

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	カーボンオニオンを助剤とした通電加圧による高硬度炭化ケイ素の低温焼結
Title(English)	
著者(和文)	坂井祐太, 青野祐子, 平田敦
Authors(English)	Yuta Sakai, Yuko Aono, ATSUSHI HIRATA
出典(和文)	精密工学会誌 = Journal of the Japan Society of Precision Engineering, Vol. 80, No. 4, pp. 401-405
Citation(English)	, Vol. 80, No. 4, pp. 401-405
発行日 / Pub. date	2014, 4



カーボンオニオンを助剤とした通電加圧による 高硬度炭化ケイ素の低温焼結*

坂井 祐太** 青野 祐子*** 平田 敦***

Electric Current Activated Sintering of Hard Silicon Carbide
at Lower Temperatures with Aid of Carbon Onion

Yuta SAKAI, Yuko AONO and Atsushi HIRATA

Silicon carbide bodies are prepared by electric current activated sintering at lower temperatures with the aid of carbon onion. Sintering process is monitored in terms of compaction rate of silicon carbide particles. The variations of relative density and hardness of sintered bodies are related to carbon onion content. As a result, the addition of 8 mass% of carbon onion provides silicon carbide sintered body with 94% of relative density and 2800HV at as low sintering temperature as 1850°C. Carbon onion is found to contribute to smaller void formation caused by inhibition of grain growth and to peak shift of the highest compaction rate to lower sintering temperatures. Furthermore, the inclusion of carbon onion influences little effect on hot hardness and improves lubricity and electrical conductivity of silicon carbide sintered bodies.

Key words: carbon onion, electric current, hardness, relative density, sintering, sintering temperature, silicon carbide

1. はじめに

炭化ケイ素(SiC)焼結体は高い耐熱性や耐腐食性を有しており、苛酷な条件下で使用される構造材料やフィルタに応用されている。また、機械的性質にも優れることからしゅう動材やメカニカルシールとして実用化されている。しかし、通常適用されているホットプレス(HP)や常圧焼結により機械的特性に優れたSiCを焼結するには2000°C程度以上の高温が必要である。これはSiC焼結体の用途拡大の障壁のひとつになっていると考えられ、より低い焼結温度で特性の優れた焼結体を作製する方法が求められる。

これまでSiCの焼結には多くの方法が試みられてきたが、その中で通電焼結¹⁾⁴⁾はHPや常圧焼結と比べ低い温度で焼結が可能であるとされている。一方で焼結助剤を添加することにより焼結温度を低下できることも見出されている。SiCの焼結では、例えばホウ素化合物系助剤のB₄Cを添加することにより焼結温度1800°Cで2400HVの焼結体が得られている²⁾。このホウ素化合物系助剤を添加した焼結体には高温曲げ強さの低下が見られない⁵⁾、耐腐食性や硬さなどの大きな低下は生じないなどの優れた特性が見出されている。しかし、ホウ素の添加がSiC焼結体の導電性を低下させる⁶⁾ことが明らかになっており、さらに粗大粒子の成長⁷⁾や高温硬さの大幅な低下⁸⁾の原因にもなっているとされている。そして、2500HV以上の硬さを達成するには依然として2000°C以上の高温が必要である。

一方、ナノカーボン粒子であるカーボンオニオンは大気中、真空中とも優れた潤滑特性を示し⁹⁾、固体潤滑材・剤として期待されている物質である。このカーボンオニオンを添加すること

で、炭化タングステンの通電焼結で焼結温度の低温化が可能となることが報告されている¹⁰⁾。これはカーボンオニオンがグラフェンシートと同心球殻構造をしており、その最外殻にタングリングボンドがほとんど存在しないことから分子間相互作用がきわめて小さく、高い分散性を有していることや、粒径がナノメートルオーダーであることが要因と考えられる。このカーボンオニオン添加の効果は炭化ケイ素の焼結にも期待でき、より低い焼結温度で高硬度な焼結体の作製が可能になると推測される。さらに、カーボンオニオンのみを助剤とすることでホウ素添加が原因とされる導電性の低下、粗大粒の成長、高温における硬さの大幅な低下の抑制が可能であると考えられる。

