Si-Ti-C-O Fiber/SiC 複合材料の高温強度の 耐久性とその劣化機構

井頭賢一郎 西尾光司

日野春樹 岡崎章三

川崎重工工業株式会社明石技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 12 (1996), pp. 1229-1235

High Temperature Endurance and Degradation Mechanism of Si-Ti-C-O Fiber/SiC Composite

Ken-ichiro Igashira, Koji Nishio,
Haruki Hino and Shozo Okazaki

Akashi Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Akashi 673

The elevated temperature capability of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite was evaluated in association with the study on the degradation mechanisms, the life prediction techniques, and the improvement of the durability of the material. Test samples were fabricated by polymer-impregnation pyrolysis (PIP) combined with chemical vapor infiltration (CVI) techniques. These materials were exposed to the temperatures ranging 1173-1673 K either in the oxidation atmosphere or in vacuum for the maximum duration of 500 h, then the weight, flexure strength and fracture toughness were measured at room temperature. The Larson-Miller parameter (LMP) was used to evaluate the durability of the composites so that the effects of both the exposure temperature and time may be taken into account, by which the relationships among the weight change, remaining strength and fracture toughness of the samples were simply described. The magnitude of the strength reduction of all the samples, as well as the weight loss of the samples exposed to the high temperatures in vacuum, showed a drastic change at around the LMP of 17. The samples exposed to the high temperatures in the oxidation atmosphere, on the other hand, showed a gradual weight gain and fracture toughness reduction as the LMP increased. TEM micrographs showed that the weight gain of the samples was due to the crystallization of the amorphous Si-Ti-C-O at the fiber/CVId-SiC matrix interface. The results of these evaluations indicated that the decreases in strength and fracture toughness of the composite are largely dependent on the thermal decomposition of the fibers and the oxidation at the fiber/CVId-SiC matrix interface, respectively. Thus it was concluded that using the matrix material which is capable of producing the anti-oxidation sealant to prevent the fibers from the oxidation, as well as using the high temperature resistant reinforcement fibers, is crucial in order to improve the elevated temperature durability of the composite material.

(Received May 29, 1996)

Keywords: silicon carbide fiber reinforced silicon carbide ceramic composite (SiC^F/SiC), silicon-titanium-carbon-oxygen amorphous fiber (Tyranno fiber), polymer-impregnation pyrolysis (PIP), chemical vapor infiltration (CVI), elevated temperature durability, fiber decomposition, fiber/matrix interface, interfacial oxidation, embrittlement

I. 緒 言

SiC^F/SiC 複合材料は、従来の耐熱超合金に比べ耐熱性、耐食性、比強度が高く、またモノリシック SiC に比べ高い損傷許容性を有するため、ガスタービンエンジン用の高温部材への適用が期待されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。この SiC^F/SiC 複合材料の特性向上をめざすうえで最も重要な研究課題は、繊維/マトリックス界面特性の制御である。繊維強化セラミックス複合材料が、繊維/マトリックス界面の剥離から始まる一連の複雑な破壊過程を経ることにより高い靱性を示すためには、

繊維/マトリックス界面強度が適度な弱さを有する必要があるからである⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。そのため、製造プロセスの工夫により、繊維/マトリックスの界面に潤滑性のある界面層を形成することが広く行われており、たとえばフランス SEP 社をはじめとする様々な研究機関から、炭素や BN を界面に形成することにより、強度および靱性を大きく向上させたという結果が報告されてきた⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかしこれらの界面層は高温酸化雰囲気中に晒されると酸化し、消失もしくは酸化物を形成し、強度が低下してしまう⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。そのため SiC^F/SiC 複合材料の耐久性は、その強度の大部分を担う強化繊維の耐久性のみならず、界面層の耐久性によっても大きく左右されるとい

る。しかしながら、 $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ 複合材料の耐久性と、繊維やマトリックスの形態およびそれらの界面に関する系統的な研究は、いまだほとんど行われていない。

本研究では、 $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ 複合材料を様々な条件で高温酸化させ、重量変化、残存強度、靱性の測定結果、および SEM, TEM による組織観察の結果をもとにこの材料の強度および靱性低下のメカニズムを推定し、寿命予測の可能性と耐久性を向上させる方法について検討した。

