スラリー及び有機ケイ素ポリマーの含浸による3次元炭素繊維強化SiC基複合材料の作製

鈴木一孝・中野喜久男・桑 正市・西野洋一*

名古屋工業技術研究所, 462 名古屋市北区平手町 1-1

*名古屋工業大学工学部材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

Fabrication of Three-Dimensional Carbon Fiber Reinforced SiC Composites by Infiltration of Slurry and Organosilicon Polymer

Kazutaka SUZUKI, Kikuo NAKANO, Shoichi KUME and Youichi NISHINO

National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

*Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466

Three-dimensional (3D) carbon fiber reinforced SiC composites have been fabricated by using slurry infiltration and repeated infiltration of organosilicon (polycarbosilane) resin. Open porosity of the infiltrated body was decreased from 34% after the first slurry infiltration to about 10% after the eighth infiltration of polycarbosilane. Relative density of the composite increased to 89%, in spite of densification under normal pressure without sintering additive. The maximum values of flexural strength and fracture toughness were 160 MPa and $7.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively.

[Received May 29, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words: Three-dimensional carbon fiber, Silicon carbide, Slurry infiltration, Polycarbosilane, Composite

1. 緒 言

セラミックスは非常に優れた耐熱性・耐摩耗性を有しており、高温材料や耐摩部材として期待されているが、実用化するには脆さを克服し信頼性を高める必要がある。そのためには、長繊維を強化材とした複合材料とすることが最も有効とされ、多くの研究がなされてきた。これまでのところ、一方向に繊維強化された複合材料では、繊維方向でかなり高強度・高靱性のものが得られているが^{1),2)}、繊維に垂直な方向での強度が格段に低いため、実用化には問題がある。同様に、2次元強化された複合材料においても、積層間の強度が低く層間剥離を生じやすい。これらに対して、3次元強化した複合材料では、強度特性をより等方的にできるだけでなく、繊維の配向比により任意の異方性を付与できることから、さまざまな複合応力状態に対応できる。3次元長繊維強化複合材料の作製方法としては、スラリー含浸法³⁾、有機金属ポリマー法^{4)~6)}及び気相含浸法^{4),7),8)}などが試みられている。中でも、一度に多量のマトリックス充填が可能なスラリー含浸法と、工程が単純でかつ到達密度の高い有機金属ポリマー法との併用が、有望な作製方法と考えられる。中野らにより、この併用法で作製された3次元炭素繊維強化SiC及び Si_3N_4 基複合材料について報告されている⁹⁾。しかしながら、開気孔率の減少量に比してかさ密度の増加が小さく、常圧焼結後かさ密度が低下するといった問題点がみられ、改善の余地が残されている。また、高温材料として最も期待されているSiC基複合材料に着目した場合、ホットプレス処理によって相対密度90%以上まで緻密化されているにもかかわらず、強度特性は高くない。その原因の一つとして、焼結助剤として添加した AlB_2 の影響による炭素繊維の劣化が指摘されている⁹⁾。更に、ホットプレス焼結によって繊維がダメージをうけた可能性もある。

本研究においては、焼結助剤無添加・常圧焼結下で3次元炭素繊維強化SiC基複合材料の作製を試み、含浸条件を見直すことによって緻密化を図るとともに、その機械的特性について調べた。

2. 実 験

ピッチ系炭素繊維ヤーン (Petoca 製, HM40:4K, 単繊維径: $10 \mu\text{m}$, 密度 $2.15 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)を用いた3次元直交織物から、 $40 \text{ mm}(X) \times 50 \text{ mm}(Y) \times 6 \text{ mm}(Z)$ の大きさのプリフォームを切り出し準備した。このプリフォームの繊維体積率は36%, $X \cdot Y \cdot Z$ 方向の繊維配向比は2:2:1である。これを加圧含浸成形機にセットし、 β -SiC粉末 (イビデン製, ベータランダムウルトラファイン), 少量の分散剤 (中京油脂製, D-735) 及び蒸留水からなるスラリーを、クロスヘッドスピード 0.1 mm/min , 最大加圧20 MPaの条件で含浸した。スラリー含浸を終えたプリプレグは、乾燥後、Ar中 1700°C で1h常圧焼結させた。

続いて、有機金属ポリマー含浸による緻密化を行った。上記常圧焼結体をポリカルボシラン (日本カーボン製; 平均分子量: 1278, 密度: $1.12 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) トルエン溶液に浸し、真空引きと煮沸によって気孔をその溶液で置換した後、Ar中にて 700°C で熱分解させた。そのままでは、生成相が非晶質でかつガス成分も多量に残留しているため、引き続き 1700°C まで加熱し、安定な β -SiC相とした。この行程を繰り返し行った。

