NITE 法による SiC 成型挙動への SiC 粉末表面特性の影響

中里 直史^{1,*} 香山 晃² 幸野 豊³

¹室蘭工業大学大学院物質工学専攻

²室蘭工業大学環境・エネルギーシステム材料研究機構(OASIS)

³室蘭工業大学もの創造系領域

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 11 (2012), pp. 634-638

© 2012 The Japan Institute of Metals

Effect of SiC Powders Surface Property on Densification of NITE-SiC Preforms

Naofumi Nakazato^{1,*}, Akira Kohyama² and Yutaka Kohno³

¹Graduate School of Chemical and Materials Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

²Organization of Advanced Sustainability Initiative for Energy System/Materials (OASIS), Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

³College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

As one of the most attractive methods for fabricating SiC and SiC composite materials, NITE (Nano-Infiltration and Transient Eutectic-phase) method has been investigated. This paper concerns densification behavior of SiC preform where effect of SiC nano-powders' surface characteristics is emphasized. In this study, two types of SiC nano-powders, the one with high purity surface and the other with oxygen rich surface (SiO₂ layer) were used. The densification behavior of preforms during hot-pressing is analyzed and is divided into two stages. In the stage I, the lower temperature side, with and without rapid densification is interpreted to be responsible to surface property of the SiC nano-powders. Main difference in surface property of the SiC nano-powders is surface SiO₂ layer. To clarify SiO₂ mass effect on rapid densification, SiO₂ powder blending in preform is conducted and no direct evidence for elucidation of the rapid densification mechanism is obtained. In the stage II, densification behaviors of preforms with and without SiO₂ powder blending are nearly identical and SiO₂ mass effect on the stage is not detected. The utilization of oxygen rich surface powder provides high density SiC with uniform microstructure, and its flexural strength is higher than that utilizing high purity surface powder.

(Received June 7, 2012; Accepted August 31, 2012; Published November 1, 2012)

Keywords: SiC ceramics, nano-infiltration and transient eutectic-phase method, nano powder, surface property, densification behavior

1. 緒 言

SiCは優れた耐熱性、化学安定性、耐照射特性、低放射化特性といった特徴から、原子力・核融合分野や航空宇宙分野のような過酷環境下で用いられるセラミックス材料として期待されている。核融合炉の第一壁やダイバータ構造部材等の構造材料へSiCを適用する際、SiCセラミックスの脆弱性を補うために、SiC長繊維を複合化し、韌性を向上させたSiC/SiC複合材料が有力候補である¹⁻³⁾。SiC/SiC複合材料の製造方法には主に化学気相浸透法(CVI: Chemical Vapor Infiltration)、ポリマー含浸焼成法(PIP: Polymer Impregnation and Pyrolysis)、反応焼結/熔融浸透法(RS: Reaction Sintering/MI: Melt Infiltration)が知られており⁴⁻⁶⁾、本研究では液相焼結法(LPS: Liquid-Phase Sintering)を応用した

NITE (Nano-Infiltration and Transient Eutectic-phase) 法を用いる⁷⁻⁹⁾。NITE法は経済性と共に、製造可能な寸法や形状の複雑性における自由度の大きさから、緻密な構造用複合材料製造技術として非常に期待されている。しかし、湿式法であるOriginal-NITE法はプリプレグシートのハンドリングが困難であることや、シートの均質性等の課題があった。現在、NITE法は産業化に向け湿式法から乾式法へのプロセス改良を行っており、スラリーをシート化したグリーンシートやプリプレグシートのような中間素材を用いることで、素材のハンドリング性および均質性を向上させている¹⁰⁾。さらにNITE-SiC/SiC複合材料を高性能化するための、プリフォーム成型技術の高度化や焼結プロセスの検討も行われている^{11,12)}。その中で、中間素材の品質は最終製品の品質に結び付くため、各中間素材の原材料や製造技術を最適化することは非常に重要である。その中で、SiCマトリックスの原材料として使用されるSiC粉末の特性(粒子サイズや表面性状)は多岐にわたることが知られており、粉末特性によって成型体の緻密性が異なることも報告されてい

* 室蘭工業大学大学院生(Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

る¹³⁻¹⁵⁾。そのため焼結に及ぼす粉末特性の影響を評価することは、NITE 法のプロセス条件を最適化する上で非常に重要である。そこで本研究では問題解決の基礎として、SiC マトリックスの原材料である SiC 粉末に焦点をあて、特に粉末表面特性の異なる NITE-SiC セラミックスの緻密化挙動、微細組織および強度特性について検討した。

