

# ボロン・カーボン添加ナノ結晶炭化ケイ素の超塑性 —— 粒界ボロンの役割 ——

篠田 豊

## 1. はじめに

微細結晶粒組織を有する材料を高温でゆっくりと引っ張ったときに異常に伸びる現象を超塑性という。超塑性の原子レベルのメカニズムについては未だ不明な点が多いが、大変形後の結晶粒が等軸形状を保っていることなどから変形が隣接する結晶粒のすべりによって支配的に起こっているということ、そして、超塑性を示す材料の結晶粒組織は極めて微細であることが知られている。

そのため、超塑性材料を得るために、微細結晶粒組織を有する材料を作製し、さらに変形中の粒成長による結晶粒の粗大化を抑制することに力が注がれ、初期の超塑性研究の中心は、結晶粒が微細で粒成長の起こりにくい2相混合組織の共晶合金や共析合金であった。その後、結晶粒微細化技術の向上並びに金属の合金化によって多種多様な超塑性金属材料が開発されることになった。さらに、超塑性研究の領域は金属間化合物やより強固な結合をもつイオン結合性セラミックス、そして共有結合性セラミックスへと広がっていった。

窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) のような共有結合性材料は、焼結が非常に難しいため焼結助剤として金属や、金属酸化物が多量に添加される。そのため、焼結体の粒界には粒界相と呼ばれる厚さ 1~2nm のガラス相が存在する。このようなガラス相は高温変形時には粘性流体として振る舞い粒界すべりを容易にする。また、粒界ガラス相を介した溶解-析出による物質移動が、粒界すべりによって生じた隙間を埋めるための調節機構として働く。このように、これまでの共有結合性セラミックスの超塑性には粒界ガラス相の助けが必要とされた。

共有結合性セラミックスにおいて、粒界にこのようなガラス相が存在しない場合でも超塑性変形が可能か否かを明らかにするために、我々は窒化ケイ素よりも共有結合性の強い炭化ケイ素において、粒界ガラス相の存在しないナノ結晶材料を作製し、高温引張試験を行い超塑性発現の有無を調べた。

## 2. ボロン・カーボン添加ナノ結晶炭化ケイ素の作製<sup>1</sup>

共有結合性の炭化ケイ素は窒化ケイ素同様に難焼結性の材料であり、緻密な材料を得るのが困難である。そのため、焼結時にはしばしば焼結助剤を添加したり、ホットプレスや熱間等方加圧(HIP)を用いて圧力を加えたりする。助剤無添加で致密化させるには 200MPa 級の HIP 装置を用いても、1900℃以上の温度で焼結しなくてはならない。アルミニウムや、ボロンなどの金属元素を助剤として用いる場合にも、ホットプレスなどによる加圧と 2000℃前後の焼結温度が必要である。炭化ケイ素を無加圧で焼結するのに有効な焼結助剤としては、ボロンとカーボンを同時添加した系や、アルミニウムとカーボンを同時添加した系などがあるが、この場合はさらに高い温度が要求される。いずれの場合も、焼結体の結晶粒径は数ミクロンから十数ミクロンにおよ

ぶ。

ナノメートルスケールの微細結晶粒組織を有する焼結体を得るためには、粒子径の細かい粉末を用い焼結中の粒成長を抑制しなければならない。焼結助剤の添加は致密化を促進し、より低温での焼結を可能にするが、同時に焼結中の粒成長をも促進する。そこで、粒成長を抑えつつ致密化を促進するためには、ホットプレスや熱間等方加圧(HIP)装置を用い圧力を付加することで、焼結温度を下げるのが有効である。三友らは酸化物系の助剤を用い、1800℃以下の温度でホットプレス焼結することによって極めて微細なナノ結晶炭化ケイ素の作製に成功している。これらの液相焼結炭化ケイ素は、窒化ケイ素の場合と同様に粒界にガラス相が存在する。

