BN 界面相を有する焼結 SiC 繊維強化 SiO₂-ムライト 複合材料の作製と酸化挙動

永 久 堅 也^{1,*1} 下 條 泰 広^{1,*2} 佐々木 元¹ 吉 田 誠²

¹広島大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

²早稲田大学各務記念材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 275–283

© 2007 The Japan Institute of Metals

Fabrication and Oxidation Behavior of Sintered SiC Fiber Reinforced SiO₂-Mullite Composite with BN Interphase

Kenya Nagahisa^{1,*1}, Yasuhiro Shimojo^{1,*2}, Gen Sasaki¹ and Makoto Yoshida²

¹Department of Mechanical System, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi Hiroshima 739-8527

²Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Engineering, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-0051

As a potential material for high temperature services, unidirectional sintered SiC fiber reinforced SiO₂-30 mol%Al₂O₃ composite with BN interphase was synthesized by liquid state hot pressing. The obtained composite had dense structure, and both the mullite and glassy SiO₂ phases were found in the matrix. No chemical reaction among the constituents was observed.

The composites were exposed to air at 1573 K up to 3600 ks and then oxidation behavior was investigated. Three-point flexural test was performed at room temperature after each exposure. Flexural strength decreased with an increase in the exposure time and then leveled off in 360 ks. This tendency corresponds to the crystallization of SiO₂ glass in the matrix. Change in the stress field which is caused by the crystallization and phase transformation of SiO₂ would lead to the reduction of the strength. It was confirmed that oxidation progressed along the fibers and the oxidized depth was limited within approximately 200 μm independent of exposure time (3.6~3600 ks). The oxide layer with approximately 10 μm thickness including silicon, aluminum and oxygen was found on the surface of the composites. This layer will prevent the inner oxidation within 200 μm.

(Received September 4, 2006; Accepted November 20, 2006)

Keywords: ceramic matrix composite, silicon carbide fiber, silica, mullite, boron nitride, oxidation

1. 緒 言

セラミックス複合材料 (Ceramic Matrix Composites, 以下, CMCs) は, 強靱な耐熱構造材料の候補として研究開発が進められてきた¹⁻⁴⁾. β -SiC 微結晶のみからなり優れた相安定性と高い熱伝導性を有する焼結 SiC 繊維は, 高温構造材料用 CMCs の強化材として有望と考えられている^{5,6)}. この繊維を強化材とすることで, 非晶質を含む従来の SiC 繊維を強化材とする場合に比べて製造温度や使用温度の高温化が期待できる.

代表的な酸化物の SiO₂ と Al₂O₃ から得られる SiO₂-ムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) 共晶系は, 共晶温度以上から冷却しても平衡凝固せず, 非晶質 SiO₂ とムライト結晶からなる 2 相組織が得られる. 共晶組成からムライト初晶領域へ組成を変化させることにより, ムライト初晶体積率が增加することが

分かっている⁷⁾. SiO₂ は酸化物セラミックスの中でも酸素の透過性が低く, 耐酸化バリエーションとして期待される⁸⁾. 一方, ムライトは酸化物の中でも比較的共有結合性が高く耐クリープ性に優れている. また, 熱伝導率も Al₂O₃ 等の他の代表的な高融点酸化物に比べて大きく耐熱衝撃性にも優れることから, 有望な高温構造材料と考えられている^{9,10)}.

連続繊維強化セラミックス複合材料 (Continuous Fiber reinforced Ceramic matrix Composites, 以下, CFCCs) では, 繊維のブリッジングやプルアウトといった高靱化機構を発現させるために繊維/マトリックス界面にカーボン (C) や窒化ホウ素 (BN) 等の界面相を導入するケースが多い¹¹⁻¹⁶⁾. 焼結 SiC 繊維を強化材, カーボンを界面相, SiO₂ とムライトからなる 2 相組織をマトリックスとする SiC fiber/C/SiO₂-30 mol%Al₂O₃ 複合材料は, 室温および 1573 K (不活性雰囲気中) において優れた強度を示すことが分かっている¹⁷⁾. 界面相にカーボンよりも耐酸化性に優れた BN を適用した場合, 高強度かつ耐酸化性を併せもつ複合材料が期待できる.

