

## 高強度反応焼結炭化ケイ素の微構造評価<sup>†</sup>

伊藤 義康\* 須山 章子\*\*

### Evaluation of Microstructure for High-Strength Reaction-Sintered Silicon Carbide

by

Yoshiyasu ITOH\* and Shoko SUYAMA\*\*

A newly developed high-strength reaction-sintered silicon carbide (SiC), which has two or three times higher strength than the normal sintered SiC, is one of the most promising candidates such as the lightweight substrate of optical mirror, because of fully dense, small sintering shrinkage ( $\pm 1\%$ ), good shape capability and low sintering temperature. In this paper, in order to improve the performance of newly developed reaction-sintered SiC, the microstructure was investigated by paying attention to the crystal structures and the interface of each crystals using the observation of transmission electron microscope and X-ray diffraction analysis. As a result, it made clear that the finer-scale microstructure could be observed as consisting of large particles ( $\sim 1\mu\text{m}$  in diameter) of starting powder  $\alpha$ -SiC and small particles ( $< 1\mu\text{m}$  in diameter) of  $\beta$ -SiC formed during the reaction ( $\text{Si}+\text{C}\rightarrow\text{SiC}$ ) with the residual silicon filling the remaining porosity. Also, it was identified that the  $\beta$ -SiC formed during the reaction referred to the cubic (3C) polytype and the  $\alpha$ -SiC of starting powder referred to the hexagonal (6H) polytype.

**Key words:** High-strength, Reaction-sintering, Silicon carbide, Residual silicon, Microstructure, Transmission electron microscope, Electron diffraction, Mercury intrusion method, X-ray diffraction

#### 1 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは、耐火物、研磨材、冶金用治工具として長年にわたり多用されてきた。一方で、SiC は耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れており、高剛性、低密度、高熱伝導、低熱膨張などの諸特性を有することから、工業炉などの過酷な環境で使用される高温構造部材やポンプなどの摺動摩耗部材を対象にして、着実に適用拡大が進められてきた。また近年では、半導体・液晶の大型化に伴い、SiC の低熱膨張・高熱応答性と軽量・高剛性の特長を生かして、半導体・液晶製造装置用部材への需要が顕著に伸びてきている。今後、さらなる高強度・高剛性、低コスト化が実現されれば、SiC の適用が進み、大幅な需要の拡大が見込まれる。

これら SiC の代表的な製造プロセスとしては、焼結助剤を用いた常圧焼結法、雰囲気加圧焼結法、高純度・高密度化を可能としたホットプレス法、熱間等方圧加圧 (HIP) 法、あるいは比較的低温での製造が可能な化学気相蒸着 (CVD) 法、反応焼結法<sup>1), 2)</sup>などが知られている。この反応焼結法は、SiC と炭素 (C) 粉末からなる混合成形体に溶解シリコン (Si) を含浸し、C と Si を反応させて SiC を生成する焼結体の製造プロセスである。反応で残された Si は残留気孔を埋めて、緻密な焼結体が得られる。従来から、反応焼結法により製造された SiC 焼結体は、他のプロセスで製造された SiC 焼結体と比較して低強度、低じん性であることが知られている。しかしなが

ら、反応焼結法を用いると焼結助剤を用いずに緻密化が可能であることが知られており<sup>1), 2)</sup>低温で焼結できることから、高純度化と低コスト化が期待できる。また、反応焼結に伴う寸法収縮がほとんど無く、大型・複雑構造部材のニアネット焼結が可能である。

以上の観点から、著者らは反応焼結 SiC の弱点である強度特性の向上を目指して実験的検討を加えた<sup>3)</sup>その結果、反応焼結 SiC の曲げ強度が残留 Si 径に依存することを見出し、残留 Si 径が小さくなるほど高強度を発現することを実験で明らかにした。具体的には、残留 Si 径を数  $\mu\text{m}$  オーダーから 100nm オーダーに変化させることで、室温での三点曲げ強度を 500MPa から 1200MPa の間で制御できることを示した<sup>4)</sup>さらに、一般的な常圧焼結 SiC の曲げ強度の 2 倍以上である 1000MPa 級を目指して、高強度反応焼結 SiC の量産製造プロセスを構築し、水素製造用熱交換器や宇宙用反射式望遠鏡用ミラーへの適用を進めてきた<sup>5)</sup>しかしながら、高強度反応焼結 SiC の強度発現を可能としている微構造に関しては、詳細な報告を現在まで明らかにしていない。

