直交 3 次元非晶質 SiC 繊維/ SiC/ YSi₂-Si 基複合材料の開発†

金澤 真吾* 山崎 直樹** 朝倉 勇貴**
久布白 圭司*** 石川 毅彦**** 小笠原 俊夫*****

Development of Orthogonal 3-D Woven Amorphous SiC Fiber / SiC/YSi₂-Si Matrix Composites

by

Shingo KANAZAWA*, Naoki YAMAZAKI**, Yuki ASAKURA**,
Keiji KUBUSHIRO***, Takehiko ISHIKAWA**** and Toshio OGASAWARA*****

For evaluating Low temperature Melt Infiltration (LMI) process, adapted to amorphous SiC fiber with high toughness and low thermal stability, high-manufacturable and high-strength orthogonal 3-D woven amorphous SiC fiber / SiC / YSi₂-Si Matrix Composites was developed. Thermophysical properties of candidate molten Si alloys were measured by the electrostatic levitation furnace, Si-Y alloy was selected because of the low melting temperature and superior infiltration ability compared to reference material, Si-Ti alloy. Dense orthogonal 3-D woven amorphous SiC fiber / SiC / YSi₂-Si Matrix Composites of which porosity was less than 3vol.% was successfully fabricated by weaving an amorphous SiC fiber coated with CVD-BN and constructing SiC matrix via Chemical Vapor Infiltration (CVI) process and LMI. Process temperature of LMI was 50°C lower than general Melt Infiltration (MI) process with Si. It was demonstrated that the orthogonal 3-D woven amorphous SiC fiber / SiC / YSi₂-Si Matrix Composites has equal tensile strength until 1100°C and excellent fatigue properties at 1100°C over 150MPa against to crystalline SiC fiber/SiC-Si Matrix Composites.

Key words:

Ceramic Matrix Composites, Melt Infiltration, Si alloy, thermophysical property, tensile strength, fatigue

1 緒 言

航空機ジェットエンジンの燃費向上のため、ジェットエンジン高温部材の軽量化ならびに運用温度の上昇が求められている¹⁾。現在のジェットエンジン高温部には、Ni 基超合金が適用されているが、使用温度はすでに Ni 基超合金の融点付近に達しており²⁾、これ以上大幅な運用温度の向上は望めない。そこで、炭化ケイ素 (SiC) 繊維を強化材とする SiC 基複合材料 (SiC_f/SiC CMC) が開発されてきた^{1),3),4)}。最近では、LEAP エンジン等の民間エンジンに採用されるなど、適用範囲は更なる広がりを見せている⁵⁾。

民間エンジンに採用されている SiC_f/SiC CMC のマトリックス形成プロセスには、熔融含浸プロセス (Melt Infiltration, MI)⁶⁾が採用されている⁵⁾。MI プロセスとは、熔融させた Si を SiC_f/SiC CMC の空隙内部に含浸させるプロセスであり、処理時間の短さや形成されるマトリックスの緻密さといった、他のプロセスにはない優位性を示

す。しかしながら、必然的にプロセス温度は Si の融点 (約 1414°C) 以上となる。そのため、現状の MI プロセスの温度域では使用するセラミックス繊維の熱履歴による強度劣化を考慮する必要がある。このようなこともあって、高じん性で耐熱性の低い非晶質 SiC 繊維⁷⁾⁻¹⁰⁾よりも、低じん性で耐熱性の高い結晶質 SiC 繊維^{8),11),12)}が通常用いられている。

一方で、近年では機械的な特性に優れる高じん性な非晶質 SiC 繊維の特性を活かすために、低融点な Si 合金を用いた低温熔融含浸プロセス (Low temperature Melt Infiltration, LMI) が提案されている^{13),14)}。青木らは、Si よりも融点の低い Si-Ti もしくは Si-Hf 合金を含浸材料とすることにより、非晶質 SiC 繊維の高いじん性を活かした SiC_f/SiC CMC の開発が可能となることを報告した。しかしながら、LMI プロセスの製造性や SiC_f/SiC CMC 強度に与える影響に関して十分な検討は行われておらず、これまでに報告されている LMI プロセスに用いる Si 合金の

† 原稿受理 令和 2 年 6 月 5 日 Received June 5, 2020

©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 (株)IHI 技術開発本部 技術基盤センター 〒235-8501 横浜市磯子区

Technology Platform Center, Technology & Intelligence Integration, IHI Corporation, Isogo-ku, Yokohama 235-8501.

