反応焼結 SiC 基長繊維複合材料中の劣化 SiC 繊維の微構造

五戸康広・加藤雅礼・中村新一*・小池三夫*・亀田常治**

(株)東芝 研究開発センター, 給電材料・デバイスラボラトリー, 212-8582 川崎市幸区小向東芝町 1

*(株)東芝 研究開発センター, 環境技術・分析センター, 235-8522 横浜市磯子区新杉田町 8

**(株)東芝 電力・産業システム技術開発センター, 230-0045 横浜市鶴見区末広町 2-4

Microstructure of Altered SiC Fibers in Reaction-Bonded Silicon Carbide Matrix Composite

Yasuhiro GOTO, Masahiro KATO, Shin-ichi NAKAMURA,* Mitsuo KOIKE* and Tsuneji KAMEDA**

Power-Supply Materials and Devices Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corp.,
1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi 212-8582*Environmental Engineering & Analysis Center, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corp.,
8, Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi 235-8522

**Power & Industrial Systems Research & Development Center, Toshiba Corp., 2-4, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230-0045

Some of the SiC fibers (Hi-NicalonTM) embedded in reaction-bonded SiC matrix composites were found to be altered during the reaction sintering process. The microstructures of the altered fibers were investigated using transmission electron microscopy. The altered fibers consisted of coarse SiC and carbon grains. On the other hand, undamaged fibers consisted of fine SiC grains with amorphous carbon between the SiC grains. In the carbon grains of the altered fibers, concentric lattice fringes were visible, and crystallinity was raised compared to the amorphous carbon of the undamaged fibers. The alteration of fibers was probably caused by liquid Si which infiltrated into the powder preforms during reaction sintering. It is thought that the coarsening of the SiC grains occurred through a solution-reprecipitation mechanism and that the change in the carbon phase was promoted by the catalytic graphitization of Si.

[Received October 14, 1999; Accepted March 22, 2000]

Key-words: Silicon carbide, Reaction bonding, Continuous fiber-reinforced ceramic matrix composite, Microstructure, Carbon

1. 緒 言

高温構造材料の開発は各種エネルギー機器の効率向上にとって不可欠であり、昨今、特に注目されている環境問題やエネルギー問題に鑑み、その重要性は日増しに高まっている。一例として、火力発電プラントにおけるガスタービン用セラミックスの開発があり、高温化による効率向上とCO₂排出量の削減を意図している。

ガスタービン用のセラミック材料としては、信頼性の観点から繊維強化の複合セラミックス(CMC: ceramic matrix composite)が有力な候補の一つと考えられている。万一損傷があっても壊滅的な破壊を起こさず、システム全体に対する大きなダメージを回避できるからである^{1)~3)}。これまでに各種のCMC材料が提案されているが、著者らは、反応焼結炭化ケイ素(RBSiC: reaction-bonded SiC)をマトリックスとし、SiC繊維で強化した材料の開発を進めている^{4),5)}。RBSiCは、焼結過程での収縮がないため、繊維を複合しても複雑形状部品の作製が容易であるというメリットをもつからである。

このような材料で、繊維複合の効果を最大限に引き出すためには、繊維/マトリックス界面の最適化と焼結過程における繊維へのダメージを低減することが重要である。これまでに、SiC繊維としてハイニカロンTMを用い、繊維/マトリックス界面をBN層とSiC層の二重にするなど^{6),7)}、界面構造を中心とした材料設計を行うことにより^{8)~10)}、界面すべりによる繊維の引き抜き効果を増すと同時に、繊維のダメージを防ぐことに成功し、優れた機械特性をもつ材料が開発された^{11)~13)}。しかしながら、このような材料においても、一部に損傷を受け、変質した繊維が存在することが明らかになっている¹²⁾。

これまで、RBSiC中に複合したハイニカロンTMの損傷について、微構造の変化を明らかにする研究はほとんどないが、繊

維へのダメージを減らし、一層の特性向上につなげるためには、重要な課題である。そこで、本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、損傷を受けた繊維の微構造を明らかにし、次いで、損傷の原因とそのメカニズムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 CMC試料作製

SiC系繊維には、日本カーボン製のハイニカロンTMを用いた。平均径14 μm の繊維で、組成はSi: 62.4, C: 37.1, O: 0.5 mass%, 密度は2.74 g/cm³(いずれもカタログ値)である。この繊維の表面に、界面層として、厚さ約0.4 μm のBN層と約0.3 μm のSiC層を化学蒸着(CVD)法で形成した。マトリックスは粉末スラリーの加圧含浸・鋳込み法により成形し、金属Si(平均粒径1.0 μm , 高純度化学研究所製)の熔融含浸・反応焼結法により緻密化させた。成形スラリーには、カーボン粉末(平均粒径85 nm, 三菱化成製)にSiC粉末(平均粒径4.0 μm , 昭和電工製)を加えたものを用いた。

