ホットプレス窒化ケイ素の各種特性に対する MgO 添加量の効果

岩佐美喜男・渡辺隆司*

(大阪工業技術試験所
*(株)栗本鉄工所 開発事業部)

Effects of MgO Content on Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride

Mikio IWASA and Takashi WATANABE*

(Government Industrial Research Institute, Osaka)
Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563
*Development Section, Kurimoto, Ltd.

Silicon nitride containing various amounts of MgO were hot-pressed at 1800°C and 300 kgf/cm² for 60 min, and their physical and tribological properties were investigated. Nearly full densities were obtained for sintered bodies containing 1-15 wt% MgO. The fracture toughness was low and its dispersion was much greater for MgO addition less than 5 wt%, as compared with MgO addition more than 5 wt%. The Vickers hardness decreased up to 5 wt% MgO content, and was almost constant with further addition of MgO. The tribological properties were measured, using a pin-on-disk friction and wear tester. The coefficient of friction was almost constant regardless of MgO addition. On the other hand, the specific wear rate scattered much for MgO addition less than 5 wt%, and decreased with MgO content over 5 wt%. The negative correlation was recognized between fracture toughness and specific wear rate for specimens less than 5 wt% MgO addition, and it is supposed that the wear was caused by brittle fractures at contact points. Above 5 wt% MgO addition, on the other hand, the wear is mainly controlled by the amount or some properties of glassy phase, which is formed as a result of excessive MgO addition.

[Received August 30, 1986; Accepted December 16, 1986]

Key-words: Silicon nitride, MgO additive, Fracture toughness, Vickers hardness, Friction and wear

1. 緒 言

近年、セラミックス材料に要求される物理的・化学的特性は高度なものとなっている。窒化ケイ素焼結体は高温高強度、耐熱衝撃性等の優れた特性を有するファインセラミックスの一つであり、高効率エンジン用摺動部材や構造用材料等としての応用が期待されている。著者らは窒化ケイ素をホットプレスする際の条件がその焼結体の物性に及ぼす影響について調べている¹⁾。本報告では焼結助剤として MgO を使用し、窒化ケイ素焼結体の密度、破壊靱性、ビッカース硬度、X 線回折及び摩擦・摩耗特性に及ぼす MgO 添加量の効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 焼結体の作製

原料粉末の窒化ケイ素 (Si₃N₄) は、Hermann C. Starck 製 LC-10 (平均粒径 0.7 μm, α 相含有率 94%) を、焼結助剤には和光純薬工業製試薬特級マグネシア (MgO) を使用した。Si₃N₄ 粉末に MgO を 1~15 wt% 添加し、エチルアルコールを媒体として 24 時間、アルミナボールミルで混合した。その所定量を黒鉛型に充填し、一軸加圧焼結装置 (富士電波工業製) によりホットプレスした²⁾。焼結条件は、温度 1800°C、圧力 300 kgf/cm²、保持時間は 60 分とした。得られた形状 20×

40×8 mm 程度の焼結体の各表面をダイヤモンド砥石 (#200) で研削し、以下の物性測定に供した。

2.2 各種物性の測定

前報と同様の方法により、各焼結体のかさ密度、破壊靱性、ビッカース硬度を測定し、また X 線回折を行った¹⁾。かさ密度は蒸留水中でのアルキメデス法により測定した。破壊靱性はスラブ圧子によりき裂を導入し、曲げ強度を測定する、Controlled Surface Flaw 法を用いた。試料切断面をダイヤモンド砥石で研磨仕上げし、押し込み荷重 5~10 kgf でビッカース硬度を測定した。また、試料切断面の X 線回折を行い、α/β 比は α(210) と β(210) の回折線強度比より、β 相の結晶軸配向性は (101) と (210) の回折線強度比より、半定量的にそれぞれ求めた。

2.3 摩擦・摩耗の測定

ピンオンディスク法により摩擦・摩耗特性を測定した³⁾。各焼結体より形状 3×4×20 mm のピン試料を切り出し、先端をダイヤモンド砥石で半球状 (曲率半径約 2 mm) に加工し、摺動相手ディスクにはホットプレス炭化ケイ素 (HPSC) を用いた。荷重は 1 kgf、摺動速度は 17.5 cm/s であり、常温、大気中で測定した。摩擦力はロードセルで検出し、荷重で除して摩擦係数 (μ) を求めた。摩耗量はピンの重量減少を精密天秤で測定

