拡散の遅いものによって律速されるので、本来ならば TiC の焼結はチタンの拡散によって律速されるはずであるが、本研究では炭素の拡散によって律速されるという結果になった。アルミナの焼結でも同様の矛盾した結果が報告されており^{18), 19)}、この場合には本来律速種となる酸素イオンの拡散が粒界によって促進されることによると説明されている。本研究でもチタンの拡散が粒界によって促進されると考えれば、上の結果を説明できるが、詳細は現段階では不明である。

謝 辞 試料の化学分析では住友金属鉱山(株)中央研究所の御手洗征明博士にお世話になりました。

文 献

- 植松敏三, 木枝暢夫, 桜井 修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯協, **90**, 597-603 (1982).
- S.S. Ordan'yan, A.E. Kravchik and V.S. Neshpor, *Sov. Phys. Powder Metal. Met. Ceram.*, **5**, 368-70 (1978).
- E.K. Storms, "The Refractory Carbides", Academic Press (1967) p. 1-17.
- O.K. Kriege, LA-2306 (1959).
- F.W. Glaser and W. Ivanick, *Trans. AIME*, 387-90 (1952).
- 阿部 弘, 川合 実, 原守 久, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会 (1979) p. 13-24.
- Y. Kumashiro, A. Itoh, T. Kinoshita and M. Sobajima, *J. Mater. Sci.*, **12**, 595-601 (1977).
- D.L. Kohlstedt, *J. Mater. Sci.*, **8**, 777-82 (1973).
- L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press (1971) p. 180.
- A.L. Stuijts, "Nitrogen Ceramics", Ed. by F.L. Riley Noordhoff International (1977) p. 331-50.
- 小松和蔵, 下平高次郎, 化学総説, No. 9, p. 237-62 (1975).
- W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205-12 (1955).
- R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 461-66 (1973).
- S. Sarian, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3305-10 (1968).
- S. Sarian, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5036-41 (1968).
- S. Sarian, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3515-20 (1969).
- W.W. Smeltzer and J.G. Desmaison, "Nitrogen Ceramics", Ed. by F.L. Riley, Noordhoff International (1977) p. 219-36.
- A.E. Paradino and R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 133-36 (1963).
- R.E. Mistler and R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 60-61 (1971).

論 文・Paper

炭化ケイ素ウイスキーで強化した窒化ケイ素 複合セラミックスの機械的特性

上 野 和 夫・樋 端 保 夫

(大阪工業技術試験所)

炭化ケイ素 ウイスキーを強化用繊維として複合した窒化ケイ素複合セラミックスを、1800°C、34.3~39.2 MPa の条件で加圧焼結法により製造し、その機械的性質について検討した。ウイスキーは焼結体内でホットプレス方向と垂直な面に2次元配向した。本複合体の曲げ強度は室温から1300°Cまで590~680 MPaであり、高温での強度の低下は極めて小さい。複合体は40 wt%以上の複合では密化が困難であり、10%近くの気孔が残留する。しかし、複合体の強度は気孔の影響は少なく、この複合体は内部の欠陥に対して鈍感となる。これはウイスキーを複合することによって、成形体内部に微細な、制御された欠陥を導入したこととなり、応力集中を抑制するものと推察される。室温強度に対するワイブル解析を行ったところ、ワイブル数 $m=25$ の値が得られ、この複合体が従来の Si_3N_4 セラミックスに比較して、極めて信頼性が高い材料であることが分った。

(1983年4月8日受付)

Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramic Composite Reinforced with Silicon Carbide Whisker

Kazuo UENO and Yasuo TOIBANA

(Government Industrial Research Institute, Osaka)
(Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

A ceramic composite of silicon nitride reinforced with silicon carbide whisker was fabricated by hot-pressing at 1800°C under 34.3–39.2 MPa and its mechanical properties were evaluated. Two dimensional alignment of the whisker perpendicular to the pressing direction was facilitated in the sintering process. The composite had a bending strength of 590–680 MPa at a room temperature up to 1300°C, showing that it was degraded only little at 1300°C. The addition of the whisker over 40 wt% made it difficult to density the composite, resulting in an decreased porosity of over 10%, which, nevertheless, did not cause a decrease in the strength of the composite. This suggests that the addition of the whisker introduce the controlled defects finely in the composite to prevent the stress-concentration and make the composite insensible to the inner defects or cracks. Statistical analysis gave a Weibull's modulus of 25 for the room temperature strength of the composite, which indicate that the mechanical reliability of the composite was much higher than that of ordinary Si_3N_4 ceramic.

