

高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックスの適用展開

Development of Applications for High-Strength Reaction-Sintered Silicon Carbide

須山 章子 伊藤 義康

■ SUYAMA Shoko ■ ITOH Yoshiyasu

東芝が開発した世界最高^(注1)強度 1,000 MPa 級の高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックス (SiC) は、耐食性、耐熱性、耐摩耗性、高剛性、高熱伝導、更に、低熱膨張、低比重といった優れた特性を持つことから、各種エネルギー機器、産業機器、高温構造部材、耐摩耗部材としてその用途が期待されている。また、高強度反応焼結 SiC は焼結温度が低く、ニアネットシェイプでの製造が容易なことから、環境に優しいセラミックスとしても注目されている。現在、高強度反応焼結 SiC の量産プロセスの構築を進めており、ここでは、水素製造用熱交換器部品や宇宙用反射式望遠鏡のミラーなどへの適用展開を示す。

High-strength reaction-sintered silicon carbide (SiC), which was developed by Toshiba, has the world's highest strength exceeding 1,000 MPa. Its use has been steadily expanding in various energy and industrial applications, such as for hot parts and wear-resistant parts, due to its superior environmental resistance, high thermal resistance, high wear resistance, high stiffness, high thermal conductivity, low thermal expansion, and low density. It has also been attracting attention as an eco-friendly ceramic from the viewpoints of its low sintering temperature and near-net shape. In addition, it has been studied for application to heat exchanger parts for hydrogen production systems, and to mirror substrates for space optics, etc.

This paper describes the expanding range of applications for high-strength reaction-sintered SiC.

1 まえがき

一般に、炭化ケイ素セラミックス (SiC) は、耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れ、高剛性、高熱伝導、低熱膨張、低比重などの特性を持つことから、高温構造部材や耐摩耗部材として着実にその用途を広げてきた。一方、近年では半導体や液晶などの大型化に伴い、これらの製造装置分野への SiC の需要が著しく伸びている。今後、SiC の高強度化、低コスト化、そして低環境負荷を実現できれば、SiC は更に大幅な需要が見込まれる。

以上の観点から、東芝では、SiC の微構造をナノオーダーレベルに制御することで、世界最高強度を持つ高強度反応焼結 SiC を開発した⁽¹⁾。すなわち、反応焼結 SiC の強度特性に及ぼす微構造の影響を把握し、その微構造を 100 nm レベルに制御することにより、1,000 MPa 級の曲げ強度を実現した。高強度反応焼結 SiC の特長を図 1 に示す。

高強度反応焼結 SiC は、一般に市販されている常圧焼結 SiC に比べて、曲げ強度は約 2 倍高く、焼結温度が低く、ニアネットシェイプ (最終形状に近い形) での製造が容易なため低コストであり、製造プロセスでの CO₂ 排出量比は約 1/2 と、環境に優しいセラミックスである。すなわち、高強度反応焼結 SiC は焼結収縮率が ± 1% 未満と小さいので、セラミックス部品の大型化、複雑形状化が比較的容易である。更に、高強度反応焼結 SiC は、一般の常圧焼結 SiC に比べて焼結

