研 究

h-BN/長石—複合焼結体の特性に及ぼす長石前処理溶解の効果

橋井 光弥^{☆1}, 山田 博行^{☆1}, 桑 正市^{☆2}, 山田 範明^{☆1}, 磯西 和夫^{☆3}^{☆1} 名古屋市工業研究所, 〒456-0058 名古屋市熱田区六番 3-4-41.^{☆2}(独) 産業技術総合研究所, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.^{☆3} 滋賀大学, 〒520-0862 大津市平津 2-5-1.

Effect of Pre-melted Feldspar on the Property of h-BN/Feldspar Composite

Mitsuya Hashii^{☆1}, Hiroyuki Yamada^{☆1}, Shoichi Kume^{☆2}, Noriaki Yamada^{☆1} and Kazuo Isonishi^{☆3}^{☆1} Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41 Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya 456-0058, Japan.^{☆2} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.^{☆3} Shiga University, 2-5-1 Hiratsu, Otsu 520-0862, Japan.

Received June 30, 2011

SYNOPSIS

h-BN/feldspar composite was sintered without pressure at low temperature in air. h-BN and feldspar powders were mixed at the volume ratio of 1 : 1. The h-BN powder contained 40 mass% B₂O₃. The feldspar was pre-melted and then milled. The melting point of as-received feldspar was nearly 1500 K. The mixed powder was sintered without pressure at 1473 K in air. The bending strength of the compact was 59 MPa. This value was higher than that of the compact sintered using as-received feldspar. It was also higher value than that of the compact, which contained the pre-melted feldspar, sintered at 1573 K. Additionally, it would be important using oxygen-enriched h-BN powder which contains B₂O₃ at not only the surfaces but also insides.

KEY WORDS

hexagonal boron nitride, feldspar, boron oxide, pressure-less sintering, low-temperature sintering

1 緒 言

六方晶窒化ホウ素 h-BN バルク材は、実用上有用な特徴を多く備えており、期待される適応例は数ある¹⁻³⁾。切削加工容易ないわゆるマシナブルセラミックスとして注目されている。熱衝撃に対する耐性が既存セラミックス中で最高値を示す⁴⁻⁷⁾。熔融金属に対する耐食性にも優れている⁵⁻⁸⁾。すなわち濡れ難くかつ高融点の材料であるが、このことは難焼結性を意味する。通常は、非酸化性雰囲気の下で 1900 K 以上(多くの場合、2300 K 以上)の加圧焼結を要する。

桑ら⁹⁾は、h-BN と長石を混合することで、h-BN/長石—複合体の大気中・無加圧・低温焼結を実現した。h-BN 系材料の大気中焼結については他の報告例を見出せない。彼らは、h-BN 粉末と長石粉末の界面に酸化物(B₂O₃)が介在することで焼結中での原料粉末間の濡れ性が改善されることを確認した。

続いて、著者らの一部¹⁰⁾は、B₂O₃ を原料として h-BN が製造される場合が多いことに着目した。通常の市販 h-BN 粉末の範囲を大幅に超えて高濃度に B₂O₃ を含有する高酸素 h-BN 粉末を原料とすることで、h-BN/長石—複合体の強度を大幅

に向上させた。具体的には、B₂O₃ を約 40 mass% 含有する高酸素 h-BN 粉末を原料とし、融点が約 1500 K の曹長石を h-BN 原料と同体積率となるように混合後、圧粉して、1573 K-3.6 ks (昇温および降温速度: 5 K/min) の大気中・無加圧焼結をすることで、曲げ強度 47 MPa の焼結体を得た。その際、焼結過程の熔融 B₂O₃ による濡れの多少が、焼結体強度の大小を左右する。すなわち、B₂O₃ を多量に含むことが、焼結体強度の向上につながる。

本報告は、その第 2 報である。前報¹⁰⁾の研究では、桑ら⁹⁾によるオリジナルの成果を基盤として、h-BN 原料を変更することで焼結体強度を向上させた。本研究では、長石原料に前処理を施すことで、焼結体のさらなる強度向上を目指した。具体的には、焼結前処理として、長石を加熱溶解後に冷却固化したものを粉碎し、これを高酸素 h-BN 粉末と混合して焼結に供した。前報¹⁰⁾の作製法では、長石は焼結過程で初めて溶解し、その際にガスが発生し、そのことが焼結体密度を低下させていると推測できる。加えて、前報¹⁰⁾では長石の融点を超える温度で焼結する必要があった。本研究で焼結原料と

