

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高精度ガラス光学レンズ用金型素材の原料となる
ナノSiC粉末の実用化製造プロセスの開発」

研究開発成果等報告書

平成22年3月

委託者 近畿経済産業局
委託先 学校法人 龍谷大学

目 次

| | |
|---|----|
| 第1章 研究開発の概要 | |
| 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 | 2 |
| 1-2 研究体制(研究組織・管理体制・研究員等氏名・アドバイザー) | 4 |
| 1-3 成果概要 | 7 |
| 1-4 当該プロジェクト連絡窓口 | 8 |
| 第2章 本論 | |
| 2-1 遊星型ボールミル装置の機械設計・製作 | 11 |
| 2-1-1 既存機をもちいたナノSiC粉末合成過程の検討 | 11 |
| 2-1-2 既存機と同等以上の粉末合成効率を有する 新規装置に求められる仕様値の検討 | 12 |
| 2-1-3、パイロット機の仕様値の設定と製作 | 13 |
| 2-2 従来粉末と同等のSiC粉末作製 | 17 |
| 2-2-1 粉末作製の条件出し | 17 |
| 2-2-2 実証機によって作製した粉末を用いた焼結体の作製と評価 | 19 |
| 2-2-3 パイロット機による粉末作製の条件確認と焼結体の作製および評価 | 21 |
| 2-3 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価 | 26 |
| 2-3-1 大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価 | 26 |
| 2-3-2. 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の製造プロセスの確立 | 30 |
| 第3章 総括 | 33 |
| 参考文献 | |

第1章

研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

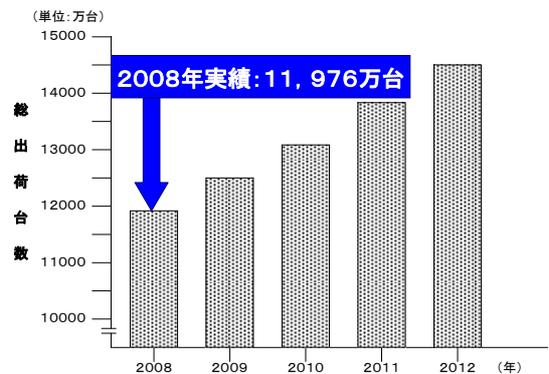
デジタルカメラ等のガラス光学レンズを用いた製品の生産は、引き続き高い伸び率で成長している。例えばデジタルカメラの場合、右記グラフの総出荷台数見通しのとおり、2008年は、レンズ一体型が前年比118.5%の伸び率を示し、さらにレンズ交換式一眼レフ型は前年比129.7%の高い伸び率を示しており、デジタルカメラ全体の2008年の総出荷実績は、約1億2千万台(前年比119.3%)となった。2009年以降も、これまで以上に需要拡大していくと予測されている。(カメラ映像機器工業会統計)

また、ブルーレイ用光ピックアップレンズは、市場規模が急激に拡大しており、2012年においては280億円市場と予測されている。数量ベースでは年率100%近い成長が期待でき、参入メーカーの増加と競争激化による価格低下が続くものの、同時に市場規模も拡大すると予測されている。さらに新世代DVDの普及に伴って、市場は毎年倍増の勢いで拡大していくと期待されている。これらによる光学レンズ全体の市場は2012年には1,901億円になると予測されている。(富士経済のマーケット情報より)

ガラス光学レンズ用金型は、現状では超硬合金(炭化タングステン:化学式WC)製のものと炭化珪素(化学式SiC)製のものがある。一般的なガラスレンズの成型温度は500~1400°Cであり、超硬合金製の金型をこの温度領域で使用すると、窒素雰囲気中であってもPPmレベルの濃度で残っている酸素により、金型は酸化する。酸化すると熱伝導率が悪くなり、また変形してしまうので成型用金型として使用することが出来ない。これに対して、SiCは耐熱性、耐食性に優れているので、高温領域での成型には超硬合金より適している。レンズ成型用金型の成型面はポアレス(孔なし)でなければならないため、これまで市販されている、粉末冶金で作製された相対密度が80%程度のSiCでは、そのままでは使用できないかった。そのため成型する表面に気相反応法(CVD:Chemical VaPor DePoSition)を用いて高純度・超緻密なSiCの皮膜(~500 μ m)を形成させ、その皮膜に鏡面研磨を施してガラス光学レンズ成型金型として使用している。このCVD-SiCは気相中の反応によって母材に堆積させていくのだが、長時間のプロセスとガス消費量に対するSiCの収率が悪く、更には皮膜が薄いという難点がある。また、成型時に金型のガラス成型面が悪化した場合に表面の再研磨を行なうが、皮膜が薄いためにその研磨回数は1~2回程度が限界となる。したがってCVD-SiCによって作製されたレンズ成型金型は、超硬合金製に比べて高温特性には優れているが、価格も高く、寿命も短く、コストパフォーマンスが非常に低いという問題がある。この様な背景の下、ガラス光学レンズ業界では耐熱性、耐食性及びコストパフォーマンスに優れた、SiC焼結体が必要とされている。

龍谷大学の柳研究室はメカニカルアロイング法で合成した積層不規則構造をもつナノサイズSiC粉末を放電プラズマ焼結装置にて熱処理を施すことにより、従来にはない超緻密なSiCの開発に成功した。(特開2004-35327「ナノSiC焼結体及びその製造方法」審査請求中;特願2005-49452「炭化珪素の超高密度焼結体とその製造方法」審査請求中)

この焼結助剤を含まない超緻密SiC焼結体の作製は世界で初めて柳研究室が成功したものであり、この方法で得られたSiC焼結体は99.4%以上の相対密度を有し、鏡面研磨を施した際の表面粗さはRa=2~3nmRであることから、ガラス光学レンズ用金型への適用が可能である。また、導電性があり放電加工ができることも特徴の一つで、さらに再研磨も繰り返し可能であるためにコストパフォーマンスにおいても非常に有利である。



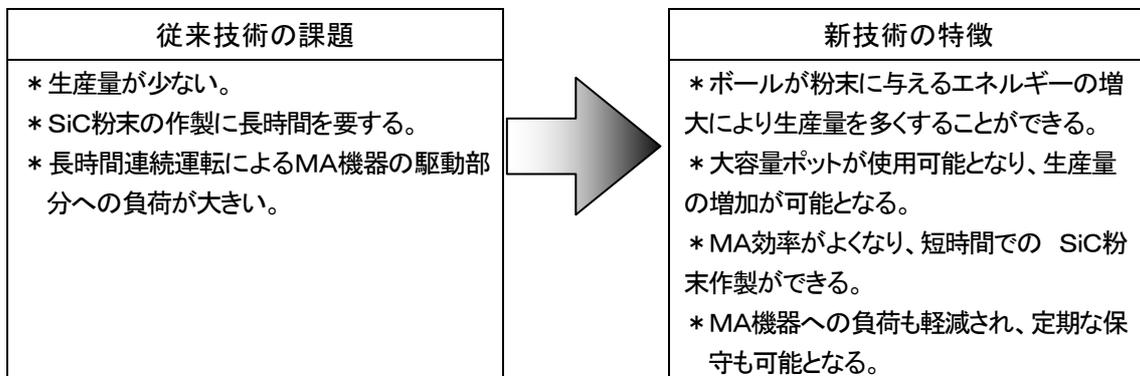
デジタルカメラ総出荷台数見通し

(2) 研究目的及び目標

本研究では、高精度なガラス光学レンズ用金型素材として用いられる超緻密導電性SiCの原料である積層不規則構造をもつナノSiC粉末の実用的な製造プロセスの確立を目的とする。技術的目標値として、主に以下の3項目が挙げられる。

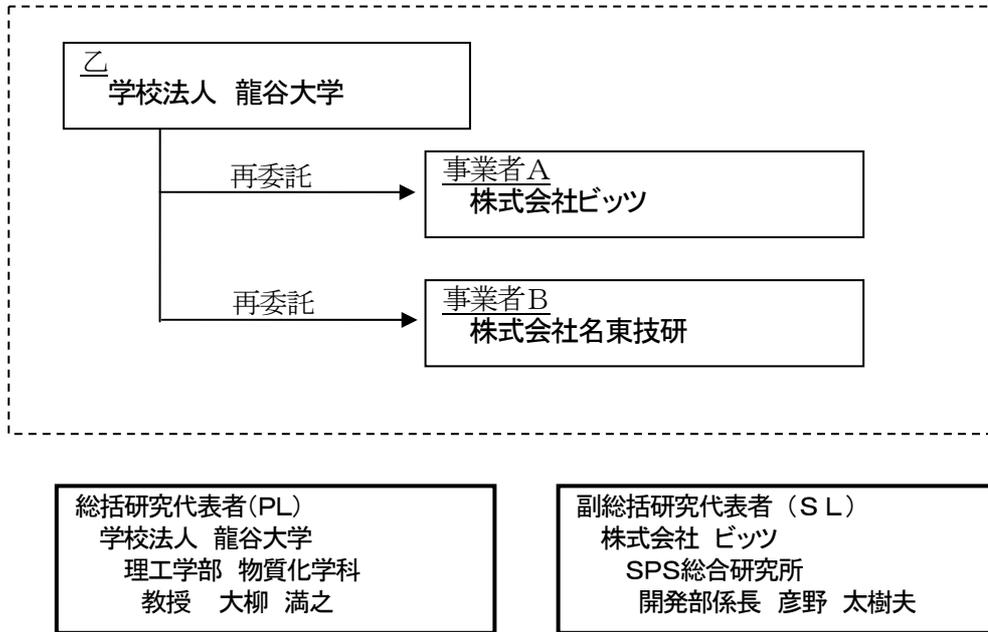
- ① 上記ナノSiC粉末の1日あたりの製造量を、放電プラズマ焼結装置の容量とリンクさせる。具体的には、現状の粉末作製量の約4倍(240グラム)に増加する。
- ② 放電プラズマ焼結装置での大型焼結体(例えば、Φ50mm×10mm)に必要な粉末を1製造ロットで製作可能にする。具体的には、1製造ロットあたりの製造量を70グラム以上にする。
- ③ 上記目標①、②を達成したうえで、量産時における上記SiC粉末が、ユーザー品質評価で承認された超緻密導電性SiC焼結体の品質レベルを担保可能な特性を有する。具体的には、純度、組成、結晶構造、粒径などが規定値内に分布しているものを得る。

上記目標を達成するためには新たなプロセスを開発する必要がある。具体的には、ポット容量を大きくし、また、短時間でSiCの合成を可能にするために必要なエネルギーを投入できる新規ボールミルを設計・作製する。この装置を用いて得られた粉末の性質を評価し、その粉末の焼結性および、得られる焼結体の諸性質を評価する。得られた結果を、粉末合成条件にフィードバックし、既存の小スケールでしか合成できない機器をもちいて作製した粉末と同等の性質を有するSiC粉末を、短時間、大容量スケールで作製可能な新プロセスを確立する。



