るとともに、耐火物における AE の発生機構の解明や音波の伝ば特性を明らかにすることが重要である。

文 献

1) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, **87**, 259-67(1979).

2) 例えば, D.P.H. Hasselman, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 59-65 (1975).

3) 例えば, A.G. Evans, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 1, Ed. R.C. Bradt et al., Plenum Press (1973) p. 17-48.

4) 仲佐博裕, 非破壊検査, **27**, 236-44 (1978).

論文・Paper

加熱中における無添加 β -SiC 圧粉体の微構造変化

長谷貞三・鈴木弘茂・富塚 功*

(東京工業大学 原子炉工学研究所)
(* 科学技術庁 金属材料技術研究所)

高純度な β -SiC 微粉末 (平均粒径 $\sim 0.1 \mu\text{m}$) の圧粉体をヘリウム ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ 及び露点 -74°C) 中で 2100°C まで $5.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した。加熱中、圧粉体は全くち密化を示さなかったが、その微構造は著しく変化した。この過程を SEM 及び TEM で観察した結果、次のことが分った。

(1) 1630°C までの加熱で、粒子間に接合及び合体が生じた。しかしながら、合体して生じた大きな粒子はいろいろな方位を持つ出発粒子径に近いサイズの粒子から成っていた。

(2) 1900°C になると粒界の移動による結晶の成長が見られたが、やはり粒子間の形態変化の方が粒界の移動より速やかであった。

(3) 2100°C までの加熱中、局部的には、粒子の合体によってほとんど理論密度に近いち密な領域が出現するが、同時に気孔の合体も生じ、全体として全くち密化しない。

(4) 2 面角の分布を測定し、最頻値が 92° であることが分った。この値から粒界エネルギー対表面エネルギーの比 ($r_{\text{gb}}/r_{\text{sv}}$) は 1.39 と求められ、SiC のち密化にとって熱力学的な制限は存在しないことが分った。

(1978 年 11 月 1 日受付)

Microstructure Development of Undoped Compact of β -SiC during Heating

Teizo HASE, Hiroshige SUZUKI and Isao TOMIZUKA*

(Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)

(* National Research Institute for Metals, Meguro-ku 153)

Compacts of highly pure β -SiC powder with an average size of about $0.1 \mu\text{m}$ were heated up to 2100°C at a heating rate of $5.5^\circ\text{C}/\text{min}$ in helium ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ and dew point -74°C). Although no apparent shrinkage was observed on the compacts, scanning and transmission electron microscopic observation revealed remarkable microstructural changes during the heating.

The results obtained were as follows:

(1) After heating up to 1630°C , joining and coalescence among particles were observed in the compact. It was found that the coalesced grain was polycrystalline and consisted of many differently oriented grains, of which size was in the range of 0.1 to $0.3 \mu\text{m}$.

(2) In the compact heated up to 1900°C , the grain growth by about ten times in size was observed, although extensive morphological change among particles occurred without appreciable grain-boundary migration.

(3) During heating up to 2100°C , some parts of the compact was densified almost to its theoretical density, and development of pores took place in other parts. Thus no densifica-

tion occurred as a whole.

(4) A distribution of dihedral angles was measured from the transmission electron micrographs, and the most frequently observed angle was 92° , which gave a value of 1.39 as the ratio of grain-boundary energy to surface energy. This suggests that virtually no thermodynamic limitation would exist for densification of SiC. [Received November 1, 1978]

Key-words : Silicon carbide, Surface diffusion, Unsinterable powder, Microstructure development, Coalescence, Dihedral angle

1. 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) は、典型的な難焼結性物質として知られ、高密度の焼結体が得られるようになったのは、Prochazka¹⁾ が原料にサブミクロン粒度の微粉を用い、更に焼結助剤として少量のホウ素と炭素を添加する方法を開発したごく最近以降のことである。彼は β -SiC を用いたが、 α -SiC でも同様^{2),3)}で、SiC の高密度焼結体を得るには焼結助剤が不可欠であることから、SiC の焼結に関する研究の興味は主としてこれら添加物の役割に注がれており、SiC そのものの焼結に関する研究はどちらかと言えば等閑視されている感がある。しかし、焼結助剤を加えた SiC の焼結の議論を正確に行うには焼結助剤を含まない SiC の焼結性状を十分には握しておくことが不可欠である。このような観点から、Greskovich⁴⁾ は β -SiC 圧粉体の加熱後組織を観察し、表面拡散によってもたらされた特徴的な微構造と 100° 以上の二面角を見いだした。これらの知見は重要であり、本論文では先に報じた密化曲線⁵⁾に対応させた定速昇温下で温度の関数として微構造変化を観察し、合体に伴う粒子間の形態変化の速度と粒界の移動速度の関係、閉気孔と閉気孔の成長及び二面角の角度分布に関して一層詳しい知見を得た。これらの知見はいわゆる難焼結性と呼ばれる性状を理解する上で有意義であるように思える。

