

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760558

研究課題名(和文) CVD表面修飾粉体の急速加熱焼結による緻密ダイヤモンドベース複合体の合成

研究課題名(英文) Consolidation of Diamond-Based Composite by Rapid Sintering Using CVD-Coated Powder

研究代表者

且井 宏和 (Katsui, Hirokazu)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70610202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：従来、緻密なダイヤモンド多結晶を得るためには、GPaレベルの超高压下での焼結プロセスを必要とした。本研究では、化学気相析出を援用した粉体表面修飾技術(回転CVD)によりダイヤモンド粉末をSi基セラミックス膜で表面修飾し、これを放電プラズマ焼結(SPS)することで、ダイヤモンドが準安定な低圧力環境下で緻密化することを目的とした。

回転CVD法によりコア(ダイヤモンド)/シェル(SiC)構造のナノコンポジット粉末が得られ、これをSiO₂粉末と100 MPa以下でSPS焼結することにより、相対密度が94%、ピッカース硬さが39 GPaのダイヤモンド基SiC-SiO₂複合体の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Polycrystalline Diamonds (PCDs) are generally prepared by sintering at ultra-high pressure about several GPa because of low sinterability and transformation to graphite at high temperatures. This research aimed to prepare dense Diamond-based composites under moderate pressures (below 100 MPa) by Spark Plasma sintering (SPS) using nano-composite powders via a rotary chemical vapor deposition (CVD) technique.

SiC nano-layers were coated on Diamond powder by rotary CVD. The Diamond/SiC core/shell nano-structured powder was consolidated by SPS with SiO₂ powder. The resultant Diamond-based composite with SiC and SiO₂ exhibited the high relative density of 94% and the high Vickers hardness of 39 GPa.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：ダイヤモンド 炭化ケイ素 シリカ 化学気相析出 緻密化 放電プラズマ焼結 コア/シェル構造 複合体

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは自然界で最も高い硬度と熱伝導率を有し、その多結晶体はへき開性や硬度の異方性がなく、理想的な切削工具の一つである。ダイヤモンドは、炭素原子同士が強固に共有結合しており、典型的な難焼結性の材料である。したがって、多結晶体を得るための焼結プロセスには、高温を必要とする。しかしながら、ダイヤモンドは大気圧下の高温環境ではグラファイトへ容易に相変態するため、現状の多結晶体合成プロセスでは、GPa レベルの超高压で焼結を進める必要がある。100 MPa 以下で緻密なダイヤモンド多結晶体の合成を可能にすれば工業的に極めて有用であるが、決定的なブレイクスルーはない。一方、鉄系金属や酸化物などの焼結助剤は機械的強度や熱的安定性の低下は避けられない。

炭化ケイ素 (SiC) は、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 (cBN) に続く硬度を有し、炭素系材料との高温共存性に優れる。金属助剤や酸化物などの焼結助剤と比べると、SiC とのダイヤモンド基コンポジットは、ダイヤモンド本来の優れた機械的特性を最大限に活かすことができる。しかしながら、SiC はダイヤモンドと同様に難焼結材として知られ、焼結助剤フリーでの焼結には 2200 K 以上の高温を要する。本研究者は、SiC 粉末表面をシリカ (SiO₂) のナノ膜で修飾し、高速加圧焼結することにより、2000 K 以下でも相対密度 97% 以上で、ビッカース硬さが 15 MPa 以上で破壊靱性値 (K_{IC}) が 8 以上の緻密で機械的特性に優れる SiC/SiO₂ コンポジットを合成した。

本研究では、ダイヤモンド粉末表面を SiC のナノ膜で被覆し、ダイヤモンド/SiC のコア/シェル構造を有したコンポジット粉末を製作する。これを SiO₂ 粉末と混合し焼結することで、みかけの焼結プロセスを SiC-SiO₂ 系とすることで、高硬度のダイヤモンド基コンポジットを 100 MPa 以下の比較的低压環境下緻密化することを狙いとしました。

2. 研究の目的

本研究は、回転 CVD による粉末表面改質と急速加圧焼結を用いて、SiC-SiO₂ 系のダイヤモンド基複合体の合成プロセスを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

回転 CVD により、ダイヤモンド粉末 (平均粒径 2-4 μm, ElemetSix 社) に SiC を被覆した。回転 CVD 装置の概略図を図 1 に示す。SiC コーティングの前駆体には Hexamethyldisilane (HMDS) を用いた。HMDS 蒸気は Ar キャリアガスにより CVD 反応管に輸送される。CVD 反応管はドラム形状で、内壁にブレードを備え、回転することによりダイヤモンド基材粉末が攪拌・流動する。CVD 反応管は 965-1010 K に加熱され、ダイヤモ

