Advance Publication by J-STAGE

日本機械学会論文集

Transactions of the JSME (in Japanese)

DOI:10.1299/transjsme.21-00087

Received date : 12 March, 2021

Accepted date : 8 July, 2021

J-STAGE Advance Publication date : 16 July, 2021

原料の分子量と焼成温度が乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性に及ぼす影響

添田 航平^{*1}, 尾寄 日向子^{*2}, 久保田 勇希^{*3}, 宇田 道正^{*3}
越坂 亜希子^{*4}, 細井 厚志^{*5}, 川田 宏之^{*5,*6}

Effects of molecular weight of raw material and heat-treatment temperature on mechanical properties of dry-spun SiC fibers

Kohei SOEDA^{*1}, Hinako OZAKI^{*2}, Yuki KUBOTA^{*3}, Michimasa UDA^{*3}, Akiko KOSHIZAKA^{*4}
Atsushi HOSOI^{*5} and Hiroyuki KAWADA^{*5,*6}

^{*1,*2} Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Graduate School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

^{*3} IHI AEROSPACE Co., Ltd.
900 Fujiki, Tomioka-shi, Gunma 370-2398, Japan

^{*4} ART KAGAKU Co., Ltd.
3135-20 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1112, Japan

^{*5} Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

^{*6} Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology
2-8-26 Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0051, Japan

Abstract

SiC fiber reinforced SiC matrix composites (SiC/SiC composites) are a kind of ceramic matrix composites (CMC) and have attracted attention as a new material for aerospace engines because of their high strength, high temperature resistance, and oxidation resistance. The dry-spinning method for SiC fibers is one of approach to reduce the fabrication cost of SiC/SiC composites. In the dry-spinning method, the raw material, polycarbosilane (PCS) is dissolved in a volatile solvent and spun. This method can skip the curing process, which is the cause of high cost. In this study, dry-spun SiC fibers were fabricated by changing molecular weight of PCS and heat-treatment temperature. The mechanical properties of SiC fibers were determined by monofilament tensile tests. The highest tensile strength and elastic modulus of the dry-spun SiC fibers were 2.88 GPa and 270 GPa, respectively. These mechanical properties strongly effected the molecular weight of PCS, the heat-treatment temperature, and the fiber diameter. As the molecular weight of PCS was higher than a certain threshold, the excessive crystallization was observed causing the decrease of mechanical properties. In addition, the defects inside the fiber increase when molecular weight is higher. The heat-treatment temperature also affected the crystallization and the increase of defects with depending on the molecular weight of PCS. The crystal size enlarged with increasing the heat-treatment temperature, while the fracture morphology remained unchanged.

Keywords : SiC fiber, Dry spinning method, Dry spun fiber, Ceramic matrix composite, SiC/SiC composite, Mechanical properties, Monofilament tensile test

1. 緒 言

近年、航空旅客需要の増加や環境問題の観点から、航空機エンジンの燃費向上は早急に対応すべき課題となっ

No.21-00087 [DOI: 10.1299/transjsme.21-00087]

^{*1} 学生員, 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 機械科学・航空宇宙専攻 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

^{*2} 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 機械科学・航空宇宙専攻

^{*3} 正員, (株) IHI エアロスペース (〒370-2398 群馬県富岡市藤木 900)

^{*4} (株) アート科学 (〒319-1112 茨城県那珂郡東海村村松 3135-20)

^{*5} 正員, 早稲田大学 理工学術院 基幹理工学部 機械科学・航空宇宙学科

^{*6} 正員, フェロー, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26)

E-mail of corresponding author: kawada@waseda.jp

ており、燃費向上の主な手段としてエンジンの軽量化が推進されている。そこで現在、航空機エンジン用構造部材の新素材として注目されているのが、セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite; CMC) である (Iveković et al., 2013, Katoh et al., 2014)。CMC はセラミックス繊維をマトリックスで強化した複合材料であり、CMC の一種である SiC/SiC 複合材料は、比強度、耐熱性に優れた材料である。現在の航空機エンジン用構造部材の主流であるニッケル基超合金と比較して、密度が約 1/4 と軽量かつ耐熱温度を 200 °C 向上させることが可能である (柴山, 高橋, 2000, Naslain, 2004) ことから、航空機エンジンにおけるタービン翼への適用が進んでいる (中村他, 2013)。しかし、SiC/SiC 複合材料は製造コストが高く、低コスト化が普及に向けた課題となっている。

