

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15664

研究課題名(和文) レーザー照射によるダイヤモンド-SiC複合材料の創製と反応メカニズムの解明

研究課題名(英文) Preparation of diamond-SiC composite by laser and elucidation of reaction mechanism

研究代表者

末廣 智 (Suehiro, Satoshi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・材料技術研究所・上級研究員

研究者番号：70736818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭化ケイ素(SiC)は、軽量かつ高硬度で優れた熱的安定性を有する代表的な構造セラミックスである。しかし、SiCは難焼結材料であるため、一般的にSiC部材は、反応焼結(RS-SiC)を用いて製造される。一方、近年においてレーザーを用いた高付加価値造形技術の開発が進められている。しかし、レーザーを用いたSiCの反応焼結技術の開発に関する研究例は少なく、部材製造技術は確立していない。そこで本研究では、レーザーを用いたSiC反応焼結技術の開発を行った。またダイヤモンドを母結晶にした時のダイヤモンドとRSSiCの複合材料を作製し、熱物性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いるレーザー焼結をはじめ、マイクロ波焼結や通電焼結など、成形体に直接エネルギーを与える直接加熱製造技術は、産学を問わず様々な研究がなされてきたものの、未だに産業応用の基盤となり得ていないのが現状である。本研究ではレーザーを用いた高付加価値製造技術の開発を目指して研究を行った。本研究は物質の光吸収係数利用した新しいセラミックスの新規製造プロセスであり、電気炉を用いなくても短時間かつ効率的にSiC-セラミックスの製造を可能とする。本研究の成果はセラミックスにおける産業的・学術的なインパクトは大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Silicon carbide (SiC) is a typical structural ceramic that is lightweight, has high hardness, and has excellent thermal stability. However, SiC is a hardly sinter material. Therefore, SiC parts have been manufactured by using reaction sintering (RS-SiC) process. On the other hand, in recent years, the development of additive manufacturing technology using laser has been promoted. However, there are few reports for preparation of reaction sintering of SiC using a laser, and the additive manufacturing of SiC has not been established. Therefore, in this study, we developed a reaction sintering of SiC using a laser. We also studied the fabrication of a diamond-RSSiC composite material when diamond was used as a parent crystal, and evaluated its thermal properties.

研究分野：セラミックス製造プロセスの開発

キーワード：SiC 複合材料 レーザー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) は軽量かつ高硬度で優れた熱的安定性を有する代表的な構造セラミックスであり、今日でも SiC は半導体、航空宇宙部材などの分野への応用を目指して盛んに研究が進められている。しかし、SiC は高温で融点を持たず、常圧で昇華する難焼結材料であるため単体の部材製造が困難である。そのため、常圧で SiC 部材を作製する手法として、母結晶 SiC と C の混合粉末成形体に溶融シリコンを含浸させる反応焼結法  $RSSiC (Si + C \rightarrow SiC)$  がある。しかし、高密度部材を作製するためには真空下で Si 含浸を繰り返し行う必要があり作製プロセスが複雑になり、また作製できる部材形状に制約がある。

近年、レーザーを用いたセラミックスの高付加価値造形技術の開発が注目されており、局所的な部材加工や表面加工に適した製造技術として期待されている。これまでにレーザーを用いて SiC と樹脂を用いて部材を造形した後に、電気炉で Si を含浸させて樹脂と反応させて反応焼結する手法 (間接造形) は、いくつか報告されている。一方で、レーザーを用いた直接造形技術はほとんど研究されていない。これまでに我々は、レーザーを用いて Si と C の混合粉末にレーザーを照射することで短時間に結晶性 SiC を作製することを見出した [1,2]。しかし、レーザー照射による SiC の生成層の厚みは数  $\mu m$  と小さく、バルク体の作製としては非効率であることが課題ある。そこで本研究では、物質のレーザーの光吸収係数を考慮し、比較的吸収係数の小さい SiC を母結晶とし、レーザー加熱により Si 含浸させて母結晶粒界近傍にあるカーボンと反応させることで短時間に部材製造できなかと考えた。また、SiC の代わりにダイヤモンドを母結晶としたダイヤモンド粒子と反応焼結 SiC で構成される複合材料化も検討し、その熱的特性も評価した。

