

令和2年度 博士(工学)論文

前駆体法による

高純度炭化ケイ素粉末の合成と

固相焼結現象付与に関する研究

(Study on synthesis of high-purity silicon  
carbide powders by precursor method and  
imparting solid phase sintering phenomena)

山陽小野田市立山口東京理科大学大学院

工学研究科工学専攻

石川研究室

F118701

USUKAWA, Ryutaro

薄川 隆太郎

第1章 序論 -----	4
1.1 炭化ケイ素 -----	5
1.2 炭化ケイ素の多形 -----	5
1.3 炭化ケイ素への不純物の固溶 -----	6
1.4 従来の炭化ケイ素粉末の合成 -----	7
1.5 本研究の背景 -----	8
1.6 本研究の目的と概要 -----	9
1.7 本論文の構成 -----	10
1.8 参考文献 -----	12
第2章 結晶質炭化ケイ素繊維内での結晶粒径制御に関する研究 -----	15
2.1 緒言 -----	16
2.2 実験条件 -----	16
2.3 結果と考察 -----	17
2.4 参考文献 -----	22
第3章 水溶性原料を用いた前駆体法による高純度炭化ケイ素粉末の合成-----	24
3.1 緒言 -----	25
3.2 実験方法 -----	26
3.2.1 水溶性シリカ(水溶性 TEOS)の調製 -----	26
3.2.2 高純度炭化ケイ素粉末の合成 -----	27
3.2.3 測定方法 -----	28
3.3 結果と考察 -----	29
3.3.1 Si-C-O 前駆体に至るまでの構造変化 -----	29

3.3.2 得られた炭化ケイ素粉末の構造 -----	35
3.3.3 得られた炭化ケイ素粉末の純度 -----	39
3.4 参考文献 -----	42
第4章 アルミニウムを含有した炭化ケイ素粉末の合成 -----	44
4.1 緒言 -----	45
4.2 実験方法 -----	46
4.2.1 アルミニウムを含有する高純度炭化ケイ素粉末の合成 -----	46
4.2.2 アルミニウムを含有する高純度炭化ケイ素粉末の同定 -----	47
4.3 結果と考察 -----	47
4.3.1 Si-Al-C-O 物質の炭素還元反応により得られた無機粉末 の微細構造 -----	47
4.4 参考文献 -----	53
第5章 アルミニウムを含有した炭化ケイ素粉末の焼結特性 -----	54
5.1 緒言 -----	55
5.2 実験方法 -----	56
5.2.1 アルミニウムを含有する炭化ケイ素粉末の調製方法ならびに 焼結条件 -----	56
5.2.2 測定方法 -----	58
5.3 結果と考察 -----	58
5.3.1 Si-Al-C-O 物質から SiC-Al 物質への熱処理過程での変化 -----	58
5.3.2 SiC-Al 粉末の常圧固相焼結体の生成について -----	67
5.4 参考文献 -----	69

第 6 章 総括 -----71

研究業績 -----75

謝辞 -----78

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 炭化ケイ素

炭化ケイ素(SiC)は 1890 年 Edward. G Acheson がダイヤモンドの合成実験の際に、偶然に発見した化合物であると言われており、天然にはほとんど産出しない物質である。したがって、現在使用されている SiC 材料は全て人工無機物として工業的に合成されている。SiC は物理的、化学的に安定であり高強度、高硬度で、耐熱性、耐食性を有するなど優れた性質の材料である[1-5]。さらに高い熱伝導率を示し、熱膨張係数が低く、耐熱衝撃性に優れており軽量であることから様々な用途が期待される優れた高温構造材料である[6]。このため金属や超硬合金、酸化物セラミックスを使用できないより過酷な環境下で使用可能な高温構造材料として注目されている[7]。特に高温でも強度低下が起こらず、耐酸化性、酸、アルカリなどへの耐化学性が優れていることから、窯炉焼成用部品(窯道具)、メカニカルシール、熱交換器伝熱管、触媒担体などに利用され、最近ではシリコン半導体の熱処理工程における支持部材などに用いられている。また、特殊用途として原子炉粒子燃料用被覆材としても検討されている[8]。耐火物分野ではゴミ焼却炉等の内張材として用いられ、また電子材料分野では古くから発熱体として使用されている[9]。半導体分野ではバンドギャップが大きいことから 300 °C 以上の温度で使用される半導体や、宇宙などの放射線に耐えうる環境下で使用可能な半導体として期待されている[10]。このように SiC は広い分野で応用されている材料であることがわかる。

## 1.2 炭化ケイ素の多形

SiC 結晶はシリコン(Si)とカーボン(C)からなる正四面体構造であり、図 1.1 に示す構造の並び方で 2H、3C、4H、6H、15R など(H:六方晶、C:立方晶、R:菱面体晶)の

多形が報告されており、各多形によって物性値が多少異なるほか、結晶成長や変形に参与する。これら多形のうち 3C を $\beta$ -SiC、その他を $\alpha$ -SiC と呼んでいる。その原子間の結合については Pauling の電気陰性度からイオン結合性が約 13% と計算されるように、典型的な共有結合性化合物であり、ダイヤモンド、窒化ケイ素などと同様に難焼結性物質である[11]。 $\beta$ -SiC を焼結させる場合、2000 °C 以上で 6H、15R など $\beta$ -SiC $\rightarrow$  $\alpha$ -SiC へと転移しやすく、焼成温度の設定を厳密に行う必要がある。 $\alpha$ -SiC 粉末から得た $\alpha$ -SiC 焼結体の微細構造は等軸的な粒子形状となるのに対して、 $\beta$ -SiC 粉末から得た焼結体は板状及び柱状に伸びた粒子となりアスペクト比が大きくなることで、 $\alpha$ 型と比べて $\beta$ 型の曲げ強度、破壊靱性がやや大きくなる傾向が在り、 $\beta$ 型の方がやや優れた機械的性質を示す。

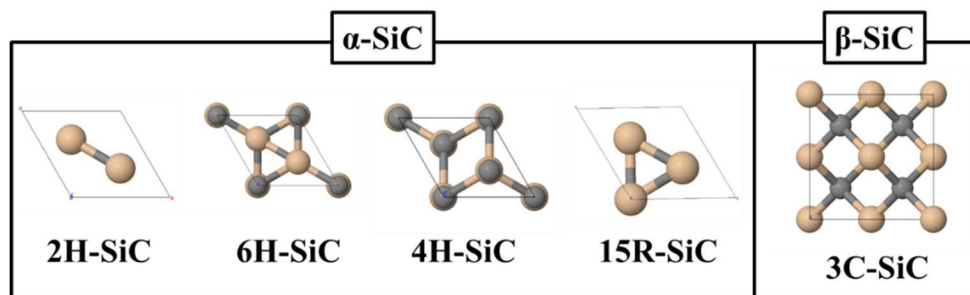


図 1.1 代表的な炭化ケイ素の多形

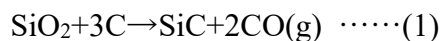
### 1.3 炭化ケイ素への不純物の固溶

SiC 結晶への不純物の固溶は、一般に置換型で、B や N は主として C を置換し、Al は主として Si を置換することが知られている[12]。固溶状態は、B および Al はアクセプター、N はドナーとなるが、両グループの共存は、単一元素の固溶に比べて、固溶限界を引き上げる。単一元素の SiC 結晶中への固溶限界は、2500 °C において B で約 0.2 wt%、2000~2400 °C において Al で約 0.5 wt%程度で

ある。N に関しては、1550～1800 °C において気相反応法を用いた場合で、0.1 wt%程度が固溶した結晶が得られている。

#### 1.4 従来の炭化ケイ素粉末の合成法

常圧焼結用 SiC 粉末の合成方法は(1)Acheson 法、(2)熱炭素還元法、(3)直接炭化法、(4)気相反応法などが知られている。製法(1)以外はすべてβ-SiC 粉末の製法である。Acheson 法は Acheson がコークスと珪砂から SiC を安価に量産する方法として開発したものであり、広く一般に使用されている電気抵抗炉法である。一定の距離で相対する固定電極間にコークスと珪砂の混合原料を敷き詰め、電極間を黒鉛粉でつなぐ。さらに混合原料で覆った後、これに通電させ、黒鉛粉のコア部に発生するジュール熱で反応させる。この時、炉内温度は 2000～2300 °C となるように調節する。この製造における化学反応は式(1)で示される。

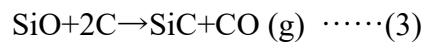
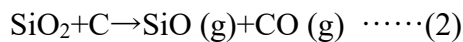


式(1)からわかるように大量の CO ガスが発生することから通気性を持たせガスの排出を容易にする。また、この方法は合成温度が 2200 °C 以上となるため主に高温型であるα-SiC が合成される。合成された SiC のインゴットは粉砕され焼結用微粉末として用いられている。一方、β-SiC の合成には製法(2)～(4)が用いられる。特に(2)熱炭素還元法はβ-SiC を容易に合成する手法としてよく用いられている。これはシリカとカーボンの微粉末を均一に混合し、1500～1800 °C で反応させる固相法とケイ素アルコキシドと熱硬化樹脂からゾル溶液をゲル化して前駆体を調製した後、熱処理するゾルゲル法に分けられる。固相法は、異種成分の混合が困難である。一方、ゾルゲル法は溶液を出発原料とするため、異種成分の混合が容易であるが、反応時間が長い上に、pH の厳密な調整が必要である。

また、式(2)、(3)に示されるように反応過程で CO ガス以外に SiO ガスの飛散も起



このため、非酸化性雰囲気下で行う。



この方法では、未反応の遊離シリカや遊離カーボンが残存しやすい。残存する遊離シリカや遊離カーボンは焼結過程に大きく影響するため、合成後に大気中で加熱して脱炭処理し、HFを用いて残存シリカの洗浄を行う。しかしながら工業的に SiC の酸化を抑えながら残存する遊離カーボンを取り除くのは現在でも課題となっており、市販される SiC 微粉末には遊離カーボンや遊離シリカが不純物として残存している。

## 1.5 本研究の背景

炭化ケイ素は、耐環境性、耐熱性等、優れた特性を有することから、高温構造部材や耐摩耗部材として原子力、ガスタービン、航空宇宙分野等、広範な領域への適用化研究が進められており、より一層緻密で高強度・高靱性の成形体を得る簡便な製造方法が望まれている[13-16]。従来の粉末混合プロセスによる固相焼結法や液相焼結法ならびにホットプレス等を用いた加圧焼結法に比べて高性能化を狙った製造法として、反応焼結法やスパークプラズマ焼結法等の手法が開発・報告されている。しかしながら、前者は1 GPaを超える高い曲げ強度が実現出来ているものの100 nm以上の大きさの金属ケイ素が、炭化ケイ素焼結体の内部に残存した不均一な構造になっていることから高温強度に問題点を抱えており[17, 18]、また後者は複雑形状物の製造には適さず、気孔の残存も避けられない状況にある[19, 20]。

一方、石川らはこれまでに、高い耐熱性と優れた力学的特性を併せ持つ Al 含有炭化ケイ素焼結繊維材及びその誘導体の開発 [21] に成功しており、我々はその

の高性能化に関する研究も継続的に実施してきた [22-24]。その中心となる技術は、「炭化ケイ素の微結晶と酸化物相( $\text{SiO}_2$ 相+ $\text{AlO}_x$ 相)ならびに炭素成分が均一に分布した構造からなる繊維形状の原料物質を用いて、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の熱処理過程に進行する  $\text{SiC}$  結晶生成反応とその後の固相焼結現象を厳密に制御することにより、均質な炭化ケイ素微結晶が粒界第 2 相を介さず強固に結合した緻密な結晶質炭化ケイ素繊維を合成すること」であった。

我々がこれまで結晶質炭化ケイ素繊維材の合成する際に、直径約  $10\ \mu\text{m}$  の一本一本の繊維内部で起こさせてきた現象を、炭化ケイ素粉末同士の粒界で効果的に進行させて粒界第 2 相を含まない高純度の炭化ケイ素焼結体を常圧で合成できる「常圧焼結プロセス」が開発できれば革新的な技術となる。加えて、このような常圧焼結特性を有する炭化ケイ素粉末を簡便な方法(取り扱いが容易な水溶性原料を用いた手法)で合成でき、その固相焼結メカニズムも明らかにすれば、学問的にも工業的にも意義深いものと考えられる。このような技術が開発できれば、従来のホットプレス等の加圧焼結法、反応焼結法、スパークプラズマ焼結法のような「比較的高価で大型の装置、あるいは加圧を必要とする装置を用いない限り、緻密な炭化ケイ素焼結体は得られないのか？」という「問い」に応えられる学術的価値の高い手法(難焼結性セラミックス材料の新しい常圧固相焼結法)が確立できるとともに、高純度化と革新的省エネルギーに資するだけでなく、各種複雑成形体開発への適用と実用化も期待できる。

## 1.6 本研究の目的と概要

本研究の目的は、高純度で常圧固相焼結特性を併せ持つ炭化ケイ素粉末を簡便な方法で合成し、焼結助剤成分等を混ぜる機械的混練プロセスを必要とせず常圧固相焼結プロセスを実現させることにより、高純度化と革新的省エネルギー

ギーを達成させ、各種複雑成形体への適用と実用化の可能性を見出すことである。

本研究では取り扱いが容易な水溶性の原料を用い、前駆体の段階で炭化ケイ素の焼結助剤成分である Al を含有した高分子を合成し、乾燥させたのち高分子前駆体を加熱分解させることにより Al を含有する非晶質の Si-Al-C-O 中間物質が得られる。したがって、従来のように助剤成分をボールミル混合する必要はなく、不純物の混入は避けられる。この粒子からなる予備成形体は、SiO<sub>2</sub> と余剰炭素ならびに Al を含有することから、結晶質炭化ケイ素繊維を合成する場合の原料繊維内部の組織構造として酷似している。つまり本研究で提案する合成プロセスは、我々が以前に検討した結晶質炭化ケイ素繊維の内部で起こっていた化学変化ならびに緻密化現象を、新たに合成する固相焼結特性を有する炭化ケイ素粉末に展開させたもので、緻密で高純度な炭化ケイ素焼結体の合成に繋がる全く新しい独創的なプロセスである。

## 1.7 本論文の構成

本研究では、上述の非晶質 Si-Al-C-O 繊維の分解過程における構造変化を考慮して、高純度で結晶粒径の制御された炭化ケイ素粉末の合成条件を確定させ、その炭化ケイ素粉末に固相焼結特性を付与させることにより、他の焼結助剤成分を機械的混合する必要のない新たな炭化ケイ素粉末合成プロセスを提案し、さらにその固相焼結メカニズムを明らかにさせることを目的とする。

第 1 章では、炭化ケイ素の基本的な情報を述べた上で、本研究をはじめた背景ならびに目的、概要を述べた。また、これまで研究してきた結晶質炭化ケイ素繊維の内部で起こっていた化学変化ならびに緻密化現象を、高純度炭化ケイ素

粉末の合成に展開させた本研究の意義についても述べた。

第 2 章では、本研究と密接に関連する結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行させた結晶粒径制御技術について述べる。本研究で開発する高純度で固相焼結特性を有する炭化ケイ素粉末を合成するには、結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行していた現象を炭化ケイ素粉末の合成段階で進行させる必要が在り、熱分解(熱炭素還元反応)の厳密な制御が必要となる。そこで本章では、前駆体繊維の分解条件を意図的に変えた時の繊維構造の変化について調べた検討結果について述べる。

第 3 章では、従来の炭化ケイ素粉末の合成プロセス(ゾルゲル法等)に比べて、短時間で容易な「水溶性原料を用いた前駆体法」による高純度炭化ケイ素粉末の合成について述べる。なお本章では、得られた炭化ケイ素粉末の組成と結晶粒径の関係についても述べる。

第 4 章では、第 3 章で述べた合成手法にて得られる高純度炭化ケイ素粉末に固相焼結特性の付与を目的として、Al が均一に固溶した炭化ケイ素粉末の合成プロセスと得られた炭化ケイ素粉末の微細構造等について述べる。

第 5 章では、前駆体法により合成した Al を含有する炭化ケイ素物質(SiC-Al)の緻密化過程で、SiC 結晶中に固溶している Al の挙動について検討結果について述べる。本章では、これまでの研究では明らかにされていなかった固相焼結時の Al の粒界析出現象(粒界拡散移動現象)について述べるとともに、得られた炭化ケイ素焼結体の結晶粒界に顕著な第二相(異相)が存在していない理由につい

でも考察する。さらに、本研究で合成した SiC-Al 粉末の常圧焼結特性についても述べる。

第 6 章では、本論文を総括する。

## 1.8 参考文献

1. J.J.Cao, W.J.MoberlyChan, L.C.De Jonghe, C.J.R.O.Ritchie, “In situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 (2) (1996) 461-469.
2. H.Endo, M.Ueki, H.Kubo, “Hot pressing of SiC-TiC composites”, *J.Mater.Sci.*, 25 (5) (1990) 2503-2506.
3. X.F.Zhang, M.E.Sixta, L.C.D.Jonghe, “Grain boundary evolution in hot-pressed ABC-SiC”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 83 (11) (2000) 2813-2820.
4. M.Miura, T.Yogo, S.I.Hirano, “Phase separation and toughening of SiC-AlN solid solution ceramics”, *J.Mater.Sci.*, 28 (14) (1993) 3859-3865.
5. Y-W.Kim, M.Mitomo, H.Hirotsuru, “Grain growth and fracture toughness of fine-grained silicon carbide ceramics”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 78 (11) (1995) 3145-3148.
6. Y.Ohba, T.Shimozaki, H.Era, “Thermoelectric properties of SiC sintered with addition of B<sub>4</sub>C, C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *J.Japan Inst.Metals*, 71 (10) (2007) 901-907.
7. Q.Li, Y.Zhang, H.Gong, H.Sun, Y.Zhai, W.Zhu, J.Jing, “Effects of AlN on the densification and mechanical properties of pressure-less-sintered SiC ceramics”, *Progress in Natural Science: Materials International*, 26 (2016) 90-96.
8. T.Nozawaa, T.Koyanagi, Y.Katoh, H.Tanigawa, “ High-dose, intermediate-temperature neutron irradiation effects on silicon carbide composites with varied fiber/matrix interfaces”, *J. Euro.Ceram.Soc.*, 39 (2019) 2634-2647.