そこで強化繊維の低コスト化を実現し、SiC/SiC 複合材料をより多くの用途に適用させるために、乾式紡糸法を用いた製造技術の検討が進められている。現在 SiC 繊維の紡糸方法として実用化されている熔融紡糸法 (Nozawa et al., 2004) では、低分子量の原料を高温で加熱熔融させた状態で紡糸する。熔融紡糸された生糸には、繊維の融解および繊維同士の融着を防ぐために、分子を架橋する不融化处理が必要となる (成澤, 2008)。不融化には空气中で 50 °C~400 °C で蒸し焼きにする熱酸化法 (Ishikawa et al., 1998, Okamura et al., 2006) や電子線を照射する電子線照射法 (下尾他, 1993a, 1993b, 市川他, 2000, Ichikawa, 2006) などが採用されているが、熱酸化法を用いて作製された繊維は酸素の混入による高温での強度低下が課題であり、電子線照射法は高価な電子線照射設備が必要である。一方、乾式紡糸法では、あらかじめ高分子量化された原料を常温で紡糸することが可能であり、焼成工程において繊維が融解しないため、不融化处理を必要としない。そのため、乾式紡糸法は安価で耐熱性に優れた SiC 繊維の製造方法として期待されている。これまで乾式紡糸法では原料やその製造方法について検討が進められており、原料の合成方法として短時間かつ高収率での合成を可能にする液相-気相熱分解縮合法が提案された (安藤他, 2012)。また、乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性を評価した研究において、原料の低分子量成分を排除することで強度・強度安定性が向上することが報告された (Kimura et al., 2019)。

本研究では、乾式紡糸法によって作製した SiC 繊維の作製条件のうち、原料の分子量と焼成温度に着目し、破壊形態、表面状態、結晶性、さらには酸素含有率を評価することで、原料の分子量と焼成温度が乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。

2. 材料系

2・1 SiC 繊維の作製方法

図 1 に乾式紡糸を採用した SiC 繊維の製造工程を示す (宇田, 2019)。はじめに出発原料であるポリシラン (PS) を液相-気相熱分解縮合法 (安藤他, 2012) にてポリカルボシラン (PCS) とする。液相-気相熱分解縮合法装置の概略図を図 2 に示す。液相-気相熱分解縮合法では、はじめに PS の液相を加熱し熱分解させる。ここで発生したガス状成分は気相反応管で活性化されて PCS に変換される。このガス状成分が冷却器を通ることで液体となり、再び反応容器内に流入する。このように、PS の熱分解生成物を装置内で還流させることによって、反応容器内で PCS が縮合し、この工程を繰り返し行うことで PCS を高分子量化させていく。次に、生成された高分子量 PCS に対して溶媒分別を行う。PCS はヘキサンに可溶、アセトンに不溶であり、分子量によってヘキサン/アセトン混合溶媒に対する溶解性が変化するという特徴がある。混合溶媒に溶解する PCS は低分子量成分であり、低分子量成分が排除されて高分子量化された超高分子量ポリカルボシラン (PCS-UUH) を沈殿物から得る。混合溶媒のアセトン比を下げると融解する PCS の分子量が大きくなるため、沈殿物からはさらに高分子量化された PCS-UUH が得られる。アセトン比を調節し、本研究で用いた乾式紡糸 SiC 繊維の原料の分子量を調製した。ここで得られた PCS-UUH を揮発性溶媒に溶かして乾式紡糸し、焼成を行うことで SiC 繊維が製造される。焼成工程では、脱炭素化を目的とした一次焼成 (1000 °C, H₂/Ar 雰囲気下)、結晶化を目的とした二次焼成 (1300 °C~, Ar 雰囲気下) を同一行程で実施した。

2・2 本試験で用いた SiC 繊維

本研究では、乾式紡糸法によって作製された SiC 繊維 (IA-X, 株式会社 IHI エアロスペース製) を用いた。各試験で用いた IA-X の作製条件を表 1 に示す。原料の重量平均分子量 (M_w) は 3 段階に設定した。以下、それぞれ「IA-X_A」、「IA-X_B」、「IA-X_C」と呼称する。IA-X_A の分子量を 1 とし、IA-X_B, IA-X_C の分子量をそ

れぞれ IA-X_A に対する相対値 1.3, 13 と設定することで, 原料の分子量が機械的特性に及ぼす影響を評価した. また, 分子量分布を評価する指標として, 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) から算出した M_w/M_n 比を IA-X_A の M_w/M_n 比を 1 とした相対値として併記した. IA-X における β -SiC の結晶化の進行度を評価すべく, 二次焼成温度は 1300 °C, 1400 °C の 2 条件を採用した. 作製した 6 種類の SiC 繊維をそれぞれ表 1 に示すように呼称する.

