

---

直径の大きい SiC ウィスカーの合成とウィスカー強化セラミックスへの応用

Synthesis of SiC Whiskers with Thick Diameter and Their Application to Whisker-Reinforced Ceramics

前田 榮造 (Eizo Maeda) 船橋 敏彦 (Toshihiko Funahashi) 内村 良治 (Ryoji Uchimura)

---

要旨：

SiC ウィスカーの工業的な製造方法をまとめ、シリカ還元法が主流であることを示した。SiO<sub>2</sub> と C を原料とし、水素気流中で SiC ウィスカーを合成する新合成法を開発した。反応は VLS 機構で進むと考えられた。発生した CO の分析から反応速度解析を行い、この合成反応には 2 つの律速過程があり、初めは CO の系外への排出が、次いで原料カーボン表面での炭化水素ガスの生成が律速となることが分かった。この解析からウィスカー成長速度制御が可能となった。市販品より太い平均直径 1.85  $\mu$  m の SiC ウィスカーを合成し、これを用いてウィスカー強化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を作成したところ、細いウィスカーに比べ効率よく高靱性化されていることが分かった。

---

Synopsis：

Recent methods to manufacture SiC whiskers are reviewed, and silica decomposition methods are shown to be dominant as manufacturing methods. A method of synthesizing SiC whiskers from silica and carbon in a stream of H<sub>2</sub> has been developed. The SiC whiskers were considered to grow by the VLS mechanism. Rate-determining steps of the whisker synthesis reaction were analyzed by measurement of the volume rate of CO generated by the reaction. Depending on the reaction time, the rate-determining steps varied from one the other. The first step was removal of CO from the reaction system, and the second step was formation of hydrocarbon on the surface of carbon raw materials. The analysis of the rate-determining steps made it possible to control the rate of the whisker synthesis reaction. Thick SiC whisker with a diameter of 1.85  $\mu$ m was produced, and 20 vol.% SiC whisker-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics containing the whisker and other commercial whisker were made. Fracture toughness of the ceramics were found to increase with an increase in the whisker diameter.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

# 直径の大きいSiC whiskerの合成とwhisker強化セラミックスへの応用\*

川崎製鉄技報  
21 (1989) 4, 294-299

## Synthesis of SiC Whiskers with Thick Diameter and Their Application to Whisker-Reinforced Ceramics



前田 榮造  
Eizo Maeda

ハイテック研究所 新素材  
研究センターセラミックス  
グループ 主任  
研究員(課長補)

船橋 敏彦  
Toshihiko Funahashi

ハイテック研究所 新素材  
研究センターセラミックス  
グループ 主任  
研究員(課長)

内村 良治  
Ryoji Uchimura

技術研究本部 研究企画  
部企画開発室 主査  
(部長補)

### 1 緒 言

近年、ファインセラミックスがさまざまなところで使用されつつある。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、SiCなどの構造用セラミックスにおける現在の重要な課題は、セラミックスの使用上の信頼性を上げる目的で、セラミックスの欠点である割れやすさを克服すること、すなわち、靱性を向上させることにある。このセラミックスの靱性の改善をねらいとして、whisker強化セラミックスが注目されている<sup>1)</sup>。

whisker強化セラミックスにおいては、さまざまな高靱化機構<sup>2-6)</sup>が提唱されている。どの機構が主たる高靱化機構なのかについては、はっきりしてはいないが、whisker径の大きい方が効率よく靱性が上がる<sup>6,7)</sup>との報告もなされている。whisker強化セラミックスの高靱化機構を明確にすることは、whisker強化セラミックスの一層の改善につながるものと期待される。

一方、工業的に製造されるSiC whiskerの種類は限られており、新規な形状をしたSiC whiskerの供給が望まれている。新規なwhiskerの供給により、新しい性能を持つ複合材料が得られる可能性がある。また、SiC whiskerの販売価格は現在高価であり、安価なSiC whiskerの供給が望まれている。

最近、当社において、SiC whiskerの形状制御が容易で、かつ工業的に安価なSiC whiskerの製造が可能で、新規なSiC whiskerの製造方法を開発した。この製造方法の概要は、シリカとカーボンを原料として水素気流中で加熱処理し、原料中に導入した空隙中にSiC whiskerを生成させるというものである。

