

令和3年度 博士学位論文

直交3次元非晶質 SiC 繊維 / SiC / YSi₂-Si 基複合材料の
製造プロセスおよび高温強度特性に関する研究

東京農工大学 大学院工学府

機械システム工学専攻

金澤 真吾

目次

第1章 序論.....	4
1.1 本研究の背景.....	4
1.1.1 航空機産業の発展と材料開発.....	4
1.1.2 セラミックス基複合材料（CMC）の開発.....	7
1.1.3 SiC _f /SiC CMCの微構造.....	9
1.1.4 2200°FクラスのSiC _f /SiC CMCに求められる諸特性と開発課題.....	16
1.2 本研究の目的と方針.....	20
1.3 本論文の構成.....	21
参考文献.....	23
第2章 アモルファス SiC 繊維の強度特性に及ぼす熱曝露の影響.....	27
2.1 緒言.....	27
2.2 実験方法.....	28
2.2.1 試験片および熱処理条件.....	28
2.2.2 モノフィラメント引張試験.....	29
2.2.3 観察・分析方法.....	31
2.3 実験結果および考察.....	31
2.3.1 モノフィラメント引張試験.....	31
2.3.2 破面観察.....	35
2.3.3 熱処理による ZMI 繊維の組織変化.....	36
2.3.4 ZMI 繊維の破断強度に及ぼすマイクロ組織の影響.....	39
2.4 結言.....	48
参考文献.....	49
第3章 2200°F(1473K)クラスの SiC _f /SiC CMC に適したマトリクス形成プロセスの検討.....	51
3.1 緒言.....	51
3.2 実験方法.....	52
3.2.1 LMI プロセスに用いる低融点 Si 合金.....	52

3.2.2	Si合金の物性測定	54
3.2.3	Si合金の含浸性評価.....	55
3.2.4	SiC _f /SiC CMCの試作試験.....	56
3.3	実験結果および考察.....	56
3.3.1	Si合金の物性評価.....	56
3.3.2	Si合金の含浸性評価.....	60
3.3.3	SiC _f /SiC CMCのミクロ組織評価.....	62
3.4	結言.....	63
	参考文献.....	65
第4章	LMI-CMCの高温強度特性および破壊メカニズム.....	67
4.1	諸言.....	67
4.2	実験方法.....	68
4.2.1	供試材及び試験片.....	68
4.2.2	引張試験.....	68
4.2.3	高温疲労試験及び高温疲労中断試験.....	69
4.2.4	組織観察.....	70
4.3	実験結果および考察.....	71
4.3.1	LMI-CMCのミクロ組織観察.....	71
4.3.2	LMI-CMCの高温引張特性.....	72
4.3.3	LMI-CMCの高温疲労特性.....	73
4.3.4	き裂の発生および進展メカニズム.....	74
4.3.5	き裂進展部の酸化挙動.....	76
4.3.6	高温疲労試験によるLMI-CMCのき裂進展挙動.....	79
4.4	結言.....	82
	参考文献.....	84
第5章	結論.....	86
	関連発表論文と学会発表.....	88
	謝辞.....	90

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 航空機産業の発展と材料開発

1980年以降、航空機の利用は急速に増加している。旅客数の1つの指標である RPKs (Revenue Passenger-Kilometers) 値の年次変化を Fig.1-1[1-1]に示す。青の実線で示されるように、旅客数は2019年までにおよそ年率5%の水準で増加を続けてきた。しかしながら、2020年初期（または2019年末）に発生した世界的なCOVID-19のパンデミックの影響により、人の移動は極端に制限され、青の破線のように大幅な旅客数の低下は避けられないとの見通しである。このCOVID-19パンデミックによる旅客数の落ち込みは、米国の貿易センタービルに飛行機を衝突させたテロ活動「9.11」や、SARS ウイルスの感染拡大、リーマンショックのような世界的な不況と比較しても、比肩にならないほど大きい。そのため今後数年間は、人の往来は制限されるとの見方が一般的であるが、COVID-19パンデミックが終息した以降には、2019年までとほぼ同水準まで回復すると予測されている[1-1]。一方で、物の移動はCOVID-19の流行の最中においても堅調であり、電子商取引 (e-commerce) の普及を背景に拡大していく見込みである[1-2]。以上のように、COVID-19パンデミックの影響を大きく受けながらも、物の移動を背景として堅調な航空機需要を保ち、COVID-19の流行が終息した後では、2019年以上の航空機需要が見込まれている[1-1]。

また、持続可能な社会の実現を目指し、BOEING社を筆頭とした大手航空機メーカーは、2050年までにCO₂の排出量を2005年の排出量の50%以下にまで低減することを公約している[1-2]。しかしながら、上述のように世界の旅客数は年率5%程度で成長を続けていることから、排出量を低減させるためには、燃費効率をより一層向上させる必要がある。Fig.1-2に航空機ジェットエンジンの燃料消費率の推移[1-3]を示す。1960年代から2000年代にかけて、燃料消費率は60%以上減少しており、この燃料消費率の減少（燃費向上）は、タービン入口温度の向上ならびにジェット

エンジンの高バイパス比化による寄与が大きい。

タービン入口温度向上は、航空機向けジェットエンジン材料の耐熱性向上の技術開発により進められてきた。その技術開発は主に、①金属材料の耐熱性向上、②TBC (Thermal Barrier Coating) の施工、③冷却孔の導入である。まず、航空機向けジェットエンジン部材に用いられる金属材料の耐熱温度の変遷を Fig.1-3[1-4]に示す。1970年台後半に ReneN4 および CMSX2 と呼ばれる第1世代のNi基超合金が登場し、以降は元素添加による固溶強化[1-5]や析出強化[1-6]の研究がなされてきた。その結果、耐熱性は1970年代から200K以上も向上した。次に、Fig.1-4に示されるような、母材の表層にTBCと呼ばれる熱遮蔽層を設けることで、燃焼温度を高めつつ、母材温度の上昇を抑制することに成功した[1-7 - 1-10]。TBCには、熱伝導率が低いNiCoCrAlYやYSZが用いられており、熱応力による割れを防ぐ目的で、柱状構造に制御することが一般的である。最後に、運用温度を高めつつ、母材温度を抑制する大きな技術革新が、冷却孔の導入[1-7]である。中空構造の概念図を Fig.1-4[1-7]に示す。中空構造とすることで、冷却空気をタービンプレードの内側から外側へと流すことで母材の冷却が可能となり、運用温度の向上に大きく貢献している。ファンの大型化による高バイパス比化に加え、以上のようなタービン入口温度上昇のための技術開発により、航空機ジェットエンジンの燃費は年々向上し、RPKs値は年率5%で成長しているにも関わらず、CO₂の排出量増加はそれと比べて2%と軽微に抑えられてきた[1-1]。

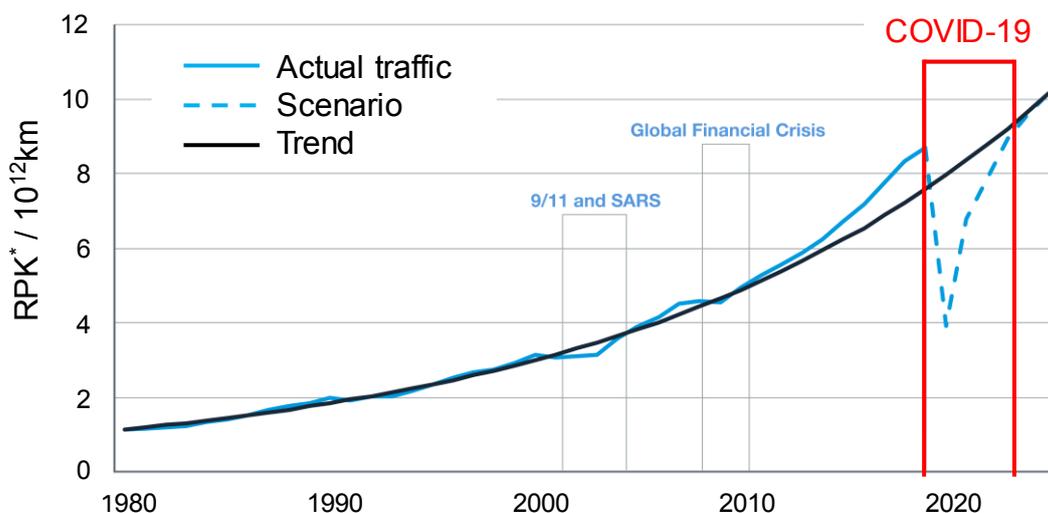


Fig.1-1 Transition of revenue passenger kilometers (RPKs). [1-1]

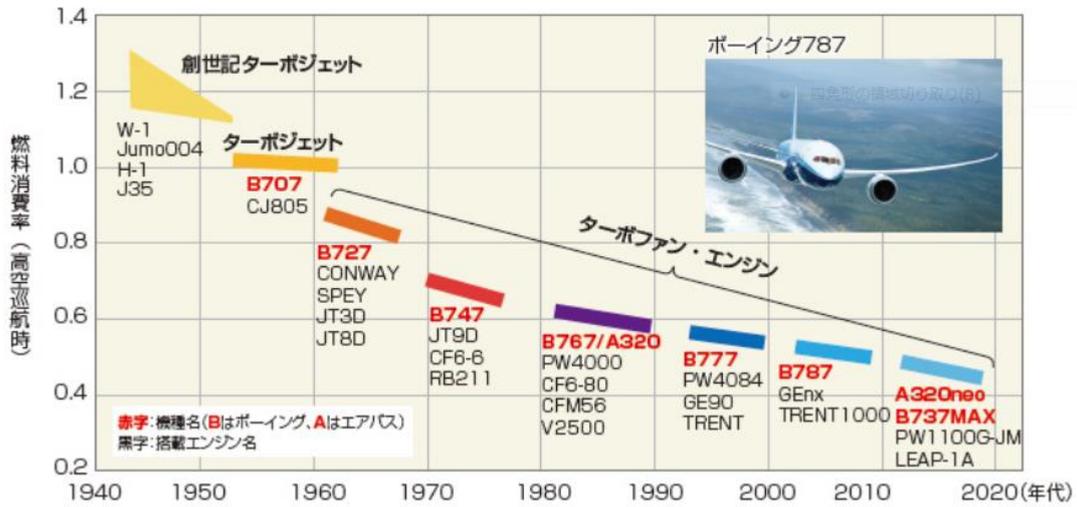


Fig.1-2 History of the Jet Engine development and variation of the fuel consumption ratio. [1-3]

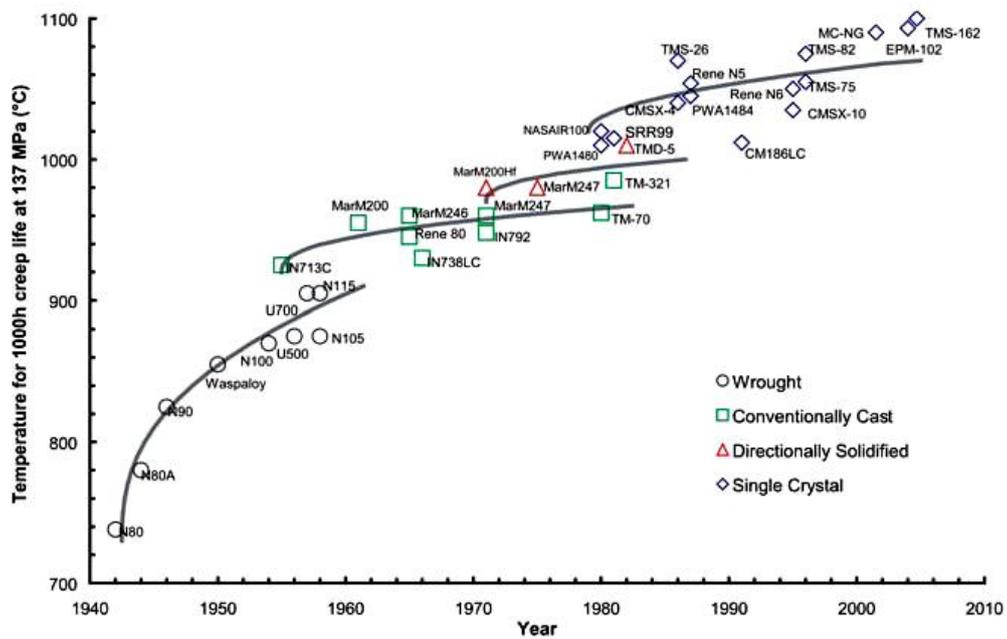


Fig.1-3 Transition of temperature for 1000hr creep life at 137MPa. [1-4]

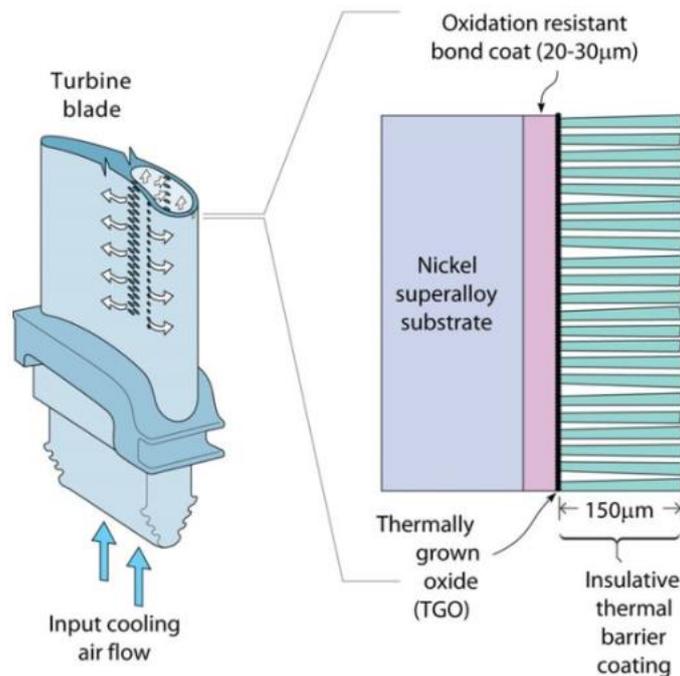


Fig.1-4 Schematic illustration of the turbine blade and thermal barrier coating (TBC). [1-7]

1.1.2 セラミックス基複合材料（CMC）の開発

航空機ジェットエンジン高温部材に使用される、各種耐熱材料の使用可能温度の年次変化および今後の予測を Fig.1-5 に示す[1-11]。このグラフより、年々ジェットエンジン高温部材の使用温度は上昇し、1373Kを超えていることが分かる。Ni基超合金の融点はおおよそ1623K程度であることから、すでに使用温度はNi基超合金の融点付近に達しており、これ以上大幅な運用温度の向上は望めない。そこで、Ni基超合金の耐熱性を遥かに凌駕する新たな耐熱材料として、セラミックス基複合材料（Ceramic Matrix Composites, CMC）が注目されている[1-12–1-14]。

なかでも SiC_f/SiC CMC は、セラミックスの一種である炭化ケイ素（SiC）を、SiC繊維によって強化した複合材料であり、1673K以上の耐熱性を有する。一般的なセラミックスは、原子が共有結合によって結びついていることから転位の動きが少なく、その破断強度は高いものの、塑性変形能には乏しく、脆性的に破壊する。そのため、高い破壊靱性が求められるタービン用材料としてはこれまで使用されてこなかった。一方、 SiC_f/SiC CMC は、脆性的な SiC 繊維と SiC のマトリクスで構成されているが、SiC 繊維とマトリクスの間により脆性な界面コーティング層を設けるこ

とで、SiC マトリクス中に発生したき裂が不連続に進展するよう設計されている。このように、各要素単独では脆性的に破壊するものの、1つの構造材料とした場合、SiC_f/SiC CMCは金属と同じような破壊靱性を持つ[1-13]。さらに、母相であるSiCは2873Kまで熱的に相安定であり、Ni基超合金の融点と比較すると1400K以上高く、より高温での使用が可能と予想される。また、SiC_f/SiC CMCの主成分はSiCやBNといった軽元素から構成されているため、その比重はおよそ3g/cm³程度であり、Ni基超合金と比較して1/3以下である。このように、SiC_f/SiC CMCをジェットエンジン高温部材に適用することで、運用温度の向上ならびに軽量が可能であり、燃費の大幅な改善が期待されている。

SiC_f/SiC CMCの開発の歴史は長く、1970年代にSiCの繊維化に成功したことから始まる[1-15, 1-16]。その後、およそ40年間の開発期間を経て、2010年代に入り、戦闘機や民間機の航空エンジンに搭載されるに至った[1-17 - 1-19]。2016年にBOEING 737MAXやAirbus A320neoに搭載されたLEAPエンジン（General Electric Company）において、限定的ではあるものの、燃焼器やシュラウド、ノズルといった部品にSiC_f/SiC CMCが初めて民間機に適用された。2020年には、LEAPエンジンよりもSiC_f/SiC CMCの適用範囲が拡大されたGE9xエンジンが開発された[1-18, 1-19]。次世代の航空機ジェットエンジンにおいて、SiC_f/SiC CMCの適用範囲の更なる拡大が見込まれている。

材料の高温化については、既存の2400°F（1588K）クラスのSiC_f/SiC CMCから、2700°F（1755K）クラスのSiC_f/SiC CMCを開発する動きが主流である。一方で、SiC_f/SiC CMCの比重はNi基超合金の1/3以下であることから、Ni基超合金の適用部材をSiC_f/SiC CMCに代替することでジェットエンジンの軽量化が可能となり、さらなる燃費の改善が期待される。しかしながら、現状Ni基超合金の使用される2200°F（1473K）に適したSiC_f/SiC CMCの開発事例はほとんどない。そこで本研究では高強度かつ製造性に優れ、安価な2200°F（1473K）クラスのSiC_f/SiC CMCの開発に着手した。

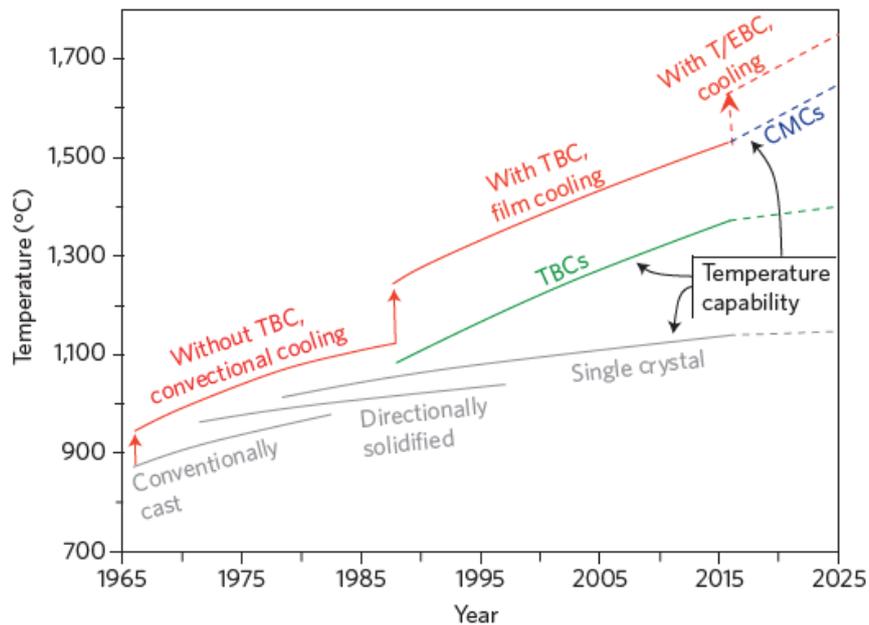


Fig.1-5 The progression and projection of temperature capabilities of Ni-based superalloy(grey), TBC(green, rough estimates) and CMC(blue, rough estimates) gas-urbine engine materials, and maximum allowable gas teemperatures with cooling(red, rough estimates).[1-11]

1.1.3 SiC_f/SiC CMC の微構造

SiC_f/SiC CMC は、大きく分けて(1)SiC 繊維，(2)界面コーティング (Interface coatings, I/F)，(3)その他のマトリクスといった 3 つの構成要素からなる。SiC_f/SiC CMC 微構造の概念図を Fig.1-6 に示す。

(1) SiC 繊維

SiC 繊維はマトリクスの強化材であり，SiC_f/SiC CMC の引張強さやクリープ寿命等，強度特性全般に大きな影響を与える[1-20 – 1-22]。SiC 繊維は，製造方法の違いにより，含まれる不純物の種類や化学量論比 (C/Si 比) が大きく異なる。また，現在量産化・商用化されている SiC 繊維は，宇部興産と日本カーボンの SiC 繊維のみであり，以降この 2 社の SiC 繊維に着目して議論を進める。Fig.1-7 に SiC 繊維の製造プロセスの概要を示す[1-23]。いずれの SiC 繊維の出発原料もポリカルボシラン (Polycarbosilane, PCS) であるが，宇部興産製の Tyranno LoxM, Tyranno ZMI,

Tyranno SA では、繊維形状に加工する工程である熔融紡糸工程の前に、種々の化学物質を用いてPCSを有機金属重合体とする。その化学物質の種類によって、最終的な SiC 繊維に含まれる不純物に違いが生じる。日本カーボン製の Nicalon, Hi-Nicalon, Hi-Nialon TypeS では、PCS から直接熔融紡糸を行うため、Si, C, O 以外の元素は含まない。

熔融紡糸された糸を加熱し架橋構造とする不融化工程には、熱酸化方式と電子線照射方式があり、電子線照射方式は不活性ガス雰囲気中で実施されるため、一般的に熱酸化方式に比べ SiC 繊維中の酸素含有量は少なくなる。ただし、熱酸化方式においても、処理温度を高めるほど SiC 繊維中の酸素含有量を減らすことが可能であり、2つの方式において明確な優劣は存在しない。以上のように、SiC 繊維の製造プロセスやその製造条件により SiC 繊維中の含まれる不純物の種類や化学量論比 (C/Si 比) に違いが生じる。なお、含有酸素量が少なく、化学量論組成が SiC に近く (C/Si=1)、結晶性が高いほど高温での化学的安定性が良好で熱分解しにくく、耐熱性は高い傾向を示す。

SiC 繊維の含有酸素や C/Si 化学量論組成と、耐熱性の関係を Fig.1-8 に示す。1970年代に開発された第1世代の SiC 繊維には、宇部興産製の LoxM[1-24]や日本カーボン社製の Nicalon[1-25]がある。これらの SiC 繊維は、酸素を 11wt.%程度含み、アモルファスであるため、1273K 以上の高温環境下では熱分解し、破断強度は低下する。第2世代の SiC 繊維には、宇部興産製の Tyranno ZMI[1-24]や日本カーボン社製の Hi-Nicalon[1-25]がある。Tyranno ZMI は、酸素を 9wt.%含みアモルファスであるものの、焼結助剤を Lox M の Ti から Zr へと変更したことで、その耐熱性は 1573K 程度まで向上している。一方、Hi-Nicalon は酸素含有量を 0.5wt.%まで低減することで結晶性を向上させ、Tyranno ZMI と同程度の耐熱性を有している。ただし、Si と比較して C が過剰量存在し、一部アモルファスな部分も存在することから、純粋な SiC と比較するとその耐熱性は低い。第3世代の SiC 繊維には、宇部興産製 Tyranno SA[1-26]や日本カーボン製 Hi-Nicalon TypeS[1-25]といった SiC 繊維がある。これらの SiC 繊維は、酸素含有量を 0.1wt.%以下にまで低減し、更に Si と C は化学量論組成に近づけた、結晶質な SiC 繊維である。結晶質 SiC 繊維は、1673K 以上の高温まで相変化や粒成長といった組織変化は生じないため、高温までその強度が維持される[1-24 - 1-26]。

このように、SiC 繊維は世代が新しくなるにつれ不純物含有量が減少し、アモルファスから結晶質とすることで、耐熱性が向上してきた。しかしながら、SiC 繊維の不純物を下げるためにプロセスは複雑化され、新しい世代ほどコストは高くなる傾向にある。そのため、SiC_f/SiC CMC のコストを抑えるためには、SiC_f/SiC CMC の使用環境に見合った SiC 繊維を選定する必要がある。本研究においては、航空エンジン高温部での（適用部位での）運用温度は 2200°F(1473K)を想定していることから、1573K までの耐熱性を有するとされる第 2 世代の SiC 繊維を選定した。

(2) 界面コーティング

次に 2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC に適した界面コーティング (Interface coatings, I/F) について言及する。界面コーティングは、SiC 繊維とマトリクスの応力伝達を担う一方で、マトリクスから進展してきたき裂を、SiC 繊維に水平な方向へと偏向させる機能から、靱性の向上に大きく寄与する。界面コーティング近傍における、き裂の偏向挙動の模式図を Fig.1-9 に示す[1-13]。マトリクスに導入されたき裂は、SiC 繊維/BN 界面もしくは BN/マトリクス界面において、SiC 繊維と水平な方向へと偏向し、マトリクスは SiC 繊維により架橋され、き裂の進展は停止する。その後もき裂の導入・進展・停止を繰り返し、1 つの構造体として捉えると高い延性を示す。この機能は、界面コーティングの特徴的な結晶構造によるもので、一般的に六員環構造を有する炭素 (C, グラファイト) や窒化ホウ素 (BN, 六方晶) が用いられる[1-20 - 1-22]。六員環構造の特徴として、a 軸方向には強い結合力を有する一方で、c 軸方向はファンデルワールス力で結合されているため結合力は低い。SiC 繊維表面にこのような結晶構造を有する界面コーティングを設けることで、き裂を特定方向に逸らし不連続に進展させることが可能となる。近年では全く異なるコンセプトの SiC_f/SiC CMC として、希土類シリケートを界面コーティングとした SiC_f/SiC CMC が提案されているものの[1-27, 1-28]、構造物の製造には至っておらず、基礎研究の段階である。そのため、現状 C と BN の 2 種が現実的に適用可能な界面コーティングである。C と BN の耐酸化性を比較した場合、C は 673K 程度から酸化による消失が顕著に生じるのに対し、BN は 200K 以上高い耐酸化性を誇る。このような理由から、本論文での 2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC には、界面コーティングとして BN を選定した。

(3) マトリクス

マトリクスは、その形成方法によってさまざまな種類が存在する。代表的なマトリクス形成プロセスとして、化学気相含浸法 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) [1-29, 1-30], ポリマー含浸焼成法 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) [1-31, 1-32], 熔融含浸法 (Melt Infiltration, MI) [1-33]が挙げられる。これらのプロセスにはそれぞれメリット, デメリットが存在するが, MI プロセスは処理時間の短さや形成されるマトリクスの緻密さといった, 他のプロセスにはない優位性を示す。そのため, 民間機に適用された SiC_f/SiC CMC は MI プロセスによって製造されている。MI プロセスは, 熔融させた Si をプリフォームの空隙内部に含浸させるプロセスであり, 必然的にプロセス温度は Si の融点 (約 1687K) 以上となる。そのため, 現状のプロセス温度域では使用する SiC 繊維の熱履歴による強度劣化を考慮する必要があり, 高靱性で耐熱性の低いアモルファス SiC 繊維よりも, 低靱性で耐熱性の高い結晶質 SiC 繊維が用いられている。一方で, 近年では機械的な特性に優れた高靱性なアモルファス SiC 繊維の特性を活かすために, 低融点な Si 合金を用いた低温熔融含浸法 (Low temperature Melt Infiltration, LMI) が提案されている[1-34, 1-35]。この先行研究では Si よりも融点の低い Si-Ti もしくは Si-Hf 合金を含浸材料とすることにより, アモルファス SiC 繊維の高い靱性を活かした SiC_f/SiC CMC の開発が可能となることが示唆されている。そこで本研究では, 2200°F クラス(1473K)の SiC_f/SiC CMC のマトリクス形成プロセスとして LMI プロセスを選定した。さらに, Si への添加元素を, Si よりも酸化活性な希土類元素とすることで, マトリクスにき裂が生じた際に, 即座に酸化物が形成し, き裂を閉口する自己治癒性[1-36, 1-37]の付与を期待した。

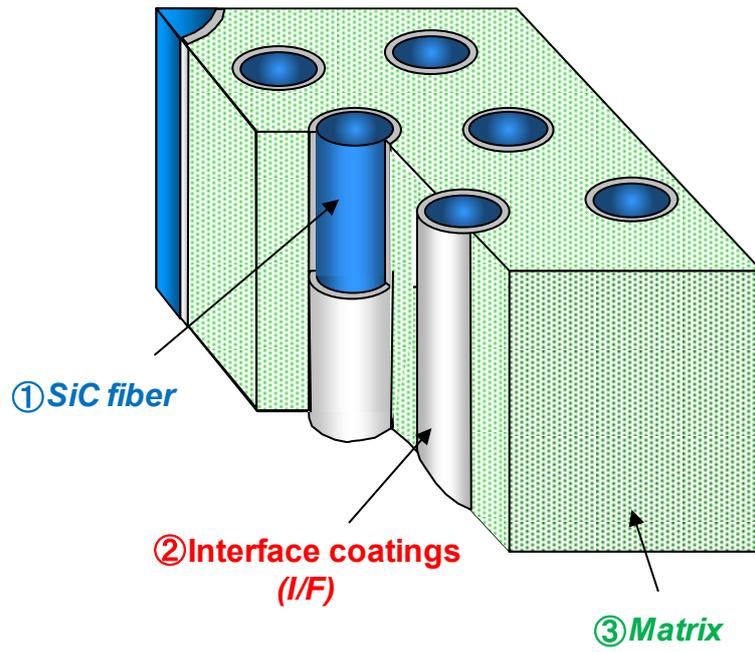


Fig.1-6 Schematic illustration of typical SiC_f/SiC CMC.

