

名古屋工業大学博士論文
甲第446号(課程修了による)
平成16年3月23日授与

高機能性 Al-Si-C 系セラミックスの
作製と特性に関する研究

2004 年

井上 幸司

目次

Introduction

第 1 章 緒論	1
参考文献	4
第 2 章 Al_4SiC_4 粉末の合成	6
2.1 緒言	6
2.2 実験方法	6
2.2.1 出発原料と原料調合	6
2.2.2 成形と焼成	8
2.2.3 評価	8
2.3 実験結果	8
2.3.1 Al, Si, C 粉末からの合成	8
2.3.2 カオリン, Al, C 粉末からの合成	10
2.4 考察	11
2.4.1 Al, Si, C 粉末からの合成	11
2.4.2 カオリン, Al, C 粉末からの合成	14
2.5 結論	16
参考文献	17
第 3 章 Al_4SiC_4 焼結体の作製と酸化特性	19
3.1 緒言	19
3.2 実験方法	19
3.2.1 出発原料	19

3.2.2	焼結	20
3.2.3	酸化	20
3.2.4	評価	21
3.3	実験結果	21
3.3.1	焼結	21
3.3.2	酸化	25
3.4	考察	29
3.4.1	焼結	29
3.4.2	酸化	30
3.5	結論	34
	参考文献	34

第4章 Al_4SiC_4 焼結体の熱的電気的特性

36

4.1	緒言	36
4.2	実験方法	36
4.2.1	出発原料	36
4.2.2	試験体作製	37
4.2.3	焼結体評価	37
4.2.4	熱伝導率測定	37
4.2.5	線熱膨張係数測定	37
4.2.6	電気抵抗率測定	38
4.3	実験結果	38
4.3.1	熱伝導率	38
4.3.2	熱膨張係数	40
4.3.3	電気抵抗率の温度依存性	41

4.4	考察	43
4.4.1	熱伝導	43
4.4.2	熱膨張	45
4.4.3	電気抵抗の温度依存性	47
4.5	結論	50
	参考文献	50
第5章 Al₄SiC₄ – SiC 系焼結体の作製と酸化特性		52
5.1	緒言	52
5.2	実験方法	52
5.2.1	Al ₄ SiC ₄ および SiC 粉末の合成	52
5.2.2	Al ₄ SiC ₄ -SiC 系混合粉末の作製	54
5.2.3	試験体作製	54
5.2.4	酸化	54
5.2.5	評価	55
5.3	実験結果	55
5.3.1	微構造	55
5.3.2	酸化	58
5.4	考察	68
5.5	結論	76
	参考文献	76
第6章 Al₄SiC₄ – SiC 系焼結体の熱的電気的特性		77
6.1	緒言	77
6.2	実験方法	77

6.2.1	試験体作製	77
6.2.2	熱伝導率測定	78
6.2.3	電気抵抗率測定	79
6.3	実験結果	79
6.3.1	熱伝導率	79
6.3.2	電気抵抗率の温度依存性	80
6.4	考察	81
6.4.1	熱伝導	81
6.4.2	電気抵抗の温度依存性	85
6.5	結論	88
	参考文献	89
	第7章 総括	90
	著者発表の研究論文	93
	謝辞	95

第 1 章 緒 論

従来、工業用セラミックス材料として Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 といった単味の酸化物、それらの化合物あるいはそれらの複合体が主であった。しかし、一般的に酸化物は熱膨張率が高く、熱伝導率が低いため、高温材料として使用するには困難な状況にある。よって、高温特性の優れた新しい材料開発が望まれている。

一般に、非酸化物は酸化物よりも小さい熱膨張率を示し、耐熱衝撃性に優れることから、特に SiC といった炭化物が高温構造材料として注目されている。現在、 SiC セラミックスは高融点、高強度や高硬度などといった特性を有するため超硬工具、研磨材、高強度構造材料、高温耐熱材料などに利用されている¹⁾。しかし、 SiC は焼結体の作製に際して 2000°C 以上の高温焼成条件或いはホットプレスや HIP といった特殊な技術が必要である点や高温での易酸化性等が問題となっている²⁾。そこで、これらの欠点を改善、また機能性の一層優れた材料を見いだすべく、2種の金属元素を持った複合炭化物、 $\text{M}_1\text{-M}_2\text{-C}$ 三成分系として、特に Al-Si-C 系化合物にその可能性を期待できる³⁾。

これまで、 Al-Si-C 系化合物として図 1.1 に示すように Al_4SiC_4 、 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ 、 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{C}_7$ 、 $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ 、 Al_8SiC_7 の 5 種類の化合物が確認されている。 Al_4SiC_4 は Barczak⁴⁾、 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ は Inoue ら⁵⁾、 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{C}_7$ は Oscroft ら⁶⁾、 $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ は Oscroft ら⁷⁾、 Al_8SiC_7 は Kidwell ら⁷⁾ によって、その XRD データが報告されている。また、 Al-Si-C 三成分系相平衡は Oden⁸⁾ らによって報告されており、 Al_4SiC_4 の熱力学データは Behrens ら⁹⁾、Yokokawa ら¹⁰⁾ によって報告されている。そして、炭化アルミニウムは、図 1.1 に示すように Al_4C_3 が唯一の化合物であり、融点が約 2200°C と高温であるが常温で水和するため、工業的に利用されていない。よって、 SiC と Al_4C_3 を化合させることで耐水和性に優れ、新しい特性を

有すると考えられる。

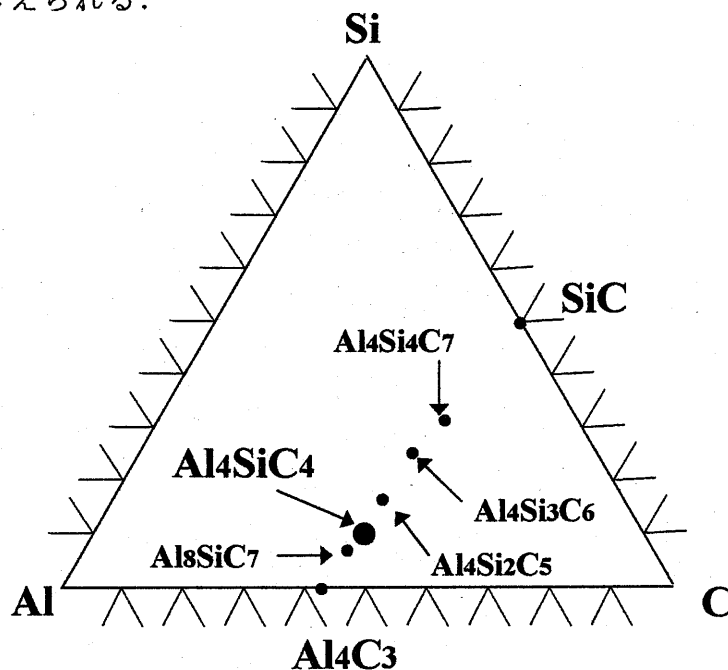


Fig.1.1 Phase diagram in the Al-Si-C system

本研究では、SiC と Al_4C_3 の化合物において、図 1.2 における相平衡状態図¹⁰⁾より常温かつ高温において安定であると考えられる Al_4SiC_4 ($\text{SiC}/\text{Al}_4\text{C}_3=1/1$ (mol 比))に注目した。これまで、この Al_4SiC_4 のついで一般的な諸特性は表 1.1 に示すようなことしか明らかになっていない¹¹⁾。

この Al_4SiC_4 の合成条件については Oscroft ら¹²⁾, Yamaguchi ら¹³⁾ によって報告されており、これらの報告では Al, Si, Carbon の混合粉末⁸⁾⁻⁹⁾⁻¹⁴⁾, また SiC と Al_4C_3 の混合粉末⁴⁾⁻⁵⁾⁻¹⁰⁾⁻¹⁵⁾⁻¹⁶⁾、及び Al_4C_3 , SiC, グラファイトの混合粉末¹⁷⁾と以上 3 種類の混合粉末を出発原料に用いて Al_4SiC_4 の合成を報告している。しかし、この化合物を工業的に利用する場合、特に天然鉱物からの合成プロセスを確立する必要があると考えられる。

そこで、工業的に利用の観点から Al_4SiC_4 の合成プロセスとして天然鉱物から熱還元法により合成できることが重要であり、さらに高機能材料としての可能性を追求する基礎として、この化合物の特性を明らかにする必要がある。

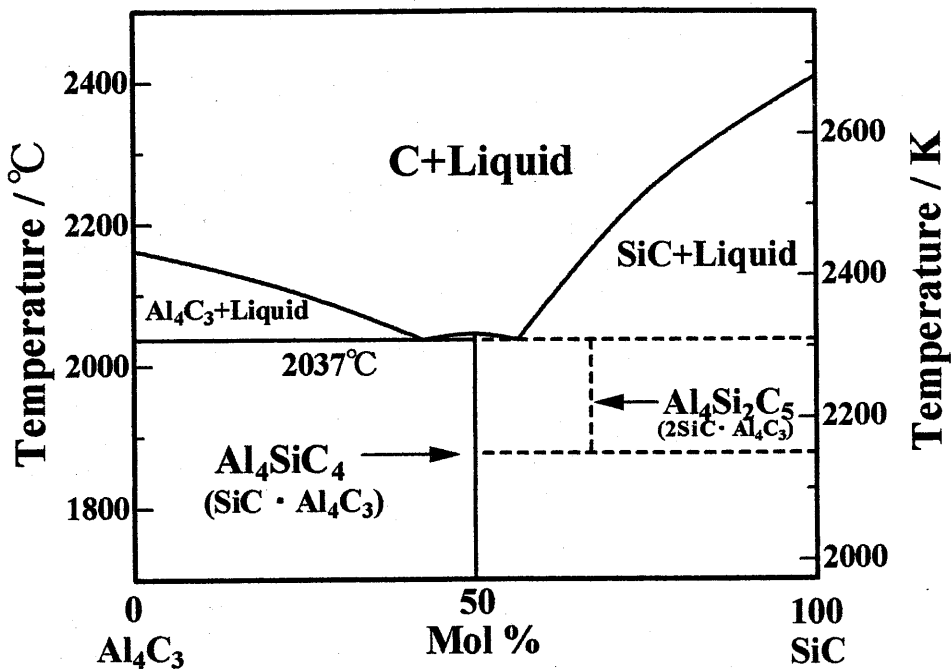


Fig.1.2 Phase diagram in the SiC – Al₄C₃ system¹⁰.

Table 1.1 Character of Aluminium Silicon Carbide.

Formula	Al ₄ C ₃ · SiC
Molecular weight	184.09
Density, ρ / gcm ⁻³	Dx=3.03
Melting Point	2080°C
Space group	P6 ₃ mc
Lattice Parameter	a=3.2771
	b=21.676
	c/a=6.614
Unit Cell	Hexagonal
Z	2
Mean layer distance	2.168

Dx: X-ray method

以上のように、優れた特性を有する高温材料の開発が望まれており、 Al_4SiC_4 はその特性から新しい高温材料として応用が期待される材料である。本研究では、Al-Si-C系セラミックスとして Al_4SiC_4 単体および Al_4SiC_4 -SiC系複合体の作製とその耐酸化特性や熱的電気的特性を明らかにすることを目的として行われた。

参考文献

- 1) 日本学術振興会第124委員会編,「先進セラミックス」日刊工業新聞社(1994)
- 2) 日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会編,「セラミックスの機械的性質」日本セラミックス協会(1988)
- 3) 窯業協会編集委員会講座小委員会編,「セラミックスのキャラクタリゼーション技術」窯業協会(1987)
- 4) Barczak, V. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 44, pp. 299 (1961)
- 5) Inoue, Z., Inomata, Y. and Tanaka, H., *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, pp. 575-580 (1980).
- 6) Oscroft, R. J. and Thompsom, D. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, pp. 224-226 (1992).
- 7) Kidwell, B., Oden, L. L. and McCune, R. A., *J. Appl. Cryst.*, Vol. 17, pp. 481-483 (1974).
- 8) Oden, L. L. and McCune, R. A., *Metall. Trans. A*, Vol. 18A, pp. 2005-2014 (1987).
- 9) Behrens, R. G. and Rinehart, G. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, pp. 575-578 (1984).
- 10) Yokokawa, H., Fujita, M., Ujiie, S. and Dokiya, M., *Metall. Trans. B*, Vol. 18B, pp. 433-444 (1987).

- 11) Hu, C. and Baker, T. N., *J. Mater. Sci.*, Vol. **32**, pp. 5047-5051 (1997).
- 12) Oskroft, R. J., Korgul, P. K. and Thompsom, D. P., *Br. Ceram. Proc.*, Vol. **42**, pp. 33-36 (1989).
- 13) Yamaguchi, A. and Zhang, S., *J. Ceram. Soc. Japan.*, Vol. **103**, pp. 235-239 (1995).
- 14) Schneider, G., Gauckler, L. J. and Petzow, G. P., *Ceram. Int.*, Vol. **5**, pp. 101-104 (1979).
- 15) Inomata, Y., Tanaka, H., Inoue, Z. and Kawabata, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-shi)*, Vol. **88**, pp. 353-356 (1980) [in Japanese].
- 16) Yokokawa, H., Dokiya, M., Fujishige, M., Kameyama, T., Ujiie, S. and Fukuda, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **65**, pp. C40-41 (1982).
- 17) Xi, X. M., and Yang, X. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **79**, pp. 102-108 (1996).

第 2 章 Al_4SiC_4 粉末の合成

2.1 緒言

緒言で述べたように、 SiC は、優れた強度特性^{1),2)}、高耐食性^{1),2)}と高融点(2545°C)³⁾を有している。しかしながら、 SiC は高温における耐酸化性が低いことから、高温材料としての用途は制限されている。よって、高温特性の優れた新しい材料が望まれている。 Al-Si-C 系の三成分化合物の中でも Al_4SiC_4 は、 2037°C の高融点を有していることから、高温構造材料などとして期待される化合物である。この Al_4SiC_4 の合成条件についての報告は、 Al, Si, Carbon の混合粉末⁴⁾⁻⁸⁾、 SiC と Al_4C_3 の混合粉末⁹⁾⁻¹⁴⁾、及び $\text{Al}_4\text{C}_3, \text{SiC}, \text{グラファイト}$ の混合粉末¹⁵⁾ と以上 3 種類の混合粉末を出発原料に用いて Al_4SiC_4 の合成を報告している。しかし、この化合物を工業的に利用する場合、特に天然鉱物からの合成プロセスを確立する必要があると考えられる。

従って本章では、 Al_4SiC_4 をセラミック材料として応用するための基礎として、 Al, Si, C および天然鉱物のカオリンを出発原料として、 Al_4SiC_4 の合成条件の確立するための研究である。

2.2 実験方法

2.2.1 出発原料と原料調合

Al 粉末(純度 99.9 %, 平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$)、 Si 粉末(純度 98 %, 平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$)、 C 粉末(純度 99.9 %, 平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$)、カオリン粉末(ニュージーランドカオリン, $<200\ \text{mesh}$)を用いた。カオリンの化学組成を表 2.1 に示す。 Al_4SiC_4 を合成するために、 Al+Si+C と Al+C+kaolin の 2 種類の混合方法を用いた。また、その混合比を表 2.2 に示す。混合粉末をアセトンを用いて 24 時間湿式混合し、乾燥させた。

Table 2.1 Chemical composition of Kaolin.

Composition	mass%
H ₂ O	4.77
SiO ₂	48.12
Al ₂ O ₃	36.33
Fe ₂ O ₃	0.33
TiO ₂	0.16
CaO	0.04
MgO	Tr.
K ₂ O	0.03
Na ₂ O	0.05
P ₂ O ₅	0.14
Ig.Loss	14.80

Table 2.2 Composition of the mixture powders.

Designation of the compact sample		Al/Si	Al	Si	C	Kaolin
Original	After heating at 700°C for 1h in Ar(g)					
Sample 1	—	4	58.65	15.26	26.09	—
Sample 2-1	Sample 2-2	2	13.35	—	31.17	55.48
Sample 3-1	Sample 3-2	4	28.31	—	29.68	42.01
Sample 4-1	Sample 4-2	6	37.42	—	28.77	33.81
Sample 5-1	Sample 5-2	8	43.56	—	28.15	28.29
Sample 6-1	Sample 6-2	9	45.93	—	27.92	26.15
Sample 7-1	Sample 7-2	10	47.97	—	27.71	24.32
Sample 8-1	Sample 8-2	12	51.30	—	27.38	21.32
Sample 9-1	Sample 9-2	14	53.90	—	27.12	18.98

mass%

Sample 1; Al/Si/C=4/1/4/(mol ratio)

2.2.2 成形および焼成

混合粉末を $20 \times 20 \times (5 \sim 10) \text{ mm}^3$ の正方体に約 80 MPa で仮成形後、100 MPa で CIP 成形し、圧粉体を作製した。得られた圧粉体をアルミナボートの上に置き、それを管状電気炉に挿入した。

2 通りの加熱条件で焼成した。Sample 1 は、アルゴンガス雰囲気中(0.2~0.3 l/min), $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で所定温度まで加熱して所定時間保持後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で約 400°C まで降温した。Sample 2-1~9-1 は、アルゴンガス雰囲気中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 700°C まで加熱して 1 時間の仮焼成した。その試料を Sample 2-2~9-2 と命名し、 $44 \mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎し、再び成形して、それを真空雰囲気中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $800 \sim 1700^\circ\text{C}$ まで加熱して、4 時間本焼成した。その後 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で約 1200°C まで降温した。

2.2.3 評価

構成相を X 線回折(XRD)により同定し、微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

2.3 実験結果

2.3.1 Al, Si, C 粉末からの合成

Sample 1 をアルゴンガス雰囲気中、 $600^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ の種々の所定温度で 4 時間焼成し、焼成温度に対する生成相の代表的な X 線回折ピークの相対強度変化を図 2.1 に示す。 700°C までは、新たな相は認められなかった。 $800 \sim 1600^\circ\text{C}$ で SiC, Al_4C_3 が同定され、そして 1200°C 以上で Al_4SiC_4 が同定された。 1700°C になると、 Al_4SiC_4 のみが同定された。

次に、 1700°C で焼成した sample 1 の SEM 写真を図 2.2 に示す。その微構造は、 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の板状を呈した粒子が観察され、粗であった。

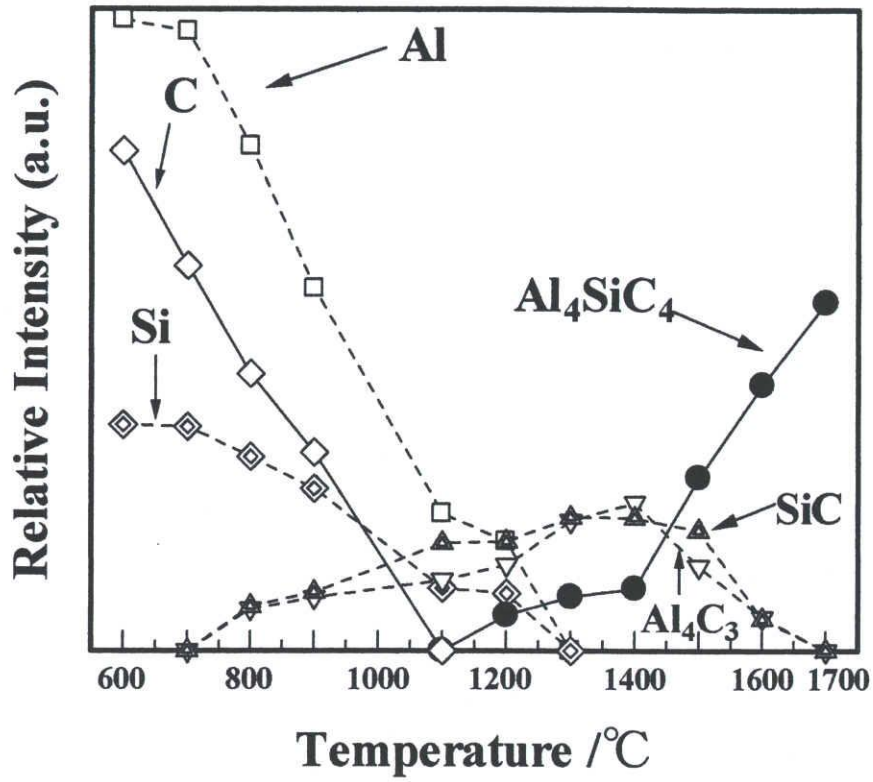


Fig. 2.1 Changes of the phase formed in sample 1 heated at 600-1700°C for 4 h in argon gas.

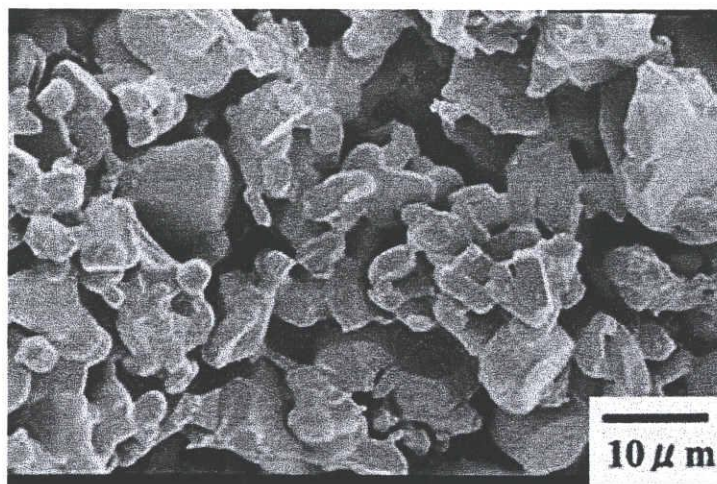


Fig. 2.2 SEM photograph of Al₄SiC₄ powder formed in the sample 1 heated at 1700°C for 4 h in argon gas.

2.3.2 カオリン, Al, C 粉末からの合成

Sample 2-1~9-1 は, 種々の比 ($2 \leq \text{Al/Si (mol ratio)} \leq 14$) になるカオリン, Al とカオリンを炭素熱還元するためと添加した Al をすべて炭化するために必要な C を混合した.

例えば図 2.3 の仮焼前の Sample 3-1 および仮焼後の 3-2 の XRD パターンに示されるように, 仮焼成前と後はそれぞれ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, SiO_2 , Al, C と Al_4C_3 , SiO_2 , C から構成されていた.

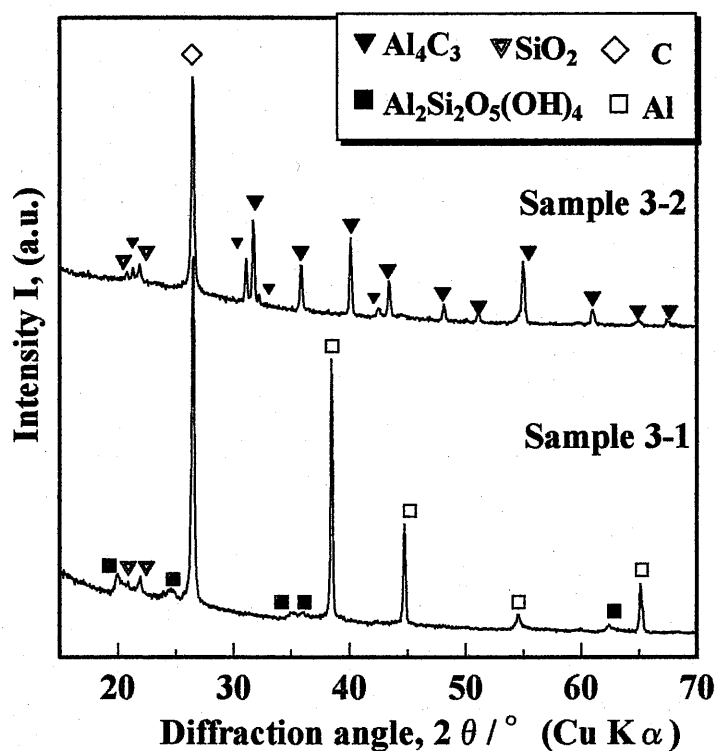


Fig. 2.3 XRD patterns of the mixed powder compacts of Sample 3-1 and 3-2.

700°C で仮焼成した Sample 3-2 を真空雰囲気中, 800-1700°C, 4 時間焼成した. 図 2.4 に焼成温度に対する試料の生成相の相対強度変化を示す. 1000°C までは, Al_4C_3 , SiO_2 , C が同定され, 1100~1550°C では, Al_2O_3 , SiC が同定され, 1500°C と 1550°C では, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が同定された. 1600°C 以上では, それらすべての相は消失し, そして Al_4SiC_4 のみになった. また, この試料の微構造は図 2.2 に示す

Sample 1 と類似するものであった。

そして、1700°C、4 時間焼成した Sample 2-2 と 4-2~9-2 は、 Al_4SiC_4 以外にそれぞれ SiC と Al_4C_3 が同定され、その微構造が粗であった。

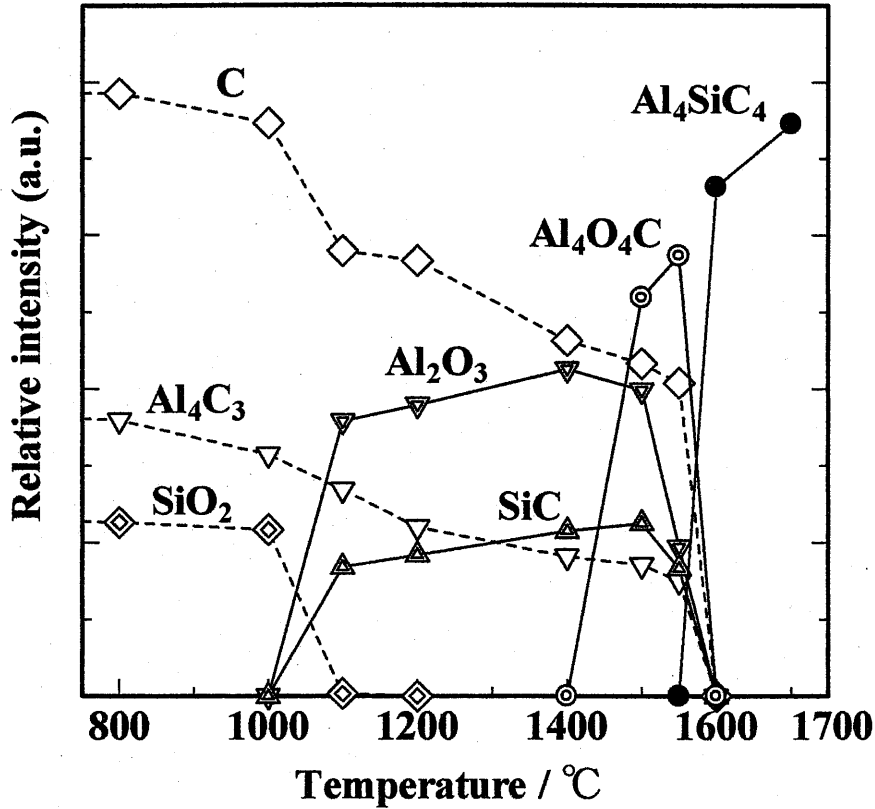
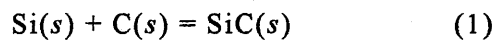


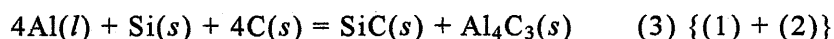
Fig. 2.4 Changes of the phase formed in the sample 3-2 heated at 800-1700°C for 4 h in vacuum.

2.4 考察

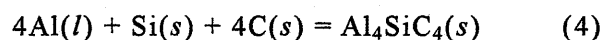
2.4.1 Al, Si, C 粉末からの合成

図 2.1 によれば、800~1100°Cでは SiC と Al_4C_3 が生成した。SiC と Al_4C_3 は、次式のように C と反応して生成すると考えられる。





しかしながら、1100℃までは Al_4SiC_4 は、生成していなかった。つまり(4)式の反応が起こらなかったと考えられる。



これは次のように考えられる。(3)式と(4)式の標準ギブス生成エネルギー変化を JANAF¹⁶⁾と Al_4SiC_4 ¹¹⁾の熱力学的データに基づいて求めると図 2.5(a)のようになる。

1106℃までは、(4)式より(3)式の標準ギブス生成エネルギー変化が小さいため SiC と Al_4C_3 が生成する。一方、1106℃以上では、(3)式より(4)式の標準ギブス生成エネルギー変化が小さいため Al_4SiC_4 が生成することになる。

図 2.5(b)に示されるように、{(3)-(4)}で求められる(5)式の標準ギブス生成エネルギー変化は、1106℃以下で正から負に変化する。



つまり、図 2.6 に SiC- Al_4C_3 系相図の安定関係を示す。しかしながら、SiC と Al_4C_3 は 1200~1600℃で生成しないにもかかわらず、それらは 1200~1600℃で同定された。 Al_4SiC_4 は 1106℃以上で SiC と Al_4C_3 が反応して生成するので、 Al_4SiC_4 の生成厚が増すほど、SiC と Al_4C_3 の相互拡散が阻害されたと考えられる。その結果、SiC と Al_4C_3 の両者が 1700℃になるまで残存した。

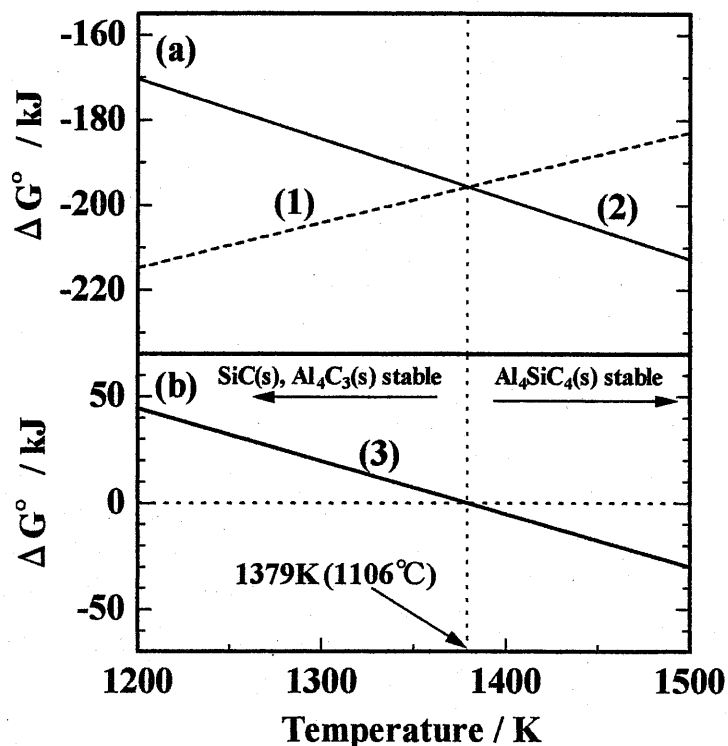


Fig. 2.5 Changes of the standard Gibbs energy of formation for Eqs. (1), (2) and (3).