本研究は、カーボンオニオンを助剤とした通電焼結プロセスにより2000°C以下の低焼結温度で高硬度SiC焼結体を作製することを目的としたものである。作製した焼結体の物理的・機械的特性とカーボンオニオン添加量との関係を明らかにするため、カーボンオニオンの添加が焼結挙動と焼結体微細組織に与える影響について調べ、高温強度、潤滑特性、導電性の変化をそれぞれ硬さ、摩擦係数、電気抵抗を測定することで評価した。

2. 試料作製および測定方法

原料粉末として平均粒径33nmの高純度SiCナノ粒子を用いた。その選定にあたっては不純物酸素量に着目した。SiCの焼結では遊離酸素が焼結を妨げるため、これを除去するプロセスが必要である。このプロセスを省くとともに助剤のカーボンオニオンが遊離酸素と反応することを抑制するため、不純物酸素量の少ない粉末を選択した。表1に粉末の諸特性を示す。

カーボンオニオンは、平均粒径18nmのカーボンブラックを高周波誘導加熱炉によってアルゴン雰囲気中で2000°Cまで加熱し1分間保持することで生成した。このカーボンオニオンとSiC粉末を表2に示す条件で湿式のボールミルにより混合解砕し、70°Cで乾燥させた後、メッシュを通して混合粉末を作製した。

* 原稿受付 平成25年12月3日

** 学生会員 東京工業大学大学院

*** 正会員 東京工業大学大学院理工学研究科(東京都目黒区大岡山2-12-1)

Table 1 Properties of silicon carbide powders

Crystalline structure	β-SiC
Specific area	60 m ² /g
Mean diameter	33 nm
Impurity content	
O	1200 ppm (0.12mass%)
Fe	25 ppm
Ni	4 ppm
Cr	7 ppm

この混合粉末を内径 12mm のグラファイト製ダイに充填し、中真空下で加圧しながら通電して昇温させた。ダイ表面温度を焼結温度として放射温度計により測定し、電流を調節することで温度制御した。最高焼結温度および保持時間は 1850°C で 240 秒および 1700°C で 3600 秒に設定した。表 3 に焼結条件をまとめる。

得られた焼結体はダイヤモンド砥石で研削して試験片とし、密度、室温での硬さ、組織に加えて高温硬さ、摩擦係数、電気抵抗により評価した。かさ密度の測定方法は JIS R1634 (1998) に準じたが、一部焼結体の体積については水中質量を測定するのではなく、焼結体の浮力を測定することで間接的に求めた。理論密度の算出には炭化ケイ素、カーボンアニオンの密度をそれぞれ 3.22, 2.0g/cm³ とした。室温でのビッカース硬さ試験には微小硬さ試験機を用い、試験条件は付加荷重 19.8N, 保持時間 15 秒とした。測定点は 5 点とし、その 5 点平均を焼結体の硬さとした。

3. SiC 焼結に与えるカーボンアニオン添加の影響

3.1 焼結温度 1850°C

3.1.1 焼結体の密度と硬さ

焼結温度が 1850°C のときのカーボンアニオン添加量に対する相対密度とビッカース硬さの変化を図 1 に示す。カーボンアニオンを添加せずに作製した焼結体の相対密度は約 90% であり、先行研究結果⁴⁾とほぼ同様であった。カーボンアニオン添加量 2mass% 以下の焼結体では相対密度の低下がみられるが 3mass% 以上添加すると SiC のみよりも増加し、4~8mass% 添加した焼結体で相対密度 94% まで緻密化する。SiC に助剤 B+C を加えて焼結温度 1800°C の条件において相対密度 95% の焼結体が作製されており²⁾、本実験でも同程度の焼結体を作製できていることがわかる。一方、ビッカース硬さは SiC のみで約 2900HV であり、一般的な SiC 焼結体の硬さ 2500~3000HV の範囲内にある。カーボンアニオンを添加することでビッカース硬さははじめ低下するが、添加量が 4, 8mass% と増加するとそれぞれ約 2600, 2800HV となる。

