焼結 SiC 繊維強化 SiO₂-ムライト複合材料の作製と特性評価^{*1}

永 久 堅 也^{1,*2} 岩 本 一 輝^{1,*3} 篠 崎 賢 二¹
福 永 秀 春² 佐 々 木 元¹ 吉 田 誠¹

¹広島大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

²国立呉高等専門学校

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 162–171

© 2004 The Japan Institute of Metals

Fabrication Process and Evaluation of the Sintered SiC Fiber Reinforced SiO₂-Mullite Composites

Kenya Nagahisa^{1,*1}, Kazuteru Iwamoto^{1,*2}, Kenji Shinozaki¹,
Hideharu Fukunaga², Gen Sasaki¹ and Makoto Yoshida¹

¹Department of Mechanical System, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi Hiroshima 739–8527

²Kure National College of Technology, Kure 737–8506

The sintered SiC fiber reinforced SiO₂-mullite composites, which have three levels of added Al₂O₃ in the matrix, *i.e.*, SiO₂-3.7, 30, 50 mol% Al₂O₃, were synthesized by liquid state hot-pressing. Variation in the thermal residual stress fields in the composites caused by the difference in the thermo-mechanical mismatch between the fiber and matrices were investigated. The effects of the Al₂O₃ content in the matrix on the mechanical properties of the composites were then examined.

The obtained composites had a very dense structure, and both the mullite and glassy SiO₂ phases were found in the matrices. A higher Al₂O₃ content in the matrix lead to a higher mullite volume fraction. No chemical reaction among the constituents due to the fabrication process was observed.

It was confirmed that the thermal residual stress field in the composites changed with an increase in the coefficient of thermal expansion of the matrix accompanied by an increasing Al₂O₃ content in the matrices.

The network structure of the mullite crystals found in the SiC fiber/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ and SiC fiber/SiO₂-50 mol% Al₂O₃ composites seemed to effectively prevent plastic deformation of the matrices during the flexural test at 1573 K.

The SiC fiber/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ composite showed excellent mechanical properties up to 1573 K compared with previously reported ceramic matrix composites such as the SiC fiber/LAS composite or SiC fiber bonded ceramics in an inert atmosphere.

(Received September 24, 2003; Accepted December 19, 2003)

Keywords: ceramic matrix composite (CMC), SiC fiber, SiO₂, mullite, mechanical properties

1. 緒 言

セラミックス複合材料 (Ceramic Matrix Composites, 以下 CMCs) は、強靱な耐熱構造材料の候補として研究開発が進められてきた^{1–17)}。

CMCs が高温構造材料として使用される場合、CMCs の構成要素には広い使用温度範囲に対応できる相安定性が求められる。同時に酸化によって CMCs の特徴である損傷許容性が失われないように界面相や繊維を酸化から防止する必要がある。ステンレス鋼や Ni 基超合金の耐酸化性は表面の緻密な酸化膜によることが知られているように、代表的な

CMCs である SiC fiber/SiC 複合材料や繊維結合型セラミックスの表面にも薄く緻密な酸化膜が存在し耐酸化性の確保に寄与している^{5–7)}。

酸化物セラミックス自体を CMCs のマトリックスとした複合材料の研究も行われてきた^{7–13)}。そのような複合材料の製造方法としては、結晶化ガラスや高融点酸化物の粉末を常圧または加圧状態で焼結させてマトリックスを形成する方法が多く用いられるが、この方法は大型複雑形状品の製造には適さない^{8–10,12,14)}。一方、ニアネットシェイプまたはネットシェイプで大型複雑形状品を製造することを目的とした方法には、目的形状に成形したプリフォームに Al を含浸させつつ酸化させ Al₂O₃ マトリックスを形成させる熔融酸化法や Y-Al-Si-O 系ガラスを繊維織物に含浸させ予め織物中に分散させておいた Si₃N₄ および AlN と反応させ耐熱性のある SiAlON を生成させてマトリックスとする方法などの例がある^{14,15)}。この他に複雑形状物を製造する方法としては、金属基複合材料の製造方法として一般的に用いられているような

^{*1} 日本金属学会 2000 年秋期 (第 127 回) 大会, 2001 年春期 (第 128 回) 大会, 2001 年秋期 (第 129 回) 大会で一部発表

^{*2} 広島大学大学院生 (Graduate Student, Hiroshima University)

^{*3} 広島大学大学院生, 現在: ヤマハ発動機株式会社 (Graduate Student, Hiroshima University, Present address: Yamaha Motor Co., Ltd.)