Fig. 1 Manufacturing process of dry-spun SiC fibers.

Fig. 2 Liquid-gas phase pyrolysis condensation system.

Table 1 Production conditions of SiC fibers.

Fiber			Raw material	Relative value of M_w	Relative value of M_w/M_n ratio	Curing process	Second heat-treatment temperature °C
IA-X	IA-X_A	A-1300	PCS-UUH	1	1	None	1300
		A-1400					1400
	IA-X_B	B-1300		1.3	0.9		1300
		B-1400					1400
	IA-X_C	C-1300		13	14		1300
		C-1400					1400

3. 試験方法

3・1 単繊維引張試験

本研究で用いた単繊維引張試験の試験片を図 3 に示す. 試験片は接着剤を用いて SiC 繊維を台紙に固定し, 標点間距離は 25 mm とした. 繊維径測定はレーザー光の回折現象を利用して支点間の 3 箇所で行い, 3 箇所の平均値から繊維径を算出した. なお, 繊維の断面形状を真円と仮定して断面積の計算を行うために, 各測定箇所においてレーザー光を当てる角度を変化させながら測定を行った. 各試験片の繊維径を測定したのちに, 精密万能試験機 (SHIMADZU, AG-100NXplus) を用いて, JIS R 1657 を参考に引張速度 2 mm/min で単繊維引張試験を行った. 脆性材料の機械的特性評価には材料内の欠陥を考慮する必要があるため, 式 (1) に示すワイブル関数を用いた評

価を行った (Zhang et al., 2002, 森本他, 2006). 式 (1) において, $P(\sigma)$ は累積破断確率, D は繊維径, D_0 は平均繊維径, σ_f は破断応力, σ_0 は累積破断確率が 63.2 % となる引張強度を示す尺度係数, m はバラつきの程度を示すワイブル係数, i は要素番号, n は試験片の総数である. また, 各順位の累積破断確率 P_i は式 (2) に示すメジアンランク法によって算出した. 本研究では尺度係数 σ_0 およびワイブル係数 m を用いて引張強度および強度安定性の評価を行った.

Fig. 3 Monofilament tensile test specimen (unit: mm).

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left\{ - \frac{D}{D_0} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (1)$$

$$P_i = \frac{i - 0.3}{n + 0.4} \quad (2)$$

3・2 繊維破面および表面観察

破壊形態および表面状態を調査するために, 引張試験時に破断した繊維を回収し, その破面および表面を走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL, JSM-IT100LA) を用いて観察した. なお, SEM 観察に必要な導電性処理にはイオンスパッタ装置 (HITACHI, E-1030) を用いた.

3・3 結晶性評価および元素分析

繊維断面の微細構造を電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-STEM; JEOL, JEM-2100F) を用いて観察し, 結晶性評価を行った. 各繊維の観察地点は繊維表面近傍とした. 元素分析には, FE-STEM に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いた. また, 観察用の試料の作製には集束イオンビーム加工観察装置 (FIB; JEOL, JIB-4000) を用い, Ga イオンビームを照射して繊維を削っていくことで目的の薄膜試料を得た. SiC 繊維の構成元素のうち, 酸素は高温劣化の原因となる. これまで機械的特性の評価が行われた IA-X では, 表面付近の酸素含有率の高さが課題として挙げられているため, 原料の高分子量化が酸素含有率に及ぼす影響を調査した. 元素分析は繊維表面から繊維の半径方向に沿って 3 μm の線分析で行い, 各地点での酸素含有率を取得した.

4. 結果と考察

4・1 機械的特性

各繊維の機械的特性を表 2 に示す. なお, 表中の括弧内は標準偏差を示す. 図 4 に各繊維の代表的な応力-ひずみ線図を, 図 5 に各繊維のワイブル分布を示す.

