

博士学位論文

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～

2018年3月

山陽小野田市立

山口東京理科大学大学院

工学研究科工学専攻

小田 浩

目次

第1章 緒論	5
1.1 研究の背景	5
1.2 本研究の目的と概要	7
参考文献	10
第2章 結晶質炭化ケイ素繊維の概論	12
2.1 緒言	12
2.2 炭化ケイ素繊維開発の歴史的背景	14
2.3 結晶質炭化ケイ素繊維の一般的製造プロセス	18
2.4 結晶質炭化ケイ素繊維の物理的性質	25
参考文献	30
第3章 脆性材料の一次破断繊維捕獲	32
3.1 緒言	32
3.2 脆性材料の破壊	33
3.3 結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面の捕獲	35
参考文献	44
第4章 結晶質炭化ケイ素繊維の力学的特性支配因子	46
4.1 緒言	46
4.2 脆性材料の破壊機構ならびに理論強度	47
4.3 結晶質炭化ケイ素繊維の強度支配因子	52
4.3.1 結晶質炭化ケイ素繊維のワイブル分布	52

4.3.2	結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の特定	53
4.3.3	結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の大きさと強度の関係	57
4.3.4	結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の同定	59
4.3.5	結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の由来	71
	参考文献	78
第5章	結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点となる欠陥形成過程	79
5.1	緒言	79
5.2	前駆体繊維 (Si-Al-C-O 繊維) の分解過程および焼結過程	80
5.3	前駆体繊維 (Si-Al-C-O 繊維) の分解反応シミュレーション	82
	参考文献	89
第6章	前駆体繊維 (Si-Al-C-O 繊維) の分解および焼結過程の制御	91
6.1	緒言	91
6.2	雰囲気の影響	92
6.2.1	熱処理検討結果 (重量変化)	97
6.2.2	熱処理検討結果 (CO 濃度条件による微細構造の違い)	99
6.2.3	熱処理検討結果 (CO 濃度条件による繊維内部組成の違い)	103
6.3	減圧分解による微細構造の変化	113
6.3.1	熱処理検討結果 (重量変化、大気圧及び真空熱処理の比較 1)	113
6.3.2	熱処理検討結果 (重量変化、大気圧及び真空熱処理の比較 2)	116
6.3.3	熱分解条件の検討 (大気圧、真空)	127
6.3.4	熱分解条件の検討 (真空度の比較)	132
6.3.5	熱分解条件の検討 (真空下における分解時間の検討)	142

6.4 適正減圧分解条件と繊維表面の平滑性	144
6.4.1 低減が必要な欠陥の種類	146
6.4.2 更なる残留炭素低減の検討	148
参考文献	151
第7章 総括	153
研究業績	161
発表論文 (査読有り)	161
口頭発表	163
謝辞	165

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

世界的な地球温暖化防止や、低炭素社会が叫ばれている昨今、航空機業界においても燃費改善、環境適合性に対する市場ニーズが高まっている。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（Ceramic Matrix Composites 以下、CMC）が挙げられる。特に長繊維の炭化ケイ素繊維と SiC マトリックスからなる複合材料である、SiC/SiC 複合材料は、高い力学特性と耐熱性を有することから、航空機エンジン部材への実用化が強く望まれている。

世界初の連続無機繊維が開発されたのは、今から約 70 年前のことである。主な目的は、軽量で壊れにくい複合材料を作ること、今日までに多くの無機繊維が開発されており、その中でもガラス繊維と炭素繊維は世界中で広く知られている。この他、空気中でも高温下での耐酸化性に優れたアルミナ - シリカ繊維、単結晶酸化物繊維、炭化ケイ素繊維などが開発され、単結晶酸化物繊維を除いて今日までに商品化されてきた。これまで酸化物繊

維は、炭素繊維のような大きな市場を作ることができなかったが、酸化物繊維を用いた複合材料の研究は多く行われてきた。他方、炭化ケイ素繊維は特定の物性において大きな進歩を遂げている。これら無機繊維の開発の結果、今日では、優れた物性を活かしたセラミックス複合材料に関する高度な研究が盛んに行われている。

前述の炭素繊維は、低比重と優れた機械的特性を備えたことで既に多くの分野での活用が進んでいる。しかし炭素繊維は高温の空気中での耐久性が低いため、耐酸化性が要求される部位への適用は望めない。一方、炭化ケイ素 (SiC) は、空気中と不活性ガス雰囲気中の両方においてバランスのとれた耐熱性を有しているため、SiC 系繊維の開発が耐熱構造材料用途を主な目的として進められてきた。これらの SiC 系繊維は、1000°Cを超える非常に高い温度まで良好な機械的強度および耐酸化性を有しており (1-3)、SiC 系繊維を用いた複合材料の研究開発が広く行われている (4-6)。特に、化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA および Hi-Nicalon Type S) は、2000°Cまでの優れた耐熱性を有する (7-9)。従って、代表的な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。しかし、応用分野を拡大するためには、SiC 系繊維の機械的強度に課題があり、その更なる増大が切望されている。

宇部興産株式会社が製造している SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA) 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 繊維をさらなる高温で熱処理 (~2000°C) して合成される。上記の更なる熱処理の間に、非晶質 Si-Al-C-O 繊維の分解反応ならびに分解反応により得られた繊維の焼結現象は、CO ガスの放出及び組成の変化を伴って進行し、緻密な構造を形成する。これらの変化は一本一本のフィラメント内で進行することから、各フィラメントの表面および内部の残留欠陥を最小限に抑えるために厳密な制御が必要である。前述のように化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA) の現在の強度 (約 3GPa) を考慮すると、現状の SiC 系繊維はいくらかの残留欠陥を含んでいると考えら

れ、従って、残留欠陥を効果的に減少させることにより、強度の顕著な増加が期待されている (10)。

1.2 本研究の目的と概要

本研究で用いている結晶質炭化ケイ素繊維は、ポリカルボシランと呼ばれる有機ケイ素高分子材料を原料に用い、最終段階の緻密化過程で重要な役割を演じるアルミニウムを導入した変性ポリカルボシラン (ポリアルミノカルボシラン) を前駆体として、熔融紡糸、不融化 (空気中で加熱酸化反応)、焼成 (約 1300°C の窒素中で熱処理) して得た非晶質炭化ケイ素繊維を、アルゴン中、更に高い温度 (~2000°C) で熱処理することにより合成される。結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA) の製造工程の概略を Fig. 1.1.1 に示す。

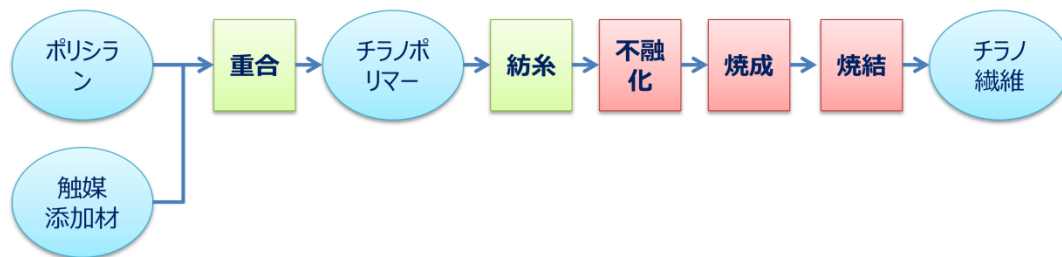


Fig. 1.1.1 Production process chart of Tyranno fiber

基本的なコンセプトに関しては、石川教授が発表した学術論文(7)に記載しているが、中間体である非晶質炭化ケイ素繊維は、炭化ケイ素微結晶と酸化物相ならびに原料由来の余剰炭素から構成されており、熱力学的には 1522°C より高温で、 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ の素反応に従って分解反応が進行して炭化ケイ素の化学量論的組成となり、更に高い温度で上記アルミニウムが関与して繊維中の炭化ケイ素結晶の焼結 (緻密化現象) が個々の繊維内で進行すると考えられている。現状では、同繊維の強度は 2.5~3.0GPa で、航空機エンジン部材として実際に用いるには、信頼性の観点から更なる強度の向上が望まれている。そ

ここで本研究では、同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。これらの検討を行うことで、「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。

第2章では、結晶質炭化ケイ素繊維の概論として、炭化ケイ素繊維開発の歴史的背景や結晶質炭化ケイ素の一般的製造プロセスおよび結晶質炭化ケイ素繊維の物理的性質を示す。

第3章では、脆性材料の一次破断繊維捕獲手法を検討した。一般に炭化ケイ素のような脆性材料の強度は、亀裂等の欠陥が存在していると、その亀裂先端部に顕著な応力集中が起こり、実際の材料強度よりも低い応力で破壊に至ることが知られている。脆性材料の観点から破壊を調査し、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。

第4章では、結晶質炭化ケイ素繊維の力学的特性支配因子の明確化を検討した。まず、脆性材料の破壊機構ならびに理論強度を考え、結晶質炭化ケイ素繊維の有する強度のばらつきを調べた。そして3章で検討した手法で得られた結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面の詳細な分析による破壊起点の特定を行った。得られた結果を基に結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の大きさと強度の関係の明確化を試みた。更に詳細な検討として、結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の同定を行うとともに、結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の由来を考察した。

第5章では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。ここでは前駆体繊維（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分解反応シミュレーションを実施した。

第 6 章では、前章で得られた分解反応シミュレーションの知見を基に、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。

第 7 章では、これらの検討結果を総括し、「結晶質炭化ケイ素繊維の更なる高強度化」への指針を打ち出した。

参考文献

1. O.Flores, R.K.Bordia, D.Nestler, W.Krenkel, and G.Motz, "Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status", *Advanced Engineering Materials*, 16(6) (2014) 621-636.
2. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, and G.D.Soraru, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", *Ceramic Science and Technology: Volume 4: Applications* Edited by Ralf Riedel and I-Wei Chen, (2013) 245-320.
3. M. Wilson, E. Opila, "A review of SiC fiber oxidation with a new study of Hi-Nicalon SiC fiber oxidation", *Advanced Engineering Materials*. 18-10 (2016) 1698-1709.
4. J.J.Sha, T.Nozawa, J.S.Park, Y.Kato, and A.Kohyama, "Effect of heat treatment on the tensile strength and creep resistance of advanced SiC fibers", *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004) 592-596.
5. K.Itatani, K.Hattori, D.Harima, M.Aizawa, and I.Okada, "Mechanical and thermal properties of silicon-carbide composites fabricated with short Tyranno Si-Zr-C-O fiber", *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 3679-3686.
6. N.Remirez de Esparza, N.Cocera, L.Vazquez, J.Alkorta, I.Ocana, and J.M.Sanchez, "Characterization of CVD Bonded Tyranno Fibers Oxidized at High Temperatures", *J.Am.Ceram.Soc.*, 97[12] (2014) 3958-3966.
7. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, and T.Nagasawa, "High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C", *Nature*, 391 (1998) 773-775.
8. M.Takeda, A.Urano, J.Sakamoto, and Y.Imai, "Microstructure and oxidative

degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S”, *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998) 1594-1599.

9. T.Ishikawa, “Advances in Inorganic Fibers”, *Advanced Polymer Science* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg) 178 (2005) 109-144.

10. C.Sauder, and J.Lamon, “Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers with a Low Oxygen Content”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 90(4) (2007) 1146-1156.

第 2 章 結晶質炭化ケイ素繊維の概論

2.1 緒言

結晶質炭化ケイ素繊維は、連続無機繊維の一つであるが、世界初の連続無機繊維は今から約 70 年前に開発された。開発の主な目的は、軽量で破壊靱性の高い複合材料を創製することで、現在までに多くの無機繊維が開発されてきた。無機繊維の開発に関する時系列的な流れを Fig. 2.1.1 に示す。

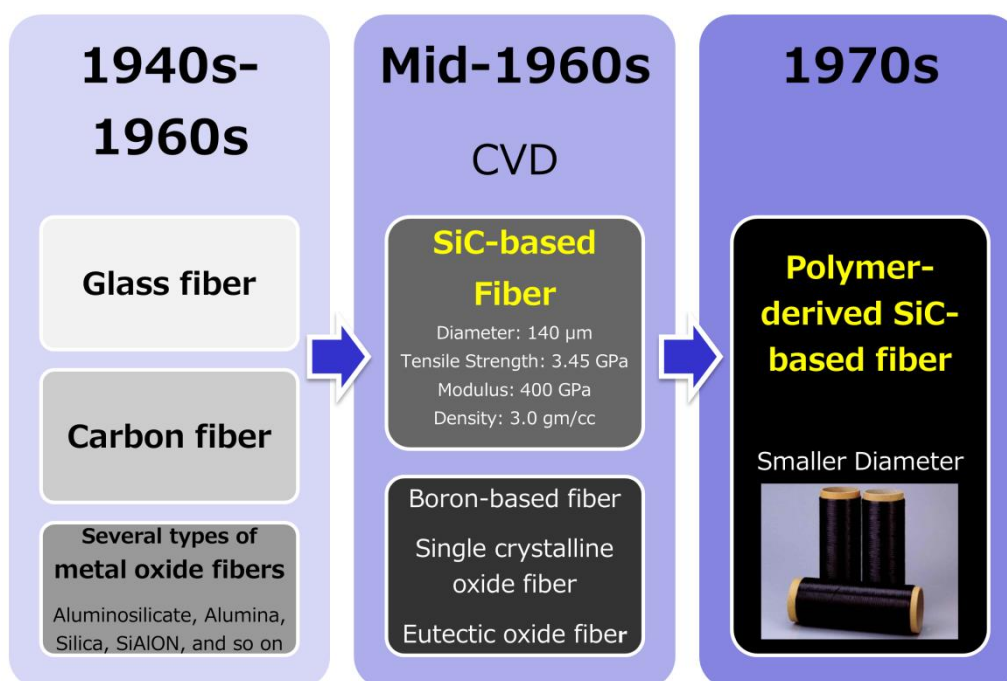


Fig. 2.1.1 The time series regarding the development of inorganic fibers

これらのうちガラス繊維と炭素繊維は世界中で広く知られている。この他、空気中でも高温下での耐酸化性に優れたアルミナ・シリカ繊維、単結晶酸化物繊維、炭化ケイ素繊維が開発され、単結晶酸化物繊維を除いて今日までに商品化されている(1)。このうち、ガラス繊維と炭素繊維は、プラスチックの強化分野で多くの進歩を遂げ、特に、炭素繊維は既に大きな市場を確立している。アルミナ・シリカ繊維のような酸化物繊維は、織物の形態として、例えばスペースシャトルの断熱材料として使用されてきた。これまで酸化物繊維は炭素繊維のような大きな市場を作ることができなかったが、酸化物繊維を用いた複合材料の研究は多く行われてきた。他方、炭化ケイ素繊維は特定の物性において大きな進歩を遂げている(2-4)。上記無機繊維の開発の結果、優れた物性(例えば、機械的強度、耐熱性、耐酸化性等)を活かしたセラミック複合材料に関する高度な研究が盛んに行われている。

ところで、前述のように炭素繊維は、低比重と優れた機械的特性を備えたことで既に非常に大きな市場を確立している。しかし耐酸化性が低いため、大気中では優れた高温特性を示すことは比較的困難である。一方、炭化ケイ素は、空気中と不活性ガス雰囲気の両方においてバランスのとれた耐熱性を有している。したがって、SiC系繊維の開発が耐熱構造材料用途を主な目的として進められてきた。最初に開発されたSiC系の繊維は、1960年代半ばから、タングステンまたはカーボンフィラメントをコア繊維材として用いて化学気相蒸着法によって製造された。しかしながら、この種のSiC系繊維は直径が太いため用途が限られていた。その後、有機ケイ素ポリマーから約10 μ mの小さな直径を有するSiC系の繊維が合成された。この種の繊維は、ポリマー由来のSiC系繊維として分類された。最初のポリマー由来のSiC系繊維は、1970年代中頃に東北大学の矢島教授によってポリカルボシランから合成された(5)。その後、多種にわたるポリマー由来のSiC系繊維が開発され、商品化されている(6,7)。これらのSiC系繊維は、1000 $^{\circ}$ Cを超える非常に高い温度まで良好な機械的強度および耐酸化性を有しており、SiC系繊維を用いた複合材料の研究開発が広

く行われている (8-10)。特に、化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA および Hi-Nicalon Type S) は、2000°C までの優れた耐熱性を有する (3,4)。従って、代表的な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。しかし、応用分野を拡大するためには、SiC 系繊維の機械的強度の増大が切望されている。ところで、ポリマー由来の SiC 系繊維の製造プロセスは、炭素繊維の製造プロセスと非常によく似ている (11)。すなわち、SiC 系繊維の機械的強度の向上を目指すにあたり、炭素繊維の開発の歴史は非常に参考となる。最初に市販された炭素繊維 (東レ (株) 製 T-300) の引張強度はわずか約 3GPa であったが、現在は最高強度として約 7 GPa が達成されている (12,13)。強度向上の過程では、炭素繊維の各フィラメントの内外に多く含まれる欠陥が顕著に減少している (12)。一方、現在市販されている全ての SiC 系繊維の引張強さは約 3GPa であり、現在の化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA) もほぼ同様の強度を示す。

Tyranno SA 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 繊維のさらなる熱処理 (~2000°C) によって合成される。上記の更なる熱処理の間にかかる非晶質 Si-Al-C-O 繊維の分解反応ならびに分解後に得られた繊維の焼結は、CO ガスの放出及び組成の変化を伴って進行し、緻密な構造を形成する。これらの変化は一本一本の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の残留欠陥を最小限に抑えるために厳密な制御が必要である。前述のように化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA) の現在の強度 (約 3GPa) を考慮すると、現状の SiC 系繊維はいくらかの残留欠陥を含んでいると考えられ、従って、残留欠陥を効果的に減少させることにより、強度の顕著な増加が期待される。

2.2 炭化ケイ素繊維開発の歴史的背景

前述のように、最初の無機繊維 (ガラス繊維) が約 70 年前に開発されて以来、多くの無

機繊維が開発されてきた。これらの無機繊維を構成する基本材料に関する有益な情報は W.C.Miller によって報告されている (13)。その基本的な情報を Table. 2.2.1 に示す。

Table 2.2.1 The basic information of developed inorganic fibers

Basic materials for inorganic fibers	Melting point (°C)	Heat resistance (°C)	
		In air	In inert gas
B	1260	560	1200
SiO ₂	1660	1060	1060
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -B ₂ O ₃	1740	1427	1427
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1760	1300	1300
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1760	1427	1427
Si ₃ N ₄	1900	1300	1800
Al ₂ O ₃	2040	1540	1600
ZrO ₂	2650	1650	1650
SiC	2690	1800	1800
BN	2980	700	1650
C	3650	400	2500

W.C.Miller, Encyclopedia of Textiles, Fibers, and Nonwoven Fabrics (Edited by M Grayson Wiley, New York.) (1984) pp. 438-450.

この表から分かるように、最も耐熱性の高い材料は不活性ガス雰囲気中では炭素であるが、炭素の耐酸化性は非常に低いことがわかる。このため炭素繊維は空気中の高温で使用することができない。一方、SiC は空気中と不活性ガス雰囲気中で比較的バランスのとれた耐熱性を示すことがわかる。この結果、1960 年代にタングステンやカーボンフィラメントをコア繊維材として CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて SiC 系繊維を合成する研究が開始された。同じ頃、より高い耐酸化性を追求するために、種々の金属酸化物繊維 (アルミノシリケート、アルミナ、シリカ、サイアロンなど) が開発された。ところで、

CVD 法で製造された SiC 系繊維は、直径が極めて大きいものであった (100~140 μm)。従ってこのタイプの繊維は、極めて直径が小さい (約 10 μm) 炭素繊維と比較して使用が困難であった。この問題を回避するために、矢島教授らはポリカルボシランを原料とした繊維径の細い SiC 系繊維を合成した (5)。矢島教授は、ポリアクリロニトリル (PAN) 繊維の熱分解により合成された炭素繊維の製造プロセスに強く影響を受けていた。すなわち、ポリカルボシランの繊維形状への成形性と、有機材料から無機材料への変換プロセスの両方を最大限に生かし、大きな成果をあげた。また、ポリカルボシラン骨格の生成に関しては、フリッツ博士によって達成された非常に重要な研究成果を参考にしていた (14)。矢島教授は、ポリジメチルシランから合成されたポリカルボシランからなる前駆体繊維の熱分解により、最初のポリマー由来の SiC 系連続長繊維を合成した。宇部興産 (株) と日本カーボン (株) は、前述の矢島教授のプロセスに基づき、市販の SiC 系繊維 (各種非晶質 SiC 系繊維と SiC 多結晶質繊維) を各々で開発した。上述したポリマー由来の SiC 系繊維に関する歴史的な流れを Fig. 2.2.1 に示す。

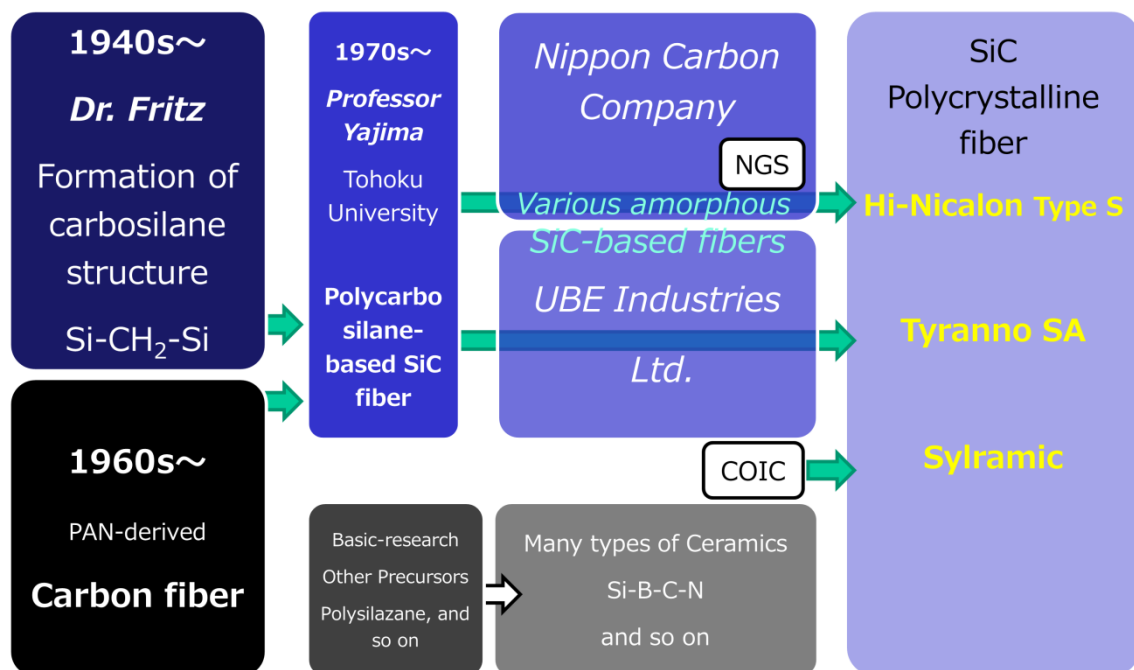


Fig. 2. 2. 1 Historical points of polymer-derived SiC-based fibers

これらのポリマー由来の SiC 系繊維の中で、SiC 多結晶質繊維 (Hi-Nicalon Type S、Tyranno SA、Sylramic) は 2000°C までの耐熱性を有する。これらの SiC 多結晶質繊維は第 3 世代の繊維に分類される。第 3 世代の繊維の開発前には、数種類の非晶質 SiC 系繊維 (Nicalon NL200、Tyranno Lox M、Tyranno S、Hi-Nicalon、Tyranno ZMI) が開発され、商品化されてきた。このうち Hi-Nicalon と Tyranno ZMI は耐熱温度が約 1500°C の第 2 世代の繊維に分類され、Nicalon NL200、Tyranno Lox M、Tyranno S は耐熱温度が約 1300°C の第 1 世代の繊維に分類される。長年にわたる研究開発において、ポリマー由来の SiC 系繊維の微細構造は、いくつかの種類の非晶質構造から SiC の化学量論的組成からなる SiC 多結晶質構造に変化し、これに伴い各ポリマー由来の SiC 系繊維の酸素含有量は減少してきた。そして、最も耐熱性の高い SiC 系多結晶質繊維 (第 3 世代の繊維) が最終的に開発された。Table 2.2.2 に示すように、現在市販されている SiC 系繊維は、世界中で 3 社 (NGS、UBE、COIC) のみが製造し、販売されている。次の項では、Table 2.2.2 に示す宇部興産の SiC 系繊維 (Tyranno Lox M、Tyranno S、Tyranno ZMI、Tyranno SA) を例にとって、第 1 世代から第 3 世代への開発プロセスについて述べる。

Table. 2. 2. 2 Commercial polymer-derived SiC-based fibers

Fiber's Grade		Manufacturer	
First Generation ~1300°C	Nicalon NL 200	NGS (Nippon Carbon)	Amorphous
	Tyranno Lox M	UBE	
	Tyranno S	UBE	
Second Generation ~1500°C	Hi-Nicalon	NGS (Nippon Carbon)	Amorphous
	Tyranno ZMI	UBE	
Third Generation ~2000°C	Hi-Nicalon Type S	NGS (Nippon Carbon)	SiC-Polycrystalline
	Tyranno SA	UBE	
	Sylramic	COIC	

2.3 結晶質炭化ケイ素の一般的製造プロセス

宇部興産では、種々のポリマー由来の SiC 系繊維を製造し、商品化している。これらの SiC 系繊維（チラノ繊維）の物性を Table 2.3.1 に示す。

Table 2.3.1 The physical properties of Tyranno fibers

		1 st Generation	2 nd Generation	3 rd Generation		
		S	Lox M	ZMI	Tyranno SA	
Diameter	(μm)	8.5	11	12	10	
Number of filaments	(fil./yarn)	1600	800	800	800	
Tex	(g/1000m)	220	200	200	170	
Tensile strength	(GPa)	3.3	3.3	3.4	2.4	
Tensile modulus	(GPa)	170	180	195	380	
Elongation	(%)	1.9	1.8	1.7	0.7	
Density	(g/cm^3)	2.35	2.48	2.48	3.10	
Thermal conductivity	(W/mK)	1.0	1.4	2.5	65	
Coefficient of thermal expansion	($10^{-6}/\text{K}$)	3.1	-	4.0	4.5 (RT-1000°C)	
Chemical composition	(wt%)	Si	50	55	56	67
		C	30	32	34	31
		O	18	11	9	<1
		Ti	2	2	-	-
		Zr	-	-	1	-
		Al	-	-	-	<2

Table 2.3.1 から分かるように、チラノ繊維はすべて、少量の金属原子 (Ti、Zr または Al) を含む。これらの金属原子は、ポリカルボシランと有機金属化合物との反応によってそれぞれの前駆体ポリマーに導入されている。前駆体ポリマー (ポリメタロカルボシラン) を得るための簡単な反応の仕組みを、C、Si、H の電気陰性度の違いに関する表とともに図 2.3.1 に示す。この図からわかるように、これら三元素の中では Si は最も低い電気陰性度を示しており、Si 原子上では求核攻撃が容易に起こる。これらの前駆体ポリマーを使用することにより、上述した金属原子を含む SiC 系繊維が得られた。

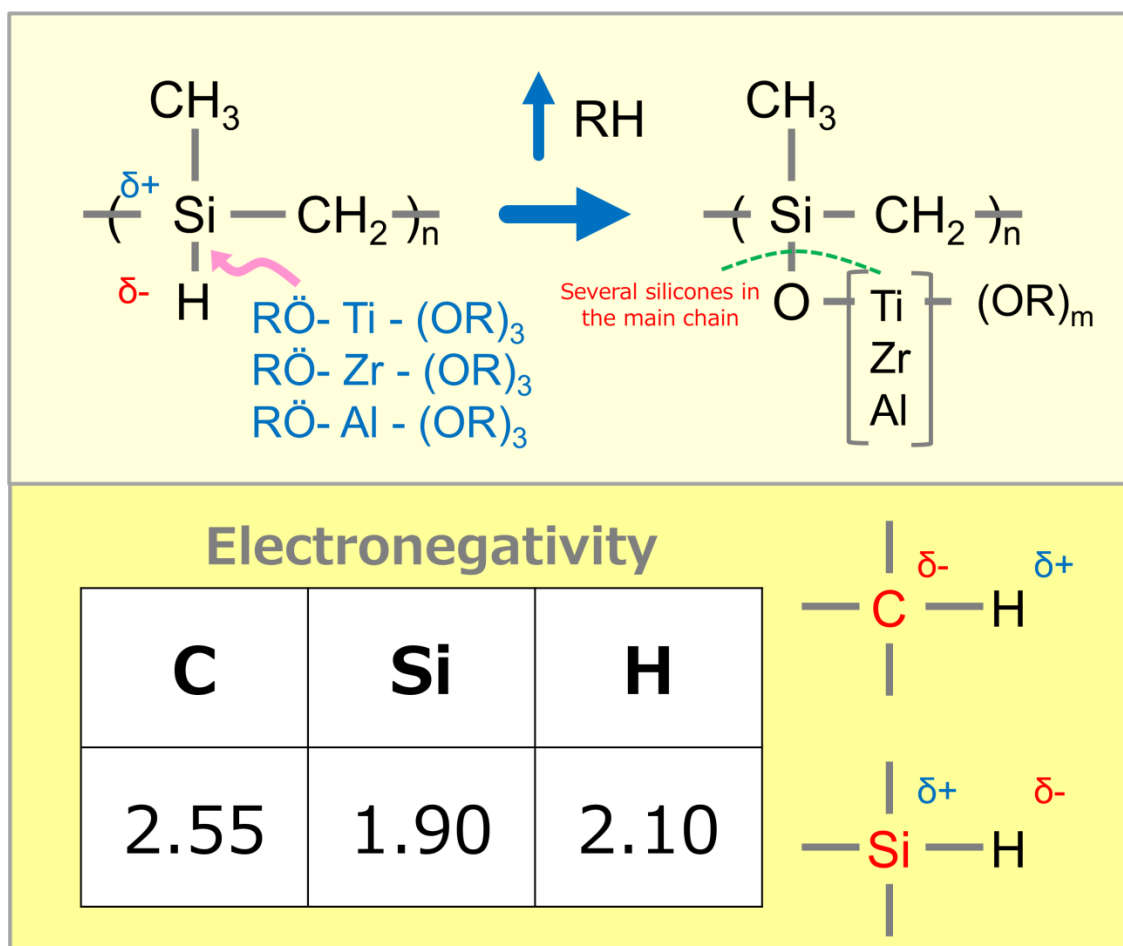


Fig. 2.3.1 The reaction scheme for obtaining the precursor polymer containing the metal atom.

Table. 2.3.1 からわかるように、第 1 世代の繊維から第 3 世代の繊維へと酸素含有量が顕著に減少しており、これに伴い耐熱性が 1300°C から 2000°C に上昇してきた。ところで、これらの SiC 系繊維の炭素含有量はそれぞれ異なっている。Table 2.3.2 からわかるように、第 1 世代および第 2 世代の繊維は、ほぼ化学量論的な SiC 組成を示す第 3 世代の繊維と比較して、比較的高い炭素含有量（余剰炭素）を含んでいる。また、Table 2.3.2 に示すように、上述した過剰の炭素は、ケイ素と比較して炭素の含有量が多い前駆体ポリマーから生じたものである。

Table 2.3.2 The differences in the carbon contents of three generations

		1 st Generation	2 nd Generation	3 rd Generation		
		S	Lox M	ZMI	Tyranno SA	
Diameter	(μm)	8.5	11	12	10	
Number of filaments			800	800	800	
Tex			200	200	170	
Tensile strength			2.8	2.4	2.4	
Tensile modulus			1.0	1.1	1.0	
Elongation			1.5	1.7	0.7	
Density		2.35	2.48	2.48	3.10	
Thermal conductivity			1.1	1.1	1.1	
Coefficient of thermal expansion	($10^{-6}/\text{K}$)	3.1	4.0	4.0	3.5 (RT-200°C)	
Chemical composition	(wt%)	Si	50	55	56	67
		C	30	32	34	31
		O	18	11	9	<1
		Ti	2	2	-	-
		Zr	-	-	1	-
		Al	-	-	-	<2

Excess carbon was caused from the precursor polymer.

$$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_n$$

C/Si = 1.36

C/Si = 1.42

C/Si = 1.08

Nearly stoichiometric SiC composition

第1世代と第2世代のSiC系繊維の微細構造を Fig. 2.3.2 に示す。第1世代と第2世代の繊維はともに、SiC 微結晶、酸化物相、そして、余剰炭素で構成されている。余剰な炭素と酸化物相が存在する限り、それ等両者が関与する分解反応 ($\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$) が熱力学的に 1522°C以上で自由エネルギー変化が負となり、CO ガスの放出と SiC 結晶の生成を伴いながら容易に進行する。このような分解反応が、1500°C近辺から起きることから、第1世代と第2世代のSiC系繊維は1500°Cを超える耐熱性を示すことが出来なかった。

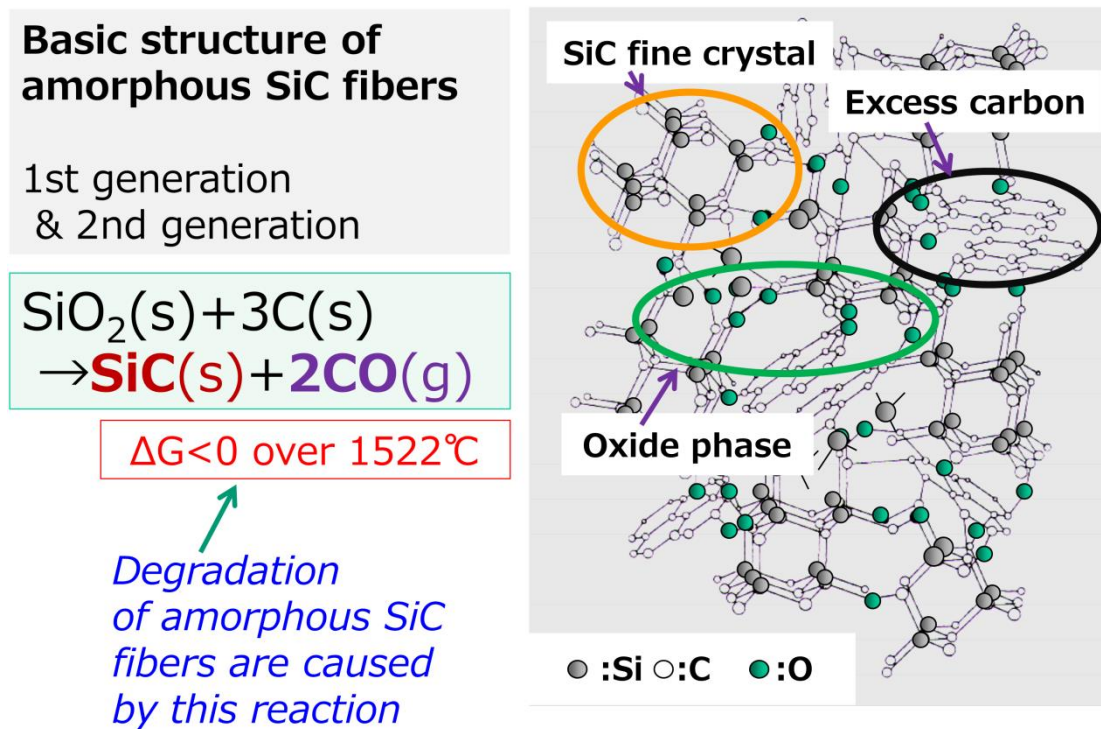


Fig. 2.3.2 The fine structure of the first generation and the second generation.

しかし、この分解反応により生成する固体成分は SiC 結晶のみであることから、この分解反応を上手く活用して第 3 世代の繊維 (Tyranno SA) が開発された。第 3 世代の繊維 (Tyranno SA) の製造プロセスを Fig. 2.3.3 に示す。第 3 世代の繊維 (Tyranno SA) の前駆体ポリマーは、少量のアルミニウムを含むポリアルミノカルボシランである。前駆体繊維を空气中で酸化 (不融化) させた後、その不融化した前駆体繊維を約 1300°C の窒素雰囲気中で焼成し、非晶質 Si-Al-C-O 繊維を得た。その後、この非晶質 Si-Al-C-O 繊維を、Ar 雰囲気中で、更なる高温 (約 2000°C) で熱処理した。

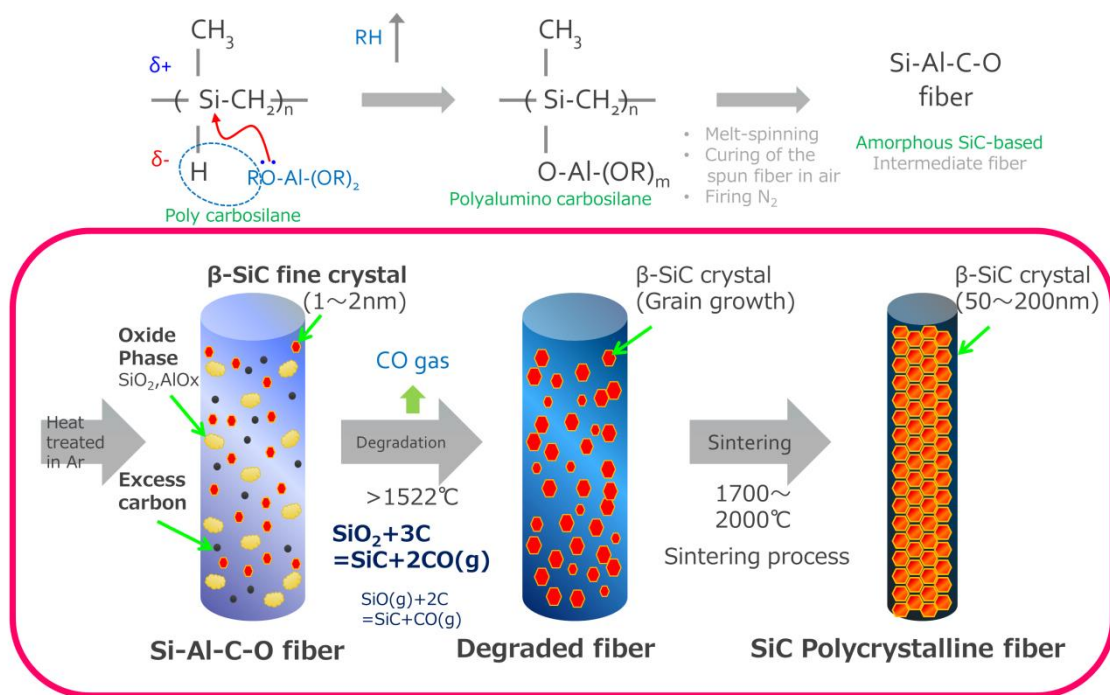
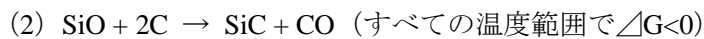
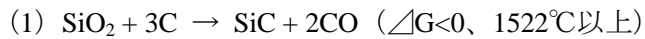


Fig. 2.3.3 The production process of the third generation (Tyranno SA).

高温熱処理過程においては、前述のように繊維中に酸化物相と余剰炭素が存在することから、非晶質 Si-Al-C-O 繊維が分解して CO ガスが放出され、多孔質の分解繊維が得られる。この非晶質 Si-Al-C-O 繊維の分解反応は、主に以下の反応によって進行する。



多孔質分解繊維は、少量のアルミニウム（1wt%未満）を含有するほぼ化学量論的組成の SiC 微結晶からなっている。少量のアルミニウムが存在することから、次の段階では、Ar ガス雰囲気中で 2000°C までの更なる高温熱処理の間に、一本一本の繊維の内部において効果的な焼結現象が進行する。そして、緻密な SiC 多結晶質繊維（Tyranno SA）が得られる。前述のアルゴンガス中 2000°C までの高温熱処理過程における各繊維の形態変化を Fig. 2.3.4 に示す。

Fig. 2.3.4 から分かるように、更なる高温熱処理過程では、各繊維の表面から内部への分解反応が進行し、1700°C 以上の高温では、それぞれの SiC 結晶に固溶体として含まれる少量のアルミニウム（<1wt%）が焼結助剤として働き、それぞれの繊維内部で焼結現象（固相焼結）が進行し、緻密な SiC 多結晶質繊維が得られる。

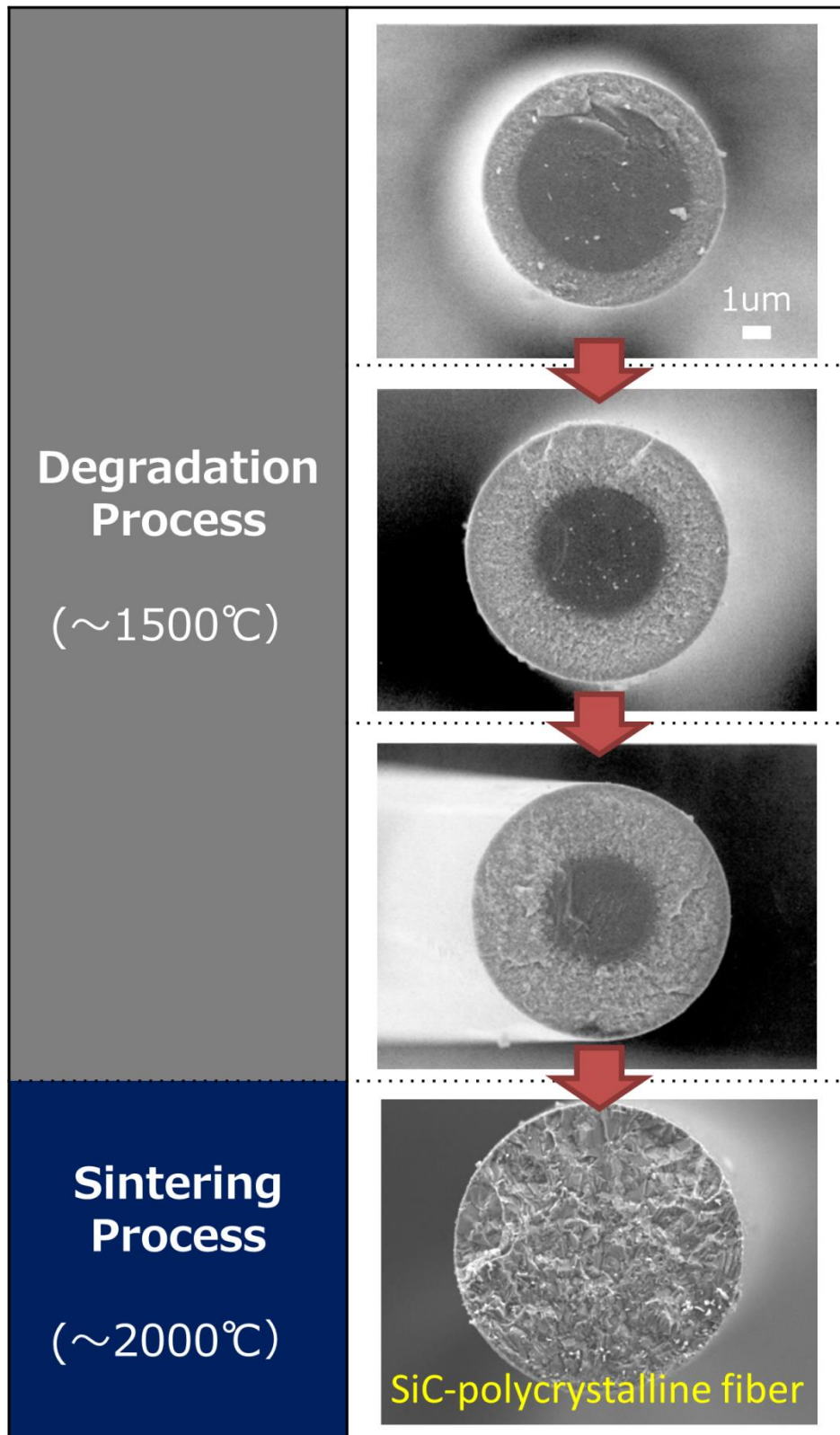


Fig. 2.3.4. The morphological changes during degradation and sintering processes

2.4 結晶質炭化ケイ素繊維の物理的性質

SiC 多結晶質繊維 (Tyranno SA) は非晶質 Si-Al-C-O 繊維を厳密に雰囲気制御された環境下で高温加熱処理して合成され、比較的滑らかな表面と緻密な内部構造を有する。結晶質炭化ケイ素繊維を構成する SiC 結晶粒は強固に結合しており、粒界に他の非晶質相等が存在する場合に見られる粒界破壊挙動とは異なり、粒内破壊挙動を示すことから SiC 結晶本来の高強度並びに高弾性率を示すことが知られている (3)。また、前述のように炭化ケイ素繊維開発の歴史において耐熱性の向上も検討されてきた。第 1 世代、第 2 世代の炭化ケイ素繊維は 1500°C 程度までの耐熱性であった。これは、この世代の炭化ケイ素繊維が SiO₂ を主体とする酸化物相と、余剰炭素を含んでいることから耐熱温度が制限されていると考えられており、化学量論的組成の多結晶質炭化ケイ素構造への移行が望まれていた。そこで、新たな原料組成ならびに熱処理条件等の合成プロセスの検討が進められ、耐熱温度 2000°C を有する第 3 世代の結晶質炭化ケイ素繊維が得られた。第 1 世代から第 3 世代の炭化ケイ素繊維における耐熱性の違いを Fig. 2.4.1 に示す。図には結晶質炭化ケイ素繊維を Ar ガス中、2000°C までの各温度で 1 時間加熱処理した後の室温強度を、代表的な SiC 系繊維と比較して示している。結晶質炭化ケイ素繊維は、2000°C で処理した後もほぼ初期の強度を保持していることが分かる。これに対して代表的な SiC 系繊維であるハイニカロンは 1550°C および 1800°C の処理で、それぞれ初期強度の 85% および 50% まで強度低下していることが分かる。

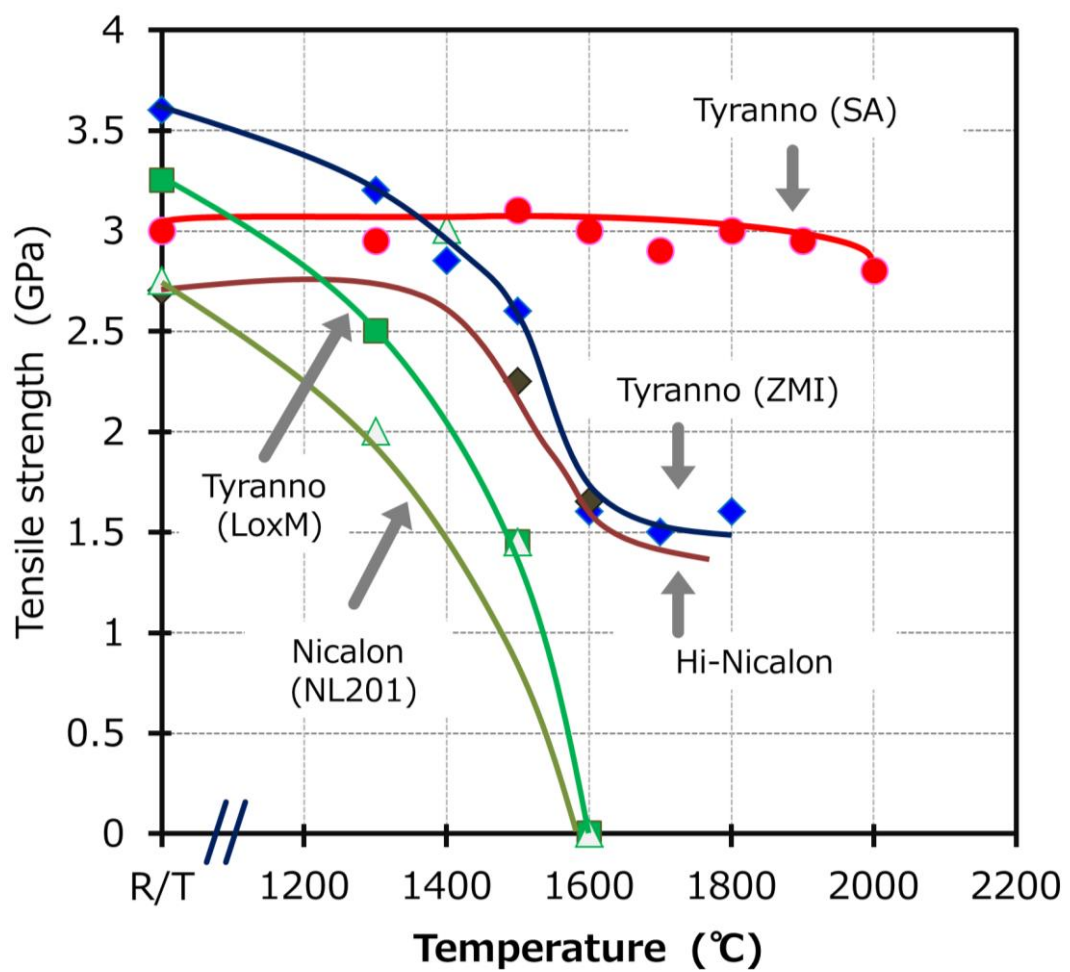


Fig. 2.4.1. Differences in the heat-resistance of the SiC-based fibers (the room-temperature strengths after heat-treatment in Ar 1 hour at each temperature)

ところで、上述した SiC 系繊維は主に耐熱構造材料として用いられており、高温特性は非常に重要である。高温特性を示す重要な項目の一つとしてクリープ特性が挙げられる。上述の SiC 系繊維のクリープ特性を Fig.2.4.2 に示す(大阪府立大学、岡村清人教授提供)。図には結晶質炭化ケイ素繊維を 1350℃の大気中で、0.5GPa の応力のもとで引張クリープ試験をした結果を、他の代表的な SiC 系繊維と比較して示している。これから判るように第 3 世代の結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA および Hi-Nicalon Type S) は第 1 世代 (Nicalon) や第 2 世代の繊維 (Hi-Nicalon) に比べて極めて歪み速度が小さく、また破断までに要した時間も第 2 世代の繊維 (Hi-Nicalon) の約 2 倍程度であった。

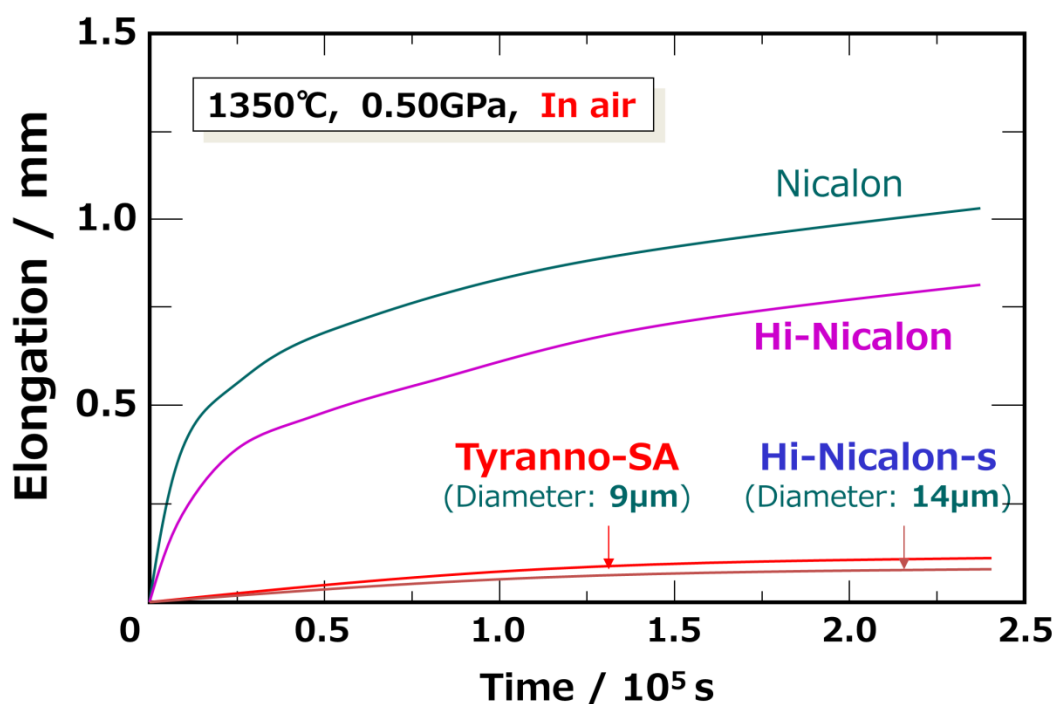


Fig. 2.4.2. The creep-resistance of SiC-based fibers in air

結晶質炭化ケイ素繊維は直径が約 10 μ m 以下と非常に細いことからしなやかで、8 枚朱子織物などへの加工性も比較的良好であり、Fig. 2.4.3 に示すような織物を縫製することも可能である。また、Table 2.4.1 に結晶質炭化ケイ素繊維の諸特性を纏めて示す。ここに示す熱伝導率 64W/mK という値は極めて大きく、これまでに知られていた第 1、第 2 世代の非晶質炭化ケイ素繊維の約 20~30 倍もの大きさである。

以上のように、結晶質炭化ケイ素繊維は従来の非晶質 Si-Al-C-O 繊維に比べて耐熱性や耐クリープ特性が優れていることから、高温構造材用セラミックスの強化繊維として期待されている。また、高い熱伝導性を利用した、熱交換器用構造材料の強化材としての応力や耐熱衝撃性を緩和する材料としての用途展開も図られている。



Fig. 2.4.3. Satin fabric of Tyranno SA fibers

Table 2.4.1 Characteristics of Tyranno SA fibers

Diameter (μm)		$\sim 8\mu\text{m}$
Strength (GPa)	Mono-filament method	3.0
	Strand method	2.8
Modulus (GPa)	Mono-filament method	290
	Strand method	390
Density (g/cm^3)		3.1
Thermal conductivity (W/mK)		64
Chemical composition		$\text{Si}_1\text{C}_{1.08}\text{Al}_{0.009}\text{O}_{0.006}$

参考文献

1. Vokmann E, "Influence of the Matrix Composition and the Processing Conditions on the Grain Size Evolution of Nextel 610 Fibers in Ceramic Matrix Composites after Heat Treatment", *Advanced Engineering Materials*, 17(5) (2015) 610-614
2. T. Ishikawa, "Heat-resistant Inorganic Fibers", *Advanced in Science and Technology*, 89 (2014) 129-138
3. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, and T.Nagasawa, "High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200oC", *Nature*, 391 (1998) 773-775.
4. M.Takeda, A.Urano, J.Sakamoto, and Y.Imai, "Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S", *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998) 1594-1599.
5. S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa, and C. Liaw, "Simple synthesis of the continuous SiC fiber with high tensile strength", *Chem.Lett.*, (1976) 551-554
6. O.Flores, R.K.Bordia, D.Nestler, W.Krenkel, and G.Motz, "Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status", *Advanced Engineering Materials*, 16(6) (2014) 621-636.
7. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, and G.D.Soraru, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", *Ceramic Science and Technology: Volume 4: Applications* Edited by Ralf Riedel and I-Wei Chen, (2013) 245-320.
8. J.J.Sha, T.Nozawa, J.S.Park, Y.Katoh, and A.Kohyama, "Effect of heat

treatment on the tensile strength and creep resistance of advanced SiC fibers”, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004) 592-596.

