

コンバージョン形炭化ケイ素～カーボン複合材

Conversion Type Silicon Carbide-Carbon Composite Materials

日立化成工業株式会社，日立製作所では，黒鉛基材の表面を炭化ケイ素で被覆した材料であるコンバージョン形炭化ケイ素～カーボン複合材(以下，HSCという。)を開発した。本稿では“HSC”の特性と応用について述べる。“HSC”は(1)硬度が高い，(2)熱的性質が優れている，(3)複雑形状ができるなどの特性から，メカニカルシール材に応用した場合は超硬合金に比べ，(a)PV限界が向上する，(b)相手カーボン材料にブリスタ現象を発生させない，(c)相手カーボン材料の摩耗速度を低下させるなどの優れた効果が確認された。一方，ろう付などの熱処理用治具に使用した場合は，黒鉛治具に比べて(1)長寿命化，(2)製品性能の向上などの効果が認められた。

愛場康博* Yasuhiro Aiba
井上 滉** Hiroshi Inoue
中山憲一*** Ken'ichi Nakayama

1 緒 言

最近，省資源，省エネルギーを目的に，各種機械の高効率化が推進され，それに使用される部品も高性能化が要望されている。このような需要に合致した製品として，炭化ケイ素～カーボン複合材“HSC”(“Hitachi Siliconized Carbon”)を開発した。本稿は“HSC”の特性とメカニカルシール材及び電子部品用治具への応用について述べる。

2 炭化ケイ素～カーボン複合材の製造方法と製品の特徴

一般にSiC(炭化ケイ素)質材料は，製造方法によって得られる製品の特性が異なり，形態も単一体と複合体がある。その代表的な製造方法と製品の特徴を比較して表1に示す。単一体はSiCが主成分であり，ホットプレス法¹⁾，反応焼結法²⁾，通常の焼結法³⁾により得られる高強度な材料である。これらの三法はいずれも型を用いて成形するため，単純形状の製品製造に適し，細かい複雑な形状の製品製造には適しない。複合体を得る方法にはCVR法(コンバージョン法⁴⁾)とコーティング法がある。コーティング法には種々の方法があるが，本稿

では代表的なCVD法(化学蒸着法)⁵⁾について述べる。CVR法，CVD法は共に所望形状に機械加工した黒鉛基材の表面をSiCで被覆する方法である。“HSC”はCVR法によるもので，特に細かい複雑な形状が可能である。以下に，CVD法との違いを述べる。CVR法は黒鉛基材をケイ素含有ガスと反応させて，基材表面を厚さ0.5～1.5mm程度SiCに転換するため寸法変化が小さい。CVD法は黒鉛基材上に分子状のSiCを蒸着する方法で，0.1～0.3mm程度のSiCの薄い製品を得るのに適しており，SiC層を厚くすると寸法精度が得にくい。このようなSiC層の生成の違いから，耐熱衝撃性はCVD法による製品よりもCVR法による製品のほうが優れている。この理由は，SiC～黒鉛基材の境界部の違いによるものである。境界部の破面の組織を図1に，Si(ケイ素)分布を図2に示す。CVR法による製品は境界が不明瞭で，Siが黒鉛基材の内部までよく侵入しており，SiC層と黒鉛基材の結合が強固である。一方，CVD法による製品は境界が明瞭であり，SiC層と黒鉛基材の結合が弱い。

表1 SiCの製法と製品の特徴 コンバージョン法は複雑な形状の製品を，寸法精度良く製造できる特長がある。

項目	コンバージョン法	コーティング法	ホットプレス法	反応焼結法	焼結法
形態	複合体	複合体	単一体	単一体	単一体
製法原理					
製品の特徴	耐熱衝撃性	○	△	○	○
	強度	△	△	○	○
	複雑形状	○	○	×	×
	寸法精度	○	△	×	△
	量産性	○	△	×	○

注：C* (黒鉛基材)，○(優れる)，△(普通)，×(劣る。)

