

SiC 繊維強化 SiC 複合材料の酸化損傷の誘電特性を用いた評価

Evaluation of Oxidation Damage in SiC Fiber-Reinforced SiC Matrix Composite using Dielectric Property

本 田 紘 一*・香 川 豊*・朱 世 杰*

Koich HONDA, Yutaka KAGAWA and Shijie ZHU

1. は じ め に

近年, SiC 繊維強化 SiC 複合材料 (SiC/SiC) の高温実用材料としての問題点を探るために, 力学的特性変化に与える応力, 温度, 環境の影響に関する多くの研究・開発が行なわれている [1~5]. SiC/SiC は高温酸化雰囲気中で SiC マトリックスや BN コーティング相の酸化によりガラス相が生成すると, 力学特性が著しく低下することが報告されている [6~8]. SiC/SiC の特性発現機構として必須の界面剥離やマトリックスクラックなどのマイクロ破壊が累積的に進行すると, 前述の高温酸化による損傷が加速されることが考えられる. したがって, SiC/SiC の実使用に際しては, 使用時の化学的・力学的損傷の進行程度を非接触, 非破壊で調べ, その残存力学特性を評価することが必要となる. これまでに, 複合材料の非破壊検査法として超音波探傷, X線透過法, AE 法, 電磁波法など多くの検査法が行なわれているが, 一度に, 一種類の試験で SiC/SiC 中に生じる化学的・力学的損傷を非接触で同時に, かつ定量的に評価する方法はなく, 種々の方法を併用しないと目標が達成できないのが現状である.

SiC/SiC 中にこれらの損傷が発生したとき, 複合材料内部にはマイクロクラックによる体積変化や酸化物が生じるため複合材料の誘電特性が変化すると考えられる. また, 電磁波を利用することにより非接触・非破壊で誘電特性を測定することも可能になっている [9~11]. したがって, SiC/SiC の誘電特性変化を電磁波を用いて測定することにより, 非接触・非破壊で化学的・力学的損傷を同時にかつ定量的に評価することが可能になると考えられる. しかし, SiC/SiC の酸化による誘電率の変化を統計的に調べた報告は見当たらない.

本研究では, SiC/SiC の化学的・力学的損傷を非接触・非

破壊で評価する手法を研究・開発するするための一つの段階として, SiC/SiC の酸化にともなう誘電特性の変化を調べ, 誘電特性の酸化損傷評価の指針としての可能性について検討することを目的とした.

2. 実 験 方 法

(1) 複合材料

実験には, ポリマー含浸焼成法 (PIP 法) で作製された平織りの Hi-Nicalon™ SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料 (HN-SiC/SiC ; Hi-Nicaloceram™, 日本カーボン (株)) を用いた. SiC 繊維の表面には ~400 nm の BN コーティングが施されているものである. 複合材料作製方法の詳細はすでに報告されている [16~18]. HN-SiC/SiC の代表的な特性と化学組成を Table 1 に示す. 繊維中の酸素含有量は ~0.5 wt % と報告されているので [17~19], 複合材料中に含まれる総酸素量 12.1 wt % の酸素の内, 大部分の酸素は PIP 法により作製されたマトリックス中に存在していると考えられる. HN-SiC/SiC の断面の研磨面の光学顕微鏡写真を Fig. 1 に示す. 繊維束中には直径 ~300 μm のポアが存在し, マトリックス中には PIP 法に特徴的な直径 ~100 μm の小さなポアが存在している.

(2) 熱暴露試験

HN-SiC/SiC を超音波加工を用いて直径 5 mm, 厚さ 2 mm の円筒形に切断し, 上面と下面を # 1000 のエメリー紙で研磨して熱暴露試料とした. Fig. 2 は熱暴露試験の概

Table 1 HN-SiC/SiC の代表的特性と化学組成

Density	2.2 g·cm ⁻³	Si	55.4 wt%
Fiber volume fraction	~0.35	C	30.7
Pore volume fraction	~0.16	O	12.1
Tensile strength	240 MPa	N	1.5
Young's moduls	80 GPa	B	0.3