今回我々は、粒界にこのようなガラス相を持たないナノ結晶材料を得るために、助剤としてこれら酸化物ではなく、ボロンとカーボンと同時に添加する系を選んだ。この系の助剤は、固相焼結により 2000℃以上の高温において効果的に働き常圧焼結をも可能とするが、それ以下の温度ではホットプレスを用いたとしても助剤としての効果を十分に発揮することができない。そこで、低温での焼結を可能にするために超高压 HIP 装置（超高温材料センター）を用い焼結を試みた。

出発粉末は、平均粒子径 30nm の  $\beta$ -SiC 超微粉末（住友大阪セメント：T1 グレード）を用いた。この粉末にはおよそ 3.5wt% のフリーカーボンおよび 0.4wt% の酸素が含まれている。その他の金属不純物は、それぞれ、1ppm 以下であり高純度の粉末である。これに、平均粒子径が 0.3 $\mu\text{m}$ （高純度科学）の非晶質ボロンを添加し、1600℃、980MPa で 1 時間の焼結を行った。

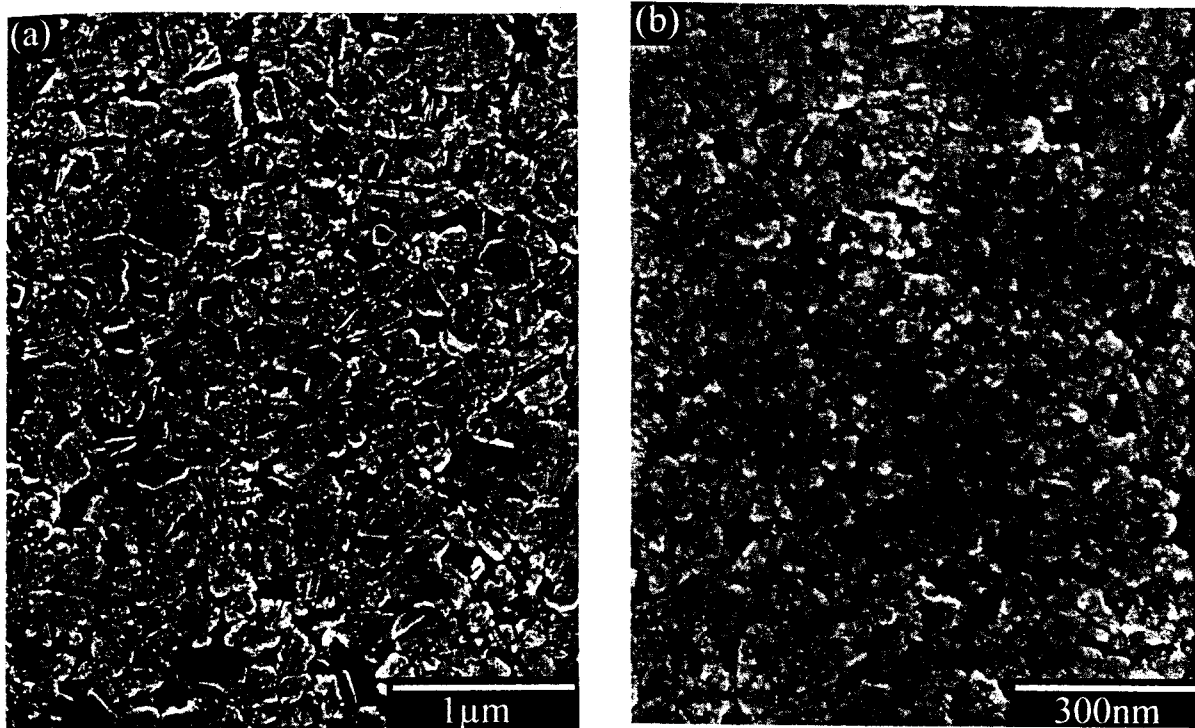


図 1 HIP 焼結された(a)B,C-SiC と(b)C-SiC の SEM 写真

図 1 に焼結体の走査電子顕微鏡観察像を示す。図 1(a)は、1wt%のボロンを添加し超高压 HIP されたナノ結晶炭化ケイ素(B,C-SiC)である。比較として図 1(b)にボロン無添加で HIP 焼結されたナノ結晶炭化ケイ素(C-SiC)の組織を示す。いずれも、焼結体の相対密度は 97% でありほぼ致密化していた。また、いずれの焼結体も焼結による相変態はみられず、 $\beta$  型の結晶構造を有していた。B,C-SiC の平均粒径は 270nm であり、C-SiC の粒径は 60nm であった。これより、助剤として添加されたボロンは焼結中の粒成長を著しく加速させることが分かる。

