



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 炭素繊維で強化したNITE-SiC基複合材料の強度特性に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 2023-12-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Jung, SangHyun メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.15118/0002000158">https://doi.org/10.15118/0002000158</a>

# 博 士 論 文

炭素繊維で強化したNITE-SiC基複合材料の  
強度特性に関する研究

Research of Mechanical Properties of NITE SiC  
Matrix Composites Reinforced by Carbon Fibers

2023 年 9 月

Jung Sang-Hyun

第1章 序論.....	5
1.1 研究の背景.....	5
1.2 セラミックス複合材料.....	6
1.3 炭素繊維.....	8
参考文献.....	15
第2章 NITE法を用いたC/SiC複合材料の作製法 .....	16
2.1 NITE法の概要.....	16
2.2 グリーンシートの製作.....	17
2.3 プリプレグシートの製作.....	19
2.4 C/SiC成型体の製作.....	26
2.5 C/SiC成型体の熱伝導度評価.....	28
参考文献.....	30
第3章 C/SiC複合材料の室温における機械特性評価.....	31
3.1 C/SiC複合材料の機械試験法.....	31
3.2 実験方法.....	31
3.1.1 引張試験.....	31
3.1.2 3点曲げ試験.....	33
3.1.3 SENB試験.....	35
3.3 C/SiC複合材料の機械試験結果.....	40
3.3.1 C/SiC複合材料の引張試験結果.....	40

3.3.2 C/SiC複合材料の曲げ試験結果.....	47
3.3.3 SEMB試験によるC/SiC複合材料の破壊靱性評価.....	50
3.4 結論.....	56
参考文献.....	57
<b>第4章 C/SiC複合材料の高温引張試験.....</b>	<b>58</b>
4.1 C/SiC複合材料の高温引張試験法.....	58
4.2 C/SiC複合材料の高温引張試験結果.....	60
<b>第5章 C/SiC複合材料の微細組織研究.....</b>	<b>70</b>
5.1 C/SiC複合材料のSEMによる表面観察.....	70
5.2 C/SiC複合材料の透過電子顕微鏡作製法.....	76
5.3 C/SiC複合材料のマトリックス部のディフラクションの解析..	88
5.4 結論.....	92
参考文献.....	93
Appendix C/SiC複合材料の透過電子顕微鏡作製法.....	94
<b>第6章 炭素繊維の高温高圧処理下での強度変化.....</b>	<b>98</b>
6.1 背景と実験概要.....	98
6.2 単一炭素繊維の引張試験結果.....	103
6.3 結論.....	110
6.3.1 NITEプロセス中の炭素繊維の強度変化.....	110
6.3.2 NITEプロセス中の炭素繊維の微細組織変化.....	110



6.3.3	マトリックスクラックに形成に対する炭素繊維の物性値の影響.....	111
6.3.4	NITE C/SiC複合材料に通した炭素繊維の要件.....	111
	参考文献.....	112
<b>第7章</b>	<b>総括</b> .....	<b>113</b>

## 第1章 序論

### 1.1 研究の背景

1970年代から長繊維強化CMC材料製造のための多様な方法が調査され、炭素繊維強化プラスチック、炭素繊維強化セラミック、炭素-炭素複合材および炭素繊維強化金属といった複合材料は航空宇宙、自動車およびスポーツ用品産業で幅広く利用される材料となった(図1-1-1)【1-3】。特に、航空宇宙分野の飛行機、ロケット、衛星・探査機などでは重量の減少は、燃料消費量を減少させてペイロードを確保し、運送能力を向上させるのに役立つ。これまでは一般的にニオブ合金がエンジンシステムに使われてきているが、最近はセラミックス材料が軌道起動と姿勢を制御する小型ロケットであるスラスタなどに使われている【1-5】。しかしセラミックス材料の根本的な問題は構造用材料として使用するには靱性が不足している点である。例えばモノリシック窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )セラミックスで作られた500Nクラスセラミックスラスタ(図1-1-2)は日本の金星探査機AKATSUKI(Planet-C)に軌道起動エンジン(OME)として搭載された。2010年12月7日の金星探査機AKATSUKIの金星周回軌道への投入中に、OMEの燃焼開始後約152秒後に大きな姿勢変動を生じ、約158秒後にOMEは燃焼を停止(予定では約720秒後に燃焼停止)して、金星探査機AKATSUKIは金星周回軌道投入に失敗して太陽周回軌道を飛行し続けることになった。原因はバルブ異常に伴う異常燃焼によるセラミックエンジンのスラスタ破損と報告された【6-9】。OMEのスラスタノズルはスロート部付近で破損したと考えられ、将来のOMEの靱性確保の必要性はあると思われる。セラミックス繊維で強化したセラミック基複合材料を利用できれば、金属に近い $20\text{--}30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度の靱性を期待できるため、破壊が生じない可能性がある【10-15】。

高靱化のためにセラミックス複合材料の複合化手法は、粒子分散強化、短繊維強化および連続繊維強化に大きく分類することができ、特に連続繊維強化複合材料は金属材料の代替の構造材料として使用可能な靱性を確保できる。本研究は軽量で耐酸化性と化学安定性が高い炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )をマトリックスとする連続繊維強化複合材料の研究を行う。



図1-1-1 様々なC/SiC複合材料の用途

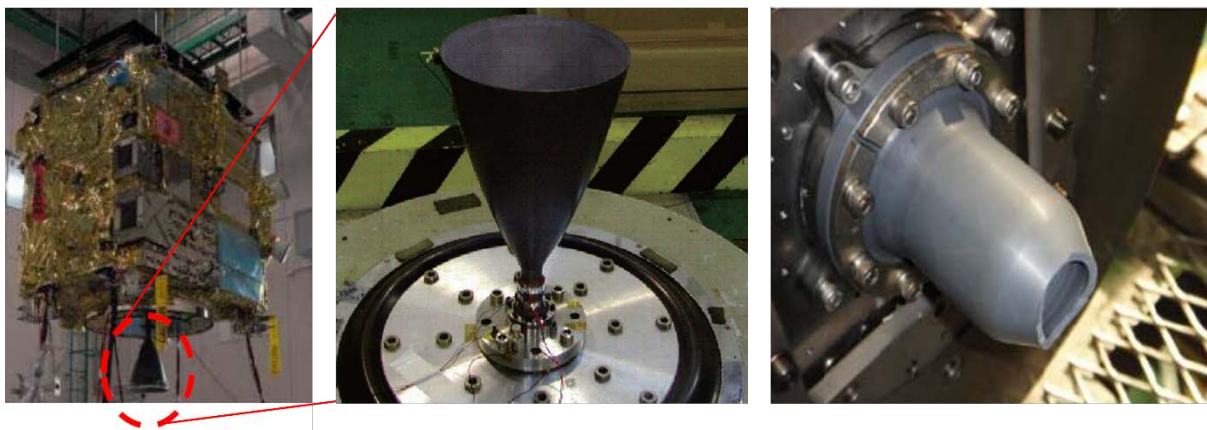


図1-1-2 「あかつき」の金星周回軌道投入失敗に係る原因究明と対策について

## 1.2 セラミックス複合材料

繊維強化複合材料を開発する主な目的は脆性破壊しやすい単一素材のセラミックスの弱点を補完するための破壊靱性値の確保である。図1-2-1はセラミックス複合材

料における破壊靱性向上のメカニズムと、一般的な応力-ひずみ曲線を示したものである。荷重が複合材料に加えられると変形が開始され、変形に必要な応力は弾性係数(elastic modulus)を比例係数にしてひずみの増加に比例して増加する。応力集中部として作用する材料中の欠陥から微細なクラックが発生 (matrix cracking) すると、応力-ひずみ線図の傾きが減少する。クラックは繊維に達すると繊維とマトリックスの界面で停止したり分岐するので、クラックが進展するのにエネルギーを要する。またクラックの進展に従って開口が大きくなると、繊維の引き抜けと破断で大量のエネルギーが消費される。繊維の引き抜けと破断が進行して、荷重を支持する繊維の数が減少すると、変形に必要な荷重は減少する。このような強化繊維の作用によりセラミックス複合材料では巨視的な靱性は向上し、材料の急速な脆性破壊を防止できるようになる。

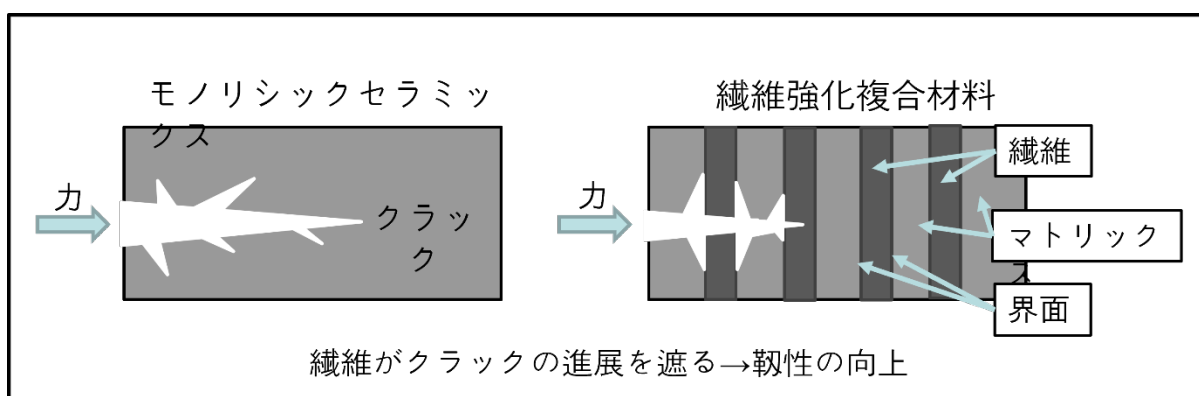
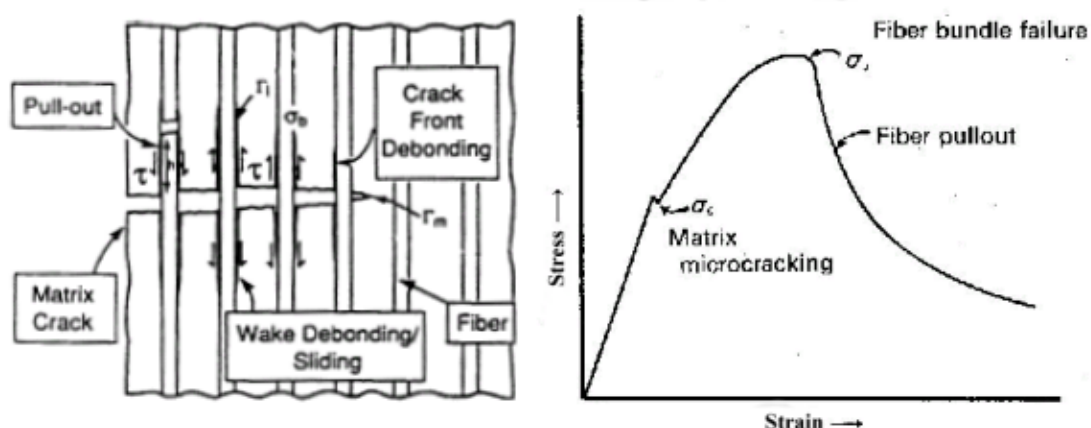


図1-2-1 繊維強化による複合材料の高靱化

代表的な繊維強化セラミック複合材料の種類としてC/C複合材料が挙げられる。C/C複合材料は一番先に商用化が行われ、また現在まで最も広く利用されている。しかし、C/C複合材料は炭素成分だけで構成されているために、高温の空气中で簡単に酸化されるために酸化雰囲気での利用には制約が伴う。C/C複合材料の耐酸化性を増加させるために炭素マトリックスの一部(C/(C-SiC))または全部(C/SiC)をSiCに置き換える研究が近年活発に進められており、一部は実用化も行われている。複合材料の強化材およびマトリックスが全てSiCであるSiC<sub>f</sub>/SiC複合体はSiC繊維がまだ高価であるため、核融合炉第一壁のような一部特殊な用途で開発が進められている。

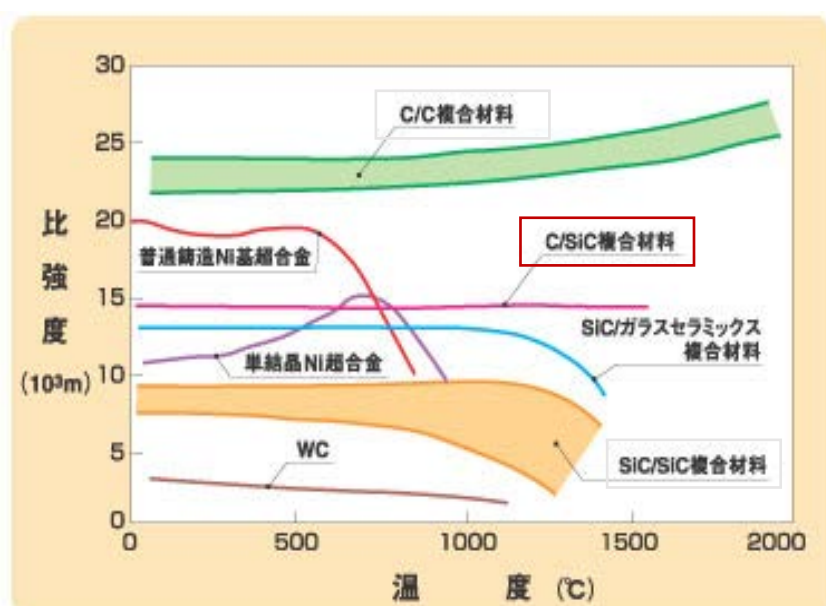


図1-2-2 様々な材料の高温比強度

### 1.3 炭素繊維

炭素繊維は、1) 軽量であるので比強度、比弾性率が高い、2) 熱的安定性が高く熱膨張率が小さい(CTE:  $-0.7 \sim -1.2 \times 10^{-6} / K$ )、3) 耐薬品性及び耐食性に優れる、4) 生体適合性や生物親和性がある、5) 広範囲での電気伝導性が得られる、6) 摺動特性を制御することができる、7) SiC繊維より劇的に安価である、と優れた特性を有する。一方で高温での酸化に弱い(大気中、約550°C以上で極端に酸化)、放射線に弱い(寸法安定性が悪くなる)など使用環境条件によっては信頼性が低下する。

炭素繊維は亀甲型の基底面 (Basal Plane) が積層したグラファイト構造を基本としており、共有結合で結合している炭素原子が基底面を構成しており、図1-3-1に示す基底面の方向であるa軸方向には高弾性率、高熱伝導度、低熱膨張率を示す。基底面同士はファンデルワールス力による $\pi$ 結合で緩く結合しており、c軸方向は低弾性率、低熱伝導度、高熱膨張率となる。そのため一般にグラファイト構造で構成された材料の材料特性は異方性を示す。

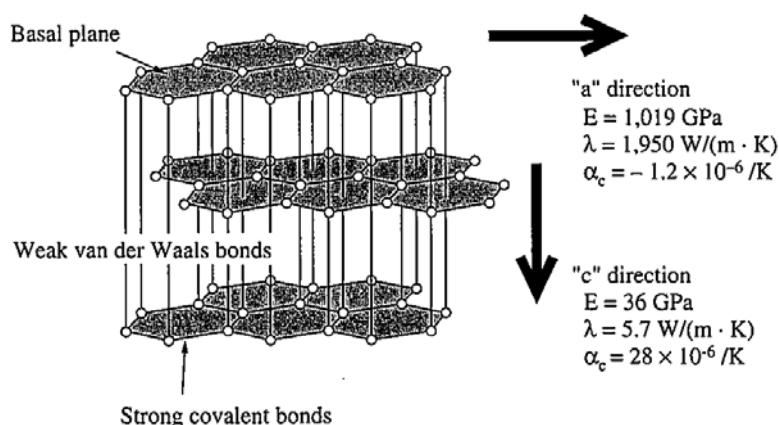


図1-3-1 グラファイトの結晶構造

炭素繊維には大きく分けて図1-3-2に示すように2種類あり、一つはコールタールや石油の残渣から得られるピッチを炭素化したピッチ系繊維である。ピッチ系繊維には等方性ピッチと異方性ピッチがあり、製造方法によって低弾性率から超高弾性率・高強度の広範囲な性質をもつ繊維が作られている。またポリアクリロニトリル繊維を炭化して得られるのがPAN系繊維である。商品化されている炭素繊維開発には二つの方向性があり、ピッチ系繊維は900GPa以上の高弾性率・高剛性、PAN系繊維は引張強度6GPa以上、破壊ひずみ2%の高強度、高い破壊ひずみの繊維が主体となっている【7】



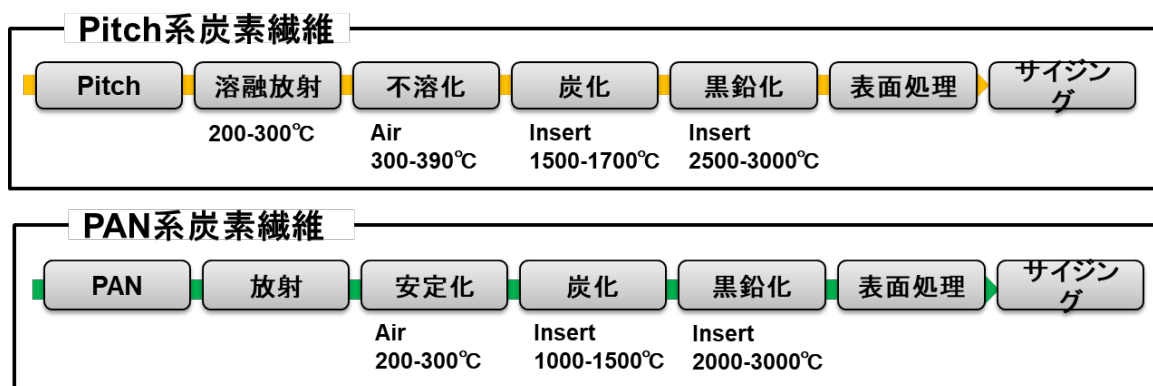


図1-3-2 炭素繊維の種類と工程

ピッチ系繊維には異方性ピッチ系繊維と等方性ピッチ系繊維があり、異方性ピッチ系繊維は図1-3-4に示すように、基底面が繊維軸方向に選択的に配列した構造を有する。そのため繊維軸方向は高弾性率、高熱伝導率となり、また熱膨張率もほぼグラファイトと同じとなる黒鉛結晶性の高い繊維であるが、集合組織の繊維断面の構造は図1-3-5に示すように様々なものがある。等方性ピッチ系繊維は黒鉛結晶性が低く、六角形の亀甲型の構造は発達しない非晶質構造を有して、繊維の断面、側面ともに平滑である。無配向の構造であり機械的な物性値と熱伝導度は低い。【11, 12】

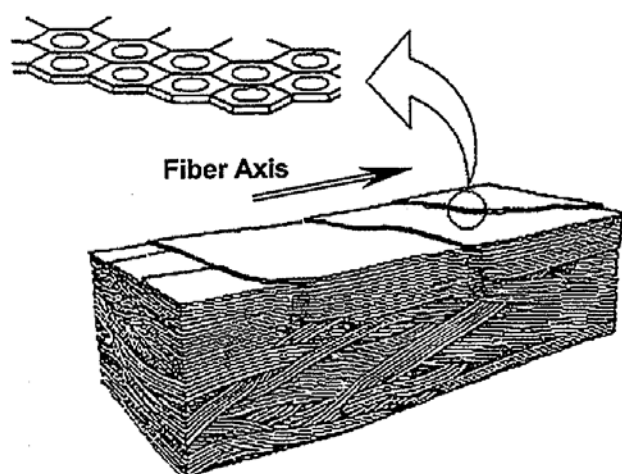


図1-3-3 炭素繊維の構造モデル

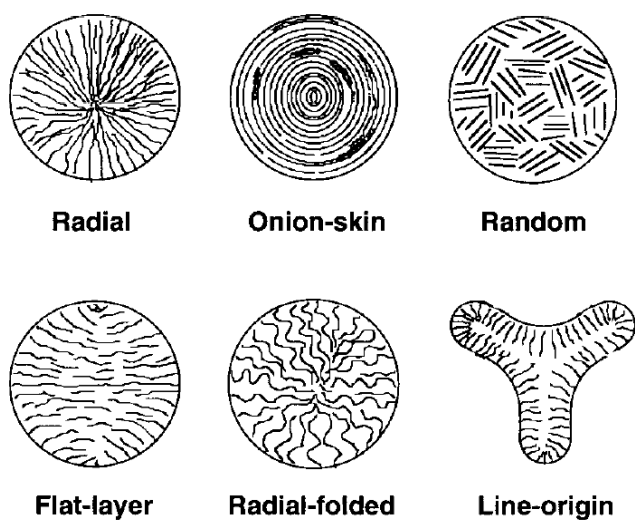


図1-3-4 Transverse textures of mesophase-pitch-based carbon fibers.

PAN系繊維は黒鉛結晶性は低い、亀甲面の面が互いに交差し、絡み合っ繊維軸方向に配列しているため、繊維軸方向の強度が高い。図1-3-5に模式図を示す。

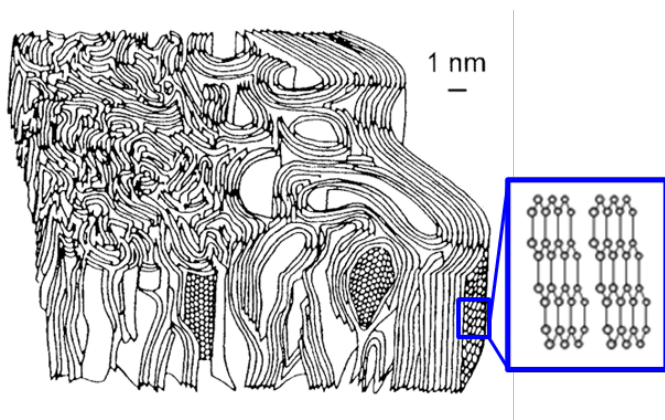


図1-3-5 PAN系炭素繊維の高次構造模型

軽量で比強度 (=強度/重量) が高いが、結晶性が低いために弾性率は230GPa程度で、熱伝導度は低い。図1-3-6に示すようにPAN系繊維はピッチ系炭素繊維と比較すると概ね強度が高く、エポキシ樹脂との相性がよく、強度と弾性率のバランスが良い



めCFRPに幅広く使われている。【14】

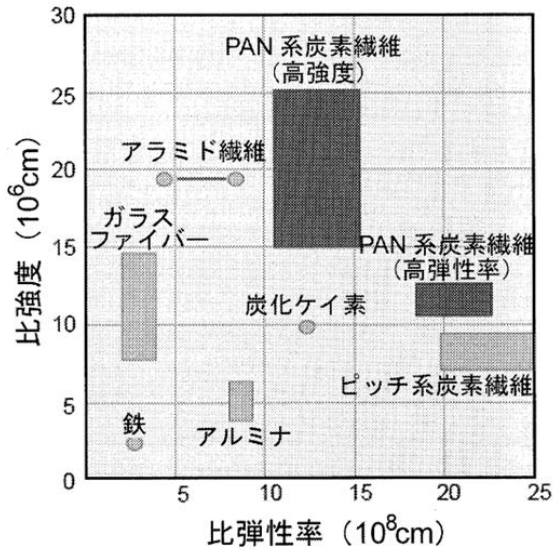


図1-3-6

表1-3-1に主な炭素繊維の物性値を示す。また表1-3-2は各種ピッチ系繊維の物性値である。【12, 13】

表1-3-1 主な炭素繊維の物性値

Table 1 Properties of low modulus carbon fiber and other reinforcing fibers

Fiber designation		GRANOC			PAN-CF (230GPa)	Fiberglass (T-glass)	Kevlar 49	
		XN-05	XN-10	XN-15				
Fiber properties	Tensile strength (MPa)	1,180	1,750	2,500	4,900	4,600	3,400	
	Tensile modulus (GPa)	55	106	155	230	83	130	
	Elongation (%)	2.0	1.7	1.6	2.1	5.5	-	
	Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.65	1.70	1.85	1.8	2.49	-	
	Electrical resistivity (10 <sup>-6</sup> Ωm)	28	110	20	16	-	-	
	Thermal conductivity (W/(m·K))	5	-	6	9	-	-	
	CTE (10 <sup>-6</sup> /K)	+3.4	-0.1	-0.8	-0.4	+2.7	-	
Composites properties	Tensile	Strength (MPa)	640	980	1,460	2,800	1,900	1,380
		Modulus (GPa)	34	64	92	137	49	76
		Strain to failure (%)	1.8	1.5	1.4	1.8	3.9	-
	Compression	Strength (MPa)	870	1,070	1,150	1,400	970	276
		Modulus (GPa)	32	64	85	129	55	-
		Strain to failure (%)	2.9	2.1	1.8	1.4	1.8	-
Comp. strength/tensile strength ratio		1.36	1.09	0.79	0.50	0.51	0.20	
Matrix resin		130°C epoxy					unknown	

表1-3-2様々なピッチ系繊維の物性値

**Table 3 Properties of NGF high modulus carbon fibers and composite laminates**

			YS-95A	YS-90A	YS-80A	YSH-70A	YSH-60A	YSH-50A	
Fiber properties	Tensile strength (MPa)		3,530	3,530	3,630	3,630	3,830	3,830	
	Tensile modulus (GPa)		920	880	785	720	630	520	
	Elongation (%)		0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	0.7	
	Density (g/cm <sup>3</sup> )		2.20	2.19	2.17	2.14	2.12	2.10	
	Filaments per yarn		1.5K/3K/6K	1.5K/3K/6K	1K/3K/6K	1K/3K/6K	1K/3K/6K	1K/3K/6K	
	Yield (g/km)		125/250/520	125/250/520	75/250/520	75/250/520	75/250/520	75/250/520	
	Electrical resistivity (10 <sup>-6</sup> Ωm)		2.3	2.7	5	5	6	7	
	Thermal conductivity (W/(m·K))		600	500	320	250	180	120	
	CTE (10 <sup>-6</sup> /K)		-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.4	-1.4	
Composite laminate properties	0 deg tensile	Strength (MPa)	1,900	1,900	1,960	1,960	2,150	2,150	
		Modulus (GPa)	540	520	470	430	380	310	
		Ultimate elongation (%)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	
	90 deg tensile	Strength (MPa)	25	25	25	37	37	43	
		Modulus (GPa)	5.5	5.6	5.9	6.2	6.5	3.8	
		Ultimate elongation (%)	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	
	0 deg flexural	Strength (MPa)	640	640	640	720	770	920	
		Modulus (GPa)	460	440	390	360	320	245	
	0 deg compression	Strength (MPa)	340	360	380	460	490	530	
		Modulus (GPa)	540	520	460	410	350	260	
	In-plane shear modulus (GPa)			5.1	5.1	5.0	5.0	4.9	4.8
	ILSS (MPa)			60	60	64	68	70	85

本研究では表1-3-3に示す4種類の繊維を用いる。図1-3-7は各種炭素繊維の弾性率と引張強度を示した図である。2種類の異方性ピッチ系繊維、1種類ずつの等方性ピッチ系繊維、PAN系繊維を用いて研究を行う。

表1-3-3

manufacturer	fiber	Type	Number of filaments in a bundle	Tensile strength (MPa)	Young modulus (GPa)	Elongation (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal Conductivity (W/mK)	CTE (x10 <sup>-6</sup> /K)
Nippon Graphite Fiber	XN-05	Pitch	3000	1700	54	2	1.65	5	3.4
Nippon Graphite Fiber	YS-90A	Pitch	6000	3530	880	0.3	2.18	500	-1.5
Nippon Graphite Fiber	YSH-50A	Pitch	3000	3830	520	0.7	2.10	120	-1.4
Toray	T-300B	Pan	6000	3530	230	1.5	1.76	10	-0.41

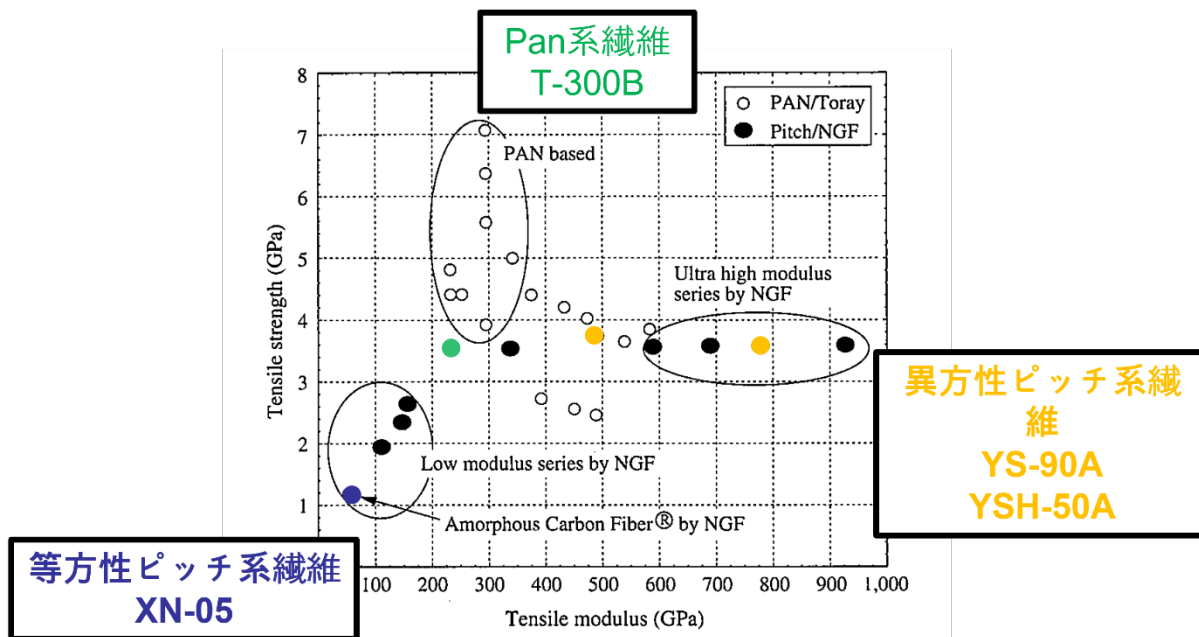


図1-3-7 各種炭素繊維の弾性率と引張強度

## Reference

- [1]. Proceedings of HTCMC 6. HTCMC6, 2007-09-04 - 2007-09-07, Neu Delhi, India.
- [2]. Suresh Kumar, Anil Kumar, Anupam Shukla, G. Rohini Devi, A.K. Gupta, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 2849-2855
- [3]. Schmidt S, Beyer S, Knabe H, Immich H, Meistring R, Gessler A, Acta Astronaut (2004) Vol.55, 409-420
- [4]. B. Zhang, H. Huang, S. Wu, W. Li, J. Huang, A. Lin Ceramics International Vol. 47, No.19 (2021) 27770-27777
- [5]. J. Rebelo Kornmeier, M. Hofmann, S. Schmidt, Materials Characterization 58 (2007) 922-927
- [6]. M. Nakamura, et al., Planetary Space Science, 55 (2007) 1831-1842
- [7]. M. Nakamura, et al., Earth Planets Space, 63 (2011) 443-457
- [8]. M. Nakamura, Acta Astronaut., 93 (2014) 384-389
- [9]. 三菱重工技報 VOL.45 NO.4 (2008) 46-49
- [10]. N. Kawai, K. Tsurui, D. Shindo, Y. Motoyashiki, E. Sato, Int. J. Impact Eng., 38 (2011) 542-545
- [11]. Kimiyoshi Naito, Yoshihisa Tanaka, Jenn-Ming Yang, Yutaka Kagawa, Carbon Vol.46, No.2 (2008) 189-195
- [12]. Nippon Steel Technical report 48 (2001) 12-17
- [13]. D.D Edie, Carbon Vol.36, No.4 (1998) 345-362
- [14]. 炭素 TANSO 2007 [No.227] 115-121
- [15]. 森田幹郎、安田榮一、中川善兵衛、魚本健人, 『セラミクス系複合材料を知る事典』 (1990) 日本複合材料学会編

## 第 2 章 : NITE 法を用いた C/SiC 材料の作製法

### 2.1 NITE 法の概要

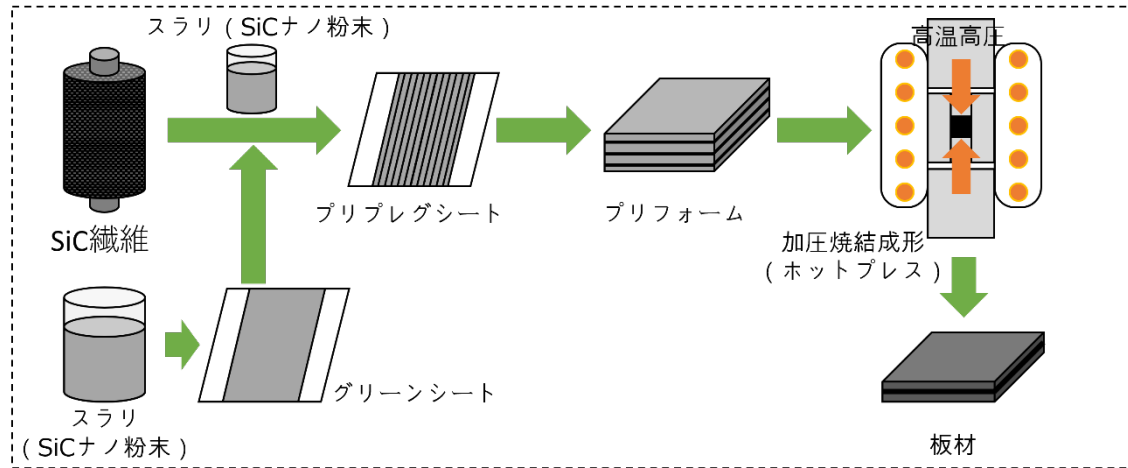


図 2-1-1 NITE 法の概要

本研究で用いる NITE (Nano-Infiltrated Transient Eutectic-phase) プロセスは、液相焼結法 (LPS 法) の応用技術である。模式図を図 2-1-1 に示した。

LPS 法はセラミックスの焼結法の一つで、液相を生じる比較的低融点の助剤を用いて緻密な焼結体を得る手法である。モノリシックの焼結体では粉末と焼結助剤を混合すれば液相焼結は可能であるが、複合材料では繊維とマトリックス原料を混合する必要がある。スラリー法は原料粉末と焼結助剤を溶媒と混合してスラリーとし、この中に繊維を通して複合化してプリプレグを作製し、このプリプレグを乾燥、積層してプリフォームを作り、ホットプレスなどで焼結することで緻密なマトリックスを得る手法である【1】。京都大学で開発された NITE 法も大筋ではこの手法を用いる【2, 3】。しかしプリフォーム作りが手作業であるために、製品の質が製作作業者によって異なり、成型体の再現性に欠けて大量生産に向いていなかった。また助剤と粉末と溶媒を混ぜたスラリーは乾燥させるとただの粉末になってしまうため、複雑形状部材はプリフォーム段