[Received April 8, 1983]

Key-words: Fiber-reinforced ceramic, Silicon nitride, Silicon carbide whisker, Bending strength, Weibull's modulus

1. 結 論

ディーゼルエンジンなどの熱機関の高効率化のための運転温度の上昇に伴い、金属に代わり耐熱性に優れたセラミックスがそれら機関の構造部材として近年用いられつつある。しかし、セラミックスは微小な傷に敏感であり、応力集中が容易に起こり、急速な破壊が進むという弱点をもつ。これがセラミックスの機械構造部材への応用を阻害する大きな要因となっている。

このセラミックスのもろさを克服する一つの方法として、繊維強化法がある¹⁾。その効果として、① 繊維とセラミックスとの界面における結合が適当であるならば、高強度の繊維が荷重を担い（破壊強度の向上）、② 繊維がセラミックスから引き抜けるならば、そのことによるクラック先端でのエネルギー吸収が起こり（破壊靱性の向上）、③ 繊維がクラック進行速度を抑制し、クラック進行方向を複雑に屈曲させることにより破壊面の面積を増大させる（破壊エネルギーの増大）、などがある。

著者らは、エンジニアリングセラミックスとして注目されている窒化ケイ素 (Si_3N_4) の繊維強化複合体を製造し、その機械的性質を調べることににより次世代の材料として繊維強化セラミックス (FRC) の可能性について検討した。本論文では強化用繊維として炭化ケイ素ウイスカーを用いた Si_3N_4 -FRC の製造及びその機械的特性について報告する。

2. 実 験

2.1 原 料

Si_3N_4 粉末（東芝セラミックス社製）は平均粒径 1.01 μm の α 型 (>92%) であり、その化学分析値は以下のとおり：Si 59.20 wt%, N 37.9 wt%, C 0.92 wt%, O 1.82 wt%, Fe 0.007 wt%, Ca 0.007 wt%, Al < 0.005 wt%, Mg 0.001 wt%。炭化ケイ素ウイスカー（東海カーボン社製）は太さ約 0.5 μm 、長さ 50–500 μm の β 型ひげ結晶で、その引っ張り強度は 3–14 GPa、

引っ張り弾性率は 400–700 GPa である。

焼結助剤として、酸化イットリウム（三菱化成社製）及び酸化ランタン（三菱化成社製）の混合酸化物を用いた²⁾。いずれも純度 99.9% 以下である。その添加率は両者を併せて 10–20 mol% である。

2.2 製造プロセス

図 1 に本 FRC の製造プロセスを図示した。炭化ケイ素ウイスカー（以下、 $\text{SiC}(w)$ ）は市販品の状態では、互いに絡み合っているのので、FRC 製造のためには分散状態で複合させる必要がある。そのために、 $\text{SiC}(w)$ を機械的かくはんにより水中に分散させる。その後、フィルター（60–250 メッシュ）を通すことにより、未分散塊や粒状物を除く。この未分散塊は再度分散を行いフィルターに通す。 Si_3N_4 は所要量の助剤酸化物とボールミル（24 時間、エタノール使用）により混合し、その所要量を水中に分散せしめる。このときには超音波照射により分散を促進する。 Si_3N_4 と $\text{SiC}(w)$ を両者分散状態で混合し、5–10 分間超音波を照射して混合を完全に行い、吸引濾過を行う。濾過残渣であるグリーンシート（厚さ

Fig. 1. Fabrication process of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic.

