焼結 SiC 繊維結合型セラミックスの製作と機械的特性†

梶井 紳二* 石川 敏弘* 松永 賢二*
布上 俊彦* 幡中 憲治**

Fabrications and Mechanical Properties of Sintered SiC Fiber-Bonded Ceramics

by

Shinji KAJII*, Toshihiro ISHIKAWA*, Kenji MATSUNAGA*,
Toshihiko HOGAMI* and Kenji HATANAKA**

A sintered SiC fiber-bonded ceramic was synthesized by hot-pressing the plied sheets of an amorphous Si-Al-C-O fiber. Here we describe the microscopic structure and mechanical properties of the two-directional sintered SiC fiber-bonded ceramic synthesized from three kinds of starting fiber with different concentration of excess carbon and oxygen and different fiber diameter. The desirable sintered SiC fiber-bonded ceramic has been found to show a perfectly close-packed structure of the hexagonal columnar fibers with a very thin interfacial carbon layer. Furthermore, the interior of the fiber element was composed of sintered β -SiC crystal without an obvious second phase at the grain boundary and its triple points. Its mechanical properties at high temperatures are closely related to the microscopic structure. The strength and the fracture behavior are strongly dominated by the uniformity of the interfacial carbon layer and a densified structure of the fiber element. A reduction in the excess carbon and oxygen included in the starting fiber resulted in the improved mechanical strength of the fiber-bonded-ceramic. Furthermore, it was found the highest four-point bending strength (~ 500 MPa) could be obtained by the use of a thinner starting fiber ($8\mu\text{m}$) with low concentration of carbon and oxygen. It was concluded from these facts that the improvement in mechanical strength was strongly related to the formation of the uniform interfacial carbon layer and the most densified structure of the fiber element.

Key words: Sintered SiC fiber-bonded ceramic, Amorphous Si-Al-C-O fiber, Hot-pressing, Interfacial carbon layer, Sintered structure, Flexure strength, Microstructure

1 緒 言

近年、 NO_x 、 CO_2 ガスの排出量の増大による大気汚染や地球温暖化などの極めて深刻な環境問題が生じている。その対策の一つとして、エネルギー効率の向上ならびに環境への負荷低減という観点から、航空機エンジンや発電用ガスタービンにおいては、燃焼ガスの高温化に関する研究が進められ、金属に代わる高温構造材料の使用が検討されている。また、クリーンエネルギー源として期待されている核融合炉の分野でも、第一炉壁材料として耐熱性・熱伝導性に優れた低放射化材を用いる検討が進められている。これらの中にあって当初から取り上げられてきたモノリシック系セラミックスは、破壊靱性が低く壊れ易いため信頼性に乏しく、実用化が進んでいない。代わって、耐熱性、耐環境性ならびに破壊靱性に優れた特性をもつ SiC/SiC_f 複合材料がこれら高温部材の有力候補材として期待されている。

SiC/SiC_f 複合材料は、SiC セラミックスを高温強度に優れる SiC 系繊維で強化した複合材料である。この複合材料の製造法としてはいろいろな方法があるが、現在主として行われているのは化学気相浸透法 (CVI: Chemical Vapor Infiltration) とポリマー溶液含浸熱分解

法 (PIP: Polymer Infiltration and Pyrolysis) の 2 つである。これらの方法によれば、比較的低温での合成が可能であり繊維に与えるダメージも少ないことから、高強度の成型品が得られやすい。また、3次元織物などを用いた大型化や複雑形状物の製造が可能である等の利点がある。しかし、これらの方法で作製された複合材料の特性は繊維の耐熱温度に支配されるため、この複合材料は一般に 1573K を越える高温では顕著な強度低下を生じる。さらに、最大数十 vol% に至るボイドを含むため、酸化劣化に対する耐久性に欠けるなどの欠点がある。また、これらの方法は、成形体ができあがるまで非常に長時間を要する。^{1)~3)}

そこで我々は、熱的性質および力学的性質に優れた複合材料をより簡便な方法で製造する目的で、SiC 系繊維のみを原料として、ホットプレスにより製造される繊維結合型セラミックスに関する研究を行ってきた。^{4)~6)}

石川らは SiC 結晶の多結晶体より構成される直径約 $10\mu\text{m}$ の SiC 繊維の開発について報告している。⁷⁾ この繊維の中間原料である非晶質の Si-Al-C-O 繊維のシート状物を出発原料として積層し、ホットプレス装置を用いて高温下で加圧成形することにより、断面が六角形状に変

