炭化ケイ素の焼結挙動に及ぼす粉末特性の影響

阿部 修実・長岡 孝明・山本 昌孝*・大竹 範浩*・阿諏訪 守*

(名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町 1-1)
 (* 昭和電工塩尻研究所, 399-64 塩尻市大字宗賀 1)

Influence of Powder Properties on Sintering Behavior of Silicon Carbide

Osami ABE, Takaaki NAGAOKA, Masataka YAMAMOTO*,
 Norihiro OHTAKE* and Mamoru ASUWA*

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)
 (* Showa Denko, 1, Soga, Shiojiri-shi 399-64)

Two kinds of silicon carbide powders prepared from different synthesizing process were classified and decarbonated to investigate the particle size dependence of powder properties. Influence of the particle size on the sintering behavior was studied by dilatometry and microstructural observations. A powder synthesized from metallic silicon and carbon in solid state has a broad primary particle size distribution. This powder was also characteristic in having large amounts of unreacted carbon and impurity oxygen in the fine fraction of classified powder. The densification with boron and carbon additives progressed initially with equiaxial grain growth, and then, with formation of plate-like grains at high temperatures. The free carbon contained in the fine fraction promoted the densification remarkably at the initial stage sintering, while the coarse fraction reduced the densification rates. Inhomogeneous sintered bodies were obtained from the powder consisted of the fine fraction with the large amount of free carbon and poorly sinterable coarse fraction. On the contrary, the other powder synthesized from tetrachlorosilane and heavy oil in gas phase had a narrow size distribution. In this case, the classified and decarbonated fractions showed almost the same densification behavior producing sintered bodies with homogeneous microstructure. The starting powder have to be homogeneous in chemical composition especially in fine fractions in addition to the reduced fraction of coarse particles.

[Received March 27, 1989; Accepted May 16, 1989]

Key-words : Silicon carbide, Sintering behavior, Chemical composition, Particle size, Homogeneity

1. 緒 言

高温構造材料として注目されている炭化ケイ素セラミックスの特徴は、窒化ケイ素焼結体の強度が著しく低下する 1300°C 以上の温度でも優れた強度及び耐食性を示すことである^{1),2)}。しかしながら、室温強度、破壊靱性値は窒化ケイ素セラミックスよりも小さく、これらの特性を改善するために、微細組織を更に厳密に制御することが望まれている³⁾。また、炭化ケイ素の焼成温度は 1900°C 以上で、窒化ケイ素よりも高い一方で、2100°C 以上ではフェザーが生成して強度を低下させやすいことから、限られた温度範囲でしか焼結条件を最適化できないことも製造上の問題と考えられる。以上のことから、原料粉末の諸特性と焼結挙動及び焼結体の微細組織との関係を調べるのが重要である。

著者らは、先に、市販の数種の炭化ケイ素粉末について、収縮速度の温度依存性、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移、微細組織などに及ぼす粉末特性の影響を調べた結果、(1) 焼結の比較的初期に板状晶の成長が起これば、板状粒子がインターロックした組織が生成して焼結体密度が頭打ちになること、(2) 一次粒径ばかりではなく、粉末の凝集性や遊離炭素の存在状態及び粒子形状が焼結性に及ぼす影

響が大きいことなどを報告した^{4),5)}。しかしながら、この種の多くの検討において常に問題となるのは粉末の特性値を平均値で代表させていることである。特に、粉碎工程を含む固相合成法によって製造された粉末では、粒径によって組成や結晶性に不均質が生じることが予想され、このような不均質が焼結性と粉末特性との相関を不明確にして解析を困難にしている。

そこで、本研究では、粉碎工程を含む固相法で製造された粉末と一種の気相合成法による粉末を分級して、粒径に依存した組成などの不均質を調べ、この不均質が焼結挙動及び焼結体の微細組織に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

炭化ケイ素粉末には昭和電工製 L 及び三井東圧化学製 MSC-20 (以下 M で表す) の二種を用いた。前者は金属ケイ素とカーボンブラックを固相で反応させた後、粉碎して得られた粉末⁶⁾であり、後者は四塩化ケイ素から重油を炭素源として合成された粉末^{7),8)}である。これらの粉末を蒸留水に分散して遠心分級した。分級した粉末をさらに脱炭-酸洗処理 (以下、脱炭処理と略記する) して表 1 に示す 8 種類の粉末を調製した。粉末 LF, LC,

Table 1. Characteristics of original and classified powders.

