

99-26722f **Recent progress in densification of silicon nitride (Si₃N₄).** Matsui Yasushi, Tajima, Yo (NGK Spark Plug Co Ltd., Nagoya, Japan 77). *Seramikkusu* 1983, 18(1), 10-16 (Japan). A review, with 4 refs. on the method and mechanism of densification of Si₃N₄ by such processes as gas pressure sintering, hot isostatic pressing, very high-pressure sintering, post-sintering, and the crystallization of grain boundary phases. H. E. Jaga

99-26723g **Recent trends and theoretical background in sintering of silicon carbide ceramics.** Suzuki, Hiroshige (Fac. Educ. Kobe Univ., Kobe, Japan, 657). *Seramikkusu* 1983, 18(1), 3-9 (Japan). A review, with 32 refs., on fundamental aspects of sintering of SiC under normal and high pressures and of reactive sintering of SiC. H. E. Jaga

99-26724h **Methods for bonding of ceramics.** Ebata, Yoshihiro, Kinoshita, Makoto (Gov. Ind. Res. Inst. Osaka, Osaka, Japan 563). *Seramikkusu* 1983, 18(1), 17-22 (Japan). A review, with 12 refs., on high-temp. bonding of metal (Cu, Ni, etc.) on oxide ceramics (Al₂O₃, MgO, LaCrO₃, etc.) by using Cu sulfide or Ag carbonate as a flux or metallic Cu as an interlayer, and on high-temp. bonding of Si₃N₄ and SiC with a mixt. of kaolin and NaF (or CaF₂) as a flux. H. E. Jaga

99-26725j **The potential for ceramics in engineering applications.** Davidge, R. W. (AERE, Harwell/Oxon, UK). *J. Mech. E. Conf. Publ.* 1982, (6), 91-7 (Eng). A review with 7 refs. on use of ceramics in design for the structural and engineering applications, in relation to their brittleness and strength.

99-26726k **Surface and thin film analyses of glass surfaces and surface coating. Part 3. Use of the analytical methods in development and production.** Bach, Hans (Zentralber. Forsch. Entwickl., SCHOTT GLASWERKE, Mainz, Fed. Rep. Ger.) *Glastech. Ber.* 1983, 56(3), 55-62 (Ger). A review, with 73 refs., on the use of methods of surface and depth profile anal. in development and production in the glass industry. Several of these methods must be used simultaneously to obtain and confirm the individual analyses. If product properties are related to texture, fine structure, coordination, and bonding in the surface layers or coatings, element and oxygen depth profiles must be supplemented by corresponding phys. measurements.

99-26727m **Properties and wear behavior of powder spray coatings. I.** Polak, Reinhard (CASTOLIN G.m.b.H., Vienna, Austria). *Schweisstechnik (Vienna)* 1983, 37(2), 22-6 (Ger). A review with several refs. on the wear, corrosion, and elec. properties of Al₂O₃, Cr₂O₃, TiC₂, TiN and other layers obtained by powder spraying on glass, ceramic, and metal substrates.

99-26728n **Processes during firing of fine ceramics. Part II.** Moerel, H., Schueller, K. H. (Inst. Werkstoffwiss., Erlangen, Fed. Rep. Ger.) *Sprachsaal* 1983, 116(4), 270-2, 274 (Ger). A review with 34 refs.

99-26729p **All-electric glass-melting tanks - a development of the Jena VEB Institut Technisches Glas.** Illig, Hans Joachim (Jena, Ger. Dem. Rep.). *Sprachsaal* 1983, 116(4), 286-7 (Ger). A review and discussion with no refs.

99-26730g **The properties of ceramic graphite bodies.** Brown, A. (GR Stein Refract. Ltd., UK). *Refract. J.* 1983, 58(2), 10-13 (Eng). A review, with 13 refs., on the properties of MgO-graphite refractories for steelmaking, with emphasis on porosity, structure, strength, etc.

99-26731h **Microstructure of ceramics fabricated by unidirectional solidification.** Kokubo, Tadashi (Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). *Seramikkusu* 1983, 18(3), 176-83 (Japan). A review with 57 refs. The unidirectional solidification methods are zone melting, crystal pulling, Bridgman, and slow cooling. In order to obtain excellent properties (such as transparency), pores, voids, and cracks must be avoided, and elimination of such defects is described. N. Tada

99-26732j **Silicon carbide for high-temperature heat exchangers.** Penty, R. A., Bjerklie, J. W. (Hague Int., South Portland, ME 04106 USA). *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1982, 3(1-2), 120-7 (Eng). A review with 12 refs. SiC-based high-pressure heat exchangers have a lifetime of 12-15 mo at 1375° and can result in >40% fuel savings.

99-26733k **Isomorphism in inorganic glass-forming substances related to the substitution of defects (microquasiisomorphism).** Dembovskii, S. A., Chechetkina, A. E., Brekhovskikh, M. N., Klimashevskii, L. M. (Inst. Obshch. Neorg. Khim. in Kur. kova, Moscow, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1983, 28(5), 1095-100 (Russ). A review, with 21 refs., on isomorphous defect substitutions in doped chalcogenide glass-semiconductors.

