研 究

Si-Ti-C-O 系繊維の表面構造がセラミック複合材料の特性に及ぼす影響

渋谷 昌樹^{☆1}, 塩路 泰広^{☆2}, 佐藤 光彦^{☆2}, 山村 武民^{☆2}^{☆1} 宇部興産㈱宇部研究所, 〒755 宇部市大字小串1978-10. ^{☆2} ㈱先進材料利用ガスジェネレータ研究所, 〒755 宇部市大字小串1978-5.Effect of Surface Structure of Si-Ti-C-O Fiber on Properties
of Ceramic Matrix CompositeMasaki Shibuya^{☆1}, Yasuhiro Shioji^{☆2}, Mitsuhiro Sato^{☆2} and Takemi Yamamura^{☆2}^{☆1} Ube Research Laboratory, Ube Industries Ltd., 1978-10 Kogushi, Ube 755. ^{☆2} Research Institute of Advanced Material Gas-Generator, 1978-5 Kogushi, Ube 755.

Received February 20, 1995

SYNOPSIS

Ceramic matrix composites using three dimensional woven fabric of Si-Ti-C-O fiber were fabricated by infiltration of polytitanocarbosilane solution and pyrolysis, and evaluated. It was possible to fabricate a dense composite even by this convenient method. The composite using Si-Ti-C-O fiber which has both of oxide rich surface layer and carbon rich surface layer, was excellent in mechanical property compared to the composites using Si-Ti-C-O fiber with carbon rich surface layer or with no surface layer. The composite using Si-Ti-C-O fiber with two surface layers maintained about 80% of bending strength after heat-treatment at 1200 °C for 100 hours in air.

KEY WORDS

Si-Ti-C-O fiber, polytitanocarbosilane, composites, bending strength, heat-resistance

1 緒 言

一般にセラミックス材料は金属材料に比べ、比強度、比剛性が高く、耐熱・耐酸化性にも優れている。しかしながら、セラミックスが構造材料として広く利用されるためには、その脆さ、すなわち破壊靱性の低さを克服する必要があり、セラミックス基複合材料

(Ceramic Matrix Composites, CMC) の開発が活発に行われている。高靱化のためには長繊維で強化する方法が最も効果的である。CMC 用の無機長繊維として、Si-Ti-C-O 系繊維(チラノ繊維[®], 宇部興産㈱製)や Si-C-O 系繊維(ニカロン[®], 日本カーボン㈱製)のような非晶質炭化ケイ素系繊維がその優れた耐熱性、織物等への二次加工の容易さ等の理由から注目を集めて

いる。

長繊維強化CMC においては、マトリックスと繊維の界面結合が強固になりすぎた場合、繊維複合化の効果が発現し難いため、繊維-マトリックス間に界面制御層を存在させることが多い。この界面制御層は、一般的には炭素^{1, 2)}や窒化ホウ素^{3, 4)}が用いられるが、これらの界面制御層の高温耐酸化性は繊維およびマトリックスのそれに比べ低く、界面制御層の耐酸化性がCMC の耐酸化性を支配している。本研究では、高耐熱、高靱性セラミックス基複合材料を得ることを目的に、表面構造の異なるSi-Ti-C-O 系繊維の3次元織物を強化材料とし、ポリマー含浸焼成法によりCMC を作製し、評価を行った。

2 実験方法

2.1 試料調整

Si-Ti-C-O 系繊維は宇部興産(株)製のチラノ繊維®の中で、TM-S1, TM-S5 および TM-S6 の3種類を使用した。Table 1 および Fig. 1 に、これらの繊維の代表的な特性およびオージェ分析による表面近傍の元素の割合をそれぞれ示す。これらの繊維を、45×35×5mm の三次元織物(X:Y:Z=1:1:0.8, 繊維体積含有率37±2%)に製織しプリフォームとした。含浸用ポリマーはSi-Ti-C-O 系繊維の前駆体であるポリチタノカルボシラン(宇部興産(株)製, 数平均分子量;1300-1400)を50%のキシレン溶液で使用した。

前記のプリフォームをポリマー溶液中に浸漬し、200-400Pa で15分間減圧含浸した。次いで60℃で16時間保持して乾燥を行ったのち、窒素流通下 100℃/h の昇温速度で1200℃まで昇温し、同温度で1時間保持して焼成した。この含浸-乾燥-焼成を8回繰り返してCMCを得た。

2.2 測定方法

CMC の3点曲げ強さは、島津製作所(株)製オートグラフDSS-500を使用して測定した。試験片の寸法は4×40×3mmであり、スパン30mm, クロスヘッド速度は0.5mm/minで行った。

Si-Ti-C-O 系繊維の表面近傍の組成分析は、日本電子(株)製のオージェ分析装置JAMP-30を使用して行った。

3 実験結果および考察

3.1 含浸焼成体の密度変化

Fig. 2 はCMCを製作する際の、含浸焼成回数と得られたCMCの見かけ密度との関係を示したものである。同図には、田中ら⁵⁾によって報告されている、Si-Ti-C-O 系繊維の三次元織物にポリカルボシランを溶融含