	Specific surface area	Free carbon content	Oxygen content	Free SiO ₂ content	Particle size / μm		Metallic impurity / ppm		
	/ m^2g^{-1}	/ wt%	/ wt%	/ wt%	a*1	b*2	Al	Fe	total
L	17.9	0.80	0.84	0.27	0.10	0.05-1.00	19	57	141
M	20.2	0.28	0.89	0.26	0.09	0.08-0.45	20	116	229
LF	29.6	2.33	2.48	0.88	0.06	0.06-0.27			
LC	11.5	0.46	0.61	0.21	0.16	0.15-1.05			
LFD	31.4	1.42	1.13	0.16	0.06	0.06-0.26			
LCD	10.1	0.23	0.30	0.06	0.19	0.15-1.10			
MF	22.6	0.52	1.52	0.49	0.08	0.06-0.28			
MC	14.4	0.25	0.80	0.25	0.13	0.13-0.45			
MFD	23.7	0.37	0.97	0.11	0.08	0.05-0.29			
MCD	12.2	0.23	0.72	0.09	0.15	0.18-0.43			

*1 calculated from specific surface area and theoretical density of SiC ($3.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

*2 observed in SEM photographs.

MF, MC は粉末L及びMを分級して得られた微粉成分 (Fで表す) と粗粉成分 (Cで表す) である。粉末LFD, LCD, MFD, MCD は分級粉末を脱炭処理して得たものである。脱炭条件は大気中, 650°C , 2時間であった。酸洗にはフッ酸 (10%) を用い, 室温でかくはんしながらシリカ成分を溶出した後, 蒸留水でよく洗浄した。これらの粉末を真空中 150°C で十分に乾燥して試料粉末とした。

試料粉末にフェノール樹脂 (昭和高分子製, 炭素源, 6.2 wt%) と非晶質ホウ素 (H.C. Starck 製, 0.37 wt%) を添加し, アセトン中で40時間, ボールミル混合した後, 窒素気流中で減圧乾燥し, 更に真空乾燥 (150°C) して混合粉末とした。篩 (60 メッシュ) を通して造粒した混合粉末 (5 g) を 5 MPa の圧力で $40\times 9\times 9 \text{ mm}$ に金型成形し, 更に 500 MPa で CIP 成形して試料とした。成形体密度は $1.96\sim 2.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。

作製した試料の収縮速度を先に報告⁹⁾した高温ディラトメーターを用いて測定した。この装置は示差押し棒式で, 試料の収縮量及び収縮速度は標準試料 (再結晶炭化ケイ素) に対する補正を施して求められる。測定はアルゴン (3.0 MPa) 雰囲気中, 昇温速度 $5.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 荷重 10 g の条件下, 最高 2100°C (60分保持) まで行った。得られた焼結体のかさ密度, 気孔率をアルキメデス法で測定した後, 微細組織の観察, 結晶相の同定を行った。微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所, S-800 型) を用いて観察した。結晶相は焼結体の一部を粉砕し, 粉末X線回折法 (XRD, 理学電気製, RAD-B 型) により, $\text{CuK}\alpha$ 線, 30 kV, 15 mA にて同定した。多形の量はX線回折強度から井関らの方法¹⁰⁾で求めた。また, 焼結過程における微細組織の変化などを調べるために, 1700° , 1800° , 1900° 及び 2000°C で各 20 秒加熱した試料を作製し, 同様の測定に供した。これらの試料では 1300°C までの冷却速度を $75 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

Fig. 1. Numerical size distribution of primary particles of unclassified silicon carbide powders.

