ファインセラミックス製造における最近の話題

小 泉 光 恵*, 宮 本 欽 生*
Mitue KOIZUMI Yoshinari MIYMOTO

1. はじめに

従来陶磁器や炉材などとして多量に使われてきたセラミックスを、セラミックエンジン部品や核融合炉材などにも利用しようとする技術革新が世界的規模で進捗しつつある。いわゆるニューあるいはファインセラミックスと称するこの新素材では、原料粉末の調製から焼結、加工に至る製造技術を高度に制御することによって、高い機能を付与しようとする試みがなされている。この種のセラミック材料は、電磁気特性の利用を主体とする機能性セラミックスと高温での機械的強度特性を活かした構造材料としてのエンジニアリングセラミックス（以下エンセラと略称）に大別される。後者のエンセラには、セラミックス本来の脆さを克服するだけでなく、セラミックスと金属あるいは高分子といった異種材料とのハイブリッド化によってパラエティに富む高度の機能を付与する努力が続けられている。

エンセラの製造において克服すべき基本的問題として、高靱性の付与、難焼結性、難加工性の解決などがあげられる。本稿ではこれらの難問に挑戦している開発研究のうち、1) ジルコニア (ZrO_2) の相転移を利用した靱性の付与、2) 助剤無添加の理想的な窒化ケイ素 (Si_3N_4) 焼結体の作製、3) 金属とセラミックスおよびセラミック同士の接合による難加工性の克服、4) 熱間静水圧圧縮 (HIP) 法による焼結性の向上、5) 物質の化学反応熱を利用した加圧自己燃焼法による新たな焼結法の開発、など5つの話題をとりあげ、それぞれの問題解決の考え方と研究開発の現状について概説する。

2. ZrO_2 の結晶相転移を利用したセラミックスの高靱性化

構造材料としてのセラミックスには高硬度、耐熱性、耐食性など金属にない長所がある反面、脆いという致命的な欠陥を内在している。このいわば脆性に富むセラミック材料にいかにして高い靱性を付与するかは、ファインセラミックス材料の今後の発展を左右する第1の鍵であろう。

一般に脆性材料であるセラミック材料の降伏応力は、 $\sigma_c = (2E\gamma_s/\pi a)^{1/2}$ (E : ヤング率, γ_s : 破壊によって生ずる新たな表面エネルギー、破壊エネルギーと称する, a : 亀裂の長さ) で表わされ、この式の分子 $\sqrt{2E\gamma_s}$ が材料の靱性を示す破壊靱性値 K_{Ic} に対応する²⁾。表1²⁾に示すごとく ZrO_2 以外のセラミックスの K_{Ic} は6 MN/m^{3/2} までのものが多く、金属材料にくらべ数十分の一から数百分の一程度である。靱性を少しでも上げるには気孔のない密な焼結体を作製することが基本であるが、その上に Si_3N_4 や AlN にみられるように細長い結晶のからみあった組織にすることや、カーボン繊維やセラミックウィスカー等、他の繊維質材料との

表1 セラミックスの破壊じん性²⁾

材 料	K_{Ic} (MN・m ^{-2/3})
ZrO_2 - Y_2O_3	6~9
ZrO_2 - CaO	9.6
ZrO_2 - MgO	5.7
ZrO_2	1.1
Al_2O_3 - ZrO_2	9.8
Si_3N_4	4.8~5.8
SiC	3.4
B_4C	6.0
Al_2O_3	4.5
スピネル単結晶	1.3

昭和59年10月27日受付

* 大阪大学産業科学研究所 (〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1)
TEL 06-877-5111 内線 3461

図1 ZrO_2 の相転移⁴⁾

複合を図ることも有効な方法となる³⁾。ここでは ZrO_2 の相転移を利用するという、巧妙な靱性向上策が現在注目されているので紹介する。

純粋な ZrO_2 には図1⁴⁾に示すように、常圧下では温度に依存した単斜晶、正方晶および立方晶の三種の多形がある。多形間の相転移に伴って格子体積も変化するが、特に高温安定型の正方晶から低温安定型の単斜晶に移行する時、約5%の体積膨張を伴う。しかもこの転移は金属にみられる元素の拡散を伴わないマルテンサイト型の転移であるとされている。もし正方晶の ZrO_2 焼結体が全て単斜晶に変わってしまうと、粒の体積膨張によって焼結体は破碎してしまうが、転移を局部に止めてしまうとかえって破壊エネルギーを吸収することになる。

