炭素繊維強化 SiC 複合セラミックスの機械特性に及ぼす炭素繊維への SiC 被覆の影響 (2)

吉田 秀人, 内藤 一成
宮田 昇, 山岸 千丈

日本セメント㈱中央研究所, 〒135 江東区清澄1-2-23.

Influence of SiC Coating on the Mechanical Properties of Unidirectionally Reinforced Carbon-SiC Composites (2)

Hideto Yoshida, Kazunari Naito
Noboru Miyata and Chitake Yamagishi

New Materials Research Department, Central Research Laboratory Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23 Kiyosumi Koto-ku, Tokyo 135.

Received February 10, 1994

SiC coated carbon fiber ($\text{SiC}\cdot\text{C}_f$) and carbon fiber (C_f) were used to fabricate SiC composites reinforced with unidirectionally oriented carbon fibers (C_f/SiC and $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$). Mechanical properties of $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ composite differed much from those of C_f/SiC composite. Flexural strengths at room temperature and 1450°C of $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ composite are smaller than those of C_f/SiC composite. On the other hand, fracture energy of $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ composite is larger than that of C_f/SiC composite.

It was considered that the difference of them was caused by changes of the interfacial strength between fiber and matrix in the composite.

1 緒言

前報¹⁾において、数千本の炭素繊維束の各表面に CVD 法で、緻密で高純度な SiC を連続的にコーティングする方法を示した。この SiC 被覆炭素繊維 (以後 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f$ と称す) を用いて、炭素繊維強化 SiC (以後 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ と称す) を作製すると、焼結過程で繊維と接触する部分のマトリックス成分は、SiC のみとなる。得られた $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の曲げ強度が、炭素繊維をそのまま用いて作製した C_f/SiC 複合体の強度より低くなることから、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の繊維/マトリックス界面の特性は、 C_f/SiC 複

合体と異なる特性を示すことが考えられる。そこで、本報では、 C_f/SiC の機械特性に及ぼす界面特性の影響を明らかにするため、界面特性が異なると考えられる $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体と $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体について、曲げ強度、破壊エネルギー、破壊靱性等の測定および破面観察を行い、両複合体の特性の違いを明らかにすることから、界面の役割について検討した。また前報で、曲げ強度が低かった $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の改良法についても報告する。

2 試料作製, 評価方法

2.1 SiC・C_f/SiCの作製

炭素繊維 (C_f) および SiC・C_f を用いて、2 種の一方炭素繊維強化 SiC (C_f/SiC および SiC・C_f/SiC) を作製した。焼結体の作製方法は、前報の通りであるが、焼結温度は、前報の 1950℃ に加え、2000℃ でも実施した。焼結体は、研削後、切断して試験片 (3x4x40mm) に加工し、気孔率、繊維含有率の測定並びに走査型電子顕微鏡 (日立製 S-4000) による微構造観察等を行った。

2.2 機械特性評価

C_f/SiC 焼結体の破壊挙動を調べるため、1450℃ における高温曲げ強度および室温強度を測定した。また試料の応力集中源に対する破壊抵抗を調べるため、SENB 法によりノッチを入れた試験片を用いて 3 点曲げ強度を測定した。繊維の含有率、曲げ強度および破壊靱性値の計算方法は、既報²⁾の通りである。

なお、破壊エネルギーは、破壊抵抗測定時に得られる荷重-変位曲線と変位軸の囲む面積より破壊仕事 (U_{wof}) を測定し、(1) 式により求めた。

Fig.1 Measurement of fracture energy.

$$\gamma = \frac{U_{wof}}{2(w-a) \cdot t} \quad (1)$$

γ : 破壊エネルギー U_{wof} : 破壊仕事
 w : 試験片幅 a : ノッチ深さ
 t : 試験片厚さ

3 実験結果及び考察

3.1 SiC被覆と焼結温度の関係

C_f/SiC 複合体は、焼結温度をあげると、焼結時に炭素繊維が損傷し、強度が低下する。²⁾ しかるに SiC・C_f/SiC 複合体の曲げ強度測定時の炭素繊維の引き抜け状態をみると、C_f/SiC 複合体に比べ繊維の引き

抜け長さは長く、引き抜けた繊維の表面は滑らかであり、繊維に損傷が見られなかった。¹⁾

このことは、SiC・C_f/SiC 複合体では、C_f/SiC 複合体の焼結温度に比べ、より高い温度で焼結させても繊維が劣化しない可能性を示している。そこで、1950℃ と 2000℃ の焼結温度で SiC・C_f/SiC 複合体を焼結し、曲げ強度を比較した。Table 1 に両複合体の気孔率、繊維含有率 (V_f) および曲げ強度の測定結果を示す。Table 1 より、両複合体の気孔率がほぼ

Table 1 Characteristics and flexural strength of SiC・C_f/SiC composites sintered at 1950° and 2000°.

