SiC ウィスカ—/Si₃N₄ 複合セラミックス常圧焼結体の緻密化に 及ぼす SiC ウィスカ—方向配向の影響

趙 源丞, 林 宏爾

東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1.

Effect of Uni-directional Orientation of SiC Whisker on Pressureless-sintering Densification of SiC Whisker/Si₃N₄ Ceramics Composite

Won-Seung Cho and Koji Hayashi

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received November 16, 1992

The effect of uni-directional orientation of SiC whisker(SiC(w)) on the pressureless sintering densification of SiC(w)/Si₃N₄ ceramics composite was investigated in relation to the content and aspect ratio of SiC(w) and the amount of sintering aids. It was found that the uni-directional orientation was effective for promoting the densification at higher SiC(w) contents. The maximum relative density obtained, however, was limited to 92 and 86% at 15 and 20vol%SiC(w), respectively.

I 緒 言

SiCウィスカ—(SiC(w))複合Si₃N₄セラミックスの作製法としては、一般にホットプレス法が用いられている^{1)~5)}。しかし、この方法によると、常圧焼結法に比べ、コスト高となる。そこで、常圧焼結法による作製がこれまでも試みられており、緻密化に及ぼすSiC(w)の添加量とアスペクト比、焼結助剤量などの諸因子の影響が調べられている^{6), 7)}。

ところで、SiC(w)/Si₃N₄複合セラミックスの緻密化は、上記の諸因子の他に、SiC(w)長軸の一方方向配向処理⁸⁾によっても影響されると考えられる。なぜなら、Si₃N₄粒子はSiC(w)に接着している⁹⁾ことから、マトリックスはSiC(w)の長軸に対して平行方向には収縮しにくい、直角方向には収縮しやすいと予想されるからである。すなわち、SiC(w)の長軸が一方方向に配向している試料は、SiC(w)が3次元無秩序あるいはプレス面内で無秩序に配向している

試料よりも収縮しやすく到達密度は大となると期待される。しかし、この点を調べた報文は見当たらない。そこで、本研究では、SiC(w)/Si₃N₄複合セラミックス常圧焼結体の緻密化に及ぼすSiC(w)一方方向配向の影響を、SiC(w)の添加量とアスペクト比および焼結助剤量を考慮して調べた。

II 試料調製および実験方法

原料粉末としては既報^{4), 5), 8), 9)}と同じSi₃N₄(宇部興産(株)製: α型晶の割合>95%、平均粒度: 0.17 μm、N: 38 mass%、O: 1.47 mass%)、Y₂O₃(信越化学工業(株)製: 0.25 μm)、Al₂O₃(住友化学工業(株)製: 0.39 μm)、SiC(w)(東海カーボン(株)製のTWS-400型; φ 1.0-1.4 μm×L20-30 μm、平均アスペクト比は約21)ならびにSiC粉(SiC(p): 0.15 μm)を用いた。Si₃N₄-8mol%Y₂O₃-6mol%Al₂O₃を標準組成のマトリックスとし、(1)この標準組成粉に、5-20vol%の

SiC(w)を添加した混合粉、(2)助剤量を標準組成のものより1.5および2.0倍に増やし、20vol%のSiC(w)を添加した混合粉、(3)あらかじめ3.6ksと7.2ksのボールミルによって平均アスペクト比をそれぞれ約18と約14へ減少させたSiC(w)を20vol%添加した標準組成の混合粉および(4)助剤量を標準組成のものより2.0倍増やし、平均アスペクト比が約14のSiC(w)を5-20vol%添加した混合粉を作製した。混合はボールミル(ポットとボールはいずれもAl₂O₃製)により作製したが、SiC(w)無添加の状態では252ksミルし、次にボール数を半数の125箇とした後に、SiC(w)を添加し、さらに7.2ksミルした。なお、SiC(w)アスペクト比は、このボールミルによってほとんど変化しないことをSiC(w)一方向配向粉末成形体(W_L試料、後述のFig. 1(a)を参照)の焼結体の組織観察によって確かめた。