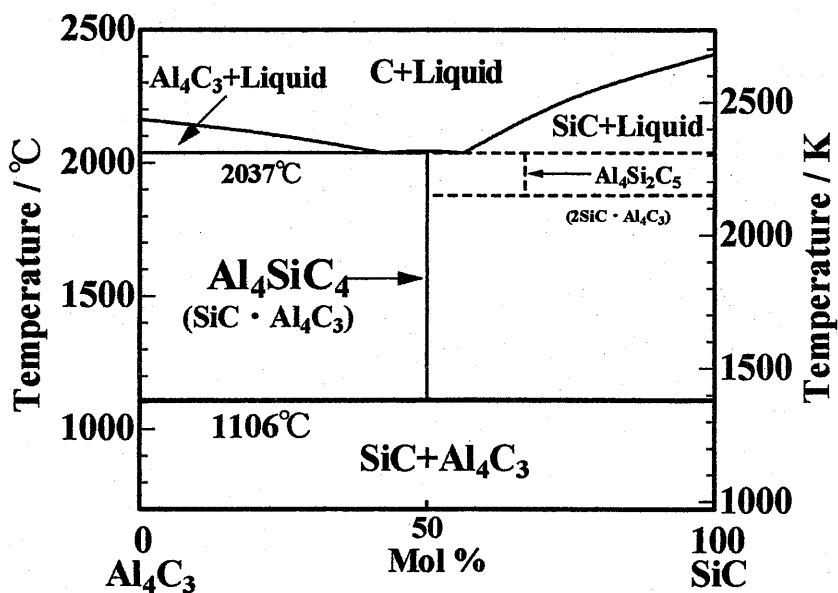
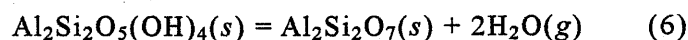


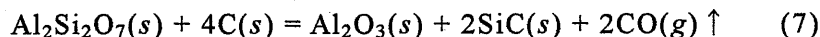
Fig. 2.6 The phase diagram revised in this research for the pseudobinary Al_4C_3 -SiC system.

2.4.2. カオリン, Al, C 粉末からの合成

カオリン, Al と C 混合物である Sample 3-1 を 700°C で仮焼した結果, 図 2.3 に示したように Al_4C_3 , SiO_2 と C から構成されていた. カオリンは, (6) 式のように 550~600°C で分解されて $Al_2Si_2O_7$ になったと考えられる¹⁷⁾. これは非晶質であるために同定されない¹⁸⁾.



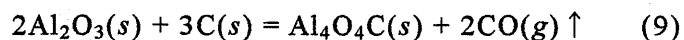
Al_4C_3 は Al と C が反応して生成され, SiO_2 はカオリンの不純物であり, C は出発原料である. この仮焼された試料は真空雰囲気中, 800°C~1000°C で焼成された結果, 構成相は変化しなかった. 1100~1550°C で焼成したとき, Al_2O_3 と SiC が生成されていた. これらは(7)式に示されるように $Al_2Si_2O_7$ の炭素熱還元により生成したと考えられる.



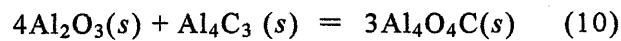
また Al_2O_3 と SiC の生成は標準ギブス生成エネルギー変化が負である(8)式も考えられる.



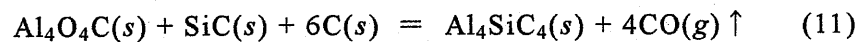
次に 1500~1550°C で焼成したとき, Al_4O_4C が生成した. これは次のように考えられる. (7)式及び(8)式で生成された Al_2O_3 は(9)式のように C と反応して生成されると考えられる.



本実験は真空下なので、CO(g)は除去され分圧は低くなり、この反応は右側へ進み、Al₄O₄Cが生成されたと考えられる。しかしながら、1400℃以下でAl₄O₄Cが生成されなかったのは反応速度が遅いためと考えられる。1500℃以上になると反応速度が速くなり(9)式の反応は、発生するCO(g)の分圧によって影響されると考えられる。またAl₄O₄Cは(10)式のようにAl₂O₃とAl₄C₃が反応して生成されると考えられる。



さらに1600℃以上では、Al₄O₄C、SiCとCは消失し、Al₄SiC₄が生成した。この反応過程は次のように考えられる。まずCO(g)分圧に対するAl-Si-C-O系凝縮相の安定関係をJANAF¹⁶⁾、Al₄SiC₄¹¹⁾とAl₄O₄C¹¹⁾の熱力学的データに基づいて求めると図2.7のようになる。この図より、Al₄O₄C、SiCとCの安定相からAl₄SiC₄への変化は(11)式の反応からわかるようにCO(g)によって影響される。本実験はCO(g)が除去される条件であるので、CO(g)が下がり右側へ反応が進みAl₄SiC₄が生成されたと考えられる。



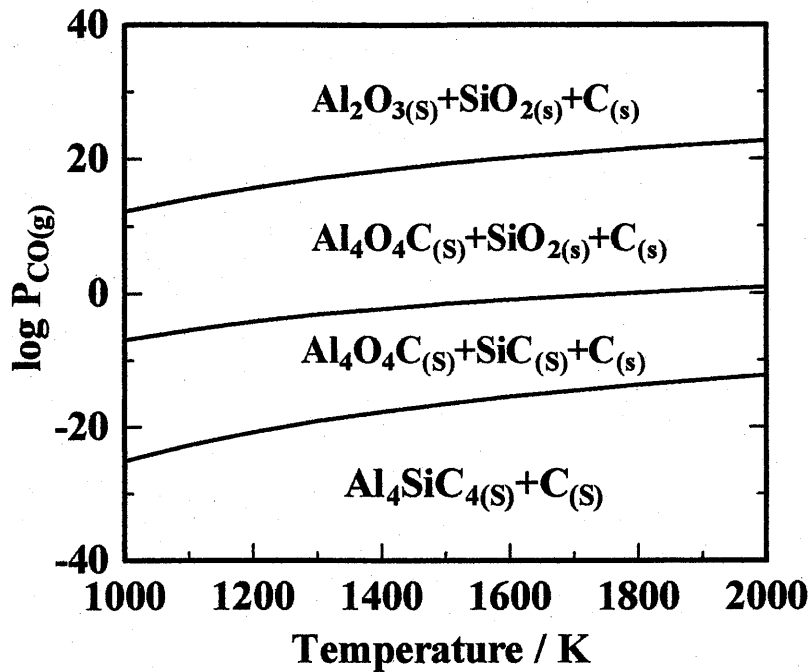


Fig. 2.7 The stable relation among the condensed phases in the Al-Si-C-O system for temperature and partial pressure of $\text{CO}_{(g)}$.

2.5 結論

Al_4SiC_4 を合成するための条件として、出発原料を Al, Si, C 粉末とした場合とカオリン, Al, C 粉末とした場合について検討した。以下のことが明らかになった。

- (1) $\text{SiC}(s) + \text{Al}_4\text{C}_3(s) = \text{Al}_4\text{SiC}_4(s)$ の標準生成自由エネルギーは熱力学的観点から 1106°C 以上で負となり、 Al_4SiC_4 が安定となる。
- (2) Al, Si, C 粉末を出発原料とした場合、アルゴンガス雰囲気中の加熱によって中間化合物として SiC と Al_4C_3 が生成し、それらは 1200°C 以上で反応して Al_4SiC_4 が生成し、 1700°C で Al_4SiC_4 のみとなる。
- (3) カオリン, Al, C 粉末を出発原料とした場合、真空雰囲気中の加熱によって中間化合物として Al_4C_3 , SiO_2 , Al_2O_3 と SiC が生成し、それらが反応して $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を経て 1600°C 以上の焼成で Al_4SiC_4 のみとなる。

参考文献

- 1) Mulla, M. A., Krstic, V. D., *J. Mater. C. Sci.*, Vol. **29**, pp. 934-38 (1994).
- 2) Padture, N. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **77**, pp. 519-23 (1994).
- 3) Olesinki, R. W., and Abbaschian, G. J., *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol. **5**, pp. 486-527 (1984).
- 4) Oden, L. L. and McCune, R. A., *Metall.Trans.A*, Vol. **18A**, pp. 2005-2014 (1987).
- 5) Behrens, R. G. and Rinehart, G. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **67**, pp. 575-578 (1984).
- 6) Schneider, G., Gauckler, L. J. and Petzow, G., *Ceram. Int.*, Vol. **5**, pp. 101-104 (1979).
- 7) Zang, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Jpn*, Vol. **20**, pp. 20-24 (1995).
- 8) Yamaguchi, A. and Zang, S., *J. Ceram. Soc. Jpn*, Vol. **103**, pp. 235-239 (1995).
- 9) Barczak, V. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **44**, pp. 299 (1961).
- 10) Inoue, Z., Inomata, Y. and Tanaka, H., *J. Mater. Sci.*, Vol. **15**, pp. 575-580 (1980).
- 11) Yokokawa, H., Fujita, M., Ujiie, S. and Dokiya, M., *Metall.Trans.B*, Vol. **18B**, pp. 433-444 (1987).
- 12) Inomata, K., Tanaka, H., Inoue, Z. and Kawabata, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-shi)*, Vol. **88**, pp. 353-356 (1980).
- 13) Yokokawa, H., Dokiya, M., Fujishige, M., Kameyama, T., Ujiie, S. and Fukuda, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **65**, pp. C40-41 (1982).
- 14) Oskroft, R. J. and Thompsom, D. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **75**, pp. 224-226 (1992).

- 15) Xi, X. M. and Yang, X. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **79**, pp. 102-108 (1996).
- 16) JANAF Thermochemical Data, First Ed., USA Nat. Bu. Stan., (1971).
- 17) Panda, P. K., Mariappan, L. and Kannan, T. S., *Ceram Int.*, Vol. **25**, pp. 467-473 (1999).
- 18) Arai, Y., "Semento no zairyoukagaku," Dainihontosho, (1984) pp.59-62 [in Japanese].

第3章 Al_4SiC_4 焼結体の作製と酸化特性

3.1 緒言

緒論で述べたように、SiCは優れた熱的、化学的、機械的特性を有し、大気雰囲気下において高温で容易に酸化され、表面に SiO_2 保護層が形成され酸化が抑制されることから、約 1600°C までの高温構造材料として用いられている¹⁾⁻³⁾。しかし、SiCの表面保護層となる SiO_2 は、融点が 1723°C であり、不純物を含むとさらに低い温度で溶融することが考えられる。その結果、SiCと SiO_2 の界面で発生する $\text{SiO}(g)$ や $\text{CO}(g)$ により、その保護層が破壊され、約 1600°C 以上の温度で安定に使用することは困難であると考えられる。したがって、さらに高温でも安定に使用できる優れた耐酸化特性を有する材料が求められており、その可能性を有する材料としてAl-Si-C系化合物が期待される。

現在、Al-Si-C系化合物⁴⁾⁻⁷⁾の中で Al_4SiC_4 は 2037°C ⁸⁾の融点を有する安定な化合物であり、有用な材料として期待されるが、その緻密な焼結体の作製方法や酸化特性などはほとんど報告されていない。

本章では、 Al_4SiC_4 をSiCより高温で使用できる材料開発の基礎として Al_4SiC_4 緻密焼結体の作製と大気中における耐酸化性について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 出発原料

出発原料として、以下の方法で合成した図1に示す粒径(平均粒径 $1.04\mu\text{m}$)の Al_4SiC_4 粉末を用いた。

Al粉末(純度99.9%，平均粒径 $10\mu\text{m}$)、Si粉末(純度98%，平均粒径 $5\mu\text{m}$)、C粉末(純度99.9%，平均粒径 $5\mu\text{m}$)を用いてAl/Si/C = 4/1/4 (mol ratio) になるよう湿式混合し、それを $20\times 20\times (5\sim 10)\text{mm}^3$ の正方体に約80 MPaで仮成

形後、100 MPa で CIP 成形し、圧粉体を作製した。この圧粉体をアルミナボードの上に置き、それを管状電気炉に置いた。焼成は 0.2~0.3 l/min で流入したアルゴンガス雰囲気中、10°C/min で 1700°C まで加熱して 4 時間保持後、10°C/min で約 400°C まで降温した。得られた焼成体を窒化珪素製乳鉢で十分に粉碎した。

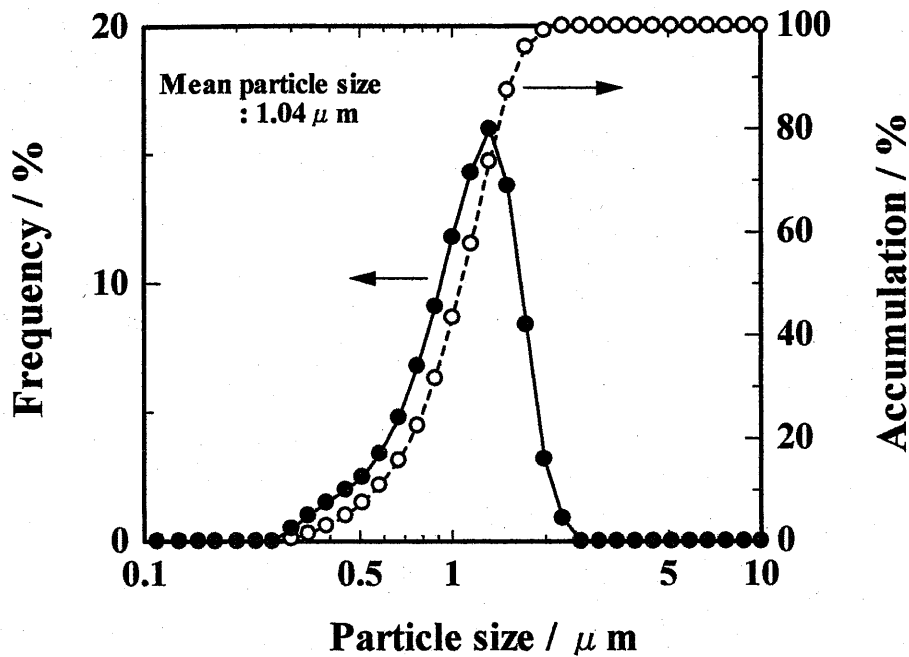


Fig. 3.1 Granular variation of the synthesized Al_4SiC_4 powder.

3.2.2 焼結

Al_4SiC_4 粉末を内径 15 mm のカーボンダイに充填し、パルス通電焼結法(Pulse Electronic Current Sintering ; 以下 PECS と略す)によって行った。条件は真空雰囲気中、上下方向に 20~80 MPa の圧力の下でパルス通電し、およそ 100°C/min で 1400~1800°C まで加熱して 5 分間保持し、その後自然放冷した。

3.2.3 酸化

得られた緻密焼結体から試験片を $3 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ になるよう精密カッターを用いて切り出した。全ての試験片の表面を 0.5 μm のダイヤモンドペーストによ

り研磨仕上げし、その後アセトンにより超音波洗浄した。この試験片について大気雰囲気中で 1250~1500℃、10 時間の熱質量分析(TG)を行った。質量変化は所定温度に加熱された炉内に試験片を装入した直後から測定された。

3.2.4 評価

構成相を X 線回折(XRD)により同定し、焼結体の密度をアルキメデス法により求めた。微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、元素分析を電子線走査型 X 線微小分析計(EPMA)により測定した。

3.3 実験結果

3.3.1 焼結

80 MPa の圧力で 1400~1700℃、30 分間焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体の密度変化を図 3.2 に示す。

嵩密度は、温度が 1400~1600℃で変化せず、1600~1700℃で増加した。しかし、真密度は 1400~1700℃でほとんど変化しなかった。その結果、相対密度は、焼結温度が 1600℃から 1700℃へ上昇すると、70.2 %から 97.2 %へ急激に増加した。

1400~1700℃で焼成して得られた焼結体の破断面 SEM 写真を図 3.3 に示す。1400~1600℃の焼結体では、約 1~5 μm の粒子が観察され、ほとんど焼結していなかった。しかしながら、1650~1700℃の焼結体では緻密化が進行し、約 10 μm まで成長した粒子が観察された。

20~80 MPa の圧力で 1700℃、5 分間焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体の相対密度変化を図 3.4 に示す。相対密度は圧力が 20 MPa から 80 MPa へ増加するとともに 80 %から 97 %へ到達した。

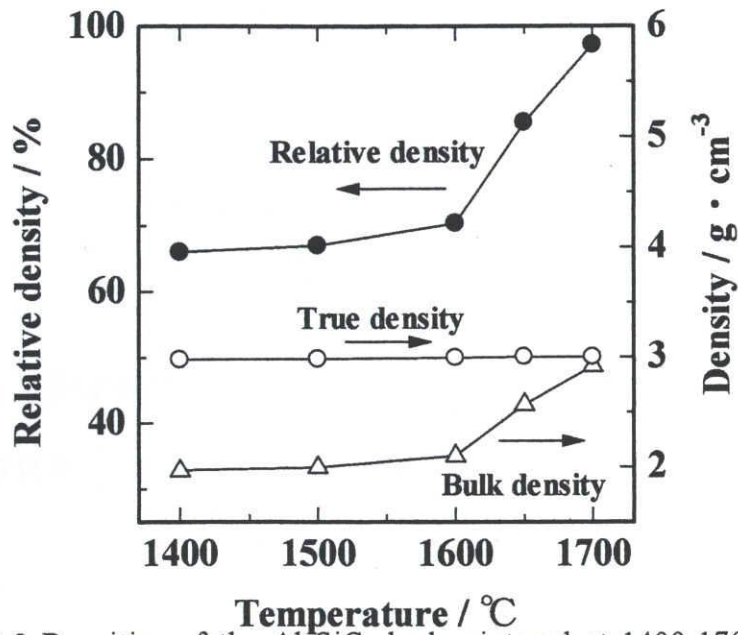


Fig. 3.2 Densities of the Al_4SiC_4 body sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

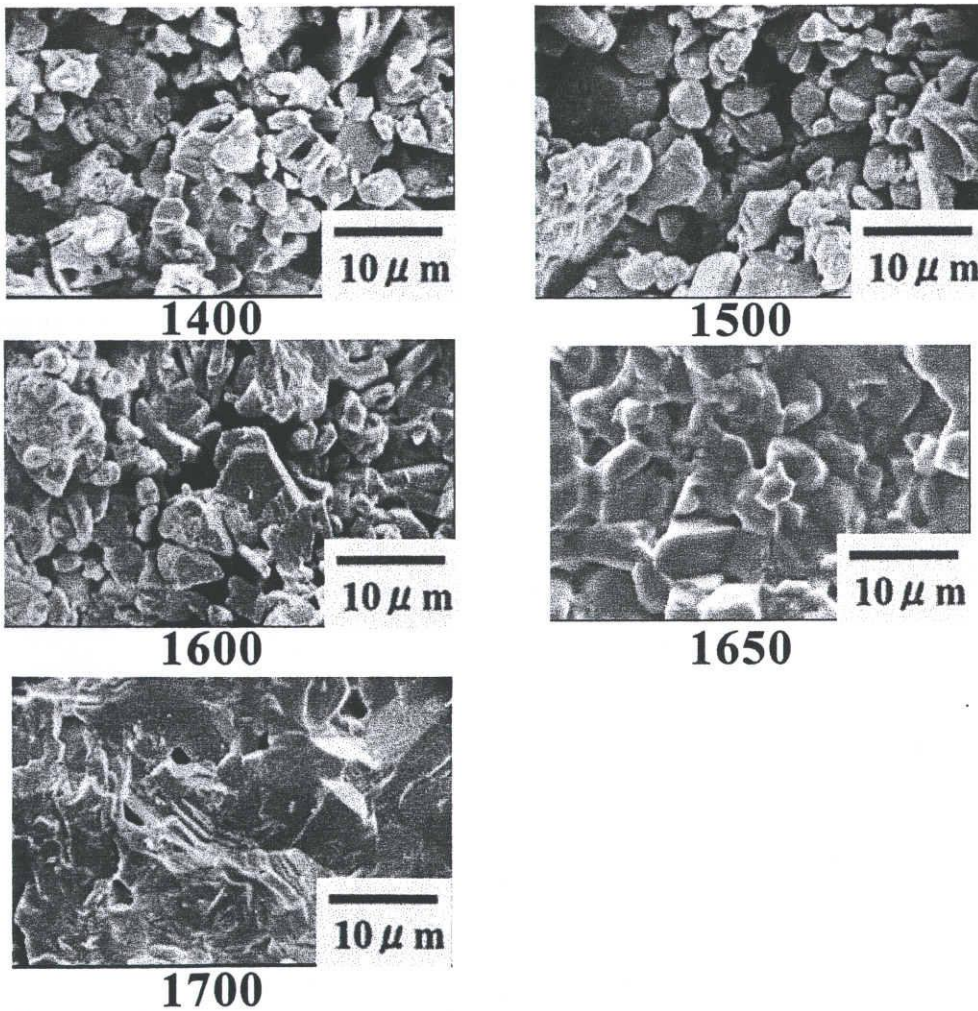


Fig. 3.3 SEM photographs of the fractured surface of the Al_4SiC_4 bodies sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

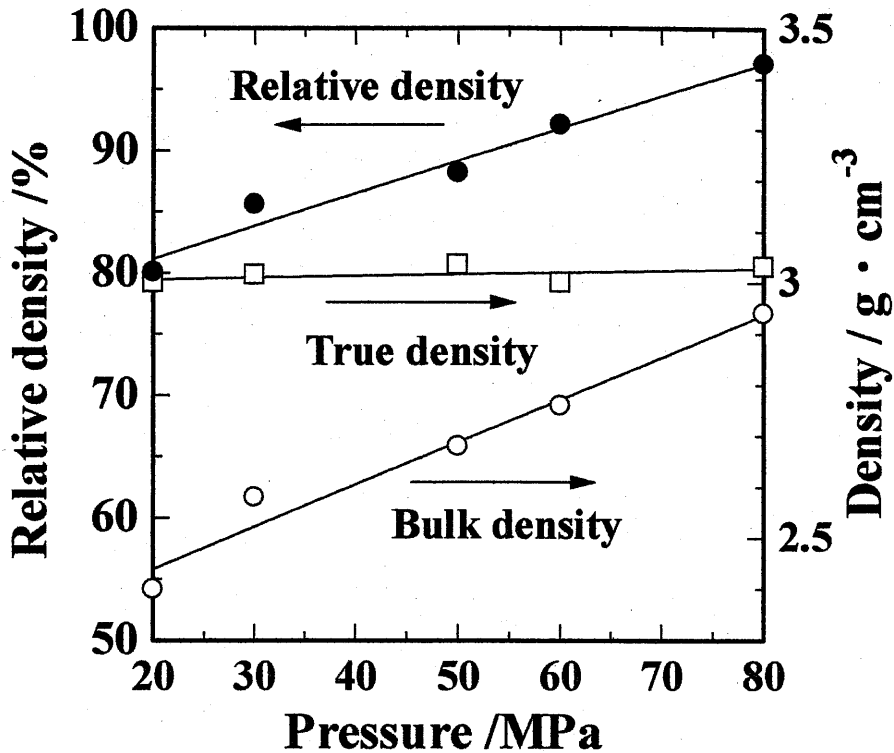


Fig. 3.4 Change of the densities of Al₄SiC₄ body sintered at 1700°C for 5 min in PECS with various pressures.

1700°Cと1800°C、20~80 MPaの圧力で5分間焼成して得られた焼結体の破断面SEM写真を図3.5に示す。1700°C、20 MPaでは5 μm以上の粒と所々に約1 μmの微粒が観察された。気孔は、圧力の増加とともに減少し、1700°C、80 MPaでほとんど観察されなかった。そして1800°Cの微構造は、板状を呈した粒が観察され、変化が認められた。

図3.6に20 MPaの圧力で1700°Cと1800°Cで5分間焼成して得られた焼結体のX線回折図を示す。1700°CではAl₄SiC₄のみが同定されたが、1800°Cではその他にAl₄Si₂C₅とCが同定された。また1700°C、30~80 MPaの圧力で得られた焼結体でもAl₄SiC₄のみが同定された。

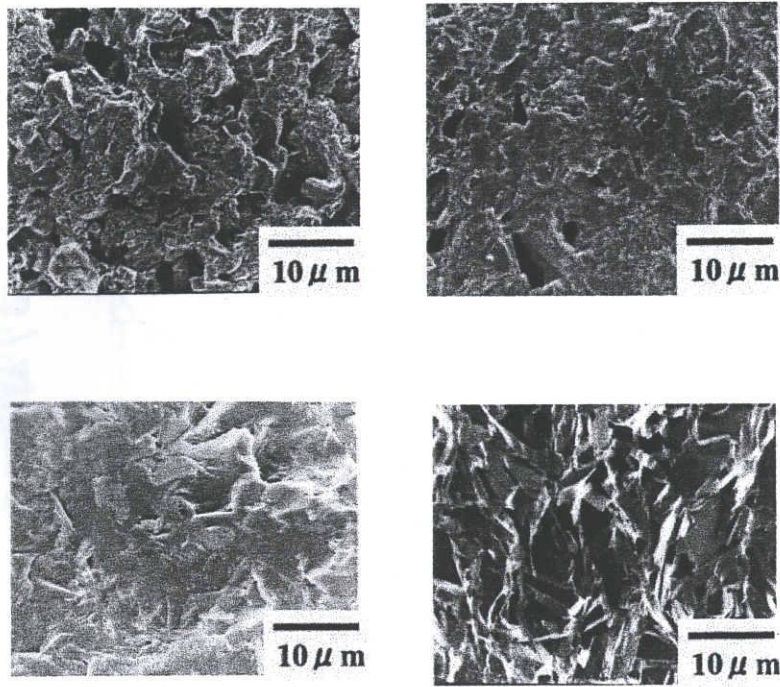


Fig. 3.5 SEM photographs of the fractured surface of Al_4SiC_4 bodies sintered at 1700°C and 1800°C under various pressures.

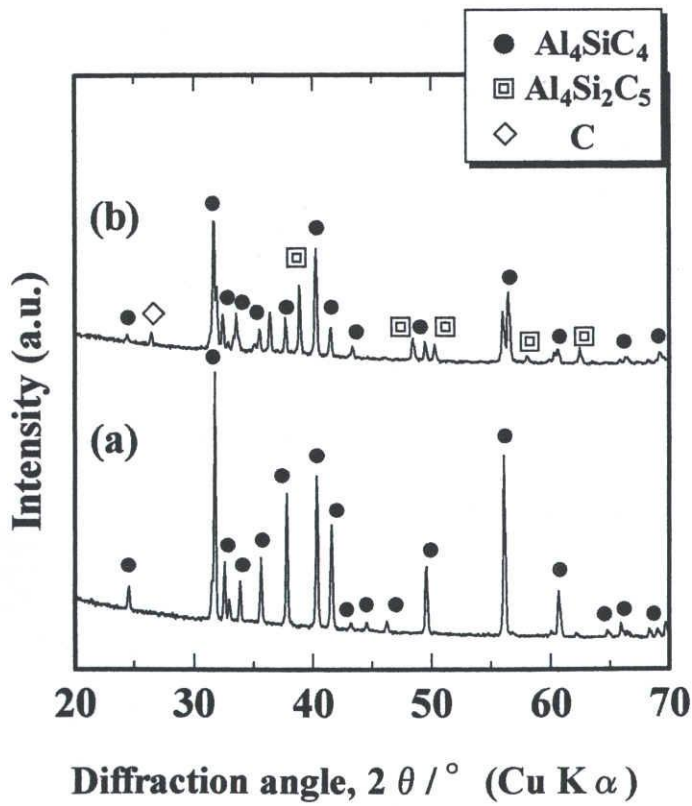


Fig. 3.6 XRD patterns of Al_4SiC_4 bodies sintered under 20 MPa at (a) 1700°C and (b) 1800°C .

3.3.2 酸化

80 MPa の圧力で 1700°C, 5 分間焼成して得られた相対密度が 97 % の Al_4SiC_4 緻密焼結体について, 大気中で 1250~1500°C の温度範囲で 10 時間の酸化試験を行い, 得られた質量変化を図 3.7 に示す. 1250°C では質量増加は認められないが, 1300°C 以上で質量増加を示し, 高温になると増加速度が速くなった. そしてある一定時間後にはその変化がなくなった.

図 3.8 に各温度で 10 時間酸化させた試験片の表面に形成された酸化層の厚さ変化を示す. 高温になるほど厚くなった. 1500°C では約 100 μm であり, この場合の酸化試験片の SEM 断面写真を図 3.9 に示す. ほぼ均一な厚さの酸化層が試験片表面に形成されていた. さらに酸化層表面から約 35~145 μm 内部(図 3.9 の SEM 写真中の四角領域)の EPMA 写真を図 3.10 に示す.