*東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

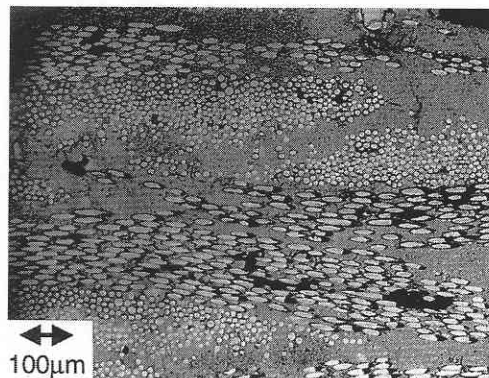


Fig. 1 HN-SiC/SiC の断面写真

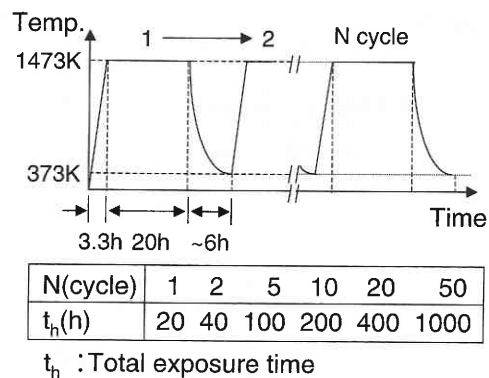


Fig. 3 熱暴露試験の温度と時間の関係

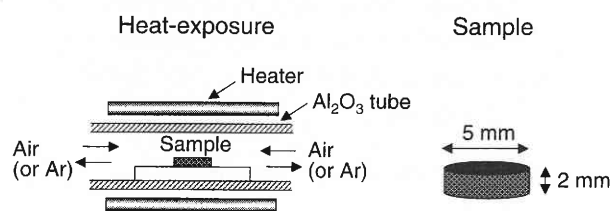


Fig. 2 熱暴露試験の概略

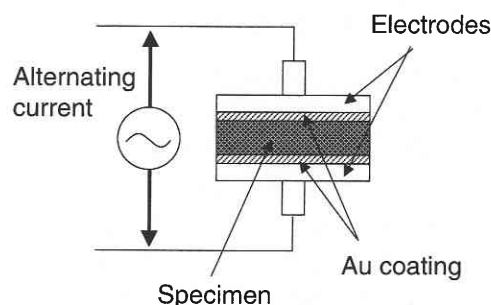


Fig. 4 誘電率測定のための電極部分

略を示したものである。試料を SiC/SiC 板 (NicaloceramTM, 日本カーボン (株)) の上に置き、管状電気炉 (TSS-530-P, ニッカトウ (株)) に設けた高純度 Al_2O_3 反応管 (内径 60 mm, 長さ 1000 mm, 純度 99.6 wt %) の中に投入し、非酸化雰囲気 (Ar ガス中) および酸化雰囲気 (大気中) で熱暴露を行った。Ar ガス中暴露の場合は Ar ガス (純度 99.99 wt %) で十分に置換を行った後、Ar ガスを Al_2O_3 管中に $\sim 1 \text{ cc/s}$ 流した。大気中暴露の場合は反応管の両端を開放して空気の流れで熱暴露を行った。

Fig. 3 は熱暴露試験時の温度と時間の関係である。室温から $\sim 1 \text{ K/s}$ の昇温速度で 1473 K まで加熱しこの温度で 20 h 保持した後、373 K まで炉冷した。この過程を 1 サイクルとし、Ar ガスの場合は 1, 2 および 5 サイクル、大気の場合は 1, 2, 5, 10, 20 および 50 サイクルの熱暴露を行った。総熱暴露時間 (t_h) は、Ar ガスの場合は 20, 40 および 100 h, 大気の場合は 20, 40, 100, 200, 400 および 1000 h とした。

(3) XRD, EPMA, 化学組成分析, 誘電特性測定

熱暴露前後の試料について、X 線回折 (XRD), EPMA, 化学組成分析, 誘電特性測定を行った。

XRD 装置 (RINT, 理学電機 (株)) を用いて円筒形試料の上面 (または下面) の回折パターンを得、ピークから熱暴露により生成した酸化物の同定を行った。測定条件は、Mo ターゲット, 加速電圧 50 kV, 加速電流 300 mA であ

