

技 術 論 文

SiC セラミックス焼結組織に及ぼす材料混練方法の影響 Influence of Agitating Method for Raw Material on Sintered Structure of SiC Ceramics



技術開発センター
商品・生産技術開発室
課長
花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada



技術開発センター
商品・生産技術開発室
課長
博士(工学) 肖 陽
Yang Xiao



技術開発センター
商品・生産技術開発室
室長
博士(工学) 園田 晃大
Akio Sonoda



技術開発センター
副センター長
博士(工学) 姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang



技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスの適用分野の拡大を図るため、二段反応焼結法を用いた製造プロセスの改良に取り組んでいる。二段反応焼結法は従来の SiC 製造方法に比べて、ニアネットシェイプ化および加工性の自由度や精度が高いことが利点である。出発材料は SiC を始めとする微粉末であるため、十分な材料の分散が課題である。材料の偏りは製品の性能に大きく影響を及ぼすため、材料の均一分散のための混練方法の最適化は重要な課題である。

そこで、本研究では 4 種類の方式を用いた混練を行い、得られた焼結 SiC について断面の組織観察し、気孔率や組織分布等の調査を行った。その結果、材料の偏りの解消と気孔率を 1%以下の低減が可能である最適条件を見出した。

Synopsis:

The purpose of this study is to promote providing with new application of SiC ceramics for diverse industrial plants. Therefore, we have been developing the fabrication method of SiC ceramics by two-step reaction sintering. The developing sintering method offers the advantage of being higher near-net shaping manufacturing and higher machinability than conventional method. It is necessary to uniformly disperse raw materials because of fine powders. Improvement of the agitation method for uniformly dispersing powders is an important task in this sintering method, since deviation of the component and the structure greatly affects the performance of SiC ceramics product.

In this study, the sintered SiC was fabricated by applying four kinds of agitation methods, and the porosity and the micro-structure were investigated by using laser optical microscope. As a result, the optimization condition was found for solving deviation of materials and reducing porosity of 1% or below.

1. 緒言

前報りに SiC セラミックスの新規製造方法として、二段反応焼結法の開発状況を紹介し、加工性の改善取組について報告した。SiC セラミックスは高硬度であるため、加工性の改善は適応分野の拡大を目指す上で欠かせない重要な要素である。一般的に炭化ケイ素の強度は、材料に存在する欠陥によって主に決定されるが、欠陥の種類やサイズ、形状などは様々で

あり、それらは製造方法によって欠陥の存在する位置や量が異なる。

SiC の製造方法として、常圧・加圧焼結法、ホットプレスや HIP 法、反応焼結法、化学気相蒸着法、昇華法・溶液成長法などがある²⁾。SiC に関わらず他のセラミックスでも主流の高温加熱加圧環境下での焼結が一般的である。しかしながら、主原料は粉末であるため粒子間の気孔が多く、焼結後も気孔が内在しやすい

ため、 B_4C 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 などの焼結助剤により焼結性を高め気孔を低減する方法が採用されている。また、 SiC の焼結温度は $2000^\circ C$ 程度で数時間の加圧が必要であるため、真空・加熱・加圧が同時に制御できる設備が必須となっている。

昇華法は SiC 原料粉を昇華させて核に蒸着して成長させ、溶液法は Si 溶媒に核を浸漬させて成長させる。ただし、成長温度 $2000^\circ C$ において、反応速度 $10\mu m/h$ 程度で非常に低く時間とコストが掛かるため、生産コストを低くする技術確立が必要であり、それに関する研究開発が盛んに行われている²⁾。

生成反応を利用した反応焼結法は多気孔体のプリフォーム内に内在する C と Si 、あるいは外部から浸透される Si 溶湯が反応し SiC を形成する方法である。そのため、 Si 溶湯は十分な供給が必要である。焼結温度は Si の融点以上 $1450^\circ C$ 程度と他法と比べて低温であり、基本的には溶融金属は自発的に浸透し、 C と接触した瞬間に反応が行われるため、比較的焼結処理が容易である。ただし、過剰な Si がプリフォーム内に留まり SiC の純度を下げ、脆弱な Si が強度を低下させる原因となる。一方では C と Si の反応は膨張を伴うことと Si の凝固時の膨張により、焼結組織内の隙間を埋めるため、気孔の少ない焼結体が得られ、浸透金属の選択により機能改善が図られる利点もある。

