

学位論文の要旨

氏名

前田 朋之

学位論文題目

炭化ケイ素と炭化ケイ素繊維強化複合材料の力学特性に影響を与える支配因子の解析

セラミックスまたはセラミックス基複合材料の使用条件は非常に厳しいので、力学的信頼性は非常に重要である。この研究では、Si-Ti-C-O繊維を用いたセラミックス基複合材料の破壊様式が解析され、繊維束や織物の破壊様式と比較された。そして、信頼性を制御する要因が確定された。複合材料中のフィラーの大きさと表面化学が破壊様式に影響した。複合材料の引張り強度は、織物のヤング率と割合及び複合材料の破断ひずみに依存した。一方、炭化ケイ素セラミックス単身の機械的信頼性を向上させる要因も議論された。サブマイクロメートルサイズの炭化ケイ素にナノメートルサイズの炭化ケイ素を添加することで、機械的信頼性は高められた。

第1章では、長繊維強化複合材料と炭化ケイ素セラミックスの特性を記述した。複合材料とセラミックスの信頼性がこれまでの情報に基に討議され、本研究の目的が示された。

第2章ではSi-Ti-C-O織物/セラミックフィラー/ポリチタノカルボシラン系積層材料の合成、微構造、力学特性を研究し、破壊様式を解析した。低粘度のポリチタノカルボシラン(PTC)を用いるPIP法(Polymer Impregnation and Pyrolysis)で、積層材の緻密化は促進された。PIP回数が増加するにしたがって閉気孔が形成される。全ての複合材料は応力-変位関係のはじめで弾性変形を示し、その後著しい非線形破壊を示した。ムライトと炭化ケイ素をフィラーに用いた複合材料は、変位が約0.5mmのとき最大強度に達した。アルミナをフィラーに用いた複合材料は、0.5~3.0mmの広い変位で100MPaの一定強度を示した。破壊強度の測定中、緻密な積層材料の最大変位強度は、変位初期の弾性特性に依存した。ポリチタノカルボシラン熱分解物の増加と気孔率の減少により高いヤング率をもつ剛性の複合材料が生成した。ムライトフィラーを用いた変形機構は、弾性変形→座屈→織物層に沿った剥離、というプロセスにより説明される。PTC熱分解物とマトリックス間のSi-O-Siの強い化学結合は、高い変形エネルギーを与える。その値は、炭化ケイ素を用いた積層材料で20kJ/m²に達した。

第3章では、Si-Ti-C-O繊維束、織物、そしてSi-Ti-C-O織物/ムライトファイラー/ポリチタノカルボシラン系複合材料の引張り試験における破壊様式を調べた。PIP法を用いた積層材料は、35-40vol%のSi-Ti-C-O繊維、15-25vol%のムライトファイラー、18-26vol%のポリチタノカルボシラン由来の非晶質、18-26vol%の気孔率を有する。引張り強度は、繊維束(752-1714 MPa) > 織物(440-1274 MPa) > 複合材料(72-156 MPa)の順に大きくなった。繊維束、織物、複合材料の破壊確率は、正規分布でよく表された。複合材料の引張り強度は、繊維体積率、繊維のヤング率、及び複合材料の破断ひずみの積で解釈された。150MPa以下の強度では、複合材料の引張り強度は織物のヤング率を用いた計算値とよく一致した。

第4章では炭化ケイ素の強度、破壊靱性、ワイブル係数を向上させるために、その力学特性が調べられた。Al₂O₃とYb₂O₃を添加したSiCは、1950°C、39MPaの加圧焼結で相対密度97-99%に緻密化された。SiC (800 nm) - Al₂O₃ - Yb₂O₃系焼結体の破壊確率50%の強度とワイブル係数は、それぞれ622MPaと15.0であった。強度の向上を目的として、800nmのSiCに30nmのSiCを混合した。75 % 800 nm SiC - 25 % 30 nm SiC - Al₂O₃ - Yb₂O₃系焼結体の破壊確率50%の強度とワイブル係数は、それぞれ723MPaと9.2であった。これよりナノメートルサイズ粒子の混合はSiCの高強度化に有効である。また、破壊靱性もナノメートルサイズのSiCを加えることで5.3 MPa·m^{1/2}から6.3 MPa·m^{1/2}に向上した。