この準安定な正方晶の状態を 1100°C 以下で出現させるには、 ZrO_2 に Y_2O_3 や CaO 、 MgO などの酸化物を数mol%固溶させる方法と、 ZrO_2 の粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下にする場合とがある。特に部分安定化 ZrO_2 (PSZ)といわれる、上記の固溶系 ZrO_2 においては、正方晶と立方晶を共存させたものや Y_2O_3 を2~2.5mol%固溶した正方晶のみからなる焼結体が現在注目されている。このPSZの靱性強化機構はまだ充分解明されていないが、破壊エネルギーが亀裂先端の応力誘起によって生ずる正方晶→単斜晶のマルテンサイト型の転移エネルギーとして吸収されてしまうとする説⁵⁾が有力である。この際転移にともなう格子膨張によって亀裂に圧縮応力がかかり亀裂の進行を押さえる効果もはたらくことが考えられる。

図2⁶⁾は Y_2O_3 の固溶量と結晶系および破壊靱性値の変化を示したものである。正方晶のみの領域では靱性値が約 $6.2\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$ に達している。津久間⁷⁾らは Y_2O_3 の代わりに CeO_2 を固溶させるとさらに靱性が向上し、8.6mol% CeO_2 -PSZで K_{Ic} が約 $17\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ に達すると報告している。PSZでは靱性だけでなく強度も向上し、図3にみられるようにホットプレスで作製した3mol% Y_2O_3 -PSZでは 1470MPa の当時としてはセラミックスで最高の室温曲げ強度が正木⁸⁾らによって得られている。これと同組成のPSZに Al_2O_3 を20wt%分散させた相対密度98%以上の予備焼結体に、後で紹介するArガス圧によるHIP

図2 Y_2O_3 -PSZ(部分安定化 ZrO_2)の破壊靱性値と結晶系⁶⁾

図3 ホットプレス Y_2O_3 -PSZ(部分安定化 ZrO_2)の強度と組成の関係⁸⁾

処理を $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、 $100\sim 150\text{MPa}$ の温度圧力条件で施すと、曲げ強度が 2300MPa にまでよることが最近津久間らによって報告された⁹⁾。

一方 Al_2O_3 をマトリックスとして ZrO_2 を分散させた ZrO_2 分散強化 Al_2O_3 がClaussen¹⁰⁾らによって開発されている。この場合、図4にみられるように、 ZrO_2 を分散させることで曲げ強度は若干低下するが、破壊靱性値は倍近く伸びる。これは Al_2O_3 マトリックス中に分散された ZrO_2 が、焼結反応後の冷却過程で正方晶から単斜晶に相転移する時、体積膨張により発生した Al_2O_3 焼結体中の微細亀裂が伝ばすることによって破壊のエネルギーを分散させてしまうためと考えられている。この効果は ZrO_2 を Si_3N_4 中に分散させた系にも応用され、通常 $5\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 程度である Si_3N_4 焼結体の破壊靱性値がやはり倍近く向上することが見

図4 ZrO₂分散強化Al₂O₃セラミックスの破壊靱性値と抗折強さ¹⁰⁾

出されている¹¹⁾。

このZrO₂の靱性向上策は熱力学的に準安定な結晶状態から安定状態への相転移が、逆に破壊のカタストロフィを制するという、いわば毒をもって毒を制する感なきにしもあらずの巧妙な手段であり、今後この方面の研究開発がますます発展するいきおいをみせている。

3. 窒化ケイ素の助剤無添加焼結

窒化ケイ素Si₃N₄や炭化ケイ素SiCがガスタービン用部品などの高温構造材料の有力候補として注目されている。図5¹²⁾は従来の金属材料では到達できない熱機関に利用する構造材料としてのSi₃N₄とSiCによる高温化領域を示している。高温高強度セラミック材料としてのSi₃N₄やSiCは強い共有結合性を反映して、高温での機械的性質に優れている反面、セラミックス材料を製造するという点では焼結が困難な物質でもある。表2¹³⁾に現在行なわれているSi₃N₄とSiCの製造プロセスを示す。これらの焼結体作製には焼結反応を助ける目的でSi₃N₄にMgO、Al₂O₃、Y₂O₃、SiCにはB、C、Al₂O₃などの焼結助剤を添加した常圧焼結法がよく行なわれ、ち密な焼結体が比較的容易にできる利点を持っている。しかしSi₃N₄の場合、図6¹³⁾に示されているように常温強度に優れている反面、1000℃以上になると粒界に存在する添加剤を含んだ

図5 耐熱強度材料の使い分け¹²⁾

図6 セラミックスの曲げ強度の温度特性¹³⁾

析出相が軟化するため、強度が著しく劣化するという問題が生ずる。もしSi₃N₄の無添加焼結体を得ることができれば、Si₃N₄のもつ特性をそのまま活かした高温高強度材料が作製できると同時に、粒界相の影響を受けない材料の特性評価も可能となる。この理想的な助剤無添加Si₃N₄の焼結体作製に挑戦する開発研究が、固体圧縮による超高压発生装置や、HIP装置による高压焼結法を用いて進められているので、この研究における最近の話題を紹介する。

