

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ケイ素合金を用いた溶融合浸法による炭化ケイ素複合材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	津之浦徹
Author(English)	Toru Tsunoura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11192号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉田 克己,加藤 之貴,小林 能直,塚原 剛彦,若井 史博
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11192号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

「ケイ素合金を用いた溶融合浸法による炭化ケイ素複合材料の開発」

物質理工学院 材料系 津之浦 徹

指導教員 吉田 克己

第1章「緒言」では、炭化ケイ素複合材料の代表的な作製プロセスの現状と課題についてまとめ、本研究の背景と目的について述べた。炭化ケイ素長繊維強化複合材料は原子力・核融合分野や航空宇宙分野等の高信頼性耐熱構造材料として期待されている。純 Si を用いる従来の溶融合浸法で作製した炭化ケイ素長繊維強化複合材料はマトリックス中に Si が残存するため、炭化ケイ素長繊維強化複合材料の高温下における特性向上の妨げとなっていた。本研究では、優れた特性を有する炭化ケイ素長繊維強化複合材料を実現するために、Si 合金に着目した。本研究では、Si 合金を用いた低温溶融合浸法および高温溶融合浸法のコンセプトを提案し、優れた特性を有する炭化ケイ素長繊維強化複合材料の開発を目的とした。

第2章「低温溶融合浸法に適したケイ素共晶合金の探索」では、熱力学的計算に基づき、耐酸化性に優れる Si 共晶合金を探索し、候補となる Si 共晶合金について実験により検証した。

Si 共晶合金を構成する 2 相について酸化反応ギブスエネルギー変化を計算し比較することで、金属酸化物ベースの酸化物を形成する共晶合金と、 SiO_2 ベースの酸化物を形成する共晶合金とに分類した。

金属酸化物を形成する共晶合金では、シリサイドの金属が優先的に酸化することから耐酸化性に劣ると考えられた。実際に金属酸化物が生成すると予測された Si-8.5at%Hf および Si-18at%Y を用いた複合材料の酸化挙動を評価した結果、予測どおりにシリサイドが優先的に酸化した。

SiO_2 を形成する共晶合金では、 SiO_2 が酸化に対して高い保護性を発揮することから良好な耐酸化性が期待される。 SiO_2 を生成すると予測された Si-16at%Ti, Si-17at%Cr, Si-27at%Fe, Si-22at%Co, Si-38at%Co を用いて SiC/SiC を作製し、酸化挙動を評価した。その結果、予測どおりに SiO_2 から構成される酸化膜を形成し、優れた耐酸化性を示した。

以上の結果から、Si 共晶合金を構成する 2 相について酸化反応ギブスエネルギー変化を計算し比較することで、Si 共晶合金の耐酸化性は予測可能である。

第3章「低温溶融合浸法による炭化ケイ素-ケイ素共晶合金複合材料の作製と評価」では、ラマン分光法を用いて非晶質 SiC 繊維である Tyranno ZMI の熱劣化挙動を評価した。つぎに、2 章で探索した良好な耐酸化性を有する Si 共晶合金として Si-16at%Ti, Si-22at%Co, および Si-38at%Co を選択し、多結晶 Si および

これらの合金インゴットの高温曲げ挙動を評価した。そして、模擬材料として SiC 多孔体、および非晶質 SiC 繊維プリフォームに対して Si, Si-16at%Ti, Si-22at%Co, および Si-38at%Co を含浸し、作製した複合材料の高温曲げ挙動を評価した。

Tyranno ZMI の熱劣化は 1400°C 以上で顕著であり、結晶化および sp^3 結合の炭素微粒子の成長により劣化が進行していると考えられる。1400°C 以下で行う低温溶融合浸法では、Tyranno ZMI の熱劣化の影響は極めて少ないと考えられる。

Si-22at%Co および Si-38at%Co は、多結晶 Si よりも 200-400°C 低温から大きな変形を示した。これは $CoSi_2$ の延性遷移、および Si- $CoSi_2$ および $CoSi_2$ -CoSi の界面が剥離することで大きなひずみを示したと考えられる。

SiC_p/Si の室温での強度は、Si の体積割合の増加とともに低下した。一方で、高温での破断ひずみは、SiC_p/62vol%Si の方が SiC_p/44vol%Si よりも大きな値を示した。これは SiC の脆性のためであると考えられる。Si を多く含む SiC_p/Si の破壊機構は、低温では Si を破壊源として脆性破壊し、Si が延性を示す程度の温度では SiC の粒子に複数の亀裂が発生し、SiC を破壊源として破壊した。さらに高温では、SiC-Si の界面が剥離しており、SiC-Si の界面強度が顕著に低下することで複数の亀裂が発生し、大きな変形を示したと考えられる。

SiC_f/Si および SiC_f/Si-16at%Ti は、マトリックスの延性遷移のために高温で強度が向上した。熱処理時間が短いほど、および熱処理温度が低いほど高い強度を示しており、複合材料の機械的特性には非晶質 SiC 繊維の劣化を抑制することが極めて重要であると考えられる。また、SiC 繊維が十分な残存強度を有し、かつマトリックスが延性化する温度では、複合材料の圧縮側から破壊しており、破壊モードが変化した。