浸・焼成した際の重量変化も併せて示した。田中らの結果が比較的初期に高密度化し、含浸・焼成3-4回程度で $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ を越えるのに対し、本研究の結果では6回以上の含浸・焼成で $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 以上となるのがわかる。本研究で用いた50%溶液での含浸では、溶融含浸に比べ、プリフォーム空隙への実質的なポリマー充填率が約1/2になる。従って、溶液含浸法は、オートクレープ等を使用する必要のない簡便な方法であるが、所定密度に達するまでに溶融含浸法に比べより多くの含浸・焼成を繰り返す必要がある。ただし、含浸・焼成を繰り返すに従い両者の見かけ密度の差は小さくなり、最終的には2.4-2.5 g/cm³で収束する。1回の含浸・焼成での空隙充填率を x ($0 < x < 1$) とすれば、 n 回含浸・焼成後の充填率は、 $\sum x(1-x)^{n-1}$ で表される。この値は、 x の値によらず $n \rightarrow \infty$ まで1に収束することから、上記結果が説明される。

なお、繊維の表面構造による密度変化の違いは認められなかった。

Fig.1 Auger depth profile of Si-Ti-C-O fibers (TM-S1, TM-S5 and TM-S6).

Table 1 Properties of Si-Ti-C-O fibers.

Fiber		TM-S1	TM-S5	TM-S6
Filament Diameter (μm)		11 ± 2	11 ± 2	11 ± 2
Filaments / Yarn		1600	1600	1600
Tensile Strength (GPa)		3.3 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.8 ± 0.4
Tensile Modulus (GPa)		183 ± 5	183 ± 5	183 ± 5
Chemical Composition (mass%)	Si	54	54	54
	Ti	2	2	2
	C	32	32	32
	O	12	12	12
	B	< 0.1	< 0.1	< 0.1

Fig.2 Density of the CMC as a function of number of infiltration.

Fig.3 Load-displacement curves of the CMC during three point bending test.

Table 2 Bending strength of the CMC.

Si-Ti-C-O Fiber	Bending strength of CMC	
	As fabricated.(MPa)	After heat-treatment in air at 1200 °C for 100 h. (MPa)
TM-S1	45 ± 5 (4 specimens)	—————
TM-S5	312 ± 12 (4 specimens)	63, 57 (2 specimens)
TM-S6	406 ± 19 (4 specimens)	321 ± 12 (4 specimens)

Photo.1 Test piece using TM-S6, a; after bending test, b; after fracture.

3.2 CMCの力学的特性

Table 2 に、本研究で得られた各CMC の曲げ強さを示す。また、Fig.3 に曲げ試験時の各試料の荷重-変位曲線を示す。熱処理をしていない各試料を比較した

場合、TM-S1 を用いたCMC は他の2種の繊維を使用したCMC に比べ極めて低強度であり、その破壊は脆性的である。TM-S1 の表面は、10nm以下の炭素の多い層が存在する以外は、内部までほぼ均一な組成である。こ

の程度の薄い炭素層では繊維-マトリックス間の界面結合の強さを制御することは難しく、TM-S1 をそのまま用いた本方法によるCMC では、強度、靱性の発現が困難であることがわかる。表面の炭素層がTM-S1 よりも厚いTM-S5 を使用したCMC では、曲げ強さが300MPa以上に改善され、破壊も完全な脆性破壊ではなくなっており、TM-S1 の結果との比較からTM-S5 の炭素層が界面制御層として機能していることが認められる。繊維が2層の表面層（以下、Fig.1 のオージェ分析結果に見られる表面の酸化物の多い層を第1表面層、その内側の炭素の多い層を第2表面層と記述する）を持つTM-S6 の場合には、CMC の曲げ強さは400MPa以上にまで向上し、破壊曲線は安定破壊に近い挙動を示している。また、このCMC の曲げ試験後の試験片は、Photo.1(a)に示すように完全に2つには破断せず、強制的に破断させた場合には、1mm 以上の繊維の引き抜けが観察された(Photo.1(b))。

Fig.4 およびFig.5 には、TM-S6 を使用したCMC の破断試験片における引き抜けた繊維の表面、および繊維が引き抜けたホール内壁のオージェ分析結果をそれぞれ示す。引き抜けた繊維の表面近傍における元素の分布は、TM-S6 の第2表面層から内側のそれと類似しており、繊維の引き抜けは第2表面層での滑りによって起こっていることがわかる。また、ホール内壁の元素分布は、表面側に第2表面層に由来すると思われる炭素の多い層が存在するが、酸素は繊維の第1表面層に見られるように極大的には存在せず、マトリックス中に拡散し漸減していることが観察される。なお、マトリックスのみの酸素含有率は約3重量%であり、

