研 究

SiC/ β -サイアロン複合体の高温クリープ (1)

塩貝 達也^{☆1}, 南澤 一右^{☆1}, 林 睦夫^{☆1}
山岸 千丈^{☆1}, 塚本 恵三^{☆1}, 安田 榮一^{☆2}

^{☆1} 日本セメント㈱中央研究所, 〒135 江東区清澄1-2-23.

^{☆2} 東京工業大学工業材料研究所, 〒227 横浜市緑区長津田町4259.

High Temperature Creep of SiC/ β -SiAlON Composite (1)

Tatsuya Shiogai^{☆1}, Kazuyoshi Minamisawa^{☆1}, Mutsuo Hayashi^{☆1}
Chitake Yamagishi^{☆1}, Keizou Tsukamoto^{☆1} and Eiichi Yasuda^{☆2}

^{☆1} Central Research Laboratory, Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23, Kiyosumi Koutou-ku, Tokyo 135.

^{☆2} Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda Midori-ku, Yokohama 227.

Received February 7, 1994

The microstructure and the creep properties of SiC/ β -SiAlON composites were investigated. The grain size of β -SiAlON in SiC/ β -SiAlON composites was smaller than that of β -SiAlON ceramics. And a part of sintering aid existed at inside of β -SiAlON grains in SiC/ β -SiAlON composites. SiC/ β -SiAlON composites and annealed composite were raised the starting temperature of deformation in creep. It is considered that the rising temperatures result from suppressed slipping in the grain boundary, decrease and crystallization of the grain boundary glass phase.

1. 緒 言

β -サイアロン($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $0 < z \leq 4.2$)は、高温強度が高く、耐酸化性、耐摩耗性に優れることから、エンジン部品やガスタービン部材などの高温構造材料としての応用が期待されている。また、 β -サイアロン高温特性の向上、とりわけ、高温強度のこうじょうのために、繊維、ウィスカー、粒子などの複合化¹⁻⁵⁾や作製した焼結体に存在する粒界ガラス相の結晶化⁶⁻⁷⁾などが試みられている。

本研究においては還元窒化法により合成した β -サイアロンに微細なSiCを複合した焼結体を作製し、SiCの複合化および粒界相の結晶化が β -サイアロンの耐熱性およびクリープ特性に及ぼす影響

を調べた。

2. 試料および実験方法

2. 1 β -サイアロン粉末

イソプロピルアルコールに溶解したアルミニウムイソプロポキシドにシリカ粉末およびカーボン粉末を混合した溶液に、蒸留水を加えてアルミニウムイソプロポキシドを加水分解した後、再度混合して乾燥した。得られた乾燥物を窒素気流中で還元窒化した後、脱カーボンして、 $Z=0.5$ の β -サイアロン質粉末を得た。この粉末は β -サイアロンの理論組成と比較して酸素が過剰な組成であることから、過剰酸素を補正するために、AlNを4 wt%添加した粉末

を β -サイアロン原料とした。粉末原料の平均粒径は $0.6\ \mu\text{m}$ であり、化学組成は表1の通りであった。尚、本組成は $Z=0.75$ の β -サイアロン理論組成に相当する。

Table 1 Chemical composition of β -sialon powder by carbothermal reduction with AlN powder. (wt%)

Si	Al	O	N	C
52.8	7.2	4.2	35.3	0.5

2. 2 SiC/ β -サイアロン複合体の作製

AlNを添加した β -サイアロン粉末に焼結助剤として Yb_2O_3 (三徳金属工業社製)を3wt%, β -SiC粉末(化'デン社製'ベ'ランダ'ムルトラ'フイン)を0, 5wt%添加し、ポットミルを用いてメタノール中で24時間混合粉碎した後、ロータリーエバポレーターで乾燥した。得られた粉末を25MPaで一軸成形した($35\text{mm} \times 50\text{mm}$)後、150MPaでCIP成形した。この成形体を 1800°C (常圧窒素下)で1時間保持した後、加圧窒素下(0.98MPa), 1900°C で2時間保持して、SiC無添加の β -サイアロン焼結体(試料A)およびSiC/ β -サイアロン複合体(試料B)を作製した。さらに、SiC/ β -サイアロン複合体については、焼成後に 1500°C で6時間の熱処理を行った試料も作製した(試料C)。その後、得られた各焼結体を、 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ のJIS曲げ試験片形状に加工した。

2. 3 測定

クリープ試験はスパン10, 30mmの4点曲げを用い、大気中で室温から 1500°C までの昇温(300°C/hr)中の歪量測定および 1350°C での歪量測定を光学式変位測定機により行なった。

3. 実験結果および考察

3. 1 焼結試料の密度、組成、曲げ強度

得られた試料のかき密度およびXRD測定結果を表2に示す。焼成後に熱処理を行った試料(試料C)では、ガーネット型のイッテルビウムアルミネート($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)の生成が確認された。室温、 1350°C の4点曲げ強度を図1に示す。図1より、試料間に即時破断強度の大きな差は認められなかった。

3. 2 昇温中のクリープ

一定の応力を負荷した条件で、昇温に伴うクリープ量(歪み量)を連続的に測定した。得られた結果を

Table 2 Bulk density and crystalline phase of samples.

Sample	Bulk density	crystalline phase
A	3.26 g/cm ³	β -SiAlON
B	3.26 g/cm ³	β -SiAlON, SiC
C	3.26 g/cm ³	β -SiAlON, SiC, $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Fig. 1 Flexural strength of samples at room temperature and 1350°C .
●: Sample A, ▲: Sample B, ■: Sample C.

Fig. 2 Amount of creep deformation on elevating temperature.