1~3 mm) を所要試料の断面形状に切り抜く。焼結にはホットプレス法を用いた。BN を内壁にコートした加圧用黒鉛型内に上記グリーンシートの所要量を積層させ、誘導加熱方式により通常の加圧焼結を行った。焼結条件は 1800°C, 34.3~39.2 MPa, 15~90 分である。断熱材として黒鉛粉末を用いたので焼結時は Na+CO 雰囲気と考えられる。

2.3 特性評価

焼結後の試料は # 600 ダイヤモンドホイールで全面研磨し、アルキメデス法により比重を測定した。また焼結体の研磨面を X 線回折測定した。

強度試験用試料として、約 3×3×40 mm 形状の試料を切り出し、引っ張り応力面の両角を面取りした。測定は下部スパン 20 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で 3 点曲げ抗折強度を各試料に対して行い、3~4 試料の平均値を求めた。測定温度は空気中にて室温から 1300°C までである。

3. 結果及び考察

3.1 焼結体組織の観察

焼結後の試料におけるウイスカーの状態や粒界組織を調べるために、試料の実体顕微鏡観察及び X 線回折測定を行った。

図 2 に、30wt% SiC(w) を含む Si_3N_4 -FRC 試料鏡面の実体顕微鏡写真を示す。ウイスカーはもとの針状晶の形態を保っていることから、焼結時の高温でも Si_3N_4 や助剤酸化物に対して比較的安定であることが分る。焼結助剤として、 Y_2O_3 と Al_2O_3 の混合物を用いた場合、SiC(w) は多くのものが部分的にマトリックスに溶けたように観察された。また強度も室温から高温までマトリックス単味より 10~20 MPa 低い値であった。このことから、 Al_2O_3 は SiC(w) を強化繊維とする FRC には不適当であることが分った。この点、 Y_2O_3 - La_2O_3 系助剤は写真からも分るように、SiC(w) を損傷しているようには見えないことから、この FRC に対して Y_2O_3 -

Fig. 2. Microstructure of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic composite.

Al_2O_3 助剤よりも優れている。有効な繊維強化のためには繊維とマトリックス Si_3N_4 とがある程度の接合をしていることが望ましい。実体顕微鏡ではこの点については明らかにすることはできなかった。

図 2 は試料をホットプレス加圧方向から見た写真であるが、逆に側面から試料を観察するとウイスカーは加圧方向と垂直に配向していることが分った。これはあらかじめ薄板状に予備成形したグリーンシートを用いたこと、及びホットプレス過程での試料の収縮により、ウイスカーが結果的に 2 次元配向を引き起こしたためと考えられる。繊維強化の面からはこの 2 次元配向は有利であるが、試料自体の異方性が生じることになる。

図 3 には同じく重量で 30% の SiC(w) を複合した試料の X 線回折パターンを示す。焼結条件は 1800°C, 39.2 MPa, 60 分である。焼結前に α 型であった Si_3N_4 は焼結時間が 30 分以上ではその 80% 以上が β 型に転換する。最終的には 90 分間焼結で 100% β 化することが認められた。ただし、 α - β の比率は各結晶型に対応する特定の X 線回折ピーク強度より求めた。通常 (210) 線が用いられるが、SiC ピークと重なるため各結晶型の既知の相対強度を考慮して (110) ピークを評価に用いた。

Si_3N_4 , SiC 以外の結晶相として、焼結助剤として添加した Y_2O_3 及び La_2O_3 と Si_3N_4 , SiO_2 との反応生成物が見られた。この助剤系については既に報告したが²⁾、図 3 に見られるように、Y-Si-O-N 系と La-Si-O-N 系の両酸窒化物が粒界に存在している^{3), 4)}。Y 系として、N-melilite 型 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$), J 相 ($\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$), 及び H 相 ($\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_3\text{N}$) の 3 結晶化合物が、La 系として

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic composite. SiC whisker : 30 wt%.