Characteristics		Sintering Temp. (°C)	
		1950	2000
Open Porosity (%)		8	6
Fiber Content (%)		56	56
Flexural strength (MPa)	Room temp.	340	540
	1450°C	540	720

等しく、V_f が同じことから、焼結温度を変えてもほぼ同じ焼結性を示す複合体が得られたと考えられる。ここで、2000℃ で焼結した SiC・C_f/SiC 複合体の曲げ強度は、1950℃ で焼結した SiC・C_f/SiC 複合体の曲げ強度に比べ高くなり、期待どおり焼結温度を 2000℃ にすると、より高強度な特性が得られた。

ここで、Fig. 2 に、曲げ強度測定時の荷重-変位曲線を示す。両複合体の荷重-変位曲線を比較すると、類似の曲線を示し、最大荷重に達する時の変位は、同じである。しかし、これらの曲線の変位が小さい部分の直線近似した時の傾きと最大荷重値を比較すると、2000℃ で焼結した複合体の方が、1950℃ で焼結した複合体より、大きかった。この結果は、2000℃ で焼結した SiC・C_f/SiC 複合体の方が、1950℃ で焼結した SiC・C_f/SiC 複合体に比べ、より繊維の補強効果が大いことを示している。これは、炭素繊維の表面に SiC を被覆することにより、C_f/SiC 複合体の作製時に見られた高温焼結条件での繊維劣化を低減できること及び、高温焼結では繊維とマトリックス界面が強く結合できること等の理由により、強く結合した界面を介して高強度な繊維の特性が引出されたためと考えられる。

Fig. 2 Load-displacement curves of $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ composite obtained by 3 point bending test.
(a) sintered at 2000°C
(b) sintered at 1950°C

3. 2 SiC被覆と機械特性の関係

3. 2. 1 機械特性

C_f/SiC 複合体の機械特性に及ぼす炭素繊維へのSiC被覆の影響について検討するため、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ (2000°C 焼結)と C_f/SiC (1950°C 焼結)の曲げ強度、破壊靱性および破壊エネルギーを比較した。

Table 2 Characteristic and mechanical properties of $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ and C_f/SiC composites.

Characteristics		C_f/SiC	$\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$
Open Porosity (%)		4	6
Fiber Content (%)		56	56
Flexural strength (MPa)	Room temp.	950	540
	1450°C	1050	720
Fracture Toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)		30	24
Fracture Energy (J/m^2)		9000	11500

Table 2より、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の曲げ強度は、 C_f/SiC 複合体の曲げ強度に比べ、常温強度、高温強度ともに低かった。また、破壊靱性についても同様の傾向が見られた。一方、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の破壊エネルギーは、曲げ強度等に見られる傾向とは異なり、 C_f/SiC 複合体に比べて高かった。

これらのことから、SiC膜を被覆した炭素繊維を用いて複合体を作製すると、得られる複合体の曲げ

強度や破壊靱性は低下するが、破壊エネルギーは逆に増加することが分かった。さらに、SiC被覆の破壊エネルギーに及ぼす影響を詳しく調べるため、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ と C_f/SiC 複合体の荷重-変位曲線について検討した。Fig. 3に、両複合体の荷重-変位曲線を示す。

Fig. 3 Load-displacement curves obtained by fracture energy measurement.
(a) C_f/SiC composite
(b) $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ composite

Fig. 2より、 C_f/SiC 複合体の荷重-変位曲線における最大負荷荷重点は、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の最大負荷荷重点より高い。これが、 C_f/SiC 複合体の破壊靱性が $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の破壊靱性より高くなる理由である。またFig. 3の C_f/SiC 複合体の荷重-変位曲線では、変位が最大負荷荷重点を越えると、急激な荷重低下を示すのに対して、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の荷重-変位曲線では、変位が最大負荷荷重点を越えても荷重低下は、緩やかである。両曲線の比較から、炭素繊維にSiC膜を被覆することにより、最大負荷荷重は低下するものの、

最大負荷荷重点を越えてからの荷重-変位曲線の急激な荷重低下を低減できた。この結果、変位軸と荷重-変位曲線の囲む面積である破壊仕事量は、 $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体の方が大きくなる。これより、SiC膜被覆により破壊エネルギー値が増加したのは、 C_f/SiC 複合体にみられる荷重-変位曲線の急激な荷重低下が $\text{SiC}\cdot\text{C}_f/\text{SiC}$ 複合体で見られなくなったためと考えられる。なお、SiC被覆により、破壊仕事が増

加する原因については、3.2.2の破面における繊維／マトリックス界面の観察により検討する。

3.2.2 繊維／マトリックス界面

Photo.1に曲げ試験後のSiC・C_f/SiCおよびC_f/SiC複合体の破面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

Photo.1 SEM photographs of fracture surface of C_f/SiC and SiC·C_f/SiC composites.

