Si-M(Ti, Zr)-C-O fiber/SiC 複合材料の高温耐久性に及ぼすクラックシールの効果

井頭賢一郎 水田明能 西尾光司

川崎重工業株式会社技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 11 (2002), pp. 1083-1090
© 2002 The Japan Institute of Metals

Effects of Crack Sealing on the High-Temperature Durability of Si-M(Ti, Zr)-C-O Fiber/SiC Composites

Ken-ichiroh Igashira, Akiyoshi Mizuta and Koji Nishio

Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Akashi 673-8666

Si-M(Ti, Zr)-C-O fiber/SiC composites with a thin carbon layer between the fibers and matrix provide good strength and fracture properties. These properties deteriorate in a high-temperature oxidizing atmosphere due to the oxidation of the carbon layer. Such deterioration could be prevented by stopping oxygen penetrating from the outside through pores and cracks in the matrix.

We fabricated Si-M-C-O fiber/SiC composites containing traces of glass which was expected to seal cracks as it softened under high temperatures. We evaluated the oxidation characteristics and creep properties of this glass-containing composite in comparison with a composite having no glass added.

The addition of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ effectively sealed cracks at high temperatures thereby inhibiting oxidation of the carbon layer and silicate formation near the fiber surface. We also confirmed that the addition of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ reduced creep strain rate and significantly increased creep lifetime.

(Received July 24, 2002; Accepted September 3, 2002)

Keywords: silicon carbide fiber reinforced silicon carbide ceramic composite ($\text{SiC}^{\text{F}}/\text{SiC}$), Si-Ti-C-O fiber, Si-Zr-C-O fiber, polymer-impregnation and pyrolysis (PIP), chemical vapor deposition (CVD), carbon interface, crack seal, high-temperature oxidation, strength, creep

1. 緒 言

ガスタービンエンジンの開発において、エネルギーや環境問題への対策として、タービン入り口温度は年々上昇しており、動静翼や燃焼器等の高温部品の材料温度は、冷却を施してもなお、耐熱金属材料の限界に近づいている^{1,2)}。そのため、セラミック材料のガスタービンエンジン部品への適用研究が盛んに行われているが、特に高い損傷許容性が期待できる繊維強化セラミック複合材料が、早期実用化の面で有望視されている³⁻¹⁰⁾。特に炭化ケイ素系繊維を強化繊維としたセラミック複合材料は、Si-C-O 繊維(Nicalon[®]繊維)や Si-M (M=Ti, Zr, Al)-C-O 繊維(Tyranno[®]繊維)など、強度および耐熱性に優れた炭化ケイ素系繊維が安定して供給されている状況にあるため、現時点において最も有力な候補であり、国内外の様々な研究機関で実用化研究が実施されている¹¹⁻¹⁸⁾。著者らも、ガスタービンエンジン部品への適用を目指し、Si-M-C-O 繊維を強化繊維とした炭化ケイ素系複合材料(以後 Si-M-C-O^F/SiC)の製造・成形プロセス開発¹⁹⁾、耐久性評価^{20,21)}および試作研究²²⁻²⁸⁾を行っており、すでに高温環境下での強度特性の劣化挙動に関する報告を行っ

ている。その中で、Si-Ti-C-O^F/SiC の高温酸化雰囲気下での強度特性の劣化は、主に Si-Ti-C-O 繊維の熱分解による強度低下と繊維/マトリックス界面の酸化による脆化に起因していると結論づけた^{20,21)}。そして高温酸化雰囲気での耐久性向上には、①高温安定性が高く、熱分解に伴う強度劣化の少ない強化繊維を用いることと、②外部から材料内部の気孔やクラックを通じて繊維/マトリックス界面近傍へ浸入する酸素を遮断し界面酸化を抑制することが有効であると述べている。

本稿では、上記②の有効性について検討するため、マトリックス中に高温で軟化し、クラックシールの役割が期待できるガラスを微量に添加した Si-M-C-O^F/SiC を製造し、その酸化特性、クリープ特性および高温疲労特性をガラス無添加材との比較により評価した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材の作製

マトリックス中にガラスを添加した Si-M-C-O^F/SiC 複合材料の製造プロセスを Fig. 1 に示す。強化繊維である 3 種の Si-M-C-O 繊維は、Table 1²⁹⁾ に示すように若干の Ti も

Fig. 1 Schematic illustration of the fabricating procedure for the Si-M-C-O^F/SiC composites with crack seal glasses.

