

平成 21 年 3 月 18 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2006-2008

課題番号：18560657

研究課題名(和文)炭化ケイ素の液相焼結と力学特性に及ぼす出発粉体のサイズ効果

研究課題名(英文)Size effect of starting powder on liquid phase sintering and mechanical properties of SiC

研究代表者

平田 好洋(Hirata Yoshihiro)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80145458

研究成果の概要：

炭化ケイ素(SiC)セラミックスの力学特性向上のため、(1)0.8 μm SiC に 30 nm SiC を体積比で 0, 5, 10, 15, 25 vol%混合した焼結体、(2)焼結助剤(0.83-3.3 vol%)として Al₂O₃-Yb₂O₃, Al₂O₃-Y₂O₃ および Al₂O₃-Gd₂O₃ を加えた SiC 焼結体を作製し、その力学特性の評価(強度、破壊靱性、ワイブル係数)を行った。SiC の合成プロセスの最適化を行うと、4点曲げ強度 1 GPa、破壊靱性 6.0 MPa·m^{1/2}、ワイブル係数 11 の高性能炭化ケイ素焼結体を得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	600,000	4,100,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：セラミックス、ナノ材料、炭化ケイ素、液相焼結、加圧焼結、強度、破壊靱性、ワイブル係数

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素(SiC)セラミックスは耐熱性、耐摩擦性に優れ、化学的浸食に強いため熱的・機械的機能材料として用いられる。しかしながら、共有結合性が高いために、緻密化には液相焼結(溶解・析出機構)を促進する酸化物粒子などの焼結助剤の添加が必要となる。本申請者は、溶液中で正に帯電したアルミナ-イットリウムイオン系助剤(1-2 vol%)を負に帯電した SiC に吸着させる手法により、1850-1950°C の加圧焼結で理論密度の 99%以上に緻密化させることに成功した。また、30 nm の SiC 粉体や 10-50 nm の SiC を

生成する有機金属ポリマー(ポリチタノカルボシラン(PTC))を 0.8 μm の SiC に混合すると、焼結体中の欠陥サイズが減少し、曲げ強度が 570 MPa から 700-1100 MPa へ上昇することを明らかにした。本研究においては、SiC の力学特性のさらなる向上のために 0.8 μm の SiC 粉体に加える 30 nm SiC の混合割合やポリチタノカルボシランの添加効果を明らかにする。

2. 研究の目的

これまでの研究結果より、焼結助剤の一部をイオンの形で添加するプロセスは、SiC の

高強度化に非常に有効であることが分かった。このプロセスを用いて、さらに 0.8 μm の原料粉体に 30 nm の SiC 微粒子を混合することで、窒化ケイ素をしのぐ高強度炭化ケイ素の作製が可能と考えられる。本研究においては、(1)力学特性向上のために 0.8 μm の炭化ケイ素粉体に加える 30 nm 炭化ケイ素の混合割合の影響を明らかにする。(2)最適な混合割合の炭化ケイ素成形体にポリチタノカルボシランを含浸し、成形体中の欠陥サイズをさらに減少させ、力学特性の向上を計る。混合する 30 nm の SiC 及びポリチタノカルボシランからの熱分解で生成するナノメートルサイズの SiC は、0.8 μm の SiC に比べて SiO_2 (SiC 表面層)- Al_2O_3 - Y_2O_3 系液相への溶解・析出速度が速いため短時間での緻密化が可能で、構成粒子の粒成長を抑制できる。添加する希土類イオン(R)の大きさと炭化ケイ素の力学特性の間には相関関係が存在すると考えられる。これは生成する R-Si-Al-O-C 系粒界相の化学的性質や熱膨張係数に炭化ケイ素の力学特性が影響を受けるためである。上記(1)、(2)の実験の後、 Y^{3+} イオンよりもイオン半径の小さい Yb^{3+} イオン及びイオン半径の大きい Gd^{3+} イオンを用いて、粒界相を制御する。これにより、高性能炭化ケイ素セラミックスの作製をさらに進める。助剤量の少ない高強度炭化ケイ素製品は、高温、還元雰囲気あるいは放射線環境下で助剤の軟化や溶出などがおこらず、耐食性に優れた高性能セラミックスとなることが十分期待できる。

