WB を添加した窒化ケイ素の微構造及び機械的特性に及ぼす焼結条件の影響

日向秀樹・Mark I. Jones*・平尾喜代司*・山内幸彦*

ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所, 463-8687 名古屋市守山区下志段味 2268-1

*産業技術総合研究所シナジーマテリアルセンター, 463-8687 名古屋市守山区下志段味 2268-1

Influence of Sintering Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics with WB Addition

Hideki HYUGA, Mark I. JONES,* Kiyoshi HIRAO* and Yukihiko YAMAUCHI*

Fine Ceramics Research Association, 2268-1, Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687

*Synergy Materials Research Center, AIST, 2268-1, Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites with high wear resistance were fabricated by reduction reaction of tungsten boride (WB) under hot-press sintering in a nitrogen atmosphere. Composites sintered above 1850°C consisted of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, W, W_2B and W_2C . The Si_3N_4 matrix grains in the composite were composed of an elongated and bimodal structure similar to conventional Si_3N_4 . Mechanical properties, i.e. fracture toughness and strength, were almost the same as monolithic Si_3N_4 ceramics produced under the same sintering conditions and with the same additive system.

[Received July 14, 2003; Accepted December 9, 2003]

Key-words : Silicon nitride, Composite, Microstructure, Mechanical properties

1. 緒 言

セラミックスは耐食性及び耐摩耗性に優れるため、摺動部材としての利用に関し多くの研究がなされている。中でも窒化ケイ素セラミックスは転動型の摺動において優れた耐摩耗性を示すことから、近年ハードディスクのベアリング等に適用されており、その使用量は年々増加の傾向を示している。一方、滑り型の摺動部品に、窒化ケイ素が利用されている例はほとんどない。これは、乾燥下での滑り摩擦における窒化ケイ素の耐摩耗性と関係があると考えられる。無潤滑下で窒化ケイ素・窒化ケイ素を組み合わせた場合の耐摩耗性に関しては、他のセラミックス同種材同士の耐摩耗性と比較して明らかに劣ることが報告されている¹⁾。無潤滑下における窒化ケイ素の耐摩耗性を向上させるためにさまざまな手法が試みられているが、著者らは窒化ケイ素柱状粒子の配向制御及び粒界相を制御することで、耐摩耗性を大きく改善できることを報告した^{2),3)}。

また、固体潤滑剤を分散することで低摩擦性を発現させ、摺動時の剪断応力を低減することで低摩耗性を得るという手法も存在する。現在知られている固体潤滑材の代表的なものはグラファイト及びBN等の層状構造をもつ化合物があるが、これらを直接添加した複合体では一般に機械的特性が低下することが数多く報告されている^{4),5)}。

近年、摺動時に固体潤滑性を発現する物質を材料中に分散させる手法等も報告されている。この手法は材料の機械的性質を損なわずに、耐摩耗性を向上させることが可能である。Iizukaらは含浸法を利用して、窒化ケイ素/ケイ化モリブデン複合材料を作製した⁶⁾。その複合材料は、再酸化処理をすることにより固体潤滑性をもつ三酸化モリブデンが表面に生成し、無潤滑下において摩擦係数0.5程度を示す。この低摩擦係数に加えて、表面の固体潤滑成分が、摺動時の引張り応力を緩和するため、従来の窒化ケイ素と比較して耐摩耗性が優れている。

前述のモリブデンと同様にタングステンも硫化物及び酸化物が固体潤滑性を示すことが知られている。中でも金属タングステンには摺動時に酸化されることで体積が約3倍に増加し、少量

の添加でも効果的な固体潤滑効果が期待できる。窒化ケイ素/タングステン系複合材料を作製する従来からの手法としてはタングステン金属の直接添加とタングステン酸化物添加の方法が考えられるが、タングステン金属の直接添加は金属微粉を使用するために取り扱いが難しい。一方、タングステン酸化物を添加しようとする場合、その酸化物は蒸気圧が高いために組成が変動しやすい。

そこで、著者らはタングステン源としてホウ化タングステン(WB)を窒化ケイ素に添加し、素素中 1950°C でホットプレスすることにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の作製を行った。乾燥下の滑り摩擦において得られた複合材料は、摩擦係数に大きな変化は見られなかったが、従来の窒化ケイ素と比較して明らかに耐摩耗性に優れることを報告した⁷⁾。しかしながら、本手法による $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料については、焼結条件が構成相、微構造及び機械的特性等に及ぼす影響は十分に解明されていない。そこで、WBを出発原料とした $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料を作製する過程で、その焼結条件が複合材料中の構成相、微構造及び機械的特性について与える影響について調べたのでここに報告する。