$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 結晶が生成した。これらの粒界結晶相はいずれも融点が 1800°C 以上であるので、本 FRC の耐熱性を高めるのに有効である。

3.2 焼結時間の影響

SiC(w) を複合した Si_3N_4 -FRC の焼結に際しては、 SiC(w) が剛性であるため粉末の流動性が極めて悪い。そのために焼結は通常の Si_3N_4 粉末のみの場合より進みにくい。この FRC に対してち密化を進め、また反応による SiC(w) の劣化を最小にするための最も適当な焼結時間を知ることは重要である。そこで、30 wt% SiC(w) を添加した Si_3N_4 (組成; $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 85 : 7.5 : 7.5 \text{ mol}\%$)-FRC を、 1800°C 、39.2 MPa で 15, 30, 60 及び 90 分間ホットプレスして調製し、焼結体の相対密度及び強度を測定した。結果を図 4 に示す。相対密度は、実測かさ密度を仕込み組成より求めた計算密度で割った百分率で示す。粒界の結晶化率、逆に言えばガラス相の残存率が不明であるので計算密度は厳密には真の値でなく、したがって相対密度も幾分かの誤差を含む。

相対密度から判断すると、60 分以上の焼結時間でほぼ完全にち密な焼結体が得られる。30 分以下ではまだ 5% 近くの気孔が残存しており、ち密化は不足している。

一方、強度に関しては室温強度は相対密度ほど焼結時間の影響を受けず、ほぼ $590 \sim 680 \text{ MPa}$ であった。 1300°C での強度は相対密度と同様に、30 分以下の焼結時間の試料は 60 分以上のものより約 100 MPa 以上低い。相対密度は少し向上するものの、90 分焼結では強度はむしろ室温でも高温でも 60 分焼結体よりも低下した。

以上の結果から次の 3 点が指摘される。

第 1 点に、この FRC に対する焼結時間としては 60 分が最も適当であること。それ以下の焼結時間ではち密

Fig. 4. Strengths and relative density of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic composite. SiC whisker: 30 wt%.

化が不十分であり強度は低い。また 90 分焼結では逆に焼結時間が長すぎて強度劣化が見られた。この原因は明らかではないが、 SiC(w) の劣化が大きな要因であろう。

第 2 点として、15 分焼結体のように気孔率が 5% 以上もある焼結体でも室温強度は、完全にち密なものと同じような点がある。室温においては FRC はぜい性材料として振る舞い、したがって内部欠陥やき裂に対して極めて敏感である。通常の Si_3N_4 セラミックスでは、Ryshkewitch が提唱しているように、強度 (σ) は気孔率 (p) の指数に比例して低下する⁵⁾ ($\sigma = \sigma_0 e^{-bp}$ 。ただし σ_0 は $k=0$ のときの強度、 b は定数)。本 FRC はこの関係には従わず、このことから気孔に対しての敏感性が低下していることが分る。言い換えるならば、材料として内部の欠陥に対してのもらさが改良されたと言える。この点に付いては、この FRC のフラクトグラフィーに関する以前の報告⁶⁾ でも指摘したが、これはき裂の拡大を SiC(w) が抑制した繊維強化の効果に起因する。その靱性向上の機構は現在不明であるが、き裂先端での応力を SiC(w) が分担して担い、マトリックス Si_3N_4 への応力集中が防がれるためであろう。

第 3 点は高温強度についてである。図 4 から分るように 60 分以上焼結した FRC では、室温から 1300°C まで強度の低下がごくわずかである。この FRC に用いたマトリックス Si_3N_4 のみの焼結体では、室温強度は 1050 MPa と FRC よりも高いが、 1300°C では 735.5 MPa になり、約 30% 近い強度低下を示す²⁾。このことから、 SiC(w) により高温強度の低下が抑制されたと見ることができる。

この強度の温度変化を更に詳しくみるため、60 分焼結した 30 wt% SiC(w) 試料について、室温から 1300°C までの強度変化を図 5 に示す。900°C 付近までは強度はむしろ若干の向上が見られ、 1300°C まで安定した強度を示す。通常の Si_3N_4 セラミックスで見られる、 1000°C 付近からの強度低下は粒界に残存するガラス相による粒

Fig. 5. Change of the strength of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic with temperature. Whisker: 30 wt%.