* 日立化成工業株式会社茨城研究所 ** 日立製作所機械研究所 *** 日立化成工業株式会社桜川工場

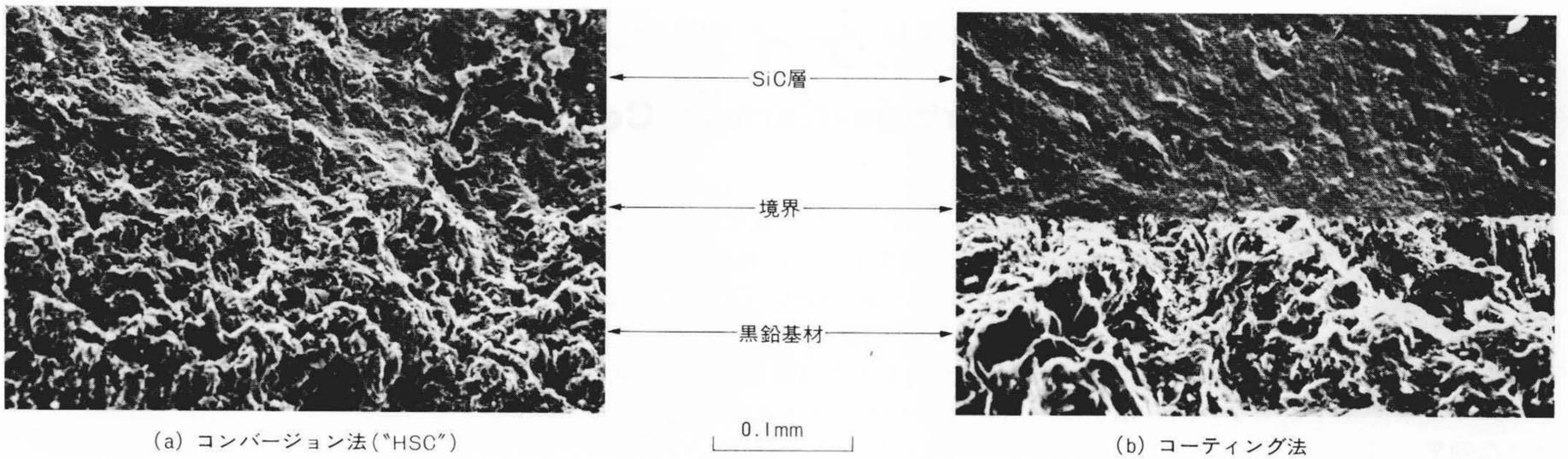


図1 SiC層～黒鉛基材境界部の破面の組織 コーティング法では境界が明瞭であるが、コンバージョン法でははっきりした境界がない。

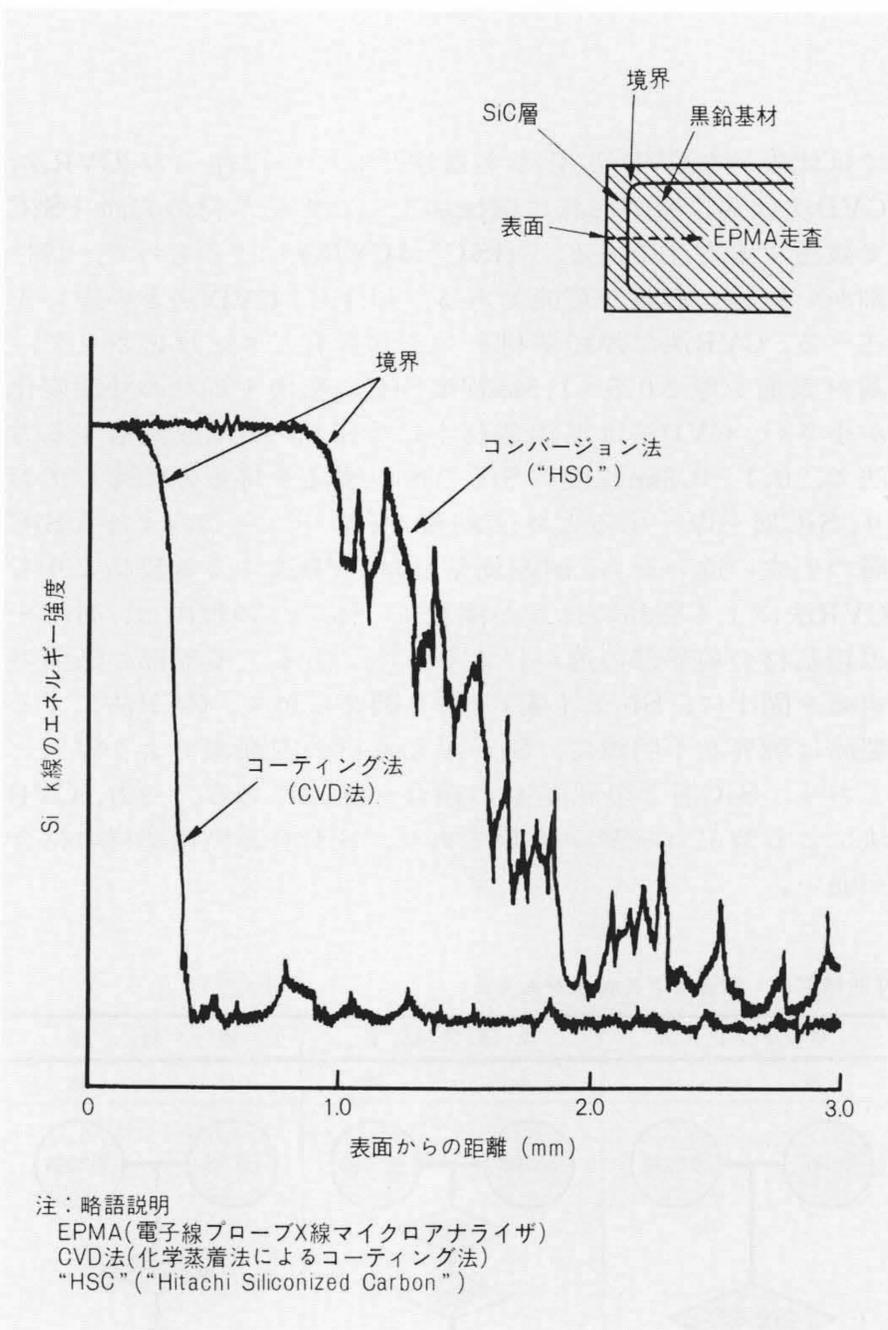


図2 EPMAによるSiC層～黒鉛基材境界部のSi分布 コーティング法では分布がシャープで、Siが境界で止まっている。コンバージョン法ではSiが境界から黒鉛基材の内部まで侵入している。

表2 “HSC”と他材料との物理的特性比較 “HSC”は特に硬度が高く、熱膨張係数が小さい。

材料名	“HSC”			黒鉛	アルミナ	超硬合金
試料形状*	A	A	B	A	A	A
かさ比重	1.85	2.00	2.25	1.75	3.8	14.9
曲げ強度 (kg/mm ²)	6	7	13	4	31	180
マイクロビッカース硬度 (kg/mm ²)	3,000	3,000	3,000	(100)	2,000	1,600
弾性係数×10 ⁴ (kg/mm ²)	0.36	0.42	—	0.08	3.8	6.1
熱膨張係数×10 ⁻⁶ (1/°C)	4.4	4.4	4.4	4.6~6.3	8.0	6.2
熱伝導率 (kcal/m-h·°C)	100	100	90	160	5.4	72
備考	—	樹脂含浸品	—	—	—	G2

注：* 試料形状A [10×10×55(mm)]
同 B [5×5×55(mm)]

表3 “HSC”と他材料の耐薬品性比較 “HSC”は、他材料に比較して耐薬品性が優れている。

薬品名	濃度 (wt%)	温度 (°C)	“HSC”	黒鉛	アルミナ	超硬合金
硫酸	75	130	○	○	○	×
フッ酸	35	95	○	○	△	×
塩酸	20	109	○	○	○	×
硝酸	20	60	○	×	○	×
クロム酸	10	90	○	△	△	×
カ性ソーダ	80	120	○	○	△	○

