炭化ケイ素の焼結に及ぼすメカノケミカル効果

管野 善 則

(名古屋工業技術試験所)

Mechanochemical Effect on the Sintering Behavior of Silicon Carbide Powder

Yoshinori KANNO

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya 462

Aluminium-doped beta silicon carbide powders were activated mechano-chemically by fine grinding in a vibration ball mill. The resultant powders doped with metallic boron (0.2%) and carbon (2%) was normally sintered under Argon flow, and the effect of mechanochemical activation on the densification of β -SiC was investigated. The results obtained are as follows :

- (1) *The moldability of the ground powders decreased remarkably. The mechanochemical activation made very little contribution to the densification of β -SiC and accelerated only the surface diffusion at lower temperatures.*
- (2) *Fine powders with the average particle size of $0.29\ \mu\text{m}$ and maximum size of ca. $1.0\ \mu\text{m}$ is recommended as a starting powder.*
- (3) *The ground powders showed a large weight loss during sintering, and stimulated the growth of plate-like crystals at elevated sintering temperatures. The plate-like crystals tend to retard the extensive consolidation of β -SiC.*

[Received May 1, 1986]

Key-words : Silicon carbide, Vibration ball milling, Activation of ceramic powders, Surface diffusion, B_4C/C thermocouple, Normal sintering, Boron, Carbon

1. 緒 言

共有結合性化合物からなるセラミックスは、その結合の特質からみて高温構造材料、高温機能材料としての用途が考えられ、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) を代表例として盛んに研究開発されている。しかし、これらの結晶は結合に方向性があり金属材料と異なり、2物体間の接触界面における電子雲の変形や緩和が起こり難く、単味での常圧焼結ではち密化が困難とされている。

SiC においては、Prochazka¹⁾ が β 型の微粉末に炭素 (C) とホウ素 (B) を助剤として添加することにより常圧焼結による固相焼結に成功していらしい急速に発展し、より高密度で高温強度の低下しない焼結体をめざして助剤探索や焼結手法の改良が行われている^{2)~4)}。

著者は焼結原料粉末の“活性”の観点から研究を進めているが、従来より粉体材料の特性、活性を記述する方法として、熱量計を用いて表面自由エネルギーの測定より表面过剩エンタルピー ΔH^* を算出する熱力学法と X 線回折のピーク強度の低下や、ピーク幅の広がりから格子ひずみなどを算出する結晶学法とが一般に用いられている。更に赤外線吸収スペクトルやラマン分光法により、シグナルのシフトを観測し、結晶中の結合状態 (Bond structure) を調べる方法⁵⁾ やプローブ分子を用いた昇温脱離法により表面活性を探る手法⁶⁾ が考えられている。

しかしこれらの手法により評価されてきた粉体材料の

特性、活性と易焼結性、ち密化能との関係が明白にされているとは言い難いのが現状と思われる。著者は前報⁷⁾ において、焼結特性向上をめざした振動ボールミルによる SiC 粉末のハンドリングに関してメカノケミカル効果の観点から論じ、粉末特性、活性の変化を比表面積測定、X 線回折、熱量計、昇温脱離法により検討し、以下の点を明らかにした。①微粉砕処理により粉末の比表面積は著しく増大し、表面の活性化度、結晶格子のひずみも増大する。②粉砕された SiC 粉末の表面拡散は著しく助長されるが、しかし誘起された大幅な格子ひずみの増大はアニーリングにより緩和されてしまう傾向にある。

しかしながら、これらのメカノケミカル効果が最終的な焼結によるち密化効果に対して、いかに作用するかに関しては明らかにされていない。そこで本研究では SiC 粉末の焼結に及ぼすメカノケミカル効果に関して結論を明らかにすることを目的として行った。

2. 実 験

2.1 原料

使用した SiC 粉末はイビデン製で、製造時アルミニウム (Al) をドーブした「ベーターランダムウルトラファイン」である。その粉末特性を表 1 に記した。各特性値の測定法の詳細は前報⁷⁾ の実験の項に記した。表 1 の格

Table 1. Characteristics of Al-doped β -SiC powders.

SPECIFIC SURFACE AREA :	21.2 m ² /g
DENSITY :	3.17 g/cm ³
CRYSTALLITE SIZE :	60 nm
LATTICE STRAIN :	6.6x10 ⁻⁴ [-]
CRYSTAL PHASE :	3C, 2H (slightly)
LATTICE CONSTANT :	0.4361 nm

子定数 a_0 は他の Al をドーピングしていない「ウルトラファイン β -SiC」の値 0.4359 nm (前報⁷⁾ で使用した粉末) と比較して膨張しており, Al が固溶した可能性を示している. ちなみに Al, ケイ素, C の共有結合半径は, それぞれ 0.125 nm, 0.12 nm, 0.077 nm であり⁸⁾, 格子定数の膨張を裏付けると考えられる.

