


論文の要旨

平成 29 年 11 月 17 日

氏名 小田 浩 

論文題名

結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造生成機構と力学的特性の関係に関する研究
～結晶質炭化ケイ素繊維における欠陥の同定とその制御～

(序) 航空機エンジンにおいては、金属材料よりも軽量で、耐熱性に優れた有力な候補材料として、連続無機繊維を用いて作られるセラミック複合材料のエンジン部材への実用化が強く望まれている。特に SiC の化学量論的組成からなる結晶質炭化ケイ素繊維の耐熱性は 1800℃を超えており、航空機エンジンメーカーはこれらの繊維を積極的に評価している。本研究では、「結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造と強度の関係明確化」と、「製造プロセスの重要工程である熱処理工程の最適化検討」を図り、「結晶質炭化ケイ素繊維の更なる高強度化」への指針を打ち出すことを目的とした。

(本論) 本研究では宇部興産(株)で合成された結晶性炭化ケイ素繊維(チラノ SA 繊維)を使用した。複合材料の機械的特性は、繊維の強度によって支配されており、応用分野を拡大するためには、これらの繊維の機械的強度の増大が切望されている。繊維の強度を高めるためには、まず、繊維の強度と微細構造との関係を明確にすることが非常に重要である。これらの結果を考慮して微細構造の厳密な制御を行えば、繊維強度の効果的な改善が期待できる。この目的を達成するには、まず、残留欠陥の正確な検出と繊維強度への影響を明確化させることが非常に重要と考えられた。本研究ではまず、結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面の捕獲方法を検討した。同繊維は直径が 8 ミクロン程度と非常に細いうえ、弾性率が約 400GPa と大きく脆性的な破壊をすることから、単繊維で引張試験をした際の破断繊維は、上手く工夫をしない限りほぼ粉々に破壊されて飛び散るため第一破断面を捕獲することは極めて困難であった。そこで、流動パラフィン等を用いて破断繊維が飛散し

ない工夫を凝らし、第一破断面を正確に捉える手法を編み出した。この手法を用いることで今回の研究に用いた全ての結晶質炭化ケイ素繊維の一次破断面を捕獲することが可能となった。Fig. 1 に結晶性炭化ケイ素繊維中の欠陥と強度の関係を示す。この図から判るように、3GPa を下回る低強度繊維の破断は、表面欠陥を基点として起こっており、その強度は欠陥サイズのほ

ぼ $1/2$ 乗に反比例して低下することが明確となった。また、低強度の繊維の場合は、表面に存在する比較的大きな欠陥への応力集中が破壊の起点となっており、それに

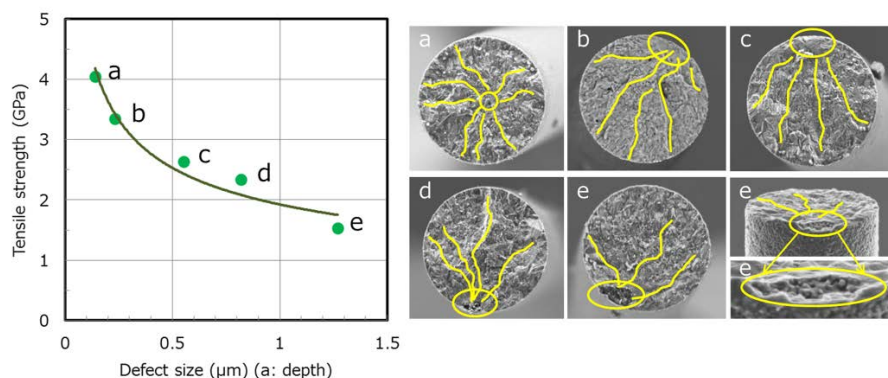


Fig. 1, Relationship between the defect size and the tensile strength of Tyranno SA™.

比べて繊維内部に存在する微小欠陥が起点となる場合は、表面欠陥に比べて悪影響の度合いは小さくなっていた。これらに加えて、上下破断面の表面近傍領域にて EDS マッピングや透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、一部の領域にある特定元素の凝集部分や、異相の存在を確認した。我々はこの不均一性が繊維製造プロセス中に形成されたと推定した。均一で更なる高強度化を実現させるためには、より厳密に制御された熱処理工程を確立し、繊維中に含まれる構造欠陥を減少させる必要があることが明らかとなった。

本研究で用いたチラノ SA 繊維は、ポリアルミノカルボシランから合成された非晶質 Si-Al-C-O 繊維を更なる熱処理（約 2000℃）により合成したものである。この更なる熱処理の間に非晶質 Si-Al-C-O 繊維の熱分解反応及び分解後の繊維の焼結は、CO ガスの放出及び組成の変化を伴って進行し、最終的に緻密な焼結構造を得る。中間原料としての非晶質炭化ケイ素繊維の分解過程では、反応 A ($\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}(\text{g})$ (吸熱反応)) と反応 B ($\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}(\text{g})$ (発熱反応)) の 2 つの重要な素反応が競争的に起きており、これらの構造変化は各フィラメント内で進行するため、各フィラメントの表面および内部に存在する残留欠陥を最小限に抑えるためには、熱処理中の厳密な制御が必要であると考えた。そこでまず最初に、繊維中に含まれる構造欠陥を減少させるべく、結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点となる欠陥形成過程を調べた。ここでは非晶質 Si-Al-C-O 繊維の分解過