以上より、本研究では著者らが開発した三点曲げ強度 1000MPa 級の高強度反応焼結 SiC<sup>3)</sup>を対象にして、その微構造を透過型電子顕微鏡観察と X 線回折により明らかにすることを目的とする。さらに、強度特性に大きな影響を及ぼす残留 Si の分布形態について、水銀圧入法を用いて考察を行った。

<sup>†</sup> 原稿受理 平成 19 年 6 月 1 日 Received June 1, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 (株)東芝電力・社会システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power and Industrial Systems R & D Center, Toshiba Corporation, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

\*\* (株)東芝電力・社会システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power and Industrial Systems R & D Center, Toshiba Corporation, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

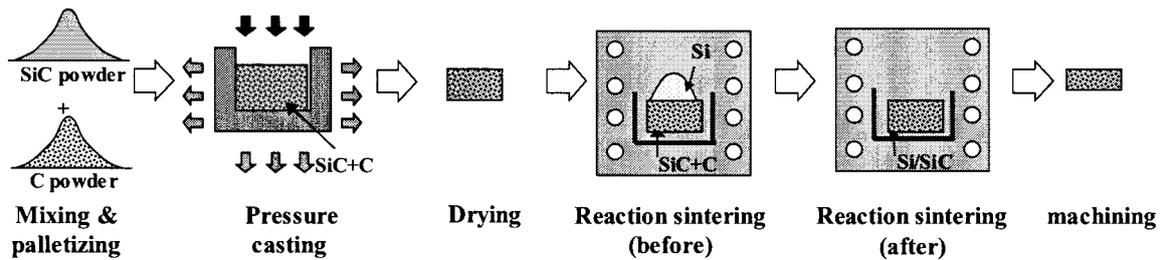


Fig. 1 Flowchart of fabrication process for reaction-sintered silicon carbide.

## 2 実 験

### 2・1 試験体作製

供試試験体である高強度反応焼結 SiC の製造プロセスフローを Fig. 1 に示す。供試試験体は、三点曲げ強度 1000MPa 級の高強度反応焼結 SiC が得られる組成<sup>3)</sup>で焼結を行った。用いた原料粉末は、純度 99.0% 以上で平均粒径  $1\mu\text{m}$  の  $\alpha$ -SiC 粉末と、純度 99.98% 以上で平均粒径  $0.3\mu\text{m}$  の C 粉末である。図に示すように、 $\alpha$ -SiC 粉末と C 粉末を 10:5 の重量比で混合し、分散剤を用いて水系スラリーを作製した後、セラミックス多孔型内に充て込んで 5.9MPa で圧力鋳込み成形を行い、 $40\times 40\times 5\text{mm}$  の成形体を得た。乾燥を施した成形体と金属 Si をるつぼに入れて、減圧雰囲気 1Pa 以下、1693K で反応焼結を行った。試験体は反応焼結後に表面に付着した Si を機械加工で除去し、微構造評価に供した。また、同時に作製した焼結体から機械加工により  $3\times 4\times 40\text{mm}$  の試験片を切り出して 5 本の三点曲げ試験を実施した。その結果、三点曲げ強度は 944MPa から 1071MPa の範囲でばらつくものの、平均曲げ強度は 999MPa であった。

参考のために、Table 1 既報<sup>3)</sup>の三点曲げ強度が 1000 MPa 級の高強度反応焼結 SiC (RS-SiC) について、室温で測定した密度、ヤング率、三点曲げ強度、熱伝導率、比熱、室温から 1473K の範囲の熱膨張係数を、市販の常圧焼結 SiC (S-SiC) と比較して示す。高強度反応焼結 SiC は、常圧焼結 SiC に比べて曲げ強度は 2 倍以上の高い値を示し、ヤング率、熱膨張係数、比熱は若干低目の傾向を示す。

Table 1 Properties of newly developed reaction-sintered SiC and commercial sintered SiC.

