

博士論文

シリコン含浸型炭素繊維強化複合材の合成と特性

平成 24 年

半澤 茂

目次

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	1
1.3 機械的特性と熱的特性	3
1.3.1 測定方法	3
1.3.2 特性一覧	5
第 1 章の参考文献	6
第 2 章 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構	7
2.1 緒言	7
2.2 実験方法	8
2.2.1 原料C/C複合材の気孔設計	8
2.2.2 Si量の調整	10
2.3 合成機構と考察	13
2.3.1 構成物質の体積比	13
2.3.2 合成温度の影響	16
2.3.3 合成の第一段階	18
2.3.4 合成の第二段階と第三段階	19
2.3.5 合成の第三段階発生トリガー	22
2.3.6 緻密化の機構	23
2.4 結論	24
第 2 章の参考文献	25
第 3 章 機械的特性	28
3.1 緒言	28
3.2 実験方法	28
3.3 実験結果	30
3.4 考察	31
3.4.1 マトリックスの構造観察	31
3.4.2 三次元構造マトリックスC/C複合材の特性値と複合則	33
3.4.3 実用化の手法	38
3.4.3.1 実験方法	38
3.4.3.2 実験結果と考察	39
3.5 結論	40
第 3 章の参考文献	41

第 4 章 摺動特性	42
4.1 室温での摩擦磨耗形態	43
4.1.1 緒言	43
4.1.2 実験材料と実験方法	43
4.1.3 実験結果	44
4.1.4 微構造観察	45
4.1.5 考察	46
4.1.6 結論	48
第4章1節の参考文献	48
Appendix	49
4.2 室温と高温での摩擦磨耗機構	50
4.2.1 緒言	50
4.2.2 実験方法	51
4.2.3 実験結果	52
4.2.4 考察	55
4.2.4.1 磨耗量の無次元数A(磨耗機構)	55
4.2.4.2 摩擦係数と磨耗量の無次元数B(性能寿命)	59
4.2.5 結論	60
第4章2節の参考文献	60
第 5 章 熱放射特性	61
5.1 SiC の熱放射率	62
5.1.1 緒言	62
5.1.2 実験方法	62
5.1.3 実験結果	63
5.1.4 考察	64
5.1.5 結論	66
第 5 章 1 節の参考文献	66
5.2 熱放射率制御による温度分布均一化	67
5.2.1 緒言	67
5.2.2 温度分布均一化の実験方法	68
5.2.3 実験結果	69
5.2.4 温度分布均一化の実験に対する考察	71
5.2.5 熱放射率の計測方法	73
5.2.6 熱放射率の計測結果と考察	74
5.2.7 結論	77
第 5 章 2 節の参考文献	78

第 6 章 酸化特性	79
6.1 緒言	79
6.2 実験方法	79
6.2.1 実験材料(炭素繊維)	79
6.2.2 実験材料(C/C 複合材)	80
6.2.3 実験材料(Si-SiC マトリックス C/C 複合材)	80
6.2.4 実験装置	80
6.3 結果と考察	81
6.3.1 炭素繊維の酸化	81
6.3.2 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化	82
6.4 酸化防止の保護層	83
6.5 酸化防止の保護層形成実験と性能評価	84
6.6 結論	86
第 6 章の参考文献	86
第 7 章 構造部材設計	87
7.1 緒言	87
7.2 ブレーキ制動力の評価	88
7.2.1 実験材料	88
7.2.2 ブレーキ制動力の計測方法	88
7.2.3 ブレーキ制動力の計測結果	89
7.2.4 ブレーキ制動力に関する考察	90
7.3 熱衝撃抵抗の評価	90
7.3.1 熱衝撃抵抗の測定方法	91
7.3.2 熱衝撃抵抗の測定結果	91
7.3.3 熱衝撃抵抗に対する考察	93
7.4 構造部材設計に関する考察	93
7.5 結論	98
第 7 章の参考文献	98
第 8 章 総括	99
研究業績	101
謝辞	

第 1 章 序論

本論文は第 1 章から第 8 章で構成する。

1.1 本研究の背景

1950 年代に、SiC と炭素の粉末に有機バインダーを加えた混合粉末で成形体を作り、この成形体を圧力 0.5 mmHg の不活性ガス雰囲気中 1500 °C で熔融 Si に接触させ、成形体の気孔部を Si と SiC (SiC は、熔融 Si と炭素粉末が反応して生じる) で充填する緻密なシリコン含浸型 SiC セラミックス (Silicon Infiltrated SiC Ceramics, 以下 Si-SiC と記す) の製造方法が開発された。この Si-SiC は、耐酸化性、耐化学腐食性、ホットプレス SiC 並みの常温～高温強度、高熱伝導率、耐熱衝撃抵抗性、不透過性、耐摩耗性などの特徴を有し、炉材、窯道具や半導体製造プロセスチューブ等の材料として幅広く利用されている。

また、1970 年代に、炭素繊維と炭素粉末と有機バインダーからなる圧縮成形体を不活性ガス中で加熱して製造する、軽量で高強度な炭素繊維強化炭素複合材 (Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite, 以下 C/C 複合材と記す) が開発された。この C/C 複合材は、宇宙での厳しい磨耗、融解蒸発、腐食環境で、更には、航空機や高速移動体のブレーキ部材などの過酷な環境用途で活用されている。ここで、Si-SiC と C/C 複合材の特性を比較すると、耐酸化性と耐摩耗性では前者が優れ、強度と破壊靱性では後者が優れており、両者は対照的な性質を持つ。そこで、これら二つの複合材の優れた特質を転写した新たな複合材創生を目的に、1450～1550 °C の真空下で C/C 複合材に Si を含浸して作製するシリコン含浸型炭素繊維強化複合材料 (以下 Si-SiC マトリックス C/C 複合材と記す) が開発された。しかし、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の特性を調べると、Si-SiC あるいは C/C 複合材の長所よりも短所が転写され易く、本複合材料の本来の開発目的を達成するには、材料特性を制御する技術の研究開発の必要性が明らかとなった。

こうした状況に対し、Si-SiC と C/C 複合材の優れた特性を転写する Si-SiC マトリックス C/C 複合材の実現のためには、「強化繊維は珪素溶体によってほとんど侵食されず、多孔質な炭素バインダーマトリックスのみを選択的に SiC に転換すること」との考え方が Fitzer [文献 1] により示された。この考え方は、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の性能を確保するための研究開発の指標となっている。

1.2 本研究の目的

筆者らが考案した Si-SiC マトリックス C/C 複合材の製造法の概要を図 1 に示す。基材とする C/C 複合材は、炭素繊維の束 (直径 7 μm の炭素繊維 12000 本) と炭素粉末と有機バインダーをプラスチックストローに挿入したプリフォームドヤーンを作り、このヤーンを畳表状に整列させたプリプレグシートに加工した後、このシートの積層体 (例えば 0/90° 交互積層) を、ホットプレス～焼成して得ることができる。Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、上述の C/C 複合材に熔融 Si を高温減圧の雰囲気下で接触させ、C/C 複合材の気孔部に Si を含浸させることで合成する。この製法で得た Si-SiC マトリックス C/C 複合材の断面微構造を図 2 に示すが、炭素繊維の束-束間の気孔に Si-SiC マトリックスが緻密に充填する構造であり、本製法で得た複合材の外観からは、Fitzer の指標に準じた構造を呈しているように見える。

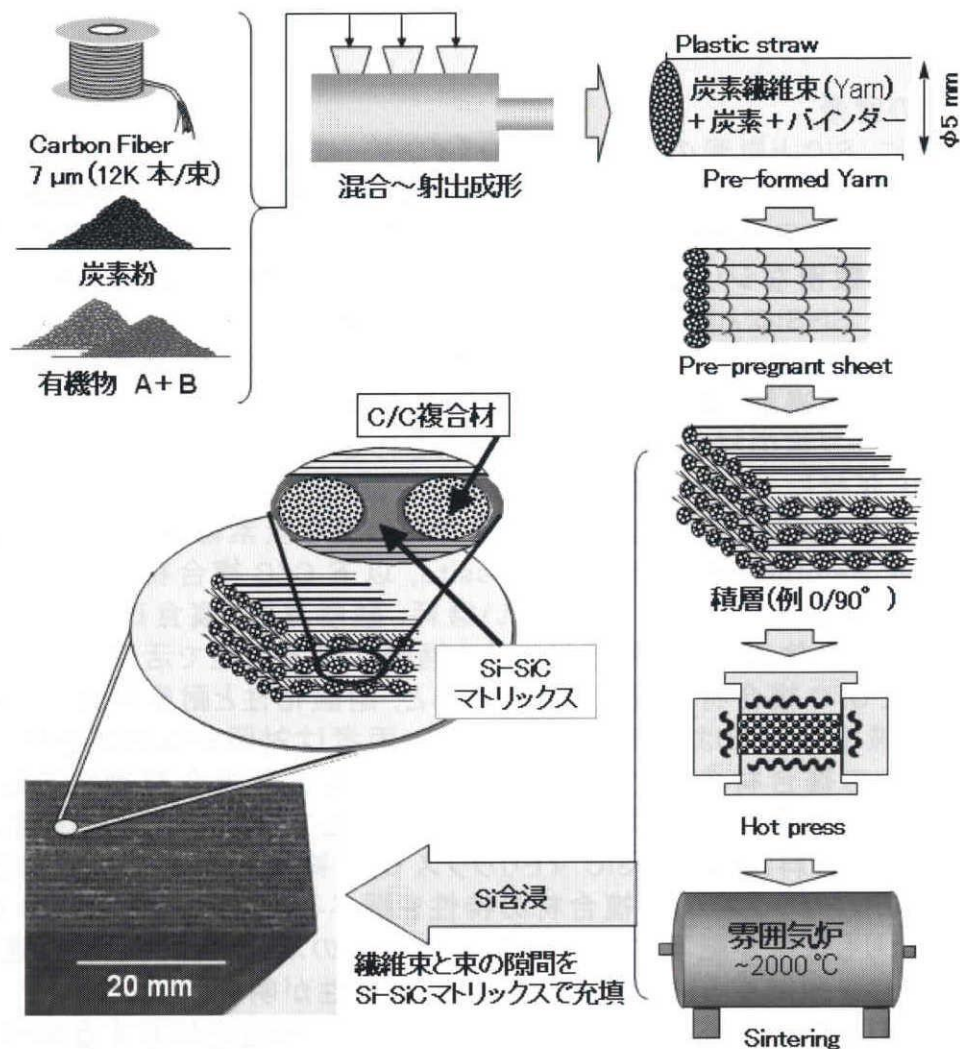


図 1 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の製造法の概要

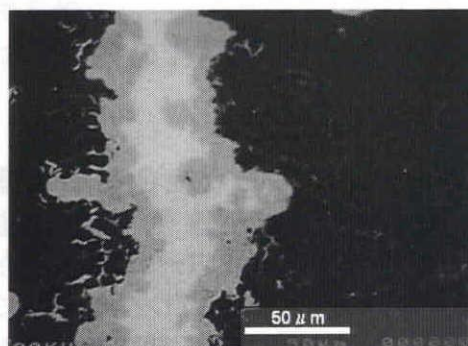


図 2 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の切断面の微構造写真

以上のことから、本論文では、上述の製法で得た Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構の解析を行い、更に、本複合材料の機械的特性、摺動特性、熱的特性（熱放射特性）の評価を踏まえ、その評価解析の結果から本複合材の特性を発現させた複合材料設計の考え方を導き出すことを目的に、研究を行った。

1.3 機械的特性と熱的特性

本研究に用いた C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、その出発原料の炭素繊維には東レ製の T300 あるいは T700 を用い、図 1 に記載の手順で C/C 複合材を作製し、その後、Si-SiC マトリックス C/C 複合材を作製した。これらの複合材の機械的特性と熱的特性の値を、表 1, 表 2, 表 3, 表 4 に示す。ここで、これらの複合材は、炭素繊維を整列させたプリフォームドシートを 0/90° で交互積層した構成をとっていることから、試験体の加工方向に応じ、異なった材料特性を示す。そこで、シートを構成する 0/90° の繊維方向を X 方向と Y 方向とし、シートの積層方向を Z 方向として(図 3)、加工方向を併せた試験体を作製し特性計測を行った。

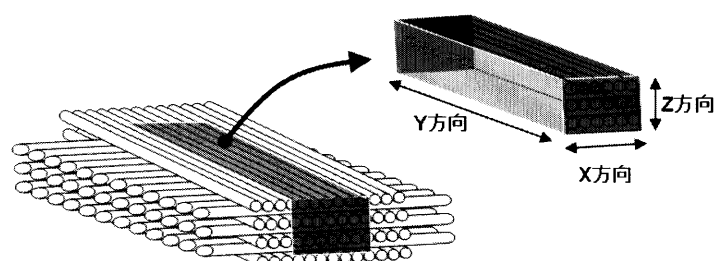


図 3 炭素繊維の整列方向と X/Y/Z 方向

1.3.1 測定方法

(機械的特性の測定法)

- ・かさ密度: 形状 3x4x40 mm の試料を 105 °C に保持した大気炉で乾燥-冷却後に質量 W1 を計測した。次に試料を煮沸し気泡を十分に放出させ常温に戻す。試料をφ0.5 mm の針金で吊るし水中重量: W2 を計測した。試料を水中から取り出し、絞った湿布で表面水滴を拭き去り、直ちに包水重量: W3 を計測した。

$$\text{かさ密度} = W1 / (W3 - W2)$$

- ・開気孔率: かさ密度測定に順じ W1, W2, W3 を計測した。

$$\text{開気孔率} = (W3 - W1) / (W3 - W2) \times 100$$

- ・曲げ強度: 試料形状 3x4x40 mm を用い、上部スパン 10 mm, 下部スパン 30 mm の 4 点曲げ法 (JIS R1601) にて計測した。
- ・曲げ弾性率: 試料形状 3x4x40 mm (上部スパン 10 mm, 下部スパン 30 mm) の 4 点曲げ法を用い、試料に歪ゲージを取り付けて計測 (JIS R1602) した。
- ・引張強度 と 引張弾性率 (歪ゲージ法): 歪ゲージを取り付けた 100x10x6 mm の試験体 (図 4) の両端をチャックし、0.5 mm/min の変移速度で計測した。

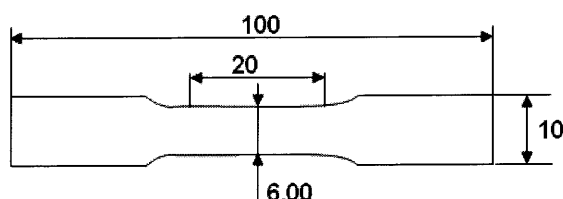


図 4 引張強度測定の実験体形状

- ・圧縮強度: 10x10x10 mm の試料に, 速度 0.5 mm/min で荷重を加え, 圧破したときの応力から, 圧縮強度を算出した。
- ・層間せん断強さ: 試料(図 5)両端を挟み, 速度 0.5 mm/min で荷重を加えた。

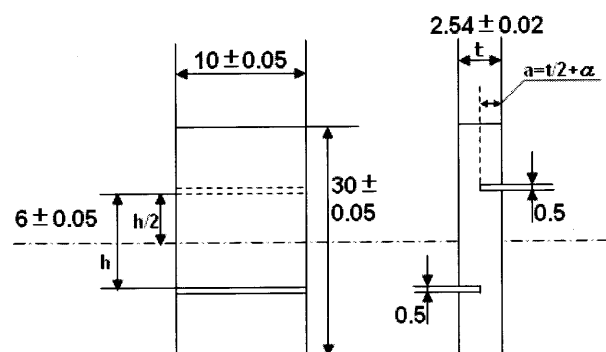


図 5 層間せん断強さ測定試料

- ・IZOT 衝撃強さ(JIS K 7110 に準拠)
試験体形状 10 x 6t x 100L mm, ハンマー秤量 40 kgf・cm (図 6)を用いた。

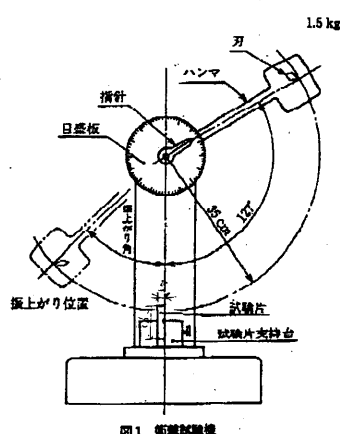


図 6 IZOT 衝撃強さ測定装置概要

- ・破壊エネルギー: 試料形状 15x3x60 mm あるいは 3x4x40mm で, K_{Ic} (ノッチ)評価で得た荷重変位曲線を用いて算出した。

$$\Gamma_{eff} = U_{wof} / (2(W-a)t)$$

U_{wof} : 仕事量 (荷重-変位曲線の面積)

a : ノッチ深さ, W : 試験片の幅, t : 試験片の厚さ

(熱的性質の測定法)

- ・比熱 と 熱伝導率 : 試料形状 $\phi 10 \times 3t$ mm
真空理工製レーザーフラッシュ熱定数測定装置にて測定した。
- ・熱膨張係数: 試料形状 3x4x20L mm
リガク製熱機械分析装置 1S-A にて測定した。

1.3.2 特性一覧

表 1 C/C 複合材の機械的特性 (測定温度は常温)

測定項目				種類(測定軸の方向)		C/C複合材						備考
						炭素繊維(T300)			炭素繊維(T700)			
項目	単位	試験片の形状	測定方向	平均値	標準偏差	試験数	平均値	標準偏差	試験数			
1 かさ密度	g/cc	3x4x40mm	---	1.61		5	1.65		5	メタガス法		
2 開気孔率	%	同上	---	15		5	16.1		5	メタガス法		
3 曲げ強度	MPa	3×4×40mm (Z-X-Y)	 応力印加X-Y面	103.1	58.30	9	239.6	15.99	5	JIS R1601		
	MPa	3×4×40mm (Y-X-Z)	 応力印加X-Z面	8.4	0.55	5	—	—	—	JIS R1601		
4 曲げ弾性率	GPa	10×50×2mm	 応力印加X-Y面	—	—	—	33.4	5.59	5	JIS R1601		
	GPa	3×4×40mm (Y-X-Z)	 応力印加X-Z面	6.0	1.00	5	—	—	—	JIS R1601		
5 引張強度	MPa	10×100×6mm (X-Y-Z)	 引張方向 Y軸	61.6	25.71	19	238.7	19		0.5mm/sec		
6 引張弾性率	GPa	10×100×6mm (X-Y-Z)	 引張方向 Y軸	50.6	21.97	14	54.1	10		0.5mm/sec		
7 圧縮強度	MPa	10×10×10mm (X-Y-Z)	 応力印加X-Y面	246.5	76.88	21	129.2	31.47	5	0.5mm/sec		
	MPa	10×10×10mm (X-Y-Z)	 応力印加X-Z面	158.5	50.66	10	159.4	9.10	5	0.5mm/sec		
8 IZOT 衝撃強度	kJ/m ²	10×100×6mm (X-Y-Z)	 応力印加X-Y面	11.8	3.88	9	16.1	11.03	12	JIS K7110		
	kJ/m ²	10×100×6mm (Z-Y-X)	 応力印加Y-Z面				11.7	5.88	10	JIS K7110		
9 破壊エネルギー	kJ/m ²	3×4×40mm (Y-X-Z)	応力印加X-Y面	6.4	1.61	5	—	—	—	JIS R1601		

表 2 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の機械的特性 (測定温度は常温)


種類(測定軸の方向)				Si-SiCマトリックスC/C複合材						備考
測定項目				炭素繊維(T300)			炭素繊維(T700)			
項目	単位	試験片の形状	測定方向	平均値	標準偏差	試験数	平均値	標準偏差	試験数	
1 かさ密度	g/cc	3x4x40mm	—	2.05		5	2.05		5	メタガス法
2 開気孔率	%	同上	—	3.5		5	3.5		5	メタガス法
3 曲げ強度	MPa	3×4×40mm (Z-X-Y)	 応力印加X-Y面	109.5	27.77	64	111	24.44	8	JIS R1601
	MPa	3×4×40mm (Y-X-Z)	 応力印加X-Z面	62.5	44.83	10	98.0	12.94	5	JIS R1601
4 曲げ弾性率	GPa	10×50×2mm	 応力印加X-Y面	49.2	11.7	24	41.8	13.75	5	JIS R1601
	GPa	3×4×40mm (Y-X-Z)	 応力印加X-Z面	35.4	14.99	9	53.4	2.30	5	JIS R1601
5 引張強度	MPa	10×100×6mm (X-Y-Z)	 引張方向 Y軸	56.4	10.04	12	55.4	7.4	5	0.5mm/sec
6 引張弾性率	GPa	10×100×6mm (X-Y-Z)	 引張方向 Y軸	61.9	21.04	12	57.8	9.7	5	0.5mm/sec
7 圧縮強度	MPa	10×10×10mm (X-Y-Z)	 応力印加X-Y面	216.7	9.29	6	265.0	45.17	5	0.5mm/sec
	MPa	10×10×10mm (X-Y-Z)	 応力印加X-Z面	--	--	--	200.8	34.82	5	0.5mm/sec
8 IZOT 衝撃強度	kJ/m ²	10×100×6mm (X-Y-Z)	 応力印加X-Y面	9.5	0.87	3	--	--	--	JIS K7110
	kJ/m ²	10×100×6mm (Z-Y-X)	 応力印加X-Z面	--	--	--	--	--	--	JIS K7110
9 破壊エネルギー	kJ/m ²	15×60×3mm (X-Y-Z)	 引張方向 Y軸	4.0	0.42	4	--	--	--	PEC-TS QN009
	kJ/m ²	3×4×40mm (Z-X-Y)	 応力印加X-Y面	0.7	0.14	11	0.7	0.21	5	JIS K7110
	kJ/m ²	3×4×40mm (Y-X-Z)	応力印加X-Z面	0.8	0.17	3	--	--	--	JIS K7110
	kJ/m ²	3×4×40mm (X-Z-Y)	応力印加Z-Y面	1.8	0.25	8	--	--	--	JIS R1601

表 1 と表 2 の比較から、C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、弾性率と圧縮強度(標準偏差も考慮)が高くなるが、他の機械的特性は低くなる事が分かる。

表 3 C/C 複合材の熱的特性






測定項目				種類(測定軸の方向)				Si-SiCマトリックスC/C複合材		備考
								炭素繊維(T300)	炭素繊維(T700)	
項目	単位	測定温度	測定方向	平均値	試験数	平均値	試験数			
A 比熱	J/kg・K	R.T.	 X-Y面から	728	2	703	2			レーザ・フラッシュ法
		880℃	同上			1784	2			レーザ・フラッシュ法
		1000 (999) °C	同上			2675	2			レーザ・フラッシュ法
B1 熱伝導率	J/kg・K	R.T.	 X-Y面から			28.49	1			レーザ・フラッシュ法
		880℃	同上			38.47	1			レーザ・フラッシュ法
		1000 (999) °C	同上			52.92	1			レーザ・フラッシュ法
B2 熱伝導率	J/kg・K	R.T.	 Y-Z面から	10.7		15.12	1			レーザ・フラッシュ法
		880℃	同上			18.24	1			レーザ・フラッシュ法
		1000 (999) °C	同上			38.36	1			レーザ・フラッシュ法
C1 熱膨張係数	$\times 10^{-6}$	RT(100℃)	 X-Y面での			0.1	1			Ar 雰囲気中
		500℃ / 1000℃	同上			0.4 / 1.5	1			Ar 雰囲気中
C2 熱膨張係数	$\times 10^{-6}$	RT(100℃)	 X-Z面での			8.1	1			Ar 雰囲気中
		500℃ / 1000℃	同上			9.7 / 9.6	1			Ar 雰囲気中

表 4 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の熱的特性(繊維は 0/90° 積層)



測定項目				種類(測定軸の方向)				Si-SiCマトリックスC/C複合材		備考
								炭素繊維(T300)	炭素繊維(T700)	
項目	単位	測定温度	測定方向	平均値	試験数	平均値	試験数			
A 比熱	J/kg・K	R.T.	 X-Y面から	711.4	2	729	2			レーザ・フラッシュ法
		880℃	同上	1833	2	1733	2			レーザ・フラッシュ法
		1000 (999) °C	同上	(3912)	2	2684	2			レーザ・フラッシュ法
B1 熱伝導率	J/kg・K	R.T.	 X-Y面から	39.4	1	46.9	1			レーザ・フラッシュ法
		880℃	同上	43.9	1	78.6	1			レーザ・フラッシュ法
		1000 (999) °C	同上	(89.2)	1	69.3	1			レーザ・フラッシュ法
B2 熱伝導率	J/kg・K	R.T.	 Y-Z面から	27.8	1	33.3	1			レーザ・フラッシュ法
		880℃	同上	19.9	1	27.2	1			レーザ・フラッシュ法
		1000 (999) °C	同上	(40.8)	1	—	1			レーザ・フラッシュ法
C1 熱膨張係数	$\times 10^{-6}$	RT(100℃)	 X-Y面での	0.5	1	0.5	1			Ar 雰囲気中
		500℃ / 1000℃	同上	1.1 / 2.1	1	1.9	1			Ar 雰囲気中
C2 熱膨張係数	$\times 10^{-6}$	RT(100℃)	 X-Z面での	4.2	1	5.0	1			Ar 雰囲気中
		500℃ / 1000℃	同上	2.8 / 6.2	1	3.1 / 6.8	1			Ar 雰囲気中

表 3 と表 4 の比較から、C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、X-Z 面(Z 方向)の熱膨張係数が小さくなり、X-Y 面(X 方向と Y 方向)の熱膨張係数との隔たりが小さくなる。また熱伝導率は X-Y と Y-Z 面で大きな値になることが分かる。

第1章の参考文献

- [1] E. Fitzer, Silicon and Carbon -The Key Elements in High Performance High Temperature Composites-, Editor: S. Soumiya, Y. Moriyoshi, *SHOUKETSU-case study*, Uchida Roukakuho Publishing, p43-69, (1987)

第2章 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構

2.1 緒言

SiC 粉末と炭素粉末と有機バインダーからなる成形体を、Si との共存下の圧力 0.5 mmHg 中で 1500 °C に昇温して、耐酸化性、ホットプレスで作製された SiC 並みの常温～高温強度、高熱伝導率、耐熱衝撃抵抗性、不透過性および耐摩耗性などの特性に優れた緻密な Si 含浸 SiC (以下 Si-SiC と記す) セラミックスの製法が、1950 年代に開発された[文献 1]。この材料は、焼成炉窯道具や半導体製造プロセスチューブ等に、現在も幅広く工業利用されている。また、1970 年代には炭素繊維と有機物の混合成形体を不活性ガス中で加熱して得られる軽量で高強度な C/C 複合材 (Carbon Fiber reinforced Carbon Composites, 以下 C/C 複合材と記す) の製法が開発された後、この C/C 複合材は宇宙での厳しい磨耗、融発、腐食環境下での用途に、航空機のブレーキディスク用途[文献 2]や高速移体ブレーキディスク用途に、更には焼成窯道具として用いられている。

これら2つの複合材料開発の後、C/C 複合材の酸化や磨耗特性の改善を目的に、C/C 複合材に 1450～1550 °C 真空下で Si を含浸する Si 含浸 C/C 複合材の製法が開発された[文献 3]。しかし、Si-SiC と C/C 複合材の特性を併せ持つ Si 含浸 C/C 複合材の工業適用のスピードは遅い状況にある。このことを鑑み、有効な Si 含浸 C/C 複合材を実現する指標に、『強化繊維は珪素溶体によってほとんど侵食されず、多孔質な炭素バインダーマトリックスのみを選択的に SiC に転換すること』とした Fitzer の考え方[文献 4-5]が提案されるに至った。その後、この Si 含浸 C/C 複合材 (以下 Si-SiC マトリックス C/C 複合材という) に関し、Chawla[文献 6]や多くの研究報告[文献 7-12]がなされてきた。しかし、Fitzer の考え方に倣う微構造を持つ Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いた製品製造を目指しても、製品に曲りやクラックが生じ易く、同時に製品製造での歩留りが低く、結果、製品普及が進まない実態に変化がない。このことは、汎用的な綾織板形状 C/C 複合材をあるいは炭素繊維シートを巻いたチューブ形状 C/C 複合材を用い、既知の方法[文献 3]で Si-SiC マトリックス C/C 複合材の作製を試みると、図 1-a と図 1-b に示すように、Si-SiC マトリックス C/C 複合材が飛び散りや変形を起こし、初期形状の維持が難しいことから理解できる。

図 1-a 綾織 C/C 複合材に Si を含浸させた予備実験の結果

Si 含浸により飛び散りが発生

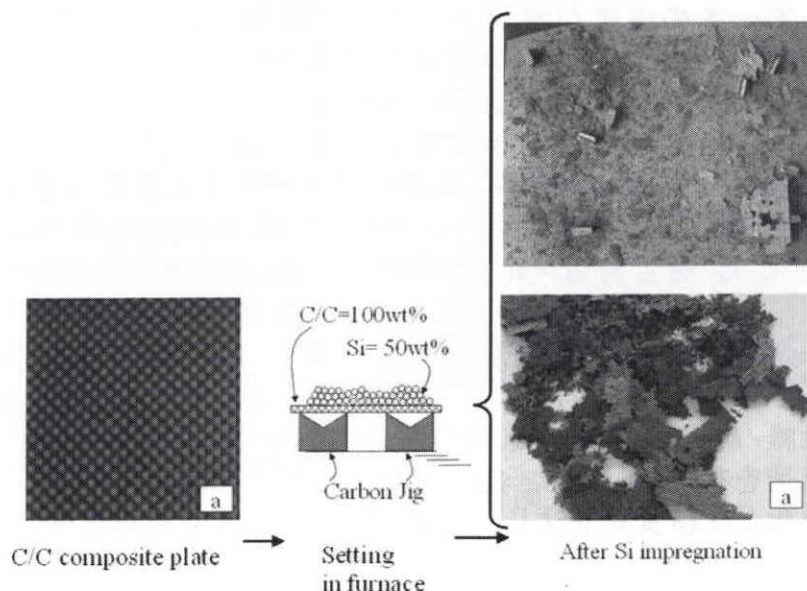
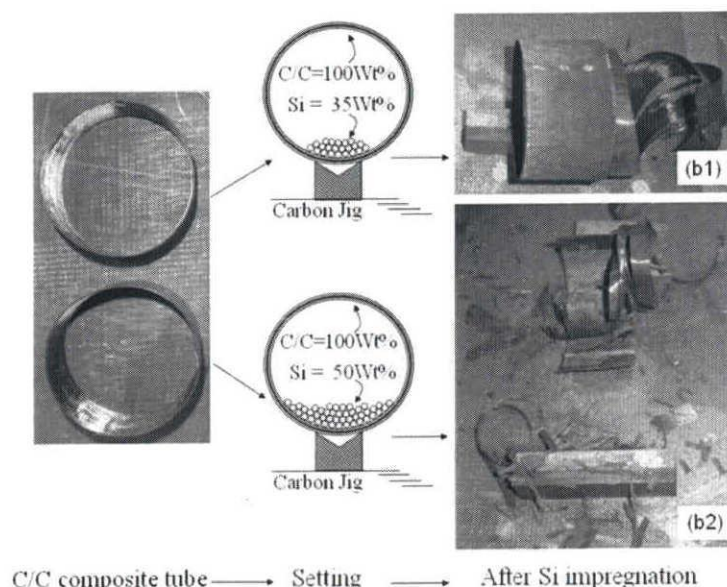


図 1-b 炭素繊維シートを巻いた C/C 複合材に Si を含浸させた予備実験の結果

Si 含浸により飛び散りと変形が発生



そこで本章では、Si-SiC マトリックス C/C 複合材からなる工業製品を効率的に製造する場合に必要な技術情報の整理を目的に、出発原料に用いる C/C 複合材の気孔構造を考慮し、同時に気孔近傍の炭素と Si が反応し SiC 化することで Si-SiC マトリックスが形成される経時的な状態観察を行い、更には Si-SiC マトリックス合成に伴って生じる SiC 析出の挙動を考察することで、緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構の詳細な解析を試みる。

2.2. 実験方法

2.2.1 原料 C/C 複合材の気孔設計

C/C 複合材の初期特性(例えば、高い引張強度)を転写した Si-SiC マトリックス C/C 複合材の製作には、C/C 複合材内部に構成する Si-SiC マトリックスの構造が材料設計の重要な要素になる。これに対し筆者らは、ヤーン部分(ヤーンとは、一本一本の繊維が繊維束内で密に接触している繊維集合体の束)は Si と反応しにくい、ヤーンとヤーンが連結する隙間部分は Si と反応し易い構成をすることで、ヤーンとヤーンの隙間部分に集中的に Si-SiC を合成する構造が実現し、緒言で述べた Fitzer[文献 4-5]の指針に近づくと考えた。即ち、Si 含浸の基材にする C/C 複合材の気孔率と径が、本複合材を設計する重要な要素技術になると考えた。

ここで、予備試験(図 1-a)で用いた綾織 C/C 複合材の微構造を図 2 に示す。綾織 C/C 複合材は、気密に接触した炭素繊維の束(ヤーン)構成が、縦/横の繊維積層方向でも緻密に接触して構成されている。同時に、ヤーンとヤーンの間隙間は狭く、ヤーン内部の炭素繊維一本一本の間隙間も同様な程度に狭い状態にある。即ち、この綾織 C/C 複合材は、ヤーン/ヤーン間の隙間とヤーン内の炭素繊維/炭素繊維間の隙間の双方に於いて、同じスピード/同じ比率で Si が浸透する構造を有し、浸透した Si と接触した炭素との反応で SiC が合成され、同時に密度変化と体積変化を生じ、結果、材料の飛散や変形を生じ、初期形状を保持出来な

かったと考えられる。そこで本章では二峰性の気孔分布を与えるプリプレグシート法[文献 13]で作製した AC200-C/C 複合材(アクロス社[文献 14]が開発)を, Si 含浸用の材料に選定した。

AC200-C/C 複合材の製法は, まず, 直径 $7\ \mu\text{m}$ の炭素繊維からなる炭素繊維束と炭素粉末と有機バインダーとをストロー状プラスチックチューブで被覆したプリフォームドヤーンを作製し, 次に, 当該ヤーンを整列させて畳表状のプリプレグシートとする。このプリプレグシートは, 例えば 90° で交互積層させ $1\ \text{MPa}$, 500°C で熱間プレスして成形体とし, その後, 窒素雰囲気下, 2000°C で黒鉛化させて, 板状の AC200-C/C 複合材にする。なお, 上記の熱間プレスと黒鉛化時の加熱により, プリフォームドヤーンを構成している有機バインダーとプラスチックストローは熱分解し, 熱分解成分の一部はガス化して気孔を形成する。結果, ガス化しなかった熱分解成分は炭化してヤーンを構成する炭素繊維同士の結合材として機能し, 同時にヤーンとヤーンを結合する気孔率の大きな結合材としても機能する。こうして得られた AC200-C/C 複合材の微構造を図 3 に示す。

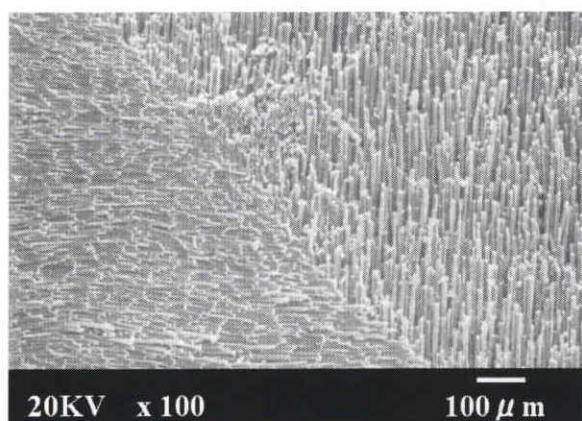


図 2 綾織 C/C 複合材の微構造(切断面)

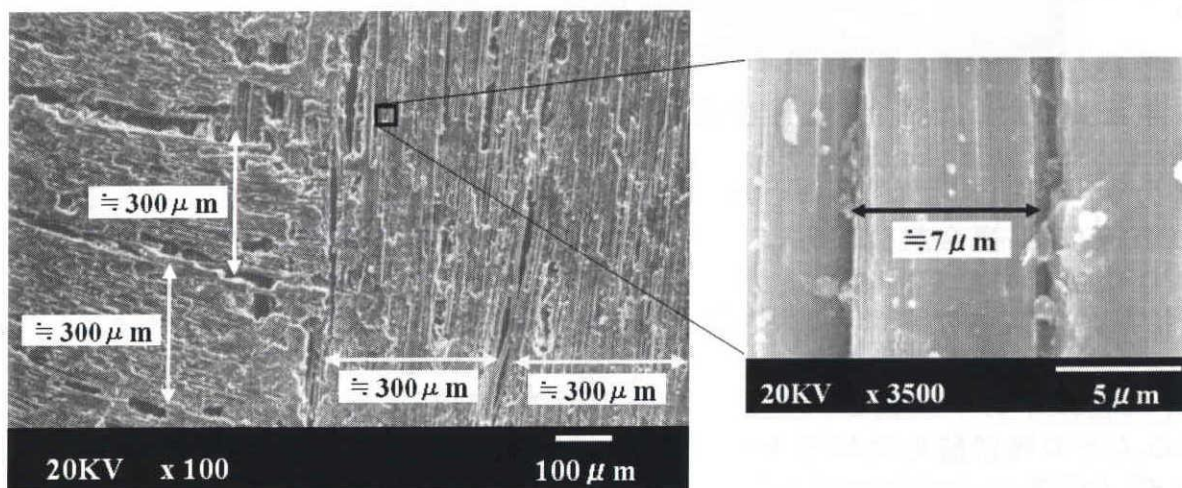


図 3 AC200-C/C 複合材の微構造(切断面)

図 3 から, AC200-C/C 複合材を構成するヤーン幅はおよそ 300 μm で, 炭素繊維径はおよそ 7 μm であることが分かる。またヤーンとヤーンの間には, 太くて長い気孔が縦方向と横方向のヤーン配列方向に倣うように存在し, ヤーンを構成する各炭素繊維間には, 炭素繊維径よりも細くて長い気孔が炭素繊維方向に倣う方向に存在していることが分かる。ここで, AC200-C/C 複合材の気孔径と気孔量の関係を図 4 に示す。7 μm (炭素繊維の径) よりも大きな気孔量は全体の約 70% を占め, 7 μm よりも小さな気孔量が約 30% を占め, 7 μm を境に二峰性の気孔分布を持つ C/C 複合材になっている。

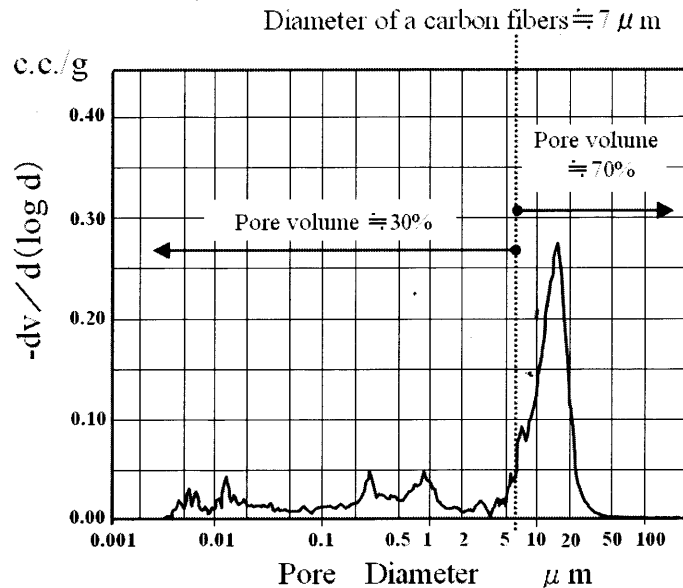


図 4 AC200-C/C 複合材の気孔径と気孔体積の関係

なお AC200-C/C 複合材は, 気孔率が 16.05 vol%(アルキメデス法, 23 $^{\circ}\text{C}$)で, 密度が 1952.7 kg/m^3 で, 真比重が 1.9527(於 23 $^{\circ}\text{C}$)である。これらの計測は Micromeritics Gas Pycnometer (Accupyc1330-03)と電子天秤(Mettler MT5)を用いて行った。

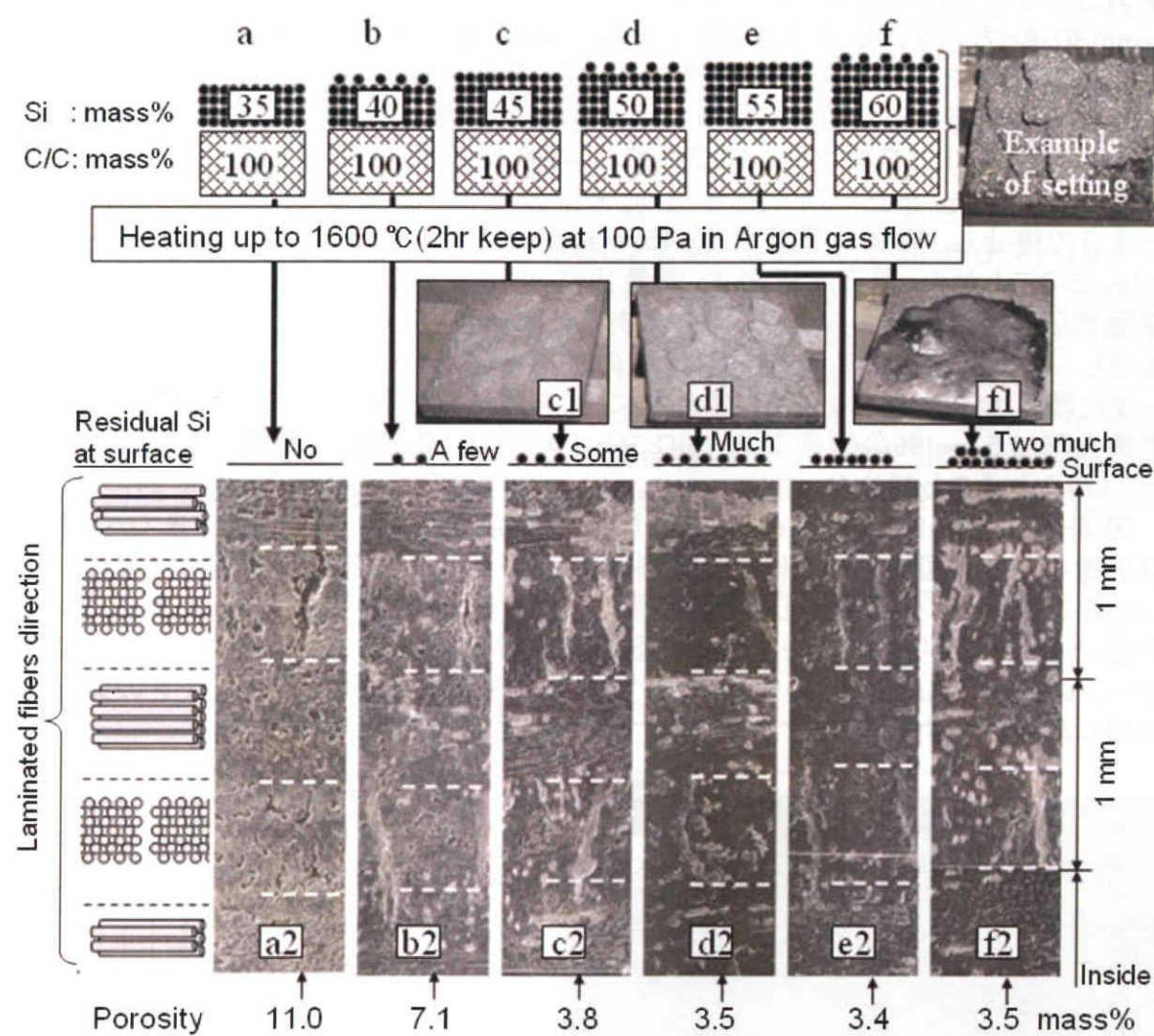
2.2.2 Si量の調整

本研究で用いた Si は, 工業生産されている ELKEM 社製[文献 15]の Si 粉末(粒径: ϕ 2 mm 以下, Si 純度: 99.5 mass%, SiO_2 濃度: 0.5 mass%)を選択した。一定量の Si 粉末は, エッジを持つカーボン治具(図 1-a と図 1-b 参照)上に設置した AC200-C/C 複合材に積載し, これら材料一式を炉内に設置する。ここで, 炉床と C/C 複合材の間で用いるカーボン治具は, 過剰な溶融 Si が流出しても Si が炉床と接触することを防ぎ, 炉損傷を防止する機能を有するものである[文献 16]。

これらの材料の熱処理条件は, まず, 100 Pa の Ar 気流中, 1300 $^{\circ}\text{C}$ で 2 hr 加熱し, Si 粉末中の不純物 SiO_2 と C/C 複合材中の残留酸化物成分の除去から始まる。 SiO_2 などの残留酸化物除去操作は, 引き続いて行う熱処理(溶融 Si の含浸処理では Si と相手材の接触角が小さいことが望ましい)を考慮すると, Si と C との接触角 (38 $^{\circ}$ at 1430 $^{\circ}\text{C}$, in Argon [文献 17])に対し, Si と SiO_2 との接触角 (110 $^{\circ}$ at 1450 $^{\circ}\text{C}$ in 20 Torr with an Argon flow of 2 L/min[文献 18])が大きいことから, 重

要な操作である。こうして Si と AC200-C/C 複合材中に含まれる不純物 SiO_2 や酸化物の除去操作後に, Si の融点(1410°C)以上の温度に原材料を加熱し, 溶融 Si を C/C 複合材に含浸させて, Si-SiC マトリックス C/C 複合材を作製した。

ここで, 図 5 に, 重量 100 の AC200-C/C 複合材料に含浸させる Si の重量比の適正化の方法を示す。



Key	C/C + Si 100 mass% (a~f mass%)	Heating →	Photo at surface	Cutting →	Photo at inside (Porosity)
a	Ibid + a:35 mass%	→	No photo	→	Photo a2 (11.0 vol%)
b	Ibid + b:40 mass%	→	No photo	→	Photo b2 (7.1 vol%)
c	Ibid + c:35 mass%	→	Photo c1	→	Photo c2 (3.8 vol%)
d	Ibid + d:40 mass%	→	Photo d1	→	Photo d2 (3.5 vol%)
e	Ibid + e:55 mass%	→	No photo	→	Photo e2 (3.4 vol%)
f	Ibid + f: 55 mass%	→	Photo f1	→	Photo f2 (3.5 vol%)

図 5 100 mass%の AC200-C/C 複合材に含浸させた Si の mass%と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の気孔率の関係

Si 量調整は 50x50x5 mm の AC200-C/C 複合材 (100 mass%) に対し, 添加する Si 量を 35 から 60 mass% まで (5 mass% 刻みで 6 水準) 変化させ, これらをカーボン治具に載せ焼成炉内に設置して添加する mass% を適正化した。

加熱条件は, 最初に 1300 °C に昇温し 2 hr 温度保持することで SiO_2 や酸化物を除去し, 次に 1600 °C に 50 °C/hr で昇温し 2 hr 温度保持した後, 冷却する条件で行った。なお, これらの操作を行う場合での雰囲気は, C/C 複合材 1 kg に対し 1 L/min の Ar ガスを流しつつ, 同時に圧力 100 Pa を保持する条件とした[文献 19]。

以上の操作で得た 6 水準の材料について, それぞれの表面概観, 切断面写真, 気孔率の調査を行った結果を図 5 に示す。添加 Si 重量比の増加に伴い, ヤーンとヤーンの間が Si で充填され, AC200-C/C 複合材の気孔率は 16.05 vol% から 3.5 vol% に減少した。また, C/C 複合材への Si 浸透は, 気孔率が 3.5 vol% に到達した時点で停止し, 添加 Si 重量比が 45 mass% を超えてもその気孔率は低下しなかった。このことから, 最適な添加 Si 重量比は 45 mass% といえるが, 加熱操作時の雰囲気圧力が 100 Pa の Ar 気流中であることにより Si の蒸発が活発化することを考慮し, 50 mass% の Si 添加を本実験の基準とした。