機械的特性を比較すると, 原料の分子量が最も小さい A-1300 が尺度係数および弾性率ともに最大値を示した. また, 原料の分子量の増加に伴う繊維径の増大が確認された. なお, A-1300 は繊維径が最小であり, 各繊維の尺

度係数と繊維径を比較すると負の相関が確認できることから、繊維の細径化による強度向上が確認された。ワイブル係数の比較から、強度安定性においても A-1300 が最も優れた値を示すことが確認された。一方で、原料の分子量が最も大きい C-1400 は A-1300 に次ぐ強度安定性を示したが、これは図 5 から分かるように、C-1400 の破断強度の最大値が他の繊維と比較して著しく低いためであると考えられる。これらの結果から、原料の分子量が焼成後の繊維の機械的特性に大きく影響することが示唆された。

IA-X_A では、焼成温度が 1300 °C から 1400 °C になると尺度係数および弾性率が低下するのに対して、IA-X_B ではともに上昇した。また、IA-X_B は IA-X_A と比較して焼成温度の上昇に伴う尺度係数と弾性率の変化率が小さく、焼成の進行度合いは原料の分子量によって異なることが確認された。IA-X_A, IA-X_C の破断ひずみは焼成温度の上昇に伴って低下した。これらの結果から、焼成温度が機械的特性に及ぼす影響は原料の分子量によって異なることが示唆された。

Table 2 Mechanical properties of SiC fibers.

Fiber	Diameter d [μm]	Tensile strength			Weibull modulus m	Elastic modulus E [GPa]	Fracture strain ε [%]
		Scale parameter σ_0 [GPa]	σ_{f_min} [GPa]	σ_{f_max} [GPa]			
A-1300	7.39 (0.60)	2.88	1.65	3.68	7.04	270 (36.8)	1.07
A-1400	7.57 (0.67)	2.39	1.36	3.47	5.57	243 (49.2)	0.988
B-1300	7.93 (0.81)	2.38	1.28	3.01	5.27	209 (34.2)	1.14
B-1400	7.77 (0.81)	2.45	1.38	2.87	6.45	210 (25.3)	1.17
C-1300	15.6 (1.21)	1.94	0.94	2.47	5.35	158 (19.3)	1.23
C-1400	14.6 (1.04)	1.52	0.69	1.87	6.92	168 (17.1)	0.905

Fig. 4 Typical stress-strain curves of IA-X. A-1300 showed the highest tensile strength and elastic modulus. The fracture strain tended to increase with increasing molecular weight.

Fig. 5 Weibull distribution of IA-X. A-1300 and C-1400 showed high strength stability. These fibers tend to have a little variation in fiber diameter.

4・2 破壊形態および表面状態

図 6 に各繊維の代表的な破面を示す．原料の分子量が最も小さい IA-X_A では内部欠陥が確認されなかった一方，IA-X_A に比べ 1.3 倍の分子量を示す IA-X_B ではミラー部面積の拡大および内部欠陥が確認された．また，原料の分子量が最も大きい IA-X_C では IA-X_B よりも大きな内部欠陥と断面形状の楕円化が確認された．表 2 に示すように，原料の分子量が大きいほど引張強度が低下したことから，原料の分子量の増加によってミラー部面積および欠陥サイズが拡大し，引張強度が低下することが確認された．ミラー部面積の指標となるミラー半径と破断応力の関係は式 (3) によって表される (Sha et al., 2007, Zhang et al., 2019)．原料の分子量の増加に伴って破面の内部欠陥が増加した原因として，繊維径の増大に伴い試験片 1 本あたりの体積が増加し，内部欠陥の存在数が増加したことが考えられる．

$$\sigma_f \sqrt{r_m} = A_m \quad (3)$$

式 (3) において σ_f は破断応力， r_m はミラー半径， A_m はミラー定数であり，ミラー半径が大きいほど繊維の引張強度が低下する．IA-X_B の欠陥の多くは繊維表面近傍に存在し，この欠陥を破壊起点とする繊維は繊維内部の欠陥を破壊起点とする繊維よりもミラー部面積が大きい傾向が確認された．このことから，ミラー半径の拡大は欠陥の発生箇所に依存することが示唆された．

一方，焼成温度による破壊形態の明確な差異は確認できなかった．これは IA-X_A，IA-X_B，および IA-X_C において同様であり，分子量が変化しても焼成温度によって破壊形態は変化しないことが分かった．このことから焼成温度の上昇に伴う結晶化の進行によって破壊形態は変化せず，IA-X の破壊形態は原料の分子量に依存することが示唆された．IA-X_C の断面形状の楕円化は原料の分子量の増加に起因するものであると考えられる．断面形状が円形である IA-X_A，IA-X_B と比較して繊維径の増大が顕著であったことから，原料の分子量を IA-X_A の 13 倍に設定したことでスムーズな紡糸が困難になったと推察される．