1-2 研究体制

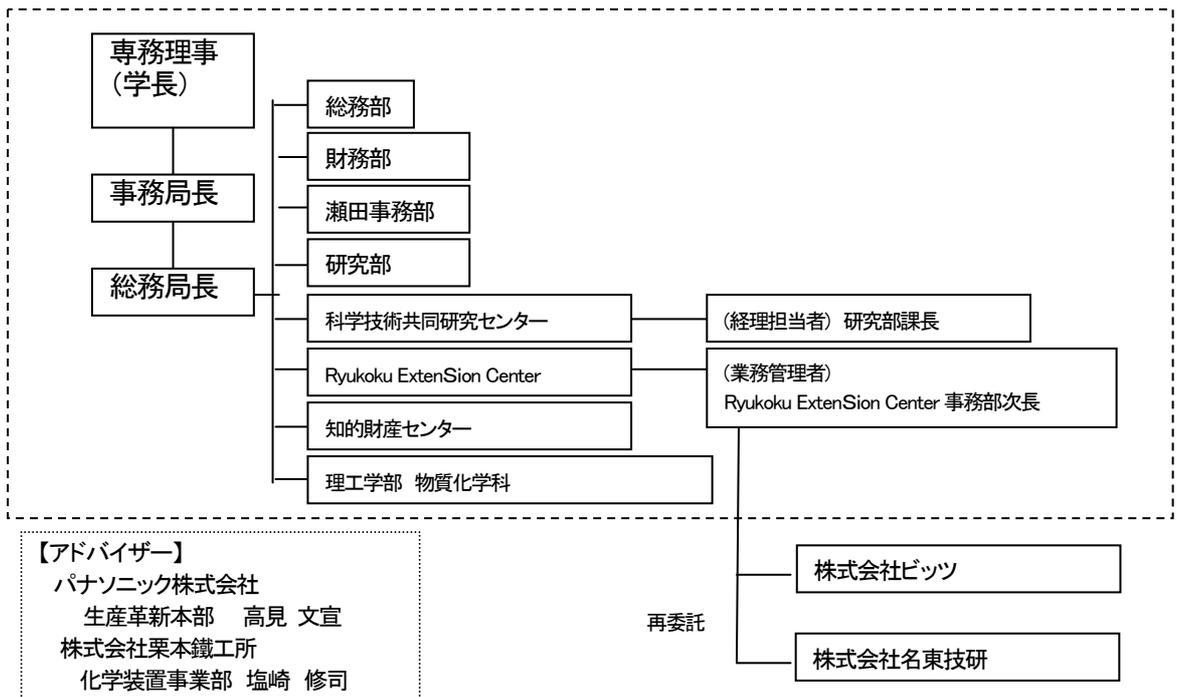
(1) 研究組織



(2) 管理体制

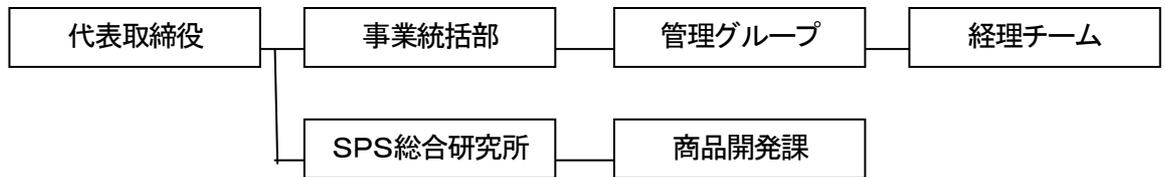
① 事業管理者

【学校法人龍谷大学】



②再委託先

[株式会社ビッツ]



[株式会社名東技研]



(3) 管理員及び研究員氏名

【事業管理者】 学校法人龍谷大学

① 管理員

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|-------|--------------------------------|----------|
| 大柳 満之 | 理工学部 物質化学科 教授 | ④ |
| 石川 達也 | Ryukoku ExtenSion Center 事務部次長 | ④ |
| 奥村 康仁 | Ryukoku ExtenSion Center 事務部課長 | ④ |
| 中山 勝一 | Ryukoku ExtenSion Center 事務部 | ④ |
| 安東 大介 | Ryukoku ExtenSion Center 事務部 | ④ |
| 山川 剛史 | Ryukoku ExtenSion Center 事務部 | ④ |

② 研究員

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|----------|---------------|----------|
| 大柳 満之(再) | 理工学部 物質化学科 教授 | ①、②、③ |
| 中沖 隆彦 | 理工学部 物質化学科 教授 | ② |

【再委託先】※研究員のみ

株式会社ビッツ

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|--------|-----------------|----------|
| 彦野 太樹夫 | SPS総合研究所 開発部 係長 | ①、②、③ |
| 守田 弘明 | SPS総合研究所 研究員 | ①、②、③ |
| 黄瀬 貴司 | SPS総合研究所 研究員 | ①、②、③ |

株式会社名東技研

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|--------|---------|----------|
| 田中 宏 | 代表取締役社長 | ②、③ |
| 小木曾 莊一 | 技術部担当部長 | ②、③ |

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

学校法人 龍谷大学

(経理担当者) 研究部課長 藪田 晴彦

(業務管理者) Ryukoku Extension Center 事務部次長 石川 達也

(再委託先)

株式会社ビッツ

(経理担当者) 事業統括部 管理グループ 経理チーム チームリーダー 東 真穂

(業務管理者) 代表取締役 菅野 芳男

株式会社名東技研

(経理担当者) 総務部 経理担当 栗山 英知

(業務管理者) 代表取締役社長 田中 宏

(5) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て龍谷大学に帰属する

(6) その他

なし

1-3 成果概要

本研究開発では、高精度なガラス光学レンズ用金型素材として用いられる超緻密導電性SiCの原料である積層不規則構造をもつナノSiC粉末の実用的な製造プロセスの確立を目的とした。具体的には、ポット容量を大きくし、また、短時間でSiCの合成を可能にするために必要なエネルギーを投入できる新規ボールミル(パイロット機)を設計・作製した。

パイロット機を設計するにあたって、衝突モデルを用いて各種ボールミル条件が投入エネルギーに与える影響を検討した。処理時間の短縮には ΔE_b (ボール1個が粉末に与えるエネルギー)を増加させることが有効であることが示された。 ΔE_b を増加させるには、遊星型ボールミルの公転回転数を増加させる、公転半径の大きくする、自転公転比を大きくすることが有効であることが示された。これまでの結果をもとに仕様値を設定し、パイロット機を作製した。仕様値をもとに、衝突モデルを用いてSD-SiC合成条件の推定を行った結果、12時間程度で合成が完了することがパイロット機の能力的に可能であることが示された。

パイロット機完成までの期間で、開発期間短縮のための基礎データを収集すべく、パイロット機に近い性能に改造された遊星ボールミル機(実証機)を用いて、従来の処理時間よりも短い処理時間で、既存実験機器(フリッチュ製)で作製したナノSiC粉末と同品位に準ずる粉末を作製するための条件だしを行った。衝突モデルをもとに、実証機を用いたボールミル条件の再検討を行った結果、小径のジルコニアボールでは、 ΔE_b (ボール1個が粉末に与えるエネルギー)が従来機器条件よりも小さかったため、コンタミネーションの減量と ΔE_b の増加を達成するために、大径の窒化珪素製ボールを用いることとした。衝突モデルから推定された12時間程度でSD-SiCが合成可能な条件でMA実験を行うと、推定通り12時間(公転回転数:250rpm)でSD-SiCの生成が確認され、未反応物は確認されなかった。この時、窒化珪素製ボールを用いることで、ジルコニアコンタミネーションはおおよそ1/10程度まで軽減した。この粉末をSPS(SPark PlasMA Sintering:放電プラズマ焼結)法を用いて焼結した。この実証機で作製した粉末には、ポット内壁材料であるジルコニアが混入している。このため、1800°C以上の温度領域において真空度の悪化やジルコニア等の溶け出しが確認された。上記溶け出しやガスの噴出のため、ダイス・パンチの消耗および破壊され、さらにSPS装置への悪影響が懸念された。ジルコニアの混入を防ぐため、窒化珪素を内壁材料とするパイロット機の完成が必要となった。

実証機により得られた基礎データをもとに、パイロット機を用いて従来の処理時間よりも短い処理時間で、既存機(フリッチュ製)で作製したナノSiC粉末と同品位に準ずる粉末を作製するための条件だしを行った。また、作製したSD-SiC粉末を用いてSPSで焼結を行い、得られた焼結体の物性を評価した。焼結体評価後に得られた知見を粉末作製にフィードバックさせ、その作製条件を再検討した。その結果、窒化珪素製のポットとボールを用いてパイロット機で作製したSD-SiC粉末には、XRD測定結果からはポットやボールからのコンタミネーションは確認されなかった。パイロット機で作製したSD-SiC粉末の粒径や粒子の形状は既存機で作製したSD-SiC粉末とほぼ同等であり、その金属不純物量は約0.4wt%であり、既存機で作製したSD-SiC粉末(約0.1wt%)と同程度であった。上記の粉末を焼結した結果、 β -SiC構造であり、相対密度は約99.0%であった。パ

パイロット機で作製した粉末を用いた焼結体の物性値はビッカース硬度:Hv2242、破壊靱性:4.8 MPam^{1/2}、抗折力:621MPa、熱膨張係数:200°Cで2.89×10⁻⁶/K、熱膨張係数:50°Cで35W/mKであり、既存機で作製した粉末の焼結体ではそれぞれビッカース硬度:Hv2206、破壊靱性:3MPam^{1/2}、抗折力:461MPa、熱膨張係数:200°Cで3.97×10⁻⁶/K、熱膨張係数:50°Cで45W/mKであり、同等の焼結体を得ることに成功した。パイロット機で作製した粉末を用いた焼結体は放電加工が可能であり、Raは4nmであり、既存機で作製した粉末の焼結体でも放電加工が可能であり、Raは6nmであり、同等の焼結体を得ることに成功した。

つづけて、パイロット機で作製した粉末を大型放電プラズマ焼結装置にて焼結し、大口徑超緻密SiC焼結体の作製と評価とを行った。ここでは、従来の粉末を用いて焼結条件に関する参照データを収集し、これに基づき、温度による焼結条件制御ではなく、チャンバ内の真空度と加圧軸方向変位(Z変位)とを基準にした焼結条件を用いた。またここでは、MA6時間→粉末攪拌→MA3時間→粉末攪拌→MA3時間の処理を行った粉末を用いて作製した焼結体が最も良好なものとなった。この焼結体は直径φ50mm、高さがt8mm程度を有し、相対密度が99.2%程度であった。

さらに、上記大口徑SiC焼結体を安定して作製するためのプロセスの確立を行った。ここでは、SPS装置の電極間に構成するスペーサーの組み合わせや保温、均熱を重視した断熱材(カーボンフェルト)の組み合わせなども含めて、粉末の作製から焼結終了までのプロセスを確立した。

以上より、本研究開発では、高精度なガラス光学レンズ用金型素材として用いられる超緻密導電性SiCの原料である積層不規則構造をもつナノSiC粉末の実用的な製造プロセスが確立された。新型装置(パイロット機)を用いることで、既存の小スケールでしか合成できない機器をもちいて作製した粉末と同等の性質を有するSiC粉末を、短時間、大容量スケールで作製可能となった。具体的にはSD-SiC粉末は1ポットあたり60gで、1バッチあたり240gの量を作製でき、合成時間は従来の24時間から12時間に短縮できた。また、このパイロット機で合成した粉末を用いて作製したSiC焼結体は、既存機を用いて作製した焼結体と同等の性質を有していた。本研究開発において大型焼結体の作製に必要な粉末量を短時間での生産が可能となり、大型焼結体量産にむけて事業化を進めている。今後、いくつか解決しなければいけない課題としては、作製した粉末に関する品質管理・保障、高品質大型焼結体作製における各工程の最適化などがあげられる。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

龍谷大学 Ryukoku Extension Center(REC) 事務部

担当 安東 大介

電話 077-544-7279

FAX 077-543-7771

E-mail rec@ad.ryukoku.ac.jp

第2章 本 論

本研究開発では、高精度なガラス光学レンズ用金型素材として用いられる超緻密導電性SiCの原料である積層不規則構造をもつナノSiC粉末の実用的な製造プロセスの確立を目的とする。技術的目標値として、主に以下の3項目が挙げられる。

- ① 上記ナノSiC粉末の1日あたりの製造量を、放電プラズマ焼結装置の容量とリンクさせる。具体的には、現状の粉末作製量の約4倍(240グラム)に増加する。
- ② 放電プラズマ焼結装置での大型焼結体(例えば、Φ50mm×10mm)に必要な粉末を1製造ロットで製作可能にする。具体的には、1製造ロットあたりの製造量を70グラム以上にする。
- ③ 上記目標①、②を達成したうえで、量産時における上記SiC粉末が、ユーザー品質評価で承認された超緻密導電性SiC焼結体の品質レベルを担保可能な特性を有する。具体的には、純度、組成、結晶構造、粒径などが規定値内に分布しているものを得る。

上記3項目の目標を達成するために、実際に以下のプロセスを経て研究開発を行った。なお、本件において、基礎的な現象・技術や設備設計に必要なバックグラウンド等は本研究開発者間で事前に進めており、本事業では具体的な機械設計・製作から開始した。