階で崩壊してしまい、板材以外の形状の成型が困難であった。これらの課題を克服するために室蘭工業大学において、SiC ナノ粉末と焼結助剤をバインダーと混合し、マイクロメートルオーダーの厚さをもつシートに加工した SiC グリーンシートや、この SiC グリーンシートと繊維を複合化したプリプレグシートといった、切ったり折り曲げたりできる中間素材が開発され【4, 5】、作業者に依存せず再現性の高いプリフォームが製作可能となった。従来の手法がスラリーを直接塗り付ける湿式の手法であったのに対して、乾式素材を用いるこの手法を DEMO-NITE 法と呼称している。NITE 法の特徴は、前駆体を用いる他の手法と異なり、既に SiC となっている SiC ナノ粉末を繊維束内部に含浸させて、成長・焼結させるため、形成する SiC マトリックスが高結晶性かつ化学量論組成となることである。焼結後の SiC マトリックスは緻密で金属材料と比較してもガスを透過しない気密性を有し【6】、破壊の起点となる欠陥が少なく擬延性を有するため、構造用金属材料の代替材として期待される。一方で NITE 法は酸化物の焼結助剤を使用しても 1700°C 以上の高温環境と加圧が必要であるため、使用繊維や強化構造によって成型体の特性が異なり、特に研究の少ない C/SiC 複合材料の製作では、条件最適化が必要とされる。

## 2.2 グリーンシートの製作

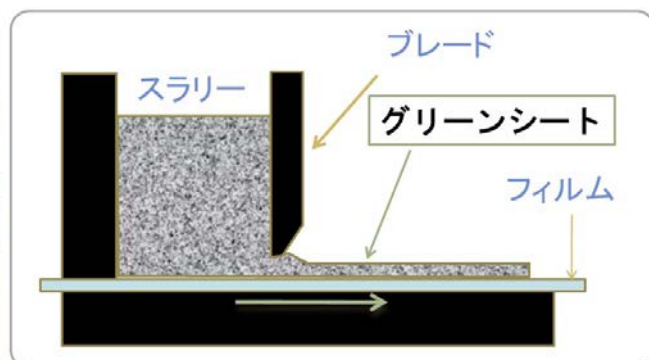


図 2-2-1 PD 塗工機

SiC グリーンシートは図 2-2-1 に示す PD 塗工機で製作する。SiC ナノ粉末と焼結助剤に有機バインダーを加え、遊星ボールミル装置を用いて攪拌して作製したスラリーを、PD 塗工機の樹脂ダムに装荷する。このスラリーは塗工機によるドクターブレード法でシート化される【<http://yokoyama-eng.co.jp/>】。樹脂ダムの底を厚さ 50  $\mu\text{m}$  の PET フィルムが 0.05~1.0m/min のライン速度で移動しており、スラリーは樹脂ダム出口のブレードによって、厚さ 50~100  $\mu\text{m}$  の範囲で成膜される。PET シート上のスラリーは平坦な塗工機上を移動しながら、当初は自然乾燥、最終段階でヒーターにより 80°C で乾燥されてリールに巻き取られて SiC グリーンシートとなる。図 2-2-2 は巻取り後の SiC グリーンシートである。SiC グリーンシートは容易に PET フィルムから剥がすことが可能であり、剥がした状態でも薄い紙のような取り扱いが可能である。

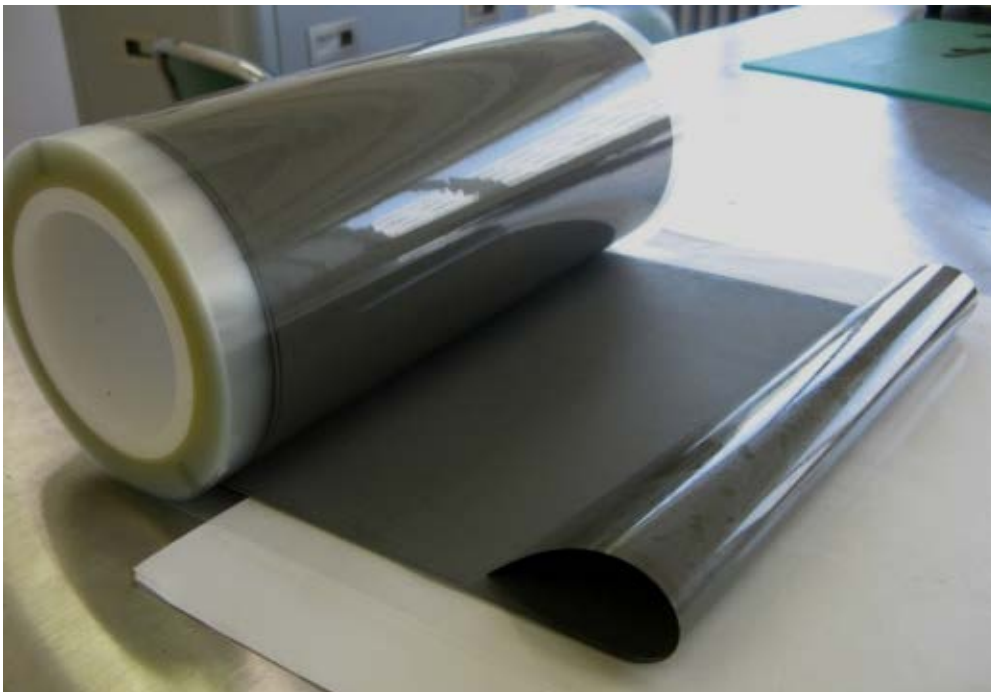


図 2-2-2 製作したグリーンシート

### 2.3 プリプレグシートの製作

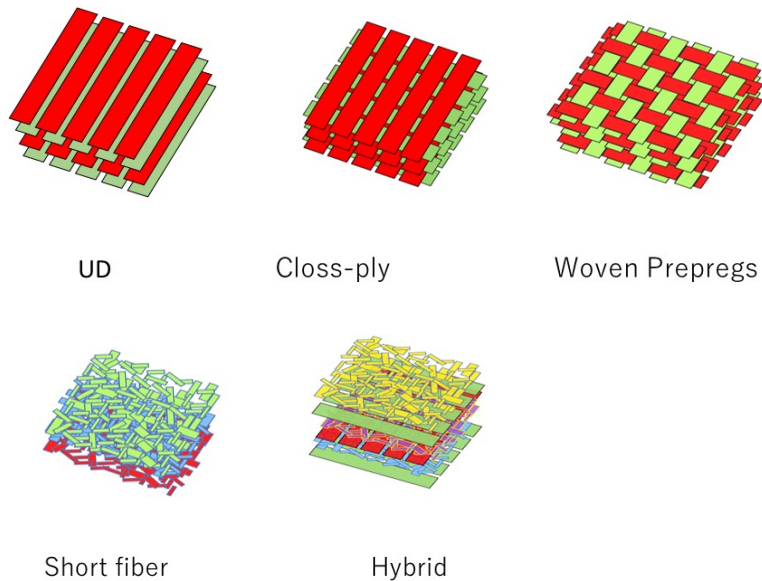


図 2-3-1 繊維構造 (UD, クロスプライ、平織ほか)

C/SiC 複合材料は炭素繊維の強化構造を有するが、図 2-3-1 に示す通り、様々な種類の強化構造がある。長繊維 (long fiber) 強化構造で基本となるのは 1 方向強化 (UD) 材である。UD 強化構造を有するプリプレグシートをそのまま積層すると UD 強化構造のプリフォームとなり、角度をつけて積層する (例えば各層ごとにプリプレグシートを  $90^\circ$  回転させると、 $0^\circ / 90^\circ$  の方向に繊維が積層) と 2D 構造の Closs-ply 構造のプリフォームとなる。Woven Prepreg は 2D のプリプレグであるが繊維束を編み込んだ構造であり、Closs-ply と比較すると 3 次元的な要素を有する。3D 構造はさらに縦方向に繊維束が差し込まれている形である。長繊維強化構造は破壊靱性値上昇の効果が大きく、金属材料に近い値まで向上が期待できる【1】。短繊維 (Short fiber) 強化構造は破壊靱性値の向上効果は小さいものの、複合材料の作製が容易であるため幅広く製品化されており、これらを組み合わせたハイブリッド構造も存在する。



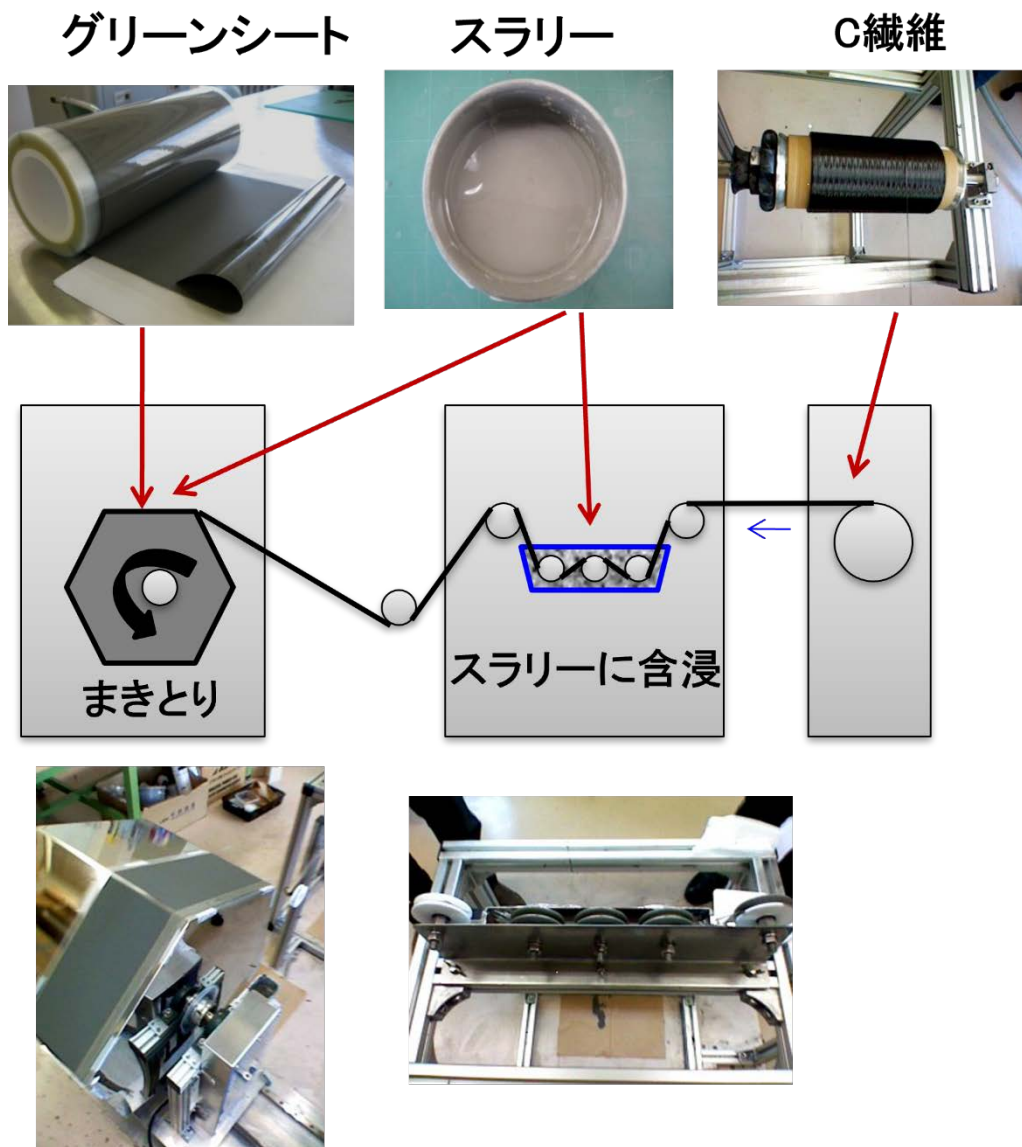


図 2-3-2 UD プリプレグシートの製作の概要 (いつも使ってる図)

図 2-3-2 は本研究における、NITE 法で用いる UD プリプレグシートの作製プロセスである【7-9】。炭素繊維は太さ  $10\mu\text{m}$  前後の炭素繊維が 1000 本から 6000 本程度の束となった繊維束となっており、この繊維束内部に SiC マトリックスを形成させることが C/SiC 複合材料の強度や靱性向上に大きな意味を持つ。スラリー中の SiC 粉末はナノサイズとはいえ固体であり、容易には狭い織

維間に含侵しない。UD プリプレグシート作成においては、炭素繊維がボビンから送り出されて、最終的にドラム上に配置した SiC グリーンシート上に巻き付けられるまでの間にスラリー含侵プロセスが配置されている。ローラーとスラリーが満たされたスラリーボートを組み合わせて、まず繊維束を開繊させてからスラリーをくぐらせて繊維束内部に SiC ナノ粉末を含侵させる。スラリーを含侵した炭素繊維はドラム上の SiC グリーンシートに巻き付けられて、スラリーが乾燥する過程で接着され一体化して UD の C/SiC プリプレグシートとなる。図 2-3-3 は作製した C/SiC プリプレグシートの一例である。図 2-3-4 はプリプレグシートの断面であるが、繊維間までスラリーが含侵されているのがわかる。



図 2-3-3 プリプレグシートの写真

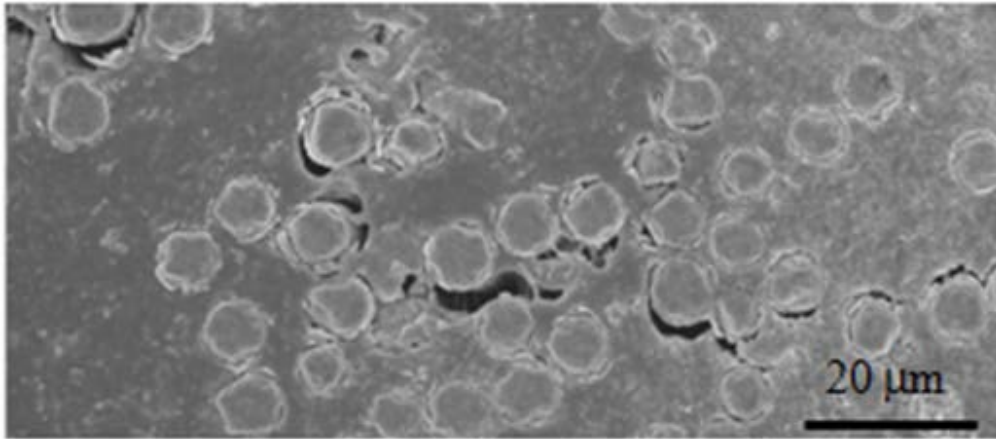


図 2-3-4 UD プリプレグ製作した C/SiC の SEM 像

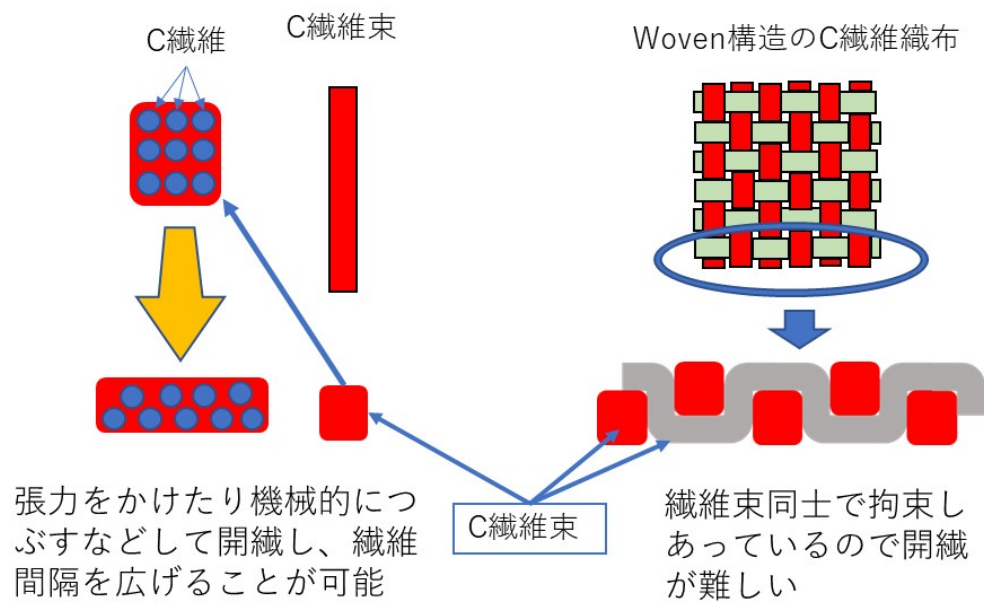


図 2-3-5 織布への含侵技術の必要性

図 2-3-5 に示すように、UD プリプレグ作製においては炭素繊維束に機械的に開繊するプロセスを組み込み、繊維間隔を広げることができるが、既に Woven 構造に編み込まれている織布の場合は、繊維束同士が互いを拘束するために開繊が難しい。そこで炭素繊維の織布の含侵技術検討を行った。手法としては 1) 複

数回の繰り返しの塗布により含侵を試みる、2) スラリーポットに織布を漬け、超音波振動による時間と含侵の相関を研究する。これらの含侵作業を行った複合材料の破断面の観察を行ない、図-2-4-6 で示すように、破断面の SEM 観察結果の画像解析を行って、3 本もしくは 4 本の繊維に囲まれた領域に SiC マトリックスが形成されている比率を評価した。

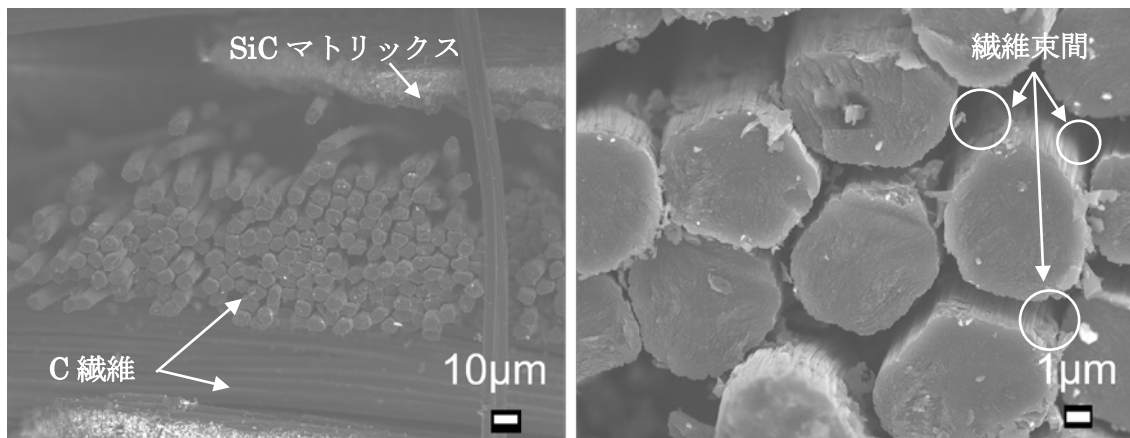


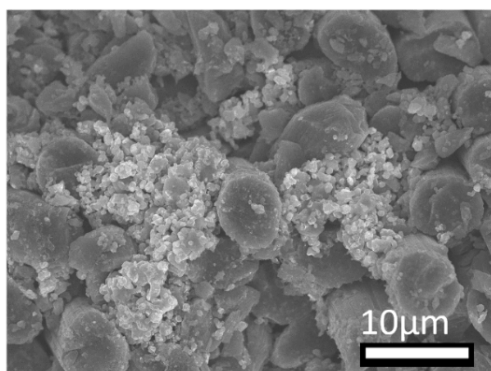
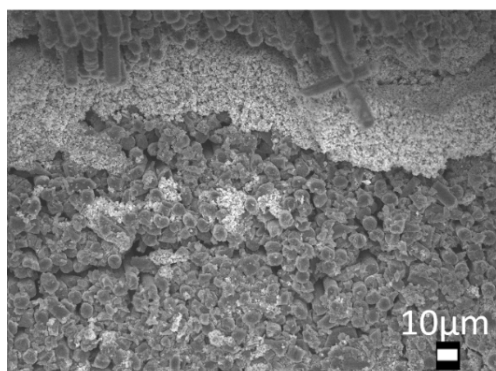
図 2-3-6 含侵後の繊維束間の評価法

図 2-3-7 は塗布回数を変えたプリプレグシートで製作した C/SiC 複合材料の断面 SEM 像である。スラリー5g 塗布した試料と、17g 塗布した試料で断面 SEM 像では大きな相違が感じられない。図 2-3-8 に示す繊維束内部のマトリックス形成比率も差はなく、単にスラリーを塗布する回数を増やすだけでは含侵が促進されないことが示された。

図 2-3-9 は粘度 19.8mPas の SiC スラリーに炭素織布を漬けこんで 1 時間と 10 時間の超音波振動をかけたプリプレグを成型した C/SiC 複合材料破面の SEM 像である。SEM 画像で繊維束間の SiC マトリックス形成状態には明瞭な差が認められる。図 2-3-10 に解析結果示すが、10 時間の漬け込みを行った炭素織布で製作した C/SiC 複合材料の繊維束内部にはマトリックスが形成されていること

がわかる。10 時間の処理が必要というのは課題であるが、繊維束単体と異なり機械的な開繊が難しい織布であっても含侵は可能であることが示された。

SiCスラリー4.96g塗布



SiCスラリー17.35g塗布

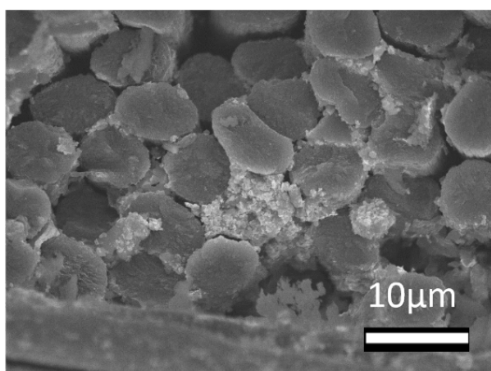
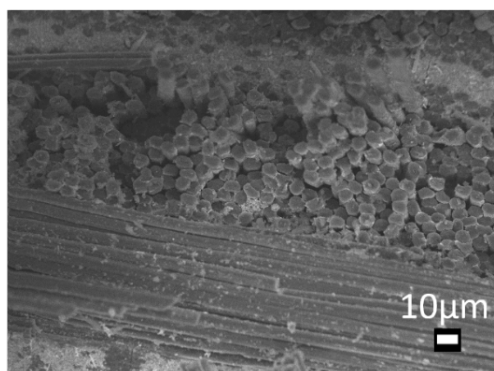


図 2-3-7 塗布回数の影響



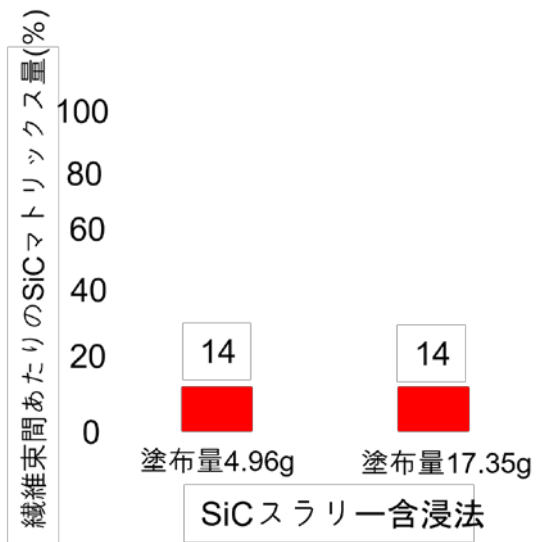
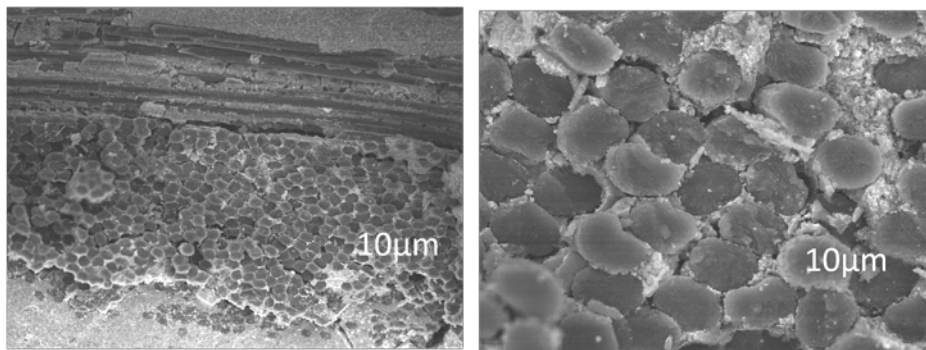


図 2-3-8 塗布回数の影響のグラフ

SiCスラリーに1hつけ込み超音波で振動



SiCスラリーに10hつけ込み超音波で振動

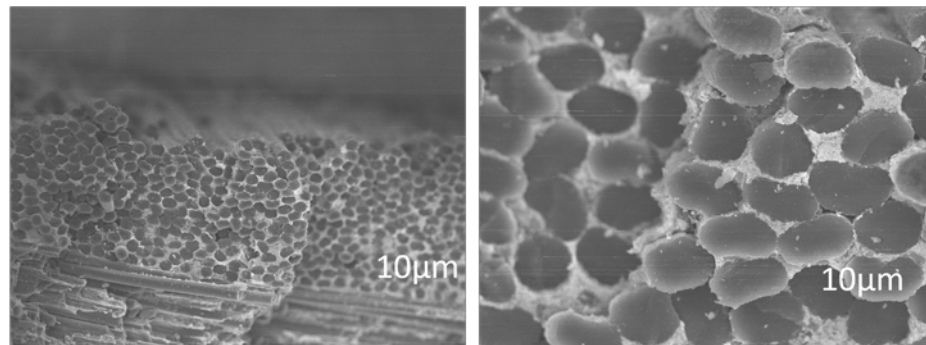


図 2-3-9 漬け込みによる影響 ( (b)SiC スラリー(キシレン)に 1h、10h つけ込み超音波で振動させた場合 (SEM 像)) -

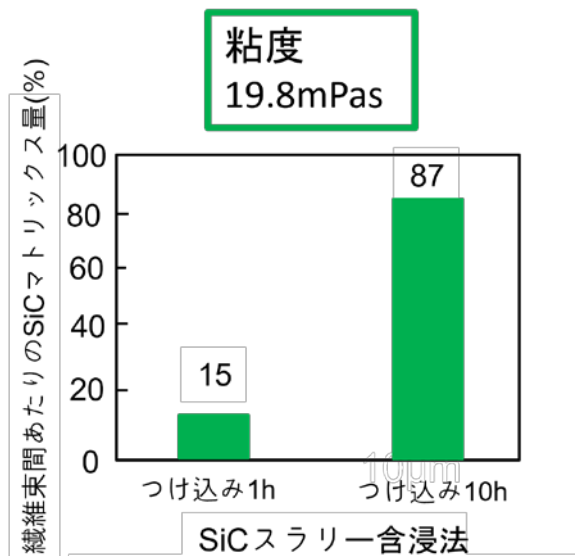


図 2-3-10 漬け込みによる影響のグラフ

#### 2.4 C/SiC 成型体の製作

作製した C/SiC のプリフォームは図 2-4-1 に示す多目的高温炉を用いたホットプレスにより成形された。プリフォームは図 2-4-2 に示す炭素製の治具に装荷され、ホットプレス装置内で一軸加圧された。治具が炭素製であるために、ホットプレスを実施可能な圧力は治具の破壊応力以下の 40MPa 程度を上限とする。成型条件は本研究では統一されており、表 2-4-1 に示す。XN-05 繊維で強化された C/SiC 複合材料 (XN-05/SiC 複合材料) の光学顕微鏡写真を図 2-4-3 に示す。0° と 90° の繊維束層が交互に積層されており、間に 100 μ m 程度の厚さの SiC マトリックス層が形成されているのが観察される。



図 2-4-1 多目的高温炉



図 2-4-2 ホットプレス用の炭素治具



表 2-4-1 ホットプレス成型条件

保持温度	1830℃
保持時間	1.5 時間
圧力	20MPa
環境	真空

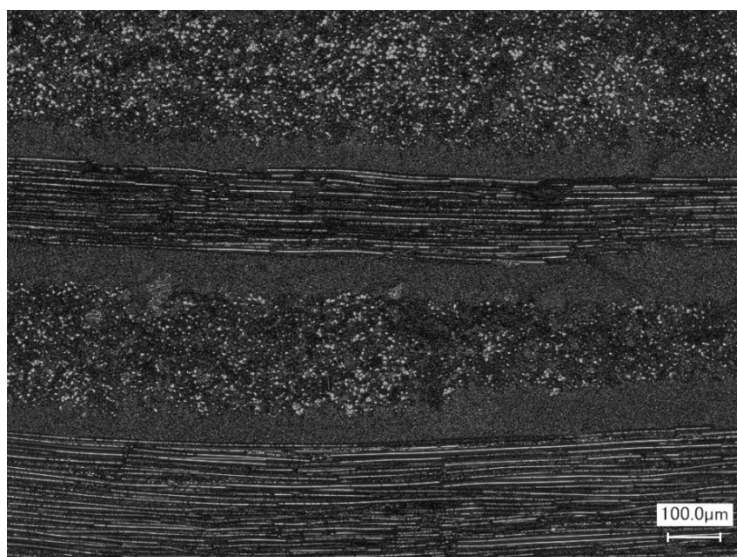


図 2-4-3 XN-05 繊維で製作した C/SiC 成型体の光学顕微鏡像

## 2.5 C/SiC 成型体の熱伝導度評価

使用した繊維のうち、最も熱伝導度が高い YS-90A 繊維は 500W/m/K 【10】、最も低い XN-05 繊維は 5W/m/K 【11】 程度と非常に大きな違いがある。この 2 種類の繊維で強化した C/SiC 複合材料から直径 10mm、厚さ 2mm の円形試料を切り出し、レーザーフラッシュ法で熱特性評価を行った。表 2-4-2 にその結果をまとめた。両方の複合材料とも厚さ方向の熱伝導度は 33W/m/K 程度で、SiC/SiC

複合材料の厚さ方向のデータに近く【12】、厚さ方向の熱伝導度には炭素繊維の熱特性は反映されず、SiC マトリックスの熱伝導が支配的であることが示された。

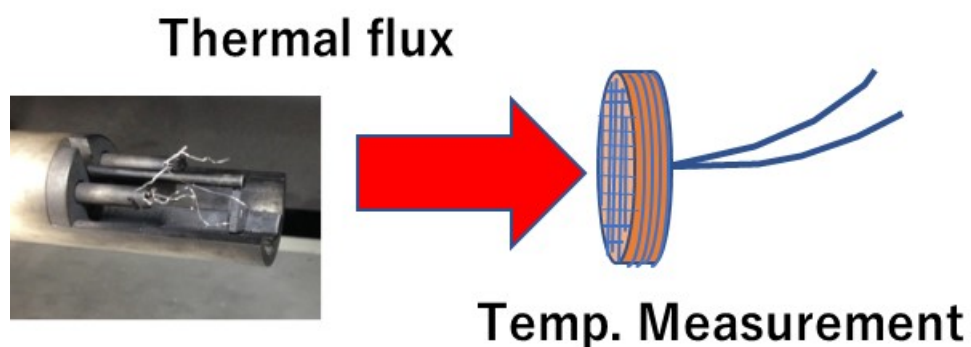


図 2-5-1 レーザーフラッシュ法による厚さ方向の熱伝導度測定

表 2-5-1 XN-05 繊維および YS-90A 繊維の C/SiC 複合材料の室温における厚さ方向の熱特性評価

	密度(kg/m <sup>3</sup> )	熱拡散率 (m <sup>2</sup> /s)	比熱 (J/kg/K)	熱伝導度 (W/K/m)
XN-05/SiC	2.4E+03	1.8.E-05	7.8E+02	33.6
YS-90A/SiC	2.7E+03	1.4.E-05	9.1E+02	33.4

## Reference

- [1]. 森田幹郎、安田榮一、中川善兵衛、魚本健人, 『セラミクス系複合材料を知る事典』 (1990) 日本複合材料学会編
- [2]. A Kohyama, Y Katoh, *Ceram. Trans.*, 144 (2002), p. 3
- [3]. Y Katoh, S.M Dong, A Kohyama, *Ceram. Trans.*, 144 (2002), p. 77
- [4]. Y. Katoh, A. Kohyama, T. Nozawa, M. Sato, *J. Nucl. Mater.* 329-333 (2004) 587- 591
- [5]. Akira Kohyama, Joon-Soo Park, Hun-Chea Jung, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 340-343
- [6]. D. Hayasaka, J.S. Park, H. Kishimoto, A. Kohyama, *Fusion Eng. Des.*, 109-111 (2016), pp. 1498-1501
- [7]. A. Kohyama, S. Dong, Y. Katoh, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 23 (3) (2002), p. 311
- [8]. Y. Katoh, S.M. Dong, A. Kohyama *Fusion Eng. Des.*, 61&62 (2002), p. 723
- [9]. S. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003), p. 1223
- [10]. Technical data GRANOC YS-A series, Nippon Graphite Fiber Co.
- [11]. Arai, Nippon steel technical report No.84
- [12]. K. Shimoda, J.S. Park, T. Hinoki, A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.*, Vol. 386-388 (2009), 634-638

### 第3章：C/SiC材料の室温における機械特性評価

#### 3.1 C/SiC 複合材料の機械試験

本章では様々な種類の炭素繊維を用いて強化された C/SiC 複合材料の機械的特性を引張試験、3点曲げ試験及びに Digital Image Correlation (DIC 法) を用いた SENB(Single Edge Notch Bending test)試験により実施し、室温における C/SiC 複合材料の引張強度、曲げ強度、破壊強度と亀裂抵抗性 (累積損傷挙動、Damage accumulation behavior) と亀裂進展挙動の評価を行った。使用した装置はデジタル万能材料試験機 (AUTOGRAPH、AG-50kNG、Shimadzu Corp、Japan) である。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 引張試験

C/SiC 複合材料の引張試験の試験片のサイズは 40 (L) × 4 (W) × 2 (t) mm である。図 3-2-1 は引張試験片の形状である。

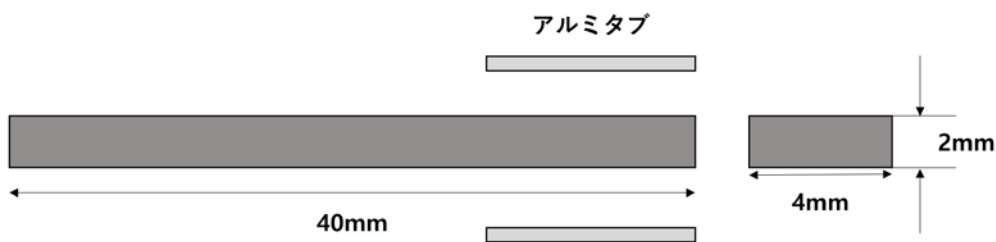


図 3-2-1 引張試験片の形状

セラミックス複合材料は硬いため、チャックで挟み込む際は、図 3-1-2 に示すように試験前に十分にアニールしたアルミタブをエポキシ樹脂で張り付けた後、チャックで掴んだ。