(a) C_f/SiC (b) SiC·C_f/SiC (c) C_f surface pulled out from C_f/SiC (d) SiC·C_f surface pulled out from SiC·C_f/SiC

Photo.1の破面部で、両複合体からの炭素繊維の引き抜け長さを比較すると、SiC・C_f/SiC複合体から引き抜けた炭素繊維の長さは、C_f/SiC複合体から引き抜けた炭素繊維より長い。このことは、炭素繊維にSiC膜を被覆すると、繊維の引き抜けが容易になることを示している。この原因としては、SiC膜を被覆することによって、複合作製時に炭素繊維が劣化しにくくなることおよび複合体の界面強度が低くなること等が考えられる。そこで、Photo.1で示した引き抜けた炭素繊維表面を拡大し、その表面部の組織を比較することで、間接的に、複合体の界面強度の違いを検討した。

Photo.1より、C_f/SiC複合体から引き抜けた炭素繊維の表面には、繊維の一部が削り取られて損傷した跡が見られる。これに対し、SiC・C_f/SiC複合体から引き抜けた炭素繊維の表面は、滑らかであり、繊

維の一部が削り取られて損傷した跡は見られない。

これらの結果より、両複合体の界面状態の違いを以下の様に考察した。即ち、C_f/SiC複合体では、繊維とマトリックスは強く結合しており、破断に際して界面の結合を切る為には、大きな力が必要になり、

その際繊維の一部が削り取られる。一方、SiC・C_f/SiC複合体では、繊維とマトリックスとの結合は、C_f/SiC複合体ほど強固でない。したがって、破断に際して界面の結合を切るためには、繊維に損傷を与えるような力が必要とせず、繊維の一部が界面の剥離時に削り取られることはない。

ここで、炭素繊維表面へSiCを被覆したときの界面に及ぼす影響は、繊維／マトリックス界面の結合強度を弱める働きをするものと考えられる。

このことは、Photo.2に示したSiC・C_f/SiC複合体の破断面の拡大写真からもわかる。即ち、Fig. 5の繊維の引抜けた部分を見ると、繊維を被覆したSiC膜は、繊維が引き抜ける際マトリックス部に残っている。これは、SiC膜が繊維よりもマトリックス部と強固に結合していることを示している。

Photo.2 SEM photographs of fracture surface of SiC·C_f/SiC composites.

この原因について考察する。C_f/SiCのマトリク

ス中には、SiCのほかに焼結助剤が存在する。この焼結助剤は、SiCの緻密化を促進するために入れたものだが、繊維と反応すれば、マトリックスと繊維との結合を強くする働きも考えられる。しかるに、炭素繊維表面をSiC膜で被覆すると、焼結助剤は、炭素繊維と接触できない。その結果、SiC膜によって繊維とマトリックスとの反応が抑制され、繊維とマトリックス界面の結合強度は、SiC膜で被覆しない場合に比べ低下する。複合材料では、繊維強度及び繊維とマトリックスとの接着強度が強固であるほど、より大きい荷重負担にたえられるが、繊維とマトリックスとの接着強度が弱い場合には、大きな荷重負担にたえられない。

したがって、界面の結合強度が低いSiC・C_f/SiC複合体では、C_f/SiC複合体より低い曲げ強度を示すはずである。Table 2でC_f/SiC複合体の曲げ強度がSiC・C_f/SiC複合体の曲げ強度に比べ大きな値を示すのは、本推論を支持しているものと考えられる。また、SiCで被覆しても炭素繊維強度は低下しないことから、繊維／マトリックス界面の結合強度が弱まれば、曲げ試験時に複合体からの繊維の引き抜けが容易になるぶん、繊維の引き抜け時により大きな破壊エネル

ギーを吸収することができると思われる。Table 2に示した、C_f/SiC複合体の破壊エネルギー値がSiC・C_f/SiC複合体の曲げ強度に比べ大きな値を示す測定結果は、本推論を支持していると思われる。

4 結言

SiC被覆炭素繊維強化SiCの強度は、炭素繊維強化SiCの強度より低いが、破壊エネルギー値は、逆に高くなる。この原因は、界面強度の変化であり、炭素繊維にSiC膜を被覆すると、繊維と助剤成分との反応が抑制され、界面の結合が弱くなったためである。

謝 辞

本研究は、石油産業活性化センターの委託研究の一部として実施したものである。

文 献

- 1) 吉田秀人, 宮田昇, 内藤一成, 山岸千丈 : 粉体および粉末冶金, 41(1994)掲載予定。
- 2) 吉田秀人, 宮田昇, 佐川雅昭, 石川繁樹, 山岸千丈 : 粉体および粉末冶金, 39(1992)1055。