3. 研究の方法

- (1) 0.8 μm の SiC 粒子 (SiC A) に 30 nm の SiC 粒子 (SiC B) を体積比で 0, 5, 10, 15, 25 vol% 混合する。混合 SiC 粉体と 0.2 μm Al_2O_3 粒子を 0.05–0.3 M の硝酸イットリウム溶液に固体量 20 vol% で分散させる。SiC- Al_2O_3 - Y_2O_3 の体積比は 100–1.2–1.2 vol% に調製する。この SiC サスペンションに SiC 単位面積あたり、0.5–2.0 mg/m^2 のポリアクリル酸 (PAA, 分散剤) を添加し、粘度測定を行う。このサスペンションを石膏板上に鑄込み、成形体を作製する。これを 800°C で仮焼する。
- (2) 75 vol% SiC A–25 vol% SiC B の 800°C 仮焼体 (Al_2O_3 - Y_2O_3 系および Al_2O_3 - Yb_2O_3 系助剤) の開気孔に、熱分解で 10–50 nm の SiC を与えるポリチタノカルボシラン (PTC, Si: 44 wt%, C: 42 wt%, H: 10 wt%, Ti: 1 wt%, O: 3 wt%) のキシレン溶液を含浸する。PTC は空气中、170°C で加熱して架橋する。
- (3) 75 vol% SiC A–25 vol% SiC B の粉体系に Al_2O_3 - Y_2O_3 , Al_2O_3 - Yb_2O_3 , Al_2O_3 - Gd_2O_3 系助剤 (0.83–3.3 vol%) を加えて鑄込み成形体を作製する。
- (4) サスペンションから得られた SiC 成形体を、1950°C、2 時間、アルゴン中で 39 MPa

の圧力で加圧焼結する。得られた焼結体の高密度をアルキメデス法により測定する。生成相については X 線回折装置で同定を行う。焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡で調べる。(5) SiC 焼結体の強度、破壊靱性、材料の信頼性の尺度を示すワイブル係数の測定を行う。得られた焼結体から 3 × 4 × 38 mm の試験片 15–20 本を切り出し、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min、スパン間距離 30 mm 及び 10 mm の 4 点曲げ試験で室温強度を求める。破壊靱性は SEVNB (Single-Edge V-notch Beam) 法により評価する。厚さ 1 mm、V ノッチ先端の曲率半径が 20 μm の薄いダイヤモンドカッターで、 $a/W=0.1-0.6$ (a : ノッチ長さ、 W : 試験片幅) の V ノッチを導入する。ノッチを入れた試験片の強度をスパン間距離 30 mm の 3 点曲げ試験により求め、これから破壊靱性を算出する。また、研磨面に 9.8 N の荷重でダイヤモンド圧子を負荷し、ピッカース硬度を測定する。

4. 研究成果

(1) 焼結助剤の吸着量と SiC の力学特性

図 1 に pH 5 のサスペンション中における SiC 粒子に対する Y^{3+} イオンの吸着量を示す。硝酸イットリウム水溶液の濃度が高くなるに従ってイットリウム吸着量も増加する。混合粒子系のサスペンションにおける吸着量は、SiC A のサスペンションにおける吸着量よりも多い。これは、分散剤として加えた PAA の添加量が混合粒子系の方が多く、 Y^{3+} イオンが負に帯電した PAA に吸着するためである。また混合粒子系のサスペンションの吸着量は、0.3 M 以上の濃度において飽和に達した。これは多量の PAA の存在に起因するものであり、 Y^{3+} イオンの吸着により電荷を失った PAA がその立体構造を縮小したためと考えられる。

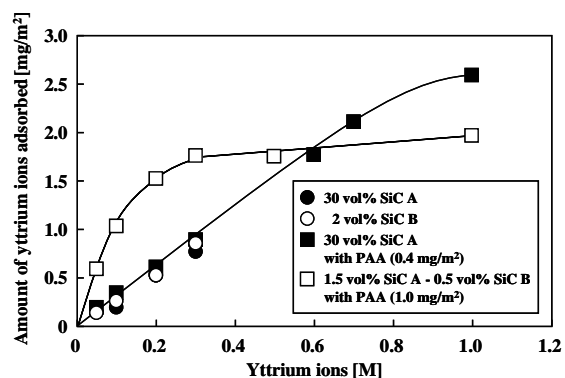


図 1 pH 5 における SiC 粒子に対する Y^{3+} イオンの吸着量

表 1 は Y_2O_3 量と成形体密度及び焼結体密度の関係である。これらの試料には、 Al_2O_3 は加えていない。試料 A-1 と A-2 の成形体密度は 50% であった。試料 C、D、E の成形体