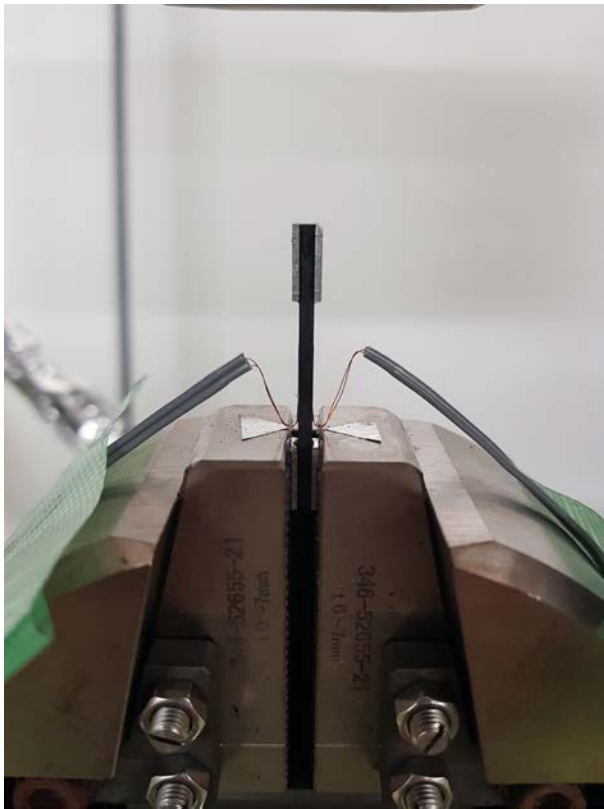


図 3-2-2 アルミタブと引張試験片

ひずみ測定のために試験片の両面にひずみゲージを瞬間接着剤で貼り付けた後、万能試験機を用いてクロスヘッド速度 0.5mm/min で試験を行った。



図 3-2-3 引張試験用治具の写真、引張試験片中の写真

### 3.2.2 3点曲げ試験

図 3-2-4 に 3 点曲げ強度試験片の模式図を示す。試験片サイズは 26 (L) × 3 (W) × 1.2 (t) mm である。

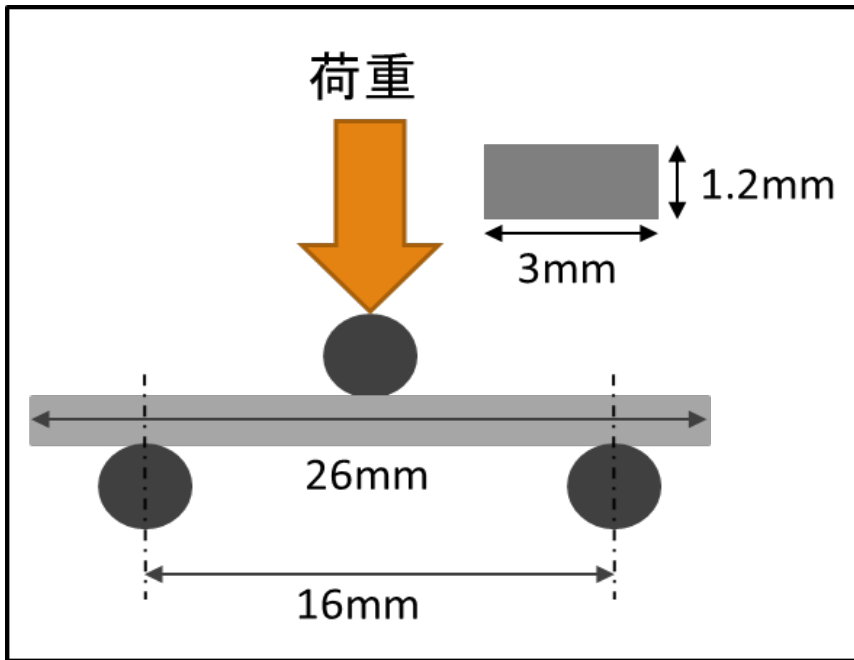


図 3-2-4 曲げ試験片の模式図

図 3-2-5 は曲げ試験治具の画像を示す。3 点曲げ試験片の下部スパン間隔は 16mm である。上部及び下部の指示点はいずれも自由に回転できるようになっている。曲げ試験は室温においてクロスヘッド速度は 0.5mm/min で試験を実施した。

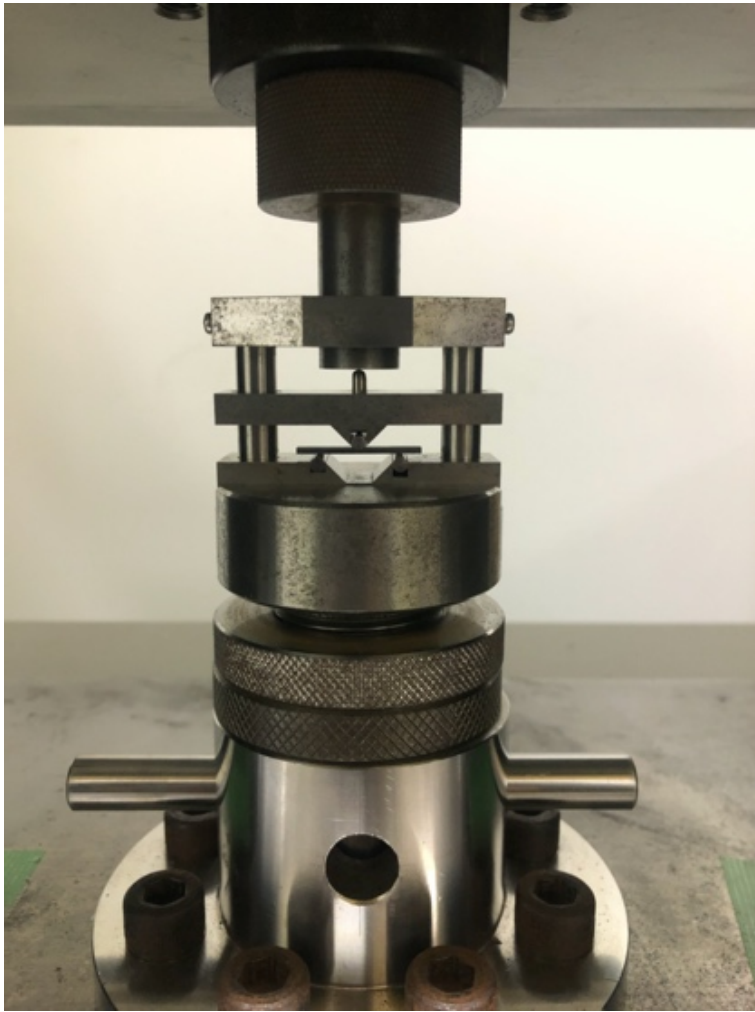


図 3-2-5 曲げ試験用治具

### 3.2.3 SENB 試験

SENB 試験は曲げ試験片に一定幅の切り欠きを入れ、これを予亀裂と見なして、曲げ試験による破断荷重から平面ひずみ破壊靱性値 ( $K_{IC}$ ) を求める手法である【1】。破壊靱性の応力拡大係数  $K$  やエネルギー開放率は線形弾性破壊力学に基づくが、セラミックス複合材料の「擬延性」は、転位の移動と塑性変形の結果として生じる金属の延性とは本質的には異なり、微小な破壊の蓄積の結果として生じる【2-5】。クラック先端の塑性域が発達して材料寸法やクラックと同程度になる大規模降伏状態では、塑性の影響を無視できなくなるため、線形弾性破壊力学を直接適用するのは不適當であり、セラミックス複合材料のような非線形弾性体の評価には亀裂長さの進展に伴うポテンシャルエネルギーの変化を示す  $J$  積分が用いられる【6-7】。Rice らは SEMB 試験片の  $J$  積分を簡便に算出できる以下の式 3-1 を提示した【9】

$$J = \frac{2U}{t(W-a)} \quad (3-1)$$

$U$  は荷重-荷重線変位曲線の面積から得られる、試験片になされた仕事である。 $t$  は試験片厚さ、 $W$  は試験片幅、 $a$  はノッチ深さである。Nozawa ら【2】は SiC/SiC 複合材料の試験片形状を変えて SEMB 試験を行い、この  $J$  積分と、試験片の亀裂長さ増分 ( $\Delta a$ ) の相関を取ると、試験片サイズに関係なく一つの曲線状に並ぶことから、 $J$  積分が試験中の微小亀裂の形成、繊維/マトリックス界面の摩擦、残留熱ひずみの緩和、繊維の破断といった試験中に消費されるエネルギー全てを含むと考え、擬延性の発現に貢献するマトリックスの亀裂の蓄積のエネルギーと、それ以外の要素を分けて考える必要性を示して解析モデルを提示した。このモデルでは全仕事  $w$  は弾性エネルギー ( $U_e$ )、摩擦エネルギー ( $U_{fr}$ )、残留ひずみエネルギー ( $U_r$ ) と亀裂の新しい面を形成する亀裂形成エネルギー ( $\Gamma$ ) を用いて、以下の式 3-2 に示される。



$$w = U_e + U_{fr} + U_e + \Gamma \quad (3-2)$$

図 3-1-6 は SEMB 試験における Nozawa らの解析モデルを示す。ある変位  $D$  における全仕事は多角形  $OABCD$  である。このうち、 $\triangle OCP$  が残留ひずみエネルギー ( $U_r$ )、 $\triangle PCQ$  が摩擦エネルギー ( $U_{fr}$ )、 $\triangle QCD$  が弾性エネルギー ( $U_e$ ) となり、残りの  $\square OABC$  が擬延性の発現に貢献する亀裂形成エネルギー ( $\Gamma$ ) に相当する。亀裂形成エネルギー ( $\Gamma$ ) を用いて破壊抵抗 ( $G$ ,  $\text{kJ/m}^2$ ) は次の式 (3-3) を用いて示される。

$$G = \frac{\partial \Gamma}{\partial a} \quad (3-3)$$

式 3-3 は破壊抵抗と亀裂長さの式であるが、これを式 (3-4) のように変形させる。

$$G = \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial a} \quad (3-4)$$

変位  $x$  は Nozawa らは荷重-荷重線変位曲線の変位量を用いているが、本研究では亀裂開口変位 (COD) を用いる。C/SiC 複合材料の荷重-亀裂開口変位曲線と亀裂進展-亀裂開口変位の相関データを取得することで、破壊抵抗  $G$  を求めることができ、本章ではこれを用いた複合材料の靱性評価を行う。

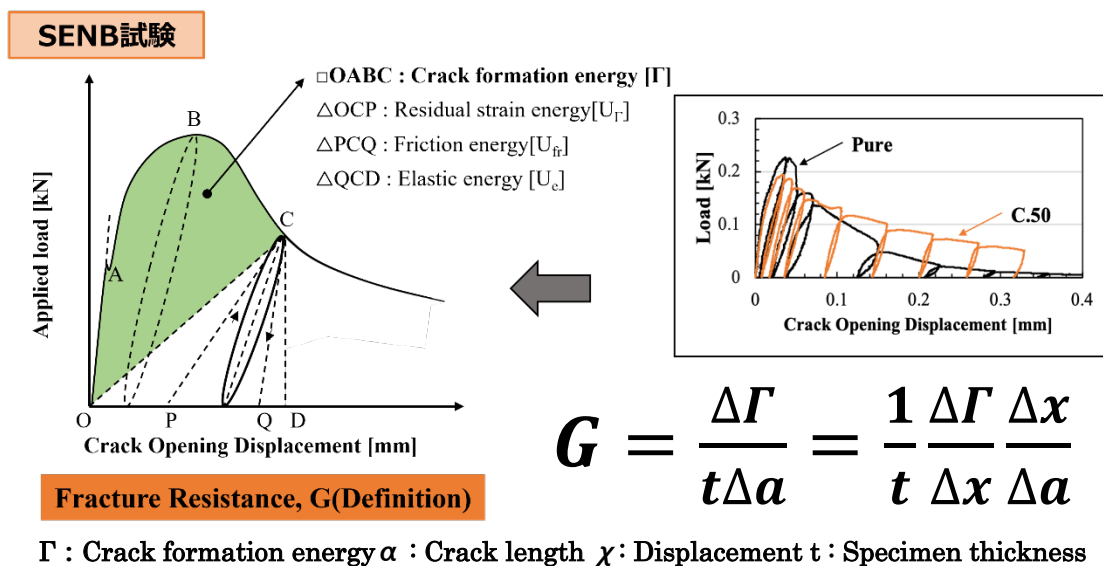


図 3-2-6 SEMB 試験の解析法

SENB 試験の試験片は ASTM C1820 (American Society for testing materials) 規格と Nozawa et al が報告された論文を参照にして  $t=2.0\text{mm}$ ,  $W=4\text{mm}$  の試験片を用い、ノッチ深さは  $2\text{mm}$  として、スパン長さ  $16\text{mm}$  の曲げ試験治具を用い、万能試験機の負荷/除荷 サイクルで変位速度  $0.1\text{mm/min}$  で実施した。ノッチは厚さ  $0.3\text{mm}$  のダイヤモンドブレード (ACCUTOM-50) を用いて加工を行った。

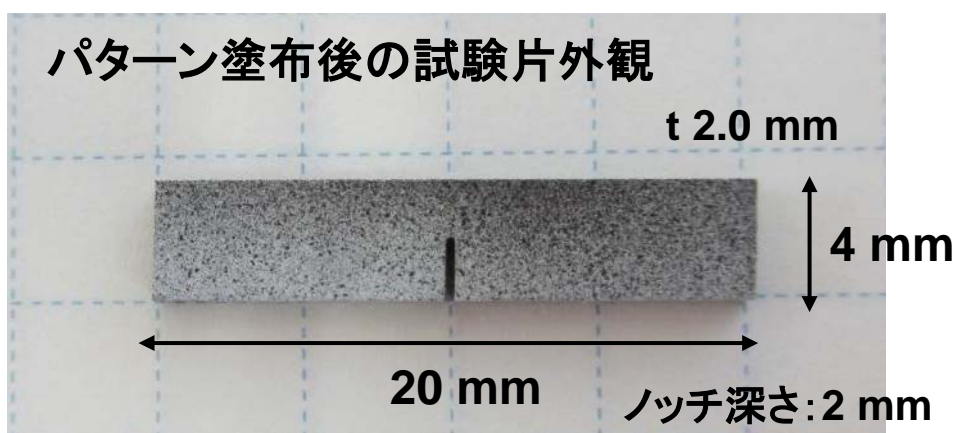


図 3-2-7 本研究で用いた SEMB 試験片

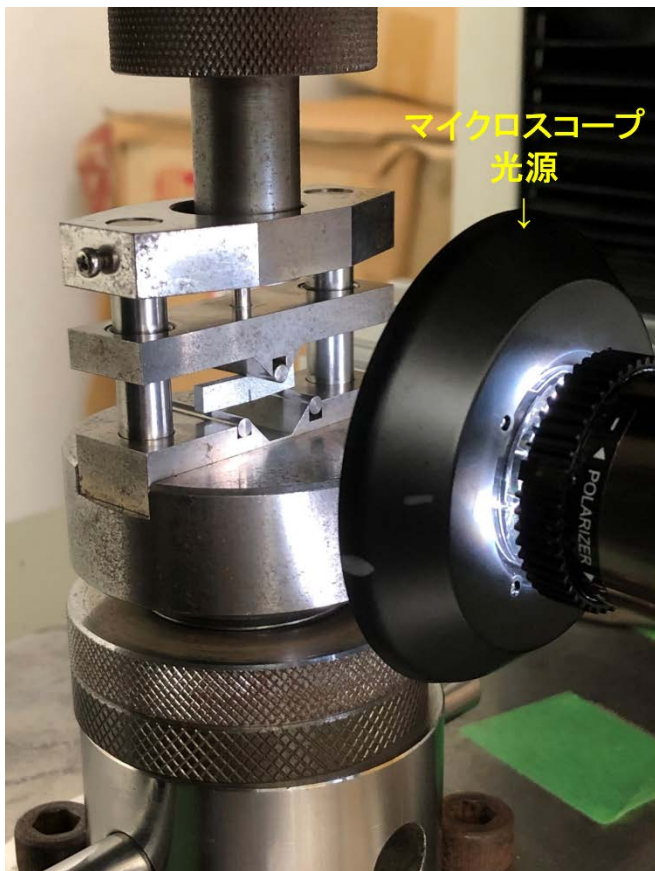


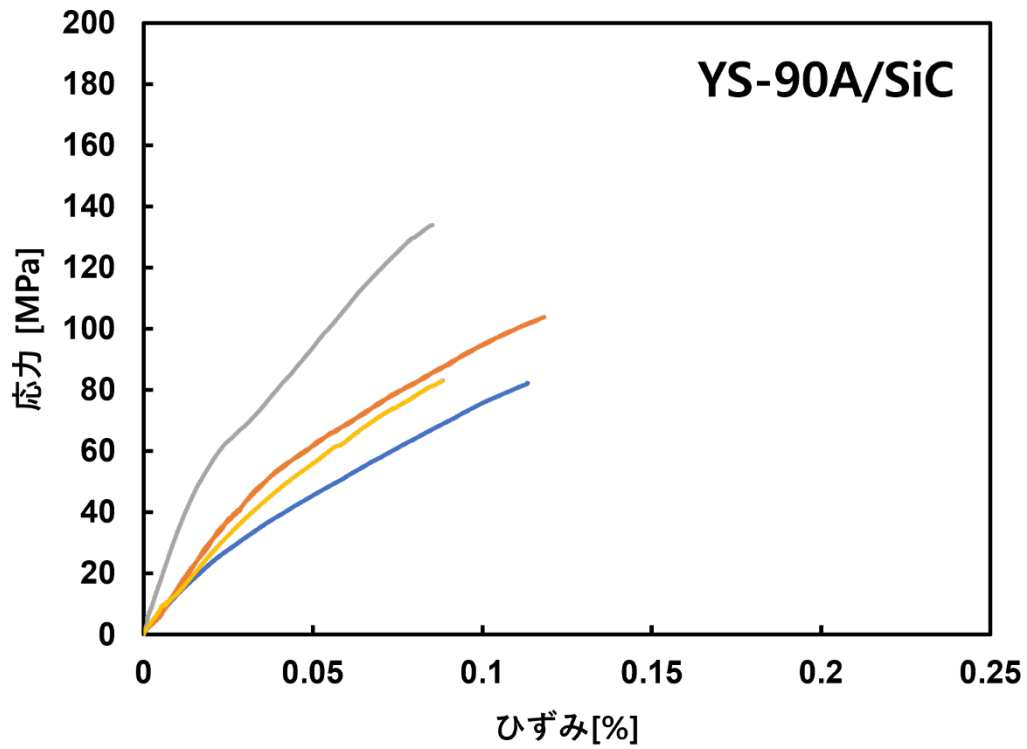
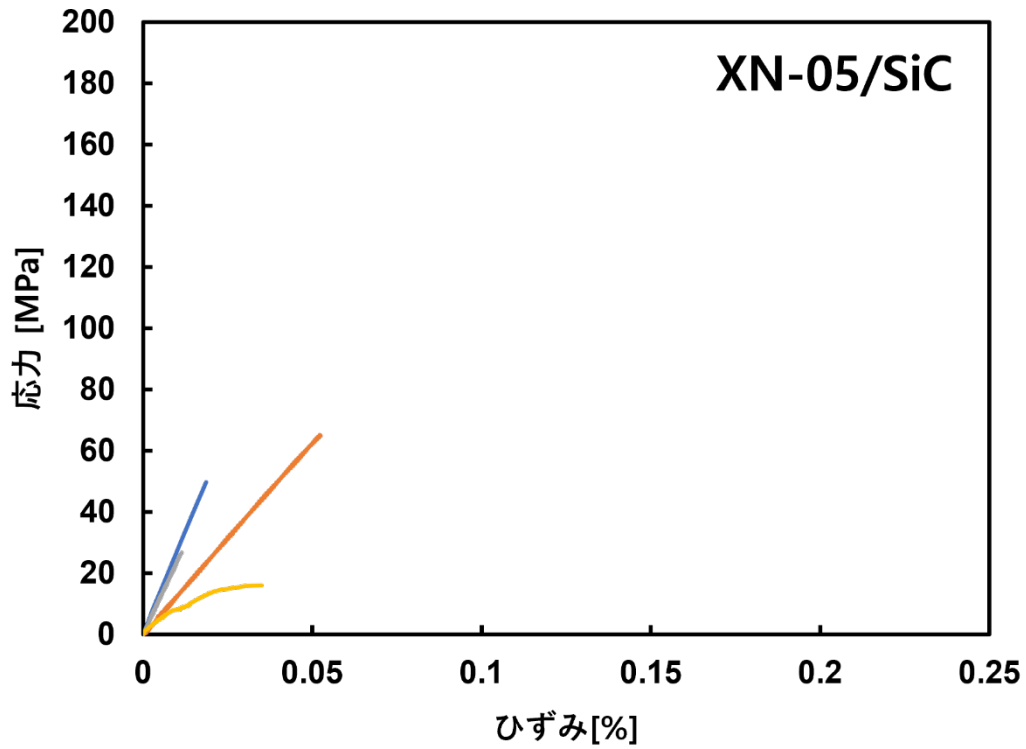
図 3-2-8 破壊靱性試験の写真 (DIC 試験のもの)

既述した通り、本研究では破壊抵抗を算出するために SEMB 試験から荷重-亀裂開口変位曲線と亀裂進展-亀裂開口変位の相関データを得る必要がある。通常の亀裂開口変位はクリップゲージにより実施するが、本研究では SEMB 試験片の形状変化を画像解析によって処理・解析するデジタル画像相関法 (DIC : Digital Image Correlation) を用いる。これは試験片表面のランダムパターンを撮影し、変形過程のランダムパターン画像を比較することで物体表面の移動量 (変位) を評価する手法である。本研究では DIC 解析プログラム (GOM) の試験片表面の認識率を高めるために全面に白色塗料で塗布し、黒色塗料を非常に小さな点状に振りかけ、ランダムパターンとした。試験片形状を図 3-2-7

に示す。試験片は、図 3-2-8 に示すように、マイクロスコープ (Digital Microscope、Dino-Lite Edge 3.0) でノッチの幅と深さを測定し、亀裂の進展を観察した。亀裂長さはまっすぐでないために、本研究ではノッチの延長線上へ亀裂を投影したときの長さを亀裂長さとしている。クロスヘッド速度は 0.1mm/min で定期的に負荷/除荷を繰り返して累積損傷を測定し、SENB 試験中にマイクロスコープで試験片表面画像を撮影し、得られた動画から 3D 解析プログラム (GOM) を使用してノッチの COD を得た。

### 3.3 C/SiC 機械試験結果

#### 3.3.1 C/SiC 複合材料の引張試験結果



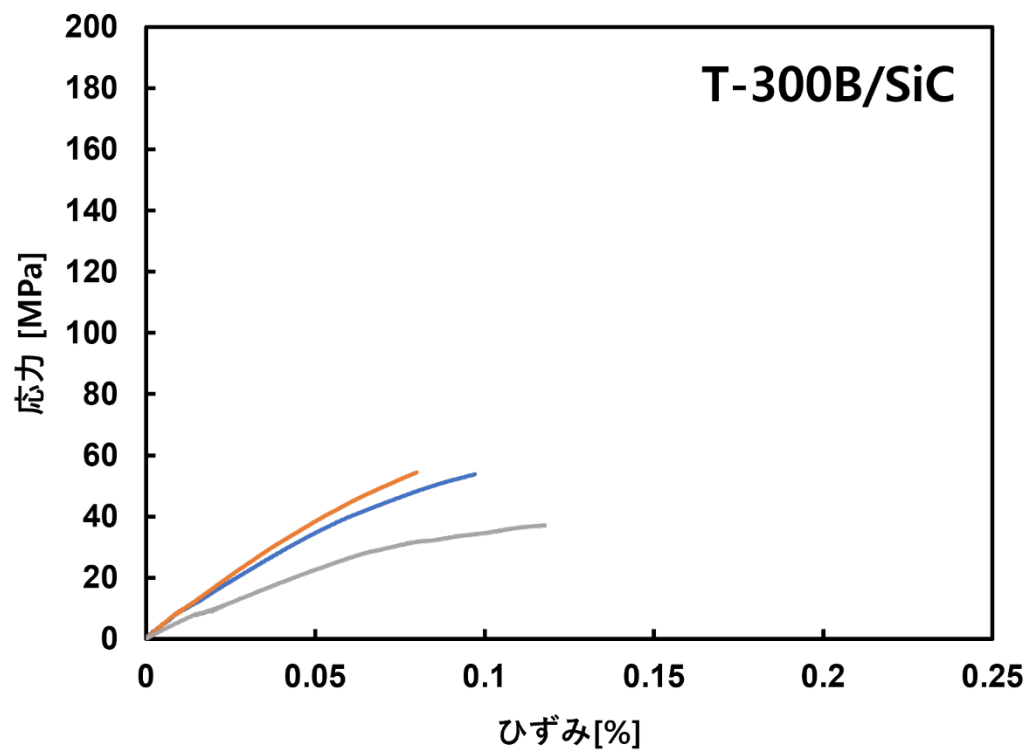
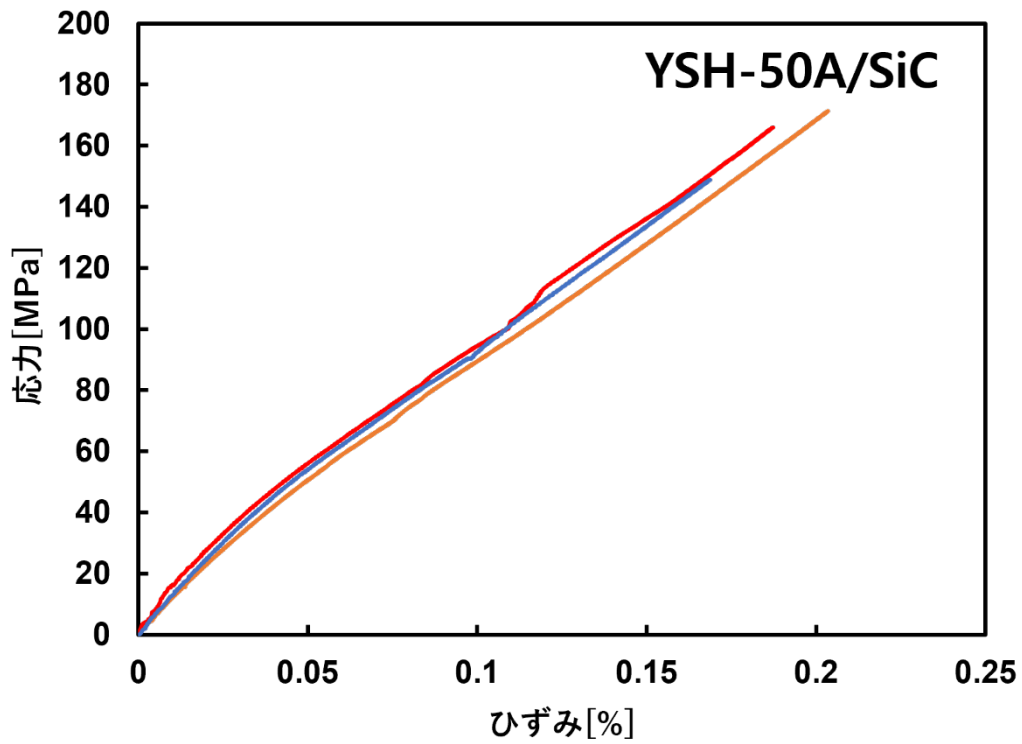
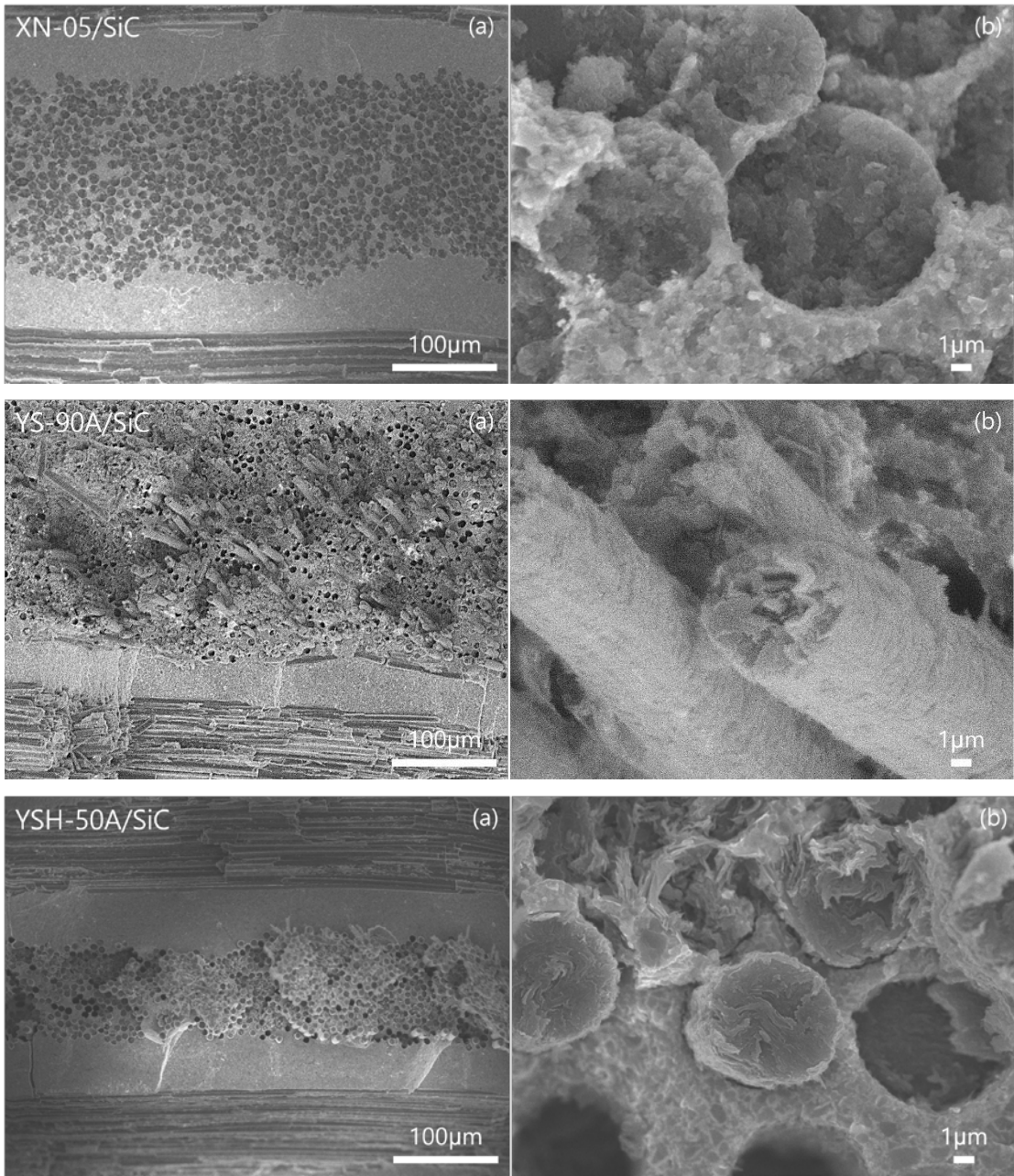


図 3-3-1-1 各 C//SiC 複合材料の応力-ひずみ曲線

各 C/SiC 複合材料の引張試験の応力-ひずみ線図を図 3-3-1-1 に示す。XN-05/SiC 複合材料は平均引張強度がおよそ 38MPa であり、脆性破壊を生じるか、擬延性を示しても極めて低い応力で破断する。XN-05 単繊維の破断伸びは 2% であるが、XN-05/SiC 複合材料の破断伸び率は 0.05% 未満であった。T-300B/SiC 複合材料は擬延性挙動を示すが最大引張強度は低い。YS-90A/SiC 複合材料は、引張強度のばらつきが比較的大きいが弾性領域でも応力ひずみ線図が大きく異なっている。T-300B/SiC 及び YS-90A/SiC 複合材料はともに擬延性挙動を示し、破断ひずみは XN-05/SiC 複合材料より大きな約 0.1% 程度であった。YSH-50/SiC 複合材料は、前の 3 種類の複合材料に比べて応力-ひずみ曲線のばらつきが少なく、引張強度および伸び率が最も高く、140MPa 程度の引張強度と、0.2% 程度の破断ひずみを示した。





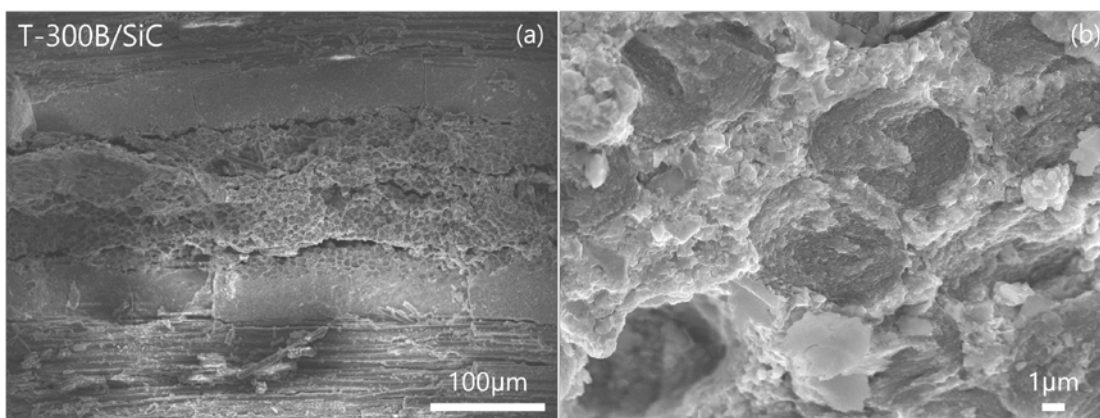


図 3-3-1-2 各 C/SiC 複合材料の破面観察 ((a) x250, (b) x5000)

各試料の試験後の破面の微細組織観察結果を図 3-3-1-2 に示す。T-300B/SiC 及び YS-90A/SiC 複合材料、YSH-50A/SiC 複合材料では C 繊維のプルアウトが多数観察される。一方で XN-05/SiC 複合材料の破断面では繊維のプルアウトがほとんど観察されない。

## 引張強度

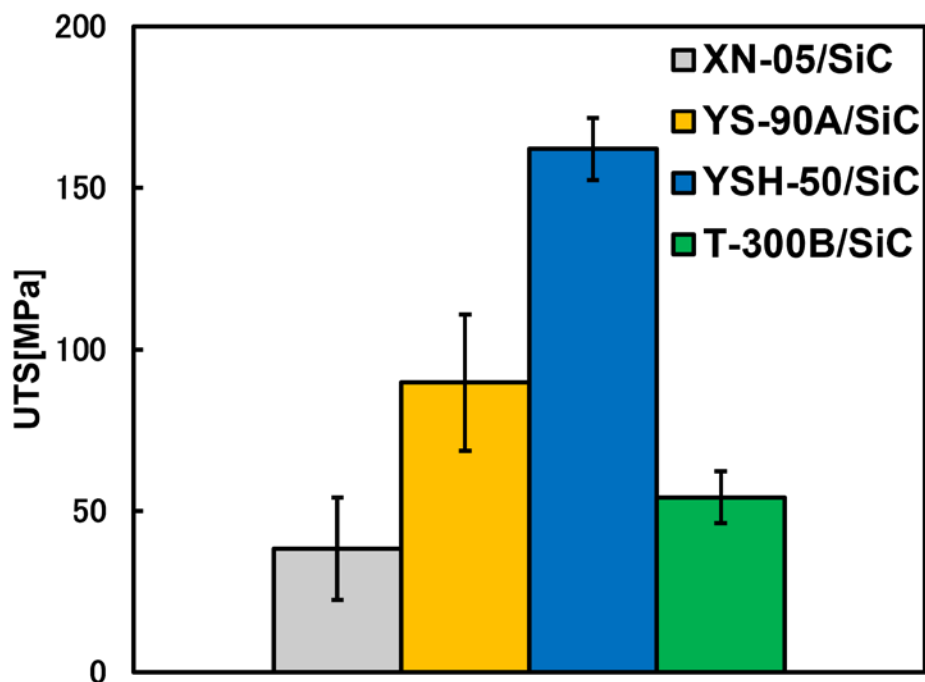


図 3-3-1-3 各 C/SiC 複合材料の引張強度の比較

応力-ひずみ線図から算出した各 NITE C/SiC 複合材料の引張強度を図 3-3-1-6 に示す。XN-05/SiC 複合材料の引張強度は 27MPa から 65MPa の範囲である。T-300B / SiC 複合材料の引張強度は 37MPa から 57MPa の範囲であった。YS-90A/SiC 複合材料の引張強度は、先の 2 つの材料に比べて高く 82MPa から 134MPa であり、大きなばらつきを示す。YSH-50/SiC 複合材料の引張強度は 148MPa から 170MPa の範囲であり、引張強度のばらつきは比較的小さい。