更に, 0.3% のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に超音波を用いて十分に分散させ, セイシン企業製 SKA-5000 により粒度分布を測定し, 図 1 に示す. その結果, 本試料は平均粒径が 0.29 μ m で, 1 μ m 以下の粒子含有率が 96% であり, 比較的粒度調整の良い粉末であった.

表 2 に本原料中に含有される金属不純物の化学分析結果を記した. 化学分析の方法は以下のである. Na₂CO₃ 溶解後, 融解物を HCl に溶解し, 更に不溶性 SiO₂ を濾過し, その不溶 SiO₂ に HF-H₂SO₄ を添加し加水分解し, Si を SiF₄ として揮発させる. そののち, この残液と濾液を混ぜて ICP 発光分析, 原子吸光分析

Fig. 1. Particle size distribution of as-received Al-doped β -SiC powders.**Table 2.** Chemical analysis of metal impurity in Al-doped β -SiC.

Al	Ca	Cu	Ti	Mg	Mn	Cr	Fe	Ni	B
6300	510	13	260	150	10	340	630	7	8
UNIT (PPM)									

に供した.

表 2 に記した Al の含有量は前報⁷⁾ で使用した試料の Al の含有量, 約 340 ppm と比較して 19 倍近い値を示した.

添加剤として用いたホウ素は Starck 製の無定形金属ホウ素粉末 (純度 95~97%) であり, 炭素としては有機樹脂を炭化した無定形の微細粉末を使用した.

2.2 SiC の粉碎及び混合粉末の成形

Al ドープした β -SiC 粉末を精製メタノール中による湿式法で振動ボールミル粉碎し, メカノケミカル活性化処理を施した. 湿式法で行った理由は酸素混入防止及び均一粉碎を達成させるためである. 使用したボール及びポットは SiC 製のものを使用し, 不純物の混入を極力抑制した. なお, 粉碎実験の詳細は前報⁷⁾ に記した. 粉碎された β -SiC は室温下で真空脱気し, 窒素中に保存し, 混合・成形処理に供した.

粉末の混合は所定量の B と C を添加し, アセトン媒体としてテフロン製のボールを用い, 24 時間処理した. 混合粉末は 0.5 g ひょう量し, 88 MPa で予備成形したのち, ラバーに真空充てんし, 196 MPa の静水圧プレスで 1 分間保持し, 11 ϕ ×約 3 mm のペレットに成形した. 得られた成形体はノギス, マイクロメーターにより, その寸法を測定し成形体密度を算出した.

2.3 焼結及び焼結体の特性評価

焼結は黒鉛抵抗炉により B₄C/C サーモカップルを用

Fig. 2. Details of attachment on B₄C/C thermocouple.

いて炉内温度を P. I. D. 制御し、焼結温度（保持温度）は視窓よりパイロスコープで測定した。常温から 1600°C までの昇温中は昇温速度約 300°C/h で油拡散ポンプで排気しながら真空中で加熱した。そのうち、1600°C で 15 分間保持し、その間にアルゴンガス 1 気圧を導入し、更に同じ昇温速度で所定の焼結温度まで昇温し、同温度で 15 分間焼成した。

B₄C/C サーモカップルの詳細及び温度制御ユニットの細部は前報⁷⁾に記した。本論文では、図 2 にこのサーモカップルの真空炉に対する装着法に関して詳しく示した。B₄C/C サーモカップルは外側がグラファイトでおおわれており、ち密性からみてこのまま真空炉に装着することは不可能である。したがって、本実験ではステンレス保護管中に装てんし、加熱部近傍端は無機系接着剤で固定し、冷接点を重ねた水冷端はエポキシ系接着剤で固定し、真空に保った。その結果、室温下で短時間の内に 10⁻⁴Pa 台に入り、2200°C までの真空あるいは不活性ガス中焼結が可能であった。

得られた焼結体の密度は水中置換によるアルキメデス法により測定した。焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、その組織を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 成形体密度に及ぼす粉碎の効果

SiC のような難焼結性化合物の焼結においては成形体密度をいかに上げるかは非常に重要な問題と考えられる。図 3 に粉碎時間による成形体密度の変化の様子を示した。成形体の相対密度は粉碎時間の増大につれて徐々に低下する傾向を示し、特に長時間の粉碎処理は成形体密度の著しい低下につながり、あまり好ましくない。

長時間粉碎による著しい成形体密度の低下は SiC において特に著しいものと考えられ、定性的には以下のように推論される。著者はすでに振動ボールミル処理による SiC, Si₃N₄, SiO₂ (石英) 粉末の特性変化について報告した¹⁰⁾。その結果、SiC は Si₃N₄ と比較して、より

Fig. 3. Variation of relative density with grinding time.