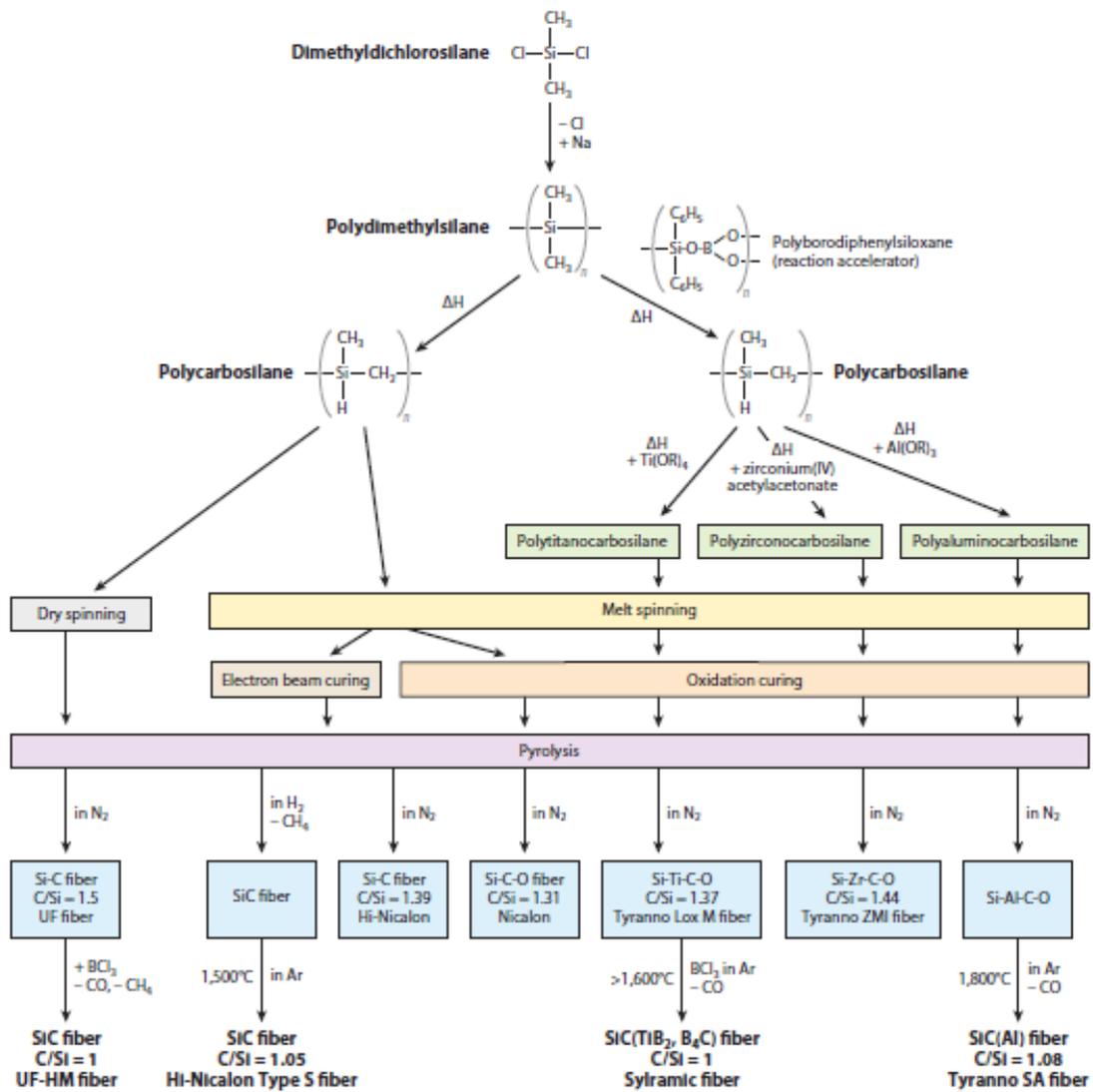


Fig.1-7 Preparation process of various SiC-based ceramic fibers derived from polycarbosilane. [1-23]

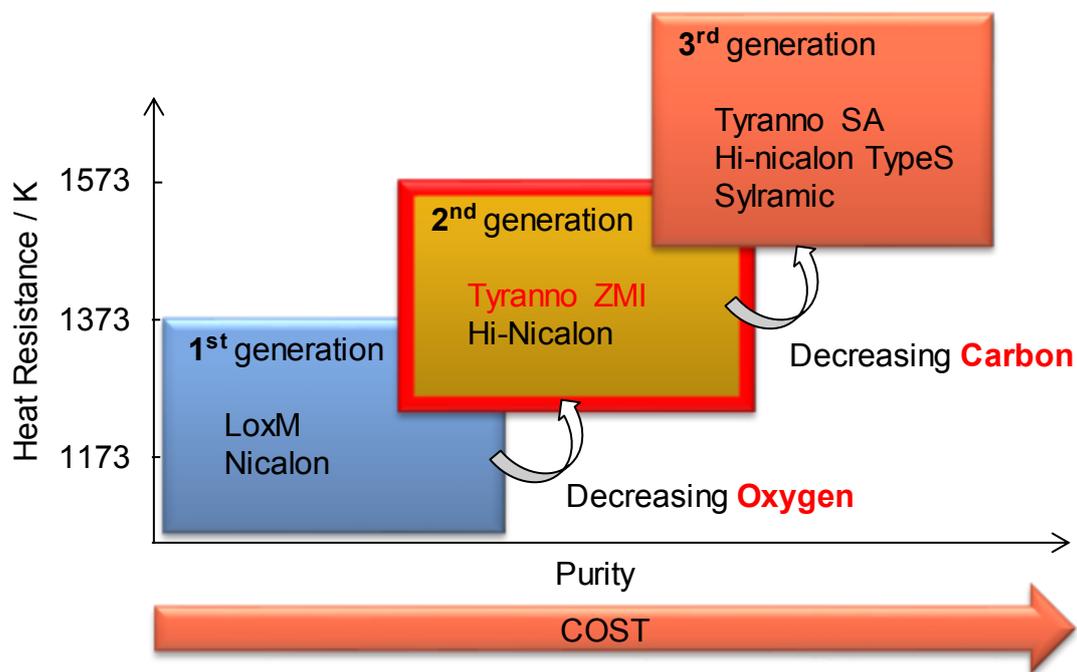


Fig.1-8 Comparison of the heat resistance between some SiC fibers which has different impurity contents.

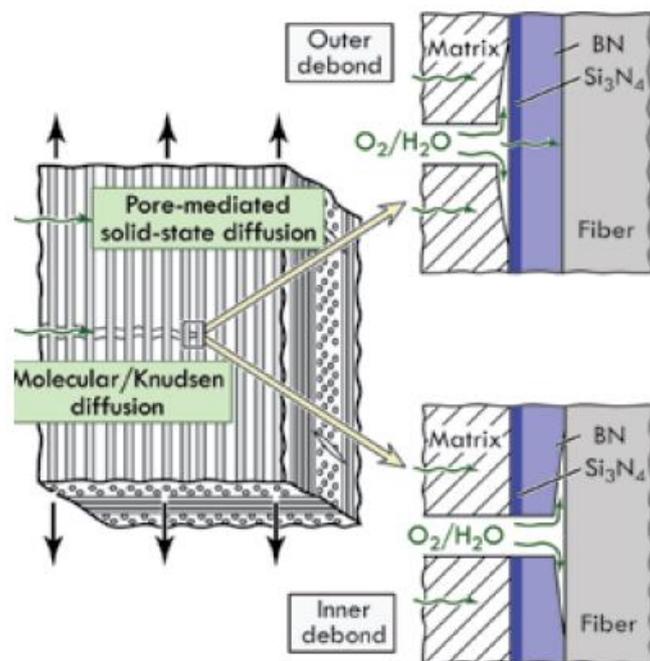


Fig.1-9 Schematic illustrating the mechanism of crack deflection; outer debonding and inner debonding. [1-13]

1.1.4 2200°F クラスの SiC_f/SiC CMC に求められる諸特性と開発課題

耐熱材料を航空機ジェットエンジンの高温部材に適用するためには、引張強度や層間強度といった静的強度から、高温疲労特性、クリープ特性といった動的強度まで、数多くの材料特性が要求される。中でも、回転体である航空機ジェットエンジンの高温部材では、高温疲労特性が特に重要である。

SiC_f/SiC CMC の高温疲労特性は、SiC 繊維種やマトリクスの違いに大きな影響を受ける。Fig.1-10 に、Corman らが整理した既存の SiC_f/SiC CMC の高温疲労特性[1-33, 1-38]を示す。ここでは第 2 世代の SiC 繊維である Hi-Nicalon 繊維を強化材とし、MI プロセスにてマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (以降(HN,MI)と呼称) [1-33], Hi-Nicalon 繊維を強化材とし、CVI プロセスにてマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (以降(HN,CVI)と呼称) [1-38], 第 3 世代の SiC 繊維である Sylamic i-BN を強化材とし、MI プロセスにてマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (以降(Syl-iBN, MI)と呼称 [1-39]) のデータを記載している。(HN, MI)の疲労強度は、(HN, CVI)と比べ高強度であり、(Syl-iBN, MI)はさらに高強度であった。(HN,CVI)の強度は(HN,MI)と比べ、いずれの応力レベルにおいても低強度を示した。これは、試験温度の違いによるものと考えられる。一方で(HN, CVI)と同温度にて疲労試験を行った(Syl-iBN, MI)の疲労寿命が、(HN, CVI)と比較し優位に高いのは、耐熱性の高い第 3 世代の SiC 繊維を使用しているためであると考えられる。以上のように、試験温度はもちろんのこと、SiC_f/SiC CMC を構成する要素の違いは疲労強度に大きく影響を及ぼす。

SiC_f/SiC CMC の疲労損傷メカニズムについては、様々な研究がなされている[1-33, 1-40 – 1-46]。これまでに報告されている疲労試験による代表的な SiC_f/SiC CMC の破壊要因を Table1-1 に示す。S.Zhu らは、3次元直交織の SiC_f/SiC CMC を用い、大気中室温での疲労試験を実施し、周波数 20~0.2Hz の条件下では、破断サイクルは繰り返し数に依存することを明らかにした[1-40]。SiC_f/SiC CMC に荷重を付与した場合、まず最も破断伸びの小さいマトリクスに、応力軸と垂直方向にき裂が導入される。このき裂は SiC 繊維の表面まで進展するが、前述のように界面コーティング層の存在により SiC 繊維は破断せず、マトリクスは SiC 繊維によって架橋された状態となる。その際、き裂先端は SiC 繊維の架橋によって、応力遮蔽効果が生じている。その後、繰り返し荷重を付与することによって、SiC 繊維の表面ならびに界面コーテ

ィング層は摩耗し、SiC 繊維強度ならびに界面せん断応力は低下する。その結果、SiC_f/SiC CMC の靱性が低下することで、き裂が進展し、破断に至る。

高温環境下では、室温とは異なる要因でき裂が進展、破断に至る。S.Zhu らの報告によれば、Ar 中 1273K の疲労試験において、SiC_f/SiC CMC は、室温と比べ短時間で破断した[1-41]。これは、室温での試験疲労と同様に、SiC 繊維の破断強度ならびに界面せん断応力が低下することに加え、SiC 繊維がクリープすることで、残存強度ならびに靱性の低下がより早く生じたためである。

高温酸化環境下ではさらに複雑な破壊形態をとる。Evans らの提唱する酸化を伴った SiC_f/SiC CMC の破壊挙動[1-47]を、Fig.1-11 に示す。室温大気中の場合と同様に、まず応力軸と垂直方向にマトリクスき裂が導入され、マトリクスは SiC 繊維によって架橋された状態となる。高温酸化環境では、このマトリクスき裂を介し、酸素や水蒸気が流入し、界面コーティング層は酸化され、マトリクスと SiC 繊維は酸化物によって固着する。また、酸化により SiC 繊維の強度が低下する。この SiC 繊維強度の低下ならびにマトリクスと SiC 繊維の固着により、き裂先端で応力集中係数が増大し、架橋していた SiC 繊維を分断しながら、き裂は進展していく。最終的には残存強度を付与荷重が上回り破断に至る。

以上が一般的に支持されている高温疲労試験による SiC_f/SiC CMC の破壊メカニズムであるが、破断後の破面観察による間接的な情報から類推されたものであり、高温疲労試験の最中における実際のき裂進展挙動については不明な点が多い。またこれらのき裂進展メカニズムが、すべての SiC_f/SiC CMC において同様であるかは定かではない。そのため、本研究で開発した SiC_f/SiC CMC は、高温疲労特性の把握だけでなく、破壊メカニズムの解明も重要となる。

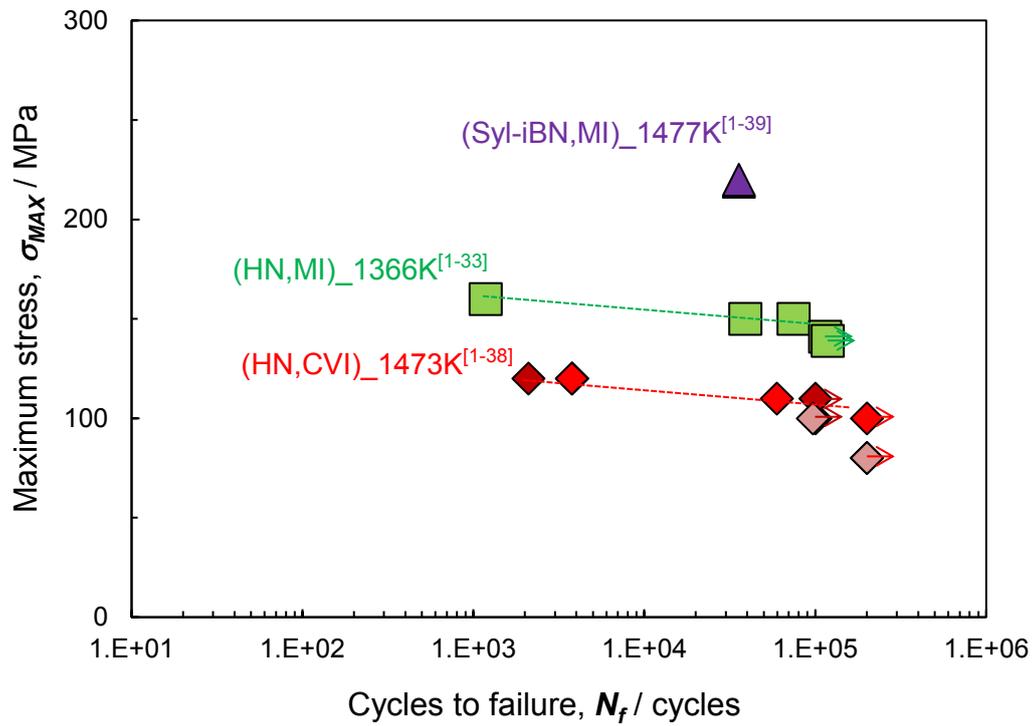


Fig.1-10 Maximum stress versus number of cycles to failure (S-N diagram) of dumbbell-shaped and notch-shaped specimens of the LMI-CMC at 1373 K. High-temperature fatigue data of (HN, MI), (HN, CVI) and (Syl-iBN,MI) are cited from the literature [1-33], [1-38] and [1-39]. Arrow means un-fractured.

Table1-1 Fracture mechanism of SiC_f/SiC CMC.

Construction (Fiber ^{*1} /I/F/Matrix)	Fabric	Test conditions		Factor	Author
		Atmosphere	Temp. [K]		
LM/C/CVI+PIP	3D	Air	R.T.	Abrasion-fiber strength degradation and I/F degradation	S.Zhu [1-40]
N/C/CVI	2D	Ar	1273 1573	Abrasion-I/F degradation Fiber creep-fiber strength degradation	S.Zhu [1-41]
HN/BN/CVI+MI	2D	Air	1366	Oxidation-induced unbridged crack growth	GS.Coman [1-33]
HN/BN/CVI	2D	Air	1473	Oxidation-induced unbridged crack growth	MB.Ruggles-Wrenn [1-38]
HNS/BN/CVI+MI	2D	Air	1473	Oxidation-induced unbridged crack growth	RP.Panakarajupally [1-42]
SA/BN/CVI+MI	2D	Air	1473	Oxidation-induced unbridged crack growth	RP.Panakarajupally [1-42]
Syl/BN/CVI+MI	2D	Air	1477	Oxidation-induced unbridged crack growth Flaw growth and Si diffusion-induced fiber strength degradation	GN.Morscher [1-43]

*1 LM : Lox M, N : Nicalon, HN : Hi-Nicalon, HNS : Hi-Nicalon TypeS, SA : Tyranno SA

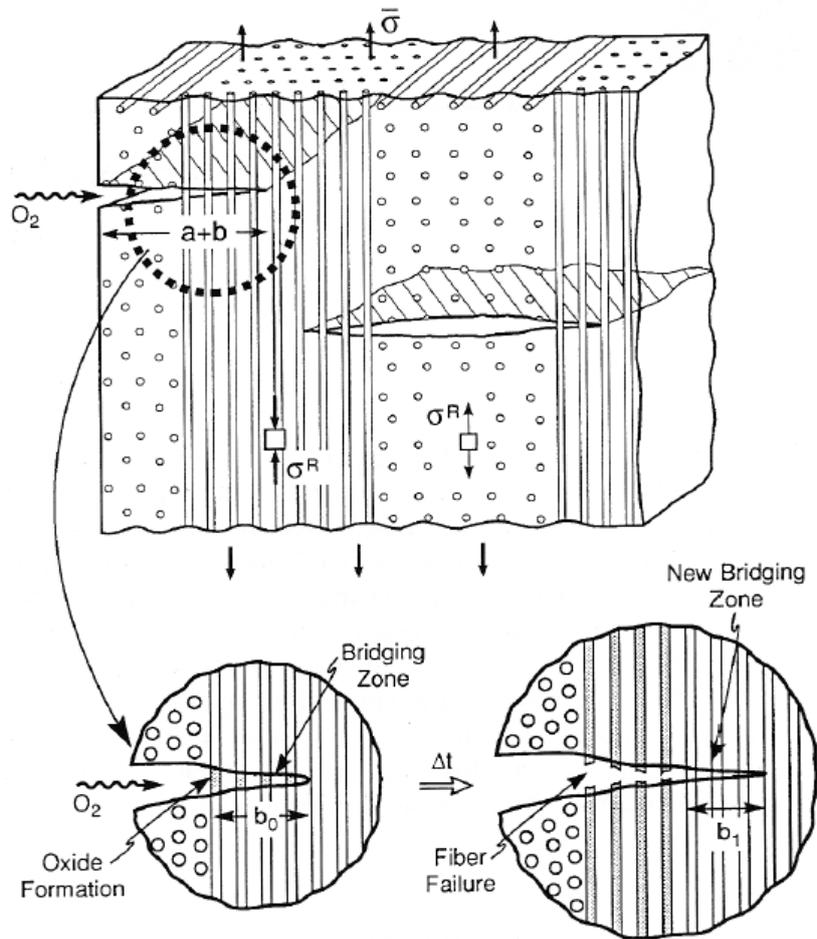


Fig.1-11 Schematic illustrating the mechanism of oxidation embrittlement. [1-47]

1.2 本研究の目的と方針

本研究では、高強度かつ製造性に優れ、安価な 2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC を開発するとともに、その高温疲労特性および破壊メカニズムを明らかにすることを目的とする。以下、具体的な方策を示す。

まず、強化材として用いる SiC 繊維を、耐熱温度や製造コストの面から選定する必要がある。選定した SiC 繊維については、既報の曝露条件に加え、種々の条件で曝露試験に供することで、強度低下機構を詳細に把握する。これにより、以降の SiC_f/SiC CMC の製造プロセス条件の決定に役立てる。

次に、マトリクス形成プロセスのなかでも、青木らの提唱する MI プロセスのデメリットを排した LMI プロセスに着目し、LMI プロセス適した Si 合金を選定する。

なお、候補合金には自己治癒性の付与を期待して、Si よりも酸化活性な希土類元素を添加した Si 合金とした。その候補合金は静電浮遊炉を用いた液滴振動法により熱物性を取得するとともに、含浸性から製造性を評価し、決定する。さらに、決定した Si 合金を直交 3 次元織物に含浸し試作を実施する。

最後に、開発した SiC_f/SiC CMC の引張特性ならびに高温疲労特性を取得し、既存の SiC_f/SiC CMC と比較することで、その優位性と劣位性を明らかにする。また開発材について、既存文献で述べられているような、酸化を起点としたき裂進展で破壊が進行するかを実験的に検証し、その破壊メカニズムを把握する。さらに期待した自己治癒効果の有無を、組織観察から調査する。

1.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では、航空産業の現状と航空機ジェットエンジン高温部材向け材料の開発動向を述べ、SiC_f/SiC CMC に期待される役割を示した。また、SiC_f/SiC CMC の適用範囲とその種類に言及し、2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC の必要性和、開発における課題を述べた。さらに、耐熱性やコスト等、総合的な見地から、2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC に適した構成要素 (SiC 繊維, 界面コーティング, マトリクス) を提案し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、SiC 繊維の中でも、2200°F(1473K)以上の耐熱性を持ち、製造性やコストの面でその他 SiC 繊維に優れる第 2 世代の SiC 繊維 2 種類を対象とし、不活性ガス中曝露試験前後での強度特性変化を評価する。また曝露試験によって生じる組織変化を、X 線回折(X-ray Diffraction, XRD)や走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)・透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)観察によって明らかにし、強度特性と組織の関係を把握することで、SiC 繊維の強度を損なうことのない SiC_f/SiC CMC の製造条件を検討する。

第 3 章では、マトリクス形成プロセスの中でも MI 法のデメリットを廃した LMI プロセスに着目し、製造性の観点で LMI プロセスに適した Si 合金を選定する。また、SiC 繊維を強化材とし、LMI プロセスによりマトリクスを形成した SiC_f/SiC

CMCを製造し、その組織や引張強度特性を評価する。

第4章では、開発した SiC_f/SiC CMC の高温疲労特性を評価するとともに、X線コンピュータ断層撮影(X-ray Computed Tomography, X-ray CT)を用い高温疲労試験中のき裂進展過程を観察するとともに、詳細な組織観察から破壊メカニズムの検討を行う。

第5章は本論文の結論である。

参考文献

- [1-1] BOEING. Commercial market outlook 2020-2039. 2021.
- [1-2] BOEING. World air cargo forecast 2020-2039. 2021.
- [1-3] 日本経済新聞. Aug. 30. 2013.
- [1-4] Reed RC. The superalloys. 2008.
- [1-5] Kondo Y, Matsuo T, Tanaka R. 耐熱鋼の固溶強化機構に関する最新の研究. *J Japan Inst Metals*. 1983; 22(1): 24-32.
- [1-6] Elbatahgy AM, Matsuo T, Kikuchi M. Grain boundary precipitation strengthening due to g' phase in high temperature creep of a Ni-base superalloy. *The Iron and Steel*. 1990; 76(5), 767-774.
- [1-7] Virginia university, annual report, 2019.
- [1-8] Tejero-Martin D, Cennett C, Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments. *J Eur Ceram Soc*. 2021; 41: 1747-1768.
- [1-9] Evans AG, Mumm DR, Hutchinson JW, Meier GH, Pettit FS. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Prog Mater Sci*. 2001; 46: 505-553.
- [1-10] Kumar V, Kandasubramanian B. Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications. *Particuology*. 2016; 27: 1-28.
- [1-11] Padture NP. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*. 2016;15:804-809.
- [1-12] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Compos Sci Technol*. 2004; 64: 155-170.
- [1-13] Zok FW. Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency. *J Am Ceram Soc*. 2016; 95: 22-28.
- [1-14] Brennan JJ, Prewo KM. Silicon carbide fibre reinforced glass-ceramic matrix composites exhibiting high strength and toughness. *J Mater Sci*, 1982; 17: 2371-2383.
- [1-15] Yajima S, Okamura K, Matsuzawa T, Hasegawa Y, Shihido T. Anomalous characteristics of the microcrystalline state of SiC fibres. *Nature*. 1979; 279: 706-707.
- [1-16] Yajima S, Okamura K, Hayashi J, Omori M. Synthesis of continuous SiC fibers with high

- tensile strength. *J Am Ceram Soc.* 1976; 59(7-8): 324-327.
- [1-17] Ohnabe H, Masaki S, Onozuka M, Miyahara K, Sasa T. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components. *Composites A*, 1999; 30: 489-496.
- [1-18] Corman GS, Lutha KL. Development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix composite material and applications. In: Beaumont PWR, Zweben CH, eds. *Comprehensive Composite Material II*. Amsterdam, NX: Elsevier Ltd.; 2018:325-338.
- [1-19] Gardiner G. Aeroengine Composites, Part1: The CMC invasion. *Composites World* [Internet]. 2015; Available from: <https://www.compositesworld.com/articles/aeroengine-composites-part-1-the-cmc-invasion>
- [1-20] DiCarlo JA, Yun H-M. Non-oxide(Sillicon Carbide) fibers. *Handbook of ceramic composites*. New York, Springer, 2005: 33-52.
- [1-21] Ishikawa T, Bansaku K, Watanabe N, Nomura Y, Shibuya M, Hirokawa T. Experimental stress/strain behavior of SiC-matrix composites reinforced with S-Ti-C-O fibers and estimation of matrix elastic modulus. *Compos Sci Technol.* 1998; 58: 51-63.
- [1-22] Naslain RR. Fiber-reinforced ceramic matrix composites: State of the art, challenge and perspective. *Composites.* 2005; 5(1): 3-18.
- [1-23] Ichikawa H. Polymer-derived ceramic fibers. *Annual review of Materials Research.* 2016; 46: 335-356.
- [1-24] Kumagawa K, Yamamoto H, Shibuya M, Yamamura T. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno Fiber. *Ceram Eng Sci Proc.* 1998:113-118.
- [1-25] Shimoo T, Takeuchi H, Takeda M, Okamura K. Oxidation kinetics and mechanical property of stoichiometric SiC fiber (Hi-Nicalon-S). *J Ceram Soc, Japan.* 2000; 108(12): 1096-1102.
- [1-26] Ishikawa T, Sato M, Kajii S, Tanaka Y, Suzuki M. A thermally conductive SiC-polycrystalline fiber and its fiber-bonded ceramic. *Ceram Eng Sci Proc.* 2001;22(3):471-480.
- [1-27] Boakye EE, Key TS, Mogilevsky P, Opeka SJ, Corns R, Hay RS, Cinibulek MK. SiC/SiC mini-composites with yttrium disilicate fiber coatings: Oxidation in steam. *J Eur Ceram Soc.* 2021; 41: 3132-3140.

