

# 高強度反応焼結 SiC セラミックスのナノ構造接合技術

## Nanostructured Joining Technology for High-Strength Reaction-Sintered Silicon Carbide

須山 章子      伊藤 義康

■ SUYAMA Shoko

■ ITOH Yoshiyasu

東芝が開発した高強度反応焼結炭化ケイ素 (SiC) は、従来材の2倍以上となる1,000 MPa級の世界最高強度<sup>(注1)</sup>を持っているほか、無気孔で焼結収縮が小さく、焼結温度が低い。そのため、大型・複雑形状の構造部材への適用が期待されるが、多用途展開には接合技術の開発が必須である。

そこで、高強度反応焼結SiCの接合部に同一組成のSiCを形成させ、その微構造をナノオーダーで制御することにより、優れた熱安定性と高い接合強度を実現した。現在、このナノ構造接合技術をベースに、次世代水素製造システムや宇宙用光学系ミラーなどへの適用開発を推進している。

High-strength reaction-sintered silicon carbide (SiC) developed by Toshiba has the world's highest strength, exceeding 1,000 MPa, and properties such as no pores, almost no sintering shrinkage, and low sintering temperature. However, joining technology is indispensable for this material in order to apply it to components of large size and complex shape.

We have therefore developed a nanostructured joining technology for high-strength reaction-sintered SiC that realizes excellent thermal stability and high joining strength. We are now in the process of applying this technology to hydrogen production systems and space optics.

### 1 まえがき

SiCセラミックスは、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、幅広い分野への適用が進められてきた。すなわち、これまでに耐摩耗部材、精密機械部材、研磨材、耐火物など、着実に市場規模を広げてきた。更に、近年では、従来にない新規の実用化が進められており、半導体製造装置部材の成膜装置や露光装置、ディーゼルエンジン排ガス中の黒鉛粒子除去フィルタなど、飛躍的に市場規模が拡大している。このように、SiCは付加価値が高く、巨大な市場を持っている製品のキーマテリアルとして注目されている。

一方、東芝は高強度反応焼結SiCを開発しているが、大型・複雑形状の構造部材への適用要求が多く、優れた接合技術の開発が望まれている。

従来のセラミックス接合技術においては、形成された接合部の強度が基材より大幅に低下する場合や、接合可能な基材の寸法及び形状に制約が生じる場合がある。これは、基材と接合部の熱物性差により、接合時や使用時に熱応力を生じるためである。

以上の課題を解決するため、接合部を基材の高強度反応焼結SiCと同じ組成で形成させる新プロセスを開発し、その微構造をナノレベルで制御することにより、優れた熱安定性と高い接合強度を実現した。以下に、その概要を述べる。