Table 1 Chemical composition of the Si-M-C-O fibers.

Type	Si	C	O	Ti	Zr
Si-Ti-C-O(1)	55.4	32.4	10.2	2.0	—
Si-Ti-C-O(2)	55.3	37.7	5.0	2.0	—
Si-Zr-C-O	56.6	34.8	7.6	—	1.0

(mass%)

しくは Zr を含有する Si-C-O 系アモルファス繊維であり、それぞれ Si-Ti-C-O(1)、Si-Ti-C-O(2)および Si-Zr-C-O とした。これらの繊維を直交三次元構造に製織した織物を繊維プリフォームとした。プリフォームは、CVD 法により、それを構成する各 Si-M-C-O 繊維表面に 1 μm 程度の SiC をコーティングした。次にガラス粉末を約 323 K の α-テルピネオールに懸濁したスラリーをプリフォームに加圧含浸し、約 283 K の減圧下で有機溶剤を昇華除去した。その後、窒素雰囲気中 1273 K にて 3.6 ks 焼成し、マトリックスの一部として定着させた。プリフォーム中に添加したガラスの量は、完成後の Si-M-C-O^F/SiC の質量の約 5 mass% となるように調整した。ガラス粉末は DTA 軟化温度(カタログ値)が 1100 K 付近にある Borosilicate、同 1150 K 付近の SiO₂-Al₂O₃-BaO および同 1800 K 付近の Hi-Silica の 3 種類を市販品の中から選択した。3 種類のガラス粉末の蛍光 X 線による成分分析結果を Table 2 に示す。ガラス粉末の含浸・焼成後、セラミック前駆体ポリマーの含浸焼成法(以後 PIP 法)により SiC マトリックスを形成した。なお 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㈱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、SiC の微粒子を懸濁したスラリー

として使用した。繊維織物をこのスラリーに浸漬し、加熱加圧含浸を行った後、キシレンを揮発させ、窒素雰囲気中 1273 K にて 3.6 ks 焼成し無機化を行った。この含浸・無機化処理を 5 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/cm³ 程度となった Si-M-C-O^F/SiC 複合材料を供試材とした。なお、比較としてガラス粉末を添加しない Si-M-C-O^F/SiC 複合材料も準備した。供試材の各構成要素とその特性を Table 3 に示す。

2.2 静的酸化試験

静的な酸化に対する劣化挙動は、供試材を大気炉中で所定時間加熱した後、曲げ試験を行うことにより評価した。試験片サイズは、*l*55 mm × *w*12.7 mm × *t*4 mm の短冊形状とした。曲げ試験は、アウタースパン 50 mm、インナースパン 16 mm の 4 点曲げ法で、クロスヘッドスピードは 8.3 × 10⁻³ mm/s とした。測定にはインストロン万能試験機を用い、荷重と試験片引張面側の荷重点変位を計測した。この荷重および荷重点変位を式(1)および式(2)を用いて応力歪関係とし、その最大応力値をもって残存強度とした。

$$\sigma = 3 \times P_{\max} \times (S_0 - S_1) / (2 \times w \times t^2) [\text{PEC-TC CMC12}]^{30)} \quad (1)$$

$$\varepsilon = 4 \times t \times D / S_0^2 [\text{PEC-TC CMC12}]^{30)} \quad (2)$$

σ : 強度(MPa)

$P_{\max}$: 最大荷重(N)

ε : ひずみ

D : 荷重点変位(mm)

w : テストピースの幅(mm)

t : テストピースの厚さ(mm)

S_0 : 治具のアウタースパン(mm)

Table 2 Chemical composition of the glasses for crack seal to the Si-M-C-O^F/SiC composite.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO	CaO	ZrO ₂	Na ₂ O	MgO	SrO	Others; <0.1
Borosilicate	61.5	33.6	2.5	—	—	—	>0.1	2.3	—	—	Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, Cl
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -BaO	48.3	—	15.0	13.3	9.1	8.9	2.9	—	2.3	0.2	—
Hi-Silica	99.2	—	0.7	—	—	>0.1	>0.1	—	—	—	Fe ₂ O ₃

(mass%)

Table 3 Components of the Si-M-C-O^F/SiC composites with crack seal glasses.

