

# 高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックス

High-Strength, Reaction-Sintered Silicon Carbide Ceramic

須山 章子 亀田 常治 伊藤 義康

SUYAMA Shoko

KAMEDA Tsuneji

ITOYoshiyasu

炭化ケイ素セラミックス(SiC)は、耐環境性、耐熱性、耐摩耗性、高剛性、高熱伝導、低熱膨張、低比重と優れた特性を持つことから、高温構造部材、耐摩耗部材として着実にその用途を広げている。高強度・高靱(じん)性・低コスト化が実現できれば、SiCは各種エネルギー機器、産業機器への大幅な需要拡大が見込まれる。東芝では、低コストの反応焼結プロセスにおいて、SiCの強度特性に及ぼす微構造の影響を明らかにし、微構造をナノレベルに制御することによって、世界最高強度の1,000 MPaを超える反応焼結SiCを開発した。この開発材により、今後SiCの適用がますます促進されることが期待される。

The use of silicon carbide ceramics in hot parts and wear-resistant parts has steadily increased due to their environmental resistance, high thermal resistance, high wear resistance, high stiffness, high thermal conductivity, low thermal expansion, and low density. If high strength, high toughness, and low cost are realized, demand for silicon carbide ceramics can be expected to greatly increase for various energy and industrial applications.

Toshiba has developed a new, high-strength, reaction-sintered silicon carbide (RS-SiC). The world's highest strength, exceeding 1,000 MPa, was obtained by controlling the fine structure to the nanolevel. This paper introduces applications for this high-strength RS-SiC.

## 1 まえがき

SiCは、耐環境性、耐熱性、耐摩耗性、高剛性、高熱伝導、低熱膨張、低比重と優れた特性を持つことから、高温構造部材、耐摩耗部材として、着実にその用途を広げている。近年では、半導体製造装置分野への需要が伸びる一方で、原子力、ガスタービン、航空宇宙分野などのエンジニアリング材料として、広範な領域での適用化研究が進められている<sup>1)2)</sup>。今後のSiC開発の方向性は高強度・高靱性化と低コスト化であり、これらが実現できれば、SiCは大幅な需要の拡大が見込まれる。

ところで、SiCの製造プロセスには、表1に示すように、焼結助剤を用いた常圧焼結法、雰囲気加圧焼結法、ホットプレス法、熱間等方圧プレス(HIP)法や、化学気相蒸着(CVD)法、それに反応焼結(RS)法が挙げられる。従来の反応焼結法で作製したSiC(RS-SiC)は、常圧焼結法、ホットプレス法などの粉末焼結法で作製したSiCと比較して、一般に、強度や破壊靱性値は低いことが知られている。しかしながら、RS法は焼結助剤を用いた粉末焼結法に比べて焼結温度が低く、助剤を添加せずに緻密(ちみつ)化できるため、低コスト化並びに高純度化が期待できる。更に、焼結による寸法変化がほとんどなく、大型複雑形状物がニアネット(near net)