- [1-28] Boakye EE, Mogilevsky P, Parthasarathy TA, Keller KA, Hay RS, Cinibulk MK. Processing and testing of RE₂Si₂O₇ fiber-matrix interphases for SiC-SiC Composites. *J Am Ceram Soc.* 2016; 99(2): 415-423.
- [1-29] Lamon J., “Chemical vapor infiltrated SiC/SiC composites (CVI SiC/SiC)”, *Handbook of ceramic composites*. New York, Springer, 2005: 55-76.
- [1-30] Naslain R, Langlais F, Fedou R. The CVI-processing of ceramic matrix composites. *J phys.* 1989; C5(05): 191-207.
- [1-31] Tanaka T, Tamari N, Kondoh I, Iwasa M. Fabrication and Evaluation of 3-Dimensional Tyranno Fiber Reinforced SiC Composites by Repeated Infiltration of Polycarbosilane. *J Ceram Soc, Japan.* 1995; 103(1): 1-5.
- [1-32] Colombo P, Mera G, Riedel R, Soraru X. Polymer-derived ceramics: 40years of research and innovation in advanced ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2010; 93(7): 1805-1837.
- [1-33] Corman GS, Lutha KL. Silicon melt infiltrated Ceramic Composites (HiPer CompTH). *Handbook of ceramic composites*. New York, Springer, 2005: 99-116.
- [1-34] Aoki T, Ogasawara T. Tyranno ZMI fiber/TiSi₂-Si matrix composites for high-temperature structural applications. *Composites A*, 2015; 76: 102-109.
- [1-35] Aoki T, Ogasawara T, Okubo Y, Yoshida K, Yano T. Fabrication and properties of Si-Hf alloy melt-infiltrated Tyranno ZMI fiber/SiC-based matrix composites. *Composites A*, 2014; 66: 156-162.
- [1-36] Nakao W, Mori S, Nkamura J, Takahashi K, Ando K, Yokouchi M. Self-crack-healing behavior of mullite/SiC particle/SiC whisker multi-composites and potential use for ceramic springs. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006; 89: 1352-1357.
- [1-37] Nakao W, Ono M, Lee SK, Takahashi K, Ando K. Critical crack-healing condition under stress of SiC whisker reinforced alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005; 25: 3649-3655.
- [1-38] Ruggles-Wrenn MB, Christensen DT, Chamberlain AL, Lane JE, Cook TS. Effect of frequency and environment on fatigue behavior of a CVI SiC/SiC ceramic matrix composite at 1200°C. *Compos Sci Technol.* 2011; 71: 190-196.
- [1-39] Morscher GN, John R, Zawada L, Brewer D, Ojard G, Calomino A. Creep in vacuum of woven Sylamic-iBN melt-infiltrated composites. *Compos Sci Technol.* 2011; 71: 52-59.
- [1-40] Zhu S, Kaneko Y, Ochi Y, Ogasawara T, Ishikawa T. Effect of frequency on fatigue

- behavior in 3D-woven Tyranno fiber reinforced SiC composites. *J Soc Mat Sci, Japan*. 2002; 51(12) : 1400-1404.
- [1-41] Zhu S, Mizuno M, Kagawa Y, Cao J, Nagano Y, Kaya H. Creep and fatigue behavior of SiC fiber reinforced SiC composite at high temperatures. *Mat Sci Eng A225*. 1997 : 69-77.
- [1-42] Panakarajupally RP, Kannan M, Morscher GN. Tension-tension fatigue of a melt-infiltrated SiC/SiC ceramic matrix composites in a combustion environment. *J Eur Ceram Soc*. In-press.
- [1-43] Morscher GN, Ojard G, Miller R, Gowayed Y, Santhosh U, Ahmad J, John R. Tensile creep and fatigue of Sylarmic-iBn melt-infiltrated SiC matrix composites: Retained properties, damage development, and failure mechanisms. *Compos Sci Technol*. 2008; 68 : 3305-3313.
- [1-44] McNulty JC, Zok FW. Low-cycle fatigue of Nicalon-fiber-reinforced ceramic composites. *Compos Sci Technol*. 1999; 59 : 1597-1607.
- [1-45] Zhu S, Mizuno M, Kagawa Y, Mutoh Y. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites : a review. *Compos Sci Technol*. 1999; 59 : 833-851.
- [1-46] Evans AG, Zok FW, McMEEKING RM. Fatigue of ceramic matrix composite. *Acta metal mater*. 1995; 43(3) : 859-875.
- [1-47] Evans AG, Zok FW, McMeeking RM, Du ZZ. Models of high-temperature, environmentally assisted embrittlement in Ceramic-Matrix Composites. *J Am Ceram Soc*. 1996; 79(9): 2345-2352.

第 2 章 アモルファス SiC 繊維の強度特性に及ぼす熱 曝露の影響

2.1 緒言

SiC_f/SiC CMC に用いられる SiC 繊維には、数多くの種類が存在する[2-1-2-4]。その種類は大きく結晶質 SiC 繊維とアモルファス SiC 繊維に分類され、結晶質 SiC 繊維は、アモルファス SiC 繊維と比べ、より高温まで高強度であることが明らかになっている[2-5, 2-6]。アモルファス SiC 繊維は、結晶質 SiC 繊維と比べ高延性であるため、紡績し易く、製造性に優れている。加えてアモルファス SiC 繊維は、コスト面においても結晶質 SiC 繊維に比べ優れている。よって、アモルファス SiC 繊維の強度低下に及ぼす影響を把握し、その強度低下を生じない条件にて SiC_f/SiC CMC を製造、使用できれば、安価で高強度な高温部材となりうる。上述のような理由から、本稿では第 2 世代の SiC 繊維である宇部興産株式会社製 Tyranno ZMI 繊維[2-3] (以降 ZMI 繊維と呼称) を選択した。

現在までに、ZMI 繊維の不活性ガス環境下での強度変化について種々の論文で報告がなされている[2-3, 2-7-2-10]。下尾らは、不活性ガス中 1773K、20h 曝露後の ZMI 繊維の強度特性変化を調査し、熱分解反応による結晶化ならびに粒成長が強度低下に寄与することを明らかにした[2-7]。また R.Mo らは、1073K~1773K の温度範囲で各 2h 曝露し、強度変化に及ぼす温度の影響を XRD 測定や SEM 観察から定性的に明らかにしている[2-10]。しかしながら、結晶化や欠陥の形成等から、繊維強度の低下を定量的に示すことはできていない。その強度変化とマイクロ組織の変化を調査することは、強度低下メカニズムを明らかにするうえでも非常に重要といえる。

そこで本章では、アモルファス SiC 繊維である ZMI 繊維を用い、ZMI 繊維の強度特性に与える、曝露温度および曝露時間の影響を明らかにすることを目的とする。また、その強度低下の要因をマイクロ組織変化より考察し、強度低下挙動を理論

式によって定量的に示すことを目的とする。これにより、その他の製造プロセス条件を、SiC 繊維の劣化の観点で具体的に決定できるようにする。

2.2 実験方法

2.2.1 試験片および熱処理条件

試験片として株式会社宇部興産製のアモルファス SiC 繊維，ZMI 繊維を用いた。ZMI 繊維は、主要元素である Si および C だけでなく、不融化処理由来の O および焼結助剤由来の Zr を含んでいる[2-3]。また C/Si 比率は 1.44 であり、量論比よりも C を過剰に含んでいる。繊維径等、その他 ZMI 繊維の詳細を Table2-1 に示す。約 400mm の ZMI 繊維束をカーボン製の治具に固定し、カーボンヒーター炉を用い、不活性ガス雰囲気中で熱処理を行った。ZMI 繊維束をカーボン製の治具に固定した際の外観写真を Fig.2-1 に示す。また熱処理条件の詳細を Table2-2 に示す。熱処理温度は 1373K または 1673K，炉内圧力は 86kPa，保持時間は 1~100hr である。なお、使用した不活性ガス（Ar ガス）に含まれる酸素は 2ppm 以下であり、炉体のリークレートは 10Pa/min 以下となるように管理されている。そのため本熱処理において、酸化の影響はほとんど無視できるものと考えられる。

Table2-1 Characterization of Tyranno ZMI [2-3]

Sample	Tyranno ZMI	
Radius [μm]	5.5	
Number of filaments	800	
Density [g/cm^3]	2.48	
Composition [wt.%]	Si	56
	C	34
	O	9
	Zr	1
C/Si ratio	1.44	

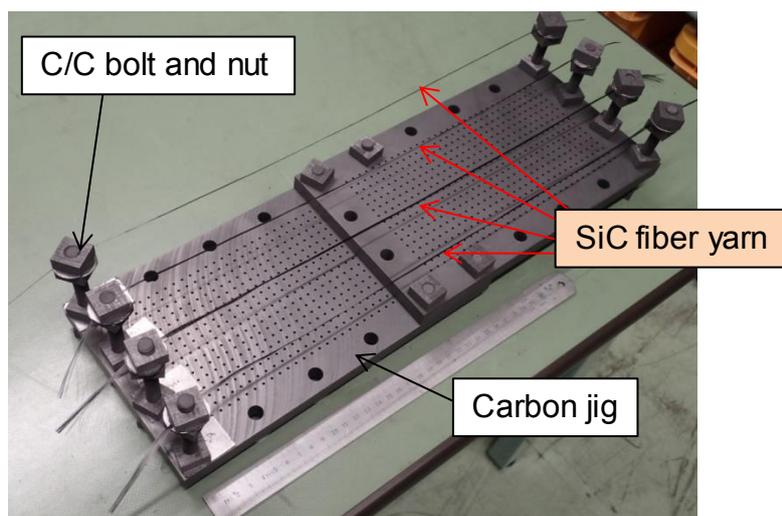


Fig.2-1 Set up condition of ZMI fiber yarn with carbon jig for heat treatments.

Table2-2 Heat treatment conditions

Atmosphere	Ar gas	
Pressure [kPa]	86	
Holding temperature [K]	1373	1673
Rate of temperature increase [K/min]	R.T. ~ 1273K : 10 1273K ~ 1373K : 5	R.T. ~ 1573K : 10 1573K ~ 1673K : 5
Rate of temperature decrease [K/min]	1373K ~ 1273K : 10 1273K ~ : Furnace cool	1673K ~ 1273K : 10 1273K ~ : Furnace cool
Holding time [hr]	1, 10, 100	1, 10

2.2.2 モノフィラメント引張試験

不活性ガス中曝露試験前後の ZMI 繊維を用い、モノフィラメント引張試験を実施した。ZMI 繊維は、ピンセットを用い長さ 40mm 程度に切断した。その後、Fig.2-2 に示すように、ゲージ長 L_0 が 25mm となるよう調整し試験機に取り付けた。既存文献との強度比較が可能なよう、モノフィラメント引張試験は JIS R 1657

を参考に、大気中、室温、クロスヘッド変位速度 2mm/min で試験した。試験条件を Table 2-3 に示す。なお、1つの曝露試験条件に対して、各 40 本以上となるようモノフィラメント引張試験を実施した。破断応力 σ_f は、モノフィラメント引張試験により得られた破断荷重値 F 、繊維径 r_f を用い、Eq.(2-1) によって算出した。またクロスヘッド変位 x をゲージ長 L_0 で除した値をひずみ ε とした。ひずみの算出式を Eq.(2-2) に示す。

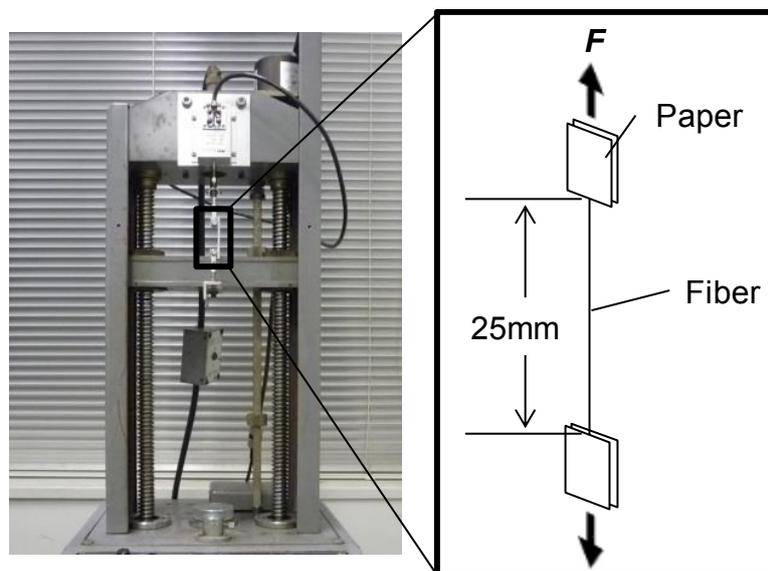


Fig.2-2 Schematics showing a monofilament tensile test.

Table2-3 Monofilament tensile test conditions.

Atmosphere	Air
Temperature [K]	R.T.
Standard	JIS R 1657[2-11]
Cross head speed [mm/min]	2
Gage length [mm]	25

$$\sigma_f = F / \pi r_f^2 \quad \text{Eq.(2-1)}$$

$$\varepsilon = x / L_0 \quad \text{Eq.(2-2)}$$

2.2.3 観察・分析方法

曝露試験による ZMI 繊維の結晶性の変化を評価するため、X線回折法 (XRD) による結晶相の同定ならびに結晶子サイズ D の測定を行った。XRD 測定は、管電圧 45kV、管電流 200mA の条件で、平行ビーム法により実施した。なお結晶子サイズ D は、 β -SiC の(111)ピークの半値幅を取得し、Eq.(2-3)に示す Scherrer の式[2-12]から算出した。また曝露試験前後の ZMI 繊維表面および断面の観察は、日立ハイテク製の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, SU-5000) を用いた。観察条件は、圧力 30Pa、加速電圧 10kV である。断面観察を行う ZMI 繊維は、日立ハイテク製のイオンミリング (IM4000) を用い試料加工を行った。イオンミリングによる加工条件は、加速電圧 4-6kV、スイング角 60°、スイングスピード 1%/sec、加工時間 1-3hr である。繊維表面の元素分析には、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX, X-MaxN50; HORIBA Ltd.) を用いた。

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad \text{Eq.(2-3)}$$

K : Scherrer Coefficient

β : Half Bandwidth

λ : Wavelength

θ : Diffraction Angle

さらに詳細な微細化構造の評価のために、日本電子製の 200kV-電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM, JEM-2100F) を用いた。観察条件は、加速電圧 200kV、ビーム径 ϕ 180nm である。この分析のために、樹脂に埋包された ZMI 繊維を、日立ハイテクサイエンス社製の集束イオンビーム (FIB, SMI-3050SE) によって、およそ 0.1 μ m まで薄片化した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 モノフィラメント引張試験

曝露試験前における ZMI 繊維の典型的な応力-ひずみ曲線を Fig.2-3 に示す。ひずみの増加に伴い応力は単調に上昇し、降伏せずに破断に至った。この傾向は曝露試験条件によらず、すべての試験片において同様であった。種々の曝露試験に供試した ZMI 繊維の、破断応力 σ_f と破断時のひずみ ϵ_f の関係を Fig.2-4 に示す。いずれの試験片においても、破断応力 σ_f には比較的大きなばらつきが認められた。これは繊維長手方向に繊維径のばらつきがある一方、繊維径を計測した位置と、破断位置が異なることが要因であると推察される。曝露試験前後の ZMI 繊維はすべて弾性域で破断したことから、原点と破断応力を結んだ際の傾きが、そのサンプルのヤング率を表している。不活性ガス中、保持温度 1373K~1673K、保持時間 1~100hr の範囲では、各 ZMI 繊維のヤング率に違いは認められなかった。

次に、モノフィラメント引張試験により得られた、ZMI 繊維の規格化平均破断応力 σ_f^* と曝露温度の関係を Fig.2-5 に示す。なお、既存文献のデータと比較する場合、同じ ZMI 繊維であっても、初期強度には大きな隔たりが認められており、製造ロットごとのばらつきに起因したものと推察される。そこで、各文献の曝露前の破断応力を用い、それぞれの文献毎に曝露試験後の破断応力を規格化することで、ZMI 繊維の劣化挙動を比較した。各温度で 1hr 曝露した場合[2-13, 2-14]では、1373K を超えた温度域から、温度の上昇に伴い規格化平均破断応力 σ_f^* は低下し、1673K の曝露試験後では 0.63 まで低下した。1373K において、曝露時間を 10hr, 100hr と増加させることで、規格化平均破断応力 σ_f^* は、0.78, 0.67 と減少した。1673K においても、曝露時間を 10hr と増加させることで、規格化平均破断応力 σ_f^* は 0.52 まで低下した。

以上のように、曝露温度に加え、曝露時間の増加によっても、ZMI 繊維の規格化平均破断応力 σ_f^* は低下することが明らかとなった。破断時のひずみ ϵ_f に対し、破断応力 σ_f をプロットしたグラフを Fig.2-6 に示す。曝露試験前では、いずれの試験片においてもヤング率に大きな違いは認められなかった。平均破断応力は 2.5GPa であり、平均値を大きく上回る試験片も多数存在した。1373K, 10hr 曝露した ZMI 繊維では、高強度の試験片は全体的に減少し、破断強度 2.5GPa 以下の低強度の試験片が増加した。またヤング率のばらつきは、曝露前と比較して大きくなった。1673K で 10hr 曝露した試験片では、1373K で 10hr 曝露した試験片と比較して、更に低強度の試験片が増加し、ほとんどの試験片の破断強度は 2GPa 以下であった。

ただし、破断応力のばらつきは小さくなった。破断応力のワイブル分布を Fig.2-7 に示す。1373K, 10hr 曝露した ZMI 繊維のワイブル係数は曝露前から低下し、ばらつきが増大した。一方、1673K, 10hr 曝露した ZMI 繊維では、ワイブル係数は増加し、曝露試験前と同程度までばらつきは低下した。

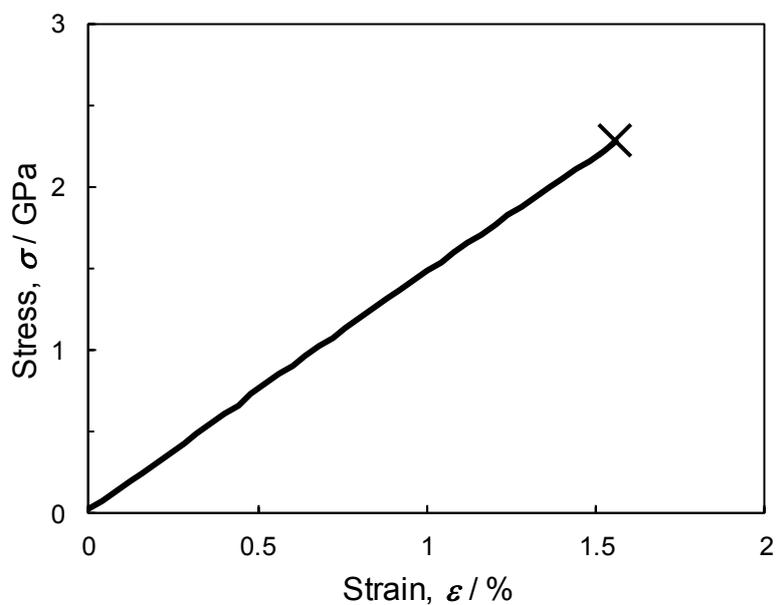


Fig.2-3 Room temperature monofilament tensile stress-strain curve of as-received ZMI fibers.

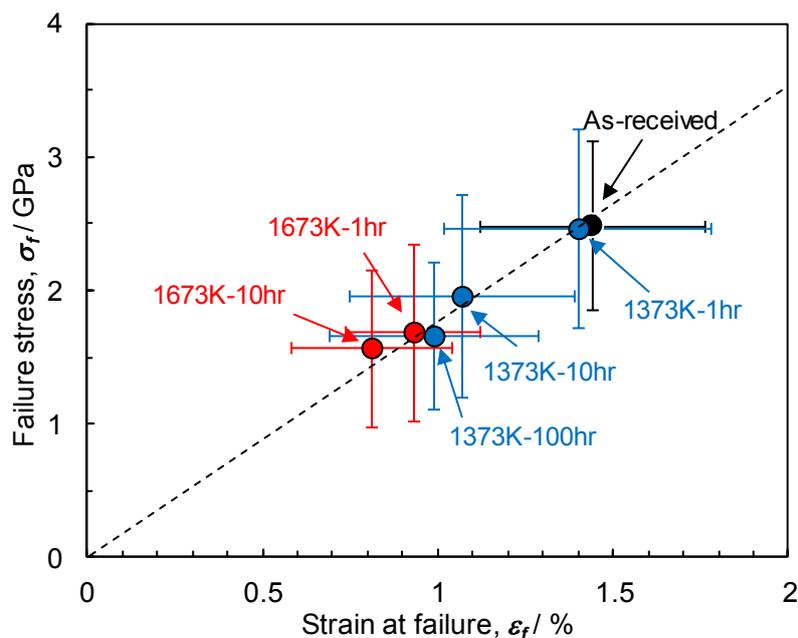


Fig.2-4 Variations in failure stress and strain at failure for ZMI fibers heated at various conditions.

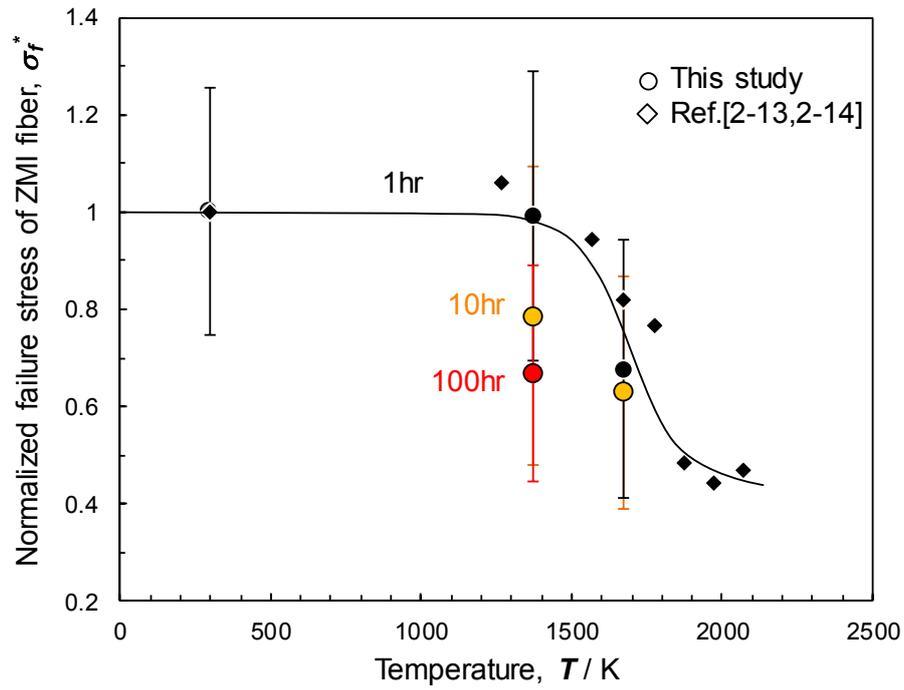


Fig.2-5 Variations of the room temperature normalized failure stress of ZMI fibers as a function of their heat treatment temperature and time.

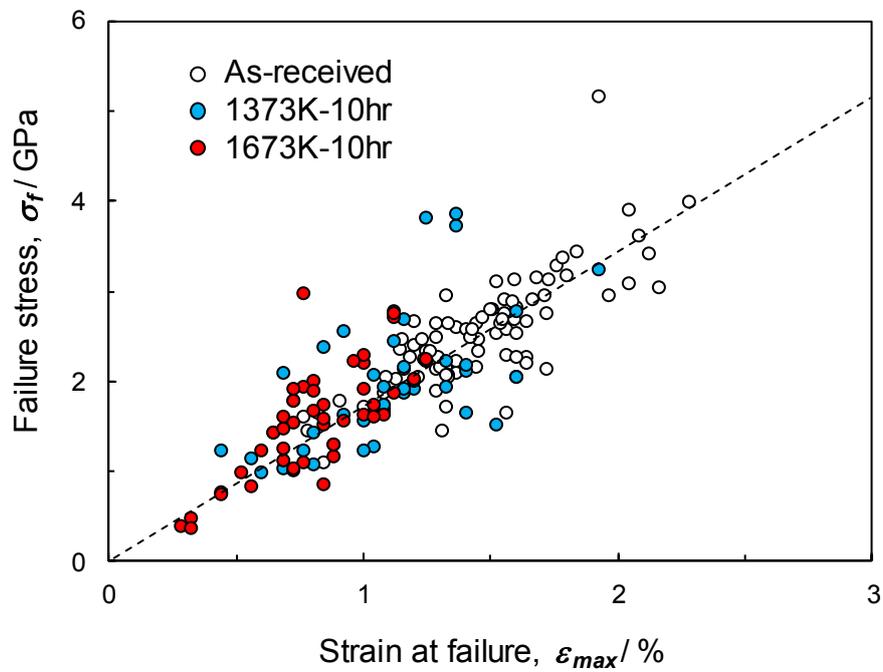


Fig.2-6 Relationship between failure stress and strain at failure as a function of different heat treatment temperature.

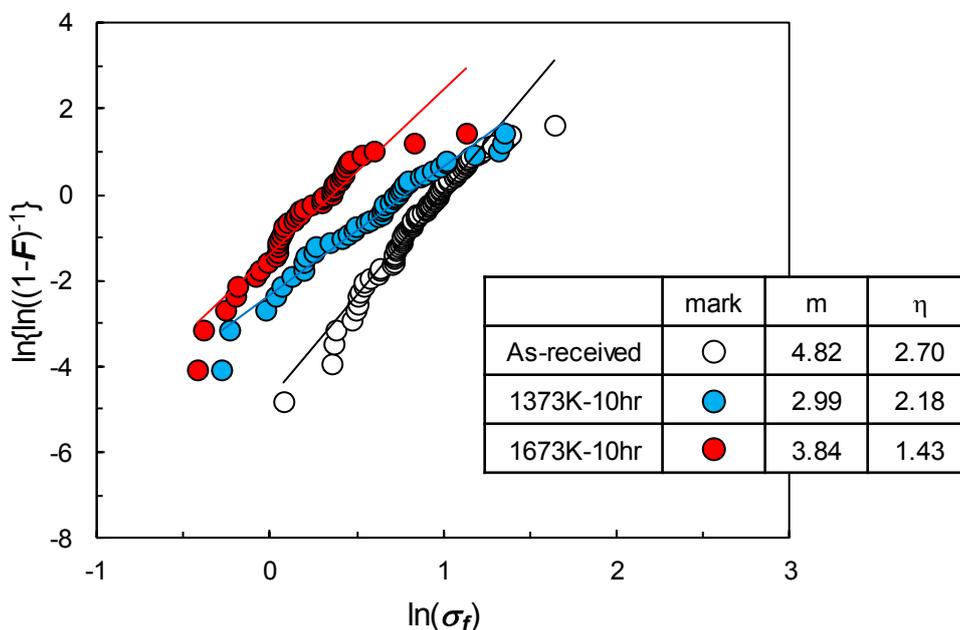


Fig.2-7 Failure strength distribution of ZMI fibers subjected to heat treatments at various temperatures.

2.3.2 破面観察

種々の曝露条件で試験した ZMI 繊維の、モノフィラメント引張試験後における代表的な破面 SEM 像を Fig.2-8 に示す。Fig.2-8 a),d)に示す曝露前の ZMI 繊維では、Fig.2-9 に示す典型的な繊維破面[2-15]に認められるような、破壊起点近傍の平坦なミラー領域、徐々に凹凸が認められるミスト領域、凹凸が大きく放射状に伸びるハックル領域が観察された。Fig.2-8 b),e)に示す 1373K, 10hr 曝露した ZMI 繊維ならびに Fig.2-8 c),f)に示す 1673K, 10hr 曝露した ZMI 繊維においても、曝露前の ZMI 繊維と同様、ミラー領域、ミスト領域、ハックル領域が観察された。ただし、1673K, 10hr 曝露した試験片では、その他の曝露条件で試験した ZMI 繊維と異なり、破面全体にわたって粒状の凹凸が認められた。このことから、1673K, 10hr 曝露した場合には、ZMI 繊維の組織が変化し、き裂の進展挙動に影響を与えたものと考えられる。

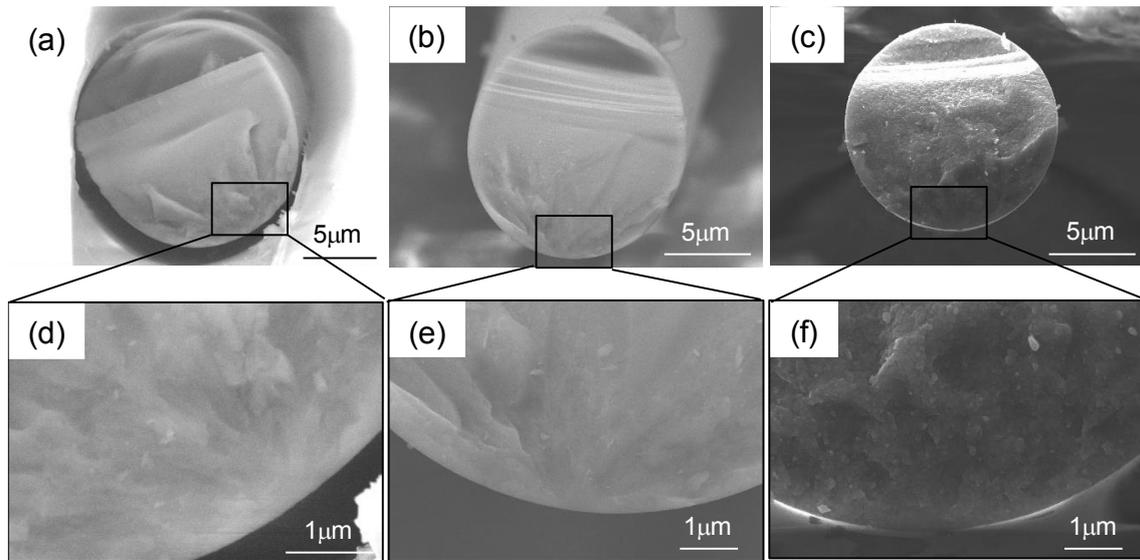


Fig.2-8 SEM images of typical fracture surfaces for ZMI fibers heated at different temperatures ; (a)(d)As-received, (b)(e)1373K-10hr, (c)(f)1673K-10hr.