	RS-SiC	S-SiC
Density, g/cm <sup>3</sup>	3.03	3.10
Young's modulus, GPa	370	410
Bending strength, MPa	1000	400-450
Coefficient of thermal expansion, ppm/K	4.3	4.6
Thermal conductivity, W/mK	130	65-170
Specific heat capacity, J/K/kg	680	710

### 2・2 微構造の評価方法

高強度反応焼結 SiC の微構造評価用に作製した試験体を直径 3mm の円盤状薄片に加工した後、厚さ  $20\mu\text{m}$  以下となるように機械研磨を行った。その後、円盤状薄片表面についてダイヤモンドペーストを用いて鏡面に仕上げ、Ar ガスでイオンミリングを行い、厚さ 100 ~ 200nm に仕上げて透過型電子顕微鏡 (TEM) による微構造評価を実施した。TEM 観察には日本電子製 JEM-200CX (加速電圧: 200kV)、結晶界面の詳細観察には JEM3010 (加速電圧: 300kV) を用いた。

また、供試試験体の結晶構造を評価するためには、X線回折装置を用いた。使用した装置は理学電機社製 PSPC/MSF-2M (特性 X 線: V-K $\alpha$ ) である。

さらに残留 Si の分布形態は、供試試験体を減圧下で 1873K に加熱して残留 Si を除去した後に、水銀圧入法を用いて気孔分布を測定することにより実施した<sup>6)</sup>。

## 3 実験結果と考察

### 3・1 透過型電子顕微鏡による微構造評価

高強度反応焼結 SiC の透過型電子顕微鏡 (TEM) による微構造評価の結果を、Fig. 2 にまとめて示す。すなわち、図中で観察される比較的大き目の粒子 A, B が原料で用いた  $\alpha$ -SiC であり、小さ目の粒子 A', B' が C と Si の反応により新たに生成した  $\beta$ -SiC である。また、両者の隙間を埋める白い部分 a, b が残留 Si である。 $\alpha$ -SiC と  $\beta$ -SiC 粒子、および残留 Si の同定には、電子線回折を用いた。以下の Fig. 3 ~ 5 には、これらの電子線回折結果の詳細について示す。

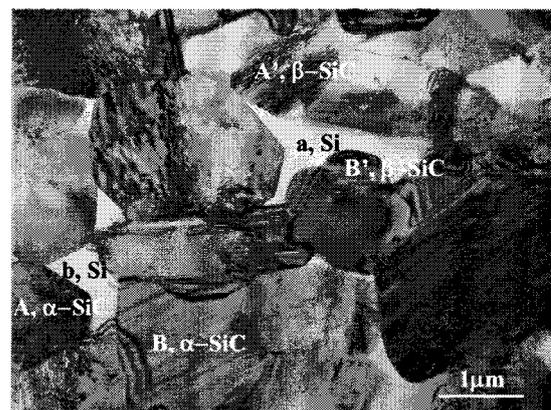


Fig. 2 TEM observation of microstructure for high-strength reaction-sintered SiC.

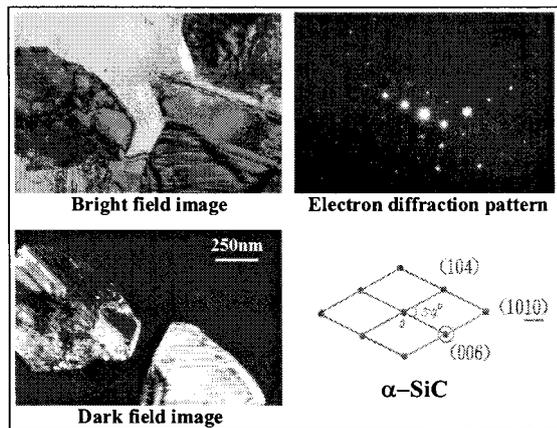
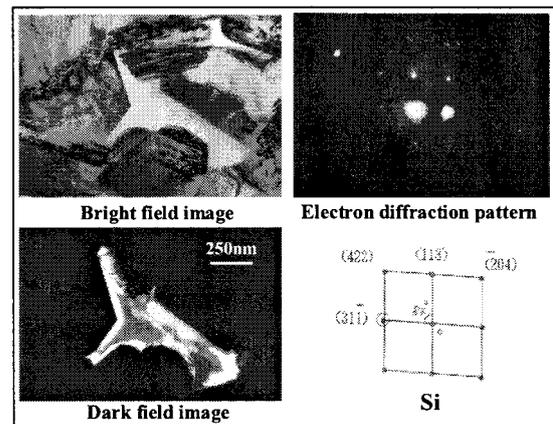
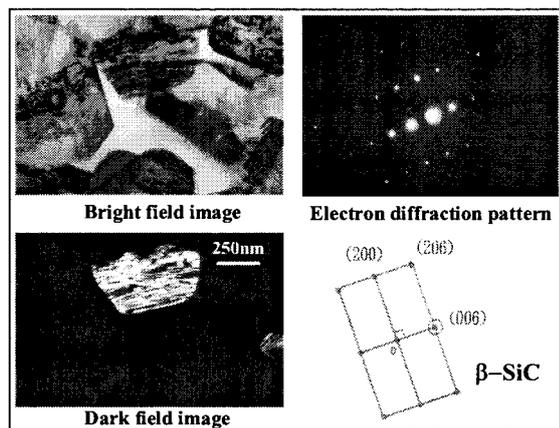


