インピーダンス・スペクトロスコピー法による
炭化珪素の材質・欠陥の非破壊評価*中島 美樹子^{*1}, 庄子 哲雄^{*1}, 蓮田 久^{*2}Nondestructive Characterization of Silicon Carbide
by Impedance Spectroscopy Method

Mikiko NAKAJIMA, Tetsuo SHOJI and Hisashi HASUDA

A four point bending test was carried out on sintered α -type SiC specimens to examine the scattering of strength. On the other hand, nondestructive material characterization by means of impedance measurement of the specimen for a wide range of frequency of 5 Hz~100 kHz was performed. As a result, it was found that the complex plane plot of the impedance is composed of two semicircles. The diameter of the smaller semicircle (high-frequency side) was almost the same for all specimens, but that of the larger semicircle (low-frequency side) was different between bulk end specimens and bulk center specimens. This impedance variation from specimen to specimen agrees well with those of the bending strength. From the composition analysis of each specimen, it was found that the bending strength and the diameter of the low-frequency semicircle is affected by the content of free carbon assumed to exist at the grain boundaries. Possible evaluation of the material properties of SiC by impedance spectroscopy seems to be promising.

Key Words: Impedance Spectroscopy, Nondestructive Evaluation, Reliability, Ceramic, Bending, Silicon Carbide, Bending Strength, Sintering Aids

1. 緒言

炭化珪素(SiC)はその優れた耐熱性により、エンジニアリングセラミックスとして高温高压の過酷な環境下での使用が期待されている。しかし、強度・材質のバラツキが大きく、他のセラミックス同様その信頼性の問題が実用化への障害となっている。

近年、比較的簡単な電気的測定により材料特性を非破壊的に解析する手段としてインピーダンス・スペクトロスコピー法が用いられてきている⁽¹⁾。

本研究では、インピーダンス・スペクトロスコピー法による炭化珪素の材質および欠陥の非破壊的評価の可能性を検討するため、5 Hz から 100 kHz の周波数域でインピーダンスを測定し、その周波数特性より得られた評価パラメータと 4 点曲げ試験によって得られた強度とを比較した。その結果、本方法による SiC セラミックス強度特性の非破壊的評価の可能性が示唆された。又、その因果関係として SiC バルク中央

部および両端部における試験片の成分の変化が曲げ強度とインピーダンス特性の双方に影響を及ぼしている事を示した。さらに欠陥評価の可能性についても言及する。

2. 試験片および実験方法

2・1 試験片 焼結温度 2423 K、圧力 196 MPa、焼結時間 1 時間の条件下、冷間等方加圧成形(CIP)法により作製した α 型 SiC 焼結材(市販材)を用いた。まずダイヤモンドカッターで直方体試料(寸法: 3.0 (h) × 5.0 (w) × 38.0 (l) mm)を切り出し、採取位置を明確にするため図1のように試験片表面に番号を付記(LU、LD、RU、RD: 1~25、ここで記号R、L、U、Dは各々バルク中の位置の目安として便宜的に右、左、上、下とした)し、試験片の表面粗さを 1.6 μ m 以下になるよう研磨した。

欠陥評価用の試験片はバルク中央部から採取したもの(No. 4, 10, 20)に、ヌーブ硬さ試験機により、負荷荷重 50 g、負荷時間 10 sec で圧子の長軸と試料の L 方向が直交するように 1 (試験片中

* 原稿受付 平成 6 年 9 月 19 日。

*1 正員, 東北大学工学部 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)。

*2 小松精錬(株) (〒929-01 能美郡根上町浜町又 167)。

央)、3 (試験片中央、長手方向に直角に一直列に並べて)、9 (適当なバラツキをもって) 個の圧痕を図2のようにつけたものを用いた。

図1 SiCバルク材中からの各試験片の採取位置

図2 圧痕の位置

2・2 実験方法

2・2・1 4点曲げ試験 圧痕なし試験片および圧痕付き試験片について、ファインセラミックス曲げ強さ試験法 (JIS R 1601) に準拠し、4点曲げ試験 (スパン: 10 mm, 20 mm, クロスヘッド速度 0.1 mm/min) を実施し曲げ破壊強度を求めた。