2. 実験方法

原材料には表面特性の異なる 2 種類の β -SiC ナノ粉末、焼結助剤として平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 (榊高純度化学研究所, 純度 99.99%) と平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 (榊高純度化学研究所, 純度 99.99%) を用い、有機バインダーとともに混合し、SiC ナノ粉末の異なるスラリーを作製した。SiC ナノ粉末の特徴として、1 つは清浄表面を有する平均粒径 $31\ \text{nm}$ の SiC 粉末 (IEST, Japan), もう 1 つは酸素リッチな表面を有する平均粒径 $78\ \text{nm}$ の SiC 粉末 (Hefei Kiln Nanom. Technol. Dev. Co. Ltd, China) であり、本研究では前者を NP-1 粉末, 後者を NP-2 粉末と定義する。NP-2 粉末表面の酸素リッチ層は S. Novak ら¹⁶⁾ や K. Shimoda ら¹³⁾ によって非晶質の SiO_2 , SiO_xC_y 層であることが報告されている。各スラリーからドクターブレード法によりグリーンシートを作製し、各シートを切断・積層させ板状プリフォームを作製した。各プリフォームに対しホットプレスを用いて、温度 1870°C 、保持時間 $1.5\ \text{h}$ 、圧力 $20\ \text{MPa}$ 、雰囲気 Ar の条件にて成型を行った。ホットプレス中の緻密化挙動はレーザー変位計 (KEYENCE, LK-GD500) により測定した。成型体は試験片寸法 $26\ \text{mm} \times 3\ \text{mm} \times 1.2\ \text{mm}$ に切り出し、 $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーによって鏡面研磨を施した。試験片に対し、アルキメデス法による密度測定、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による微細組織観察、3 点曲げ試験による強度特性評価を行った。3 点曲げ試験は室温、大気中、スパン長さ $16\ \text{mm}$ 、クロスヘッドスピード $0.5\ \text{mm/min}$ の条件で行った。脱脂処理後プリフォームの遊離炭素は炭素・硫黄分析装置 (HORIBA, EMIA-510) を用い、温度 850°C で測定した。

3. 結果および考察

3.1 粉末表面特性が及ぼす緻密化挙動への影響

本研究で用いるプリフォームの作製条件を Table 1 に、各プリフォームのホットプレス中の緻密化挙動を Fig. 1 に示す。本研究で用いたレーザー変位計は炉外部のプレス装置に設置されており、加圧時のみ Z 軸の収縮・膨張挙動を測定できる機構となっている。本研究ではプロセスの都合上、

1100°C から加圧を行っており、 1100°C 以前の挙動を測定できていない。そして約 1100°C 時点での各試料の密度が異なっていることから、両試料に共通する基準点を各試料の約 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ の緻密化挙動の近似直線の交点より求め、基準点から測定開始点までを破線でプロットしている。結果として、緻密化挙動はいくつかのステージに分けられ、粉末により大きく異なる。各ステージをより明確にするために、 1100°C から 1870°C の領域において ED/TD に対しアレニウスプロットを行った結果を Fig. 2 に示す。各試料において、グラフの傾きである見かけ上の反応速度から緻密化挙動は 2 つのステージで理解され、低温側 (約 1100°C ～) をステージ I, 高温側 (A, A + SiO_2 試料: 約 1500°C ～, B 試料: 約 1400°C ～) をステージ II と定義する。B 試料ではステージ I からの急速な緻密化の進行が確認され、NP-2 粉末表面に存在する SiO_2 層の固層潤滑効果がステージ I の緻密化挙動に影響していることが示唆される。また、両試料で確認されるステージ II からの緻密化は、本研究で用いる焼結助剤 (Al_2O_3 - Y_2O_3 系) の共晶温度 (約 1760°C) を通ることから、

Fig. 1 The densification behaviors of preforms during hot-pressing.

Fig. 2 Arrhenius plot of ED/TD during hot-pressing.

Table 1 Fabrication conditions of preforms in this study.