3.1.2 焼結体の組織

ダイヤモンド砥石で研削した焼結体表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。図 2 にその観察写真を示す。同図(a) はカーボンアニオン添加量 0, すなわち SiC 焼結体の表面である。観察写真中の黒い部分が空隙として観察され、焼結体中に数μm の気孔が散在していることがわかる。一方、同図(b)および(c)はカーボンアニオンを添加した焼結体表面の SEM 写真である。SiC のみの焼結体よりも小さい空隙が観察される。この空隙は気孔もしくはカーボンアニオンが偏在する領域と推測される。そして、SiC の粒成長が抑制されている様子が観察される。

このような気孔は、粉末をダイに加圧充填したときに生じた

Table 2 Ball milling and mixing conditions

Carbon onion content	0~8 mass%
Milling time	20 h
Rotating speed	100 rpm
Dispersant	Ethanol
Ball material	SUS304 (φ3.18, 4.76 mm) SUS440C (φ7.94 mm)

Table 3 Sintering conditions

Maximum temperature	1850, 1700°C
Holding time	240 s (1850°C) 3600 s (1700°C)
Temperature rise rate	250°C/min
Compaction pressure	50 MPa
Atmospheric pressure	< 60 Pa
Sintered body diameter	φ12 mm

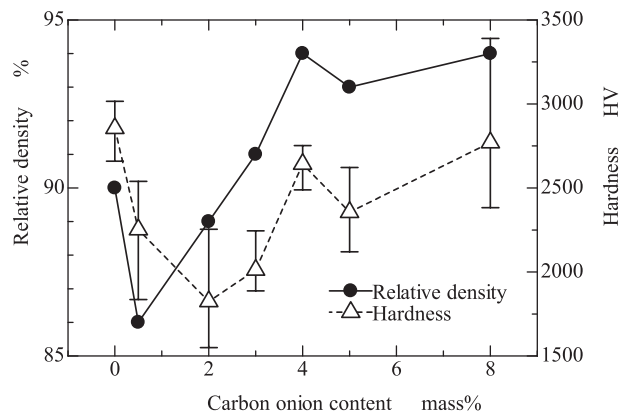


Fig.1 Variations of relative density and hardness of SiC bodies in terms of carbon onion contents at sintering temperature of 1850°C

隙間が焼結後も消えずに残ること、粒成長とともに隙間が大きくなることなどにより発生するとされている。物質移動を妨げることで粒成長を抑制する効果をカーボン是有しており¹¹⁾、これは、カーボンが豊富な雰囲気ではシリコンおよびカーボン原子の拡散係数が小さくなる¹²⁾ことと関係しているといえる。したがって、カーボンアニオンの添加によって粉末の加圧充填後の空隙が減少するとともに SiC の粒成長が抑制され、小さな気孔となって観察されると考えられる。

3.1.3 焼結挙動の変化

焼結中の SiC 圧粉体の圧縮速度を測定し、焼結挙動を明らかにすることを試みた。図 3 に SiC 粉末のみ、およびカーボンアニオンを 5mass% 添加した SiC 粉末の圧縮速度を、焼結温度の変化とともに示す。正の圧縮速度は圧粉体の収縮を、負は膨張を表す。加圧力は一定で約 50MPa である。

SiC 粉末のみでは圧縮は 1300°C 程度から始まり、焼結温度の上昇とともに圧縮速度も増加して 1800°C で最も大きくなる。その後、焼結温度が最高の 1850°C の状態で圧縮速度は徐々に減少することがわかる。この圧縮速度が最高、すなわち最も圧縮が進むときの温度が焼結体の緻密化に重要な温度指標となると考えられる。一方、カーボンアニオンを 5mass% 添加した粉末でも圧縮は 1300°C 程度から始まるが、約 1650°C で圧縮速度は最も大きくなり、その後の焼結温度上昇中に圧縮速度は徐々に減少