99-26734m **Separations of vitreous microphases in industrial glasses from the system calcium oxide(magnesium oxide)-iron oxide-alumina-silica.** Cerchez, Mihai; Ionescu, Elena; Hilda (Inst. Cercetari Proiectari Technol. Ceramica Fina, Rom.) *Ind. Usuarii* 1982, 29(7), 315-19 (Pol). The title glasses used in the electronic industry were studied by microscopy. The best microphase sepn. was shown by the glasses contg. SiO₂ 48.20-60.0, B₂O₃ 15-21, Al₂O₃ 12.0-18.7, K₂O and Na₂O 0.10, Fe₂O₃ <0.10, and MgO 0.50-1.80% and having CaO + B₂O₃/Al₂O₃ ~ SiO₂ and CaO/SiO₂ ratios 0.38-0.46:1 and 0.48-0.50:1, resp.

99-26735n **Electrical melting of vitreous silicates.** Barna, Septimiu, Tentulescu, Dumitru, Cerchez, Mihai (Inst. Cercetari Proiectari Tehnol. Sticlaceram. Fina, Bucharest, Rom.) *Ind. Usuarii* 1982, 29(9), 402-9 (Rom). Elec. furnaces with graphite and Mo electrodes were used for melting of various glass compns. Graphite electrodes were recommended for glass compns. contg. furnace slag and basalt and mineral wool. Mo electrodes were recommended for white and brown (Ca-Na-Si) glasses.

99-26736p **Sealing glass and its technology.** Fan, Tianyi (Inst. Miner. Deposits, Chin. Acad. Geol. Sci., Beijing, Prop. Rep. China). *Zhongguo Dizhi Kexueyuan Kuangchan Dizhi Yanjiu Sohan* 1982, 4, 109-20 (Ch). The properties of a sealing glass contg. SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, and/or K₂O for joining quartz glass and borosilicate glass contg. 80.42-91.97% SiO₂, and the melting and sealing of this type of glass are discussed.

99-26737q **Diffusion of potassium(+) ions in chemically strengthening glass and effect of silicon dioxide and impurities in fused salts.** Yokota, Ryoosuke (Nagaoka Technol. Univ., Nagaoka, Japan). *Nagaoka Gijyutsu Kagaku Daigaku Kenkyu Hokoku* 1982, 4, 1-4 (Japan). Glass compns. amenable to chem. strengthening are discussed. A large diffusion coeff. of K⁺ ions and a strengthened layer of ~50 μ thickness are required. The diffusion coeff. of K⁺ ions was measured for the chem. strengthening of glass for eye glasses and watch covers. The extent which the various impurity ions in the KNO₃ fused salt exert a detrimental effect on the diffusion coeff. of K⁺ ions in the glass was studied. Ca²⁺ ions had the most detrimental effect followed by Sr²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ba²⁺, and Zn²⁺ ions, in order, with Na⁺ ions having a weak effect. Fe³⁺ ions had no effect. Doping the KNO₃ fused salt with SiO₂ decreased the effect of impurity ions, such as Mg²⁺ and Na⁺, considerably.

99-26738r **Processes occurring at the glass glass ceramic interface in sealing.** Allenova, T. A.; Baryshevskii, E. A.; Veber, E. V.; Volkova, V. F.; Gorbacheva, T. K.; Zakharova, N. I.; Ivanov, V. V.; Ivanova, T. N.; Lobik, V. V.; Yurkov, L. F. (Moscow, USSR). *Adgez. Rasplavov Paika Mater.* 1982, 9, 88-90 (Russ). DTA, optical microscopy, SEM, transmission electron microscopy, and measurement of contact angle were used to study the structure and properties of a contact zone in sealing of the screen and optical part of kinescopes by crystg. glasses. The sealing was carried out at 440° and ≤9°/min heating rate. The high-d. seals with a fine-grained and uniform structure were obtained after high-rate heating. The relation between the wettability and crystal of the sealing glass is discussed. Intermediate layers, 0.3-0.7 μ-thick, between the glassy and sealing glass-ceramics were formed as a result of chem. interaction during sealing.

99-26739s **Possibilities and limitations of thermal chlorination for removing impurities from silicate raw materials.** Lorenz, Hans; Mueller, Siegfried (Zentralanst. Anorg. Chem., DAV, Ger. Dem. Rep.) *Silikatechnik* 1982, 33(2), 370-1 (Ger). High-purity quartz gravel, sand, kaolin, and feldspar for the glass and ceramic industry were prep'd by removing Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, and other impurities via chlorination with HCl, Cl₂, CO + Cl₂, or COCl₂.

99-26740k **ESR spectra of iron(3+) ions in lead silicate glasses.** Iwamoto, Nobuya, Makino, Yukio; Mikami, Takesuke (Japan). *Trans. JWRI* 1982, 11(2), 165-6 (Eng). The state of Fe³⁺ ions in PbO-Fe₂O₃-SiO₂ glass was studied by ESR. Resonance due to dipole-dipole interaction between Fe³⁺ ions is obs'd at Fe₂O₃ content >1 mol%. The relative quantity of Fe³⁺ ions increases with increasing PbO content >50 mol%. The Fe³⁺ ions prefer a rhombic crystal field to an axial one with increasing PbO content. The increase of Fe³⁺ ions in a rhombic crystal field is closely related to a linear chain structure in Pb silicate glass.