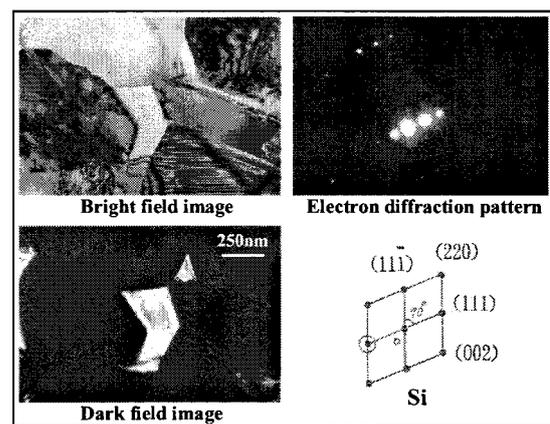
Fig. 3 Electron diffraction pattern from coarse SiC grains and identification result of  $\alpha$ -SiC crystal structure.



(a) Region of a in Fig.2

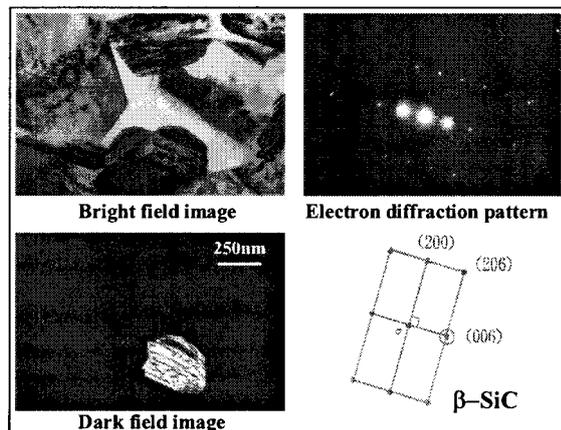


(a) Grain of A' in Fig.2



(b) Region of b in Fig.2

Fig. 5 Electron diffraction pattern from residual Si and identification results of polycrystalline Si.



(b) Grain of B' in Fig.2

Fig. 4 Electron diffraction pattern from fine SiC grains and identification results of  $\beta$ -SiC crystal structure.

Fig. 3には、Fig. 2中に見られる比較的大き目の粒子A, Bに注目して実施した明視野像と暗視野像の観察結果を示す。一つの回折波のみで結像させたものが暗視野像であることから、粒子A, Bは偶然に同じ結晶方位を示していることが分かる。また、電子線回折像より求めた格子面間隔をJCPDSカード情報(29-1131)と比較した結果1%以内の誤差で一致したことから、粒子A, Bの