注：○(良好), △(使用可), ×(使用不可)

ール材などの気密性を必要とする場合に使用する。“HSC”の特長は、工業材料ではダイヤモンドに次ぐ硬度をもっていること、軽いこと、熱伝導率が大きく、熱膨張係数が小さいことである。また表3に示すように、耐薬品性が優れており、超硬合金に見られるような電食も受けない。

4 “HSC”の応用例

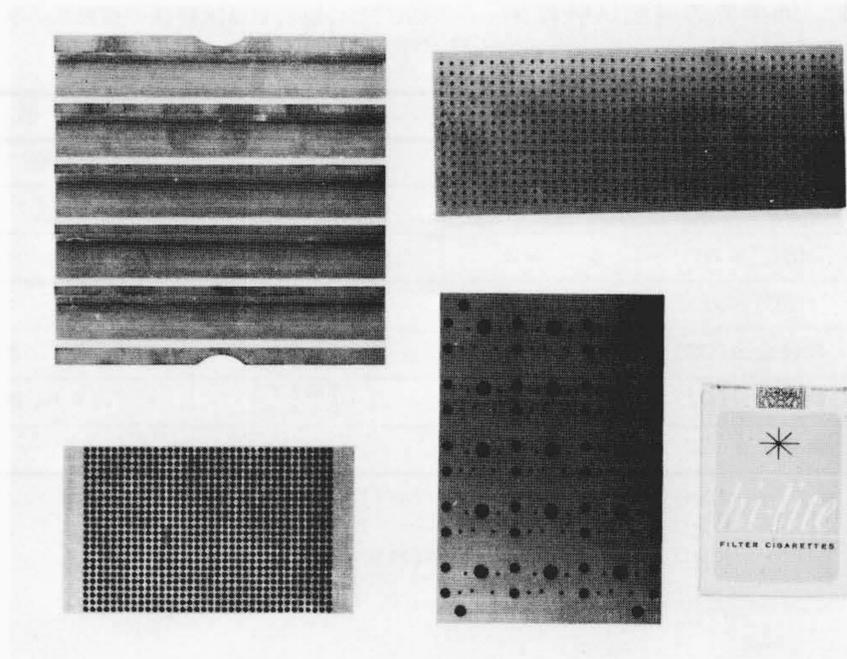
“HSC”は先に述べたような特長から、主にメカニカルシール材及び電子部品用治具として使用され、高性能化、長寿命化、高品質化に一役買っている。製品の一例を図3に示す。

3 “HSC”の特性

“HSC”の物理的特性を、他材料と比較して表2に示す。比較材料である黒鉛は電子部品用治具に、アルミナ及び超硬合金はメカニカルシール材に使用されるものである。“HSC”の物理的特性が形状によって異なるのは、SiC層と黒鉛基材の割合が異なるためである。また樹脂含浸品は、メカニカルシ



(a) メカニカルシール材



(b) 電子部品用治具

図3 “HSC”の応用例 メカニカルシール材及び電子部品用治具の製品例を示す。

4.1 メカニカルシール材への応用

メカニカルシール材として重要なことは、摩擦係数が低いこと、摩耗が少ないこと、摺動面の状態が良好なこと、使用限界が高いことなどである。以下これらの特性について、代表的なメカニカルシール材である超硬合金(G2)と比較しながら述べる。図4に大気中での摩擦係数の比較を示す。この特性は、相手にカーボン材料を用いた例であるが、“HSC”は超硬合金に比べて摩擦係数が低い。図5に1,000時間の耐久試験での摩耗速度の比較を示す。この結果、“HSC”の摩耗はほとんど認められず、また、相手カーボン材料の摩耗も大幅に減少した。表4は密封流体にタービン油#90を用いた過酷試験後の摺動面の状態を比較して示したものである。“HSC”は摺動面の状態が良好で、相手カーボン材料にも損傷を与えないが、超硬合金は深いきずがあり、相手カーボン材料にふく