99-26741m **Quartz seed crystals as a raw material for fused silica.** Bruening, Rolf, Cabis, Norbert (Abt. Entwickl., Heraeus Quarzschmelze G.m.b.H., 6450 Hanau, Fed. Rep. Ger.) *Forschungsber. - Bundesminst. Forsch. Technol., Technol. Forsch. Entwickl.* 1982, BMFT-FB-T 82-199, 65 pp (Ger). The prospects are discussed for the replacement of scarce rock crystal by artificially grown quartz (AGQ) in the manuf. of high-quality fused SiO₂ for piezoelec. crystals, semiconductors, lamps, and light guides. The advantages of AGQ over rock crystal are higher UV transmission and lower Al content whereas the disadvantages are higher Na and Fe contents and lower radiation resistance. Fused SiO₂ from AGQ and rock crystal have comparable viscosity, thermal expansion, and devitrification properties.

99-26742n **Thermotransport in silicate glasses. Part 2. Studies on vitreous silica and general conclusions.** Reuther, Heinz; Wiegmann, Joachim; Hinz, Wilhelm (Zentralinst. Keram. Forsch., Dtsch. Akad. Wiss., Rostendorf, Ger. Dem. Rep.). *Glastech. Ber.* 1983, 56(2), 47-50 (Ger). The temp.-induced diffusion of Na⁺ to the cool zone of vitreous silica is compensated by the counter-diffusion of H⁺ to the hot zone. The effective heat of transport is det'd as the difference between the values for Na⁺ and H⁺; it is pos. and temp.-dependent. The practical use of temp.-induced diffusion in prep'n and processing of silica and binary and ternary silicate glasses is complicated by the very small concentration gradients.

99-26743p **Some physicochemical aspects of palladium-palladium(II)oxide-silver-glass mixture sintering.** Barvick, I., Misiuk, A. (Inst. Electron. Technol., Tech. Univ. Wroclaw 5, 370 Wroclaw, Pol.) *Mater. Sci.* 1981, 7(4), 467-74 (Pol). Pd-PdO-Ag glass compns. are made into a paste and printed or ceramic substrates and sintered to provide microelectronic conductors and resistors. A typical powder compn. contains Pd 10, PdO 10, Ag 10, glass (PbO 54, SiO₂ 33.4, B₂O₃ 22.6) 70% in an org. vehicle. The paste was printed on Al₂O₃ and heated 2-60 mo at 370-1150 K. Transformations were exam'd by x-ray diffraction. In the temp. range 370-700 K, Pd-PdO solid soln. and Ag⁺ ions were obs'd. At 700K, the samples consisted of PdO, Pd-Ag solid soln., and glass. For samples heated at 1150 K, the solid soln. compn. is Pd-10%Ag, and some PdO remains. The Ag decrease in the Pd-Ag solid soln. is dependent on the method used for the initial mixt. prep'n, and is esp. large when the Ag in the mixt. is amorphous.

99-26744q **Formation and structure of some alkali metal and alkaline earth fluoroborate glasses.** Cheng, Jijian, Xu, Jiejie,

炭化ケイ素焼結方法の基礎と 最近の進歩

鈴木 弘茂

1. はじめに

炭化ケイ素は非酸化物系セラミックスの中では、最も古くから工業的に生産され、研削材、耐火物、発熱体、バリスターなどとして実用されてきたが、最近ファインセラミックスの最有力な材質の一つとして改めて注目され、活発な研究が世界各国において始められている。それは、SiC のもつ高い強度（高温に至るまでの）、耐酸化性、耐摩耗性、潤滑性、熱伝導性、硬度、弾性率、クリープ抵抗性、その他ユニークな特性をもっているからである。

しかし、このような特性を十分に発揮させ、その使用環境において所期の目的を達成するためには、理想に近い微細組織を有する多結晶凝集体をつくるのがまず必要となる。そのためにはもち論、(i) 最適な原料粉末を調製し、それを、(ii) 成形することが必要であり、更に、(iii) 焼結し、(iv) 研削、研磨や、要すれば同種及び異材質間の接合などの仕上げ工程が必要となる。いずれも不可欠な技術となるが、焼結はこれらの前後の技術とも関連をもつ基本的に重要なプロセスである。

したがって、この焼結に関する学理が解明され、それにのっとった設備や技術が開発されてゆくことが望ましい。

しかし、焼結に関する理論は酸化物系においても、理想的な場合を除いてまだ未完成などこ

Hiroshige SUZUKI (Faculty of Education, Kobe University): Recent Trend and Theoretical Background in Sintering Process of Silicon Carbide Ceramics

ろが沢山残っているほどで、非酸化物系の SiC の焼結機構については、更に不明なところが多いと考えるのが当然であろう。事実この分野には、世界各国における研究が多数あり、国内においても各種の試みがなされている。しかし確定的な説はまだ得られていないと見るべきで、したがって本稿はその進歩の途中における現況の一端を述べているにすぎないことを断っておく。

ここでは、筆者らが行った研究の結果を主軸として、一部内外の主な実験結果や説を紹介することとする。したがって新味はなく、かつ疑いの余地も少なくないと感じられるかもしれないが、より完全な理論が確立され、装置や技術を進歩させるためにわずかなりとも役立つことを願って、あえて私見をまとめたものである。主な方法についてのみ順次説明しよう。

2. 常圧焼結

この方法では最高の密度の焼結体をつくることは難しいが、従来の陶磁器や耐火物の焼成技術のほぼ延長線上にあるから量産に適するということが注目されている。β型 SiC を用いて最初に米国 GE 社の研究所でこの方法が開発された¹⁾ことは最近の大きなトピックスの一つとして関係者の記憶に新しいところと思う。現在ではやはり米国のカーボラダム社 (Carborundum Resistant Materials Co.) で、α型 SiC を用いて、この方法としては世界で最も多くの焼結体が生産されていると推定される。西ドイツでも大学、研究所等でこの方法が研究・開発さ