9. K.Itatani, K.Hattori, D.Harima, M.Aizawa, and I.Okada, “Mechanical and thermal properties of silicon-carbide composites fabricated with short Tyranno Si-Zr-C-O fiber”, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 3679-3686.

10. N.Remirez de Esparza, N.Cocera, L.Vazquez, J.Alkorta, I.Ocana, and J.M.Sanchez, “Characterization of CVD Bonded Tyranno Fibers Oxidized at High Temperatures”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 97[12] (2014) 3958-3966.

11. N. Yusof, and A.F. Ismail, “Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber” A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93 (2012) 1-13.

12. J.Liu, Z.Yue, and H.Fong, “Continuous Nanoscale Carbon Fibers with Superior Mechanical Strength “, *Small* 2009, 5 (2009) 536-542.

13. W.C. Miller, “Encyclopedia of Textiles, Fibers, and Nonwoven Fabrics” Edited by M.Grayson Wiley, New York, (1984) 438-450.

14. G. Frits, “Bildung siliciumorganischer Verbindungen. III . Mitt.: Zum thermischen Zerfall von SiH_4 ”, *Chemical Science, Zeitschrift fur Naturforschung B*, Volume7, Issu 9-10 (1952) 507-508.

第3章 脆性材料の一次破断繊維捕獲

3.1 緒言

第2章では結晶質炭化ケイ素の歴史や特性について述べた。SiC系繊維は、1000℃以上の非常に高い温度まで良好な機械的強度を示すことができる(1,2)。そこでSiC系繊維を用いた複合材料の研究開発が活発に行われている(3-5)。特に、化学量論的SiC多結晶質繊維(6~8)は、2000℃までの優れた耐熱性を有している。従って、代表的な航空機エンジン製造業者はこれらの繊維を積極的に評価している。ところで、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加が切望されている。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達成できると考えた。結晶質炭化ケイ素繊維のうち、ポリアルミノカルボシラン(6)から合成された非晶質Si-Al-C-O繊維を更なる熱処理(~2000℃)して合成されたものがTyranno SA繊維である。上記の更なる熱処理の間に、非晶質Si-Al-C-O繊維の分解反応及び分解された繊維の焼結は、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 SiC 結晶質構造を得る。これらの構造変化は各フィラメント内部で進行するので、各フィラメントの表面や内部に存在する残留欠陥を最小限に抑えるために厳密な制御が必要である。実際には、いくつかの欠陥（残留炭素など）の存在が確認されている（9,10）。つまりこれらの残留欠陥を減少させることで、現状よりも更に高強度の繊維の合成が期待された。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。そこで第 3 章では、結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面を補足する簡便な方法確立することを目的とした検討結果について述べる。

3.2 脆性材料の破壊

本項目の目的は、結晶質炭化ケイ素繊維（Tyranno SA）の強度に影響を与える欠陥を正確に評価する為、結晶質炭化ケイ素繊維の一次破断面を補足する方法を確立することである。結晶質炭化ケイ素繊維 1 本の力学的特性を評価する単繊維引張り試験の様子を Fig. 3.2.1 に示す。結晶質炭化ケイ素繊維は、直径が約 10 μ m 程度と非常に細く、且つ、400GPa 近くの高弾性率を有する。このため単繊維での引張り試験を行うと、引張り応力の限界に達した繊維が破断すると、破断直後に繊維に生じる衝撃波により、繊維は粉々に砕け散ってしまう。我々は繊維の破壊挙動を把握する為高速度ビデオカメラで引張り試験時の繊維破壊挙動を撮影した。撮影に用いたビデオカメラは DEL imaging 社の Red Lake Motion Pro を使用し、最大解像度 512 x 512pixel、最大フレームレート 100,000 FPS 条件で撮影を行った。繊維引張り試験の際に、高速度ビデオカメラで破壊の挙動を撮影した画像の一部を Fig.3.2.2 に示す。この測定では繊維下部で破断し、破断直後に生じた衝撃波が繊維上部に伝搬し、残りの繊維が粉々に砕け散る挙動が確認された。この為、一次破断面を有する繊維を捕獲することは非常に困難であった。そこで本研究では、破断直後の衝撃波を効

果的に吸収させるため、流動パラフィンを染み込ませた薬包紙で繊維を挟み込み、破断後の繊維の飛散を防止する検討を行った。

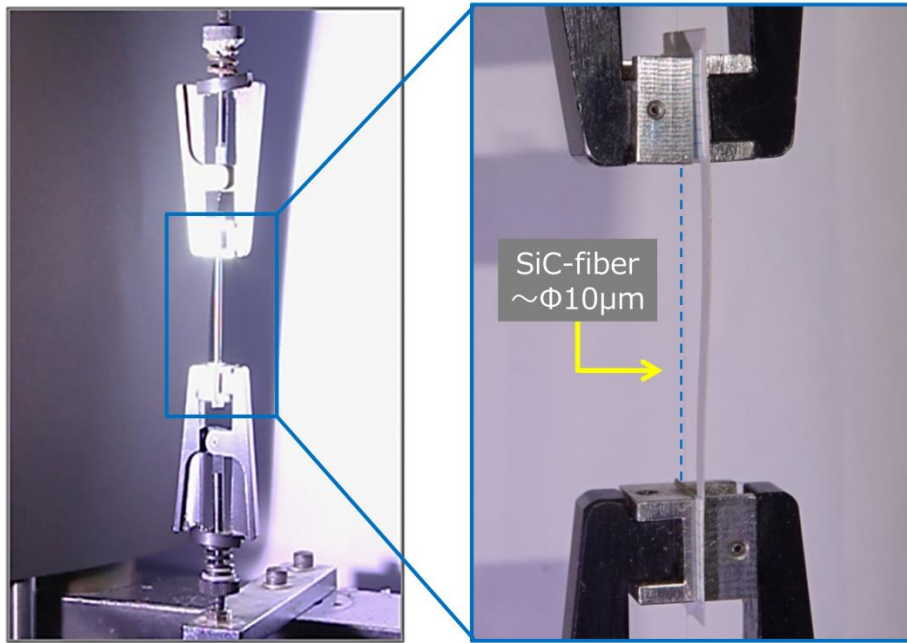


Fig.3 2.1 Appearance of mono-filament test

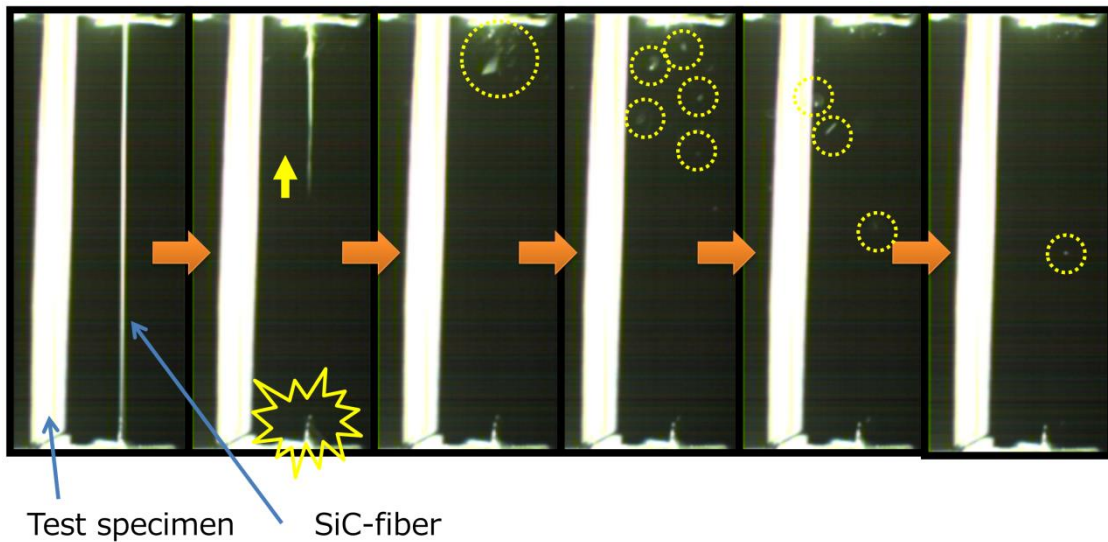


Fig.3.2.2 Fracture of crystalline silicon carbide fiber (mono-filament test)

3.3 結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面の捕獲

本強度測定実験では Tyranno SA 繊維を使用した。Tyranno SA 繊維は直径約 10 μm の単繊維（モノフィラメント）800 本からなる繊維束の状態を取り扱われる。結晶質炭化ケイ素繊維の強度因子の本質を調べるためには、繊維束（ヤーン）からモノフィラメントを取り出し、繊維一本一本の残留欠陥を調査する必要がある。ここでは単繊維引張り試験の手順を述べる。試験片の作成手順を Fig.3.3.1 に示す。まず紙管に巻いた状態の Tyranno SA 繊維の繊維束を取り出す。繊維束には、取り扱いを簡便にするため、800 本の単繊維をまとめる水溶性熱可塑性樹脂の PEO（住友精化製）が塗布されている。そこで単繊維を取り出すために、繊維束を 90 $^{\circ}\text{C}$ に温めた湯に入れて表面の樹脂を除去する。その後、繊維束をドライオープンに入れ、70 $^{\circ}\text{C}$ で 8 時間乾燥させる。その後ドライオープンから取り出した繊維束に樹脂や水分が付着していないことを確認し、ピンセットを用いて繊維束から単繊維を抜き取る。抜き取った単繊維を引張り試験に用いる紙製の台紙に貼り付け試験片を作製した。試験片の準備では、各フィラメントを弾性接着剤（セメダイン株式会社、セメダイン C）で紙ホルダに接着したものを試験片とした。試験片の外観を Fig.3.3.2 に示す。

引張り試験の前には、各単繊維の直径をデジタル顕微鏡（キーエンス社、モデル名 VHX-5000）で測定した。引張り試験機の外観および仕様を Fig. 3.3.3、Table 3.3.1 に示す。また、デジタル顕微鏡の外観を Fig.3.3.4 に示す。試験片に貼り付けた単繊維を顕微鏡に乗せ、2,500 倍で観察した繊維の画像をデジタル画像で取り込み、繊維径の測定を行った（Fig.3.3.5）。引張試験は単繊維引張り試験法（モノフィラメント法）にて、株式会社エー・アンド・デイ社製シングルコラム型材料試験機 STB シリーズ「STB-1225S」を用いて実施した。試験に用いた繊維のゲージ長は 25 mm とし、クロスヘッドスピードは 2mm/min とした（Fig.3.3.6）。試験片を試験機のチャックに取り付けた後、紙の台紙の一端をハサミで切断し、単繊維 1 本が張られた状態として引張り試験を開始した。試験は室温で実施した。

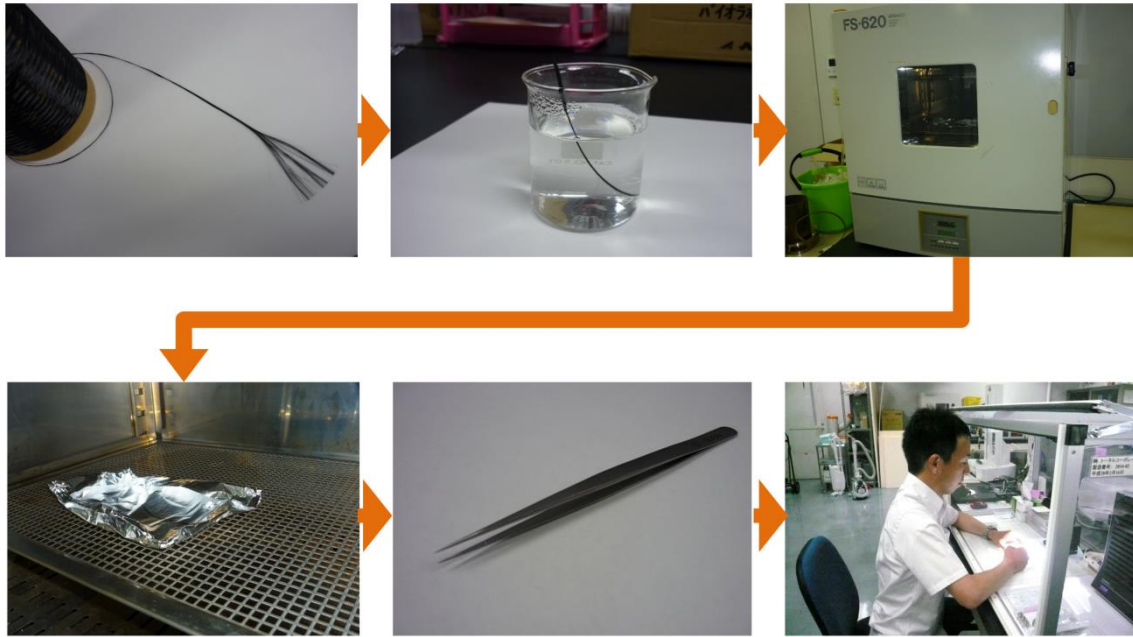


Fig.3 3.1 Procedure for preparing specimens

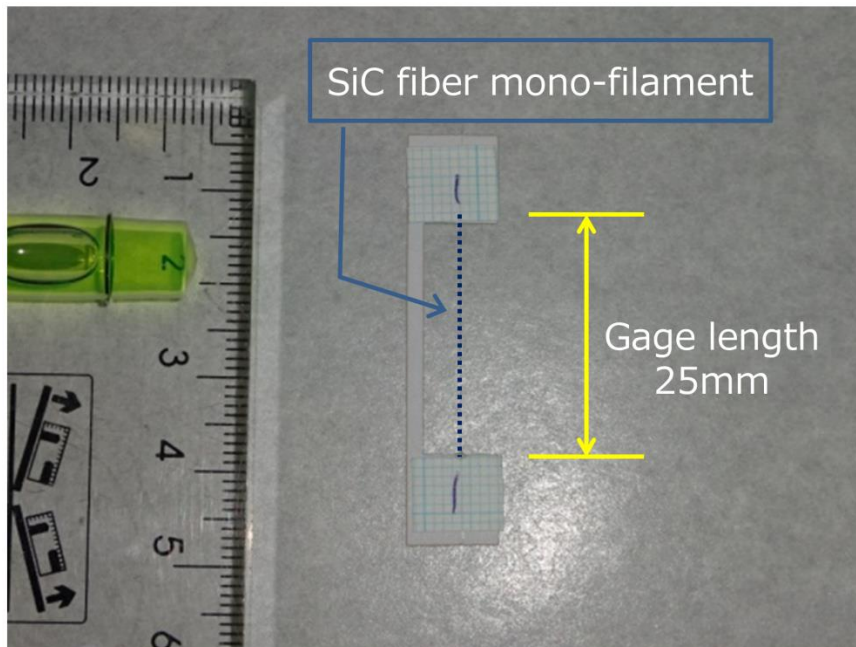


Fig.3.3.2 Appearance of test specimen for mono-filament test

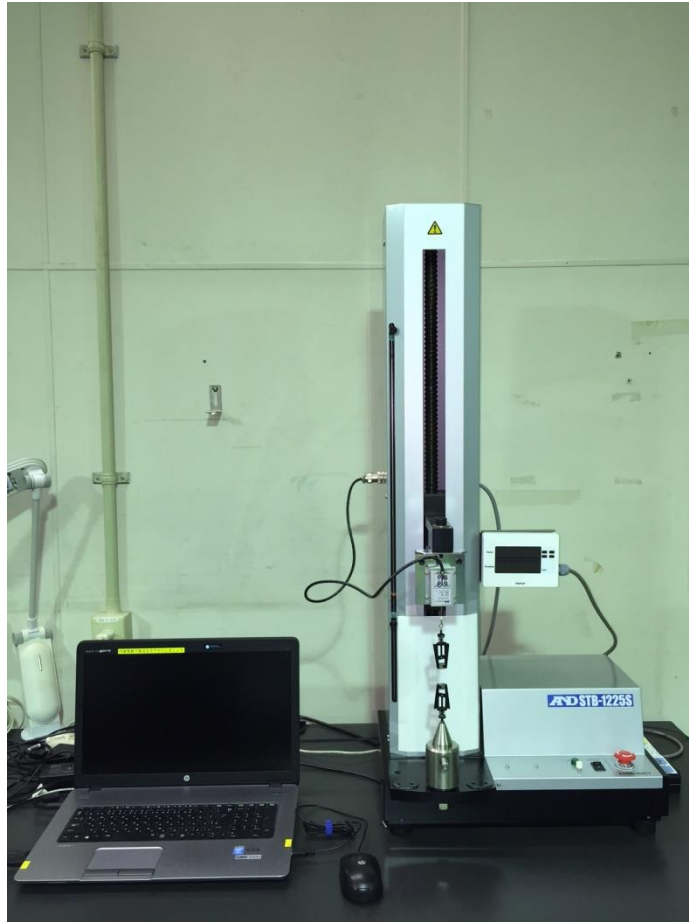


Fig. 3.3.3 Tensile tester for mono filament.

Table 3.3.1 Tensile tester (STB-1225S) specification

最大荷重容量	2.5kN
有効ストローク	550mm
クロスヘッド速度範囲	0.05～100mm/min
クロスヘッド速度精度	±0.5%
クロスヘッド任意速度	クロスヘッド速度範囲内において、0.01mm/min.ステップ
荷重測定精度	指示値の±1% (ロードセル定格の 1/1～1/500 の範囲内)
環境条件	温度：5～40℃、湿度 20～80%RH



Fig. 3.3.4 Digital microscope for fiber diameter measurement

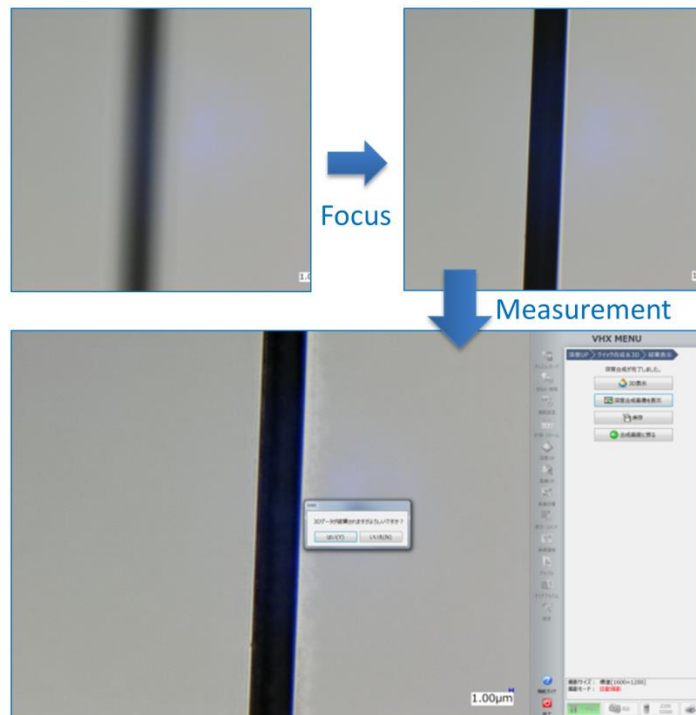


Fig. 3.3.5 Measurement of mono-filament diameter

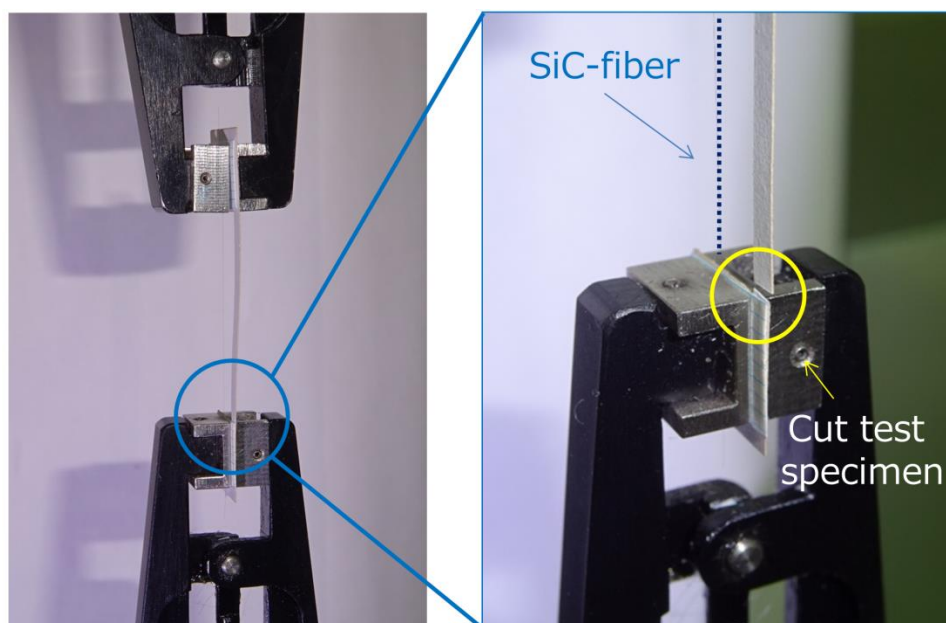


Fig. 3.3.6 Attachment of specimen before mono-filament test

前述のように Tyranno SA 繊維は約 $10\mu\text{m}$ の非常に細い直径と、約 400GPa という高い弾性率を有するために、破断後のフィラメントは粉々に碎け散ってしまい、繊維の一次破断面を捉えることが極めて困難であった。この困難を取り除くために、我々は破壊された断面の散在を防ぐ新しい簡単な方法を確立した。実験の手順を Fig.3.3.7 に示す。まず、引張り試験機に取り付けた試験片を、流動パラフィンを含ませた薬包紙で挟み込んだ。これらの薬包紙は、試験片を保持している引張り試験機のチャックに接触していないため、引張り試験に悪影響を与えることなく実施することができた。この簡易で確実な方法を用いることで破断した繊維を捕まえることができ、一次破断面を効果的に捕獲することができた。引張り試験後の試験片を光学顕微鏡で観察した様子を Fig.3.3.8 に示す。以前の手法では破断後の繊維は粉々に碎けてしまい、一次破断面を特定することは極めて困難であったが、流動パラフィンを含ませた紙で単繊維を挟み込む手法を用いると破断後の繊維を確実に捕獲でき、容易に一次破断面を特定することが可能となった。実験の模式図と、

本手法を用いて捕獲した繊維の一次破断面を FE-SEM で観察した結果を Fig.3.3.9～3.3.10 に示す。

捕獲した繊維の一次破断面は日本電子株式会社製、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (Field Emission-Scanning Electron Microscope、モデル JSM-700F) を用いて観察した。また、電子線を細く絞り試料上を走査しながら各点から発生した特性 X 線を EDS (Energy-Dispersive-Spectroscopy) 検出器に取り込むことにより、一次破断面における組成分布の情報を獲得した。その後、透過型電子顕微鏡試料作製:FIB 法 (Focused Ion Beam) を用いたエッチング装置で破砕起点の一部を切り出し、日本電子株式会社製、透過型電子顕微鏡 TEM (Transmission Electron Microscope) モデル JEM-2100F の試料とした。本試料を用いて破壊起点に存在する結晶相の TEM 観察を行った。これらの測定結果については後の章で詳細に議論する。

(a) Previous method



(b) New method

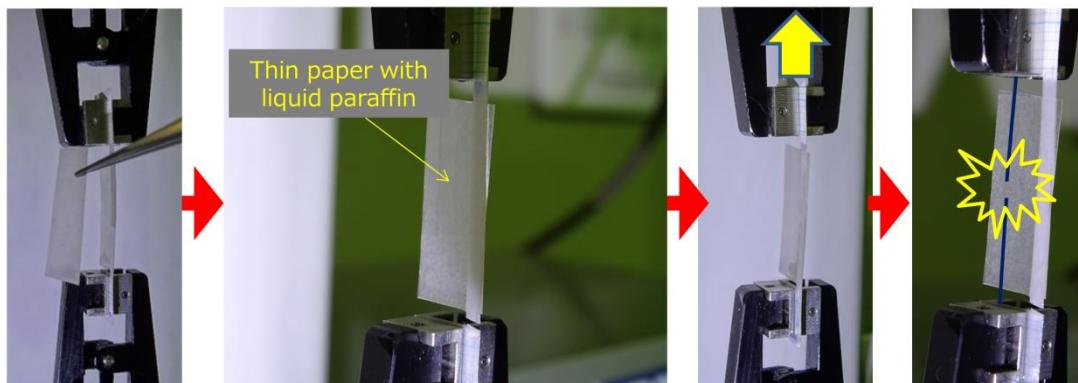


Fig. 3.3.7 Mono-filament capture during tensile test (a) Previous method, (b)New method.

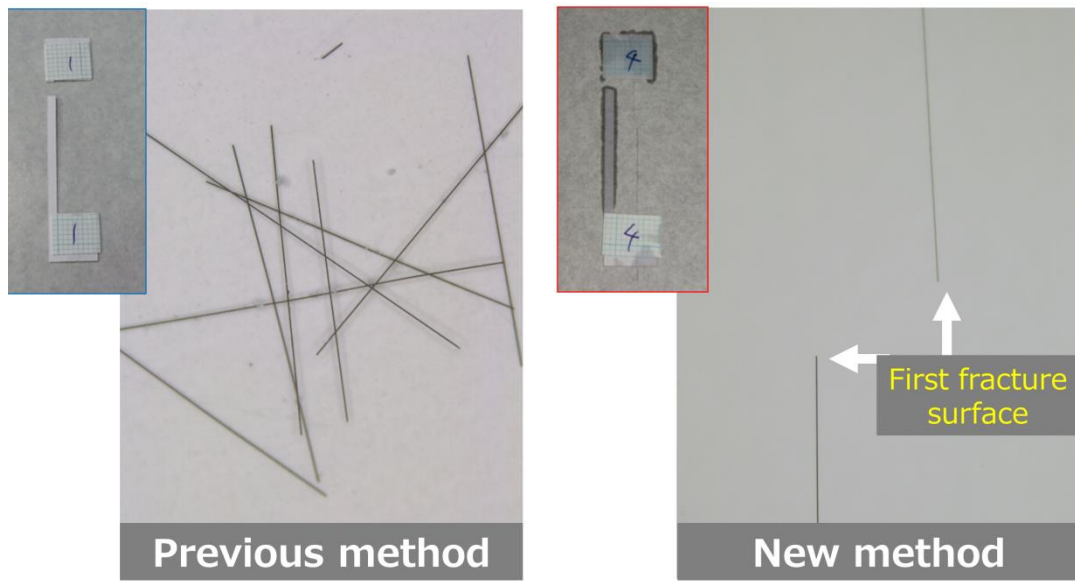


Fig. 3.3.8 The specimens after mono-filament test

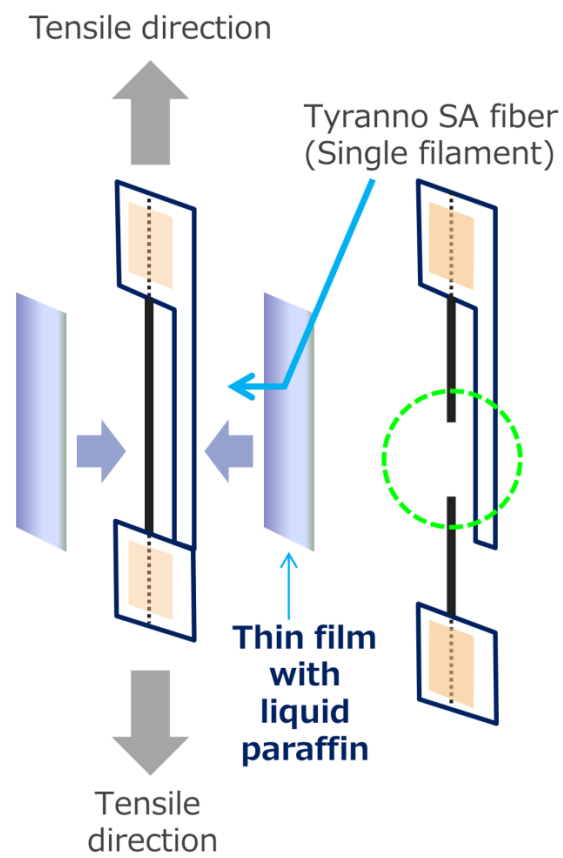


Fig. 3.3.9 Image of mono-filament capturing technique

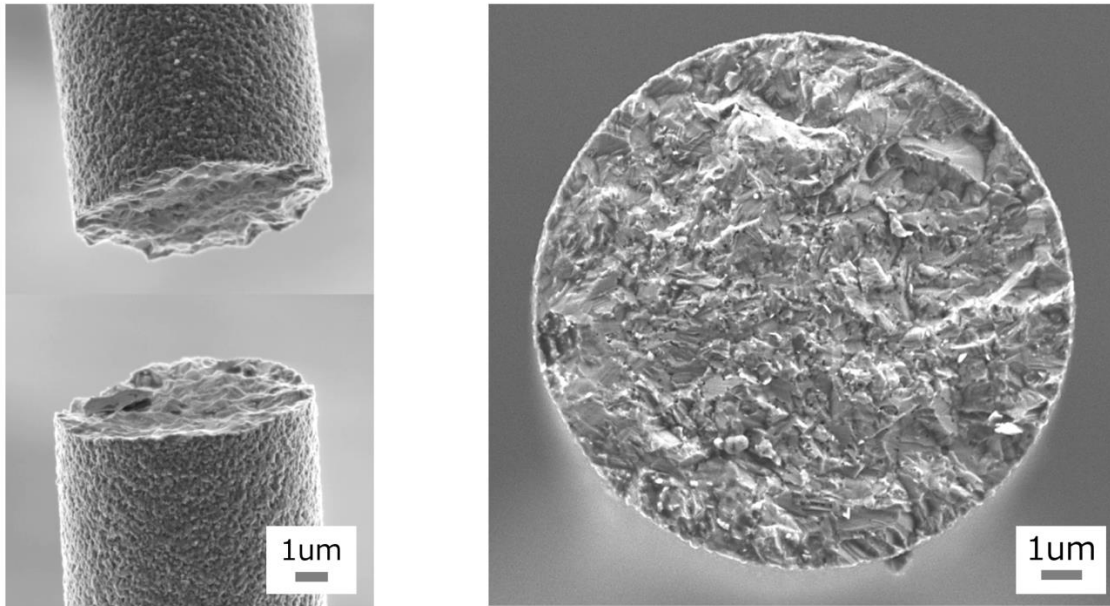


Fig. 3.3.10 Test of tensile strength and the specimen geometry

参考文献

1. O.Flores, R.K.Bordia, D.Nestler, W.Krenkel, and G.Motz, "Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status", *Advanced Engineering Materials*, 16(6) (2014) 621-636.
2. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, and G.D.Soraru, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", *Ceramic Science and Technology: Volume 4: Applications* Edited by Ralf Riedel and I-Wei Chen, (2013) 245-320.
3. J.J.Sha, T.Nozawa, J.S.Park, Y.Katoh, and A.Kohyama, "Effect of heat treatment on the tensile strength and creep resistance of advanced SiC fibers", *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004) 592-596.
4. K.Itatani, K.Hattori, D.Harima, M.Aizawa, and I.Okada, "Mechanical and thermal properties of silicon-carbide composites fabricated with short Tyranno Si-Zr-C-O fiber", *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 3679-3686.
5. N.Remirez de Esparza, N.Cocera, L.Vazquez, J.Alkorta, I.Ocana, and J.M.Sanchez, "Characterization of CVD Bonded Tyranno Fibers Oxidized at High Temperatures", *J.Am.Ceram.Soc.*, 97[12] (2014) 3958-3966.
6. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, and T.Nagasawa, "High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C", *Nature*, 391 (1998) 773-775.
7. M.Takeda, A.Urano, J.Sakamoto, and Y.Imai, "Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S", *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998) 1594-1599.
8. T.Ishikawa, "Advances in Inorganic Fibers", *Advanced Polymer Science*

(Springer-Verlag Berlin Heidelberg) 178 (2005) 109-144.

9. C.Sauder, and J.Lamon, "Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers with a Low Oxygen Content", *J.Am.Ceram.Soc.*, 90(4) (2007) 1146-1156.

10. J.J.Sha, J.S.Park, T.Hinoki, and A.Kohyama, "Tensile behavior and microstructural characterization of SiC fibers under loading", *Materials Science and Engineering A*, 456 (2007) 72-77.

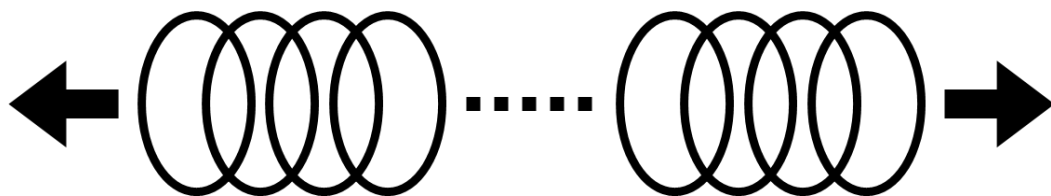
第 4 章 結晶質炭化ケイ素繊維の力学的特性支配因子

4.1 緒言

第 3 章で、結晶質炭化ケイ素繊維の第一破断面を補足する簡便な方法を確立したことについて述べた。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り、破壊の原因について詳細な検討が行えるようになった。一方、結晶質炭化ケイ素繊維は脆性破壊挙動を示すセラミックス材料であり、この中には亀裂状の欠陥の他、気孔、粗大焼結粒子、不純物、特定の成分の偏析などの欠陥が存在すると考えられ、これらも破壊の原因となる。つまり、欠陥が複数種類存在し、かつ、それぞれの欠陥の大きさも様々であるため、多数の繊維の破壊試験を行った際に、各繊維の最弱欠陥が、常に同じ破壊の原因で、同じ欠陥寸法であるとは限らない。この為、セラミックスの破壊応力は大きなばらつきを持ち、統計的な解析が必要となる。破壊統計の基本概念の一つに最弱リンク説が挙げられる。この考え方を示す図を Fig4.1.1 に示す。

図に示すように n 個の輪が直列に直結した 1 本の鎖を考える。この鎖に外部応力を負荷した時に、この鎖の破壊強度は最も弱い輪の破壊応力で決まるという考え方である。セラミックスのように、複数の種類の欠陥が内在し、その中でも最も弱い欠陥（最弱欠陥）から破壊が始まり部材全体の破壊に至る場合には、最弱リンク説によって破壊強度を考えることが出来る。

本章ではまず脆性材料の破壊機構ならびに理論強度について考え、実際の引張り試験の強度分布から脆性繊維における破壊時の強度のバラツキを考察した。続いて、結晶質炭化ケイ素繊維の強度支配因子を明確にするため、一次破断面を FE-SEM で観察し破壊起点の特定を行い、特定した破壊起点の欠陥サイズと強度の関係を調べた。また、FE-SEM と EDS および TEM を用いて破壊起点の同定を行い、これらの分析により、結晶質炭化ケイ素繊維に含まれる種々の欠陥を明確化した。更に、低強度繊維に含まれる欠陥に注目し、破壊起点の由来となる欠陥の生成機構について実験と考察を行った (1)。



(N 個の輪を直列に繋いで 1 本の鎖とする)

Fig4.1.1 Schematic Weakest-link theory

4.2 脆性材料の破壊機構ならびに理論強度

脆性材料の破壊時の強度はバラツキを持つことが知られている。これは脆性材料の強度は、各材料の表面および内部に存在する欠陥に強く支配されているからである。一般にこ

のバラツキの尺度としてワイブル分布の考え方が用いられる(1)。ワイブル分布の基本的な情報を、脆性繊維を例にとって以下に示す。

測定された繊維の総数を N とし、応力 σ_{fu} で破断した繊維の数を $N(\sigma_{fu})$ とする。これらの比を $f(\sigma_{fu}) = N(\sigma_{fu})/N$ と定義すると、得られた関係は Fig. 4.2.1 に示される。

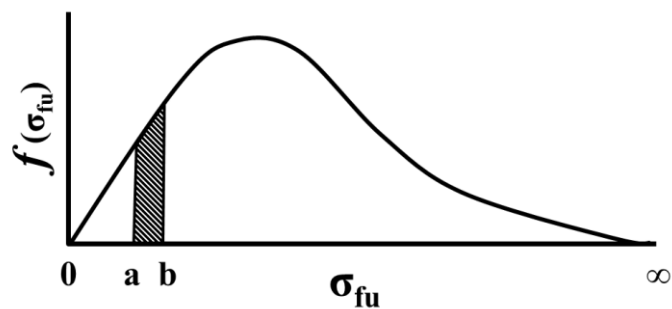


Fig.4.2.1 The relationship between $f(\sigma_{fu})(= N(\sigma_{fu})/N)$ and the breaking stress σ_{fu} .