本研究では、この反応焼結法を応用した製造方法を採用している³⁾。詳細は前報¹⁾にあるため割愛するが、出発原料は SiC 、 Si 、 C 、樹脂の4種類の粉末を用いた。それらの粉末の分散は焼結体の性能に大きく影響すると考えられ、材料の偏りが製品全体における性能の劣化を招くと考えられる。微粉末の混錬に関する研究は乾式と湿式ともに古くから多くの研究がなされており、特に微細になるほど均一分散は難しくなり、高い技術を必要としている⁴⁾。しかしながら、本研究で採用している焼結方法は、混錬方法による分散性の違いが焼結組織に及ぼす影響は明確ではなく、混錬方法の最適化が必要としている状況である。分散性へ与える影響因子は粉末特性や配合、混錬方式や時間など非常に多いが、今回は混錬方式に着目して調査を行った。各種の混錬方式における SiC の焼結組織を調査し、最適な条件の検討を行った。

2. 実験

2.1 実験方法

Table 1 に混錬の条件を示した。混錬する方式は、回転落下式、回転摺込式、回転粉碎式、一次造粒式の4種類とした。一次造粒式のみ湿式であり、他は乾式である。実験に用いた粉末は SiC 、 Si 、 C 、樹脂の4種類とした。 SiC 粉末は粒径平均 $5\mu m$ 、 Si 粉末は粒径平均 $10\mu m$ 、 C 粉末は粒径平均 $45nm$ の超微粉を用いた。 C 粉末は凝集体を形成しており、使用前は目視で

きるほどの塊を確認できた。

まず、Fig. 1 に回転落下式の混錬方法を示す。ポリ容器の中にジルコニアボールと原料を入れて封を行い、それを装置に入れて固定する。装置が回転すると中の材料とボールと一緒に動く仕組みである。ポリ容器は $1000mL$ 容量と統一して、Table 1 に示すように粉末量を $60\sim 300g$ と変化させ、その粉末量に対してジルコニアボールの割合を $0.03\sim 5$ 倍投入し、さらに混錬時間を $24\sim 168$ 時間として、6条件を設定した。

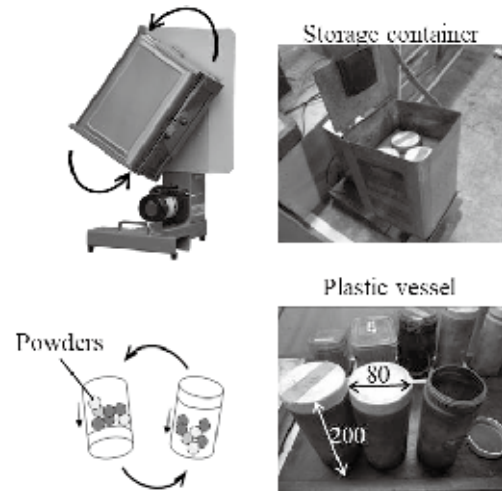


Fig. 1 Rotation-falling agitation system

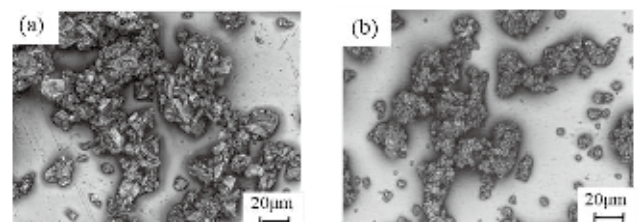


Fig. 2 Microphotograph of resin morphology (a) before and (b) after crashing

ここで、Fig. 2 にバインダーとして添加したフェノール樹脂の形態を示す。 $10\sim 20\mu m$ の粉末と小さい微粉を確認できる。フェノール樹脂は熱硬化性であり、加熱軟化させてプレスにより広がり原料粉末を固定させる。実験を進めていくと、 $20\mu m$ サイズの樹脂は十分に広がりきれず気孔として大きく面積を占めるため、その分の気孔が形成されることがわかった。原料の混錬の際に樹脂が粉碎されればよいのだが、攪拌条件によってはほとんど粉碎されず組織に残る場合があった。そのため、予め樹脂だけを最初に投入するか、別途粉碎しておき微粉にしておく手段を取る必要がある。樹脂の粉碎は回転落下式の機器にジルコニア製のボールと一緒に投入して数時間処理を行った。