### 2. 研究の目的

レーザー直接加熱による反応焼結 SiC およびダイヤモンド粒子分散反応焼結 SiC の作製と熱特性評価

### 3. 研究の方法

試料は、SiC 粉末 (平均粒径 20  $\mu m$ , フジランダム) と炭素粉末 (<100 nm, sigma-aldrich) を所定比率で混合した後に 1 軸加圧成形 ( $\phi 10 \times 1mm$ , 10 MPa) した後に、シリコン粉末 (0.1 g, sigma-aldrich) を 1 軸加圧成形 (20 MPa) で積層することで作製した。またダイヤモンド (4--60  $\mu m$ , Alfa Aesar) を母結晶に用いた場合も、同様の条件で試料作製を行った。

成形体試料をチャンバー内部に置き、室温 Ar ガス雰囲気下 ( $\sim 0.1Pa$ ) で CW のファイバーレーザー (red power-SP-400C,  $\lambda = 1070 nm$ , SPI Laser Ltd) を試料全体にデフォーカスして照射強度 320  $W/cm^2$  で 2 分間照射して焼結体を作製した。

レーザー照射時の試料表面温度は、2 色温度計 (thermera-Phantom edition, Nobby Tec. Ltd.) を用いて測定し、表面温度分布をソフトウェア (Thermera HSS, Mitsui photonics. Ltd.) を用いて解析した。結晶相はレーザーラマン分光計 (NRS-7100, JASCO) を用いて評価した。微構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM, SU-8000, Hitachi, JSM7800F PRIME, JEOL) を用いて観察した。比熱は DSC 法 (DSC8000, Perkin Elmer, Inc) を用いて測定し、熱伝導率は、フラッシュ

ユ法 (LFA467, NETZSCH) を用いて評価した。ビッカース硬さはナノインデンテーション (Fischerscope HM2000, FISCHER INSTRUMENTS)により評価した。

#### 4. 研究成果

図 1 にレーザー照射時間経過ごとの試料表面とその表面温度分布を示す。レーザーの連続照射に伴い、試料表面温度は単調に増加し、レーザー照射開始して 70 秒から 80 秒において試料表面温度は急激に増大した。この温度変化は SiC の反応生成時の発熱反応の寄与だと考えられる。その後、溶融 Si が表面まで到達することで、表面温度は低下した。これは、溶融 Si によってレーザー吸収が抑制されたものと考えられる。図 2 に作製した試料の光学顕微鏡像および 3CSiC のラマンマッピング像を重ね合わせた画像を示す。光学顕微鏡像からは、溶融金属中を数十  $\mu\text{m}$  の粒子が均一に分散したマトリックス構造が見られた。SiC の結晶相を評価するため、ラマン測定を行ったところ、 $796\text{ cm}^{-1}$  で 3C 相の T0 モードに由来する強いピークが見られた。図 2 に  $796\text{ cm}^{-1}$  でピークが観察された箇所のマッピング像を示す。この像は、顕微鏡像の暗いコントラストの位置と重なっており、焼結体内部粒子は 3C-SiC (相) であるとわかった。

次に母結晶 SiC の各仕込み量で作製した試料の断面 SEM 像および 2 値化像を示す。焼結体内部の SiC 粒子の大きさや含有量は異なり 2 値化画像から見積もったところ母結晶 SiC が 60% 含まれる時、焼結体内部の SiC が 70Vol% 含まれていることが分かった。またその時の SiC 平均粒子サイズは  $58\text{ }\mu\text{m}$  と見積もれた。ビッカース硬さは、どのサンプルも平均 2000HV 以上を示した。一方で熱伝導率は、SiC 仕込み量によって異なり、仕込み量 60vol% で最も高く、かさ密度  $2.88\text{ g/cm}^3$  で熱伝導率  $156\text{ W/m}\cdot\text{K}$  であった。複合材料における理論的な熱伝導率は、式(1)によって表記される。この時、 $\lambda_d$ : SiC の熱伝導率、 $\lambda_m$ : 遊離シリコンの熱伝導率、 $h_c$ : 界面熱伝達率、 $a$ : 粒子半径とした。

$$\lambda_{RSSiC} = \lambda_m \cdot \frac{2\left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} \frac{\lambda_d}{ahc} - 1\right)V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{2\lambda_d}{ahc} + 2}{\left(1 - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{\lambda_d}{ahc}\right)V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{2\lambda_d}{ahc} + 2} \quad (1)$$

