シラスガラスの炭化によって得られた β -SiC 粉体の 常圧及び加圧焼結*

平田 好 洋・末川 幸 弘・島田 欣 二

(鹿児島大学 工学部 応用化学科)

シラスガラスとカーボンブラックから合成した β -SiC 粉体 (平均粒径 $0.34\ \mu\text{m}$) の 2100°C までの常圧焼結と 1900°C での加圧焼結をアルゴン雰囲気中で行った。合成粉体は 84.4% の SiC と Al_2O_3 に富むガラス相からなる。常圧焼結では原料粉体の不純物量が高いためと、焼結体の重量減少が大きいために種々の焼結助剤を添加してもほとんど密化は起こらなかった。一方、無添加と C を 2% 添加した SiC 粉体は $200\ \text{kg}/\text{cm}^2$, 1900°C , 30 分の加圧焼結で、原料粉体の密度 ($3.32\ \text{g}/\text{cm}^3$) の $85\sim 90\%$ までは密化した。Al (2%), B (2%), Al+C ($2+2\%$), B+C ($2+2\%$) 及び Al+B+C ($2+2+2\%$) を添加した加圧焼結体の相対密度は $93\sim 95\%$ であった。加圧下では、SiC 粉体に含まれるガラス相に基づく液相が粒子の再配列を著しく促進するために密化が起こりやすい。加圧焼結体の室温強度と構成粒子の大きさ及び形状の間には密接な関係がある。B と B+C 添加の試料の強度は $35\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 以下で、そのほかの試料では $40\sim 50\ \text{kg}/\text{mm}^2$ であった。加圧焼結体のビッカース硬度は相対密度の上昇とともに急激に高くなり、相対密度 97% で $2090\pm 150\ \text{kg}/\text{mm}^2$ に達する。

(1983 年 7 月 4 日受付)

Pressureless-Sintering and Hot-Pressing of β -SiC Powders Prepared by Carburization of Shirasu Glass

Yoshihiro HIRATA, Yukihiro SUEKAWA and Kinji SHIMADA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University)
(21-40, Koorimoto 1-chome, Kagoshima-shi 890)

Pressureless-sintering in the temperature range 1600°C - 2100°C and hot-pressing at 1900°C under Ar atmosphere were performed on β -SiC powders (average particles size: $0.34\ \mu\text{m}$) prepared by carburization of Shirasu glass with carbon black. The SiC powders, whose purity is 84.4% , contains the glass enriched with Al_2O_3 . Little densification of the compacts occurred in the pressureless-sintering owing to the presence of the glass phase and large weight loss during heating even when several sintering aids were added. On the other hand, undoped or C-added (2%) SiC powders were densified up to relative densities of $85\sim 90\%$, based on the density of raw powders ($3.32\ \text{g}/\text{cm}^3$), by hot-pressing under a pressure of $200\ \text{kg}/\text{cm}^2$ at 1900°C for 30 min. The relative densities of SiC hot-pressed with the additives such as Al (2%), B (2%), Al+C ($2+2\%$), B+C ($2+2\%$) or Al+B+C ($2+2+2\%$) were $93\sim 95\%$. Increase in the sintered density under the pressure is mainly attributed to the rearrangement of SiC particles promoted by the liquid phase from the Al_2O_3 -enriched glass. Room temperature strengths of the hot-pressed SiC depend upon both size and shape of grains. Strengths were less than $35\ \text{kg}/\text{mm}^2$ in the specimen containing B or B+C and were 40 to $50\ \text{kg}/\text{mm}^2$ in the other specimens. The Vickers hardness of hot-pressed specimens increases remarkably with an increase in the relative density and reaches $2090\pm 150\ \text{kg}/\text{mm}^2$ at the density of 97% .