本研究では, BN 界面相を有する SiC fiber/BN/SiO₂-30 mol%Al₂O₃ 複合材料を作製し, 室温残留曲げ強度と組織変化に着目して酸化挙動を調査した.

*1 広島大学大学院生, 現在: 中国電力㈱ (Graduate Student, Hiroshima University, Present address: The Chugoku Electric Power Co., Inc.)

*2 広島大学大学院生, 現在: ヤマハ発動機㈱ (Graduate Student, Hiroshima University, Present address: Yamaha Motor Co., Ltd.)

2. 実験方法

2.1 供試材料

強化材料には、CVD 法により厚さ約 $0.5\ \mu\text{m}$ の h-BN コーティングを施した焼結 SiC 繊維(宇部興産製チラノ SA, 平均繊維直径: $7.5\ \mu\text{m}$, 1600 フィラメント/ヤーン)を用いた。1 試料あたり、長さ 80 mm に切り揃えた繊維束を 750 ヤーン準備した。

マトリックス材料には、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系において、 $\text{SiO}_2\text{-30 mol\%Al}_2\text{O}_3$ 組成を選択した。出発原料には Al_2O_3 粉末(住友化学工業製 AKP-30)と SiO_2 粉末(アドマテックス製 SO-C2)を用いた。

2.2 BN コーティング形成

BF_3 ガスと NH_3 ガスの化学反応を利用した CVD 法を用いた。CVD-BN コーティングでは、形成温度が高いほど相安定性の高い高結晶性の膜が得られ易いが、成膜速度が速く均一な厚さの膜が得にくいこと、逆に形成温度が低いほど成膜速度が遅く均一な厚さの膜が得やすいが、空気中の水分の存在によっても分解されてしまう相安定性の低い膜しか得られないことが知られている^{11,14-16,18}。繊維表面に BN コーティングを形成する場合、成膜速度の抑制と相安定性の両立において、繊維の耐熱性も考慮した CVD 温度の検討が必要である。本研究で用いたプロセスを以下に示す。

まず、繊維を ISO-63 相当のグラファイト製フレームに巻き取り、炉内に設置した。次に Table 1 に示すように、 BF_3 ガスと NH_3 ガスに加えてキャリアの N_2 ガスを炉内全圧 107 Pa となるようにフローさせた状態で 7.2 ks 保持した。CVD 温度は、繊維の耐熱性および成膜状況を考慮した予備検討の結果を踏まえて 1473 K とした。その後、円筒型反応炉内上下方向および半径方向でコーティング付着状況の均一化を図るため、フレームの再配置を行い、さらに同時間の CVD 処理を行った。CVD に要した合計時間は 14.4 ks である。

Fig. 1 に、BN をコーティングした焼結 SiC 繊維の SEM 像を示す。サブミクロンサイズの結晶粒が集合して厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ 程度のコーティングが形成されている。

2.3 複合材料作製方法

$\text{SiO}_2\text{-30 mol\%Al}_2\text{O}_3$ 組成となるように SiO_2 粉末と Al_2O_3 粉末をそれぞれ秤量した。その後、分散剤(東亜合成化学工業製アロン A-6114)を 0.1 mass% の割合で添加した蒸留水に粉末を加え、遊星ボールミル(フリッチェ製 P-5)で 200 rpm, 3.6 ks の条件で混合スラリーとした。次に、強化材をスラリーに浸し、幅 20 mm × 長さ 80 mm × 深さ 20 mm のステンレス製容器中に配列させ、ステンレス製のパンチで

約 600 N の力を加えて余分なスラリーを排出すると同時に整形し、大気乾燥炉において 343 K・86.4 ks の条件で乾燥させてプリフォームとした。複合化にはホットプレス装置(石川島播磨重工業製 P20VSR-16/20)を使用した。熱源はグラファイトヒーターであり、温度測定は室温から 1373 K までを Pt-Rh(R) 熱電対、1373 K 以上は単色放射温度計で行った。試料を設置するモールドには ISO-63 相当のグラファイト製を用いた。プリフォームをグラファイトモールドにセットした後、ホットプレス装置中に設置した。グラファイトモールドとプリフォームの間はグラファイトシート(東洋炭素製パーマフォイル)で隔離し、材料とグラファイト型との焼き付きを防止した。複合化は N_2 雰囲気中において 30 MPa・1923 K・3.6 ks の条件で行った。雰囲気圧は熱力学ソフトウェア“FactSage”による BN 解離反応に関する平衡計算で得られた 1923 K における N_2 の平衡分圧 3.5 Pa 以上、かつアナログ式圧力設定器の設定可能範囲の制約から 1.3×10^4 Pa とした。得られた各複合材料の寸法は幅 25 mm × 長さ 80 mm × 厚さ約 5 mm である。