れている”。

さて、ごく最近までは、共有結合性の強い化学結合をもつ結晶は、いかに微粉であっても焼結は極めて難しいと思われていた。それは、生成する結晶粒界の傾角が大きいと、互いに結合しうる原子の割合が非常に少なくなってそこに大きな自由エネルギーが残ることとなるために（粒界エネルギーが非常に大きくなる）、いわゆる2面角がはなはだ小さくなって結晶粒界が安定に拡大し得なくなるためとされていた。しかし、この推定は必ずしも現実にそぐわないことが、その後の実験によって確認されている”。

例えば、筆者らは、高純度、超微粉 β -SiC圧粉体を加熱した後に、2面角を実測してその分布として図1のようなデータを得た”。これから得られる2面角の最頻値は約92度であり、よく充てんされた粉体系の場合は充分焼結が進行し得ることを示している。適当な条件でCVD

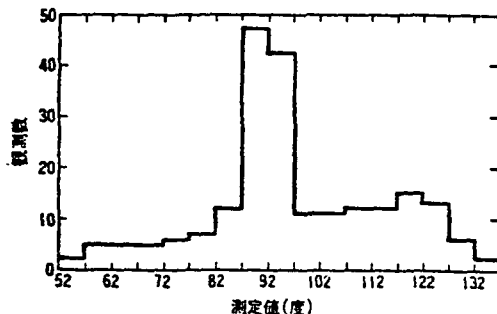


図1 高純度 β -SiC圧粉体を1900°Cまで加熱した試料中に観測された2面角の値と分布

法により高純度で高密度のSiC厚板などが得られることはその証拠といえるかもしれない。

そもそも粒子系の密化とその中における結晶粒の成長を考えると、まず重要なことは、(i)接合面上の2面角の値と、(ii)主要な物質移動の種類あるいはルートが何であるかと、(iii)圧粉体の充てん度の3点である。(ii)のなかには、それによって粒子の中心点がほとんど接近し得ないもの（表面拡散や蒸発-凝縮など）と、中心が接近し得るものがあるが、前者の物質移動が主役となるような場合には(i)の影響が顕著に現れるはずである。す

なわち、最初の圧粉体のかさ密度が低いときは、もしも2面角が小さければ結晶は合体・成長するが、空けきも成長して密化は全く超こり得ない”。もし、粒子の近接効率の高い過程が主体となって物質が移動するならば、最初の充てん密度はそれほど高くなくても、充分高い密度の焼結体が得られるはずである。

今、2面角の最頻値が92度という実験結果から考察すると、超微粉で充てん密度が約50% T.D.の高純度SiC圧粉体では、その内部で比較的密に充てんされている部分あるいは面（粒子の2次元的な密な配列をさす）においては、粒子は接合し、ネックは迅速に成長し、微小な粒子間けきは消滅し、密度の高いより大きな粒あるいは面ができる。しかし充てんの粗い部分では2面角の制限によって空けきは合体し、むしろ拡大する。それで圧粉体の平均かさ密度は結局少しも上昇しないこととなる。これは物質移動が、粒子の接近をもたらしなかった場合に相当する挙動であることから、このようなSiC圧粉体の初期の焼結過程では、ほとんどの物質移動は表面拡散あるいは蒸発-凝縮によってもたらされていると考えざるを得ない。各種の理由により、そのうちでも表面拡散が主体となっていると考えることが自然なようである。

このような過程を2次元モデルで描写的に示すと図2”のようになる。もち論、大きな球状粒子は実際には多面体の自形結晶となる。図3は現実の加熱圧粉体の破断面像”であって、これまでの説明によってよく納得できる構造、組織となっていると思う。

これからSiCの焼結が難しいのは、SiCの表面拡散が、低温で予想外に速く進み、それによって粒子が粗大化してしまうためと断定した。なお、このような現象はその後二、三の超微粉の酸化物”においても推定されている。

それでは、低いかさ密度をもつ超微粉のSiC粉体を高密度に焼結するためにはどうすればよいのであろうか。次の方法が考えられる。すなわち、(i)温度が十分高くなり粒界拡散、更に内部拡散が充分加速されてくるまで表面拡散