また図 5 から, AC200-C/C 複合材に Si を浸透した場合は, Si 添加量に関わらず気孔率 3.5 vol% の緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材が飛散や変形することなく得られることが分かった。

図 6-d3 には 50 mass% の Si を添加して作製した Si-SiC マトリックス C/C 複合材の微構造を, 図 6-d4 にはこの材料の気孔径と気孔体積の関係を示す。先に示した図 3(微構造)/図 4(気孔径とその量) と 図 7-d3(微構造)/図 7-d4(気孔径とその量) との比較から, 本製法で得られる Si-SiC マトリックス C/C 複合材は, ヤーンとヤーンの間 7 μm 以上の気孔は Si 質材料で充填され易く, 7 μm 以下の気孔が残留し易いことが分かる。

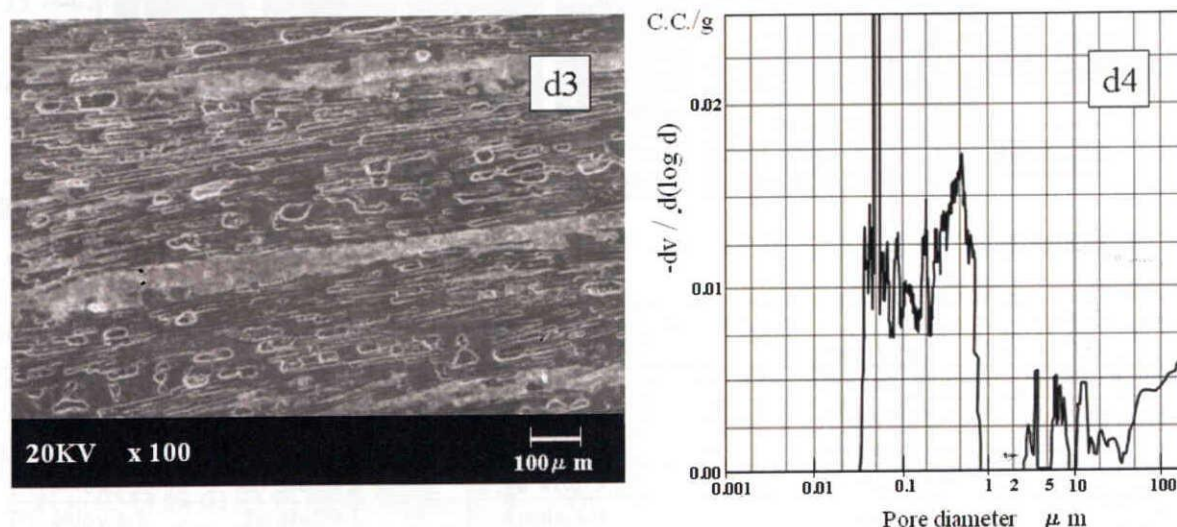


図 6 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の微構造(d3)と気孔径/体積(d4)の関係
C/C 複合材 100 mass% に対し, Si を 50 mass% 添加した場合

2.3 合成機構と考察

2.3.1 構成物質の体積比

気孔が毛細管になる Si の浸透は、気孔直径に応じた浸透速度と浸透高さで進行すると Gern の計算結果[文献 20]を考慮すると、AC200-C/C 複合材を用いた Si-SiC マトリックス C/C 複合材では、次のようにして Si 浸透が進むと考えられる。

即ち、最初に(図 3 からヤーンとヤーンの間によく存在し、図 4 から全体の 70%を占める)7 μm よりも大きな多孔質な炭素結合部分に熔融 Si が浸透し、その次に(図 3 から炭素繊維と炭素繊維の間に多く存在し、図 4 から全体の 30%を占める)7 μm より小さな気孔部に、熔融 Si が浸透すると考えられる。

この Si 浸透が生じる間では、C/C 複合材の気孔は Si で充填され気孔率が変わり、同時に Si と C が反応して SiC を作ることから、形成される Si-SiC マトリックス複合材中の C/C と Si と SiC 構成比は、一義的に確定しない。しかし、Si と反応して SiC 化する C 成分の量と、Si 浸透前の C/C 複合材の残留気孔とは関係があると予測できる。そこで、Si 含浸前の AC200-C/C 複合材の気孔率は 16.05 vol% であり、Si 浸透で得られる Si-SiC マトリックス C/C 複合材の気孔率は 3.5 vol%であることを前提に、Si-SiC マトリックス C/C 複合材中の C/C 部、SiC 部、Si 部体積の相対的關係(Si と C が反応し SiC 化した体積量がパラメータ)の計算を行った。結果を図 7 に示す。

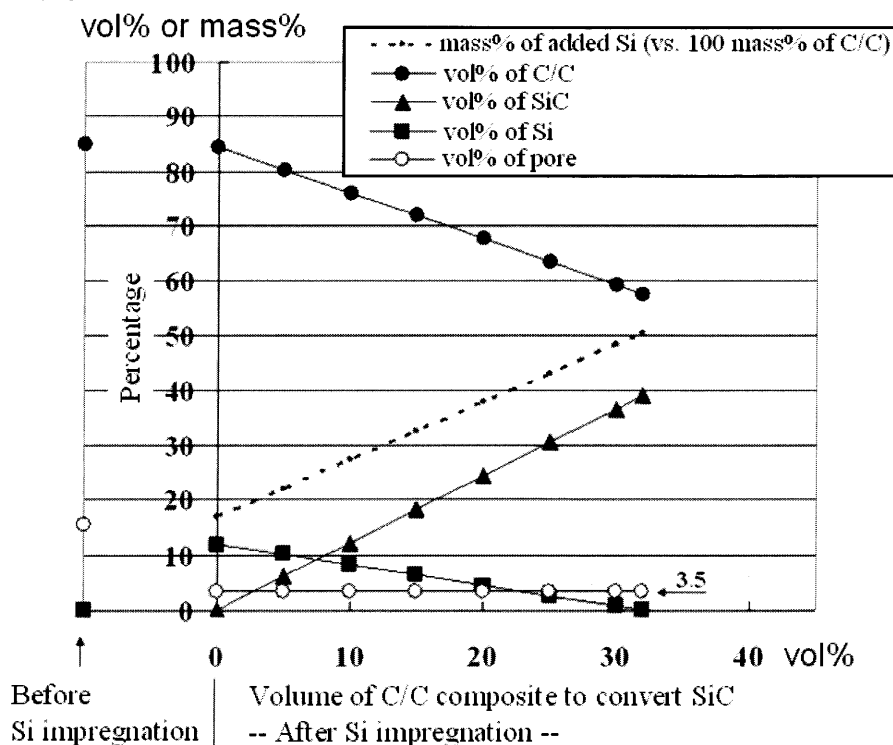


図 7 Si-SiC マトリックス C/C 複合材(気孔率 3.5 vol%)中の“C/C 複合材と SiC と Si の vol%”と“C/C から SiC に変化する vol%”の關係

材料比重は、C/C 複合材:Si:SiC = 1.9527:2.33:3.15

算出範囲は、C/C 複合材が SiC 化する場合に外形寸法変化がない範囲

図 7 からは、例えば Si と炭素が全く反応せずに Si-SiC マトリックス C/C 複合材が合成された場合では、AC200-C/C 複合材 100 mass% に対し 17 mass% の Si が浸透し、C/C(炭素)部:Si 部:SiC 部:気孔部の体積比率(vol%)はそれぞれ 85:11.5:0:3.5 になることが分かる。あるいは、Si と炭素が完全に反応した Si-SiC マトリックス C/C 複合材が合成された場合には、AC200-C/C 複合材 100 mass% に対し 50.5 mass% の Si が浸透し、C/C(炭素)部:Si 部:SiC 部:気孔部の体積比率(vol%)はそれぞれ 58:0:38.5:3.5 になることが分かる。

以上のことから、本研究で得た材料(図 6 に示した Si-SiC マトリックス C/C 複合材)の化学組成の分析結果と、図 7 から推定した化学組成の対比を表 1 に示す。ここで、2.2.2 Si 量の調整での検討を基に、添加 Si 量は適正量に 5%過剰な 50 mass%としたため、図 7 での Si の mass%の除外は必要ではあるが、X 軸値(SiC に変化する C/C 体積)が 18 vol%の場合の C/C(炭素)部:Si 部:SiC 部:気孔部の体積比率が、材料組成の化学分析実値と一致しており、図 7 に示した計算法は妥当であると考えられる。

表 1 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の化学組成

成分	蛍光 X 線化学分析値 図 6-d3 の材料		計算値 X vol%の C/C 複合材が SiC 化 X = 18 の場合(図 7 より)
	vol%	(mass%)	vol%
Free-Si	4.1	(4.47)	5
Free-C	71.8	(65.52)	70
SiC	20.6	(29.45)	21
Porosity	3.5		3.5
Total O	(0.23)		
Total Si	(25.30)		
Total C	(74.74)		

蛍光 X 線化学分析は NGK Insulators. Ltd で実施

Si-SiC マトリックス C/C 複合材の理想的な微細組織としては、炭素繊維のヤーン(Si と反応していない)を多く内包し、同時にヤーン表面のみが Si と反応しヤーンとヤーンを Si-SiC マトリックスが繋ぐ 3 次元のマトリックス構造体である。そこで、この視点からの検討を加える。

まず、本研究で用いた C/C 複合材を構成するヤーンの幅はおよそ 300 μm (図 3)であり、このヤーン断面が正方形と仮定すると、断面の一边あたりには 7 μm の炭素繊維が 42.85 本並ぶヤーン構造が構成されていることになる。次に、300 μm 幅のヤーン表面から 1~3 本目の炭素繊維が、Si-SiC マトリックスを構成する SiC に変化したと仮定する

そうすると、化学分析値と一致した図 7 の計算と同様に、残留気孔率と炭素(C)の SiC 化に伴う体積変化を考慮した計算式(式 I)により、気孔率が 16.05 vol% の C/C 複合材から、気孔率が 3.55 vol% の Si-SiC マトリックス C/C 複合材が構成されることになる。

$$3.55 \text{ vol\%} = 16.05 \text{ vol\%} \times 0.3 \times 0.74 \quad (\text{式 I})$$

また、ヤーン内の未反応繊維の比は $0.74 (= 258^2 / 300^2)$ 、AC200-C/C 複合材の気孔率は 16.05 vol%，AC200-C/C 複合材の $7 \mu\text{m}$ 以下の気孔の比は 0.3 (図 4 より)、Si 浸透前のヤーン幅は $300 \mu\text{m}$ (図 3 より)であるから、未反応のヤーンの幅は $258 \mu\text{m}$ (式 II)となる。

$$258 \mu\text{m} = ((300 \mu\text{m-yarn}/7 \mu\text{m-fiber})-2\text{sides} \times 3\text{fibers}) \times 7 \mu\text{m} \quad (\text{式 II})$$

以上の計算法を用いて、 $300 \mu\text{m}$ 幅のヤーン表面から X 本目までの炭素繊維が Si-SiC マトリックスを構成する SiC に変化したと仮定した場合での、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の気孔率との関係を算出し、同時に Si-SiC 化していないヤーン内の炭素繊維の比率を推算した結果を図 8 に示す。図 8 からは、本研究の対象の気孔率 3.5 vol% の Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、AC200-C/C 複合材化の時点での炭素繊維に対して体積比 0.75 (75%) の炭素繊維が Si と反応していない微構造を持つと推算される。即ち、本材料は Fitzer[文献 4]が提唱した理想的な Si-SiC マトリックス C/C 複合材に近づいたものである、と考えられる。

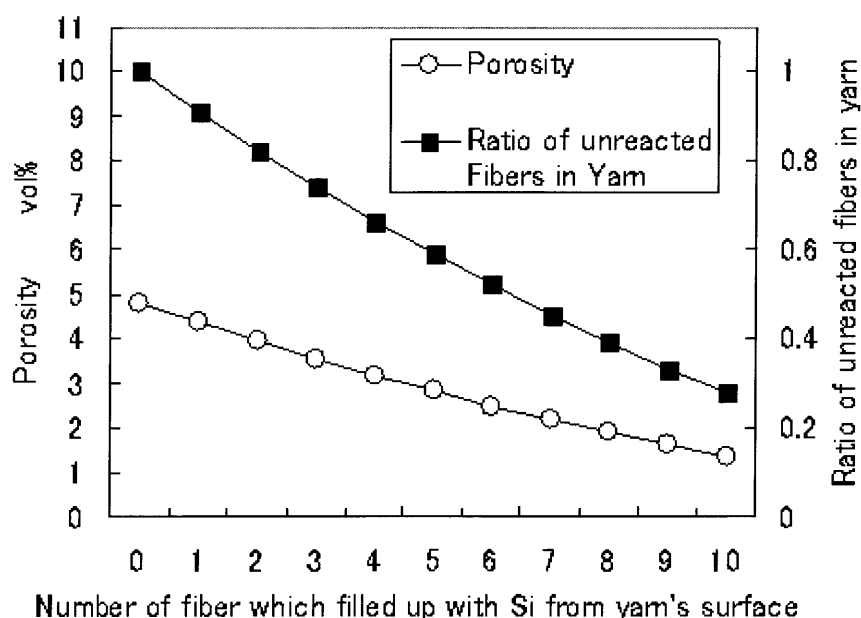


図 8 “Si が浸透したヤーン表面の炭素繊維本数(X 軸)”と“Si-SiC マトリックス C/C 複合材の気孔体積%(Y 軸左)と未反応繊維の比率(Y 軸右)”の関係

2.3.2 合成温度の影響

Si-SiC マトリックス合成における温度影響の調査を目的に、三種のサンプル(T1, T2, T3)を以下のようにして準備した。

サンプル T1 は、5x5x50 mm の板形状の AC200-C/C 複合材 100 mass% に対し 50 mass% の Si を設置した原材料を炉内に設置し、1200 °C まで 200 °C/hr で加熱し、その後 1375 °C 迄を 50 °C/hr で昇温し、その温度で 2 hr 保持して得た。

サンプル T2 は、T1 と同様に準備した原材料に T1 と同じ履歴を加え、引き続き 1480 °C 迄を 50 °C/hr で昇温し、その温度で 2 hr 保持して得た。

サンプル T3 は、T1 と同様に準備した原材料に T2 と同じ履歴を加え、引き続き 1600 °C 迄を 50 °C/hr で昇温し、その温度で 2 hr 保持して得た。

なお、これら T1/T2/T3 の試料作製時の加熱全温度域で、C/C 複合材 1 kg 当り 1 L/min の Ar ガスを流しつつ雰囲気圧 100 Pa で制御した。

図 9 に、T1, T2, T3 の各サンプル表面近傍断面の微構造写真と、それぞれに対応した C と Si の濃度分布図を併記する。また図中には、厚さ 5 mm の各サンプル表面を各 1 mm 切除して、アルキメデス法で計測した気孔率も併記して示した。また図 10 には、嵩密度と気孔率の計測に用いた各サンプルの X 線回折結果を示した。

サンプル T1 は Si の融点(1410 °C)よりも低い 1375 °C で熱処理して得たものだが、微構造と気孔率からは熱処理前の AC200-C/C 複合材との差は無いが、Si 濃度分布からは AC200-C/C 複合材の表層部とヤーン間の気孔表面への Si 移動が認められる。(以下、サンプル T1 の状態を『第一段階』という)

サンプル T2 は Si の融点(1410 °C)よりも 70 °C 高い 1480 °C で熱処理したものだが、AC200-C/C 複合材が持っていたヤーンとヤーンの間大きな気孔は Si で充填され、気孔率は 4.4 vol% まで低下した。しかし、ヤーン内部の数十 μm 径の気孔に対しては、Si 浸透している部分(A)、Si が浸透しているが孔が埋まっていない部分(B)、Si が浸透していない部分(C)が混在している。また、図 10 の X 線回折からは、浸透した Si の一部が C と反応して SiC が合成され、結果、Si-SiC マトリックスが合成できていることが分かる。(以下、サンプル T2 の状態を『第二段階』という)

サンプル T3 は Si の融点(1410 °C)よりも 190 °C 高い 1600 °C で熱処理して得たものだが、AC200-C/C 複合材のヤーン内部の数十 μm 径の気孔にまで Si が浸透し、気孔率は 3.5 vol% に低下し緻密化が進んでいる。ここで、幹状(図 9 では Trunk と記載)のヤーンとヤーンの間 Si 充填部分から、枝状(図 9 では Branch と記載)にヤーンの内部の数十 μm 径の気孔へ達する Si 浸透の形跡があり、これがヤーン内部と外部を繋ぎ、ヤーン内部の数十 μm 径の気孔を Si で充填するパスとして機能している様子が分かる。また『第二段階』と比べ、浸透した Si の一部が C と反応し SiC が合成され、Si-SiC マトリックスを合成が進んでいる様子も分かる。(以下、サンプル T3 の状態を『第三段階』という)

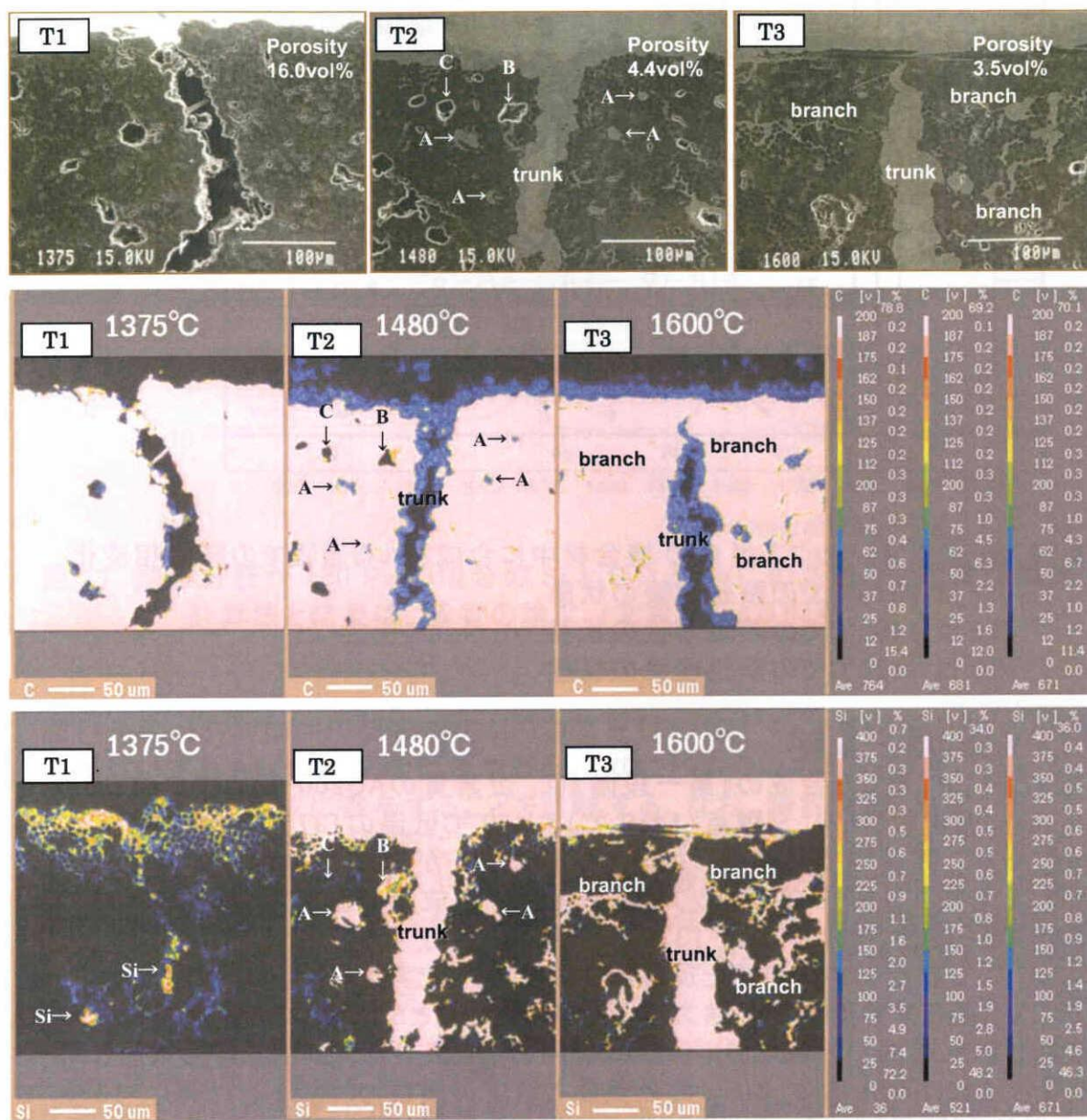


図 9 Si-SiC マトリックスが C/C 複合材中に合成される過程での微構造変化

T1 は 1375°C で熱処理後の状態

T2 は 1480°C で熱処理後の状態

T3 は 1480°C で熱処理後の状態

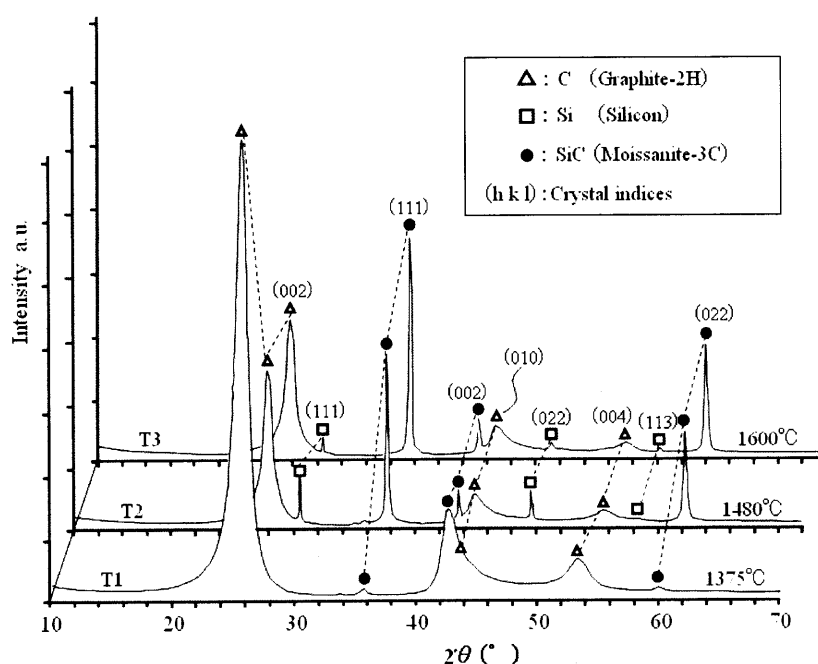


図 10 Si-SiC マトリックスが C/C 複合材中に合成される過程での結晶相変化

T1 は 1375°Cでの熱処理後の状態

T2 は 1480°Cでの熱処理後の状態

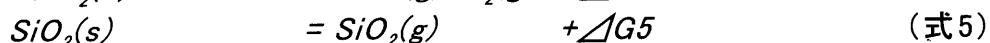
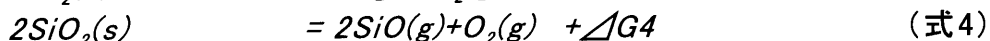
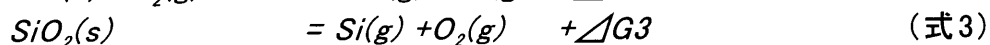
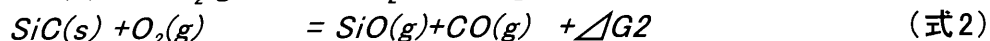
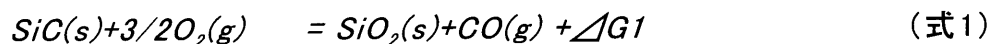
T3 は 1480°Cでの熱処理後の状態

2.3.3 合成の第一段階

図9と図10に示した合成の『第一段階』は、炭素質のAC200-C/C複合材とSiO₂を0.5 mass%含むSiとを、Si融点(1410 °C)より70 °C低温の1375 °Cで2 hr, 圧力100 PaのArガス気流中で熱処理した後の状態であるが、ここには僅かなSiCが観察されることを“2.3.2 Si-SiCマトリックスC/C複合材合成時の温度影響”で述べた。この僅かながら検出されたSiCは、1375 °Cで系内に存在する蒸気(Si, SiO, SiO₂, CO, O₂)が、C/C複合材中の炭素と反応し生成したものと考えられる。

そこで、存在する蒸気種の熱力学データ[文献21]とSiC, Si, SiO, SiO₂, CO, O₂の間の化学反応式(1), (2), (3), (4), (5)を用い、酸素分圧100 Pa(雰囲気圧と同一)の場合におけるSi, SiO, SiO₂の蒸気圧と温度の関係[文献22]を計算し、1375 °C (= 1648 K)前後域での、これら蒸気圧を算出した。結果を図11に示す。

SiC, Si, SiO, SiO₂, CO, O₂ の化学反応式



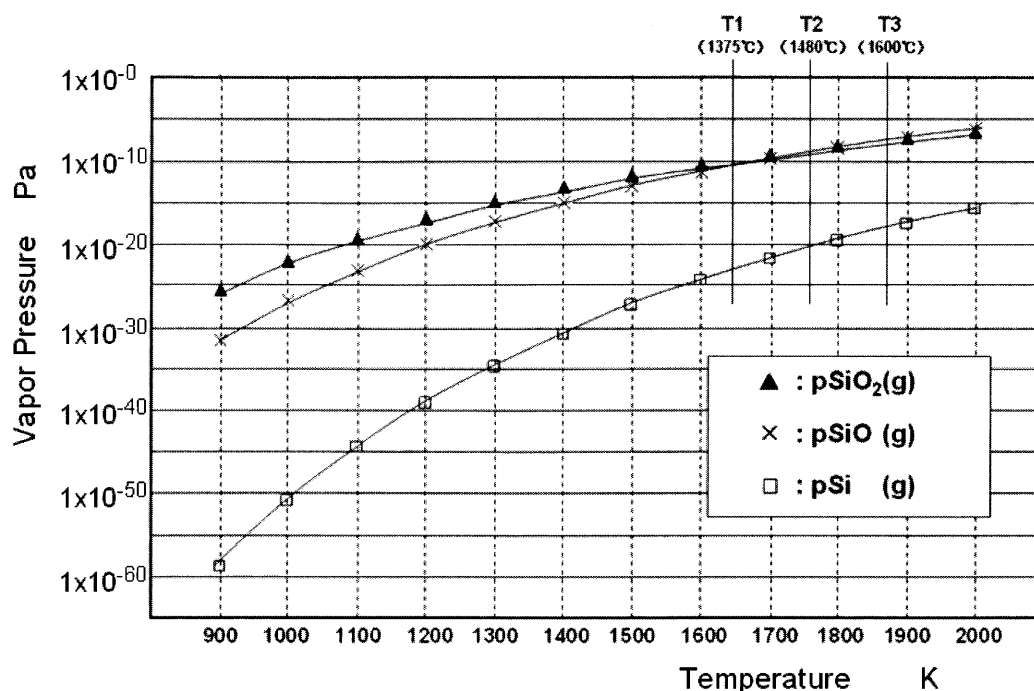


図 11 酸素分圧が 100 Pa の場合の Si と SiO と SiO₂ の蒸気圧と温度の関係
計算法と結果は、著者の論文 [文献 23]より引用

図11から、1375 °C (=1648 K)でのSiの蒸気圧は 1×10^{-22} Paであり、SiOとSiO₂の蒸気圧はいずれも 1×10^{-10} Paと低圧である。このことは、 1×10^{-10} Pa程度の低圧なSi系蒸気でもSiC合成に寄与することを意味する。なお、特許文献[文献24]には、SiとSiを含むガスで炭素表面にSiCを被覆するためには1920～2080 °Cが必要との記述がある。気孔のサイズや長さやSi系蒸気種の拡散速度やSiC合成速度に関する検討が必要だが、Siを含むガスは低温で低圧力でも炭素表面へ移動してSiCを合成し、時間を与えることでC/C複合材中のヤーン表面に肉厚なSiC被覆を付与する機能を持つと考えられる。

2.3.4 合成の第二段階と第三段階

Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成は、2.3.3.で述べた『第一段階』の後、『第二段階』から『第三段階』を経て進行する。ここで『第二段階』ではヤーンとヤーンの間へは溶融した Si が浸透するが、ヤーン内部への Si 浸透は不十分であった。しかし『第三段階』では、『第二段階』で残留したヤーン内部に存在する数十 μm の気孔にまで Si が浸透し、それら数十 μm 気孔の多くが消失する微構造状態の違いがある。

Gern らの炭素材料の気孔への Si 浸透に関する研究[文献 20]からは、数 μm 径の気孔へに対しても Si は容易に浸透し、例えば気孔径 5 μm に対しては 100 sec で浸透高さ 0.1 m に至ると計算されている。しかし、本研究での『第二段階』ではヤーン内部の数十 μm 気孔の大半は Si で充填されておらず、この段階では Si の浸透を阻害する要因の存在が考えられる。

その要因の1つには、ヤーンを構成する炭素繊維一本一本の間の隙間が非常に小さいことが挙げられる。更なる要因には、ヤーンとヤーンの間大きな気孔に浸透した Si は、『第一段階』で気相合成された SiC 被覆によりヤーン内部への浸透が抑制され、同時に『第二段階』でヤーン表面に肉厚な SiC 膜が形成されることになり、結果、ヤーン内部の数十 μm の気孔への Si の浸透による阻害と推定できる。この結果、緻密化不十分(気孔率 4.4 vol%)な状態『第二段階』で、緻密化が停止したと考えられる。

次に、Si 浸透が一旦停止した『第二段階』の後に、ヤーン内部の数十 μm 気孔にまで Si が浸透し緻密化が起きる『第三段階』について考察する。図 12 には、図 9 に示したサンプル T3『第三段階』の微構造写真の上部中央の、ヤーンと Si-SiC 質マトリックスが結合している領域での微構造写真を示す。また図 13 には、図 12 の中央部の微構造(SEM)写真と、その中に四角枠で示した領域 1 (Area1)～領域 4 (Area4)の部分のオージェ元素分析(AES)結果と SEM 写真領域の C 濃度と Si 濃度の分布を示す。図 12 と図 13 (Area2 と Area3 は Si と C を含む領域と理解できる)から、ヤーン表面には 15～20 μm の肉厚な Si-SiC 質膜を伴う幹状構造と、同時にこの幹状構造の外側皮膜からヤーン内部に向かう幅 1 μm 程度の Si-SiC の枝状構造の形成が認められる。また、幹状構造の外側 Si-SiC 質皮膜(15～20 μm 肉厚)は、その厚さから、ヤーン表面近傍の炭素繊維(直径 7 μm)2～3 本が Si-SiC 化し 15～20 μm の SiC 化した合成物と考えられる。また、この Si-SiC 化した炭素繊維の本数(2～3 本)は、図 8 から算出できる Si と C の反応量(気孔率が 3.5 vol%である場合には、ヤーン表面から 3 本目までの炭素繊維が Si と反応する)とも一致した。

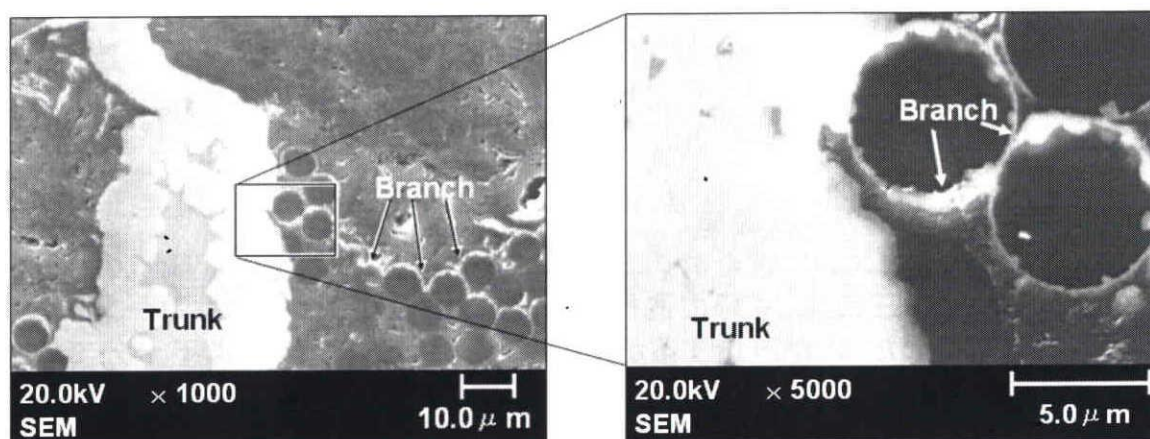


図 12 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の Si-SiC マトリックス近傍の微構造写真
図 9 に示した T3 の中央上部を拡大

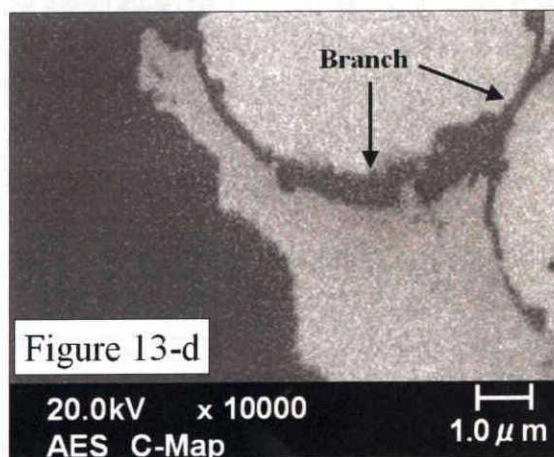
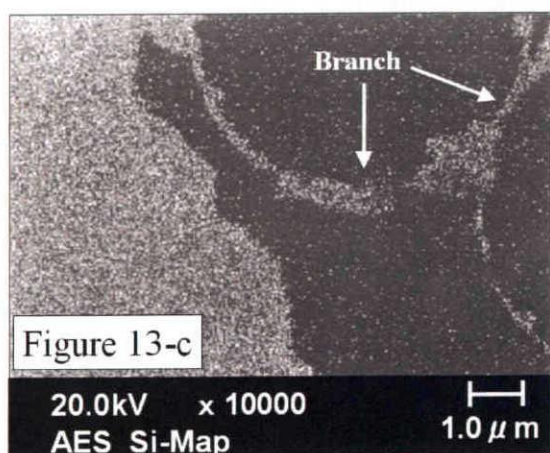
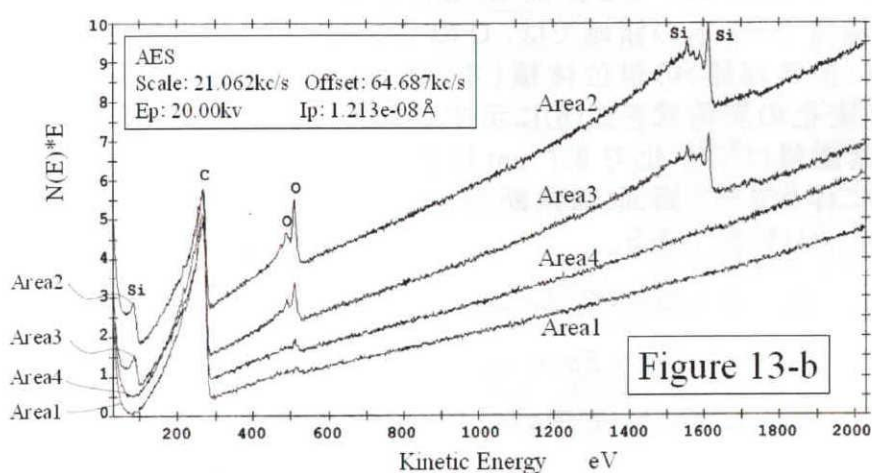
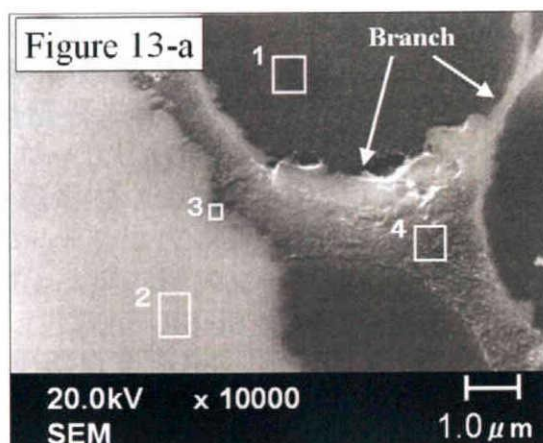


図 13 Si-SiC マトリックス近傍の微構造写真 と オージェ分析

Figure 13-a は図 12 に示した微構造写真の中心部を拡大したもの
 Figure 13-b は Figure 13-a に示した Area1～Area4 のオージェ分析
 Figure 13-c は Si 元素の分布
 Figure 13-d は C 元素の分布

2.3.5 合成の第三段階発生トリガー

Si-SiC マトリックス部分が、2.3.4.で述べた幹状構造 Si-SiC から伸びる枝状構造 Si-SiC を形成する『第三段階』に至るには、『第二段階』の後にトリガー(クラック)の発生が必要である。この第三段階発生トリガーは、①ヤーンと接触する幹状 Si-SiC 構造が合成される過程での寸法変化(体積膨張)が Si と未反応のヤーン内部に歪を発生させ、②歪起因の引張応力がヤーンの引張強度を超えることで幹状 Si-SiC から Si と未反応のヤーン内部に向かって発生するクラックであると考えられる。このクラックを通じて幹状 Si-SiC が内包している Si 成分が浸透し、結果、幹状構造 Si-SiC と枝状構造 Si-SiC と未反応ヤーンとが連結し、緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材構造が形成されると考えられる。ところで、上記①に記した寸法変化と歪についてだが、2.3.4 での考察からは、ヤーン表面では炭素繊維 2~3 本が SiC 化し幹状 Si-SiC と連結していると考えるが、この SiC 化した炭素繊維 2~3 本の領域では、C の SiC 化に伴う密度変化により、当初の C/C 複合材(炭素繊維)の単位体積(寸法)が変化する。炭素繊維が SiC 化した場合の直径変化の関係式を式(6)に示すが、この式(6)から本研究で用いた直径 7 μm の炭素繊維は SiC 化で 8.7 μm に変化すると計算できる。また、寸法変化(直径変化)に伴うヤーン断面(四角断面と仮定_2.3.1.参照)方向に発生する応力歪は、式(7)により計算できる。

$$D_2 = D_1 \cdot ((Si_{28} + C_{12}) / \rho_{SiC})^{1/3} / (C_{12} / \rho_C)^{1/3} \quad \text{式 (6)}$$

$$\sigma_{C/C} = E_{C/C} (\Delta L_{C/C} / L_{C/C}) \quad \text{式 (7)}$$

注) 式(6)と式(7)中の記号の内容を表 3 に示す

ここで、Si の含浸を行っていない C/C 複合材の引張強度と引張ヤング率(測定値を表 2 に記載)は、Si が浸透していない幹状 Si-SiC に囲まれたヤーンの引張強度と引張ヤング率と同一であると仮定し、式(7)と式(8)を用いヤーンにクラックが生じる応力とその場合の限界歪量 (=クラック幅)の計算結果を図 14 に示す。

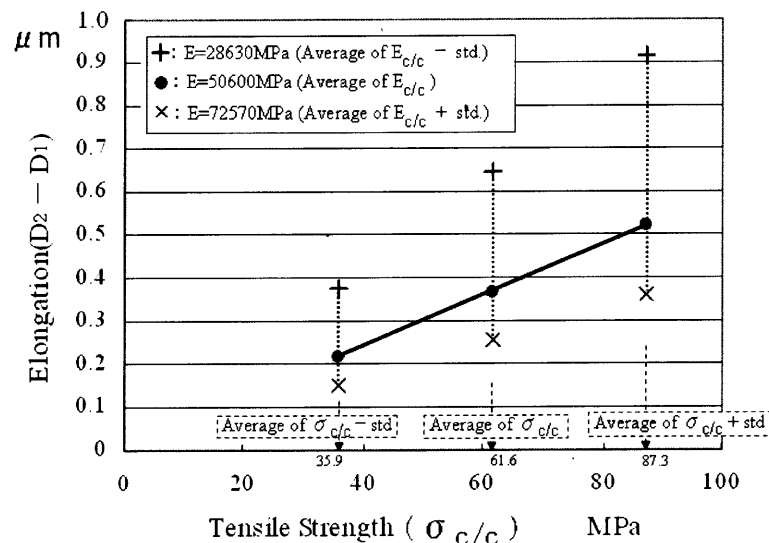


図 14 C/C 複合材の引張強度とヤーン内部に生じる歪み量の関係

引張強度(横軸)が平均値 61.6 MPa を中心に標準偏差 25.71 の範囲で変動し, それらの各値で引張ヤング率の平均値 50600 MPa を中心に標準偏差 21970 の範囲で変動すると仮定して算出した図 14 の結果からは, クラック幅(=限界歪量)は 0.2~0.9 μm となる。また, このクラック幅の値は, 図 13 で観察される微構造写真の枝状構造 Si-SiC 部の幅と一致している。

表 2 式(6)と式(7)で用いた記号の内容 と 材料物性データ

記号	記号の内容	本論文での物性データ
D_1	炭素繊維の直径	7.0 μm (図 3 より)
D_2	炭素繊維が SiC 化した場合の直径	8.7 μm (式 6 より)
Si_{28}	Si の原子量	28.086
C_{12}	C の原子量	12.011
ρ_{SiC}	SiC の比重	3.15
ρ_c	C/C 複合材の比重	1.9527 (AC200-C/C 複合材の場合)
$E_{c/c}$	C/C 複合材の引張弾性率 pre-pregnant sheets の積層方向	平均値 50600 MPa 標準偏差# 21970
$\sigma_{c/c}$	C/C 複合材の引張強度 pre-pregnant sheets の積層方向	平均値 61.6 MPa 標準偏差# 25.71
$L_{c/c}$	C/C 複合材中の 1 つのヤーンの幅	300 μm (図 3 より)
$\Delta L_{c/c}$	歪み(=Elongation (D_2-D_1))	図 14 に示す

$E_{c/c}$ と $\sigma_{c/c}$ は, 日本工業規格 JIS R 1606 [文献 25]に準拠

平均値と標準偏差 # は, サンプル数 N=5 から算出

2.3.6 緻密化の機構

以上 2.3.1~2.3.5 にて検討した結果を整理すると, 幹状構造 Si-SiC から枝状構造 Si-SiC が伸び炭素繊維束(ヤーン)と強固に連結した, 緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構は, 以下のようにして進行すると考えられる。

『第1段階』: Si 融点よりも低い温度段階から, ヤーンとヤーン間の大径気孔を通じ Si/SiO/SiO₂ ガスが拡散し, 低気孔なヤーン表面近傍に SiC 膜質が気相合成され, 同時にヤーン表面の気密性が増す。

『第二段階』: Si 融点を越えた温度で, 熔融 Si がヤーンとヤーン間にある大径気孔を通じて浸透し, ヤーン表面近傍の炭素と反応して SiC を合成しながら Si-SiC マトリックス質をヤーンとヤーン間に形成する。ここで, 第一段階で付与された気密性と第二段階で起きる SiC 合成に起因する体積膨張は, ヤーン内部への Si 浸透の抑制に寄与する。

『第三段階』: ヤーン表面での炭素繊維の SiC 化が進行に伴い, ヤーン表面は更に体積膨張してヤーン内部の応力歪が増加しこの応力歪が C/C 複合材の強度を超えると, 歪に対応した幅のクラックを生じ, 更にこのクラックを通じ, 第二段階で構成された幹状構造 Si-SiC マトリックスからヤーン内部に Si が再度供給さる。結果, 幹状構造 Si-SiC と枝状構造 Si-SiC とからなる Si-SiC マトリックスがヤーン内部と連結した緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材が合成される。

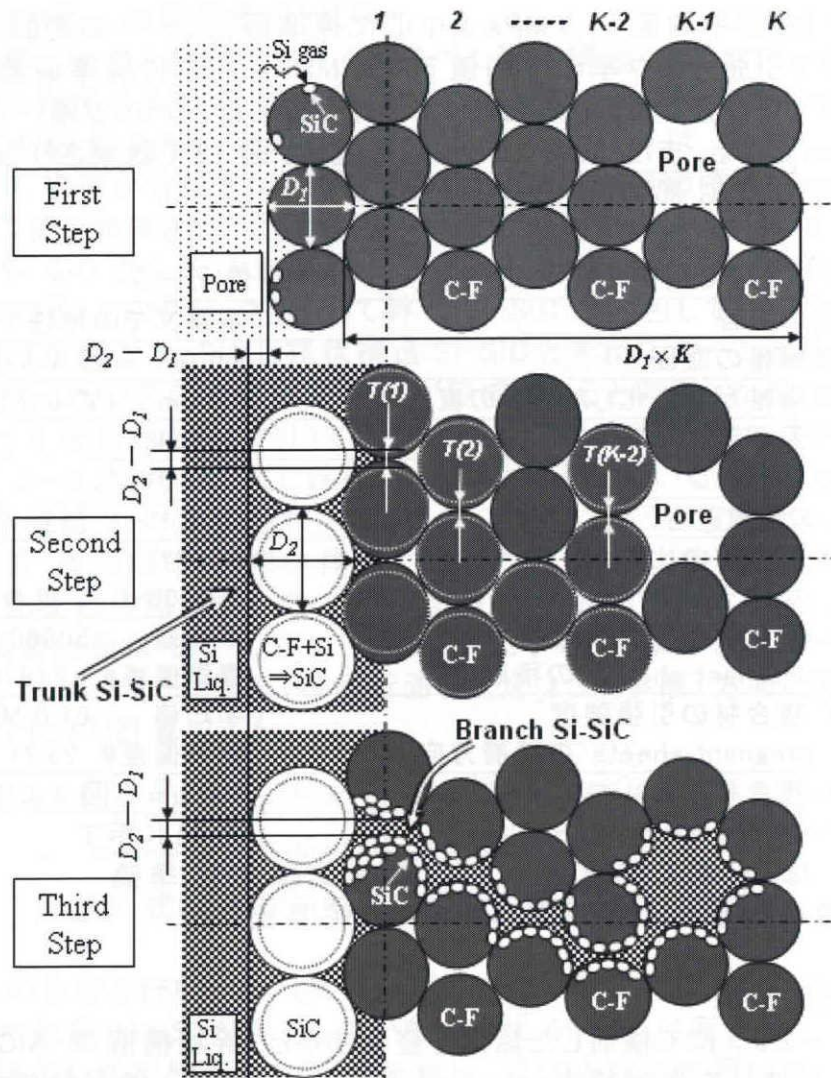


図 15 緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構のモデル

2.4 結論.

