窒化ケイ素-窒化アルミニウム系複合焼結体の 機械的及び摩擦・摩耗特性

岩佐美喜男・永井康之

(大阪工業技術試験所)

Mechanical and Tribological Properties of Si_3N_4 -AlN Composite Ceramics

Mikio IWASA and Yasuyuki NAGAI

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

Si_3N_4 composite ceramics containing up to 50 wt% AlN were fabricated by hot-pressing using MgO as a sintering aid. Their mechanical and tribological properties were measured. Almost full density composites were obtained up to 10 wt% AlN addition, but more addition increased porosity in composites. The fracture toughness decreased rapidly with increasing AlN content. The Vickers hardness of the composites up to 20 wt% AlN content was as high as that of the Si_3N_4 ceramics without addition, but decreased appreciably with increasing AlN content over 20 wt%. AlN addition hindered the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation of Si_3N_4 , and AlN itself was transformed into the pseudo-polytype 16 H. The coefficient of friction decreased slightly with increasing AlN content. The specific wear rate decreased about 30% for SiC disk and 50% for Si_3N_4 disk, with 10wt% or more AlN addition. It is concluded that AlN addition was effective to improve the wear resistance of Si_3N_4 ceramics.

[Received June 18, 1987; Accepted August 25, 1987]

Key-words : Silicon nitride, Aluminum nitride, Composite ceramics, Mechanical properties, Friction, Wear, Tribology

1. 緒 言

窒化ケイ素は耐熱性、耐食性等に優れたファインセラミックスの一種であるが、その重要な用途の一つである摩擦、摺動面材料としての耐摩耗性には若干の問題がある。ピンオンディスク法によりマイルドな条件下で測定される無潤滑の摩擦係数や比摩耗量は、炭化ケイ素や窒化アルミニウムよりもかなり高いことが知られている^{1),2)}。著者らは窒化ケイ素の摩擦・摩耗特性を改善することを目的に、窒化ケイ素系の各種複合焼結体を作製し、その機械的特性や摩擦・摩耗特性について調査を行っている。既に、固体潤滑剤である窒化ホウ素を添加した Si_3N_4 -BN 系複合焼結体の特性については報告している³⁾。

ところで、窒化アルミニウムは窒化ケイ素に比べて比摩耗量が約1けた低く、また摩擦係数も低いので、両者の複合化によりある程度の摩擦・摩耗特性の改善が期待される。今回は MgO を焼結助剤として、 Si_3N_4 -AlN 系複合焼結体をホットプレス法により作製し、その硬度や破壊靱性等の機械的特性、及びピンオンディスク法により摩擦・摩耗特性を測定することとした。

2. 実 験

2.1 試料の作製

窒化ケイ素 (Si_3N_4) の原料粉末としては Hermann

C. Starck 製の LC-10 (平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$, α 相率 94%) を、窒化アルミニウム (AlN) には東芝セラミックス製の高純度粉末 (平均粒径 $3 \mu\text{m}$) を用いた。 Si_3N_4 に AlN を 0~50 wt% 加え、更に焼結助剤として酸化マグネシウム (MgO) を 5 wt% 添加した。エタノール中で約 24 時間、アルミナボールミル混合を行い、エタノールを除去後、乾燥、粉碎したものをホットプレスの出発原料とした。内側の形状が $20 \times 40 \text{ mm}$ の黒鉛型に、完全に密化すれば厚さ 8 mm になるようにこの粉末を充てんした。 300 kg/cm^2 の圧力を加え、3 kHz の高周波により 1800°C まで加熱、60 分間保持した⁴⁾。圧力を開放して自然放冷させ、取り出した試料の各面はダイヤモンド砥石 (# 200) により研削し、以下の測定に供した。なお、各複合割合について 3~4 個の試料を作製した。

2.2 物性測定

各試料のかさ密度は蒸留水中で、アルキメデス法により測定した。各試料を $4 \times 3 \times 40 \text{ mm}$ の試験片に切断し、CSF 法により破壊靱性を測定した⁵⁾。なお、クラックはヌーブ圧子、荷重 5 kg で導入し、強度はスパン 30 mm の三点曲げとした。各試験片のホットプレス軸に平行な面を鏡面研磨し、ビッカース硬度を測定した。荷重 5~20 kg を 30 秒間印加し、数点の平均を用いた。そのほか、X 線回折による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破断面の組織観察を行った⁶⁾。