次に、Fig. 3 に回転摺込式の攪拌装置を示す。回転摺込式では乳鉢乳棒を使った粉末を摺り込むことで混錬を行う方式であり、機器は自動乳鉢攪拌機である。

Table 1 Experimental conditions for agitation method of raw materials

No.	System	Apparatus description	Condition			
			Powder quantity (g)	Zirconia ball quantity ratio (-)	Pre-addition of resin	Agitation time (hour)
1 2 3 4 5 6 7	Rotation-falling	Agitation for welding material	300	0.03		24
			300	1		"
			120	4		"
			60	8		"
			100	5	✓	"
			"	"	✓	48
			"	"	✓	168
8 9 10 11	Rotation-mashing	Auto-mashing with mortar	150	Default	-	3
			"	"	-	9
			"	"	-	24
			"	Improved	3	24
12 13 14 15	Rotation-crashing	Planet ball mill	10	φ10	200	5
			"	"	"	10
			"	"	"	20
			20	"	"	10
16 17 18	Granulation	Slurry stirring and spray dryer	500	Water	Propeller	10 min
			2000	"	Zirconia ball	2 days
			"	"	"	1 week

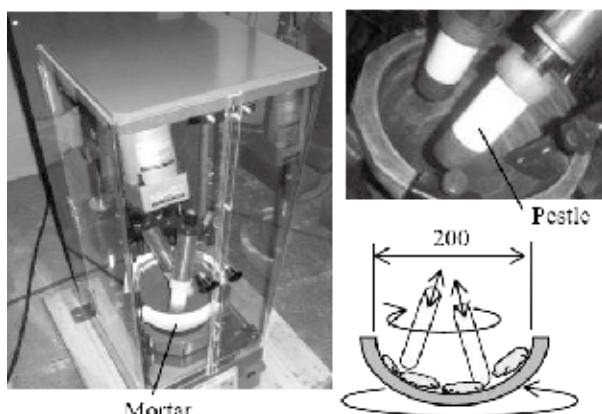


Fig. 3 Rotation-mashing agitation system

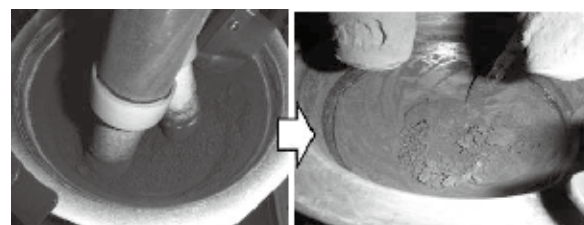


Fig. 4 Adhesion of powders to inner wall of the mortar

乳棒が2本ついており、乳鉢の内壁の形状に合わせて上下に駆動するようになっており、常に乳鉢の内壁に接触している。乳鉢の大きさは直径200mmであり、投入する粉末量は150gとした。乳鉢と乳棒の両方が回り、回転数は60rpmを基準とした。また乳鉢の内壁に沿ってゴムヘラが付いており、乳鉢の内壁に着く粉末を下に落とす役割をしている。しかしながら、今回

のSiCの原料では、Fig. 4に示すように、粉末が固まり内壁に付着する現象が起きた。ゴムヘラが付いているものの、素材が軟らかいため付着した粉末を完全に取り去ることはできなかった。そのため、数時間おきに装置を止め、手で付着した粉末を内壁から削ぎ落とす作業を行う必要があった。この点を含めて条件毎に一度装置を止めて乳鉢内の手入れを行う作業を加えた。したがって、混練条件は3~24時間手入れ無しの場合と24時間中に3時間毎に手入れを行う場合の4条件とした。さらに手入れを行う場合はゴムヘラを硬質の素材に取り換えて、通常よりも内壁から粉末を落とす効果を高めた。

次に、回転粉碎式の機器はFig. 5に示す遊星ボールミルである。遊星ボールミルは超硬製のシャーレ状の容器に粉末と超硬製ボールを一緒に投入する。容器は二つあり、お互いが回転しながら内部で攪拌を行う。容器の大きさは直径60mm、深さ20mmである。二つの容器を同時に回転させるため、超硬製ボールの数を合わせて投入し、容器内重量のバランスを取った。容器の容積が小さいため、1回で攪拌できる粉末量は最大20gと少量である。他の手法に比べて高速で回転させるため、ボールによる攪拌力が高く、攪拌時間は最大で20minと比較的短いことが利点である。しかしながら、不純物の混入を防ぐため、実験毎にボールと容器を都度清掃し、容器重量の変化がないようにする必要があった。実験条件としては、粉末投入量を10gと20gとして、回転数を200rpmに固定し、混練時間を5~20minと変化させた4条件を設定した。