得られた試料の密度及び気孔率をArchimedes法によって求め、微細構造を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。曲げ強度は、幅 $4 \text{ mm}(Y) \times$ 厚さ $3 \text{ mm}(Z)$ の試験片において、スパン 30 mm , クロスヘッド速度 0.5 mm/min の3点曲げ試験により求めた。また、幅 $3 \text{ mm}(Y) \times$ 厚さ $4 \text{ mm}(Z)$ の試験片底面中央に幅約 0.1 mm 深さ約 0.4 mm のノッチを入れ、下部スパン 30 mm , 上部スパン 10 mm , クロスヘッド速度 0.5 mm/min の4点曲げ試験を行い、その最大荷重値からSENB法の計算式により、破壊靱性値 K_{IC} を求めた¹⁰⁾。測定は、いずれも室温大気中で行った。

3. 結果及び考察

3.1 スラリー含浸

スラリーは、従来トルエンを溶媒としてポリカルボシランを

加えたものを使用してきた⁹⁾。しかし、トルエンの揮発が激しく、作業中に濃度が変化するために適正条件を把握することが困難であった。また、この濃度変化に伴い粘性が上昇しすぎて高充填化の障害となっていた。そこで今回は、蒸留水を溶媒としてポリカルボシランを添加することなくスラリーを作製し、プリフォームへの含浸を行った。

図1に、SiC粉末濃度の異なる水溶媒スラリーを含浸し、常圧焼結(1700°C)後のかさ密度について調べた結果を示す。従来のポリカルボシラン添加トルエン溶媒スラリーを用いた実験では、かさ密度は最高で $1.63 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ であった。それに比べて、今回実施した約10~30 vol%の濃度範囲で全体的に密度が改善されており、SiC粉末の充填率に関して水溶媒スラリーの優位性がはっきりした。また、かさ密度の濃度依存性についてみると、濃度が20数 vol%の場合に最も高くなり、それよりも低濃度では低下する傾向がみられた。加えて、スラリー作製が困難となる30 vol%の濃度に近づいてもかさ密度が低下することが分かった。

3.2 再含浸による緻密化

スラリー含浸後1700°Cで常圧焼結させた試料に対して、有機金属ポリマー法による再含浸を繰り返し行い、緻密化について調べた。今回の特色は、1サイクルごとに十分に熱分解させるために、1700°Cで熱処理した点にある。図2に、再含浸回数 N に対するかさ密度及び開気孔率の変化を示す。再含浸回数が増えるとともにかさ密度が単調に増加し、開気孔率は減少した。スラリー含浸のみで再含浸をしていない($N=0$)試料のかさ密度は平均 $1.72 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (相対密度61%)であったが、8回の再含浸によって平均 $2.51 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (相対密度89%)に増加した。計算上、総気孔率(閉気孔+開気孔)が34.4%から

Fig. 1. Bulk density versus powder concentration in slurry.

Fig. 2. Bulk density and open porosity versus number of polycarbosilane infiltration.

9.8%に減少したことに相当する。このとき、開気孔率の測定結果はおおの34.5%及び10.9%の値であった。実験誤差及び以下の見積もりから、開気孔率と総気孔率は同じとみてよく、気孔のすべてが開気孔であったと結論できる。ポリカルボシランは、熱分解によってその35 mass%が気体となって放出され、残り65 mass%がSiC化するとされている。トルエン溶液中のポリカルボシランの濃度は $0.65 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ であったから、溶液に対する熱分解後の結晶化したSiCの体積比は0.132と計算される。したがって、上述しているように閉気孔ができないと仮定すれば、1回の再含浸によって開気孔率は0.868倍になる。図2中の実線で結んだ値は、初期値としてかさ密度 $1.72 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ・開気孔率34.4%とした場合の計算値である。測定値とよく一致しているのが分かる。再含浸プロセスを繰り返しても閉気孔が生成されなかったために、充填が内部まで効率よく行われ、ホットプレス処理材に匹敵する高い密度が達成できたと思われる。

図3に、再含浸回数 $N=0$: (a), 4: (b), 8: (c) の試料について、ダイヤモンドカッターで切断した断面の光学顕微鏡写真

Fig. 3. Sectional micrographs of samples infiltrated polycarbosilane (a) 0, (b) 4 and (c) 8 times.

を示す。N=0の試料では、気孔率が34%と高い割に大きな気孔は見られなかった。しかし、SEM観察によれば、ヤーン内部へのマトリックス充填はあまりできておらず、また含浸した粉末の焼結状態も不十分で粉末同士が点結合しているにすぎないことが観察された。N=4の試料では、気孔率は20%に低下しているが、ヤーン間に大きな空隙が形成されているのが観察できた。この空隙は、気孔中に充填されたポリカルボシランからSiCが生成される際、繊維あるいは粉末間の結合剤となって収縮するために生じたと考えられた。しかし、N=8の試料ではこの空隙がかなり埋められているのが分かった。このことは、十分な回数の再含浸をしなければ大きな欠陥が残ることを意味しているが、繊維の劣化の危険性や経済性の面からみれば、再含浸回数はできるだけ少なくすべきである。

