SiC 繊維強化 Al 複合材の拡散現象

安富義幸・澤田 純*・岩井一智**・長谷祐児**・長野宏治***・黒田洋光***・鷲見 亨***・
木樽 博***・沢井裕一****・岸 輝雄*****

(財)ファインセラミックスセンター, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

*東京電力(株)電力技術研究所, 230-8510 横浜市鶴見区江ヶ崎町 4-1

**中部電力(株)工務部, 461-8680 名古屋市東区東新町 1

***日立電線(株)パワーシステム研究所, 319-1411 日立市川尻町 4-10-1

****(株)日立製作所日立研究所, 319-1292 日立市大みか町 7-1-1

*****東京大学先端科学技術研究センター, 153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

Diffusion Phenomena in SiC Fiber-Reinforced Aluminum Composite

Yoshiyuki YASUTOMI, Jun SAWADA,* Kazutomo IWAI,** Yuji HASE,** Kouji NAGANO,***
Hiromitsu KURODA,*** Tohru SUMI,*** Hiroshi KOGURE,*** Yuichi SAWAI**** and Teruo KISHI*****

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

*Tokyo Electric Power Co., 4-1, Egasaki-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230-8510

**Chubu Electric Power Co., 1, Toshin-cho, Higashi-ku, Nagoya-shi 461-8680

***Power System Lab., Hitachi Cable, Ltd., 4-10-1, Kawajiri-cho, Hitachi-shi 319-1411

****Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi 319-1292

*****RCAST, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904

If electrical power is transmitted by a power cable made of SiC fiber-reinforced aluminum, Al atoms diffuse into the reinforcement fiber at the transmission temperature. In this study, the diffusion coefficients of Al atoms in Hi-NicalonTM/Al system and NicalonTM/Al system were calculated. The outcomes of this study can be summarized as follows: (1) Diffusion coefficient of Al atoms in the Hi-NicalonTM SiC fiber is 10^{-3} times smaller than that of NicalonTM SiC fiber at transmission temperature between 300°C and 600°C. (2) Activation energy Q of Al diffusion in the two different SiC fibers are the same, but frequency factor D_0 of Hi-NicalonTM SiC fiber is smaller than that of NicalonTM SiC fiber. (3) Diffusion coefficient of Al in the SiC fiber is related to the microcrystallite of the SiC fiber. [Received September 21, 1998; Accepted February 19, 1999]

Key-words: Electrical power cable, SiC fiber reinforced Aluminum composite, SiC fiber, Al diffusion, Interface reaction, Activation energy, Frequency factor, TEM analysis, EDS analysis

1. 緒 言

電力需要の増加に伴い大容量送電が可能な軽量・高耐熱性の電線が要求されている¹⁾。そこで、既設鉄塔をそのまま使用でき、大容量の送電が可能で、かつ送電中の発熱によるたわみが小さくできる次世代のSiC繊維強化Al複合電線の開発を進めている^{2)~6)}。

SiC/Al複合材の界面反応、機械的特性に関する研究は多くの報告がなされている^{7)~17)}。しかし、SiC繊維/Alの界面反応現象に関する詳細な報告は少ない。著者らは、既にSiC繊維(日本カーボン製, NicalonTM; Si: 63.7, C: 35.8, O: 12.3 mass%)を用いたSiC繊維強化Al複合電線の界面反応について詳細に分析し、SiC繊維/Al界面での反応現象を把握している^{3)~5)}。同時に、複合電線のさらなる高強度化、高信頼性化を目的に酸素含有量が小さく高強度のSiC繊維(日本カーボン製, Hi-NicalonTM; Si: 62.4, C: 37.1, O: 0.5 mass%)を用いた複合電線の製造条件を検討し、既報では複合電線製造プロセスにおける溶融AlとSiC繊維の反応について明らかにした⁶⁾。一方、いったん製造したSiC/Al複合電線を使用する際、送電中にAlがSiC繊維内へ拡散する現象が認められた。SiC繊維は、前駆体を熱分解することにより得られ、SiC微結晶がSi-C-Oアモルファス相中に散在している構造となっている^{18)~20)}。これは、SiCの単結晶や多結晶焼結体とは根本的に違った構造であり、SiC繊維中のAl拡散挙動はSiC焼結体中のそれとは異なることが予想される。本報告では、複合電線の使用条件下、Alの融点以下の温度領域でSiC繊維中へのAl