れ及びき裂を発生させた。ふくれは樹脂含浸質カーボン材料を油中で使用した場合に発生するもので、原因は熱放散が悪く、摺動面が過熱して樹脂が膨張するためである。“HSC”は樹脂含浸品であるが、熱伝導率が大きく摩擦係数が低いため、摺動面の過熱がなくふくれが発生しなかったと考えられる。図6は同材料の組み合わせで、周速Vを一定にし、密封圧力Pを変化させPV限界試験を行なったものである。超硬合金は

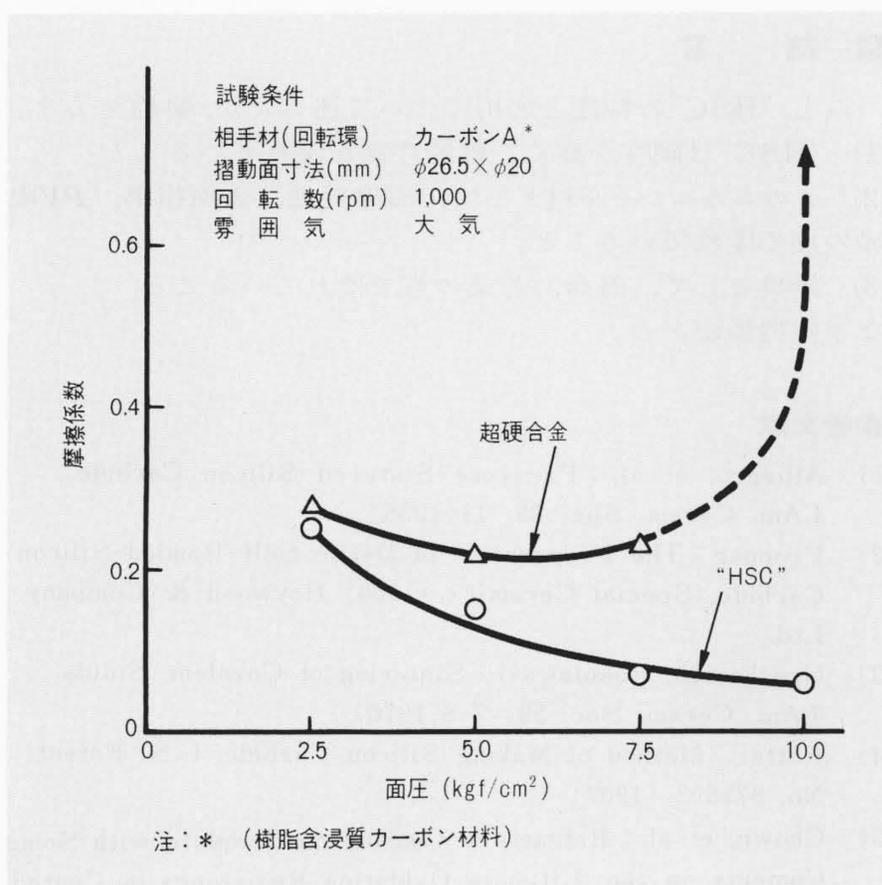


図4 “HSC”の摩擦係数 “HSC”の摩擦係数は、大気中、面圧10.0kgf/cm²まで安定しているが、超硬合金は面圧7.5kgf/cm²を超えると増大する。

試験条件

材料組合せ	(a) No.1, No.2	(b) No.3, No.4
摺動面寸法 (mm)	φ88.0×φ79.5	φ88.5×φ79.5
シール径 (mm)	82	82
バランス比	0.72	0.73
ばね圧力(kgf/cm ²)	0.79	0.75
密封流体	タービン油#90	0.2wt%の10μmアルミナ含水
密封圧力(kgf/cm ²)	0	3.0
密封流体温度(°C)	85	35
回転数 (rpm)	1,500	1,500
試験時間 (h)	1,000	1,000