** (株)IHI 技術開発本部 技術基盤センター 〒235-8501 横浜市磯子区

Technology Platform Center, Technology & Intelligence Integration, IHI Corporation, Isogo-ku, Yokohama 235-8501.

*** Asia Solution Center, IHI ASIA PACIFIC(Thailand)Co., Ltd., Bangrak, Bangkok 10500.

**** 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 〒305-8505 つくば市千現

Japan Aerospace Exploration Agency, Sengen, Tsukuba, 305-8501.

*****東京農工大学 大学院工学府 機械システム工学専攻 〒184-8588 小金井市中町

Department of Mechanical Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Nakamachi, Koganei, 184-8588

種類はわずかである．そのため，LMI プロセスを用いた SiC/SiC CMC の更なる製造性および強度向上の可能性は多くあると考えられる．

そこで本研究では，製造性の観点で LMI プロセスに適した Si 合金を選定するとともに，じん性に富む非晶質 SiC 繊維を強化材として，LMI プロセスによってマトリックスを形成した SiC/SiC CMC を開発することを目的とした．本研究では，まず非晶質 SiC 繊維に適した Si 合金を選定するため，Si 合金について候補合金を選定した．その候補合金について物性値を測定することにより，含浸性から製造性を評価した．その後，直行 3 次元織物を用いて SiC/SiC CMC を製造し，構造体での製造性の確認を行った．最後に開発した SiC/SiC CMC の機械的特性を評価した．

2 実験方法

2.1 LMI プロセスに用いる低融点 Si 合金

LMI プロセス温度をより低下させるため，Si 合金の共晶温度を比較した．各 Si 合金の共晶温度 T_m と密度 d^* の関係¹⁵⁾を Fig.1 に示す．なお密度 d^* は，各 Si 合金が全率固溶体であると仮定し，eq.1)を用いて算出した概算値である．

$$d^* = 100 / \{W_m / d_m + (100 - W_m) / d_{Si}\} \quad (1)$$

W_m : 添加元素濃度(wt.%)

d_m : 添加の比重(g/cm³)

d_{Si} : Si の比重(g/cm³)

Fig.1 Eutectic temperature and density of Si alloys.

ジェットエンジン高温部材の実用環境は，1100°C 以上の高温である．そのため，含浸する Si 合金としては，実用温度よりも 100°C 高い 1200°C 以上の融点を持つことを下限とした．また非晶質 SiC 繊維の強度を損なわないために，プロセス温度は 1400°C 以下とする必要があり，Si 合金の融点は，1350°C 以下が好ましい．設定した 1200°C から 1350°C の範囲に融点をもつ Si 合金は，Si-Ti, Si-Cr, Si-Y, Si-Hf, Si-Co, Si-Mn の 6 種である．青木らは，Si-Ti および Si-Hf を LMI プロセスの含浸材料として用いているが^{13),14)}，本研究においては，Si-Ti や Si-Hf と比べ低い共晶温度をもつ Si-Y を含浸候補材料として選定した．な

お，Si-Ti を比較材として用いた．Si-Y および Si-Ti の組成をそれぞれ Table1 に示す．マトリックスの密度をより小さくするために，液相線温度が 1350°C を超えない範囲で，それぞれ Y および Ti の添加量を共晶組成よりも抑えている．以降それぞれの Si 合金を Si-10Y, Si-15Ti と呼称する．

Table1 Concentration and melting point of Si alloys.

	Si-10Y	Si-15Ti
Concentration [at.%]		
Si	Bal.	Bal.
Ti	-	15
Y	10	-
Liquid phase line temperature [°C]	1325	1340
Eutectic temperature [°C]	1214	1330