ここで $f(\sigma_{fu})$ は“密度関数”と呼ばれ、この関数は式 (i) で与えられる。

$$\int_0^{\infty} f(\sigma_{fu}) d\sigma_{fu} = 1 \quad \dots(i)$$

Fig. 4.2.1 に示す a と b の間の領域が、応力 a と b の間で破断する繊維の数の割合で、その面積に N を掛けた値が、実際に破断した繊維の数である。

ところで、 σ_a 以下の応力で破断した繊維の割合は、Fig. 4.2.2 に示す着色領域の面積で表される。この比率は $F(\sigma_a)$ で表され、累積分布関数と呼ばれる。ここでは Fig. 4.2.2 に示す σ_a の代わりに σ_{fu} を用いると $F(\sigma_{fu})$ は以下の式 (ii) で表される。

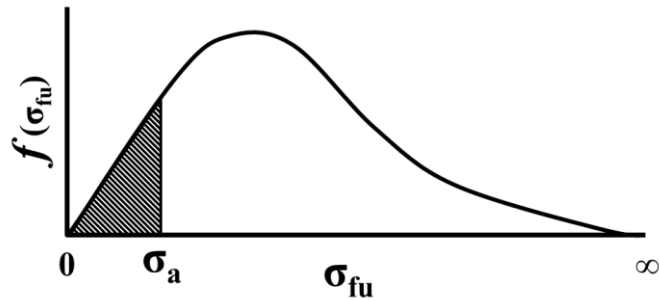


Fig. 4.2.2 The relationship between $f(\sigma_{fu}) (= N(\sigma_{fu}) / N)$ and the breaking stress σ_a .

$$F(\sigma_{fu}) = \int_0^{\sigma_{fu}} f(\sigma_{fu}) d\sigma_{fu} \quad \text{--- (ii)}$$

ここで $F(\sigma_{fu})$ を次のように表した関数はワイブルの分布関数として定義されている (2)。

$$F(\sigma_{fu}) = 1 - \exp\left\{-\frac{(\sigma_{fu}-\sigma_u)^m}{\alpha}\right\} \quad \text{--- (iii)}$$

ここで、 $F(\sigma_{fu})$ を応力 σ_{fu} における破壊確率、 σ_u は破壊応力の最小値、 m は形状パラメータ (ワイブル係数)、 α は尺度パラメータと呼ばれる。ここで、破壊応力の最小値 (σ_u) を 0 として、上記式 (iii) の 2 回対数を取ると、下式 (iv) が得られる。

$$\ln \ln \left\{ \frac{1}{1-F(\sigma_{fu})} \right\} = m \ln \sigma_{fu} - \ln \alpha \quad \text{--- (iv)}$$

したがって、得られたデータがワイブル分布に従うならば、

$$\ln \ln \left\{ \frac{1}{1-F(\sigma_{fu})} \right\} \text{ と } \ln \sigma_{fu}$$

は傾き m の直線関係になる。

ここで、Orowan の考え方に従った場合、固体の理論的強度は式 (v) で表される (3)。

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{E\gamma}{a_0}} \quad \text{--- (v)}$$

(E : ヤング率 (縦弾性係数、引張弾性率), γ : 表面エネルギー, a_0 : 平衡原子間距離)

SiC 結晶を例に、以下の値 (E : 430GPa、 γ : 2J/m²、 a_0 : 0.4nm) を用いた場合、SiC 結晶の理論強度は 46GPa と推定される。ここでは、Fig. 4.2.3 に示すモデルを用いて破壊現象を考える。このモデルの試料は 1 つの楕円欠陥 (長軸: 2a、短軸: 2b) を有する。試料の両面から応力(σ)を加えた場合、Fig. 4.2.3 に示すように、欠陥の両端に応力集中が生じる。この場合、欠陥領域における最大応力 (σ_2) は、亀裂部長径端部の曲率半径(ρ)を用いて式 (vi) で表すことができる。

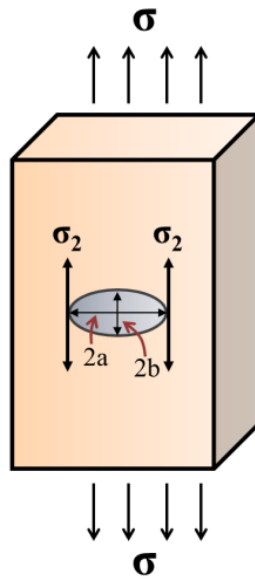


Fig. 4.2.3. Model of destruction.

$$\sigma_2 \approx 2\sigma \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad \text{--- (6)}$$

(ρ : 曲率半径 ($b^2/a \ll 1$))

σ_2 が理論強度 (σ_1) と等しくなったときに破壊が進行するため、破壊強度 (σ_3) は式 (vii) で表される。ここで、曲率半径 ρ を $\sim 8a_0 / \pi$ に設定すると、式 (viii) (Griffith の関係式) が得られる。

$$\sigma_3 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E \cdot \gamma \cdot \rho}{a_0 \cdot a}} \quad \text{--- (vii)}$$

$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad \text{--- (viii)}$$

式 (viii) において、 $\sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma} = K_{Ic}$ を代入すると、式 (ix) が得られる。この式は、欠陥サ

イズと引張強度との間の関係を表す。

$$\sigma_3 = \frac{K_{1c}}{\sqrt{\pi \cdot a}} \dots (ix)$$

(σ : 引張強度, K_{1c} : 破壊靱性, a : 欠陥サイズ)

以上より、欠陥サイズと繊維強度との関係は式 (ix) に従っていると考えられる。

4.3 結晶質炭化ケイ素繊維の強度支配因子

4.3.1 結晶質炭化ケイ素繊維のワイブル分布

実際の Tyranno SA 繊維の引張り試験の結果を用いて、Fig. 4.3.1 に示すワイブルプロットを得た。この引張り試験では 200 本の試験片の測定を行った。

$\ln(\sigma) > 0.4$ の領域では線形関係があるが、 $\ln(\sigma) \leq 0.4$ の領域ではその直線関係から外れ、傾きの小さな点線で示した外挿が良く合っている事が分かる。これは複数の破壊モードが発生したことを示している。つまり低強度領域では、いくつかの種類の破壊原因が存在する可能性があることを示している。したがってこれらの破壊起点について詳細に調べる事は繊維強度の改善にとって非常に重要である。今回測定した Tyranno SA 繊維の m 値 (ワイブル係数) は 4.3 であり、高強度炭素繊維 (T-800) に比べて相対的に低い。このタイプの炭素繊維 (T-800) の場合、 m 値は約 8 である(4)。低い m 値はこの種の繊維がいくつかのタイプの欠陥を含むことを意味する。したがってこの結果から分かるように、引張強度を高めるためには含有する欠陥を検出してその生成原因を究明し、それらを低減させることが非常に重要である。次の項では実際の欠陥に関する調査結果について述べる。

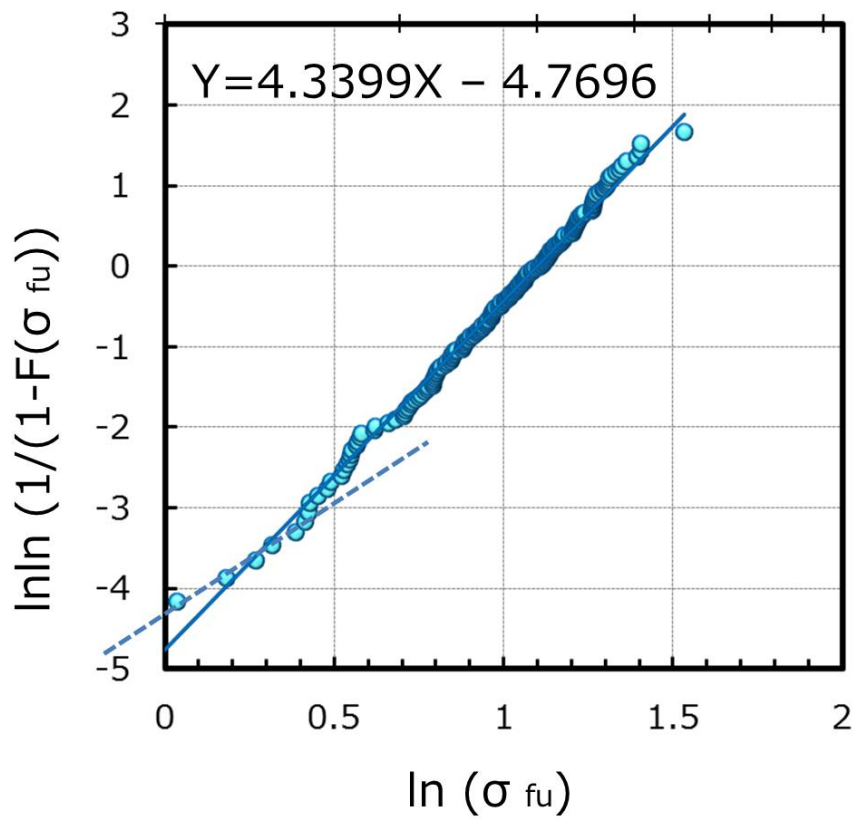


Fig. 4.3.1 Weibull plot for Tyranno SA™.

4.3.2 結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の特定

ーリバーパターンー

前章で述べたように、我々は Tyranno SA 繊維のモノフィラメント引張試験中に全ての破片を捕捉するための新しい方法を開発し、一次破断面を効果的に調べる事を可能にした。更に FE-SEM を用いて破断面を観察し、破断起点を検出した。引張り試験での破断繊維を捕獲する方法を用いることで、破壊された繊維の上下一対の組を得ることも可能である。これらの組の SEM 画像を Fig. 4.3.2 に示す。ここでは上側の繊維および下側の繊維の両方

の破壊面に存在する破砕起点を点線の円で示す。この図からわかるように上下の破断面の形状は重なり合うことが分かる。

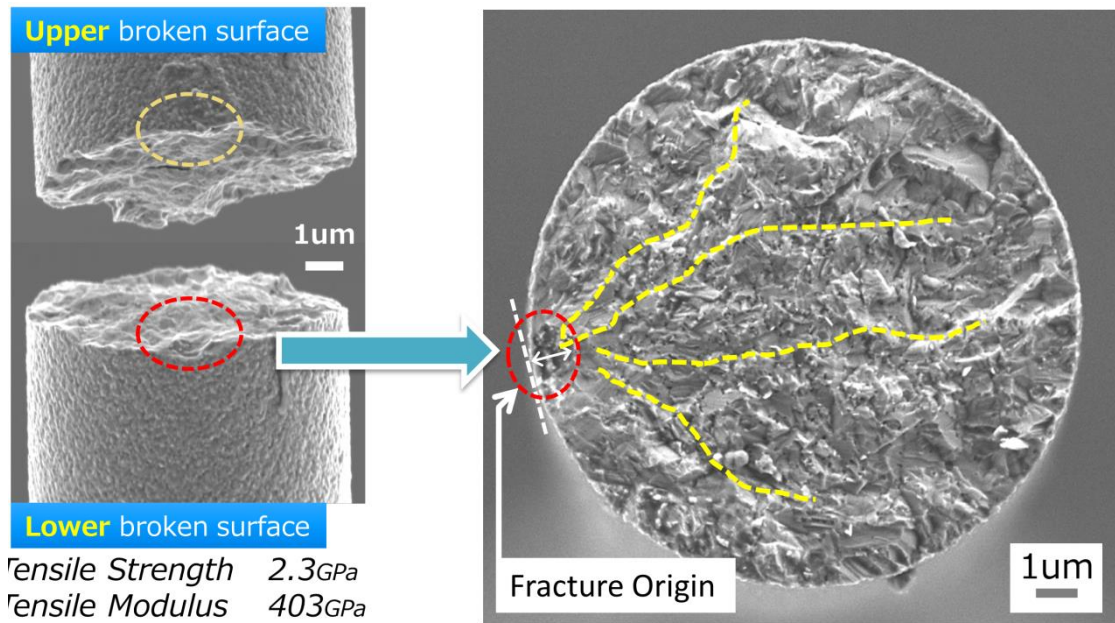


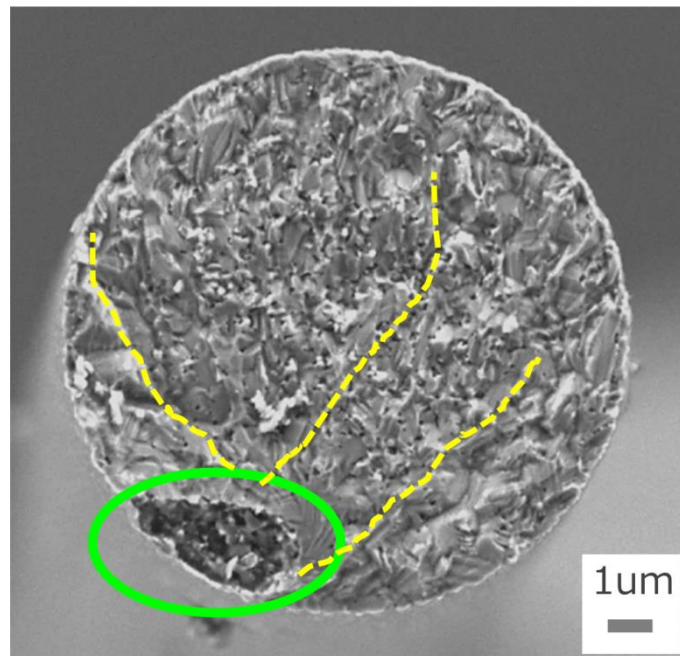
Fig. 4.3.2 Typical fracture surface of Tyranno SA, showing the river pattern and the fracture origin.

Fig. 4.3.2 の右図は Tyranno SA 繊維の典型的な破断面を示している。図中に示すように、破断面中に破壊が伝搬する川の流れるような亀裂が認められる。このタイプの亀裂伝搬は「リバーパターン」と呼ばれている(6)。試験片は引張り試験中に最も弱い箇所から破壊されると考えられるため、リバーパターンの集合点が引張り試験片の最も弱い箇所である破壊起点と考えられる。

続いて強度の異なる 2 種類の一次破断面を Fig. 4.3.3～4.3.4 に示す。Fig. 4.3.3 は比較的低強度の繊維の破断面で、Fig. 4.3.4 は比較的高強度の繊維の破断面である。これらは異なるリバーパターンを示している。比較的低強度の一次破断面はリバーパターンが繊維の表面領域を起点に伝搬している。これは表面領域に破断起点が存在していることを示す。ま

た、この種の破壊起点は比較的大きい。一方、比較的強度の高い繊維の場合、リバーパターンは内部の小さな箇所を起点に伝搬している。この場合、繊維内部に破壊起点が存在すると考えられる。これらの破壊起点は繊維の強度を特徴付ける欠陥であることが理解できる。これらの破断面観察結果から、結晶質炭化ケイ素繊維の場合、表面領域に存在する大きな欠陥は小さな内部欠陥と比較して強度に与える影響が顕著であることが明らかとなった。

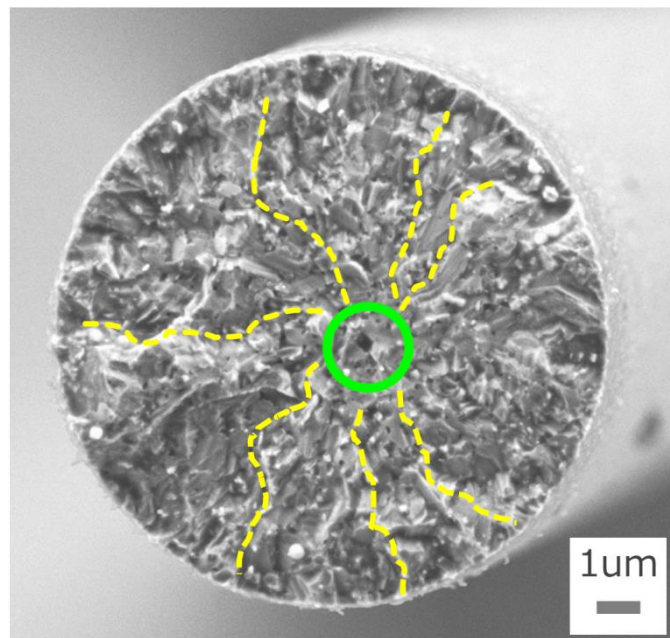
Relatively **lower** strength



Tensile strength 1.5GPa
Tensile modulus 355GPa

Fig. 4.3.3 Typical type of fracture surfaces of Tyranno SA fiber with relatively lower strength.

Relatively **higher** strength



Tensile strength 4.0GPa
Tensile modulus 421GPa

Fig. 4.3.4 Typical type of fracture surfaces of Tyranno SA fiber with relatively higher strength.

4.3.3 結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の大きさと強度の関係

－欠陥サイズと強度の関係－

前述のように我々は Tyranno SA 繊維の引張り試験中に全ての破断繊維を捕獲する新しい方法を採用し、破断繊維を効果的に取得することができた。そして FE-SEM を用いて一次破断面を観察し、第一破壊起点を検出した。本検討により得られた欠陥サイズと繊維強度の関係を SEM 像とともに Fig. 4.3.5～4.3.6 に示す。SEM 像では破壊起点から伝搬するリバーパターンが確認できる。これらのリバーパターンの集合点が破断起点とみなされ、引張り試験片の中で最も弱い点を示す。

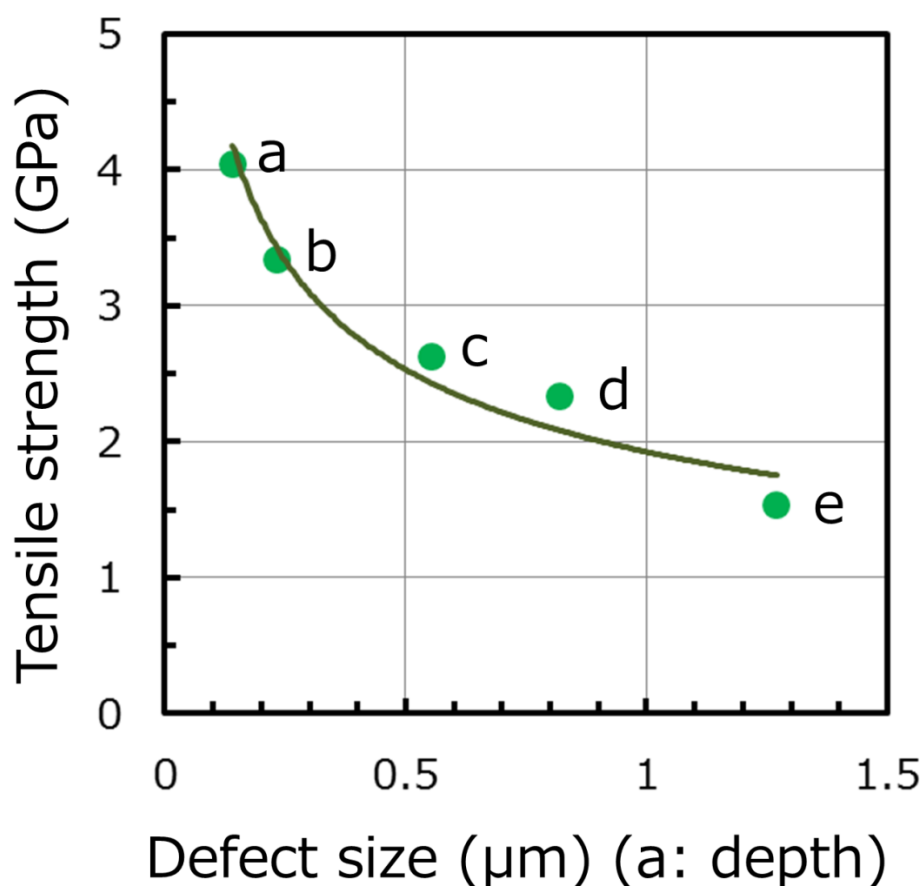


Fig. 4.3.5 Relationship between the defect size and the tensile strength of Tyranno

SATM.

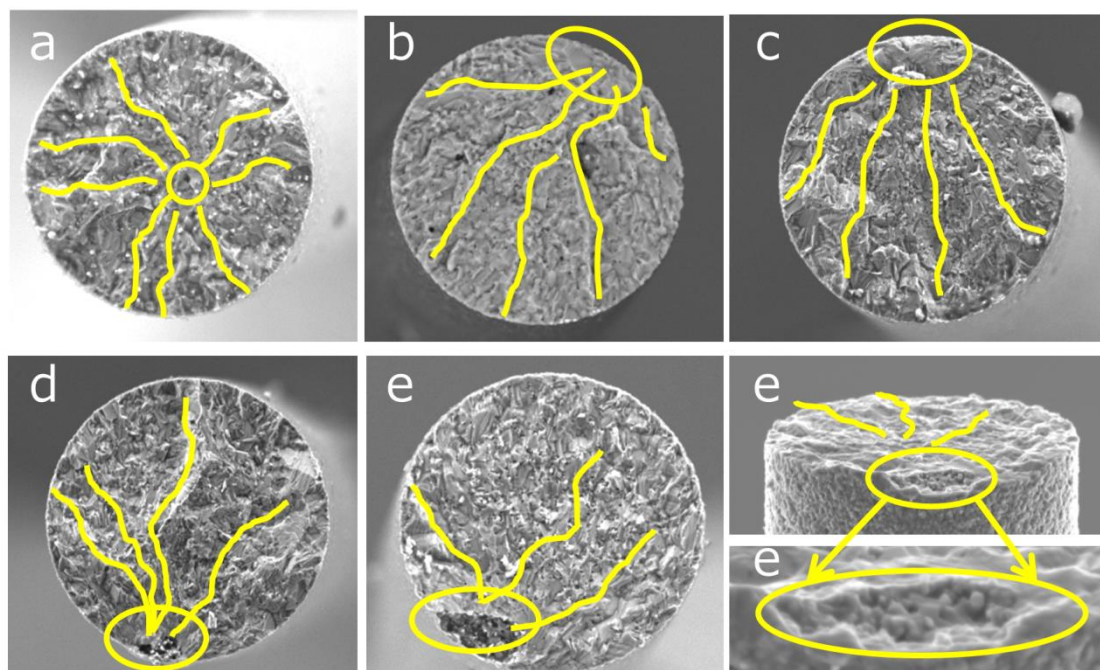


Fig. 4.3.6 Several types of fracture surfaces of Tyranno SA fibers with different strength.

Fig. 4.3.5 に示すように、欠陥サイズの減少とともに繊維強度は増加していることが分かる。また、比較的弱い繊維の破壊起点は表面領域に存在していることも判る。更に、各繊維の内部微細欠陥による強度に対する悪影響は比較的小さいことが明らかとなった。これらの結果について、強度には 4.2 節で述べた式 (9) に示すように、欠陥サイズの平方根に反比例して強度が減少することを示す Griffith の法則に従っていることが確認された。

以上の観察結果から、結晶質炭化ケイ素繊維の場合、表面領域に存在する大きな欠陥は、小さな内部欠陥に比べて、引張強度に与える影響が顕著であることが明らかとなった。次の項では、FE-SEM と EDS を用いて破壊起点の微細構造をさらに詳細に調べた結果について述べる。

4.3.4 結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の同定

前述の繊維捕獲手法を用いて破断繊維の一对を捕獲し、両側の破断面の微細構造について詳細な観察を行った。これらの一对の破断面の SEM 像および EDS 分析の結果を Fig. 4.3.7~4.3.10 に示す。図中の繊維上部および下部の破断面の両方に存在する破壊起点を点線の円で示す。この SEM 像から分かるように、上面と下面の破壊起点の形状は対になっている。この繊維の場合、リバーパターンは表面領域から伝搬しており、このことは表面領域に破壊起点が存在していることを示す。これら上下破断面の表面近傍領域にて EDS マッピングを行った。詳細な元素分析によって一部に、ある元素の凝集部分が観察された。この繊維では破壊起点の炭素含有量がわずかに大きく、この不均一性を示す部分に応力が集中し破壊が生じたと推定される。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。

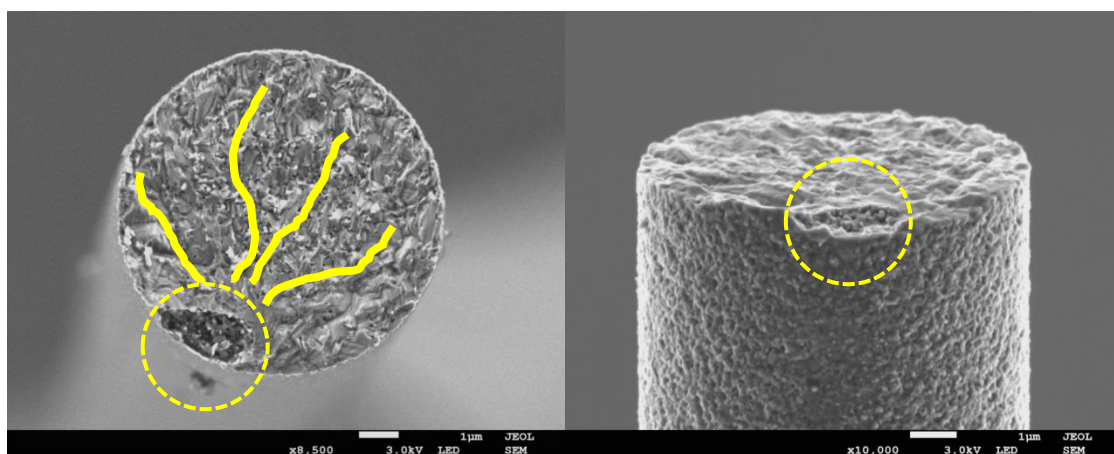


Fig. 4.3.7 Typical type of “upper side” fracture fiber of Tyranno SA fibers with relatively lower strength. (Strength: 1.53GPa, Modulus: 355GPa)

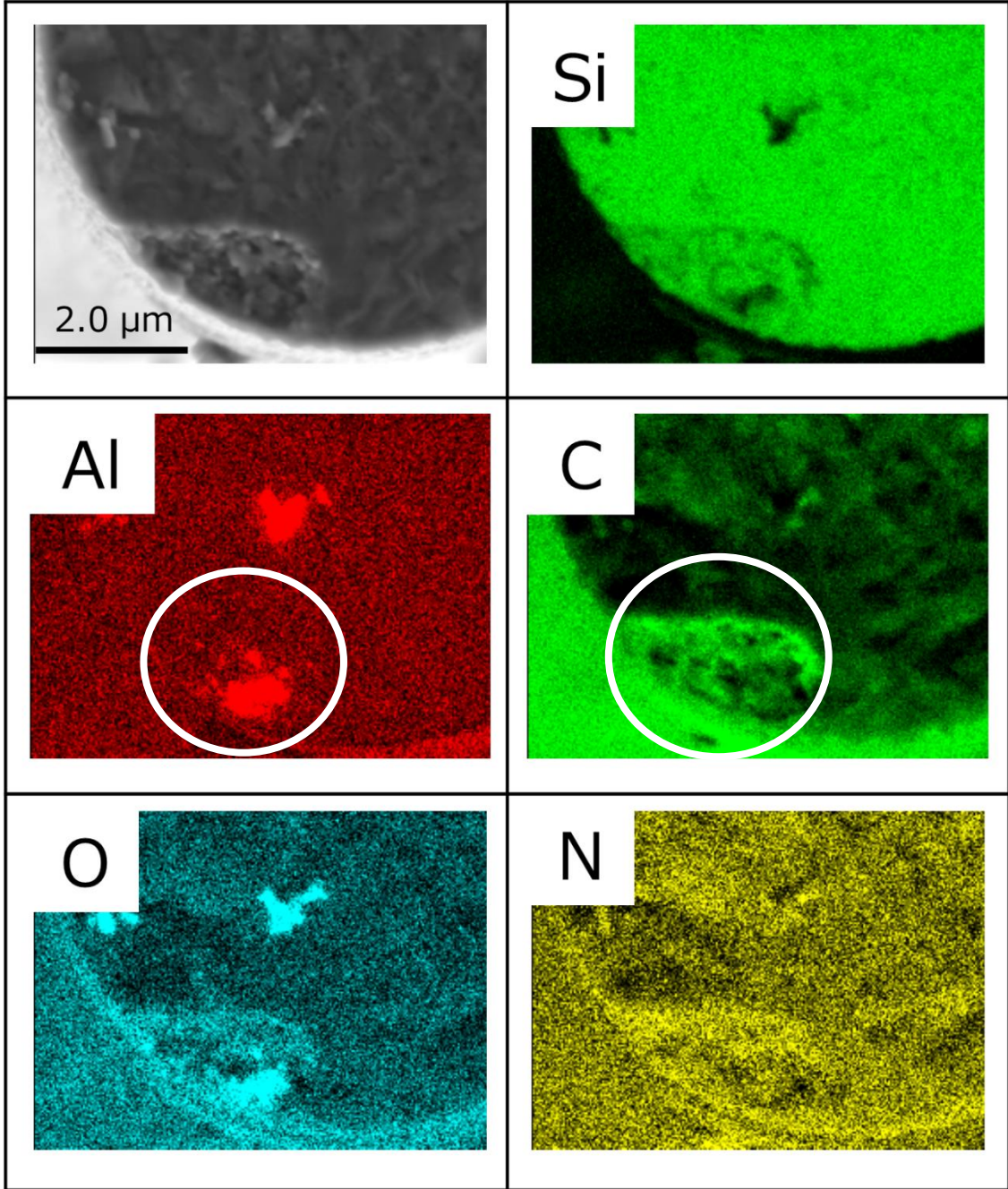


Fig. 4.3.8 EDS mapping results of Tyranno SA™ fiber at “upper side” fracture surfaces with relatively lower strength. (Strength: 1.53GPa, Modulus: 355GPa)

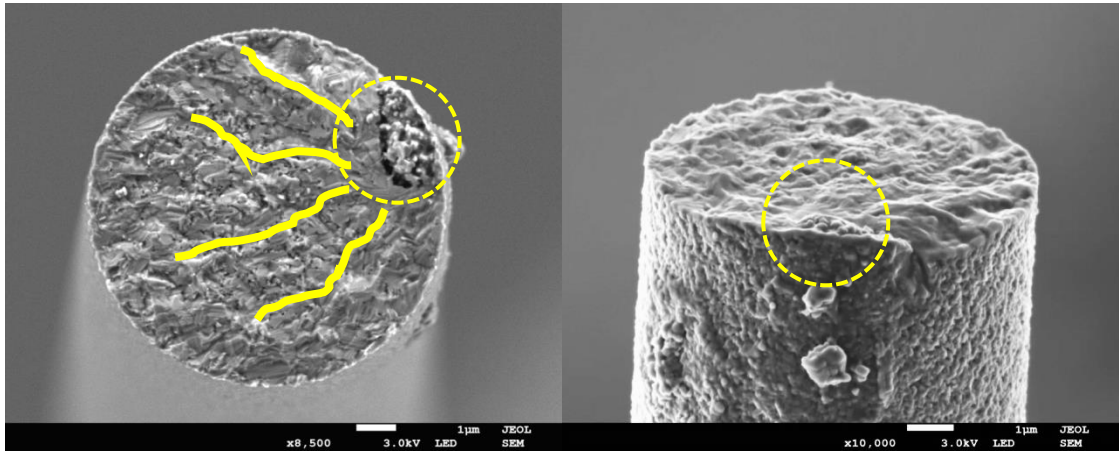


Fig. 4.3.9 Typical type of “lower side” fracture fiber of Tyranno SA fibers with relatively lower strength. (Strength: 1.53GPa, Modulus: 355GPa)

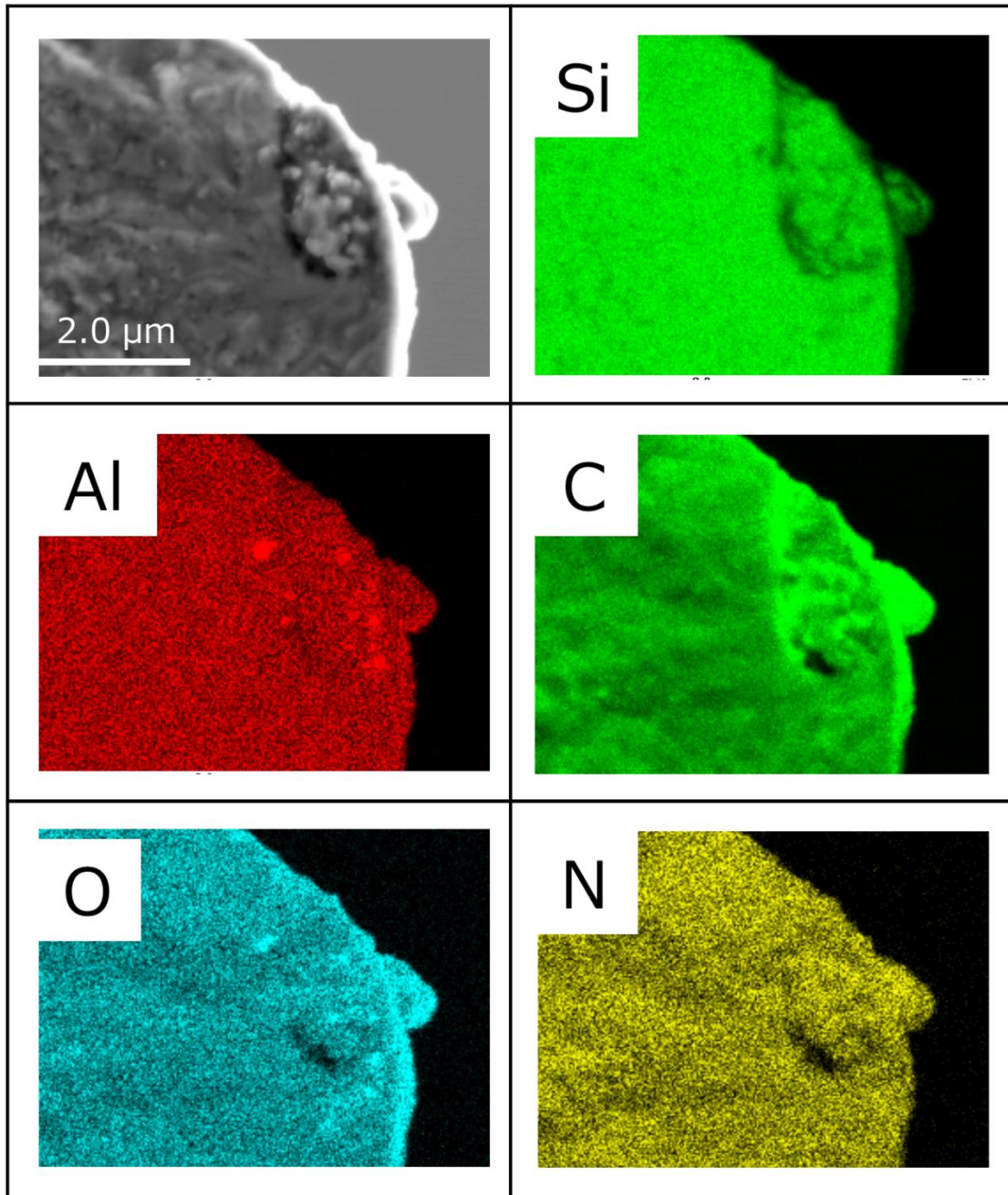


Fig. 4.3.10 EDS mapping results of Tyranno SA™ fiber at “lower side” fracture surfaces with relatively lower strength. (Strength: 1.53GPa, Modulus: 355GPa)

続いて比較的高強度の破断繊維の SEM 像および EDS 分析結果を Fig. 4.3.11～4.3.12 に示す。図中の破壊起点を点線の円で示す。この繊維の場合、リバーパターンは表面領域から伝搬しているものの、EDS マッピングによる特定元素の偏析は認められなかった。そこで本繊維を用いて、破壊起点に関する TEM 観察による詳細な調査を行った。

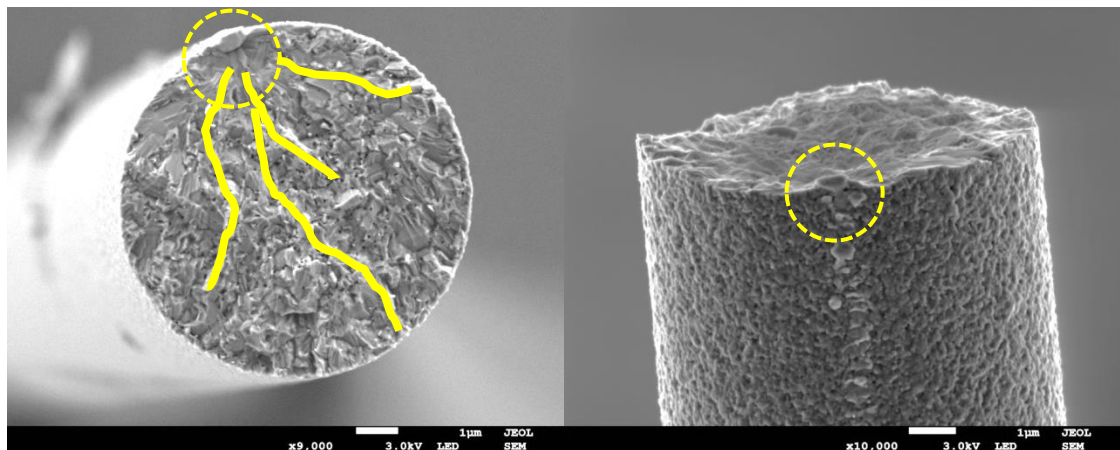


Fig. 4.3.11 Typical type of fracture fiber of Tyranno SA fibers with relatively higher strength. (Strength: 3.13GPa, Modulus: 426GPa)

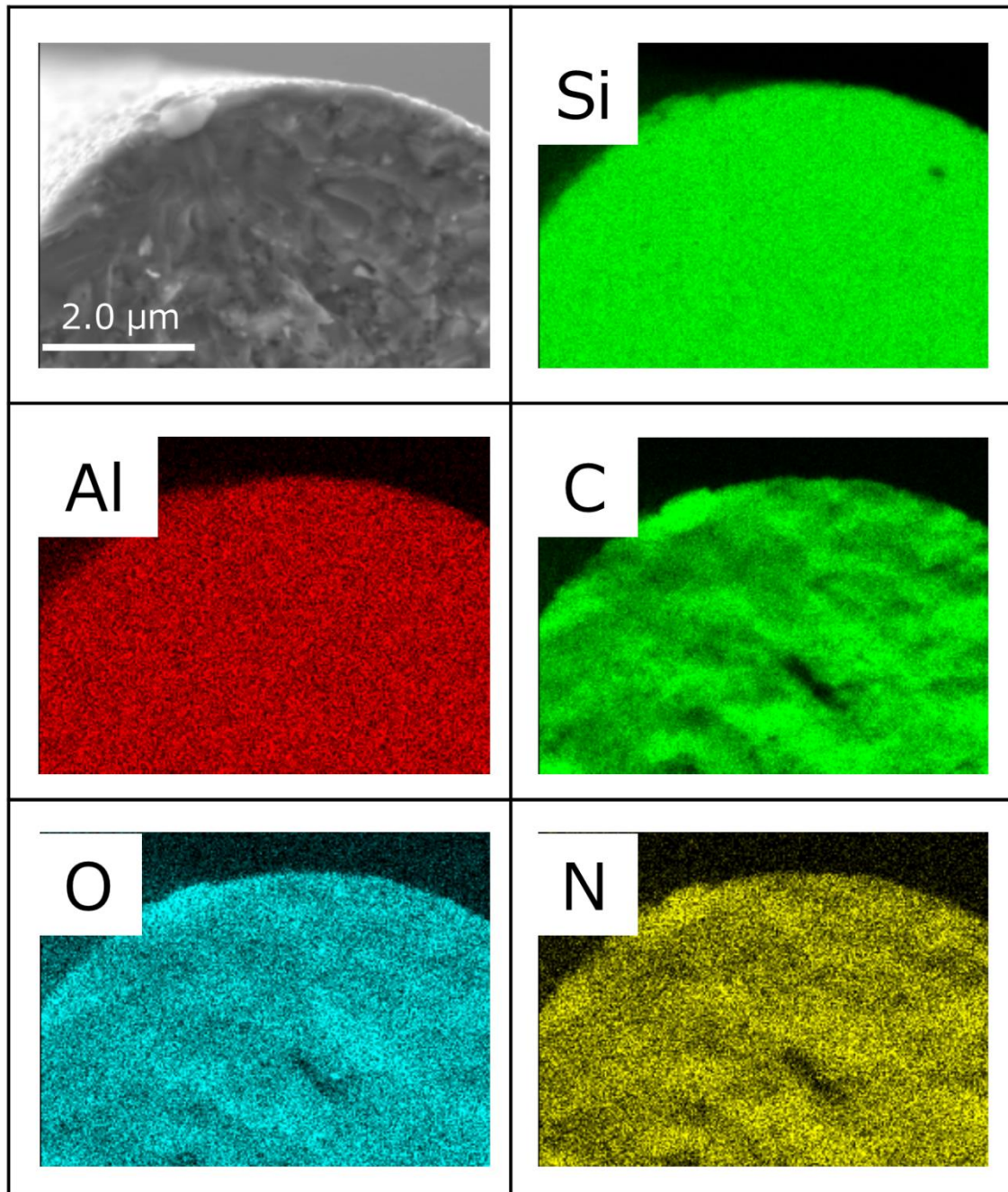


Fig. 4.3.12 EDS mapping results of Tyranno SA™ fiber at fracture surfaces with relatively higher strength. (Strength: 3.13GPa, Modulus: 426GPa)

前述の破断繊維に関して、TEMを用いて破断起点の結晶相に関する微細構造を調べた。尚、比較の為に高強度の他の炭化ケイ素繊維の正常部分についても同様の分析を行った。分析を行った繊維の破断起点を Fig. 4.3.13 に点線の円で示す。我々は FIB (Focused Ion Beam) 法を用いて破断起点の部分を切り出し、TEM の試料として採取した。また、これらの試料の制限視野回折 (SAD) パターンについても観察した。次項ではまず FIB 法について説明する。

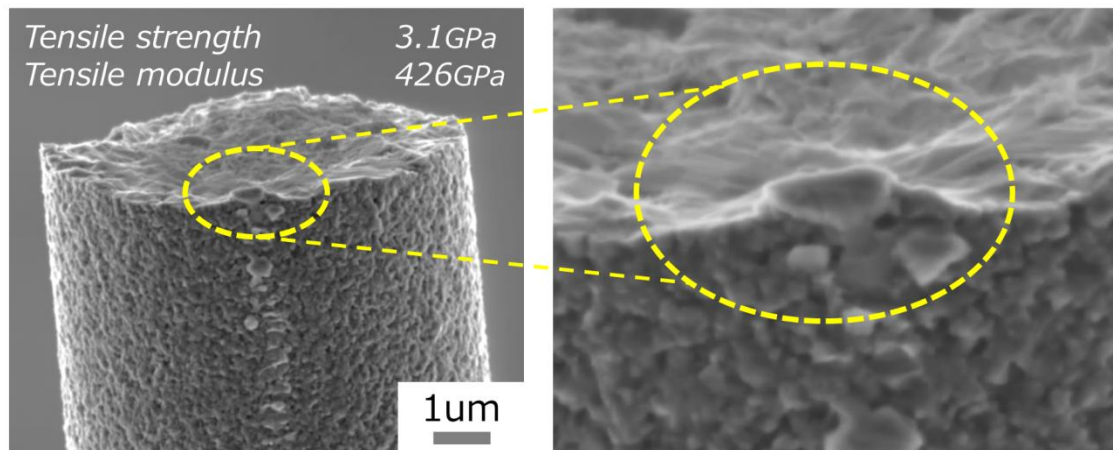


Fig. 4.3.13 Fracture origin of Tyranno SA fibers with relatively higher strength.

透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いて測定を行うには、試料を電子線が透過する厚み (約 100nm 以下) に薄く加工する必要がある。その手法の一つとして FIB 法が挙げられる。FIB とは収束イオンビーム加工のことであり、特定の領域をサブミクロンの精度で楔状に切り出し、TEM 用の試料を作製する方法である。Ga イオンを数 kV~40kV で加速し集束させて試料に照射し、二次イオン像で局所領域を観察しながら、試料を薄片化加工する。Ga イオンによる試料表面の損傷が避けられないので、低加速のイオンミリングで表面の損傷部分を削り取る処理が行われることがある。FIB 法による加工手順を Fig. 4.3.14 に示す。この手法では SIM (Scanning Ion Microscope)や SEM で二次イオン像を観察しながら、数 μm

程度の微小領域を狙って、TEM 試料が作製出来る。ただし、Ga イオンビームの照射ダメージが大きいこと、加工による局所的な発熱、広範囲の薄膜化が困難であることを考慮する必要がある。尚、Ga イオンビームによる照射ダメージの軽減の為、Ar イオンミリングによる追加加工も可能である。

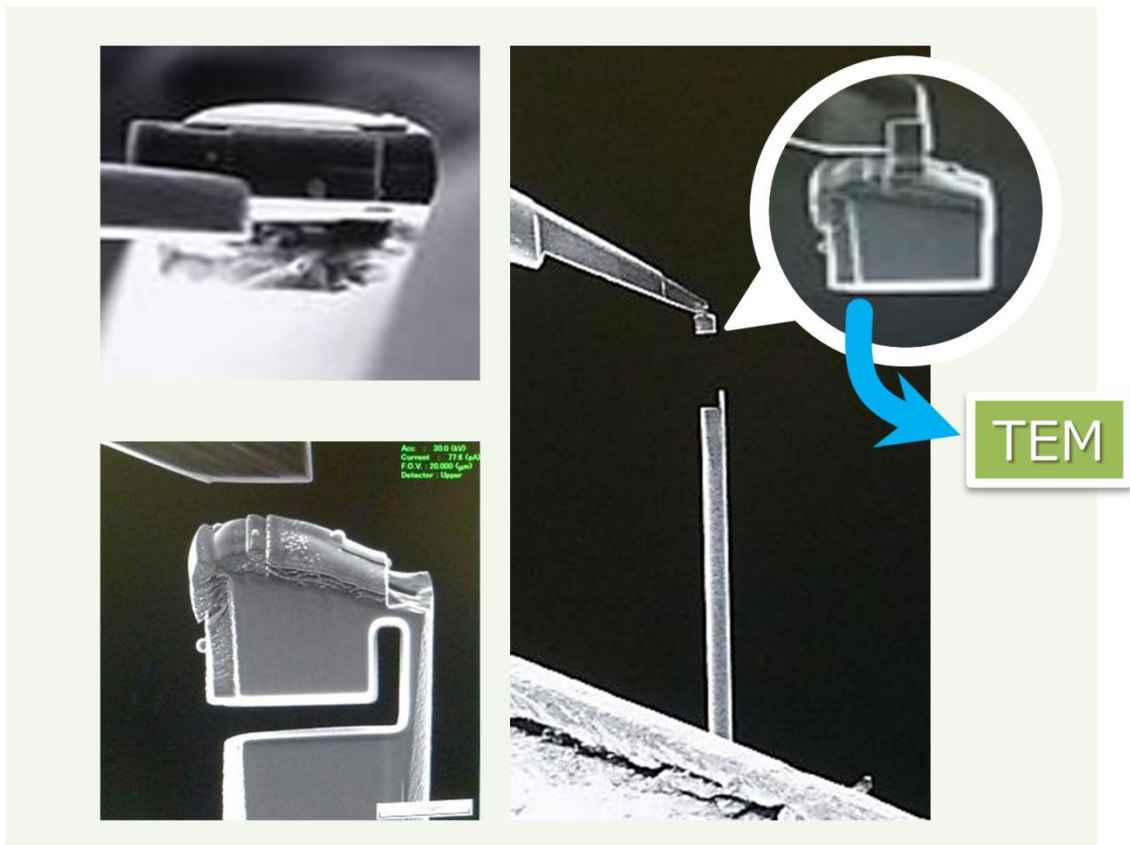


Fig. 4.3.14 Image of FIB process.