図2に示す。

1350°C での即時破壊強度に大きな差が認められなかったのに対してクリープ変形開始温度は、各試料で異なり、試料Aは 1100°C 付近、試料Bは 1250°C 付近、試料Cは 1400°C 付近であった。また、試料Cでは負荷応力を変えてクリープ変形を測定した。しかしながら、変形開始温度は負荷応力によって殆ど変化が認められなかった。これらのことから、クリープ変形開始温度は負荷応力に影響されず材料自体によると言える。言い換えれば、各焼

結体を構成する粒界相の状況により決定され、材料の耐熱性に大きな影響を与えている。

図3に β -サイアロン(試料A)とSiC複合サイアロン(試料B)の常温破断面観察結果を示す。 β -サイアロンはSiCの複合化により、粒径が小さくなり組織が微細化した。

(A) β -SiAlON (Sample A)

(B) SiC/ β -SiAlON composite (Sample B)

Fig.3 Fracture surfaces of β -SiAlON and SiC/ β -SiAlON composite.

図4に試料AおよびBのTEM観察結果を、また図中に示した各点でのEDX分析結果を表3に示す。TEM観察結果から、複合材料中のSiCは β -サイアロン粒内および粒界に存在した。また、粒内にSiCが含まれたサイアロン粒子からは焼結助剤成分であるYb元素が検出された。これは、SiCがサイアロン粒内に取り込まれる際に、焼結助剤成分も同時に取り込むことを意味している。

以上の結果より、SiC粒子による β -サイアロンの複合化および複合体の熱処理に起因する焼結体の微細構造変化は以下の通りである。

- (1) SiCの複合により β -サイアロン粒子の粒径は小さくなり、粒界相の厚さも薄くなる。
- (2) 複合したSiCは粒界および粒内に存在し、サイアロン粒子はSiCを粒内に取り込むと同時に焼結助剤成分であるYbも取り込み、その結果粒界相に存在する焼結助剤成分が減少する。
- (3) 熱処理により粒界相に存在するガラス相が結晶化する($Yb_3Al_5O_{12}$ 結晶の生成)。

(A) β -SiAlON (Sample A)

(B) SiC/ β -SiAlON composite (Sample B)

Fig.4 TEM micrographs of β -SiAlON and SiC/ β -SiAlON composite.

Table 3 EDX analysis of β -SiAlON and SiC/ β -SiAlON composite in Fig. 4.

Point	Composition (weight ratio)			C carbon
	Yb	Si	Al	
1	60	28	12	T
2	UD	89	11	T
3	10	85	5	D
4	5	86	10	T
5	11	77	13	D
6	64	25	11	T

UD: undetected, T: trace, D: detected

β -サイアロンに比較してSiC/ β -サイアロン複合体および熱処理した複合体のクリープ変形開始温度が上昇するのは、SiC粒子による粒界すべりの抑制と粒界の助剤成分低減による低融点粒界の減少(試料B)、SiC粒子複合化による粒界すべりの抑制と低融点粒界の減少に粒界ガラス相の結晶化による粒界軟化の低減が加味された(試料C)ことによるものと考えられる。

3. 3 1350℃でのクリープ特性

大気中, 1350℃で200MPaの応力を負荷した状態での各試料のクリープ特性を図5に示す。

Fig. 5 Creep deformation of samples at 1350 °C on 200 MPa.

得られた結果より、昇温中のクリープ変位と同様、遷移クリープ領域での初期歪量に差が認められた。これは、昇温クリープ中での変形と同様に複合体中の微細構造変化に起因しているものと考えられる。

しかしながら、定常クリープ領域においてはそれぞれのクリープ速度が 9.8×10^{-6} , 8.2×10^{-6} , 7.4×10^{-6} /hrとほとんど差が認められない。とりわけSiCを添加した試料では熱処理の有無によるクリープ速度に差は認められない。これは、熱処理を実施していない試料においても、200時間以上試験を経た試料では粒界相の結晶化が確認されたことから、クリープ試験に伴い焼結体中の粒界相が結晶化したことに起因すると考えられる。

4. ま と め

β -サイアロンに微細なSiCを添加した複合体を作製し、SiCの複合化および粒界相の結晶化が

β -サイアロンの耐熱性、クリープ特性に及ぼす影響を調べた。得られた結果は以下の通りである。

- (1) SiCの複合化により β -サイアロン粒径は小さくなり、また、 β -サイアロン粒内に焼結助剤が取り込まれたことから、粒界相の助剤成分も減少した。
- (2) β -サイアロンにSiCを複合化することで、さらに、この複合材を熱処理することで、クリープ変形開始温度が向上すると共に、遷移クリープ領域での初期歪量が低減した。これらのことは、SiCによる粒界すべりの抑制、低融点粒界の減少および粒界結晶化による粒界軟化の低減に起因している。

文 献

- 1) 中村治, 梅林正気, 岸和司, 谷英治: 窯業協会誌, 93, (1985)175.
- 2) C. Yamagishi, K. Tsukamoto, J. Hakoshima, H. Shimojima and Y. Akiyama: J. Mater. Sci., 37, (1992)1908.
- 3) Y. Akimune: J. Mater. Sci. Lett., 9, (1990)816.
- 4) C. Yamagishi, J. Hakoshima, S. Nakajo, N. Miyata and K. Tsukamoto: MRS Sympo. Proc., 287, (1992) 487.
- 5) 山岸千丈, 南澤一右, 塩貝達也, 鈴木一成: 粉体および粉末冶金, 39, (1992)1113.
- 6) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu: J. Am. Ceram. Soc., 58, (1975)323.
- 7) M. K. Cinibulk, G. Thomas and S. M. Johnson: J. Am. Ceram. Soc., 73, (1990)1606.