- ① 遊星型ボールミル装置の機械設計・製作
 - 1、 MA法を用いたSiC合成過程の検討
 - 2、 衝突モデルを用いた、既存機と同等以上の粉末合成効率を有する新規装置(パイロット機)に求められる仕様値の検討
 - 3、 パイロット機の仕様値の設定と作製
- ② 従来粉末と同等のSiC粉末作製
 - 1、 粉末作製の条件出し
 - 実証機をもちいたナノSiC粉末合成条件の検討
 - 実証機によって作製した粉末を用いた焼結体の作製と評価
 - 2、 パイロット機による粉末作製の条件確認と焼結体の作製および評価
 - パイロット機をもちいたナノSiC粉末合成条件の検討
 - パイロット機をもちいたナノSiC粉末の焼結
 - パイロット機をもちいて作製した SiC 粉末の評価とその粉末をもちいて作製した焼結体の物性評価
- ③ 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価
 - 1、 大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価
 - 2、 大口径超緻密導電性SiC焼結体のプロセスの確立

2-1 遊星型ボールミル装置の機械設計・製作

新規遊星型ボールミル(パイロット機)の機械設計にあたり、既存機(フリッチュ製)における仕様値の調査をおこなった。この結果に基づいて、従来方式と同等以上のナノSiC粉末合成効率が高い機器を製作する。まず、既存機を用いたナノSiC粉末合成過程を検討する。つづいて、各種ボールミル条件が投入エネルギーに与える影響を検討しパイロット機の仕様値設定の指針とした。最後に、ここまで得られた結果をもとに、パイロット機を作製した。

2-1-1 既存機をもちいたナノSiC粉末合成過程の検討

一般的に、SiC粉末の合成は、Siの融点温度(1414度)付近での高温熱処理によって行われる。しかし、このような高温域においては熱力学的に安定な(平衡)状態の六方晶や菱面体晶といった α -SiCや立方晶構造の β -SiCしか作製することはできない。¹⁾⁻³⁾これらの結晶性SiCはナノサイズの粒径まで微細化させることに成功しても、容易に緻密化するものではないことが知られている。このことは、結晶性SiC中のSiとCがその共有結合性のために、原子拡散が困難であり、焼結および緻密化に必須である物質移動が起こりにくいことに起因する。一方、非常に優れた焼結性を示す、積層不規則構造を有するナノSiC(SD-SiC)粉末は、遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイング(MA)法にて合成される。^{4)、5)}MA法は2種類以上の原料粉末をアトライターや遊星型ボールミル、振動ミルなどを用いて強攪拌し、機械的に合金および化合物を生成させる方法である。おもな特徴として、簡便である、高温処理を行わずに合成が可能、粉碎・混合・合成が同時に起こる、非平衡相が得られる、ナノレベルの粉末を得ることができる等があげられる。⁶⁾本研究開発においては、SiとCに機械的エネルギーを与えることで、室温付近においてもそれら原子の拡散を引き起こし、新たなSiC化学結合を形成させている。この時得られたSiCは、熱力学的に非平衡状態である積層不規則構造を有している。不規則構造中のSiおよびCの原子拡散性は、結晶性のすぐれた構造中の拡散性に比べて10倍以上優れており、これによって一般的なSiCと比べて優れた焼結性を示すと考えられている。

はじめに、既存機を用いたSiC粉末合成過程の検討を行った。出発物質として、黒鉛粉末とSi粉末をそれぞれ化学量論比 C:Si=1:1になるように秤量し遊星型ボールミルにてMA(フリッチュ社製, P-5, MA時間:1-24h, 自転/公転=1.25/1, 公転速度:300rpm, ボール:粉末の重量比=40:1, 窒化珪素容器:250ml, ボール径:φ10mm, Ar 雰囲気)を行った。各MA時間における生成物のX線構造解析結果より、1時間MAを行った試料(MA-1h)においては、未反応Siのみのピークが観察され、グラファイトのピークはほとんど観察されず、Siのピークは、MA時間の増加とともに徐々にブロード化した。最終的には、約36°と60°と72°に現われる3つの非常にブロードなピークのみが観察された。これらは、立方晶系 β -SiCの(111)、(220)、(311)にそれぞれ対応するが、本来合わせて観察されるべき(200)は検出されていない。これらより、MA後のSiCは積層不規則構造(Stacking Disorder; SD)を有していることが示唆された。MA粉末を800°Cで熱処理して未反応Siの結晶化処理後にX線構造解析を行うと未反応Siのピークが検知されたため、それが確認されなくなったMA-24hを最終的な反応完了条件とした。

2-1-2 既存機と同等以上の粉末合成効率を有する新規装置に求められる仕様値の検討

積層不規則構造を有するナノSiC(SD-SiC)粉末は遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイング(MA)法にて合成される。遊星型ボールミルは一般的なボールミルよりも短時間に高エネルギーを試料に供給できることが特徴といえる。遊星型ボールミル中で試料にエネルギーを与えるメカニズムは以下のとおりである。

- 1、ボールは自転によって公転中心方向へ引き寄せられる。
- 2、自転によってポットに押しつけられる力よりも(自転による遠心力)、公転遠心方向への力(公転による遠心力)が大きくなったときにボールは遠心方向へ飛翔する。
- 3、ボールが高速でポットの内壁に衝突し試料にエネルギーを与える。

このとき、遊星型ボールミルを用いたMA中に粉末が受け取るエネルギーは(ボールから試料に与えることが可能なエネルギー)-(損失分)=実際に試料が受け取ったエネルギーから見積もることができる。また、簡易的に投入エネルギーの増減は遠心加速度(公転数に対応)を指標として用いることも可能であることが知られている。⁷⁾

既存機を用いた条件では、24時間あたり最高60グラムしかSD-SiC粉末製造することができない。合成に必要な時間だけではなく試料粉末の充填および回収、用いたポットおよびボールの洗浄等の時間を加味し、連続的に作製を行うと4日で120グラム程度の生産量となる。これは、MA法を用いたSiC合成に用いた遊星型ボールミル(既存機)は少量バッチ処理式の研究実験タイプであること、SiCの合成には多くのエネルギーが必要であることに起因する。

パイロット機の開発指針を決定するために、衝突モデルを用いた装置条件の検討を行った。大型の試料を作製するには、大量の粉末が必要であり、粉末の生産量を上げなければならない。そのためには、1バッチあたりの粉末処理量の増加と処理時間の短縮が達成される必要がある。

衝突モデルを基に、1バッチあたりの①粉末処理量の増加と②処理時間の短縮を達成するための条件は以下のように考察された。

- ① 粉末処理量を増加するには、ポット体積の増加と、ポット中に充填するボールの量と粉末の量を示すボール/粉末重量比の減少が効果的である。後者においては、単位時間当たりの試料に投入されるエネルギーが減少し反応の長時間化が予想されるため、ポット体積増加が有効である。
- ② 処理時間の短縮には、 ΔE_b : ボール1個が粉末に与えるエネルギーを増加させることが有効である。

ΔE_b : ボール1個が粉末に与えるエネルギーを増加させるには、ポットの公転回転数(W_p)を増加させることが有効であることが衝突モデルより示された。

ΔE_b を増加させるには、ボールミル装置のプレートの公転角速度以外に、 R_p : ボールミル装置の中心からポットの中心までの距離(公転半径)を増加すればよいことが衝突モデルより示された。

続いて、 ΔE_b を増加させるために、自転公転比を増加させると効果的であることが示された。これは、自転による遠心力によってボールはより強くポット内壁に引き寄せられ、ボールが飛翔を開始する位置が、よりボールミル装置の中心方向へ移動し、最大飛翔距離がポット内径に近づく。つまり、自転回転数を増加することでより理想的な運動エネルギーをもって内壁に衝突することになった。

ここまで、公転回転数、公転半径、自転公転比といった装置条件が ΔE_b へ与える影響について述べてきた。一方、一つ当たりのボール重量が ΔE_b へ強い影響を与えることが示唆される。そこで、 ΔE_b がSiCの合成過程および得られた生成物へ与える影響に注目した。その結果、ある一定の値以下の条件では、優れた焼結性を有するSD-SiCを再現性良く作製することができないことが示された。

2-1-3 パイロット機の仕様値の設定と製作

ここまでの研究によって、パイロット機を製作する際の設計指針を示すことができた。まず、パイロット機は既存の装置と比べて、1バッチあたりの粉末処理量の増加と処理時間の短縮が達成される必要があり、粉末処理量はポット容量を増加させることで対応する。一方、処理時間の短縮はボールから試料に与えることが可能なエネルギーを増加させることとした。そのためには、遊星型ボールミルの公転回転数を増加させる、公転半径の大きくする、自転公転比を大きくすることが有効であることが示された。この時、 ΔE_b が一定のしきい値以上でMAを行うことが焼結性に優れたSD-SiCを作製するために重要である。以上のことを考慮して新規に製作する「パイロット機」の仕様値を設定した(表1)。容器およびボールの素材は試料への混入を極力防ぐために窒化珪素とした。処理量を4倍にするために容器は現行の容器より4倍大きな容積をもつものとした。

表1. 製作する「遊星型ボールミル(パイロット機)」の仕様値

| | 項目 | 技術的目標値 |
|-----------------|--------|----------------------------------|
| 使用する容器 (ポット) | 素材 | 窒化珪素(Si_3N_4)製 |
| | 容量 | 2000cc/1ポット |
| | その他 | Ar封入できる事が可能な構造を有すること |
| 使用するボール | 素材 | 窒化珪素(Si_3N_4)製 |
| | 大きさ | ~ $\Phi 10$ |
| 装置について | 公転の回転数 | ~600rpm |
| | 自転・公転比 | -0.30~-2.00 |
| | 与える重力量 | 9.81G以上 |

協力機関である栗本鐵工所とパイロット機の仕様について表1をもとに協議を行った結果、最終的には、公転半径と自転公転比が既存機よりも大きい装置を作製した。計算される遠心加速度はP-5が12.7Gであるのに対して、パイロット機は16.5G以上である。

設定した仕様値に基づき栗本鐵工所にてパイロット機を製作した。パイロット機は、バッチ式遊星ミル、強制給油装置、冷却水設備、操作制御盤から構成される。図1にバッチ式遊星ミルの外観写真をしめす。バッチ式遊星ミルは、駆動用モーター部と遊星ボールミル部からなる。駆動モーター

の出力容量は15kW であり、これによって大容量化し高重量化しポットを安定に高速回転することが可能となる。図2に遊星ボールミル部の外観写真を示す。遊星ボールミルの公転半径は既存の一般市販遊星ボールミル(公転半径:12.5cm、P-4/5、フリッチュ製)よりも大きい。遊星ボールミル部は、ポット設置部、回転ディスク、防音・安全壁から構成されている。今回作製した大容量ポットは重量が15kg 以上あるため、ポット設置部内に位置決めピンを用いて所定の位置に正確に設置し、ねじ止めによって固定される。回転ディスクは、駆動モーターおよび駆動ベルトによって回転され、ポットに公転運動させる。さらに、ポットは、回転ディスク下に設置された遊星ギアおよび外周ギアによって駆動され、自転運動を行う。