Si₃N₄には低温型のα相と高温型のβ相の2種の多形が存在し、α→β相転移を利用した焼結法が高密度焼結体を得るのに有利である。図7¹⁴⁾は山田、島田らが正六面体式高压発生装置を用い、1.5 GPaおよび3 GPaで高压焼結した場合の試料の相転移率を示している。3 GPa、1600℃で焼結すると、理論密度に近い、ほとんどβ相からなるち密な焼結体を得られるのがわかる。超高压を利用することにより、焼結温度が常圧焼結法やホットプレス法の場合よりも100～200℃低くなり、0.5 μm程度の均一な微細粒子から成る焼結体組織が得られる。焼結に用いた原料にはシリコンジイミド(Si(NH)₂)の熱分解によって合成したα相率86 wt%のSi₃N₄粉末が用いられた。

図8¹⁵⁾は無添加Si₃N₄焼結体の高温ビッカース硬度を示している。助剤無添加試料のビッカース硬度はMgOやY₂O₃添加の焼結体とくらべて3000 kg/mm²

表 2 Si_3N_4 と SiC の製造プロセス¹³⁾

材 種	出 発 原 料	焼 結 助 剤	製 造 プ ロ セ ス	備 考
Si_3N_4	RBSN (反応焼結)	Si	なし $\text{Si} \rightarrow \text{成 形} \xrightarrow{\text{N}_2 \downarrow} \text{窒化焼結} \rightarrow \text{仕上加工}$ $1,350 \sim 1,600^\circ\text{C}$	焼成収縮 $\sim 0\%$ 焼成時間長い 13 $\sim 20\%$ 気孔含む
	HPSN (ホット プレス)	Si_3N_4	MgO Al_2O_3 Y_2O_3 ZrO_2 $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{成 形} \rightarrow \text{ホットプレス} \rightarrow \text{仕上加工}$ 助 剤 $1,700 \sim 1,800^\circ\text{C}$ 圧力: $200 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$	単純形状にのみ適用
	SSN (常圧焼結)	Si_3N_4	MgO Al_2O_3 Y_2O_3 $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{成 形} \rightarrow \text{焼 成} \rightarrow \text{仕上加工}$ 助 剤 $1,700 \sim 1,800^\circ\text{C}$ N_2 中	焼成収縮 $\sim 18\%$
	CVDSN (熱分解 析 出)	SiH_4 or SiCl_4 NH_3	なし SiH_4 or $\text{SiCl}_4 \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{析 出} \rightarrow \text{基板除去}$ 基体 (C, Wetc) 上 $800 \sim 1,400^\circ\text{C}$	薄肉品向
SiC	RBSC (反応焼結)	SiC C Si	なし $\text{SiC} \rightarrow \text{成 形} \xrightarrow{\text{Si} \downarrow} \text{シリコナイジング} \rightarrow \text{仕上加工}$ C $1,500 \sim 1,650^\circ\text{C}$, 真空中	焼成収縮 $\sim 0\%$ FreeSi 8 $\sim 12\%$ 低温焼成
	SSC (常圧焼結)	SiC	B C $\text{SiC} \rightarrow \text{成 形} \xrightarrow{2,100 \sim 2,400^\circ\text{C}} \text{焼 成} \rightarrow \text{仕上加工}$ B, C 真 空, Ar, He, N_2 中	焼成収縮 $\sim 18\%$ サブミクロン ($\sim 0.4 \mu$) 原料使用 高温焼成
	CVDSC (熱分解 析 出)	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$	なし 基体 (C, W, WC) 上 $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3 \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ar}} \text{析 出} \rightarrow \text{基板除去}$ $1,200 \sim 1,700^\circ\text{C}$	薄肉品向

図 7 無添加 Si_3N_4 焼結体の相対密度と β - Si_3N_4 含有率の関係¹⁴⁾ 図 8 Si_3N_4 焼結体硬度の温度依存¹⁵⁾

図9 無添加 Si_3N_4 の K_{Ic} の温度依存¹⁴⁾

とたいへん高く、その上 1200°C の高温においても 2000 kg/mm^2 の値を保っている。図9¹⁴⁾ はビッカース圧痕と亀裂の長さから求めた破壊靱性値 K_{Ic} の温度変化を示したものである。無添加焼結体の K_{Ic} は室温から 1400°C までほぼ一定の値を示すのに対して、R. K. Govila¹⁶⁾ によって測定された MgO 添加焼結体では 1200°C 以上でみかけの K_{Ic} が急激に増大している。これは先に述べたように粒界に生成したマグネシウムケイ酸塩ガラスの軟化によるもので、この温度で急激な強度劣化がおこっていることを示している。