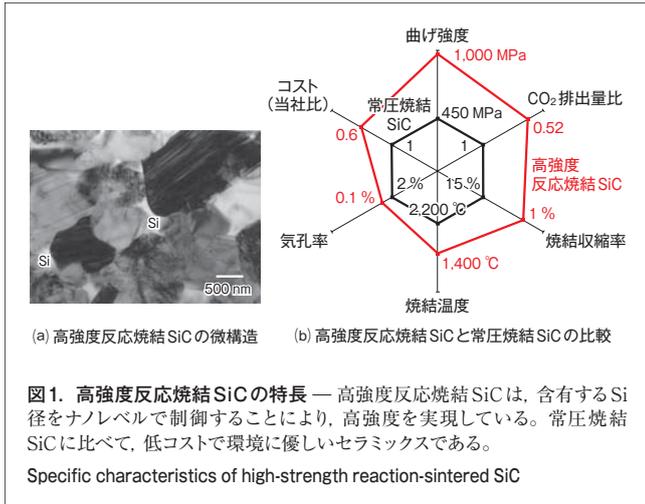
(注1) 2007年12月現在、当社調べ。

### 2 高強度反応焼結SiCの概要

セラミックスの接合技術について示す前に、当社が開発した高強度反応焼結SiCについて、その概要を述べる。

一般に、SiCの製造プロセスとして、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、化学気相蒸着 (CVD) 法、反応焼結法などが挙げられる。当社は、高強度反応焼結SiCを開発するにあたり、反応焼結法を選択した。この反応焼結SiCは、骨材であるSiC粉末とカーボン (C) から形成される多孔質成形体に溶融したシリコン (Si) を含浸し、 $Si+C \rightarrow SiC$ の化学反応を利用して焼結させ製造する。通常、反応焼結SiCの強度は300 MPa程度と低いが、焼結収縮がほとんどないため、炉材、半導体製造装置部材などの大型部材が製造されてきた。

以上の観点から、当社は反応焼結法で製造されるSiCに注目し、強度特性に及ぼす微構造の影響を明らかにした。その結果、微構造をナノレベルで制御することで、従来材の2倍以上となる1,000 MPa級の世界最高強度の反応焼結SiCを開発した<sup>(1)</sup>。高強度反応焼結SiCの透過型電子顕微鏡による微構造写真と、その特長を図1に示す<sup>(2), (3)</sup>。含有するSi径を約100 nm以下に制御することで (図1(a))、曲げ強度1,000 MPaを実現している。また、高強度反応焼結SiCは、常圧焼結SiCに比べて焼結温度が800℃程度低く、製造プロセスにおけるCO<sub>2</sub>排出量比は約1/2と環境に優しいセラミックスである。更に、曲げ強度は約2倍高く、気孔率は0.1%以下と非常



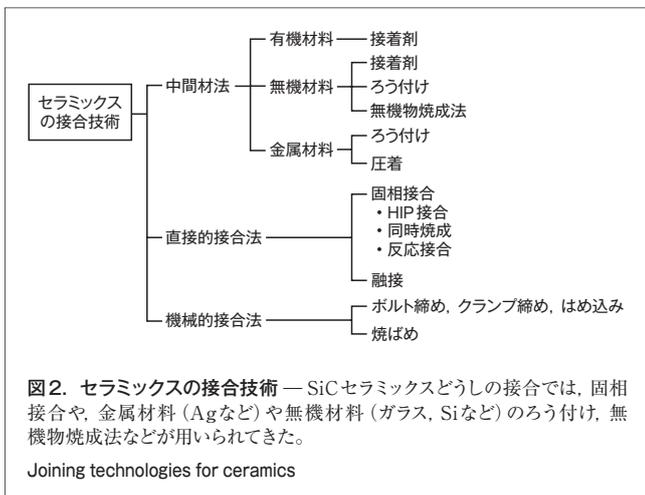
に緻密（ちみつ）である。焼結収縮率が±1%未満と小さく（図1(b)）、最終形状に近いニアネットシェイプでの製造が可能で、大型構造部材の製造が比較的容易である。

### 3 セラミックスの接合技術

セラミックス部材の更なる大型化・複雑形状化に対応するためには、接合技術の開発が必須である。

しかし、セラミックスは、金属やガラスと異なり、溶接することが困難である。そのため、セラミックスの接合技術は、その用途に応じて様々な手法が開発されてきた。図2に示すように、大別すると中間材法、直接的接合法、機械的接合法に分類される<sup>(4)</sup>。特に、SiCセラミックスどうしを接合する場合は、ホットプレスなどを用いた固相接合や、金属材料（銀（Ag）など）及び無機材料（ガラス、Siなど）を用いたろう付け、セラミック前駆体を利用した無機物焼成法が用いられている。

実際に、中間材法による接合技術は、ぬれ性に優れたろう材を用いることで、比較的低温で多用されている。しかし、基



材と接合部の熱物性差により、接合時や使用時に大きな熱応力を発生するなどの重大な問題がある。それに対して、固相接合などの直接的接合法は、高い温度で加圧することによって接合する方法で、接合できる基材の寸法や形状に制約があり、大型・複雑形状の構造部材の接合に適用するのは困難である。