第5章ではSiC-Al₂O₃-Yb₂O₃系焼結体へポリチタノカルボシラン(PTC)を含浸した焼結体の密度、微構造、機械特性が調べられた。PTCを含浸したSiCは1950°C、39MPaの加圧焼結で相対密度96-99%に緻密化された。また、75 % 800 nm SiC - 25 % 30 nm SiC - Al₂O₃ - Yb₂O₃ - PTC系焼結体の破壊確率50%の強度、ワイブル係数、破壊靱性はそれぞれ、575 MPa、12.7、6.0 MPa·m^{1/2}であった。75 % 800 nm SiC - 25 % 30 nm SiC - Al₂O₃ - Yb₂O₃系と比較して機械的強度は低下したが、ワイブル係数は向上した。

第6章では以上の結果を総括し、今後に残された研究について記述した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 254 号	氏 名	前田 朋之
審査委員	主 査	平田 好洋	
	副 査	吉留 俊史	鮫島 宗一郎
学位論文題目	Analysis of Dominant Factors Affecting Mechanical Properties of SiC and SiC Fiber-Reinforced Composites (炭化ケイ素と炭化ケイ素繊維強化複合材料の力学特性に影響を与える支配因子の解析)		
審査要旨	<p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、炭化ケイ素(SiC)とSiC繊維強化複合材料の力学特性に影響を与える支配因子を確定し、力学的信頼性を向上させる方策を提案している。</p> <p>第1章では、既報の長繊維強化複合材料とSiCセラミックスの特性を記述した。既報を基に複合材料とセラミックスの力学的信頼性について討議し、既存の問題点を明確化するとともに、本論文で取扱う材料の優位性や研究の目的等を明示している。</p> <p>第2章では、Si-Ti-C-O繊維/セラミックフィラー/ポリチタノカルボシラン(PTC)系積層材料の合成方法、得られた積層材の微構造、力学特性及び破壊様式を討議した。積層材合成にPTCを用いるPIP法(Polymer Impregnation and Pyrolysis)では、繰り返しこれを行うことで緻密化する。そのプロセスをモデル化した式と実験値を比較し、良い一致をみた。破壊様式において、調べた3種類の複合材料は応力-変位の初期に弾性変形を示し、その後著しい非線形破壊を示すことがわかった。ムライトとSiCをセラミックフィラーに用いた場合、約0.5 mm変位で最大強度に達し、アルミナを用いた場合、0.5~3.0 mmの変位領域で100 MPaの一定強度を示すことがわかった。特に、ムライトを用いた場合、弾性変形→座屈→繊維層に沿った剥離プロセスを与え、PTC熱分解物とマトリックス間のSi-O-Siの強い化学結合により、変形エネルギーが20 kJ/m²を示すことがわかった。PTC添加は、熱分解物の増加と気孔率の減少を生じ、高いヤング率を持つ複合材料の作製に効果的であった。</p> <p>第3章では、Si-Ti-C-O繊維束、繊維及びSi-Ti-C-O繊維/ムライトフィラー/PTC系積層材料の引張り試験による破壊様式の比較を行った。積層材料は、35-40 vol%のSi-Ti-C-O繊維、15-25 vol%のムライトフィラー、18-26 vol%のPTC熱分解物(非晶質)、18-24 vol%の気孔率を有する。引張り強度は、繊維束(752-1714 MPa) > 繊維(440-1274 MPa) > 複合材料(72-156 MPa)の順に大きくなった。それぞれの破壊確率は、正規分布により近似できることがわかった。複合材の引張り強度は、繊維のヤング率、混合した繊維の割合および複合材料の破断ひずみの積とほぼ一致することが明らかとなった。</p> <p>第4章では、SiCセラミックスの力学特性を向上させるため、破壊強度、破壊靱性およびワイブル係数について議論した。800 nm SiCにAl₂O₃とYb₂O₃を焼結助剤として添加すると、1950 °C、39 MPaの加圧焼結で相対密度97-99%に緻密化された。破壊確率50%の強度とワイブル係数は、622 MPaと15.0であった。一方、75 vol% 800 nm SiC-25 vol% 30 nm SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃系焼結体の破壊確率50%の強度とワイブル係数は、723 MPaと9.2であった。この結果より、ナノメートルサイズSiCの混合は、高強度化に有効であった。30 nm SiCの混合により、破壊靱性も5.3 MPa·m^{1/2}から6.3 MPa·m^{1/2}に向上することがわかった。</p> <p>第5章では、SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃系成形体にPTCを含浸した焼結体の密度、微構造および力学特性を調べた。PTCの添加により、SiCは1950 °C、39 MPaの加圧焼結で相対密度96-99%に緻密化した。75 vol% 800 nm SiC-25 vol% 30 nm SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃-PTC系焼結体の破壊確率50%の強度、ワイブル係数および破壊靱性は、575 MPa、12.7、6.0 MPa·m^{1/2}であった。PTCの添加により、この系では強度は低下するが、ワイブル係数は向上することがわかった。</p> <p>第6章では以上の結果を総括し、今後に残された課題についてまとめた。</p> <p>以上、本論文では、SiCとSiC繊維強化複合材料の破壊様式および力学的特性を調査し、それらに影響を与える支配因子を討議した。これを踏まえて、力学的信頼性の高いセラミックスのプロセッシングの指針を与えていることが学術的に高く評価できる。よって、審査委員会は博士(工学)の学術論文として合格と判定する。</p>		