本稿においては、現在工業的に製造されているSiC whiskerの製造方法をまとめるとともに、最近当社において開発されたSiC whisker

### 要旨

SiC whiskerの工業的な製造方法をまとめ、シリカ還元法が主流であることを示した。 $\text{SiO}_2$ とCを原料とし、水素気流中でSiC whiskerを合成する新合成法を開発した。反応はVLS機構で進むと考えられた。発生したCOの分析から反応速度解析を行い、この合成反応には2つの律速過程があり、初めはCOの系外への排出が、次いで原料カーボン表面での炭化水素ガスの生成が律速となることが分かった。この解析からwhisker成長速度制御が可能となった。市販品より太い平均直径 $1.85\mu\text{m}$ のSiC whiskerを合成し、これを用いてwhisker強化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を作成したところ、細いwhiskerに比べ効率よく高靱性化されていることが分かった。

### Synopsis:

Recent methods to manufacture SiC whiskers are reviewed, and silica decomposition methods are shown to be dominant as the manufacturing method. A method of synthesizing SiC whiskers from silica and carbon in a stream of  $\text{H}_2$  has been developed. The SiC whiskers were considered to grow by the VLS mechanism. Rate-determining steps of the whisker synthesis reaction were analyzed by measurement of the volume rate of CO generated by the reaction. Depending on the reaction time, the rate-determining steps varied from one to the other. The first step was removal of CO from the reaction system, and the second step was formation of hydrocarbon on the surface of carbon raw materials. The analysis of the rate-determining steps made it possible to control the rate of the whisker synthesis reaction. Thick SiC whisker with a diameter of  $1.85\mu\text{m}$  was produced, and 20 vol.% SiC whisker-reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics containing the whisker and other commercial whiskers were made. Fracture toughness of the ceramics were found to increase with an increase in the whisker diameter.

whiskerの製造方法の概要および反応速度を制御するためのSiC whiskerの成長機構を述べた。さらに、この技術を生かして合成された、平均直径約 $2\mu\text{m}$ のSiC whiskerを用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC whiskerセラミックスの靱性について従来のSiC whiskerを用いた場合と比較して述べた。

### 2 工業的なSiC whisker製造法の動向

#### 2.1 SiC whisker製造法の分類

SiC whiskerは、初めアチソン法でSiCを合成する際の副産物として合成されることが知られたが、この方法は工業的な製造方

\* 平成元年8月23日原稿受付

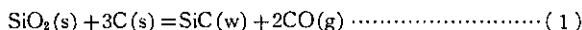
法とはいえなかった。また、CVD 法<sup>8)</sup>、昇華法<sup>9)</sup>などの合成法も知られているが、これらも実験室規模の合成にとどまっている。

一方、もみ殻から SiC ウィスカーが合成される<sup>10)</sup>ことが分かり、これを応用して初めて工業的な規模で SiC ウィスカーが合成された。この方法は、もみ殻の仮焼体（シリカとカーボンの混合物となる）を、Ar などの不活性ガス中、1600~1800°C で熱処理し、混合物中の空隙に SiC ウィスカーを生成させる方法であり、いわばシリカ還元法といえる方法である。

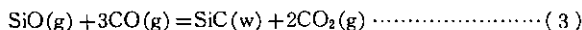
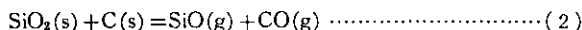
最近、シリカ還元法以外の新しい試み<sup>11)</sup>も開始されているが、まだ実験室段階にとどまっている。

Ar 雰囲気中でももみ殻仮焼体のようなシリカとカーボンの混合物を 1600~1800°C で熱処理して SiC ウィスカーを合成する反応は、以下のように考えられている。

全反応は、



また、素反応として、



SiC ウィスカーの成長は、VLS (vapor-liquid-solid) 機構によるものと考えられている。つまり、シリカとカーボンの反応で生成した SiO (g) と、CO (g) が気相を介して移動し、触媒などを成長点として SiC ウィスカーが成長するものと考えられている。

現在工業的規模で合成されている SiC ウィスカーはいずれもこの系譜をたどっているが、詳細にその合成方法を追ってみると 2 つの大きな相違点がみられる。それは、(1) 原料、(2) SiC ウィスカーの生成位置の 2 点である。

## 2.2 原料の相違

もみ殻は現在でも、SiC ウィスカーの原料として用いられている<sup>12)</sup>。もみ殻の仮焼体組成は SiO<sub>2</sub> が約 47%、C が約 53% であり、シリカとカーボンから SiC ウィスカーを合成する際の理論モル比 (SiO<sub>2</sub> 62.5%, C 37.5%) よりも若干カーボンリッチ側の組成<sup>10)</sup>となっている。もみ殻に Fe などを添加し、SiC ウィスカーの成長触媒とすることが有効である<sup>13)</sup>。もみ殻仮焼体は、SiC ウィスカーが成長するための適度な空隙を有する。しかし、もみ殻から得られる SiC ウィスカーの量は必ずしも多くなく、もみ殻中に含まれる Si のうちの約 15% が SiC ウィスカーとして得られるに過ぎない<sup>12)</sup>。残りの Si は、ウィスカーとしてではなく SiC 粉末となる。この場合、SiC ウィスカーは適当な方法を用いて残留カーボンおよび SiC 粉末と分離される。