前述の FIB 法を用いて採取した試料の TEM 観察および電子線回折の SAD パターンの結果を Fig. 4.3.15 に示す。

SAD とは、制限視野回折 (Selected-Area Diffraction (SAD)) のことであり、入射電子像を平衡して試料に照射し、点状の斑点からなる回折図形を得て、結晶構造の定性的な解析をする手法である。この方法により、特定の場所の格子定数、格子型、結晶方位を知ることが出来る。

点線の丸で示した破壊起点の回折パターンでは、 α -SiC の存在が確認できる。一方、破壊起点以外の正常部分の SAD パターンは β -SiC が確認される (Fig. 4.3.16 及び Fig. 4.3.17)。 α -SiC は六方晶系の結晶構造で劈開面を持つ。一方、正常箇所を構成している β -SiC は立方晶系結晶構造を持つ。 α -SiC は劈開面を有する為、比較的大きな α -SiC 結晶を含む領域では、 β -SiC 結晶からなる通常の領域に比べて弱い強度を示す可能性がある。実際に、Fig. 4.3.15 の繊維は、高強度の繊維 (Fig. 4.3.16) と比較して、低強度を示した。ここで α -SiC の生成由来について考える。 α -SiC は β -SiC に比べてより高温領域で生成する結晶相である。この点から、繊維の熱処理過程において局所的に繊維が受ける熱履歴が不均一になっており、高温の熱履歴を受けていた部分で α -SiC が生成した可能性が考えられる。これらの結果から、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、 α -SiC 相などの異相の生成を減少させる必要があることが明らかとなった。

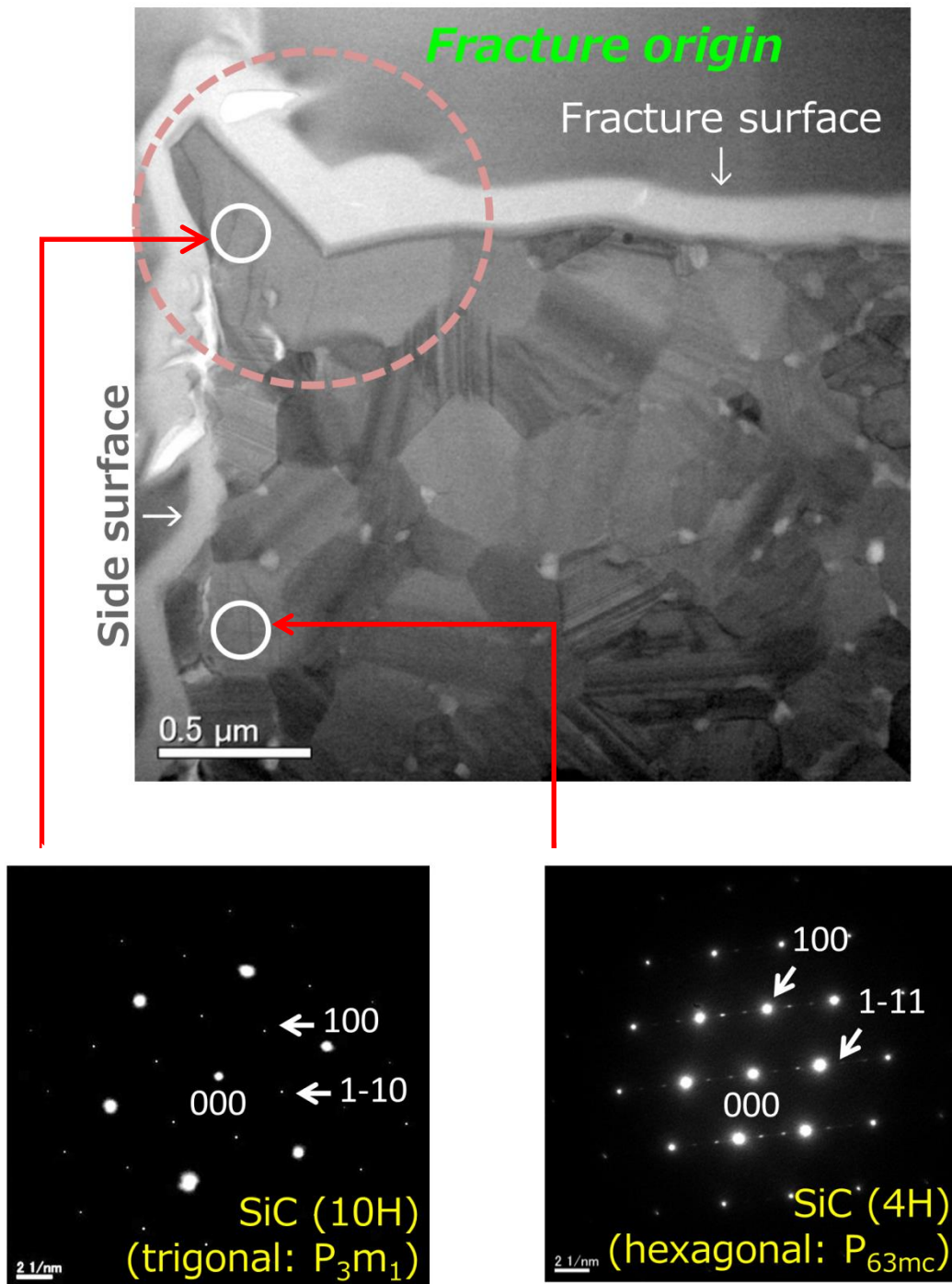


Fig. 4.3.15 Transmission electron micrograph and SAD patterns of Tyranno SA with a peculiar surface region. (Strength: 3.13GPa, Modulus: 426GPa)

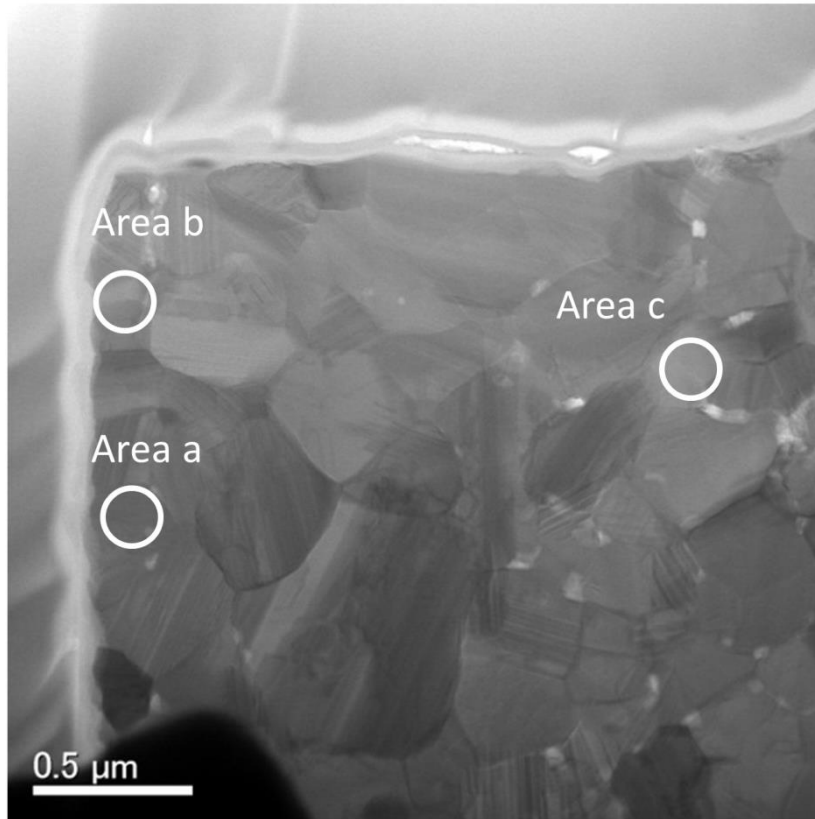


Fig. 4.3.16 Transmission electron micrograph of Tyranno SA with relatively higher strength. (Strength: 4.1GPa, Modulus: 409GPa)

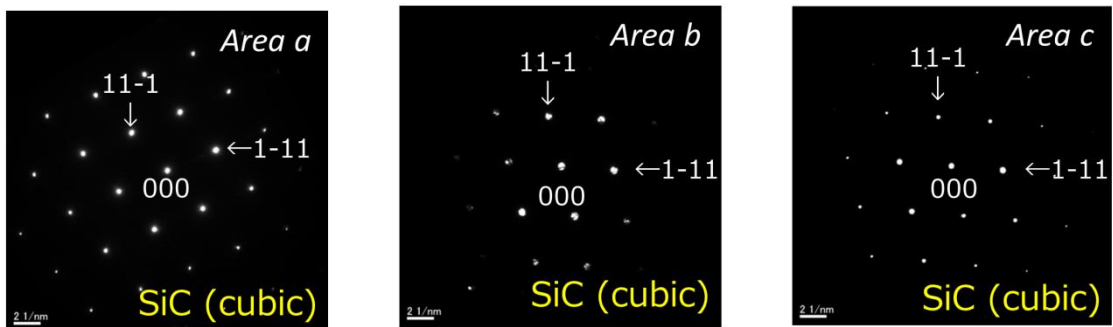


Fig. 4.3.17 SAD patterns of Tyranno SA with relatively higher strength. (Strength: 4.1GPa, Modulus: 409GPa)

これまで述べたように、現在の Tyranno SA 繊維は、いくつかのタイプの構造欠陥を含んでいることが明らかとなった(5)。結晶質炭化ケイ素繊維の模式的な内部構造を Fig. 4.3.18 に示す。これらの構造的な不安定性は製造工程の厳密な制御により低減させなければならない。そして繊維強度をさらに向上させるためには、繊維に含まれる種々の欠陥生成を低減させる必要がある。

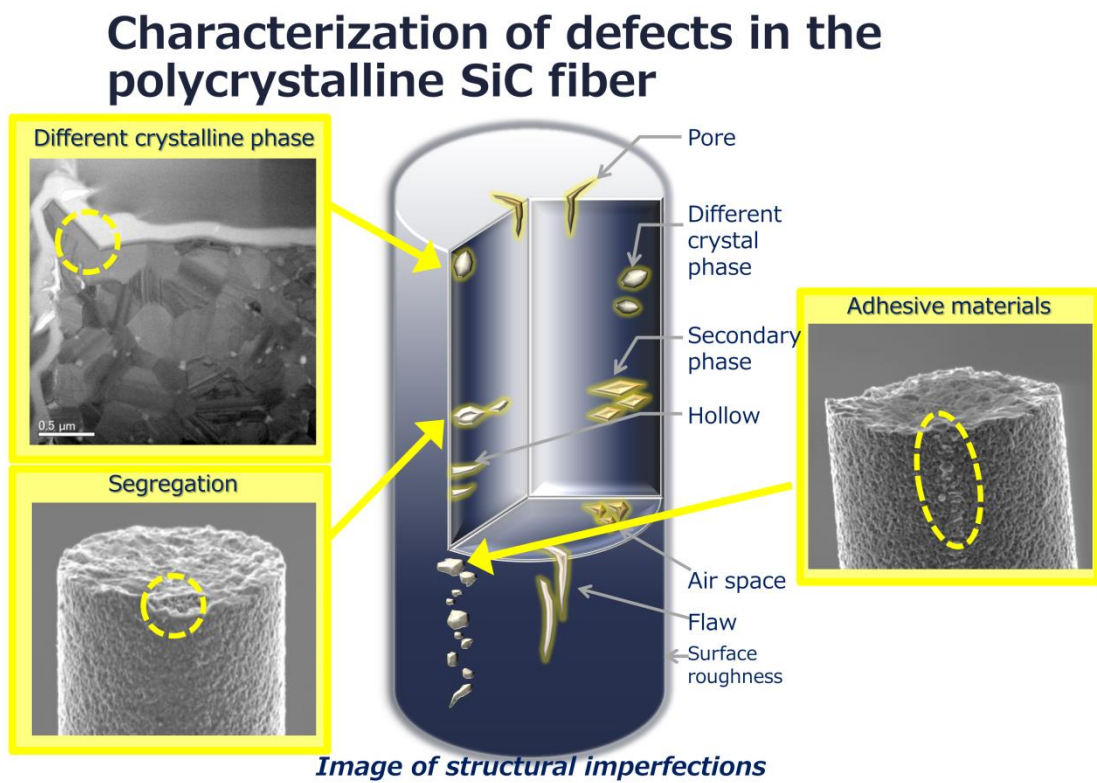


Fig. 4.3.18 Schematic interior structure of Tyranno SA containing several types of structural imperfections.

4.3.5 結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の由来

前項で述べたように、結晶質炭化ケイ素中に含まれる構造的な不均一性は、製造工程の厳密な制御により低減させなければならない。そして、繊維強度を高めるためには繊維に含まれる種々の欠陥の生成因子を取り除く必要がある。そこで本項では低強度繊維に含まれていた欠陥である凝集物に関する詳細な検討結果について述べる。

これまでの検討で、低強度品の結晶質炭化ケイ素に含まれる欠陥サイズは大きく、破壊起点に異物の生成が認められることを報告した。本項目では、異物がどの段階で混入するのかを見極めるために、意図的に条件を変動させて合成したポリマーを用いて検討を行った。

実験手順を Fig. 4.3.19 示す。実験に用いたポリマーは、意図的に重合度を変えたポリマー(数平均分子量：2000～4000 の範囲)を 2 種類合成し、0.2 μm のフィルターを通過したポリマー①と、それを更に重合させたポリマー②の 2 種類とした。続いてこれらの 2 種類のポリマーについて濃度調整を行った。分析の前準備は、異物の混入や、酸化を防ぐため、窒素雰囲気グローブバック内で行った。2 種類のポリマーについて、まずリオン社製のパーティクルカウンター（リオン株式会社、モデル名 KS-42C）で粒子数を測定し、続いてポリマーを 0.2 μm のフィルターでろ過した後の残渣物を取得し、FT-IR や FE-SEM/EDS 分析を行った。パーティクルカウンターでの測定は、0.5 μm ～10 μm の粒子を 10 段階のサイズに分けて測定を実施した(Table 4.3.1)。測定は 3 回行い、平均値を算出した。

ポリマーをろ過した後の残渣物については、FT-IR および EDS 測定を実施した。FT-IR 測定ではポリマーの重合の進行度を調べ、EDS 測定では残渣物の組成分析を行った。



Fig. 4.3.19 Procedure for particle measurement in raw material polymer

Table 4.3.1 Experimental condition

KS-42C (RION CO., LTD)

Min particle size	0.5 μ m
Flow	10 mL/min
Size division	0.5~10 μ m, 10 div.
The number of test	3 times

Fig. 4.3.20 にパーティクルカウンターでの粒子測定結果を示す。0.5 μm から 1.0 μm は 0.1 μm 刻みで、1.0 μm より大きい粒子については 2 μm 、5 μm 、10 μm までのサイズで検出した。緑色のバーが Polymer①で、桃色のバーが Polymer②の結果である。グラフより、重合度の進行した Polymer②には 1.5 μm 以上の粒径の大きい粒子が存在していることが分かる。また Polymer①には 1.5 μm 以下の粒子が存在していることを確認した。続いてこれらの Polymer を 0.2 μm のフィルターでろ過し、残渣物について調べた。

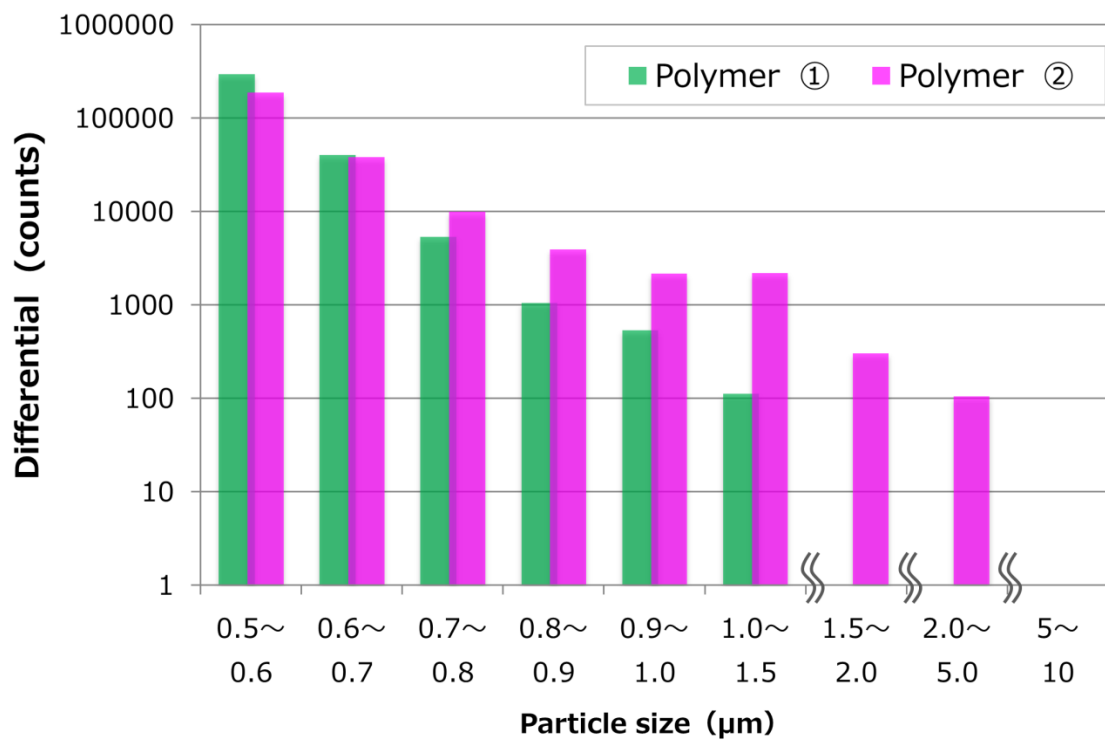


Fig. 4.3.20 Number of particles in raw material polymer

残渣物の SEM 像を Fig. 4.3.21 に示す。Polymer①は Polymer①を真空乾燥させたものである。Polymer① Residue は Polymer①を更にもろ過した後の様子で、フィルター上にゲル状の残渣物が認められる。Polymer② Residue は Polymer②をろ過したもので、ゲル状の残渣物の他に、角状異物や膨潤ゲルが認められた。また Polymer② Residue の方が残渣物の量も多く、パーティクルカウンターの結果とも一致していた。続いて EDS 測定で残渣物の組成を調査した。

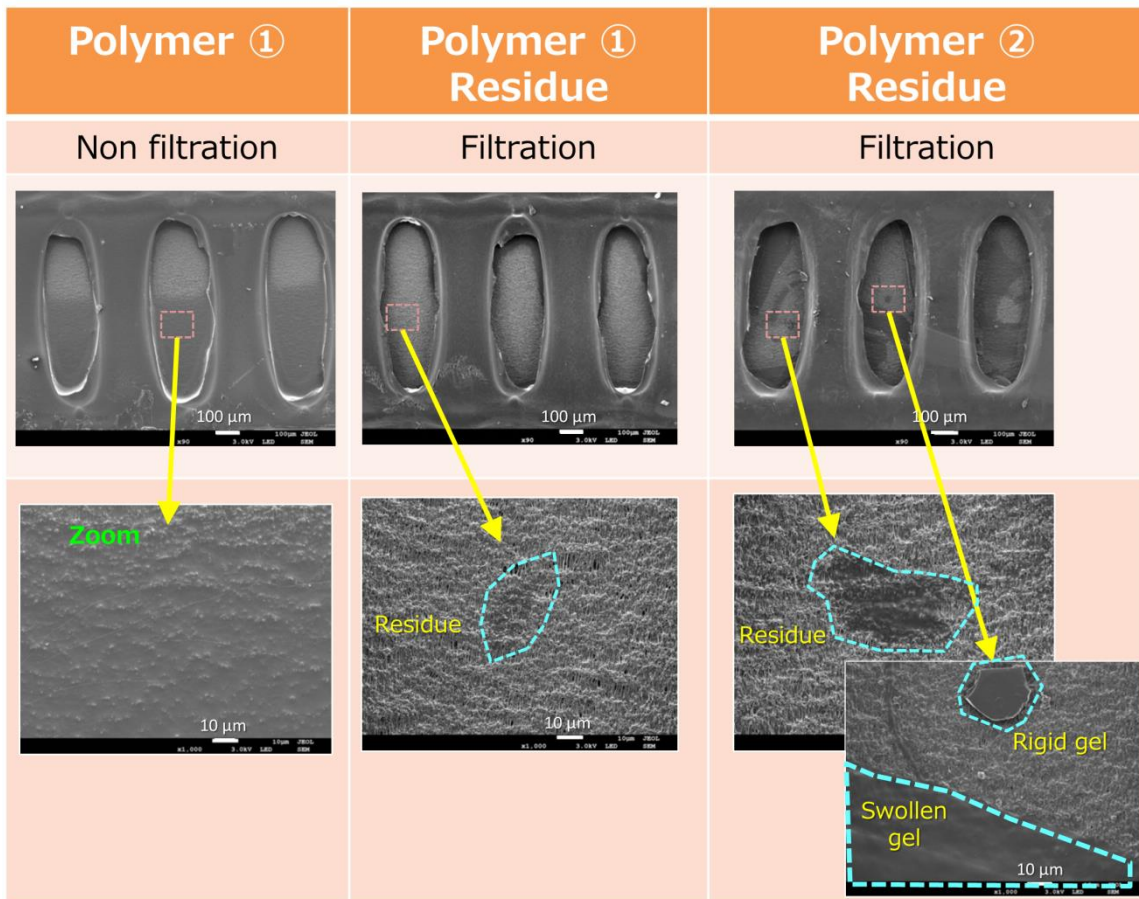
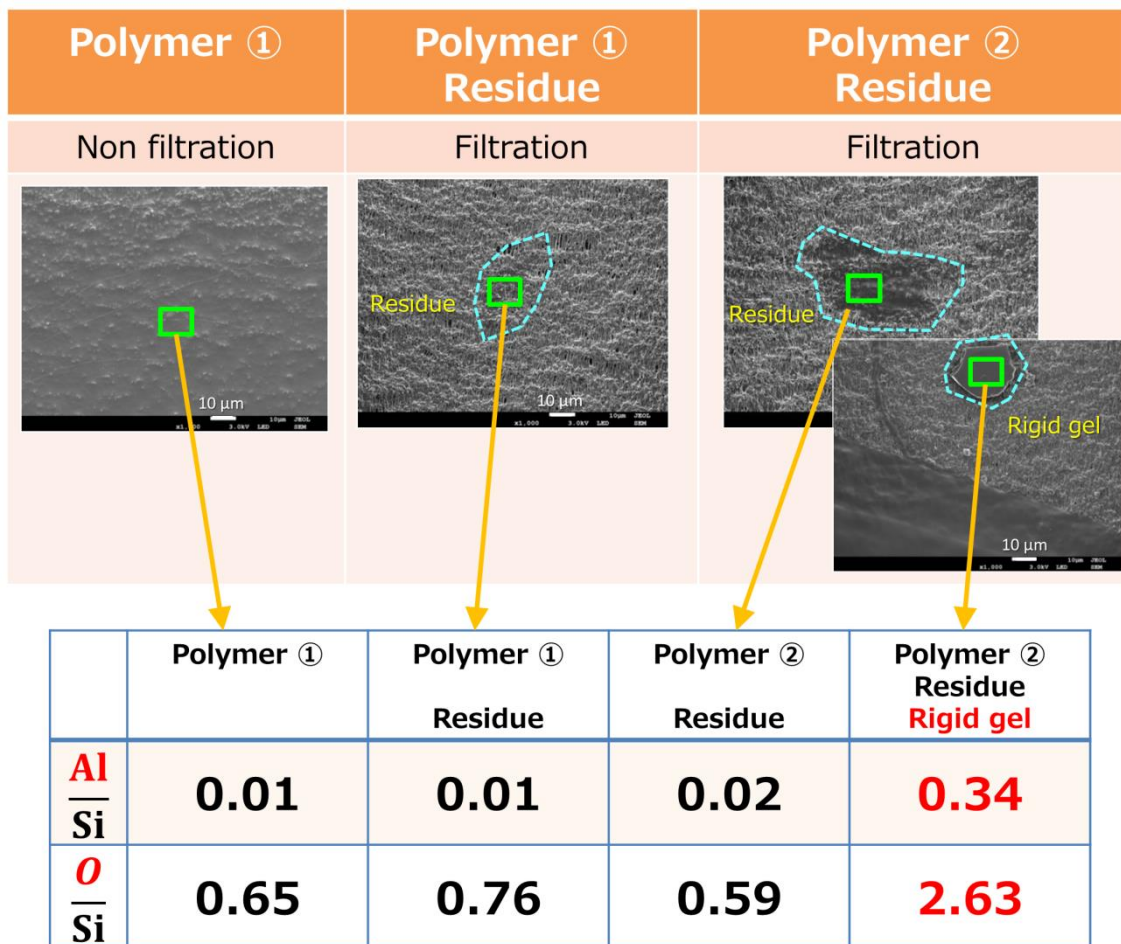


Fig. 4.3.21 Residual form in raw material polymer (SEM image)

続いてEDS分析の結果を Fig. 4.3.22 に示す。本分析ではSiに対するAlの量に着目した。

Polymer① Residue ではAl/Siに変化は無いが、Polymer② Residue の角状異物は、Alの顕著な増加が認められた。これらの残渣物についてFT-IRを用いた重合度の違い（Si-H結合の変化）を調べた。



* Atomic ratio

Fig. 4.3.22 Residual composition in raw material polymer

Fig. 4.3.23 に FT-IR の結果を示す。グラフ上段から、Polymer①、Polymer① Residue、Polymer② Residue、そして Polymer② Residue の残渣物中の角状異物の測定結果を示している。本分析では、ポリカルボシラン骨格で最も反応性の高い Si-H 基の変化量に着目している。具体的にはポリカルボシラン骨格で安定な C-H 基を分母にとり、Si-H 基を分子として重合の程度を見積もり、指標とした。この値が小さいほど重合が進行していることを示す。

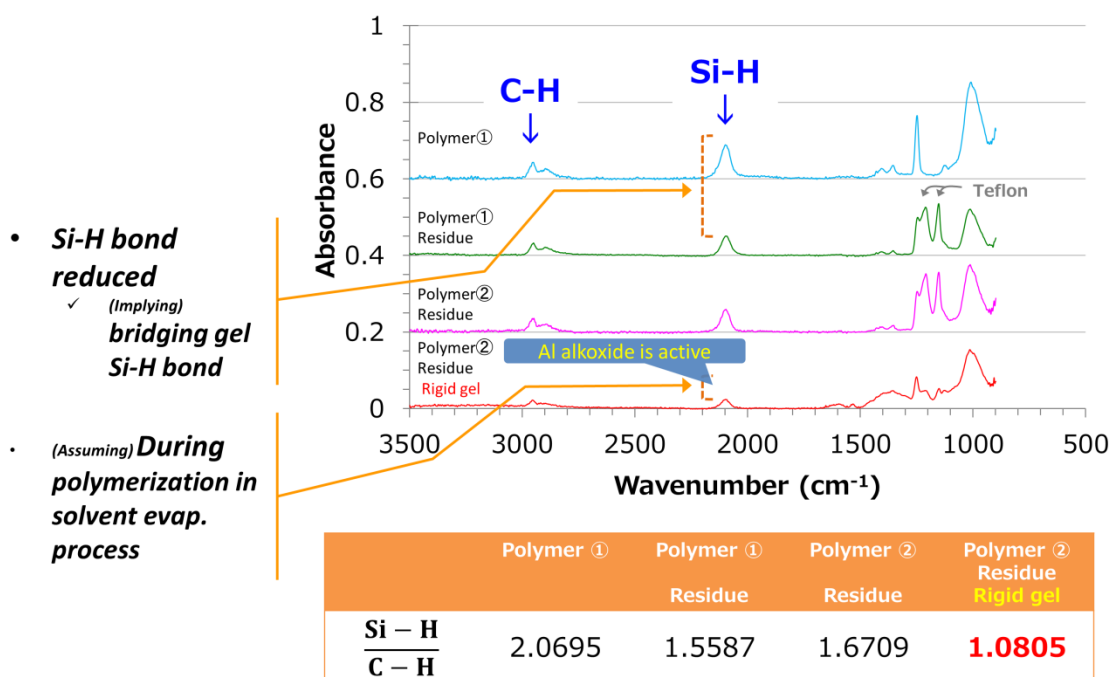


Fig. 4.3.23 Result of FTIR measurement of residue in raw material polymer

Polymer① Residue は、Polymer①よりも Si-H 強度が低下している。この結果より、残渣物（ゲル状異物）は Si-H 基が関与した架橋ゲルである可能性が考えられる。この他、Polymer② Residue の角状異物は最も架橋反応が進んでいることが分かった。前述のように角状異物には Al が多く含まれており、Polymer の原料に使われている Al アルコキシドは活性が高いことから、Al が多い箇所ですべて上述の架橋反応が進行していると考えられる (Fig. 4.3.24)。

Cross-linked gel

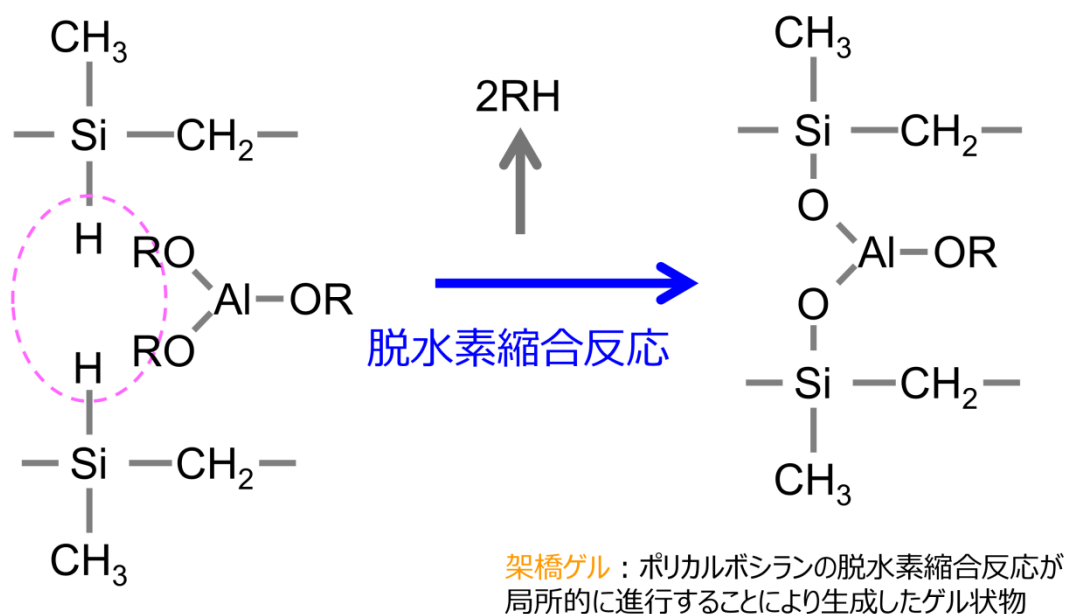


Fig. 4.3.24 Production process of residual gel

ここでこれらの一連の結果をまとめる。今回、意図的に重合度を変えたポリマーを調べた結果、重合度の高いポリマーには $1.5\mu\text{m}$ 以上のゲルが含まれていることを確認した。これは、ろ過の方法や原料の取り扱いなどが影響していると考えられる。重合度の高いポリマーでは、架橋反応が進んだ Al を多く含むゲルの存在が確認された。このような重合度の高いポリマーでは局所的な加熱が起こり、活性の高い Al アルコキシドを多く含むところから優先的に架橋反応が進んだものと推察している。このように不均一な重合を抑制するためには、Al が均一に分散できるように攪拌方法を十分に考慮した製造工程を確立することが重要である。

参考文献

1. H. Oda, T Ishikawa, “Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process”, *Int J Appl Ceram Technol*, DOI: 10.1111/ijac.12719 (2017) 1031-1040.
2. WA. Weibull, “A statistical distribution function of wide applicability”, *J. Appl. Mech*, 18 (1951) 293-297.
3. Xiaofeng Z, Richard M.L, Ian P. S, et al. “Onset Plastic Deformation and Cracking Behavior of Silicon Carbide under Contact Load at Room Temperature”, *J. Am. Ceram. Soc*, 94(10) (2011) 3509-3514.
4. K. Naito, Y Tanaka, J Yang, Y Kagawa, “Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers”, *Carbon* 46 (2008) 189-195.
5. H Oda, T Ishikawa, “Study on the microstructure and mechanical properties of SiC polycrystalline fiber “, *Trends in Nanotechnology & Material Science* 1(1) (2016) 1-5
6. D. Geoege “Fractography of Ceramics and Glasse” 9 (2007) 4-5

第 5 章 結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点となる欠陥形成過程

5.1 緒言

炭化ケイ素繊維は、非常に高い温度まで優れた機械的性質を有する魅力的な構造材料である。特に、化学量論的組成からなる結晶質炭化ケイ素繊維は 2000℃までの耐熱性を有している(1~8)。現在、宇部興産株式会社では化学量論的組成からなる結晶質炭化ケイ素繊維 (Tyranno SA 繊維) を製造しており、利用分野の拡大に向け、より高い強度が求められている(9~15)。強度の向上を達成するためには、繊維中に含まれる欠陥を検出し、それらの欠陥を低減させ得る合成プロセスを確立しなければならない。第 3 章で述べた、引張り試験における第一破断面を捕獲する方法を用いて、引張り試験中の全ての破断片を補足し、強度に影響を与える様々な種類の欠陥の特定を行った。この検討により、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検討した。

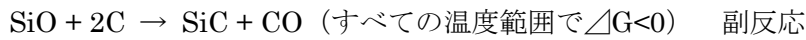
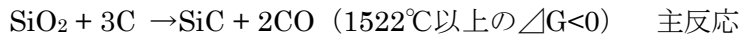
宇部興産株式会社の製造する Tyranno SA 繊維はポリアルミノカルボシランから合成さ

れた非晶質 Si-Al-C-O 繊維を更なる熱処理（約 2000°C）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。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、熱処理中の厳密な制御が必要である。第 4 章で述べたように、現状の繊維ではいくつかの残留欠陥が確認されている。従って、これら残留欠陥を減少させることで更なる強度の向上が期待される。

第 5 章ではまず前駆体繊維である Si-Al-C-O 繊維の熱処理過程について、熱分解過程および焼結過程における素反応との関係について述べる。続いて熱処理反応の中でも特に熱分解反応について、熱力学計算を用いたシミュレーションを行い、素反応の進みややすさや生成物質について反応予測を行った。そして、これらの結果をもとに意図的に熱分解反応の条件を変化させた実験を行い、熱処理条件が与える繊維微細構造への影響を検討した。

5.2 前駆体繊維（Si-Al-C-O 繊維）の分解過程および焼結過程

Tyranno SA 繊維はほぼ化学量論組成の結晶質炭化ケイ素繊維である。基本的な製造工程を Fig. 5.1.1 に示す。結晶質炭化ケイ素繊維は、ポリカルボシランと呼ばれる有機ケイ素高分子材料を原料として、最終段階の緻密化過程で重要な役割を演じるアルミニウムを導入した変性ポリカルボシラン（ポリアルミノカルボシラン）を前駆体として、熔融紡糸、不融化（空气中で加熱酸化反応）、焼成（約 1300°C の窒素中で熱処理）して得た非晶質 Si-Al-C-O 繊維を、アルゴン中、更に高い温度（～2000°C）で熱処理することにより合成する。中間体である非晶質 Si-Al-C-O 繊維は、炭化ケイ素微結晶と酸化物相ならびに原料由来の余剰炭素から構成されており、高温熱処理過程において以下の分解反応が進行する(3, 5)。



これらの素反応に従って分解反応が進行して SiC の化学量論的組成となり、更に高い温度で上記アルミニウムが関与して繊維中の SiC 結晶の焼結（緻密化現象）が個々の繊維内で進行する。このうち分解反応は、化学量論組成を達成するために必ず行わなければならないが、一部の繊維における部分的な不均一反応は、前述したような繊維内の組成の不均一性（例えば炭素の偏析）を起こし、応力の集中による強度低下を引き起こしてしまう。化学量論的組成ならびに均一な微細構造の結晶質炭化ケイ素繊維を合成するためには分解反応の厳密な制御が必要である。本研究では、熱力学計算によるシミュレーション結果を用いて熱分解過程における挙動を予測し、これを踏まえて適正な繊維構造を得るための熱処理検討を行った。

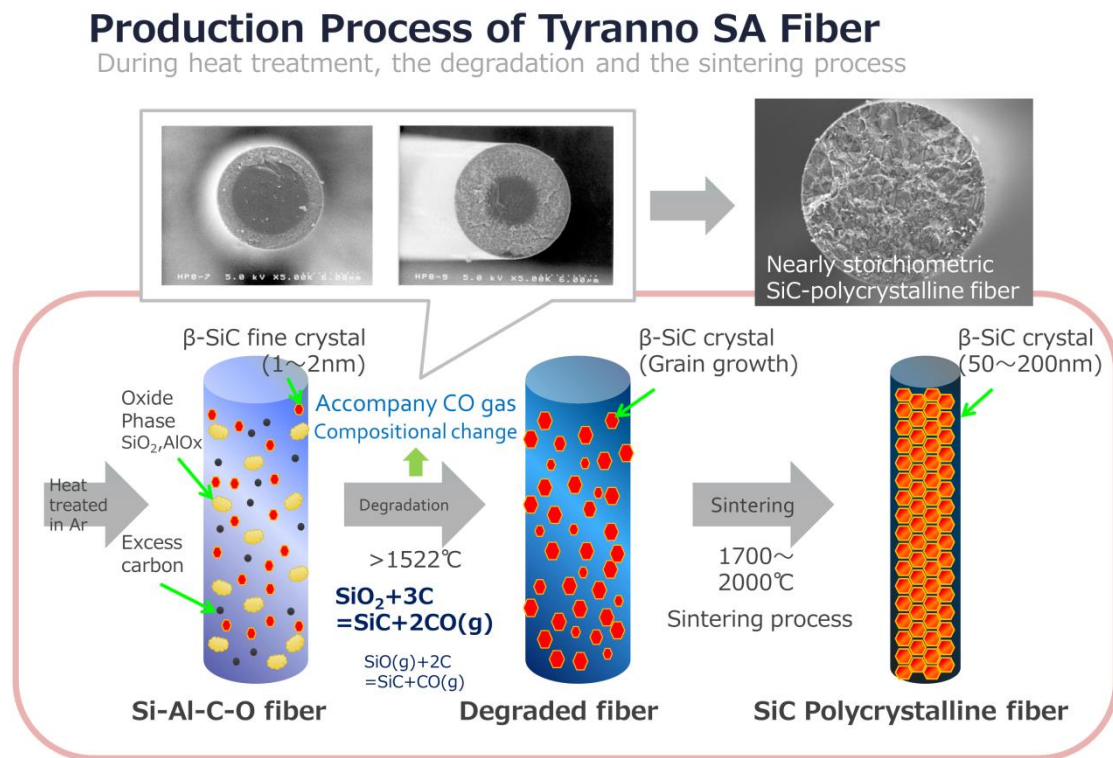


Fig. 5.1.1 Production Process of Tyranno SA™ Fiber.

5.3 前駆体繊維 (Si-Al-C-O 繊維) の分解反応シミュレーション

—減圧条件下における平衡移動現象について—

本項で取り扱うシミュレーションについては、Research Center of Computational Mechanics 社製の化学反応／平衡の計算ソフトウェア FactSage を用いて行った。Fig. 5.1.2 に SiO_2 - SiO - CO 反応系のギブス自由エネルギーの計算結果を示す。理想的な結晶質炭化ケイ素繊維を創出するために、最も重要な分解反応は主反応として示される $\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$ であると考えられる。また、この図から分かるように、この反応のギブスの自由エネルギーの変化は、 1522°C 以上で負の値になる。一方、副反応 ($\text{SiO}(\text{g})+2\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+\text{CO}(\text{g})$) は、前述の主反応とは異なり、 1750°C 未満の領域で主反応よりも容易に進行することが分かる。さらに副反応 ($\text{SiO}(\text{g})+2\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+\text{CO}(\text{g})$) が主として進行する場合、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い、その場合は上記反応式から判るように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。このため SiO ガス成分の蒸発を厳密に抑止しなければならない。

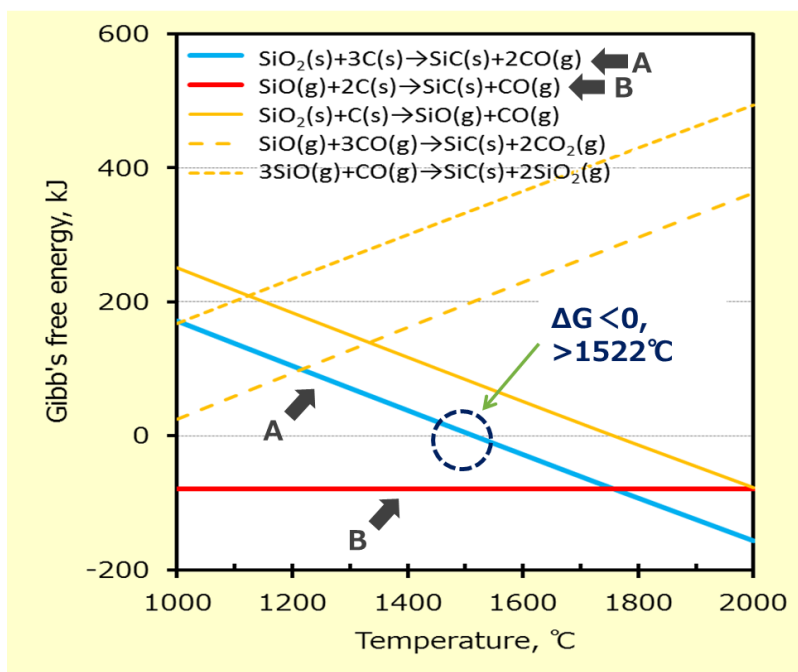


Fig. 5.1.2 Changes in the Gibbs free energy of SiO_2 - SiO - CO reaction system.

Fig. 5.1.3 には SiO 分圧の変化を示す。この図から分かるように、1150°C以上になると SiO ガスの分圧は顕著に表れる。前述のようにガス状の SiO が消失すると、熱分解後の繊維中の残留炭素が増加し、続いてそれらが繊維中に偏析してしまうと強度に悪影響を及ぼす欠陥となる。この為、前述の副反応が進行する前に、各繊維からの SiO ガスの蒸発を抑止しなければならない。SiO ガスの蒸発が顕著に起きると相対的に炭素含有量が増加するため、化学量論組成を得ることが困難になる。また、繊維内部から蒸発してきた SiO ガスは 1450°C 付近から活発に繊維表面に拡散してくるクラスター状の炭素と反応して SiC 結晶を生成することから、SiO ガスの蒸発抑止は、各繊維の表面領域における SiC 結晶の異常粒成長を抑止するためにも重要である。この現象は、得られた炭化ケイ素繊維の表面粗さと密接な関係がある。

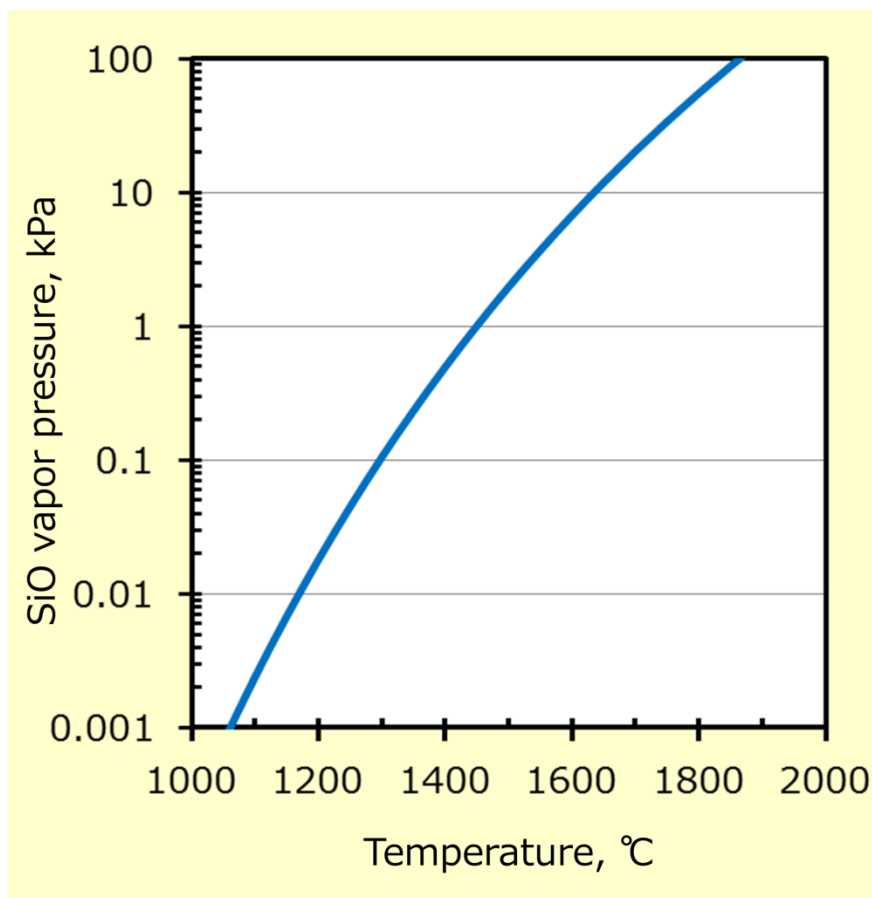


Fig. 5.1.3 The relationship between SiO vapor pressure and temperatures.

非晶質 Si-Al-C-O 繊維の熱処理過程における固体組成とガスモル分圧との関係を Fig. 5.1.4 に示す。この図は Ar 雰囲気中で熱処理した非晶質 Si-Al-C-O 繊維（中間体繊維）の組成変化に関する計算結果である。前述の SiO 分圧のグラフでも述べたように、SiO 分圧は 1150°C 以上で現れ始めるため、反応容器内のガス流量と雰囲気条件を厳密に制御する必要がある。これは各繊維の表面粗さに密接に関連する SiC 結晶の繊維表面における異常粒成長を防止するためにも重要である。また、各繊維からの SiO ガスの蒸発を抑止できなければ結果として繊維内の残留炭素が増加してしまう。

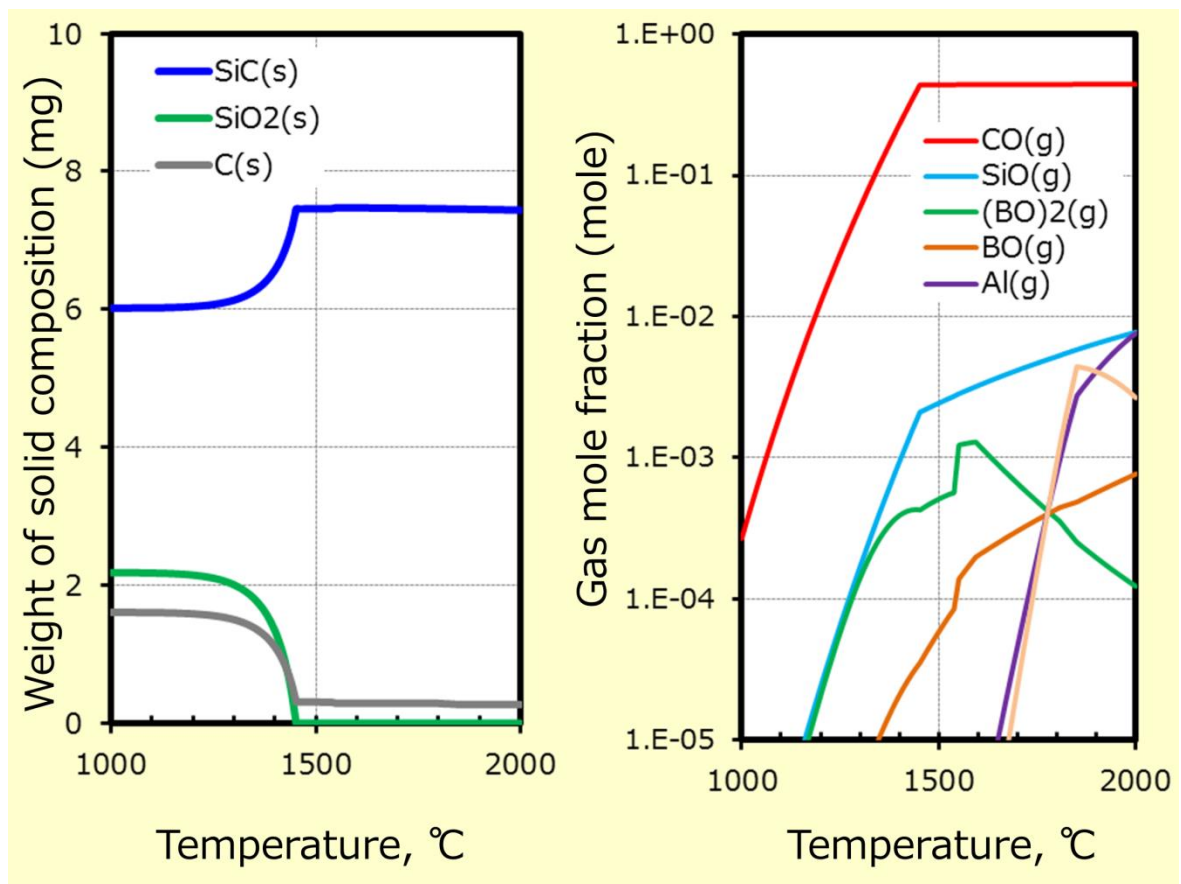


Fig. 5.1.4 The relationship between solid composition and gas mole-fraction at high temperature.