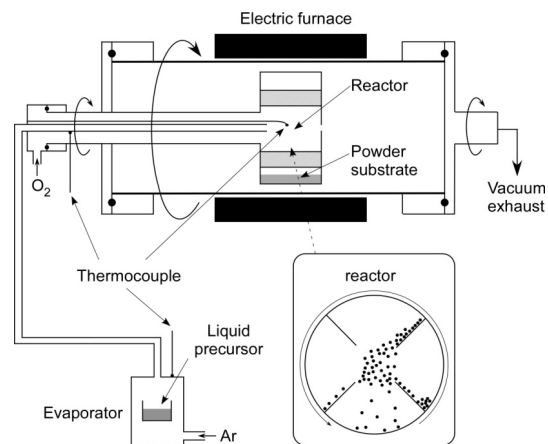


図 1: 回転 CVD 装置の概略図

ンド粉末表面に SiC 膜が被覆される。成膜中の CVD 炉内圧力は 400 Pa とし、成膜時間は 14.4 ks とした。

得られたダイヤモンド/SiC コンポジット粉末を SiO₂ 粉末と混合し、SPS (SPS-210LX, Fuji Electronic Industrial, Japan) を用いて焼結した。SiO₂ 混合量は 35 mass% とした。焼結温度は 1073-1873 K とし、昇温速度を 1.67 Ks⁻¹、焼結時間を 600 s とした。

ダイヤモンド/SiC-SiO₂ コンポジットの形成相は X 線回折法 (XRD, θ -2 θ , Cu-K α , Ultima IV, Rigaku, Japan) で同定し、微細組織は走査型 (SEM, JSM-7500F, JEOL, Japan) および透過型電子顕微鏡 (TEM, EM-002B, TOPCON, Japan) を通して観察した。焼結体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。得られた焼結体の硬さはビッカース硬度計 (HM-221, Mitutoyo, Japan) を用いて測定した。

4. 研究成果

成膜温度 990 K で SiC 膜を被覆したダイヤモンド粉末の TEM 像を図 2 に示す。ダイヤモンド粒子は約 25-30 nm の SiC のナノ膜で被覆された。この SiC ナノ膜の電子線回折はハローを示すことから、非晶質の SiC であった。成膜温度が 965-995 K では図 1 のような SiC 膜が被覆されたが、一方、995 K 以上では SiC または C のナノ粒子が析出し、成膜後の粉末の色は黒色であった。

成膜温度 990 K で合成したダイヤモンド

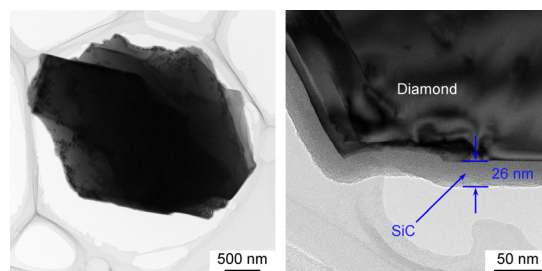


図 2: 成膜温度 990 K で SiC 膜を被覆したダイヤモンド粉末の TEM 像

/SiC (9mass%) コンポジット粉末およびダイヤモンド単体粉末を種々の条件でSPS焼結し、焼結温度が及ぼすダイヤモンド-グラファイト相変態の影響を調べた(図3)。ダイヤモンド単体粉末をSPS焼結したとき、焼結温度1773 Kでグラファイトへ相変態した。一方、ダイヤモンド/SiC コンポジット粉末では、1873 Kも相変態が起こらず、SiC被覆することにより100 K以上も高温でダイヤモンド基コンポジットを焼結できることを見出した。しかしながら、これらの温度領域ではダイヤモンドやSiCの焼結は進まず、ダイヤモンド単体およびダイヤモンド/SiCコンポジット粉末の1873 Kでの相対密度は60%に達しなかった。そこで、ダイヤモンド/SiCコンポジット粉末にSiO₂粉末(35mass%)を混合し、SPS焼結を行った。このダイヤモンド/SiC-SiO₂コンポジットの相対密度は、1873 Kで94%に達した。これに対して、ダイヤモンドとSiO₂の混合粉末の場合、相対密度は85%に及ばない。すなわち、SiCのナノ膜をダイヤモンド