これらの4種の混合粉に対して流動パラフィンで約70 vol%添加した後、押出成形¹⁰⁾によるSiC(w)長軸の一方向配向処理⁹⁾を行った。その後、加熱脱脂(753K-3.6ks)し、金型プレス成形(成形圧は150MPa)によりW_L試料(13x30x5 mm³、13x30mm²の面がプレス面、Fig. 1(a)を参照)を作製した。そして、比較用試料として、(1)-(4)の4種の粉末を、押出成形することなく、金型プレス成形⁴⁾・⁵⁾したSiC(w)無秩序配向試料(W_R、Fig. 1(b)を参照)、金型プレス成形すなわち一軸加圧成形時の圧縮比を4としたことにより、SiC(w)長軸が加圧方向の垂直方向にやや配向されるが、13x30mm²のプレス面では無秩序配向)ならびに標準組成のマトリックス粉の成形体すなわちSiC(w)無添加試料(M)と標準組成のマトリックス粉に5-20vol%のSiC(p)を添加した試料(P)を同じ条件で作製した。ここで、粉末成形体の相対密度(Dg)はいずれも約50%とした。次に、これらを常

圧焼結(2023K-7.2ks、0.1MPa N₂)した。得られた焼結体について、組織観察、相対密度(Ds)、ならびにFig. 1に示す1x、1y、1zの3方向の線収縮率などの測定を行い、W_L試料の結果をW_R試料などの結果と比較することにより、SiC(w)/Si₃N₄複合セラミックス常圧焼結体の緻密化に及ぼすSiC(w)一方向配向の影響を調べた。

III 実験結果および考察

先ず、W_LおよびW_R試料の焼結体の金型プレス面と2つの側面について、顕微鏡組織観察を行った結果、SiC(w)の長軸は、既報⁹⁾と同様に、W_L試料ではほぼ一方向配向していること、W_R試料ではプレス面内では無秩序に配向していることを確かめた。Fig. 2にW_L試料のDsに及ぼすSiC(w)添加量の影響を、M、W_R、P試料の結果と共に示した。W_L、W_R、P試料のDsは、SiC(w)またはSiC(p)量と共に低下したが、W_L試料のDsは、W_R試料に比べて10-20vol%SiC(w)では約8-15%ほど高い。すなわち、SiC(w)の一方向配向処理によって、期待通り、緻密化しやすくなることが分かる。しかし、W_L試料と言えどもDsの値は、MまたはP試料よりかなり低く、例えば高靱化に必要な15、20vol%SiC(w)では、それぞれ77、66%にしかならなかった。

Fig. 2 Effect of uni-directional orientation(UDO) of SiC(w) on relative density of sintered compact (Ds) as a function of SiC(w) content. Effect of SiC(p) content on Ds is also shown for reference. Dg is the relative density of green compact.

そこで、20vol%SiC(w)量の下で、まず焼結助剤量を標準組成(8mol%Y₂O₃-6mol%Al₂O₃)よりも1.5および2.0倍ほど増加させたところ、Fig. 3に示すように、W_R試料のDsが58%から約62および68%までしか向上しないのに対し、W_L試料のDsは、約66%から約80および83%へと向上した。次に、標準組成の助剤量および20vol%SiC(w)の下でSiC(w)のアスペクト比を減少させたところ、Fig. 4に示すように、W_L、W_R試料のいずれもDsが高くなったが、W_L試料と言えどもDsは、81%までにしか向上していない。そこで、焼結助剤量を標準組成の2倍とし、アスペクト比を14と小さくし

Fig. 1 Schematic diagram of specimens used in this study; the longest axes of SiC(w) are uni-directionally oriented for W_L specimen(a), and randomly oriented for W_R specimen(b).

Fig. 3 Effect of UDO of SiC(w) on Ds as a function of the ratio of amount of sintering aid to standard composition.

Fig. 4 Effect of UDO of SiC(w) on Ds as a function of the aspect ratio of SiC(w) or SiC(p).

Fig. 5 Effect of UDO of SiC(w) on Ds as a function of SiC(w) content.

たSiC(w)を添加した場合のDsに及ぼすSiC(w)量の影響を調べた。結果をFig. 5に示すように、SiC(w)量が15、20vol%では、WR試料のDsが89、74%であるのに対し、WL試料のDsは92、86%の高い値を示している。Fig. 6には10、20vol%のWLおよびWR試料の光顕組織を示す。もとより、空隙量はDsに対応していることが分かる。

このような、SiC(w)一方向配向処理による焼結体密度の向上は、「緒言」で述べたことに起因すると思われるが、念のため、この点を検討した。Fig. 7に、WLとWRの両試

Fig. 6 Optical microstructures for W_L and W_R specimens added with 10 and 20vol% SiC(w), showing that porosity is lower for W_L specimen ($\times 600 \times 0.8$).