2.4 評価方法

2.4.1 大気曝露

3 点曲げ試験片(寸法は 2.4.2(1)を参照)に加工した複合材料について、1573 K においてボックス炉(光洋リンドバーク製 KBF33N)を用いて大気曝露を行った。曝露時間は最長 3600 ks であり、3.6, 36, 360, 1800 ks 経過時に中途止めし、所定の数量の試験片を順次取り出した。

2.4.2 強度測定

(1) 曲げ強度

まず、室温および真空中 1573 K において、大気曝露していない試料(以下、未曝露試料)の 3 点曲げ強度を測定した。次に、各条件で曝露した試料の室温曲げ強度(以下、残留曲げ強度)を測定した。試験片寸法は JIS R1601 に準拠して幅 4 mm × 高さ 3 mm × 長さ 40 mm とした。試験片数は各測定条件ともに 3 本である。室温試験では 50 kN のロードセルを装着した島津製作所製オートグラフ AG-5000G, 1573 K の高温試験では 50 kN ロードセルを装着したインス

Fig. 1 SEM image of BN coated SiC fiber.

Table 1 CVD condition for BN coating on SiC fibers.

Temperature, T/K	Time, t/ks	Gas composition	Total pressure, P/Pa
1473	14.4	$\text{BF}_3/\text{NH}_3/\text{N}_2$	107

トロン製万能試験機 1175 を用いた。両温度での試験共に、下部支点間距離は 30 mm，クロスヘッド変位速度は 0.5 mm/min とした。

なお，残留曲げ強度の測定に先立ち，重量測定を実施した。

(2) 界面せん断強度

未曝露試料および曝露時間 360 ks の試料について，単繊維プッシュアウト試験による界面せん断強度の測定を試みた。試験に供した各試料は，Fig. 2 に示した b-b' 断面からそれぞれ 160, 170 μm の厚さに切り出し，両面をダイヤモンド砥粒 1 μm まで研磨した。その後，約 300 μm の間隔のスリットをもつ基板上に固定し頂角 68° の三角錐型圧子を使用したビッカース硬度計（アカシ製，MZT-4）を用いて繊維断面上に 10 mN/s の割合で荷重を増加させ，繊維がすべり始める荷重の測定を試みた。界面せん断強度（応力）は，圧子が繊維を押し付ける荷重をせん断面積で除した単純な式からもとめた。

なお，せん断面積は，硬度計付属の CCD カメラで撮影した個々の繊維直径と試料厚さから計算した。

2.4.3 組織観察

曲げ強度測定に供した各試料について，試験片の長手方向端面から 12 mm の位置（破断面近傍）において繊維軸と垂直方向に切断した後（Fig. 2 の b-b' 断面），ダイヤモンド砥粒 1 μm まで研磨し，光学顕微鏡および SEM（トプコン製 SM-520）を用いて複合材料組織の観察を行った。SEM 観察に際しては，予め 23 mass% フッ化水素水溶液により 30 s 腐食を行った後，チャージアップ防止のため試料表面に Au をコーティングした。対物レンズ 20 倍で得られた光学顕微鏡像をもとに，画像処理ソフトウェア（Image-Pro Plus Version 4.0）により繊維体積率を測定した。ここで，画像処理か

らもとめた繊維体積率は繊維に加えて BN 界面相を含んだ値であり，繊維の平均直径 7.5 μm と BN 界面相の平均厚さ 0.5 μm から算出した面積比を乗じてそれぞれ繊維および界面相の体積率に換算した。

また，酸化状況を調査するため，未曝露試料および曝露時間 3600 ks の試料について，Fig. 2 に示す a-a' 断面をダイヤモンド砥粒 1 μm まで研磨した後，光学顕微鏡および反射電子像（BEI）を観察可能な SEM（日立製 S-3000H）を用いて複合材料組織の観察を行った。この場合，反射電子像観察用試料についてはフッ化水素水溶液による腐食は行っていない。