マトリックス中に液相を含む状態で強化繊維と複合化する溶融法も考えられる。この場合、製造温度は従来の固相プロセスに比べて高温化することは避けられず、強化繊維の耐熱性が必要とされる。

従来、CMCsの強化材の一つとして有機物を前駆体とする非晶質 SiC 繊維が多く使用されてきた⁸⁻¹⁷⁾。一般にこれらの繊維は約 1600 K 以上で CO、SiO ガスを放出して β -SiC へ結晶化することで引張強度が低下することが知られている¹⁸⁻²⁰⁾。そのため、複合材料の製造温度や使用温度は繊維が劣化しない程度に制限された。近年、 β -SiC 微結晶のみからなり優れた相安定性と高い熱伝導性を有する焼結 SiC 繊維が開発され、高温構造材料用 CMCs の強化材として有望視されている^{21,22)}。この繊維は非晶質相を含まないため熱分解による繊維劣化の問題がない。そのため、従来の SiC 繊維を強化材とする場合に比べて製造温度や使用温度の高温化が期待でき、特に上述の高融点酸化物マトリックスを溶融法にて形成するプロセスへの適用が考えられる。

ともに代表的な酸化物の SiO₂ と Al₂O₃ から得られる SiO₂-ムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) 共晶系は、共晶温度以上から冷却しても平衡凝固せず非晶質 SiO₂ とムライト結晶からなる 2 相組織が得られ、共晶組成からムライト初晶領域へ組成を変化させることによりムライト初晶体積率が増加することが分かっている²³⁾。SiO₂ は酸化物セラミックスの中でも酸素の透過性が低く耐酸化バリアーとして期待される⁵⁾。一方、ムライトは酸化物の中でも比較的共有結合性が高く耐クリープ性に優れている。また、熱伝導率も Al₂O₃ 等の他の代表的な高融点酸化物に比べて大きく耐熱衝撃性にも優れることから有望な高温構造材料と考えられている^{24,25)}。ここで、両者の熱膨張係数に着目すると、SiO₂ は酸化物の中でも特に小さい $0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、ムライトは上述の焼結 SiC 繊維 ($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) よりも大きい $5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ をもつ²⁶⁻²⁸⁾。よって、共晶組成からムライト組成の間でマトリックス組成を変化させることにより、マトリックスの熱膨張係数は繊維のそれに比べて大小に変化することになる。複合材料中の残留応力状態を制御することができれば、用途に応じて強度特性や破壊挙動を最適化する手段として応用できると考えられる。

本論では、SiO₂-ムライト系で複数のマトリックス組成を選択し、マトリックスが完全溶融または一部に融液を含む状態で焼結 SiC 繊維と複合化を試みるとともに、マトリックス組成の違いにより上述の予測通りに複合材料中の残留応力状態が変化するかを検討した。また、得られた複合材料について常温・高温の機械的性質に及ぼすマトリックス組成の影響についても調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

強化材には、CVD 法(東洋炭素製パイログラフ)により厚さ約 0.8 μm のカーボンコーティングを施した焼結 SiC 繊維(宇部興産製チラノ SA, 平均繊維直径: 7.5 μm , 1600 本/ヤーン)を用いた。1 試料あたり長さ 80 mm に切り揃えた繊

維束を 750 ヤーン準備した。Fig. 1 に SiO₂-Al₂O₃ 系状態図を示す²⁹⁾。マトリックスは、SiO₂-Al₂O₃ 系において、SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃、SiO₂-30 mol% Al₂O₃、SiO₂-50 mol% Al₂O₃ の 3 組成を選択した。以下、これらの酸化物をマトリックスとした複合材料を 3.7 モル複合材料、30 モル複合材料、50 モル複合材料と記す。各強化複合材料ともに、マトリックスの出発原料には Al₂O₃ 粉末(住友化学工業製 AKP-30)と SiO₂ 粉末(アドマテックス製 SO-C2)を用いた。

2.2 材料作製方法

Fig. 2 に複合材料製造方法を示す。状態図において SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃ 組成、SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 組成、SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 組成となるように SiO₂ 粉末と Al₂O₃ 粉末をそれぞれ秤量した。その後、分散剤(東亞合成化学工業製アロン A-6114)を 0.1 mass% の割合で添加した蒸留水に粉末を加

Fig. 1 SiO₂-Al₂O₃ phase diagram.

Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication process of the composites.

え、遊星ボールミル(フリッチェ製 P-5)で 200 rpm, 3.6 ks 混合しスラリーとした。次に、強化材を配置した幅 20 mm × 長さ 80 mm × 深さ 20 mm のステンレス製容器中に目的のマトリックス組成のスラリーを流し込み、ステンレス製のパンチで約 600 N の力を加えて余分なスラリーを排出すると同時に整形し、大気乾燥炉において 343 K, 86.4 ks の条件で乾燥させてプリフォームとした。複合化には真空ホットプレス装置(石川島播磨重工業製 P20VSR-16/20)を使用した。プリフォームをグラファイトモールドにセットした後、ホットプレス装置中に設置した。グラファイトモールドとプリフォームの間はグラファイトシート(東洋炭素製パーマフォイル)で隔離し、材料とグラファイト型との焼き付きを防止した。すべての材料の複合化は真空中(4×10^{-2} Pa), 1923 K において 30 MPa の圧力を 3.6 ks 加えることによって行った。得られた各複合材料の寸法はいずれも幅 20 mm × 長さ 80 mm × 厚さ約 5 mm である。

2.3 評価方法

2.3.1 組織観察

得られた複合材料について、アルキメデスの原理を用いた純水含浸式密度測定を行った。複合材料の切断面をダイヤモンド砥粒 1 μm まで研磨し、光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。各複合材料について、後述の曲げ試験に供した全試験片を繊維軸と垂直方向に切断・研磨し、対物レンズ 20 倍の光学顕微鏡像を得た。これらの組織写真をもとに画像処理ソフト(Image-Pro Plus Version 4.0)により繊維体積率を測定し、それぞれの平均値を各複合材料の繊維体積率とした。

