高濃度 B_2O_3 含有 h-BN 粉末の無加圧低温焼結*橋井 光弥^{*1}, 山田 博行^{*1}Pressure-Less Sintering of B_2O_3 Enriched h-BN Powder at Low TemperatureMitsuya HASHII^{*1} and Hiroyuki YAMADA^{*1} Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya, 456-0058 Japan

B_2O_3 enriched h-BN powder containing 40mass% B_2O_3 , and high purity h-BN powder with 0.65mass% B_2O_3 , were compared to produce h-BN compacts by pressure-less sintering at low temperature in N_2 . The melting of B_2O_3 during sintering process would be a key point to obtain the superior compact because of the formation of wet of interface between h-BN powder. Higher strength compact was obtained by using h-BN powder which including large amount of B_2O_3 phase. The high density compact composed by B_2O_3 enriched h-BN powder was consolidated by pressure-less at 1073K for 3.6ks in N_2 . The bending strength of the compact was 19MPa, which exceed the strength of the compact from high purity h-BN powder, 8MPa.

Key Words : Hexagonal Boron Nitride, Boron Oxide, Pressureless Sintering, Low-Temperature Sintering, Ceramics, Sintered Materials, Environmental Correspondence

1. 緒 言

B-N の状態図 (圧力-温度) は, F. P. Bundy ら⁽¹⁾によるものが一般的に知られている. 常圧安定相として六方晶窒化ホウ素 h-BN が存在する. h-BN は, 高融点で潤滑性・離型性に優れているため, 粉末状態では固体潤滑材として多用されている. 人体に無害で化粧品にも適用されている⁽²⁾. また, h-BN バルク体も実用上有用な特徴を多く備えている. h-BN 系材料に期待できる適応例は数多い⁽³⁾⁻⁽⁵⁾. h-BN バルク体は快削セラミックスとしても活用できる. 黒鉛との類似点が多い反面, 電気絶縁体という特徴も有している. セラミックス材料の熱衝撃に対する耐性値として $\Delta T_{max} = \sigma_f(1-n)/\alpha E$ がよく知られている⁽⁶⁾. ここで, σ_f は引張強度, n はポアソン比, α は線膨張係数, E はヤング率である. h-BN においては, α と E が共に小さく, ΔT_{max} の計算値は既存セラミックス中で最高値を示す. 通常の h-BN バルク体は 1800K 程度の急熱・空冷サイクルには十分耐えられる⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾. 加えて, h-BN は熔融金属に対する耐食性に優れている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾. Eichler ら⁽¹⁰⁾による熔融金属中での耐食性評価においても良好な結果が得られている. それゆえ, h-BN バルク体は, 電熱線クリート材, アルミ溶解炉のブレードリングやレベルセンサーホルダーなど, 熱衝撃や熔融金属への高い耐性が要求される構造部材に対する適用が期待できる.

他方, 高融点で濡れ性が低いという使用面の長所が, そのまま難焼結性の原因となりバルク化を困難にしている. 通常の h-BN バルク体製造では, 非酸化性雰囲気を保持して, 1900K 以上 (多くの場合, 2300K 以上) の加圧焼結を要する. それゆえ高コストとなり, h-BN バルク体の応用範囲は非常に狭く限られているのが現状である. そこで本研究では, h-BN バルク体の製造工程におけるエネルギー消費とコストを大幅に低減することを目的として, 無加圧・低温での焼結を試みた.

