研 究

常圧焼結法により得られた β -サイアロン・ β -炭化けい素複合体の機械的特性

日本セメント(株) 中央研究所 山岸 千丈, 箱島順一郎,
塚本 恵三, 秋山 豊

Chitake Yamagishi, Jun-ichiro Hakoshima, Keizou Tsukamoto and Yutaka Akiyama : Mechanical Properties of β -SiAlON- β -SiC composites by Pressureless Sintering.

β -SiAlON- β -SiC composites were prepared from the β -SiAlON powder synthesized by carbo-thermal reduction and β -SiC powder (0~24wt%) by pressureless sintering. The strength at room temperature of about 800 MPa remained relatively unchanged for composites containing up to 12wt% β -SiC. The strength at 1200°C increased for composites containing up to 9wt% β -SiC. The maximum value was 560 MPa. The fracture toughness for composites containing up to 12wt% β -SiC were higher than that for β -SiAlON alone. The maximum value was $5.4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ for 6wt% β -SiC, and this was improvement of 15% in comparison with β -SiAlON alone. From optical microscope observation, improvement of K_{IC} value was attributed to crack deflections. Vickers hardness increased with increasing β -SiC content, when composites were high density (about 100 %).

(Received August 1, 1990)

1 緒言

β -SiAlON、 Si_3N_4 、及びSiCは、強度、耐食性、及び耐摩耗性に優れ、エンジン部品、ガスタービンなどの高温構造材料への応用が期待されている。

とりわけ、小山^{1,2)}及びK.H.Jack³⁾らにより発見された β -サイアロン($\text{Si}_{8-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2}$, $Z=0\sim4.2$)は、耐酸化性および鋼に対する耐食性に優れた特徴を有していることから各種の応用が期待され、すでに一部は実用化されている。

従来、 β -サイアロン焼結体は α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 、及びAlNの混合粉末を用いて、 β -サイアロンへの反応と緻密化のための焼結とを同時に行なうため、ホットプレス焼結により作製されていた^{4,5)}。また、上記方法で作製された β -サイアロンの機械的特性を向上するため、各種セラミックス材料の複合化もホットプレス焼結⁶⁾やホットプレス焼結とガス圧焼結を組合せた焼結方法⁷⁾を用いて試みられている。

一方、三友らは、アルコキシドから加水分解して得られた、微細な SiO_2 - Al_2O_3 系共沈粉末とカーボンの混合物から、還元窒化反応を用いて β -サイアロンの粉末を合成した⁸⁾。

そこで本研究では、還元窒化反応により合成した β -サイアロン粉末に β -炭化けい素を複合して、常圧焼結法により作製した β -サイアロン・炭化けい素複合焼結体の機械的特性について検討を行なった。

2 実験方法

2.1. 複合粉末の作製

アルミニウムイソプロポキシドをイソプロピルアルコールに混合後、加水分解して得られたアルミニウムの水酸化物にシリカ粉末、及びカーボン粉末を混合し、窒素気流中1450°Cで5時間還元窒化反応を行ないZ値が0.5である β -サイアロン粉末($\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.5}$)を得た。

得られた β -サイアロン粉末に β -炭化けい素粉末(イビデン社製ベータランダムウルトラファイン)を3, 6, 9, 12, 及び24wt%、焼結助剤として β -サイアロンの量に対して5wt%の Y_2O_3 を添加した。また、炭化けい素を複合しない Y_2O_3 のみ添加の β -サイアロンも作製した。これらの粉末100gと250mlのメタノール及び ϕ 3mmの窒化けい素製ビーズを内容積700mlの樹脂製ポットミルに配合し、24時間混合粉碎(回転数100rpm)した。得られた混合粉碎物を減圧乾燥(ロータリーエバポレータ)し、炭化けい素が0~24wt%添加された β -サイアロン複合粉末を得た。

セディグラフを用いて測定した複合粉末の粒度分布例を図.1に示す。いずれの粉末においても、平均粒径は0.3~0.5 μm の微粉末であった。

2.2. 複合焼結体の作製

得られた各複合粉末を ϕ 50x5mmに、金型プレス成形(33MPa)後、CIP成形(98MPa)して得られた成形体をカーボン坩堝に入れ、窒素気流中1780°Cで3時