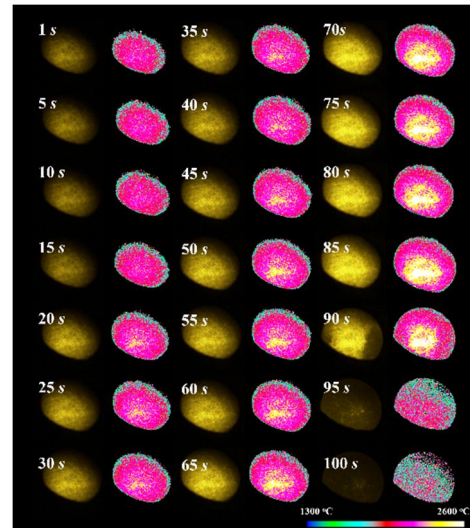


図 1 レーザー照射中における時間経過ごとの試料写真および温度分布

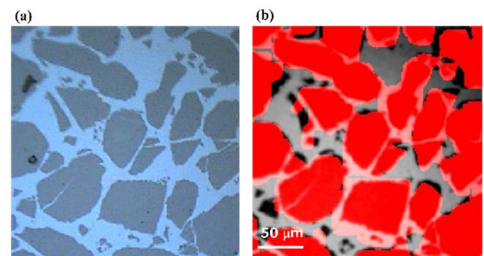


図 2 作製した試料の光学微鏡像(a)およびマッピング像(3C-SiC)(b)

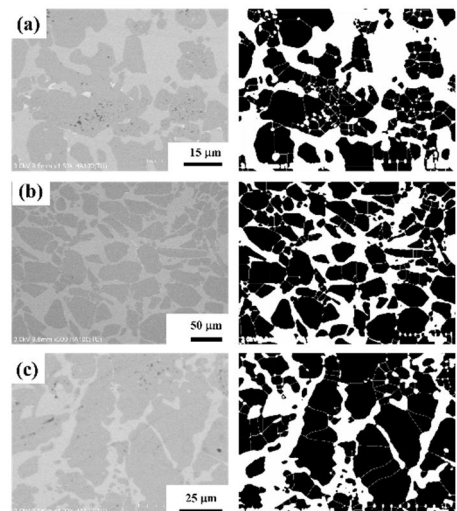


図 3 各 SiC 仕込み量による反応焼結 SiC の断面 SEM 像 (a) 50%, (b) 60%, (c) 70%

本実験における  $hc = 1.70 \times 10^7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  であり、この時の計算結果は実験値とほぼ同じ値であった。

同様に母結晶にダイヤモンドを用いた場合においても実験を行った。図にレーザー加熱によるダイヤモンド-反応焼結 SiC の断面 SEM 像を示す。レーザー照射後、試料内部にダイヤモンドが 70 vol%程度含まれており、レーザー加熱においてもダイヤモンド粒子は分解されていなかった。またダイヤモンド粒子表面は SiC 粒子で被覆されている状態であった。これはシリコン含浸時にダイヤモンド界面と反応したためと考えられる。この試料のかさ密度は  $2.94 \text{ g/cm}^3$  と高く、その熱伝導率は  $163 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  であった。

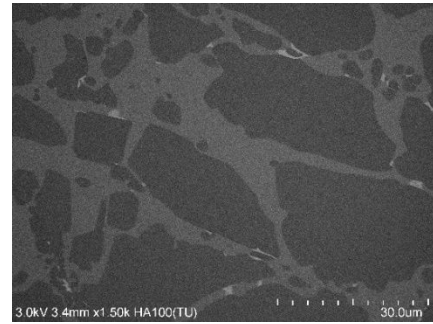


図 4 ダイヤモンド-RSSiC 試料の断面 SEM 像

[1] S. Suehiro and T. Kimura, “Rapid Reaction Sintering of SiC using Nd:YAG Laser” *J. Ceram. Soc. Jpn.* 127, 504-506, 2019.

[2] S. Suehiro<sup>\*</sup>, T. Kimura, D. Yokoe, Y. Yao and Y. Ishikawa “Preparation of Crystalline SiC Coating from Si and C powder mixture using laser sublimation technique” *J. Ceram. Soc. Jpn.* 129, 310-314, 2021.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoshi SUEHIRO, Teiichi KIMURA, Daisaku YOKOE, Yongzhao YAO and Yukari ISHIKAWA	4. 巻 129
2. 論文標題 Preparation of crystalline SiC coating from Si and C powder mixture using laser sublimation technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 末廣智
2. 発表標題 レーザーを用いたセラミックス焼結技術の開発
3. 学会等名 第9回九州若手セラミックスフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末廣智
2. 発表標題 Development of SiC ceramics using direct laser heating
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------