研 究

マシナブル SiC のナノ構造

防衛大学校 材料物性工学教室 菅沼 克昭, 佐々木 元, 藤田 輝昭
日本曹達(株) 奥村 正利, 中沢 昭
大阪大学 産業科学研究所 新原 皓一

Katsuaki Suganuma, Genn Sasaki, Teruaki Fujita, Masatoshi Okumura, Akira Nakazara and Koichi Niihara
: Nano-Structure of Machinable Silicon Carbide.

Several mechanical properties and the microstructure of the machinable silicon carbide, which is fabricated by sintering β -phase silicon carbide fine powder mixed with polysilastyrene in argon atmosphere, has been evaluated. The bending strength reached 230 MPa at room temperature and there was no degradation in strength up to 1500 °C. Such good strength seems to be originated from the tight interconnection among silicon carbide particles formed even at low sintering temperature with the aid of the polysilastyrene forming β -phase silicon carbide. TEM observation and X-ray analysis revealed the presence of turbostratic structure ribbon of carbon in nano-scale formed in the pores. The ribbon-like carbon is also one of the products of polysilastyrene. The machinability of this material is considered to be provided by the presence of carbon, which helps the lubrication in machining, in addition to the porous structure. This material is expected to be high-temperature structural components.

(Received February 4, 1991)

I 緒 言

今日、無機高分子をプレカーサーとしてセラミックス化する研究が盛んに行われているが、SiCを初めとするセラミックス連続繊維の合成はその実用化された代表的なものである¹⁾。一方、無機高分子をセラミックス粉末の焼結バインダーとして用いることにより、通常の焼結よりも低い温度での焼結が可能になる。SiC粉末にポリシラスチレン（以下PSSと称する）を加え焼結したものは後者の方法を用いたものであり、1600℃の極めて低い温度で焼結した場合でも200MPaを越える高い曲げ強度のSiC焼結体が得られて²⁾。このSiC焼結体のもう一つの特徴に普通の工具鋼での機械加工可能なことがある。現在、機械加工可能なセラミックス（以下マシナブル・セラミックスと称する）としてはマイカ系を初めとし数種類が実用に供されているが、SiC系のマシナブル・セラミックスは密度が理論値の66%程度の多孔質材料でありながら200MPaを越える高い強度と1500℃を越える耐熱性、耐酸化性、更に導電性を兼ね備えた特色のあるセラミックスとして位置づけられる。一般のマシナブル・セラミックスは強度が100MPa程度であり、耐熱温度が1000℃以下であるのに対し、このマシナブルSiCは2倍以上の高い強度を持ち、更に耐熱性に関しても500℃を越えている。

しかし、一方でこの材料のマシナブル性を発現する原因となる微細構造については今のところほとんど明らかになっていない。PSSは適当条件で焼成することによりSiCに転換する無機高分子であるが、SiC粉末と

の混合焼結で単に多孔質のSiCになっただけでは、SiCが元来高硬度であることからマシナブル性は期待できない。そこで、本研究ではこのSiC粉末とPSSを出発原料として得られるSiC焼結体の機械的性質と微細組織を評価し、マシナブル性の発現の原因となる微構造を明らかにすることを目的に行った。

II 試料及び実験方法

2.1. 試 料

試料は、日本曹達製マシナブルSiCである。これは β -SiC粉末（イビデン製、ウルトラファイン、平均粒径0.3 μ m）とPSSを適量混合後、有機バインダーを加え混練—射出成形を施し、低温で仮焼成後、アルゴンガス雰囲気中で1800℃において1時間焼成したものである。焼結体の密度はSiCの理論値の約66%である。焼結体の形状は3mm×4mm×55mmの棒状である。一方、出発原料にSiC粉末を含まないPSSのみを上記と同条件で焼成し、その組織も比較検討した。

2.2. 機械的特性評価

代表的な機械的特性として室温に於ける硬さ、3点曲げ強度、及びヤング率を評価した。3点曲げ試験ではスパンを30mm、クロスヘッドスピードを0.5mm/分とし、強度のバラツキを評価するために室温のデータ数を多く取り（19点）、ワイブル統計により処理した。また高温3点曲げ強度を大気中で最高1500℃まで同様に求めた。ヤング率は共振動法により室温で求めた。

2.3. 組織評価

組織観察は、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) と透過型電子顕微鏡観察 (TEM) を中心に行った。SEMでは試料破面の観察、TEMでは機械的に粉碎した試料をメッシュに固定し観察に用いた。観察に際し、カーボンコートは施していない。用いたTEMは日本電子JEM200CX (加速電圧:200kV) である。また、PSSのみの焼成品を粉碎後X線回折測定を行い、PSSからの生成物を同定した。更に、この試料に関しても同様にTEM観察を行った。

III 実験結果及び考察

3.1. 機械的性質

表1には、マシナブルSiCの室温に於けるビッカース硬度、曲げ強度、ワイブル係数、ヤング率をまとめて示す。

Table 1 Mechanical properties of machinable SiC

Vicker's hardness	360
Bending strength(MPa)	
r. t.	230
1000℃	232
1500℃	244
Weibull modulus of	17
r. t. strength	
Young's modulus(GPa)	107

硬度は、材質が体積率で34%の気孔を含む多孔質であるために、SiC高密度焼結体の値 ($H_v=2000 \sim 3000$) に比較して極めて低い。同じく、ヤング率に関しても、高密度品 ($400 \sim 450\text{GPa}$) に比較すると4分の1程度の低いものである。

曲げ強度は室温で230MPaと高く、この値は1500℃までほとんど低下しない。また、室温強度のワイブル係数も17に達し、バラツキが小さく信頼性に関しても比較的良好な性質を持っている。市販されている中で代表的なマシナブル・セラミックスであるマイカ系、BN系の室温曲げ強度が何れも100MPa以下であり、耐熱性が1000℃以下であることを考えると、この材料の高温強度特性が優れたものであると言える。

