

セゾミックス型混合材料の硬化機構と  
収縮力等特性に関する研究

池 山 暢 之

# セラミックス基複合材料の酸化機構と 高温力学特性に関する研究

遠 山 暢 之

## 目 次

第1章 序論	1
1.1 高温用構造材料としてのセラミックス基複合材料	2
1.2 セラミックス基複合材料の開発と展望	3
1.3 本研究の概要と目的	4
第1章 参考文献	6
第2章 概論	7
2.1 SiC 繊維	8
2.1.1 SiC 繊維の種類と特性	9
2.1.2 SiC 繊維の耐酸化性	11
2.2 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス	14
2.2.1 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの製法と特徴	14
2.2.2 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの特性	16
2.2.3 その他のSiC 繊維強化型複合材料	18
2.3 繊維強化型セラミックスの破壊機構と高酸化機構	20
2.4 繊維強化型セラミックスの高温酸化特性	26
第2章 参考文献	31
第3章 Si-Ti-C-O 繊維の酸化機構および速度解析	35
3.1 緒言	36
3.2 実験方法	36
3.2.1 熱重量測定および酸化被膜厚測定	36
3.2.2 単繊維引張り試験	38
3.3 結果および考察	39
3.3.1 チラノ繊維の熱重量測定	39
3.3.2 速度解析	43
3.3.3 酸化被膜厚の導出	46
3.3.4 単繊維引張り試験	48
3.4 結論	51
第3章 参考文献	52

第4章 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化機構の解明	53
4.1 緒言	54
4.2 実験方法	55
4.2.1 熱重量測定	55
4.2.2 微細構造解析	55
4.3 結果および考察	56
4.3.1 熱重量曲線	56
4.3.2 FE-SEM 観察と X 線回折による微細構造解析	61
4.3.3 オージェ電子分光法による元素分析	65
4.3.4 酸化機構モデルの構築	69
4.4 結論	71
第4章 参考文献	72
第5章 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化機構の定量評価	73
5.1 緒言	74
5.2 解析方法	75
5.2.1 解析モデル	75
5.2.2 材料表面の酸化による質量変化	78
5.2.3 炭素層の酸化速度	79
5.2.4 ポア内部における酸素濃度分布	80
5.2.5 ポア内部の酸化による質量変化	82
5.2.6 拡散係数の算出	84
5.3 結果および考察	86
5.3.1 ポア底部における酸素濃度	86
5.3.2 熱重量曲線の算出	88
5.3.3 酸化による損傷領域の数値シミュレーション	90
5.4 結論	93
第5章 参考文献	94
第6章 表面コーティング処理による耐酸化性の向上	95
6.1 緒言	96
6.2 実験方法	96
6.2.1 供試材	96
6.2.2 熱重量測定	98



6.3 解析方法	98
6.3.1 解析モデル	98
6.3.2 クラック内部における酸素濃度分布	99
6.3.3 クラック底部における炭素酸化速度	100
6.3.4 コーティングクラック幅の温度依存性	100
6.4 結果および考察	101
6.4.1 C/C 複合材料の酸化試験	101
6.4.2 酸化速度解析	105
6.4.3 酸化被膜付与による耐酸化性の向上	107
6.5 結論	113
第6章 参考文献	114
第7章 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの高温力学特性	115
7.1 緒言	116
7.2 実験方法	117
7.2.1 酸化処理材の四点曲げ試験	117
7.2.2 打ち抜き法による界面せん断特性評価	117
7.3 結果及び考察	119
7.3.1 酸化処理材の四点曲げ強度および破壊機構	119
7.3.2 高温界面せん断特性試験	124
7.4 結論	129
第7章 参考文献	130
第8章 総括	131
謝辞	135

# 第1章

この章では、まず「序論」の重要性について、その意義と役割を説明する。序論は、論文の導入部分であり、読者に研究の目的と意義を伝える重要な役割を果たす。序論には、研究の背景、研究の目的、研究の方法、研究の結果、研究の結論などが含まれる。序論は、論文の第一印象を与える部分であり、読者の興味を引くことが求められる。序論は、論文の骨幹となる部分であり、読者に研究の全体像を伝える役割を果たす。序論は、論文の導入部分であり、読者に研究の目的と意義を伝える重要な役割を果たす。序論には、研究の背景、研究の目的、研究の方法、研究の結果、研究の結論などが含まれる。序論は、論文の第一印象を与える部分であり、読者の興味を引くことが求められる。序論は、論文の骨幹となる部分であり、読者に研究の全体像を伝える役割を果たす。

## 序 論

序論は、論文の導入部分であり、読者に研究の目的と意義を伝える重要な役割を果たす。序論には、研究の背景、研究の目的、研究の方法、研究の結果、研究の結論などが含まれる。序論は、論文の第一印象を与える部分であり、読者の興味を引くことが求められる。序論は、論文の骨幹となる部分であり、読者に研究の全体像を伝える役割を果たす。序論は、論文の導入部分であり、読者に研究の目的と意義を伝える重要な役割を果たす。序論には、研究の背景、研究の目的、研究の方法、研究の結果、研究の結論などが含まれる。序論は、論文の第一印象を与える部分であり、読者の興味を引くことが求められる。序論は、論文の骨幹となる部分であり、読者に研究の全体像を伝える役割を果たす。



図1.1 序論の構成要素

## 1.1 高温用構造材料としてのセラミックス基複合材料

1960年代末に米国のアポロ計画による人類初の月面着陸が実現し、その後三十余年に渡って、世界各国で宇宙開発競争が盛んに行われてきた。我が国の宇宙開発は米ソなどの先進諸国に比べると10年以上も遅れをとっていると見られてきたが、1990年代になり、ようやく世界の宇宙開発先進諸国へ仲間入りを果たそうとしている。宇宙開発事業団(NASDA)は、初の純国産開発の液体燃料ロケットであるH-IIロケットに日本版スペースシャトルHOPEを取り付け、打ち上げる計画を立てており、さらに米国NASAの宇宙基地計画にも参画している。これら宇宙開発に際して、最も重要な役割を担うのはスペースプレーンであり、米国のスペースシャトルの活躍には目覚しいものがある。これらの機体の設計、開発における重要な課題は大気圏からの脱出、或いは再突入時の空気との摩擦による高温、高圧下のもとでオービターを保護するための高温構造材料の開発である。図1.1にスペースシャトルの再突入時の表面温度を示す[1]が、胴体先端部では1500℃にも及ぶ。米国で将来の理想的なスペースプレーンと考えられているものにNASP計画があり、NASP/X-30の機体における最高温度は350℃であると予測されている。こうした過酷な飛行環境に耐えうるスペースプレーン機体の開発には、超耐熱材料の開発が先行する必要がある、今後の研究開発が急務とされている。

航空分野に関して、ジェットエンジンの性能向上、燃料消費効率の向上のためには、タービン入口温度を上げることが必要であり、燃焼器部材やタービン部材の耐熱温度の向上に対する要求は強い。現在使用されている耐熱超合金と同等以上の耐熱性を有する材料としてはセラミックスおよびセラミックス基複合材料が有力候補であり、これらは耐熱性だけではなく、比重が耐熱超合金の半分以下であるため、エンジン全体の軽量化につながるなど効率化の面においても非常に期待されている。エンジンへの応用としてはタービンブレードへの応用が期待されているが、旅客機の安全性確保は極めて厳しいため、エンジン中枢部であるター

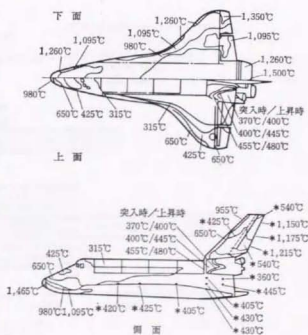


図1.1 オービター再突入時の表面温度

ピンへの応用を保証できる信頼度を得るのは難しいとされている。

このように宇宙・航空分野といった過酷な環境下における高温用構造材料として、先進セラミックスの可能性、優位性が指摘されており、今後の当分野における主要な材料として期待が高まっている。しかし、セラミックスの実用化における最大の弱点は脆性であることおよび強度的な信頼性の低さである。この課題に対して、単体セラミックス自体の破壊靱性の向上、あるいはセラミックス基複合材料の開発といった二つの観点から材料開発が進められているが、現状においては単体セラミックスの破壊靱性を要求されるレベルまで上げるには相当時間がかかると判断されており、主としてセラミックス基複合材料を中心に研究開発が進められている。

## 1.2 セラミックス基複合材料の開発と展望

図 1.2 に各種先進複合材料の使用可能温度範囲を示すように[2]、セラミックス基複合材料の耐熱性は非常に優れており、高温用構造材料としての高い潜在能力を有していると言える。最も耐用温度の高い C/C 複合材料はすでに実用化されており、スペースシャトルの熱防護材に用いられた実績はあまりにも有名である。しかし、C/C 複合材料は酸化雰囲気において約 500℃ 付近から酸化消耗を起こすという欠点を有している[3]。そのため、耐熱構造材料として用いる場合には耐酸化付与が不可欠であり、耐酸化コーティングを表面に行ったり[4]、マトリックスに炭化物やホウ化物などの酸化

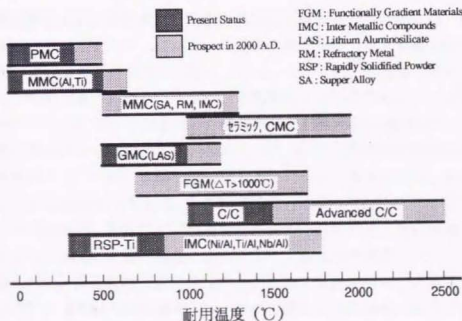


図 1.2 先進複合材料の使用可能温度範囲

抑制剤を添加する[5]ことによって、耐酸化性の向上が図られている。しかし、耐酸化性付与の工程が非常に煩雑であり、コストも高いことから問題点は山積された状態である。

そこで、耐酸化性に非常に優れている SiC 繊維を強化繊維として用いた SiC/SiC、SiC/LAS および SiC/CAS などの SiC 系繊維強化型複合材料が開発された。これらの複合材料は耐熱性、耐食性に優れており、酸素雰囲気中においても最大 1800℃ までの耐熱性を有している[6]。さらに高強度化、高靱化を発現させるために界面の最適化が行われ、繊維表面にカーボンや BN のコーティングを施し、脆弱界面を形成させる工夫が行われている[7,8]。さらに近年、酸化チタン繊維のみで製造された Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスが開発された。Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスは材料製造の際に in-situ 界面層が形成されるなどユニークな特徴を有しており、高温耐久性にも極めて優れていることから[9]、今後高温用構造材料として大いに期待されている材料である。しかしながら、これらの SiC 系繊維強化型複合材料の開発は最近のものであり、開発途上の材料として十分な理解が得られておらず、さらに界面層の酸化による脆性破壊など新たな問題も指摘されている[7]。SiC 系繊維強化型複合材料の高温耐久性を向上させるために、強化繊維の更なる高性能化[10]、耐酸化コーティング処理を行う[11]など、現在も研究開発が盛んに行われているのが現状である。

### 1.3 本研究の概要と目的

SiC 系繊維強化型複合材料の高強度化、高靱化を発現させるためには、脆弱界面層の存在が不可欠である。しかしながら、高温酸化雰囲気中では界面層の酸化に起因する脆性破壊が生じることが明らかになっている。そのため、界面層の酸化に関する研究が盛んに行われるようになったものの、定量解析を行った例はほとんどなく、さらに SiC 繊維中に含まれている遊離炭素の酸化挙動に関する研究例は皆無である。遊離炭素は繊維の熱分解反応を抑制する効果をもつことから、高温酸化雰囲気中における酸化機構を解明することは、界面層の酸化とともに非常に重要である。本研究においては in-situ 界面炭素層を有する Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスについて高温酸化雰囲気中における繊維、界面および遊離炭素を含めた材料全体の酸化機構を解明し、モデル化を行う。構築した酸化機構モデルに基づく酸化速度解析によって、酸化機構の定量評価を行い、複合材料の耐酸化性向上のための指針を得ることを本研究の目的とした。さらに各種高温力学試験を行い、材料の酸化が力学特性に及ぼす影響について明確にすることも併せて本研究の目的とした。

本論文の構成は以下の通りである。



第二章では、現在までに行われてきた強化繊維およびセラミックス基複合材料に関する研究結果の具体例を挙げ、本研究の位置付けを明確にする。

第三章では、チラノ繊維の酸化機構を解明し、その酸化速度に対して放物線則に従って速度解析を行う。さらに酸化チラノ繊維の引張り強度に対してワイブル分布を用いた解析によって、酸化被膜の形成が引張り強度に及ぼす影響について評価する。

第四章では、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの熱重量測定と微細構造解析を行うことで、酸化機構の解明を試み、繊維の酸化が遊離炭素および界面炭素層の酸化に及ぼす影響を明らかにする。さらに得られた知見を基に酸化機構モデルの構築を行う。

第五章では、構築した酸化機構モデルに基づき、遊離炭素および界面炭素層の酸化速度解析を行い、酸化機構の定量評価を行う。また界面層の厚さや酸化雰囲気パラメーターとして数値シミュレーションを行い、耐酸化性向上のための指針を提言する。

第六章では、SiC コーティング処理を行った C/C 複合材料に対して熱重量試験を行い、耐酸化コーティングクラックが母材の酸化に及ぼす影響について定量評価を行う。その知見を基にして、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化処理を行い、酸化被膜を耐酸化コーティングとして有効利用するための指針を提言すると共に、実験的な実証を試みた。

第七章では、室温における酸化処理材の四点曲げ試験および高温酸化雰囲気中における打ち抜き試験を行い、界面炭素層の酸化が曲げ破壊特性、界面せん断特性に及ぼす影響について明らかにする。

第八章において以上の結果の総括を行う。

## 第1章 参考文献

- [1] 内田盛也編著, 先端複合材料, (1986), pp.112.
- [2] 芹澤久, 学位論文, (1997), 東京大学.
- [3] D.W. McKee, Carbon, 24 (1986), 737.
- [4] J. R. Strife, J. E. Sheehan, Ceramic Bulletin, 67 (1988), 369.
- [5] I. Jawed, D. C. Nagle, Mat. Res. Bull., 21 (1986), 1391.
- [6] 市川宏, 第6回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1995), 219.
- [7] M. D. Thouless, O. Sbaizero, L. S. Sigl, A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 525.
- [8] B. W. Sheldon, E. Y. Sun, S. R. Nutt, J. J. Brennan, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 539.
- [9] S. Kajii, T. Ishikawa, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku, J. Mater. Sci., 30 (1995), 6218.
- [10] H. Ichikawa, M. Takeda, Y. Imai, T. Ishikawa, Proc. 3rd Japan Intern. SAMPE Symp., Vol. 1 (1993), 300.
- [11] L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thebault, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994), 459.

## 第2章

### 概 論

項目	内容	項目	内容	項目	内容	項目	内容
1. 目的	本邦の産業革命の歴史を明らかにし、その発展の過程を明らかにする。	2. 対象	明治維新以降の産業革命の歴史。	3. 方法	文献調査、インタビュー、フィールドワーク。	4. 結果	産業革命の歴史は、国家の発展と密接に関連している。
5. 結論	産業革命は、国家の発展の基盤を形成した。	6. 参考文献	『日本の産業革命』、山田太郎、1990年。	7. 謝辞	本研究に協力した関係者に感謝。	8. 発表	2023年10月、学術大会。

## 2.1 SiC 繊維

## 2.1.1 SiC 繊維の種類と特性[1-4]

SiC 系繊維は耐熱性に優れたセラミックスであり、高温用構造材料として非常に重要である。これらの繊維は高温酸化雰囲気中における耐酸化性および金属との化学的適合性が優れているため、特に各種金属基およびセラミックス基複合材料の強化繊維として注目されている。既に工業化されている SiC 系繊維は大別して 2 種類あり、1 つはタングステンや炭素を芯材にして、芯材の表面に CVD で SiC を蒸着した繊維径が 100~200 $\mu\text{m}$  と比較的大きな SiC 繊維であり、もう 1 つはポリマー焼成法によって製造される繊維径が 10 $\mu\text{m}$  程度の SiC 繊維である。

CVD-SiC 繊維として、Textron 社によって炭素を芯材として製造された SiC 繊維は「SCS-n」という名称で工業化されており、n は SiC 繊維の表面にさらに CVD によって蒸着した C-rich および Si-rich コーティング層の厚さ( $\mu\text{m}$ )を示している。同様の SiC 繊維としては DRE 社によってタングステンを芯材として製造され、「Sigma」の名称で工業化されている。これらの繊維の X 線回折による研究で、主として  $\beta$ -SiC から成ることが明らかになっている。また繊維強度の温度依存性に関する研究から 1000 $^{\circ}\text{C}$  以上の温度で小体積の  $\alpha$  相への遷移、および  $\alpha$ - $\text{W}_2\text{C}$  と  $\text{W}_5\text{Si}_3$  の生成による強度低下が生じることが報告されている。CVD 法による SiC 繊維はほう素繊維上に  $\text{B}_4\text{C}$  を蒸着した繊維と並んで Al 基複合材料や Ti 基複合材料の強化繊維として大いに期待されている。これらの SiC 繊維は表 2.1[5]のように優れた特性を有しているが、非常に高価なのが難点である。

Trade Mark	Composition (wt%)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Strength (GPa)	Strain to failure (%)	Young's Modulus (GPa)
SCS-6	SiC on carbon core	140	2.7-3.3	3.4-4.0	0.8-1.0	427
Sigma	SiC on tungsten core	100	3.4	3.4-4.1	0.8	400-410

表 2.1 CVD-SiC 繊維の特性

ポリマー焼成法によって製造される SiC 繊維は 1975 年に東北大学金属材料研究所の矢島教授らによって開発された我が国独自の繊維であり、耐熱性に優れ、高比強度・高比弾性率を有することから夢の合成繊維として注目を浴びた。そして日本カーボン(株)によって「Nicalon」の名称で工業化された。Nicalon の原料はシリコンゴムやシリコンオイルなどの出発原料であるジメチルクロロシランが使われ、これに金属ナトリウムを反応させて塩素を除去し、ケイ素のポリマーであるポリシランとする。これを約

400℃に加熱して、平均分子量 1000~2000 の低分子ポリマーのポリカルボシランとして、これを熔融紡糸しポリカルボシランの繊維を得る。この繊維を空气中で 100~190℃に加熱し、繊維内部に架橋構造を形成させて、後の高温焼成工程で繊維が融着しないように不融化处理を行う。その後、不活性化雰囲気中において 1300~1500℃で焼成し、不要な有機基を除去して SiC 結合を形成させることにより Nicalon を得る(図 2.1[6])。

Nicalon の場合、遊離炭素を含んでいるので、これを固定する目的で Ti を添加した繊維が「Tyranno」の名称で宇部興産によって工業化されている。チラノ繊維はポリチタノカルボシランと呼ばれる有機金属重合体を熔融紡糸し、空气中 200℃以下で熱酸化による不融化处理した後、不活性ガス 1000~1500℃の温度で、連続的に焼成して合成される。ポリチタノカルボシランは、ポリメチルシランに少量のポリボロフェニルシロキサンと適量の有機チタン化合物を添加し、加熱重合して得られる。チラノ繊維を合成する時の不融化处理はその後の焼成工程での無機化の際に繊維形状が損なわれないように、紡糸繊維を不融の状態にするために行われる。有機金属重合体を前駆物質として、熔融紡糸法に基づき合成される無機繊維の力学的特性は無機化のために行う焼成温度の影響を受けることはもちろんであるが、焼成工程の前に行う不融化处理にも大きく左右されることが分かっている。ポリチタノカルボシランの紡糸繊維の空气中 200℃以下での不融化处理では、前述のポリチタノカルボシランの基本構造単位中に存在する Si-H 結合が大幅に減少し、それとともに Si-O 結合が増大することが、赤外吸収スペクトルにより観察されている。このことから、ポリチタノカルボシラン紡糸繊維は、空气中酸化により、Si-O-Si 結合からなる架橋構造を形成し、高分子量化すると考えられている。この不融化により導入された酸素の多くは、無機化後も繊維中に残存し、チラノ繊維の各種性能に影響を及ぼすことが分かっている[7]。

これらの繊維はいずれも $\beta$ -SiC 結晶粒と非晶質相および遊離炭素で構成されており、高温で使用する際に問題となるのは熱分解と酸化の進行である。熱分解については岡村らによって速度論的な研究によって反応機構が明らかにされている[8]~[11]。すなわち、熱分解は高温に加熱された非晶質繊維が熱力学的に安定な $\beta$ -SiC へ結晶する過程であり、その際に SiO と CO を発生する。このガス発生と $\beta$ -SiC の結晶粒成長によって繊維の強度低下が起こる。この熱分解による強度劣化を抑制する方法としては、以

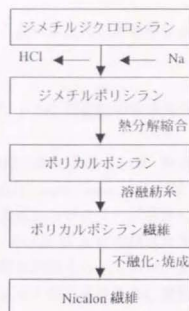


図 2.1 Nicalon の製造工程



下の3つが挙げられている。

- 1) 繊維を酸化させて表面に  $\text{SiO}_2$  酸化皮膜を形成させることによって、熱分解によるガス放出を抑制させる。
- 2) 電子線照射を行い、繊維中の酸素量を低減させる。
- 3)  $\beta\text{-SiC}$  結晶粒の周囲に余剰炭素層を形成させることで、 $\beta\text{-SiC}$  結晶粒の粒成長を抑制させる。

この内2)の電子線照射によって酸素量を低減させた繊維は工業化されており、酸素含有量が0.5%の「Hi-Nicalon」、あるいは酸素含有量が5%の「Tyranno-Lox-E」はいずれも電子線照射を行っていない繊維に比較して、優れた高温強度およびクリープ特性を有している[5]。さらに Hi-Nicalon については繊維を構成している Si と C の組成比をできるだけ1に近づけた新たな繊維「Hi-Nicalon Type S」の開発が進められており、更なる高性能化が図られている。表2.2にポリマー焼成法によって製造される SiC 繊維の特性[5]を示す。

Trade Mark	Composition (wt%)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Strength (GPa)	Strain to failure (%)	Young's Modulus (GPa)
Nicalon NLM202	56.6% Si 31.7% C 11.7% O	14	2.55	2.03	1.05	190
Hi-Nicalon	62.4% Si 37.1% C 0.5% O	14	2.74	2.6	1.0	263
Tyranno Lox-M	54.0% Si 31.6% C 12.4% O 2.0% Ti	8.5	2.37	2.5	1.4	180
Tyranno Lox-E	54.8% Si 37.5% C 5.8% O 1.9% Ti	11	2.39	2.9	1.45	199

表2.2 ポリマー焼成法-SiC 繊維の特性

## 2.1.2 SiC 繊維の耐酸化性

SiC 繊維が高温用構造材料の強化繊維として最も期待されているのは、その耐酸化性が非常に優れていることが一因である。近年チラノ繊維やニカロン繊維の酸化機構に関する研究が盛んに行われるようになり、その酸化速度について速度論的な解析が行われ、酸化機構について詳細に検討が行われている。Mah らは空气中で熱処理したニカロン繊維表面に  $\text{SiO}_2$  被膜が形成され、1300°C でもかなりの強度が維持されていると報告している[12]。Filipuzzi や Naslain らはニカロン繊維の酸化速度を測定して、放物線則で速度解析を行い、繊維に含まれる水素が酸化挙動に著しい影響を及ぼすと推測している[13]。同様に岡村らによってニカロン繊維およびチラノ繊維に関して酸化機構の解明が行われ、特にチラノ繊維に関しては酸化被膜中の  $\text{TiO}_2$  の存在によって酸化被膜が緻密化し、酸化被膜内の細孔の発生を抑制することで、ニカロンに比較して酸化速度が低く、さらに熱分解抑制効果が見られたと報告している[14]。

ここで、SiC 繊維の酸化速度解析の基礎となる研究が B. E. Deal と A. S. Grove によってなされている[15]。彼らは高温酸素雰囲気中で Si の表面に形成される  $\text{SiO}_2$  の成長速度について詳細に解析を行った。以下に彼らの構築したモデルおよび解析結果を示す。図 2.2 に示すようにシリコンが厚さ  $x_0$  の  $\text{SiO}_2$  層で覆われているとする。酸化は以下のプロセスで進行する。

- 1) 酸素分子が境界層中を拡散し、 $\text{SiO}_2$  層表面に吸着する。
- 2) 酸素分子が  $\text{SiO}_2$  層表面から  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面に拡散する。
- 3)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面で新たな  $\text{SiO}_2$  層を形成する。

ここで、これら3つの過程は定常状態で、酸素流速は常に一定であると仮定する。過程1)における酸素流速  $F_1$  は式(2.1)で与えられる。

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad (2.1)$$

ここで  $h$  は気相輸送係数、 $C_0$  は  $\text{SiO}_2$  層表面における酸素濃度、 $C^*$  は  $\text{SiO}_2$  層内における平衡酸素濃度である。過程2)における酸素流速  $F_2$  は Fick の第一法則より式(2.2)で与えられる。

$$F_2 = -D_{\text{eff}} \left( \frac{dC}{dx} \right) \quad (2.2)$$

ここで、 $D_{\text{eff}}$  は有効拡散係数、 $dC/dx$  は  $\text{SiO}_2$  層内における酸素濃度勾配である。

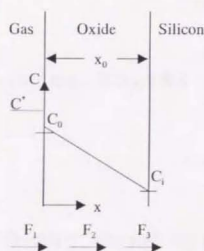


図 2.2 Si の酸化モデル

さらに  $F_2$  はいかなる  $x$  においても一定であるので、

$$F_2 = D_{eff} \left( \frac{C_0 - C_i}{x_0} \right) \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで、 $C_i$  は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面における酸素濃度である。過程 3) における酸素流速  $F_3$  は反応速度が酸素濃度に 1 次比例すると仮定すると、式(2.4)で与えられる。

$$F_3 = kC_i \quad (2.4)$$

ここで  $k$  は反応速度定数である。

定常状態であると仮定したため、 $F_1 = F_2 = F_3$  が成立する。従って式(2.1)、(2.3)、(2.4)より酸素流速  $F$  は式(2.5)によって与えられる。

$$F = F_1 = F_2 = F_3 = \frac{kC^*}{1 + \frac{h}{k} + \frac{kx_0}{D_{eff}}} \quad (2.5)$$

次に  $N_1$  を単位体積の  $\text{SiO}_2$  を形成するのに必要な酸素分子数とすると、 $\text{SiO}_2$  層の成長速度は式(2.6)で与えられる。

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{\frac{kC^*}{N_1}}{1 + \frac{h}{k} + \frac{kx_0}{D_{eff}}} \quad (2.6)$$

ここで、初期  $\text{SiO}_2$  層厚を  $x_i$  とする。すなわち初期条件を

$$x_0 = x_i \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (2.7)$$

として式(2.6)を解くと式(2.8)が導出できる。

$$x_0^2 + Ax_0 = Bt + x_i^2 + Ax_i \quad (2.8)$$

式(2.8)を書き直すと式(2.9)になる。

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (2.9)$$

ここで、 $A \equiv 2D_{eff}(1/k + 1/h)$ 、 $B \equiv 2D_{eff} C^*/N_1$ 、 $\tau \equiv (x_i^2 + Ax_i)/B$  である。式(2.9)を解くと、式(2.10)が得られる。

$$\frac{x_0}{A/2} = \left[ 1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (2.10)$$

比較的長時間の酸化時間の場合、すなわち  $t \gg A^2/4B$ 、 $t \gg \tau$  の場合、式(2.10)は式(2.11)に変形することができる。

$$x_0^2 \approx Bt \quad (2.11)$$

これは、 $\text{SiO}_2$  層中の酸素分子の拡散律速である放物線則を表す式であり、 $B$  は放物線速度定数である。次に比較的短時間の場合、すなわち  $t \ll A^2/4B$  の場合、式(2.10)は式(2.12)に変形することができる。

$$x_0 = \frac{B}{A}(t + \tau) \quad (2.12)$$

これは  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面における反応律速域である直線則を表しており、酸化速度定数は  $B/A$  となる。

上記の B. E. Deal と A. S. Grove モデルでは常に酸化面積が一定である。しかし、実際の  $\text{SiC}$  繊維の形状は円筒であり、酸化時間の増加に伴い、酸化面積は減少していく。この現象を考慮に入れた、より厳密な解析が Y. T. Zhu らによって行われているが[16]、いずれの解析値を用いても、1100℃以下の温度領域では実験値と非常によく一致する結果となっている。しかし、1100℃以上の温度では  $\text{SiO}_2$  層がクリストバライトに結晶化し、酸化速度が低下するために、解析値は実験値を過大評価するという報告がなされている。

さらに酸化による質量変化と時間の関係は式(2.8)において初期の  $\text{SiO}_2$  膜厚を無視すると式(2.13)のように変換することができる。

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 + A_m \frac{\Delta m}{m_0} = B_m t \quad (2.13)$$

ここで、酸化速度定数  $B_m$  については、式(2.14)のように Arrhenius 則が成立する。

$$B_m = B_{m_0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.14)$$

## 2.2 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス

## 2.2.1 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの製法と特徴

セラミックス基複合材料の高温特性はいずれも繊維自身の耐熱性に支配されており、現時点では空気中での使用限界温度は  $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$  とされている。ここで、炭素繊維を除く Si-C-O 系繊維等の無機繊維は、結晶化が著しく促進されるため  $1800^{\circ}\text{C}$  で繊維状から粉状になるのに対して、チラノ繊維は含有されるチタン化合物によって  $\beta$ -SiC 結晶粒への結晶化が抑制されるため、 $2000^{\circ}\text{C}$  まで繊維形状を保持する。このようなチラノ繊維の特性に着目し、チラノ繊維のみをホットプレスすることによって得られる Si-Ti-C-O 繊維結合型セラ

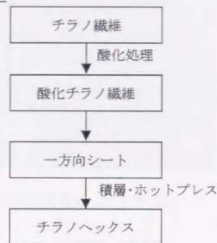


図 2.3 チラノヘックスの製造工程

ミックス (Tyrannohex) が宇部興産によって開発された。チラノヘックスの製造方法としては、原料にはチラノ繊維 (Lox-M グレード) を  $1373\text{K}$  の空気中で 40 時間熱処理を行い、約  $500\text{nm}$  の酸化被膜層を有する酸化チラノ繊維を用いる。この酸化チラノ繊維をシート状に成形した後、積層し、アルゴン雰囲気中、 $2023\text{K}$  の温度で  $40\text{MPa}$  の圧力をかけてホットプレスを行い、チラノヘックスを得る (図 2.3)。ここで、チラノ繊維を酸化処理して用いる理由は 2.1.1 節で述べたように、繊維表面に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  からなる緻密な酸化被膜を形成させることによって、熱分解反応を抑制させ、チラノ繊維の力学特性を高温まで維持させるためである。このようにして製造されたチラノヘックスの断面写真を図 2.4 に示す。図 2.4 から分か

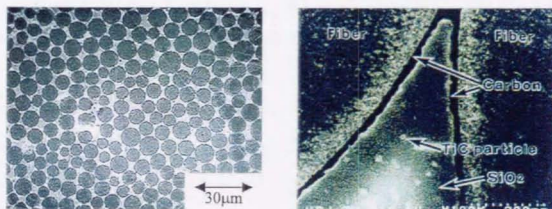


図 2.4 チラノヘックスの断面写真



るように、チラノヘックスは少量の酸化層で繊維同士を結合させていることから、繊維は最密充填構造に近い状態まで充填され、繊維体積率は80~90%と非常に高い。繊維間の隙間は、原料繊維の表面に存在していた酸化物により均一に充填され、一種のマトリックスを形成している。更に、10~20nmの厚さのin-situ炭素層が全ての繊維とマトリックス相の境界層として生成しているのが認められる。チラノ繊維は非化学量論的組成の遊離炭素を含んでおり、この遊離炭素がホットプレ