2. 実 験

2.1 β -SiC 微粉末

カーボンブラックと SiO₂ の混合物を減圧下、 1440°C で反応させて調製したサブミクロン粒度の β -SiC を用いた⁶⁾。この粉末の平均粒子径は約 $0.1\ \mu\text{m}$ で、BET 法

による比表面積は $13.7 \pm 0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。発光分光分析で検出された不純物元素は Ca, Fe 及び Mg であった。検出された不純物の総量は 10 ppm 程度と見積もられた。

2.2 成形及び加熱条件

上記の粉末を $3\ \text{t}/\text{cm}^2$ で静水圧成形して直径約 8 mm、高さ約 10 mm の円柱状ペレットを作製した。このペレットのかさ密度は理論密度 ($3.21\ \text{g}/\text{cm}^3$) の約 50% であった。

このペレットを、黒鉛繊維を断熱材として用いた黒鉛発熱体炉で、酸素濃度 1 ppm 以下及び露点 -74°C (水分 12 vpm) の 1 気圧のヘリウム雰囲気中で加熱した。5.5°C/min で 1630° , 1900° 及び 2100°C までそれぞれ加熱し、到達後保持せず直ちに炉内で放冷した。到達温度から 400°C 低下させるまでの冷却速度は約 $70^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。なお測温と昇温には 2 色式温度計 (千野製作所製、パイロスコープ Q) を使用し、自動的に行った。

2.3 SEM 及び TEM による観察

加熱後ペレットの破面を SEM によって観察した。更に、イオンシニング装置 (日酸 エドワーズ 社製、IBT-200 型) で $1000\ \text{\AA}$ 以下に薄くした試片を TEM (日立製作所製、H-500 型) で観察し、粒子の配向性、気孔形状及び二面角を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 SEM 観察の所見

少量のホウ素と炭素を添加してある β -SiC 微粉末は理論密度近くまで密化できる⁵⁾が、無添加の β -SiC は 2100°C まで加熱しても何らの寸法収縮を示さず、ペレ

Fig. 1. SEM images of fracture surfaces of the compacts without dopants heated up to (a) 1630° , (b) 1900° and (c) 2100°C (bar = $4\ \mu\text{m}$).

ットのかさ密度は全く変化しなかった。それにもかかわらず、図1で示されるように、SEM観察によりその間に顕著な微構造変化のあることが判明した。図1(a)は1630°Cまで加熱した結果で、明らかに一部に粒子間の接合及び合体が起きている。出発時の粒径(～0.1 μm)の粒子とその粒子の2倍から1 μmくらいまでの大きさの粒子が観察される。生ペレットの平均かさ密度は～50% TDであるが、実際にはこれより密な部分と粗な部分が無秩序に混ざりあった不均一充てん構造となっていてと考えられる。事実、多くの酸化物圧粉体においてこの充てん構造が一般的なようである⁷⁾。それが加熱されると、密な部分は粗な部分と比較して粒子の接合とそれに続く合体によるち密化が優先するはずで、事実1900°Cまでの加熱ではこの影響が判然と現れ合体して、生成した粒子の大きさは0.5～5 μm間に広く分布していることが図1(b)でよく分る。また、粒子成長と同時に気孔の成長も著しく生じていることが示されている。このような微構造変化は更に2100°Cへの加熱についても引き続いて起こり、図1(c)で示すように、1.5～7 μmの粒子が観察される。しかしながら、大部分の粒子は～5 μmで、この大きさは図1(b)で粒子が密に接している一つの群の大きさにほぼ対応しており、主としてこれら粒子群において合体が行われたことを物語っている。またこれらの粒子群は気孔あるいは粗な部分で周囲を取り囲まれており、たとえ粒子群においてほとんど理論密度に達する局部的なち密化が生じて、同時に発達するこれらの気孔の成長のためにペレット全体としてかさ密度の増加は全くもたらされないことが理解される。