Material ID	SiC powder	SiO ₂ powder blending	Amount of SiO ₂ [mass%]
A	NP-1	without	<0.6
A + SiO ₂	NP-1	with	1.7
B	NP-2	without	1.7

遷移共晶相の形成に起因するものと考えられる。

緻密化挙動に及ぼす SiO_2 の影響を確認するため、A 試料に B 試料が有する同量の SiO_2 を SiO_2 粉末 (梯高純度化学研究所, 平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$, 純度 99.9%) として添加した A + SiO_2 試料を作製し、緻密化挙動の評価を行った (Fig. 1). A + SiO_2 試料において、ステージ I での緻密化が確認されなかった。このことから、ステージ I での緻密化挙動は単純に SiO_2 が存在することによる効果ではなく、 SiO_2 の存在状態の均一性が重要であることが考えられる。ここで SiO_2 の存在状態に着目をし、各試料の SiO_2 の存在状態の模式図を Fig. 3 に示す。A 試料は清浄表面を有する SiC 粉末を使用しているため、 SiO_2 の存在量は少ない。B 試料では、SiC 粉末の 1 つ 1 つの表面に SiO_2 層が存在しているため、 SiO_2 の分散性は高いことが考えられ、SiC 粉末間の固相潤滑効果が期待される。一方で、A + SiO_2 試料は B 試料と同量の SiO_2 量であるものの SiO_2 粉末として部分的に存在するため、SiC 粉末間の固相潤滑効果はあまり期待されないと考えられる。以上のことからステージ I の緻密化へは、 SiO_2 の分散性が重要であり、緻密化への NP-2 粉末の有効性が示唆される。また、焼結助剤である Al_2O_3 - Y_2O_3 系において、 SiO_2 の添加は遷移共晶相の形成温度を低下させるため緻密化に有効的であることが知られている^{17,18)}、A + SiO_2 試料は A 試料と同様の緻密化挙動を示していることから、 SiO_2 添加によるステージ II の緻密化への顕著な影響は確認されなかった。ステージ II において、ナノ粉末表面清浄度の違いや SiO_2 添加の有無による顕著な違いは確認されなかったことから、ステージ II では本来の NITE 法での遷移共晶液相の形成に伴う緻密化が同様に進行していたと理解される。

ここで Fig. 1, Fig. 2 で確認される B 試料におけるステージ I からの緻密化の傾きが、約 1400°C から緩やかになる理由について考察する。NITE プロセス中に起こる化学反応としては、下記の反応が考えられる^{14,19-21)}。

ここで各反応の反応自由エネルギーと温度の関係を Fig. 4 に示す²²⁾。式 (3) の反応は約 1100°C 以降から $\Delta G < 0$ になるため、反応が自発的に進行する。そして約 1400°C 以降では式 (2) の反応も $\Delta G < 0$ になることがわかる。式 (2), (3) は共に SiO_2 を消費する反応であるため、B 試料においてはプロセスの進行に伴い、粉末表面の SiO_2 が消失してい

る可能性が示唆され、 1400°C 以降においてこの現象は加速されることが予想される。これに伴い、NP-2 粉末表面の固相潤滑効果も弱まっていくことが推察される。また脱脂処理後のプリフォーム中には化学分析結果から約 4 mass% の遊離炭素が残留していることがわかっており、計算により式 (3) の反応で NP-2 粉末表面の SiO_2 はすべて消失することが確認できるが、実際の表面 SiO_2 層の消失過程においては不明であり今後の検討を有する。以上のことから、B 試料においてステージ I からの緻密化が約 1400°C 以降で緩やかになるのは、NITE プロセス中に起こる粉末表面の SiO_2 と遊離炭素および SiC との化学反応が理由の 1 つであると考えられる。

3.2 成型体の微細組織および強度特性

Fig. 5 に各成型体の微細組織を示す。B 試料は A, A + SiO_2 試料と比較して最終成型体においても高密度を有している。微細組織観察から、A, A + SiO_2 試料では SiC 粒子の粒成長が認められる部分がある一方、粒成長の進行が不十分な部分も見られることから、焼結の不均一性が認められ、不均一な組織を有する。一方で、B 試料では全体的に SiC 粒子の粒成長が均一に進行しており、観察個所による焼結の不均一性は観察されず、均一な組織を有している。これはステージ I での緻密化の進行により粒子の再配列が生じ、A, A + SiO_2 試料よりも早い段階で組織状態が均一に近づくことに加え、それに伴う加圧の均一性も向上したためだと考え

Fig. 4 Free energy diagram in the NITE method.

Fig. 3 Schematic illustrations of preforms' microstructure.

Fig. 5 Microstructure of SiC ceramics fabricated: (a) A, (b) A + SiO₂, (c) B.

Fig. 6 Flexural strength of SiC ceramics fabricated.

