黒鉛微結晶で分散強化された SiC をマトリックスとする 複合セラミックスの機械的特性

袖岡 賢・上野和夫・上野和久*

(大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31)
*大阪電気通信大学, 572 寝屋川市初町 18-8)

Mechanical Properties of SiC-Matrix Composite Reinforced with Dispersed Graphite Microcrystals

Satoshi SODEOKA, Kazuo UENO and Kazuhisa UENO*

(Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi 563)
*Osaka Electronics Communication University, 18-8, Hatsucho, Neyagawa-shi 572)

Silicon carbide containing 5-15 wt% graphite was fabricated by hot-pressing at 2000°-2300°C using carbon black as a starting carbon material. B₄C of 1 wt% was doped in SiC as a sintering aid before mixing with carbon black. X-ray diffraction and SEM revealed that the grain growth of SiC was suppressed by the carbon addition, and that carbon black changed to graphite microcrystals. Carbon addition increased the flexural strength of the composite appreciably. The composite with 10% graphite had the average strength of 820 MPa and the maximum value of 1000 MPa. The fracture toughness of 4.5 MPa√m for the 10% graphite composite was obtained, as compared with 3.3 MPa√m for monolithic SiC.

[Received March 3, 1989; Accepted May 5, 1989]

Key-words : Silicon carbide, Carbon black, Graphite, Composite, Grain growth, Flexural strength, Fracture toughness

1. 緒 論

炭化ケイ素セラミックスは耐熱性、耐摩耗性、硬度に優れているものの、靱性に乏しい。SiC の破壊靱性向上のため、複合材料化が最近多く研究されている。繊維強化法では CVI 法 (Chemical Vapour Infiltration)^{1), 2)} やウイスカー分散³⁾ が、また粒子分散強化法では TiC⁴⁾ や TiB₂⁵⁾ を添加する手法が研究されている。

炭化物セラミックスの焼結促進のために焼結助剤として炭素を添加することはよく知られている。最近著者らは TiC に対してカーボンブラックを通常の焼結助剤としての添加量 (1~3%) を大きく上回って添加する (5~15%) と、焼結過程においてカーボンブラックが黒鉛へ変態し、TiC 組織内に黒鉛微結晶が分散状態で生成すること、またそれに伴って強度及び破壊靱性が向上することを見いだした⁶⁾。また、この黒鉛微結晶は TiC の耐摩耗性の向上にも有効であった⁷⁾。

本研究は SiC をマトリックスとし、上記カーボンブラックの変態を利用した黒鉛微結晶による粒子分散強化複合セラミックスを製造し、その組織を観察するとともに、機械特性に対する焼結条件及び添加炭素量の効果を調べることを目的とした。

2. 実 験

原料 SiC は、β 型微粒粉末 (イビデン製、ウルトラファ

イングレード) であり、その純度は 98%、また平均粒径は 0.27 μm である。カーボンブラックと混合する前にあらかじめ、焼結助剤として、炭化ホウ素を SiC に対して 1 重量% 添加した。添加は SiC ボールとポリエチレン製ボットを用いたボールミルにより行った。なお、ボールミル時間は 24 時間である。用いた B₄C (白水化学工業製 BCN-06) の純度は 99%、平均粒径は 0.13 μm である。炭素原料であるカーボンブラック (旭カーボン) はファースプロセス品であり、その粒径は電子顕微鏡観察によると約 0.2 μm である。

1% B₄C を含む SiC に対して、カーボンブラックを 5, 10, 15 重量% 上記と同じ条件でボールミル混合により添加した。ボールミルの後、汫過、乾燥後、開口径 500 μm のメッシュに全通させることにより造粒した。

焼結体を、焼結温度 2000°~2300°C、圧力 30 MPa、焼結温度保持時間 30 分の条件でホットプレス法により得た。ホットプレスモールドは BN 粉末をライニングした黒鉛である。黒鉛粉末で酸化防止と断熱を行ったため、焼結中の雰囲気は CO と CO₂ に富んだ空気である。