し、単位荷重及び単位摺動距離当たりの摩耗体積、すなわち比摩耗量 (W_s) として表現した⁴⁾。

3. 結 果

3.1 かさ密度

各焼結体のかさ密度の MgO 添加量による変化を図 1 に示した。MgO 添加量とともにかさ密度は増加し、2~5 wt% 添加で最大を示した後、ゆるやかに減少している。しかしながら、 Si_3N_4 (X 線密度 3.19 g/cm^3) と MgO (X 線密度 3.58 g/cm^3) の単純な混合体と考えた理論密度 (図中の破線) に対する気孔率は 1 wt% 添加で 2%, 15 wt% 添加で 3% であり、MgO 添加量が 1~15 wt% の範囲ではほぼ完全に密化していると言える。

3.2 破壊靱性

破壊靱性 (K_{IC}) の MgO 添加量による変化を図 2 に示した。MgO 添加量が 5 wt% 以下では、同一条件でホッ

Fig. 1. Bulk densities of hot-pressed Si_3N_4 as a function of MgO content. The dotted line indicates the theoretical density.

Fig. 2. Fracture toughness measured by controlled surface flaw method in relation to MgO content.

トプレスしたにもかかわらず、破壊靱性は $2\sim 5 \text{ MN/m}^{3/2}$ の範囲で試料により大きくばらついていた。ところが MgO 添加量が 5 wt% を超えると破壊靱性は急速に増加し、そのばらつきは非常に少なくなる。5 wt% 添加では破壊靱性は $6 \text{ MN/m}^{3/2}$ であり、それ以上の添加量では徐々に低下していく。

3.3 ビッカース硬度

ビッカース硬度は図 3 に示すように MgO 添加量の増加とともに 1500 kgf/mm^2 程度から単調に減少し、5 wt% 以上添加では 1200 kgf/mm^2 程度の一定値となった。

3.4 X線回折

$\alpha(210)/\beta(210)$ の回折線強度比を図 4 に示した。MgO 1 wt% 添加では α 相が 10% 以上存在しているが、MgO 添加量の増加とともに β 相化が急速に進み、3 wt% 以上添加すれば完全に β 相のみとなるようである。

ホットプレスにより Si_3N_4 の β 相の c 軸は加圧軸に垂直に配向することが知られている。図 5 に示すように 5 wt% 以下では MgO 添加量が少ないほど c 軸の配向性が高く、それ以上では添加量に関係なく一定の配向性を示している。

3.5 摩擦・摩耗特性

Fig. 3. Vickers hardness at load 5-20 kgf in relation to MgO content.

Fig. 4. Semi-qualitative α/β ratio obtained from diffraction intensity, as a function of MgO content.

ピンオンディスク法で測定された摩擦係数と比摩耗量の MgO 添加量による変化を図 6 に示した。摩擦係数は MgO 添加量によらず、ほぼ $\mu=0.6$ 程度で一定である。一方、比摩耗量は 5 wt% 添加までは試料によるばらつきが大きいものの、 $W_s=5 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ 程度で一定であるのに対し、それ以上では MgO 添加量の増加に伴い

かなり減少していく。

4. 考 察

焼結体破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一部を図 7 に示した。MgO 添加量が少ない場合は粒子が

Fig. 5. c-axis orientation on surfaces perpendicular and parallel to hot-pressing direction, obtained from the intensity ratio $I(101)/I(210)$.

Fig. 6. The change of coefficient of friction and specific wear rate with MgO content.

Fig. 7. Fracture surfaces of Si_3N_4 ceramics hot-pressed at 1800°C and $300 \text{ kgf}/\text{cm}^2$. MgO addition was 1, 3, 5 and 15 wt%, respectively. The bar is $10 \mu\text{m}$.

小さいが、添加量が増加するとともに、かなり大きな針状の β 相粒子が多数発達した組織を示すようになる。これはX線回折により求められた α 相の残留に対応していると思われ、やはり、完全に β 相化した安定な組

Fig. 8. The relation between fracture toughness and specific wear rate for specimens with various amounts of MgO addition.