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"を考慮する必要がある。このことは分解速度が CO ガスの分圧によって支配されることを表している。前述の反応式から分かるように、炭化ケイ素繊維の熱分解は CO ガスの放出を伴って進行する。したがって反応容器内の CO ガスの濃度を減少させると、CO ガスをより一層生成させる状態へ反応が進むため、分解がより迅速に進行する。一方、反応器内の CO ガスの濃度を増加させると、分解が抑制されることとなる。

熱分解プロセス中に意図的に圧力を変えた時の微細構造の変化について検討を行った。まず大気圧下で熱分解を行った際の生成物に関するシミュレーション結果を Fig. 5.1.5 に示す。計算結果から分かるように、大気圧下では初期分解領域で副反応 B が優先的に起こる。この場合、SiO ガスと表面近傍に拡散してきた炭素との反応によって SiC 結晶の異状成長起こる。実際に大気圧条件下で熱分解を行った繊維の SEM 画像を Fig. 5.1.6 に示す。SEM 画像を見ると SiO ガスと繊維表面の炭素との気相反応によって生じた SiC 結晶の粒子が、繊維表面に顕著に生成している様子が確認された。

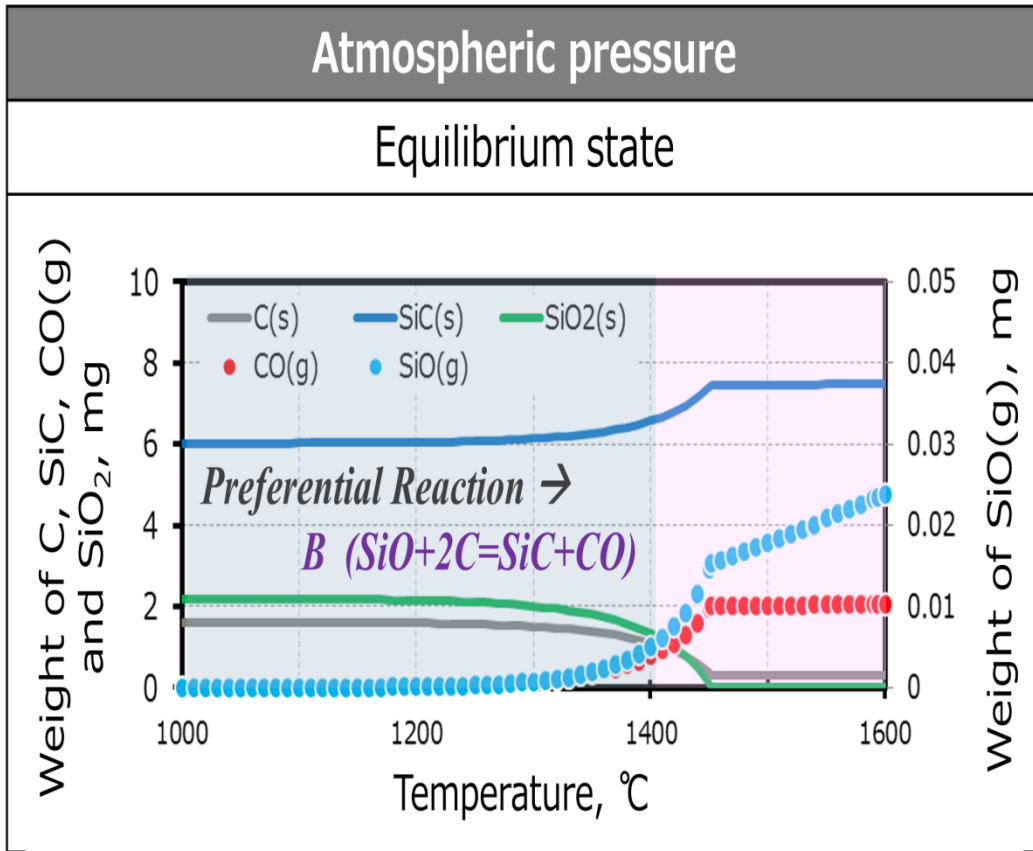


Fig. 5.1.5 The relationship between main reaction and microstructure during the heat-treatment. (a) Atmospheric pressure

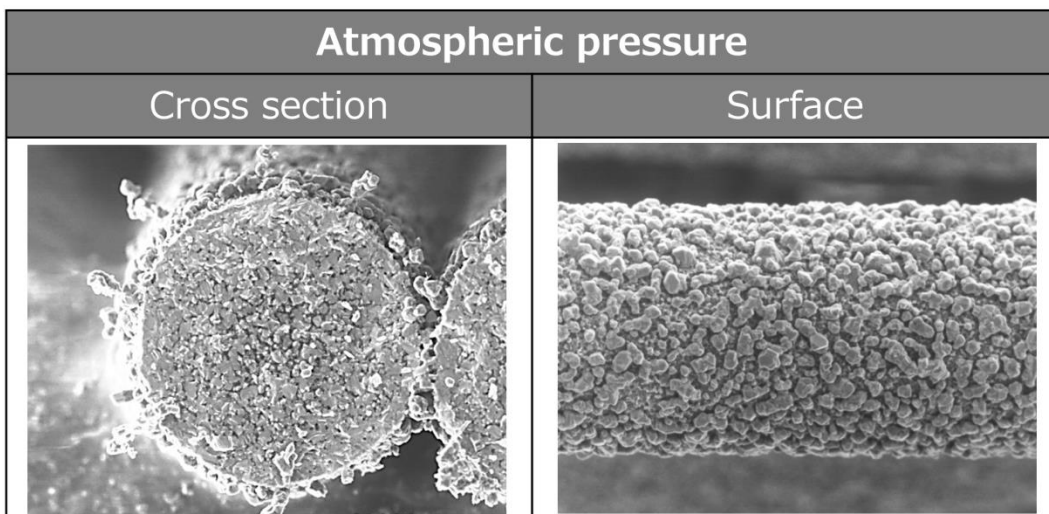


Fig. 5.1.6 The morphology in degradation under atmospheric pressure

一方、意図的に分解プロセス中の圧力を低下させたシミュレーション結果と、実際の熱処理後の繊維形態を Fig. 5.1.7 と Fig. 5.1.8 に示す。ここでは、Le Chatelier の原理から、2 モルのガス成分 (CO ガス) を生成系にもつ主反応 A は圧力変化の影響を顕著に受けることから同反応の平衡状態を低温側にシフトさせることができ、原料系と生成系ともに 1 モルのガス成分 (SiO ガスと CO ガス) を含む副反応 B が起こる前に主反応 A を効果的に起こすことが可能となる。この場合、各繊維中に存在する SiO₂ 相および炭素は、各繊維の内部で効果的に反応して SiC 結晶が生成し、この反応制御により SiO ガスに起因する繊維表面の粒成長を抑制することができた。これは、適切な微細構造の生成を目的として、熱分解過程で主反応 A を優先的に進行させた結果である。このように優れた微細構造を実現するため、熱分解中に反応 A を優先的に進行させることが重要である。

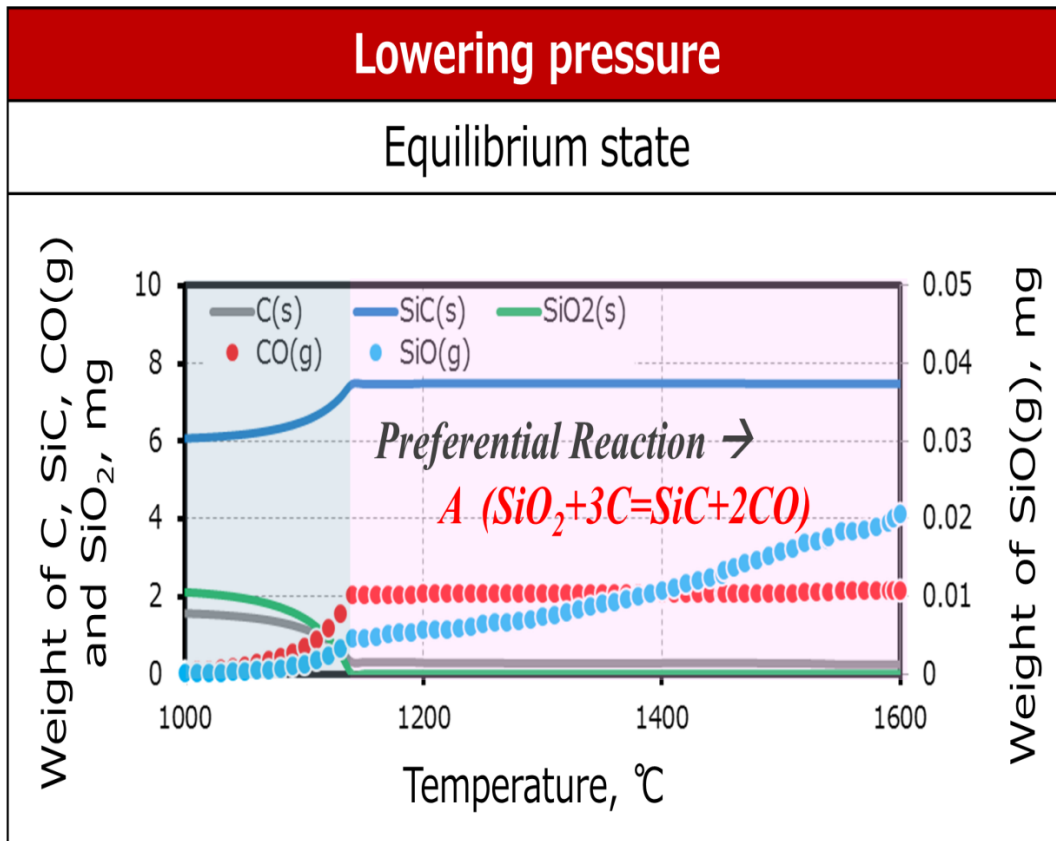


Fig. 5.1.7 The relationship between main reaction and microstructure during the heat-treatment (b) Lowering pressure.

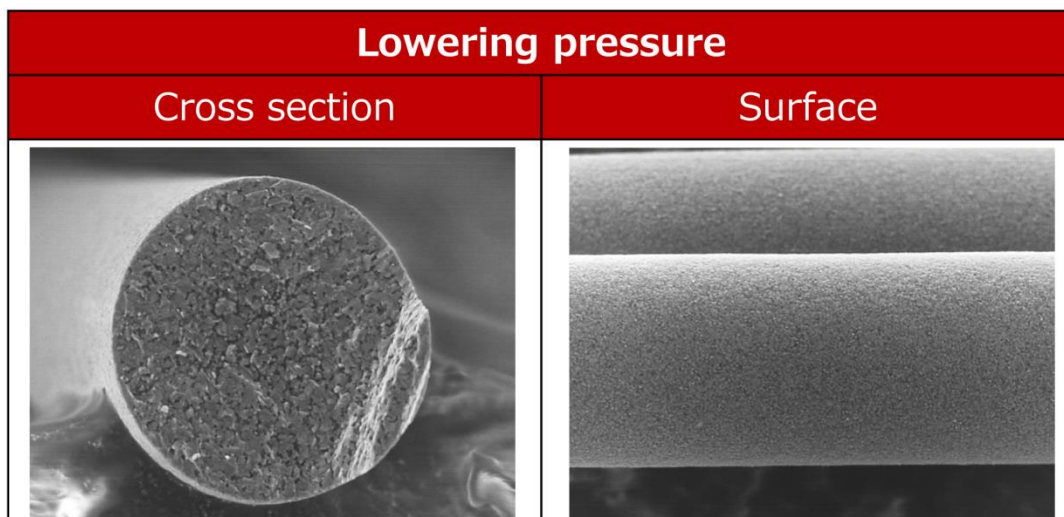


Fig. 5.1.8 The morphology in degradation under lowering pressure

参考文献

1. O.Flores, R.K.Bordia, D.Nestler, W.Krenkel, and G.Motz, "Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status", *Advanced Engineering Materials*, 16(6) (2014) 621-636.
2. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, and G.D.Soraru, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", *Ceramic Science and Technology: Volume 4: Applications* Edited by Ralf Riedel and I-Wei Chen, (2013) 245-320.
3. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, and T.Nagasawa, "High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200oC", *Nature*, 391 (1998) 773-775.
4. M.Takeda, A.Urano, J.Sakamoto, and Y.Imai, "Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S", *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998) 1594-1599.
5. T. Ishikawa, "Advances in Inorganic Fibers", *Advanced Polymer Science* (Springer-Vrlag Berlin Heidelberg) 178 (2005) 109-144.
6. Huguet-Garcia J, Jankowiak A, Miro S, Gosset D, Serruys Y, et al. "Study of the Ion-Irradiation Behavior of Advanced SiC Fibers by Raman Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy", *Journal of American Ceramic Society*, 98 (2015) 675-682.
7. Huguet-Garcia J, Jankowiak A, Miro S, Vandenberghe T, Grygiel C, *Journal of Materials Research*. 30 (2015) 1572-1582.
8. S. Kondo, T. Hinoki, M. Nonaka, K. Ozawa "Irradiation-induced shrinkage of highly crystalline SiC fibers", *Acta Materialia* 83 (2015) 1-9.

9. Idris MI, H. Konishi, M. Imai, K. Yoshida, T. Yano “Neutron Irradiation Swelling of SiC and SiCf/SiC for Advanced Nuclear Applications”, *Energy Procedia* 71 (2015) 328-336.
10. Ortona A, Fend T, Yu HW, Raju K, Fitriani P, et al. “Tubular Si-infiltrated SiCf/SiC composites for solar receiver application – Part 1: Fabrication by replica and electrophoretic deposition”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015) 123-130.
11. Y. Katoh, T. Nozawa, C. Shih, K. Ozawa, T. Koyanagi, et al. “High-dose neutron irradiation of Hi-Nicalon Type S silicon carbide composites. Part 2: Mechanical and physical properties”, *Journal of Nuclear Materials* 462 (2015) 450-457.
12. Ho CY, Tsai SC, Lin HT, Chen FR, Kai JJ “Microstructural investigation of Si-ion-irradiated single crystal 3C-SiC and SA-Tyrannohex SiC fiber-bonded composite at high temperatures”, *Journal of Nuclear Materials*. 443 (2013) 1-7.
13. Sauder C, Lamon J “Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers with a Low Oxygen Content”, *Journal of American Ceramic Society* 90 (2007) 1146-1156.
14. Silvestroni L, Fabbriche DD, Sciti D “Tyranno SA3 fiber-ZrB2 composites. Part 1: Microstructure and densification 2, *Materials and Design* 65 (2015) 1253-1263.
15. Sha JJ, Park JS, T. Hinoki, A. Kohyama “Tensile behavior and microstructural characterization of SiC fibers under loading”, *Materials Science and Engineering A*. 456 (2007) 72-77.

第 6 章 前駆体繊維 (Si-Al-C-O 繊維) の分解 および焼結過程の制御

6.1 緒言

結晶質炭化ケイ素繊維は、ポリカルボシランと呼ばれる有機ケイ素高分子材料を原料として、最終段階の緻密化過程で重要な役割を担うアルミニウムを導入した変性ポリカルボシラン (ポリアルミノカルボシラン) を前駆体として、熔融紡糸、不融化 (空気中での加熱酸化反応)、焼成 (約 1300°C の窒素中で熱処理) して得られた非晶質炭化ケイ素繊維を、アルゴン中、更に高い温度 (~2000°C) で熱処理することにより合成される(1)。このような工程を経て合成される結晶質炭化ケイ素繊維は、現状では、強度が 2.5~3.0GPa で、航空機エンジン部材として実際に用いるには更なる強度の向上が期待されている(2~8)。強度の向上を達成するためには、繊維中に含まれる欠陥を可能な限り低減させなければならない(9,10)。そこで、同繊維の強度支配因子を明らかにすべく、第 4 章では従来の結晶質炭化ケイ素繊維の一次破断面を FE-SEM で観察し、強度を支配する様々な欠陥の検出ならびに

同定を行った。これらの欠陥を低減させるうえで、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第 5 章で述べた。

第 6 章では実際の熱処理過程を厳密に制御し、優れた力学的特性を発現しうる欠陥の低減された結晶質炭化ケイ素繊維を合成する検討結果について述べる。まず熱分解過程で発生する CO ガス濃度の影響を調べる目的で、容積の異なるカーボン坩堝を用いた場合の処理繊維周辺の雰囲気の影響について検討を行った。ここでは熱処理前後の重量変化、結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造ならびに繊維中の化学組成について詳細な検討を行い、最適な雰囲気を実現できるカーボン坩堝の形状を選定した。続いて熱処理過程の中でも CO ガスの発生を伴う熱分解過程における圧力について微細構造との関係を調べた。ここでは熱分解時の圧力だけでなく、熱分解温度や保持時間をパラメータとした検討も実施した。そして、適正減圧分解条件を見出したのち繊維表面の平滑性を向上させるべく熱処理条件の最適化を行った。更に繊維内部に残存する欠陥を減少させるべく、熱分解過程から焼結に至るまでの熱処理過程の厳密な制御を試み、緻密な微細構造形成条件について詳細な検討を行った。

6.2 雰囲気の影響

結晶質炭化ケイ素繊維は、ポリカルボシランと呼ばれる有機ケイ素高分子材料を原料として、最終段階の緻密化過程で重要な役割を演じるアルミニウムを導入した変性ポリカルボシラン（ポリアルミノカルボシラン）を前駆体として、熔融紡糸、不融化（空気中で加熱酸化反応）、焼成（約 1300°C の窒素中で熱処理）して得た非晶質 Si-Al-C-O 繊維をアルゴン中、更に高い温度（～2000°C）で熱処理することにより合成する。アルゴン中での熱処理では、第 5 章で述べたように CO ガスの発生を伴いながら進行し、その反応速度は CO

ガス雰囲気（濃度）によって影響される。本検討では、非晶質 Si-Al-C-O 繊維の熱処理に用いた試料容器であるカーボン坩堝の大きさを意図的に変化させることで、結果的に熱処理時の CO ガス濃度を変化させ、微細構造に与える影響を調べた。

熱処理条件の絞り込みでは室温から 2000°Cまで 5 分で昇温可能な卓上型高温炉を用いた。実験に用いた電気炉の加熱部の構造と仕様をそれぞれ Fig. 6.2.1 と Table 6.2.1 に示す。併せて電気炉の外観を Fig.6.2.2 に示す。実験では長さ 50 mmの非晶質 Si-Al-C-O 繊維(約 10mg)を、容積の異なる 3 種のカーボン坩堝に入れ、電気炉内に入れ、アルゴン雰囲気中で熱分解が完了する所定の温度まで昇温し、熱処理を行った。本実験で用いた試料容器と、熱分解過程で繊維から発生する CO ガス濃度の概算値を、Table 6.2.2 に示す。これらの試料容器を用いて、熱処理後の繊維重量を測定し、熱分解の進行度合いを調べた。併せて熱処理後の繊維の微細構造を FE-SEM を用いて詳細に調べた。

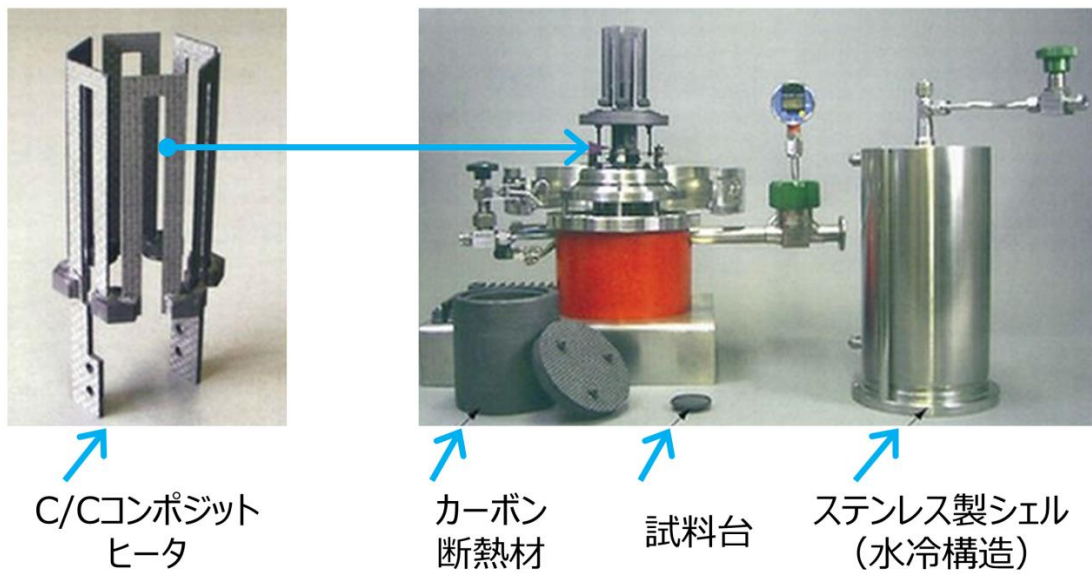
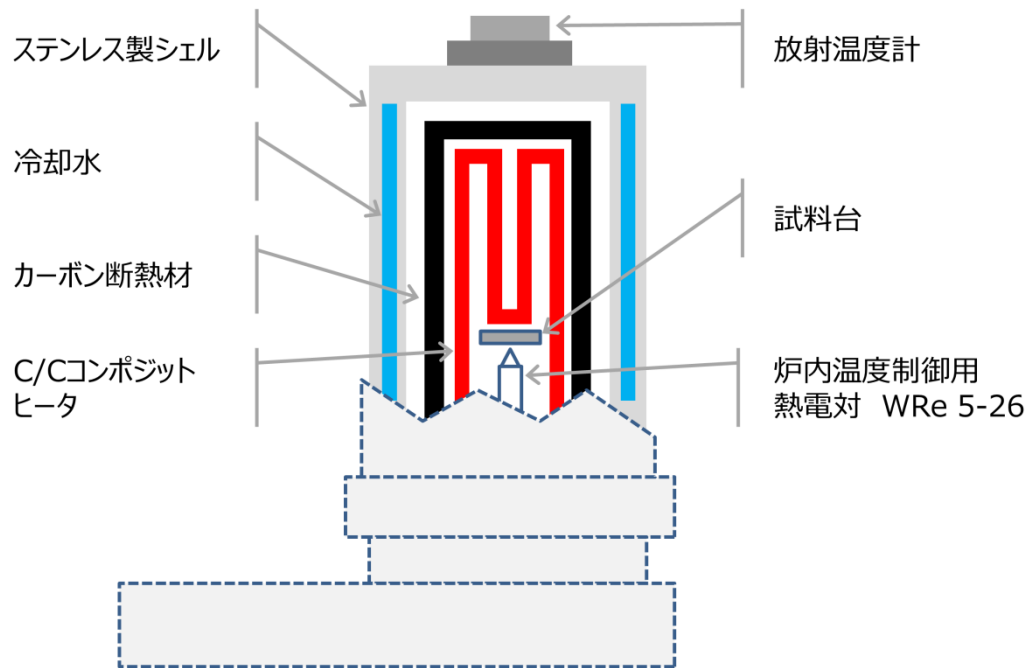


Fig. 6.2.1 Specification of electric furnace




Table 6.2.1 Electric furnace (40R-014) specification

雰囲気炉	パスカル 40R-014 (株) ナガノ
定格電圧、電流	約 6kVA (40V-150A)
使用ヒータ	六面体 C/C コンポジットヒータ
最高使用温度	2000℃
常用使用温度	1800℃
温度制御熱電対	WrRe5-26Φ0.5
使用雰囲気	真空または不活性ガス (Ar, N ₂)
試料台材質	グラファイト
加熱有効エリア	Φ35 x 40mm



Fig. 6.2.2 Appearance of electric furnace

Table 6.2.2 Conditions of crucible

	条件①	条件②	条件③
坩埚外観			
坩埚容積	$3.5 \times 3.5 \times \pi \times 10.5$ $= 404.1 \text{ cm}^3$ $= 404.1 \text{ mL}$	$1.35 \times 1.35 \times \pi \times 5.7$ $= 32.6 \text{ cm}^3$ $= 32.6 \text{ mL}$	$0.34 \times 0.34 \times \pi \times 5.7$ $= 2.1 \text{ cm}^3$ $= 2.1 \text{ mL}$
COガス発生量 (サンプル10mg時)	1.75 ml	1.75 ml	1.75 ml
坩埚内CO濃度 (Ar流量1L/min.時)	0.0043 ml/cm ³	0.0537 ml/cm ³	0.8454 ml/cm ³

6.2.1 熱処理検討結果

—重量変化—

Fig.6.2.3 に熱処理終了後の繊維重量残存率を示す。熱処理前の非晶質 Si-Al-C-O 繊維の重量を 100wt% として 0°C にプロットし、所定の温度まで昇温後、直ぐに加熱を停止した後、炉冷にて室温まで降温させる熱処理を行った時の重量変化を示す。条件③については 1000°C から 2000°C までを 100°C 刻みで熱処理を実施し、条件①、②については焼結現象が確認できる温度域の 1800°C から 2000°C までの温度にて 100°C 刻みで熱処理を実施した。

条件③の繊維重量残存率を見ると 1400°C までは重量減少は殆ど認められないが、1500°C では残存率が 85wt% 程度まで重量減少が認められる。その後温度上昇とともに重量減少は進み、2000°C では残存率が 74wt% まで重量減少が認められた。第 5 章でも説明した通り、非晶質 Si-Al-C-O 繊維の熱処理過程では $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ の主反応による熱分解が進行した後、SiC 微粒子同士の焼結を経て、緻密な結晶質炭化ケイ素繊維が得られる。上記主反応では熱分解に伴う CO ガスの発生が起こり、重量減少が進行する。この重量減少は、原料である非晶質 Si-Al-C-O 繊維に含まれる酸素量によって決まる。今回の実験で用いた繊維では、酸素が熱分解により完全に消費されると、重量残存率は 73.6wt% となる。条件③では概ね近い残存量となっているが、条件①、②では 70wt% 近くまで減少している。これらは非晶質炭化ケイ素繊維に含まれる酸素が CO の状態で揮発する以外に、SiO など他のガス成分で揮発したため、副反応である $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ も繊維表面近傍で起こり、所望の重量減少率よりも更に重量減少が進行したためと考えられる。

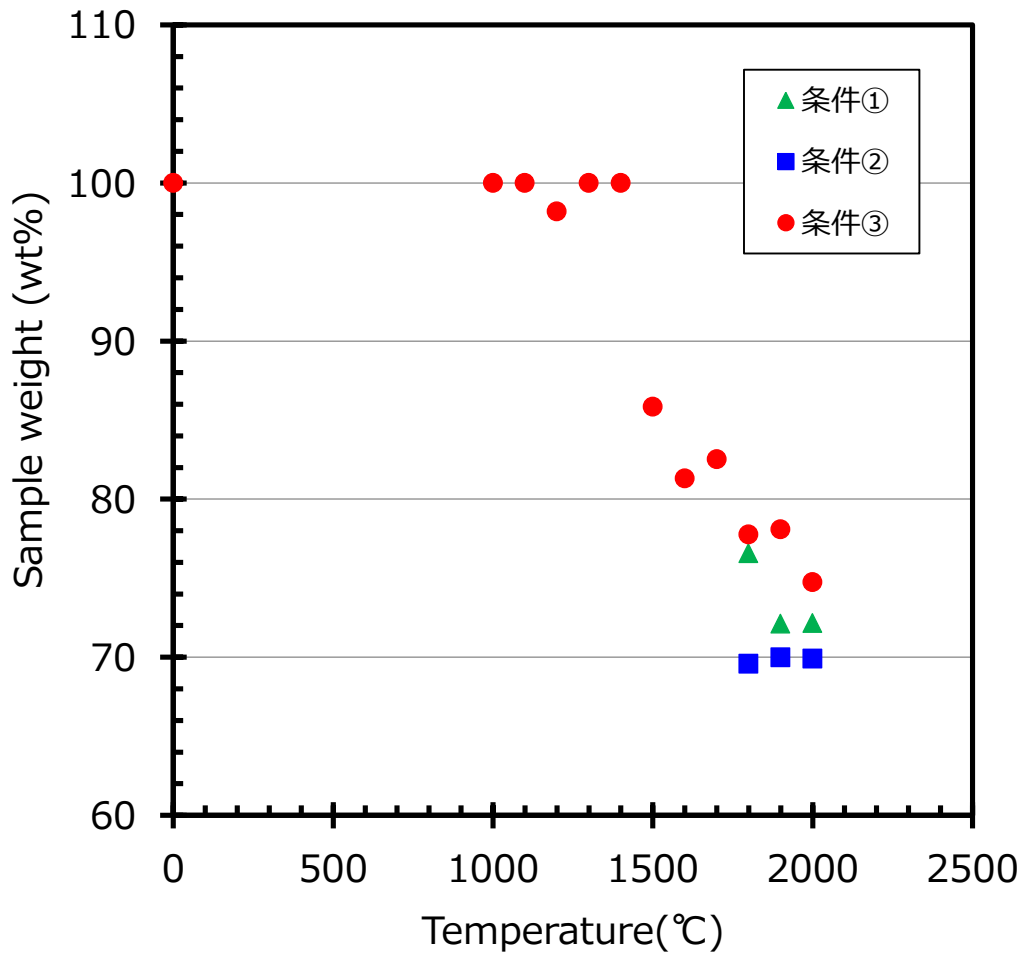


Fig. 6.2.3 Weight change of fiber after heat treatment

6.2.2 熱処理検討結果

—CO 濃度条件による微細構造の違い—

熱処理後の繊維断面および表面について FE-SEM で観察を行った結果を Fig.6.2.4(a)~(c) に示す。熱分解後、焼結現象が進行する 1800°C 以上の繊維について観察した。繊維断面を観察するといずれもサブミクロンサイズの SiC 微結晶が凝集した微細組織が確認される。また 1800°C 熱処理品については断面中央付近に残存炭素の存在が確認でき、これらは熱処理温度の上昇とともに減少している変化が確認された。続いて繊維表面の SEM 像を見ると繊維表面に SiC とみられる微粒子が確認される。これらは熱処理温度の上昇に伴い非晶質 Si-Al-C-O 繊維から SiO ガスが揮発し、繊維表面近傍に拡散してきた炭素が反応し、副反応である $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ が繊維表面で進行したものによると考えられる。このような繊維表面の SiC 粒子は繊維の表面粗さを増加させてしまい、それらは欠陥となり応力集中を起こして破壊の起点として作用する。このように繊維表面粗さを悪化させることなく、より表面が滑らかな繊維になるように適正な熱処理条件を見出していく必要がある。

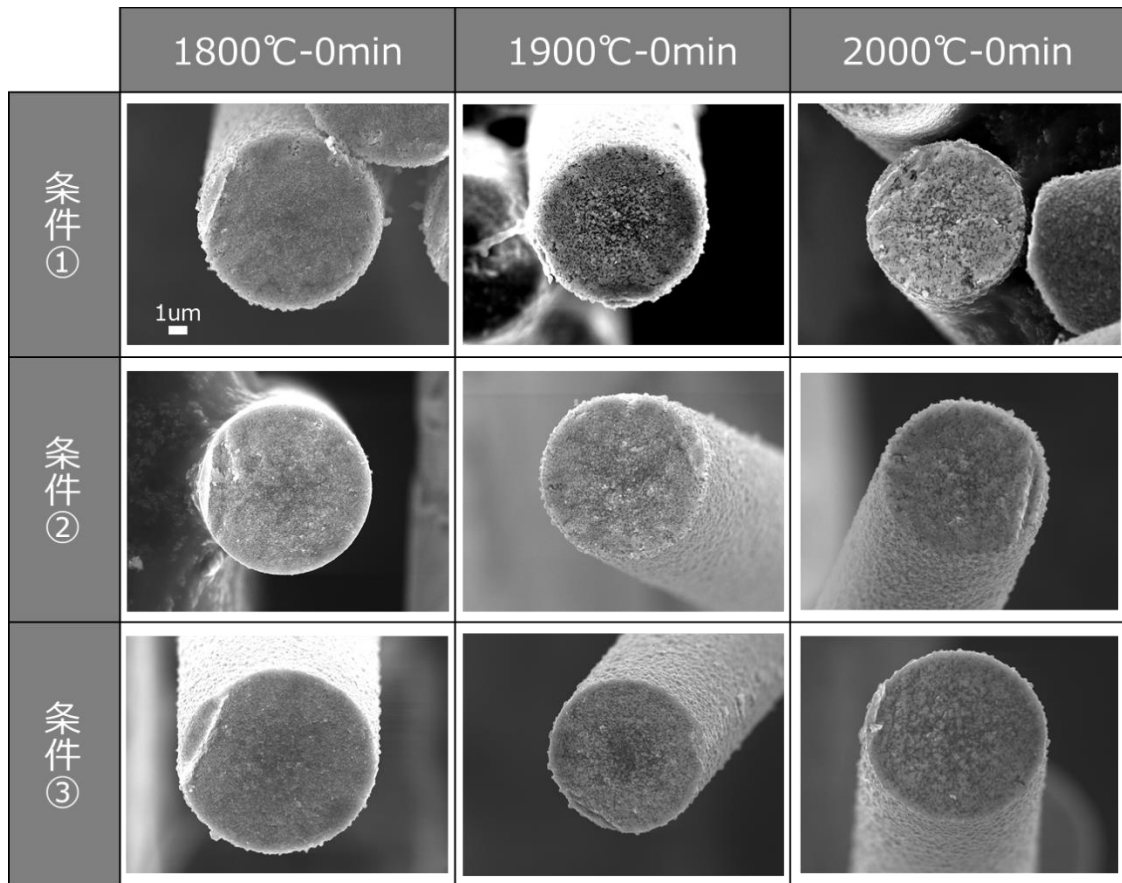


Fig. 6.2.4 (a) Microstructure of fiber surface after heat treatment

(Cross section)

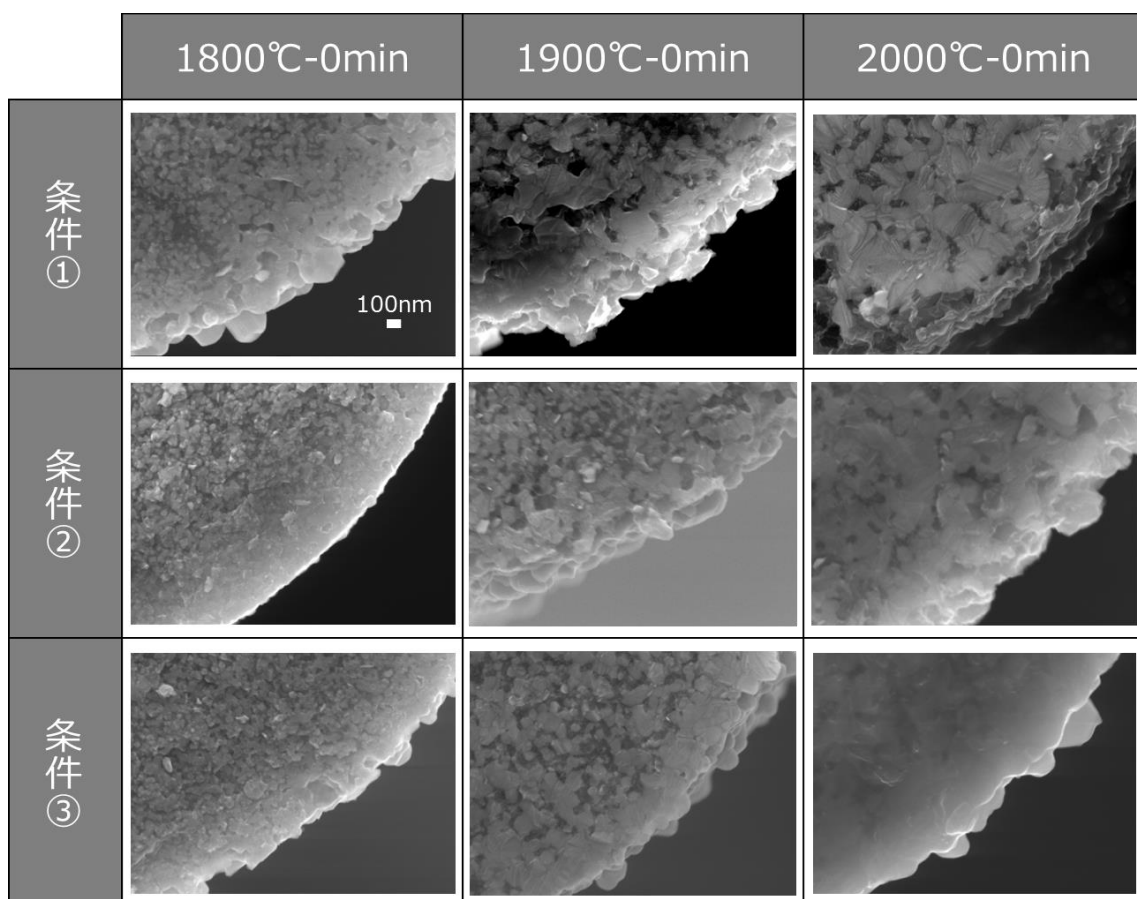


Fig. 6.2.4 (b) Microstructure of fiber surface after heat treatment

(Cross section)

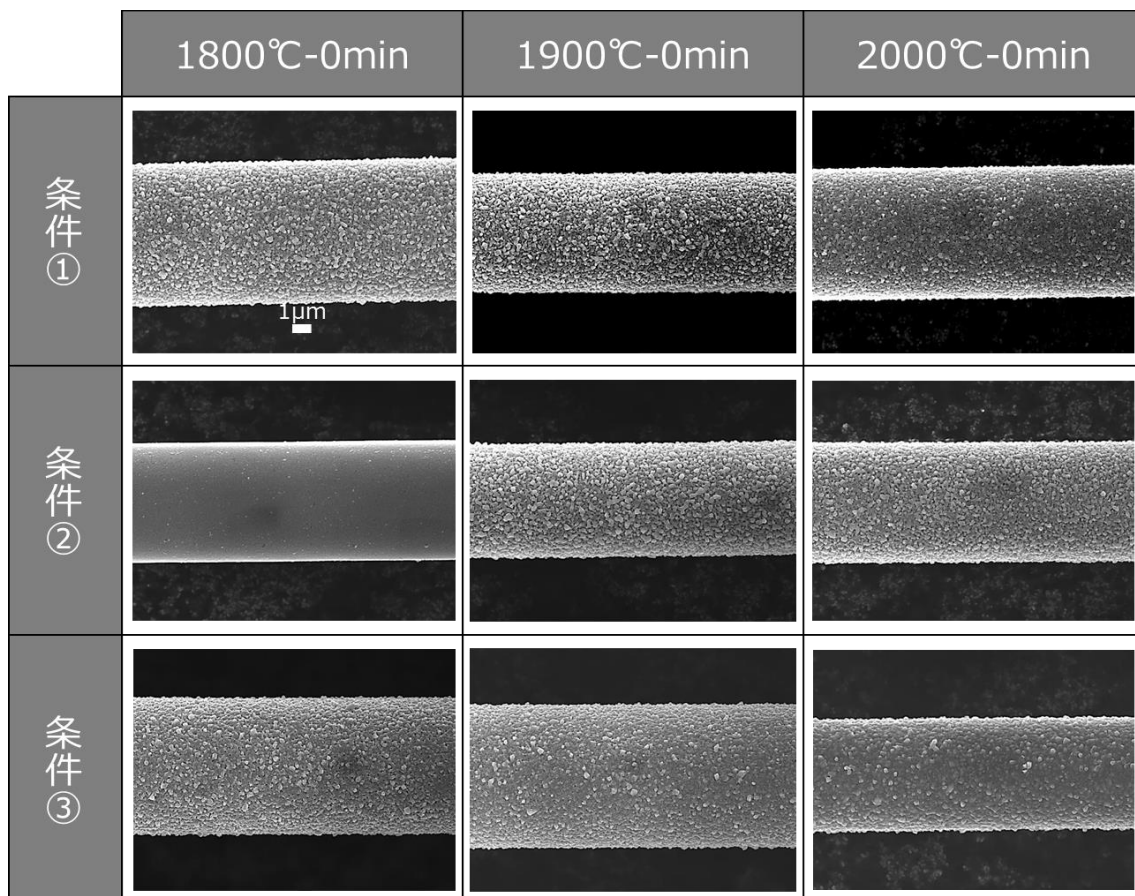


Fig. 6.2.4 (c) Microstructure of fiber surface after heat treatment

(Surface)

6.2.3 熱処理検討結果

—CO 濃度条件による繊維内部組成の違い—

熱分解後の繊維中の組成を確認するため、熱分解反応時の CO 濃度条件が異なる 3 種の繊維を用いて繊維断面の EDS ライン分析を行った。検討に用いた CO 濃度条件を Table 6.2.3 に示す。

Table 6.2.3 Conditions of CO gas consistency

	条件①	条件②	条件③
CO ガス発生量 (ml)	1.75	1.75	1.75
坩堝内 CO ガス濃度 (ml/cm ³)	0.0043	0.0537	0.8454

サンプル重量： 10mg, Ar ガス流量 1L/min.

分析に用いた試料は熱分解が終わり、焼結現象が始まると推定される 1800°C で処理を行った繊維を用いた。分析には繊維を樹脂に包埋した後、繊維断面が現れるまで研磨を行った試料を用いた。研磨面の SEM 像及び EDS 分析結果を Fig. 6.2.5～6.2.10 に示す。併せて繊維表面の EDS スポット分析結果を Table 6.2.4～6.2.6 に示す。いずれの条件においても繊維表面の深さ 500nm 程度までは C 濃度は比較的高く、繊維内部になるにつれて C は減少し、Si の比率が増加してくる変化が認められる。また繊維表面の EDS スポット分析の組成を見ると、焼結助剤としての働きを持つ Al は、CO 濃度が高い順（条件①<条件②<条件③）に多くなる傾向を示した。CO 濃度が高くなる条件③では熱処理中の Al の揮発も抑制できていることが分かる。これらの結果から、今後の熱処理では条件③の坩堝を用いて詳細な検討を進めることとした。

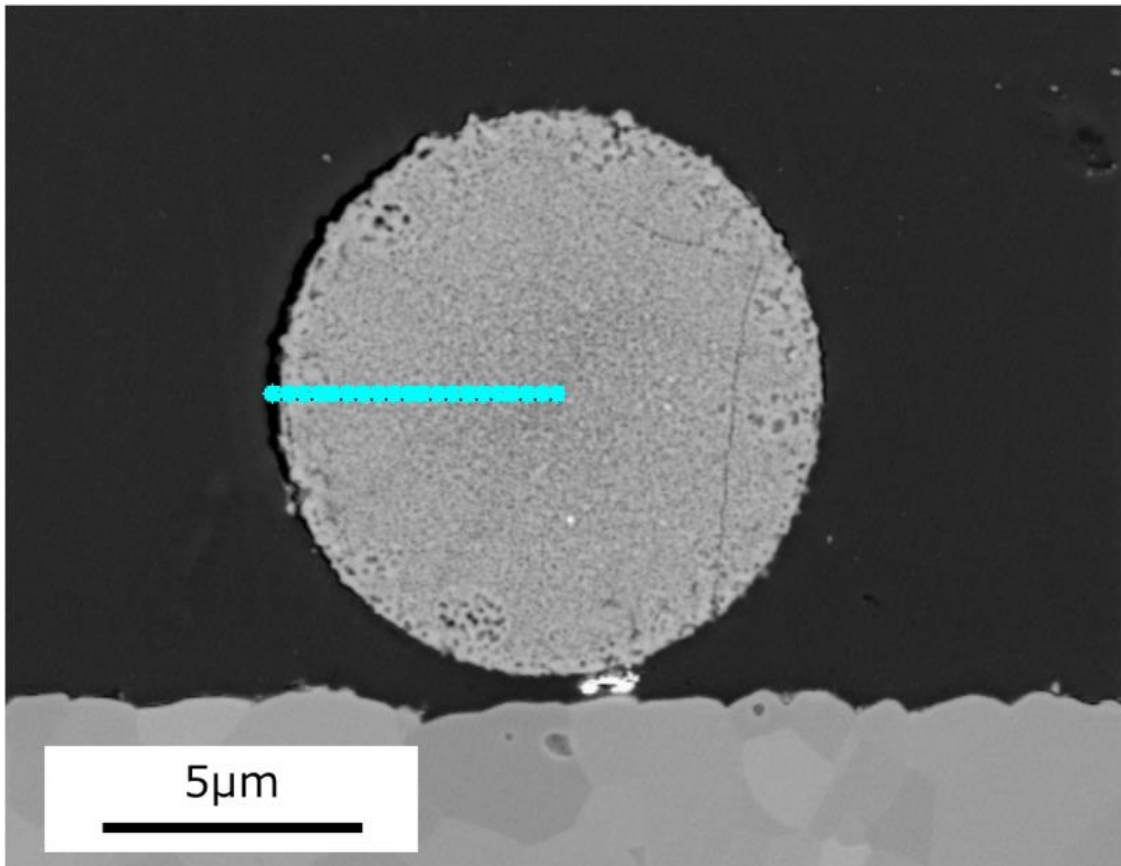


Fig. 6.2.5 Polished surface of fiber cross section after heat treatment, (EDS line measuring part, condition 1)

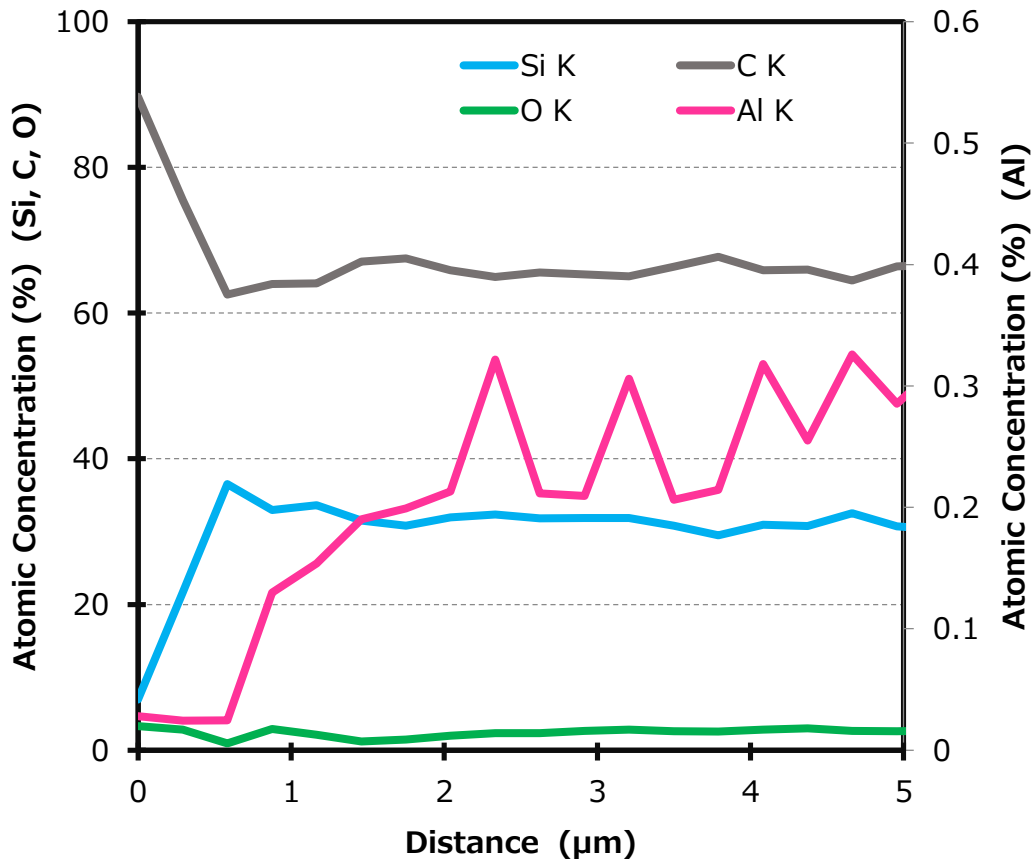


Fig. 6.2.6 Result of EDS line analysis (Condition 1)

Table. 6.2.4 Result of EDS spot analysis on fiber surface (Condition 1)

繊維表面 (EDS スポット測定 at%)

Al	Si	C	O
-	35.06	59.61	0.19

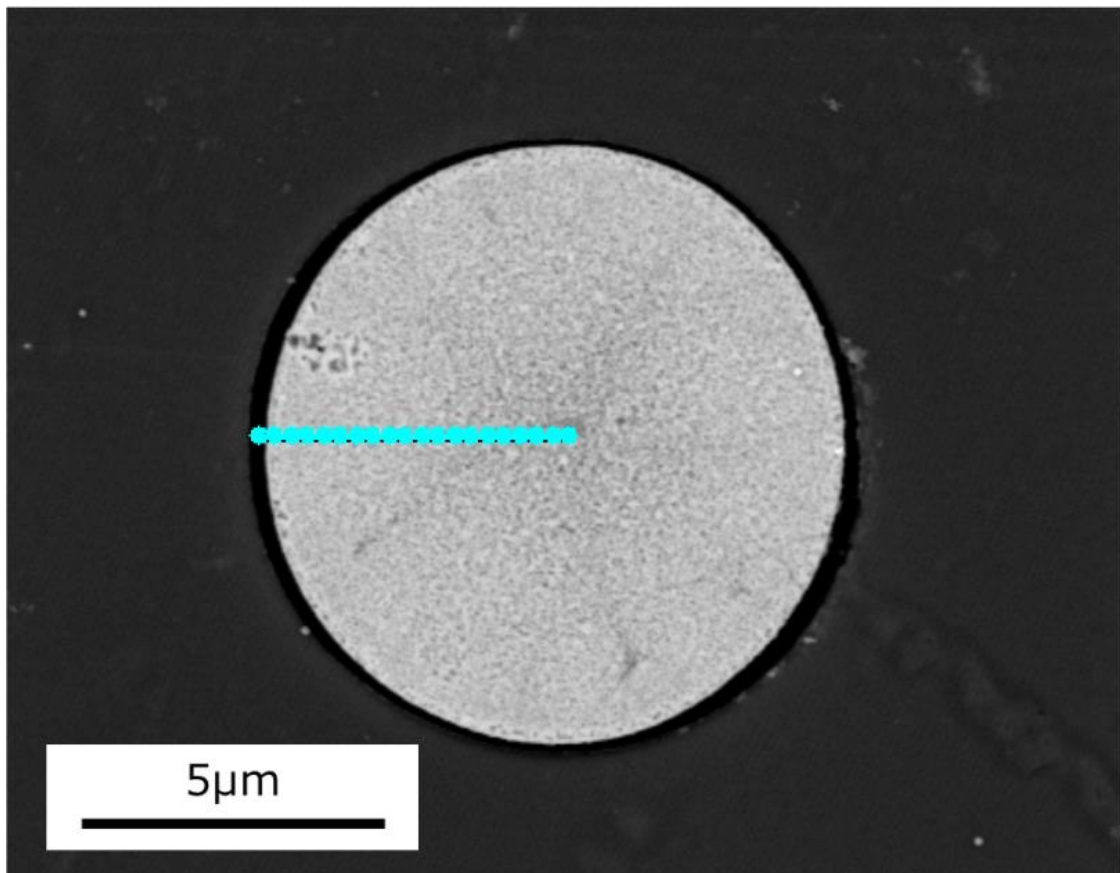


Fig. 6.2.7 Polished surface of fiber cross section after heat treatment, (EDS line measuring part, condition 2)