以上は 3 GPa という超高压を用いてち密な助剤無添加 Si_3N_4 を作製した世界でも初めての例で、学術的に大きな意義を有するものであるが、セラミックスの製造技術としては残念ながら生産性に欠けている。

最近 H I P によっても、相対密度 99% 以上の Si_3N_4 の助剤無添加焼結体の得られることが岡田ら¹⁷⁾ によって報告された。これは原料粉末をラバープレスで成形したものを、シリカガラスカプセルに真空封入後 $1900\sim 2000^\circ\text{C}$ — 150 MPa — 2 時間の処理で得たものである。図10にこの時の H I P 処理温度による Si_3N_4 の密度変化を示す。われわれの研究室でもパイレックスガ

図10 熱間静水圧圧縮(HIP)処理による無添加 Si_3N_4 の密度¹⁷⁾

ラスのカプセルによる同様の H I P 処理で相対密度 98.7% の無添加 Si_3N_4 焼結体を得ている。

このようにち密な Si_3N_4 の助剤無添加焼結法が H I P 法で可能になってきていることは、次代を担う高温構造材料としての理想的なセラミックス材料の製造に、H I P 装置が有力な武器となりつつあることを示している。

4. セラミックス加圧固相接合

セラミックスをエンジン部材や核融合炉材などの高温構造材料に使用する場合、母材の靱性や高温強度を高めるだけでなく、セラミックス特有の難加工性も克服しなければならない。後者の問題解決の1方法としてセラミックスの接合技術の開発があり、わが国でもここ2、3年この分野の研究が急速に活発になってきている。セラミックスの接合は大別して、単純形状部品の同種あるいは異種のセラミックス同士を接合することにより複雑形状物へと仕上げていこうとするものと、セラミックスの脆性を補う手段として、セラミックスと金属とを接合によりハイブリッド化しようとするものがあるが、特に後者の接合技術の開発がセラミックスと金属の両分野から重要視されている。

現在実施されているセラミックスの接合技術には下記の方法がある。

- 1) エポキシなどの有機系や無機系接着剤を用いる方法
- 2) ネジや嵌合などの機械加工による方法
- 3) セラミックス表面をメタライズ後、ろう付けするブレージング法
- 4) 接合部をレーザーや電子ビームで熔融する融接法
- 5) 固相の母材同志を融点近くで反応させる固相接合法

表3¹⁸⁾ はそれぞれの接合技術の特徴をまとめたものである。1) の方法は簡便であるが、有機系接着剤の使用温度は 200°C 程度までであり、無機系のは脆いのが欠点である。2) は普遍的に行なわれている方法であるが、実用強度が制限されたり、長時間の使用で接合部にガタが生じる場合が多い。3) も電子産業の分野で広く利用されているが、多くは接合部の強度が母材に比べかなり低く、使用温度も 600°C 程度までである。4), 5) は高温強度を保持し得る接合法であるが、4) は熔融によって母材が変化し、精密な接合が難しいという欠点がある。

このようにこれらの接合法には一長一短があり、目

表3 セラミックスの接合法¹⁸⁾

項 目	方 法					
	接 着 剤		機械的接合	ブレー ジング	溶 接	
	有 機 系	無 機 系			固 相	溶 融
強 度〔×1,000 psi〕	小 <5	通常小 <1	小-中 1~10	大 10~40	大~最小 20~60	大 10~50
過酷な条件での適合性	一般的に劣る* ¹	劣~良	劣~良	良~優	良~優	一般的に優秀
気 密 性	有機物からの脱ガス	一般的になし	一般的になし	有	有* ²	有
価 格	低	低	低-中	中-高	中-高	高* ³

*1: 温度およびある化学的条件による。*2: ブレージングや溶融接着の場合のような信頼性なし。

*3: アーク溶接は安い。

的に応じた使い分けが必要である。

複雑形状をもつ高温構造材料を組みあわせる接合を行なうには、今のところ固相接合が有効な手段と思われる。この固相接合での問題点として、しばしば生ずる反応層がシリサイドのような脆い層になってしまうよう制御することや、母材元素の一方拡散によって母材組織に気孔が出現するカーケンドール効果を抑制することがあげられる。また異種材料の接合では母材の熱膨張差をいかに緩和し、接合部の応力集中を避けるかが重要な問題となる。表4は代表的な金属とセラミックスの熱膨張係数を示したものである。

ここではわれわれが行なっている加圧固相接合についての最近の研究結果を紹介する。この接合法の特色は加圧により接合界面の気孔を消去し、接合面の密着をよくすることができること、接合温度の低下や接合時間の短縮が可能になること、接合素材にセラミックス粉末を用いても、接合と同時に母材同志の高密度焼結が可能となることなどである。最近、管沼、島田ら¹⁹⁾によって、超高压発生装置やH I P装置を利用して、接合材に母材セラミックスと同じ粉末を介在させた「その場焼結接合法(SB法)」, および異なる素材の粉末を混合した複合粉末を介在させ、熱膨張率の緩和を