9. T.M.Parrill, Y.Chung, "Surface-analysis of cubic silicon carbide (001)", *Surf.Sci.*, 243 (1991) 96-112.
10. K.J.Kim, J.H.Eom, Y.W.Kim, W.S.Seo, M.J.Lee, S.S.Hwang, "Highly resistive SiC ceramics sintered with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions", *Ceramics International*, 43 (2017) 5343-5346.
11. H.Liang, X.Yao, Z.Huang, Y.Zeng, B.Su, "Effect of sintering techniques on the microstructure of liquid-phase-sintered SiC ceramics", *J.Euro.Ceram.Soc.*, 36 (2016) 1863-1871.
12. A.R.Darin, K.Sarbjit, A.C.Raymond, "Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide", *J.Am.Ceram.Soc.*, 91 (4) (2008) 1135-1140.
13. D.O.Moskovskikh, Ya-Cheng Lin, A.S.Rogachev, P.J.McGinn, A.S.Mukasyan, "Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes", *J.Euro.Ceram.Soc.*, 35 (2015) 477-486.
14. S.Grasso, T.Saunders, H.Porwal, M.Reece, "Ultra-high temperature spark plasma sintering of alpha-SiC", *Ceramics International*, 41 (2015) 225-230.
15. A.C.Santos, S.Ribeiro, "Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics", *Ceramics International*, 44 (2018) 11048-11059.
16. M.Khodaei, O.Yaghobizadeh, H.R.Baharvandi, A.Dashti, "Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB<sub>2</sub> composites", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 70 (2018) 19-31.
17. S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh, "Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide", *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 1201–1204.
18. S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh, "High-strength reaction-sintered silicon carbide ceramic", *Toshiba Review*, 58 (5) (2003) 46-49.

19. E.A.Olevsky, S.M.Rolfing, A.L.Maximenko, "Flash (Ultra-Rapid) Spark-Plasma Sintering of Silicon Carbide", *Scientific Reports*, 6 (33408) (2016) 1-8.
20. Y.Taki, M.Kitiwan, H.Katsui, T.Goto, "Electrical conductivity of C-SiC and Si-SiC prepared by spark plasma sintering", *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 11441-11444.
21. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, T.Nagasawa, "High-strength alkali-resistant sintered SiC fiber stable to 2200°C", *Nature*, 391 (1998) 773-775.
22. T.Ishikawa, H.Oda, "Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane", *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 3657-3662.
23. H.Oda, T.Ishikawa, "Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14 (2017) 1031-1040.
24. R.Usukawa, H.Oda, T.Ishikawa, "Conversion Process of Amorphous Si-Al-C-O Fiber into Nearly Stoichiometric SiC Polycrystalline Fiber", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53 (6) (2016) 610-614.

## 第 2 章

### 結晶質炭化ケイ素繊維内での 結晶粒径制御に関する研究



## 2.1 緒言

本章では、本研究と密接に関連する結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行させた結晶粒径制御技術について述べる。本研究で開発する高純度で固相焼結特性を併せ持つ新しい炭化ケイ素粉末を合成するには、結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行していた現象を炭化ケイ素粉末の合成段階で進行させる必要がある。つまり、非晶質 Si-Al-C-O 物質の熱分解(熱炭素還元反応)の厳密な制御が必要となる。そこでまず、Si-Al-C-O 繊維の熱分解条件と生成する SiC 結晶粒径の違いについて検討した結果について述べる。これまでの検討結果から、結晶質炭化ケイ素繊維の結晶粒径の制御には分解過程における CO ガス分圧を含む反応条件の影響が最も大きいことが分かっている[1-3]。

そこで本章では、CO ガス分圧を意図的に変える目的で、前駆体繊維の熱分解(熱炭素還元反応)を行う際に用いた炭素坩堝の構造ならびに前駆体繊維の組成(特に酸素含有量と残存酸素量)を変動させた際に観察された、得られた結晶質炭化ケイ素繊維を構成する炭化ケイ素結晶粒の大きさの違いについて述べる。

## 2.2 実験条件

図 2.1 に示すような 3 種類の炭素製坩堝(開放系、部分開放系、密閉系)を用いて検討した。非晶質の Si-Al-C-O 繊維の熱処理は、ナガノ製の超高温雰囲気炉(NEWTONIAN Pascal-40)を用いてアルゴンガス流通下(1 L/min)で行った。グラフアイトと C/C コンポジットからなる加熱領域のサイズは、内径が 35 mm で高さが 40 mm であった。なお、この検討では 3 種類の酸素含有量の異なる Si-Al-C-O 繊維( $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.4}$ ,  $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.45}$ ,  $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ )を用いて、それぞれの炭素製坩堝中、アルゴン気流下、昇温速度 400 °C/min で最高温度 2000 °C まで昇温

した。得られた繊維の表面構造ならびに断面構造は、走査型電子顕微鏡(FE-SEM、日本電子製、JSM-700F)を用いて調べた。いくつかの試料の内部ならびに表面近傍のある部分は、集束イオンビーム(FIB)により超薄切片を作成後、透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子製、JEM-2100)を用いて微細構造を調べた。表面平滑性については、原子間力顕微鏡(AFM、日立製、AFM 5000II)を用いて検討した。

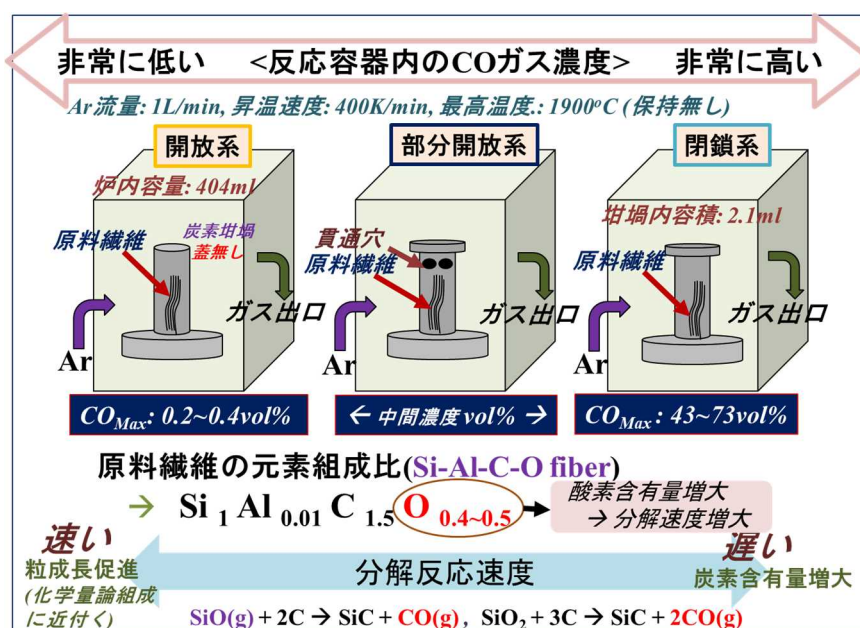
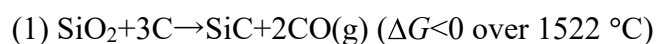


図 2.1 3種類の炭素製坩堝(開放系、部分開放系、密閉系)を用いた実験

## 2.3 結果と考察

結晶質炭化ケイ素繊維を得るために最初の段階では、非晶質の Si-Al-C-O 繊維をアルゴン気流中で 1500 °C 近辺まで昇温して熱処理が行なわれる。この熱処理過程では、繊維中に存在している酸化物相と余剰炭素の反応により、CO ガスの発生を伴って多孔質の分解繊維が生成する。この分解反応は、主として下記する二つの素反応により進行する。





多孔質の分解繊維は、少量の Al(1wt%以下)を含有する化学量論的組成に近い SiC 組成からなる。次の段階では、この少量の Al の存在により、アルゴンガス中 2000 °C までの昇温過程において、効果的な焼結現象が進行し、緻密な結晶質炭化ケイ素繊維が得られる。この初期段階の分解反応は非晶質 Si-Al-C-O 繊維の外側から中心に向かって進行する。そして、図 2.2 に示すように、得られた繊維の表面領域の SiC 結晶サイズは、繊維内部(表面近傍ならびに中心)の SiC 結晶サイズに比べて比較的小さいことが認められた。

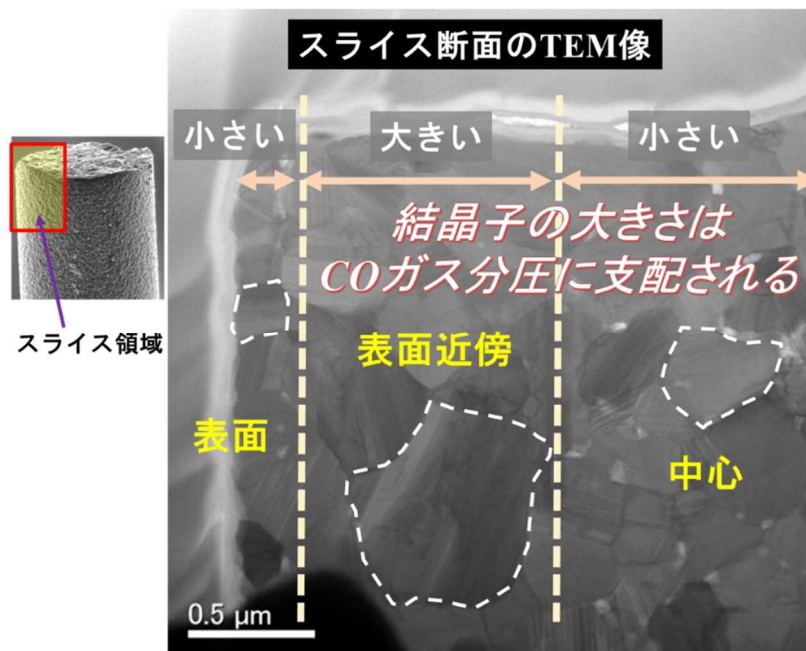


図 2.2 得られた結晶質炭化ケイ素繊維のスライス断面の TEM 像

このように、得られた繊維内部の結晶子の大きさは、内部と表面領域で異なっており、分解過程に生成してくる CO ガス濃度の分布に影響される。非晶質の Si-Al-C-O 繊維の分解反応( $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}(\text{g})$ )は、反応系内の CO ガス濃度に強く支配される。ルシャトリエの原理によると、CO ガス濃度が高くなれば、分解反応は遅くなる。分解反応は、一本一本の繊維内部で CO

ガスの発生を伴って進行する。したがって、それぞれの繊維の内部は発生した CO ガスで飽和され、余分な CO ガスは繊維表面領域から繊維外部に放出される。さらに、それぞれの繊維の表面領域では、吸着 CO ガスによる境界層が形成されると考えられる。これらの変化により、結果として、一本一本の繊維の内部から表面領域に掛けて、CO ガスの濃度分布が形成され、生成する結晶子の大きさに大きな影響を与えると考えられた。このような、分解過程に繊維内部で進行する変化(推定)を図 2.3 に示す。

図 2.3 から分かるように、最初の分解反応は、繊維内部に比べて CO ガス濃度分圧が低い表面近傍からスムーズに進行するものと考えられる。したがって、分解反応は繊維の表面領域から内部に向かって進行したことが理解できる。繊維表面では、繊維内部から放出された CO ガスの吸着層(境界層)が形成されることから、繊維表面の CO ガス分圧は繊維内部に比べて高くなっているものと考えられる。

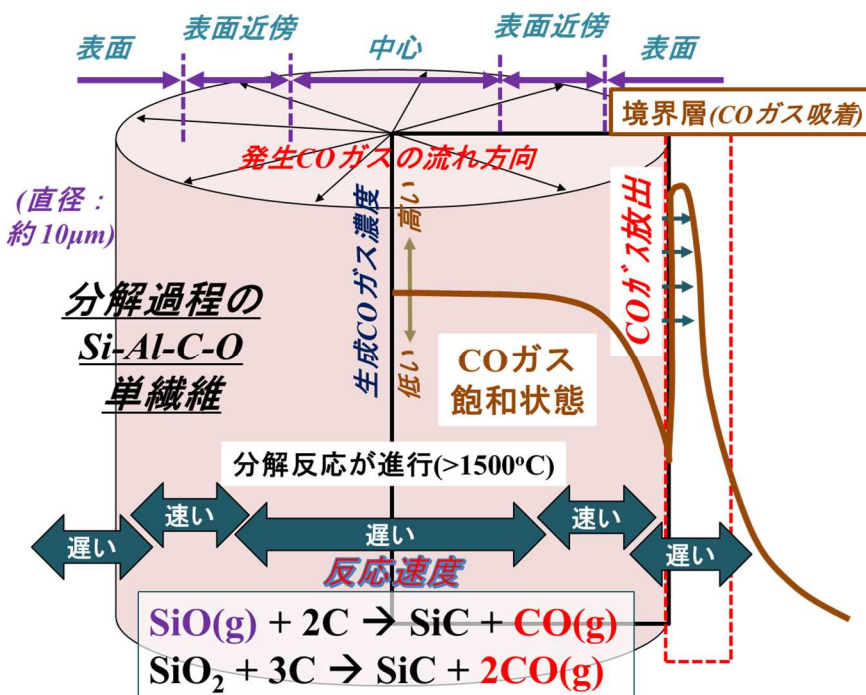


図 2.3 Si-Al-C-O 繊維の分解過程における発生 CO ガス濃度分布図

このことから、繊維表面の分解反応はゆっくり進行し、結果として繊維表面における SiC 結晶の粒成長は抑制されたと推察できる。このように、Si-Al-C-O 繊維の分解反応と得られた結晶質炭化ケイ素繊維の粒成長はともに、分解反応の過程における CO ガス分圧に強く影響される。本検討では分解過程における CO ガス分圧を変える目的で、図 2.1 に示したように種類の異なった炭素坩堝(開放系、部分開放系、密閉系)と酸素含有量が異なる 3 種類の Si-Al-C-O 繊維 ( $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.4}$ ,  $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.45}$ ,  $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ )を用いて実験を行った。本実験条件下において、密閉系で且つ酸素含有量が最も多い原料繊維( $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ )を用いた場合の炭素坩堝内の最大 CO ガス濃度は 73 vol%と算出でき、一方、開放系で且つ酸素含有量が最も少ない原料繊維( $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.4}$ )を用いた場合の最小 CO ガス濃度は 0.2vol%と算出できる。これらの条件下で得られた結晶質炭化ケイ素繊維の表面の形態上の違い(SEM 像)を図 2.4 に示す。



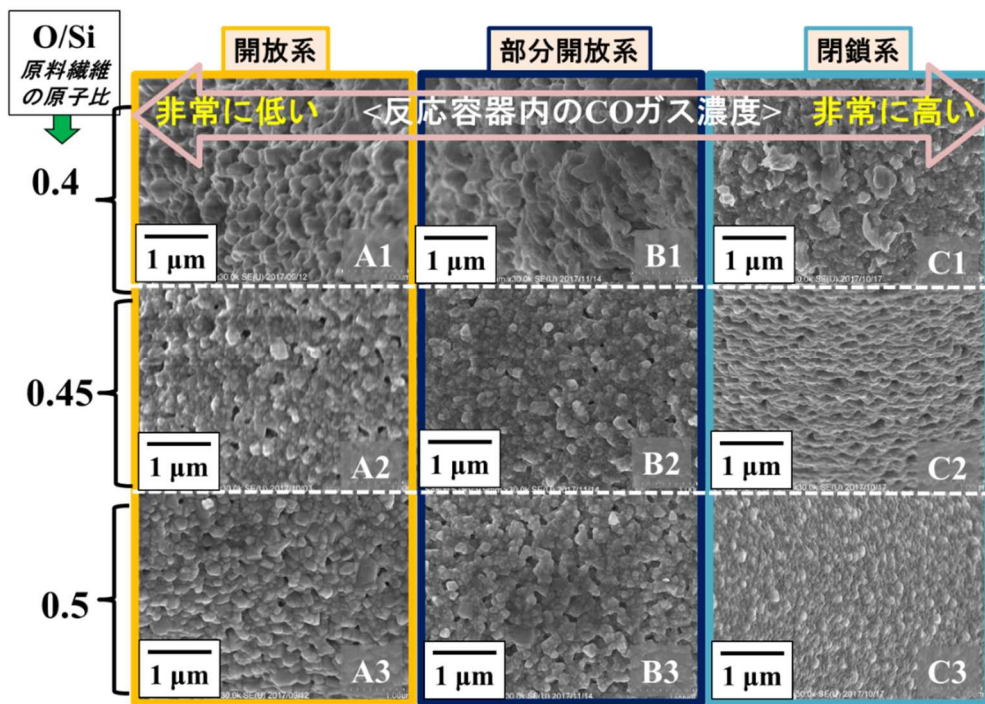


図 2.4 繊維組成と反応系を変えて得られた SiC 繊維の表面の SEM 像

また、表面平滑性を正確に評価する目的で行った原子間力顕微鏡の測定結果を図 2.5 に示す。



図 2.5 得られた繊維の原子間力顕微鏡による表面平滑性の評価

これらの繊維は、異なった原料繊維を用いて、さらに異なった炭素増増の系(解放系、部分開放系、密閉系)を用いて、アルゴンガス中、1900 °C で熱処理して得られたものである。図 2.4 および図 2.5 から分かるように、原料繊維の酸素含有量が多く、密閉系(反応系内の CO ガス分圧が最も高くなる条件)により得られた繊維の表面が、最も滑らかとなっていること、つまり、より細かい結晶粒子で構成されていることが分かる。これらの結果から、分解過程における反応系内の CO ガス分圧と密接に関連していることが理解できる。上述のように、酸素含有量が最も多い原料繊維( $\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{0.01}\text{C}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ )と密閉系を用いた場合に、より滑らかな繊維表面が得られた。このように、繊維表面の平滑性(つまり、構成される SiC 結晶の粒径の違い)は、分解条件(特に、反応系内の CO ガス分圧)を変える事により効果的に制御できる。反応系内の CO ガス分圧を変える最も重要な要因は、(1)原料繊維中の酸素含有量、(2)反応系の開口度(開放系、部分開放系、密閉系)である。このように、これらの要素の組み合わせを変える事により、得られた繊維の表面平滑性、すなわち得られる結晶粒の大きさを制御出来る事が明らかとなった。

本章で述べた研究結果から、次章以降で述べる高純度炭化ケイ素粉末の合成においても、前駆体物質の組成調整と加熱分解(熱炭素還元反応)を行う際の雰囲気制御が重要であることが明らかとなった。このような結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行していた反応を、本論文では高純度炭化ケイ素粉末の合成に展開した結果について述べる。

## 2.4 参考文献

1. T.Ishikawa, H.Oda, "Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane", Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 3657-3662.

2. H.Oda, T.Ishikawa, “Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14 (2017) 1031-1040.
3. R.Usukawa, H.Oda, T.Ishikawa, “Conversion process of amorphous Si-Al-C-O fiber into nearly stoichiometric SiC polycrystalline fiber”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53 (6) (2016) 610-614.



