

氏 名 吉 田 秀 人

授 与 学 位 博 士 ( 工 学 )

学 位 授 与 年 月 日 平 成 7 年 9 月 13 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 50 年 3 月

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了

学 位 論 文 題 目 炭素繊維／炭化珪素複合材料の創製と特性評価に関する研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 島田 昌彦

東北大学教授 佐藤 次雄

## 論 文 内 容 要 旨

エネルギー資源枯渇の問題が深刻になる21世紀のエネルギー有効利用の一環として、高温極限状態で使用できる高強度・高靱性な構造用セラミックス材料の開発が緊急の課題となっている。本論文では、1500℃程度の高温雰囲気で使用できる高強度・高靱性な高温構造用材料の作製を目指して、3000℃でも強度が劣化しない高弾性な炭素長繊維を強化繊維とし、高強度で耐酸化性に優れた炭化珪素をマトリックスとする繊維強化複合材料を作製し、得られた複合材料について、その機械的特性を測定し、素材、作製条件等が機械的特性に及ぼす影響や強化繊維の配向性の影響などについて検討した。

次に炭素繊維／炭化珪素複合材料への耐酸化性の付与方法として1500℃程度の高温雰囲気中で耐酸化性に優れた炭化珪素を被覆する方法とマトリックスに炭化ホウ素を添加し800～1200℃での耐酸化性の低下を防止する自己修復機能法を用いて、高強度で高靱性かつ耐酸化性に優れた高温構造材料を創製できることを明らかにした。

### 第 1 章 緒 論

本章では、高温構造用材料に関する既往の研究を概観し、問題点を明確にし、高強度・高靱性かつ耐酸化性に優れた繊維強化炭化珪素複合材料を作製するための設計指針について図 1 に示す構造の複合材料を提唱した。

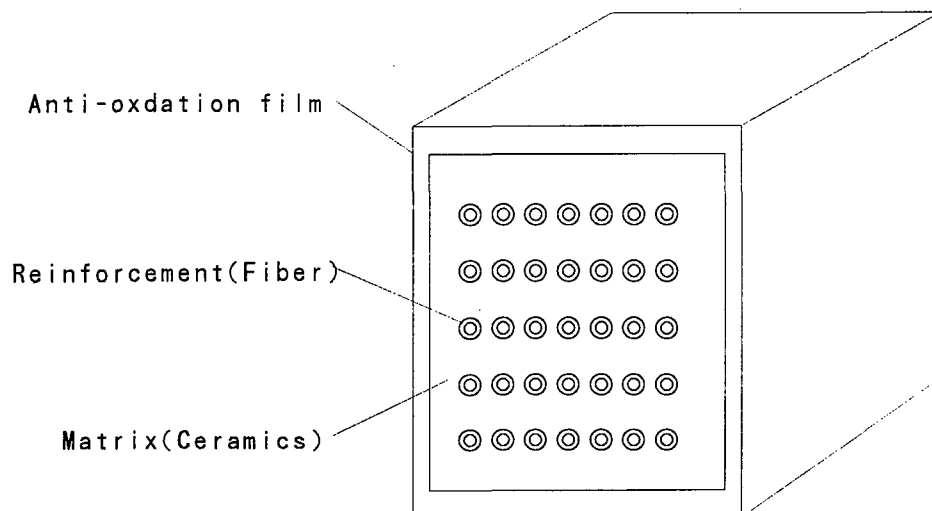


Figure 1 Schematic illustration of carbon fiber reinforced SiC composite.

## 第2章 炭素繊維／炭化珪素複合材料の加圧焼結と特性評価

繊維強化法で炭化珪素の強度および靱性向上に取り組んだ。炭化珪素の焼結時に熱劣化しない繊維として、3000℃の耐熱強度がある炭素繊維を用い、炭素繊維／炭化珪素複合セラミックスを作製した。その際、炭素繊維、マトリックスおよび焼結助剤の選定方法を示し、繊維含有率の影響を調べた。また、複合材料作製時の炭素繊維の強度劣化の低減方法を示した。これらより、高強度で高靱性な炭素繊維／炭化珪素複合材料を作製するための素材と焼結条件を決定し、表1に示す機械的特性などを測定した。次に、多方向配向炭素繊維／炭化珪素複合材料を用い繊維配向性が機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。

Table 1 Characteristics of unidirectionally carbon fiber reinforced SiC composites.