そこで、この開発では中間材法を選択し、熱膨張係数が基材とマッチングした接合部の開発を進めた。

## 4 ナノ構造接合技術の開発

### 4.1 接合部の熱応力解析

前述したように、中間材法によるセラミックスどうしの接合では、基材と接合部の熱膨張係数のマッチングが重要である。そこで、接合後の冷却過程や接合部材使用時の温度変化において、基材と接合部の熱膨張係数差の影響を検討した。

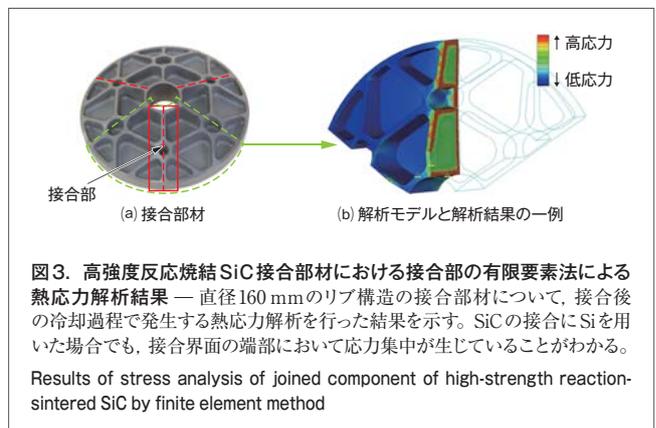
一例として、直径160 mmのリップ構造の接合部材について、有限要素法による熱応力解析を行った結果を図3に示す。接合部材は3分割構造とし、そのリップ部分で接合する。図3(b)の解析モデルを用い、中間材としてSiCと比較的熱膨張係数が近いSi（厚さ100 μm）を用いた場合の、接合後の冷却過程（接合温度→室温）で発生する熱応力を解析した結果である。

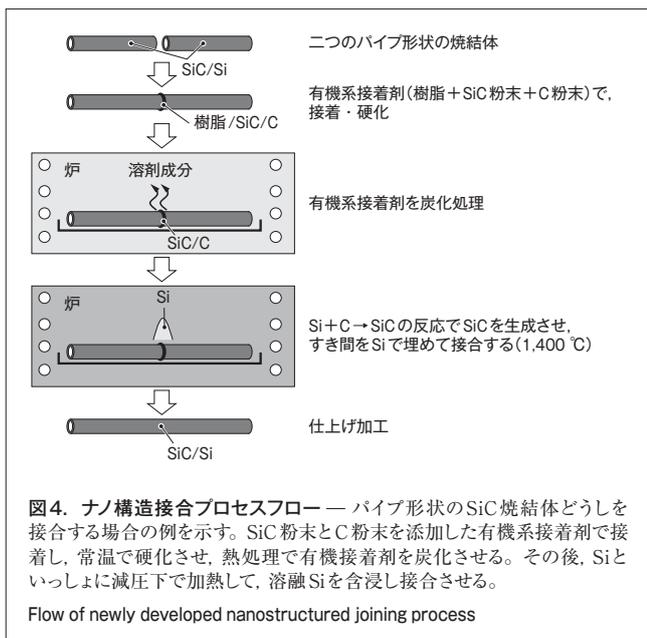
解析結果から明らかなように、SiCの接合に熱膨張係数の比較的近いSiを用いた場合でも、接合界面端部では高い応力集中を生じていることがわかる。そのため、接合部と基材の熱膨張係数がほぼ一致するような接合プロセスの開発に着手した。すなわち、高強度反応焼結SiCの接合部に同一組成のSiCを形成させ、その微構造をナノオーダーで制御する、“ナノ構造接合技術”の開発を進めた。

### 4.2 接合プロセスの開発

開発したナノ構造接合技術のプロセスフローを、パイプ形状どうしの接合を例に、図4に示す。

まず、高強度反応焼結SiCどうしを、SiC及びC粉末を添加した有機系接着剤を用いて接着し、常温で硬化させる。その





後、熱処理により有機系接着剤を炭化させる。更に、接着した高強度反応焼結SiCをSiと一しょに炉に入れ、減圧下、約1,400℃で接着部に溶融したSiを含浸させて接合する。