図った「複合中間層接合法(CIB法)」が開発され、以下に示す種々のセラミックスと金属の接合に成功している。

上記のSB法によりFeとSi₃N₄, AlNおよびTiNの窒化物系セラミックス²⁰⁾, ならびにZrO₂, Al₂O₃の酸化物系セラミックスとの接合²¹⁾を100 MPa~3 GPa, 1300~1600℃, 30分の接合条件で試みた結果, Al₂O₃以外では良好な接合が得られた。Fe-Si₃N₄の接合のみFe側に約100 μmのSiに富んだ反応層が形成されたが、このものの常温引張強度は76 MPaにまで達している。AlN, TiNおよびZrO₂では反応相が認められず、接合界面は複雑に入り組んでいる。図11²¹⁾は透過電子顕微鏡で観察したFe-ZrO₂界面である。Al₂O₃とFeとは接合しないが、Fe-40 vol% Al₂O₃複合粉末を中間層としたCIB法では接合可能である。

接合中間層に異種金属層を用いて熱膨張差を緩和する試みとして、図12²²⁾に示すAl₂O₃-Nb-Mo-ステンレス鋼の接合をH I Pにより行なった。接合条件は1300℃-100 MPa-30分でAl₂O₃-Nb-Moの接合後、900℃-100 MPa-30分でMo-ステンレス界面の接合を行なった。これは接合後Al₂O₃にかかる引張応力を緩和するため、Al₂O₃/Al₂O₃に近い熱膨張率を

表4 金属とセラミックスの熱膨張係数(×10⁻⁵/deg)

金 属		セラミックス	
Al	26	Al ₂ O ₃	8
Fe	15	ZrO ₂	10
Mo	6	SiC	5
Nb	8	TiC	7
Ni	16	Si ₃ N ₄	3
Ti	10	TiN	8

図11 Fe-ZrO₂の接合界面(TEM像)²¹⁾

図12 積層中間層のモデル図²²⁾

もつNb/Al₂O₃よりも小さい熱膨張率をもつMo/ステンレス鋼を積層させており、Mo層の配置によりステンレスを弾性的または塑性的に半径方向に膨張させようとするものである。その結果、Nbの一層では引張強度が5～10MPaであるのに対し、Nb/Moの二層では20MPa以上の強度が得られた。

一方セラミックス同士の接合実験として、窒化物と酸化物セラミックスをそれぞれ代表するSi₃N₄とAl₂O₃を選び、助剤を含まない系での加圧固相拡散接合を行った。図13²³⁾は3GPa-1800℃-60分のSB法による接合実験で得たSi₃N₄同士の接合部SEM写真である。Si₃N₄素材間の接合は、界面が識別できないほど接合部と素材の組織がなじんでいた。接合強度の目安として、界面近くの微小硬度を測定した結果、図14²³⁾に示すように常温から1200℃まで接合部と素材の硬度はほぼ同じ値をとり、良好な接合が得られていることが確認できた。ちなみにY₂O₃を添加した接合では、

図13 Si₃N₄-Si₃N₄の接合界面(SEM像)²³⁾

図14 助剤無添加Si₃N₄-Si₃N₄接合界面近傍の微小硬度の温度変化²³⁾

接合界面近傍の硬度が1000℃近くで急激に低下する。最近ではHIPによる無添加Si₃N₄同士の接合も行っており、120MPa-1500℃-60分の比較的低い温度でもよい接合が得られている。

Al₂O₃同士をHIPにより100MPa-1650℃-60分でSB法により接合をした場合は、接合部の粒子が素材粒子にくらべて押しつぶされた組織をもつが、界面を通して粒子間の結合は良好であった。

Si₃N₄-Al₂O₃の系では3GPa-1800℃-60分の条件で接合されるが、接合部に約500μmのβ-サイアロンから成る反応層が形成される。この時、図15²⁴⁾の元素拡散プロファイルに示すように、Al₂O₃母材からSi₃N₄に向かってAlとO元素の一方拡散が起こり、Al₂O₃母材に多くの気孔が生じてしまう。このカーケンドール効果によるAl₂O₃の組織荒れを防ぐには、あらかじめ焼結したサイアロン層を間に介在させておけばよいという実験結果を得ている。

以上の限られた接合実験からでも言えることであるが、セラミックスを接合させる場合、単に接合強度が得られるだけでなく、1000℃あるいはそれ以上の高温や熱衝撃に耐える接合というきびしい要求に対して