Fiber content (%)		5 6
Elastic modulus (GPa)		4 5 0
Fracture toughness (MPa·m <sup>1/2</sup> )		2 3
Flexural strength (MPa)	Room temp.	9 0 0
	1500℃	1 0 0 0
Thermal shock resistance (℃)		1 1 8 0
Weibul constant (-)		2 1

## 第3章 炭化珪素被覆炭素繊維／炭化珪素複合材料の加圧焼結と特性評価

炭素繊維とマトリックスの界面特性を変化させることにより、炭素繊維／炭化珪素複合材料の機械的特性を制御する方法について検討した。炭素繊維表面を高純度の炭化珪素膜で被覆した繊維を用い複合材料を作製した結果、焼結時の焼結助剤と繊維との反応を抑制でき高靱性化に適した界面強度が得られたため破壊エネルギーが高い複合材料が得られた。

## 第4章 炭素繊維／炭化珪素複合材料の常圧焼結と特性評価

複雑形状部品の作製方法として、常圧焼結法で作製した気孔を多く含む炭素繊維強化炭化珪素複合材料仮焼体の気孔中に有機珪素前駆体であるポリカルボシランを含ませ、熱分解により炭化珪素を析出させる方法を検討した。その結果、繰り返し含浸により緻密化、高強度炭素繊維／炭化珪素複合材料化することができた。

## 第5章 耐酸化膜被覆炭素繊維／炭化珪素複合材料の創製と特性評価

炭素繊維／炭化珪素複合材料の表面をCVD法で作製した耐酸化膜で被覆し、耐酸化性を付与する方法を検討した。耐酸化膜としては、高純度で結晶質の緻密な炭化珪素膜が優れていた。また炭化珪素膜で被覆した炭素繊維／炭化珪素複合材料を1500℃の大気模擬ガス中に200時間暴露する酸化試験を行ない、その前後の強度や重量変化の関係より、図2に示す耐酸化性と膜厚の関係を明らかにした。さらに炭化珪素膜を被覆した炭素繊維を用いて複合材料を作製すると、あるいは複合材料の表面に炭化珪素膜を被膜する前に炭化チタン膜を被覆しておくこと、炭素繊維／炭化珪素複合材料の耐酸化性が向上した。

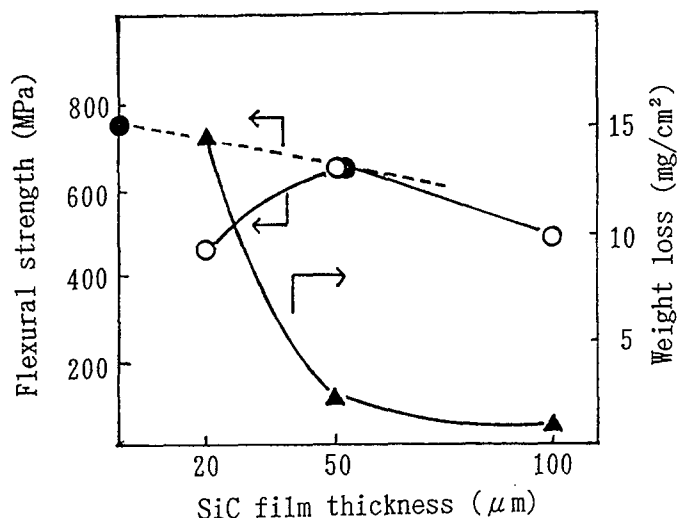


Figure 2 Flexural strength and weight loss of SiC coated  $C_f/SiC$  composites as a function of SiC film thickness.  
 ○ : flexural strength before oxidizing test  
 ● : flexural strength after oxidizing test  
 ▲ : weight loss after oxidizing test

## 第6章 自己修復型炭素繊維／炭化珪素複合材料の創製と特性評価

炭化珪素膜を被覆した炭素繊維／炭化珪素複合材料の800~1000℃における耐酸化性を改善するため、自己修復能を示す第2マトリックスとしては、高温時に酸素と反応すると耐酸化性を示す $B_2O_3$ を生成する炭化ホウ素が最も適しており、炭化珪素膜の耐酸化性を改善できることがわかった。また炭化ホウ素を添加しても炭素繊維強化炭化珪素複合材料の持つ優れた機械的特性は損なわれず、高強度・高靱性の特性は維持された。

## 第7章 総括

(1)優れた機械的特性を示す炭素繊維／炭化珪素複合材料の設計指針として以下に示す素材の選定方法と作製条件を明らかにした。

- ①作製中に熱劣化や機械的損傷を受けにくい高強度・高弾性な炭素繊維を選定する。
- ②炭素繊維の損傷を抑制するため低温焼結助剤 $AlB_2$ を用い、炭化珪素の焼結開始温度で加圧し緻密な焼結体を作製する。
- ③繊維含有量に比例して機械的特性は向上するが、60%以上では繊維をマトリックス中に均一に分散できなくなり特性が低下するので、繊維含有量は50~60%とする。

(2)炭素繊維／炭化珪素複合材料の機械特性に及ぼす繊維配向の影響はつぎのとおりである。

- ①一方向強化複合材料では繊維配向角が $\theta = 0^\circ$ と $90^\circ$ の曲げ強度を測定すれば、荷重主軸に対して任意配向角の曲げ強度をTai-Hill理論式を用いて推定できる。
- ②その機械的特性をより等方化するには繊維配向を3方向に増やせばよい。
- ③多方向に繊維を配向させると粒子衝撃に対して全体破壊から局部破壊に変えられる。

