横振動型共振法による C/C複合材料の内部摩擦測定

佐東信司, 香山 晃

(平成3年7月23日受理)

Internal Friction Measurement of C/C Composites by Lateral Vibration Method

Shinji Sato and Akira Kohyama

Department of Materials Science,
The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

Recent advancement of CMCs and MMCs demands new and precise methods to evaluate mechanical properties at very high temperatures. A lateral vibration type internal friction measurement apparatus by electrostatic capacitance method with an advanced high temperature capability was developed and applied to 2D C/C composites. From temperature dependence of internal friction up to 800°C, three internal friction peaks have been observed. These peaks were related with desorption phenomena of gases from the C/C specimens which were simultaneously measured, during the internal friction measurements. The hysteresis and time dependent behaviors of internal friction suggest the gas desorption from closed pores together with that from open pores.

KEYWORDS; C/C Composite, Internal friction, Gas desorption, Lateral vibration method, Temperature dependence

1. はじめに

超耐環境性先進材料の一端を担う炭素繊維強化型炭素複合材料(C/C)は耐熱性あるいは高温における比強度等に優れた特性を持つ材料であり, 21世紀に実現すると予測される宇宙往環機(スペースプレーン), 超音速輸送機(SST), 極超音速輸送機(HST), 核融合炉などに使用されようとしている^{1,2)}。

C/Cの開発研究は国内においても近年急速に進められており³⁾, 強度特性, 物理特性, また炭素繊維やマトリックスとの界面構造の微細組織観察などの研究が行われている^{4,5)}。C/Cは高次の不均一性を有する材料で繊維の他に気孔が多

く存在し, ガス原子や分子も含まれているため, 解析の困難な材料である。Yamashinaら⁷⁾によると黒鉛材料を加熱した時のガス原子や分子の放出量を調べているが, C/Cについては幾つか報告されているのみである。ガス原子は温度に敏感に依存するので内部摩擦法⁸⁾を適用して, 放出過程を克明に調べることが可能である。

本研究では宇宙空間や核融合炉等の環境下での材料特性を知ることが目的のひとつであり, 高真空・高温においてC/Cの内部摩擦の温度特性を解明する事を計画した。このため, 高温まで測定可能な高真空・高温横振動型自動内部摩擦装置の開発を行う事とした。従来の共振法の測定温度範囲は不活性ガス(Ar, N₂等)中で1200°C程度まで⁹⁾, 真空中では約400°Cが上限であった¹⁰⁾が, 本装置は第一段階として800°Cまでを目標とした。また, 内部摩擦を測定しなが

東京大学工学部材料学科: 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

Fig. 1 The high vacuum and high temperature type automated lateral vibration internal friction measurement apparatus.

Fig. 2 Specimen setting arrangement for measurement.

ら試料から放出するガスの分析を同時に計測できる機能を具備させた。

2. 実験方法

2.1 装置

開発した高真空・高温横振動型自動内部摩擦装置を大別すると真空チェンバー部(試料挿入部を含む)、排気部、コントロール部、ガス分析部になっており、真空チェンバー部をFig.1に示す。試料設定後の真空排気および測定は自動運転になる。それらの特徴を以下に示す。

2.1.1 試料の設置

試料の設置はFig.2のように2個の電極の直上に試料の両端が位置するように直径 $10\mu\text{m}$ のNi線2本で空間に設置する。試験片の測定範囲は長さ45~100mm、幅2~10mm、厚さ0.3~2mmである。試料を原振動させるように試料長さに対し両端から0.224倍にNi線の位置を決定する。また、電極と試料との間隔を約0.5mmとした。

2.1.2 駆動・検出方法

横振動法で高温まで測定するため、静電容量型方式の電

極部および電極端子の絶縁特性を向上させた。電極は直径7mmのMoを、絶縁材は高抵抗のセラミックスを用い、電極に約600Vの電極を印加した事で 800°C 以上まで測定温度範囲を拡張する事ができた。また、大気中あるいはガス雰囲気中(N_2, Ar)でも駆動・検出ができ、雰囲気コントロールによる内部摩擦の特性を得る事ができる。試料は電導性であれば良く、非電導性材料でも試料両端の表面に電導膜をコーティングすれば測定可能である。

