受賞記念講演

サイアロン系複合材料の開発, 実用化

山岸 千文, 塚本 恵三, 塩貝 達也

日本セメント(株), 〒135-8410 江東区清澄 1-2-23.

Development and Application of Composites Based on Sialon

Chitake Yamagishi, Keizo Tsukamoto and Tatsuya Shiogai

Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23 Kiyosumi Koto-ku, Tokyo 135.

Received December 3, 1997

SYNOPSIS

Effects of microstructures and additions of secondary phases in sialon ceramics on strength, fracture toughness and fatigue properties were investigated to obtain the composites based on sialon ceramics with high reliability for both rapid fracture and delayed failure. The addition of SiC particles increased the creep resistance at elevated temperature because of decreasing the amount and the thickness of intergranular glassy phase. In-situ-toughened sialon with elongated grains have high fracture toughness and high strength. On the other hand, oxide content in the intergranular phase and grain size affected slow crack growth attributable to the stress corrosion by humidity in air, and fatigue under cyclic loading was remarkably accelerated in the material with coarse grains. SiC whisker in in-situ-toughened sialon improved fatigue properties at room temperature and the creep resistance without decreasing its strength and fracture toughness.

KEY WORDS

Sialon, composite, mechanical property, fatigue, SiC

1 緒 言

サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) は, 高温強度が高く, 耐酸化性, 耐摩耗性に優れることから, 窒化ケイ素とともにエンジン部品やガスタービン部品等の構造部材としての利用が期待されている。構造材料として要求される特性としては, 強度や破壊靱性等の即時破壊特性とともに疲労特性も重要となる。セラミックスの機械的特性はその微細構造によるところが大きく, いかに組織を制御するかが極めて重要になる。また, モノリシック材料では達成し得ない可能性があるとして, 複合材料に寄せられる期待も大きい。

著者らは, サイアロン系材料の実用化を目指し, その粉末合成方法¹⁻³⁾, 焼結体の組織制御方法⁴⁻⁸⁾, さらに複合材料⁹⁻¹³⁾の開発を進めてきた。サイアロンや窒化ケイ素に粒子やウイスカーを添加した複合体の研究は数多く行われているが, ホットプレス焼結を用いるのが一般的であり, 特性面では破壊靱性の向上効果の報告が主である。著者らは, 工業化の観点から任意形状の焼結体が得られる方法 (常圧焼結 (PLS), ガス圧焼結

(GPS), ポストHIP処理)を用いて, 疲労特性を含めた種々の機械的特性に及ぼす複合化の影響を検討してきた。

本報では, 著者らが開発したサイアロン/SiC粒子複合体, 自己複合化サイアロンおよびサイアロン/SiCウイスカー複合体について, 複合化の効果を紹介する。

2 SiC 粒子複合体

SiC粒子を複合化した開発材料には, Table 1に示す2種があり, A1は合成サイアロン粉末の表面酸素を残した出発原料を用い, 易焼結性を重視した常圧焼結体である。A2はAlN粉末により含有酸素を理論量に補正し, 焼結助剤は高融点の Yb_2O_3 を用い, ガス圧焼結により高温で焼結する耐熱性を重視した材料である。

いずれの材料でもSiCを複合化することによる焼結体の組織変化は同様の傾向を示し, Fig.1の様に, SiC粒子を添加することにより焼結粒径が小さくなり組織は微細化する。Fig.2には Yb_2O_3 を助剤とした焼結体のTEM写真を示す。添加したSiC粒

Table 1 Raw materials and sintering conditions of sialon/SiCp composites.

Type	A1		A2	
Raw materials (mass%)	sialon*	(88.0)	sialon*	(88.0)
	SiC	(8.0)	SiC	(5.0)
	Y ₂ O ₃	(4.0)	AlN	(4.0)
			Yb ₂ O ₃	(3.0)
Sintering conditions	PLS(1700°C, 3h)		PLS(1800°C, 1h)+GPS(1900°C, 0.9MPa-N ₂ , 2h)	

* β -sialon powder[z=0.5] synthesized by carbothermal reduction and nitridation.

Fig.1 Fracture surfaces of β -sialon and β -sialon/SiCp composite. Fig.2 TEM observation of β -sialon and β -sialon/SiCp composite.