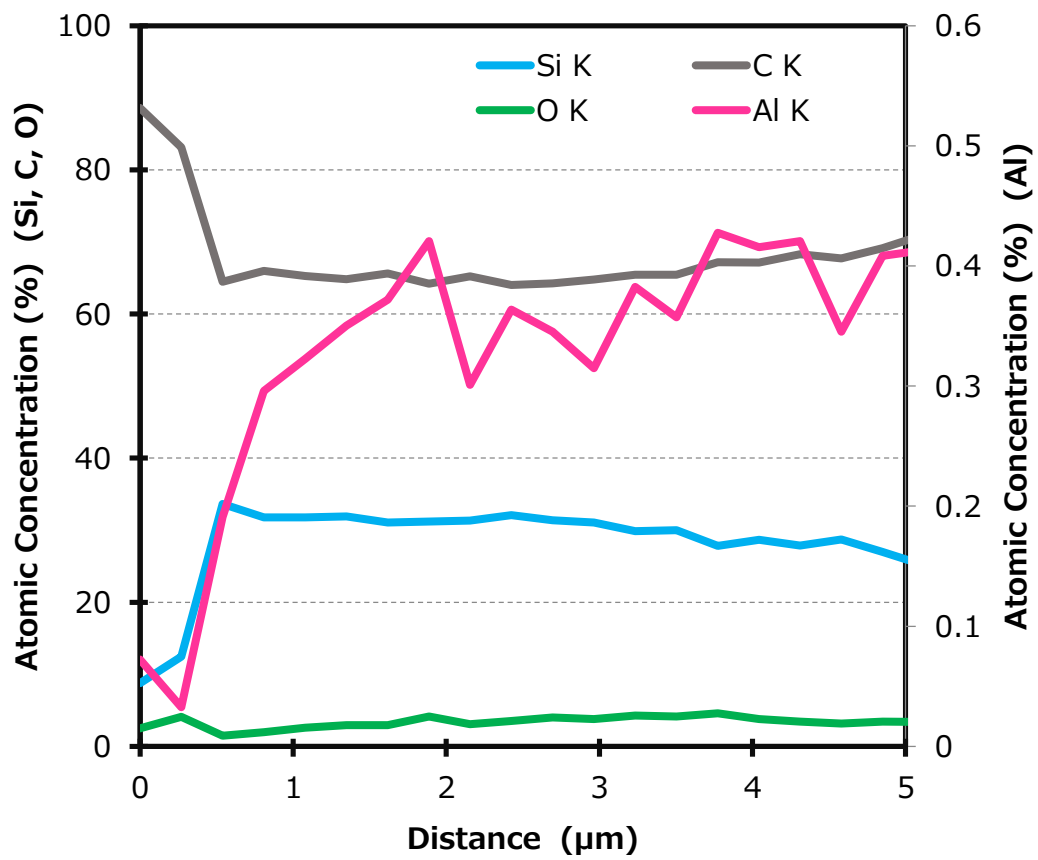


Fig. 6.2.8 Result of EDS line analysis (Condition 2)

Table. 6.2.5 Result of EDS spot analysis on fiber surface (Condition 2)

繊維表面 (EDS スポット測定 at%)

Al	Si	C	O
0.01	37.72	54.91	1.16

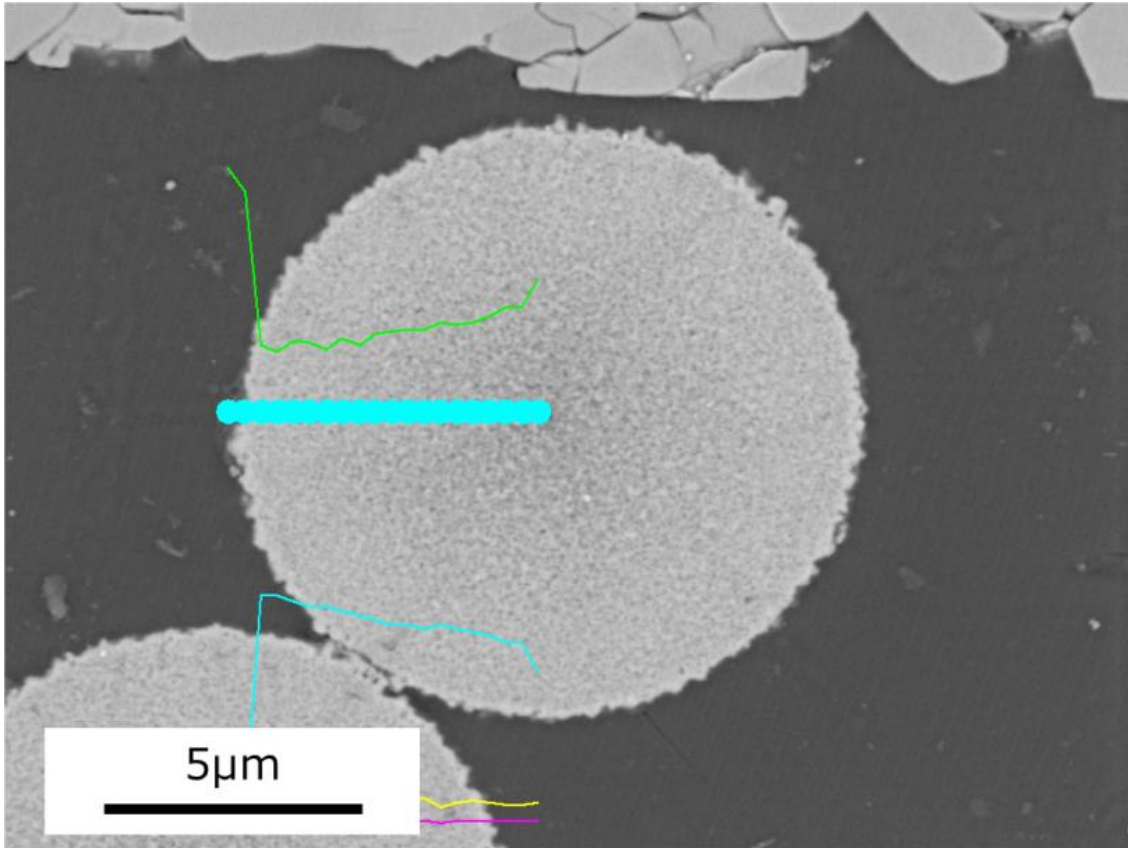


Fig. 6.2.9 Polished surface of fiber cross section after heat treatment, (EDS line measuring part, condition 3)

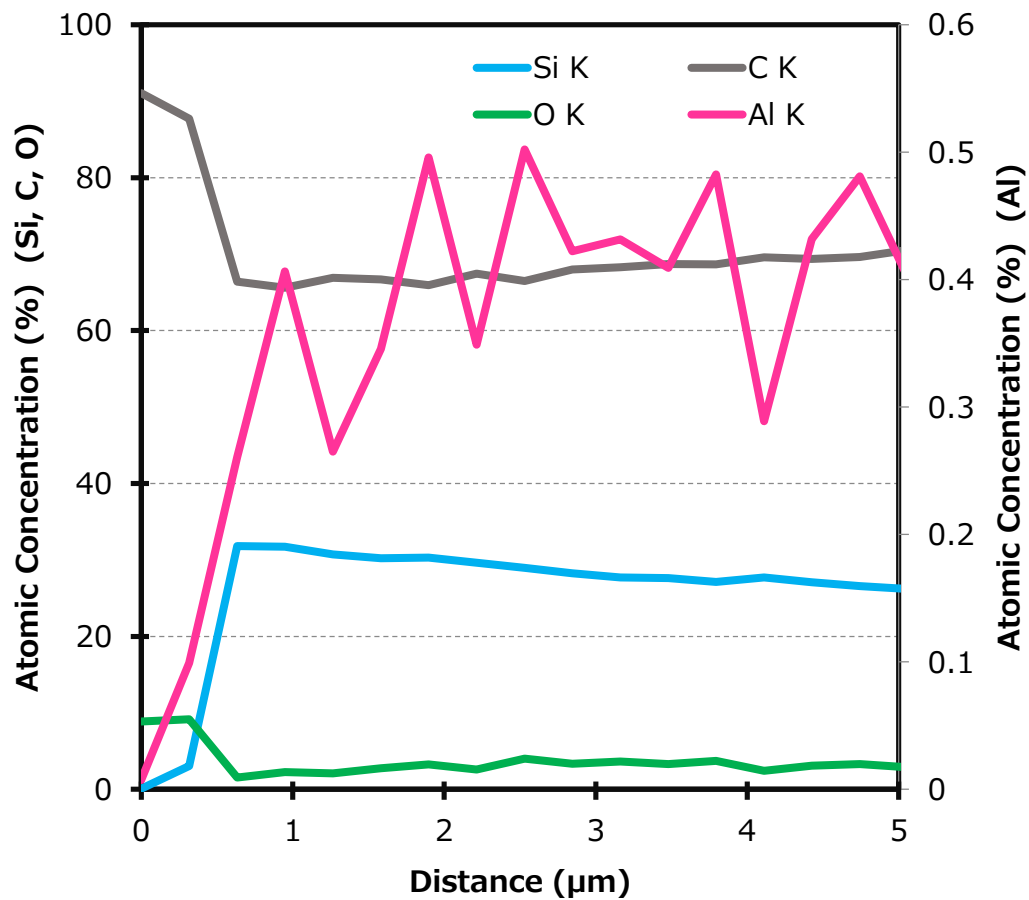


Fig. 6.2.10 Result of EDS line analysis (Condition 3)

Table. 6.2.6 Result of EDS spot analysis on fiber surface (Condition 3)

繊維表面 (EDS スポット測定 at%)

Al	Si	C	O
0.07	34.74	58.74	0.62

熱処理中の微細組織を詳細に確認するため、条件③の坩堝で熱処理を行った繊維の SEM 像の観察を実施した。結果を Fig. 6.2.11～6.2.12 に示す。繊維断面の SEM 像は前述の SEM 像と同じく樹脂に繊維を包埋し、研磨後の繊維の断面を観察したものである。1500℃までは熱分解が十分に進行していないため、非晶質の形態であるが、1600℃では繊維の輪郭近傍に SiC らしき微結晶の生成が認められる。1700℃に昇温すると繊維輪郭の SiC 結晶は増大し、1800℃以上では繊維内部にも SiC 結晶粒子の生成が明確に確認できる。これらの傾向は Fig. 6.2.12 を見ても同じく 1600℃以上では繊維表面の SiC 結晶の生成並びに粒成長が認められる。以上の結果を見ると、非晶質 Si-Al-C-O 繊維の昇温に伴い熱分解が進行し、SiC 微結晶の生成並びに焼結は進行してはいるが、繊維表面には欠陥となりうる SiC 微結晶が多く存在し、また繊維の緻密化も十分ではないため、繊維強度の向上を得るためには、より厳密な熱処理による制御が必要となる。次項では、熱分解温度域の主反応と副反応の制御に着目した検討結果について述べる。

熱処理検討結果（熱処理温度による繊維断面微細構造の変化。条件③、小坩堝）

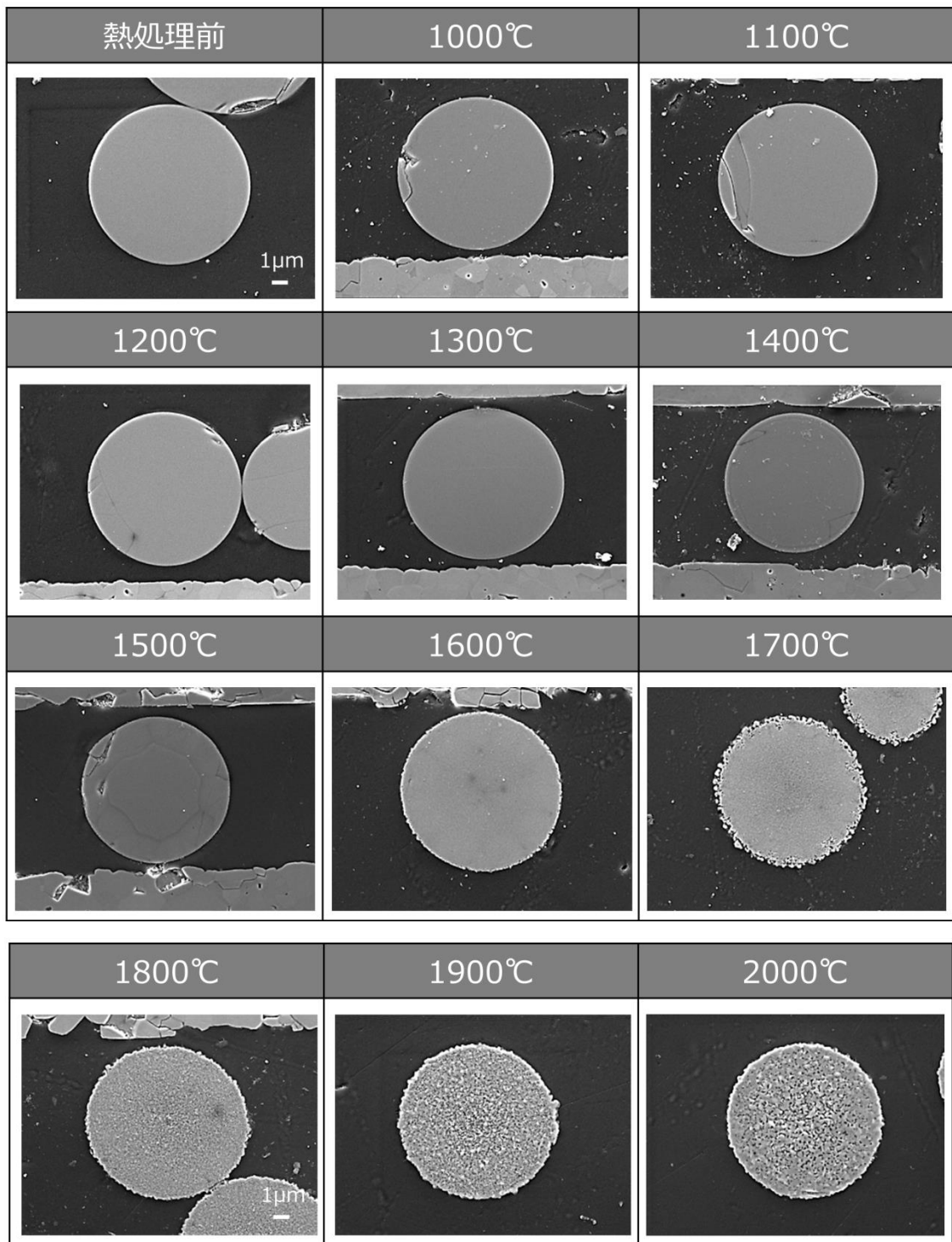


Fig. 6.2.11 Microstructure of fiber cross section (Condition 3, Cross section)

熱処理検討結果（熱処理温度による繊維表面微細構造の変化。条件③、小坩堝）

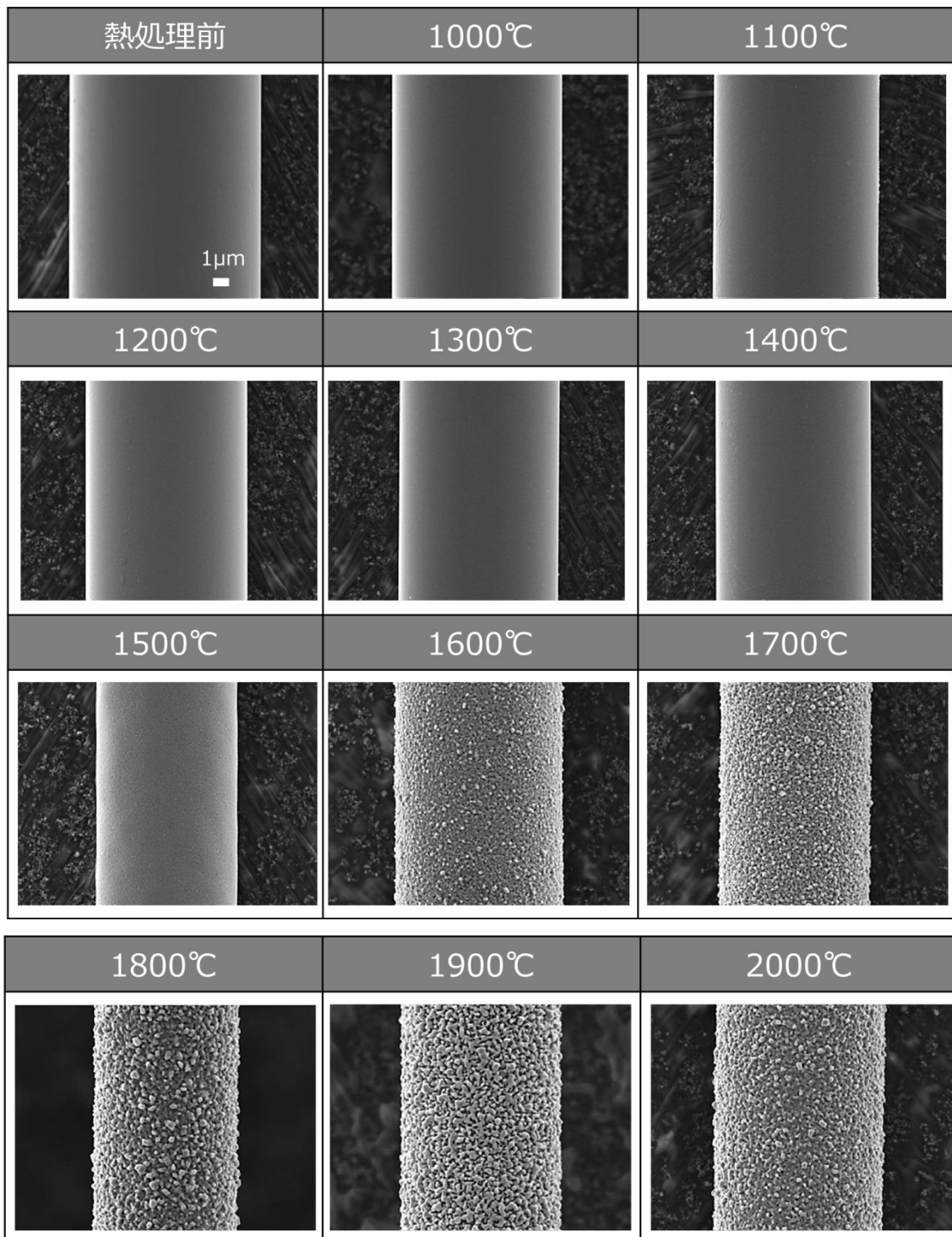


Fig. 6.2.12 Microstructure of fiber surface (Condition 3)

6.3 減圧分解による微細構造の変化

結晶質炭化ケイ素繊維は、非晶質 Si-Al-C-O 繊維をアルゴン中にて 2000°C 近い温度で熱処理をすることにより合成する。熱処理では、昇温過程で CO ガスの発生を伴う熱分解反応を経て、更に高い温度での焼結反応へ進む。熱分解領域の反応速度は CO ガス雰囲気（濃度）によって影響されるため、熱処理検討に適した CO 濃度（熱処理坩堝容積）について検討した結果を前項で述べた。CO ガス雰囲気（濃度）は、熱処理に用いる坩堝の他に、熱処理中の圧力制御によっても制御可能である。5 章で述べたように熱分解プロセス中の CO ガス分圧を意図的に制御することで熱分解をより迅速に進行させることが出来る。そこで本項では、所定の熱処理坩堝を用いて CO 濃度条件を揃えた上で、熱処理中の圧力制御による、熱分解温度域の主反応と副反応が与える結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造への影響を詳細に調べた結果について述べる。

本項では 6.2 項の検討で用いた卓上型高温炉を用いて、非晶質 Si-Al-C-O 繊維約 10mg をカーボン製坩堝（条件③）に入れ、アルゴン雰囲気中で 1000°C から 2000°C の範囲で所定の温度まで昇温し、熱処理を行った。熱処理時の圧力条件は、大気圧または約 10Torr の減圧の 2 種類にて実施した。熱処理後の繊維重量を測定し、熱分解の進行度合いを調べた。併せて、熱処理後の繊維の微細構造を FE-SEM を用いて詳細に調べた。

6.3.1 熱処理検討結果

—重量変化、大気圧及び真空熱処理の比較 1—

Fig.6.3.1 に熱処理終了後の繊維重量残存率を示す。熱処理前の非晶質 Si-Al-C-O 繊維の重量を 100wt% として 0°C にプロットし、所定の温度まで昇温後、直ぐに加熱を停止した後、

炉冷にて室温まで降温させる熱処理を行った時の重量変化を示す。圧力について、大気圧と減圧の2種類の結果を示している。大気圧での繊維重量残存率は1400°Cまでは重量減少は殆ど認められず、1500°Cから顕著な重量減少が認められる。この結果から、大気圧では熱分解反応に伴うCOガスの脱離が1500°C近傍から進行していることが分かる。一方減圧条件での熱処理の結果を見ると、1200°C近傍から重量減少が起きており、1700°Cでは繊維重量残存率は70wt%近くまで減少していることが分かる。これは大気圧に比べて減圧下では、熱分解がより低温から進行していることを示す。5章でも述べたように、減圧下ではLe Chatelierの原理から、ガス成分(COガス)を生成系にのみもつ主反応A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$)の平衡状態を低温側にシフトさせることが出来ることから、副反応B ($\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$)が起こる前に主反応Aを効果的に起こすことが可能となり、より低温領域から熱分解反応が進行し、顕著な重量減少が認められたと考えられる。

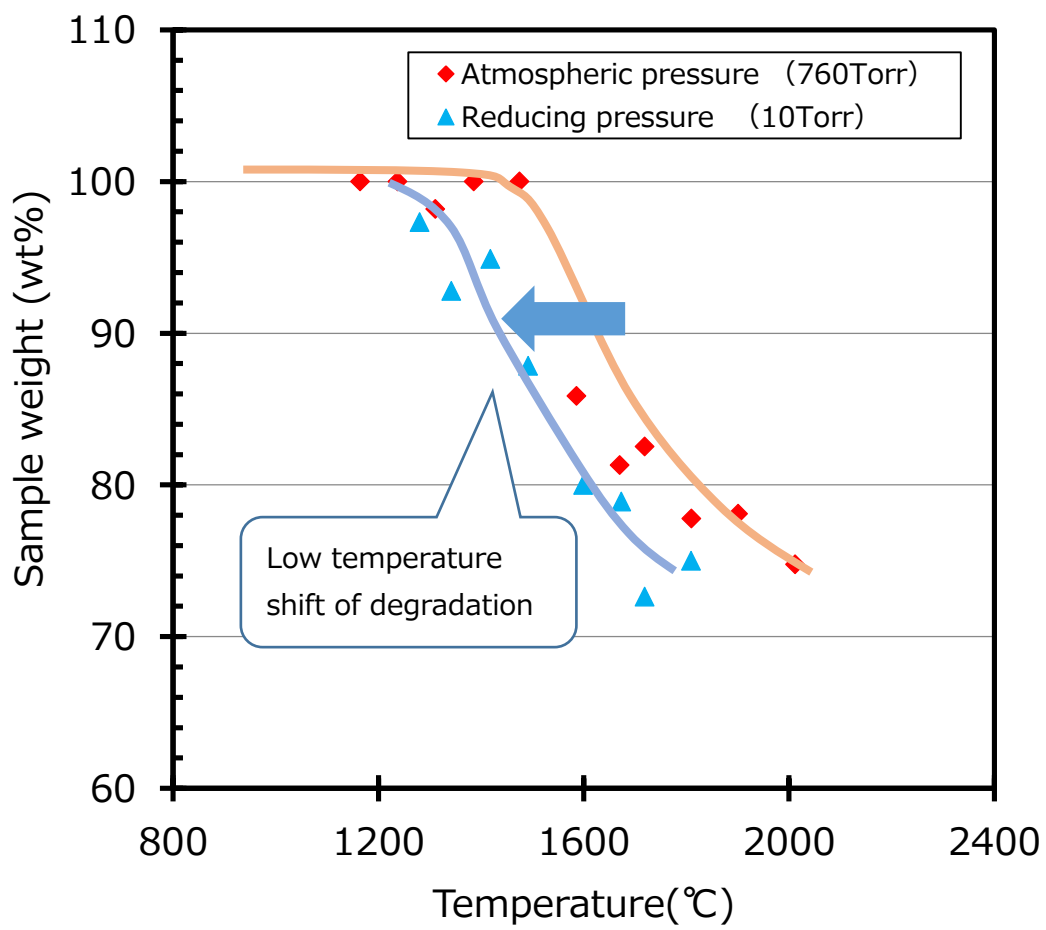


Fig. 6.3.1 Change in fiber weight due to difference in pressure condition

6.3.2 熱処理検討結果

－重量変化、大気圧及び真空熱処理の比較 2－

熱処理後の繊維断面および表面について FE-SEM で観察を行った結果を Fig.6.3.2 (a-1), ~6.3.3 (c-2)に示す。熱処理中の圧力が異なる条件下において、1100°Cから 2000°Cの範囲で熱処理を実施した繊維について SEM 像の観察を実施した。始めに繊維断面図の微細組織を観察した Fig.6.3.2 (a-1)~(b-2)について減圧条件の SEM 像に着目すると、1300°Cでは、繊維外周部に、SiC 微結晶と見られる微粒子の生成が確認される。これらの SiC 微結晶の生成は 1300°Cから 1500°Cにかけて増大し、1600°Cでは繊維中断面中の大半が SiC 微結晶であることが確認された。この微細構造の変化は大気圧での熱処理よりも速く進行している。減圧下での熱処理を更に高温で行うと 1900°Cでは繊維外周部に黒色状の領域が認められ、2000°C処理では更に黒色領域が増大していることが分かる。これは減圧下での高温熱処理により、結晶質炭化ケイ素繊維自体が分解し、Si が揮発したことにより、繊維表面にカーボンが残存したためであると考えられる。

続いて繊維表面の微細組織を観察した Fig.6.3.3 (c-1)~(c-2)を見ると、1600°C以上の繊維表面にて、大気圧熱処理の繊維では繊維表面に SiC 結晶の生成と熱処理温度の増加に伴う SiC 粒子の粒成長が認められる。一方、減圧下での熱処理では繊維表面の顕著な SiC 粒成長は認められない。これは前述のように、減圧条件により主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$) の平衡状態を低温側にシフトさせることが出来たため、副反応 B ($\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$) が起こる前に主反応 A を効果的に起こすことが可能となり、繊維一本一本の内部で SiC 微結晶の生成を進行させることができた為と考えられる。ただし、減圧下で 1900°C~2000°Cの熱処理を行った繊維表面は、前述したように SiC の分解によりカーボンが現れた状態となる。大気圧で熱処理 (2000°C-0min.保持) を行った繊維の表面組成を測定したオージェ分析の結果を Fig.6.3.4 に示す。同じく減圧下で熱処理 (1800°C、2000°C) を行った結果を Fig.6.3.5~6.3.6 に示す。大気圧で熱処理した結果 (Fig.6.3.4) を見ると織

維表面から 10nm の範囲では C が多い状態であるが、繊維内部に進むにつれて、Si および C の比率は一定となる。一方、減圧下で 1800°C の熱処理を行った結果 (Fig.6.3.5) では、繊維表面から 100nm 程度までは C 層で形成され、徐々に C が減少していき、300nm 以上まで掘り下げたところで一定の Si および C の比率となる。減圧下で 2000°C の熱処理を行った場合は、更に深い箇所 (繊維表面側の 1 μ m 以上) まで C 層となっていることが分かった。このように減圧下の高温熱処理では SiC の分解による Si 成分の揮発の為、繊維表面が C 層で覆われる変化が認められた。

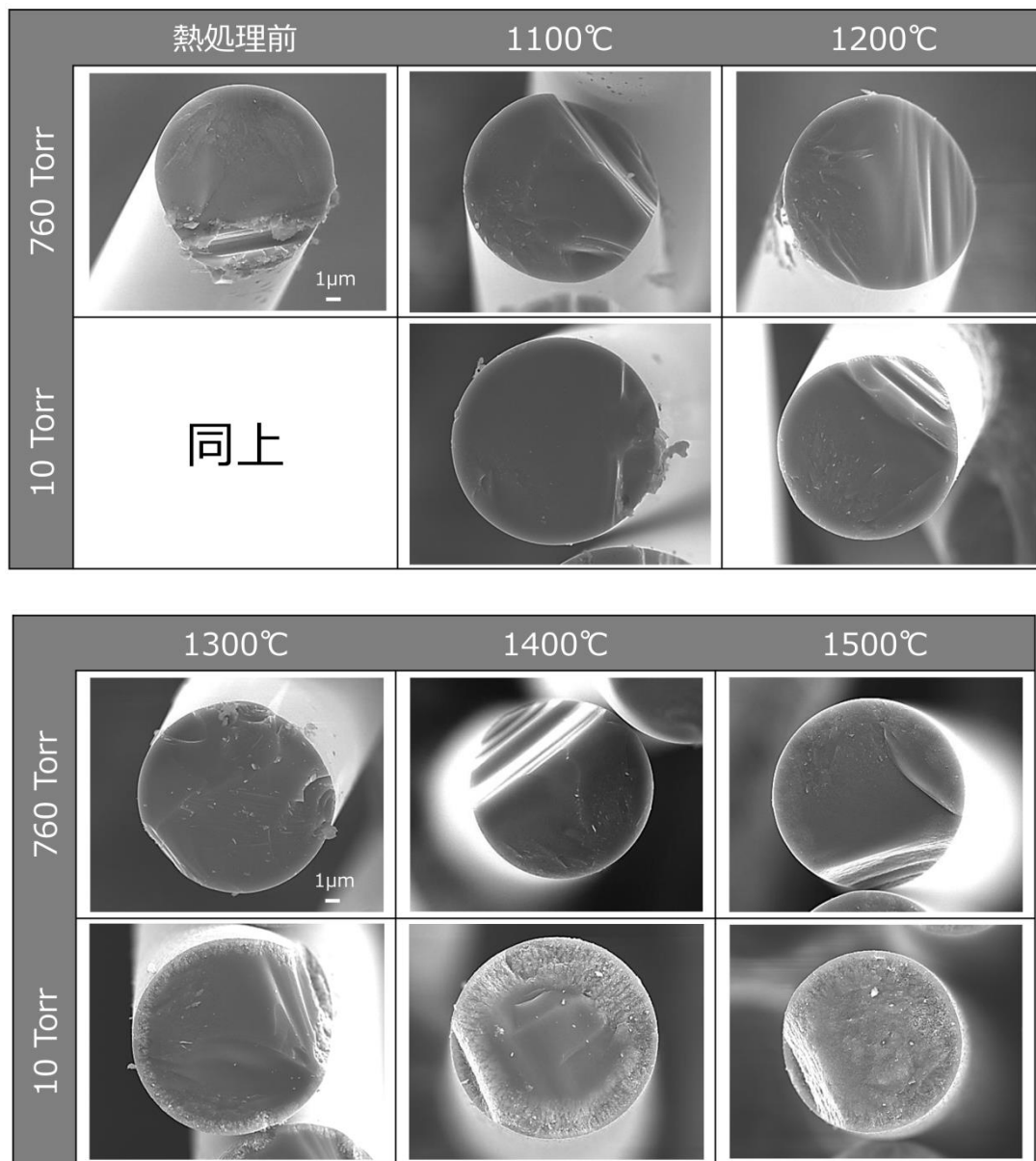


Fig. 6.3.2 (a-1) Microstructure of fiber cross section (Under different pressure)

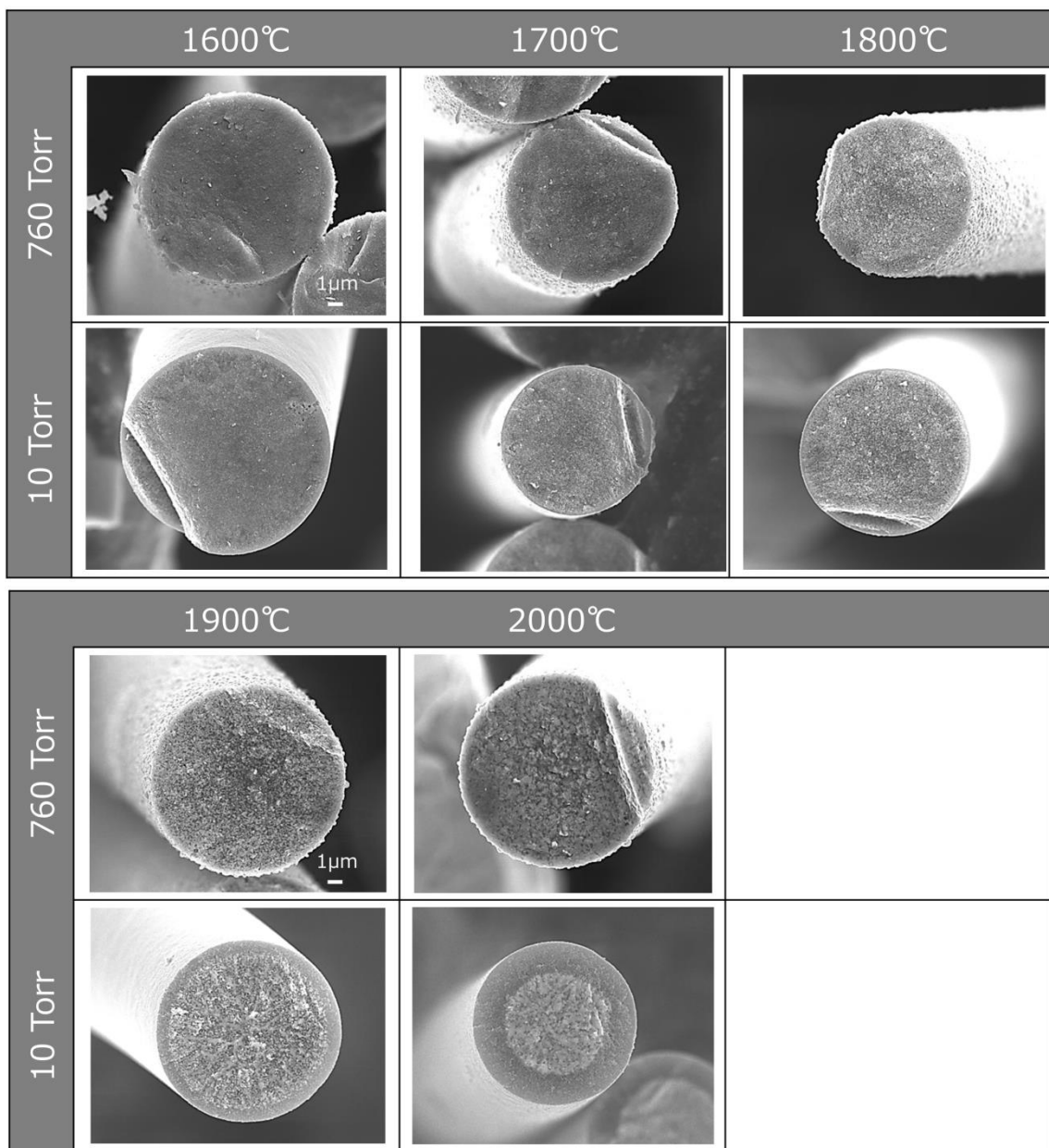


Fig. 6.3.2 (a-2) Microstructure of fiber cross section (Under different pressure)

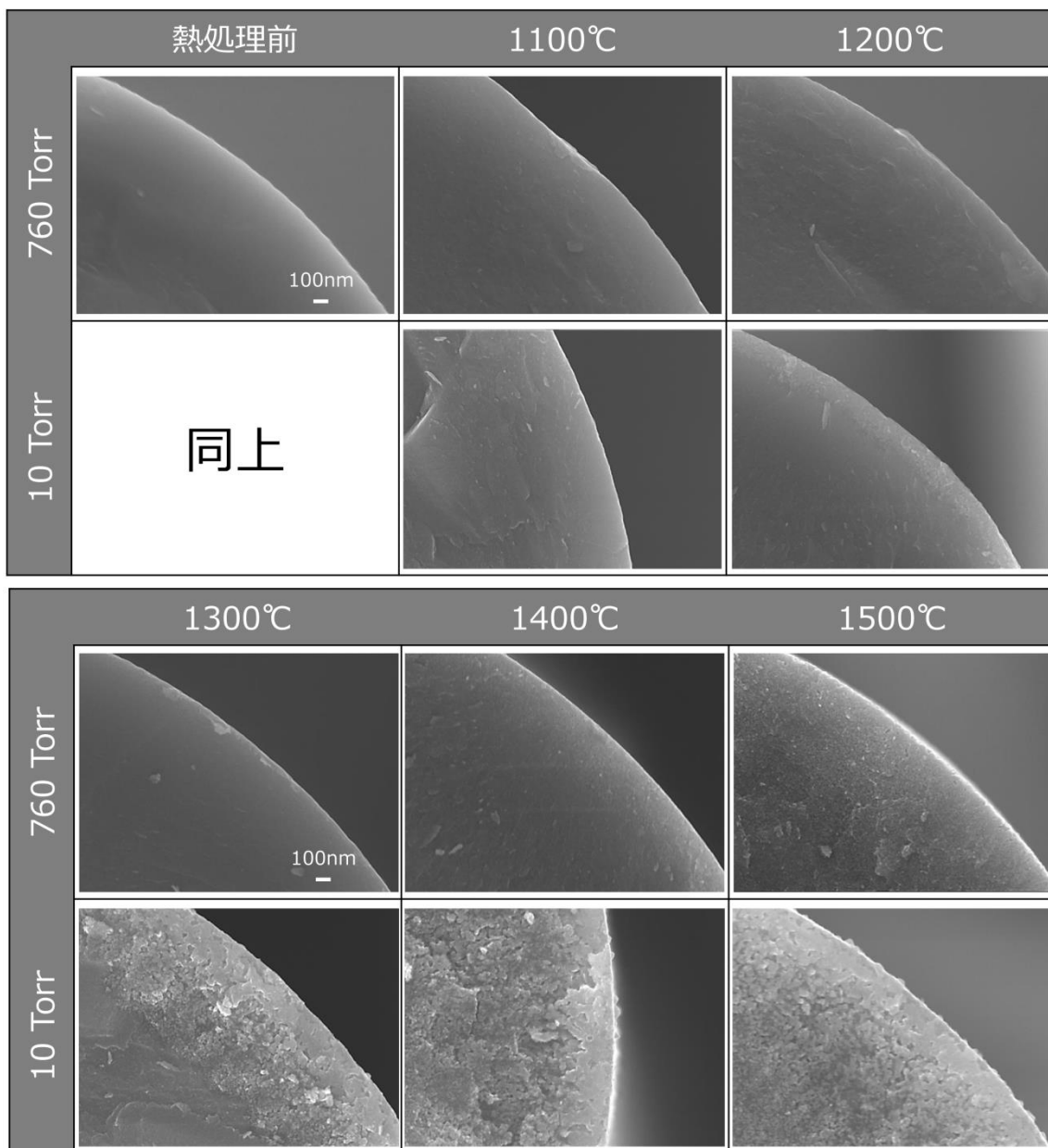


Fig. 6.3.2 (b-1) Microstructure of fiber outside the cross section (Under different pressure)

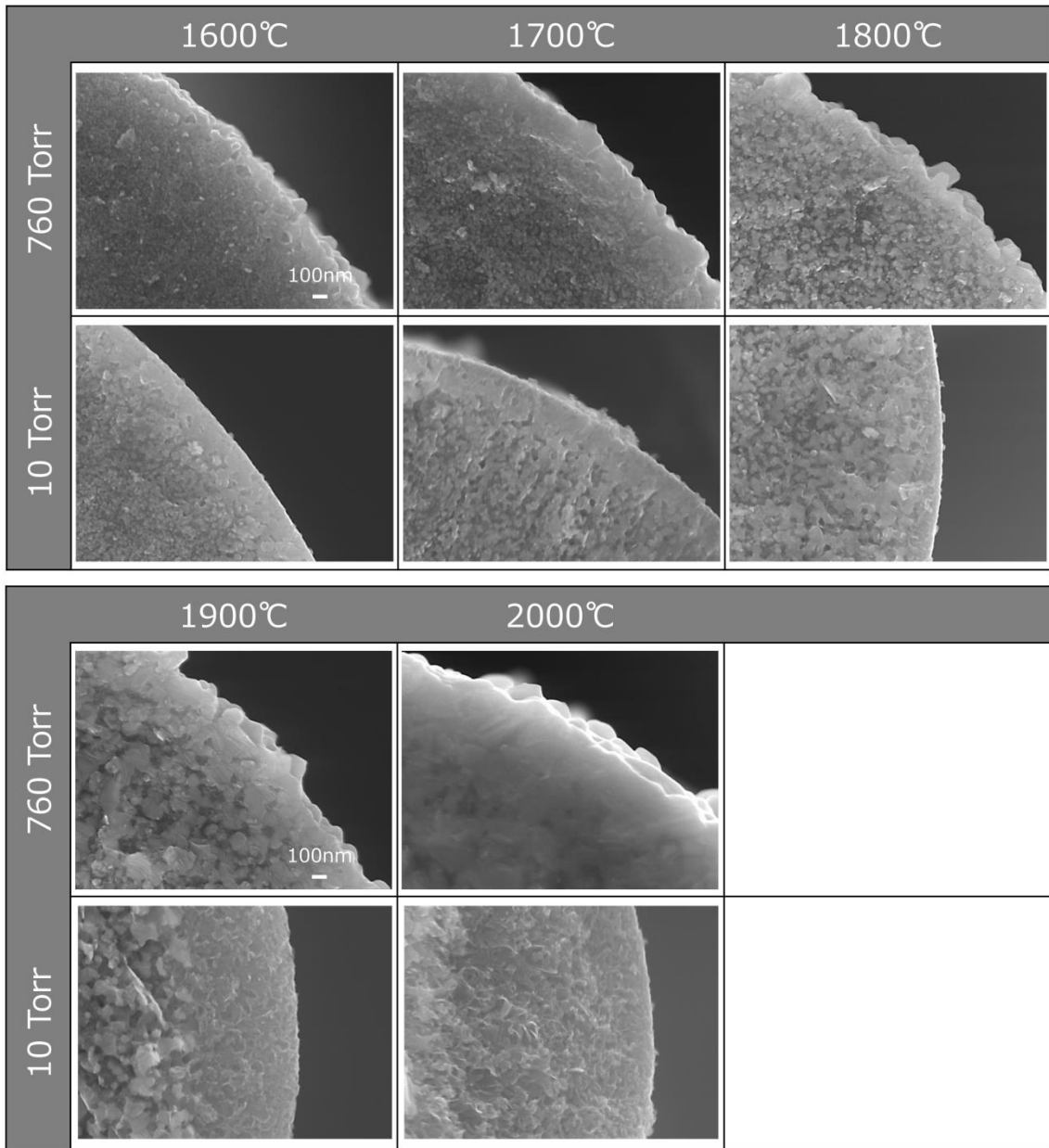


Fig. 6.3.2 (b-2) Microstructure of fiber outside the cross section (Under different pressure)

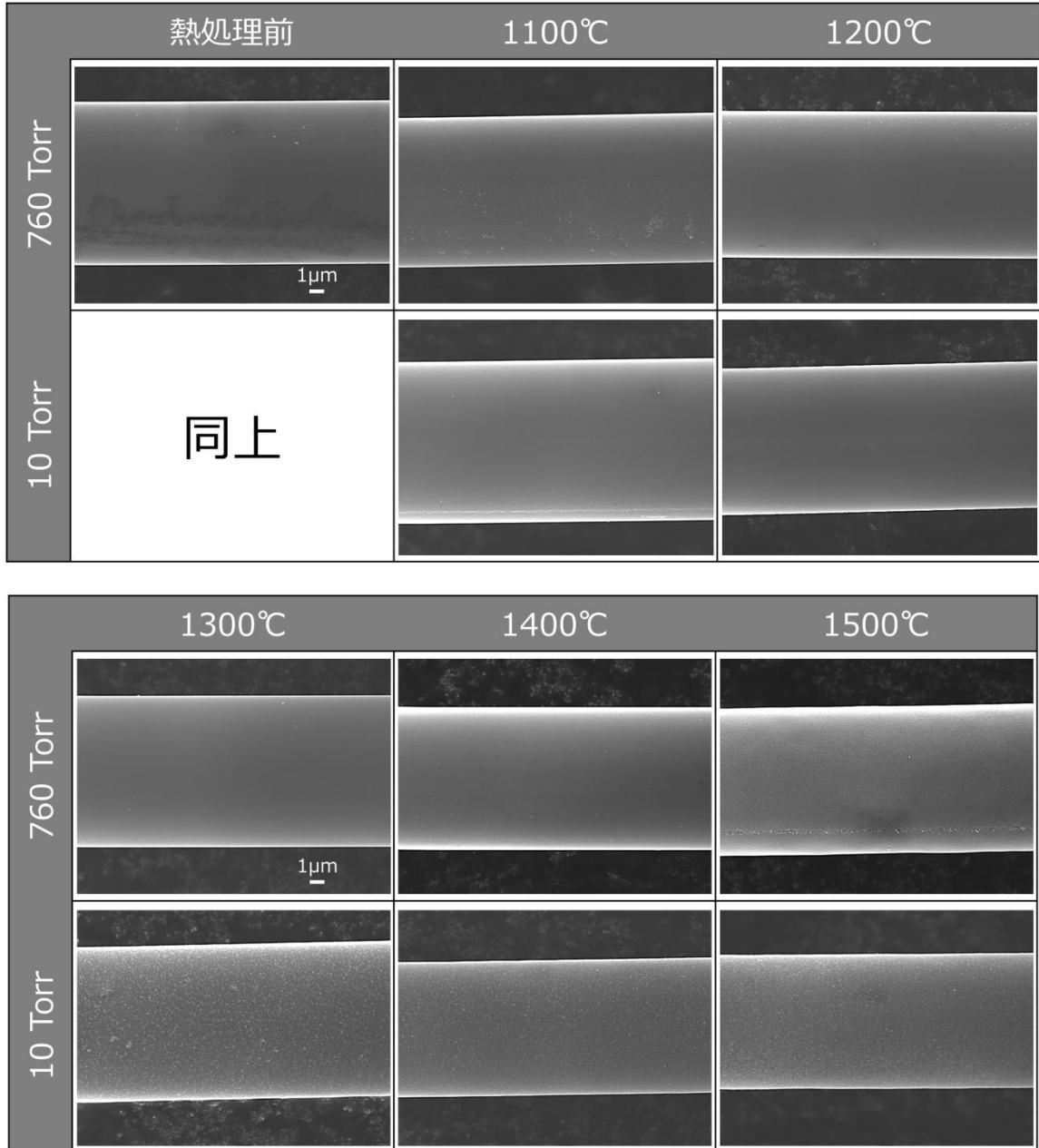


Fig. 6.3.3 (c-1) Microstructure of fiber surface (under different pressure)

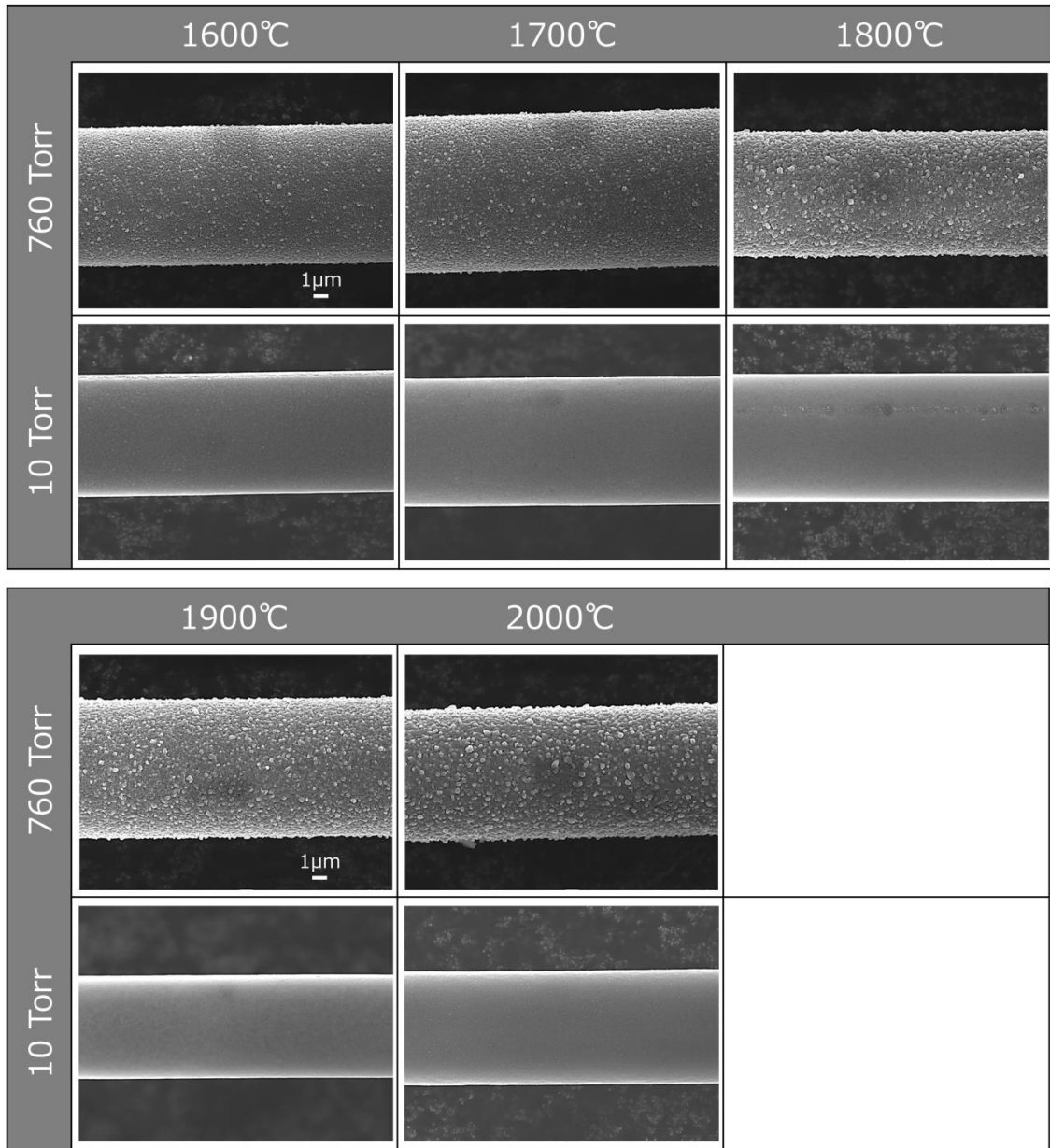


Fig. 6.3.3 (c-2) Microstructure of fiber surface (under different pressure)

以上の結果から、1800°Cを超える温度域での減圧熱処理は、SiC 結晶の分解を引き起こし、好ましくない事が明らかとなった。つまり、前章でも述べた様に、減圧条件は熱分解反応における主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$) をより低温で進行させる目的に限定的に行われるべきである。

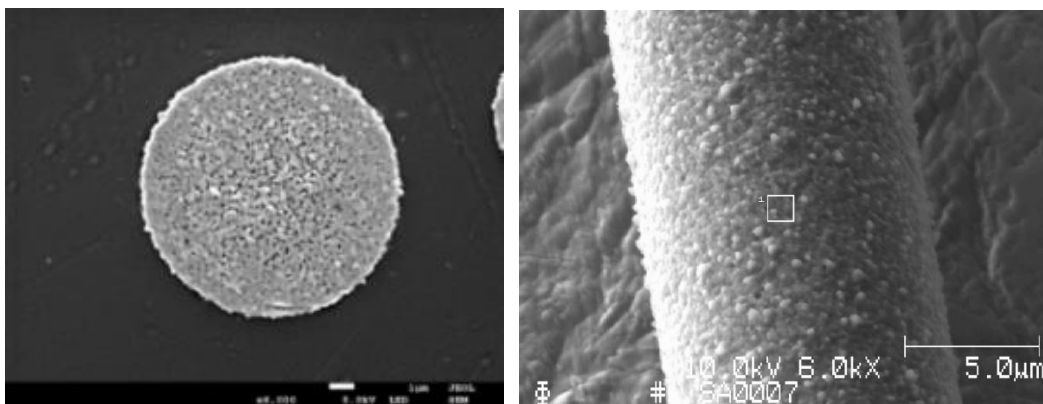
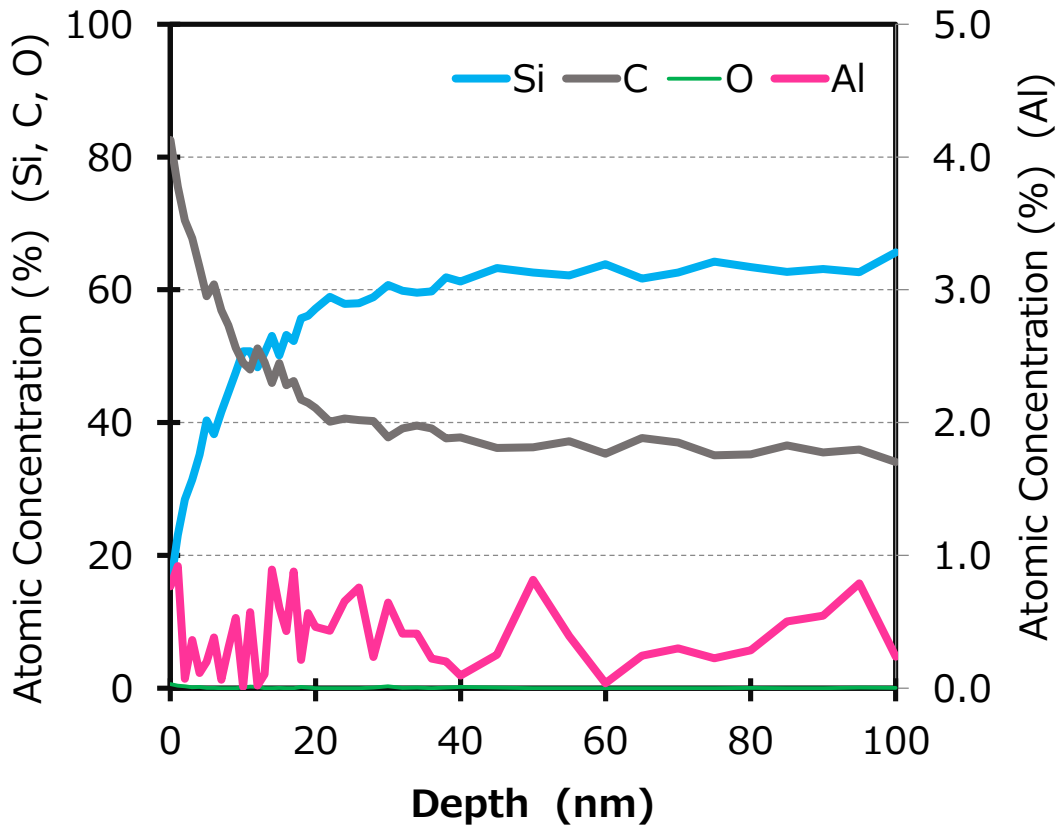


Fig.6.3.4 Result of AES (760Torr、2000°C-0min.)