2.4.4 微小部 X 線回折

複合材料構成相に及ぼす曝露時間の影響を調査するため，微小部 X 線回折（MDG，日本電子製，JDX-11RA）を行った。測定部位は組織観察面と同様で，Fig. 2 に示す b-b' 断面である。試験条件は，X 線源 Cu-K α ，出力 40 kV・140 mA，測定時間 1.6 ks，コリメーター直径 100 μm である。

2.4.5 透過電子顕微鏡観察

未曝露試料および曝露時間 360 ks の試料について，Fig. 2 に示す b-b' 断面を起点に繊維軸と垂直方向に薄く切り出した直径 3 mm の薄片を 3 μm のダイヤモンド砥粒により約 200 μm の厚さまで研磨した。次に，薄片中心部をさらに薄くするため，機械的ディンプリング（VCR GRUP 製，D500）により，すり鉢状に加工した。その後，薄片中央部に試料室下方からの照明光が通過するまで精密イオンポリッシャー（ガタン社製，691 PIPS）によりさらにエッチングし，TEM 観察用試料とした。観察に用いた透過電子顕微鏡は日本電子製，JEM-2010（加速電圧 200 kV）である。

2.4.6 EPMA 面分析

繊維長手方向からの酸化状況を把握するため，曝露時間

Fig. 2 Schematic of observation areas.

3600 ks の試料を対象に、繊維長手方向の研磨面 (Fig. 2 の a-a' 断面) について電子プローブマイクロアナライザー (EPMA-WDS, 日本電子製 JXA-8900RL) により面分析を行った。測定条件は、加速電圧 15 kV, プローブ電流 2.3×10^{-9} A である。

3. 実験結果および考察

3.1 未曝露試料の複合材料組織および強度

複合材料の密度は 2.77 Mg/m^3 , 繊維および界面相が占める体積率はそれぞれ 30.7, 8.7% であった。

Fig. 3 に、作製後の複合材料内部組織の SEM 像を示す。マトリックス中の塊状結晶はムライト、腐食された部分は SiO_2 ガラスである。界面相の中にはサブミクロンサイズの凹凸が観察できる。この凹凸は、複合化時には半溶融状態にあるマトリックスから一部の SiO_2 ガラス融液が加圧力によって BN 界面相中の空隙に進入し、腐食時に除去されて生じたものと考えられる。

室温および 1573 K における平均曲げ強度は、それぞれ 591 MPa, 436 MPa であった。既に報告しているカーボン界面相とした SiC fiber/C/ SiO_2 -30 mol% Al_2O_3 複合材料の平均繊維体積率は 32.5% であり、室温および 1573 K における平均曲げ強度は、それぞれ 1120 MPa, 841 MPa である¹⁷⁾。この複合材料は、強化繊維およびマトリックス組成ともに本報の SiC fiber/BN/ SiO_2 -30 mol% Al_2O_3 複合材料と

同一で、界面相の種類およびホットプレス雰囲気が真空中である点異なる。両複合材料ともに、室温に対する高温での強度保持率は 75% 程度であることが分かる。

3 点曲げ試験片において、荷重が加わる上部支点の垂直下方に位置する反対側の試験片表面は、局所的には単純引張状態になっており、その面に生じる最大引張応力が曲げ強度に相当する。Curtin は、一方向強化 CFCC の引張強度 σ_{UTS} は界面すべり抵抗 τ_s と繊維強度のワイブル係数 m の関数として次式のように表すことができると報告している¹⁹⁾。

$$\sigma_{\text{UTS}} \propto \tau_s^{1/m+1} \quad (1)$$

式(1)より、 σ_{UTS} は m よりも τ_s の変化に敏感であることが分かる。先述のように両複合材料の作製条件は界面相の種類および雰囲気を除いて同じであることから、両材料中の繊維が製造過程で受ける損傷は同程度と仮定し m を同一見なすと、両材料の σ_{UTS} には τ_s の影響が大きくなると考えられる。両複合材料ともに、強化材(界面相含む)とマトリックスとの接触面にはムライトと SiO_2 ガラスが存在する。高温では SiO_2 ガラスが軟化して接触面での応力伝達能力が低下することで τ_s が低下する結果、高温で強度低下したものと考えられる。

測定温度毎に両複合材料の平均強度を比較すると、SiC fiber/C/ SiO_2 -30 mol% Al_2O_3 複合材料よりも SiC fiber/BN/ SiO_2 -30 mol% Al_2O_3 複合材料の方が低い。両複合材料の繊維体積率の差は 2% 程度であり、先に示した程の強度差を生じさせる主因ではないと考える。

Fig. 3 SEM images of obtained composite.