した長石は、予め溶解処理したことで非晶質化しているため、融点が消滅している。すなわち、1500 K (溶解処理前の長石の融点) 未満での焼結にも期待できる。

2 実験方法

焼結に供した原料粉末について述べる。h-BN 粉末および長石粉末を体積比 1:1 で混合し、焼結原料とした。h-BN 原料としては、 B_2O_3 含有量が約 40 mass% の高酸素 h-BN 粉末を用いた。長石原料としては、融点が 1500 K 程度の曹長石 ($NaAlSi_3O_8$) を加熱溶解後に冷却固化して粉碎したものを用いた。長石溶解条件は、1673 K-10.8 ks-炉冷 (以後、F.C.) で、昇温および炉冷速度はいずれも装置の制約上 5 K/min である。溶解後固化した長石の粉末化は、内径が 76 mm で内容積が約 330 ml のアルミナ容器内に長石 (加熱溶解・冷却固化済み) 80 g およびアルミナ球 235 g (直径 10 mm 球と 5 mm 球の混合) を投入して密閉し、遊星ボールミル 300 rpm (公転速度)-10.8 ks の条件で、湿式 (イソプロピルアルコール) 粉碎にて行った。粉碎後に回収した長石粉末は、ロータリーバキュームエバポレーターで乾燥させた。以後、これを「溶解済み長石粉末」と呼び、受入ままの「未溶解長石粉末」と区別する。なお、未溶解長石粉末を原料とした h-BN/長石-複合体も作製し、溶解済み長石粉末使用の場合と比較した。

続いて、粉末混合・圧粉・焼結の手順を述べる。前報¹⁰⁾と同様である。内径が 76 mm で内容積が約 330 ml のアルミナ容器内に、h-BN 粉末 3.63 g および長石粉末 4.15 g、アルミナ球 235 g (直径 10 mm 球と 5 mm 球の混合)、イソプロピルアルコール 150 ml を投入して密閉し、遊星ボールミル 300 rpm (公転速度)-3.6 ks の条件で湿式混合処理した。その後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて 333 K 以下で乾燥させて回収した h-BN/長石-混合粉末を圧粉成形に供した。内径 ϕ 15.7 mm の円筒形金型に h-BN/長石-混合粉末を 1.56 g 投入し、ハンドプレスで 27 MPa-60 s の室温圧粉を行った。得られた圧粉体の高さは 6.4-6.6 mm 範囲となった。続いて、圧粉体をポリエチレンシート内に封入し、200 MPa-120 s の冷間静水圧プレス (以後、CIP) を行った。次に、CIP 済み圧粉体を大気中・無加圧で 1573 K-3.6 ks-F.C. の条件で焼結した。昇温速度および冷却速度はいずれも、装置の制約上、5 K/min である。焼結温度は 1573 K および 1473 K の 2 種類とした。すなわち、受入まま長石の融点 (約 1500 K) よりも高温および低温の 2 種類である。

次に、粉末および焼結体の評価法を述べる。各粉末および各焼結体について表面の X 線回折 (以後、XRD) 測定を行った。焼結体の相対密度は、焼結体かさ密度と真密度から算出した。真密度は、焼結体を粉碎した後、He 定容積膨張法で測定した。また、各焼結体について、3 点曲げ試験による強度評価を行った。回転砥石型精密切断機で焼結体から直方体試験片を切り出し、切断面の研磨を行わず、クロスヘッド速度 0.1 mm/min で標点距離 10 mm の 3 点曲げ試験に供した。円柱状焼結体の高さが曲げ試験片の幅となる方向に試験片を切り出した。そ

の結果、試験片サイズは、厚さが 2.1 mm、幅が 5.2-5.5 mm 範囲、長さが 12.9-13.4 mm となった。曲げ強度試験片の長手側面 (厚み面) が、金型圧粉成形加圧軸と垂直な関係となっている。すなわち、圧粉により h-BN 板状粉末が配向した場合、曲げ試験時の長手側面と h-BN (001) 劈開面が平行となる。続いて、曲げ試験後の焼結体について、走査型電子顕微鏡 (以後、SEM) による破面観察を行った。

最後に、h-BN 粉末のオージェ電子分光 (以後、AES) 分析の手順を説明する。高純度 h-BN 粉末および高酸素 h-BN 粉末のいずれについても、焼結原料と同様の未粉碎のもの、粉碎処理したものの 2 種類を、AES 分析に供した。粉碎処理は下記の手順で行った。すなわち、h-BN 粉末を直径 3 mm のアルミナボールおよびイソプロピルアルコールと共に「h-BN:ボール = 1:23」の重量比でアルミナ容器内に密閉し、遊星ボールミル装置で 300 rpm (公転速度)-3.6 ks の条件で湿式粉碎した。そして、各粉末について AES 分析を行った。Ar イオンエッチングを併用して、表面から深さ数 μ m レベルの領域まで、順に測定した。Ar イオンエッチング条件は、イオン生成用エミッション電流 20 mA、イオンガン加速電圧 3 kV とした。SiO₂ 換算で 0.5 nm/s のエッチング速度となる条件である。600 s すなわち SiO₂ 換算で 0.3 μ m エッチングする毎に測定した。