微細粒子にまで粉碎されやすく、格子ひずみも大きく、またひずみが残留しやすい傾向があることを明らかにした。その原因としては、SiC 粒子の場合、振動ボールミルによるせん断応力により破壊が起こり、更に靱性値の低さも手伝って破壊の伝播が進行しやすく、相対的に破断面に鋭利な面が発生しやすい。その結果、成形性の低下に結びつくものと考えられる。

3.2 焼結体密度に及ぼす粉碎の効果

田中ら¹¹⁾は β -SiC 粉末の常圧焼結における B と C の最適添加量に関する研究で、焼結に必要な B の最適添加量は 0.15~0.2 wt% であり、0.3% 以上添加すると異常粒成長を起こし、C の最適量は 1~2 wt% であることを報告した。したがって本実験においては B, C の添加量をそれぞれ、特に記さないかぎり 0.2, 2 wt% に固定し、粉碎によるメカノケミカル効果が焼結過程におけるち密化に対していかに作用するかを把握することにつとめた。

図 4 に粉碎時間による焼結体密度の変化を 2150°C, 2000°C 焼成の場合について示す。ち密化の進行した 2150°C 焼成の場合、粉碎時間の増大につれて単調に焼結体密度の低下がみられた。2000°C 焼成の場合も、96 時間粉碎した試料において著しくち密化が抑制されており、本実験条件下では強制的な振動ボールミル粉碎により粉末内部に格子ひずみの形で蓄積された機械的エネルギーの付与分は原料粉末のち密化能向上に対しては何ら正の効果を及ぼすことがないと考えられる。

3.3 焼結温度による焼結体密度の変化

図 5 に焼結温度による焼結体密度の変化を未処理の粉末と 96 時間粉碎処理した粉末の例について示す。

焼結体密度は 2100°C 付近で最大値を示し、それ以上の温度域では徐々に低下する傾向を示している。これは到達でき得る最高密度に達した後、焼結体内部に取り残

Fig. 4. Variation of apparent density of sintered bodies with grinding time.

Fig. 5. Apparent density of sintered bodies as a function of sintering temperature.

された気孔をそれ以上に減ずることは困難であり、余剰の熱エネルギーの投与は SiC の分解や異常粒成長のためのエネルギーとして消費されてしまう結果、逆に密度の低下が生じるものと推量される。したがって SiC のような強い共有結合性をもつ化合物の焼結においては、その温度、添加物量、雰囲気等に関する一連の最適焼結条件が非常に狭い範囲に限定されてしまうものかもしれない。その理由としては概念的に Bond structure が挙げられよう。Si と C は 2 種の電気陰性度の差が小さく、結合の極性が微小となり、種々の意味での反応性が低下している。また原子間の結合の方向性がきつくと、結合エネルギーも大きい。そのため、ある臨界温度になるまで原子のゆらぎが小さく、焼結を促すところまでいかない。また、その臨界温度を過ぎると急激に昇華・分解と結びついてしまうものと考えられる。

大河内ら¹²⁾はガス蒸発法で作製した SiC 超微粉末の常圧焼結において、2200°C で焼結したとき最高密度が得られると報告している。本実験で 2100°C 近辺において最高密度を示した理由は粉末合成時における微量の Al の添加が結合のイオン性を増大させ、より低温における焼結を可能ならしめたものと考えられる。

図 5 においても未処理粉末の方がち密化能が高く、振動ボールミルによる強制的な微粉碎処理は、高密度焼結体作製を目的とした粉末処理としてはあまり好ましくないという結論が得られた。

3.4 焼成時における質量損失に及ぼす粉碎の効果

図 6 に 2000°, 2100°C 焼成の場合について、焼成に伴う質量損失に及ぼす粉碎の効果を示した。粉碎時間の増大につれて、質量損失は激しくなる傾向にあり、特に低温焼結においては、未処理と粉碎処理の差が大きく、強制的な微粉碎により結晶構造そのものが損傷を受け、表

Fig. 6. Variation of weight loss with grinding time.