3. 結 果

3.1 炭化ケイ素粉末の特性値

図1に分級前の炭化ケイ素粉末の一次粒径分布を示す。一次粒径は粉末のSEM写真から無作為に800個の粒子の長径 (l) と短径 (d) を求め, 二軸平均径 ($(l+d)/2$) として算出した。固相法で製造された粉末Lは一種の気相法で製造された粉末Mに比較して粒径分布の幅が広く, $0.25 \mu\text{m}$ 以上の大きさの粗粉を多く含んでいた。これに対し, 粉末Mは正規分布に近い粒径分布を示し, ほとんどの粒子は一次粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下であった。

粉末の形状にも製法上の特徴が現れており, 粉末Lから作製した分級粉末は不定形状の粒子からなっていたのに対して, 粉末Mから得られたものは角がとれた球状ないし楕円体状に近い粒子からなっていた。脱炭処理した粉末も未脱炭の分級粉末とほとんど同じ粒径及び粒子形状を示した。分級粉末LF, MF, MC及びこれらを脱炭処理した粉末では, 比表面積 (表1) と炭化ケイ素の理論密度 ($3.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) から求めた比表面積球相当径は図2に示したSEM写真に見られる粒径とほぼ一致し

Fig. 2. SEM photographs of classified powders.

た。しかしながら、分級粉末 LC と LCD の粒径は比表面積球相当径よりもかなり大きかった。これは粉末 LD と LCD がクラックなどの欠陥を多く含んだ粒子からなっていることを示している。表 1 に示した粗粉成分と微粉成分の比表面積からそれぞれの粉末成分を構成する粒子の平均体積と平均表面積を求め、微粉と粗粉成分の混合によって未分級粉末の比表面積が得られると仮定して、粗粉成分の個数含有量を求めると、粉末 L 及び粉末 M でそれぞれ 9.67%, 9.68% の値が得られた。これらの値を図 1 に示した粒度分布曲線と比較すると、粉末 L では一次粒径 $0.47 \mu\text{m}$ 、粉末 M では $0.28 \mu\text{m}$ を境にして分級されていることに相当する。

3.2 収縮速度の温度依存性

粉末 L 及び LF, LC, LFD, LCD の収縮速度の温度依存性を図 3 に示す。試料間の成形体密度の差は $\pm 0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ と小さかったから、収縮量及び収縮速度は焼結性を比較するよい目安となる。微粉成分 (LF, LFD) と粗粉成分 (LC, LCD) の間には収縮挙動に明らかな違いが認められた。未分級の粉末 L では、わずか 9.7% の粗粉成分が含まれているのみであるにも係わらず、粉末 LF に比較して収縮速度が著しく低下した。図 2 に示したように、一次粒径で 5 倍以上の大きな粒子が含まれていると、たとえ粗粉の含有量が少なくても焼結性を著しく低下させることがわかる。微粉成分 LF と LFD を比較すると、脱炭処理によって酸素含有量及び遊離炭素量が減少すると $1850^{\circ}\text{C} \sim 1950^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で収縮速度

Fig. 3. Temperature dependence of shrinking rate for Powder L and the derived powders.

Additives : 6.2 wt% phenol and 0.37 wt% amorphous boron, Heating rate : $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, Atmosphere : Ar (0.3 MPa), Gas flow rate : $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Load : 10 g.