このようなち密化を伴わない焼結現象による微構造変化は一般に表面拡散あるいは蒸発・凝縮、あるいはこれらの複合した機構によってもたらされると考えられている。β-SiCについては、Greskovichら⁴⁾によって表面拡散が支配的な機構であると結論されている。金属や高融点酸化物の焼結において、Johnson⁸⁾及びMoriyoshiら^{9), 10)}は表面拡散と粒界あるいは体積拡散の複合した機構によって初期焼結(ち密化)が進行することを報告しているが、これらに対比して著者らは、SiCの場合Greskovichら⁴⁾の研究で明らかにされているように表面拡散機構が比較的低温から支配的な役割を演じ、この結果合体による粒子の粗大化を生じるために結局高温でち密化に役立つ体積拡散が盛んになっても、焼結の駆動力が著しく低下した大粒子間においてち密化は困難となるのであろうと考えている。合体によって生じた新粒子間で新たな接合が生じる代わりに同時に進行する気孔成長に伴って微小ネック及び大粒子群間の小粒子の消滅による接合部の切断も微構造の展開中(すなわち図1(a)から(c)への過程)に生じているはずである。最近、Ikegamiら¹¹⁾はサブミクロン粒度の粒子でありながら難焼

結性を示すCH-BeOの加熱中挙動をTEMで直接観察し、十分な線収縮を示さないこの粉体では場所によって小粒子や接合部の消滅が生じることを報告し、支配的な機構として表面拡散あるいは蒸発・凝縮を示唆した。微構造の変化中におけるこのような挙動は難焼結性試料に関して一般に特徴的なものであると考えられる。

3.2 TEM観察の所見

図2は図1(a)で示された1630°Cの試料をイオンシニング装置で薄化し、TEMによって観察した暗視野像である。これは合体して生じた比較的大きな粒子を示しているが、方位の異なった多数の領域から成ることが知られる。各領域の大きさはただか0.3 μmくらいまでで出発原料の粒子径と大きく異ならないことから、1630°C付近で粒界の移動がそれほど容易でないことが推定される。

一方、1900°Cまで加熱した試料(図1(b))の暗視野像を図3に示す。この温度では、2 μmくらいまでの大

Fig. 2. TEM dark-field image of a coalesced grain from the undoped β-SiC compact heated up to 1630°C (bar=1 μm).

Fig. 3. TEM dark-field image of a coalesced grain from the undoped β-SiC compact heated up to 1900°C (bar=1 μm).

きさの粒子は主に単一方位を示すが、これより大きな粒子、例えば約 $25 \mu\text{m}^2$ の領域は、4~6 個の互いに方位の異なる領域から成ることが観察された。この結果は、 1900°C で SiC の粒界が大きな粒子から小さな粒子へかなり動きやすくなったことを示している。しかしながら、 1630°C 及び 1900°C いずれの観察結果も形態的に合体が生じる速度に比べて、粒界の移動速度が相対的に遅いことを示しており、Greskovich ら¹²⁾が酸化物で観察したような表面拡散による急速なネック成長と引き続いて生じる粒界移動による合体は SiC においてむしろ起こりにくいことを示唆している。おそらく、これは粒界拡散に比べ表面拡散が高温まで優勢なためであろう。

図4は図1(a)の写真の上方に示される約 $1 \mu\text{m}$ の粒子のような比較的大きな粒子中に観察された気孔である。図4(a)の気孔は4~5個の粒子で囲まれており、(b)は5個の粒子で囲まれた気孔である。このような気孔(おそらく閉気孔)は合体で生じた比較的大きな粒子中にしばしば観察されるが、観察された範囲では合体粒

Fig. 4. TEM bright-field images of (a) four or five- and (b) five-sided pore observed in a coalesced grain of the undoped β -SiC compact heated up to 1630°C (bar = $0.1 \mu\text{m}$).

Fig. 5. Distribution of the dihedral angle observed in the undoped β -SiC compact heated up to 1900°C .

子内に常に一つしか存在しなかった。この観察結果は合体に関与した粒子間に存在した気孔の大部分は粒子表面へ押し出され、気孔(開気孔)の成長に寄与するが、一部の気孔は表面方向と逆に粒子のほぼ中央部へ集められることを示している。内部の気孔は 1630°C までの加熱試料で $\sim 0.1 \mu\text{m}$ と微小であるが、 1900°C では図4で示されるように $\sim 1 \mu\text{m}$ に成長している。気孔の大きさがこの程度になると TEM 写真上で粒界を明りように認めることができるので、粒界と気孔の交差点において固体-固体-気体間の接する角度、すなわち2面角(ϕ)の測定が可能となる。そこでこの試料について多くの場所で ϕ を測定した。得られた結果を図5に示す。Greskovich ら⁴⁾は $\phi \geq 100^\circ$ を報じたが、図4の気孔形状から予測されるように ϕ の値はもっと広く分布しており、 $97^\circ \sim 132^\circ$ 範囲は全体の約 35% で、最頻値は 92° 付近にあることが分った。最頻値を用いて、粒界エネルギー r_{gb} 対表面エネルギー r_{sv} の比を次式、

