ホットプレス Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の酸化挙動

中村 浩・梅林正気*・岸 和司*

(三井鉱山(株)中央研究所, 328 栃木県栃木市国府町1番地)
 *九州工業技術試験所, 841 佐賀県鳥栖市宿町

Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 -SiC Composites

Hiroshi NAKAMURA, Seiki UMEBAYASHI* and Kazushi KISHI*

(Research and Development Centre, Mitsui Mining Co., Ltd., 1. Kou-Machi, Tochigi-shi 328)
 * Government Industrial Research Institute Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi 841

The Si_3N_4 -SiC composites which is composed of Si_3N_4 matrix doped with 2 wt% Al_2O_3 and 5 wt% Y_2O_3 , and 50 wt% SiC powder having a different mean particle sizes, were fabricated by hot-pressing. Their oxidation behavior was investigated and compared with the commercial Si_3N_4 sintered material. An oxidation test was carried out in an electric furnace at 1300°C for 100 hours. The measurement of bending strength, weight gain, surface roughness and microscopic observation of sintered materials were carried out after oxidation. Weight gain of the Si_3N_4 -SiC composite was lower than that of the commercial Si_3N_4 sintered material. The crystalline phases of sintered materials after oxidation test were β - Si_3N_4 , α - SiO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ and SiC. The bending strength of Si_3N_4 -SiC composites slightly increased the value after oxidation.

[Received September 11, 1989; Accepted October 3, 1989]

Key-words : Si_3N_4 , SiC, Hot-press, Composites, Oxidation, Bending strength

1. 緒 言

Si_3N_4 焼結体及び SiC 焼結体はガスタービン部材あるいはディーゼルエンジン部材などの高温構造部材への応用が進められ、これらの材料については高温雰囲気中における材料の酸化現象について種々の検討が行われている。例えば、 Si_3N_4 焼結体の酸化については、長谷川ら¹⁾、Kiehel ら²⁾、の報告がある。彼らは、MgO を添加した Si_3N_4 焼結体の酸化膜にはクリストバライト以外にエンスタタイト、ディオプサイト及びフォルステライトが検出されたことを報告している。また、Cubiccotti ら³⁾は MgO を添加した Si_3N_4 焼結体の酸化試験を行い、酸化膜は保護膜としての作用はなく、焼結体内部からの拡散が酸化速度を律速すると結論している。また、SiC 焼結体について Dongliang ら⁴⁾は焼結助剤として B_4C 、 Al_2O_3 及び WC を添加した焼結体の酸化抵抗に及ぼす添加助剤の影響について検討している。その結果、焼結体の酸化に対する抵抗は焼結助剤の種類によって著しい影響を受けることを報告している。しかしながら、これまでに Si_3N_4 に SiC を添加した複合焼結体の酸化挙動についてはほとんど報告がない。本報告は、 Si_3N_4 -SiC 複合焼結体を電気炉中で酸化し、焼結体の酸化挙動を市販 Si_3N_4 焼結体と比較した結果について報告したものである。

2. 実験方法

2.1 原 料

表1に実験に用いた α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 、 Y_2O_3 及び SiC 粉末の性状を示す。SiC は、平均粒径の異なる3種類の粉末を用いた。各粉末の配合比は、 α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及び Y_2O_3 それぞれ 93.0、5.0、2.0 wt% である。これらの粉末 50 wt% に平均粒径の異なる SiC を 50 wt% 添加した。これらの粉末の全量 50 g を内容積 250 ml のポリエチレン容器に入れ、エタノール 40 g、直径 10 mm の Si_3N_4 ボール 25 個とともに回転数 130 rpm で 24 時間混合した。得られた混合物を減圧乾燥し、出発原料とした。原料粉末 20 g を内のり 30 mm 角のカーボン型中で 1850°C、300 kg/cm² の圧力下、60 分間加圧焼結を行い Si_3N_4 -SiC 複合焼結体を製造した。

Table 1. Starting powders.

Powder	Supplier	Av. Particle Size (μm)
α - Si_3N_4	Toyo Soda	0.6
α - Al_2O_3	Iwatani Kagaku	0.8
Y_2O_3	Sinetsu Kagaku	3.5
β -SiC(UF)	Ibiden	0.3
α -SiC(A-10)	H.C. Starck	0.7
α -SiC(A-1)	H.C. Starck	1.0