面層近傍では比較的低温でも Si と C の結合が切れやすくなっている可能性がある。更に粉末のハンドリングの段階において、どうしても酸素の混入は避け難く、酸素含有量の増加も質量損失を大きくさせる原因とみられる。

3.5 焼結体密度に及ぼすカーボン添加量の効果

従来より助剤としての B, C の効果として、Prochazka¹⁾は B が粒界エネルギー (γ_{gb}) を下げ、C は表面エネルギー (γ_{sv}) を上げ、 $\gamma_{gb}/\gamma_{sv} < \sqrt{3}$ のときち密化が可能になるとした。長谷ら¹³⁾は $\gamma_{gb}/\gamma_{sv} = 1.39$ が最頻値であるとし、SiC のち密化にとって熱力学的制限は存在しないとした。猪股ら¹⁴⁾は γ_{gb} の平均値は γ_{sv} の 1.88 倍以上であろうと推論した。Greskovich ら¹⁵⁾は B が焼結時に表面拡散を抑え、粒成長を防止することによってち密化すると考えた。これらの不一致性からみて B, C の添加効果に関して十分に解明されたとは言いが、やはり C の焼結促進作用の一つは表面酸化物の

Fig. 7. Apparent density of sintered bodies as a function of the amount of carbon addition.

除去による表面エネルギーの増大が挙げられる。

3.4 節に記したように粉碎試料は混入酸素量が未処理のものと比較して増加している可能性が考えられるの

で、C 添加量を変えたときの焼結体密度に及ぼす効果を図 7 に示した。この場合、焼結温度は 2100°C、添加 B 量 0.2 wt% に固定して行った。

Fig. 8. SEM photographs of fracture surface of sintered bodies. Boron 0.2 wt%, carbon 2 wt%.
(a) Original, (b) 24 h grinding, (c) 48 h grinding, (d) 96 h grinding

その結果、粉碎試料の方がいずれの C 添加量の場合でも小さな値を示し、C 含有量不足のために粉碎試料のち密化が劣ったのではないことが明らかとなった。また、C 添加量の増加につれて、焼結体密度は低下する傾向を示し、過剰 C 量の添加はち密化を阻止する傾向があるものと思われる。これは必要量以上の C が存在すると、C の拡散係数が極端に小さいことより、逆に SiC 同士の合体のさまたげになることが考えられよう。

3.6 焼結体の微構造観察

添加 B, C 量がそれぞれ 0.2, 2 wt% の場合、1650°, 2100°C で焼成した破面を SEM により、同一倍率で観察し、1650°C 焼成については、図 8 (A) に、より高倍率の例を図 8 (B) に示した。図 8 で (a), (b), (c), (d) はそれぞれ未処理、24 時間、48 時間、96 時間処理を示す。

1650°C 焼成の場合、ペレット形状寸法測定では明りょうなち密化を認めることができず、図 8 (A) の写真からも明白な事項は述べられない。しかし、高倍率の図 8 (B) の例から以下の事項が考えられよう。粉碎試料は未処理のものと比較して粒子 1 個の大きさが小さく、粉碎による微細化が理解される。しかし形状は丸みを帯びている。粉碎直後の SiC の形状は比較的鋭利な面を持つ粒子が多く見られる¹⁶⁾。しかし 1650°C の加熱処理で形状は大部分丸みを帯び、この図からも粉碎試料の表面が活性化され、表面原子の移動度や反応性が著しく高まり、前報⁷⁾で明らかにしたようにメカノケミカルに活性化されたためであるとみられる。また粒子間の接合及び合体が起きており、一部分粒子数個が一系列につながった部分もみられる。しかし成長粒子の大きさは、未処理と比べてまだ微細であった。

一方、未処理粉末の場合も同様に粒子間の接合及び合体が起きており、出発時の平均粒径、0.29 nm の粒子と 1 nm ぐらいの大きさの粒子とが合体し、徐々に粒成長していることが観察される。したがって、この図から判断するかぎり、焼結の初期過程においてもメカノケミカルに活性化された結果、蓄積されたエネルギーはち密化に寄与する可能性は薄いものと考えられる。

一般にち密化を伴わない焼結現象による微構造変化は表面拡散、蒸発、凝縮、あるいはこれらの複合機構で進行するものと考えられている。 β -SiC については、Greskovich ら¹⁵⁾及び、長谷ら¹³⁾が提案し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、特にメカノケミカル活性化処理により、なお一層より低温領域においても表面拡散のみが助長されるものと考えられる。このように表面拡散のみが助長された結果、粒子形状の丸み化(球状化)をもたらす、その過程において、メカノケミカルに与えられたひずみエネルギーが緩和されてしまい、合体による粒子の接合や粗大化が進行する

