

審査の結果の要旨

氏名 新井優太郎

SiC や SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料などの高温構造材料を用いる際には、使用環境から SiC 系の部材を守るために酸化物系セラミックスの耐環境コーティング(以下、EBC と記述する)が施される。このとき、EBC の基本構成は酸化物系セラミックスのトップコート層と Si ボンドコート層である。SiC 系材料を用いた部材の使用時にはトップコート層の部分剥離などに伴い、Si ボンドコート層が Si の融点以上の温度になることが想定される。本論文は、このような環境に置かれた場合に EBC に発生する変化を観察し、トップコート層の剥離に及ぼす影響を、SiC 系基材が遊離 Si を含む場合を中心に調べたものであり、全 6 章からなる。

第 1 章では、高温部材として用いられる SiC や Si_3N_4 などのエンジニアリングセラミックスに適用が検討されてきた EBC の働きと研究開発の歴史を整理した。EBC の開発時に生じた材料学的な問題点及び問題点の解決方法をまとめた。その結果をもとに、SiC 系材料に用いる EBC を安全に利用するために不足している問題点や未解決の課題を明らかにし、本論文の目的を明確にした。

第 2 章では反応焼結法により作製された遊離 Si を含む反応焼結 SiC (以下、RB-SiC と記述)を基材とし、プラズマ溶射法により厚さ $60\mu\text{m}$ の Si ボンドコート層、 $240\mu\text{m}$ のムライトトップコート層をコーティングした材料を用いて、Si の融点以上の 1435°C で 2h 熱曝露を行った。熱曝露後の材料を詳しく観察することにより、基材に遊離 Si を含む場合に生じる変化を調べた。また、比較のために Si の融点以下の 1320°C で 2h の熱曝露も行った。その結果、Si の融点以上の温度では、Si ボンドコート層が溶融・凝固することにより、RB-SiC の遊離 Si の部分が経路となり、Si の溶融時に Si ボンドコート層の厚さの減少が生じること、Si の凝固時に表面からの Si の流出が生じることを明らかにした。

さらに、Si ボンドコート層は RB-SiC 中の遊離 Si と一体化し、熱曝露前には Si ボンドコート層と RB-SiC の界面であった部分が消滅し、大きさが $50\sim 100\mu\text{m}$ の大きな結晶粒が Si ボンドコート層と RB-SiC 中の遊離 Si 中にまたがって生成していることを明らかにした。また、TEM 観察から溶融・凝固した Si ボンドコート層中にはクリストバライトの生成とマイクロクラックの発生を確認した。以上のように、Si ボンドコート層が Si の融点以上の温度になったとき基材に遊離 Si を含む場合に特有の現象を示した。

第 3 章では、第 2 章で行った Si の融点以上の熱曝露後の材料を用い、ラマン分光法により Si ボンドコート層に発生する残留応力を測定した。溶融・凝固により大きな結晶粒となった Si ボンドコート層中には積層材料の熱応力から理論的に求められる 50MPa の平均圧縮残留応力の存在が認められた。Si の溶融・凝固によりクリストバライトが生成した周辺の Si 中には約 1GPa の平均引張応力が発生していた。これらの残留応力は溶融・凝固後の Si ボンドコート層中でのクラック進展挙動に対して、大きく影響することを説明した。

第 4 章では、第 2 章と同様の材料を 1435°C で熱曝露を行ったものを用いて円盤二軸曲げ負荷-除荷試験を行った。材料の破断応力は $100\sim 120\text{MPa}$ であり、熱曝露の有無に依存せず、第 2 章で明らかにした Si の融点以上の温度で生じる現象が EBC を施工した RB-SiC の

曲げ強度に影響しないことを明らかにした。破断面の観察から、熱曝露を行っていない材料では、コーティング層の剥離は Si ボンドコート層中の面内方向にクラックが進むことにより生じることを示した。1435°Cの熱曝露で Si ボンドコート層が溶融・凝固すると第3章の結果から RB-SiC 中の Si とボンドコート層の Si が一体となり、大きな結晶粒となるが、基材の強度が低下することはなかった。この現象は、厚さが 20~50 μm と不均一となった Si ボンドコート層中にクリストバライトの生成によりマイクロクラックが発生するとともに、Si ボンドコート層の面外方向よりも面内方向にクラックが進展しやすいことによるものであることを示した。

第5章では基材に遊離 Si を含まない SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料を用い、ボンドコート層には 60 μm の Si、トップコート層には 300 μm のムライトのコーティングを溶射法で施した材料を用いた。この材料を 1470°Cで 2h 保持し、Si ボンドコート層を溶融・凝固させた。その後、Si の融点以下の 1320°Cで 2h 保持する熱サイクル負荷を最大 80 回まで加えた。コーティング層の SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料基材からの剥離抵抗をせん断剥離試験法にて求めた。熱サイクル負荷が 10 回では剥離抵抗は 0.9J/m²であったが、80 回の熱サイクル負荷後にはほぼ 0.07J/m² まで低下した。この低下の主要因は、溶融・凝固後の Si ボンドコート層中に生成するクリストバライトの相変態と、相変態により Si ボンドコート層中に発生するマイクロクラックであることを明らかにした。さらに、熱サイクル負荷回数が増加につれてマイクロクラックの発生や合体が多くなり剥離抵抗が減少するという理由を示した。

第6章では本論文で得られた結果を総括した。

以上のように、本論文では、RB-SiC を基材とし、Si をボンドコート層、ムライトをトップコート層とする EBC を用い、Si ボンドコート層が Si の融点以上の温度に曝された場合に生じる現象を詳細に調べたものである。さらに、基材に遊離 Si を含まない場合でも Si ボンドコート層が一旦溶融・凝固した場合には、遊離 Si を含む基材の場合と同様な界面剥離現象が生じることを実験的に示した。これらの成果は材料工学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。