図 2 は 1800°C で熱処理を行ったときの B,C-SiC と C-SiC の粒成長挙動を調べたものである。これによると、B,C-SiC の粒成長は高温ほど促進されるが、ボロン無添加の C-SiC は 1800°C でも粒成長が非常に遅く、高温において極めて安定な組織であることが伺える。これより、助剤として添加されたボロンは、高温下での粒成長挙動に大きな影響を与えることが分かる。

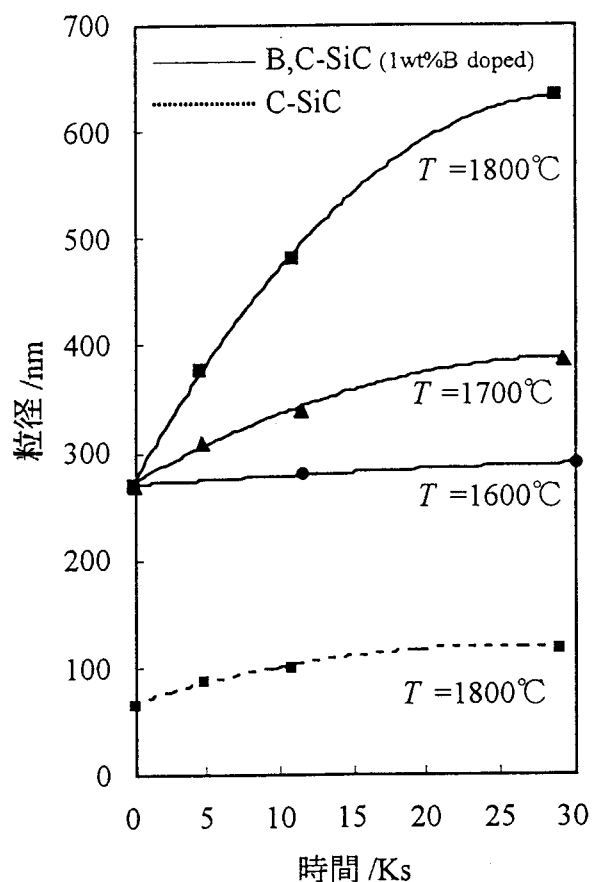


図 2 B,C-SiC と C-SiC の粒成長挙動

## 2. ボロン・カーボン添加ナノ結晶炭化ケイ素の超塑性<sup>2</sup>

図 3 に超高压 HIP 焼結された B,C-SiC と常圧焼結された B,C-SiC (ヘキサロイ) の圧縮試験における応力—ひずみ曲線を示す。ヘキサロイは 2400°C 以上の高温で焼結されており、平均粒径は 2 $\mu$ m 以上である。変形は、ヘリウムガス雰囲気中、1800°C、初

期ひずみ速度  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で行われた。常圧焼結体のヘキサロイに比べて、HIP 焼結体は低応力で極めて良好な延性を示すことが分かる。このような変形挙動の相違は、 $\alpha$  型の常圧焼結体と  $\beta$  型の HIP 焼結体の結晶構造の違いに起因するとも考えられるが、連川らによると粒内の転位が関与する塑性変形では変形中に  $\beta$  から  $\alpha$  への相変態が生じ、 $\alpha, \beta$  間の変形挙動に大きな差はみられないと報告している。変形後の HIP 焼結体の結晶構造には変化がみられなかったことより、HIP 焼結体の変形は粒内変形ではなく結晶粒微細化によってもたらされた粒界滑りによって支配的に起こっていると考えられる。このように、共有結合性の炭化ケイ素においても金属材料やイオン結合性のセラミックスと同様に、結晶粒微細化が粒界すべりを促進し、高温延性の改善に極めて有効であることが示された。