Reinforcement fiber	Si-Ti-C-O(1)	Si-Ti-C-O(2)	Si-Zr-C-O
Fiber texture	Orthogonal 3D(X: Y: Z=1:1:0.1 Total V _f ≒40%)		
Interface layer	CVD-SiC(Thickness≒1 μm)		
Crack seal glass	Borosilicate	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -BaO	Hi-Silica
Matrix	SiC (converted from PCS) & β-SiC particle		

S_l : 治具のインナースパン(mm)

2.3 クリープ試験

クリープ試験は、大気中 1373 から 1673 K の範囲で、定荷重の曲げ法により評価した。試験片サイズは、 $l40\text{ mm} \times w6\text{ mm} \times t2.5\text{ mm}$ の短冊形状とし、アウタースパン 30 mm、インナースパン 10 mm の 4 点曲げとした。負荷荷重は初期負荷応力が 50, 75, 100, 150 MPa となるように式(1)より算出した。ひずみ量は東伸工業製光学式変位測定装置により試験片引張側の荷重点変位を計測し、式(2)より求めた。

2.4 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。

3. 結果および考察

3.1 組織観察

Fig. 2 は Si-Ti-C-O(1)繊維を使用し、SiO₂-Al₂O₃-BaO 粉末を添加した複合材の as processed 材断面部の SEM-EDX による C, Al, Si および Ba の面分析結果である。Al および Ba の分布から SiO₂-Al₂O₃-BaO は、主に直交 3 次元的に配置された繊維束(yarn)どうしが形成する空隙に存在していた。Fig. 3 は繊維束内の断面組織である。約 10 μm 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 μm 程度の比較的白い部分が、CVD 法により形成された SiC (以後 CVD-SiC)層である。繊維束間には Al および Ba は検出されなかった。Fig. 4 は、繊維/CVD-SiC 層界面の TEM 像である。コントラストに変化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(1)繊維である。CVD-SiC 層は、粒径数百 nm の多結晶体であり、X 線回折より主に β-SiC であることを確認した。両者の界面には、厚さ数十 nm の乱層構造の炭素層が存在している^{19,20)}。

3.2 静的酸化特性

Fig. 5 は、Si-Ti-C-O(1)繊維を使用し、マトリックス中にガラスを添加した複合材料の as processed 材の室温 4 点曲げ試験による応力歪線図である。ガラス添加の有無および添加したガラスの種類によらず、破断強度、破断ひずみがほぼ同じであることから、製造プロセスにおけるガラス添加が、材料特性に悪影響を与えていないと考えている。

Fig. 6 は各供試材を 1173 から 1673 K までの各温度で、 $3.6 \times 10^2\text{ ks}$ 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。ガラス無添加材では 1373 K から急激に強度が低下し、1473 K では as processed 材の 1/3 程度まで強度が低下した。それに対して、ガラスを添加した材料はいずれも 1473 K までは初期強度の 7 割以上を維持しており、さらに SiO₂-Al₂O₃-BaO および Hi-Silica を添加した材料では 1673 K においても 200 MPa 以上の残存強度を有している。

Fig. 7 は各供試材を 1473 K で、最大 $1.8 \times 10^3\text{ ks}$ まで大気暴露した後の、室温での残存曲げ強度をプロットしたものである。ガラス無添加材では $3.6 \times 10^2\text{ ks}$ で、as processed 材の 1/3 程度まで強度が低下したが、ガラスを添加した材料はいずれも $3.6 \times 10^2\text{ ks}$ までは初期強度の 7 割以上を維持しており、さらに SiO₂-Al₂O₃-BaO を添加した材料では $1.8 \times 10^3\text{ ks}$ 暴露した後も 500 MPa 以上の残存強度を示した。

ガラスを添加した材料の酸化後の形態は、軟化温度の低い Borosilicate を添加した材料は、高温、長時間になるほど表面にガラスの発泡がみられ、Borosilicate の揮発による質量減少がみられた。高温側もしくは長時間側での耐酸化性に対して、このガラスの添加効果が急激に低下することと符合する。SiO₂-Al₂O₃-BaO を添加した材料では、評価した酸化温度および時間範囲のすべてで、表面全体が光沢を呈する程度にガラスが浸み出しており、Fig. 8 の断面組織に示されるように気孔内面およびマトリックスクラック中へのガラスの浸透が観察された。軟化温度の最も高い Hi-Silica を添加した材料では、ガラスの表面への浸み出しは 1473 K での酸化後には見られなかったが、1673 K での酸化後には若干見られた。Fig. 7 に示す 1473 K での耐酸化性に対し、このガラスの添加効果が小さいことと考え合わせると 1473 K では Hi-Silica ガラスは軟化しておらず、クラックシール効果を十分に発揮できなかったものと考えられる。