る。EPMA (EPMA-8705, (株) 島津製作所) を用いて試料断面の組織観察と元素分析を行った。化学組成分析は、不活性ガス融解赤外吸収分析法 (TC-436 AR, Leco, Michigan, U.S.A.) を用いて酸素 (O) と窒素 (N) の分析を、誘導加熱赤外吸収分析法 (CS-400, Leco, Michigan, U.S.A.) を用いて炭素 (C) の分析を行った。化学組成分析では試料を完全に融解させるために、円筒形試料を粉末に粉碎した後に分析を行った。

誘電特性の測定は、電気容量法 (NOVOCONTROL, GmbH, Hundsangen, Germany) を用いて 1 MHz \sim 1.8 GHz の周波数範囲で行った。Fig. 4 は測定装置の電極部分の概略を示したものである。円筒形試料の上面と下面をイオンコーター (IB-3, (株) エイコー・エンジニアリング) で Au を厚さ $\sim 200 \text{ Å}$ コーティングした後、直径 5 mm の電極の間に挟んで測定を行った。

3. 実験結果と考察

大気中での熱暴露にともなう X 線回折パターンの変化を Fig. 5 に示す。熱暴露前の SiC/SiC 試料にはクリストバライト (SiO_2) のピークは見られないが、熱暴露試料にはクリストバライトのピークが認められその強度は熱暴露時

間の増加にともなって増加していることがわかる。Fig. 6 は EPMA 測定で得られた 100 h 熱暴露した試料断面の珪素 (Si) と酸素 (O) の面分析結果である。SiC マトリックスの試料表面と空隙やクラック周辺では酸素濃度が他の部分に比較して特になら高くなっている。この結果は、熱暴露時に酸素が SiC マトリックスの空隙やクラック中を通り、酸素に直接触れしやすい部分で SiC の酸化が進行したことを示している。

Fig. 7 は化学組成分析結果から得られた熱暴露にともなう試料中の C, O, N 組成の変化を示したグラフである。

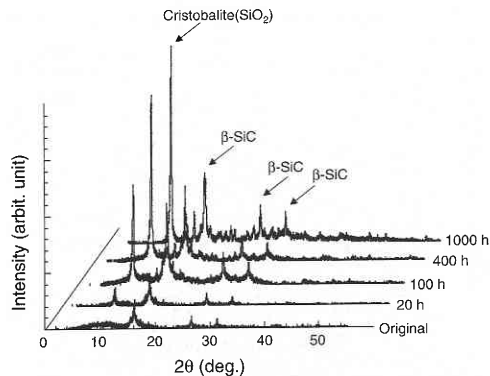


Fig. 5 熱暴露にともなう X 線回折パターンの変化

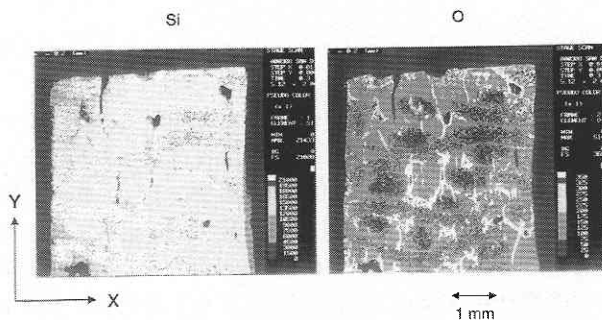


Fig. 6 100 h 熱暴露した試料の Si, O の面分析結果

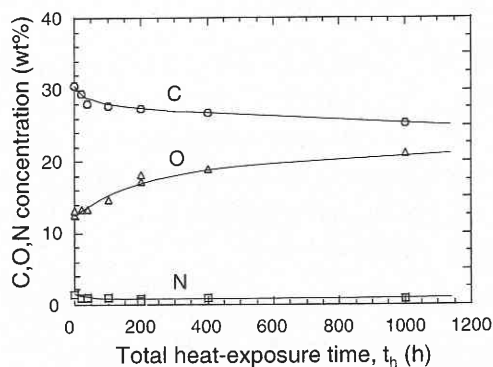


Fig. 7 熱暴露にともなう C, O, N 組成の変化

熱暴露時間の増加にともなう C は減少し、O は増加している。N は熱暴露の初期にわずかに減少し、その後はほぼ一定の値を示している。本実験の大気中熱暴露温度 (1473 K) では、SiC/SiC 中で次の反応が生じることが報告されている [6~8]。