結晶構造は六方晶の $\alpha$ -SiCであり、原料で用いた $\alpha$ -SiC粉末であると考えられる。

次にFig. 4(a), (b)には、Fig. 2中に見られる小さ目の粒子A', B'それぞれに注目した明視野像と暗視野像の観察結果を示す。粒子A'と粒子B'とは結晶方位は異なるものの、それらの電子線回折像から求めた格子面間隔をJCPDSカード情報(29-1129)と比較した結果1%以内の誤差で一致したことから、粒子A'と粒子B'の結晶構造は共に立方晶の $\beta$ -SiCと同定された。すなわち、反応焼結過程においてCとSiの反応により新たに生成した粒子の結晶構造は、 $\beta$ -SiCであることが明らかとなった。さらにFig. 5(a), (b)では、Fig. 2中のa, b領域に注目して電子線回折像より求めた格子面間隔をJCPDSカード情報(27-1402)と比較し、1%以内の誤差で一致したことからSiと同定された。また、a領域とb領域は、それぞれ単一の結晶方位を示すことも明らかであり、内部に結晶粒界の存在を示唆する情報は得られなかった。また、a領域とb領域とは、それぞれ別の結晶方位を示すことが分かる。さらに、製造プロセスから考えて、この残留Siはネットワーク状に連結した構造であり、a領域とb領域もどこかで連結していると考えられる。電子線回折像に分析から、a領域とb領域とは共にSiであることが明

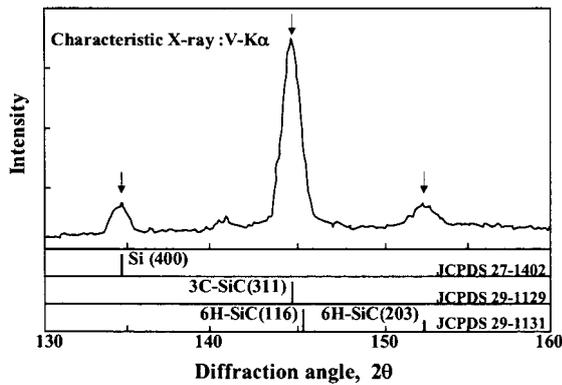


Fig. 6 X-ray diffraction pattern from high-strength reaction-sintered SiC.

らかである。これらの結果から、残留 Si 全体としては多結晶構造であると考えられる。

一方、供試試験体を用いて X 線回折法により高強度反応焼結 SiC の結晶構造について解析した結果を、Fig. 6 にまとめて示す。測定領域は  $1 \times 4 \text{ mm}^2$  であり、顕著なピークが認められた高回折角度側のデータを示す。図から明らかなように、X 線回折でも JCPDS カード情報と比較することにより、6H の六方晶  $\alpha$ -SiC と 3C の立方晶  $\beta$ -SiC、ならびに残留 Si の存在が同定された。<sup>7)</sup>

### 3・2 残留シリコン (Si) の分布形態

高強度反応焼結 SiC の高強度化に関して、残留 Si 径が大きな影響を及ぼすことを、前報<sup>3)</sup>において報告した。そこで、高強度反応焼結 SiC の残留 Si 分布形態について、水銀圧入法を用いて測定する。Fig. 7 には、減圧下で 1873K に加熱して残留 Si を除去した多孔質供試試験体を用いて、水銀圧入法により気孔径分布を測定した結果を示す。用いた熱処理条件で残留 Si が完全に除去できること、残された SiC 粒子間の焼結が進まないことは、断面組織観察を行うことにより確認している。したがって、Fig. 7 で得られた気孔径分布は、高強度反応焼結 SiC における残留 Si の分布形態と見なすことが出来る。しかしながら、任意断面で観察した残留 Si の形状は Fig. 2 で見られるように不定形であるが、水銀圧入法による気孔径の測定においては気孔を円筒形状と仮定しているため、必ずしも組織観察結果とは良い一致を示さない場合があることに注意が必要である。

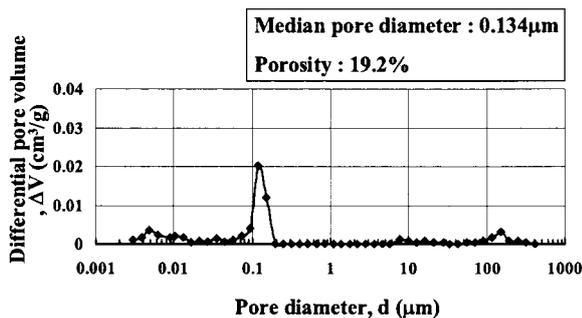


Fig. 7 Typical pore size distribution of high-strength reaction-sintered SiC removed residual Si by heat treatment.