2. 実験方法

出発原料として72 mass% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末 (E10グレード, 宇部興産製), 4.0 mass% Y_2O_3 (RU-P, 信越化学工業製) 及び4.0 mass% Al_2O_3 (AKP-50, 住友化学製) 及び20 mass% のWB (平均粒子径 $1.6\ \mu\text{m}$ 最大粒子径 $3\ \mu\text{m}$, 日本新金属製)を秤量し、エタノールを分散媒として遊星ボールミル混合を行った。ここで添加したWBの量は、焼結後にすべてWになると仮定すると約4 vol%に相当する。また、比較材として Al_2O_3 及び Y_2O_3 を同助剤組成で添加した窒化ケイ素スラリー (5 mass% Al_2O_3 -5 mass% Y_2O_3 添加) も同様の手法により作製した。得られたスラリーをエバポレーターによって吸引乾燥した後、目開き $150\ \mu\text{m}$ のふるいを通して混合粉末とした。これらの粉末を 1650°C 1 h, 1750°C 1 h, 1850°C 1 h, 1950°C 1 h, 1950°C 2 h, 1950°C 4 h 及び8 hの条件で、900 kPa窒素の雰囲気下において圧力30

MPaでホットプレス焼結を行った。この際、セラミックス/金属複合材料作製過程において通常用いられる水素還元処理は行わなかった。

得られた焼結体を切断後、アルミナ乳鉢によって粉碎し、X線回折 (RINT2500, 理学電機製) によって構成相の同定及び炭素量の分析 (Model WR12, carbon determination, Leco Co., U.S.A.) を行った。また、焼結体中の窒化ケイ素の α 率を α - Si_3N_4 (201) 面及び β - Si_3N_4 (101) 面の積分強度より算出した⁸⁾。また焼結体を研削及び研磨後、研磨面及びプラズマイオンエッチング装置を用いてエッチング処理を行った面を走査型電子顕微鏡 (JSM6330F, 日本電子製, 以下 SEM) によって観察した。研磨には通常のダイヤモンドスラリーを用いる方法とケミカルメカニカルポリッシング (CMP)⁹⁾の二種類の手法を用いた。この際、溶媒は蒸留水、相手材は助剤組成の窒化ケイ素を使用し、機械的なダメージをできるだけ減少するためにアプレッシブ砥粒を用いなかった。また、この組織観察には観察面ではAuを蒸着したものを用いた。更にAuを蒸着していない通常のダイヤモンドスラリーを用いて研磨した試料表面の元素分析をEDS (JED-2140, 日本電子製) にて行った。

機械的特性の評価としては、 $3 \times 4 \times 40$ mmの形状に加工した試験片を用いて、4点曲げ強度、IF法 (196 N) による破壊靱性値 (K_{IC})、超音波法パルス法によるヤング率及びビッカース硬度 HV10 (荷重98 N) の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 焼結温度及び焼結時間による構成相の変化

図1(a)に混合粉末及び1550, 1650, 1750, 1850, 1950°Cで1 h焼結した試料のX線回折結果を示す。合わせて、表1にWB無添加の窒化ケイ素材料及び $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の各温度における窒化ケイ素粒子の α 率を示す。1550°Cで焼結した試料では、窒化ケイ素の結晶相は α - Si_3N_4 であり、 β - Si_3N_4 のピーク強度は非常に低いものであった。しかしながら、焼結温度を上げることで α - Si_3N_4 のピークは減少し、1850°C以上で焼結した試料では、窒化ケイ素の結晶相は β - Si_3N_4 のみとなっていることが確認された。WBを添加することでわずかながらではあるがマトリックスである窒化ケイ素の α 率が無添加のものと比較して高いことが確認された。しかしながら、各温度においてその差はわずかであり、WBの添加は窒化ケイ素の α - β 相変態に大きな影響を与えていないと考えられる。

一方、添加したWBは、1550°Cにおいて、既にピークが消失し、代って W_2B のピークが確認された。更に焼結温度が1850°C以上において、 W_2B のピーク強度も著しく減少し、代ってWのピークが生じていることが確認された。また、図1(c)に示すように、55.2°のh-BN(004)面に相当する位置で、h-BNのピークが確認された。一方、WB粉末のみを1950°Cで2 h、窒素中でホットプレス焼結した場合も、同様にWBは分解しWと六方晶-BN (以下 h-BN) が生成していた。(図1(b)) このことは、出発原料として添加したWBが最初に W_2B となり、更に温度を上げることによりWとBNへと段階的に変化していることを示唆している。