ここで、SiC fiber/C/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料の室温における平均界面せん断強度 τ_s は 24.7 MPa である¹⁷⁾。一方の SiC fiber/BN/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料では、界面せん断応力 75 MPa (装置限界) に相当するまで荷重を増加させたが、繊維はプッシュアウトされなかった。

SiC fiber/C/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料では、均一厚さのカーボン膜が繊維表面に緻密に形成され、複合化後も繊維とマトリックスは直接接触していない¹⁷⁾。このような組織形態では、繊維よりも相対的に強度の小さいマトリックスから進展してきたクラックが界面相で偏向しやすく、繊維は損傷を受け難くなる。一方、SiC fiber/BN/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料では界面相が繊維表面を比較的均一に覆っているものの、部分的に凹凸があり一部繊維とマトリックスが接触していた形跡が見受けられる (Fig. 3)。マトリックスと繊維との接触面積が相対的に大きくなる SiC fiber/BN/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料の方が実際に τ_s が大きく、式 (1) に示した関係から考えると強度も上回るはずであるが、実際には逆の傾向にある。SiC fiber/BN/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料の界面組織では、マトリックス中から進展してきたクラックが界面に達した場合、界面相が繊維表面を緻密に覆っている場合に比べて相対的にクラックが界面相で偏向し難くなり、強化繊維中にクラックが進展し易くなると考えられる。そのため、CFCCs の強靱化に寄与する繊維のブリッジングやプルアウトが抑制される傾向となり、強度が発現し難くなったものと考ええる。

以上の考察によると、SiC fiber/BN/SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 複合材料の強度向上には、BN コーティングの緻密化が有効であることが示唆される。また、式 (1) の関係は同一の複合材料で試験温度と発現強度の関係を相対比較する際には有効であるが、異なる複合材料同士の強度比較に用いる場合には、対象とする複合材料について界面組織の差異を考慮する必要があると考えられる。

3.2 残留曲げ強度に及ぼす大気曝露時間の影響

残留曲げ強度の測定に先立ち、大気曝露に伴う重量変化を調査した。3600 ks までの重量変化は初期重量の 0.1% 以内であった。

Fig. 4 に、曝露時間と曲げ強度の関係を示す。残留曲げ強度は、曝露時間の経過と共に低下する傾向を示したが、曝露

Fig. 4 Effect of exposure time on flexural strength of composite exposed to air at 1573 K.

時間 360 ks 以上の試料では強度低下が収束する傾向を示した。

3.3 複合材料内部組織に及ぼす大気曝露時間の影響

Fig. 5 に、未曝露試料および曝露試料の複合材料組織の SEM 像を示す。各曝露時間経過後の組織において、繊維とマトリックス間の化学反応生成物は観察されなかった。また、繊維/マトリックス界面には、大気曝露時間によらず曝露前と同様の界面相が存在していた。

未曝露試料および曝露時間 36 ks までの試料では、マトリックス中に塊状のムライト結晶およびフッ化水素によりエッチングされたガラス相が存在しており、ガラス相中には腐食が顕著な溝状の部分が見られる。この溝はガラス相中のみに観察され、溝の延長線上に存在するムライト結晶には何ら損傷が見られないことから、マイクロクラックが腐食されたものではないと考える。溝の発生原因は不明であるが、優先腐食部位であることを考えると、マトリックス中の組成不均一や結晶化相の間隙における不純物の濃縮の他、残留応力の作用などが考えられる。

ガラス相中の腐食溝が確認できるのは、未曝露試料および曝露時間 36 ks までの試料であり、さらに曝露時間が長い試料ではムライト結晶との高低差を生じる部分が減少している。この結果から、曝露時間の経過に伴う SiO₂ ガラスの結晶化が示唆された。