ナノ構造接合のメカニズムを、図5に模式的に示す。有機系接着剤は、樹脂、SiC粉末、C粉末から成り、高強度反応焼結SiCは、樹脂により接着されている。炭化処理により、接合部には骨材のSiCとC粉末、及び樹脂由来のCが多孔質体として残る。その後、Si含浸により、C粉末と樹脂由来のCが、Si+C→SiCの反応で新しくSiCを生成し、残ったすき間を遊離Siが埋めることで緻密な接合部が形成される。

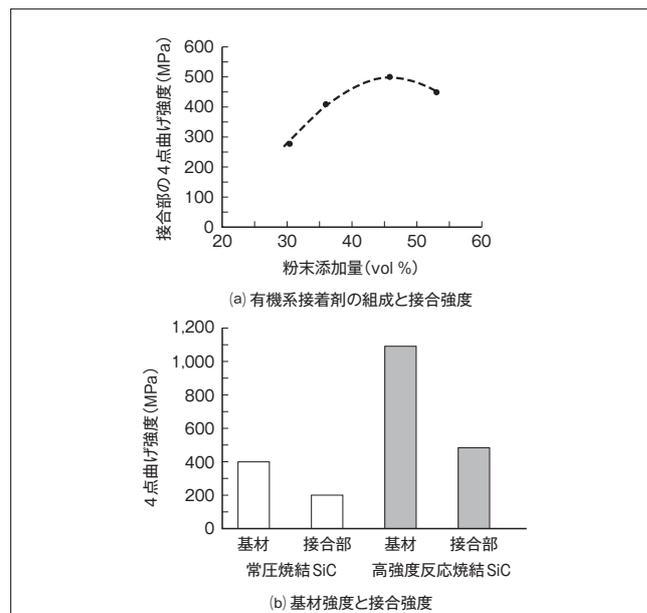
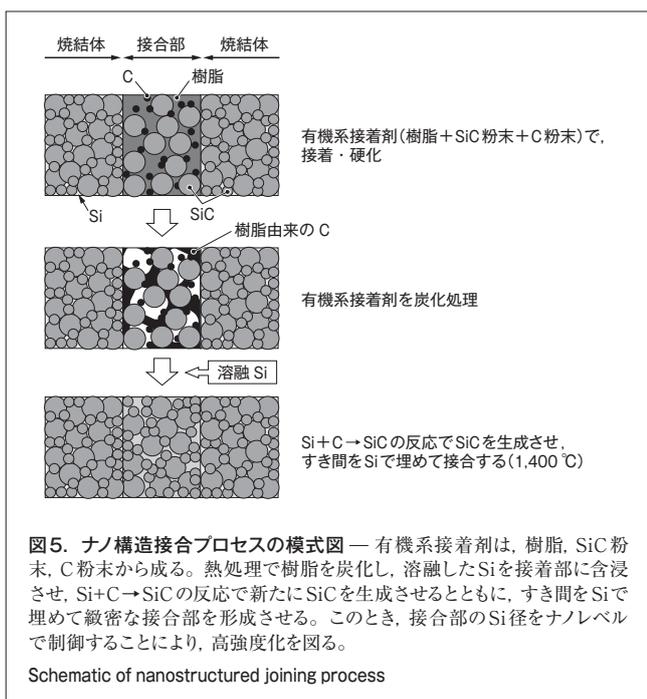


図6. ナノ構造接合技術による高強度反応焼結SiCの接合強度 — 接合強度が最大となる有機系接着剤の組成を開発した。このナノ構造接合技術により、常圧焼結SiCの基材強度より高い接合強度が得られる。

Strength of high-strength reaction-sintered SiC joined by nanostructured joining technology