界すべりに起因し、 Si_3N_4 セラミックスが塑性変形を生じて破断する。このようなマトリックス中に繊維が存在すると、繊維強化プラスチックのような繊維による強度向上効果が有効となる。と言うのも、室温付近では Si_3N_4 と SiC(w) の弾性率はあまり異ならず、 SiC(w) がその高強度性を生かして荷重を担う前に、マトリックス Si_3N_4 が破壊を引き起こしてしまい、有効な強化が生じないからである²⁾。したがって高温でのマトリックスの弾性率の低下が、繊維の効果を引き出したと考えられる。このように、比較的高強度であり、しかも 1300°C という高温まで安定した強度を示す特性は、他のセラミックス材料では見られない特徴である。

3.3 SiC ウィスカー添加率の効果

前節に記したとおり、 SiC(w) の添加により Si_3N_4 セラミックスのもろさの改良及び高温強度の劣化抑制効果が生じる。これらの効果はすべて 30 wt% SiC(w) 添加系についての結果であることから、ウィスカーの添加率がどのように影響するかは検討を要する事項である。

図 6 に、ウィスカーを 10~50 wt% 複合した Si_3N_4 -FRC の室温及び 1300°C での強度を示す。ただし、この実験においては、前節までの実験に用いた SiC(w) より、平均長さが 30~50% 短いウィスカーを用いた。そのため、強度は全般に今までの例より低い。焼結条件は 1800°C , 34.3 MPa, 60 分である。

室温強度は 50 wt% 添加まであまり変わらず 590~680

Fig. 6. Effect of whisker content on the strength of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic composite.

Table 1. Compositions and densities of SiC whisker- Si_3N_4 ceramic composite with various content of the whisker.

Composition(wt%)		Matrix composition(mol%)			Density	Relative
SiC	Si_3N_4 -oxides	Si_3N_4	Y_2O_3	La_2O_3		density(%)
10	90	30	5	5	3.40	98.8
20	80	85	7.5	7.5	3.45	98.3
30	70	85	7.5	7.5	3.30	94.8
40	60	80	10	10	2.99	84.9
50	50	75	12.5	12.5	3.12	88.4

MPa であった。のとき 40 wt% 以上 SiC(w) を複合した系では、前節にも記したが、粉末が焼結時に収縮し難く、そのため焼結助剤を多くしている。表 1 には各系での SiC(w) 添加率と Si_3N_4 組成、及び焼結体のかさ密度と相対密度を示す。40 wt% 以上 SiC(w) を添加した場合では、助剤量を多くしてももち密な焼結体は得られなかった。それにもかかわらず、室温強度が 590~680 MPa あることは SiC(w) により応力集中が防がれた結果であろう。40~50 wt% 複合した系では気孔率が 10% 以上あるにもかかわらず、同じ高い室温強度を示したことはこの効果を如実に物語っている。このときにはマトリックスはただ SiC(w) 同士の固着に役立つのみで、応力は SiC(w) が分散して担ったためと考えられる。しかし、高温での強度は添加酸化物量が增大するにつれて減少する。これは酸化物が多いために、その粒界結晶化が不十分となり、相当量のガラス相として残留し、高温で軟化するためと考えられる。粒界相が軟らかくなると容易に SiC(w) の引き抜きが起こり、応力を担う効果が失われるためである。逆に、10 wt% SiC(w) 添加系では、ち密化はよく進むにもかかわらず、 1300°C の強度は低くなる。これは、高温での強度劣化抑制のためには SiC(w) の添加量が不十分であったためであろう。これらの結果及び前節までの結果から、ウィスカー添加率と助剤酸化物量は 20~30 wt% SiC(w) 添加系の場合が最も適当であると結論できる。高温での使用を避けるならば、40~50 wt% ウィスカー添加系は十分高い強度を示す材料であることが認められた。これらの破壊靱性の測定については現在準備中である。