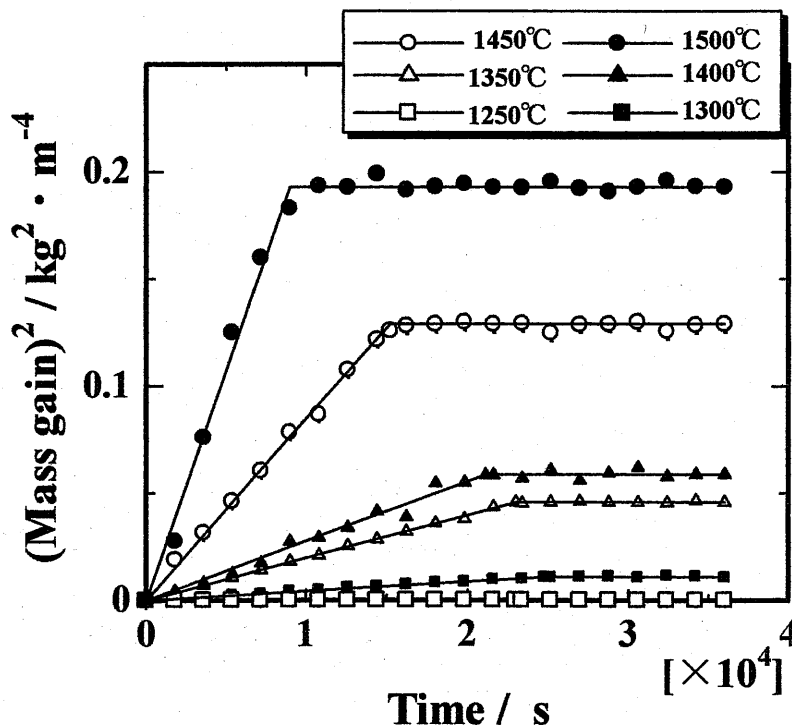


Fig. 3.7 Change of weight gain for oxidation of Al_4SiC_4 dense bodies.

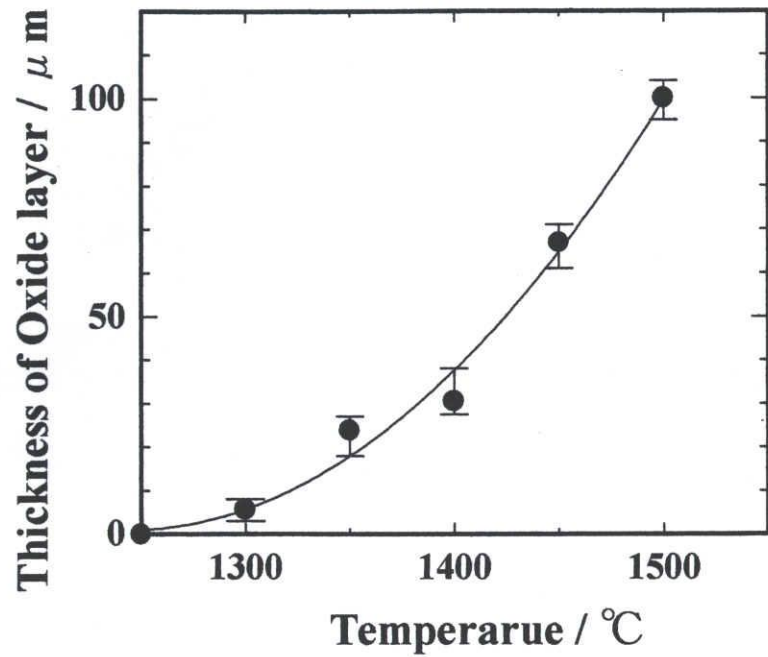


Fig. 3.8 Change of the thickness of oxide layer formed on the surface of Al_4SiC_4 dense body with heating temperature.

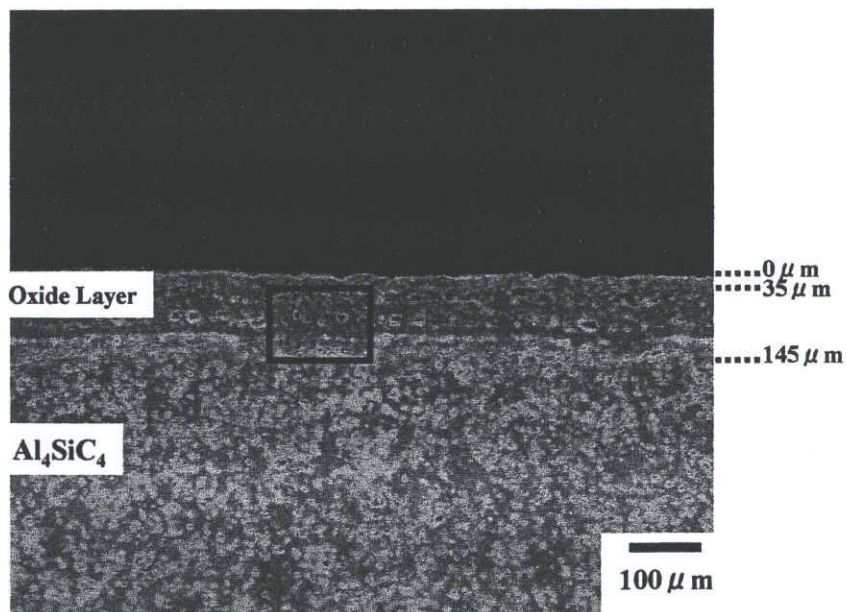


Fig. 3.9 SEM photograph of the cross section of Al_4SiC_4 body oxidized at 1500°C for 10 h in air.

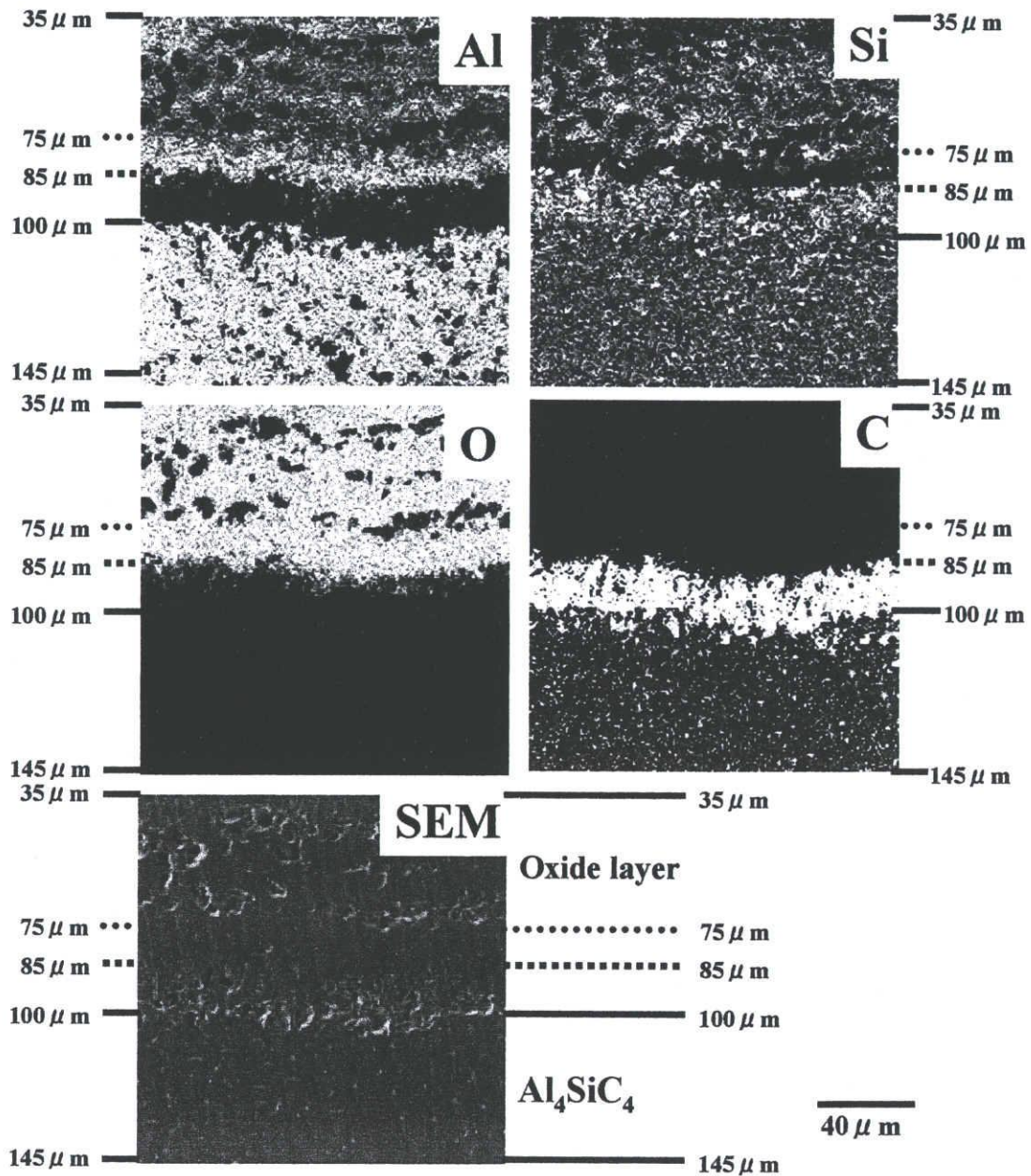


Fig. 3.10 EPMA photograph of the cross section of Al_4SiC_4 body oxidized at 1500°C for 10 h in air.

約 35~75 μm 内部は Al, Si と O, 約 75~85 μm 内部は Al と O, 約 85~100 μm 内部は Si と C, そして約 100~145 μm 内部は Al, Si と C から構成された層が観察された。

1500 $^{\circ}\text{C}$ の酸化層表面と 100 μm 以上内部の X 線回折図を図 3.11 に示す。酸化層表面はムライトとコランダムから構成され、100 μm 以上内部は Al_4SiC_4 のみが同定された。また 1300~1450 $^{\circ}\text{C}$ の酸化層表面も同様にムライトとコランダムが同定された。

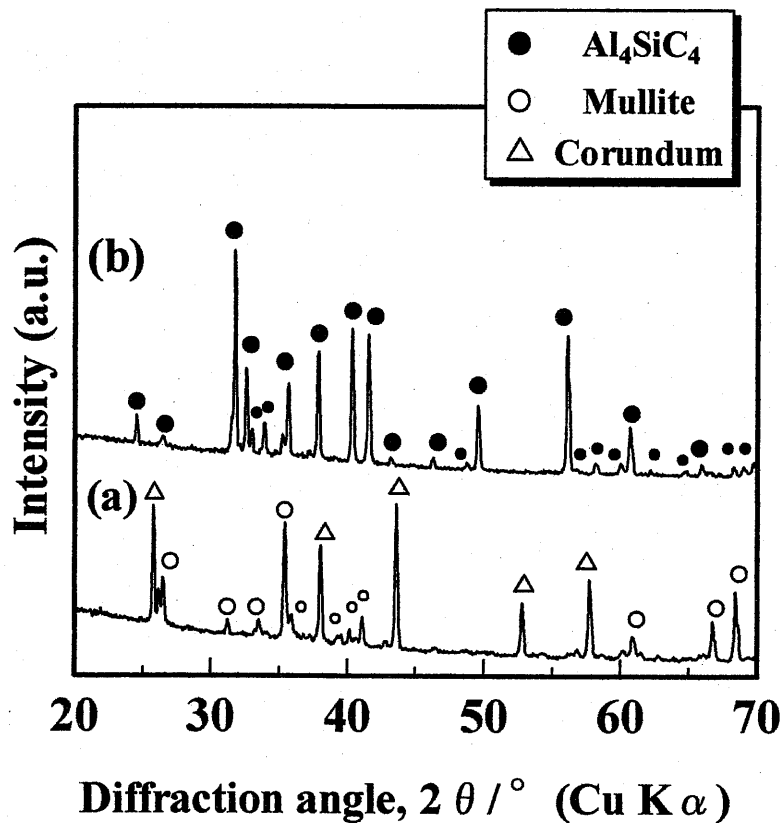


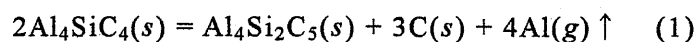
Fig. 3.11 XRD patterns of (a) the surface of the Al_4SiC_4 dense body oxidized at 1500 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h in air and (b) the inside over 100 μm from the oxide surface.

3.4 考察

3.4.1 焼結

PECSにより20~80 MPaの圧力下で1700℃、5分間焼成して得られた焼結体は、図3.5の破断面SEM写真から分るように緻密化された。しかも1700℃、80 MPaではほとんど気孔がなくなるまで緻密に焼結されている。本研究のPECS法による焼結は、従来の加圧焼結と異なり、複雑な機構が考えられる。PECSによる焼結は、on-off直流パルス電圧を圧粉体試料に印加させる方法であり、その焼結機構について多くの報告がある⁹⁾⁻¹⁴⁾。一般的に焼結初期の粉体間で起こる放電による自己発熱や放電衝撃圧力による拡散や物質移動が焼結に重要な役割をすることから、本研究のAl₄SiC₄の焼結に適応すると、次のように考えられる。粒子の表面エネルギーが高い鋭利な凸部分などから隣接粒子間で放電が生じて、その部分が一時的に高温となって粒が接合されると考えられる。この放電が隣接粒子間で次々と生じることで、焼結が進行すると考えられる。この場合加えられる圧力が増加すると、粒子間が縮まって放電が容易になり、焼結が促進されると考えられる。

本実験において1700℃までの温度では加える圧力の増加によりAl₄SiC₄のみの緻密焼結体得られるが、1800℃ではAl₄SiC₄以外にAl₄Si₂C₅とCが析出する。これは次式に示すAl₄SiC₄の分解により生成したと考えられる。

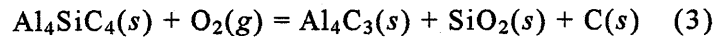
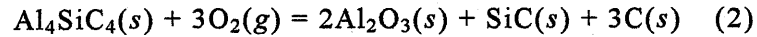


ここで生成したAl(g)は、本実験が真空雰囲気での焼結であることから、蒸発して除去されたと考えられる。

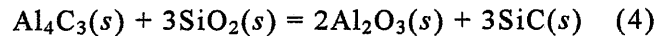
以上の結果から、PECSによりAl₄SiC₄の緻密な焼結体を作製する最適条件は、80 MPaの圧力で1700℃であると考えられる。

3.4.2 酸化

Al_4SiC_4 の酸化反応は、まず(2)式のように Al_2O_3 、 SiC および C が生成する場合と(3)式のように Al_4C_3 、 SiO_2 および C が生成する 2 通りが考えられる。



両者のどちらの反応が進行するかは、(4)式の反応自由エネルギー変化を求めることで明らかになる。

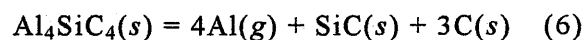


その反応自由エネルギー変化は次のように負となり、(4)式の反応は右向きに進行することがわかる。

$$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1}) = -631.81 + 7.19 \times 10^{-2} \cdot T \quad (\text{K}) \quad (5)$$

したがって、(2)式の反応が起こることになる。

しかしながら、 Al_4SiC_4 の酸化は、高温での実験であるため、(6)式のように気相が関与することも考えなければならない¹⁵⁾。



ここで、反応に関与する元素からなる Al-Si-C-O 系の凝縮相と気相について熱力学的に検討する¹⁶⁾。例として $1800\text{K}(1523^\circ\text{C})$ の場合について、 Al-Si-C-O 系

の凝縮相の安定領域と気相種の平衡分圧を酸素分圧に対して図示すると図 3.12 のようになる。この図に基づいて気相をともなう酸化挙動について考える。

(6)式の反応によって Al_4SiC_4 から発生する $\text{Al}(\text{g})$ の平衡分圧は、 $\log(P_{\text{Al}}/10^5\text{Pa})=-0.739$ であると読み取ることができる。この $\text{Al}(\text{g})$ が試料表面の酸素分圧の高い領域に拡散すると、図 3.12 によると $\text{Al}(\text{g})$ の平衡分圧は減少するので(7)式の反応により、 Al_2O_3 として凝縮すると考えられる。

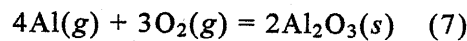


図 3.10 の EPMA 写真によると、 Al_4SiC_4 に接して SiC 層が形成しているが、これは(6)式の分解により SiC が残存した結果であると考えられる。

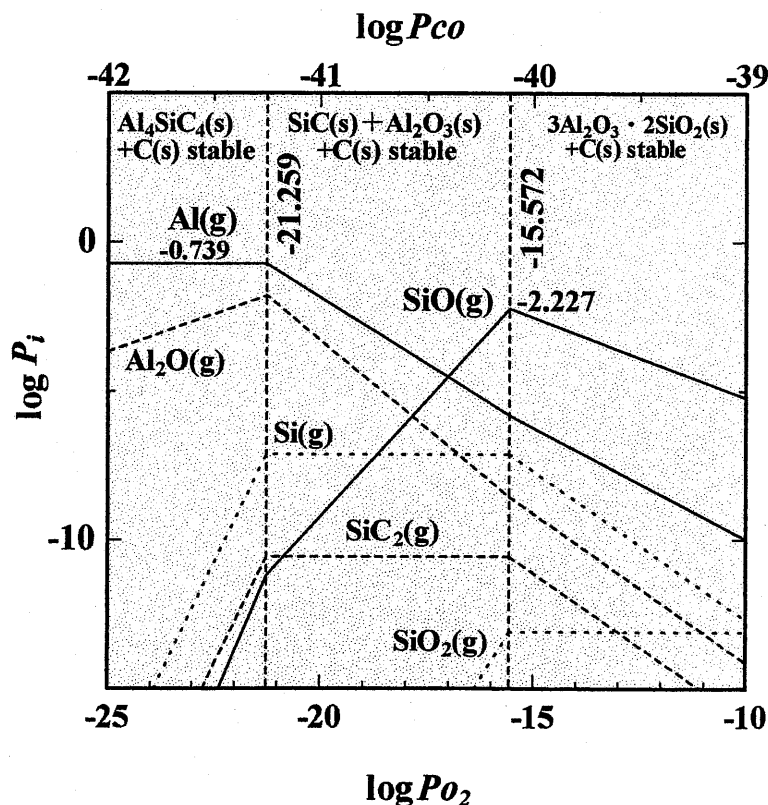
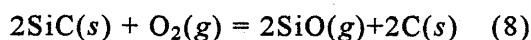


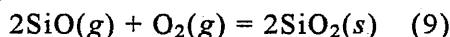
Fig. 3.12 Change of the condensed stable phases and the equilibrium partial pressures of the gases in the Al-Si-C-O system at 1800 K with partial pressure of $\text{O}_2(\text{g})$.

さらに SiC の外部に生成した Al_2O_3 は、 $\text{Al}(g)$ が(7)式の反応によって酸化した結果であると考えられる。

さらに表面から酸素の拡散が続くと、 Al_4SiC_4 に接して析出した SiC が酸化されることになる。その場合、(8)式の反応により SiC から生成する $\text{SiO}(g)$ の分圧は、 $\log(P_{\text{SiO}}/10^5\text{Pa}) = -2.227$ であると読み取ることができる。



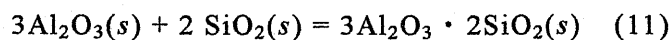
この $\text{SiO}(g)$ が表面のさらに酸素分圧の高い部分に拡散されると、 $\text{SiO}(g)$ の平衡分圧が下がるので、(9)式の反応が生じて SiO_2 として凝縮することになる。



この結果として(10)式の反応が生じて、 SiO_2 が生成することになる。

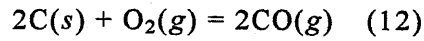


ここで生成した SiO_2 は、 Al_2O_3 と次式のように反応してムライトを生成したと考えられる。



以上のような反応過程によって、 Al_4SiC_4 に接して順次、表面に向かって炭化珪素、コランダム、ムライトといった層順の保護層が形成することになる。また(10)式の反応によって SiO_2 と同時に析出する C は、表面から拡散する酸素と

主に(12)式の反応が生じて、CO(g)となって外部に拡散すると考えられる。



なお C の酸化によって CO(g)以外に CO₂(g), C₃O₂(g)など多くの気相種が発生するが、それらの中で CO(g)の分圧が最も高いことから主に(12)式の反応が生じると考えられる¹⁷⁾。

また図 3.7 の結果から 1300~1500℃における Wagner¹⁸⁾の放物線速度定数(K)のアレニウスプロットを図 3.13 に示す。この図から Al₄SiC₄ の酸化に対する活性化エネルギーと頻度因子は、それぞれ 483 kJ·mol⁻¹ と 1.86×10⁸ kg²·m⁻⁴·s⁻¹ となる。

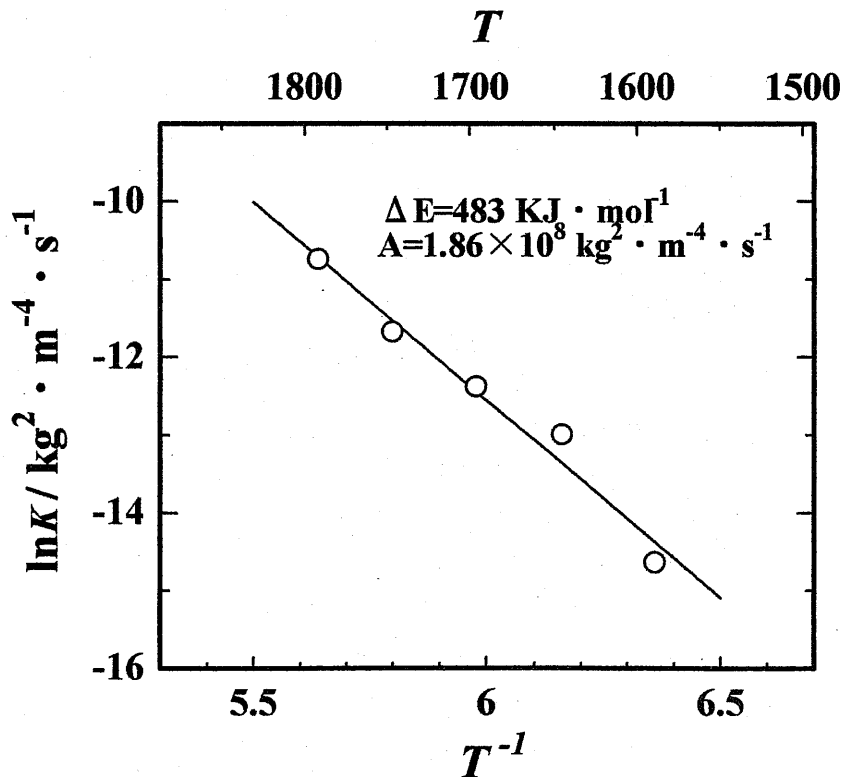


Fig. 3.13 Arrhenius plots of parabolic rate constants(K) for oxidation of Al₄SiC₄ body. T is Kelvin temperature.

3.5 結論

Al, Si や C 粉末から Al_4SiC_4 粉末を合成し, PECS による Al_4SiC_4 の焼結条件の調査とその緻密焼結体の酸化試験を行った結果, 以下のことが明らかになった.

- (1) Al_4SiC_4 の緻密化には, 1700°C の焼結が最適であり, 80 MPa の圧力下で 1700°C , 5 分間の焼成条件で相対密度が約 97 % の Al_4SiC_4 焼結体を得られる.
- (2) Al_4SiC_4 焼結体は 1300°C 以上で酸化される. そして 1500°C , 10 時間酸化した焼結体は, 内部の Al_4SiC_4 に接して順次, 表面に向かって SiC , Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の層順になった酸化保護層が約 $100\ \mu\text{m}$ のほぼ均一な厚さとなって形成される.
- (3) Al_4SiC_4 の酸化機構は, 気相が重要な役割を果し, 気相の挙動は熱力学的に解明できる.
- (4) $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度における Al_4SiC_4 焼結体の酸化による活性化エネルギーと頻度因子は, それぞれ $483\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $1.86 \times 10^8\ \text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ となる.

参考文献

- 1) Godfrey, D. J., *Metals Mater.*, Vol. 2, pp. 305-11 (1968).
- 2) Mulla, M. A. and Krstic, V. D., *J. Mater. C. Sci.*, Vol. 29, pp. 934-38 (1994).
- 3) Padture, N. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, pp. 519-23 (1994).
- 4) Inoue, Z., Inomata, Y. and Tanaka, H., *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, pp. 575-580 (1980).
- 5) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, No. 42-1171, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA (1997).
- 6) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, No. 42-1172,

- JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA (1997).
- 7) Kidwell, B. L., Oden, L. L. and McCune, R. A., *J. appl. Cryst.*, Vol. **17**, pp. 481-483 (1974).
 - 8) Yokokawa, H., Fujita, M., Ujiie, S. and Dokiya, M., *Metall.Trans.B*, Vol. **18B**, pp. 433-444 (1987).
 - 9) Zhou, Y., Hirao, K. and Toriyama, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **83**, pp. 654-656 (2000).
 - 10) German, R. M., A Willey-Interscience Publication, New York, (1996) pp.330.
 - 11) Tokita, M., *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, Vol. **30**, pp. 790-804 (1993).
 - 12) Kondoh, I., Tanaka, K. and Tamari, N., *J. Ceram. Soc., Japan*, Vol. **102**, pp. 505-507 (1994) [in Japanese].
 - 13) Tamari, N., Tanaka, K. and Kondoh, I., *J. Ceram. Soc., Japan*, Vol. **103**, pp. 740-743 (1995).
 - 14) Murayama, N., *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. **32**, pp. 445-49 (1997) [in Japanese].
 - 15) Behrens, R. G. and Rinehart, G H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **67**, pp. 575-578 (1984).
 - 16) JANAF Thermochemical Data, First Ed., USA Nat. Bu. Stan., (1971).
 - 17) Yamaguchi, A., *Taikabutsu*, Vol. **38**, pp. 232-241 (1986).
 - 18) Wagner, C., *J. Appl. Phys.*, Vol. **29**, pp. 1295-97 (1958).