- 1) 緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成には、ヤーン（炭素繊維 1 本 1 本が緻密に結合した炭素繊維束）が三次元的に結合した C/C 複合材（ヤーンとヤーンの上に大きな気孔を多く有し、ヤーン内の気孔は炭素繊維の径よりも小さい、二峰性の気孔径分布を持つもの）を出発原料に用いることが有効である。
- 2) C/C 複合材への Si 含浸操作により、ヤーン表面に SiC 膜質が気相合成する『第一段階』、溶融 Si がヤーンとヤーンの上に浸透しヤーン表面に SiC の膜質を合成しつつ、ヤーンとヤーン隙間を充填する太い幹状の Si-SiC マトリックスを合成する『第二段階』、その後ヤーン表面近傍の炭素繊維の SiC 化がヤーン表面の体積膨張を起こし、この体積膨張がヤーン内部に応力歪を発生させヤーン内部に亀裂を発生させ、この亀裂が新たな Si 浸透パスとして機能して細い

枝状のSi-SiCマトリックス合成に至る『第三段階』が生じる。結果、ヤーンとヤーンの間隙を充填する幹状構造Si-SiCマトリックスからヤーン内部に繋がる枝状構造Si-SiCマトリックスが、ヤーン同士を強固に連結する3次元ネットワークを有する、緻密なSi-SiCマトリックスC/C複合材の合成に至る。

本章で述べた複合材と製法は、大半の炭素繊維がSiと反応しない状態で緻密化しており、同時にクラックや反りが発生しない特徴から、大量生産に有効な複合材料の製造方法と考えられる。また、得られた複合材料の構造はFitzerが提唱した、C/C複合材の繊維構造と特性を維持したままでC/C複合材の気孔部分にSi-SiCを合成させるシリコン含浸型C/C複合材[文献4]に近づいたと考えられる。そこで本章での検討結果を基礎に、関連する既報[文献26-32]も参考にして、Si-SiCマトリックスC/C複合材の特性に関する研究(第3章～)を行う。

第2章の参考文献

- [1] A Popper P, Improvements relating to the production of Dense Bodies of Silicon Carbide, *GB-Patent* 866813, Application: April 18, (1958)
- [2] WEAVER JV, Fisher R, Friction member, *US-Patent* 4029829, Filed: January 27, (1975)
- [3] Evans C.C., Parmee AC, Rainbird RW, Carbon Fibre /Carbon Composite Materials Infiltrated with Silicon, *GB-Patent* 1457757, Filed: November 28, (1973)
- [4] E. Fitzer, Silicon and Carbon -The Key Elements in High Performance High Temperature Composites-, Editor: S. Soumiya, Y. Moriyoshi, SHOUKETSU-case study, Uchida Roukakuho Publishing, p43-69, (1987)
- [5] E. Fitzer and R. Gadow, Fiber-Reinforced Silicon Carbide, American Ceramic Society, *CERAMIC BULLRTIN.*, VOL.65, NO.2, p326-335, (1986)
- [6] K.K. Chawla, *CERAMIC MATRIX COMPOSITES*, Kluwer Academic Publishers (2003)
- [7] J. Y. Rossignol, J. M. Quenisset, H. Hannache, C. Mallet, R. Naslain, F. Christin, Mechanical behaviour in compression loading of 2D-composite materials made of carbon fabrics and a ceramic matrix, *Journal of Materials Science*, 22, p3240-3252, (1987)
- [8] G. B. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, H. M. Cheng, The properties of carbon fibre/SiC composites fabricated through impregnation and pyrolysis of polycarbosilane, *Journal of Materials Science*, 34, p827-834, (1999)
- [9] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi, C. Louchet, Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents, *Journal of Materials Science*, 39, p7303-7316, (2004)
- [10] O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon, *Journal of Materials Science*, 40, p2307-2311, (2005)

- [11] S. R. de Omena Pina, I. V. P. Yoshida, L. C. Pardini, Carbon fiber/ceramic matrix composites: processing, oxidation and mechanical properties, *Journal of Materials Science*, 42, p4245–4253, (2007)
- [12] H. Ouyang, H. Li, L. Qi, Z. Li, T. Fang, J. Wei, Fabrication of short carbon fiber performs coated with pyrocarbon/SiC for liquid metal infiltration, *Journal of Materials Science*, 43, p4618–4624, (2008)
- [13] T. Chang, T. Nakagawa, A. Okura, Studies on a New Manufacturing Process of Carbon Fiber Reinforced Carbon Matrix(C/C) composites, *Report of the Institute of Industrial Science, Tokyo University*, Vol.35, No.8, Serial No.229 February, (1991) [in Japanese]
- [14] <http://www.across-cc.co.jp/jp/index.html>
- [15] <http://www.materials.elkem.com/>
- [16] S. Hanzawa, T. Komiyama, Carbon Jig for Si-SiC Sintering, *JP-Patent* 2642561, (1997)
- [17] J. G. Li, H. Hausner, Wettability of silicon carbide by gold, germanium and silicon, *Journal of Materials Science Letters*, 10, p1275–1276, (1991)
- [18] H. Kanai, S. Sugihara, H. Yamaguchi, T. Uchimura, N. Obata, T. Kikuchi, F. Kimura, M. Ichinokura, Wetting and reaction between Si droplet and SiO₂ substrate, *Journal of Materials Science*, 42, p9529–9535, (2007)
- [19] S. Hanzawa, T. Nakagawa, Fiber composites material and method of preparing the same, *JP-Patent* 3491902, (2003)
- [20] F. H. Gern, R. Kochendorfer, Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation, *Composites Part A* 28A, Elsevier Science Limited, p355–364, (1997)
- [21] JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, *J. Phys. Chem. Ref Data*, Vol. 14, Suppl.1, p535, p536, p626, p633, p634, p1551, p1533, p1535, p1650, p1667, p1673, p1675, p1678, p1796, p1797, p1799, (1985)
- [22] T. Goto, T. Narushima, Y. Iguchi and T. Hirai, ACTIVE TO PASSIVE TRANSITION IN THE HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF CVD SiC AND Si₃N₄, K.G. Nickel (ed.), *Corrosion of Advanced Ceramics*, Kluwer Academic Publishers, vol.267, P165–176, (1994)
- [23] S. Hanzawa, Refractory of furnace to reduce environmental impact, *Annual Report of the Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology*, Vol.IX, p33–42, (2010) [in Japanese]
- [24] Y. Aiba, Y. Usami, Manufacturing method of SiC coated Graphite material, *JP-Patent application* S54-99615, (1973)
- [25] JIS R-1606 Testing methods for tensile strength of fine ceramics at room and elevated temperature, *Japanese Standards Association*, Revised 1995- 04-01, (2000)
- [26] S. Hanzawa and K. Nakano, Metal Impregnated Composite Material, *Ceramics, Ceramic Society of Japan*, 34, [6], p431–437, (1999) [in Japanese]

- [27] T. Matsubara, Y. Takao, W. X. Wang and S. Hanzawa, Effects of Contact Pressure and Reciprocation Number on the Coefficients of Friction of Carbon/Carbon Composites with Metal Impregnation, *Proceedings of The second Asia-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-2000)*, Kyongju, Korea, Vol.2, p701-706, 2000.08.(2000)
- [28] T. Ogasawara, T. Ishikawa, T. Matsuzaki, S. Hanzawa, R.Kato, Durability of Infiltrated Carbon/Carbon Composite in High-Enthalpy Convective Environment, *proceeding of 22nd International Symposium on Space Technology and Science*, ISTS2000-c-23, Morioka Japan, (2000), 2000.05.
- [29] T. Ogasawara and T. Ishikawa, Oxidation Behavior of Silicon-Infiltrated Carbon/Carbon Composites in High-Enthalpy Convective Environment, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, [7], p1559-1564, (2001)
- [30] W. X. Wang, K. Iihoshi, T. Matsubara and Y. Takao, Tensile Properties of C/C and Metal Impregnated C/C Composites, *Proceedings of ICCM-13*, Beijing, CDROM ID-1432, p1-8,(2001), 2001.01.
- [31] M. Moriyama, Y. Takao, W. X. Wang and T. Matsubara, Strength of metal impregnated C/C under tensile and fatigue load, *Proceeding of the 11th US-Japan Conference on Composite Materials*, pp. C/C2.1-2.4, (2004), 2004.09
- [32] M. Moriyama, Y. Takao, W. X. Wang, T. Matsubara, Fatigue characteristics of Metal Impregnated C/C composites with Slots for Load Transfer, *International Journal of Fatigue*, 32, p208-217, (2010), 2010.01.

第 3 章 機械的特性

3.1 緒言

Si 含浸型 SiC セラミックス(以下 Si-SiC と記す)[文献 1]が持つ耐熱性, 耐摩耗性, 耐酸化性などの特徴と, 炭素繊維強化炭素複合材(以下 C/C と記す)[文献 2]が持つ, 軽量・高強度などの特徴を併せ持つ材料として, Si 含浸 C/C 複合材[文献 3]が 1970 年代に開発された。しかしながら, この Si 含浸 C/C 複合材を工業部品に利用する事例は少ない。これは, Fitzer が示唆する C/C の繊維構造と特性を維持したままで C/C の気孔部分に Si-SiC を合成させる Si 含浸型 C/C 複合材(以下 Si-SiC マトリックス C/C 複合材と記す)[文献 4]が, 実質的には具体化していないことによると考えられる。

これまでに筆者らは, 炭素繊維ヤーン構造により二峰性の気孔を持つ C/C 複合材[文献 5]を用い, その特徴ある気孔構造に Si-SiC の 3 次元構造マトリックスを合成させることで, 炭素繊維の一部(12 vol%)のみを SiC 化させ, 大半の炭素成分を残存させた Si-SiC マトリックス C/C 複合材を創生し[文献 6-8], その合成機構を解明した[文献 9]。

本章では, Si-SiC マトリックス C/C 複合材の機械的特性の長所と短所を, その基材である C/C 複合材と Cu マトリックス C/C 複合材の機械的特性との比較により検討した。更に, Si-SiC マトリックスが合成された C/C 複合材では, 当初の C/C 複合材の機械特性が変化するが, その要因を Cu マトリックスの構造との比較観察と複合則を用いて解析した。また, Si-SiC マトリックスと C/C 複合材を複合化した場合の特性低下する特性を補うことを目的に考案した, 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材は, 構造部品設計に有効な手段であることを実証した。

3.2 実験方法

実験には, 0° 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートと, 90° 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートを交互積層させた構造の C/C 複合材 (Across 社製 AC200)[文献 5]と, C/C 複合材(AC200)に Si を含浸させ合成した Si-SiC マトリックス C/C 複合材[文献 6-9]と, C/C 複合材(AC200)に Cu を含浸させた Cu マトリックス C/C 複合材[文献 10], の 3 種の材料を用いた。

Si-SiC マトリックス C/C 複合材は, C/C 複合材(AC200, $100 \times 100 \times 10$ mm)に Si 粉末を積載した原材料を準備し, これらを圧力 100 Pa の Ar ガス気流中で 1600°C に加熱し, C/C 複合材に Si を含浸させる方法[文献 6-9]で製作した。この複合材の X 線回折結果を図 1 に示すが, C/C 複合材を構成する炭素成分の一部が含浸した Si と反応し SiC 化していることが分かる。

Cu マトリックス C/C 複合材は, C/C 複合材(AC200, $100 \times 100 \times 10$ mm)と Cu 塊を入れた坩堝を炉内に設置し, これらを真空中で 1150°C に加熱し, 加熱真空の状態のままで C/C 複合材を溶融 Cu が入った坩堝に浸漬させた後, 温度を維持しつつ窒素を充填して炉圧を 100 kgf/cm^2 に上げて C/C 複合材に Cu を含浸させる。Cu が含浸した C/C 複合材は, 高温高压の窒素雰囲気中で坩堝から引き上げ, その直後に冷却させる方法[文献 11]で作製した。Cu マトリックス C/C 複合材の X 線回折データを図 2 に示すが, C/C 複合材を構成する炭素成分と Cu との間では反応はみられず, 構成成分は炭素と Cu のみからなることが分かる。

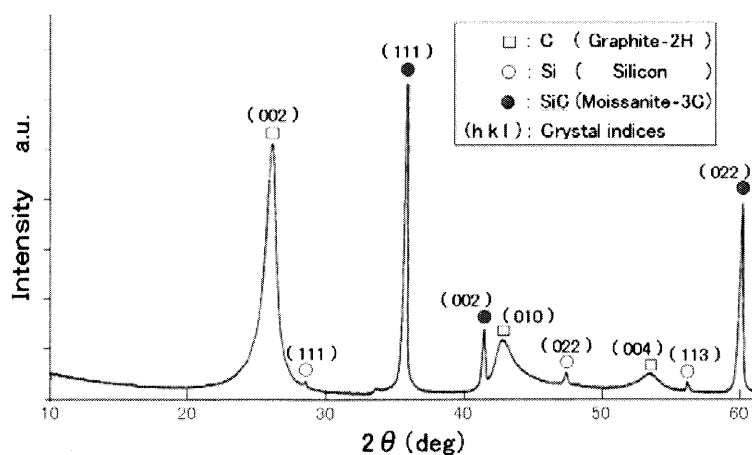


図 1 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線回折結果

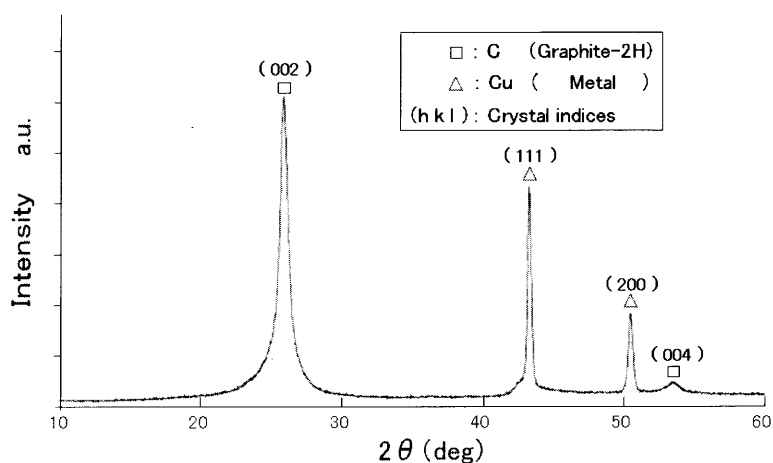


図 2 Cu マトリックス C/C 複合材の X 線回折結果

以上の方法で作製した複合材(C/C 複合材を含む)を試験片に加工し、特性評価を行った。なお複合材は繊維方向に依存した特性を示すことから、評価試験の加工方向は、C/C 複合材中の炭素繊維ヤーン配向を考慮し、 0° 方向に整列する炭素繊維ヤーン方向を X 方向とし、 90° 方向に整列する炭素繊維ヤーン方向を Y 方向とし、炭素繊維ヤーンのシート積層方向を Z 方向とした。

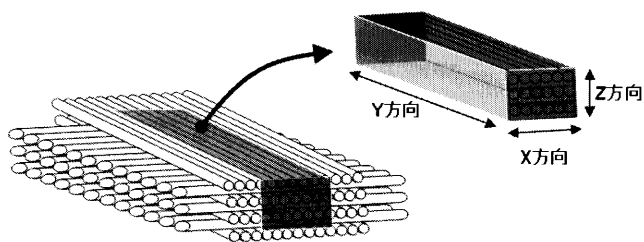


図 3 炭素繊維のヤーンとシートを含む複合材からの試験体の加工方向

3.3 実験結果

Si-SiC マトリックス C/C 複合材, Cu マトリックス C/C 複合材, およびこれら複合材の基材の C/C 複合材(AC200)の, 嵩密度, 気孔率, 曲げ強度, 曲げ弾性率, 圧縮強度を測定した。

嵩密度と気孔率の測定は, 3 種の複合材ともに X:Y:Z = 4:40:3 mm に加工した試料を用いてアルキメデス法(常温)で行った。

曲げ強度測定と曲げ弾性率測定は, 3 種の複合材ともに X:Y:Z = 4:40:3 mm に加工した試料を用い, Z 方向から荷重を印加する 4 点曲げ法(下部スパン 30 mm, 上部スパン 10 mm, 荷重印加速度 0.5 mm/min)を用い, 曲げ強度の値は JIS- R1663[文献 11]に準拠して算出し, 曲げ弾性率の値は JIS-R1644[文献 12]に準拠して算出した。また圧縮強度の測定は, 3 種の複合材ともに X:Y:Z = 10:10:10 mm に加工した試料を用い, Z 方向から荷重を印加(速度 0.5 mm/min)して, JIS- R1673[文献 13]に準拠し試料が圧壊する強度を測定した。

これら特性の測定値と, Wang らの報告から引用した引張強度と引張弾性率[文献 14]を表 1 に併記して示す。

表 1 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材と Cu マトリックス C/C 複合材の材料特性データ

	C/C 複合材 炭素繊維 T700	Si-SiC マトリックス C/C 複合材 炭素繊維 T700	Cu マトリックス C/C 複合材 炭素繊維 T700	備考 試験法など
嵩密度	1.65 g/cc	2.05 g/cc	2.50 g/cc	アルキメデス法
気孔率	16.1 vol%	3.5 vol%	2.5 vol%	同上
曲げ強度	240±16 MPa	111±26 MPa	248±21 MPa	JIS R1663[文献 11]に準拠
曲げ弾性率	35±6 GPa	42±13 GPa	105±16 GPa	JIS R1644[文献 12]に準拠
圧縮強度	129±31 MPa	265±45 MPa	243±19 MPa	JIS R1673[文献 13]に準拠
引張強度	238.7±19 MPa	55.4±7 MPa	279.4±15 MPa	データは Wang et al. [文献 14] から引用
引張弾性率	54.1±10 GPa	57.8±10 GPa	62.5±14 GPa	データは Wang et al. [文献 14] から引用

表1の特性値から、含浸したCuと基材C/C複合材間で反応物合成を伴わずに緻密化したCuマトリックスC/C複合材では、圧縮/曲げ/引張強度と弾性率の各値が、基材C/C複合材のそれに対し増加しており、C/C複合材へのCu含浸は機械的特性を向上させた。しかし、含浸したSiと基材C/C複合材間でSiC合成反応を伴って緻密化したSi-SiCマトリックスC/C複合材では、圧縮強度の増加(基材C/C複合材比+105%)と曲げ弾性率の増加(同+27%)する要因と、曲げ強度の低下(同 Δ 54%)と引張強度の低下(同 Δ 77%)する要因が共存しており、C/C複合材内部にSi-SiCマトリックスを合成する場合には、C/C複合材の機械的特性向上に寄与しない場合があるといえる。

3.4 考察

3.4.1 マトリックスの構造観察

Si-SiCマトリックスC/C複合材の曲げ/引張強度が、基材C/C複合材に対し低下する現象の要因を、3次元構造の枝状と幹状のマトリックス構造から考察する。

Si-SiCマトリックスが、あるいはCuマトリックスが、C/C複合材中に三次元構造で分布する状態を示す光学顕微鏡写真を、図4と図5に示す。ここで図4中のA1は、Si-SiCマトリックスC/C複合材のY-Z面(図3)を#800研磨した後の光学顕微鏡写真であり、図4中のA2は、A1を大気中880℃で1hr保持し炭素成分を除去した後の光学顕微鏡写真である。また図5中のB1は、CuマトリックスC/C複合材のY-Z面を#800砥石で研磨した後の、図5中のB2はB1を大気中880℃で1hr保持し炭素成分を除去した後の、光学顕微鏡写真である。ここで、大気中880℃加熱で炭素成分の除去が行えることは、基材C/C複合材原料の炭素粉末と炭素繊維の熱重量測定(図6)にて確認した。

Si-SiCマトリックスC/C複合材は、基材C/C複合材中のおよそ300 μ m間隔の気孔を基点にSi含浸を行ない、基材C/C複合材内部に三次元構造の幹状と枝状のSi-SiCマトリックスを合成させた緻密な複合材料[文献9]であるが、この材料構造は幹状と枝状Si-SiCマトリックスが基材C/C複合材に三次元的に分布する状態(図4中のA1とA2)からも確認できる。これと同じ構造は、3次元構造の幹状と枝状マトリックスCuが基材C/C複合材中に分布するCuマトリックスC/C複合材(図5中B1とB2)でもみられる。

このことから、三次元構造の幹状と枝状マトリックスの構造そのものがC/C複合材の特性を減ずる直接要因では無いと考えられる。また、図4中のA2と図5中のB2を比較すると、炭素成分がマトリックス合成時に消費されないB2に比して、炭素成分の一部がマトリックス合成で消費されたと考えられるA2の方が、幹状マトリックスと枝状マトリックスが共に太く成長しており、その結果、A2の方が炭素繊維ヤーン除去後の形骸(気孔)が小さくなっている。これは、図5のB1とB2に比して炭素成分が12 vol%少ない(既報[文献9]よりSi-SiCマトリックスC/C複合材の構成成分比は、炭素成分:Si-SiC = 74:26 vol%である。表1に記した嵩密度とCu理論密度8.9 g/ccより、CuマトリックスC/C複合材の成分比はCu:炭素成分 = 14:86 vol%となる)図4のA1とA2との相対的關係を示すものの、Si-SiCマトリックスC/C複合材の曲げ/引張強度が基材C/C複合材に対して低下する比率(Δ 54%~ Δ 77%)との隔たりが大きくなる説明には繋がらない。このことから、三次元構造の幹状と枝状マトリックス構造自体が、基材C/C複合材の曲げ強度と引張強度の特性を減ずる直接の要因では無いと考えられる。

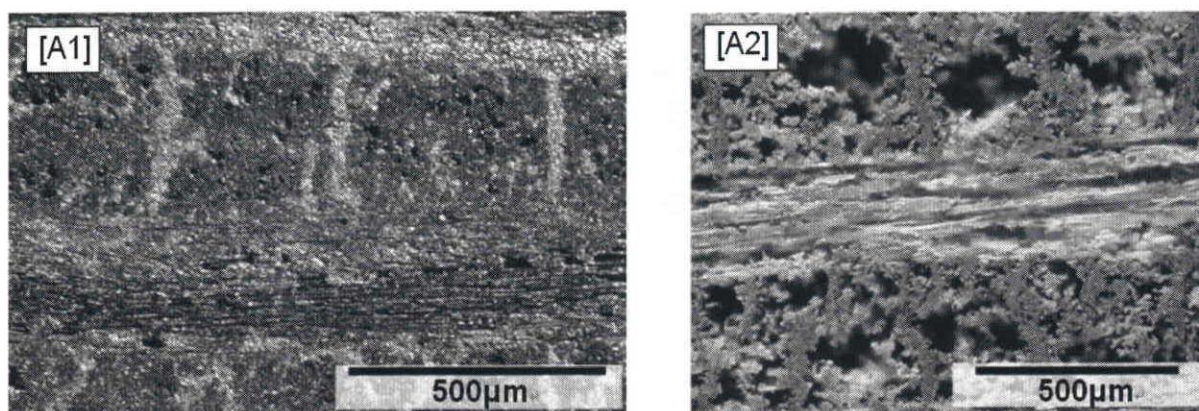


図4 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の光学顕微鏡写真

[A1] は, #800 砥石で研磨した材料の表面

[A2] は, [A1]を大気中 880°Cで 1 hr 保持した後の材料の表面

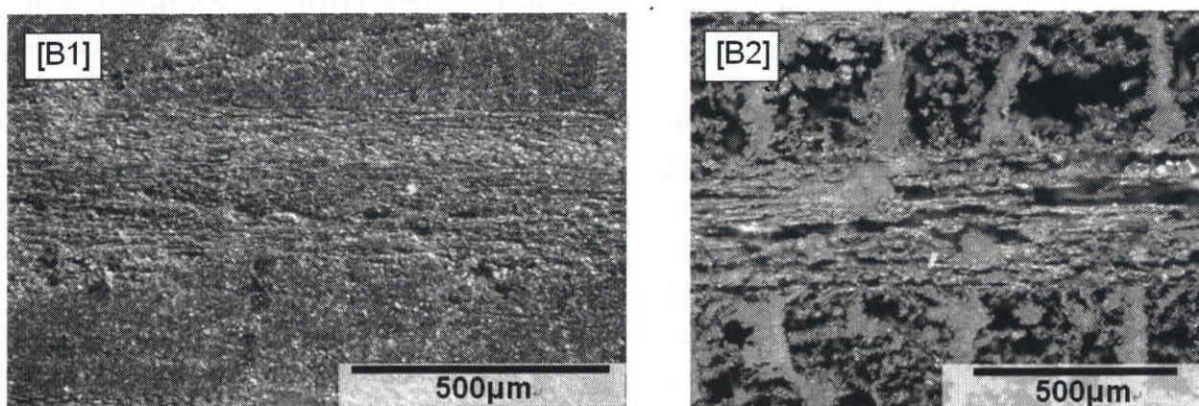


図5 Cu マトリックス C/C 複合材の光学顕微鏡写真

[B1] は, #800 砥石で研磨した材料の表面

[B2] は, [A1]を大気中 880 °Cで 1 hr 保持した後の材料の表面.

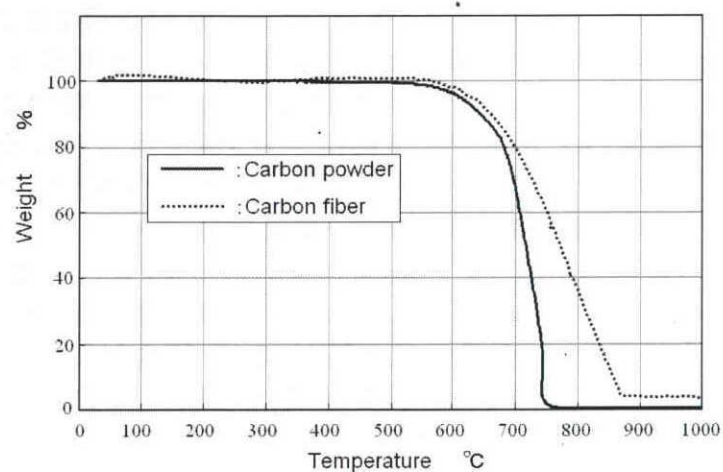


図6 C/C 複合材(AC200)の炭素粉末と炭素繊維の熱重量変化
測定条件: 大気中, 昇温速度 10 °C/min

3.4.2 三次元構造マトリックス C/C 複合材の特性値と複合則

基材 C/C 複合材中に Si-SiC マトリックスを形成させた場合は、炭素成分量の減少(△12%)に対して、曲げ/引張強度は大きく低下(△54%～△77%)する。一方で、基材 C/C 複合材中に Cu マトリックスを合成させた場合は、炭素成分量の変化は無く(△0%)、曲げ強度と引張強度の低下も認められない。この強度変化の有無の関係に対し、複合則の観点から検討を行った。

二つの単純要素系(基材とマトリックス)からなる複合材の特性値を計算する複合則には、式 1、式 2、式 3 が用いられる[文献 15]

$$P_c = P_m V_m + (1 - V_m) P_f \quad (\text{式 1})$$

$$\ln P_c = V_m \ln P_m + (1 - V_m) \ln P_f \quad (\text{式 2})$$

$$1/P_c = V_m/P_m + (1 - V_m)/P_f \quad (\text{式 3})$$

P_c = 複合材の特性値, P_f = 基材の特性値,
 P_m = マトリックスの特性値, V_m = マトリックスの体積分率

式 1 は、基材が一方向繊維強化素材の場合の繊維軸方向での弾性率、ポアソン比、強度、熱伝導率、電気伝導率の複合則である。式 2 は、基材が球形粒子分散材の場合の弾性率、誘電率の推算と、基材が不規則構造の場合の弾性率と、基材が 3 次元ランダム配向材の場合の弾性率、熱伝導率の複合則である。式 3 は、基材が一方向繊維強化素材の場合の繊維軸に垂直方向での弾性率、誘電率、熱伝導率、電気伝導率の複合則である[文献 15]。

ここで、これら3つの式に共通している特性値は“弾性率”である。そこで、基材 C/C 複合材の曲げ弾性率(35±6 GPa, 表 1)と、Si-SiC マトリックスの曲げ弾性率『Si-SiC マトリックス C/C 複合材中の Si と SiC の体積比率は既報[文献 9]より Si:SiC=17:83 vol%であり、市販の Si-SiC セラミックス(NGK 製 NEWSIC)[文献 16]の Si と SiC の体積比(Si:SiC = 18:82 vol%)にほぼ近似しており、Si-SiC マトリックスの曲げ弾性率には NEWSIC の値(352 GPa±30)を使用』を用い複合則から得た曲げ弾性率と、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ弾性率の実測値(42±13 GPa, 表 1)との関係を比較した。その結果を図 7 に示す。なお、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の Si-SiC マトリックス部の体積比率を 26 vol%(3.4.1 を参照)として計算した。同様に、基材 C/C 複合材の引張弾性率(54.1±10 GPa, 表 1)と Cu マトリックスの引張弾性率の既報値(129.8 GPa, [文献 18])を用いて複合則で計算した引張弾性率と、Cu マトリックス C/C 複合材の引張弾性率の実測値(62.5±14 GPa, 表 1)との関係を比較した。結果を図 8 に示す。なお Cu マトリックス C/C 複合材の Cu マトリックス部の体積比率は、14 vol%(3.4.1 を参照)として計算した。

この結果、図 7 からは、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ弾性率の実測値(分布を考慮)は、複合則の式 3 による計算値と一致し、式 2 での計算とも一部分では一致した。また図 8 からは、Cu マトリックス C/C 複合材の引張弾性率の実測値(分布を考慮)は、複合則の式 1、式 2、式 3 による計算の何れとも一致することが分かった。

以上から、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と Cu マトリックス C/C 複合材の弾性率の実測値は、ともに複合則による計算に合致するといえる。

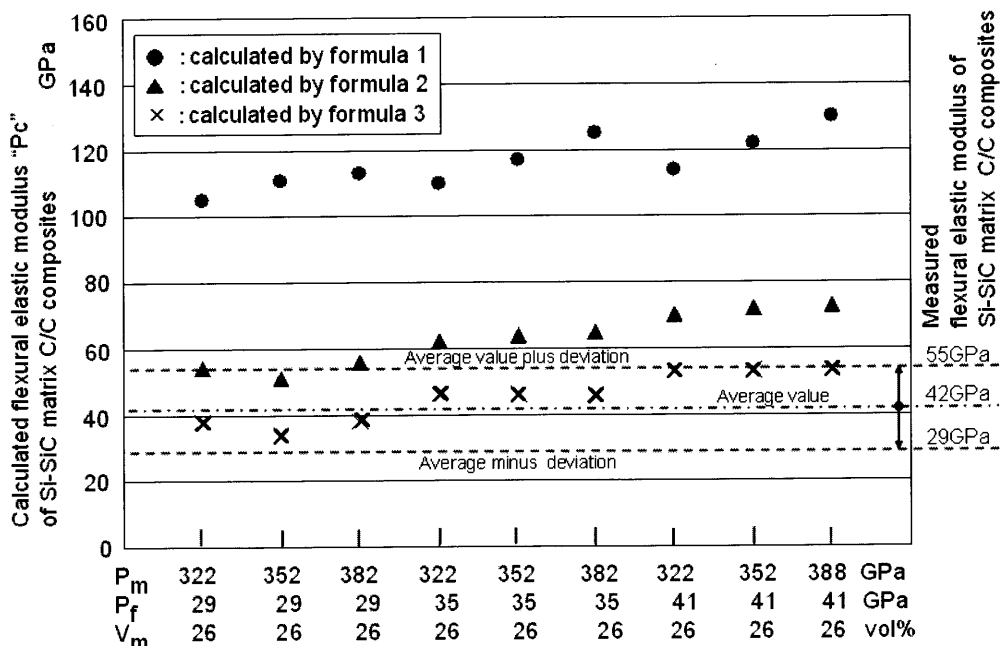


図 7 複合則(式 1, 式 2, 式 3)を用いた Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ弾性率 P_c と曲げ弾性率の実測値との関係

P_f = 基材 C/C の特性値(35±6 GPa)
 P_m = Si-SiC マトリックスの特性値(352±30 GPa)
 V_m = Si-SiC マトリックスの体積分率(26 vol%)

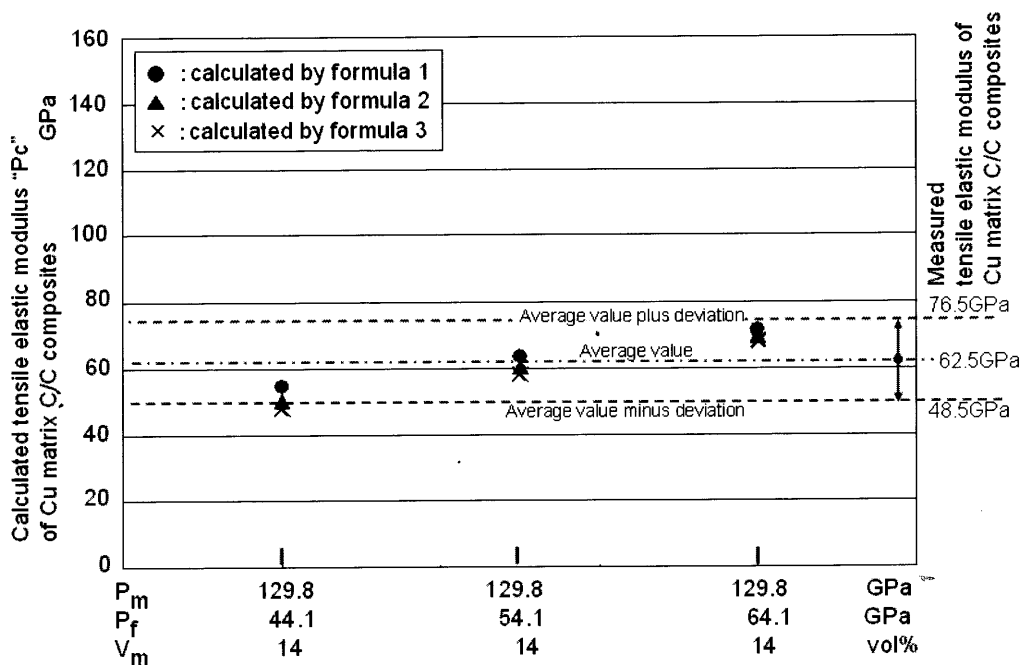


図 8 複合則(式 1, 式 2, 式 3)を用いた Cu マトリックス C/C 複合材の引張弾性率 P_c と引張弾性率の実測値との関係

P_f = 基材 C/C の特性値(54.1±10 GPa)
 P_m = Cu マトリックスの特性値(129.8 GPa)
 V_f = Cu マトリックスの体積分率(14 vol%)

次に、Si-SiC マトリックス及び Cu マトリックスの C/C 複合材の強度特性について、複合則による検討を行った。なお、強度特性に対して適応すべき複合則は式 1 であるが、比較のために式 2 と式 3 を用いた計算も行った。

基材 C/C 複合材の曲げ強度(240 ± 16 MPa, 表 1)と Si-SiC マトリックスの曲げ強度(曲げ弾性率の考え方に準じ、NGK 製 NEWSIC の曲げ強度($240 \text{ MPa} \pm 21$))を用いて複合則で計算した曲げ強度と、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ強度の実測値(111 ± 16 MPa, 表 1)との関係を比較した結果を、図 9 に示す。また、基材 C/C 複合材の引張強度(238.7 ± 19 MPa, 表 1)と Cu マトリックスの引張強度の既報値(216 MPa, [文献 17])を用いて複合則で計算した引張強度と、Cu マトリックス C/C 複合材の引張強度の実測値(279.4 ± 15 GPa, 表 1)との関係を比較した結果を、図 10 に示す。図 9 からは、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ強度の実測値(分布を考慮)は、式 1, 式 2, 式 3 による計算に対する一致度が 58% 以下『乖離最小部: $137 \text{ MPa}(\text{実測値}) / 235 \text{ MPa}(\text{複合則}) = 58\%$ 』となり、複合則による説明が困難な材料といえる。一方で、図 10 からは、Cu マトリックス C/C 複合材の引張強度の実測値(分布を含む)は、式 1, 式 2, 式 3 の何れの計算に対しても一致度は 85%(= 乖離最大部: $224 \text{ MPa}(\text{複合則}) / 264.4 \text{ MPa}(\text{実測値})$) 以上となり、複合則に合致する材料特性を有すると考えられる。

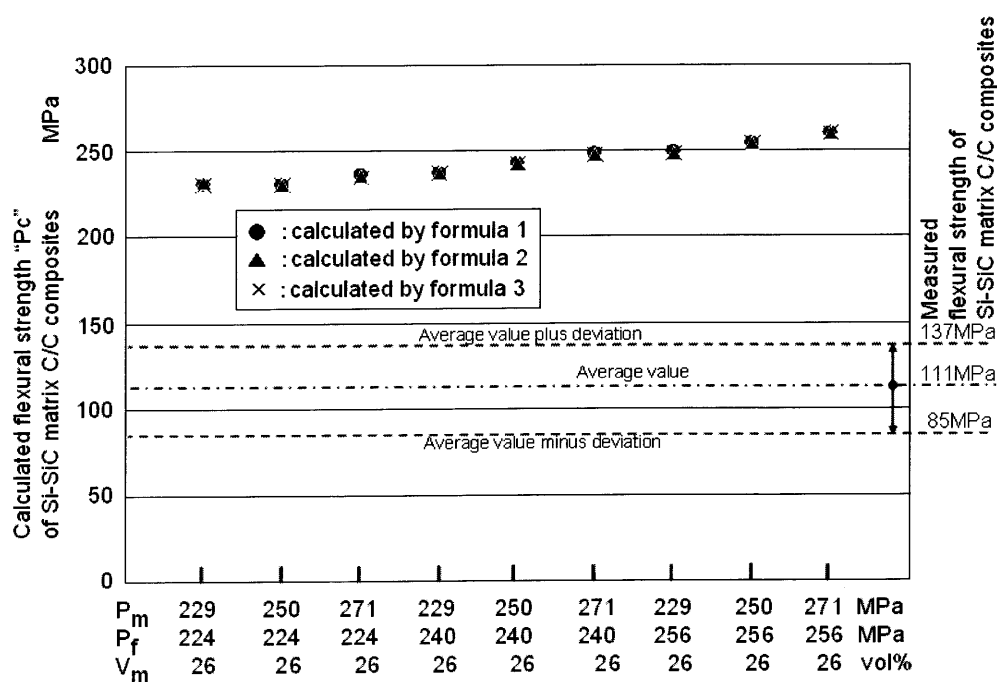


図 9 複合則(式 1, 式 2, 式 3)を用いた Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ強度 P_c と曲げ強度の実測値との関係

P_f = 基材 C/C の特性値(240 ± 16 MPa)

P_m = Si-SiC マトリックスの特性値(250 ± 21 MPa)

V_f = Si-SiC マトリックスの体積分率(26 vol%)

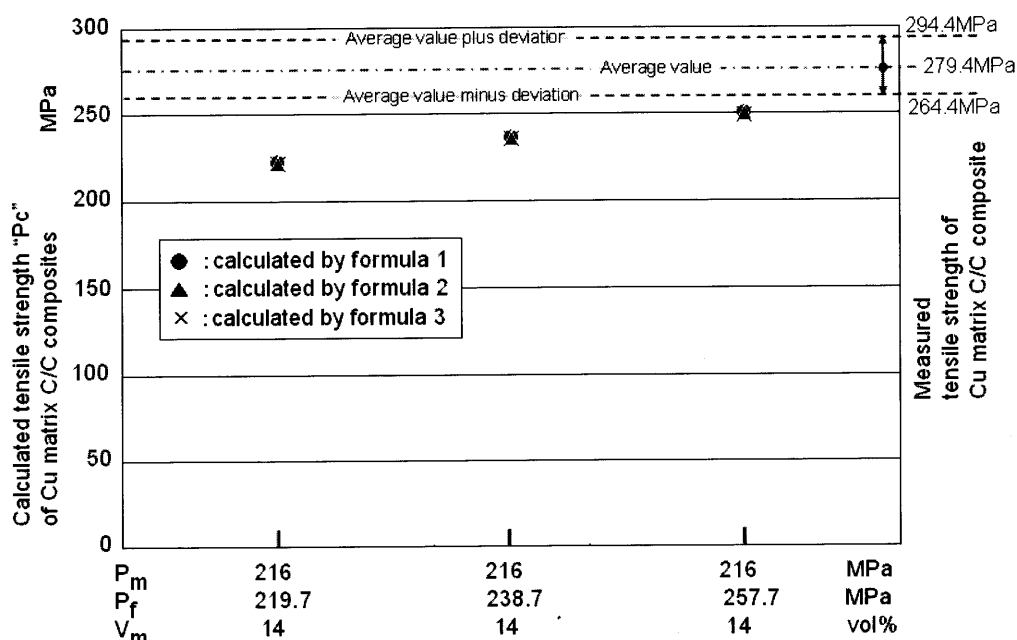


図 10 複合則(式 1, 式 2, 式 3)を用いた Cu マトリックス C/C 複合材の引張強度 P_c と引張強度の実測値との関係

P_f = 基材 C/C の特性値(238.7±19 MPa)

P_m = Cu マトリックスの特性値(216 MPa)

V_f = Cu マトリックスの体積分率(14 vol%)

次に、図 9 での Si-SiC マトリックス C/C 複合材の実測強度は、複合則による計算強度と乖離し、同時に基材 C/C 複合材の強度性能に対し大幅低下する挙動の原因を検討する。

図 11 は C/C 複合材(T700 炭素繊維が出発原料)を超音波洗浄した場合の微構造であるが、当初は滑らかだった T700 炭素繊維(第 6 章の図 3 参照)が炭素成分と反応して、表面剥離や炭素成分固着を生じ、炭素繊維の本来強度が C/C 複合材化の時点で低下していることが推定できる。更に図 12 は、この C/C 複合材に Si を含浸させた Si-SiC マトリックス C/C 複合材を超音波洗浄した場合の微構造であるが、炭素繊維が取れた形骸部分にはクラックが認められる。C/C 複合材に Si-SiC マトリックスを形成する場合にクラックが生じる例は、図 13 においても認められる。図 13 は、Si-SiC マトリックス部と基材 C/C 複合材の炭素繊維ヤーンとの境界近傍の微構造と、この部位の Si と C 成分濃度の勾配であるが、この解析から、Si と C が共存する範囲での炭素繊維表面は凹凸が激しく、炭素繊維の滑らかな表面は破壊されていることが分かる。同時に、Si-SiC 領域から炭素繊維ヤーン内部領域に伸びるクラックも認められる。このことは、Si と反応し SiC 化する炭素成分は 12 vol% に留まるが、それ以上の体積の炭素繊維ヤーン損傷を示唆していると考えられる。

そこで、この炭素繊維ヤーン損傷量について、複合則を用い検討した結果を図 14 に示す。ここで、強度の推算には複合則の式 1 の適用がその考え方に沿ってはいるが、Cu マトリックス C/C 複合材の引張強度推算(図 10)では、式 1, 式 2, 式 3 とともに実測値と一致する傾向を示したことから、式 1, 式 2, 式 3 の全てを用いて検討した。図 14 から、Si-SiC マトリックス合成により炭素成分が減少(△12 vol%)した Si-SiC マトリックス C/C 複合材の炭素成分体積を 100%として、強度発現に寄与する炭素成分体積が 11%(式 1 による)から 47%(式

3 による)の範囲に低下していると仮定すると, Si-SiC マトリックス C/C 複合材の強度特性は複合則と合致した。

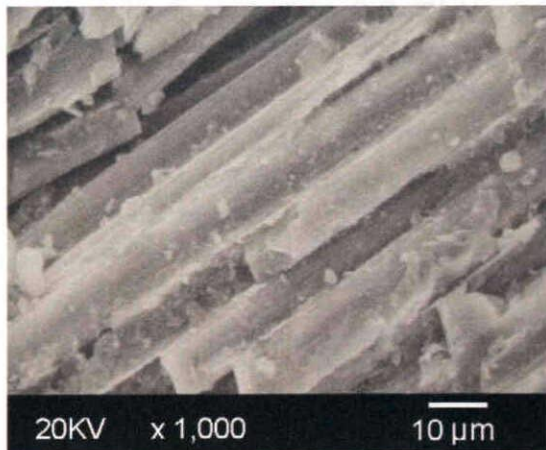


図 11 #800 砥石研磨した C/C 複合材
超音波洗浄した表面微構造

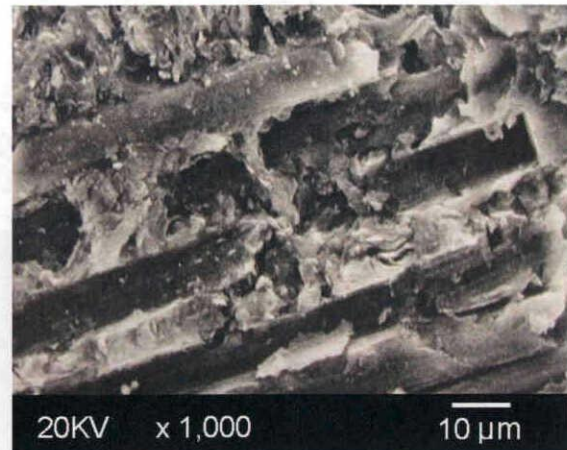


図 12 #800 砥石研磨した
Si-SiC マトリックス C/C 複合材
超音波洗浄した表面微構造

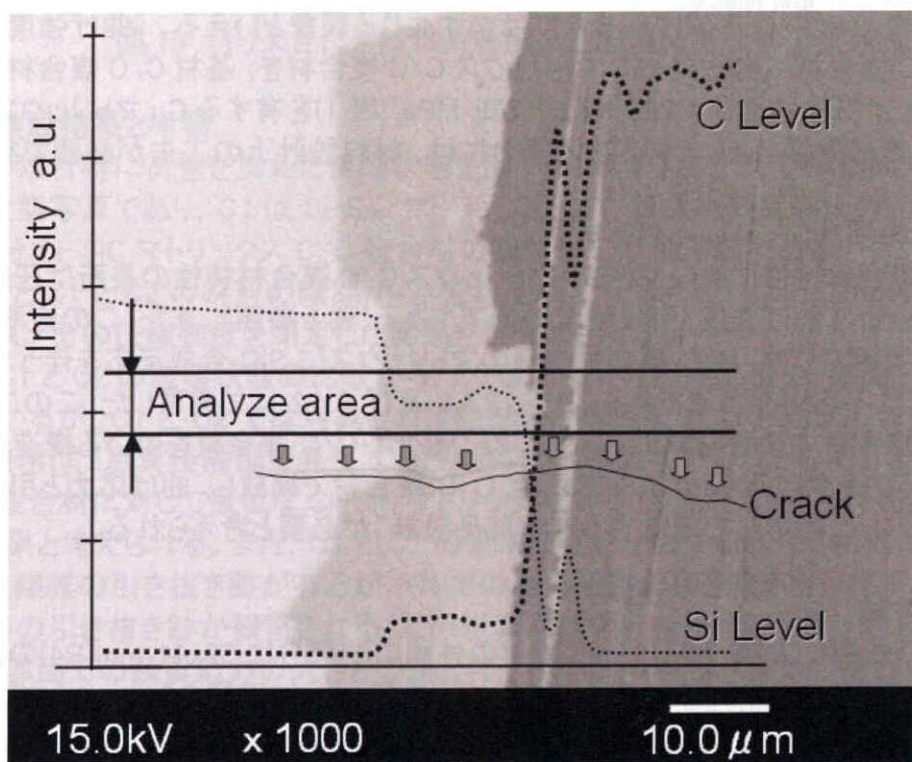


図 13 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の微構造 (SEM) と Si 及び C の濃度勾配