以上の結晶相以外に反応相として、 W_2C が確認された。出発原料、混合粉末及び焼結体の炭素分析の結果を表2に示す。それぞれの出発原料においては、炭素成分はほとんど含まれていないことが確認された。これらの結果から、複合則による混合粉末中の炭素量を計算したところ、計算値が0.014に対して、混合粉末の実測値は0.1と約7倍増加していた。また、焼結体の炭素の増加量は混合粉末に対してわずかに増加している

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites with various sintering temperature, (b) WB powder sintered at 1950°C for 2 h, (c) Si_3N_4 monolith and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composite sintered at 1950°C for 1 h.

ことも確認された。以上のことから、 W_2C はプロセス中に混入した炭素とタングステンが反応したと考えられる。本焼結における W_2C 生成の主炭素源としては、原料粉末に含まれる不純物炭素ではなくプロセス上で混入していると考えられ、特に原料混練時¹⁰⁾にその多くは混入していた。また、焼結体中の

Table 1. α Ratio of Si_3N_4 Monoliths and the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ Composites with Different Sintering Temperature

Sintering temperature/ °C	1550	1650	1750	1850	1950
	%	%	%	%	%
Si_3N_4 Monoliths	86.5	20.2	3.1	0	0
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites (20.11 mass % WB addition)	93.6	24.4	3.5	0	0

Table 2. Carbon Analysis Results of the Powders and the Sintered Body

	carbon content mass %
Starting powder	
Si_3N_4	0.010
Y_2O_3	0.140
Al_2O_3	0.019
WB	0.005
Mixed powder (Calculated value)	0.014
Mixed powder (Measured value)	0.10
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composite sintered at 1950 °C for 1h	0.12

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites sintered at 1950°C with various sintering time.

炭素量の増加は、焼結時に黒鉛ヒーター及び黒鉛ダイスを使用していることから、これらから発生する CO 等の炭素を含むガス成分の影響と考えられる。

1950°Cで焼結時間を変えて $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の X 線回折の結果を図 2 に示す。焼結時間が長くなっても、構成相に大きな差違は生じず、主となる構成相は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び W であり、新たな結晶相の存在は確認されなかった。また、その他の結晶相である W_2B 及び W_2C 相においてもピーク強度比が変わる等の変化は確認されなかった。このことから、本焼結条件においては W_2B の分解反応は、緻密化後には進行しないものと考えられる。

(A)

(B)

(C)

Fig. 3. (A) SEM images of the polished surfaces of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composite, a) Conventional Polishing, b) Chemo-Mechanical polishing (CMP).

(B) EDS analysis results of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composite.

(C) SEM images of the Chemo-Mechanical polished (CMP) surface of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites.

3.2 焼結温度及び焼結時間による微構造の変化

図 3 (A)に1950°Cで1 h 焼結した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の通常のダイヤモンド砥粒を用いた研磨面及び CMP 研磨面の SEM 像を示す。両 SEM 像ともに球状の白い粒子が均一に分散していることが確認された。この白い粒子は最大で $3 \mu\text{m}$ であり、凝集せず均一に分散している。また、通常のダイヤモンド砥粒を用いた研磨面では、試料表面に球状の気孔のようなものも確認されるが、CMP 研磨面ではこのような気孔は確認されなかった。この気孔のサイズは白く分散した粒子とほぼ同等のサイズであった。このことから、研磨面で観察される球状の気孔は分散相である白い粒子が研磨時に脱落した痕と考えられる。この結果は分散粒子とマトリックスである窒化ケイ素界面の結合強度が弱いことを示唆している。

図 3 (B)に作製した複合材の EDS 分析の結果を示す。直径が $3 \mu\text{m}$ 程度の粒子には W 及び B が確認されるものと W のみが確認されるものがあったが、直径が $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子は W のみが確認された。X 線回折の結果と照らし合わせると粗大な粒子のうち W 及び B が確認された粒子は W まで還元されなかった