表1. 現状SiCの各種製造プロセス一覧

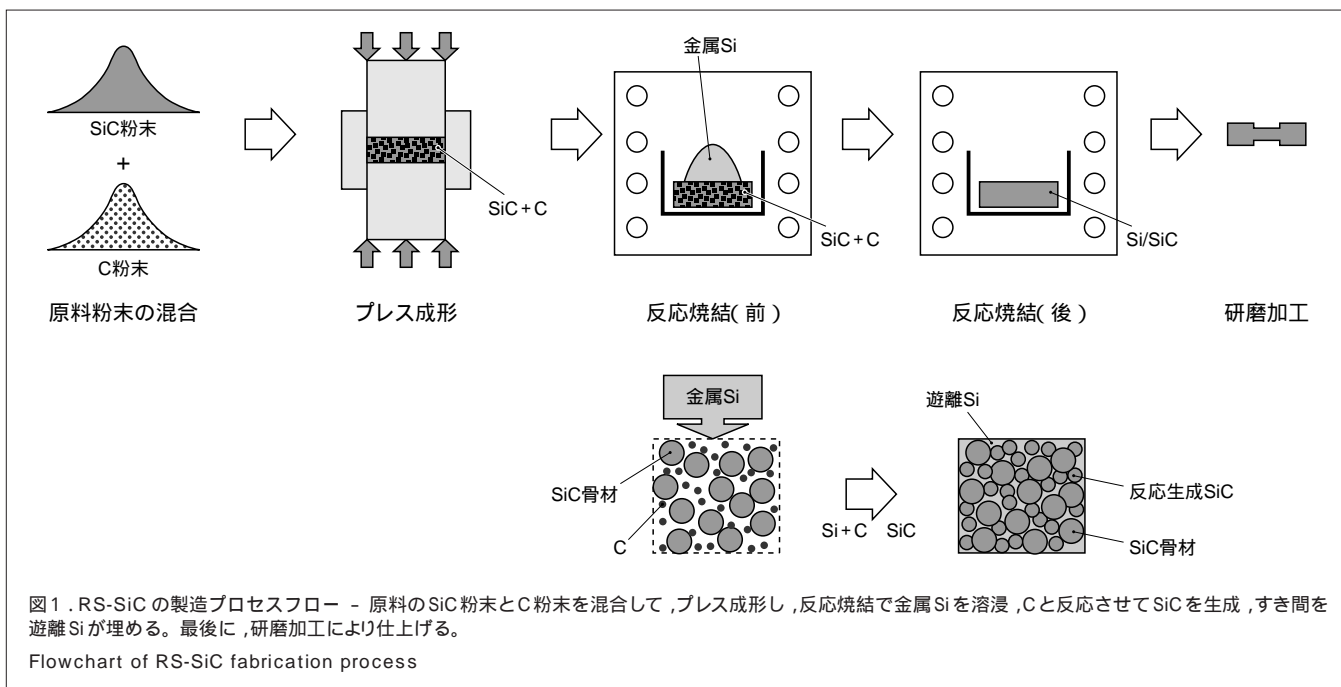
Characteristics of various SiC manufacturing processes

製造方法	緻密性	プロセス温度	強度特性	形状付与性	コスト	純度
常圧焼結		×				
雰囲気加圧焼結		×				
ホットプレス		×		×		
HIP(熱間等方圧プレス)		×			×	
CVD(化学気相蒸着)				×	×	
従来の反応焼結			×			

:優 :良 :可 ×:不可

に製作できる利点がある。そのため、コストパフォーマンスに優れたRS-SiCが見直され始めている。

東芝では、強度特性を大幅に改善し、世界最高強度を持つ高強度RS-SiCを開発した。具体的には、強度特性に及ぼす微構造の影響を明らかにし、微構造をナノレベルに制御することにより、1,000 MPaを超える曲げ強度を実現した<sup>3)</sup>。この開発材を用いて、半導体製造装置部品、エネルギー機器用熱交換器、宇宙用鏡面部材、各種摺動(しゅうどう)部品への適用を推進している。



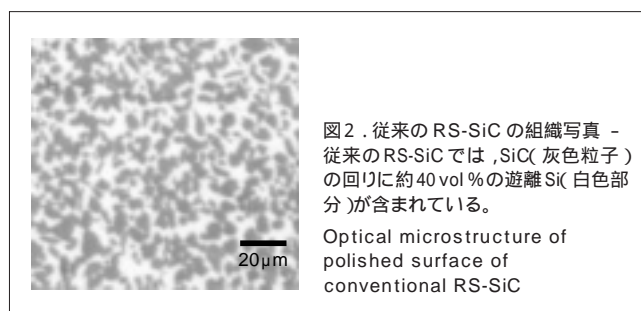
## 2 反応焼結プロセス

一般にRS法は、骨材のSiC粉末と炭素(C)粉末からなる圧粉体に、溶融した金属ケイ素(Si)を含浸させてSiCを生成するとともに、その回りのすき間を遊離Siで埋めることにより緻密な焼結体が得られるプロセスである。したがって、従来のRS-SiCでは、SiCのほかに遊離Siを30～40 vol%含んでいる。RS-SiCの製造プロセスフローと反応焼結プロセスの概念を図1に示す。原料粉末として、粒径がマイクロオーダーのSiC粉末、サブマイクロオーダーのC粉末(カーボンブラック)、そして金属Siを用いる。まず、SiC粉末とC粉末を混合し、調合粉末を作製する。これを、金型プレス(図1)、冷間等方圧プレス(CIP)、押し出し成形、射出成形、鑄込み成形、圧力鑄込み成形などを用いて、所定の形状に成形する。次に、成形体と金属Siとをルツボに入れて、減圧下又は不活性雰囲気下で金属Siの融点以上の温度に加熱して、溶融した金属Siを成形体に含浸し、反応焼結させる。そして、研磨加工により焼結体を製品形状に仕上げる。