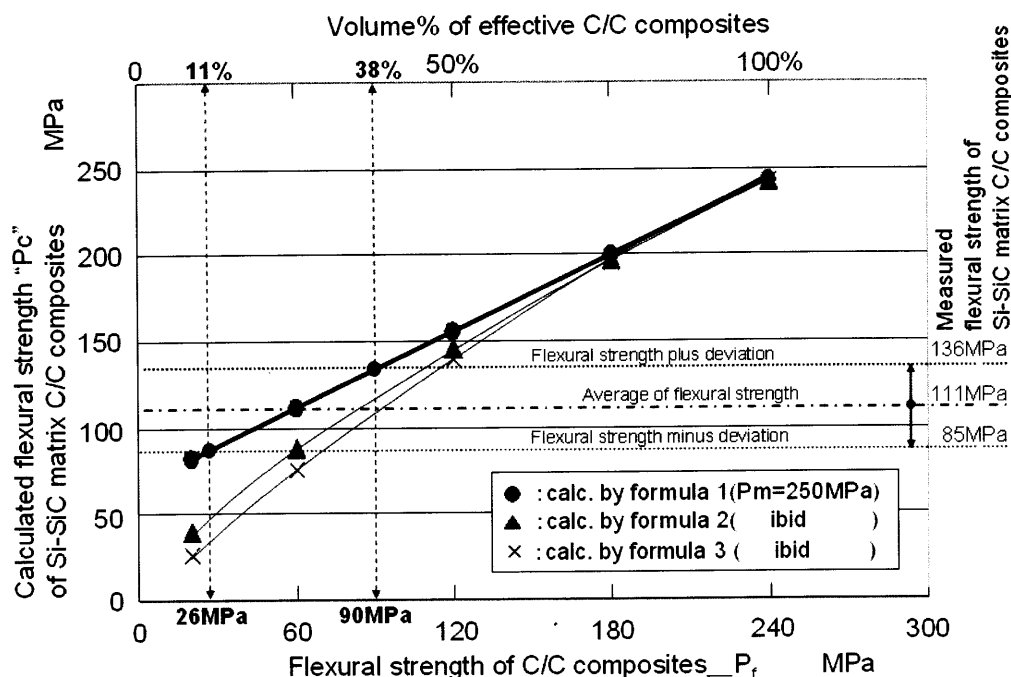


図 14 複合則を用いた炭素繊維ヤーン損傷量の推定

以上より、基材 C/C 複合材の曲げ強度／引張強度(=240 MPa／239 MPa, 表 1)に対し、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ強度／引張強度(=111 MPa／55 MPa, 表 1)の低下は Si-SiC マトリックスを形成する場合には必ず生じる現象といえる。曲げ強度と引張強度が基材 C/C 複合材に劣る Si-SiC マトリックス C/C 複合材を、基材 C/C 複合材と同等以上の曲げ強度／引張強度(=248 MPa／279 MPa, 表 1)を有する Cu マトリックス C/C 複合材を利用した部品設計として利用する場合には、材料設計上の工夫が必要である。

3.4.3 実用化の手法

基材 C/C 複合材特性に対し、Si-SiC マトリックス C/C 複合材特性の長所は圧縮強度の増加であり、短所は曲げ強度／引張強度の低下である(表 1 参照)。また、この短所(曲げ強度と引張強度の低下)は、C/C 複合材内部のマトリックスに SiC 合成反応を伴う Si-SiC を用いる場合には不可避な現象であることを、3.4.1 及び 3.4.2 にて考察した。このことを踏まえると、C/C 複合材の代替材料に Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いる構造部品設計には、“圧縮応力を受ける部位は Si-SiC 化 C/C 複合材で構成し、曲げ応力と引張応力を受ける部位は C/C 複合材で構成する構造部品設計”が必要と考えられる。

3.4.3.1 実験方法

X/Y/Z 軸の外側寸法 40/80/10 mm 素材の外周の一部分に 32x11 mm(R4)の凹部を設けた試験体を準備し、この凹部を用いて試験体引き裂くように速度 0.5 mm/min で荷重を加える実験装置(図 15)を用いて、構造部品設計の手法を検討した。

ここで、実験材料には、C/C 複合材(Si-SiC マトリックスを含まない材料[文献 5])と、Si-SiC マトリックス C/C 複合材(全体に Si-SiC マトリックスを形成させた材料[文献 9])と、部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材(試験体の外周部分と試験体内部の3箇所)に直径が

6 mm 程度の Si-SiC マトリックスを形成させた材料(C/C 複合材の 3 箇所 ϕ 0.5 mm の孔を設け、この孔から Si 含浸を行う方法[文献 18]で作製、3 箇所の孔周囲部分と試料外周は、Si 含浸により緻密化し、X 線写真から白色部として観察される)の 3 種を用いた。

なお、図 16 の C1X に Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線写真を、C2X に部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線写真を示すが、C1X では試料全体が同一の色調であることから Si-SiC マトリックスの分布が均一であることが分かり、C2X では試料の外周部分と Si-SiC マトリックスを形成させたスポット部分が白色に見えることから、この部分に集中して Si-SiC マトリックスが形成されていることが分かる。

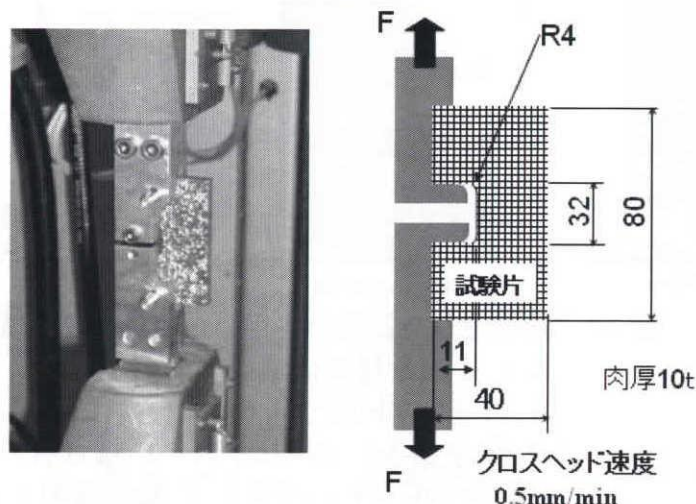


図 15 切り欠き付き試験片を用いた破壊荷重の評価実験法

3.4.3.2 実験結果と考察

三種の複合材に荷重を加えた後の状態を図 16 に示す。ここで、C0 は C/C 複合材の実験後の状態写真であり、C1 は Si-SiC マトリックス C/C 複合材の実験後の状態写真であり、C2 は部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の実験後の状態写真である。

また、C0 と C1 と C2 の材料の端部から、それぞれ $x:y:z = 10:10:10$ mm の試料を切り出し加工して、その圧縮強度を測定した結果を表 2 に示す。

C0 と C1 と C2 の破壊状態の比較から、C0 は治具との接触部位で、層間・せん断破壊を起こしているが、C1 と C2 では治具との接触部分からの破壊はみられない。C0 での層間・せん断破壊は、治具接触部で発生する圧縮応力に起因するものと考えるが、圧縮強度では C/C 複合材に対して優位な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の特性(表 2)が有効に利用できた結果と考えられる。また、C1 と C2 の破壊断面を比較すると、C2 には 10 mm 程度の長い炭素繊維の引き抜き跡が有るが、C1 での炭素繊維の引き抜き跡は 2 mm 程度の短い炭素繊維の引き抜き跡が観察される。この炭素繊維の引き抜き跡となって現れる長さの差は、破壊界面での残留応力の大きさの差と考えられる。これは、表 2 の複合材 3 種の破壊荷重は、C/C 複合材のそれを 100%とした場合に、Si-SiC マトリックス C/C 複合材のそれは 65%に低下するが、部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材のそれは 93%に留まるためと考えられる。

すなわち、部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、基材 C/C 複合材の引張強度の長所を維持しつつ、圧縮強度の短所を改善するための、有効な材料設計技術といえる。

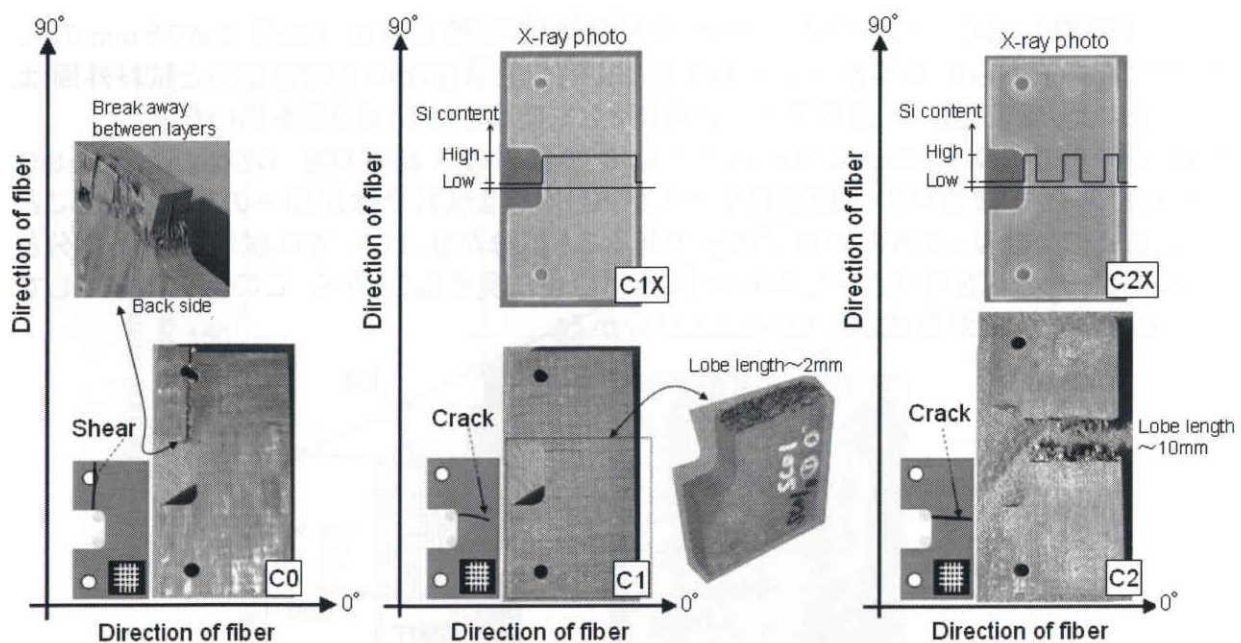


図 16 切り欠き付き試験体を用いた引張り破壊試験

C0: C/C 複合材の破壊後の状態

C1: Si-SiC マトリックス C/C 複合材の破壊後の状態

C2: 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の破壊後の状態

C1X: Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線写真

C2X: 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線写真

表 2 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材と部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の破壊荷重と圧縮強度

	C/C 複合材 『C0』	Si-SiC マトリックス C/C 複合材 『C1』	部分 Si-SiC マトリック ス C/C 複合材 『C2』	備考 実験法
破壊荷重 (kgf)	217±21	142±15	202±28	図 17 参照
破壊荷重の比率	100%	65%	93%	
圧縮強度 (MPa)	129±27 (表 1 より)	265±24 (表 1 より)	218±30 C2 角部から切出し	JISR1673 [文献 13]

3.5 結論

- 1) C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材の曲げ/引張が大きく低下する要因は、複合材が緻密化する場合に生じる幹状と枝状の三次元マトリックス構造に支配されているのではなく、基材 C/C 複合材中の炭素成分 12 vol%が SiC 化する場合に炭素繊維ヤーン構造の 50%以上が破壊することに起因しており、緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成過程では不可避な現象である。
- 2) Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いる構造部品設計では、C/C 複合材の全体に Si-SiC マトリックスを合成させた構造よりも、その圧縮応力が発生する部位には Si-SiC マトリックス構造を作り、曲げ/引張応力が発生する部位には Si-SiC マトリックス構造を

作らない部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材が、基材 C/C 複合材の強度メリットの維持が行なえる材料設計の技術である。

第 3 章の参考文献

- [1] Popper P, *GB-Patent* 866813 (1961)
- [2] Wrzesien AP, Whitney I, Katona J, *US-Patent* 3994762 (1976)
- [3] Evans CC, Parmee AC, Rainbird RW, *GB-Patent* 1457757 (1976)
- [4] Fitzer E, In: Soumiya S, Moriyoshi Y (eds) *SHOUKETSU—case study*. Uchida Roukakuho, Tokyo, p43 (1987)
- [5] Chang T, Nakagawa T, Okura A. *Report of institute of industrial science, Tokyo University*, 35(8), Ser.229 (1991)
- [6] Hanzawa S. Nakagawa T, *JP-Patent* 3491902 (2003)
- [7] Hanzawa S. Nakagawa T, *EP-Patent* 0926111B2 (2002)
- [8] Hanzawa S. *EP-Patent* 0985647B1 (2005)
- [9] Hanzawa S. *J Mater Sci.*, 47:833–844, DOI : 10.1007/s10853-011-5861-5 (2012)
- [10] Hanzawa S. Ishikawa S, *JP-Patent* 3478737 (2003)
- [11] JIS R 1663, *Japanese Standards Association* (2004)
- [12] JIS R 1644, *Japanese Standards Association*, (2002)
- [13] JIS R 1673, *Japanese Standards Association*, (2007)
- [14] Wang WX, Takao Y, Matsubara T. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39:231–242 (2008)
- [15] Kagawa Y, Hatta H, *Tailoring Ceramic Composites*, Agume Syoufusha, Table 5.1 (1990)
- [16] Hanzawa S. Komiyama T, *JP-Patent* 2535480 (1996)
- [17] Brandes EA, Brook GB (eds), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth–Heinemann, Oxford, Table15.1, Table22.7 (1992)
- [18] Hanzawa S. Hashimoto N, *JP-Patent* 4464552 (2010)

第4章 摺動特性

工業製品として Si-SiC マトリックス C/C 複合材の適用が期待される用途には、C/C 複合材で構成している摺動部材(例えば航空機のブレーキシステム)の代替が挙げられる。ここで航空機ブレーキシステムは、移動体(ローター)に静止体(ステータ)を押し当てて、移動体の運動エネルギーを摩擦熱と磨耗で吸収し、移動体を静止させる構造になっている。ゆえに、ブレーキ部材に生じる磨耗発生は不可避ではあるが、同じ大きさと量の運動エネルギーを吸収した場合に磨耗がより少ない材料選定が、長寿命な材料設計になる。同時に、摩擦係数が高い材料を用いることが、制動力が高いブレーキ部材選定になる。

本章前半(第4章1節)では、実験装置を室内設置し、同時に試料サイズと重量に対して試料固定治具のサイズと重量を十分に大きくすることで、摺動過程で生じる摩擦熱の影響を受けにくい環境中で、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の摩擦磨耗形態に関する研究を行った。また、本章後半(第4章2節)では、摺動過程で生じる摩擦熱をなるべく閉じ込める実験装置(炉内環境での摺動実験)を用い、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の摺動磨耗機構の解明を行い、その結果から、制動力(摩擦係数)が高く、長寿命(低磨耗量)な材料の選定技術に関する研究を行った。

4.1 室温での摩擦磨耗形態

4.1.1 緒言

C/C 複合材は軽量、熱衝撃抵抗性、高温強度、耐摩耗性などの特長を持つ材料であることから、宇宙往還機、ロケットノズル、航空機ブレーキシステム(図 1)などの先端材料として用いられる。しかし、C/C 複合材には、耐酸化性に劣る欠点がある。

この点を鑑み筆者らは、C/C 複合材の耐酸化性を改善した Si-SiC マトリックス C/C 複合材(C/C 複合材に Si を含浸させて合成)を開発した。図 2 には、酸素濃度を変化させた 600 °C の雰囲気中に、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材を 100 hr 暴露した場合の重量減少率を示す。図 2 からは例えば、酸素濃度 1000 ppm の雰囲気では、C/C 複合材は 35% の重量減少を示すが、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は 10% の重量減少に留まることから、Si-SiC マトリックスを付与させることで C/C 複合材の耐酸化性が改善されることが分かる。そこで本章では、制動時の摩擦熱で高温化するブレーキ部材に Si-SiC マトリックス C/C 複合材を適用する場合の材料設計技術の構築を目的に、その摩擦磨耗の形態を、C/C 複合材と対比を踏まえて研究を行なった。

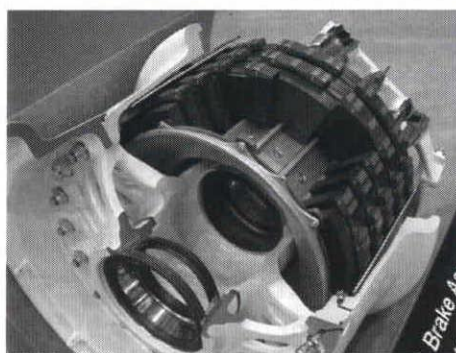


図 1 航空機のブレーキ構造例

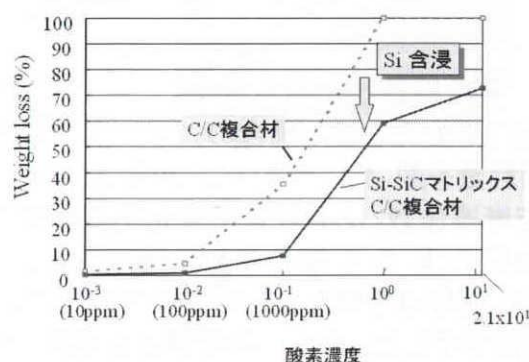


図 2 酸素濃度と酸化重量減少率の関係
各雰囲気 600 °C で 100 hr 保持

4.1.2 実験材料と実験方法

本研究の実験材料には、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材(Si を含浸させる前の材料)を用い、両材料を板(80x80x7 mm)と断面正方形の柱形状(25x10x10 mm)に加工して試料とした(図 3 参照)。また摺動実験に際しては、試験体の摺動面を #400 砥石で研磨加工し、100 °C の乾燥機で 2 hr 乾燥させ、その後十分に冷却した試料を用いた。

摺動試験は旋盤を改造した装置で行なった。その概観と機構概要を図 4 に示す。80x80x10 mm の板(以下 DISK と記す)を回転ホルダーに収納し、10x10x20 mm の四角柱 2 個(以下 PIN と記す)をホルダーに収納する構造を持つ。また、DISK に PIN を押し付ける圧力(接触圧)は、旋盤ハンドルを介する重鎮荷重で制御する。なお、DISK と PIN の間の接触圧は、DISK と PIN の間にロードセルを挟み重鎮荷重を変化させて確認した事前の設備性能調査結果に基づいて制御した。実験中の摩擦係数は、PIN ホルダーの回転トルクを計測する圧縮タイプのロードセルで測定した。また、実験時の接触圧と PIN ホルダーの回転トルクは連続記録した。ここで、測定雰囲気温度は室温とし、摩擦熱で試験体温度が上昇しても摺動面の冷却は室温での自然冷却とした。また、DISK とそれに押し付ける PIN は同一材質とし、

DISK の炭素繊維の配向面は PIN の摺動面に対して垂直になるように設計した。この装置 (図 3) を用い、接触圧と摺動速度を変化させた場合の摩擦係数を連続測定(10 min)した。なお、比磨耗量は実験前後の DISK と PIN の重量変化から算出した。

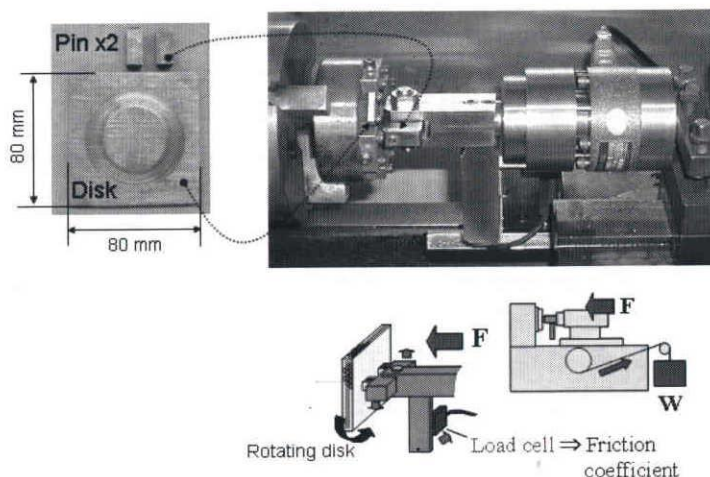


図 3 測定試料形状と装置概観

4.1.3 実験結果

接触圧を変化させた場合の、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数と比磨耗量を図 4 に示す。ここからは、両材料の摩擦係数/比磨耗量において、接触圧の変化で摩擦係数/比磨耗量に変化する遷移点があることが分かる。また遷移点に到達しない接触圧では、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数は同じ低い値を示すが、遷移点を越えると Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数は C/C 複合材に対し、高値を示した。また、両材料とも、摺動速度が早い(2.5 km/hr)場合のほうが低い(1.5 km/hr)場合よりも、遷移点となる接触圧は小さな値になった。また摩擦係数が大きくなると比磨耗量も大きくなり、これらの計測値には関連性が認められた。

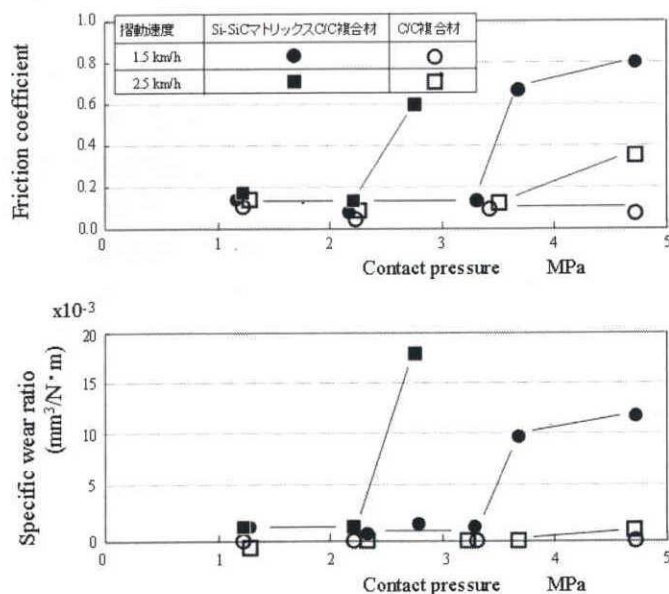


図 4 接触圧を変化させた場合の摩擦係数と磨耗量の関係

4.1.4 微構造観察

摺動実験前後での C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の表面状態を図 5 に示す。ここで、摩擦面観察に際しては、磨耗粉を超音波洗浄機で除去した。Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、遷移点以下では滑らかな表面を呈するが、遷移点を越えると炭素繊維部分と Si-SiC マトリックス部分の双方での凹凸が認められる。このことから、遷移点の前後での Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗挙動が異なると考えられる。対して、C/C 複合材では、遷移点を越えても比較的滑らかな表面状態を呈していた。

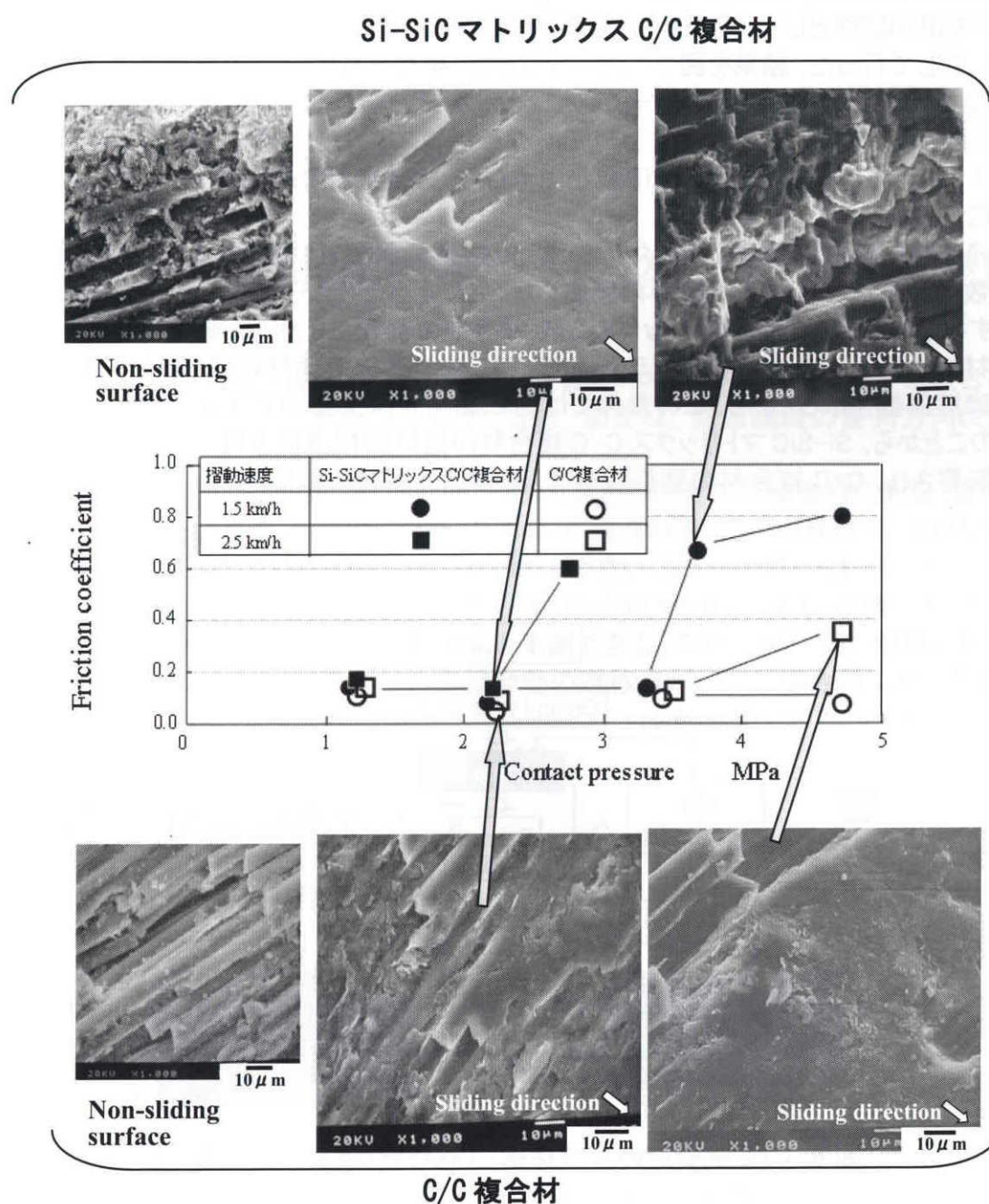


図 5 摺動試験の前後での Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の表面状態

4.1.5 考察

既報[文献 1]には、C/C 複合材の摩擦での自己潤滑機構では、粉碎圧縮を経て形成される磨耗粉が摩擦膜を作るとの報告がある(図 6 参照)。これによると、摺動面では摩擦膜の剥離と基材研磨による新たな磨耗粉発生が繰り返されることとなる。

本研究の Si-SiC マトリックス C/C 複合材の基材に用いた C/C 複合材は、既報[文献 1]の C/C 複合材とは異なるが、遷移点に満たない低接触圧域では自己潤滑性が認められた。しかし、高接触圧域では摩擦膜の剥離が生じており、この摩擦膜剥離に伴い摩擦係数増加と比磨耗量増加が生じていた。

そこで追加実験として、磨耗粉を取り除く前後での摩擦係数の変化の計測をそれぞれの材料に対して行った。結果を図 7 に示す。ここで、それぞれの試料の磨耗粉除去は超音波洗浄機で行い、その後試料を十分に乾燥させ、次いで磨耗粉の除去前と同条件で摺動実験を継続した。結果、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材ともに、接触圧 2.8 MPa、速度 1.5 km/hr の場合には摩擦係数が上昇し、その後磨耗粉除去前と同レベルの摩擦係数に低下して安定した。

洗浄直後に摩擦係数が上昇した理由は、摩擦膜が洗浄で剥離したことにより、その後摩擦係数が低下したのは摩擦膜が再度生じたことによると考えられる。一方で、高摩擦係数を呈する摩擦条件(Si-SiC マトリックス C/C 複合材で面圧 3.8 MPa、周即 1.5 km/hr、C/C 複合材では面圧 4.8 MPa、周速 2.5 km/hr)では、洗浄前後の両材料において変動がない一定の摩擦係数を示しており、この条件では自己潤滑性は支配的ではなかった。

このことから、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗機構は炭素繊維と Si-SiC 部分の破壊に影響され、C/C 複合材の磨耗機構は摩擦膜の剥離に影響される、と考えられる。

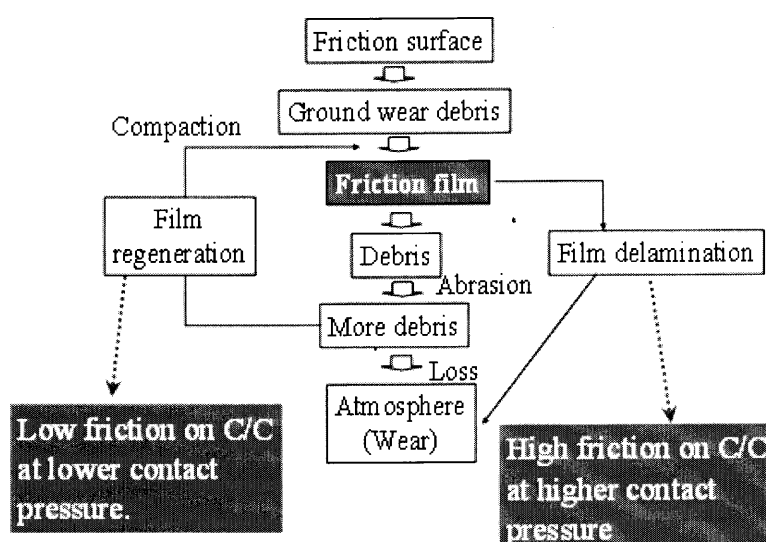


図 6 C/C 複合材の摩擦機構(Awasthi and Wood [文献 1])

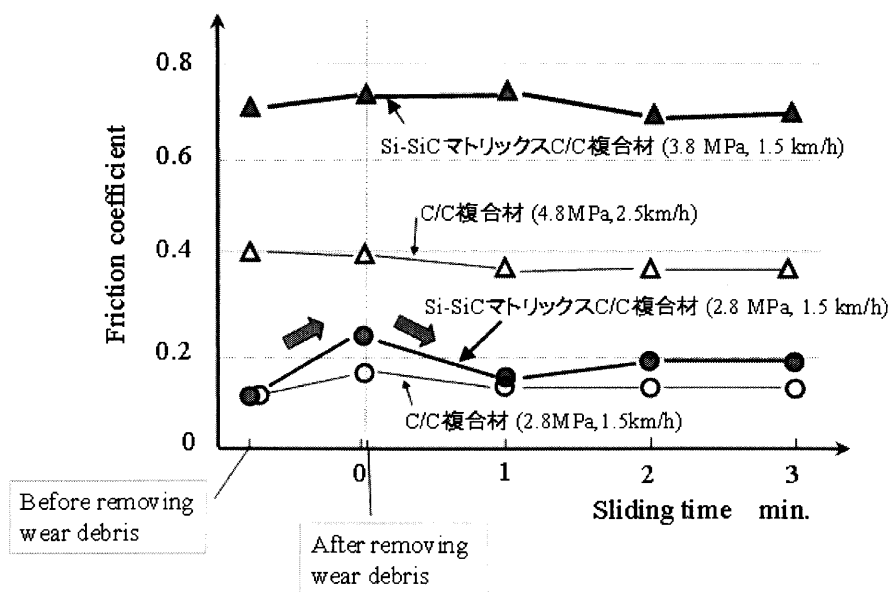


図7 磨耗粉除去前後での C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数変化

図8に、試料に付着した磨耗粉を洗浄除去した後の Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の表面粗さのプロファイル示す。なお、測定は、炭素繊維の整列方向に対し 45° の方向で行った。

両者の材料を比較すると、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は C/C 複合材に対し、波幅が大で波数が少ないといえる。Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材で、これらの違いが生じるのは、Si-SiC マトリックス C/C 複合材には硬い SiC が分散していることによると考えられる。また、双方の表面プロファイルからは、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は C/C 複合材に対し摺動時の接触面積が小さくなると予測できる。このことが、同じ接触圧を加えても、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦挙動の遷移点が、C/C 複合材に対して小さくなる理由と考えられる。

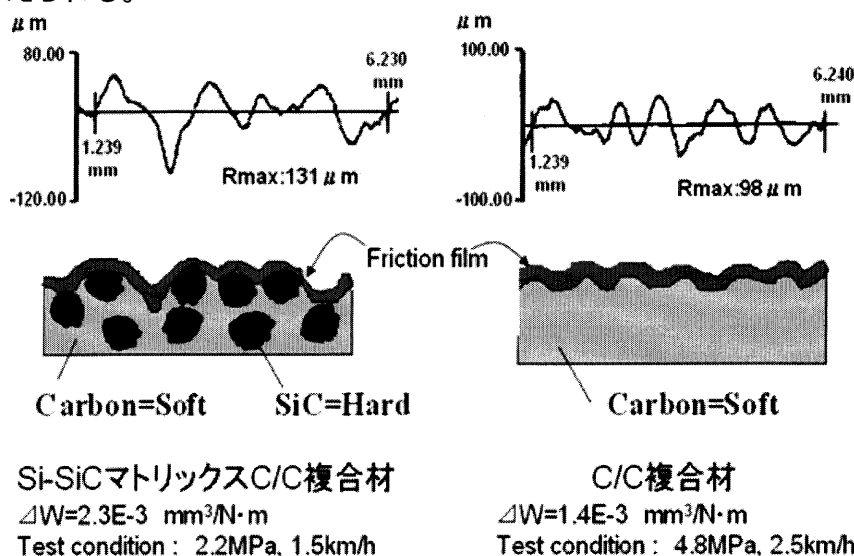


図8 Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の摺動後の表面状態

4.1.6 結論

Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦形態と磨耗挙動を検討し、以下の結果を得た。

- 1) Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材に加える接触圧を変えたときの摩擦係数と比磨耗量の値が変化する遷移点は、C/C 複合材よりも Si-SiC マトリックス C/C 複合材の方が低値になる。これは、Si-SiC マトリックス C/C 複合材には硬い SiC が分散していることから、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は C/C 複合材に対し摺動時の接触面積が小さくなるためと考えられる。
- 2) C/C 複合材の磨耗機構は摩擦膜の剥離に影響されるが、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗機構は炭素繊維と Si-SiC 部分の破壊に影響される。

ここで、本第4章1節で述べたは、摺動過程で生じる摩擦熱を放散する環境で行ったが、高接触圧や高摺動速度での摺動の場合での摩擦熱による試料温度上昇の影響が排除できず、Appendix の図 A, 図 B, 図 C に示したごとく、C/C 複合材、Si-SiC マトリックス C/C 複合材ともに、その摩擦係数は複雑に変化することが分かった。C/C 複合材や Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摺動では、温度や雰囲気(酸素濃度)に応じて摩擦磨耗が変化する挙動は既報[文献 2-5]でも指摘されている。そこで、第4章2節で述べる摺動実験は、摺動過程で生じる摩擦熱の拡散を抑制し、同時に摺動環境の温度制御が可能な炉内に試料を設置して研究を行う。

第4章1節の参考文献

- [1] S.Awasthi and J.L.Wood, *Adv. Ceramic Materials* 3, p449-456 (1988)
- [2] R.C.Bill, *Proceeding 2nd Interscience Conference on Solid Lubrication*, Denver, August 15-18.Amer.Soc.of Lubrication Engineers, IL, p268-280 (1978)
- [3] T. Matsubara, W. X. Wang and Y. Takao, *Proceeding of the JSASS/JSME*, p101-104 (2000)
- [4] N. Murdie, C. P. Ju, J Don and F. A. Fortunato, *Carbon*, 29, p335-342 (1991)
- [5] H. W. Chang, *Wear*, 80, p7-14 (1982)

Appendix

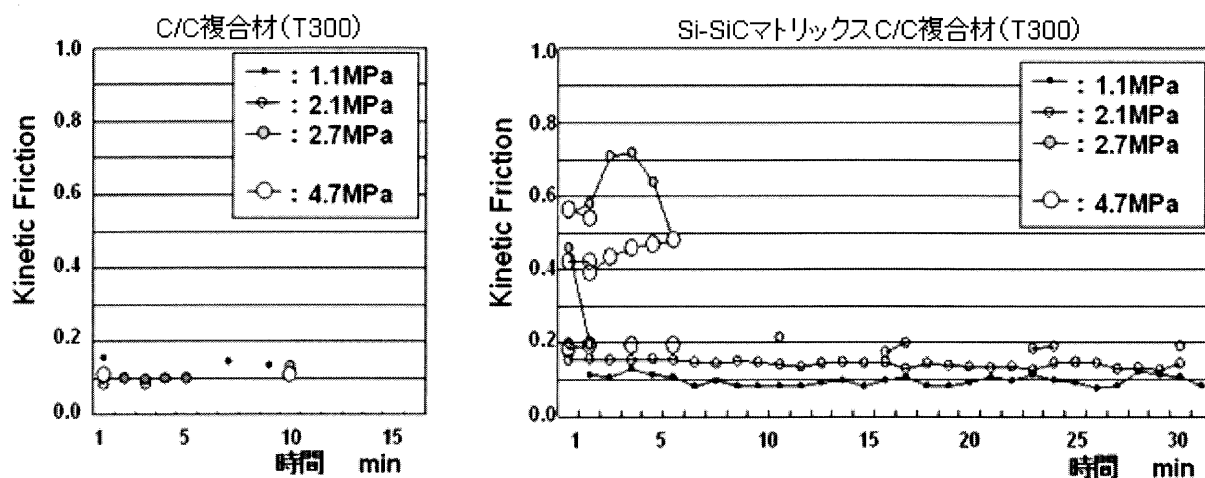


図 A C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数の変化
摺動速度 0.6 km/hr で接触圧をパラメータに, 図 3 の装置で評価

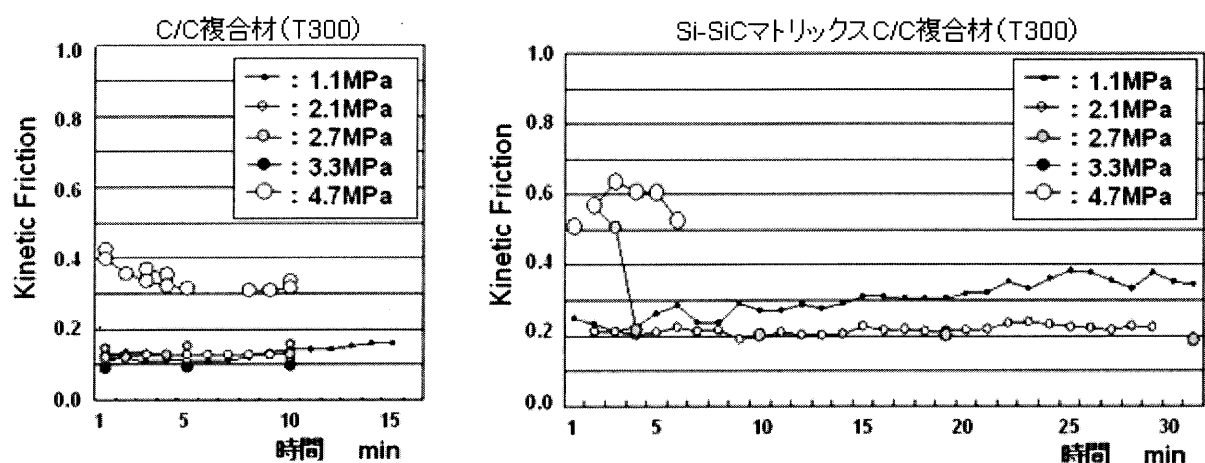


図 B C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数の変化
摺動速度 1.5 km/hr で接触圧をパラメータに, 図 3 の装置で評価

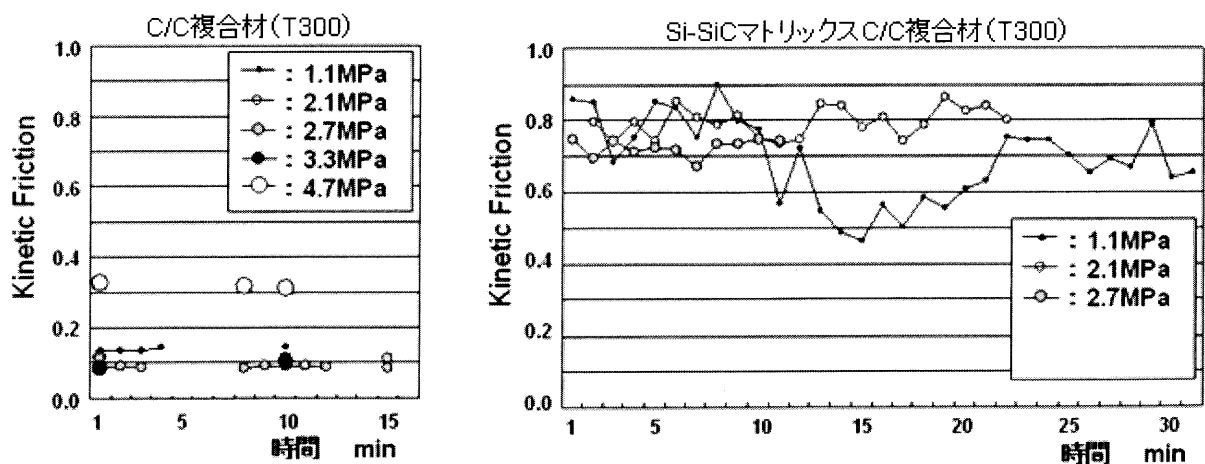


図 C C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数の変化
摺動速度 2.5 km/hr で接触圧をパラメータに, 図 3 の装置で評価

4.2 室温と高温での摩擦磨耗機構

4.2.1 緒言

C/C 複合材[文献 1]は、その軽量、高強度、高靱性、耐熱性などの特性を持つことから、高温構造材、炉材や窯道具、軽量構造材(搬送アーム)、摺動部材(ブレーキ)などの工業部品適用が進んでいるが、その一方で、C/C 複合材の特性である低弾性率や、使用環境に応じて生じる損耗と劣化が、適用範囲を制限する実態がある。

筆者らは、C/C 複合材の特長を維持し、同時に短所を補った工業部品の実用化を目指し、炭素繊維ヤーン構造を有する C/C 複合材に一定条件下で Si 含浸して合成する緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材[文献 2-4]を研究し、この緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構[文献 5]を解明した。更に、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の長所(高弾性率と高圧縮強度)を維持し、短所(曲げ強度と引張強度の低さ)を補う材料設計技術として、部分 Si 含浸法による Si-SiC マトリックス C/C 複合材[文献 6]を開発し、この方法が機械的特性の制御に有効であることを確認した[文献 7]。

また、Si-SiC マトリックス C/C 複合材を摺動部材に適用する設計技術構築を目的に、接触圧力と往復摺動回数に応じて変化する摩擦係数と磨耗形態の研究[文献 8]、雰囲気圧力に応じて変化する摩擦係数の研究[文献 9]、接触圧力と回転摺動速度に応じて変化する摩擦係数と磨耗粉形態の研究[文献 10]、接触圧力と温度に応じて変化する摩擦係数と磨耗量の研究[文献 11]等が行われている。その一例として、既報[文献 11]でなった、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の温度と接触圧力を変化させた摺動実験(図 1 に実験装置の概要を示す)での摩擦係数と磨耗量の計測結果を図 2 に示すが、材料の違いと摺動特性の違いが示されたが、その摺動機構の解明には至らなかった。そこで本章では、C/C 複合材中の Si-SiC マトリックス量を変化させた部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いて実験を行い、得られた摩擦係数と磨耗量を無次元化し、実験前後の摺動面と磨耗粉の観察を加味して、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摺動磨耗機構の解明を行う。更に、ブレーキ材としての Si-SiC マトリックス C/C 複合材の有意性を検証する。

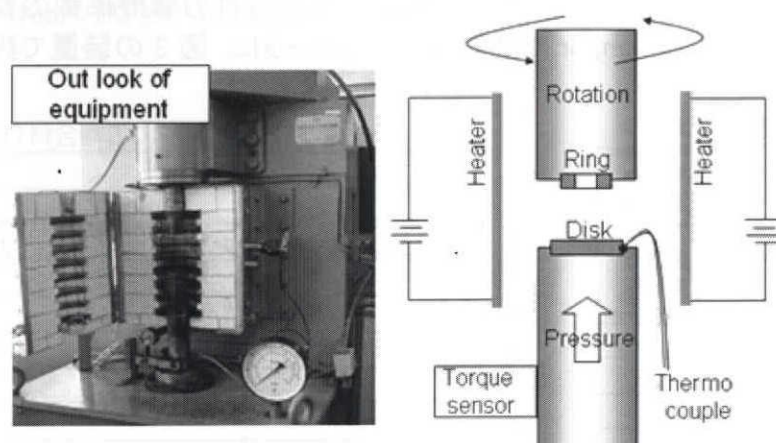


図 1 摺動磨耗の評価試験機(神鋼造機(株)製)

底部に Ring(外径 36x 内径 24 x8 mm)を付けた上側の回転軸に対し、Disk(42x42x8 mm)を乗せたトルクセンサー付下側軸を押付ける機構を持つ装置。本装置は、Disk 温度を制御する雰囲気中で操作が可能で、摺動温度をパラメータにした計測が可能。磨耗量は、試験前後の試料の嵩密度/重量/肉厚変化から算出する。

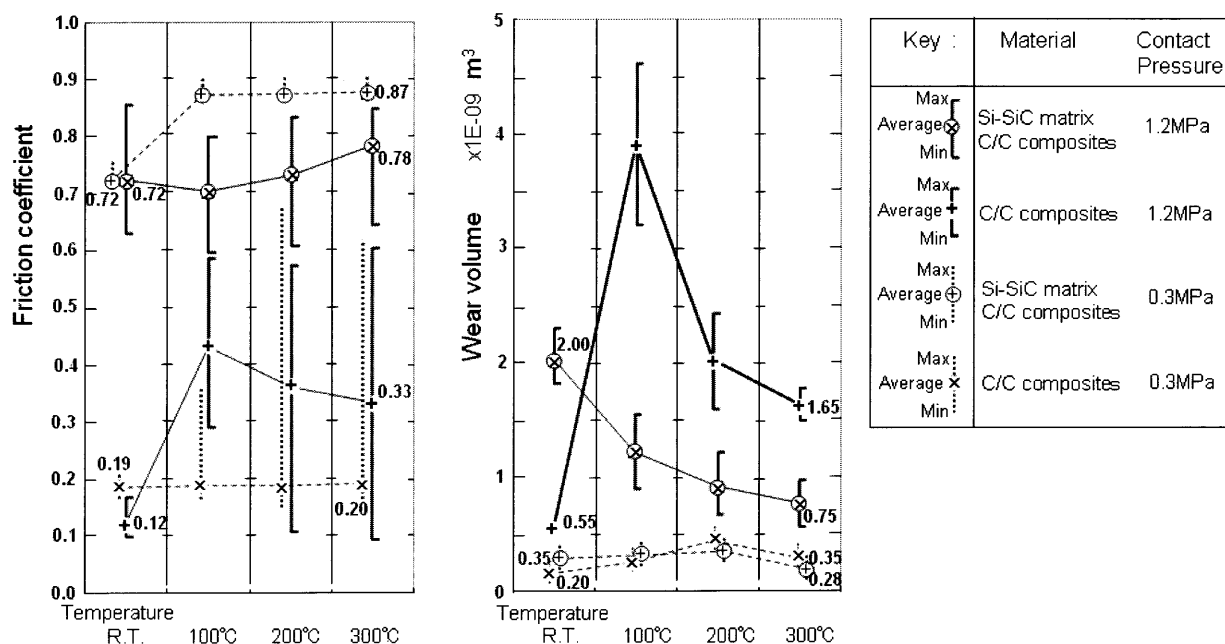


図2 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数と磨耗量の温度依存性
 接触圧力: 0.3 MPa あるいは 1.2 MPa, 雰囲気温度: 25~300 °C
 Ring 回転速度: 10 rpm(摺動面の算術平均回転速度 = 0.0157 m/sec)
 データは Kou and Hanzawa et. al(2002)[文献 11]より引用

4.2.2 実験方法

本章での実験方法は、神鋼造機(株)製の摺動磨耗の評価試験機(図 1 参照)に、C/C 複合材中の Si-SiC マトリックス量を変化させた C/C 複合材で作製した Disk (42x42x8 mm)と Ring(外径 36 φ x 内径 24 φ x 8 mm)を取り付けて、定圧/定速/定温の条件(接触圧力 1.2MPa, Ring 回転速度 200 rpm(算術平均速度 0.314 m/sec), 計測時間 10 min(雰囲気温度 25 °C))の下で摩擦係数と磨耗量を測定した。

実験材料は、次の方法で準備した。

- 1) C/C 複合材中に存在する Si-SiC マトリックス量がゼロの C/C 複合材は、Across 社製の AC200-C/C 複合材を用い、Disk と Ring 形状に加工して準備した(図 3.1 中の G1)。
- 2) Si-SiC マトリックス C/C 複合材中の Si-SiC マトリックス量を変えて調製した材料は、AC200-C/C 複合材に φ0.5 mm の孔を機械加工し、この加工孔の上部に円柱状の Si 粉末成形体(径 = φ6 mm, 厚さ = 10 mm)を置き、加工孔から Si を溶融合浸させる方法で、C/C 複合材の一部分にスポット状の Si-SiC マトリックスを点在させる方法(部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の製法[文献 6])を用いて作製した。ここで、φ0.5 mm の孔は 180° ピッチ(2 個), 90° ピッチ(4 個), 45° ピッチ(8 個)に変化させることで、Ring の嵩密度は 1.69 g/cc, 1.71 g/cc, 1.81 g/cc で作製されている(図 3.1 の G2, G3, G4)。ここで、Si-SiC マトリックス C/C 複合材中の Si-SiC マトリックス量の制御状態の一例として、Ring と Disk に 90° ピッチで Si-SiC マトリックスを合成させた G3 の X 線写真を、図 3.2 に示す。

3) 全体が緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の Disk と Ring (図 3 の G5) は, AC200-C/C 複合材 100 mass% に対し Si を 55 mass% 含浸させる方法 [文献 5] で作製し, その嵩密度は 2.05 ± 0.05 g/cc であった。

なお, C/C 複合材とこれを用いて作製した Si-SiC マトリックス C/C 複合材は, X 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートと Y 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートを交互に積層させた方向性を持つ複合材であることを考慮し, X-Y 面がお互いの摺動接触面になるように Disk と Ring を加工した (図 4 参照)。

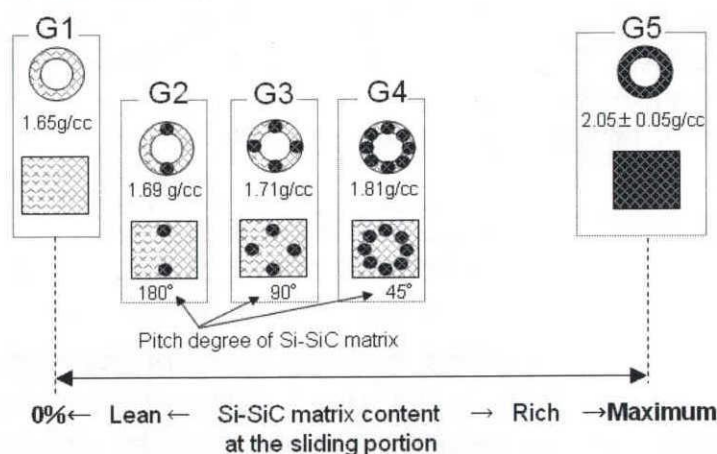


図 3.1 実験に用いた Disk と Ring の Si-SiC マトリックスの分布状態と嵩密度

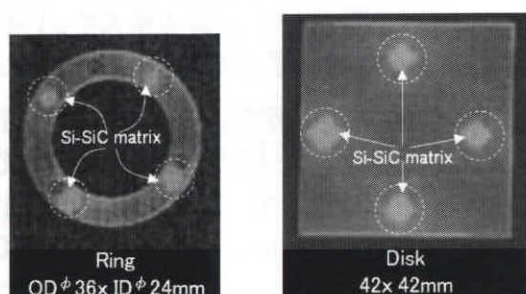


図 3.2 X-ray photo of partially Si-SiC matrix C/C composites.