図1. バッチ式遊星ミル外観写真

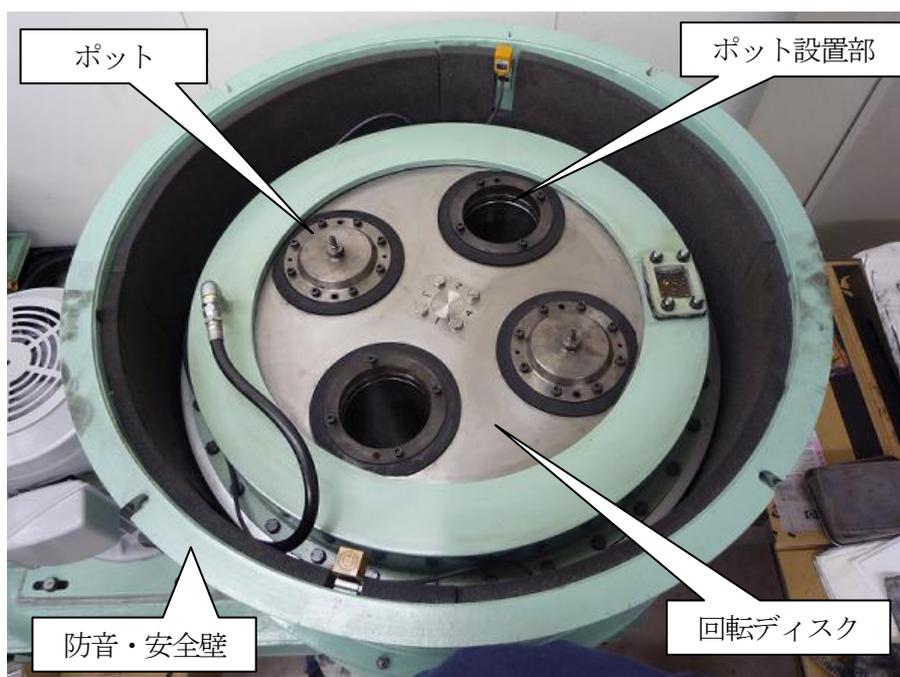


図2. 遊星ボールミル部外観写真



図3. 強制給油装置外観写真



図4. ポット外観写真

図3に強制給油装置をしめす。強制給油装置はオイル循環部と熱交換部によって構成される。回転ディスク下(図2)のベアリングは連続給油機構を採用しており、これによって長時間の運転が可能となった。回転ディスク下の潤滑冷却油は自動的に強制給油装置に送られ、熱交換部を経て冷却され、再び遊星ボールミル部へ供給される。冷却水設備によって供給される冷却水を熱交換に用

い、潤滑冷却油を冷却する。図4に既存のフリッツ製ポットと今回作製したパイロット機用ポットの外観写真を示す。既存のポットは内容積が500cc であるのに対して、パイロット機用ポットは2000 cc である。

まとめ

1. 既存機を用いたナノSiC粉末合成過程を検討した。
2. 各種ボールミル条件が投入エネルギーに与える影響を衝突モデルを用いて検討しパイロット機の仕様値設定の指針とした。この時、1バッチあたりの①粉末処理量の増加と②処理時間の短縮が有効であることが示唆された。
3. 粉末処理量の増加はポット体積の増加が効果的であることが示された。
4. 処理時間の短縮には ΔE_b : ボール1個が粉末に与えるエネルギーを増加させることが有効であることが示された。
5. ΔE_b : ボール1個が粉末に与えるエネルギーを増加させるには、遊星型ボールミルの公転回転数を増加させる、公転半径の大きくする、自転公転比を大きくすることが有効であることが示された。
6. これまでの結果をもとに仕様値を設定し、ポットの大容量化、および、公転回転の高速化、公転半径の拡大、自転公転比の増加を行い、パイロット機を作製した。
7. パイロット機用の大容量ポットの容量は2000cc であり、1バッチあたり240グラムのSD-SiCを作製可能な容量である。
8. パイロット機の仕様値をもとに、衝突モデルを用いてSD-SiC合成条件の推定を行った結果、12時間程度で合成が完了することが能力的に可能であることが示された。

2-2 従来粉末と同等のSiC粉末作製

2-2-1 粉末作製の条件出し

本項では開発期間短縮のための基礎データを収集すべく、新しく提案する遊星ボールミル(パイロット機)に近い性能を有する遊星ボールミル機(実証機)を用いて、従来の処理時間よりも短い処理時間で、既存実験機器(フリッチュ製)で作製したナノSiC粉末と同品位に準ずる粉末を作製するための条件だしを行った。

栗本鐵工所より提供された実証機を用いてナノSiC粉末の合成を行った。予備実験として、実証機の初期推奨条件である公転数350rpmにて最大24時間、MAを小径ジルコニアボールおよびポットを用いて行った。その結果、ボールやポットからのジルコニアのコンタミネーションが非常に多かった。

SD-SiCの合成可能なMA条件の再検討が必要であるため、衝突モデルを用いてボールから試料に与えることが可能なエネルギー(P^*)やボール1個が粉末に与えることが可能なエネルギー(ΔE_b)の計算を行い、各実験条件における P^* や ΔE_b を求め、検討を行った。 ΔE_b が小さいと、十分に反応が進まず、また優れた焼結性をしめすSD-SiCを合成できないことはすでに示されている。そこで、ジルコニアのコンタミネーションを減少させるためと、SD-SiC合成が十分に可能な ΔE_b を得るために、大径の窒化珪素製ボールを用いると仮定して、再度計算を行った。その結果、大径ボールを用いた場合、200rpmの回転数以上で既存のSD-SiC合成条件と同等の以上の ΔE_b を超えることが分かった。これらの条件でボールから試料に与えることが可能なエネルギー(P^*)を計算した。SD-SiCの合成可能な P^* はおおよそ36 Wh/gである。小径のボールを用い公転回転数を350rpmにて24時間MAを行うと、 P^* はおおよそ55 Wh/gとなり、既存の合成条件のそれよりも大きい。しかし、すでに述べているように、 ΔE_b が小さいために、SD-SiCが合成困難である。一方、大径ボールを用いると、公転回転数220rpm以上の条件で、単位時間当たりに既存の条件よりも多くのエネルギーを投入することができ、より短時間でSD-SiCの合成可能な P^* (36 Wh/g)を超えることが示された。しかし、 ΔE_b が大きくなるということはボールが衝突することによってポット内壁に加わる衝撃力が大きくなるということであり、実証機のジルコニア製ポットの耐衝撃性が重要になってくる。そこで、次の実験では、公転回転数=200rpm、大径の窒化珪素ボールを用いてMAを行い、ボールおよびポット内壁の損傷程度の観察をおこなった。

MAを12時間行った結果、MA前後でのボールおよび粉末の重量変化はほとんどなかったことから、ボールの材質を窒化珪素にし、公転数を200rpmに下げたことで、ジルコニアのコンタミネーションの量が減少したことが示唆された。SiCに起因するピークが確認され、SiCの合成に必要なエネルギーが投入されていることが示唆している。しかし、SiCのピークは非常に低強度であり、Siのピークが非常に大きいことから、反応は十分に進んでいないことが明らかであった。

上記の実験において、公転数200rpmの条件ではSD-SiC粉末を合成するために多くの時間を要することが示された。そこで単位時間当たりの粉末作製量を増やすために、公転数を増加させることで投入エネルギー量を増加させて、SD-SiC粉末の合成に必要な時間の短時間化を試みた。公転数240rpmMA時間12時間の試料において、炭素と珪素の反応が完了したかを調べるため

に、800°C で1時間の熱処理を行い、未反応珪素の結晶化を試みた。熱処理を行っても珪素に起因するピークは観測されないことから、公転数240rpm以上、12時間のMAで炭素と珪素の反応に十分なエネルギーが投入されたことがわかる。P*はおおよそ30Wh/gであり、既存機を用いてSD-SiC合成に必要な値(36Wh/g)とほぼ同等である。しかし、ジルコニアに起因するピークが確認されていた。

まとめ

1. 装置の推奨条件上限域で、SD-SiCの合成を試みたところ、24時間で50wt%以上のジルコニアの混入が確認された。この時、ボールの破損が多くみられ、過剰なエネルギーが投入されていることを示している。この時、小径のジルコニアボールを用いている。ジルコニアコンタミネーション量が多く、SD-SiCの生成が確認できなかった。
2. 衝突モデルをもとに、実証機を用いたボールミル条件の再検討を行った結果、小径のジルコニアボールでは、 ΔE_b (ボール1個が粉末に与えるエネルギー)が従来機器条件よりも小さかったため、コンタミネーションの減量と ΔE_b の増加を達成するために、大径の窒化珪素製ボールを用いることとした。
3. 衝突モデルから推定された12時間程度でSD-SiCが合成可能な条件でMA実験を行うと、推定通り12時間(公転回転数: 250rpm)でSD-SiCの生成が確認され、未反応物は確認されなかった。ジルコニアコンタミネーションはおおよそ1/10程度まで軽減した。

2-2-2 実証機によって作製した粉末を用いた焼結体の作製と評価

この工程では、上記2-2-1で作製したナノSiC粉末を原料とし、SPS(Spark Plasma Sintering:放電プラズマ焼結)法を用いて焼結体を作製する。本工程の目的は、遊星ボールミルの実証機を用いた実験の前実験として粉末の焼結挙動の傾向を探ることにある。また、作製した焼結体に関し種々の分析評価を行う。焼結体サイズは、例えば、直径 ϕ 17~32×高さ10~15とする。焼結条件は、従来のSiC焼結に用いた条件と同様な条件を用いる。具体的には、温度は、600°Cまでを5分、600~1000°Cまでを4分、1000°C~1190°Cまでを8分、1190°Cから1200°Cまでを10分、1200°C~1945°Cまでを75分、1945°C~1950°Cまでを30分かけて昇温する。なお、昇温の開始は、チャンバ内真空度が4Pa以下であることを条件とする。また、冷却は、減圧雰囲気で行い、自然冷却にて降温する。加圧力は、1190°C~1200°Cの昇温時の10分間において徐々に加圧していき、最終的に100MPaまで加圧する。なお、降温時には徐々に加圧力を抜いていき、降温開始からおよそ2分程度で最低加圧状態にする。ここで、1195°C~1200°Cまでの10分間は、粉末中に混在しているガス(CO)を抜くために設けた時間である。作製したSiC焼結体は、密度が99%以上であり、研磨面の表面粗さは、 $R_a=3\text{nm}\sim 6\text{nm}$ 程度である。また、放電ワイヤー加工機による加工が可能であり、導電性を有している。

このように既存機器を用いて作製したSD-SiCをSPS装置によって焼結した成形体をリファレンスとして、実証機を用いて作製したSD-SiCをSPS装置によって焼結実験を行った。

ここでは、実証機を用いて作製したSD-SiC粉末の焼結挙動に関する知見を得るため、公転回転数250rpm、MA処理時間12時間、粉末混合比Si=Cが1:1の粉末を用いて焼結体の作製および評価を行った。なお、この粉末の分析結果は、上述したように、SD-SiC粉末が形成されているものの、ポットの材質であるジルコニア粉末の混入が確認されている。

この結果、焼結中において1950°Cに到達した直後から真空度の悪化が観測されたため、この時点で焼結を緊急停止した。この真空度の悪化は、焼結体からのガスの発生を意味する。すなわち、この状態は、材料に含まれる物質が気化し、ダイスとパンチとの隙間から噴出していることを示している。なお、上述したように、従来のSiC焼結では、このような現象は観測されていない。

また、焼結が進行していること示すZ変位の変化は、従来のSiC焼結の温度と比較すると低い温度で観測された。具体的には、従来のZ変位変化開始温度が1750°Cであるのに対し、本実験のZ変位変化開始温度は、1660°C程度であった。つまり、この現象は、本実験では従来よりもおよそ90°C程度低い温度で焼結の進行が始まったことを示唆している。

この焼結体の加工性を評価するために、ワイヤー放電加工機を用いた切断と、表面研磨を行った。ワイヤー放電加工による切断(加工)は、従来のSiC焼結体と同様に加工可能であった。これは、当該焼結体が導電性を有していることを示している。また、断面の形状は外観写真とは異なり、目視で確認できるポアは存在しなかった。次に、このワイヤー放電加工を行った面を研磨し表面粗さを測定したところ、およそ4nm程度の値がえられた。この値は、当初の目標値に到達している。しかしながら、外観写真から推察すると、表面粗さに場所依存があることは明白であり、従来のものと比較すると決して十分とはいえないことが示唆される。

以上のような結果は、ポットの材料であるジルコニアの混入が原因であると考えられ、今後はジルコニアの混入を軽減したSD-SiC粉末を用いて焼結体を作製する必要がある。したがって、次の実験は、ポットへのボール衝突を抑えるために公転回転数を250rpmから240rpmに下げた条件で作製した粉末を用いてSPS焼結を行うこととした。

公転回転数240rpm、MA処理時間12時間、粉末混合比Si=Cが1:1の粉末を用いて焼結体の作製および評価を行った。なお、この粉末の分析結果は、上述したように、SD-SiC粉末が形成されているものの、ポットの材質であるジルコニア粉末の混入が確認されている。なお、焼結体作製の諸条件は上記3-1項で示したものと同様である。