以上の結果から、Si-Ti-C-O(1)^F/SiC 複合材料へのガラス添加が静的な酸化に対して有効であり、添加するガラスの種類により、耐久性向上効果に差が生じることがわかった。現在、我々が本材料の適用目標としているガスタービン部品

Fig. 2 SEM image and EDX images of the major elements between the yarns in the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite with SiO₂-Al₂O₃-BaO.

Fig. 3 SEM image in the yarn of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite with SiO₂-Al₂O₃-BaO.

Fig. 4 TEM image in the vicinity of the fiber/CVD-SiC interface in the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite with SiO₂-Al₂O₃-BaO.

は燃焼器ライナであり，材料温度としては 1473 から 1573 K 程度を想定していることから，同部品用 Si-M-C-O^F/SiC 複合材料には SiO₂-Al₂O₃-BaO の添加が最も有効であると判断し，以後は SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加材の各種耐久性評価結果について述べることとする。

3.3 SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加材の高温耐久性

Fig. 9 は Si-M-C-O^F/SiC 複合材料の静的酸化試験後の残存強度を Larson-Miller Parameter (L.M.P = $T \times (C + \log t_{ex})$; T : 暴露温度(K), t_{ex} : 暴露時間(h), C : 10) で整理したものであり，SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加の有無で比較した結果を示す。SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加材が L.M.P の大きい範囲で，より高い残存強度を示している。

Fig. 10 は，1473 K にて 1.8×10^3 ks 酸化後 (L.M.P = 18.7) のガラス無添加材および SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加材の曲げ試験後の状態である。ガラス無添加材の場合，L.M.P = 17 以上の熱負荷を与えた後，曲げ試験を実施すると最大応力に達した直後，試験片は脆性的に破断し，Fig. 10(a) に示されるように完全に 2 つに分断された。その破断面は比較的平滑で，as processed 材の破断面に見られたような繊維の引き抜きは見られなかった。しかしながら Fig. 10(b) に示されるように，SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加材は最大応力に達した後，瞬間的に応力は低下するものの，すぐに分断されることはな

Fig. 5 Flexure stress-strain curves of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composites with or without crack seal glasses.

Fig. 6 Residual flexure strength of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composites with or without crack seal glasses after oxidation for 3.6×10^2 ks at elevated temperature.

Fig. 7 Residual flexure strength of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composites with or without crack seal glasses after oxidation at 1473 K.

く、破断面には引き抜かれた繊維が多く観察され、強度は低下しているものの as processed 材と同様の破壊形態を示した。

Fig. 11 (a) および (b) は 1473 K にて 1.8×10^3 ks 酸化後 (L.M.P=18.7) のガラス無添加材および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 添加材の Si-Ti-C-O(1)^F 繊維表面近傍の TEM による組織観察結果である。Fig. 11 (a) のガラス無添加材には、当初繊維と CVD-SiC 層に存在していた炭素層が消失し、そこに数百 nm のシリケート層が形成している部分が多く観察され、緒言でも述べたように、この界面の酸化が材料の脆化を引き起

Fig. 8 Cross sectional image of the Si-M-C-O(1)^F/SiC composite with $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ after oxidation at elevated temperature.

Fig. 9 Residual flexure strength of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composites collated in Larson-Miller parameter.

Fig. 10 Fractured flexure test samples of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite, (a) without crack seal glass and (b) with $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, bent after oxidation at 1473 K for 1.8×10^3 ks.

こしたものと考えられる。これに対し、Fig. 11 (b) の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 添加材の繊維表面には、as processed 材と同様に数十 nm の炭素層が残存しており、界面の酸化が生じていないことがわかる。Fig. 8 に示したように、気孔やクラックが $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ により封止されているため、繊維表面近傍への酸素の浸入が抑制されたためと考えられる。よってマ

Fig. 11 TEM images in the vicinity of the fiber/CVD-SiC interface in the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite, (a) without crack seal glass, and (b) with SiO₂-Al₂O₃-BaO, after exposure to the air at 1473 K for 1.8×10^3 ks.