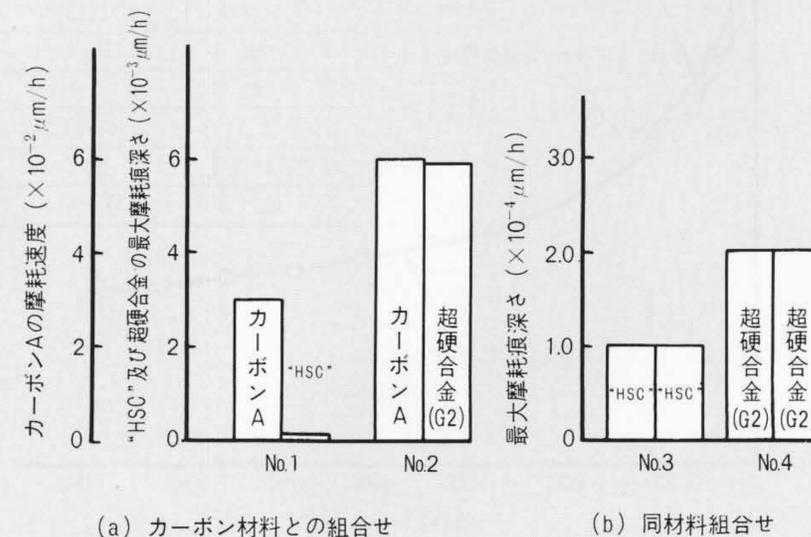


図5 “HSC”の摩耗速度 “HSC”はほとんど摩耗が認められず、また、相手カーボン材料の摩耗も大幅に減少した。

表4 油中での過酷試験結果 “HSC”との組合せは試験後の摺動面の状態が良好であるが、超硬合金(G2)は相手カーボン材料(樹脂含浸品)にふくれ及びき裂を発生させた。

材料組合せ	試験後の摺動面の状態		試験条件
	静止環	回転環	
静止環 × 回転環*			摺動面寸法：φ88.0mm×φ79.5mm シール径：82mm バランス比：0.72 ばね圧力：0.79kgf/cm ² 密封流体：タービン油#90 密封圧力：10kgf/cm ² 密封流体温度：50℃ 回転数：1,000～7,000rpm 試験時間：2h
“HSC”×カーボンB	○	○	
“HSC”×カーボンC	○	○	
“HSC”×カーボンD	○	○	
超硬合金(G2)×カーボンB	△ (摺動きず 深さ2μm)	× (ふくれ, き裂)	
超硬合金(G2)×カーボンC	△ (摺動きず 深さ4μm)	× (ふくれ, き裂)	
超硬合金(G2)×カーボンD	○	○	

注：* カーボンB [樹脂含浸質カーボン材料]
 カーボンC [同上]
 カーボンD [気密質カーボン材料(無含浸)]

PV値150kgf/cm²・m/sでサーマルクラックが発生し、PV限界に達したが、“HSC”はPV値700kgf/cm²・m/sまでなんら異常が認められず、PV限界に達しなかった。“HSC”はサーマルクラックが発生せず、高PV値まで安定なのは、固体接触時の摩擦係数が低く熱伝導率が高いため、耐熱衝撃性に優れているからである。以上述べたように、“HSC”はメカニカルシール材として優れた材料であり、特殊ポンプ用として国内外で好評を得ている。

4.2 電子部品用治具への応用

ここに述べる電子部品用治具とは、LSI用パッケージのリードフレームのろう付け、トランジスタのリード線のガラス封着、金属ばね材の焼鈍など、種々の熱処理に使用するものである。必要な特性は、熱伝導性が良いこと、寸法安定性が良いこと、複雑形状で高精度なこと、熱的及び化学的に安定なことなどであり、“HSC”はこれらの特性を満たしている。従来の黒鉛治具と比較すると表5に示すようである。“HSC”治具の長所は、第一に製品(被熱処理物)の脱着による摩耗がなく、長寿命なことであり、第二に黒鉛治具を用いた場合に起こる導電性の黒鉛粉による製品の黒化や、ばね材などの金属部品への浸炭を防止することである。このため、製品の洗