2・2・2 インピーダンス測定 2端子法により、周波数 5 Hz ~ 100 kHz の範囲、負荷電圧 20 mV で各試験片の長さ (l) 方向と幅 (w) 方向のインピーダンスを測定した。測定装置は SEIKO EG & G 社のロック・イン・アンプを用いた。試験片と電極との界面における接触抵抗を極力小さくするために、電極として水銀 (電気抵抗: $9.41 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) を使用した。図3に l 方向および w 方向のイ

ンピーダンス測定に用いた試験片保持型枠を示す。この型枠には、SiC と比較して十分抵抗の高いスポンジゴムを使用した。W 方向測定用型枠では横方向の溝に試験片をセットし、5 mm 間隔毎に試験片をスライドさせて縦方向の水銀電極と接触させて各位置のインピーダンス測定を行った。いずれも水銀電極にリード線を入れて測定装置と接続した。

圧痕付き試験片については、L 方向のインピーダンスのみを測定した。

図3 インピーダンス測定装置

3. 実験結果および考察

3・1 4点曲げ試験結果 図4は試験片採取位置と4点曲げ強度 σ_b との関係を示したものである。バルク両端部の試験片の方が中央部の試験片に比べ曲げ強度が約 40 % 大きい値を示し、バルク中の試験片採取位置により曲げ強度に大きな差があり、これが大きな強度のバラツキをもたらしていることが分かる。

そこで試験片の強度のバラツキの程度を調べるために、ワイブルプロットを行った。その結果を図5に示す。ワイブル係数は 10.77 であり、一般的なセラミックスのワイブル係数 10 ~ 20 の下限値の値を示していた。

3・2 インピーダンス測定結果 図6は周波数 1 kHz での LD 13 (バルク中央部) と LD 25

図4 各試験片の曲げ強さ

図5 曲げ強度のワイブル分布

図6 各位置におけるインピーダンス値 (w方向)

(バルク端) 試験片でのw方向のインピーダンス値 Z をプロットしたものである。横軸は試験片のバルク端側を0とし、そこから測定電極中心まで位置を距離として取った。バルクの中央でインピーダンス値は高く、端で小さくなっている様子が分かる。

バルク板材中の採取位置によりインピーダンス値が相違することは明らかであるが、これらの相違がSiCのどの材料特性に起因するものであるかを、さらに詳しく検討するため以下の解析を行った。

インピーダンス値 Z を (1) 式のように複素数で表わす。

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + j(\operatorname{Im}(Z)) \quad (1)$$

$$Z = [(\operatorname{Re}(Z))^2 + (\operatorname{Im}(Z))^2]^{1/2}$$

$$\operatorname{Re}(Z) = Z \cos(\theta)$$

$$\operatorname{Im}(Z) = Z \sin(\theta)$$

$$\theta = \tan^{-1}(\operatorname{Im}(Z) / \operatorname{Re}(Z))$$

$$\text{ここで } j = (-1)^{1/2}$$

図7にバルク両端部とバルク中央部から採取した試験片の測定インピーダンスの複素平面表示を示す。各試験片とも2つの半円状の軌跡を描く。小さい半円(周波数: $f > 15.8 \text{ kHz}$)は、バルク材中のどの位置の試験片でもその直径にそれほど大きな差は認められなかったが、大きい半円(周波数: $f < 15.8 \text{ kHz}$)はバルクの両端部(No. 1, 2, 24, 25)と中央部(No. 3~23)とで直径に大きな違いが見られた。すなわちバルク両端部でのインピーダンスはバルク中央部に比して著しく小さな値を示しており、抵抗やキャパシタンスが小さい事を示している。