Fig. 12 A creep behavior of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite without crack seal glass under 100 MPa at 1373 K.

トリックス中へのガラス添加による Si-Ti-C-O(1)^F/SiC 複合材料の高温酸化雰囲気下での耐久性向上は、繊維表面の炭素層が保護され、シリケートの形成が抑制されたことにより、脆化が防止されたことに依るところが大きいと判断できる。

3.4 クリープ特性

Fig. 12 は、ガラス無添加の Si-Ti-C-O(1)^F/SiC 複合材料の高温での曲げクリープ試験から得たひずみ-時間曲線の一例である。試験の初期に金属材料の 1 次クリープに相当するひずみ速度の比較的早い領域があり、その後 2 次クリープに相当するひずみ速度が一定の領域を経て、破断に至ることがわかる。Fig. 12 に示される例では、1373 K, 100 MPa においておよそ 7.5 ks で破断している。これを前項で述べた Larson-Miller Parameter に置き換えると約 14 となり、静的な酸化後の曲げ試験では 500 MPa 以上の残存強度を有するはずであるが、高温でのクリープ試験では極めて低い応力で破断に至ることがわかる。Fig. 13 はガラス無添加 Si-Ti-C-O(1)^F/SiC 複合材料の 1673 K, 50 MPa におけるクリープ曲線である。温度的には、先の例よりも厳しい条件であるが、 3.6×10^2 ks 後も破断に至らなかった。両者の寿命の著しい差は、負荷応力の違いが大きく影響しているものと考えられる。本複合材料は室温での引張試験から 80 MPa 付

Fig. 13 A creep behavior of the Si-Ti-C-O(1)^F/SiC composite without crack seal glass under 50 MPa at 1673 K.

Fig. 14 Survivability of the Si-Ti-C-O(2)^F/SiC composite without crack seal glass after 3.6×10^2 ks in several creep conditions.

Fig. 15 Survivability of the Si-Ti-C-O(2)^F/SiC composite with SiO₂-Al₂O₃-BaO after 3.6×10^2 ks in several creep conditions.

近で線形性を失うことを確認している²⁰⁾。繊維強化セラミック複合材料では線形性を失うような応力域では、顕著なマトリックス破壊が進行しているとされている⁵⁾。よって、高温で弾性限を越えるような応力を負荷した状態では、亀裂の著しい増加により繊維/マトリックス界面の酸化を促進させ、短時間の内に材料強度を低下させたものと考えられる。

Fig. 14 は、ガラス無添加の Si-Ti-C-O(2)^F/SiC 複合材料の各温度、応力下でのクリープ試験において 3.6×10^2 ks 以上の寿命を有するか否かを記した図である。Si-Ti-C-O(2) 繊維は Si-Ti-C-O(1) 繊維に比べ、酸素含有率が低く、繊維単体ではより耐熱性の高い繊維であるが、Si-Ti-C-O(1)^F/SiC 複合材料と同様に、巨視的な弾性限である 100 MPa 付

Fig. 16 Minimum creep strain rate of the Si-M-C-O^F/SiC composites with SiO₂-Al₂O₃-BaO or without crack seal glass in several creep conditions.

Fig. 17 Arrhenius plots for the creep strain rate of the Si-Zr-C-O^F/SiC composites.

近を境に寿命に著しい差が生じることがわかる。一方, Fig. 15 に示すように SiO₂-Al₂O₃-BaO を添加した Si-Ti-C-O(2)^F/SiC 複合材料は, 応力 200 MPa の応力下においても 3.6×10^2 ks 以内に破断することはなかった。なお, 同図中に 1573 K, 200 MPa で 2.7×10^3 ks 以上の寿命を有する材料をプロットしているが, これは繊維単体としては耐熱性の劣る Si-Ti-C-O(1)を使用した複合材料である。この結果は, 界面酸化の抑制が Si-M-C-O^F/SiC 複合材料の長寿命化に非常に大きく寄与することを示唆している。