第4章 Al_4SiC_4 焼結体の熱的電気的特性

4.1 緒言

前章までに、 Al_4SiC_4 は安価な粘土鉱物から合成でき、酸化されると表面にムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)とコランダム(Al_2O_3)からなる保護層が形成され、優れた耐酸化特性を示すことが明らかにされた¹⁾⁻³⁾。しかしながら、高温構造材料として使用を考えたとき、優れた高温特性が要求される。従って、熱伝導や熱膨張などの特性を十分に理解しておく必要がある。

本章では、 Al_4SiC_4 の材料開発を基礎として、 Al_4SiC_4 焼結体の熱伝導率と線熱膨張係数の温度依存性についての知見を得ることを目的とする。

4.2 実験方法

4.2.1 出発原料

出発原料として、以下の方法で Al_4SiC_4 粉末を合成した。

Al 粉末(純度 99.9 %，平均粒径 10 μm)，Si 粉末(純度 98 %，平均粒径 5 μm)，C 粉末(純度 99.9 %，平均粒径 5 μm)を Al/Si/C = 4/1/4(mol ratio) になるよう湿式混合し，それを $20 \times 20 \times (5 \sim 10)\text{mm}^3$ の正方体に約 80MPa で仮成形後，100MPa で CIP 成形し，圧粉体を作製した。この圧粉体をアルミナボートの上に置き，それを管状電気炉に置いた。焼成は 0.2~0.3/min で流入したアルゴンガス雰囲気中，10°C/min で 1700°C まで加熱して 4 時間保持後，10°C/min で約 400°C まで降温した。得られた焼成体は Al_4SiC_4 単味であり，これをボールミルで 24 時間粉碎して Al_4SiC_4 出発原料粉末とした。その平均粒径は 1.04 μm である。

4.2.2 試験体作製

Al₄SiC₄粉末を内径 20 mm のカーボンダイに充填し、パルス通電焼結法(Pulse Electronic Current Sintering ; 以下 PECS と略す)により行った。条件は真空雰囲気中、上下方向に 80 MPa の圧力の下でパルス通電し、およそ 100°C/min で 1400 ~1700°C まで加熱して 30 分間保持し、その後自然放冷した。

4.2.3 焼結体評価

4.2.2 で得られた焼結体の嵩密度及び真密度をアルキメデス法及びピクノメーター法によりそれぞれ測定し、相対密度を算出した。焼結体の微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

4.2.4 熱伝導率測定

4.2.2 で得た緻密焼結体から試験片を $\phi 10 \times 1 \text{ mm}^3$ になるよう精密カッターを用いて切り出した。全ての試験片の表面を 0.5 μm のダイヤモンドペーストにより研磨仕上げし、アセトンにより超音波洗浄し、その後乾燥させた。この試験片について大気雰囲気中、レーザーフラッシュ法により比熱(C_p)と熱拡散係数(κ)を測定し、以下に示す式により熱伝導率(λ)を求めた⁴⁾。

$$\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \kappa \quad (1)$$

ただし、 λ : 熱伝導率($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ρ : 嵩密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), C_p : 比熱($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
 κ : 熱拡散係数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)である。

4.2.5 線熱膨張係数測定

4.2.2 で得た緻密焼結体から試験片を $3 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ になるよう精密カッター

を用いて切り出した。全ての試験片の表面を 0.5 μm のダイヤモンドペーストにより研磨仕上げし、その後アセトンにより超音波洗浄し、その後乾燥させた。この試験片についてアルゴンガス雰囲気中、室温から 1200 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱して、室温から最大 1200 $^{\circ}\text{C}$ までの所定温度間における線熱膨張係数を測定した。

4.2.6 電気抵抗率測定

4.2.2 で得た緻密焼結体から試験片を 3 \times 4 \times 15 mm^3 になるよう精密カッターを用いて切り出した。全ての試験片の表面を 0.5 μm のダイヤモンドペーストにより研磨仕上げし、アセトンにより超音波洗浄し、その後乾燥させた。この試験片について、0.2~0.3 l/min で流入したアルゴンガス雰囲気中、100~1000 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で直流四端子法により電流、電圧値を測定し、以下に示す式により電気抵抗率を求めた⁵⁾。

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) \cdot \left(\frac{A}{L}\right) \quad (2)$$

ただし、 ρ : 電気抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$), V : 電圧(V), I : 電流(A), A : 試験片断面積(cm^2), L : 内側二端子間距離(cm)である。

4.3 実験結果

4.3.1 熱伝導率

1400~1700 $^{\circ}\text{C}$ で焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体について室温における焼結体の嵩密度、比熱と熱拡散率の結果を表 4.1 に示す。嵩密度と熱拡散率は、1400 $^{\circ}\text{C}$ で最も小さく、焼結温度の上昇とともに大きくなり、1700 $^{\circ}\text{C}$ で最も大きかった。一方、比熱は、1400 $^{\circ}\text{C}$ で最も大きく、焼結温度の上昇とともに小さくなり、1700 $^{\circ}\text{C}$

で最も小さかった。

Table 4.1 Characteristics of the Al_4SiC_4 body sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

Sintering temperature	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Specific heat / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Thermal diffusivity $10^{-1}/\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
1400	1.97	1.39	1.92
1500	1.99	1.37	1.95
1600	2.1	1.34	2.03
1650	2.57	1.24	2.20
1700	2.92	1.14	2.40

得られた嵩密度，比熱と熱拡散率の結果から(1)式を用いて熱伝導率を算出し，焼結温度に対して図示すると図 4.1 のようになる。この図から熱伝導率は，1400°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体が $53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ で最も小さく，焼結温度が 1650°C以上になると急激に大きくなり，1700°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体が $80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ で最も大きかった。

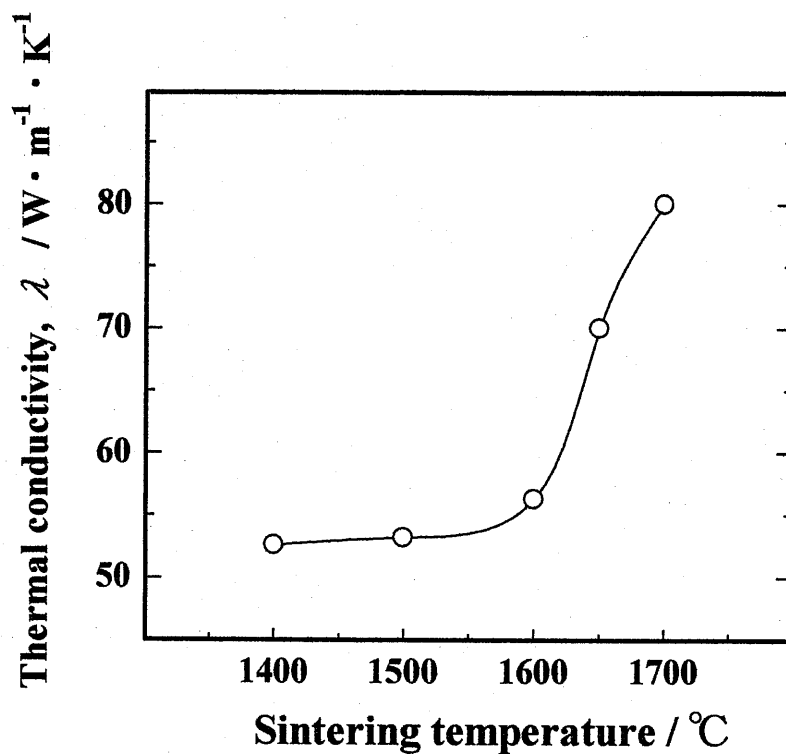


Fig. 4.1 Thermal conductivity of the Al_4SiC_4 body sintered for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

4.3.2 熱膨張係数

1400~1700°Cで焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体について、室温から最大1200°Cの所定温度間における線熱膨張係数を測定し、温度に対して図示すると図4.2のようになる。この図から1400~1700°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体の線熱膨張係数は、焼結温度の上昇とともに大きくなり、1650°C以上の焼結温度で急激に増加し、1700°Cで最も大きくなった。このとき線熱膨張係数は、温度依存性を示し、低温で急激に増加したが、高温になると緩やかに増加した。

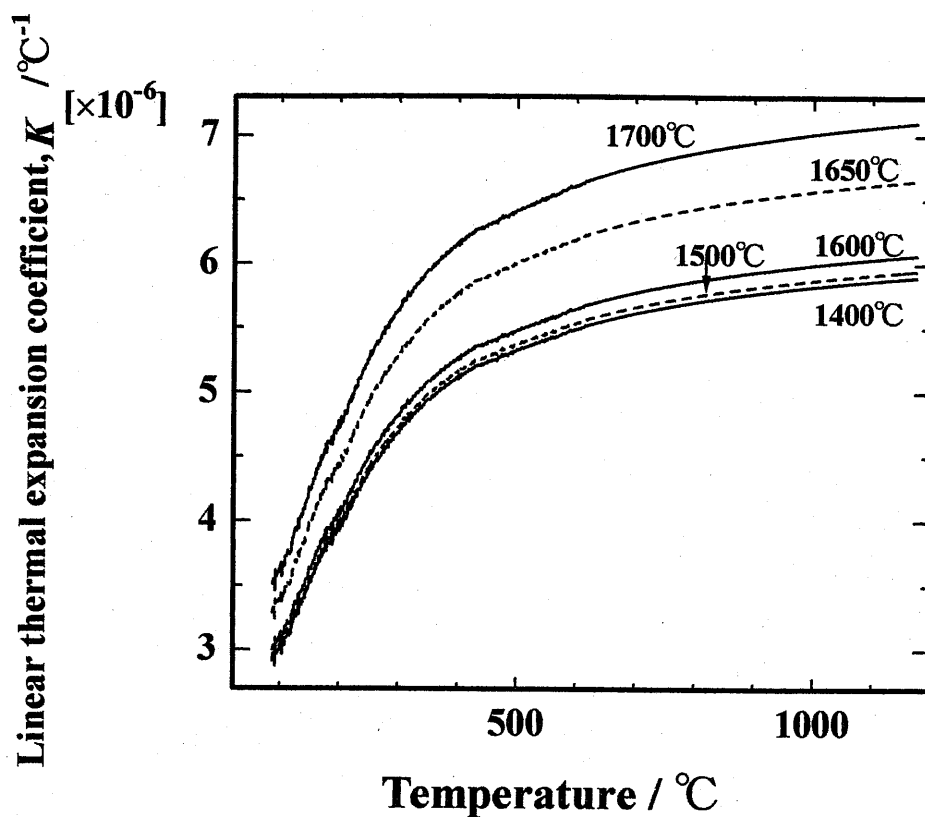


Fig. 4.2 Linear thermal expansion coefficient of the Al_4SiC_4 body sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

4.3.3 電気抵抗率の温度依存性

1400~1700°Cで焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体について種々の温度での電流-電圧特性を測定した。ただし、室温における電流-電圧特性の測定が不可能であったため、本実験は測定可能であった 100~1000°Cの温度範囲における電流-電圧特性に限定した。例として 1000°Cにおける電流-電圧特性の結果を図 4.3 に示す。電圧値は、焼結温度が低いほど、そして電流値が大きいほど、大きくなった。この図から、1400~1700°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体の電流-電圧特性は、傾きが 1 の直線となり、オームの法則に従った。これは、他の測定温度でも同様の結果を示した。

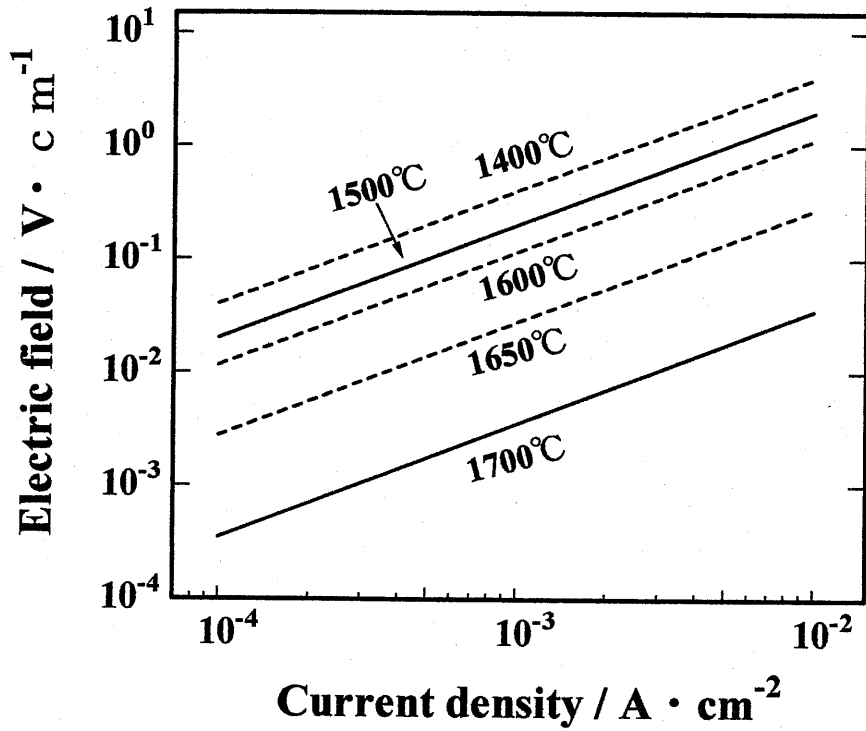


Fig. 4.3 Current-voltage characteristics at 1000°C of the Al_4SiC_4 bodies sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS

100~1000°Cの温度で測定した電流-電圧特性の結果から、電気抵抗率を求め、その結果を測定温度に対して図示すると図 4.4 のようになる。この図から 1400~1700°Cの温度で焼成した Al_4SiC_4 焼結体の電気抵抗率は、絶縁体の温度依存性を示し、その温度係数は負であった¹³⁾。1400°Cと 1700°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体の 100°Cにおける電気抵抗率は、それぞれ $1.93 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ と $1.54 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、また 1000°Cにおける電気抵抗率は、それぞれ $4.12 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ と $3.50 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

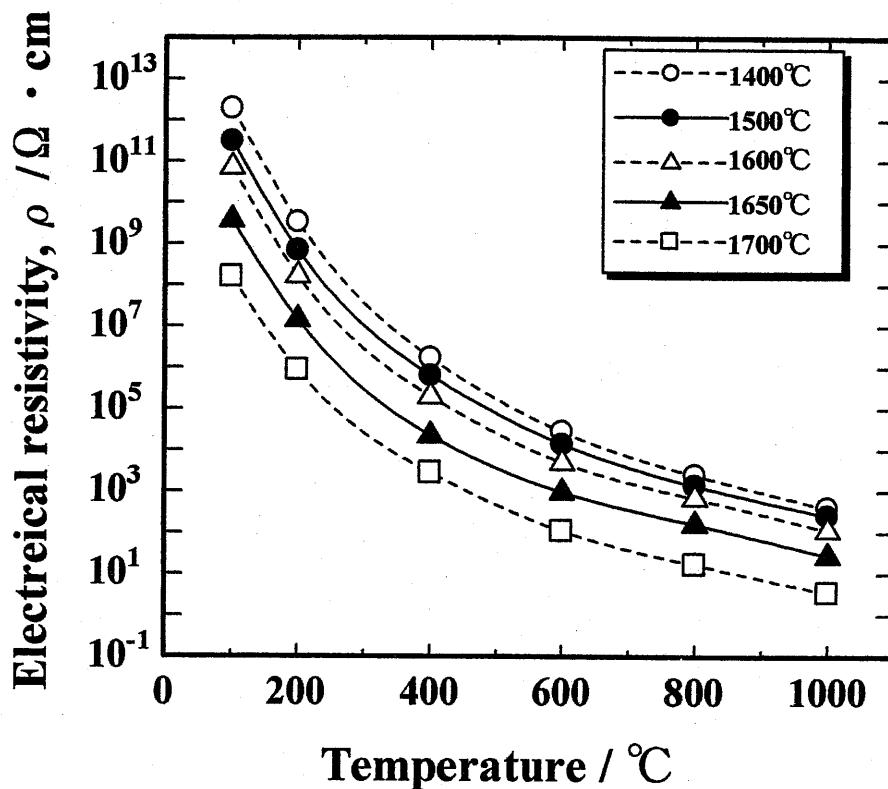


Fig. 4.4 Electrical resistivity of the Al_4SiC_4 bodies sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS at temperatures in the range of 100-1000°C.

4.4 考察

4.4.1 熱伝導

1400~1700°Cで焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体の熱伝導率は、図 4.1 に示すように 1650°C以上の焼結温度で急激に増加している。これは次のように考えられる。一般にセラミックスの熱伝導は、連続相を通じての非調和弾性波の伝播、またはフォノンとよばれる熱エネルギー量子間の相互作用によるものと考えられている⁶⁾。例えば SiC の熱伝導が主にフォノン散乱に相当するフォノン-フォノン相互作用によるものであることから⁷⁾、 Al_4SiC_4 の熱伝導はフォノンに起因するものと考えられる。そして焼結体の熱伝導は気孔の量と大きさや粒径などの微構造に大きく影響される。1400~1700°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体の熱伝導率を焼結体の相対密度に対して図示すると図 4.5 のようになる。この図から

Al₄SiC₄ 焼結体の熱伝導率は、相対密度に比例して増加していることが読み取れ、1400~1700℃で焼成した Al₄SiC₄ 焼結体の熱伝導率は、気孔率に依存したものと考えられる。ここで気孔が分散している Al₄SiC₄ 多結晶体を、Maxwellらによって提唱された分散粒子系モデル⁸⁾の複合体に対応させると、熱伝導率は相対密度の上昇とともに下に凸の曲線で増加することになる⁹⁾。しかしながら、図 4.5 の熱伝導率は、相対密度に対して曲線でなく直線的に増加していた。これは、粒径が変化した結果によるものと考えられる。すなわち、焼成温度の上昇とともに粒成長が生じることによって粒界の数が減少し、その結果熱伝導率が良くなり、Maxwellらのモデルと異なったものと考えられる。

そして最も緻密な Al₄SiC₄ 焼結体は、熱伝導率が 80 W・m⁻¹・K⁻¹であり、Slack¹⁰⁾, Takeda¹¹⁾らや Kuramoto¹²⁾らによって報告された高熱伝導率無機化合物である AlN セラミックス(270~95 W・m⁻¹・K⁻¹)の熱伝導率に匹敵するものであり、良好な熱伝導率を有する材料であった。

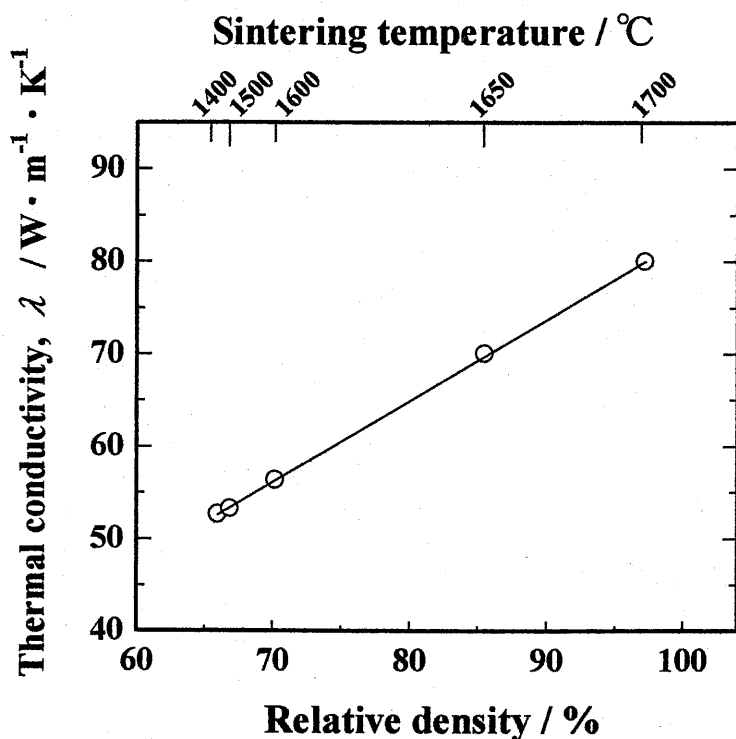


Fig. 4.5 Thermal conductivity of the Al₄SiC₄ body sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS for its relative density.

4.4.2 熱膨張

図 4.4 に示すように 1400~1700°C で焼成した Al_4SiC_4 焼結体の線熱膨張係数は温度の上昇とともに増加し続けている。この図から温度の逆数に対して線熱膨張係数のアレニウスプロットを図示すると図 4.6 のようになる。この図から線熱膨張係数は、どの温度で焼結した試料も約 200°C を境にそれ以上の温度から変化している。これは次のように考えられる。

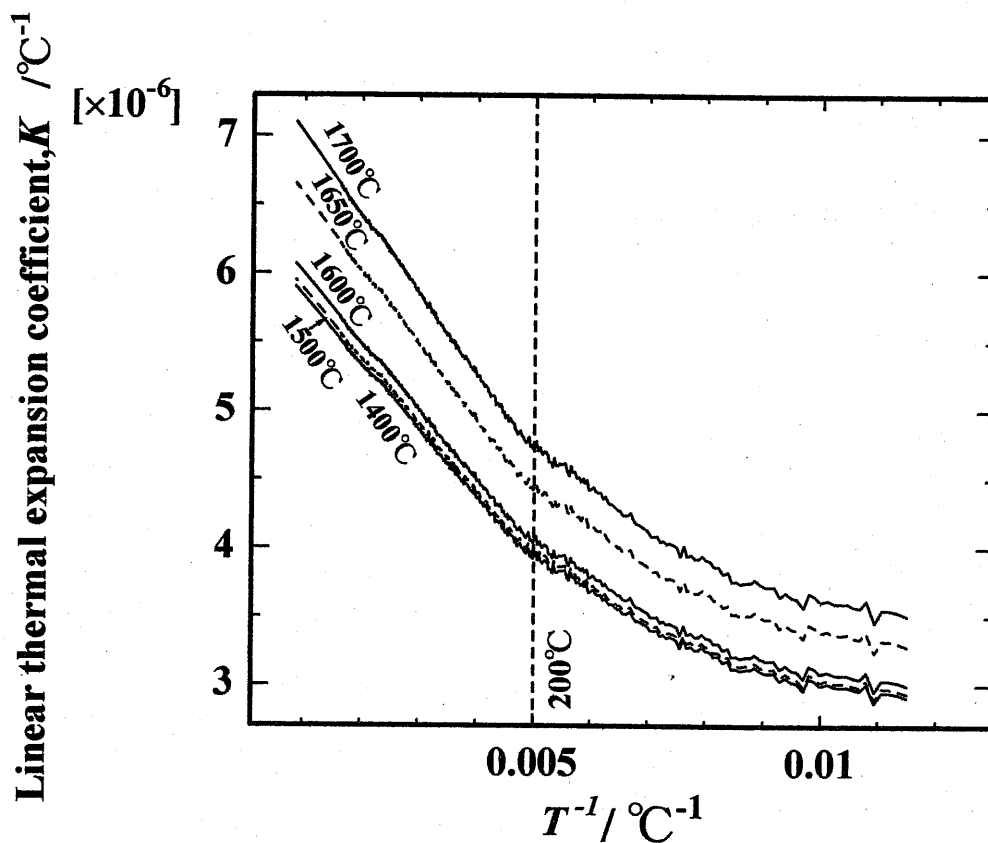


Fig. 4.6 Arrhenius plots of linear thermal expansion coefficient of the Al_4SiC_4 body sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

熱膨張は、結晶構造と焼結体の気孔に密接に関係している。一般に結晶の対称性は温度上昇とともに高くなることから、熱膨張係数は低温で急激に増大することになるが、高温になると熱膨張係数ほぼ一定となる⁶⁾。しかしながら、 Al_4SiC_4 焼結体の線熱膨張係数は、図 4.2 に示すように約 200°C までの温度で急

激に増加するものの、約 200°C以上の温度では緩やかに増加している。これは温度上昇とともに結晶の対称性が高くなる反面、欠陥の生成や相転移などにより、熱膨張係数が緩やかに増加し続けたものと考えられる。また気孔は焼結体全体の熱膨張を緩和するため、気孔率が高い焼結体ほど熱膨張係数が低下することになる。そこで 1400~1700°Cで焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体の室温から 1200°Cまでの線熱膨張係数を焼結体の相対密度に対して図示すると図 4.7 のようになる。この図から Al_4SiC_4 焼結体の線熱膨張係数は、相対密度に比例して上昇しているので、気孔率に依存したものと考えられる。

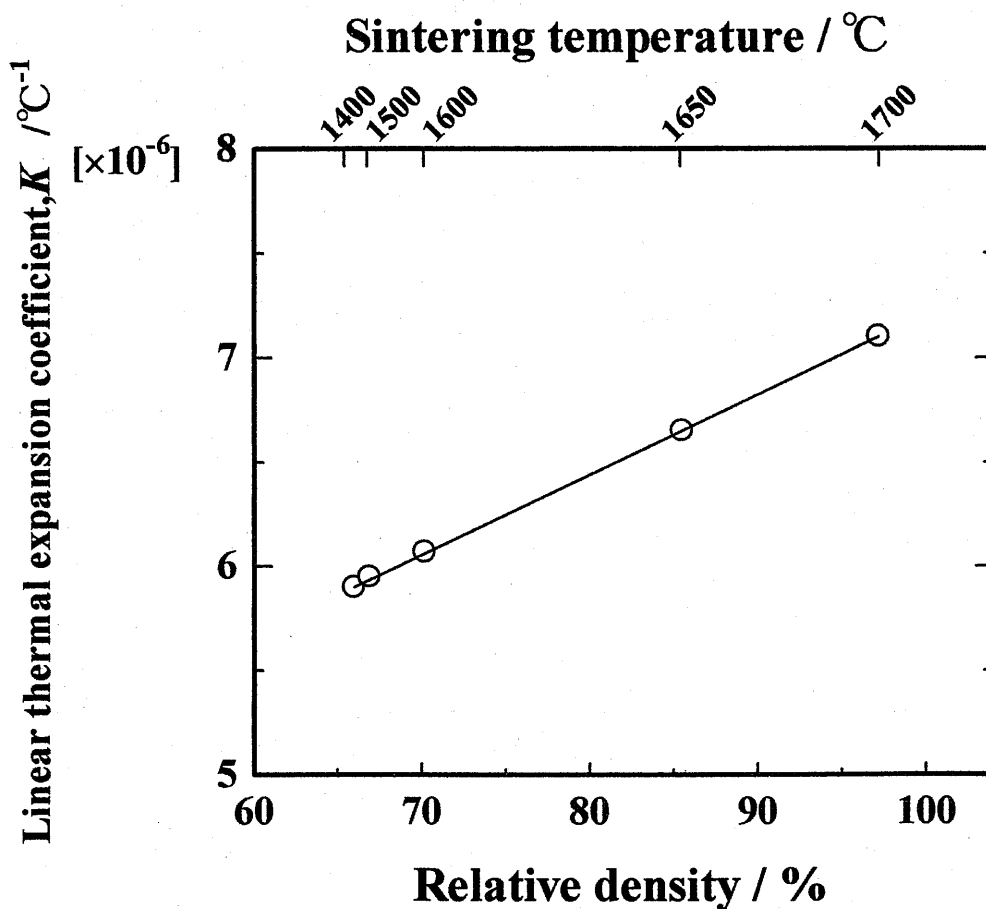


Fig. 4.7 Linear thermal expansion coefficient in the range of room temperature to 1200°C of the Al_4SiC_4 body sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS for its relative density.

4.4.3 電気抵抗の温度依存性

1400~1700°Cで焼成して得られた Al_4SiC_4 焼結体の 1000°Cにおける電気抵抗率の対数を焼結体の相対密度に対して図 4.8 に図示する. 1400~1700°Cで焼成した Al_4SiC_4 焼結体の電気抵抗率の対数は, 焼結温度が高いほど粒成長と緻密化が進行し, 相対密度に伴って低下している. これは次の理由であると考えられる.

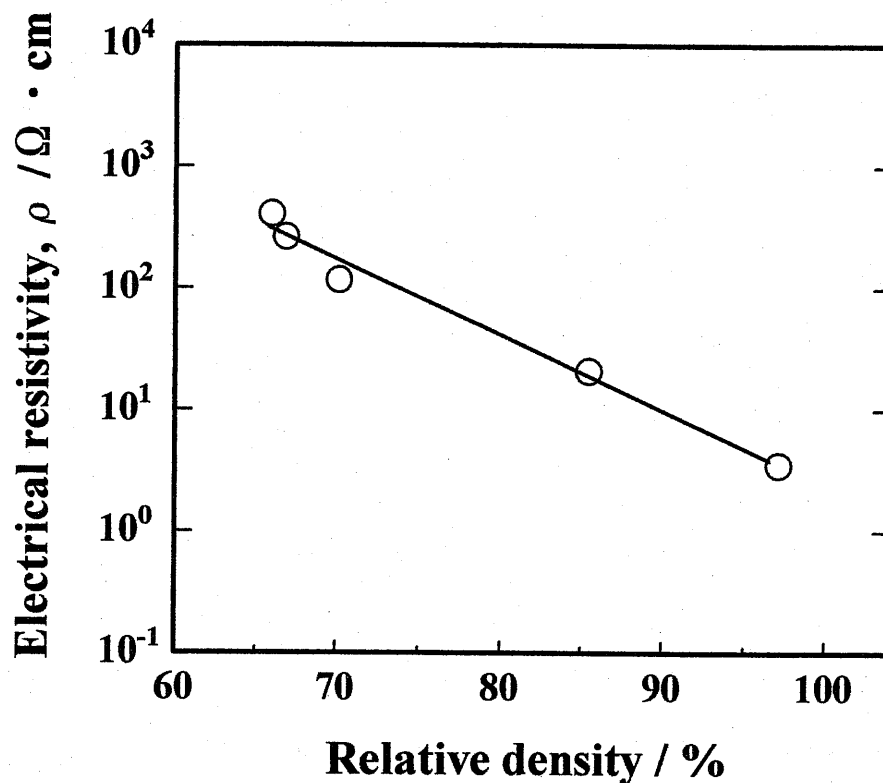


Fig. 4.8 Electrical resistivity at 1000°C of the Al_4SiC_4 bodies sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS for relative density of the bodies.

絶縁体は、粒界が結晶粒内部に比べて高電気抵抗になるので、粒成長を伴うと粒界の数が減少し、電気抵抗率が低下する⁶⁾。また焼結体内部に存在する気孔は電気伝導を妨げるので、気孔率が小さいほど電気抵抗率が低下するものと考えられる¹³⁾。

このように、1400~1700℃の焼結体の構成相は同じであるものの、気孔率によって電気抵抗率は図 4.8 のように変化することになる。Al₄SiC₄ 焼結体の電気抵抗率が図 4.4 の結果から温度依存性を示したことから、1400~1700℃で焼成した Al₄SiC₄ 焼結体の測定温度に対する電気抵抗率(ρ)は、次式を用いて図示すると図 4.9 のようになる。

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad (3)$$

ただし、 ρ_0 :定数、 E_a :活性化エネルギー、 k :ボルツマン定数、 T :温度である。

この図から 1400~1700℃で焼成した Al₄SiC₄ 焼結体の 100~1000℃における電気抵抗率に対する活性化エネルギーを算出し、それを焼結温度と焼結体の相対密度とともに示すと表 4.2 のようになる。1400~1700℃で焼成した Al₄SiC₄ 焼結体の活性化エネルギーは 0.80~1.04 eV で差異が小さい。これは次のように考えられる。Al₄SiC₄ 焼結体は 1400℃から 1700℃へ焼成温度が高くなるほど焼結が進行して気孔率が低下するものの、気孔率による電気抵抗率の温度依存性の影響は小さいものと考えられる。

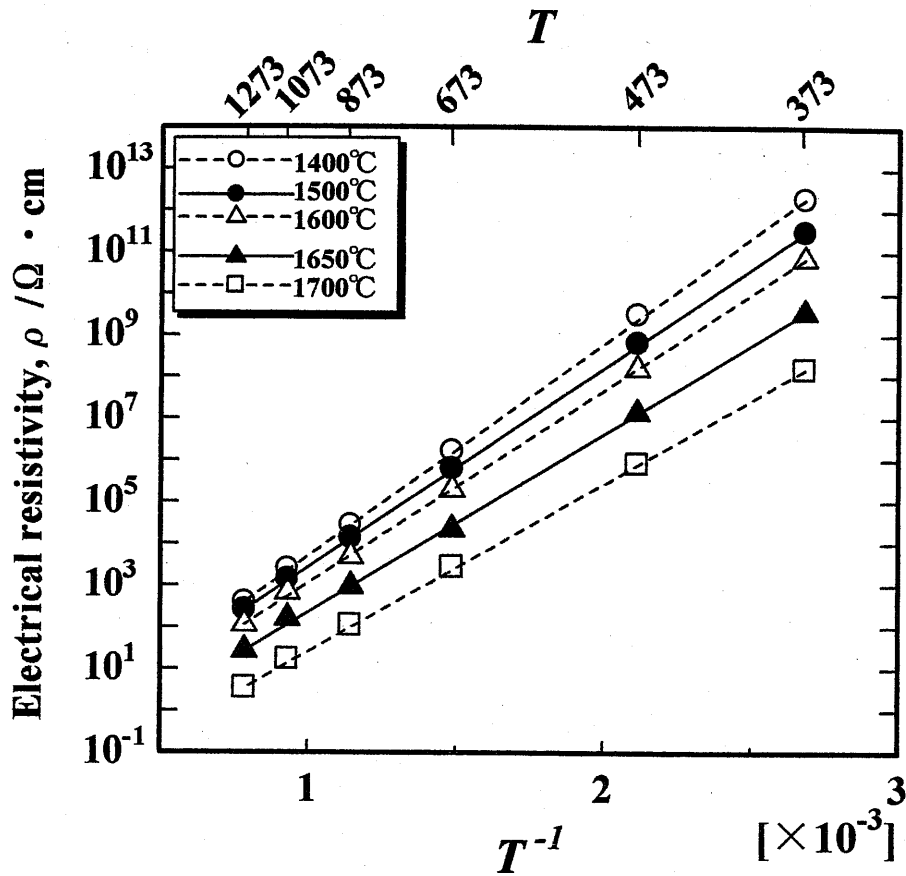


Fig. 4.9 Temperature dependence of electrical resistivity in the range of 100-1000°C of the Al_4SiC_4 bodies sintered at 1400-1800°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS. T is Kelvin temperature.