(注1) 2006年4月現在(当社調べ)。

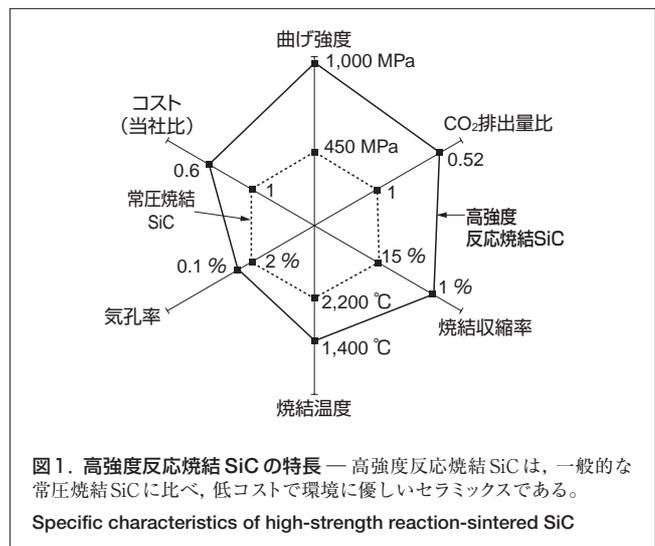


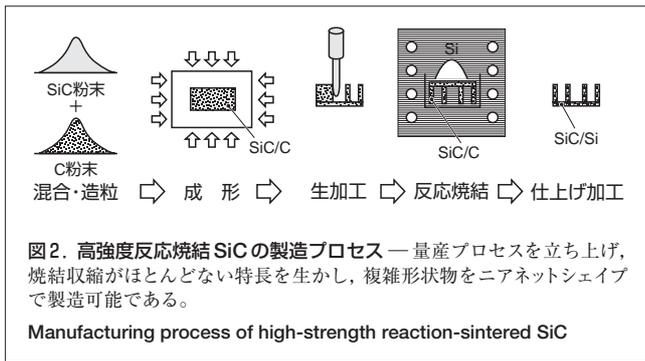
図 1. 高強度反応焼結 SiC の特長 — 高強度反応焼結 SiC は、一般的な常圧焼結 SiC に比べ、低コストで環境に優しいセラミックスである。

Specific characteristics of high-strength reaction-sintered SiC

温度が 800 °C ほど低く、気孔率は 0.1% 以下である。以上の特長を基に、現在、高強度反応焼結 SiC を用いて、水素製造用熱交換器部品や、宇宙用反射式望遠鏡のミラー、各種ポンプ部品などへの適用の展開を進めている。

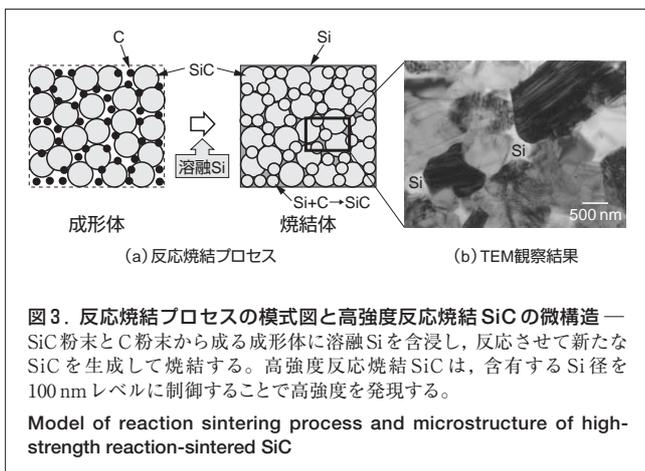
2 高強度反応焼結 SiC の量産プロセス

新開発の高強度反応焼結 SiC の量産プロセスを図 2 に示す。原料として、粒径がミクロンオーダーの SiC 粉末、サブミクロンオーダーの炭素 (C) 粉末と金属シリコン (Si) を用いる。まず、



SiC粉末とC粉末を混合・造粒する。これを冷間等方圧プレス(CIP)などで成形した後、所定の製品形状に加工する。得られた成形体を金属Siと共にるつぽに入れ、減圧下で溶融した金属Siを成形体に含浸し、反応焼結させる。最後に、研磨加工により所定の表面精度に仕上げる。

前述の反応焼結プロセスの模式図と、高強度反応焼結SiCの微構造を図3に示す。反応焼結プロセスでは、原料のSiC粉末とC粉末から成る成形体に溶融したSiを含浸し、反応焼結によって新たにSiCを生成させ、その回りのすき間をSiで埋めることにより緻密(ちみつ)な焼結体を製造する。高強度反応焼結SiCの透過型電子顕微鏡(TEM)による微構造観察結果を図3(b)に示す。大きな粒子が原料のSiC粉末であり、小さな粒子が反応焼結により新たに生成したSiCである。そのすき間を埋める白い領域がSiで、このSi径を100 nmレベルに制御することにより、1,000 MPa級の高強度化を実現している⁽¹⁾。