† 原稿受理 平成 11 年 11 月 5 日 Received Nov. 5 1999

* 宇部興産(株)宇部研究所 〒755-8633 宇部市大字小串, Ube Res. Lab., Ube Ind. Ltd., Kogushi, Ube, 755-8633

** 正会員 山口大学工学部機械工学科 〒755-8611 宇部市常盤台, Dept. of Mech. Eng., Yamaguchi Univ., Tokiwadai, Ube, 755-8611

形した結晶質のSiC繊維のみから構成される焼結SiC繊維結合型セラミックスが得られる。⁸⁾

焼結SiC繊維結合型セラミックスは非常に高い温度まで安定で、また1873Kの空気中でも室温とほとんど変わらない高い強度を保っている。この新しいセラミックスは、製造過程に進行する構造変化により繊維同士の境界層に、非常に薄い境界炭素層が生成している。この境界炭素層の存在のため2方向強化材で窒化ケイ素の約20倍もの破壊エネルギーを示す。さらに、この複合材料は、1473Kを越える高温まで従来の炭化ケイ素系複合材料の約6~7倍の高い熱伝導度を有することから、優れた耐熱衝撃性も期待されている。

一般に、セラミックスの焼結過程は原料である結晶質粉末の性状の他に、焼結助剤や不純物の影響を強く受けることが知られている。^{9)~12)}一方、焼結SiC繊維結合型セラミックスの場合、原料であるSi-Al-C-O繊維は非晶質構造からなり、多くの炭素、酸素を不純物として含んでいる。この原料繊維中に含まれる余剰の炭素と酸素は、ホットプレスの過程中、COガスとして脱離し、最終的にSiCの化学量論的組成からなるSiCの焼結構造が生成する。これまで、これら不純物の含有量の違いが、焼結SiC繊維結合型セラミックスの構造に及ぼす影響については明らかにされていなかった。また、使用される繊維の直径と得られた焼結SiC繊維結合型セラミックスの構造の関係についても明らかにされていなかった。

そこで、本報では2方向強化型の焼結SiC繊維結合型セラミックスの機械的特性と微細構造に及ぼす原料繊維の組成と繊維径の影響について調べた結果を報告する。

2 実 験

2・1 試料調整

Table Iに実験に用いた3種類の原料繊維の組成と繊維径を示す。Si-Al-C-O繊維は、溶融紡糸により得られたポリアルミノカルボシラン繊維を空气中で熱処理して不融化した後、Arガス中で連続焼成して合成した。このうち繊維Aと他の繊維B、Cは、酸素と余剰炭素の含有量をコントロールする目的でそれぞれ1573Kと1773Kで焼成した。なお、1773Kで焼成して得た、ほぼ同一の組成を有する繊維BとCは、焼結SiC繊維結合型セラミックスの機械的特性に及ぼす繊維径の影響を明らかにするために用意した。これ以後、原料繊維A、B、およびCを用いて合成された焼結SiC繊維結合型セラミックスをそれぞれ試料A、試料B、および試料Cと呼ぶこととする。

Fig. 1に焼結SiC繊維結合型セラミックスの製造プロセスを示す。1600フィラメント/ヤーンの3種類の原料繊維を用いて、それぞれ厚さ約100 μ mの一方方向シ-

Fig. 1. Production processes of sintered SiC fiber-bonded ceramic.

トを作成した。これらを80mm×80mm角の寸法に裁断して得た80枚のシートを、0度/90度に交互積層して得られた2方向プリフォームを調整した。これをカーボンダイスに仕込みArガス中で2073K、50MPaで1時間ホットプレス処理して80mm×80mm×5mmの3種類の焼結SiC繊維結合型セラミックスを得た。Fig. 1にはホットプレス過程での原料繊維の構造変化も示している。ホットプレスによる高温・高圧の条件下で繊維は断面形状が円形から六角形に変形しながら最密に充填される。このとき、繊維中の余剰炭素の粒界拡散により繊維同士の界面に境界炭素層が形成される。同時に、この処理の過程で原料繊維に含まれる余剰炭素と酸素が主にCOガスとなって繊維から脱離するために、繊維は重量減少を伴う組成変化を生じて繊維の組成がSiCの化学量論的組成となりSiC結晶の焼結が進行する。