[Received July 4, 1983]

Key-words : Silicon carbide, Pressureless-sintering, Hot-pressing, Shirasu, Densification, Strength, Vickers hardness

1. 緒 言

南九州に広く分布するシラスは火山噴出物の1種で、その70~80%は火山ガラス(シラスガラス)である。シラスガラスの化学組成の地域差は小さく品位は安定しており、主要成分である SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O + K_2O の含有量はそれぞれ約75%、13%、7%である¹⁾。著者らはシラスの特色を積極的に利用した工業材料の開発をめざした研究の一環として、前報²⁾でシラスガラスとカーボンブラックを原料とするSiC粉体の合成について報告した。得られたSiC粉体は0.5 μm 以下の球状粒子と1~4 μm の繊維状晶あるいは針状晶からなり主生成相は β -SiCであるが、炭化反応がかなり進行しても SiO_2 以外の成分は Al_2O_3 に富むガラス相の形で残存しやすいことが明らかとなった。

本報では、シラスガラスから得られたSiC粉体の常圧及び加圧焼結性を検討した。そして加圧焼結体の室温強度を測定し、強度と組織の関係を考察した。

2. 実験方法

2.1 試 料

平均粒径1.6 μm のシラスガラス粒子と平均粒径0.2 μm のカーボンブラックを重量比1:0.6で混合した後、200 kg/cm²の圧力で約20×25×10 mm³の直方体に成形し、この成形体を真空中(≈0.1 mmHg)、1650°Cで2時間加熱して焼結用のSiC粉体を得た。生成粉体に残留するカーボンブラックは空气中、650°C、3時間の加熱処理で除去した。SiC粉体の詳細な合成法と分析法は前報²⁾に述べた。

表1に生成したSiC粉体の性質を示す。生成粉体は平均粒径0.34 μm の球状粒子と少量の2~5 μm の針状晶からなる。主生成相は β -SiC(3C)で、このほか15Rと21R型の α -SiCも少量含まれている。生成した3Cの格子定数は4.3605±0.0003 Åで、瀬高³⁾が気相反応法で合成した純度の高い3C単結晶の格子定数、4.359 Åより大きい。これはシラスガラスに含まれているAlの固溶によるものと思われる。SiC粉体には5.81 wt%のAlが含まれており、このAl量は Al_2O_3 基準では11.0%、 Al_4C_3 基準では7.7%となるが、X線回折図形にはSiC以外の生成相は認められなかった^{*1)}。この

Table 1. Properties of the SiC powders prepared by carburization of Shirasu glass with carbon black in vacuum at 1650°C for 2h.

Polytype	3C >> 15R, 21R
Chemical composition (wt%)	SiC:84.38, Al:5.81, Fe:0.71, Ca:0.32, Mg:0.41, Free C:0.06
Density(g/cm ³)	3.32
Particle size (μm)	0.1~1.3 (average particle size:0.34 μm)
Specific surface area(m ² /g)	6.4

ことと、SiC量と粉体に含まれるAl、Fe、Ca及びMgを酸化物換算^{*2)}した成分の合計が97.57%となることより、SiC以外の成分は残存する SiO_2 を含めて Al_2O_3 に富むガラス相の形で存在していると解釈される。SiC粉体の焼結助剤には、Al(関東化学製、平均粒径30 μm)、B(和光純薬工業製、非晶質、平均粒径0.46 μm)、 B_4C (電気化学製、平均粒径2.2 μm)、BN(電気化学製、平均粒径2.6 μm)、及びC(和光純薬工業製、黒鉛、平均粒径4.5 μm)を用いた。これらの助剤は1~3成分組み合わせでアルミナ乳鉢中で添加したが、添加量はSiC粉体に対して0~6 wt%とした。

2.2 焼 結

2.2.1 常圧焼結

焼結助剤を添加したSiC粉体は3 t/cm²のラバープレスで約9 mm ϕ ×3 mmの円板に成形した。成形体は黒鉛容器に入れて177 μm 以下の市販 α -SiC粉体(屋久島電工製)で覆い、高周波誘導加熱炉を用い870 mmHgのアルゴン雰囲気中で焼結した。アルゴンガスは活性化銅とドライアイス-エタノール系で酸素及び水分を除去した後高周波炉に導入した。焼結温度は1600~2100°Cで、加熱速度は約28°C/minとした。温度は光高温計で黒鉛容器側面を測定した。試料は所定の温度で10分~1時間焼成した後自然放冷して取り出した。