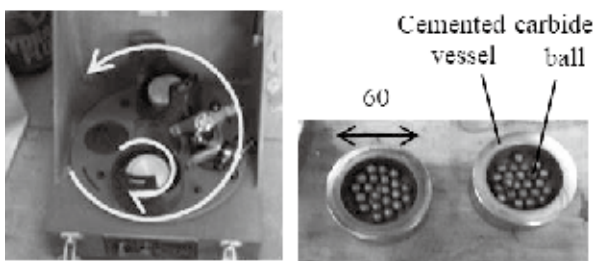


Fig. 5 Rotation-crashing agitation system using planet ball mill

次に、Fig. 6に造粒式の装置としてスプレードライヤを示す。この方式は材料粉末をまず液体と合わせスラリーにして、スプレードライヤを用いてスラリーを乾燥し顆粒を製造する方法である。一般的にセラミックス焼結品に用いる場合において主流の粉末混練方法である。このとき液体と粉末との相性により分散性が決まり、微粉であるほど凝集しやすくまた粉末によっては比重差が生じるため、分散性や粘性を高めるために分散剤を添加することが多い。スラリーの攪拌はポットにスラリーとジルコニアボールを一緒に入れて回転などの動きを与えて攪拌を行う。この混練状態を維持したまま、ペリスタポンプによりスプレードラ

イヤの上部までスラリーを送り込んだ。それからスラリーを上部から噴霧し、また下からの旋回熱風を与え乾燥させることで、微粒子になる。それが内壁を回転しながら、1次素粒同士が衝突と合体を繰り返し、大きくなり、素粒の集合体が顆粒化し自重で落下して、底に溜まった顆粒を回収する。回収した粒径はFig. 7に示すように数十 μm の粒となるが、少量の微粒子も含まれるため、粒度を合わせるために分級を行った。また、乾燥中に比重の軽いC粉末が温風とともに舞う状態が続くと、顆粒のC配合量の減少を招く懸念もあるため、C量の歩留りを考慮して配合を調整した。一般的に乾式に比べて湿式の混練方法の方が粉末の分散性は良いとされており、またスラリーの分散状態がそのまま顆粒となるため、スラリーの混練方法が重要である。これにより作製した課粒は、①分散性が良い、②流動性が良い、③粒径が整っているなどの特長がある。実験条件として、スラリーは水を用い、スラリーの攪拌時間を10 min、1440 min (2日間)、10080 min (1週間)の3種類に設定した。混練時間10minの場合は簡易的にプロペラ式とし、他の場合はジルコニア製のボールを投入して混練を行った。

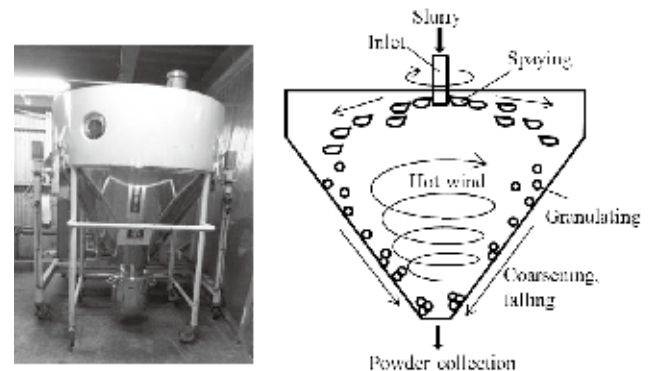


Fig. 6 Granulation agitation system using spray dryer

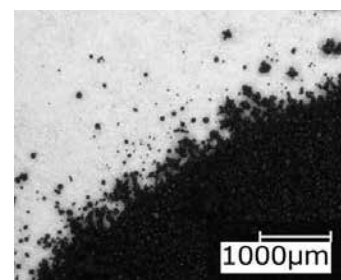


Fig. 7 Granulated powder

2.2 評価方法

分散性の評価として、混練直後の粉末について分散の程度を調査する手段が不明確であった。また、原料としてCの超微粉が含まれているため、光学顕微鏡の観察では混練後の粉末分布の把握が困難であった。そのため、混練による分散性の確認は最終焼結まで行う必要があった。焼結した試料断面のレーザー光学顕微