Table 4.2 Characteristics of the Al_4SiC_4 bodies sintered at 1400-1700°C for 30 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

Sintering temperature	Relative density / %	Activation energy / eV
1400	66.0	1.04
1500	66.9	0.97
1600	70.2	0.93
1650	85.5	0.82
1700	97.2	0.80

4.5 結論

Al₄SiC₄ 焼結体を作製し、その焼結体の熱伝導率と線熱膨張係数の温度依存性について調査した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 最も緻密な Al₄SiC₄ 焼結体は、熱伝導率が $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、高熱伝導率無機化合物の AlN セラミックスに匹敵する熱伝導を有している。
- (2) 最も緻密な焼結体の室温から 1200°C までの線熱膨張係数は、 $7.16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。
- (3) Al₄SiC₄ 焼結体の電流－電圧特性は、オームの法則に従う。
- (4) Al₄SiC₄ 焼結体の電気抵抗率は、絶縁性を示し、緻密なものほど低下し、温度依存性を示す。
- (5) 気孔率の異なる Al₄SiC₄ 焼結体の電気抵抗率に対する活性化エネルギーはほぼ同じ値であり、気孔率による電気抵抗率の温度依存性は小さい。

参考文献

- 1) Itatani, K., Takahashi, F., Aizawa, M. and Okada, I., *J. Mater. Sci.*, **Vol. 37**, pp.1-8 (2002).
- 2) Inoue, K., Yamaguchi, A. and Hashimoto, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **Vol. 110**, pp.1006-1011 (2002) [in Japanese].
- 3) Inoue, K., Mori, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Jpn*, **Vol. 111**, pp.85-91 (2003) [in Japanese].
- 4) Sheffield, G. S. and Schorr, J. R., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **Vol. 70**, pp.102-106

- (1991).
- 5) Sheffield, G. S. and Schorr, J. R., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 70, pp.102-106 (1991)
 - 6) Kingery, W. G., Bowen, H. K. and Uhlman, D. R., "*Introduction to Ceramics*. 2nd Ed. by J. Wiley and Sons., New York, (1976) pp.567-623.
 - 7) Takeda, Y., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 67, pp.1961-63 (1988).
 - 8) Hattori, N., *Hyoumen*, Vol. 4, pp.491-97 (1966) [in Japanese].
 - 9) Maezono, A., "Composite materials of ceramics : science and technology" Ed. by Cer. S. Jpn., Tokyo, (1997) pp.226-35 [in Japanese].
 - 10) Slack, G. A., *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 48, pp.641-647 (1997).
 - 11) Takeda, Y., Ogohara, S., Ura, S., Nakamura, K., Asai, T. and Ohgoe, T., Japan Kokai (1982)-181356 [*Chem. Abstr.*, Vol. 98, 148490d (1983)].
 - 12) Kuramoto, N. and Taniguchi, H., *J. Mater. Sci., Lett.*, Vol. 3, pp.471-477 (1973).
 - 13) Okazaki, K., "*Ceramics Engineering for Dielectrics (Third Edition)*" Pub. by Gakken-sha Co., Ltd., Tokyo, (1977) pp.157-176 [in Japanese].

第5章 Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体の作製と酸化特性

5.1 緒言

第3章で、 Al_4SiC_4 は高融点($2037^\circ\text{C}^{1)}$)であり、酸化されると表面に、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)とコランダム(Al_2O_3)からなる保護層が形成され、優れた耐酸化特性を有する知見を得た²⁾。そこで、 Al_4SiC_4 とSiCの複合体は Al_2O_3 - SiO_2 系の酸化層が形成し、複合体の組成を変えることにより、保護層の Al_2O_3 と SiO_2 との組成比を制御し、一層優れた特性を有する可能性がある。

本章では、この観点から Al_4SiC_4 とSiCとの種々の組成比からなる緻密焼結体を作製し、得られた緻密焼結体の酸化挙動について検討し、優れたAl-Si-C系セラミックスの開発の基礎とした。

5.2 実験方法

5.2.1 Al_4SiC_4 およびSiC粉末の合成

出発原料として、Al粉末(純度99.9%，平均粒子径10 μm)、Si粉末(純度98%，平均粒子径5 μm)、C粉末(純度99.9%，平均粒子径5 μm)を用いて Al_4SiC_4 、SiC、それぞれの組成比になるよう湿式混合し、それを $20 \times 20 \times (5 \sim 10)$ mm^3 の正方体に約80 MPaで仮成形後、100MPaでCIP成形し、圧粉体を作製した。この圧粉体をアルミナボートの上に置き、それを管状電気炉中に置いた。その中に0.2~0.3 l/minの流速でアルゴンガスを流入し、室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 1700°C まで昇温し、4時間保持後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で約 400°C まで降温した。得られた焼成体をボールミルで24時間粉碎し、出発原料とした。 Al_4SiC_4 とSiC粉末の粒度分布は、図1と図2のようであり、平均粒径がそれぞれ1.04 μm と0.94 μm であった。

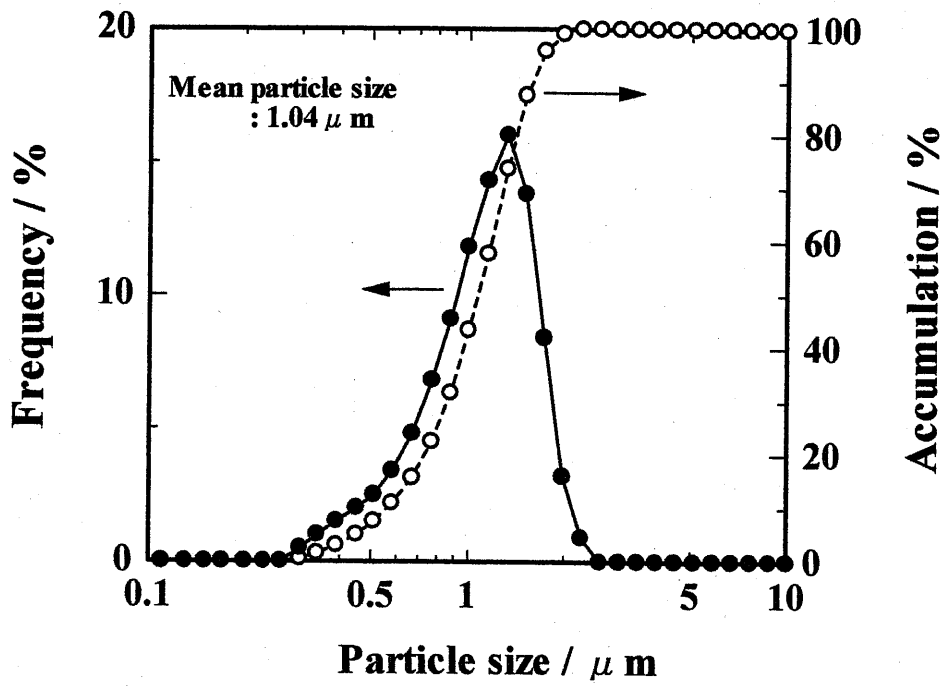


Fig. 5.1 Granular variation of the synthesized Al_4SiC_4 powder.

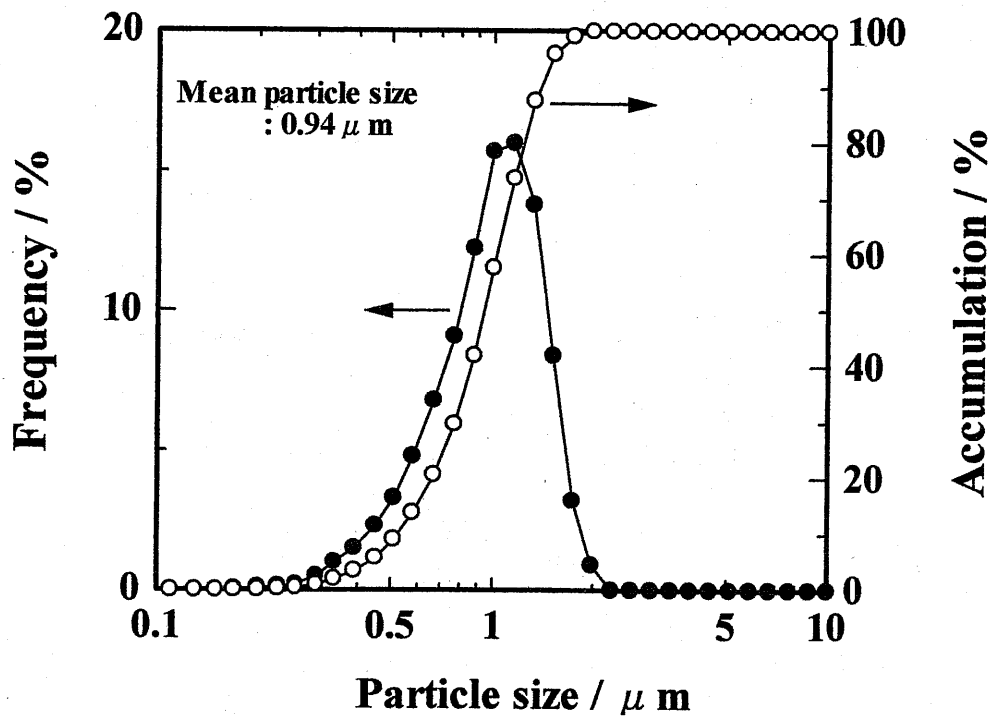


Fig. 5.2 Granular variation of the synthesized SiC powder.

5.2.2 Al₄SiC₄-SiC 系混合粉末の作製

5.2.1 で得られた Al₄SiC₄ および SiC 粉末を表 5.1 に示すように Al/Si 比が 0~4 (atomic ratio)になるよう調合，湿式混合した．表 5.1 に示したように，混合比に応じて試料名を S₀, S₁, S₂, S₃, S₄とした．

Table 5.1 Composition of the starting powders.

Name of sample	Al ₄ SiC ₄	SiC	Al/Si
	mol %		Atomic ratio
S ₀	0	100	0
S ₁	25	75	1
S ₂	50	50	2
S ₃	75	25	3
S ₄	100	0	4

5.2.3 試験体作製

表 5.1 に示す組成比の混合粉末を内径 15 mm のカーボンダイに充填し，パルス通電焼結法(Pulse Electronic Current Sintering)によって焼結した．この場合，真空雰囲気中，上下方向に 80 MPa の圧力の下でパルス通電し，およそ 100°C/min で室温から 1700°C まで加熱して 30 分間保持し，その後自然放冷した．

5.2.4 酸化

5.2.3 で得られた緻密焼結体から試験片を 3×4×10 mm³ になるよう精密カッターを用いて切り出した．全ての試験片の表面を 0.5 μm のダイヤモンドペーストにより研磨仕上げし，その後アセトンにより超音波洗浄した．この試験片について大気雰囲気中で 1500°C，10 時間の熱質量(TG)変化を測定した．質量変化については，所定温度に加熱された炉内に試験片を装入した直後から測定した．また繰り返し酸化として大気雰囲気中で 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C

の各所定温度と 300°C の間を 10 回変動させた。なお所定温度では 1 時間保持し、所定温度と 300°C との間の昇温、降温速度は 10°C/min で行った。

5.2.5 評価

X 線回折(XRD)により構成結晶相を同定し、焼結体の密度をアルキメデス法により求めた。走査型電子顕微鏡(SEM)により微構造を観察し、電子線走査型 X 線微小分析計(EPMA)により元素分析を行った。

5.3 実験結果

5.3.1 微構造

S₀~S₄ 試料の混合粉末を 80 MPa の圧力下で 1700°C、30 分間焼結した。得られた焼結体の相対密度は、S₀ 試料が 97.8 % で最も小さく、S₁、S₂、S₃ 試料の順で大きくなり、S₄ 試料が 99.2 % で最も大きかった。次に焼結体の破断面 SEM 写真を図 5.3 に示す。S₀ 試料すなわち SiC 単味では粒が最も成長し、約 2 μm の気孔が散在していた。それに対して S₄ 試料すなわち Al₄SiC₄ 単味では粒が成長し、粒界が明確に観察されず、また気孔もほとんど観察されなかった。Al₄SiC₄ と SiC が等モルである S₂ 試料では平均粒径が約 5 μm で最も粒が小さく、気孔はほとんど観察されなかった。S₁ 試料では S₀ 試料より粒径が小さく、約 2 μm の気孔が少量観察され、SiC に富むため SiC と類似した焼結状態であった。そして S₃ 試料では S₄ 試料より粒径が小さく、気孔はほとんど観察されず、Al₄SiC₄ に富むため Al₄SiC₄ と類似した焼結状態であった。このときの S₀~S₄ 試料の X 線回折図を図 4 に示す。S₀ 試料は SiC のみ、S₁、S₂ と S₃ 試料は SiC と Al₄SiC₄、S₄ 試料は Al₄SiC₄ のみが同定された。また第 1 章 1.1 における図 1.2 の SiC-Al₄C₃ 系相平衡状態図^{4),10)}に示されるように本実験の試料の 1700°C で安定に存在する化合物は、SiC と Al₄SiC₄ であるが、Al₄SiC₄ は相平衡状態図から 1106°C 未満

で存在し得ないにもかかわらず本実験で同定された。これは 1700°C で生成した Al_4SiC_4 が 10°C/min の徐冷過程で 1106°C 未満になると SiC と Al_4C_3 に分解するはずであるが、分解温度が低く、またその分解速度が極めて遅いものと推定され、さらに Al_4C_3 が同定されていないことから、常温でも Al_4SiC_4 が同定されたものと考えられる。以上のことから、 $\text{S}_0\sim\text{S}_4$ 試料における SiC と Al_4SiC_4 の存在割合は変化していないものと言える。

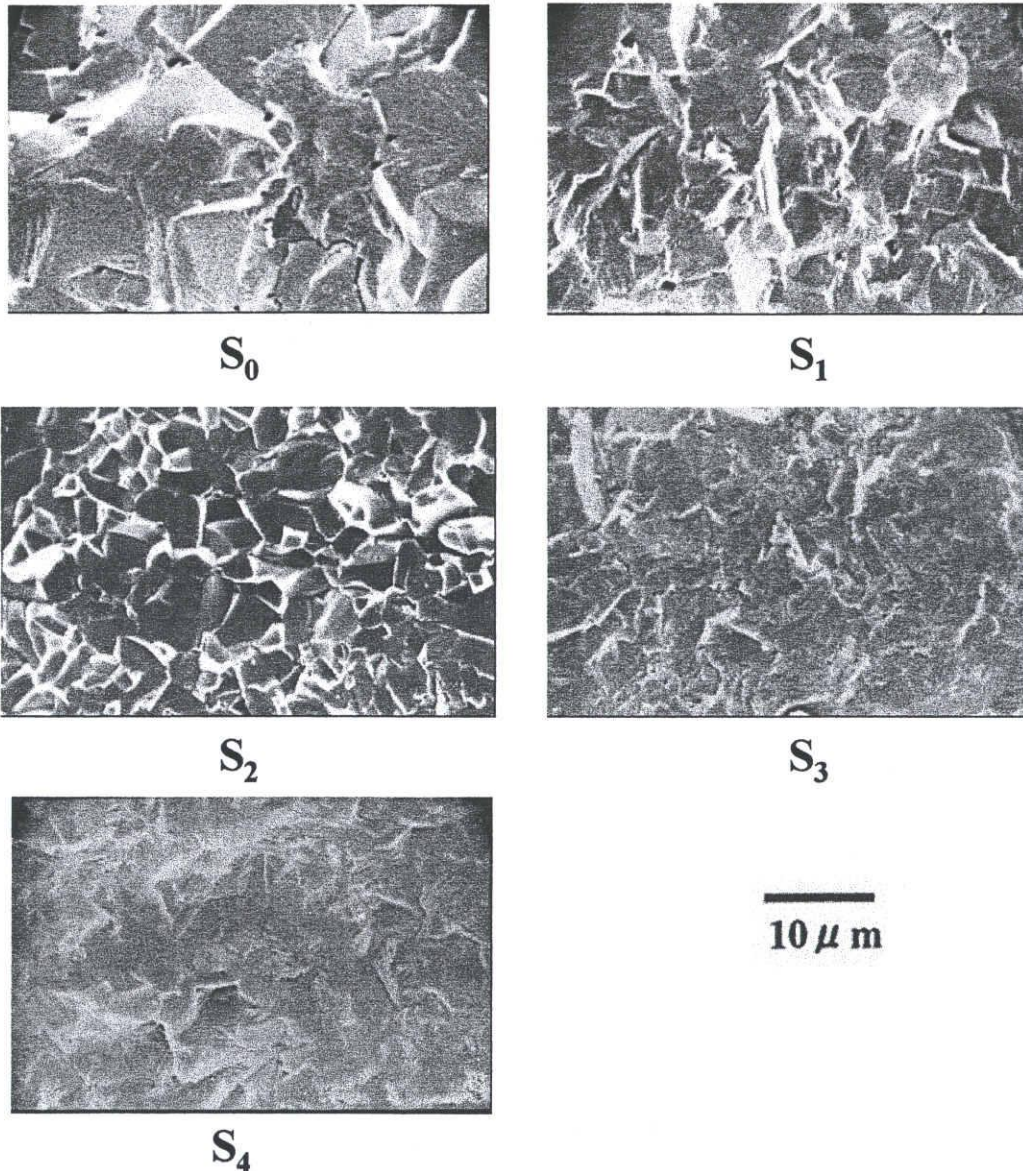


Fig. 5.3 SEM photographs of the fractured surface of the $\text{S}_0\text{-S}_4$ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

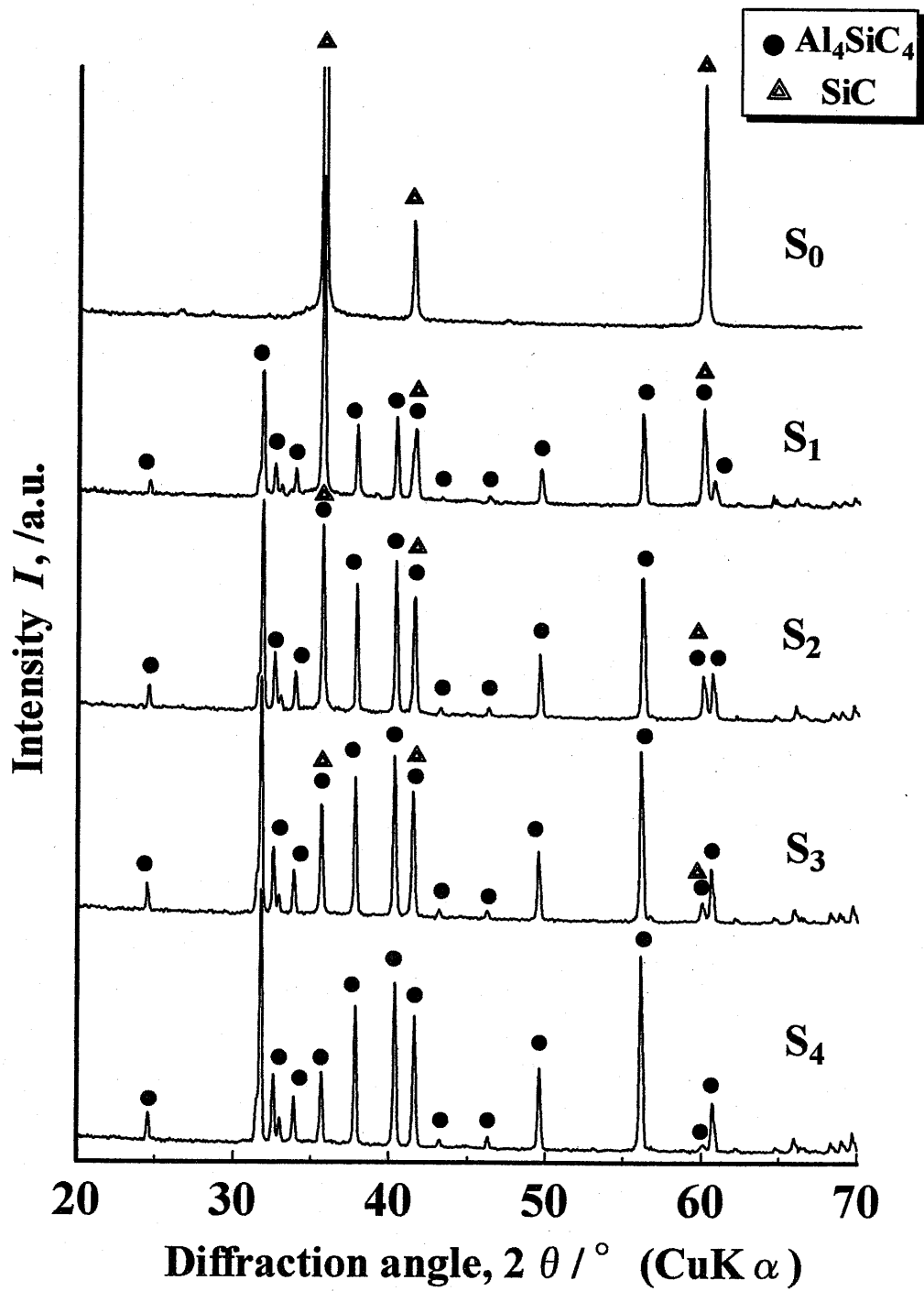


Fig. 5.4 XRD patterns of the S₀-S₄ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

5.3.2 酸化

S₀~S₄ 試料の緻密焼結体について、大気中で 1500°C、10 時間酸化させたときの質量変化を図 5.5 に示す。全ての試料において、質量は初期の加熱によって直線的に増加し、Al/Si 比が小さいほど短時間で一定になり、変化しなくなった。この場合の増加は S₀ 試料で最も大きく、S₄ 試料で最も小さかった。

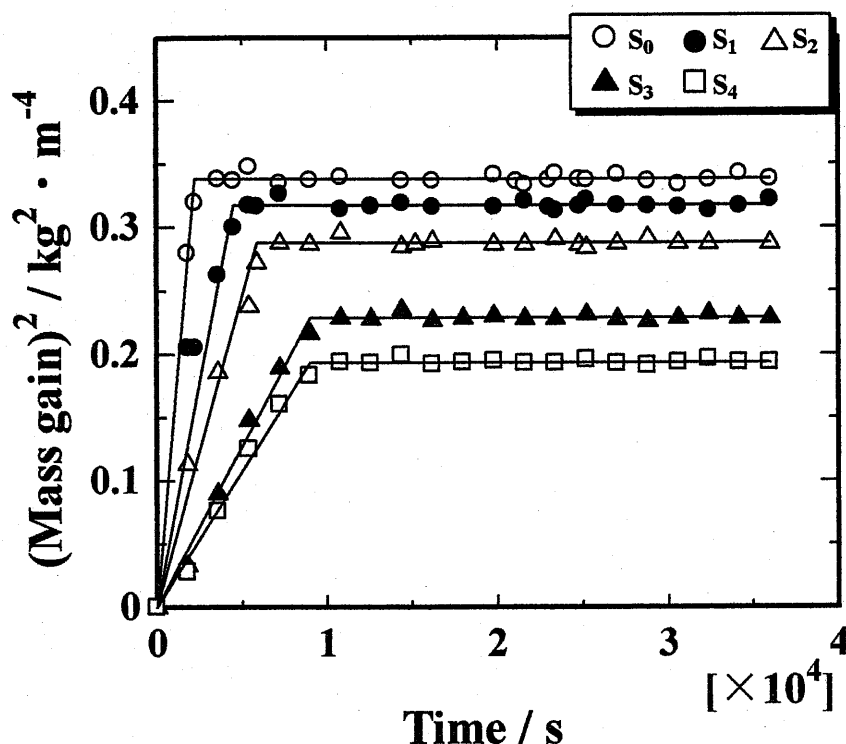


Fig. 5.5 Mass gain for oxidation of Al₄SiC₄-SiC bodies by heating in air at 1500°C.

次に同じ焼結体について、10 回繰り返す酸化試験を行った。図 5.6 は、繰り返し時の最大温度に対する表面酸化層の厚さ変化を示す。酸化層は、1300°C で形成されており、高温になるほど厚くなった。この酸化層は、S₁ 試料で最も厚く、S₀、S₂、S₄ の順で薄くなり、S₃ で最も薄くなった。また 1500°C と 300°C の温度間を所定回数繰り返した時の質量変化を図 5.7 に示す。S₀~S₃ 試料の質量増加は、ある回数繰り返した後に変化がなくなった。しかし S₄ 試料のみ増加し続けた。10 回繰り返して酸化させた後の各試料表面の光学顕微鏡写真を図 5.8 に示す。S₀ 試料では所々に気孔あるいは気孔の痕跡が観察され、S₁ と S₂ 試料では

輪郭が不明瞭な(焦点が定まっていないように観察される)酸化層が観察された。
 S₃ 試料では緻密な酸化層, S₄ 試料では灰色と白色のまだらな模様が観察された。

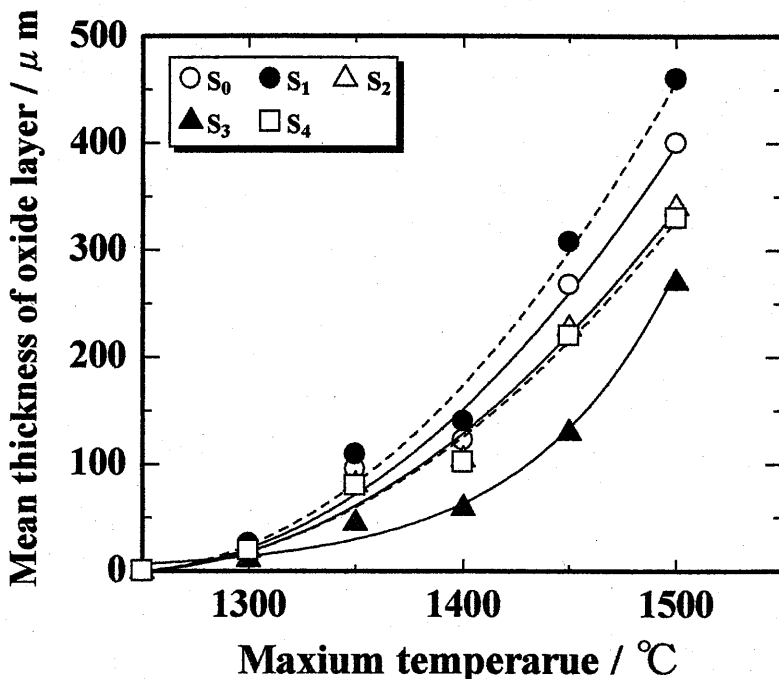


Fig. 5.6 Mean thickness of the protective layer formed on the surface of Al₄SiC₄-SiC bodies by 10 heating cycles between maximum temperature and 300°C in air.

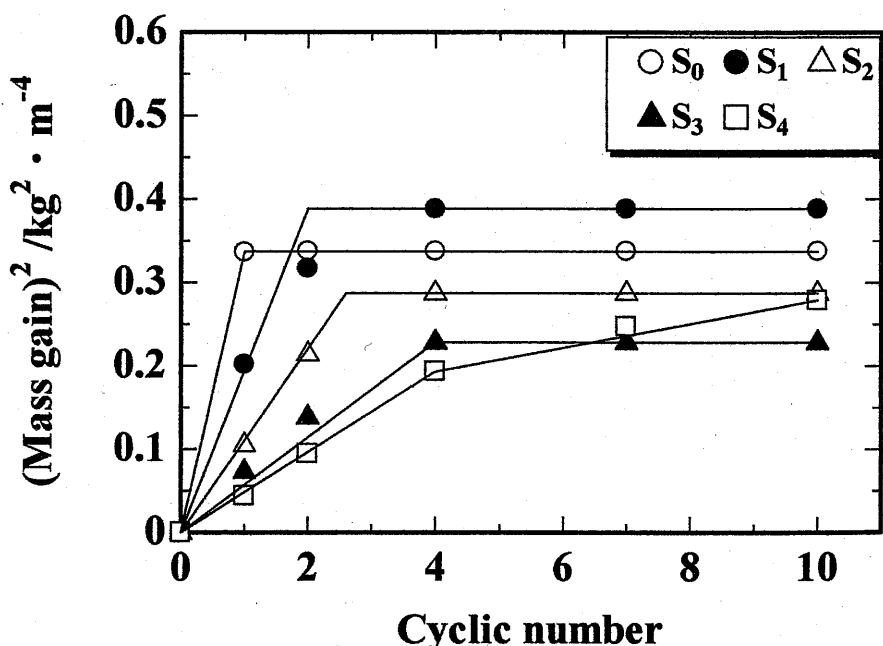


Fig. 5.7 Mass gain of Al₄SiC₄-SiC bodies by heating cycles between 1500°C and 300°C in air.