また、光学顕微鏡観察に供した観察面を 46%フッ化水素で 60 s エッチングした後、チャージアップ防止のため試料の表面に Au をコーティングし、走査電子顕微鏡(SEM, トプコン製 SM-520)を用いて観察した。

2.3.2 残留応力測定試験

残留応力に及ぼすマトリックス組成の影響を調査するため、繊維およびマトリックス中に存在するムライトについて繊維軸方向の残留応力測定を行った。測定には X 線回折(XRD, リガク製, RINT RAPID)側傾法を用いた。これは、材料に力が加わることで弾性限界内の応力が生じると、応力の大きさに比例して結晶の格子面間隔が変化することを利用した測定方法である³⁰⁾。この方法による測定可能深さは試料表面から 50 μm 程度とされる³¹⁾。ターゲットは Cr, コリメータ径は 0.8 mm, X 線出力は 40 kV, 50 mA とした。測定規準として, SiC 繊維中の残留応力測定には βSiC (Moissanite-3C), マトリックス中の残留応力測定にはムライトをそれぞれ選択した。基準ピーク角(2θ)および測定時間は, βSiC については 121.250°, 300 s, ムライトについては 135.000°, 800 s とした。測定した試料表面法線と結晶格子法線のなす角度(ϕ)は 0.00°, 18.75°, 27.03°, 33.83°, 40.00°の 5 点とした。これら 5 点における回折角度 2θ を半価幅中点法より測定し, $2\theta - \sin^2 \phi$ 線図より残留応力を次式より算出した³⁰⁾。

$$\begin{aligned}\sigma_z &= -E\pi\Delta(2\theta) \cot(\theta_0)/360(1+\nu)\Delta(\sin^2 \phi) \\ &= K\Delta(2\theta)/\Delta(\sin^2 \phi)\end{aligned}$$

ここで, σ_z は繊維軸方向の残留応力, E はヤング率, ν はポアソン比, θ_0 は標準ブラッグ角, K は材料および回折角度によって決まる応力定数である。

2.3.3 界面せん断強度の測定

繊維/マトリックス界面のせん断強度に及ぼすマトリックス組成の影響を調査するため、単繊維プッシュアウト試験を行った。各複合材料を繊維軸と垂直方向に厚さ約 130 μm に切り出して両面をダイヤモンド砥粒 1 μm まで研磨した。その後、約 300 μm の間隔のスリットをもつ基板に固定し頂角 68°の三角錐型圧子を使用したビッカース硬度計(アカシ製, MZT-4)を用いて繊維断面上に 10 mN/s の割合で荷重を増加させ、繊維がすべり始める荷重を測定した。界面せん断強度は、繊維プッシュアウト時の荷重をせん断面積で除した単純な式からもとめた。せん断面積は、硬度計付属の CCD カメラで得た個々の繊維直径と試料厚さから求めた。

2.3.4 曲げ試験

室温および高温(1573 K)において 3 点曲げ試験を行い荷重-変位曲線を得た。室温・高温試験ともに幅 4 mm × 厚さ 3 mm × 長さ 40 mm の曲げ試験片を準備し、下部支点間距離は 30 mm, クロスヘッド変位速度 0.5 mm/min とした。試験片本数は室温試験では 5 本ずつ、高温試験では 3 本ずつとした。試験機は、室温試験では 50 kN のロードセルを装着した島津製作所製オートグラフ AG-5000G, 高温試験においては 50 kN ロードセルを装着したインストロン製万能試験機 1175 を用いた。

高温試験では、1573 K 到達後試料均熱のために 300 s 保持した後に試験を実施した。また、高温試験は真空中で行った。

2.3.5 引張試験

各複合材料について室温にて引張試験を行った。また、30 モル複合材料および 50 モル複合材料については真空中にて高温試験(1573 K)も行った。3.7 モル複合材料については、後述のように高温曲げ試験で明らかな塑性変形が見られ

Fig. 3 Tensile test specimen.

たため、室温のみで試験を行った。試験片本数は室温・高温試験ともに 2 本ずつとした。引張試験片は Fig. 3 に示すような肩部に 30°テーパを持つドッグボーンタイプであり、肩部をジグに引掛けて試験を行う方式である。試験片長手方向を繊維軸方向と平行となるように加工した。室温試験では、試験片ゲージ部中央の対向する 2 面において、試験片長手方向と平行になるようにゲージ長さ 2 mm のひずみゲージ(共和電業製, KFG-2-120-C1-11L3M2R)を接着剤(共和電業製, CC-33A)により貼り付けた(Fig. 3)。それら 2 つのひずみゲージから得られたデータの平均を応力-ひずみ曲線のひずみデータとした。ジグは室温試験用が SUS304 製、高温試験用がグラファイト製である。試験機は、室温試験では 50 kN のロードセルを装着した島津製作所製オートグラフ AG-5000G, 高温試験では 100 kN のロードセルを装着した島津製作所製オートグラフ AG-100 kNG を用いた。高温試験の加熱炉は試験機組込型高温真空炉(ネムス製 320-WM-150×200)を用いた。試験片全体が均熱範囲に位置している。1573 K 到達後試料均熱のために 300 s 保持した後

に試験を行った。室温・高温試験ともにクロスヘッド変位速度 0.5 mm/min とした。

3. 実験結果と考察

3.1 組織観察, 繊維体積率測定

Fig. 4 に各複合材料の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。SEM 像においてはエッチングにより表面付近のマトリックス中のガラス質が除去されている。各複合材料の密度と繊維

Table 1 Density of the obtained composites and volume fraction of the constituents.