2.2 Si 合金の物性測定

Si 合金の表面張力 γ ，粘性係数 η は，静電浮遊炉を用いた液滴振動法^{16),17)}により測定した．Fig.2 に液滴振動法による表面張力および粘性係数測定の概要¹⁶⁾を示す．まず Si 合金を装置内の電極間に設置し，電圧を付与することで，Si 合金を浮遊させる．次に炭酸ガスレーザー光により浮遊した Si 合金を加熱することで，Si 合金を溶融させた．その後，各 Si 合金に特有の正弦周波数を与えることで，2 次の液滴振動を生じさせた．液滴振動の様子は，He-Ne レーザー光を Si 合金に照射・分岐させ，スリット付のパワーセンサに投影することで観察した．観察結果から，eq.2),3)を用いて，表面張力 γ および粘性係数 η をそれぞれ求めた．なおここでの密度 ρ は，溶解して球状になった Si 合金の拡大画像から計算した体積と，試験前後で計測した Si 合金に重量を用いて算出した¹⁶⁾．

$$\gamma = (\rho r_0^3 \omega_2^2 / 8) Y \quad (2)$$

ρ : 密度(g/cm³)

ω : 固有角速度(rad/sec)

Y : 補正関数

$$\eta = \rho r_0^2 / 5 \tau_2 \quad (3)$$

τ_2 : 減衰時間(sec)

また，20 x 20 x 2mm の SiC 板（昭和電工製ショウセラ ム C）に，3mm 角の各種 Si 合金を設置し，昇温中の Si 合金の映像を取得することで，溶融した際の濡れ角 θ を測定した．

Fig.2 Schematic illustrating the measurement of surface tension and viscosity with the electrostatic levitation furnace.

2.3 Si 合金の含浸性評価

平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ の SiC 粉末から成る SiC 粉末成形体上に、数 mm 角程度に破碎した各種 Si 合金を設置し、Table2 に示す条件で熱処理を行った。なお SiC 粉末成形体のサイズは、約 $10 \times 40 \times 3\text{mm}$ の角柱形状、重量は約 3g、気孔率は約 50vol.% である。Si 合金の設置量は SiC 粉末成形体とおよそ同体積となるよう調整した。

熱処理後に、試験片中央部の断面組織を光学顕微鏡により観察した。含浸前に SiC 粉末成形体であった箇所のなかで、Si 合金の含浸面積 A^* を画像処理によって求め、その比率を含浸率 A (%) と定義した。

$$A = 100 \cdot A^* / A_0 \quad (4)$$

A^* : Si 合金の含浸面積(cm^2)

A_0 : SiC 粉末成形体の面積(cm^2)

2.4 LMI-CMC の試作試験

非晶質 SiC 繊維の一種である Tyranno ZMI 繊維(宇部興産製、以下では ZMI 繊維と呼称)に、界面コーティング層としてサブミクロン厚さの窒化ホウ素(BN)を成膜し、直交 3 次元織物に製織して強化体とした。ZMI 繊維は Si と C 以外にブリカーサ由来の微量の Zr ならびに 9wt.% 程度の O を含む⁷⁾。次に、化学気相含浸プロセス (Chemical Vapor Infiltration, CVI) により、BN コーティングした繊維の表面に数 μm の SiC (CVI-SiC と呼称) を成膜した。CVI 後の強化体の空隙に、平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ の SiC 粉末(昭和電工製, GC#2500) を充填し、Si-10Y を 10Pa 以下の真空中、 1395°C で含浸した。これらのプロセスを経て、ZMI 繊維をち密な BN, CVI-SiC および LMI プロセス由来のマトリックスで覆った LMI-CMC を得た。

Table2 Low temperature melt infiltration process conditions.

Atmosphere	Ar gas
Pressure (Pa)	< 10
Holding temperature ($^\circ\text{C}$)	1395
Rate of temperature increase ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	R.T. ~ 1300°C : 10 1300°C ~ 1395°C : 5
Rate of temperature decrease ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	1395°C ~ 1000°C : 10 1000°C ~ R.T. : Furnace cool
Holding time (sec)	1200

2.5 引張試験および疲労試験

LMI-CMC の試験片形状を Fig.3 に示す。a)に示す平行部が $W6\text{mm} \times L40\text{mm} \times T3\text{mm}$ の試験片と、b)に示す平行部が $W11.5\text{mm} \times L28\text{mm} \times T3\text{mm}$ の 2 種類を用意した。引張試験は大気中、試験温度室温および 1100°C に制御された電気炉内で実施した。引張試験は、試験温度到達後、20~30min 保持後に開始した。引張速度は $15\text{mm}/\text{min}$ である。ひずみは高温用伸び計によって測定した。試験機には、INSTRON 製、INSTRON5982 を用いた。高温疲労試験は、大気中、温度 1100°C 、応力比 0.1、周波数 1Hz、正弦波にて実施した。引張試験同様、 1100°C に制御された電気炉内で行い、試験温度到達から 20~30min 保持後に試験を開始した。試験機には、MTS 社製油圧サーボ式疲労試験機、MTS Landmark370 を用いた。なお、試験片のち密さを確認するため、機械試験前に、アルキメデス法により気孔率を算出した。