3 高強度反応焼結 SiC の基本特性

高強度反応焼結SiCの材料特性一覧を表1に示す。高強度反応焼結SiCの4点曲げ強度は、一般的な常圧焼結SiCと比べてばらつきは同等で、平均曲げ強度は2倍以上の値を示す。また、高強度反応焼結SiCは、弾性率、破壊靱(じん)

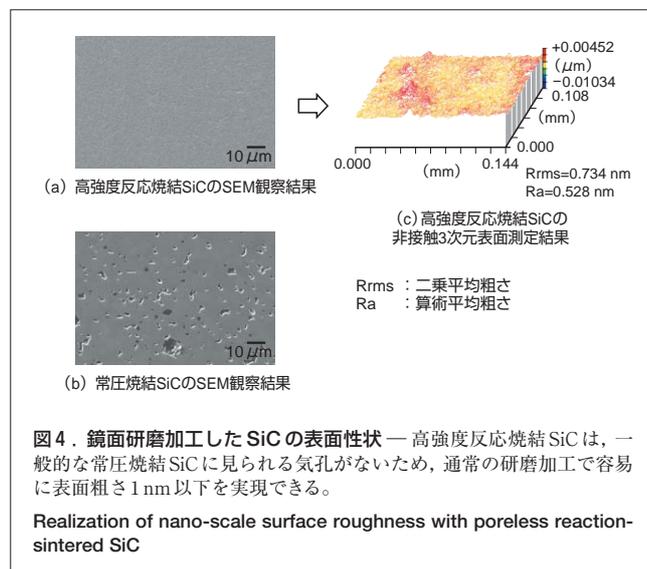
表1. 高強度反応焼結 SiC の材料特性一覧

Properties and Weibull plot of bending strength of high-strength reaction-sintered SiC compared with commercial sintered SiC

項目	高強度反応焼結 SiC	一般的な常圧焼結 SiC
4点曲げ強度 (ワイブル係数) (MPa)	1,000	400~450
気孔率 (%)	0.1以下	2.0以下
弾性率 (GPa)	370	410
破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	3.0	3.3
硬さ (HV)	1,800	2,200
熱伝導率 (W/m・K)	130	65~170
熱膨張係数 (/K)	4.3 × 10 ⁻⁶	4.6 × 10 ⁻⁶

性値、及び硬さは常圧焼結SiCに比べて若干低めの傾向を、熱伝導率はほぼ同等で、熱膨張係数は若干低めの値を示す。

一方、図4(a)、(b)の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果から、高強度反応焼結SiCには、一般的な常圧焼結SiCに見られる気孔が観察されないことがわかる。また、高強度反応焼結SiCの非接触3次元表面測定結果の一例を図4(c)に示す。高強度反応焼結SiCは、通常の研磨加工で比較的容易に表面粗さ1 nm以下を実現することが可能である。ナノオーダーの表面加工精度の実現は、高強度反応焼結SiCが無気孔であることが主な要因である。



4 高強度反応焼結 SiC の適用例

4.1 水素製造用熱交換器部品

水を熱によって直接分解するには約4,000℃まで加熱する必要があるが、熱化学反応を利用すると、水素が得られる分解温度を低温化することが可能になる。この熱化学法には100種類以上の方法が提案されているが、その中でも特に

ヨウ素 (I) と硫酸 (H₂SO₄) を利用した IS 法は、高い水素製造効率が期待できるため、高温ガス炉の熱利用系として開発が進められている⁽²⁾。

IS 法では、硫酸やヨウ化水素という強酸を使用するため、材料の耐腐食性が問題となる。特に、約 400 °C で硫酸を蒸発させ、約 650 °C の熱で硫酸の分解を行う硫酸プロセスでは、高温ガス炉から供給される熱を効率良く硫酸に伝えるための熱交換器が必要となるが、使用可能な材料は貴金属やガラス、SiC など、耐硫酸腐食特性に優れたものに限定される。高強度反応焼結 SiC は、その優れた耐硫酸腐食特性から有力候補材料の一つと考えられ、熱交換器部品の開発を進めている。熱交換器モデルを図 5 (a) に、高強度反応焼結 SiC による熱交換器部品の一例を図 5 (b) に示す。