Composite	Density, g/cm ³	Volume fraction (%)		
		Fiber	Carbon interphase	Mullite (in matrix)
3.7 mol% Al ₂ O ₃	2.48	40.0	18.9	9
30 mol% Al ₂ O ₃	2.63	32.5	15.4	53
50 mol% Al ₂ O ₃	2.89	25.7	12.2	86

Fig. 4 Optical microscope images and SEM images of the obtained composites.

体積率および各マトリックス中のムライト体積率を Table 1 に示す. 光学顕微鏡像から, 繊維間にマトリックス酸化物が緻密に充填された組織が得られていることが分かる. SEM 像からはマトリックス中の Al_2O_3 含有量の増加とともにムライト初晶体積率が增加することが分かる. 平衡状態図と SiO_2 ガラス, ムライトの密度(それぞれ 2.2, 2.8 g/cm^3)およびそれぞれの分子量から各マトリックス中のムライト初晶体積率を予想すると, それぞれ 0, 44.6, 83.7% が得られる^{26,28)}. これらはいずれも画像処理からもとめた値より小さくなっていた. 平衡状態図上では共晶組成である 3.7 モル複合材料のマトリックスにおいてもムライト初晶が見られていることから, ムライト初晶の液相線は平衡状態図の共晶点よりも準安定に SiO_2 側に伸びていると推察される. 各複合材料中のムライト初晶形状に着目すると, 3.7 モル複合材料中では他の複合材料組織とは異なり針状結晶が見られる. この複合材料中では, 作製温度においてマトリックスは完全液相であるため平衡する初晶はなく, 他のマトリックス酸化物と比較して核生成サイトが極端に少ないために他の材料よりも過冷度が増して優先成長方位に針状結晶が晶出したものであ

る²³⁾. 3.7 モル複合材料以外では粒状のムライト結晶が見られる. これは材料作製温度において平衡していた個々の初晶が 3.6 ks の保持時間中に等軸晶化したものと考えられる. 構成要素間の界面に注目すると, マトリックス, カーボンコーティング, 繊維それぞれの境界は明瞭で空隙の発生も見られないことから, 本材料製造過程において各構成相間の化学反応は生じていないことを確認した.

繊維体積率は, マトリックス中の Al_2O_3 含有量が少ない複合材料ほど大きくなっている. 3.7 モル複合材料については, ホットプレス後のダイス間隙にマトリックスガラスが滲み出ているのが観察された. よって, ホットプレス中にマトリックスが塑性流動によってプリフォームから流出することでも 3.7 モル複合材料の繊維体積率が他の材料よりも高い要因になっていると思われる.

3.2 残留応力測定試験

Fig. 5, Fig. 6 に各複合材料において SiC およびムライトについて行った X 線残留応力測定結果をそれぞれ示す. 3.7 モル複合材料については, マトリックス中のムライト体積率が 9% と小さく, ムライトに対応するピークが得られなかった. その結果, マトリックス中の残留応力の測定はできなかった.

各複合材料の繊維中に作用する繊維軸方向の残留応力は, 3.7 モル複合材料, 30 モル複合材料, 50 モル複合材料でそれぞれ, -25.9 MPa , -27.4 MPa , -72.7 MPa であった. マトリックス中の Al_2O_3 含有量が多い複合材料ほど繊維に作用する残留応力は圧縮方向に発達していた. また, 各複合材料のマトリックス中のムライトに作用する繊維軸方向の残留応力は, 30 モル複合材料, 50 モル複合材料でそれぞれ,

Fig. 5 2θ - $\sin^2\phi$ diagram of β -SiC in the composite. (a) 3.7 mol% Al_2O_3 composite, (b) 30 mol% Al_2O_3 composite, and (c) 50 mol% Al_2O_3 composite.

Fig. 6 2θ - $\sin^2\phi$ diagram of mullite in the matrix. (a) 30 mol% Al_2O_3 composite, and (b) 50 mol% Al_2O_3 composite.