の拡散に着目し、NicalonTM繊維及びHi-NicalonTM繊維について、Alの拡散係数を計算し、比較検討した。

2. 実験方法

2.1 複合線の製造法

SiC繊維強化Al複合線の製造工程を以下に記す。SiC繊維には日本カーボン製のNicalonTM及びHi-NicalonTMを用いた。SiC繊維/Alプリフォームワイヤーは、純度99.99%以上のAl溶湯中(700°C)にSiC繊維を浸して巻取する方法で連続的に作製する。プリフォームワイヤー断面は円形に近く、直径約0.85 mmである。プリフォームワイヤー7本を束ねて巻取りながら、再度Al溶湯中に浸漬し、ダイスを通過させて、直径約3.0 mmのSiC繊維/Al複合線とする。次に、押出し法により、SiC繊維/Al複合線表面にAlを被覆させる。これにより、繊維体積率17.8%、直径3.5 mmのSiC繊維/Al複合素線を得る。実際の架空電線として使用するためには、SiC繊維/Al複合素線37本をより合わせ直径24.5 mmのより線にする。なお、製造後の複合素線のSiC繊維/Al界面には反応生成物がないことを確認している^{5),6)}。

2.2 界面の解析方法

本研究での評価用試料には、SiC繊維/Al複合電線の使用条件下、つまりAlの融点以下での温度条件でのAlの拡散現象を速度論的に考察するために、複合素線を300°Cから600°Cの範囲で空気中で所定時間熱処理した試料を準備した。熱処理後の複合素線中の界面の詳細な観察は、透過型電子顕微鏡

(TEM; 日立製作所製, H-9000NAR; 300 kV) 及びエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX; Gatan 社製) を用いた。TEM 観察用試料の作製は通常のイオンミリング法で行った。本試料は、硬度が大きく異なる 2 相より構成されるため、TEM 観察で視野を確認しながらイオンミリング処理を行った。Al 濃度の測定は、界面に反応生成物のない個所で、界面から SiC 繊維側に 20~400 nm の範囲で行った。複合素線製造時の SiC 繊維と Al 溶湯との反応において SiC 繊維中に Al が拡散していることを確認しており^{5),6)}、測定の際には、製造過程で SiC 繊維中に拡散した Al 濃度を差し引くことにより、複合電線使用時の Al 拡散量を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 Nicalon™ 繊維中への Al の拡散

大気中、300°C から 600°C の各温度で熱処理した後の Nicalon™ 繊維中の Al の濃度を SiC/Al 界面からの距離の関数として求めた結果を図 1 の実線に示す。熱処理温度が高いほど、Nicalon™ 繊維中へ多くの Al 原子が移動していることが分かる。ここで、この Al 原子の移動現象が Fick の法則に従うと仮定し、Nicalon™ 繊維中への Al 原子の拡散係数を計算する。

界面から SiC 繊維内部の位置を x で表し、界面 ($x=0$) における Al 濃度を C' とし、 C' は一定であると仮定する。 x における Al 濃度 $C(x, t)$ が Fick の第 2 法則の一般的な解として次式に与えられる。

$$C(x, t) = C' (1 - \operatorname{erf}(x/2(Dt)^{1/2})) \quad (1)$$

以下に、各条件での拡散係数 D を (1) 式を用いて求める。

(1) 300°C × 18 Ms

$t=18$ Ms における $x=100$ nm 及び 400 nm での Al 濃度を用いて拡散係数 D を求める。図 1 より、 $x=100$ nm, 400 nm において C はおおよそ 2.1 mol%, 1.3 mol% であるから、

$$2.1 = C' (1 - \operatorname{erf}(1 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

$$1.3 = C' (1 - \operatorname{erf}(4 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

これより、Nicalon™ 繊維中への Al の拡散係数 $D=1.1 \times 10^{-20}$ m²/s が求まる。ここで、SiC 繊維中への Al の固溶限は 1 mass% 程度である²¹⁾ が、Nicalon™ 繊維は Si-C-O アモルファスと SiC 微結晶の集合体^{18)~20)} であるため、見掛け上、固溶限以上の Al の存在が許されるものと考えられる。

(2) 500°C × 1.9 Ms

$t=1.9$ Ms における $x=100$ nm 及び 400 nm での Al 濃度を

Fig. 1. Al concentration [Al(Al+Si)] in SiC fiber as a function of the distance from the interface to the SiC fiber side.