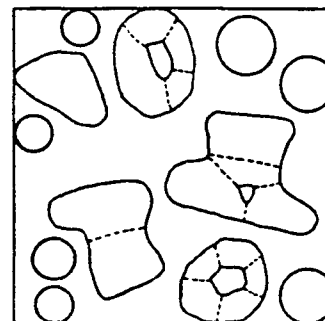
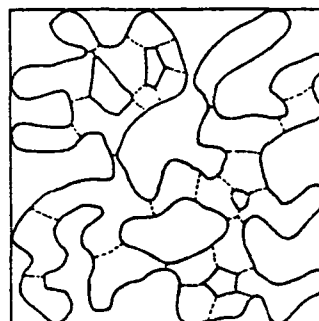
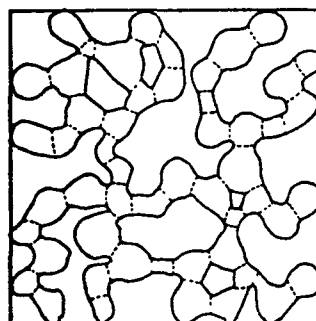
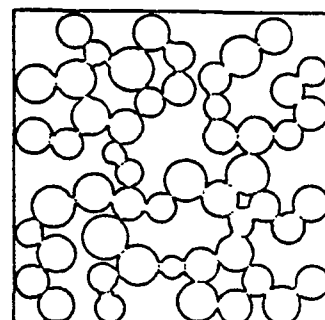
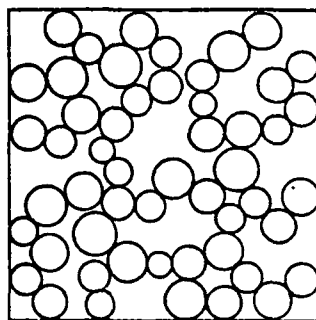
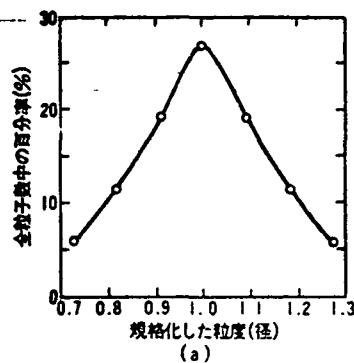


図 2 物質移動の2次元モデル

(かさ密度 50% に圧粉された粒子系((a)のような粒径分布をもつ)を加熱していった場合、表面拡散が主に起こり、粒子が接合し、合体・成長(途中で接合点が切れることもある)していく様子の描写図(R.T.~2100°C まで)(高温では粒界も動く)



図 3 図 2(f) に相当する破断面の走査型電子顕微鏡写真

を抑制する。更に、(ii) 粒子を近接させ 空けきを充てんする効果のある物質移動を一層助長する方策を併用する、などである。では表面拡散を阻止するためにはどうしたらよいのか? 表面に適当な密度(間隔)に異種物質を配置し、障害物として働かせるのが有効かもしれない。

筆者らは Prochazka の発見した有効な焼結助材となる微粉のホウ素(B)と炭素(C)を使

用し、その作用を実験的に調べた。その結果は彼の想像した機構¹⁰⁾とは非常に異なったものであり、前記の推定を裏付けるものであった。その詳細は文献¹¹⁾に譲るが、要旨は、(i) B 及び C はともに粒成長を効果的に抑制した。しかし、(ii) それぞれ単独では、充分なち密化は起こらなかった。すなわち、表面拡散を抑制したのみでは不十分で、両者を併用することによって、粒界に第 2 相が形成され、その効果によりち密化が進むということであった。すなわち、まず焼結速度が速くなりうる 1900°C まで加熱した試料を高分解能で観察し、B-C 系の化合物からなる第 2 相を認めた。その幅は約 8Å 程度¹²⁾であったが、これが物質移動に大きく関与する。B は SiC 中には約 1950°C まではほとんど固溶しないが、この粒界相の中には Si がかなり溶解すると考えられる。例えば B,C 中に Si は約 0.4% 程度まで固溶¹³⁾する。そして B,C 中を Si が拡散する速さは SiC 中より約 3 けた速いことを実験的に確認¹⁴⁾している。粒界の第 2 相の役割を 図 4 に示す。図中の a は Si が

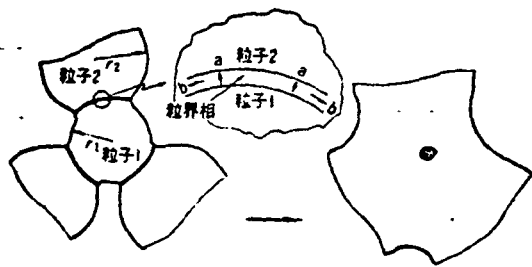


図4 粒界相が存在する時の中期焼結段階のモデル図

粒界相を横切って、また図中のbは粒界に沿ってネック部に移動し、そこに析出することを示す。ここで注意すべきは、この機構によるとa、のルートの物質移動は粒界の移動、したがって粒成長に寄与するが、空けきの充てんには役立たないことである。aはもち論粒界が湾曲している間のみ活動し、直線(実は平面)になると停止する。粒子成長が進行すると粒界の面積は減少し、その厚味が増す。粒子の合体により第2相の一部は球状に集合してゆく可能性がある。類似のメカニズムとしてLangeら¹⁴⁾はB-C-Si系液相の生成による液相焼結の可能性を示唆しているが、筆者らはそのような液相の生成を認めていない。