図 7 に各繊維の表面状態を示す．IA-X_A は滑らかな繊維表面を有する一方，IA-X_B では繊維表面に斑点模様の部分的な凹凸および剥がれ，IA-X_C では繊維表面全体に凹凸が確認された．IA-X_B，IA-X_C では原料の分子量の増加に伴って表面状態が悪化し，繊維表面の凹凸および剥がれが破壊起点となって繊維外周部における欠

陥発生確率の増加，すなわち引張強度の低下につながったと考えられる．また，破壊形態と同様に焼成温度による表面状態の明確な差異は確認できなかった．

Fig. 6 Fracture surface of IA-X. Typical fracture surfaces of brittle fracture are observed in all fibers. The cross-sectional shape of IA-X_A and IA-X_B are circular, while that of IA-X_C was elliptical. IA-X_B and IA-X_C have defects inside the fibers.

Fig. 7 Surface condition of IA-X. IA-X_A has a smooth surface, while IA-X_B shows surface flaking and IA-X_C shows unevenness on entire surface.

4・3 結晶性評価

図 8 に SiC 繊維断面の微細構造の観察結果を示す。結晶構造に由来する回折コントラストを比較し、結晶化および結晶子サイズの変化を観察した。各回折像において黒色の斑点は結晶構造を示す。原料の分子量が最も小さい IA-X_A と最も大きい IA-X_C では、焼成温度の上昇に伴う黒色部分の拡大から結晶子の拡大が確認された。また、IA-X_A と IA-X_C を比較すると、分子量分布が広くかつ分子量の大きい IA-X_C の方が、結晶子の拡大はより顕著であった。一方で IA-X_B では、結晶子サイズの変化はほとんど確認されなかった。IA-X_B は分子量が IA-X_A の 1.3 倍と大きい、 M_w/M_n 比は 0.9 倍と小さい。これらの結果から、結晶子サイズは M_w/M_n 比に依存することが示唆された。さらに、IA-X_A、IA-X_C では、図 8 に示す通り、焼成温度の上昇に伴って回折コントラストが変化し、黒色部分の割合が増加したため、非晶質部の結晶化が進行したと推察される。これも結晶子サイズと同様に、IA-X_C が最も顕著であった。これらの結晶子の拡大と結晶化の進行に伴い、IA-X_A、IA-X_C では引張強度と破断ひずみが低下した。一方、IA-X_B では引張強度および弾性率は低下せず、変化はわずかであった。IA-X_B は IA-X_A および IA-X_C と比較してコントラストが小さく、より非晶質部が多い微細構造であると考えられる。これらの結果から、優れた引張強度を得るためには非晶質と β -SiC の結晶構造が適切な比率で維持され、結晶成長しにくい分子量および分子量分布を選択することが重要であると示唆された。

Fig. 8 Interference patterns of IA-X. The carbon layer is formed by FIB processing. A-1300 showed a fine crystal structure, and C-1400 showed a high crystallinity. On the other hand, B-1300 and C-1300 showed an amorphous structure. Low crystalline fibers have high tensile strength.

4・4 酸素含有率の影響

図 9 に各繊維の繊維表面から内部にかけての酸素含有率を示す。酸素含有率は繊維表面近傍で増加する傾向にあり、原料の分子量が大きい IA-X_B、IA-X_C は、IA-X_A と比較して繊維内部でも酸素含有率が高いことが確認された。特に、非晶質部が支配的である B-1300 と C-1300 は繊維表面近傍の酸素含有率の増加が顕著であり、多くの酸素が残存していることが確認された。また、IA-X_C では、焼成温度の上昇に伴って表面近傍の酸素含有率が 40 at% 低下した。これは酸素によって式 (4) のように熱分解反応が進行したことを示し、C-1300 から C-1400 にかけて急激に結晶化が進行していることが分かる。