材料選定のために実施した硫酸腐食試験の結果を図 6 (a) に示す。濃度 1, 5, 15, 35 mass % で 80 °C の硫酸水溶液に試験片を保持して 240 時間経過した後、試験片の質量を測定し、硫酸腐食試験前後の質量変化と試験片の表面積か

ら、腐食試験後の単位表面積当たりの質量減少量を算出した⁽³⁾。高強度反応焼結 SiC は、A 社及び B 社の常圧焼結 SiC や、C 社の窒化ケイ素 (Si₃N₄) に比べて、硫酸水溶液中の腐食試験においてもっとも優れた耐食性を示している。これは、高強度反応焼結 SiC が焼結助剤を必要としないため高純度であるためと考えられる。

また、熱交換器などの高温機器を構成する材料においては、必然的に温度分布が生じるため、優れた熱衝撃特性が求められる。所定の温度に加熱した後に水中投下することで、熱衝撃を与えた高強度反応焼結 SiC の曲げ試験結果を図 6 (b) に示す。高強度反応焼結 SiC は、急冷温度差 550 °C の場合においても、残存曲げ強度は 800 MPa で、優れた耐熱衝撃特性を備えていることがわかる。高強度反応焼結 SiC の耐熱衝撃特性は一般的な常圧焼結 SiC の急冷温度差より 100 °C 以上高く、この時の残存曲げ強度も約 2 倍となっている。

4.2 宇宙用反射式望遠鏡のミラー

地球観測センサや天文観測用望遠鏡に用いるミラーは、これまで主に低熱膨張率ガラスであった。しかし、ガラスは剛性が低く、宇宙用として重要な軽量化の面で限界にきていた。宇宙用反射式望遠鏡のミラーに望まれる材料特性を図 7 に示す。一般の SiC は、ヤング率 (E) が高く密度 (ρ) が小さいため比剛性 (E/ρ) が高いだけでなく、熱伝導率 (λ) が高く熱膨張係数 (α) が小さいため熱安定性 (λ/α) に優れ熱変形が小さいので、宇宙用反射式望遠鏡のミラーとして最適な材料である。とりわけ、高強度反応焼結 SiC は、一般的な常圧焼結 SiC に比べて 2 倍以上の高強度であるため、更なる軽量化が可能である。また、常圧焼結 SiC は気孔があるため、ミラーとして使用するためには化学蒸着法 (CVD) による緻密な SiC コーティングを施して研磨加工する必要がある。これに対して、高強度反応焼結 SiC は気孔のない緻密な焼結体であるため、CVD コーティングを施さずに表面研磨

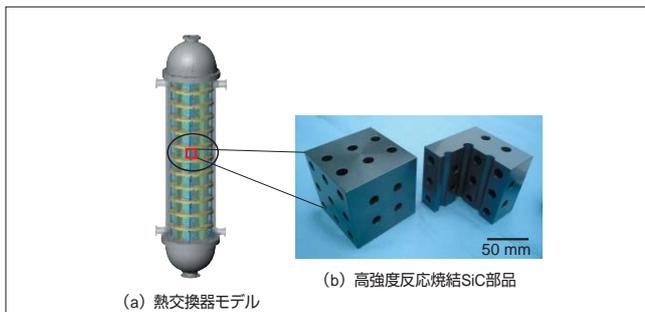


図 5. 熱交換器モデルと高強度反応焼結 SiC 部品 — 硫酸分解プロセス用として、高強度反応焼結 SiC を用いた熱交換器部品の開発を行っている。
Conceptual figure of heat exchanger and high-strength reaction-sintered SiC parts

