 繊維を、また界面コーティングは C、BN コーティングおよびコーティング無しをそれぞれ選定して SiC/SiC を試作し、高温長時間の熱サイクル試験を行った。その結果 BN コートした Si-C 繊維で強化した SiC/SiC 複合材（図 6 中で HNSiC/BN/SiC）では高い室温での強度を有し、1273K での 1000 時間までの熱曝露においてもほとんど強度低下がみられなかった。このように本開発繊維で強化した複合材では、高い熱的安定性を有することが実証できた。

以上の研究により、高温安定性の高められた SiC 繊維の開発が成功したが、これが社会の材料開発に及ぼす影響について記す。図 7 に SiC 繊維の比弾性率と高温曝露後の強度維持率  $\alpha$  をパラメータにして特性改善の状況をグラフに示した。これまで開発してきた繊維では耐熱性が 1500°C まで改善され、また弾性率が高められた。それにともない、従来 Si-C-O 繊維では不可能であった CVD-BN コーティングや熔融シリコン浸透法（MI 法）による複合化が適用できるようになった。また高弾性となったことで SiC/SiC 複合材の機械的特性（比例限界と弾性率）が高まると期待された。

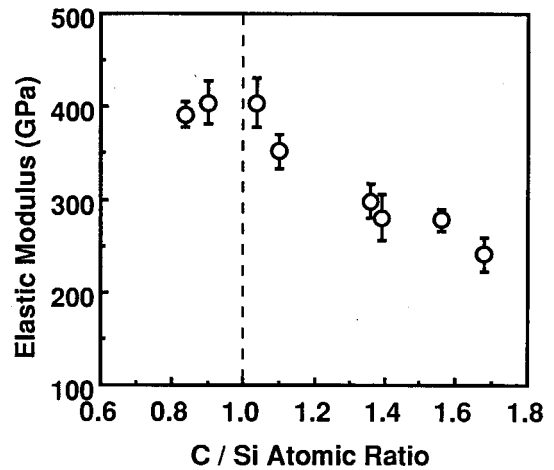


図 5 Si-C 繊維の C/Si と弾性率の関係

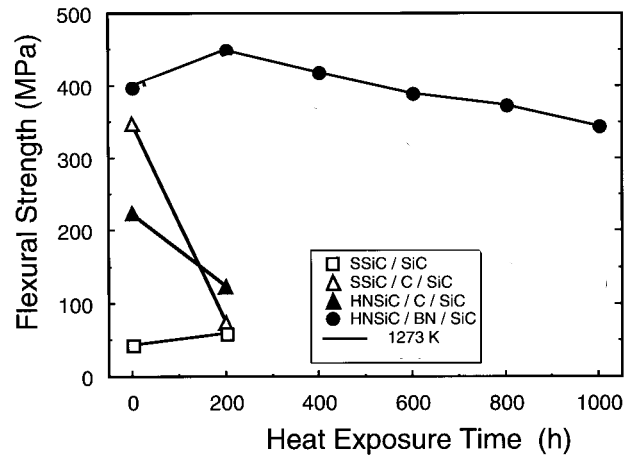


図 6 各種 SiC/SiC 複合材料の熱曝露試験後の強度変化