Ring/Disk の摺動部に 90° 間隔で Si-SiC マトリックスを分布させた G3 の例

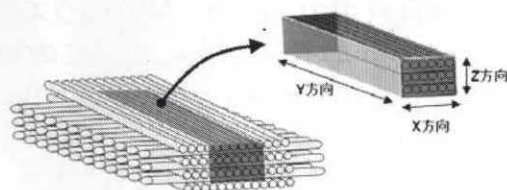


図 4 炭素繊維のヤーンとシートを含む複合材からの試験体の加工方向

4.2.3 実験結果

前述の 4B.2 実験方法 に記した材料と設備を用い, 図 3.1 の G1, G2, G3, G4, G5 の各試料の摩擦係数と磨耗量を測定した。結果を図 5 と図 6 に示す。

結果、摩擦係数についてはマトリックス中のSi-SiC量の多少に関らず、Si-SiCマトリックスが存在することでC/C複合材に対し摩擦係数が0.3程度に上昇することが分かった。

ここで、C/C複合材に対し摩擦係数が上昇する挙動は、回転数/温度/接触応力は異なるが、図1の結果と同じ傾向である。また、磨耗量では、わずかなSi-SiCマトリックスの存在で磨耗量が急増し、Si-SiCマトリックス量が増加するに従って磨耗量は減少し、Si-SiCマトリックス量が最大となる状態(G5)では、C/C複合材と同等以下になることが分かった。

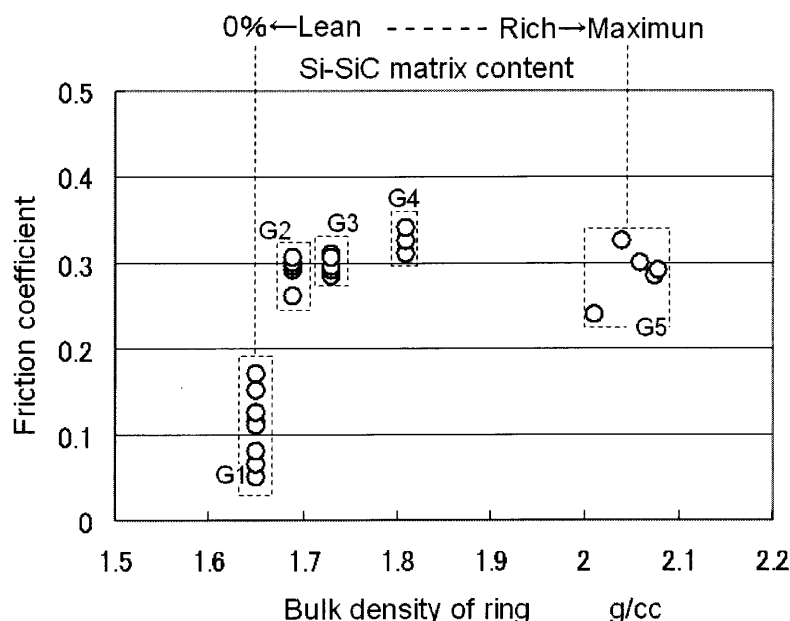


図5 Si-SiCマトリックス量(嵩密度)が異なるC/C複合材の摩擦係数の測定結果
接触圧 1.2 MPa, 回転速度 200 rpm, 測定温度 25 °C, 評価時間 10 min

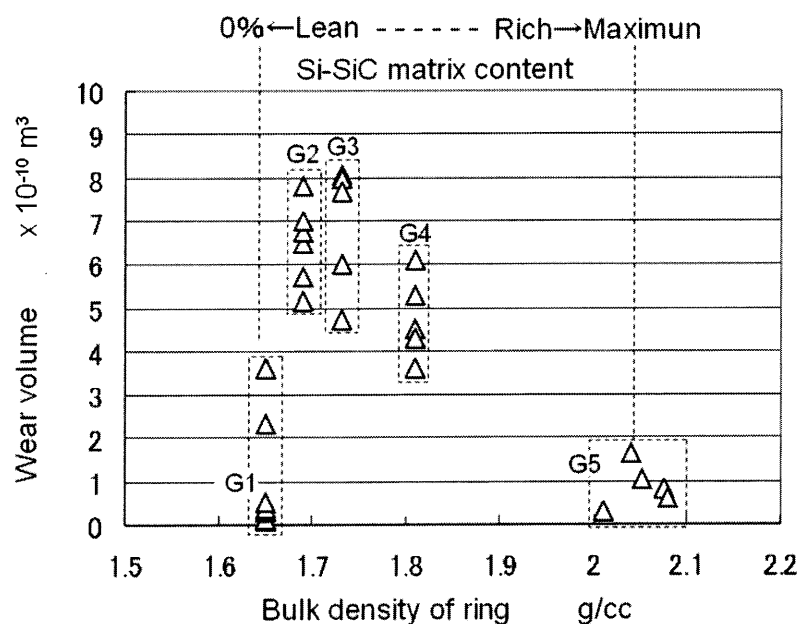


図6 Si-SiCマトリックス量(嵩密度)が異なるC/C複合材の磨耗量の測定結果
接触圧 1.2 MPa, 回転速度 200 rpm, 測定温度 25 °C, 評価時間 10 min

図 7 には、摺動実験の前後での G1 と G3 と G5 の試料の摺動部分の SEM 写真と、実験で生じた磨耗粉の SEM 写真を示す。

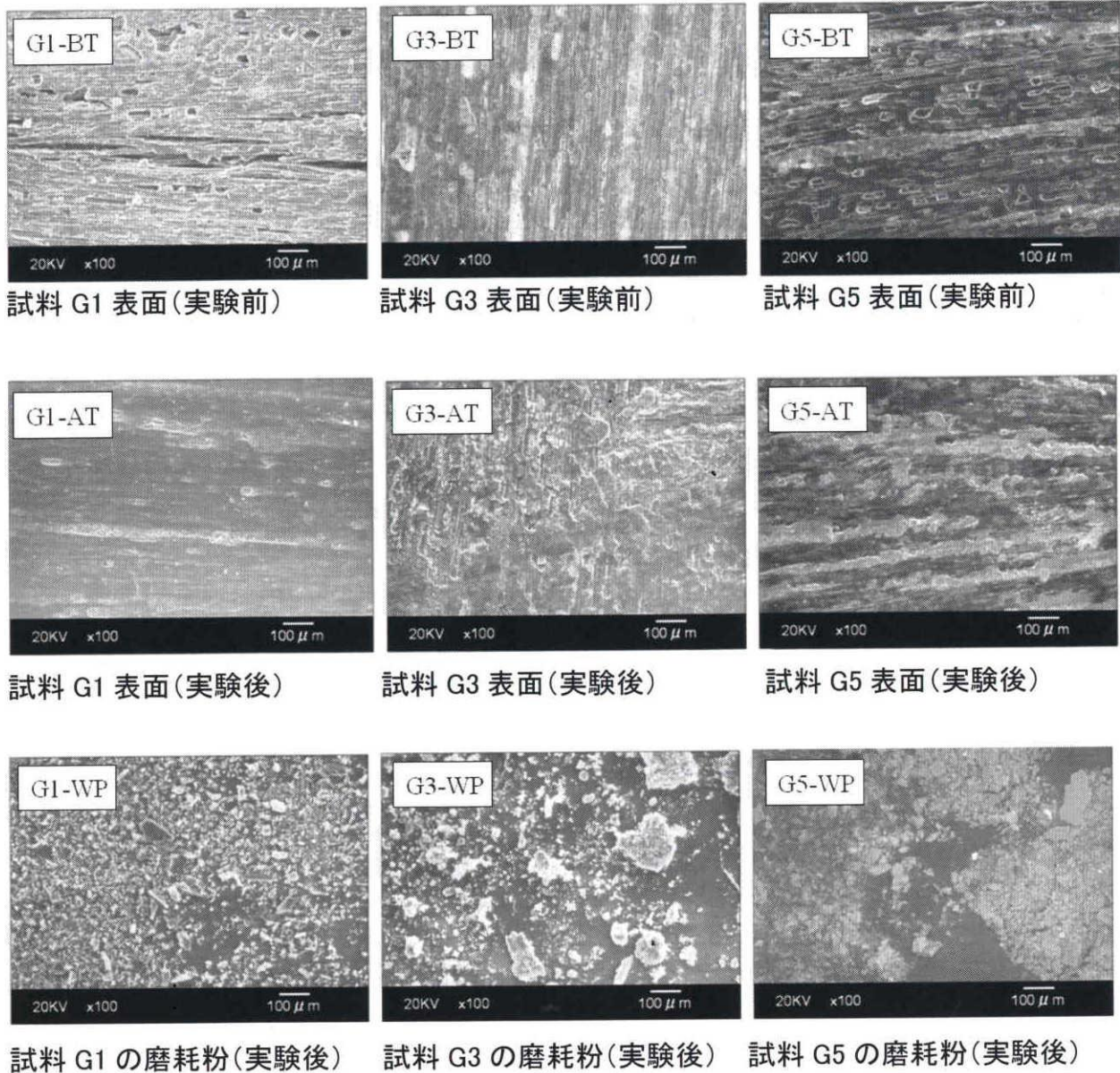


図 7 Si-SiC マトリックス量(嵩密度)が異なる C/C 複合材の磨耗実験前後の表面状態と実験後に得られた磨耗粉の状態

G1-BT, G3-BT, G5-BT は、摺動実験前の G1, G3, G5 の表面の微構造写真

G1-AT, G3-AT, G5-AT は、摺動実験後の G1, G3, G5 の表面の微構造写真

G1-WP, G3-WP, G5-WP は、摺動実験後の G1, G3, G5 に生じた磨耗粉の写真

ここで、G1-BT, G3-BT, G5-BT は摺動試験前の、G1-AT, G3-AT, G5-AT は摺動試験後の G1, G3, G5 の各試料表面の微構造写真であり、G1-WP, G3-WP, G5-WP は摺動試験後に G1, G3, G6 の各試料の表面に付着していた磨耗粉の微構造写真である。

各試料の試験前後(BT が AT に変化)での表面状態をみると、G1-AT と G5-AT は比較的滑らかな状態を呈し C/C 複合材の炭素繊維による縞模様がみられるが、G3-AT は凹凸が多く発生し C/C 複合材の炭素繊維による縞模様の確認が困難な表面状態に変化している。また、磨耗粉サイズを比較すると、G3-WP > G1-WP > G5-WP の順に、磨耗粉の微粉化が生じていた。

4.2.4 考察

摺動部材として代表的なブレーキ部材は、移動体(ローター: 本実験では Ring)に静止体(ステータ: 本実験では Disk)を押し当てて、移動体の運動エネルギーを摩擦熱と磨耗で吸収し、移動体を静止させる構造部材である。故にブレーキ部材に生じる磨耗発生は不可避ではあるが、同じ大きさの運動エネルギーを吸収した場合に磨耗がより少ない材料が、長寿命な材料選定といえる。同時に、摩擦係数が高い材料は、制動力が高いブレーキ部材となる。

以上を考慮し、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の磨耗量を無次元数化して比較評価を行い、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗機構の解明を試みる。同時に、各々の材料の磨耗量の無次元数を更に摩擦係数(無次元数)で割った無次元数値を用い、C/C 複合材製ブレーキと Si-SiC マトリックス C/C 複合材製ブレーキの寿命に関する比較評価を行う。

4.2.4.1 磨耗量の無次元数 A (磨耗機構)

摺動で生じた磨耗量 $W_x[m^3]$ は、接触面積 $S_x[m^2]$ の部材に接触面圧 $P_x[MPa]$ が印加されつつ、摩擦係数(μ_x)の Ring(移動体)と Disk(静止体)が摺動距離 $L_x[m]$ を移動した結果の損耗量である。ゆえに、式 1 を用いることで、磨耗量を無次元数 A (Specific wear value) に変換できる。

$$\begin{aligned} & \text{磨耗の無次元数 } A (\text{Specific wear value} [-]) \\ & = \text{磨耗量 } W_x[m^3] / (\text{接触面積 } S_x[m^2] \times \text{摺動距離 } L_x[m]) \end{aligned} \quad (\text{式 1})$$

ここで、G1/G2/G3/G4/G5 試験体の磨耗量(図 6)は、接触面圧 $P_x = 1.2[MPa]$ の場合で、接触面積 $S_x = 5.65 \times 10^{-4}[m^2]$ 、摺動距離 $L_x = 0.314 \times 600[m]$ (Ring の算術平均摺動速度: $V_{Ax} = 0.314[m/sec]$, 摺動時間 $T_x (=600[sec])$) での摺動実験の結果である。このことを前提条件に、磨耗量(図 6)を無次元数 A に変換した数を図 8 に示す。この図 8 からは、Si-SiC マトリックスがわずかに存在すると無次元数 A が急上昇する第一の現象と、Si-SiC マトリックス量の増加に伴い無次元数 A が次第に低下する、第二の現象が確認できた。

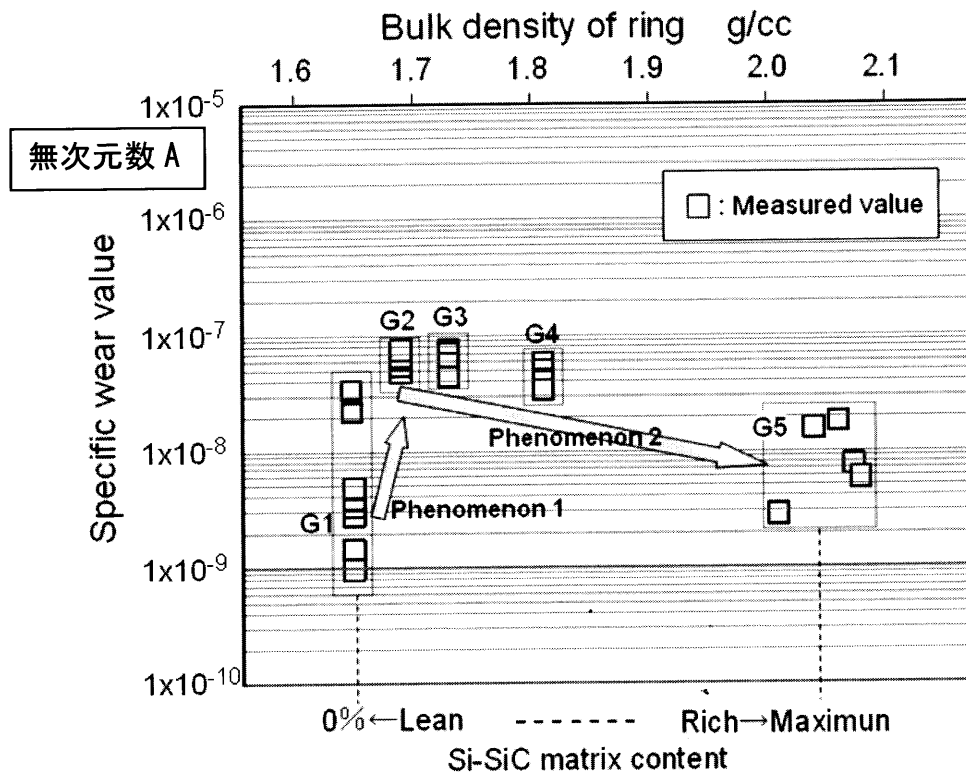


図8 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗量の無次元数 A
接触圧 1.2 MPa, 回転速度 200 rpm, 測定温度 25 °C, 評価時間 10 min

この第1現象(無次元数 A の上昇)と第2現象(無次元数 A の下降)に対し、最初に Si-SiC マトリックスを持つ部分と持たない部分の弾性率差が圧縮変形量の差を作り、次に圧縮変形量差が摺動面に段差を形成し、最後にこの段差が摺動相手材を削る、と仮定する。

図9には、Si-SiC マトリックスを 90° 間隔で4箇所配置した C/C 複合材(試料 G3 に相当)の Ring と Disk の摺動状況と、摺動面で相手材を削る磨耗の仮説モデルを示す。このモデルでは以下の3段階で磨耗が生じるとした。

段階1) 厚さ $Th = 0.008$ m の Ring に、圧縮応力 Px (例えば $= 1.2$ MPa)が加わる。

段階2) Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の弾性率は $E_{Si-SiC-C/C} = 57800$ MPa, $E_{C/C} = 54000$ GPa ([文献 12], ここで弾性率では引張=圧縮)である。Time = T の状態から Time = T + ΔT の状態に Ring の Si-SiC マトリックス部分が移動すると、摺動面内に段差 $Dx[m]$ が発生し、その大きさは式2より $1.17 \times 10^{-8}[m]$ となる。

$$Dx[m] = ((Px / E_{C/C}) - (Px / E_{Si-SiC-C/C})) \times Th \quad (式 2)$$

段階3) Ring の算術平均周長 $RL = 0.0942[m]$ の間に、 $\phi 6$ mm ($7.85 \times 10^{-5}[m^2]$)の Si-SiC マトリックス C/C 複合材が4箇所存在する場合には、接触面積 $Sx = 5.65 \times 10^{-5}[m^2]$ の Ring の 80%が C/C 複合材であるから、Ring の算術平均の周長 RL の 80%の C/C 複合材部分を、Si-SiC マトリックス C/C 複合材部分が削ることになる。即ち、 $\phi 6$ mm ($7.85 \times 10^{-5}[m^2]$)の Si-SiC マトリックス C/C 複合材が1箇所あると、周長 RL の 5%を減じた長さの C/C 複合材部分が、Ring が1周するときに削られる。よって、周動

長さ1 m 当り Si-SiC マトリックス C/C 複合材を 2, 4, 8 ヶ所に配置した Ring が、弾性率の差で生じた段差で削る量(無次元数 A)は、式 3 により、おのこの 1.1×10^{-7} , 9.9×10^{-8} , 7.2×10^{-8} となる。図 10 には、これらの計算値をプロットしたが、実験で得た無次元数 A とほぼ一致した。

$$\text{無次元数 } A = (D_x / RL) \times (100\% - 5\% \times (\text{Si-SiC マトリックス C/C 複合材の点数})) \quad (\text{式 3})$$

以上で述べた仮説を、Si-SiC マトリックスが C/C 複合材の全体に合成した緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摺動に対しても適用し、G5(図 8)の磨耗量の無次元数 A を算出する。ここで Si-SiC マトリックス C/C 複合材の弾性率に対しては複合則が成立する[文献 7]ため、Si-SiC マトリックスの圧縮弾性率は、式 4[文献 7]で計算され、68.3 GPa であった。

$$P_c = P_m V_m + (1 - V_m) P_f \quad (\text{式 4})$$

P_c = 複合材の特性値, P_f = 基材の特性値
 P_m = マトリックスの特性値, V_m = マトリックスの体積分率
 ここで $P_c = 57.8 \text{ GPa}$, P_m = 求める数字, $V_m = 26 \text{ vol\%}$, $P_f = 54.1 \text{ GPa}$

また Si-SiC マトリックス C/C 複合材の構成材の体積比率は、Si-SiC マトリックス部分: C/C 部分 = 26:74 であることから、接触面の面積比率では、Si-SiC マトリックス部分: C/C 部分 = $26^{2/3} : 74^{2/3} = 33\% : 67\%$ となる。また Si-SiC マトリックスを作るセルの大きさは、300 μm であり[文献 5]、摺動面で相手材を削る櫛型のセル厚は $Th = 300 \mu\text{m} (=0.0003 \text{ m})$ と仮定できる。なお摺動面の内層部には、幅/高さが 300 μm の Si-SiC マトリックスのセル構造が無数に存在することから、摺動面の内層部の部分は一体構造であり、圧縮変形の影響は均一であると仮定した。これら前提条件を式 5 と式 6 に代入すると、G5(図 8)の段差は $D_y = 9.57 \times 10^{-10} [\text{m}]$ と計算でき、磨耗量の無次元数 A は 6.8×10^{-9} となる。この値を図 10 にプロットすると、計算と実験から得た無次元数 A がほぼ一致することが分かる。

$$\text{段差 } D_y [\text{m}] = ((P_x / E_{C/C}) - (P_x / E_{Si-SiC})) \times Th = 9.57 \times 10^{-10} \quad (\text{式 5})$$

ここで $P_x = 1.2 [\text{MPa}]$, $E_{C/C} = 57800 [\text{MPa}]$, $E_{Si-SiC} = 68300 [\text{MPa}]$, $Th = 0.0003 [\text{m}]$

$$\begin{aligned} \text{無次元数 } A &= (D_y / RL) \times 67\% \\ &= (9.57 \times 10^{-10} / RL (=0.0942 [\text{m}])) \times 0.67 = 6.8 \times 10^{-9} \end{aligned} \quad (\text{式 6})$$

さらに、式 2 から得た試験体 G2, G3, G4 の接触面での段差 $D_x (=1.17 \times 10^{-8} [\text{m}])$ と、式 5 で計算した試験体 G5 の接触面での段差 $D_y (=9.57 \times 10^{-10} [\text{m}])$ を比較すると、およそ 10 倍の開きがある。図 7 の G3-AT と G5-AT(摺動試験後の試験体表面)の比較からは、G3-AT では激しい表面荒れが有るが、G5-AT ではそれが無い状態になった。これは、段差 D_x と D_y の大きさの差に起因すると考えられる。また、図 7 の G3-WP と G5-WP(磨耗粉)を比較すると、G3-WP には 100 μm 超の磨耗粉が多くみられるが、G5-WP には(微粉の圧粉体のみで)合材)に対し、G2, G3, G4, G5(Si-SiC マトリックスを含む C/C 複合材)の摩擦係数が上昇し 100 μm を超えるような磨耗粉はみられない。これも段差サイズの違いに起因する現象であると考察できる。また、図 5 の摩擦係数をみると、G1(Si-SiC マトリックスを含まない C/C 複

合材)に対し, G2, G3, G4, G5 (Si-SiC マトリックスを含む C/C 複合材)の摩擦係数が上昇している。これは, 段差 D_x あるいは D_y が摺動面で相手材を削る凸部になることが要因である, と考察できる。

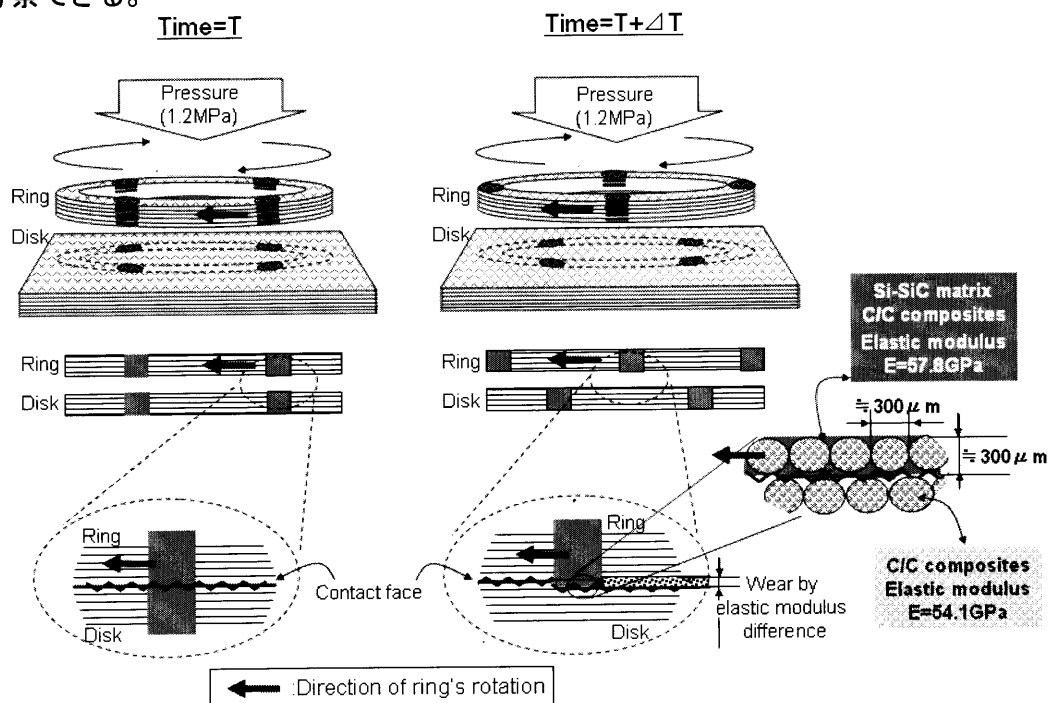


図 9 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗機構のモデル

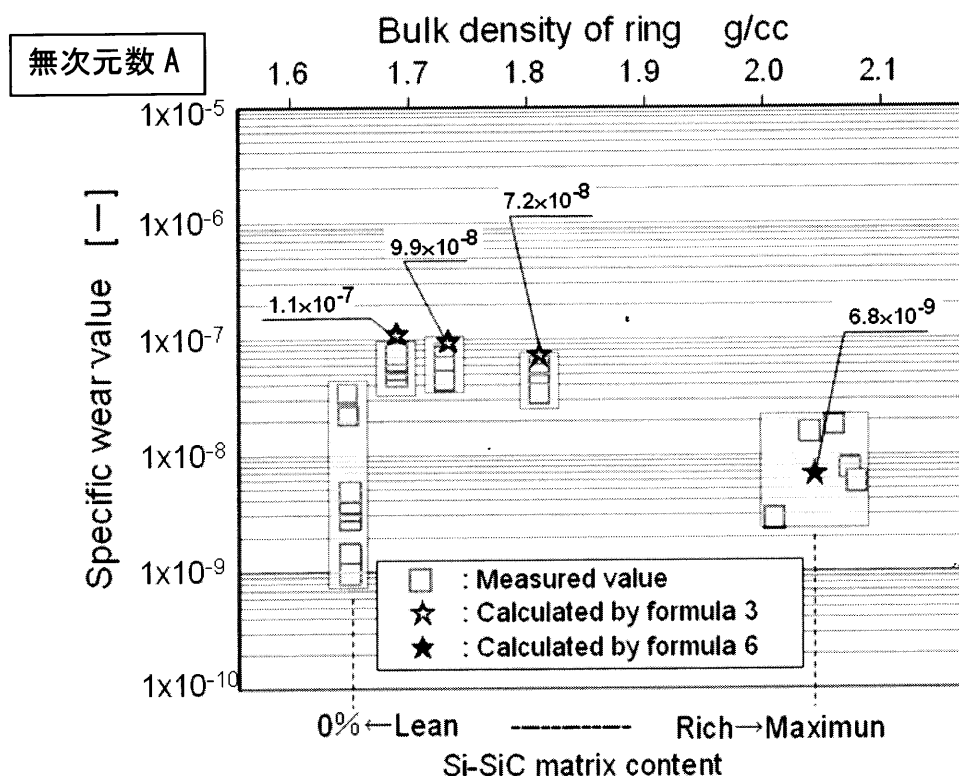


図 10 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の磨耗量の無次元数 A (実測と計算の対比)

4.2.4.2 摩擦係数と磨耗量の無次元数 B (性能寿命)

相対比較として、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いたブレーキ部材の性能(制動力)と寿命について、本章の実験で得た摩擦係数(図 5)と磨耗量(図 6)と、本研究実験と同じ装置で行った既報[文献 11]の摩擦係数と磨耗量の平均値(図 1)に対し考察する。ブレーキ部材の性能(制動力)は、使用条件(温度/速度/接触圧)を同一にした場合に、摩擦係数が大きい材料が優位といえる。故に、図 5 と図 1 で示した摩擦係数が得られた実験条件(温度/速度/接触圧)の範囲で、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は C/C 複合材に対して摩擦係数が大きく、ブレーキ部として Si-SiC マトリックス C/C 複合材は C/C 複合材に対し高い制動性を持つといえる。また、ブレーキ部材の寿命は、さまざまな使用条件(温度/速度/接触圧)下で、運動エネルギーの幅を持つ移動体を静止させる場合に、生じる磨耗量が少ない材料が優位といえる。

C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の幾つかの環境条件毎の磨耗量(図 6 と図 1)を用い使用条件毎の無次元数 A を算出し(図 6 の磨耗量の無次元数 A は図 8 に記載)、この無次元数 A と対応する使用条件の摩擦係数で除して、無次元数 B を算出した(図 11)。この無次元数 B はある運動エネルギーの物体を制動停止させる場合のエネルギー単位毎の磨耗量の無次元数といえる。図 11 から、以下の3つの提言が出来る。

- 1) C/C 複合材に対し、緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材のブレーキ寿命は長い。
- 2) 一部を Si-SiC マトリックス化した C/C 複合材(G2, G3, G4)は、摩擦係数が高くブレーキ制動力が高いが、その寿命(無次元数 B が大)は短く、常用利用より緊急利用が望ましい
- 3) 航空機で用いる C/C 複合材ブレーキは、TAXI(空港での陸上移動)の場合に多く磨耗することが知られている。C/C 複合材/緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材ともに、摺動速度が遅くなると(図 11 で接触圧 = 1.2 MPa 時)、ブレーキ寿命が低下(無次元数 B が増加)する。しかし、着陸時のブレーキ制動エネルギーの大半が摩擦熱に変化した後の高温下でのブレーキ制動を考慮すると、温度上昇(RT⇒300 °C)に伴い無次元数 B が徐々に低下する Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、長寿命なブレーキ材になると予測できる。

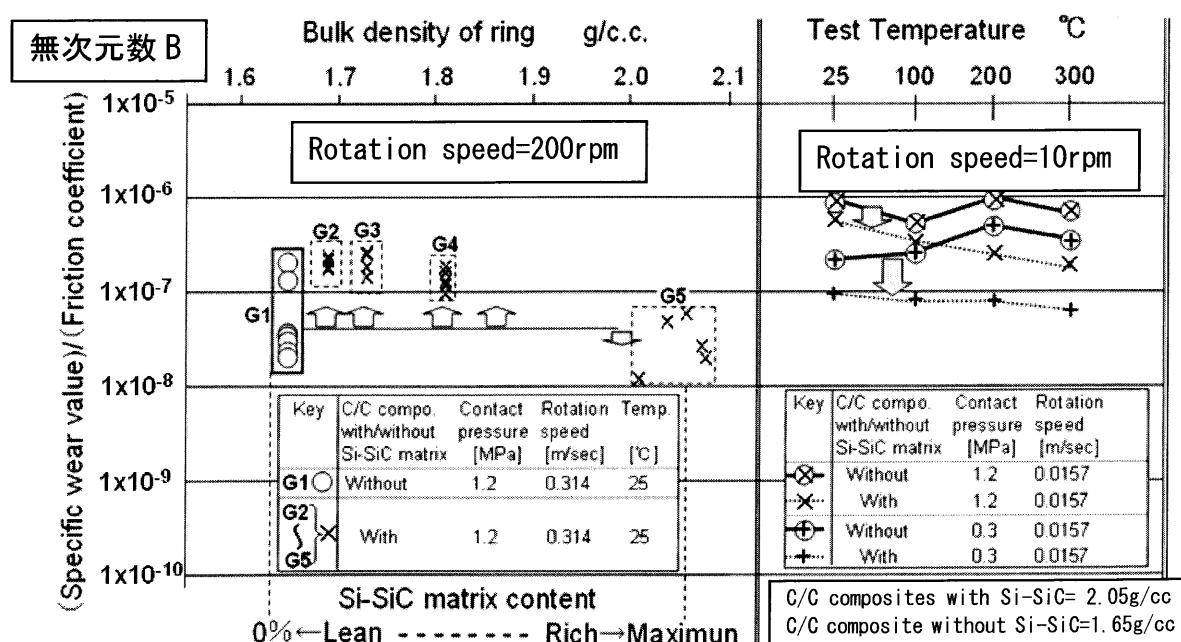


図 11 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の無次元数 B (磨耗寿命)

4.2.5 結論

- 1) Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摺動磨耗は、ある接触面圧(圧縮応力)が Si-SiC マトリックス C/C 複合材に加わった場合、材料を構成する C/C 複合材部分と Si-SiC マトリックス部分の弾性率の差が接触面に段差を作り、この段差が相手材を研削する現象によるとした仮説モデルを検討した。この仮説モデルは、実験で得た磨耗量を無次元数解析した結果と一致し、妥当である。
- 2) 摩擦係数と磨耗量の無次元数 B(性能寿命)の解析から、C/C 複合材製ブレーキ部材の代替材料に Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いることは、制動力と寿命の点で優位性がある。
- 3) Si-SiC マトリックスをスポット状に分布させた部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材は破壊強度が高く(第3章、表2)、同時に C/C 複合材の全体に Si-SiC マトリックスを形成させた Si-SiC マトリックス C/C 複合材と同様な高摩擦係数を有することから、ブレーキ制動力が高い複合材料といえる。
- 4) 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の無次元数 B(性能寿命)とその破壊強度(第3章、表2)は C/C 複合材とほぼ同一の値であることが分かった。このことから、ブレーキ部品の構造設計では、部材表面を全体緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材で構成することで性能寿命を長くし、部材内部を部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材で構成することで構造強度を確保する、材料機能の複合化設計が重要である。

第4章2節の参考文献

- [1] Chang T, Nakagawa T, Okura A. *Report of institute of industrial science, Tokyo University*, 35(8), Ser.229 (1991)
- [2] Hanzawa S. Nakagawa T, *JP-Patent* 3491902 (2003)
- [3] Hanzawa S. Nakagawa T, *EP-Patent* 0926111B2 (2002)
- [4] Hanzawa S. *EP-Patent* 0985647B1 (2005)
- [5] Hanzawa S. *J Mater Sci.*, 47:833-844, DOI : 10.1007/s10853-011-5861-5 (2012)
- [6] Hanzawa S. Hashimoto N, *JP-Patent* 4464552 (2010)
- [7] Shigeru Hanzawa, "Mechanical Property Evaluation of Si-SiC Matrix C/C Composite with the Use of Complex Rules", *Journal of Materials Science Research*, Vol. 1, No2, p221-233 (2012). doi:10.5539/jmsr.v1n2p221
- [8] Matsubara T, Wang WX, Takao Y, Effects of Contact Pressure and Reciprocation Number on the Coefficient of Friction of Metal Impregnated Carbon/Carbon composites, *Proceeding of 29th FRP symposium*, I-21B, (2000)
- [9] Matsubara S, Wang WX, Takao Y, Friction Behavior of Metal Impregnated C/C Composites in Vacuum Condition, *Proceeding of JSME annual meeting Vol.27th*, p263 (2003)
- [10] Ko. H.-N., Hanzawa S, Hashimoto N, Frictional Characteristics of C/C Composite Impregnated with Silicon, *Key Engineering Materials* Vol. 247, pp.301-304 (2003)
- [11] Ko. H. -N, Hanzawa S, Hashimoto N, Ishiyama Y, *Proceeding of annual meeting of Japan Ceramics Society*, P184, (2002)
- [12] Wang WX, Takao Y, Matsubara T. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39:231-242(2008)

第 5 章 熱放射特性

C/C 複合材や Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、運動エネルギーを摩擦熱と磨耗で吸収するブレーキ部材や、比較的酸素濃度が低い雰囲気を用いる炉材や窯道具へ適用する検討が行われている。

ここで、炉材と窯道具を用いて構成する焼成炉への適用設計では、焼成空間温度の不均一性に起因する焼成歩留の低下(製品焼成エネルギー原単位低下)を回避することが必要である。また、ブレーキ部材への適用設計では、材料は摩擦熱にともなって摩擦係数と磨耗量が変化し、磨耗無次元数 A および B(第 4 章 2 節)が変化することを考慮した材料設計が必要である。

また、第 1 章の表 1, 表 2, 表 3, 表 4 に示した Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の特性を比較すると、Si-SiC マトリックス C/C 複合材のほうが炭素繊維を積層したシート方向で低熱膨張になることから、材料内に温度分布が生じた場合でも、低熱歪で、発生熱応力が小さくなることとなるが期待できる。同時に、高温域での伝熱は、放射エネルギー輻射が主になることから、熱放射率が高い C と SiC を含む材料の熱分布は均一化し易くなることが予測され、結果、熱歪に由来する発生熱応力を抑えた材料設計も期待できる。

そこで本章前半(第 5 章 1 節)では、Si-SiC マトリックスの主成分である SiC の熱放射率に着目し、SiC が酸化影響を受けることを考慮した実験を踏まえ、SiC の熱放射率を利用した伝熱制御(投入エネルギー量の削減)に関する研究を行った。また、本章後半(第 5 章 2 節)では、SiC の熱放射率を利用した伝熱制御(消費エネルギー量の削減)について研究を行い、同時に、酸化時間で変化する SiC の熱放射率と、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の熱放射率の差に関する研究を行った。

5.1 SiC の熱放射率

5.1.1 緒言

原料調合-成形-乾燥-焼成からなるセラミックス製造工程全体の中で、焼成時のエネルギー負荷の比率は大きく、例えば碍子製造では全工程エネルギーの 64.3%を焼成で消費しており、同時に焼成での製品加熱以外で消費するエネルギーは 50%を超える[文献 1]。

こうした焼成炉のエネルギー利用効率向上のためには、排熱回収システム、軽量化、断熱強化、伝熱効率改善などの技術が必要であり、これらの技術実現には炉材は不可欠である。本章では、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の構成材料であり、炉材として比較的安価で、軽量、低比熱、高強度な SiC が有する高い熱放射率[文献 2]に着目し、これを炉材や窯道具に用いることで伝熱効率を高めて高温場の温度を均一化させる研究を行なった。同時に、エネルギー利用効率の改善による焼成炉起因の環境負荷低減の検討を行なった。

5.1.2 実験方法

炉壁と天井が Al_2O_3 断熱材で、有効容積 500x500x500 mm の電気炉を使用した。炉内には 200x200x10 mm の Al_2O_3 板と 10x10x10 mm の Al_2O_3 支柱を左右 6 段ずつ設置し、その左側には 100φx100 mm の被焼成体セラミックスを収納する 200x200x16 mm の底と蓋、200x200x8 mm の壁で構成した Al_2O_3 容器を載せ、その右側には 100φx100 mm の被焼成体セラミックスを収納する 200x200x20 mm の底と蓋、200x200x10 mm の壁で構成した SiC 容器を載せた。ここで、SiC は Al_2O_3 に対し体積比熱が 20%小さいことから、SiC 容器肉厚を 20%厚くして、 Al_2O_3 容器と SiC 容器の熱容量を同じにした。炉内温度は T/C-1 で制御し、 Al_2O_3 容器内の被焼成体セラミックスの温度は T/C-A で計測を行い、SiC 容器内の被焼成体セラミックスの温度は T/C-S で計測を行い、6 段で組んだ棚板の 2 段目中央部の温度は T/C-2 で計測を行う。加熱に要するヒータ電力量は、外付けの電力計で計測を行う(図 1)。また、SiC 粉末(#150 メッシュ, ESK GmbH 製)98 mass%に、有機バインダーとして PVA を 2mass%添加した水溶液スラリーを、炉壁と天井に噴霧スプレーした場合での伝熱効率も検討する。実験条件を表 1 に示す。

表 1 実験条件

	加熱条件	炉内壁への SiC コートの有無
実験 1	300 ~1300 K を 4.0 時間で昇温 1300~1700 K を 4.0 時間で昇温	無し
実験 2	300 ~1600 K を 6.5 時間で昇温 (基本条件) 1600 ~1700 K を 1.0 時間で昇温	無し
実験 3	300 ~1600 K を 6.5 時間で昇温 1600 ~1700 K を 1.0 時間で昇温	有り コート後の 1700 K 保持は 10 hr以内
実験 4	300 ~1600 K を 5.0 時間で昇温 1600 ~1700 K を 1.0 時間で昇温	有り コート後の 1700 K 保持は 50hr以内
実験 5	300 ~1600 K を 6.5 時間で昇 1600 ~1700 K を 1.0 時間で昇温	有り コート後の 1700 K 保持は 500hr以内

5.1.3 実験結果

実験 1 により, 熱容量を合わせた Al_2O_3 と SiC 容器から容器内の被焼成体セラミックスへの伝熱量の違いを, T/C-1, T/C-A, T/C-S の温度から検討した。 SiC 容器を用いた方が炉温度に良く追従する傾向がある(図 2)

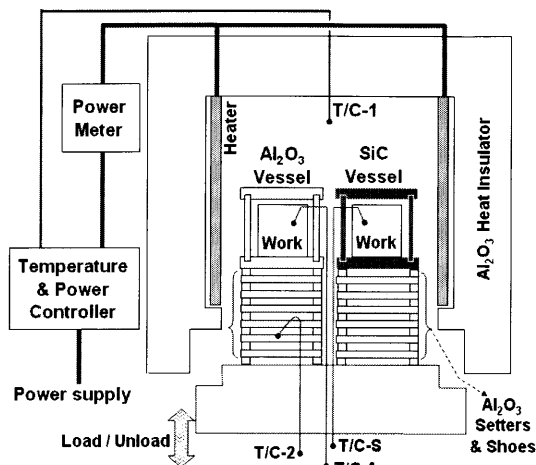
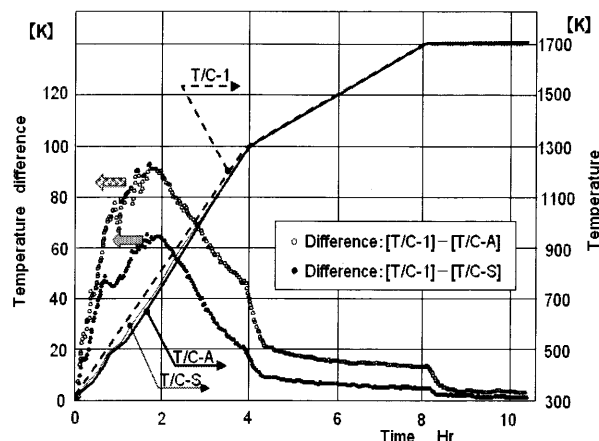


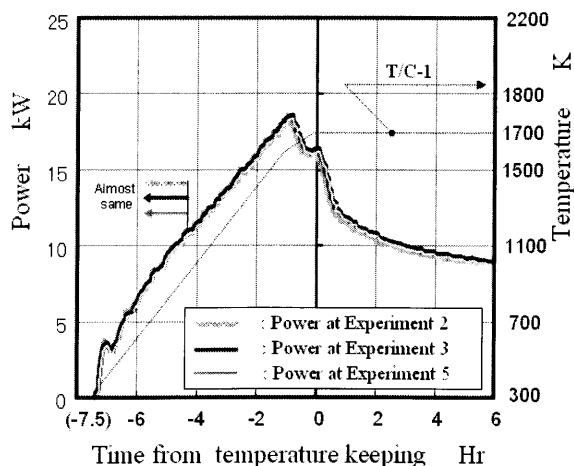
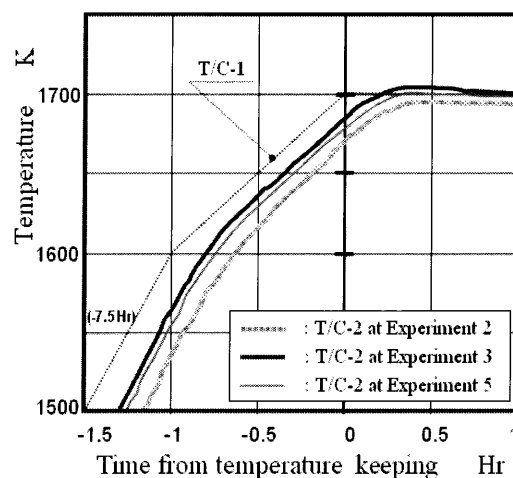
図 1 炉の構成

図 2 Al_2O_3 と SiC 容器の加熱効率の違い
実験条件(表 1 の実験 1)

ここで, 一般的な工業炉では, 被焼成体セラミックスを容器内で焼成するケースは少ない。そこで実験 2, 3, 5 により, 昇温速度は同じで炉壁内表面に SiC をコートした場合の炉壁から Al_2O_3 棚板への伝熱量の違いを, T/C-1 と T/C-2 の温度から検討した。

昇温速度が同じ場合には消費電力量に違いは無い(図 3)。しかし SiC コート直後には, Al_2O_3 棚板の温度が炉温度に良く追従する傾向があるが, その傾向は高温(1700 K)暴露時間が 500 hr になった時点でほぼ 1/2 に減少する(図 4)。

実験 4 では, SiC コート後の高温暴露時間が短い期間に, 昇温時間を 1.5 hr 短縮し炉壁から Al_2O_3 棚板への伝熱量を実験 2 とほぼ同一にする検討(図 6)を行った。その結果, 実験 2 では昇温時に 69 kWh を要した電力が, 実験 4 では, 10.8%低い 62.5 kWh で昇温できることが分かった(図 5)。

図 3 消費電力量
実験条件(表 1 の実験 2, 3 および 5)図 4 Al_2O_3 棚板の温度変化
実験条件(表 1 の実験 2, 3 および 5)