### 弾性率

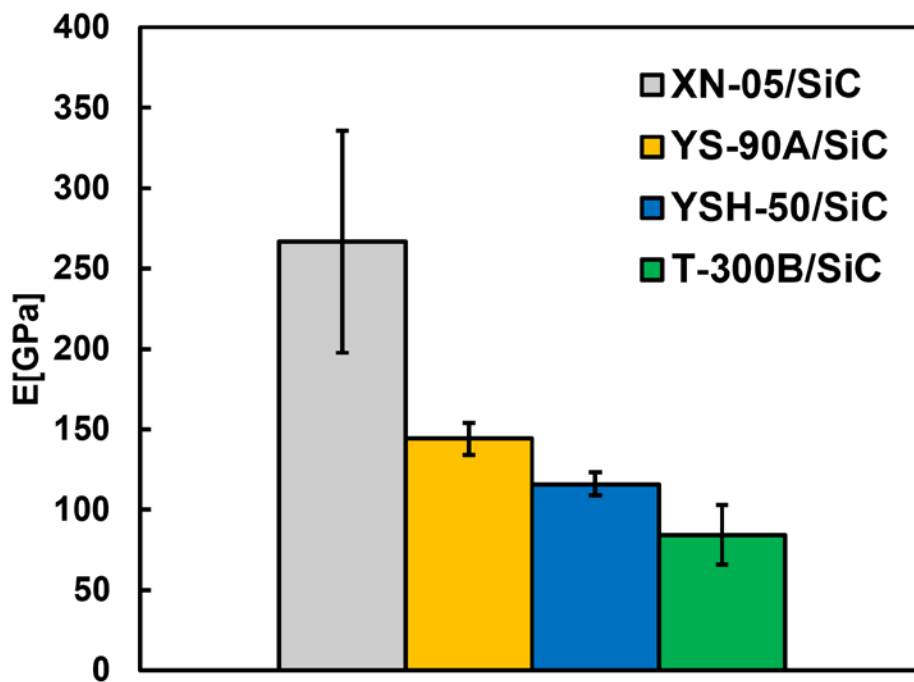
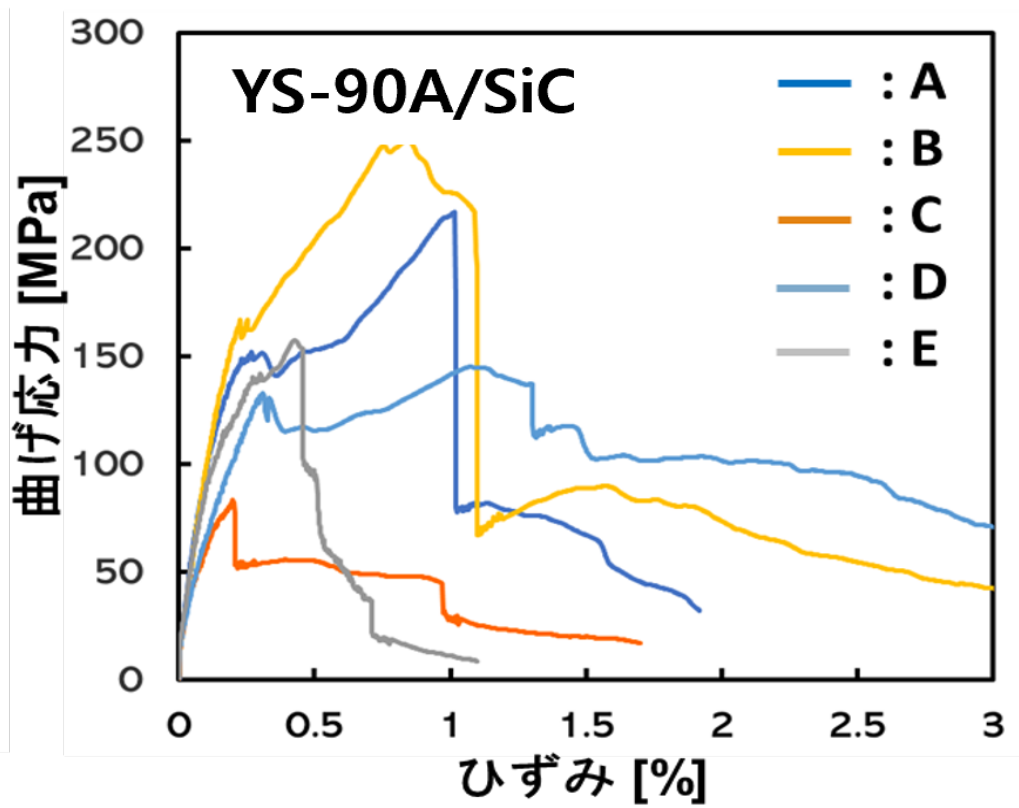
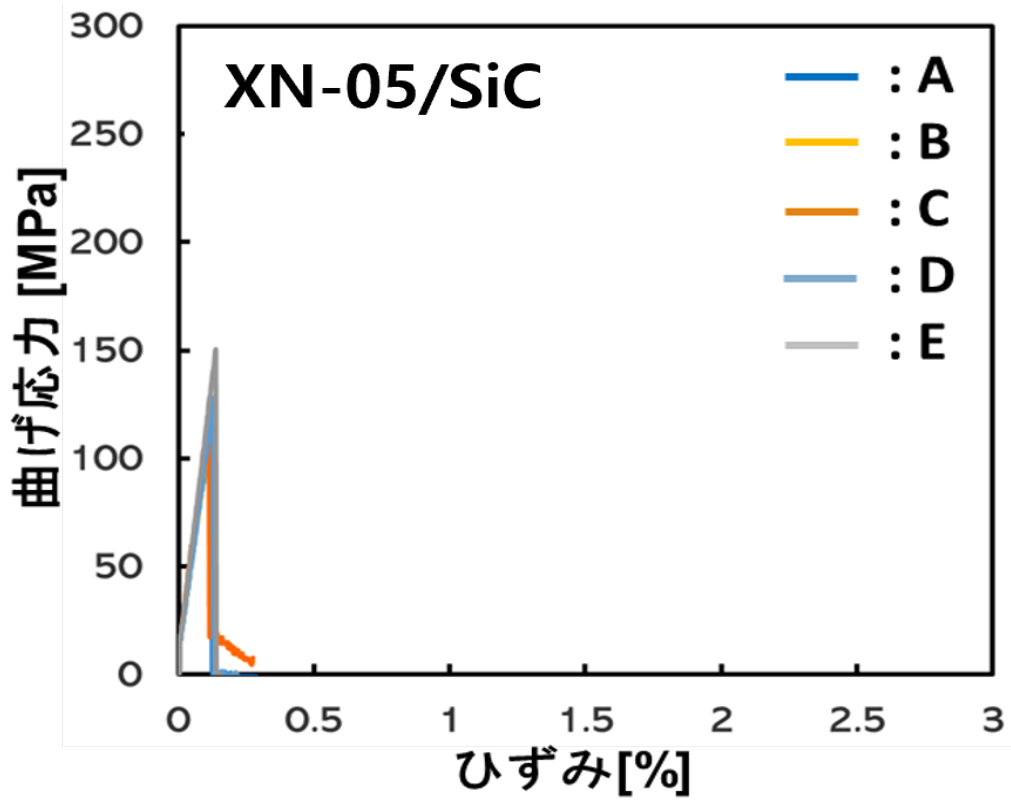


図 3-3-1-4 各 C/SiC 複合材料の弾性率の比較

応力-ひずみ線図から得られた弾性率を図 3-3-1-7 に示した。XN-05/SiC 複合材料は 125GPa から 288GPa 範囲の弾性係数を示した。一方で引張強度が XN-05/SiC 複合材料と同程度だった T-300B/SiC 複合材料は弾性率も小さく、

45GPa から 86GPa の範囲であった。YS-90A/SiC 複合材料の弾性率は 4 つの試験片のうち 3 つは 129GPa から 153GPa の範囲にあるが、1 つの試験片は 364GPa の弾性率を示した。YSH-50/SiC 複合材料の弾性率は 107GPa から 125GPa の範囲にあった。

### 3.3.2 C/SiC 複合材料の曲げ試験



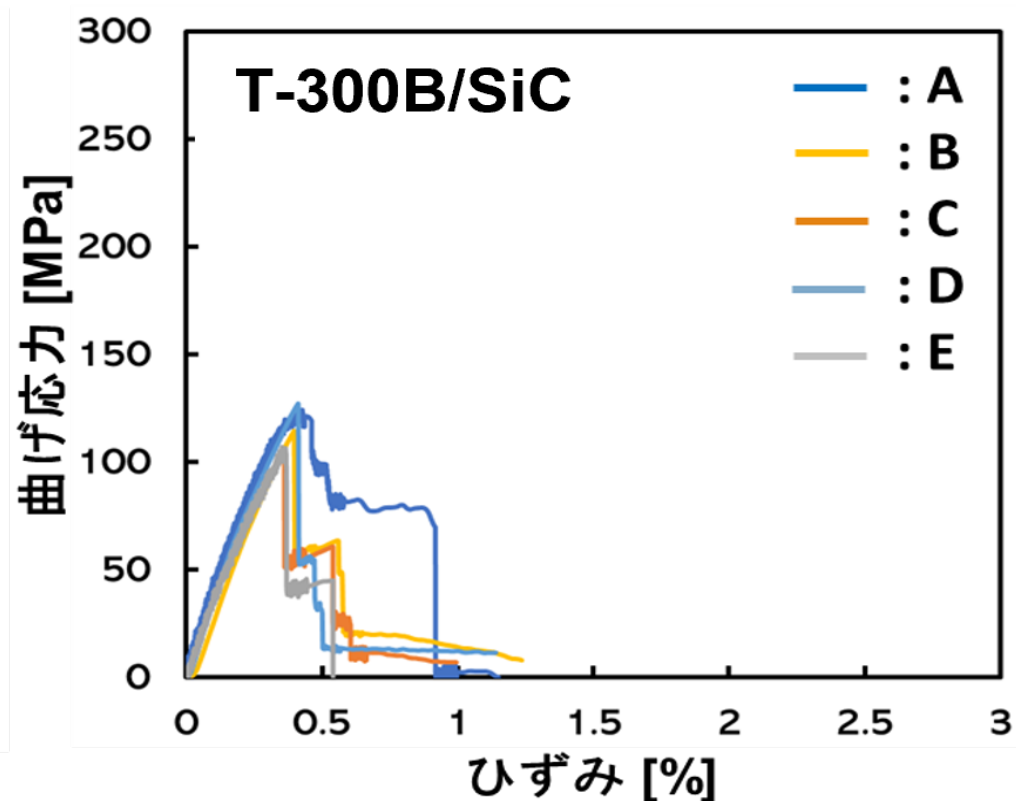


図 3--2-1 XN-05/SiC 複合材料の曲げ応力-ひずみ曲線

図 3-2-2-1 に C/SiC 複合材料の曲げ応力-曲げひずみ線図を示す。XN-05/SiC 複合材料は弾性的な変形挙動で曲げ応力は直線的に増加し、最高曲げ応力に達した後に、すぐ応力が低下する脆性的な破壊挙動を示す。YS-90A/SiC 複合材料は 50MPa 程度までは直線的に増加するが、それよりも変形が大きくなると曲線形状は試験片毎に異なる。概ね応力は一度ピークを迎えてわずかに低下するが、再度ひずみの増加に伴って曲げ応力は上昇し、最高曲げ応力に達した後に応力は低下するが、低下後も曲げ応力はゼロとならず、破断せず応力を保持し続けている。最大曲げ応力は XN-05/SiC 複合材料は 111MPa から 150MPa、YS-90A/SiC 複合材料が 76MPa から 217MPa、T-300B/SiC 複合材料 100MPa

から 118MPa で、YS-90A/SiC 複合材料が平均では最も大きな曲げ強度を示すが、極端に曲げ強度の低い試料も存在しており、ばらつきが大きい。繊維単体としては 3 種類の繊維の中で T-300B が最も引張強度が大きい、複合材料では T-300B/SiC 複合材料が最も低い曲げ強度を示した。

図 3-2-2-2 に曲げ弾性率の比較を示す。XN-05 繊維、YS-90A 繊維、T-300B 繊維の引張弾性率は 55GPa、880GPa、230GPa であるが、XN-05/SiC 複合材料と YS-90A/SiC 複合材料で 80-90GPa、T-300B/SiC 複合材料で 40-50GPa 程度であり、繊維の引張弾性率の大きな相違は、複合材料試験片の曲げ弾性率には明確に反映されていないのがわかる。

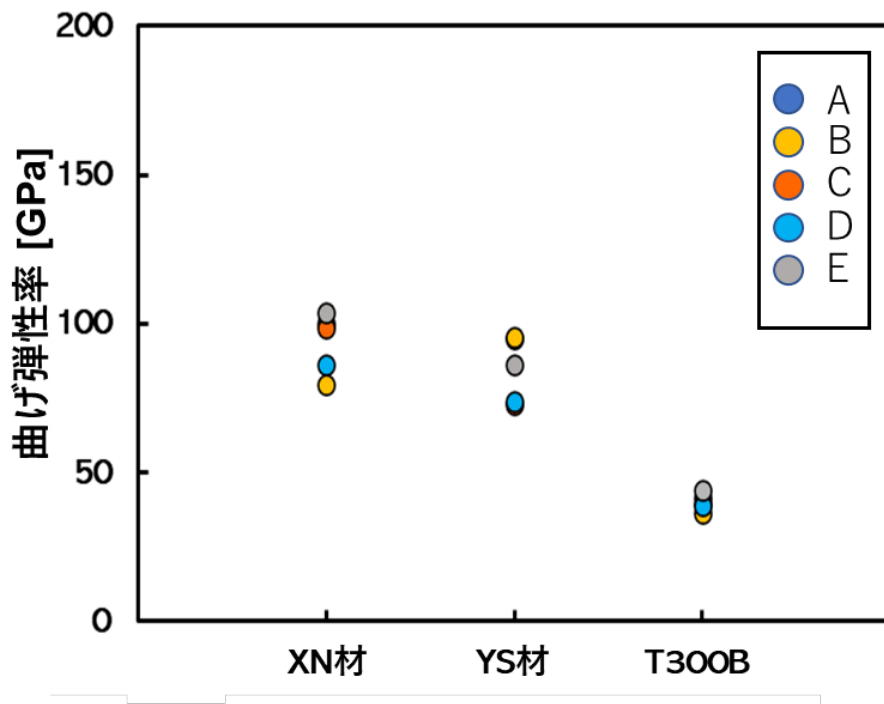


図 3-3-2-2 C/SiC 複合材料の曲げ弾性率の比較

### 3.3.3 SEMB 試験による C/SiC 複合材料の破壊靱性評価

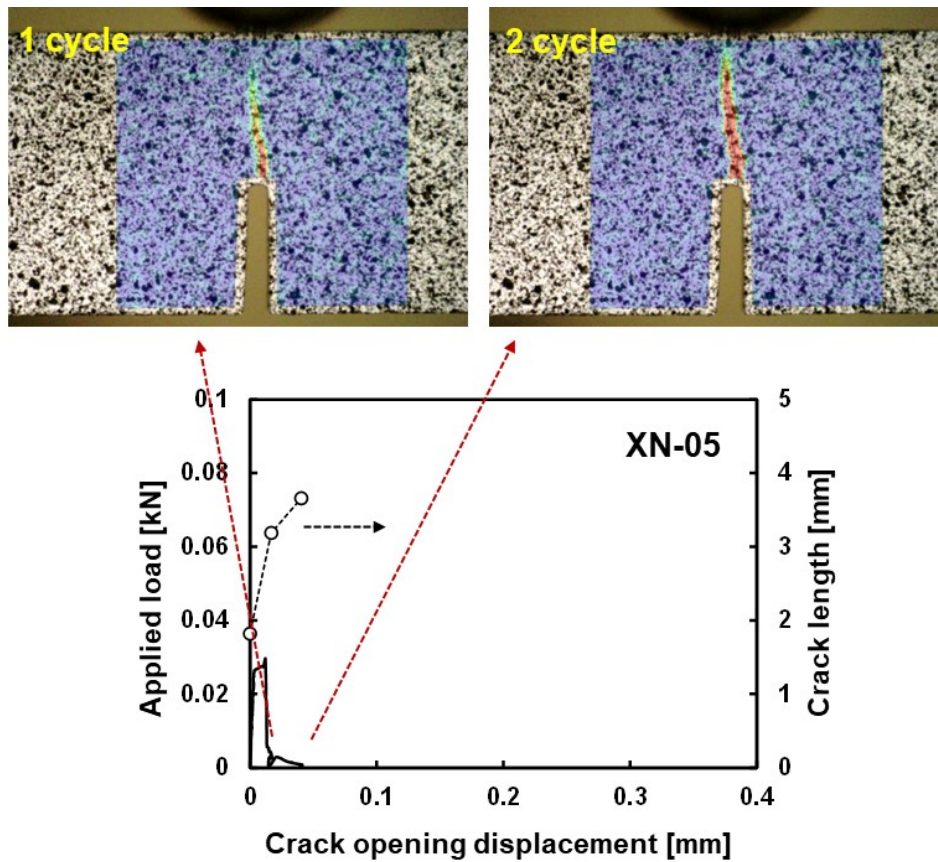


図 3-3-3-1 XN-05/SiC 複合材料の SEMB 試験結果

図 3-3-3-1 は XN-05/SiC 複合材料の SEMB 試験結果である。COD を横軸に、縦軸に負荷荷重と亀裂長さを取っている。ノッチ深さ  $a$  は 2mm であるので、図 3-4-1 のノッチ長さ-COD 線図も 2mm から始まり、亀裂長さ増分 ( $\Delta a$ ) は図から読み取ったデータから  $a=2\text{mm}$  を差し引いた値となる。XN-05/SiC 複合材料は最初のサイクルで、ノッチから亀裂が幅方向にまっすぐ伸び、2 サイクル目で破断している。繊維強化材で期待される亀裂の偏向や分岐が全く観察されず、脆性的な挙動を示した。



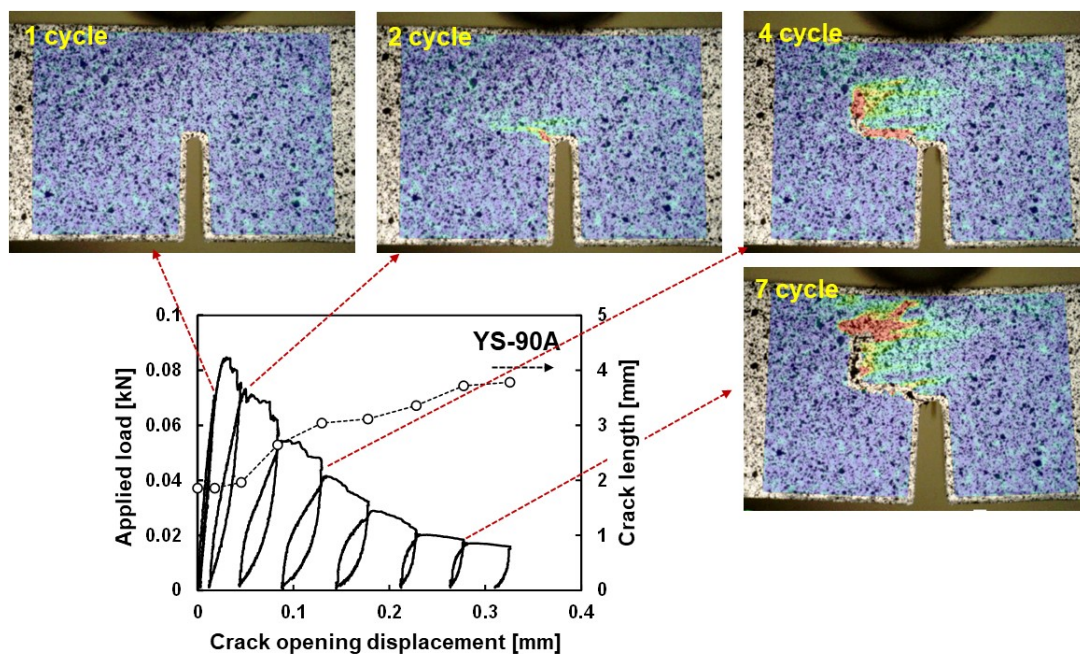


図 3-3-3-2 YS-90A/SiC 複合材料の SEMB 試験結果

図 3-3-3-2 は YS-90A/SiC 複合材料の SEMB 試験結果である。この試料では 2 サイクル目までは亀裂が進展しておらず、3 サイクル目から進展している。8 サイクル目まで荷重-COD 線図の荷重が大きく、カタストロフィックな破壊をせずに荷重を保持し続けていることがわかる。



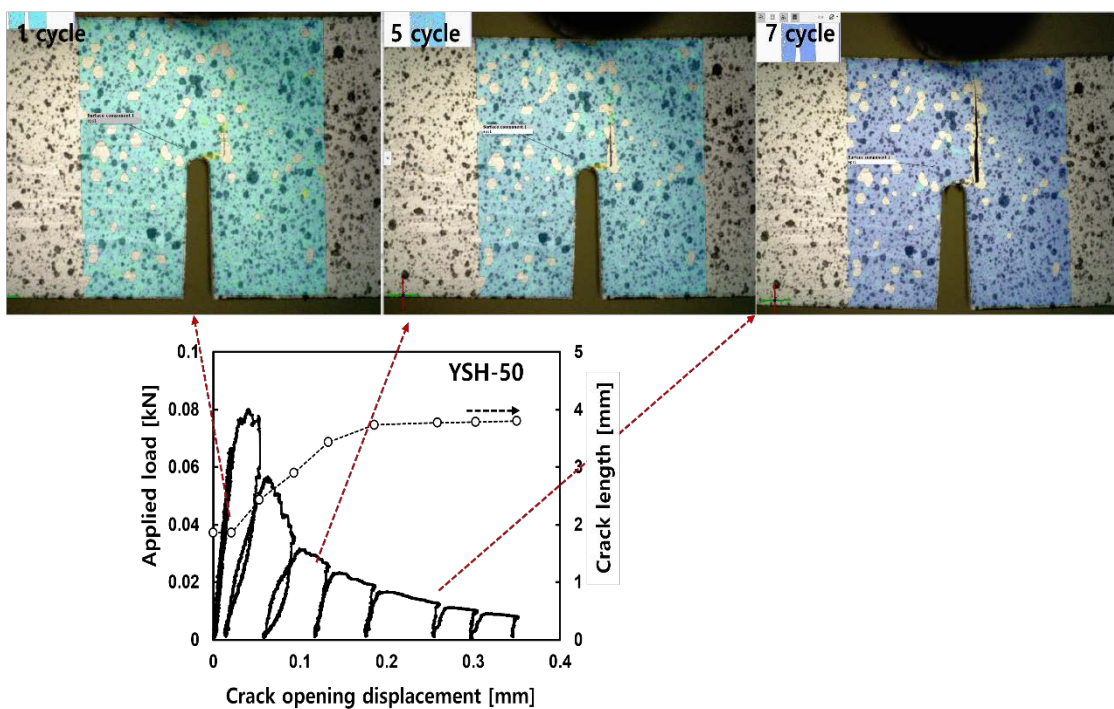


図 3-3-3-3 YSH-50/SiC 複合材料の SEMB 試験結果

図 3-3-3-3 は YSH-50A/SiC 複合材料の SEMB 試験結果である。この試料では 2 サイクルで亀裂が進展し荷重が減少するが、YS-90A/SiC の場合と同様に荷重-COD 線図上では 8 サイクル目まで破断することなく荷重を維持し続けており、この試験片の靱性が高いことがわかる。

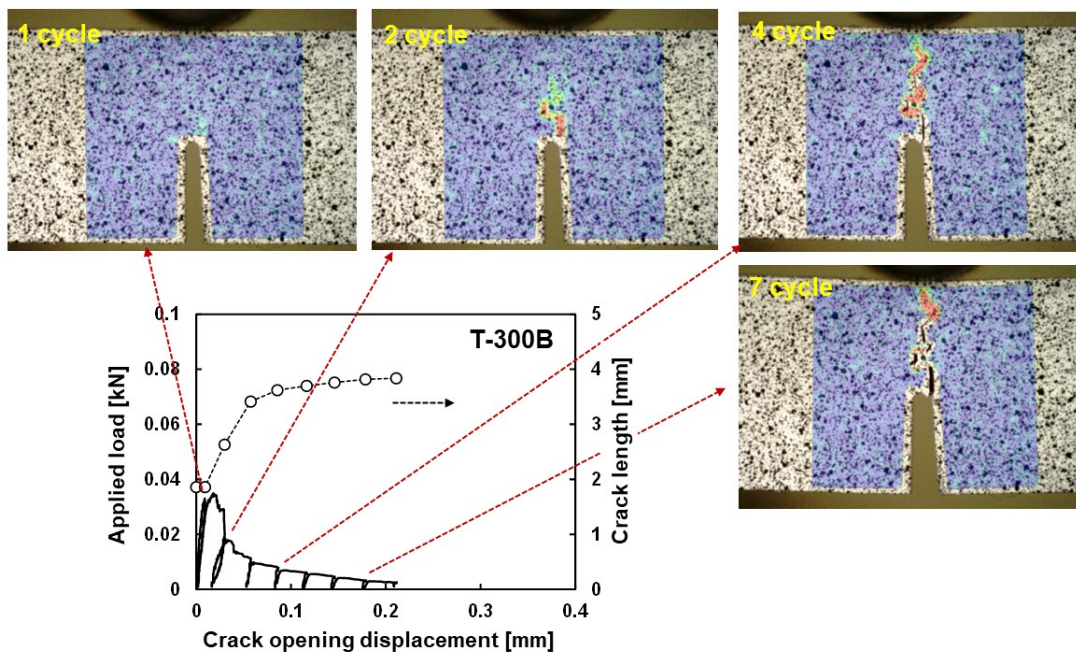


図 3-3-3-4 T-300/SiC 複合材料の SEMB 試験結果

図 3-3-3-4 は T-300B/SiC 複合材料の SEMB 試験結果である。この試料では 1 サイクル目は亀裂が進展しないものの、2 サイクル目からは急速に亀裂が進展している。COD の画像からもいづらか亀裂の偏向は認められるものの、3-4 サイクル目までで亀裂が試験片幅である 4mm 近傍まで進展しているのがわかる。荷重-COD 線図の上では 8 サイクル目まで破断せずヒステリシスを描き続けるが、保持できている荷重は小さく、この試験片の靱性が低いことがわかる。

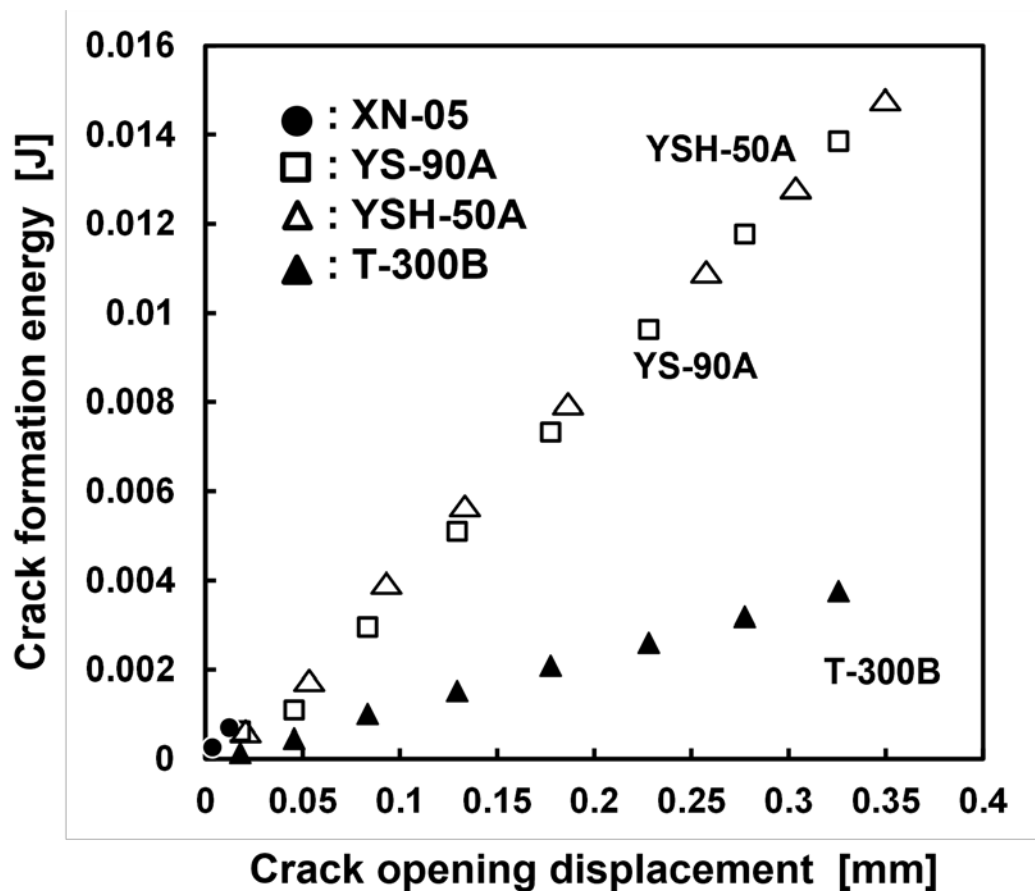


図 3-3-3-5 Crack formation energy-Displacement Crack opening displacement

図 3-3-3-5 に試験結果から算出した亀裂形成エネルギー( $\Gamma$ )と COD の相関を示した。XN-05/SiC 複合材料の亀裂形成エネルギーは極めて小さく、強化繊維がほとんど機能していないことが示唆される。YS-90A/SiC 複合材料と YSH-50A/SiC 複合材料は COD が増加して亀裂開口が進んでも亀裂形成エネルギーは大きく、増加量は変わらず、破断の最終段階まで擬延性を発現すると思われる。T-300B/SiC 複合材料も亀裂形成エネルギーの増加量は一定であるものの絶対値は小さいため擬延性の発現も小さいと思われる。

表 3-4-1 は式 (3-4) の各複合材料の亀裂生成エネルギーのデータである。YS-90A、YSH-50A/SiC 複合材料はそれぞれ  $3.5\text{kJ/m}^2$ 、 $3.8\text{kJ/m}^2$  と NITE SiC/SiC

複合材料と同等の破壊抵抗を有するが、XN-05/SiC 複合材料、T-300B/SiC 複合材料の破壊抵抗は小さく、これらの繊維を使用した複合材料では高い強度や優れた擬延性は期待できないと思われる。

	$\Delta\Gamma / \Delta x$ [J/mm]	$\Delta x / \Delta a$ [mm/m m]	G [kJ/m <sup>2</sup> ]
<b>XN-05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>	<b>0.5</b>
<b>YS-90A</b>	<b>0.05</b>	<b>0.15</b>	<b>3.5</b>
<b>YSH-50A</b>	<b>0.04</b>	<b>0.17</b>	<b>3.8</b>
<b>T-300B</b>	<b>0.01</b>	<b>0.13</b>	<b>0.8</b>

表 3-4-1 C/SiC 試験の破壊抵抗

### 3.4 結論

C/SiC 複合材料の機械特性に及ぼす炭素繊維の影響について以下の知見を得た。

- (1) XN-05 繊維で強化された C/SiC 複合材料は脆性的な挙動を示す。強度が極めて小さく、脆性的である。複合則から検討した弾性率は計算値に近く、マトリックスにクラックは少ない。SENB 試験から強化材の極端な劣化が発生していると考えられる。
- (2) YS-90A 繊維で強化された C/SiC 複合材料は強度試験では擬延性を示す。複合則から検討した弾性率が実験値から最も多く、最もばらつきが大きいので、マトリックスクラックが多いと予想される。SENB 試験の結果から破壊抵抗は大きい
- (3) YSH-50A 繊維で C/SiC 複合材料は引張試験で最も高い伸びと強度を示した。複合則から検討した結果ではマトリックスにクラックが入っていると思われる。
- (4) T-300B 繊維で C/SiC 複合材料はピッチ系繊維の複合材料に比較して弾性率が低いが、複合則で計算した結果と実験値のずれは YSH-90A/SiC 試料に近く、複合材料の弾性率の差は PAN 系繊維とピッチ系繊維との弾性率の差に起因していると考えられる。しかし T-300B/SiC 複合材料は強度が非常に小さいため、繊維が損傷を受けている可能性がある。

## Reference

- [1]. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, ASTM E1820
- [2]. Yutai Katoh, Lance L. Snead, Takashi Nozawa, Sosuke Kondo, Jeremy T. Busby, *Journal of Nuclear Materials*, 403 (2010), 48–61
- [3]. T. Nozawa, H. Tanigawa, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7 (2010), 304–315
- [4]. T. Nozawa, T. Hinoki, A. Kohyama, H. Tanigawa, *Preprints of the 22nd IAEA Fusion Energy Conference (2008)*, p. FT/P2 17
- [5]. T. Nozawa, H. Tanigawa, J.S. Park, A. Kohyama, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 30 (10) (2009), p. 65
- [6]. 森田幹郎、安田榮一、中川善兵衛、魚本健人、『セラミクス系複合材料を知る事典』、日本複合材料学会編
- [7]. V. Kostopoulos, Y.P. Markopoulos, Y.Z. Pappas, S.D. Peteves, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998), p. 69
- [8]. M. Sakai, K. Urashima, M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983), p. 868
- [9]. J.R. Rice et al. *J. Mech. Phys. Solids* (1968)

## 第4章 C/SiC 材料の高温引張試験

### 4-1 C/SiC 複合材料の高温引張試験法

本章では多様な種類の炭素繊維を利用して強化された C/SiC 複合材料の高温での機械的特性を高温での引張試験を利用して評価した。また、機械的特性の比較のために室温で引張試験を実施した。試料は YS-90A/SiC 複合材料と T-300B/SiC 複合材料を使用し、参照材として過去の研究データが多い SiC/SiC 複合材料も引張試験を実施した。使用した装置は、図 4.1.1 に示す量子科学技術研究開発機構 (QST) の六ヶ所研究所の電動試験機 (INSTRON、100kN、USA) を使用した。



図 4-1-1 引張試験機の写真

C/SiC 複合材料引張試験では図 4.1.2 のように試験片長さ 40mm のドッグボーン型試験片を用いた。高温引張試験のひずみ測定は、試験片の両面に接触したセラミックゲージを通じて測定される。高温試験と併せて、同じロットから切り出した試験片を用いて室温での引張試験も実施した。