1950°Cをすぎると粒界の第2相は結晶内に固溶するから、粒界は再び薄くなってゆき、遂には消滅する。しかし固溶限度は0.2~0.3%

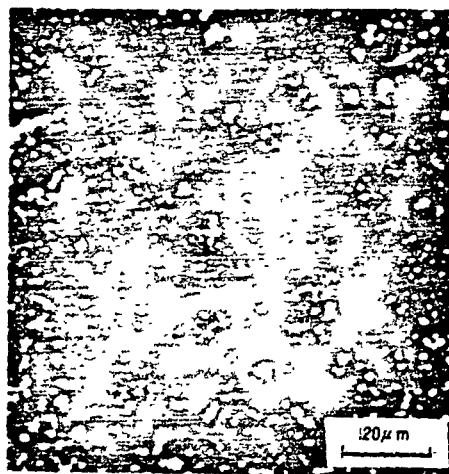


図5 2100°C SiC 焼結体中のホウ素の分布

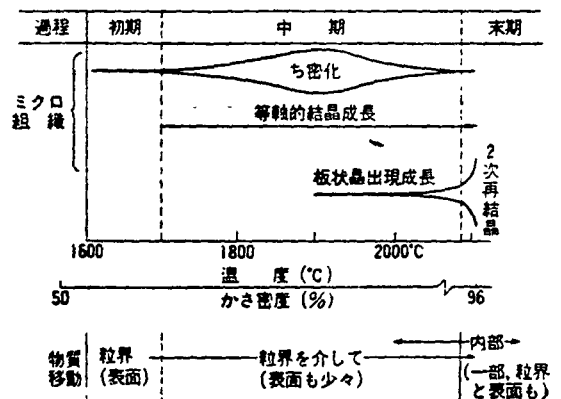
熱中性子を照射し $B \rightarrow \alpha + Li$ の反応を起こし、その α 線ラジオグラフをとったもの。 α 粒子の飛程は約2 μm で、それだけBを含むスポットは拡大して写っている。

と小さく、余剰の第2層は独立した球状のまま各所に広く分散した形で残る。¹⁵⁾Bのラジオグラフ¹⁶⁾で示すと図5のようである。粒界相が消滅すると、その固溶したB¹⁷⁾のために結晶粒内部の自己拡散が促進され、それによる物質移動が加わってち密化が更に進むと考えられる。しかし末期の過程に入って結晶の2次成長、異常成長も活発になってくるので、そちらへの影響も考えられる。

BとC以外にも、AlとC¹⁸⁾あるいはY¹⁹⁾なども有効な焼結助剤となる。そのほか不純物として、SiO₂があると焼結しにくくなるし、BとCのほかに少量のAlがあると1800°C以上で液相を生じ²⁰⁾、それを介して2次的結晶成長が起こりやすくなる²¹⁾。

以上のように、少量の添加物や不純物の種類のほかに、その存在の仕方(混在するのか、固溶しているのか)の影響を受け²²⁾、更に加熱昇温速度²³⁾、最高温度²⁴⁾、その他によってマイクロ組織が著しく変化する。これによって焼結体の性能も変化するから、これは技術的には大きな問題で、今後の重要な研究課題である。本章の総括を表1にまとめて示しておく。

表1 β -SiCの常圧焼結の各過程における物質移動機構及び組織の変遷



3. 反応焼結

この方法は最初、米国のカーボランダム社で開発され、KT-SiCとして商品化された。その後、英国で工業化された Refel が最も有名にな

っている。西ドイツではこの SiC の原料粉末を更に微細化するなど改良し、Si 含浸 SiC (Si SC と略記する) と称している。本邦でも幾つかの会社で同等品が作製されている。

その特徴は、比較的低温で焼結される。成形体から完成品までの収縮率がほとんど 0 が極めて小さい、強度も相当に大きく約 1300°C まではほとんど低下しない、熱伝導率も非常に大、などである。しかし、約 5cm 以上の肉厚のものは製造が難しく、遊離の Si が約 10% 含まれている。

製造方法の概要は文献³⁾に譲るが、Refel について例示すれば、微粉の SiC に炭素微粉を加え、更に有機バインダーを加えてよく混合し成形する。成形には金型成形、泥漿鑄込み成形、押出成形などもあるが複雑な形の品物に対しては、射出成形がよく用いられる。ほぼこの順序で有機結合剤の量が多くなるのでその影響で収縮率もいくらかずつ大きくなってゆく。

ここでは反応焼結の機構について説明しておく。

原料中の SiC 粉末は、いわゆる充てん材(フィラー)で、この量が多いほど焼成中の変化は少なくなる。炭素粉末は、黒鉛結晶子の大きさ、形状、粒度などによって、ケイ化反応の進行に難易があり、マイクロ組織が残留応力にも差が出る³⁾。

次に、外部から Si を供給し、炭素を SiC に変え、同時にフィラー SiC 粒子の間を結合してゆく。この際、Si が品物の中央部まで完全に浸入するように成形体のかさ密度を適当に設定³⁾することが必要である。やや空げき率を大きくしておく。

Si は融体の状態で供給するのが一般的であるが、気相で作用させることも可能である³⁾。これらの場合、生成する SiC (β 相) がどのような機構で、フィラーの間げきを充てんし、それを結合してゆくかについて簡単に説明しておく。Si の融液は、 α -SiC 及び C に比較的好くぬれる³⁾から、原料成形体中の細かい間げきに毛細管現象によって、吸取紙に水が吸われるように、浸入してゆく。そして反応は C の表面の活

性点から始まり、やがて全面に及ぶ。この時生成した SiC 微粒は Si 融液にわずかながら溶解するから、いわゆる溶解-再沈殿機構によって、凹面や曲率半径の大きな所に速やかに移動する。もち論フィラー表面にも析出し、その間げきを充てんしてゆく。C が全部 SiC 化しこの反応は完了する。ここで起こる反応は大きな発熱を伴うから、その影響で、品物の内部は図 6 のように 1600°C 以上にも急に昇温することがあり、一部の β -SiC 結晶が図 7³⁾ のように異常成長したり、焼成品にき裂を生ずることもある。