ところで, ホットプレス法では, 板状 h-BN 粉末が配向してそれがそのまま焼結体の結晶配向となるために, 製品の特性に異方性が生じる. 栗田ら⁽¹¹⁾は, 低コスト化に加えて等方性確保も目的として, 常圧焼結を実現して

* 原稿受付 2011 年 7 月 1 日

^{*1} 正員, 名古屋市工業研究所 (〒456-0058 愛知県名古屋市中区六番 3-4-41)
E-mail: hashii.mitsuya@nmiri.city.nagoya.jp

いる。彼らは、 B_2O_3 とメラミン ($C_3N_3(NH_2)_3$) の分解反応合成で t-BN 粉末を作製し、それを焼結原料とした。773K 以上の合成温度において、低温側で高酸素 t-BN、高温側で低酸素 t-BN を得ており、1073K で合成した酸素含有量 4-10mass% 範囲の t-BN 粉末を最適原料として焼結に供している。

h-BN 粉末の一般的製法は多数あるが、その多くはノウハウとされて非公開である。多くの文献・便覧類で筆頭に挙げられている製法は、 B_2O_3 を原料とする。N 含有雰囲気中で加熱することで B_2O_3 を還元して h-BN 粉末とする。この場合、還元途中の半製品は B_2O_3 を多量に含んだ h-BN 粉末となるはずである。上述の通り、本研究の目的は、h-BN の低温・無加圧焼結を実現させ、省エネルギー・低コスト化を図ることにある。そして、本研究では、 B_2O_3 を約 40mass% 含有した高酸素 h-BN 粉末を原料とすることで、従来よりも大幅に低温の 1073K での無加圧焼結を実現した。それについて以下に報告する。

2. 実験方法

h-BN 焼結体の作製手順を説明する。原料として、高酸素 h-BN 粉末、およびその比較材として高純度 h-BN 粉末を用いた。 B_2O_3 含有量の分析値は、高純度 h-BN 粉末が 0.65mass%，高酸素 h-BN 粉末が約 40mass% であった。それぞれの粉末において、下記の手順で焼結体を作製した。内径 $\phi 15.7\text{mm}$ の円筒形金型に原料 h-BN 粉末を 1.4g 投入し、ハンドプレスで 27MPa-60s の室温圧粉を行った。得られた圧粉体の高さは、高酸素 h-BN で約 6.3mm、高純度 h-BN で約 5.2mm となった。続いて、圧粉体をビニールシート内に封入し、200MPa-120s 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 N_2 雰囲気中・無加圧で焼結した。焼結温度は 1027K もしくは 1273K で、焼結温度保持時間は 3.6ks、冷却は炉冷（以後、F.C.）とした。昇温速度および冷却速度は何れも、装置の制約上、5K/min である。

次に、評価実験について説明する。各原料粉末について走査型電子顕微鏡（以後、SEM）による外観観察および表面の X 線回折（以後、XRD）測定を行い、各焼結体表面について XRD 測定を行った。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。焼結体から回転砥石型精密切断機で直方体試験片を切り出し、クロスヘッド速度 0.1mm/min で標点距離 10mm の 3 点曲げ試験に供した。試験片の切り出し方向と曲げ試験方向の関係を図 1 に示す。円柱状焼結体の高さが曲げ試験片の幅となる。その結果、試験片サイズは、高純度 h-BN 粉末使用焼結体が幅 4.8×厚さ 2.0×長さ 14.7(mm)、高酸素 h-BN 粉末使用焼結体が幅 5.8×厚さ 2.0×長さ 14.1(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。最後に、曲げ試験後の焼結体について、SEM による破面観察を行った。

Fig. 1 Illustration of the cut-out piece of the sintered compact for the bending test.

さて、焼結体製造の通常プロセスにおいて、原料粉末をそのまま圧粉して焼結するとは限らない。複合化のために混合する際に原料粉末が碎ける場合や、所望の粒度分布を得る目的で粉碎処理を施すなど、h-BN 原料粉末の新生面が焼結時の界面となる場合が想定される。それゆえ、h-BN 原料粉末の表面のみに B_2O_3 が局在する形態では、破碎後の新生面同士の界面が焼結時に濡れず、焼結体強度が確保できない。内部にまで均質に B_2O_3 が分散した h-BN 原料粉末が必要である。本研究では、そのような、破碎新生面にも B_2O_3 が分布する h-BN 粉末⁽¹²⁾ を原料として用いた。

