

氏名	もりしたこうへい 森下浩平
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2753号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科材料工学専攻
学位論文題目	Microstructure and Mechanical Property of SiC Fiber, SiC/SiC Composite and Environmental Barrier Coating Exposed in Air at High Temperatures (高温大気暴露されたSiC繊維, SiC/SiC複合材料および耐環境コーティング層の組織および力学特性)
論文調査委員	(主査) 教授 落合庄治郎 教授 牧正志 教授 北條正樹

### 論文内容の要旨

近年、エネルギー問題の緩和に向けて、それを可能にする新材料の開発と応用が求められている。SiC/SiC複合材料はその候補材料である。本論文は、SiC/SiC複合材料とその主構成材であるSiC繊維、および、高温暴露時に生じる減肉現象を抑制するためのSiC/SiC複合材料への耐環境コーティングについて、微細構造観察、力学試験、モデリングおよび計算機援用シミュレーションにより、暴露による組織変化と強度やじん性などの力学特性変化のメカニズムを検討したもので、6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景として、エネルギーや航空宇宙分野での次代の無冷却ガスタービン材料として実用化への期待がかかっているSiC/SiC複合材料の特徴とこれまでの研究で得られている知見を概説し、大気・水蒸気暴露による劣化メカニズムの解明とその定量評価法の開発の必要性を示した上で、本研究の目的と概要について述べている。

第2章では、PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) 法で作製した非晶質繊維強化SiC/SiCミニコンポジットの823-1673 Kでの高温大気暴露による強度低下メカニズムの解明と暴露後強度の定量化に関する研究成果を纏めるとともに、修復の可能性について検討している。

まず、暴露による強度低下は、酸化膜層SiO<sub>2</sub>の早期破断により形成されたクラックの繊維への進展に界面結合強度の上昇が重畳して生じること、主原因は前者であることを明らかにした上で、SiO<sub>2</sub>形成速度と破壊力学を組み合わせてモデル化している。

次いで、このモデルを基に、モンテカルロ法と空間応力分布の計算法の一つであるシェアラグアナリシスを組み合わせた独自の計算機援用アプローチにより、複合材料の暴露後残留強度を暴露温度・時間の関数として再現している。またこの手法により、実験で観察された暴露初期段階での繊維プルアウト型から後期段階での非プルアウト型への複合材破壊形態の変化を再現することにも成功している。

さらに、高温大気暴露され劣化した複合材料について、酸化膜層を還元除去することによる修復を試み、劣化状態の1.5-4倍の強度にまで回復することを実証して、この方法の修復手法としての有用性を示している。

第3章では、繊維強化複合材料では繊維が外力の大半を担うことに鑑み、非晶質と結晶質のSiC繊維について、高温大気暴露による組織変化と劣化メカニズムを検討している。SiO<sub>2</sub>層が表面に固着した状態およびSiO<sub>2</sub>層を化学的に取り除いた状態での実験結果から、非晶質繊維では、SiO<sub>2</sub>層破壊により形成されるクラックの繊維への進展が残留強度を決定することを再確認するとともに、繊維とSiO<sub>2</sub>層界面で欠陥が形成され、SiO<sub>2</sub>層を除去しても繊維強度は本来の強度には戻らないことを明らかにしている。また繊維中ではSiC微結晶の粗大化が1773 K以上で生じることがX線回折結果から明確に示している。一方、結晶質繊維ではSiO<sub>2</sub>層破壊によるクラックは繊維には進展しないが、暴露中に結晶粒界三重点に凝集している過剰炭素の酸化で形成される空洞状欠陥が強度低下の原因となることを明らかにしている。

第4章では、直径が約6-10ミクロンと細径であることおよび繊維毎に直径が異なることから、これまで適切な評価法がなかった繊維の破壊じん性について、FIB法により人工ノッチを導入し、有限要素法による形状係数計算結果と組み合わせる手法を開発している。この手法により、先端半径25 nmの鋭いノッチが導入できること、評価したじん性値はノッチ深さに依存しないことを確かめた上で、結晶質および非晶質 SiC 繊維の破壊じん性がそれぞれ $2.7 \pm 0.4$ および $1.8 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であることを明らかにしている。次いで、この手法を大気暴露前後の非晶質繊維のじん性評価に適用し、微結晶の粗大化が生じる 1773 K 暴露後はじん性値が $1.3 \pm 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に低下することを明らかにしている。

第5章では、SiC/SiC 複合材料がタービンに適用された場合の実環境を模して設定された3条件の高温高圧水蒸気環境において、酸化減肉現象を抑制するために施されたルテチウムシリケート酸化物をトップコートとし、その下に多層酸化物を配した耐環境コーティング (EBC: Environmental Barrier Coating) 層の組織学的・力学的評価を行っている。まず、暴露時の反応、組織変化、各層の破壊じん性の変化などを明らかにするとともに、その解析から、暴露時の多相間反応がトップコート層のじん性向上に寄与することを見出している。次いで、耐環境コーティングを施した複合材料の高温大気暴露試験後の引張試験から、本コーティングにより、残留強度は、実用に供せられるレベルとされる元の強度の80%を保持していること、負荷応力で形成されるクラックはごく小数であることを明らかにしている。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、エネルギーや航空宇宙分野での次代の無冷却ガスタービン材料として注目されている SiC/SiC 複合材料について、微細構造観察、力学試験、モデリングおよび計算機援用シミュレーションにより、高温大気暴露による強度やじん性など力学特性変化のメカニズムを解明するとともに耐環境コーティングの評価を行った成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 823~1673 K で高温大気暴露処理を施した SiC/SiC 複合材料の組織観察と力学試験から、暴露による強度低下は、酸化膜層  $\text{SiO}_2$  の早期破断により形成されたクラックの繊維への進展に界面結合強度の上昇が重畳して生じることを明らかにした。またこの結果を基に、組織変化と弾性破壊力学を組み込んだ独自のアプローチにより、残留強度と破壊形態の変化を暴露温度・時間の関数として表現できるモデルを構築し、計算機シミュレーションにより定量化した。
2. SiC/SiC 複合材中で外力を担う SiC 繊維は数ミクロンと細径であるため、これまで適切な破壊じん性評価が困難であった。本研究では集束イオンビームを用いて人工ノッチを導入し、単繊維力学試験と応力解析の結果から破壊靱性値を評価する手法を開発した。この新実験評価法の応用により、高温大気暴露前後の繊維の破壊じん性値の定量評価に初めて成功した。またこの手法により得られた単繊維の破壊じん性値と組織観察結果から、結晶質繊維と非晶質繊維の高温暴露後強度の差の原因を明らかにした。
3. 高温・高圧水蒸気下における酸化減肉現象を抑制すべく施された多層酸化物からなる耐環境多層コーティングにおける反応、組織変化、トップコート層の破壊じん性の変化などを明らかにするとともに、その解析から、暴露時の多相間反応がコーティング層のじん性向上に寄与することを見出すなど、新規耐環境コーティング開発に有用な知見を得た。

以上要するに、本論文はエネルギー問題の解決に向けてキーマテリアルとして期待されている SiC/SiC 複合材料、その主構成材である SiC 繊維、および耐環境コーティング層の高温環境暴露における組織および力学特性変化を材料工学と材料力学の学際的見地から明らかにしたものであり、得られた成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。