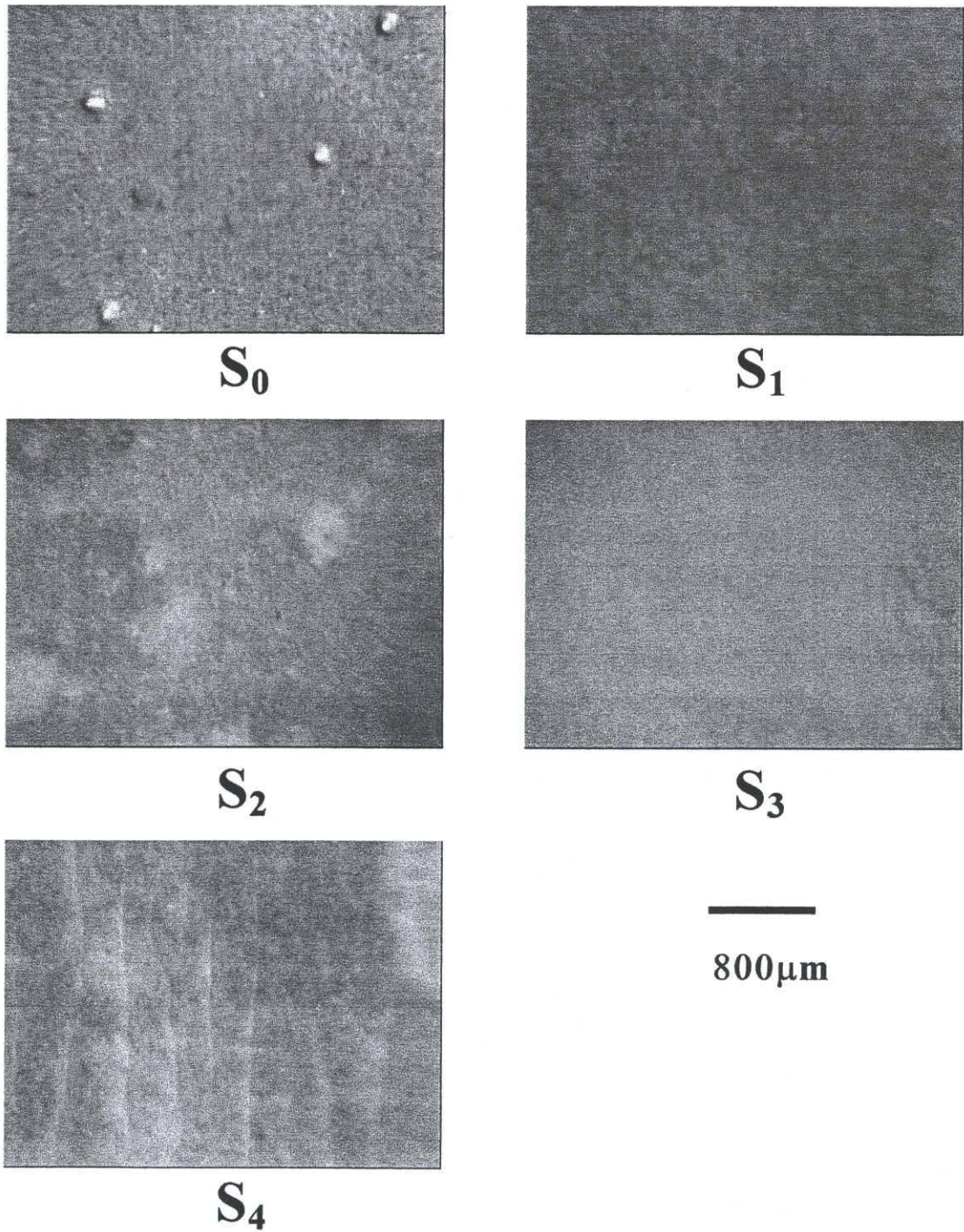


Fig. 5.8 Optical microscopic photographs of the surface of $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ bodies after heating treatment (10 heating cycles between 1500°C and 300°C in air).

さらにこれらの試料の切断面 SEM および EPMA 写真を図 5.9~5.13 に示す。

S₀ 試料(図 5.9)の場合, 表面から約 300~400 μm 内部は Si と O が検出された。そして約 300~400 μm 以上内部は Si と C が検出された。なお写真では酸化層に約 300 μm の球状の気孔が観察されるが, これは図 5.8 の試料表面でその気孔が突出したとみられる状態が観察された。

S₁ 試料(図 5.10)の場合, 表面から約 120 μm 内部は Al, Si と O, 約 120~460 μm 内部は Al, Si, C と O が検出され, 気孔が観察された。そして約 460 μm 以上内部は Al, Si と C が検出され, 約 460~550 μm 内部は気孔が観察された。

S₂ 試料(図 5.11)の場合, 表面から約 100 μm 内部は Al, Si と O, 約 100~340 μm 内部は Al, Si, C と O が検出され, 気孔が観察された。そして約 340 μm 以上内部は Al, Si と C が検出され, 約 340~400 μm 内部は気孔が観察された。

S₃ 試料(図 5.12)の場合, 表面から約 200 μm 内部は Al, Si と O, 約 200~270 μm 内部は Al, Si, C と O が検出され, 気孔が観察された。そして約 270 μm 以上内部は Al, Si と C が検出され, 約 270~550 μm 内部は気孔が観察された。

S₄ 試料(図 5.13)の場合, 表面から約 200 μm 内部は Al, Si と O, 約 200~300 μm 内部は Al と O, 約 300~330 μm 内部は Si と C が検出され, 気孔が観察された。そして約 330 μm 以上内部は Al, Si と C が検出され, 約 330~500 μm 内部は気孔が観察された。

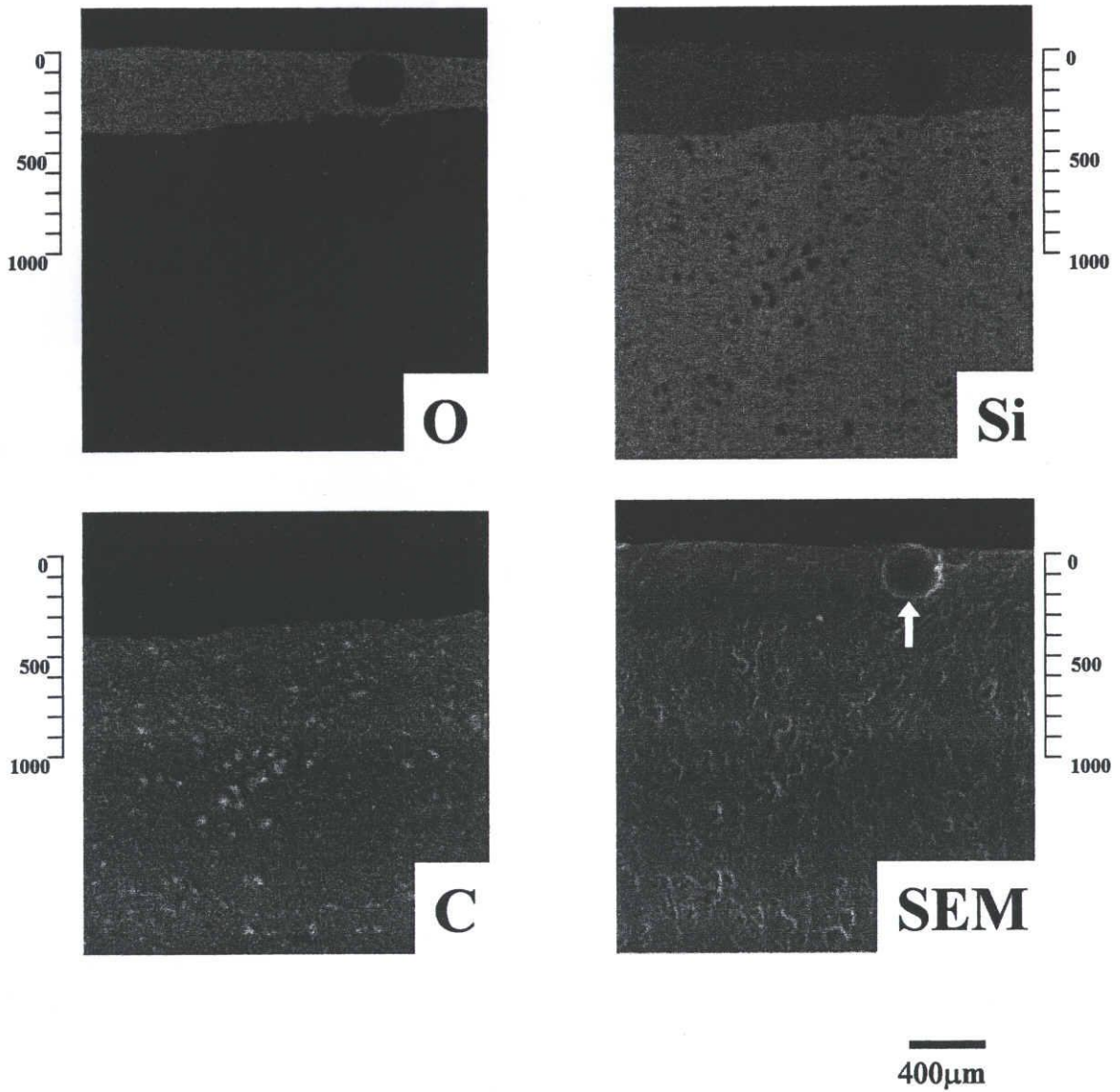


Fig. 5.9 SEM and EPMA photographs of the cross section of $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ body ($\text{Al/Si}=0$) after heating treatment (10 heating cycles between 1500°C and 300°C in air). Arrow indicates the pore.

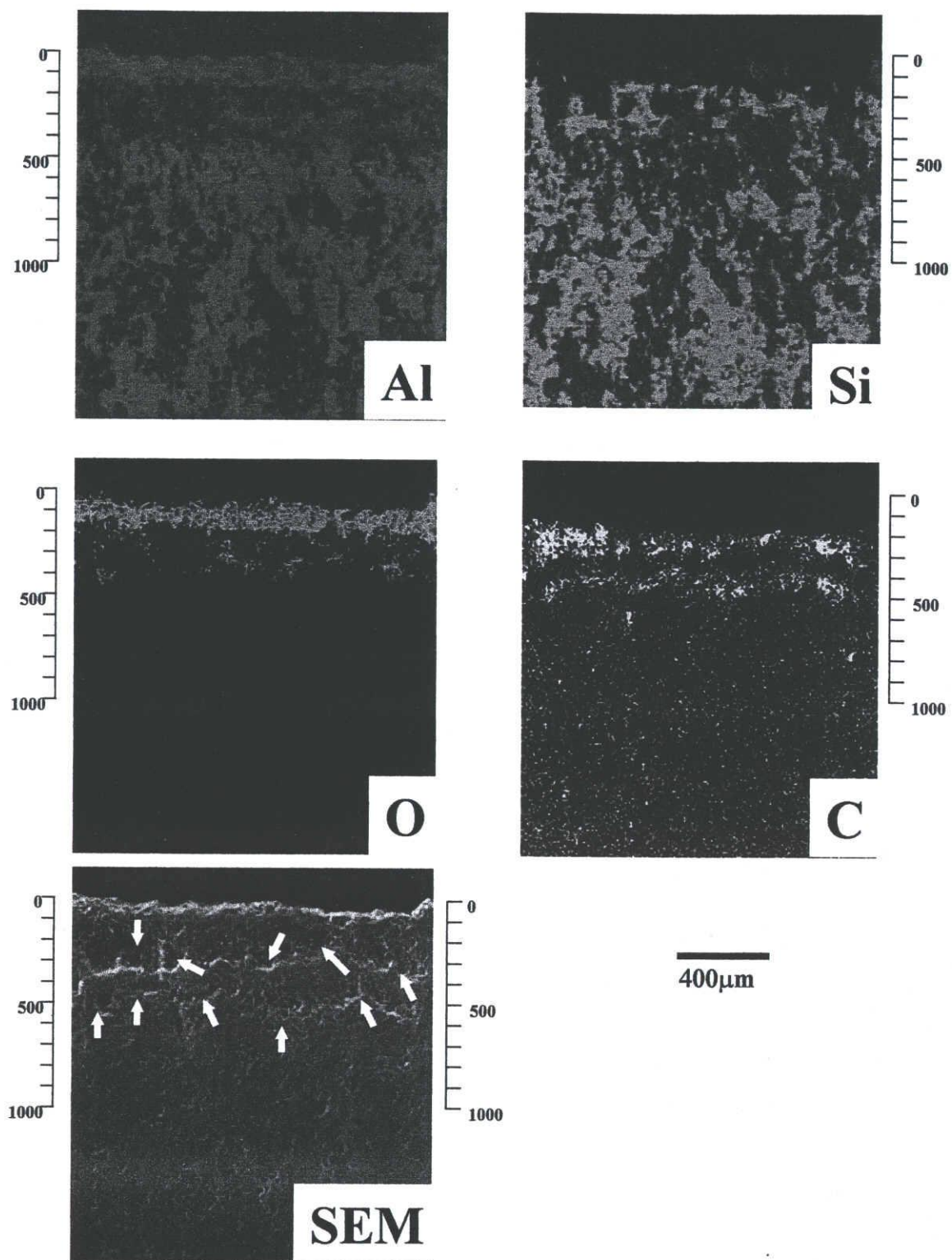


Fig. 5.10 SEM and EPMA photographs of the cross section of $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ body ($\text{Al/Si} = 1$) after heating treatment (10 heating cycles between 1500°C and 300°C in air). Arrows indicate the pore.

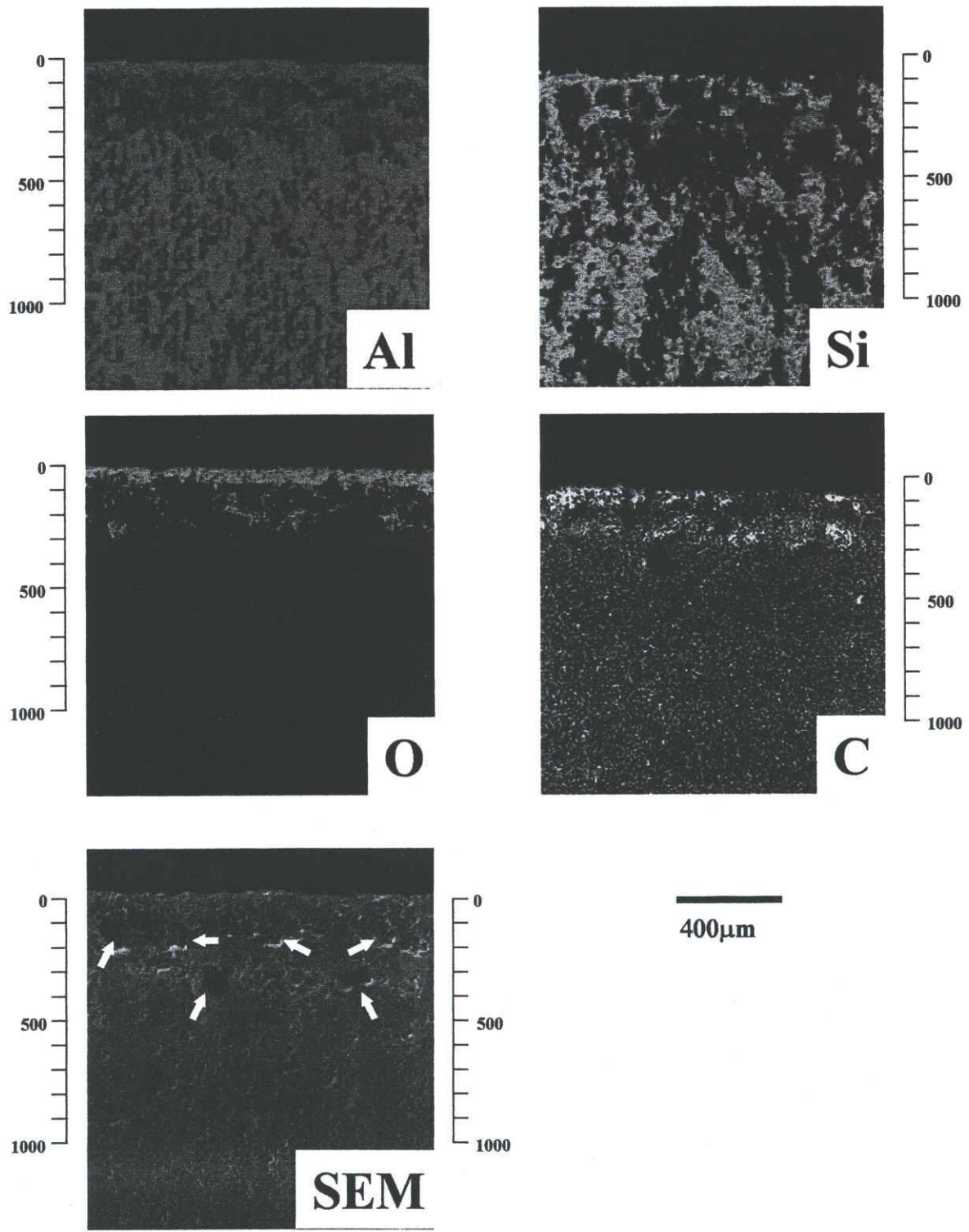


Fig. 5.11 SEM and EPMA photographs of the cross section of $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ body ($\text{Al/Si} = 2$) after heating treatment (10 heating cycles 1500°C and 300°C in air). Arrows indicate the pore. Arrows indicate the pore.

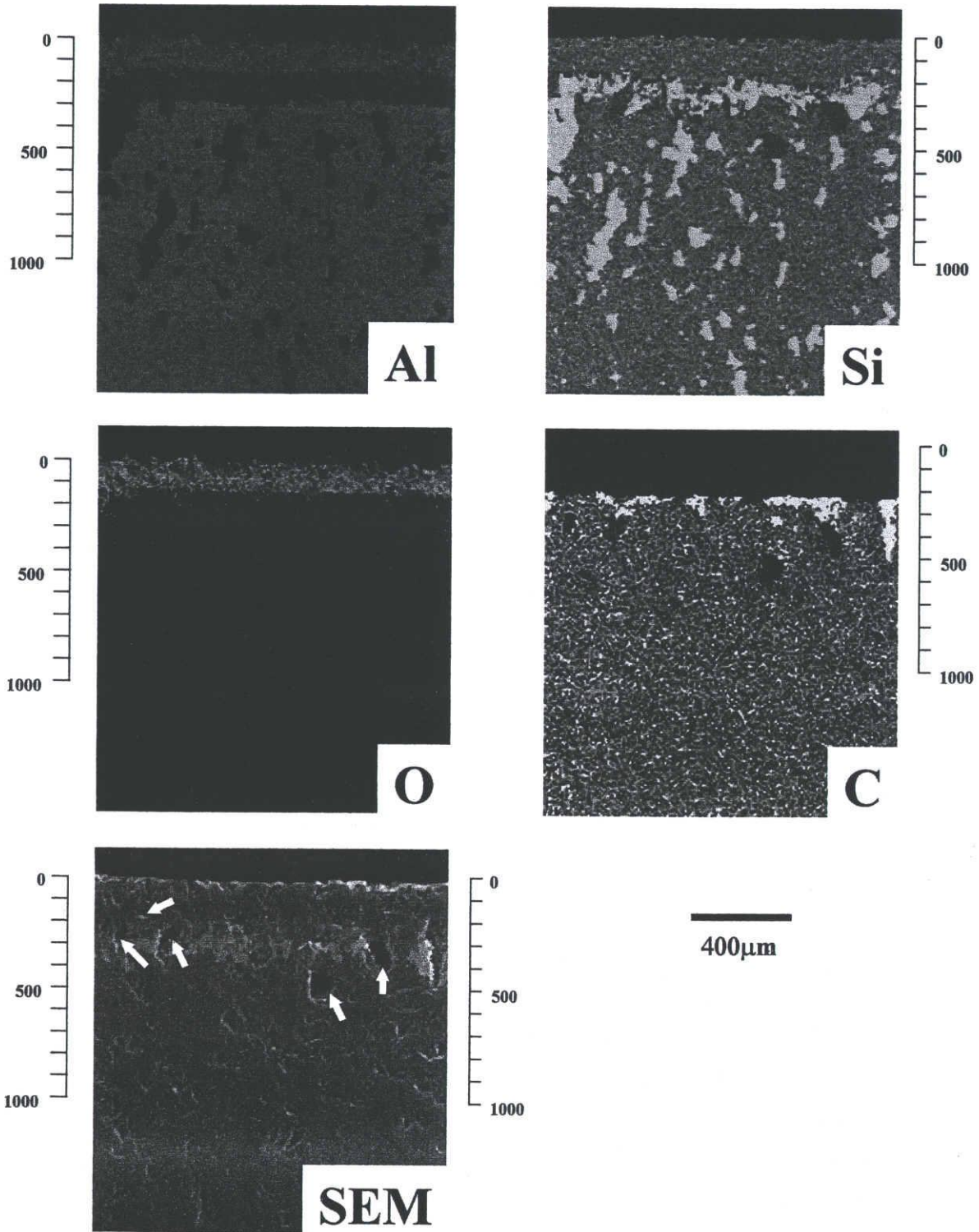


Fig. 5.12 SEM and EPMA photographs of the cross section of $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ body ($\text{Al/Si} = 3$) after heating treatment (10 heating cycles between 1500°C and 300°C in air). Arrows indicate the pore.

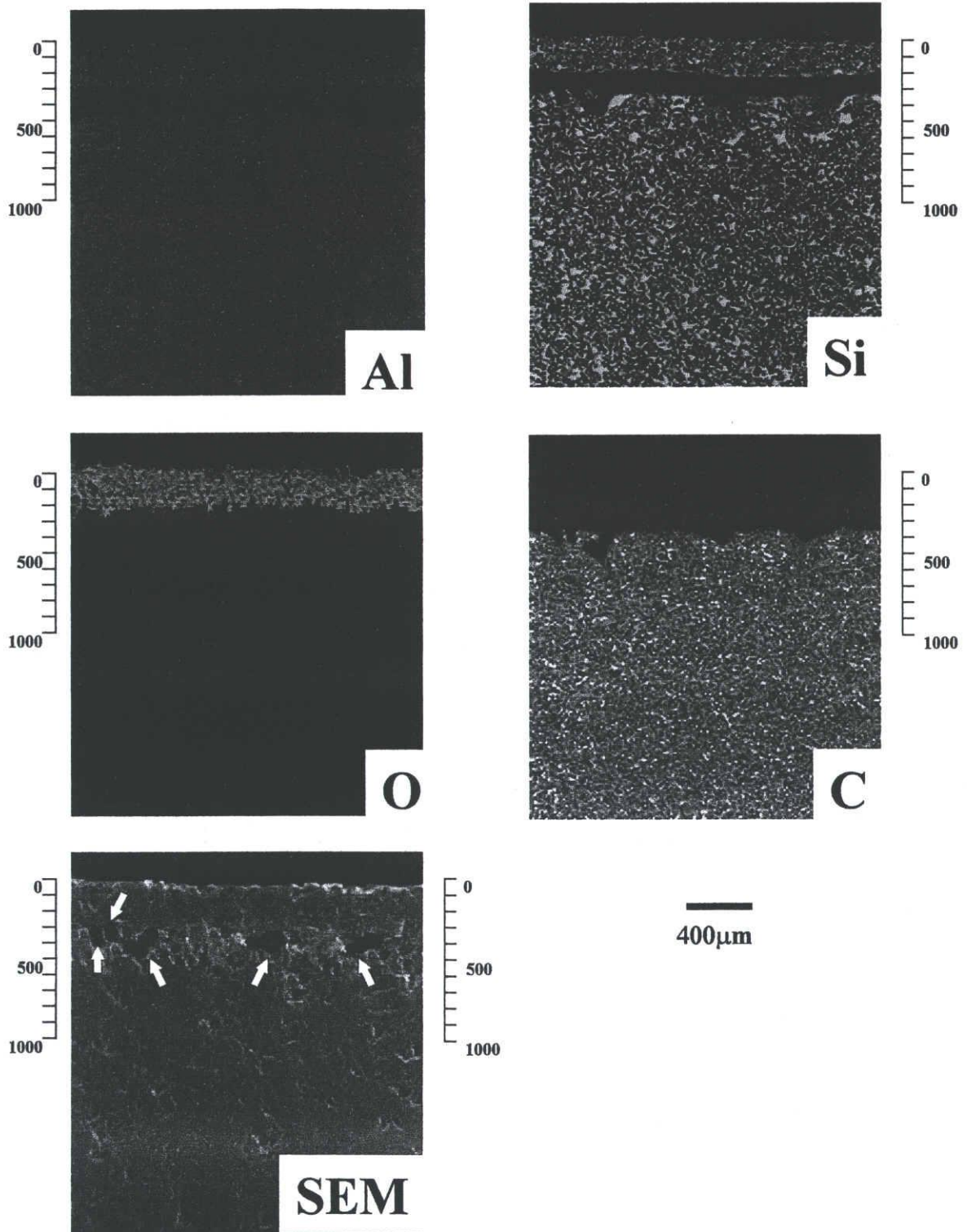


Fig. 5.13 SEM and EPMA photographs of the cross section of $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ body ($\text{Al/Si} = 4$) after heating treatment (10 heating cycles between 1500°C and 300°C in air). Arrows indicate the pore.

このときの $S_0 \sim S_4$ 試料の酸化層表面の X 線回折図を図 5.14 に示す。 S_0 試料はクリストバライト、 S_1 試料と S_2 試料はクリストバライトとムライト、 S_3 試料はムライト、 S_4 試料はムライトとコランダムが同定された。

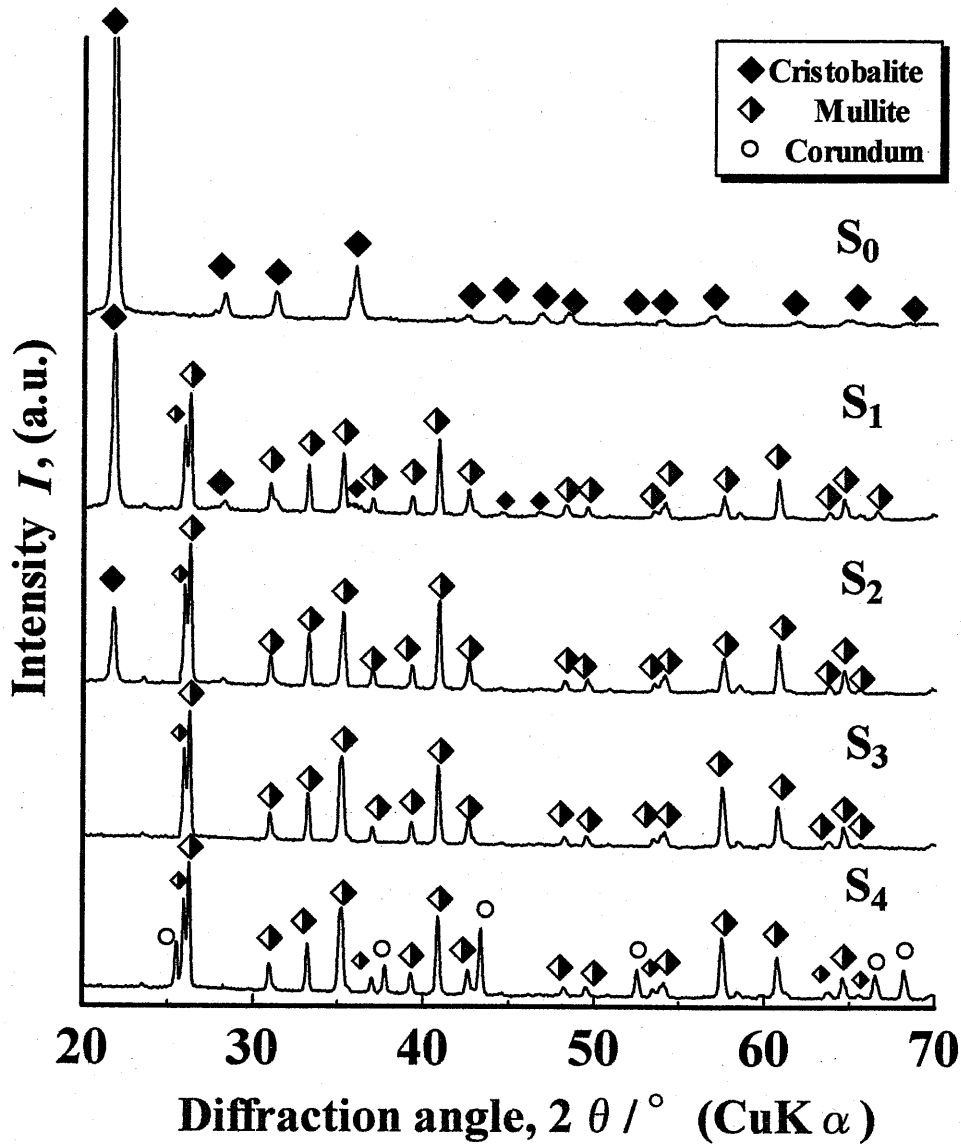
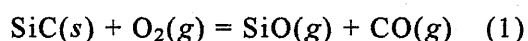


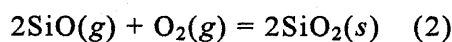
Fig. 5.14 XRD patterns of the surface of Al_4SiC_4 -SiC bodies after heating treatment (10 heating cycles between 1500°C and 300°C in air).