スの際に繊維内部から粒界拡散によって、繊維周囲に集まり、境界炭素層が形成したと考えられている。境界炭素層近傍のTEM像によると繊維の周りには炭素の(0002)面に対応する、面間隔が約0.34nmの格子縞が観察されている(図2.5)。さらに制限視野電子線回折像の結果[17]より、この炭素層は乱層構造と推定でき、繊維の周りに配向していること、チラノヘックス中の繊維の構造は非晶質中に数~数百nmの粒径分布を持つ $\beta$ -SiC結晶およびグラファイトが分散していることが明らかになっている。また、マトリックスの構造については、アモルファスシリカであるかクリストバライトの結晶相であるかによって、ホットプレス後の冷却過程における体積収縮の状態が異なってくる。特にクリストバライトの場合、冷却により $\beta$ から $\alpha$ への相転移による急激な体積収縮を起こし、繊維材とマトリックス部の剥がれあるいはマトリックス部のき裂の発生を誘起するので好ましくない。一方、完全なアモルファスシリカでは、それ自身が高温で塑性変形するので高温の力学特性に悪影響を及ぼす。従って、チラノヘックスでは、この中間的な構造になるような製造条件が選択されている。さらに、マトリックスは50nm以下のTiCの微結晶が分散したナノ粒子分散構造からなっている。

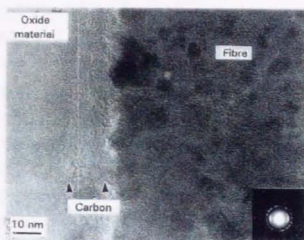


図2.5 境界炭素層のTEM像[21]

## 2.2.2 Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの特性

チラノヘックスは 1773K の空気中でも優れた力学特性を保持しており、その破壊はモノリシックセラミックスのように脆性的ではなく、最大応力を示した後も応力を負担した非線形的な形態を示し、破壊エネルギーが大きいという優れた特性を有している。このチラノヘックスの詳細な破壊機構を明らかにするために、渋谷らによって製造時におけるホットプレス温度を 1773~2173K の間で変化させることによって、構造の異なるチラノヘックスの微細構造と、それらの破壊機構との関係に関する研究がなされている[17]。その中でホットプレス温度が 1973 および 2173K で得られるチラノヘックスは、繊維間および繊維/マトリックス間にグラファイトの界面層が形成されることによって、室温における 3 点曲げ試験時の破壊のき裂伝播が抑制され、高靱性の破壊挙動を示すことを明らかにしている。

また、松永らは、原料繊維表面の酸化層の厚さを 90、130、190nm と変化させて成形したチラノヘックスの力学特性の違いを調べ、同時に界面層の効果に関する研究を行った[18]。その 3 種類について室温における 3 点曲げ試験、層間せん断試験、破壊靱性試験を行った結果(図 2.6)、3 点曲げ試験、破壊靱性試験に関しては酸化物層厚の増加に伴い、上昇傾向を示すのに対して、ILSS は逆に低下傾向を示している。同時に酸化物層厚の増加に伴い、より均一に界面層が形成しており、曲げ破面にはより多くのブルアウトを観察している。これより界面層がすべり層として働き、この層が剥離することによってマトリックスあるいは早期に破断した繊維で発生したクラックの健全な繊維への

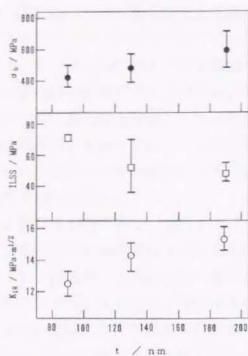


図 2.6 原料繊維の酸化物層の厚さ(t)と力学特性の関係

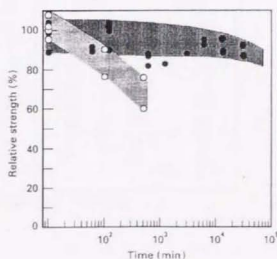


図 2.7 チラノヘックスの高温曲げ強度

進展を防止していると推測している。さらに原料酸化繊維の酸化被膜厚が界面層形成に及ぼす影響についても考察している。製造時のホットプレスの過程においては、①繊維内部からの炭素の遊離・析出、②繊維の変形、③溶融した表面酸化膜による繊維間の充填が暫時、又は平行して進行している。ここで③について、既に析出している炭素層と溶融状態の表面酸化層との反応を考えると、この反応は、CO ガスの脱離を伴って進行する。ここで、厚い表面酸化層の場合、繊維間の隙間がホットプレスの早い段階に充填されてCO ガスが逸散しにくくなることから界面層と溶融シリカの反応が起こりにくく、一方、表面酸化層が薄い場合には繊維間が充填されにくいことから、溶融シリカと界面層の反応によって生成するCO ガスが逸散しやすい状態にあるため、この場合は界面層の生成状態が悪くなったとの考察を行っている。

さらに石川らはチラノヘックスの高温力学特性性に関する研究を行い、表 2.3 のようなデータを得ている[19-21]。表 2.3 より 1773K の空気中でも室温強度の 9 割以上強度保持していることがわかる。しかし、ヤング率については温度の上昇に伴い、著しく低下し、伸びについては逆に著しく増加している。チラノヘックスのマトリックスはアモルファス状態であり、アモルファスシリカは 1473K 近辺にひずみ点を有しており、同温度以上では粘性変形する[22]。従って、マトリックスの高温における塑性変形がヤング率の低下および伸びの増加の原因であると考えられている。さらに空気中 1000 時間熱処理をした後も初期強度の 90% 程度の曲げ強度を保持しており(図 2.7)、これはチラノヘックス表面に酸化被膜が形成されることによって材料内部を酸化から防ぐことによるものであると考えられている。

Property			Temperature (K)			
			RT	1573	1673	1773
Tensile strength	MPa	2D	180	180	—	195
		UD	400	400	—	400
Elongation	%	2D	0.2	0.25	—	0.95
		UD	—	—	—	—
Initial Young's modulus	GPa	2D	115	90	—	50
		UD	125	100	—	55
Bending strength	MPa	2D	350	350	350	350
		UD	700	700	700	650
Fracture toughness	MPa m <sup>1/2</sup>	2D	13	13	13	13
		UD	17	22	25	21
Interlaminar shear strength	MPa	UD	75	—	—	—

表 2.3 チラノヘックスの各種高温力学特性値

## 2.2.3 その他の SiC 繊維強化型複合材料

現在までに開発が行われてきた代表的な高韧性・高耐酸化性 CMC として Nicalon 繊維を強化繊維として、酸化リチウム・アルミノシリケート(LAS)や酸化カルシウム・アルミノシリケート(CAS)をマトリックスしたもの、あるいは化学気相含浸(CVI)法により製造される SiC/SiC 系 CMC が挙げられる。これらの CMC はいずれも  $20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  以上の破壊靱性値( $K_{IC}$ )をもち、さらに空気中  $1573\text{K}$  付近まで強度を維持している。特に SiC/SiC 複合材料は従来の耐熱超合金に比べ耐熱性、耐食性、比強度が高く、またモノリシック SiC に比べ高い損傷許容性を有するため、主として航空・宇宙分野を中心に開発が行われてきた。液体燃料ロケットに関してはアリアンロケット第3段クラスの大型無冷却ノズル、小型のスラスターなどで適用が検討され、高温下でも従来の耐熱金属材料以上の寿命が得られることが示されている[23,24]。また、宇宙往還機 HERMES 用の断熱システム部材への適用も検討されている。航空エンジンに関しては、金属材料に比べ重量が約40%低減できるというメリットから検討がなされており、ノズル・フラップでは MIRAGE2000、RAFALE 戦闘機に搭載された。一般用途としてはディーゼルエンジンなどへの適用も試みられているが、コストの大幅な低減が望まれている[25]。

この SiC/SiC 複合材料の特性向上をめざす上で最も重要な研究課題は、繊維/マトリックス界面特性の制御である。CMC が繊維/マトリックス界面の剥離から始まる一連の複雑な破壊過程を経ることにより高い靱性を示すためには、界面強度が適度な弱さを有する必要があるからである[26-28]。そのため、製造プロセスにより界面に潤滑性のある界面層を形成させることが広く行われており、たとえばフランス SEP 社を始めとする様々な研究機関から、炭素や BN を界面に形成させることにより、強度および靱性を大きく向上させたという結果が報告されてきた[29,30]。現在最も多用されている界面の制御方法はコーティング技術の応用である。ガラスやセラミックスがマトリックスの場合には、コーティング材料として、炭素、BN、Si、B などが多く用いられている[31,32]。コーティングは通常 CVD 法によって行われることが多く、その厚さは  $0.1\sim0.5\mu\text{m}$  程度の範囲が普通である。コーティング層の役割としては、①成形プロセス中の繊維・マトリックス間の反応防止②界面せん断強度の最適化の2点がある。図2.8[33]に SiC 繊維表面に炭素、BN、Si、B をコーティングしたものを、CVI 法により SiC と複合化した SiC/SiC 複合材料の曲げ荷重-変位曲線を示したものである。図中に示した各種コーティング材料の界面せん断強度は表 2.4 に示すように、界面強度を制御することにより破壊挙動を変化させることが可能であることがわかる。

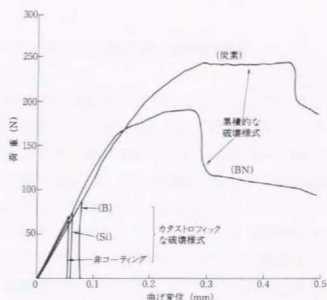


図 2.8 SiC/SiC の曲げ破壊挙動に及ぼす繊維表面コーティングの影響

また、炭素の場合に注目すると、コーティング層の厚さが  $0.17\mu\text{m}$  で最高の強度が得られており、厚さには最適値が存在することが理解できる。このような厚さの最適値が強度、靱性という種々の機械的特性に関して共通か否かということに関しては現状では不明のままである。

コーティング材料	コーティング層厚さ( $\mu\text{m}$ )	曲げ強度 (MPa)	界面せん断強度 (MPa)	破壊挙動
非コーティング	—	$82 \pm 10$	$48 \pm 14$	B
Si	0.17	$88 \pm 10$	$118 \pm 61$	B
B	0.50	$107 \pm 15$	$6.3 \pm 1.7$	B
炭素	0.08	$262 \pm 51$	$11 \pm 5$	B
炭素	0.17	$420 \pm 36$	$4.3 \pm 1.2$	C+P
炭素	0.28	$390 \pm 21$	$0.6 \pm 0.4$	C+P
炭素	0.50	$352 \pm 33$	—	C+P
BN	0.15	$255 \pm 93$	—	C+P

表 2.4 SiC/SiC の強度と破壊様式に及ぼす繊維表面コーティング材料と界面せん断強度の影響 (B: 脆性破壊, C: 累積的破壊, P: プルアウト)



## 2.3 繊維強化型セラミックスの破壊機構と高靱化機構

セラミックスの長所である優れた高温特性を生かし、欠点である脆性を克服する手法として繊維強化法が最も有効である[34-36]。この繊維強化型セラミックスの主要な高靱化機構としては次の2つが挙げられる。1つは未破断の繊維が弾性変形し、マトリックスクラックを架橋するブリッジング機構、もう1つは界面剥離領域で破断した繊維が、摩擦抵抗を伴いながら界面をすべることによりクラックの開口を抑制するブルアウト機構である。前節で述べたように、これらの高靱化機構の発現には界面剥離の発生および進展が不可欠である。界面制御を行われた繊維強化セラミックスは引張り負荷を受けた時、破断直前の小さなマトリックスに始めにき裂が発生する。このき裂は強化繊維によってブリッジングされ、高靱化機構の発現により高靱化が達成される。Cao と Thouless[37]、また Curtin[38]は繊維強度のばらつきについてワイブル分布を用いて確率論的に取り扱い、CMC の破壊強度の解析を行った。その後、彼らの解析モデルに基づいた CMC の破壊機構および強度評価に関する研究が多数行われている[39-46]。以下にその解析方法について紹介する。

## 1. ブリッジング機構のみを考慮した破壊モデル(Cao-Thouless モデル)

Cao と Thouless は繊維強度のばらつきをワイブル分布で取り扱い、ブリッジング機構のみを考慮に入れた破壊モデルを以下の仮定に基づいて提案した[37]。

- ① CMC には引張り試験前に、すでにマトリックスクラックが飽和状態で存在している。
- ② 繊維応力分布は、界面すべり抵抗 $\tau$ を一定としたシェアラグ解析に従う。
- ③ 引張り試験片のゲージ部内で一度破断した繊維は、その後一切の荷重負担能を有さない。つまり繊維多重破断、ブルアウトを無視する。

ブリッジング機構のみを考慮した場合、マトリックスクラック面における力の平衡方程式は式(2.15)で与えられる。

$$\sigma = V_f T \{1 - P_f(T, L)\} \quad (2.15)$$

ここで、 $\sigma$ は外部引張り応力、 $V_f$ 、 $T$  はそれぞれ繊維体積率、クラックブリッジング応力である。

また  $P_f(T, L)$  はクラックブリッジング応力が  $T$  の時、長さ  $L$  の試験片ゲージ部における累積繊維破断率である。界面すべり抵抗 $\tau$ を一定と仮定することから繊維応力分布は式(2.16)で与えられる。

$$\sigma(T, z) = T - \frac{2\tau z}{R} \quad (2.16)$$

ここで、 $R$  は繊維の半径である。

繊維強度がワイブル分布に従うと仮定したとき、クラックブリッジ応力  $T$  においてクラック面から距離  $z$  離れた長さ  $dz$  の要素が破壊する確率  $\phi(T, z) dz$  は式 (2.17) で与えられる。

$$\phi(T, z) dz = \frac{2\pi R}{A_0} \left\{ \frac{\sigma(T, z)}{S_0} \right\}^m dz \quad (2.17)$$

ここで、 $m$  はワイブル形状係数、 $A_0$  は規格化のための面積の次元をもつ定数、 $S_0$  は式 (2.18) で与えられる定数である。

$$S_0 = \sigma_0 \left[ \frac{2\pi R l'}{A_0} \right]^{1/m} \quad (2.18)$$

ここで、 $\sigma_0$  は尺度係数、 $l'$  はワイブル係数評価の際の単繊維引張り試験におけるゲージ長さである。

CMC の平均マトリックスクラック間隔を  $l_m$  としたとき、図 2.9 のような繊維応力分布をとることから、ゲージ長さ  $L$  内において繊維破断が生じる確率  $P_f(T, L)$  は式 (2.19) で表される。

$$\begin{aligned} P_f(T, L) &= 1 - \exp \left[ - \int_0^L \phi(T, z) dz \right] = 1 - \exp \left[ - \frac{4\pi R L}{L A_0} \int_0^{L/2} \left\{ \frac{\sigma(T, z)}{S_0} \right\}^m dz \right] \\ &= 1 - \exp \left[ - \frac{L}{l_m} \left( \frac{T}{\Sigma_1} \right)^{m+1} \left\{ 1 - \left( 1 - \frac{tl_m}{RT} \right)^{m+1} \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

ここで、 $\Sigma_1$  は式 (2.20) で表される定数である。

$$\Sigma_1 = \left[ \frac{A_0 S_0^m \tau(m+1)}{2\pi R^2} \right]^{\frac{1}{m+1}} \quad (2.20)$$

式 (2.19) を式 (2.15) に代入することにより、外部引張り応力  $\sigma$  とクラックブリッジング応力との関係式である式 (2.21) を得ることができる。

$$\sigma = V_f T \exp \left[ - \frac{L}{l_m} \left( \frac{T}{\Sigma_1} \right)^m + \left\{ 1 - \left( 1 - \frac{tl_m}{RT} \right)^{m+1} \right\} \right] \quad (2.21)$$

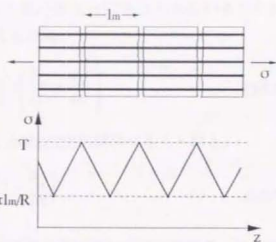


図 2.9 Cao-Thouless モデルの  
繊維応力分布

一方、負荷応力-歪関係に関しては繊維応力分布が式(2.16)で与えられていることから、 $0 \sim l_m/2$  間の繊維変形量  $u_f$  は式(2.22)で与えられる。

$$u_f = \int_0^{l_m/2} \frac{\sigma(T, z)}{E_f} dz = \frac{1}{E_f} \left( \frac{T l_m}{2} - \frac{t_m^2}{4R} \right) \quad (2.22)$$

従って、歪  $\varepsilon$  はクラックブリッジング応力  $T$  と式(2.23)の関係で与えられる。

$$\varepsilon = \frac{2u_f}{l_m} = \frac{1}{E_f} \left( T - \frac{t_m}{2R} \right) \quad (2.23)$$

これらの解析に基づき、Cao と Thouless は引張り負荷において連続的に生じる繊維破断発生により完全繊維が負担する応力の増加を無視して式(2.24)で与えられる破断強度評価式を提案した。

$$\sigma_{UTS} = V_f \Sigma_i \left[ \frac{\Sigma_i R}{m(m+1)l} \right]^{1/m} \exp\left(-\frac{1}{m}\right) \quad (2.24)$$

## 2. ブリッジングとおよびブルアウト機構を考慮した破壊モデル(Curtin モデル)

Curtin は Cao-Thouless モデルにおけるブルアウトによる荷重負担、並びに繊維多重破断を無視した取り扱いを修正した解析モデルを提案した[38]。Curtin モデルに用いられている仮定は以下の通りである。

- ① CMC には引張り試験前に、すでにマトリックスクラックが飽和状態で存在している。
- ② マトリックスによる荷重負担を無視し、繊維応力は試験片ゲージ部内において一定値であるとする。
- ③ 完全繊維を次のように定義する。マトリックスクラック面から式(2.25)で与えられるすべり長さ  $l_f$  以内(有効ブルアウト領域)において破断していない繊維が完全繊維である。

$$l_f = \frac{RT}{2\tau} \quad (2.25)$$

また有効ブルアウト領域以内において破断した繊維はブルアウトによる荷重負担能を有する。つまり繊維多重破断およびブルアウト機構を考慮する。

このような仮定に従えば、マトリックスクラック面における力の平衡方程式は式(2.26)で与えられる。

$$\frac{\sigma}{V_f} = \{1 - P_f(T)\}T + \frac{2\tau \langle h(T) \rangle P_f(T)}{R} \quad (2.26)$$

ここで  $P_f(T)$  は有効ブルアウト領域におけるクラックブリッジング応力  $T$  の時の繊維破断率、 $\langle h(T) \rangle$  は平均ブルアウト長さを表す。式(2.26)において右辺第1項はブリッジング、第2項はブルアウトによる応力負担を表している。

繊維強度がワイブル分布に従うと仮定した場合、繊維破断の確率密度関数  $\Phi(T, z)$  は式(2.27)で与えられる[47]。

$$\begin{aligned} \Phi(T, z) &= \frac{2\pi R}{A_0} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{T}{S_0} \right\}^m \exp \left[ -2 \int_0^z \frac{2\pi R}{A_0} \left\{ \frac{T}{S_0} \right\}^m dz \right] \\ &= \frac{2\pi R m T^{m-1}}{A_0 S_0^m} \exp \left( -\frac{4\pi R l_f T^m}{A_0 S_0^m} \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$P_f(T)$  および  $\langle h(T) \rangle$  はそれぞれ式(2.28)、式(2.29)で与えられる。

$$\begin{aligned} P_f(T) &= \int_0^T 2 \int_0^{l_f} \Phi(S, z) l_f dz dS \\ &= \frac{4\pi R m l_f}{A_0 S_0^m} \int_0^T S^{m-1} \exp \left( -\frac{4\pi R l_f S^m}{A_0 S_0^m} \right) dS \\ &= 1 - \exp \left\{ -\left( \frac{T}{\Sigma_2} \right)^m \right\} \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \langle h(T) \rangle &= \frac{\int_0^T 2 \int_0^{l_f} z \Phi(S, z) l_f dz dS}{\int_0^T 2 \int_0^{l_f} \Phi(S, z) l_f dz dS} \\ &= \frac{2\pi R m l_f^2}{A_0 S_0^m} \int_0^T S^{m-1} \exp \left( -\frac{4\pi R l_f S^m}{A_0 S_0^m} \right) dS \\ &= \frac{l_f}{2} \left[ 1 - \exp \left\{ -\left( \frac{T}{\Sigma_2} \right)^m \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

ここで、 $\Sigma_2$  は式(2.30)で与えられる定数である。

$$\Sigma_2 = \left( \frac{A_0 S_0^m}{4\pi R l_f} \right)^{1/m} \quad (2.30)$$

一方、歪  $\varepsilon$  に関しては、Curtin モデルでは繊維応力分布を無視していることから式

(2.31)で与えられる。

$$\varepsilon = \frac{T}{E_f} \quad (2.31)$$

さらに Curtin は引張り負荷中の破壊過程を単純化して、CMC の引張り強度を式(2.32)で与えられるとした。

$$\sigma_{UTS} = V_f \sigma_c \left( \frac{2}{m+2} \right)^{\frac{1}{m+1}} \left( \frac{m+1}{m+2} \right) \quad (2.32)$$

式(2.32)における $\sigma_c$ は式(2.33)で与えられる。

$$\sigma_c = \left[ \frac{\sigma_x^m d^m}{R} \right]^{1/(m+1)} \quad (2.33)$$

ここで、 $\sigma_x$ はゲージ長さ $l$ における単繊維引張り試験において63.2%の繊維が破断する応力である。

平均マトリックスき裂間隔 $l_m$ 、界面すべり抵抗 $\tau$ 、繊維体積率 $V_f$ 、および強化繊維のワイブル係数 $m$ 、 $\sigma_0$ を実験的に求め、連続繊維破断を考慮した破壊過程評価式、式(2.21)と式(2.23)および式(2.26)と式(2.31)を用いて CMC の破壊過程を解析することができる。また引張り強度予測は式(2.24)および式(2.32)を用いて評価することができる。

実際の CMC の最終破壊が1つのマトリックスクラック面で生じるような理想的な破壊が生じた場合は Curtin モデルにより破壊過程を解析することができ、欠陥が連結して破壊が生じる場合においては Cao-Thouless モデルの適応が妥当であると考えられる。これまでに報告されたいくつかの CMC の引張り強度は Curtin の評価式から予測される値と比較的よく一致することが示されている。

さらに津田らは Curtin モデルを用いて、定量的に Nicalon/Pyrex におけるブリッジング、ブルアウトによる高靱化寄与について評価し、繊維強度のばらつきが高靱化機構に及ぼす影響を調べた[45,46]。彼らはブリッジングおよびブルアウトの高靱化への寄与はそれぞれの荷重負担率に比例すると考え、複合材料破断時にお

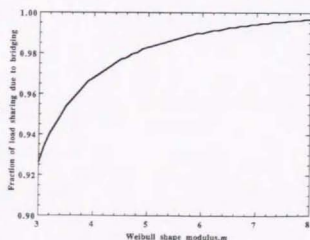


図 2.10  $m$  値がブリッジングの荷重負担率に及ぼす影響



るブリッジングによる荷重負担率を強化繊維のワイブル係数  $m$  を変化させて式(2.26)を用いて計算した。図 2.10 に示すように  $m$  値の低下に伴いブリッジングによる荷重負担率が低下するものの、 $m=3$  の場合においてもブリッジングの荷重負担率は 92%以上であり、大半の荷重はブリッジングにより負担されているといえる。一般にセラムックス強化繊維の  $m$  値は 3~5 の範囲にあることから、ブリッジング機構が CMC における高靱化を支配していると結論付けている。

## 2.4 繊維強化型セラミックスの高温酸化特性

繊維強化セラミックスは超環境性構造材料としての適用が期待されているため、耐熱性および耐酸化性に優れていることが不可欠である。耐熱性のみを考えた時に、炭素材料は3273K近くにも至る高い耐熱性を持つ材料であるため、炭素繊維強化炭素複合材料(C/C)が宇宙・航空分野や原子力分野等における高温構造材料として開発された[48-50]。C/Cは、耐熱性ばかりでなく軽量でかつ高強度を高温まで維持しうる材料として注目を集めたが、超高温材料として実用化するためには克服しなければならない問題が数多く残されているとの見解が一般的である。大きな課題の一つはその耐酸化性が乏しく[51,52]、酸化雰囲気中では約773Kから酸化消耗するといった致命的な欠点があり、いくつかの対策が検討されている。その1つはマトリックス中に $B_4C$ や $SiC$ などの非酸化物系セラミックスを分散させ、これらの酸化によって形成される $B_2O_3$ や $SiO_2$ が材料表面を被覆して酸化を防止するいわゆる酸化抑止材(Inhibitor)による方法[53-57]であるが、この方法だけでは必ずしも十分な酸化保護作用は期待できない。このため、C/C表面に $SiC$ を中心としたセラミックスを被覆する耐酸化コーティングについて多くの試みがなされており、有効性が実証されつつある[58-62]。しかし、この耐酸化コーティングは一般に1273K以上の高温域で施されるが、C/Cの熱膨張係数が極めて低い( $\approx 0$ )[63]ために、成膜後の冷却過程において、C/Cとコーティング材の間に高い熱収縮のミスマッチ生成される。このため通常はコーティングに多数のクラックが発生する[64]。これらのクラックはC/Cへの酸素の進入をもたらし、耐酸化機能を低下させる要因となるため、耐酸化コーティングの上にさらに $SiO_2$ や $Al_2O_3$ などのガラス質材料でシールを行う[65]。さらにC/Cと耐酸化コーティングとの密着性をよくするために、C/Cと $SiC$ の組成を変化させた傾斜層を設けることが有効であるとの報告もなされている[66]。また、耐酸化コーティングと酸化抑止剤の両者を組み合わせるものとして、C/C

複合材料表面だけでなく、内部にも $SiC$ を形成して耐酸化性を高める試みも検討されている[67-69]。以上のようなC/Cの耐酸化性向上技術の概念図を図2.11に示す。これらのコーティング方法はいずれも、CVDまたはCVI法によって $SiC$ を

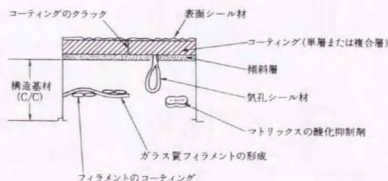


図2.11 C/Cの耐酸化向上技術の概念

形成させることから、①大型形状のものに対する制約、②複雑形状への適用が困難、③成膜時間の長さ、④コストの高さなどの欠点も指摘されている。

C/Cの耐酸化性が極めて乏しいことから、C/Cに代わる高温用構造材料として、優れた耐酸化性をもつSiCを主成分とした複合材料の研究開発が進められている。

2.2.3節で述べたように、SiC/SiC、SiC/LASおよびSiC/CASにおいて高強度化、高靱化を発現させるため、

繊維/マトリックス界面の制御が必要であるが、このために界面にカーボン層を形成させるのが一般的である。酸化雰囲気において、強化繊維であるSiC繊維やマトリックスは耐酸化性に優れているために、酸化による劣化は最小限に抑えられるものの、界面炭素層が容易に酸化され、消失もしくは酸化物を形成してしまう(図2.12[70])。

これらCMCの耐久性は、その強度の大部分を担う強化繊維の耐久性のみならず、界面層の耐久性によっても大きく左右される。Brennan[71]はSiC繊維強化ガラスにおいて、酸化によって材料が脆性破壊することを報告している。この現象は“pest”と呼ばれ、773~1173K付近の中温領域で、マトリックスクラック発生応力下において生じることが分かっている。pestの発生機構を以下に記す。まずマトリックスクラックを通じて酸素が材料内部に進行し、カーボンやBNなどの界面層と反応し、図2.13に示すように酸化物を介して、繊維とマトリックスが結合する[72]。その結果、結合した部分に応力集中が加わるのと共に繊維強度の低下が起こるため、繊維の破断が生じる。これによって

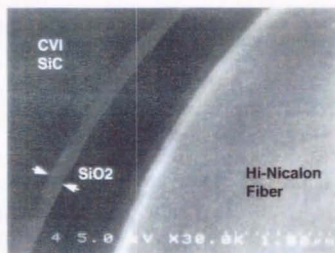


図 2.12 Hi-Nicalon/SiCの酸化による界面層消失

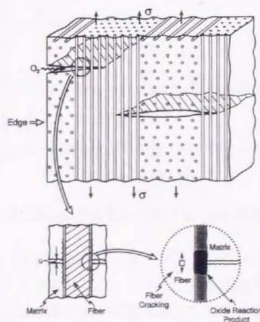


図 2.13 CMCの酸化による脆性破壊機構

他の未破断繊維の負担する荷重が大きくなるために、もともとの引張り強度よりも低荷重で材料は破壊してしまう。“pest”現象によって破壊したSiC/MASの典型的な破面を図2.14[72]に示す。

pestは前述のように、マトリックスクラックを通じる酸素の進入によって発生するが、マトリックスクラック表面およびクラック壁でもSiCの酸化が起こり、酸素の進入を抑制する効果がある。しかし、疲労環境下においては耐酸化被膜としての酸化物にクラックが生じ、その効果は低減すると考えられる。Herediaら[73]はSiC/MASとSiC/SiCを用いて疲労試験を行い、pestによる疲労特性が劣化する結果を得ている。さらに彼らはpestが生じる温度 $T_p$ は材料や負荷条件によって変化すること指摘している。同様にSteyerら[74]も、 $T_p$ において、SiC/SiCを定荷重で保持し、材料が破壊するまでの時間を測定した。図2.15に示すようにマトリックス応力以上の荷重においては、短時間で脆性破壊するものの、マトリックス応力付近においては比較的酸化による損傷が低減されるとしている。

$T_p$ は前述のように中温領域であり、SiC系CMCの使用目標温度である1373~1573Kにおいては、マトリックスクラックは酸化物で覆われるためにpestは生じないとされている。しかし、高温構造材料としての耐久性を考慮にいとpestの発生はSiC系CMCの実用材としての信頼性を著しく低下させている。そのため、材料表面をSiCコーティングで処理したり、界面層にB粒子を分散させるなど界面酸化を抑制させるための処理が施されており、あ



図2.14 SiC/MASのpest破壊

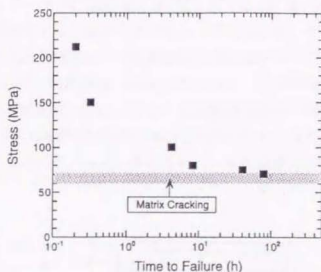


図2.15 1173KにおけるSiC/SiCのpest挙動

る程度の効果は得られている。

上記のように SiC 系 CMC にとって界面層の酸化が材料の力学特性に著しく悪影響を及ぼすことから、繊維/マトリックス界面の酸化挙動に関する研究が盛んに行われるようになってきた。

SiC 系 CMC における界面層の酸化挙動の基礎となる研究が Berstein と Koger[75]らによって行われており、彼らは Si の平板に炭素層を挟んだ材料について、炭素層の酸化機構のモデル化を行った(図 2.16(a))。炭素の酸化速度が酸素の拡散速度に律速されているとし、式(2.34)のような時間の関数で炭素の消失速度を導いた。

$$d(t) = \sqrt{at} \quad (2.34)$$

ここで、 $d(t)$ は時間  $t$  における炭素の消失長さ、 $a$  は定数である。

しかし、彼らの解析値は実験値を過大評価する結果となっており、その原因として Si の酸化について考慮していなかったことを挙げている。実際には図 2.16(b)で示されるように炭素層が消失することによって形成されたポア壁において Si の酸化反応が生じることに加えて、Si の表面酸化によってポア開口幅が減少する。このため、炭素層に供給される酸素量が低減することを指摘している。

さらに近年になって、界面に数百 nm オーダーの炭素層や BN 層を有する SiC 基 CMC の界面酸化挙動を熱重量測定によって解析する手法が主流になってきた[76-81]。その結果、 $T_p$  領域と同様の 1273K 以下の中低温領域では、界面層の酸化消失が見られるのに対して、それ以上の高温領域においては酸化消失が抑制されていくことが明らかになっている。さらにある時間において質量減少が起こらなくなる結果も併せて得ている。このような酸化挙動に対して、多くの研究者が図 2.16(b)で示されるようなモデルを提唱している。すなわち界面層の厚さが数百 nm と薄いために、酸化試験の時間

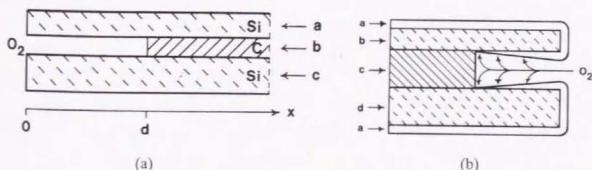


図 2.16 界面炭素層の酸化過程モデル

(a)界面層の酸化のみを考慮、(b)母材の酸化を考慮



内において SiC の酸化によって形成される  $\text{SiO}_2$  によってボア入口が塞がれることが界面層の酸化終了の原因であるとしている。特に Filipuzzi と Naslain[77] は上記のモデルを用いて、界面炭素層を有する SiC/SiC の酸化挙動の定量化を行っている。彼らは材料全体を繊維を中心軸と

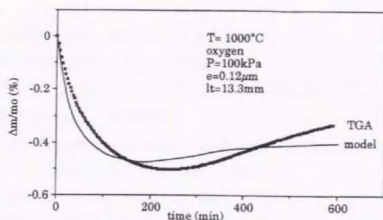


図 2.17 SiC/SiC の熱重量曲線と解析値

した円筒形状であると仮定し、界面層の酸化によって形成されるボアが時間の経過に伴って形状変化することを考慮に入れたモデルを構築した。そのモデルに基づいて、炭素層、ボア壁における繊維とマトリックスの酸化、および材料表面の酸化による重量変化を解析し、①酸化温度、②酸素濃度、③界面炭素層厚が炭素層酸化速度に及ぼす影響について詳細に検討を行い、実験結果と非常によく一致を示す解析結果が得られている(図 2.17)。

SiC 系 CMC の高温耐久性を向上させるためには、本節で述べたように繊維、マトリックスおよび界面層それぞれの耐熱性および耐酸化性を向上させる必要がある。強化繊維については繊維メーカーによって供給されつつある高耐熱繊維である Tyranno Lox E や Hi-Nicalon の適用により順次解決することが可能であると考えられるが、界面層の酸化を防止しない限り、材料の脆化が進行し、長時間の高温環境下での使用に対する信頼性が確保できない。この問題に対して繊維近傍を高温で延性のある安定な材料でコーティングしたり、前述したように材料全体を耐酸化コーティング処理を行うなどが挙げられている。

## 第2章 参考文献

- [1] 日本機械学会編：先端複合材料，(1990)，技法堂出版。
- [2] 堂本昌男、山本良一編：複合材料，(1984)，東京大学出版会。
- [3] 日本学術振興会第124委員会編：先進セラミックス，(1994)，日刊工業新聞社。
- [4] 内田盛也編著：先端複合材料，(1986)，工業調査会。
- [5] A. R. Bunsell, M. H. Berger, Key Engineering Materials Vol 127-131, (1997), pp15.
- [6] 下尾聰夫、陳和民、岡村清人, J. Ceramic. Soc. Japan, 100 (1992), 48.
- [7] 石川敏弘、山村武民、岡村清人, J. Ceramic. Soc. Japan, 100 (1992), 182.
- [8] 下尾聰夫、杉本雅樹、岡村清人, 日本金属学会誌, 54 (1990), 802.
- [9] 下尾聰夫、杉本雅樹、岡村清人, J. Ceramic. Soc. Japan, 98 (1990), 1324.
- [10] 下尾聰夫、杉本雅樹、寛芳治、岡村清人, 日本金属学会誌, 55 (1991), 294.
- [11] 下尾聰夫、杉本雅樹、寛芳治、岡村清人, J. Ceramic. Soc. Japan, 100 (1992), 157.
- [12] T. Mah, N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz and H. A. Lipsitt, J. Mater. Sci., 19 (1984), 1991.
- [13] L. Filipuzzi, R. Nalain, Proceedings of 7th Cimtec, Satellite Symposium 2(S2. 1-L03), Montecatini Terme-Italy, June 24-30 (1990).
- [14] 下尾聰夫、陳和民、岡村清人, J. Ceramic. Soc. Japan, 100 (1992), 929.
- [15] B. E. Deal, A. S. Grove, J. Appl. Phys., 36 (1965), 3770.
- [16] Y. T. Zhu, S. T. Taylor, M. G. Stout, D. P. Butt, T. C. Lowe, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998), 655.
- [17] 渋谷昌樹、梶井紳二、山村武民, J. Ceramic. Soc. Japan, 102 (1994), 1022.
- [18] 松永賢二、石川敏弘、梶井紳二、布上俊彦、神徳泰彦, 日本金属学会誌, 60 (1996), 1236.
- [19] 石川敏弘、ニューセラミックス, 10 (1994), 7.
- [20] S. Kajii, T. Ishikawa, K. Matsunaga, Y. Kohtoku, Adv. Perf. Mater., 1 (1994), 145.
- [21] S. Kajii, T. Ishikawa, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku, J. Mater. Sci., 30 (1995), 6218.
- [22] 作花済人, “ガラスの事典”, (1993), p.376, 朝倉書店。
- [23] DuPont Company Preliminary Engineering Data, Wilmington, DE.
- [24] P. Lamicq et al., Des Struct. Ceram., (1991), 251.
- [25] M. Leuchs, 4th Int. Sympo. Ceram. Mater. Comp. on Engines 1991, (1992), 1084.
- [26] 田中良平, 熱処理, 30 (1990), 134.
- [27] 岡村清人, 日本複合材料学会誌, 20 (1994), 34.
- [28] H. C. Cao, E. Bischoff, O. Sbaizero, M. Ruhle, A. G. Evans, D. B. Marshall, J. J.