−9.01 MPa, 5.51 MPa であった．マトリックス中の Al₂O₃ 含有量が多い複合材料ほどマトリックスに作用する残留応力は引張方向に発達していた．

ここで，30 モル複合材料の繊維およびマトリックスの残留応力に注目すると，ともに符号は負であるため内部応力は釣り合わないことになる．しかし，本研究で用いた各複合材料では外力を加えることなしに変形もしくは破壊することはなく，実際には内部応力は釣り合っているものと考えられる．このことから，測定された残留応力値を内部応力等の定量評価に使えるほどの精度を有していないことが伺える．ここで，2.3.2 に示した残留応力算出式を考える．残留応力値は，各複合材料において SiC 結晶またはμライト結晶について個別にもとめた残留ひずみに対し，人為的に選択した弾性率を乗じて算出するため，弾性率の値によっては大きさが容易に変化してしまう．このことも先述の不釣合が生じる要因と考えられる．ここで，2.3.2 で示した測定方法の原理を考えると，各複合材料の繊維同士またはマトリックス同士に作用する残留応力の大小関係を定性的に比較するための手段としては有効であると考えられる．

ここで，先に示した SiO₂，μライトの熱膨張係数と 3.1 で測定したμライト体積率および複合則を用いると，各マトリックス材料の熱膨張係数は SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃ では $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，SiO₂-30 mol% Al₂O₃ では $3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，SiO₂-50 mol% Al₂O₃ では $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ が得られる．これらと繊維の熱膨張係数 $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ との比較により各複合材料間における繊維軸方向の残留応力状態を定性的に予想する．引張方向を正とすると，繊維中では 3.7 モル複合材料 > 30 モル複合材料 > 50 モル複合材料となり，マトリックス中では 3.7 モル複合材料 < 30 モル複合材料 < 50 モル複合材料となる．次に，各複合材料で実測された値を相対的に比較すると，その大小関係は上で予想した関係と一致しており，各複合材料中に作用する残留応力の大きさおよび方向は定性的にマトリックス中の Al₂O₃ 含有量の違いすなわちμライトの体積率による組成依存性を示すことが確認された．

3.3 プッシュアウト試験

Fig. 7(a) にプッシュアウト試験により測定した平均界面せん断強度 (τ_i) を示す．また，Fig. 7(b) にプッシュアウトされた繊維の典型的な例として，30 モル複合材料から作製した試験片の SEM 像を示す．マトリックス中の Al₂O₃ 含有量が多い複合材料ほど大きい界面せん断強度が得られる傾向を示した．本研究で製造した各複合材料では，繊維表面へのカーボンのコーティング条件やホットプレス時の温度，圧力条件が等しく，加えて Fig. 7(b) に代表例を示すようにプッシュアウト時に滑りを生じる場所も全て等しい．各複合材料で異なるのはマトリックス中の Al₂O₃ 含有量の違いによるμライト体積率のみである．よって，マトリックス物性の違いが残留応力場に与える影響のみが界面せん断応力の差として現れているものと考えられる．3.2 で予想した各熱膨張係数値を用いて繊維半径方向の残留応力状態を予想すると，50 モル複合材料では圧縮，3.7 モル複合材料と 30 モル複合材料ではともに引張でその大小関係は 3.7 モル複合材料 > 30

Fig. 7 (a) Interfacial shear strength of the composites, and (b) SEM images of the 30 mol% Al₂O₃ composite specimen after the push-out test.

モル複合材料となる．界面半径方向に圧縮の残留応力が発達している Al₂O₃ 含有量が多い複合材料ほど，より大きい界面せん断強度が得られることを意味しており，各複合材料について測定された界面せん断強度の大小関係と一致している．

3.4 曲げ試験

Fig. 8(a) に室温および高温における 3 点曲げ強度を示す．室温曲げ強度は 3.7 モル複合材料において最大，50 モル複合材料で最小となったがいずれも 1 GPa を超える強度を示した．一方，高温曲げ強度に関して，3.7 モル複合材料では室温強度に比べて 60% 以上の低下を見せ，他の複合材料ではともに約 25% の低下を示した．連続繊維強化 CMCs の破壊モデルとしては，まずマトリックスの累積破壊が進行し，次に繊維のみが強度を負担する過程を経て最大強度に至る考え方が一般的である^{32,33}．そこで，それぞれの繊維体積率と室温試験における 30 モル複合材料の平均(最大)強度で除すことにより無次元化した各複合材料の平均強度 S_c を Fig. 8(b) に示す．室温・高温試験ともに， S_c は 3.7 モル複合材料で最小，50 モル複合材料で最大となっていた．室温において 50 モル複合材料が最大の S_c を示した理由を考察する．この材料のマトリックスは 85% 以上がμライトからなるため熱膨張係数はμライトのそれに近くなると推察され，繊維の熱膨張係数に比べて大きくなると考えられる．そのような場合，材料作製時において繊維には繊維軸方向に圧縮残留応力が生じるため，50 モル複合材料中の繊維は圧縮方向にひずんだ状態から引張方向の力を負担することになる．その結果，破断ひずみが向上して高い S_c が得られたものと考えられる．

Fig. 9 に室温および高温曲げ試験で得られた荷重-変位曲線の代表的なものを示す. 室温では各複合材料ともにほぼ線形的に荷重が増加して破断に至る破壊挙動を示した. また, 高温では 30 モル複合材料と 50 モル複合材料において室温と同様な破壊挙動を示した. 3.7 モル複合材料は, 金属材料で見られる塑性変形に似た破壊挙動を示した. 室温試験と高温試験での荷重-変位曲線における低荷重域の見かけの比例率を比較すると, 各複合材料ともに高温試験時の方が低下しており, 低下の度合いは 3.7 モル複合材料で最大, 50 モル複合材料で最小であった. Fig. 9 には各複合材料中のマトリックス部分を拡大した SEM 像も示している. 観察面付近のガラス質はエッチングにより除去されている. 各複合材料中