有機系接着剤の樹脂に対する粉末添加量を変えた場合について接合体を試作し、4点曲げ試験によりその接合強度を比較した結果を図6(a)に示す。すなわち、有機系接着剤は粉末添加量が多くなると、骨材であるSiC粉末が増加し、その周りに形成される、Si+C→SiCの反応で生じた新たなSiCも増加し、すき間を埋めるSi径が微細化し、接合強度が向上する。しかし、粉末添加量が一定量を超えると、溶融したSiの含浸経路をふさぎ、未含浸の箇所が残るため、接合強度は低下する。

更に、SiC及びC粉末の配合比率の検討や、有機接着剤を炭化させる熱処理条件についても同様に実験的検討を加え、最適組成の有機系接着剤と、接合プロセス条件を決定した。

開発したナノ構造接合技術による高強度反応焼結SiCの接合強度を、常圧焼結SiCの基材及び接合部の強度と比較して図6(b)に示す。図から明らかなように、ナノ構造接合技術により、400MPaを越える高い接合強度(4点曲げ強度)が得られることがわかる。

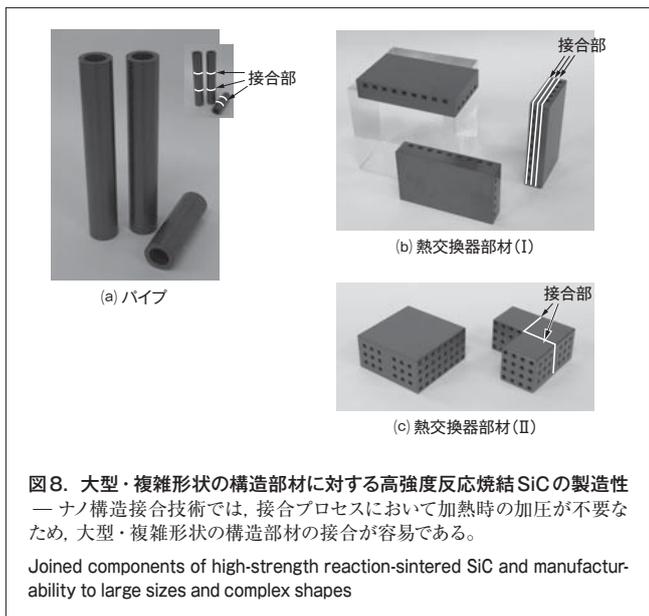
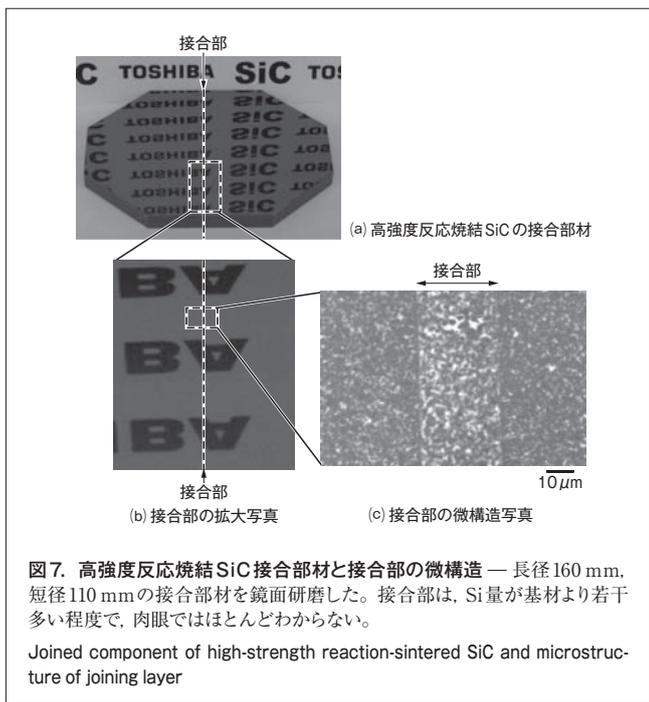
## 5 高強度反応焼結SiC接合部材の開発