一方、もみ殻のような天然原料ではなくて、人工的に合成されたシリカとカーボンを原料に用いる例がある<sup>14-17)</sup>。カーボンブラック、シリカゲルなどが用いられているようであるが、どのような物性の原料であるかははっきりしない。SiC ウィスカーの成長触媒や空隙形成剤が添加されることもある。また、人工原料では、さまざまな試みによって原料の最適化が図られるため、SiC ウィスカーの回収率は上昇する。

当社で開発した SiC ウィスカーの合成方法においては、原料の最適化を図るために、人工の原料を用いている。

## 2.3 SiC ウィスカーの成長位置

シリカ還元法における SiC ウィスカーの合成法においては、SiC ウィスカーを成長させる位置が次の 2 つに大別される。

- (1) もみ殻からの SiC ウィスカーの合成のようにシリカとカーボン混合物中に導入された空隙に SiC ウィスカーを成長させる

方法 (シリカ還元—バルク転化法)<sup>12-15)</sup>。

- (2) シリカとカーボンの反応によって生成した SiO (g) を原料とは別の場所に導きウィスカーの成長触媒を置いた基板上などに SiC ウィスカーを成長させる方法 (シリカ還元—輸送法)<sup>16,17)</sup>。

シリカ還元—バルク転化法は、工業化に向けた方法であり、現在市販の SiC ウィスカーはほとんどこの方法で合成されていると考えられる。しかし、ウィスカーの生成反応の制御がむずかしく、粉末の混入などの問題点があり、また反応速度を制御しにくいことから、生成する SiC ウィスカーの直径、長さなどの形状の制御がむずかしいという欠点がある。

一方、シリカ還元—輸送法は、バルク転化法に比べて反応の制御がしやすく、直径の大きな SiC ウィスカーを得ることが比較的容易であり、得られる SiC ウィスカーの形状も優れるという特長がある。しかし、多量に合成をしようすると、SiC ウィスカーを成長させるために大きな面積の基板が必要となり、工業規模での合成には困難をとまなう方法である。

当社の方法は、シリカ還元—バルク転化法になるものであるが、反応速度を制御して最適化することにより、粉末の混入、劣悪な形状の SiC ウィスカーの生成を抑制している。

## 3 SiC ウィスカーの新合成プロセスと成長機構

### 3.1 SiC ウィスカー新合成プロセスの概要

当社における SiC ウィスカーの新しい合成方法の概要を述べるとともに、その技術のポイントについて報告する。ポイントは大きく分けて 3 つある。

まず第 1 のポイントは、水素気流中においてシリカ還元—バルク転化法で SiC ウィスカーを合成した点にある。バルク転化法は工業的な SiC ウィスカーの製造に向けた方法である。また、水素気流中での反応によって、SiC ウィスカーの成長反応が促進されるとともに、反応の速度の制御が可能になった。

第 2 のポイントは、反応速度解析を行い、それをもとにウィスカー成長速度を積極的に制御し、SiC ウィスカー成長速度の最適化を図ったことにある。反応速度の制御により、バルク転化法の欠点である SiC 粉末の生成を抑えることが可能になった。

第 3 のポイントは、この反応系に最も適した原料およびウィスカー成長触媒の選定、および原料に導入される空隙の設計にある。

従来の SiC ウィスカーの合成方法については、反応過程の考察から、ウィスカーの成長は VLS 機構によるとされている<sup>10-12)</sup>。しかし、反応の速度を考察しているものはなかった。

そこで、工業化に向けての大量生産が可能で、シリカ還元—バルク転化法による直径の大きい SiC ウィスカーの合成をねらいとし、H<sub>2</sub> ガス気流中でシリカとカーボンの混合物を加熱処理して SiC ウィスカーを合成する際の反応速度を調べ、成長機構について考察した。詳細は文献<sup>18)</sup>に譲り、ここではその結果を概要する。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 原料

シリカのエアロゾル 1 mol に対し、市販のカーボンブラック 3 mol と、Fe 系触媒をシリカに対し 0.5% 添加し、これを混合して原料粉とした。この原料粉を厚さ 5 mm 脱脂綿のシートに巻き込み、N<sub>2</sub> ガス中、700°C で仮焼した。仮焼後の脱脂綿のシートはカーボンの繊維として残るため、これを原料粉の担持体とした。脱脂綿仮焼体からの残留カーボンは、原料粉末の 20% であった。