Fig.3 The shape of a) dumbbell-shaped specimens and b) dumbbell wide-shape specimens of LMI-CMC used for tensile test and LCF (Low cycle fatigue) test.

3 実験結果および考察

3.1 Si 合金の物性評価

液滴振動法により測定した, Si-10Y および Si-15Ti の表面張力を Fig.4 に示す. Si-10Y, Si-15Ti のいずれにおいても, 表面張力は測定温度に対して, 直線的に変化した. この傾向は, 一般的な単一金属の場合¹⁶⁾⁻¹⁸⁾と同様であった. これらの試験結果を, eq.5)によって近似し, 定数 B , C を算出した. この近似式を用いて算出した Si-10Y および Si-15Ti の 1395°C における表面張力 γ は, それぞれ 713, 807mNm⁻¹であった.

$$\gamma(T) = B + C(T - T_m) \quad (5)$$

粘性係数測定の結果を Fig.5 に示す. 粘性係数 η は一般的にアレニウス関数で近似される¹⁶⁾⁻¹⁸⁾ことが知られている. そこで, これらの試験結果を eq.6)によって近似し, 定数 D , E を算出した. 近似式を用いて算出した Si-10Y および Si-15Ti の 1395°C における粘性係数 η は, それぞれ 0.89, 0.75mPa sec⁻¹であった. Si-Y および Si-Ti の表面張力, 粘性は, Y と Ti それぞれの物性の違いに影響を受けたものと推察される.

$$\eta(T) = D \exp(E/T) \quad (6)$$

1400°C での濡れ角試験の結果を Fig.6 に示す. Si-10Y および Si-15Ti の濡れ角 θ は, それぞれ, 8.5°, 50.7°であり, SiC に対する Si-10Y の濡れ性は, Si-15Ti と比較して良好であることが判明した.

Fig.4 Relationship between surface tension and temperature of Si-10Y and Si-15Ti alloys.

Fig.5 Relationship between viscosity and temperature of Si-10Y and Si-15Ti alloys.

Fig.6 Wettability test photos of a) Si-10Y and b) Si-15Ti at 1400°C.

3.2 Si 合金の含浸性評価

10Pa 以下の真空中, 1395°C, 1200sec の条件で, SiC 粉末成形体に Si-15Ti を含浸した際の断面組織を Fig.7 に示す. 熱処理によって Si-15Ti は溶解し, SiC 粉末成形体の空隙へと含浸した. ただし, SiC 粉末成形体中央部に Si-15Ti は含浸しておらず, SiC 粉末のみで構成されていた. このような熱処理後における各試験片の断面組織写真から, Si 合金の含浸面積 A^* を画像処理によって算出した. 含浸率 A と含浸時間 t^* の関係を, Fig.8 に示す. なお, Si-10Y, Si-15Ti それぞれの共晶温度 T_m に到達してからの経過時間を含浸時間 t^* と定義した. Si-10Y の含浸率 A は, Si-15Ti と比較して, いずれの含浸時間においても良好であった. また Si-15Ti は, 含浸時間の増加に伴い, 含浸率も増加した.

各試験片の Si 合金の含浸部の断面反射電子像を Fig.9a),b)に示す. Si-10Y では, SiC 粉末成形体の空隙であった箇所に Si-10Y が含浸し, 含浸部は SiC 粉末由来の SiC, Si-10Y 由来の Si および YSi₂ から構成されており, 前後で, 構成相に変化はない. これは Si-15Ti についても同様であった. 以上のことから, 化学反応は含浸挙動に寄与しておらず, 毛管流動現象が支配的であると考えられる. eq.7) に毛管流動現象の基本式である Washburn の式¹⁹⁾を示す. ここで, 同試験温度の場合には, 含浸面積 P は単純に含浸時間 t に対して線形に変化することがわかる. Fig.8 において, Si-15Ti は, 含浸時間の増加に伴い, 含浸率は増加していることから, これらの含浸挙動は, 毛管流動が支配的であることを示唆している.

$$l^2 = \gamma x t \cdot \cos \theta / 3 \eta \quad (7)$$

l : 含浸距離(m)

x : 隙間距離(m)

t : 含浸時間(sec)

Fig.7 Optical microscope image of SiC powder molding infiltrated Si-15Ti at 1395°C for 1200sec.