3.2. マクロ組織

Fig.1 には、マシナブルSiCのSEM組織 (破面) を示した。SiC同士の粒子間の結合に加えて、気孔の

部分のSiC粒子表面に数nmの微細な組織が付着していることが認められる。気孔は1 μm 程度の大きさで分布している。また、この材料の破壊は主にSiCの粒内破壊であることが分かる。Fig.2 にはPSSのみを焼成した場合のX線回折図形を示すが、 β -SiCの回折ピークに加えてカーボンの回折ピークと、他に2本の未同定の微少回折ピークが認められた。従って、基本的にこの材料はほぼ β -SiCで構成され、微量の炭素を含むことが分かる。

Fig.1 Fracture surface of machinable SiC(SEM).

Fig.2 X-ray diffraction pattern of machinable SiC.

● : β -SiC, ○ : carbon, ↓ : unknown

3.3. TEM組織

Fig.3 にはマシナブルSiCのTEM写真を示した。ほとんどのSiC粒子は大きさが0.5 μm 以下であり、出発原料の β -SiC粉末の平均粒径が0.3 μm であることから、1800℃での焼結中に粒成長があまり生じてないことが分かる。一方、気孔の部分には幅が数nm程度の極めて細いリボン状の組織がSiC粒子に付着するように認められる。Fig.1の破面上に認められた微細組織がこのリボン状組織に相当するものと考えられる。

Fig.3 Microstructure of machinable SiC(TEM).

Fig.4 Microstructure of heat-treated PSS(TEM).

Fig.5 High resolution image of heat-treated PSS.

Fig.3の写真では、PSSから生成されるSiC粒子を初めから存在した粒子と区別することが難しい。Fig.4は、PSSのみをマシナブル・セラミックスと同じ条件で焼成した場合の組織である。Fig.3と同じ程度の大きさの β -SiC粒子が生じており、粒子の内部には多くの積層欠陥が認められる。粒子の間隙には微細なリボン状組織が存在している。従って、Fig.3に認められたSiC粒子は、原料として存在していた部分とPSSが転換して生成したものが含まれるものと考えられる。但し、元来存在した β -SiC粒子の表面にPSSから生じる β -SiCが成長する場合もあると考えられる。

Fig.5には、PSS焼成材の組織の高分解能観察像を示した。リボン状組織にはリボンの長手の方向に伸びた格子縞が観察され、SiCの格子縞間隔を標準としてこの面間隔を測定すると約0.34nmであることが分かった。この面間隔と組織がリボン状に形成されていることからこの生成物は乱層構造を持つ炭素であると考えられる。この観察はX線回折で炭素が微量認められた結果とも一致している (Fig.3 参照)。

3.4. 微細組織とマシナブル性

セラミックスのマシナブル性と微細組織との関連に関

しては何らかの関係が存在すると考えられるが、現在のところ明確な定義は与えられていない。そこで、ここでは今回得られた結果から推論を行うに止める。先ず、セラミックスがマシナブルであるためには、次の2つの条件が最低必要であると考えられる。即ち、加工時に於いて、1) 1 試行による切削深さが現実的に深いことと、2) 工具鋼の摩耗が十分小さいことである。この他にも、工具の目づまり等により切削抵抗が上がらないことは重要な項目である。

マシナブル SiC に関しては、第1の項目は硬度が $H_v=360$ と比較的低いことから、工具の押し込みは容易に出来ると期待される。気孔率が36% と大きなことが低硬度の一つの原因と考えられる。次に第2の条件に対しては、SiC 自体は研削や研磨の砥粒に用いられるように相手材の摩耗を大きくする効果を持つと考えられる。しかし、この材料では気孔組織の中に炭素が存在するため切削中の潤滑性が与えられ、工具側の摩耗が抑えられるのではないかと考えられる。このように上記の2つの要求がほぼ満たされているため、本材料は SiC でありながらマシナブル性に優れているものと考えられる。

以上、マシナブル性の発現機構に関しては更に詳しい検討を要する点があるが、少なくとも本研究ではこの材料が強度や耐熱性の点で優れていることが明かとなった。強度は一般のマシナブル・セラミックスでは100MPa程であり、耐熱性・耐酸化性も1000℃が上限であるのに対し、本材料は強度は2倍以上、耐熱性に付いては500℃以上上回っている。更に、比重は2程度と炭素並に小さいことも一つの特徴として挙げられ、軽量高温構造材料としてのの実用が期待できる。

VI. ま と め

本研究では、SiC 微粉末にポリシラスチレンを添加し不活性雰囲気中で焼成することで得られたマシナブル SiC の機械的性質と微細組織を評価し、更に組織とマシナブル性の発現の原因との関連を検討した。その結果、次の事柄が明かとなった。

- 1) この材料は室温の曲げ強度が230MPaあり、1500℃まで全く低下しない。従って、他のマシナブル・セラミックスと比較して高強度で耐熱性に優れている。
- 2) 材料を構成する SiC はほぼ β 相で、結晶粒径は0.5 μm 以下であり、焼結過程でほとんど粒成長していない。気孔を多く含む一方で、SiC 同士の結合は強固であり破壊は主に粒内破壊の様相を持つ。
- 3) 気孔の部分にはナノ・スケールに微細な乱層構造の炭素が存在し、リボン状の組織を形成している。
- 4) マシナブル性発現の原因としては、低硬度であることと組織中の炭素の存在で切削中の潤滑作用が与えられることなどがある。

文 献

- 1) 岡村清人：粉体および粉末冶金，本号に記載。
- 2) 新原皓一：先端技術ハイライト，No. 49 (1986)。