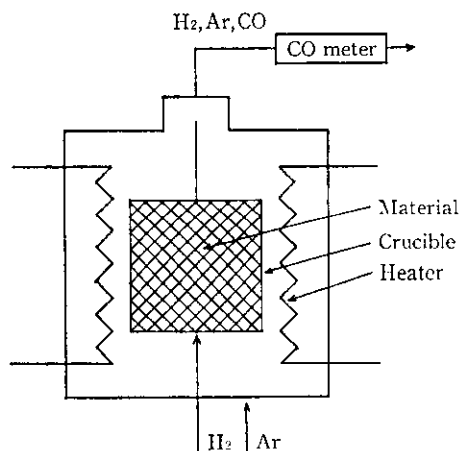


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 3.2.2 合成方法および分析

実験装置の概念図を Fig. 1 に示す。黒鉛るつぼ内に原料を装入し、るつぼの下部から  $H_2$  ガスを流しながら昇温した。るつぼの外側にはカーボン発熱体の保護ガスとして Ar ガスを流した。保持温度を  $1300^\circ\text{C}$  から  $1500^\circ\text{C}$  の範囲で変化させ、また、流量を変化させた。混合物を SiC ウィスカーに転化させた後、残留するカーボンを酸化除去し、SiC ウィスカーを得た。

本合成プロセスにおける全反応は、(1) 式と考えられる。そこで、排ガス中の CO の濃度を、CO・CO<sub>2</sub> 分析計で連続計測し、測定された CO 濃度と導入された Ar,  $H_2$  量から CO の発生量を求めた。CO 発生を終了をみて反応の終了とした。(1) 式を仮定し、発生した CO ガス量から反応転化率  $\alpha$  を求め、反応速度を求めた。いずれの条件でも、CO<sub>2</sub> ガスは検出されなかった。

一方、合成されたウィスカーについて粉末 X 線回折分析、走査型電子顕微鏡 (SEM) 分析を実施した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 合成された SiC ウィスカー

$H_2$  ガス気流中での反応では、 $1350^\circ\text{C}$  以上で SiC ウィスカーが得られ、いずれの場合にも残留するカーボンの量は理論量より若干多かった。また、原料の Si 量に対するウィスカーに転化した Si 量から求められる SiC ウィスカーの収率は 92 から 95% であった。Si 成分の減少は、発生した  $SiO(g)$  が水素気流により系外へ一部排出されたためと考えられた。また、X 線回折分析の結果からは、得られた SiC ウィスカーは  $\beta$ -SiC であることがわかった。

一方、るつぼ下部より Ar を導入した場合、SiC ウィスカーが若干得られたものの、折れ曲がりが多く長さの短い劣悪な SiC ウィスカーしか得られなかった。また、反応速度は遅く、低温側の実験では原料の  $SiO_2$  が未反応で残留していた。

$H_2$  ガス気流中で合成された SiC ウィスカーの SEM 写真を、Photo 1 に示す。SiC ウィスカーの直径は、 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$  とばらつきが少なく均一であり、長さは  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  とアスペクト比が大きい良好な成長状態を示しているウィスカーであった。また、得られたウィスカーではそれぞれ独立して生成・成長している様子が観察され、ウィスカーの先端には反応時には液滴だったと推定される球状粒子が存在することが観察された。このことから、物質移動は気相をととして起こり、いわゆる VLS 機構で反応が進んだものと考えられる。

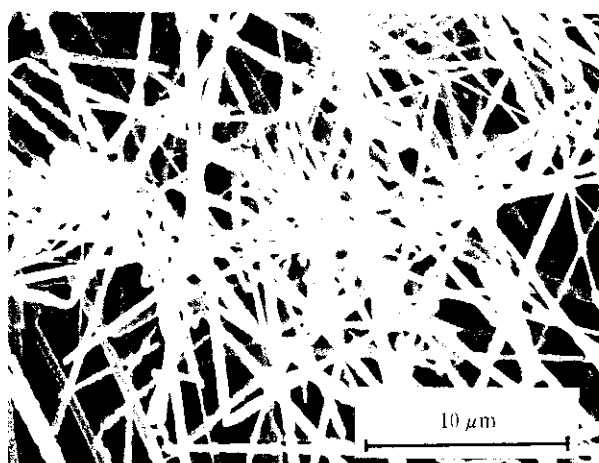
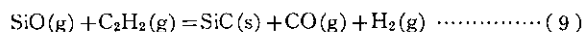
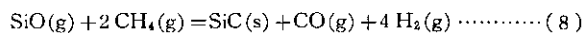
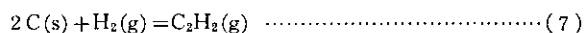
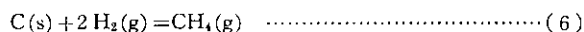
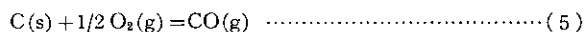
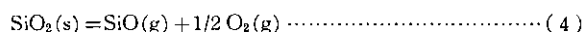