2.2.2 加圧焼結

原料粉体を黒鉛型に入れて870 mmHgのアルゴン雰囲気中、高周波炉で加熱し、1100°Cに達したとき黒鉛押し棒で200 kg/cm²の圧力を加えた。そして試料を加

*1) 市販の β -SiCと α - Al_2O_3 の混合物では、X線回折で4.0%の Al_2O_3 まで存在を確認できた。

*2) Feは Fe_2O_3 に換算した。

圧したまま約18°C/minで1900°Cまで昇温し、この温度で30分間保持した。その後試料を自然放冷し、1100°Cで圧力を解放した。加圧焼結時の試料の収縮率は加圧ラムに設置したダイヤルゲージで約1200°Cから測定した。

2.3 焼結体の性質の測定

常圧焼結用の成形体のかさ密度はカセットメーターで測定した容積と重量から、また常圧及び加圧焼結体のかさ密度は水を用いたアルキメデス法で求めた。測定したかさ密度は原料粉末の密度(3.32 g/cm³)に対する相対密度で表した。常圧焼結用の成形体の相対密度は約50%であった。生成相の同定と格子定数の測定はX線回折法(CuK α 線)で行った。格子定数測定の内標準物質には純度99.99%のケイ素を用い、3Cの格子定数は(420)と(331), 4Hの格子定数は(300), (105)及び(114)の回折線から求めた。測定の時定数は5秒、走査速度とチャート速度はそれぞれ1/4°/min, 20 mm/minである。焼結体の破断面は走査型電子顕微鏡で調べた。また一部の試料の破断面については、研磨後X線マイクロアナライザー(XMA)で面分析を行った。

加圧焼結体については室温での3点曲げ強度とビッカース硬度を測定した。試料はアルゴン雰囲気中、1500°Cで4時間焼鈍した後実験に用いた。曲げ強度試験片は約5×4×37 mm³の直方体で、荷重面を始め#320, 次に#800のSiC研磨紙で研磨した。3点曲げのスパン間距離は20 mmで、クロスヘッド速度は0.5 mm/minとした。試験片の数は1種の試料について3~4個で、強度はこれらの平均値で示した。平均値に対する測定値のばらつきはB+CとAl+B+C添加試料でそれぞれ±15%と±20%で、その他の試料では±10%以下であった。ビッカース硬度は1個の試験片について異なる10か所で測定しその平均値で示した。測定

値のばらつきは最大±220 kg/mm²であった。

3. 結果及び考察

3.1 常圧焼結

3.1.1 焼結体の密度と重量減少率

図1に1600~2100°Cで焼結した試料の相対密度と重量減少率を示す。いずれの試料も2000°Cまで焼結温度の上昇に伴い相対密度はわずかに高くなるが、最も密化した焼結体でも相対密度は60%であった。成形体の収縮率はAl+B+Cを2+2+2%添加し2000°Cで10分焼結した試料で最も大きく、線収縮率は7.2%であった。焼結に伴う重量減少率はいずれの試料でも焼結温度1600°Cでは4%以下と小さいが、1800~2100°Cでは8~20%となった。これらの結果より、焼結体の密度が高くないのは、原料粉末の不純物量が高いためと焼結中における重量減少が大きいためであるといえる。

原料粉末にはAlがAl₂O₃として11.0%含まれているが、長谷ら⁴⁾もAl₂O₃を多量に含むSiC粉末は焼結中

Fig. 1. Relative density and weight loss of β -SiC compact fired under Ar atmosphere (Relative density was based on the density of β -SiC powders prepared from Shirasu glass (3.32 g/cm³)).

Pressureless-sintering —■: 1600°C, 1 h ▨: 1800°C, 1 h
 ▩: 2000°C, 10 min,
 □: 2100°C, 30 min

Sample	Additive	(wt %)
No. 1	Undoped	0
No. 2	Al	2
No. 3	B	1
No. 4	B ₄ C	2
No. 5	BN	1
No. 6	BN	2
No. 7	C	1
No. 8	C	5
No. 9	Al+C	2+2
No. 10	B+C	1+1
No. 11	B+C	2+2
No. 12	Al+B+C	2+2+2
No. 13	Al+B ₄ C+C	2+2+2

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the specimens sintered from undoped powders.