子は、粒界(Fig.2中の点3)および粒内(点5)の両方に存在し、サイアロン粒子内に存在するSiC粒子近傍のEDX分析を行うと、Yb成分が検出される。即ちSiC粒子がサイアロン粒内に入る際には焼結助剤を含む粒界液相成分も同時にサイアロン粒内に取り込まれ、粒界液相量が低減されることになる。

Fig.3に一定応力を負荷した状態での昇温中の歪み量を測定した結果を示す。SiC粒子の添加により、歪みを生じ始める温度が約150°C程度上昇しており、耐熱性が向上していることが示される。Fig.4には代表的なクリープ曲線を示す。数百時間経過後の歪み速度には大きな差はないものの、初期の歪み量はSiC粒子の添加により大幅に低減されている。Fig.5にはクリープ破断時間の比較結果を示す。SiC粒子の複合化により、低応力短時間破断が抑制されており、歪み挙動と対応してい

る。これら、SiC粒子の複合化による耐熱性や耐クリープ性の向上には、その組織変化が寄与していると考えられる。前述の様にSiC粒子の複合化によりもたらされる組織変化としては、粒成長抑制による組織の微細化、SiC粒子がサイアロン粒内に入る際に焼結助剤成分も同時に粒内に取り込まれることによる粒界相の低減、および粒界相に存在するSiCによる粗大粒界スポットの減少が挙げられる。これらの変化に対応した、粒界相量および厚みの低減、残存液相の粘性向上により、耐熱性、耐クリープ性が向上すると言える。尚、長時間経過後のクリープ特性に顕著な差が認められないのは、初期材料の差よりも粒界相の結晶化の進行および酸化による成分拡散

Fig.3 Creep strain of β -sialon and β -sialon/SiCp composite at elevating temperature.

Fig.4 Creep strain under the stress of 200MPa at 1350°C.

が支配的になることによると考えられる^{4,10)}。

これら高温特性の他にも焼結体組織の微細化により、耐摩耗性も大幅に向上する¹³⁾。サイアロン/SiC粒子複合体は、これらの特性を活かし、耐摩耗、耐熱、耐酸化部品に应用されている (Fig.6)。

3 自己複合化サイアロン

前章で紹介した様に、サイアロンマトリックスに対するSiC粒子の複合化は、耐熱性、クリープ特性さらには耐摩耗性の向上には有効である。しかしながら、前章のサイアロン/SiC粒子複合体の破壊靱性値は $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度と低く信頼性の面でやや問題がある。一般に窒化ケイ素では、等軸状の粒子からなる焼結体に比べ異方性の大きい粗大柱状粒子からなる焼結体の方が、破壊靱性値は高くなることが知られている²⁰⁻²²⁾。これは、粗大柱状粒子の存在によりクラックの偏向やブリッジング等の高靱化機構が働くためであり、窒化ケイ素の破壊靱性向上には、柱状粒子の成長促進が有効であると考えられている。前章のサイアロン/SiC粒子複合体は、 β -サイアロン化した原料を用い、粒成長抑制効果のあるSiCを添加したことから、粗大柱状粒子を殆ど含まない焼結体組織を有しており、そのため破壊靱性値が低かったと判断できる。従って、サイ

Fig.5 Relationship between time-to-failure and applied stress at 1350°C.

Fig.6 Application of β -sialon/SiCp composite.

アロンにおいても柱状粒子の成長を促進することで破壊靱性の改善が図れると考えられる。著者らも柱状粒成長によるサイアロンの高靱化を検討し、Table 2に示す様な自己複合化サイアロンを開発した。何れの材料も α - Si_3N_4 を出発原料に用いることで、相転移による粒成長促進を利用している。ただし、B1はAlおよびO源としてサイアロン粉末を用い、全体の酸素量を $Z=0.5$ のサイアロン組成に合わせ、液相量は少なくしている。一方B2は全体のZ値を0.3と小さくし複合焼結助剤を用いて液相量をやや多くした材料である。強度、破壊靱性については、Table 2に示す様に、SiC粒子複合体に比べ向上している。Fig.7には、B2焼結体の組織およびビッカース圧子により導入したき裂の様子を示す。柱状に成長した粒子を含む所謂自己複合化組織を呈し、柱状粒子によるき裂偏向が観察される。

次に、SiC粒子複合体を含めたこれら材料の室温疲労特性について紹介する。Fig.8は、負荷応力速度を変化させた時の破断応力を測定した動疲労試験の結果である。動疲労試験における応力速度($\dot{\sigma}$)と強度(σ_f)の関係は、近似的に式(1)で表される。

Table 2 Raw materials, sintering conditions and mechanical properties of in-situ toughened sialon.