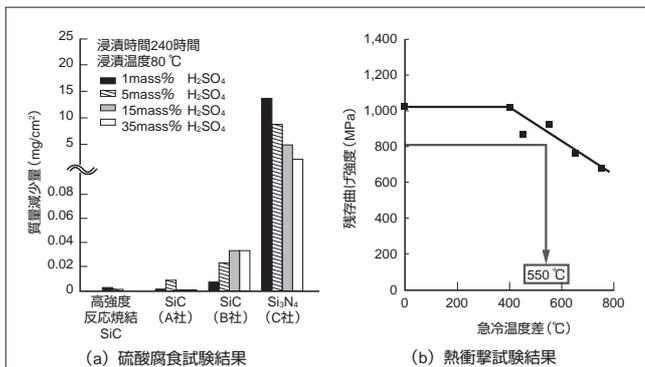


図 6. 高強度反応焼結 SiC の硫酸腐食試験結果と熱衝撃試験結果 — 材料選定のために腐食試験をした結果、高強度反応焼結 SiC は、各種の SiC、Si₃N₄ に比べ、もっとも優れた耐食性を示している。また、一般の常圧焼結 SiC に比べて、優れた熱衝撃特性を備えている。

Corrosion and thermal shock resistances of high-strength reaction-sintered SiC

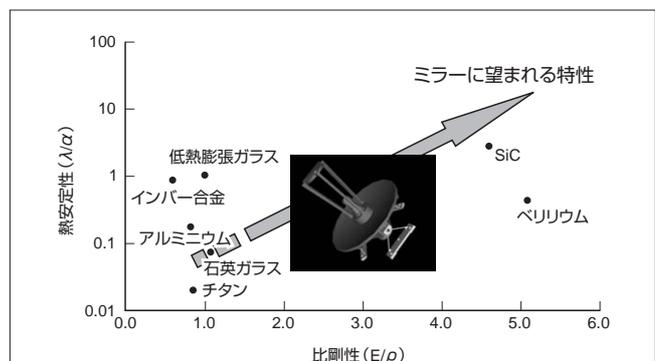
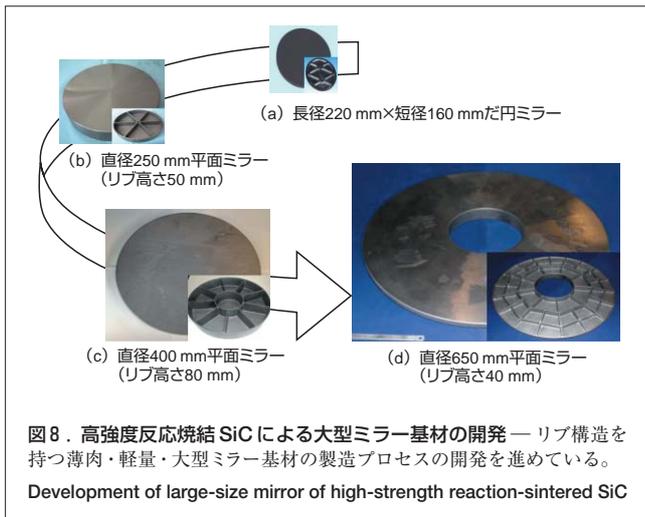


図 7. 宇宙用反射式望遠鏡のミラーに望まれる材料特性 — 比剛性、熱安定性の高い SiC が、宇宙用ミラーとして最適な材料である。各特性の値は低熱膨張ガラスを 1 とした相対値で示している。

Relationship between relative rigidity and thermal stability for space optics mirrors