遊離Siを約40 vol%含むRS-SiCの金属顕微鏡による組織観察写真を図2に示す。灰色の粒子がSiCで、その回りの白い領域が遊離Si相である。気孔はなく、SiCの粒子間に遊離Si相が連続して分布した網目構造を呈している。この遊離Siが破壊の起点となり、強度低下の要因となっている。

## 3 反応焼結炭化ケイ素の高強度化

高強度RS-SiCの開発における技術のポイントは、以下の3点である。



- (1) 遊離Si相のサイズの均質分布 RS-SiCの微構造は、成形体の構成に大きな影響を受ける。すなわち、SiC粉末とC粉末の組成比(C/SiC)、及びSiC粉末の粒径、そして密度(粉末の充填(じゅうてん)性、充填状態)が関連する。これらの適正条件を把握し、制御できるプロセス技術を開発した。
- (2) 微構造評価 遊離Si相に着目して、分布形態、サイズとその分布を定量的に評価できる技術を開発した。これにより、RS-SiCの微構造は、遊離Si相のサイズをパラメータとして、SiC粒径及び遊離Si量を含めた評価が可能であることを明らかにした。
- (3) ナノレベルの制御 粉末の分散化技術により、均質化した遊離Si相のサイズを、ナノオーダーまで展開できるプロセス技術を開発した。

RS-SiCの曲げ強度に及ぼす微構造の影響として、図3に遊離Si相のサイズに対する曲げ強度をプロットした。曲げ試験は、ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法(JIS R 1601)に準拠し、室温で実施した。破壊の起点となる遊離Siのサイズを小さくしていくことにより、曲げ強度が向上することがわかる。

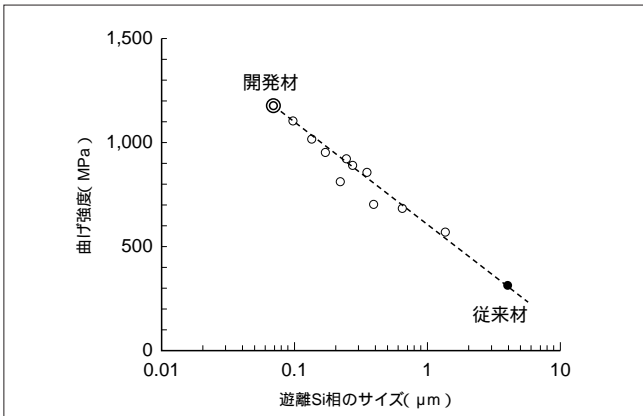


図3 . RS-SiCの曲げ強度に及ぼす微構造の影響 - RS-SiCは、含有する遊離Siサイズを小さくすることにより、曲げ強度が向上することを明らかにし、1,000 MPaを超える高強度RS-SiCを開発した。

Effect of residual silicon size on bending strength of RS-SiC

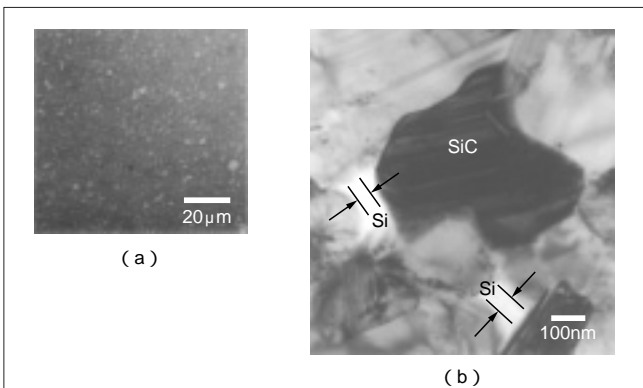


図4 . 高強度RS-SiCの微構造写真：(a)金属顕微鏡写真 (b)透過型電子顕微鏡写真 - 開発したRS-SiCは、遊離Siが均一に分散され、遊離Si相のサイズが100 nm以下に低減されている。

Microstructure of high-strength RS-SiC samples :  
(a) low magnification by optical microscope,  
(b) high magnification by TEM

すなわち、遊離Si相を微細化させることにより、RS-SiCの高強度化を図ることが明らかになった。

高強度RS-SiCの微構造写真を図4に示す。図4(a)は低倍率の金属顕微鏡写真で、灰色の粒子がSiC、その周りの白色の領域が遊離Si相である。図2の従来のRS-SiCと比較して、遊離Si相の量及びサイズの違いは明白である。全体的に均質な組織を呈し、気孔や未反応Cは観察されず、破壊の起点となる遊離Si相は微細化していることがわかる。図4(b)は高倍率の透過型電子顕微鏡写真で、遊離Si相のサイズは100 nm以下であり、SiC粒子と周りの遊離Si相との間には欠陥や中間相のようなものは観察されないことがわかった。