SiC_p/Si-22at%Co および SiC_p/Si-38at%Co は、SiC_p/57vol%Si よりも低温から大きな破断ひずみを示した。これは SiC_p/57vol%Si と同様に SiC の割れに加えて、シリサイドの塑性変形、および Si- $CoSi_2$ および $CoSi_2$ -CoSi の界面が剥離することによって生じたと考えられる。また、SiC_p/Si-38at%Co では SiC_p/57vol%Si よりも低温である 1220°C で SiC- $CoSi_2$ および SiC-CoSi 界面が剥離しており、これらの界面強度が SiC-Si よりも顕著に低いと考えられる。

SiC_f/Si-22at%Co および SiC_f/Si-38at%Co は、SiC_f/Si と比較して高い強度および圧縮側から破壊する挙動を示し、優れた機械的特性を示した。この要因には複数の効果が考えられる。まず、プロセス温度が Si-22at%Co および Si-38at%Co の場合は、非晶質 SiC 繊維が熱劣化する 1400°C よりも低い。また、Si 合金と反応した SiC 繊維の割合が、Si-22at%Co および Si-38at%Co は顕著に低い値を示した。つぎに、SiC 繊維束内部に極めて微細な共晶組織が形成した。そして、Si よりも低温で Si-22at%Co および Si-38at%Co が延性化したこと。これらの効果により、

SiC_p/Si-22at%Co および SiC_p/Si-38at%Co は優れた機械的特性を示したと考えられる。

第4章「高温溶融合浸法に適したケイ素合金の探索」では、高融点シリサイドマトリックスの形成のための指針について検討した。熱力学的計算およびソフトウェアを用いてシリサイドと SiC との反応性について予測し、それらを実験により検証した。さらに、三元系 Si 合金について計算および実験に基づいて検討し、合金選択の幅を拡大することで、さらなる高耐熱性を達成するための Si 合金を探索した。

熱力学的観点から、生成ギブスエネルギーが SiC よりも大きい金属炭化物を生成する金属シリサイドであれば、SiC との反応を抑制できると考えられる。SiC との反応を実験的に確認した結果、SiC との反応を抑制できると予測された CrSi₂ および CoSi では金属炭化物を生成せず、合金相も溶融前のシリサイド単相を維持した。一方で、SiC と反応すると予測された ZrSi₂ および TiSi₂ では、炭化物を生成し、合金相は組成ずれにより2相から構成されていた。2相から構成されている場合には共晶温度で溶融するため、耐熱性が低下していると考えられる。

TiSi₂-CrSi₂ の SiC との反応性を実験により検証した結果、TiSi₂-25at%CrSi₂ では Ti₃SiC₂ が生成し、TiSi₂-40at%CrSi₂ では炭化物を生成しなかった。ソフトウェアによる計算結果では、TiSi₂-15at%CrSi₂ から Ti₃SiC₂ の生成量がゼロになり、TiSi₂-60at%CrSi₂ から Ti₃SiC₂ の活量がほぼゼロとなった。したがって、熱力学解析ソフトウェアの計算によっても、不確かな領域は含まれるものの、反応性を予測することが可能であると考えられる。

SiC_p/シリサイドを作製し、DSC により耐熱性を評価した結果、SiC と反応する Si 合金では、SiC と反応前の Si 合金の融点から著しく低下し、共晶温度で溶融した。一方で、SiC と反応しない Si 合金では、原料合金組成の融点と同等の融点を示し、共晶温度での溶融も見られなかった。Si 合金と SiC との反応を抑制することで、原料合金組成と同様の耐熱性を有するマトリックス形成が可能であることが示された。

Si-Cr-V 合金について、SiC との反応量が少ないこと、固相線および液相線温度が 1500°C 以上 1800°C 以下であることを条件として、熱力学解析ソフトウェアを用いて探索し、1500°C においても溶融せず、かつ SiC との反応性が低い合金を高温溶融合浸法に用いる有望合金として選択した。実験により Si-Cr-V 合金と SiC との反応を評価した結果、金属炭化物は生成しなかった。また、SiC_p/Si-Cr-V は、1500°C でも溶融しないことが確認された。

第5章「高温溶融合浸法による炭化ケイ素-ケイ素合金複合材料の作製と評価」では、4章で探索した Si 合金である CoSi および Si-Cr-V 合金を用いて高温溶融合浸法により複合材料を作製し、得られた複合材料のキャラクタリゼーション

および高温での機械的特性を評価した。

SiC_p/CoSi は高温で極めて高い破壊靱性を示した。また、高温では亀裂が SiC-CoSi の界面を複雑に分岐しながら進展する破壊挙動を示した。これは CoSi の延性遷移による高靱性化、および SiC-CoSi の界面強度が高温で顕著に低下したためであると考えられる。また、SiC_p/CoSi の 1400°C での曲げ試験では、CoSi が圧縮側で隆起する挙動が見られたが、溶融はしておらず、高い耐熱性を示した。

TypeS-SiC_f/CoSi は、1400°C での曲げ試験でも室温と変わらない剛性を示し、高い耐熱性を示した。一方、TypeS-SiC_f/Si は 1400°C で溶融し、Si の流出および剛性の顕著な低下を示した。

SiC_p/Si-Cr-V は、1220°C 以上では室温の 2 倍以上の最大曲げ応力を示した。これは Si-Cr-V 合金の延性遷移によるものだと考えられる。SiC_p/Si-Cr-V は 1500°C でも高い剛性と強度を示し、極めて高い耐熱性および強度を示した。

第 6 章「結言」では、各章で得られた結果をまとめ、総括とした。