

レーザーを用いた SiC 反応焼結機構の解明と 新規コーティング技術への応用

(一財) ファインセラミックスセンター 材料技術研究所
上級研究員 末廣 智
(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018241-C2)

キーワード：レーザー，炭化ケイ素，コーティング

1. 研究の目的と背景

炭化ケイ素 (SiC) は、高強度かつ耐熱性・耐酸化性に優れた構造セラミックスであり、航空機エンジンやガスタービンなどへの高温構造材料として用いられている¹。また、摺動部材の耐摩耗コーティングや、原子力発電プラント用燃料被覆管用コーティングなど、SiC コーティングの利用も検討されている²。このような SiC コーティングでは、未反応の C や Si を含まない高純度な緻密層を形成することが重要である。従来、SiC コーティングの作製には、CVD や PLD などの気相プロセスが用いられてきた^{3,4}。これらの手法では高品質な SiC を成膜することが可能であるが、成膜速度が遅いことが課題である。また、SiC は常圧で融点をもたず高温で昇華する材料であることから、SiC の昇華再結晶を利用して、気相から単結晶を作製する方法⁵があるが、昇華温度は 2400 °C 以上であり、再結晶によるコーティングは困難である。

近年、高強度レーザー技術の発展により、レーザー照射によって高融点金属やセラミックスを直接加工する技術の開発が盛んに行われている。例えば、Ma らは、Al₂O₃ と Y₂O₃ の混合粉末に CO₂ レーザーを照射して Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ 共晶部材の作製に成功した⁶。Wang らは、3 kW のダイオードレーザーをもちいて、ニッケルクロム合金の積層造形に成功している⁷。Meyer らは 100 W のファイバーレーザーを用いて Si を熔融させて Si を結合相とした Si-SiC の複雑形状部材を付加製造により作製できることを報告した⁸。また我々は、Si と C の圧粉成形体に Nd:YAG レーザーを照射することで、短時間で結晶性 SiC が合成できることを明らかにした⁹。本研究では、Si と C の圧粉成型体にレーザーを照射して SiC を合成し、その後もレーザーを連続して照射することにより SiC を昇華させ、基材上に SiC を再結晶させるコーティングプロセスを検討した。

2. 実験方法

図 1 に SiC コーティング装置の実験概略図を示す。Si (99 %, 平均粒子径 5 μm) と C 粉末 (粒径 < 100 nm) を原料とし、モル比 1:1 の割合で湿式ボールミルを用いて 24 時間混合し、その後、120 °C で乾燥させて混合粉末を作製した。混合粉末は、10 MPa で 1 軸加圧成形し、連続波のファイバーレーザー (スポットサイズ φ 6 mm) を成形体の表面に照射し、昇華ガスを発生させ上方の 4H-SiC 基板にコ

ーティングした。この時チャンパー内の雰囲気はアルゴン流通下 (1×10^{-4} Pa または 1×10^{-1} Pa) で行った。

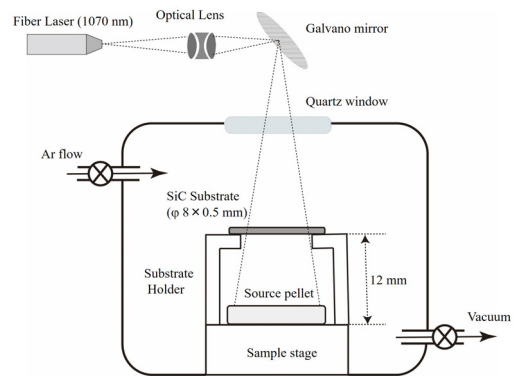


図 1* SiC コーティング装置概略図

3. 研究成果

レーザー照射下での原料ペレットの発熱挙動を調べるため、図 2(a) にレーザー照射下 ($PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$) での原料ペレットの写真とその温度分布を示す。レーザー照射開始直後において試料表面温度は中心位置がもっとも高かった。これはレーザー出力のガウス分布によるものである。図 2(b) に各計測点における原料ペレットの温度の経時変化を示す。