表1 Y₂O₃量と密度の関係

Sample	SiC suspension [vol%]	Sintering additive (Y ³⁺ ions) against SiC [mg/m ²]	PAA [mg/m ²]	Relative density [%]	
				Calcined at 800 °C	Hot-pressed at 1950 °C
A-1	30 (SiC A)	0.9	0.4	49.5 ± 0.5	96.2 ± 1.8
A-2	30 (SiC A)	1.8	0.4	50.1 ± 0.6	97.3 ± 1.1
C	15 (SiC A) 5 (SiC B)	0.6	1.0	34.6 ± 0.1	80.7 ± 1.4
D	15 (SiC A) 5 (SiC B)	1.0	1.0	34.9 ± 0.4	88.4 ± 1.1
E	15 (SiC A) 5 (SiC B)	1.8	1.0	36.2 ± 0.4	97.6 ± 1.2

密度は34–36%であった。SiC AにSiC Bを混合すると成形体密度は低下する。Y₂O₃-SiO₂系の相図から液相の生成温度は1775-1800°Cである。試料A-1及びA-2は1950°Cで高密度に緻密化した。試料C、D、EはY³⁺イオンの増加に伴って、緻密化が進行する。ほぼ等量の焼結助剤を加えている試料A-1とDを比較すると、試料Dは試料A-1より緻密化していない。これは試料DではY₂O₃粒子間の焼結が進み、緻密化を進行させるために十分な量のY₂O₃-SiO₂系の液相が生成されなかったためと考えられる。

図2はSiC表面に吸着させたY³⁺イオン量と(a)相対密度、(b)強度、(c)破壊靱性の関係である。図中の試料A、E、Fの破壊靱性はY₂O₃の量が少ないと上昇する傾向にあった。強度σと破壊靱性K_{IC}はσ = K_{IC}/Y√a (a:欠陥サイズ、Y:欠陥形状因子)の関係にある。K_{IC}の上昇は強度の上昇を意味する。しかし、試料AはY³⁺イオン量の減少に伴い破壊靱性が増加するのに対し、強度は増加しない。これは欠陥サイズが大きくなったためである。Al₂O₃を加えた試料Fは少ないY₂O₃量で緻密化し、高い強度を与えた。これはAl₂O₃の添加により液相生成温度が1400°Cまで低下し、Y₂O₃が少ない時でも欠陥サイズが大きくなる原因と考えられる。