3. 結果および考察

図 2 に、各原料粉末の SEM 二次電子像による外観を示す。(a)の高純度粉末は、(001)劈開面を底面とする h-BN 粉末特有の板状である。(b)の高酸素粉末は、基本的には板状を呈しているものの、高純度粉末ほど顕著な板状ではない。栗田ら⁽¹¹⁾による酸素 4-10mass% 範囲の t-BN 粉末には丸みがあるが、本研究の高酸素 h-BN 粉末はそれよりは板状に近い。これら 2 種類の h-BN 粉末を金型圧粉成形および CIP した後、 N_2 雰囲気中・無加圧で焼結した。

Fig. 2 SEM images of the raw powders .

(a) Oxygen-enriched h-BN , (b) High purity h-BN.

Fig. 3 External appearances of the composites.

図 3 に、各焼結体の外観を示す。何れの焼結体も、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ない。また、外観上での割れや欠けも見出せない。ただし、高純度 h-BN 粉末を用いた焼結体は、側面にシワ状の段差が見られる。

図 4 に、高純度 h-BN 粉末およびその焼結体の XRD スペクトルを示す。原料粉末（最上段）、1073K 焼結体（中段）、1273K 焼結体（最下段）の何れもが、シャープな h-BN 相ピークのみで構成されている。

図 5 に、高酸素 h-BN 粉末およびその焼結体の XRD スペクトルを示す。原料粉末（最上段）からは、h-BN 相のピークに加えて、多数の回折ピークが検出された。 B_2O_3 結晶相に由来するピークが多数あることと、h-BN 結晶化が不十分であることに起因している。この高酸素 h-BN 粉末を焼結すると、1073K 焼結体（中段）および 1273K 焼結体（最下段）の何れにおいても、 B_2O_3 結晶相の回折ピークが消滅しており、h-BN 相の回折ピークのみが検出された。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 結晶化が完了した結果と考えられる。

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of raw powder and composites using high purity h-BN.

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of raw powder and composites using B_2O_3 enriched h-BN.

図 6 に、各焼結体の 3 点曲げ試験結果を示す。曲げ強度は、高純度 h-BN 粉末使用については、1073K 焼結体および 1273K 焼結体いずれもが 4MPa を示した。高酸素 h-BN 粉末使用については、1073K 焼結体が 19MPa、1273K 焼結体が 14MPa であった。どちらの焼結温度についても、高酸素 h-BN 使用焼結体の方が高純度 h-BN 使用焼結体よりも大幅に高い強度を示した。多くの報告で h-BN 焼結には 2000K 以上の温度が必要とされてきたにもかかわらず、本研究の高酸素 h-BN においては、1273K よりもさらに低温の 1073K 焼結の方が高強度の焼結体を得た。このことは注目し値すると思われる。

萩尾ら⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾は、h-BN 原料粉末を大気中粉碎処理することが無加圧焼結に有効であることを見出した。彼らは、大気中粉碎した h-BN 粉末を原料として、200MPa 金型圧粉成形後に 2273K-3.6ks (Ar 雰囲気) 条件で無加圧焼結し、51MPa の曲げ強度を有する焼結体を得た。大気中粉碎することで、h-BN 原料粉末が、O 含有量を増し、比表面積の大きな丸い粒子になった。加えて、粉末にひずみが導入された。それらのことが焼結に有利に働いたと考えられる。なお、彼らは、 B_2O_3 の効果に関して、主に、h-BN の格子定数や結晶粒成長ピンニングに関連付けて考察している。松本ら⁽¹⁷⁾は、高純度焼結体 (h-BN 純度 99.5mass%以上) と一般焼結体 (BN 約 95mass%，他に B_2O_3 と CaO 含有) を作製し、各種の物性値を測定した。その結果、高純度焼結体よりも一般焼結体の方が高い曲げ強度を示した。これら萩尾ら⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾および松本ら⁽¹⁷⁾の結果の何れもが、焼結体強度と h-BN 粉末中 B_2O_3 含有量の相関を示唆している。