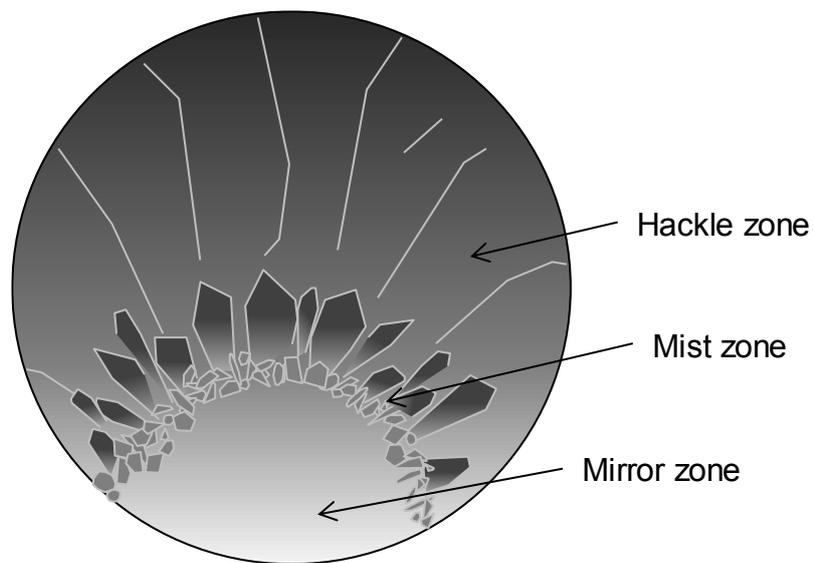


Fig.2-9 Schematics showing fracture surface of SiC fiber.

2.3.3 熱処理による ZMI 繊維の組織変化

曝露試験前後における ZMI 繊維の XRD 回折ピークを Fig.2-10 に示す。いずれの試験片においても、 β -SiC の回折ピークが観察された。ただし曝露条件により、その結晶性には明確な違いが認められた。曝露試験前の ZMI 繊維の回折ピークはブ

ロードであり、アモルファスな状態であった。1473Kまでの曝露温度では、回折ピークは曝露前と同様ブロードであり、アモルファスな状態に変化はない。1573K以上の温度で曝露試験をおこなった場合、ピークはシャープとなり、ZMI繊維は結晶化した。

次に、曝露試験前、1373K-10hr曝露後、1673K-10hr曝露後のZMI繊維のTEM像および電子線回折図形をFig.2-11に示す。Fig.2-11 d), e)に示す電子線回折図形から、曝露前および1373K-10hr曝露後のZMI繊維のピークはハローであり、アモルファスであることがわかる。Fig.2-11 a), b)に示すTEM像からも明瞭な粒界は認められない。Fig.2-11 c), f)に示す1673K-10曝露後のZMI繊維のTEM像ならびに電子線回折図形から、ZMI繊維は結晶化し、数10nm程度の粒から成る多結晶構造であることが判明した。不活性ガス環境下、1073K~1773Kの曝露試験に供試したZMI繊維の組織変化に関するR.Moらの報告[2-10]においても、1573K以上の高温で結晶化することを報告しており、本試験結果と良く一致する。下尾らの報告によれば、ZMI繊維は主に $\text{SiZr}_x\text{C}_y\text{O}_z$ によって構成されており、不活性ガス中で曝露した場合には、Eq.(2-4)に示す熱分解反応が生じる[2-6]。この熱分解反応では、余剰なOはSiやCと結びつき、 SiO や CO として排出され、ZrはCと結びつき ZrC となる。また余剰な元素が排出されたことで、結晶化が進行する。本曝露試験においても、以上の反応によってアモルファスであったZMI繊維の結晶化が生じたものと考えられる。またこれらの試験結果は、86kPaの不活性ガス雰囲気、1573K以上の温度域において、上述の熱分解反応が生じることを示している。



曝露試験前後におけるZMI繊維断面の反射電子像をFig.2-12に示す。曝露前および1473Kまでの曝露試験後のZMI繊維では、内部に空隙のない緻密な組織であった。一方で、1573K以上で曝露したZMI繊維では、内部に空隙が観察された。空隙の生じた曝露温度は、結晶化した曝露温度と一致した。この結果は、Eq.(2-4)の熱分解反応のために、 SiO や CO といったガスが排出され、体積が減少したことで生じたものと考えられる。また1573K、10hr曝露したZMI繊維において、空隙はZMI繊維表面に集中している様子が確認された。つまり熱分解反応に伴う結晶化

は、ZMI 繊維表面から進展したと考えられる。本反応はガス発生を伴う反応であることから、雰囲気と接している ZMI 繊維表面から反応が進展したものと推察される。

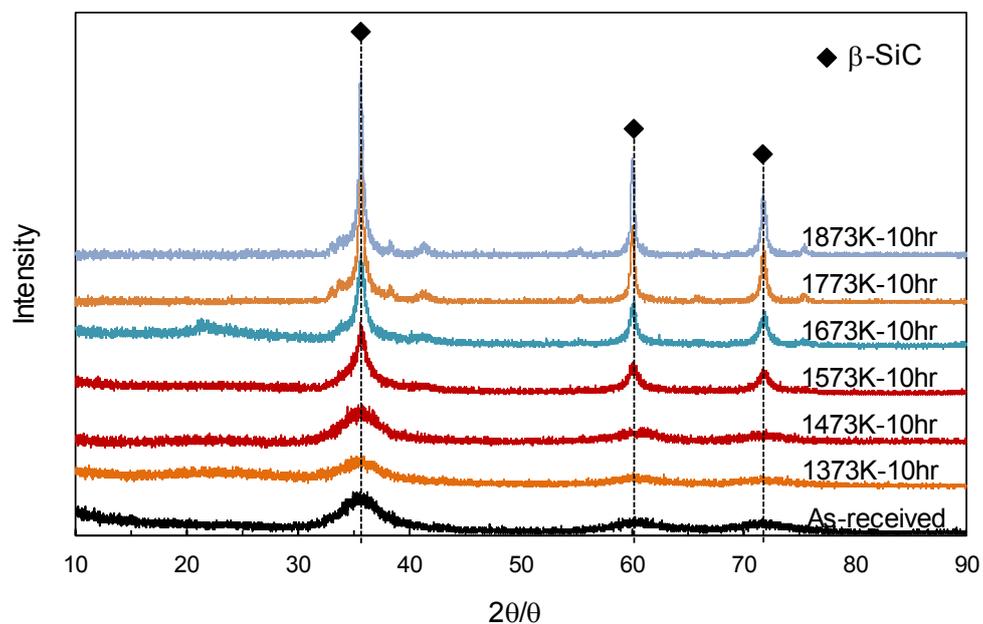


Fig.2-10 XRD patterns of ZMI fibers for different heat treatment at elevated temperature.

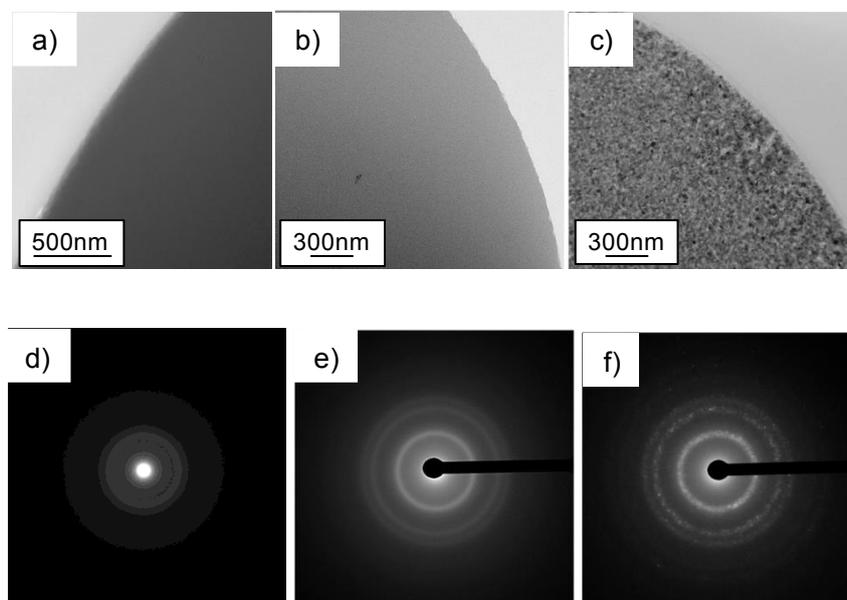
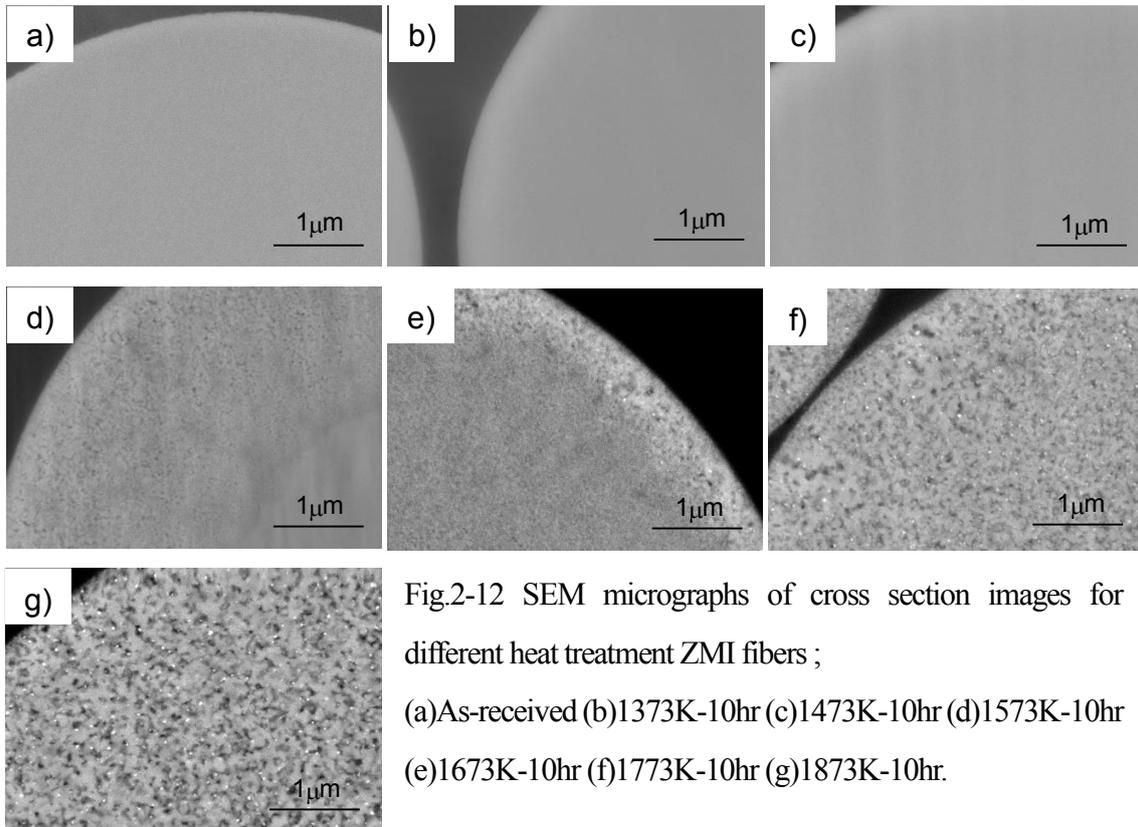


Fig.2-11 TEM bright-field images of ZMI fibers heated at different temperatures ;
 (a)As-received, (b)1373K-10hr, (c)1673K-10hr, (d)Electron beam diffraction pattern of (a),
 (e)Electron beam diffraction pattern of (b), (f)Electron beam diffraction pattern of (c).



2.3.4 ZMI 繊維の破断強度に及ぼすマイクロ組織の影響

XRD 測定により得られた曝露試験前後における ZMI 繊維の回折ピークから、Eq.(2-3)に示す Scherrer の式を用い結晶子サイズを算出した。結晶子サイズと曝露試験条件の関係を Fig.2-13 に示す。ZMI 繊維の結晶子サイズは、1573K 以上の温度に域において、曝露温度または曝露時間の上昇に伴い増加した。

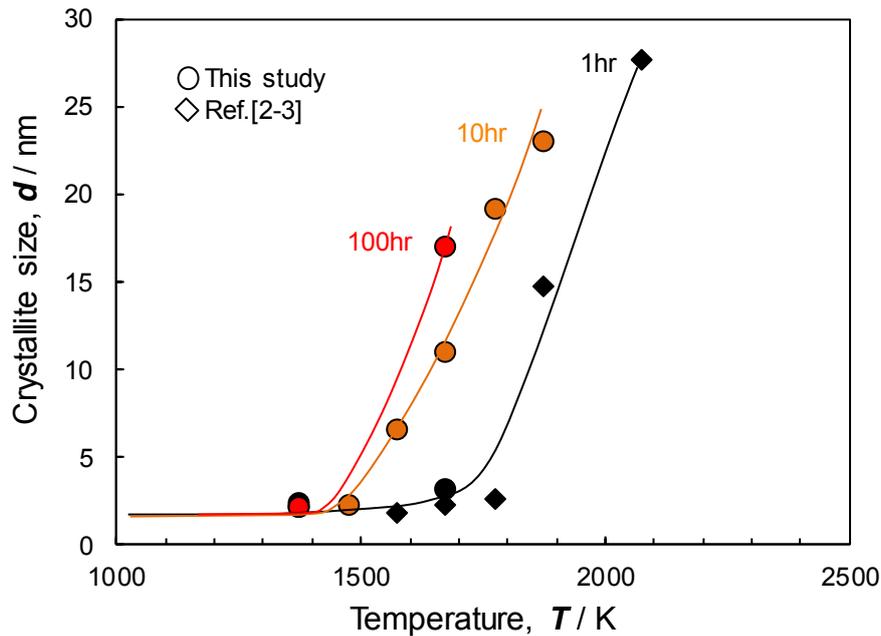


Fig.2-13 Effect of the heat treatment conditions on crystallite size of ZMI fibers.

ここで、一般の金属材料や焼結性セラミックスの結晶粒サイズと破断強度の関係は、Eq.(2-5)に示す Hall-Petch の法則[2-16]により説明される。曝露前および結晶化の観察された 1573K 以上の曝露試験後における破断強度と結晶子サイズの関係を図.2-14 に示す。なお初期結晶子サイズ D_0 には、曝露試験前の ZMI 繊維の回折ピークより求めた結晶子サイズを用いた。このグラフから、ZMI 繊維の破断強度は結晶子サイズ D の平方根の逆数に対して単純に増加し、ホールペッチの法則に従うことが明らかとなった。つまり結晶化の観察された 1573K 以上の温度域における ZMI 繊維の強度低下は、結晶子サイズの増加が主要因であると考えられる。

$$\sigma_f = A + \frac{k}{\sqrt{D}} \quad \text{Eq.(2-5)}$$

A : Constant

k : Coefficient

D : Grain size

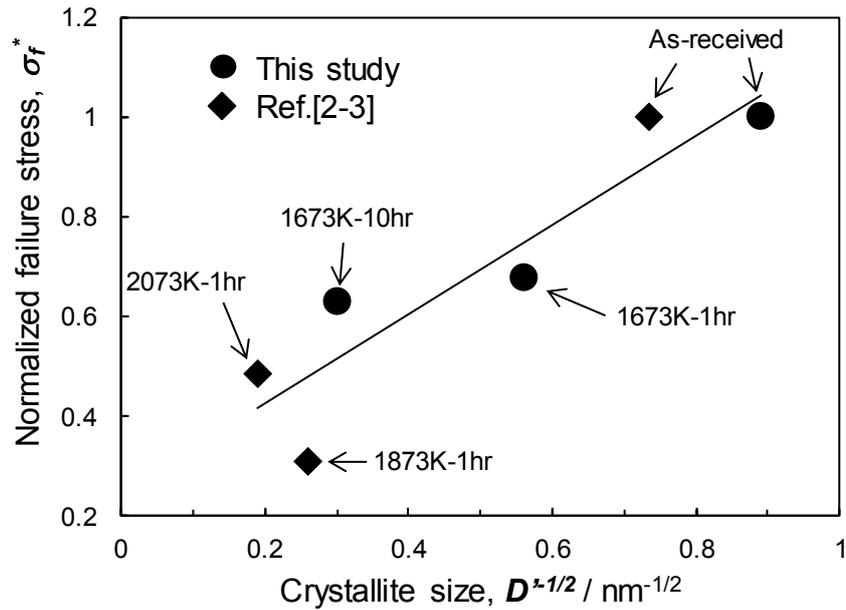


Fig.2-14 The dependence of normalized failure stress on crystallite size.

一般的なセラミックスの粒成長は、オストワルド成長であることが広く知られている[2-17]。オストワルド成長とは、全体のエネルギーを低下させるため、界面エネルギーを駆動力として、結晶粒が粗大化することである。Lifshitz, Slyozov, Wagnerにより提案された理論式では、任意の時間 t における粒子サイズ D は Eq.(2-6) で表される。ここで、Eq.(2-6)における定数 m は、オストワルド成長の支配因子によって変化する。オストワルド成長の支配因子が体拡散である場合、 $m=3$ となる。Eq.(2-6)にこれらの値を代入し、各曝露温度における定数 K を算出した。また定数 K は温度 T に依存することが知られており、Eq.(2-7)の関係をもつ。そのため Eq.(2-6) は、Eq.(2-7)を用い、Eq.(2-8)と式変形できる。ここで各曝露温度に対する K を算出し、曝露温度に対して、 KT をプロットしたグラフを Fig.2-15 に示す。このグラフの傾きならびに切片より、活性化エネルギー Q および定数 B を算出した。

各曝露温度における曝露時間に対する結晶子サイズの変化を Fig.2-16 に示す。プロットは実測値を、破線は計算値を表している。このグラフから、計算値に対して、実測値は良い一致を示しており、ZMI 繊維の粒成長はオストワルド成長に従うことが示唆された。そのため、Eq.(2-5) - (2-8)を用いることで、ZMI 繊維の破断強度は曝露温度ならびに曝露時間から、Eq.(2-9)と表現することができる。

ZMI 繊維の破断強度に及ぼす曝露時間と曝露温度の関係を Fig.2-17 に示す。実線

ならびに破線は Eq.(2-9)を用いて求めた計算値であり，線上にある数値は，曝露後の残存強度を示している。各プロットは本研究の実測値ならびに文献値[2-3, 2-13]であり，各プロットの色は曝露試験後における ZMI 繊維の残存強度を表している。このグラフから，結晶化の生じた 1573K 以上の曝露温度範囲において，計算により求めた残存強度と実測値は概ね一致した。換言すれば，曝露試験条件から，ZMI 繊維の強度を予測することが可能となった。なお参考までに 1573K 未満の曝露温度の試験データもプロットしているが，結晶化していない温度範囲であるため，計算値からの乖離が認められた。

$$D^m - D_0^m = K \cdot t \quad \text{Eq.(2-6)}$$

m : Coefficient

D_0 : Initial grain size

K : Coefficient

$$K = \frac{B}{T} \left\{ \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \right\} \quad \text{Eq.(2-7)}$$

B : Constant

Q : Activation energy

R : Gas constant

$$\ln(KT) = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(B) \quad \text{Eq.(2-8)}$$

$$t = \frac{T}{B} \cdot \frac{\left(\frac{k}{\sigma_f - \sigma_0} \right)^6 - D_0^3}{\exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)} \quad \text{Eq.(2-9)}$$

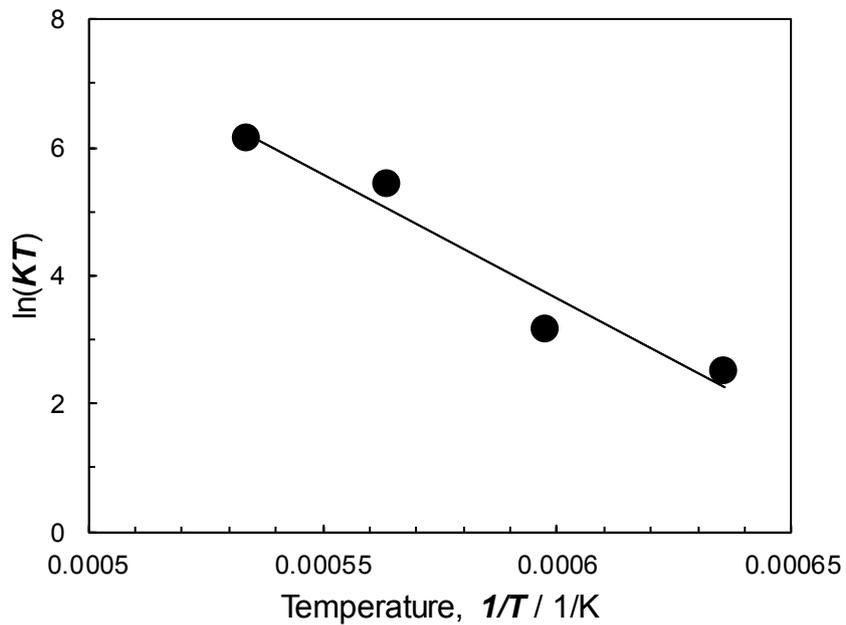


Fig.2-15 KT value various at elevated temperature.

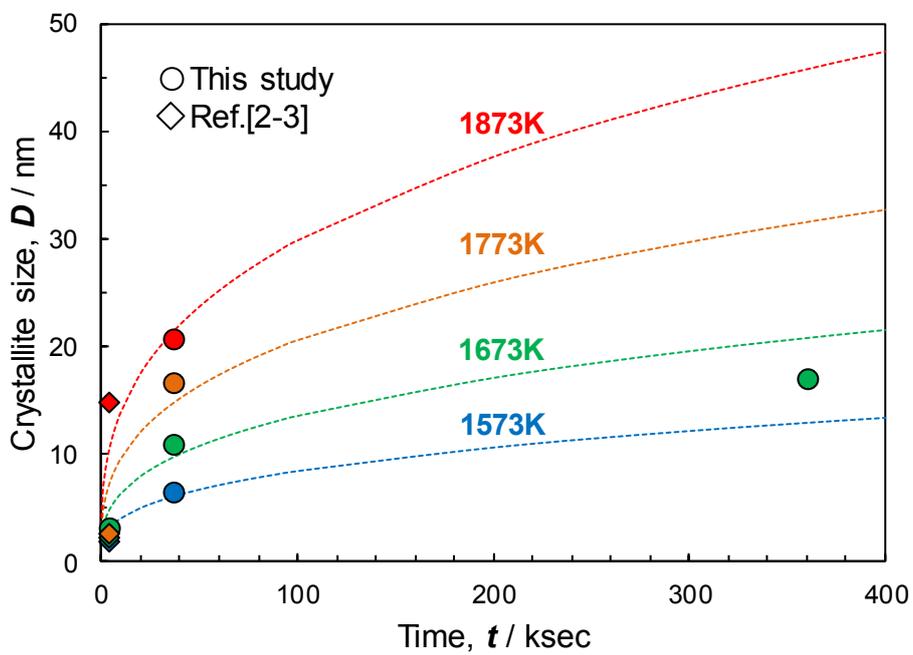


Fig2-16 Changes in crystallite size of the ZMI fibers after different heat treatment time at elevated temperature.

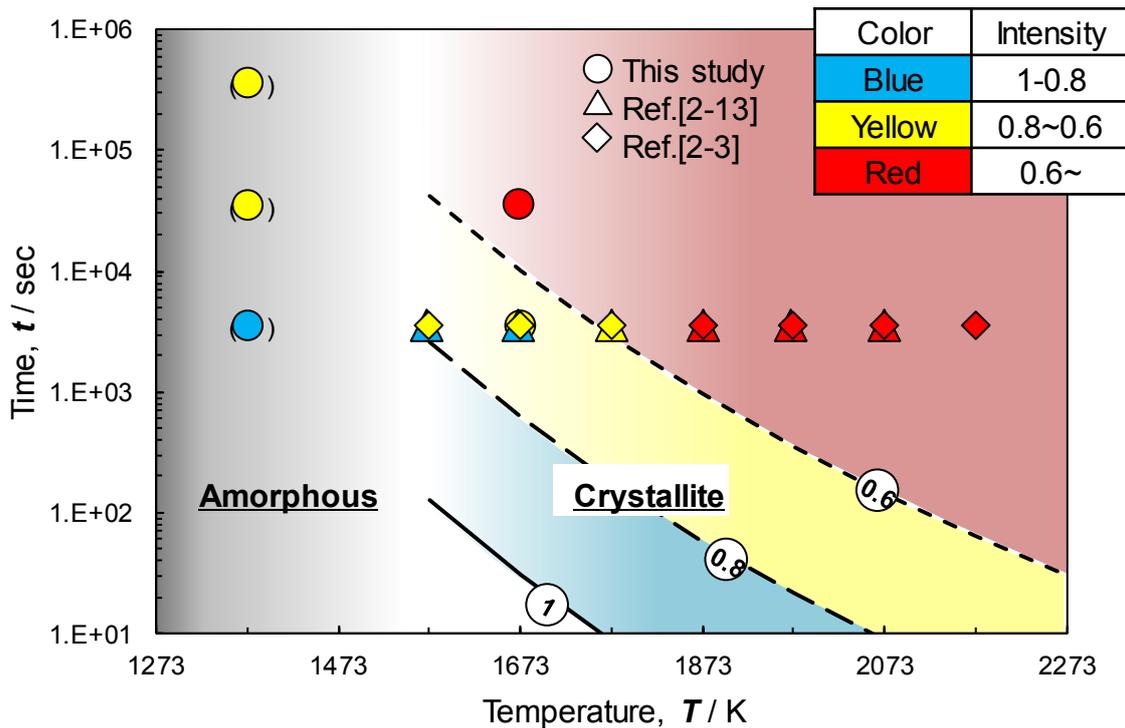


Fig-2-17 The effect of exposure time and temperature on normalized failure stress.