が高くなった。粗粉成分では、脱炭処理を施した粉末 LCD の焼結性が優れていた。

粉末 M 及び MF-MCD の収縮速度曲線を図 4 に示す。分級粉末にあつて、微粉成分と粗粉成分との間の粒径差が大きくない場合には、収縮速度曲線間の相違も少なくなることがわかる。また、粉末 LF と LC では収縮速度曲線のピーク温度に違いが現れたのに対して、粉末 MF と MC ではピーク温度はほとんど変化しなかった。粉末の特性値 (表 1) からは粉末 MF にのみ多くの遊離炭素及び酸素が含まれており、他の粉末ではこれらの

Fig. 4. Temperature dependence of shrinking rate for Powder M and the derived powders. Additives : 6.2 wt% phenol and 0.37 wt% amorphous boron, Heating rate : 5 K·min⁻¹, Gas flow rate : 500 cm³·min⁻¹, Atmosphere : Ar (0.3 MPa), Load : 10 g.

Fig. 5. Temperature dependence of bulk density and closed porosity.

○ : LF, MF, △ : LC, MC, ● : LFD, MFD, ▲ : MCD, MCD.

特性値の差異が極めて少なくなっていることがわかる。このことから、粉末 MFD と MCD (及び MC) の間に認められる 1800~1900°C での収縮速度の違いは粒径の影響のみを強く反映していると考えられた。粉末 MF と MFD を比較したときの 1850°C 以上の MF の収縮速度の増加、及び、それ以下の温度での MF の低い収縮速度は粉末に含まれる遊離炭素と酸素の影響と考えられる。

3.3 かさ密度及び閉気孔率の温度依存性

図 5 に、分級粉末及び脱炭処理粉末のかさ密度と閉気孔率の温度依存性を示す。粉末 L の分級及び脱炭成分(図 5 上段)では、微粉成分 LF と LFD の緻密化は

1700°C 以上で速やかに進行し、2000°C でもかさ密度 2.9~3.0 g·cm⁻³ に達した。これに対し、粗粉成分 LC と LCD では緻密化の進行は遅く、2100°C (60 分) の焼成後でもかさ密度は 3.0 g·cm⁻³ にとどまった。未分級の粉末 L のかさ密度は 2100°C (60 分) の焼成後には微粉成分のかさ密度 (3.15~3.17 g·cm⁻³) に近い 3.14 g·cm⁻³ になった。これらの結果は図 2 及び図 3 に示した収縮速度の温度依存性とよく対応している。

粉末 M の分級及び脱炭成分(図 5 下段)では、1900°C までのかさ密度には粉末間の差異はほとんどなかったが、2000°C になると、かさ密度は MF>MFD>MC>MCD の順に高くなった。未分級の粉末 M を含めたすべての試料のかさ密度は 2100°C で 60 分焼成すると、粉末 LF, LFD と同等に高くなった。これらの試料のかさ密度は 2000°C 以下では粉末 L の微粉成分よりも低く、粗粉成分よりも高い値を示した。

すべての粉末について、閉気孔率は 1900°C から 2000°C にかけて増加し、更に焼結が進むと再び減少した。粉末 L の粗粉成分 LC と LCD では、いったん生成した閉気孔が除去され難く、2100°C (60 分) の焼成後にも 0.02 cm³·g⁻¹ の閉気孔が残っていた。粉末 MF 及び MFD の閉気孔率は 1700°C から 1900°C にかけて減少傾向を示しているが、これは粒子が成長することによって気孔径も増加し、測定媒液が試料の内部までよく浸透するようになったためと考えられる。事実、水銀圧入法で求めた気孔径分布は 1700°C から 1800°C にかけて気孔径が増加することを示した。これは 1800°C 以下では閉気孔率が高めに測定されていることを示している。この点を考慮すると、粉末 L から作製された粉末成分では低温から閉気孔が生成しやすいのに対して、粉末 M から得られたものでは 1900°C 以上で閉気孔が生成することがわかる。

3.4 焼結体の微細組織及び結晶相

図 6 に、2100°C で 60 分焼成した試料の研磨-エッチング面の SEM 写真を示す。粉末 L の微粉成分 (LF, LFD) と粗粉成分 (LC, LCD) の間には、微細組織に明らかな違いが認められたのに対して、粉末 M から得られたものでは大きな違いは認められなかった。前者 4 試料では、多数の板状晶が生成しており、特に、粗粉成分では大きな長板状の結晶が生成していた。後者 4 試料では、板状晶の数は前者ほど多くなく、不定形状の結晶粒を縫う様に成長していた。