3 結果および考察

Fig.1¹⁰⁾ に、各粉末の表面から得た XRD スペクトルを示す。最上段の高酸素 h-BN 粉末¹⁰⁾ は、 B_2O_3 結晶相を多量に含有することに加えて、h-BN 結晶化が不十分であるために、多数のピークで構成されたスペクトルを示している。中段の未溶解長石粉末からのスペクトル¹⁰⁾ は、長石に特有の複合酸化物結晶相による多数のピークで構成されている。最下段の溶解済み長石粉末は、非晶質に特有のブロードなパターンを呈している。高酸素 h-BN と未溶解長石の混合粉末、高酸素 h-BN と溶解済み長石の混合粉末、それぞれについて、金型圧粉成形および CIP した後、大気中・無加圧・1573 K で焼結した。

Fig.1 The X-ray diffraction spectra of the raw powders.

Fig.2¹⁰⁾に、1573 Kで焼結した各h-BN/長石-複合体の表面からのXRD結果を示す。未溶解長石使用¹⁰⁾(上段)および溶解済み長石使用(下段)の両焼結体において、同様のスペクトルが得られた。すなわち、h-BN結晶相のシャープな回折ピークと、溶解済み長石同様のブロードなパターンとの、2種類で構成されている。その理由としては、下記のように考察できる。高酸素h-BNについては、焼結過程の昇温により、 B_2O_3 が溶融して非晶質化することに加えて、h-BN結晶化が完了する。また、未溶解長石を焼結原料とした場合であっても、焼結温度が長石の融点を超えているので、長石は昇温過程で溶解して冷却・固化した後も非晶質を保つ。したがって、焼結前に存在した高酸素h-BN粉末のh-BN結晶相以外の多数のピーク、および、未溶解長石の複合酸化物結晶相ピークは、焼結により消失する¹⁰⁾。

Fig.3¹⁰⁾に、各焼結体の外観を示す。いずれの焼結体も、焼結前(CIP後)と同様の形状をしており、型崩れは起こしてい

Fig.2 The X-ray diffraction spectra of the composites.

Fig.3 The external appearances of the composites. (a) Sintered at 1573 K using as-received feldspar, (b) Sintered at 1573 K using melted feldspar, (c) Sintered at 1473 K using melted feldspar.

ない。また、外観上での割れや欠けも見られない。(a)¹⁰⁾および(b)は1573 Kで焼結した焼結体である。相対密度は、(a)の未溶解長石使用焼結体¹⁰⁾が81%、(b)の溶解済み長石使用焼結体が84%であった。(a)の未溶解長石使用¹⁰⁾の方が、(b)の溶解済み長石使用に比べて、焼結体表面に見られる空隙が明らかに大きくかつ多い。未溶解長石使用の場合、長石溶融に伴うガス成分放出が焼結中に起こり、そのことが緻密化疎外の要因になったと考えられる。一方、溶解済み長石使用の場合は、前処理でガス成分放出を済ませた長石を焼結原料としているので、焼結中には長石からのガス放出はほとんどなく、緻密な焼結体を得られたと考えられる。

Fig.3(c)は、高酸素h-BN/溶解済み長石-混合粉末を1473 Kで焼結した複合体である。未溶解長石は結晶状態であり、それを焼結原料としてバインダーの機能を持たせるためには、融点を超える温度で焼結する必要があった。しかしながら、溶解済み長石は非晶質で融点を消失しており、それを原料とする場合は、必ずしも元の融点を超える温度で焼結する必要はない。本研究の焼結温度は B_2O_3 の蒸発開始温度を大幅に超えている。すなわち、焼結過程で B_2O_3 が大量に蒸発・消失している可能性がある。 B_2O_3 蒸発・消失が生じている場合は、焼結温度が低いほど、 B_2O_3 蒸発量が少なく焼結体強度確保に有効なはずである。あるいは、h-BN/長石-界面の B_2O_3 が、焼結過程で溶融長石内部に吸収されて、時間と共に界面から減少する可能性もある。その場合も、溶融長石の温度が低く粘性が高い方が、焼結体強度確保には有利なはずである。また、本実験においては、昇温および冷却速度が5 K/minであるので、焼結温度が100 K低いことは、高温に保持される時間が2.4 ks短いことを意味する。そのことも焼結体強度確保に有利に働くはずである。そこで、未溶解長石の融点よりも低い1473 Kでの焼結を行った。1573 K焼結体(b)に比べて1473 K焼結体(c)は、円周エッジ部のダレがない。相対密度は85%であった。