接合部の微構造を評価するため、長径160mm、短径110mmの高強度反応焼結SiCの接合部材を試作した。長径160mmの中央部で接合した鏡面部品の外観と、走査型電子顕微鏡による接合部の微構造写真を図7に示す。図から明らかなように、鏡面研磨面の接合部は、肉眼でもほとんどわからない状態である。微構造観察結果から、接合部の厚さが約30μmで

あり、その微構造は基材とほぼ同様に気孔がなく緻密であるが、若干Si量が多くなっていることがわかる。

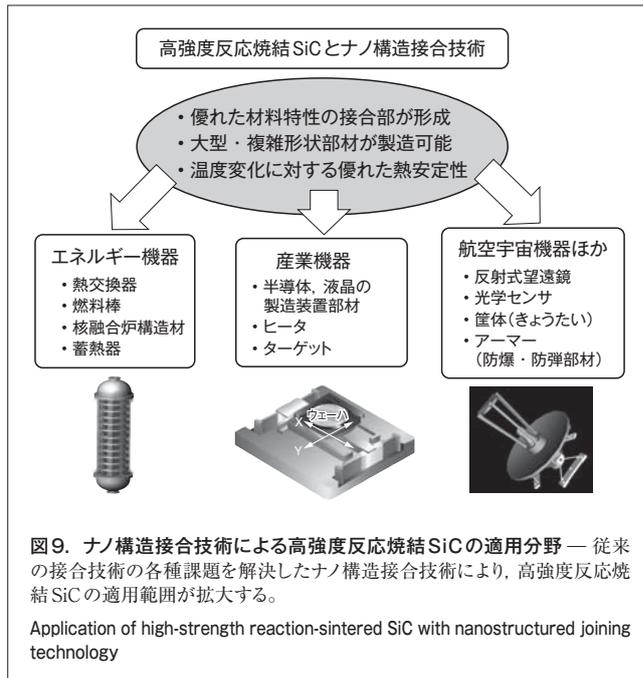
ところで、開発したナノ構造接合技術においては、基材と接合部の微構造がほぼ同様であることから明らかなように、熱膨張係数に関してもほぼ一致している。そのため、大型・複雑形状の構造部材の接合が比較的容易である。

ナノ構造接合により試作したパイプや、ブロックタイプの熱交換器部材の一例を図8に示す。今回開発したナノ構造接合技術では、接合プロセスにおいて加熱時の加圧が不要なため、大型・複雑形状の構造部材の接合が容易である。



## 6 あとがき

接合部を基材と同じ組成で形成し、その微構造を制御することで、優れた熱安定性と高い接合強度が得られるナノ構造接合技術を開発した。これにより、図9で示すように次世代水素製造システムの熱交換器部材<sup>(5)</sup>をはじめとして、高強度反応焼結SiCの多用途展開が加速される。今後、各種エネルギー機器、化学機器、産業機器、航空宇宙機器などの大型・複雑形状の構造部材への適用を推進する。



## 文献

- (1) Suyama, S., et al. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide. *Diamond and Related Materials*. 12, 3-7, 2003, p.1201 - 1204.
- (2) 須山章子, ほか. 高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックスの適用展開. *東芝レビュー*. 61, 6, 2006, p.72 - 75.
- (3) Suyama, S., et al. Evaluation of microstructure of high-strength reaction-sintered silicon carbide for optical mirror. *Proceedings of SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* 6666, 2007, p.66660K-1 - 66660K-10.
- (4) 岩本信也, ほか. セラミックス接合工学. 日刊工業新聞社, 1990, 285p.
- (5) 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.



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・絶縁材料開発部主査, 工博。エネルギー機器全般の材料・プロセス開発に従事。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 首席技監, 工博。エネルギー機器全般の材料・プロセス開発に従事。日本セラミックス協会, 溶接学会会員。Power and Industrial Systems Research and Development Center