用いて拡散係数 D を求める。同じく、図 1 から x に対応する C を読み取り、

$$8.9 = C' (1 - \operatorname{erf}(1 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

$$5.4 = C' (1 - \operatorname{erf}(4 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

これより、Nicalon™ 繊維中への Al の拡散係数 $D=1.2 \times 10^{-19}$ m²/s が求まる。

(3) 600°C × 36 ks

$t=36$ ks における $x=100$ nm 及び 400 nm での Al 濃度を用いて拡散係数 D を求める。図 1 から x に対応する C を読み取り、

$$4.7 = C' (1 - \operatorname{erf}(1 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

$$4.2 = C' (1 - \operatorname{erf}(4 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

これより、Nicalon™ 繊維中への Al の拡散係数 $D=1.4 \times 10^{-17}$ m²/s が求まる。

得られた各温度と拡散係数 D との関係を図 2 の実線に示す。

3.2 Hi-Nicalon™ 繊維中への Al の拡散

Hi-Nicalon™ SiC 繊維中への Al の拡散速度を求める。400°C × 3.6 Ms 処理品及び 600°C × 36 ks 処理品について TEM-EDX 分析を行った。分析結果を図 1 の破線に示す。3.1 節と同様に、各条件の固相反応での Hi-Nicalon™ 繊維中への Al の拡散係数 D を求める。

(1) 400°C × 3.6 Ms

$t=3.6$ Ms における $x=50$ nm 及び 100 nm での Al 濃度を用いて拡散係数 D を求める。

$$1.08 = C' (1 - \operatorname{erf}(5 \times 10^{-8}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

$$0.43 = C' (1 - \operatorname{erf}(1 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

これより、Hi-Nicalon™ 繊維中への Al の拡散係数 $D=9.2 \times 10^{-22}$ m²/s が求まる。ここで、Hi-Nicalon™ 繊維は SiC 微結晶の含有率が高いが、基本的な構造は Nicalon™ 繊維と同じであり、したがって見掛け上、固溶限以上の Al の存在が許されることが考えられる。

(2) 600°C × 36 ks

$t=36$ ks における $x=50$ nm 及び 100 nm での Al 濃度を用いて拡散係数 D を求める。

$$1.57 = C' (1 - \operatorname{erf}(5 \times 10^{-8}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

$$0.41 = C' (1 - \operatorname{erf}(1 \times 10^{-7}/2(0.3 D)^{1/2}))$$

これより、Hi-Nicalon™ 繊維中への Al の拡散係数 $D=5.4 \times$

Fig. 2. Comparison of diffusion coefficient of Al into two different SiC fibers.

10^{-20} m²/s が求まる。

前記で得られた各温度と拡散係数との関係を Nicalon™ 繊維の結果と合わせて図 2 に示す。各温度での拡散係数は、Hi-Nicalon™ 繊維が Nicalon™ 繊維に比較して約 3 けた小さく、おのおのの拡散係数を表す 2 本の直線がほぼ平行であるという特徴がある。

各 SiC 繊維中への Al の拡散の活性化エネルギー Q 、頻度因子 D_0 を求める。

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \text{ より,}$$

Nicalon™ 繊維は $Q=100$ kJ/mol, $D_0=1.2 \times 10^{-11}$ m²/s, Hi-Nicalon™ 繊維は $Q=98$ kJ/mol, $D_0=3.8 \times 10^{-14}$ m²/s が求まる。活性化エネルギーはほとんど同じであるが、頻度因子 D_0 が 3 けた異なる。図 3 に製造後の Nicalon™ 繊維及び Hi-Nicalon™ 繊維と Al との界面近傍の TEM 像を示す。先ほど述べたように、Hi-Nicalon™ 繊維は SiC 微結晶が Si-C-O アモルファスで結合された構造であるのに対して、Nicalon™ 繊維は SiC 微結晶がほとんどない Si-C-O アモルファス相のみである^{18)~20)}。両者の中での Al 原子の移動に関する活性化エネルギーがほとんど等しいのは、Al が SiC 繊維中の Si-C-O アモルファス相を拡散するためと考えられる。

また、Al 拡散の頻度因子に関して、アモルファス相の多い

Nicalon™ 繊維の方が 2 けた大きい理由は、Al が SiC 繊維中の Si-C-O アモルファス相を拡散し、SiC 繊維のナノスケール構造が Al 拡散の頻度因子に大きく影響しているためと考えられる。

なお、上記の結果に基づき、複合電線の使用環境条件である 300°C×36 年での推定拡散距離を試算した結果、Nicalon™ 繊維が 6.3×10^{-6} m, Hi-Nicalon™ 繊維が 4.4×10^{-7} m となる。15 μm の SiC 繊維径に対して、Nicalon™ 繊維では Al の拡散距離が無視できないのに対して、Hi-Nicalon™ 繊維では Al の拡散は無視できるほど小さく、長期信頼性に優れていることが分かる。以上の計算結果をまとめて表 1 に示す。SiC 繊維強化 Al 複合電線の使用環境下においては、Hi-Nicalon™ 繊維が適用可能であることが確認された。

今後、Si-C-O 系のナノ構造で構成された繊維の極表面における Al 濃度の挙動などの拡散現象について、明らかにしていく予定である。

4. 結 言

SiC 繊維強化 Al 複合電線の使用条件下、Al の融点以下の温度領域での SiC 繊維/Al 界面での SiC 繊維中への Al の拡散に着目し、Nicalon™ (Si: 63.7, C: 35.8, O: 12.3 mass%) 及び Hi-Nicalon™ (Si: 62.4, C: 37.1, O: 0.5 mass%) 中への Al の拡散現象を評価し、以下の結論を得た。

