遊離 Si を多く含む SiC 超微粉の焼結時における粒成長

安藤義則・大河内正人

(名城大学 理工学部 一般教養科)

Grain Growth in the Sintering of Ultrafine SiC Powders Containing a Large Amount of Free Si

Yoshinori ANDO and Masato OHKOHCHI

(Department of Physics, Meijo University
1-501, Shiogamaguchi, Tenpaku-ku, Nagoya-shi 468)

Ultrafine powders of β -SiC containing 35 wt% free Si produced by the gas evaporation method were sintered under the atmosphere of Ar at 1 atm. When 5 wt% amorphous B was added as a sintering aid, remarkable grain growth occurred. Thin wide plates larger than 500 μm and round-shape polyhedra grew heterogeneously on the surface of sintered bodies at temperature higher than 2000°C within the closed graphite crucible. Clearcut growth steps were observed in the SEM images on the surfaces of both thin plates and round-shape polyhedra. The densification of sintered bodies was prohibited remarkably by the grain growth of such large crystals.

[Received November 12, 1986; Accepted February 10, 1987]

Key-words: Grain growth, Silicon carbide, Ultrafine powders, Pressureless sintering, Boron addition, Growth steps, SEM

1. 緒 言

SiC はいわゆるファインセラミックスの一つとして、構造材あるいは機能性材料として種々の用途に供せられている。その際、金属と違って目的に応じた形状に機械加工するのは容易でないため、粉末状の原料を適当な形に成形し、それを焼結して用いることが多い。焼結用原料としては粒径が 1 μm 以下の小さいもののほど高密度の焼結体を得られており、ホウ素と炭素を助剤として用いる常圧焼結により理論密度に近い焼結体を得られることが知られている^{1),2)}。

焼結性の良い粒径 1 μm 以下の SiC 微粉末を得るために種々の方法がとられており、0.1 μm 以下の SiC 超微粉は主に気相から合成されている^{3),4)}。低圧のガス中で蒸発を行うガス蒸発法もその一つであるが、この方法で 50 nm 前後の SiC 超微粉を合成することができる⁵⁾。この超微粉に対してもホウ素と炭素が有効な焼結助剤であることが確かめられた⁶⁾。

原料粉末を作製する際の雰囲気ガスの種類によっては、SiC 超微粉に混じって純粋な Si の粒子もかなり含まれる⁷⁾。このような遊離 Si の存在は焼結にとって好ましくないと言われている。ここでは、遊離 Si を多く含む原料粉末の焼結においてどのような現象が生じ、どのような理由で好ましくないかを調べた。

2. 実験方法

2.1 SiC 超微粉の作製と成形

出発原料としては純度の高い固形 Si と炭素棒を用い、低圧のガス中で両者の間にアーク放電を生じさせて

蒸発を行う。蒸発した Si 原子と炭素原子はガス中で衝突を繰り返して凝集し、 β -SiC 超微粒子からなる煙が発生する。その際、雰囲気ガスとして He や Ar などの不活性ガスを用いると、蒸発時の Si と C との蒸気圧の差に依存する蒸発原子数の差がそのまま生成物に現れ、SiC 超微粉中にかなりの割合で遊離 Si が混入してくる。ガス圧が高いほどその比率は高く、50% を超える場合もある。雰囲気ガスとして炭素原子を含む CH_4 ガスなどを用いると蒸発する炭素原子の不足分を補うことができる。 CH_4 ガスの圧力と流量が適当であれば遊離 Si を全く含まない SiC 超微粉を得ることもできる⁸⁾。

ここでは Ar ガス 3 Torr 中で作製した遊離 Si を約 35 wt% 含む平均粒径 50 nm の β -SiC 超微粉を焼結用原料として用いた。なおこの原料において未反応の遊離炭素も 2~4 wt% は蒸発時に必然的に含まれている。原料粉末に、SiC の焼結助剤として有効であることが知られているホウ素を 1~5 wt% 添加して、アセトン溶剤としてボールミルで 20 時間混合した。それを乾燥した後、金型に入れ 30 MPa の圧力で一軸圧縮して成形し、 $\phi 8 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ のペレットを作製した。更にそれを 100 MPa の静水圧でラバープレスしたものを焼結用試料とした。この成形体の相対密度は 40~50% であった。

2.2 成形体の焼結方法

成形したペレットを黒鉛容器に入れ、黒鉛ヒーターを備えた焼結炉で焼結した。1500°C までは真空中で 10°C/min の割合で昇温し、1500°C に 1 時間保持した後、Ar ガスを 1 気圧導入した。その後 1600~2200°C の間の適当な焼結温度に昇温し、1 時間常圧焼結した後、ヒー

Fig. 1. The schematic diagram of the sintering crucible. (a) Open system, (b) Closed system