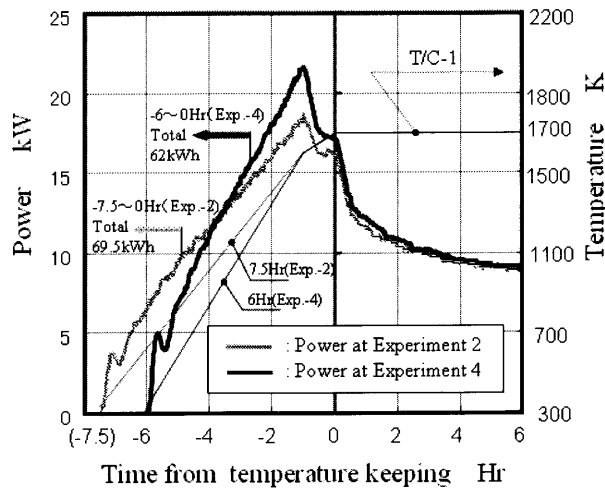


図5 消費電力量
実験条件(表1の実験2および4)

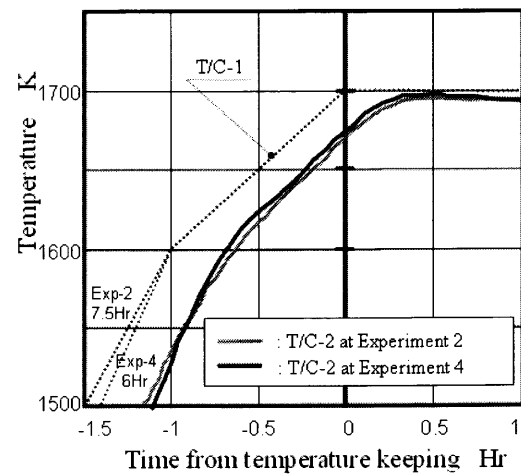


図6 Al_2O_3 棚板の温度変化
実験条件(表1の実験2および4)

5.1.4 考察

セラミックスを焼成する温度(1000~2000 K)では, 放射エネルギー輻射の80%以上は波長1~11 μm の領域に存在し, そのピークは1.5~3.5 μm 波長帯に存在する(図7)。

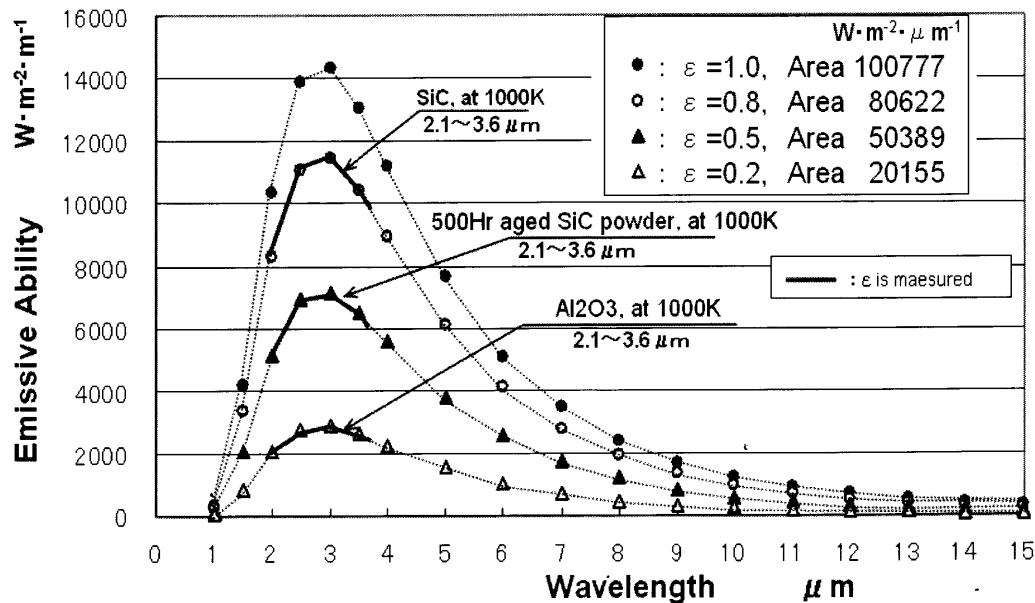


図7 1000Kでの黒体放射能
Areaで示した値は, 1 ~ 15 μm で積分値

そこで, 1~11 μm 波長帯でのSiCの熱放射率をJUTEM(<http://jutem.co.jp>)の設備にて計測した。その結果を図8に示すが, 波長1.5~3.5 μm 領域帯の熱放射率の平均値は, 未使用のSiC粉末の場合は0.5となり, 未使用の焼結SiCの場合は1.0となり, 99.0~99.5%純度の Al_2O_3 の熱放射率0.25[文献4]の2倍以上の高値を示した。更に, 1700 Kで500 hr大気暴露したSiCの熱放射率は大きく変動することが分かった。

ここで、高温でのSiCの酸化はよく知られた現象[文献2]である。#150メッシュのSiC原料を用いて製造した多孔質再結晶質SiC焼結体に対し、雰囲気中の酸素濃度をパラメータにして1700 Kで5 hr保持する実験を行うと、パッシブ酸化とアクティブ酸化の変換点は、緻密な焼結SiCはほぼ理論点(1700 Kでは酸素分圧 =0.1 hPaが理論値)であり、焼結SiCは、再結晶SiCのパッシブ酸化とアクティブ酸化の変換点の1/5になる(図9)。これら図8と図9に示した熱放射率と酸化挙動の差が、実験1/2/3/4/5で得られた結果の差に繋がったと考えられる。

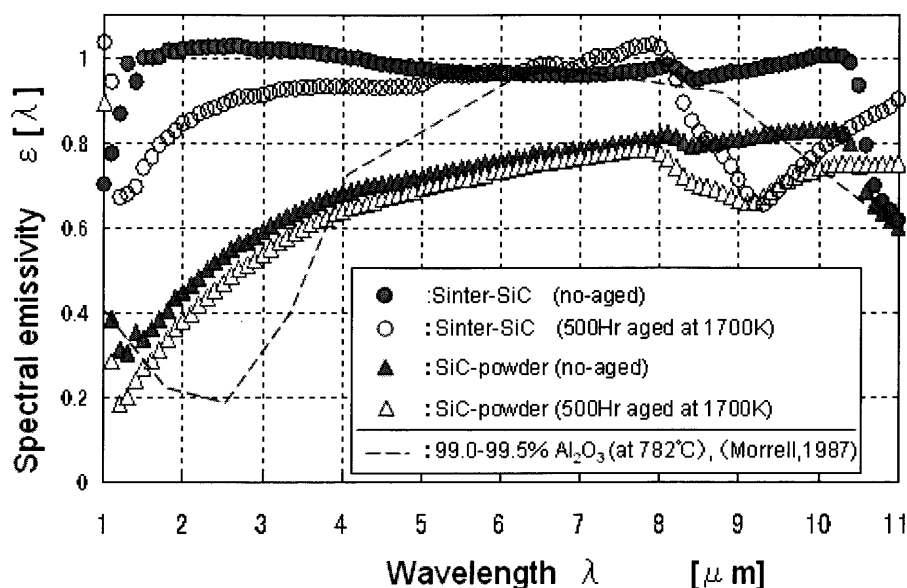


図8 SiCの放射率と波長の関係(値は 973 Kの場合)

Al_2O_3 のデータ(782 °C)は Morrell,(1987) [文献 3]より引用

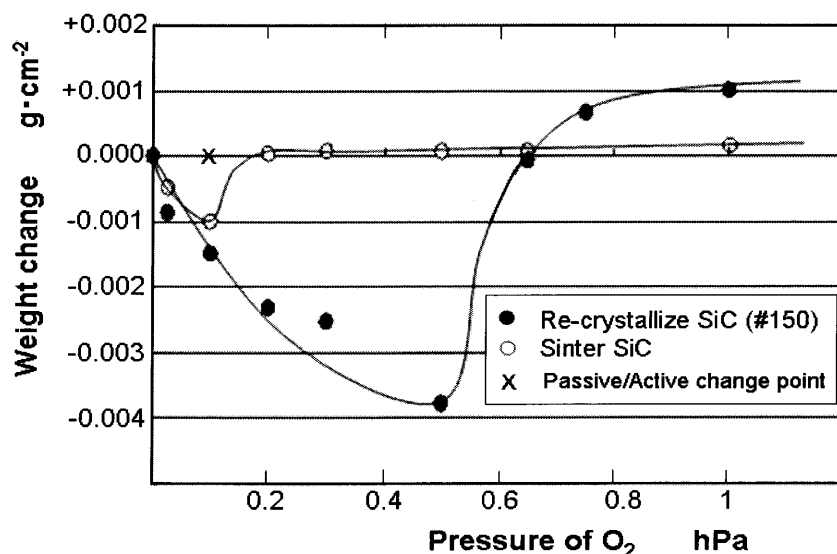


図9 SiC のパッシブ酸化/アクティブ酸化と酸素分圧の関係

再結晶 SiC と焼結 SiC の値は 1700 K で 5 hr 保持後の重量変化

x はパッシブ酸化とアクティブ酸化の変換点(理論値)

5.1.5 結論

焼成時のエネルギー低減と熱放射率の関係について、高温構造材に用いるSiCと Al_2O_3 の熱放射率を評価し、以下の知見を得た。

- 1) 窯道具をSiC質材料で構成することで、被焼成体セラミックスへの伝熱効率が向上し、炉制御温度に対する被焼成体セラミックスの炉内制御温度への追従性も向上する。
- 2) SiC粉末を炉壁にコートすることで、炉壁から窯道具への伝熱効率が向上し、結果、炉制御温度に対する窯道具温度の追従性が向上する。
- 3) この被焼成体セラミックスを加熱する効率の向上効果を利用すると、製品温度の上昇速度を変更させずに加熱時間を短縮することが可能であり、結果、加熱に要するエネルギーを10%低減できる。

本研究から、SiCは Al_2O_3 に対し2倍の熱放射率を持つことが分かったが、投入エネルギー量は10%低減できたに過ぎない。このことから、SiCを Al_2O_3 棚板にコートする報告[文献5]も加味し、SiCの熱放射率を用いた温度とエネルギーを制御する技術研究が必要と考えられる。

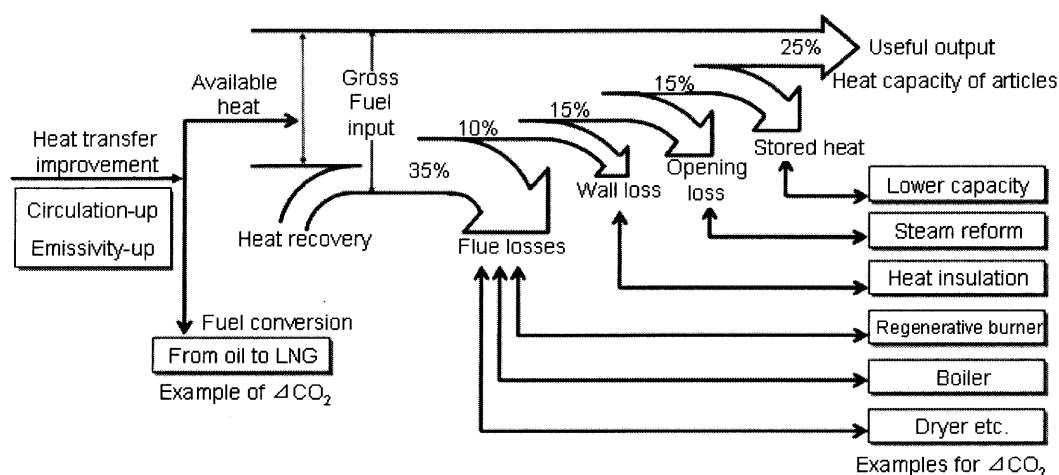
第 5 章 1 節の参考文献

- [1] Kurashima Y., *Annual Report of the CRL, Nagoya Institute of Technology*, 3, p37-45 (2003)
- [2] Goto T., Narushima T., Iguchi Y. and Hirai T., *NATO ASI Ser E*, Vol.267, p165-176 (1994)
- [3] Morrell R., *Handbook of Properties of technical & Engineering Ceramics*, Part2, p255 (1987)
- [4] Hanzawa S., *Annual Report of the CRL, Nagoya Institute of Technology*, 9, p33-42 (2009)
- [5] Hanzawa S., Suzumura Y., Yamamoto T., *Japanese Patent Application*, 2010-037876 (2010)

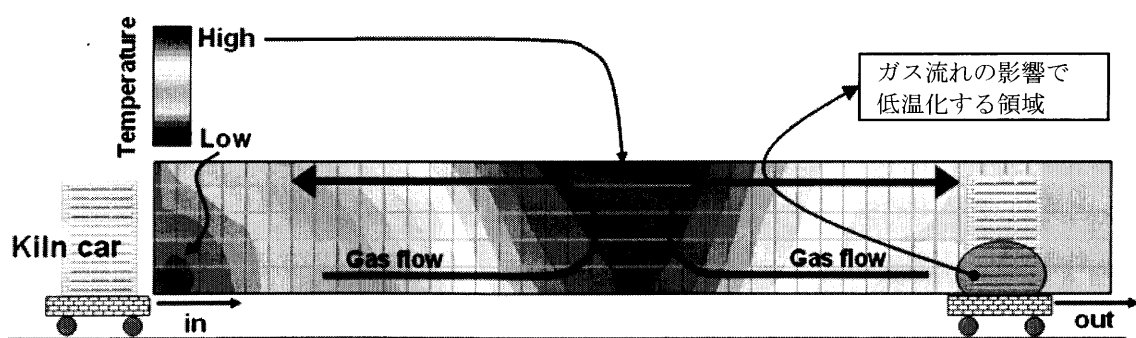
5.2 熱放射率制御による温度分布均一化

5.2.1 緒言

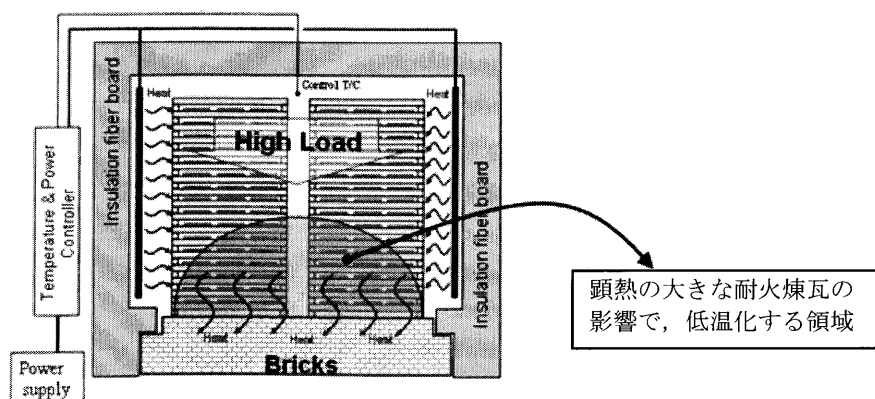
原料粉末調整、成形、乾燥、焼成の4工程からなるセラミックス製造では、焼成工程のエネルギー負荷が大きく、磚子製造を例にとると焼成炉でのエネルギー消費が工程全体の65%に達する[文献1]。図Aに代表的な工業炉の熱収支(Sankey Diagram)を、図Bに代表的なトンネル炉の温度分布を、図Cに代表的なバッチ炉の温度分布を示すが、製品を加熱するエネルギー利用効率の向上と、雰囲気温度分布改善が必要なが分かる。



図A 代表的な工業炉の熱収支(Sankey Diagram)とエネルギー効率向上の技術



図B 代表的なトンネル炉での温度分布



図C 代表的なバッチ炉での温度分布

更に、焼成炉での消費エネルギーの50%以上は、製品以外を加熱するエネルギーに消費され、炉での製品加熱効率は低い実態がある。この製品加熱効率を改善するために、排熱回収システムや軽量炉材／断熱炉材の適用が検討され、同時に、加熱の基本となる熱放射性を向上させる耐火物の利用技術[文献 2-4]の重要性が増し、炉内壁表面に高い熱放射率を持つ SiC コートを施して、炉壁面から被加熱体(窯道具／製品)への放射伝熱効率を高めて、その昇温に必要なエネルギー総量を10%低減させる報告[文献 3]もある。

これらの研究を背景に、本章では製品1個あたりの焼成エネルギー消費量を低減させる目的で、熱放射率が高い SiC 粉末を窯道具として一般的な Al_2O_3 棚板にコートする技術の効果を検証する。あわせて、波長 $7.69\sim 9.23\ \mu\text{m}$ (有機物の C-O 単結合の赤外吸収領域)で、未使用の SiC 焼結体と SiC 粉末は高い熱放射値を示すが、1700 K で保持した SiC 焼結体と SiC 粉末のそれは低値を示すことから、高温熱履歴を受けた SiC と酸化膜の界面では、高温保持時間に依存して有機物の C-O 単結合に類似する結合状態が存在し、高温熱履歴を受けていない SiC と酸化膜(粉碎や機械加工で生成)との界面には前記の結合状態が発生していない、と推定できる新たな知見を報告する。

5.2.2 温度分布均一化の実験方法

Radiation(輻射)が物体表面に到達すると、一部は反射(分率 r)し、一部は透過(分率 d)し、残部はその物体に吸収(分率 a)され、 $r+d+a=1$ の関係をなす。本実験では、透光性を持たない($d=0$) Al_2O_3 棚板を用い $r+a=1$ の関係での加熱効率を検討した。ここで熱吸収率=熱放射率であるため、棚板表面の熱放射率が大であれば熱吸収率が大(反射率は小)となり、棚板が早い速度で上昇する効果が期待できる。逆に、棚板表面の熱放射率が小であれば棚板温度の上昇速度は相対的に遅くなると推定できる。この推定の実証実験を、炉壁と天井がアルミナ断熱材からなる有効容積 $500\times 500\times 500\ \text{mm}$ の電気炉内部に、2種類の棚組(『実験1』と『実験2』)を構成して行なった。

『実験1』は、炉有効容積の左側に Al_2O_3 棚板 $200\times 200\times 10\ \text{mm}$ と支柱 $10\times 10\times 10\ \text{mm}$ により左14段の棚組を構成し、右側に SiC 粉末を棚板上面にコートした Al_2O_3 棚板 $200\times 200\times 10\ \text{mm}$ と支柱 $10\times 10\times 10\ \text{mm}$ を用い右14段の棚組を構成した。左14段の棚組には8本の熱電対(T/C-1～T/C-8)を設置した。ここで T/C-1, -2, -3, -4 はそれぞれ13段目, 9段目, 6段目, 1段目の棚板の上面左辺端中央から40 mm 右側の位置での温度を計測し、T/C-5, -6, -7, -8 はそれぞれ13段目, 9段目, 6段目, 1段目の棚板の上面右辺端中央から40 mm 左側の位置での温度を計測する。右14段の棚組には8本の熱電対(T/C-a～-h)を設置した。ここで、T/C-a, -b, -c, -d はそれぞれ13段目, 9段目, 6段目, 1段目の棚板上面左辺端中央から40 mm 右側の位置での温度を計測し、T/C-e, -f, -g, -h はそれぞれ13段目, 9段目, 6段目, 1段目の棚板の上面右辺端中央から40 mm 左側の位置での温度を計測する。炉内の温度は、炉上部中央の制御熱電対(Control T/C)にて制御した。以上の構成を図1に示す。『実験2』は、炉有効容積の左側には実験-1と同じように、 Al_2O_3 棚板と支柱を用い左14段の棚組を構成し8本の熱電対(T/C-1～-8)を設置した。炉有効容積の右側には、下側6段に上面に SiC 粉末をコートした Al_2O_3 棚板 $200\times 200\times 10\ \text{mm}$ と支柱 $10\times 10\times 10\ \text{mm}$ を用いた棚組と、その上側8段に Al_2O_3 棚板 $200\times 200\times 10\ \text{mm}$ と支柱 $10\times 10\times 10\ \text{mm}$ を用いた棚組により右14段の棚組構成とし、8本の熱電対(T/C-S～-Z)も設置した。ここで、T/C-S, -T, -U, -V はそれぞれ13段目, 9段目, 6段目, 1段目の棚板上面で左辺端中央から40 mm 右側の位置での温度を計測し、T/C-W, -X, -Y, -Z はそれ

ぞれ13段目, 9段目, 6段目, 1段目の棚板上面で右辺端中央から40 mm 左側の位置での温度を計測した。炉内温度は, 炉上部中央の制御熱電対(Control T/C)にて制御した。以上の構成を図2に示す。

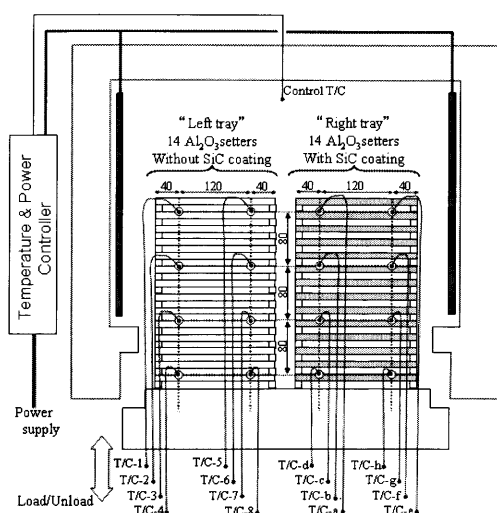


図1 『実験1』の炉構成

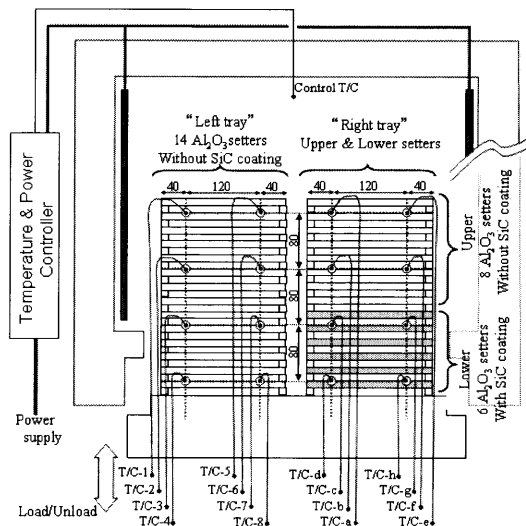


図2 『実験2』の炉構成

ここで, Al_2O_3 棚板の上面への SiC 粉末コートは, PVA2%と水分 35%と 120 μm の SiC 粉末(ESK GmbH 製)の混合スラリーを霧状に吹付けた。SiC コート後の棚板は, 乾燥機中 100 $^{\circ}\text{C}$ で 2 hr 乾燥させた後, 直接(脱脂せずに)炉内に設置して使用した。加熱条件は, 実験1/実験2ともに 300~1600 K までを 6.5 hr で昇温し, その後 1700 K までを 1.0 hr で昇温し, その後 1700 K で 3 hr 保持させた。なお, SiC スラリー中の PVA は, 1600 K まで加熱する昇温段階で脱脂除去している。

5.2.3 実験結果

『実験1』では, 左右の棚組におおの 8 本ずつ設置した熱電対で, 右左の棚組の温度分布を計測した。図3にはこれらの熱電対計測で得た左側棚組内の温度差(最大温度マイナス最小温度)を曲線 D1(1)にて, 右側棚組内の温度差を曲線 D2にて示す。これら曲線の比較から 300~1600 K の昇温時には曲線 D1(1)の値より曲線 D2 の値が小さく, すなわち右側棚組内温度差の方が左側のそれよりも小さく, 均一な温度分布で推移していることが分かる。しかし焼結体特性に及ぼす影響が大きな 1600 K 以降をみると, 1600~1700 K 昇温時には曲線 D1(1)の値と曲線 D2 の値は接近し, 1700 K を 3 hr 保持の直前には曲線 D1(1)と曲線 D2 がほぼ一致した。温度分布解析のために, 図5には昇温中 1600 K の場合の左右の棚組それぞれの等温線(2 K 毎)と 1544 \pm 4 K 域(図5の灰色部)が棚組全体に占める面積比率を併記し, 図7には昇温直後 1700 K の場合の左右棚組内の等温線と 1688 K 以下・1692 \pm 4 K(図7の灰色部)・1698 K 以上の3領域が棚組全体に占める面積比率を併記する。図5から, 炉制御温度 1600K の場合に棚内 1544 \pm 4K(灰色表示)の領域は左側棚組では 46%で右側棚組では 24%となり, 均一温度部(灰色表示)は何れも 50%を下回った。また図7から, 炉制御温度 1700 K の場合に棚内 1692 \pm 4 K(灰色表示)の領域は左側棚組では 62%で右側棚組では 51%であり, 何れの場合もわずかに 50%を上回るが,

左右双方の棚組の棚板表面の熱放射特性を同一にした実験1の構成では、棚組内の均一加熱にはつながらなかった。

『実験2』は、右側棚組内の構成に対し、その上段側棚板よりも下段側棚板の熱放射率をSiC粉のコートを施すことで高く設定した構成にした点が、『実験1』と異なる。図4に計測した左側棚組内の温度差(最大温度マイナス最小温度)を曲線D1(2)にて、右側棚組内の温度差を曲線D3にて示す。この曲線比較から300~1600 K昇温時には曲線D1(2)の値より曲線D3の値が十分に小さく、すなわち右側棚組内の方が左側のそれよりも均一な温度分布で推移することが分かる。この傾向は1600 K以降でも継続し、1600~1700 Kへの昇温時でも曲線D1(2)の値と曲線D3の値には明確な差を生じている。その後1700 Kで0.5 hr以上保持すると曲線D1(2)と曲線D3がほぼ一致した。温度分布解析のために、図6には昇温中1600 K時の左右棚組内の等温線(2 K毎)と 1544 ± 4 K域(図6の灰色部)が棚組全体に占める比率を併記し、図8には昇温直後1700 K時の左右棚組内の等温線と、1688 K以下・ 1692 ± 4 K(図8の灰色部)・1698 K以上の三つの領域が棚組全体に占める比率を併記した。図6からは、炉制御温度1600 K時の 1544 ± 4 K(図6の灰色部)の領域は、左側棚組は46%で実験1と大差が無い(50%以下)ものの、右側棚組ではその領域が66%に改善され、SiCコートが低温領域を効果的に加熱している。また図8から、炉制御温度1700 K時の 1692 ± 4 K(灰色表示)の領域は、左側棚組では62%であり実験1との比較で大差が無いものの、右側棚組では81%に増加した。実験2の右側棚組の如く同一棚組内の部分領域の熱放射率を変化させる棚組構成は、均一温度領域を拡大(実験2では+19%)させ、焼成体1個あたりのエネルギー消費量の低減が示唆された。

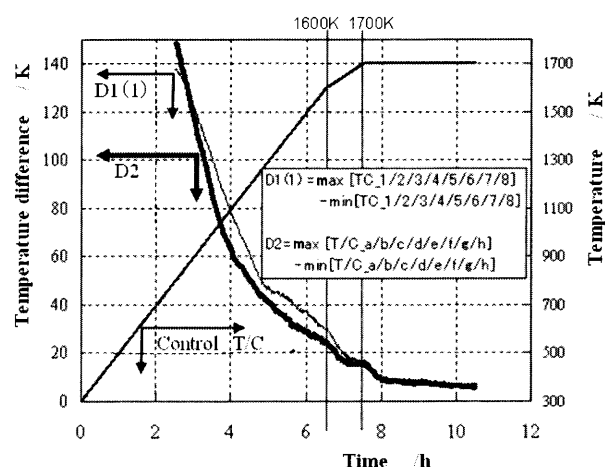


図3 『実験1』での右側と左側の棚組での温度差絶対値 $|\max - \min|$ と炉温の関係

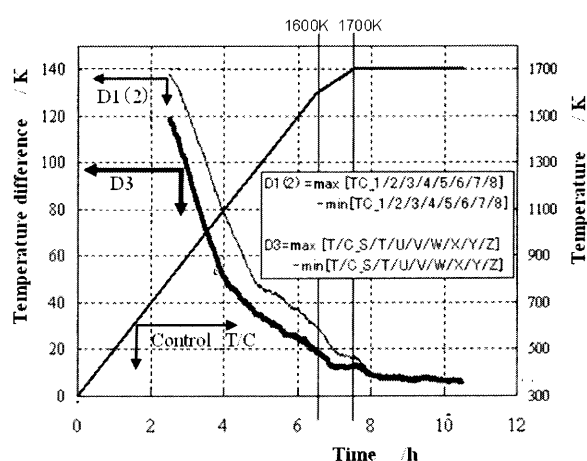


図4 『実験2』での右側と左側の棚組での温度差絶対値 $|\max - \min|$ と炉温の関係

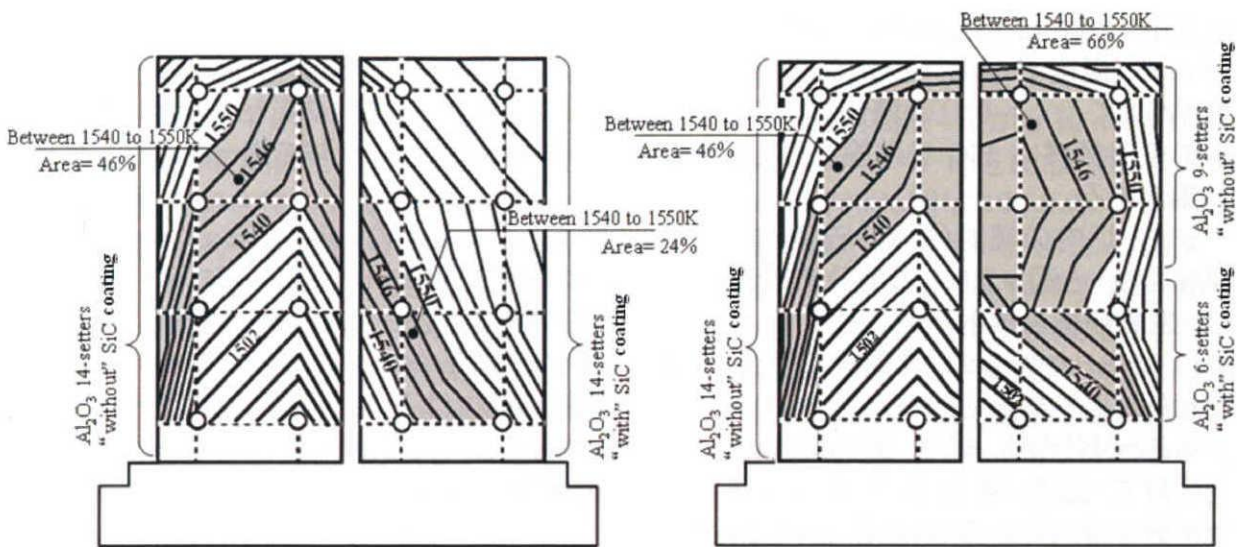


図5 『実験1』から得た等温線
2 K ステップ(制御 T/C =1600 K)

図6 『実験2』から得た等温線
2 K ステップ(制御 T/C =1600 K)

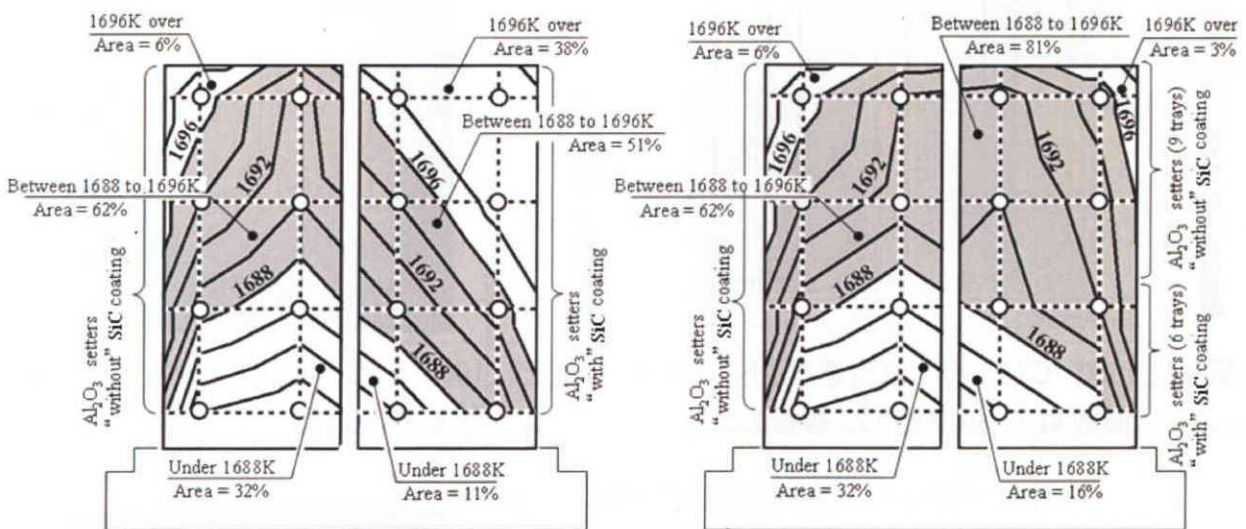


図7 『実験1』から得た等温線
2 K ステップ (制御 T/C =1700 K)

図8 『実験2』から得た等温線
2 K ステップ (制御 T/C =1700 K)

5.2.4 温度分布均一化の実験に対する考察

以上の実験での温度分布均一化の現象は、平面壁(温度 T_1 , 熱放射率 ε_1)に対して平行な平面被加熱体(温度 T_2 , 熱放射率 ε_2)への放射伝熱量 Q はキルヒホッフの法則(式1)から説明できる。

$$Q = (\sigma \cdot T_2^4 - \sigma \cdot T_1^4) / (1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1) \quad (式1)$$

ここで $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

式1によれば、例えば 1473 K の平面被加熱体 Al_2O_3 ($\varepsilon_2=0.2$) への放射伝熱量は平面壁が Al_2O_3 (温度 1700 K, $\varepsilon_1=0.2$) の場合には $Q_{\text{Al}_2\text{O}_3}=20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ であるが、平面壁が SiC (温度 1700 K, $\varepsilon_1=0.8$) の場合には $Q_{\text{SiC}}=35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ に増加する[文献 2]ことから、 Al_2O_3 棚組内の低温領域に SiC を敷設することが低温領域の温度を上げ、全体を均一な温度にする効果がある。

また、炉内の輻射(放射)伝熱と対流伝熱を考慮した対流ベクトルのシミュレーション結果を図 9.1 と図 9.2 に、温度分布のシミュレーション結果を図 10.1 と図 10.2 に示す。これらは、左右棚板の放射率が同じだが、炉内壁の放射率を 0.2 とし、棚板の放射率を 0.2 あるいは 0.8 とした場合の、昇温中で炉温 1273 K の場合の対流ベクトルと温度分布を非定常計算した結果である。図 9.1 と図 10.1 から、左右棚板の間には下方に向かう対流が発生していることが分かる。また、図 9.2 と図 10.2 から炉内温度分布は放射伝熱と対流伝熱の影響を受けて、図 5、図 6、図 7、図 8 で得られた実験結果の温度分布と近似した歪みを持つことが分かる。また、制御温度 1000°C 近傍の 975~1050°C の温度になる領域は、棚板が高放射率(0.8)の場合のほうが低放射率(0.2)の場合よりも大きく広がることも分かる。

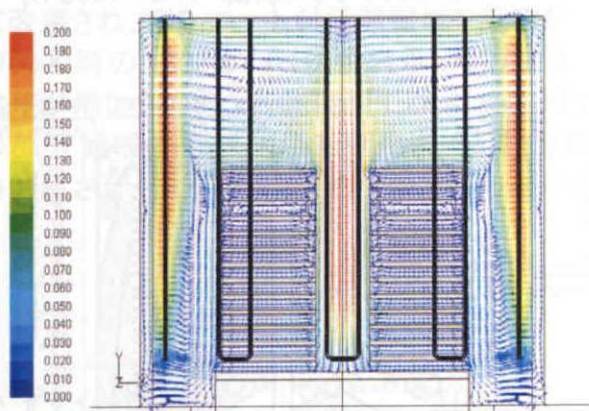


図9.1 1000 °C (5 hr後)の流速ベクトル(m/s)
熱放射率: 炉内壁0.2, 棚板0.2

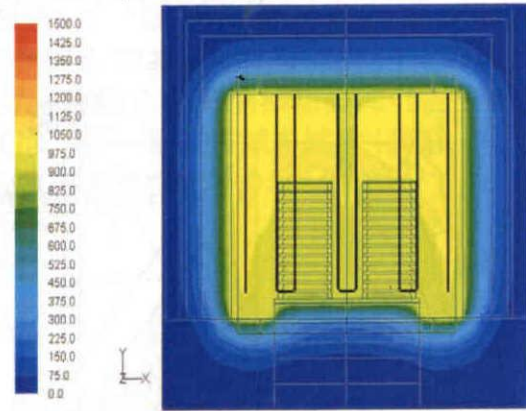


図9.2 1000 °C (5 hr後)の温度分布 (°C)
熱放射率 炉内壁0.2, 棚板0.2

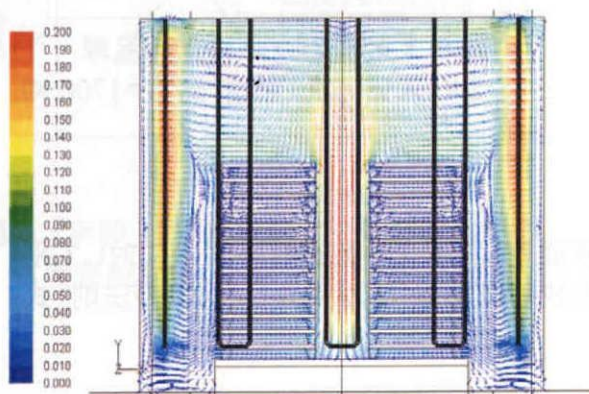


図10.1 1000 °C (5 hr後)の流速ベクトル(m/s)
熱放射率: 炉内壁0.2, 棚板0.8

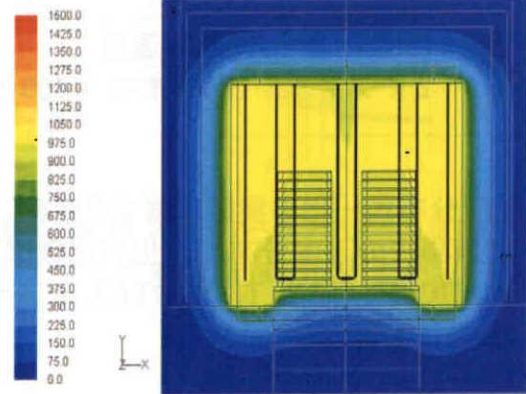


図10.2 1000 °C (5 hr後)の温度分布 (°C)
熱放射率 炉内壁0.2, 棚板0.8

以上の結果に基づいて、棚内温度分布の均一化が、焼成体1個当りのエネルギー消費量の低減に及ぼす効果を、熱履歴センサー（リファサーモ-M）を用いて評価した。

まず、実験2で用いた右側と左側の棚組構成に、計700個（棚板4辺から20mm内側を基準に40mm間隔で格子状に配置、25個／棚板）のリファサーモ-Mを配置した。この棚組構成を、300～1600K間は200K/hr(6.5hr)で、1600～1700K間は100K/hr(1.0hr)で加熱昇温させ、引き続き1700Kで0.5hr保持する焼成条件（リファサーモ-Mは1700Kで2hr保持の焼成で19.4～19.5mm長さとなるが、それを1700Kで0.5hr保持する条件）で焼成評価を行った。なお、この場合の総電力消費量は81.6kWであった。焼成結果を表1に示す。リファサーモ規格寸法に収縮した焼成体数は、温度分布均一化の操作を施した場合（右側棚組）は350個中246個となり、総電力消費量の1/2が右側棚組での電力消費であるから焼成体当たりのエネルギー消費量は166Wh/個となった。一方、温度分布均一化の操作を施さない場合（左側棚組）は350個中190個となり、焼成体当たりのエネルギー消費量は215Wh/個となった。結果、実験2の温度分布均一化の操作により、製品充填空間が16%増加し、エネルギー消費量が23%低減できることが確認できた。これは、低温になり易い領域の棚板の放射率を向上させ、温度分布を均一化した効果によると考えられる

表1 熱履歴センサー（リファサーモ M）焼成実験結果

リファサーモ M の 焼結後の長さ	左側棚組での焼成結果		右側棚組での焼成結果	
	頻度 [個数]	焼成に要した1個当 たりのエネルギー [Wh]	頻度 [個数]	焼成に要した1個当 たりのエネルギー [Wh]
19.3～19.4 mm	28	---	21	---
19.4～19.5 mm (目標の長さ)	190	215	246	166
19.5～19.6 mm	87	---	52	---
19.6～19.7 mm	35	---	24	---
19.7～19.8 mm	10	---	7	---
総数	／350		／350	

この焼成実験に要した総電力量は 81.6 kWh であった。

5.2.5 熱放射率の計測方法

セラミックスの焼成温度域(1000～2000 K)での放射エネルギーの80%以上は波長1～11 μmの領域帯で放射され、放射エネルギーのピークは1.5～3.5 μmの領域にあることが、Plankの法則から計算できる。また、SiCの熱放射率が高いことは周知であり、炉内の低温部位に高熱放射率材料を用い、温度が均一化する方向に制御する前記実験の結果は、温度均一化領域拡大の比率と規格内焼成体を得るエネルギー消費量の比率の絶対値を除けば、予測した方向の現象確認に過ぎない。しかし、SiCの熱放射機能を工業的に活用するためには、材料の熱放射性の劣化に関する情報整理が不可欠である。

そこで、SiCの形態(焼結体、粉末、マトックス分散、表面凹凸の有無)と酸化時間(1700 Kで0～500～1000 hr 保持)をパラメータに、熱放射率の変化を調査した。測定試料には、コバレントマテリアル製の緻密なSiC焼結体①、Al₂O₃焼結体にESK GmbH (De)製のSiC

粉末(②粒径 120 μm , ③粒径 50 μm)と(株)信濃電気精錬製の SiC 粉末(④粒径 0.6 μm , SER-A06)をコートしたもの, Across 社製の AC200-C/C 複合材⑤, 日本ガイシ製の 21 vol%の SiC を含有する Si-SiC マトリックス C/C 複合材⑥(材料⑤⑥の製法は[文献 6]に記載)を用いた。

試料は何れも直径 30 mm 高さ 10 mm の円盤型で, 側面中央には熱電対取付け用の $\phi 1$ mm, 深さ 2 mm の凹部を設けた。なお試料①⑤⑥の $\phi 30$ mm の測定面は#800 砥石研磨で平滑面にしたが, 試料②③④の $\phi 30$ mm 面は SiC 粉末の粒径に応じた凹凸が存在した。

SiC 焼結体①と SiC 粉末(②③)コート Al_2O_3 試料の熱放射率測定は 1700 K で 0~1000 hr 保持した試料で行った。また, SiC 粉末(④)コート試料の熱放射率測定は 1700 K で 0 hr 保持の試料のみとした(～1000 hr 未実施の背景は 5.2.6 節で記載)。なお, SiC 粉末(②③④)コート Al_2O_3 試料での 1700 K 保持 0 hr とは, SiC 粉末を Al_2O_3 焼結体にコートした試料を大気中 373 K で 2 hr 乾燥させ, それを電気炉に移して, 300~1600 K 間は 200 K/hr(6.5 hr)で, 1600~1700 K 間は 100 K/hr(1.0 hr)で加熱昇温した後に直ぐに冷却した試料のことである。

また SiC 焼結体①と SiC 粉末(②③)コート Al_2O_3 試料を 1700 K で～1000 hr 保持する方法は, 300~1600 K 間は 200 K/hr(6.5 hr)で, 1600~1700 K 間は 100 K/hr(1.0 hr)で加熱昇温した試料を, そのまま 1700 K で 100 hr 保持した後に自然冷却する操作を繰り返し, 1700 K 保持の時間が所定時間に到達した時点で, 熱放射率の計測操作を行った。これにより, 同一試料での熱放射率の変化を計測した。熱放射率測定は, (株)超高温材料研究所(<http://jutem.co.jp>)の装置を用いて行った。装置は, 上下に 180 度回転する放物面鏡を中心に, その上側には黒体炉を, 下側にはサンプルのコート面を上面にして加熱する試料加熱炉を設置し, 双方の炉を所定温度(SiC 焼結体と SiC 粉末コート Al_2O_3 試料の測定は 973 K, C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の測定は 673 K)に加熱し, 黒体炉と試料加熱炉内の試料表面の双方からの放射光を, 赤外線分光器(株)パーキンエルマージャパン製 SPECTRUM GX FT-IR)に導いて分光スペクトルを計測するものである。なお, 試料加熱炉に大気が入り易い構造であることから, 炭素成分を多く含む C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の熱放射率の計測はその燃焼を防ぐために 673 K で行った。

5.2.6 熱放射率の計測結果と考察

図 11.1 には, 1700 K 暴露 0 hr の SiC 焼結体①と, SiC 粉末コート Al_2O_3 試料(②粒径 120 μm , ③粒径 50 μm , ④粒径 0.6 μm)の熱放射率(波長 1~11 μm)を, 図 11.2 には 1700 K で 500~1000 hr 暴露させた後の SiC 焼結体①と SiC 粉末コート Al_2O_3 試料(②径 120 μm , ③50 μm)の熱放射率の変化を, 図 11.3 には, C/C 複合材⑤と Si-SiC マトリックス C/C 複合材⑥の熱放射率(波長 1~11 μm)を示す。まず, 1.5~3.5 μm 波長(1700 K 近傍で放射伝熱効率が高い波長域)での熱放射率を比較検討する。

図 11.1 より, [i] SiC 焼結体①の熱放射率はフラットで 1.0 を示すこと, [ii] SiC 粉末(②③④)コート Al_2O_3 試料の熱放射率は 0.3~0.65 の範囲で右上がりに変化し, 波長 3.5 μm での熱放射率に着目すると, 粒径 120 μm ②=0.65, 粒径 50 μm ③=0.55, 粒径 0.6 μm ④=0.45 と小粒径化に伴い熱放射率が低下することが分かった。なお, SiC 粒径 0.6 μm ④の熱放射率は Al_2O_3 の熱放射率 0.4 と同程度に低く, 熱放射による伝熱量増加効果が望めないことから, 以降の 1700 K 暴露評価(～1000 hr)は中止した。

図 11.2 より, [iii] SiC 焼結体①は 1700 K で 500~1000 hr 暴露後でも高い熱放射率(波長 3.5 μm で 0.9)を維持することが分かり, [iv] SiC 粉末 120 μm ②と SiC 粉末 50 μm ③は, 500 hr 暴露までは熱放射率 0.6(波長 3.5 μm)を維持することと, 1000 hr 暴露に達すると Al_2O_3 の熱放射率に近い 0.4~0.45(波長 3.5 μm)に低下し, SiC が当初保有していた高い熱放射率が消失することが分かった。

図 11.3 より, [vi] C/C 複合材⑤の熱放射率の曲線形状は(SiC 焼結体①の熱放射率曲線と同様に)フラットで, 波長 1.5~3.5 μm の熱放射率は高値(約 0.8)を示すことが分かる。また, [vii] Si-SiC マトリックス C/C 複合材⑥の熱放射率は, 波長 1~11 μm 全域で C/C 複合材⑤よりも高い値を示し, 特に波長 1.5~3.5 μm の熱放射率が上昇(C/C 複合材⑤に対し, +0.05~+0.10 高い 0.85~0.9)している。また, 測定温度差 300 K を考えない考察となるが, C/C 複合材⑤に SiC を分散させることで Si-SiC マトリックス C/C 複合材⑥の熱放射率に付与される SiC の熱放射率の変化は, SiC 粉末②③④でみられた右上がり低値な熱放射率の影響ではなく, 焼結 SiC①でみられたフラットで高値な熱放射率の影響を受けた傾向が認められる。すなわち, Si-SiC マトリックス C/C 複合材⑥は, C/C 複合材の一部を珪化させ 20~300 μm の微細な SiC を 21 vol% 分散させた材料[文献 6]を #800 砥石研磨したもので, その表面には C/C : SiC = 71 : 29 の面積比率で C/C と SiC が分散しているが, 表面に分散する SiC は, SiC 焼結体①と同様に凹凸が無い状態で分散しており, 結果, SiC が微細であっても凹凸を持つ SiC 粉末(②③④)コートが持つ熱放射率の挙動ではなく, #800 砥石研磨したフラットな SiC 焼結体①が持つ熱放射率の挙動を, 母材である C/C 複合材に与えたと考えられる。