Fig.8 Infiltration areal ratio of Si alloys associated with infiltration time.

Fig.9 Backscattered electron images of SiC powder molding infiltrated a) Si-10Y and b) Si-15Ti at 1395°C for 1200sec.

Si-10Y および Si-15Ti の表面張力 γ , 粘性係数 η , 濡れ角 θ を eq.7)に代入することで, 含浸面積 P を算出した. ここで算出した含浸面積 P は, Si 合金の含浸面積 A^* と同じであるとみなし, eq.4)を用いて含浸比率 A を求めた. なお, 算出の際の隙間距離 x は, $3\mu\text{m}$ と仮定した. 計算結果を, Fig.8 上に破線で示す. Si-10Y と Si-15Ti の計算結果と, 実測値は同様の傾向を示した. ただし, 計算結果では, 実測値と比較して, 2 つの Si 合金の含浸面積の違いは軽微であった. 計算においては, 化学反応等による Si 合金の物性の変化は考慮に入れていないために, 実測値と乖

離したものと考えられる. 以上の結果から, 同条件で熱処理を実施した場合, Si-10Y では, 共晶温度が低く, SiC への濡れ性が良好であるために, Si-15Ti と比較して, 短時間で含浸が終了することが明らかになった. 換言すれば Si-10Y は Si-15Ti と比較して, 製造プロセスによる非晶質 SiC 繊維の強度を低下させにくいと考えられる.

3.3 LMI-CMC のマイクロ組織

LMI-CMC の断面マイクロ組織を Fig.10 に示す. BN が被覆された ZMI 繊維は CVI-SiC に覆われ, その外側に LMI マトリックスが形成された. LMI マトリックスは, SiC 粉末および Si-Y 合金由来の SiC, Si, YSi₂ から構成されていた. アルキメデス法によって算出した LMI 前後の気孔率はそれぞれ約 30vol.%, および 3vol.%以下であり, 本製造方法によって, ち密な SiC/SiC CMC の製造が可能であることが示された.

Fig.10 Scanning electron micrograph of the cross section through the LMI-CMC.

3.4 LMI-CMC の強度特性

室温および 1100°C での LMI-CMC の応力-ひずみ線図を Fig.11 に示す. 室温, 1100°C とともに, 約 150MPa までは弾性域にあり, 以降は擬延性域に移行し, それぞれ約 300MPa, 290MPa で破断に至った. このような破壊挙動は, 既存文献で述べられている典型的な SiC/SiC CMC の破壊挙動²⁰⁾である. Fig.12 に試験温度と引張強さ σ_{UTS} の関係を示す. 比較材として, 結晶質 SiC 繊維である Hi-Nicalon 繊維を強化材とし, MI プロセスにてマトリックスを形成した SiC/SiC CMC (以降(HN,MI)と呼称)のデータ⁶⁾を併記する. LMI-CMC の σ_{UTS} は, 室温から 1100°C まで, (HN,MI)と同程度の強度を有することが確認された. なお, Fig.12 中の 2 つの(HN,MI)のプロットは, 繊維種およびマトリックス形成プロセスは同様であるが, 製造工程の一部が異なる試験片である.

Fig.11 Stress strain curve of LMI-CMC at room temperature and 1100°C.

Fig.12 Comparison of ultimate tensile strength with LMI-CMC and other SiC/SiC CMC at elevated temperature.