する。すなわち、圧縮が最も進むときの焼結温度はカーボンアニオンを添加することで1800°Cから約1650°Cまで低下することがわかる。

圧縮速度ピークの低温側へのシフトはカーボンアニオンを添加したWC粒子の焼結においても観察されており¹⁰⁾、カーボンアニオンが固体潤滑特性を有することからSiC粉末の流動性を高めていることが推測される。一般に粉末が緻密化して焼結が完了するまでには3つの段階があるとされており、まずは焼結初期に粒子が流動することで粒子の再配列が生じて粒子間の空隙が減少する段階、次の焼結中期に焼結温度が上昇することで粒子間での原子拡散が活発になり粒子同士が結合する段階、これら結合した粒子が成長して粒子間距離が縮まり1つの大きな粒子に成長する焼結終期の段階である。図3に示したようにカーボンアニオンを添加することで粒成長が抑えられていることを考慮すると、カーボンアニオンを添加した場合のプロセスにおいては圧縮が始まってから約200秒間にSiC粒子の流動が促進されて粒子間の結合が生じ、最終的に焼結体が得られるといえる。すなわちカーボンアニオンを添加することで最初の2段階が主に進行することにより、焼結温度が低くても密度や硬さの向上した焼結体となると推測される。

3.2 焼結温度 1700°C

焼結温度 1700°Cでのカーボンアニオン添加量に対する相対密度とビッカース硬さの変化を図4に示す。カーボンアニオンを添加せずに作製した焼結体の相対密度は約81%と焼結温度1850°Cと比べて大きく低下する。焼結温度1850°Cのときの挙動と同様に、カーボンアニオン添加量が少ないと相対密度はやや低下するが、4および8mass%添加した焼結体の相対密度は増加してそれぞれ83および84%となる。だが焼結温度1700°Cにおいてカーボンアニオンを添加しても相対密度84%までしか緻密化しないのは、シリコンとカーボンの拡散係数が1700°Cにおいて小さく¹²⁾、拡散距離が短いためであると考えられる。一方、ビッカース硬さはSiCのみでは950HVと焼結温度の低下により非常に低下するが、カーボンアニオンを添加することで硬さは増加し、4~8mass%添加で1300~1400HVまで向上する。SiCに過剰なカーボンを添加すると硬さが低下することが報告されている¹³⁾が、本焼結条件では添加量8mass%程度までは硬さの低下は生じていない。

4. カーボンアニオン添加SiC焼結体の特性評価

カーボンアニオンを4または8mass%添加し、最高温度1850および1700°Cで作製した焼結体について、それらの特性を評価した。評価特性は高温硬さ、潤滑特性および電気抵抗である。

4.1 高温硬さ

高温硬さ試験機を用い、焼結温度1850および1700°Cで作製した焼結体の室温から800°Cの範囲におけるビッカース硬さを測定した。圧子への荷重は、観察容易な約100 μ mの圧痕が形成されるようにそれぞれ98および49Nとし、保持時間を15秒間