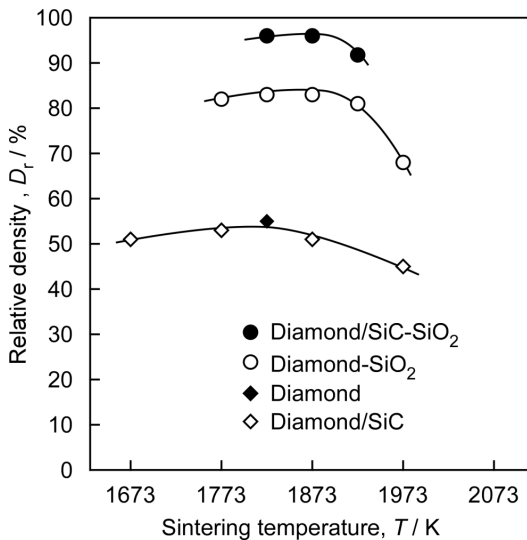


図3：焼結温度がダイヤモンド基コンポジットの相対密度に及ぼす影響。

粉末表面に被覆し、コア(ダイヤモンド)/シェル(SiC膜)のナノコンポジット粉末を作製しSPS焼結することにより、緻密なダイヤモンド基コンポジットが得られた。

焼結温度1873 Kで作製したダイヤモンド/SiC-SiO₂コンポジットのSEM像を図4に示す。この組織はダイヤモンド/SiCコンポジット粒がSiO₂中に密にパッキングされており、空隙はみられない。図5には、FIBにより切り出したTEM明視野像を示した。やはり、ダイヤモンド粒子がSiO₂のマトリックス中に空隙なく分散しており、ダイヤモンドとSiO₂の界面にはSiCのナノ膜が観察された。

回転CVD-SPSプロセスで得られたダイヤモンド基SiC-SiO₂コンポジットのビッカース硬さの焼結温度依存性を図6に示す。図6には、ダイヤモンド粉末の焼結体およびダイヤモンドとSiO₂の混合粉末の焼結体のビッカ

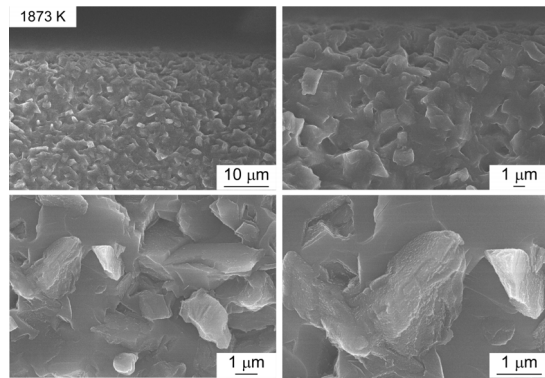


図4：ダイヤモンド基SiC-SiO₂コンポジットのSEM像(焼結温度1873 K)。

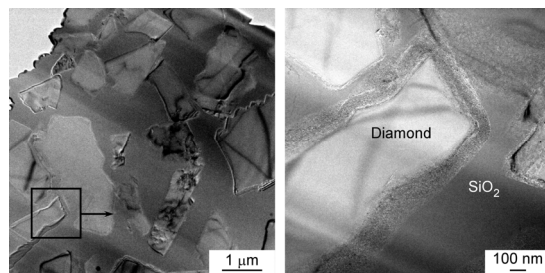


図5：ダイヤモンド基SiC-SiO₂コンポジットのTEM明視野像(焼結温度1873 K)。

ース硬さも比較のために示した。1823 Kでは、ダイヤモンド粉末の焼結体は焼結が進まず、グラファイトへの相変態起こり、硬さは5 GPa程度であった。ダイヤモンドとSiO₂の混合粉末の焼結体では1873 Kも相変態を起こさず、硬さも17 GPa程度であった。一方、ダイヤモンド基SiC-SiO₂コンポジットは1873 Kで最大39 GPaを示した。このように、ダイヤモンド粉末を回転CVDにより予めSiCナノ膜で表面修飾し、SiO₂とともに焼結することにより、1873 Kでダイヤモンド基SiC-SiO₂コンポジットの緻密で高硬度のコアシェル構造体を形成した。