Fig.4に、各焼結体の断面SEM二次電子像を示す。(a)および(b)は1573K焼結体、(c)は1473K焼結体であり、それぞれFig.3(a)(b)(c)に対応している。いずれの断面もダイヤモンド研磨剤で研磨・琢磨した結果であるが、研磨時の母材脱落による窪みが見られる。この観察結果からは、h-BN粒子界面は見出せず、また、h-BNと長石の区別もつけられない。なお、反射電子像においても、h-BNと長石を区別できる濃淡は観察されず、Fig.4に示した二次電子像と同様の情報しか得られなかった。

Fig.5¹⁰⁾に、各焼結体の3点曲げ試験結果を示す。比較のため、高純度h-BN/未溶解長石-複合焼結体の結果¹⁰⁾も示した

Fig.4 The cross sections of the composites. (a) Sintered at 1573 K using as-received feldspar, (b) Sintered at 1573 K using melted feldspar, (c) Sintered at 1473 K using melted feldspar.

(左端)。図において、左から3本は1573 K焼結体の結果である。曲げ強度は、高純度h-BN/未溶解長石-焼結体(左端)が8 MPa、高酸素h-BN/未溶解長石-焼結体(左から2本目)¹⁰⁾が47 MPaである。これら左2本から、高酸素h-BN粉末使用の有効性が確認できる¹²⁾。続いて、高酸素h-BN/溶解済み長石-焼結体(左から3本目)では54 MPaとなった。すなわち、長石に前処理溶解を施すことで、焼結体の曲げ強度をさらに1割程度増すことができた。上述した通り、長石熔融に伴うガス放出を前処理で完了させた効果と考えられる。Fig.5の右端は1473 K焼結体である。高酸素h-BN/溶解済み長石-混合粉末を1473 Kで焼結したところ、曲げ強度59 MPaの焼結体を得た。焼結温度を100 K下げて、受入まま長石の融点よりも低い1473 Kとすることで、焼結体の曲げ強度をさらに1割程度増すことができた。

ところで、焼結において十分な界面濡れを確保するためには、 B_2O_3 が高酸素h-BN粉末の表面のみならず内部にまで均一に分散している必要がある。h-BN/長石-複合焼結体の製造プロセスには、h-BN粉末と長石を混合する工程がある。この混合工程でh-BN粉末は粉碎される可能性が高い。焼結に最適な粒度分布とするために粉碎処理を混合前に行う場合も想定される。すなわち、h-BN受入材粉末の表面のみに集中的に B_2O_3 が存在する形態では、粉碎で新生面の割合が増した場合には、焼結時の濡れ性が失われる。一方で、通常市販されている低純度h-BN粉末(B_2O_3 濃度が数%程度)は、 B_2O_3 のほとんどが粉末表面に分布していると推測できる。 B_2O_3 が水溶性であることを利用して、h-BN粉末を水中に浸漬した後乾燥させることで、表面の B_2O_3 を除去して99%以上の高純

Fig.5 The bending strength of the composites.

度化を得る方法が確立されている¹⁰⁾ことから、そのことは予測できる。加えて、h-BN/長石-複合焼結体の製造において、h-BN粉末・長石粉末・ B_2O_3 粉末の3者を混合しても、添加 B_2O_3 粉末は焼結中に溶融長石に吸収されてしまい、h-BN/長石-界面の濡れに関与できないことは、容易に推測できる。 B_2O_3 は単独でなくh-BN粉末と一体で存在する必要がある。

Fig.6に、受入まま(未粉碎)高純度h-BN粉末のAES結果を示す。縦軸は、オージェ電子の検出カウント数を運動エネルギー値で微分した値で示した。粉末表面のAES結果を最上段に示した。2段目以降は、粉末試料表面をArイオンで600s(SiO_2 換算で $0.3\mu m$)エッチングする毎にAES測定した結果を、通算1.2ks(SiO_2 換算で $0.6\mu m$)エッチングした分まで示した。BとNは、当然ながら表面から全測定深さまで明瞭に検出された。Oは、粉末表面からもエッチング深さ領域からも検出されなかった。高純度h-BN粉末は、表面においても内部においても、B原子およびN原子で構成され、O原子は(AESで検出できるレベルには)存在していない。すなわち、高純度

h-BN粉末には B_2O_3 が(AESで検出できるレベルには)存在しないことがFig.6からわかる。なお、粉碎処理後の高純度h-BN粉末についても、Fig.6と同様の結果を得た。