焼結体の表面を #200 ダイヤモンドホイールで研磨した後、JIS R 2205 にしたがって、アルキメデス法により比重を測定した。

焼結体から寸法約 3×4×40 mm の試験片を切り出し、JIS R 1601 に従い、スパン 20 mm、クロスヘッドスピー

ド 0.5 mm/min の条件で 3 点曲げ強度試験を行った。測定は空气中、室温及び 1300°C で行った。4~8 試験片の平均強度を求めた。なお、試料の応力負荷面は #800 ダイヤモンド研削板でラップ仕上げを行った。

破壊靱性値を、鏡面研磨した試料表面に対して、圧子圧入法 (IM 法) により測定した。ピッカース硬度計 (明石製作所製, AVK-A) により、圧入荷重 5~10 kg, 圧入時間 30 秒の条件で圧痕を導入した。圧入時にしばしば圧痕部チップングによりが破損するが、その場合は測定を行わず別な部分で圧入を行った。破壊靱性値の算出にはラジアルクラックに対する新原の式を用いた⁶⁾。ピッカース硬度は破壊靱性値の測定と同時にを行った。破壊靱性値及びピッカース硬度は 8~20 の圧痕に対しての平均を求めた。

焼結体表面での X 線回折を行い、生成相の同定を行った。また、曲げ試験後の試料破断面を電子顕微鏡で観察した。

3. 結果及び考察

3.1 X 線回折

図 1 (a), (b), (c), (d) に、2300°C でホットプレスした、SiC 単味, 5, 10, 15% カーボンブラックを添加した複合体 (以下、それぞれ 5C-, 10C-, 15C-SiC と呼ぶ) の X 線回折パターンを示す。

SiC 単味焼結体では、少し α 型の SiC が見られるが、他はすべて原料 β 型の SiC の回折ピークのみであった。

Fig. 1. X-ray diffraction pattern for (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite, hot-pressed at 2300°C. G=graphite, α, β = α -, β -type SiC.

一方、カーボンブラックを添加した系では、SiC 単味焼結体では見られない回折ピークが $2\theta=26^\circ$ 付近にみられた。また、そのピーク高さはカーボンブラック添加量が多いほど高い。

図 2 に、10C-SiC で観察された、この回折ピークの格子面間隔及びピーク面積から計算した半価幅の、焼結温度に対する変化を示す。なお、内部標準として SiC (111) 回折線を基準とした。格子面間隔は焼結温度が高くなると小さくなり、2200°C 以上では $d=3.356 \text{ \AA}$ で一定の値を示した。この値は黒鉛の (002) 面の面間隔 $d=3.354 \text{ \AA}$ と極めて近いこと、またカーボンブラックの添加量が多いほどピーク強度が高いことを考えると、黒鉛の (002) 回折線であることがわかる。

TiC-C 系でも観察されたように、黒鉛の (002) 回折が現われたことから、TiC-C 系と同様、SiC をマトリックスとする本研究の場合にも、添加されたカーボンブラックが焼結過程で、黒鉛に変態したものと考えられる。

15C-SiC 系では、焼結温度 2200°C 以上で、 $d=3.354 \text{ \AA}$ と黒鉛 (002) の面間隔と一致した。一方、5C-SiC 系では、焼結温度が 2300°C でも $d=3.370 \text{ \AA}$ であり、カーボンブラック添加量が少ない場合は生成される黒鉛の結晶性は低い。黒鉛の結晶性と黒鉛化の程度は比例することから、5C-SiC 系では、生成された黒鉛の黒鉛化の程度は温度が高くて低いことがわかる。

また、図 2 に示したように、(002) 回折線のピーク積分幅は焼結温度とともに小さくなった。このことは、黒鉛の結晶歪が名系で同程度であると仮定すると黒鉛の積層構造に対応する結晶子が焼結温度が高いほど大きくなったことを示している。

5C-SiC 系で、SiC 単味の系と同様に α 型の SiC が明瞭に観察された。他の系でも α 型 SiC の回折は見られるが、そのピーク高さは 5C-SiC 系に比較してずつ

Fig. 2. Effect of sintering temperature on interplanar spacing and integral width of graphite (002) diffraction peak, observed for 10 wt% graphite-SiC composite.