粉末 L 及び M から作製した試料の焼結過程における微細組織の変化をそれぞれ図 7、図 8 に示す。粉末 LF, LFC では 2000°C で既に板状粒子が成長しているのに対して、LC, LCD では 2000°C でも粒子はまだ不定形状であった。これらの 2 試料では、2000°C 以上で緻密化する過程において柱状粒子が急激に成長したことがわ

Fig. 6. Microstructure of sintered bodies prepared at 2100°C for 60 min.

Fig. 7. Microstructure of sintered bodies for classified and decarbonated powders from Powder L at 1900°C and 2000°C.

Fig. 8. Microstructure of sintered bodies for classified and decarbonated powders from Powder M at 1900°C and 2000°C.

かる。粉末 M の分級粉末及び脱炭処理粉末では、1900°C で球形に近い粒子としての粒成長が認められた。これらの試料では、2000°C になると、不定形状の緻密な組織の中に比較的小きな柱状粒が生成した組織になっ

たが、柱状粒子の体積割合は粉末 LF, LFD よりも少なかった。

図 9 に、 β -SiC 残存率（以下 β 率と記す）の温度依存性を示す。2000°C 以下で生成した α -SiC はほとんど

Fig. 9. Temperature dependence of beta-silicon carbide content.

○: LF, MF, △: LC, MC, ●: LFD, MFD, ▲: MCD, MCD.

が6H多形であった。2100°C (60分) になると、6H多形に加えて15R及び4H多形が生成した。粉末LF-LCD (図9上段) の β 率は1700°C以上の温度で漸減し、2000°Cになると微粉成分で急激に減少した。粗粉成分では脱炭処理を施した粉末LCDで β 率の減少量が多かった。粉末MF-MFD (図9下段) では、1900°C以下の温度では炭化ケイ素の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移はほとんど認められず、2000°Cで粗粉成分の β 率がわずかに低下した。2100°Cで焼成した後は、いずれの試料でも β 率は低下し、未脱炭粉末よりは脱炭粉末で β 率が低くなった。粉末LF-LCDについては、 β 率の低下しやすい粉末ほど板状粒子が成長しやすい傾向が認められたが、粉末MF-MCDではこれらの間に明かな相関は認められなかった。

4. 考 察

4.1 炭化ケイ素粉末の特性と粒径との関係

表1に示したように、未分級粉末LとMの特性値には遊離炭素量の違いを除いて際だった相違は認められなかった。しかしながら、分級した粉末の特性値を比較すると、粉末Lでは遊離炭素量、酸素含有量、遊離シリカ量のすべてにおいて微粉成分と粗粉成分との間の特性値の違いが大きいたことがわかる。粉末Lはカーボンブラックを炭素源として固相法で合成されたものであることから、微細な未反応炭素が粉末中に残っていることが推察される。本研究では、固相法と気相法により製造されたそれぞれ一種類の粉末のみについて特性値の変化を調べたが、一般的に考えても、固相法で製造された粉末では

粒径に依存した組成の不均質が残りやすいことは理解できる。

表1からはまた、酸素含有量も微粉成分で多いことがわかる。粉砕が主要な製造工程の一つである固相法で得られた粉末Lでは脱炭-酸洗処理によって酸素含有量の減少が顕著であるのに対して、気相法による粉末Mでは脱炭-酸洗処理による除去量が少ないことから、前者では不純物酸素は比較的除去されやすい表面に、後者では粒子内部に多く存在していることが推察される。遊離シリカ量はどちらの粉末でも脱炭-酸洗処理によって顕著に減少し、粉末表面の酸化生成物として存在していることを示唆している。以上のことから、固相法で製造された粉末は粒径分布の幅が広いこと、粒子が不定形状であることのほかに、特に微粉成分に未反応の炭素及び粉砕工程等において取り込まれた酸素が多く含まれていることで特徴付けられる。一方、気相法による粉末は粒径、粒子形状がよくそろっており、遊離炭素量も少ないものの、粉末に不純物として含まれている酸素は除去されにくいと考えられる。