BNとSiCを被覆した繊維を平打ち構造に製織してプリフォームとした。スラリーは、SiCとカーボンを重量比で10:3に調合したのち、水と分散剤を加えて作製した。プリフォームをBN製の型の中に入れ、圧力6 MPa、保持時間300 sの条件でスラリーを加圧含浸して、成形体を得た。この成形体を脱脂、乾燥後にカーボン製のつぼの中でSi粉末に接触するように配置し、真空中1723 Kで18 ks保持することで、Siを熔融含浸させ、反応焼結体を得た。得られたCMC試料の密度は3.0 Mg/m²で、ほぼ緻密なものとなっている¹²⁾。

なお、より詳細な試料作製条件は、前報において記述されている^{12),13)}。

2.2 繊維構造の評価

微構造観察には、加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡(TEM; JEM-200CX, 日本電子製)と高分解能観察用の400 kV TEM (JEM-4000FX, 日本電子製)を用いた。また、微小部分の組成分析には電界放射型の200 kV TEM (HF-2000, 日立製作所製)とエネルギー分散型X線検出器(EDS; Voyager III, ノーランインスツルメント製)を用いた。

TEM観察用の試料は、次のようにして作製した。まず、焼結体から繊維に垂直に薄片を切出し、約100 μm の厚さに加工した。次に、超音波加工とディンプリング加工により、中心部を5~10 μm の厚さになるまで削った直径3 mmの円板状試料とした。最後に、イオンミリング(JIT-100, 日本電子製)により、中心部を電子線が透過する厚さまで薄くした。

観察は、通常の明視野観察に加えて、高分解能観察も行い、更に電子線回折パターンの解析と、組成分析を行った。

3. 結果と考察

CMC中のSiC繊維には、繊維本来の微構造を保持しているものと、何らかの損傷を受け、変質したものの2種類が認められた。これら2種類の繊維は、近接して存在しており、それぞれの領域が分かれているというようなことはなく、混在していた。

図1に、代表的なTEM観察像を示す。図1(a)が、損傷を受けていない繊維で、図中に挿入してある回折パターンから、微粒子がランダムに配向していることが分かる。図中に示したように白いコントラストの界面層がBNである。図1(a)では、見にくいですが、その外側にSiC層があり、いずれも結晶質である。これらの界面層については、微構造の詳細を既に報告

している¹¹⁾。また、マトリックス側のRBSiC中には残留Siが見られる。残留Siはマトリックス中に点在しており、その量は約15 vol%と見積もられた¹²⁾。図1(b)に示す損傷を受けた繊維では、粒子の粗大化が見られた。回折パターンも図1(a)のものと比較して、同じ大きさの範囲内に存在する粒子の個数が減っていることを意味しており、粒子の粗大化を裏づけている。

図2に、より詳細な微構造を示す。図2(a)が損傷を受けていない繊維で、粒径20 nm程度の微細なSiC粒子からなることが分かる。それに対して、損傷を受けた繊維は、図2(b)のような複雑な微構造を示した。粗大化した粒子と、白色のコントラストをもち、同心円状の模様を示す粒子が認められた。

図3に示すEDS分析の結果と電子線回折の結果(白色粒子の回折像は図2(b)中に挿入)から、粗大粒子はSiCであり、白色粒子はカーボンであることが判明した。図3(a)は、図2(b)の粗大粒子を、図3(b)は、図2(b)の白色粒子を、それぞれEDS分析したもので、定量分析の結果SiとCの比は、原子比で、図3(a)が50:50、図3(b)が1:99であった。

図4に損傷を受けていない繊維の高分解能観察像を示す。 β -SiC(111)面の格子縞が見える微細な粒子とその間に存在するアモルファス相(図中に矢印でAと記載)からなっていることが分かる。ここで用いた繊維はカーボンが過剰な組成であることから¹⁴⁾、このアモルファス相はカーボンと考えられる。

図5に、損傷を受けた繊維中の白色粒子の高分解能TEM像を示す。グラファイトの層間(002)面に相当する格子縞が見える。この格子縞は、カーボンブラックで見られるように同心円状になっている。図4のアモルファスカーボン相と比較すると、格子縞がそろってきており、結晶化が進んでいることが分かる。

Fig. 1. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of (a) undamaged SiC (Hi-Nicalon™) fiber and (b) altered fiber. The electron diffraction patterns show that the SiC grains were coarsened in the altered fiber.

Fig. 2. Magnified transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of (a) undamaged SiC fiber and (b) altered fiber. The undamaged fiber consists of fine (about 20 nm) SiC grains with random orientation, and the altered fiber consists of coarse SiC and carbon grains (white contrast).