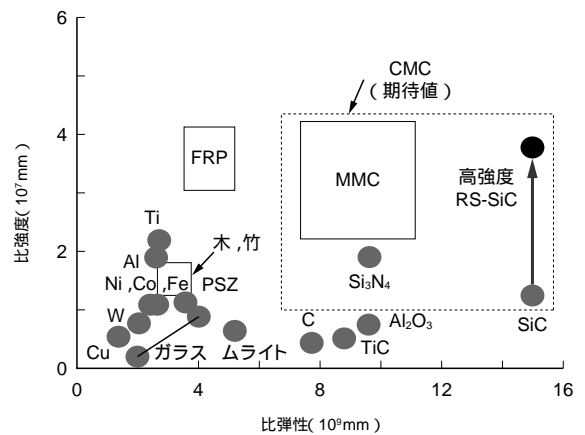
#### 4 高強度RS-SiCの材料特性

高強度RS-SiCの密度、曲げ強度、ヤング率、破壊靱性値、

表2 . 高強度RS-SiCの材料特性一覧

Properties of newly developed RS-SiC and commercial sintered SiC

項目	高強度RS-SiC	常圧焼結SiC
密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	3.1	3.1
曲げ強度 (MPa)	1,200	400
ヤング率 (GPa)	400	410
破壊靱性 (MPa・m <sup>1/2</sup> )	3.3	3.0
硬さ (Hv)	2,000	2,200
熱伝導率 (W/m・K)	130	65
比熱 (10 <sup>2</sup> J/kg・K)	6.8	7.1
熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /K)	3.9(室温~1,073K) 4.3(室温~1,473K)	3.9(室温~1,073K) 4.6(室温~1,473K)



Al : アルミニウム      Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 窒化ケイ素      Ti : チタン  
Ni : ニッケル      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : アルミナ      Co : コバルト  
W : タングステン      TiC : チタンカーバイド      Fe : 鉄  
PSZ : 部分安定化ジルコニア      CMC : セラミックス基複合材料      Cu : 銅

図5 . 各種構造材料の比強度と比弾性 - 高強度RS-SiCは、種々の構造材料の中で、もっとも軽くてたわみにくく、強度が強い材料と言える。

Relationship between specific strength and specific stiffness of various structural materials

硬さ、熱伝導率、比熱、熱膨張係数の機械的・熱的特性について、市販されている代表的なSiC(常圧焼結SiC)と比較したものを表2に示す。

高強度RS-SiCの特長として、下記の2点が挙げられる。

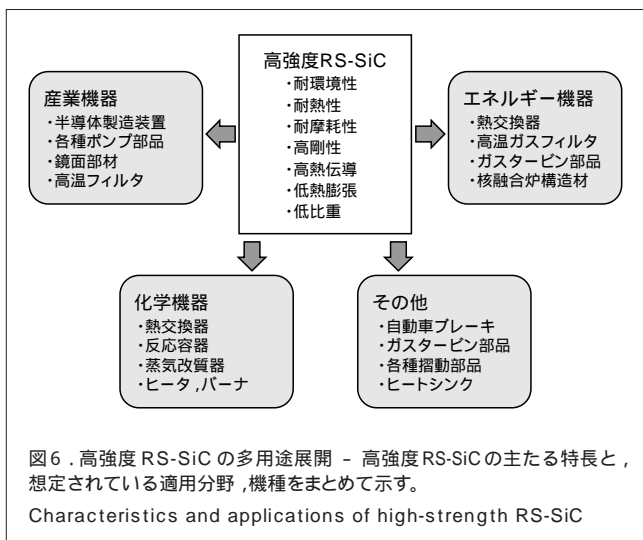
- (1) 卓越した機械的特性      SiCはもともと比弾性(密度に対する弾性率)が大きいのが特長であるが、開発した高強度RS-SiCは、比強度(密度に対する強度)がFRP(繊維強化プラスチック)並みに大きくなった。そのため、種々の構造材料の中で、MMC(金属基複合材料)を超えて、軽くてたわみにくく、強度がもっとも強い材料と言える(図5)。
- (2) 高熱伝導率      常圧焼結SiCと比較して、熱伝導率は2倍以上を示す。高熱伝導を示す要因は、次の3点が挙げられる。