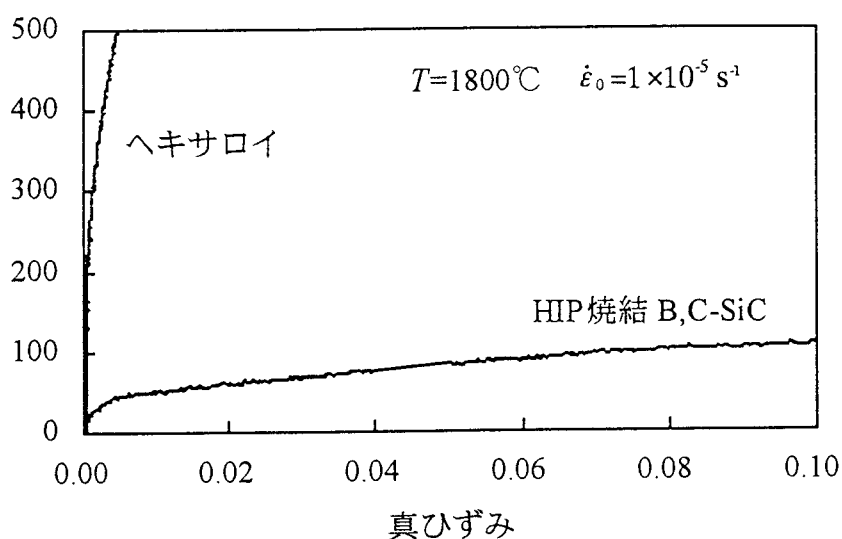


図 3 HIP 焼結 B,C-SiC と常圧焼結 B,C-SiC の圧縮応力-ひずみ曲線

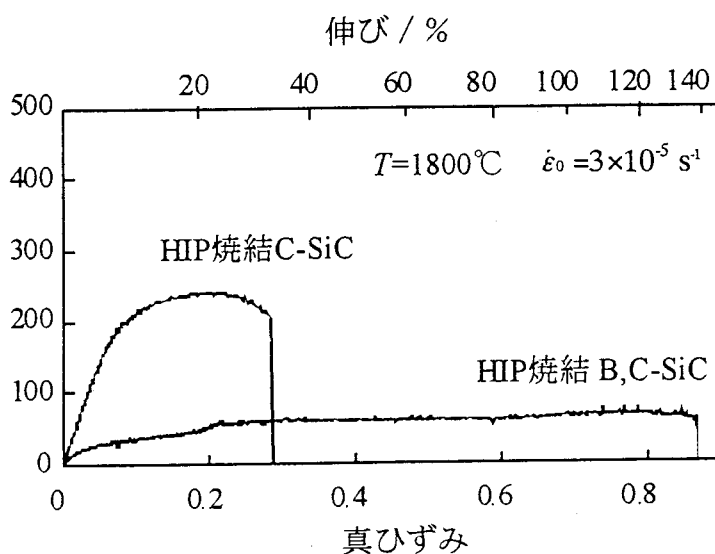


図 4 HIP 焼結された B,C-SiC と C-SiC の引張応力-ひずみ曲線

図 4 は、HIP 焼結体の引張試験における応力—ひずみ曲線である。変形は、アルゴンガス雰囲気中、1800℃、初期ひずみ速度  $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  で行われた。ボロン添加 B,C-SiC は低応力で 140% 以上の超塑性伸びを示した。これに対し、ボロン無添加 C-SiC は B,C-SiC に比べて結晶粒径がより微細であるにも関わらず、変形応力が高く、また 3 分の 1 程度の延性しか示さない。助剤として添加されたボロンは、粒成長だけでなく高温変形挙動にも大きな影響を与えていることが分かる。