3.4 ワイブル解析

SiC(w) 複合 Si_3N_4 -FRC の破断面観察から、多くの焼結体における破壊起源は直径 50~100 μm のウィスカーの塊であることが分った⁶⁾。そこで、製造プロセスを改良し、この未分散ウィスカー塊を除けば強度が向上し、また強度値の信頼性も向上するものと期待できる。そこで、ウィスカー分散用として通常用いた 105 μm 開口径フィルターのほかに、53 μm 及び 250 μm 開口径フィルターを用いて、室温強度及び室温強度値に対するワイブル数 (m) を検討した。ワイブル解析に用いた試料数は 8 点である。

図 7 に、フィルター開口径に対する室温強度及びワイブル数の変化を示した。試料は 30 wt% SiC(w) 複合体である。フィルターの開口径が 53 μm と小さくなると、導入される欠陥の大きさも減少するため、100 MPa 近くの強度向上が見られた。逆に開口径を大きくして平均強度はあまり変わらない結果となった。

一方、ワイブル数の変化は顕著である。通常用いた 105 μm フィルターで処理した系でも $m \approx 23$ であり、 Si_3N_4 セラミックスの多くが $m = 10 \sim 15$ であることと

Fig. 7. Weibull's modulus and fracture strength vs. opening of filter. Sample: Si_3N_4 -30 wt% SiC whisker, hot-pressed at 1800°C under 39.2 MPa for 60 min.

比較すると、信頼性が高い。開口径が $53\ \mu\text{m}$ になると $m \approx 29$ となり、金属材料に近い信頼性を示す。一方、開口径 $250\ \mu\text{m}$ で処理した場合、 m は大きく低下した。したがって、大きさが $250\ \mu\text{m}$ 以下の欠陥が本 FRC の信頼性に影響していると考えられる。この場合、大きな欠陥が混入し、強度はばらつくが、それが破壊の原因になる確率はあまり高くなく、平均強度としては $105\ \mu\text{m}$ フィルターとほぼ同程度になったと考えられる。すなわち、大きな欠陥が混入したとしても、最も応力が負荷される位置に存在するとは限らず、必ずしもその欠陥が破壊の起源とはならないことを意味している。

既に報告されているように m の値を精度良く測定するためには、試料の数としては約 40 本以上が必要である⁷⁾。図 7 に示したワイブル数の値は極めて不確定な値と言わざるを得ない。そこで試料数をできるだけ多くし、しかも同一の焼結体から切り出すため、断面 $42 \times 47\ \text{mm}$ 、厚さ $10\ \text{mm}$ の焼結体を調製した。SiC(w) 添加率は 30 wt%，焼結条件は 1800°C 、24.5 MPa、60 分である。この焼結体より 18 本の試験体（断面：約 $3 \times 3\ \text{mm}$ ）を切り出し、常温強度値に対するワイブル解析を行った。この場合、ウイスキー分散用として開口径 $88\ \mu\text{m}$ のフィルターを用いた。ワイブルプロットを図 8 に示す。ワイブル数 $m=24$ が得られた。また最弱の 2 試料はともに応力負荷面の角から破断が生じていた。この 2 試料は試料長手方向と表面研磨の方向が一致せず、角にき裂が入ったため低強度で破壊したものである。ただ、この 2 試料の値を除いても $m=25$ であり、前の値と異ならない。

SiC(w) を複合することにより、 m 値が向上した理由は明確には不明であるが、次のようなことが原因として考えられる。すなわち、フィルターを通すことにより、

Fig. 8. Weibull's plots for 30 wt% SiC whisker- Si_3N_4 ceramic composite.

一定の大きさの欠陥が試料に導入され、一定の強度値を示したものと考えられる。この欠陥はウイスキーの塊と考えられるが、今後更に検討を要する。このように、本 SiC(w)- Si_3N_4 FRC は積極的に同一大の欠陥を導入することにより、材料としての信頼性を向上させると言った、従来にない特異な材料と考えられる。

4. 結 言

繊維強化セラミックス (FRC) は、セラミックスのろさの改善に対する一つの手法である。 Si_3N_4 セラミックスに強化用繊維として耐熱性かつ高強度の SiC ウイスキーを複合強化した FRC を製造し、その機能的特性を調べた。SiC ウイスキーを Si_3N_4 及び焼結助剤 ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) に分散・混合し、ホットプレス焼結 (1800°C 、34.3~39.2 MPa) により試料を得た。次の結果が得られた。