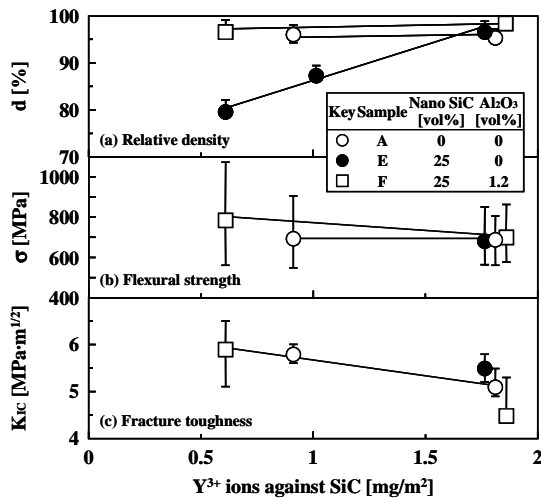


図2 SiC表面に吸着させたY³⁺イオン量と(a)相対密度、(b)強度、(c)破壊靱性の関係

(2) 30 nm SiC及びポリチタノカルボシラン添加によるSiCの緻密化

図3(a)にSiC Aに対するSiC Bの混合量と加圧焼結体の相対密度を示す。SiC Bの増加にともない相対密度は増加した。25 vol% SiC Bで密度は減少した。この結果は、SiC単位表面積あたりの焼結助剤の不足が主な原因である。出発原料のSiC Bの比表面積はSiC Aのそれよりも大きい。したがって、焼結助剤量が一定の場合、図3(b)に示すように、SiC単位表面積あたりの焼結助剤量はSiC B量の増加にともなって減少する。25 vol% SiC Bを混合した場合、Y₂O₃量を3.3 vol%に増加させると、焼結体の密度は99.7%に増加した。図3の結果より、緻密化に必要な焼結助剤量は2 mg (Al₂O₃ + Y₂O₃)/m²と見積もられる。焼結助剤をAl₂O₃-Yb₂O₃系およびAl₂O₃-Gd₂O₃系へ変化させた時も同様な結果が得られた。一方、SiC Bを含む成形体へのPTCの添加は、焼結性に大きな影響を与えないことも明らかとなった。

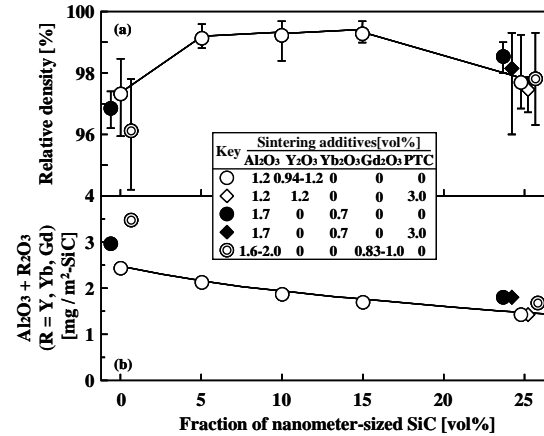


図3 1950°C加圧焼結SiCの(a)密度および(b)SiC単位表面積あたりの焼結助剤量

(3) SiCの力学特性 SiC Bの混合効果

図4にSiC A-SiC B混合粉体を焼結させた時の強度と破壊靱性を示す。SiC AにSiC Bを加えることで強度は増加し、15 vol%以上のSiC Bの混合で飽和値に達する。15 vol%及び25 vol% SiC B試料の最高強度は1070–1080 MPaに達した。市販SiCの強度は400–600 MPaであり、本実験値は約2倍高い強度であった。この傾向はAl₂O₃-Y₂O₃系、Al₂O₃-Yb₂O₃系およびAl₂O₃-Gd₂O₃系のいずれの助剤系でも確認された。一方、PTCの添加はAl₂O₃-Y₂O₃系およびAl₂O₃-Yb₂O₃系の両方で強度増加につながった。破壊靱性はAl₂O₃-Y₂O₃系においてSiC Bの少量の添加でやや減少するが、その後、増加する。25 vol% SiC Bで6.0 MPa·m^{1/2}に達する。Al₂O₃-Yb₂O₃系およびAl₂O₃-Gd₂O₃系の破壊靱性はそれぞ

れ 25 vol% SiC B で $6.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と $5.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。Al₂O₃-Gd₂O₃ 系で減少したが、これらの値は市販 SiC の破壊靱性より 1.5-2 倍大きい値である。

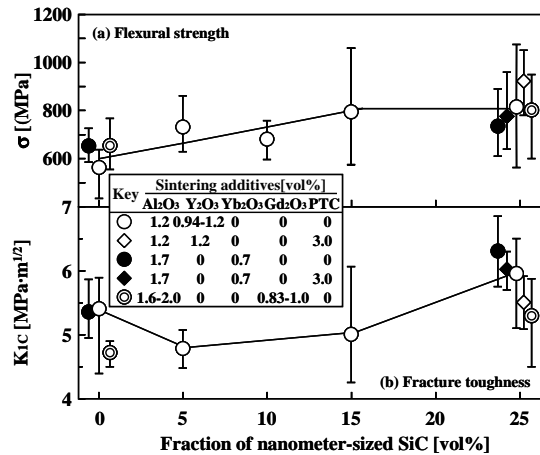


図4 SiC A-SiC B 混合粉末を 1950°C で加圧焼結した時の SiC の(a)曲げ強度および(b)破壊靱性

(4) SiC の破壊確率

図5に SiC-Al₂O₃-Y₂O₃系、SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃系および SiC-Al₂O₃-Gd₂O₃系焼結体の破壊確率を示す。いずれの助剤系でも 800 nm SiC (SiC A)への 30 nm SiC (SiC B)の添加は強度を増加させるが、ワイブル係数は低下した。混合粉体系へ PTC を添加すると、ワイブル係数