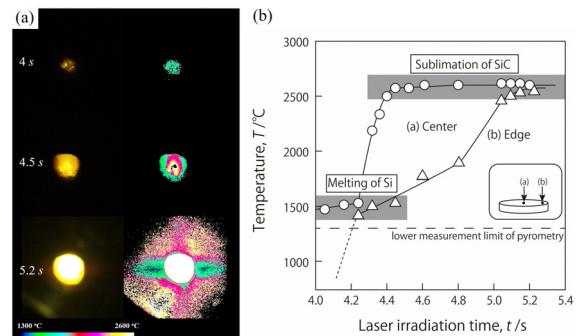


図 2* レーザー照射下 ($PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$) での原料ペレットの写真(a)と温度分布(b)

ペレット中心部 (1) で、レーザー照射して約 4 秒後に 1500 °C に達し、約 0.2 秒間、温度が一定となり、その後 2600 °C 付近まで急激な温度上昇が見られた。ペレットの端近傍 (2) でも同様な温度変化が見られ、約 4.2 秒後に 1500 °C に達した後に、約 0.8 秒間温度が一定となり、そ

その後 2600 °C 付近まで急激に温度上昇した。その後、試料表面温度は一定であった。1500 °C 近傍に見られる温度変化の小さい領域は Si の熔融によるものが考えられ、その後の急激な温度上昇は、レーザー加熱に加え、SiC の生成 ($\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$, $\Delta H = -65.3 \text{ kJ/mol}$) によるものと考えられる。

図 3(a)-(e) にレーザー照射時間による、原料ペレット中心付近の微構造変化を示す。レーザー照射前の試料では、コントラストの違う 2 つの粒子が見られ、黒色の粒子がカーボンで被覆されたシリコン、灰色がシリコン粒子と考えられる (図 3(a))。レーザー照射を開始して約 2 秒後 (図 3(b)) には、3-10 μm 程度の熔融した凝集片が見られた。約 4 秒後 (図 3(d)) には、0.5-3 μm 程度の多角形粒子からなる 3-10 μm 程度の粒子が見られ、約 8 秒後 (図 3(d)) においても 3-10 μm 程度の粒子が見られ、表面には数 10 nm 程度の空隙が多数見られた。レーザー照射 120 秒後 (図 3(e)) では、粗な微構造となった。

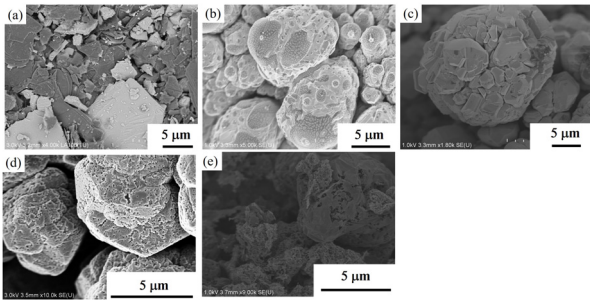


図 3(a)-(e)* レーザー照射時間ごとの SEM 像

図 4 に $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$ における粉末成形体の重量減少の時間経過を示す。レーザー照射により粉末成形体の重量はレーザー照射時間とともに単調に減少していることが分かり、その重量減少割合は $2 \times 10^{-6} \text{ g/s}$ であると見積られる。これは SiC が昇華によるものと考えられる。

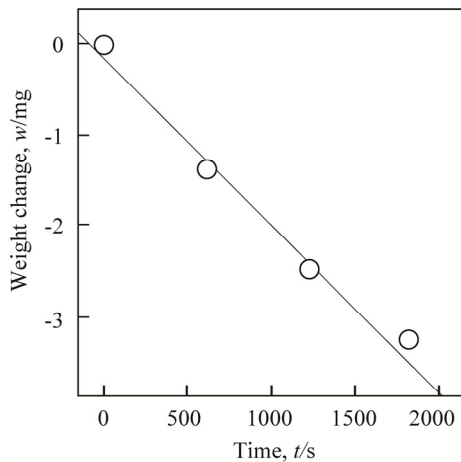


図 4* 粉末成形体の重量減少の時間経過 ($PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$)

図 5(a)-(c) に $P_{Ar} = 10^4 \text{ Pa}$ 基板上に得られた膜の表面 SEM 像を示す。 $PL = 0.8 \text{ kW/cm}^2$ で、50 nm 程度のナノ粒子

が堆積した状態が見られた。 $PL = 1.0 \text{ kW/cm}^2$ では (図 5(c))、長さ 1 μm 程度の針状粒子が基材表面に成長していた。そして $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$ では (図 5(d))、1-5 μm 程度の板状結晶が見られた。EDX による組成分析では、 $\text{Si/C} = 0.9 \sim 1.1$ とおおよそ化学量論比通りであった。このような微構造変化は、レーザー出力による SiC 蒸気の増大によるものと考えられる。

