常圧焼結による B_4C 添加 SiC 系複合材料の作製と評価吉田 剛^{☆1}, 中平 敦^{☆1}, 木島 式倫^{☆1}, 左 容昊^{☆2}, 新原 皓一^{☆2}^{☆1} 京都工芸繊維大学工芸学部, 〒606 京都市左京区松ヶ崎^{☆2} 大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1.Fabrication by Pressureless Sintering and Evaluation of SiC/ B_4C CompositesTsuyoshi Yoshida^{☆1}, Atsushi Nakahira^{☆1}, Kazunori Kijima^{☆1}
Yong-Ho Choa^{☆1} and Koichi Niihara^{☆2}^{☆1} Dept. Chem. Mater. Tech. Kyoto Inst. Tech. Matsugasaki Sakyo-ku, Kyoto 606.^{☆2} ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received August 1, 1997

SYNOPSIS

Effect of micronsize- B_4C dispersion on the sintering behavior and microstructures of SiC has been investigated for the SiC/ B_4C composite prepared by pressureless sintering technique. Especially relation between sintering additives and the sintering behavior of SiC/ B_4C composite was studied.

Nearly fully dense composites were obtained by the pressureless sintering technique in argon atmosphere at 2250–2300°C for 1h of holding time. From SEM and TEM observations of the microstructure for these SiC/ B_4C composites, the dispersion of micronsize- B_4C as the second phase into SiC matrix was found to inhibit SiC grain growth. In the case of SiC/ B_4C composite system prepared by the pressureless sintering technique, SiC matrix showed the rod-like grain up to 10 vol% of B_4C addition. With the addition of 20% B_4C , the morphology of SiC matrix grain was relatively round and fine. Furthermore, HREM observation showed no reaction phase at grain boundary of SiC matrix grain and B_4C dispersion. The hardness was also evaluated for these SiC/ B_4C composite system.

KEY WORDS

SiC, B_4C , microstructure, composite, pressureless sintering, hardness

1 緒 言

炭化ケイ素は共有結合性の強い材料であり、構造材料として期待されているセラミックスの一つである¹⁾。特に、炭化ケイ素が持つ優れた耐熱性、高剛性、耐酸化性などの特徴を活かして、高温での機械的部材に応用が進められている²⁾。さらに熱伝導率が高いことなどの観点から、電子部品の応用も検討されており、現在、構造材料の分野にとどまらずエレクトロニクスなど様々な分野で炭化ケイ素の実用化が試みられている。

しかしながら、炭化ケイ素自体が、室温付近での破壊靱性や強度が低いという欠点を有しているため、従来よりこれらの機械的特性の改善を目的とした数々の複合化に関する研究が盛んに行われてきた³⁾。SiC系複

合材料としては、TiC, TiB_2 , ZrB_2 など粒状の各種炭化物セラミックスやほう化物セラミックスを添加した複合化の研究、さらにウイスキーや長繊維・短繊維などによる強化・強靱化に関する研究などの報告が数多くある⁴⁾。本研究では炭化ケイ素よりも軽量で且つ高ヤング率の B_4C を分散相として複合化することを検討し、しかも量産化を目指して常圧焼結によって B_4C 粒子添加 SiC 複合材料を製造することを狙いとした。さらに B_4C は中性子吸収能に優れており、耐放射線環境下においての利用が期待されるなどの特徴を持つユニークな材料である⁵⁾。複合化によりこの B_4C の特徴を炭化ケイ素に付与できれば更なる利用拡大が期待される。

また、複合系ではしばしば助剤成分と第二相との反

応の結果、複合効果が減ってしまう等などの問題が生じる。炭化ケイ素の焼結助剤として酸化物、B/C系、窒化物などが挙げられるが、B/C系による固相焼結を本系において採用すれば、添加助剤による第二相への悪影響も無視できる。