次に、ボロンの添加量が高温変形挙動におよぼす影響を調べるため、ボロン添加量の異なるナノ結晶材料を作製した。図 5 はボロン添加量の異なる B,C-SiC の圧縮試験における応力—ひずみ曲線である。0.1wt% および 0.3wt% B 添加 B,C-SiC の結晶粒径はそれぞれ 80nm と 140nm であり、ボロンの添加量に比例して結晶粒径が増加している。変形応力は、0.1wt% 添加のものがもっとも高く、0.3wt% 添加のものがもっとも低い結果となった。このように、変形応力はボロン添加量に依存した結晶粒径と粒界化学組成に起因した粒界の粘性のバランスによって決定されることが示された。この圧縮試験の結果よりナノ結晶 B,C-SiC において、0.3wt% のボロンを添加したときに最も良好な超塑性伸びが得られるであろうことが予想される。

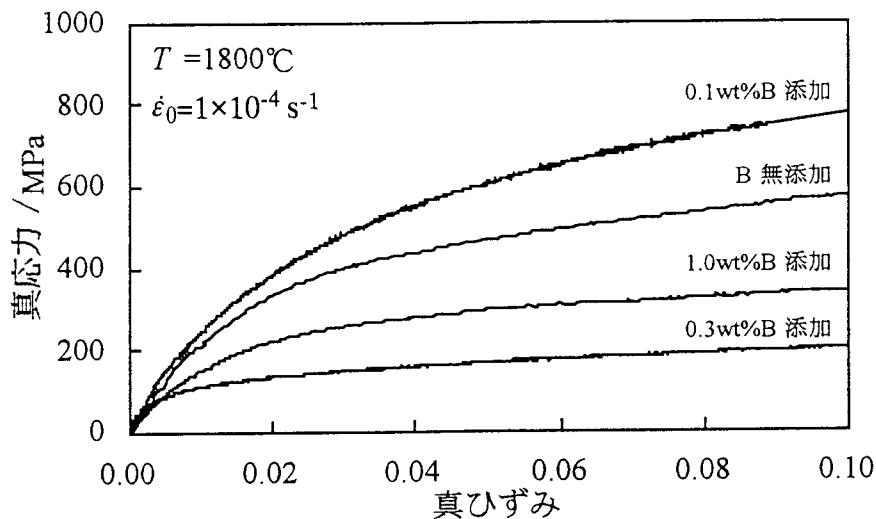


図 5 ボロン添加量の異なる B,C-SiC の圧縮応力—ひずみ曲線

図 6 はボロン添加量の異なる B,C-SiC の引張試験における応力—ひずみ曲線である。圧縮試験の結果から予想されるのに反して一番良好な延性が得られたのは 1wt% のボロンを添加 B,C-SiC であった。このように、概して破断伸びはボロン添加量に比例して増加している。0.1wt% 添加 B,C-SiC は、ボロンの添加量が少ないため、粒界の粘性を低下させることができず、ボロンの添加によって無添加材に比べて粒界の強度が低下するため、最も延性が低くなったものと考えられる。このように、今回作製されたナノ結晶 B,C-SiC における超塑性伸びのためのボロンの最適添加量は 1wt% であることが示された。ボロンの最適添加量は炭素の添加量と密接に関係があるであろう。今回使用したナノ結晶炭化ケイ素粉末には 3.5wt% の炭素が含まれており、この値とともにボロンの最適添加量も変化すると考えられる。