2.1.3 測定雰囲気

クリーンな真空を得るためターボ分子ポンプ(190 l/sec)を用い、室温で $2 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、 800°C で $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空度を得る事ができた。また、試料の酸化防止のため、昇温中に真空劣化($5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)があった場合、自動的に昇温が遮断され、真空度の回復に伴って再昇温・再測定ができるようにコントロールしている。

2.1.4 測定温度域

電気炉は直径1mm×4000mmのタングステン線を直径35mm×200mmのボビンに取り付け、チェンバーの中央部に設置している。昇温は低電圧・高電流の通電加熱によっ

Fig. 3 Schematic illustration of resonant vibration indicating free attenuation behavior.

て行っている。現状での測定温度範囲は室温から800℃付近までであるが、最終目標は1500℃であるため、その温度まで昇温可能に設計してある。連続測定中の昇温速度は炉中の温度分布に影響するため、炉温と試料温度との関係および高真空度を維持させることを条件として3℃/minを採用した。更に希望温度まで急激に上昇させるための急速温度上昇機構も装備している。

2.2 内部摩擦測定

内部摩擦は試料を一定の振幅に共振させた状態からの自由減衰挙動の解析により評価する。Fig.3に示すように自由減衰波の m 番目と $m+1$ 番目の波の振幅をそれぞれ θ_m 、 θ_{m+1} とし、また n 番目の振幅を θ_n とすると対数減衰率 δ は

$$\delta = \ln \frac{\theta_m}{\theta_{m+1}} = \frac{\ln(\theta_m / \theta_n)}{n-m} \quad \cdots(1)$$

となる。本装置では、自由減衰の途中の或る振幅値(測定開始点)から他の振幅値(測定終了点)までの波数を測定する事により δ を求める。同様に内部摩擦(Q^{-1})は

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{\ln(\theta_m / \theta_n)}{\pi(n-m)} \quad \cdots(2)$$

で求められる。

本装置には10kHz以下の周波数信号を32768個まで記録するメモリーが内蔵されており、 θ_m 、 θ_n を設定する事で自由減衰波の波数測定が自動的に行われ、結果が表示される。この測定条件の制約は外部記憶装置の連結ないしは測定機器の交換により容易に変更することができる。

更に、内部摩擦の測定開始条件を一定にするため、室温での真空度が 7×10^{-5} Pa以下になった後に実験を行っている。

2.3 放出ガスの測定法

測定環境条件によって試料表面および内部からの放出ガ

Table 1 Representing characteristics of the C/C composite used.

Specifications of carbon fibers	PAN type continuous fibers 6000 fibers/yarn 7 μ m in diameter 3.6GPa in tensile strength 240GPa in elastic modulus 1.77 in specific weight
Woven fabrics	Plain fabrics (420/420; yarn/m)
Matrix	Carbonized phenolic resin
Final heat treatment 1600°C temperature

Photo 1 Three dimensional structure of the C/C composite.

スの元素を検知するため質量分析器を搭載している。質量分析器の測定範囲は質量数が1から90までである。

2.4 試料

C/C素材の繊維とマトリックスの条件を Table 1 に示す。平織した繊維とフェノール樹脂の焼成はロータリーポンプで真空引きをしながら行い、最終熱処理は高強度を保たせるため1600℃で行っている。最終試料厚さ1mmの走査型電子顕微鏡観察による3方向組織写真をPhoto 1に示

Fig. 4 Effect of measuring history on temperature spectrum of internal friction.

す。板の厚さ方向に平織材を4枚積層してある。板材から試験片を1(T)×5(W)×80(L)mm³の大きさに切出した。

3. 実験結果と考察

3.1 内部摩擦の温度特性

C/Cの内部摩擦を室温から800℃まで5℃間隔で連続的に測定した時の結果をFig.4に示す。内部摩擦のピークは35℃, 110℃, 340℃付近に検出され、それ以上の温度域では検出されなかった。これらのピークをそれぞれPeak I, Peak II, Peak IIIと名付ける。このピークは試料の表面および内部において昇温時に状況変化のあった事を意味している。800℃まで測定を行った(1st run)後、炉冷で室温まで冷却した後、再度800℃まで測定(2nd run)した結果、ピークはほとんど消滅した。