鏡観察を行い、得られた写真を用いて組織画像の解析を行った。得られた写真を白黒の2値化してその閾値を調整することにより、気孔の面積およびSiC粒子だけの面積の二通りの画像を取得した。画像処理によりそれぞれの面積を算出した。気孔率は気孔の面積の総和から、粉末の偏りはSiC粒子と基地および気孔の分布の程度から判断した。

No.	Microphotograph	Binarization image ①	Binarization image ②
	Grey: SiC, White: Fe-Si alloy, Black: pore	White: pore, Black: Fe-Si	White: Fe-Si alloy, pore, Black: SiC
1			
2			
3			
4			
5			
6	—	—	—
7	—	—	—

Fig. 8 Microstructures of sintered SiC by rotation-falling agitation of raw material powders

3. 結果

3.1 回転落下式

まず、Fig. 8 に回転自重落下式で混練した焼結組織を示す。左が通常の顕微鏡写真、中央が気孔を白色で表した2値化像①、右がFe-Si合金や気孔を白色とした2値化像②である。顕微鏡写真に示す組織で灰色部がSiCであり、白色が基地(Si/Fe-Si合金)、黒色が気孔となっていた。中央列の2値化像①では気孔の発生状況が判断でき、白色部が少ないほど気孔が少ない組織であり、右列の2値化像②では白色の偏在が少ないほど組織のバラツキが小さい組織であると判断できた。サンプルNo.1が従来の方法での組織である。2値化像①でみられるように大きな気孔が右端に確認できるとともに、2値化像②では大きな白色の偏析が集中している場所や少ない場所がまばらに見られ、均一な組織ではないことがわかった。この組織を基準として、混練による分散性を確認した。

No.	Microphotograph	Binarization image ①	Binarization image ②
	Grey: SiC, White: Fe-Si alloy, Black: pore	White: pore, Black: Fe-Si	White: Fe-Si alloy, pore, Black: SiC
3			
9			
10			
11			

Fig. 9 Microstructures of sintered SiC by rotation-mashing agitation of raw material powders

No. 6と7の観察写真がないが、含浸ができなかったためである。最も気孔が小さいと確認できたのはNo.3であった。また組織のバラツキが小さいのはNo.3とNo.5であった。No.3はジルコニアボールを原料粉末に対して、4倍入れた条件である。No.1の場合は0.03倍であったので2桁ほどボールの投入量が多かった。しかしながら、No.4はさらにボールの量が原料粉末に対して8倍であったのにも関わらず、ややバラツキが大きいと判断された原因としては、攪拌が不十分であったといえる。No.4の場合、混練後の粉末を取り出す際、粉末のほとんどが容器の内壁に附着していた。すなわち、ジルコニアボールによる粉末の圧着が起こったと推察できる。そのため、粉末が容器内であまり動かず、均一な混練ができていない状況下であったと考えられる。No.3も良く見ると僅かながらまだらの分布を示しており、均一性からみると組織の基地の集中が多いものの、SiC組織の均一性としてみるならばNo.5の方が良好とであると判断した。条件を変えることで、大幅に組織の均一性が改善されることがわかった。この方法では従来法に比べて大きな変更もなく、すぐに切り替えることができる。ただし、1回の混合量がやや少なくなるため、一度に数個同時に混練できるような装置への改造が必要であると考えられる。

3.2 回転摺込式

次に、Fig. 9 に回転摺込方式で混練した焼結組織写真を示す。いずれの組織もNo.1の条件と比べて、大きな差はなく、気孔のサイズも大きく発生場所の偏りも大きくなった。気孔率は全体的に差が少ないが、組織のばらつきは攪拌時間が長いほど小さくなった。24時

間よりもっと長い時間混練を続ければ、組織は改善されると考えられるが、内壁に着く粉末に対応して手入れを施す必要がある。24 時間では手入れしなければ、ほぼすべての粉末が付着し、乳棒によって動いている粉末はごくわずかである。乳棒と接触している表面には攪拌効果はあるが、内部の粉末には効果が及ばない。したがって、長時間稼働する場合、常に作業者が管理する必要があり効率的ではないと考えられる。