る。これら結果は強度特性にも反映されており、曲げ応力は A, A + SiO₂ 試料より、高密度かつ均一な組織を有する B 試料の方が約 1.3 倍の高い値を示す。(Fig. 6)しかしながら、曲げ応力のばらつきが大きい。曲げ試験は各試料 3 本の試験片を用いて行ったが、B 試料の曲げ応力は 260, 485, 460 MPa と、1 つの試験片のみ曲げ応力が大幅に低く、このことがばらつきの大きい要因であると考えられる。モノリシックセラミックスの強度は内部構造および表面状態に特に敏感であることから、曲げ応力が大幅に低い試験片においては、

試験片中に粗大な空隙や介在物が存在していたこと、あるいは試験片加工の際に試験片表面に導入された破壊の起点となる致命的な欠陥の存在したことが考えられるが、今回の試験片においては破壊時の試料先端部の飛散によりこの事実の確認はできていない。

4. 結 言

NITE 法による SiC 成型における SiC ナノ粉末表面特性の影響は以下のとおりである。

(1) 緻密化挙動

- 緻密化挙動は低温側のステージ I と高温側のステージ II の 2 つのステージで理解された。
- ステージ I では、粉末表面に SiO₂ 被膜が形成されている場合に、著しい緻密化の進行が認められた。一方、清浄表面を有するナノ粉末に SiO₂ 粉末を添加しても、急速な緻密化の進行は認められなかった。すなわち、ステージ I での著しい緻密化はナノ粉末表面の固相潤滑効果によるものと考えられた。
- ステージ II において、ナノ粉末表面清浄度の違いや SiO₂ 添加の有無による顕著な違いは確認されなかったことから、ステージ II では本来の NITE 法での緻密化が同様に進行していたと理解される。

(2) 微細組織および強度特性

- 表面に SiO_2 被膜が形成されているナノ粉末の場合、高密度かつ均質な微細組織となり、高い曲げ強度が得られた。ステージ I での緻密化の違いが最終的な緻密化の違いとなり、諸特性の違いをもたらしていると考えられる。

文 献

- 1) R. Naslain: *Compos. Sci.* **64**(2004) 155.
- 2) R. H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L. L. Snead and W. J. Weber: *J. Nucl. Mater.* **307-311**(2002) 1057-1072.
- 3) Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr., A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi and H. Hegeman: *J. Nucl. Mater.* **367-370**(2007) 659-671.
- 4) T. Taguchi, T. Nozawa, N. Igawa, Y. Katoh, S. Jitsukawa, A. Kohyama, T. Hinoki and L. L. Snead: *J. Nucl. Mater.* **329-333**(2004) 572-576.
- 5) A. Kohyama, M. Kotani, Y. Katoh, T. Nakayasu, M. Sato, T. Yamamura and K. Okamura: *J. Nucl. Mater.* **283-287**(2000) 565-569.
- 6) T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and Y. Goto: *J. Ceram. Soc. Japan* **107**(1999) 327-334.
- 7) A. Kohyama, S. M. Dong and Y. Katoh: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **23**(2002) 311-318.
- 8) S. M. Dong, Y. Katoh and A. Kohyama: *Am. Ceram. Soc.* **86**(2003) 26-32.
- 9) K. Shimoda, A. Kohyama and T. Hinoki: *Compos. Sci. Technol.* **69**(2009) 1623-1628.
- 10) A. Kohyama, J. S. Park and H. C. Jung: *J. Nucl. Mater.* **417**(2011) 340-343.
- 11) N. Nakazato, H. Kishimoto, J. S. Park, H. C. Jung, Y. Kohno and A. Kohyama: *J. Japan Inst. Metals* **75**(2011) 146-151.
- 12) N. Nakazato, H. Kishimoto, K. Shimoda, Y. Kohno and A. Kohyama: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **32**(2011) 103-108.
- 13) K. Shimoda, J. S. Park, T. Hinoki and A. Kohyama: *Appl. Surf. Sci.* **253**(2007) 9450-9456.
- 14) Y. W. Kim, H. Tanaka, M. Mitomo and S. Otani: *J. Ceram. Soc. Japan* **103**(1995) 257-261.
- 15) Y. W. Kim, T. I. Lee and M. Mitomo: *J. Ceram. Soc. Japan* **114**(2006) 681-685.
- 16) S. Novak, K. Mejak and G. Drazic: *J. Mater. Sci.* **41**(2006) 8093-8100.
- 17) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. E. Mcmurdie: *Am. Ceram. Soc.* **1969**(1969) 165.
- 18) K. Shimoda, J. S. Park, T. Hinoki and A. Kohyama: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **27**(2006) 19-27.
- 19) T. Nagano, K. Kaneko, G. D. Zhan and M. Mitomo: *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(2000) 2781-2787.
- 20) T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Miik and M. A. Einarsrud: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(1997) 1047-1052.
- 21) W. J. Clegg: *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(2000) 1039-1043.
- 22) "JANAF Thermochemical Tables", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**(1985).