IA-X_C では焼成温度の上昇に伴って強度が低下することから、焼成工程における急激な熱分解反応の進行は内部構造を破壊し（下尾他, 1999）、強度低下の原因となることが示唆された。また、原料の分子量の増加に伴って酸素含有率が増加したことから、IA-X_B, IA-X_C に存在する欠陥の発生原因の一つとしてこの熱分解反応が考えられる。また、原料の分子量の増加に伴う結晶化の開始温度上昇の傾向に反して、IA-X_C で結晶化の開始温度が低下した要因の一つとしても、同様にこの熱分解反応が考えられる。焼成に使用したガスには H₂O が最大 5 ppm, O₂ が最大 2 ppm 含有される。これらが繊維の酸化要因となり、原料の分子量が大きいほど反応性が高く、酸素を取り込みやすかったと推察した。図 6, 図 7 における分子量の増加に伴う内部欠陥の増加および表面状態の悪化は、この酸素の取り込みやすさに起因すると考えられる。IA-X_B, IA-X_C では、焼成温度の上昇に伴って表面付近の酸素含有率が一気に低下したことから、焼成によって酸素が SiO ガスや CO ガスとして繊維の外に放出され、その際に繊維表面に凹凸や剥がれが生じた可能性が示唆された。これに併せて、特に酸素濃度の高い IA-X_C では、式 (4) の熱分解反応に伴って表層に SiC 結晶層が発生しやすく、この SiC 結晶層が表面状態の悪化に影響を及ぼした可能性が考えられる。また、内部欠陥はこのガスが繊維の外に放出されずに繊維内部に残存したことで形成されることが示唆された。

表 3 に各繊維の元素比率を示す。各繊維について、SiC 繊維の主な構成元素である C, O, Si の含有率を比較すると、表 3 から分かるように IA-X_A は高温劣化および内部欠陥発生の原因となる酸素含有率を 3 % 以下に抑えることを可能にした。C/Si 比は IA-X_A で化学量論比に近い値となり、IA-X_B, IA-X_C では過剰炭素が存在することが確認された。

Fig. 9 Relationship between distance from surface and Oxygen concentration. The measurement range is 3 μm long from the surface of the fiber. The oxygen concentration of IA-X_A is low, although it is slightly higher on the fiber surface. On the other hand, for IA-X_B and IA-X_C, the increase in oxygen concentration on the fiber surface is remarkable.

Table 3 Element analysis of SiC fibers.

Fiber	Element composition [at %]			C/Si atomic ratio
	C	O	Si	
A-1300	47.7	2.80	49.5	1.01
A-1400	50.0	3.01	47.0	1.09
B-1300	53.5	5.37	41.2	1.31
B-1400	69.2	5.21	25.6	2.71
C-1300	47.4	14.8	37.8	1.25
C-1400	52.4	4.38	43.2	1.23

5. 結 言

本研究では PCS-UUH を原料として作製した乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性を取得し、原料の分子量および焼成温度が機械的特性に及ぼす影響を確認した。原料の分子量の増加に伴い結晶子サイズが大きくなり、破断面におけるミラー部面積および欠陥サイズの拡大が確認された。さらに、この欠陥が表面近傍に存在する状態では、強度低下が顕著であることが確認された。また、原料の分子量の増加に伴い、結晶化の開始温度が高温側に移動することが示唆され、1300 °C から 1400 °C にかけて結晶化が進行しない繊維では機械的特性の変化は確認されなかった。一方、過剰に高い分子量を原料とした繊維では 1400 °C において過度な結晶化の進行が確認され、これは酸素含有に伴う熱分解反応の進行が一因であることが示唆された。酸素含有率は、焼成温度の上昇および原料の分子量の低下に伴って低減し、繊維内部よりも繊維表面近傍で上昇する傾向が確認されたが、最も優れた機械的特性を示した繊維では内部と表面近傍での酸素含有率の変化が小さく、その酸素含有率は 3 % 以下であった。また、この繊維において非晶質部と β -SiC の結晶構造の割合が適切な比率で維持された状態であることが示唆された。このことから、乾式紡糸 SiC 繊維では、原料の分子量と焼成温度を適切に設定することで欠陥生成の要因となる過度な結晶化の進行が抑制され、最適な機械的特性を得られることが示唆された。