上記で述べた実験と同様に1950°Cに到達した直後から真空度の悪化が観測された。なお、本実験では、前項の実験において溶け出した物質を確認するために、真空度の悪化が観測された後も保持を継続し、当初の条件通り1950°Cで30分の保持を行った。この結果、本実験において使用したパンチおよび内ダイス(割型)に粉末の溶け出しが確認された。この溶け出しは、粉末にジルコニアが混入しており、これにより融点が低下した、あるいは、ジルコニア自体が融解したものである。ここで、侵食した物質の元素を確認するために、侵食した物質を採取し、粉末XRD測定による分析を行った。XRD測定結果より、ジルコニアが混入していることが確認された。カーボンを示すピークは、グラファイト材であるパンチおよび内ダイスからの混入物であると考えられる。また、SiCのピークは、溶解したジルコニアとともに押し出された粉末がパンチとダイスとの間の局所的な高温場にさらされて形成したSiCのピークであると思われる。

以上のように、粉末の段階でジルコニアの混入が確認されるものを焼結した場合、融解物が周囲のグラファイト材を侵食してしまうことが判明した。一方、ジルコニアをポット内壁の材料とする実証機では、この現象を避けることが困難である。したがって、以降の焼結実験は、窒化ケイ素をポットの内壁材料とするパイロット機の完成を待つて行うこととした。

まとめ

1. ジルコニアポット、ジルコニアボールを用いて作製した粉末は、50wt%以上のジルコニアが混入していたので焼結試験を行わなかった。
2. 実証機(公転回転数:240、250rpm、12時間)を用いて作製した粉末には、ポット内壁材料であるジルコニアが混入している。このため、1800°C以上の温度領域において真空度の悪化やジルコニア等の溶け出しが確認された
3. 上記溶け出しやガスの噴出のため、ダイス・パンチの消耗および破壊され、さらにSPS装置への悪影響が懸念される。
4. ジルコニアの混入を防ぐため、窒化ケイ素を内壁材料とするパイロット機の完成まで焼結を控えることとした。

2-2-3 パイロット機による粉末作製の条件確認と焼結体の作製および評価

本項では実証機により得られた基礎データをもとに、パイロット機を用いて従来の処理時間よりも短い処理時間で、既存機器(フリッチュ製)で作製したナノSiC粉末と同品位に準ずる粉末を作製するための条件だしを行い、その粉末の焼結および評価を行った。

最初に、公転数275rpmを用いてナノSiC粉末合成条件の検討を行った。パイロット機はSi₃N₄製のポットとボールを用いており、またポットの体積もわずかに実証機とは異なっている。衝突モデルを用いた計算と実証機を用いた実験結果より、公転数250rpm以上でSD-SiC粉末が既存機よりも短時間で合成されることが示された。そこで、パイロット機の仕様書に記載されている最大公転数である275rpmを用いて実験を行った。XRD測定結果においては、MA開始から6時間の粉末では未反応物であるケイ素に起因するピークが確認された。また、SiCに起因するピークも確認された。このことは、SiCの合成に必要なエネルギーが投入されていることを示唆している。またMA開始から12時間の粉末においては、ポットの底一面に粉末が堆積し、その堆積物は2層に分離していた。このために、ボールから回収した浮動粉末とポットの底に堆積した粉末のXRD測定を行った。浮動粉末では未反応物であるケイ素に起因するピークは確認されず、SD-SiC由来のピークのみが確認された。しかしながら、ポットの底に堆積した粉末では、未反応物であるケイ素に起因するピークが確認された。このことから、12時間のMAでは反応が不十分であると示唆される。そこで未反応物を完全に反応させるために、自公転比を増加させた。

自公転比を増加させて公転数275rpmを用いてナノSiC粉末合成条件の検討を行った。MA開始から12時間のXRD測定結果においては、ポットの底に堆積していた粉末のみに未反応物であるケイ素に起因するピークが確認された。18時間のXRD測定結果においては、浮動粉末およびポットの底に堆積した粉末ともに、未反応物であるケイ素に起因するピークは確認されず、SD-SiCに起因するピークのみが確認された。このことは、自公転比を増加させて、公転数275rpmで18時間のMAを行うことで、目的のSD-SiC粉末を作製できることを示している。しかし、上記の試料はMA開始から6時間でポットを開封し、サンプリングを行った後に再びポット内に封入し、6時間のMAを2回行った試料である。そこで、連続運転にてMAを行った。

18時間の連続運転したとき、ポットの底一面に粉末が堆積しており、その堆積した粉末はポット側の部分とボールが当たることのできる部分の2層に分離していた。堆積物を層ごとに分けて回収し、それぞれXRD測定した結果、浮動粉末およびボールが当たることのできる部分の粉末のXRD測定結果では、未反応物であるケイ素に起因するピークは確認されず、SD-SiCに起因するピークのみが確認された。しかし、ポット側の部分の粉末のXRD測定結果においては、未反応物であるケイ素に起因するピークが確認された。そこで未反応物を完全に反応させるために、MA開始数時間後にポット内で堆積した粉末を攪拌し、その後再びポット内に封入し、計18時間のMAを行った。

公転数275rpmを用いてナノSiC粉末の作製方法の検討とそのナノSiC粉末の焼結を行った。この条件ではポットの底の縁に粉末が堆積していたが、その堆積物は比較的均質であった。ポットの底に堆積した各粉末のXRD測定結果において、ケイ素に起因するピークは確認されず、目的のSD-SiCも起因するピークのみが確認された。最も未反応物が残る、ポットの底に堆積した粉末でも

ケイ素に起因するピークが観測されないことから、上記の MA 条件を用いることで目的の SD-SiC 粉末が作製されることがわかる。また、この処理条件は全工程を踏まえても1日で行うことができる。この処理条件では1ポットあたり約60gのSD-SiC粉末が得られ、パイロット機には4つのポットが設置できることから、既存機を用いた条件(MA:24時間)の約4倍(240g)のSD-SiC粉末を作製することができる。

上記の条件にて作製したSD-SiC粉末をSPS法にて焼結を行った。ここで行うSPS条件は、前節で報告した条件に準じている。SPS中の変位挙動において、既存機とパイロット機で大きな差異は確認されなかった。パイロット機で作製した粉末の焼結炉中の圧力は、1200℃以下において、既存機で作製した粉末に比べて大きくなったが、それより高温では大きな差異は確認されなかった。焼結体の密度は相対密度98.0%以下であった。また、同条件にて作製した、いくつかの焼結体では加圧面に対して平行に割れていた。この原因として、XRD測定結果には観測されないほどの微量の窒化ケイ素による影響が考えられた。そこで窒化ケイ素のコンタミネーションを減らすために、ポットの底に堆積した粉末を攪拌する時間間隔を変更させて、計12時間のMAを行った。

次に、公転数275rpmを用いて、攪拌する間隔を短くして作製したナノSiC粉末の焼結を行った。すべての条件で、ポットの底の縁に粉末が堆積していた。MA時間の増加とともに未反応物であるケイ素のピーク強度が減少し、またSD-SiCに起因するピーク強度が増加した。12時間のMAで未反応物であるケイ素に起因するピークは確認されず、SD-SiCに起因するピークのみが確認された。このことから12時間のMAでケイ素と炭素の反応が完了することがわかる。また、攪拌の時間間隔を短くすることで、より短時間でSD-SiC粉末が合成され、その結果、コンタミネーションの量を減らすことに成功した。

上記の条件にて作製したSD-SiC粉末をSPS法にて焼結を行った。変位挙動において、既存機器にて作製したSD-SiC粉末と大きな差異は確認されなかった。しかしながら、パイロット機を用いて作製したSD-SiC粉末の焼結炉中の圧力は既存機器にて作製したSD-SiC粉末に比べてかなり大きくなった。パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体の密度は約99.0%であった。焼結体のXRD測定結果において、SD-SiC構造から β -SiC構造に秩序化していることが確認された。また未反応物であるケイ素や炭素、ボールやポットからのコンタミネーションである窒化ケイ素に起因するピークが観測されなかった。

ここで既存機での実験において、F社製の窒化ケイ素製ボールはN社製の窒化ケイ素製ボールに比べて高価であるが、真球に近いために、ボールからのコンタミネーションが少ないことが確認されている。これまでのパイロット機を用いた研究においては、N社製のボールを使用している。そこで、MAの際に用いているボールのメーカーをN社製からF社製に変化させることで、窒化ケイ素のコンタミネーションを減らし、焼結体の密度を上げるための実験を行った。上記(N社製ボール)の条件でもポットの底一面に粉末が堆積していた。しかしながら、その堆積物は均質であった。上記(N社製ボール)の条件で未反応物であるケイ素に起因するピークは確認されず、SD-SiCに起因するピークのみが確認された。また、上記(N社製ボール)のMA後に減少したボールの重量はN社製ボールをもちいた場合と比較して少なかった。このことから、粉砕ボールのメーカーをN社製

からF社製に変化させることで、コンタミネーションの量をさらに減らすことに成功した。

上記の条件にて作製したSD-SiC粉末をSPS法にて焼結を行った。変位挙動及び焼結炉中の圧力において、ボールのメーカーによる大きな差異は確認されなかった。上記(F社製ボール)の条件にて作製したSD-SiC粉末の焼結体の密度は約99.0%であり、既存機で作製したSD-SiC粉末の焼結体とほぼ同じであった。焼結体のXRD測定結果において、SD-SiC構造から β -SiC構造に構造秩序化していることが確認された。また未反応物であるケイ素や炭素、ボールやポットからのコンタミネーションである窒化ケイ素に起因するピークは観測されなかった。

以上の結果より、パイロット機ではF社製の窒化ケイ素製ボールを用いて、公転数275rpmにて数回の攪拌を行い、合計12時間のMAを行うことで既存機と同等のSD-SiC粉末が合成されることがわかった。上記の方法でMAを行った場合、1日あたりの製造量は、現状の粉末作製量の約4倍(240g)となり、また、放電プラズマ焼結装置での大型焼結体に必要な粉末を1製造ロットで製作可能になった。最後に、パイロット機を用いて今回の事業で見出した最適条件にて作製したSD-SiC粉末と既存機器で作製したSD-SiC粉末のXRD測定結果とそれらの焼結体のXRD測定結果を図5および図6に示す。それぞれのSD-SiC粉末およびそれらの粉末を用いて作製した焼結体のXRD結果では大きな差異はなかった。