Fig. 7 には、圧入された水銀総量から計算した気孔率を示すが、この結果から残留 Si 量は 19.2Vol% であることが分かる。また Fig. 7 には、気孔分布の累積値 50% を平均気孔径として示すが、これから平均残留 Si 径は、 $0.134 \mu\text{m}$  であることが分かる。さらに、Fig. 7 で気孔径分布は平均気孔径  $0.134 \mu\text{m}$  付近で鋭いピークを示しており、残留 Si 径は比較的狭い範囲内に制御されていることが明らかである。

### 4 機械的・熱的特性に関する考察

前章までで、透過型電子顕微鏡による高強度反応焼結 SiC の微構造評価を実施した。その結果、高強度反応焼結 SiC は原料で用いた比較的大き目の  $\alpha$ -SiC 粒子と、C と Si の反応により新たに生成した小さ目の  $\beta$ -SiC 粒子、ならびに両者の隙間を埋める多結晶の残留 Si で構成されることを明らかにした。これらの観察の範囲内では、高強度反応焼結 SiC には市販の常圧焼結 SiC に見られる 2~3% 程度の微小気孔が全く認められないこと確認した。<sup>5)</sup>ところで、高強度反応焼結 SiC の機械的・熱的特性、特に曲げ強度には、このような微小気孔の存在が認められないことが大きな影響を及ぼしていると考えられる。また、機械的・熱的特性に関しては、高強度反応焼結 SiC が  $\alpha$ -SiC と  $\beta$ -SiC、ならびに残留 Si で構成される複合材料であることから、これらの複合効果も大きな影響を及ぼしていると考えられる。

以上より、本章では高強度反応焼結 SiC を構成する残留 Si として多結晶シリコンの機械的・熱的特性を測定し、その結果に基づいて、高強度反応焼結 SiC の機械的・熱的特性に関して考察を加える。

まず、残留 Si のヤング率に関しては、多結晶シリコン (Poly-Si) 塊から機械加工により切り出して作製した  $2 \times 6 \times 40 \text{ mm}$  の試験片を用いて、ひずみゲージ法により四点曲げ試験を実施して測定した。得られた常温での多結晶シリコンのヤング率は 340GPa であった。 $\alpha$ -SiC と  $\beta$ -SiC のヤング率を Table 1 の常圧焼結 SiC から 410GPa と仮定すると、残留 Si の体積含有率 19.2% を用いて単純な複合則でヤング率 396GPa ( $= 340 \times 0.192 + 410 \times 0.808$ ) が計算され、高強度反応焼結 SiC のヤング率は 370GPa とは比較的良く一致する。このような結果から、高強度反応焼結 SiC のヤング率が常圧焼結 SiC に比べて若干低目となるのは、残留 Si の存在が大きな影響を及ぼしていると考えることが出来る。

同様に、熱的特性についても多結晶シリコン (Poly-Si) 塊から試験片を切り出し加工した後、測定を行った。すなわち、直径  $3 \times$  厚さ  $15 \text{ mm}$  の試験片を用いて押し棒式熱膨張測定装置により、室温から 1473K の範囲で測定した熱膨張係数は  $4.6 \times 10^{-6} / \text{K}$  であった。この値は、Table 1 に示す常圧焼結 SiC の熱膨張係数である  $4.6 \times 10^{-6} / \text{K}$  と、良い一致を示した。したがって、高強度反応焼結 SiC の熱膨張係数  $4.3 \times 10^{-6} / \text{K}$  は、若干低目の値ではあるがばらつきの範囲内と考えられ、残留 Si の影響で熱膨張係数が低下することはないようである。

また、同様にして作製した直径  $10 \times$  厚さ  $1 \text{ mm}$  の多結

晶シリコン試験片に関して、レーザフラッシュ法熱伝導率測定装置を用いて、常温で測定した熱伝導率は 72W/mK、比熱は 712J/K/kg であった。Table 1 に示すように、熱伝導率に関しては多結晶シリコンの熱伝導率が高強度反応焼結 SiC よりも低いことから、残留 Si は高強度反応焼結 SiC の熱伝導率を低下させる傾向にあると考えられる。一方、Table 1 に示すように、多結晶シリコンの比熱は高強度反応焼結 SiC の比熱 680J/K/kg よりも高い値を示し、常圧焼結 SiC の比熱 710J/K/kg と良い一致を示した。したがって、高強度反応焼結 SiC の比熱は、若干低目の値ではあるがばらつきの範囲内と考えられ、残留 Si の影響で比熱が低下することはないようである。