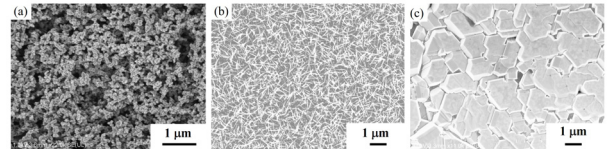


図 5(a)-(c)* 膜の表面 SEM 像 (a) $PL = 0.8 \text{ kW/cm}^2$, (b) $PL = 1.0 \text{ kW/cm}^2$, (c) $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$ ($P_{Ar} = 10^4 \text{ Pa}$)

次に図 6(a) (b) に $P_{Ar} = 10^{-1} \text{ Pa}$ で種々のレーザー出力で得られた膜の断面像を示す。 $PL = 1.0 \text{ kW/cm}^2$ では柱状組織が見られ、 $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$ ではさらに太く成長した柱状組織構造であった。しかし、どちらも EDX による組成分析では、 $\text{Si/C} = 1.3 \sim 1.5$ と仕込み組成比に比べ Si-rich であった。参考文献に示されているように $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ において金属 Si の蒸発温度は 1650 °C であり¹⁰、原料に含まれる Si が一部蒸発したものと考えられる。

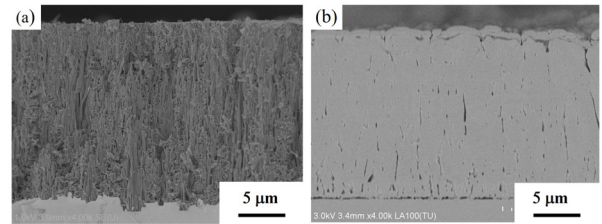


図 6* SiC コーティング層の断面 SEM 像、(a) $PL = 1.0 \text{ kW/cm}^2$, (b) $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$ ($P_{Ar} = 10^{-1} \text{ Pa}$)

図 7 (a)-(d) に $P_{Ar} = 10^4 \text{ Pa}$, $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$ における成膜時間 30 s と 120 s の表面および断面 SEM 像を示す。各成膜時間における膜厚は 10 μm と 50-60 μm であり成膜速度は、30 $\mu\text{m/min}$ 程度であった。

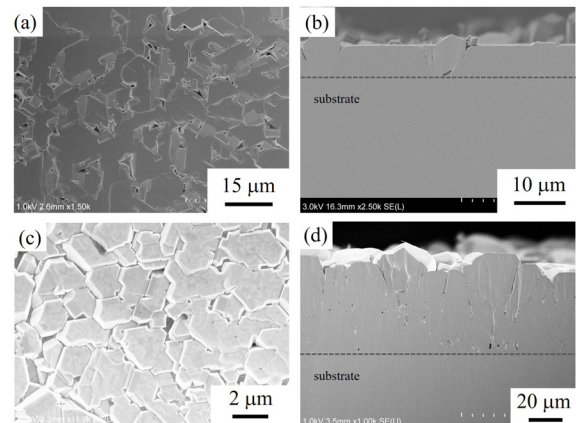


図 7* における成膜時間 30 s (a, b) と 120 s (c, d) の表面および断面 SEM 像 ($P_{Ar} = 10^4 \text{ Pa}$, $PL = 1.2 \text{ kW/cm}^2$)

図 8(a)-(e)に $P_{Ar} = 10^4$ Pa, $PL = 1.2$ kW/cm²における断面 SEM-EBSD の結果を示す。断面微構造は基材に垂直に成長した柱状組織であり、このような構造は過飽和度の高い気相から析出した膜でしばしばみられる。堆積した膜は、主に 3C-SiC であったが、粒界に 1400 °C 以上で高温安定な 4H-SiC 相が見られた (図 8(b)。) レーザーは基材を透過してペレットに照射しており、粒界に 4H 相があるということは、レーザーと堆積した SiC 中の粒界との相互作用を示唆するが詳細は明らかでない。そして得られた膜の結晶配向を調べたところ、3C-SiC は (111) に配向していることが分かった。これは Fig8(f)に示すように、4H-SiC {0001} 基板の Si 面または C 面上に低温安定な 3C 相が結晶成長したためと考えられる。