が、高温でち密化に役立つ体積拡散が盛んになったときには、意図的に付与された内部蓄積エネルギーは消滅しており、ち密化には寄与しないと判断されよう。しかし、この考えも、SiC のような共有結合性化合物において言えることであり、Johnson¹⁷⁾及び Moriyoshi ら¹⁸⁾が報告しているように金属や一部の酸化物の焼結において、表面拡散と粒界あるいは体積拡散の複合した機構により初期焼結が進行するような化合物では、メカノケミカル活性化処理がち密化に効果を及ぼす可能性も否定できない。

最高密度の得られた 2100°C 焼結体の破面観察では、粉碎試料の方が未処理のものより気孔率も高く、ち密化が劣っていたことが分かる。更に粉碎試料の場合、板状結晶が成長しており、この板状結晶が互いに絡みあってち密化を阻害したことがうなづける。また、この板状結晶は焼結温度が高くなるにつれて成長しやすくなり、異常粒成長の原因になると思われる。

いずれにしても、 β -SiC の焼結においては、低温領域における表面拡散を抑制し、できるだけ内部蓄積エネルギーが体積拡散に寄与するようにもって行くことが高ち密化を達成できる鍵であると考えられる。

4. 総 括

著者は振動ボールミルによる強制的な微粉碎処理により、SiC 粉末の活性を向上させることを行ってきた。活性向上の諸因子としては格子欠陥の導入、格子不整の増大、比表面積の増加、浸漬熱測定より算出される表面エネルギーの増大等が挙げられる。

しかしながら、これらの諸因子の増大をはかっても SiC 粉末のち密化能向上には直接的に結びつかず、あまり苛酷な微粉碎はち密化能に対して負の効果が発生することが判明した。以下、本論文で得られた知見を列記すると以下のようになる。

(1) 強制的に微粉碎した粉末の成形性は低下し、その低下傾向は粉碎時間が進むにつれて著しく加速される。

(2) 微粉碎処理により誘起されたメカノケミカル効果は SiC 粉末のち密化に寄与することがなく、低温における表面拡散のみを加速するだけである。

(3) β -SiC 原料粉末としては、平均粒径 0.29 μm 、1 μm 以下の粒子含有量 96% 程度のもので十分であり、それ以上に超微細な粒子は必ずしも必要でない。

(4) 微粉碎された粉末は焼成時における質量損失が大きく、また焼成温度が上昇するにつれて板状結晶に成長しやすくなり、それが絡み合っただち密化を阻害する傾向がある。

(5) $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ サーモカップルにステンレス保護管をかぶせ、無機系接着剤を使って真空炉にそう入すること

により、2200°Cまでの真空あるいは不活性ガス中加熱を放射温度計を使用せず、容易に行うことが可能となった。

結論として、単なるボールミルでゆっくり混合し、凝集粒子を解砕し、均一混合を達成させる目的のためには有効な手段であるが、強制的な微粉碎処理はセラミックスの製造プロセスとして、あまり好ましくなく、ち密化の観点からは適度な大きさの粒子が望まれることになる。

付 記 この研究は、科学技術庁振興調整費による補助を受けて行った。

文 献

- 1) S. Prochazka, "Material Science Research, 9", Plenum Press (1975) p. 421.
- 2) J. A. Coppola, M. Srinivasan, K. T. Faher and R. H. S. Smoak, "Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics", Tokyo Institute of Technology (1979) p. 400-17.
- 3) H. Tanaka and Y. Inomata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 87, 541-42 (1979).
- 4) 田中英彦, 猪股吉三, 川端治雄, 窯協, 88, 76-80 (1980).
- 5) A. S. Berger, V. V. Boldyrev and N. P. Kotsupalo, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 257, 888-91 (1981).
- 6) 管野善則, 粉体工学会誌, 22, 139-43 (1985).
- 7) 管野善則, 窯協, 93, 561-65 (1985).
- 8) "Lange's Handbook of Chemistry", 11th Edition McGraw-Hill (1973) p. 3-118.
- 9) 管野善則, 窯協, 94, 449-51 (1986).
- 10) Y. Kanno, *Powder Technology*, 44, 93-97 (1985).
- 11) 田中英彦, 猪股吉三, 佃 一志, 萩村 厚, 窯協, 92, 461-65 (1984).
- 12) 大河内正人, 安藤義則, 窯協, 94, 36-44 (1986).
- 13) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 富塚 功, 窯協, 87, 317-21 (1979).
- 14) 猪股吉三, 上村揚一郎, 井上善三郎, 田中英彦, 窯協, 88, 60-65 (1980).
- 15) C. Greskovich and J. H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 336-43 (1976).
- 16) 管野善則, unpublished data.
- 17) D. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 40, 192-200 (1969).
- 18) Y. Moriyoshi and W. Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 81, 102-07 (1973).