そこで常圧焼結によって B_4C 粒子添加 SiC 複合材料の作製するためのプロセスの確立を目指して、最初に焼結助剤に注目し、助剤が B_4C 粒子添加 SiC 複合材料の焼結性に及ぼす影響を明らかにした。特に助剤系として B と C を選択したことから、本複合系において、カーボン源の種類の検討、さらに焼結助剤の組成の影響を調べた。次に、SiC/ B_4C 複合材料の常圧焼結による製造、 B_4C 粒子分散による SiC マトリックスの微細構造の変化について明らかにすることが本研究の目的である。

2 実験方法

出発原料粉末は昭和電工社製 α -SiC (平均粒径 $0.4 \mu m$) と電気化学工業社製 B_4C (平均粒径 $1.0 \mu m$) を用いた。また、焼結助剤としてボロンおよびカーボンを用いた。ボロンはStark社製アモルファスボロンを採用した。カーボン源として、高純度化学社製カーボン (平均粒径 $5 \mu m$)、三菱化成社製カーボンブラック (平均粒径 $13 nm$)、昭和高分子社製フェノール樹脂を用いた。

粉末混合は樹脂製ボットに秤量した粉末と鉄心入り樹脂製ボールを入れ、エタノール中で18時間振動ボールミル混合を行った。次にスラリーをエバポレーターでエタノールを除去し、さらに $50^\circ C$ に保った乾燥機中で、24時間乾燥した。その後、凝集している粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、 $125 \mu m$ のメッシュに通し、焼結用の粉末を得た。成形には直径 $15 mm$ の金型を用い、プレス機で1分間、 $60 MPa$ で加圧した後、 $200 MPa$ で5分間CIPして、厚さ $3 mm$ のペレット状の試料を作製した。

焼結はArガス中で、常圧焼結法により行った。昇温速度は $20^\circ C/min$ で、保持時間を1時間とした。Arガスは炉内温度が $1200^\circ C$ になった時に導入した。得られた焼結体の密度は水中アルキメデス法、硬度はビッカース硬度計 (荷重 $9.8 N$, 保持時間 $15 sec$) で測定した。焼結体の微細構造はSEMおよびTEMにより観察した。また、試料表面を #8000 の Al_2O_3 の研磨剤で鏡面研磨した後、研磨面を、 $K_3Fe(CN)_6 : NaCl : H_2O = 1 : 1 : 4$ の重量比で調整したエッチャント[®] を用いて、約 $100^\circ C$ でエッチング処理を行った。このエッチング面をSEM観察し、インターセプト法により粒径の測定を行った。

3 実験結果と考察

カーボン源として平均粒径 $5 \mu m$ のカーボン、平均粒径 $13 nm$ のカーボンブラック粉末、液状原料であるフェノール樹脂を用いて焼結を行い、SiCの焼結助剤の検討を行った。SiC単相の焼結密度に及ぼす各種カーボン添加量の影響の結果をFig.1に示す。この結果より、平均粒径 $5 \mu m$ のカーボン粉末を用いた場合でも、カーボン添加量を $4 wt\%$ 、ボロン量 $1 wt\%$ とした時、 $2200^\circ C$ の焼結温度で相対密度の 90% 近くまで緻密化した。また、カーボン源として、より細かいカーボンブラック粉末を用いると粗いカーボン粉末を用いた場合より低い焼結温度で緻密化が進行し、 $2200^\circ C$ で約 95% の相対密度を示した。さらに、フェノール樹脂をカーボン源とした場合、同添加量であっても、 $2200^\circ C$ の焼結温度で焼結した試料は相対密度の 98% を示し、ほぼ理論密度に近い焼結体を得ることができた。本複合材料においても、これまでの報告と同様に分散性の良い液状原料を用いた方が、緻密化に有利であることがわかった。

B_4C を添加した SiC 複合材料の密度に及ぼす焼結助剤の影響を検討するため、カーボン源として平均粒径 $5 \mu m$ のカーボン、カーボンブラック粉末、フェノール

Fig.1 Effect of sintering temperature on the relative density of monolithic SiC with various additives.