3.4 複合材料構成相に及ぼす大気曝露時間の影響

Fig. 6 に、SiC 繊維および曝露前後の SEM 観察面 (Fig. 2 の b-b' 断面) における MDG 結果を示す。BN コーティングした繊維では、h-BN に起因するピークを確認できる。複合材料組織に関するプロファイルからは、構成相の β -SiC、ムライト、h-BN を確認できる。繊維に起因する β -SiC、マトリックス中のムライトに起因するピークの形状および強度は、各曝露時間後の試料で顕著な差は見られない。曝露時間 36 ks 以上の試料では、22° 付近に低温型 (α 型) クリソバライトに起因するピークが確認できるようになっている。これは、先に示唆された SiO₂ ガラスの結晶化を肯定する結果である。SiO₂ ガラスが 1573 K での保持中に高温型 (β 型) クリソバライトに変態した後、冷却過程の 473~543 K 付近で低温型に変態したものと考えられる²⁰⁾。内部組織の SEM 観察結果からも分かるように、曝露時間 3600 ks の試料内部においても BN が残存している (Fig. 5)。これは、3600 ks の曝露後も材料内部まで酸化が進行していないことを意味する。

Fig. 7 に、繊維/BN 界面に注目した TEM 像を示す。未曝露試料において、繊維と BN 相との間に格子模様を確認できない相 (図中、Unknown) が確認できる。この相は 360 ks の曝露後も同様に存在しており、繊維/BN 界面近傍の組織に変化がないことが分かる。MDG と TEM 観察から明らかに、BN 界面相と SiC 繊維の結晶性には曝露時間の経過による変化は確認できない。従って、曝露時間 36 ks 以上で残留曲げ強度が低下した原因は、複合材料構成相の中で唯一相が変化した SiO₂ の結晶化であると考えられる。

SiO₂ ガラス、高温型および低温型クリソバライトの密

Fig. 5 SEM images of composite, non-exposed and exposed to air at 1573 K up to 3600 ks.

度はそれぞれ 2.21, 2.18, 2.34 Mg/m³ である²⁰⁾. SiO₂ ガラスから高温型クリストバライトへの変態に際しては約 1.4% の体積膨張, クリストバライトの高温型から低温型への変態に際しては約 7.3% の体積収縮が生じる. 体積収縮が生じる

と, SiO₂ 部に引張残留応力が発生し, クラックが発生しやすい応力状態となる. SiO₂ ガラスの失透による脆化もこのメカニズムによるとされている²¹⁾. 本複合材料においても低温型クリストバライトの生成が確認されているが, 組織中

Fig. 6 MDG profiles of composite exposed to air at 1573 K up to 3600 ks compared with SiC fibers.

Fig. 7 TEM images of composite, non-exposed and exposed to air at 1573 K for 360 ks.

にマイクロクラックの存在は確認できない．そのため，SiO₂ 中における引張残留応力の作用により残留曲げ強度が低下した可能性が考えられる．

これまで示した結果より，マトリックス中の SiO₂ は，3600 ks の曝露後にはほぼ結晶化が完了することが分かる．先述のように，SiO₂ ガラスの結晶化の進行によりマトリックスの荷重負担能力は低下傾向になると考えられる．残留曲げ強度に関しては，結晶化が完了して複合材料中の残留応力場

が一定となった後には，3.3 に示した 3600 ks の曝露後（未曝露試料の 60% 程度）よりもさらなる低下は考え難い．

3.5 複合材料の酸化挙動

3.5.1 繊維長手方向の酸化挙動

Fig. 8 に，未曝露試料および曝露試料の長手方向端面近傍の光学顕微鏡暗視野像を示す．未曝露試料および 1.3×10^4 Pa の N₂ 雰囲気中で 36 ks の熱処理をした試料には組織変化が見られないが，大気曝露した試料では繊維長手方向端面から内部方向に 200 μ m 程度の変色域（黒→白）が観察された．N₂ 雰囲気中で熱処理した試料では変色域が見られないことから，これは酸化により何らかの影響を受けた領域であると考えられる．変色域の長さは，曝露時間によらずほぼ一定であった．3600 ks 曝露した試料にのみ，変色域に相当する長さ範囲において空隙が見られた．Fig. 9 に，未曝露試料および曝露時間 3600 ks の試料に関する，繊維長手方向端面近傍の光学顕微鏡暗視野像および反射電子像を示す．未曝露試料では繊維長手方向端面に繊維および BN 界面相が剥き出しになっているが，3600 ks の曝露後では表面に厚さ 10 μ m 程度のスケールが生成している．これは，繊維および BN 界面相が酸化されることにより生成したものであると考えられる．反射電子像より，矢印で示している繊維/マトリックス界面のコントラストが変化する部分（端面側：コントラスト弱，内部側：コントラスト強）よりも端面側において，空隙が多く見られた．以下，界面のコントラストが弱い領域を界面消失領域と呼ぶ．この界面消失領域の長さは，先述の光学顕微鏡暗視野像における変色域よりは若干短く 150 μ m 程度であった．