文 献

- 安藤亮, 飯村修志, 浅野俊之, 長谷川良雄, 液相-気相熱分解縮合法を用いた無機前駆体ポリマーの合成法および繊維化に関する試験研究事業, 茨城県工業技術センター研究報告, Vol.41 (2012).
- Ichikawa, H., Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing-a review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 114, Issue 1330 (2006), pp. 455-460.
- 市川宏, 武田道夫, 瀬口忠男, 岡村清人, 超耐熱性炭化ケイ素繊維の開発, まてりあ, Vol.39, No.2 (2000), pp.190-192.
- Ishikawa, T., Kohtoku, Y., Kumagaya, K., Yamamura, T. and Nagasawa, T., High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 °C, *Nature*, Vol.391, No.6669 (1998), pp.773-775.
- Iveković, A., Novak, S., Drazic, G., Blagoeva, D. and Vicente, S. G., Current status and prospects of SiC/SiC for fusion structural applications, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.33, No.10 (2013), pp.1577-1589.
- Katoh, Y., Snead, L. L., Henager Jr, C. H., Nozawa, T., Hinoki, T., Ivekovic, A., Novak, S. and Vicente, S. M., Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.455, No.1-3 (2014), pp.387-397.
- Kimura, T., Ozaki, H., and Uda, M., Hasegawa, Y., Koshizaka, A., Hosoi, A. and Kawada, H., Mechanical properties and microstructural fracture behaviors of dry-spun SiC fibers, *Mechanical Engineering Journal*, Vol.6, No.3 (2019), DOI:10.1299/mej.18-00543.
- 森本哲也, 山本耕士, 荻原慎二, 2 母数 Weibull 統計モデルを用いた Tyranno ZMI 繊維強度評価 — 繊維直径および内部欠陥の各母数への影響 —, *日本複合材料学会誌*, Vol.32, No.2 (2006), pp.83-89.
- 中村武志, 岡尚志, 今成邦之, 篠原健一, 石崎雅人, 航空機エンジン用 CMC タービン部品の開発, *IHI 技報*, Vol.53, No.4 (2013), pp.34-37.
- 成澤雅紀, 炭化物系セラミックス繊維, *SEN'I GAKAISHI (繊維と工業)*, Vol.64, No.10 (2008), pp.342-346.
- Naslain, R., Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Composite Science and Technology*, Vol.64, Issue 2(2004), pp.155-170.
- Nozawa, T., Hinoki, T., Snead, L. L., Katoh, Y. and Kohyama, A., Neutron irradiation effects on high-crystallinity and near-stoichiometry SiC fibers and their composites, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.329-333 (2004), pp.544-548.
- Okamura, K., Shimoo, T., Suzuya, K. and Suzuki, K., SiC-based ceramic fibers prepared via organic-to-inorganic conversion process-a review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.114, No.6 (2006), pp.445-454.
- Sha, J. J., Hinoki, T. and Kohyama, A., Microstructural characterization and fracture properties of SiC-based fibers annealed at elevated temperatures, *Journal of Materials Science*, Vol.42 (2007), pp.5046-5056.
- 柴山環樹, 高橋平七郎, SiC/SiC 複合材料研究・開発の現状と今後の展望, *日本金属学会誌*, Vol.64, No.11 (2000), pp.985-991.
- 下尾聰夫, 早津俊秀, 成澤雅紀, 武田道夫, 市川宏, 瀬口忠男, 岡村清人, 電子線照射法によって不融化されたポリカルボシラン繊維のセラミックス化機構, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.101, No.7 (1993), pp.809-813.

- 下尾聰夫, 早津俊秀, 成澤雅紀, 武田道夫, 市川宏, 瀬口忠男, 岡村清人, 電子線不融化法によって合成された低酸素 SiC 系繊維の熱分解挙動, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.101, No.12 (1993), pp.1379-1383.
- 下尾聰夫, 伊藤雅博, 岡村清人, 低酸素 SiC 系繊維の熱安定性に対する焼成条件の最適化, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.104, No.4 (1999), pp.365-371.
- 宇田道正, 炭化ケイ素繊維の製造方法及び炭化ケイ素繊維, 特開 2019-137935 (2019).
- Zhang, S., Gao, X., Han, X., Duan, H. and Song, Y., Prediction of strength and constitutive response of SiC/SiC composites considering fiber failure, *Composite Part B*, Vol.163 (2019), pp.252-259.
- Zhang, Y., Wang, X., Pan, N. and Postle, R., Weibull analysis of the tensile behavior of fibers with geometrical irregularities, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, No. 7 (2002), pp. 1401-1406.