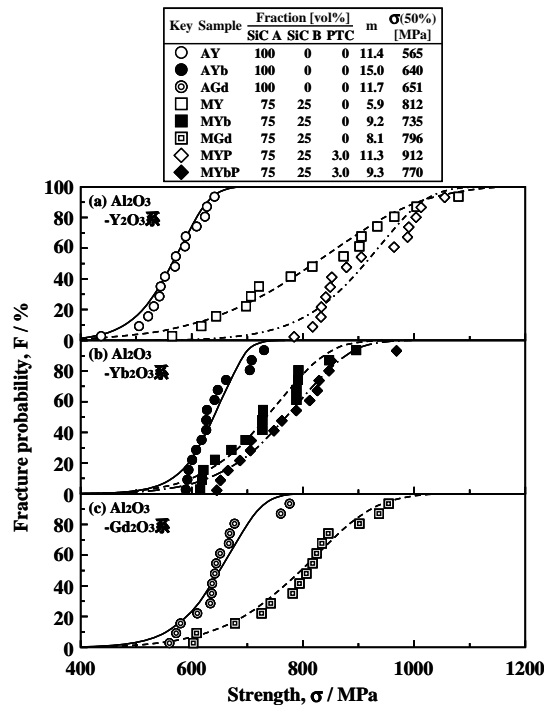


図5 1950°C 加圧焼結の(a)SiC-Al₂O₃-Y₂O₃系、(b)SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃系、(c)SiC-Al₂O₃-Gd₂O₃系焼結体の破壊確率(実線は曲げ強度のワイブル分布関数)

は高くなった。市販 SiC 焼結体のワイブル係数は 5-7 であり、本実験値は約 2 倍高い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

N.Hidaka, Y.Hirata, Sintering and Mechanical Properties of SiC Using Nanometer-Sized Powder, Proceedings of 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, CDR (2006), 査読有.

Y.Hirata, M.Nakamura, M.Miyamoto, Y.Tanaka, X.H.Wang, Colloidal Consolidation of Ceramic Nanoparticles by Pressure Filtration, Journal of the American Ceramic Society, 89, 1883-1889 (2006), 査読有.

平田好洋、田中洋介、ナノ粒子コロイドサスペンションの特性、セラミックス、42, 87-92 (2007), 査読有.

N.Matsunaga, N.Hidaka, S.Sameshima, Y.Hirata, Mechanical Properties of SiC Processed with Nanometer-Sized Powder and Polytitanocarbosilane, Key Engineering Materials, 352, 73-76 (2007), 査読有.

Y.Tanaka, Y.Hirata, N.Matsunaga, M.Nakamura, S.Sameshima, T.Yoshidome, Pressure Filtration of Nanometer-sized SiC Powder, Journal of the Ceramic Society of Japan, 115, 786-791 (2007), 査読有.

Y.Hirata, N.Matsunaga, N.Hidaka, T.Maeda, T.Arima, S.Sameshima, Improvement of Strength, Weibull Modulus and Damage Tolerance of SiC, Materials Science Forum, 561-565, 489-494 (2007), 査読有.

M.Murao, T.Maeda, N.Matsunaga, S.Sameshima, Y.Hirata, Electrodeposition of an Alumina Precursor on a Silicon Carbide Surface, Journal of Ceramic Processing Research, 8, 312-315 (2007), 査読有.

T.Arima, Y.Hirata, N.Matsunaga, S.Sameshima, M. Shibuya, Damage Tolerance and Crack Healing in the Silicon Carbide Fabric-coated Silicon Carbide Composite, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 519-524 (2008), 査読有.

Y.Hirata, N.Matsunaga, N.Hidaka, S.Tabata, S.Sameshima, Processing of High Performance Silicon Carbide, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 665-673 (2008), 査読有.

Y.Hirata, N.Matsunaga, N.Hidaka, S.Tabata, S.Sameshima, Processing of High Performance Silicon Carbide, Key Engineering Materials, 403, 165-168, (2009), 査読有.