程および焼結過程について熱力学計算を用いたシミュレーションを行い、素反応の進みやすきや生成物質について反応予測を行った。この結果、熱分解領域において、反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})=\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$) よりも、反応 B ($\text{SiO}(\text{g})+ 2\text{C}(\text{s})= \text{SiC}(\text{s})+ \text{CO}(\text{g})$) が優先的に進行する温度領域においては、気化した SiO ガス成分の繊維からの蒸発が同時に進行してしまうことも明らかとなった。その場合は、結果として未反応の炭素成分が繊維中に残存することとなるため、SiO ガス成分の蒸発を厳密に抑止する必要があると考えた。炭化ケイ素繊維の熱分解反応において、我々は"Le Chatelier の原理"を考慮する必要性を唱えた。この考え方を Fig. 2 に示す。反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})=\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$) の場合、反応物は気体状の物質を含まないが、生成物は 2 モルの気体状の物質 ($\text{CO}(\text{g})$) を含む。一方、反応 B ($\text{SiO}(\text{g})+ 2\text{C}(\text{s})= \text{SiC}(\text{s})+ \text{CO}(\text{g})$) では、反応物および生成物のどちらも、同じモル数の気体物質を含んでいる。このことは分解反応が CO ガスの分圧によって制御できることを表している。つまり、反応 A は圧力変化の影響を強く受け、反応 B は圧力変化の影響を受けない。我々は反応容器内の圧力変化によってこれらの素反応を制御することで、反応 A を低温領域で優先的に進行させ、優れた微細構造を実現させ得ることを明らかにした。これまでに得られた知見を基に、前駆体繊維 (Si-Al-C-O 繊維) の分解および焼結過程の制御を行った。具体的には、意図的に雰囲気 (Ar ガス流量、CO ガス濃度、圧力等) を変動させた熱処理条件下での熱分解・焼結処理を実施し、その時の繊維を構成する微細構造の変化に着目した。より緻密で欠陥の少ない微細構造を創出すべく最適熱処理条件の絞り込みを行った。反応容器内の圧力変化によってこれらの素反応を制御することで、反応 A ($\text{SiO}_2+3\text{C}\rightarrow\text{SiC}+2\text{CO}$) を低温領域にシフトさせ、1 本 1 本の繊維内で効果的に進行させ、熱分解を完了させた状態で、より高温の焼結工程に移行することで優れた微細構造を実現させ得ることを明らかにした。

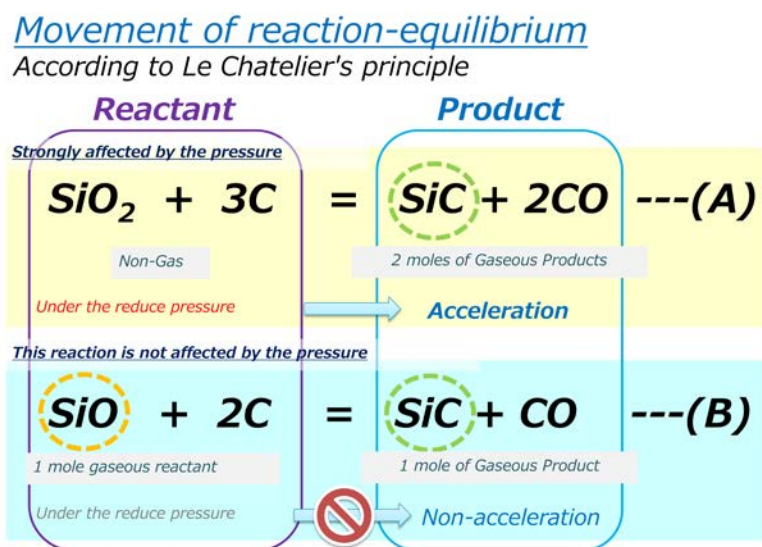


Fig. 2, The control of thermal decomposition reaction during heat treatment of polycrystalline SiC fiber.

(結論) 本論文では、結晶質炭化ケイ素繊維の強度支配因子を明らかにして、更に、その影響を限りなく小さくする合成条件を提案すべく基礎的研究を実施した。本研究の結果、より優れた結晶質炭化ケイ素繊維を得るための引張強度と微細構造との関係を明確するとともに、中間原料として用いた非晶質 Si-Al-C-O 繊維の熱処理過程の厳密な制御が、理想的な微細緻密構造を形成するうえで非常に重要であることを明らかにした。これらの知見を基に、非晶質 Si-Al-C-O 繊維の適正熱分解反応ならびに焼結処理を実施し、表面平滑性が大幅に改善された結晶質炭化ケイ素繊維を合成した。また、将来の検討に向けて、更なる残留 C の低減とともに、SiC 結晶の粒界に存在する適度な余剰 C の存在も重要であることを述べ、航空機エンジン部材に適用され得るセラミックス複合材料用強化繊維を得る為の方向性を示した。