ター電源を切って冷却した。

焼結炉としては図1(a)及び(b)に示す2種類のものを用い、焼結の際の雰囲気を変えた。一つは図1(a)のように試料をArガスにさらしたまま、5 l/minの割合でArガスを流して焼結する開管系である。他方は図1(b)のように試料をふたつきの黒鉛容器に封じて、雰囲気のArガスも封じ込んだまま焼結する閉管系である。遊離Siを含まない原料の常圧焼結においてより高密度の焼結体が得られているのは前者の開管系の焼結炉である。

3. 実験結果

遊離Siを35 wt%含む β -SiC超微粉を開管系の焼結

炉で焼結した焼結体表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の例を図2(a)~(d)に示す。ホウ素の添加量が1 wt%のものと5 wt%のものとは、5 wt%添加の方が粒成長が進んでいる。また焼結温度が高くなるほど丸みを帯びたより大きな結晶粒が成長する。焼結温度1800°Cのときには薄板状の結晶もわずかに成長している。焼結温度2200°Cではすべてが多面体状の粒子であり、大きいものは50 μ mを超える。それらの中にはすき間があるため焼結体の相対密度は高い場合で70%にしか達していない。またそれらの焼結体の表面部分からのX線回折図形では遊離Siの残存は確認されないが、焼結体を粉砕して粉末X線回折図形をとってみると、焼結前と類似して β -SiCの回折強度とともに遊離Si結晶による回折強度の存在が明らかに認められた。

閉管系の焼結炉で2000°C以上の焼結温度で焼結した場合には、図3にみられるように300 μ mを超える大きさの薄板結晶と数10 μ m程度の丸みを帯びた粒状の結晶とが同一の焼結体表面に共存する。このように異常に大きな薄板結晶は焼結体の表面に多く存在し、しかも表面でも端に近い方により多く存在する。それに対して、丸みを帯びた粒状の結晶は焼結体の表面のみならず、どんな破面でも同じように観察される。

薄板の大きさは焼結温度が高くなるほど増大し、大きいものでは1 mmを超える。また、ホウ素の添加量は1 wt%

Fig. 2. SEM photographs of the surfaces of the sintered bodies by the use of the crucible in open system. (a) B 1 wt% added, the sintering temperature $T_s=1800^\circ\text{C}$, (b) B 5 wt% added, $T_s=1800^\circ\text{C}$, (c) B 1 wt% added, $T_s=2200^\circ\text{C}$, (d) B 5 wt% added, $T_s=2200^\circ\text{C}$.

よりも 5 wt% と多い方が薄板結晶の成長が著しい。薄板結晶の表面にはしばしば図 4 (a) 及び (b) の SEM 写真に見られるような複雑な模様をした成長ステップが観察される。それらのうち同心円状に広がっているものなどコントラストの強いステップは、コントラストが弱く

Fig. 3. SEM photograph of the surface of the sintered bodies by the use of the crucible in closed system, B 5 wt% added, $T_s=2050^\circ\text{C}$.

Fig. 4. SEM photographs of growth steps seen on the surfaces of the thin plate-like crystals. Sintered with the crucible in closed system at 2050°C , B 5 wt% added.

Fig. 5. SEM photographs of growth steps seen on the surfaces of round-shape crystals. Sintered with the crucible in closed system at 2050°C , B 5 wt% added.

高さの低いステップが数本以上集まって生じている。

丸みを帯びた粒状の結晶の表面にも図 5 (a) 及び (b) に見られるような同心円状の成長ステップが観察される。しかし、そのステップの高さは薄板結晶の表面にみられるものに比べると 1 けた低く、SEM 像の拡大倍率も 1000 倍を超えないとその存在が確認できない。これらの焼結体の粉末 X 線回折図形では開管系の場合とは異なり、6 H-SiC の回折強度が強く、遊離 Si の存在は確認されなかった。

焼結体の相対密度は粒状及び薄板結晶の粒成長が進むほど減少し、粒成長と焼結体の密化は両立できない。 2000°C 以上の温度で焼結した場合は、その相対密度は 60% 以下と低い。また、遊離 Si を多く含む原料の焼結体では重量減少が顕著であり、多いときには 40% にも達する。

4. 考 察

4.1 薄板結晶の成長

遊離 Si を 35 wt% 含む β -SiC 超微粉を原料とし、Ar 1 気圧中で焼結を行ったとき、薄板上の結晶が成長したのはかざられた場合である。すなわち、助剤としてホウ

素を添加した成形体を閉管系の焼結炉で 2000°C 以上の高温で焼結したときだけである。ホウ素量が多いほど、また焼結温度が高いほど薄板の成長の度合いが著しかった。この場合、極端に大きな薄板結晶が成長したのは焼結体の表面だけであるが、焼結体内部のどこでも絡み合った板状結晶の成長は認められた。このように薄板結晶が著しく成長した焼結体の X 線回折図形では遊離 Si の残存はなく、代わりに 6 H-SiC が生じていた。