5.4 考察

S₀ 試料, すなわち SiC のみの大気中における酸化は, 次のように考えられる. Si-C-O 系凝縮相の中で大気中の酸素分圧下において本実験の温度域では, SiO₂ が安定であるので, SiC は酸化されて SiO₂ に変化することになる. 生成した SiO₂ は, 図 5.13 の XRD 結果に示すように 1500°C で酸化された試料表面上にクリストバライトとして析出する^{3),4)}. この試料の酸化層の断面(図 5.9)および表面(図 5.8)でクリストバライトが検出されたが, 球状の気孔あるいは気孔の痕跡が観察されることから, 酸化層の形成過程で気相が関与したことを示している. すなわち, SiC が直接 SiO₂ に変化したのではなく, SiC と SiO₂ 界面で主に SiO(g) と CO(g) の気相種が生成したとみられる³⁾. この場合, 次式が考えられる.



生成した SiO(g) は, 酸素分圧の高い箇所では次式の反応により SiO₂ として凝縮することになり, 大気雰囲気下ではこれが酸化保護層となったとみられる.



しかし, 箇所によっては図 5.15 に示すように SiO₂ 保護層と SiC の界面で気孔が取り残される箇所も考えられる. この気孔の温度変化にともなう挙動について考えてみる. 気孔内の気相の分圧は, SiC と SiO₂ が平衡に共存する状態であるとみられ, 1527°C を例として O₂(g), SiO(g) 分圧は, 図 5.16 から $\log(P_{\text{O}_2}/10^5\text{Pa}) = -15.572$, $\log(P_{\text{SiO}}/10^5\text{Pa}) = -2.174$ と読み取れる. なお図 5.16 は, 温度を 1527°C の場合の熱力学的計算から Si-C-O 系の安定な凝縮相と気相種の平衡分圧を酸素分圧に対して図示したものである⁵⁾.

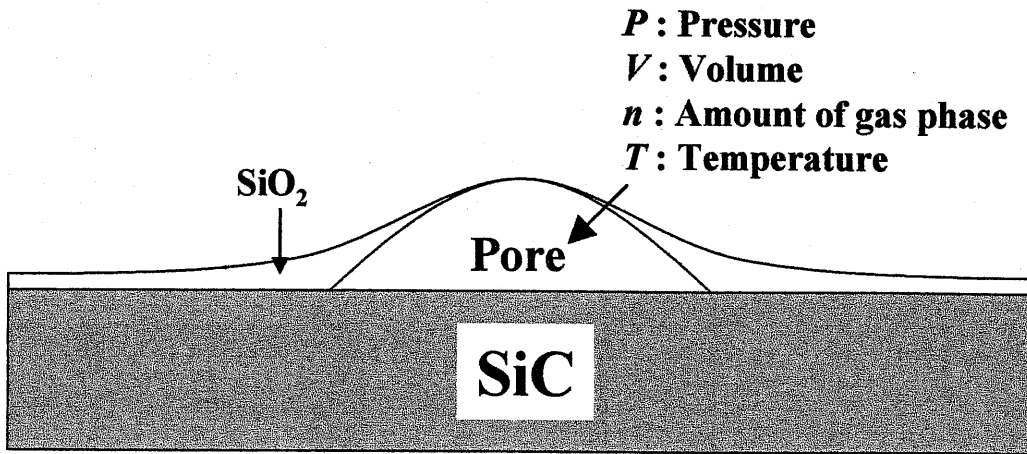


Fig. 5.15 Schematic diagram of the cross section of the oxidized SiC body.

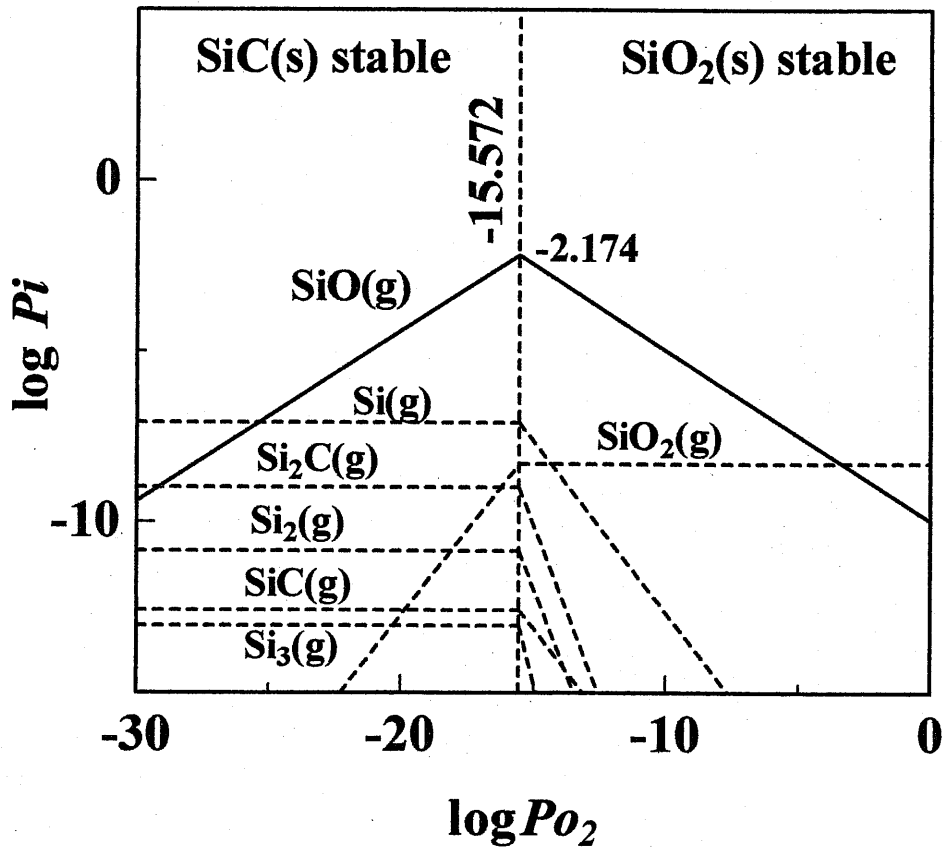


Fig. 5.16 Change of the condensed stable phases and the equilibrium partial pressures of the gases species in the Si-C-O system at 1527°C with partial pressure of O₂(g).

さらに SiC と SiO₂ が共存する場合の SiO(g) 平衡分圧を温度に対して図示すると図 5.17 のようになり、温度の上昇と共に SiO(g) 平衡分圧は高くなる。すなわち、気孔内の SiO(g) 量が同じであったと仮定しても、温度と共に SiO(g) 平衡圧力が増大することを意味する。

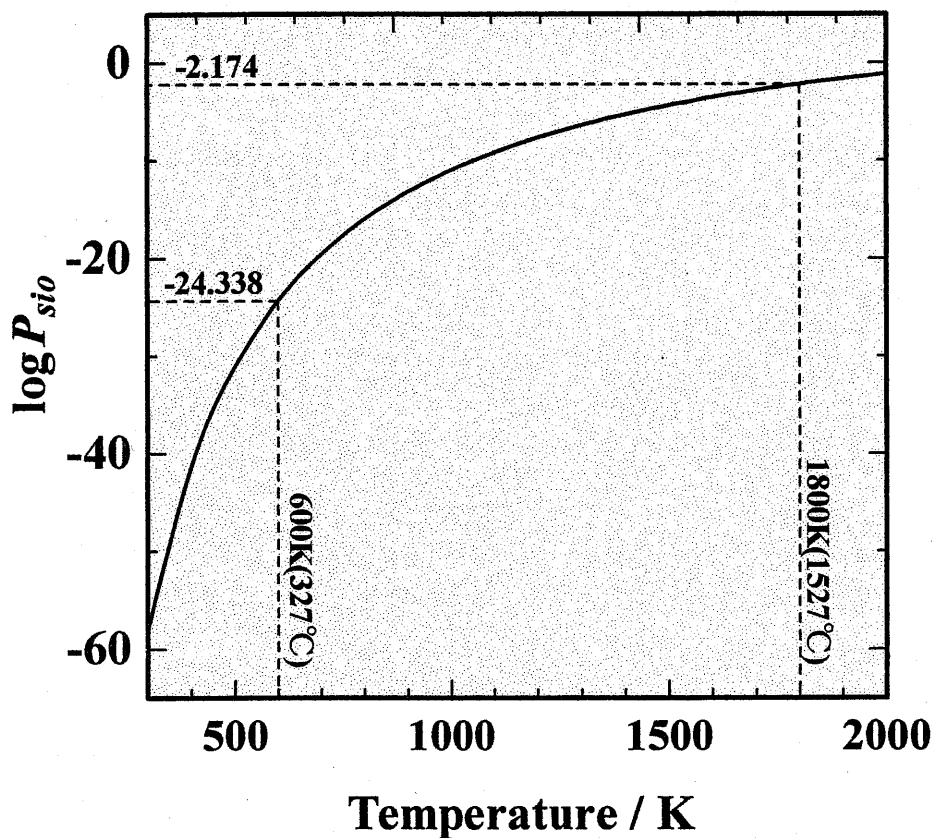


Fig. 5.17 Change of the equilibrium partial pressure of SiO(g) under coexistence of SiC and SiO₂ with temperature.

ここで図 5.15 に示した気孔の体積を V ，気孔内に n モルの気相が存在したとし，これが絶対温度(T)で平衡状態であると仮定すると，気孔内の圧力(P)は次式のように示すことができる。

$$P = [(n \cdot R)/V] \cdot T \quad (3)$$

(R :気体定数)

仮に，温度が 327°C から 1527°C に変化した場合について考えてみる。まず気孔内の温度が 327°C の場合，気孔内の圧力(P_{600})は次式のようなのである。

$$P_{600} = 600 \cdot [(n \cdot R)/V] \quad (4)$$

この状態から温度が 1527°C に上昇すると，気孔内の圧力(P_{1800})は次式のようなになる。

$$P_{1800} = 1800 \cdot [(n \cdot R)/V] \quad (5)$$

気孔の体積および気相量が一定であると仮定すると，(4)式と(5)式の関係から 327°C と 1527°C との気孔内の圧力関係は次式のようなになり， 1527°C のときの圧力が 327°C のときの 3 倍になり，温度が上昇すると気孔内の圧力が高くなることがわかる。

$$P_{1800} = 3 \cdot P_{600} \quad (6)$$

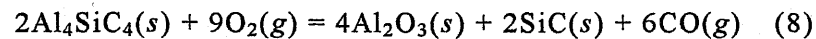
この場合，気孔を被覆している酸化保護膜に温度変動による亀裂が生じると，

気孔内に酸素が拡散されることになる。気孔内の酸素分圧が高くなると、(1)式の反応が右に進行して、気孔内の気相量が増大($n+n'$)することになる。ただし、 n' は増加した気相のモル数とする。そして亀裂が修復されると、次式に示されるように気相量の増大に応じて、 P あるいは V が増大することになる。

$$P \cdot V = (n+n') \cdot R \cdot T \quad (7)$$

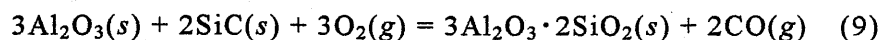
すなわち気孔内の圧力増加あるいは体積増加が起こることになり、気孔が成長する要因となる。

次に S_4 試料、すなわち Al_4SiC_4 の酸化について考察する。ここで反応に関与する元素からなる Al-Si-C-O 系の凝縮相と気相について熱力学的観点から考察する。まず温度を $1527^\circ C$ の場合を例として Al-Si-C-O 系の安定な凝縮相と気相種の平衡分圧を酸素分圧に対して図示すると図 5.18 のようになる⁵⁾。この図から酸素分圧が $\log(P_{O_2}/10^5 Pa) = -21.259$ 以上になると、 Al_4SiC_4 は不安定となる。大気中に曝された Al_4SiC_4 は、次式にしたがって $O_2(g)$ と反応し、 Al_2O_3 と SiC に変化することになる。



そして Al_4SiC_4 が存在する限り(8)式の反応によって $\log(P_{O_2}/10^5 Pa) = -21.259$ が維持されることになる。

Al_4SiC_4 の消失後は、SiC が次式のように反応し、SiC が存在する限り酸素分圧が $\log(P_{O_2}/10^5 Pa) = -15.572$ に維持されることになる。



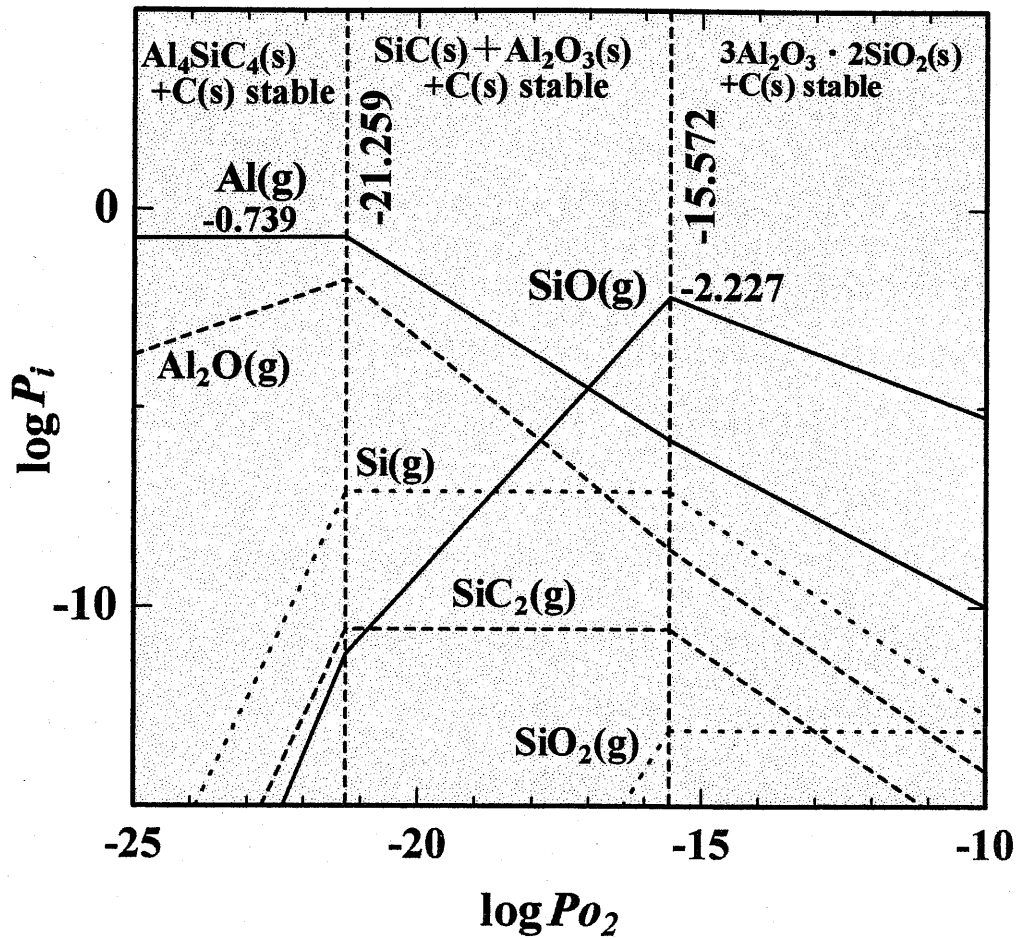
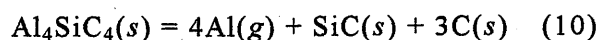


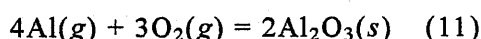
Fig. 5.18 Change of the condensed stable phases and the equilibrium partial pressures of the gases species in the Al-Si-C-O system at 1527°C with partial pressure of $O_2(g)$.

SiC がすべて消失すると，大気中の酸素分圧下では $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ と Al_2O_3 となり，最終的に $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ と Al_2O_3 からなる酸化層が形成されることになる。

以上のことに基づいて， Al_4SiC_4 の表面における保護層の形成における気相の関与あるいは気孔の形成過程について考えてみよう。まず Al_4SiC_4 の素地上に Al_2O_3 と SiC が形成された場合の酸素分圧は，上述したように $\log(P_{O_2}/10^5 Pa) = -21.259$ であるとみられ，このとき Al_4SiC_4 から次式のように $Al(g)$ の生成が起こることになる⁶⁾。



この反応により発生する $\text{Al}(g)$ の平衡分圧は、図 5.18 から $\log(P_{\text{Al}}/10^5\text{Pa}) = -0.739$ と読み取れる。生成した $\text{Al}(g)$ が酸素分圧の高い表面に向かって拡散すると、 $\text{Al}(g)$ の平衡分圧が減少するので、次式の反応により、 Al_2O_3 として凝縮することになる。



以上の反応過程から、図 13($\text{Al}/\text{Si}=4$ 試料)で観察されるように、 Al_4SiC_4 に接して SiC 、その上に Al_2O_3 が形成される。

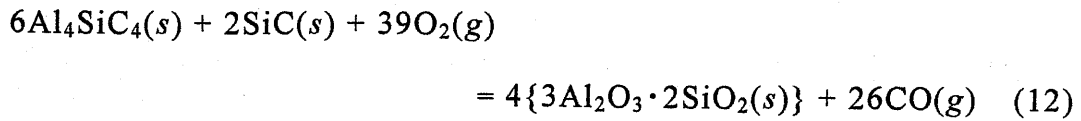
そして Al_4SiC_4 がすべて Al_2O_3 と SiC に変化すると、次に表面から酸素の拡散によって SiC が酸化されることになる。そのときの反応は(9)式であり、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が生成することになる。

さらに加熱と冷却が繰り返されると、気孔内の圧力は(3)式および(7)式の関係から増加すると考えられる。しかし、保護層がムライトとコランダムが強固な結晶相であるので、気孔の成長が抑制されることになる。

しかしながら、図 5.7 の結果から 1500°C と 300°C の温度で繰り返した時の質量変化は、 Al_4SiC_4 のみの場合が継続して増加している。これはムライトとコランダムから構成される酸化層が強固であるものの、ムライトとコランダムの粒界を通じて酸素が内部に拡散して十分に酸化が抑制されなかった結果と考えられる。

次に $\text{S}_1\sim\text{S}_3$ の酸化は、上述した Al_4SiC_4 と SiC それぞれの酸化が組み合わさったものと考えることができ、 S_3 試料の酸化では、 Al/Si 比がムライトと同じ値であるので、最終的に次式の反応により、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ のみが生成することにな

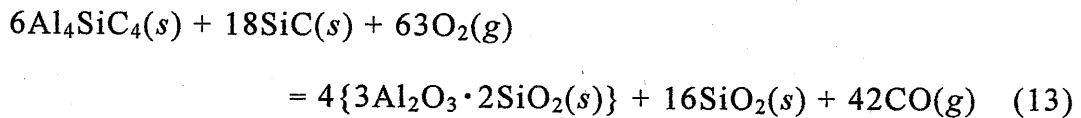
る。



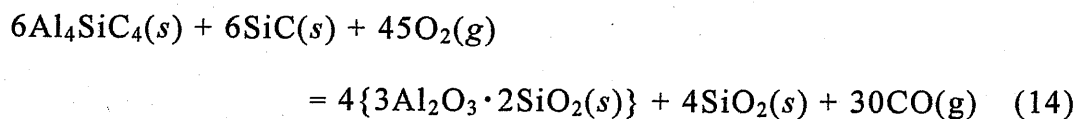
そして、1500°Cと300°Cの温度で加熱と冷却が繰り返された場合、図5.12と図5.14に示すように表面にはムライトからなる緻密な酸化層が形成されるものの、保護層にはSiCが酸化されてガラスであるシリカも形成すると考えられる³⁾。よってS₃試料は、図5.7に示すようにAl₄SiC₄-SiC系焼結体の中で酸化が最も抑制されたと考えられる。

次にS₁とS₂の試料表面では、ムライトのAl/Si比よりSiに富むため、次式の反応により、3Al₂O₃・2SiO₂とSiO₂が生成することになる。

S₁試料の場合、



S₂試料の場合、



そして、1500°Cと300°Cの温度で加熱と冷却が繰り返された場合、図5.11と図5.12に示すように表面にはムライトとクリストバライトからなる緻密な酸化層が形成されるものの、保護層にはシリカガラスも形成され、図5.7に示すように酸化が抑制されたと考えられる。

5.5 結論

Al_4SiC_4 および SiC からなる緻密焼結体を作製し、その焼結体の酸化試験を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 1500°C で酸化させた場合、 Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体は初期に質量増加したのちに一定となり、以後の酸化が抑制された。
- (2) Al_4SiC_4 単味焼結体の保護層は、ムライトとコランダムから構成された。しかしながら、ムライトとコランダムの粒界を通じて酸素が内部に拡散して、十分に酸化が抑制されなかった。
- (3) Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体の保護層は、ムライトあるいはムライトとシリカから構成され、酸素の拡散を抑制した。したがって、 Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体は優れた耐酸化性を有した。

参考文献

- 1) Yokokawa, H., Fujita, M., Ujiie, S. and Dokiya, M., *Metall. Trans. B*, Vol. **18B**, pp.433-444 (1987).
- 2) Inoue, K., Mori, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. **111**, pp.126-32 (2003) [in Japanese].
- 3) Wagner, C., *J. Appl. Phys.*, Vol. **29**, pp.1295-97 (1958).
- 4) Narushima, T., Goto T. and Hirai, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **72**, pp.1386-90 (1989).
- 5) JANAF Thermochemical Data, First Ed., USA Nat. Bu. Stan., (1971).
- 6) Behrens, R.G. and Rinehart, G.H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **67**, pp.575-578 (1984).

第 6 章 Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体の熱的電気的特性

6.1 緒言

前章で述べたように、 Al_4SiC_4 と SiC とからなる複合体にすると、保護層となる Al_2O_3 - SiO_2 系の酸化層の組成を変えることが可能であり、一層優れた耐酸化特性を有する知見を得た^{1),2)}。そこで、高温構造材料として使用を考えたとき、優れた高温特性が要求される。従って、熱伝導や熱膨張などの特性を十分に理解しておく必要がある。

本章では、 Al_4SiC_4 - SiC 系複合体を種々の用途に使用できる材料開発の基礎事項の一つとして³⁾、 Al_4SiC_4 - SiC 系緻密焼結体の熱伝導率と電気抵抗率の温度依存性について検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 試験体作製

出発原料として、以下の方法で Al_4SiC_4 および SiC 粉末を合成した。

出発原料として、Al 粉末(純度 99.9%, 平均粒子径 $10\mu\text{m}$), Si 粉末(純度 98%, 平均粒子径 $5\mu\text{m}$), C 粉末(純度 99.9%, 平均粒子径 $5\mu\text{m}$)を用いて Al_4SiC_4 , SiC それぞれの組成比になるよう湿式混合し、それを $20 \times 20 \times (5 \sim 10)\text{mm}^3$ の正方体に約 80MPa で仮成形後、100MPa で CIP 成形し、圧粉体を作製した。この圧粉体をアルミナボートの上に置き、それを管状電気炉に置いた。その中に 0.2~0.3 l/min でアルゴンガスを流入し、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1700°C まで昇温し、4 時間保持後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で約 400°C まで降温した。得られた焼成体をボールミルで 24 時間粉砕した。 Al_4SiC_4 と SiC 粉末の平均粒径は、それぞれ $1.04\mu\text{m}$ と $0.94\mu\text{m}$ であった。

得られた Al_4SiC_4 粉末と SiC 粉末を出発原料として、 Al_4SiC_4 および SiC 粉末を表 6.1 に示すように Al/Si 比が 0~4 (atomic ratio)になるよう調合、湿式混合

した。表 6.1 に示したように、混合比および体積比に応じて試料名を S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 とした。混合粉末を内径 20 mm のカーボンダイに充填し、パルス通電焼結(Pulse Electronic Current Sintering)を行った。この場合、真空雰囲気中、上下方向に 80 MPa の圧力の下でパルス通電し、およそ 100°C/min で 1700°C まで加熱して 30 分間保持し、その後自然放冷した。得られた焼結体の微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

Table 6.1 Composition of the starting powders.

Name of sample	Al ₄ SiC ₄	SiC	Al ₄ SiC ₄	SiC	Al/Si
	mole %		volume %		Atomic ratio
S_0	0	100	0	100	0
S_1	25	75	62	38	1
S_2	50	50	83	17	2
S_3	75	25	94	6	3
S_4	100	0	100	0	4

6.2.2 熱伝導率測定

6.2.1 で得た緻密焼結体から試験片を $\phi 10 \times 1 \text{ mm}^3$ になるよう精密カッターを用いて切り出した。全ての試験片の表面を 0.5 μm のダイヤモンドペーストにより研磨仕上げし、アセトンにより超音波洗浄し、その後乾燥させた。この試験片について、大気中で室温におけるレーザーフラッシュ法により比熱(C_p)、熱拡散係数(κ)を測定し、以下に示す式により熱伝導率(λ)を求めた⁴⁾。

$$\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \kappa \quad (1)$$

ただし、 λ : 熱伝導率($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 ρ : 密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、 C_p : 比熱($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 κ : 熱拡散係数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)である。

6.2.3 電気抵抗率測定

6.2.1 で得た緻密焼結体から試験片を $3 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ になるよう精密カッターを用いて切り出した。全ての試験片の表面を $0.5 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより研磨仕上げし、アセトンにより超音波洗浄し、その後乾燥させた。この試験片について、 $0.2 \sim 0.3 \text{ l/min}$ で流入したアルゴンガス雰囲気中、 100°C から 1000°C までの温度範囲で直流四端子法により電流、電圧値を測定し、以下に示す式により電気抵抗率を求めた⁵⁾。

$$\rho = \left(\frac{V}{I} \right) \cdot \left(\frac{A}{L} \right) \quad (2)$$

ただし、 ρ : 電気抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、 V : 電圧 (V)、 I : 電流 (A)、 A : 試験片断面積 (cm^2)、 L : 内側二端子間距離 (cm) である。

6.3 実験結果

6.3.1 熱伝導率

$S_0 \sim S_4$ 試料の緻密焼結体について、室温における焼結体の密度、比熱と熱拡散率の結果を表 6.2 に示す。密度と熱拡散率は、 S_0 試料で最も大きく、 S_1 , S_2 , S_3 試料の順で小さくなり、 S_4 試料で最も小さかった。一方、比熱は、 S_0 試料で最も小さく、 S_1 , S_2 , S_3 試料の順で大きくなり、 S_4 試料で最も大きかった。得られた密度、比熱と熱拡散率の結果から(1)式を用いて熱伝導率を算出した結果、熱伝導率は S_0 試料が $99 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で最も大きく、 S_1 , S_2 , S_3 試料の順で小さくなり、 S_4 試料で $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で最も小さかった。

Table 6.2 Characteristics of the S₀-S₄ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

Name of sample	Density / g·cm ⁻³	Specific heat / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	Thermal diffusivity [$\times 10^5$] / cm ⁻² ·s ⁻¹	Thermal conductivity / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
S ₀	3.11	0.71	4.48	99
S ₁	2.98	0.79	3.78	89
S ₂	2.94	0.91	3.07	82
S ₃	2.93	1.09	2.51	80
S ₄	2.92	1.14	2.40	80

6.3.2 電気抵抗率の温度依存性

S₀~S₄ 試料の緻密焼結体について、100°Cから1000°Cまでの温度範囲における電流-電圧特性を測定した。例として1000°Cにおける電流-電圧特性の結果を図6.1に示す。電圧値は、S₄, S₃, S₂, S₁, S₀ 試料の順に低下した。この図から、S₀~S₄ 試料の電流-電圧特性は、直線関係であり、オームの法則に従った。これは他の測定温度でも同様の結果を示した。

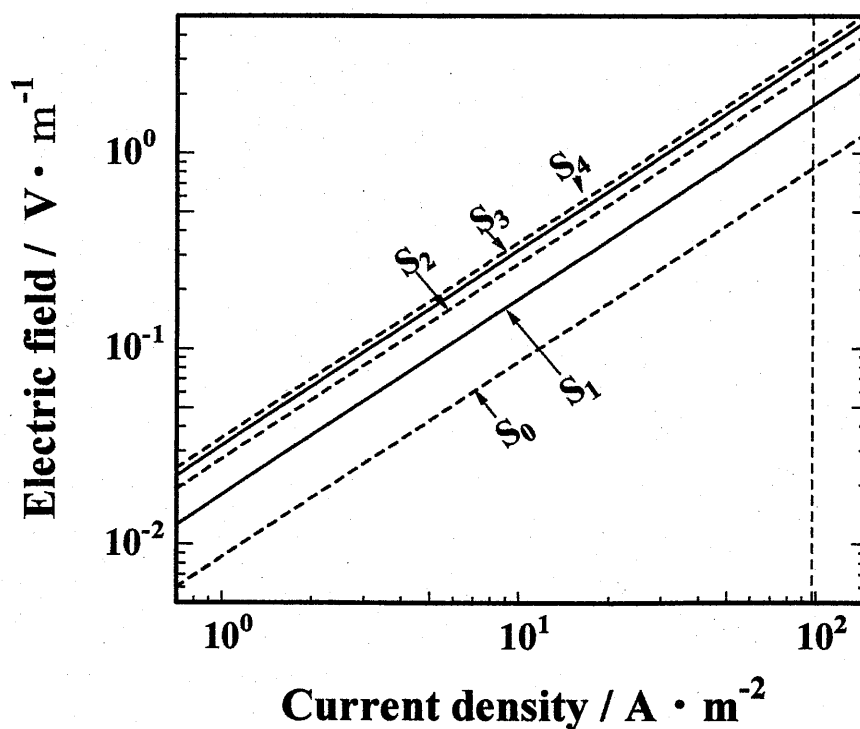


Fig. 6.1 Current-voltage characteristics at 1000°C of the S₀-S₄ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

100℃から 1000℃までの温度範囲で測定した電流－電圧特性の結果から、電気抵抗率を求め、その結果を測定温度に対して図示すると図 6.2 のようになる。100℃における S_0 ~ S_4 試料の電気抵抗率は、 S_0 試料が $2.52 \Omega \cdot m$ で最も小さく、 S_1, S_2, S_3 試料の順で大きくなり、 S_4 試料で $1.54 \times 10^6 \Omega \cdot m$ で最も大きかった。測定温度が 1000℃になると、 S_0 と S_4 試料の電気抵抗率は、それぞれ $8.60 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ と $3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ であり、その差が小さくなった。

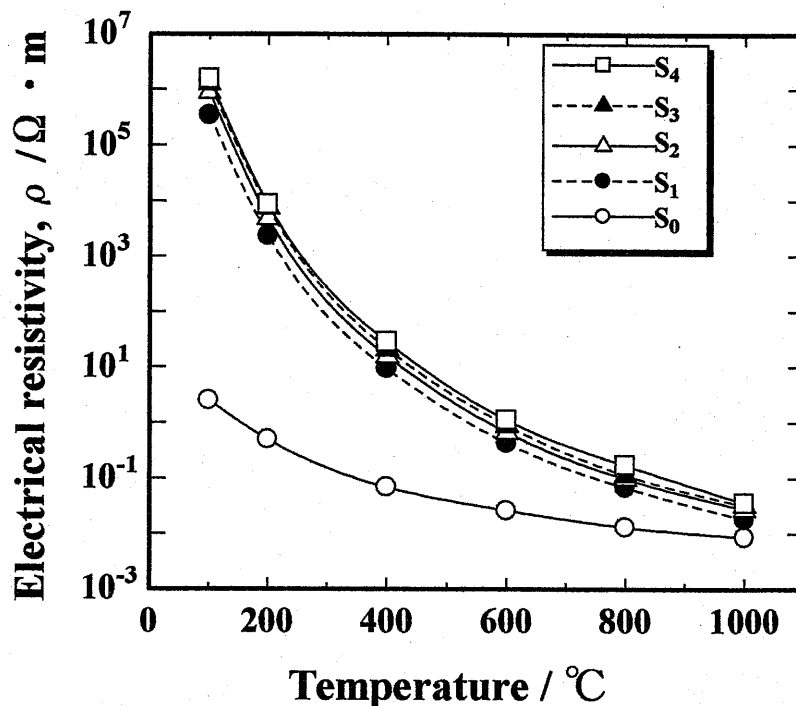


Fig. 6.2 Electrical resistivity of the S_0 - S_4 samples sintered at 1700℃ for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS for temperature in the range from room temperature to 1000℃.