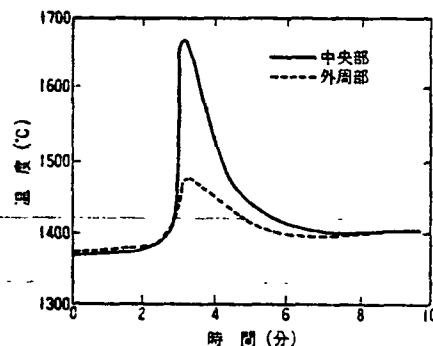


図 6 反応焼結の進行に伴うペレットの温度変化 (10⁻⁴ トールの真空中で加熱、2°C/min、1370°C で電源を断つ)

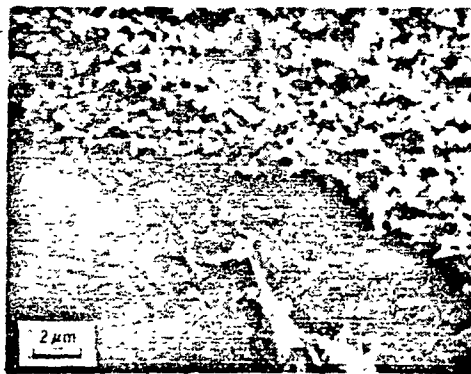


図 7 反応焼結 SiC 中の微粒 β -SiC (上部) と異常成長粒子 (下部)

(液相 Si によりケイ化された時しばしば現れ、大きな温度こう配によって成長したと考えられるが、詳細は不明。)

次に気相の Si によって反応焼結を行った結果³⁾を説明する。気相は液相よりも微細な空げきを通して内部まで浸入し得るし、反応がそれほど急速には進行しないなどの利点があるが、C の表面で生成する SiC 微粒子が前章で述べ

たのと似た機構で合体・成長し、拡散律速過程が入るから、極微粒状のCが必要となり余剰のSiは格段に少なくできるが、気孔率が大きな強度も低下する。

4. 加圧焼結

SiC の高密度の焼結体を得る技術として最も早く確立されたのは加圧焼結であった。米国ノルトン社の Alliegro ら¹¹⁾ は 1955 年頃 Al₂O₃ に Fe などを数%添加した α-SiC 粉末を 2000°C 以上で約 200 kg/cm² の圧力を加えることによって理論密度の 99% 以上の焼結体を得ている。

その後ハイパーフォーメーション・セラミックスの大きな計画が発足した初期 1970 年～1975 年頃には、この技法は世界各地、特に米国と西ドイツにおいて盛んに研究された。そして最近炭素製の型が長足の進歩を遂げ、高密度・高強度の大型なものができるようになったのでこの方法は一層有利になっている。しかし加圧焼結の初期の頃は、SiC 焼結体の究極的性質を確かめるためにこの方法に魅力がもたれたが、実用化という点からは疑問が残っていた。ノルトン社では加圧焼結した SiC ブロックから同社の得意とするダイヤモンド砥石を用いて機械切削と研磨によってタービン動翼のような複雑な形状のものを加工する技術をいち早く完成しているが、砥石の消耗も少なく省エネルギーの観点¹²⁾からは、企業化にはなお多くの疑問点が含まれている。しかし、品物の形状、寸法あるいは目的とする性能によっては、この方法が有効になることも、もち論あり得るはずである。

加圧焼結法の原理は、いわゆる粒子の表面自由エネルギーあるいは粒界エネルギーのみが原動力となっている一般の常圧焼結法に比較して、外部からの圧力によって、それを補うもので、能率よくち密化できるから時間的にも温度的にもより短く、より低温で高密度のものが得られ、焼結助材も少なくすみ、組織的には粒成長が少なく微細結晶のち密な焼結体を得られる。最近この方法で行われた日立製作所¹³⁾のデータ

表 2 ホットプレス炭化ケイ素の熱伝導率と電気抵抗

| 焼結助剤 | 添加量 (wt%) | 相対密度 (%) | 熱伝導率 (W/m·K) | 電気抵抗 (Ω·cm) |
|--------------------------------|-----------|----------|--------------|---------------------|
| Be | 1.0 | 99 | 172 | 6×10 ⁶ |
| BeO | 2.0 | 98 | 267 | >4×10 ¹⁰ |
| B ₂ C | 2.0 | 99 | 116 | 3×10 ⁴ |
| Al ₂ O ₃ | 1.5 | 100 | 66 | 0.6 |

を示すと表 2 のようである。粒子間の気体は、しばしば出場所を失って無理に過飽和気体として溶解していたり、1軸加圧では組織に方向性が出てきたり（長所となることもある）することがあるので細心の注意が必要で、真空加圧成形を行ったり、次の流体圧加圧焼結法に移行する傾向もある。

5. HIP の現況

1975 年頃から米国で開発され、その後スウェーデン、西ドイツ、日本などでもこれに追いついた形で、装置開発やその活用方法が研究されている。その主な仕様は 1700°C、2000～3000 気圧のもの、2000°C 以上で同じ圧力のものがある。直径 1 m に及ぶ大型のものも出現した。

WC-Co を主体とするいわゆる超硬合金、耐熱合金あるいは Al₂O₃ 系のセラミック切削工具の分野では大きな内部欠陥（気孔など）の圧着消滅による品質の向上、特に強度のばらつき減少などで大きな効果が収められているという。

しかし SiC においては材質のクリープ速度が遅いことなどのためであるが、DFVLR¹⁴⁾ (Köln)、NASA Lewis Res. Center¹⁵⁾ などで