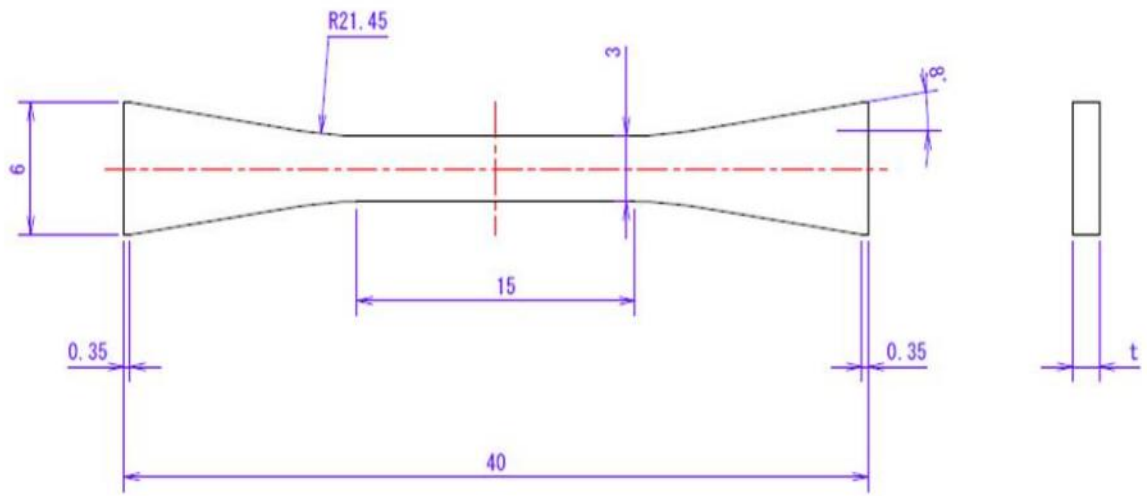
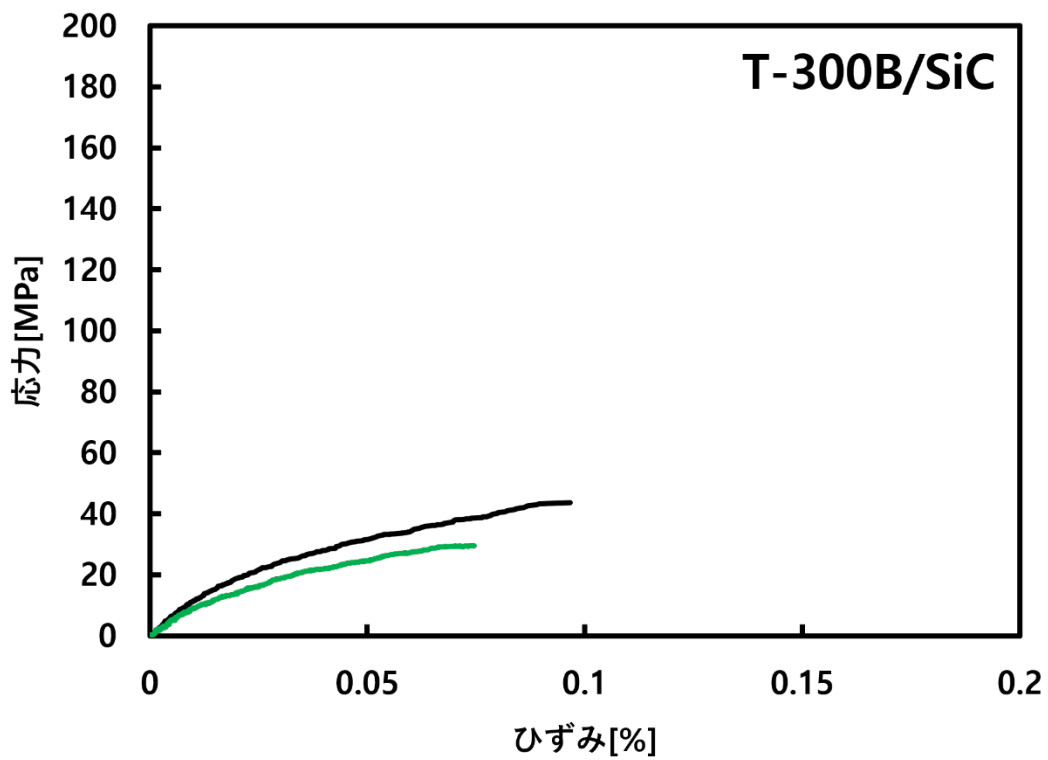
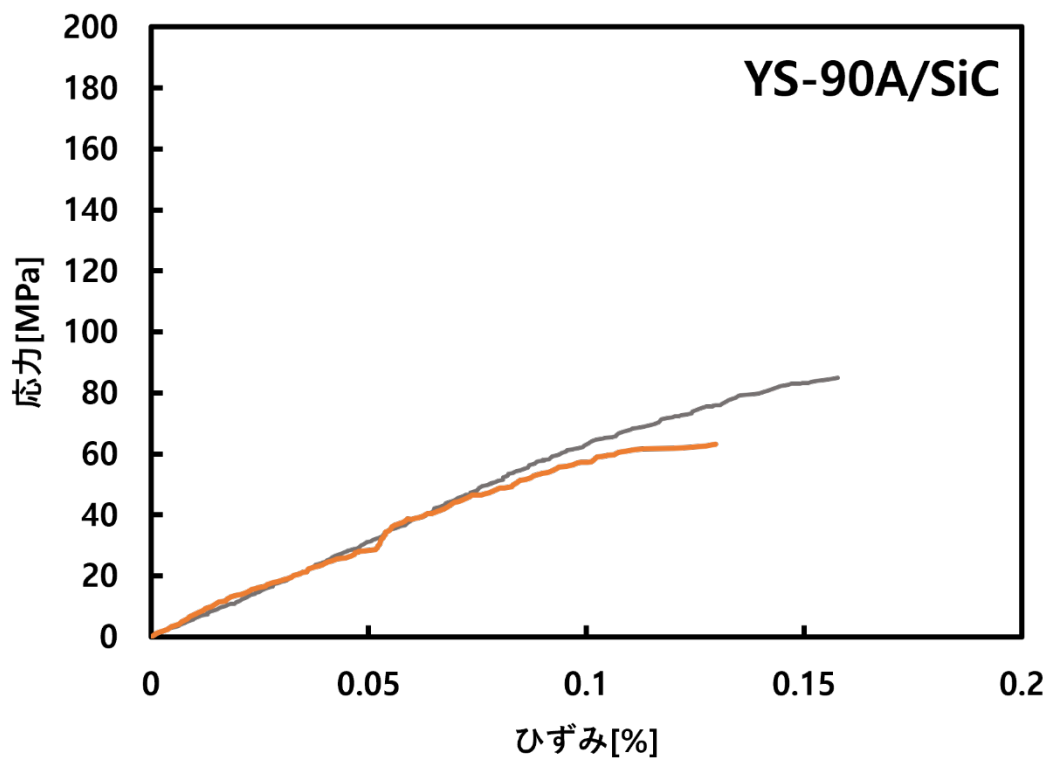


図 4-1-2 高温用の引張試験片



4-2 C/SiC 複合材料の高温引張試験結果



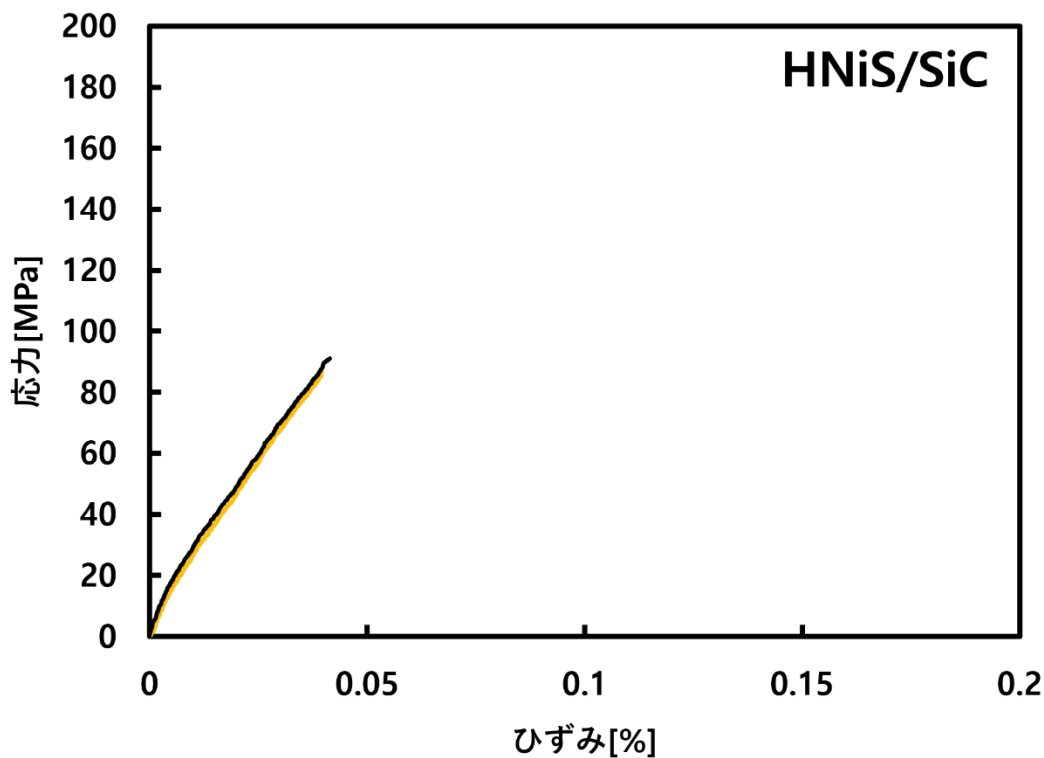
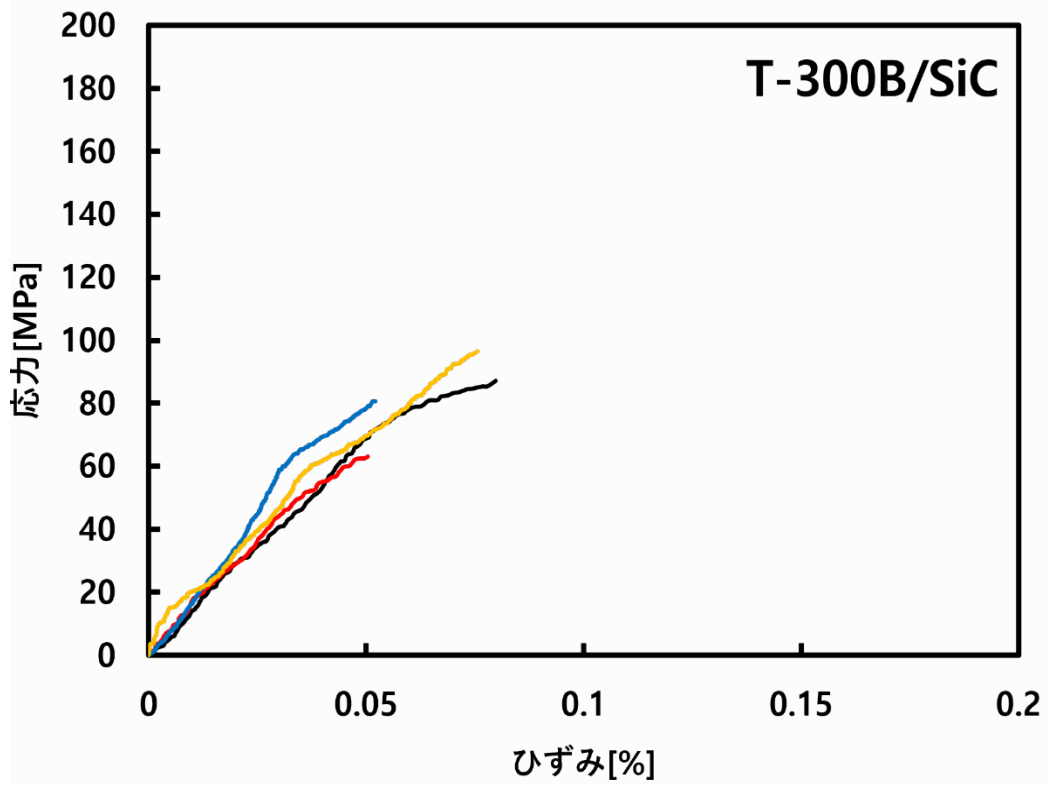
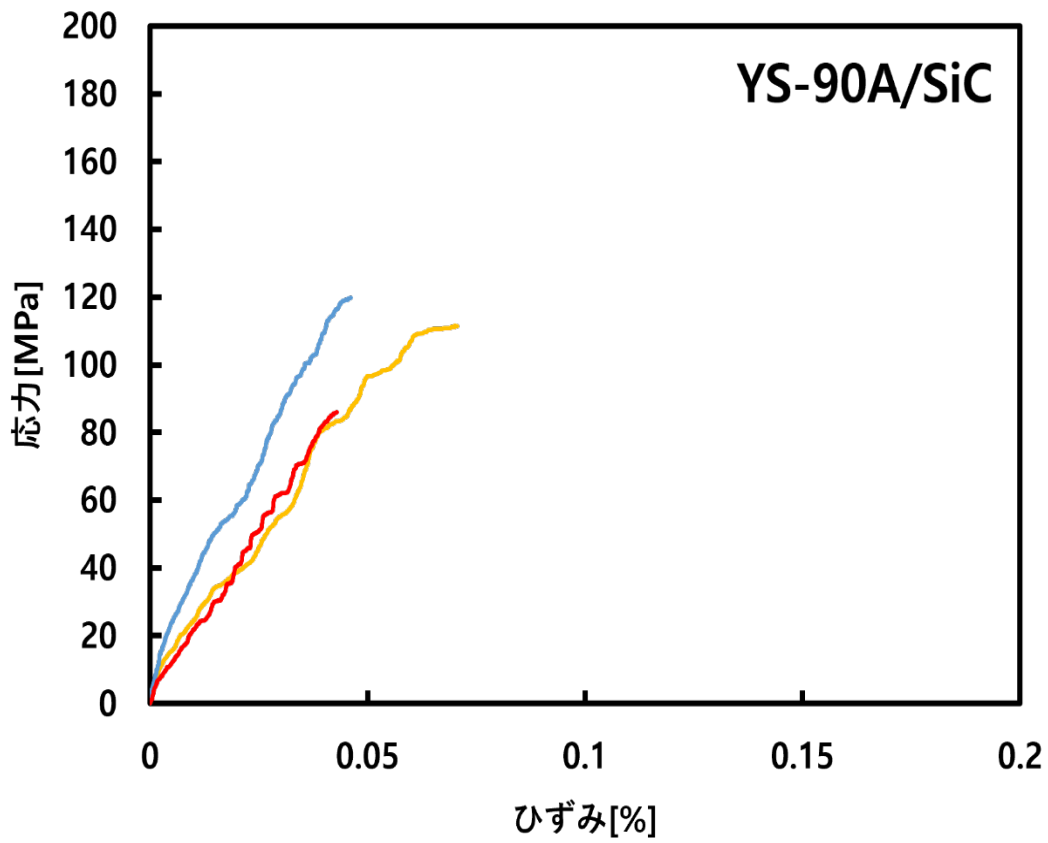


図 4-2-1 C/SiC 及び SiC/SiC 複合材料の室温での引張試験の応力-ひずみ曲線

各 NITE SiC 基複合材料の室温での引張試験の応力-ひずみ線図を図 4-2-1 に示す。YS-90A/SiC 複合材料の破断伸びは最大 0.15%だったが、2 つの試験片で引張強度の差が大きかった。T-300B/SiC 複合材料は応力ひずみ線図において平均引張強度は約 38MPa、破断伸びは 0.1%であるが、2 つの試験で差が大きい。T-300B/SiC および YS-90A/SiC 複合材料はいずれも擬延性挙動を示し、破断伸びは参照用の SiC/SiC 複合材料である HiNS/SiC 複合材料より大きい。HiNS/SiC 複合材料は、前の 2 つの複合材料に比べて応力-変形曲線のばらつきが少なく、高い引張強度を示したが、破断伸びは 0.05%未満だった。



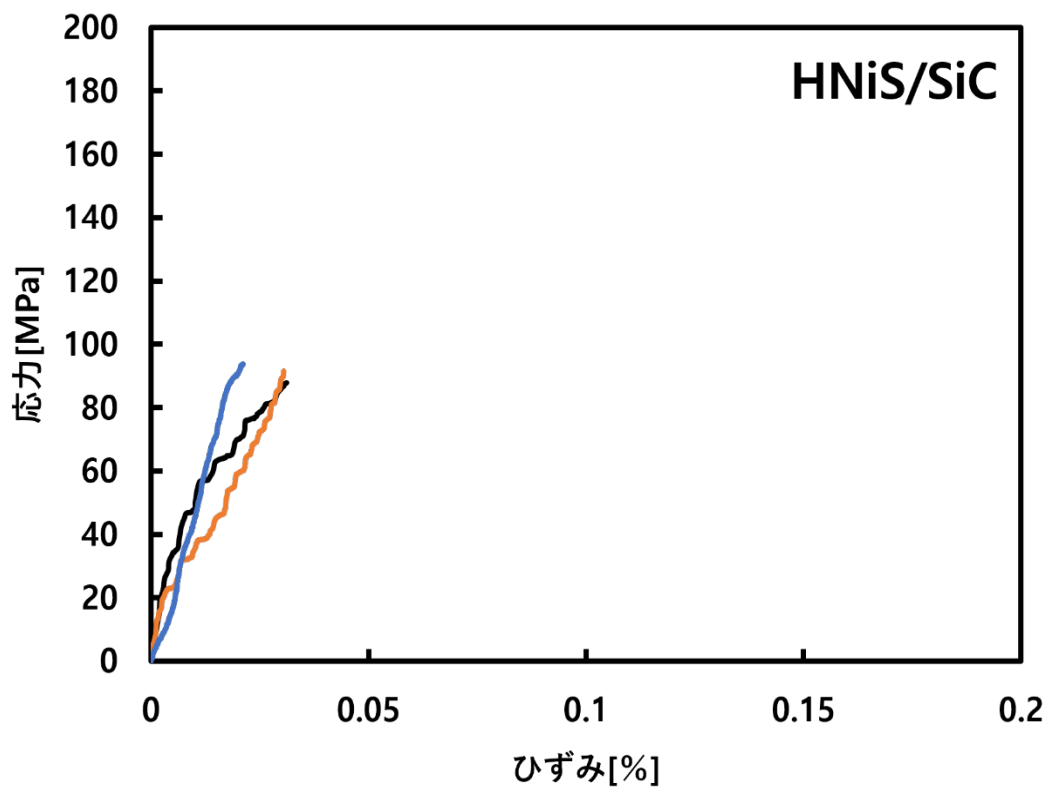


図 4-2-2 C/SiC 及び SiC/SiC 複合材料の 1000°Cでの引張試験の応力-ひずみ曲線

図 4-2-2 は、各 NITE SiC 基複合材料の 1000°Cにおける引張試験の応力-ひずみ線図で示したものである。YS-90A/SiC 複合材料の破断伸びは 0.1%未満に減少したが、最大引張強度は増加した。T-300B/SiC 複合材料の破断伸びが減少し、最大引張強度が増加する傾向があった。HiNS/SiC 複合材料の場合、破断伸び率および最大引張強度は室温での引張試験結果と大きな差を見られなかった。

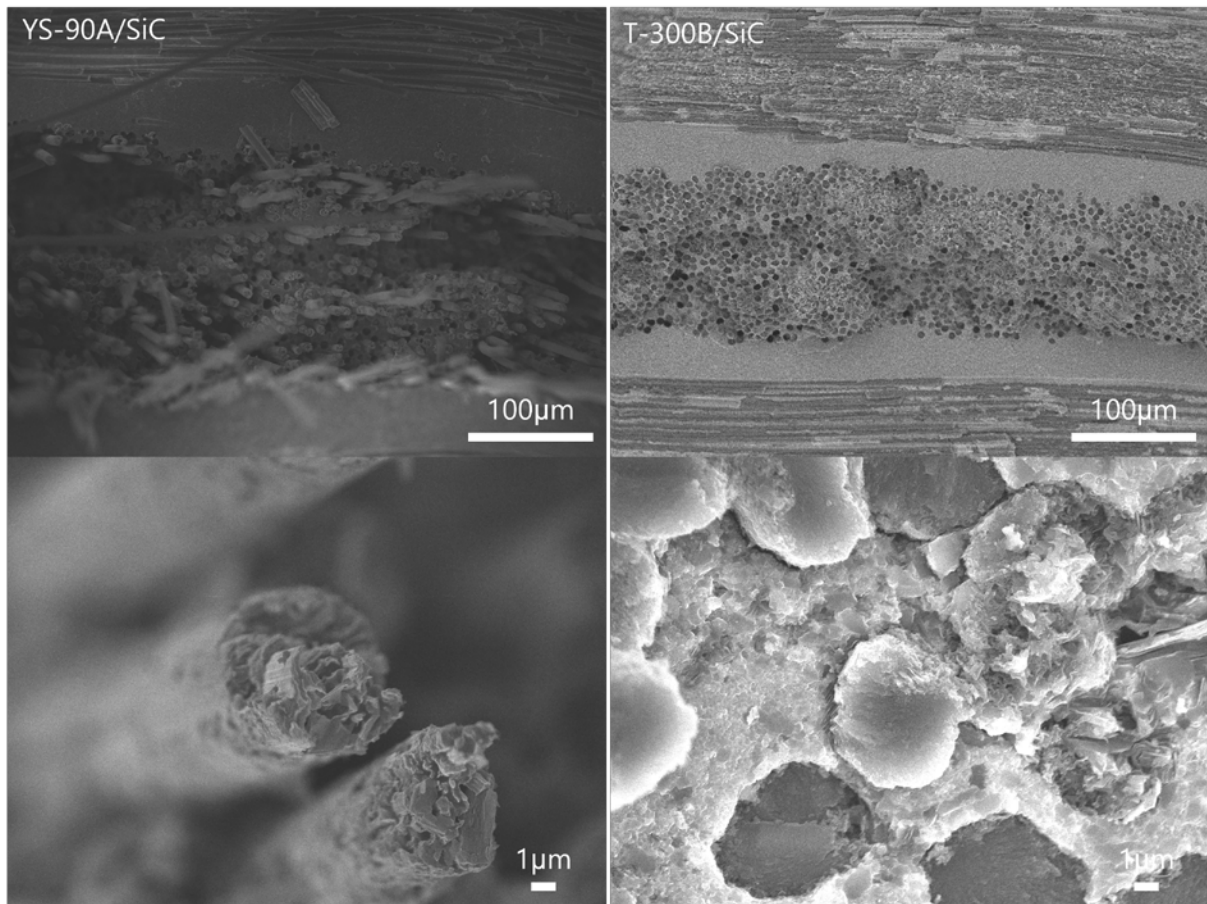


図 4-2-3 C/SiC 複合材料の破面観察(室温)

図 4-2-3 は室温で引張試験を実施した各試料の波面を観察した結果である。YS-90A/SiC および T-300B/SiC 試料から炭素繊維のプルアウトが観察される。高温で引張試験を行った試料の波面観察結果を図 4-2-4 に示す。図 4-2-3 の結果と同様に炭素繊維のプルアウトが多数観察され、破壊様相に大きな差は見られない。

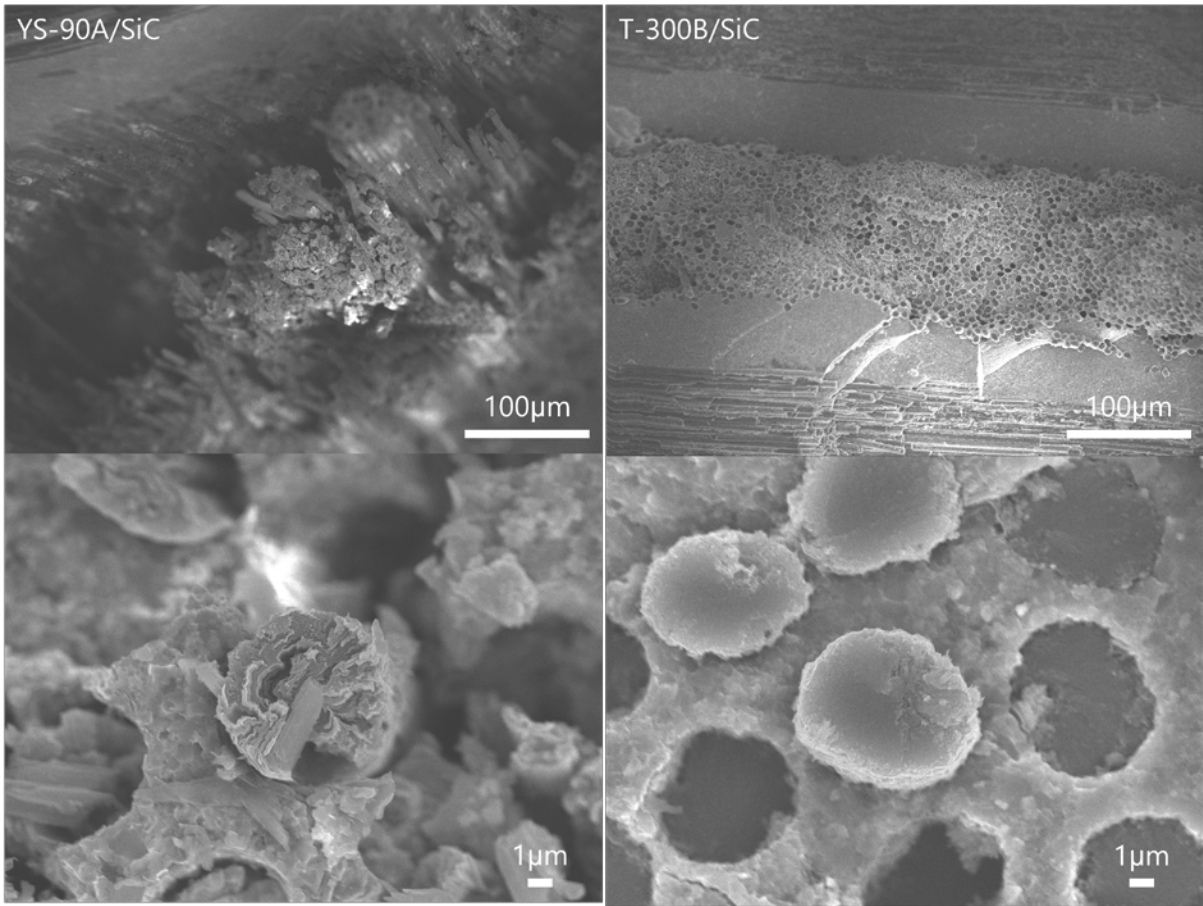


図 4-2-4 C/SiC 複合材料の破面観察 (1000°C)

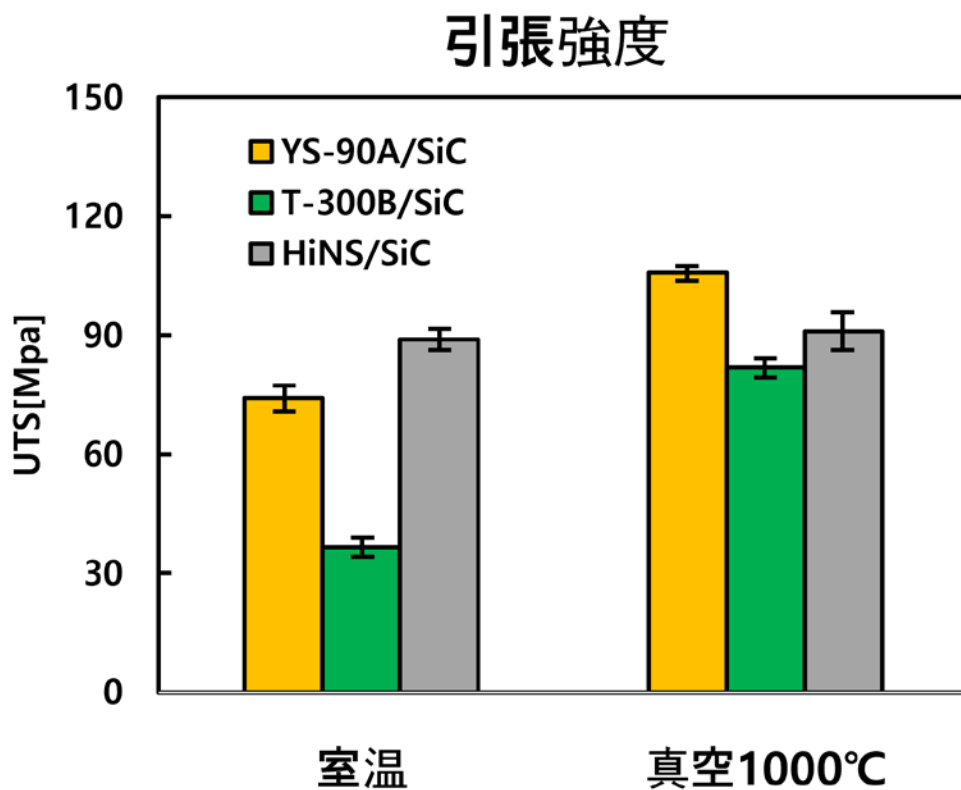


図 4-2-5 引張強度の比較

応力-ひずみ線図から算出した各 NITE SiC 複合材料の引張強度は図 4-2-5 に示す。YS-90A/SiC 複合材料の引張強度は室温で 63MPa から 87MPa の範囲であり、高温では 84MPa から 120MPa の範囲であった。T-300B/SiC 複合材料の引張強度は室温で 30MPa から 42MPa 範囲であり、高温では 61MPa から 91MPa 範囲であり、C/SiC 複合材料は引張強度が大きく増加している。HiNS/SiC 複合材料の引張強度は室温で 90MPa から 92MPa、高温では 90MPa から 95MPa 程度と大きな偏差は見られない。

## 弾性率

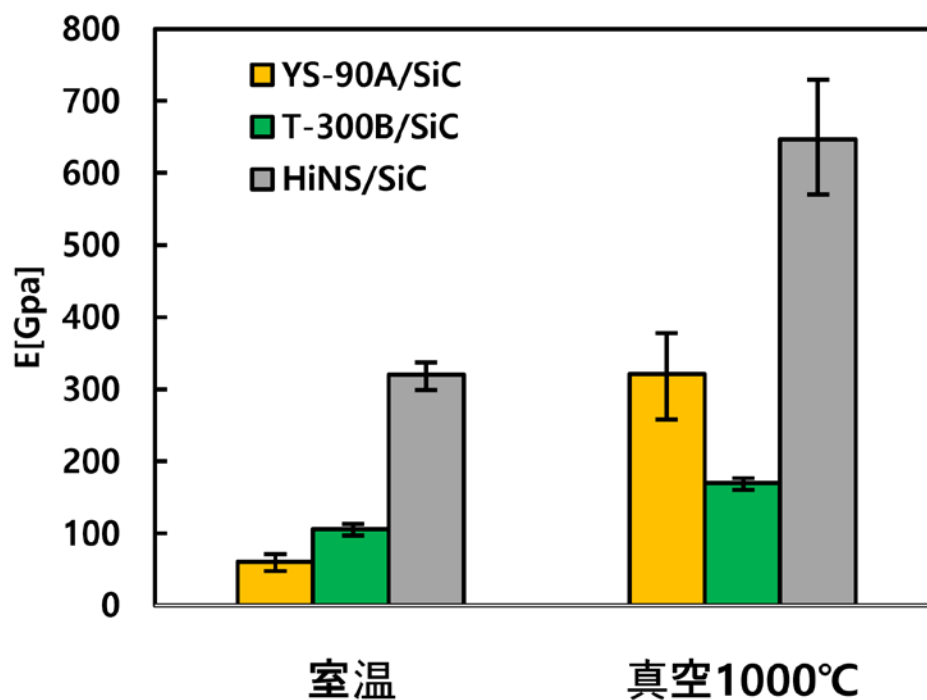


図 4-2-6 弾性率の比較

応力-ひずみ線図から得られた弾性率を図 4-2-6 に示す。YS-90A/SiC 複合材料は室温では 68GPa から 88GPa の範囲にあったが、高温では 255GPa から 388GPa の範囲となった。T-300B/SiC 複合材料は室温では 105GPa から 116GPa の範囲であったが、高温では 157GPa から 184GPa の範囲を示す。HiNS/SiC 複合材料は室温で 296GPa から 347GPa 範囲であり、高温では 563GPa から 732GPa 位範囲を示した。3 つの複合材料の弾性率は室温に比較して高温で増加している。



## 第5章 C/SiC 複合材料の微細組織研究

### 5.1 C/SiC 複合材料の SEM による表面観察

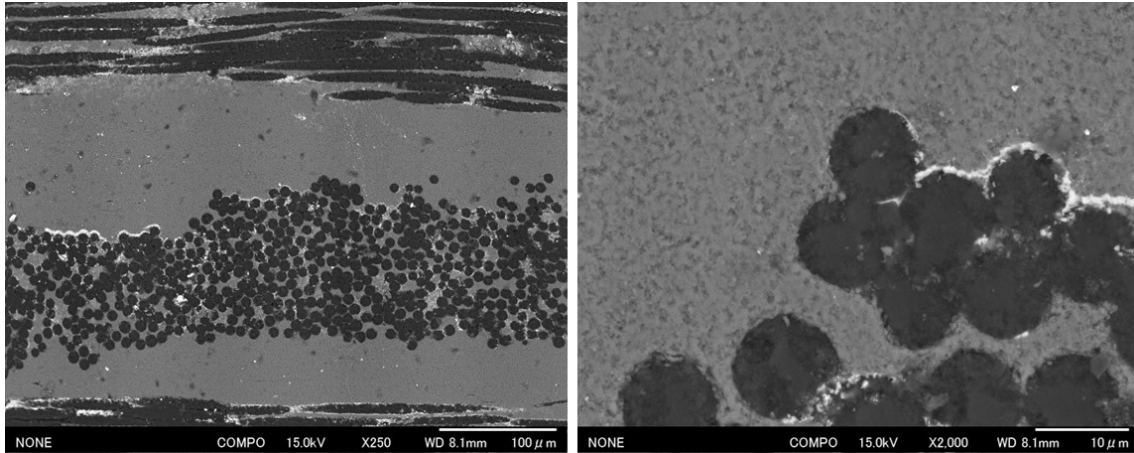


図 5-1-1 XN-05/SiC 複合材料表面の反射電子像

図 5-1-1 は XN-05 /SiC 複合材料の研磨した表面の反射電子像 (BEI 像) である。BEI 像は原子番号が相対的に高い元素が白く、低い元素が黒く映るため、XN-05 繊維が黒く、SiC マトリックスが白っぽく写っており、更に焼結助剤と思われる非常に白い層が繊維周りに存在しているのが観察される。XN-05 繊維は熱膨張率が  $4.6 \times 10^{-6} /K$ 【1】と SiC の熱膨張率と近く、250 倍の画像でも SiC マトリックスにクラックは観察されない。2000 倍の画像では  $10 \mu m$  程度の直径の XN-05 繊維の繊維間まで SiC のマトリックスが形成されている。2000 倍の BEI 像の XN-05 繊維断面には中央部までコントラストが観察され、何らかの相が存在していることが示唆される。