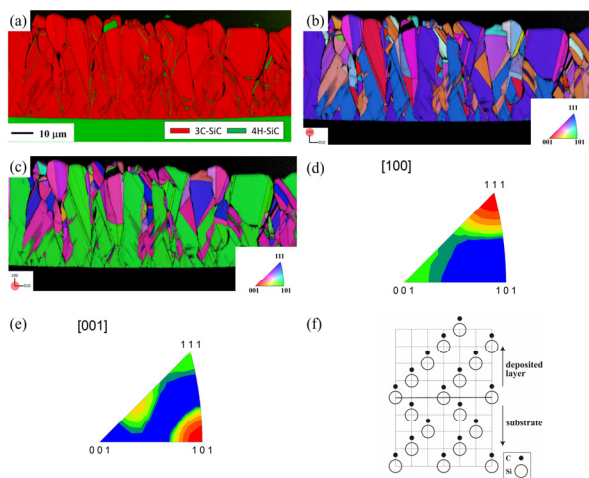


図 8(a)-(e) * SiC コーティングの断面 SEM-EBSD ($P_{Ar} = 10^4$ Pa, $PL = 1.2$ kW/cm²)

4. まとめ

本研究では、レーザー昇華堆積法により、Si と C からの SiC コーティング手法を開発した。レーザーを Si と C の混合粉末に照射すると約 4 秒後に原料ペレット中心部から SiC が昇華し始め、昇華速度は 2×10^{-6} g/s と見積もれた。レーザー出力の増加とともに基材上の表面微構造は微粒子-針状晶-板状晶へと変化が見られた。そして $PL = 1.2$ kW/cm² における成膜速度は約 30 μm/min であった。一方で、 $P_{Ar} = 10^{-1}$ Pa の真空下で得られた膜は、仕込み組成比に比べて Si-rich であった。 $PL = 1.2$ kW/cm², $P_{Ar} = 10^4$ Pa 条件下で成膜した試料の結晶相を評価したところ配向した 3C-SiC であった。

文献

* 報告書の図は、発表論文 Journal of the Ceramic Society of Japan 129 [6] 1-5 2021 を引用した。

参考文献

- 1) Riedel, R., Passing, G., Schönfelder, H., and Brook, R. J. "Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures" *Nature* 355, 714- 717 (1992).
- 2) Fu, Q.-G., Li, H.-J., Shi, X.-H., Li, K.-Z., Sun, G.-D. "Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation" *Scr. Mater.*, 52, 9, 923-927 (2005).
- 3) Narushima, T., Goto, T., Hirai, T. "High - Temperature Passive Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide" *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 8, 1386-1390 (1989).
- 4) Balooch, M. Tench, R. J. Siekhaus, W. J. Allen, M. J. Connor, A. L. Olander, D. R. "Deposition of SiC films by pulsed axelmer laser ablation" *Appl. Phys. Lett.* 57, 1540 (1990).
- 5) Jun, T., Kanaya, M., Yuichiro F. "Sublimation growth of SiC single crystalline ingots on faces perpendicular to the (0001) basal plane" *J. Cryst. Growth* 135, 71-70, (1994).
- 6) Ma, X., Li, J., Peng, Z. Ma, B. Li, X., Pan, W., and Qi, L. "Interpenetrating Network-Structured Al₂O₃- Y₃Al₅O₁₂ Eutectic Composite Grown by Containerlessly Directional Solidification Process" *Cryst. Growth Des.*, 15, 5652-5655 (2015).
- 7) Wang, K., Du, D., Liu, G., Pu, Z. Chang, B., Ju, J. "A study on the additive manufacturing of a high chromium Nickel-based superalloy by extreme high speed laser metal deposition" *Optics and Laser Technology*, 133, 106504-106512, (2021).
- 8) Meyers, S., De Leersnijder, L., Vleugels, J., Kruth, J.-P. "Direct laser sintering of reaction bonded silicon carbide with low residual silicon content" *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 3709-3717 (2018).
- 9) Suehiro, S., Kimura, T. "Rapid reaction sintering of silicon carbide using Nd:YAG laser" *J. Ceram. Soc. Jpn.* 127, 7, 504-506, (2019).
- 10) Dushman, S. "Scientific Foundations of Vacuum technique, 2nd ed" .New York, Wiley, 1962.