- Brennan, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990), 1691.
- [29] A. J. Caputo, D. P. Stinton, R. A. Lowden, T. M. Besmann, Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (1987), 368.
- [30] R. Naslain, O. Dugne, A. Guette, J. Sevely, C. Robin-Brosse, J. P. Rocher, J. Cotteret, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991), 2482.
- [31] B. Bender, D. Shadwell, C. Bulik, L. Incorvati, D. Lewis III, Am. Ceram. Soc. Bull., 65 (1986), 363.
- [32] R. J. Singh, M. Brum, Adv. Ceram. Mater., 3 (1988), 235.
- [33] 香川豊, 八田博志, セラミックス基複合材料, (1990), アグネ承風社.
- [34] A. G. Evans, Mater. Sci. Eng., A105/106 (1988), 65.
- [35] A. G. Evans, Mater. Sci. Eng., A143 (1991), 63.
- [36] K. M. Prewo, B. Johnson, S. Starrett, J. Mater. Sci., 24 (1989), 1373.
- [37] H. Cao, M. D. Thouless, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990), 2091.
- [38] W. A. Curtin, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991), 2837.
- [39] D. S. Beyerle, S. M. Spearing, F. W. Zok, A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 2719.
- [40] A. Pryce, P. Smith, J. Mater. Sci., 27 (1992), 2695.
- [41] A. G. Evans, F. W. Zok, T. J. Mackin, J. Mater. Sci., 29 (1994), 3857.
- [42] F. E. Heredia, S. M. Spearing, A. G. Evans, P. Mosher, W. A. Curtin, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 3017.
- [43] M. D. Thouless, O. Sbaizero, L. S. Sigl, A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 525.
- [44] D. Singh, J. P. Singh, M. J. Wheeler, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 591.
- [45] 津田浩, 榎学, 岸輝雄, 日本金属学会誌, 12 (1994), 1393.
- [46] 津田浩, 榎学, 岸輝雄, 日本複合材料学会誌, 22 (1996), 10.
- [47] M. D. Thouless, A. G. Evans, Acta. Metall., 36 (1988), 517.
- [48] E. Fitzer, A. Gkogkidis, M. Heine, High Temperatures-High Pressures, 16 (1984), 363.
- [49] E. Fitzer, Carbon, 25 (1987), 163.
- [50] J. D. Buckley, D. D. Edie, NASA Reference Publication 1254, (1992), 267.
- [51] E. Yasuda, S. Kimura, Y. Shibuya, Trans. JSCM, 6 (1980), 14.
- [52] D. W. McKee, Carbon, 24 (1986), 737.
- [53] I. Jawed, D. C. Nagle, Mat. Res. Bull., 21 (1986), 1391.
- [54] D. W. McKee, Carbon, 24 (1988), 659.
- [55] I. Ogawa, K. Kobayashi, S. Nishikawa, J. Mater. Sci., 23 (1988), 1363.

- [56] K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano, Y. Uchiyama, Carbon, 33 (1995), 397.
- [57] T. Li, X. Zheng, Carbon 33 (1995), 469.
- [58] J. R. Strife, J. E. Sheehan, Ceramic Bulletin, 67 (1988), 369.
- [59] S. Uemura, Y. Sohda, Y. Kude, Proc. First Int. Symp. FGM, Elsevier, (1990), p273.
- [60] 向後保雄, 八田博志, 大蔵明光, 後藤恭博, 澤田豊, 清宮義博, 鍵居俊夫, 日本金属学会誌, 62 (1988), 197.
- [61] 青木卓哉, 八田博志, 向後保雄, 福田博, 後藤恭博, 日本金属学会誌, 62 (1998), 404.
- [62] 八田博志, 須藤恵美, 向後保雄, 塩田一路, 日本金属学会誌, 62 (1998), 861.
- [63] 八田博志, 向後保雄, 吉原芳男, 澤田豊, 高橋清久, 細野和也, 堂園利徳, 材料システム, 14 (1995), 15.
- [64] S. W. Yurgartis, M. D. Bush, B. E. Mast, Surface and Coatings Technology, 70 (1990), 131.
- [65] H. G. Maahs, C. W. Ohlhorst, D. M. Barrett, P. O. Ransone, J. W. Sawyer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 125 (1988).
- [66] 山田恵彦編, カーボン材料応用技術, (1992), p82, 日刊工業新聞社.
- [67] R. Naslain, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Heraud, J. J. Choury, Proc. 3rd Int. Conf. Composite Materials, Paris, Pergamon Press, (1980), 1084.
- [68] W. -C. J. Wei, T. -M. Wu, Carbon, 32 (1994), 605.
- [69] W. Liu, Y. Wei, J. Demg, Carbon, 33 (1995), 441.
- [70] G. N. Morscher, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997), 2029.
- [71] J. J. Brennan, Mater. Sci. Res., 20 (1986), 546.
- [72] A. G. Evans, F. W. Zok, R. M. McMeeking, Z. Z. Du, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 2345.
- [73] F. E. Heredia, J. C. McNulty, F. W. Zok, A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995), 2097.
- [74] T. E. Steyer, F. W. Zok, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998), 2140.
- [75] J. Bernstein, T. B. Koger, J. Electrochem., Soc. Solid State Sci. Technol., 135 (1988), 2086.
- [76] L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thebault, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994), 459.
- [77] L. Filipuzzi, R. Naslain, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994), 467.
- [78] P. F. Tortorelli, S. Nijhawan, L. Riester, R. A. Lowden, Ceram. Eng. Sci. Proc., 14 (1993), 358.
- [79] A. J. Eckel, J. D. Cawley, T. A. Parthasarathy, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995), 972.

- [80] A. Kumar, K. M. Knowles, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 2364.
- [81] C. F. Windisch Jr., C. H. Henager Jr., G. D. Springer, R. H. Jones, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997), 569



### 第3章

## Si-Ti-C-O 繊維の酸化機構 および速度解析

Si-Ti-C-O 繊維の酸化機構 および速度解析	1
------------------------------	---

## 3.1 緒言

SiC 繊維は金属基および CMC の強化繊維として非常に注目されており、その酸化機構の解析は強化繊維の更なる高性能化への指針となるばかりではなく、複合材料全体の酸化機構を理解する上で工学的に非常に重要である。近年 SiC 繊維の酸化機構に関する研究が盛んに行われるようになり、熱重量測定や微細構造観察によりその酸化機構および熱分解機構の解明が行われている。さらに放物線則[1-4]や2次元界面減少型の拡散律速式[5]などによって、速度論的解析が行われている。その中で 1173~1473K の温度領域においてはアモルファスシリカ層内の酸素分子の拡散によって酸化速度が律速され、973K~1073K といった比較的低温領域における酸化初期においては繊維/酸化物層界面の酸化反応に律速されると報告されている。しかし、酸化雰囲気や SiC 繊維の種類によって、その酸化速度は異なり、報告されている実験データにはばらつきが大きいのが現状である。

本章ではチラノヘックスの原料繊維であるチラノ繊維の酸化機構を解明するために熱重量測定を行い、酸化速度の速度解析を行うことで、各温度における速度定数を求める。次に得られた速度定数を基にして、酸化により形成される酸化被膜厚の温度と時間をパラメータとした定量的を試み、SEM 観察により得られる酸化被膜厚と比較し、解析の妥当性を評価する。さらに雰囲気を空气中、純酸素中の2種類に変化させ、酸素分圧の酸化速度に及ぼす影響についても解析を行う。さらに酸化が繊維強度に及ぼす影響について評価を行うために、単繊維引張り試験を行い、ワイブル分布を用いて強度分布を評価する。

## 3.2 実験方法

## 3.2.1 熱重量測定および酸化被膜厚測定

供試材には宇部興産製の SiC 系アモルファス繊維であるチラノ繊維(Lox-M)を用い、1600 本の繊維からなる繊維束を約 1cm の長さになるようにカッターで切り、それらを束ねた約 100mg を試験繊維とした。繊維の組成、直径および密度は表 3.1 に示す通りである。

熱重量測定には島津製のマイクロ熱重量測定装置(TGA-50H)を用いた。本装置の原理を以下に示す(図 3.1)。試料を反応管内の白金製の試料受皿にのせて、天秤ビームのバランスを調整し、加熱する。酸化による試料の重量変化に伴い、トートバンドに支持されたビームの傾き

Composition	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\text{Si}_{0.92}\text{C}_{1.33}\text{O}_{0.44}$	8.5	2.38

表 3.1 供試材の組成、直径、密度

を光電変換素子で増幅し、回転モーメントと平衡するように均一な磁界内に置かれたフィードバックコイルに電流を流して電磁力を発生させ、ビーム位置を初期位置に保持する。この際に、トルクと電流は正比例の関係にあるので、電流を試料の重量変化に換算する。本装置の測定温度範囲は室温～1773K、感度は  $1\mu\text{g}$  であり、雰囲気制御も可能となっている。測定雰囲気は大気中および純酸素雰囲気中で、純酸素雰囲気中における酸素流量は  $30\text{ml/min}$  とした。測定温度は  $773\sim$

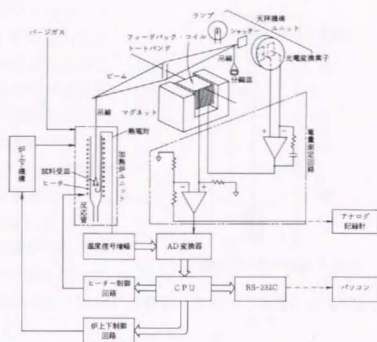


図 3.1 ミクロ熱重量測定装置の概略図

$1573\text{K}$  の等温で行い、酸化による重量変化を 20 時間連続測定した。また所定の温度に達する以前に、 $573\text{K}$  で 2 時間加熱処理を行い、サイジング剤および吸着物を除去した。

酸化試験終了後、FE-SEM(日立製作所、S-4200)を用いて繊維表面の観察を行った。その後、酸化繊維を樹脂埋めして研磨を行ってから、繊維断面部の酸化被膜の厚さを SEM 内で測定した。酸化被膜厚の測定には  $973\text{K}$ 、 $1273\text{K}$  および  $1573\text{K}$  で酸化処理を行った酸化繊維各 10 本について行った。

## 3.2.2 単繊維引張り試験

供試材には処女繊維およびチラノヘックスの原料繊維と同様の酸化条件である大気中1373Kで40時間酸化処理を行った酸化繊維それぞれ30本を用いた。単繊維引張り試験片形状を図3.2に示す。単繊維引張り試験におけるゲージ長さは25mmであり、台紙にエポキシ樹脂系接着剤で接着した。引張り速度は0.5mm/minとし、大気中、室温で測定を行った。繊維径はSEMを用いて測定した。

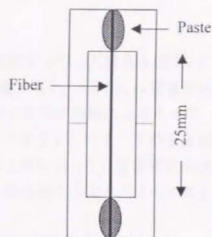


図3.2 単繊維引張り試験片形状

単繊維引張り試験で得られた強度分布のばらつきを最弱リンク説[6]によって取り扱った。すなわち、単繊維がある応力下 $\sigma$ において破壊する確率 $P$ をワイブル分布で表すと、式(3.1)で与えられる。

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left\{\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\} \quad (3.1)$$

ここで、 $m$ はシェイプパラメーター、 $\sigma_0$ はスケールパラメーターである。さらに単繊維引張り試験を行うことによって得られる破断応力が $\sigma_1 < \sigma_2 < \dots < \sigma_n$ の時、各々の値に対応する破壊確率は平均ランク法[7]を用いて、式(3.2)で与えられる。

$$P(\sigma_i) = \frac{i}{n+1} \quad (3.2)$$

実際にワイブル分布解析を行う場合には式(3.1)を変形して、式(3.3)とし、

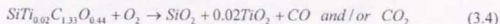
$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-P} \right) = m(\ln \sigma - \ln \sigma_0) \quad (3.3)$$

$\ln \ln \{1/(1-P)\}$ と $\ln \sigma$ の傾きより $m$ を求めた。

## 3.3 結果および考察

## 3.3.1 チラノ繊維の熱重量測定

大気中、773～1573Kにおけるチラノ繊維の熱重量測定を行った結果を図3.3に示す。ここで、 $\Delta m$  および  $m_0$  は質量変化量および初期質量であり、 $\Delta m/m_0$  は質量変化率である。またすべての温度における熱重量曲線を示すと判別が困難になるために、5種類の温度における熱重量曲線のみを示した。図3.3に示すようにすべての温度領域において放物線状に質量増加が起こっており、温度の上昇に従って、質量変化率は増大した。質量増加の原因は繊維中のアモルファス相の保護酸化により式(3.4)で表される酸化反応が生じるのが原因であると考えられる。



さらに純酸素雰囲気中における熱重量曲線を図3.4に示す。大気中および純酸素雰囲気中における酸化速度を比較すると、すべての温度領域において純酸素雰囲気の方が酸化速度が大きいことがわかる。

各温度で酸化した繊維の表面のSEM観察を行った結果を図3.5に示す。比較的低温で酸化された繊維表面は非常に滑らかであるの対して、高温で酸化された繊維の表面にはクラックが見られる。ここで、下尾ら[5]が酸化チラノ繊維のX線回折を行っており、1273K以下の温度で酸化処理を行った繊維の酸化被膜はアモルファスシリカであり、1373K以上の温度で酸化処理を行った場合には酸化被膜がクリストバライトに結晶化することが明らかになっている。この結果とSEM観察結果を合わせて考慮すると、酸化被膜のクラックは酸化被膜の結晶構造に起因するものと考えるのが妥当である。 $\text{SiO}_2$ は図3.6[8]に示すように温度に応じて同素転移することが分かっており、 $\alpha$ -クリストバライト(低温形)と $\beta$ -クリストバライト(高温形)間の同素転移は473～543Kで生じる変位型転移である。変位型転移は再配列型転移と異なり、原子間結合を破壊することなしに生じ、特定格子面に沿って結晶が相対的に変位することによって起こる(図3.7)ので、速やかに転移が進行する。さらに $\alpha$ -クリストバライトと $\beta$ -クリストバライト間の変位型転移は約5.7%の体積収縮を伴って進行する。従って、酸化被膜のクラックは試験温度から室温に冷却する際の転移によって発生するクリストバライト被膜/繊維界面の引張り応力により形成されたものであると考えられる。



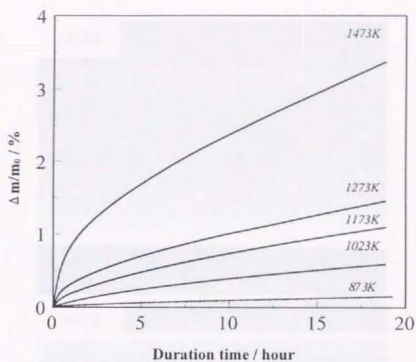


図 3.3 大気中におけるチラノ繊維の熱重量曲線

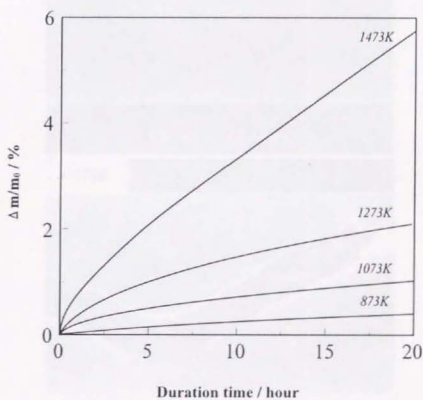


図 3.4 純酸素雰囲気中におけるチラノ繊維の熱重量曲線

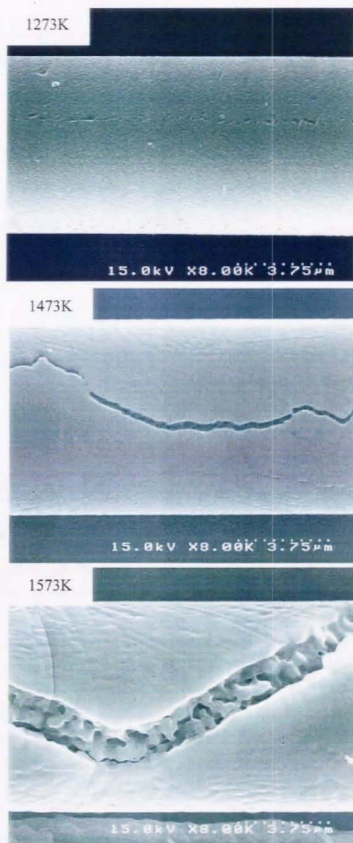


図 3.5 酸化チラノ繊維表面の SEM 写真

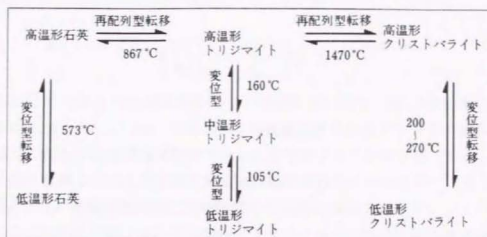
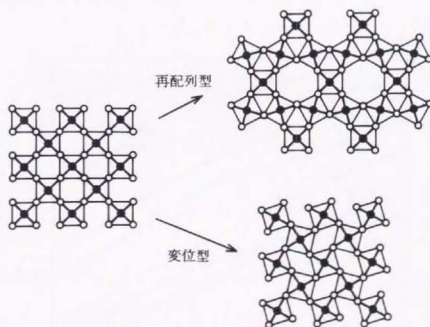
図 3.6  $\text{SiO}_2$  の多形

図 3.7 再配列型転移と変位型転移の模式図

## 3.3.2 速度解析

SiC 系繊維の酸化速度は式(3.5)で整理できることが報告されている[3]。

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 + A_m \frac{\Delta m}{m_0} = B_m t \quad (3.5)$$

式(3.5)式の左辺第1項は  $\text{SiO}_2$  中の酸素分子の拡散律速を表し、第2項は酸化被膜/繊維界面の反応律速を表している。すなわち、熱重量曲線の対数プロットの傾きから拡散律速支配域であるか反応律速支配域であるかを推定することが可能である。図 3.8 に大気中で酸化試験を行って得られた熱重量曲線の対数プロットを示す。図 3.8 から分かるように、0.4 時間程度の酸化初期領域とその後の領域で対数プロットの勾配が異なっている。前者の勾配は 0.8~1 の範囲にあることから、界面の反応律速領域であり、後者の勾配は約 0.5 であることから、拡散律速領域であることがわかる。すなわち酸化被膜の厚さが増大するに従って、酸化速度は反応律速から拡散律速へと移行する。本研究における酸化試験は 20 時間であり、そのほとんどの領域は拡散律速を表す式(3.6)の放物線則で表すことができる。

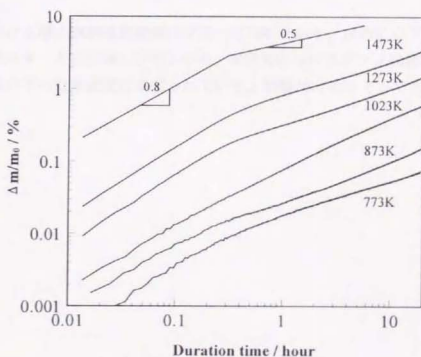


図 3.8 熱重量曲線の対数プロット

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 = kt \quad (3.6)$$

ここで、 $k$  は速度定数である。

図 3.9 に式(3.6)を適用した結果を示すように、いずれの温度においても良好な直線性を示した。直線勾配から得られる速度定数  $k$  の大気中および純酸素雰囲気中についてそれぞれアレニウスプロットを行った結果を図 3.10 に示す。直線勾配から求まる活性化エネルギーはそれぞれ 113kJ/mol および 112kJ/mol と等しい値を示した。これよりチラノ繊維の酸化機構は酸素濃度に依存せず等しいことがわかる。また Nicalon 繊維の酸化試験により得られている活性化エネルギーは約 80kJ/mol であり[3]、本研究によって得られた活性化エネルギーとほぼ等しい値となった。

ここで、高純度 SiC の酸化試験は非常に多く研究されており、1673K 以下における活性化エネルギーは 118~140kJ/mol であり、それ以上の温度における活性化エネルギーはその 2 倍以上の 293~345kJ/mol であると報告されている[9]。このように活性化エネルギーが温度に依存するのは、1673K 以下では酸化被膜中に酸素分子が拡散し、それ以上の温度では酸素イオンが拡散するからであるとされている。すなわち、それらの値はシリカ中の酸素分子および酸素イオンの拡散活性化エネルギーに等しい値となっている。

本研究における酸化試験温度領域は 773~1573K であり、1673K 以下における SiC の活性化エネルギーとほぼ等しいことから、本研究におけるチラノ繊維の酸化速度は SiO<sub>2</sub> 中の酸素分子の拡散速度に律速されていると結論付けることができる。



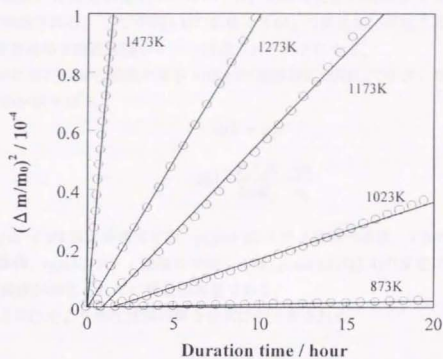


図 3.9 チラノ繊維の酸素速度の放物線則への適用

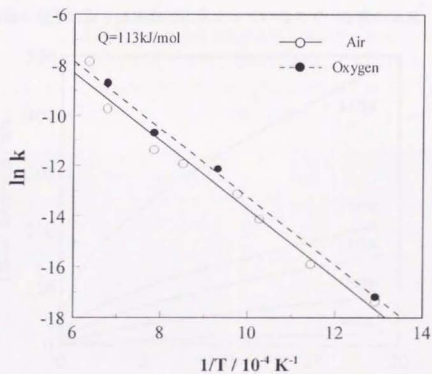


図 3.10 酸化速度定数のアレニウスプロット

## 3.3.3 酸化被膜厚の導出

チラノ繊維には酸化雰囲気中において式(3.4)の酸化反応式によって繊維表面に酸化被膜が形成される。ここで式(3.4)の前後で 9.64g の質量増加が起こる。すなわち、9.64g の質量増加で酸化被膜が 1 モル形成されることになる。

時間  $t$ (s)における酸化被膜の厚さ  $x(t)$ (m)が繊維径に比較して小さい時には式(3.7)および式(3.8)が成り立つ。

$$x(t)^2 = B_f t \quad (3.7)$$

$$x(t) = \frac{\rho_f V_f r_f}{2\Delta M_f} \cdot \frac{\Delta m}{m_0} \quad (3.8)$$

ここで  $B_f(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ は放物線速度定数、 $\rho_f(\text{g}/\text{m}^3)$ はチラノ繊維の密度、 $V_f(\text{m}^3/\text{mol})$ はシリカ 1 モルの体積、 $r_f(\text{m})$ はチラノ繊維の半径、 $\Delta M_f(\text{g}/\text{mol})$ は式(3.4)の反応によって 1 モルのチラノ繊維が酸化されたの質量増加量である。

式(3.6)と式(3.8)より酸化被膜の厚さは式(3.9)で表される。

$$x(t) = \frac{\rho_f V_f r_f}{2\Delta M_f} \sqrt{kt} \quad (3.9)$$

ここで、繊維の速度定数  $k$  は実験的に求まっているので、任意の温度、任意の時間で

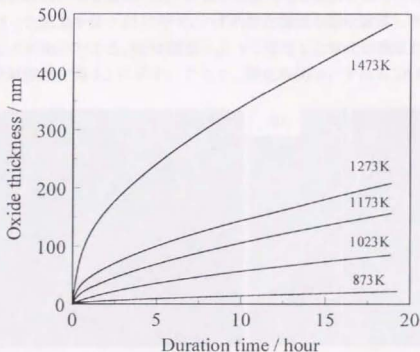


図 3.11 式(3.9)より導出した酸化被膜厚

酸化処理を行った場合の酸化被膜の厚さを導出することが可能となる。さらに式(3.7)と式(3.9)より放物線速度定数の導出ができる。図 3.11 に式(3.9)より導出した各時間、各温度における酸化被膜の膜厚を計算した結果を示す。さらに室温および純酸素雰囲気中における各温度の放物線速度定数を表 3.2 に示す。Fitzer ら[10]や Zheng ら[11]は SiC の酸化速度定数には式(3.10)の関係が適用できるとしている。

Temperature (K)	$B_{\text{air}}$ (nm <sup>2</sup> /min)	$B_{\text{ox}}$ (nm <sup>2</sup> /min)	n
773	0.0957	0.116	0.12
873	0.417	0.864	0.45
973	2.48	4.22	0.33
1023	5.12	8.31	0.30
1173	22.1	44.8	0.44
1273	38.2	110	0.66
1473	293	563	0.41
1573	1300	—	—

表 3.2 放物線速度定数と反応乗数

$$B = B_0 \left( \frac{C}{C_0} \right)^n \quad (3.10)$$

ここで、 $B$  および  $B_0$  はそれぞれ酸素濃度  $C$ 、 $C_0$  の時の放物線速度定数であり、 $n$  は反応乗数(≒0.5)である。本研究で得られた放物線速度定数に対して式(3.10)を適用した結果、得られた  $n$  に温度依存性は見られず、ほぼ 0.4 となった。従って、773~1573K におけるチラノ繊維の放物線速度定数に及ぼす酸素濃度の影響は式(3.10)で表すことができることがわかった。

次に酸化被膜の厚さを式(3.9)で評価する妥当性を検討するために、酸化被膜の SEM 観察を行った結果を図 3.12 に示す。いずれ酸化繊維の酸化被膜もほぼ均一に形成されていることが確認できる。SEM 観察によって測定した酸化被膜厚および式(3.9)で導出した酸化被膜厚を表 3.3 に示す。ここで、酸化時間はいずれも 20 時間である。表 3.3

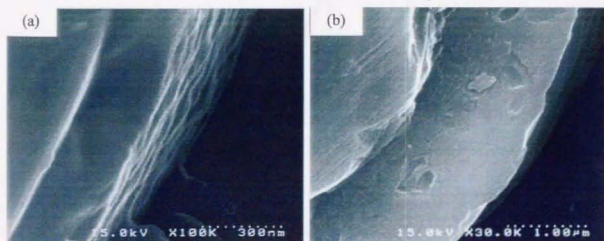


図 3.12 酸化被膜断面 SEM 写真、(a) 純酸素雰囲気, 1273K, (b) 大気中, 1573K

	1023K, Air	1273K, Oxygen	1573K, Air
SEM	75-100 / nm	270-300 / nm	1280-1460 / nm
Eq. (3.9)	87.8 / nm	301 / nm	1212 / nm

表 3.3 SEM 観察による測定値と解析値との比較

から分かるように、1573K で酸化処理した繊維に関しては酸化被膜が  $1\mu\text{m}$  以上と繊維径  $8.5\mu\text{m}$  に比較して無視できないほどに成長しているために、若干過小評価する傾向は見られるが、数百 nm レベルの酸化被膜の場合には極めてよい一致を示した。

以上より、酸化速度定数  $k$  についてはアレニウスプロットが直線性を示し、酸素分圧の影響も式(3.10)で評価することができるので、得られた  $k$  を式(3.9)に代入することによって本研究における酸化温度範囲 773~1573K の任意の温度についての酸化被膜厚を算出することを可能とした。

### 3.3.3 単繊維引張り試験

処女材および大気中 1373K で 40 時間酸化処理を行った酸化繊維の単繊維引張り試験を室温で行った。図 3.13 にそれぞれの繊維のワイブルプロットを行った結果を示す。ワイブルプロットは非常によい直線性を示し、その直線の傾きよりワイブル係数  $m$  を求めた。得られた引張り強度とワイブル係数を表 3.4 に示す。

ワイブル係数  $m$  の値には特に違いは見られなかったものの、強度に関しては明らかに酸化繊維の強度低下が生じていることがわかる。この酸化繊維の強度低下の原因と