一方、高強度反応焼結 SiC の機械的・熱的特性を規定する別の要因として、高強度反応焼結 SiC を構成する  $\alpha$ -SiC 粒子と  $\beta$ -SiC 粒子、ならびに残留 Si の結晶界面における形態が大きな影響を及ぼす可能性があると考えられる。このような観点から、次に高強度反応焼結 SiC を構成する各種結晶粒界に注目して、透過型電子顕微鏡 (TEM) による詳細観察を実施した。

Fig. 8 には、原料粉末として用いた比較的大き目の  $\alpha$ -SiC 粒子と、C と Si の反応により新たに生成した小さ目の  $\beta$ -SiC 粒子の結晶粒界に注目した TEM による高分解能像観察結果の一例を示す。まず、制限視野電子線回折により  $\alpha$ -SiC 粒子と  $\beta$ -SiC 粒子を同定し、その結晶粒界の界面を TEM により高分解能で観察した。また、高分解能観察では粒界界面を電子線に対して平行に設定し (edge-on 条件)、かつ粒界界面を形成する二つの結晶粒が Bragg 条件を満足するように試料を回転させて最適条件を求めた。本研究で観察した範囲内では、観察した結晶粒界は密に接合しており、反応層や第二相の形成は観察されないことが分かる。

同様に、Fig. 9 には、 $\alpha$ -SiC 粒子と残留 Si の結晶粒界に注目した TEM による高分解能像観察結果の一例を示す。本研究で観察した範囲内では、観察した結晶粒界は密に接合しており、反応層や第二相の形成は観察されないことが分かる。

さらに、Fig. 10 には、 $\beta$ -SiC 粒子と残留 Si の結晶粒界に注目した TEM による高分解能像観察結果の一例を示す。この場合も、本研究で観察した範囲内では、観察した結晶粒界は密に接合しており、結晶粒界に反応層や第二相の形成は観察されないことが分かる。

以上より、高強度反応焼結 SiC を構成する原料粉末として用いた比較的大き目の  $\alpha$ -SiC 粒子と、C と Si の反応により新たに生成した小さ目の  $\beta$ -SiC 粒子、ならびに両者の隙間を埋める多結晶の残留 Si の各界面では、アモルファス層などは観察されずに原子レベルでの良好な接合状態であることが明らかとなった。

## 5 結 論

著者らが開発した三点曲げ強度 1000MPa 級の高強度反応焼結 SiC<sup>3)</sup>を対象に、その微構造を透過型電子顕微鏡観察と X 線回折により明らかにした。さらに、反応焼結 SiC の高強度化に大きな影響を及ぼす残留 Si の分布形

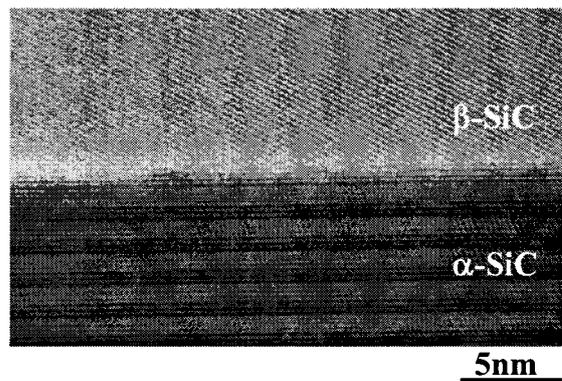


Fig. 8 TEM observation at the interface between  $\alpha$ -SiC grain and  $\beta$ -SiC grain.

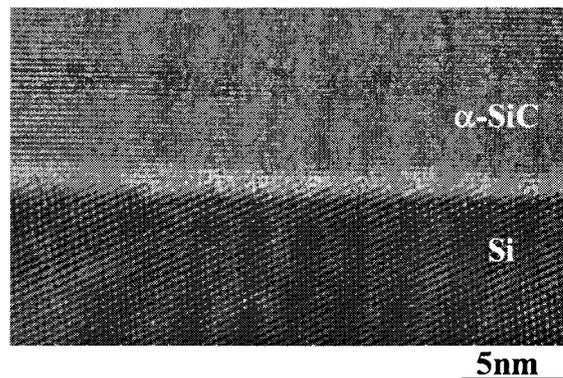


Fig. 9 TEM observation at the interface between  $\alpha$ -SiC grain and residual Si.