4.2 粉末の特性と焼結挙動との関係

図3に示したように、粉末の微粉成分と粗粉成分において粒径及び組成の違いが大きかった粉末Lでは、分級粉末及び脱炭粉末の焼結挙動に大きな違いが認められた。この粉末は微粉成分と粗粉成分との粒径差が大きいために、粗粉の個数含有量が9.7%であっても、体積含有量に換算すると33%もの粗粉を含んでいる。粒径差が大きいたことと粗粉の体積含有量が大きいたことが、微粉成分に比較した未分級粉末の焼結性の低下を顕著にしている。粉末Mでは、微粉成分と粗粉成分との粒径差が2倍程度で、かつ、粗粉の体積含有量も13%であることから、粉末間の焼結性の違いが少なかったものと考えられる。

粉末LとMの収縮速度曲線を比較すると、収縮速度曲線のピーク温度はLC, LCD > MF, MFD > MC, MCD > LC, LCDの順で、粒径が大きくなるほど高温側にシフトしていることがわかる。特に、粉末LCとLCDにおいてピーク温度のシフトが顕著で、一次粒径が1 μm に近くなると、焼結性がかかなり低下すると考えられる。

粉末Lの微粉成分では、1700°~1850°Cの温度領域における高い収縮速度が特徴的であった。また、粉末LCとLCDに比較して一次粒径が小さかった粉末MF-MFDの収縮速度曲線にも1800°~1850°Cに収縮速度が高い領域が認められた。この傾向は遊離炭素と酸素の含有量が多い粉末でより顕著であった。一般には、ホウ素と炭素を添加した炭化ケイ素の焼結においては、原料粉末に酸素(シリカ)が含まれていると、二酸化炭素の生成等によって焼結性が低下すると考えられる。し

Fig. 10. Temperature dependence of shrinking rate of Powder M with 10 wt% phenol and 0.4 wt% amorphous boron.

Heating rate: $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, Atmosphere: Ar (0.3 MPa), Gas flow rate: $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Load: 10 g.

たがって、この低温での高い収縮速度は焼結助剤としても働く遊離炭素が粉末に多く含まれているためと考えることができる。この点を確認するために、粉末Mにフェノール樹脂を10 wt%、非晶質ホウ素を0.4%添加して図4と同じ条件で収縮速度を測定した。得られた収縮速度曲線を図10に示す。図10の収縮速度曲線は粉末Mの曲線(図4)よりもむしろ粉末LF及びLFD(図3)の収縮挙動に類似しており、炭素が多く含まれていると 1800°C 以下の温度で収縮速度が大きくなることが明らかである。脱炭-酸洗処理によって酸素含有量と遊離炭素量が同時に減少するために、収縮速度に及ぼす酸素の影響についての明確な傾向は認められなかった。しかしながら、粉末LCDに比較してLCの焼結性が劣ること等は不純物酸素の影響かもしれない。

微細組織と収縮速度曲線を比較すると、粉末LF、LFD及びMF-MCDでは、 1900°C 以下の比較的低温における焼結過程は板状粒子の成長を伴わず、また、 α -SiCの生成量も少ないことがわかる。これらの粉末の収縮速度曲線から、焼結が 1850°C 以下と 1850°C 以上の温度で特徴的な二つの過程を経由して進行することがわかる。低温側の第一の焼結過程は等軸状の粒成長を伴った焼結過程で、遊離炭素又は添加した炭素の含有量が多いと緻密化が顕著に促進された。高温側の第二の焼結過程は板状粒子の成長を伴った緻密化を示しており、その収縮速度もまた炭素含有量が多いと高くなると考えられる。ただし、第一の焼結過程での収縮量が大きいと、第二の過程での収縮量そのものが少なくなるために、収縮速度は見掛け上小さくなる。このように二段階の収縮挙動が現れたのは、第一の焼結過程において緻密化が進行すると、粒子径が大きくなると同時に粒子の形状が等軸状(不定形状)から板状に近いものへと変化して緻密化に必要な物質移動の速度が制限されたためと考えられ