と小さい。このことから、カーボンブラック添加量が多いと SiC の β から α への変態が抑制されるようである。

3.2 電子顕微鏡観察

図 3(a), (b), (c), (d) に、それぞれ SiC 単体及び 5 C-, 10 C-, 15 C-SiC 複合材の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。いずれも、2300°C で焼結したものである。SiC 単体焼結体では粒内破壊が生じており、粒子の形状、大きさを判断することはできない。

しかし、通常、SiC を 2200°C 以上に加熱すると、第 2 次再結晶が起こり、非常に大きな板状晶が発生することが報告されている⁸⁾ことから、極めて大きな粒子となっていると推定される。

一方、カーボンブラックを添加すると、構成粒子が観察されるようになる。5 C-SiC 系では、粒界は明瞭でなく粒内破壊が大部分であるように見える。しかし、炭素量が増えると粒界破壊の比率が高くなり、より粒子形状が明瞭に観察される。また、カーボンブラック添加の系で比較すると、炭素量が多いほど SiC 粒子の粒径は小さくなる傾向が観察された。以上のことから、添加されたカーボンブラックは SiC の粒成長を抑制する効果があると考えられる。

炭素添加系では粒組織の中に所々顕微鏡写真で黒く映る丸もしくは楕円形状のものが観察された。しばしばそ

の中に板状の粒子が観察される(図 3(b)の矢印で示す)。TiC-C 系での観察結果、また X 線回折の結果を併せて考えてみると、この板状の組織は黒鉛結晶粒であろうと判断される。丸く観察された部分は黒鉛結晶の周りにできた空間ではないかと考えられるが、明確ではない。

以上のように、X 線回折と SEM 観察の結果から判断すると、出発原料に添加されたカーボンブラックは焼結過程で黒鉛の微結晶に変態し、複合焼結体には大きさが数 μm の黒鉛微結晶が粒内あるいは粒界にかなり均一に分散して含まれている。カーボンブラックの結晶化は本研究のホットプレス温度である 2300°C 以下ではほとんど起こらないと考えられる。しかし、炭素の黒鉛化に際し、Si, Ti, Fe などいろいろな共存物質の黒鉛化促進効果が知られている⁹⁾。今回の場合も、共存する SiC がなんらかの物質移動ルートを提供し、黒鉛微結晶として析出したのではないかと推定される。

3.3 焼結挙動

図 4 に、SiC 単体及び 5 C-, 10 C-, 15 C-SiC の各系における、焼結温度と焼結体の相対密度の関係を示す。なお、理論密度として、添加されたカーボンブラックがすべて黒鉛 ($d=2.25 \text{ g/cm}^3$) に変わったとして単純混合で求めた値を使い、かさ密度の理論密度に対する比として相対密度を算出した。

SiC 単体焼結体は、2100°C で緻密な焼結体となる。5

(a) C : 0 %

(b) C : 5 %

(c) C : 10 %

(d) C : 15 %

Fig. 3. Scanning electron microphotos for fracture surface of (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite, hot-pressed at 2300°C.

Fig. 4. Effect of sintering temperature on the relative density of (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite.

C-SiC 系も SiC 単体と同様で、2100°C で緻密化した。一方、炭素添加量が多いと焼結性が悪くなる。10 C-SiC では 2200°C、15 C-SiC では 2300°C と、緻密化するために必要な温度は炭素量が多いほど高い。15 C-SiC 系では 2300°C 焼結でも、相対密度は 98.7% であり、他の系のように 99% 以上にはならなかった。