2・2 測定

原料繊維、および得られた焼結SiC繊維結合型セラミックスの組成分析は、シリコンおよびアルミニウムについてはICP法により、また酸素および炭素についてはLECO装置を用いた燃焼ガス分析法により行われた。焼結SiC繊維結合型セラミックスの密度はアルキメデス法により測定した。3種類の原料繊維より得られた焼結SiC繊維結合型セラミックスを切断後鏡面研磨し、Arガスエッチングを施して得られた試料の断面組織観察の結果から境界炭素層の生成状態を比較した。組織観察および破壊形態の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製作所製S-5000)を用い、加速電圧20KVで行った。繊維相の微細構造は透過型電子顕微鏡 (TEM) (日本電子製JEM-4000EX)を用い、加速電圧300KVで行った。室温の大気中および1873KのArガス雰囲気中の機械的特性評価はアウタースパン30mm、インナースパン10mmの4点曲げ試験で行った。試験片のサイズは幅4mm×長さ40mm×厚さ3mmとした。測定にはオリエンテック製オートグラフDSS-500を用い、クロスヘッド速度8.3×10⁻³mm/sの変位制御とした。室温の試験では、試験片下面にストレーンゲージを貼付し、得られた応力-ひずみ曲線より初期ヤング率を求めた。

Table I. Chemical formula and diameters of raw fibers.

Raw fiber	Firing temperature	Chemical formula	Fiber diameter
A	1573K	SiC _{1.45} O _{0.50} Al _{0.014}	11 μ m
B	1773K	SiC _{1.27} O _{0.25} Al _{0.014}	11 μ m
C	1773K	SiC _{1.29} O _{0.28} Al _{0.014}	8 μ m

3 実験結果および考察

3・1 機械的特性

Fig. 2 にそれぞれの試料の室温での大気中および 1873K での Ar ガス雰囲気中における 4 点曲げ破壊強度を示す。それぞれの試料について 5 本ずつ曲げ試験を行い、平均値を棒グラフで、最大値と最小値をバーで示している。このグラフより、繊維径 11 μm の原料繊維から得られた焼結 SiC 繊維結合型セラミックスでは、余剰炭素および酸素を減少した原料繊維より得られた試料 B の方が試料 A に比べてわずかに高い破壊強度を示していることがわかる。さらに、原料繊維の直径を 11 μm から 8 μm に細くした試料 C では飛躍的に曲げ破壊強度が向上しており、これは最大値で 500MPa に達する。また、試料 A では、1873K の高温にて曲げ強度の低下が認められるが、試料 B と試料 C では、このような高温における強度の低下は認められない。

Fig. 3 に室温での曲げ試験において得られた各試料のヤング率を示す。それぞれ平均値を棒グラフで、最大値と最小値をバーで示している。これより、余剰炭素と酸素を減少させた原料繊維より得られた試料 B と C は、試料 A に比べて高いヤング率を示していることがわかる。

3・2 組織観察

Fig. 4 に典型的な繊維横断面の SEM 像を示す。原料繊維はホットプレスの過程でその断面形状を六角形に変形しており、繊維同士が隙間なく最密に充填した構造を取っている。広域の観察においてもボイドの存在は認め

られておらず非常に緻密な成形体がすべての試料で得られていることを確認している。これらの SEM 像で、断面形状が六角形に変形した繊維の周りに見られる暗いコントラストの層が、ホットプレスの過程に形成された境界炭素層である。試料 C ではおよそ 40nm の均一な厚さの境界炭素層が形成されている。これに対して、繊維径 11 μm の太い原料繊維より成形された試料 A と B では、境界炭素層の厚さに明らかな不均一が認められる。特に、試料 A では一部境界炭素層が欠落した部分が認められる。これらの境界炭素層の割合は直径 11 μm の原料繊維を用いて得た試料 A と B では 2.2vol%，原料繊維の直径が 8 μm の試料 C では 3.0vol% となることが画像解析より求められた。上記境界炭素層は、原料繊維が分解した後も繊維中に残存している余剰炭素の粒界拡散により形成されると推定され、その過程と繊維径の関係については後程考察する。

Fig. 2. Bending strength of sintered SiC fiber-bonded ceramics at room temperature and 1873K in Ar.

Fig. 3. Young's modulus of the sintered SiC fiber-bonded ceramics.

Fig. 4. SEM observations of cross sections of the sintered SiC fiber-bonded ceramics.