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 254 号	氏 名	前田 朋之
審査委員	主 査	平田 好洋	
	副 査	吉留 俊史	鮫島 宗一郎

2007年2月9日に審査委員3名とその他10名の聴講者に対して、前田氏の論文発表会が開催された。前田氏が申請論文の内容について約40分の説明を行った。その後、その内容に対する質疑応答が行われた。質疑応答の主要なものは以下の通りである。

1. 小さなSiC粒子を混合すると、焼結後粒子が大きく成長すると説明しているが、溶解析出の速度が早くなるのはなぜか。

(答) SiCの緻密化は酸化物液相への溶解・析出機構により進行し、溶解度が高いほど高密度化する。液相への溶解度は、大きな粒子より小さい粒子のほうが高い。したがって、小粒子の方で短時間内で過飽和となり、その後核生成→析出→粒成長が進行すると推察される。

2. ポリチタノカルボシラン(PTC)を添加したSiC A (800 nm)-SiC B (30 nm)-Al₂O₃-Yb₂O₃系焼結体には、小さな粒子が見られる。これはPTCの熱分解で生成したSiCか。あるいは溶解・析出機構で生成したSiCか。この粒子はα-SiC、β-SiCのどちらであるか。

(答) 今回は粒子の解析を行っていないので、はっきりとは言えない。しかし、PTCを添加していないSiC A-SiC B-Al₂O₃-Yb₂O₃系焼結体では、これらの微粒子は観察されていないので、PTCが影響していることは確かである。焼結体のX線解析より、6H-SiCの生成が認められたので、析出粒子はα-SiCであると考えられる。アルミナが6H型へ固溶したことにより、低温まで構造が安定化されたと考えられる。

3. アルミナをフィラーに用いた複合材料の応力-変位曲線が、ムライトやSiCをフィラーに用いた複合材料と異なっている。何故か。また、複合材料のヤング率は繊維のヤング率と比較して低いのか、高いのか。

(答) アルミナはムライトやSiCと違って、マトリックスとの間でSi-O-Siの結合ができない。そのためクラックの進展に対する抵抗が小さい。また、ムライト、アルミナ、SiCをフィラーに用いた積層材料のヤング率はそれぞれ、40 GPa、13 GPa、25 GPaであった。織物のヤング率 (E_f) 65 GPa、繊維体積率 (V_f) 35 vol%を $E_c = E_f V_f + E_m V_m$ の式に代入した。ここで E_c は複合材料のヤング率、 E_m はマトリックスのヤング率、 V_m はマトリックスの体積分率を示す。 $E_f V_f$ の値は22.8 GPaとなった。ムライト、SiCをフィラーとした実験値はこの値より大きく、マトリックスのヤング率の寄与が考えられる。一方、アルミナフィラーでは、実験値は計算値より小さく、マトリックスのヤング率の寄与は無視できる。

4. フィラーを入れない複合材料の組織と破壊形態はどのようになっているのか。

(答) PTCのみで固化した織物の破壊挙動は、変位が大きくなると一定強度を保ちつづけるというアルミナフィラーを用いた複合材料と類似の挙動を示した。また、フィラーを入れないと緻密な複合材料は作製できない。以前、透過型電子顕微鏡で当研究室の早田氏がムライトフィラー複合材料の組織観察を行っている。それによると、SiC繊維とポリチタノカルボシラン(PTC)の直接結合が認められた。ムライトフィラーと繊維の結合は認められず、ムライトはPTC中に分散していた。またPTCマトリックス中に気孔の生成も認められた。

上記のように前田氏は、与えられた質問に対して得られたデータを基に妥当な回答を行った。これらの質疑応答の学術レベルは高いものであった。以上にに基づき、3名の審査委員は申請者が大学院博士後期課程修了者としての学力を有していると判断し、最終試験を合格とした。