2.2 焼結体の酸化試験

得られた Si_3N_4 -SiC 複合焼結体を #270 ダイヤモンドホイールで平面研削後、長さ 30 mm、断面 3×3 mm の試験片を製作した。更に、試験片の 3 面を $6 \mu\text{m}$ のダイヤモンドディスクでラッピングし、試験片とした。酸化試験は試験片をアセトン中で超音波洗浄後、試験片の両端を SiC 製焼結体の上に載せ試験片全面が均一に酸化されるようにセットした。試験片の酸化は、カンタルスーパー炉（内矩 $200 \times 200 \times 200$ mm）を用い 1300°C 、100 時間空気雰囲気中で行った。また、比較のために日本特殊陶業製 Si_3N_4 焼結体（SC-1211）についても同様に酸化試験を行った。酸化試験終了後の試験片について、重量変化、表面層の X 線回折、表面あらさ及び 3 点曲げ強度の測定を行った。表面生成層の同定は試験片をアルミニウム製治具にセットし、X 線回折法により行った。測定条件は、印加電圧 40kV、電流 30 mA、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、スリット幅 $1-1-0.6$ mm、カーボンモノクロメーターを使用した。また、試験片の表面は金属顕微鏡を用いて観察し、表面あらさは触針法により平均あらさ (R_{av}) 及び最大あらさ (R_{max}) を求めた。曲げ試験の測定は 3 点曲げで、スパン距離 19 mm、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で一試料について 3 点の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 焼結体の曲げ強度

表 2 に Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の酸化前後の曲げ強度測定結果を示す。 Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の曲げ強度は酸化前に比較してやや増加する傾向がみられた。これは、

Table 2. Bending strength of sintered materials before and after oxidation.

Material	Bending Strength (kg/mm^2)	
	Before Oxidation	After Oxidation
Si_3N_4 - SiC ($1.0 \mu\text{m}$)	77.0	80.3
Si_3N_4 - SiC ($0.7 \mu\text{m}$)	89.1	98.1
Si_3N_4 - SiC ($0.3 \mu\text{m}$)	92.7	102.3

Table 3. Weight gain and crystal phases of sintered materials after oxidation.

Material	Weight Gain (mg/cm^2)	Crystal Phases
Si_3N_4 (EC-1211)	1.32	α - SiO_2 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Unknown
Si_3N_4 -SiC ($0.3 \mu\text{m}$)	0.20	α - SiO_2 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Si_3N_4 -SiC ($0.7 \mu\text{m}$)	0.33	α - SiO_2 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Si_3N_4 -SiC ($1.0 \mu\text{m}$)	0.30	α - SiO_2 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

酸化によって焼結体表面にクリストパライトあるいはガラス相が生成して表面の欠陥が鈍化され、その結果、欠陥部への応力集中が緩和されて焼結体の曲げ強度が増加したと考えられる。また、比較のために市販 Si_3N_4 焼結体についても同様に酸化試験を行ったが、酸化後の Si_3N_4 焼結体は表面が白く変色するとともに発泡による粗面化が著しく曲げ強度の測定を断念した。

3.2 焼結体の酸化重量増及び生成層

表 3 に Si_3N_4 -SiC 複合焼結体及び市販 Si_3N_4 焼結体酸化後の重量増及び焼結体表面層を X 線回折計により同定した結果を示す。 Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の酸化後の重量増は添加した SiC の平均粒径によって若干異なるが、 0.2 mg/cm^2 から 0.33 mg/cm^2 で添加した SiC の平均粒径が大きくなるにつれて酸化による重量増が大きくなる傾向があった。また、比較のために測定した市販 Si_3N_4 焼結体の酸化後の重量増は 1.32 mg/cm^2 であった。

酸化後の焼結体表面層を X 線回折計により同定した結果から、 Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の表面には β - Si_3N_4 、SiC のほかに α - SiO_2 及び $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ の結晶相が認められた。また、市販 Si_3N_4 焼結体の表面には β - Si_3N_4 のほかに α - SiO_2 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ 及び不明相が認められた。

Si_3N_4 焼結体の酸化は次式⁵⁾で示される。

しかし、多くの Si_3N_4 焼結体には焼結助剤として MgO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 及び CeO_2 等の金属酸化物が添加されている。これらの金属酸化物は焼結時に Si_3N_4 と反応して低融点の液相を生成して Si_3N_4 の焼結を促進させる。しかし、生成した液相は焼結後に大部分が粒界にガラス相として残存するため、 Si_3N_4 焼結体の酸化に対する抵抗は粒界に存在するガラス相の性質によって著しく影響を受ける。例えば、 Si_3N_4 に酸化クロム⁶⁾や酸化スカンジウム⁷⁾等を添加すると焼結体の酸化に対する抵抗が増加することが報告されている。しかし、 Si_3N_4 焼結体の酸化は酸素イオンの内部への拡散よりも陽イオンなどが粒界ガラス相から外部へ拡散することによって進行することがほぼ定説となっている⁸⁾。したがって、 Si_3N_4 の焼結が金属酸化物を添加する液相焼結で行われるかぎり、焼結体の酸化に対する抵抗を高めることには限界があると考えられる。

Si_3N_4 -SiC 複合焼結体は、 Si_3N_4 の焼結と同様に液相焼結によって緻密化が進行すると考えられるため、得られる複合焼結体の酸化機構は Si_3N_4 焼結体とほぼ同様に進行すると考えられる。しかし、添加した SiC は酸化に対する抵抗がマトリックスの Si_3N_4 に比べて高いこと、及び SiC の添加量が 50 wt% と高いことから Si_3N_4 -SiC 複合焼結体は市販 Si_3N_4 焼結体に比べて酸化に対する抵抗が高くなったと考えられる。

3.3 酸化後の表面あらさ及び表面状態

Fig. 1. Optical microscope image of sintered material after oxidation.
(1) Si_3N_4 -SiC ($1.0\ \mu\text{m}$) composite, (2) Si_3N_4 -SiC ($0.3\ \mu\text{m}$) composite

Table 4. Surface roughness of sintered materials after oxidation.