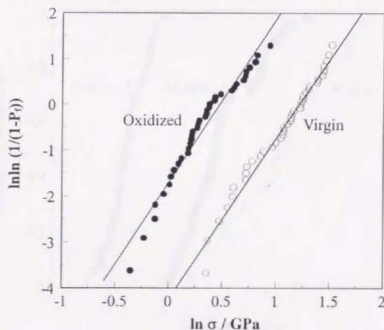


図 3.13 処女繊維と酸化繊維のワイブルプロット

しては以下のことが挙げられる。①酸化被膜の形成によって、荷重負担をする繊維径の減少②酸化被膜が新たな欠陥源となり、酸化被膜内で発生したクラックが繊維へ

Type	Virgin	Oxidized	Modified
Mean strength, GPa	3.03	1.45	1.99
Min. strength, GPa	1.43	0.70	1.09
Max. strength, GPa	4.59	2.58	3.45
Shape parameter, m	3.50	3.56	3.62
Scale parameter, $\sigma_0$ , GPa	3.38	1.61	2.21

表3.4 処女繊維と酸化繊維の強度およびワイブル係数

と進展する③酸化被膜形成の際に繊維表面に欠陥が導入される。以下にこれら3つについて検討を行う。

本研究における酸化繊維の強度を算出する際には酸化被膜を含む繊維径から断面積を求めた。ここで、式(3.9)より酸化処理によって約600nmの厚さの酸化被膜が形成されていると計算することができる。そこで、SEM観察によって求めた繊維径から600nmを差し引いて求めた強度分布図を図3.14に示す。さらに得られた引張り強度とワイブル係数を表3.4に示す。これより平均強度、スケールパラメーターともに増加したものの、処女材に比較するとなお低強度側の強度分布を取っていることがわかる。これより、①の影響は確かに存在するものの、その他の影響もあると考えられる。ここで、Kakimotoら[12]は酸化チタン繊維表面の酸化被膜を $\text{NH}_4\text{F}$ と $\text{HF}$ を用いて除去した繊維の単繊維引張り試験を行い、1473K以下の温度で酸化を行ったものについては平均強度は低下しないことを報告している。彼らの得た結果は③に関してはその影

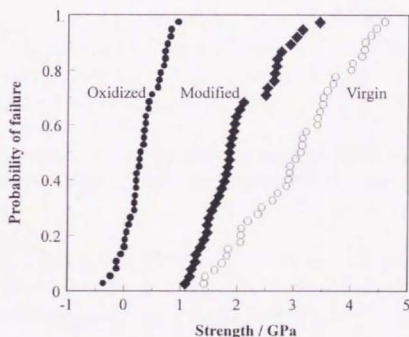


図3.14 酸化被膜厚を考慮した強度分布



響はほとんどないことを示している。また、酸化試験後の SEM 観察によると酸化被膜は繊維に密着しており、剥離などは見られなかった(図 3.12)。従って、繊維/酸化被膜界面の結合強度は高く、酸化被膜内で発生したクラックが界面で偏向することなく、繊維にまで進展することが十分考えられる。これは酸化被膜の形成によって欠陥源が増加することを意味している。以上のことより、酸化被膜の形成によって繊維の荷重負担面積の減少および欠陥源が増加することによって酸化繊維の強度が低下することが分かった。

## 3.4 結論

チラノ繊維の熱重量測定を大気中および純酸素雰囲気中、773~1573K の温度で行い、得られたデータを基に速度解析を行った。さらに処女材および酸化繊維の単繊維引張り試験を行い、酸化被膜が繊維強度に及ぼす影響について調べた。以下に得られた知見を示す。

- (1) チラノ繊維の酸化試験において、アモルファス相の保護酸化によって質量増加が起こり、温度の上昇および酸素濃度の上昇に従って、酸化速度は上昇した。
- (2) 1473K 以上で酸化した繊維表面の酸化被膜はクリストバライトに結晶化しており、室温への冷却過程において、変位型転移に伴う体積収縮によって多数のクラックが生じることが分かった。逆にそれ以下の温度で酸化したものについては酸化被膜はアモルファス状で表面は滑らかでクラックは見られなかった。
- (3) チラノ繊維の酸化速度は 0.6 時間未満の酸化初期ではほぼ直線則で表され、繊維/酸化被膜界面の反応律速に支配されることがわかった。それ以降の時間では放物線則で表され、酸化被膜中の酸素分子の拡散律速に支配されることがわかった。
- (4) 放物線則により、求められた酸化速度定数についてアレニウスプロットを行った結果、良好な直線性が得られ、酸素濃度に依存しない一定値の活性化エネルギー 113kJ/mol が得られた。さらにこの活性化エネルギーはシリカ中を酸素分子が拡散する際の活性化エネルギーにほぼ等しかった。
- (5) 酸化被膜厚の導出を行った結果、実験的に測定した酸化被膜厚と非常によい一致を示した。さらに酸素濃度が酸化被膜の成長速度に及ぼす影響を定量評価することができた。
- (6) 処女材および酸化繊維の強度分布がワイブル分布に従うことがわかり、それぞれについてほぼ等しい  $m$  値 3.5 が得られた。さらに酸化繊維の平均強度は処女材の約  $1/2$  となり、酸化によって著しい強度低下を示した。
- (7) 酸化繊維の強度低下の原因が、酸化被膜形成によって、荷重負担する有効面積が減少すること、および酸化被膜が新たな欠陥源となっていることがわかった。

## 第3章 参考文献

- [1] L. Filipuzzi, R. Nalain, Proceedings of 7th Cimtec, Satellite Symposium 2(S2. 1-L03), Montecatini Terme-Italy, June 24-30 (1990).
- [2] 下尾聰夫, 陳和民, 岡村清人, J. Ceramic. Soc. Japan, 100 (1992), 929.
- [3] M. Huger, S. Soucard, C. Gault, J. Mater. Sci., 12 (1993), 414.
- [4] J. P. Viricelle, D. B-. Hourlier, P. Goursat, Key Engineering Materials, 127-131 (1997), pp.203.
- [5] 下尾聰夫, 笈芳治, 柿本健一, 岡村清人, 日本金属学会誌, 56 (1992), 175.
- [6] A. Kelly, N. H. Macmillan: "Strong glasses and ceramics", Strong Solids 3rd Edition, Clarendon Press, Oxford, (1986), 130.
- [7] G. J. DeSalvo, Theory and Structural Design Applications of Weibull Statistics, Westinghouse Electric, Pittsburgh, PA, (1970).
- [8] 佐久間健人著: セラミック材料科学, (1990), 海文堂.
- [9] L. U. J. T. Ogbuji, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997), 1544.
- [10] E. Fitzer, E. Ebi, Silicon Carbide 1973, pp.320, University of South Carolina Press, Columbia, SC, (1973).
- [11] Z. Zheng, R. E. Tressler, K. E. Spear, J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 2812.
- [12] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, J. Ceram. Soc. Japan, 103 (1995), 557.

## 第4章

---

### Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス の酸化機構の解明

## 4.1 緒言

SiC 系 CMC の高靱化機構の発現には界面剥離の発生および進展が不可欠であり、そのために、繊維/マトリックス界面に脆弱層を導入し、界面の最適化が行われている。高温酸化雰囲気中における材料特性の劣化は主に、酸化によって界面層が消失および酸化物層に置換されることによって引き起こされると報告されており[1-4]、界面層を含めた材料全体の酸化機構を解明することが SiC 系 CMC を実用材料として適用にあたって不可欠である。近年、数百 nm～数 $\mu$ m オーダーの界面炭素層を有する SiC/SiC の酸化機構に関する研究が行われるようになり[5-10]、界面炭素層の厚さが薄いほど、界面酸化が抑制されるとの結果が得られている[6]。ここで、SiC/CAS を代表とした SiC 繊維強化ガラスにおいて、製造時の化学反応によって繊維/マトリックス界面に数十 nm オーダーのカーボンリッチ層が形成され、材料の高靱化に寄与していると報告されている[11-13]。同様に Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス(チラノヘックス)においても、製造時のホットプレス過程において 10～20nm の界面炭素層が形成されることが明らかになっている[14-17]。このように界面炭素層が非常に薄い材料は、他の CVD によって界面層を付与された材料に比べて、界面層の酸化について考慮した場合に、非常に優位な立場にあるといえる。しかしながら、これらの材料系における酸化機構に関する研究はほとんど皆無に等しい。さらに強化繊維である SiC 繊維に含まれている遊離炭素の酸化に関する研究はわずかに Kakimoto ら[18]が行っているに過ぎない。SiC 繊維中の遊離炭素は繊維の熱分解反応を抑制する効果を有しているために、その酸化により熱分解反応が促進され、SiC 系 CMC の力学特性の低下につながる危険性がある。しかし、実際の SiC 系 CMC の酸化機構の解明の際に遊離炭素の酸化を考慮に入れた研究は全くなされていないのが現状である。

本章では熱重量測定を行うことで、チラノヘックスの界面炭素層および遊離炭素を含めた酸化反応による重量変化の検出を試みる。温度および酸素濃度がチラノヘックスの熱重量曲線に及ぼす影響についても検討を行う。さらに、SEM による微細構造観察、X 線回折およびオージェ電子分光法による反応生成物の結晶構造解析および元素分析を行うことで、チラノヘックスの酸化機構の解明を行う。



## 4.2 実験方法

## 4.2.1 熱重量測定

供試材には宇部興産製の一方向材チラノヘックスを用いた。製造方法および形態は2.2節に示した通りである。試験片には繊維断面積の影響を調べるために、 $10' \times 4'' \times 3\text{mm}$  および  $4' \times 10'' \times 3\text{mm}$  と繊維断面積のみが異なる2種類の角柱を用いた(図4.1)。試験片の質量は約300mgである。熱重量測定にはチラノ繊維の酸化試験と同様にミクロ熱重量測定装置を用いた。測定温度領域を決定するために、初めに大気中で、室温から1773Kまで20K/minの昇温速度で昇温過程における熱重量測定を行った。そこで得られた知見を基に、測定は大気中および純酸素雰囲気中で、773~1773Kの等温で行うこととし、50K/minの昇温速度で加熱し、所定の温度での重量変化を連続測定した。

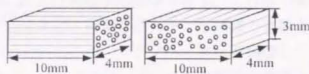


図4.1 試験片形状およびサイズ

## 4.2.2 微細構造解析

チラノヘックスの酸化機構を解明するために、熱重量測定終了後の試験片表面観察をFE-SEMを用いて行った。またチラノヘックス表面に形成された酸化物層の結晶構造解析を行うために、Cu K $\alpha$ を線源としてX線回折を行い、温度および酸化時間の変化による酸化物層の結晶構造の変化を調べた。さらに未熱処理材、773Kで150時間、1273Kで15時間酸化処理を行ったチラノヘックスの繊維断面部をオージェ電子分光法を用いて元素分析を行った。特に773Kについては表面だけではなく、研磨によって長さ2.5mmの試験片の内、表面から約1mmの領域を削り取り、試験片内部の元素分析も行った。オージェ電子分光測定には日本電子製のJAMP7100Eを用いた。本装置はAr<sup>+</sup>でスパッターエッチングすることによって、深さ方向の元素分析を行うことが可能である。ここで、スパッターエッチング速度がシリカについては4nm/minと既知であることから、チラノ繊維断面部の酸化被膜厚の測定も併せて行った。

## 4.3 結果および考察

## 4.3.1 熱重量曲線[19-21]

図4.2に大気中で室温から20K/minの昇温速度で1773Kまで過熱した際の昇温過程の熱重量測定を行った結果を示す。加熱開始直後においては浮力によるみかけの重量増加が見られたが、673K付近で安定した。図4.2における573K～673Kにおけるみかけの質量減少は浮力の影響が減少していく過程を示している。図4.2に示すように、昇温過程の熱重量曲線は4つの領域に分類されることがわかる。すなわち(i)室温～773Kの重量一定領域、(ii)773～973Kの比較的急激な質量減少領域、(iii)973～1173Kの質量減少速度の低下する領域、(iv)1173K以上の質量増加領域である。これらの質量変化が酸化による影響かどうかを確認するために、窒素雰囲気中でも同様の実験を行ったところ、質量変化は全く見られなかった。ここで、チラノヘックスを構成しているのは強化繊維であるチラノ繊維とマトリックスである $\text{SiO}_2$ および界面炭素層であるため、質量減少の原因はチラノ繊維内部の遊離炭素と界面炭素層の酸化が式(4.1)に従って生じていると考えられる。



さらに質量増加に関しては、第3章で述べたように式(4.2)によるチラノ繊維のアモルファス相の保護酸化、2.2節に示したようにチラノ繊維内部の $\beta\text{-SiC}$ 微結晶の酸化反応式(4.3)、およびマトリックスに分散しているTiC微結晶の式(4.4)が原因であると考

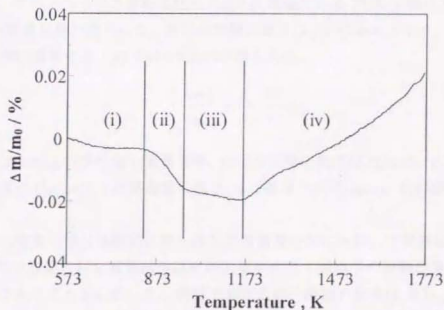
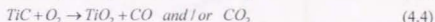
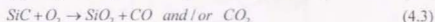
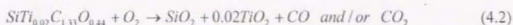


図4.2 大気中の昇温過程におけるチラノヘックスの熱重量曲線

えられる。



ここで、Tiの含有量は非常に微量であり、式(4.4)による寄与は無視することができる。従って、式(4.2)と式(4.3)の反応が質量増加の原因であると考えられる。表4.1にチラノヘックス中の各構成要素の酸化による質量変化量を示す。

Constituent	Chemical nature	$\Delta m$ (g/mol)
Interface	C	-12
Matrix	$\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ (TiC)	0
Fiber	$\text{SiC}$ , $\text{SiTi}_{0.02}\text{C}_{1.33}\text{O}_{0.44}$ , C	+20, +9.64, -12

表4.1 各構成要素の酸化による質量変化量

図4.2において質量減少の起こる領域(i)~(iii)を低温領域、(iv)を高温領域と定義付けを行う。図4.3に大気中773~1023Kの低温領域における熱重量曲線を示すように、酸化処理初期においては遊離炭素および界面炭素層の酸化による質量減少が生じ、その後下限値をとった後、繊維の酸化による質量増加に転じた。また温度の上昇に伴い、質量減少速度は増加する反面、最大質量減少量は低下した。ここで、873Kの熱重量曲線に注目すると、下限値をとった後はほぼ平坦であり、繊維の酸化による質量増加は無視できるほど小さいことがわかる。そこで、材料中に含まれる炭素含有量を求めるために、チラノヘックスを粉末化し、さらに低温である773Kで酸化させたところ、約7.7%の質量分率が得られた。界面炭素層の厚さは10~20nmであり、式(4.5)を用いて質量分率に換算すると約0.34~0.68%が得られる。

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_i = \frac{\rho_i}{\rho_c} \cdot \frac{2t}{r} \cdot V_f \quad (4.5)$$

ここで、 $(\Delta m/m_0)_i$ は界面層の質量分率、 $\rho_i$ は界面層の密度(2.1g/cm<sup>3</sup>)、 $\rho_c$ はチラノヘックスの密度(2.45g/cm<sup>3</sup>)、 $t$ は界面層の厚さ、 $r$ は繊維の半径(4μm)、 $V_f$ は繊維体積率(0.8)である。

界面層の質量分率は実験的に得られた炭素質量分率に比較して非常に小さい。従って、本研究で測定された質量減少はその大半がチラノ繊維中の遊離炭素の酸化に起因するものであることがわかった。原料であるチラノ繊維の組成は $\text{SiTi}_{0.02}\text{C}_{1.33}\text{O}_{0.44}$ であり、これをSiCと $\text{SiO}_2$ に分配すると約0.55モル、質量分率に換算すると約12%の炭素が余剰となる。チラノヘックスの製造過程における酸化処理の際に、一部の遊離炭素が酸化により消失するものの、約8%程度が界面層および遊離炭素として残留して

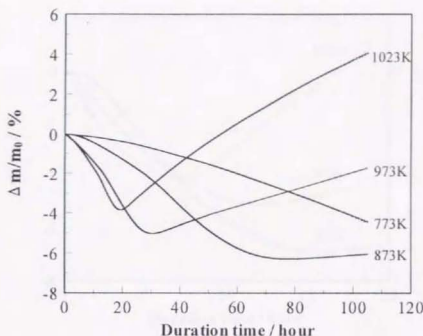


図 4.3 大気中、低温領域における熱重量曲線

いるものと考えられる。

酸化試験後の試験片を観察すると、繊維断面を含む試験片端部から試験片中央に向かって白色に変色し、その領域においてはボアやクラックが多数発生していた。さらに繊維断面間距離を変化させた試験片(図 4.1)を用いて熱重量測定を行ったところ、質量減少量はほぼ等しく、質量減少速度は繊維断面積にほぼ比例した。これらの結果は、炭素の酸化が繊維断面から繊維方向に向かって進行することを示している。チラノ繊維内部の遊離炭素や界面層が酸化し、消失することによって、その部分はボアとなる。冷却過程における熱収縮によって、形成されたボアがクラックの起点となることが十分考えられる。従って、白色領域におけるボアおよびクラックは繊維断面部から進行する炭素の酸化によって引き起こされたものであると言える。ここで、酸化処理の際にボアが形成されると、ボアを通じて酸素が材料内部に拡散し、さらなる炭素の酸化進行と同時にボア壁の繊維の酸化も同時に起こるものと考えられる。温度の上昇に従って、質量減少量が低下したのは、繊維の酸化速度が上昇し、ボア開口部をシリカが覆うことで酸素の供給が抑制されることに加えて、酸化被膜形成による質量増加による寄与が大きくなったためであると考えられる。

次に同様の測定を純酸素雰囲気中で行った結果を図 4.4 に示す。熱重量曲線の挙動、温度依存性、炭素減少量は大気中の熱重量曲線とほとんど等しかった。しかし、炭素の酸化速度には非常に大きな差が現れた。大気中および純酸素雰囲気中、各温度における質量減少量が最大に至るまでの時間  $t_{\max}$  を表 4.2 に示す。表 4.2 より、873K

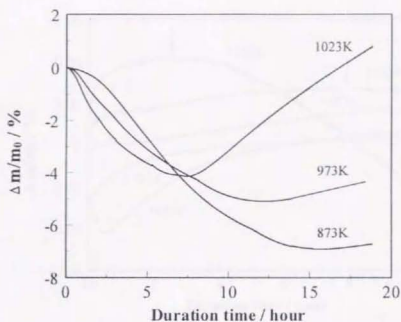


図 4.4 純酸素雰囲気中、低温領域における熱重量曲線

については大気中と純酸素中における  $t_{\max}$  の比が 5 であり、これは酸素分圧の比に等しい。他の SiC 系 CMC における炭素層の酸化速度に関しては低温領域においては炭素層の反応律速であることが報告されている[6,7]。さらに炭素の反応乗数  $n$  は 1 であり、その酸化速度は酸素濃度の 1 次比例すると報告されている。したがって、繊維の酸化の影響の少ない 873K に関しては、酸化速度が酸素濃度に直接比例したものと考えられる。しかし、温度の上昇とともに繊維の酸化速度が大きくなり、炭素の酸化速度を低下させるために、973K、1023K については約 2.5 程度の比になったものと考えられる。

	Time for max. mass loss (hour)		
	873K	973K	1023K
Atmosphere			
Air	75	30	20
Oxygen	15	12	7.5

表 4.2 各酸化条件における  $t_{\max}$  値



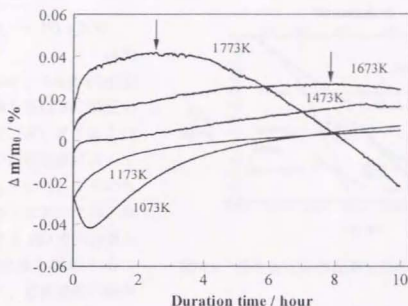
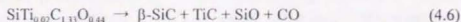


図4.5 大気中、高温領域における熱重量曲線

図4.5に1073～1773Kの高温領域における酸化時間10時間の熱重量曲線を示す。これより質量減少量は1073Kにおける約0.04%程度が最大であり、低温領域における質量減少量と比較すると、炭素の酸化はほとんど生じていないことがわかる。これは前述したように、ボア開口部が繊維の酸化によって形成される酸化被膜にすばやく覆われてしまうことで、酸素が試験片内部に入り込めないことに起因する。そのため、炭素の酸化は、酸化試験初期段階における表面近傍領域のみで抑えられる。従って、高温領域において熱重量曲線に寄与するのは繊維の酸化による質量増分のみであり、熱重量曲線の温度依存性は非常に小さい。すなわち、酸化速度は酸化被膜中の酸素分子の拡散律速に支配されていることになる。さらに1673Kおよび1773Kの酸化曲線における矢印に示す時間を境にして、質量減少が生じている。この質量減少の原因としては式(4.6)および式(4.7)が考えられる。



式(4.6)はチラノ繊維の熱分解反応であり、式(4.7)は $\beta\text{-SiC}$  微結晶の活性酸化を表している。熱分解反応に関しては式(4.6)のように $\beta\text{-SiC}$  が生成するので、X線回折を行うことで、熱分解反応の有無を確認することができる。 $\text{SiC}$ の活性酸化についてはGulbransenら[22]が詳細に検討を行っている。彼らは $\text{SiC}$ の重量の増減を測定することによって、保護酸化と活性酸化のどちらが起こるか求め、外部の酸素分圧が式(4.8)における $\text{CO}$ 分圧と等しくなる場合が、保護酸化と活性酸化の境界条件であることを

明らかにした。



(4.8)

また Hinze と Graham ら[23] は臨界酸素分圧は SiC 表面から発生する SiO ガスおよび CO ガスの拡散速度によって決まるとしている。すなわち、低酸素分圧下においては、外部へ拡散する SiO ガスが侵入してくる酸素と反応することによって、材料表面の酸素

分圧が  $\text{SiO}_2$  の安定に必要な酸素分圧以下になり、活性酸化が起こる。しかし、外気の酸素分圧が増加するに従って、材料表面が  $\text{SiO}_2$  の安定に必要な酸素分圧を満たすので保護酸化が生じることになる。彼らを含め、現在までに臨界酸素分圧の温度依存性について報告されている結果を図 4.6[24]に示す。本研究における酸化条件は大気中および純酸素雰囲気中であり、純酸素雰囲気中(100kPa)においても 1373K 以上で質量減少が生じるのが確認された。この酸化条件は、図 4.6 に示す活性酸化の条件とはかけ離れており、活性酸化が起きているとは考えにくい。

以上のことから考えると式(4.6)に従う熱分解反応が生じることによって、高温領域における質量減少が生じたものと考えた。

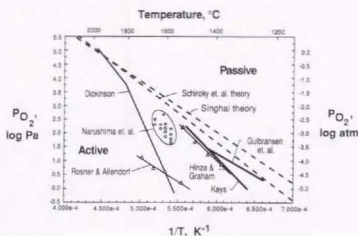


図 4.6 活性酸化臨界酸素分圧の温度依存性

#### 4.3.2 FE-SEM 観察と X 線回折による微細構造解析

図 4.7(a)に未酸化処理材および大気中、973、1073、1773K の温度で 1 時間酸化処理を行った試験片表面の X 線回折を行った結果を示す。未熱処理材においては  $2\theta = 36^\circ$  のピークを中心とした、 $\beta$ -SiC の回折パターンのみが得られた。これはチラノ繊維には見られない回折パターンであり、チラノヘックス製造の際のホットプレス過程で、チラノ繊維の熱分解反応が生じたことを表している。熱処理材においては、酸化温度の上昇に従って、 $2\theta = 22^\circ$  のピークを中心としたクリストバライトの回折パターンがはっきりとしていくのが確認された。これより表面に形成された酸化被膜が酸化温度の上昇に伴い、クリストバライトに結晶化していくことが分かる。また  $\beta$ -SiC に対応するピーク強度には特に変化が見られなかったことから、繊維の熱分解反応は起こっていないことがわかる。また図 4.7(b)に未熱処理材および大気中 1773K の温度で 1 時間および 10 時間酸化処理を行った試験片の X 線パターンを示す。10 時間酸化処理を

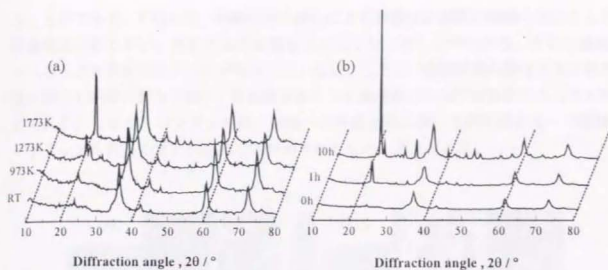


図 4.7 酸化処理による X 線回折パターンの変化、(a)温度依存、(b)酸化時間依存

行ったものにはクリストバライトの結晶化が著しく進行していることがわかる。さらに熱分解反応の進行を表す $\beta$ -SiC に対応するピーク強度は酸化時間の増加とともに増大している。これは前節における考察を裏づける結果となった。

図 4.8 に大気中 873~1773K の温度で 10 時間酸化処理を行った試験片表面の SEM 写真を示す。873K および 973K の低温領域においては、繊維表面にわずかにアモルファスシリカが形成されているにすぎない。さらに局所的に繊維/マトリックス界面付近においてポアが観察された。これらのポアは界面炭素層の酸化による CO および CO<sub>2</sub> ガス放出により形成されたものであると考えられる。これより材料表面近傍においては、繊維径方向に界面炭素層の酸化も生じていることがわかる。さらに 1173K 以上の酸化温度では、試験片表面が緻密なクリストバライト被膜で覆われていく様子を観察することができる。また試験片表面に形成されたクリストバライト被膜一面に渡ってクラックが生じているのが確認できる。これは第 3 章で述べたように、酸化試験終了後の室温への冷却過程におけるクリストバライトの変位型転移によるものである。

図 4.9 に大気中 973K で 30 時間および 1473K で 15 時間酸化処理を行ったチラノヘックスの繊維断面部の SEM 写真を示す。1473K 熱処理材については繊維形状が確認できないほど緻密にクリストバライト被膜が形成されており、炭素の酸化を抑制していることがわかる(a)。それに対して 973K 熱処理材については繊維断面部に特徴的な形態が見られる(b)。さらに拡大して見ると酸化被膜に多数のポアが存在していることがわかる(c)。これは繊維内部のガス放出による形成されたポアであり、繊維断面部において遊離炭素の酸化が生じていることを確認することができた。さらに、この熱処理条件は、熱重量曲線が減少から増加に転じる点に対応するものである。しかしながら、酸化被膜のポアは閉じておらず、遊離炭素の酸化がさらに進行することを示唆す

ることができる。すなわち、遊離炭素の酸化による質量減少速度と繊維の酸化による質量増加が釣り合い、見かけ上の質量変化がなくなったことがわかる。さらに繊維/マトリックス界面にクラックが発生している(d)。ここで、遊離炭素の酸化と共に界面層の酸化も同時に起きており、界面層消失による繊維周辺のポアが存在するものと考えられる。よってこのクラックは、室温への冷却過程における熱収縮によって繊維/マトリックス界面のポアが連結して形成されたものと考えられる。

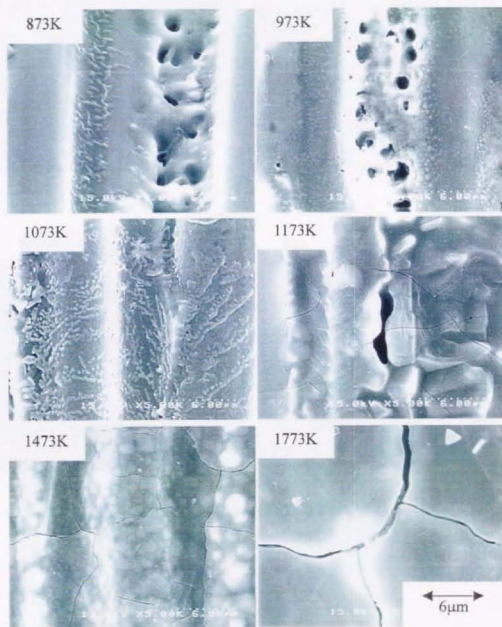


図 4.8 各温度における酸化試験後の表面 SEM 写真

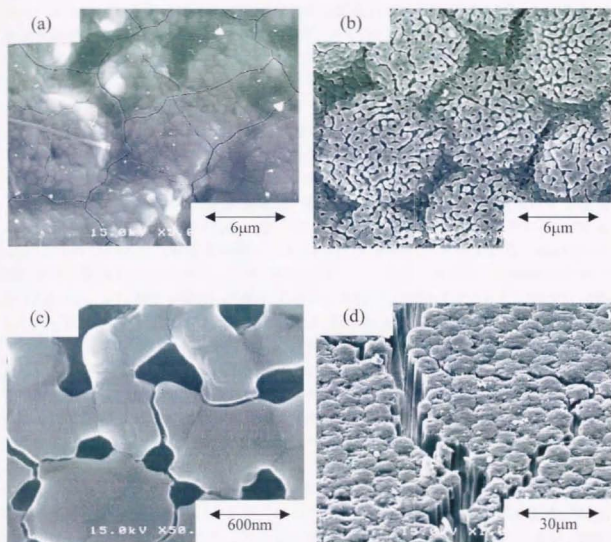


図 4.9 酸化試験後の繊維断面部 SEM 写真

(a) 1473K 15 時間、(b)(c)(d) 973K 30 時間



## 4.3.3 オージェ電子分光法による元素分析

図 4.10 に未熱処理材、773K で 150 時間および 1473K で 15 時間酸化処理を行った繊維断面部の試験片表面の元素分析結果を示す。773K 熱処理材については約 6.7wt% の界面層を含む遊離炭素がすでに酸化されており、材料全体に含まれている遊離炭素質量分率が約 7.7% であることから、約 87% の遊離炭素が酸化により消失している試験片である。1473K 熱処理材については炭素の酸化はほとんど起こっていないことが熱重量曲線よりわかっている。未熱処理材については元素の深さ方向依存はほとんど見られず、4 元素のモル分率はそれぞれ一定であった。773K 酸化処理材に関しては、酸化膜厚に対応するエッチング時間 7 分の領域では酸素濃度が高かった。これは酸化被膜厚に対応するものである。酸化被膜がスパッターエッチングにより除去された酸化試験片内部についてはほぼ均一な元素分布が得られた。1473K 熱処理材に関しては、材料表面にエッチング時間 125 分に対応する十分な厚さの酸化被膜が形成されていることがわかり、さらに酸化被膜より深部においては、ほぼ未熱処理材の組成に近づくことが分かる。これは試験片内部領域は、酸化被膜の形成によって、酸化による損傷から保護されていることを示している。図 4.11 にそれぞれの試験片における C/Si 比および O/Si 比の深さ方向依存を示す。さらに 773K 熱処理材の表面から 1mm 内部領域における結果も併せて示す。773K 熱処理材については、表面および試験片内部のいずれにおいても未熱処理材に比較して小さい C/Si 比が得られた。さらに試験片内部にいくに従って、C/Si 比の上昇が見られた。それとは反対に O/Si 比に関しては、いずれの熱処理材についても未熱処理材に比較して、高い O/Si 比が得られ、試験片内部にいくに従って、O/Si 比の低下が見られた。このような C/Si 比および O/Si 比の挙動は酸化によって炭化物が消失あるいは酸化物に置換されていることを示している。

図 4.12 にスパッターエッチング後の未熱処理材、773K 熱処理材の表面、および 1mm 内部の SEM 写真を示す。ここで、繊維とマトリックスでは繊維を構成する原子の結合エネルギーの方が高いために、マトリックスの方がよりエッチングされやすい。そのため、マトリックス領域は繊維領域と比較して、大きく窪んでいるのが観察される。未熱処理材の繊維表面は平坦であり、均一にエッチングされているのがわかる。773K 熱処理材の内部領域ではマトリックスは未熱処理材と同じ様相を呈しているが、繊維表面では無数の凹凸が見られ、不均一にエッチングされている。さらに 773K 熱処理材の繊維表面においては、高さが約 1 $\mu$ m 程度の針状形状のものが観察され、エッチングの不均一性がより明確に現われた。繊維表面がこのような針状形状になった原因としては、以下の推定が妥当であると考えられる。繊維断面方向から遊離炭素と界面層の酸化が起り、炭素消失領域がポアとして残留する。形成されたポア内に酸素が侵入し、ポア壁の繊維と酸化反応を起こし、酸化物が形成される。エッチングによって酸化物は、繊維に比較して優先的に除去され、未酸化の繊維が針状形状に残留する。すなわち、針状形状に残留したものは繊維のアモルファス相および  $\beta$ -SiC 微結晶で構成されていると考えられる。