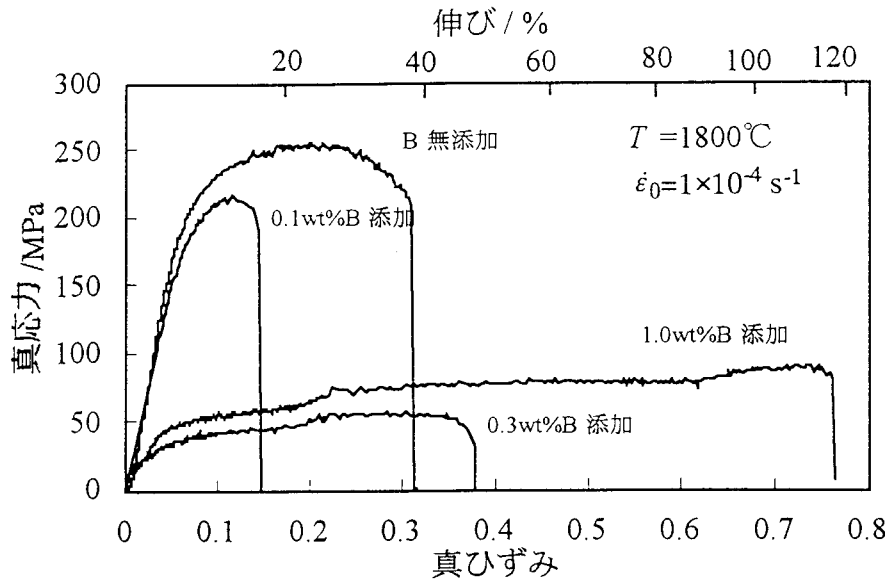


図6 ボロン添加量の異なる B,C-SiC の引張応力—ひずみ曲線

### 3. ボロン・カーボン添加ナノ結晶炭化ケイ素の粒界<sup>3</sup>

ボロンの炭化ケイ素の結晶粒内への固溶は 2100°C で 0.1wt% 程度と非常に僅かであるため、添加されたボロンは粒界に偏析するかあるいは第 2 相を形成しているものと考えられる。

電子エネルギー損失分光(EELS)の解析によって、粒界には微量のボロンが偏析することが明らかとなった。粒界に偏析したボロンは炭素と結びつき、その結合状態は炭化ホウ素における B-C 結合に近いと考えられる。余剰のボロンは遊離炭素と結びつき炭化ホウ素を形成しているものとみられる。また、粒界には微量の酸素も検出されているが、図 7 に示す粒界の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察像からも分かるように、その量は窒化ケイ素に見られるような粒界ガラス相を形成するのに十分な量ではない。また、1800°C における 20% 引張変形後の粒界からは酸素が検出されないことから、粒界滑りを促進しているのは粒界に偏析したボロンであることは明白である。

一方、シリコンの L 殻励起端のスペクトル形状からは、シリコン原子近傍の結合状態や局所構造を知ることができる。それによると、図 8 に示すようにボロン添加 HIP 材の粒界から得られるスペクトルのピーク位置は、粒内からのそれとほぼ同じであり、アモルファスのシリカ(SiO<sub>2</sub>)から得られるスペクトルのピーク位置からは離れている。このことは、ボロン添加 HIP 材の粒界が、粒内と同じ強い共有結合性を有していることを意味している。ちなみに、粒界ガラス相を有する窒化ケイ素の場合、粒界からのスペクトルのピーク位置は、アモルファスシリカから得られるスペクトルのピーク位置の方にシフトする。このことは、窒化ケイ素の粒界が粒界ガラス相のためにイオン結合性を帯びていることを示す。このようにボロン添加炭化ケイ素では、粒界に偏析したボロンが炭素と結びつき、炭化ホウ素の B-C 結合に近い結合状態をとっており、粒界においても強い共有結合性が保たれているものと考えられる。また、長谷らによると、炭化ホウ素中のシリコンの拡散速度は炭化ケイ素中より約 3 桁速いので、ボロ