W_2B であると考えられる。また、分散粒子の中で微細な粒子は焼結時に生成した W であると考えられる。 WB 、 W_2B 及び W の比重はそれぞれ 15.1 、 17.1 g/cm^3 及び 19.2 g/cm^3 であり、 WB が W_2B 、 W と還元される過程で体積の減少は 20% 程度である。つまり、分散粒子の $3 \mu\text{m}$ というのは、出発原料の WB の最大粒径をほぼ反映した結果となっており、焼結時の凝集によって粗大な粒子が生じないことを示唆している。

分散している W 粒子近傍には通常のマトリックスと比較して、コントラストの暗い部分が確認された (図 3(C))。このようなコントラストの黒い部分はマトリックス上に孤立した形でも存在しているが多くの分散粒子近傍に確認された。EDS 分析によると、この暗い部分は B 及び N 成分が多いことから、この部分は $h\text{-BN}$ であると考えられる。

また、分散粒子とマトリックスとの界面がはく離している部分も多く確認された (図 3(C))。 W の熱膨張係数 ($4.5 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) は窒化ケイ素の熱膨張係数 ($3.0 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) と比較して大きい。また添加した WB は焼結時の保持温度近辺で W_2B から W に変わる。このときの体積収縮が 20% 程度ある。つまり、この熱膨張係数の差及び W_2B が W に変わるときの体積変化のため、窒化ケイ素と W 及び W_2B の界面の結合は非常に弱いものとなっており、通常のダイヤモンド砥粒による研磨時には、この弱い界面で粒子の脱落が生じたものと推察される。

図 4 に各温度で焼結した焼結体のエッチング面の SEM 像を示す。 1550°C での焼結体中の窒化ケイ素粒子は非常に微細かつ球状であるが、焼結温度を高くすることで $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に特徴づけられる柱状の粒子が増加し、bi-modal な組織となっていることが確認された。

1950°C で 1 h 及び 8 h で焼結した WB 無添加窒化ケイ素材料と $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の SEM 像を図 5 に示す。焼結時間 1 h 及び 8 h で焼結した場合、共に WB 添加による窒化ケイ素の微構造すなわち粒径及びアスペクト比の大きな差異は確認できなかった。つまり WB の添加は窒化ケイ素の粒成長挙動に大きな影響を与えていないことが確認された。 Hirano らは $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料作製時に、第二相として添加した SiC 粒子が窒化ケイ素柱状粒子成長時にピニング効果を起こすことで粒成長を抑えることを報告している¹¹⁾。液相焼結 Si_3N_4 の緻密化と粒成長挙動は $\alpha\text{-}\beta$ 相転移及び溶解-再析出機構によって進行する。液相焼結初期においては、固相焼結と同様に粒子の再配列が重要となる。本焼結手法であるホットプレスでは外圧を加えているために、焼結初期における粒子の再配列、すなわち緻密化を促進させる。また、緻密化後の粒成長の機構が、添加した焼結助剤より生じる液相を介した液相焼結機構である溶解-析出によって進行する。このため、分散粒子による粒成長阻害に対する影響は固相焼結時における第二相分散の場合と比較して小さく、その結果、 WB を添加した場合と添加しなかった場合で微構造に大きな差が生じなかったものと考えられる。

3.3 機械的特性

表 3 に各温度で 1 h の焼結体の密度を示す。 1550°C の焼結体は密度 3.67 Mg/m^3 であったが、 1650°C 以上で焼結した場合には $3.75 \sim 3.76 \text{ Mg/m}^3$ の密度が得られた。この複合体は in-situ での反応によって生成する化合物の割合の決定が困難であるために、理論密度というものが決定できない。添加した WB がすべて W と BN になると仮定した場合の密度は 3.84 Mg/m^3 であり、 3.76 Mg/m^3 はこの密度の 97.6% に相当する。

図 6 (a) に焼結温度を変えて作製した試料の破壊靱性値を示す。 WB 無添加窒化ケイ素材料及び $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料ともに、焼結温度を高くすることで破壊靱性値も増加した。またその増

Fig. 4. Microstructure of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites with various sintering temperature.

Fig. 5. Microstructure comparison of Si_3N_4 monoliths and the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites sintered at 1950°C with different sintering time.

Table 3. Density of the Fabricated the Composite with Different Sintering Temperature

Sintering temperature / $^\circ\text{C}$	1550	1650	1750	1850	1950
Bulk density / Mg m^{-3}	3.67	3.74	3.75	3.75	3.76

加の割合もほぼ同等であった。このことは、焼結温度を高くするとマトリックスである窒化ケイ素の柱状粒子が成長するため窒化ケイ素の高靱化機構であるクラックの偏向及びブリッジング-プルアウト機構により破壊靱性値が増加したのと考えられる。

Fig. 6. Relationship between fracture toughness and (a) sintering temperature of Si_3N_4 monoliths and the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites, (b) holding times of Si_3N_4 monoliths and the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites.