3.5.2 繊維長手方向に対して垂直方向の酸化挙動

Fig. 10 は，曝露時間 3600 ks の試料に関し，繊維長手方向に対して垂直方向に位置する試料表面の酸化状況について未曝露試料と比較した光学顕微鏡暗視野像および反射電子像である．未曝露試料では，繊維および BN 界面相が剥き出しになっているが，3600 ks の曝露後には厚さ 10 μ m 程度の表面スケールが生成している．曝露材の反射電子像より，矢印で示している繊維/マトリックス界面のコントラストが変化する部分より試料表面側の領域では，Fig. 9 で見られた界面消失領域と同様に，酸化が繊維軸に沿って表面から内部へ進行した形跡が観察された．

なお，繊維長手方向に沿って酸化が進行する機構の他，酸素が繊維長手方向に対して垂直方向にマトリックス中に拡散することによる BN 界面相や繊維の酸化が考えられるが，そのようなメカニズムを示唆するような現象は観察されなかった．

3.5.3 酸化機構

Fig. 11 に，曝露時間 3600 ks の試料に関する，長手方向端面近傍の EPMA 面分析結果を示す．Fig. 9 に示した繊維軸方向端面のスケールには，Si, Al, O が含まれることが分かる．B は軽元素であるため EPMA での同定は難しいが，BN 界面相が存在していた箇所もスケールに置き換わっているため，スケール中には BN の酸化により生成する B₂O₃ も含有されているものと考えられる．従来の研究では，BN 界

Fig. 8 Dark-field optical microscope images of composite, exposed to air up to 3600 ks and N₂ atmosphere for 36 ks at 1573 K.

Fig. 9 Dark-field optical microscope images and backscattered electron microscope images (BEIs) of composite, non-exposed and exposed to air at 1573 K for 3600 ks, "oxidation in longitudinal direction".

Fig. 10 Dark-field optical microscope images and BEIs of composite, non-exposed and exposed to air at 1573 K for 3600 ks, "oxidation in transverse direction".

Fig. 11 EPMA area analysis of composite exposed to air at 1573 K for 3600 ks.

面相が酸化されることにより生成した B_2O_3 がオージェ電子分光法により確認されている¹⁵⁾。 B_2O_3 の融点は 723 K 付近で、曝露温度 1573 K では融液状態と考えられる²²⁾。本複合材料では、 SiO_2 の供給源として繊維の酸化により生成したものに加え、元来マトリックス中に存在していたものがある。このように、BN 界面相の酸化により生成する B_2O_3 量に対して過分の SiO_2 供給源が存在することにより、曝露が長時間化するほど B_2O_3 と SiO_2 の間で拡散が進行し、粘性や酸素透過性等の特性は SiO_2 に近づくと考えられる。そのようにして生成した表面スケールが 3600 ks 以上まで内部組織の直接酸化を抑制しているものと考えている。

近年の研究で、セラミックスの酸化挙動は大気中と燃焼ガス流中で異なり、ガスタービン高温部材への適用が期待される Si_3N_4 や SiC 系材料では、燃焼ガス流との接触による減肉を防止する耐環境コーティングの重要性が指摘されている²³⁾。本研究でマトリックス材料として用いた SiO_2 -ムライト系酸化物について燃焼ガス中での減肉特性を調べた例は見当たらないが、 Si_3N_4 や SiC 系材料における例から、燃焼ガス流中では大気中と異なる挙動が考えられる。高温構造材料としての適用を目的とした場合、燃焼ガス流中における減肉特性の調査も BN コーティングプロセスの最適化による高強度化などと共に今後の課題である。