のムライト結晶の体積率と結晶形態を比較すると, 3.7 モル複合材料ではマトリックスのほとんどをガラス質が占めており, このガラス質が高温で軟化することが塑性変形挙動の原因であると考えられる. 一方, 30 モル複合材料と 50 モル複合材料では繊維体積率に違いはあるものの, ムライト結晶同士が互いに結合している様子が確認できる. 従来の研究より, 融点付近まで強度低下を示さない一方向凝固 Al_2O_3 -YAG 共晶複合材料では, YAG よりも低い温度で塑性変形を示す Al_2O_3 が組織中に存在しているが, 高温でほとんど塑性変形を示さないガーネット相が単結晶ライクにネットワーク構造をとっていることにより高温での変形抵抗を維持すると考えられている³⁴⁾. 本研究におけるムライト結晶は単結晶ではないものの, 互いに連結した組織の形成は高温変形抵抗の維持に有効であると考えられる.

3.5 引張試験

Table 2 に室温および高温の引張試験結果を示す. すべての試験片は肩部でせん断破壊することなく, ゲージ平行部もしくは平行部から肩テーパ部にかけての R 部で破壊した. Table 2 において, 平行部で破断したものには G, R 部で破断したものは R を添字している. 室温試験における 3.7 モル複合材料の試料 No. 1, 高温試験における 30 モル複合材料の試料 No. 1 以外の試験片はすべて R 部で破断した. R 部破断は応力集中が原因と考えられるが, 各複合材料ともに 2 本ずつの試験片から得られた強度データには大きな差が見られないことから, 強度に及ぼす応力集中の影響は小さいと考えられる. Fig. 10 に室温引張試験で得られた各複合材料の応力-ひずみ曲線を示す. 3.7 モル複合材料と 30 モル複合材料では, 最終破断まではほぼ線形的な挙動を示していた. 一

Fig. 8 Flexural strength of the composites. (a) Measured, and (b) Normalized.

Table 2 Tensile strength of the composites.

Composite	Tensile strength, σ_{UST} / MPa			
	Room temp.		1573 K	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
3.7 mol% Al_2O_3	831 ^G	885 ^R	—	—
30 mol% Al_2O_3	709 ^R	810 ^R	770 ^G	640 ^R
50 mol% Al_2O_3	372 ^R	442 ^R	520 ^R	506 ^R

^G failure in gauge length, ^R failure out of gauge length

Fig. 9 Load-displacement curves obtained by the flexural bending test at R.T. and 1573 K. (a) 3.7 mol% Al_2O_3 composite, (b) 30 mol% Al_2O_3 composite, and (c) 50 mol% Al_2O_3 composite.

方, 50 モル複合材料では 0.1% ひずみ付近まで線形的に応力が増加した後非線形性を示し, その後, 再びひずみの増加とともに線形的に応力が増加し最終破断に至った. 応力-ひずみ曲線における 2 番目の線形領域の傾きから読み取れる比例率は約 90 GPa で, 繊維の弾性率と繊維体積率の積 105

Fig. 10 Stress-strain behavior of the composite during tensile test at room temperature.

GPa に近い値となっていた. よって, この領域ではほぼ繊維のみが荷重を負担していると考えられる.

室温で得られた平均強度は, 3.7 モル複合材料で 858 MPa, 30 モル複合材料で 760 MPa, 50 モル複合材料で 402 MPa である. また, 高温での平均強度は, 30 モル複合材料で 705 MPa, 50 モル複合材料で 513 MPa である. まず, 30 モル複合材料において室温に比べて高温での強度が低下した原因を考察する. 本研究で用いた繊維は 2000 K 以上まで強度低下を示さないことが知られており, 試験温度の 1573 K において繊維の劣化による強度低下は考えにくい²¹⁾. Curtin は, 一方向材料の引張強度 σ_{UTS} は界面すべり抵抗 τ_s と繊維強度のワイブル係数 m の関数として次式のように表すことができる³⁵⁾.

$$\sigma_{UTS} \propto \tau_s^{1/m+1}$$

ここで, 各複合材料において強化繊維は同一であるため, m は各複合材料で一定と見なせる. 1573 K における曲げ試験で 3.7 モル複合材料が明らかな塑性変形を示したように, この温度ではマトリックス中の SiO₂ ガラスが軟化することが明らかである. そのような場合, 繊維/マトリックス間の応力伝達は主にカーボン界面相とムライト結晶との間のみで行われることになり, 界面の応力伝達面積は室温よりも減少する. 結果的に高温での界面すべり抵抗は室温に比べて減少

Fig. 11 Fractographs of the composites after the tensile test at room temperature.