Fig. 3. EDS spectra of (a) coarse SiC grains and (b) the grains with white contrast in Fig. 2 (b).

Fig. 4. High-resolution transmission electron micrograph of undamaged SiC fiber, showing SiC fine particles with lattice fringe of SiC (111) plane and amorphous carbon (indicated by A).

Fig. 5. High-resolution transmission electron micrograph of the carbon particle in Fig. 2 (b), showing the concentric lattice fringe of C (002) plane (see text).

以上の観察結果から、損傷を受けた繊維は、SiC とカーボンからなるという構成は変わらないが、SiC、カーボンともに粒

子が粗大化し、カーボンについては、結晶化が進んでいるということが明らかになった。

このような変化の原因について、まず、繊維が部分的に高温になったという可能性を考えてみる。焼結過程で高温になったことにより、粒成長や結晶化が起こることであるが、アモルファスカーボンの結晶性が上がるには、1723 K という焼結温度では低すぎる¹⁵⁾。また、損傷を受けた繊維と受けていない繊維とは、試料中で混在して分布しており、それぞれの存在領域が分かれていないということから、これらの繊維の間に大きな温度差がつくとは考え難い。

次に、原因として考えられるのは、反応焼結過程における熔融 Si の影響である。SiC は熔融 Si 中に一部熔融し、再析出することが報告されている^{16),17)}。この機構によって SiC の粗大化が起こることが考えられる。また、SiC 微粒子の間に存在したアモルファスカーボンの形態が変化し、結晶化が進むことについては、Si による触媒黒鉛化 (catalytic graphitization)¹⁸⁾ が考えられる。これは、金属や無機化合物の触媒作用により、結晶性の低いカーボンの結晶化度 (黒鉛化度) が、比較的低温で向上する現象であり、Si もこの触媒作用をもつことが知られている¹⁹⁾。微小なアモルファスカーボンが、Si 液滴の表面に配向して合体し、炭素の球殻が形成されることが考えられる。このような触媒黒鉛化現象は、この材料の焼結温度でも十分起こる可能性がある¹⁸⁾。

熔融 Si と繊維を直接接触させると、瞬時に繊維の形態をとどめないほど反応することが確かめられている¹²⁾。したがって、熔融 Si の作用であるとしても、ごく微量の Si によるものとするのが自然である。また、BN と SiC の界面層は、熔融 Si による繊維損傷の防止という機能を基本的には果たしているものと考えられる。少なくとも残留 Si と接している繊維は、焼結過程において熔融 Si と接していたものと考えられるが、このような繊維でも、損傷を受けていないものも多数観察されている。また、損傷を受けている繊維でも周囲に残留 Si が観察されないものも多数見つかっている。したがって、熔融 Si が原因とすれば、界面層のピンホールのような微小な欠陥からの侵入と考えるのが妥当と思われる。このような欠陥ができる原因は、繊維を平打ち構造に製織する際に、繊維表面の被覆層がダメージを受け、部分的に微小亀裂が入ったということが、可能性の一つとして考えられる。

繊維の損傷原因をこのように考えると、明らかに損傷を受けたと見られる繊維と、受けていない繊維とが近接して存在することも説明できる。これを模式的に示したのが、図 6 である。BN と SiC の被覆層で保護されている繊維は、高温の焼結過程において、熔融 Si と接するが、繊維表面と全体的に接しているというわけではなく、残留 Si の分布から見ても、図 6 のように部分的に接していたものと考えられる。この熔融 Si と接する部分の界面層にピンホールのような欠陥があると、微量の熔融 Si が進入して繊維のある範囲に損傷を与えるということが考えられる。このように考えると、同じ繊維でも損傷を受けた部分と、受けていない部分があるということになり、損傷を受けた繊維と受けていない繊維が、同一視野に近接して見えても不思議はないということになる。すなわち、同じ繊維でも断面 (1) で観察すれば、損傷が見られないが、断面 (2) では、損傷を受けた繊維の構造が見られるということになる。また、断面 (3) における観察のように、部分的に損傷が見られる繊維も見だされている。

TEM 観察による変化が認められていない繊維でも、拡散による変化が進み、特性が劣化することが、AI をマト

Fig. 6. Schematic drawing of the altered fiber, showing that the alteration was caused by the liquid Si invaded through a pin hole of the interface layers (see text).