4. 結 論

本研究では、BN 界面相を有する SiC fiber/BN/ SiO_2 -30 mol% Al_2O_3 複合材料を液相ホットプレスにより作製し、1573 K において 3600 ks まで大気曝露を行い、主として曝露後の室温曲げ強度と組織変化に着目して酸化挙動を調査した。以下に得られた結果を要約する。

(1) BF_3 および NH_3 ガスを原料とし、1473 K での CVD 処理により、繊維表面に厚さ 0.5 μm 程度の h-BN コーティングが形成された。h-BN の解離抑制条件を考慮した複合化

プロセスにより、構成相同士の反応がなく緻密な複合材料組織が得られた。

(2) 3600 ks の大気曝露により、複合材料の室温曲げ強度は約 600 MPa から約 350 MPa へ低下した。曝露時間の経過とともにマトリックス中の SiO_2 ガラスの結晶化が進行し、3600 ks 経過後には結晶化がほぼ完了した。試験後の冷却時に結晶化相が低温相へ変態し体積収縮を生じることで SiO_2 部には引張残留応力が発生し、マトリックスクラックが発生しやすくなることが影響していると考えられた。

(3) MDG, SEM および TEM 観察より、複合材料内部組織中の BN 界面相は 3600 ks の曝露後も残存していることが分かった。

(4) 光学顕微鏡暗視野観察、反射電子像観察、EPMA 面分析の結果、複合材料の酸化は複合材料表面に露出した繊維に沿って最大 200 μm 程度まで内部へ進行していたが、酸化深さは 3.6~3600 ks の曝露試料で変化が見られなかった。また、最表面には、厚さ 10 μm 程度の Si, Al, O を含むスケールの生成が確認され、このスケールが内部の複合材料組織の酸化を抑制しているものと考えられた。

BN コーティングの CVD 処理では、予備検討を含めて山中セミコンダクター㈱に協力いただいた。ここに記し、謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Kagawa: *Materia Japan* **37**(1998) 238-242.
- 2) Y. Kagawa: *Materia Japan* **38**(1999) 408-411.
- 3) S. Ochiai and M. Hojo: *Science and Industry* **73**(1999) 160-169.
- 4) H. Nakayama and R. Tanaka: *Materia Japan* **40**(2001) 106-110.
- 5) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa: *Nature* **391**(1998) 773-775.
- 6) M. Sato: *Journal of the Japan Society for Composite Materials* **25**(1999) 9-15.
- 7) H. Nakae, S. Nakano and M. Yoshida: *Mater. Trans., JIM* **36**(1995) 1163-1169.
- 8) K. L. Luthra: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(1997) 3253-3257.
- 9) C. G. Levi, J. Y. Yang, G. J. Dalglish, F. W. Zok and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.* **81**(1998) 2077-2086.
- 10) H. Ohira, M. G. M. U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba and S. Somiya: *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**(1996) 225-229.
- 11) R. E. Tressler: *Composites Part A* **30**(1999) 429-437.
- 12) K. K. Chawla: *Ceramic matrix composites*, (Chapman & Hall, London, 1993) pp. 317-320.
- 13) N. P. Bansal: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(1997) 2407-2409.
- 14) S. Jacques, A. L. Marure, C. Vincent, H. Vincent and J. Bouix: *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**(2000) 1929-1938.
- 15) F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, C. Debievre and R. Nalslain: *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**(1998) 1809-1819.
- 16) M. Umezawa: *Ceramics Japan* **34**(1999) 294-297.
- 17) K. Nagahisa, K. Iwamoto, K. Shinozaki, H. Fukunaga, G. Sasaki and M. Yoshida: *J. Japan Inst. Metals* **68**(2004) 162-171.
- 18) C. G. Cofer and J. Economy: *Carbon* **33**(1995) 389-395.
- 19) W. A. Curtin: *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(1991) 2837-2845.
- 20) *Ceramics kougaku handbook*, ed. by the ceramic society of Japan (Gihodo syuppan co., Tokyo, 1989) pp. 819-822.
- 21) *Kagaku daijiten* 5, (Kyoritsu syuppan co., Tokyo, 1968) pp. 286-287.
- 22) *Rikagaku jiten* 5, (Iwanami syoten co., Tokyo, 1999) CD-ROM.
- 23) I. Yuri and T. Hisamatsu: *Proc. ASME TURBOEXPO 2003*, ASME paper GT2003 38886.