3.3 機械的特性

図4に、再含浸回数Nと曲げ強度の関係を示す。再含浸4回までは曲げ強度にあまり変化が見られなかったが、5回目から上昇し始め、7回で最も高い値を示した。しかし、8回再含浸した試料の曲げ強度はかえって低下した。この傾向は、破壊靱性値 K_{IC} についても全く同様であった。図5に、N=0, 7及び8の試料について、曲げ試験時の荷重変位曲線と破面のSEM写真を示す。再含浸回数が増えるに従い、荷重変位曲線における線型域の傾きが大きくなるとともに非線型域の変位は小さくなった。線型域の強度はN=8の試料が最も高かったが、非線型域がなく脆性的に破壊してしまうことが、破壊靱性値や曲げ強度の低下につながったといえる。このことは、破面

のSEM像において、再含浸回数が多いほど繊維の引き抜き長さが短く、N=8ではほとんどみられなかったことに対応している。こうした挙動の理由の一つとして、高密度化によって繊維とマトリックス界面の結合が強まり過ぎ、繊維破断が助長されたことが考えられる。

今回の実験で得られた常温における曲げ強度及び破壊靱性値 K_{IC} は、N=7（相対密度86%）の試料において最も高く、おのおの135 MPa（標準偏差25, 最高160 MPa）及び5.8 MPa·m^{1/2}（標準偏差1.1, 最高7.5 MPa·m^{1/2}）であった。中野らの報告⁹⁾によれば、今回と全く同じ素材を用いた1850℃でのホッ

Fig. 4. Flexural strength versus number of polycarbosilane infiltration.

Fig. 5. Load-displacement curves and SEM photographs of samples infiltrated polycarbosilane (a) 0, (b) 7 and (c) 8 times.

トプレス焼結体において、曲げ強度106 MPa (標準偏差11)、破壊靱性値 $3.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (標準偏差0.9) であった。助剤無添加・1700°C常圧焼結の条件で作製した本実験の方が、高い強度と破壊靱性値を達成できた。界面強度の影響も考えなければならないが、マトリックス自体の強度は今回の方がかなり低いであろうから、焼結助剤やホットプレスによる繊維へのダメージが抑えられたことが最大の理由と考えられる。一方、田中らは3Dチラノ繊維へのポリカルボシラン多段含浸によって、曲げ強度420 MPaを達成している⁵⁾。これと比較すれば本報の結果は約40%にすぎないが、熱処理温度が大幅に異なる点に注意すべきである。本報では1500°C以上の使用温度を想定しているため1700°Cで熱処理しているのに対し、田中らのそれは1200°Cと低い。そのため、試料作製後の繊維強度が大きく異なり、曲げ強度の差に表れたと推察される。また、本報の方が織布中の繊維の湾曲が大きいことや繊維体積率が低いといったことも原因していると考えられる。

4. 結 論

3次元炭素繊維によって強化したSiC基複合材料を、スラリー含浸法と有機金属ポリマー法の併用により、助剤無添加・1700°C常圧焼結の条件で作製した。得られた試料について、密度測定、組織観察、曲げ試験を行った結果、次のことが分かった。

- (1) ポリカルボシランを加えないで、蒸留水を溶媒としたスラリーを用いることで、SiC粉末の充填率がかなり改善された。
- (2) 更に、有機金属ポリマー法での熱処理温度を1700°Cとしたところ、閉気孔が生成することなく緻密化でき、再含浸8回では常圧焼結でありながら相対密度89%に達した。
- (3) 曲げ強度については、高密度なものほど高い結果とはならず、最も高かったのは再含浸7回・相対密度86%の場合

で、平均135 MPa、最高160 MPaであった。

(4) 破壊靱性値 K_{IC} についても、曲げ強度と同様の傾向を示し、再含浸7回の場合に最も高く、平均 $5.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、最高 $7.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

(5) 最も高強度であった再含浸7回の試料では、長繊維複合材料特有の大きな非線型領域がみられ、破面においても繊維の引き抜きが確認されたが、再含浸8回の試料では脆性破壊挙動を示した。

謝 辞 本研究を進めるに当たり協力頂いた元名古屋工業大学学生・村瀬敦彦君に感謝を申し上げます。

文 献

- 1) K. Nakano, A. Kamiya, H. Ogawa and Y. Nishino, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 472-75 (1992).
- 2) 神谷 晶, 中野喜久男, 寺澤成人, 西野洋一, 市川 宏, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 191-94 (1995).
- 3) H. Liu and A. Parvizi-Majidi, *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **13**, 642-49 (1992).
- 4) 宮原 薫, 石崎雅人, 佐々 正, 荒木隆人, 正木彰樹, 大鍋寿一, 第5回超高温材料国際シンポジウム予稿集 (1995) pp. 129-38.
- 5) T. Tanaka, N. Tamari, I. Kondoh and M. Iwasa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1-5 (1995).
- 6) D.-W. Shin and H. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 97-104 (1994).
- 7) K. Itoh, M. Imura, A. Sakai, J. Gotoh and K. Sugiyama, *J. Mater. Sci.*, **27**, 6022-28 (1992).
- 8) K. Sugiyama and K. Yoshida, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5125-29 (1995).
- 9) K. Nakano, A. Kamiya, Y. Nishino, T. Imura and T. Chou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2811-14 (1995).
- 10) W. F. Brown, Jr., and J. E. Srawley, ASTM STP 410, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1966.