II. 実験方法

1. 供試材の作製

本研究に供試した $\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$ 複合材料の製造プロセスを Fig. 1 に示す。強化繊維プリフォームとして、直交三次元構造を有する SiC 繊維織物を用いた。使用した SiC 繊維は、宇部興産(株)製の Tyranno LoxM 繊維である。この SiC 繊維は、若干の Ti および酸素を含有するアモルファス繊維であるため、以後 Si-Ti-C-O 繊維と記す。まずこのプリフォーム中の各 Si-Ti-C-O 繊維表面に、CVI 法により $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の SiC をコーティングした。繊維表面への CVI による SiC 層(以後 CVIed- SiC 層)の導入は、 SiC 繊維と PIP 法により形成される不純物を含むマトリックスとの直接の接触を避けるためであり、かつ耐酸化特性がカーボンや BN に比べて優れるからである。PIP 法に用いたセラミック前駆体ポリマーは、日本カーボン(株)製のポリカルボシラン(PCS: Polycarbosilane)であり、含浸に際してはこれをキシレンに溶解し、さらに SiC の微粒子を懸濁したスラリーを使用した。そして SiC コーティングを施したプリフォームをこのスラリーに浸漬し、加熱可能な圧力容器内で加熱加圧含浸を行った。その後、このプリフォームを乾燥させ、キシレンを揮発させた後、窒素雰囲気中で加熱し、無機化処理を行った。この含浸・無機化処理を 6 回繰り返すことにより、残存気孔率が

10 vol.%, 嵩密度が 2.5 g/cm^3 程度となった $\text{Si-Ti-C-O}^{\text{F}}/\text{SiC}$ 複合材料を供試材とした。供試材の各構成要素とその特性を Table 1 に示す。

2. 耐久性評価試験

耐久性は、供試材を大気炉中もしくは 10^{-4} Pa 級の真空中で所定時間加熱し、その後室温で重量計測および曲げ試験を行うことにより評価した。試験片のサイズは、 $55\text{ mm}^{\text{l}} \times 12.7\text{ mm}^{\text{w}} \times 4\text{ mm}^{\text{t}}$ の短冊形状とした。曲げ試験は、アウトースパン 50 mm 、インナースパン 16 mm の 4 点曲げで、クロスヘッドスピーチは 0.5 mm/min とした。測定にはインストロン万能試験機を用い、荷重およびクロスヘッド変位を計測し、梁曲げの式を用いて応力歪関係を得た。そして最大応力値をもって残存強度とした。破壊靱性値については、シェブロンノッチを施した試験片を、上記と同様に所定時間加熱した後、室温で 4 点曲げ試験を行うことによって評価を行った。

3. 組織観察

耐久性試験前後の組織観察は、SEM および TEM を用いて行った。

Table 1 Components of the $\text{Si-Ti-C-O}^{\text{F}}/\text{SiC}$ composite.

	Filament	Preform
Reinforcement 3D- SiC woven cloth	TyrannoLoxM (Ube Co., Ltd.) : $d=11\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma_t=3500\text{ (MPa)}$, $E_t=188\text{ (GPa)}$	$V_f=40\%$ $X:Y:Z=1:1:0.1$
Interface layer	CVI- SiC Thickness: $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$	
Matrix	SiC (converted from PCS*) (Nippon Carbon Co., Ltd.)	
	SiC particle (Betarundum: Ibiden Co., Ltd.)	

PCS: Polycarbosilane

Fig. 1 Schematic illustration of the fabricating procedure of the $\text{Si-Ti-C-O}^{\text{F}}/\text{SiC}$ composites.

III. 結果および考察

as processed 材の SEM による断面組織を Fig. 2 に示す. 約 $10\ \mu\text{m}$ 程度の丸い部分が強化繊維の断面であり, その周りを囲む厚さ $1\ \mu\text{m}$ 程度の比較的白い部分が, CVIed-SiC 層である. 残りの部分は, PIP 法によって形成されたマトリックスであるが, 一部は研磨時に脱落したようである. この写真は, 供試材のほぼ中央部分であるが, 表面部から内部に

Fig. 2 Cross section of the as-processed Si-Ti-C-O^F/SiC composite.