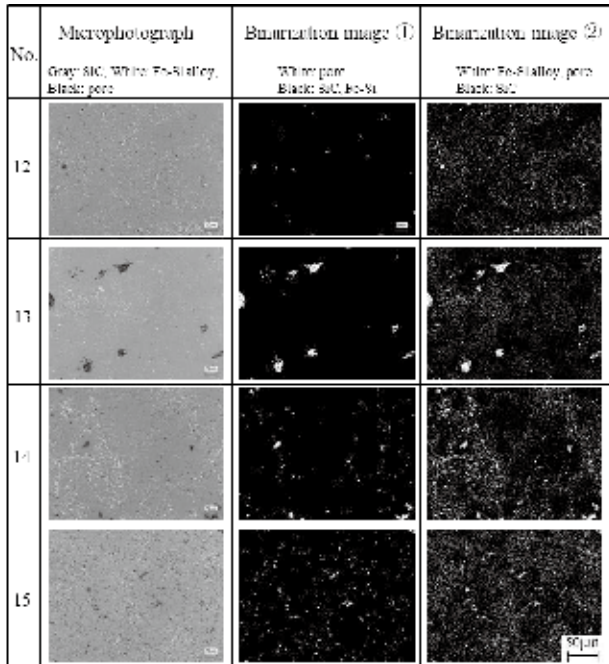


Fig. 10 Microstructures of sintered SiC by rotation-crashing agitation of raw material powders

3.3 回転粉碎式

次に、Fig. 10 に回転粉碎式で混練した焼結後の組織写真を示す。No.12 の組織が気孔率も偏りも非常に小さくなった。このときの攪拌時間は 5min で条件の中で最も短い。攪拌時間が長くなるにつれて、組織にムラが生じていることが確認できた。また、投入粉末は 10g が最適であった。他の攪拌方法に比べて圧倒的に処理時間が短くなった。ただし、一度に投入できる量が 20g であり、さらに次の粉末の攪拌を行うまで備品の手入れがおよそ 30min かかり、非常に非効率である。均一な組織を作るためには有効な手法であるが、一方で大量生産には向いておらず実用的ではない手法といえる。

3.4 造粒式

最後に、Fig. 11 に一次造粒式で混練した焼結後の組織写真を示す。No.17 と 18 は含浸できなかった。唯一含浸出来た No.16 では、ばらつきの大きい組織であった。スラリーの混練が十分でなかったため、おそらく C 粉末の凝集体がそのまま含浸された組織として現れていた。基地の大きな部分は見られないが、SiC 粒子の分布についてはまだらである。ただし、生産性がよ

く大量にスラリーを作っておけば、流れ作業化でき大量に造粒が可能であることが考えられる。反対に少量である場合は分級作業が必要であるため、かなり手間がかかる。スラリーの混練を長時間した場合、まったく溶湯が浸透せず組織の確認が不可能であった。その様子を Fig. 12 に示す。上部にある金属光沢した部分は浸透金属 Fe-Si 合金が溶けて固まった状態であった。下の黒色はプリフォーム体のままであった。

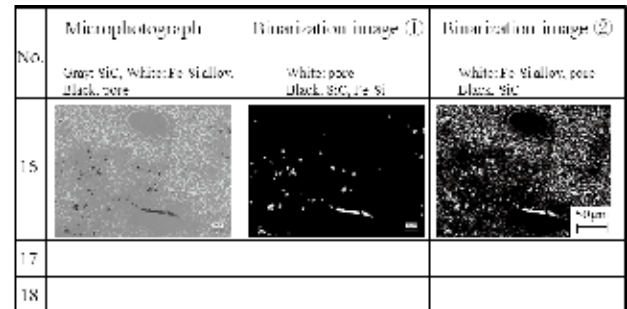


Fig. 11 Microstructures of sintered SiC by granulation agitation of raw material powders



Fig. 12 Infiltrated specimen using granulated powders

3.5 気孔率

各混練条件で作製した試料の気孔率を測定した結果を Fig. 13 に示す。最も気孔率が低い条件は、回転粉碎式の方法であった。しかしながら、全体的に低い値を示したのは、回転自重落下式であった。ジルコニアボールの量と攪拌時間の最適化を図ればさらに、緻密な組織が得られると思われるが、No.6 と 7 が含浸出来なかったように、一次焼結体の組織制御が課題として残る。これに関しては、造粒式も同じで粉末の混練状態は良いと推測できるが、含浸ができないので判断できなかった。