2.3 摩擦・摩耗の測定

ピンオンディスク法による試験装置（高千穂精機，TRHS-100 型）で各試料の摩擦・摩耗特性を調べた。ディスク材料にはホットプレス法による炭化ケイ素（SiC）及び窒化ケイ素（Si₃N₄）を用いた。摺動実験はすべて常温，大気中で行い，特別な雰囲気制御は行ななかった。

ダイヤモンドカップ砥石で先端を半球形に加工された形状 4×3×20 mm の試料（破壊靱性測定後の試験片）を 2 本，図 1 のようにピンホルダーに固定し，相手ディスクに押し付ける。荷重はペロフラムタイプの空気圧シリンダーにより加えられ，通常は 10 kg，低強度の試料には 3 kg を用いた。ディスクは 40～80 rpm で回転駆動され，ピンの間隔が 25 mm であるので，摺動速度は 5～

Fig. 1. Schematic illustration of the pin-on-disk tester used in this experiment.

Fig. 2. The bulk density of Si₃N₄-AlN composite ceramics as a function of AlN content. The dotted line indicates the theoretical density.

Fig. 3. Change of fracture toughness with AlN content.

10 cm/s となる。摩擦トルクをベンディングロードセルで検出し，摩擦係数を求めた。摩耗量は 3000 回転後のピン試料の重量減少を精密天びんで測定し，数回の平均値を，単位荷重，単位摺動距離当たりの摩耗体積，すなわち比摩耗量（ W_s ）に換算した。ピン試料の摺動面の様子は SEM により観察した。

3. 結果と考察

3.1 かさ密度

複合焼結体のかさ密度の AlN 添加量による変化を図 2 に示した。図中の破線は，Si₃N₄ の密度を 3.19g/cm³，AlN を 3.26g/cm³，MgO を 3.58g/cm³ として単純に各成分の割合から計算された理論密度である。AlN の添加量が 10 wt% まではほぼ理論密度まで密化しているが，20 wt% になると少し気孔率が高くなり，30 wt% 以上ではまだ 25% 近くも気孔が残っており，多量の AlN 添加が密化を阻害しているといえる。

3.2 破壊靱性

CSF 法で測定された破壊靱性 K_{IC} の変化が図 3 である。Si₃N₄ 単体では 6 MN/m^{3/2} 近くある K_{IC} が⁶⁾，AlN 添加量とともに急速に減少し，30 wt% 以上では 2 MN/m^{3/2} 以下となる。

3.3 ビッカース硬度

複合焼結体のビッカース硬度 H_v の変化を図 4 に示した。 H_v はかさ密度に関係しているようであり，20 wt% までの AlN 添加では Si₃N₄ 単体と同じ 1500 kg/mm² 程度の値を保っているが，それ以上の添加量では 500 kg/mm² 以下という非常に低い値となる。

ここまでの結果から，AlN を 30 wt% 以上添加すると，かさ密度が大幅に低下し，同時に K_{IC} ， H_v も非常に低くなるので，特殊な場合を除いて摺動面材料等としての応用は困難と思われる。

3.4 X線回折

複合化による結晶相の変化を検討するために各焼結体の X 線回折を行った。AlN 添加量とともに Si₃N₄ は β 相よりも α 相の割合が高くなり，また，AlN 原料粉末

Fig. 4. Change of Vickers hardness with AlN content.

Fig. 5. The X-ray diffraction intensity ratio, $\alpha(210)/\beta(210)$ and $16H(110)/\beta(210)$, as functions of AlN content.

はウルツ鉱型の結晶構造 (JCPDS Powder Diffraction File 25-1133) であるが、複合体では AlN の pseudo-polytype 16 H のみが検出された⁷⁾。これらの結果を半定量化するために、 Si_3N_4 の $\alpha(210)/\beta(210)$ 、及び 16 H(110)/ $\beta(210)$ 回折線強度比の AlN 添加量による変化を図 5 に示した。2 wt% までの AlN 添加では Si_3N_4 は完全に β 相化しているが、それ以上の添加量では相転移していない α 相の割合が急速に増加していくのが分かる。 Si_3N_4 粒子の間に添加された AlN が割り込むことにより、 Si_3N_4 の焼結機構であるとされる $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に貢献する液相量を相対的に減少させ、それが同時に密化をも妨げていると考えられる。10 wt% ぐらいまでの AlN は粒界ガラス相や Si_3N_4 に固溶するなど

Fig. 6. The fracture surfaces of Si_3N_4 -AlN composites. The bar is 5 μm .