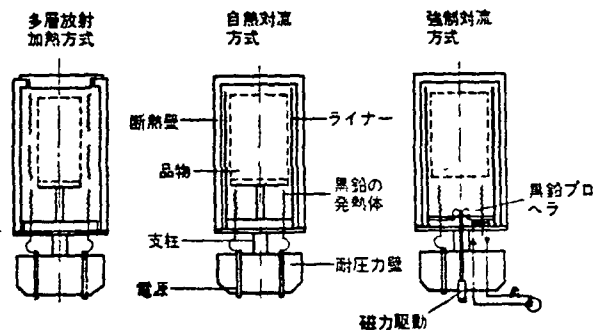


図 8 HIP における作業窯加熱方式の三つの例 (オートクレーブ社)

行われた実験の結果ではまだ十分な効果が得られていないらしい。

しかし、反応焼結あるいは常圧焼結品を再HIPすることは科学的、技術的両面から最終的焼結技術として大きく期待されているから装置の進歩とともに今後一層の研究が望まれるところである。図 18 は現在の加熱方式の代表的なものを示す。

6. あとがき

ファインセラミックスの重要な一員である炭化ケイ素の焼結法について概説し、最近の進歩にも言及した。そして常圧焼結法に主体を置いたが、筆者の考えているその理論的接路を平易に概説して、今後の進歩を占うための参考資料にしようとした。ここに掲げた焼結機構は SiC に関してのみでなく、MgO, BeO のような高融点の酸化物でも特に易焼結性といわれるものに適用可能であり、かつゾルあるいはゲルから得られる超微粉原料の焼結機構としても大部分が適用できるものであることを付言しておく。

もとより焼結理論は簡単なものではなく、今後の進歩に負うところが多いが、本論がその方面の科学の進歩に対する一つの刺激となり、技術の革新に対してわずかなりとも参考になれば幸いであると考えている。

文 献

- 1) S. Prochazka, "Special Ceramics 6", ed by P. Popper, Brit. Ceramic Res. Assoc., Stoke-on-Trent (1975) p. 171-82 など。
- 2-1) 例えば, W. Böcker and H. Hausner, *Powder Metall. International*, 10, 83-85 及び 87-89 (1978)
- 2-2) K.A. Schwetz and A. Lipp "Science of Ceramics 10" Buchles Gorden, Sept. (1979); 及び ESK, OS 2809 278 (1979).
- 3) C. Greskovich and J.H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 386 (1976)
- 4) H. Suzuki and T. Hase, Proceeding of Internl Symp. of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Oct. 3~5, 1978, Hakone, Japan, p. 345-65.
- 5) *ibid.*, p. 350.

- 6) *ibid.*, p. 350-51.
- 7) 長谷貞三, 学位論文, 東京工業大学 (昭和 55 年) 5 章 p. 23.
- 8) 長谷, 鈴木, 冨塚, 窯協, 87, 318 (1979) あるいは 4) の p. 348.
- 9) 高宮陽一, 学位論文, 東京工業大学 (昭和 51 年) p. 67.
- 10) S. Prochazka, "Ceramics for High-Performance Applications" ed. J.J. Burke et al., Brook Hill Publishing Co., Chestnut (1974) p. 239.
- 11) 4) と同じ。
- 12) H. Suzuki and T. Hase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 350 (1980).
- 13) T. Hase and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C-58 (1981).
- 14) F.F. Lange and T.K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 537-38 (1976).
- 15) M.F. Sung, カリフォルニア大学修士論文 UCBL LBL-9257 (1979).
- 16) 2) と同じ。
- 17) M. Omori and H. Takei, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C-92 (1982).
- 18) K. Inomata, H. Tanaka, *J. Mater. Science*, 14 [5] 38 (1979).
- 19) T. Hase, H. Suzuki and H. Ueda, *Bull. Res. Lab. for Nucl. Reactors*, 4, 61-68 (1979).
- 20) 7) の p. 7 章 p. 44 及び p. 7 章 p. 47.
- 21) 丸山忠司, 植田 宏, 鈴木弘茂, 未発表。
- 22) 例えば, H. Suzuki, I. Matsunaga, S. Kimura, *Bull., T.I.T.*, No. 90, 21 (1969).
- 23) T. Hase, H. Suzuki and T. Iseki, *J. Nucl. Mater.*, 59, 42-48 (1976).
- 24) 長谷, 鈴木, 窯協, 84, 332-37 (1976).
- 25) 22) 及び 24)。
- 26) T. Hase and H. Suzuki, *Bull. Res. Lab. Nucl. Reactors*, 1 [3] 37-42 (1976).
- 27) 24) と同じ。
- 28) R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklerpaugh, *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 386 (1956).
- 29) 「新規素材の導入に伴う省エネルギー効果の分析について」の調査報告書 (4), 昭和 56 年 3 月, (社) 化学経済研究所。
- 30) 竹田, 中村, 松下, 浦, 第 20 回窯業基礎計論会講演要旨集 (1982) p. 42.
- 31) K. Hunold W. Grellner (ESK), "Keramische Komp. für Fahrzeug-Gasturbinen II", Springer-Verlag, Berlin (1981) p. 499-509
- 32) Watson (NASA Lewis Res. Center) インタービュウ。

【著者紹介】



鈴木 弘茂 (すずき ひろしげ)
昭和 21 年東京工業大学工学部卒業。特別研究生, 助教授, 教授を経て昭和 57 年 4 月停年退官。同学名誉教授。現在, 神戸大学教授, 窯業協会理事, 同高温・構造材料部会長, 日本学術振興会第 124 委員会委員長等。