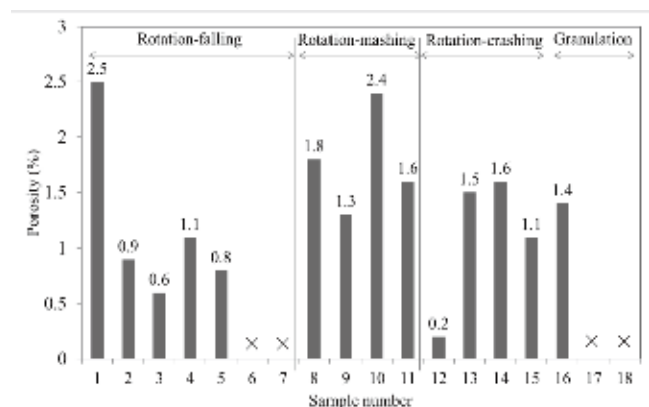


Fig. 13 Comparison of porosity of sintered SiC using each agitation methods

同じ原料の配合でも混練条件が良くなると、含浸がされにくくなる傾向があることがわかった。このように混練の改善と含浸性の低下は相反することは、均一組織で緻密な焼結を目指す上では非常に難しい問題である。含浸不良の要因はC粉末の分散の効果が大きい。C粉末は超微粉末であるため常に凝集体として存在しており、C粉末を十分に分散させるための混練の改善が課題である。しかしながら、従来の混練方法では均一性が低い状況であったためにC粉末が局所的に存在していたと考えられる。そのため、一次焼結体への溶湯の浸透が容易であったと推察できる。乾式よりも湿式の方が分散性は良く、その影響が実験の結果にも大きく現れている。

C粉末は混練方法によって分散性が改善されると比較的大きなSiCやSiの粒を覆うようになり、さらに試料の全体に均一に分布すると考えられる。反応焼結により溶湯がCに接触するとSiCが生成され膨張するが、試料表面にC粉末が多く存在すると、生成されたSiCが表面にある隙間を埋めると推察できる。そのため、それ以上深く溶湯が浸透できなくなり、十分な含浸が行われなかったと考えられる。Table 1 以外の混練条件で含浸を行ったが、均一性が改善できたと思われる試料は、含浸性が低いことを確認している。解決策として成形圧力を低くし、一次焼結体の気孔を高くすることが挙げられる。つまり、溶湯の通り道を確保することで、SiC反応が起きても深く浸透できるようにすることが重要である。

4. 結言

混練方法はさまざま存在し、それぞれに特徴があるが、今回最も均一な焼結組織が得られたのは回転粉碎式の遊星ボールミルを使った混練方法であった。組織として生成SiCが均一に分布していることを確認でき、気孔もほとんどなく従来の混練方法に比べて大きく改善できた。ただし、この方式では1度に処理できる量が1時間あたり20gと非常に少なく作業としては非効率であり大量生産には向いていない。2番目に気孔率が低かったのは回転自重落下式であり、これは従来法で用いている機器である。混練条件を最適化することで、気孔率は0.6%まで抑えることができ、かなりの改善が得られた。処理には24時間かける必要があるが、同時に6本までの混練が可能であることから、1時間あたり190gの混練が可能であり、現状の生産性と同等レベルである。また、特別な設備投資がほとんどなくすぐに導入できる。

さらに、混練の改善にはまだ余地は残されており、含浸性の改善を並行して進めなければならない。また、組織形態とSiCセラミックスの性能への影響に関する調査も必要であり、単純に組織の均一性だけを追求することは望ましくない。今後は今回の調査結果を踏まえ、生産性、品質、コスト等の総合的な面で最適な製造プロセスの研究開発を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 肖陽, 花田喜嗣, 園田晃大, 姜孝京, 永吉英昭: フジコー技報, 25 (2017), 35-42
- 2) 日本学術振興会, 高温セラミックス材料第124委員会: SiC系セラミックスの新材料 (2001), 207-208
- 3) 特許6132586号: SiC成形体の製造方法
- 4) M. Asachi, E. Nourafkan: Advanced Powder Technology, 29 (2018), 1525-1549