$$r_{gb}/r_{sv} = 2 \cos(\phi/2) \quad (1)$$

から求めると、 $r_{gb}/r_{sv} = 1.39$ が得られる。この値は添加物(ホウ素と炭素)の役割を説明する Prochazka の熱力学的仮説¹³⁾で取り扱われるち密化のための r_{gb}/r_{sv} の制限値 $\sqrt{3}$ より小さい。すなわち、SiC の焼結において、本来、熱力学的な制限は存在しないことを意味している。したがって、高融点酸化物微粉末の BeO ¹⁴⁾ や ThO_2 ¹⁵⁾ で示唆されているように、粒子表面の不純物によって表面拡散が抑止できれば、図1で示されるような微構造変化を抑えることができ易焼結性がもたらされる⁵⁾と考えられる。

4. 総 括

高純度な β -SiC 微粉末の圧粉体を不活性ふん囲気中で加熱して、その微構造の変化を SEM 及び TEM で観察した結果、次の諸点が明らかとなった。

(1) 1600°C くらいの加熱では、外観上からは接合と合体が起こっているが、合体して生じた比較的大きな粒子の中には出発粒子径に近い大きさの単位粒子がいろ

いろな方位で残っていた。

(2) 一方、加熱温度が 1900°C になると粒界の移動がかなり起きることが分った。しかしながら、粒子間で合体が形態的に行われる速度に比べて、粒界の移動速度は相対的に遅いようであった。

(3) 2100°C までの加熱中、局部的には粒子の合体によってほとんど理論密度に近い密な領域が出現するが、同時に進行する気孔の合体のために全体として全く密化は起きなかった。

(4) 2 面角が測定され、最頻値が $\sim 92^\circ$ と求められた。この値から r_{gb}/r_{sv} の比が 1.39 と算出され、SiC の焼結にとって熱力学的な制限は本来存在しないと考えられた。

(5) 以上の知見を基にして、一般に難焼結性と呼ばれる性状の原因として表面拡散を考察した。

付 記 昭和 53 年度科学研究費補助金一般 (A) 課題番号 343030 の助成を得た。

文 献

- 1) S. Prochazka, "Ceramics for High-Performance Ap-

plications" Brook Hill Pub. (1974) p. 239-52.

- 2) J.A. Coppola and C.H. McMurtry, "Substitution of Ceramics for Ductile Materials in Design", カーボラシム社資料 (1976).
- 3) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, 投稿中.
- 4) C. Greskovich and J.H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 336-43 (1976).
- 5) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, **86**, 606-11 (1978).
- 6) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, **86**, 541-46 (1978).
- 7) T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4238-41 (1978).
- 8) D.L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **40**, 192-200 (1969).
- 9) Y. Moriyoshi and W. Komatsu, 窯協, **81**, 102-07 (1973).
- 10) Y. Moriyoshi and W. Komatsu, 窯協, **86**, 130-36 (1978).
- 11) T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 532-33 (1978).
- 12) C. Greskovich and K.W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 142-46 (1972).
- 13) S. Prochazka, "Special Ceramics 6" British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent (1975) p. 171-82.
- 14) 池上隆康, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協, **81**, 322-26 (1973).
- 15) M.J. Bannister, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 10-14 (1975).

論文・Paper

Vaporization of WO_3 from $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ Compound in Various Atmospheres

Kiyoshi KURIBAYASHI and Toshiyuki SATA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)

Vaporization experiments for $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ were carried out by using the Langmuir and the Knudsen methods from 1630° to 1755°C, and also effects of oxygen partial pressure on the vaporization rate were determined at 1660°C. WO_3 component only vaporized selectively with a zero-order reaction in an initial stage and then with control by diffusion through remained Y_2O_3 layer in a later stage.

The vaporization rate of $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ exhibited a dependence of -0.079 on the oxygen partial pressure. Therefore, the vaporization reaction is assumed as follows:

The standard enthalpy and the entropy changes of the reaction were 28 ± 4 kcal/mol and 3.1 ± 1 e.u., respectively, from the Knudsen vaporization. [Received December 12, 1978]

種々のふん囲気下における $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ 化合物からの WO_3 の蒸発

栗 林 清・佐 多 敏 之

(東京工業大学 工業材料研究所)