次に LMI-CMC の S-N 線図を Fig.13 に示す。比較材として、(HN,MI)⁶⁾に加え、Hi-Nicalon 繊維を強化材とし、CVI プロセスにてマトリックスを形成した SiC/SiC CMC (以降(HN,CVI)と呼称) のデータ²¹⁾も記載する。最大応力 150MPa 以上の高応力側では、LMI-CMC の破断寿命は、(HN,MI)および(HN,CVI)と比べ極端に高寿命であり、傾きも異なっていた。(HN,CVI)の疲労強度は、(HN,MI)と比べ高強度であった。一方、150MPa 以下において、LMI-CMC の破断寿命は、(HN,MI)と同程度となり、(HN,MI)の破断寿命は、他の SiC/SiC CMC と比べ低強度であった。(HN,CVI)の強度がいずれの応力レベルにおいても低強度を示したのは、試験温度の違いによるものと考えられる。

次に LMI-CMC の破断曲線と他の 2 つの SiC/SiC CMC の曲線の傾きの違いについて考察する。高温疲労試験による SiC/SiC CMC の損傷は、BN の酸化により、SiC 繊維とマトリックスが固着し、き裂が偏向することなく、連続的に進展することで生じることが報告されている^{22),23)}。このとき酸素の流入経路は、気孔とマトリックスき裂であると考えられる。LMI-CMC の比例限度よりも大きな、150MPa 以上で疲労試験を行った場合には、気孔に加え、複数のマトリックスき裂が導入される²³⁾⁻²⁵⁾。LMI-CMC においては、マトリックス中の YSi₂ が、SiC や Si と比較して、容易に酸化するため²⁶⁾、Fig.14 に示すような、マト

リックスき裂中に YSi₂ 由来の酸化物が形成し、酸素の流入を抑制したものと推察される。また導入されたき裂が、酸化物によって閉口したことで、き裂先端の応力拡大係数が減少し、き裂進展の抑制につながったものと推察される。すなわち穏やかではあるが自己修復性を発現している可能性がある。以上により、LMI-CMC においては、マトリックスが SiC および Si から成る(HN,MI)と比較して、疲労寿命が著しく向上し、破断曲線が異なったと考えられる。一方、LMI-CMC の比例限度より小さな 150MPa 以下で疲労試験を実施した場合には、マトリックスき裂は発生しないため、マトリックスの相違に起因した疲労寿命の差が顕著には生じなかったものと推察される。

Fig.13 The maximum stress versus cycles to failure for LMI-CMC.

Fig.14 Micro crack observations of LMI-CMC after fatigue tensile test at 1100°C for 198MPa.

4 結論

本研究では、非晶質 SiC 繊維を強化材として、LMI プロセスによってマトリックスを形成した SiC/SiC CMC について、材料・プロセスおよび力学特性の観点から検討を行った。得られた結果を以下にまとめる。

(1) LMI プロセスを用いた SiC/SiC CMC を開発するため、融点ならびに密度の観点から Si-10Y を選定し、Si-15Ti と比較した。Si-10Y は、Si-15Ti と比較して、短時間で SiC/SiC CMC の内部に緻密なマトリックスを形成可能であることを見出した。これは、液滴振動法による表面張力・粘性

係数測定ならびに濡れ角測定結果から, SiC 基材との濡れ性が高いことに起因しているためであると考えられる。以上より, Si-10Y を LMI プロセスに用いる Si 合金として選定した。

(2) LMI-CMC は BN を被覆した非晶質 SiC 繊維を強化体とし, CVI プロセスおよび LMI プロセスによりマトリックスを形成した。LMI-CMC の気孔率は 3vol.% 以下であり, 本製造方法により, ち密な SiC/SiC CMC を製造可能であることを示した。