- (1) SiC 繊維中への Al の拡散係数は、Hi-Nicalon™ 繊維が Nicalon™ 繊維よりも 3 けたほど小さい。
- (2) SiC 繊維中への Al の拡散の活性化エネルギー Q はほぼ等しいが、Hi-Nicalon™ 繊維の頻度因子 D_0 は Nicalon™ 繊維に比べ 3 けたほど小さい。
- (3) SiC 繊維中での Al の拡散係数は、SiC 繊維のナノスケール構造と相関があると考えられる。

文 献

- 1) K. Suzuki, *Materia Japan*, **36**, 1075 (1997) [in Japanese].
- 2) A. Ozawa, T. Ishibashi, H. Kuroda and K. Nagano, 1997 National Convention Record, I. E. E. Japan (1997) No. 1352.
- 3) J. Sawada, T. Kikuchi, Y. Manabe, K. Nakamura, K. Nagano and H. Kuroda, Proc. of the Eighth Annual Conference of Power & Energy Society, I. E. E. Japan (1995) No. 574.
- 4) Y. Yasutomi, T. Kikuchi, J. Sawada, Y. Manabe, K. Nakamura, H. Kogure, K. Nagano, H. Kuroda, Y. Sawai and T. Kishi, Proc. of JFCC Int. Workshop on Fine Ceramics '98 (1998) pp. 257-65.
- 5) Y. Yasutomi, J. Sawada, T. Kikuchi, K. Nakamura, Y. Manabe, K. Nagano, H. Kuroda, T. Sumi, H. Kubokawa, M. Nagai, H. Kogure, Y. Sawai and T. Kishi, Submitted to *J. Mater. Sci.* (JM/70823) and (JM/70824).
- 6) Y. Yasutomi, J. Sawada, K. Iwai, Y. Hase, K. Nagano, H. Kuroda, T. Sumi, H. Kogure, Y. Sawai and T. Kishi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 1124-28 (1998) [in Japanese].
- 7) A. R. Chapman, S. M. Bleay and V. D. Scott, *J. Mater. Sci.*, **29**, 4523-34 (1994).
- 8) B. J. Weng, S. T. Chang and R. H. Ho, *Control Interfaces Metal Ceram. Compos.*, 197-210 (1993).

Fig. 3. TEM images shows the difference of (a) Nicalon™ SiC fiber compared to (b) Hi-Nicalon™ SiC fiber.

Table 1. Diffusion of Al into SiC fibers

SiC fiber	Activation energy Q	Frequency factor D_0	Estimated depth of Al diffused into SiC fiber after 300°C×36 years
Nicalon™	100kJ/mol	1.2×10^{-11} m ² /s	6.3×10^{-6} m
Hi-Nicalon™	98kJ/mol	3.8×10^{-14} m ² /s	4.4×10^{-7} m

- 9) S. L. Coleman, V. D. Scott and B. Mcenaney, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2826-34 (1994).
- 10) A. H. Carim, *Mater. Lett.*, **12**, 153-57 (1991).
- 11) H. Liu, U. Madaleno, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4247 (1990).
- 12) X.-C. Liu and K.-T. Wei, *Jinshu Xuebao*, **24**[2], B115-20 (1988).
- 13) K. Matsunaga, S. Ochiai, K. Osamura, Y. Waku and T. Yamamura, *J. Japan Inst. Metals*, **57**, 1035-40 (1993).
- 14) T. Shinoda, L. Hua, Y. Mishima and T. Suzuki, *Bull. Japan Inst. Metals*, **30**, 189-98 (1991).
- 15) S. J. Swindlehurst and I. W. Hall, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1075-82 (1994).
- 16) L. Xicong and W. Ketai, *Acta Metallurgica Sinica*, **24**, B115-20 (1988).
- 17) S. Towata and S. Yamada, *J. Japan Inst. Metals*, **47**, 159-65 (1983).
- 18) C. Laffon, A. M. Flank, P. Lagard, M. Laridjani, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J. L. Miquel, H. Hommel and A. P. Legrand, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1503-12 (1989).
- 19) S. Yajima, K. Okamura, T. Matsuzawa, Y. Hasegawa and T. Shishido, *Nature*, **279**, 706-07 (1979).
- 20) G. Chollon, M. Czerniak, R. Paillet, X. Bourrat, R. Naslain, J. P. Pillot and R. Cannet, *J. Mater. Sci.*, **32**, 893-911 (1997).
- 21) Y. Tajima and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C27-29 (1982).