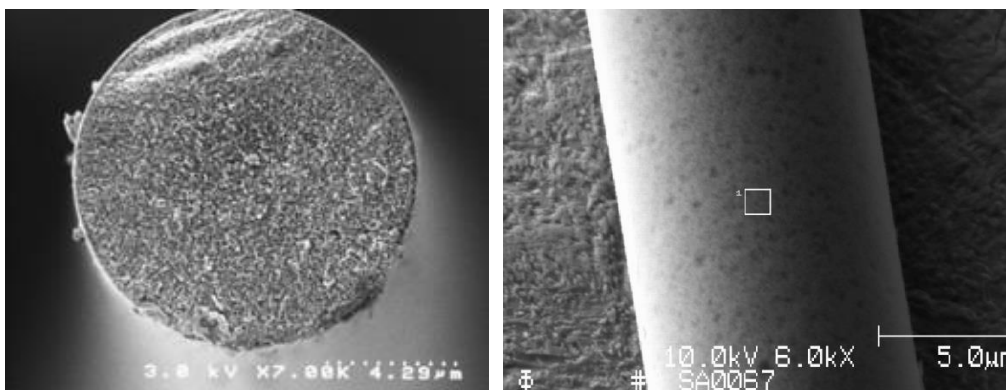
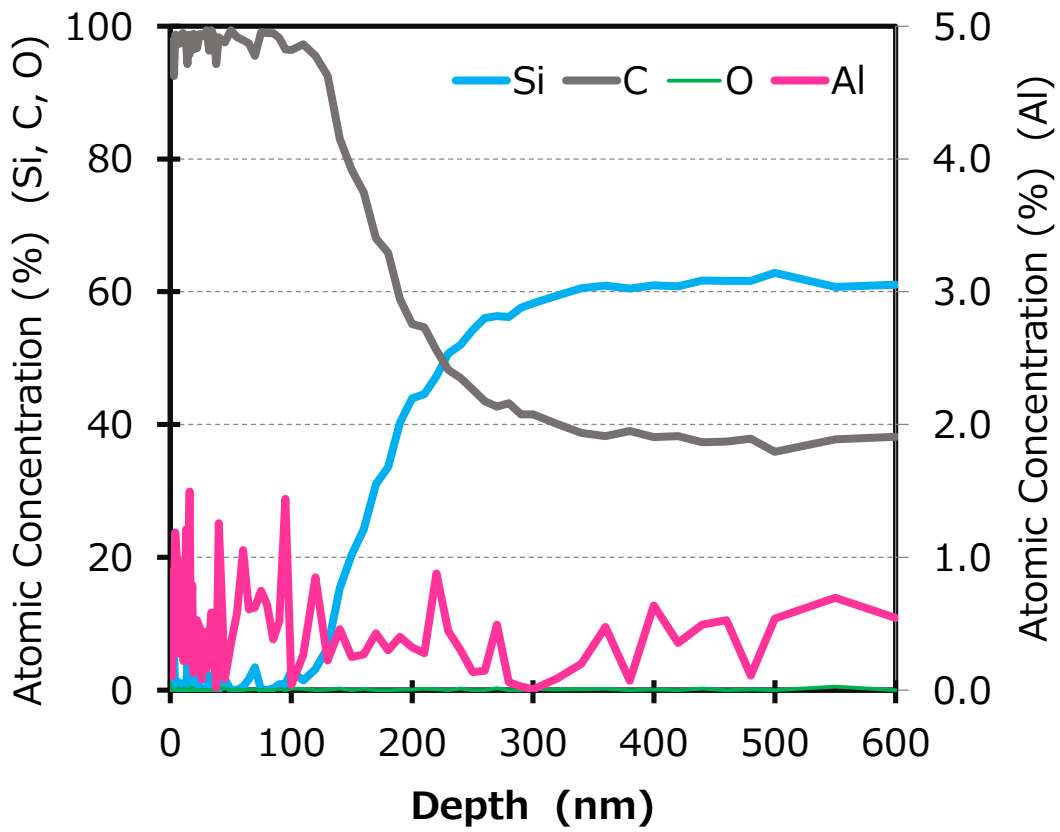


Fig.6.3.5 Result of AES (10Torr, 1800°C-0min.)

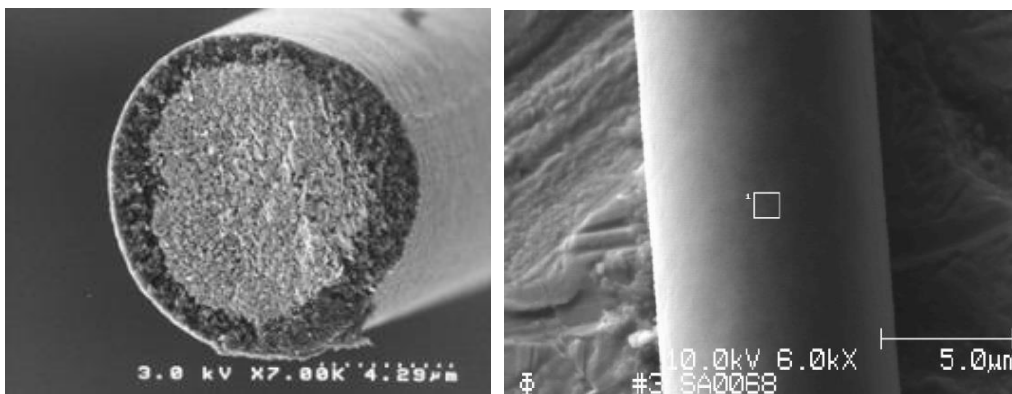
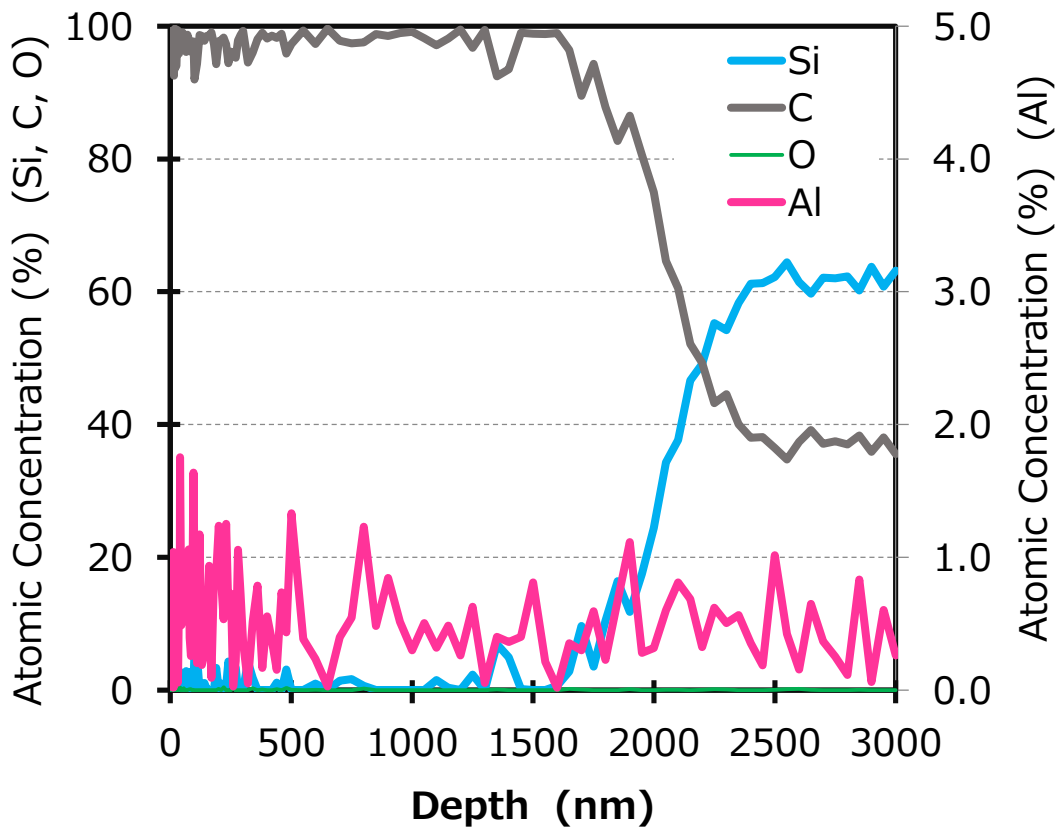


Fig.6.3.6 Result of AES (10Torr, 2000°C-0min.)

6.3.3 熱分解条件の検討

—大気圧、真空の比較—

前項では熱処理時の圧力条件によって、結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造が顕著に変化し、これは生成系にのみガス成分 (CO ガス) を持つ主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$) の平衡状態を低温側にシフトさせることが出来たため、副反応 B ($\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$) が起こる前に主反応 A を効果的に起こすことが可能となり、欠陥になりうる繊維表面の SiC 結晶の粒成長を抑制できることを述べた。欠陥を限りなく低減させた結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造を得るためには、熱分解完了時に化学量論的組成の SiC 微結晶の凝集体を生成している必要がある。その為には熱分解温度領域で CO ガスの脱離および SiC 微結晶の生成を進行させる必要があるが、熱処理温度が高すぎると SiC 結晶の粒成長も進行してしまい、結果的に荷重を負荷した際に応力集中が生じ、強度低下を招く懸念がある。つまり、SiC 結晶の粒成長を進行させない温度域で、熱分解反応による CO ガスの脱離を進めることが出来る熱分解熱処理条件を見出す必要がある。そこで本項では、これまでの熱処理条件で重量減少の開始が認められた温度域である $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲に注目し、熱分解条件の詳細な検討を行った。

圧力条件の異なる熱分解条件の検討結果を Fig.6.3.7~6.3.8 に示す。 $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲において所定の温度まで昇温し、60 分間保持した後、室温まで降温させた。熱処理後の繊維について FE-SEM 像の観察を実施し、微細組織を調べた。始めに大気圧にて熱処理を行った結果を示す Fig.6.3.7 を見ると、 1300°C -60 分間保持の繊維断面では繊維の外周部は SiC 微結晶の生成が認められるものの、繊維中心部には非晶質 Si-Al-C-O 成分である黒色を示す箇所が認められる。繊維外周部では熱分解が一定の割合で進行しているが、未完了であることが分かる。熱処理条件を 1400°C -60 分間または、 1500°C -60 分間に上げていくと繊維断面中心部の非晶質 Si-Al-C-O 成分の個所は減少し、断面全体に渡って SiC 微結晶が生成している様子が認められる。しかし繊維表面を見ると SiC 結晶の生成および粒成

長が認められる。1300°Cから 1400°Cに掛けて SiC 粒子が増大しているが、これは温度の上昇に伴い繊維内部からの SiO ガスの生成が顕著に増大し、副反応 B ($\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$) の反応が繊維表面近傍で顕著に進行したためと考えられる。一方、1500°C で繊維表面の SiC 粒子径が減少している理由は、温度上昇に伴い主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$) のギブスの自由エネルギー変化が減少し、繊維内部で主反応 A が進行しやすくなったため、繊維表面での副反応 B による SiC の異常粒成長が減少していると見られる。いずれにしても大気圧下での熱分解では繊維表面に欠陥となりうる SiC 結晶の生成ならびに粒成長を進行させてしまうことが判る。

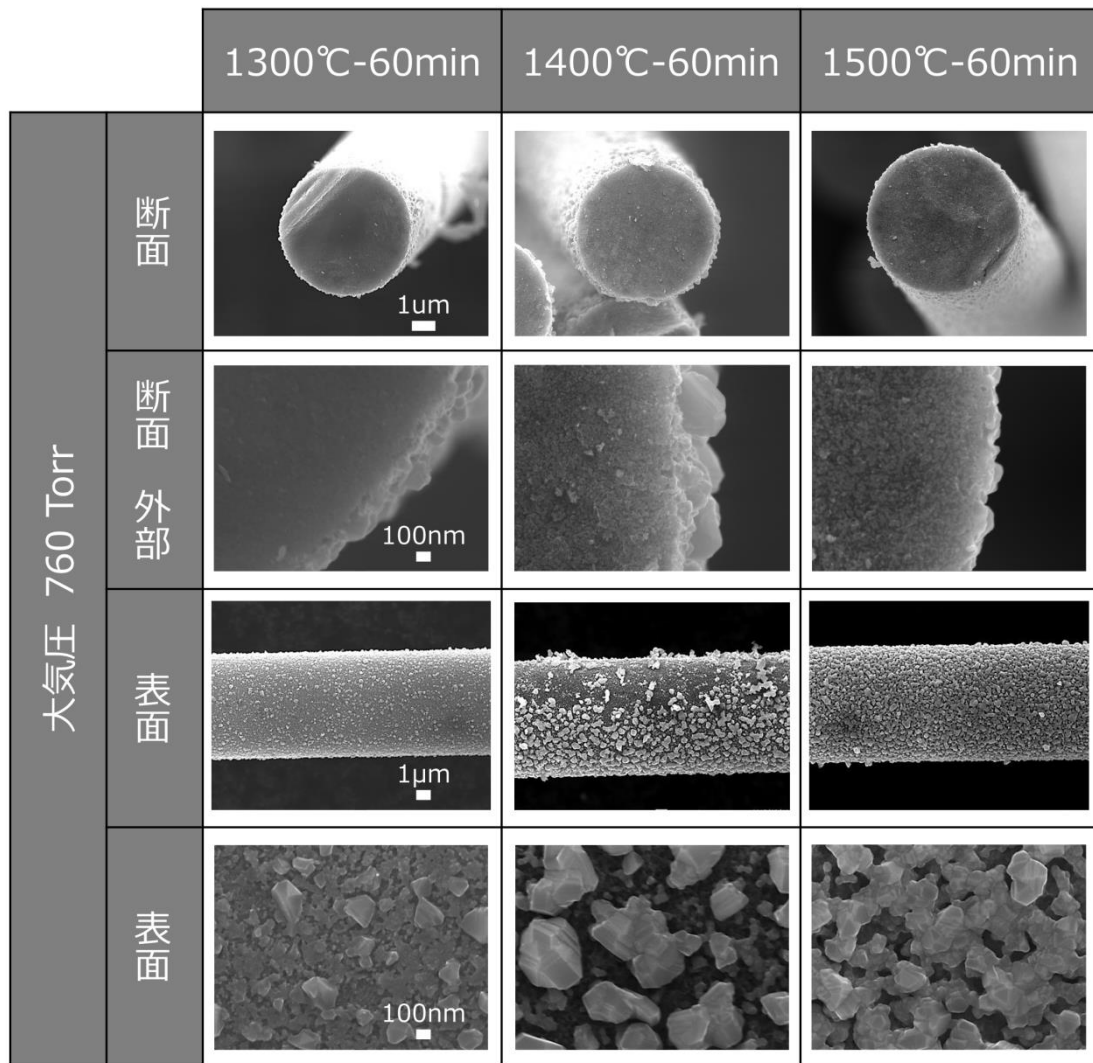


Fig. 6.3.7 The morphological changes during degradation temperature under atmospheric pressure

一方、減圧下での熱分解検討の結果 (Fig. 6.3.8) を見ると、1300°C~1500°Cの範囲では繊維表面に SiC 結晶の異常粒成長は認められず、滑らかな繊維表面を形成できていることが分かる。これは熱処理中の圧力を減圧下にするすることで、副反応 B ($\text{SiO}(\text{g})+2\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+\text{CO}(\text{g})$) が起こる前に主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$) を繊維内部で効果的に起こすことが可能となり、欠陥になりうる繊維表面の SiC 結晶の粒成長を抑制できた為と考えられる。ここで分解温度条件を暫定的に決めるにあたり繊維表面の微細組織に着目すると、1300°Cから 1400°Cに掛けては SiC 微結晶と繊維表面の残存カーボンが共存している組織と見られ、1500°Cでは表面のカーボンが減少し、SiC 微結晶一つ一つが、より明確に確認できる。この点から 1500°Cでは熱分解が完了し、SiC 微結晶の粒成長が進行し始める段階と考えられるため、SiC 微結晶の粒成長を出来る限り抑制させたい観点から、減圧での 1400°C-60 分の熱処理を暫定的な分解条件とした。

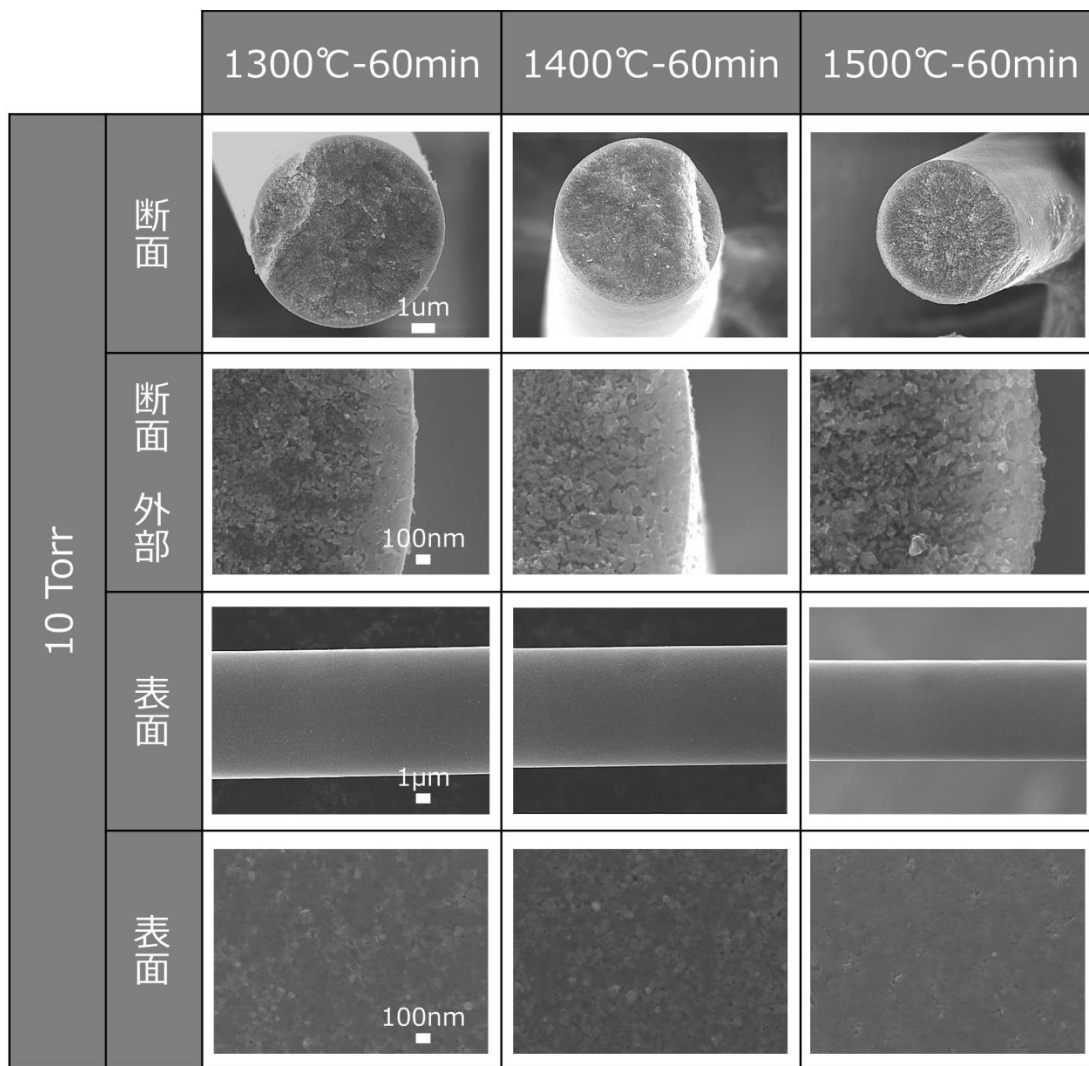


Fig. 6.3.8 The morphological changes during degradation temperature under lowering pressure

6.3.4 熱分解条件の検討

－真空度の比較－

前項の結果を踏まえ、減圧下 1400°C-60 分間での熱分解において、真空度が結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造に与える影響を調べた。ここでは熱分解後の焼結まで含めた熱処理を行い、得られた結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造を FE-SEM を用いて観察した。焼結工程の熱処理条件はアルゴン流通下で 2000°C-10 分間保持とした。

まず、熱分解時の圧力を 100Torr とした条件の結果を Fig.6.3.9 に示す。繊維断面を見ると、外周部から中心部まで SiC 結晶が確認されており、熱分解が完了した後に焼結工程に進行したことが分かる。また繊維断面の外周部を見ると、SiC 結晶同士の焼結が進行している様子も確認できる。一方、繊維表面に着目すると、サブミクロン程度の粒径の SiC 粒子が生成しており、繊維表面粗さの増加、すなわち欠陥の増加を招いていることが分かる。これらは繊維表面近傍での SiO ガスと C との反応(副反応 B、 $\text{SiO(g)} + 2\text{C(s)} \rightarrow \text{SiC(s)} + \text{CO(g)}$) が進行しており、主反応 A ($\text{SiO}_2\text{(s)} + 3\text{C(s)} \rightarrow \text{SiC(s)} + 2\text{CO(g)}$) が低温側に完全にシフトできていないと推察される。以上の結果から、繊維表面粗さの更なる低減が必要であるといえる。

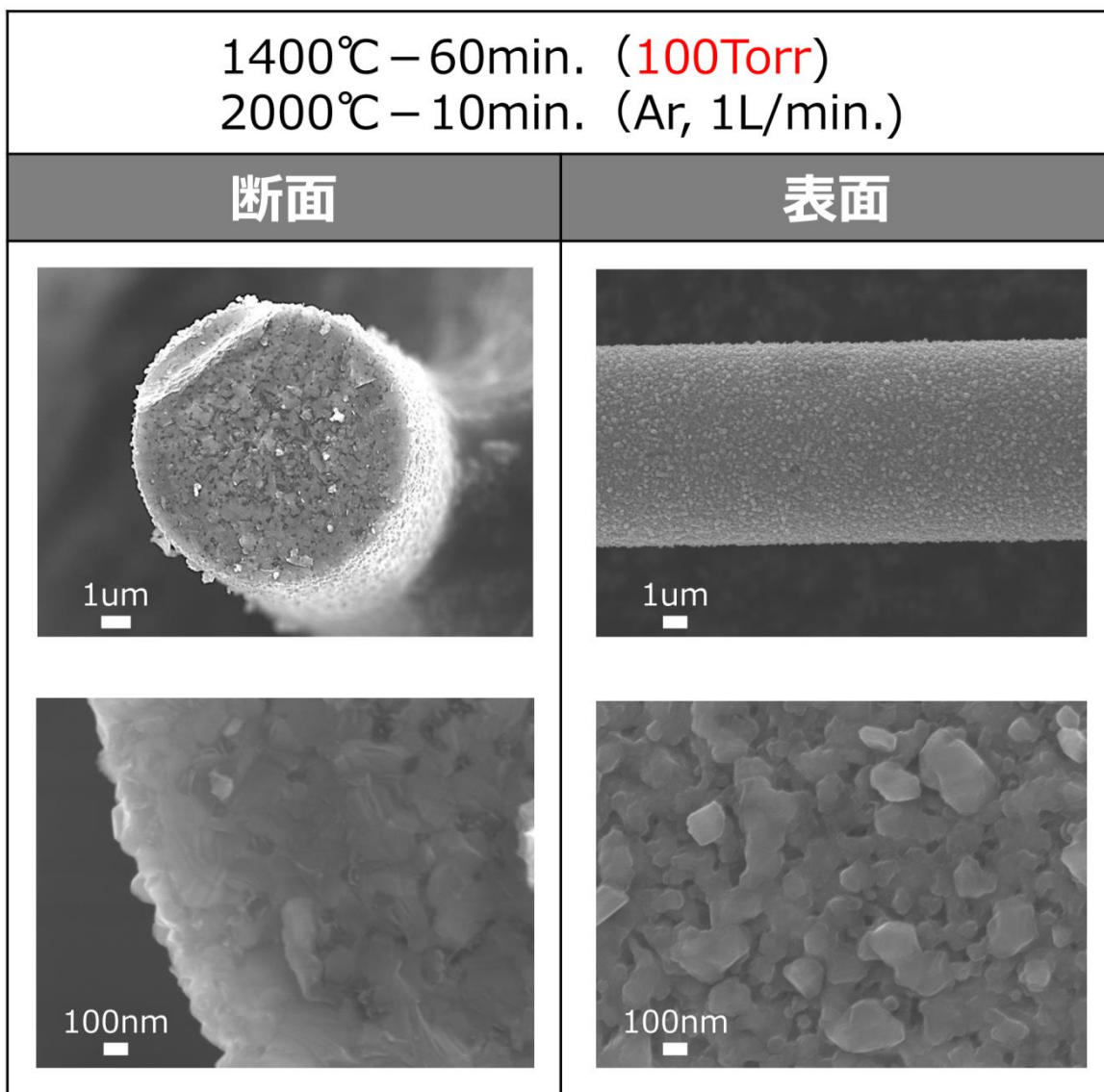


Fig. 6.3.9 The morphology during slightly low pressure (100Torr)

続いて、熱分解時の圧力が更に低い 10Torr とした条件の結果を Fig.6.3.10 に示す。繊維断面を見ると、こちらも外周部から中心部まで SiC 結晶が確認されており、熱分解が完了後に焼結工程に進行したことが分かる。繊維断面の外周部も同じく、SiC 結晶同士の焼結が進行している様子が確認された。さらに繊維表面に着目すると、前述の 100Torr の熱分解の結果とは異なり、繊維表面への SiC 結晶の顕著な粒成長が抑制されている。これは熱分解時の圧力を 10Torr まで低下させたことで、主反応 A を更に低温側に効果的にシフトさせることができた為と考えられる。本検討から、主反応 A を繊維内で効率的に進行させ繊維表面粗さを低減させるためには、熱分解時の圧力を下げ、主反応 A の生成成分である 2CO ガスをより多く生成させ、反応を進行させることが効果的であることが明らかとなった。

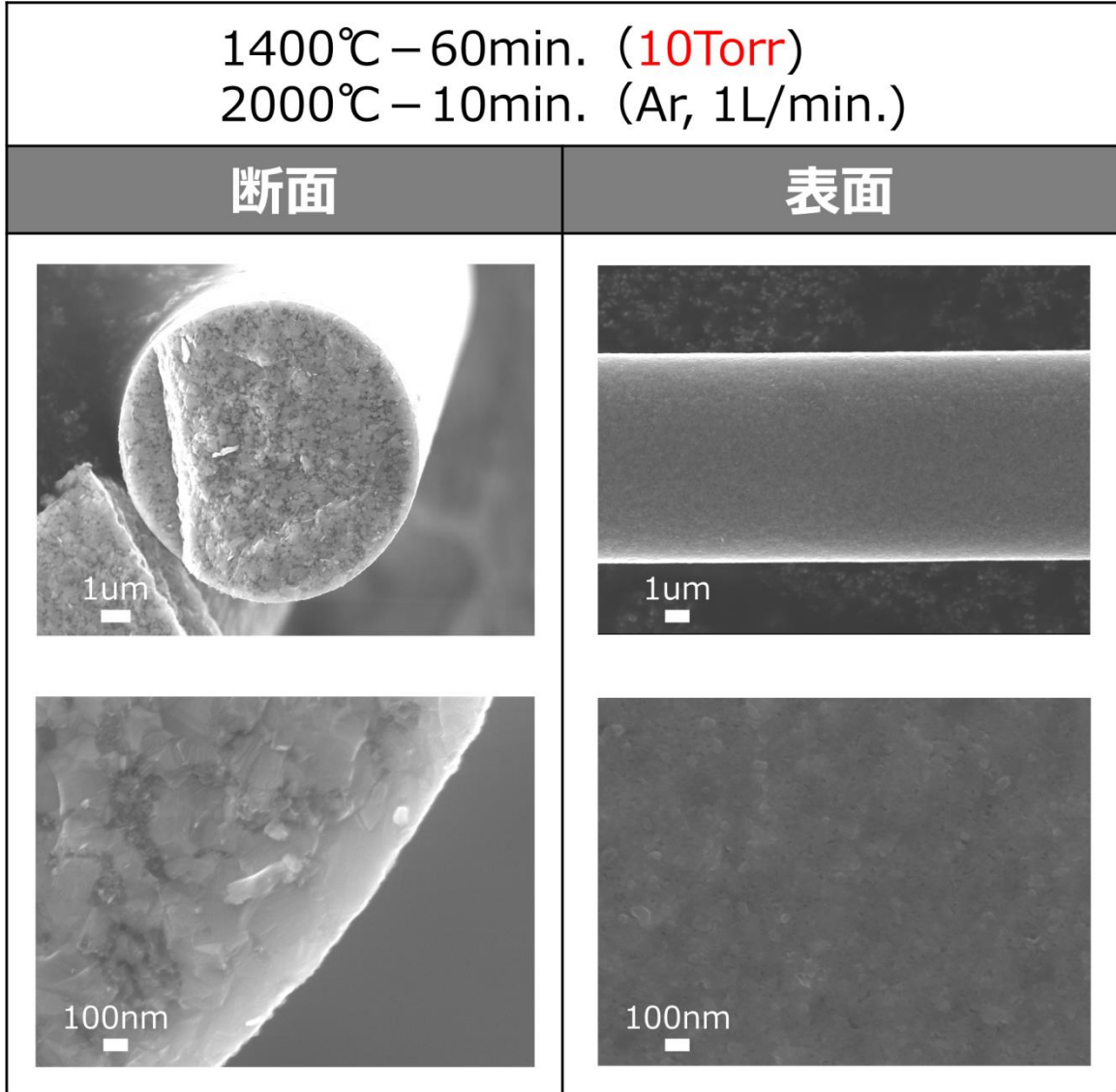


Fig. 6.3.10 The morphology during extremely low pressure (10Torr)

前項で、熱分解時の圧力低減が熱分解反応の効果的な進行や、繊維表面粗さの低減に有効であることを述べた。そこで本項では、減圧条件下での熱処理過程を段階的に調べた結果について述べる。熱処理条件は、熱分解温度として設定した 1400°C まで昇温した直後と、その後 1400°C-60 分間保持した後、そして更に 1800°C-60 分間の焼結保持を経た 3 種類の繊維について FE-SEM を用いて微細構造を観察した。圧力条件はいずれも 10 Torr とした。得られた結果を Fig.6.3.11 に示す。はじめに 1400°C まで昇温後の繊維断面を見ると繊維中心部には非晶質 Si-Al-C-O を示す黒色の個所が確認され、繊維外周部は SiC 微結晶が生成している様子が認められる。熱分解工程が進行し始めている様子が分かる。続いて 1400°C - 60 分保持の微細構造を見ると、繊維断面の中心部まで SiC 微結晶が確認され、熱分解工程が完了していることが分かる。ところが、焼結に至る 1800°C-60 分間保持まで昇温すると繊維外周部にカーボン層が認められた。これは繊維表面から SiC の分解が起きてしまった為、表面にカーボン層が残存している状態であると考えられる。繊維表面の粗さは小さいものの、結晶質炭化ケイ素繊維としての緻密な微細組織を形成できておらず、力学的特性は不十分となる。この為、焼結工程では SiC の分解を起こさせないために大気圧下での熱処理が必要であることが明らかとなった。

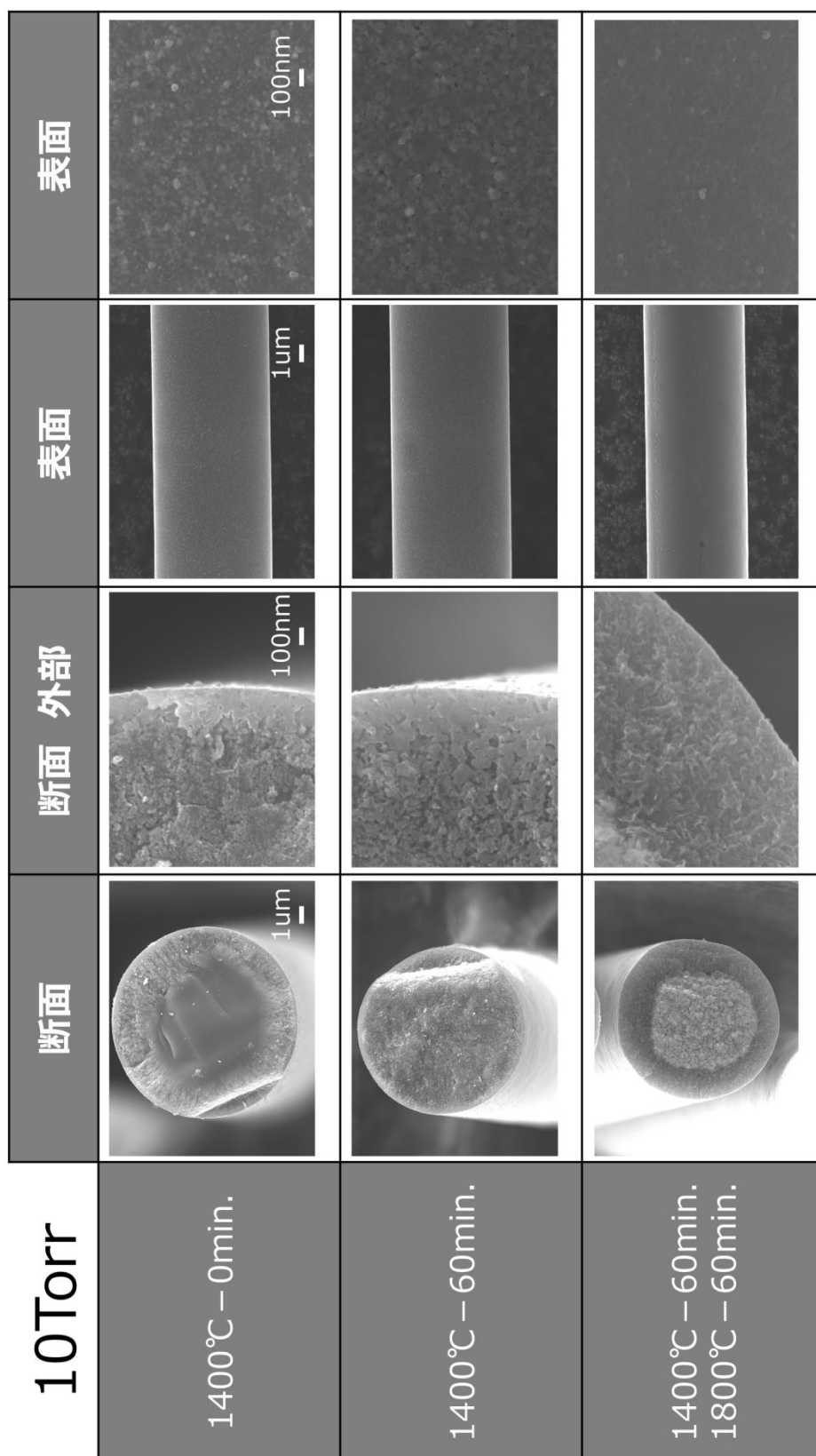


Fig. 6.3.11 The morphological changes during heat treatment under lowering pressure

ここで熱分解条件の最適化を目的として、熱分解温度に関する、より詳細な検討を行った。熱分解温度を 1150°C~1500°C まで凡そ 50°C 間隔に分けた条件で 10Torr の圧力で熱分解を行い、更に大気圧にて 2000°C・10 分間の焼結を行った。得られた結果を Fig.6.3.12~Fig.6.3.14 に示す。まず繊維断面の微細構造から SiC 結晶の焼結の程度や緻密性に注目すると分解温度が 1150°C~1250°C では、繊維断面の外周部は SiC 結晶同士の焼結が認められるが、その範囲は 2~3 μ m 程度であり、中心部に近い領域では粒径がサブミクロン程度の SiC 結晶が凝集している様子が確認できる。このように繊維内部において SiC 結晶の焼結の状態や粒子径が不均一であると、繊維にかかる応力が不均一になり、相対的に粒径の粗大な SiC 結晶に応力が集中することで繊維の破壊を招き、結果的に繊維強度が低下してしまう。一方、分解温度が 1300°C~1500°C では前述のような SiC 結晶の緻密化や粒径の不均一性は緩和されていることが分かる。更に、分解温度 1300°C~1500°C の範囲での繊維表面の微細構造を見ると、比較的高温度域である 1400~1500°C にて微細な SiC 結晶が生成しており、滑らかな繊維表面が得られることを確認した。

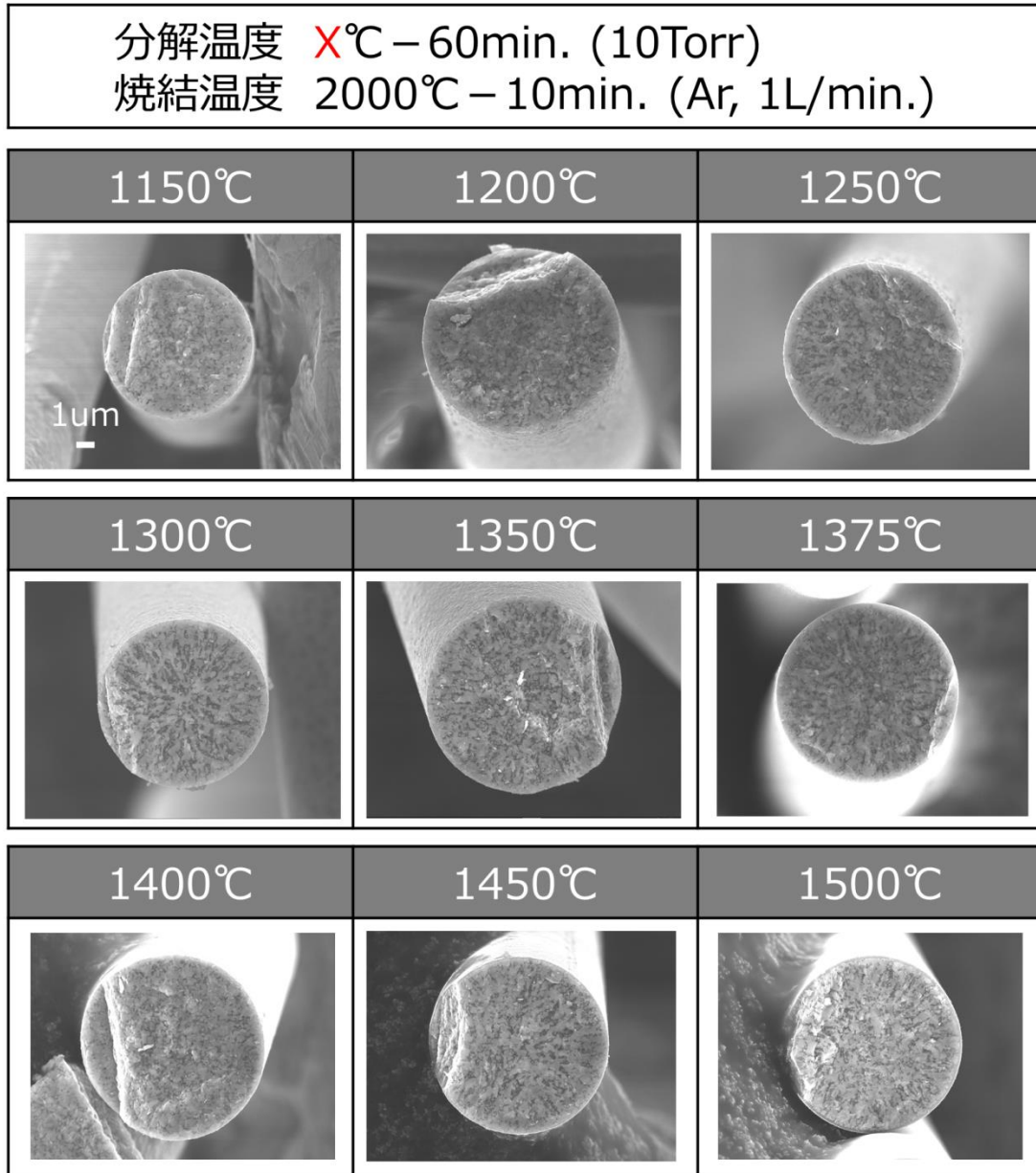


Fig. 6.3.12 The morphological changes during degradation under lowering pressure (cross section)