○ : β -SiC, ● : 4H type SiC, ● : 6H type SiC, △ : Unknown phase

No.	Sintering	Temperature(°C)	Time(min)
A	Pressureless	1800	60
B	Hot-pressing (200 kg/cm ²)	1900	30
C	Pressureless	2000	10
D	Pressureless	2100	30

の重量減少が大きく高密度化しないことを報告している。彼らによればこの重量減少は Al_2O_3 の蒸発によるもので、蒸発は真空中では約1550°Cから始まる。焼結助剤を加えていない試料を1800°Cで1時間、あるいは2000°Cで10分間焼結すると約15%重量が減少するが、この値は原料粉体中の Al_2O_3 量よりやや大きい。2000°Cで10分焼結した試料の破断面をXMAで調べたところ、Alはほとんど検出されなかった。更に2100°Cで30分焼結すると重量減少率は19.3%となった。

以上のことより、2000°C以下での重量減少の大部分は原料粉体中の Al_2O_3 の蒸発によるものであるが、 Al_2O_3 以外の酸化物も蒸発していると予想される。2100°Cでの大きな重量減少率は、 Al_2O_3 に富むガラス相の蒸発に伴いSiCも一部分解、蒸発したことを示している。この焼結中の重量減少は、図1から2000°C以下の温度では B_4C (No. 4) あるいはB+C (No. 11) を原料粉体に添加すると抑制されることが分る。

3.1.2 生成相と格子定数

図2に無添加試料のX線回折図形を示す。他の焼結体の回折図形もこれらの図形とほとんど同じであった。1900°C以下の焼結体では3Cが主生成相で、2000°C、10分の加熱では3Cのほかに4Hと6H型SiCが生成

Table 2. Relative quantity of polytypes of SiC sintered at 2000°C for 10 min.

Sample	Polytype (%)		
	3C	4H	6H
No. 1	27	45	28
No. 2	43	31	26
No. 4	18	46	36
No. 6	31	43	26
No. 9	25	47	28
No. 11	25	37	38
No. 12	4	72	24
No. 13	14	56	30

Sample numbers are given in Fig. 1.

した。また同定できない回折線も認められた。そして2100°C、30分の加熱では4H相のみとなった*3)。表2に2000°Cで焼結した試料の $2\theta = 34.0^\circ$, 34.6° 及び

*3) 無添加試料を含めて図1の2100°Cで焼結した試料のSiC多形量(3C, 4H, 6H)を文献4)に基づいてX線回折法で定量したところ、すべての試料で4Hが100%であった。

35.6°の回折線の強度比から求めた6H、4H及び3Cの体積比⁴⁾を示す。6Hの割合は焼結助剤で大きくは変化しないが、Al+B+C (No.12) 及びAl+B₄C+C (No.13) を添加した試料では4Hの割合が高い。

純度の高い4Hと6Hの場合、約2100°C以上では6Hの方が安定であるが⁵⁾、三友⁶⁾によればAlはSiCに2000~2400°Cで約0.5%まで固溶し、固溶量が約0.2%以上では2000~2400°Cのいずれの温度でも4Hの方が6Hよりも安定化される。したがって、表2においてNo.11を除き6Hよりも4Hの生成割合が高く、更に2100°Cで4Hのみになるということは、約0.2%以上のAlがSiCへ固溶し4Hを安定化させているのであろうということを意味している。この場合、原料粉体の3Cの格子定数が純度の高い3Cのそれより大きく、また1800°Cで焼結した無添加試料の3Cの格子定数は $4.3608 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ で原料粉体の3Cの格子定数に近いことから、4Hの安定化に役立っているAlの大部分は既にSiC粉体の合成時にシラスガラスから3Cへ供給され、最終的に3Cが4Hへ転移したと考えることができる。すなわち、焼結中にガラス相の形で存在するAl₂O₃分からSiCへ供給されるAl量はわずかであろうと推定される。