一方で Fig.2-5 に示すように、XRD 計測や TEM 観察において結晶化の認められなかった 1373K で曝露した ZMI 繊維においても、平均破断強度の低下が認められた。不活性ガス中 1373K、1hr、10hr、100hr 曝露した後における ZMI 繊維の XRD 測定結果を Fig.2-18 に示す。100hr までの曝露試験において、ZMI 繊維の回折ピークはブロードであり、結晶化は生じておらず、アモルファスなままの状態であることが明らかとなった。つまり 1373K までの温度域においては、ZMI 繊維は結晶化および粒成長以外のメカニズムによって、平均破断強度の低下が生じたと言える。1373K、10hr 曝露した ZMI 繊維の中で、平均破断強度よりも高い強度を示した試験片と、低い強度を示した試験片の破面 SEM 像を Fig.2-19 に示す。高い破断強度であった試験片の破壊起点は繊維の表面にあり、ここから放射状に破壊が進展した様子が認められた。この破面形態は、Fig.2-8 a) に示す曝露前の ZMI 繊維と同様であった。低い破断強度であった ZMI 繊維では、破壊起点近傍において、多数の空隙ならびに白色の析出物の存在が認められた。Eq.(2-10) の Griffith の式[2-15]で示されるように、平均破断強度は空隙サイズの増大によっても、低下することが知られている[2-18]。つまり 1373K の曝露試験により ZMI 繊維の平均破断強度が低下した要因は、この

空隙の発生および成長によるものであると考えられる。

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E_f\gamma_f}{\pi a}} \quad \text{Eq.(2-10)}$$

E_f : Young's modulus

γ_f : Surface energy

a : Pore size

空隙や白色の析出物の存在は、Fig.2-20 に示す 1373K、100hr 曝露した ZMI 繊維の表面 SEM 像においても認められた。同視野における元素マッピング像から、白色の析出物は Ti 酸化物であることが明らかとなった。Table2-1 に示すように、ZMI 繊維に Ti は積極的に添加されていないため、この Ti は製造時に微量混入したものと推察される。ただし、このような組織は ZMI 繊維の中でもごく一部であったことから、標準組成から乖離していた部分は局所の領域に限られるものと考えられる。ZMI 繊維全体でこのような反応が生じていたわけではないため、Fig.2-7 に示すように、1373K、10hr 曝露した ZMI 繊維の破断強度は、曝露前や 1673K、10hr 曝露後の ZMI 繊維と比較して、ばらつきが大きかったものと推察される。ここで、アモルファス SiC 繊維中に Ti が存在する場合には、Zr と比べより低温から熱分解が生じることが明らかとなっている[2-3]。そのため本来 ZMI 繊維の熱分解の生じる 1573K よりも低い 1373K から、Ti の偏析していた箇所でも熱分解が生じたものと考えられる。1373K 以下の比較的低温での ZMI 繊維中の空隙発生は、いくつかの文献で報告されており、曝露雰囲気等は異なるものの、本項の結果と定性的には同様の結果を示している[2-3, 2-7, 2-10]。

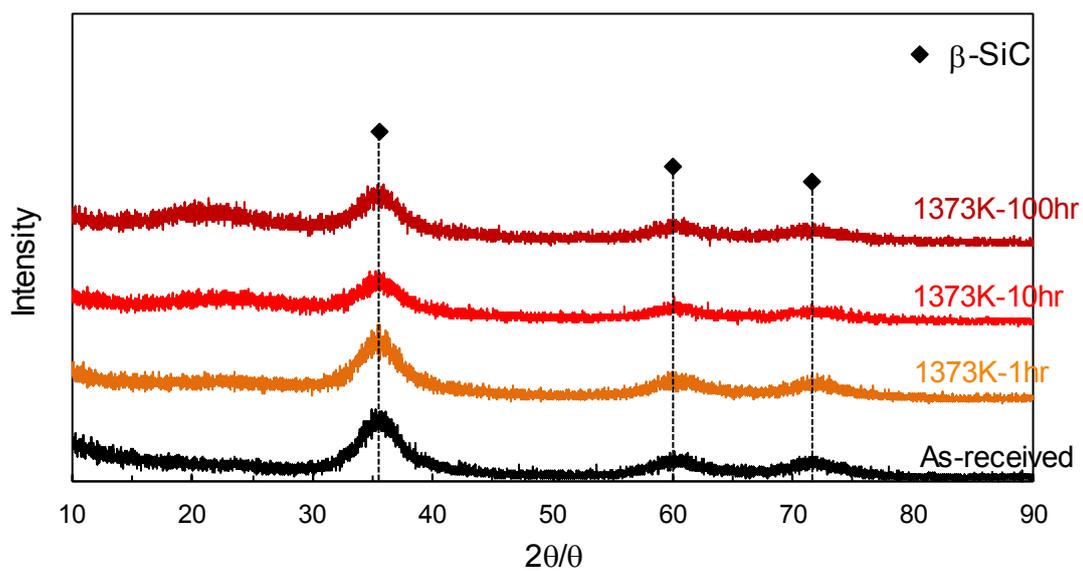


Fig.2-18 XRD patterns of ZMI fibers heated at 1373K for different holding time.

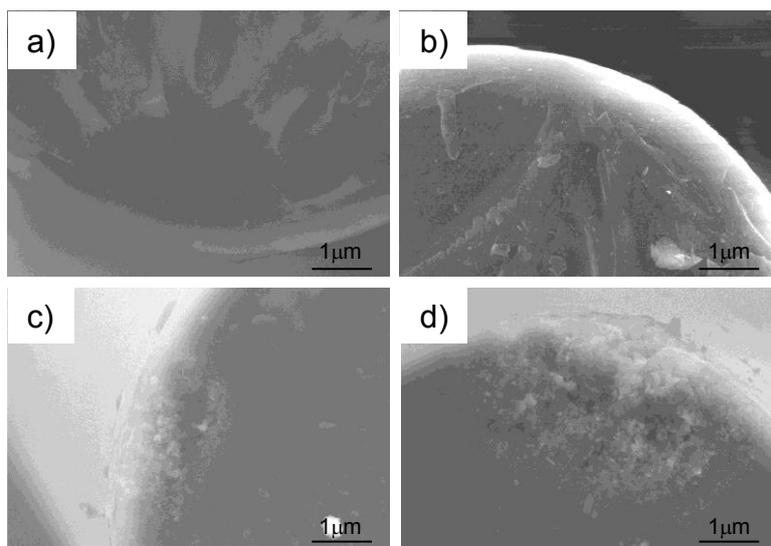


Fig.2-19 SEM images of ZMI fiber fracture surfaces heated at 1373K for 10hr. ;

(a)3.80GPa (b)2.77GPa (c)1.21GPa (d)0.75GPa.

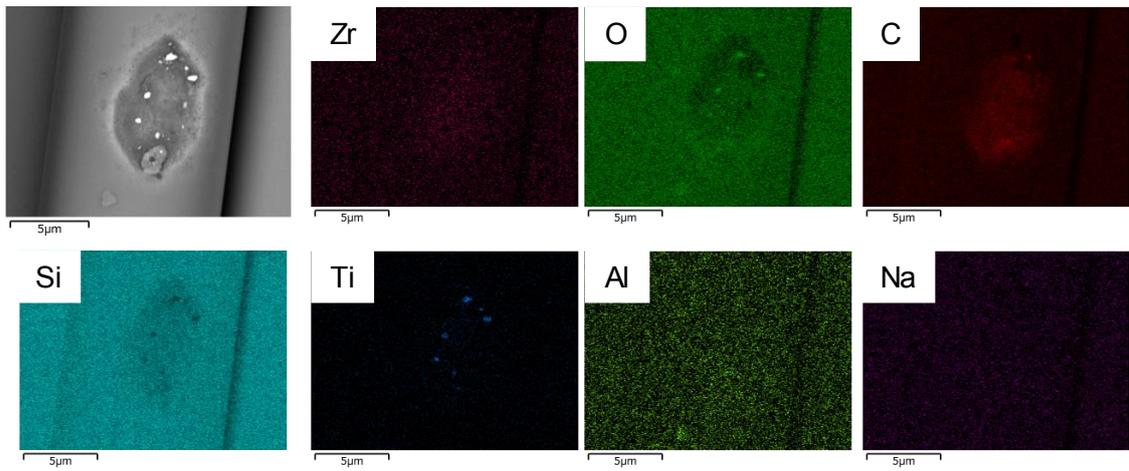


Fig.2-20 SEM image and electron mapping images showing the surfaces of ZMI fiber heated at 1373 K for 100hr.

2.4 結言

不活性ガス中曝露試験前後における ZMI 繊維の強度特性をモノフィラメント引張試験によって評価し、以下のことが明らかとなった。

(1) ZMI 繊維の破断強度は、1373K 以上の温度域において、曝露温度または曝露時間の増加により低下した。

(2) XRD による結晶性の評価結果から、1573K 以上の温度域において、ZMI 繊維は結晶化および粒成長したことが判明した。1573K 以上の温度域における ZMI 繊維の破断強度は、XRD により得られた結晶子サイズを用い、ホールペッチの法則で整理できることを明らかにした。

(3) 1573K 以上の温度域における曝露温度と曝露時間が ZMI 繊維の粒成長に及ぼす影響を、オストワルド成長の理論によって説明した。前述のように、1573K 以上の温度域において、破断強度はホールペッチの法則に従うことから、破断強度と曝露温度および曝露時間の関係を表す理論式を構築し、本試験データならびに既存文献のデータを概ね理論式により整理できることを明らかにした。

(4) 1573K 未満の温度域では、不活性ガス中曝露試験による ZMI 繊維の結晶化は確認されなかった。一方破面観察の結果、空隙の発生および析出物の存在が認められた。これは局所的に標準組成から乖離していた部分で、不純物を起点として熱分解が生じたことを意味している。この空隙の発生により低強度の割合が増加し、平均破断強度が低下したものと推察される。

参考文献

- [2-1] Cao S, Wang J, Wang H. Effect of heat treatment on the microstructure and tensile strength of KD-II fibers. *Mat Sci Eng A-Struct.* 2016;673:55-62.
- [2-2] Takeda M, Saeki A, Sakamoto J, Imai Y, Ichikawa H. Properties of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers with various C/Si compositions. *Compos Sci Technol.* 1999;59:787-792.
- [2-3] Yamaoka H, Ishikawa T, Kumagawa K. Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O. *J Mater Sci.* 1999;34:1333-1339.
- [2-4] Ishikawa T, Oda H. Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane. *J Eur Ceram Soc.* 2016;36:3657-3662.
- [2-5] Serizawa H, Lewinsohn CA, Youngblood GE, Jones RH, Johnston DE, Koyama A. Evaluation of advanced SiC fibers for reinforcement of CMC. *ICCM-12 Eur Proc.* 1999:378-387.
- [2-6] Sha JJ, Park JS, Hinoki T, Kohyama A. Heat treatment effect on creep behavior of polycrystalline SiC fibers. *Mater Charact.* 2006;57:6-11.
- [2-7] Shimoo T, Morisada Y, Okamura K. Oxidation behavior of Si-M-C-O fibers under wide range of oxygen partial pressures. *J Mater Sci.* 2002;37:4361-4368.
- [2-8] Morishita K, Matsumoto T, Ochiai S, Okuda H, Ishikawa T, Sato M. Degradation mechanism of amorphous silicon carbide fiber due to air-exposure at high temperatures. *Mater Trans.* 2007;48(2):111-116.
- [2-9] Li J X, Matuo Y, Kimura S. Heat-exposure effects on the crystalline development and the strength degradation of silicon carbide fibers. *Adv Compos Mater.* 1992;2:103-116.
- [2-10] Mo R, Yin X, Ye F, Liu X, Cheng L, Zhang L. Mechanical and microwave absorbing properties of Tyranno ZMI fiber annealed at elevated temperature. *Ceram Int.* 2017;43:8922-8931.
- [2-11] JIS R1657. Testing method of continuous ceramic fibers for continuous fiber-reinforced ceramic matrix Composites. 2003.
- [2-12] Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften.* 1918;2:98-100.

- [2-13] Ishikawa T, Sato M, Kajii S, Tanaka Y, Suzuki M. A thermally conductive SiC-polycrystalline fiber and its fiber-bonded ceramic. *Ceram Eng Sci Proc.* 2001;22(3):471-480.
- [2-14] Kumagawa K, Yamamoto H, Shibuya M, Yamamura T. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno Fiber. *Ceram Eng Sci Proc.* 1998:113-118.
- [2-15] Bradt BC. Applying fractography and fracture mechanics to the energy and mass of crack growth for glass in the mirror region. *Eur Ceram Soc.* 2014;34:3255-3262.
- [2-16] Stanford N, Carlson U, Barnett MR. Deformation twinning and the Hall-Petch relation in commercial purity Ti. *Metall Mater Trans A.* 2008;39A:934-944.
- [2-17] Lifshitz IM, Slyozov VV. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J Phys Chem Solids.* 1961;19:35-50.
- [2-18] Matsuo Y, Li J X, Kimura S. The relationship between tensile strength and flaw-size of silicon carbide single fibers. *Adv Compos Mater.* 1992;2:17-28.

第3章 2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC に 適したマトリクス形成プロセスの検討

3.1 緒言

民間エンジンに採用されている SiC_f/SiC CMC のマトリクスは、熔融含浸プロセス (Melt Infiltration, MI) により形成されている[3-1]。MI プロセスとは、熔融させた Si を SiC_f/SiC CMC の空隙内部に含浸させるプロセスであり、処理時間の短さや形成されるマトリクスのち密さといった、他のプロセスにはない優位性をもつ。しかしながら、プロセス温度は必然的に Si の融点 (約 1687K) 以上となり、熱履歴によるセラミックス繊維の強度劣化を考慮しなければならない。以上のことから、高靱性で耐熱性の低いアモルファス SiC 繊維[3-2-3-5]よりも、低靱性で耐熱性の高い結晶質 SiC 繊維[3-3, 3-6, 3-7]が通常用いられている。

一方近年では高靱性なアモルファス SiC 繊維の特性を活かすために、低融点な Si 合金を用いた低温熔融含浸法 (Low temperature Melt Infiltration, LMI) が提案されている[3-8, 3-9]。青木らは、Si よりも融点の低い Si-Ti 合金を含浸材料とすることにより、アモルファス SiC 繊維の高い靱性を活かした SiC_f/SiC CMC の開発が可能となることを報告した[3-8]。強化材にアモルファス SiC 繊維を用い、Si または Si-Ti 合金を含浸材料とし、MI プロセスによりマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC の応力-ひずみ線図[3-8]を、Fig.3-1 に示す。Si を用いた場合では、破断応力および破断ひずみはそれぞれ 150MPa, 0.2%程度であった。Si-Ti 合金を用いた場合では、破断応力および破断ひずみはそれぞれ 270MPa, 0.9%程度であり、Si の場合と比べ高い延性を有していた。これは MI プロセス時の処理温度を低下させたことで、アモルファス SiC 繊維の靱性を損なうことなく SiC_f/SiC CMC を製造可能であったためと考えられる。青木らは、この他にも Si-Hf 合金を含浸材料として提案している[3-9]。また津之浦らは、Si-Co や Si-Cr, Si-Fe, Si-Y 合金を含浸材料の候補とし、その耐酸化性を報告している[3-10, 3-11]。しかしながら、LMI プロセスの製造性や SiC_f/SiC CMC 強度に与える影響に関して十分な検討は行われていない。そのため、LMI プ

プロセスを用いた SiC_f/SiC CMC の更なる製造性および強度向上の可能性は多くあると考えられる。

そこで本章では、製造性の観点で LMI プロセスに適した Si 合金を選定するとともに、韌性に富むアモルファス SiC 繊維を強化材として、LMI プロセスによってマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC を開発することを目的とした。本研究では、まずアモルファス SiC 繊維に適した Si 合金を選定するため、候補となった Si 合金について物性値を測定し、含浸性から製造性を評価した。その後、直行 3 次元織物を用い SiC_f/SiC CMC を製造し、構造体での製造性の確認を行った。

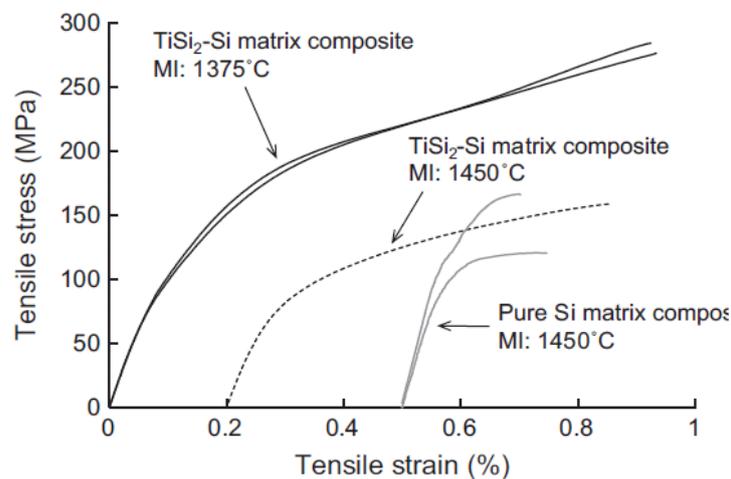


Fig.3-1 Room temperature tensile stress-strain curves of Tyranno ZMI fiber/TiSi₂-Si matrix composites and Tyranno ZMI fiber / pure Si matrix composites.[3-8]

3.2 実験方法

3.2.1 LMI プロセスに用いる低融点 Si 合金

LMI プロセス温度をより低下させるため、Si 合金の共晶温度を比較した。各 Si 合金の共晶温度 T_m [3-12] と密度 ρ^* の関係を Fig.3-2 に示す。なおここで定義する密度 ρ^* は、各 Si 合金が全率固溶体であると仮定し、Eq.(3-1) を用い算出した概算値である。

$$\rho^* = 100 / \{W_m / \rho_m + (100 - W_m) / \rho_{Si}\} \quad \text{Eq.(3-1)}$$

W_m : 添加元素濃度(wt.%)

ρ_m : 添加の比重(g/cm³)

ρ_{Si} : Si の比重(g/cm³)

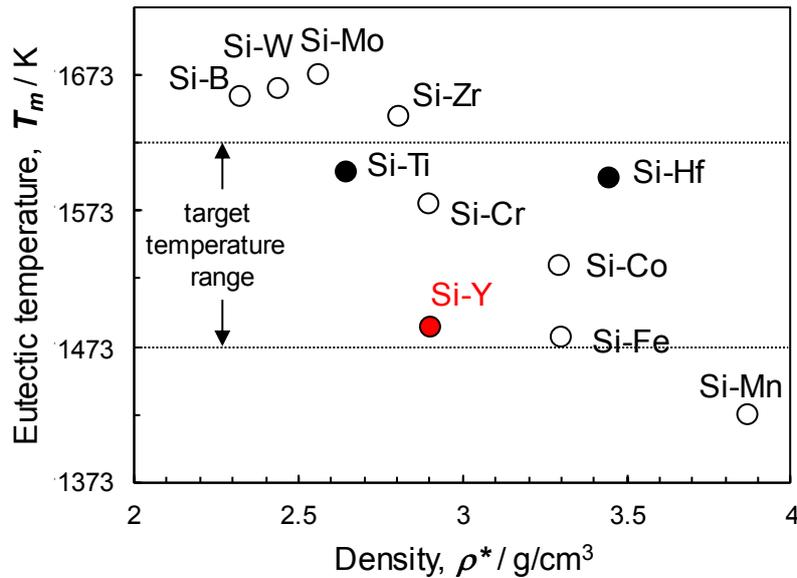


Fig.3-2 Eutectic temperature and density of Si alloys.

ジェットエンジン高温部材の実用環境は、1373K 以上の高温である。そのため、含浸する Si 合金としては、実用温度よりも 100K 高い 1473K 以上の融点を持つことを下限とした。またアモルファス SiC 繊維の強度を損なわないために、プロセス温度は 1673K 以下とする必要があり、Si 合金の融点は、1623K 以下が好ましい。設定した 1473K から 1623K の範囲に融点をもつ Si 合金は、Si-Ti, Si-Cr, Si-Y, Si-Hf, Si-Co, Si-Mn の 6 種である。青木らは、Si-Ti および Si-Hf を LMI プロセスの含浸材料として用いているが[3-8,3-9]、本研究においては、Si-Ti や Si-Hf と比べ低い共晶温度をもつ Si-Y を含浸候補材料として選定した。なお、Si-Ti を比較材として用いた。Si-Y および Si-Ti の組成や共晶温度 T_m [3-12]をそれぞれ Table3-1 に示す。マトリクスの密度をより小さくするために、液相線温度が 1623K を超えない範囲で、それぞれ Y および Ti の添加量を共晶組成よりも抑えている。以降それぞれの Si 合金を Si-10Y, Si-15Ti と呼称する。

Table3-1 Concentration and melting point of Si alloys.

	Si-10Y	Si-15Ti
Concentration [at.%]		
Si	Bal.	Bal.
Ti	-	15
Y	10	-
Liquid phase line temperature [K]	1598	1613
Eutectic temperature [K]	1487	1603

3.2.2 Si合金の物性測定

Si合金の表面張力 γ 、粘性係数 η は、静電浮遊炉を用いた液滴振動法[3-13, 3-14]により測定した。Fig.3-3 に液滴振動法による表面張力および粘性係数測定の概略[3-13]を示す。まず Si合金を装置内の電極間に設置し、電圧を付与することで、Si合金を浮遊させる。次に炭酸ガスレーザー光により浮遊した Si合金を加熱することで、Si合金を熔融させた。その後、各 Si合金に特有の正弦周波数を与えることで、2次の液滴振動を生じさせた。液滴振動の様子は、He-Ne レーザー光を Si合金に照射・分岐させ、スリット付のパワーセンサに投影することで観察した。観察結果から、Eq.(3-2),(3-3)を用い、表面張力 γ および粘性係数 η をそれぞれ求めた。なおここでの密度 ρ は、熔融して球状になった Si合金の拡大画像から計算した体積と、試験前後で計測した Si合金の重量を用い算出した[3-13]。

$$\gamma = (\rho r_0^3 \omega_2^2 / 8) Y \quad \text{Eq.(3-2)}$$

ρ : 密度(g/cm³)

ω_2 : 固有角速度(rad/sec)

Y: 補正関数

$$\eta = \rho r_0^2 / 5\tau_2 \quad \text{Eq.(3-3)}$$

τ_2 : 減衰時間(sec)

また、20 x 20 x 2mm の SiC 板（昭和電工製ショウセラム C）に、3mm 角の各種 Si 合金を設置し、昇温中の Si 合金の映像を取得することで、熔融した際の濡れ角 θ を測定した。

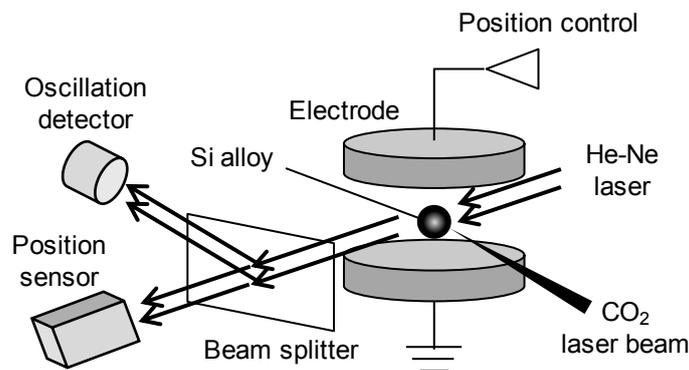


Fig.3-3 Schematic illustrating the measurement of surface tension and viscosity with the electrostatic levitation furnace.

3.2.3 Si 合金の含浸性評価

平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ の SiC 粉末から成る SiC 粉末成形体上に、数 mm 角程度に破碎した各種 Si 合金を設置し、Table3-2 に示す条件で熱処理を行った。なお SiC 粉末成形体のサイズは、約 $10 \times 40 \times 3\text{mm}$ の角柱形状、重量は約 3g、気孔率は約 50vol.% である。Si 合金の設置量は SiC 粉末成形体とおよそ同体積となるよう調整した。

熱処理後に、試験片中央部の断面組織を光学顕微鏡により観察した。Eq.(3-4) に示すように、含浸前に SiC 粉末成形体であった箇所の中で、Si 合金の含浸面積 A^* を画像処理によって求め、その比率を含浸率 A と定義した。

$$A = 100 \cdot A^* / A_0 \quad \text{Eq.(3-4)}$$

A^* : Si 合金の含浸面積(cm^2)

A_0 : SiC 粉末成形体の面積(cm^2)

3.2.4 SiC_f/SiC CMC の試作試験

アモルファス SiC 繊維の一種である ZMI 繊維に、界面コーティング層としてサブミクロン厚さの窒化ホウ素 (BN) を成膜し、直交 3 次元織物に製織して強化体とした。ZMI 繊維は Si と C 以外にプリカーサ由来の微量の Zr ならびに 9wt.% 程度の O を含む[3-2]。次に、化学気相含浸プロセス (Chemical Vapor Infiltration, CVI) により、BN コーティングした繊維の表面に数 μm の SiC (以降 CVI-SiC と呼称) を成膜した。CVI プロセス後の強化体の空隙に、平均粒径 5.5 μm の SiC 粉末 (昭和電工製, GC#2500) を充填し、Si-10Y を 10Pa 以下の真空中、1668K で含浸した。これらのプロセスを経て、ZMI 繊維をち密な BN, CVI-SiC および LMI プロセス由来のマトリクスで覆った LMI-CMC を得た。

Table3-2 Low temperature melt infiltration process conditions.

Atmosphere	Ar gas
Pressure [Pa]	< 10
Holding temperature [K]	1668
Rate of temperature increase [K/min]	R.T. ~ 1573K : 10 1573K ~ 1668K : 5
Rate of temperature decrease [K/min]	1668K ~ 1273K : 10 1273K ~ R.T. : Furnace cool
Holding time [sec]	1200

3.3 実験結果および考察

3.3.1 Si 合金の物性評価

各種 Si 合金の表面張力および粘性を測定するにあたり、それぞれの Si 合金の密度 ρ を用いる必要がある。そこでまず、各種 Si 合金を熔融させた後の体積と、試験前に計測した重量から密度 ρ を算出した。体積については、加熱熔融させた Si 合金

が浮遊した際の拡大画像から求めた。なお、それぞれ複数回試験した中で、縦揺れと横揺れが同時に生じる等の、意図した振動モードでない場合も存在した。密度を求める際には、このような試験データは除外し、図中に破線で囲んだデータのみから密度を算出した。各種 Si 合金の試験温度と密度 ρ の関係を Fig.3-4 に示す。Si-10Y および Si-15Ti のいずれにおいても、試験温度の上昇に伴い密度は直線的に低下した。これらの試験結果を、Eq.(3-5)によって近似し、定数 B , C を算出した。この近似式を用い算出した Si-10Y および Si-15Ti の 1668K における密度 ρ は、それぞれ 2.75, 3.06g/cm³であった。

$$\rho(T) = B - C(T - T_m) \quad \text{Eq.(3-5)}$$

液滴振動法により測定した、Si-10Y および Si-15Ti の表面張力を Fig.3-5 に示す。Si-10Y, Si-15Ti のいずれにおいても、表面張力は測定温度に対して、直線的に変化した。この傾向は、一般的な単一金属の場合[3-13 – 3-15]と同様であった。これらの試験結果を、Eq.(3-6)によって近似し、定数 D , E を算出した。この近似式を用い算出した Si-10Y および Si-15Ti の 1668K における表面張力 γ は、それぞれ 713, 807mNm⁻¹であった。

$$\gamma(T) = D + E(T - T_m) \quad \text{Eq.(3-6)}$$

粘性係数測定の結果を Fig.3-6 に示す。粘性係数 η は一般的にアレニウス関数で近似される[3-13 – 3-15]ことが知られている。そこで、これらの試験結果を Eq.(3-7)によって近似し、定数 F , H を算出した。近似式を用い算出した Si-10Y および Si-15Ti の 1668K における粘性係数 η は、それぞれ 0.89, 0.75mPa sec⁻¹であった。Si-Y および Si-Ti の表面張力、粘性は、Y と Ti それぞれの物性の違いに影響を受けたものと推察される。液滴振動法によって得られた Si-10Y および Si-15Ti の物性値を、Table3-3 にまとめた。

$$\eta(T) = F \exp(H/T) \quad \text{Eq.(3-7)}$$

1473K~1673K の温度範囲における、 α -SiC に対する Si-10Y および Si-15Ti の濡れ角試験の結果を Fig.3-7 に示す。Si-10Y, Si-15Ti はそれぞれ 1573K, 1673K から溶融し始めた。潜熱のために、実際の溶融温度よりも高い温度まで溶融しなかったものと考えられる。1673K での Si-10Y および Si-15Ti の濡れ角 θ は、それぞれ、 8.5° , 50.7° であった。濡れ角試験の結果から、 α -SiC に対する Si-10Y の濡れ性は、Si-15Ti と比較して良好であることが判明した。

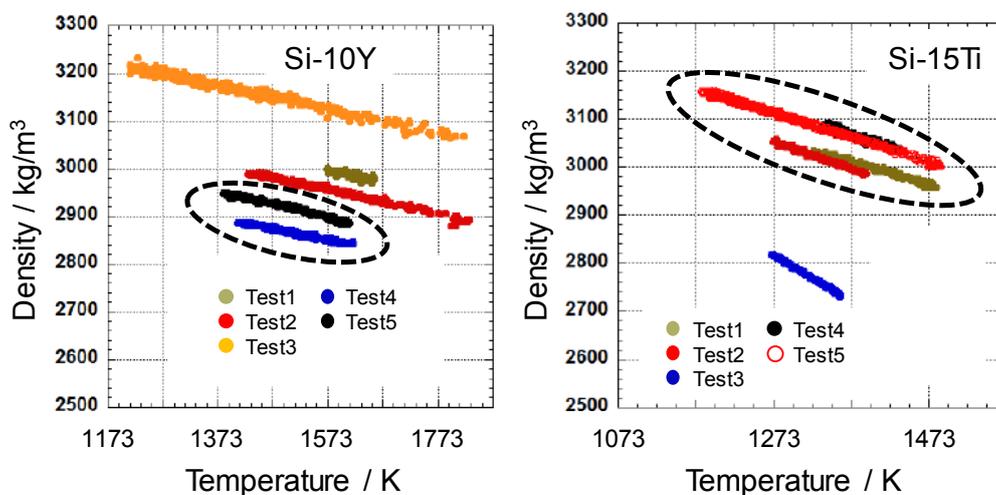


Fig.3-4 Relationship between density and temperature of Si-10Y and Si-15Ti alloys.