この酸素は繊維の第1表面層に由来するものであることは明らかである。

以上の結果から、TM-S6 を使用したCMC がこのような高強度・高靱性を示す理由は以下のように推定される。Fig.1 に示したように、TM-S6 の表面構造は、最表面に厚さ約20nmの酸化物の多い第1表面層があり、第1表面層の内部に厚さ約30nmの炭素の多い第2表面層が存在する。そのため、第1表面層がマトリックスと良好に接着し、第2表面層が滑り層として機能し亀裂の伝播を抑制する結果、良好なCMC 特性が発現すると推定される。また、Table 1 に示した通り、TM-S6 の引張強度が他の2種のSi-Ti-C-O 系繊維よりも高い理由も同様に、表面からの亀裂の伝播が第2表面層により緩和されるためであると推定している。

本研究で用いたSi-Ti-C-O 系繊維は、前述のように引張強度が異なっている。従って、繊維の引張強度の差が、CMC の曲げ強さに及ぼす影響も考慮しておく必要がある。ここで、X方向の繊維のみがCMC の曲げ強さに寄与すると仮定する。本研究のCMC におけるX方向の繊維体積含有率は、 $13 \pm 0.7\%$ である。比較的良好的なCMC の曲げ強さの得られたTM-S5 および TM-S6について検討した場合、前者に比べ、後者の引張強度は300MPa高く、この差に起因するCMC の強度の差は、 $300 \times 0.13 = 39 \text{ MPa}$ 以下であると考えられる。実際には、CMC の力学的特性は引張試験ではなく、曲げ試験で評価しているため、繊維強度の影響は最大でもこの1/2 以下と推定される。よって、TM-S5 および TM-S6を用いたCMC の曲げ強さの差は、前述の繊維表面の違いによるもの大きいと考えられる。

Fig.4 Auger depth profile of pulled out fiber on the fractured CMC using TM-S6.

Fig.5 Auger depth profile of hole in the fractured CMC using TM-S6.

3.3 CMCの耐酸化性

Table 2 に示す空气中、1200℃、100 時間熱処理した後の、TM-S5 およびTM-S6 を使用したCMC の室温曲げ強さから、TM-S5 を使用したCMC では、空气中熱処理後の残存曲げ強さはわずかであり、炭素により界面制御されたCMC は、空气中での熱処理によって劣化することがわかる。この理由としては、界面層の炭素の燃焼、あるいは界面の酸化物の形成による繊維-マトリックス結合強度の上昇などが考えられる。一方、TM-S6を使用したCMC では、熱処理後も約80% の曲げ強さを保持している。Fig.6 には、熱処理後曲げ試験を行った試験片における引き抜けた繊維の表面のオージェ分析結果を示す。繊維表面近傍の元素分布は、Fig.4 に示した未熱処理のものとはほぼ同じものが観察される。TM-S6 の第2表面層は、炭素の多いSi-Ti-C-O 系物質であり、純粋な炭素ではない。そのため、大気中の酸素がCMC 内部へ拡散するような空隙が、界面層の酸化燃焼によって生じることはないと思われる。また、第2表面層の外側には第1表面層が存在し、第

Fig.6 Auger depth profile of pulled out fiber on the fractured CMC using TM-S6 after heat-treatment at 1200 °C for 100 hours in air.

2 表面層の酸化を防いでいることも考えられる。従って、TM-S6を使用したCMC は、空气中の熱処理後も高強度を保持することが可能であると推定される。

以上のように、2 層の表面層を持つTM-S6 タイプのSi-Ti-C-O 系繊維は、力学的特性、耐酸化性に優れたCMC の強化材料として十分に期待できる。

4 まとめ

表面構造の異なるSi-Ti-C-O 系繊維の3次元繊維物を強化材料とし、ポリマー含浸焼成法により作製したCMC の曲げ強さ、耐酸化性および構造を検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 溶融合浸法に比べ簡便な方法である溶液含浸法でも、含浸回数を増やすことによりCMC の高密度化が可能である。
- (2) 酸化物の多い層と炭素の多い層の2層を表面に持つSi-Ti-C-O 系繊維を強化材料としたCMC は、表面層を持たない、あるいは炭素層を表面に持つSi-Ti-C-O 系繊維を強化材料としたCMC に比べ、優れた力学的特性を示す。
- (3) 上記2層表面を持つ繊維を使用したCMC は、空气中1200℃、100 時間の熱処理後も80% の強度を保持する。

文 献

- 1) A.J.Caputo, D.P.Stinton, R.A.Lowden and T.M.Besmann, Am.Ceram.Soc.Bull., 66 (1987) 268.
- 2) 神谷晶, 中野喜久男, 森部繁治, 井村徹, 市川宏, J.Ceram.Soc.Japan, 102 (1994) 957.
- 3) S.Prouhet, G.Camus, C.Labrugere, A.Guette and E.Martin, J.Am.Ceram.Soc., 77 (1994) 649.
- 4) B.A.Bender and T.L.Jessen, J.Mate.Res., 9 (1994) 2670.
- 5) 田中隆裕, 玉利信幸, 近藤功, 岩佐美喜男, J.Ceram.Soc.Japan, 103 (1995) 1.