2100°Cで焼結した無添加試料の4Hの格子定数は $a_0 = 3.0825 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.0411 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ で、この値はASTMカード29-1126に登録されている4Hの格子定数 $a_0 = 3.081 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.031 \text{ \AA}$ より大きい。そして測定したc軸長はAlを0.21%含むSiCで生成する4Hのc軸長、 $5.041 \text{ \AA}$ ⁶⁾とほとんど等しいことが分った。また2000°Cで焼結した試料中で、Al+B+C及びAl+B₄C+Cを添加した場合に4Hの割合が高いのは、

SiC-Al₄C₃-B₄C系には1800°Cで液相が生成することが知られており⁷⁾、恐らく添加したこれらの焼結助剤とSiC間で生成する液相を通して他の試料より速く3Cが4Hへ転移したためと推察される。

3.2 加圧焼結

3.2.1 焼結体の密度と微構造

図3に無添加試料、C(2%)、B+C(2+2%)及びAl+B+C(2+2+2%)を添加した試料の加圧焼結時の収縮率と加熱温度の関係を示す。これらの試料の収縮変化は類似しており、ち密化は1200~1325°Cから始まり、1750~1900°Cにかけて急激な収縮が起こる。無添加試料の1750~1900°Cにおける収縮率はB+C及び

Fig. 3. Linear shrinkage of powder compact during hot-pressing at a pressure of 200 kg/cm².

Additive		(wt %)
—	Undoped	0
.....	C	2
- - -	B+C	2+2
- · - · -	Al+B+C	2+2+2

Table 3. Relative density and 3-point bending strength of SiC hot-pressed under a pressure of 200 kg/cm² at 1900°C for 30 min.

Sample	Additive (wt%)		Relative density ^{a)} (%)	Average grain size (μm)	Room temperature strength (kg/mm ²) ^{a)}
HP-1	undoped	0	88.9	0.56	44
HP-2	Al	2	94.9	1.0	43
HP-3	B	2	93.0	2.4	34
HP-4	C	2	85.6	0.45	50
HP-5	Al+C	2+2	94.5	0.87	51
HP-6	B+C	2+2	93.9	3.0	29
HP-7	Al+B+C	2+2+2	95.3	4.4	47

a): Average value for 3~4 specimens, error-relative density: $\pm 2\%$, strength: $\pm 10\%$ (HP-6 and HP-7: ± 15 and $\pm 20\%$ respectively)

Fig. 4. Fracture surface of SiC hot-pressed under a pressure of 200 kg/cm² at 1900°C for 30 min. Sample-a : HP-1, b : HP-2, c : HP-3, d : HP-4, e : HP-5, f : HP-6, g : HP-6 (etched with NaCl (85 mol %) -NaOH (15 mol %) solution), h : HP-7, i : HP-7 (etched with NaCl (85 mol %) -NaOH (15 mol %) solution). Sample numbers are given in Table 3.

Al+B+C 添加試料のそれより小さいが、1900°C で 30 分保持した後の収縮率に大差はない。以上の結果は、シラスガラスから調製された SiC 粉体のち密化には含まれているガラス相に基づく液相^{*4)}の寄与が大きいこと

を示している。

表 3 に 200 kg/cm² の压力下、1900°C で 30 分焼結した試料の相対密度を示す。生成相はいずれも 3 C であった。無添加試料、C 添加試料の相対密度は 85~90 % で、他の焼結助剤では相対密度 93~95 % までち密化した。表 3 の相対密度はそれぞれ 3~4 個の焼結体の平均値であり、最も高い相対密度は 97.0 % で Al 添加の試料であった。木下ら⁸⁾は B を 0.65 % 含む β -SiC 粉体 (平均

*4) SiC 粉体に含まれる金属酸化物間の共融温度は組み合わせで異なるが、例えば $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の共融温度はそれぞれ 1083°C, 1265°C, 1360°C, 1595°C である。

粒径 $0.7\ \mu\text{m}$) の加圧焼結性を調べているが、 B_4C を 1 % 添加し本実験と同じ $200\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、 1900°C で 30 分焼結した場合の相対密度は 77 % 程度である。そして、 1900°C で相対密度 90 % 以上の焼結体を得るには $800\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力が必要である。この B_4C を焼結助剤に用いた純度の高い SiC 粉体の焼結条件に比べると、シラスガラスを原料として得られる SiC 粉体はより低い圧力下で高密度化するといえる。