本試料は1600℃で熱処理しているため800℃まで昇温しても構造的な変化は無いと考えられることから、構造的変化で発生したピークでないと言える。Peak Iの変化は2nd runで現れなかった。Peak IIとPeak IIIは2nd runでほぼ完全に消滅し、その後大気に放置した後、直ちに真空中で再測定してもこれらのピークは検出されない。したがって検出されたピークは材料中に含まれていた不純物ガス原子等に寄与するものと考えた。

内部摩擦には1)緩和、2)共鳴吸収、3)ヒステリシス、4)散乱によって生ずる4つの型に分類することができる⁸⁾。Fig. 4で得られたピークは材料にエネルギーを与えた場合、ガス原子や分子が材料表面・気孔表面などからの離脱に基づく歪などで時間の遅れを生じて発生する緩和型内部摩擦であることを示唆している。

3.2 Peak I~IIIの同定

Peak I~IIIの発生する要因を探るためガス分析を行った。質量分析は室温から500℃までの温度範囲で行い、

Fig. 5 Mass spectra of desorption gas from C/C composite at the temperatures of peaks I, II and III, shown in Fig.4.

Peak I~IIIの温度で得られたスペクトルをFig.5に示す。顕著に検出された質量は $m/e=2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 28, 32$ である。Yamashina⁹⁾は黒鉛化処理した等方性黒鉛からのガス放出を昇温脱離分析法で調べている。それによると $H_2, CO, CO_2, H_2O, C_3H_8, C_3H_6, C_4H_{10}, CH_4, C_2H_6$ の順で多く検出している。C/Cでは H_2O, OH (あるいは NH_3), $CO+N_2, H_2$ の順で検出され、その他、 N, NH, O (あるいは CH_4), O_2 が検出された。本試料は高純度化処理(黒鉛化処理)をしていないため不純物(灰分)も多く、これら不純物元素が水や酸素などの気体を吸着しているものと考えられる。Peak Iでは主に $H_2, OH, H_2O, CO+N_2, O_2$ などが検出されているが、20℃で検出したスペクトルとほとんど変化が無いため、ここで得られたガス分子のほとんどは残留ガスと考えられる。Peak Iを測定後、試料を大気に放置し、その後真空中で再測定するとPeak Iが再び現れた。このことから、試料表面から離脱できなかった不純物原子や分子が少しの熱エネルギーを与えることで30℃付近から離脱する過程を示していると考えられる。試料表面に吸着していた不純物ガス分子が離脱しても微量のため分圧にはそれほど敏感に影響しない程度である。

Peak IIでは $H_2O(m/e=18)$, Peak IIIでは $CO+N_2(m/e=28)$ を多く検出した。これらについてはC/Cからの放出量のみでなく、炉内から放出されたガスの影響についても考慮しなければならない。このため、試料挿入時の結果(○印)と挿

Fig. 6 Gas desorption behaviors under the heating of 3°C/min.; (a) H₂O and (b) CO+N₂.

Fig. 7 An example of internal friction spectrum, as shown in Fig. 4, with the results of peak analysis (dotted lines indicate individual peaks).

入しない時をバックグラウンドと考えた場合(△印)について比較した結果をFig. 6に示す。(a)は測定温度に対するH₂Oの分圧, (b)はCO+N₂の分圧を表している。H₂Oの放出カーブでは○と△印が共に150°Cでピークを示しているが, 試料から放出されたH₂Oは●印である。H₂Oのピーク温度とPeak IIの温度がほぼ一致し, 試料から放出されたH₂Oに起因するピークであることを示している。CO+N₂で150°C近

Fig. 8 Internal friction spectra of C/Cs with different carbonization environments; (a) vacuum, and (b) nitrogen gas.