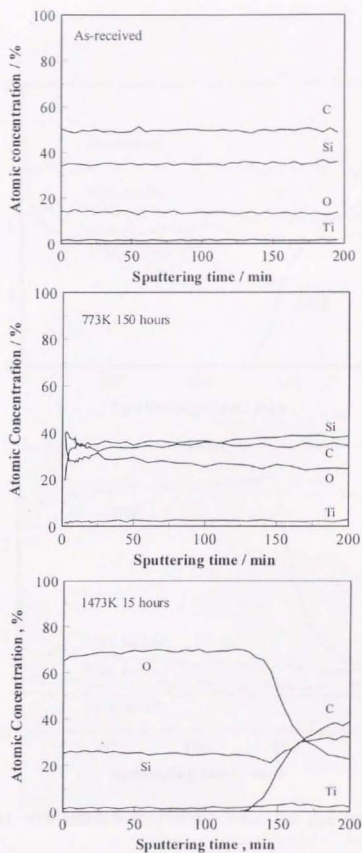


図 4.10 各熱処理条件における深さ方向の元素分析結果

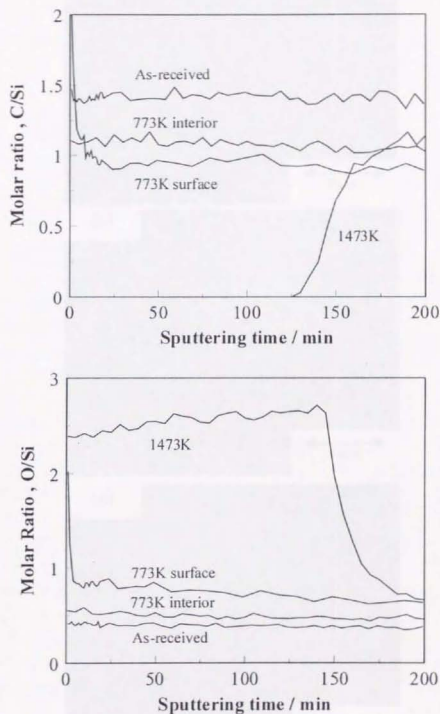


図 4.11 各熱処理条件における深さ方向の C/Si 比と O/Si 比

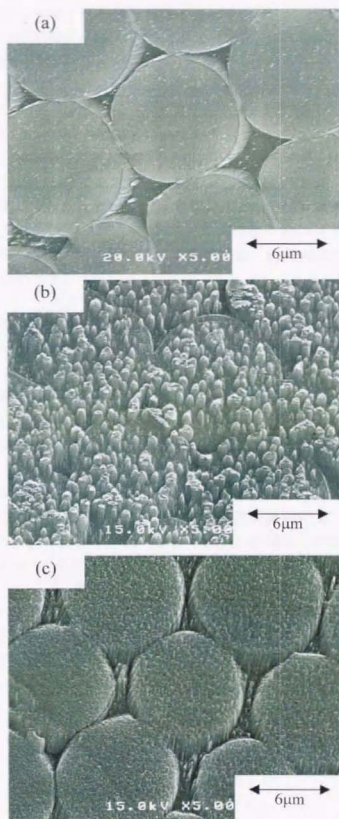


図 4.12 アルゴンイオンエッチング後の各試験片の SEM 写真  
(a) 未熱処理材、(b) 773K 熱処理材表面、(c) 773K 熱処理材内部

第3章で繊維側面に形成される酸化被膜の計算を行うことができたが、その際には繊維断面積は繊維の表面積に比較して無視できるほど小さいので、繊維断面に形成される酸化被膜の影響は考慮に入れなかった。ここで、オージェ電子分光による元素分析を行う際のスパッターエッチング速度が既知であれば、深さ方向の元素分析を行うことで、酸化被膜の厚さを測定することが可能である。本研究では $\text{SiO}_2$ 被膜についてスパッターエッチング速度が $4\text{nm/min}$ の条件で試験を行った。773K、150時間熱処理材および1473K、15時間熱処理材における酸化被膜に対応するスパッターエッチング時間はそれぞれ7分、125分であった。これらはそれぞれ28nm、500nmに対応するものである。第3章で得られた放物線速度定数を用いて、酸化被膜厚を計算するとそれぞれ、29nm、513nmが得られた。計算された酸化被膜厚は実験値と極めてよい一致を示したことから、繊維側面に形成される酸化被膜の成長速度は断面部におけるそれに等しいことが分かった。

#### 4.3.4 酸化機構モデルの構築

本研究によって得られた知見を基にしたチラノヘックスの酸化機構モデルを図4.13に示す。繊維/繊維界面および繊維/マトリックス界面には炭素層が存在する。また繊維中の遊離炭素は $\beta\text{-SiC}$ 微結晶の周囲にランダムな層状に存在していることが報告されている[25,26]。酸化初期においてはチラノヘックスの繊維断面部から繊維方向に向かって、界面層に加えて遊離炭素の酸化も同時に進行していることを明らかにした。さらにチラノヘックス表面のみでなく、遊離炭素の消失によって形成されたポア壁において繊維の酸化が生じ、酸素の供給量が減少するため、遊離炭素の酸化が抑制される。しかしながら、低温領域では繊維の酸化速度が非常に遅いため、材料内部の遊離炭素と界面層の大部分が酸化されてしまう。それに対して高温領域においてはチラノ繊維の酸化速度が大きいために、ポア開口部が酸化被膜によってすばやく覆われることで遊離炭素と界面層の酸化はほとんど生じない。さらに大気中1473K以上の温度ではチラノ繊維の熱分解反応が生じ、 $\text{SiO}$ ガスの放出が生じる。図4.14に低温領域における表面近傍を拡大した模式図を示す。遊離炭素の酸化によるポア壁における酸素濃度は表面ほど高いため、材料内部から表面に向かうに従って、繊維の酸化量は増大する。そのため、酸化被膜の形状は図4.14のようになり、未酸化部分の繊維は針状形状になると考えられる。この現象はスパッターエッチング後のSEM写真(図4.12(b))の結果と一致する。これらの実験結果に対して本研究で構築したモデルを用いることによって説明することを可能にした。



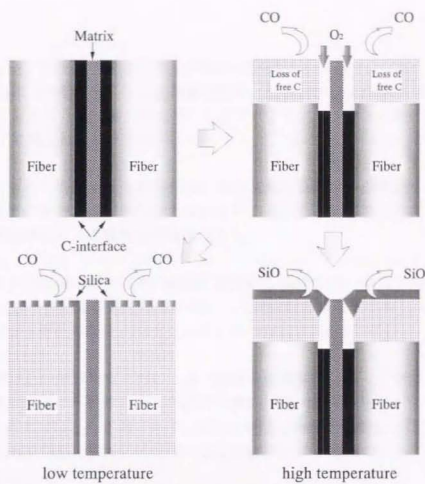


図 4.13 チラノヘックスの酸化機構モデル

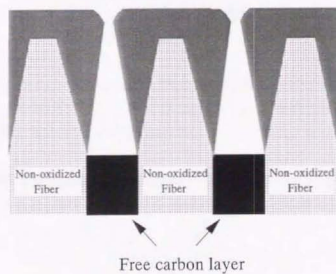


図 4.14 繊維表面近傍の拡大図



## 4.4 結論

チラノヘックスの熱重量測定を大気中および純酸素雰囲気中、773K～1573Kの温度で行い、さらにSEM観察による微細構造観察、X線回折による結晶構造解析およびオージェ電子分光による元素分析を行うことで、チラノヘックスの酸化機構の解明を試みた。以下に得られた知見を記す。

- (1) チラノヘックスの熱重量測定を行い、検出された質量減少が繊維中に含まれている遊離炭素の酸化が支配的要因となっていることを初めて明らかにした。さらに繊維の保護酸化による質量増加を検出した。
- (2) 遊離炭素と界面層の酸化は主に繊維断面部から繊維方向へ進行することを明らかにした。773～1023Kの低温領域においては遊離炭素の酸化は著しく起こり、その酸化速度はほぼ反応律速に従うことがわかった。
- (3) 1073～1773Kの高温領域においては、繊維の保護酸化によって形成されるクリストバライト被膜が試験片表面をすばやく覆い、酸素の侵入を抑制するために、遊離炭素の酸化はほとんど起こらず、優れた耐酸化特性を発現した。しかし、1673K以上では繊維の熱分解反応に起因する質量減少および繊維の $\beta$ -SiCへの結晶化が確認された。
- (4) 遊離炭素の酸化によって形成されるボア壁の酸化被膜を、イオンスプッターエッチングによって除去することで、繊維表面に針状形状の未酸化繊維領域が形成されるのを観察することができた。これによって、遊離炭素は繊維内部にランダムな層状に存在していることを示唆することができた。
- (5) オージェ電子分光法による深さ方向の元素分析を行うことで、繊維断面に形成された酸化被膜の厚さを評価することができた。さらに、繊維断面部の酸化速度は繊維側面の酸化速度と等しいことがわかった。
- (6) チラノヘックスの熱重量測定、微細構造解析を詳細に行うことで、その酸化挙動を解明することができた。得られた知見を基に新たに酸化機構モデルを構築した。

## 第4章 参考文献

- [1] J. J. Brennan, *Mater. Sci. Res.*, 20 (1986), 546.
- [2] A. G. Evans, F. W. Zok, R. M. McMeeking, Z. Z. Du, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), 2345.
- [3] F. E. Heredia, J. C. McNulty, F. W. Zok, A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), 2097.
- [4] T. E. Steyer, F. W. Zok, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 2140.
- [5] L. Filippuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thebault, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 459.
- [6] L. Filippuzzi, R. Naslain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 467.
- [7] P. F. Tortorelli, S. Nijhawan, L. Riester, R. A. Lowden, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14 (1993), 358.
- [8] A. J. Eckel, J. D. Cawley, T. A. Parthasarathy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), 972.
- [9] A. Kumar, K. M. Knowles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), 2364.
- [10] C. F. Windisch Jr., C. H. Henager Jr., G. D. Springer, R. H. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997), 569.
- [11] K. M. Prewo, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 (1989), 395.
- [12] R. F. Cooper, K. Chyung, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), 3148.
- [13] R. Kahraman, J. F. Mandell, M.C. Deibert, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995), 6329.
- [14] 渋谷昌樹, 梶井紳二, 山村武民, *J. Ceramic. Soc. Japan*, 102 (1994), 1022.
- [15] 松永賢二, 石川敏弘, 梶井紳二, 布上俊彦, 神徳泰彦, *日本金属学会誌*, 60 (1996), 1236.
- [16] S. Kajii, T. Ishikawa, K. Matsunaga, Y. Kohtoku, *Adv. Perf. Mater.*, 1 (1994), 145.
- [17] S. Kajii, T. Ishikawa, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995), 6218.
- [18] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 409.
- [19] N. Tohyama, B. -N. Kim, M. Enoki, T. Kishi, *Key Engineering Materials*, 145-149 (1997), 919.
- [20] N. Tohyama, B. -N. Kim, M. Enoki, T. Kishi, *Proc. of the 5th Japan Int. SAMPE Symp.*, (1997), 517.
- [21] 遠山暢之, 金炳男, 榎学, 岸輝雄, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 印刷中.
- [22] E. A. Gulbransen, S. A. Jansen, "Oxidation of Metals, 4", 3 (1972), pp.181.
- [23] J. W. Hinze, H. C. Graham, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976), 1066.
- [24] W. L. Vaughn, H. G. Maahs, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990), 1540.
- [25] T. Ishikawa, unpublished work.
- [26] Y. Xu, A. Zangvil, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), 3034.

## 第5章

---

### Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス の酸化機構の定量評価

## 5.1 緒言

チラノヘックスの酸化機構を考えた場合に、高温領域においては遊離炭素および界面炭素層の酸化は、チラノ繊維の酸化によって形成される酸化被膜によって、ほとんど抑制される。そのため、酸素雰囲気中に曝されている表面繊維の酸化のみを考えればよい。それに対して、低温領域においては遊離炭素と界面炭素層の酸化によって形成されるポアを通じて酸素が拡散し、材料内部における酸化が生じ、材料の脆性破壊の原因となる危険性がある。そのため、低温領域における酸化機構について定量的な評価を行うことは、高温用構造材料としてのチラノヘックスの信頼性向上の指針を得るためにも非常に重要である。

複合材料における界面炭素層のみならず、材料中に含まれている炭素成分の酸化による消失は、材料の特性に悪影響を及ぼすために、各方面で研究が行われている。Bernstein ら[1]はSiの平板間に炭素層が存在している半導体材料について873~1473Kの大気中で炭素層の酸化速度の解析を行った。Li ら[2]は1273~1673Kの大気中で耐火物であるMgO中に存在するフレーク状の黒鉛の酸化速度の解析を行った。さらにEckel ら[3]は1073~1473Kの大気中で、SCS繊維内部の芯材の炭素の酸化速度の解析を行った。これらの解析によると、炭素成分の酸化速度は材料内部へ拡散する酸素分子の拡散速度に律速されるとして式(5.1)を導き出した。

$$Ax^2 + Bx = t \quad (5.1)$$

ここで、A、Bは酸化雰囲気と炭素の反応速度に依存する定数、 $x$ は材料表面からの炭素成分の酸化進行距離、 $t$ は時間である。これらの解析においては、炭素成分以外の酸化は起こらないという仮定を用いている。さらにWindisch ら[4]は1073~1373K、低酸素分圧下の雰囲気、 $1\mu\text{m}$ の界面炭素層を有するSiC/SiCの酸化速度を熱重量測定を用いて解析した。彼らは界面炭素層の酸化速度は反応律速であり、酸化速度は時間に比例する結果を得ている。ここで、Filipuzzi ら[5]およびHuger ら[6]は973~1673K、純酸素雰囲気中、大気中で60nm~ $1\mu\text{m}$ と薄い界面炭素層を有するSiC/SiCの熱重量測定を行い、本研究で得られた熱重量曲線と同様の挙動を示す結果を得ている。本研究を含むこれら一連の研究における試験片は非常に薄い炭素層を有するCMCであり炭素層の酸化による質量減少量が低いために、熱重量曲線に繊維の酸化による増分の寄与が無視できない。さらにFilipuzzi ら[7]は界面炭素層の酸化モデルを構築し、繊維の酸化、ポアの形状変化を考慮に入れた解析を行い、熱重量曲線の予測を行い、実験値と非常によい一致の結果を得ている。

本章では初めに第4章で行った酸化機構モデルを基に解析モデルを構築する。次に①遊離炭素、繊維の酸化速度からなる酸化パラメーター、②遊離炭素層の厚さ、繊維

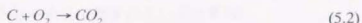
体積率、酸化による繊維の体積膨張率からなる形状パラメーター、③酸化温度、酸化時間、酸素分圧からなる雰囲気パラメーターを決定し、それらの値を用いて解析を行う。解析方法は Filipuzzi らの手法を利用して行い、材料表面領域の繊維の酸化による質量増分、ポア壁の酸化による質量増分、ポア底部の遊離炭素の酸化による質量減少をそれぞれ求め、熱重量曲線の導出を試みる。さらに界面炭素層の酸化が生じている損傷領域について各種条件における数値シミュレーションを行い、界面炭素層の酸化に及ぼす因子について定量評価を行う。

## 5.2 解析方法

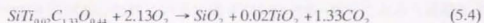
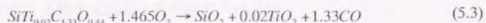
### 5.2.1 解析モデル

図 5.1 に本研究で用いた酸化機構の解析モデルを示す。すなわち以下のような過程を経る酸化反応が生じるものと考えた。

- ① 遊離炭素層と界面炭素層の酸化によって形成されるポア内を酸素分子が拡散
  - ② 吸着した酸素分子とポア底部の炭素層の酸化
  - ③ 吸着した酸素分子とポア壁および材料表面の繊維の酸化による  $\text{SiO}_2$  被膜の形成
  - ④ 繊維と炭素層の酸化によって生成する  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ガスが外部へ拡散
- 過程②における酸化反応は式(5.1)および式(5.2)であると考えられる。



過程③における酸化反応は式(5.3)および式(5.4)であると考えられる。



ここで、973K 以上の温度における生成ガスは主に CO であると報告されている[8]。本解析における対象温度は 773~1773K であることから、CO または  $\text{CO}_2$  あるいは両方が発生する可能性があるが、本解析においては CO と  $\text{CO}_2$  は混在せず、式(5.1)と式(5.3)のみあるいは式(5.2)と式(5.4)のみの酸化反応が起こっているものとした。



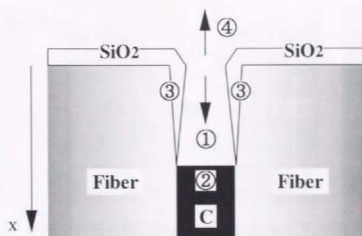


図 5.1 酸化機構の解析モデル

次に本解析で用いた仮定を以下に列挙する。

- ① 遊離炭素層および界面炭素層の酸化は繊維断面から起こり、繊維径方向の酸化は生じないものとする。
- ② 材料表面近傍の境界層は非常に薄いものとして無視する。すなわち、ポア開口部の酸素濃度は外気のそれに等しいとする。
- ③ ポア断面における気体の濃度は等しく、濃度勾配をもたない。
- ④ ポア内の気体の濃度はポア形状変化速度に比較して、瞬時に定常状態に至る。
- ⑤ 遊離炭素と界面炭素層は一定の厚さをもつ炭素層であり、両者の酸化速度は等しい。さらに遊離炭素層はその両側を繊維で挟まれているが、界面炭素層は一側面は繊維、もう一方の側面はマトリックスで挟まれているとする。
- ⑥ チラノヘックス中の繊維の酸化速度は原料繊維のそれに等しい。すなわち $\beta$ -SiC微結晶の存在による酸化速度変化を考慮に入れない。

ここで、遊離炭素の形態についてはほとんど解明されておらず、わずかに Ishikawa や Xu らによって TEM 観察が行われているに過ぎない[9,10]。彼らによると遊離炭素はランダムなナノオーダーレベルの層状で存在していることが明らかになっている。しかしながら、その酸化機構については全く未知である。そこで、本研究においては仮定⑤に示すように一定の層厚  $w$  をもつ炭素層であるとして、その厚さをポア閉塞時間を用いることによって導出する解析手法を構築し、遊離炭素の酸化機構の定量化を試みる。界面炭素層の厚さ  $w$  の導出方法を以下に示す。

繊維のアモルファス相の酸化によって  $\text{SiO}_2$  相が生成されるが、 $\text{SiO}_2$  1 モル当たりの体積の方がアモルファス相に比較して大きいので、酸化の前後で体積膨張が生じる。体積膨張率  $\theta$  は式(5.5)で与えられ、 $\theta=1.27$  が得られる。



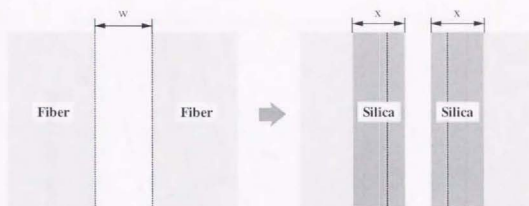


図 5.2 遊離炭素層の酸化により形成されるポアの閉塞過程

$$\theta = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_f} \quad (5.5)$$

ここで、 $V_f$ は1モル当たりの体積( $\text{SiO}_2$ : $27.3\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\text{SiTi}_{0.02}\text{C}_{1.33}\text{O}_{0.44}$ : $21.4\text{cm}^3/\text{mol}$ )である。

炭素層の酸化によって形成されるポア開口部の幅は酸化被膜の成長に従って狭くなっていき、ある時間 $t_c$ で閉塞される。遊離炭素層に起因するポア閉塞過程の模式図を図5.2に示す。図5.2に示すように $\text{SiO}_2$ 膜の厚さが $x$ の時、厚さの増分 $\Delta x$ は式(5.6)で表される。

$$\Delta x = x \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \quad (5.6)$$

$\Delta x$ が $w$ に等しくなった時にポアは閉塞されることになる。ここで、第3章より、式(5.7)が成り立つことが分かっていることから、 $t_c$ は遊離炭素層については式(5.8)で、界面炭素層については式(5.9)で表される。

$$x^2 = B_f t \quad (5.7)$$

$$t_c = \frac{1}{B_f} \left( \frac{w/2}{1 - 1/\theta} \right)^2 \quad (5.8)$$

$$t_c = \frac{1}{B_f} \left( \frac{w'}{1 - 1/\theta} \right)^2 \quad (5.9)$$

炭素層の厚さを変化させて、それぞれに対応するポア閉塞時間を式(5.7)を用いて計算した結果を図5.3に示す。ここで、本研究で得られた熱重量曲線より得られたポア閉塞時間の概算値を併せてプロットしている。実際には炭素層幅は一定ではなく、ばらつきがあるので、式(5.8)によって計算された曲線を厳密に満たす $w$ は得られないが、

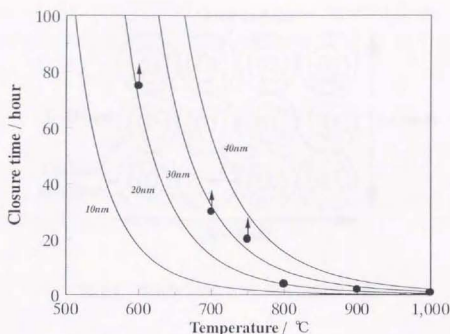


図 5.3 ポア閉塞時間の温度、遊離炭素層厚依存性

$w=30\text{nm}$  程度の時にほぼ計算値を満たしている。よって、本解析においては  $w=30\text{nm}$  として以後の解析を行った。さらに界面炭素層については  $w=10\sim 20\text{nm}$  と報告されており、本解析ではその平均値である  $15\text{nm}$  とした。界面炭素層の閉塞時間は図 5.3 における  $w=30\text{nm}$  の曲線に対応する。

### 5.2.2 材料表面の酸化による質量変化

解析における試験片サイズは実験に供したものに等しい( $10^4 \times 4^* \times 3\text{mm}$ )とし、図 5.4 のように繊維が理想的に配列しているとした。さらに図 5.4 に遊離炭素層および界面炭素層の分布を示すように、一定の厚さを有する遊離炭素層が繊維断面部にランダムに存在しているとした。図 5.4 における繊維体積率は約 80% でチラノヘックスの繊維体積率に等しい。試験片サイズが  $l_s \times w_s \times l_s(\text{m})$  の時、含まれている繊維数は式(5.10)で表される。

$$\frac{w_s}{2r} \times \frac{l_s}{2r} = \frac{w_s l_s}{4r^2} \quad (5.10)$$

ここで、 $r$  は繊維半径(m)であり、 $4\mu\text{m}$  とする。

また試験片全体での繊維部分の表面積  $S(\text{m}^2)$  は式(5.11)で表される。

$$S = 2\pi r^2 \frac{w_s l_s}{4r^2} + 2\pi r \frac{w_s + l_s}{2r} l_s = \frac{\pi w_s l_s}{2} + \pi l_s (w_s + l_s)$$

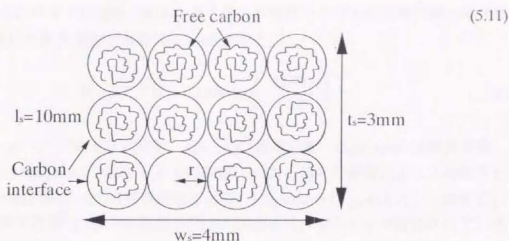


図 5.4 本研究で用いたモデル試験片断面

4.3.3 節において繊維断面部と繊維側面における酸化速度は等しいことが分かっているので、温度  $T$ 、時間  $t$  におけるシリカ膜厚を  $x(m)$  とすると、材料の表面酸化による質量増加量  $\Delta m_s$  は式(5.12)で表される。

$$\Delta m_s = \frac{Sx\Delta M_f}{V_s} \quad (5.12)$$

ここで、 $\Delta M_f(g/mol)$  は繊維 1 モルのチラノ繊維の酸化による質量増加量、 $V_{SiO_2}(m^3/mol)$  はシリカ 1 モルの体積である。

式(5.7)と式(5.12)より、式(5.13)が得られる。

$$\Delta m_s = \frac{S\Delta M_f \sqrt{B_f(T) \cdot t}}{V_{SiO_2}} \quad (5.13)$$

従って、材料表面の酸化による質量変化量は  $(\Delta m/m_0)_s$  は式(5.14)で表すことができる。

$$\left( \frac{\Delta m}{m_0} \right)_s = \frac{S\Delta M_f \sqrt{B_f(T) \cdot t}}{\rho_c V_{SiO_2} V_s} \quad (5.14)$$

ここで、 $\rho_c(g/m^3)$  はチラノヘックスの密度、 $V_s(m^3)$  は試験片の体積( $l_s \cdot w_s \cdot t_s$ )である。

### 5.2.3 炭素層の酸化速度

ポア内部の酸素濃度を求めるには繊維および炭素層の酸化速度を求める必要がある。繊維に関しては第3章より既知となっているが、炭素層の酸化速度は未知であり、

実験的に求めるのは非常に困難である。そこで、本解析における炭素層の酸化速度は Filipizzi らが用いた酸化速度である式(5.15)を用いた。

$$V_i = kC_o^{p_c} M_c n = 1070 \exp\left(-\frac{123000}{RT}\right) \quad (5.15)$$

ここで、 $V_i(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$ は固有反応定数、 $k(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ は速度定数、 $C_o(\text{mol}/\text{m}^3)$ は酸素濃度、 $p_c$ は反応乗数、 $M_c(\text{kg}/\text{mol})$ は炭素 1 モルの質量、 $n$  は 1 モルの酸素によって酸化される炭素モル数、 $R(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ は気体定数である。Filipuzzi らは  $p_c=0.3$  として解析を行ったが、本研究では第 4 章の結果および他の研究者ら[10]によって報告されている  $p_c=1$  を用いた。

#### 5.2.4 ポア内部における酸素濃度分布

図 5.1 に示すように材料表面を原点として、ポア底に向けて  $x$  軸をとると、質量保存則より式(5.16)が成り立つ。

$$\frac{S(x+dx)N_o(x+dx) - S(x)N_o(x)}{dx} = R_o(x) \quad (5.16)$$

ここで、 $S(x)(\text{m}^2)$ は位置  $x$  におけるポア断面積、 $N_o(x)(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$ は位置  $x$  における酸素モル流速、 $R_o(x)(\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ はポア壁で単位時間、単位長さあたりに消費される酸素モル数である。

さらに  $N_o(x)$ については式(5.17)が成立する[11]。

$$N_o(x) = -D_e \frac{dC(x)}{dx} + \frac{C(x)}{C_o} (N_o + N_i) \quad (5.17)$$

ここで、 $D_e(\text{m}^2/\text{s})$ は有効拡散係数、 $C(x)(\text{mol}/\text{m}^3)$ は  $x$  における酸素濃度、 $C_o(\text{mol}/\text{m}^3)$ は全気体濃度、 $N_i(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$ は  $\text{CO}$  あるいは  $\text{CO}_2$  のモル流速である。

式(5.17)の右辺第一項は Fick の第 1 法則、第二項は Stefan 流速によるものである。Stefan 流速について、ポア壁の酸化による生成ガスは炭素層の酸化による生成ガス量に比較して非常に小さいので無視し、式(5.1)および式(5.2)より  $N_{\text{CO}}=-2N_o$ 、 $N_{\text{CO}_2}=-N_o$  となる。従って式(5.17)は式(5.18)および式(5.19)で表される。

$$N_o(x) = -\frac{D_e C_o}{C(x) + C_o} \frac{dC(x)}{dx} \quad (5.18)$$

$$N_o(x) = -D_e \frac{dC(x)}{dx} \quad (5.19)$$

さらに位置  $x$  における繊維の酸化によるシリカの成長速度は 3.3.3 節で述べたように式(5.20)で表される。

$$\frac{dy(x)}{dt} = \frac{B_f \cdot \left(\frac{C(x)}{C^*}\right)^{p_f}}{2y(x)} \quad (5.20)$$

ここで、 $y(x)$  は位置  $x$  における酸化被膜の厚さ、 $B_f$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) は酸素濃度  $C^*$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) における放物線速度定数、 $p_f$  は繊維の反応乗数である。

位置  $x$  においてポア壁の側面で単位時間、単位長さ当たりに生成するシリカのモル数は、式(5.20)より式(5.21)で表される。

$$\frac{dn_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{\rho_{\text{SiO}_2} S_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{dy(x)}{dt} = \frac{\rho_{\text{SiO}_2} S_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{B_f \cdot \left(\frac{C(x)}{C^*}\right)^{p_f}}{2y(x)} \quad (5.21)$$

ここで、 $\rho_{\text{SiO}_2}$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) はシリカの密度、 $S_{\text{SiO}_2}$  ( $\text{m}^2$ ) はシリカ膜の側面積であり、炭素層の長さを  $l$  ( $\text{m}$ ) とした時、 $S_{\text{SiO}_2} = l \cdot dx$  で表される。ここで  $l$  の算出方法については後述する。 $M_{\text{SiO}_2}$  ( $\text{g}/\text{mol}$ ) はシリカ 1 モルの質量である。

式(5.3)および式(5.4)に従う繊維の酸化によって 1 モルのシリカを生成するのに必要な酸素のモル数はそれぞれ 1.465 モルおよび 2.13 モルである。従って、ポア壁の側面において単位時間、単位長さ当たりに消費される酸素モル数は式(5.23)で表される。

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{SiO}_2} l'}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{B_f \cdot \left(\frac{C(x)}{C^*}\right)^{p_f}}{y(x)} \quad (5.22)$$

ここで、式(5.3)の場合は  $\gamma=1.465$  で、式(5.4)の場合は  $\gamma=2.13$  である。

遊離炭素層についてはポア壁両面で繊維の酸化が起こり、界面炭素層については片面はマトリックスの  $\text{SiO}_2$  なので酸化は生じないために、側面のみで繊維の酸化が生じる。従って、 $R_0$  は遊離炭素層については式(5.23)で界面炭素層については式(5.24)で表される。

$$R_0 = \gamma \cdot \frac{\rho_{\text{SiO}_2} l'}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{B_f \cdot \left(\frac{C(x)}{C^*}\right)^{p_f}}{y(x)} \quad (5.23)$$

$$R_0 = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{SiO}_2} l''}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{B_f \cdot \left(\frac{C(x)}{C^*}\right)^{p_f}}{y(x)} \quad (5.24)$$



式(5.18)と式(5.19)および式(5.23)を式(5.16)に代入することによって、遊離炭素層については式(5.25)が、界面炭素層については式(5.26)が得られる。

$$\frac{d}{dx} \left[ -\frac{D_e w(x)}{1 + X_O(x)} \frac{dC(x)}{dx} \right] + \gamma \cdot \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \cdot \frac{B_f \cdot \left( \frac{C(x)}{C^*} \right)^{p_f}}{y(x)} = 0 \quad (5.25)$$

$$\frac{d}{dx} \left[ -\frac{D_e w'(x)}{1 + X_O(x)} \frac{dC(x)}{dx} \right] + \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \cdot \frac{B_f \cdot \left( \frac{C(x)}{C^*} \right)^{p_f}}{y(x)} = 0 \quad (5.26)$$

ここで、 $X_O(x)$ は式(5.3)の場合には  $C(x)/C_0$ 、式(5.4)の場合は 0 である。さらに  $w(x)$ は位置  $x$  におけるポアの幅である。式(5.25)および式(5.26)を解くことによって  $x$  軸に沿った酸素濃度分布を求めることが可能となる。

式(5.25)および式(5.26)における境界条件は式(5.27)および式(5.28)で与えられる。すなわち、ポア底部における酸素モル流速は炭素層の酸化によって消費されるモル流速に等しい。

$$C(x) = C_e \quad \text{at } x = 0 \quad (5.27)$$

$$-\frac{D_e}{1 + X_O(x)} \frac{dC(x)}{dx} = kC(x) \quad \text{at } x = L \quad (5.28)$$