(3)炭素繊維／炭化珪素複合材料に炭化珪素膜を被覆することにより、1500℃において優れた耐酸化性を付与できた。またマトリックス中に炭化ホウ素を添加することにより、炭化珪素膜の800~1200℃での耐酸化性の低下を防止できる自己修復機能を見出した。炭化珪素膜と自己修復機能を示す複合マトリックスを用いることにより、炭素繊維／炭化珪素複合材料は、高強度で高靱性な機械的特性を損うことなくかつ耐酸化性に優れた高温構造材料となることを明らかにした。

## 審査結果の要旨

エネルギー資源の枯渇や環境問題が深刻になる 21 世紀においては、化石エネルギー資源有効利用のため、高効率熱機関用などの材料として、高温極限状態で使用できる高性能な構造用材料を開発することが緊急の課題となっている。しかし炭化珪素などのモノリシック材料を適用する場合には、脆性的な破壊挙動を示すことおよび高温強度が低いなどの問題が指摘され、高靱性かつ高強度な高温構造材料の開発が望まれている。

本論文では、1500℃程度の大気雰囲気下で使用できかつ高靱性で高強度な特性を示す高温構造用複合材料の創製に取り組み、炭化珪素マトリックス中に炭素繊維を強化材として複合化することにより、炭化珪素の高靱性と高強度化に成功した。また炭素繊維/炭化珪素複合材料に耐酸化性を付与する方法について検討し、複合材料の表面に耐酸化性に優れた炭化珪素薄膜を被覆しさらに複合材料のマトリックス成分中に自己修復機能を示す成分を添加することにより、炭化珪素の 100 倍の破壊エネルギー値と 2 倍の強度をもつ高靱性で高強度かつ耐酸化性に優れた耐酸化膜被覆自己修復型炭素繊維/炭化珪素複合材料の創製に成功した。本論文は以上の結果をまとめたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、目標特性の達成が期待できる複合材料の構造とその創製方法について述べた。

第 2 章では、繊維強化法により炭化珪素を高強度化、高靱性化する方法について述べた。すなわち強化繊維には、焼結時に熱劣化しない高弾性な炭素繊維を用い、高性能な炭素繊維/炭化珪素複合材料を作製するために必要となる最適繊維および焼結助剤の選定方法を明らかにし、特性に及ぼす繊維含有率の影響や最適複合条件を明らかにした。得られた複合材料の耐熱衝撃性は炭化珪素の 2 倍以上であり、耐粒子衝撃性に対しても炭化珪素に比べて優れた特性を示すことを明らかにした。

第 3 章では、炭化珪素膜で被覆した炭素繊維を用いて、繊維マトリックス界面強度の低い炭素繊維/炭化珪素複合材料を作製することにより、炭化珪素の 100 倍の破壊エネルギー値をもつ複合材料を得た。

第 4 章では、炭素繊維/炭化珪素複合材料を用いて実用部品を作製する際必要となる複雑形状部品の作製方法について検討し、常圧焼結法で作製したポーラスな炭素繊維/炭化珪素一次焼結体中にポリカルボシランを含浸し、熱分解により炭化珪素を気孔内に析出させ緻密化することにより、高強度な炭素繊維/炭化珪素複合材料を高温大気雰囲気下で使用できるようにするため耐酸化性の付与方法を検討し、複合材料の表面を CVD 法で作製した高純度で緻密な炭化珪素膜を 100 μm 程度複合材料に被覆することにより、1500℃で酸化劣化しない耐酸化特性を炭素繊維/炭化珪素複合材料に付与することができた。

第 6 章では、炭化珪素膜被覆炭素繊維/炭化珪素複合材料の 800℃程度における耐酸化性を改善する方法として、炭化珪素マトリックス中に自己修復機能を改善する方法として、炭化珪素マトリックス中に自己修復機能を示す第 2 成分を添加する方法を考案し、炭素繊維/炭化珪素複合材料のもつ高強度、高靱性な特性を損わない炭化珪素複合マトリックスを探索した結果、高強度、高靱性かつ耐酸化性に優れた耐酸化膜被覆自己修復型炭素繊維/炭化珪素複合材料を創製した。

この 1500℃程度で使用できる高強度、高靱性な複合材料の創製は、セラミックス分野ではじめての成功例といえる。第 7 章は総括である。

以上、本論文は、従来の高温構造材料では達成しえなかった高靱性、高強度を示しかつ耐酸化性に優れた特性をもつ高温構造材料を創製するための方法と特性評価法を明らかにしたものであり、高温構造複合材料の利用の基礎となる有用な知見を提示するものであって、無機材料化学および応用化学の発展に資するところが少なくない。

よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格と認める。