References

- Ando, R., Imura, S., Asano, T. and Hasegawa, Y., Experimental research on synthesis and fiberization of inorganic precursor polymers using pyrolysis condensation of liquid and gas phases, Ibaraki Prefectural Industrial Technology Center Research Report, Vol.41 (2012) (in Japanese).
- Ichikawa, H., Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing-a review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 114, Issue 1330 (2006), pp. 455-460.
- Ichikawa, H., Takeda, M., Seguchi, T. and Okamura, K., Development of super heat-resistant silicon carbide fibers, *Materia Japan*, Vol.39, No.2 (2000), pp.190-192 (in Japanese).
- Ishikawa, T., Kohtoku, Y., Kumagaya, K., Yamamura, T. and Nagasawa, T., High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 °C, *Nature*, Vol.391, No.6669 (1998), pp.773-775.
- Iveković, A., Novak, S., Drazic, G., Blagoeva, D. and Vicente, S. G., Current status and prospects of SiC/SiC for fusion structural applications, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.33, No.10 (2013), pp.1577-1589.
- Katoh, Y., Snead, L. L., Henager Jr, C. H., Nozawa, T., Hinoki, T., Ivekovic, A., Novak, S. and Vicente, S. M., Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.455, No.1-3 (2014), pp.387-397.
- Kimura, T., Ozaki, H., Uda, M., Hasegawa, Y., Koshizaka, A., Hosoi, A. and Kawada, H., Mechanical properties and microstructural fracture behaviors of dry-spun SiC fibers, *Mechanical Engineering Journal*, Vol.6, No.3 (2019), DOI:10.1299/mej.18-00543.
- Morimoto, T., Yamamoto, K. and Ogiwara, S., Dependence of weibull parameters on the diameter and the internal defects of Tyranno ZMI fiber in the strength analysis, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.32, No.2 (2006), pp.83-89 (in Japanese).
- Nakamura, T., Oka, T., Imanari, K., Shinohara, K. and Ishizaki, M., Development of CMC turbine parts for aero engines, *IHI Engineering Review*, Vol.53, No.4 (2013), pp.34-37 (in Japanese).
- Narisawa, M., Carbide base ceramic fibers, *Journal of the Society of Fiber Science and Technology*, Vol.64, No.10 (2008), pp.342-346 (in Japanese).
- Naslain, R., Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Composite Science and Technology*, Vol.64, Issue 2 (2004), pp.155-170.
- Nozawa, T., Hinoki, T., Snead, L. L., Katoh, Y. and Kohyama, A., Neutron irradiation effects on high-crystallinity and near-stoichiometry SiC fibers and their composites, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.329-333 (2004), pp.544-548.
- Okamura, K., Shimoo, T., Suzuya, K. and Suzuki, K., SiC-based ceramic fibers prepared via organic-to-inorganic conversion process-a review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.114, No.6 (2006), pp.445-454.
- Sha, J. J., Hinoki, T. and Kohyama, A., Microstructural characterization and fracture properties of SiC-based fibers annealed at elevated temperatures, *Journal of Materials Science*, Vol.42 (2007), pp.5046-5056.
- Shibayama, T., Takahashi, H., The current status of SiC/SiC composites and their future prospects, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol.64, Issue 11 (2000), pp.985-991 (in Japanese).
- Shimoo, T., Hayatsu, T., Narisawa, M., Takeda, M., Ichikawa, H., Seguchi, T. and Okamura, K., Mechanism of ceramization of electron-irradiation cured polycarbosilane fiber, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.101, No.7 (1993), pp.809-813 (in Japanese).
- Shimoo, T., Hayatsu, T., Narisawa, M., Takeda, M., Ichikawa, H., Seguchi, T. and Okamura, K., Pyrolysis of low oxygen SiC fiber prepared by electron-irradiation curing method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.101, No.12 (1993),

pp.1379-1383 (in Japanese).

Shimoo, T., Ito, M. and Okamura, K., Heat treatment conditions for improvement of thermal stability of low-oxygen SiC fiber, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.104, No.4 (1999), pp.365-371 (in Japanese).

Uda, M., Manufacturing method of silicon carbide fiber and silicon carbide fiber, Japanese patent disclosure 2019-137935 (2019).

Zhang, S., Gao, X., Han, X., Duan, H. and Song, Y., Prediction of strength and constitutive response of SiC/SiC composites considering fiber failure, Composite Part B, Vol.163 (2019), pp.252-259.

Zhang, Y., Wang, X., Pan, N. and Postle, R., Weibull analysis of the tensile behavior of fibers with geometrical irregularities, Journal of Materials Science, Vol.37, No.7 (2002), pp.1401-1406.