それに対して、遊離 Si を 12 wt% 含む SiC 超微粉単味の焼結体及びホウ素を 1 wt% 添加した焼結体の SEM 写真の例は前報⁶⁾の図 3 (a) 及び図 4 に示した。この場合の焼結炉は図 1 (a) の開管系と同じである。単味の場合には、2200°C の高温でも薄板結晶は成長しなかったが、ホウ素を 1 wt% 添加した場合には、1950°C で既に表面全体に薄板結晶が成長している。この場合も焼結体内部に板状結晶の成長が認められる。薄板結晶の成長が進むほど、X 線回折図形では遊離 Si の残存は少なくなり、6 H-SiC の回折強度が増大してくるのはこの場合も同じである。

これらの結果から、薄板結晶はホウ素の存在のもとに遊離 Si と原料中に含まれる遊離炭素あるいは雰囲気中の炭素とが反応して生じると考えられる。その際、Si 自身は融点より数百°C も高い条件下にあるから溶けているはずであるが、Ar 1 気圧雰囲気中では蒸発速度は大きくなく蒸発による欠損はそれほど多くない。つまり過剰な炭素がありさえすればそれと反応して SiC が成長できる状態にあると考えられる。このとき、開管系では雰囲気中の炭素原子密度はさほど高くないから、少ない遊離 Si としか反応できない。これに対して閉管系では焼結温度が低いときは炭素が不足して遊離 Si が残存する。しかし、焼結温度が 2000°C を超えると焼結体の周囲にある炭素源からの蒸発量が多くなるので、より多くの遊離 Si を炭化できる。そのため異常に薄板結晶が成長できるものと思われる。また、その場合には過飽和度としては非常に大きな雰囲気中での成長となり、成長速度も速く、顕著な成長ステップが生じると考えられる。

4.2 粒状結晶の成長

粒状あるいは多面体状の結晶の成長は、遊離 Si を含む原料の焼結において開管系及び閉管系の焼結炉を問わず、薄板結晶だけが成長した場合を除くほとんどすべての場合に認められた。粉末 X 線回折図形によればそれらの粒状結晶の構造は β -SiC とそれに遊離 Si を含むものの両方がある。助剤としてホウ素の添加量が多いほど、また焼結温度が高いほど結晶粒は大きく成長し、その表面に成長ステップが認められることが多かった。焼結温度が高いときには、多面体結晶の上に重なって別の小さな粒状結晶が成長する。それらは角がとれた丸みを帯びた粒

子であり、その丸みのある部分にも図 5 (b) に見られるような高さの低い同心円状の成長ステップが観察されることが多かった。これらの成長ステップが生じる雰囲気も SiC の過飽和度としては非常に大きいと考えられる。

焼結体の相対密度という観点からすると、このように粒成長した焼結体ではそれらが互いに絡み合って骨格をなし、密度の低下をもたらした。原料粉末の粒度が細かいことと、高気孔率であることは相通じるところがあり、物質移動空間が多く、結果として粒成長を促進させることになった。このとき遊離 Si の存在と助剤としてのホウ素の添加が不可欠であることは認められたが、具体的にそれらがどのような役割を果たしているのかは定かではない。

5. 結 言

遊離 Si を多く含む SiC 超微粉の焼結を行うことによって、次のことが明らかになった。

(1) 遊離 Si を含む SiC 超微粉は助剤としてのホウ素の存在のもとに、雰囲気中の炭素と反応して異常に大きな薄板結晶に成長する。しかし、その成長機構については更に説明を要する。

(2) 薄板結晶が十分成長した焼結体の X 線回折図形では遊離 Si は残存せず、 β -SiC の回折強度に加えて 6 H-SiC の回折強度が強く認められた。

(3) 遊離 Si を含まない SiC 超微粉に比べると遊離 Si を含む超微粉の焼結体では常に粒成長が著しい。

(4) 粒成長が促進される条件としては、ホウ素の添加量が多いことと、焼結温度が高いことがあげられる。

(5) 薄板結晶及び粒状結晶の表面に成長ステップが観察されることが多い。

(6) 粒成長が著しいとそれらの間にはすき間が生じて、焼結体としての相対密度はあがらない。

したがって、遊離 Si を多く含む SiC 超微粉は従来から知られているように焼結用原料としては好ましくないが、結晶成長の観点からは興味のある原料と言える。

文 献

- 1) S. Prochazka, *Mater. Sci. Res.*, **9**, 421-31 (1975).
- 2) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, **88**, 258-64 (1980).
- 3) 岡部安三, 宮地賢司, 北條純一, 加藤昭夫, 日化, 1363-69 (1981).
- 4) W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Frint, J. S. Haggerty and R. A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 324-30 (1982).
- 5) Y. Ando and R. Uyeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C 12-13 (1981).
- 6) 大河内正人, 安藤義則, 窯協, **94**, 26-34 (1986).
- 7) Y. Ando, M. Ohkohchi and R. Uyeda, *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, L 693-94 (1980).
- 8) Y. Ando and M. Ohkohchi, *J. Cryst. Growth*, **60**, 147-49 (1982).