## 第 3 章

# 水溶性原料を用いた前駆体法による 高純度炭化ケイ素粉末の合成

### 3.1 緒言

第2章で示したようにこれまでに、非晶質 Si-Al-C-O 繊維を原料として得られる結晶質炭化ケイ素繊維の内部構造(特に結晶粒径の大きさの違い)は、原料繊維の組成と雰囲気中の CO 濃度に大きく左右されることが明らかとなった。この場合、優先的に進行する熱炭素還元反応を優勢に起こさせ、繊維内部からの SiO gas の蒸発・脱離を抑制することにより、繊維中の残存炭素を明らかに減少させて、表面領域における異常粒成長も抑制でき得る焼結条件について示し、結果としてこれまでの手法と比較して滑らかな繊維表面が得られることも明らかにした[1-8]。また、原料繊維の熱分解による SiC ナノ結晶の生成条件とその後の焼結過程、ならびに得られた繊維の表面平滑性の関係を明らかにし、表面構造の生成メカニズムについても明らかにした[9]。

本章では、これらの知見を活かして、まず純度の高い炭化ケイ素粉末が得られる条件について述べる。本研究では、炭化ケイ素粉末の合成で従来から一般的に行われていたゾルゲル法は用いず、新しい錯体重合法を用いて検討を行った。炭化ケイ素粉末の合成方法として良く知られているゾルゲル法は、合成溶液の厳密な pH 調整が必要で、数十時間から百時間と非常に長時間を要していた[10]。そこで、本研究では、厳密な pH 調整を必要としない「錯体重合法を用いた新しいプロセスの開発」を目指した。具体的には、クエン酸と水溶性シリカを原料として用い、脱水縮合反応させて水溶性の前駆体高分子を得た。この新しい合成手法は、これまで行われてきたゾルゲル法と比較して 10 分の 1 程度の合成時間で済み、また厳密な pH 調整等も必要ないことから、画期的な合成プロセスである。本章では、この新しい錯体重合法により合成した前駆体ポリマーの組成を変動させ、目的とする高純度炭化ケイ素が合成できる条件について述べる。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 水溶性シリカ(水溶性 TEOS)の調製

水溶性シリカ(水溶性 TEOS)は Kakihana らの手法を参考に調製した(図 3.1)[11]。300 mL ビーカーにオルトケイ酸テトラエチル(富士フィルム和光純薬)110 mL(0.5mol)とエチレングリコール(富士フィルム和光純薬)110 mL(2.0 mol)を加えた。この混合溶液をホットプレートに置き、ホモジナイザー(IKA, T18 digital)を用いて 20000 rpm で攪拌しながら 80 °C で 1 時間加熱した。その後、白濁溶液に対して酸触媒として硝酸(富士フィルム和光純薬)溶液を 0.5 mL 滴下した後、引き続き 20000 rpm で攪拌しながら 80 °C で 30 分加熱した。得られた透明溶液を 500 mL メスシリンダーに移して、蒸留水を標線まで加えることで 1 mol/L(Si 基準)の水溶性シリカ(水溶性 TEOS)溶液を得た。

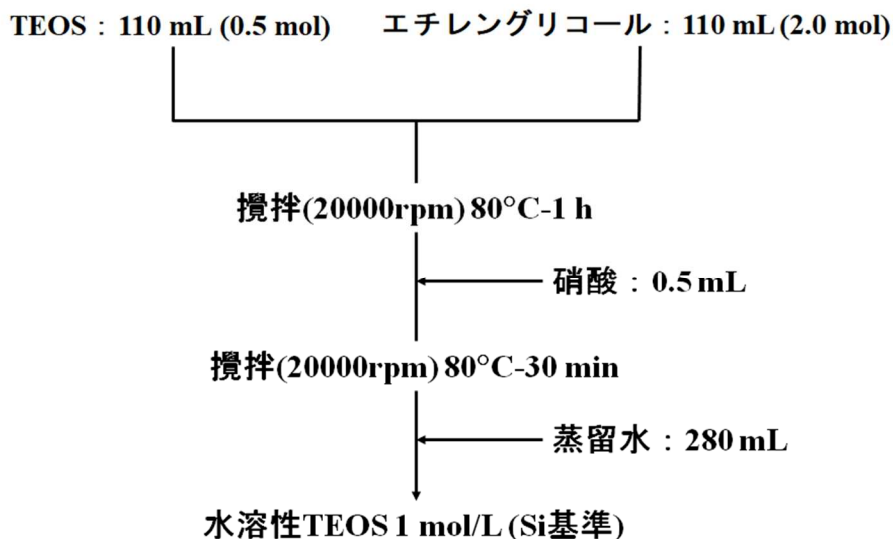


図 3.1 水溶性シリカ(TEOS)の合成プロセス

### 3.2.2 高純度炭化ケイ素粉末の合成

水溶性原料を用いた高純度炭化ケイ素粉末の合成スキームを図 3.2 に示す。300 mL ビーカーに水溶性 TEOS を 100 mL(0.1 mol)に固定し、クエン酸(富士フィルム和光純薬)を 9.606 g (0.05 mol)、19.212 g (0.10mol)、28.818 g(0.15 mol)、 38.424 g (0.20 mol)、 48.030 g (0.25 mol)、 57.636 g(0.30 mol)それぞれ加えて、ホットスターラーで攪拌してクエン酸を溶解した。混合溶液を 100 °C に設定した乾燥器 (YAMATO, DY-300)に入れて 5 時間加熱することで湿潤ゲルを得た。

得られた湿潤ゲルをアルミナ焼成皿に移して、電気炉で 200 °C(1 分間に 10 °C 昇温)、1 時間加熱することで分子間に含まれる水分を除去し乾燥ゲルとした。さらに、乾燥ゲルをアルミナボードに移して、管状炉(Koyo ,KTF035N1) にて Ar ガスで 30 分置換した後、Ar ガス 1L/min 流通下 650 °C(1 分間に 10°C 昇温)で 30 min 焼成することで、乾燥ゲルの炭化を行った。これにより、炭化ケイ素の前駆体となる Si-C-O 前駆体を得た。Si-C-O 前駆体は窒化ケイ素乳鉢で粉砕することで微細化した。Si-C-O 前駆体はカーボン焼成皿に入れて、真空加圧焼成炉 (SHIMADZU, VESTA)で 1400 °C(1 分間に 20 °C 昇温)、3 時間、真空焼成をおこなった。

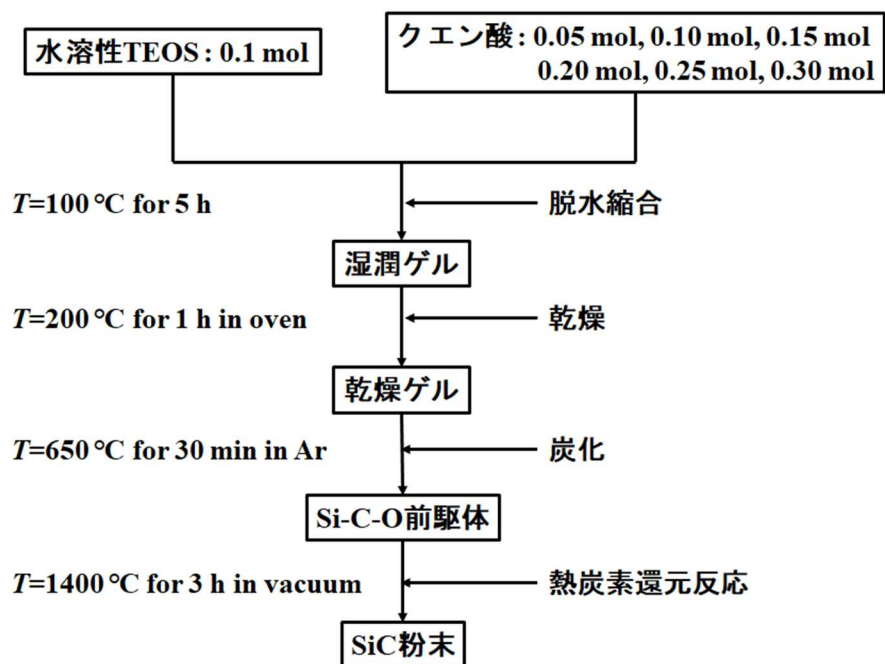


図 3.2 高純度炭化ケイ素粉末の合成プロセス

### 3.2.3 測定方法

加熱処理中に発生するガスの分析は、Rigaku 製昇温脱離ガス光イオン化重量分析装置(TPD type R Photo)を用いて測定し、重量変化については、Rigaku 製 Thermo plus EVO2 示差熱天秤 TG-DTA を用いて測定した。また、得られた炭化ケイ素結晶の微細構造を調べる目的で、日本分光製レーザーラマン分光光度計 NRS-700 を用いてラマンスペクトルを測定した。得られた炭化ケイ素粉末の形態については、日立製走査電子顕微鏡(S-4800)を用いて観察した。結晶構造については、Rigaku 製全自動多目的 X線回折装置(Smart Lab)を用いて測定した。炭化ケイ素結晶の微細構造については、日本電子製収差補正走査/透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F ならびに Microtrac MRB BELSORP MAX を用いて測定した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 Si-C-O 前駆体に至るまでの構造変化

原料溶液(水溶性 TEOS+クエン酸)と湿潤ゲルの FT-IR スペクトルを図 3.3 に示す。原料溶液では、水に由来したスペクトル( $3200\text{ cm}^{-1}$  : OH 伸縮、 $1650\text{ cm}^{-1}$  :  $\text{H}_2\text{O}$ )が顕著に認められたが、湿潤ゲルでは、両スペクトルの強度低下と共に、エステル結合に由来した  $\text{C}=\text{O}$  伸縮( $1730\text{ cm}^{-1}$ )の強度が増加していることから、水溶液 TEOS の-OH 結合とクエン酸の-COOH 結合との間で脱水縮合反応が進行したと示唆される。

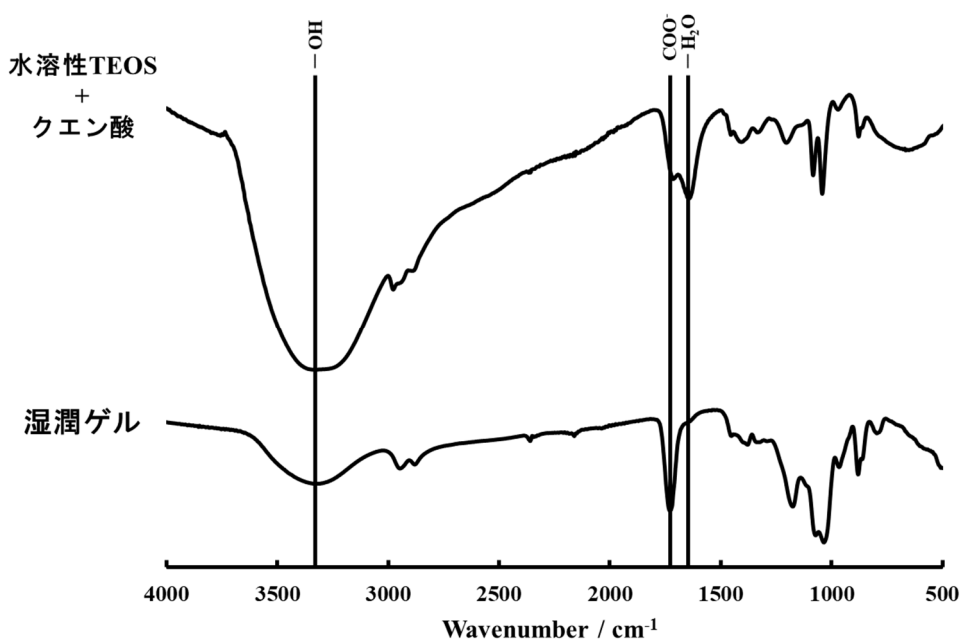


図 3.3 原料溶液(水溶性 TEOS+クエン酸)と湿潤ゲルの FT-IR スペクトル

さらに、湿潤ゲルと Si-C-O 前駆体の FT-IR スペクトルを図 3.4 に示す。湿潤ゲルでは、水溶性 TEOS とクエン酸のスペクトルが加算されたスペクトルであったが、Si-C-O 前駆体では、 $\text{SiO}_2$  の基本骨格に由来したスペクトルが認め

られた。したがって、湿潤ゲルを炭化する過程で、 $\text{SiO}_2$  骨格を残して分解反応が進行しているものと推定される。また、炭化後の試料でも  $\text{H}_2\text{O}$  に由来したスペクトルが残っているのは炭化物の吸水によるものと推定される。

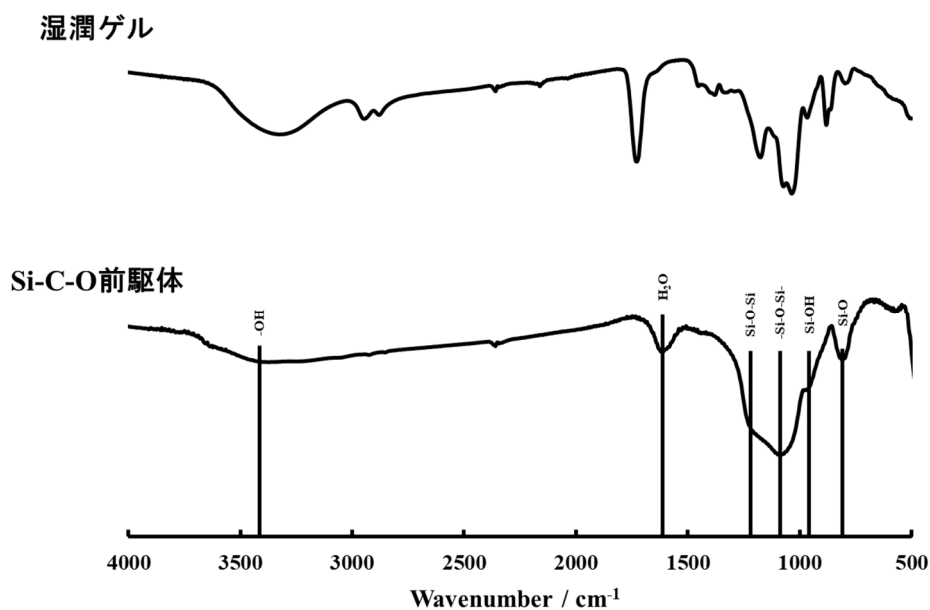


図 3.4 湿潤ゲルと Si-C-O 前駆体の FT-IR スペクトル

そこで、湿潤ゲルから Si-C-O 前駆体に至るまでに発生するガス成分を TPD-MS スペクトルを測定することで同定した。図 3.5 に湿潤ゲルを He 流通下(300 mL/min)で 700 °C まで昇温した際の発生ガス成分(分子量)を示す。280 °C 付近から 500 °C にかけてガス発生が認められ、分子量 43~88 のガス成分が発生していることが分かった。

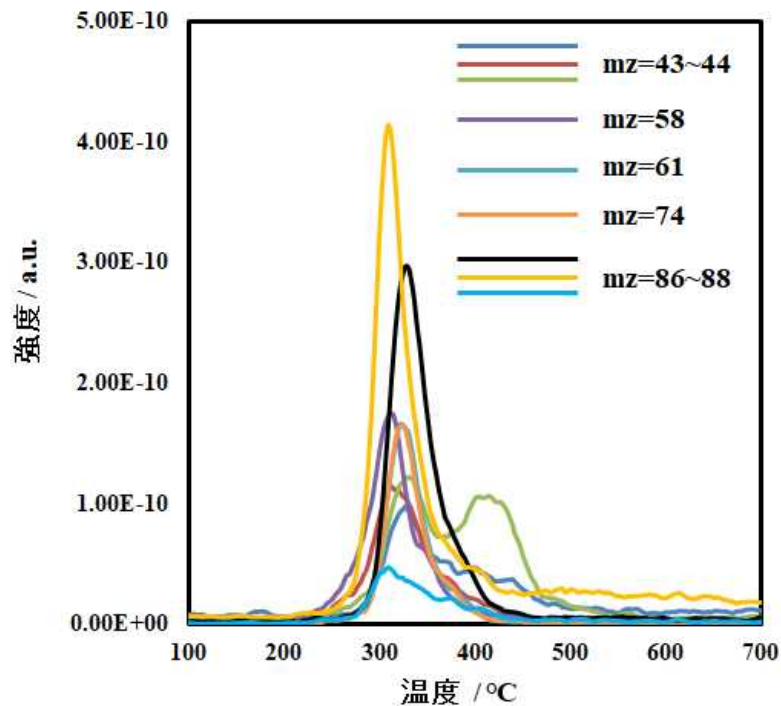


図 3.5 700 °C まで昇温した際の発生ガス成分(分子量)

これらに該当すると思われる発生有機ガス成分を表 3.1 にまとめる。主に、C3 から C6 で構成された有機ガス成分が発生しているものと推定される。そこで、各結合エネルギーの相関を表 3.2 にまとめた。Si-O 結合の結合エネルギーが 465 kJ/mol に対して、C-C 結合、C-O 結合、C-H 結合はそれぞれ 347 kJ/mol、351 kJ/mol、414 kJ/mol である[12]。つまり、炭化過程においては、Si-O 結合よりも結合エネルギーが弱い、これら 3 結合が優先的に切れることにより、SiO<sub>2</sub> の骨格を持った Si-C-O 前駆体が生成したものと示唆される。



表 3.1 推定される発生有機ガス成分

	Representative cleavage fragments
42~44	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , $(\text{CH}_2)_3$ <i>three-member ring</i> , $(\text{CH}_2)_2\text{-O}$ <i>three-member ring</i>
56~58	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ , $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ $(\text{CH}_2)_4$ <i>four-member ring</i>
60~62	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ , $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_3$
72~74	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{-(CO)-CH}_2\text{-CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CHO}$ , $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$
86~88	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{-(CO)-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ , $(\text{CH}_2)_5\text{-O}$ <i>six-member ring</i> , $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CHO}$

表 3.2 各結合単位の結合エネルギー

	Binding energy (kJ/mol)
<b>C-C</b>	<b>347</b>
<b>C-O</b>	<b>351</b>
<b>C-H</b>	<b>414</b>
<b>Si-O</b>	<b>465</b>
<b>C=O</b>	<b>740</b>

次に、Si-C-O 前駆体中に含まれる炭素量を定量するために、各クエン酸添加量で調製した Si-C-O 前駆体の乾燥空気中の TG 分析を行い、その結果を図 3.6 に示す。

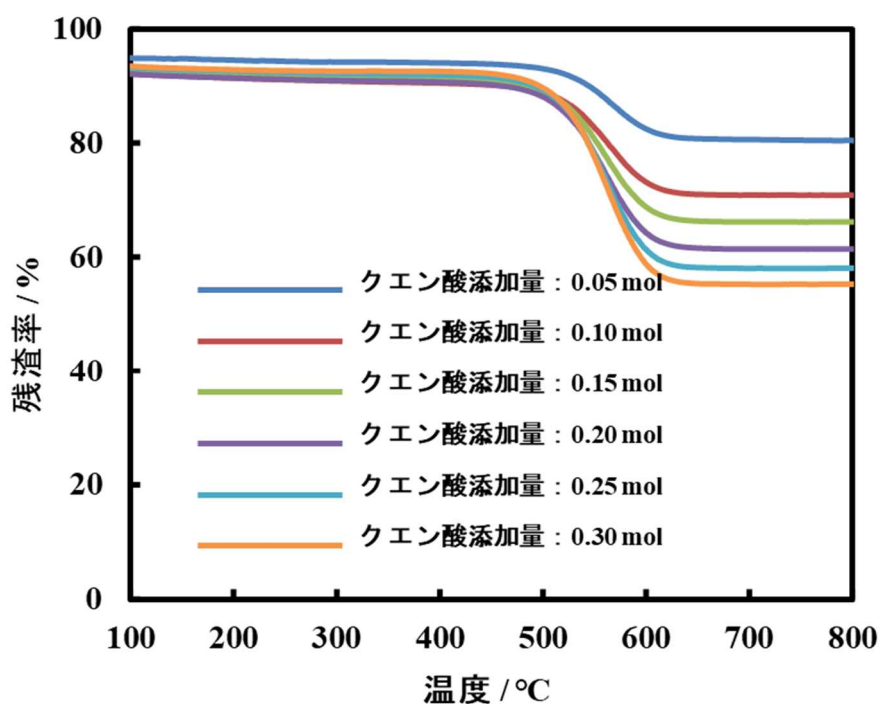
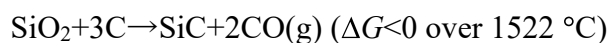