(a) ; Specimen A, (b) ; Specimen B, (C) ; Specimen C

3・3 破壊形態観察

ところで、このような境界炭素層の形成状態の相違は、曲げ試験片の破壊形態に大きく影響を与えていることが、曲げ破面の観察結果から明らかになった。Fig. 5 にそれぞれの試料の曲げ破面の SEM 像を示す。境界炭素層が均一な厚さで生成していた試料 C では、多くの繊維の引き抜けが認められており、この境界炭素層が繊維同士の界面強度を適度にコントロールし、き裂が直線的に進展する事を防ぐ滑り層として機能していることが理解できる。これに対して、境界炭素層に一部欠落が認められた試料 A では、繊維が束状に破断されたバンドルの破壊形態を示している。このような破壊形態が観察された原因は、境界炭素層の欠落した部分では隣接する繊維同士の接着強度が高いため、比較的低荷重で境界炭素層や脆弱な繊維に発生したき裂が、容易に隣接する繊維に直線的に進展したためと考えられる。なお、試料 B は試料 A と C の中間的な破壊形態を示した。

3・4 繊維相の微細構造観察

次に、3 種類の原料繊維から得られた焼結 SiC 繊維結合型セラミックスを構成している繊維相の微細構造につ

Fig. 5. Fracture surfaces of the sintered SiC fiber-bonded ceramics.
(a) ; Specimen A, (b) ; Specimen B, (C) ; Specimen C

Table II . Chemical formula, densities of the Specimens, and C/Si ratios of fiber element in the Specimens.

Specimen	Chemical formula	Density	C/Si ratio of fiber
A	$\text{SiC}_{1.14}\text{O}_{0.04}\text{Al}_{0.011}$	2.92	1.08
B	$\text{SiC}_{1.13}\text{O}_{0.02}\text{Al}_{0.011}$	3.01	1.06
C	$\text{SiC}_{1.13}\text{O}_{0.02}\text{Al}_{0.011}$	3.10	1.04

いて述べる。Table II にそれぞれの試料の組成、密度、ならびにそれぞれの試料を構成している繊維相に含まれる C/Si の割合を示す。ここで、繊維相に含まれる C/Si の割合は、先に示した境界炭素層の体積割合と繊維体積割合および試料の組成より計算により求められた。各試料に含まれる残存酸素量は試料 A で最も多く、Si に対する余剰の炭素の量は 3 種類の試料でほぼ同程度である。ここで、境界炭素層の含有率を考慮して得られた試料を構成する繊維中の余剰炭素の割合は、原料繊維に含まれる余剰炭素と酸素の減少および繊維径の減少に伴って減少する傾向が認められる。

Fig. 6 に試料 A と B の破断面における繊維部分の拡大 SEM 像を示す。これらの繊維相の中心付近には焼結が不十分な領域が認められる。複数の繊維相の観察結果から得られたこのような焼結不十分な領域の繊維全断面積に対する平均的な割合は、試料 A では約 46%，試料 B では約 18% となり、繊維中の余剰炭素の減少に伴い減少する傾向が認められた。

Fig. 7 に試料 A の繊維周辺部および繊維中心部分に対

Fig. 6. Fracture surfaces of the fiber element in the specimens.
(a) ; Specimen A, (b) ; Specimen B

応する破断面の SEM 像を示す。試料 A の破断面に含まれる繊維部分では、周辺部の焼結領域では粒内破壊の形態を呈しており強固な粒間結合を示していることがわかる。これに対して、焼結が不十分な繊維相の中心部分では粒界破壊が多く認められる。試料 B についても、焼結部分および未焼結部分の破壊形態はほぼ同様であった。

Fig. 8 に、試料 A の粒界破壊を示した繊維中心部分に相当する領域の TEM 観察結果を示す。100nm 程度の SiC 結晶を取り囲む乱層構造炭素の生成が認められる。試料 A の繊維中心部では、これらの炭素が SiC 結晶の焼結を阻害していると考えられる。試料 A における 1873K

の高温曲げ強度の低下は、繊維の中心部分をしめる粒間結合の弱い未焼結領域及び残存酸素の影響が考えられる。ところで、前述の試料 A における境界炭素層の欠落は、繊維の中心部にに残された炭素が多く存在していることにより理解できる。

Fig. 9 には、試料 C に含まれる繊維相の代表的な破面 SEM 像を示す。繊維径 8 μm の試料 C の繊維相は繊維の中心まで十分に焼結しており、高倍率の SEM 像 (Fig. 10) による破断面観察の結果、繊維中央付近も繊維周辺領域と同様に粒内破壊の形態を呈しており強固な粒間結合を示していることがわかる。試料 C では、焼結を阻害する余剰炭素が繊維相の中心部分にも残存していないことから、繊維中心部までよりスムーズに熱分解が達成

Fig. 7. Fracture surfaces in the vicinity of the rim and in the center area of the fiber element in the specimen A.
(a) Rim area, (b) Center area.