リックスとする複合材において報告されている²⁰⁾。本材料においても、その可能性はあり、今後の検討課題となる。ただ、次のような理由から、変化の認められていない繊維の強度は、あまり低下していないものと推定している。

本 CMC 材料の引張り試験後に、繊維 1 本 1 本の破面を調べたところ、破面にミラー及びハックルが観察される繊維と、全体的に平坦（ミラー領域）な破面を持つ繊維が認められた¹³⁾。前者は強度が高く、後者は低いものと考えられる。これまで述べたように繊維の損傷を受けている部分は、粒成長を起こしていることから、強度が低下している可能性が高く、平坦な破面をもつ繊維に対応しているものと思われる。更に、損傷を受けていない繊維が CMC 製造前の繊維と同じ強度を持つとすると、CMC 全体の引張り強度をほぼ説明することができる¹³⁾。したがって、損傷の認められていない繊維が、大きな強度低下をしているという可能性は少ないものと思われる。

4. 総 括

本系 CMC 材料の開発にとって、繊維の劣化を防止することが最も重要な課題の一つで、繊維表面への BN と SiC の二重被覆により、それがほぼ達成された。しかし、一部に残る何らかの損傷を受け変質した繊維を中心に、微構造を研究した結果、次のような知見を得た。

(1) 損傷を受けた繊維は、損傷の認められない繊維と近接して混在しており、両者の存在領域が分かれているということはない。

(2) 損傷の見られない繊維は SiC 微粒子とその粒子間に存在するアモルファスカarbonから構成されているのに対して、変質した繊維中に見られた SiC 粒子とカーボン粒子は、いず

れも粗大化が進み、大きく異なった構造となっていた。

(3) 変質繊維中のカーボン粒子は、損傷の見られない繊維中のアモルファスカarbonと比べて、結晶化度が向上し、グラフアイト面が同心円状に配向した構造をとっていた。

以上のような繊維の損傷は、反応焼結中に存在する溶融 Si が原因であるということが、可能性の一つとして指摘できる。界面層の微小欠陥から侵入した微量の溶融 Si の作用であると考えれば、損傷を受けた繊維と受けていない繊維が、ごく近接して存在することも説明できる。

文 献

- 1) G. S. Corman, J. T. Heinen and R. H. Goetze, *ASME Paper*, 95-GT-387 (1995).
- 2) M. H. Van de Voorde and M. R. Nedele, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, I-4 (1996) pp. 3-21.
- 3) S. Ohama, *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall.*, **43**, 407-14 (1996) [in Japanese].
- 4) N. Amiji, T. Kameda, H. Hirata, H. Itou, H. Okuma and H. Ichikawa, *Ceramics Japan*, **31**, 567-68 (1996) [in Japanese].
- 5) T. Kameda, A. Sayano, N. Amiji, H. Ichikawa, H. Hamada, A. Fujita and T. Uozumi, *Proc. 21st Ann. Conf. Compos.*, Cocoa Beach, FL (1997) pp. 419-26.
- 6) E. Y. Sun, S. R. Nutt and J. J. Brennan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1329-39 (1993).
- 7) J.-S. Ha and K. K. Chawla, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 84-86 (1993).
- 8) Y. Itoh, T. Kameda, K. Nishida, M. Umezawa, Y. Imai and H. Ichikawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 830-34 (1998) [in Japanese].
- 9) Y. Itoh, T. Kameda, S. Suyama and K. Nagata, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 1190-95 (1998) [in Japanese].
- 10) Y. Itoh, T. Kameda, S. Suyama, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 425-32 (1999) [in Japanese].
- 11) Y. Goto, T. Fukasawa, M. Kato, and T. Kameda, *Proc. of 6th Int. Sympo. on Ceram. Mater. and Components for Engines*, Ed. by K. Niihara, S. Kanzaki, K. Komeya, S. Hirano and K. Morinaga, Oct. 19-23, 1997, Arita, Japan, Japan Fine Ceramics Association, Tokyo (1997) pp. 871-75.
- 12) T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and Y. Goto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 327-34 (1999) [in Japanese].
- 13) T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and K. Nishida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 622-26 (1999) [in Japanese].
- 14) H. Ichikawa, *Radiation Chem.*, **58**, 21-29 (1994) [in Japanese].
- 15) T. Iwashita, "Shin Tanso Zairyo Nyumon," Carbon Soc. Jpn. Ed., Realize Inc. (1996) pp. 24-31 [in Japanese].
- 16) 岩下哲雄, "新・炭素材料入門", 炭素材料学会編, リアライズ社 (1996) pp. 24-31.
- 17) J.-G. Li and H. Hausner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 873-80 (1996).
- 18) E. Fitzer and R. Gadow, "Ceramic Components for Engine 1983 Japan," KTK Scientific Publishers, Tokyo, D. Reidel Publishing, Dordrecht, Boston, Lancaster (1984).
- 19) A. Otani, *Tanso*, No. 102, 118-31 (1980) [in Japanese].
- 20) A. Oberlin, M. Oberlin and J. R. C. Trotet, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **1**, 391 (1976).
- 21) 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*, **107**, 487-90 (1999) [in Japanese].