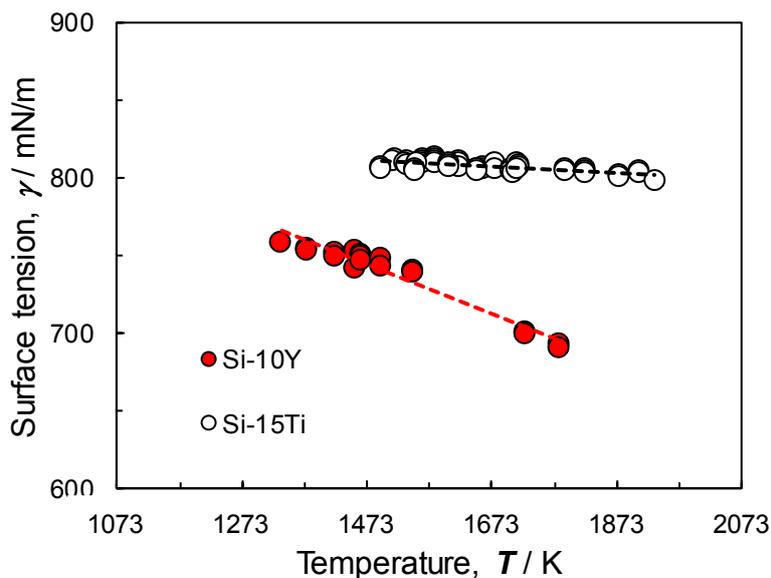


Fig.3-5 Relationship between surface tension and temperature of Si-10Y and Si-15Ti alloys.

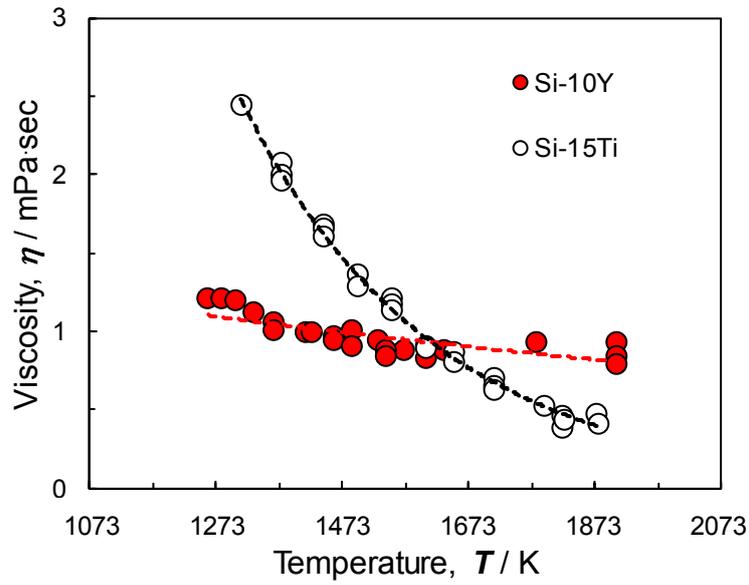


Fig.3-6 Relationship between viscosity and temperature of Si-10Y and Si-15Ti alloys.

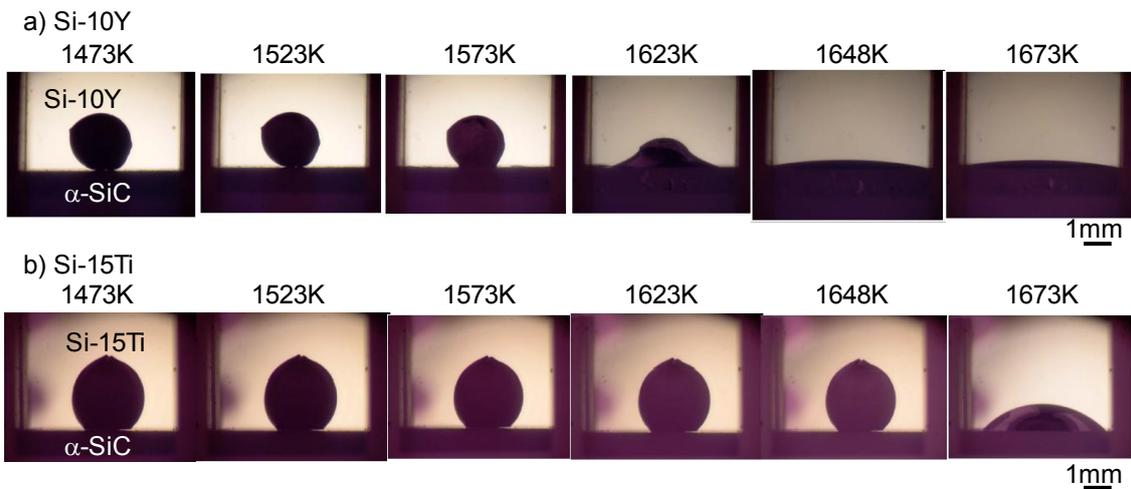


Fig.3-7 Wettability test photos of a) Si-10Y and b) Si-15Ti from 1473K to 1673K.

Table3-3 Thermophysical properties of Si-10Y and Si-15Ti.

	Density, ρ [kg/m ³]	Surface tension, γ [mN/m]	Viscosity, η [mPa·sec]
Si-15Ti	$3080-0.25(T-T_m)$	$809-0.02(T-T_m)$	$5.6 \cdot 10^{-3} \exp(8151/T)$
Si-10Y	$2780-0.16(T-T_m)$	$742-0.16(T-T_m)$	$0.40 \exp(1338/T)$

3.3.2 Si合金の含浸性評価

10Pa以下の真空中、1668K、0~6000secの条件で、SiC粉末成形体にSi-10YおよびSi-15Tiを含浸した後の、試験片長手方向中央位置における断面組織をFig.3-8に示す。熱処理によってSi-10Y、Si-15Tiは熔融し、SiC粉末成形体の空隙へと含浸した。ただしSi-15Tiの場合では、SiC粉末成形体中央部に未含浸部が認められ、SiC粉末のみで構成されていた。このような熱処理後における各試験片の断面組織写真から、Si合金の含浸面積 A^* を画像処理によって算出した。含浸率 A と含浸時間 t^* の関係を、Fig.3-9に示す。なお、Si-10Y、Si-15Tiそれぞれの共晶温度 T_m に到達してからの経過時間を含浸時間 t^* と定義した。そのため、最高温度1668Kでの保持時間が0sの場合であっても、Si-10Yの t^* は1650s、Si-15Tiでは780sとなる。Si-10Yの含浸率 A は、Si-15Tiと比較して、いずれの含浸時間においても良好であった。またSi-15Tiは、含浸時間の増加に伴い、含浸率も増加した。

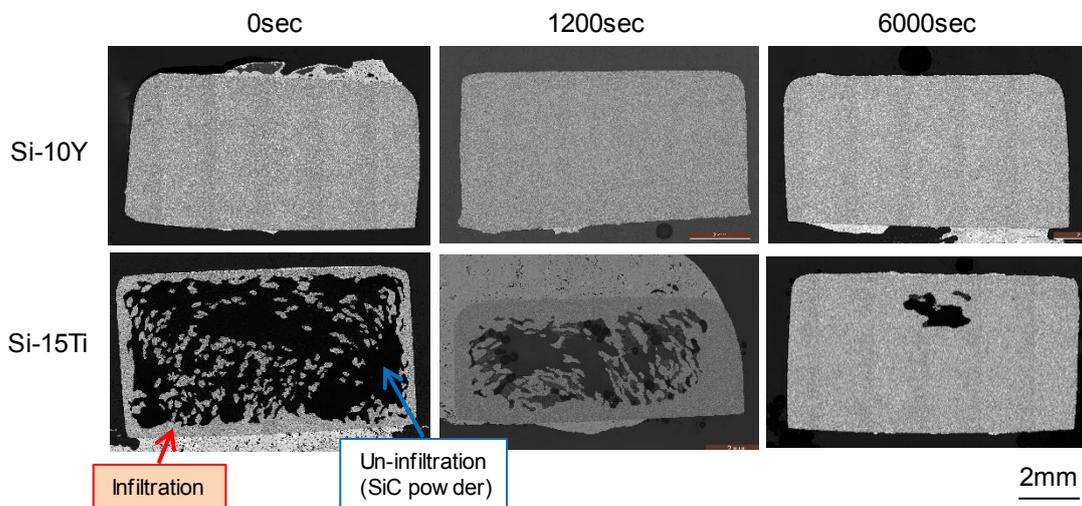


Fig.3-8 Optical microscope image of SiC powder molding infiltrated Si-10Y or Si-15Ti at 1668K from 0sec to 1200sec.

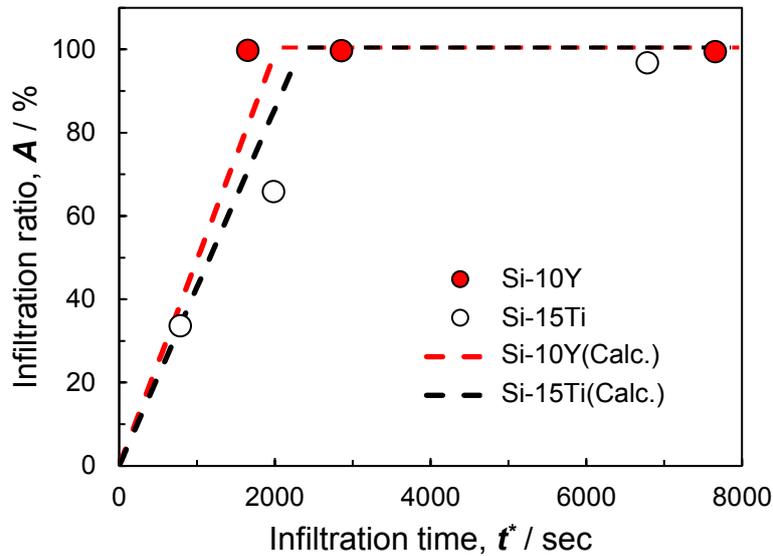


Fig.3-9 Infiltration areal ratio of Si alloys associated with infiltration time.

各試験片の Si 合金の含浸部断面の反射電子像を Fig.3-10a),b)に示す。Si-10Yでは、SiC 粉末成形体の空隙であった箇所 Si-10Y が含浸し、含浸部は SiC 粉末由来の SiC、Si-10Y 由来の Si および YSi_2 から構成されており、前後で構成相に変化はない。これは Si-15Ti についても同様であった。以上のことから、化学反応は含浸挙動に寄与しておらず、毛管流動現象が支配的であると考えられる。Eq.(3-8)に毛管流動現象の基本式である Washburn の式[3-16]を示す。この式から、同試験温度の場合には、含浸面積 P は単純に含浸時間 t に対して線形に変化することがわかる。Fig.3-9 において、Si-15Ti は含浸時間の増加に伴い、含浸率は増加していることから、これらの含浸挙動は、毛管流動が支配的であることを示唆している。Si-10Y および Si-15Ti の表面張力 γ 、粘性係数 η 、濡れ角 θ を Eq.(3-8)に代入することで、含浸面積 P を算出した。ここで算出した含浸面積 P は、Si 合金の含浸面積 A^* と同じであるとみなし、Eq.(3-4)を用い含浸比率 A を求めた。なお、算出の際の隙間距離 x は、 $3\mu\text{m}$ と仮定した。計算結果を、Fig.3-9 上に破線で示す。Si-10Y と Si-15Ti の計算結果と、実測値は同様の傾向を示した。ただし、計算結果では、実測値と比較して、2つの Si 合金の含浸面積の違いは軽微であった。計算においては、プロセス中の揮発による Si 合金の物性の変化は考慮に入れていないために、実測値と乖離したものと考えられる。

以上の結果から、同条件で熱処理を実施した場合、Si-10Yでは、共晶温度が低く、SiCへの濡れ性が良好であるために、Si-15Tiと比較して、短時間で含浸が終了することが明らかになった。換言すればSi-10YはSi-15Tiと比較して、製造プロセスによるアモルファスSiC繊維の強度を低下させにくいと考えられる。

$$l^2 = \gamma x t \cdot \cos\theta / 3\eta \quad \text{Eq.(3-8)}$$

l : 含浸距離(m)

x : 隙間距離(m)

t : 含浸時間(sec)

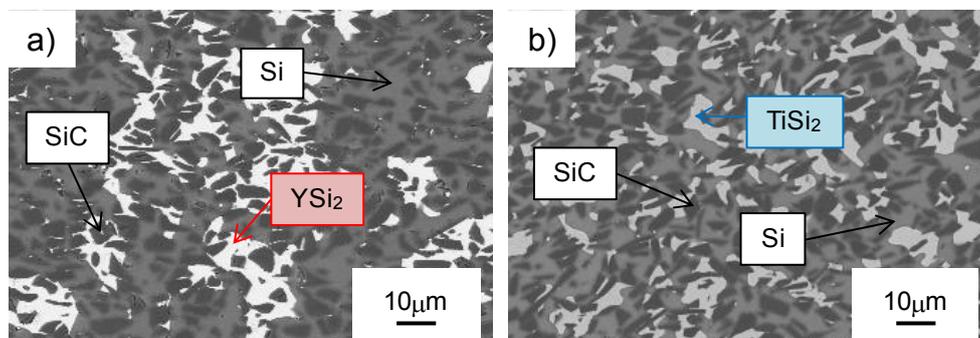


Fig.3-10 Backscattered electron (BSE) images of SiC powder molding infiltrated a) Si-10Y and b) Si-15Ti at 1668K for 1200sec.

3.3.3 SiC_f/SiC CMC のマイクロ組織評価

前項までに、Si-10Yの含浸性はSi-15Tiと比較して優れ、製造プロセスによるアモルファスSiC繊維の強度低下を抑制可能であることを示した。そこで次に、LMIプロセスによるSiC_f/SiC CMC(LMI-CMC)の試作試験を実施した。ただしこのとき高温に長時間曝されることで、ZMI繊維の強度低下が懸念される。そこでFig.2-17に示す曝露条件とZMI繊維の強度低下の関係をを用い、ZMI繊維の破断強度が4割以上低下しないよう、最高温度1668Kでの保持時間を10⁴sec以下となるよう設定した。LMI-CMCの断面マイクロ組織をFig.3-11に示す。BNが被覆されたZMI繊維はCVI-SiCに覆われ、その外側にLMIマトリクスが形成された。LMIマトリクスは、SiC粉末

および Si-Y 合金由来の Si, YSi_2 から構成されていた。アルキメデス法によって算出した LMI プロセス前後の気孔率はそれぞれ約 30vol.%, および 3vol.% 以下であり, 既存文献にあるその他 SiC_f/SiC CMC の気孔率と比較して小さい。以上のように, 本製造方法によってち密な SiC_f/SiC CMC の製造が可能であることが示された。

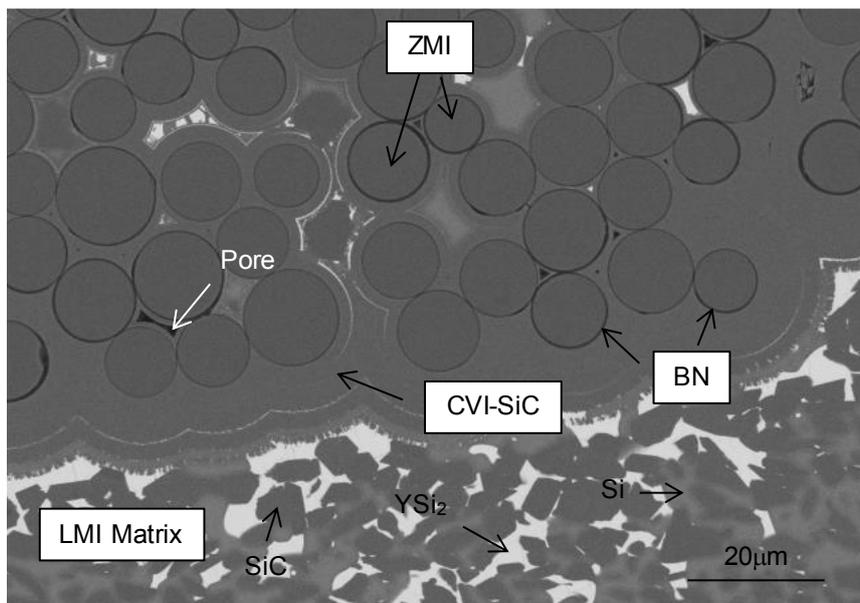


Fig.3-11 Scanning electron micrograph of the cross section through the LMI-CMC.

3.4 結言

本章では, アモルファス SiC 繊維を強化材として, LMI プロセスによってマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC について, 材料・プロセスの観点から検討を行った。得られた結果を以下にまとめる。

(1) LMI プロセスを用いた SiC_f/SiC CMC を開発するため, 融点ならびに密度の観点から Si-10Y を選定し, Si-15Ti と比較した。Si-10Y は, Si-15Ti と比較して, 短時間で SiC_f/SiC CMC の内部にち密なマトリクスを形成可能であることを見出した。これは, 液滴振動法による表面張力・粘性係数測定ならびに濡れ角測定結果から,

SiC 基材との濡れ性が高いことに起因しているためであると考えられる。以上より、Si-10Y を LMI プロセスに用いる Si 合金として選定した。

(2) BN を被覆したアモルファス SiC 繊維を強化体とし、CVI プロセスおよび LMI プロセスによりマトリクスを形成した LMI-CMC を試作した。LMI-CMC の気孔率は 3vol.% 以下であり、本製造方法により、ち密な SiC_f/SiC CMC を製造可能であることを示した。

参考文献

- [3-1] Corman GS, Lutha KL. Comprehensive composite material II (2nd Ed.). Chap. 5 (2018) Elsevier.
- [3-2] Yamaoka H, Ishikawa T, Kumagawa K. Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O fibre. *J Mater Sci.* 1999; 34: 1333-1339.
- [3-3] Kister G, Harris B. Tensile properties of heat-treated Nicalon and Hi-Nicalon fibres. *Composites: Part A.* 2002; 33: 435-438.
- [3-4] Shimoo T, Hayatsu T, Takeda M, Ichikawa H, Seguch T, Okamura K. Mechanism of oxidation of low-oxygen SiC fiber prepared by electron radiation curing method. *J Ceram Soc, Japan.* 1994; 102(7): 617-622.
- [3-5] Kanazawa S, Yamazaki N, Kishi T, Kubushiro K. Influences of heat treatments on the strength properties of amorphous SiC fibers. *Adv Compos Mater.* 2019; 28(5): 491-506.
- [3-6] Ishikawa T, Oda H. Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane. *J Eur Ceram Soc.* 2016; 36: 3657-3662.
- [3-7] Takeda M, Urano A, Sakamoto J, Imai Y. Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon typeS. *J Nuc Mater.* 1998; 258-263: 1594-1599.
- [3-8] Aoki T, Ogasawara T. Tyranno ZMI fiber/TiSi₂-Si matrix composites for high-temperature structural applications. *Composites: Part A*, 2015; 76: 102-109.
- [3-9] Aoki T, Ogasawara T, Okubo Y, Yoshida K, Yano T. Fabrication and properties of Si-Hf alloy melt-infiltrated Tyranno ZMI fiber/SiC-based matrix composites. *Composites: Part A*, 2014; 66: 156-162.
- [3-10] Tsunoura T, Yoshida K, Yano T, Aoki T, Ogasawara T. Fabrication and bending behavior of amorphous SiC-fiber-reinforced Si-Co eutectic alloy composites at elevated temperatures. *Composites B.* 2019; 164: 769-777.
- [3-11] Tsunoura T, Yoshida K, Yano T, Aoki T, Ogasawara T. Oxidation mechanism of SiC-fiber-reinforced Si eutectic alloy matrix composites at elevated temperatures. *J Am Ceram Soc.* 2019; 102(10): 6309-6321.
- [3-12] Okamoto H. Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys (2nd Ed.). (2010)ASM

International.

- [3-13] Rhim W-K, Ohsaka K, Paradis P-F, Spjut RE. noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation. *Review of scientific instruments*. 1999; 70: 2796- 2801.
- [3-14] Ishikawa T, Pradis P, Fujii R, Yodda S. Thermophysical properties of molten tungsten measured with an electrostatic levitator. *Netsu Bussei*, 2005; 19(2): 61-66.
- [3-15] Rhim W-K, Ohsaka K. Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity. *J Crystal Growth*. Vol.208, pp.313-321(2000).
- [3-16] Washburn EW. The dynamics of capillary flow. *Physical review journals archive*. 1921; 17(3): 273-283.

第4章 LMI-CMCの高温強度特性および破壊メカニズム

4.1 諸言

民間機に使用されている SiC_f/SiC CMC には、高い耐熱性を有する結晶質 SiC 繊維が強化材として選ばれている[4-1]。しかしながら、結晶質 SiC 繊維の破断伸びはおよそ 1%程度であり、これ以上大幅な SiC_f/SiC CMC の靱性向上は見込めない。そこで前章までのように、SiC 繊維の中でも耐熱性や剛性は結晶質 SiC 繊維に劣るものの、破断伸びの大きいアモルファス SiC 繊維を強化材とし、通常よりも 50K 以上プロセス温度の低い溶融合浸法 (Low temperature Melt Infiltration, LMI) によりマトリクスを形成した、SiC_f/SiC CMC (LMI-CMC) を開発した[4-2]。

これまでに、SiC_f/SiC CMC の高温強度特性については各研究機関から様々な報告がなされており、SiC 繊維種やマトリクス形成プロセスの違いから、その特性は大きく変化することが知られている。Coman らは、第 2 世代の SiC 繊維である Hi-Nicalon 繊維と第 3 世代の SiC 繊維である Hi-Nicalon TypeS 繊維をそれぞれ強化材に用いた SiC_f/SiC CMC では、高温疲労特性に大きな違いがあることを報告している[4-3]。また青木らの報告では、同アモルファス SiC 繊維を用いた場合でも、マトリクス形成プロセスの熱履歴によって、破断伸びや破断強度は大きな影響を受けることを明らかにしている[4-4]。そのため本稿で開発した LMI-CMC の高温強度特性についても、既存材と比較することで、その優位性または劣位性を把握する必要がある。

高温疲労特性に及ぼす雰囲気の影響に関し、各研究機関より様々な報告がなされている[4-5 - 4-7]。G.N.Morscher らは、不活性ガス環境および大気中 1473K での疲労試験を行い、大気中ではより短時間で破断すること、破断寿命の違いは酸化によるき裂進展速度の変化が主要因であることを報告している[4-5]。M.B.Ruggles-Wrenn らは、大気中よりも酸化速度の大きな水蒸気含有雰囲気においては、より短時間で破断に至ることを報告している[4-6]。

以上のように、高温疲労試験による SiC_f/SiC CMC の破壊には、酸化が大きな影響を与えていることが知られており、疲労試験中における酸化を起点としたき裂進展挙動のモデルが提案されている[4-8 – 4-10]。しかしながら、疲労試験でのき裂進展挙動は、破断後の破面観察による間接的な情報から類推されたものであり、疲労試験の最中における実際のき裂進展挙動については不明な点が多い。またこれまでに疲労特性が報告されている SiC_f/SiC CMC と LMI-CMC とでは、SiC 繊維の種類やマトリクスの形成プロセスに大きな違いがある。そこで本研究では、LMI-CMC の高温強度特性を明らかにすること、X 線コンピュータ断層撮影(X-ray Computed Tomography, X-ray CT)を用いてき裂進展過程を観察するとともに、詳細なマイクロ観察により破壊メカニズムの検討を行うことを目的とした。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材及び試験片

強化材として、宇部興産製アモルファス SiC 繊維、ZMI 繊維を用いた。ZMI 繊維に CVI プロセスにより界面コーティング (BN) を成膜し、紡績することで直交 3 次元織物の強化体とした。その後、平均粒径 5.5 μ m の SiC 粉末 (昭和電工製 GC#2500) を直交 3 次元織物の空隙内部に充填し、アーク溶解にて作製した Si-10at.%Y を含浸した。Si-10at.%Y の含浸は、10Pa 以下の真空中、温度 1668K、保持時間 1200sec で実施した。なお Si-10at.%Y の液相線温度は約 1593K であり、Si の融点と比べ 100K 程度低い。以上のプロセスにより、BN に覆われた ZMI 繊維を強化材とし、CVI プロセスおよび LMI プロセスによりマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (LMI-CMC) を得た。

4.2.2 引張試験

LMI-CMC の試験片形状を Fig.4-1 に示す。F.4-1 a)に示す平行部が W6mm × L40mm × T3mm の試験片と、Fig.4-1 b)に示す平行部が W11.5mm × L28mm × T3mm の 2 種類を用意した。試験片形状に加工後、アルキメデス法[4-11]により気孔率を計測し、

試験片のち密さを確認した。引張試験は大気中，試験温度は室温または 1373K に制御された電気炉内で実施した。試験温度に到達後，20~30min 保持後に試験を開始した。引張速度は 15mm/min である。ひずみは高温用伸び計によって測定し，応力は評定部 3 箇所での測長結果と試験荷重から算出した。試験片形状および試験条件については，ASTM C 1359-13 に準拠した。試験機には，INSTRON 製，INSTRON5982 を用いた。

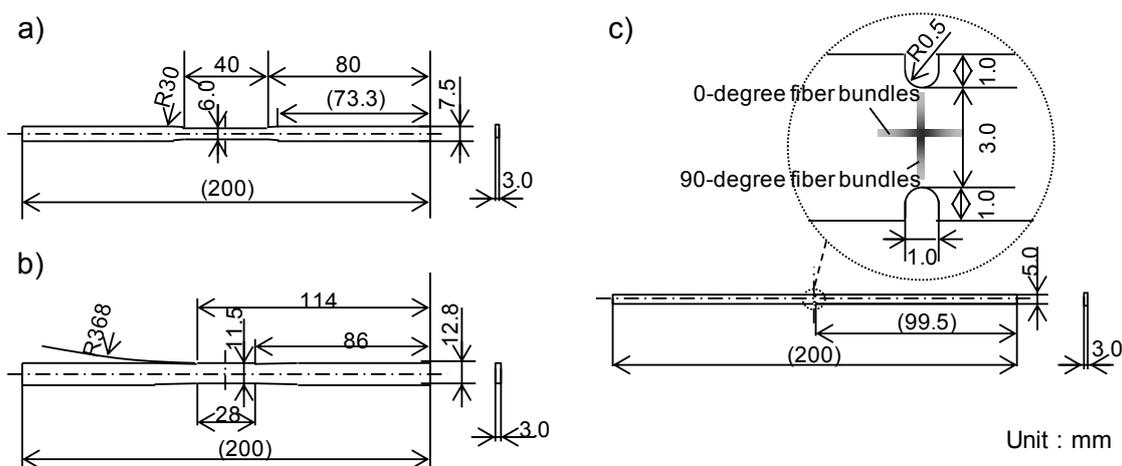


Fig.4-1 Shape and size of LMI-CMC for the high-temperature fatigue tests: a) dumbbell-shaped, b) dumbbell-wide-shaped and c) notch-shaped specimen.

4.2.3 高温疲労試験及び高温疲労中断試験

高温疲労試験には，Fig.4-1 b)に示される評定部がダンベル形状の試験片と，Fig.4-1 c)に示すノッチ形状の試験片の 2 種類を用いた。ノッチ形状の試験片の応力集中係数は 2.4 である。高温疲労試験は，大気中，温度 1373K に制御された電気炉内で，応力比 0.1，周波数 1Hz，正弦波にて実施した。そのときの最大応力 σ_{max} 範囲は，80~255MPa である。試験片形状および試験条件については，ASTM C 1360-10，ASTM C 1275-10 に準拠した。

高温疲労試験によるき裂の発生および進展挙動を観察するため，Fig.4-1 c)に示すノッチ形状の試験片を用い，Table4-1 の条件にて高温疲労中断試験を実施した。所定のサイクルで途中止めし，試験片を強度試験機から取り外したのちに，GE センシング&インスペクション・テクノロジーズ社製 X 線コンピュータ断層撮影 (X 線

CT, Phoenix nanotom) により試験片内部の組織観察を行った。X 線 CT 撮像時の voxel サイズは 1.5 μm , 拡大倍率は 66.7 倍である。その後, 同一試験片を高温疲労中断試験に再度供試した。これを破断するまで複数回繰り返した。

Table 4-1 High temperature interrupted fatigue test conditions.