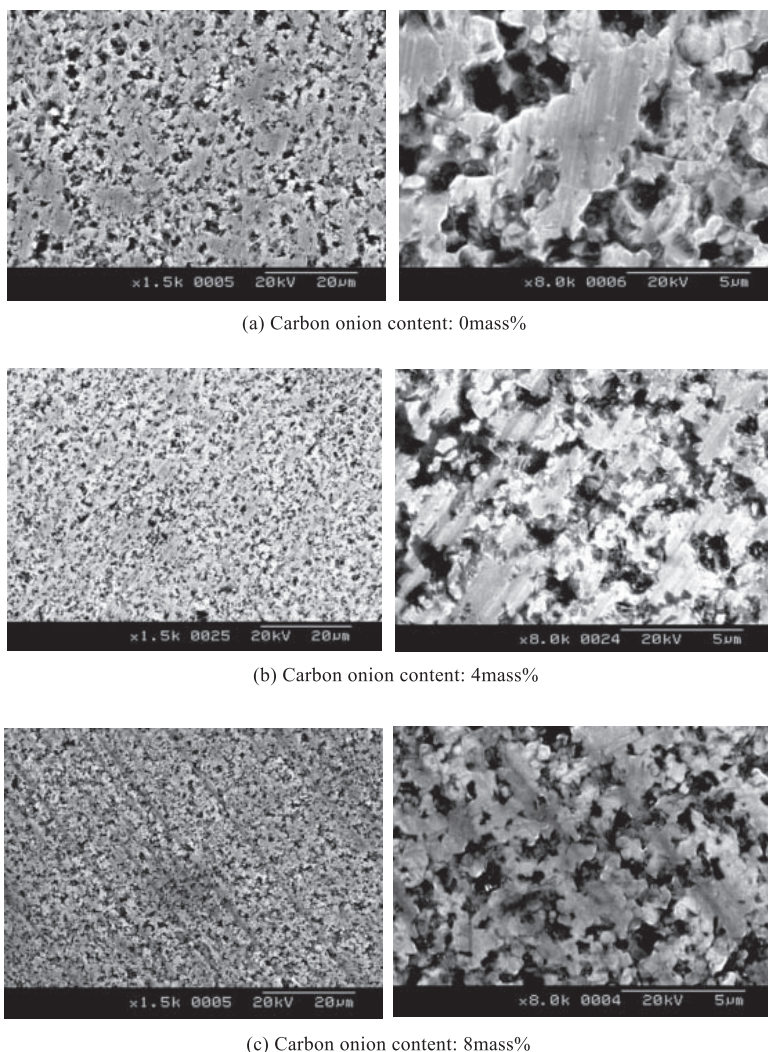


Fig.2 Scanning electron microscopic images of surface of SiC sintered bodies

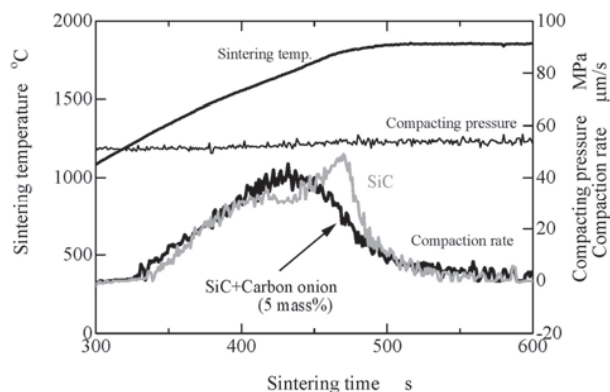


Fig.3 Shift of compaction rates of SiC compact caused by the addition of carbon onion

とした。硬さ試験は、炉内を 2×10^4 Pa以下まで減圧した後アルゴンを充填して不活性雰囲気で行った。加熱試料の測定時には圧子への熱伝導分だけ試料の温度が低下する。そこで測定直前に圧子を予熱するため、まず測定箇所付近で試験荷重を付加した状態で加熱し温度を安定させた。3箇所を測定し、それらの平均を求めた。試験結果を図5に示す。

焼結温度1700°Cで作製したSiCのみの焼結体では高温での硬

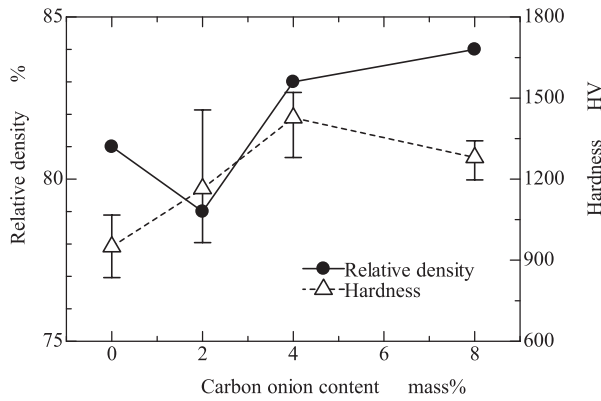


Fig. 4 Variations of relative density and hardness of SiC bodies in terms of carbon onion contents at sintering temperature of 1700°C