図7 インピーダンスの複素平面表示

3・3 等価回路 図7のインピーダンスの複素平面表示で低周波数側の半円直径がバルク両端部の試験片とバルク中央部の試験片とで異なることが確かめられた。一方、図4より4点曲げ強度がやはりバルク両端部と中央部とで異なることが明らかとなった。そこでこの間の相関関係について調べてみることにする。

まず、手はじめに炭化珪素のインピーダンス特性を示す等価回路を考える。インピーダンスの複素平面表示が2つの円より構成される結果が得られていることから、接触抵抗 (r) および抵抗 (R) とコンデンサ (C) を並列に接続した二つのユニット (添字 1, 2 により表示) を直列に接続し、図8 (a) の等価回路を考える。このモデルによるインピーダンスは図8 (b) のように表される。ここで R_1 と R_2 は各々高周波側および低周波側の直径を示す。また C_1 および C_2 はそれぞれの半円の頂点における測定周波数 (f) を求め、 $f_{\max}$ とおくと、 $C_{(1,2)} = 1/R\omega_{\max}$ (ここで $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$) より得られる。

図8 等価回路とそのインピーダンス複素平面表示

表1はバルク両端部および中央部から採取した試験片の抵抗とキャパシタンスを計算し、平均値を求めた結果を示す。この表より、バルク両端部と中央部とでは低周波側の半円直径 R_2 に顕著な差が表れていることが改めて確認される。又 C_2 にも2倍近い差が認められている。そこで、各試験片のインピーダンス値の相違に大きく関与するこの R_2 値を求める。その結果を図9に示す。図9 (a) に l 方向の、図9 (b) に w 方向の R_2 値を示す。バルク両端部における R_2 値は大きく低下しており、曲げ強度とちょうど逆の傾向を示している。

表1 等価回路の抵抗とキャパシタンス

	r	R1	R2	C1	C2
	MΩ			pF	
Bulk end	0.21	0.34	0.80	552	716
Bulk center	0.21	0.38	3.77	413	476

図9 各試験片の R_2 値

3・4 インピーダンス特性と曲げ強度の関係 インピーダンス特性と曲げ強度の相関関係を調べるため、上で求めた R_2 値を横軸にとり、曲げ強度を縦軸にとってプロットしたものが図10である。少々バラツキはあるものの両者には強い相関がある事が明瞭であり、インピーダンス・スペクトロスコピー法により R_2 を求めることにより曲げ強度を推定できる可能性

図10 曲げ強度と R_2 との相関図

を示している。すなわち、 R_2 値を SiC の強度評価パラメータとすることができる。

3・5 インピーダンス特性と材料強度との関係

この強度とインピーダンス特性間の強い相関の物理的根拠を解明する目的で、SiC バルク両端部および中央部から採取した試験片の成分を分析（炭化けい素質研削材の化学分析方法 JIS R 6124）した。結果を表 2 に示す。

また、同様に密度およびビッカース硬度を測定した結果についても表 3 に示す。両表より、バルク両端部の部材は Free C が多く、密度が大きく硬度も高い事を示している。

ここで、曲げ強度と密接に関係しているこの低周波側の半円直径が、炭化珪素材のどのような材料特性を反映しているかについて考える。Bauerle⁽²⁾ はジルコニアについてインピーダンス・スペクトロスコピー法を用いて研究を行い、等価回路として抵抗とコンデンサーを並列に接続したユニットを 3 つ直列に接続したモデルを考え、インピーダンス測定結果の複素平面表示を 3 つの半円からなる模式図で表した。彼は

表 2 バルク各部の化学組成

	Bulk end (wt%)	Bulk center (wt%)
Al	0.56	0.56
B	0.23	0.23
Free C	0.46	0.36
Si	67.23	67.32
C	31.52	31.35

表 3 バルク各部の密度およびビッカース硬度

	Bulk end	Bulk center
Density (g/cm ³)	3.112	3.068
H _v	2398	2237

これらの 3 つのユニットが各々粒内特性、粒界特性、電極特性を示し、低周波数側の半円は粒界特性を表すものと考えた。今回のインピーダンス測定結果は彼の研究結果と電極成分以外はよく類似している。