Fig.1 Particle distribution of compounds

間常圧焼成して β -サイアロン・炭化けい素複合焼結体を得た。尚、焼成に際しては、詰め粉として窒化けい素、窒化アルミ、アルミナの混合粉末を用いた。

2. 3. 機械的特性の測定

2. 3. 1. 曲げ強度の測定

得られた焼結体の表面を#600のダイヤモンド砥石で平面研削後、ダイヤモンドホイールで切断して、長さ4.0mm、断面3x4mmの曲げ試験片を作製した。曲げ試験は3点曲げを用いスパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で行なった。測定は室温(各試料:n=5)及び空气中1200℃(各試料:n=3)で行なった。

2. 3. 2. 破壊靱性(K_{IC})及びビッカース硬度の測定

曲げ試験終了後の試験片を1μmのダイヤモンドペーストで研磨し、破壊靱性(K_{IC})の測定用試料とした。破壊靱性はビッカース硬度計を用いて荷重20kg、荷重負荷時間30秒の条件で圧痕を作製し、その圧痕及び圧痕の対角線方向に生じたクラック長さを付属の顕微鏡で測定して算出した(n=10)。 K_{IC} の算出にはJIS R1607における(1)式を用いた(IF法)。

ビッカース硬度(Hv)は荷重1kgの条件で作製した圧痕を測定し(2)式により算出した。また、焼結体の弾性率は曲げ試験片(3x4x40mm)を用いて共振法により測定した。

$$K_{IC} = \frac{0.026 \times E^{1/2} \times P^{1/2} \times a}{C^{3/2}} \quad (\text{Pa}\sqrt{\text{m}}) \quad \dots(1)$$

$$Hv = \frac{1.854 \times P}{(2a)^2} \quad (\text{Pa}) \quad \dots(2)$$

E:弾性率(Pa), P:荷重(N), a:圧痕径の1/2(m)

C:クラックの長さの1/2(m)である。

2. 4. 焼結体の結晶相及び組織

焼結体の結晶相は研削後の試料をX線回折法により同定した。圧痕による焼結体表面のクラック伝播の状況を光学顕微鏡を用いて観察した。

3 結果及び考察

3. 1. 焼結体の密度及び結晶相

図.2に β -サイアロン焼結体及び β -サイアロンに異なる量の炭化けい素を複合した焼結体の嵩密度から計算した相対密度を示す。真密度は β -サイアロン:3.17g/cm³、炭化けい素:3.16g/cm³、Y₂O₃:4.84g/cm³として、配合割合から算出した。

焼結体の相対密度は、9wt%までの炭化けい素複合に対しては99%以上と緻密化し、12wt%の複合に対しても98.5%以上と高い値を示し良く焼結していた。しかし、24wt%の複合では相対密度が大きく低下し90%以下となった。50wt%の炭化けい素複合が可能であるホットプレス法⁶⁾⁷⁾と比較して、常圧焼結法により得られる複合焼結体の場合、24wt%の炭化けい素複合で焼結体の緻密化が妨げられた。

β -サイアロン複合焼結体のX線回折パターンは、 β -サイアロン、 β -炭化けい素の回折ピークのみであり、助剤として添加したY₂O₃の化合物は認められなかった。

Fig.2 Relative density of β -SiAlON· β -SiC composites

3. 2. 曲げ強度

図.3に β -サイアロン及び β -サイアロン複合焼結体の室温と1200℃における強度を示す。

室温強度は、炭化けい素の複合量が12wt%まで、大きな低下もなく約800MPaとほぼ一定した値を示した。しかしながら、炭化けい素の複合量が24wt%になると強度は590MPaと大きく低下した。

一方、1200℃における強度は、炭化けい素を複合しない β -サイアロン焼結体の490MPaから、炭化けい素の複合量の増加に伴い9wt%まで増加し、560MPaと約12%向上した。また、12wt%の複合量においても540MPaと β -サイアロン焼結体よりも向上していた。しかし、複合量が24wt%になると室温と同様に、強度は350MPaまで低下した。

Fig.3 Bending strength of β -SiAlON· β -SiC composites at room temperature and 1200°C

これらの結果は、相対密度の結果と良く一致しており、98%以上の相対密度を有する試料においては、強度への影響は認められず、わずかではあるが強度向上の傾向を示した。

常圧焼結を用いて β -サイアロン・炭化けい素複合焼結体を作製する場合、 β -サイアロンの強度特性を低下させない炭化けい素複合量は、12wt%までと考えられる。