一方、 1950°C で保持時間を変えた場合の破壊靱性値を図6(b)に示すが、保持時間が2 hまでは破壊靱性値の向上が見られたが、それ以上保持時間を長くしても破壊靱性値の更なる向上は確認できなかった。この傾向もWB無添加窒化ケイ素材料、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料ともにほぼ同様の傾向であった。

図7に試料の4点曲げ強度を示す。焼結温度高くすることでWB無添加窒化ケイ素材料及び $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料ともに、強度もまた増加していくことが確認された(図7(a))。この傾向は破壊靱性値と同じ傾向であった。 1950°C での保持時間を変えたところ(図7(b))、保持時間2 hの試料が最も高い強度を示し、それ以上保持時間を長くすると強度は低下する傾向が確認された。最も高い強度を示した 1950°C で保持時間が2 hの試料でWB無添加窒化ケイ素材料及び $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の両方の破壊源寸法を計算したところ、双方 $25\text{ }\mu\text{m}$ と算出された。つまりこの強度を支配しているのは破壊靱性値であり、複合材においてもマトリクス部の物性が支配しているものと考えられる。

つまり、焼結温度を上げることで強度及び破壊靱性、共に大きくなるのは窒化ケイ素マトリクスの柱状粒子の成長に伴い破壊靱性値が向上することで破壊強度もまた大きくなったものと考えられる。しかしながら、 1950°C で4 h以上の焼結を行った場合にそれ以上の強度上昇は確認できなかった。このことは破壊靱性値の傾向と一致している。

これらの結果より、添加したWBは焼結時に W_2B 及びWに変化するが、凝集せずに均一に分散すること及び分散粒子の形状が球状であることから、分散粒子を原因とする破壊源寸法が増大しない。また、WBの添加は α - β 転移を含む窒化ケイ素柱

Fig. 7. Relationship between fracture strength and (a) sintering temperature of Si_3N_4 monoliths and the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites, (b) holding times of Si_3N_4 monoliths and the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ composites.

状粒子の成長を大きく阻害することがないために、マトリックスである窒化ケイ素の微構造はWB無添加窒化ケイ素材料と比較しても大きな違いが見られない。つまり、窒化ケイ素の強靱化機構である大きく成長した柱状粒子によるクラックの偏向及びブリッジング-プルアウトは、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料においても同様に働いていると考えられる。更に、焼結時の保持時間を長くした場合に顕著な破壊靱性値の向上が確認できなかったのは、窒化ケイ素マトリクス中の成長した柱状粒子の割合が増加し、粒度分布がブロードになっている影響が考えられる。窒化ケイ素セラミックスにおいて粒度分布がブロードになった場合、強度及び破壊抵抗(fracture resistance)は低下の傾向を示すことがBecherらによって報告されている¹²⁾。これと同様の機構によって、本複合体では4 h以上の保持時間では破壊靱性の更なる向上が見られないために、粒成長のため破壊源寸法が大きくなり、強度もわずかながらではあるが低下したものと考えられる。

図8に焼結温度を変えて作製したWB無添加窒化ケイ素材料及び $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{W}$ 複合材料の硬度の変化を示す。 1550°C の焼結体は緻密化が完全ではないために硬度が低いと考えられる。 $1650\sim 1750^\circ\text{C}$ で焼結した試料の硬度はほぼ一定の値を示したが 1850°C 以上になるとわずかながら低下した。 W_2B の硬度の報告例は現在のところないが、Wの硬さ $2.5\sim 5.0\text{ GPa}$ ^{*1}に対して、WBの硬さは 36.3 GPa 、 W_2B_5 の硬さは 26.1 GPa ^{*2}であり明

*1 東邦金属(株)カタログ

*2 日本新金属(株)カタログ

Fig. 8. Relationship between fracture toughness and sintering temperature of Si₃N₄ monoliths and the Si₃N₄/W composites.