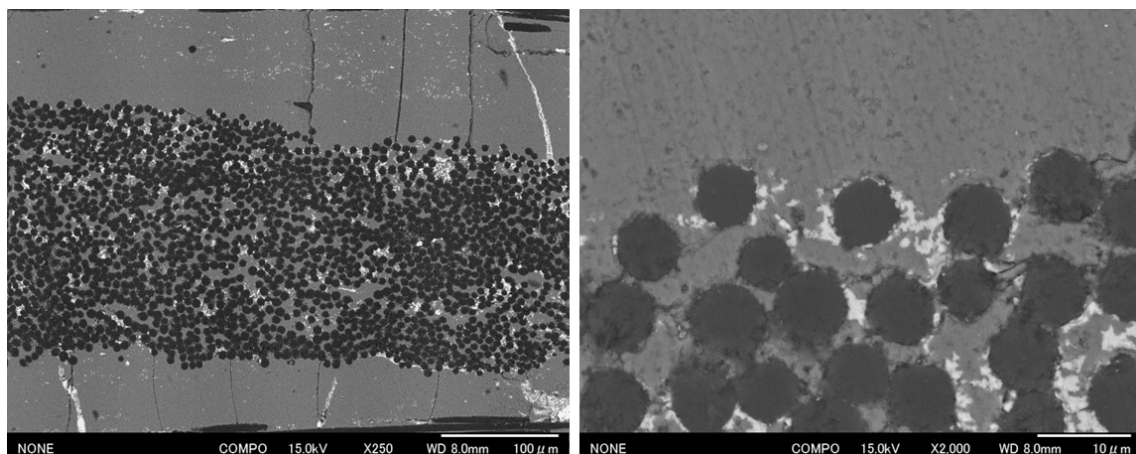


図 5-1-2 YS-90A/SiC 複合材料表面の反射電子像

図 5-1-2 は YS-90A /SiC 複合材料の研磨した表面の反射電子像（BEI 像）である。250 倍の画像では繊維束と垂直なクラックが SiC マトリックスに周期的に入っているのが観察される。焼結助剤と思われる非常に白い層が繊維束内部の繊維周りに存在しており、クラックと同様に繊維束と垂直な方向にも焼結助剤の線が観察される。YS-90A 繊維は熱膨張率が $-1.3 \times 10^{-6} /K$ 【2】と SiC とは大きく異なる。2000 倍の画像では  $7 \mu m$  程度の直径の YS-90A 繊維の繊維間まで SiC のマトリックスが形成されている。YS-90A 繊維の周囲には焼結助剤が存在し、また繊維外周部にコントラストが観察されるが、繊維中央部のコントラストは均質である。

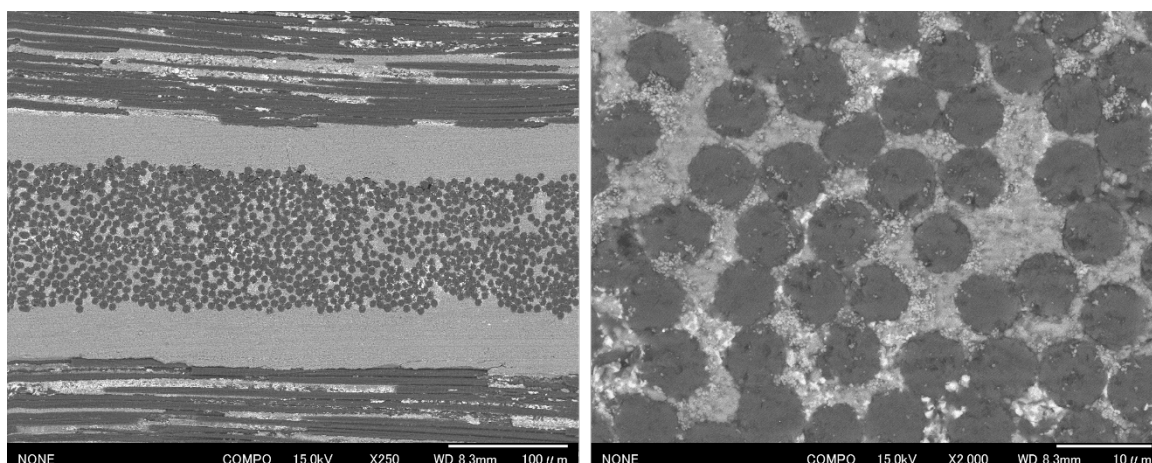


図 5-1-3 YSH-50/SiC 複合材料表面の反射電子像

図 5-1-3 は YSH-50A /SiC 複合材料の研磨した表面の反射電子像（BEI 像）である。250 倍の画像ではクラックが観察されず、焼結助剤と思われる非常に白い層が繊維束内部の繊維周りに存在しているのが観察される。YS-90A 繊維は熱膨張率が $-1.4 \times 10^{-6} /K$ 【2】と SiC とは大きく異なる。2000 倍の画像では  $7 \mu m$  程度の直径の YSH-50A 繊維の繊維間まで SiC のマトリックスが形成されている。YSH-50A 繊維の周囲には焼結助剤が存在し、また繊維外周部にコントラストが観察され、中央部にも異なるコントラストの領域が見られる。

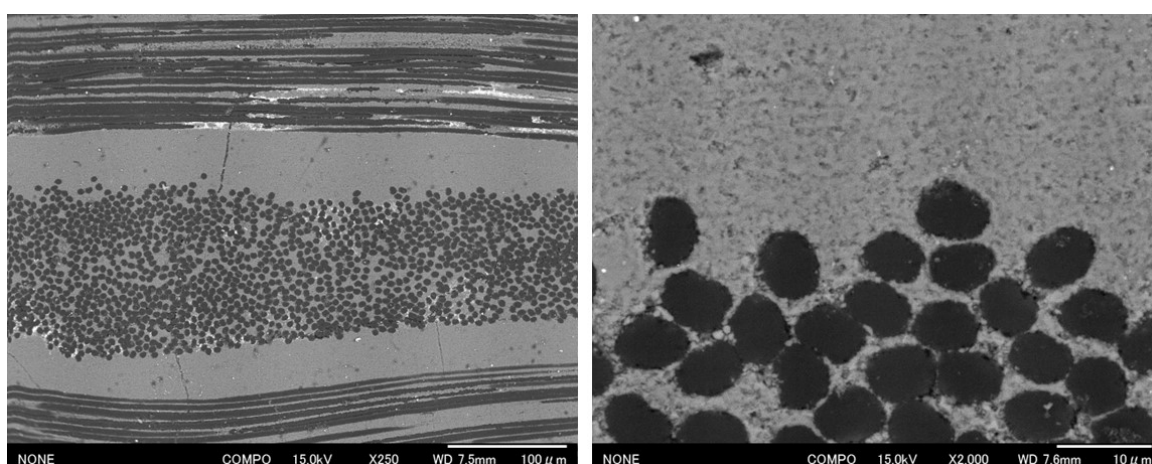


図 5-1-4 T-300B/SiC 複合材料表面の反射電子像

図 5-1-4 は T-300B /SiC 複合材料の研磨した表面の反射電子像 (BEI 像) である。250 倍の画像では繊維束と垂直なクラックが SiC マトリックスに入っているのが観察される。焼結助剤と思われる非常に白い層が繊維束内部の繊維周りに存在している。T-300B 繊維は熱膨張率が $-0.41 \times 10^{-6} /K$ 【3】と SiC とは異なる。2000 倍の画像では  $8 \mu m$  程度の直径の T-300B 繊維の繊維間まで SiC のマトリックスが形成されている。2000 倍の BEI 像の T-300B 繊維の周辺部にはコントラストが観察されるが、中央部は均質なコントラストに見える。



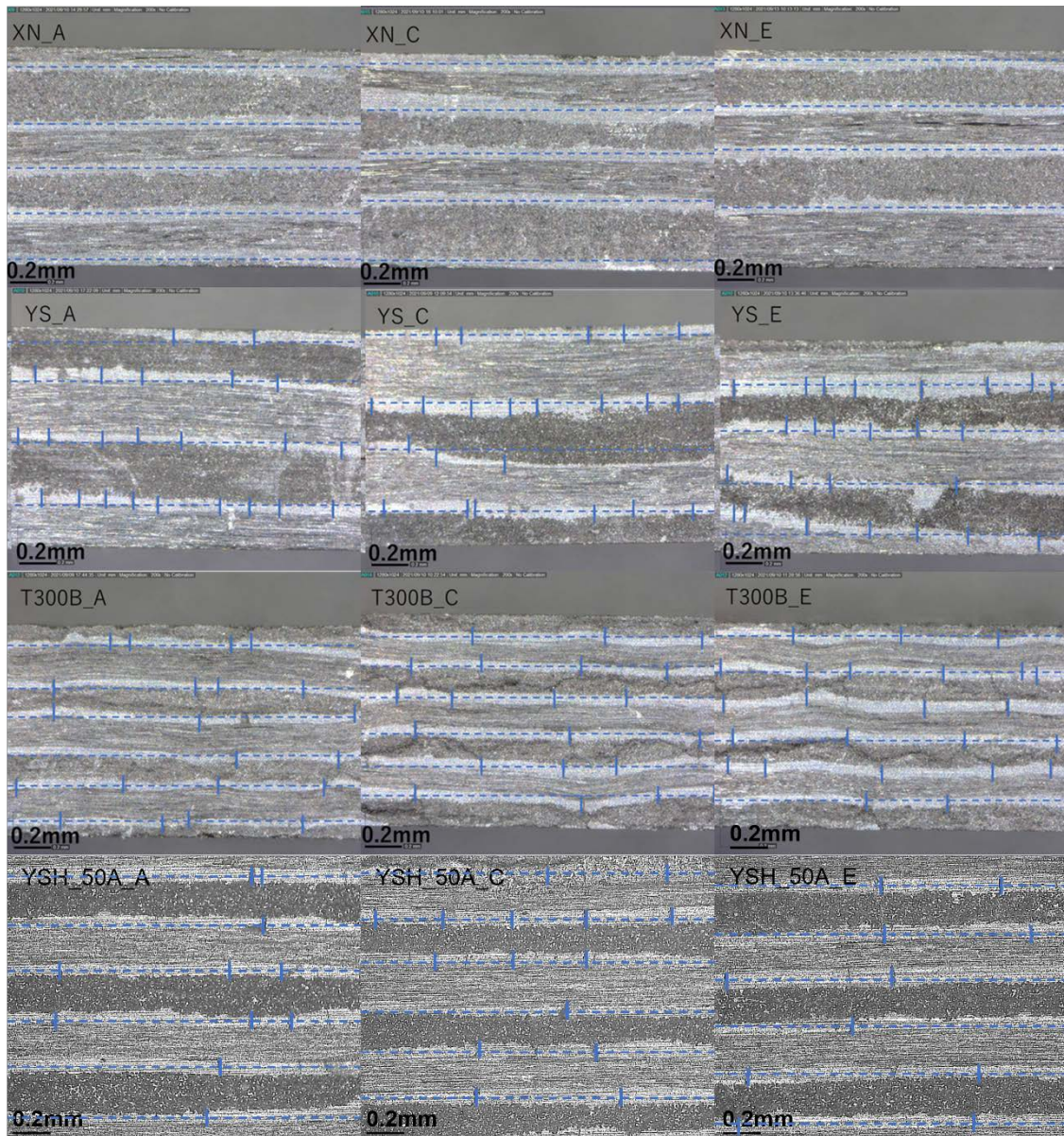


図 5-1-5 作製した複合材料のマトリックスクラック数の比較

図 5-1-5 は光学顕微鏡を用いて C/SiC 複合材料の繊維束に垂直に入る SiC マトリックスクラックの観察結果を示す。同じ倍率の画像から炭素繊維束間の SiC マトリックス層一層あたりに存在するクラック数を評価した。表 5-1-1 にその結果を示す。SiC と熱膨張率の近い XN-05 繊維で強化した XN-05 繊維/SiC 複合材料は、光学顕微鏡ではマトリックスクラックは観察できなかった。負の熱膨張

率を有する YS-90A 繊維、YSH-50A 繊維、T-300 繊維で強化した C/SiC 複合材料はいずれもマトリックスクラックが観察された。一層当たりのマトリックスクラック数は SiC との熱膨張率差が大きな YS-90A/SiC 複合材料で多く、T-300/SiC 複合材料でやや少なく YS-90A/SiC 複合材料の 2/3 程度である。YSH-50A/SiC 複合材料は YS-90A/SiC 複合材料のクラック数はさらに少なく 1/3 程度となった。

表 5-1-1 C/SiC 複合材料のマトリックスクラック数

試料	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	熱膨張率 [x10 <sup>-6</sup> /K]	クラック数	マトリックス数	一層中の クラック数
XN-05	2.33	3.4	0	5	0
YS-90A	2.64	-1.5	24	4	6
YSH-50A	2.46	-1.4	12	6	2
T-300B	2.40	-0.41	22	6	3.7

マトリックスクラックが少ないという点では XN-05 繊維が優れているが、第 3 章で見たように、XN-05/SiC 複合材料は極めて強度が低く、また弾性率は評価した複合材料の中で最も高く、脆性の破壊挙動を示す。YSH-50A/SiC 複合材料の強度のばらつきが小さく、YS-90A/SiC 複合材料の強度のばらつきが大きいのは、マトリックスクラックの多さから理解できるが、YS-90A 繊維よりもマトリックスクラックの少ない T-300/SiC 複合材料は強度が低く伸びも少ない。SEM 像から得られる情報では理解が難しく、透過電子顕微鏡を使った観察を行った。



## 5.2 C/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡評価

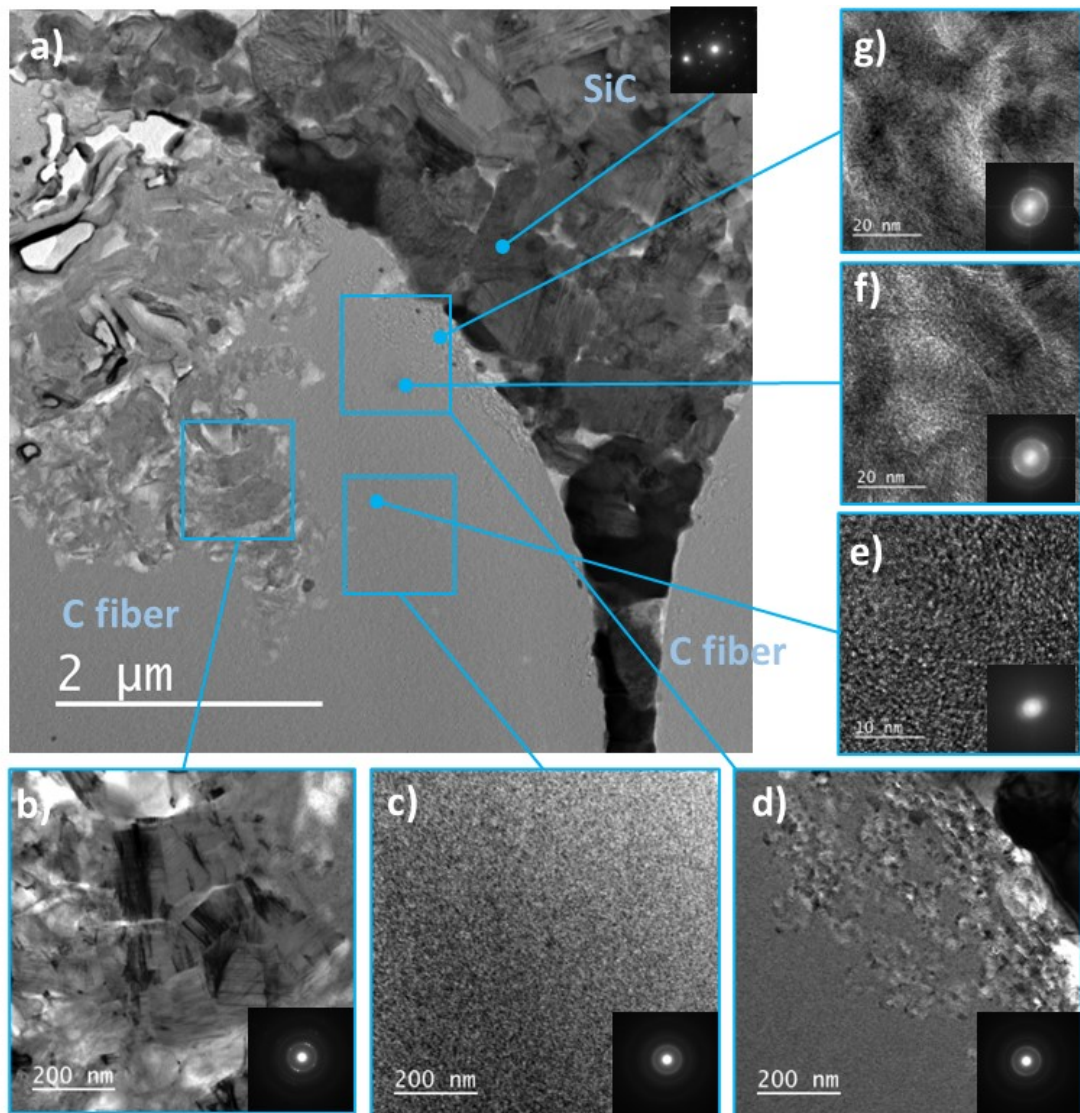


図 5-2-1 XN-05/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡像

図 5-2-1 は XN-05/SiC 複合材料の成型体から切り出した試料の TEM 像である。図 5-2-1(a) は低倍の像であるが、2 つの XN-05 繊維が写っており、その狭い隙間までマトリックスで埋められているのが観察される。XN-05 繊維内部は非常に複雑な形態となっている。図 5-2-1(b) は繊維の中心部であるが、電子線回折像からグラファイトの結晶が形成されていると推定される。図 5-2-1(c) は繊維中心部で異方性の無い非晶質/微結晶構造をとっており、XN-05 繊維本来の結晶構造

であると思われる。。図 5-2-1(d)は繊維の外周部であるが核生成と結晶化が生じている。図 5-3-1(e)-(g)は繊維中心部から外周部に向かって同じ制限視野絞りで撮影した電子線回折像である。図 5-2-1(e)はリングも不明瞭なほぼアモルファスと言っている結晶構造である。図 5-2-1(f)の領域は図 5-2-1(a)の低倍の明視野像では結晶は観察されないが、高倍の図 5-2-1(f)では微結晶となっているのが明視野像と電子線回折像から認められる。図 5-2-1(g)では明瞭な微結晶となっており、成型後の XN-05/SiC 複合材料の強化材は繊維/マトリックス界面から結晶化していると考えられる。

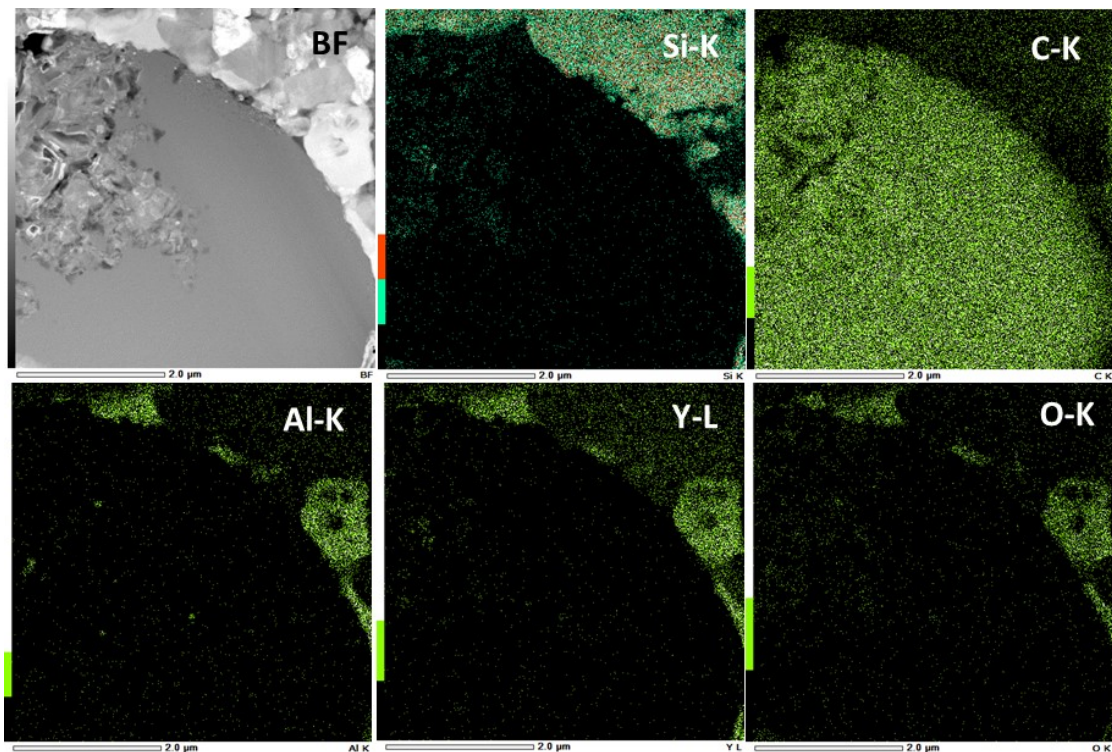


図 5-2-2 XN-05/SiC 複合材料の EDS マッピング

図 5-2-2 は XN-05/SiC 複合材料の EDS を用いた化学組成のマッピングである。繊維の外側のマトリックス部分にアルミニウム、イットリウム、酸素が検出され、



助剤成分が存在しているのが認められる。XN-05 繊維の内部はほぼ炭素で締められているが、顕著に結晶化している試料左上の領域にはケイ素が侵入しており、SiC となっている領域もあると考えられる。左上から中心にかけての結晶化領域は XN-05 繊維の耐熱性の限界を超えたことによる結晶化か、マトリックスの SiC もしくは助剤の SiO<sub>2</sub> との反応によるものと思われ、繊維中心部に達する大規模な結晶化組織の成長で繊維の強度は著しく低下していると推定される。

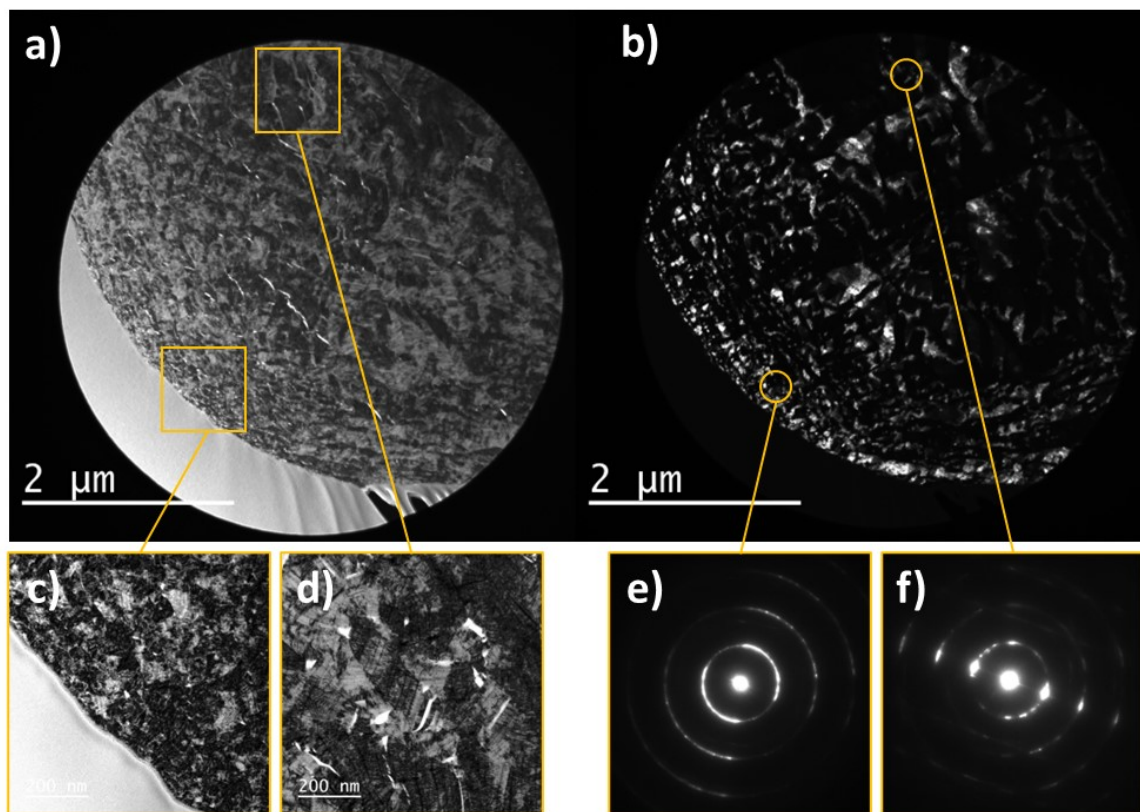


図 5-2-3 YS-90SA 繊維の透過電子顕微鏡像

図 5-2-3 は YS-90A 繊維の断面の TEM 像である。(a)(b)は低倍の明視野像と暗視野像である。(c)(d)はそれぞれ繊維周辺部と中央部の高倍の写真であるが(c)では結晶粒が非常に微細で見分けにくいのに対して、(d)の結晶粒は大きい。(e)(f)

は周辺部と中央部を同じ制限視野絞りを使って撮影した回折画像である。

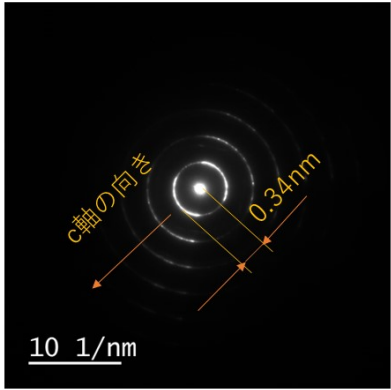
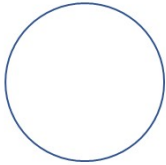

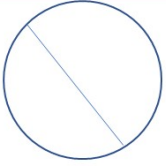

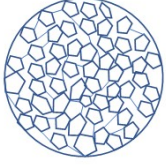

制限視野内の結晶数	制限視野内の見え方	回折パターン	 <ul style="list-style-type: none"> <li>点ではなく線になっているので制限視野内の結晶は多数=結晶は小さい</li> <li>面間隔はおよそ0.34nmでグラファイトの亀の子構造のc軸方向の面間隔に近い</li> <li>c軸の向きはほぼ繊維表面と直角</li> </ul>
結晶が1個		 <p>一つの結晶からの回折像</p>	
結晶が2個		 <p>二つの結晶からの回折像が重なる</p>	
結晶が多数		 <p>多数の結晶からの回折像が重なりデバイリングとなる</p>	

図 5-2-4 YS-90SA 繊維の電子線回折像の解析の例

図 5-2-4 は制限視野絞りを使用した電子線回折像の解析の例である。図 5-2-3(e) は回折スポットがはっきりしておらず線に見えるため、視野内に多数の結晶粒が存在している微結晶と思われる、ただデバイリングのようにリング状になっておらず、視野内の結晶方位に異方性がある。一番内側の円の面間隔を電子線回折像から推定すると 0.34nm 程度であり、グラファイトの c 軸方向の面間隔に近い。明視野像と見比べると、繊維周辺部は c 軸が繊維表面と直角となるような結晶方位を持ったグラファイトの微結晶からなっていると推定される。図 5-2-3 (f) は繊維中心付近の電子線回折像であるが、強いスポットが並んでおり、弱いスポットも観察されて、リングは切れ気味である。周辺部と大きく構造が変わるわけではないが、周辺よりは中心部の方が結晶粒径が大きいと考えられる。

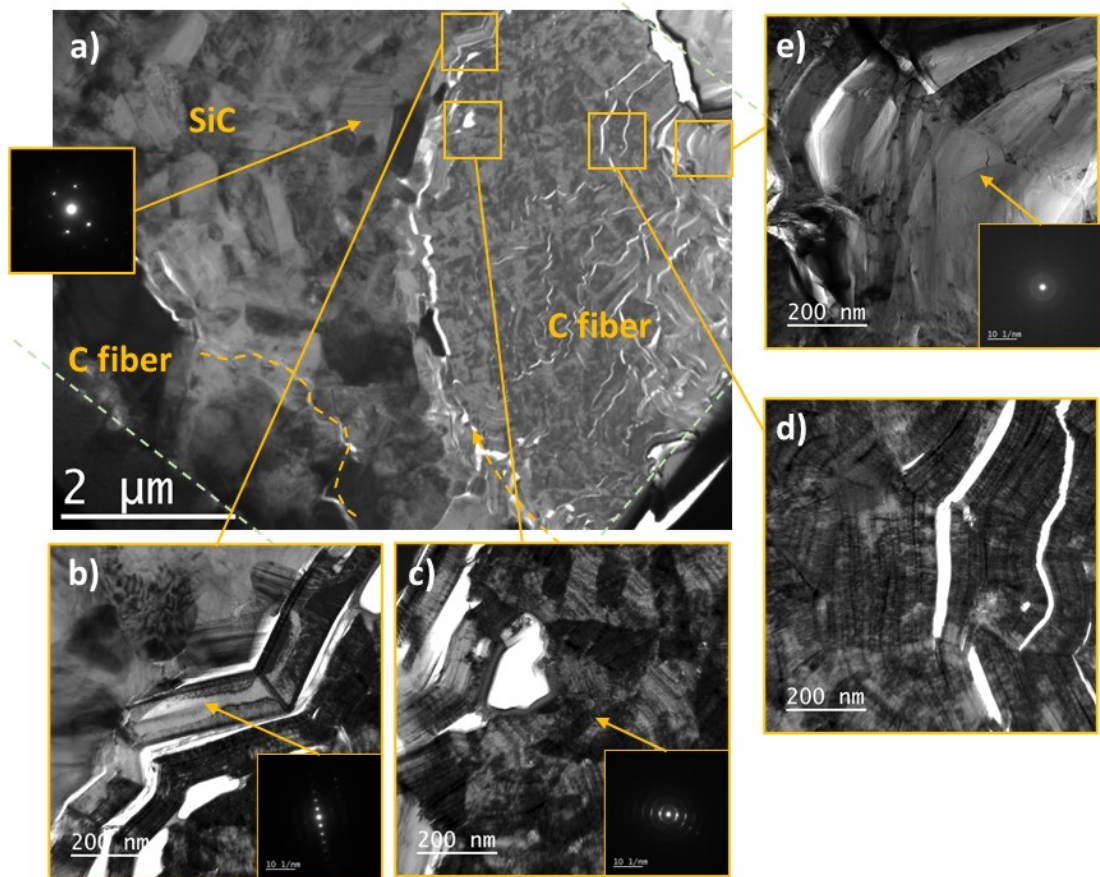


図 5-2-5 YS-90A/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡像

図 5-2-5 は YS-90A/SiC 複合材料の成型体から切り出した試料の TEM 像である。図 5-2-5(a)は低倍の像であるが、2つの YS-90 繊維が写っており、狭い隙間までマトリックスで埋められている。図 5-2-5(b)は繊維外周部の明視野像である。図 5-2-3 の繊維のみの時には存在していなかった稜堡状の結晶が二重に観察される。この稜堡状の結晶の領域は表面から 300nm 程度である。電子線回折像からはグラファイトの結晶であると推定され、c 軸は細長い結晶の短手方向に向いている。図 5-2-5(c)は外周部の稜堡状の結晶の内側であるが図 5-2-3 の最外周部に似た、異方性のあるグラファイト微結晶組織となっている。図 5-2-5(d)は繊維中心部の TEM 像であるが、図 5-2-5(d)同様に大きめの異方性のあるグラファイ



トの結晶であるが、隙間が多く存在している。、図 5-2-5(e)は繊維中心部であるが、ここはアモルファス組織となっている。

図 5-2-6 は YS-90A/SiC 複合材料の EDS をもちいた化学組成のマッピングである。二本の繊維の隙間までマトリックスで埋められているが、アルミニウム - 酸素の相とイットリウム - アルミニウム - 酸素の 2 種類の助剤成分の相が繊維マトリックス界面に多く存在しているのが認められる。YS-90A 繊維内部は炭素のみで、他の元素は観察されない。

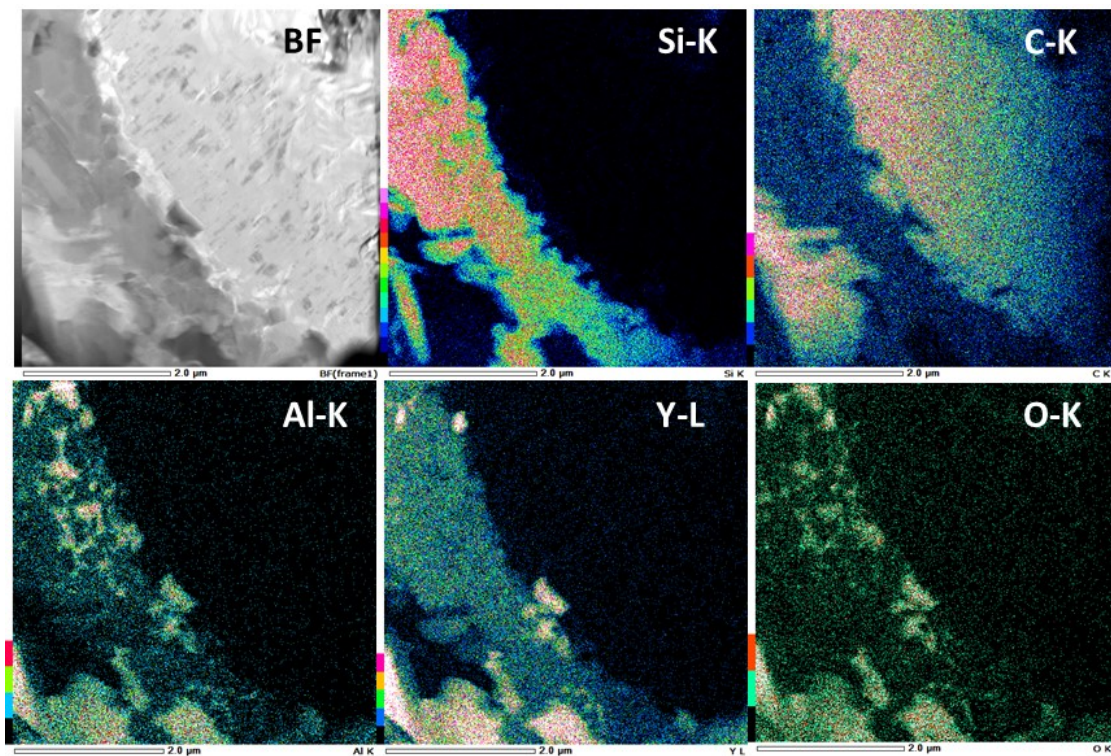


図 5-2-6 YS-90A/SiC 複合材料の EDS マッピング

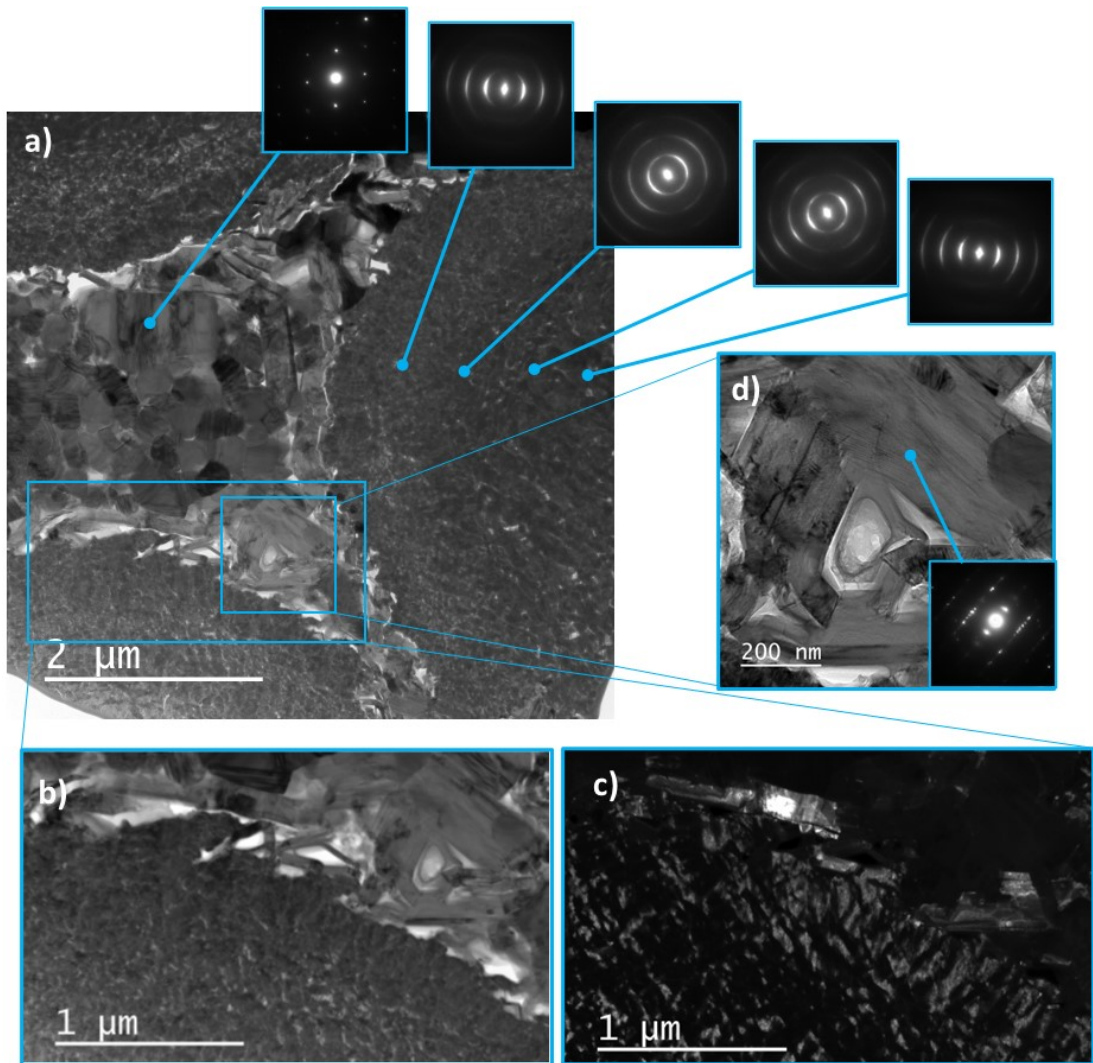


図 5-2-7 YSH-50/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡像

図 5-3-7 YSH-50/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡像である。図 5-2-7(a)は低倍の TEM 像で、3 本の繊維に囲まれてマトリックスが形成されている。図 5-3-7(a)にはマトリックスから炭素繊維の中心部にかけて、線状に同一の制限視野で撮影したディフラクション像を示した。ディフラクション像から炭素繊維は中心部でやや結晶粒径が大きくなる、グラファイトの微結晶からなる結晶性繊維であることがわかる。図 5-2-7(b)は繊維周辺部の明視野像である。繊維が毛羽立っており、YS-90A/SiC 複合材料の YS-90A 繊維同様にグラファイトの結晶粒の