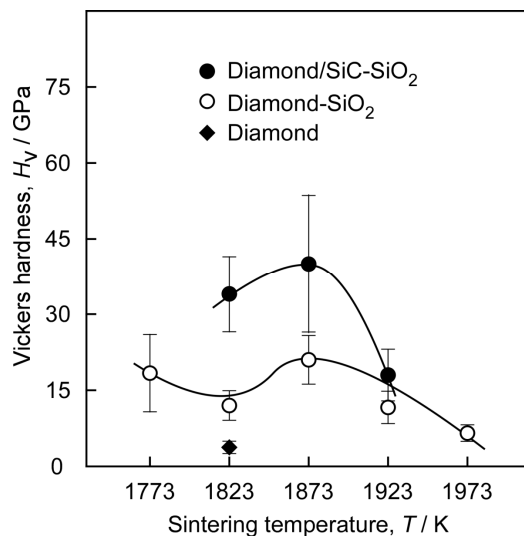


図6：焼結温度がダイヤモンド基コンポジットのビッカース硬さに及ぼす影響。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, Surface Modification of Silicon Carbide Powder with Silica Coating by Rotary Chemical Vapor Deposition, Key Engineering Materials, 査読有、2014年、印刷中
- ② Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, Consolidation of SiC Powder Coated with SiO₂ Nano-layer by Spark Plasma Sintering, Key Engineering Materials, Key Engineering Materials, 査読有、2014年、印刷中
- ③ Z. He, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, High-hardness and ductile mosaic SiC/SiO₂ composite by spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society, 査読有、97巻(3)、2014年、681-683
DOI: 10.1111/JACE.12833
- ④ Z. He, R. Tu, H. Katsui, T. Goto, Synthesis of SiC/SiO₂ core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering, Ceramics International, 査読有、39巻(3)、2013年、2605-2610
DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.09.025
- ⑤ H. Katsui, Z. He and T. Goto, Silicon carbide coating on diamond powder by rotary chemical vapor deposition, Key Engineering Materials, 査読有、508巻、2012年、65-68
DOI: 0.4028/www.scientific.net/KEM.508.65

[学会発表] (計 15 件)

- ① Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Consolidation of SiO₂/SiC composites using CVD coated SiO₂/SiC core-shell powder by spark plasma sintering, 日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17-19 日、東京、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- ② Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Hard and ductile SiC/SiO₂ composite from CVD-produced core-shell powder by spark plasma sintering, 2013 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for "Materials Integration Center" and "Materials Science Center", 2014 年 3 月 10-11 日、仙台
- ③ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, SiC nanolayer coating on diamond powder by rotary CVD, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会、2014 年 1 月 9-10 日、名古屋
- ④ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, SiC coating on SiO₂ powder by rotary chemical vapor deposition and its densification by spark plasma sintering, 5th International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-5), 2013 年 12 月 9-12 日、Wuhan, China
- ⑤ 賀振華、且井宏和、塗溶、後藤孝、CVD

と SPS により作製したコアシェル構造を有するシリカ/炭化ケイ素コンポジットの硬さと靱性、粉体粉末冶金協会 平成 25 年度秋季大会、2013 年 11 月 27-29 日

- ⑥ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Rong Tu and Takashi Goto, Effects of SiO₂ Nano-layer Thickness on Consolidation and Properties of SiC(core)/SiO₂(shell) Structured Composite by CVD and SPS, 金属材料研究所 第 123 回講演会、2013 年 11 月 28-29 日、仙台
- ⑦ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Rong Tu, Takashi Goto, Spark plasma sintering of SiC-SiO₂ composites with CVD SiO₂ coated SiC powder, Materials Science & Technology 2013, 2013 年 10 月 27-31 日、Montreal, Quebec, Canada
- ⑧ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Rong Tu, Takashi Goto, Consolidation of CVD SiO₂-coated SiC by spark plasma sintering, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4-6 日、長野
- ⑨ 後藤孝、賀振華、且井宏和、シリカ/炭化ケイ素系高靱性コンポジットの作製、先進セラミックス第 124 委員会 第 143 回会議、2013 年 7 月 23 日、東京
- ⑩ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Rong Tu and Takashi Goto, Effects of sintering temperature on fabrication of SiC with rotary CVD deposited SiO₂ nano-layer by spark plasma sintering, 日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17-19 日、東京
- ⑪ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Rong Tu, Takashi Goto, SiC/SiO₂ powder prepared by rotary CVD and its densification by spark plasma sintering, Excellent Graduate Schools 2012 Annual Meeting in conjunction with Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, 2013 年 3 月 7-8 日、仙台
- ⑫ Zhenhua He, Hirokazu Katsui, Rong Tu, Takashi Goto, SPS Sintering of SiC/SiO₂ nano-composite prepared by rotary CVD, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会、2013 年 1 月 9-10 日、仙台
- ⑬ 賀振華、且井宏和、塗溶、後藤孝、回転 CVD 法による SiO₂/SiC ナノコンポジット粉末の作製と焼結過程、粉体粉末冶金協会平成 24 年度秋季大会、2012 年 11 月 20-22 日、滋賀・立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- ⑭ Zhenhua He, Rong Tu, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, SiC/SiO₂ core-shell powder prepared by rotary chemical vapor deposition and its densification by SPS, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19-21 日、名古屋
- ⑮ Zhenhua He, Rong Tu, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Synthesis of SiC/SiO₂ core-shell powders by rotary chemical vapor deposition and its densification by spark

plasma sintering, 金属材料研究所 第 123
回講演会、2012 年 5 月 23-24 日、仙台

6. 研究組織

(1)研究代表者

且井 宏和 (KATSUI, HIROKAZU)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号 : 70610202