(1) 実体顕微鏡観察により、焼結体内では SiC ウイスキーは加圧方向に垂直な面にほぼ 2 次元的に配向し、また焼結後もウイスキーは針状結晶の形態を保ち、FRC の強化用繊維として有効であることが分った。

(2) 焼結時間の影響を見るため、15~90 分間焼結した。ほぼ完全にち密なセラミックスを得るためには 60 分以上が必要であるが、5% 近くの気孔が存在していても室温強度自体は焼結時間に関係なく 590~680 MPa を示す。このことは本 FRC が内部欠陥に対して鈍感であること、つまり材料として信頼性の向上効果があることが分った。

(3) ウイスキー添加率が 40 wt% 以上になると、10% 以上の気孔が残るが、室温強度はやはり 590~680 MPa と一定している。しかし、ウイスキー添加率が多

い場合、焼結助剤としての酸化物添加率を高くする必要があり、高温強度 (1300°C) は室温強度より低下する、20~30% ウィスカー複合した系では、室温から 1300°C まで強度低下がほとんど見られない。

(4) ウィスカーの分散処理に用いるフィルターの開口径を小さくすると、 Si_3N_4 -FRC の強度は向上し、同時に、室温強度値に対するワイブル数も高くなった。試料数を 18 本にした場合に、ワイブル数 $m=25$ が得られた。フィルターによる大きさのほぼそろった欠陥の導入に起因すると推定される。

文 献

- 1) E. Fitzer, Proc. of International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics (1978) Japan p. 618-73.
- 2) 上野和夫, 樋端保夫, 窯協, **91**, 409-14 (1983).
- 3) R.R. Wills, S. Holmquist, J.M. Wimmer and J.A. Cunningham, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1305-09 (1976).
- 4) M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matui, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2359-64 (1982).
- 5) E. Ryshkewitch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 65-68 (1953).
- 6) 速水諒三, 樋端保夫, 上野和夫, 材料科学, **19**, 335-40 (1983).
- 7) 川合 実, 阿部 弘, 旭硝子研究報告, **30**, 111-20(1980).

論 文・Paper

Ca_2SiO_4 の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に及ぼす熱履歴の影響

柴田 純夫・岸 和 博・浅賀喜与志・大門 正 機

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

高温相安定化剤等を含まない純粋な C_2S の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の詳細を明らかにするために、純薬合成した $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を 800~1500°C で 10 分間~48 時間加熱処理し、急冷した試料中の β 相と γ 相の生成比を求めた。更に顕微鏡観察を行い、考察した結果、以下のような知見を得た。

- (1) $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 比は加熱温度、加熱時間により複雑に変化する。
- (2) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を 1000°C 以下で加熱処理後、急冷すると $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は処理時間とともに増加し、加熱時の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移による α' 生成量に依存していることが分った。
- (3) 1000~1400°C に加熱処理した場合には $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の際の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の粒径に依存し、まず焼成温度、焼成時間が増すにつれて $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が減少し、更に高温かつ長時間になると再び $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が増える。

γ 相の核生成と生成した核が β 相中を結晶成長することにより $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が起こり、 γ 相の核は $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 粒子の表面にのみ生成すると考えられる。粒径が数 μm のときに $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 生成量は最大となる。

- (4) 1500°C 熱処理した場合には、 α' 変態安定温度で処理した場合は異なり、焼成時間、粒径にかかわらず $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は少ない。

(1983 年 4 月 11 日受付)

Effect of Thermal History on $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation of Pure Ca_2SiO_4

Sumio SHIBATA, Kazuhiro KISHI, Kiyoshi ASAGA and Masaki DAIMON

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology
12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Synthesized $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ samples were heated at 800~1500°C for 10 min~48 h, and cooled rapidly, in order to study the effect of thermal history on $\beta \rightarrow \gamma$ transformation of pure C_2S . The results obtained were as follows:

- (1) $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ratio varies in a complicated way depending on the heating temperature and time.