Table 4. Summarized Mechanical Properties of Si₃N₄ and the Fabricated Composite Sintered at 1950°C for 2 h

	Fracture strength (MPa)	Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	Vickers hardness (GPa)	Young's Modulus (GPa)
Si ₃ N ₄	1100	6.2	15.0	305
Si ₃ N ₄ /W composite (20.11 mass % WB addition)	985	6.0	12.4	285

らかにホウ化物は金属 W よりも硬く W₂B もこの程度の値をとるものと考えられ、1850°C以上の焼結温度では、ホウ化物が金属 W になることにより、硬度が低下したものと考えられる。またすべての焼結条件で WB 無添加の窒化ケイ素と比較して低い値を示した。このことは弾性率と関係があると考えられる。

表 4 に 1950°C, 2 h で焼結した同じ助剤組成の WB 無添加窒化ケイ素材料及び Si₃N₄/W 複合材料の機械的特性の一覧を示す。Si₃N₄/W 複合材料は強度及び靱性とも WB 無添加窒化ケイ素材料と比較して、わずかながら低いがほとんど同等といえる。

しかしながら、ヤング率に関してはヤング率の高いタングステン^{(13),(14)}を添加しているにもかかわらず、明らかに低下していることが確認された。弾性率は気孔以外の構造に比較的不敏感な物性であるが、本複合材料では低下の傾向を示していた。

これは、SEM 観察で確認された熱膨張係数差及びタングステン生成時の収縮による界面のはく離が原因で、弾性的には分散粒子が気孔と同等の作用をしているものが存在するためと考えられる。またこの弾性率の低下によって硬度も低下したものと考えられる。

4. 結 論

耐摩耗性に優れた Si₃N₄/W 複合材料の焼結条件と微構造、結晶相及び機械的特性との関係を調査し、以下の知見が得られた。

(1) 出発原料として添加した WB は焼結時に W₂B, W と段階的に、還元され、その焼結条件によって、焼結体中のタングステン化合物の相は異なる。また、1850°C以上の焼結によってタングステン金属が分散した Si₃N₄/W 複合材料が得られることが確認された。また、焼結体中のマトリックスである窒化ケイ素粒子の微構造には大きな影響を与えないことが確認された。

(2) 機械的特性は同焼結条件で作製した WB 無添加窒化ケイ素材料と比較した場合、強度及び破壊靱性は同等で硬度及び弾性率に関しては低下する傾向が確認された。

(本研究の一部は、2002年9月23日、日本セラミックス協会第15回秋期シンポジウムにおいて発表したものである)

謝 辞 本研究は経済産業省産業技術環境局が推進する産業技術基盤研究開発プロジェクト「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。

References

- Andersson, P. and Holmberg, K., *Wear*, Vol. 175, pp. 1-8 (1994).
- Hyuga, H., Sakaguchi, S., Hirao, K., Yamauchi, Y. and Kanzaki, S., *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, Vol. 22, pp. 197-202 (2001).
- Nakamura, M., Hirao, K., Yamauchi, Y. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84, pp. 2579-2584 (2001).
- Thevenot, F., Doche, C., Mongeot, H., Guilhon, F., Miele, P. and Bonnetot, B., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 17, pp. 1911-1915 (1997).
- Lutz, E. H. and Swain, M. V., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, pp. 67-70 (1992).
- Iizuka, T., Murao, T., Yamamoto, H. and Kita, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 699-703 (2001) [in Japanese].
- Hyuga, H., Jones, M. I., Hirao, K. and Yamauchi, Y., *J. Mater. Res.*, Vol. 18, pp. 2262-2267 (2003).
- Ichikawa, K., "Chikkakeiso-Seramikkusu," Ed. by Sōmiya, S., Yoshimura, M. and Mitomo, M., Uchida Rokakuho (1987) pp. 90-90 [in Japanese].
- Komanduri, R., Umehara, N. and Raghunandan, M., *Trans. ASME; J. Tribol.*, Vol. 118, pp. 721-727 (1996).
- Herbell, T. P., Glasgow, T. G. and Orth, N. W., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 63, pp. 1176-1178 (1984).
- Hirano, T. and Niihara, K., *Mater. Lett.*, Vol. 22, pp. 249-254 (1995).
- Becher, P. F., Sun, E. Y., Plucknett, K. P., Alexander, K. B., Hsueh, C. H., Lin, H. T., Waters, S. B., Westmoreland, C. G., Kang, E. S., Hirao, K. and Brito, M. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 2821-2830 (1998).
- Sekino, T., Niihara, K., *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 3943-3949 (1997).
- Oliver, W. C. and Pharr, G. M., *J. Mater. Res.*, Vol. 7, pp. 1564-1583 (1992).