辺から急激に放出される現象は, Hinoらの結果と良い相関を示した¹¹⁾。また, 300°C以上で2段階目の放出が発生していることは, 1段階と2段階の放出過程が異なっている事を示唆している。そのためCOとN₂を分離して考察する事が必要である。PAN系炭素繊維は製造過程において, 250°C付近でNH₃やHCNなどを発生し, また700~1300°Cではリボン状分子から脱窒素反応を生じるなどして炭素化するが, 窒素ガスがC/C内部に吸着している事が充分に考えられる。Peak IIに注目すると単一ピークではなく, 単一緩和ピークの重複による複合型である。このため800°Cの内部摩擦値をバックグラウンドとしてピーク分解した結果をFig. 7に示す。このピークをPeak II a, II bと名付けるとPeak II aはH₂Oであり, Peak II bはFig. 6(b)のCO+N₂の立上がり温度と対応しているため, COあるいはN₂に起因するピークと考えてみる。この可能性の二者択一を行うために焼成時に, N₂ガス雰囲気中で作成した試料¹²⁾との比較を行った。その結果をFig. 8に示す。材料が異なるので単純に結論づける事はできないが, Peak IIIがより高く現れN₂が多く検出された事を考慮すると, このPeak IIIはN₂に依存していると考えられる。したがってPeak II bはCOに起因するピークと判断した。

3.3 ガスの放出過程

ガスの放出過程を調べるため, Peak IIとIIIの各ピーク温度で内部摩擦の変化を100分間連続測定した。その結果をFig. 9に示す。Peak IIでの内部摩擦の変化は一見不安定に思われるが, 波形は鋸歯状で徐々に減少している事が判る。鋸歯状になる原因は試料内部に吸着している不純物ガス原子や分子を試料外へ放出するときの状態を示すと考えてみた。そこでH₂Oの放出が温度上昇に伴う熱活性化機構で律速されているのか, 共振による応力負荷により助長さ

Fig. 9 Internal friction changes during measurement at the temperatures of peaks II and III.

Fig.10 Desorption behavior of H_2O gas at the temperature of the peak II before and under the internal friction measurement.

れているのかを調べた。試料に振動を与えずPeak II温度(110°C)まで昇温し、その温度で維持し、途中で共振させ、 H_2O の分圧曲線の変化から放出ガスの影響について調べた結果をFig.10に示す。減少曲線を描き始めた途中で共振させると H_2O の分圧が高くなり、 H_2O 放出が認められた。このことは共振によってマイクロクラックの進展あるいは開口が起り、気孔からのガス放出が促進されたことを意味している。また、 H_2O の分圧曲線を拡大してみるとFig.9の内部摩擦減少波形と同じ周期を示し、内部摩擦の変化が H_2O 放出と相関していることが判明した。そこで、ガスの供給源としての気孔の存在について検討してみた。不純物ガス原子や分子の主たる存在形態としては格子間に存在する場合と気孔の中に存在する場合とがあるが、C/Cを特徴付けているものは気孔である。気孔の電子顕微鏡観察¹³⁾による

Fig.11 Schematics of open pore development near surface (a) at 20°C and (b) at 110°C (Peak II).

と、大きい気孔(直径数 μm 以上)は繊維が少なくマトリックスの多い場所に存在し、中位の気孔(1 μm 程度)および小さい気孔(約0.2 μm 以下)は繊維と繊維間のマトリックス中に多く存在していることが判った。小さい気孔の数密度は他と比べて高く、大部分が繊維に沿って存在する閉気孔であった。一方、BET法等での気孔寸法分布測定の結果からは大きな気孔の大部分が開気孔である事が知られている。これらの結果を総合してFig.11に示すようなPeak IIでのガス放出モデルについて考察する。表面近傍の大きい開気孔や内部の開気孔の内壁にはある厚さでガス原子や分子が吸着していると考ええる。温度上昇によって開気孔では吸着原子や分子が炭素原子との結合エネルギー以上の運動エネルギーを得て離脱する場合と、閉気孔内でガス原子や分子の体積膨張によって内圧上昇が起り、共振によって導入されたマイクロクラックの進展や開口でガス放出が発生する場合とに考えられる。

Peak IIIにおいてガス放出や内部摩擦の変化に鋸歯状の挙動が認められないのは、この領域で新たなクラック発生や進展がほとんど起こらず、Peak IIで形成されたガス放出経路を N_2 が通過するためである。このため、経過時間に対し N_2 の放出は自然減衰曲線を辿ることになる。

3.4 熱履歴によるピークの影響

室温から250°C (1st run), 500°C (2nd run), 800°C (3rd run) まで繰り返し昇温測定した時の各ピークの熱履歴変化について調べた結果をFig.12に示す。2nd runでPeak IとPeak IIがほぼ完全に消滅したことは、これらのピークの主因子である試料表面の吸着物と H_2O が250°C焼なましでは

Fig.12 Temperature spectra of internal friction under successive measurements from room temperature to the different end-of-run temperatures(T_{EOR}).