- : 0.35wt%B/0.35wt%C ($5 \mu m$ -carbon)
- △: 0.60wt%B/2.2wt%C ($5 \mu m$ -carbon)
- ◆: 1.0wt%B/4.0wt%C ($5 \mu m$ -carbon)
- : 1.0wt%B/4.0wt%C (phenol resin)
- ▼: 1.0wt%B/4.0wt%C (carbon black)

樹脂を用いて焼結を行った。なお、最も緻密化が抑制されると考えられる20vol%の B_4C を添加したSiC複合材料について、焼結温度と密度を調べた。Fig.2に各種カーボンを添加した場合のSiC複合材料の密度の変化を示す。平均粒径 $5\mu m$ のカーボン粉末を用いると、カーボン添加量が4 wt%でB添加量が1 wt%の場合には2200℃で約88%の相対密度を示したが、焼結温度が2300℃であってもそれ以上緻密化が進行しなかった。また、カーボン添加量が4 wt%以下でボロン添加量が1 wt%以下の場合には緻密化が不十分であった。微細なカーボンブラック粉末を用いると焼結温度が2200℃ですでに相対密度の90%を超え、2300℃では96%まで緻密化が達成された。さらに、フェノール樹脂を用いるとSiC複合材料においてもより焼結性は向上し、2200℃で約94%、2300℃では約98%の緻密な焼結体が得られた。

カーボンおよびボロンを焼結助剤としたSiCの焼結では、カーボンの拡散速度が遅いため、均一に添加する必要がある。カーボン源として、カーボン粉末を使う場合よりも、フラン樹脂やフェノール樹脂などの液状原料を用いることにより、均一に分散させ、相対密度90%以上の焼結体を得られることが報告されている⁹⁾。本複合材料でも同様にフェノール樹脂が焼結性の向上に最適である事が明らかとなったが、これはカーボンによるSiCの粒成長に加え、本複合系では更に B_4C 粒

子添加によってSiCの粒成長が抑制され、緻密化が阻害されるため、カーボンの粒径すなわち均一性が密度に大きく影響したと考えられる。この結果より、以下の評価に用いる本複合材料の焼結助剤の添加量は、カーボンを4 wt%，ボロンを1 wt%とし、カーボン源をフェノール樹脂とした。

Fig.3にSiC/ B_4C 複合材料の密度に及ぼす B_4C 添加量依存性を示す。 B_4C 添加量が5%の場合は2150℃、 B_4C 添加量が10%では2200℃、20% B_4C 添加量では2250℃の焼結温度において、相対密度の96%以上にまで緻密化することができた。しかし B_4C 添加量が増えるにつれ、複合体の密度は低下し、焼結性は低下する傾向を示した。本複合体をX線回折により評価したところ、SiC単相では残留カーボンがわずかにみられたが B_4C 添加量が多くなると、カーボンのピークは小さくなる傾向が認められた。構成相は一部カーボンが認められるが、 α -SiCおよび B_4C からなり反応相などは検出されなかった。

2200℃で得られた焼結体のエッチング処理を行った研磨面のSEM写真をPhoto.1に示す。SEM写真から明らかなように、 B_4C 添加量が5vol%では、SiCマトリックスは柱状組織を示すが、SiCの粒成長は抑制され、SiC単相とくらべ相対的に微細な柱状組織を呈している。 B_4C の添加量が10 vol%を超えると、SiCマトリッ

Fig.2 Effect of sintering temperature on the relative density of SiC/20% B_4C composites with additives.

Fig.3 Variation of relative density of SiC/ B_4C composites with sintering temperature.

Photo.1 SEM photographs of etched surface:

(A) SiC sintered at 2200°C

(B) SiC/5%B₄C sintered at 2200°C(C) SiC/10%B₄C sintered at 2200°C(D) SiC/20%B₄C sintered at 2200°C Fig.4 Variation of grain size of SiC/B₄C composites with sintering temperature.