Fig. 3 TEM image of the fiber/CVIed-SiC interface of the as-processed Si-Ti-C-O^F/SiC composite.

至るまで CVI 法による SiC 層の厚さはほぼ同程度であり, 気孔の分布も一様であった.

Fig. 3 は, 繊維/CVIed-SiC 層界面の TEM 像である. コントラストが無く梨地状に見える部分がアモルファス状の Si-Ti-C-O 繊維であり, 縞状コントラストが多数観察される部分が結晶性の CVIed-SiC 層である. 両者の界面には, 数十 nm 程度の反応層が存在しており, 他の部分より比較的カーボン量が多いことが TEM-EDX 分析で判明した.

Fig. 4 は, as processed 材の室温 4 点曲げ試験による応力歪線図であるが, 残存気孔率が 10 vol.% 程度であるにもかかわらず, 高い強度(平均 645 MPa)と, モノリシック SiC に比べ非常に大きな破断歪(平均 0.85%)とを示した. 同図内に界面層を導入しなかった材料および炭素層を導入した材料の応力歪線図も記してあるが, これらに比べても非常に高い強度と破断歪を示すことから, 数十 nm 程度のカーボンリッチ層が, 繊維/CVIed-SiC 層界面強度を適度に弱め, 強度特性を向上させていることがわかる.

Fig. 5 は供試材を 1173 K から 1473 K までの各温度で, 500 h 大気暴露した後の, 室温での残存曲げ強度をプロットしたものである. 1273 K 付近まではほとんど強度は低下し

Fig. 4 Stress strain curves of Si-Ti-C-O^F/SiC composites with different fiber/matrix interface layers.

Fig. 5 Strength degradation of Si-Ti-C-O^F/SiC composite after oxidation for 500 h.

ないが、1273 K を越えると急激に強度が低下し、1473 K で 500 h 大気暴露した材料は、as processed 材の1/3程度まで強度が低下した。Fig. 6 は供試材を 1473 K で大気暴露したときの、各暴露時間後の残存曲げ強度および重量変化量を示している。強度は対数時間に対して単調に低下してゆくことがわかる。逆に重量は単調に増加し、酸化物の生成を示唆している。

加熱温度および暴露時間で与えられる熱負荷を一元的に取り扱うために、金属のクリープ特性評価等で用いられる Larson-Miller Parameter (L.M.P. = $T \times (C + \log t)$; T : 暴露温度(K), t_{ex} : 暴露時間(h), C : 定数)により Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の耐久性を整理することを試みた。Fig. 7 は大気中および真空中での加熱後の残存曲げ強度を L.M.P. で整理したものである。L.M.P. 中の定数 C の値は、材料によって異なるとされており、通常耐熱合金では16から22の値をとるが、本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料は、 C を10とすることによりデータの直線性が得られた。そして本供試材の強度は、酸化雰囲気および真空中の場合でも、L.M.P.=17 以上の熱

Fig. 6 Strength degradation and weight change of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite after oxidation at 1473 K.

Fig. 7 The relationship between the remaining flexure strength of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite and the Larson-Miller parameter.

負荷で急激に低下すること、および酸化雰囲気中に晒されるよりも真空中の方が、強度低下が著しいことが示された。Fig. 8 は、本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の強化繊維である Tyranno LoxM 繊維を様々な条件の酸化雰囲気中に暴露した後の残存引張強度を L.M.P. で整理したものであるが、Fig. 7 の複合材の場合と同様に L.M.P.=17 以上で著しく強度が低下することが示された。このことから、高温暴露後の本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の残存強度は、強化繊維の残存強度に大きく影響されることが示唆された。この強化繊維の高温暴露による強度劣化は、高温下で

で表される反応によりアモルファス状態の Tyranno LoxM 繊維が熱分解を伴いながら結晶化するためである⁽¹¹⁾。

Fig. 9 は、本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の重量変化を L.M.P. で整理したものである。真空中では明らかに L.M.P.=17 以上の熱負荷で重量減少が生じたが、酸化雰囲気中では極わずかなではあるが重量は単調に増加し続けた。Fig. 10(a) から (d) は、L.M.P.=17 前後の熱負荷を与えた本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の断面組織である。(a) は酸化雰囲気中、

Fig. 8 The relationship between the remaining tensile strength of the Si-Ti-C-O fiber (Tyranno LoxM) and the Larson-Miller parameter.