図 3.6 Si-C-O 前駆体の乾燥空気中加熱時の重量変化

いずれの場合も、約 450 °C 付近から顕著な重量減少が認められ、その度合いは、クエン酸添加量の増大と共に大きくなっていることが分かる。これは、クエン酸と水溶性 TEOS が形成したゲルの分子量が、クエン酸量の増大と共に大きくなったことにより、炭化した際に Si-C-O 前駆体中に含まれる炭素量が大きくなったためと示唆される。さらに、この重量減少分を炭素の燃焼によるものとして、残渣分を SiO<sub>2</sub> と仮定した時に、Si-C-O 前駆体中に含まれる炭素量を算出した結果(C/SiO<sub>2</sub> 比)を図 3.7 に示す。二酸化ケイ素と炭素から炭化ケイ素を得る化学反応式は以下の通りである。



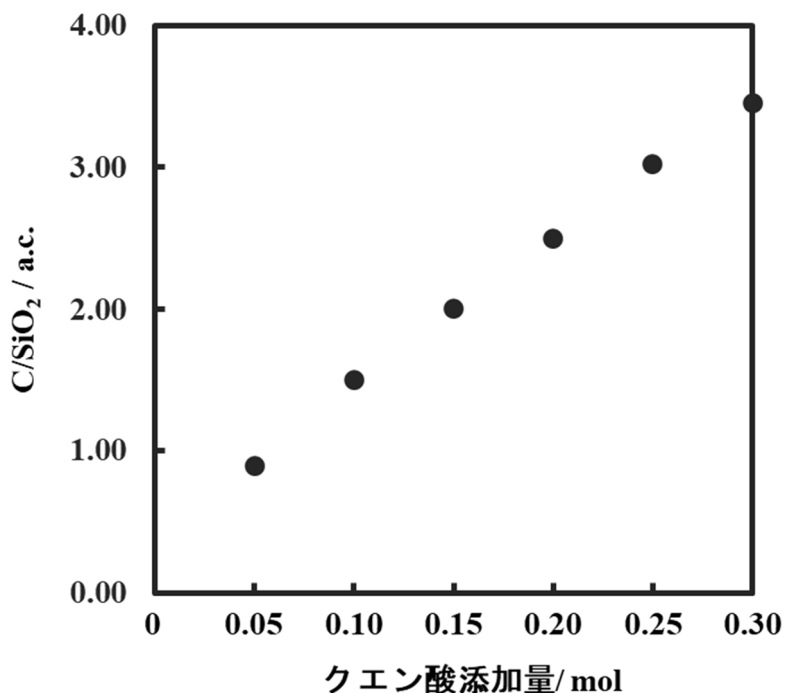


図 3.7 クエン酸量と得られた Si-C-O 前駆体組成比(C/SiO<sub>2</sub>)の関係

反応式からもわかるように、二酸化ケイ素 1 当量に対して、3 当量の炭素が存在したとき、理論的には、化学量論組成の炭化ケイ素が得られることが理解できる。そこで、前駆体中に含まれる C/SiO<sub>2</sub> を見てみると、クエン酸添加量の増大に比例して、C/SiO<sub>2</sub> は増大しており、水溶性 TEOS 0.1 mol に対して、0.25 mol 添加した時に、理論的に化学量論組成の炭化ケイ素が得られる組成(C/SiO<sub>2</sub>=3.0)を有する前駆体粉末が調製できていることが分かる。

これら各 C/SiO<sub>2</sub> 比に調製した Si-C-O 前駆体を熱処理して、得られた粉末をエタノールに分散させた時の試料の外観を図 3.8 に示す。炭化ケイ素は純度が高くなるほど色彩が黄色になることが報告されており[13]、試料の外観から判断する範囲では、クエン酸添加量 0.1 mol から 0.2 mol の時、高純度炭化ケイ素粉末が得られていると予想される。



クエン酸添加量 0.05 mol 0.10 mol 0.15 mol 0.20 mol 0.25 mol 0.30 mol

図 3.8 得られた粉末をエタノールに分散させた時の試料の外観(エタノール:10 mL+試料:5 mg)

### 3.3.2 得られた炭化ケイ素粉末の構造

得られた各試料粉末の SEM 観察を行った(図 3.9)。クエン酸添加量 0.05 mol で合成した時は、結晶の生成は認められなかった。一方、クエン酸量 0.1 mol から 0.3 mol では結晶の生成が認められた。粒子サイズはクエン酸添加量との相関は認められず、おおむね数百ナノメートルの無定形ナノ粒子であることが分かる。

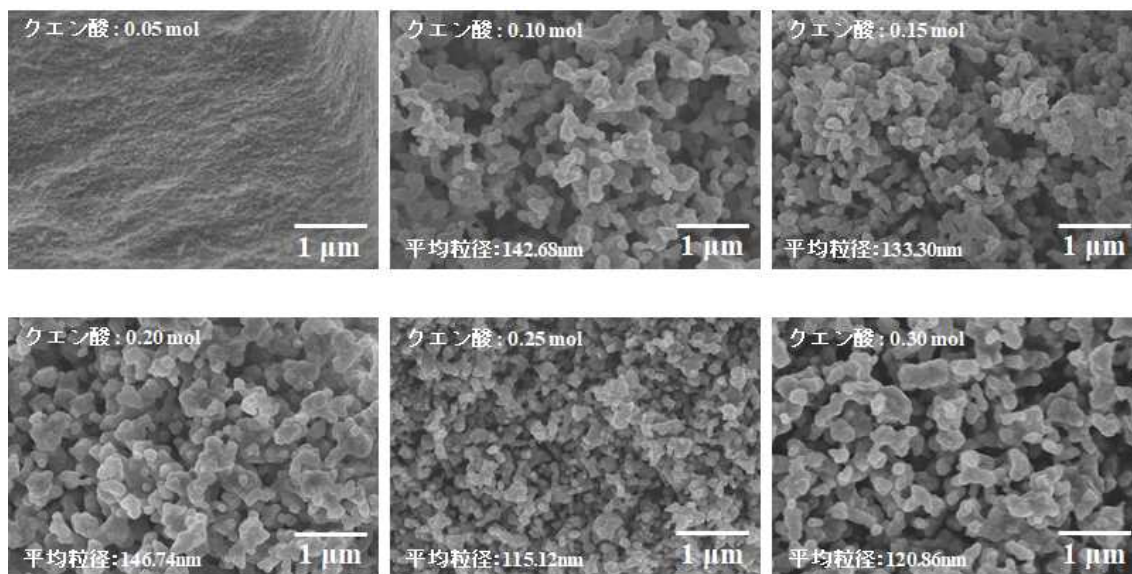


図 3.9 Si-C-O 前駆体の加熱処理により得られた粉末試料の外観(SEM 像)

さらに、得られた結晶粒子の比表面積を BET 法により測定した(図 3.10)。

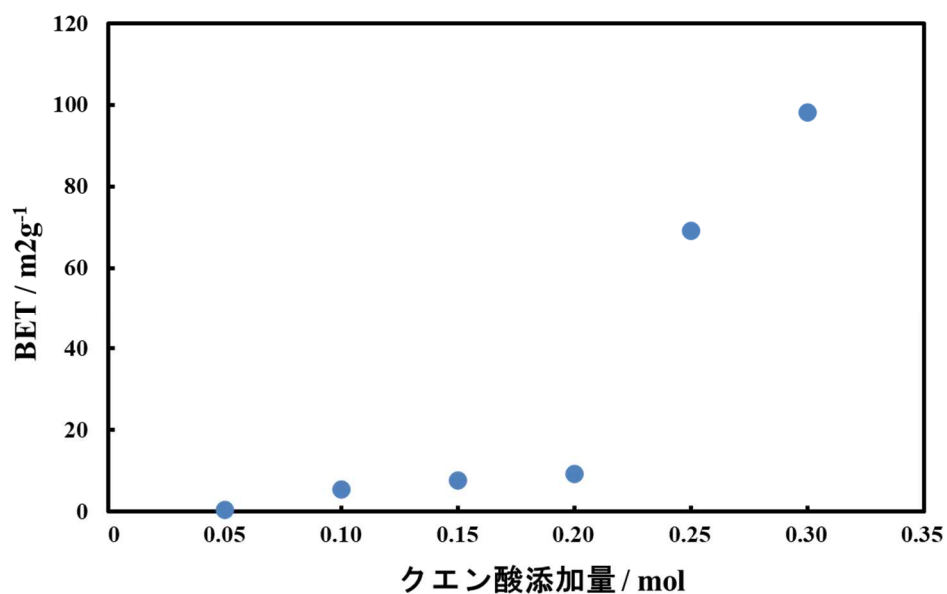


図 3.10 クエン酸添加量と加熱処理により得られた粒子の比表面積の関係

比表面積は、以下の式により算出した。

$$S_{BET} = \frac{V_m}{\left(\frac{M}{N}\right) \times A \times 10^{-18}}$$

- $V_m$ [g/g] : 測定試料の単位質量当たりの吸着分子の質量
- $M$ [g/mol] : 吸着質の分子量
- $N$ [mol<sup>-1</sup>] : アボガドロ定数 ( $6.022 \times 10^{23}$ )
- $A$ [nm<sup>2</sup>] : 試料表面における吸着質分子の分子占有断面積

SEM 観察の結果と一致して、比表面積はクエン酸添加量 0.05 mol では 0.5 m<sup>2</sup>/g と粗粒子が得られていることが分かる。また、クエン酸添加量 0.1 mol から 0.2 mol では 5.0~10.0 m<sup>2</sup>/g の比表面積を有する粒子が得られていることが分かる。一方、クエン酸添加量 0.25 mol と 0.30 mol では比表面積の顕著な増大が見られて、それぞれ 69.2 m<sup>2</sup>/g、98.2 m<sup>2</sup>/g と SEM 観察の結果と一致しない結果が得られた。そこで、得られた各試料の X 線回折を測定した。その結果を図. 3.11 に示す。

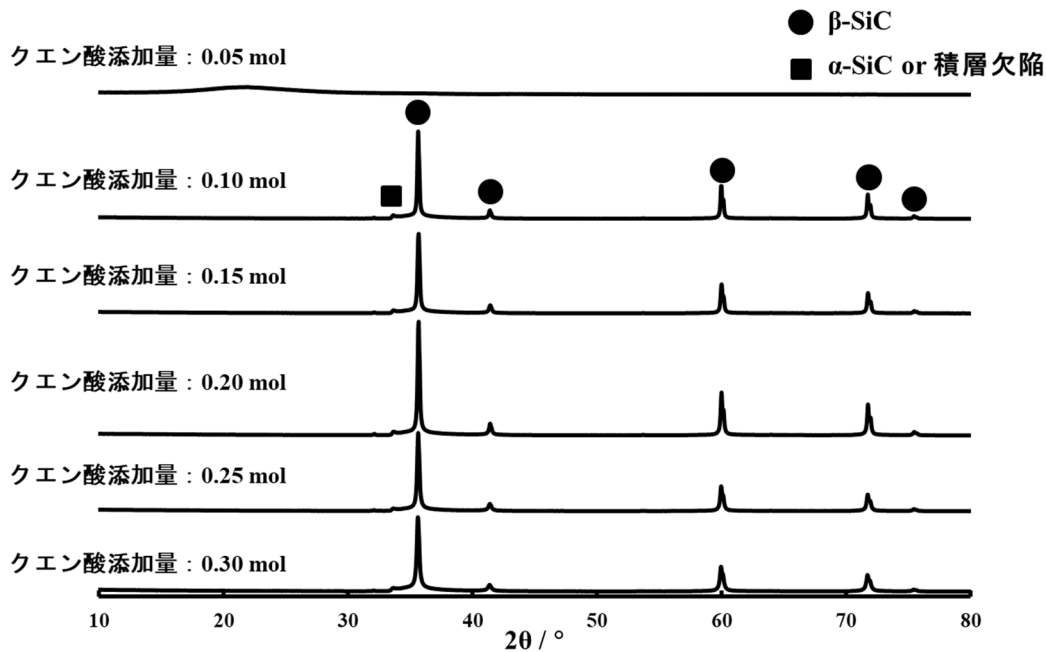


図 3.11 クエン酸量を変えて得られた加熱処理試料の X 線回折

クエン酸添加量 0.05 mol では特定の結晶構造は認められず、アモルファス構造をしていることが分かった。一方、クエン酸添加量 0.10 mol 以上では、 $\beta$ -SiC が得られていることが分かった。結晶に由来する回折ピークの強度はクエン酸添加量による違いは認められなかった。また、 $33.7^\circ$ に見られる回折線はこれまでの報告から $\alpha$ -SiC と炭化ケイ素の積層のずれから生じる積層欠陥の 2 通りの可能性が考えられるが、XRD では両者を明確に区別することは困難である[14-15]。そこで、XRD で区別することができなくなった  $33.7^\circ$  の回折線を区別するために、ラマン分光スペクトル測定を行った(図 3.12)。 $796\text{ cm}^{-1}$  と  $972\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれスペクトルが認められ、これまでの報告から $\beta$ -SiC の縦光学(Transverse Optic:TO)モードと横光学(Longitudinal Optic:LO)モードに帰属される。また、両者のスペクトルを見ると、低波数側に裾広がりとなっており、非対称性のスペクトルであることが分かる。これは積層欠陥が生成した際に見られる特徴的な現象であることから、XRD で見られた回折線は積層欠陥に由来したものと考えられる[15]。

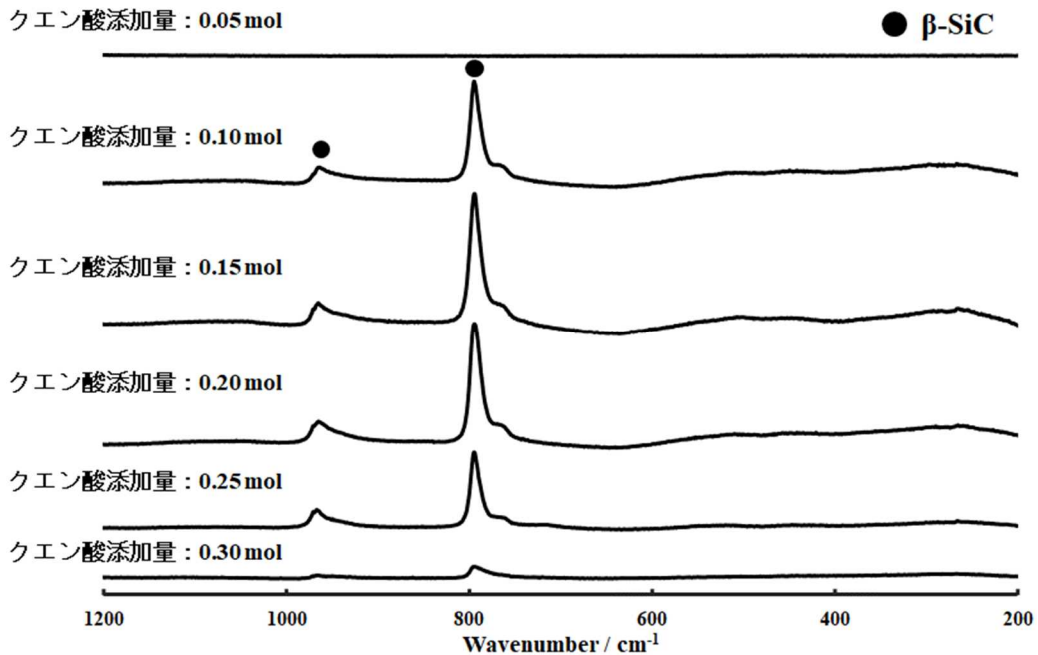


図 3.12 クエン酸量を変えて得られた加熱処理試料のラマン分光スペクトル

また、積層欠陥の生成は、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)の観察結果からも確認された(図 3.13)。粒子に対して、線が入っており、その部分を拡大し、原子の配列を確認すると、粒子の並びの中で積層のずれが生じており、これが積層欠陥であると考えられる。

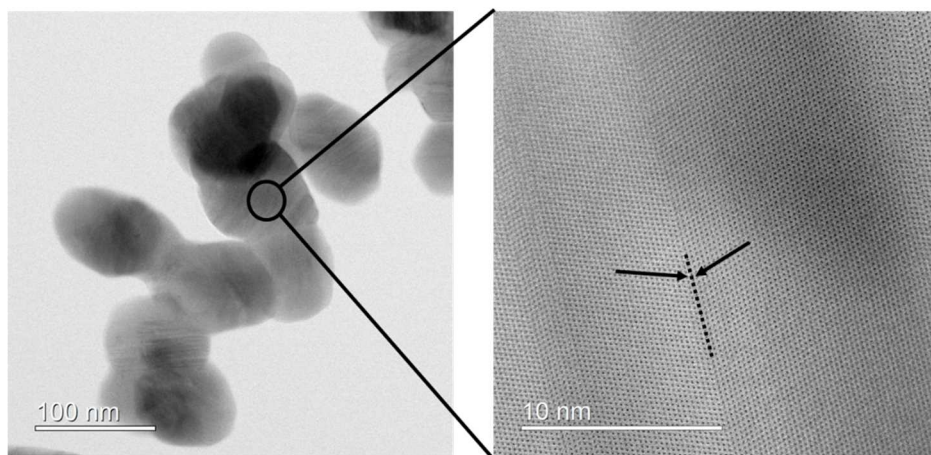


図 3.13 得られた加熱生成物の高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡像(クエン酸添加量 : 0.20 mol)

### 3.3.3 得られた炭化ケイ素粉末の純度

得られた炭化ケイ素粉末に残存炭素が含まれているか否かを調べるために、ラマン分光測定をさらに高波数域まで行った。その結果を図 3.14 に示す。クエン酸添加量 0.05 mol とクエン酸添加量 0.25 mol, 0.30 mol でそれぞれグラファイト構造( $sp^2$  結合)に由来する  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のピークとダイヤモンド構造( $sp^3$  結合)に由来する  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが認められた。クエン酸添加量 0.05 mol では未反応の炭素によるものである一方、クエン酸添加量 0.25 mol と 0.30 mol で検出されたピークは余剰の炭素によるものであると考えられる。したがって、クエン酸添加量 0.10 mol から 0.20 mol では残存炭素を含まない高純度炭化ケイ素粉末が得