Atmosphere	Air
Pressure	Atmospheric pressure
Temperature [K]	1373(\pm 6)
Stress ratio	0.1
Maximum stress [MPa]	150
Frequency [Hz]	1
Waveform	Sin wave
Interrupted cycles	$10^3, 10^4$

4.2.4 組織観察

疲労試験破断後の組織観察には, 日立ハイテク製の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, SU-5000) を用い, チャージアップの生じない 30Pa 程度の低真空環境下にて観察を実施した。破断部近傍組織の元素分析には, JEOL 製電子マイクロアナライザ (FE-EPMA, JXA-8530F) を用いた。分析に際しては, 試料を 1 μm の砥粒まで鏡面研磨し, 研磨による脱落が見えなくなるまでイオンミリングにより表面を加工した。加工後は表面に Os 蒸着を施し, 分析中のチャージアップを抑制した。き裂進展部に形成した酸化物の結晶性評価ならびに組成分析には, 日立ハイテクノロジーズ製の走査型透過電子顕微鏡 (STEM, HD2300A) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX, X-MaxN50; HORIBA Ltd.) を用いた。この分析のために, 樹脂に埋包された高温疲労試験後の試験片は, 日立ハイテクサイエンス製の集束イオンビーム (FIB, XVision210TBS) によって, 評価部位をおよそ 0.1 μm まで薄片化している。なお, 導電性を確保するために, Pt 膜を形成した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 LMI-CMC のマイクロ組織観察

LMI-CMC の代表的なマイクロ組織を Fig.4-2 a)に示す。CVIプロセス後において、 0° 繊維束と 90° 繊維束の間の数 $100\mu\text{m}$ 程度の空隙であった箇所に、LMIプロセスによりち密なマトリクスが形成された。Fig.4-2 b)に示すように、LMIマトリクスは SiC, Si, YSi_2 から構成されていた。図中に赤矢印で示すように、 YSi_2 中には多数の微細き裂が観察された一方、SiおよびSiC中にはき裂は認められなかった。 YSi_2 中のき裂は不連続であるため、LMI-CMC の強度特性には強く影響を与えないものと考えられる。繊維束中の繊維間の空隙は、ほとんどの場合CVIプロセスを経て閉気孔となり、Fig.4-2 c)のように Si-10Y は含浸していなかった。アルキメデス法によって算出した機械試験に用いたすべての試験片の空隙率は $3\text{vol.}\%$ 以下であり、ち密なLMI-CMCを製造できた。

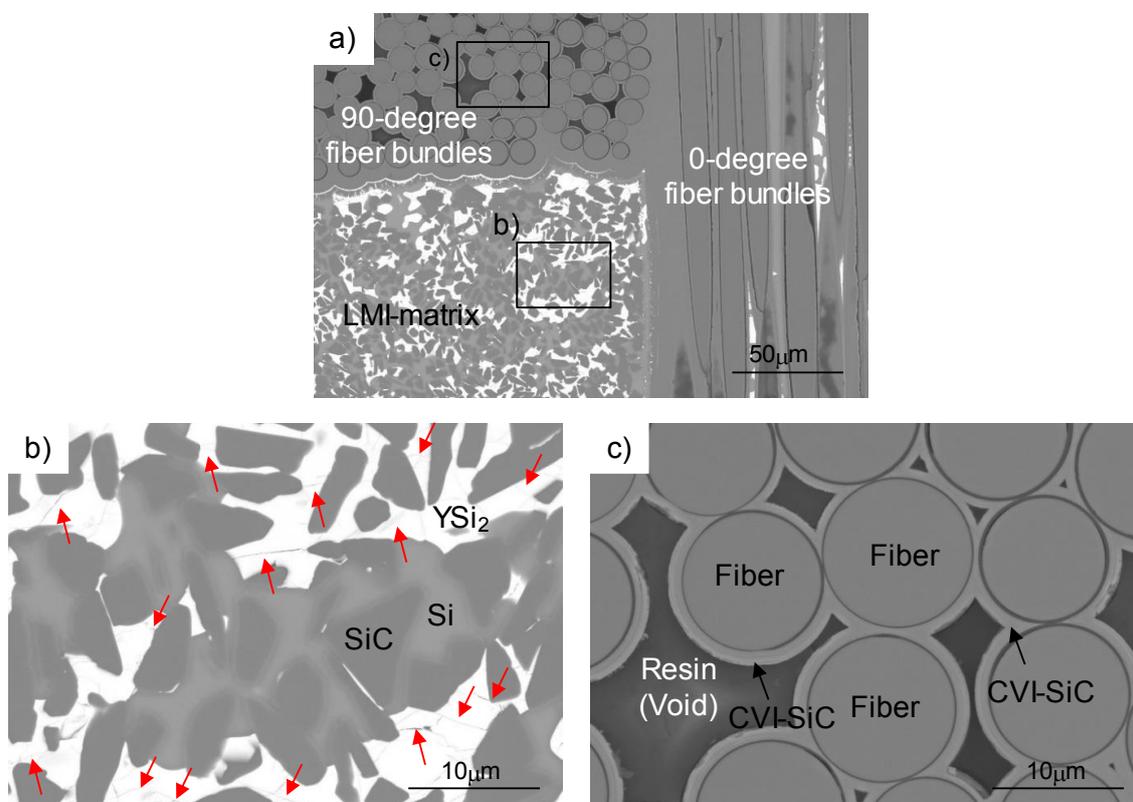


Fig.4-2 Typical cross-section BSE images of a) LMI-CMC, b) LMI-matrix, and c) voids in bundles. Red arrows show the micro cracks.

4.3.2 LMI-CMC の高温引張特性

室温および 1373K での LMI-CMC の応力-ひずみ線図を Fig.4-3 に示す。室温、1373K とともに、約 150MPa までは弾性域にあり、以降は擬延性域に移行し、それぞれ約 300MPa, 290MPa で破断に至った。このような破壊挙動は、既存文献で述べられている典型的な SiC_f/SiC CMC の破壊挙動であった[4-12]。Fig.4-4 に試験温度と引張強さ σ_{UTS} の関係を示す。比較材として、結晶質 SiC 繊維である Hi-Nicalon 繊維を強化材とし、MI プロセスにてマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (以降(HN,MI)と呼称) のデータ[4-3]を併記する。LMI-CMC の σ_{UTS} は、室温から 1373K まで、(HN,MI)と同程度であった。なお、Fig.4-4 中の 2 つの(HN,MI)のプロットは、SiC 繊維種およびマトリクス形成プロセスは同様であるが、製造工程の一部が異なる試験片である。

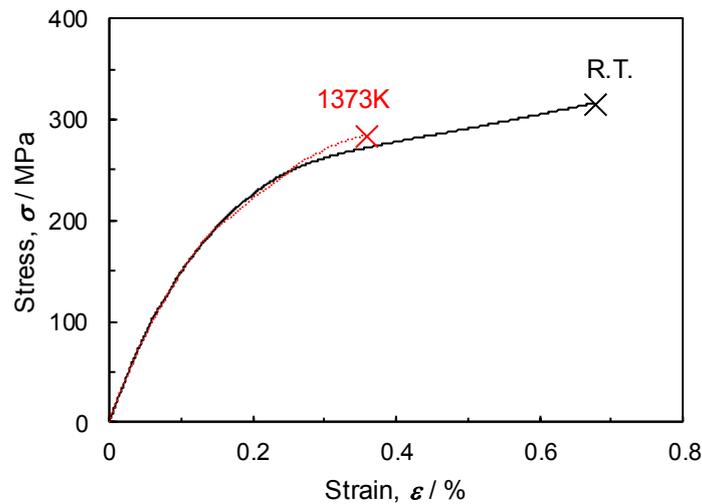


Fig 4-3 Stress strain curve of LMI-CMC at room temperature and 1373K.

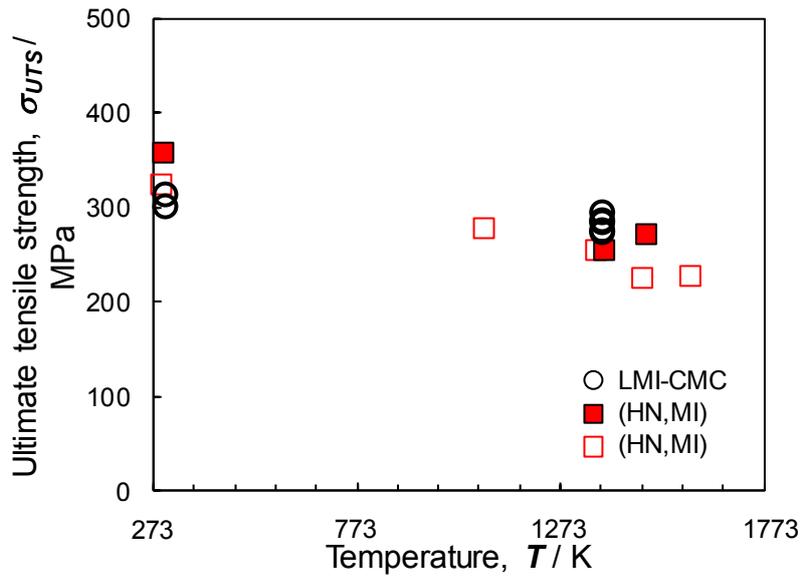


Fig.4-4 Comparison of ultimate tensile strength with LMI-CMC and other SiC_f/SiC CMC at elevated temperature.

4.3.3 LMI-CMC の高温疲労特性

大気中 1373K で疲労試験に供試して得られた、LMI-CMC の最大試験応力と破断サイクルの関係 (S-N 線図) を Fig.4-5 に示す。ダンベル形状の試験片と、ノッチ形状の試験片はそれぞれ、○、◇で記載している。図中の矢印は未破断を表している。比較材として、(HN,MI)[4-3]に加え、Hi-Nicalon 繊維を強化材とし、CVI プロセスにてマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (以降(HN,CVI)と呼称) のデータ [4-6] も記載する。LMI-CMC の破断寿命は、最大試験応力 σ_{max} の低下に従い増加した。最大応力 142MPa で試験した場合、破断サイクルは 51499cycles であった。最大応力がおおよそ 150MPa 以上の高応力側における LMI-CMC の破断寿命は、(HN,MI)および (HN,CVI) と比べ極端に高寿命であり、傾きも異なっていた。(HN,MI)の疲労強度は、(HN,CVI) と比べ高強度であった。一方、最大応力がおおよそ 150MPa 以下において、LMI-CMC の破断寿命は、(HN,MI)と同程度となり、(HN,CVI)の破断寿命は、他の SiC_f/SiC CMC と比べ低強度であった。(HN,CVI)の強度がいずれの応力レベルにおいても低強度を示したのは、試験温度の違いによるものと考えられる。

また、ノッチ形状の試験片の破断サイクルは、同最大試験応力において、ダンベル形状の試験片と差異は認められなかった。これらの結果は、応力拡大係数 2.4

まで疲労特性に与える応力拡大係数の影響はほとんどないことを示しており、LMI-CMCのノッチ感受性は低いと言える。

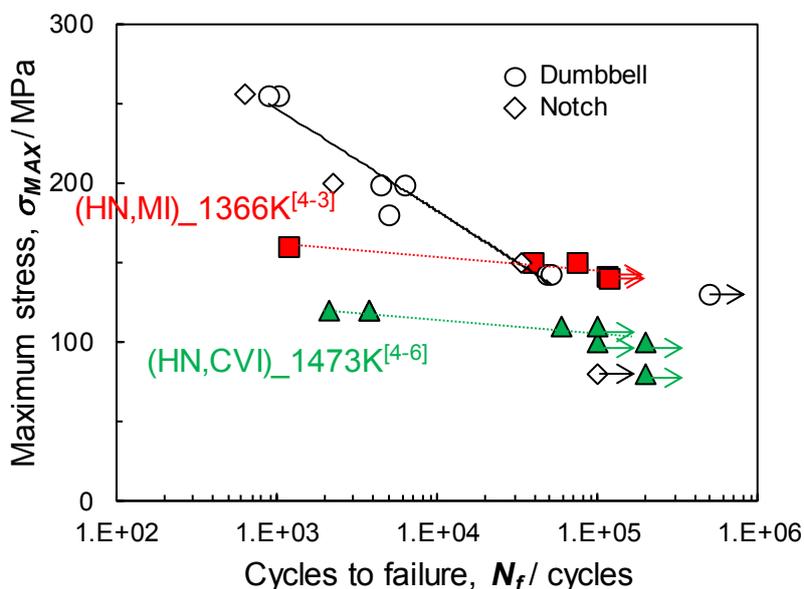


Fig.4-5 Maximum stress versus number of cycles to failure (S–N diagram) of dumbbell-shaped and notch-shaped specimens of the LMI-CMC at 1373 K. High-temperature fatigue data of (HN, MI) and (HN, CVI) are cited from the literature [4-3] and [4-6]. Arrow means un-fractured.

4.3.4 き裂の発生および進展メカニズム

大気中 1373K, 最大応力 150MPa の疲労中断試験に供試したノッチ形状サンプルの内部組織を, X線 CT により観察した。観察視野は各サイクルで同断面となるよう調整した。試験前, 10^4 cycles 付与後, 破断後の X線 CT 像を Fig.4-6 a-c)に示す。Fig.4 a)に示すように, 試験前では荷重方向と水平な 0° 繊維束中ならびに垂直な 90° 繊維束中にき裂は認められない。 10^4 cycles 付与後では, 0° 繊維束中に存在する ZMI 繊維を分断するき裂が明瞭に観察された。ここで Evans らの報告では, CMC のき裂進展は, 0° 繊維束中に存在する SiC 繊維と界面コーティングの特性に依存することを実験的に明らかにしている[4-8]。このことから, 本章においては特に 0° 繊維束中のき裂に注目し, 議論を進める。Heredia らは, 室温での引張試験後の断面観察から, 0° 繊維束中のき裂は BN 層にて偏向することを報告している[4-13]。この現象は,

SiC 繊維/マトリクス界面 (BN 層) の界面せん断剥離応力が適切な強さに制御されているために他ならない。しかしながら、 10^4 cycles 経過後の LMI-CMC の 0° 繊維束中では、BN でき裂が偏向している様子は認められない。Fig.4 c)に示す破断後の X 線 CT 像から、 10^4 cycles で観察された 0° 繊維束を分断するように進展したき裂は、結果として平坦な破面を形成したことがわかる。引張試験後の破面で観察されるような繊維の引き抜けている様子は認められない。

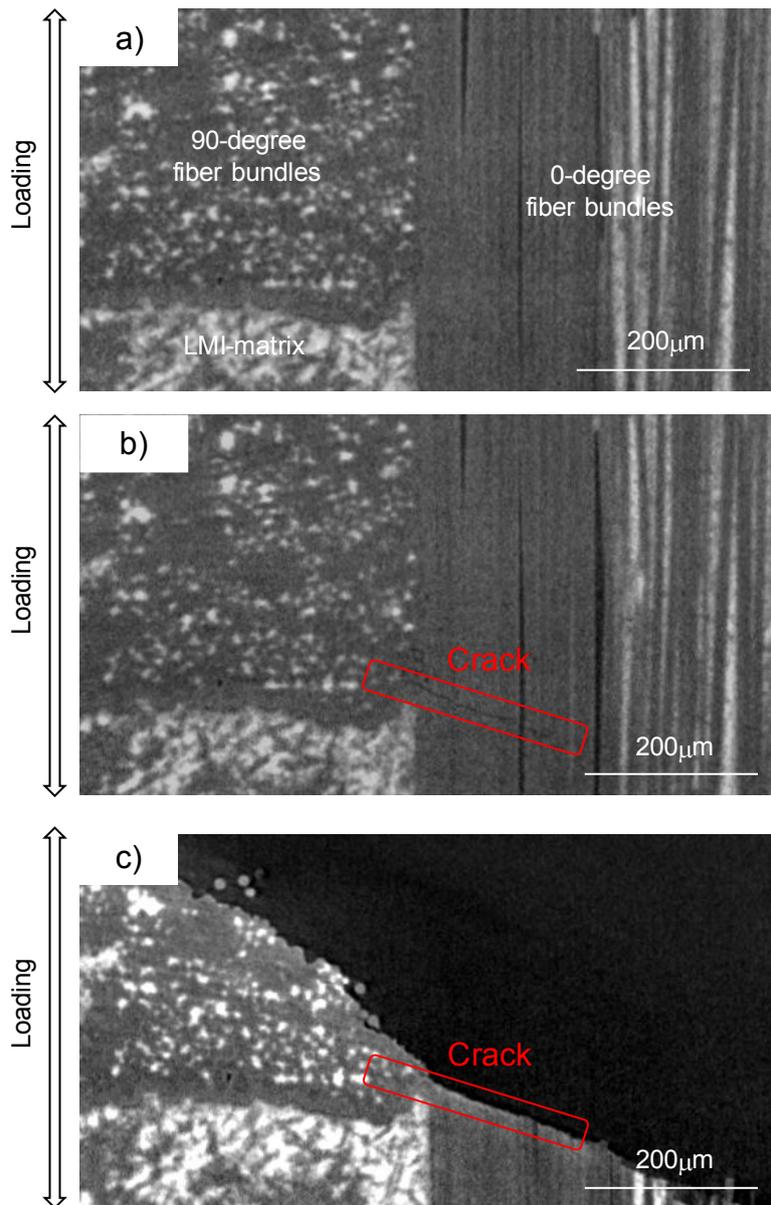


Fig.4-6 Micro-crack initiation and growth observations near the notch with X-ray CT after high-temperature fatigue testing under 150 MPa at 1373 K: a) 0 cycle, b) 10^4 cycles, and c) 33,525 cycles (fracture).

最大応力 150MPa で試験したノッチ形状の試験片の破面 SEM 像を Fig.4-7 a), b)に示す。なお観察視野は Fig.4-6 c)と同視野である。この破面 SEM 像からも、高温疲労試験中に生じたき裂進展領域では、繊維の引き抜けが生じていないことが確認された。つまり高温疲労試験中に生じたき裂は、0° 繊維束中を連続的に進展したと言える。加えて、破面に存在する ZMI 繊維は酸化物に覆われており、ミラー領域、ミスト領域、ハックル領域[4-14, 4-15]は観察できなかった。この結果は、高温疲労試験中において、き裂を介して酸素が流入し、き裂進展部が酸化されたことを意味している。

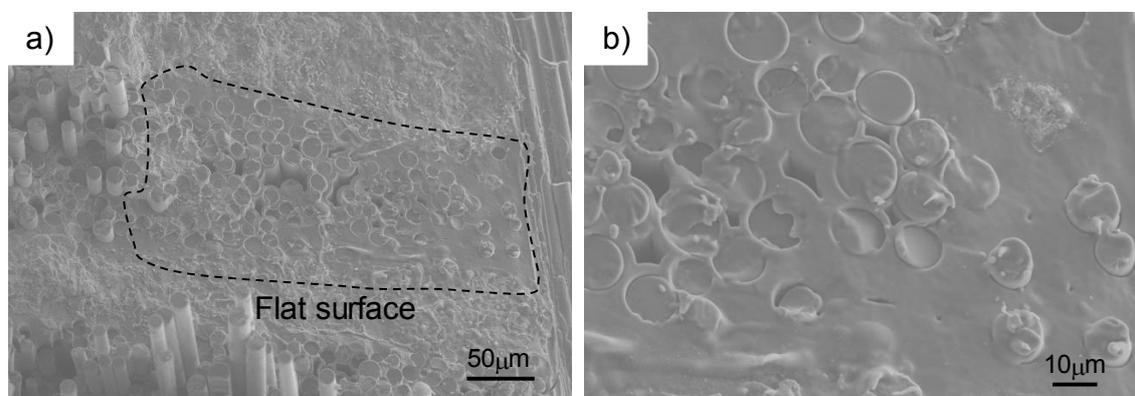


Fig.4-7 SEM image of the notch-shaped specimen fracture surface after high-temperature fatigue testing at 1373 K ($\sigma_{\max} = 150$ MPa, $N_f = 33,525$ cycles):

a) flat surface, and b) higher magnification of a).

4.3.5 き裂進展部の酸化挙動

き裂進展部の酸化挙動を明らかにするため、EPMA を用い、大気中 1373K, 最大応力 150MPa, 33525cycles で破断したノッチ形状サンプルの元素マッピングを実施した。き裂進展部の反射電子像ならびに Si, N, B, O の元素マッピングを Fig.4-8 に示す。なお、この観察視野は Fig.4-6 c)とほとんど同じ位置である。破面から少し離れた位置では BN が残存していたのに対し、破面近傍では BN が消失している様子が観察された。BN は SiC 繊維とマトリクスの中に存在し、0° 繊維束中に垂直に生じたき裂を水平方向へと偏向させ、それ以上き裂が進展することを防ぐ必要な役割を担う。Fig.4-8 の高倍像およびその元素マッピングを Fig.4-9 に示す。紙面上方向

の破面近傍の領域においては、BNが消失している様子が観察された。BNが消失した ZMI 繊維と CVI-SiC の間では、Si を主成分とする酸化物が形成された。一方で、破面から離れた箇所においては、BN が残存しており、酸化物の形成も認められなかった。

き裂進展部における ZMI 繊維上に形成した酸化物の TEM 像を Fig.4-10 a) に示す。この酸化物は結晶化しておらず、き裂のない緻密な組織であった。Fig.4-10 b), c) に EDX による酸化物の元素分析結果を示す。検出されたピークの中でも Cu は、試験片ホルダー由来のピークであるため、以降検討から除外して議論を進める。Fig.4-10 c) に示すように、球状の組織は Zr からなる酸化物であり、それ以外の箇所は Si を主成分とした酸化物であった。Zr は LMI-CMC において、ZMI 繊維中のみに存在するため、BN だけでなく、ZMI 繊維も高温疲労試験中の比較的短い時間で酸化したことを示している。なお、複数の既存文献では、BN 近傍の酸化物は B を含むことを述べているが[4-16, 4-17]、本試験に用いた分析装置では、B は検出されなかった。

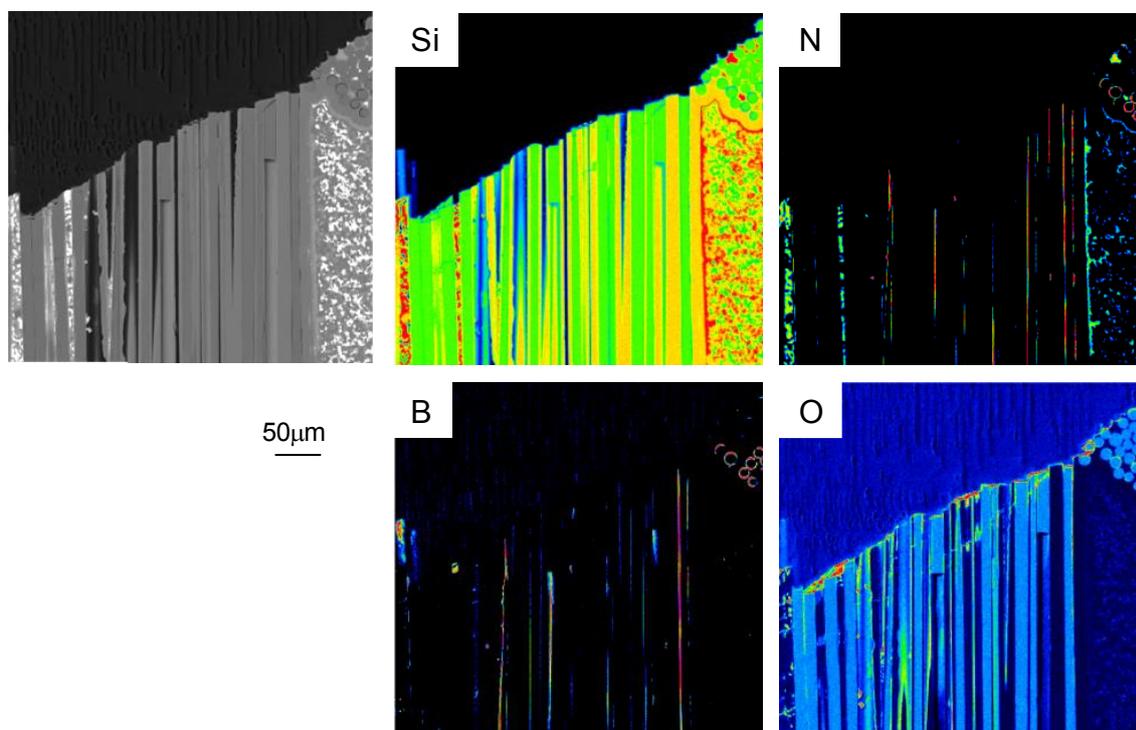


Fig.4-8 BSE image and element mapping (Si, N, B, O) of a cross-section of the fracture surface failed at 33,525 cycles under 150 MPa at 1373 K with an electron probe microanalyzer. The observation view was identical to that of Fig. 4 c).

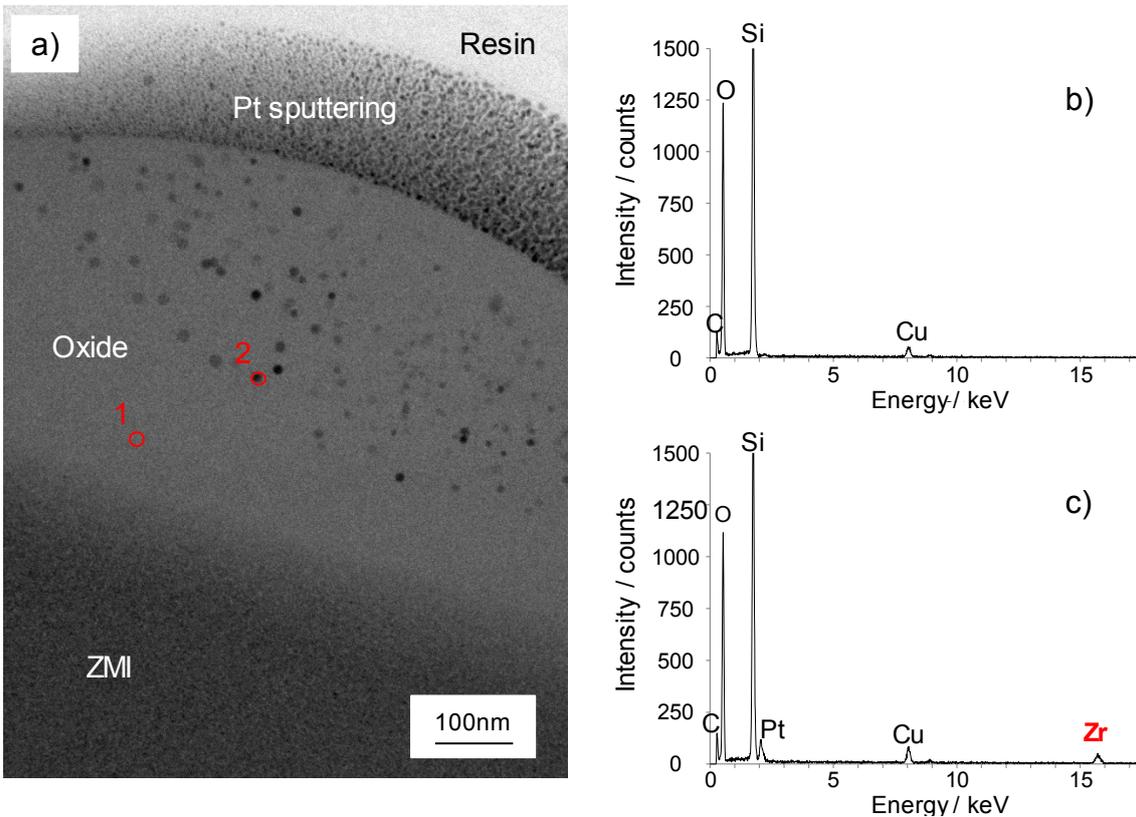
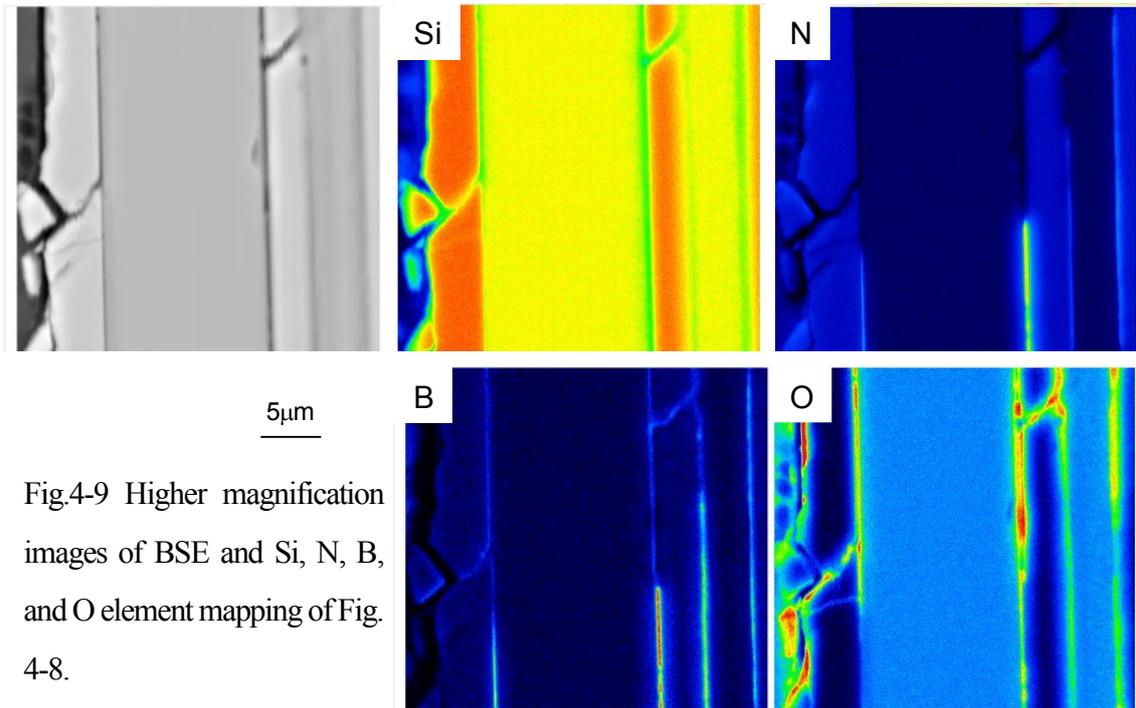


Fig.4-10 Observation of oxide on fracture surface failed at 47,613 cycles under 142 MPa at 1373 K: a) TEM image, b) EDX analysis of oxide (point 1), and c) EDX analysis of spherical oxide (point 2).