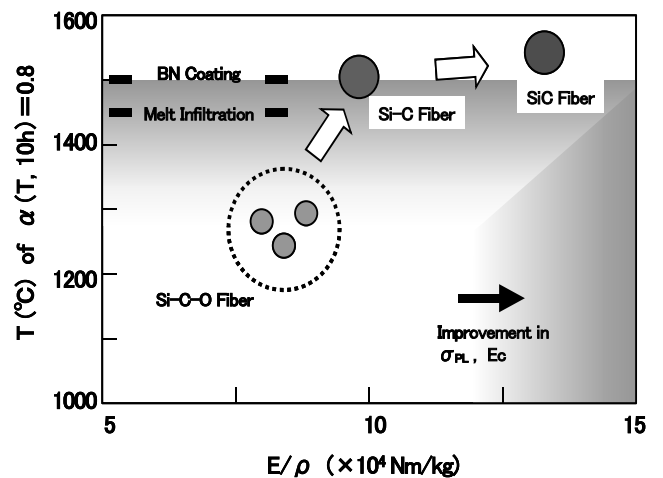


図 7 SiC 繊維の特性の改善状況

図8にこれまでのCFCCの開発の歴史を模式的に示す。CFCCの開発目標としては、既存材料であるニッケル基耐熱合金の代替が有望であるが、これは最高使用温度が1100℃である。これまでのCFCCでは目標特性を超えることができず、実用化への障害となっていた。しかし、この耐熱性SiC繊維の登場によりBNコーティング、MI法による複合化が実現されこの要求を満足できるようになったといえる。以上のようなCFCCの特性改善により、たとえばガスタービン部品などの高温構造材料への適用も可能となった。

学術的な観点からは、研究対象としての本開発SiC繊維は材料開発の研究者から強く注目されている。図9は、米国セラミックス学会エンジニアリングセラミックス部会年会での発表件数を強化繊維別に分類、整理したものである。SiC繊維は常にCFCCの強化繊維として最も注目され、アルミナ繊維や炭素繊維と比べて依然主流となっている。その中でも開発繊維(Si-C、SiC繊維)の発表件数が増大してきており従来繊維(Si-C-O繊維)をすでに超えるに至った。このことからこの開発繊維がCFCCの強化繊維として有望であり、世界的にも注目されていることを如実に示す例であるといえる。

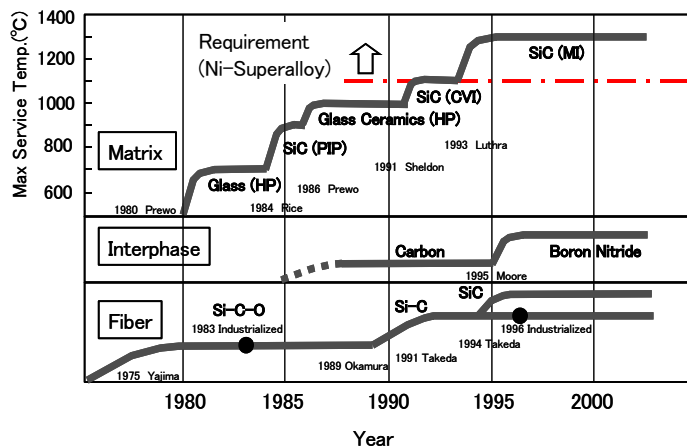


図8 セラミックス基複合材の耐熱性改善

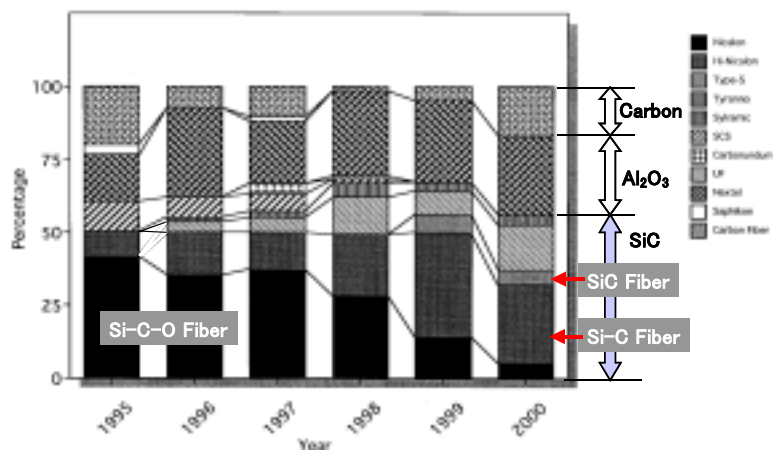


図9 米国セラミックス学会における本開発SiC繊維の研究状況