Fig.7に、粉碎処理後の高酸素h-BN粉末のAES分析結果を示す。Arイオンエッチング3.0ks、すなわち SiO_2 換算で $1.5\mu m$ の深さまでエッチングを行い、測定した。BとNは、当然ながら表面から全測定深さまで明瞭に検出された。加えて、表面にもエッチング深さ領域にも、Oが明瞭に検出された。この試料は焼結原料であるh-BN粉末を粉碎して新生面を露出させたものである。その試料からOが多量に検出されたことは、粉碎前の原料粉末の内部にもOが存在したことを意味する。高純度h-BN粉末を粉碎した後にAES測定した結果においてFig.6同様にOが検出されなかったことから、Fig.7におけるO検出は粉碎処理過程での酸化によるものではない。O原子がh-BN結晶内に大量固溶しているとは考え難いので、高酸素h-BN粉末においては粉末表面のみならず内部にも一様に B_2O_3 が分布していると判断できる。なお、受入まま(未

Fig.6 The Auger electron spectroscopy of the as-received high purity h-BN powder.

Fig.7 The Auger electron spectroscopy of the oxygen-enriched h-BN powder as milled.

粉碎)高酸素 h-BN 粉末についても, Fig.7 と同様の結果を得た.

4 結 言

h-BN/長石-複合体の大气中・無加圧・低温焼結において, 長石原料に前処理を施すことで, 焼結体の強度向上を目指した. 具体的には, 長石を加熱溶解後に冷却固化して粉碎し, これを高酸素 h-BN 粉末(約 40 mass% の B_2O_3 を含有)と体積比 1:1 の割合で混合して焼結に供した. そして, 未溶解長石を原料とした場合と比較した. その結果, 以下の知見を得た. 長石の融点を超える 1573 K で焼結する場合, あらかじめ溶解済みの長石粉末を用いることで, 未溶解長石を用いる場合よりも, 焼結体曲げ強度が約 1 割程度増す. また, 非晶質化で融点を消失させた溶解済み長石を用いることで, 受入まま長石の融点よりも低い 1473 K で焼結することが可能となる. しかも, 1573 K 焼結体に比べて 1473 K 焼結体は, さらに 1 割程度高い 59 MPa の曲げ強度を持つ. また, 本研究に用いた高酸素 h-BN 粉末は, 表面のみならず内部にも同様に B_2O_3 を含有している.

本研究は, 名古屋市事業「サイエンスパーク研究成果活用型共同研究開発」として遂行した. h-BN 原料粉末の組成(B_2O_3 量)分析値は, 東海無機分析化学研究会 2008 年度共同分析における結果である.

文 献

- 1) D.A. Lelonis: "Boron Nitride -a review", Ceramic Technology International 1994, Sterling Publishing Group PLC, (1994)57-61.
- 2) D.A. Lelonis: "Boron Nitride Tackles the Tough Ones", Ceramic Industry, (1989)57-60.
- 3) A. Lipp, K.A. Schwetz, and K. Hunold: "Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications", Journal of the European Ceramic Society, 5(1989)3-9.
- 4) D.P.H. Hasselman: "Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics: A Compendium", Ceramic Bulletin, 49(1970)1033-1037.
- 5) M. Ishii: "Physical Properties and Uses of the Boron Nitride as New Ceramics", Ceramics Japa, 5(1970)467-475.
- 6) M. Fujio: "Boron Nitride", Kougyouzairyou, 28(5)(1980)21-25, 52.
- 7) H. Nishikawa and H. Yasunaga: "Remarkable high heat conductive ceramics. Examples. BN ceramics", Kougyouzairyou, 36(15)(1988)54-60.
- 8) J. Eichler and C. Lesniak: "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications", Journal of the European Ceramic Society, 28(2008)1105-1109.
- 9) S. Kume, S. Saklar, and K. Watari: "Consolidation of h-BN/ feldspar Composites in Air", Advanced Material Research, 11-12(2006)429-432.
- 10) M. Hashii, H. Yamada, and S. Kume: "Effect of Using Oxygen-enriched h-BN Powder for the Property of h-BN/ Feldspar composite", in this issue.
- 11) T. Funahashi, T. Koitabashi, R. Uchimura, T. Koshida, A. Yoshida, and T. Ogasawara: "Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder", Kawasaki Steel Giho, 24(1992)135-141.