以上の [i]・[ii]・[vi]・[vii] から, 波長 1.5~3.5 μm での SiC の熱放射率は, 焼結体(または表面凹凸が無いもの) > 粉末(表面凹凸が有る)の傾向を示すことから, 高温での熱放射率を高くするには SiC 粒度 50~120 μm の適用が望ましいといえる。

また [iii]・[iv]・[v] から, 1700 K での炉内温度分布の制御効果を長時間確保するためには, Al_2O_3 棚板にコートする SiC の粒径は 50~120 μm が望ましいが, この場合でも使用時間が 500 hr を超え 1000 hr に達するとその熱放射率は Al_2O_3 の熱放射率に近接して性能寿命が尽きることから, 500 hr を越えた時点で再コートを施すなどの操作を施して, 熱放射性能の回復を図ることが必要といえる。

また, 図 11.1, 図 11.2, 図 11.3 に記した各試料の熱放射率を比較すると, 7.69~9.23 μm 域に特徴的な二種類の波形が認められる。これを, R(Rise)型波形と D(Down)型波形としてこれらの図の中に併記した。有機物での C-O 単結合(アルコール, エーテル, カルボン酸, エステル)の赤外吸収振動域は 7.69~9.23 μm に存在[文献 8]することは周知だが, 1700 K 保持前の SiC の焼結体と粉末の熱放射率は波形 R 型(右上り:熱放射率の上昇は赤外吸収率減少の結果)を示し, 1700 K で保持した SiC 焼結体と粉末は波形 D 型(右下り:熱放射率の下降は赤外吸収率増加の結果)を示すことから, 高温熱履歴を受けた SiC と酸化膜の界面では, 高温保持時間に依存して有機物の C-O 単結合に類似する結合状態が存在し, 高温熱履歴を受けていない SiC と酸化膜(粉碎や機械加工で生成)との界面には前記の結合状態が発生していない, と推定できる。

また, 図 11.2 から, SiC 焼結体あるいは粉末に関わらず, 1700 K での保持時間経過に伴って, D 型波形の右下がりの勾配が大きくなり, 同時に波長 9 μm 位置での熱放射率は 500 hr 保持後に 0.65 に収束し, 1000 hr 保持後には 0.45 に収束するように見え, 興味深い関係が存在している。今後の研究課題だが, こうした現象解明を通じ, SiC の劣化や SiC 原料と焼結体の品質管理への応用にも繋げたいと考える。

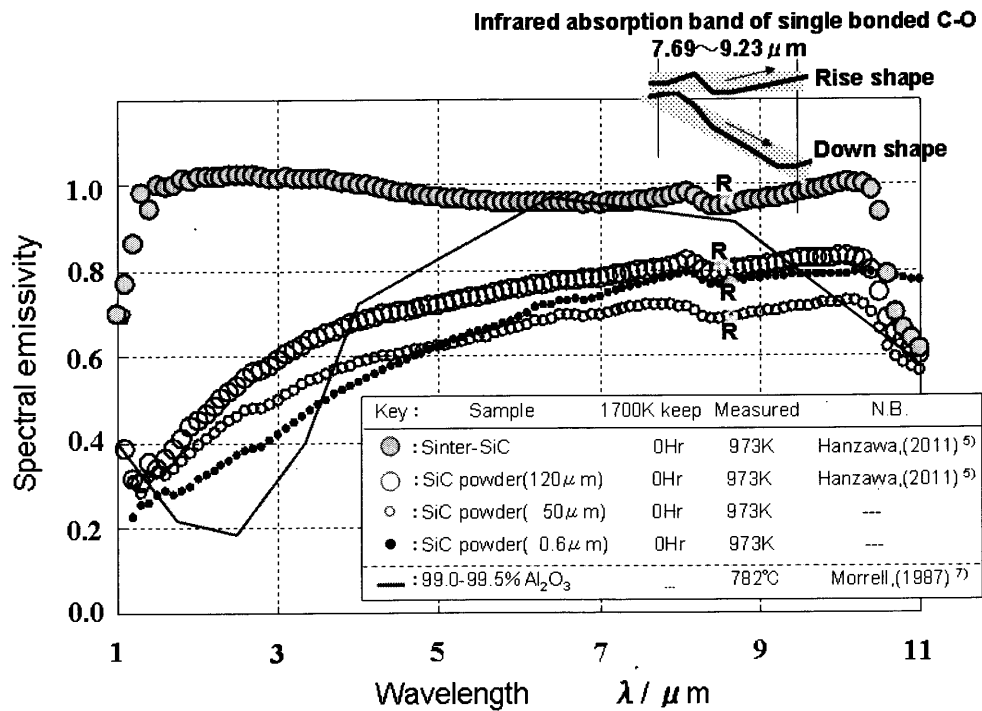


図 11.1 99.0–99.5% Al_2O_3 と 未使用 SiC 粉 (0.6 μm , 50 μm , 120 μm)と未使用焼結 SiC の放射率と波長の関係
782 °Cでの Al_2O_3 の データは Morrell, (1987)[文献 7]から引用
973 K での焼結 SiC と SiC 粉(120 μm)のデータは Hanzawa(2011)[文献 5]から引用

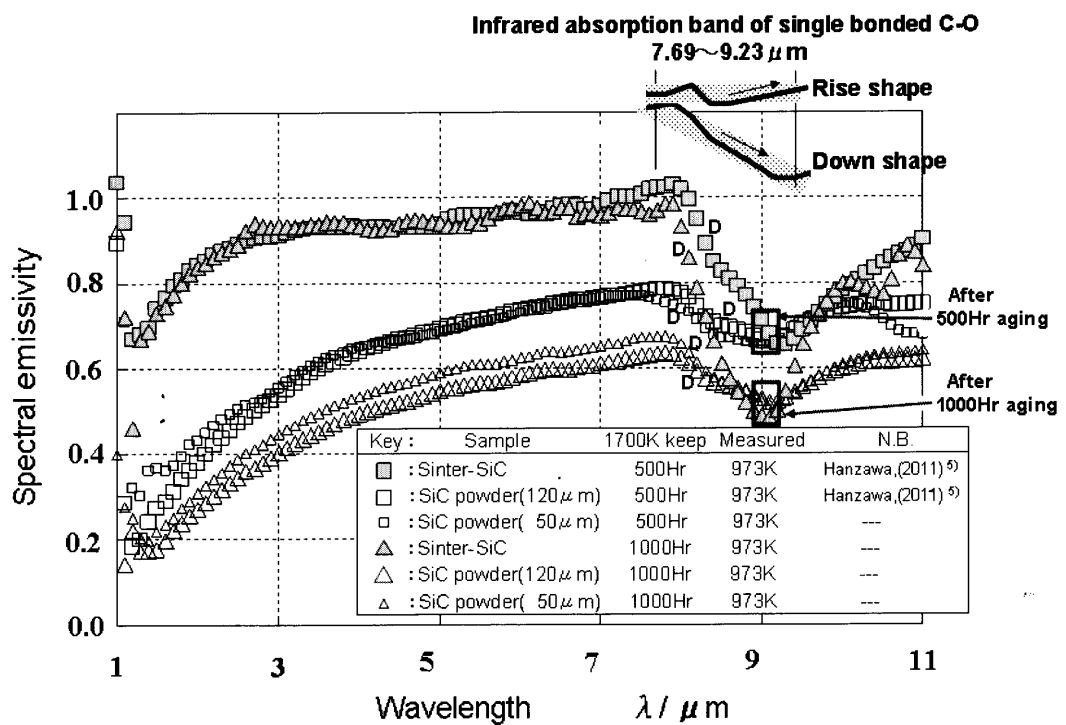


図 11.2 1700 K で保持(500~1000 hr)した, 焼結 SiC と SiC 粉(50 μm , 120 μm)の放射率と波長の関係
1700 K で 500 hr 保持の焼結 SiC と SiC 粉(120 μm)データは[文献 5]から引用

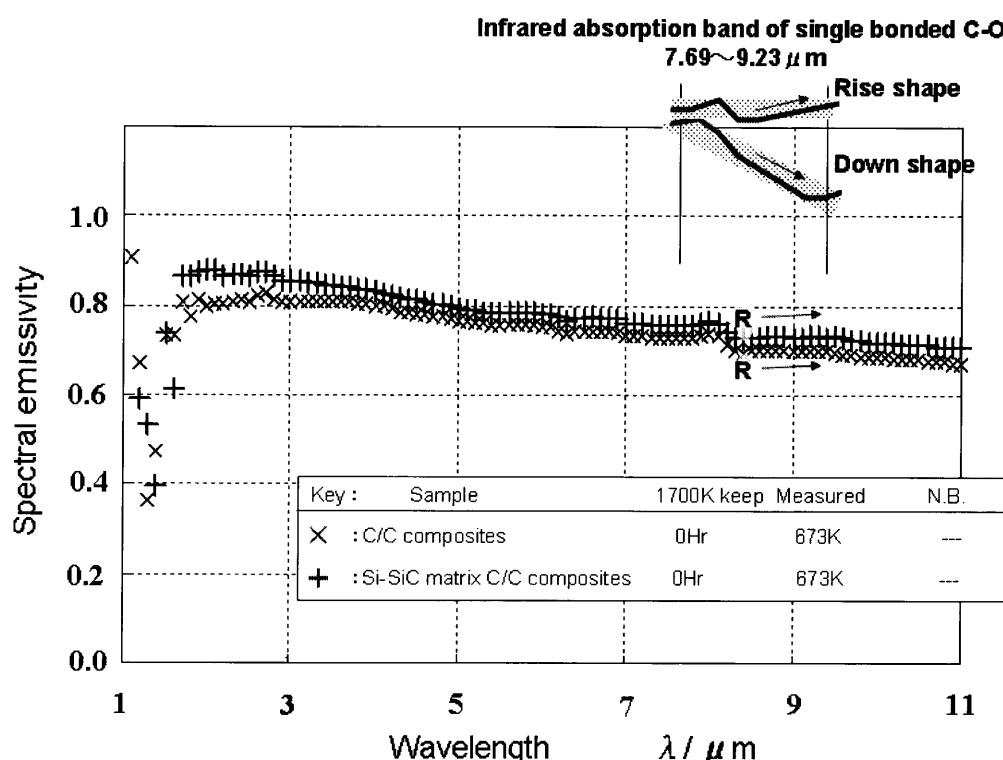


図 11.3 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の放射率と波長の関係
測定温度 673K, 大気中

5.2.7 結論

熱放射率の制御により製品1個あたりに対する焼成エネルギー消費の低減を行う技術の効果を確認し、制御に用いた SiC の熱放射性能に関して以下の結果を得た。

- 1) Al_2O_3 棚板で構成した焼成炉棚組に対し、SiC コートを施した Al_2O_3 棚板を棚組の低温部位に適用すると均一な温度域が拡大し、結果、製品1個あたりの焼成エネルギー消費量の低減(本章では 20%低減)に繋がる。
- 2) 熱放射率 0.55~0.65 (波長 3.5 μm , 973 K) を示す粒径 50~120 μm の SiC 粉末コート Al_2O_3 試料は、大気中 1700 K で 500 hr 保持した後も 0.55~0.60 を維持するが、さらに 500 hr (計 1000 hr) 保持すると Al_2O_3 とほぼ同じ 0.45 に低下して、SiC の当初の熱放射率性能が消失する。このことから、粒径 50~120 μm の SiC 粉末コートを用いて、熱放射率制御での製品焼成のエネルギー消費量低減には、500 hr を超えた時点で SiC を再度コートするなどの処置が必要である。
- 3) SiC 焼結体／粉末の双方において、1700 K 保持を行う前後での 7.69~9.23 μm 波長域の熱放射率に規則性が認められた。
- 4) 高温での輻射伝熱効率(放射エネルギー密度)が高い波長域(1.5~3.5 μm)では、C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材は放射率が高いことが分かった。このことは、C/C 複合材製のブレーキ部材の代替材料として Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いると、ブレーキ部材内の温度分布幅が縮小し、発生熱応力の低減に繋がるといえる。また、ブレーキ制動では、運動エネルギーが材料を磨耗させ、同時に摩擦熱に変換されブレーキ部品の温度が上昇するが、熱放射率が高い Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、C/C 複合材に対して、効率よく摩擦熱を外部に放出するといえる。

本章での熱放射率の研究から, Si-SiC マトリックス C/C 複合材を構成する SiC には, 酸化により変化するパラメータが存在し, 高温酸化の影響を考慮した材料設計の必要性がクローズアップされた。

第 5 章 2 節の参考文献

- [1] 蔵島吉彦, セラミックス基盤工学研究センター年報, 名古屋工業大学, Vol. II 2003, p37-45 (2004)
- [2] 半澤 茂, セラミックス基盤工学研究センター年報, 名古屋工業大学, Vol. IX 2009, p33-42 (2010)
- [3] C.P. Shell, R. Thomas, R.T. Kleeb, *Iron & Steel Technology*, Feb., 49-53 (2006)
- [4] W.B. Olson, P.H. Bakhtiani, *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol.46, no1 (2009)
- [5] S. Hanzawa, *IOP Conference Series, Materials Science and Engineering*, Vol.18, Symposium16, doi:10.1088/1757-899X/18/22/222006 (2011)
- [6] S. Hanzawa, *Journal of Materials Science*, Vol.47, 833-844, doi:10.1007/s10853-011-5861-5 (2012)
- [7] R. Morrell, *Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics, Part2*, 255, (1987)
- [8] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry, Third Edition*, TABLE 13•3 (1977)

第 6 章 酸化特性

6.1 緒言

大気中で少なくとも 800 °C、好ましくは 1000 °C 以上の高温下でも実質的に酸化されることがない材料が、宇宙開発分野や酸素の存在下で使用される窯道具や高速移動体ブレーキシステムの分野で必要とされている。また、このような分野で使用するためには、高温強度、耐熱衝撃性、材料信頼性(耐食性、耐酸化性)に加え、省エネルギーや操作性向上の観点から軽量性も要求される。

こうした要求に対し、C/C 複合材 あるいは Si-SiC マトリックス C/C 複合材は有力な候補材料ではあるが、その構成成分は、高エンタルピーな雰囲気での減耗を生じ[文献 1]、あるいは高温酸素の雰囲気下で酸化燃焼するため、適用範囲が制限される状況がある。

本章告では、酸化に対しより耐久性が高い炭素繊維の銘柄選定を行い、それを用いて作製した C/C 複合材と Si-SiC マトリックスの酸化挙動を調査した結果と、大気中 800 °C で酸化しない Si-SiC マトリックス C/C 複合材への表面処理技術について述べる。

6.2 実験方法

6.2.1 実験材料(炭素繊維)

実験には、東邦ナテックス製 UF500(図 1)、東レ製 T300(図 2)、東レ製 T700(図 3)の3種の炭素繊維を用いた。これら炭素繊維の SEM 写真を図 1/2/3 に示すが、何れも直径 6~7 μm で、T300 と UF500 には表面凹凸が認められ、T700 には表面凹凸が無い点の特徴である。また、炭素繊維3種(T300, T700, UF500)のX線回折を図 4 に示すが、何れも結晶質炭素と非晶質炭素が混在し、X 線回折のパターンは近似している。

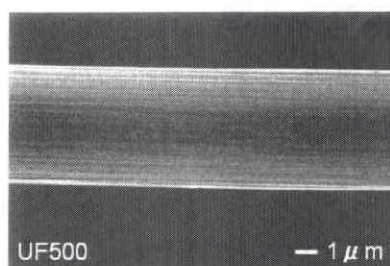


図 1 UF500 の微構造写真

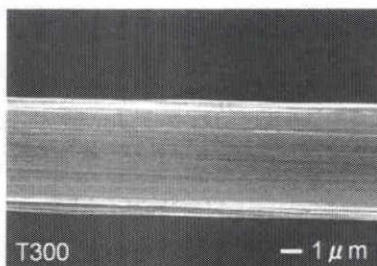


図 2 T300 の微構造写真

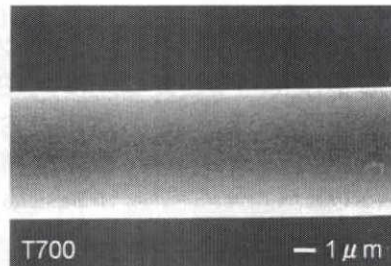


図 3 T700 の微構造写真

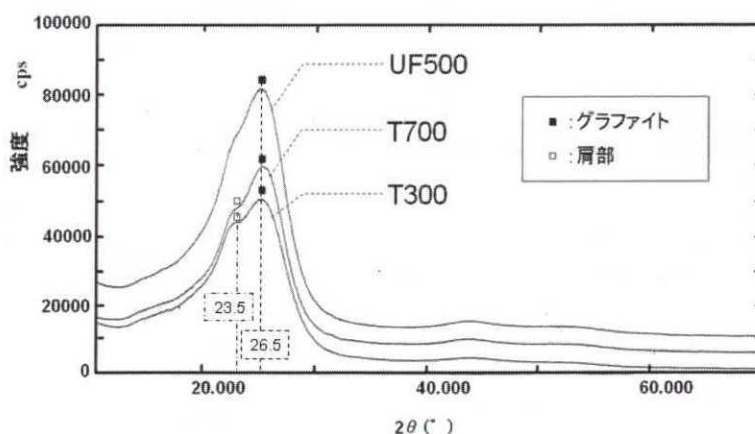


図 4 炭素繊維(UF500, T300, T700)のX線回折結果

6.2.2 実験材料(C/C 複合材)

上述の炭素繊維(3 種)のヤーン(炭素繊維 12000 本で一つの束になる)と、粉末ピッチ・コークス・フェノール樹脂と、有機物を包含させた炭素繊維束でプリフォームドヤーンを得た後、このヤーンをプリプレグナントシートとし、更にシートを 90° 方向で交互積層し圧力 100 kg/cm²/500 °C で成形した後、N₂ 雰囲気にて 700~1200 °C で炭化し、1800 °C で焼成して、3 種の C/C 複合材を準備した(製法は、序章の図 1 参照)。

これら C/C 複合材3種の断面微構造写真を、図 5/6/7 に示すが、いずれの場合も炭素繊維の外周形状に倣い炭素成分が充填しているが、その嵩密度は、UF500 系(図 5) < T300 系(図 6) < T700 系(図 7)の順に高い値になった。

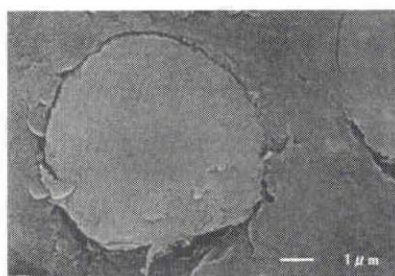


図 5

UF500 で作製した C/C 複合材
(嵩密度: 1.46~1.61 g/cc)

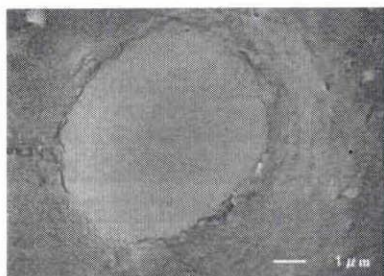


図 6

T300 で作製した C/C 複合材
(嵩密度: 1.61~1.68 g/cc)

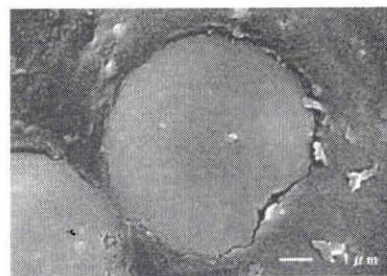


図 7

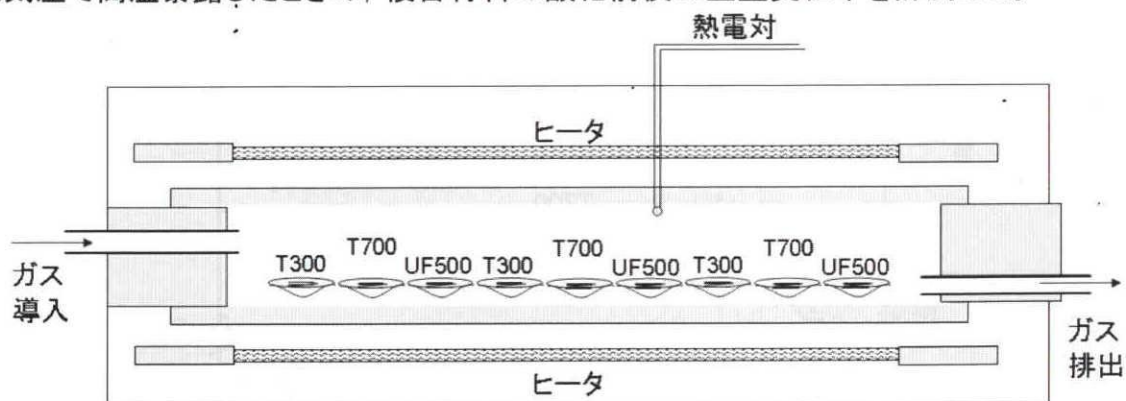
T700 で作製した C/C 複合材
(嵩密度: 1.62~1.73 g/cc)

6.2.3 実験材料(Si-SiC マトリックス C/C 複合材)

嵩密度ばらつきが比較的小さな T300 系の C/C 複合材(図 6)を用い、第 2 章に記した手順で密度 2.05 g/cc の緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材を作製した。

6.2.4 実験装置

炭素繊維の酸化特性は、示差熱分析装置(DTA-50 島津製)を用いて計測した。また、C/C 複合材の酸化特性評価は、温度と雰囲気制御が可能な管状炉(図 8)を用い、大気圧で高温暴露したときの、複合材料の酸化前後の重量変化率を計測した。



均熱空間: $\phi 80 \times 600 \text{ mm}$, 酸素濃度: N₂+O₂(20%~10ppm), ガス流量: 100ml/min

図 8 温度/雰囲気制御が可能な管状炉の概要

6.3 結果と考察

6.3.1 炭素繊維の酸化

昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (大気中) で三種の炭素繊維 (T300, T700, UF500) の TG/DTA を計測した結果を図 9 に示す。TG から、炭素繊維 3 種ともに、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ から重量減と発熱を生じ、 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 迄に酸化が完了した。DTA から T700 の発熱が僅かに緩やかであった。

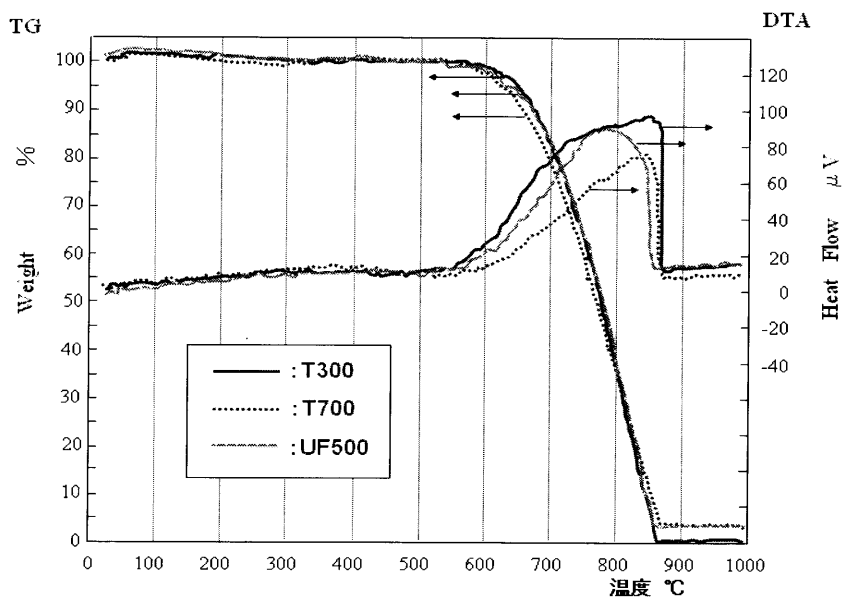


図 9 三種の炭素繊維 (T300, T700, UF500) の TG/DTA
測定条件: 昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 大気中

ここで、図 9 の測定と同条件で測定した非晶質コークスと結晶質グラファイトの TG/DTA を図 10 に示すが、非晶質コークスは $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で燃焼が完了し、結晶質グラファイトは $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で燃焼が完了する。このことと、炭素繊維 3 種の X 線回折 (図 4) を併せて考えると、炭素繊維 3 種は、ほぼ同等の酸化特性を有する炭素繊維であると考えられる。

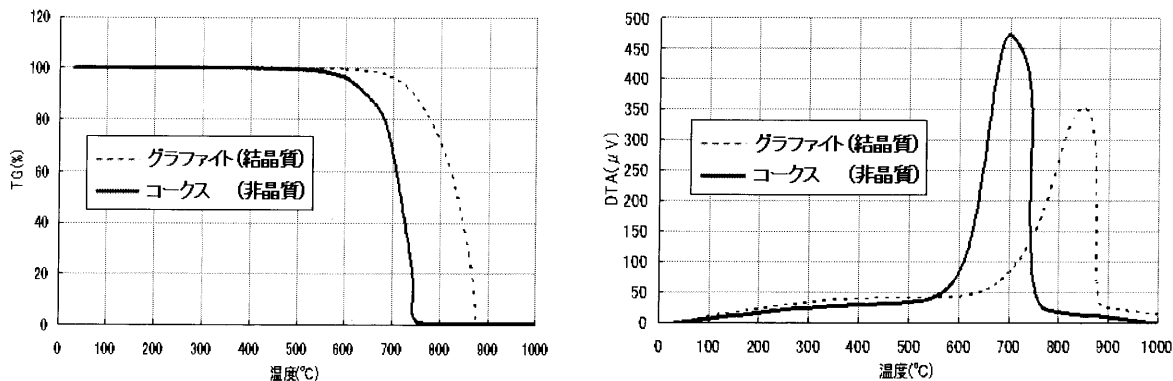


図 10 非晶質コークスと結晶質グラファイトの TG (左図) と DTA (右図)
測定条件: 昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (大気中)

6.3.2 C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化

炭素繊維 3 種(T300, T700, UF500)の TG/DTA(図 9)からは, 炭素繊維は 600 °C から酸化開始することが分かった。そこで, C/C 複合材 3 種(図 5・6・7)の酸化重量変化を, 図 8 に示した管状炉を用い, 雰囲気酸素濃度 1000 ppm/温度 600 °C に制御して計測した。その結果を図 11 に示す。経時変化による重量変化は, UF500>T300>T700 の順に小さくなり, C/C 複合材の嵩密度との関連性が認められる。

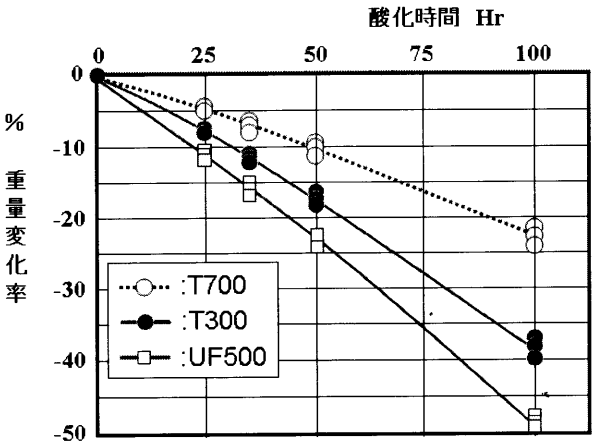


図 11 C/C 複合材 3 種の酸化重量変化(雰囲気温度:600°C, 酸素濃度:1000ppm)
嵩密度(g/cc)は, UF500 系=1.46~1.61, T300 系=1.61~1.67, T700 系=1.63~1.74

図 9 の TG/DTA から, 炭素繊維(3 種)は 800 °C(大気中)でその半量が酸化燃焼することが分かった。そこで, 評価時間の短縮を意識し, 図 8 の炉を用い雰囲気酸素濃度 21%, 温度 800 °C に制御した環境に, C/C 複合材 3 種(UF500 系, T300 系, T700 系)と Si-SiC マトリックス C/C 複合材(T300 系)を 1 hr 暴露し重量減少率を計測した結果を図 12 に示す。酸化による重量減少率と嵩密度との間に, 相関係数 $R^2=0.7595$ で有意な関係が存在した。

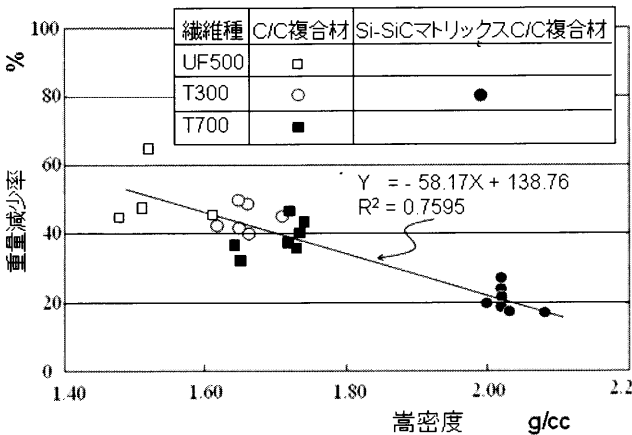


図 12 C/C 複合材 3 種と Si-SiC マトリックス C/C 複合材(T300 系)の酸化重量減
嵩密度(g/cc)は, UF500 系=1.46~1.61, T300 系=1.61~1.67, T700 系=1.63~1.74
測定条件:800 °C x1 hr, 酸素濃度 21%

更に、C/C 複合材(T300 系)と Si-SiC マトリックス C/C 複合材(T300 系)の酸化重量減少率と雰囲気酸素濃度の関係(600 °C x100 hr 保持)を、管状炉(図 9)を用いて調査した結果を図 13 に示す。酸素濃度 10 ppm から大気雰囲気の広い範囲で、C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化による重量減少率は小さくなるが、大気雰囲気を用いる高温構造材として考えると、例えば 600 °C x100 hr の保持後に大幅な重量減少を示す材料は適用範囲が狭く、酸化防止の必要性がある。

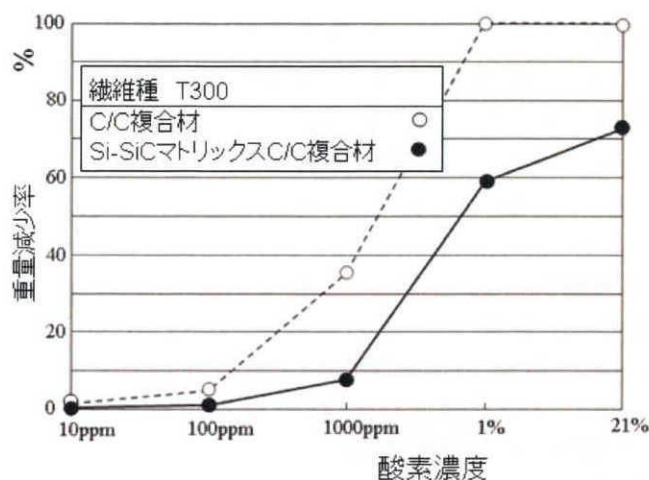


図 13 炭素繊維強化複合材の酸化(雰囲気酸素濃度と重量現象率の関係)
600°C x100 hr 保持前後の重量変化から重量減少率を算出

6.4 酸化防止の保護層

Si-SiC マトリックス C/C 複合材を、大気雰囲気を用いる窯道具や高速移動体ブレーキに利用するためには、酸化減耗量の低減技術が必要であり、材料表面の酸化防止コートは有効な手法になる。これまで筆者は W あるいは Cr, Al_2O_3 , ZrO_2 を積層してプラズマ溶射する手法を提案したが、冷却時のクラック発生が課題であった(図 14)。そこで、これを改良した酸化防止の保護層(溶射コート)の形成方法[文献 1]とその性能について、次に述べる。

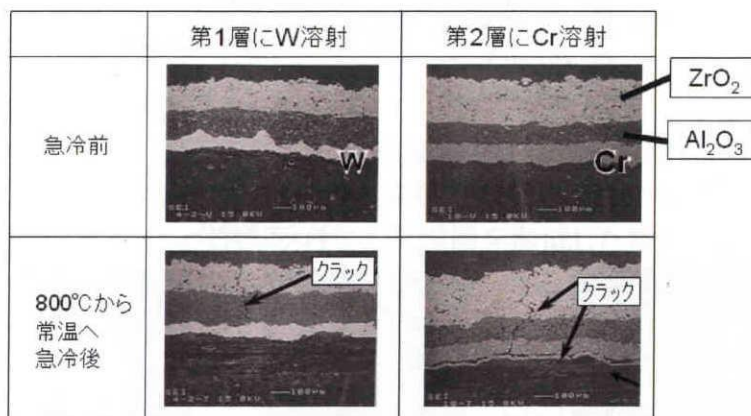


図 14 Si-SiC マトリックス C/C 複合材への溶射例 (文献 2)
左側写真は W, Al_2O_3 , ZrO_2 を溶射, 右側写真は Cr, Al_2O_3 , ZrO_2 を溶射

6.5 酸化防止の保護層形成実験と性能評価

Si-SiC マトリックス C/C 複合材(T300 系)を切断/外周加工し、 $3 \times 4 \times 40$ mm の大きさの試験片を準備した。この試験片を治具にセットし、試験片を一定の速度で回転させながら、純度 99.5%、平均粒度 $25 \mu\text{m}$ 未満の B_4C 粉末(ESK GmbH 製)をアルゴンプラズマで溶射し、表面に約 $50 \mu\text{m}$ 厚さの B_4C 層を予備的に形成させた。さらに、別の治具に付け替えて、試験片の全面に溶射を行った。ここで B_4C は 400°C 以上の酸化雰囲気中に曝された場合に、 B_4C が酸化して、熔融状態の酸化ホウ素となり Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化が保護できると考えたことによる。比較として、同じ大きさの Si-SiC マトリックス C/C 複合材(T300 系)の試験片、耐酸化炭素(ISO63 東洋炭素製)の試験片を準備した。

第一の実験として、これら試験片を、 800°C に維持した管状炉(大気雰囲気)に 5min 保持し、保持前後の重量減少率を調べた。結果、 B_4C の耐酸化保護層を形成させた試験片では重量減少が認められなかったが、耐酸化保護層を持たない Si-SiC マトリックス C/C 複合材では 33% の重量減少が、耐酸化炭素では 95% の重量減少が生じた。

第二の実験として、 $3 \times 4 \times 40$ mm の大きさの Si-SiC マトリックス C/C 複合材に $50 \mu\text{m}$ の厚さの B_4C の耐酸化保護層を溶射形成した上層に $50 \mu\text{m}$ の厚さの Al_2O_3 の耐酸化保護層を重ねて溶射した試験片①を準備した。その比較実験として、同じ大きさの Si-SiC マトリックス C/C 複合材に $50 \mu\text{m}$ の厚さの B_4C の耐酸化保護層を溶射形成した試験片②と、耐酸化保護層を持たない Si-SiC マトリックス C/C 複合材の試験片③を準備した。これらの試験片を、 800°C に維持した管状炉(大気雰囲気)に 1~100 hr 保持し、保持前後の重量減少率を調べた結果を、図 15 に示すが、ここから次のことが分かる。

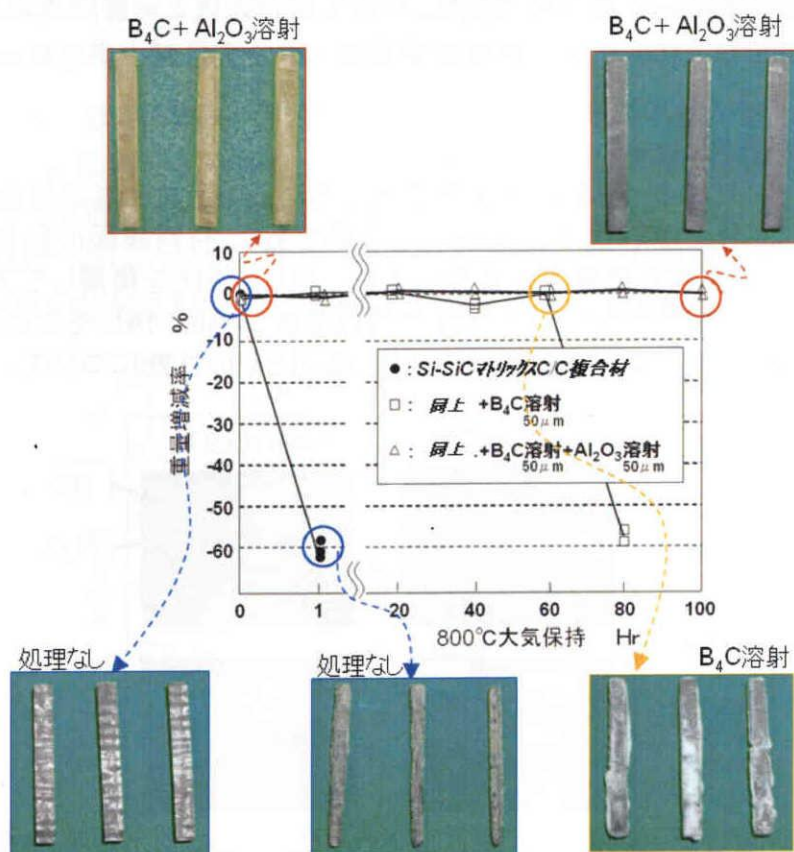


図 15 $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の有無による Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化重量減少率

- 1) B_4C と Al_2O_3 の保護層を形成させた試験片では 100 hr で重量減少が認められない。
- 2) B_4C の保護層を形成させた試験片では 60 hr まで重量減少が認められず、8 hr 後に 58% の重量減少を生じた。なお、この試験片は、80 hr 後に試験片を保持していた Al_2O_3 製の治具に固着してしまった。
- 3) 保護層を持たない Si-SiC マトリックス C/C 複合材の試験片は 1 hr 保持後に 60% の重量減少が生じた。

第三の実験として、上述の B_4C と Al_2O_3 の耐酸化保護層の形成に対して、 Al_2O_3 の代替に Al_2O_3 と ZrO_2 との 1:1 の混合物を溶射して、厚さ 50 μm の Al_2O_3 の耐酸化保護層の代替に、厚さ 50 μm の Al_2O_3 と ZrO_2 との 1:1 の混合物からなる耐酸化保護層を B_4C 層の上に形成した試験片を準備した。この試験片を、800 $^{\circ}C$ に維持した管状炉(大気雰囲気)に 1~80 hr 保持し、保持前後の重量減少率を調べた。その結果、 Al_2O_3 と ZrO_2 との 1:1 の混合物を溶射したものは、80 hr 後でも重量変化は認められなかった。

第四の実験として、 B_4C 、 $B_4C+Al_2O_3$ 、 $B_4C+Al_2O_3/ZrO_2$ の耐酸化保護層を持つ Si-SiC マトリックス C/C 複合材と、耐酸化保護層を持たない Si-SiC マトリックス C/C 複合材とを、高温水蒸気環境(3 vol% の水蒸気を含むアルゴン雰囲気, 1000 $^{\circ}C$) の管状炉内に 50 hr 保持した後、重量変化を測定した。また、各試料の外観を肉眼および光学顕微鏡下で検査し、ひび割れ発生の有無などの外観検査を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1 高温水蒸気の雰囲気での酸化防止の保護層の効果

酸化防止の保護層の種類	重量変化 (%)	50hr後の外観
B_4C / Al_2O_3 / ZrO_2	+0.2	表面に亀裂発生
B_4C / Al_2O_3	+0.1	変化なし
B_4C	-7.6	酸化ホウ素が流失
なし	-12.6	減耗発生

高温水蒸気: 3 vol% の H_2O を含む Ar ガス, 1000 $^{\circ}C$ 中, 50 hr 保持

表 1 (第四の実験) から以下のことが分かる。

- 1) B_4C (炭化ホウ素) と Al_2O_3 からなる耐酸化保護層を形成した場合には、長時間 800 $^{\circ}C$ 以上の高温に曝す条件下で使用しても、質量/外観に実質変化は認められない。
- 2) B_4C (炭化ホウ素) と Al_2O_3 と ZrO_2 からなる保護層を形成した場合には、重量変化は少ないが、表面に亀裂が生じていた。しかし、図 15 に示した結果を併せ考慮すれば、乾燥条件下で使用するような用途では、充分使用可能と判断された。
- 3) B_4C (炭化ホウ素) のみで耐酸化保護層を形成した場合には、酸化ホウ素が生成しても、炭素繊維との濡れ性が悪く、保持されずに流失してしまい、大気中 800 $^{\circ}C$ 以上の高温に曝す条件下での使用は実質的に不可能である。

以上の実験より, B_4C の溶射層に, Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 と ZrO_2 の溶射層を重ねる耐酸化層は, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ に急昇温させる熱衝撃を与えた後であっても, Si-SiC マトリックス成分が酸化して生成した SiO_2 と, B_4C が酸化して生成した酸化ホウ素と Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 と ZrO_2 とが気密なガラス質相を複合材の表面に生成させる機能を有すると考えられる。また, このガラス質相は Si-SiC マトリックス C/C 複合材表面から流失せず, 耐酸化性を向上させたと考えられる。

6.6 結論

- 1) 炭素繊維三種(T300, T700, UF500)の酸化挙動は同等である。
- 2) 炭素繊維を用いた C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化重量減少量は, 相関係数 $R^2=0.7595$ で, 嵩密度と相関性を有する。
- 3) 大気雰囲気を用いる高温構造材(窯道具)や熱吸収構造材(高速移動体ブレーキ)に Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化減耗を抑制するためには, その表面に B_4C の溶射層をコートし, その上に重ねて Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 と ZrO_2 の溶射層をコートする酸化防止層が有効である。

第6章の参考文献

- [1] Toshio Ogasawara, Takashi Ishikawa, Takashi Matsuzaki, Shigeru Hanzawa, and Ray Kato, "Durability of Silicon Infiltrated Carbon/Carbon Composite in High-Enthalpy Convection Environment", *22nd International Symposium on Space Technology and Science*, Morioka, Japan, ISTS2000- c-23, (2000)
- [2] S. Hanzawa, Application Examples of Composite Materials, *Key Engineering Materials* Vol.247 (2003) pp.455-460
- [3] 半澤茂, 中野健治, 奥村清志, 伊藤重則, 佐藤清, 「耐酸化保護層を有する炭素質材料およびその製造方法」, 日本国特許, 第 4616442 号 (2010)

第7章 構造部材設計

7.1 緒言

軽量/高強度な C/C 複合材の代表的な適用例には、航空機のタイヤ内部に装着するブレーキシステムが挙げられる。エアバス A320 のブレーキシステムの概要を図1に示すが、移動円盤(外周凹みを持つロータ)に静止円盤(内周凹みを持つステータ)を押し付けて、移動体の運動エネルギーを摩擦熱と磨耗で吸収し、移動体を静止させる装置である。

このブレーキシステムでは、軽量で高強度なことともに、3000 回程度の通常離着陸と空港移動時の双方での、①高摩擦係数・②耐磨耗性・③急昇温($RT \Rightarrow 500^{\circ}\text{C}$)の場合の耐酸化性、が必要である。更に緊急離陸停止時には、①高摩擦係数・④急激な温度上昇($RT \Rightarrow 1000^{\circ}\text{C}$ 超)時に破壊しない熱衝撃抵抗性、が必要である。

以上より、航空機ブレーキシステムでの材料設計は高ハードルな技術ではあるが、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の特長が生かせる用途と考えられる。そこで本章では、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数と磨耗量を高速摺動条件下で評価する。更に、熱衝撃抵抗性の評価を踏まえ、C/C 複合材と Si-SiC マトリックス C/C 複合材のブレーキシステムとしての有効性の評価を行った。

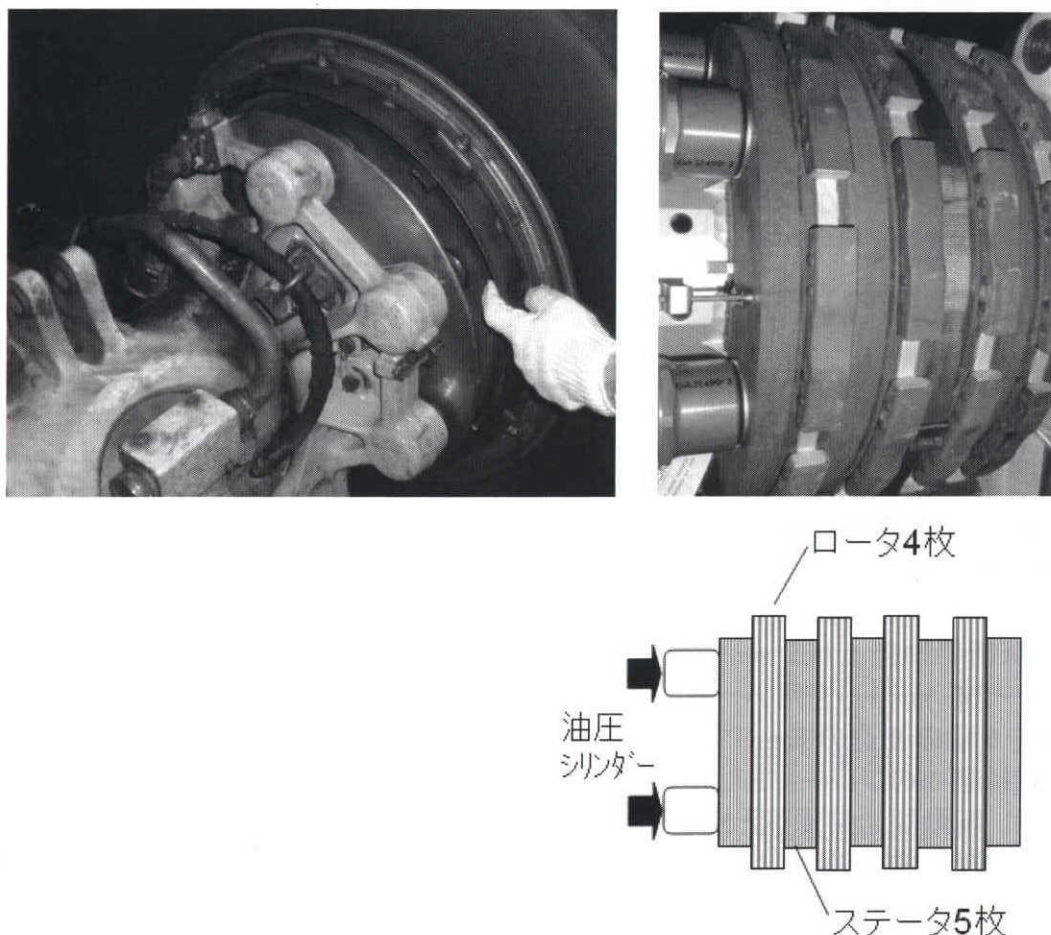


図1 エアバス A320 のブレーキ構造概要(ANA 整備本部のご好意で著者撮影)

7.2 ブレーキ制動力の評価

7.2.1 実験材料

炭素繊維には東レ T300 を用い、 0° 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシート 90° 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートを交互に積層させた構造を持つ C/C 複合材と、この C/C 複合材に Si を含浸させて合成した Si-SiC マトリックス C/C 複合材を準備し、双方とも、炭素繊維の積層方向に垂直な面がロータとステータの接触面になるようにして、図 2 の形状に加工した。