Photo 1 Scanning electron micrograph of synthesized SiC whisker

VLS 機構によって反応が進むと考えると、可能な反応の主たるものは以下になる。

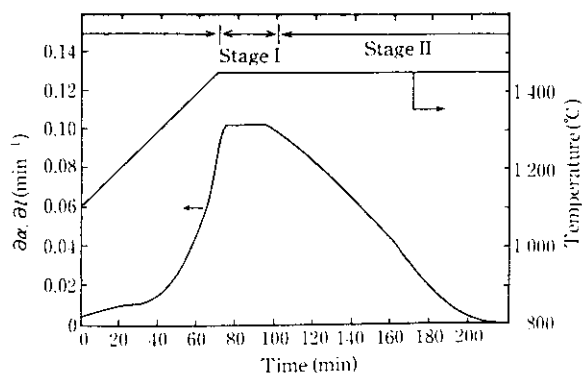


すなわち、Si 源として  $SiO(g)$  が、C 源として  $CH_4(g)$  あるいは  $C_2H_2(g)$  の炭化水素が気相を通じて移動し、SiC ウィスカーが成長するものと考えられる。

### 3.3.2 反応速度の変化

昇温後一定温度で保持したときの、反応速度の経過時間に対する変化の一例を Fig. 2 に示す。温度保持時における反応は、大きく分けて 2 つの領域に分けられる。すなわち、領域 I は、反応速度が一定となる領域であり、領域 II は、その後時間とともに反応速度が減少する領域である。

$1460^\circ\text{C}$  における反応転化率の時間変化と  $H_2$  ガス流量の関係を Fig. 3 に示す。いずれの場合にも、反応転化率が約 0.5 までは時間に対し直線関係にあることが分かる。この直線部分が、領域 I に相当する。反応速度は原料の単位重量当たりの  $H_2$  流量 (流量係数  $F$ ) が大きくなるにともない大きくなることが分かる。

Fig. 2 Typical example of reaction rate change  $\frac{d\alpha}{dt}$  during SiC whisker synthesis

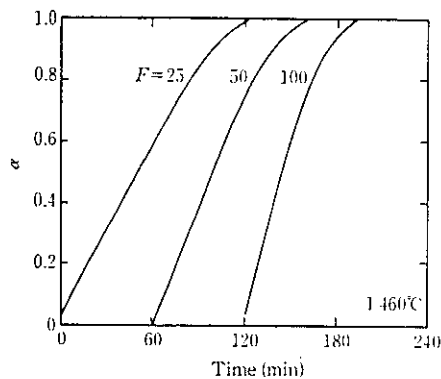


Fig. 3 Changes in the fraction reacted,  $\alpha$ , as a function of reaction time and  $H_2$  flow rate normalized in weight of raw materials

### 3.3.3 律速過程

領域Ⅰでは、 $H_2$  流量が大きくなると反応速度が大きくなり、保持温度が高くなると反応速度が大きくなった。反応速度が一定に保持される時間は、反応速度が大きいときには短く、反応速度が小さいときには長くなった。上述の結果から、領域Ⅰでは、(5) 式あるいは (8) 式、(9) 式の反応で生成した  $CO(g)$  の系外への除去が律速になるものと考えられる。この  $CO$  の系外への除去速度は、原料充填層からガス流通系への境界律速と考えられる。

領域Ⅱでは、保持温度が高いと反応速度は急激に低下し、保持温度が低い場合ならに低下した。領域Ⅱにおける反応速度についてさまざまな反応機構について反応速度式を適用したところ、界面反応律速・界面減少反応 (Mampel の反応式)<sup>19)</sup> によく一致した。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$$

領域Ⅱにおける、 $1460^\circ C$ ,  $H_2$  流量係数  $F=49.3 \text{ ml-norm./g}$  の時の反応速度変化を、Fig. 4 に示す。 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  と時間  $t$  とが直線関係にあることが分かる。反応にともなって界面が減少する界面反応は、(4) 式の原料  $SiO_2$  表面での  $SiO(g)$  の生成反応か、または、(6), (7) 式の原料カーボン表面での炭化水素の生成反応である。熱力学的な解析の結果、領域Ⅱでの律速過程は、(6), (7) 式の原料カーボン表面での  $CH_4$  あるいは  $C_2H_2(g)$  の炭化水素ガスの生成反応であると考えられる。