Fig. 9 The relationship between weight changes of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite and the Larson-Miller parameter.

Fig. 10 Cross section of Si-Ti-C-O^F/SiC composite after exposure in the oxidation atmosphere or in vacuum. (a) Exposed to air at 1473 K for 10 h (L.M.P=16.2), (b) Exposed to air at 1473 K for 100 h (L.M.P=17.7), (c) Exposed to air at 1473 K for 500 h (L.M.P=18.7), (d) Heated in vacuum at 1473 K for 100 h (L.M.P=17.7).

L.M.P=16.2の熱負荷を与えたものであるが、繊維のダメージは少なく Fig. 2 の as processed 材とほぼ変わらないことがわかる。(b)は酸化雰囲気中で、L.M.P=17.7の熱負荷を与えたものであるが、繊維と CVIed-SiC 層との間に若干黒い部分が確認できる。これは繊維の熱分解および結晶化による体積収縮のために生じた隙間であると考えられる。(c)は酸化雰囲気中で、L.M.P=18.7の熱負荷を与えたものであるが、繊維と CVIed-SiC 層との間の黒い部分がさらに増加していることが確認でき、さらに繊維の熱分解が進行していると考えられる。(d)は真空中で、L.M.P=17.7の熱負荷を与えたものであるが、繊維と CVIed-SiC 層の間の黒い部分が同じ熱負荷条件である(b)に比べて非常に多いことが確認できる。これら組織観察の結果から、Fig. 9 で重量増加を示した酸化雰囲気においても繊維の熱分解は生じていることが確認できた。また同じ熱負荷条件の真空加熱材に比べ熱分解が少ないことから、酸化雰囲気では酸化被膜の形成により熱分解が抑制されていると考えられる。これは、Fig. 7 で示された雰囲気による強度劣化の違いにも表れている。以上の結果より、本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の強度劣化は、酸化雰囲気中、真空中いずれの場合においても、強化繊維の熱分解による強度低下が主たる原因であると考えられる。

Fig. 11 は、酸化後の破壊靱性値を L.M.P で整理したものである。測定点が少ないために、残存強度のような L.M.P =17 付近での急激な低下があるかどうかは不明であるが、

Fig. 11 The relationship between the fracture toughness of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite and the Larson-Miller parameter.

as processed 材は22であった破壊靱性値は、L.M.P の増加に伴い低下することが確認された。

Fig. 9 には、暴露雰囲気および熱負荷条件による本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の破壊形態の違いを記号を用いて表現している。曲げ試験後の破断面に、繊維の引き抜けが多く見られたものを Pull Out, モノリシックセラミックスのように破断面が平滑であったものを Catastrophic, 両者の中間的な破壊形態で、引き抜けはほとんどないが、クラックの偏向が生じ、平滑でない破断面を示したものを Deflection とした。高温酸化雰囲気暴露後の材料は、L.M.P が小さいときには

プルアウト現象を伴って擬延性的に破壊し、L.M.P が大きくなるにつれて強度の低下を伴い、脆性的な破壊様式へと変化することが確認された。しかしながら、真空加熱後の材料では L.M.P が大きな熱負荷条件においても、プルアウト現象を伴って破壊した。Fig. 12 は、高温酸化雰囲気暴露後の本 Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の破壊形態マップであるが、酸化雰囲気では熱負荷条件が大きくなるに従って脆性的な破壊様式へと移行することが読みとれる。そして、Deflection と定義した領域付近に L.M.P=17 の熱負荷条件が存在することがわかった。Fig. 13 は 1473 K で 500 h 大気暴露した材

Fig. 12 Fracture mode map of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite.

Fig. 13 TEM image of the fiber/CVIed-SiC interface of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite after oxidation at 1473 K for 500 h (L.M.P=18.7).