織を有する焼結体の作製にはある程度のガラス相の存在が必要であると言える。それがMgO 5 wt% 添加までの焼結体の破壊靱性が低く、ばらつきが大きいのに比べて、それ以上添加すれば破壊靱性が急速に増加する原因と考えられる。なお、MgO 添加量とともにビッカース硬度が低下するのは、 β 相やガラス相に比べて α 相の硬度が高いということより説明される⁵⁾。

摩擦係数はMgO 添加量によらずば一定であったのに対して、比摩耗量は特に5 wt% 添加までは試料によるばらつきが大きかった。そこで同様に大きなばらつきを示した破壊靱性との関係を調べたのが図8である。この図は二つの部分に分けられると思われる。5 wt% までのMgO 添加量の少ない試料では、明らかに負の相関が認められ、破壊靱性が高いほど比摩耗量が低くなっている。これは摩耗も真実接触部における微小な破壊の一種であり、破壊に対する耐性を表す破壊靱性が高いほど、耐摩耗性にも優れていることを示している。一方、MgO 添加量が5 wt% を超えると、比摩耗量は破壊靱性よりもむしろMgO 添加量に大きく支配されているように思われる。完全に β 相化している試料では、 Si_3N_4 結晶粒子そのものよりも、結晶粒子を結びつけているガラ

Fig. 9. Wear surfaces of pin specimens sliding on HPSC disk at $P=1$ kgf and $V=17.5$ cm/s. MgO addition was 1, 3.5, 10 and 15 wt%, respectively. The bar is 10 μ m.

ス相の量や特性が摩耗に大きな影響を与えているのかもしれない。

摩耗の様子を検討するために、ピン試料摺動面の SEM 観察を行った。図 9 に示すように、MgO 添加量 5 wt% を境にして明らかな相違が認められる。すなわち、5 wt% までは破壊靱性に支配されるような、摺動面が局所的な破壊により摩耗している様子が観察される。ところが、それ以上の添加量ではかなり平坦な摺動面であり、そこに疲労的に粒界クラックが進展して摩耗している様子である。これが、破壊靱性よりも粒界ガラス相に関係する MgO 添加量が比摩耗量に大きな影響を与えている原因の一つと考えられる。

5. 総 括

窒化ケイ素のホットプレス焼結において、焼結助剤として添加する MgO の添加量が焼結体の各種特性に及ぼす効果について検討した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) 温度 1800°C、圧力 300 kgf/cm² の条件で 60 分間ホットプレスすれば、MgO 添加量 1~15 wt% の範囲ではばち密な焼結体を得ることができた。

(2) 破壊靱性は 5 wt% 添加まではばらつきが大き

く、それ以上の添加量に比べてかなり低い値であった。

(3) ビッカース硬度は 5 wt% 添加まで単調に減少し、それ以上では一定となった。

(4) MgO 添加量とともに β 相化が急速に進み、3 wt% 以上添加すれば完全に β 相のみとなった。

(5) 摩擦係数は MgO 添加量によらずほぼ一定であるが、比摩耗量は 5 wt% 添加まではばらつきが大きく、それ以上では MgO 添加量とともにかなり減少した。

(6) MgO 5 wt% 添加までの焼結体では、破壊靱性と比摩耗量の間に負の相関が認められ、摩耗の原因が微小な破壊と考えれば説明される。

(7) それ以上では、比摩耗量は MgO 添加量に支配され、粒界ガラス相の量や特性が摩耗に大きく影響していると思われる。

文 献

- 1) 岩佐美喜男, 近藤 功, 渡辺隆司, 窯協, 94, 1081-86 (1986).
- 2) 木下 実, 松村治行, 岩佐美喜男, 速水諒三, 窯協, 89, 302-09 (1981).
- 3) 岩佐美喜男, 樋端保夫, 窯協, 94, 336-43 (1986).
- 4) 岩佐美喜男, 材料試験, 31, 113-19 (1986).
- 5) C. Greskovich and G. E. Gazza, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 195-96 (1985).