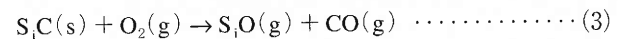
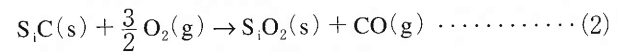
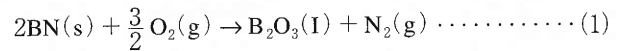


Fig. 7 の化学組成分析結果とこれらの反応式から、 B_2O_3 と SiO_2 の含有率を求めることができる。Fig. 8 は熱暴露にともなう B_2O_3 と SiO_2 含有率の変化を示したグラフである。 B_2O_3 含有率は熱暴露の初期にゼロから ~1.5 wt % に増加した後、熱暴露時間が 40 h 以上ではほぼ一定の値 (~1.5 wt %) を示している。 SiO_2 含有率は熱暴露時間がおよそ 100 h まではほぼゼロであり、100 ~ 200 h で ~12 wt % まで急激に増加し、その後わずかに増加している。

Fig. 9 は熱暴露前の SiC/SiC と Ar ガス中で 20, 40, 100 h 熱暴露した試料の誘電率 (ϵ'_{Ar}) と周波数 (f) の関係を示したものである。Ar ガス中で熱暴露した試料の誘電率は、1 ~ 100 MHz の周波数範囲では熱暴露前の試料に比べて増加している。Ar ガス雰囲気中の熱暴露では SiC の酸化は生じないと考えられるので、この増加は加熱にともなう試料自体の組織変化が原因であると考えられる。

Fig. 10 はオリジナル試料と大気中で 20, 100, 200, 1000 h 熱暴露した試料の誘電率 (ϵ'_{air}) と周波数 (f) の関係を示したものである。大気中で熱暴露した試料の誘電率は、熱暴露時間が 20 h ではすべての周波数範囲で熱暴露前の試料に比べて増加しているが、熱暴露時間の増加にと