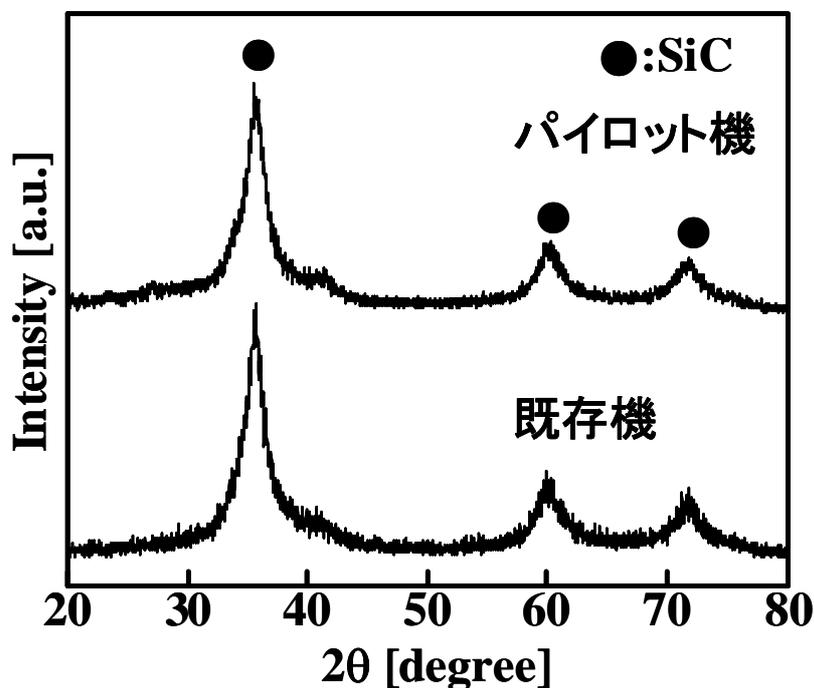


図5. 既存機およびパイロットをもちいて作製したSD-SiC粉末のXRD測定結果

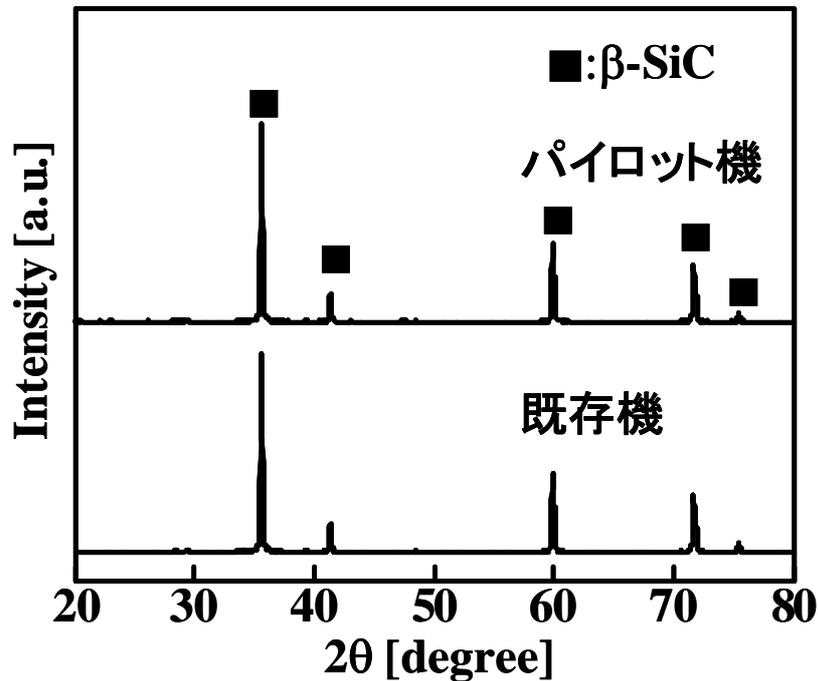


図6. 既存機およびパイロットをもちいて作製したSD-SiC粉末の焼結体のXRD測定結果

既存機にて作製したSD-SiC粉末およびパイロット機で作製したSD-SiC粉末の評価を行った。既存機にて作製したSD-SiC粉末およびパイロット機で作製したSD-SiC粉末のトータルSi、トータルC、フリーSi、フリーC分析結果に大きな差異は確認されなかった。また、XRF測定結果より、パイロット機で作製したSD-SiC粉末には約0.4%の金属不純物を含んでいた。既存機で作製したSD-SiC粉末の金属不純物は約0.1%であり、金属不純物量はほぼ同量であった。既存機にて作製したSD-SiC粉末およびパイロット機で作製したSD-SiC粉末のTEM測定結果より、各SD-SiC粉末は凝集しており、またほぼ同じ粒径と形状を有していた。トータルSi、トータルC、フリーSi、フリーC分析結果、XRF測定結果およびTEM観察結果より、既存機にて作製したSD-SiC粉末とパイロット機にて作製したSD-SiC粉末で、成分、粒径、粒形状等に大きな差異はなかった。このことから、ほぼ同等のSD-SiC粉末がパイロット機にて作製されることが示された。

次に、パイロット機にて作製したSD-SiC粉末から作製した焼結体の各種機械的特性を評価した。パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体はビッカース硬度: Hv2242±118で、破壊靱性: $4.8 \pm 1.5 \text{ MPam}^{1/2}$ 、抗折力: $621 \pm 48 \text{ MPa}$ であった。既存機器をもちいて作製したSD-SiCをもちいて何度も検証した結果、計画書に記載されているデータはチャンピオンデータであり、同様の方法にて作製した焼結体を評価した結果平均値はビッカース硬度: Hv2206、破壊靱性: $3 \text{ MPam}^{1/2}$ 、抗折力: 461 MPa であり、この値と比較するとほぼ同程度であった。以上の結果より、パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体の機械的特性は既存機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体と

ほぼ同じであった。

続いて、パイロット機にて作製したSiC焼結体の熱的特性の評価を行った。パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体の熱膨張係数は200°Cで $2.89 \times 10^{-6}/K$ であり、既存機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体(200°C、 $3.97 \times 10^{-6}/K$)より小さかった。また、パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体の室温での熱膨張係数は35W/mKであり、既存機器を用いて作製したSD-SiCを用いて何度も検証した結果、計画書に記載されているデータはチャンピオンデータであり、同様の方法にて作製した焼結体を評価した結果、平均値は45W/mKであり、この値と比較するとほぼ同程度であった。以上の結果より、パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体の機械的特性は既存機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体とほぼ同じ熱的特性を示した。

最後に、パイロット機にて作製したSiC焼結体の加工性と表面平滑性の評価を行った。パイロット機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体は放電加工が可能であり、名東技研にて鏡面研磨およびRaの測定を行った結果、焼結体のRa値は3nmであった。これは比較的良い値であり、既存機にて作製したSD-SiC粉末の焼結体とほぼ同等の値であった。

まとめ

1. 窒化ケイ素製のポットとボールを用いてパイロット機で作製したSD-SiC粉末には、XRD測定結果からはポットやボールからのコンタミネーションは確認されなかった。
2. パロット機で作製したSD-SiC粉末の粒径や粒子の形状は既存機で作製したSD-SiC粉末の粒径とほぼ同等であり、その金属不純物量は約0.4wt%であり、既存機で作製したSD-SiC粉末(約0.1%)と同程度であった。
3. 上記の粉末を焼結した結果、 β -SiC構造であり、相対密度は99.0%であった。
4. パイロット機で作製した粉末を用いた焼結体の物性値は、ビッカース硬度:2242Hv、破壊靱性:4.8MPam^{1/2}、抗折力:621MPa、熱膨張係数:200°Cで $2.89 \times 10^{-6}/K$ 、熱伝導度:50°Cで35W/mKであり、既存機で作製した粉末の焼結体ではそれぞれビッカース硬度:Hv2206、破壊靱性:3.0MPam^{1/2}、抗折力:461MPa、熱膨張係数:200°Cで $3.97 \times 10^{-6}/K$ 、熱伝導度:50°Cで45W/mKであり、同等の焼結体を得ることに成功した。
5. パイロット機で作製した粉末を用いた焼結体の物性値は放電加工が可能であり、Raは4nmであり、既存機で作製した粉末の焼結体でも放電加工が可能であり、Raは6nmであり、同等の焼結体を得ることに成功した。
6. 以上のことから、従来と同等の焼結体を得ることができる粉末が、パイロット機を用いることで大量かつ短時間で得ることができた。具体的にはSD-SiC粉末は1ポットあたり60gで、1バッチあたり240gの量を作製でき、合成時間は従来の24時間から12時間に短縮できた。

2-3 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価

2-3-1 大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価

まず、ダイス・パンチの設計および作製を行った。ここで、上述のようにSPS3. 20MKIV(最大加圧力20tkgf、最大投入電流8000A)において例えば、 $\phi 17\text{mm}$ ～ $\phi 32\text{mm}$ などの小径のSiC焼結体を作製する場合、すなわち従来のSiC作製方法では、焼結中の粉末に対しZ軸方向に沿って100MPaの加圧力を加える。したがって、この100MPaの加圧力に耐え得る内径 $\phi 50$ および $\phi 100$ のダイスと、このダイスに適合するパンチとを設計および作製する必要がある。そこで、本章における実験に備え、上記ダイスを設計および作製した。SPSプロセスでは、上述したように、上下の両電極から大電流を流し、この電流の抵抗加熱を熱源の一つとする。この場合、電流の流路は、上部(または下部)電極→複数のスペーサー→パンチ→ダイス→パンチ→複数のスペーサー→下部(または上部)電極となる。これらのうちパンチ→ダイス→ダイス間の流路においてパンチの側面に沿って均等に流路を確保するためには、パンチとダイスとの適合度が最も重要な要素になる。そこで本実験においては、ダイスとパンチとの適合度(ダイスにパンチを挿入した際のパンチとダイスとの隙間)として、0.02～0.08mmを採用した。なお、この値は、厚さ0.2mmのCシートを2枚使用する場合の値である。このような適合度にした場合、パンチにCスプレーを塗布(噴霧)することで、Cシートとパンチとを適切に密着させることが可能になる。これにより、上述のように均等に電流が流れ、均熱化を図ることができる。

次に、既存機器を用いて作製したSD-SiC粉末の $\phi 50$ 焼結体の作製を行った。本実験では、従来の遊星ボールミル(フリッチュ社製)を用いて作製したSD-SiC粉末を用いて直径 $\phi 50\text{mm}$ のSiC焼結体の作製を行った。本実験は、パイロット機(栗本鐵工所製)を用いて作製した粉末を用いて直径 $\phi 50\text{mm}$ の焼結体を作製する際のリファレンスデータを得ることを目的とする。なお、粉末の作製条件は、上述した従来の粉末作製条件と同様である。また、粉末充填条件および焼結条件に関しても、前章に記載した従来のものと同様の条件を採用した。ただし、焼結には上記のように大型のSPS装置を用い、粉末充填量は、直径 $\phi 50\text{mm}$ ×高さ8mmの焼結体を作製するためにおよそ50.5gの粉末を充填した。

上記条件を採用したSiC焼結体作製の実験結果を以下に示す。1500°C以上における真空度悪化のピーク時の温度は、1570°Cを示している。ここで、本実験と同様に従来の遊星ボールミル(フリッチュ社製)を用いて作製した粉末で直径 $\phi 17\text{mm}$ 程度の焼結体を成形した場合には、真空度悪化のピーク時の温度は1750°Cを示す。つまり、前者と後者とを比較すると、前者(本実験)の方が180°C程度低い温度で真空度悪化のピークを経ている。真空度悪化のメカニズムは、主に以下の二つの要因が考えられる。一つ目は、粒子同士の間で焼結が進行する際すなわち原子拡散が生じるエネルギーを得た際に、粒子間に閉じ込められているガスが外部に押し出されることによるものであり、二つ目は、粒子の表面に存在している酸化層が焼結の進行によってM-O(Mは任意の元素)として発生するガスによるものである。一方、本実験は、従来と同様の粉末を用いた実験であり、粉末の温度に対する挙動もエネルギー的には従来のもと同様であるはずである。つまり、上述したような温度差は、実際の焼結温度に差があるのではないものと思われる。したがっ

て、これらのことから、粉末が充填されている領域の温度と測定温度との間に差があることが示唆される。

得られた焼結体の外観上は従来の焼結体に比べて特筆すべき差異がない焼結体が形成された。この焼結体の密度を、アルキメデス法を用いて測定したところ、相対密度が96.63%であった。一般に、焼結体の作製においては、その径が大きくなるに連れて密度は低下する傾向にある。これは、径が大きくなることによって避けがたい要因、例えば、温度分布、加圧分布、および粉末の充填密度分布などの偏りに起因するものである。

次に、この焼結体の加工性を評価するために、ワイヤー放電加工機を用いた切断と、表面研磨とを行った。ワイヤー放電加工による切断(加工)は、従来のSiC焼結体と同様に加工可能であった。これは、当該焼結体が導電性を有していることを示している。また、表面研磨を行った面の表面粗さは、およそ3~8nmであり、小径の焼結体と比較しても良好な結果が得られた。

続いて、パイロット機を用いて作製したSD-SiC粉末のφ50焼結体の作製を行った。本実験では、上述した実験を踏まえて、遊星ボールミルパイロット機を用いて作製した粉末を用いて、直径φ50mm×高さ8mmの焼結体の作製を行った。本実験は、遊星ボールミルパイロット機によって作製された粉末を用いて大口径SiC焼結体を作製することを目的とする。

本実験において用いた粉末の作製条件は、公転回転数を275rpm、MA処理時間を9時間+9時間とし、各処理時間の間には固化した粉末を攪拌する工程を加えている。また、粉末のダイス・パンチへの充填条件は、前節で用いた実験条件と同様の条件を採用した。また、焼結条件は、前節で用いた実験条件と同様の条件を用いた。