SiC に対する焼結助剤としての炭素は、二つの効果を持つことが報告されている。一つは、SiC の表面に C が移行し、焼結初期での SiC 粒子の粗粒化を抑制し、焼結の駆動力を高温度まで維持する効果¹⁰⁾、もう一つは SiC の焼結を抑制する表面酸化物層の除去効果である¹¹⁾。しかし、炭素の添加量が多くなり、C/Si 比が 1.0 よりも大きい場合、すなわち相図中で SiC+C 相に相当する場合には、逆に過剰の遊離炭素により緻密化がかなり抑制されると報告されている¹²⁾。これは、炭素が焼結初期の SiC 粒子表面での表面拡散を抑制する効果ばかりでなく、高温での粒界拡散をも抑制するため焼結が著しく抑制されるためと考えられる。これは本研究の系にもあてはまる。

本研究のいずれの系にも焼結促進のために B₄C を SiC に対して 1 wt% 添加しているが、この B₄C は粒界に存在して Si を拡散させる役割をすると考えられる。この B₄C の焼結促進効果も過剰の炭素が SiC 粒子間に多量に存在する状態では有効に働いていないようである。また、かさ密度の著しく小さいカーボンブラック ($d = 1.86 \sim 2.04 \text{ g/cm}^3$) が多量に含まれた系では、焼結前の加圧を経てもそのグリーン密度は低いものにならざるを得ず、炭素量の多い系では緻密化のための収縮量が大き

Fig. 5. Flexural strength at room temperature vs. sintering temperature for (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite.

Fig. 6. Flexural strength at 1300°C vs. sintering temperature for (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite.

きいため、それだけ緻密化に不利になると考えられ、これも焼結を阻害する原因の一つであろう。

3.4 機械的特性

図 5 に、SiC 単体及び 5 C-, 10 C-, 15 C-SiC の各系に対して、焼結温度と室温 3 点曲げ強度の関係をしめす。また、図 6 には、1300°C での曲げ強度との関係を示す。

SiC 単体焼結体の強度は、2100°C 焼結体で最も高く、焼結温度がそれよりも高くなると低くなる。図 4 に示すように、SiC 単体の場合、2100°C で緻密化しており、それ以上の温度での焼結は第 2 次再結晶を引き起こしていると推定される。この粒成長による粗大粒子が強度の低下の原因と考えられる。

5 C-SiC 系でも 2100°C で緻密化しており、それ以上の温度では SiC 単体の場合同様粒成長が起こり、そのため強度低下が生じたのであろう。しかし、SiC 単体と異なり、2100°C 焼結体の室温強度は SiC 単体よりも高く、平均で 800 MPa 以上あり、最高強度は 1 GPa に達した。これは炭素の効果で焼結体の粒径がより細くなったこと、また後述するように破壊靱性値が 5 C-SiC では単体 SiC よりも高くなったことも寄与していると考えられる。

10 C- 及び 15 C-SiC 系の焼結温度に対する強度変化は 5 C-SiC 系よりも複雑である。10 C-SiC 系では 2100°C 焼結体が完全に緻密化していないにもかかわらず最も強度が高く、2200°C 焼結体の強度はこれよりもかなり低下し、更に焼結温度が 2300°C になると再び強度がやや高くなる。この傾向は高温強度でも見られた。15 C-SiC 系では室温強度は焼結温度に依存せず、ほぼ同じ強度が出た。しかし、高温強度は 10 C-SiC 系と同様 2200°C 焼結体強度が低くなる傾向が見られた。

10 C-SiC 系及び 15 C-SiC 系で、2100°C 焼結体に残っている気孔量は相対密度から考えると、10 C-SiC 系で 5%、15 C-SiC 系で 10% 以上ある。このような高い気孔率にもかかわらず、それらの強度が 700 MPa 以上あることの理由は次のように考えられる。相対密度の計算に際しては添加したカーボンブラックがすべて黒鉛に変換したとして求めた理論密度にもとづいている。一方、X線回折に関連して述べたように、2100°C での焼結ではこの黒鉛化はそれほど進んでおらず、ほとんどのカーボンブラックは無定形状態のままであると考えられる。したがって、相対密度から考えられるほど気孔は残留しておらず、実際には無定形炭素が SiC 粒子間に存在していると考えられる。したがって、実際の気孔量は強度を低下させるほどには焼結体中には残留していなかったと考えられる。