Fig. 16 は強化繊維の異なる Si-M-C-O^F/SiC 複合材料の SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加の有無および雰囲気の違いによる最小クリープひずみ速度を比較したものである。ガラス無添加材の最小クリープひずみ速度は, 大気中および Ar 雰囲気中共に Si-Ti-C-O(1)^F/SiC, Si-Ti-C-O(2)^F/SiC, Si-Zr-C-O^F/SiC の順に低下しており, 繊維単体の耐熱性や耐クリープ性³¹⁾の傾向と一致する。また, 最小クリープひずみ速度は大気中よりも Ar 雰囲気中の方が小さくなることから, SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加材については Si-Ti-C-O(2)^F/SiC と Si-Zr-C-O^F/SiC との比較のみであるが, 最小クリープひずみ速度はガラス無添加材の Ar 雰囲気中のそれよりもさらに低下することがわかる。SiC^F/SiC 複合材料が Monkman-Grant 則に従うとの報告³²⁾があることから, 本材料の SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加による長寿命化は, ひずみ速度の低下によるものと考えられる。

Fig. 17 は Si-Zr-C-O^F/SiC の最小クリープひずみ速度の

Fig. 18 Thickness of the surface oxide on Si-M-C-O fibers after oxidation at 1473 K.

アレニウスプロットである。Ar 雰囲気中での本材料のクリープの見かけの活性化エネルギーは 315 kJ/mol であり, 柿本らが報告している拡散律速型の SiC 結晶成長に律速される Si-Ti-C-O(1)^F 繊維の結晶成長の活性化エネルギー 368 kJ/mol に近い値である³³⁾。それに対し, 大気中での Si-Zr-C-O^F/SiC の活性化エネルギーは, SiO₂-Al₂O₃-BaO の添加, 無添加にかかわらず 140 kJ/mol 程度で, Ar 雰囲気中のそれとは異なる値を示した。この値は, 非晶質 SiO₂ 中の酸素分子の拡散の活性化エネルギーとして報告されている値^{34,35)}に比較的近い。

Fig. 18 は, Si-M-C-O 繊維単体の 1473 K での酸化層の厚さの時間変化である。酸化層の成長速度は Si-Ti-C-O(1) が最も大きく, ついで Si-Ti-C-O(2), Si-Zr-C-O の順で小さくなっており, これらの繊維を強化材とする複合材の最小クリープひずみ速度の大小と対応する。これらの点から, 酸化雰囲気での本複合材料のクリープ現象は, 繊維の酸化と関連する現象であることが示唆され, たとえば繊維表面の酸化による断面積の減少が歪み速度律速していると考えこともでき, SiO₂-Al₂O₃-BaO の添加によるひずみ速度の低下は, 外部からの酸素の遮断により, 繊維表面の酸化が抑制されたためと考えられる。

4. ま と め

本研究では, Si-M-C-O^F/SiC 複合材料の高温酸化雰囲気下での劣化の原因である繊維表面近傍の炭素層の酸化消失およびシリケート形成を抑制する目的で, 高温で軟化しクラックシールの役割が期待できるガラスをマトリックス中に添加した材料の耐久性評価を実施し, ガラス添加効果を検証した。その結果, 1573 K 付近の温度域において, 軟化温度が 1173-1273 K 程度にある SiO₂-Al₂O₃-BaO が静的酸化に対して有効であることが確認できた。クリープ現象に対しては, SiO₂-Al₂O₃-BaO ガラスの添加がクリープひずみ速度を低下させる現象を確認した。SiO₂-Al₂O₃-BaO 添加によるひずみ速度の低下現象については, 外部からの酸素の遮断により, 繊維表面の酸化が抑制されるためと考えられる。