反応の初期では、原料の界面積が大きく SiC ウィスカーの原料ガスの供給速度が大きいので、SiC ウィスカーの生成にともない発

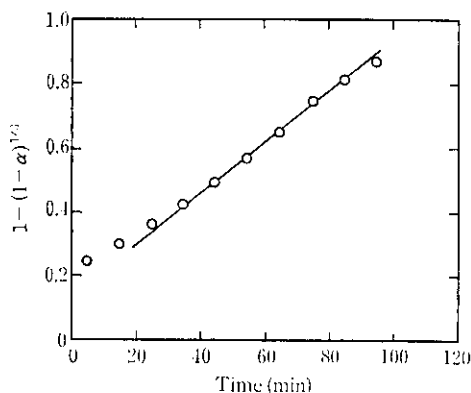


Fig. 4 Reaction time vs.  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  (Plot gives good agreement with Mampel's equation.)

生する  $CO(g)$  の系外への除去が律速となり (領域Ⅰ), 反応が進むと原料の界面積が減少し界面からのガス生成反応が律速となった (領域Ⅱ) ものと考えられる。

以上より、シリカとカーボンを原料として水素気流中で加熱処理し、原料中に導入した空隙中に SiC ウィスカーを生成させる SiC ウィスカー生成反応においては、発生する  $CO(g)$  の系外への除去、および原料カーボン表面での炭化水素の生成が律速になるものと結論される。この解析によりウィスカーの成長速度制御が可能となった。

### 3.3.4 従来法との比較

Ar 雰囲気中での従来の SiC ウィスカー合成反応に比べて、水素気流中での SiC ウィスカー合成反応が効率的な理由は、次のようにまとめられる。いずれの場合もカーボンの存在によって酸素分圧が決まるため  $SiO(g)$  供給速度に大差はない。しかし、水素ガスが存在することで炭化水素ガスが生成し、これが C 源として作用するため C の供給速度に差がでるものと考えられる。また、水素ガス量によっても反応速度を制御できることがこの方法の特長である。

さらに、原料中の  $SiO_2$  の SiC ウィスカーへの転化率が高く粉末の混入が少ない。そのため、残留するカーボンの除去のほかは特に分離工程を必要とせず、工業的な SiC ウィスカーを低コストで製造できる可能性を持った方法であると考えられる。

## 4 SiC ウィスカー強化 $Al_2O_3$ セラミックスの靱性

### 4.1 直径の大きい SiC ウィスカー

上述の新規な SiC ウィスカーの合成方法を応用し、従来の市販品より平均直径の大きい SiC ウィスカーを合成した。Photo 2 に新しく合成した SiC ウィスカーを示す。平均直径は、 $1.85 \mu m$  であり、長さは  $10 \sim 100 \mu m$  であった。

### 4.2 実験方法

$Al_2O_3$  粉末 ( $\alpha$  型, 平均粒径  $0.2 \mu m$ ) に 20 vol.% の SiC ウィスカーを添加し、湿式混合、乾燥、整粒したのち、 $1800^\circ C$ , 保持時間 30 分、プレス圧力 25 MPa の条件下でホットプレス焼結して、密度 99.5% 以上の焼結体を得た。SiC ウィスカーには、当社で合成した直径の異なる 2 種のものおよび 3 種の市販のものをを用いた。SiC ウィスカーの平均直径の範囲は、0.3 から  $1.85 \mu m$  であった。

得られた焼結体の破壊靱性 ( $K_{IC}$ ) をビッカース圧痕法<sup>20)</sup> により



Photo 2 Scanning electron micrograph of thick SiC whisker with diameter of  $1.85 \mu m$

求めた。また、ビッカース圧痕から発生した亀裂の進展状況と組織の関係および破断面の組織について SEM 観察を行った。

#### 4.3 結果と考察

Fig. 5 に、SiC ウィスカーの平均直径  $d$  と  $K_{IC}$  の関係を示す。

$Al_2O_3$  単体の  $K_{IC}$  は  $3.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であったが、ウィスカー径が  $0.3$  から  $0.5 \mu\text{m}$  の場合には、靱性の向上は顕著ではなかった。直径  $1.85 \mu\text{m}$  の SiC ウィスカーの場合、 $K_{IC}$  は  $4.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  まで上昇しており、その効果は大きかった。また、 $K_{IC}$  は SiC ウィスカー径の上昇にしたがって上昇しており、ウィスカーの直径  $d$  の  $1/2$  乗に比例して上昇しているように見える。