[学会発表](計17件)

平田好洋、溶解・析出機構による炭化ケイ素の緻密化と力学特性制御、日本セラミックス協会第40回基礎科学部会セミナー、2006年8月3日、北海道大学。

平田好洋、溶解・析出機構による炭化ケイ素の緻密化と力学特性制御、独立行政法人物質材料研究機構講演会、2006年11月1日、北海道大学。

平田好洋、高強度炭化ケイ素のコロイドプロセス、大阪大学接合科学研究所粉体プロセス研究会、2007年10月10日、大阪大学接合科学研究所荒田記念館。

平田好洋、田中洋介、コロイドサスペンションの熱力学的解析及び一成分コロイド系状態図の作製、2007年セラミックス総合研究会、2007年10月26日、京都大学桂キャンパス。

平田好洋、1GPa以上の優れた強度を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法、JST「地域発技術シーズ発表会」ナノ・材料/環境・エネルギー分野、2007年10月29日、独立行政法人科学技術振興機構。

平田好洋、溶解・析出機構による炭化ケイ素の緻密化と力学特性の制御、電気化学会九州支部平成19年度秋季講演会・見学会、2007年11月1日、屋久島。

Y.Hirata, N.Matsunaga, N.Hidaka, T.Maeda, T.Arima, S.Sameshima, Improvement of Strength, Weibull Modulus and Damage Tolerance of SiC, The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2007年11月7日, International Convention Center, Jeju, Korea.

Y.Tanaka, Y.Hirata, N.Matsunaga, M.Nakamura, S.Sameshima, Pressure Filtration of Nanometered-sized SiC Powder 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2007年11月13日, Shanghai International Convention Center.

T.Arima, Y.Hirata, N.Matsunaga, S.Sameshima, M.Shibuya, Damage Tolerance and Crack Healing in the Silicon Carbide Fabric-coated Silicon Carbide Composite, 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2007年11月14日, Shanghai International Convention Center.

Y.Hirata, N.Matsunaga, N.Hidaka, S.Tabata, S.Sameshima, Processing of High Performance Silicon Carbide, 2nd International Symposium on SiAlONs and Non-oxides, 2007年12月2日、伊勢志摩ロイヤルホテル。

Y.Hirata, N.Matsunaga, T.Arima, S.Sameshima,

Joining of High Damage Tolerant SiC Fabric to High Strength SiC, Joint Conference of The 2nd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface, 2008年5月31日, OVTA, Japan.

Y.Hirata, Y.Tanaka, S.Nakagawa, N.Matsunaga, Pressure Filtration of Colloidal SiC Particles, International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, 2008年6月9日, Hyatt Hotel, Jeju, Korea.

K.Nakahama, N.Matsunaga, Y.Hirata, S.Sameshima, Enhancement of Strength of SiC by Heat-Treatment in Air, International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, 2008年6月11日, Hyatt Hotel, Jeju, Korea.

平田好洋、田中洋介、中川誠也、松永直樹、コロイド粒子の加圧過程に及ぼす分散剤の効果、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008年9月17日、北九州国際会議場(西日本総合展示場)。

松永直樹、平田好洋、中濱京介、鮫島宗一郎、酸化処理によるSiCの強度上昇、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008年9月19日、北九州国際会議場。

Y.Hirata, Y.Tanaka, H.Uchima, M.Nakamura, K.Kishikawa, S.Nakagawa, N.Matsunaga, S.Sameshima, Phase Diagram and Pressure Filtration of Colloidal Nanoparticles, The 21st JSPS-KOSEF Core University Program Seminar between Japan and Korea, 2008年12月15日, Awaji Yumebutai International Conference Center, Japan.

Y.Hirata, N.Matsunaga, S.Sameshima, R.Dong, X.H.Wang, N.Hidaka, S.Tabata, T.Maeda, Y.Kojo, T.Arima, M.Shibuya, Processing of Silicon Carbide Composite with High Mechanical Properties, The 21st JSPS-KOSEF Core University Program Seminar between Japan and Korea, 2008年12月15日, Awaji Yumebutai International Conference Center, Japan.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕

(1)研究代表者

平田 好洋 (Hirata Yoshihiro)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80145458

(2)研究分担者

鮫島 宗一郎 (Sameshima Soichiro)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00274861

(3)松永 直樹 (Matsunaga Naoki)

鹿児島大学・工学部・助教

研究者番号：40405543