し、強度も低下すると考えられる。次に、50 モル複合材料について考える。界面せん断抵抗の減少による高温強度低下の考えによると、この材料も他の材料よりは少ないながら高温で強度低下を生じるはずである。しかし、実際には逆に強度は増加しており、この原因については明らかでない。

Fig. 11 に室温試験後の破断面および、ひずみゲージを剥離させアセトンで洗浄したゲージ部の SEM 像を示す。各複合材料の破断面には繊維のブルアウトが観察される。従来の研究では SiC fiber/LAS ガラス複合材料、SiC fiber/アルミノシリケートガラス複合材料、SiC fiber/CAS ガラス複合材料の引張試験を行った場合、応力-ひずみ曲線における初期線形限界付近にて繊維軸と垂直方向に等間隔のマトリックス亀裂が発生することが報告されている^{9,36)}。観察されるマトリックス亀裂間隔は材料によって異なるが、上に例示した複合材料では約 100~400 μm 程度である。このマトリックス亀裂間隔 Δ は次式から予測できることが知られている³⁷⁾。

$$\Delta = \sigma_c r_f / 2\tau_i V_f \{1 + E_f V_f / E_m (1 - V_f)\}$$

r_f は繊維半径、 V_f は繊維体積率、 E_f と E_m はそれぞれ繊維とマトリックスの弾性率、 σ_c は応力-ひずみ曲線の初期線形限界応力、 τ_i は界面せん断応力である。まず、この式の妥当性を確認するため、例示した SiC fiber/CAS ガラス複合材料についてこの式を適用した。計算に用いた数値は r_f : 7.5 μm , V_f : 0.25, E_f : 200 GPa, E_m : 98 GPa, σ_c : 180 MPa, τ_i : 15 MPa である³⁶⁾。これらの条件より $\Delta = 107 \mu\text{m}$ が得られ、観察された値の約 100 μm に比べて妥当といえる³⁶⁾。次に、本研究で製造した 50 モル複合材料について応力-ひずみ曲線の初期線形限界でマトリックス亀裂が発生すると仮定し、応力-ひずみ曲線から読みとれる $\sigma_c = 100 \text{ MPa}$ とプッシュアウト試験で測定した界面せん断強度 46.5 MPa を τ_i に適用して Δ を予測した。計算に用いた他の数値は r_f : 3.75 μm , V_f : 0.256, E_f : 404 GPa, E_m : 145 GPa である^{27,28)}。 E_m は簡単のためにムライトのそれに近似した。これらの条件より、50 モル複合材料では $\Delta = 8 \mu\text{m}$ が得られる。Fig. 11 に示す試験片ゲージ部の SEM 像にはこのような間隔のマトリックス亀裂は見られない。上のマトリックス亀裂間隔を予測する式は SiC fiber/CAS ガラス複合材料では妥当性が確認されたものの、50 モル複合材料で現象を説明することができなかった。

3.6 従来材との比較

本研究で製造した 30 モル複合材料の室温および高温における曲げ・引張強度について、従来の研究で得られている一方向強化 CMCs 等の強度と比較する。

Fig. 12 に曲げ強度に関する比較を示す^{6,7,34,38,39)}。30 モル複合材料の常温強度は図中に示したどの材料よりも上回っており、1573 K においても Al_2O_3 -GAP MGC 材料に次ぐ強度を示した。

引張強度では、90%以上の繊維体積率を有し大気中でそれぞれ 1773 K 以上まで室温の強度を保持する一方向強化繊維結合型セラミックスの強度 400 MPa や、緻密なマトリックスを有しガスタービン部材として有望とされている一方向強化反応焼結 SiC fiber/SiC 複合材料の常温強度 556 MPa

Fig. 12 Flexural strength of the SiC fiber/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ composite compared with various ceramic materials at elevated temperature.

を上回ることが分かった^{7,40)}。

以上より、30 モル複合材料は不活性雰囲気中であれば従来材と比較して遜色ない強度を示すことが分かった。

4. 結 論

SiO₂-ムライト系で Al₂O₃ 含有率が異なる複数のマトリックス組成 (SiO₂-3.7, 30, 50 mol% Al₂O₃) を選択し、マトリックスが完全熔融または一部に融液を含む状態で焼結 SiC 繊維と複合化を試みるとともに、マトリックス組成の違いによって複合材料中の残留応力が変化するかを検討した。また、得られた複合材料について室温・高温の機械的性質に及ぼすマトリックス組成の影響についても調査した。以下に得られた結果を示す。

(1) 得られた複合材料は緻密な組織を有しており、各マトリックス中には SiO₂ ガラス相とムライト相が確認された。マトリックス中に Al₂O₃ 含有量が多いほど、ムライト体積率が増加する傾向であった。また、材料作製プロセスに起因する構成相関の化学反応は見られなかった。

(2) X 線残留応力解析および繊維プッシュアウト試験より、各複合材料中の繊維軸方向の残留応力は、マトリックス中のムライト体積率が多い材料ほど繊維中では圧縮に、マトリックス中では引張に発達することが確認された。

(3) SiC fiber/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料、SiC fiber/SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 複合材料のマトリックス中で見られたムライト結晶が互いに連結した組織は、高温における複合材料の塑性変形防止に有効であると考えられる。

(4) SiC fiber/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料は、不活性雰囲気中では室温および 1573 K において曲げ・引張強度ともに SiC fiber/LAS や繊維結合型セラミックスなど従来の連続繊維強化 CMC を上回る値を示した。