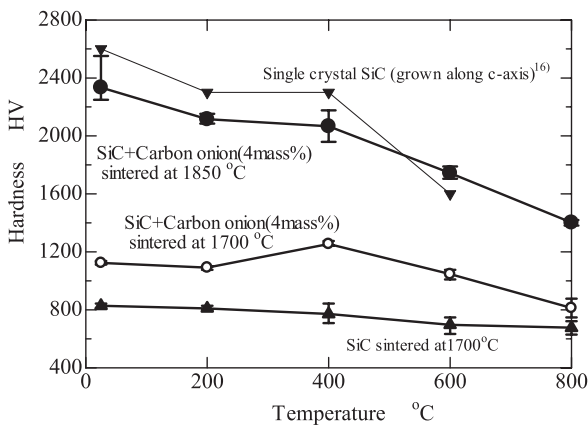


Fig. 5 Hot hardness up to 800°C of SiC bodies sintered at 1850 and 1700°C

さの低下はわずかであり、800°Cでの硬さは680HVである。カーボンアニオンを4mass%添加した焼結体では、室温での硬さ約1100HVが800°Cでは約800HVに低下するが、SiCのみ焼結体よりも高い硬度を維持している。一方、カーボンアニオンを4mass%添加し1850°Cで作製した焼結体の室温での硬さ約2300HVは800°Cにおいて1400HVへと大きく低下するが、助剤にBとCを用いて作製した常圧焼結体のような1000HV以下への大幅な低下¹⁴⁾は見られない。また、この硬さの変化は単結晶SiCのもの¹⁵⁾¹⁶⁾と同程度である。なお、高温硬さ試験後の室温における硬さを表4にまとめるが、いちど800°Cまで加熱した後でも硬さの変化はみられない。

硬さの低下の原因については、焼結体中に含まれる酸素量や粒径の影響が挙げられる⁸⁾。特に酸素はSiや助剤のBと反応して酸化物を形成し、この酸化物の粘度が高温で低くなるため高温硬さが小さくなると考えられる。しかし、本研究で用いた原料SiC粉に不純物として含まれる酸素は微量であり、助剤としてはカーボンアニオンのみでBを含まないため、硬さの温度による変化はSiCそのものの特性が現れているといえる。

4.2 潤滑特性

SiCに固体潤滑剤であるグラファイトを添加することで摩擦係数が低下することが報告されている¹⁷⁾。したがって、添加したカーボンアニオンは優れた潤滑特性を示すためしゅう動材としてのSiC焼結体の特性向上が期待される。そこでポールオン

Table 4 Hardness of SiC sintered bodies after hot hardness measurement

Test specimen	Hardness [HV]	
	As-sintered	Hot hardness tested
SiC + carbon onion 4mass%	2600	2700
SiC + carbon onion 8mass%	950	920
SiC	1400	1400

Table 5 Friction measurement conditions

Ball material	Stainless Steel (SUS440C)
Ball diameter	4.8 mm
Atmosphere	Air
Normal load	0.77 N
Sliding speed	6.8~11.0 mm/s

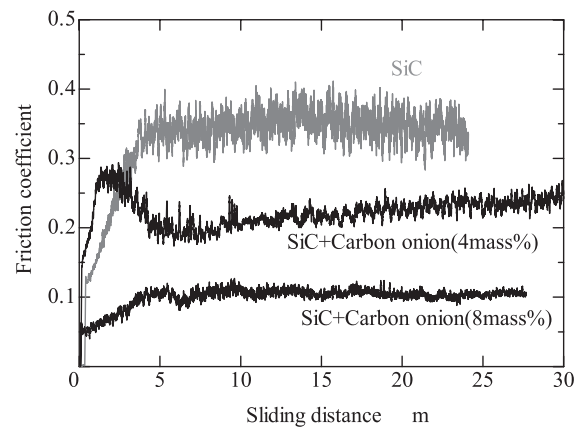


Fig. 6 Variation of friction coefficients SiC sintered bodies in terms of sliding distance