(3) LMI-CMC の引張強さは, 結晶質 SiC 繊維に MI プロセスによってマトリックスを形成した SiC/SiC CMC と比較して, 同等以上であり, 1100°C においてもほとんど強度低下しなかった。また, 1100°C における高温疲労試験の結果では, 150MP 以下の低応力では同程度, 150MPa 以上では著しく高い疲労特性を示すことを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) N. P. Padture, "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion", *Nature Materials*, Vol.15, pp. 804-809(2016).
- 2) T. M. Pollock, "Alloy design for aircraft engines", *Nature Materials*, Vol.15, pp.809-815(2016).
- 3) R. Naslain, "Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview", *Composites Science and Technology*, Vol.64, pp.155-170(2004).
- 4) F. Zok, "Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.95, No.5, pp.22-28(2016).
- 5) G. S. Corman and K. L. Lutha, "Comprehensive composite material II (2nd Ed.)", Chap. 5 (2018) Elsevier.
- 6) A. DiCarlo and H-M. Yun, "Handbook of ceramic composites", (2015) Springer.
- 7) H. Yamaoka, T. Ishikawa and K. Kumagawa, "Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O fibre", *Journal of Materials Science*, Vol.34, pp.1333-1339(1999).
- 8) G. Kister and B. Harris, "Tensile properties of heat-treated Nicalon and Hi-Nicalon fibres", *Composites: Part A*, Vol.33, pp.435-438(2002).
- 9) T. Shimoo, T. Hayatsu, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Seguch and K. Okamura, "Mechanism of oxidation of low-oxygen SiC fiber prepared by electron radiation curing method", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.102, No.7, pp.617-622(1994).
- 10) S. Kanazawa, N. Yamazaki, T. Kishi and K. Kubushiro, "Influences of heat treatments on the strength properties of amorphous SiC fibers" *Advanced Composite Materials*, Vol.28, No.5, pp.491-506(2019).
- 11) T. Ishikawa and H. Oda, "Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.36, pp.3657-3662(2016).
- 12) M. Takeda, A. Urano, J. Sakamoto and Y. Imai, "Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon typeS", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.258-263, pp.1594-1599(1998).
- 13) T. Aoki, T. Ogasawara, Y. Okubo, K. Yoshida and T. Yano, "Fabrication and properties of Si-Hf alloy melt-infiltrated Tyranno ZMI fiber/SiC-based matrix composites", *Composites: Part A*, Vol.66, pp.156-162(2014).
- 14) T. Aoki and T. Ogasawara, "Tyranno ZMI fiber/TiSi₂-Si matrix composites for high-temperature structural applications", *Composites: Part A*, Vol.76, pp.102-109(2015).
- 15) H. Okamoto "Desk HandbookPhase Diagrams for Binary Alloys (2nd Ed.)", (2010)ASM International.
- 16) W.-K. Rhim, K. Ohsaka, P. -F. Paradis and R. E. Spjut, "noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation", *Review of scientific instruments*, Vol.70, pp.2796- 2801 (1999).
- 17) T. Ishikawa, P. Pradis, R.Fujii and S. Yodda, "Thermophysical properties of molten tungsten measured with an electrostatic levitator", *Netsu Bussei*, Vol.19, No.2, pp.61-66(2005).
- 18) W-K Rhim and K. Ohsaka, "Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity", *Journal o Crystal Growth*, Vol.208, pp.313-321(2000).
- 19) E.W.Washburn, "The dynamics of capillary flow", *Physical review journals archive*, Vol.17, No.3, pp.273-283(1921).
- 20) A.C. Kimber and J.G. Keer, "On the theoretical average crack spacing in brittle matrix composites containing continuous aligned fibers", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.1, pp.353(1982).
- 21) M.B. Ruggles-Wrenn, D.T. Christensen, A.L. Chamberlain, J.E. Lane and T.S. Cook, "Effect of frequency and environment on fatigue behavior of a CVI SiC/SiC ceramic matrix composite at 1200 °C", *Composites Science and Technology*, Vol.71, pp.190-196(2011).
- 22) A. Evans, F. Zok, R. McMeeking and Z Du, "Models of high-temperature, environmentally assisted embrittlement in Ceramic-Matrix Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.79, No.9, pp.2345-2352(1996).
- 23) A. Evans, F. Zok and R. McMeeking, "Fatigue of ceramic matrix composites", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.43, No.3, pp.859-875(1995).
- 24) M. Tanaka, S. Ochiai, M. Hojo, R. Tanaka, K. Miyamura, M. Fujikura and H. Nakayama, "Fatigue and creep fracture properties of plane-woven SiC/SiC Composites at room temperature and 1473K", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.48, No.12, pp.1393-1399(1999).
- 25) Y. Itoh, S. Suyama, T. Kameda and K. Nishida, "Effect of residual stress on matrix cracking in continuous fiber-reinforced SiC Matrix Composites", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.49, No.1, pp.66-71(2000).
- 26) D. Poerschke and C. Levi, "Yttrium bearing silicon carbide matrices for robust ceramic composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.96, pp.1300-1308 (2013).