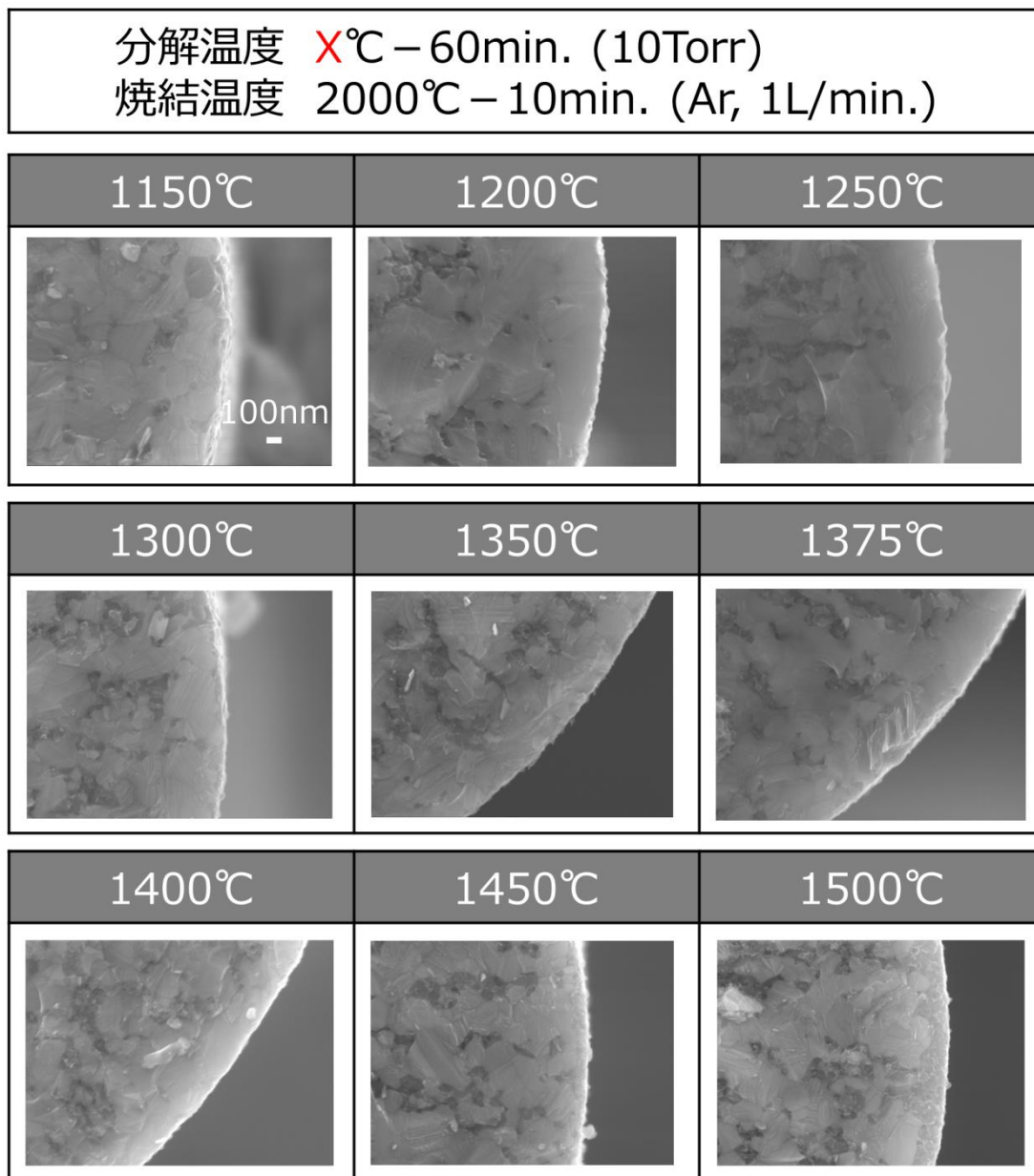


Fig. 6.3.13 The morphological changes during degradation under lowering pressure (Edge of cross section)

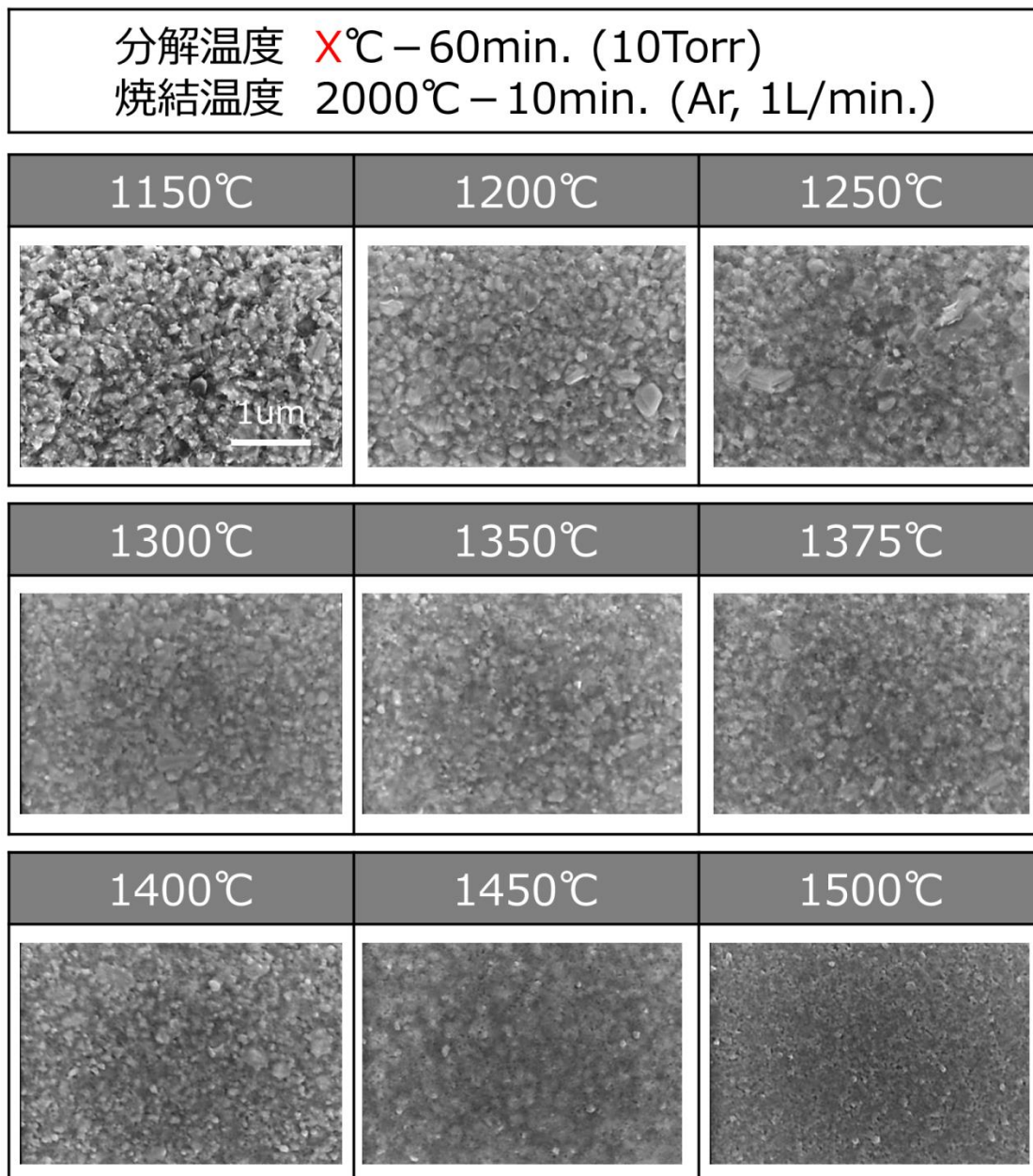


Fig. 6.3.14 The morphological changes during degradation under lowering pressure (surface)

6.3.5 熱分解条件の検討

—真空下における分解時間の検討—

本項の最後に、熱分解時間の検討について述べる。ここでは分解温度を 1500°Cとして、保持時間が 3、10、30、60 分における微細構造を調べた。なお、焼結条件は 2000°C-10 分間（大気圧）とした。Fig. 6.3.15 に得られた繊維の断面と表面の SEM 像を示す。繊維断面を見ると、いずれの分解保持時間においても SiC 結晶同士の焼結と、わずかに残存するカーボンや SiC 結晶間の空孔が認められる。また、繊維断面における微細組織の顕著な内外差は認められない。繊維表面はいずれも SiC 結晶の異常粒成長は抑制されているが、分解温度の保持時間が長いほど、繊維表面の SiC 結晶の一つ一つの形態が比較的明確に確認される。反対に分解保持時間が短い条件では SiC 結晶の粒径は小さく、残存カーボンも混在している様子が認められた。目的とする化学量論的組成の緻密な結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造を実現するためには熱分解時の温度及び保持時間の厳密な制御が必要であることが明らかとなった。次の項では、適正減圧分解条件と繊維表面の平滑性に関する検討について述べる。

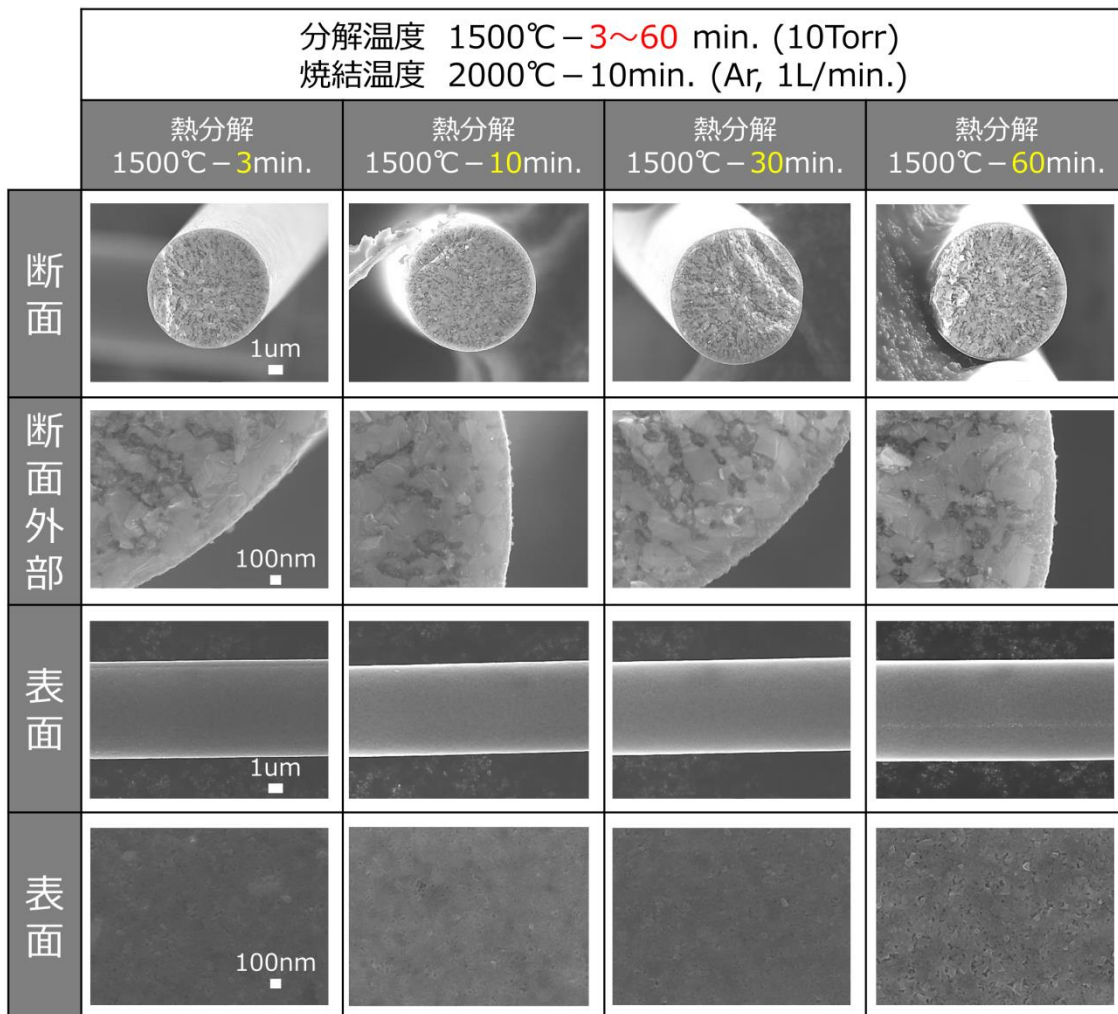


Fig. 6.3.15 The morphological changes during degradation time under lowering pressure

6.4 適正減圧分解条件と繊維表面の平滑性

前項では、熱処理中の圧力制御による、熱分解温度域の主反応と副反応が与える結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造への影響を詳細に調べた。具体的には、熱分解時の圧力、温度、保持時間などの条件を詳細に調べ、炭化ケイ素繊維の微細構造を FE-SEM にて観察し、繊維断面の SiC 結晶の焼結の進行具合や、繊維表面の表面粗さの挙動に関する検討を行った。

目的とする化学量論的組成の緻密な結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造を実現するためには、熱分解時に主反応 $A(\text{SiO}_2+3\text{C}\rightarrow\text{SiC}+2\text{CO})$ を、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が重要であることが明らかとなった。これらの知見をもとに、熱処理条件の厳密な制御を行うことにより得られた結果を、Fig.6.3.16 に示す。市販の結晶質炭化ケイ素に対して、我々が検討した熱処理条件 (圧力 10Torr にて 1400°C-60 分間保持後に、大気圧 760Torr かつ Ar 流量 1L/min にて 1900°C-60 分間保持) では表面粗さを 6.8nm から 4.9nm まで改善することができ、約 20%平滑性が改善された表面を得ると共に、繊維内部の残存炭素を減少させることも出来た (Fig. 6.3.16 の断面 SEM 写真参照)。

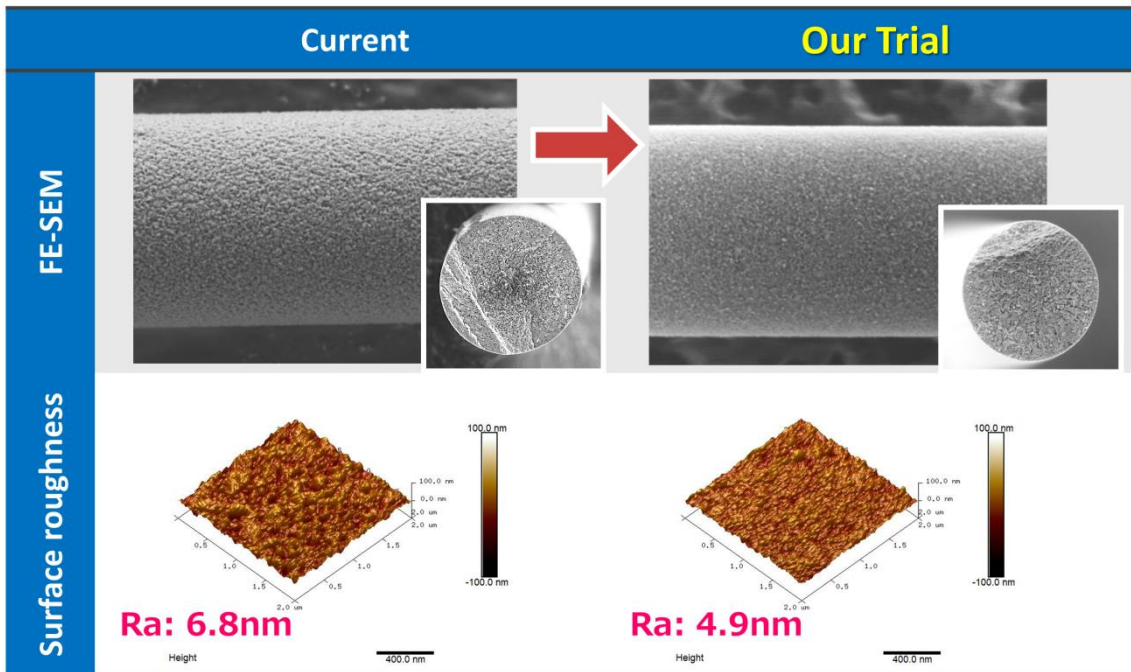


Fig. 6.3.16 Preliminary trial result.

6.4.1 低減が必要な欠陥の種類

これまで、結晶質炭化ケイ素繊維の熱処理条件に関して詳細な検討を実施してきた。この結果、熱分解時の圧力制御により、熱分解反応時の主反応を繊維内部で進行させることで、繊維表面の滑らかな炭化ケイ素繊維を合成できる知見が得られた。

ここで改めて熱分解反応の概略図を Fig.6.4.1 に示す。通常、結晶性炭化ケイ素系セラミックス繊維は、余剰の C と酸素を含有した有機ケイ素ポリマーから得られたポリマー繊維を 1300°C 程度の窒素中で無機化させた後、更に不活性雰囲気中 1600~2000°C の範囲内の温度で加熱処理する過程を経て合成される。その際、CO ガスの脱離が定量的に進行して繊維中の Si と C が SiC 結晶の化学量論的組成に近づき、次いで SiC 微粒子の焼結が繊維内部で進行しているが、CO ガスの脱離の制御が不十分であると、繊維内部に余剰炭素が残存していた。なお、余剰炭素とは、繊維中に含有される Si に対して SiC として存在し得る化学量論的組成量を超えて存在する炭素を意味する。

前項までの検討で述べたように、熱分解反応を減圧下で行うことで、繊維内で主反応である反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$) を効果的に進行させ、繊維表面での SiC 粒子の異常粒成長を抑制することが出来た。一方で、繊維断面の微細構造を見ると、SiC 結晶間に残留 C が散見され、繊維の緻密化が不十分であることも判明した。これは熱分解時の減圧条件により、非晶質 Si-Al-C-O 繊維から発生した SiO ガスが少なからず揮発してしまい、最終的に得られた繊維の Si 成分が相対的に少なく、Si と C が 1 : 1 の化学量論組成ではなく、炭素が相対的に多い組成の繊維になっていたと考えられる。SiC 結晶同士の過剰な粒成長を抑制する為には、SiC 粒子間に微量の C 成分からなる粒界が必要と考えられるが、反対に C 成分が過剰であると SiC 結晶同士の焼結や緻密化を阻害してしまうため、好ましくない。そこで我々は繊維中に残存する余剰炭素を更に低減させ、優れた力学的特性を発

現し得る安定な結晶質炭化ケイ素繊維の合成を検討した。

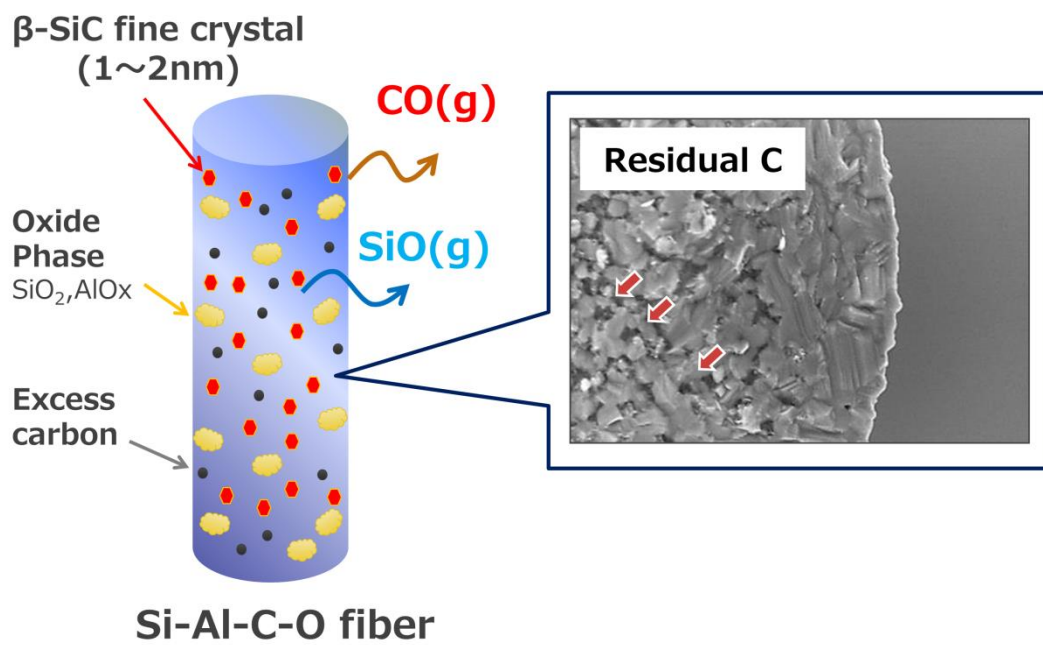


Fig. 6.4.1 Undesirable effects of volatilization of SiO(g) during the degradation process.

6.4.2 更なる残留炭素低減の検討

－将来の検討に向けて－

目的とする緻密な微細構造の結晶質炭化ケイ素繊維を得るためには、熱分解時のプロセスにおいてガス状の SiO と繊維中の余剰炭素との反応によって進行する SiC 核形成も重要である。効果的な核形成を行うためには、繊維 1 本 1 本からの SiO ガスの気化（消失）を防止する必要がある。従って、上記主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$) はガス状 SiO の気化を防止しながら効果的に進行することが非常に重要である。我々は非晶質繊維中の余剰炭素を効果的に脱離させるため、原料繊維中の酸素量を意図的に変えた繊維を作成し、熱処理を行った。用いた非晶質繊維の組成を Table. 6.4.1 に示す。

Table 6.4.1 Atomic ratios of amorphous Si-Al-C-O fibers with different oxygen content

	Si	C	O	Al
Reference Fiber 1	1.000	1.515	0.415	0.013
Trial Fiber 2	1.000	1.510	0.459	0.013
Trial Fiber 3	1.000	1.497	0.469	0.013
Trial Fiber 4	1.000	1.481	0.486	0.014

FE-SEM を用いて繊維断面の残留炭素を観察し、電子後方散乱回折パターン (Electron Back Scatter Diffraction Patterns : EBSD) を用いて測定した。

得られた結果を Fig.6.4.2 に示す。FE-SEM 画像中の余剰炭素は、結晶性炭化ケイ素セラミックス繊維の断面を走査型電子顕微鏡で反射電子像を観察した場合、炭化ケイ素の結晶粒界に組成を反映した形で、黒色で観察される。余剰でない炭素は SiC 結晶の形で繊維

内に存在しているため、反射電子像では余剰炭素よりも明るい色で観察される。研磨断面の画像から判るように、通常の炭化ケイ素微結晶の粒界には、化学量論的組成を超えた余剰炭素が残存しているが、本結晶性炭化ケイ素系セラミックス繊維は、繊維中、すなわち炭化ケイ素微結晶の粒界に存在する余剰炭素が効果的に低減されており、緻密な微細組織となっている。すなわち、平衡状態を低温側にシフトさせ、原料繊維中の酸素量を意図的に変えることにより、熱分解反応中の各繊維の内部からの SiO ガスの消失を顕著に防止することができた。また、原料繊維の酸素含有量および、熱処理時の圧力条件や坩堝の容積を揃えることで、繊維内部の残存炭素量や繊維表面平滑性の再現性を確認した。一方、別の重要な課題として、従来の方法で製造された繊維に含まれる SiC 結晶の方が粒径は小さくなることが明らかとなった。しかしこの場合、比較的多量の余剰炭素が確認されている。以上の結果から、結晶性炭化ケイ素繊維の粒子成長を抑制する為には、粒界に存在する適切な余剰炭素が必要であると考えられる。つまり、本研究では熱処理過程に異状粒成長を起こさず、より一層 SiC の化学量論的組成に近づける熱処理条件について詳細に検討し、それ等に大きく影響を及ぼす変動因子を細かく抽出したが、上述の余剰炭素と粒成長のようによりトレードオフ的な因子もあることから、目的に合わせた工程管理が必要であると考えられる。

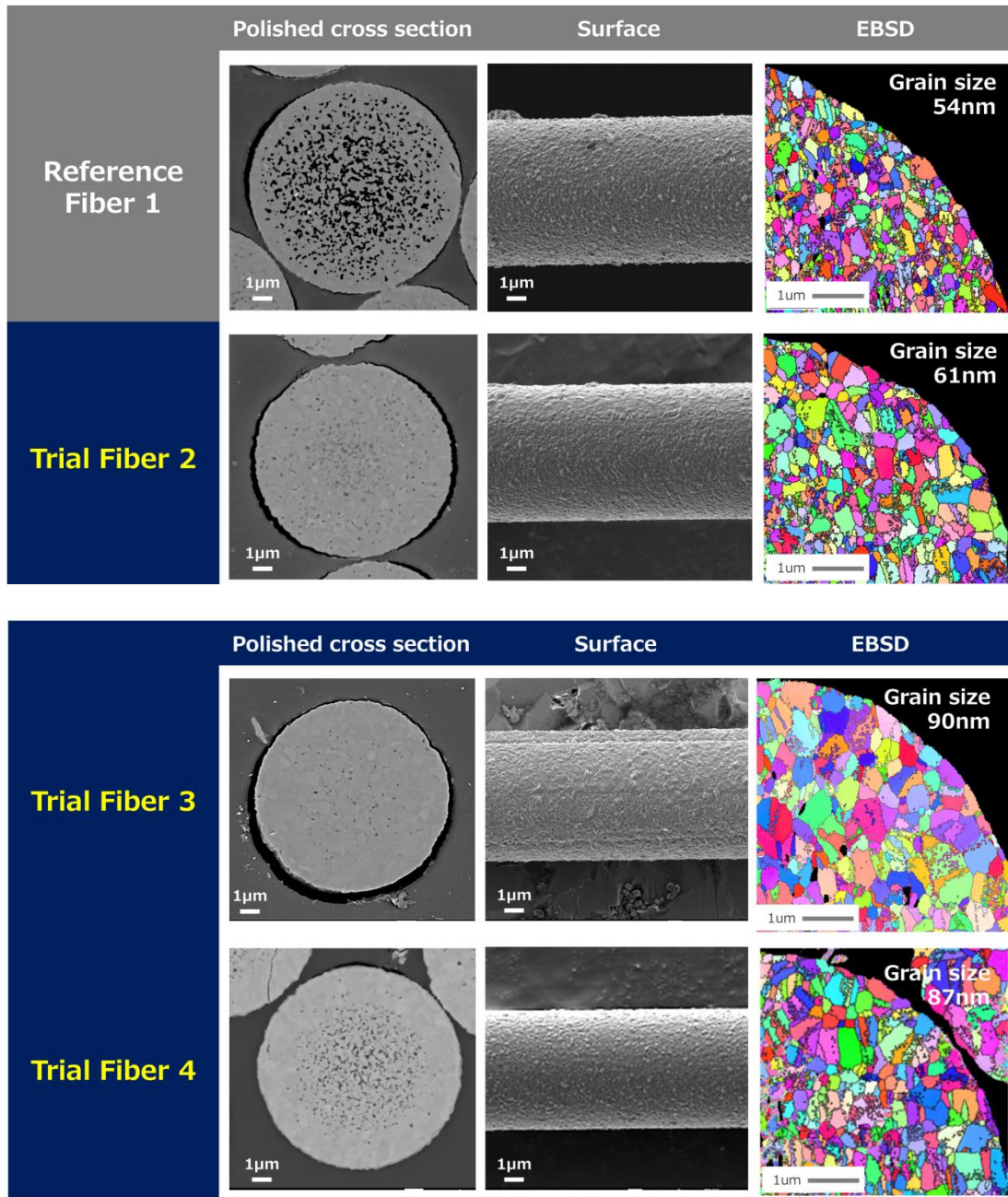


Fig. 6.4.2 Preliminary results concerning an improvement of the residual carbon.

(Heat treatment condition: 1400°C-60min, 10Torr + 1900°C-60min, Ar 1L/min)

参考文献

1. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, and T.Nagasawa, “High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200oC”, *Nature*, 391 (1998) 773-775.
2. Idris MI, H. Konishi, M. Imai, K. Yoshida, T. Yano “Neutron Irradiation Swelling of SiC and SiCf/SiC for Advanced Nuclear Applications”, *Energy Procedia* 71 (2015) 328-336.
3. Ortona A, Fend T, Yu HW, Raju K, Fitriani P, et al. “Tubular Si-infiltrated SiCf/SiC composites for solar receiver application – Part 1: Fabrication by replica and electrophoretic deposition”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015) 123-130
4. Y. Katoh, T. Nozawa, C. Shih, K. Ozawa, T. Koyanagi, et al. “High-dose neutron irradiation of Hi-Nicalon Type S silicon carbide composites. Part 2: Mechanical and physical properties”, *Journal of Nuclear Materials* 462 (2015) 450-457.
5. Ho CY, Tsai SC, Lin HT, Chen FR, Kai JJ “Microstructural investigation of Si-ion-irradiated single crystal 3C-SiC and SA-Tyrannohex SiC fiber-bonded composite at high temperatures”, *Journal of Nuclear Materials*. 443 (2013) 1-7.
6. Sauder C, Lamon J “Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers with a Low Oxygen Content”, *Journal of American Ceramic Society* 90 (2007) 1146-1156.
7. Silvestroni L, Fabbriche DD, Sciti D “Tyranno SA3 fiber-ZrB2 composites. Part 1: Microstructure and densification 2, *Materials and Design* 65 (2015) 1253-1263.
8. Sha JJ, Park JS, T. Hinoki, A. Kohyama “Tensile behavior and microstructural characterization of SiC fibers under loading”, *Materials Science and Engineering A*. 456 (2007) 72-77.
9. H.Oda, T.Ishikawa, *Proceedings of 9th International Conference on High*

Temperature Ceramic Matrix Composites, Toront, Canada, on June 26-July 1, 2016, 1-9.

10. H. Oda, T Ishikawa, “Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process”, Int J Appl Ceram Technol, DOI: 10.1111/ijac.12719 (2017) 1031-1040.

第7章 総括

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。特に化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維は、2000°Cまでの優れた耐熱性を有しており、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。しかし、応用分野を拡大するためには、SiC 系繊維の機械的強度に課題があり、その更なる増大が切望されている。

本研究で用いている結晶質炭化ケイ素繊維は、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 繊維のさらなる熱処理（～2000°C）によって合成される。この熱処理の間に、非晶質 Si-Al-C-O 繊維の分解反応ならびに分解後に得られた繊維の焼結は、CO ガスの放出及び組成の変化を伴って進行し、緻密な構造を形成する。これらの変化は一本一本の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の残留欠陥を最小限に抑えるために厳密な制御が必要であった。化学量論的組成からなる SiC 多結晶質繊維（Tyranno SA）の現在の強度（約 3GPa）を考慮すると、現状の SiC 系繊維はいくらかの

残留欠陥を含んでいると考えられ、従って、残留欠陥を効果的に減少させることにより、強度の顕著な増加が期待されていた。

本研究では、同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。これらの検討を行うことで、「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。ここでは得られた主たる知見を総括して述べる。

第1章は、本研究の緒論として、背景および目的について述べた。

第2章では、結晶質炭化ケイ素繊維の概論として、炭化ケイ素繊維開発の歴史的背景や結晶質炭化ケイ素繊維の一般的製造プロセスおよび結晶質炭化ケイ素繊維の物理的性質について述べた。

第3章では、脆性材料の観点から破壊のメカニズムについて調べ、結晶質炭化ケイ素繊維の一破断面の捕獲方法を検討した。同繊維は直径が $10\mu\text{m}$ 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、一破断面を正確に捉える手法を編み出した。

第4章では、結晶質炭化ケイ素繊維の力学的特性支配因子の明確化を行った。まず、脆性材料の破壊機構ならびに理論強度を考え、結晶質炭化ケイ素繊維の有する強度のばらつきを調べた。結晶質炭化ケイ素繊維のワイブル分布を調べたところ、複数の破壊モードが

発生したことを確認した。つまり低強度領域では、高強度領域に比べて多くの種類の破壊原因が存在する可能性があることが示された。

そして3章で検討した手法で得られた結晶質炭化ケイ素繊維の一破断面をFE-SEMならびにEDS分析等を用いて破壊の起点を特定し、繊維強度を支配している原因となる欠陥を正確に捕まえ、その欠陥部位を切り出し、組成や結晶構造について詳細に調べ、欠陥生成の原因を明らかにした。結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点を特定するため、一次破断面に見られる破壊が伝搬する川の流れのような亀裂（リバーパターン）を観察した。試験片は引張り試験中に最も弱い箇所から破壊されると考えられるため、リバーパターンの集合点が引張り試験片の最も弱い箇所である破壊起点と考えられる。比較的強度の低い一次破断面はリバーパターンが繊維の表面領域を起点に伝搬していた。これは表面領域に破断起点が存在していることを示している。一方、比較的強度の高い繊維の場合、リバーパターンは内部の小さな箇所を起点に伝搬していることを確認した。本検討の結果から破断面観察結果から、結晶質炭化ケイ素繊維の場合、表面領域に存在する大きな欠陥は小さな内部欠陥と比較して強度に与える影響が顕著であることが明らかとなった。

結晶質炭化ケイ素繊維の破壊起点の同定では、上下破断面の表面近傍領域にてEDSマッピングを行った。詳細な元素分析によって一部の領域にある元素の凝集部分が観察された。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。これらの領域の分析に加えて、破壊起点近傍の透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、通常 β -SiC結晶で構成されるべき炭化ケイ素繊維において、破壊起点の一部に α -SiC結晶の存在を確認した。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、 α -SiC結晶相などの異相の生成を減少させる必要があることが明らかとなった。

このように、現在のTyranno SA繊維は、いくつかの構造欠陥を含んでいることが明らかとなった。これら欠陥サイズと繊維強度の関係（強度は欠陥サイズの二分の一乗に反比例するという関係）を導いた。そして、現状の欠陥サイズは100nm以上の大きさで、今後、

欠陥サイズを 50nm 以下に低減させると大幅な強度の向上（～6GPa）を目指すことも可能であることを示した。

第 5 章では、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。ここでは前駆体繊維（Si-Al-C-O 繊維）の分解過程および焼結過程について熱平衡計算の有効手段の一つであるコンピューターシミュレーション（Fact Sage）を用いて分解反応シミュレーションを実施した。具体的には、熱処理過程の各温度域における気体成分ならびに固体成分の濃度変化を詳細に求め、圧力条件などを変動させた際に、すべての素反応が優勢に進行する温度域の検討を行った。

ここでは前駆体繊維（Si-Al-C-O 繊維）の分解反応シミュレーションとして $\text{SiO}_2\text{-SiO-C}$ 反応系のギブス自由エネルギーの計算を行った。この結果、熱分解領域において、主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$) よりも、副反応 B ($\text{SiO}(\text{g})+2\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+\text{CO}(\text{g})$) が優先的に進行する場合、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。その場合は上記反応式から判るように、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ことが明らかとなった。繊維内部から蒸発してきた SiO ガスは 1450°C 付近から活発に繊維表面に拡散してくるクラスター状の炭素と反応して SiC 結晶を生成することから、SiO ガスの蒸発抑止は、各繊維の表面領域における SiC 結晶の異常粒成長を抑止するためにも重要である。

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. 7.1.1 に示す。非晶質炭化ケイ素繊維の熱分解においては、図に示す二つの素反応を厳密に制御する必要がある。主反応 A 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、副反応 B 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、主反応 A は圧力変化

の影響を強く受け、副反応 B は圧力変化の影響を受けない。そこで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、主反応 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。

Movement of reaction-equilibrium According to Le Chatelier's principle

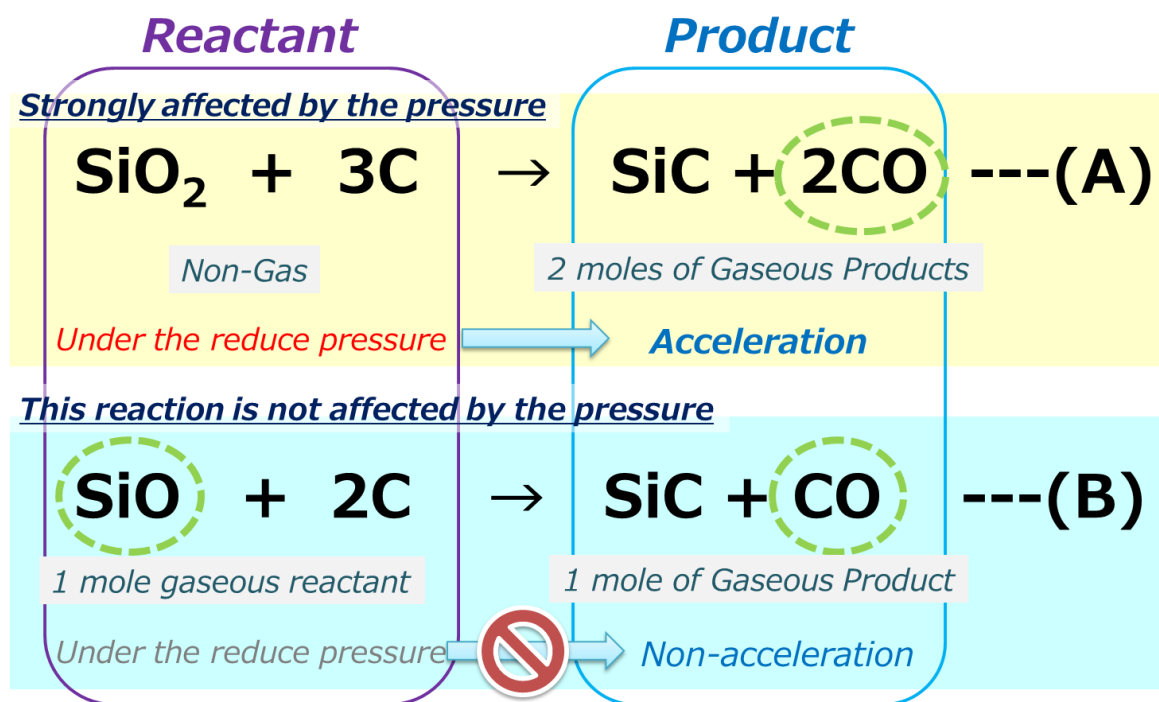


Fig. 7.1.1 The control of thermal decomposition reaction during heat treatment of polycrystalline

SiC fiber

第6章では、前章で得られた分解反応シミュレーションの知見を基に、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。

まず、繊維内不均一性の発生原因の特定と制御因子の検討を行った。これまでも、熱処理過程における変化として、 $\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$ (吸熱反応) で示される主反応 A と、 $\text{SiO}(\text{g})+2\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+\text{CO}(\text{g})$ (発熱反応) で示される副反応 B の2つの重要な素反応があり、系外への SiO ガスの蒸発脱離も繊維内不均一性の引き金に成り得る知見が得られているが、当研究室に設置されている“2000℃まで高速昇温可能な卓上型高温炉”を用いて、分解反応に用いる坩堝形状の影響、アルゴンガス導入位置の影響、圧力の影響等々、大幅に熱処理条件を変動させ、“CO ガスの脱離を伴った SiC 結晶の生成・成長過程”や“緻密化過程 (焼結化過程)”等に関する詳細なデータ取得を行い、分解反応の平衡温度を移動させ得る条件の抽出を行った。

熱処理過程に生じる繊維内不均一性に関する重要制御因子の特定として、前章の検討結果を踏まえた上で、結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造をコントロールする目的で、より細かく条件を動かした熱処理実験を実施し、焼結後の繊維内微細構造に与える影響を詳細に調べた。以上の検討結果を基に、適正条件下での欠陥の少ない表面平滑繊維の合成を実現すべく原料繊維である非晶質 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。具体的には、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、主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s})+3\text{C}(\text{s})\rightarrow\text{SiC}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$) 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。

また、将来の検討に向けて、更なる残留炭素の低減が重要であることを述べた。目的とする緻密な微細構造からなる結晶質炭化ケイ素繊維を得るためには、熱分解時のプロセスにおいてガス状の SiO と繊維中の余剰炭素との反応によって進行する SiC 核形成も重要である。また、効果的な核形成を行うためには、繊維 1 本 1 本からの SiO ガスの気化（消失）を防止する必要がある。上記主反応 A ($\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$) はガス状 SiO の気化を防止しながら効果的に進行することが非常に重要であることを明らかにし、更に減圧条件にすることにより反応の平衡を低温側にシフトさせる事ができることを示し、繊維中、すなわち炭化ケイ素微結晶の粒界に存在する余剰炭素が効果的に低減されており、緻密な微細組織を実現した。これらの結果を Fig. 7.1.2 に示す。一方で、余剰炭素を過剰に低減させると、SiC 結晶の粒成長を進行させる知見も得られた。以上の結果から、結晶質炭化ケイ素繊維の粒子成長を抑制する為には、SiC 結晶の粒界に存在する適切な余剰炭素の存在も重要である事も明らかとなった。

以上の事を踏まえて、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について Fig. 7.1.3 に示す。

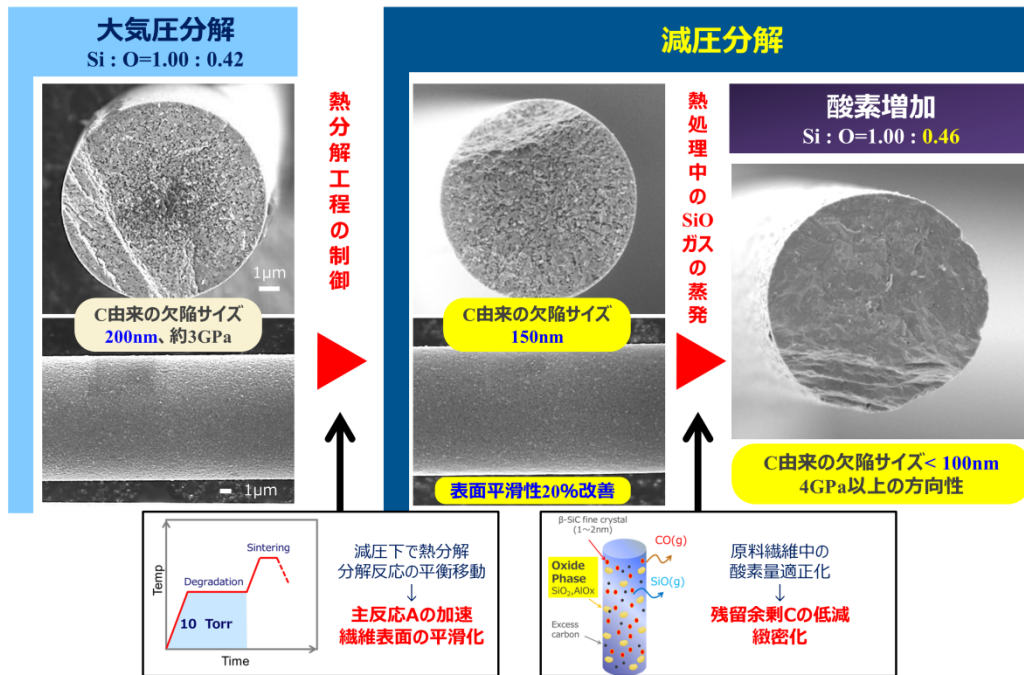


Fig. 7.1.2 Reduction of defects in SiC fibers by examination of heat treatment conditions

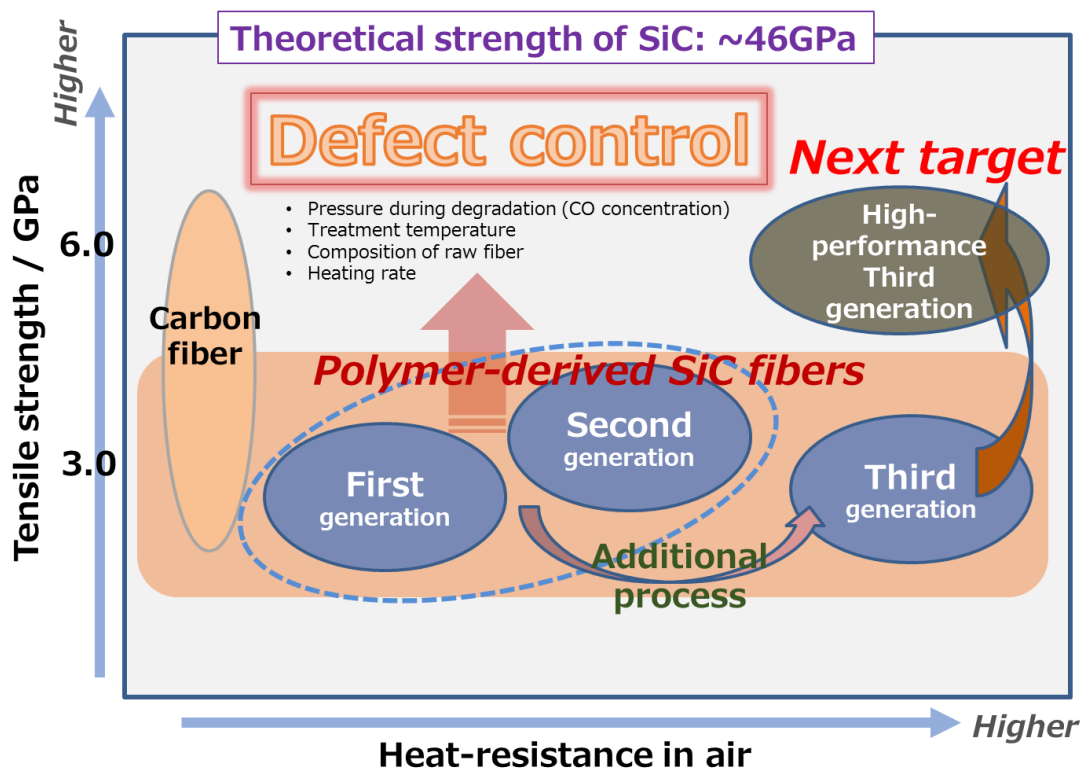


Fig. 7.1.3 Perspective for the high-performance SiC fiber

研究業績

発表論文（査読有り）

1. **H.Oda**, T.Ishikawa, Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14 (2017) 1031-1040. (DOI: 10.1111/ijac.12719). (5, 6 章)
2. **H.Oda**, T.Ishikawa, “Study on the fracture origin of SiC-polycrystalline fiber”, *Trend in Nanotechnology & Material Science*, 1 [01] (2016) 1-5. (3, 4 章)
3. **H.Oda**, T.Ishikawa, “Effects of the microstructure, and degradation reaction under heat-treatment on mechanical properties of SiC polycrystalline fiber”, *Proceedings of 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites*, Toronto, Canada, on June 26-July 1, 2016, 1-9. (4, 5 章)
4. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane”, *J.Euro.Ceram.Soc.*, 36 (2016) 3657-3662. (4, 5 章)
5. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Defect Control of SiC Polycrystalline Fiber Aiming for Higher Strength”, *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials III*, Volume 37, Issue 5, (2017) 39-47. (4, 5 章)

6. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Heat-resistant Inorganic Fibers”, Proceedings of 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Toronto, Canada, on June 26-July 1, 2016, 1-12. (1, 2 章)

7. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Structural control aiming for high-performance SiC polycrystalline fiber”, J.Korean.Ceram.Soc., 53[6] (2016) 615-621. (4 章)

口頭発表

1. **H.Oda**, T.Ishikawa, “Effects of the microstructure, and degradation reaction under heat-treatment on mechanical properties of SiC polycrystalline fiber”, 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Toronto, Canada, on June 26-July 1, 2016.
2. **H.Oda**, T.Ishikawa, “Study on the microstructure and mechanical properties of SiC polycrystalline fiber”, 5th International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society, November 8-11, 2015, at the National Cheng Kung University in Tainan, Taiwan.
3. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Defect control of SiC Polycrystalline Fiber Aiming for Higher Strength”, The 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, January 24-29, 2016, at the Hilton Daytona Beach Resort & Ocean Center in Daytona Beach, Florida, USA.
4. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Defect Control of SiC Polycrystalline Fiber from Poly-aluminocarbosilane”, 5th International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society, November 8-11, 2015, at the National Cheng Kung University in Tainan, Taiwan.
5. T.Ishikawa, **H.Oda**, “Heat-resistant Inorganic Fibers”, The 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Toronto, Canada, on June 26-July 1, 2016.

6. T.Ishikawa, **H.Oda**, “New concept aiming for high performance SiC-polycrystalline fiber”, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), Waikoloa, Hawaii, USA, on May 21-26, 2017.

謝辞

本論文を執筆するにあたり、終始あたたかい励ましと御指導、御鞭撻を賜りました山陽小野田市立山口東京理科大学、石川敏弘教授に心から感謝いたします。

結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造分析において、ご助言を賜ると同時に、分析パートナーとして評価をご担当下さいました、株式会社UBE科学分析センター、形態分析研究室、松原徹室長、松田直樹研究員、目三千秋研究員はじめ同分析センターの皆様に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり励ましを頂き、御指導、御鞭撻を賜りました、宇部興産株式会社無機材料開発部、治田慎輔部長、同社無機繊維開発部グループ、山岡裕幸グループリーダーに深く感謝いたします。

著者が本研究に携わった当時、研究を御指導下さいました宇部興産株式会社研究開発本部、松永格氏（現職：同社化学カンパニー ポリイミド・機能品事業部 主席部員）に心から感謝いたします。

本研究を行う中で、石川研究室の学生諸君には、研究に専念できる環境を提供させて頂き、特に、学生諸君のリーダー役として尽力して頂いた修士課程の薄川隆太郎氏、青木彰伸氏の諸氏をはじめ、同研究室の皆様に深く感謝いたします。

2018年3月 小田 浩