高温引張試験を行うにあたり、貴重なご指導いただきました文部科学省宇宙科学研究所・八田博志教授、後藤 健博士に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) Y. Kagawa: *Materia Japan* **37**(1998) 238-242.
- 2) Y. Kagawa: *Materia Japan* **38**(1998) 408-411.
- 3) S. Ochiai and M. Hojo: *Science and Industry* **73**[4] (1999) 160-169.
- 4) H. Nakayama and R. Tanaka: *Materia Japan* **40**(2001) 106-110.
- 5) K. L. Luthra: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**[12] (1997) 3253-3257.
- 6) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku and T. Nagasawa: *Science* **282**(1998) 1295-1297.
- 7) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami and Y. Kohtoku: *J. Mater. Sci.* **30**(1995) 6218-6222.
- 8) J. LLorca and R. N. Singh: *J. Am. Ceram. Soc.* **74**[11] (1991) 2882-2890.
- 9) H. C. Cao, E. Bischoff, O. Sbaizero, M. Rühle, A. G. Evans, D. B. Marshall and J. J. Brennan: *J. Am. Ceram. Soc.* **73**[6] (1990) 1691-1699.
- 10) H. H. Shin, Y. Berta and R. F. Speyer: *J. Mater. Sci.* **30**(1995) 5621-5631.
- 11) F. E. Heredia, A. G. Evans and C. A. Andersson: *J. Am. Ceram. Soc.* **78**[10] (1995) 2790-2800.
- 12) N. P. Bansal: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**[9] (1997) 2407-2409.
- 13) Y. Hirata: *Ceramics Japan* **34**[4] (1999) 274-277.
- 14) S. Kitaoka, N. Kawashima, T. Suzuki and T. Banno: *Materia Japan* **42**(2003) 298-303.
- 15) *Handbook on continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites*, ed. by R. L. Lehman, S. K. El-Rahaiby and J. B. Watchman, Jr. (Purdue research foundation, West Lafayette, 1995) p. 301.
- 16) A. J. Eckel and R. C. Bradt: *J. Am. Ceram. Soc.* **73**[5] (1990) 1334-1338.
- 17) T. Mamiya, Y. Kagawa, Y. Shioji, M. Sato and T. Yamamura: *J. Am. Ceram. Soc.* **83**[2] (2000) 433-435.
- 18) S. Jacques, A. L. Marure, C. Vincent, H. Vincent and J. Bouix: *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**(2000) 1929-1938.
- 19) K. Okamura: *Materia Japan* **40**(2001) 117-121.
- 20) R. E. Tressler: *Composites Part A* **30**(1999) 429-437.
- 21) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa: *Nature* **391**(1998) 773-775.
- 22) M. Sato: *Journal of the Japan Society for Composite Materials* **25**[1] (1999) 9-15.
- 23) H. Nakae, S. Nakano and M. Yoshida: *Mater. Trans., JIM* **36**(1995) 1163-1169.
- 24) C. G. Levi, J. Y. Yang, G. J. Dalglish, F. W. Zok and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.* **81**[8] (1998) 2077-2086.
- 25) H. Ohira, M. G. M. U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba and S. Somiya: *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**(1996) 225-229.
- 26) *JSME Mechanical Engineers' Handbook B4*, (The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1984) p. B4-158.
- 27) UBE Industries technical data.
- 28) *Handbook on continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites*, ed. by R. L. Lehman, S. K. El-Rahaiby and J. B. Watchman, Jr. (Purdue research foundation, West Lafayette, 1995) p. 359.
- 29) F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus: *J. Am. Ceram. Soc.* **70**[10] (1987) 750-759.
- 30) *X senn kaisetsu handobukku*, (Rigaku co., 2000) pp. 103-105.
- 31) K. K. Chawla: *Ceramic matrix composites*, (Chapman & Hall, London, 1993) p. 288.
- 32) Y. Kagawa and H. Hatta: *Tailoring ceramic composites*, (Agune shofusya, Tokyo, 1990) pp. 77-78.
- 33) B. Budianski, J. H. Hutchinson and A. G. Evans: *J. Mech. Phys. Solids* **34**[2] (1986) 167-189.
- 34) Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Ohsora and Y. Kohtoku: *J. Japan Inst. Metals* **59**(1995) 71-78.
- 35) W. A. Curtin: *J. Am. Ceram. Soc.* **74**[11] (1991) 2837-2845.
- 36) B. E. Sørensen and J. W. Holmes: *J. Am. Ceram. Soc.* **79**[2] (1996) 313-320.
- 37) D. B. Marshall and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.* **68**[5] (1985) 225-231.
- 38) Y. Waku: *Journal of the Japan Society for Heat Treatment* **38**[5] (1997) 270-276.
- 39) *Handbook on continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites*, ed. by R. L. Lehman, S. K. El-Rahaiby and J. B. Watchman, Jr., (Purdue research foundation, West Lafayette, 1995) pp. 537-538.
- 40) Y. Itoh, T. Kameda, S. Suyama, K. Nishida and T. Okamura: *Materia Japan* **39**(2000) 63-65.