成長が生じていると推定されるが、繊維内部に反応相は観察されない。図 5-2-7(b)はグラファイト結晶粒の暗視野像である。繊維の内側に比較して、外周の結晶粒はやや大きいように思われ、さらに繊維最外周の結晶粒が YS-90A/SiC 複合材料と同様に成長しているのが観察される。図 5-2-7(d)は炭素繊維に挟まれたマトリックスの領域であるが、ディフラクションの解析からこの領域はグラファイト結晶粒であると思われる。

図 5-2-8 は YSH-50/SiC 複合材料の EDS マッピングの結果である。YSH-50A 繊維の内部には炭素以外の成分は検出されず、反応相などは形成されていない。一方、マトリックスには気孔などは観察されず、ケイ素が炭素の狭い隙間まで侵入しており、繊維束内部に緻密な結晶性の SiC が形成されている。また助剤の Y-Al 酸化物が検出される以外に、炭素の相がかなり広範囲に検出される。図 5-2-7(d)で観察されたのと同様の成長したグラファイト結晶が繊維周辺部のマトリックス部に存在しており、これらの領域は焼結中にグラファイト結晶粒が成長し、更に剥がれて形成されたと推定される。



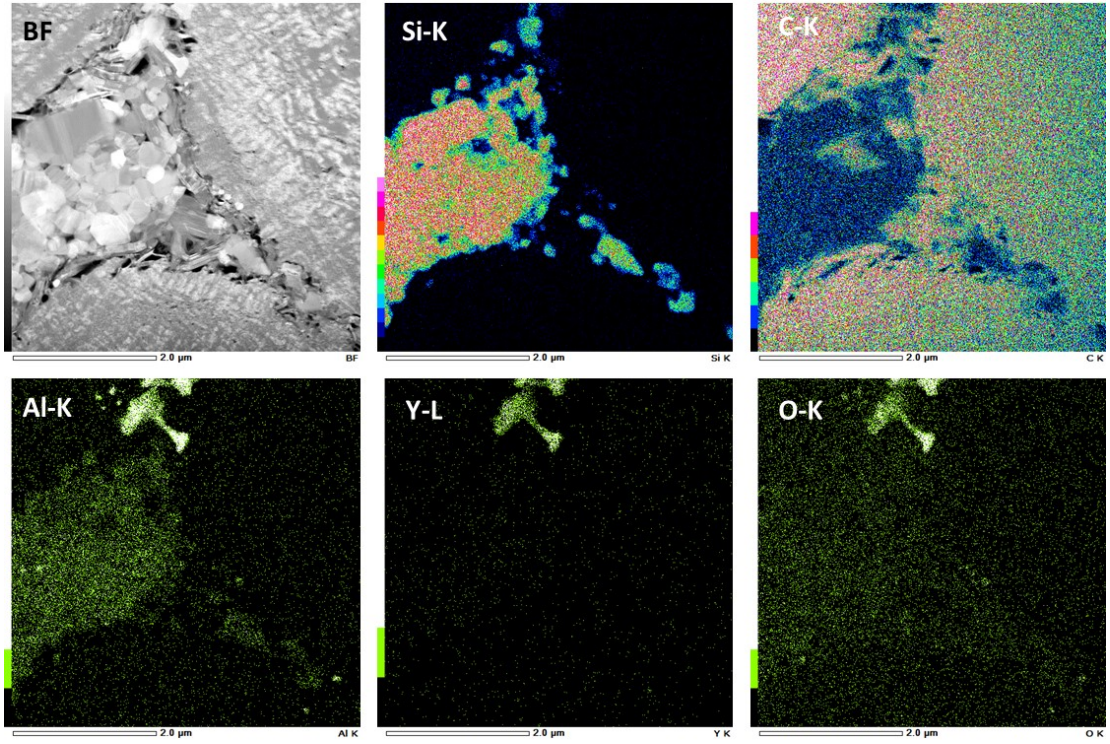


図 5-2-8 YSH-50/SiC 複合材料の EDS マッピング

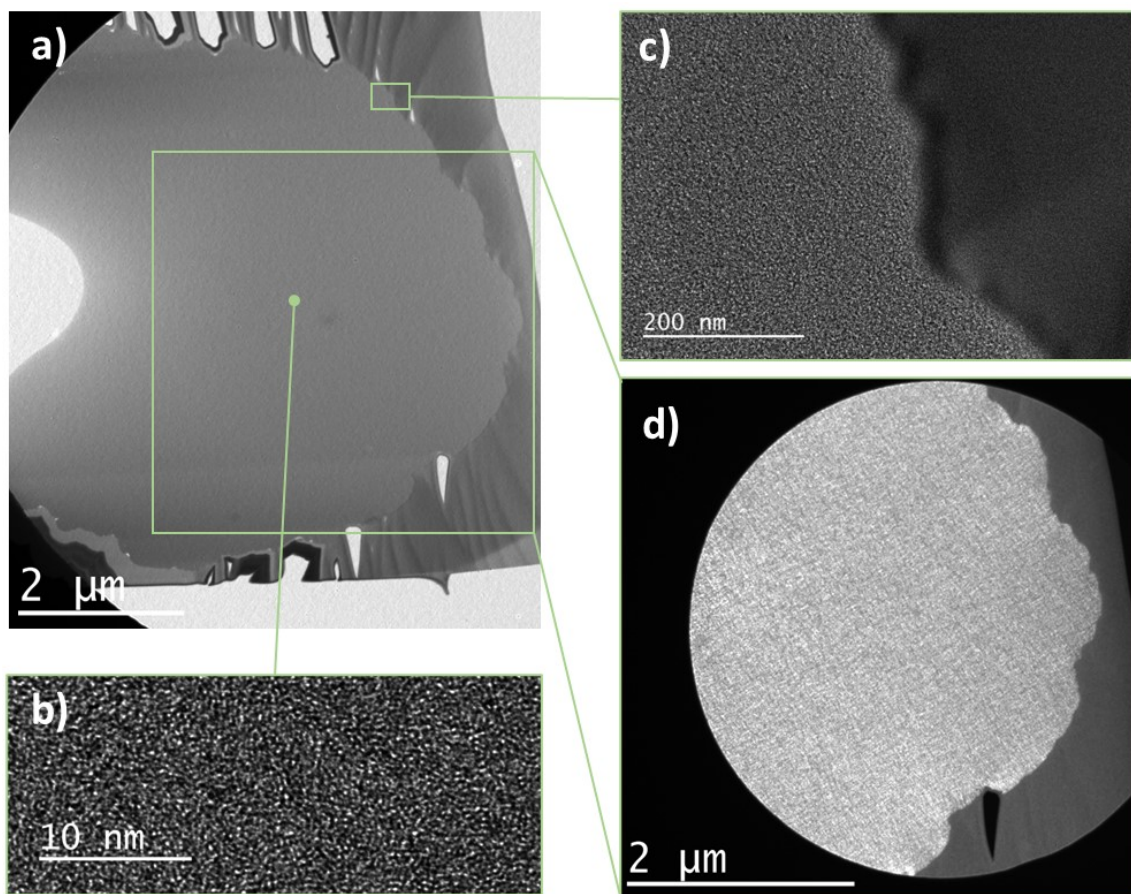


図 5-2-9 T-300B 繊維の透過電子顕微鏡像

図 5-2-9 は T-300B 繊維の断面 TEM 像である。図 5-2-9(a)は低倍の写真であるが、左端のへこんでいる部分は FIB 加工時に入ったへこみであって、繊維本来の外形は試料右側部分となる。中央から端まで明瞭な組織の変化は認められなかった。T-300 繊維は本試料の方位からの観察に限れば非晶質に近い組織を有しており、外周部は大きな弧を繰り返す形状であるが、激しい凹凸は観察されない。

【4】



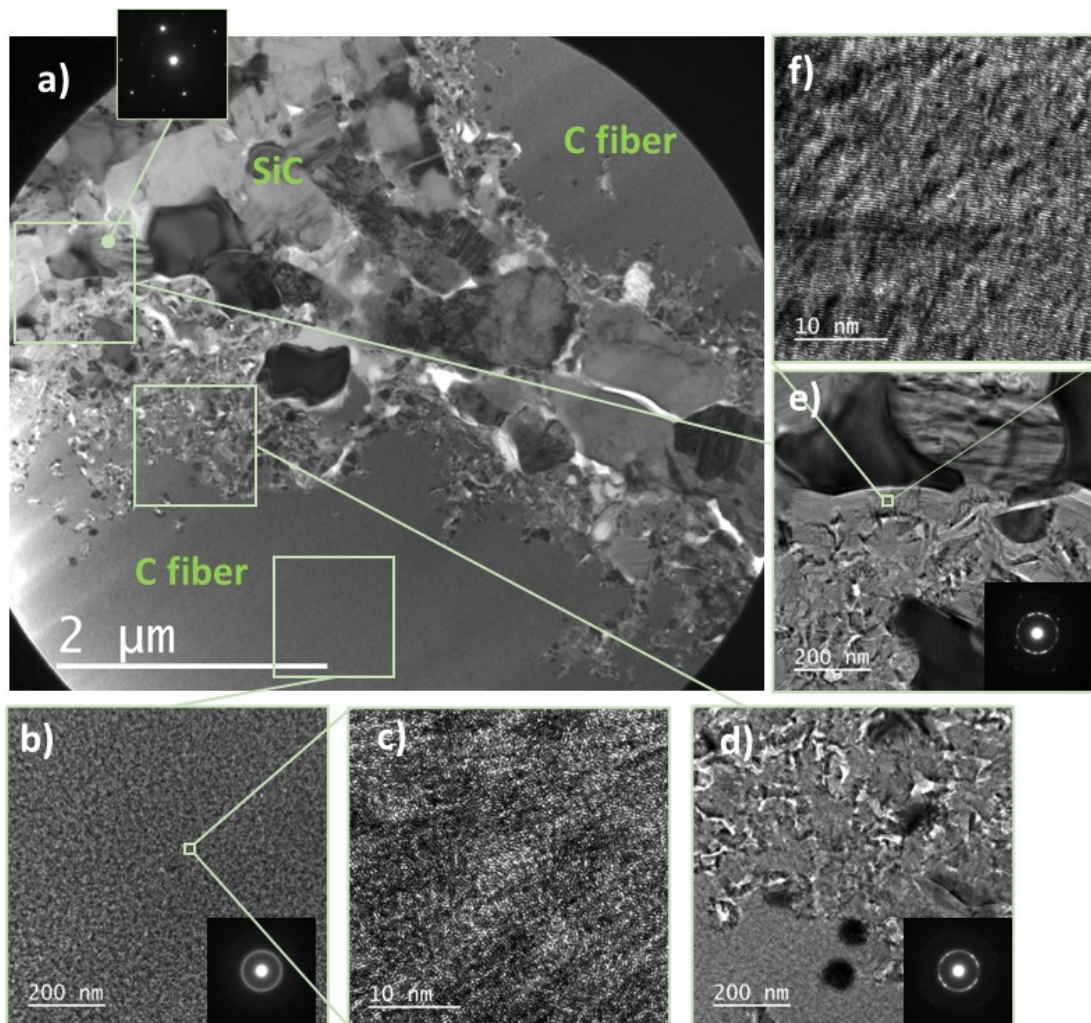


図 5-2-10 T-300B/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡像

図 5-2-10 は T-300B/SiC 複合材料の成型体から切り出した試料の TEM 像である。図 5-2-10(a)は低倍の像であるが、2つの T-300 繊維が写っており、狭い隙間までマトリックスで埋められているが、マトリックスの間に隙間が多い。図 5-2-10(b)は繊維中心部の外周部の明視野像であるが、図 5-2-9 同様に異方性の無いアモルファスあるいは微結晶組織である。図 5-2-10(c)は高分解能像であるが、微結晶と言えるコントラストは見当たらない。T-300B 繊維と SiC マトリックスの境界は透過電子顕微鏡像では極めて不明瞭となっており、界面と想定さ

れる領域から  $1\mu\text{m}$  ほど内側に入った、図 5-2-10(c)の領域で著しい結晶化が生じている。電子線回折像から炭素と推定されるため、T-300B 繊維が結晶化していると考えられる。、図 5-2-10(e)は YS-90A 繊維/SiC 複合材料の界面部分の稜堡上のグラファイト結晶に似た、グラファイト結晶であり、高分解能像から c 軸は短手方向に向いている。

図 5-2-11 は T-300B/SiC 複合材料の EDS をもちいた化学組成のマッピングである。二本の繊維の間隙までマトリックスで埋められているが、XN-05/SiC 複合材料や YS-90A/SiC 複合材料と異なり、ケイ素のマッピングに結晶粒界の明瞭な隙間が見える、この隙間をほかの元素が埋めておらず、クラックになっている可能性が示唆される。炭素の分布 (C-K) の炭素の領域が T-300B 繊維の領域と思われるが、助剤成分が主に繊維外に存在していた XN-05/SiC 複合材料や YS-90A/SiC 複合材料と異なり、繊維内部の結晶化領域にアルミニウム - イットリウム - 酸素の助剤成分が侵入しているのが観察される。図 5-2-9 の繊維表面に比べて粗さが著しく増加していると思われる。本試料では T-300 繊維の中心部まで結晶化領域は到達していないが。結晶化領域は表面から  $1\mu\text{m}$  以上に達していると思われる。繊維の直径が  $7\mu\text{m}$  程度【3】であることを考えると、損傷領域が表面から  $1\mu\text{m}$  と考えても、成型後の T-300 繊維の健全な領域の面積は成型前のおよそ半分になっていると推定される。

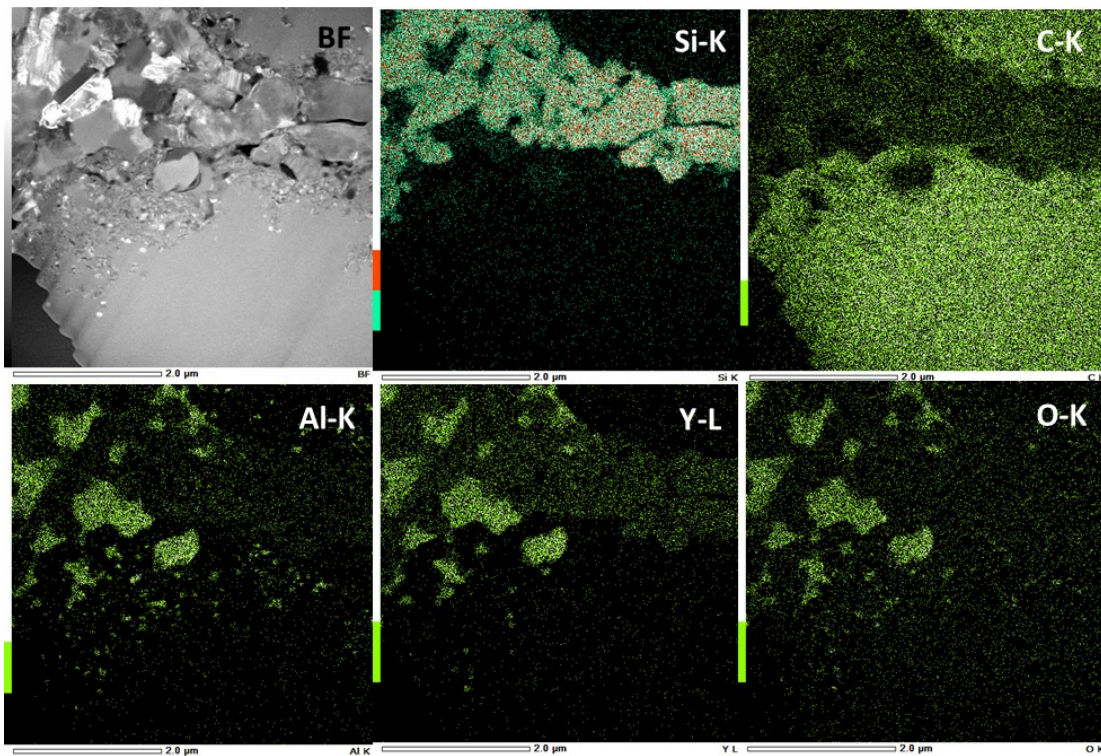


図 5-2-11 T-300B/SiC 複合材料の EDS マッピング

### 5-3 C/SiC 複合材料のマトリックス部のディフラクションの解析

TEM と EDS での分析により、NITE C/SiC 複合材料のマトリックスは結晶性 SiC であると推定されるが、EDS 分析は軽元素の定量評価の精度がよくないため、各複合材料のマトリックス部のディフラクション解析により、SiC であることを確認する。表 5-3-1 に立方晶の 3C-SiC ( $\beta$ -SiC) の格子面の間隔を示す。

表 5-3-1 3C-SiC の格子面の間隔

hkl	s	a (Å)	d (Å)
111	3	4.3596	2.517
200	4	4.3596	2.180
220	8	4.3596	1.541
311	11	4.3596	1.314
222	12	4.3596	1.259
400	16	4.3596	1.090
420	20	4.3596	0.975
422	24	4.3596	0.890
260	36	4.3596	0.727

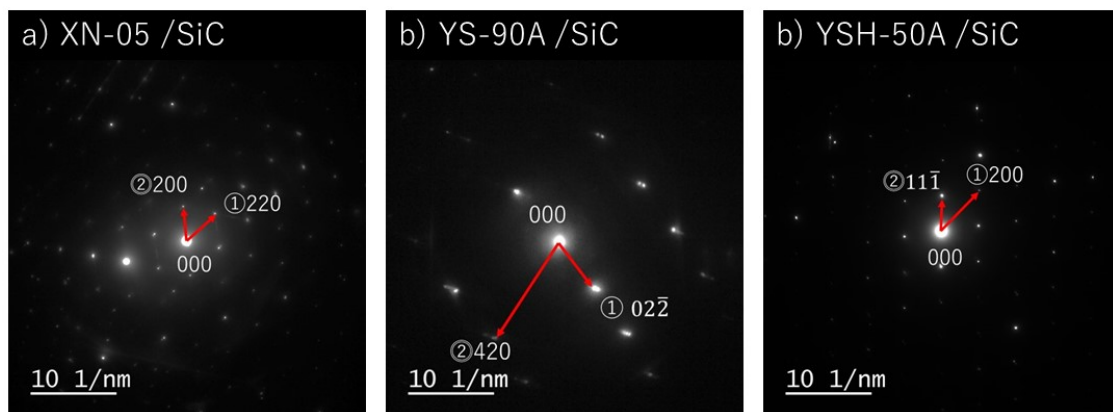


図 5-3-1 各 C/SiC 複合材料のマトリックス部の SiC 粒のディフラクション像

図 5-3-1 に各 C/SiC 複合材料のマトリックス部の SiC 粒のディフラクション像を示した。図 5-3-1(a)は XN-05/SiC 複合材料のマトリックスの結晶粒のディフラクション像である。ディフラクション像の①が 0.22nm、②が 0.25nm で、二



つの線のなす角度は  $60^\circ$  である。この像は  $Z \approx [001]$  から見た  $\beta$ -SiC と推定される。図 5-3-1(b) は YS-90A/SiC 複合材料のマトリックスの結晶粒のディフラクション像である。この視野に複数の結晶が含まれているが、そのうちの一つの結晶のディフラクション像の①が  $0.15\text{nm}$ 、②が  $0.74\text{nm}$  で、二つのなす角度は  $72^\circ$  である。この結晶粒は  $Z \approx [\bar{1}22]$  から見た  $\beta$ -SiC と推定される。図 5-3-1(c) は YSH-50A/SiC 複合材料のマトリックスの結晶粒のディフラクション像である。この結晶粒は ①は  $0.15\text{nm}$ 、②は  $0.25\text{nm}$ 、二つのなす角度は  $36^\circ$  であり、 $Z \approx [011]$  から見た  $\beta$ -SiC と推定される。以上から、これら 3 つの複合材料のマトリックスは結晶性の SiC であると推定される。

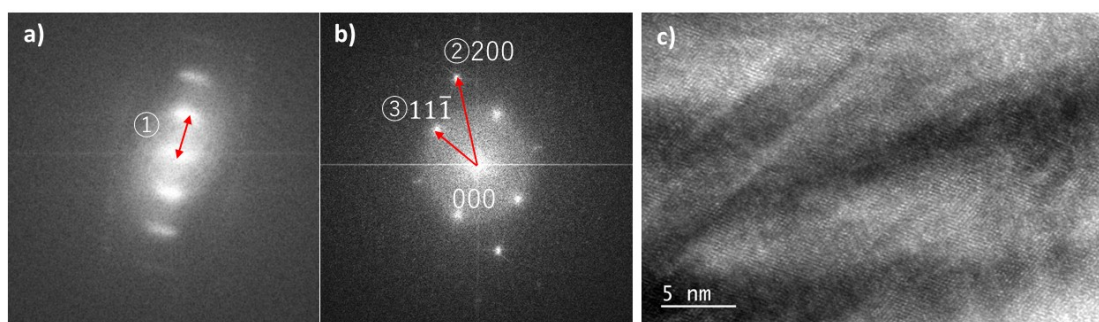


図 5-3-2 T-300B/SiC 複合材料の a) グラファイト微結晶の FFT 像 b) マトリックスの結晶粒の FFT 像、c) マトリックス結晶粒の高分解能 TEM 像

T-300B/SiC 複合材料のマトリックス部のディフラクション像には助剤成分と一緒に撮影されたため解析が難しく、かわりに高分解能 TEM 像のフーリエ変換像 (FFT 像) の比較で、面間隔を推定した。図 5-3-2 は T-300B/SiC 複合材料の FFT 像とマトリックス結晶粒の高分解能 TEM 像である。各 C/SiC 複合材料のマトリックス部の SiC 粒のディフラクション像を示した。図 5-3-2(a) と (b) は同じ倍率で撮影した T-300B/SiC 複合材料のグラファイト微結晶とマトリックス結晶

の FFT 像である。①のグラファイト微結晶の c 軸を 0.35nm と仮定して、図 5-3-2(b)の解析を行うと、②0.15nm、③0.25nm、二つのなす角度は  $36^\circ$  となり、この結晶粒は、Z $\approx$ [011]から見た  $\beta$ -SiC と推定される。図 5-3-2(c)は SiC 結晶の高分解能像で結晶であることがわかる。

以上から、本研究で使用した NITE C/SiC 複合材料のマトリックス部は結晶性 SiC であると推定できる。

## 5.4 結論

C/SiC 複合材料の微細組織について以下の知見を得た。

- (1) XN-05 繊維は成型中に結晶化を生じると思われる。繊維中心部まで達するグラファイト化した結晶相により、XN-05 繊維は容易に切断するため、強化材としてほとんど機能しないと思われる。
- (2) YS-90A 繊維は繊維/マトリックス界面に接する繊維外周部に成長したグラファイト結晶が観察された。影響を受けているのは外周部のみに限定されており、中心部分の微細組織的な変化は観察されなかった。
- (3) YSH-50A 繊維は YS-90A より小さな結晶粒の微結晶からなる結晶性繊維である。YS-90A 繊維同様に外周部に成長したグラファイト結晶が観察された。影響を受けているのは外周部のみに限定されており、中心部分の微細組織的な変化は観察されなかった。
- (4) T-300B 繊維は繊維マトリックス/界面から 1.5 $\mu\text{m}$  程度の領域が、著しく結晶化し、また焼結助剤の繊維内部への侵入と反応相の形成が認められた。中心部分に組織の変化が観察されない領域も観察されるが、強化材として機能する繊維断面積は大きく減じていると推定される。

## Reference

- [1]. Technical data GRANOC XN Grade, Nippon Graphite Fiber Co.
- [2]. Technical data GRANOC YS-A series, Nippon Graphite Fiber Co.
- [3]. Toraca™ T300 Standard Modulous, Toray Industries, Inc.
- [4]. Nippon Steel Technical report 48 (2001) 12-17



## 5 章 Appendix C/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡作製法



図 5-A-1 FIB 装置

C/SiC 複合材料の透過電子顕微鏡観察用薄膜試料の作製にはセイコーインスツル株式会社 (SII) 製の収束イオンビーム装置 (FIB 装置) SMI3050 を使用した。SMI3050 は 5~30kV でガリウムイオンによる加工と観察が可能であり、30kV で 4nm の二次電子観察像分解能を有し、最大電流密度  $30\text{A}/\text{cm}^2$  である。FIB 装置は 25 年ほど前から透過電子顕微鏡薄膜試料の作製に一般的に用いられるようになった装置であるが、従来のイオンミリング装置では組織によってスパッタ率の異なるセラミック複合材料では優先的にスパッタ率の高い部分が研磨されてしまって薄膜化が難しかったが、FIB 装置の普及により短時間で容易に薄膜化が可能となった。

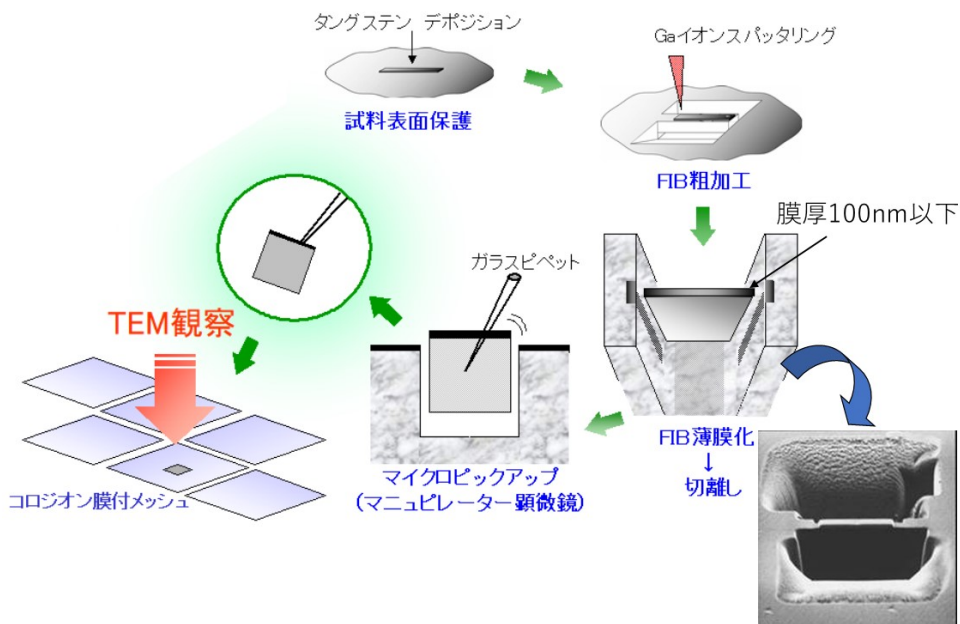


図 5-A-2 複合材料の薄膜試験片の作製法

FIB 装置を用いた複合材料の薄膜化のプロセスを図 5-A-2 に示す。FIB 装置 SMI3050 にはタングステンと炭素のデポジション機能が付いており、最初に表面を保護すると同時に加工位置を明確にするため  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  ほどの厚さで  $15\times 5\ \mu\text{m}$  程度の大きさのデポジションを行う。つづいて  $30\text{kV}$  のガリウムイオンで試料表面を加工し、目的領域の両側に窪みを形成する。薄膜切り取りの際に試料台を  $60^\circ$  傾けて加工するので、手前側の窪みの深さに比べて、奥側を 1.5 倍程度深くしておく必要がある。幅  $10\ \mu\text{m}$   $\times$  高さ  $6\ \mu\text{m}$  の薄膜を作製しようとする手前側の窪みは幅  $15\ \mu\text{m}$   $\times$   $20\ \mu\text{m}$   $\times$  深さ  $8\ \mu\text{m}$ 、奥側は幅  $15\ \mu\text{m}$   $\times$   $10\ \mu\text{m}$   $\times$  深さ  $12\ \mu\text{m}$  程度である。Rough アパーチャーでデポジションの試料の厚さを  $4\ \mu\text{m}$  まで減らし、更に mid アパーチャーで  $2\ \mu\text{m}$  まで減らす。そこから  $\pm 1.4^\circ$  ずつ試料台を傾けながら、薄膜厚さ  $1\ \mu\text{m}$  まで薄くした後、試料台を  $60^\circ$  傾け、薄膜表面部  $1\ \mu\text{m}$  程度を残して、試料薄膜底面と両側を mid アパーチャーを使ってコの字型に打ち抜く。手前側の窪みが大きくなると視界が得られず、奥側の

窪みは深くないと下側を打ち抜こうとしても窪みの下を掘ってしまうため、試料を切り離せずピックアップは不可能になる。打ち抜いたら試料台を  $0^\circ$  に戻し、 $\pm 1.4^\circ$  ずつ試料台を傾けながら fine アパーチャーで薄くしていき、膜厚が 100nm 程度になったら ultra fine アパーチャーで数回研磨した後、fine アパーチャーで表面近傍に  $1\mu\text{m}$  程度残していた部分を試料台の傾き  $0^\circ$  で切り離す。FIB 装置から試料を出してマニピュレーター顕微鏡に移動し、マイクロピックアップ装置のガラスピペットの静電気力で薄膜を持ち上げてコロジオン膜付きメッシュのコロジオン膜上に移動させて透過電子顕微鏡試料とする。



図 5-A-3 透過電子顕微鏡

図 5-A-3 は使用した透過電子顕微鏡である。日本電子 (JEOL) 製 JEM-2100F

で最高加速電圧 200kV、格子分解能 0.1nm、倍率は×50～×1,500,000 の範囲で観察可能である。冷陰極電子銃を搭載した高分解能な電子顕微鏡であり、原子像まで観察可能である。走査透過電子顕微鏡 (STEM) 装置とホウ素以上の原子番号の元素を検出可能なエネルギー分散 X 線分光 (EDX) 装置が付属しており、薄膜試料の化学組成分析と組成マッピングが可能である。

## 第6章：炭素繊維の高温高圧処理下での強度変化

### 6.1 背景と実験概要

第3章のC/SiC複合材料の機械特性と微細組織評価で、特に室温におけるC/SiC複合材料の機械特性の差には、1) 熱膨張率差に伴うプロセス時に形成されるマトリックスクラックの影響、2) 繊維の劣化に伴う強度低下、の2点が影響しており、第5章の結果から、繊維の劣化には 2)-① NITEプロセス高温高圧による炭素結晶の核生成と結晶成長、2)-② NITE法で用いる焼結助剤成分と炭素繊維の化学反応と第2相の形成、の2点が複合して生じている、という可能性が浮かび上がってきた。そこで本章では炭素繊維の対するNITEプロセス中の温度及び圧力の影響と、焼結助剤成分との化学反応の影響とを切り分けるため、HIP装置を用いて炭素繊維のみを高温高圧処理を行った。HIP処理前後炭素繊維を熱処理前後に分けて室温での単繊維引張試験とSEM観察を実施し、高温高圧処理の炭素繊維への影響を評価した。HIP処理は図6-1-1に示す熱間等方加圧装置 (02-Dr.HIP、Kobe Steel, Ltd.) を使用し、1800°C、保持時間1.5時間で実施した。



図6-1-1

### 6.1.1 炭素繊維の単繊維引張試験

繊維はケント紙製のホルダーに1本ずつ接着されて引張試験機にセット後、ケント紙を炎で切断して繊維ごとケント紙を引張ることで実施する。最初にGage lengthとなるケント紙の中央部の穴の大きさを決める必要があり、SiC繊維を用いて基礎検討を行った。図6-1-1-1はJIS7606およびASTMD3379に基づいてGage lengthを変えて製作されたSiC繊維の単繊維引張試験結果を示したものである。SiC単繊維引張試験試料のGage lengthは5mmから25mmまで変化し、そのうちGage lengthが15mmの時に引張強度の誤差範囲が最も少なかった。本研究ではこの結果から炭素繊維の単繊維引張試験試料のGage lengthを15mmとした。