図 4 に破断面の組織写真を、表 3 に構成粒子の大きさを示す。無添加試料 (HP-1) と Al (HP-2), C (HP-4) 及び Al+C (HP-5) を添加した試料の平均粒子径は

$0.45\sim 1.0\ \mu\text{m}$ で、原料粉体の平均粒子径 ($0.34\ \mu\text{m}$) よりやや大きい程度である。しかし、無添加試料と C 添加試料の粒子は球状で、Al 添加と Al+C 添加の試料では多面体をしている。これらに対し、B (HP-3), B+C (HP-6) 及び Al+B+C (HP-7) を添加した焼結体では平均粒子径は $2.4\sim 4.4\ \mu\text{m}$ で、原料粒子は 10 倍程度粒成長をしている。これらの結果より、B に SiC の粒成長を促進する効果があることは明らかである。そして B 及び B+C 添加試料では粒子は球状に、一方 Al+B+C 添加試料では板状に粒成長を起こす傾向が認められる。また無添加試料でほとんど粒成長が起こっていない

Fig. 5. X-ray images of the SiC hot-pressed with B (2 %) at 1900°C .

ないということは、 Al_2O_3 に富むガラス相が溶融してできる液相へのSiCの溶解度は小さいことを示唆している。すなわち、無添加試料のち密化に与える液相の影響は加圧下における主に粒子の再配列を促進した結果と考えられる。

図5はB添加試料の破断面を研磨後、XMAにより面分析した結果である。これらの写真より、焼結体中にはSiC以外に少なくともAl-OとBに富む2種の領域があり、添加したBは局在化していることが分る。酸素の分布量の多い領域は Al_2O_3 に富むガラス相を反映しているものと理解される。

3.2.2 強度と硬度

加圧焼結体の曲げ強度を表3に示す。B (HP-3) 及びB+C (HP-6)を添加した焼結体の強度は35 kg/mm²以下で、そのほかの試料では約40~50 kg/mm²であった。最も高い強度はAl+B+C添加試料 (HP-7)で得られ、56 kg/mm²であった。表3から明らかなように焼結体の強度に対する密度の影響は小さく、BとB+C添加試料の強度が低いのは他の試料より構成粒子が大きいためであろう。Al+B+C添加試料でも構成粒子は大きい、B及びB+C添加試料と異なり強度は高い。この試料では4~7 μm の板状粒子がからみ合い、そのすき間をアスペクト比の小さな粒子が埋めた組織をしており、板状粒子が一種の強化剤として働いているため強度が低下しないのであろう。このように形状異方性のある粒子組織の焼結体で室温あるいは高温強度が高く

なることについては、長谷ら⁹⁾、米屋¹⁰⁾も報告している。SiCの常圧あるいは加圧焼結体の室温強度は高いもので80 kg/mm²程度であるが^{11), 12)}、強度は焼結助剤や構成粒子径等で変化し、報告されている強度の多くは50~60 kg/mm²である^{4), 13), 14)}。これらの値と比較し、著者らが作製したSiC焼結体の強度は不純物含有量が高くとも同等の値であることが分った。ビッカース硬度を図6に示す。硬度に及ぼす焼結体の構成粒子径の影響は小さく、図6のように相対密度の上昇に伴い硬度は次第に増加し、相対密度97.0%のAl添加焼結体で2090 $\pm$ 150 kg/mm²となった。すなわち、曲げ強度と硬度の相関関係は小さい。SiC焼結体の硬度が密度に依存することについては木下ら⁸⁾も報告している。相対密度の近い無添加試料とC添加試料で硬度に相違があるのは、粒界の組成あるいは粒子間の結合強度が異なるためであろう。SiCのビッカース硬度はCVD-SiCで3000~4000 kg/mm²¹⁵⁾の高い値が報告されているが、市販の常圧焼結体は2400~2700 kg/mm²の硬度¹⁶⁾を有している。これらの値に比べると本焼結体の硬度は低い、高密度化により硬度は更に上昇するものと期待される。今後、更に焼結体の高温強度を明らかにするとともに、耐熱衝撃性、耐酸化性等を検討する必要がある。