前田ら⁽³⁾ は結晶粒内および隣接粒子間の電圧－電流特性を測定し、粒内より粒界部で大きな抵抗を示すことを報告している。Bauerle の結果および R_1 と R_2 の大小関係を考え合わせると、今回の低周波側の半円直径は、粒界特性を反映したものであると推定される。

なお、本結果において電極特性成分がほとんど 0 となった理由としては電極として抵抗値の非常に小さい水銀を使用したためと考えられる。

上述の考察に基づき、表 2 のバルク各部の化学組成を検討すると、焼結助剤として用いられている Al、B、Free C のうち、バルク両端部と中央部で Free C 量のみが異なり、バルク両端で中央部の 28% も多いことがわかった。Al、B、Free C などの焼結助剤は一般に粒界に存在して焼結体の緻密化を促進するといわれている⁽⁴⁾。これは表 3 の結果とよく対応している。SiC において、密度と曲げ強度は密接に関係していることが⁽⁵⁾ 報告されている。

今回の試験結果では、粒界に偏析する Free C の量に起因するバルク材の各位置における密度の相違が、曲げ強度の差をもたらしたのと考えられる。

4. 表面欠陥評価

表 4 に表面欠陥（ヌープ圧痕）の数とインピーダンス増加率： $(\Delta Z/Z) \times 100$ （圧痕なし試料のインピーダンス値とインピーダンス増加量の比）を示す。ここで、圧痕長さは各圧痕の長軸長さを測定し、その平均値を示している。圧痕からき裂が生じている場合と生じていない場合とが観察され、その割合は約半々であった。き裂は圧痕長軸先端手前 40～50 μ から 45° の 2 方向へ分岐し、き裂長さは最長のもので 250 μ であった。

表 4 より、ヌープ圧痕 1 個の場合には、欠陥なしのもの比べ、インピーダンス測定値にほとんど差は表れない。しかし、数個の圧痕が連なって存在している場合にはインピーダンスの増加より欠陥を検出できる可能性を示している。欠陥によるこのインピーダンスの増加は、電流の通過断面積の減少に起因するものと考えられる。

表4 欠陥によるインピーダンスの増加量

Number of Indentation	Length of Indentation (μm)	$\Delta Z / Z$ (%)
1	553	<1
3	563	7
9	563	10

係がみられた。 R_2 は粒界特性を表し、試験片によるこの値の差は粒界に偏析するFree C量に起因するものと考えられる。このC量が密度、曲げ強度を高めるものと考えられ、従ってインピーダンス・スペクトロスコピー法により低周波数側半円直径 R_2 を強度評価パラメータとして曲げ強度を非破壊的に評価できる可能性を示している。

4) ある程度以上の大きさであれば、インピーダンス測定による表面欠陥検出は可能である。

参考文献

- (1) J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy, JOHN WILEY & SONS (1987).
- (2) J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1976) 2657.
- (3) 前田・他5名, 昭和57年窯業協会年報予行集 C-11 (1982).
- (4) 宗宮重行、猪股吉三編, 炭化珪素セラミックス, 内田老鶴圃 (1988).
- (5) 田中英彦・他3名, 窯業協会誌, 92 (1984), 522.

5. 結言

インピーダンス・スペクトロスコピー法を用いて炭化珪素の材質・欠陥を非破壊的に評価し、合わせて行った4点曲げ試験との関係から、次のことが明らかになった。

- 1) 炭化珪素焼結体バルク中の位置によって材質が異なり、両端部および中央部から採取した試験片の間では曲げ強度が大きく異なる。
- 2) 測定したインピーダンスを複素平面表示した結果、低周波側の半円直径 R_2 がバルクの両端部と中央部とで大きな差がみられた。
- 3) 低周波側半円直径 R_2 と曲げ強度には強い相関関