ところで、松尾ら⁽¹⁸⁾は、 B_2O_3 含有量 11mass% の h-BN 粉末を原料として、2173K-30MPa-3.6ks (N_2 雰囲気) の条件でホットプレス焼結し、曲げ強度 10MPa の焼結体を得た。特記すべきこととして、この焼結体が約 0.35%

の破断ひずみを示し、彼らは「これより h-BN は塑性変形を起こすことが確認できた」としている。本研究における曲げ試験では、変形測定を行っていないので、本焼結体の塑性変形能については不明である。h-BN 焼結体の今後の曲げ試験においては、変形測定も併行することが望ましい。

Fig. 6 Bending strength of the composites.

図 7 に、各焼結体の破面 SEM 二次電子像を示す。高純度 h-BN 粉末使用焼結体では、板状の h-BN 粉末表面が、破面上で明確に観察できる。すなわち、h-BN 粉末同士の界面が焼結中にほとんど濡れていなかったと判断できる。一方、高酸素 h-BN 粉末使用焼結体は、h-BN 粉末同士が焼結中によく濡れていたと判断できる破面を呈している。h-BN 原料粉末の違いによる曲げ強度の差は、焼結時における h-BN 粉末界面の濡れ性に起因すると、破面から考察できる。また、その濡れの良否は、h-BN 原料粉末中の B_2O_3 含有量に左右される。すなわち、焼結工程において溶解した B_2O_3 が、原料 h-BN 粉末同士の界面濡れを確保している。従来 1900K 以上（通常 2300K 以上）を必要とした焼結温度を、本研究において 1073K にまで減じることができたのは、 B_2O_3 の溶解が界面濡れを確保したからと判断できる。

図 6 に示した高酸素 h-BN 曲げ試験結果において、1273K 焼結体よりも 1073K 焼結体の方が高い強度を示した原因としては、焼結中の B_2O_3 蒸発が考えられる。低温である方が B_2O_3 蒸発量を少なく抑えられるので、 B_2O_3 融点以上で且つ低温であるほど、焼結体強度を高くできると推測できる。さらには、昇温および冷却に要する時間と焼結温度保持時間を短くすることで、焼結体のさらなる強度向上が期待できる。

本研究で検討した因子において焼結体の強度に影響するのは、h-BN 原料粉末の「 B_2O_3 含有量」および焼結中の「 B_2O_3 蒸発量」と考えられる。すなわち、h-BN 原料粉末中の B_2O_3 含有量が多ければ、焼結中の h-BN 粉末同士界面濡れを確保できる。そして、焼結温度を低くすれば、 B_2O_3 蒸発量を少なく抑えられることで、焼結体強度低下を回避できる。助剤無添加の h-BN 無加圧焼結において、従来の市販 h-BN 焼結体や黒鉛と同レベルの曲げ強度、すなわち曲げ強度が十数 MPa の焼結体を確保するためには、h-BN 原料粉末中の B_2O_3 含有量確保は必須である。その上で、 B_2O_3 融点以上において、焼結温度を低くする方が、高強度化に有利である。

Fig. 7 Fracture surfaces of the composites.

4. 結 言

高純度および高酸素それぞれの h-BN 原料粉末について、 N_2 雰囲気中・無加圧・低温での焼結を行い、比較した。その結果、下記の知見を得た。従来よりも大幅に低温である 1073K での無加圧焼結を、高酸素 h-BN 粉末の使用で実現できる。焼結過程の溶融 B_2O_3 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、 B_2O_3 を多量に含むことが、焼結体強度の向上につながる。高酸素 h-BN 粉末（約 40mass% の B_2O_3 を含有）を原料として、1073K-3.6ks-F.C.（昇温および冷却速度：5K/min）の無加圧焼結で、曲げ強度 19MPa の焼結体を得た。昇温・冷却速度を増すと共に焼結温度保持時間を縮めることで、焼結体強度のさらなる向上に期待できる。