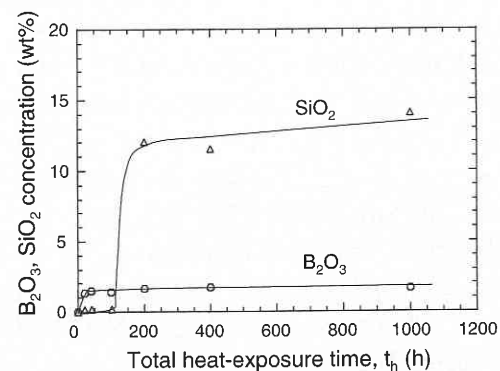


Fig. 8 熱暴露にともなう B_2O_3 , SiO_2 含有率の変化

研究速報

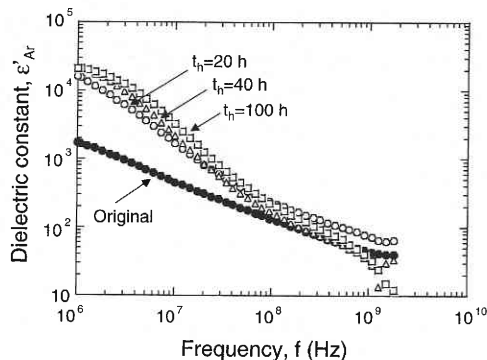


Fig. 9 Ar ガス中で熱暴露した試料の誘電率と周波数の関係

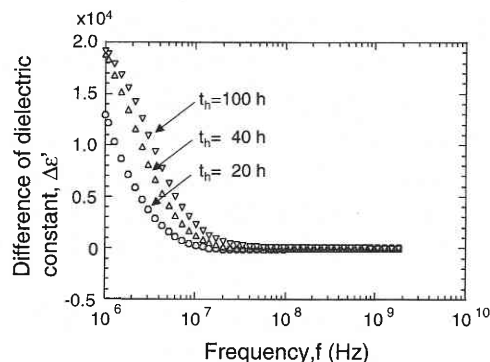


Fig. 11 誘電率差と周波数の関係

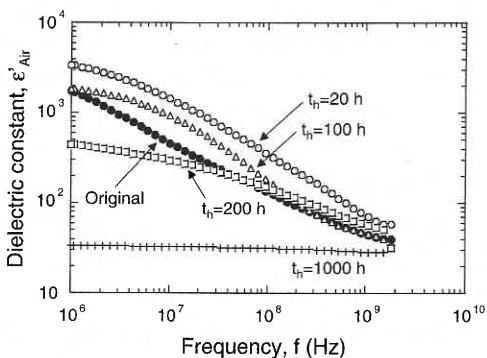


Fig. 10 大気中で熱暴露した試料の誘電率と周波数の関係

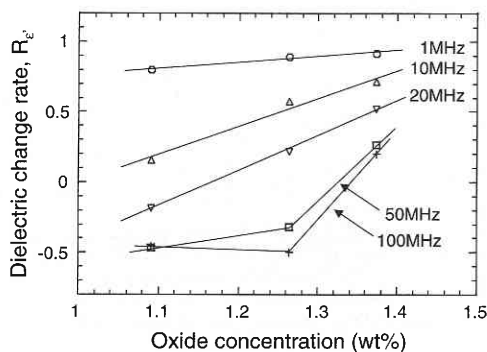


Fig. 12 相対誘電率差と酸化物含有率の関係

もなって誘電率は低下し、1000 h では誘電率はすべての周波数範囲でほぼ一定 ($\epsilon'_{\text{air}} \approx 30$) となっている。

Figures. 9 と 10 から大気中で熱暴露した試料の誘電率は、1 ~ 100 MHz の低周波数領域では Ar 中で熱暴露した場合より低下していることがわかる。これらの結果は、加熱による組織変化によって誘電率は増加し、酸化の進行にともなって誘電率は低下することを示している。

大気中で熱暴露した場合は加熱にともなう組織変化と酸化の両方の影響を含んでいるが、Ar ガス中で熱暴露した試料の誘電率は加熱にともなう SiC/SiC 複合材料の組織変化のみの影響を受けていると考えられる。したがって、Ar ガス中で熱暴露した場合と大気中で熱暴露した場合の両者の誘電率の差をとることにより酸化にともなう誘電率変化を抽出ことができる。Fig. 11 に Ar ガス中と大気中の誘電率差 ($\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\text{Ar}} - \epsilon'_{\text{air}}$) と周波数 (f) の関係を示す。周波数が 1 ~ 100 MHz の範囲で誘電率差は顕著であり、熱暴露時間の増加にともなう増加している。

Fig. 12 は相対誘電率差 (R_{ϵ}) と酸化物含有率 (C_{ox}) の関係を示したグラフである。ここで、相対誘電率差 (R_{ϵ}) は次式で定義される。

$$R_{\epsilon} = \frac{\epsilon'_{\text{Ar}} - \epsilon'_{\text{air}}}{\epsilon'_{\text{Ar}}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

酸化物含有率 (C_{ox}) は B_2O_3 と SiO_2 の両酸化物の和である。1 ~ 20 MHz の周波数範囲では、相対誘電率差と酸化物含有率の間には正の相関関係が見られる。しかし、50 および 100 MHz の周波数範囲では明らかな相関関係は認められない。今回の実験結果からは、1 ~ 20 MHz の周波数範囲で HN-SiC/SiC の熱暴露にともなう酸化損傷を誘電特性を用いて評価できることが確かめられた。