料の繊維/CVIed-SiC 層界面近傍の TEM 像である。繊維中に見られる多数の斑点は、粗大化した SiC 結晶である。また繊維と CVIed-SiC 層との間に、as processed 材には存在しなかった層が形成されており、TEM-EDX 分析からそれがシリケートであることが確認された。マトリックスクラックから浸入した酸素により繊維/マトリックス界面にシリケートを生成し、局所的に繊維/マトリックス界面の剥離強度を高めるために、応力集中が生じ繊維の引き抜けが生じにくくなるとの報告⁽⁶⁾⁽¹²⁾があることから、本材料の酸化による脆化は、繊維/CVIed-SiC 層間へのシリケート層の形成によるものと考えられる。そして破壊形態の移行が、強度低下が顕著になる L.M.P=17 付近で起きている理由としては、Fig. 14 に概念的に示すように L.M.P が 17 以下では、シリケート層の形成により界面剥離強度は徐々に増加するが、繊維の強度の方が十分に高いため、繊維破断の前に十分に界面剥離を生じ、プルアウト現象を伴って擬延性を示しながら破断に至るのに対し、L.M.P が 17 以上になると繊維強度が急激に低下するため、シリケート層による応力集中に対して敏感になり、さらに界面剥離強度の上昇により界面剥離を生じる前に繊維破断を生じ、脆性的に破壊するようになるためと考えている。

Fig. 14 Conceptual illustration of relationship between the fiber strength and the interfacial debonding strength, which can explain the reason for the change in fracture mode of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite.

Fig. 15 Degradation mechanism and ways to improve the durability of the Si-Ti-C-O^F/SiC composite at elevated temperatures.

Ⅳ. ま と め

Fig. 15 は、本研究の結果をもとに考察した、Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の高温酸化雰囲気での強化劣化の原因を図解したものである。Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の強度劣化は、繊維の熱分解が主たる原因であるが、繊維/CVIed-SiC 層界面へのシリケート層形成による脆化も強度の低下に影響を及ぼすと考えている。

Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の高温での強度を劣化させる因子、すなわち繊維の熱分解およびシリケートの形成は、いずれも繊維中およびシリケート中の元素の物質移動がその速度を律速すると考えられるため、今回 L.M.P の適用を試みたが、それ以外の方法でも材料の劣化速度と温度の関係を求め、耐久性の予測を行うことは可能であると考えられるが、これに関してはさらに詳細に耐久性評価を行い検討を行う必要がある。

Si-Ti-C-O^F/SiC 複合材料の耐久性向上に関しては、強化繊維自体の耐熱性向上が最も望まれるが、これについては繊維メーカーより供給されつつある高耐熱繊維(Tyranno Lox E, Hi-Nicalon)の適用により順次解決可能であろう。しかし先にも述べたように、繊維/CVIed-SiC 層界面の酸化を防止しない限り、材料の脆化が進行し、長時間の高温環境化

での使用に対する信頼性が確保できない。この問題に対しては、繊維近傍を高温で延性のある安定な材料で覆い、クラックシールをする方法などが考えられる。

文 献

- (1) P. J. Lamicq, G. A. Bernhart, M. M. Dauchier and J. G. Mace: *ibid.*, **65**(1986), 336.
- (2) 香川 豊, 八田博志: セラミックス基複合材料, アグネ承風社, (1990).
- (3) 田中良平: 熱処理, **30**(1990), 134.
- (4) 岡村清人: 日本複合材料学会誌, **20**(1994), 34.
- (5) H. C. Cao, E. Bishoff, O. Sbaizero, M. Ruhle, A. G. Evans, D. B. Marshall and J. J. Brennan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), 1691.
- (6) A. J. Caputo, D. P. Stinton, R. A. Lowden and T. M. Besmann: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(1987), 368.
- (7) R. Naslain, O. Dugne, A. Guette, J. Sevely, C. Robin-Brosse, J. P. Rocher and J. Cotteret: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 2482.
- (8) L. Filipuzzi, G. Camus and R. Naslain: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 459.
- (9) L. Filipuzzi and R. Naslain: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 467.
- (10) S. Baskaran and J. W. Halloran: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 1249.
- (11) K. Kakimoto, T. Shimoo and K. Okamura: *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**(1995), 557.
- (12) R. F. Cooper and K. Chyung: *J. Mater. Sci.*, **22**(1987), 3148.