4.3.6 高温疲労試験による LMI-CMC のき裂進展挙動

大気中 1373K, 最大応力 142MPa で疲労試験を実施し, 51499cycles で破断したダンベル形状のサンプル破面の SEM 像を Fig.4-11 a)-d)に示す。同サンプルの破面において, Fig.4-11 a),c)に示すような酸化物に覆われた平坦な破面と, Fig.4-11 b),d)に示すような酸化物に覆われていない引き抜きの生じた 2 種類の形態が存在した。これら 2 種類の破面形態は, 本サンプルに限らず, その他すべての試験片において観察された。平坦な破面は酸化物に覆われていたことから, 疲労試験の最中に生じたき裂進展部であると考えられる。一方で ZMI 繊維の引き抜けが生じた箇所は酸化されていないことから, 疲労試験の終盤に破断した箇所であると考えられる。なお, 90° 層繊維束においては, 試験機から取り外す際または破断時の衝撃によって, ZMI 繊維/BN もしくは BN/CVI-SiC で複数の ZMI 繊維が剥離してしまい, 破断面の観察は不可であった。このことは, 0° 層繊維束と比較して, 90° 繊維束ではき裂が容易に導入されることを示唆している。

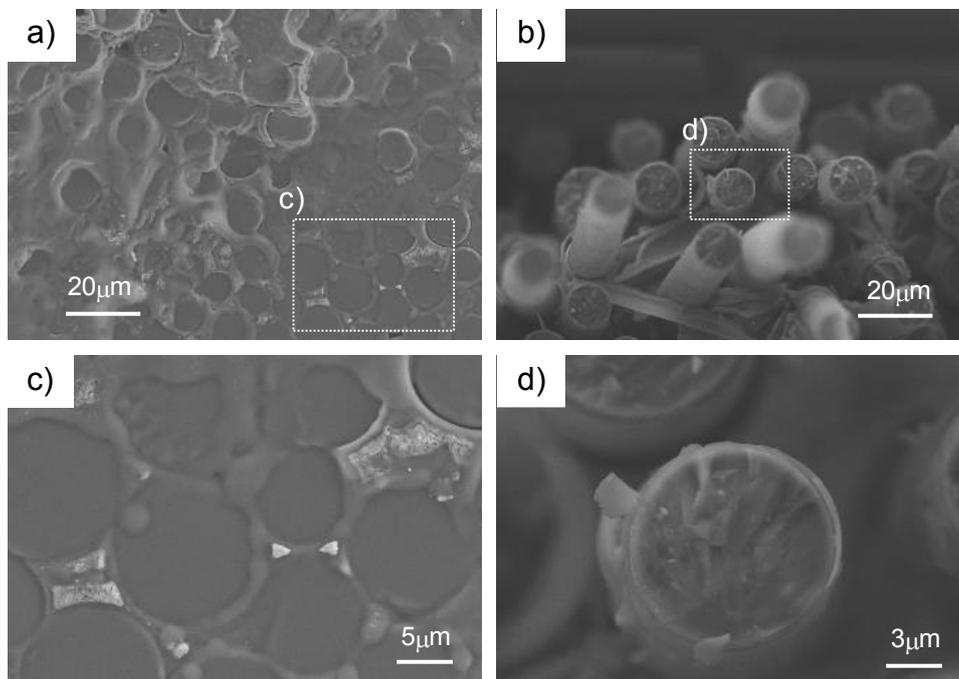


Fig.4-11 SEM images showing the fracture surfaces of SiC_f/SiC CMC manufactured by low temperature melt infiltration processing after high-temperature fatigue testing at 1373 K ($\sigma_{max} = 142$ MPa, $N_f = 51,499$ cycles); a), c) flat surface and b), d) pull-out area

ここまでの観察結果をもとに、高温疲労試験による LMI-CMC のき裂進展挙動の模式図を Fig.4-12 に示す。高温大気中において荷重が付与された場合、ZMI 繊維と比べヤング率が高く、延性の乏しい CVI-SiC または LMI マトリクスにき裂が導入される。マトリクスき裂は 0° 層繊維束に到達し、BN により偏向することで、CVI-SiC は ZMI 繊維により架橋される。この ZMI 繊維の架橋によってき裂進展は停止する。しかしながら、き裂を介して酸素や水蒸気が試験片の内部へと侵入し、BN ならびに ZMI 繊維は酸化される。この際に生じた酸化物は Si, B, O から成り、種々の文献ではこの酸化物はボロシリケートガラスであることを報告している[4-16, 4-17]。ボロシリケートガラス中においては、ZMI 繊維に含まれる Zr 由来の球状酸化物が存在する。このボロシリケートガラスの形成ならびに ZMI 繊維と CVI-SiC の固着によって、繊維架橋されているき裂の先端において、応力集中係数が増大する。さらに ZMI 繊維とボロシリケートガラスとの熱膨張係数差起因の内部応力の発生により、ZMI 繊維の破断応力は低下する。以上のように、ZMI 繊維の破断強度の低下および内部での応力集中係数の増大によって、ZMI 繊維を分断しながらき裂が進展する。ただしこのとき、ZMI 繊維はアモルファスであり、9wt.%の酸素を含むため、結晶質 SiC 繊維と比較してボロシリケートガラスとの熱膨張係数差が小さく、ボロシリケートガラスの形成により発生する内部応力は軽微であると考えられる。最終的には有効断面積の減少により、強制破断に至るものと考えられる。以上のき裂進展挙動は、Evans や Zok らの提唱する損傷モデル[4-9]と近い。

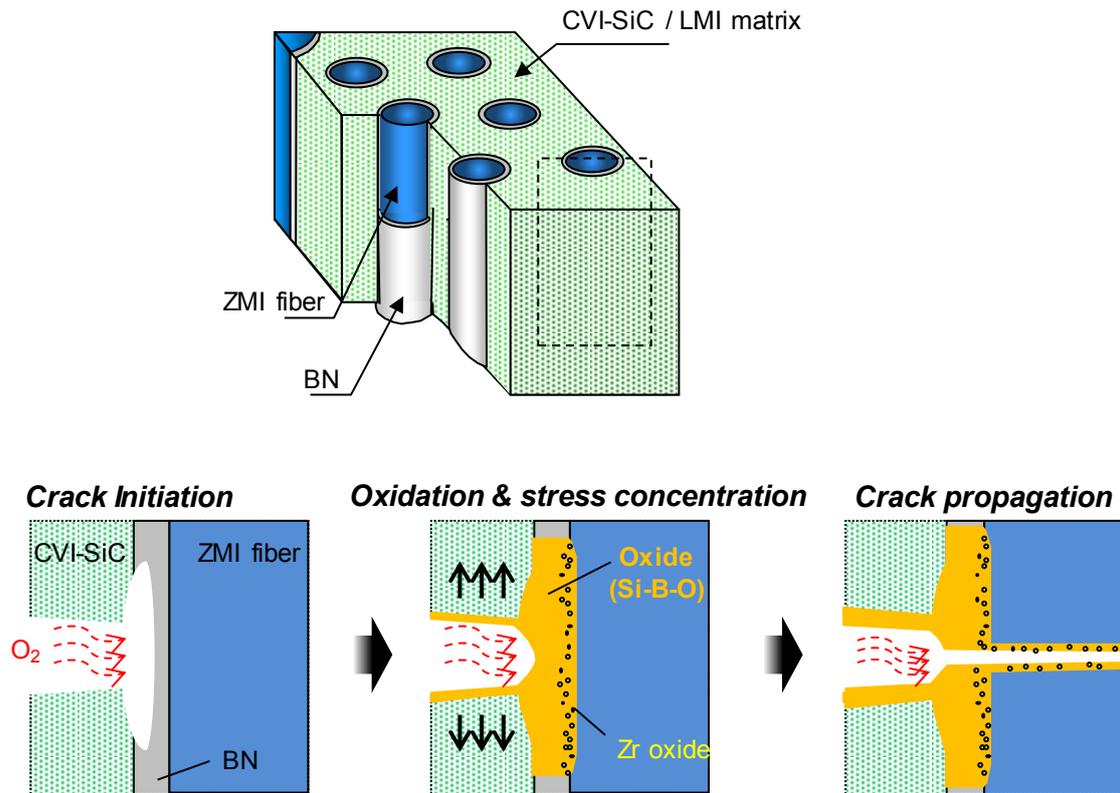


Fig.4-12 Schematics showing the fatigue degradation model for LMI-CMC.

大気中 1373K, 142MPa で疲労試験に供試したサンプル断面の反射電子像を Fig.4-13 に示す。疲労試験によって LMI マトリクス中に生じたき裂は、大気中 1373K, 1hr の間に、 YSi_2 由来の酸化物によって閉口した。 YSi_2 は SiC や Si と比較して酸化されやすく、大気中 1373K, 1hr の間に、表面から数 mm 内部まで酸化されることが報告されている[4-18, 4-19]。 YSi_2 が酸化されることで Y_2O_3 および SiO_2 が形成し、体積は増加する。この体積変化によってき裂は閉口したものと考えられる。き裂の閉口により、き裂を介した酸素の流入は遅延し、き裂の進展は抑制されるものと考えられる。言い換えれば、LMI マトリクスは自己治癒性を有し、このために、き裂の導入される高応力域において、その他 CMC と比較して優れた疲労特性を示したものと推察される。

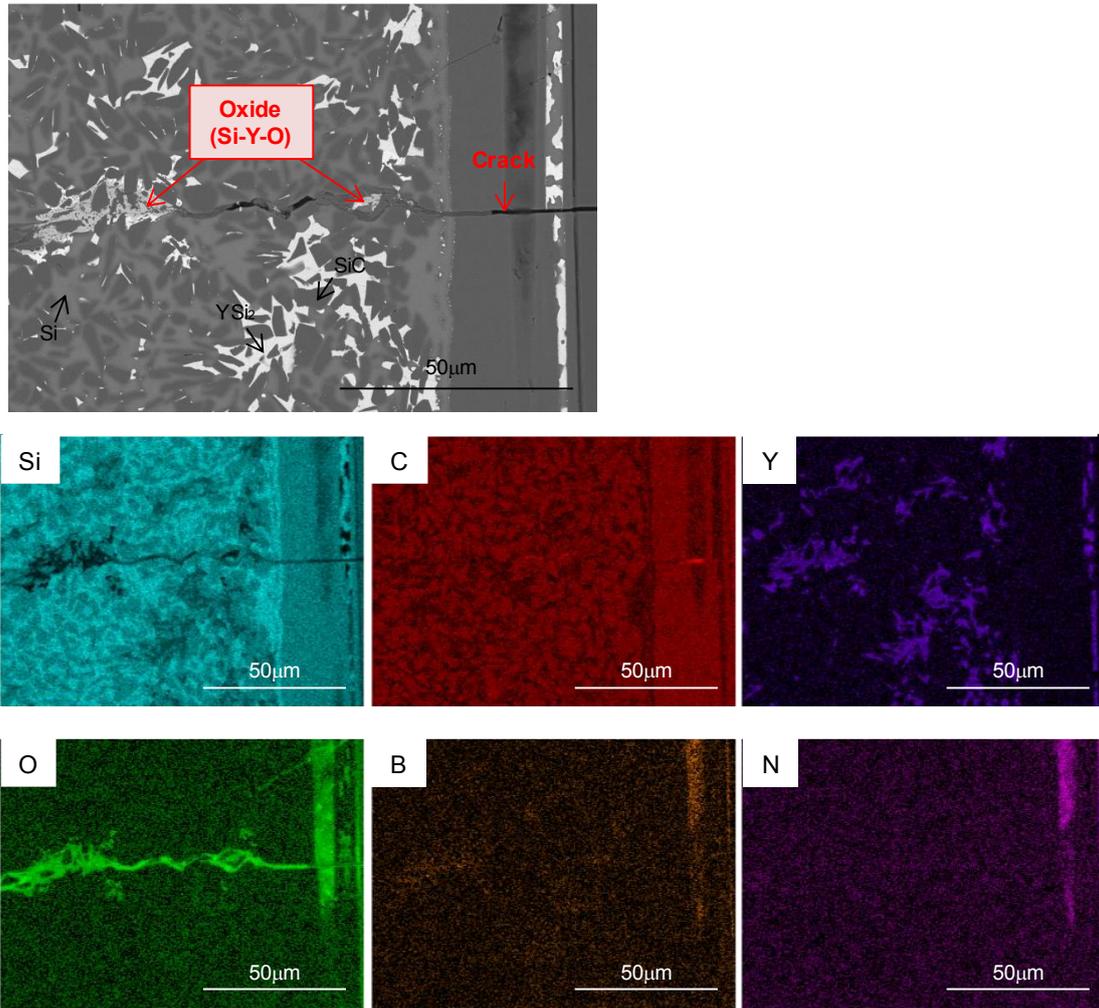


Fig.4-13 BSE image and electron mapping of microcracks of LMI-CMC after high-temperature fatigue tests conducted at 1373 K for 198 MPa with EDX.

4.4 結言

アモルファス SiC 繊維の 1 種である ZMI 繊維を強化材とし、LMI プロセスによりマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC (LMI-CMC) の引張特性および高疲労特性を評価した。また LMI-CMC の高温疲労特性ならびに損傷メカニズムを調査した。得られた結果を以下に示す。

(1) LMI-CMC の引張強さは、結晶質 SiC 繊維に MI プロセスによってマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC ((HN,MI)) と比較して、同等以上であり、1373K においても

ほとんど強度低下しなかった。

(2)開発した LMI-CMC と既存の SiC_f/SiC CMC の高温疲労特性は大きく異なり、その違いは試験応力レベルによって特徴づけられる。およそ 150MPa を境に、低応力域での LMI-CMC の破断寿命は(HN,MI)と同程度であった。一方高応力域では、LMI-CMC は優位に高い高温疲労特性を示した。

(3) 高温疲労試験により破断した LMI-CMC の破面には、高温疲労試験中に生じたき裂進展部由来の平坦な破面と、強制破断部である繊維の引き抜きの生じた破面の 2 つの形態が存在した。高温疲労試験の最中に、応力を受け持つ 0° 繊維束を分断するようにき裂が進展することを X 線 CT による観察で初めて観測した。き裂進展を通して生成した平坦な破面は酸化物に覆われ、破面近傍の BN は消失し、ZMI 繊維と CVI-SiC は酸化物により固着していた。このことから、き裂進展は酸化現象により、BN によって担保されていた靱性が低下したために、生じたものであると考えられる。また、繊維の引き抜きの生じた箇所においては、ZMI 繊維は酸化されていないことから、強制破断部であると考えられる。つまり、き裂進展による有効断面積の減少により、試験荷重が残存部の引張強さを上回ったことで破断に至ったものと考えられる。

(4) 大気中 142MPa 以上で高温疲労試験を実施した LMI-CMC 中のマトリクスき裂は、 YSi_2 由来の酸化物により閉口していた。酸化物によりき裂が閉口したことで、ZMI 繊維および BN の酸化は遅延し、結果としてき裂進展は抑制されたものと考えられる。LMI-CMC の高温疲労特性がその他 SiC_f/SiC CMC と比較して優れていた要因は、この自己治癒性によるものと推察される。

参考文献

- [4-1] Schmidt S, Bayer S, Knabe H, Immich H, Meistring R, Gessler A. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion system applications. *Acta Astro.* 2004; 55: 409-420.
- [4-2] Kanazawa S, Yamazaki N, Asakura Y, Kubushiro K, Ishikawa T, Ogasawara T. Development of orthogonal 3-D woven amorphous SiC fiber / SiC / YSi₂-Si Matrix Composites. *J Mater Sci, JAPAN.* 2021; 70(2): 86-92.
- [4-3] Corman GS, Lutha KL. Silicon melt infiltrated Ceramic Composites (HiPer CompTH). Handbook of ceramic composites. New York: Springer; 2005: 99-116.
- [4-4] Aoki T, Ogasawara T. Tyranno ZMI fiber/TiSi₂-Si matrix composites for high-temperature structural applications. *Composites A.* 2015; 76: 102-109.
- [4-5] Morscher GN, John R, Zawada L, Brewer D, Ojard G, Calomino A. Creep in vacuum of woven Sylamic-iBN melt-infiltrated composites. *Compos Sci Technol.* 2011; 71: 52-59.
- [4-6] Ruggles-Wrenn MB, Christensen DT, Chamberlain AL, Lane JE, Cook TS. Effect of frequency and environment on fatigue behavior of a CVI SiC/SiC ceramic matrix composite at 1200°C. *Compos Sci Technol.* 2011; 71: 190-196.
- [4-7] Chawla N, Tur YK, Holmes JW, Barber JR. High-frequency fatigue behavior of woven-fiber-fabric-reinforced polymer-derived ceramic-matrix composites. *J Am Ceram Soc.* 1998; 81(5): 1221-1230.
- [4-8] Evans AG, Zok FW, McMeeking RM, Du ZZ. Models of high-temperature, environmentally assisted embrittlement in ceramic-matrix composites. *J Am Ceram Soc.* 1996; 79(9): 2345-2352.
- [4-9] Zok FW. Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency. *J Am Ceram Soc.* 2016; 95: 22-28.
- [4-10] Rouby D, Reynaud P. Fatigue behavior related to interface modification during load cycling in ceramic-matrix fibre composites. *Compos Sci Technol.* 1993; 48: 109-118.
- [4-11] JIS R1634. Testing methods for density and apparent porosity of fine ceramics. 1998.
- [4-12] A.C. Kimber and J.G. Keer, "On the theoretical average crack spacing in brittle matrix composites containing continuous aligned fibers", *Journal of Materials Science Letters*,

- 1982; 1: 353.
- [4-13] Heredia FE, McNulty JC, Zok FW, Evans AG. Oxidation embrittlement probe for ceramic-matrix composites. *J Am Ceram Soc.* 1995; 78(8): 2097-2100.
- [4-14] Shimoo T, Takeuchi H, Okamura K. Thermal stability of Polycarbosilane-Derived silicon carbide fibers under reduced pressures. *J Am Ceram Soc.* 2001; 84(3): 566-570.
- [4-15] Pysker DJ, Goretta KC, Hodder Jr RS, Tressler RE. Strengths of ceramic fibers at elevated temperatures. *J Am Ceram Soc.* 1989; 72(2): 284-288.
- [4-16] Opila EJ, Verrilli MJ. Borosilicate glass-induced fiber degradation of SiC/BN/SiC composites exposed in combustion environments. *Int J Appl Ceram Technol.* 2016; 13(3): 434-442.
- [4-17] Opila EJ. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor. *J Am Ceram Soc.* 2003; 86(8): 1238-1248.
- [4-18] Golden RA, Opila EJ. High-temperature oxidation of yttrium silicides. *J Mater Sci.* 2017; 53: 1-20.
- [4-19] Poerschke D, Levi C. Yttrium bearing silicon carbide matrices for robust ceramic composites. *J Am Ceram Soc.* 2013; 96: 1300-1308.

第5章 結論

本研究では、航空機用ジェットエンジン部材に適した、高強度かつ製造性に優れ、安価な 2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC を開発するとともに、その高温強度特性および破壊メカニズムを明らかにすることを目的とした。そのために、強化材として用いる SiC 繊維の熱曝露による強度低下機構を把握するとともに、LMI プロセスに適した Si 合金を選定した。また、開発した SiC_f/SiC CMC (LMI-CMC) が優れた引張特性および高温疲労特性を有することを示すとともに、き裂の導入・進展挙動に着目し、その破壊挙動を明らかにした。以下、各章で得られた知見を述べる。

第1章では、航空産業の現状と航空機ジェットエンジン高温部材向け材料の開発動向を述べ、SiC_f/SiC CMC に期待される役割を示した。また、SiC_f/SiC CMC の適用範囲とその種類に言及し、2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC の必要性と、開発における課題を述べた。さらに、耐熱性やコスト等、総合的な見地から、2200°F(1473K)クラスの SiC_f/SiC CMC に適した構成要素 (SiC 繊維, 界面コーティング, マトリクス) を提案し、本研究の目的を述べた。

第2章では、SiC 繊維の中でも、2200°F(1473K)以上の耐熱性を持ち、製造性やコストの面でその他 SiC 繊維に優れるアモルファス SiC 繊維, ZMI 繊維を対象とし、不活性ガス中曝露試験前後での強度特性変化を評価した。その結果、ZMI 繊維の破断強度は、1373K 以上の温度域において、曝露温度または曝露時間の増加により低下することを明らかとした。1573K 以上の温度域における強度低下は、結晶化および粒成長が支配的であり、破断強度は XRD により得られた結晶子サイズを用い、ホールペッチの法則で整理できることを明らかにした。1573K 未満の温度域では、不純物を起点とした熱分解による空隙発生のために、破断強度が低下したものと考えられる。

第3章では、LMI プロセスを用いた SiC_f/SiC CMC を開発するため、融点ならびに

密度の観点から Si-10Y を選定し、Si-15Ti と比較した。Si-10Y は、Si-15Ti と比較して、短時間で SiC_f/SiC CMC の内部にち密なマトリクスを形成可能であることを見出した。これは、液滴振動法による表面張力・粘性係数測定ならびに濡れ角測定結果から、SiC 基材との濡れ性が高いことに起因しているためであると考えられる。また、BN を被覆した ZMI 繊維を強化体とし、CVI プロセスおよび LMI プロセスによりマトリクスを形成することで、気孔率 3vol.% 以下のち密な SiC_f/SiC CMC を製造可能であることを示した。

第 4 章では、開発した SiC_f/SiC CMC (LMI-CMC) の高温強度特性を評価した。また X-ray CT を用い高温疲労試験中のき裂進展過程を観察するとともに、詳細な組織観察から破壊メカニズムの検討を行った。その結果、LMI-CMC の引張強さは、結晶質 SiC 繊維に MI プロセスによってマトリクスを形成した SiC_f/SiC CMC と比較して同等以上であり、大気中 1373K における高温疲労試験では、およそ 150Mpa 境に低応力域では同程度、高応力域では著しく高い疲労特性を示すことを明らかにした。高温疲労試験中のき裂進展は、酸化現象により BN によって担保されていた靱性が低下したために、生じたものであることを明らかとした。さらに、LMI-CMC の高温疲労特性がその他 SiC_f/SiC CMC と比較して優れていた要因は、LMI プロセスにより形成されたマトリクスの自己治癒性に起因した可能性のあることを示した。

以上のように、開発した LMI-CMC は、既存の SiC_f/SiC CMC と比較して製造時間は短く、高い引張特性および高温疲労特性を有する。そのため、ジェットエンジン低圧タービン部材に使用されている Ni 基超合金を LMI-CMC に置き換えることで、大幅な燃費改善が見込まれる。実機への搭載に向けて、今後は部品形状の試作や実機エンジンを用いた実証試験を行う必要があると考えられる。また、き裂進展挙動の観察手法は、異なる SiC_f/SiC CMC においても適用が可能であり、根本的な破壊メカニズムの理解につながるものと考えられる。

関連発表論文と学会発表

原著および共著論文

- (1) S. Kanazawa, N. Yamazaki, T. Kishi, K. Kubushiro, “Influences of heat treatments on the strength properties of amorphous SiC fibers”, *Advanced Composite Materials*, Vol.28, No.5, 2019, pp.491-506. (第 2 章関連)

- (2) 金澤真吾, 山崎直樹, 朝倉勇貴, 久布白圭司, 石川毅彦, 小笠原俊夫 直交 3 次元非晶質 SiC 繊維/ SiC/ YSi₂-Si 基複合材料の開発, *材料*, 70 巻, 2 号, 2021, pp. 86-92. (第 3 章関連)

- (3) S. Kanazawa, N. Yamazaki, Y. Asakura, K. Kubushiro, T. Ogasawara, “High-temperature fatigue crack propagation mechanism of orthogonal 3-D woven amorphous SiC Fiber / SiC / YSi₂-Si matrix composites”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.104, No.11, 2021, pp.5923-5933. (第 4 章関連)

学会発表

- (1) 低温 MI 法により作製した SiC/SiC-CMC の耐酸化特性および強度特性, セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016.9.8 (広島)
- (2) Si-Y-Ti 系合金の SiC 粉末成形体内部への含浸性評価, セラミックス協会 2017 年年会, 2017.3.18 (東京)
- (3) 低温 MI 法で作製された SiC/SiC CMC の疲労特性, セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 2017.9.20 (兵庫)
- (4) 低温 MI-CMC の高温疲労特性, 高温・破壊力学合同シンポジウム, 2017.12.8 (熊本)
- (5) 各種炭化ケイ素繊維の強度特性に及ぼす不活性ガス高温曝露試験の影響, セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018.9.6 (愛知)
- (6) Effect of Amorphous SiC fiber degradation on mechanical properties of Ceramic Matrix Composites, 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019), 2019.1.29(USA)
- (7) Effect of impurity contents on oxidation resistance of SiC fibers, 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2020), 2020.1.27(USA)

謝辞

本研究論文を作成するにあたり、東京農工大学工学府機械システム工学専攻 教授 小笠原俊夫先生には適切なご指導を賜りました。心よりお礼申し上げます。研究目的の定義から、ロジックの構築、論文としてのまとめ方まで、丁寧にご指導いただきましたことは、私の財産となりました。また、ご審査いただき、適切なご助言を賜りました、東京農工大学工学府機械システム専攻 教授 桑原利彦先生、教授 笹原弘之先生、准教授 山中晃徳先生、宇宙航空研究開発機構 客員准教授 平野義鎮先生に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行および本論文を作成する機会を与えてくださいました株式会社 IHI 技術開発本部技術基盤センター材料・構造グループ グループ長 山田剛久氏、技術リーダー 古挽彰氏に心よりお礼申し上げます。IHI ASIA PACIFIC(Thailand)Co., Ltd. 久布白圭司氏には、本論文を作成するにあたり、多大なるご指導、ご協力をいただきました。深くお礼申し上げます。研究の進め方で悩んでいる際に、データの扱い方・解釈をご指導いただき、それまでに得られていた試験結果を論文という形でまとめることができました。また、株式会社 IHI 技術開発本部技術基盤センター材料・構造グループ 山崎直樹氏、技術開発本部計画管理担当 岸朋紀氏、航空・宇宙・防衛事業領域技術開発センター材料技術部材料プロセスグループ 朝倉勇貴氏、株式会社 IHI 検査計測 今井大昌氏には、研究を遂行するにあたり、多大なるご協力をいただきました。心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、私生活の面から支えてくれた家族に、心より感謝いたします。家族の支えなしには、仕事と学業の両立は到底不可能でした。また、幼少期より研究の面白さを伝えてくれた、亡き父 金澤秋宏に心よりの感謝を伝えます。私の現在は、父の教えによって形成されています。

以上のように様々な方々のご協力によって本論文を作成することができました。改めて御礼申し上げます。これからも研究者として精進を続けてまいりますので、引き続きのご指導、ご鞭撻の程、よろしく願いいたします。

2021年 12月

金澤 真吾