4. 結 論

シラスガラスとカーボンブラックから合成した純度84.4%の β -SiC粉体 (平均粒径0.34 μm)の常圧及び加圧焼結をアルゴン雰囲気中で行い、以下のことが明らかとなった。

(1) SiC粉体には Al_2O_3 に富むガラス相が含まれているが、2100°Cまでの常圧焼結では種々の焼結助剤を添加してもほとんどち密化は起こらなかった。これは原料粉体の不純物量が高いためと焼結中の重量減少が大きいためである。重量減少の大部分はガラス相とSiCの蒸発によるものである。

(2) 1900°C以下で焼結した試料の主生成相は3Cで、2000°Cで3Cの一部は4Hと6Hへ転移し、2100°Cでは4Hのみが生成した。生成した3Cと4Hの格子定数はそれぞれ純度の高いSiCの格子定数より大きい。

(3) 200 kg/cm²の圧力下、1900°Cで30分焼結した試料の原料粉体の密度 (3.32 g/cm³)に対する相対密度は、無添加とC添加 (2%)の試料では85~90%で、Al (2%), B (2%), Al+C (2+2%), B+C (2+2%)及びAl+B+C (2+2+2%)を添加した試料では93~95%までち密化した。加圧下では、ガラス相に基づく液相がSiC粒子の再配列を著しく促進するためにち密化が起こりやすい。無添加とAl, C及びAl+C添加焼結体の構成粒子径は原料粒子径とほとんど変わらない

Fig. 6. Relative density of hot-pressed SiC and Vickers hardness.

Key	Additive	(wt %)
○	Undoped	0
□	Al	2
△	B	2
●	C	2
■	Al+C	2+2
▲	B+C	2+2
▲	Al+B+C	2+2+2

が、B、B+C及びAl+B+C添加焼結体では10倍程度の粒成長が認められた。

(4) B及びB+C添加の加圧焼結体の室温強度(3点曲げ法)は35 kg/mm²以下で、無添加焼結体とAl, C, Al+C及びAl+B+C添加焼結体の強度は40~50 kg/mm²であった。ビッカース硬度は密度の上昇とともに高くなり、相対密度97.0%のAl添加焼結体で最高2090±150 kg/mm²を示した。強度と硬度の相関関係はほとんど認められなかった。

付 記 本研究の一部は、昭和58年1月17日第21回窯業基礎討論会で発表した。また、本研究に対し鹿児島県資源開発協議会の研究助成を受けた。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 島田欣二, 福重安雄, 窯協, 83, 565-70 (1975).
- 2) 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 末川幸弘, 窯協, 92, 118-25 (1984).
- 3) 瀬高信雄, “高純度炭化ケイ素の研究に関する資料”, 科学技術庁無機材質研究所 (1967) p. 51.
- 4) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 井関孝善, 窯協, 87, 576-82 (1979).
- 5) 猪股吉三, 井上善三郎, 窯協, 78, 133-38 (1970).
- 6) 三友 護, 猪股吉三, 熊埜御堂真士, 78, 224-28 (1970).
- 7) Y. Inomata, H. Tanaka, M. Inoue and H. Kawabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 353-55 (1980).
- 8) 木下 実, 松村浩行, 岩佐美喜男, 速水諒三, 窯協, 89, 302-09 (1981).
- 9) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 植田 宏, 窯協, 87, 522-28 (1979).
- 10) 米屋勝利, 東京工業大学学位論文 (1978) p. 92.
- 11) 中村浩介, 竹田幸男, 第18回窯業基礎討論会講演要旨集 (1980) p. 13.
- 12) J. W. Edington, D. J. Rowcliff and J. L. Henshall, *Powder Met. Int.*, 7, 82-96 (1975).
- 13) 田中英彦, 猪股吉三, 川端治雄, 窯協, 88, 570-74 (1980).
- 14) W. Ashcroft, “Special Ceramics 6”, Ed., P. Popper, The British Ceramic Research Association (1975) p. 245-60.
- 15) 米屋勝利, “ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物”, 宇田川重和, 柳田博明, 須藤儀一編著, 講談社 (1982) p. 263.
- 16) 小野拓郎, 阿部 弘, 工業材料, 29, 114-18 (1980).