られていると推定される。

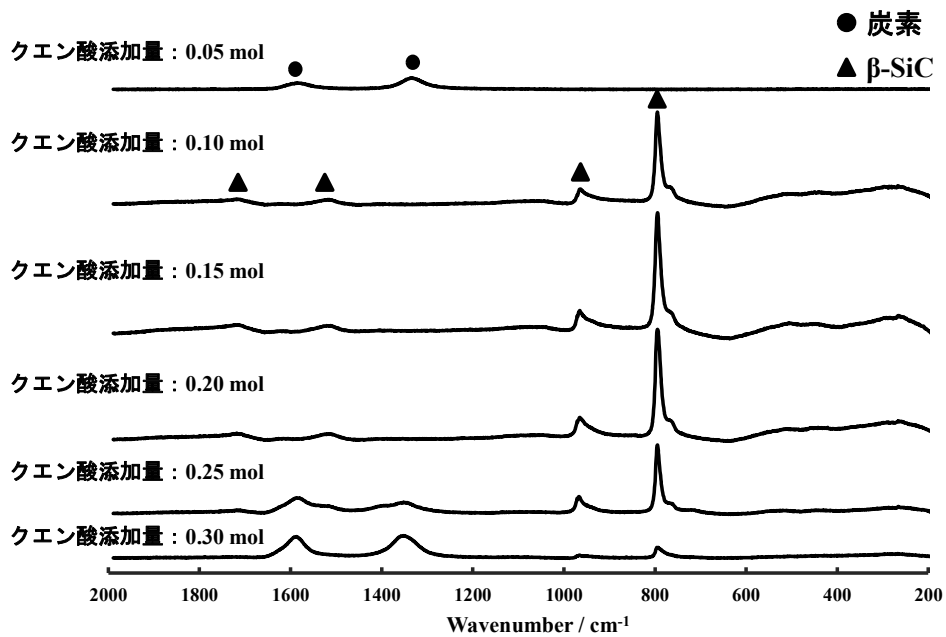


図 3.14 クエン酸量を変えて得られた加熱処理試料のラマン分光スペクトル

そこで、残存炭素を定量するために、得られた炭化ケイ素粉末の酸素流通下での TG 測定を行い、その結果を図 3.15 に示す。ラマンスペクトルの結果と一致して、クエン酸添加量 0.25 mol と 0.30 mol において 600 °C 付近から炭素の燃焼による重量減少が認められた。その他、クエン酸添加量 0.05 mol~0.20 mol では重量減少が認められなかった。クエン酸添加量 0.05 mol において重量減少が認められなかったのは、未反応の炭素がガラス状の SiO<sub>2</sub> に保護されていたためであると示唆される。この現象はクエン酸添加量 0.05 mol で特有の現象であると考えられる。

さらに、残存炭素を定量するために、TG 測定による重量減少分を炭素とし、残存した分を炭化ケイ素として C/Si モル比を算出した。その結果を図 3.16 に示す。C/Si 比が 1.0 に近いほど高純度の炭化ケイ素が得られており、クエン酸添加量 0.10 mol から 0.20 mol では C/Si が 1.0 の値が得られたことから、高純度炭化

ケイ素粉末が得られていると考えられる。

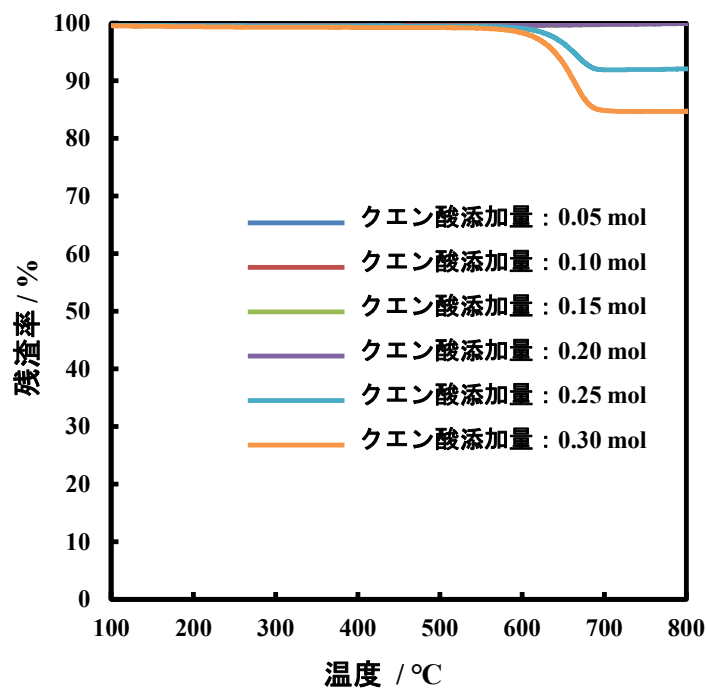


図 3.15 クエン酸添加量を変えて得られた炭化ケイ素粉末の酸素流通下での重量変化

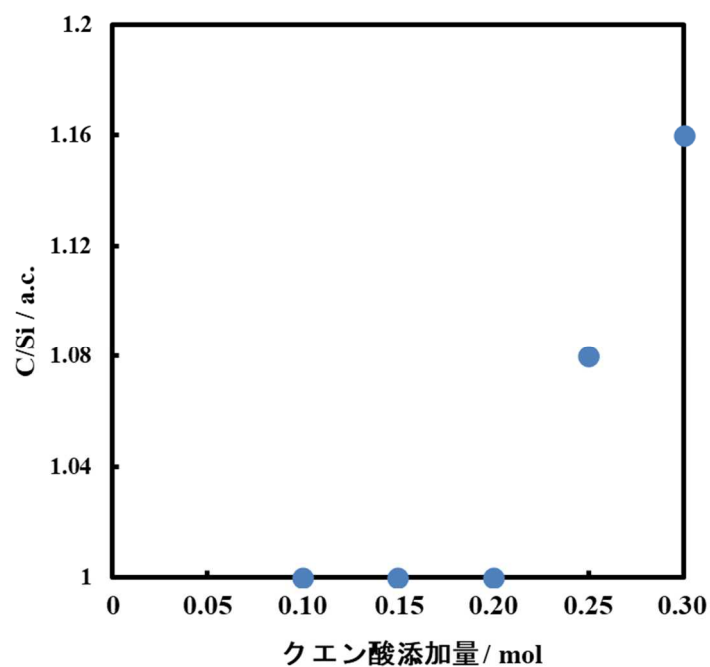


図 3.16 TG 測定による重量減少分を炭素とし算出した C/Si モル比

### 3.4 参考文献

1. H.Oda, T.Ishikawa, “Study on the Fracture Origin of SiC-Polycrystalline Fiber”, *Trends in Nanotechnology & Material Science*, 1 (1) (2016) 1-5.
2. T.Ishikawa, H.Oda, “Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane”, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 3657-3662.
3. T.Ishikawa, H.Oda, “Structural Control Aiming for High-performance SiC Polycrystalline Fiber”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53(6) (2016) 615-621.
4. R.Usukawa, H.Oda, T.Ishikawa, “Conversion Process of Amorphous Si-Al-C-O Fiber into Nearly Stoichiometric SiC Polycrystalline Fiber”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53(6) (2016) 610-614.
5. T.Ishikawa, R.Usukawa, H.Oda, “Controlling Factors Aiming for High Performance SiC Polycrystalline Fiber”, *Ceramic Transactions*, 262 (2017) 27-39.
6. T.Ishikawa, H.Oda, “Heat-resistant Inorganic Fibers”, *Ceramic Transactions*, Volume CCLXIII, (2017) 7-18.
7. H.Oda, T.Ishikawa, “Effects of the microstructure and degradation reaction under heat-treatment on mechanical properties of SiC polycrystalline fiber”, *Ceramic Transactions*, Volume CCLXIII, (2017) 55-64.
8. T.Ishikawa, R.Usukawa, H.Oda, “Controlling factors aiming for high performance SiC polycrystalline fiber”, *Ceramic Transactions*, 262 (2017) 27-39. Soraro G, Babonneau F, Maurina S, Vicens J. Sol-gel synthesis of SiBOC glasses. *J Non-Cryst Solids*, 224 (1998) 173-183.
9. H.Oda, T.Ishikawa, “Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14 (2017) 1031-1040.

10. Singh B, Jena J, Besra L, Bhattacharjee S, “Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions”, J. Nanopart Res, 9 (2007) 797–806.
11. Suzuki Y, Kakihana M, “Preparation of Water Soluble Silicon Compound and its Application for Synthesis of (Y, Ce, Gd)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Blue Emission Phosphor”, J. Ceram. Soc. Jpn., 117 (2009) 330-334.
12. L.H.V. Vlack, Elements of Materials Science and Engineering (Third Edition) published by Addison-Wesley Publishing Company (1975) p.42.
13. Suzuki H, “On the Correlation Between Color and Polytype of Silicon Carbide” 窯協 [1] (1958) 66-72
14. Koumoto K, Takeda S, Pai CH, Sato T, Yanagida H. “HighResolution Electron Microscopy Observations of Stacking Faults in  $\beta$ -SiC”, J. Am. Ceram. Soc., 72 (10) (1989) 1985-1987.
15. Pujar VV, Cawley JD, “Effect of Stacking Faults on the X-ray Diffraction Profiles of  $\beta$ -SiC Powders”, J. Am.Ceram.Soc., 78(3) (1995) 774-782.

## 第4章

### アルミニウムを含有した 炭化ケイ素粉末の合成

## 4.1 緒言

炭化ケイ素焼結体は、耐環境性、耐熱性等、優れた特性を有することから、高温構造部材や耐摩耗部材として原子力、ガスタービン、航空宇宙分野等、広範な領域への適用化研究が進められており、より一層緻密で高強度・高靱性の成形体を得る簡便な製造方法が望まれている[1-4]。しかし、共有結合性が強く難焼結性の炭化ケイ素の成形体を製造する場合には、焼結助剤成分の機械的混合プロセスが必要不可欠で、それにより不純物混入が避けられず、高純度な炭化ケイ素成形体を製造する際には難点を抱えている状況にある[5, 6]。

第 3 章では、水溶性原料を用いることにより、従来のゾルゲル法に比べて簡便で短い合成時間で高純度な炭化ケイ素粉末を合成する手法について述べたが、この手法を発展させて「焼結助剤成分の機械的混合プロセスを必要としない、自己焼結性を有する高純度な炭化ケイ素粉末を合成すること」が本研究の最大の目的である。

本章では、水溶性原料を用いた前駆体高分子の合成段階で、炭化ケイ素の固相焼結助剤成分として機能すると考えられている Al 成分を含有する水溶性原料を加えることにより、Al が均一に混合された前駆体物質を合成し、加熱処理することにより原子レベルで Al が均一に含まれる非晶質 Si-Al-C-O 物質を合成するプロセスについて述べる。さらに、得られた非晶質 Si-Al-C-O 物質をアルゴンガス中で高温熱処理することにより、固相焼結助剤成分である Al を含有する炭化ケイ素粉末(SiC-Al)を合成し、Al の存在状態について検討した結果について述べる。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 アルミニウムを含有する高純度炭化ケイ素粉末の合成

第3章で明らかにした残存炭素を含まない条件で合成を行った。具体的には、300 mL ビーカーに水溶性 TEOS を 100 mL(0.1 mol)に固定して入れ、クエン酸を 38.424 g (0.20 mol)をそれぞれのビーカーに加え、さらに硝酸アルミニウム九水和物(富士フィルム和光純薬)を 0.5 wt%, 1.0 wt%, または 2.0 wt%の濃度で加えた後、ホットスターラーで攪拌してクエン酸を溶解した。なお、アルミニウムの添加量は、ケイ素とアルミニウムの合計を 100 wt%となるように各試料を加えた。例えば、Si : 99 wt%、Al : 1 wt%の場合、wt%/原子量は Si : 3.525、Al : 0.037 となり、wt%/原子量の合計値は  $3.525+0.037=3.562$  となる。比率((wt%/原子量)/(wt%/原子量の合計値))はそれぞれ、Si : 0.9896、Al : 0.0104 であり、水溶性 TEOS を 100 mL (0.1 mol)で固定した時、硝酸アルミニウム九水和物は  $(0.1\text{mol} \times 0.0104)/0.9896=0.01051 \text{ mol}$  (0.3944 g)となる。混合溶液を 100 °C に設定した乾燥器(YAMATO, DY-300)に入れて 5 時間加熱することで湿潤ゲルを得た。得られた湿潤ゲルをアルミナ焼成皿に移して、電気炉で 200 °C(1 分間に 10°C 昇温)、1 時間、加熱することで分子間に含まれる水分を除去し乾燥ゲルとした。さらに、乾燥ゲルをアルミナボードに移して、管状炉(Koyo、KTF035N1)にて Ar ガスで 30 分置換した後、Ar ガス 1L/min 流通下 650 °C(1 分間に 10°C 昇温)で 30 min 焼成することで、乾燥ゲルの炭化を行った。これにより、炭化ケイ素の前駆体となる Si-Al-C-O 前駆体を得た。Si-Al-C-O 前駆体は窒化ケイ素乳鉢で粉砕することで微細化した。Si-Al-C-O 前駆体はカーボン焼成皿に入れて、真空加圧焼成炉 (SHIMADZU, VESTA)で 1400 °C(1 分間に 20 °C 昇温)、3 時間、真空焼成した。合成プロセスの概略を図 4.1 に示す。

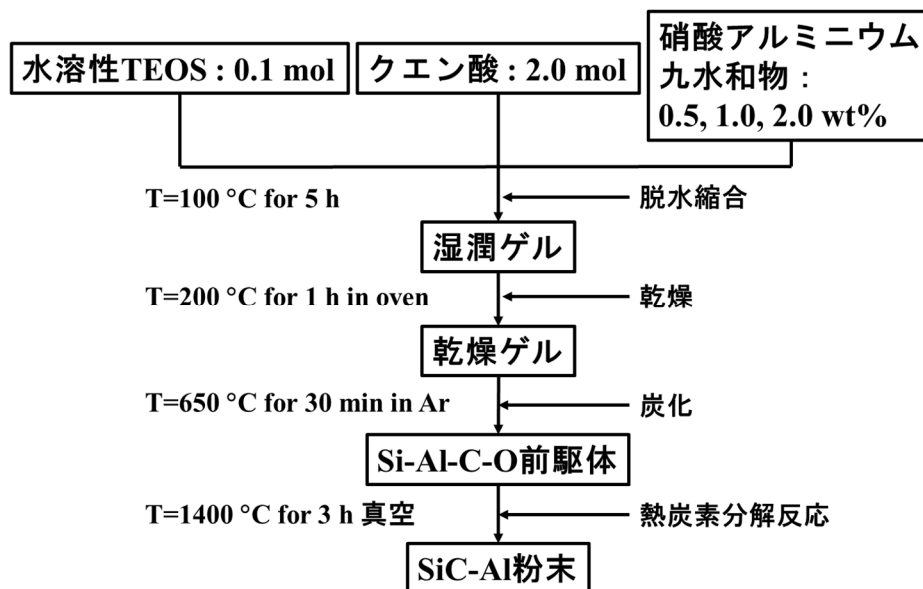


図 4.1 アルミニウム含有炭化ケイ素粉末の合成プロセス

#### 4.2.2 アルミニウムを含有する高純度炭化ケイ素粉末の同定

得られた加熱生成物の形状については、日立製走査電子顕微鏡(S-4800)を用いて観察し、結晶構造は、Rigaku 製全自動多目的 X線回折装置 Smart Lab を用いて測定した。また、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM、日立製 S-4800)ならびにエネルギー分散スペクトル測定装置(EDS)を内蔵した透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子製 JEM-2100F)を用いて微細構造について調べた。熱処理生成物中の Al 含有量の測定は、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により行った。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 Si-Al-C-O 物質の熱炭素還元法により得られた無機粉末の微細構造

第 3 章で述べた Si-C-O 粉末の合成と同様の前駆体合成プロセスの中で、硝酸



アルミニウム九水和物を所定量加えた後、同様の加熱処理を行って非晶質の Si-Al-C-O 物質を合成した。前駆体ポリマーから Si-Al-C-O 物質への無機化過程において発生する分解ガスならびに FT-IR で観察された構造変化は第 3 章で述べた変化と同じで、硝酸アルミニウム九水和物を加えたことによる特段の違いは認められなかった。

図 4.2 には、アルミニウム含有量の異なる Si-Al-C-O 物質を高温熱処理(炭素熱還元反応)して得られたアルミニウム含有無機粉末の X 線回折を示す。これより、得られた無機物の結晶構造は、第 3 章で述べた Si-C-O 物質の炭素熱還元反応により得た無機物と同様、積層欠陥を含む  $\beta$ -SiC の生成が認められた。

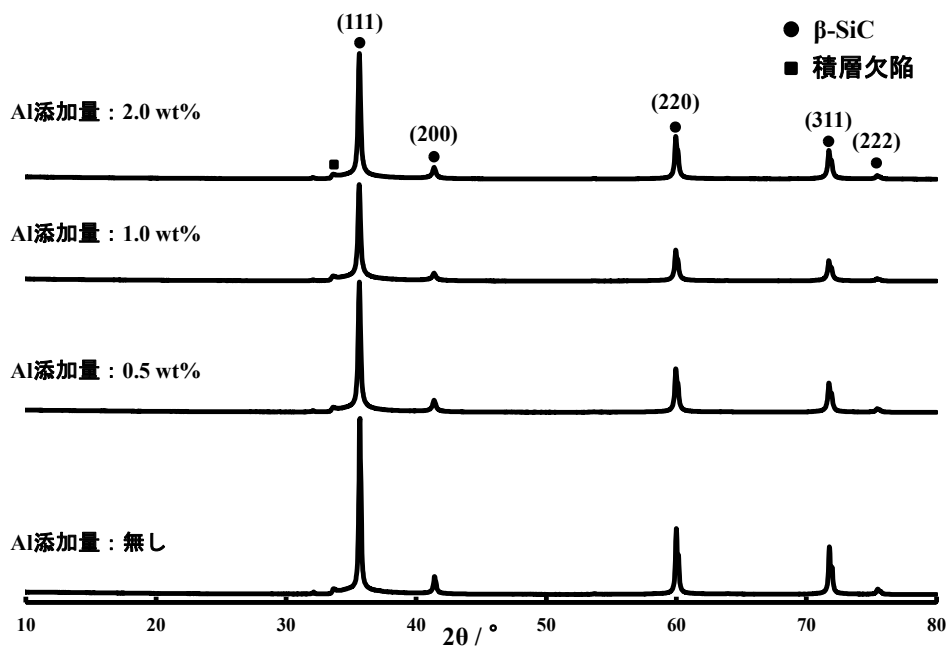


図 4.2 Si-Al-C-O 物質の炭素熱還元反応により得られた無機物の X 線回折

得られた無機物(SiC-Al)の FE-SEM 像を図 4.3 に示す。アルミニウムの添加量が多いほど結晶粒径が小さくなる傾向が見られた。X 線回折の SiC(111)ピークの半値幅を用いて Halder-Wagner 法(HW 法)から算出した結晶子サイズとアルミニ

ウム添加量との関係を図 4.4 に示す。HW 法は、余分な定数を介在しないため、格子歪みに起因する回折線の広がりを考慮しないシェラー法よりも、確度の高いデータが得られるとされている。これから分かるように、SEM 観察結果に対応した、アルミニウム添加量と結晶粒径の関係を示しており、アルミニウムの存在が SiC 結晶粒の成長を抑制していることが分かる。

