18502

粒界固相焼結を用いた常圧熱処理による
炭化ケイ素焼結体合成プロセス開発に関する研究
Study on Synthesis Process of Silicon Carbide Sintered Body
by Pressure-less Heat Treatment
Using Grain Boundary Solid-phase Sintering

薄川 隆太郎

援助対象者 Scholarship Student: 薄川 隆太郎 Ryutaro USUKAWA

山陽小野田市立山口東京理科大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年
Graduate school of Engineering, Sanyo-Onoda City University, PhD Student (D2)
E-mail: fl18701@ed.socu.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 石川 敏弘 Toshihiro ISHIKAWA

教授, Professor
E-mail: ishikawa@rs.socu.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

炭化ケイ素は共有結合性が強く難焼結材料として知られており、焼結助剤の添加なしでは緻密な焼結体を得ることが困難である (Khodaei M. et al, 2019)。これまで、炭化ケイ素焼結体の作製方法として、ホウ素と炭素を焼結助剤とした固相焼結法が報告されているが、焼結温度が 2000°C を超える上、破壊靱性値が低い問題点がある (Prochazka S. and Scanlan R.M., 1975)。一方、 Al_2O_3 などを用いた液相焼結法は、~1900°C の焼結温度で高い破壊靱性値を得ることができるが、焼結助剤が粒界第二相を形成するため、高温特性が焼結助剤の種類や添加量に強く依存する (Rasouli S. and Taheri-Nassaj E., 2010)。また、いずれの方法も、炭化ケイ素粉末と焼結助剤を物理的に混合するため均一混合が困難である。

当研究室ではこれまでに、有機ケイ素ポリマーに焼結助剤としてアルミニウムが均一固溶した前駆体を用いて、粒界第二相を形成しない緻密な結晶質炭化ケイ素繊維を粒界固相焼結により合成することに成功している (Ishikawa T., et al., 1998)。本研究では、同様に焼結助剤としてアルミニウムを採用し、炭化ケイ素粉末の前駆体段階で含有させることで、元素レベルで均一混合し、繊維内で起きた粒界固相焼結現象を用いて、粒界第二相を形成しない焼結体を作製することを最終目的とする。本報告では、前段階として原料であるアルミニウムが含有した炭化ケイ素粉末の合成を目的とする。

2. 実験方法

アルミニウムを含有した炭化ケイ素粉末 (Al-SiC) は、ヒドロキシ化 TEOS、硝酸アルミニウム九水和物、クエン酸を原料とするクエン酸錯体重合法により合成した。なお、アルミニウ

ムの添加量は、SiC に対する固溶限界以下である 0.5 wt% とした。また、ヒドロキシ化 TEOS を 1 mol で固定し、添加するクエン酸量を変動させることで、前駆体粉末中における SiO₂ と C の割合を制御し、さらに Al-SiC 中での残存炭素量の調整を試みた。構造解析は TG-DTA, XRD, Raman により行い、形態観察および元素分析は STEM で行った。

3. 結果と考察

前駆体粉末中に含まれる炭素量を TG-DTA により定量した (図 1)。SiC を合成する化学反応 ($\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$) が化学量論的に進行するのは、理論上 C/SiO₂ が 3.0 の時であり、クエン酸添加量が約 2 mol の時に C/SiO₂ が 3.0 付近になっていることが分かった。

次に、クエン酸添加量 1.6~2.4 mol で合成した時の結晶構造を XRD により確認した (図 2)。いずれの場合においても、目的物である β -SiC

が得られていることが分かった。また、焼結助剤として添加したアルミニウムに由来した結晶構造が見られないことから、アルミニウムが炭化ケイ素に対して固溶していると唆される。一方、33.6° 付近にあるピークに関しては、 α -SiC と SiC の積層のずれによって生じる積層欠陥との可能性があるが、XRD では両者を明確に区別することは出来なかった。

そこで、ラマンスペクトルを測定した (図 3)。 β -SiC に由来したバンドは認められたが、 α -SiC に由来したバンドは認められてなかった。さらに、 β -SiC のバンドをみると、据の広がりや非対称性が生じている。これは積層欠陥が生じた時に見られる特徴と一致しているため、XRD における 33.6° のピークは積層欠陥に由来したものと考えられる。また、1000 cm⁻¹ 以上をみるとクエン酸添加 2.0 mol 以上で合成した試料では炭素に由来したバンドが存在していることが分かる。したがって、クエン酸添加 2.0 mol 以上では得られた炭化ケイ素粉末に残存炭素が含まれていると推定される。

残存炭素量を TG-DTA にて定量した (図 4)。クエン酸添加量 1.8 mol 以下で合成した場合、C/Si はほぼ 1.00 と化学量論組成の炭化ケイ素粉末が得られていることが分かる。一方、クエン酸添加量 2.0 mol 以上で合成した添加量の増大に伴い、残存炭素量も増大していることが分かる。これは、ラマンスペクトルの結果と一致している。C/SiO₂ が 3.0 以下の領域で残留炭素

Fig. 1 C/SiO₂ ratio of Al-SiC precursor.

Fig. 2 XRD patterns of Al-SiC powder.

Fig. 3 Raman spectra of Al-SiC powder.

Fig. 4 C/Si ratio of Al-SiC precursor.

Fig. 5 STEM images and EDS mapping of Al-SiC precursor.

が生じているのは、1150°C から始まる SiO₂ の蒸発によって、系内での組成ずれが生じたため

であると示唆される。

最後にアルミニウムの分散状態を STEM の EDS マッピングにより確認した (図 5)。アルミニウムはケイ素に対して偏在することなく、均一に分散していることが分かる。XRD の結果と統合的に判断すると、炭化ケイ素の結晶構造を壊さずに、格子内に元素レベルでアルミニウム原子が固溶していると推定される。

今後、これまでに検討した各条件で合成した Al-SiC 粉末を用いて、焼結体の作製および物性評価に着手する予定である。

参考文献

- Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K., Yamamura T., Nagasawa T., High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C, *Nature*, 391 (1998) 773–775. <https://doi.org/10.1038/35820>
- Khodaei M., Yaghobizadeh O., Naghavi Alhosseini S.H., Esmaeeli S., Mousavi S.R., The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (2019) 2215–2231. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.042>
- Prochazka S., Scanlan R.M., Effect of boron and carbon on sintering of SiC, *Journal of the American Ceramic Society*, 58 (1975) 72–72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18990.x>
- Rasouli S., Taheri-Nassaj E., In situ preparation of Al₂O₃-SiC nanocomposites via sol-gel method followed by pressureless sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (2010) 678–682. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.167>

外部発表成果

口頭・ポスター発表

- 薄川隆太郎, “新規な SiC 固相焼結体の製造技術と物性評価” 第 7 回 NIMS 構造材料研究拠点シンポジウム (Tsukuba, Aug. 30).
- 薄川隆太郎, “焼結助剤成分を含有した新規

炭化ケイ素粉末の合成法”, SAT テクノロジー・ショーケース 2020 (Tsukuba, Jan. 24, 2020) P-10.

- 薄川隆太郎, 石川敏弘, “焼結助剤成分を均一に含有した炭化ケイ素粉末の合成”, 日本セラミックス協会 2020 年年会 (Tokyo, March 18–20, 2020) 1P200.