4. 結 論

HN-SiC/SiC の誘電率は、加熱にともなう組織変化によって増加し、酸化の進行にともなう低下することが明らかとなった。1 ~ 20 MHz の周波数範囲では、相対誘電率差と酸化物含有率の間には正の相関関係が見られ、誘電特性を用いて HN-SiC/SiC の熱暴露にともなう酸化損傷を評価できることが確かめられた。

(2001 年 8 月 3 日受理)

参 考 文 献

- 1) P. F. Tortorelli, S. L. Riester and A. Lowden, "Influence of Fiber

- Coating of the Oxidation of Fiber-Reinforced SiC Composites," *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, 14 [1-2], 358-66 (1993).
- 2) S. Raghuraman, M. K. Ferber, J. F. Stubbins and A. A. Wereszczak, "Stress-Oxidation Tests in SiC_f/SiC Composites," pp. 1015-26 in *Advanced in Ceramic Matrix Composites II*, Ceramic Transaction Vol. 46, J. P. Singh and N. P. Bansal, eds., American Ceramic Society, Westerville (1995).
 - 3) H. T. Lin and P. F. Becher, "Stress-Temperature-Lifetime Envelop of Nicalon Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites in Air," Part A: Applied Science and Manufacturing. 28 A, 935-942 (1997).
 - 4) H. T. Lin and P. F. Becher, "Effect of Fiber Coating on Lifetime of Nicalon Fiber-Reinforced Silicon Carbide Composites in Air," *Mater. Sci. and Eng. A* 231, 143-150 (1997).
 - 5) M. Takeda, Y. Imai, Y. Kagawa, and S. Q. Guo, "High-Temperature Thermal Stability of Hi-NicalonTM SiC Fiber/SiC Matrix Composites under Long Term Cyclic Heating," *Mater. Sci. and Eng. A* 286, 312-323 (2000).
 - 6) F. E. Heredia, J. C. McNulty, F. W. Zok, and A. G. Evans, "Oxidation Embrittlement Probe for Ceramic-Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [8] 2097-2100 (1995).
 - 7) L. U. J. T. Ogbuji, "A Pervasive Mode of Oxidative Degradation in a SiC-SiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [11] 2777-2784 (1998).
 - 8) N. S. Jacobson, G. N. Morscher, D. R. Bryant, and R. E. Tressler, "High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: II, Boron Layers in Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [6] 1473-1482 (1999).
 - 9) D. K. Ghodgaonkar, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, "A Free-Space Method for Measurement of Dielectric Constants and Loss Tangents at Microwave Frequencies," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 38 [3] 789-793 (1989).
 - 10) D. K. Ghodgaonkar, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, "Free-Space Measurement of Complex Permittivity and Complex Permeability of Magnetic Materials at Microwave Frequencies," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 39 [2] 387-394 (1990).
 - 11) "Material Measurement, Measuring the Dielectric Constant of Solid with the HP 8510 Network Analyzer," Hewlett-Packard Note, 8510-3 (1985).
 - 12) S. Q. Guo and Y. Kagawa, "Room and High Temperature Tensile Strength of SiC (Hi-NicalonTM) Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites," unpublished work.
 - 13) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, Y. Kagawa, H. Kakisawa, and H. Iba, "Some Mechanical Properties of SiC (Hi-NicalonTM) Fiber-Reinforced SiC Matrix NicaloceramTM Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18 [3] 779-786 (1998).
 - 14) M. Takeda, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai, and H. Ichikawa, "Strength of Hi-NicalonTM/Silicon-Carbide-Matrix Composites Fabricated by the Multiple Polymer Infiltration-Pyrolysis Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [6] 1579-1581 (1999).
 - 15) M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Sekiguchi, and K. Okamura, "Thermomechanical Analysis of the Low Oxygen Silicon Carbide Fiber Derived from Polycarbosilane," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14 [7-8] 540-547 (1993).
 - 16) M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, Y. Imai, and H. Ichikawa, "High Performance Silicon Carbide Fiber Hi-Nicalon for Ceramic Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 16 [4] 37-44 (1995).
 - 17) "Hi-NicalonTM," Nippon Carbon Data Sheet, Tokyo, Japan (1998).