Fig. 8. TEM image at the center of the fiber element in the Specimen A.

Fig. 9. Fracture surface of the fiber element in the Specimen C.

Fig. 10. Fracture surfaces in the vicinity of the rim and the center of the fiber element in the specimen C.
(a) Rim area, (b) Center area.

Fig. 11. Schematic illustrations of the decomposition and structure changes in the fiber element.

され、繊維相全体が非常に緻密な構造になったと考えられる。

ここで、得られる焼結 SiC 繊維結合型セラミックスに含まれる繊維相の構造が原料繊維により異なる理由について、以下に考察する。ホットプレスの昇温過程において、1773K を越えると、原料繊維中に含まれる酸素と余剰炭素は以下の反応式に従って CO ガスとして脱離する。そして、なお残存している余剰炭素は繊維表面に拡散し、内部は SiC の化学量論的組成に到達してゆく。

この変化（繊維相の分解）は、繊維の周辺部から中心に向かって進行してゆく。SiC の化学量論的組成に到達した領域では、2073K を越える高温で焼結が進行し緻密化してゆく。これに伴い、内部からの CO ガスの拡散・脱離は妨げられる。従って、繊維径が太く、また余剰炭素と酸素の含有量が多い試料 A のような場合は、中心部の余剰炭素が残存し、これが焼結を阻害したものと考えられる。一方、試料 C のように繊維径が $8\mu\text{m}$ の場合、上述の繊維の分解と焼結がバランス良く進行したと推定できる。このような繊維相の分解と焼結の過程に関する概念図を Fig. 11 に示す。これらの図はそれぞれ繊維径 $11\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ の繊維より合成された材料を構成する繊維について、繊維径方向の組成および構造変化をホットプレス温度に対して示している。ここで、横軸にホットプレス温度を、縦軸に繊維の中心から表面方向を示す。繊維径 $8\mu\text{m}$ の繊維より合成された材料では、繊維相の全域で焼結構造が達成され非常に緻密な構造をとることから、この材料を構成する繊維相は優れた強度を有すると考えられる。

4 結 論

組成および繊維径の異なる 3 種類の原料繊維より得られた 2 方向強化型焼結 SiC 繊維結合型セラミックスの機械的特性と微細構造の関係について調べた結果以下のことが明らかとなった。原料繊維中の余剰炭素および酸素

の低減と繊維径の減少により、健全な焼結構造からなる繊維相と均一な境界炭素層から成る焼結 SiC 繊維結合型セラミックスが合成された。これより、1873K までの優れた力学的特性と多くの繊維の引き抜け現象を有する良好な破壊形態が実現した。このような理想的な構造を得るためには、焼結の進行に先立って、繊維の中心部まで十分に分解が進行し、繊維の組成が SiC の化学量論的組成に到達していることが重要であることが明かになった。

参 考 文 献

- 1) M. Takeda, Y. Imai and H. Ichikawa, Ceramic Engineering & Science Proceedings, Vol.18, 779 (1997).
- 2) 田中隆裕, 玉利信幸, 近藤 功, 岩佐美喜男, セラミックス論文誌, **105**, 1146 (1997).
- 3) K. Igashira, K. Nishio, H. Hino and S. Okazaki, J. Japan Inst. Metals, **62**, 766 (1998).
- 4) 石川敏弘, 梶井紳二, 松永賢二, 布上俊彦, 神徳康彦, 材料, **45**, 593 (1996).
- 5) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matunaga, T. Hogami and Y. Kohtoku, J. Mater. Sci., **30**, 666 (1995).
- 6) 松永賢二, 石川敏弘, 梶井紳二, 布上俊彦, 神徳康彦, セラミックス論文誌, **103**, 288 (1995).
- 7) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa, Nature, **391**, 773 (1998).
- 8) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku and T. Nagasawa, SCIENCE, **282**, 1295 (1998).
- 9) R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepaugh, J. Amer. Ceram. Soc., **39**, 386 (1956).
- 10) S. Prochazka, "Special Ceramics, 6", Ed. By P. Popper, 171 (1975) Br. Ceram. Res. Assoc.
- 11) W. Bocker, H. Landfermann and H. Hausner, Powder Met. Int., **11**, 83 (1979).
- 12) M. Omori and H. Takagi, J. Amer. Ceram. Soc., **65**, C-92 (1982).