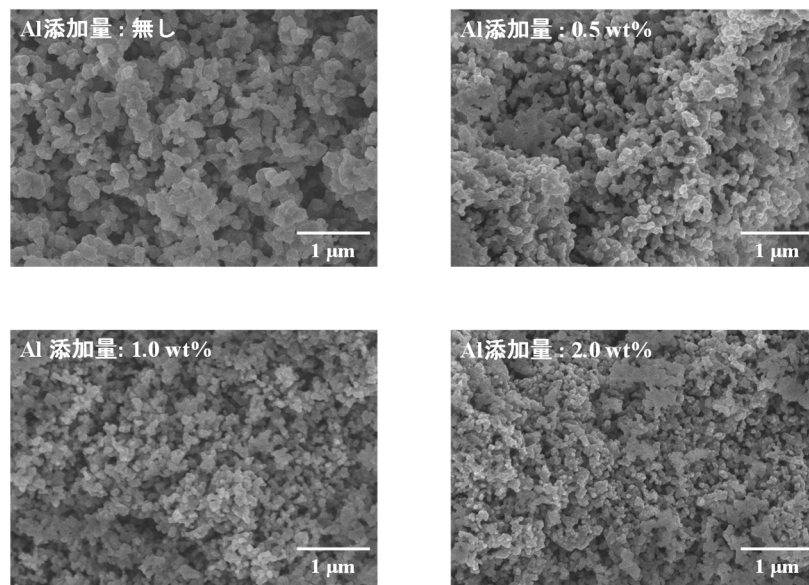


図 4.3 アルミニウム添加量を変えて得られた無機物(SiC-Al)の FE-SEM 像

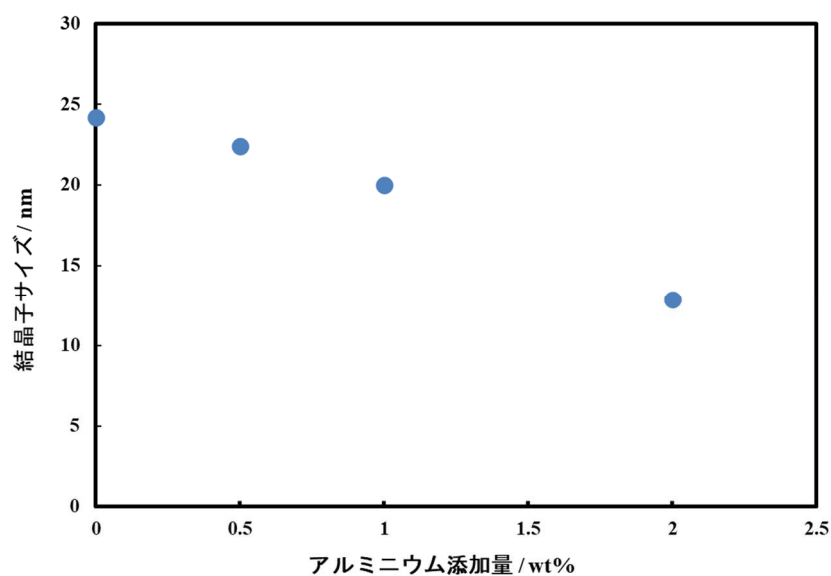


図 4.4 得られた無機物の結晶子サイズとアルミニウム添加量との関係

図 4.5 には、得られた無機物(SiC-Al)の透過型電子顕微鏡写真の像を示す。これから分かるように、この無機物は多数の積層欠陥を含んでいることが認められた。

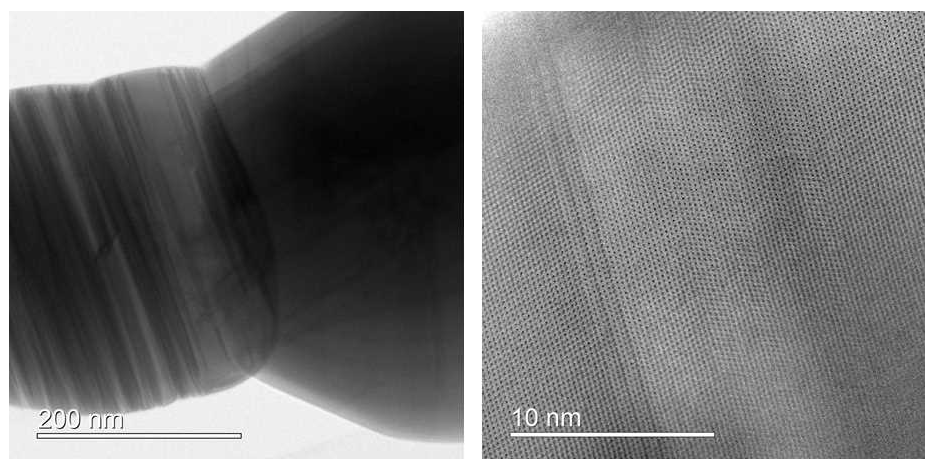


図 4.5 得られた無機物(SiC-Al)の透過型電子顕微鏡(Al ; 0.5 wt%含有サンプル)

図 4.6 には、得られた無機物の EDS 分析結果を示す。アルミニウムは粒子中に偏在することなく均一に分布していることが分かる。このように、本検討で得られた無機物(SiC-Al)はアルミニウムを均一に含有する  $\beta$ -SiC 結晶からなることが明らかとなった。

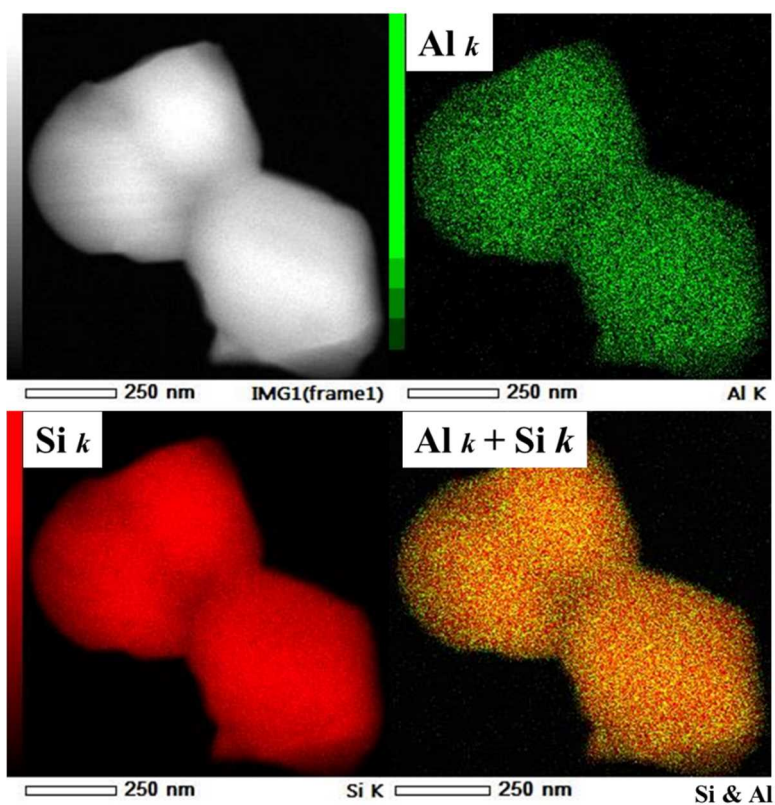


図 4.6 熱処理して得られた無機物(SiC-Al)の EDS 分析マッピング像

なお、本研究では、アルミニウムの結晶構造への影響を調べる目的で、原料合成段階で意図的に硝酸アルミニウム九水和物の添加量を変動させて得た無機物(SiC-Al)の構造解析を行った。図 4.7 には、アルミニウム添加量を変えて得た無機物(SiC-Al)の X 線回折 (SiC(111)ピーク領域の拡大図)を示す。

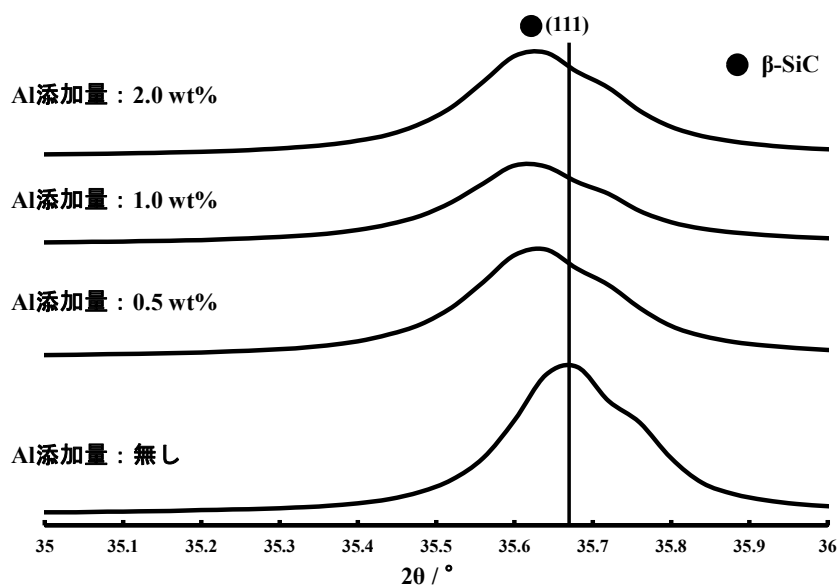


図 4.7 無機物(SiC-Al)の X 線回折 (SiC(111)ピーク領域の拡大図)

アルミニウム添加により  $\beta$ -SiC(111)に対応する回折線の低角度側へのシフトが起こり、アルミニウム添加量の増大に伴ってそのシフト量も大きくなっていった。このことから、イオン半径の大きなアルミニウム( $0.68 \text{ \AA}$ )が炭化ケイ素結晶中のケイ素原子の一部( $0.54 \text{ \AA}$ )を置換した置換型固溶体として存在しているものと推察される。

以上より、本研究で検討した水溶性原料を用いた新しい錯体重合法により前駆体ポリマーを合成し、その前駆体ポリマー合成時に水溶性の硝酸アルミニウム九水和物を添加したものを加熱処理して得た Si-Al-C-O 物質を高温の Ar 中で加熱処理(熱炭素還元反応)することによって、目的としたアルミニウムを均一に含有する炭化ケイ素粉末(SiC-Al)が合成できることが明らかとなった。

#### 4.4 参考文献

1. D.O.Moskovskikh, Ya-Cheng Lin, A.S.Rogachev, P.J.McGinn, A.S.Mukasyan, “Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes”, *J.Euro.Ceram.Soc.*, 35 (2015) 477-486.
2. S.Grasso, T.Saunders, H.Porwal, M.Reece, “Ultra-high temperature spark plasma sintering of alpha-SiC”, *Ceramics International*, 41 (2015) 225-230.
3. A.C.Santos, S.Ribeiro, “Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics”, *Ceramics International*, 44 (2018) 11048-11059.
4. M.Khodaei, O.Yaghobizadeh, H.R.Baharvandi, A.Dashti, “Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB<sub>2</sub> composites”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 70 (2018) 19-31.
5. S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh, “Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide”, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 1201–1204.
6. S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh, “High-strength reaction-sintered silicon carbide ceramic”, *Toshiba Review*, 58 (2003) 46-49.

## 第 5 章

### アルミニウムを含有した 炭化ケイ素粉末の焼結特性

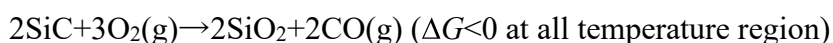
## 5.1 緒言

炭化ケイ素セラミックスは、その優れた強度特性、耐酸化性ならびに化学的安定性から、宇宙・航空機分野、生物医学分野、自動車分野、核反応器や多くの工業分野において広く使用されている [1-3]。このような状況であっても、炭化ケイ素のさらなる実用化の障害となっているのは、炭化ケイ素が共有結合性の強いセラミックスであることから、構成元素の自己拡散性が乏しく、粉末成型体を常圧下で緻密化させることが難しいこと、つまり自己焼結性を示さない点にある [4]。そこで、炭化ケイ素粉末を常圧下で緻密化させるには、焼結助剤成分の添加が必要とされている。1970 年代以降、ホウ素と炭素が炭化ケイ素の固相焼結助剤として広く用いられてきた [5]。また、大森らは  $Y_2O_3-Al_2O_3$  を助剤成分として用いた液相焼結法を報告している [6]。炭化ケイ素セラミックスのような多結晶物質の焼結は、焼結メカニズムとしての重要因子として定義される「低エネルギー領域への原子等の物質の拡散移動」によって起こる。この場合、原子等の物質は、高い化学ポテンシャル領域からより低い化学ポテンシャル領域に移動する。多結晶物質の焼結現象では、以下のような少なくとも 6 つの異なる機構が提案されている [7]。(i) 表面拡散、(ii) 表面領域からの格子拡散、(iii) 気相移動、(iv) 粒界拡散、(v) 粒界領域からの格子拡散、そして(vi) 塑性流動である。これらの中で、炭化ケイ素のような多結晶質セラミックスの緻密化機構としては、「欠陥領域への粒界拡散」と「粒界からの格子拡散」が最も重要である。また、高い耐熱性を有する高強度の炭化ケイ素セラミックスを得るには、加熱時に液相を形成するような異なった成分からなる第 2 相を含まない、熱力学的に安定な粒界構造の形成が非常に重要となる。このような観点から、液相焼結法で用いられた助剤成分( $Y_2O_3-Al_2O_3$ )は高温加熱時に液相を生成することから、高耐熱性の炭化ケイ素成形体を得るには好ましくなく、固相焼結を効果的に起こす焼



結助剤の添加が望ましい。これまでに石川らは、炭化ケイ素結晶に固溶体として含まれる少量のアルミニウム(1 wt%以下)により固相焼結させた多結晶質炭化ケイ素セラミックスが 2000 °C に及ぶ優れた耐熱性を示すことを報告している[1]。この種の炭化ケイ素セラミックスは、粒界第 2 相を含んでいないことも報告されている。しかしながら、炭化ケイ素結晶の固相焼結現象に於けるアルミニウムの役割については明らかにされていなかった。

そこで、本章では、前駆体法によりアルミニウムを固溶させた炭化ケイ素粉末を合成するとともに、焼結現象を進行させるうえでのアルミニウムの役割について述べる。炭化ケイ素は室温でも容易に酸化反応を受け下記酸化反応の自由エネルギー変化は、全温度域で大きな負の値を示す。



これにより生成する SiO<sub>2</sub> 被膜は、内部を守る保護層として働く一方、炭化ケイ素粉末の焼結の際には、余剰の酸化層が固相焼結の妨げとなる。そこで、本項では、表面保護層を簡易的に除去できる手法(コールタールの添加+不活性ガス中加熱処理)を併用することにより、局所的な固相焼結現象の発現についても検討を行った。

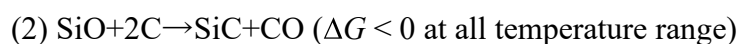
## 5.2 実験方法

### 5.2.1 アルミニウムを含有する炭化ケイ素粉末の調製方法

#### ならびに焼結条件

アルミニウムを含有する前駆体高分子は、第 4 章 4.2.1 項の図 4.1 (硝酸アルミニウム九水和物 2.0wt%)と同等の条件にて合成し、非晶質の Si-Al-C-O 物質(Si: 56 wt%, C: 31 wt%, O: 12 wt%, Al: 0.7 wt%)を得た。なお、同組成は ICP (Si, Al)

ならびに LECO (C, O)にて測定した。得られた Si-Al-C-O 物質は、余剰炭素と約 12 wt%の酸素を含有していた。この Si-Al-C-O 物質は、超高温雰囲気炉(NAGANO 製、NEWTONIAN Pascal-40)を用いて 1 L/min のアルゴンガス流通下、400 °C/min の昇温速度で 1600～1900 °C の温度範囲で炭素熱還元反応(Carbothermal reduction)を伴った熱処理を行い、適正濃度のアルミニウム(0.5 wt%)を含有する化学量論組成の SiC-Al 物質(粒径任意調整可能)を合成した。なお、炭素熱還元反応は以下の反応式にしたがって進行したと考えている [8,9]。



自己焼結特性の検討では、検討前にアルミニウム含有炭化ケイ素粉末(SiC-Al)の表面に生成している酸化保護膜を除去する目的で、SiC-Al 粉末を 0.5 wt%に対して、2 wt%のコールタールを溶解したテトラヒドロフラン 30ml を加えて表面コーティングしたのち、溶媒のテトラヒドロフランを留去した SiC-Al 粉末を用い、100 MPa の圧力を加えて予備成形したのち、Ar 中 700 °C でコールタール成分の炭化反応をしてから、Ar 中、常圧下、1900 °C で 1 時間加熱し、SiC-Al 粒子間の焼結現象の有無について調べた。なお本検討では、アルミニウムを含有しない SiC 粉末を用いた比較検討も行った。固相焼結に関する検討プロセスを図 5.1 に示す。

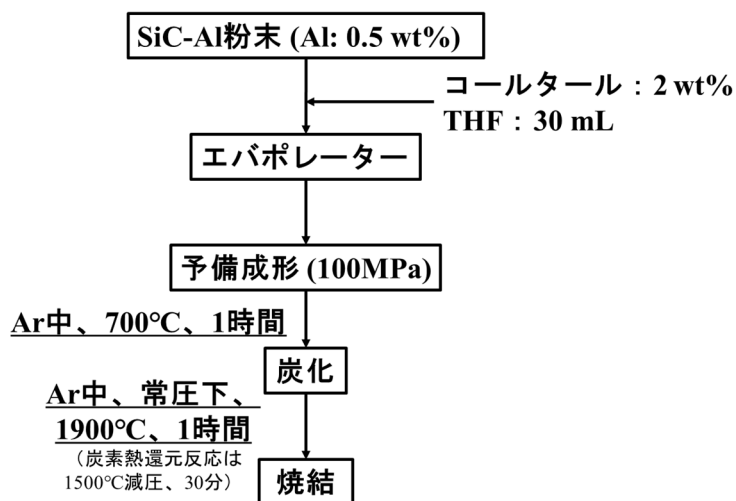


図 5.1 SiC-Al 粉末の常圧焼結特性検討プロセス

## 5.2.2 測定方法

熱処理過程における重量変化は、熱重量分析装置(島津、TGA-50)を用いアルゴンガス流通下で行った。X線回折測定は、理学のX線回折装置でニッケルフィルターならびにCuK $\alpha$ 放射線を用いた。得られた熱処理生成物の微細構造は、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM、日本電子製JSM-700F)ならびにエネルギー分散スペクトル測定装置(EDS)を内蔵した透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子製JEM-2100F)を用いて調べた。熱処理生成物中のアルミニウム含有量の測定は、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により行った。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 Si-Al-C-O 物質から SiC-Al 物質への熱処理過程での変化

本項では、前駆体法にて合成された非晶質のSi-Al-C-O物質の熱分解過程の重量変化( $\sim 2000^\circ\text{C}$ 、アルゴンガス中)、ならびに微細構造の変化について述べる。その中でも特に、熱分解過程での変化、熱処理過程での形態変化、ならびに焼結

挙動に焦点を当てて述べる。図 5.2 には、Si-Al-C-O 物質をアルゴンガス中で加熱処理した際の重量変化を示す。

この重量変化は下式に示す炭素熱還元反応により進行しており[8]、(1)式の反応の自由エネルギー変化が負になる 1500 °C 以上の温度域で急激な重量変化が観察された。