ン添加材では炭化ケイ素中の拡散律速種であるシリコンの拡散が粒界において著しく加速されるために、無添加材に比べて粒成長や粒界すべりが促進されると考えられる。

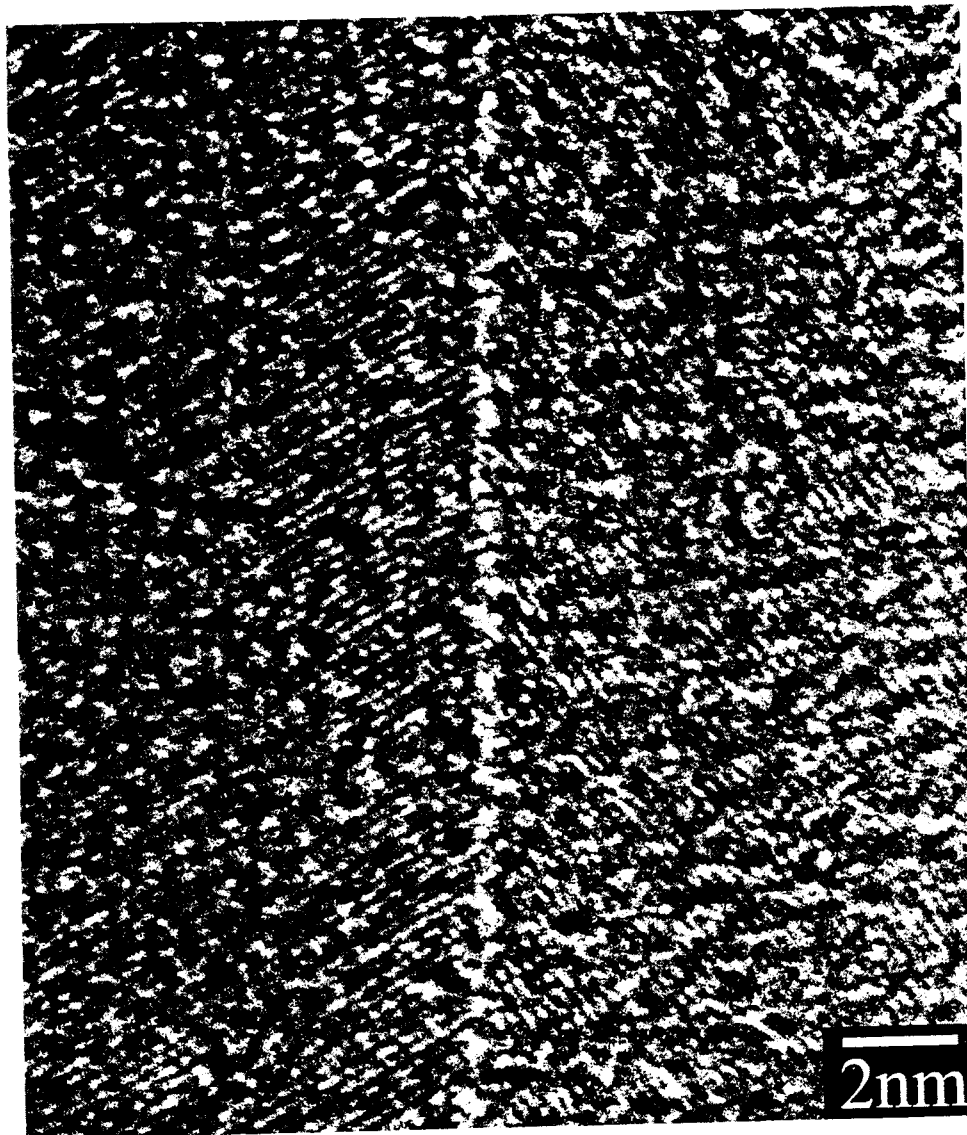


図7 HIP焼結されたB,C-SiCのHRTEM像

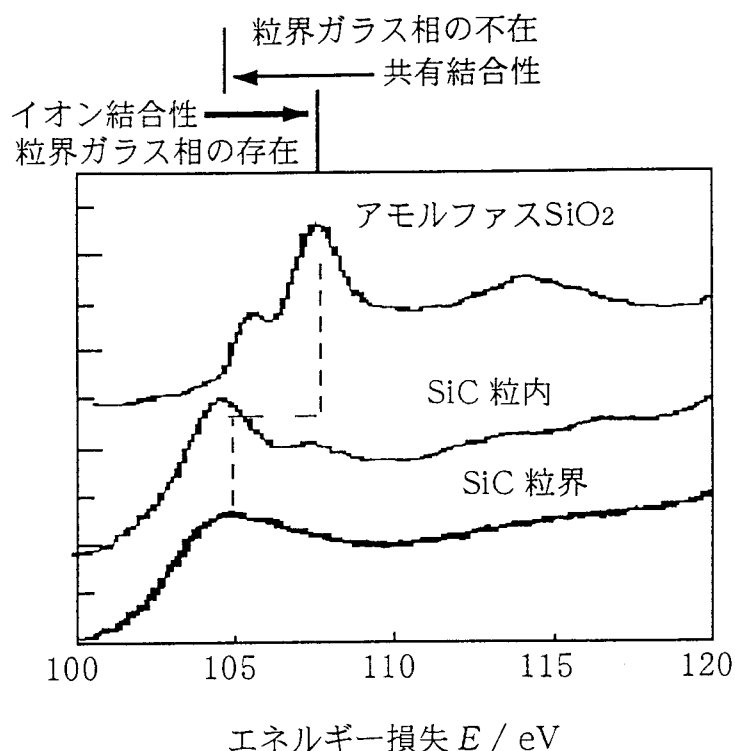


図8 EELSによるボロン添加HIP焼結体の粒界および粒内からのシリコンL殻励起端のスペクトル

以上のように、材料の高温延性を向上させ超塑性を発現させるための手段として、結晶粒微細化と同時に、粒界の化学組成を巧く制御することが非常に重要であるということが分かる。共有結合性のセラミックスである窒化ケイ素や窒化ケイ素/炭化ケイ素の複合材料においては、粒界にガラス相を導入することによって超塑性化が可能となった。今回のボロン・カーボン添加ナノ結晶炭化ケイ素の超塑性は粒界の化学組成を制御することによって、その様なガラス相が存在しない場合においても超塑性変形が可能であることを示している。これは、共有結合性セラミックスの超塑性が金属材料において見られる超塑性現象と本質的に同じであることを意味するものである。

#### 4. まとめ

超高圧HIPを用い、3.5wt%のフリーカーボンを含む炭化ケイ素微粉末を1600℃、980MPa、1時間で焼結し、ナノ結晶炭化ケイ素を作製した。焼結助剤としてボロンを0.1wt%、0.3wt%、1wt%添加した焼結体(B,C-SiC)の粒径はそれぞれ、80nm、140nm、270nmであり、無添加焼結体(C-SiC)の粒径は60nmであった。ボロンの添加は、高温での粒成長を著しく増加させた。1wt%添加B,C-SiCは、1800℃で140%以上の超塑性伸びを示した。今回の実験における超塑性のためのボロンの最適添加量は1wt%であった。HRTEMおよび、EELS解析により、B,C-SiC粒界にはガラス相が存在しないが、ボロンが偏析することが明らかとなった。また、微量に偏析する酸素は粒界ガラス相を形成するには十分な量ではなく、さらに、粒界からの



シリコン L 殻励起端のスペクトル形状は、粒内からのそれと近いことより、ナノ結晶 B,C-SiC が超塑性を示すのは、粒界ガラス相のためではなく、粒界に偏析したボロンが粒界滑りを促進することに起因したものであることが判明した。このことは、共有結合性セラミックの超塑性に必ずしも粒界ガラス相が必要ではないということの意味する。

## 5. 参考文献

- (1) Y. Shinoda, T. Nagano and F. Wakai, "Fabrication of Nanograined Silicon Carbide by Ultrahigh-Pressure Hot Isostatic Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [3] 771-73 (1999).
- (2) Y. Shinoda, T. Nagano, H. Gu and F. Wakai, "Superplasticity of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [10] 2916-18 (1999).
- (3) H. Gu, Y. Shinoda and F. Wakai, "Detection of Boron Segregation to Grain Boundary in Silicon Carbide by Spatially-Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [2] 469-72 (1999).