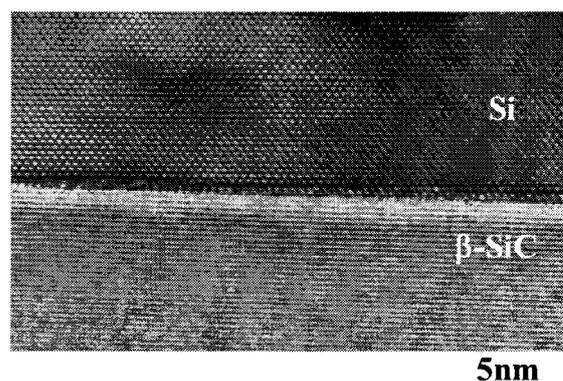


Fig. 10 TEM observation at the interface between  $\beta$ -SiC grain and residual Si.

態について、水銀圧入法を用いて明らかにした。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 透過型電子顕微鏡観察により、高強度反応焼結 SiC は、原料粉末として用いた比較的大き目の  $\alpha$ -SiC 粒子と、C と Si の反応により新たに生成した小さ目の  $\beta$ -SiC 粒子、ならびに両者の隙間を埋める多結晶の残留 Si で構成されることを明らかにした。

(2) X 線回折法により、高強度反応焼結 SiC の結晶構造は、原料粉末として用いた 6H の六方晶  $\alpha$ -SiC と、C と Si の反応により新たに生成した 3C の立方晶  $\beta$ -SiC、ならびに残留 Si で構成されることを明らかにした。

(3) 減圧下での熱処理により残留 Si を除去した供試試験体を用いて、水銀圧入法により高強度反応焼結 SiC 中の残留 Si の分布形態を測定した結果、残留 Si 量は 19.2Vol% であり、平均残留 Si 径は  $0.134\mu\text{m}$  であることを明らかにした。

(4) 多結晶シリコン (Poly-Si) 単体のヤング率、熱膨張係数、熱伝導率、比熱の測定を行い、高強度反応焼結 SiC のヤング率と熱伝導率は、残留 Si の存在に起因して低下する可能性のあることを示した。また、熱膨張係数、比熱に関しては、残留 Si の影響は顕著ではないことを示した。

(5) 過型電子顕微鏡により、高強度反応焼結 SiC の各種結晶粒界、すなわち  $\alpha$ -SiC と  $\beta$ -SiC の結晶粒界、 $\alpha$ -SiC と残留 Si の結晶粒界、ならびに  $\beta$ -SiC と残留 Si の結晶粒界に注目して詳細観察を行った結果、結晶粒界は密に接合しており、反応層や不純物の集中などの第二相は認められなかった。

## 参 考 文 献

- 1) P. Popper, "Reaction bonding silicon carbide", Special Ceramics, pp.209-219 (1960) Heywood, London.
- 2) G. R. Sawyer and T. F. Page, "Microstructural characterization of "REFEL" (reaction-bonded) silicon carbides", Journal of Materials Science, Vol.13, pp.885-904 (1978).
- 3) S. Suyama, T. Kameda and Y. Itoh, "Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide", Diamond and Related Materias, Vol.12, pp.1201-1204 (2003).
- 4) S. Suyama, T. Kameda and Y. Itoh, "High-strength reaction-sintered silicon carbide ceramics", Toshiba Review, Vol.58, No.5, pp.46-49 (2003).
- 5) S. Suyama and Y. Itoh, "Development of applications for high-strength reaction-sintered silicon carbide", Toshiba Review, Vol.61, No.6, pp.72-75 (2006).
- 6) S. Suyama, T. Kameda and Y. Itoh, "Evaluation of micro-structure, mechanical and thermal properties of SiC/SiC composites", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.109, No.7, pp.619-626 (2001).
- 7) H. Tanaka, "SiC crystal structure and themal stability", Advanced silicon carbide ceramics, pp.13-21 (2001) Uchida Rokakuho.