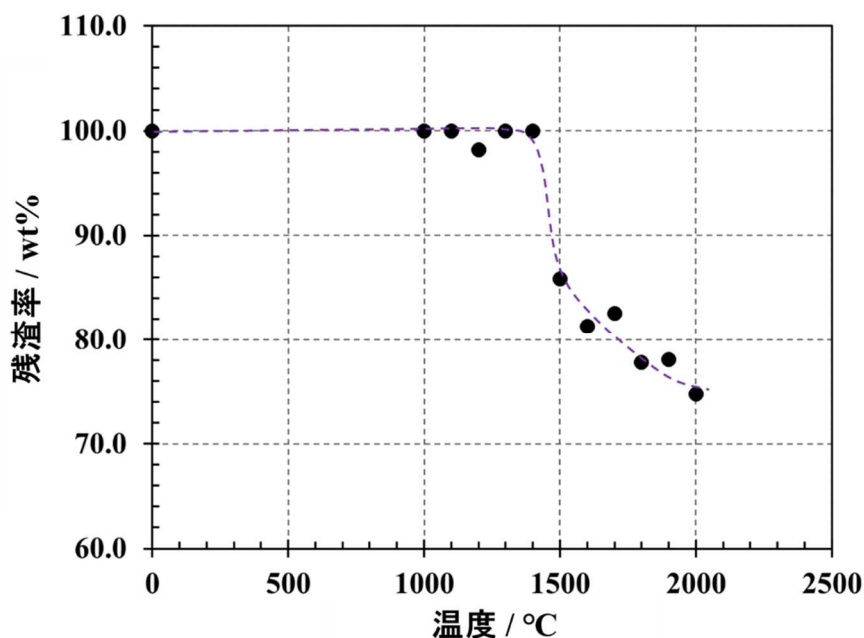
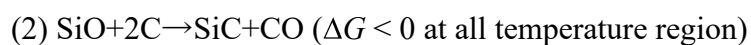


図 5.2 Si-Al-C-O 物質の昇温過程における重量変化(Ar 中)

図 5.2 の結果から分かるように、2000 °C での最終的な熱分解残渣割合は 75 wt%であった。本研究で用いた非晶質の Si-Al-C-O 物質は、炭化ケイ素結晶としては非化学量論量の余剰炭素と約 12 wt%の酸素を含有していた。これまでの検討結果から、炭素熱還元反応は(1)式の  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$  の反応が優勢に進行していると考えている[8]。

図 5.3 には、非晶質の Si-Al-C-O 物質をアルゴンガス中、1600 °C、1700 °C、1800 °C、及び 1900 °C で 1 時間加熱処理して得られた熱処理物質の FE-SEM 像を示す。また図 5.4 には、1700 °C の熱処理により得られた熱処理物質の X 線回折を示す。図 5.3 から、1700 °C の熱処理により得られた熱処理物質は、明らかな粒成長と粒子間の緻密化現象が認められた。緻密化現象は、SiC 結晶が新たな界面形成していることから判断できる。また、図 5.4 に示した X 線回折から、得られた熱処理物質は立方晶の 3C-SiC 結晶( $\beta$ -SiC)からなることが認められた。

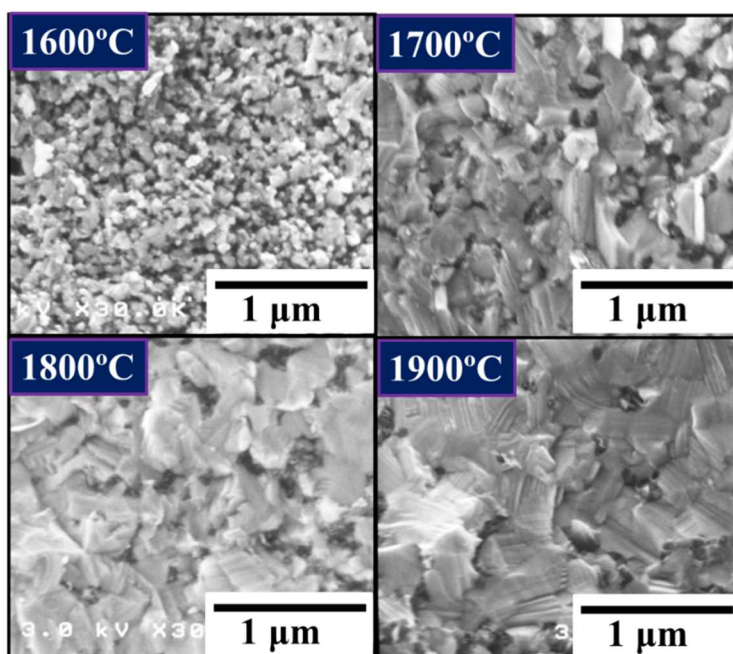


図 5.3 非晶質の Si-Al-C-O 物質をアルゴンガス中、1600 °C、1700 °C、1800 °C、及び 1900 °C で 1 時間加熱処理して得られた熱処理物質の FE-SEM 像

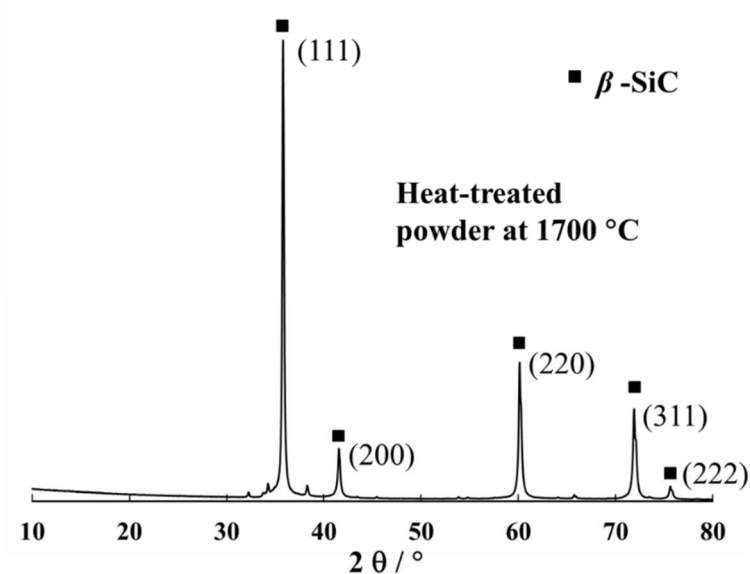


図 5.4 1700 °C の熱処理により得られた熱処理物質の X 線回折

ICP 測定結果から、1700 °C で熱処理して得られた熱処理物質(SiC-Al)のアルミニウム含有量は 0.5 wt%であった。原料として用いた Si-Al-C-O 物質のアルミニウム含有量は 0.7 wt%であったことから、熱処理過程において組成変化が起きていることが伺える。

図 5.5 には、Al-Si-C 系の相図(NIMS のデータベース : <https://mits.nims.go.jp>)を示す。本研究のアルミニウム濃度(0.5 wt%)の範囲では、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の生成が起これるが、図 5.4 に示した X 線回折では明確な  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の生成は認められない。これまでに、SiC 結晶に固溶できるアルミニウムの上限濃度(固溶限界)は約 1 wt%と報告されている [10]。したがって、上述の結果は、得られた熱処理物質中のアルミニウム濃度が、SiC 結晶へのアルミニウムの固溶限界以下の低濃度であったことと関連していると考えている。図 5.5 の右端は純粋な SiC 結晶 (Al 含有量 0wt%) の状態で、左端は純粋な Al (SiC 含有量 0wt%) の状態を表しており、SiC に Al が含まれる場合は、広い濃度範囲で  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の生成の可能性が伺えるが、

本研究で得られた SiC-Al 物質の X 線回折からは  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の生成は認められない。

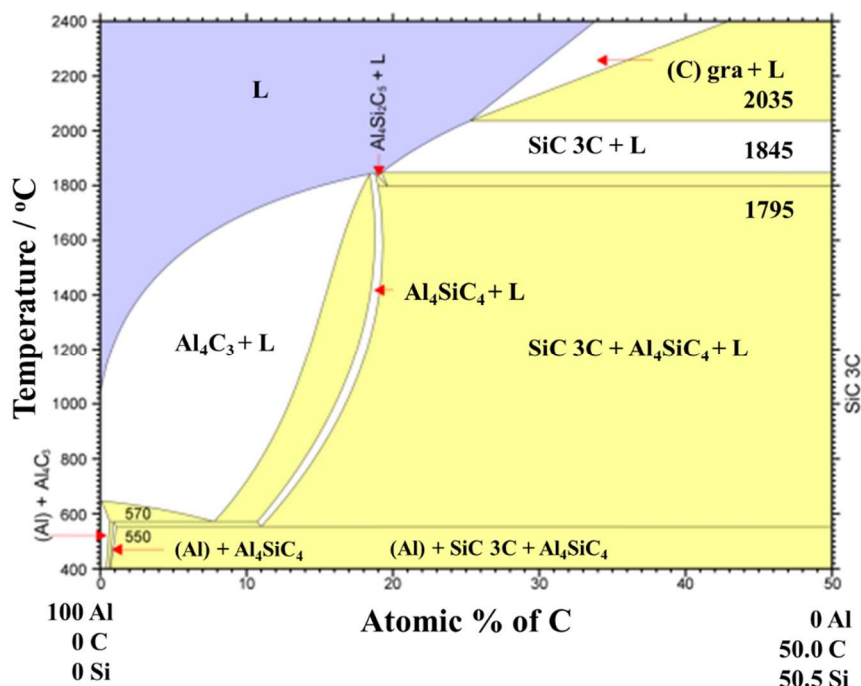


図 5.5 Al-Si-C 系の相図(NIMS のデータベース)

図 5.3 の FE-SEM 像から分かるように、1700 °C 以上の温度で熱処理して得られた熱処理物質(SiC-Al)では、粉末粒子間の緻密化現象が起こっており、粒子同士の強固な結合状態が認められる。共有結合性の強い SiC 結晶では、原子間の高い共有結合エネルギーと構成原子の低い自己拡散力により、焼結助剤成分が存在しない状態では緻密化は困難である。このような観点から、本研究において合成した「アルミニウムを 0.5 wt%含有する熱処理物質(SiC-Al 物質)」では、1700 °C 以上の温度域で、どのようにして緻密化現象が起こったのかを調べた。

図 5.6 には、1700 °C で熱処理して得られた熱処理物質の結晶粒界領域の TEM 像ならびに EDS の測定結果を示す。

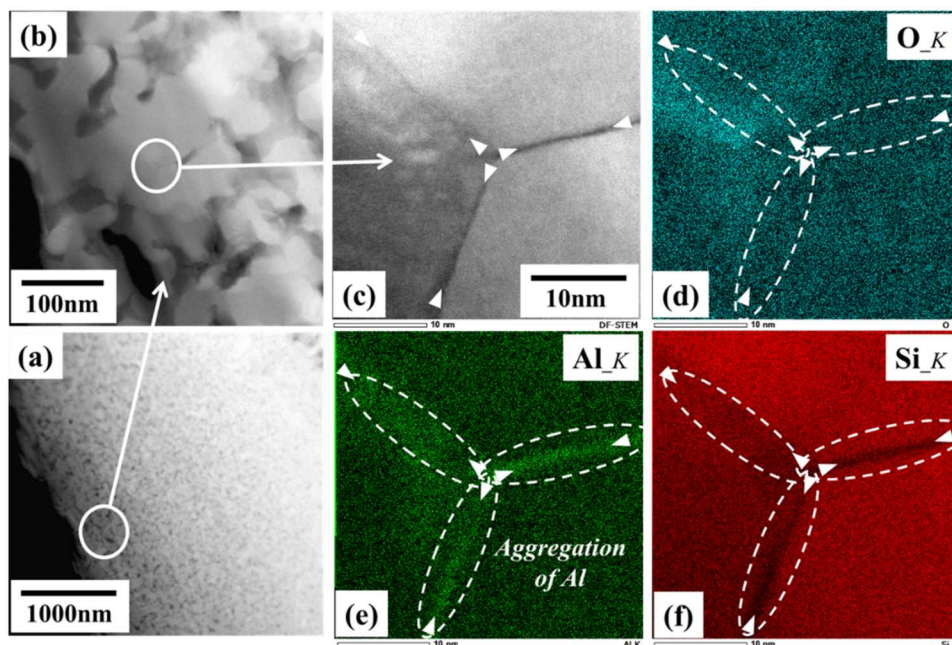


図 5.6 1700 °C で熱処理して得られた熱処理物質の結晶粒界領域の TEM 像 ならびに EDS の測定結果

図 5.6(e)の結晶粒界領域が明るい緑色になっている状態が確認できるが、これは結晶粒界にアルミニウムが凝集・析出していることを示している。また、図 5.6(f)では結晶粒界領域が暗くなっており、アルミニウムが粒界に集まったことにより、相対的にケイ素が少なくなっていることも確認できる。EDS の線分析の結果、図 5.6 に示した結晶粒界のアルミニウム濃度は 0.7 wt%で、SiC 結晶粒内のアルミニウム濃度は 0.35 wt%であった。第 4 章の図 4.5 のように、1400 °C の熱処理段階では、熱処理物質中のアルミニウムは SiC 結晶内に均一に分布しており、その際のアルミニウム濃度は 0.5 wt%であったことから、1700 °C で熱処理した際に、元々 SiC 結晶内部に均一固溶していたアルミニウムの一部が粒界に移動・析出してきたものと考えられる。本研究で合成した SiC-Al 物質では、固溶状態にある三価のアルミニウムは、共有結合性の高い SiC 結晶の中では一種の不純物として存在している。石川らの以前の報告[11]の中で述べられているよう



に、物質をある制御された条件下で加熱処理した際には、物質中に含まれている不純物は、一種の相分離現象(Bleed out)を起こし系外に押し出され、物質の純度を上げようとする自然現象が起こる。これは、プラスチック中に含まれている低分子量不純物が、時間とともに系外に滲み出してゆく現象と非常に類似している。つまり、今回の SiC-Al 物質中に固溶状態で含まれていたアルミニウムは、SiC 結晶の不純物として存在しており、1700 °C の熱処理により SiC 結晶の粒界に移動・析出してきたものと考えている。したがって、より高い温度での熱処理によって、純度の高い SiC 結晶が生成したと考えられる。また、5.1 項で結晶の焼結機構について述べたように、結晶粒界へのアルミニウムの拡散移動は、粒界エネルギーを下げるうえで重要で、粒成長を伴った緻密な多結晶質 SiC 焼結体を得る為に重要な役割を演じていると考えている。

図 5.7 には、Si-Al-C-O 物質を 1900 °C のアルゴン中で加熱処理して得た熱処理物質の結晶粒界領域の TEM 像ならびに EDS 測定結果を示す。1700 °C で熱処理して得た熱処理物質の粒界領域(図 5.6(e))にはアルミニウムの凝集・析出が認められたが、図 5.7 に示した 1900 °C での熱処理物質の結晶粒界にはアルミニウムの凝集は認められない。つまり、1900 °C での熱処理物質の結晶粒界には異相としての第 2 相は存在していない。また、ICP を用いた元素分析の結果、1900 °C での熱処理物質のアルミニウム含有量は 0.15 wt%まで減少していた。

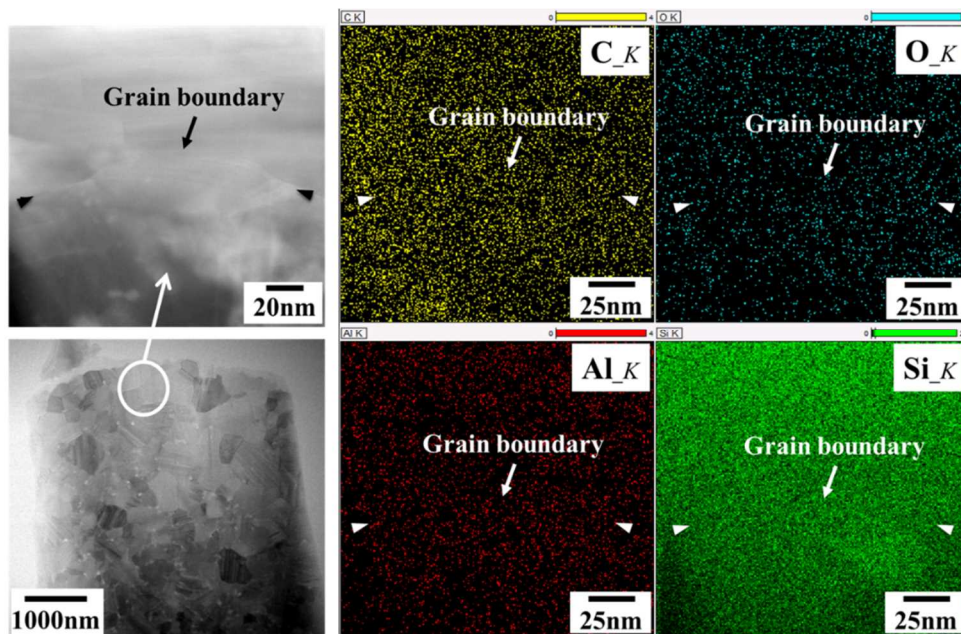


図 5.7 Si-Al-C-O 物質を 1900 °C のアルゴン中で加熱処理して得た熱処理物質の結晶粒界領域の TEM 像ならびに EDS マッピング像

このように、高温熱処理により粒界第 2 相が存在しない、より高純度の SiC 結晶が得られることが明らかとなった。

図 5.8 には、Si-Al-C-O 物質の加熱処理過程に起こり得る反応の Gibb's 自由エネルギーの変化を示す。これらの反応の中で、以下に示す 3 つの反応が、熱力学的に 1900 °C 以上での熱処理過程に起こり得る。

- (i)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = \text{Al}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$  ( $\Delta G < 0$  over 1980 °C)
- (ii)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}(\text{g})$  ( $\Delta G < 0$  over 2000 °C)
- (iii)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + 12\text{C} = \text{Al}_4\text{SiC}_4 + 8\text{CO}(\text{g})$  ( $\Delta G < 0$  over 1950 °C)