で取り込まれるが、それ以上になると酸化物などと反応した pseudo-polytype 16 H として存在し、添加量が 30 wt% を超えると急速に増加していくようである。

3.5 焼結体組織

複合焼結体の破断面の SEM 写真の一部を図 6 に示し

た。AlN 5 wt% 添加ぐらいまでは Si_3N_4 焼結体に特徴的な β 相の針状粒子が発達した組織を示している。ところが、AlN 添加量が増加するとともに、X 線的にも β 相が減少しているが、それに対応して針状粒子が少なくなり、 Si_3N_4 の α 相や AlN と思われる等方的な粒

Fig. 7. The coefficient of friction and the specific wear rate of composite ceramics sliding on SiC disk. The applied load was 10 kgf, but was decreased to 3 kgf for composites with 30 wt% or more AlN content because of their low strength.

Fig. 8. The coefficient of friction and the specific wear rate of composite ceramics sliding on Si_3N_4 disk. The applied load was 10 kgf, but was decreased to 3 kgf for composites with 30 wt% or more AlN content.

Fig. 9. The wear surfaces of composite ceramics sliding on SiC disk. The bar is 20 μm .

子が多くなっている。特に 30 wt% 以上では粒子間に多数の気孔が認められ、低いかさ密度や K_{IC} , H_v を説明していると思われる。

3.6 摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法で測定された摩擦係数、比摩耗量の AlN 添加量による変化を、SiC ディスクの場合を図 7 に、 Si_3N_4 ディスクの場合を図 8 にそれぞれ示した。摩擦係数はいずれの場合も AlN 添加量とともに若干低下している。比摩耗量に関しては、5 wt% 添加までは Si_3N_4 単味とほとんど変わらないが、10 wt% 以上添加すれば、SiC ディスクで 3 割程度、 Si_3N_4 では 5 割近くも減少している。AlN 添加による摩耗特性改善の効果は顕著であり、やはり、AlN 自身の低い比摩耗量の影響が大きいと思われる。なお、かさ密度や K_{IC} , H_v が低い AlN 30 wt% 以上添加の試料では強度的にも弱く、荷重 10 kg では摺動実験中に破損することが多く、荷重を 3 kg に下げて測定している。

以上の結果から、機械的及び摺動特性の点で最適なのは Si_3N_4 に 10~20 wt% の AlN を添加した複合焼結体という結論になる。しかしながら、焼結助剤、焼結条件などの改良により、より多量の AlN を含む密な焼結体が得られれば、より低い比摩耗量を示すことも期待される。

SiC ディスクに対する各試料の摺動面の様子を図 9 に示した。AlN 添加量が少なければ多数のクラックが観察されるが、添加量が増加していくと、50 wt% の試料にみられるように、非常に滑らかな部分が出現するようになる。このような摺動面の状態からは、AlN 粒子を含む摩耗粉は SiC や Si_3N_4 よりも軟らかいので、摺動面に再び押し固められたような状態となり、固体潤滑

的な作用により、比摩耗量の低下に貢献しているのではないかと推定される²⁾。

4. 総 括

窒化ケイ素に 50 wt% までの窒化アルミニウムを添加した複合焼結体を、MgO を焼結助剤としてホットプレス法により作製し、その機械的及び摩擦・摩耗特性を検討した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) AlN 添加量 10 wt% まではほぼ理論密度まで密化するが、それ以上では気孔率が高くなる。

(2) 複合焼結体の破壊靱性は AlN 添加量とともに急速に減少する。

(3) AlN 添加量 20 wt% までは Si_3N_4 単味と同じビッカース硬度を保っているが、それ以上添加すると非常に低下する。

(4) AlN 添加により、 Si_3N_4 の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移が妨げられ、また、AlN は pseudo-polytype 16 H に転移する。

(5) 摩擦係数は AlN 添加量とともに若干低下し、一方、比摩耗量は 10 wt% 以上の AlN 添加により、SiC ディスクで 3 割程度、 Si_3N_4 では 5 割近くも減少し、AlN 添加による摩耗特性改善の効果は顕著である。

文 献

- 1) 岩佐美喜男, 樋端保夫, 窯協, 94, 336-43 (1986).
- 2) 岩佐美喜男, 村尾 勉, 窯協, 94, 188-93 (1986).
- 3) 岩佐美喜男, 垣内千一, 窯協, 93, 661-65 (1985).
- 4) 木下 実, 松村治行, 岩佐美喜男, 速水諒三, 窯協, 89, 302-09 (1981).
- 5) J. J. Petrovic, L. A. Jacobson, P. K. Talty and A. K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 113-16 (1975).
- 6) 岩佐美喜男, 近藤 功, 渡辺隆司, 窯協, 94, 1081-86 (1986).
- 7) 酒井利和, 窯協, 86, 125-30 (1978).