図15 EPMAによるSi, Al, O, Nの元素分布²⁴⁾

は、今のところ接合の特効薬というものは考えにくく、反応相や熱膨張の緩和に関し、接合材料に応じた基礎的実験データの積み重ねが、結局物を言うようになるものと思われる。

5. ファインセラミックスのHIP焼結

本稿でも既に何度か触れたが、最近ArやN₂のガスを用いた熱間静水圧縮(HIP)によるセラミックスの焼結法が注目されている。このHIP法は約28年前に米国で開発されたもので、わが国では10年程前から超合金やサーメットの工具類およびフェライトの仮焼体内部に残存する気孔などの欠陥除去法としての利用が始まった。特に数年前からHIP法をファインセラミックスの焼結に利用しようとする動きが活発化し、1983年にはHIP研究会が設立され、加盟企業も現在83社にのぼっており、関心の深さを示している。

図16²⁵⁾にHIP装置の概略図を示す。HIP法の特徴は最高2000°C、200MPaの高温等方加圧が可能なことと、ホットプレス法にくらべ、複雑形状物の処理が大容量で行なえる点などにある。HIP法を仮焼体の高密度化に利用する場合には、試料に直接ガス圧をかけるカプセルフリー法が一般的であるが、粉末からの焼結や拡散接合を行なう場合には金属やガラスのカプセルを用いた方法がよくとられる。図17は金属カプセルとわれわれがセラミックスの焼結や接合の実験に用いているパイレックスガラスのカプセル構成である。HIP処理の実例については既にZrO₂とSi₃N₄の焼結や加圧固相拡散接合で少し触れたことでもあるし、HIP法の解説も多数出版されているので²⁶⁾、ここで

図17 金属とガラスカプセル方式によるHIP焼結プロセス

はHIP処理技術の最近の傾向と問題点のみを2,3紹介するに止める。

ここ10年来HIP処理の技術が蓄積されるにつれ、処理温度圧力条件も次第に低減される傾向にあり、特に生産用では処理物に即した仕様を有する装置の導入

図16 熱間静水圧縮(HIP)装置の概略図²⁵⁾

が図られるようになってきている。又カプセル法による焼結や接合では処理温度圧力の制御よりも、粉体の調製や粉末成形品の完全なガス抜きなど、前処理が極めて重要であるとの認識が高まってきている。実際先に紹介した Si_3N_4 の助剤無添加焼結ではこの前処理の効果が著しい。

HIP処理の今後の問題点としては、 1800°C 以上の処理温度の場合、使用している高価なW-Re 熱電対の消耗がはげしいので、他の安定な測温技術を開発することが不可欠であり、またカプセル技術あるいはそれに代わるものの開発が望まれる。

高温構造材料としてのセラミックス材料の製造に将来HIP法が重要な役割を演ずるであろうことは既にいくつかの例で実証されていることから、今後はコストの面で折りあいがつけば、その役割はさらに重要性を増すことであろう。

6. 加圧自己燃焼法によるセラミックスの合成同時焼結

最近、われわれの研究室で加圧自己燃焼焼結法(High Pressure Self-Combustion Sintering Process, HPCS法)と名付けた高融点物質の高密度焼結体作製法を新たに開発した。この焼結法は高圧力下で化合物形成時の発熱反応を利用することにより、元素の混合粉末から直接緻密な焼結体を極めて短時間に製造しようとするもので、長時間の外部加熱によって化合物粉末を焼き固め高密度焼結体を得る従来法とは、発想の大いに異なる方法である。

ここではHPCS法の原理、特徴を述べ、さらに現在われわれが行なっている焼結と接合実験の実例を紹介しよう。

高融点セラミックス材料であるホウ化物、炭化物および窒化物は表5に示すように高い生成熱を有するものが多く、化合物生成時に大量の熱を放出する。ソ連

表5 高融点セラミックス材料の生成熱

	生成熱 $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$
TiB_2	293 KJ/mol
ZrB_2	305
SiC	69
TiC	185
NbC	141
TiN	338
TaN	251

図18 加圧自己燃焼法のモデル図

のMerzhanovら²⁷⁾は1967年頃、これら化合物を構成する元素混合粉末の圧粉体の端部をヒーターや着火剤を用いて強制着火することにより自己燃焼反応が生じ、極めて短時間に化合物が形成される現象を発見した。