本研究は、(独)産業技術総合研究所の糸正市博士との共同研究⁽¹²⁾⁽¹⁹⁾から派生した。実験の一部は、(独)産業技術総合研究所 中部センターの設備を用いて行った。焼結体曲げ試験では、滋賀大学の磯西和夫教授に協力いただいた。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。また、本研究は、なごやサイエンスパークにおいて実施した。

文 献

- (1) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr. : "Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38(1963), No. 5, pp. 1144-1149.
- (2) 原田英典: "高機能化粧品の秘密 六方晶窒化ホウ素粉末", 工業材料, Vol. 41(1993), No. 11, pp. 110-112.
- (3) Donald A Lelonis: "Boron Nitride — a review", *Ceramic Technology International 1994*, Sterling Publishing Group PLC, (1994), pp. 57-61.
- (4) Donald A Lelonis: "Boron Nitride Takes the Tough Ones", *Ceramic Industry*, (1989), pp. 57-60.
- (5) A. Lipp, K. A. Schwetz and K. Hunold: "Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 5(1989), pp. 3-9.
- (6) D. P. H. Hasselman: "Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics: A Compendium", *Ceramic Bulletin*, Vol. 49(1970), No. 12, pp. 1033-1037.
- (7) 石井正司: "白い黒鉛ボロンナイトライドについて", セラミックス, Vol. 5(1970), pp. 467-475.
- (8) 松井不二雄: "ボロンナイトライド", 工業材料, Vol. 28(1980), No. 5, pp. 21-25, p. 52.
- (9) 西川洋, 安永廣秋: "注目される高熱伝導性セラミックス, 事例, BN セラミックス", 工業材料, Vol. 36(1988), No. 15, pp. 54-60.
- (10) Jens Eichler and Christoph Lesniak: "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications", *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2008), pp. 1105-1109.
- (11) 栗田澄彦, 中島真澄: "h-BN セラミックスの開発と応用", 溶融塩および高温化学, Vol. 42, No. 2, pp. 99-108.
- (12) 橋井光弥, 山田博行, 桑正市, 山田範明, 磯西和夫: "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", 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- (13) 萩尾剛, 宮崎祐次, 小林和夫: "磨砕 BN 粉末を用いた常圧焼結体の製造及びその焼結過程", *Journal of the Ceramics Society of Japan*, Vol. 102(1994), No. 10, pp. 940-943.
- (14) T. Hagio and H. Yoshida: "Sintering and crystallization of ground hexagonal boron nitride powders", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 13(1994), pp. 653-655.
- (15) 宮崎祐次, 原田洋, 酒巻昭三, 萩尾剛: "窒化ホウ素常圧焼結体の組織及び微細構造", 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 99(1991), No. 7, pp. 582-585.
- (16) Tsuyoshi Hagio, Kazuo Kobayashi, Hisayoshi Yoshida, Hiroaki Yasunaga and Hiroshi Nishikawa: "Sintering of the Mechanochemically Activated Powders of Hexagonal Boron Nitride", *Communications of the American Ceramic Society*, Vol. 72(1989), No. 8, pp. 1482-1484.
- (17) 松本明, 吉田保夫, 武居啓次, 山東知二: "六方晶窒化ほう素について (要旨)", 耐火物, Vol. 37-617(1985), No. 10, pp. 57-59.
- (18) 松尾陽太郎, 金相東, 安田公一, 大沢栄也, 木村脩七: "炭素繊維強化 h-BN 系複合材料の作製", *Journal of the Ceramics Society of Japan*, Vol. 102(1994), No. 1, pp. 58-62.
- (19) 橋井光弥, 山田博行, 桑正市: "h-BN/長石—複合焼結体の特性に及ぼす高酸素含有 h-BN 粉末使用の効果", 粉体および粉末冶金, 投稿中.