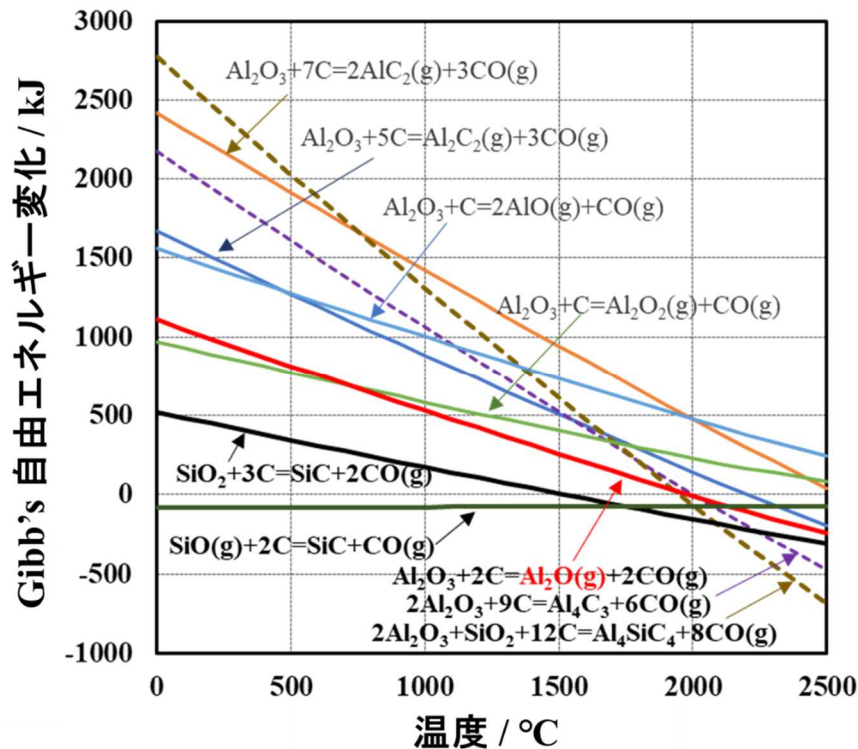
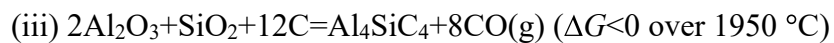


図 5.8 Si-Al-C-O 物質の加熱処理過程に起こり得る反応の Gibb's 自由エネルギーの変化

図 5.8 の計算結果から分かるように、3 つの反応の中でも、下記の(i)と(iii)の反応が熱力学的に最も進行し易いと反応と考えられる。



このうち、前者の(i)の反応は気体状態の  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  を生成することから、この反応により 1900 °C 熱処理物質ではアルミニウムの消失が起こったものと推定している。また、1900 °C の熱処理後も残存しているアルミニウムの多くは SiC 結晶中に固溶体として存在していると考えられるが、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  として一部は結晶粒界や結晶三重点に存在しているものと思われる。

これらの結果から、本研究で合成した SiC-Al 物質中に固溶体として存在していたアルミニウム(SiC 結晶への固溶限界以下の 0.5 wt%)の一部は、1700 °C の熱処理において SiC 結晶の粒界に移動・析出することにより粒界エネルギーを低下させ、熱力学的に安定で緻密な粒界構造を生成し、固相焼結現象を起こすことが明らかとなった。また、さらなる高温(~1900 °C)での熱処理により、ほとんどのアルミニウムは蒸発脱離し、残存した少量のアルミニウム(0.15wt%)は SiC 結晶内に均一に固溶しており、粒界第二相が存在しない緻密な SiC 焼結体が得られることが明らかとなった。

### 5.3.2 SiC-Al 粉末の常圧固相焼結体の生成について

本項では、4 章で述べた新しい錯体重合法を用いて得た Si-Al-C-O 物質の加熱処理(熱炭素還元反応)により合成されたアルミニウムを 0.5 wt%固溶した炭化ケイ素(SiC-Al)粉末の常圧焼結特性について述べる。なお、アルミニウムは STEM の EDX から仕込み通りに含有していることを確認しており、仕込み通りに定量的に固溶しているものとする。

SiC-Al 粉末の焼結特性を調べるに当たって、第 5.1 項および第 5.2 項で述べたように、炭化ケイ素は常温でも表面の酸化反応を容易に受けて、その酸化被膜が炭化ケイ素の保護層として働く機能を有している。しかし、高純度の炭化ケイ素固相焼結体を得るには、この表面酸化層は固相焼結を進行させるうえで障害となる。そこで、第 5.2 項で述べたように、本検討では SiC-Al 粉末をあらかじめコールタールのテトラヒドロフラン溶液でコーティングすることにより、熱処理過程で表面酸化層と効果的に反応して SiC に変換し得る炭素分を供給する手法を採用した。この手法の概略を図 5.9 に示す。

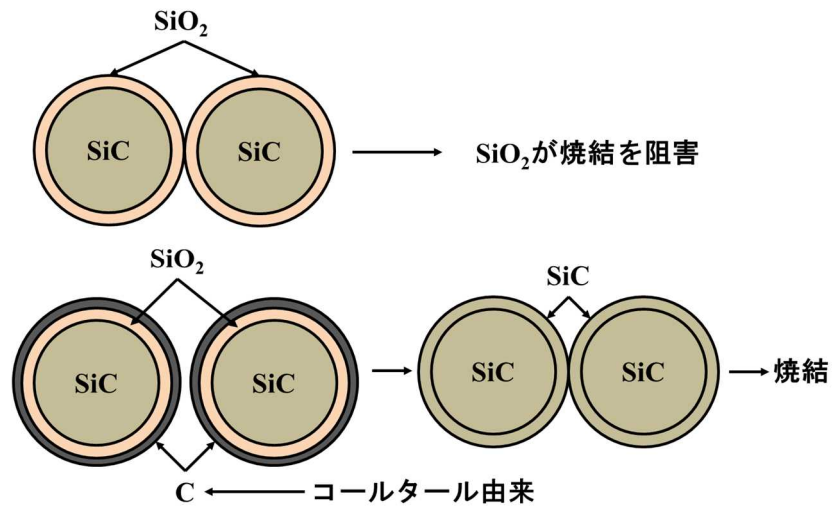


図 5.9 SiC-Al の表面酸化層を除去してから焼結させるプロセスの概略図

図 5.9 の処理を施した SiC-Al 粉末を 100 MPa の圧力を掛けて予備成形したのち、700 °C (Ar 中) のコールタール炭化処理を経て、1900 °C 常圧下で 1 時間加熱することにより、本研究で合成した SiC-Al 粉末 (Al 固溶量 : 0.5 wt%) の常圧固相焼結特性を調べた。図 5.10 に熱処理により得られた成形体断面の FE-SEM 像を示す。これから分かるように、本研究で合成した SiC-Al 粉末 (Al 固溶量 : 0.5 wt%) からは、適度の粒成長を伴った緻密な焼結体を得られたが、比較として検討した Al を含まない SiC 粉末では、粒成長のみ進行し緻密な焼結体は得られなかった。

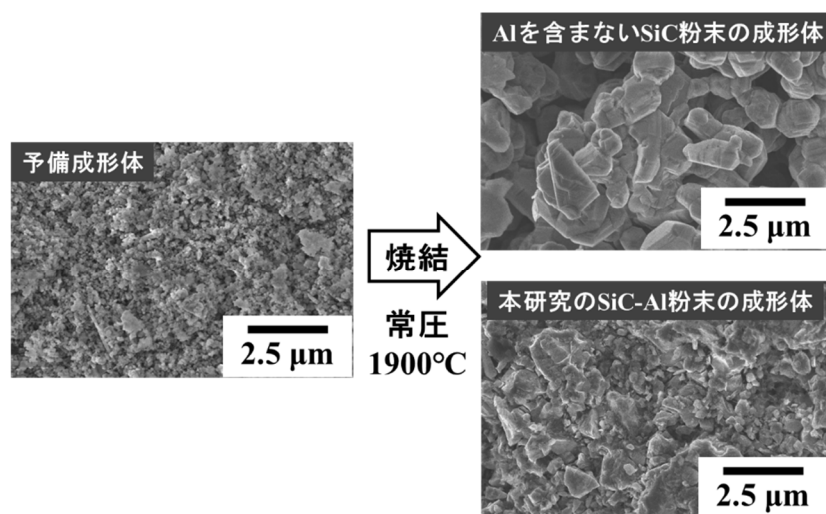


図 5.10 コールタール炭化処理を経て 1900 °C、常圧下で 1 時間加熱して得られた成形体の断面 FE-SEM 像

このように、本研究において開発した「水溶性原料を用いた新しい錯体重合法を経て合成された Si-Al-C-O 物質を原料として得られたアルミニウムを均一固溶した炭化ケイ素(SiC-Al)粉末」は、良好な常圧固相焼結現象を示すことが確認できた。

なお、本研究では得られた SiC 焼結体の力学的特性に関する知見を得る事は出来なかったが、用途展開も含めて今後の研究課題と位置付けたい。

## 5.4 参考文献

1. T.Ishikawa, Y.Kohtoku, K.Kumagawa, T.Yamamura, T.Nagasawa, “High-strength alkali-resistant sintered SiC fiber stable to 2200 °C”, Nature, 391 (1998) 773-775.
2. T.Ishikawa, S.Kajii, K.Matsunaga, T.Hogami, Y.Kohtoku, T.Nagasawa, “A tough thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600 °C in air”, Science, 282 (1998) 1295-1297.

3. M.C.Vera, J.Martinez-Fernandez, M.Singh, V.Casalegno, C.Balagna, J.Ramirez-Rico, "Microstructure and thermal conductivity of Si-Al-C-O fiber bonded ceramics joined to refractory metals", *Mater. Lett.*, 276 (2020) 128203.
4. K.Raju, D.H.Yoon, "Sintering additives for SiC based on the reactivity", A review. *Ceram. Int.*, 42 (2016) 17947-17962.
5. S.Prochazka, R.M.Scanlan, "Effect of boron and carbon on sintering of SiC", *J.Am.Ceram.Soc.*, 58 (1975) 58-72.
6. M.Omori, H.Takei, "Pressurless sintering of SiC", *J.Am.Ceram.Soc.*, 65 (1982) C92.
7. M.N.Rahaman, "Solid-State and Viscous Sintering", *Sintering of Ceramics* Published by Taylor & Francis Group, LLC, (2008) 45-104.
8. T.Ishikawa, H.Oda, "Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane", *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 3657-3662.
9. H.Oda, T.Ishikawa, "Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14 (2017) 1031-1040.
10. H.Tanaka, Y.Inomata, K.Hara, H.Hasegawa, "Normal sintering of Al-doped beta-SiC", *J.Mater.Sci.Lett.*, 4 (1985) 315-317.
11. T.Ishikawa, H.Yamaoka, Y.Harada, T.Fujii, T.Nagasawa, "A general process for in situ formation of functional surface layers on ceramics", *Nature*, 416 (2002) 64-67.

# 第 6 章

## 総括



炭化ケイ素焼結体は、耐環境性、耐熱性等、優れた特性を有することから、高温構造部材や耐摩耗部材として原子力、ガスタービン、航空宇宙分野等、広範な領域への適用化研究が進められており、より一層緻密で高強度・高靱性の成形体を得る簡便な製造方法が望まれている。従来の粉末混合プロセスによる固相焼結法や液相焼結法ならびにホットプレス等を用いた加圧焼結法に比べて高性能化を狙った製造法として、反応焼結法やスパークプラズマ焼結法等の手法が開発・報告されているが、焼結助剤成分の混合プロセスが主な原因で何らかの不純物成分の残存が問題となり、高純度な炭化ケイ素焼結体を得るには大きな課題を抱えていた。

そこで本研究では、焼結助剤成分の機械的混合プロセスを必要としないで、しかも高温使用時に軟化するような粒界第 2 相を形成しない状態で常圧固相焼結現象を発現する「アルミニウムを固溶させた高純度炭化ケイ素粉末の合成」を課題として設定し達成した。また、これまで明らかにされていなかった常圧焼結時のアルミニウム(固相焼結助剤)の挙動についても検討をおこない、1700 °C での粒界析出現象についても明らかにさせた。さらに、得られたアルミニウムを固溶させた高純度炭化ケイ素(SiC-Al)粉末の常圧焼結体が得られる可能性についても実証した。

第 1 章では、炭化ケイ素の基本的な情報を述べた上で、本研究をはじめた背景ならびに目的、概要を述べた。また、これまで我々が研究してきた結晶質炭化ケイ素繊維の内部で起こっていた化学変化ならびに緻密化現象を、高純度炭化ケイ素粉末の合成に展開させた本研究の意義についても述べた。

第 2 章では、本研究と密接に関連する結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行さ

せた結晶粒径制御技術について述べた。本研究で開発した高純度で固相焼結特性を有する炭化ケイ素粉末の合成過程では、結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行していた現象を炭化ケイ素粉末の合成段階で進行させる必要があり、熱分解(熱炭素還元反応)の厳密な制御が必要となる。そこで本章では、前駆体繊維の分解条件を意図的に変えた時の繊維構造の変化について調べた検討結果について述べた。

第 3 章では、従来の炭化ケイ素粉末の合成プロセス(ゾルゲル法等)に比べて、短時間で容易な「本研究で開発した新たな水溶性原料を用いた前駆体法」による高純度炭化ケイ素粉末の合成について検討した結果について述べた。また、得られた炭化ケイ素粉末の組成と結晶粒径の関係についても述べた。

第 4 章では、第 3 章で述べた合成手法にて得られた高純度炭化ケイ素粉末に固相焼結特性の付与を目的として、アルミニウムが均一に固溶した炭化ケイ素粉末の合成プロセスと得られた炭化ケイ素粉末の微細構造等について述べた。

第 5 章では、前駆体法により合成したアルミニウムを含有する炭化ケイ素物質(SiC-Al)の緻密化過程で、SiC 結晶中に固溶としているアルミニウムの挙動に関する検討結果について述べた。本研究で合成された SiC-Al 結晶中に固溶体として含まれるアルミニウム(0.5 wt%)の一部は、1700 °C の熱処理過程に SiC 結晶の粒界に移動・析出することを示した。この現象は、石川らが報告しているように、物質をある一定の条件下で加熱処理した際に、物質中に含まれている不純物が一種の相分離現象(Bleed out)を起こして系外に押し出され、物質の純度を上げようとする自然現象が起こることと類似していることを示した。このアルミニ

ウムの粒界析出現象(粒界拡散移動現象)は、SiC 結晶の粒界エネルギーを低下させるうえで重要で、結果としてある程度の粒成長を伴った粒界での緻密化現象(固相焼結現象)を起こす駆動力となっていることを示した。また、さらなる高温(～1900 °C)で熱処理した際には、粒界に偏析していたアルミニウムは気体物質( $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ )として脱離し、残存した少量のアルミニウム(0.15 wt%)は SiC 結晶中に固溶体として均一に分布しており、結晶粒界には顕著な第二相(異相)としては存在していないことも示した。さらに、本研究で合成した SiC-Al 粉末の常圧焼結特性についても述べた。

第 6 章では、本論文の全体を総括した。

## 研究業績

[国際誌 査読有り 筆頭]

1. R.Usukawa, H.Oda, T.Ishikawa, “Conversion Process of Amorphous Si-Al-C-O Fiber into Nearly Stoichiometric SiC Polycrystalline Fiber”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53 (6) (2016) 610-614.
2. R.Usukawa, T.Ishikawa, “High-performance SiC-polycrystalline fiber with smooth surface”, *Ceramics*, 1 (1) (2018) 165-174.
3. R.Usukawa, T.Ishikawa, “Novel SiC synthesis method applicable to SiC solid phase sintering”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16 (6) (2019) 2111-2120.
4. R.Usukawa, T.Ishikawa, “Effect of Al contained in polymer-derived SiC crystals on creating stable crystal grain boundaries”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 18 (2020) 6-11.

[国際誌 査読有り 非筆頭]

1. T.Ishikawa, R.Usukawa, H.Oda, “Controlling Factors Aiming for High Performance SiC Polycrystalline Fiber”, *Ceramic Transactions*, 262 (2017) 27-39.
2. T.Ishikawa, K.Suwa, R.Usukawa, “Progress in polymer-derived SiC-based fibers”, *Proceedings of the 42nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, (39) 3 (2018) 1-13.
3. T.Ishikawa, R.Usukawa, “Development of precursor ceramics using organic silicon polymer”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17 (2020) 2062-2073.

## 口頭発表

[国際 筆頭(登壇者)]

1. R.Usukawa, T.Ishikawa, "Conversion Process of Amorphous Si-Al-C-O Fiber into Nearly Stoichiometric SiC polycrystalline Fiber", 4<sup>th</sup> International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, Busan (Korea), (2016.9)
2. R.Usukawa, H.Oda, T.Ishikawa, "Controlling Factors for Creating Dense SiC-Polycrystalline Fiber", 12<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology including Glass & Optical Materials Division Meeting, Hawaii (USA), (2017.3)
3. R.Usukawa, T.Ishikawa, "Surface-induced densification system of SiC powder aiming for creating solid-phase-sintered interstices", CMCEE 2018, Singapore (Singapore), (2018.7)

[国際 非登壇]

1. T.Ishikawa, H.Oda, R.Usukawa, "Structural control aiming for high-performance SiC polycrystalline fiber", International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, Busan (Korea), (2016.9)
2. T.Ishikawa, R.Usukawa, H.Oda, "New Concept aiming for High Performance SiC-polycrystalline Fiber", 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Hawaii (USA), (2017.3)
3. T.Ishikawa, H.Oda, R.Usukawa, "Controlling Factors Aiming for High Performance SiC Polycrystalline Fiber", The 8th International Symposium on Green and Sustainable Technologies for Materials Manufacturing and Processing during MS&T Meeting, Salt Lake City (USA), (2016.10)
4. T.Ishikawa, R.Usukawa, "Control factors on fine structure and surface roughness of SiC-polycrystalline fiber", ICCCI 2018, Kurashiki (Japan),(2018.6)

[国内 筆頭(登壇者)]

1. 「結晶質炭化ケイ素繊維の表面平滑性の改善」, 薄川隆太郎、諏訪一真、石川敏弘, 日本セラミックス協会 2018 年会, 仙台, 2017.3
2. 「多結晶質炭化ケイ素繊維の微細構造を制御する革新的プロセス」, 薄川隆太郎、石川敏弘, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸, 2017.9
3. 「粒界固相焼結現象を用いた新規 SiC 焼結体作製プロセス」, 薄川隆太郎、石川敏弘、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 名古屋, 2018.9
4. 「新規な SiC 固相焼結体の製造技術と物性評価」, 薄川隆太郎、第 7 回 NIMS 構造材料研究拠点シンポジウム, つくば, 2019.8
5. 「焼結助剤成分を含有した新規炭化ケイ素粉末の合成法」, 薄川隆太郎、SAT テクノロジー・ショーケース 2020, つくば, 2020.1
6. 「焼結助剤成分を均一に含有した炭化ケイ素粉末の合成」, 薄川隆太郎、石川敏弘、日本セラミックス協会 2020 年年会, 東京, 2020.3

## 謝辞

本論文の研究にあたり、ご指導賜りました山陽小野田市立山口東京理科大学石川 敏弘教授に感謝致します。

また、多くのご助言と研究機会を賜りました産業技術総合研究所、福島 学主任研究員、周 游主任研究員に深くお礼申し上げます。同じく、多くのご助言と研究機会を賜りました物質材料研究機構、下田 一哉主任研究員に深くお礼申し上げます。

測定に際して助言、協力頂きました九州大学、工藤 昌輝学術研究員、鳥山 誉亮テクニカルスタッフ、山口県産業技術センター、細谷 夏樹 専門研究員、物質材料研究機構、吉原 裕美テクニカルスタッフに深くお礼申し上げます。

ご多忙中にもかかわらず、本論文について審査をして頂いた、山陽小野田市立山口東京理科大学、井口 眞教授、白石 幸英教授、結城 和久教授、池上 啓太准教授、大阪大学、今中 信人教授の皆様に深くお礼申し上げます。

最後に博士課程修了まで暖かく見守ってくれた家族に心より感謝致します。

2021年3月

薄川 隆太郎