図 7 に、単味 SiC 及び 5 C-, 10 C-, 15 C-SiC 系の、焼結温度に対する破壊靱性の変化を示す。単味 SiC の破壊靱性は焼結温度が高くなると低下する傾向にあり、 $3 \sim 3.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の値を示す。一方、カーボンブラックを含む系では、各炭素量の異なる系により焼結温度に対する破壊靱性値の変動はあるものの、全体の傾向として、炭素量が増えるほど高い破壊靱性値を示した。特に、15 C-SiC 系は 2300°C 焼結体が平均 $4.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、最高値で $5.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の破壊靱性値を示した。これは単味 SiC の 1.5 倍以上高い値である。

炭素の添加により破壊靱性値が高くなった理由は、次の 2 点が考えられる。

第 1 に、炭素添加により SiC の粒子成長が抑制され、より細かい粒子組織となったため、粒界破壊が主に起こり破面が複雑になったこと、すなわち亀裂進行方向の屈曲が頻繁に起こったこと。第 2 の理由として考えられるのは、焼結体中に分散して存在する黒鉛の寄与である。黒鉛はその特性として層間がはく離しやすく、主亀裂が黒鉛結晶近傍にきたとき黒鉛層がはく離し、クラック進行方向の変曲とエネルギー吸収を引き起こす可能性があることである。

図 8 に、単味 SiC 及び 5 C-, 10 C-, 15 C-SiC 系の、焼結温度に対するビッカース硬度の変化を示す。単味 SiC では焼結温度とともに硬度は高くなる。一方、炭

Fig. 7. Fracture toughness vs. sintering temperature for (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite.

Fig. 8. Vickers hardness vs. sintering temperature for (a) monolithic SiC, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt% graphite-SiC composite.

素添加系では、焼結温度に対して少し変動するが、ほぼ炭素量に比例して硬度は低下した。これは硬度の低い ($H_v = 300 \text{ MPa}$) 黒鉛質が炭素添加量とともに増加することから理解できる。

4. 総 括

SiC にカーボンブラックを 5, 10, 15% 添加し、ホットプレス焼結により、黒鉛をその組織内に分散して含む、黒鉛-SiC 複合セラミックスを得た。組織観察の結果、原料カーボンブラックが焼結中に黒鉛化したこと、また黒鉛の結晶性は焼結温度が高いほど高くなることが分かった。また、炭素の添加は SiC の粒成長を抑制し、そのため炭素の添加は焼結体の曲げ強度を向上させた。更に破壊靱性も最高 1.8 倍の向上が見られた。破壊靱性の向上は炭素の添加により粒界破壊が生じたこと及び含まれる黒鉛の層間はく離に起因していると考えられる。

文 献

- 1) E. Fitzer and R. Gadow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 326-35 (1986).
- 2) D.P. Stinton, A.J. Caputo and R.A. Lowden, *ibid.*, **65**, 347-50 (1986).
- 3) 袖岡 賢, 上野和夫, 第 6 回高温材料基礎討論会講演要旨集 (1986) pp. 83-87.
- 4) G.C. Wei and P.F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**,

- 571-74 (1984).
- 5) M. A. Janney, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 322-24 (1987).
- 6) K. Ueno, S. Sodeoka and M. Yano, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 507-12 (1989).
- 7) 上野和夫, 矢野昌彦, 袖岡 賢, 窯業協会昭和 61 年年会予稿集 (1986) p. 89.
- 8) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 植田 宏, 窯協, **87**, 522-28 (1979).
- 9) 炭素材料研究会編, 「炭素材料入門」 (1972) p. 32.
- 10) H. Suzuki and T. Hase, Proc. Int. Sympo. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Edited by S. Sōmiya and S. Saito, Gakujutsubunken Fukyu-kai (1979) pp.345-81.
- 11) S. Prochazka, "Special Ceramics, 6", Ed. by P. Popper, Brit. Ceram. Assoc. (1975) pp.171-82.
- 12) 加藤昭夫, 「高温セラミック材料」, 鈴木弘茂編著, 日刊工業新聞社 (1985) pp.76-83.
-