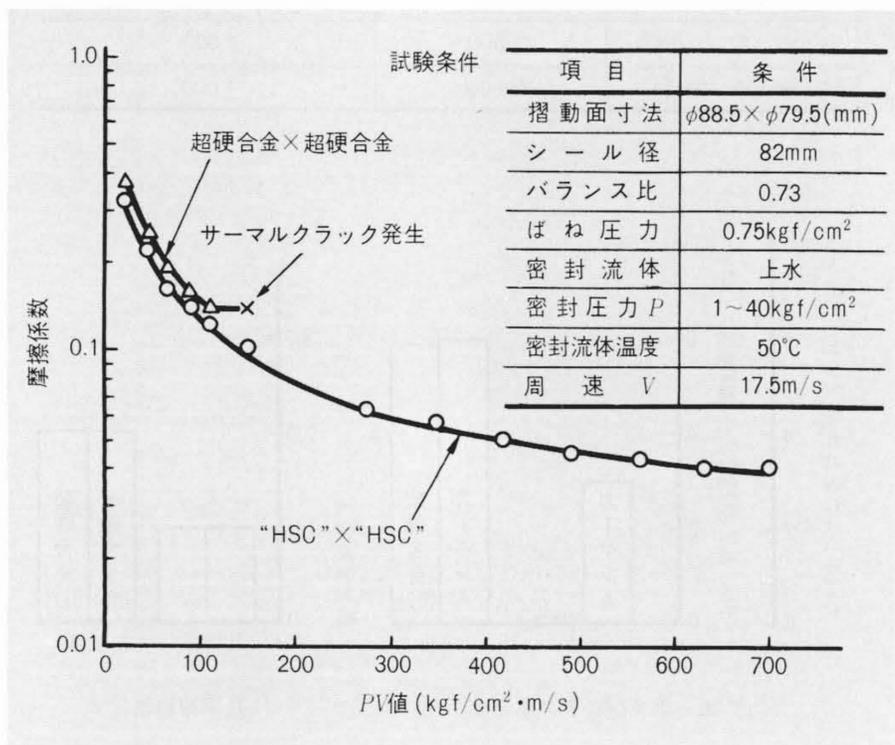


図6 PV限界値の比較 “HSC”は超硬合金に比較して、高PV値まで使用できる。

表5 “HSC”治具と黒鉛治具の比較 “HSC”治具は耐摩耗性と製品を汚染しない点で特に優れている。

項目	“HSC”治具	黒鉛治具
耐摩耗性(寿命例)	優(1,000回以上)	可(200回)
耐熱性(不活性雰囲気)	2,000℃	3,000℃
耐熱性(空气中)	350℃	350℃
耐熱衝撃性	良	優
寸法精度	±0.05	±0.03
金属とのぬれ性	ぬれない。	ぬれない。
ガラスとのぬれ性	ぬれない場合がある。	ぬれない。
製品の汚染	なし	あり(黒化, 浸炭)
製品の洗浄	不要	必要
製品の信頼性	優	良

浄が不要であり、ひいては製品の性能が向上する。しかし、“HSC”治具は耐熱性、耐熱衝撃性、寸法精度、ガラスとのぬれ性(ガラスの種類による。)が黒鉛治具に比べて若干劣る。

5 結 言

以上、“HSC”の特性と応用について述べたが、要約すると、
 (1) “HSC”は硬度が高く、熱的性質が優れていること。
 (2) メカニカルシール材として、耐摩耗性、表面損傷、PV限界の点で優れていること。
 (3) 治具として、寿命、汚染の点で優れていること。
 などの特長がある。

参考文献

- Alliegro, et al. : Pressure-Sintered Silicon Carbide J.Am. Ceram. Soc. 39 11(1956)
- Propper : The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide, Special Ceramics, (1960) Heywood & Company Ltd.
- Greskovich, Rosolowski : Sintering of Covalent Solids J.Am. Ceram. Soc. 59 7-8(1976)
- Potter : Method of Making Silicon Carbide, U.S. Patent No. 875693 (1907)
- Chown, et al. : Refractory Coating on Graphite with Some Comments on the Ultimate Oxidation Resistance of Coated Graphite, Special Ceramics (1962) Heywood & Company Ltd.