ここで  $C_e$  (mol/m<sup>3</sup>)は雰囲気酸素濃度、 $L$  (m)はポア底部の  $x$  座標である。

### 5.2.5 ポア内部の酸化による質量変化

式(5.28)より単位時間、単位面積当たりにポア底部で酸化される炭素のモル数は式(5.29)で与えられる。

$$-\frac{D_e(L)}{1 + X_O(L)} \left( \frac{dC(x)}{dx} \right)_L \cdot n \quad (5.29)$$

従って、 $dt$  の間に  $dl(L)$  だけ炭素層の酸化が進行したとすると式(5.30)が成立する。

$$\frac{dl(L)}{dt} = \frac{-nM_i}{\rho_i} \cdot \frac{D_e(L)}{1 + X_O(L)} \left( \frac{dC(x)}{dx} \right)_L \quad (5.30)$$

ここで  $\rho_i$  (g/m<sup>3</sup>)は炭素層の密度、 $M_i$  (g/mol)は炭素 1 モルの質量である。

境界条件は式(5.27)および式(5.28)で与えられるので、式(5.30)を解くことによって、

遊離炭素層と界面炭素層それぞれの酸化進行量  $L$  および  $L'$  を求めることができる。よ

$\Delta m_i = -2\rho_i S_i L$  　　つて、遊離炭素層と界面炭素層の酸化による質量変化量  $\Delta m_i$  および  $\Delta m_i'$  は式(5.31)と式(5.32)で与えられる。

$$(5.31)$$

$$\Delta m_i' = -2\rho_i S_i' L' \quad (5.32)$$

ここで  $S_i(\text{m}^2)$  と  $S_i'(\text{m}^2)$  は初期炭素層の断面積であり、界面炭素層については既知である。遊離炭素層の断面積は実験的に得られた遊離炭素層と界面炭素層を含む質量分率である約8%から界面炭素層の質量分率を差し引いて計算した。また、式(5.31)および式(5.32)右辺について2倍したのは試験片の両端部で炭素層の酸化が進行するからである。

さらに遊離炭素層および界面炭素層のポア内部における繊維の酸化による質量変化量は  $\Delta m_i$  および  $\Delta m_i'$  は式(5.33)と式(5.34)で与えられる。

$$\Delta m_f = \frac{4\Delta M_f l'}{V_{\text{SiO}_2}} \int_0^l y(x) dx \quad (5.33)$$

$$\Delta m_f' = \frac{2\Delta M_f l''}{V_{\text{SiO}_2}} \int_0^{l'} y(x) dx \quad (5.34)$$

ここで、 $l'(\text{m})$  と  $l''(\text{m})$  は遊離炭素層および界面炭素層の長さの総和であり、それぞれ式(5.35)および式(5.36)で与えられる。

$$l' = \frac{S_i}{w} \quad (5.35)$$

$$l'' = 2\pi r \cdot \frac{w_f t_f}{4r^2} = \frac{\pi w_f t_f}{2r} \quad (5.36)$$

以上より遊離炭素層および界面炭素層それぞれについてポア内部の酸化による質量変化量を求めることが可能になったので、チラノヘックス全体の質量変化量は材料表面の酸化による質量変化量である式(5.13)、ポア内部の酸化による質量変化量である式(5.31)、式(5.32)、式(5.35)および式(5.36)の総和で表すことができる。

## 5.2.6 拡散係数の算出

拡散係数には自己拡散係数と相互拡散係数などがあるが、工学的に重要なのは相互拡散係数である。気体の拡散係数は、温度の上昇に伴って増加し、圧力に対しては、ほぼ反比例する。拡散は2種類以上の物質が関係して起こる現象であるから、拡散係数もその組み合わせの一つ一つに対して異なった値をとる。拡散係数については、これまでの実測値も少なく、信頼度の低いものがほとんどである。比較的低圧での気体の拡散係数としては、粘性係数のデータなどに基づいて、理論的に推算した値の方が用いられることが多い。拡散係数の理論的導出は式(5.37)の Chapman-Enskog の式[11]で計算することができる。

$$D_{AB} = 5.9529 \times 10^{-24} \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB} \Omega_{D,AB}} \quad (5.37)$$

ここで、 $D_{AB}(\text{m}^2/\text{s})$ は分子Aと分子Bの混合気体の相互拡散係数、 $P(\text{Pa})$ は雰囲気全圧、 $T(\text{K})$ は温度、 $M(\text{kg/mol})$ は分子量、 $\sigma_{AB}(\text{m})$ は衝突直径、 $\Omega_{D,AB}$ は衝突確率を表す無次元数であり、分子間のポテンシャル関数すなわち、衝突積分の値を知れば、計算することができる。具体的な $\sigma_{AB}$  および $\Omega_{D,AB}$ の計算方法を以下に示す。Lennard-Jones パラメーター $\sigma_{AB}$  と $\epsilon_{AB}$ については式(5.38)および式(5.39)が成立する。

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (5.38)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (5.39)$$

各気体における Lennard-Jones パラメーターを調べ、式(5.39)に代入し  $kT/\epsilon_{AB}$  を求め、得られた  $kT/\epsilon_{AB}$  に対応する  $\Omega_{D,AB}$  を調べる[12]。得られた $\sigma_{AB}$  および $\Omega_{D,AB}$ を式(5.37)に代入することによって相互拡散係数を算出することができる。

相互拡散においては、分子同士の衝突が本質的な役割を果たす。一方、分子同士の衝突が無視できるような流れも存在する。つまり、容器の大きさよりも分子の平均自由行程の方が長い時には、分子は他の分子と衝突するより高い頻度で器壁に衝突する。そこでランダムな方向に散乱されるため、平均的に個数密度の高い高圧側から低圧側へと流れていく。このような流れを Knudsen 拡散と呼ぶ。ここで、分子が固体面に衝突した時、光の反射のように入射角と反射角とが等しくならず、ランダムな方向に散乱されるのは以下の原因が考えられる。一つには分子は衝突した際に、例えば短い時間であっても吸着し、衝突前の運動方向を失ってから脱離するからである。もう一つの原因として、分子オーダーで考えると固体の表面は凸凹だからである。幅  $w(\text{m})$

のポア内における Knudsen 拡散係数は式(5.40)で与えられる。

$$D_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} w \quad (5.40)$$

ここで、 $M(g)$ は分子の質量である。

前節で用いた有効拡散係数  $D_e$  は相互拡散係数および Knudsen 拡散係数を用いて、式(5.41)で与えられる。

$$D_e^{-1} = D_M^{-1} + D_K^{-1} \quad (5.41)$$

本研究において対象としているポアの幅は 10–30nm 程度であり、また温度領域は 773–1773K である。この条件における相互拡散係数および Knudsen 拡散係数をそれぞれ算出し、有効拡散係数へ及ぼす影響について調べた結果を以下に示す。

図 5.5 に空気/CO と空気/CO<sub>2</sub> 間の相互拡散係数の温度依存性を示す。式(5.37)から相互拡散係数は温度の 1.5 乗に比例するため、比較的大きな温度依存性を示した。さらに反応ガスの違いによる影響が温度の上昇とともに大きくなった。図 5.6 に Knudsen 拡散係数のポア幅および温度依存性を示す。式(5.40)より温度の 0.5 乗に比例するために、相互拡散係数に比較して温度依存性は小さい。むしろポアの幅の与える影響が大きいことがわかる。さらに図 5.7 に式(5.41)より計算した空気中における有効拡散係数の温度依存性およびポア幅依存性を示す。図 5.7 より相互拡散係数の値はほぼ Knudsen 拡散係数の値に等しく、本研究においては Knudsen 拡散が支配的であることがわかる。さらに Knudsen 拡散係数は生成反応ガスに依存しないため、CO あるいは CO<sub>2</sub> のいずれであっても差異はほとんど見られないことがわかる。

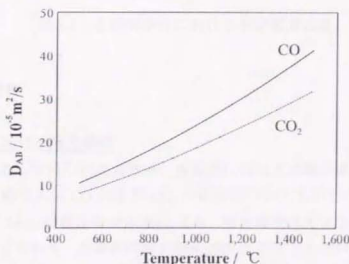


図 5.5 相互拡散係数の温度依存性

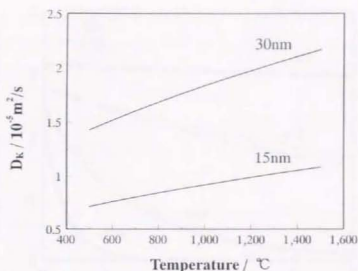


図 5.6 Knudsen 拡散係数のポア幅、温度依存性

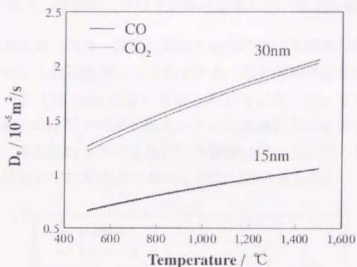


図 5.7 本研究条件における有効拡散係数

### 5.3 結果および考察

#### 5.3.1 ポア底部における酸素濃度

図 5.8 に解析によって得られた大気中、各温度における遊離炭素層のポア底部における酸素濃度を反応ガスが CO および CO<sub>2</sub> の場合についてそれぞれ示す。773K では表面からの距離が 5mm(試験片中央)に達しても、酸素濃度は大気中のそれとほとんど変わらなかった。すなわち、遊離炭素層の酸化速度が非常に小さいため消費する酸素量が少なく、ポア内は常に十分な酸素で満たされている状態である。これは遊離炭素層の酸化速度が反応速度に律速されていることを意味している。温度の上昇に従って



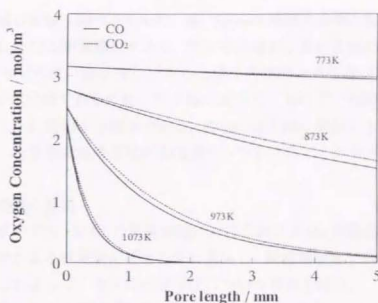


図 5.8 大気中、各温度における遊離炭素層のポア底部の酸素濃度

炭素層の酸化速度が大きくなり、遊離炭素層界面部における酸素の消費量が增大する。酸素の消費量に比較して供給量が小さくなるため、ポア底部の酸素濃度は低下していき、1073K ではポア長さ約 2mm においてほとんど 0 になった。すなわち、温度の上昇、酸化時間の経過と共にポア内部へ侵入してくる酸素分子の拡散律速へと移行することを示している。また反応ガスの差異による影響はほとんど見られなかった。そのため、以後の解析においては反応ガスが  $\text{CO}_2$  のみであるとした。

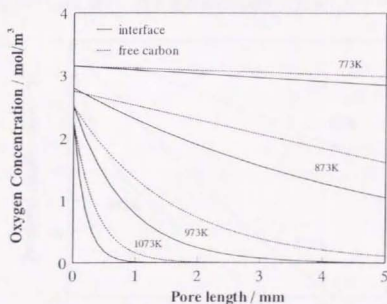


図 5.9 ポア底部の酸素濃度に及ぼす界面層の厚さの影響

図 5.9 にポア幅の影響を調べるために、幅 30nm の遊離炭素層と幅 15nm の界面炭素層のポア底部における酸素濃度を示す。すべての温度において幅の大きい遊離炭素層の酸素濃度の方が大きい値を示し、さらにポアの進展と共に差は増大した。これは Knudsen 拡散が支配的であるため、ポア幅の減少とともにポア内部に拡散する酸素量が少なくなることによる減少である。さらにポア幅の増加とともに炭素層の酸化速度は増加し、反応律速温度領域が高温側にシフトすることが分かる。

### 5.3.2 熱重量曲線の算出

本節では大気中 773~973K の低温領域における材料表面、遊離炭素層およびポア内部の繊維の酸化による質量変化をそれぞれ算出し、熱重量測定で得られた熱重量曲線と比較することによって、モデルの妥当性について検討を行う。

材料表面の酸化による質量増加量を式(5.14)によって求めたところ、973K 100 時間に渡る酸化処理を行った場合でも約 0.0035% の質量増加しか起こらなかった。従って、表面酸化による影響は無視することができる。

次に遊離炭素層と界面炭素層による寄与であるが、界面炭素層の質量分率は約 0.5% であり遊離炭素層の質量分率約 7.5% に比較して非常に小さい。そこで熱重量曲線の算出の際には、8% すべてが遊離炭素層であるとした。界面炭素層については後述のポア長さの評価の際に詳細に検討を行う。図 5.10 に式(5.31)より求めた遊離炭素層の酸化による熱重量曲線を示す。773K においては反応律速を示唆する直線的な質量減少が生じた。温度の上昇に従い、熱重量曲線は曲線的な形状になり時間とともに酸化速

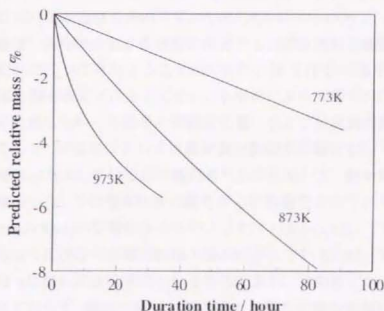


図 5.10 遊離炭素層の酸化による質量減少

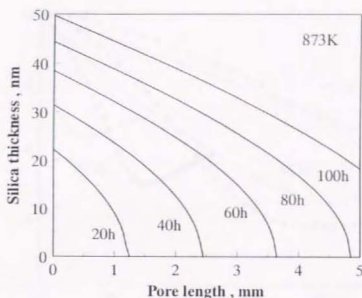


図 5.11 873K におけるポア壁の酸化被膜成長過程

度は減少した。これは反応律速から拡散律速への移行およびポア壁の酸化による酸素供給量低下の両方の寄与によるものである。

図 5.11 に 873K についてポア壁一側面に形成される酸化被膜の成長過程を示す。時間の経過とともにポアが進展するが、同時に酸化被膜の形成によってポアの幅が狭くなっていく過程が確認することができる。873K においては遊離炭素層がすべて酸化された後(ポア長さ 5mm に対応する)も、ポア開口部は閉塞せず酸化被膜の成長による質量増分の寄与のみが起こることがわかる。酸化被膜の形成による質量増加量は図 5.11 の各時間における断面積を求め、式(5.33)に代入して求めた。

以上より各温度、各時間における遊離炭素層およびポア内部の繊維の酸化による質量変化をそれぞれについて導出することができた。図 5.12 に大気中 773~973K における熱重量曲線の測定値をプロットで示し、本解析によって得られた解析解を実線で示す。いずれの温度においても両者の質量変化量、および熱重量曲線の挙動はよい一致を示した。ここで、測定値においては熱重量試験初期段階において時間の経過とともに質量減少速度が増加しているのが確認されるのに対して、解析解においては逆に時間とともに減少した。この現象は他の研究者らにも報告されている挙動でいわゆる Active Surface Area (ASA)の影響によるものとされている[6,7,13]。すなわち、炭素層内には点欠陥やらせん転位などの構造的な欠陥が存在しているため、欠陥部が優先的に酸化され、不均一に酸化が進行するというものである。本解析においては ASA の効果を考慮に入れておらず、酸化は均一に起こるとしたため酸化初期においてはこのような食い違いが見られた。しかしながら、酸化初期を除くと両者の酸化速度はほぼ等

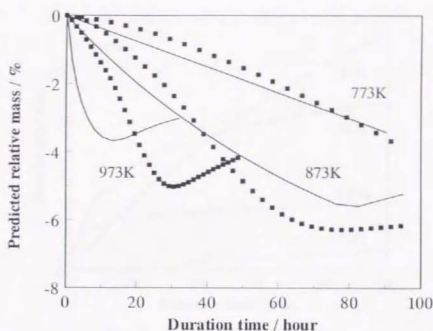


図 5.12 チラノヘックスの大気中における熱重量測定  
の解析解と測定値の比較

しく多くの仮定を用いたにも拘らず、チラノヘックスの熱重量曲線を良好に予測したといえる。これより本解析に用いた仮定および解析方法は妥当なものであるといえる。

### 5.3.3 酸化による損傷領域の数値シミュレーション

本研究によってチラノヘックスは酸化雰囲気において遊離炭素層と界面炭素層の酸化が生じ、ポアの形成さらにシリカによる充填といった一連の酸化過程が生じることが明らかになった。ここで、遊離炭素の酸化によって繊維の熱分解反応が促進され、さらに繊維がポーラスになるため、繊維強度の大幅な低下をもたらすことは容易に想像がつく。しかし、第7章で詳細に述べるがチラノヘックスの力学特性の劣化は主に界面炭素層の酸化によって引き起こされる。さらにチラノヘックスに限らず界面炭素層を有するSiC系CMCにおいても界面層の酸化が材料の脆性破壊につながる要因であると指摘されている。そのため、本節では界面炭素層が酸化により消失される領域(繊維断面ポア×長さ)を損傷領域と定義し、損傷領域の進展に及ぼす因子について数値シミュレーションによる定量評価を行う。

図 5.13 にチラノヘックスにおける大気中の損傷領域の温度依存性を示す。酸化初期においては温度の上昇に従ってポアの進展速度は大きくなる。しかし、時間の経過とともに逆転現象が生じる。773K および 873K といった反応律速域においてはポア進展速度は遅いものの長時間に渡って進展する。しかし高温になるに従い、ポア壁の酸化

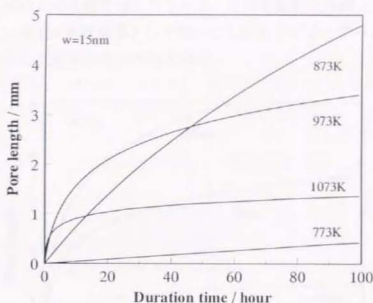


図 5.13 損傷領域の温度依存性

被膜の影響が大きくなることから、ポア進展速度は激減する。これより高温よりもむしろ低温の方が損傷領域の形成、拡大が起りやすいことを表している。この結果は第4章における熱重量測定の結果と非常によく一致している。

次に図 5.14 に大気中 1073K において界面炭素層の厚さが損傷領域に及ぼす影響を示す。界面炭素層が厚くなるにつれて損傷領域の速度および大きさともに増加した。ここで、ポア開口部の閉塞時間は式(5.9)で示したように幅の2乗に比例し、さらに有効拡散係数はポア幅の天昇と共に低下する。チラノヘックスの界面炭素層の厚さは10~20nmであり、他のCVDコーティングによって界面層を形成させた他のSiC系CMCに比較して非常に優位であることを定量的に実証した。

さらに酸素分圧の影響について計算した結果を図 5.15 に示す。ここで、界面炭素層の厚さはチラノヘックスのその平均値である15nmであり、酸化温度は1073Kである。酸素分圧の増加に伴い、特に大気中から純酸素雰囲気中にかけて損傷領域は著しく増加した。また酸素分圧の低下によって損傷領域の進展は抑制されるが、第4章で述べたように、酸素分圧が低すぎると保護酸化から活性酸化に移行するので注意を要する。しかし、宇宙・航空分野等の低酸素分圧下における適用を考えた場合には界面炭素層の酸化抑制にとって優位に働くことを定量的に示した。

以上のように酸化雰囲気中におけるSiC系CMCの使用を考えた場合、最適な材料プロセス条件とは可能な限り層厚を薄くし、同時に高剛化・高強度化が達成されるようにすることが最も効果的であるといえる。この条件を満たすものとして、チラノヘックスやSiC系ガラスなどのように材料作製の際にSiC繊維の遊離炭素を界面層とし



て析出させる方法はこの条件を満たしている。更なる耐酸化性向上化のためには、耐酸化性に優れているBNを界面層として均一にしかもナノオーダーレベルの厚さで形成させるコーティング記述の向上が望まれる。

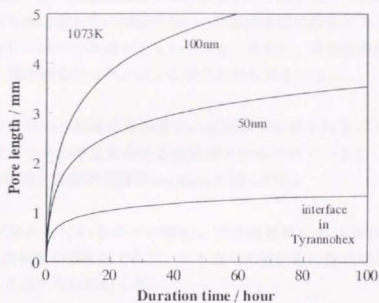


図 5.14 損傷領域の界面炭素層厚依存性

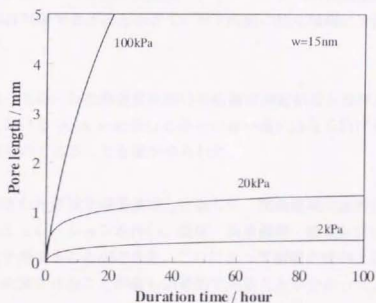


図 5.15 損傷領域の酸素分圧依存性

## 5.4 結論

新たに構築したチラノヘックスの酸化機構モデルに基づいて、遊離炭素およびポア壁の酸化速度解析を行い熱重量曲線の導出を試みた。測定値との比較によって解析モデルおよび解析手法の妥当性の評価を行い、界面炭素層の酸化が生じている損傷領域について各種条件における数値シミュレーションを行い、界面炭素層の酸化に及ぼす因子について定量評価を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) 高温大気中における遊離炭素の酸化に起因して形成されるポアの閉塞時間を基に遊離炭素が一定の厚さを有する炭素層で形成されているとしてモデル化を行った。その結果、遊離炭素層厚  $w=30\text{nm}$  が得られた。
- (2) 本研究の対象としているポアの幅および温度領域における有効拡散係数には Knudsen 拡散係数が支配的であり、また有効拡散係数に生成ガスの違いによる差異はほとんど認められなかった。
- (3) 酸化速度解析によって表面酸化、遊離炭素層およびポア壁の酸化による質量変化量をそれぞれについて導出した結果、チラノヘックスの熱重量曲線に及ぼす表面酸化の寄与は無視できるほど小さく、ポア内部の酸化機構に支配されていることがわかった。
- (4) 本解析によって得られた熱重量曲線の解析解は測定結果と良好な一致を示した。酸化初期における ASA の効果など多少の食い違いは見られたものの、本解析手法が妥当なものであることを確かめられた。
- (5) ポアの形成された領域を損傷領域と定義して、損傷領域の進展に及ぼす因子について数値シミュレーションを行い、温度、炭素層厚、酸素分圧による損傷領域の進展過程を予測することができた。これによって耐酸化性向上にとって界面炭素層の厚さを低減させることが最も効果的であることが分かった。

## 第5章 参考文献

- [1] J. Bernstein, T. B. Koger, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 2086.
- [2] X. Li, M. Rigaud, S. Palco, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), 965.
- [3] A. J. Echel, J. D. Cawley, T. A. Parthasarathy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), 972.
- [4] L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thebault, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 459.
- [5] C. F. Windisch Jr., C. H. Henager Jr., G. D. Springer, R. H. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997), 569.
- [6] M. Huger, D. Fargeot, C. Gault, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 2554.
- [7] L. Filipuzzi, R. Naslain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 467.
- [8] F. Lamouroux, R. Naslain, J. -M. Jouin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 2058.
- [9] Ishikawa, unpublished work.
- [10] Y. Xu, A. Zangvil, J. Lipowitz, J. A. Rabe, G. A. Zank, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), 3034.
- [11] S. Chapman, T. G. Cowling, *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Second Edition, Cambridge University Press (1951), Chap. 10 and 14.
- [12] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, (1965), p.746.
- [13] H. Marsh, K. Kuo, *Introduction to Carbon Science*, Butterworths, Newcastle, England, 1989.

## 第6章

---

### 表面コーティング処理による 耐酸化性の向上

## 6.1 緒言

高温酸化雰囲気中において界面層の酸化を抑制することがSiC系CMCの信頼性向上のために不可欠であり、そのために、界面層に炭素ではなくBNを適用したり[1-3]、繊維表面にC-Bコーティングを施す[4]などが挙げられる。これらの手法によって、若干の耐酸化性向上が得られているものの、実用化されるまでのレベルには至っていないのが現状である。チラノヘックスについても前章まで述べたように、高温領域においては従来のSiC系CMCに比較して非常に優れた耐酸化特性を有しているものの、低温領域においては、遊離炭素層および界面炭素層の酸化が生じることが明らかになっている。ここで、すでに宇宙・航空分野において実用化されているC/C複合材料は、本質的に耐酸化性に乏しいものの、耐酸化コーティング処理を行うことにより劇的に耐酸化性が向上することが報告されている[5,6]。しかしながら、耐酸化コーティングは一般に1273K以上の温度で施されるが、成膜後の冷却過程において、C/C複合材料と耐酸化コーティング材の間の熱膨張係数の差に起因するクラックが多数発生することが明らかになっている。チラノヘックスにおいても高温領域で酸化処理を行うと、表面酸化被膜が形成され、耐酸化コーティングの役割を果たすために、耐酸化性向上に大きく寄与する。しかし、冷却過程の際のクリストパライトの変位型転移に起因する表面クラックが発生する。従って、表面の形態は耐酸化コーティング処理を施したC/C複合材料と等しい。このような耐酸化コーティング中に存在するクラックが母材の酸化に及ぼす影響について定量評価することは、耐酸化コーティング処理工程の改善などへの指針を得ることができ、極めて重要であるといえる。

本章では耐酸化コーティング中のクラックが複合材料の酸化に及ぼす影響を調べるために、CVD-SiCコーティングを施したC/C複合材料をモデル材として用い、熱重量測定によって酸化速度を測定する。その後、酸化機構モデルに基づいて速度解析を行い、耐酸化コーティング材に存在するクラックの幅および耐酸化コーティング膜厚がC/C複合材料の酸化速度に及ぼす影響について定量評価を行う。得られた知見を基にして、チラノヘックス表面に形成される酸化被膜を耐酸化コーティング層として有効利用し、低温領域における耐酸化性向上のための指針を提案する。

## 6.2 実験方法

## 6.2.1 供試材

供試材には(株)アクロス製の一方向強化C/C複合材料を用いた。プリフォームドヤーン法によって製造されたもので、最終焼成温度は2273Kである。繊維体積率は約



50%であり、試験片サイズは $10 \times 4 \times 2$ mmである。耐酸化 SiC コーティングはCVD法によって平均 $80\mu\text{m}$ の膜厚をC/C複合材料全面に形成させた。成膜温度は約1773Kであり、室温に冷却する際の熱応力によって図6.1に示すようにコーティング層内に多数のクラックが含まれていた。ここで、クラックは繊維方向に垂直な方向のみに存在しており、繊維方向には存在していなかった。さらに、ほぼ均等な間隔で存在しており、平均クラック間隔は約 $280\mu\text{m}$ であった。クラック幅をSEM観察によって測定したところ、平均で $932\text{nm}$ であった(図6.2)。また、母材とコーティング材の酸化速度の比較を行うために、コーティング処理を施していないC/C複合材料単体も併せて用いた。チラノヘックスについては第4章と同様の試験片を用いた。

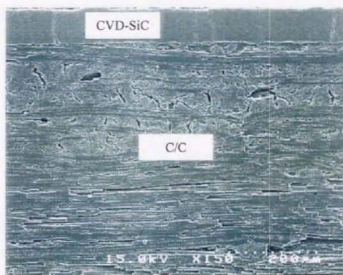


図6.1 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料の断面 SEM 写真



図6.2 CVD-SiC 中のクラックの形態

## 6.2.2 熱重量測定

熱重量測定には前述の熱重量測定装置を用いた。測定雰囲気は C/C 複合材料およびチラノヘックスともに 50ml/min の流量の酸素ガスを流通させた状態で測定を行った。C/C 複合材料については測定温度は 773~1673K の等温で行い、酸化による質量変化を連続測定した。また C/C 複合材料の酸化速度は非常に速く、昇温過程における酸化の進行が激しかったため、窒素雰囲気中で昇温を行い、所定の温度に達した時点で酸素ガスに切り替えた。チラノヘックスについては表 6.1 に示すような 5 種類の温度プログラムで測定を行った。ここで、第一段階の酸化処理後、室温まで冷却したのは、クリストバライト被膜の変位型転移に起因するクラックを導入するためであり、酸化処理時間および酸化処理温度を変化させたのは表面酸化膜厚の変化による影響を調べるためである。

No.1	RT→1773K, 20h→RT→973K, 10h
No.2	RT→1773K, 20h→973K, 10h
No.3	RT→1573K, 5h→RT→873K, 10h
No.4	RT→1573K, 10h→RT→873K, 10h
No.5	RT→1373K, 10h→RT→873K, 10h

表 6.1 チラノヘックスの測定温度プログラム

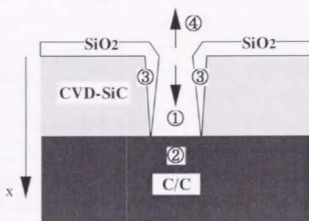
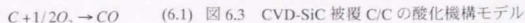
## 6.3 解析方法

## 6.3.1 解析モデル

図 6.3 に本研究で用いた CVD-SiC 被覆 C/C の酸化機構モデルを示す。すなわち以下の過程を経る酸化反応が生じるとした。

- ① コーティングクラック中を酸素分子が拡散
- ② 吸着した酸素分子によるクラック底の C/C の酸化反応
- ③ 吸着した酸素分子によるコーティングの酸化
- ④ 酸化によって生成するガスが外部へ拡散

本解析においては、主に C/C の酸化速度が酸素分子の拡散速度に律速される温度領域が対象であるため、過程②における酸化反応式は式(6.1)のみを考えた。



(6.1) 図 6.3 CVD-SiC 被覆 C/C の酸化機構モデル

用いた仮定は第5章における仮定と同様であり、さらにC/Cの酸化速度はコーティングの酸化速度に比較して非常に大きいために、材料全体の質量変化量に及ぼすコーティングの影響は無視できる。また、本解析においては酸化初期における酸化速度の定量評価が目的であるため、クラック壁の酸化も無視した。

### 6.3.2 クラック内部における酸素濃度分布

図6.3に示すように材料表面を原点として、クラック底に向けてx軸を取ると、質量保存則より式(6.2)が成り立つ。

$$S \cdot \frac{dN_o(x)}{dx} = 0 \quad (6.2)$$

ここで、 $S(\text{m}^2)$ はクラック断面積、 $N_o(x)(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ は位置xにおける酸素モル流速である。右辺がゼロであるのは、クラック壁の酸化を無視したからである。

$N_o(x)$ については第5章と同様にして、式(6.3)が成立する。

$$N_o(x) = - \frac{D_e C_0}{C(x) + C_0} \frac{dC(x)}{dx} \quad (6.3)$$

ここで、 $D_e(\text{m}^2/\text{s})$ は有効拡散係数、 $C(x)(\text{mol}/\text{m}^3)$ はxにおける酸素濃度、 $C_0(\text{mol}/\text{m}^3)$ は全気体濃度である。

式(6.3)を式(6.2)に代入すると式(6.4)が得られる。

$$S \cdot \frac{d}{dx} \left( - \frac{D_e C_0}{C(x) + C_0} \frac{dC(x)}{dx} \right) = 0 \quad (6.4)$$

さらにクラック壁での酸化を無視するので、Sおよび $D_e$ は一定なので、式(6.4)は式(6.5)のように簡略化できる。

$$\frac{d}{dx} \left( - \frac{1}{C(x) + C_0} \frac{dC(x)}{dx} \right) = 0 \quad (6.6)$$

式(6.6)における境界条件は式(6.7)および式(6.8)で与えられる。

$$C(x) = C_e \quad \text{at } x = 0 \quad (6.7)$$

$$C(x) = 0 \quad \text{at } x = L \quad (6.8)$$

ここで $C_e(\text{mol}/\text{m}^3)$ は雰囲気中の酸素濃度、 $L(\text{m})$ はコーティング厚さである。式(6.8)が成立するのは、拡散律速領域であるため、C/C表面における酸素濃度は0とおくことができるからである。

式(6.6)を解くことによって、クラック内における酸素濃度分布を計算することが可能となる。

### 6.3.3 クラック底部における炭素酸化速度

クラック底部における酸素モル流速は、単位面積、単位時間当たりの炭素酸化モル数  $n$  に等しいので、 $n$  は式(6.9)で表すことができる。

$$n = -\frac{2D_e C_0}{C(L) + C_0} \left( \frac{dC(x)}{dx} \right)_L \quad (6.9)$$