本実験においても上記実験と同様に、1500°C以上の温度領域における真空度悪化のピーク時に相当する温度は、従来の粉末を用いてφ17×t12の焼結体を作製したデータと比較すると低い温度であることが確認された。また、焼結開始温度(変位開始温度)も同様に比較的低い温度であることが確認された。また、1950°Cの保持温度に到達した後、従来であれば発生しない真空度の悪化が観測された。これは、いずれかのガスが発生したことを示しており、原因は粉末の特性に起因するものと思われる。しかしながら、現時点でこれを明らかにする手段はなく、今後の課題である。

この焼結体には、上下面に対して垂直方向に割れが生じていることが確認された。ここで、セラミックス焼結体に割れが発生する要因について簡単に説明する。セラミックスにおける割れは、一般的に、成形体内の全てのポア(巣、空孔、またはキズともいう)における最も大きなポアの最大直径に起因する。これは、成形体中に残留している応力(内部応力)がポアの端部に集中し、この応力集中がポアの大きさに比例して大きくなるからである。このようなセラミックスの割れのメカニズムを考慮すると、本実験で発生した焼結体の割れには、主に以下の4つの要因が考えられる。

- (i) 粉末充填時に残留した隙間(ブリッジ)
- (ii) 焼結工程において発生したガスが抜けきる前に焼結が進行したことによるポアの残留
- (iii) 粉末の特性
- (iv) 異物(異なる融点を有する材料)の混入

この原因を分析するために当該焼結体のXRD分析を行った。当該焼結体には窒化珪素(Si_3N_4)が混入していることが確認された。ここで、窒化珪素の融点(分解温度)はおよそ 1900°C である。したがって、上述した 1950°C における真空度の悪化は、混入していた窒化珪素の分解によって発生したガスである可能性が示唆された。また、内部に混入していた窒化珪素が分解することで、成形体中のいずれかの領域にポアが発生し、割れの原因になったとも考えられる。

現段階では、上記要因のいずれが(あるいはいずれもが)寄与しているかは明確な特定は不可能であるが、今後の実験結果と合わせて後段で考察する。

また、この焼結体の密度をアルキメデス法によって測定したところ、92.92%の相対密度を有していた。この相対密度は、小径の焼結体と比較すると低い値である。これは、上述した 1950°C におけるガスの発生が寄与していると思われる。すなわち、粉末に含まれている材料のうちいずれかが気化して抜け出したことにより、密度が低下したと思われる。

次に、この焼結体の加工性を評価するために、ワイヤー放電加工機を用いた切断と、表面研磨とを行った。ワイヤー放電加工による切断(加工)は、従来のSiC焼結体と同様に加工可能であった。これは、当該焼結体が導電性を有していることを示している。また、表面研磨を行った面の表面粗さは、 $R_a=5\sim 40\text{nm}$ 程度であり、場所によりばらつきがみられた。

本実験における焼結体の割れは、粉末作製時に混入したポット内壁およびボールの材料である窒化珪素の混入によるものと考えられる。これは、9時間+9時間のMA処理後のボール重量が処理前に比べおよそ10g程度減少していたことから推察される。また、窒化珪素の融点(分解点)が 1900°C 程度であることから、焼結がある程度進行し、ガスの抜け道が無くなってから分解するため、焼結体内部に不均一な領域が形成され、これが割れの原因になったと思われる。したがって、以降は、窒化珪素の混入を抑えた条件で作製した粉末を用いて焼結を行うことが重要である。

最後に、窒化ケイ素混入を軽減したSD-SiC粉末を用いた $\phi 50$ 焼結体の作製を行った。本実験では、上述した実験結果を踏まえて、窒化ケイ素の混入を抑えた条件を用いてSD-SiC粉末を作製した。具体的には、MA処理中におけるポット内の粉末の分散状態を良くするために、公転回転数を275rpm、MA処理時間を6時間、3時間、3時間とし、各処理時間の間には固化した粉末を攪拌する工程を加えている。さらに、本実験における粉末の攪拌は、粉末の酸化および不純物の混入を防止するため、グローブボックス内においてアルゴン雰囲気中で行った。SD-SiCを用いて、大口径のSiC焼結体を作製した。また、焼結条件については、上記実験の結果を考慮して、これまでのように温度を基準にしたものではなく、真空度とZ軸方向の変位とを基準にして行った。また、粉末充填条件は上述した実験と同様の条件を採用した。

本実験においても上記実験と同様に、 1500°C 以上の温度領域における真空度悪化のピーク時に相当する温度は、従来の粉末を用いて $\phi 17\times t12$ の焼結体を作製したデータと比較すると、 150°C 程度低い 1600°C 付近であることが確認された。また、焼結開始温度(変位開始温度)も同様に比較的低い温度であることが確認された。そこで、本実験においては、 1850°C 付近で焼結を停止した。なお、上述した実験において確認された真空度の極端な悪化は観測されなかった。また、得られた焼結体に割れや外観上のポアなどは確認されなかった。また、この焼結体の相対密度は、

99.2%程度であった。これは、従来の粉末を用いて作製した焼結体よりも高い密度であり、良好な焼結体が作製できたといえる。

まとめ

1. パイロット機を用いて作製したSD-SiC粉末を焼結することにより、大口径(例えば、 $\phi 50\text{mm}$ 以上)の高密度焼結体の作製を実現することができた。

2-3-2 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の製造プロセスの確立

この工程では、株式会社ビッツの有する大型放電プラズマ焼結装置(SPS-9, 40MKⅧ)を用いた大口径超緻密SiC焼結体の作製プロセスの確立を行う。ここで、確立とは、大口径超緻密導電性SiC焼結体を安定した品質で製造するために必要な工程を標準化することである。以下では、直径φ50mmの焼結体を作製するための標準プロセスに関して記載する。

《φ50作製プロセス》

(1) 粉末作製フロー

- 1-①. 1つのポットに対しSiC=1:1.06(atomic%)になるように、SiとCとの粉末の合計で59.246g(Si:40.769g、C:18.477g)を4ポット分秤量する。
- 1-②. 上記①において秤量した粉末重量に対し40倍のボール重量を④ポット分秤量する。
- 1-③. 上記①および②において秤量した粉末およびボールを4つのポットそれぞれに充填する。
- 1-④. アルゴン雰囲気で上記③で充填されたポットを封入する。
- 1-⑤. 遊星ボールミルに上記④で封入したポットをセットし、公転回転数275rpmの条件下において6時間のMA処理を行う。
- 1-⑥. 上記⑤のMA処理の終了後、アルゴン雰囲気グローブボックス内において、各ポットを開封し、内部の粉末を攪拌し、再び封入する。
- 1-⑦. 上記⑥で封入した各ポットを遊星ボールミルにセットし、上記⑤と同様の条件下において3時間のMA処理を行う。
- 1-⑧. 上記⑥を再び行う。
- 1-⑨. 上記⑦を再び行う。
- 1-⑩. 各ポットから粉末を回収する。

(2) 粉末充填フロー

- 2-①. 上記1-⑩で回収した粉末をメッシュ径およそ250μmの篩にかける。
- 2-②. 上記①で篩にかけた粉末を50.5g秤量する(高さ8mmの焼結体を作製する場合)。
- 2-③. 内ダイス(割型)にCスプレーを噴霧して乾燥させる。
- 2-④. 内ダイスを外ダイスに嵌め込む。
- 2-⑤. 内ダイスの内側にCシートを過不足なく2重に巻く。
- 2-⑥. 上下パンチそれぞれにCスプレーを噴霧して乾燥させる。
- 2-⑦. 下パンチをダイスに挿入する。
- 2-⑧. 上記2-②で秤量した粉末をダイス内に充填する。
- 2-⑨. 上パンチを挿入する。
- 2-⑩. ハンドプレス機を用いて4MPaの圧力で30秒間圧粉する。
- 2-⑪. 上下パンチをそれぞれ抜いて上下面それぞれにCシートを入れる。
- 2-⑫. 再び上下パンチをそれぞれ挿入する。
- 2-⑬. 4重巻きのフェルトを巻く。このとき、ダイス側面の温度測定位置とフェルトの窓部分が一致するように位置合わせを行う。

(3)焼結フロー

- 3-①. 大型SPSの下部電極にスペーサーを組む。
- 3-②. 上記2-⑬でフェルトを巻いたダイス・パンチを上記スペーサーの上部にセットする。
- 3-③. 上記3-②でセットしたダイス・パンチの上部にスペーサーを組む。
- 3-④. 最低加圧をかけた状態でチャンバ内を真空引きする。
- 3-⑤. 真空度が4Pa以下に到達した時点で焼結を開始する。

以下では、上記一連のフローの中で焼結時に関連した注意点を述べる。

<温度>

外形部分の温度を測定するSPSプロセスでは、ダイスの内径領域(ダイスとパンチとの接触部分)とダイスの外形部分とに温度差が生じるため、ダイスの厚みによって焼結温度を変更する必要がある。これは、SPSプロセスにおける温度上昇のメカニズムが関係している。

詳細には、SPS装置では、電流がグラファイト材を流れる際に発生する抵抗熱を利用しており、この抵抗熱は、電流が流れる方向に対する断面積に反比例して増加する。つまり、電流がパンチを通過する際に最も電流集中が起こり、この結果、抵抗熱が最も多く発生する。また、パンチとダイスとの境界部分においても上記と同様な理由から抵抗熱が多く発生する。またさらに、粉末(あるいは粉末の表面)を電流が流れる際にも抵抗熱が発生し、かつ、粉末間の空間に放電現象が発生しここでも熱が発生する。これらの要因から、ダイスの内径と外径との間では温度差が生じる。したがって、例えば、内径φ50のダイスを用いる場合は、焼結体成形領域の温度は、実際の観測温度よりも150℃～180℃程度高い温度であることに注意する必要がある。

<ガス抜き>

小型SPSにおけるSiC焼結プロセスでは、ガス抜きのために低圧(10MPa)で1200℃まで昇温させる。しかしながら、大型SPS装置では最低加圧が80kNであるため、最低約40MPaの圧力がかかることになる。このため、小型SPS装置におけるプロセスほどガスの抜けが期待できない。これを補うために、パンチの側面にスリット(溝)を設け、ガスの逃げ道とした。また、焼結体の体積が大きいため、内部のガスがダイス外に出るために比較的多くの時間を要する。したがって、1200℃付近における保持時間を小径のSiC焼結に比べて長くとる必要がある。

<スペーサー組み合わせ>

スペーサーの組み合わせについては、主に、①加圧の伝達、②電流の伝達、③発熱体からの水冷盤の保護、の3点について注意する必要がある。

①加圧の伝達については、隣接するスペーサーの面積差が大きい場合、径の大きい方が圧力に耐え切れずに破壊されるおそれがある。このため、スペーサーのサイズは、上下各電極から離れるに連れて徐々に小さくする(例えば、φ300mmの次がφ250mmになる)必要がある。

②電流の伝達については、径の小さい部分が集中的に発熱することから、試料近傍が最も小径になるように組み合わせを行う必要がある。

③発熱体からの水冷盤の保護については、発熱部分からの熱で水冷盤にダメージが蓄積するのを防ぐため、発熱部から水冷盤の間に可能な限り多くのスペーサーを入れる必要がある。

以上のことを勘案し、かつ、装置のストローク限界を考慮した結果、所定組み合わせを採用する。

<フェルト>

ダイスだけではなく、スペーサーに対するフェルトが均熱化には重要である。⁸⁾そこで、上記スペーサーの内、パンチに接触するφ100のスペーサーにのみフェルトを巻いた。すなわち、その他のスペーサーは、水冷盤の耐熱温度(400℃)に対応させるため、保温よりも放熱性を持たせることが重要であることが判明した。

<保持温度>

上述のように、大口径になるに連れてダイスの内径と温度観測点であるダイス外形との温度差が増加する。すなわち大口径の焼結体を作製するには小径のものよりも低い観測温度でコントロールする必要がある。また、温度が上昇するにつれてその差は大きくなる。これまでの実験結果から内部の温度を正確に知ることは難しい。このため小径サンプルの焼結時の挙動を参考にして変位及び真空度の挙動で判断することが重要である。なお、φ50焼結体作製条件においては、50～100℃程度であることが確認された。したがって、φ50焼結体作製においては、ガス抜き温度1100℃、保持温度1850℃程度で焼結を行うことが良好な焼結体を作製する上で重要である。