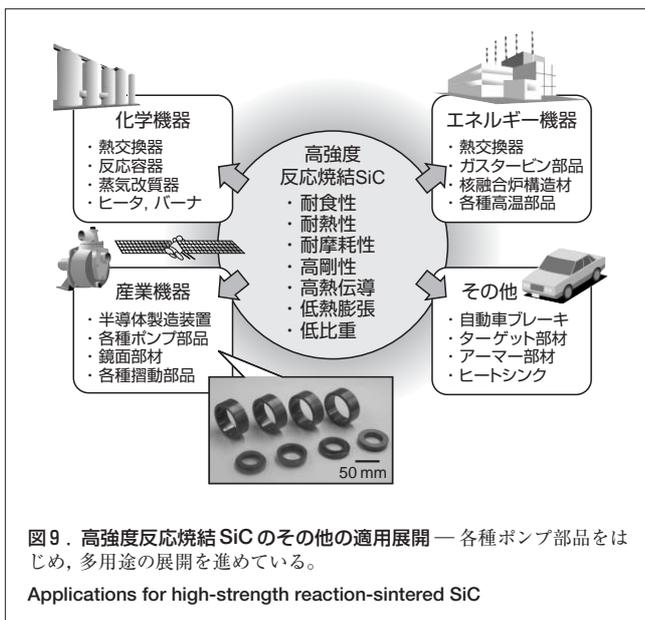


加工ができることを確認している。

また、SiCミラーの高性能化のためには、ミラー口径の大型化が必須であるため、高強度反応焼結SiCの大型化の開発を進めている。高強度反応焼結SiCによる大型ミラー基材の開発状況を図8に示す。小型ミラーからステップを踏んで大型化の開発を進め、直径650 mm平面ミラーを製造した⁽⁴⁾。現在、直径1 mクラスを目標にして更なる大口徑の高強度反応焼結SiCミラーの開発を進めている。

5 高強度反応焼結SiCのその他の適用展開

高強度反応焼結SiCの適用検討を進めている分野と適用機器を図9に示す。既に述べてきた水素製造用熱交換器部品や、宇宙用反射式望遠鏡のミラーのほかにも各種の適用展開が考えられる。特に、高強度反応焼結SiCの高硬度、高



熱伝導、耐摩耗性の特長を生かした各種ポンプ部品については、図9に示すように試作レベルの検討を進めており、今後、それぞれの環境下において適用検証を進める予定である。

また、高強度反応焼結SiCの高剛性、低熱膨張、高純度などの特長を生かして、半導体や液晶の製造装置関連部品への適用が考えられる。更に、緻密質、微細組織、材料組成の特長を生かしたターゲット部材や、高剛性、高強度、低密度の特長を生かした各種アーマー部材などへの適用についても期待されている。そのほか、図9に示すような多くの用途が考えられることから、今後、部品化技術の開発と、用途に合わせた特性評価試験の実施により、適用拡大を目指していく。

6 あとがき

微構造をナノレベルに制御することで、一般的な常圧焼結SiCの2倍以上である1,000 MPa級の曲げ強度を持つ高強度反応焼結SiCを開発し、その量産プロセスを構築した。また、高強度反応焼結SiCは、一般的な常圧焼結SiCに比べて、高強度ということだけでなく、気孔がないため、通常の研磨加工で表面粗さ1 nm以下を実現することが可能である。

以上により、優れた耐食性、熱衝撃特性、気孔がないなどの特長を生かした水素製造用熱交換器部品や、高剛性、低比重、高熱伝導、低熱膨張、気孔がないなどの特長を生かした宇宙用反射式望遠鏡のミラーなどへの適用の展開を進めている。

また、大型部品の開発や各種機器への適用拡大に向けて、製造プロセスにおける焼結シミュレーション技術の確立や、非破壊試験方法の開発などについても進めていく。

文献

- (1) 須山章子, ほか. 高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックス. 東芝レビュー. **58**, 5, 2003, p.46 - 49.
- (2) 尾崎 章, ほか. 原子力水素製造システム. 東芝レビュー. **60**, 2, 2005, p.27 - 30.
- (3) Lin, C.H., et al. Corrosion Resistance of Wear Resistant Silicon Nitride Ceramics in Various Aqueous Solutions. J. Ceram. Soc. Japan. **111**, 7, 2003, p.452 - 456.
- (4) Suyama, S., et al. ϕ 650mm optical space mirror substrate of high-strength reaction-sintered silicon carbide. Proceedings of SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. **5868**, 2005, 58680E-1 - 8.



須山 章子 SUYAMA Shoko, D.Eng.

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主務, 工博。電力・産業機器のセラミックス材料開発に従事。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



伊藤 義康 ITOH Yoshiyasu, D.Eng.

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 技監, 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