クスのアスペクト比は低下し、SiC/B₄C複合体の微細組織はほぼ等軸状であった。Fig.4に本複合体の粒径とB₄C添加量の関係をまとめて示す。SiC単相は2250°Cを超えると異常に粒成長するが、これはボロンの固溶、あるいは粒界に残されたカーボンとボロンが反応して生成するB₄CがSiCに固溶し、粒成長のピン止め効果が無くなり、急激にSiC粒子が粗大化したためと考えられる^{9,10}。図より明らかなようにいずれにしてもB₄Cの添加によりSiCマトリックスの組織は微細化し、特に2250°C以上ではSiC単相と比べ著しく粗大化は抑制される。したがって、常圧焼結において、ミクロンサイズのB₄Cの添加により、SiCの粒成長は著しく抑制されることが分かった。また、B₄C添加量が20 vol%の複合体が、B₄Cを10 vol%添加した場合よりも若干粒径が大きくなっていたが、これは、B₄C粒子同士の粒成長、あるいはB₄Cが固溶することにより、SiCの拡散係数を上げたためと考えられるが、このメカニズムはまだ不明である。SEM観察から、B₄Cの10vol%添加

Fig.5 Variation of hardness of SiC/B₄C composites with sintering temperature.

の場合はファセット状粒子であったが、20vol%添加した場合にマトリックスがやや丸みを帯びていることから液相の関与も考えられるが、粒界相の解析などが今後の検討課題である。

Fig.5には、本複合体のビッカース硬度とB₄C添加量との関係を示す。ビッカース硬度は、B₄C添加量10 vol%までは、B₄C添加量が多いほど徐々に増加したが、添加量が20 vol%では硬度は低下した。本複合材料における硬度増加はより高い硬度を持つB₄Cの添加効果、さらにB₄C添加により組織が微細化が理由と考えられる。また、B₄C添加量が20 vol%を超えた場合の硬度低下は、緻密化がまだ不十分なためである。

4 結 言

SiCにミクロンサイズのB₄Cを添加したSiC/B₄C複合

材料を、常圧焼結法により、2300℃、1時間の焼結で、相対密度97.9%まで緻密化することができた。本複合材料の、焼結助剤としてのカーボン源は、カーボン粉末であればより微細なカーボンブラックが有利であり、さらにフェノール樹脂のような液状原料を用いた方がより低い温度で焼結が進行することがわかった。

本複合材料では、B₄C添加量が10 vol%までは、B₄C粒子によるSiCマトリックスの粒成長を抑制する効果があるが、それ以上B₄Cを添加すると逆に、SiCの粒成長を促進するようになるという傾向も認められた。以上の結果よりミクロンサイズのB₄C添加によってSiCの粒径やアスペクト比などの微細組織が制御されることが明らかとなった。

B₄Cを10vol%添加し2300℃で常圧焼結することによりSiC/B₄C複合材料の硬度は26.0 GPaまで向上し、SiC単相試料(硬度24.0 GPa)よりも若干改善された。

文 献

- 1) 坂井田敏昭：炭化珪素セラミックス，内田老鶴圃，pp373-382.
- 2) Y.Murata, R.H.Smork：pp382-389 in Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Japan, 1978.
- 3) G.C.Wei, P.F.Becher：J. Am. Ceram.Soc., 67 (1984) 571.
- 4) C.H.McMurtry, W.D.Boecker, S.G.Seshadri, J.S.Zanghi, J.E.Garnier：Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (1987) 325.
- 5) 玉木昭平：セラミックス，24 (1989) 533.
- 6) K.Kijima, H.Komatsu：J. Mater. Sci., 7 (1983) 19.
- 7) 田中英彦，猪俣吉三，佃一志，萩村厚：窯業協会誌，92 (1984) 461.
- 8) 田中英彦：炭化珪素セラミックス，内田老鶴圃，pp155-200.
- 9) 鈴木弘茂：セラミックス，18 (1983) 3.
- 10) T.Hase, H.Suzuki：J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) C-58.