6.4 考察

6.4.1 熱伝導

Al_4SiC_4 と SiC の複合体である S_1 ~ S_3 試料の熱伝導は、 Al_4SiC_4 と SiC の複合則に従う合成熱伝導とみることができる。ここで S_1 ~ S_3 試料を Maxwell-Eucken による球状粒子均一分散系モデル⁶⁾の複合体に対応させると、 S_1 ~ S_3 試料の熱伝導率(λ_i)は以下の式のように示される。

$$\lambda_i = \lambda_4 \cdot \frac{(1 + 2 \cdot \phi_i \cdot A)}{(1 - \phi_i \cdot A)} \quad (3)$$

ただし、A は(4)式のように示され、 λ_1 は S_0 試料すなわち SiC 単味の熱伝導率、 λ_4 は S_4 試料すなわち Al_4SiC_4 単味の熱伝導率、 ϕ_i は SiC の体積率である。

$$A = \frac{\left(1 - \frac{\lambda_4}{\lambda_1}\right)}{\left(2 \cdot \frac{\lambda_4}{\lambda_1} + 1\right)} \quad (4)$$

本実験では λ_1 と λ_4 がそれぞれ $99 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であるので、 $S_1 \sim S_3$ 試料の熱伝導率(λ_i)は(3)式から以下の式のようになる。

$$\lambda_i = 80 \cdot \frac{(1 + 2 \cdot \phi_i \cdot 0.07)}{(1 - \phi_i \cdot 0.07)} \quad (5)$$

実験および(5)式から得られる $S_0 \sim S_4$ 試料の熱伝導率を Al_4SiC_4 と SiC の体積割合に対して図示すると図 6.3 のようになる。

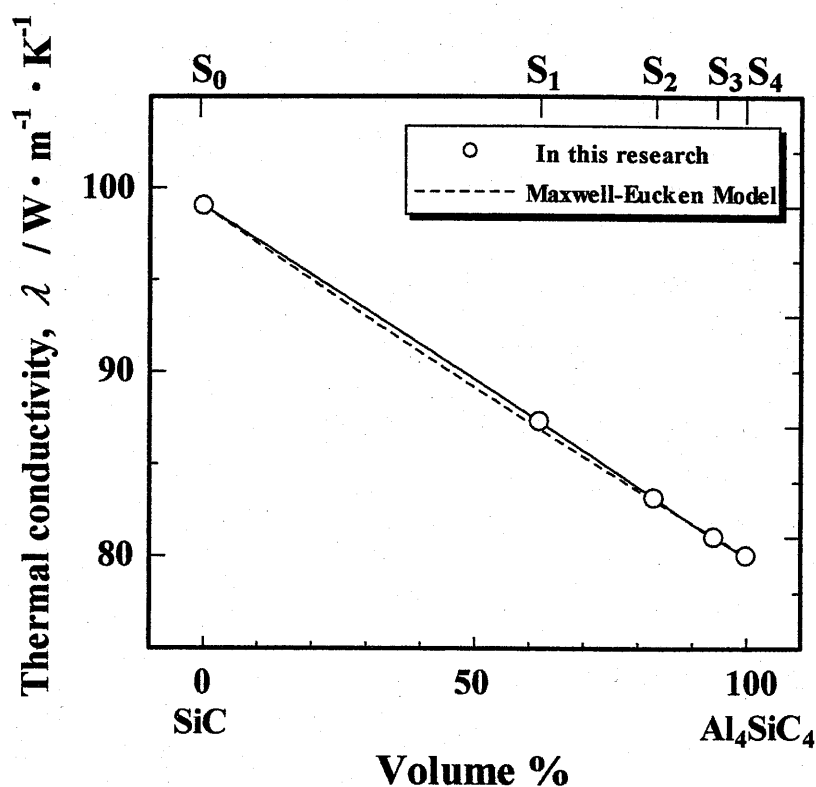


Fig. 6.3 Thermal conductivity of the S₀-S₄ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

(5)式から得られる熱伝導率は、S₄試料が最も小さく、S₃、S₂、S₁試料の順で大きくなり、S₀試料で最も大きく、実験値と一致している。しかしSiCの体積率が大きいS₁試料の熱伝導率は、(5)式から得られる熱伝導率よりやや大きくなる。これは、前園の報告⁷⁾にあるように図6.4の各試料の葉断面SEM写真で観察されるような不定形の粒は点接触でなく面接触とみられ、SiCの体積率が多くなるほど熱伝導率が(5)式から得られる熱伝導率より大きくなったものと考えられる。また熱伝導は、粒形状と同時に粒径にも影響されると考えられる。しかしながら、S₀~S₄試料の粒径は図6.4のSEMで示すように異なるものの、熱伝導に対する影響は明確に確認できない。この理由として、林ら⁸⁾は粒径の異なる不定形ガラスとシリコンゴムの複合体で実験を行った結果、不定形粒の不規則性によって熱弾性波の平均自由行路が小さく制限され、粒界での熱抵抗

がこれに制限されて、粒径の差が系全体の熱伝導率にほとんど影響を与えないためと報告しており、本実験についても同じように考えることができる。

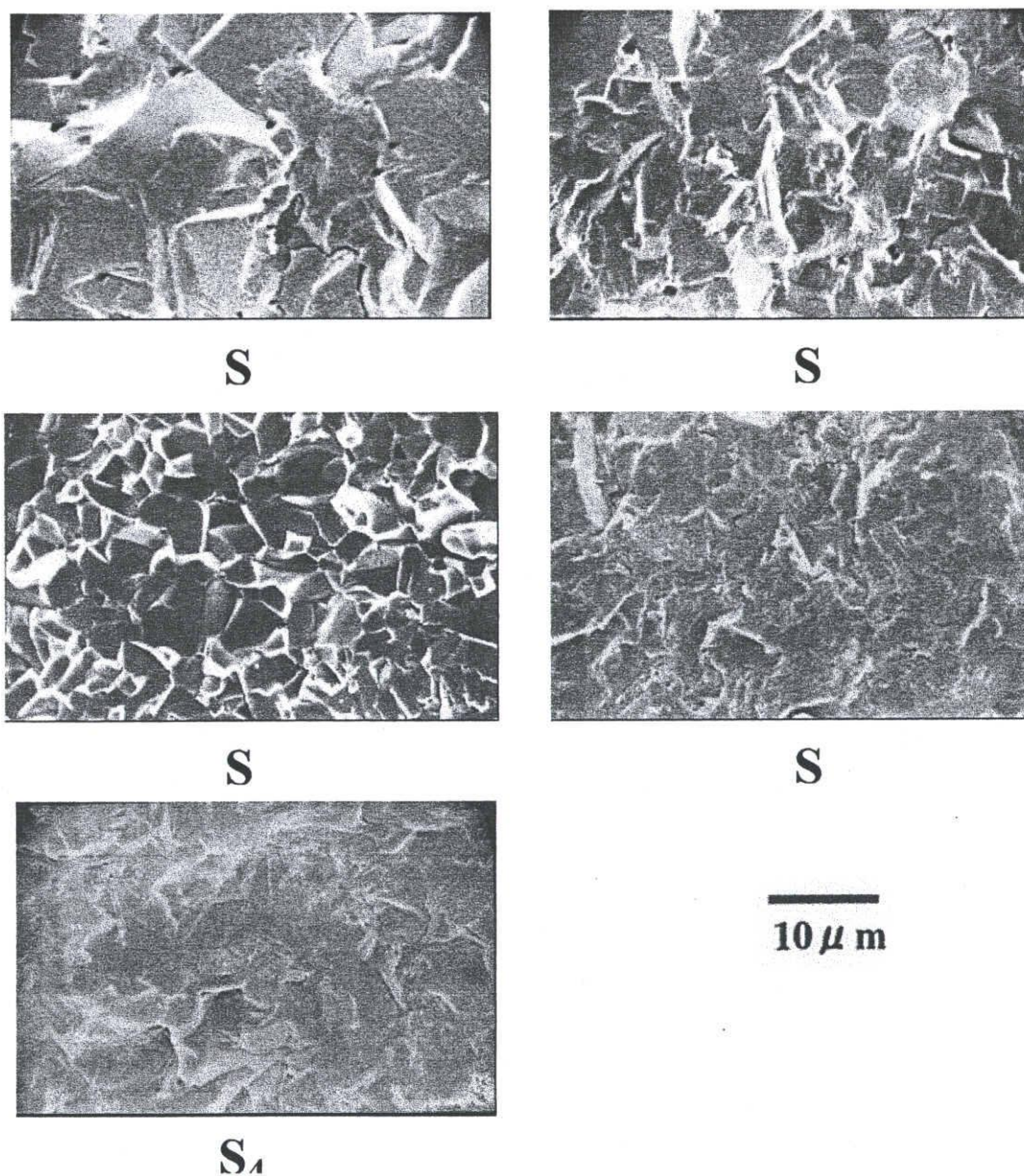


Fig. 6.4 SEM photographs of the fractured surface of the S₀-S₄ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

6.4.2 電気抵抗の温度依存性

一般に複合体の電気伝導率を複合則を用いて論ずることができるので⁹⁾, 図 6.2 の結果から得られる 100°C と 1000°C の測定温度の場合の電気抵抗率を電気伝導率に変換し, $S_1 \sim S_3$ 試料の電気伝導率を Maxwell-Eucken のモデルに対応させて考えてみる. ここで本実験では SiC 単味の 100°C における電気伝導率(σ_0) と Al_4SiC_4 単味の電気伝導率(σ_4)がそれぞれ $3.97 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ と $6.49 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ であるので, $S_1 \sim S_3$ 試料の 100°C における電気伝導率(σ_i)は(3)および(4)式から以下の式のように示される.

$$[100^\circ\text{C の場合}] \quad \sigma_i = (6.49 \times 10^{-7}) \cdot \frac{(1 + 2 \cdot \phi_i \cdot A)}{(1 - \phi_i \cdot A)} \quad (6)$$

$$A = \frac{\left(1 - \frac{\sigma_4}{\sigma_0}\right)}{\left(2 \cdot \frac{\sigma_4}{\sigma_0} + 1\right)} = 9.99 \times 10^{-1} \quad (7)$$

ただし ϕ_i は SiC の体積率である.

次に 1000°C における SiC 単味の電気伝導率(σ_0)と Al_4SiC_4 単味の電気伝導率(σ_4)がそれぞれ $1.16 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ と $2.86 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ であるので, $S_1 \sim S_3$ 試料の 1000°C における電気伝導率(σ_i)は(3)および(4)式から以下のように推定される.

$$[1000^\circ\text{C の場合}] \quad \sigma_i = 2.86 \cdot \frac{(1 + 2 \cdot \phi_i \cdot A)}{(1 - \phi_i \cdot A)} \quad (8)$$

$$A = \frac{\left(1 - \frac{\sigma_4}{\sigma_0}\right)}{\left(2 \cdot \frac{\sigma_4}{\sigma_0} + 1\right)} = 5.06 \times 10^{-1} \quad (9)$$

ただし ϕ_i は SiC の体積率である。

100°C と 1000°C における $S_0 \sim S_4$ 試料の実験および(6)式と(8)式から得られる電気伝導率および電気伝導率の逆数、つまり電気抵抗率を Al_4SiC_4 と SiC の体積割合に対して図示すると図 6.5 のようになる。

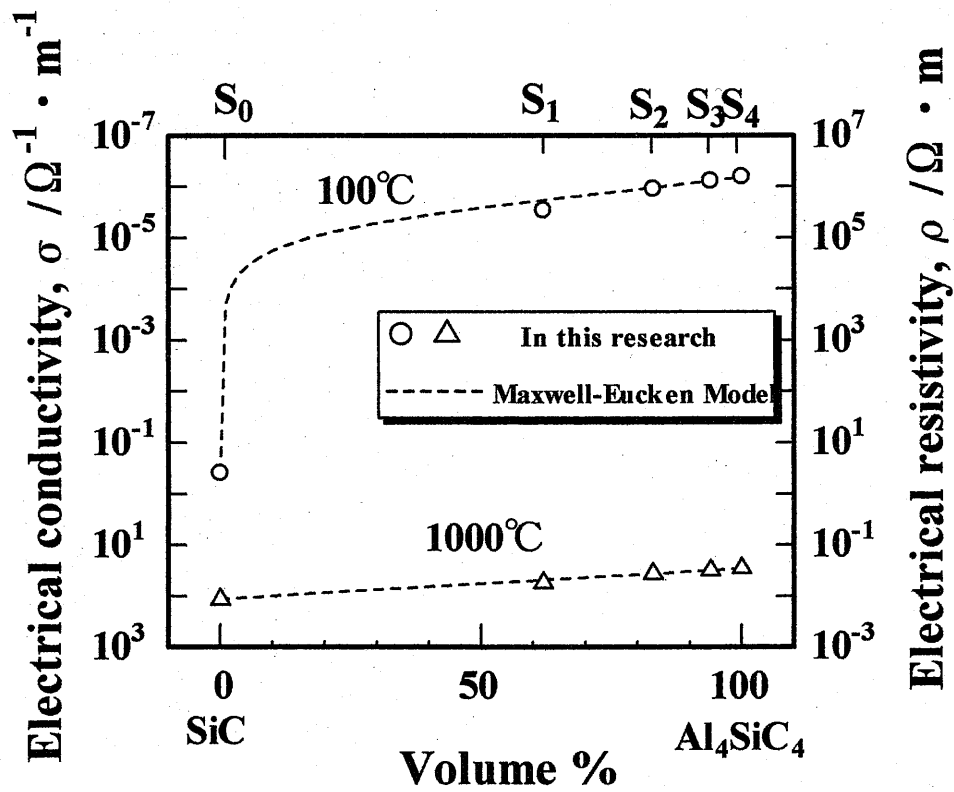


Fig. 6.5 Electrical resistivity at R.T. and 1000°C of the $S_0 \sim S_4$ samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS.

(6)式と(8)式から得られる電気抵抗率は、SiCの体積率が多いほど小さく、実験値と一致している。しかし、S₁試料の電気抵抗率は、(6)式と(8)式から得られる電気抵抗率よりやや小さくなっている。これはAl₄SiC₄より電気抵抗率の小さいSiCがS₂、S₃試料よりS₁試料に多く存在し、不定形粒は球状粒よりも接触面積が大きくなり、その結果S₁試料の電気抵抗率が(6)式と(8)式から得られる電気抵抗率より小さくなったものと考えられる。

次にS₀~S₄試料の電気抵抗率が図6.2の結果から温度依存性を示していることから、S₀~S₄試料の測定温度に対する電気抵抗率(ρ)は、次式を用いて図示すると図6.6のようになる。

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad (10)$$

ただし、 ρ_0 :定数、 E_a :活性化エネルギー(eV)、 k :ボルツマン定数、 T :温度(K)である。

この図から、S₀試料すなわちSiC単味と、S₄試料すなわちAl₄SiC₄単味について100°Cから1000°Cまでの電気抵抗率に対する活性化エネルギーは、それぞれ 1.12×10^{-1} eVと 3.55×10^{-1} eVである。またS₁~S₃試料の100°Cから1000°Cまでの電気抵抗率に対する活性化エネルギーは、Al₄SiC₄の体積存在割合が多いので、S₄試料の活性化エネルギーとほぼ等しくなっている。

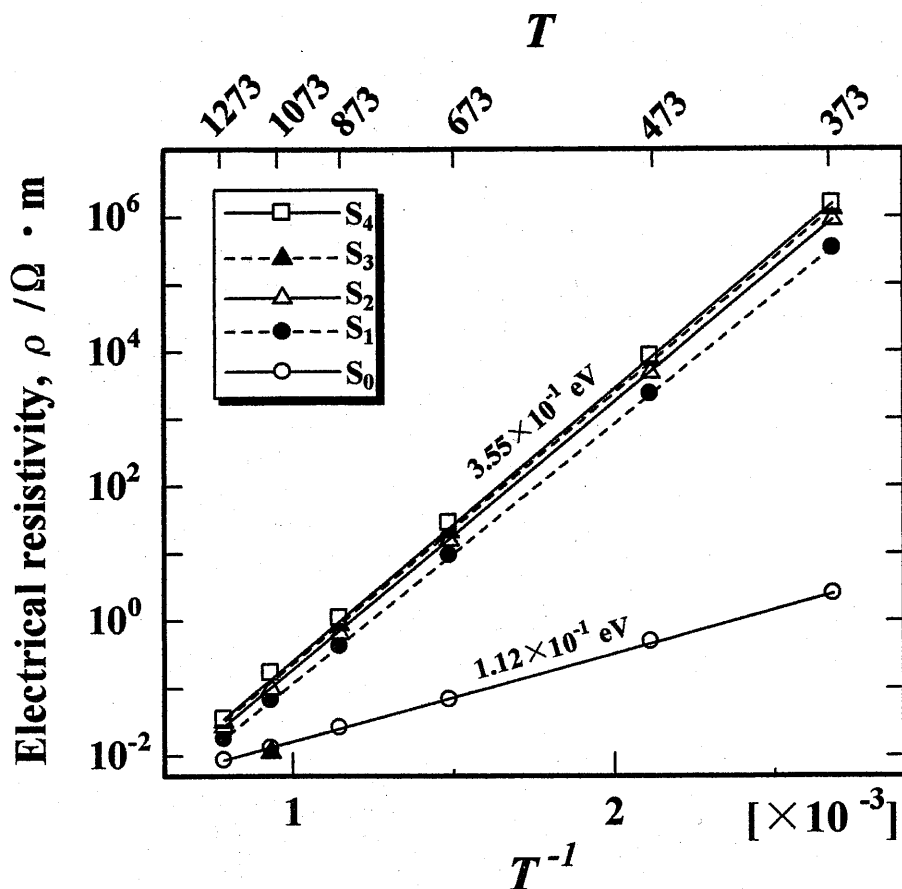


Fig. 6.6 Temperature dependence of electrical resistivity at the temperature from room temperature to 1000°C of the S_0 - S_4 samples sintered at 1700°C for 20 min under 80 MPa in vacuum by PECS. T is Kelvin temperature.

6.5 結論

Al_4SiC_4 および SiC からなる緻密焼結体を作製し、その焼結体の熱伝導と電気抵抗率の温度依存性について調査した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体の熱伝導率は、SiC が多量に存在するほど大きくなり、そして複合則に従わなくなる。
- (2) Al_4SiC_4 - SiC 系焼結体の電気抵抗率は、温度依存性を示し、測定温度が高温になるほど Al_4SiC_4 と SiC の組成の違いによる電気抵抗率の差が小さくなり、そして SiC が多量に存在するほど複合則に従わなくなる。

参考文献

- 1) Inoue, K. Yamaguchi, A. and Hashimoto, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 1006-1011 (2002) [Japanese].
- 2) Inoue, K. Mori, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 126-132 (2003) [Japanese].
- 3) Inoue, K. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 221-224 (2003) [Japanese].
- 4) Sheffield, G. S. and Schorr, J. R., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 70, pp. 102-106 (1991).
- 5) Baumard, J. F., *High Temperature Measurements Techniques*, Vol. 1, Ed. By K. D. Maglie, A. Cezainyan & V. E. Peletsky. Plenum Press, New York, (1976) pp. 271-294.
- 6) Hattori, N., *Hyoumen*, Vol. 4, pp.491 - 97 (1966) [in Japanese].
- 7) Maezono, A., "Composite materials of ceramics : science and technology" Ed. by *Cer. S. Japan*, Tokyo, (1997) pp.226-35 [in Japanese].
- 8) Hayashi, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, Vol. 82, pp.318-24 (1974) [in Japanese].
- 9) Koiwa, M., Takada, J., *Nihon Kinzoku Gakkashi*, Vol. 7, pp.525-531 (1988) [in Japanese].

第 7 章 総 括

Al_4SiC_4 は、高融点で高温における化学的安定性に優れることから、高温構造材料として期待される材料である。実際の応用を考えた場合、 Al_4SiC_4 の作製に適した条件、それによって得られる焼結体の特性を明らかにすることが重要である。

本研究では、 Al_4SiC_4 の合成、焼結および特性について調査し、高温構造材料としての応用や開発に必要な基礎知識を得ること目的として行われた。それにより得られた知見を基に、特に耐酸化性、熱的および電気的特性に着目し、他材料との複合化を図った。本研究によって得られた結果を以下に総括する。

第 1 章では、 Al_4SiC_4 に関する研究についてまとめ、 Al_4SiC_4 が高温構造材料として期待される材料である理由、本研究の目的および内容を述べた。

第 2 章では、Al, Si, C とカオリン粉末を出発原料として Al_4SiC_4 の合成条件について調査した。 $\text{SiC}(s) + \text{Al}_4\text{C}_3(s) = \text{Al}_4\text{SiC}_4(s)$ の反応式における標準ギブス自由エネルギー差は、 1106°C で正から負へ変化した。Al, Si, C の混合粉末を $\text{Ar}(g)$ 雰囲気下で焼成した場合、SiC と Al_4C_3 が中間生成物として形成し、そして Al_4SiC_4 は 1200°C 以上の温度で SiC と Al_4C_3 とが反応して形成した。そして、カオリン、Al と C の混合粉を真空雰囲気下で焼成した場合、 Al_4C_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , SiC と $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が中間生成物として形成し、そして Al_4SiC_4 は 1600°C 以上の温度でそれが反応して形成した。

第 3 章では、大気中、 $1250\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度における Al_4SiC_4 緻密焼結体の酸化機構を熱天秤(TG)を用いて調べた。純粋な Al_4SiC_4 粉末は Al, Si や C 粉末から

合成され、その緻密焼結体はパルス通電焼結(PECS)により作製した。Al₄SiC₄ 緻密焼結体の酸化挙動は保護酸化を示し、その焼結体は優れた耐酸化特性を示した。酸化された試料の表面にはムライトとコランダムが生成し、1500℃、10時間酸化された試料は約100μmの保護層が形成された。その保護層により試料内部への酸化が抑制された。1300~1500℃の温度におけるAl₄SiC₄ 緻密焼結体の酸化に対する活性化エネルギーと頻度因子は、それぞれ483kJ·mol⁻¹と1.86×10⁸kg²·m⁻⁴·s⁻¹であった。

第4章では、Al₄SiC₄ 焼結体の室温における熱伝導率、室温から最大1200℃までの所定温度間における線熱膨張係数の温度依存性と100~1000℃の温度範囲におけるAl₄SiC₄ 焼結体の電気抵抗率の温度依存性について調査した。Al₄SiC₄ 焼結体の熱伝導率は、気孔率に比例して、低下した。最も緻密なAl₄SiC₄ 焼結体の熱伝導率と室温から1200℃までの線膨張係数は、それぞれ80W·m⁻¹·K⁻¹と7.16×10⁻⁶K⁻¹であった。Al₄SiC₄ 焼結体の電流-電圧特性は、直線関係を示し、オームの法則に従った。電流-電圧特性の関係から得られた電気抵抗率は、Al₄SiC₄ 焼結体が絶縁性であることを示し、気孔率が減少するほど低下した。さらに、その電気抵抗率は温度依存性を示した。電気抵抗率に対する活性化エネルギーの違いは、Al₄SiC₄ 焼結体の気孔率が異なるにもかかわらず、ほとんどみられなかった。つまり、Al₄SiC₄ 焼結体の電気抵抗率の温度依存性は、焼結体の気孔率に影響されなかった。

第5章では、Al、SiやC粉末から合成したAl₄SiC₄-SiC系焼結体について、大気中、一定温度と温度変動を与えた場合の酸化挙動について調べた。Al₄SiC₄-SiC系焼結体は、大気中での加熱によって表面に保護層が形成され、酸化が抑制された。1500℃と300℃の温度変動が繰り返された場合、SiC単味焼

結体の保護層は、クリストバライトとガラスであるシリカから構成され、形成した気孔の成長により不安定であった。 Al_4SiC_4 単味焼結体の保護層は、ムライトとコランダムから構成された。しかしながら、ムライトとコランダムの粒界を通じて酸素が内部に拡散し、十分に酸化が抑制されなかった。これに対して Al_4SiC_4 -SiC系焼結体の保護層は、ムライトあるいはムライトとシリカから構成され、酸素の拡散を抑制した。したがって、 Al_4SiC_4 -SiC系焼結体は優れた耐酸化性を有した。

第6章では、 100°C から 1000°C までの温度範囲における Al_4SiC_4 -SiC系焼結体の熱伝導と電気抵抗率の温度依存性について調査した。 Al_4SiC_4 -SiC系焼結体の熱伝導率は、SiCが多量に存在するほど大きくなり、そして複合則に従わなくなった。 Al_4SiC_4 -SiC系焼結体の電流-電圧特性は、直線関係を示し、オームの法則にしたがった。電流-電圧特性の関係から得られた電気抵抗率は、 Al_4SiC_4 多量に存在するほど大きく、温度依存性を示し、そしてSiCが多量に存在するほど複合則に従わなくなった。さらに測定温度が高温になるほど、その焼結体の電気抵抗率の差は小さくなった。

第7章では、総括として、本研究によって得た結果を要約した。

著者発表の研究論文

本書における所在

学術投稿論文

1 Al_4SiC_4 の焼結と酸化

第 3 章

井上幸司, 山口明良, 橋本忍

J. Ceram. Soc. Japan, **110**, pp.1006-1011 (2002) [in Japanese].

2 Al_4SiC_4 -SiC 系焼結体の酸化挙動

第 5 章

井上幸司, 森悟史, 山口明良

J. Ceram. Soc. Japan, **111**, pp.126-132 (2003) [in Japanese].

3 パルス通電焼結法で作製した Al_4SiC_4 焼結体の電気抵

第 4 章

抗率の温度依存性

井上幸司, 山口明良

J. Ceram. Soc. Japan, **111**, pp.267-270 (2003) [in Japanese].

4 パルス通電焼結法で作製した Al_4SiC_4 焼結体の熱伝導

第 4 章

率と線熱膨張係数の温度依存性

井上幸司, 森悟史, 山口明良

J. Ceram. Soc. Japan, **111**, pp.348-351 (2003) [in Japanese].

5 Synthesis of Al_4SiC_4

第 2 章

Koji INOUE and Akira YAMAGUCHI

J. Am. Ceram. Soc., **86**, pp.1028-1030 (2003).

6 パルス通電焼結法で作製した Al_4SiC_4 -SiC 系焼結体の
熱伝導率と電気抵抗率の温度依存性

第 6 章

井上幸司, 森悟史, 山口明良

J. Ceram. Soc. Japan, **111**, pp.466-470 (2003) [in Japanese].

国際プロシーディング

1 Synthesis, Sintering and Properties of Al_4SiC_4

第 2 章

Akira YAMAGUCHI, Koji INOUE, Shinobu HASHIMOTO

Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories,

3, pp.1349-1356, Mexico, Nov.4-8 (2001).

謝 辞

本研究は、名古屋工業大学大学院博士後期課程において行ったものである。本研究を遂行するにあたり、始終適切に御指導および御鞭撻を賜りました 山口 明良 教授に心より感謝に意を表します。また、本論文を御査読頂き、御貴重なる御指導および御教示を賜りました名古屋工業大学大学院 田中 清明 教授、太田 敏孝 教授に厚く御礼申し上げます。

実験進行に際して、様々な御助言をいただいた伊藤 祐敏 助教授・福田 功一郎 助教授・橋本 忍 助手・平岩 清子 技官に深く感謝いたします。

加えまして、討論・実験など折々に惜しめない協力をしてくださいました大学院博士後期課程、前期課程および学部学生諸兄にも深く感謝いたします。

最後に、寛大な心で名古屋工業大学大学院博士後期課程の研究生活を支えてくださいました両親、妹、親族および諸関係者に深く感謝いたします。ありがとうございました。

平成 16 年 3 月 23 日

井上 幸司