ディスク摩擦試験を行った。摩擦試験条件を表5に示す。

焼結温度1850°Cで作製したSiC焼結体の摩擦試験結果を図6に示す。SiCディスクとステンレス鋼球との摩擦係数は0.5程度と報告されており¹⁸⁾、本試験結果ではやや低い0.35程度になっているものの、いずれもしゅう動材としては高い値である。しかし、カーボンアニオンを添加した焼結体では摩擦係数が低下し、添加量が多い焼結体ほど摩擦係数が減少していることがわかる。特に8mass%添加した焼結体での摩擦係数は約0.1であり、セラミック材料としては優れた潤滑特性である。カーボンアニオンを炭化タングステンに添加することで潤滑特性を付与することが可能である¹⁹⁾ことから、カーボンアニオンはしゅう動特性の優れた炭化物の焼結に有効な添加剤であるといえる。

4.3 電気抵抗特性

カーボンアニオンは潤滑特性のほか、sp²混成軌道をとるカーボン原子の結合様式に起因して電気伝導性を示す。そこで四探針法により抵抗率の測定を行った。測定は1つの焼結体に対して10回行い、その平均値を焼結体の抵抗率とした。

図7に1700および1850°Cで得られた焼結体について、カーボンアニオン添加量に対する抵抗率の変化を示す。焼結温度に関係なくカーボンアニオンの添加によって導電性が向上することがわかる。カーボンアニオンを8mass%添加して作製した焼結体の電気抵抗は高純度緻密SiCと同程度である10⁻³Ωm程度まで低下している。一般にSiCの抵抗率は10⁻³~10⁻¹¹Ωmの広い範囲

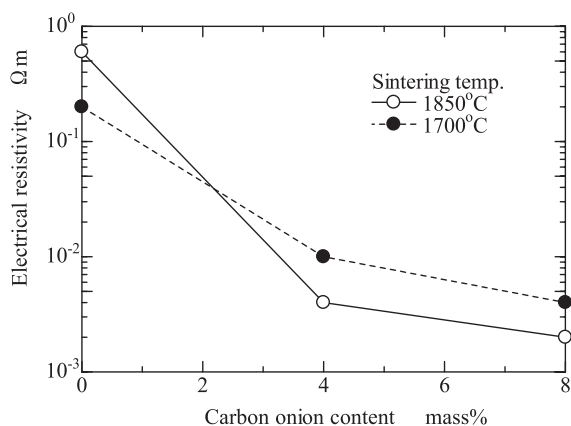


Fig. 7 Variation of electrical resistivity of SiC sintered body including carbon onion

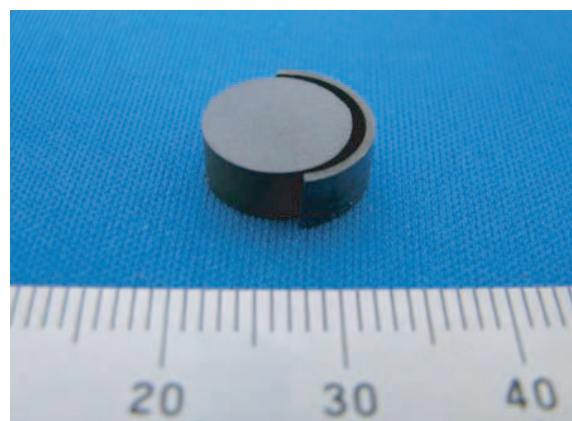


Fig. 8 Electrical discharge machined SiC body including 4 mass% of carbon onion

をとることが知られている⁵⁾。助剤を添加せず焼結した超高純度緻密 SiC の電気抵抗値は $1 \times 10^{-4} \Omega m$ の程度であるが²⁰⁾、作製した焼結体の抵抗率はそれと比べやや大きな値である。これは焼結体中に存在する数 μm 程度の気孔が電子の移動を妨げるためと考えられる。

カーボンアニオンを 4mass% 添加し 1700°C で作製した焼結体に対し放電加工を試みた。SiC のみの焼結体は放電加工が不可能であったが、低抵抗率の焼結体では図 8 に示すように放電加工が可能であった。

5. おわりに

カーボンアニオンを助剤とした通電加圧プロセスにより低焼結温度で SiC 焼結体を作製し、作製した焼結体のカーボンアニオン添加量に対する硬さと密度の関係を調べるとともに、カーボンアニオンの添加が微細組織と焼結挙動に与える影響に加え、高温強度、電気的特性、トライボロジー特性に与える影響を、それぞれ高温硬さ、抵抗率、摩擦係数を測定することで評価した。その結果を以下にまとめる。