図18-aは自己燃焼による化合物合成法(Self Propagating High Temperature Synthesis, SHS法)の概略図である。この自己燃焼反応は、1) 反応温度: $1500\sim 4000^\circ\text{C}$, 2) 反応進行速度: $0.1\sim 15\text{cm/秒}$, 3) 昇温速度: $10^3\sim 10^6^\circ\text{C/秒}$ と極めて高温、短時間の効率的な反応プロセスであり、ソ連ではこの反応を利用して、既に200種以上の化合物が合成されている。米国でもソ連からの情報にもとづき、数年前から自己燃焼法の基礎研究が一部で開始されている²⁸⁾。ところでこれら自己燃焼で得られる化合物は多孔質である場合が多く、そのままでは緻密な焼結体にはなりにくい。一方ホットプレス法、HIP法や超高压圧縮法など圧力を利用した方法が高密度焼結体の作製に従来から用いられている(図18-b)。われわれが今回開発した加圧自己燃焼法は図18-cに示すように、SHS法と高圧力技術を組みあわせたもので、元素粉末から直接高密度焼結体を作製する一種の高圧反応焼結法

である。

このHPCS法は物質の発熱反応を直接利用するため、以下に示すように従来にない多くの優れた特長と広汎な応用の可能性を有している。

- 1) セラミックスの粉末製造工程が省ける。
- 2) 長時間の外部加熱を必要としない。
- 3) 焼結反応が秒単位で完了する。
- 4) 助剤無添加の焼結が可能である。
- 5) 超高压下での高温発生による新物質の合成や、

セラミックスの接合、コーティング、複合材料の作製など多くの応用が期待できる。

HPCS法の応用例としてエンジニアリングセラミックスとしての TiB_2 、 SiC の焼結及び Mo-TiB_2 の接合実験を紹介する。

TiB_2 の焼結実験では、粒径 $40\mu\text{m}$ 以下のTiと非晶質B粉末を1:2のモル比で混合し、円柱状にプレス成形後、図19に示すタイプAの高压容器に挿入した。加圧は正六面体式加圧装置を用いて全て3GPaで行なった。着火には図にみられるように試料端部に設けた $2\text{mm}\phi$ の黒鉛棒に約400Aの電流を1~2秒通電した。

図19 加圧自己燃焼焼結に用いた高压反応容器

図20 TiB_2 焼結後の高压容器断面²⁹⁾。中央にある試料上部の黒色棒は着火に用いた黒鉛ヒーターである。

図21 TiB_2 焼結体研磨面のSEM写真²⁹⁾

図20²⁹⁾は反応後の高压容器断面で、中央の柱状試料全体が焼結されている。この焼結体の粉末X線回折は六方晶 TiB_2 のみから成ることを示し、相対密度は95%であった。図21²⁹⁾に鏡面研磨した TiB_2 焼結体の組織を示す。出発Ti粉末が数 $10\mu\text{m}$ の大きさであるのに比べ、焼結体は $5\mu\text{m}$ 前後の様な粒径をもつ粒子から成っている。 TiB_2 の微小硬度は $20\text{GN}/\text{m}^2$ (0.2kg 荷重)であった。

一方 SiC の場合、その生成熱は室温で約 $67\text{kJ}/\text{mol}$ であり、 TiB_2 の $275\text{kJ}/\text{mol}$ に比べかなり低い。その為大気中で平均粒径 $5\mu\text{m}$ のSiと非晶質炭素粉末の混合成形体の端部に着火した場合、自己燃焼はおこるがX線回折で評価した $\text{Si}\rightarrow\text{SiC}$ への転換率は約60%で未反応部分が残存する。 SiC への転換率を上げる方法として、図19タイプBにみられるように着火面積をふやしたスリーブ状のヒーターを用い、600A、2秒間の通電着火を試料側面で行なうことにより、転換率は96%以上となった。この場合炭素の組成比を少し増やすとX線回折ではSiの残留ピークがみられなくなる。得られた焼結体の相対密度は約92%で SiC は β 型である。図22に焼結体破面のSEM写真を示す。焼結体は平均 $5\mu\text{m}$ のかなり均一な粒子から成っており、微小硬度は $20\sim 23\text{GN}/\text{m}^2$ であった。

図22 SiC 焼結体破面のSEM写真

Mo T TiB₂

図23 Mo-TiB₂-Mo 接合部のSEM写真

HPCS法はセラミックスの接合にも利用することができる。この場合、加圧固相拡散接合のように系全体を熱処理する必要はなく、接合部のみ着火するだけでよい。われわれは高融点金属のMoディスク間にTiとBの混合粉末成形体をはさみ、図19タイプBを一部変更した高圧容器内で、粉末部周囲のみに着火させることにより、Mo-TiB₂-Moの接合体を得た。図23に接合部のSEM写真を示す。TiB₂は焼結体となっており、反応時の3000°C近い高温によって接合境界層はMo-Ti-B系の反応層が形成されている。同様の方法でMo-TiC-Moの接合にも成功した。この接合方法は金属のセラミックスコーティングにも応用が可能で