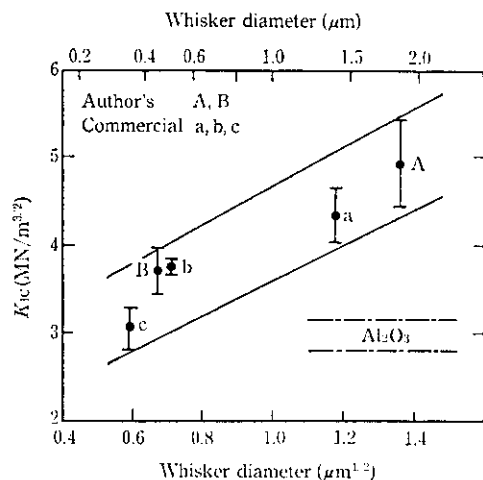


Fig. 5 Change in fracture toughness of 20 vol.% SiC whisker-reinforced  $Al_2O_3$  ceramics as a function of square root of whisker diameter

Photo 3 に、ビッカース圧痕から延びた亀裂の進展状況を示す。亀裂は、左から右へ進展した。 $Al_2O_3$  単体では、亀裂はまっすぐに進む傾向にあった。 $0.5 \mu\text{m}$  の SiC ウィスカーを入れた系では亀裂がややジグザグとなった。 $1.85 \mu\text{m}$  の SiC ウィスカーを入れた場合、亀裂の進展面から約  $2 \mu\text{m}$  はなれたところで SiC ウィスカーが切断されている状況が認められた。これは、亀裂が先に進展して、SiC ウィスカーが亀裂を橋掛け（ブリッジング）した後、ウィスカーが切断されたものと考えられる。

SiC ウィスカー強化セラミックスにおいては前述のようにさまざまな高靱化機構が提唱されている<sup>2-6)</sup>。それぞれの高靱化機構は、SiC ウィスカー強化セラミックスの高靱化に対し、程度の違いこそあれなんらかの形で寄与しているものと考えられる。また、高靱性の発現に対して、マトリックスの粒径、マトリックス/ウィスカー界面の組成・結合強度などの影響は少なからず存在する。しかし、ウィスカー径の上昇にしたがって靱性が向上し、また、ウィスカーのブリッジングの結果と考えられる破壊が認められることから、主たる高靱性化機構は、ウィスカーマトリックス界面の剝離 (Debonding) およびウィスカーによる橋掛け (Bridging)<sup>6)</sup> である可能性が高いものと考えられる。SiC ウィスカー強化セラミックスの高靱性化機構については、今後の一層の研究が必要と考えられる。

高靱性化機構はまだ不明確ながらも、同一条件で作成した SiC ウィスカー強化  $Al_2O_3$  において、ウィスカー径が大きいほど靱性が大きくなるという結果が得られた。この観点から、当社で開発した方法で製造した直径の大きい SiC ウィスカーは、SiC ウィスカー強

Monolithic  
 $Al_2O_3$

$Al_2O_3$ -20 vol.%  
SiC whisker  
of  $0.5 \mu\text{m}$  dia.

$Al_2O_3$ -20 vol.%  
SiC whisker  
of  $1.85 \mu\text{m}$  dia.

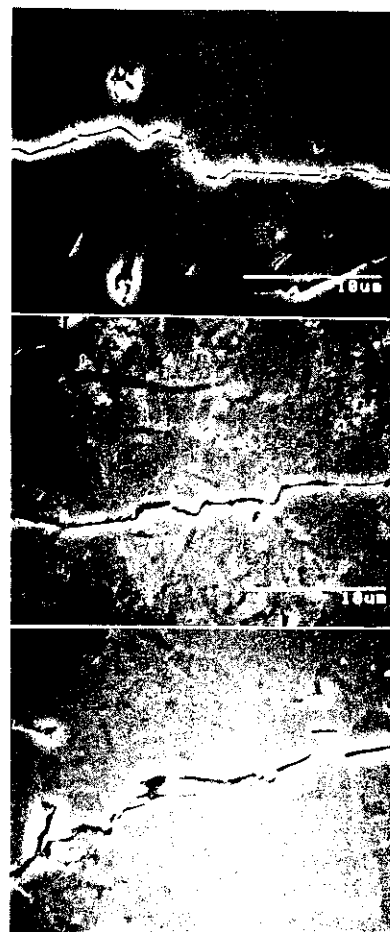


Photo 3 Scanning electron micrograph of crack-microstructure interaction of  $Al_2O_3$  and 20 vol.% SiC whisker-reinforced  $Al_2O_3$  ceramics