- (a) 常圧焼結SiCでは2%以上の気孔を持つのに対し、RS-SiCでは気孔はほとんどなく、緻密質なものが得られる。
- (b) 常圧焼結SiCでは熱伝導率低下の要因となる焼結助剤を添加するのに対し、RS-SiCでは焼結助剤の添加は必要としない。
- (c) 高強度RS-SiCでは含有する遊離Siの量を低減している。

以上の点から、常圧焼結SiCより高熱伝導なものが得られる。

## 5 部品化技術の開発

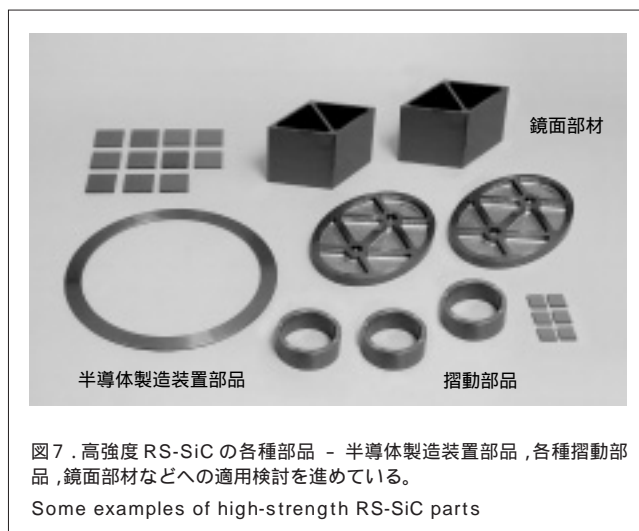
高強度RS-SiCの主たる特長と想定されている適用分野、機種を図6にまとめて示す。



高強度RS-SiCは、今まで述べてきた強度向上による部品の薄肉化、軽量化に加えて、次の2点の特長を持つ。

- (1) 大型化 従来の常圧焼結SiCの焼結温度が1,900以上であるのに対し、RS-SiCは約1,400と、500以上低い温度で焼結できるため、製造装置の大きさや性能などの制約も小さく、大型化が期待できる。
- (2) 形状付与性 従来の常圧焼結SiCの焼結収縮は約20%であるのに対し、RS-SiCは±1%以内と小さいため、複雑形状のものをニアネットに製造しやすい。そのため、コストの大半を占めている加工コストの低減が期待でき、コストパフォーマンスに優れた材料として、その他のセラミックスと差異化できる技術である。

これらの特長を生かして、現在、半導体製造装置部品、エネルギー機器用熱交換器、宇宙用鏡面部材、各種摺動部品への適用に向けて部品化技術の開発を推進している(図7)。



## 6 あとがき

従来材の3倍以上の強度を持つ高強度RS-SiCを開発した。高強度RS-SiCを適用することによって、ウェーハの大口径化に伴う半導体製造装置部品の大型化、エネルギー機器用熱交換器では大型複雑構造物の製作、鏡面部材では大型構造物の軽量化などに対応可能である。コストパフォーマンスにも優れていることから、今後SiCの適用がますます促進されることが期待される。

## 文献

- (1) 伊藤義康,ほか . 反応焼結法による炭化ケイ素長繊維複合材料とガスタービン高温部品の製造技術 . までりあ . 39, 1, 2000, p.63 - 65.
- (2) Kameda T . et al . Development of continuous SiC fiber reinforced reaction sintered SiC matrix Composite . J . Ceram . Soc . Japan ,107,1999 ,p.327 - 334.
- (3) Suyama S . et al . Development of high strength reaction-sintered silicon carbide . J . Ceram . Soc . Japan ,109,2001 ,p315 - 321.



須山 章子 SUYAMA Shoko, D.Eng.

電力・社会システム社 電力・産業システム技術開発センター 金属・セラミックス材料開発部主務,工博。電力・産業機器の材料開発に従事。日本金属学会,日本セラミックス協会会員。  
Power and Industrial Systems Research and Development Center



亀田 常治 KAMEDA Tsuneji, D.Eng.

電力・社会システム社 電力・産業システム技術開発センター 金属・セラミックス材料開発部主査,工博。セラミックス材料,表面処理技術の研究・開発に従事。日本セラミックス協会会員。  
Power and Industrial Systems Research and Development Center



伊藤 義康 ITOH Yoshiyasu, D.Eng.

電力・社会システム社 電力・産業システム技術開発センター 金属・セラミックス材料開発部主幹,工博。電力・産業機器の材料開発に従事。日本セラミックス協会,日本金属学会,日本機械学会会員。  
Power and Industrial Systems Research and Development Center