まとめ

1. 大口径の焼結体作製においては、均熱化が重要である。
2. SiCの焼結は高温焼結であるため、スペーサーやフェルトなどによって装置ダメージを軽減することが重要である。
3. ダイス内外の温度差、およびガス抜きを考慮することが重要である。

第3章

総括

本研究開発では、高精度なガラス光学レンズ用金型素材として用いられる超緻密導電性SiCの原料である積層不規則構造をもつナノSiC粉末の実用的な製造プロセスの確立を目的とする。技術的目標値として、主に以下の3項目が挙げられる。

- ① 上記ナノSiC粉末の1日あたりの製造量を、放電プラズマ焼結装置の容量とリンクさせる。具体的には、現状の粉末作製量の約4倍(240グラム)に増加する。
- ② 放電プラズマ焼結装置での大型焼結体(例えば、Φ50mm×10mm)に必要な粉末を1製造ロットで製作可能にする。具体的には、1製造ロットあたりの製造量を70グラム以上にする。
- ③ 上記目標①、②を達成したうえで、量産時における上記SiC粉末が、ユーザー品質評価で承認された超緻密導電性SiC焼結体の品質レベルを担保可能な特性を有する。具体的には、純度、組成、結晶構造、粒径などが規定値内に分布しているものを得る。

上記3項目の目標を達成するために、新規プロセスの研究開発を行った。具体的には、ポット容量を大きくし、また、短時間でSiCの合成を可能にするために必要なエネルギーを投入できる新規ボールミルを設計・作製する。この装置を用いて得られた粉末の性質を評価し、その粉末の焼結性および、得られる焼結体の諸性質を評価する。得られた結果を、粉末合成条件にフィードバックし、既存の小スケールでしか合成できない機器をもちいて作製した粉末と同等の性質を有するSiC粉末を、短時間、大容量スケールで作製可能な新プロセスを確立する。なお、本件において、基礎的な現象・技術や設備設計に必要なバックグラウンド等は本研究開発者間で事前に進めており、本事業では具体的な機械設計・製作から開始した。以下の項目には、一連の研究開発の過程が理解しやすいように、この事前研究開発の一部も組み込まれている。

(3-1) 遊星型ボールミル装置の機械設計・製作

新規遊星型ボールミル(パイロット機)の機械設計にあたり、既存機(フリッチュ製)における仕様値の調査をおこなった。この結果に基づいて、従来方式と同等以上のナノSiC粉末合成効率が高い機器を作製した。具体的には、ポット容量を大きくし、また、短時間でSiCの合成を可能にするために必要なエネルギーを投入できる新規ボールミルを設計・作製した。そのため、まず、既存機を用いたナノSiC粉末合成過程を検討した。つづいて、各種ボールミル条件が投入エネルギーに与える影響を検討し、パイロット機の仕様値設定の指針とした。最後に、ここまで得られた結果をもとに、パイロット機を作製した。

1. 既存機を用いたナノSiC粉末合成過程を検討した。
2. 各種ボールミル条件が投入エネルギーに与える影響を衝突モデルから検討し、パイロット機の仕様値設定の指針とした。この時、1バッチあたりの①粉末処理量の増加と②処理時間の短縮が有効であることが示唆された。
3. 粉末処理量の増加はポット体積の増加が効果的であることが示された。
4. 処理時間の短縮には ΔE_p (ボール1個が粉末に与えるエネルギー)を増加させることが有効

であることが示された。

5. ΔE_b を増加させるには、遊星型ボールミルの公転回転数を増加させる、公転半径の大きくする、自転公転比を大きくすることが有効であることが示された。
6. これまでの結果をもとに仕様値を設定し、ポットの大容量化、および、公転回転の高速化、公転半径の拡大、自転公転比の増加を行い、パイロット機を作製した。
7. パイロット機用の大容量ポットの容量は2000cc であり、1バッチあたり240グラムのSD-SiCを作製可能な容量である。
8. 仕様値をもとに、衝突モデルを用いてSD-SiC合成条件の推定を行った結果、12時間程度で合成が完了することがパイロット機の能力的に可能であることが示された。

(3-2) 従来粉末と同等のSiC粉末作製

(3-2-1) 粉末作製の条件出し

本工程では開発期間短縮のための基礎データを収集すべく、新しく提案する遊星ボールミル(パイロット機)に近い性能に改造された遊星ボールミル機(実証機)を用いて、従来の処理時間よりも短い処理時間で、既存実験機器(フリッチュ製)で作製したナノSiC粉末と同品位に準ずる粉末を作製するための条件だしを行った。

1. 装置の推奨条件上限域で、SD-SiCの合成を試みたところ、24時間で50wt%以上のジルコニアの混入が確認された。この時、ボールの破損が多くみられ、過剰なエネルギーが投入されていることを示している。この時、小径のジルコニアボールを用いている。ジルコニアコンタミネーション量が多く、SD-SiCの生成が確認できなかった。
2. 衝突モデルをもとに、実証機を用いたボールミル条件の再検討を行った結果、小径のジルコニアボールでは、 ΔE_b (ボール1個が粉末に与えるエネルギー)が従来機器条件よりも小さかったため、コンタミネーションの減量と ΔE_b の増加を達成するために、大径の窒化珪素製ボールを用いることとした。
3. 衝突モデルから推定された12時間程度でSD-SiCが合成可能な条件でMA実験を行うと、推定通り12時間(公転回転数: 250rpm)でSD-SiCの生成が確認され、未反応物は確認されなかった。この時、窒化珪素製ボールを用いることで、ジルコニアコンタミネーションはおおよそ1/10程度まで軽減した。

(3-2-2) 実証機によって作製した粉末を用いた焼結体の作製と評価

この工程では、実証機で作製したナノSiC粉末を原料とし、SPS(SPark PlasMA Sintering: 放電プラズマ焼結)法を用いて焼結体を作製した。本工程の目的は、遊星ボールミルの実証機を用いた実験の前実験として粉末の焼結挙動の傾向を探ることにある。

1. ジルコニアポット、ジルコニアボールを用いて作製した粉末は、50wt%以上のジルコニアが混入していたので焼結試験を行わなかった。

2. 実証機(公転回転数:240、250rpm、12時間)を用いて作製した粉末には、ポット内壁材料であるジルコニアが混入している。このため、1800°C以上の温度領域において真空度の悪化やジルコニア等の溶け出しが確認された
3. 上記溶け出しやガスの噴出のため、ダイス・パンチの消耗および破壊され、さらにSPS装置への悪影響が懸念される。
4. ジルコニアの混入を防ぐため、窒化珪素を内壁材料とするパイロット機の完成まで焼結を控えることとした。

(3-2-3) パイロット機による粉末作製の条件確認と焼結体の作製および評価

実証機により得られた基礎データをもとに、パイロット機を用いて従来の処理時間よりも短い処理時間で、既存機(フリッチュ製)で作製したナノSiC粉末と同品位に準ずる粉末を作製するための条件だしを行った。また、作製したSD-SiC粉末を用いてSPSで焼結を行い、得られた焼結体の物性を評価した。焼結体評価後に得られた知見を粉末作製にフィードバックさせ、その作製条件を再検討した。

1. 窒化ケイ素製のポットとボールを用いてパイロット機で作製したSD-SiC粉末には、XRD測定結果からはポットやボールからのコンタミネーションは確認されなかった。
2. パイロット機で作製したSD-SiC粉末の粒径や粒子の形状は既存機で作製したSD-SiC粉末の粒径とほぼ同等であり、その金属不純物量は約0.4wt%であり、既存機で作製したSD-SiC粉末(約0.1%)と同程度であった。
3. 上記の粉末を焼結した結果、 β -SiC構造であり、相対密度は99.0%であった。
4. パイロット機で作製した粉末を用いた焼結体の物性値は、ビッカース硬度:2242Hv、破壊靱性:4.8MPam^{1/2}、抗折力:621MPa、熱膨張係数:200°Cで $2.89 \times 10^{-6}/K$ 、熱伝導度:50°Cで35W/mKであり、既存機で作製した粉末の焼結体ではそれぞれビッカース硬度:Hv2206、破壊靱性:3.0MPam^{1/2}、抗折力:461MPa、熱膨張係数:200°Cで $3.97 \times 10^{-6}/K$ 、熱伝導度:50°Cで45W/mKであり、同等の焼結体を得ることに成功した。
5. パイロット機で作製した粉末を用いた焼結体の物性値は放電加工が可能であり、Raは4nmであり、既存機で作製した粉末の焼結体でも放電加工が可能であり、Raは6nmであり、同等の焼結体を得ることに成功した。
6. 以上のことから、従来と同等の焼結体を得ることができる粉末が、パイロット機を用いることで大量かつ短時間で得ることができた。具体的にはSD-SiC粉末は1ポットあたり60gで、1バッチあたり240gの量を作製でき、合成時間は従来の24時間から12時間に短縮できた。

(3-3-1) 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の作製と評価

この工程では、株式会社ビッツの有する大型放電プラズマ焼結装置(SPS-9.40MKⅧ)を用い、大口径超緻密SiC焼結体の作製と評価とを行う。なお、焼結体の評価は、密度測定や放電加工性評価、および研磨面の面粗さなどによって行った。

1. パイロット機を用いて作製したSD-SiC粉末を焼結することにより、大口径(例えば、 ϕ 50mm以上)の高密度焼結体の作製を実現することができた。

(3-3-2) 多数個取りまたは大口径超緻密導電性SiC焼結体の製造プロセスの確立

この工程では、株式会社ビッツの有する大型放電プラズマ焼結装置(SPS-9. 40MKⅧ)を用いた大口径超緻密SiC焼結体の作製プロセスの確立を行った。ここで、確立とは、大口径超緻密導電性SiC焼結体を安定した品質で製造するために必要な工程を標準化することである。以下では、直径 ϕ 50mmの焼結体を作製するための標準プロセスに関して記載する。

1. 大口径の焼結体作製においては、均熱化が重要である。
2. SiCの焼結は高温焼結であるため、スペーサーやフェルトなどによって装置ダメージを軽減することが重要である。
3. ダイス内外の温度差、およびガス抜きを考慮することが重要である。

以上より、本研究開発では、高精度なガラス光学レンズ用金型素材として用いられる超緻密導電性SiCの原料である積層不規則構造をもつナノSiC粉末の実用的な製造プロセスが確立された。新型遊星型ボールミル装置(パイロット機)を用いることで、既存の小スケールでしか合成できない機器をもちいて作製した粉末と同等の性質を有するSiC粉末を、短時間、大容量スケールで作製可能となった。具体的には、バッチあたりの処理量は240グラム、MA 処理時間は12時間である。また、このパイロット機で合成した粉末を用いて作製したSiC焼結体は、既存機を用いて作製した焼結体と同等の性質を有していた。さらに、本研究開発において大型焼結体の作製に必要な粉末量を短時間で生産が可能であることが確認された。一方、焼結体量産にむけて事業化を進めるうえで、いくつか解決しなければいけない課題がある。たとえば、作製した粉末に関する品質管理、品質保証、高品質焼結体作製に対する各工程の最適化などのさらに詳細な検討を今後も進めていく必要がある。

参考文献

- 1) 日本学術振興会高温セラミック材料 第124委員会、「SiC 系セラミック新材料」、内田老鶴圃、(2001).
- 2) (株)ティー・アイ・シー編集部、「炭化ケイ素と窒化ケイ素及びセラミックス繊維強化」、(株)ティー・アイ・シー、(1992).
- 3) 宗宮重行、猪股吉三、「炭化ケイ素セラミックス」、内田老鶴圃、(1988).
- 4) M. Ohyanagi *et al.*、*Scripta Mater.*、**50** (2004) 111–114.
- 5) T. Yamamoto *et al.*、*J. Am. Ceram. Soc.*、**87** (2004) 1436–1441.
- 6) 梅本実、「メカニカルアロイングによる組織制御と熱電材料の高性能化」、*トライポロジスト*、**40** (1995) 893–898.
- 7) N. Burgio *et al.*、*Il Nuovo Cimento*、**13** (1991) 459–476.
- 8) 浦啓佑 他、「大型・連続式 SPS 装置を用いた試作開発における現状と課題」、*第14回 SPS 研究会講演要旨集*、(2009) 12–16.