化セラミックスに用いることで、従来になく高い靱性を持つセラミックスを製造するためのポテンシャルを持った SiC ウィスカーであると考えられる。

#### 5 結 言

シリカとカーボンを原料とした新規な SiC ウィスカーの合成方法を開発し、従来品より直径の大きい SiC ウィスカーの合成が可能となった。この合成方法における反応機構について検討し、また直径の大きい SiC ウィスカーを用いた強化セラミックスの靱性について検討した。結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 現在工業的な SiC ウィスカー製造方法はいずれもシリカ還元法であるが、使用原料から天然原料（もみ殻）と人工原料の 2 種に分けられる。また、ウィスカーを成長させる位置から、シリカとカーボン混合物中に導入された空隙に SiC ウィスカーを成長させる方法（シリカ還元—バルク転化法）と、シリカとカーボンの反応によって生成した  $SiO(g)$  を原料とは別の場所に導きウィスカーの成長触媒を置いた基板上などに SiC ウィスカーを成長させる方法（シリカ還元—輸送法）の 2 種に大別できる。
- (2) 当社で開発した SiC ウィスカーの合成方法は、人工原料のシリカとカーボンを水素気流中でシリカ還元—バルク転化法によって合成する方法である。得られたウィスカーの収率は 92 から 95% と高かった。得られた SiC ウィスカーの直径は均一

で、アスペクト比が大きく、良好な成長状態を示している。

- (3) 生成状態から、物質移動が気相を通して起こる VLS 機構で SiC ウィスカーが成長し、Si 源として  $\text{SiO}(\text{g})$  が、C 源として  $\text{CH}_4(\text{g})$  あるいは  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  の炭化水素が気相を通じて移動したと考えられた。
- (4) 発生する CO ガスによる反応速度解析から、反応は、温度保持後の反応速度が一定となる領域 I と、その後時間とともに反応速度が減少する領域 II に分けられた。反応の初期の領域 I では発生する  $\text{CO}(\text{g})$  の系外への除去が律速となり、領域 II では原料界面からの炭化水素ガス生成反応が律速となっていると考えられる。この解析によりウィスカーの成長速度制御が可能になった。

- (5) 著者らの開発した上述の方法は従来法に比べて効率がよいが、その理由は、炭化水素ガスの発生により効率よく C 源が供給されたことと、水素気流によって反応で発生した  $\text{CO}(\text{g})$  が系外へ排出されたためであると考えられた。
- (6) 本方法によると直径  $1.85\text{ }\mu\text{m}$  と従来品より著しく直径の太い SiC ウィスカーを合成することができる。SiC ウィスカー強化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をホットプレスにより作成し、靱性を測定した結果、ウィスカー径が  $0.3$  から  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  の場合には、靱性の向上はきわめて少なかったが、直径  $1.85\text{ }\mu\text{m}$  の SiC ウィスカーの場合は、 $K_{\text{IC}}$  は  $4.95\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単体の  $3.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  に比べ顕著な上昇を示し、その効果が大きいことが分かった。

## 参考文献

- 1) P. F. Becher and G. C. Wei: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (1984) 12, C267-269
- 2) F. F. Lange: *Phill. Mag.*, **22** (1970), 983-992
- 3) K. T. Faber and A. G. Evans: *Acta Metall.*, **31** (1983) 4, 565-576
- 4) A. G. Evans and K. T. Faber: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) 4, 255-260
- 5) A. Kelly: *Roy. Soc. Lond. A*, **319** (1970), 95-116
- 6) P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini, and T. N. Tiegs: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) 12, 1050-1061
- 7) 安田榮一, 赤津 隆, 田辺靖博, 松尾陽太郎: 日本セラミックス協会第一回秋期シンポジウム講演予稿集, (1988), 291-292
- 8) 例えば, 瀬高信雄, 河島千尋: 窯協, **76** (1968) 5, 154-159
- 9) 例えば, 猪股吉三, 井上善三郎: 窯協, **78** (1970) 4, 133-38
- 10) J. G. Lee and I. B. Cutler: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (1975) 2, 195-98
- 11) 江頭 誠: 工業材料, **33** (1986) 2, 6-9
- 12) Arco: 特開昭 58-502096
- 13) タテホ化学工業(株): 特公昭 60-51210
- 14) 東海カーボン(株): 特開昭 53-196711
- 15) 日本軽金属(株): 特開昭 61-134582
- 16) 鐘防(株): 特開昭 58-251964
- 17) 東芝セラミックス(株): 特開昭 61-227993 から 228000
- 18) 前田榮造, 船橋敏彦, 内村良治: セラミックス協会誌, 投稿中
- 19) 橋本栄久: 「固体の関与する無機反応」, (1975), 209-236, [日本化学会編, 東京大学出版会]
- 20) G. R. Anstis, P. Chatikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall: *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1981) 9, 533-538