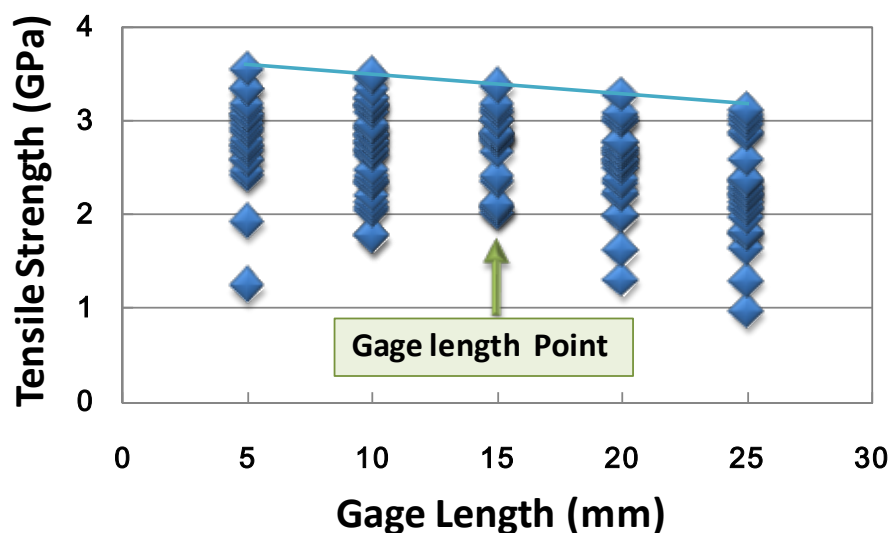


図6-1-1-1 SiC繊維による単繊維引張試験結果とGage Lengthの相関

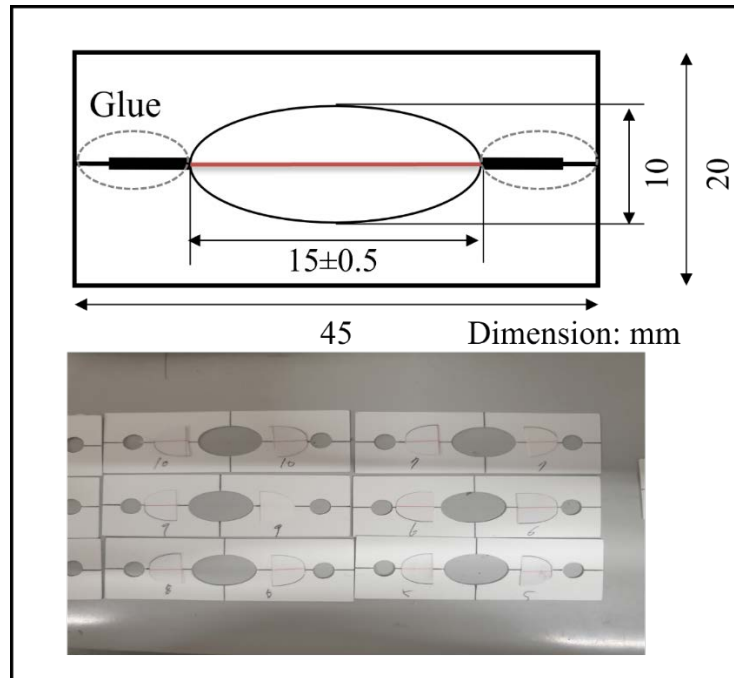


図6-1-1-2 単繊維引張試験片の形状と試験片

図6-1-1-2に単繊維試験片の形状及び寸法を示した。20X45mmであるケント紙製ホルダーの中央に長軸および短縮の直径がそれぞれ15mm、10mmである楕円を切り抜き、長軸の両端部にデサイジングを行った炭素繊維を置いて十分な量の接着剤を塗布してホルダーに接着する。本研究では各条件当たり30個の試験片を製作した。ただしYS-90A繊維はHIP処理後に極めて脆くなっており、ケント紙製ホルダーへの接着作業の間に破断してしまうためHIP処理後試験片を製作することが困難であった。そのため、本研究ではYS-90A繊維についてはHIP処理前の試料のみ実施した。

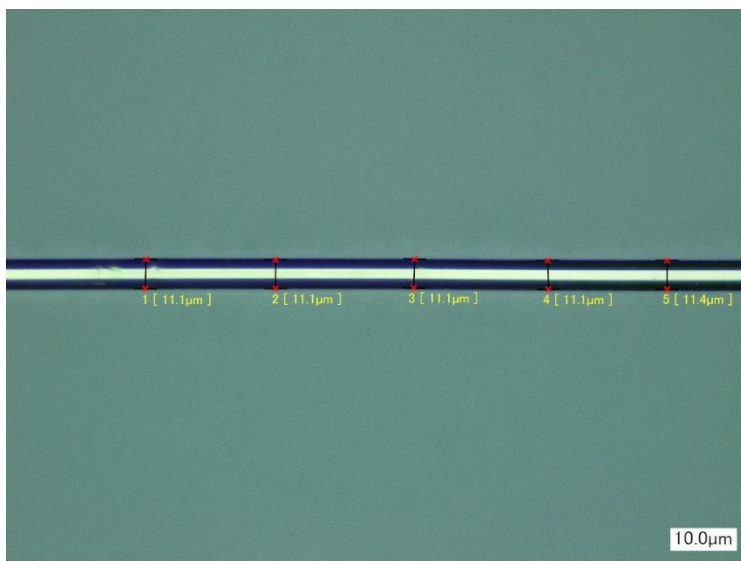


図6-1-1-3

引張強度の算出のためにレーザー顕微鏡を使用して各繊維の直径を図6-1-1-3のように試料の5つのポイントで測定し、各条件当たり20個以上測定を実施した。

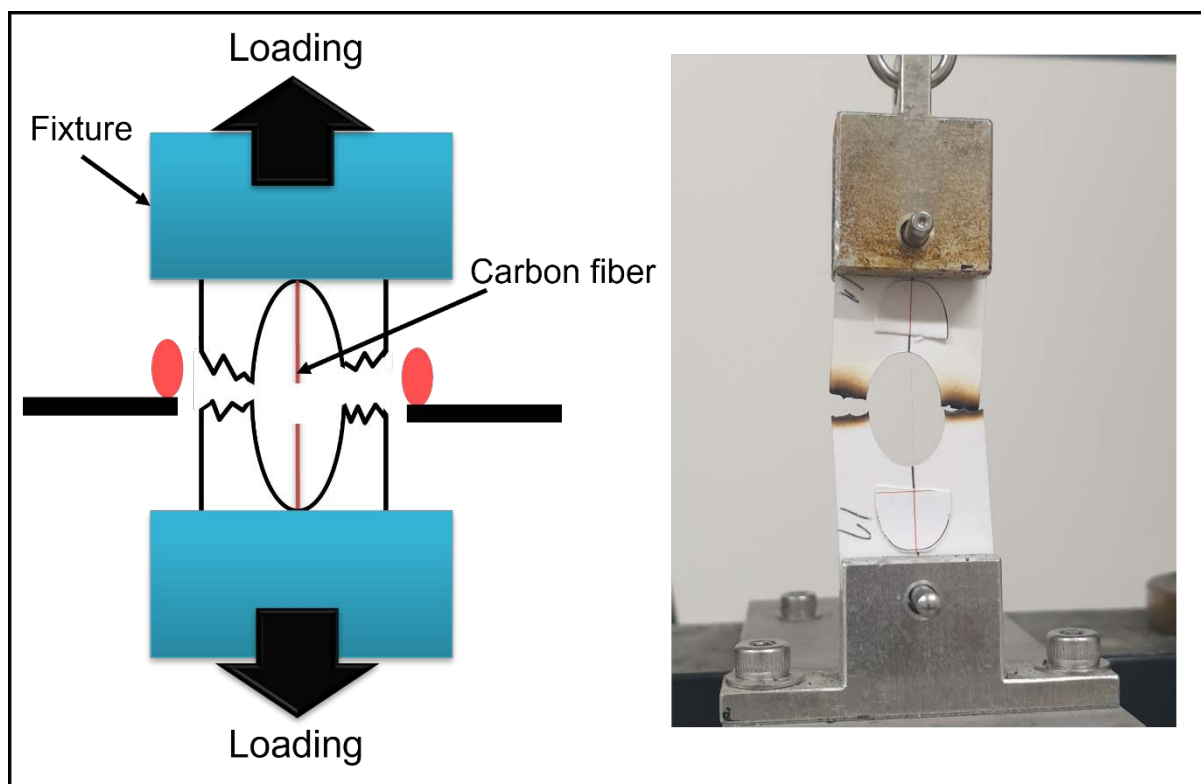


図6-1-1-4 単繊維引張試験の概要

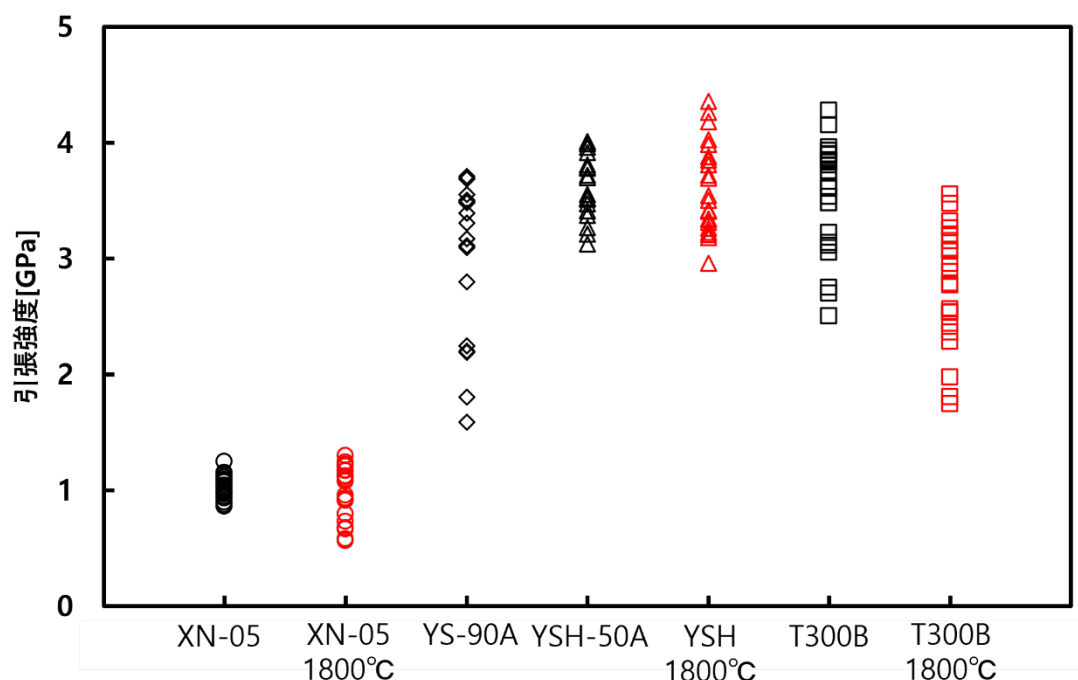


図6-1-1-4に単繊維引張試験の概要を示す。単繊維引張試験ではケント紙製のホルダーを引張試験機で掴んだのち、ケント紙製のホルダーの両側を線香で焼ききり、荷重を加えて繊維の引張強度を測定する。単繊維引張試験は繊維引張試験機(TENSILON/UTM-II-20、TOYO BALDWIN CO.、Ltd)を使用し、Cross-head speedは1mm/minで行った。

## 6.2 単一炭素繊維の引張試験結果

図6-2-1は熱処理前後の炭素繊維の引張強度を示す。

繊維の引張強度は一定の値にならず統計的に変動するため、最弱リンク仮説を考慮して次のような2パラメータのワイブル分布を適用してワイブル統計解析を実施した【1-4】。ワイブル分布によりますと、寸法および負荷方法が異なる試験片の強度データに対する予測と平均強度と有効です体積の関係を示すことが可能である【5-7】。また、分布の形状パラメータ（ワイブル係数）は強度分散の度合いを示す指標として利用されています。



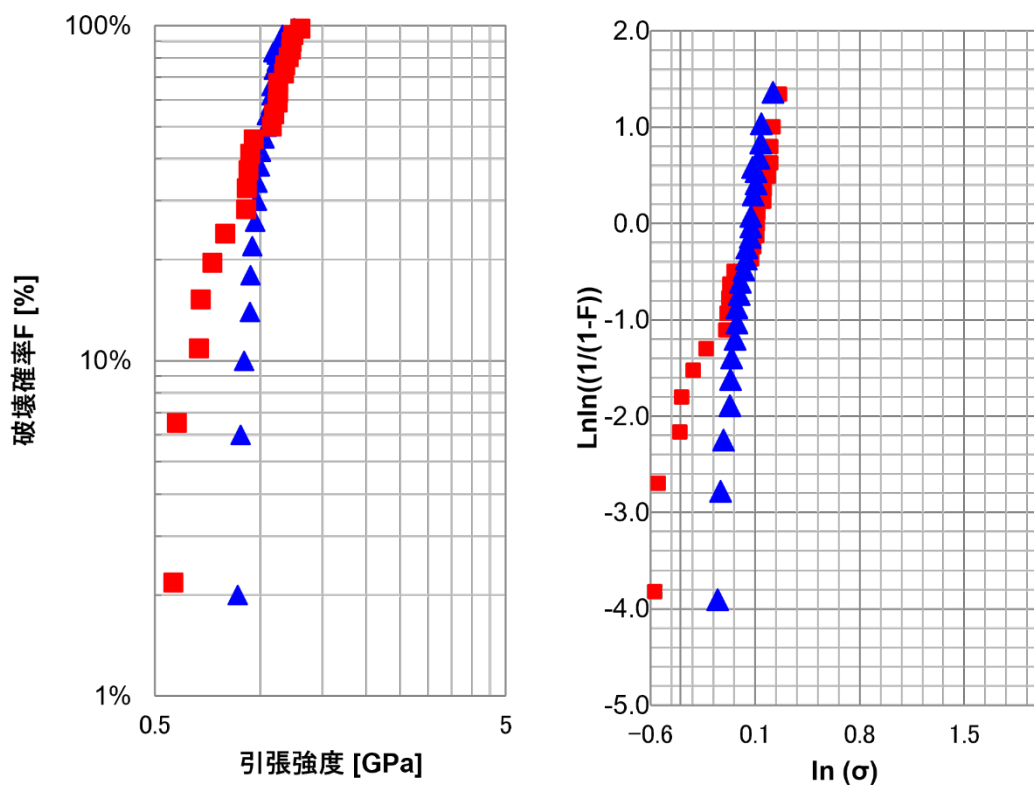


図6-2-2 XN-05繊維のHIP処理前後の引張強度をワイブル分布

図6-2-1はXN-05繊維の熱処理前後の引張強度をワイブル分布で表したものである。青い点がHIP処理前、赤い点がHIP処理後を示す。表6-2-1に示すように、形状パラメータが13から4へと約64%の減少となった。尺度パラメータは大きな変化を示さなかった。このような結果から、繊維はHIP処理後も一定水準の強度は維持するが、一部繊維で熱と圧力による欠陥が発生し、材料の信頼性は落ちるものと考えられる。複合材料の中では、このような欠陥が発生する確率が高くなると考えられる。

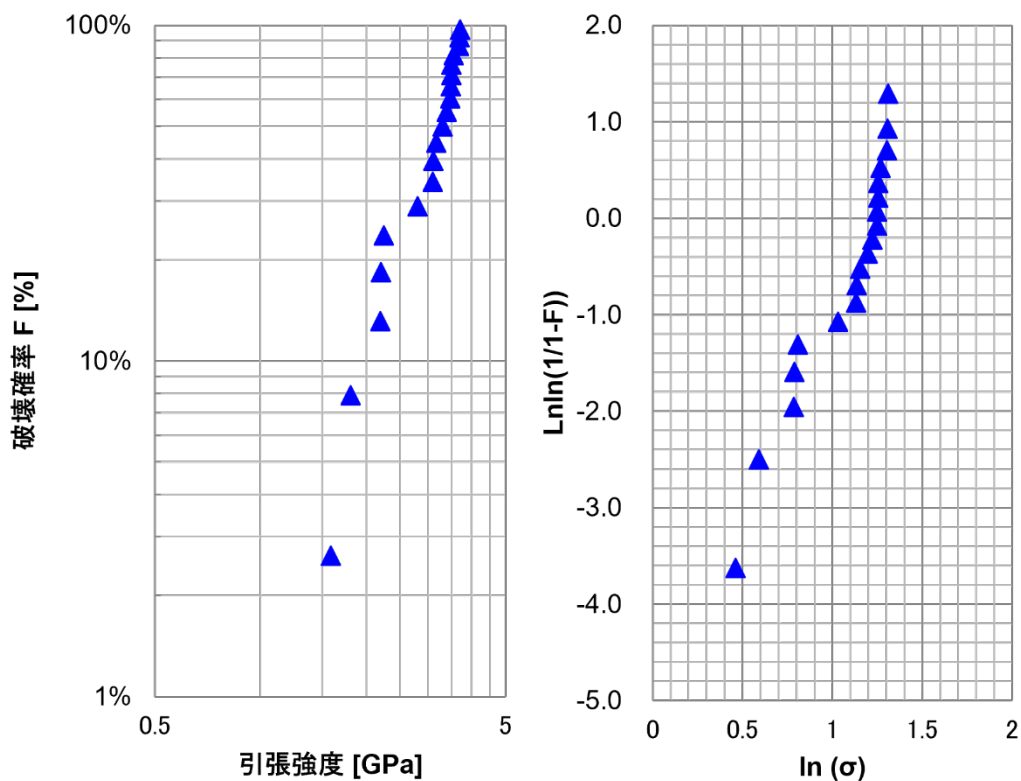


図6-2-3 YS-90A繊維のHIP処理前の引張強度をワイブル分布

図6-2-3はYS-90A繊維の引張強度ワイブル分布である。YS-90A繊維はHIP処理後の繊維の劣化により試験片製作に困難があり、HIP処理前の繊維のみ引張試験を実施した。

YS-90A繊維はHIP処理前にも低い形状パラメータを示す。尺度パラメータは3.33程度と大きな変化はなかったが、HIP処理後の繊維の状態から見て、形状及び尺度パラメータはHIP処理後にさらに減少するものと予想される。

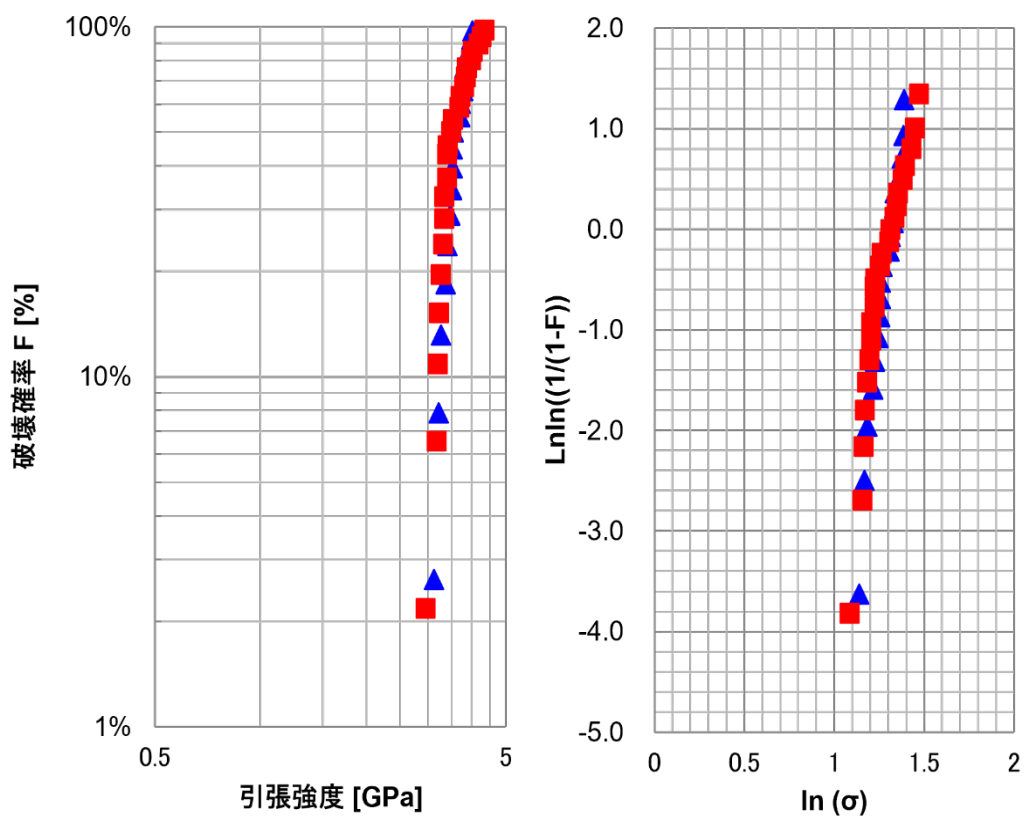


図6-2-4 YSH-50A繊維のHIP処理前後の引張強度をワイブル分布

図6-2-4はYSH-50A繊維のHIP処理前後の引張強度ワイブル分布である。形状パラメータはHIP処理前と後がそれぞれ16と11で約30%の減少率を示し、本章の繊維の中で最も高い値を示した。尺度パラメータは、HIP処理前後ともに約3.7の値を示す。

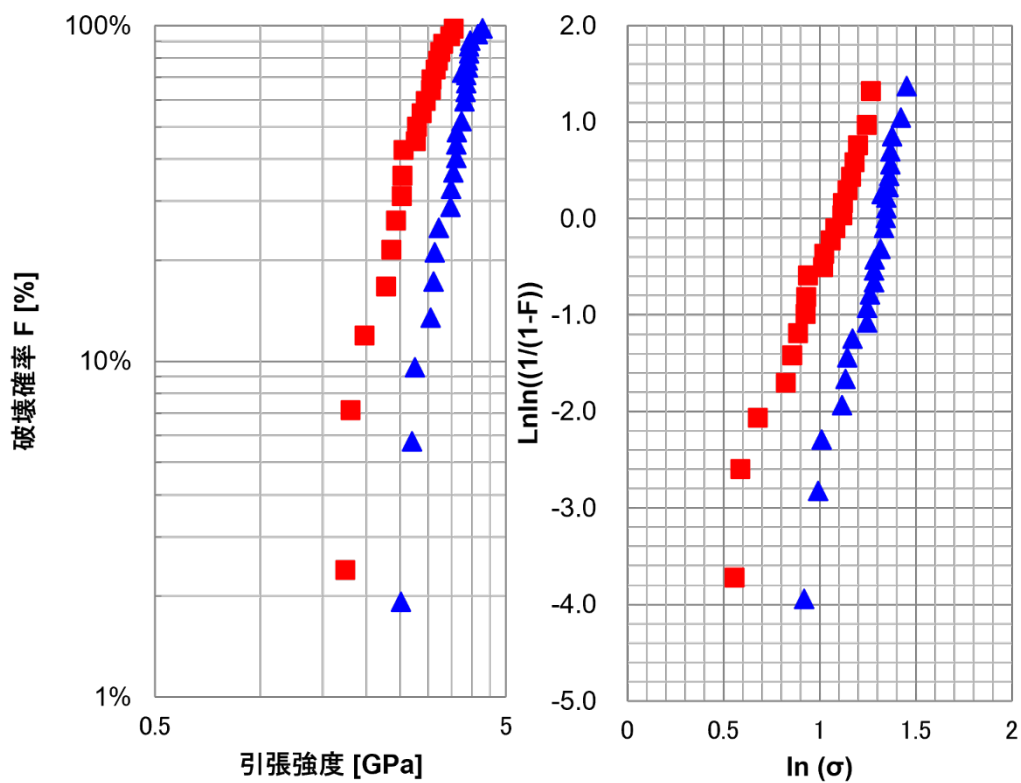


図6-2-5 T-300B繊維のHIP処理前後の引張強度をワイブル分布

図 6-2-5 は T-300B 繊維の引張試験結果ワイブル分布である。 繊維の形状パラメータは 9.05 から 6.01 と約 33% の減少となる。 尺度パラメータもまた、3.75 から 2.96 へと約 20%の減少となるが、XN-50 及び YS-90A に比べて形状パラメータの減少率が低く、表面処理等により NITE プロセスへの適用が可能であると判断される。

表6-2-1 各繊維のHIP処理前後のワイブル分布パラメーターの比較

	<b>Shape Parameter</b>	<b>Scale Parameter</b>
XN-05	13.14	1.07
XN-05_1800°C	4.77	1.08
YS-90A	4.56	3.33
YSH-50A	16.18	3.73
YSH-50A_1800°C	11.22	3.77
T300B	9.05	3.75
T300B_1800°C	6.01	2.96



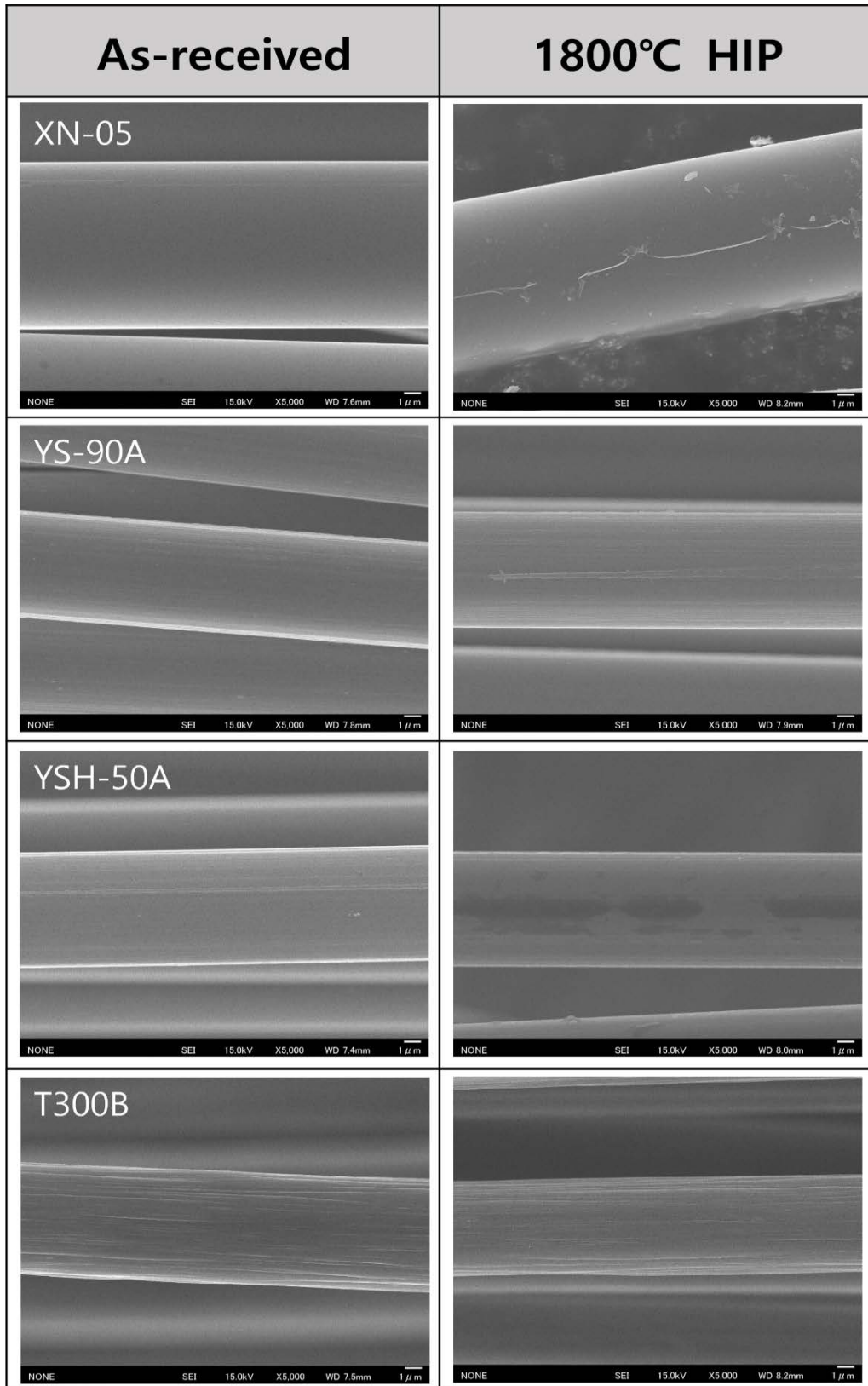


図6-2-6 HIP処理前後の炭素繊維のSEM像

図6-2-6は、各繊維のHIP処理前後の表面をSEMで撮影したものである。XN-05繊維はHIP処理前は繊維表面は平滑であるが、HIP処理後は核生成や亀裂の可能性のある模様が観察される。YS-90A、YSH-50A、T-300Bの各繊維はSEM観察によっては明確な変化は認められない。

### 6-3 議論

#### 6-3-1 NITEプロセス中の炭素繊維の強度変化

第3章の室温における引張試験とSENB試験の結果から、高温高圧下において強度特性の劣化が少ないのはYS-90A繊維、YSH-50A繊維と想定されたが、第6章の実験結果から高温高圧下に晒されたYS-90A繊維は極めて折れやすくなっており、極めて行動に結晶化されたYS-90A繊維はNITE法で使用するには耐熱性が不足していることが示唆された。YS-90A/SiC繊維の機械試験結果全般のばらつき大きさは、この劣化に起因している可能性がある。一方でT-300B繊維はHIP処理後の劣化はYS-90A繊維やXN-05繊維に比較して小さいと評価されたが、第3章の引張試験試験ではYS-90A/SiC複合材料に比較して強度が小さかった。これは第5章で観察された繊維/マトリックス界面におけるT-300B繊維中の焼結助剤との反応相の形成が理由として考えられる。YSH-50A繊維は結晶粒の小さな結晶性繊維であるが、HIP処理前後で繊維劣化が小さく、第5章での微細組織評価でも繊維の変化は繊維/マトリックス界面のグラファイト結晶の成長のみで繊維内部にダメージは少なく、耐熱性と焼結助剤に対する化学安定性に優れていると考えられる。

#### 6-3-2 NITEプロセス中の炭素繊維の微細組織変化

第5章のTEM観察において、XN-05繊維とT-300B繊維は繊維内部に大規模な結晶粒核生成、粒成長、焼結助剤との反応相の形成が観察された。一方でYS-90A繊維、YSH-50A繊維は周辺部にグラファイト結晶の成長とマトリックス中への脱落が観察されたが、

繊維中央部に特に大きな変化は観察されなかった。焼結助剤に対する化学安定性という点では結晶性繊維が有利と考えられる。

### 6-3-3 マトリックスクラックに形成に対する炭素繊維の物性値の影響

SiCと熱膨張率差の小さなXN-05繊維では、NITEプロセス中にマトリックスクラックが形成されず、SiCマトリックスの弾性率はモノリシックSiCの弾性率とほぼ同等になったと思われる。XN-05繊維の弾性率が元々極めて小さく、繊維の耐熱性と化学安定性から引張強度も不足しているためにXN-05/SiC複合材料は弾性率は高いものの強度が低く、脆性な材料となったと思われる。

YS-90A繊維とYSH-50A繊維の熱膨張率はほぼ同じであるため、NITEプロセス中に繊維とマトリックスの熱膨張率差によって生じる熱ひずみの大きさはほぼ同等と考えられる。一方で2つの繊維の弾性率は大きな差があり、発生する内部応力には差があるため、それがマトリックスクラック生成量の差となった可能性がある。

### 6-3-4 NITE C/SiC複合材料に適した炭素繊維の要件

結晶性の高い炭素繊維はNITE法で使うには耐熱性が不足する。一方で微結晶のPAN系繊維は焼結助剤との反応性が大きく、NITEプロセスのより大きな損傷を受けて引張強度が大きく損なわれる。焼結助剤との反応性という点では結晶性繊維が有利である。ピッチ系繊維の中でも結晶性の低い繊維は、1) 結晶性繊維であることによる焼結助剤に対する高い化学安定性、2) NITEプロセスの高温高圧処理環境下における高い耐熱性、耐圧力性、3) 比較的低い弾性率に起因するNITEプロセス時の熱ひずみ誘起のクラック数の少なさ、の点で有利である。本研究で用いた繊維の中ではYSH-50A繊維が最も適している。

## Reference

- [1]. K. Ando et al, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. Vol.15, NO.2, pp.139-149, 1992
- [2]. A. G. Evans and R. L. Jones, Journal of American Ceramic Society, Vol.61, NO.3-4, pp.156-160, 1988
- [3]. J. Lamon, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.58, NO.9, P.836-839, 1979
- [4]. Y. Katayama and Y. Hattori, Comm. Am. Ceram. Soc. Oct., pp.C164-C165, 1982
- [5]. Houjou, K., Ando, K., Chu, M. C., Liu, S.P. and sato, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, No.8, pp.2329-2338, 2004
- [6]. Houjou, K., Ando, K., Takahash, K., Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.58, No.6, pp.510-515, 2009
- [7]. Phani, K. K., Ceramic International, Vol.15, pp.113-119, 1989

## 第7章：総括

本研究では、様々な種類がある炭素繊維の機械的、微細組織的特性を評価し、これら諸特性がNITE-C/SiC複合材料の機械特性に及ぼす影響の研究を行った。以下が主要な知見である

### ○第3章より

- 室温における引張強度特性は、XN-05繊維/SiC複合材料は脆性かつ低強度である。YS-90A/SiC材は擬延性挙動を示し、強度も大きい、試験片ごとの挙動のばらつきが大きい。YSH-50A/SiC複合材料は擬延性挙動を示して引張強度、破壊ひずみとも大きく、試験片ごとのばらつきは小さい。T-300B/SiC複合材料は擬延性挙動を示すが、低強度である。
- SENB試験による破壊エネルギー評価では、XN-05繊維/SiC複合材料、T-300B/SiC複合材料の破壊エネルギーは小さく、YS-90A/SiC複合材料、YSH-50A/SiC複合材料の破壊エネルギーは大きい。
- 複合則から予想される弾性率と実測値の比較から、XN-05繊維/SiC複合材料は概ね予測値に近く、マトリックスクラックは少ないと思われる。一方、他の3つの材料は予測値に比較して実測値が非常に小さく、マトリックスにクラックが多数入っていることが示唆される。
- 強度・靱性評価ではYSH-50A繊維/SiC複合材料が優れていることが示された。

### ○第4章より

- YS-90A及びT-300Bで強化されたC/SiC複合材料は、室温における試験と比較して、1000°Cの引張試験での強度の低下は観察されない。

### ○第5章より

- 電子顕微鏡を用いたクラック形成と化学安定性評価では以下の知見を得た。
- XN-05繊維以外のC/SiC複合材料にはマトリックスクラックが形成される。繊維の物理特性と繊維体積率に影響されると考えられ、YSH-50Aを用いると最もクラックが少ない。
- 非晶質のXN-05繊維は成型中に結晶化を生じる。繊維中心部まで達する粗大なグラファイト結晶+SiC結晶が成長する。
- YS-90A繊維、YSH-50A繊維は、繊維外周部に成長したグラファイト結晶が観察された。影響を受けているのは外周部のみに限定されており、中心部分の微細組織的な変化は観察されない。
- T-300B繊維は繊維/マトリックス界面の繊維周辺部が結晶化し、焼結助剤成分の繊維内部への侵入と反応相の形成が観察される。
- NITEプロセスにおいては、非晶質の繊維の化学安定性が低く、結晶化や反応相形成が生じる、結晶性繊維のNITEプロセス中の化学安定性は高いことが示された。

#### ○第6章より

- HIP処理による耐熱性評価では以下の知見を得た。
- 炭素繊維のみのHIP処理より、NITEプロセス中の高温高圧下において、XN-05繊維とYS-90A繊維は耐熱性が不足していることが示された。
- YSH-50A繊維は強度特性の変化がほとんどなく、十分な耐熱性を有すると考えられる。
- T-300B繊維はHIP処理に伴う強度変化は小さかった。耐熱性はそれほど悪くないものと考えられる。

## ○全体総括

- CTEミスマッチに伴うクラックの発生では、繊維の弾性率が小さい方が複合材料のマトリックスクラックは生じにくく、結晶性繊維の中では弾性率の小さなYSH-50A繊維が良い結果を得られた。
- XN-05繊維、YS-90A繊維は耐熱性が不足し、XN-05繊維、T-300B繊維は化学安定性が不足している。結晶繊維でありながら結晶粒の小さいYSH-50A繊維は両方の因子が良好であり、複合材料は優れた強度と靱性を示す。
- 非晶質繊維は化学安定性が不足し、高結晶性繊維は、化学安定性は高いが耐熱性が不足する。結晶性の炭素繊維のうち、比較的結晶粒が小さく、弾性率の小さな繊維がNITE法には適している。