とんど放出されたことを意味している。3rd runではPeak IIのバックグラウンドが更に減少し、Peak IIIはピーク値の半減に留まった。そして、4th runで全てのピークが消滅した。即ち、800°Cの焼なましで内部摩擦に影響する不純物元素をほぼ放出する事が判った。これらのピークは測定後、室温で大気中に数時間放置した後測定しても検出されず、96時間放置後で $\sim 10^{-3}$ 程度のピークが検出された。このことは材料中からガス原子や分子が放出された後は H_2O などのガス原子が吸着しにくいことを意味している。この現象については等方性黒鉛材料でも同様の傾向が得られている¹¹⁾。更に、これらの熱処理による強度特性の変化について3点曲げで検討がなされており、吸着原子や分子の減少に伴い曲げ強度が20%も向上することを得ている¹⁴⁾。

以上よりC/Cを宇宙材料や核融合炉材料等として開発する際には高真空中での特性評価をしなければならないことが改めて示唆された。

4. 結 論

新たに開発した高温・高真空横振動型自動内部摩擦装置を用いて、C/C複合材料の内部摩擦を測定し、以下の結論を得た。

1)内部摩擦の温度特性でPeak I(35°C)、Peak II(110°C)、Peak III(340°C)のピークを検出した。試料からのガス放出の測定と合せて検討した結果、Peak Iは試料表面の吸着物が脱離する過程、Peak IIはC/C中の気孔から H_2O が放出される過程、Peak IIIは N_2 が放出される過程で得られたピークであることを示唆している。

2)Peak IIは250°C焼なましで消滅するが、その過程をガス放出モデルで解釈した。また、Peak IIIは800°C焼なましで消滅することも判った。

3)材料中に含まれる不純物原子や分子によって内部摩擦特性が影響されるため、宇宙材料・核融合炉材料としての特性評価を行う場合、大気中あるいはガス雰囲気中での特性がそのまま適用されるのではなく、真空中での特性を十分に解析しなければならないことを本研究は示唆している。

謝 辞

高温・高真空横振動型自動内部摩擦装置の開発において、榛名エンジニアリング 加賀谷恵氏の御協力を得た。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) D.Hays, NASA Contractor Report 3548.
- 2) M.Seki, M.Guseva, G.Vieider and J.Whitley, *J.of Nuclear Materials* **179-181**(1991)1189.
- 3) 第1回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集(1990), 次世代金属・複合材料研究開発協会.
- 4) H.Horizono, Y.Tanabe, R.Chikugo, T.Hiraoka, Y.Matsuo and E.Yasuda, *Int. Sympo. on Carbon (Tsukuba) I* (1990)434.
- 5) M.Endo, *J.of Materials Science* **23**(1988)598.
- 6) X.M.Bourrat, E.J.Roche and J.G.Lavin, *Int. Sympo. on Carbon(Tsukuba) I* (1990)320.
- 7) T.Yamashina and T.Hino, *J. of Nuclear Materials* **162-164**(1989)841.
- 8) 例えば、井形直弘, 「転位論の金属学への応用」第7章 内部摩擦(1966), 朝倉書店.
- 9) K.Matsushita, T.Okamoto and M.Shimada, *J. de Physique* **C10**(1985)545.
- 10) 馬場将好, 斎藤充弘, 都竹卓郎, 炭素**1981**[No.106]106.
- 11) T.Hino, *Proc. of Japan-U.S. Workshop P134 on Evaluation of Graphite as First Wall Material and Development of First Wall Engineering for Next Large Fusion Devices*(Ed. by T.Yamashina and W.Gauster) (1989)219.
- 12) 酢谷潔, 杉本行廣, 角南好彦, 鉄と鋼**75**(1989)1426.
- 13) 網川英男, 佐東信司, 浜田賢一, 香山晃, 日本金属学会春期講演大会(1991)167.
- 14) 浜田賢一, 佐東信司, 香山晃, 日本金属学会秋期講演大会(1991)425.