Sintered Material	Surface Roughness	
	$R_{av}(\mu\text{m})$	$R_{max}(\mu\text{m})$
Si_3N_4 (EC-1211)	7.5	60.0
Si_3N_4 -50%SiC ($0.3\ \mu\text{m}$)	0.4	4.2
Si_3N_4 -50%SiC ($0.7\ \mu\text{m}$)	0.8	7.1
Si_3N_4 -50%SiC ($1.0\ \mu\text{m}$)	0.8	7.5

表4に Si_3N_4 -SiC複合焼結体及び市販 Si_3N_4 焼結体酸化試験後の表面あらさを示す。酸化後の Si_3N_4 -SiC複合焼結体表面あらさは酸化前に比べて増加し、また、添加したSiC粒径が大きくなるにつれて Si_3N_4 -SiC複合焼結体の表面あらさが増加する傾向があった。更に、肉眼による観察結果から、酸化後の Si_3N_4 -SiC複合焼結体の表面は、酸化前の試験片に認められた光沢が消失した以外に発泡などのような外観状の変化は認められなかった。これに対し、市販 Si_3N_4 焼結体は酸化後に焼結体表面が発泡によって粗面化し、更に、焼結体表面が黒色から灰色に変化していることが認められた。

図1に平均粒径の異なるSiCを添加した Si_3N_4 -SiC複合焼結体酸化後の表面を金属顕微鏡で観察した結果を示す。この結果から、 Si_3N_4 -SiC複合焼結体酸化後の表面層には $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と思われる結晶の生成が認められ、更にこの結晶の大きさは添加したSiCの粒径が増

Fig. 2. Optical microscope image of sintered Si_3N_4 (EC-1211) after oxidation.

大するにつれて大きくなる傾向があった。また、図2は市販 Si_3N_4 焼結体酸化後の表面を金属顕微鏡で観察した結果を示したものである。酸化後の焼結体表面には大き

く板状に成長した $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と思われる結晶及び気泡が認められた。 Si_3N_4 -SiC 複合焼結体において $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と思われる結晶の成長が市販 Si_3N_4 焼結体に比べて顕著でなかった理由は不明であるが、酸化に対する抵抗が Si_3N_4 に比べて高い SiC が焼結体の表面を覆ったことが焼結体への酸素の拡散に対する抵抗となったこと、あるいは、添加した SiC が $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と思われる結晶の成長を抑制したことなどが考えられる。また、SiC の粒径によって Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の酸化重量増が若干異なったのは、添加した SiC の粒径が大きくなるにつれて Si_3N_4 -SiC 複合焼結体の焼結密度が若干減少する⁹⁾ことから、焼結密度の低下に伴う気孔率の変化が焼結体の酸化重量増に影響を与えたのではないかと考えられる。

4. 結 言

α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及び Y_2O_3 を出発原料とし、これに平均粒径の異なる SiC を 50 wt% 添加し、ホットプレス焼結体を製造し、複合焼結体の酸化挙動を市販 Si_3N_4 焼結体と比較した。その結果次のことが分かった。

(1) Si_3N_4 に SiC を添加した複合焼結体の酸化後の

重量増は市販 Si_3N_4 焼結体に比べて低いものであった。

(2) 酸化後の複合焼結体表面には酸化膜の生成が認められ、X線回折による同定の結果、酸化膜の結晶相は α - SiO_2 及び $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であった。

(3) 酸化後の複合焼結体曲げ強度は、酸化前の曲げ強度に比べて若干増加する傾向があった。

文 献

- 1) 長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友 護, 鈴木弘茂, 窯協, 89, 35-39 (1981).
- 2) A. J. Kiehle, L. K. Heung, P. J. Gielisse and T. J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 17-20 (1975).
- 3) D. Cubicciotti and K. H. Lau, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 11-12, 512-17 (1978).
- 4) J. Dongliang, K. Gao, P. Zhensu, T. Shouhong, M. Jieying and K. Shumin, "High Tech Ceramics", Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987).
- 5) 小林和夫, 木村脩七, 防食技術, 32, 331-38 (1983).
- 6) 第1回次世代産業基盤技術シンポジウム ファインセラミックス予稿集, 47 (1983).
- 7) 島森 融, 加藤武彦, 松尾康史, 昭和60年窯業協会年会講演予稿集 2K15, 441 (1985).
- 8) 例えば, S. C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, 11, 500-09 (1976).
- 9) 中村 浩, 梅林正気, 岸 和司, セラミックス論文誌, 97, 1517-20 (1989).