文 献

- 1) T. Yoshida: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **80**(1993) 4-9.
- 2) D. W. Petrasek, D. L. McDanel, L. J. Westfall and J. R. Stephens: Material Progress **2**(1986) 27-31.
- 3) K. Okamura: Journal of the Japan Society for Composite Materials **11**(1985) 99-108.
- 4) P. J. Lamicq, G. A. Bernhart, M. M. Dauchier and J. G. Mace: Am. Ceram. Soc. Bull. **65**(1986) 336-338.
- 5) Y. Kagawa, H. Hatta: *Seramikkusu-ki Fukugouzairyou (Tailoring Ceramic Composites)*, (Agne Shoufusha, 1990).
- 6) R. Tanaka: Journal of the Japan Society for Heat Treatment **30**(1990) 134-139.
- 7) M. Parlier, T. Grenier, S. Renevey, B. Passilly, E. Mouchon, E. Bruneton and Ph. Colomban: *Proc. 4th Int Symp Ceram Mater Comp on Engines* 1991(1992) pp. 726-734.
- 8) T. Ishikawa, T. Yamamura, T. Hirokawa, Y. Hayashi, Y. Noguchi and M. Matsushima: *9th Int Conf ICCM-9*, (Woodhead Publishing, 1993) pp. 137-144.
- 9) K. Okamura: Journal of the Japan Society for Composite Materials **20**(1994) 34-41.
- 10) T. Suemitsu, K. Nishio, K. Igashira and S. Motojima: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 994-1001.
- 11) A. J. Caputo, D. P. Stinton, R. A. Lowden and T. M. Besmann: Am. Ceram. Soc. Bull. **66**(1987) 368-372.
- 12) R. Naslain, O. Dugne, A. Guette, J. Sevely, C. Robin-Brosse, J. P. Rocher and J. Cotteret: J. Am. Ceram. Soc. **74**(1991) 2482-2488.
- 13) L. Filipuzzi, G. Camus and R. Naslain: J. Am. Ceram. Soc. **77**(1994) 459-466.
- 14) L. Filipuzzi and R. Naslain: J. Am. Ceram. Soc. **77**(1994) 467-480.
- 15) S. Baskaran and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc. **77**(1994) 1249-1255.
- 16) K. Kakimoto, T. Shimoo and K. Okamura: J. Ceram. Soc. Japan **103**(1995) 557-562.
- 17) R. F. Cooper and K. Chyung: J. Mater. Sci. **22**(1987) 3148-3160.
- 18) N. Suzumura, T. Araki and T. Natsumura, S. Masaki, M. Onozuka, H. Ohnabe, T. Yamamura and K. Yasuhira: *ECCM-8 (Vol. 4)*, ed. By V. Crivelli, (Woodhead Publishing, 1998) pp. 57-65.
- 19) K. Igashira, K. Nishio, H. Hino and H. Ono: J. Japan Inst. Metals **62**(1998) 765-773.
- 20) K. Igashira, K. Nishio, H. Hino and S. Okazaki: J. Japan Inst. Metals **12**(1996) 1229-1235.
- 21) K. Igashira, K. Nishio and T. Suemitsu: *ECCM-8 (Vol. 4)*, ed. By V. Crivelli, (Woodhead Publishing, 1998) pp. 39-46.
- 22) K. Nishio, K. Igashira, K. Take and T. Suemitsu: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **98**(1997) 94-98.
- 23) K. Nishio, K. Igashira and S. Okazaki: *Proc. 9th Int. Symp. on Ultra-high Temperature Materials* (1996) pp. 245-255.
- 24) K. Nishio, K. Igashira, K. Take and T. Suemitsu: ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power **121**(1999) 12-17.
- 25) K. Nishio, K. Igashira and T. Suemitsu: Ceramics Japan **34**(1999) 286-288.
- 26) K. Nishio, K. Igashira, G. Matsubara, T. Suemitsu: *Proc. of IGTC '99 Kobe* (1999) pp. 1049-1056.
- 27) K. Igashira, G. Matsubara, Y. Matsuda and A. Imamura: *Proc. of the ASME TURBO EXPO. 2001* (2001) 2001-GT-511.
- 28) K. Igashira, G. Matsubara and A. Imamura: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **30**(2002) 156-159.
- 29) K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya and T. Yamamura: Ceram. Eng. Sci. Proc. **18** No. 3(1997) 113-118.
- 30) *Seramikkusu-ki Fukugouzairyou no Tokusei-hyouka Kikaku-shu (PEC-TS CMC 01-14)*: (Petroleum Energy Center, 1997).
- 31) M. Takeda: Ceram. Eng. Sci. Proc. **17**(1996) 35-42.
- 32) S. Zhu: Materia Japan **38**(1999) 420-424.
- 33) K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, M. Sato, K. Kumagawa and T. Yamamura: J. Japan Inst. Metals **2**(1994) 229-234.
- 34) E. L. Williams: J. Am. Ceram. Soc. **48**(1965) 190-194.
- 35) P. J. Norton: Nature **191**(1961) 701.