る。更に温度を上げると、このような条件でも十分な物質移動が起こるようになり、再び収縮速度が増加すると考えられる。粉末LCとLCDのように、粉末の粒径が大きく、第一の焼結過程の収縮速度があまり大きくない場合には、収縮速度曲線にはただ一つのピークのみが現れることになる。

これらの収縮挙動と炭化ケイ素の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移との間には明確な相関は認められなかった。長谷ら¹¹⁾は同じ板状粒子の中に α -SiCの種々の多形に加えて β -SiCが認められることを報告しており、相関が認められないことはこの点から理解できる。

以上のように、炭化ケイ素の焼結は粒径及び粒径に依存した組成不均質の影響を受けて進行することは明らかである。ホウ素と炭素を添加した場合には、微粉成分に多く含まれていた遊離炭素は焼結助剤としても働いて緻密化を促進したが、アルミナ等異なる助剤系を用いて焼結する場合には逆に焼結性を損なうことも考えられる。また、粉末の焼結性が粒径に依存して変化すると、ホウ素-炭素系の助剤を用いた場合にも、焼結体の組織均質性が損なわれることが予測される。したがって、粗粉の含有量を減らすことは言うまでもなく、微粉成分の粉末特性、特に、組成の均質性について十分に留意することが必要と考えられる。

謝 辞 本研究に際し、遊離炭素量の測定等に御協力頂いた名古屋工業技術試験所化学部・柘植 明氏に感謝します。なお、本研究は通産省次世代産業基盤技術研究開発(ファインセラミックス)に基づく研究の一部として行われたものであることを付記します。

文 献

- 1) K. Kobayashi, K. Kishi, S. Umebayashi and K. Miyazaki, Proc. 1st. Int. Symp. on Ceram. Components for Engines (1983) pp. 449-56.
- 2) H. Suzuki and K. Kijima, *ibid.*, pp. 490-504.
- 3) W. D. Boecker, C. H. McMaury, S. G. Seshadri and M. Srinivasan, Proc. 2nd. Int. Symp. on Ceram. Mater. and Components for Engines (1986) pp. 697-712.
- 4) 阿部修実, 山本昌孝, 鮫島康郎, 菅野隆志, “ファインセラミックス——次世代研究の歩み——”, ファインセラミックス技術研究組合編(1988) pp. 426-440.
- 5) 阿部修実, 山本昌孝, 大橋優喜, 長岡孝明, 神崎修三, 名古屋工業技術試験所報告, 37, 247-55 (1988).
- 6) 山本昌孝, 第3回次世代産業基盤技術研究開発シンポジウム講演予集(ファインセラミックス)(1985) pp. 1-11.
- 7) S. Aoki, A. Hagimura, H. Miyashita, M. Nakajima and N. Murakawa, “Sintering '87”, Ed. by S. Sōmiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Sci. Publishers, London (1987) pp. 1070-75.
- 8) N. Murakawa, N. Nakajima, N. Maruyama, K. Isogaya and K. Yoshida, “High Tech Ceramics”, Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Sci. Publishers, London (1987) pp. 501-09.
- 9) 阿部修実, 神崎修三, セラミックス論文誌, 97, 187-91 (1989).
- 10) 丸山忠司, 北村秀哉, 井関孝善, 窯協, 94, 790-94 (1986).
- 11) 長谷貞三, 江頭哲郎, 井関孝善, 鈴木弘茂, 窯協, 88, 56-57 (1980).