- 1) カーボンアニオンを 8mass% 添加することで、焼結温度 1850°C においても相対密度 94%、硬さ 2800HV の焼結体の作製が可能である。
- 2) カーボンアニオンの添加は SiC の粒成長を抑制し、気孔を小さくする。また圧縮速度の最大となる温度が低温側に移動する。
- 3) カーボンアニオンの添加は高温硬さの低下への影響は小さく、SiC 焼結体の潤滑性および導電性を向上させる。

参考文献

1) M.Ohyanagi et al.: Consolidation of nano structured SiC with disorder-order transformation, Scripta Materialia, **50**, (2004) 111.

- 2) 玉利信行, 近藤 功, 田中隆裕, 斉藤雅弘, 川原正和, 錫田正雄, 巻野 勇喜雄, 三宅正司: 放電プラズマ焼結による B-C 系助剤を添加した炭化ケイ素の作製とそれらの機械特性, 粉体および粉末冶金, **47**, 3 (2000) 322.
- 3) Lara et al.: Densification of additive-free polycrystalline β -SiC by spark-plasma sintering, Ceramics International, **38**, (2012) 45.
- 4) Maïter et al.: Role of boron on the Spark Plasma Sintering of an α -SiC powder, J. Eur. Ceram. Soc., **28**, (2008) 1881.
- 5) 日本学術振興会高温セラミックス材料第 124 委員会: SiC 系セラミックス新材料, 内田老鶴圃, (2001).
- 6) 竹田幸男ほか: SiC 焼結体の熱伝導率及び電気抵抗率に及ぼす焼結助剤の影響, 窯業協会誌, **95**, 9, (1987) 860.
- 7) L. Stobierski, A. Gubernat: Sintering of silicon carbide II. Effect of Boron, Ceramics International, **29**, (2003) 353.
- 8) Vassen and Stöver et al.: Processing and Properties of Nanograin Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 10 (1999) 2585.
- 9) A. Hirata, M. Igarashi, T. Kaito: Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles, Tribology International, **37**, 12 (2004) 899.
- 10) 平田 敦, 中川一平: カーボンアニオンを添加した自己潤滑性炭化タンクステン焼結体の機械特性の向上, 精密工学会誌, **78**, 3 (2012) 226.
- 11) L. Stobierski, A. Gubernat: Sintering of silicon carbide II. Effect of carbon, Ceramics International **29**, (2003) 2.
- 12) Hirata et al.: Processing of high performance silicon carbide, J. Ceram. Soc. Japan, **116**, 6 (2008) 665.
- 13) 袖岡 賢, 上野和夫, 上野和久: 黒鉛微結晶で分散強化された SiC をマトリックスとする複合セラミックスの機械的特性, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 8 (1989) 828-3387-292.
- 14) 水谷嘉之, 志村好男, 矢作嘉章, 堀田 茂: セラミックスのトライボロジー, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27**, 2 (1992) 11.
- 15) T.Hirai, K. Niihara: Hot hardness of SiC single crystal, J. Materials Science, **14**, (1979) 2253.
- 16) 平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業「単結晶 SiC による高融点ガラスレンズ成形金型の開発」
- 17) Zhou et al.: Tribological Properties of Silicon Carbide and Silicon Carbide-Graphite Composite Ceramics in Sliding Contact, J. Am. Ceram. Soc., **86**, 6 (2003) 991.
- 18) 出水 敬, 曾根 匠, 石垣博行, 川本 信: 硬質材料の金属に対する摩擦・摩耗特性, 表面技術, **49**, 9 (1998) 974.
- 19) 中川一平, 平田 敦: カーボンアニオン添加による自己潤滑性炭化タンクステン焼結体の作製, 精密工学会誌, **77**, 1 (2011) 111.
- 20) 小西幹郎: SiC ナノ粒子を応用した半導体プロセス焼結部品, 住友大阪セメント TECHNICAL REPORT, (2006) 18.