1つのクラック内部における炭素酸化速度  $k$ (g/s)と  $n$  は式(6.10)の関係があるので、 $k$  は式(6.9)と式(6.10)より式(6.11)で与えられる。

$$k = n S M_c \quad (6.10)$$

$$k = -2D_e S M_c \left( \frac{dC(x)}{dx} \right)_L \quad (6.11)$$

ここで、 $M_c$ (g/mol)は炭素 1 モルの質量である。

従って、材料表面に存在するクラック数  $N$  を表面観察によって求めることで材料全体の酸化速度  $k_c$ (g/s)を式(6.12)によって求めることができる。

$$k_c = -2D_e N S M_c \left( \frac{dC(x)}{dx} \right)_L \quad (6.12)$$

### 6.3.4 コーティングクラック幅の温度依存性

コーティング材と母材の熱膨張係数の差に起因する熱応力によって形成されるコーティングクラック幅は温度の上昇とともに狭くなり、原理上、成膜温度になると閉じてしまう。Lamoureux らはコーティングクラック幅を高温 SEM 観察によって測定し、式(6.13)のように温度に一時比例するという結果を得ている[7]。本研究においても彼らの結果を用いて、クラック幅を評価した。

$$w(T) = w_{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_H} \right) \quad (6.13)$$

ここで、 $w(T)$ (m)は温度  $T$  におけるクラック幅、 $w_{RT}$ (m)は室温におけるクラック幅、 $T_H$ (K)は成膜温度である。

すなわち、温度  $T$  におけるクラック断面積  $S$  は式(6.14)で表すことができる。

$$S = 2w(T)(w+t) \quad (6.14)$$

ここで、 $w(m)$ は試験片の幅、 $t(m)$ は試験片の厚さである。

式(6.12)および式(6.14)を用いることで、温度  $T$  における CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料の酸化速度を求めることが可能となる。

## 6.4 結果および考察

### 6.4.1 C/C 複合材料の酸化試験

図 6.4 にコーティング処理を施していない C/C 複合材料の熱重量曲線を示す。773 ~ 973K においては温度の上昇に従って、単調に酸化速度は上昇しており、また酸化速度の温度依存性は大きい。それに対して 1073K 以上においては温度の上昇による酸化速度の変化は非常に小さく、ほぼ一定の酸化速度であった。この現象は 1073K を境に C/C 複合材料の酸化速度が反応律速から拡散律速に移行することを表している。ここでいう拡散律速とは酸化初期において材料表面がすばやく酸化され、ポーラスになり、形成されるポア内の酸素の拡散速度に律速されることを意味している。

図 6.5 に酸化後の C/C 複合材料の SEM 写真を示す。図 6.5(a)に示すように繊維断面部は非常にポーラスであり、炭素繊維が針状に残留しているのが確認される。これは繊維方向よりも繊維径方向に優先的に酸化が生じることを示している。また図 6.5(b)に示すように繊維側面においても同様に酸化によって繊維径が減少しているのがわかる。また酸化温度による形態の違いは特に認められなかった。

図 6.6 に CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料の熱重量測定を行い、熱重量曲線の初期勾配より求めた酸化速度を示す。同時に比較のためにコーティング処理を施していない C/C 複合材料の酸化速度も併せて示している。これよりコーティング処理を施すことによって耐酸化性が向上しているのが確認される。特に反応律速温度域よりも拡散律速温度域においてコーティングの影響が大きく現れている。さらにコーティング材においては 1473K をピークに、それ以上の温度では温度の上昇にも拘らず、酸化速度の低下が起こった。この原因については解析結果と併せて後述する。

図 6.7 に 1573K における酸化後の CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料の側面を研磨によって削り取り、材料内部のコーティング近傍の SEM 写真を示す。図 6.7(a)に示すようにコーティングクラック直下においてはコーティングクラックを通じて拡散した酸素分子によって C/C 複合材料表面が酸化され、ほぼ円形状の断面を有するポアが形成されているのがわかる。コーティングクラック直下以外においては材料製造時に導入されたものと思われるクラックやポアが存在しているが、酸化によって形成されたポアは存在していない。これより、クラックを通じて侵入してきた酸素分子は瞬時に炭素



の酸化を引き起こすことがわかり、拡散律速であることを示唆している。さらに図 6.7(b)に示すように、繊維断面部においてはコーティングクラックが存在していないために、材料内部に酸素が侵入できず、酸化は完全に抑制されていることがわかる。

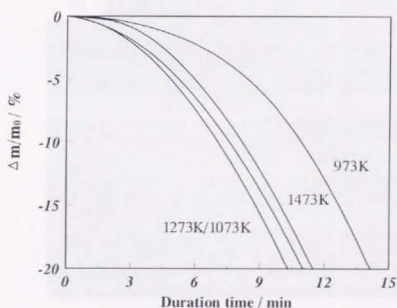
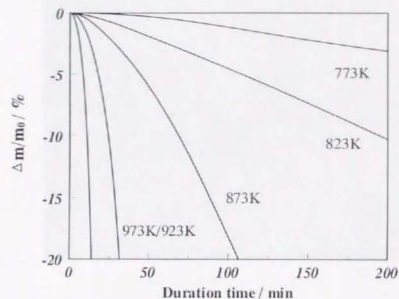


図 6.4 コーティング処理を施していない  
C/C 複合材料の熱重量曲線



図 6.5 酸化後の C/C 複合材料の表面 SEM 写真

(a) 繊維断面部、(b) 繊維側面部

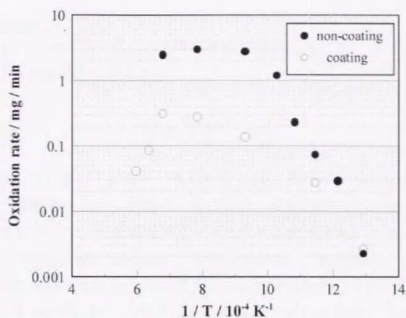


図 6.6 コーティング材および未コーティング材の各温度における酸化速度

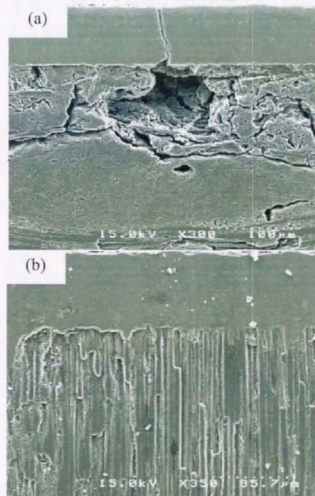


図 6.7 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料の酸化後の SEM 写真  
(a)コーティングクラック直下、(b)繊維断面部

## 6.4.2 酸化速度解析

式(6.6)について、式(6.8)と式(6.9)の境界条件を用いて解くと、クラック内の酸素濃度分布は式(6.15)で表すことができる。

$$C(x) = C_0 \left( 2^{\frac{x}{L}} - 1 \right) \quad (6.15)$$

図 6.8 に式(6.15)を用いて計算した各温度におけるクラック内の酸素濃度分布を示す。これより、酸素濃度勾配は温度の上昇に伴い、酸素濃度勾配は減少している。これは温度の上昇に伴って、酸素濃度が減少することに起因する。さらにクラック底に近づくにつれて同様に勾配が減少していくのがわかる。これは Stefan 流速の影響であり、クラック底における CO ガスの生成によって気体全体のモル数が増大することによって生じる。すなわち、炭素の酸化による生成ガスが  $\text{CO}_2$  の際には Stefan 流速の影響はなくなり、酸素濃度分布は直線で表されることになる。図 6.8 の  $x=80\mu\text{m}$ (クラック底)における酸素濃度勾配が酸素モル流速になるので、式(6.15)を式(6.12)に代入することで材料全体の酸化速度  $k_c$  は式(6.16)で表すことができる。

$$k_c = \frac{24D_e C_0 N S \log 2}{L} \quad (6.16)$$

式(6.16)において表面観察によって  $N$  は平均 35 であることが分かったので、 $D_e$  およびクラック幅より  $S$  を計算すれば、 $k_c$  の算出が可能になる。図 6.9 に相互拡散係数  $D_M$

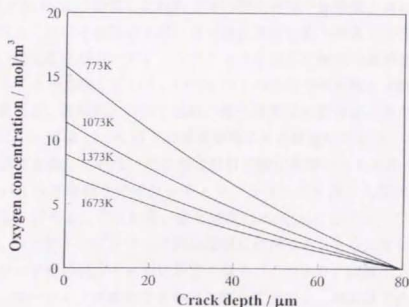


図 6.8 各温度におけるクラック内の酸素濃度分布

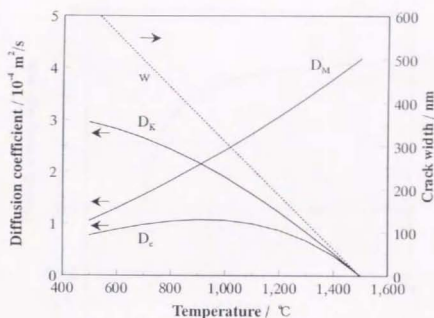


図 6.9 拡散係数とクラック幅の温度依存性

および Knudsen 拡散係数  $D_K$  をそれぞれ求め、式(5.41)より計算した有効拡散係数の温度依存性を示し、また同時にクラック幅  $w$  の温度依存性についても併せて示す。これよりクラック幅が温度の上昇に比例して減少していくに従って、Knudsen 拡散係数は低下していく。相互拡散係数については温度の上昇と共に単純に増加する。そして約 1200K を前後に Knudsen 拡散係数 < 相互拡散係数に逆転する。すなわち 1200K 以下においては相互拡散が支配的であり、1200K 以上においては、Knudsen 拡散が支配的であることを意味している。

図 6.10 に式(6.16)より計算した材料全体の酸化速度を実験値と共に示す。解析結果は、1473K 以上における温度の上昇に伴う酸化速度の低下現象を非常に良好に表しており、材料の酸化速度がコーティングクラックを通じた酸素の拡散速度に理想的に支配されていることを意味している。1273K 以下の温度で解析値と実験値の間に大きく食い違いがあるが、本解析において材料の酸化速度は拡散律速と仮定したためである。実際の材料においては 1273K 以下の温度領域は反応律速域であることが、図 6.6 のコーティング処理を施していない C/C 複合材料の酸化速度からも分かる。以上より拡散律速域においては本解析手法でコーティングクラックを通じる酸化速度の定量評価が可能であると言える。すなわち、酸化速度は式(6.16)に示すようにコーティング厚に反比例し、コーティングクラック開口面積に比例する。さらに有効拡散係数はコーティングクラック幅の減少とともに小さくなる。これより、耐酸化コーティングの最適条件とは、コーティング厚をできる限り厚くすること、およびできる限り低い温度で成膜工程を行い、熱応力によるコーティングクラックの発生を抑制することである。



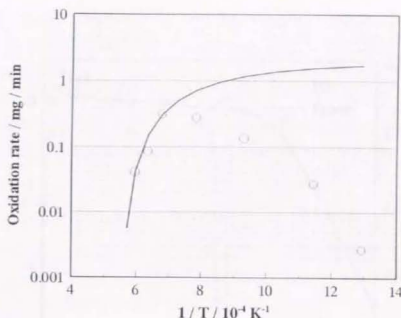


図 6.10 酸化速度の解析解と実験値との比較

といえる。コーティング材の組成としては、母材との密着性が良好であるのももちろんのこと、母材との熱膨張係数の差ができる限り小さいものが好ましい。比較的低温の反応律速域においても、コーティングの存在によって外気に曝される材料表面積が減るために、耐酸化性向上が得られる。よって、コーティング付与による耐酸化性の向上はあらゆる温度領域において期待できるものと結論付けられる。

#### 6.4.3 酸化被膜付与による耐酸化性の向上

前節でコーティングクラックが母材の耐酸化性に及ぼす影響について定量評価を行った。本節では前節で得られた知見を利用して、チラノヘックスの表面酸化被膜を各種条件で形成させることで、低温領域における耐酸化性の向上を試みる。さらにコーティングクラックの発生を抑制させる酸化処理方法の提言および実証を行う。

図 6.11 に表 6.1 における温度プログラム No.1 と No.2 の一連の熱処理を行った際の熱重量曲線を示す。図 6.11(a) に示すように、1773K で 10 時間酸化処理後、室温に一旦冷却し、再度 973K に加熱した際には、遊離炭素の酸化に起因する質量減少が確認された。1773K における加熱の際の質量減少は第 4 章で述べたように、繊維の熱分解反応に起因するものであると考えられる。遊離炭素の酸化速度は、酸化被膜が存在していないものと比較すると小さくなっており(図 4.3)、若干の耐酸化性向上が得られているものの、その効果は小さい。しかし、図 6.11(b) に示すように 1773K で酸化被膜形成後、室温への冷却過程を省いて、973K まで冷却後、等温保持した際には、質量減少は全く生じなかった。すなわち、酸化被膜が耐酸化コーティング層として非常

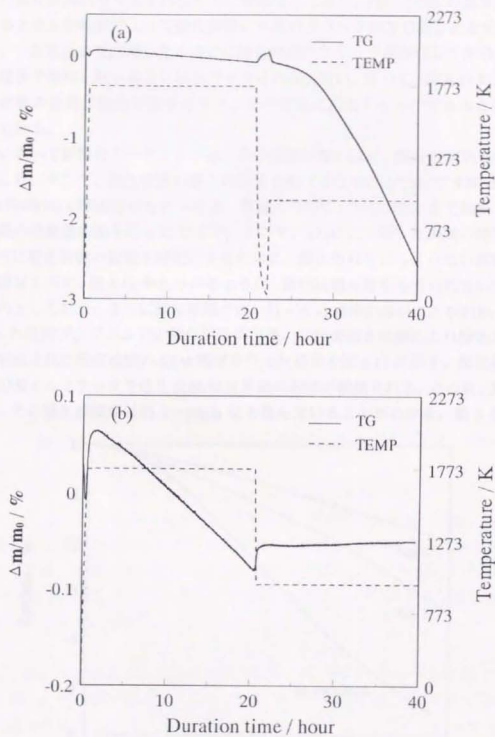


図 6.11 酸化被膜が耐酸化性に及ぼす影響 (a) No.1 (b) No.2

に有効に寄与する結果が得られた。ここで、第3章および第4章において1773Kで形成された酸化被膜はクリストバライトに結晶化しており、473～543Kの温度領域まで冷却すると変位型転移によって酸化被膜に多数のクラックが生じることを示した。すなわち、一旦室温まで冷却したものには酸化被膜にクラックが存在しており、変位型転移温度まで冷却しない場合にはクラックは存在しない。従って、図6.11に見られた熱重量曲線の差異は酸化被膜中のクラックの有無に起因するものであると考えるのが妥当である。

前節において耐酸化コーティングは、その膜厚が厚いほど、酸化抑制効果が高いことを示した。そこで、酸化被膜の厚さの効果を調べるために1573Kで5時間(No.3)および10時間(No.4)酸化処理を行った後、室温に冷却し、再び873Kまで加熱、等温保持した際の熱重量曲線を図6.12に示す。ここで、873Kに到達した瞬間の時間を0とし、さらに酸化被膜の影響を鮮明にするために、酸化処理を行っていない試験片についても併せて示す。図6.12から分かるように、酸化被膜を有するものについては耐酸化性が向上しており、さらに酸化被膜が厚いほどその効果が高いことがわかる。さらにNo.4の温度プログラムでの酸化試験終了後、材料表面を研磨により除去し、材料表面に形成された酸化被膜のSEM観察を行った結果を図6.13に示す。酸化被膜には転移に起因するクラックや酸化被膜/母材界面の剥離が観察される。さらに、驚くべきことに、その酸化被膜厚は約5～10 $\mu\text{m}$ にも及んでいることがわかる。第3章で求め

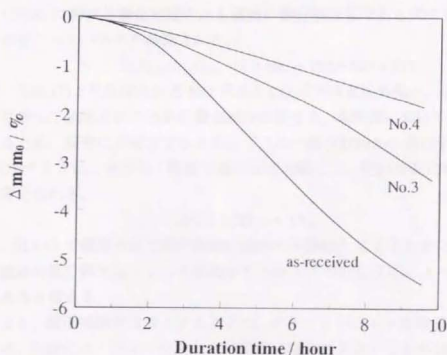


図 6.12 酸化被膜厚が耐酸化性に及ぼす影響

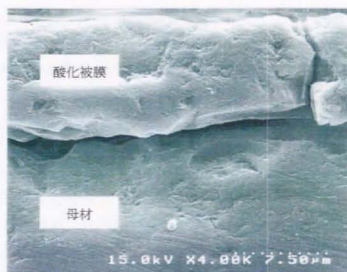
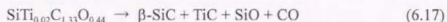


図 6.13 No.4 後の酸化被膜の SEM 写真

た酸化速度定数から計算すると、この条件では約  $1.3\mu\text{m}$  程度の酸化被膜が形成されていることになり、実際の膜厚よりも著しく過小評価する結果となった。この酸化被膜が繊維の保護酸化のみによって形成されたものであると仮定すると繊維の酸化速度定数は  $42000 \sim 170000 (\text{nm}^2/\text{min})$  となり、実験値の約 14~57 倍にも至り、さらに他に報告されている SiC 系繊維の酸化速度定数とも大きくかけ離れた値である。従って、この酸化被膜は繊維の保護酸化によって形成されたものでないと考えるのが妥当である。1573K における酸化処理中にも繊維の熱分解反応である式(6.17)に起因する質量減少が起こっているのが確認された。



ここで、式(6.17)より生成される SiO ガスと CO ガスが直接外気へ、あるいは酸化被膜中を拡散して放出されるために質量減少が起きる。本研究においては純酸素雰囲気中であるため、非常に不安定である SiO ガスの一部が材料から放出する過程で、式(6.18)に示すように、すばやく酸素と酸化反応を起こし、材料表面に堆積することが十分に考えられる。



従って、図 6.13 で観察された酸化被膜は繊維の保護酸化によるものに加えて、その大部分は繊維の熱分解反応によって生成する SiO ガスの酸化反応によって形成されたものであると言える。

以上より、酸化被膜を形成させることで、クリストバライト変態温度まで冷却しない限りは、耐酸化コーティングとしての効果は極めて大きいことが分かった。しかし、実用環境下においては、常に高温で保持し続けるは現実的でない。ここで、クラックの発生要因はクリストバライトの転移によるものなので、クラックの発生を抑制する

には、酸化被膜をアモルファス状態で形成させればよいと考えた。そこで、酸化被膜がアモルファス状態で形成される 1373K で酸化処理後、室温まで冷却し、再び 873K で保持した際(No.5)の熱重量曲線を図 6.14 に示す。873K へ到達後初期においては温度上昇によるドリフト効果の開放によるものと思われる質量減少が起こっているが、もしこれが遊離炭素の酸化による質量減少であったと仮定しても、質量減少に相当する質量変化率は約 0.007%未満と無視できる程小さく、さらに約 6 時間後には質量減少は完全に止まった。また図 6.15 に酸化試験後の表面 SEM 写真を示すように、表面にはほとんどクラックは存在しておらず、X 線回折の結果からも酸化被膜がアモルファスであることがわかった。この結果より、アモルファス状態の酸化被膜が耐酸化コーティングとして極めて優れていることを示すことができた。

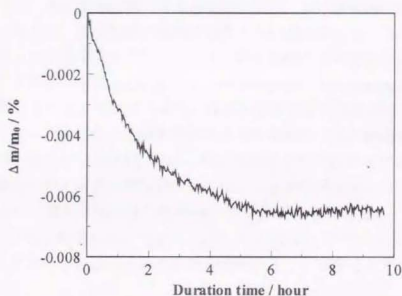


図 6.14 アモルファス酸化被膜による耐酸化性向上

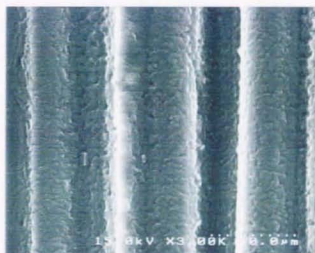


図 6.15 アモルファス酸化被膜の SEM 写真



以上の一連の結果より、SiC系CMCにおいて、酸化被膜を耐酸化コーティング材として有効利用するに際しての提言を行う。

使用目的温度が1373K以下の場合、1373K付近の温度であらかじめ酸化処理を行うことで、材料表面はアモルファス酸化被膜で覆われ、優れた耐酸化性を発揮することができる。さらに応力負荷によって酸化被膜にクラックが生じる危険性を考えて、可能な限り酸化処理を長時間行い、酸化被膜厚を厚くすることで、母材の酸化速度を低下させる。使用目的温度が1373K以上の場合には酸化被膜がクリストバライトに結晶化するのを避けられず、一旦室温まで冷却すると酸化被膜にクラックが生じる。しかし、例えばクラックが存在していても、図6.12に示すように約10 $\mu\text{m}$ 程度の酸化被膜厚であっても、母材の酸化速度を約30%に低減することが可能である。

いずれにせよ、酸化被膜を厚くする必要があるが、SiC系繊維は耐熱性、耐酸化性に優れているために、酸化被膜の形成には膨大な時間がかかる。これに対してSiC系繊維の熱分解反応を利用することによって、酸化被膜の成長速度を飛躍的に上げることができることを明らかにした。しかし、熱分解反応によって繊維強度が劇的に低下することが報告されている[8]ことから、以下の手法が有効であると考えた。材料に傾斜機能を持たせ、表面近傍には酸化被膜形成用の耐熱性の低い繊維を用い、内部は高性能繊維を用いるといった手法である。酸化被膜は材料を酸化させるだけで形成されるため、多層コーティング処理などのようにコストや時間がかかり、また工程が非常に煩雑であるのに比較して、十分に価値ある手法であると考えている。今後酸化被膜を1373K以上の高温で耐酸化コーティングとしての利用を試みるためには、酸化被膜のクリストバライトへの結晶化を防ぐ手法を解明することが不可欠である。

## 6.5 結論

耐酸化コーティング材が CMC の酸化特性に及ぼす影響を明らかにするために、CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料をモデル材として用い、熱重量測定を行って、酸化速度を測定した。さらに速度解析を行い、耐酸化コーティング内のクラックの形態が C/C 複合材料の酸化速度に及ぼす影響を定量評価した。また、チラノヘックス表面に形成される酸化被膜を耐酸化コーティング層として有効利用することを試みた。以下に得られた知見を示す。

- (1) C/C 複合材料の酸化速度は 1073K までは反応律速域であり、温度の上昇とともに増加したが、それ以上の温度では拡散律速域であり、温度依存はほとんどなかった。
- (2) CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料のコーティング内には熱膨張係数の差に起因するクラックが繊維方向に垂直な方向にのみ、約 280 $\mu$ m と均等な間隔で存在していた。
- (3) CVD-SiC 被覆 C/C 複合材料の酸化速度は未コーティング材に比較して小さく、さらに 1473K 以上では温度の上昇とともに酸化速度は低下した。さらに酸化後の SEM 観察によって、拡散律速温度領域ではコーティングクラック直下近傍のみが酸化により消失していた。
- (4) 拡散律速条件の酸化機構モデルに基づいて、酸化速度解析を行い、コーティングクラックの厚さと幅が母材の酸化速度に及ぼす影響を定量評価することができた。さらに耐酸化コーティングの最適条件を提言した。
- (5) チラノヘックスに表面酸化被膜を形成させることで、低温領域における遊離炭素の酸化を低減、さらには完全に抑制することができた。耐酸化コーティングとしての酸化被膜はクリストバライトよりも、アモルファス状態で形成させる方が効果が高いことを明らかにした。
- (6) 熱分解反応による SiO<sub>2</sub> ガスの酸化によって、酸化被膜の成長速度が劇的に増加することを明らかにした。さらにこの現象を有効利用して、耐酸化コーティングとしての酸化被膜の形成方法を提言を行うと同時に、酸化被膜が耐酸化性向上に非常に有効であることを示した。

## 第6章 参考文献

- [1] R. N. Singh, M. K. Brun, *Adv. Ceram. Mater.*, 3 (1988), 235.
- [2] R. Naslain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 2482.
- [3] T. L. Jessen, B. A. Bender, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15 (1994), 311.
- [4] T. E. Steyer, F. W. Zok, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 2140.
- [5] J. R. Strife, J. E. Sheehan, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 (1988), 369.
- [6] 青木卓哉, 八田博志, 向後保雄, 福田博, 後藤恭博, *日本金属学会誌*, 62 (1998), 404.
- [7] F. Lamouroux, G. Camus, J. Thegault, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 2049.
- [8] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103 (1995), 557.

## 第7章

---

### Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス の高温力学特性

## 7.1 緒言

SiC 系 CMC における破壊過程は主にマトリックス割れ、界面剥離、繊維破断の 3 つに分類され、主要な高靱化機構としては、ブリッジング機構およびブルアウト機構が挙げられる。これら高靱化機構の発現のためには、界面剥離の発生および進展が不可欠であり、容易に界面剥離が生じるように脆弱な界面層を形成させるなどの材料設計が行われている。しかしながら、高温酸化雰囲気中においては、界面層が酸化によって消失したり、あるいは繊維やマトリックスの酸化によって生成する酸化物層に置換されたりすると、脆性的な“pest”破壊が起きることが報告されている[1-4]。高温用構造材料として、このように界面層の酸化が起こることは致命的であり、信頼性の大幅な低下の要因となっている。にも拘わらず、界面層の酸化の影響を考慮に入れた力学特性の評価を行った例はほとんどないのが現状である。この原因としては未だに十分な酸化機構の把握が行われていないのに加えて、酸化が材料内部で不均一に進行するため、その力学特性は非常に複雑なものになるからである。また高温酸化雰囲気中における力学試験では装置系の酸化も生じるため、治具には耐酸化性に優れたセラミックスを用いなければならず、加工性の悪さから複雑形状のものを作製するのは困難であり、コストがかかるといった問題点もある。従って、高温酸化雰囲気中においては比較的容易である引張り試験と曲げ試験のみが行われているにすぎず、界面せん断特性評価についてはほとんど報告されていない。ここで、従来から報告されている界面強度の測定法にはブルアウト法、押し込み法、突き出し法、マルチプルフラクチャー法などが挙げられる[5]。チラノヘックス内の繊維径は約  $8\mu\text{m}$  と非常に小さく、繊維体積率が約 80% と非常に高い。さらにマトリックスのマルチプルフラクチャーは発生しないので、これらの手法を用いることはできない。ここで、山田[7]は約 1mm 程度の薄い炭素繊維/Al 合金複合材料を約 1cm 程度の円柱で打ち抜いて界面強度を測定している。この打ち抜き法は比較的容易にでき、さらに高温炉内でも可能であることからチラノヘックスの界面せん断特性評価に最適な手法であると考えられる。

本章では初めに、酸化がチラノヘックスの破壊機構および強度に及ぼす影響を明らかにするために、低温および高温で酸化処理を行ったものについて、室温で四点曲げ試験を行う。さらに熱重量測定によって、酸化状態が明らかになっている条件のもとで打ち抜き試験による界面せん断特性評価を試み、界面層の酸化がこれらの力学特性値に及ぼす影響について詳細に検討を行う。



## 7.2 実験方法

### 7.2.1 酸化処理材の四点曲げ試験

供試材には一方材および直交積層材(0°/90°)チラノヘックスを用いた。試験片サイズは一方材については $40^{\circ} \times 4^{\circ} \times 3^{\circ} \text{mm}$ であり、大気中 973K、1773K で1~100 時間酸化処理を行ったもの、直交積層材については $40^{\circ} \times 5^{\circ} \times 2^{\circ} \text{mm}$ であり、大気中 873K で30 および 60 時間酸化処理を行ったものそれぞれ3 本を試験片とした。室温における四点曲げ試験は万能試験機を用いて、0.1mm/min の負荷速度で積層方向に垂直に荷重負荷を行った。さらに破壊過程における微視破壊挙動を捕らえるために、試験片の両端に AE センサー(PAC, PICO, 共振周波数 500kHz)を接着し、ブリアンプで 40dB 増幅後、AE 解析装置(PAC, LOCAN-320, gain=40dB, threshold=40dB)を用いて AE 計測を行うと同時に一次元位置評定を行った。試験後の破壊形態の観察は FE-SEM(日立製作所、S-4200)を用いて行った。

### 7.2.2 打ち抜き法による界面せん断特性評価

チラノヘックスの高温酸化雰囲気中における界面せん断特性評価を打ち抜き法によって行うことを試みた。対象温度は室温~1673K であり、大気炉内での試験を行う必要があるため、治具はすべて SiC で作製した。図 7.1 に本研究で設計した打ち抜き試験の概略図を示す。試験片サイズは $12^{\circ} \times 12^{\circ} \times 1.2^{\circ} \text{mm}$ であり、試験片上下面は $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーを用いて、十分に平行鏡面研磨を行った。打ち抜き棒(半径 5mm)と打ち抜き型内の円孔の中心軸を正確に一致させるために、ガイドチューブを取り付けた。また打ち抜きクリアランスは 0.05mm とした。さらに試験片のせん断部における応力分布を求めるために、材料を等方体と仮定して FEM 解析を行った結果を図 7.2 に示す。図 7.2 よりクリアランス部における試験片上下面において最大せん断応力が生じているので、界面剥離は試験片上下面より発生することが予想される。

以上の治具を大気炉内に固定し、万能試験機によって 0.01mm/min の負荷速度で打ち抜き棒に圧縮負荷を加え、打ち抜き試験を行った。測定は大気中で室温、973K および 1673K で行った。得られた荷重-変位曲線より、界面せん断滑り応力 $\tau_s$ を式(7.1)によって算出した。

$$\tau_s = \frac{2P}{\pi^2 D(t-d)} \quad (7.1)$$

ここで、 $P(N)$ は荷重、 $D(m)$ は打ち抜き棒の直径、 $t(m)$ は試験片厚さ、 $d(m)$ は界面滑り距離である。式(7.1)の導出において、繊維同士が互いに接触しており、界面剥離が繊維の半円周に沿って生じると仮定した。

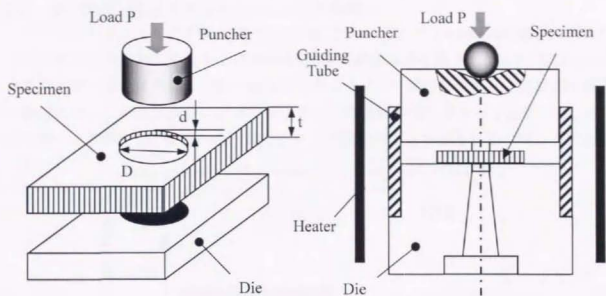


図 7.1 打ち抜き試験の概略図

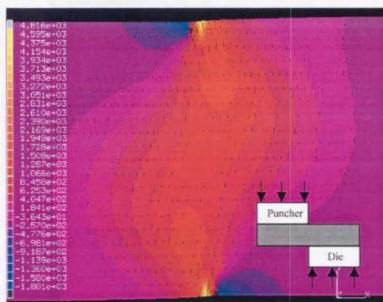


図 7.2 FEM によるクリアランス近傍の応力分布解析

## 7.3 結果および考察

## 7.3.1 酸化処理材の四点曲げ強度および破壊機構[7]

一方向材チラノヘックスを大気中 973K および 1773K で 1~100 時間酸化処理を行った試験片の四点曲げ強度および破壊後の SEM 観察写真を図 7.3 に示す。973K における酸化材では第 4 章および第 5 章に示したように、試験片両端面部では界面炭素層の酸化によって繊維周囲のポアが時間とともに試験片中央に向かって進展する。ポアが存在する領域では、室温への冷却の際にポアが連結して形成されるクラックが多数

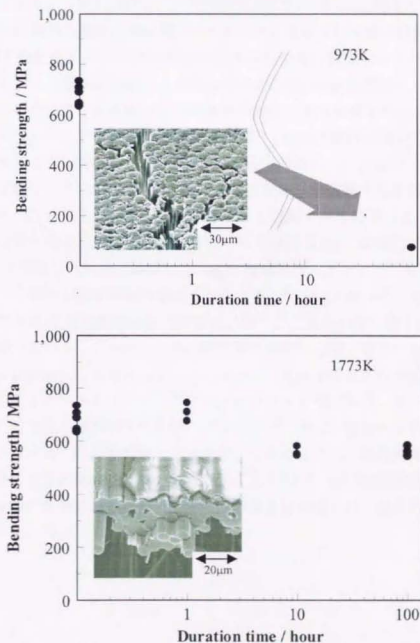


図 7.3 酸化チラノヘックスの四点曲げ強度と破壊機構

存在している。その領域の荷重負担能は未酸化領域に比べて著しく低いために、スパン間においては損傷は全く起こらず、支点部近傍が大きな形状変化を伴い、破壊してしまった。時間と共に酸化領域は増大するので、試験片すべてに渡って界面の酸化が生じた際には、その曲げ強度は約 50MPa と見積もられるが、負荷開始と同時に AE が検出されることから、荷重負担能はほとんどゼロといってよいほどの強度劣化が生じていた。それに対して 1773K で酸化処理を行ったものについては、酸化時間が 100 時間に及んでも室温強度の約 90% を保持していた。主な破壊機構は室温と同様に層間剥離が主体であったが、試験片下部の引張り面には図 7.3 に示すように脆性的な繊維破断が確認された。しかしながら、その領域は表面から数十  $\mu\text{m}$  程度に限られており、試験片内部では繊維の脆性破壊は見られなかった。表面近傍領域では繊維表面に露出した界面層の酸化やマトリックス中を拡散する微量の酸素分子によって材料内部の界面層がわずかに酸化されることが第 4 章もおける SEM 観察によって明らかになっている。したがって、界面層のボアが繊維の酸化により形成されるシリカに置換され、繊維/マトリックス界面の結合強度が高くなり、繊維の脆性破壊につながったものと考えられる。これは前述の“pest”と同様の現象である。