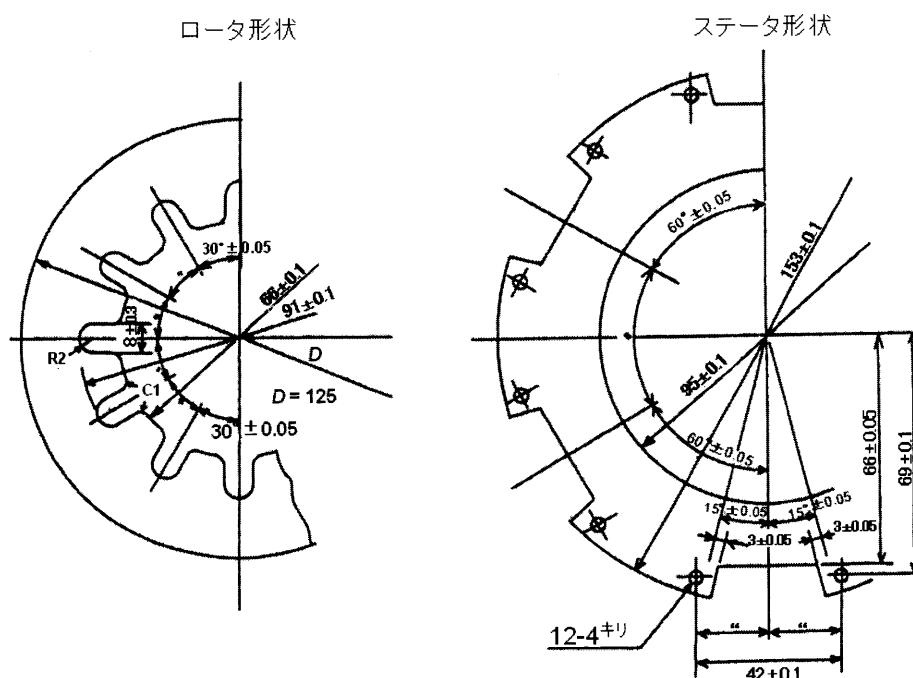


図 2 ブレーキ制動実験に用いたロータとステータの形状

7.2.2 ブレーキ制動力の計測方法

試験慣性モーメント 2.27 kgf/m^2 の小型ダイナモ試験装置(NABCO 社)を用い、中心に置いた 1 枚のロータを両側 2 枚のステータで挟む方法(ロータ/ステータ接触部: OD $\phi 125$ /ID $\phi 95$ mm(算術平均径 $\phi 115$ mm), 接触面積 51.81 cm^2 , 面圧 $0.0434 \sim 0.651 \text{ MPa}$, 接触外周速度 $23 \sim 155 \text{ km/hr}$)を用い、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材のブレーキ制動特性を 6 種の初速のモードで評価した。ここで、設備構造から本実験でのロータとステータの形状は図 1 のブレーキとは逆の構成になる。ここで、二つの材料に対する実験モード 1～6 では、制動開始時周速と接触圧を同一にして、“制動停止時間と制動距離”および“平均摩擦係数と制動前後のステータ温度変化”の計測を行なった。ここで、制動開始時周速が 100 km/hr 未満のモード 1～5 ではそれぞれ 5 回の実験を繰り返し、制動開始時周速が 155 km/hr のモード 6 では、それぞれ 2 回の実験を繰り返した。また、磨耗の尺度になる実験後肉厚は、モード 1～6 の実験後のロータ/ステータの平均肉厚を計測した。更に、接触面中心での総接触摺動距離はモード 1～6 の実験で接触摺動した全時間での総摺動距離を算出した。

7.2.3 ブレーキ制動力の計測結果

Si-SiC マトリックス C/C 複合材のブレーキ制動特性と実験前後のロータ/ステータ肉厚を表 1 に、C/C 複合材のブレーキ制動特性と実験前後のロータ/ステータ肉厚を表 2 に示す。

表 1 Si-SiC マトリックス C/C 複合材ブレーキの制動性能と磨耗量

評価	初速	接触圧	停止時間	摩擦係数	上昇温度	繰返数
	km/hr	MPa	Sec	—	°C	サイクル
モード 1	23	0.0434	21.90	0.311	9.4	5
モード 2	56	0.0325	39.04	0.570	54.3	5
モード 3	89	0.0217	65.28	0.640	91.7	5
モード 4	89	0.0434	45.02	0.606	136.2	5
モード 5	89	0.0651	35.01	0.580	158.5	5
モード 6	155	0.0434	74.70	0.598	270.8	2
平均	84	0.0416	46.83	0.551	120.2	

磨耗量	初期肉厚	実験後肉厚	減肉厚さ
ステータ	10.015mm	10.003mm	0.012mm
ロータ	10.005mm	10.000mm	0.005mm
ステータ	10.005mm	9.995mm	0.010mm

接触面中心での
総接触摺動距離

12377 m

慣性モーメント 2.27 kgf/m² の小型ダイナモ試験装置(NABCO 社)で実施

表 2 C/C 複合材ブレーキの制動性能と磨耗量

評価	初速	接触圧	停止時間	摩擦係数	上昇温度	繰返数
	km/hr	MPa	Sec	—	°C	サイクル
モード 1	23	0.0434	29.13	0.187	8.7	5
モード 2	56	0.0325	63.79	0.202	31.9	5
モード 3	89	0.0217	110.24	0.123	38.9	5
モード 4	89	0.0434	79.77	0.205	96.0	5
モード 5	89	0.0651	69.09	0.230	124.3	5
モード 6	155	0.0434	123.30	0.218	200.5	2
平均	84	0.0416	79.22	0.194	83.4	

磨耗量	初期肉厚	実験後肉厚	減肉厚さ
ステータ	10.016mm	9.806mm	0.129mm
ロータ	9.990mm	9.870mm	0.120mm
ステータ	10.109mm	10.016mm	0.093mm

接触面中心での
総接触摺動距離

21030 m

慣性モーメント 2.27kgf/m² の小型ダイナモ試験装置(NABCO 社)で実施

7.2.4 ブレーキ制動力に関する考察

慣性モーメントが一定で、初速と接触圧を6モードに変化させた、C/C 複合材ブレーキと Si-SiC マトリックス C/C 複合材ブレーキの制動性能と磨耗量を調査した結果(表 1 と表 2) から、以下のことが分かった。

1) 6 モード全てで、C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数が高い。

結果、ブレーキ制動時間は Si-SiC マトリックス C/C 複合材の方が短くなり、運動エネルギーが短時間で摩擦熱に変換されることからブレーキ温度は早く上昇する。

2) 6 モードで評価したブレーキ(ロータ/ステータ)の減肉厚さは、C/C 複合材に対して、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の方が小さくなることから、Si-SiC マトリックス C/C 複合材製ブレーキ部は長寿命になるとが予測できる。

ここで、第4章の4.2.4.1 磨耗量の無次元数 A(磨耗機構)と4.2.4.2 摩擦係数と磨耗量の無次元数 B(性能寿命)の考え方を適用する。これによると、磨耗無次元数 A は、ブレーキ部材の磨耗量 $W(m^3)$ は、“減肉厚さ(m) × 接触面積(m^2)”を、“接触面積(m^2) × 総摺動距離(m)”で割った値である。このことと、表1と表2に示した6つのモードで実験した、C/C 複合材の摩擦係数の平均値(0.194)と、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摩擦係数の平均値(0.551)を用いることで、磨耗寿命の無次元数 B (= 磨耗無次元数 A / 摩擦係数)が算出できる。この方法で得られる、本実験モードでのロータ/ステータ型ブレーキの磨耗寿命無次元数 B は、C/C 複合材では 4×10^{-08} となり、Si-SiC マトリックス C/C 複合材では 1×10^{-09} となり、C/C 複合材に対し Si-SiC マトリックス C/C 複合材の寿命は40倍長くなると考えられる。

7.3 熱衝撃抵抗の評価

ロータ/ステータ型ブレーキ部材には、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は制動能力に優れ、長寿命であることが分かったことから、本材料を用いた信頼性評価(サンプル数増加)を継続したところ、クラックが発生する場合があった(図3)

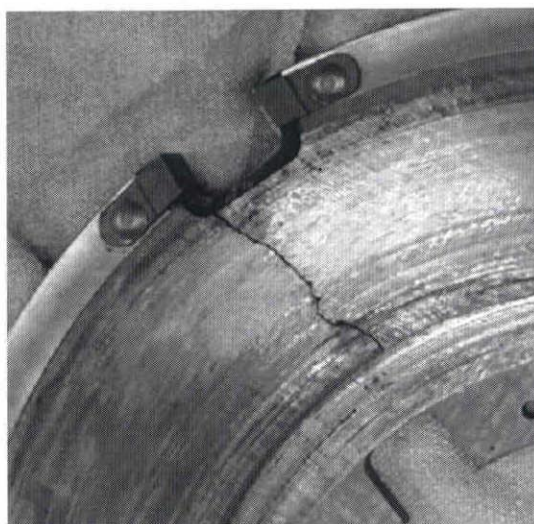


図3 Si-SiC マトリックス C/C 複合材製ロータのクラック発生例

ここで、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、C/C 複合材に対してブレーキ制動時の摩擦係数が高いため、運動エネルギーを摩擦熱に変換する効率が高く、結果、材料の温度上昇が生じ易いことが分かっている(7.2 ブレーキ制動時の摩擦係数と磨耗量)。そこで、Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の熱衝撃抵抗性について研究を行った。

7.3.1 熱衝撃抵抗の測定方法

実験材料には、炭素繊維に東レ T300 を用い、 0° 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートと 90° 方向に伸びる炭素繊維ヤーンのシートを交互積層させた構造の C/C 複合材[文献 1]を用い、この C/C 複合材に Si を含浸させ Si-SiC マトリックス C/C 複合材[文献 2-3]を準備した。ここで、これらの材料は、外径 120 × 内径 10 × 厚さ 10 mm で、炭素繊維積層方向に垂直な面が円盤面になる方向で加工した。

以上のようにして準備した材料を、 700°C あるいは 1000°C に温度保持した大気炉で鉄製重鎮を十分に加熱した後、材料を鉄製重鎮で挟み込むことで試料に熱衝撃と熱分布を与え、その後 10min 保持して状態の変化を調査した。図 4 には実験状況を示す。ここで、ステータに発生する温度文武状況を模擬するために、試験体の直径は $\phi 120\text{ mm}$ とし、鉄製重鎮の直径 $\phi 80\text{ mm}$ よりも大きくした構成で実験を行なった。

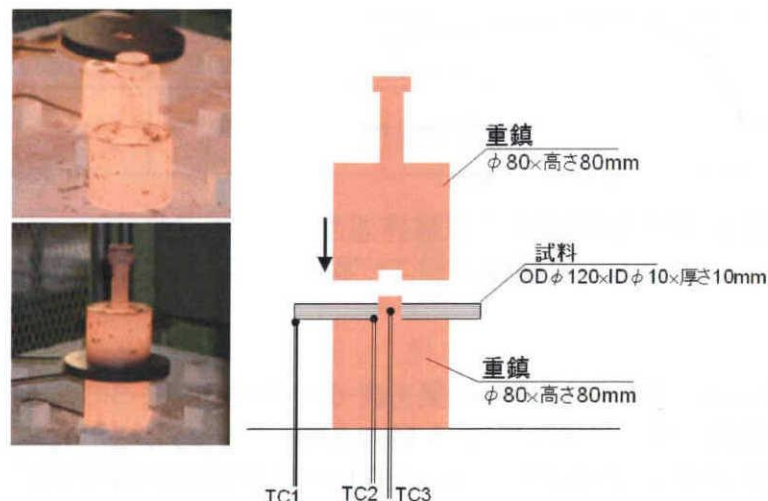


図 4 急速加熱による熱衝撃試験の状況

7.3.2 熱衝撃抵抗の測定結果

試験体(C/C 複合材, Si-SiC マトリックス C/C 複合材)を 700°C あるいは 1000°C に加熱した重鎮で挟み、急速加熱した場合の試験体中心部分と外周短部の時間経過に伴う温度変化を図 5 に示す。いずれの試験体でも、試験体を 700°C の重鎮で挟んだ 90 秒後にその外周部は 230°C に上昇した。また、試験体を 1000°C の重鎮で挟んだ 90 秒後にその外周温度は 240°C (C/C 複合材) ~ 270°C (Si-SiC マトリックス C/C 複合材) に上昇した。

ここで、 1000°C の重鎮で挟んだ場合の温度上昇状態は、ブレーキ制動性能の調査結果(表 1, 表 2)中で、短時間で最も温度上昇したモード(表 1 のモード 6: 155 km/hr からの制動開始後、74.7 秒で停止の場合、ステータ外周温度は 270.8°C に上昇)と近似しており、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の重鎮で挟む本実験法で、熱衝撃起因のクラック検証実験になると判断した。

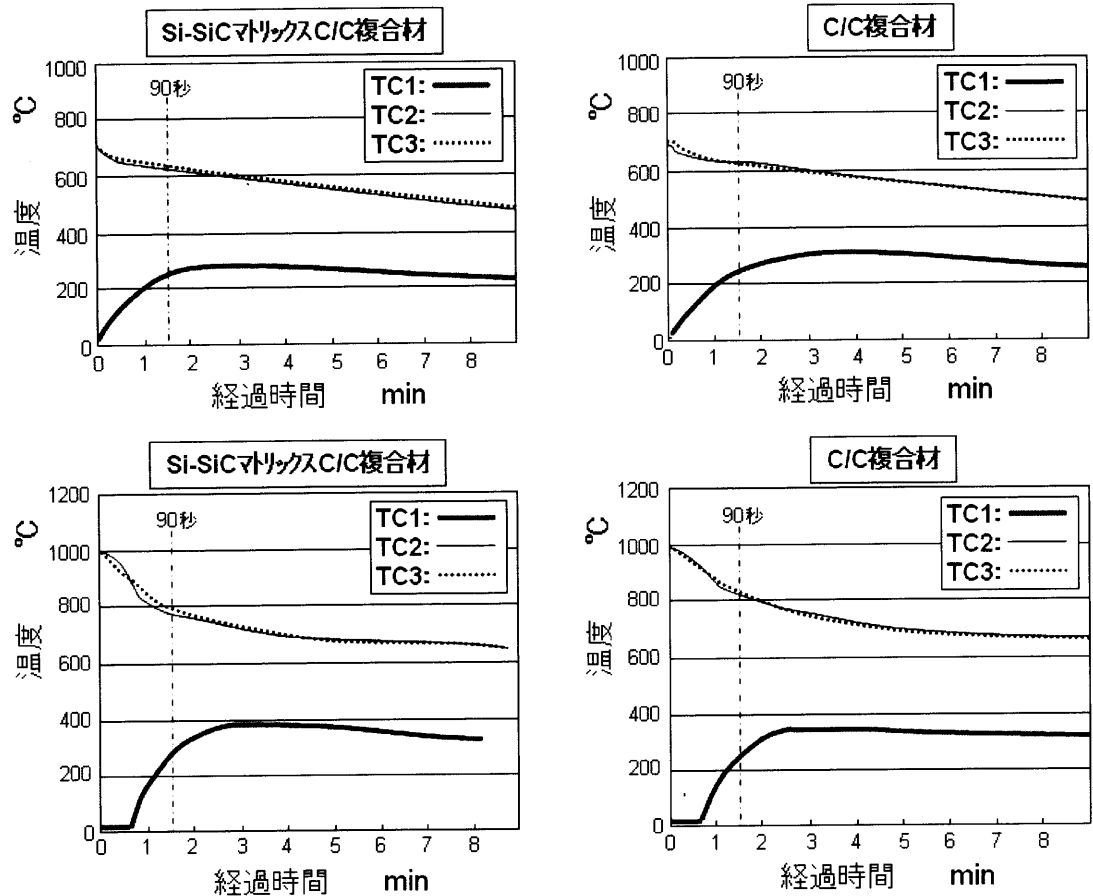


図 5 熱衝撃試験時の試験体温度(T1, T2, T3)
1000℃の試験体外周(T1)温測は、実験開始 40 秒後から実施

急速加熱による熱衝撃試験の結果を表 3 に示すが、Si-SiC マトリックス C/C 複合材を 1000 °C の重鎮で挟んだ場合では、6 個中 2 個にクラックが生じた。このことから推定すると、Si-SiC マトリックス C/C 複合材を用いたブレーキ信頼性評価でクラックが発生した理由は、熱衝撃に由来すると考えられる。

表 3 急速加熱による熱衝撃試験の結果

材料	重鎮の 初期温度	外周(T3)温度 実験開始 90 秒後	クラック発生 有無 発生数/試験数
Si-SiC マトリックス C/C 複合材	700 °C	230 °C	0/4 個
	1000 °C	270 °C	2/6 個
C/C 複合材	700 °C	230 °C	0/4 個
	1000 °C	240 °C	0/6 個

7.3.3 熱衝撃抵抗に対する考察

表3に示した Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の熱衝撃性の違いを、損傷抵抗係数 R (式1)と R''' (式2)と、クラック安定係数 R_{st} (式3)から検討する。

表4には、第1章の表1、表2、表3、表4に記載した Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の物性データを用いて算出した、これら複合材の R と R''' と R_{st} の値を示す。この結果からは、 R と R''' と R_{st} の3項目で、Si-SiC マトリックス C/C 複合材は C/C 複合材に対して熱衝撃性が劣ると計算できる。

$$\text{損傷抵抗係数} \quad R = S(1-\nu)/E\alpha \quad (\text{式1})$$

$$R''' = E\gamma/S^2(1-\nu) \quad (\text{式2})$$

$$\text{クラック安定係数} \quad R_{st} = [\gamma(1-\nu^2)/E\alpha^2]^{1/2} \quad (\text{式3})$$

ここで S : 強度, ν : ポアソン比, E : ヤング率, α : 線熱膨張, γ : 破壊エネルギー

表4 C/C 複合材と Si-SiC 複合材の損傷抵抗係数とクラック安定係数

	強度 (引張) S : kgf/m ²	ポアソン比 ν : -	ヤング率 E : kgf/m ²	熱膨張係数 (X-Y 面) α : -	破壊エネルギー (曲げ) γ : kgf/m
C/C 複合材	6.16×10^6	0.11	5060×10^6	0.6×10^{-6}	640
Si-SiC マトリックス C/C 複合材	5.64×10^6	0.12	6190×10^6	1.3×10^{-6}	70

	R	R'''	R_{st}
C/C 複合材	1806	0.0959	589
Si-SiC マトリックス C/C 複合材	617	0.0155	81

7.4 構造部材設計に関する考察

図3のクラックは、ロータ外周の凹部内部の角部に発生している。こうしたクラック発生原因は、上述の熱衝撃(温度分布起因の熱応力)が要因であると考えられる。同時に、ブレーキシステムの慣性モーメントがロータを回転させ、このロータ回転を摩擦熱と磨耗で吸収するためにロータ外周凹みには、機械的応力の発生が要因であると考えられる。このようなロータ外周凹みに近似した形状の引張強度を改善する方法として、部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の適用が有効な手法になることを本論文3章の3.4.3. で述べたが、更に、この部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材と、Si-SiC を含まない C/C 複合材について、ロータ凹み部分で発生する熱応力を FEM により計算した。まず、直径 300 mm で外周に 24.5 mm 深さ/角度 24° の凹みを 6 箇所設けたロータを仮定して形状を要素分割した(図5)。熱応力算出の前提条件である温度分布は、ステータが C/C 複合材の場合は摩擦係数が 0.2 程度で温度上昇が小さい(表1、表2 参照)ことから、ロータとステータの接触面温度を

700 °Cと仮定した(図 6 の 6A)。また, スタータが部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の場合の摩擦係数は, 全体が Si-SiC マトリックス C/C 複合材である場合と同等(第 4 章 2 節, 図.5)であることから, Si-SiC マトリックス部分を 980 °Cと仮定し, 同時にロータ/スタータ接触部分は 56 °C/mm の温度勾配で 700°Cとバランスすると仮定した(図 6 の 6B)。また, 図 6 の 6A/6B とともに, スタータ外周部分は 20 °Cと仮定し, ロータ/スタータ接触部分までの温度勾配は 18.4 °C/mm と仮定した。



図 5 ロータ形状での要素分割

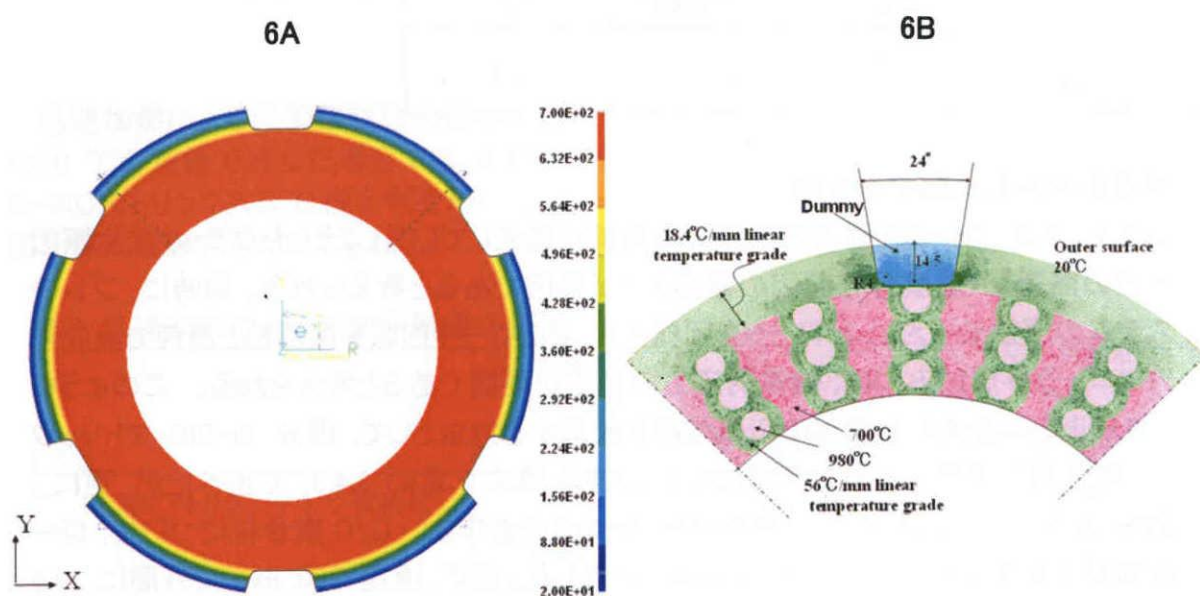


図 6 ロータ形状での温度分布条件

6A: C/C 複合材の温度分布

6B: 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の温度分布

以上の要素分割と温度分布条件に、第1章の表1、表2、表3、表4に示したC/C複合材とSi-SiCマトリックスC/C複合材の物性を用い、FEMにより計算したブレーキディスク凹部近傍の熱応力分布(最大主応力)を、図7(7A、7B)と図8(8A、8B)に示す。

温度分布勾配は、C/C複合材に対し、部分Si-SiCマトリックスC/C複合材のステータが急勾配になるように計算前提を置いたが、発生熱応力は、C/C複合材に対し部分Si-SiCマトリックスC/C複合材の方が、部材全面に広がるように熱応力(主応力)が分散している。結果、ステータ凹部内側コーナの熱応力(最大主応力)は、部分Si-SiCマトリックスC/C複合材が 4.31 kgf/mm^2 となり、C/C複合材の 5.29 kgf/mm^2 に対して、およそ20%低減した設計になった。

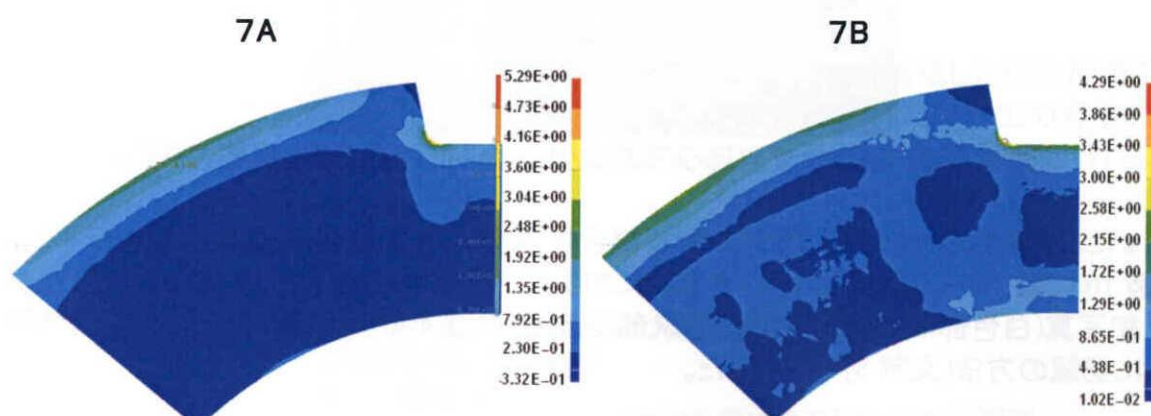


図7 ロータの熱応力分布
7A: C/C 複合材

7B: 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材

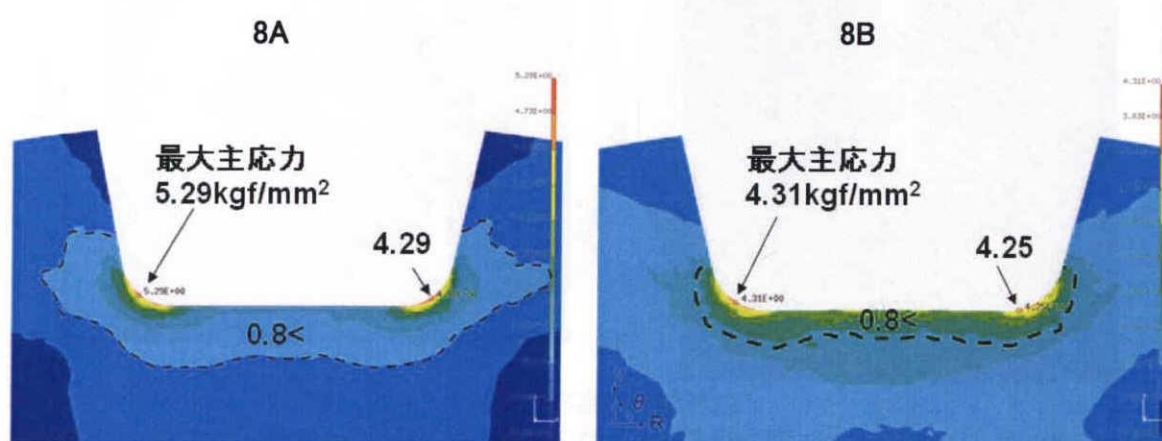


図8 ロータ外周凹部の熱応力分布
8A: C/C 複合材

8B: 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材

以上より、ロータ/ステータ型ブレーキ部材には、ブレーキとしての基本性能の高摩擦係数を持ち、熱衝撃(温度分布)によるクラック発生が回避でき、ロータ/ステータ間の摩擦力に由来したステータ外周凹み部分に加わる機械的応力に耐える強度を維持するために、部分Si-SiCマトリックスC/C複合材が有望な構造材といえる。

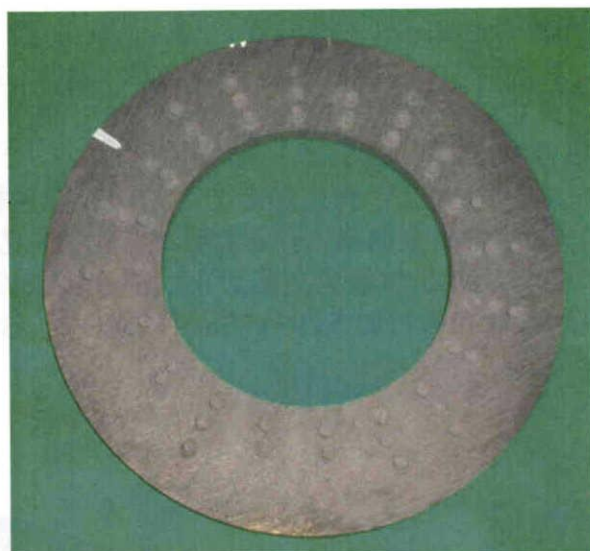


図 9 部分 Si-SiC マトリックスの C/C 複合材の加工前の状態(直径 300 mm)

図 9 には、部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材(未加工の焼結体)の概観写真を示す。また、図 10 には、ロータ形状とステータ形状に加工した部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線写真(白色部は Si-SiC マトリックス部)を示す[文献 4 より引用]。なお、これらは特許文献に記載の方法[文献 5]で作製した。

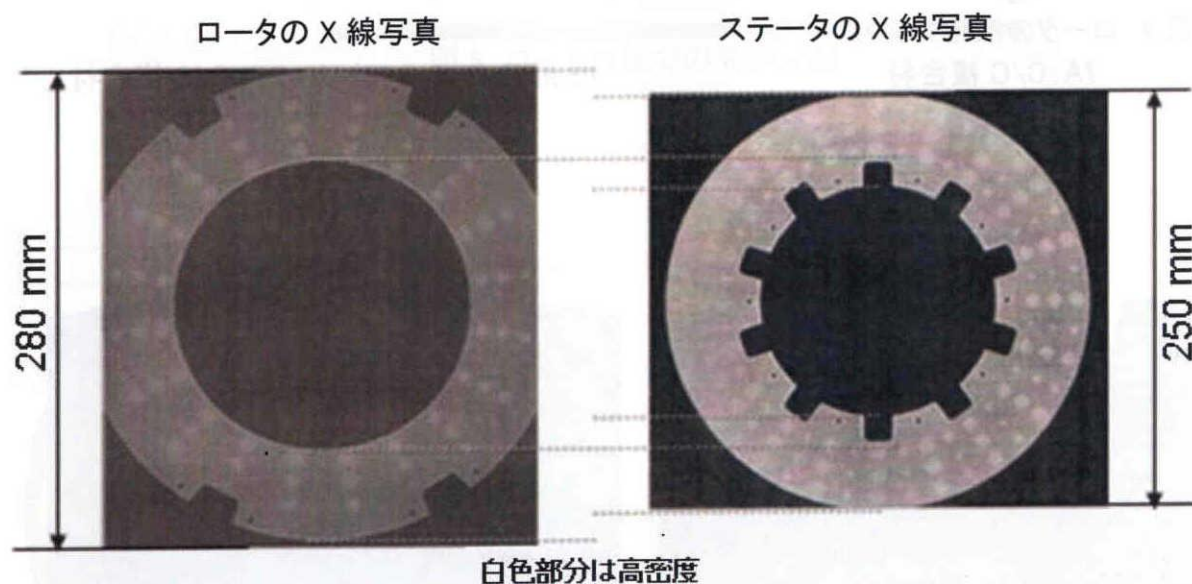


図 10 ロータとステータ型のブレーキ部品に加工した部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の X 線写真

本論文の第 1 章から第 7 章で述べた研究結果から、部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材と全体 Si-SiC マトリックス C/C 複合材の双方を同時に用いることで、構造複合化による機能分散を行なった航空機用ブレーキ部材の設計コンセプトには、次の 3 要素技術が必要と考えられる。

- 1) ロータとステータが接触して摺動摩擦面になるDISKの両表面は、SiCを多く含み高熱放射率であることで温度均一化し易く(第 5 章を参照), 高摩擦係数による高い制動力と低摩耗無次元数 B による性能寿命に優れる(第 4 章・第 7 章を参照), 緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材で構成する。
- 2) 構造強度が求められる DISK 中心部分は, 高強度で(第 3 章を参照), 熱衝撃性に優れ(第 7 章を参照), DISK 表面が性能寿命に達した場合でも制動力が確保できる(第 4 章を参照), 部分 Si-SiC マトリックス C/C 複合材で構成する。
- 3) ブレーキ制動では摩擦熱でDISKは高温化し易いことから, 雰囲気酸素量が欠乏し易い摺動接触面を除く部分(外周面など)には, Si-SiC マトリックス C/C 複合材の酸化減耗を防ぐ B_4C/Al_2O_3 の溶射層(第 6 章を参照)を施工する

これらの 3 要素技術を適用した Si-SiC マトリックス C/C 複合材で構成した航空機用ブレーキの設計コンセプトを図 11 に示したが、この複合化の試みは、材料設計上の重要な要素技術のひとつである、構造複合化による機能分散の概念を達成したものと考えられる。

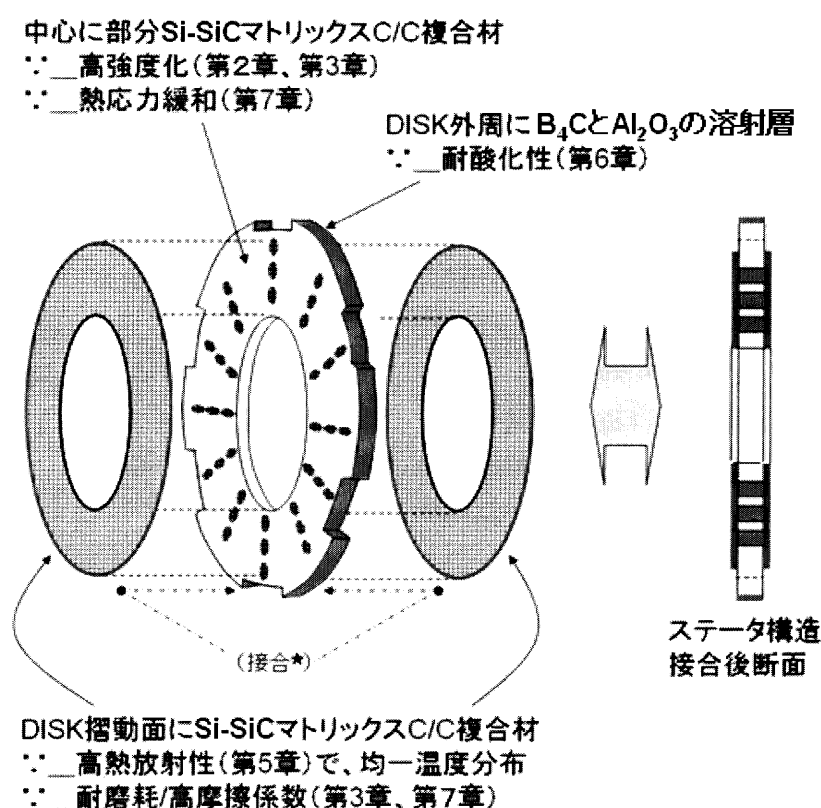


図 11 Si-SiC マトリックス C/C 複合材で構成した航空機用ブレーキの設計コンセプト
 接合*は、部材間に炭素と Si の粉末ペーストを塗り、非酸化性雰囲気中で加熱し、界面に Si-SiC を合成して接合する[文献 6].

7.5 結論

- 1) Si-SiC マトリックス C/C 複合材のブレーキ制動寿命は, C/C 複合材に対して 40 倍長い。
- 2) ブレーキ信頼性評価に於いて, Si-SiC マトリックス C/C 複合材にクラックが発生した原因は, 外周と中心の温度差による熱応力による。この熱応力は一部分を Si-SiC マトリックスで構成した C/C 複合材を用いることで, C/C 複合材に対して 20% 低減させることが可能であり, この材料設計技術はブレーキ部材の信頼性向上に寄与する。

第7章の参考文献

- [1] Chang T, Nakagawa T, Okura A. *Report of institute of industrial science, Tokyo University*, 35(8), Ser.229 (1991)
- [2] Hanzawa S. Nakagawa T, *JP-Patent* 3491902 (2003)
- [3] Shigeru Hanzawa, "Mechanism of synthesizing dense Si-SiC matrix C/C composites", *Journal of Materials Science*, 47, p833-844 (2012). doi:10.1007/s10853-011-5861-5
- [4] Shigeru Hanzawa, "Application examples of composite materials", *Key Engineering Materials*, Vol. 247, p455-460 (2003).
- [5] 半澤 茂, 橋本直樹, 「新規な複合材料および複合材料の製造方法」, 日本国特許 4464552 号 (2010)
- [6] 半澤 茂, 古宮山常夫, 「非酸化物セラミックス接合体及び接合方法」, 日本公開特許 平 6-128046 号 (1994)

第 8 章 総括

炉材や窯道具に用いるシリコン含浸型 SiC 焼結体(Si-SiC)と、高温構造部材に用いる炭素繊維強化炭素複合材(C/C 複合材)の特性を比較すると、耐酸化性と耐磨耗性では前者が優れ、強度と破壊靱性では後者が優れており、両者は対照的な性質を持つ。これに対し、両材料の優れた性質を兼ね備えた複合材を目的に Si-SiC と C/C 複合材からなる材料が開発され、炭素繊維の SiC 化反応抑制の研究が行われている。本論文では、炭素繊維の SiC 化反応を抑制したシリコン含浸型炭素繊維強化複合材(Si-SiC マトリックス C/C 複合材)の合成と特性に関する研究結果を、第 1 章から第 7 章にて述べた。

第 1 章(序論)では、Si-SiC マトリックス C/C 複合材の研究背景とその機械的/熱的特性の一覧を示し、航空機などの高速移動体のブレーキ用摺動材料に本複合材が有望であることを指摘し、本研究の目的を述べた。

第 2 章(Si-SiC マトリックス C/C 複合材の合成機構)では次のことを述べた
炭素繊維の束を原料にした二峰性(一方の峰が炭素繊維の径を越える)の気孔径分布を有する C/C 複合材を、Si 含浸の基材とした。この基材に対し、次の三つのプロセスステップを適用することで、緻密な Si-SiC マトリックス C/C 複合材を得ることに成功した。1) C/C 複合材の炭素繊維の束間の大径気孔の表面に Si 皮膜を作る第一ステップ、2) 大径気孔に Si が浸透し幹状 Si-SiC を作る第二ステップ、3) 幹状 Si-SiC から炭素繊維束内の小径気孔に繋がる枝状 Si-SiC を作る第三ステップのプロセス。このプロセスでは炭素繊維の SiC 化量が 12 vol%に留まり、炭素繊維の SiC 化反応が抑制できた。

第 3 章(機械的特性)では次のことを示した。
Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の機械的特性を測定した。その結果、本複合材では炭素繊維の SiC 化反応の抑制が行われているものの、C/C 複合材の特長である強度が十分に発現しないことが分かった。これは、Si-SiC 部分と炭素繊維束との界面に発生するクラックに起因する現象と考えられた。また、複合則で計算した炭素繊維の損傷量は 60~90 vol%に達し、強度低下の回避は本複合材の製造プロセスでは困難と推定された。この強度低下を補う技術として、C/C 複合材の一部分を本複合材で構成する手法を考案した。この技術の効果は第 7 章に記した。

第 4 章(摺動特性)では次のことを示した。
Si-SiC マトリックス C/C 複合材の摺動磨耗面は研削磨耗の様相を呈し、摩擦係数は摺動速度と面圧で大きく変動することが分かった。また、本複合材と C/C 複合材の摺動磨耗量を無次元化解析した結果は、磨耗量が Si-SiC 部分と C/C 複合材部分のヤング率の差で決まると仮定したモデル計算結果と一致した。高速移動体のブレーキ部品の候補材としての本複合材料と C/C 複合材の優劣を考えると、制動力(高摩擦係数)と寿命(低磨耗)の点で、本複合材が優位であると推定された。

第 5 章(熱放射特性)では次のことを述べた。

炉材と窯道具で構成する焼成炉では、焼成空間温度の不均一性に由来する焼成効率低下(焼成エネルギー原単位低下)の回避が必要であり、構造部品設計では部材内温度の不均一性に起因する歪(熱応力)低減が必要である。Si-SiC マトリックス C/C 複合材と C/C 複合材の熱的特性を比較すると、低熱膨張が歪の低減に有利である点、および高熱放射率が温度分布の均一化に有利である点などで本複合材が優位と考えられた。また、Si-SiC マトリックス C/C 複合材内の SiC に着目し、高温酸化と熱放射率の関係を調べた。

第 6 章(酸化特性)では次のことを述べた。

炭素成分を 70 vol% 含む本複合材は、嵩密度に反比例して酸化損耗することから、高温構造部材としての適用範囲が制限される。この酸化損耗を抑える手法に、第 1 層に B_4C 溶射層、第 2 層に Al_2O_3 溶射層を本複合材表面に施す方法を考案した。この方法を用いると、大気中 800 °C で 100 hr 保持後でも溶射層にクラックや溶射層の流出は発生せず、本複合材の酸化重量変化は 0.2% 以内に留まることを確認した。

第 7 章(構造部材設計)では次のことを述べた。

構造材料の内部構造を複合化させて機能分散を図ることを目的に、一部分のみに Si-SiC マトリックスを含む C/C 複合材で構成する材料設計技術を開発した。この材料における発生熱応力を航空機用ブレーキ形状モデルで計算すると、Si-SiC を含まない単一 C/C 複合材にくらべて約 20% 低減することが分かった。これに、第 3 章で述べた引張強度低下の抑制効果も考慮すると、この複合化の試みは材料設計上の重要な要素技術のひとつである「構造複合化による機能分散」を達成したものであるとの結論に至った。

以上により、軽量で高強度な Si-SiC マトリックス C/C 複合材は、高温構造部材や摺動部材の用途として有望であることを示した。

研究業績

本論文に関連した発表論文

Shigeru Hanzawa, "Mechanism of synthesizing dense Si-SiC matrix C/C composites", *Journal of Materials Science*, **47**, p833-844 (2012). doi:10.1007/s10853-011-5861-5

・・・第 2 章

Shigeru Hanzawa, "Mechanical Property Evaluation of Si-SiC Matrix C/C Composite with the Use of Complex Rules", *Journal of Materials Science Research*, Vol. 1, No2, p221-233 (2012). doi:10.5539/jmsr.v1n2p221

・・・第 3 章

H.-N. Ko, S. Hanzawa and N. Hashimoto, "Friction Characteristics of C/C Composite Impregnated with Silicon", *Key Engineering Materials*, Vol. **247**, p301-304 (2003).

・・・第 4 章

Shigeru Hanzawa, "Si-SiC matrix C/C composite sliding wear mechanism and their applications", *Journal of Materials Science Research*, (2012) in press.

・・・第 4 章

Shigeru Hanzawa, "Refractory of Furnaces to Reduce Environmental Impact", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **18** (2011) 222006, p1-4, doi:10.1088/1757-899X/18/22/222006

・・・第 5 章

半澤 茂, 「熱放射率制御による製品焼成のエネルギー消費量の低減」, *耐火物*, 第 **64** 巻, 第 4 号, p168-175 (2012)

・・・第 5 章

Shigeru Hanzawa, "Application Examples of Composite Materials", *Key Engineering Materials*, Vol. **247**, p455-460 (2003)

・・・第 7 章

本論文に関連した参考論文

半澤 茂, 加藤 令「Si金属含浸C/Cコンポジットの開発」, *工業材料* 47, 10, p93-97 (1999)

…第1章

西村尚哉, 川嶋紘一郎, 半澤 茂, 加藤 令「ケイ素含浸炭素繊維複合材を用いた平板衝撃試験」, *Proceedings of the 1999 Annual Meeting of JSME /MMD*, p431-432 (1999)

…第1章

半澤 茂, 中野健治, 「金属含浸複合材」, *セラミックス*, 34, 6, p474-476 (1999)

…第1章

半澤 茂, 「環境負荷低減に資する焼成炉用耐火物」, *セラミックス基盤工学研究センター年報*, Vol. IX 2009, 名古屋工業大学, p33-42 (2010)

…第2章

H.-N. Ko, S. Hanzawa and N. Hashimoto, "Frictional Behavior of C/C Composite Impregnated with Silicon", *研究集会報告 13ME-S8*, 九州大学応用力学研究所, p40-43 (2002)

…第4章

高 行男, 半澤 茂, 橋本直樹, 石山敬久, 「金属含浸カーボンコンポジットの摩擦特性」, *Annual Meeting of The Ceramics Society of Japan, 2000*, p184, 2D07 (2002)

…第4章

高 行男, 井藤賀 久岳, 半澤 茂, 「ケイ素含浸C/Cコンポジットの疲労および摩擦特性」, *研究集会報告 14ME-S6*, 九州大学応用力学研究所, p1-6 (2003)

…第4章

Terutake Matsubara, Yoshihiro Takao, Wen-Xue Wang, and Shigeru Hanzawa, "EFFECTS OF CONTACT PRESSURE AND RECIPROCATION NUMBER ON THE COEFFICIENTS OF FRICTION OF CARBON/CARBON COMPOSITES WITH METAL IMPREGNATION", *Proceedings of The second Asia-Australasian Conference on Composite Materials, ACCM2000*, Vol. 2, p701-706 (2000)

…第4章

Toshio Ogasawara, Takashi Ishikawa, Takashi Matsuzaki, Shigeru Hanzawa, and Ray Kato, "Durability of Silicon Infiltrated Carbon/Carbon Composite in High-Enthalpy Convection Environment", *22nd International Symposium on Space Technology and Science*, Morioka, Japan, *ISTS2000*, c-23 (2000)

…第6章

本論文に関連した登録特許

S. Hanzawa, T. Komiyama, “Fiber composites material and its use”, *EP-Patent* 0926111B1 (2003)

…第 2 章

半澤 茂, 中川隆夫, 「繊維複合材料及びその製造方法」, *日本国特許* 3491902 (2003)

…第 2 章

半澤 茂, 石川修平, 「複合材料及びその製造方法」 *日本国特許* 3478737 (2003)

…第 3 章

S. Hanzawa, “Member for brake”, *US-Papent* 6521344 (2003)

…第 4 章

S. Hanzawa, K. Nakano, “Carbon fiber composite materials”, *US-Papent* 6413640 (2002)

…第 4 章

半澤 茂, 中野健治, 奥村清志, 伊藤重則, 佐藤 清, 「耐酸化保護層を有する炭素質材料およびその製造方法」, *日本国特許* 4616442 号 (2010)

…第 6 章

半澤 茂, 橋本直樹, 「新規な複合材料および複合材料の製造方法」, *日本国特許* 4464552 号 (2010)

…第 7 章

謝辞

本論文をまとめるに際し、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、名古屋工業大学大学院工学研究科 未来材料創成工学専攻の教授 石澤伸夫博士に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。また、本論文を審査して頂き、有益なるご指導とご教示を賜りました、名古屋工業大学大学院工学研究科 未来材料創成工学専攻の教授 藤 正督博士、名古屋工業大学大学院工学研究科 物質工学専攻の准教授 橋本 忍博士、および 名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻の教授 田邊靖博博士に心より感謝申し上げます。

本論文を構成する研究は、著者が所属する日本ガイシ株式会社で行なわれた研究成果をまとめたものであります。研究成果の公開を許可して頂いた、日本ガイシ株式会社の専務執行役員 水野丈行氏に厚く御礼を申し上げるとともに、研究を遂行する上で協力して頂いた日本ガイシ株式会社の関係各位に深く感謝申し上げます。

本論文の複合材料の研究において、多角的な観点からご知見とご助言を賜りました、中日本自動車短期大学機械科の教授 高 行男博士、九州大学応用力学研究所の元教授 高雄 善裕博士、九州大学応用力学研究所の准教授 Wen-Xue Wang 博士、独立行政法人宇宙航空研究開発機構の小笠原俊夫博士、名古屋工業大学の名誉教授 川嶋紘一郎博士、および東京工業大学の名誉教授 鈴木弘茂博士に厚く感謝申し上げます。

本論文の複合材料の製作加工において、終始ご協力とご議論を戴きました 株式会社アクロスの元社長 中川隆夫博士、および平松鐵工株式会社の社長 平松 太氏に心より御礼申し上げます。

平成 21 年度～平成 22 年度の 2 年間、著者は名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター（現在、先進セラミックス研究センター）にて研究に従事し、研究成果を文献にまとめる大切さを強く意識できたことが、本論文を作成するきっかけになりました。名古屋工業大学で研究する機会を与えて戴きました日本ガイシ株式会社の元副社長 水谷尚美氏、名古屋工業大学長の高橋 実博士、名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻の教授 太田敏孝博士、名古屋工業大学大学院工学研究科未来材料創成工学専攻の教授 小澤正邦博士、および名古屋工業大学先進セラミックス研究センターの関係各位に篤く御礼申し上げます。

最後に、研究を実施するにあたり、常に支えと励ましとなる家族の理解と協力に感謝して、謝辞の結びと致します。

半澤 茂