ある。

ここに紹介したHPCS法の実験は現有装置の関係上、3GPaという超高压を利用しているが、ホットプレスやHIPなみの低圧下でも充分可能と思われる。HPCS法には自然のもつ化学反応熱を最大限に活かしたユニークな省エネルギー型プロセスとして発展が期待でき、現在焼結密度の向上、粒径の制御、燃焼反応と焼結機構の解明などの基本課題の解決と、接合や複合材料の作製などの応用研究に力を注いでいる。

7. おわりに

ファインセラミックスという言葉がマスコミをにぎわさない日がない昨今である。それだけに新しい時代をきり開く先端技術への期待が大きいのであろうが、セラミックス材料を構造材料に広く役立てるには、まだ解決しなければならない問題が多い。ここに紹介したのはそのようなエンジニアリングセラミックスの製造プロセスに関する話題であり、それも筆者らが実際に体験した範囲内に限った。紙数の制約もあって、各項目の内容は十分とはいえないが、全体を通じてエンジニアリングセラミックスの今後の開発動向をいささかでも示し得たものであるならば幸である。

引用文献

- 1) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの機械的性質”, (1979) 窯業協会
- 2) T.K.Gupta et al., *J.Mat.Sci.*, **13**, 1464 (1978) 小林啓佑, 正木孝樹, セラミックス, **17**, 427 (1982)
- 3) 作花済夫編, “セラミックスを知る事典”, p.137 (1982) アグネ
- 4) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの化学”, p.93 (1982) 窯業協会
- 5) R.C.Garvie, R.H.Hannik and R.T.Pascoe, *Nature*, **258**, 703 (1975)
- 6) F.F.Lange, *J.Mat.Sci.*, **17**, 240 (1982)
- 7) 津久間孝次, 月館隆明, 第22回窯業基礎討論会講演要旨集, p.10 (1984)
- 8) 正木孝樹, 小林啓佑, 窯業協会昭和56年年会講演予稿集, p.2 (1981)
- 9) 津久間孝次, 植田邦義, 月館隆明, 窯業協会昭和59年年会講演予稿集, p.119 (1984)
- 10) N.Claussen, *J.Am.Ceram.Soc.*, **59**, 49 (1976)
- 11) N.Claussen and J.Jahn, *J.Am.Ceram.Soc.*, **61**, 94 (1978)
- 12) 阿部 弘, セラミックス材料技術集成, p.1047 (1980) 産業技術センター
- 13) 山本 登, ファインセラミックス'84, p.90 (1984)
- 14) 島田昌彦, 田中敦彦, 山田哲夫, 小泉光恵, 材料, **31**, 967 (1982)
- 15) 鷹取一雅, 島田昌彦, 小泉光恵, 日本化学会誌, **9**, 1506 (1981)
- 16) Govila, R.K., *J.Am.Ceram.Soc.*, **63**, 319 (1980)
- 17) 岡田 広, 本間克彦, 宮永順一, 守時正人, 窯業協会昭和59年年会講演予稿集, p.435 (1984)
- 18) 上野 力, ファインセラミックス利用技術集, 225 (1982) サイエンスフォーラム
- 19) K.Suganuma, T.Okamoto, M.Shimada and M.Koizumi, *Am.Ceram.Soc.*, **66C**, 117 (1983)
- 20) 菅沼克昭, 島田昌彦, 岡本 平, セラミックス, **18**, 112 (1983)
- 21) 菅沼克昭, 島田昌彦, 岡本 平, 工業材料, **31**, 93 (1983)
- 22) 菅沼克昭, 岡本 平, 小泉光恵, 島田昌彦, 窯業協会昭和59年年会講演予稿集, p.47 (1984)
- 23) T.Kaba, M.Shimada and M.Koizumi, *Am.Ceram.Soc.*, **66C**, 135 (1983)
- 24) 笹目 彰, 菅沼克昭, 宮本欽生, 小泉光恵, 島田昌彦, 窯業協会昭和59年年会講演予稿集, p.39 (1984)
- 25) C.B.Boyer, F.D.Orcutt and J.E.Hatfield, *Industrial*

Heating, 1 (1970)

26) 小泉光恵, 島田昌彦, セラミックス, **16**, 835 (1981)

Isostatic Pressing Technology edited by P. J. James,
Applied Science Publishers LTD., England (1983)

27) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Dokl. Chem.*
(Engl. Trans.), **204**, [2], 429 (1972)

J. F. Crider, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** [9-10], 519
(1982)

28) 例えば, J. W. McCauley, N. D. Corbin, T. Resetar and
P. Wong, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** [9-10], 538 (1982)
P. D. Zavitsanos and J. R. Morris, Jr., *ibid.*, **4**, [7-8],
624 (1983)

W. F. Henshaw, A. Niller and T. Leete, *ibid.*, **4**, [7-8],
634 (1983)

29) Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, *J. Amer.*
Ceram. Soc., C. 1984年11月号に掲載予定