Fig. 7 Effect of SiC whisker content on the shrinkage rate of lx, ly and lz (refer to Fig. 1) for Si_3N_4 monolith(M) and W_L and W_R specimens.

料について、Fig. 1に示した3方向の収縮率 $\{[(l^0-l^s)/l^0] \times 100\}$ 、 l^0 :粉末成形体の各3方向の寸法、 l^s :焼結体の各3方向の寸法を、各SiC(w)量について示す。まず、M試料の収縮率は、3方向とも20~22%であり、同程度であった。WL試料の収縮率は、lyとlz方向では、ほとんど差がなく、例えば、5-20vol%のSiC(w)の場合、27-16%の高い値であるのに対し、lx方向では8-3%であって、lyとlz方向に比べて著しく小さかった。そこで、既掲のFig. 2の結果と比較すると、WL試料のDsがWR試料に比べ高くなったのは、予期通り、主としてlyとlz方向すなわち、SiC(w)配向方向(または押出方向)に対して直角方向での収縮率が大きくなったことに基づくと言えよう。一方、WR試料の収縮率は、SiC(w)の添加量にかかわらず、lx、ly方向では差が見られなかったが、lz方向ではlx、ly方向に比べ、5-20vol% SiC(w)において、約11-3%ほど高かった。これは、既述のように、混合粉内でのSiC(w)の配向は無秩序であるが、

プレス成形(一軸加圧成形)の際、SiC(w)が針状である故に長軸が加圧方向の直角方向にやや配向されたことによると考えられた。

以上のように、SiC(w)/Si₃N₄常圧焼結体の緻密化に対しては、SiC(w)の量とアスペクト比および焼結助剤量などの他に、SiC(w)一方向配向処理も大きく影響すること、およびその機構について明らかにすることができた。しかし、SiC(w)量が15-20vol%の場合、Dsは高々92-86%であり、HIP処理が可能である93-95%以上にはならなかった。しかし、SiC(w)を一方向配向させたものでは、ガス加圧焼結をすることにより焼結温度を高めて焼結時の液相量を増加させることにより、Dsをより向上させることが可能となると思われ、また、ホットプレス法を用いる場合、SiC(w)添加限界量を増やすことが可能となろう。これらの点は今後検討したい。

IV ま と め

SiC(w)/Si₃N₄複合セラミックスの常圧焼結体の緻密化に及ぼすSiC(w)一方向配向の影響について調べ、以下の結果を得た。

SiC(w)一方向配向試料は、SiC(w)無秩序配向試料よりも緻密化しやすかった。例えば、焼結助剤量が16mol%Y₂O₃+12mol%Al₂O₃、SiC(w)アスペクト比が14の場合、SiC(w)量が15、20vol%で、焼結体密度はSiC(w)無秩序配向試料の

89、74%に対し、92、86%になった。

文 献

- 1) S. T. Baljan, J. G. Baldoni and M. L. Huckabee: Am. Ceram. Soc. Bull., **65**(1986)347.
- 2) R. Lundburg, L. Kahlman, R. Pompe and R. Carlsson: Am. Ceram. Soc. Bull., **66**(1987)330.
- 3) G. Pezzotti, I. Tanaka, T. Okamoto, M. Koizumi and Y. Miyamoto: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989)1461.
- 4) 趙 源丞, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **38**(1991)872.
- 5) 趙 源丞, 林 宏爾: J. Ceram. Soc. Japan, **100**(1992)936.
- 6) 玉利信幸, 近藤 功, 袖岡 賢, 上野和夫, 樋端保夫: 窯業協会誌, **94**(1986)1177.
- 7) T. Kinoshita, M. Ueki, H. Kubo: Brittle Matrix Composite 2, edited by A. M. Brandt, I. H. Marshall Elsevier Applied Science, London and New York(1989)270.
- 8) 趙 源丞, 林 宏爾: 日本金属学会誌, **56**(1992)1087.
- 9) 趙 源丞, 林 宏爾: J. Ceram. Soc. Japan, **100**(1992)1316.
- 10) 野中甲蔵: ファインセラミックス, 柳田博明編著, オーム社(1982)91.