3. 3. 焼結体の K_{IC} 及びビッカース硬度

共振法により測定した各焼結体の弾性率を表.1に示す。

Table.1 Elastic modulus of composites

Sample	Elastic modulus(GPa)
β -SiAlON	303.7
+3wt%SiC	309.6
+6wt%SiC	312.1
+9wt%SiC	320.3
+12wt%SiC	319.5
+24wt%SiC	223.8

表.1の値を用いて求めた β -サイアロン及び β -サイアロン複合焼結体の破壊靱性測定結果($n=10$)を図.4に示す。破壊靱性値は、 β -サイアロン焼結体の $4.7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ から炭化けい素の複合量の増加に伴い6wt%まで増加し、 $5.4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と β -サイアロン焼結体と比較して約15%向上した。しかし、それ以上の複合量に対しては逆に減少する傾向を示した。しかしながら、12wt%の複合量に対しても $4.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と β -サイアロン焼結体と同等以上の特性を示した。

破壊靱性と相対密度の結果との比較から、相対密度がほ

ぼ100%を示す焼結体においては、炭化けい素の複合量の増加により破壊靱性の向上が認められ、複合化が有効である。しかしながら、相対密度が低下するに伴い破壊靱性も低下した。焼結体の相対密度は破壊靱性の変化に大きな影響を与える。

Fig.4 Fracture toughness of β -SiAlON· β -SiC composites

ビッカース硬度(図.5参照, $n=10$)も炭化けい素の複合量の増加に従い16.6GPaから17.4GPaと増加する傾向を示したが、9wt%以上では減少する傾向であった。しかしながら、ビッカース硬度も破壊靱性の傾向と同様に、複合量12wt%までは16.5GPa以上と β -サイアロン焼結体と同等以上の値を示した。

Fig.5 Hv hardness of β -SiAlON· β -SiC composites

3. 4. クラックの光学顕微鏡観察

光学顕微鏡を用いて観察した β -サイアロン焼結体及び破壊靱性が最大値を示した6wt%炭化けい素複合焼結体のクラック伝播状況を図.6に示す。

顕微鏡の観察より、 β -サイアロン、 β -サイアロン複合焼結体のクラック伝播にはいずれもクラックの偏向が認め

(a) β -SiAlON(b) β -SiAlON· β -SiC compositesFig.6 Crack propagation in β -SiAlON and β -SiAlON· β -SiC composites

られた。しかしながら、炭化けい素を複合した場合、細かいクラックの偏向が β -サイアロン焼結体よりも多く、このことが、炭化けい素複合による破壊靱性の向上に繋がっているものと考えられる。

4 結論

β -サイアロン粉末に0~24wt%の β -炭化けい素を複合した粉末を常圧焼結して β -サイアロン・炭化けい素複合焼結体を作製した。これらの焼結体を用いて、機械的特性について調べた結果、以下の結論が得られた。

- (1) 室温強度は炭化けい素の複合量12wt%まで、大きな変化は認められず、約800MPaとほぼ一定であった。また、1200℃における強度は炭化けい素の複合量に伴い向上する傾向を示し、9wt%の複合で560MPaの値を示した。
- (2) 破壊靱性値は、炭化けい素6wt%の複合量において、 $5.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と β -サイアロン焼結体と比較して、約15%向上し、また、12wt%までは β -サイアロン焼結体と同等以上の特性を示した。この結果と相対密度の結果の比較より、ほぼ100%の密度が得られる焼結体

に対しては炭化けい素の複合が有効である。また、ビッカース硬度は緻密化した焼結体に対して炭化けい素の複合量に伴い上昇の傾向にあった。

- (3) 破壊靱性の増加はクラック偏向の増加によるものと考えられる。

文 献

- 1) Y.Oyama: Jpn. J. Appl. Phys., 11(1972), 760.
- 2) 小山陽一, 上垣外修己: 窯協誌, 80(1972), 327.
- 3) K.H.Jack: J. Mat. Sci., 11(1976), 1135.
- 4) 小林和夫, 梅林正気, 岸 和司: 窯協誌, 89(1981), 550.
- 5) 梅林正気, 岸 和司, 谷 英治, 小林和夫: 窯協誌, 92(1984), 35.
- 6) 梅林正気: 日本産業技術振興協会技術資料, No.145(1985), 23.
- 7) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 中村 浩: 窯協誌, 95(1987), 450.
- 8) 三友 護, 塩貝達也, 吉松英之, 北見喜三: 窯協誌, 93(1985), 364.