図 7.4 に未酸化材と 1773K で 100 時間酸化処理をした試験片の荷重-変位曲線および検出された AE 振幅を示す。未酸化材については最大荷重に至るまでほとんど AE は検出されなかったのに対して、酸化材については約 300N の荷重から AE が発生していた。AE が発生した時点で除荷して、SEM 観察を行ったところ、引張り面に図 7.3 に示したような繊維の脆性破壊が確認された。さらに図 7.4 から分かるように AE の発生によって荷重-変位曲線の勾配には変化はほとんど見られず、最大荷重直前で AE の発生は止まっている。これは、表面の脆性層の破壊が起点となり、材料全体の破壊につながることはないことを示している。従って、脆性層の厚さの分だけ荷重負担領域が減少することと、マトリックスのクリストバライト化に伴う、マトリックスクラックの発生が約 10% の強度低下の原因であると考えられる。後者のマトリックスクラックについては後述で検討を行うこととする。以上のように、高温領域においては酸化初期における表面近傍の脆性層の形成は起こるものの、材料表面が短時間でクリストバライト被膜に被覆されるため、材料内部の酸化は抑制され、強度劣化はほとんど起こらなかった。

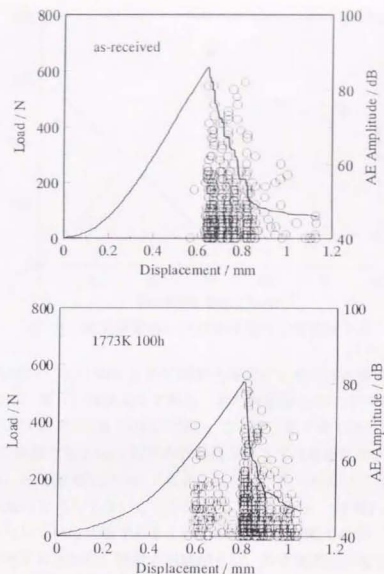


図 7.4 未酸化材と 1773K 100h 酸化材の荷重-変位曲線と AE 振幅

チラノヘックスの界面層の酸化は主に繊維断面方向より進行するので一方方向材の場合には試験片両端部の損傷が著しいものの、比較的短時間の酸化処理では試験片中央部での損傷はほとんど起こらない。それに対して直交積層材は試験片端部では  $0^\circ$  層内の、側面においては  $90^\circ$  層内の界面炭素層が酸化されるため、酸化による強度劣化が著しく生じるものと考えた。

図 7.5 に未熟処理材、大気中 873K で 30h および 60h 酸化処理を行った直交積層材の四点曲げ強度および酸化処理後の質量減少率を示す。一方方向材のように端部のみが破壊するのではなく、スパン中央部において破壊が生じていることが AE 一次元位置評定の結果からも確かめられた。四点曲げ強度はわずか 30 時間の酸化処理によって、未熟処理材の平均強度 300MPa から 46MPa へと劇的に強度低下が起こった。さらに



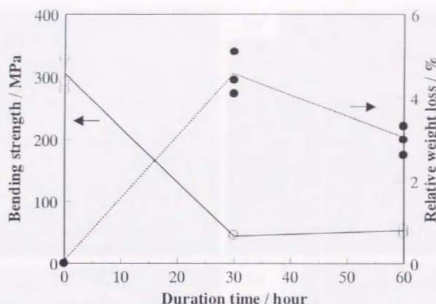


図 7.5 直交積層材の四点曲げ強度と質量減少率

60時間の酸化処理材では51MPaと30時間熱処理材に比較すると多少の強度回復が起こっているものの、著しい強度低下である。また質量減少率に注目すると30時間、60時間ではそれぞれ平均4.5%、3.0%である。ここで、第5章で行った解析によって、約30時間程度で表面から2.5mm程度の界面炭素層を含む遊離炭素が酸化されることが分かっている。90°層の幅は5mmであることから、30時間以上の酸化処理では90°層内の界面炭素層は存在していないことが分かる。すなわち、90°層内の繊維周囲には多数のポアが存在している状態であるといえる。30～60時間ではポアを繊維の酸化によるシリカが充填するために、質量の回復が生じ、多少強度が回復する。

図7.6に未熱処理材および60時間酸化材の破壊後のSEM写真を示す。未熱処理材では主に2cm程度の長さの層間剥離が試験片中央部に発生しており、90°層の破断と結合していた(a)。しかし、0°層内の繊維破断はほとんど起こっておらず、0°層が90°層で発生したクラックを架橋していた(b)。酸化材については四点曲げ試験後には二つに分割してしまい、0°層についても繊維破断が生じていた(c)。ここで、0°層/90°層積層界面を拡大すると90°層内で発生したクラックが0°層にも進展し、積層界面付近の0°層内の繊維がほぼ1つの面で脆性破壊を起こしていた。しかし、0°層中央部では多数のブルアウトが生じていた。これは積層界面を通じて酸素が侵入し、0°層の界面層を酸化させたことを表している。

図7.7に1773Kで20時間酸化させた直交積層材のDCB法による層間剥離試験を行って[8]、層間剥離が生じた積層界面のSEM写真を示す。図7.7において、多数のクラックを含んでいる被膜がマトリックスであり、円孔の下部が0°層の繊維である。

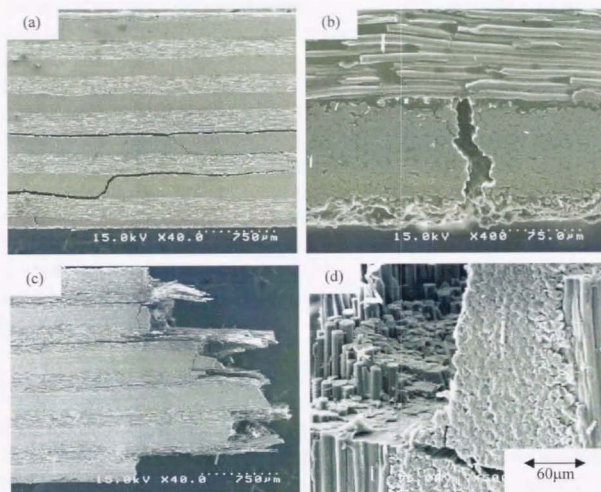


図 7.6 四点曲げ試験後の直交積層材の様相 (a)(b)未酸化材、(c)(d)873K 60h 酸化材

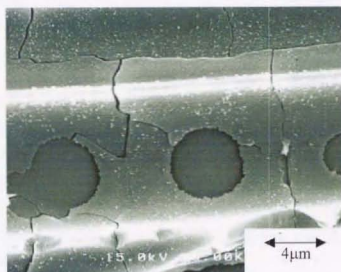


図 7.7 1773K 20h 酸化処理後の直交積層材の積層界面

層間剥離前にはこれらの上に 90°層が積層している。この写真より 0°層と 90°層は円孔部分のみで接触しており、その他はポアであったことが分かる。さらに 1773K で熱処理することによって、アモルファスであったマトリックスがクリストバライトに結晶化することもわかる。マトリックスクラックがこのように多数存在した状態ではより容易に層間剥離の進展が起これと考えられ、前述した 1773K で酸化させた一方向材の四点曲げ強度の低下の一因になっていると思われる。ここで、積層面の多数のポアの形成要因としてはチラノヘックス製造の際のマトリックス量が非常に少ないために、一方向材の場合には繊維がすべて同方向なので、繊維間を充填できるものの、直交積層材などの場合にはマトリックス量が不足してしまうからである。以上のことから、積層面には多数のポアが存在しているため、酸化雰囲気においては積層界面を通じて酸素分子が容易に材料内部に拡散することができる。従って、積層界面付近の界面炭素層および繊維が酸化され、繊維/マトリックス界面にシリカ層が形成され、0°層の繊維の脆性破壊が生じることになる。

### 7.3.2 高温界面せん断特性試験[9-10]

室温で一方向チラノヘックスの打ち抜き試験を行って得られた典型的な荷重-変位曲線を図 7.8 に示す。図 7.8 に示すように荷重-変位曲線は 3 つの領域に分けることができる。すなわち、(i)荷重負荷初期の弾性領域、(ii)界面剥離の発生による非線形領域、(iii)荷重低下後の荷重一定領域である。このような挙動は単繊維押し込み試験によって得られる荷重-変位曲線[11,12]と同様であった。ここで、領域(ii)では界面剥離が進展しており、試験片全面に渡って剥離が生じた瞬間に荷重低下が生じる。領域(iii)では剥離面に沿って試験片が滑っている領域であり、この荷重と式(7.1)を用いて界面せん断すべり応力 $\tau$ を求めた結果、 $\tau=10\text{MPa}$ が得られた。この値は SiC 系 CMC で報告されているされている界面せん断滑り応力とほぼ等しい値となった[13]。

図 7.9 に示すように、打ち抜き試験後の試験片表面には、繊維/マトリックス界面に沿って剥離が生じていると共に、表面の凹凸の存在に示されるように、圧縮荷重を受けた領域が試験片表面から窪んでいた。ここで、凹凸の高さを SEM を用いて測定したところ約  $3\mu\text{m}$  であった。また図 7.8 において、領域(iii)の部分の変位量も約  $3\mu\text{m}$  であることから、領域(iii)においては界面滑りが生じていることを確かめることができた。さらに荷重負荷を加え続けたところ、圧縮荷重を加えた領域が完全に円状に打ち抜かれるのを確認した。以上より、チラノヘックスの界面せん断特性を打ち抜き法によって評価することが可能であると考えた。

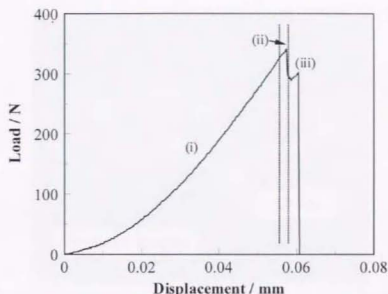


図 7.8 室温で打ち抜き試験を行った際の典型的な荷重-変位曲線



図 7.9 打ち抜き試験後の試験片表面の SEM 写真

973K の高温酸化雰囲気中における打ち抜き試験を行った結果を以下に示す。後述するが、あらかじめ同じ厚さの一方向材チラノヘックスの熱重量測定を行い、その結果と併せて評価を行うために、酸化時間は 0～30 時間の 4 種類で行った。0 時間の場合は、 $\tau_s=8.5\text{MPa}$  と室温とほぼ等しい値が得られたが、6, 20, 30 時間においてはそれぞれ 0.5, 2.6, 1.6MPa と著しく  $\tau_s$  は低下した。特に界面炭素層が完全に消失している 6 時間においては  $\tau_s=0.5\text{MPa}$  と最も低い値が得られ、荷重-変位曲線においても、低荷重から、連続的に荷重低下が生じたため、界面剝離荷重を決定することはできなかった。図 7.10 に試験後の SEM 写真を示すように、打ち抜かれた領域のみならず、荷重負荷を行っていない領域にまで界面剝離を横切ってクラックが進展していた。20, 30 時間

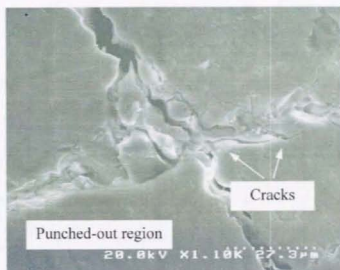


図 7.10 973K 6 時間酸化処理材の試験後の SEM 写真

においては、 $\tau_s$ は低いものの、再び室温と同様の荷重-変位曲線を示した。

次に 1673K の高温酸化雰囲気中における打ち抜き試験を行った結果を以下に示す。酸化時間は 0～30 時間の 3 種類で行った。図 7.11 に 0 時間の荷重-変位曲線を示すように室温および 973K の時と異なり、弾性変形後は明らかな非線形挙動をとり、最大荷重後は一気に荷重 0 までの荷重低下に至った。そのため  $\tau_s$  を導出することはできなかった。さらに 0.27mm と非常に大きな変位に渡って荷重負担をしていることが分かる。

図 7.12 に 0 時間の試験後の SEM 写真に示すように界面剥離は局部的に生じているにすぎず、表面近傍に限られていた。さらに Kajii ら[14]による報告と同様にマトリックスの軟化による塑性変形が円状に明確に認められた。すなわち、1673K といった高温領域においては界面層の酸化もほとんど起きず、マトリックスの挙動に支配されるため、理想的な界面剥離や界面滑り現象は生じないといえる。そこで、新たに見かけの界面せん断強度  $\tau$  を式(7.2)で定義し、各温度、各時間における  $\tau$  を比較した結果を図 7.13 に示す。さらに対応する熱重量曲線についても併せて示す。

$$\tau = \frac{2P}{\pi^2 D t} \quad (7.2)$$

ここで、 $P(N)$ は最大荷重である。



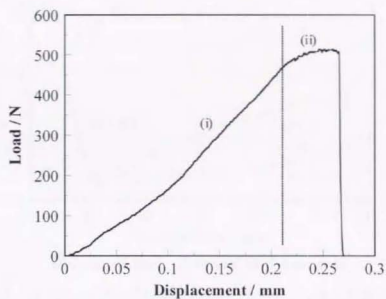


図 7.11 1673K 0 時間酸化処理材における荷重-変位曲線

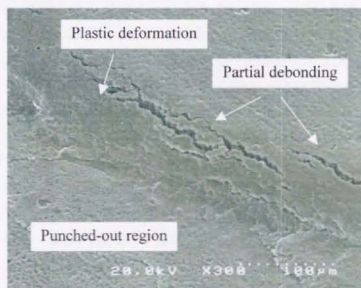


図 7.12 1673K 0 時間酸化処理材の試験後の SEM 写真

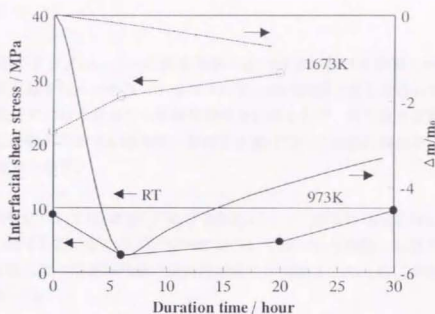
図 7.13 各温度、各時間における $\tau$ の比較

図 7.13 より、1673K については酸化時間とともに、 $\tau$ は上昇傾向を示し、室温の $\tau$ に比較して、非常に大きい値となった。この温度領域においては前述したように、 $\tau$ は主にマトリックスの軟化挙動を反映したものであるので、酸化時間とともにマトリックスの軟化が進行していることがわかる。それに対して、973K における見かけの界面せん断強度は熱重量曲線に非常によく似た傾向を取っていることが分かる。すなわち、界面炭素質の酸化の進行と共に $\tau$ は減少し、界面層がシリカで充填される過程で室温強度まで回復した。酸化時間を増加させると $\tau$ はさらに上昇し、界面層のポア開口部がシリカで覆われる時間に到達するとその後は一定値を取るものと思われる。このように界面層の酸化機構は直接界面せん断強度を反映したものとなるため、界面層の酸化速度解析を行うことで、任意の条件、任意の位置における界面せん断強度の評価を行うことができるものと考ええる。

一般に CMC における界面せん断特性に影響を及ぼすパラメーターとして、繊維/マトリックス界面の剥離エネルギー、界面摩擦係数、残留応力、界面粗さなどが挙げられる。しかしながら、酸化雰囲気中においては、界面層の酸化機構の影響が支配的であり、劇的に界面せん断特性の変化が生じることを明らかにすることができた。

## 7.4 結論

酸化反応がチラノヘックスの破壊機構および強度に及ぼす影響を明らかにするために、酸化処理を行ったチラノヘックスの四点曲げ試験を室温で行った。さらに高温酸化雰囲気中における界面せん断特性評価を目的として、打ち抜き試験を行い、酸化温度、酸化時間が界面せん断強度に及ぼす影響について詳細に検討を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) 一方向材については 973K における酸化によって試験片端部領域の荷重負担能が著しく低下した。ところが、1773K については 100 時間酸化処理を行っても表面酸化被膜によって材料内部の炭素層の酸化が抑制されたために室温強度の約 90% を保持した。
- (2) 直交積層材については、873K 30h 以上の酸化によって試験片全体に渡って荷重負担能の低下が生じ、四点曲げ強度は約 50MPa にまで下がった。
- (3) 直交積層材の層間剥離面の観察によって、積層界面には多数のポアが存在していることが明らかになった。積層界面を通じて外気の酸素が材料内部に拡散し、積層界面近傍の界面層を酸化させることで、繊維の脆性破壊が生じた。
- (4) 設計した治具を用いて、室温における打ち抜き試験を行ったところ、界面剥離、界面せん断滑りといった一連の界面せん断破壊が生じ、界面せん断滑り応力  $\tau_s=10\text{MPa}$  が得られた。
- (5) 973K における打ち抜き試験を行った結果、界面炭素層が完全に消失する 30 時間で  $\tau_s$  は 0.5MPa と最も低い値を示した。その後、 $\tau_s$  はシリカによるポア充填の進行に伴い若干増加した。
- (6) 1673K では打ち抜き棒との接触面に渡る界面剥離および界面せん断すべりは生じなかった。この原因はマトリックスの軟化によるもので、試験後は円状に塑性変形が生じていた。
- (7) 高温酸化雰囲気中においては、界面せん断特性に最も影響を及ぼすのは界面層の酸化機構であることを明らかにした。

## 第7章 参考文献

- [1] J. J. Brennan, *Mater. Sci. Res.*, 20 (1986), 546.
- [2] A. G. Evans, F. W. Zok, R. M. McMeeking, Z. Z. Du, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), 2345.
- [3] F. E. Heredia, J. C. McNulty, F. W. Zok, A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), 2097.
- [4] T. E. Steyer, F. W. Zok, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 2140.
- [5] 香川豊, 複合材料学会誌, 21 (1995), 2.
- [6] 山田勝利, 学位論文, (1994), 東京大学.
- [7] 遠山暢之, 金炳男, 榎学, 岸輝雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107 (1999), 印刷中.
- [8] 大野和明, 修士論文, (1998), 東京大学.
- [9] N. Tohyama, M. -O. Nandy, M. Enoki, S. S. Schmauder, T. Kishi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107 (1999), 1.
- [10] M. -O. Nandy, Master Thesis, (1998), University of Stuttgart.
- [11] T. J. Mackin, P. D. Warren, A. G. Evans, *Acta. metall. mater.*, 40 (1992), 1251.
- [12] D. -H. Kuo, A. M. Kriven, T. J. Mackin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997), 2987.
- [13] M. Barsoum, L. -C. Tung, H. -M. Chou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 2693.
- [14] S. Kajii, T. Ishikawa, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995), 6218.





本研究はセラミックス基複合材料である Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスについて高温酸化雰囲気中における酸化機構について詳細に解明を行うと同時に耐酸化性に影響を及ぼす因子について定量評価を行うことで、耐酸化性向上のための新たな指針を得ることを目的としたものである。本研究の内容と得られた成果を以下に列記する。

### 1. Si-Ti-C-O 繊維の酸化機構および速度解析

高温酸化雰囲気中で Si-Ti-C-O 繊維の熱重量測定を行い、アモルファス相の酸化速度定数を求め、速度解析を行った。酸化速度は、酸化初期では繊維/酸化被膜界面の反応律速に支配され、その後酸化被膜中の酸素分子の拡散速度に支配されることを明らかにした。さらに酸化被膜成長速度と熱重量測定による質量変化率を対応づけを行うことで、酸化被膜厚の予測を可能にした。予測した酸化被膜厚を利用して酸化被膜が繊維強度に及ぼす影響についてワイブル解析を行い、繊維強度の低下が荷重負担する有効面積が減少することおよび酸化被膜が新たな欠陥源となることに起因することを明らかにした。

### 2. Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化機構の解明

熱重量測定、微細構造解析および元素分析を行うことで、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化機構の解明を試みた。773~1023K の低温領域、1073K 以上の高温領域で酸化機構が異なることが明らかになった。低温領域においては繊維断面部より遊離炭素の酸化が生じることで、繊維内部および繊維/マトリックス界面にポアが多数のポアが形成されることを明らかにした。高温領域においては繊維の保護酸化によって形成される酸化被膜が材料内部の遊離炭素の酸化を抑制するために、非常に優れた耐酸化性を有することを示した。さらに 1673K 以上の温度では繊維の熱分解反応が生じていることを熱重量測定および X 線回折を行うことで明らかにした。以上から得られた知見を基に Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化機構モデルを構築した。

### 3. Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス酸化機構の定量評価

構築した酸化機構モデルに基づいて、繊維、遊離炭素および界面炭素層の酸化速度解析を行うことで、熱重量曲線の予測を試みるとともに、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化速度に影響を及ぼす因子について定量評価を試みた。解析の結果、温度の上昇とともに、炭素層の酸化速度は炭素層の反応律速からポア内に侵入する酸素の拡散律速へと移行することを定量的に示すことができた。また炭素層の耐酸化性向上のためには炭素層を薄くすることが非常に効果的であることを示すと同時に炭素

層の酸化による損傷領域の大きさを定量的に示すことができた。さらに繊維、遊離炭素、界面炭素層の酸化曲線をそれぞれ求めることで、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの熱重量曲線の予測を可能にした。

#### 4. 表面コーティング処理による耐酸化性の向上

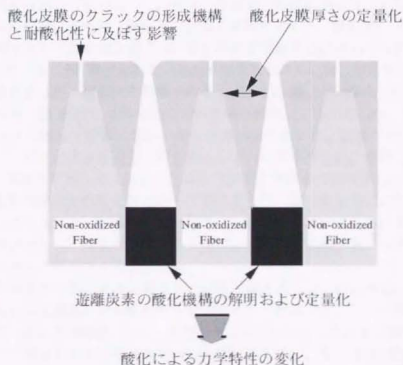
セラミックス基複合材料の耐酸化性向上のための様々な提案が行われており、最も有効であると考えられている耐酸化コーティングに着目して、耐酸化性向上のための新たな指針を得ることを試みた。コーティングクラックを通じた酸化機構モデルに従って、コーティング処理を施した C/C 複合材料の酸化速度解析を行い、コーティングクラックの形態が酸化速度に及ぼす影響について定量評価を行うことができた。その結果、耐酸化コーティングに必要な条件が母材との熱膨張係数の差が小さいこと、および可能な限り厚くすることであることを明らかにした。この知見を基に、酸化被膜を耐酸化コーティング材として有効利用する試みを行った。各種温度条件で酸化被膜を形成させることで、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの低温領域における炭素層の酸化を低減、さらには完全に抑制することができた。酸化被膜のクリストバライトへの結晶化を防ぐことが最も効果的であることを明らかにした。さらに繊維強度劣化の原因となる熱分解反応を有効利用することで、酸化被膜の成長速度を劇的に増加できることが明らかになった。以上の知見を基に耐酸化コーティングとして酸化被膜を用いるための提言を行うと同時に、耐酸化性に優れた複合材料の製造プロセスへの提言を行った。

#### 5. Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの高温力学特性

酸化挙動が既知の条件で四点曲げ試験および界面せん断試験を行うことで、界面炭素層の酸化が Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの破壊機構および強度に及ぼす影響を明確にすることを試みた。一方向材および直交積層材の四点曲げ試験において、繊維断面部から酸化による損傷領域が進行することを明らかにすることができた。さらに直交積層材の積層界面にはマトリックス体積率が小さいことに起因して多数のボアが存在していること示し、積層界面近傍の繊維の脆性破壊の原因が、積層界面を通じて酸素は材料内部に拡散するためであることを明らかにした。さらに高温酸化雰囲気中における界面せん断試験として打ち抜き法を提案し、治具の設計を行った。打ち抜き試験を行うことで、界面せん断強度に最も影響を及ぼすのが界面炭素層の酸化機構であることを示すと同時に界面炭素層の酸化速度解析を行うことで、界面せん断特性の評価が行えることを示唆した。

以上のように本研究では、下図の模式図に示すように Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの酸化機構の解明手法および酸化速度解析手法を確立することによって、高温用構造材料として致命的な界面層の酸化を抑制するための定量的な指針を得ることができた。SiC 基複合材料の耐酸化性をさらに向上させるために、比較的容易でコストのかからない耐酸化コーティングとして酸化被膜の有効利用法および形成法を提言し、さらに実際に耐酸化性の向上を実現したことによって、SiC 基複合材料の実用化へ向けて最適な材料設計の道を見出した。

今後の SiC 基複合材料における酸化機構に関しては、界面炭素層に加えて繊維中の遊離炭素の寄与を考慮しなければならないことを本研究によって、新たな問題提起を行った。さらに本研究においては中低温領域に関して特に詳細に検討を行ったが、今後の課題としては、高温領域における繊維の熱分解反応の速度解析、シリカの結晶化機構の解明、力学特性に関しては、酸化による寄与に加えてクリープ特性の寄与を考慮に入れた解析を行わなければならない。さらに SiC 基複合材料の実用化にとって最も重要な課題は疲労特性であり、母材自体の疲労特性に加えて、表面酸化被膜の疲労によるクラックの発生などを考慮に入れたモデル化および定量化が不可欠である。



## 謝 辞

指導教官である岸 輝雄教授、榎 学助教授には、本研究の全般にわたり、また本論文をまとめるにあたって、終始懇切な御指導、御教示を頂きました。海外での研究発表の機会も多数与えて頂き、日常の研究室においても自由な雰囲気のもとで快適な研究生活を送らせて頂きました。岸先生の活力溢れる行動力および洗練された洞察力は常に私の見本と幸々ところであり、偉大な師でいらっしやいました。直接の御指導を頂いたことは非常に幸運であり、心から感謝致します。榎先生におかれましては、常に温厚に私と接して頂き、その都度非常に貴重な御助言を頂きました。人並み外れた考察力をもっていらっしゃる榎先生は研究者として常に偉大な見本であり、同時にいい刺激を与えて下さりました。厚く御礼申し上げます。

生産技術研究所の香川 豊教授、東京大学材料学科の森田一樹助教授、東京大学先端科学技術センターの武田展雄教授には論文審査に際し、貴重な御指導と御意見を頂きました。心より御礼申し上げます。

金 柄男博士(現・金属材料研究所)には修士から三年間、直接御助力頂きました。金博士の類稀な研究者としての資質は常に私の目標であり、多くのものを学ばせて頂きました。森 久史助手には筆舌に尽くし難いほどの懇切な御指導を頂き、よき指導者であると共に常によき先輩でした。森博士の研究に対する意欲と行動力は研究者として大いに刺激となりました。三浦康弘技官には実験技法に関して常に快く御助力を頂きました。日常生活においても若輩者の私と気さくに接して下さい、その都度心が癒されました。宇部興産(株)の石川敏弘博士、梶井紳二様にはチラノヘックスおよびチラノ繊維を御提供頂きました。御忙しい中、御便宜を図って頂き、誠に有難うございました。東京大学材料学科機器室の中村光弘技官にはオージェ電子分光装置の使用にあたり、御指導、御協力を頂きました。御礼申し上げます。

研究室の秘書である中島未知女史には日常生活および経理面において大変御世話になりました。同じく秘書である原 恵子女史と白井愛子女史も気さくに話しかけて下さり、その都度心を和ませて頂きました。研究室の先輩である Ja-Ho Koo 博士には楽しい研究生活の見本を示して頂きました。邱 海氏には精神論について熱く講釈して頂きました。渡邊 誠君には本郷時代からの長きに渡って非常に親しく御付き合い頂きました。渡邊君の天才的な洞察力・理解力をもって、研究に接する姿勢は研究者としていい見本でした。同時に娯楽に対する飽くなき探求心、執着力に対して人間としてあるべき姿を学ばせて頂きました。朴 永朝君には大学院での真面目な研究生活の見本を示して頂きました。富田洋祐君には年齢が同じということもあって、よき友人として御付き合い頂きました。Marc-Oliver Nandy 君および大野和明君には共同研究者として、多大なる御協力を頂きました。太田温子君には本論文の作製にあたって、深夜に渡って御尽力を頂きました。

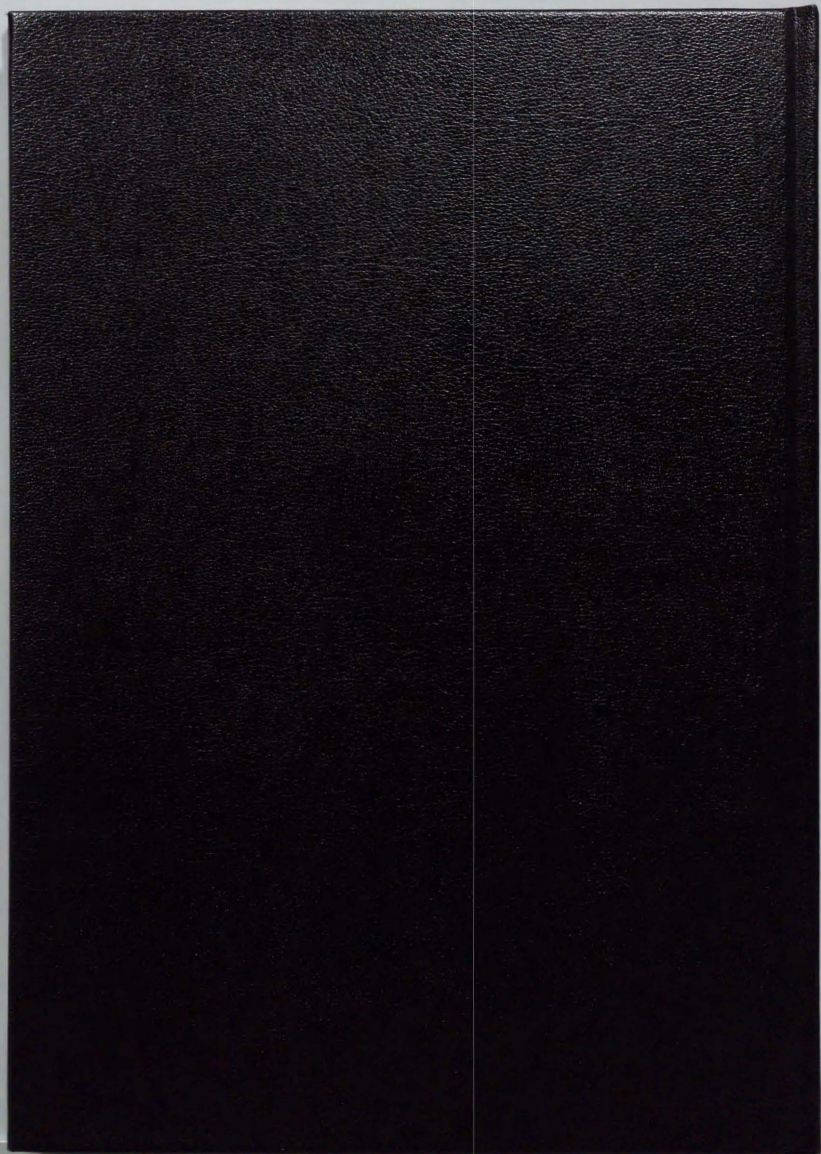
研究室以外の皆様からも、沢山の励ましの言葉を頂きました。婚約者である笹川由紀子さんは常に献身的に私を支え、精神的な安らぎを与えてくれました。さらに親友である西秀之君、坂田祐司君にはよき理解者として、常に私を支えて頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後に、幼少の頃より私のわがままを何でも聞いて下さり、私の進路に関しても全面的に賛意し、大学院博士課程までの長きに渡って支援して下さいった両親に対して、心の底から敬意を示すと共に深く感謝の意を致します。

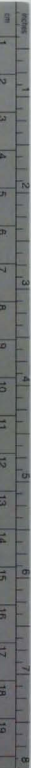
1999年3月

遠山 暢之









## Kodak Color Control Patches

© Kodak 2007 TM Kodak



## Kodak Gray Scale



© Kodak 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