Type	B1	B2
Raw materials (mass%)	α -Si ₃ N ₄ (78.0) β -sialon* (18.0) Y ₂ O ₃ (4.0)	α -Si ₃ N ₄ (89.8) AlN (3.4) Al ₂ O ₃ (0.8) Y ₂ O ₃ (3.0) Yb ₂ O ₃ (3.0)
Sintering conditions	PLS(1770°C, 3h)	PLS(1750°C, 6h) +HIP(1700°C, 190MPa-N ₂ , 3h)
Bending strength /MPa	800	1300
Toughness, K _{1C} /MPa m ^{1/2}	5.5	7.5

* β -sialon powder [$z=2.8$] synthesized by carbothermal reduction and nitridation.

$$\frac{\sigma_f^{n+1}}{\dot{\sigma}} = \frac{2(n+1)}{n-2} \cdot a_0^{-(n-2)/2} \cdot V_0^{-1} \cdot Y^{-n} \cdot K_{1C}^n \quad (1)$$

ここで、 a_0 は初期き裂長さ、 K_{1C} は臨界応力拡大係数、 V_0 は定数、 Y は形状係数であり、き裂の成長に伴って形状係数に変化せず、初期き裂長さが試験片によらず一定であると仮定すれば、式(1)は式(2)と表せ、 $\dot{\sigma}$ と σ_f の両対数プロットの傾きから疲労指数 n を求めることができる。

$$\frac{\sigma_f^{n+1}}{\dot{\sigma}} = C(\text{const.}) \quad (2)$$

Fig.8には、回帰直線の傾きから求めた疲労指数も併記している。自己複合化サイアロンのB1では応力速度による強度変化がほとんど認められず、疲労指数も高いのに対し、SiC粒子複合体(A1)ではわずかではあるが応力速度の低下に伴う強度低下の傾向が認められ、自己複合化サイアロンB2では、低応力速度条件で顕著に強度が低下し、疲労指数も低い。Fig.8には、B2について窒素中で試験した結果も示しているが、大気中での試験結果とは大きく異なり、窒素中では低応力速度で

も強度低下を示していない。従って、大気中試験における強度低下は空気中の水分の影響で粒界ガラス相が受ける応力腐食を主因とするSCG(slow crack growth)によるものと考えられる。これら3種類の焼結体の中で、B1が最も高い疲労指数を示しSCGが認められないのは、粒界酸化物量が少なく極端な粒成長もしていないために応力腐食を受け難いことによるものであり、B2の疲労劣化原因は、粒界酸化物が多く、粗大粒が成長した微細構造を有し粒界相も粗大であることによると言える。尚、SiC粒子複合体(A1)の粒界酸化物量は少ないが、粗大粒の少ない微細な組織であるとともに添加したSiC粒子の分散によって、粒界相が微細になっているために極端なSCGが起こらないものと考えられる。Fig.9には、静疲労試験の結果および動疲労特性から見積られた疲労指数(n)、定数(C)を用いて、き裂進展を加速する要因がないとした時の式(3)により求めた静疲労寿命の予測線を示す。何れの試料も実測の静疲労結果は動疲労特性からの予測線近傍にあり、材質ごとの静疲労特性の違いも動疲労の場合と同様である。このことから、静疲労機構も動疲労の場合と同様に、空気中の水分による応力腐食を主因とするSCGによるものと考えられ、

Fig.7 Microstructure and the manner of crack propagation of in-situ toughened sialon (type B2).

Fig.8 Results of dynamic fatigue tests. ○ sialon/SiCp (A1), △ in-situ (B1), □ in-situ (B2) in air, ■ in-situ (B2) in N₂.

Fig.9 Static fatigue behavior and predicted lifetime from dynamic fatigue properties.

材質ごとの静疲労特性の差も、動疲労特性と同様に粒界酸化物量および微細構造の違いによるものであると言える。

$$\begin{aligned}\sigma_f \cdot t_f &= \frac{2}{n-2} \cdot a_0^{-(n-2)/2} \cdot V_0^{-1} \cdot Y^{-n} \cdot K_{IC}^n \\ &= \frac{1}{n+1} \cdot C(\text{const.})\end{aligned}\quad (3)$$

Fig.10 に繰り返し疲労試験の結果および動疲労特性から見積られた疲労指数 (n), 定数 (C) を用いて求めた繰り返し疲労寿命の予測線²³⁾を示す。寿命予測は応力の時間変化のみを考慮したものであり繰り返し応力によるき裂進展の促進がないとしたものである。従って、ここでの寿命予測線と実測の破断寿命の差は、繰り返し応力の負荷によるき裂進展の加速として取り扱える。SiC粒子複合体では、初期破断と試験打ち切りデータに二極化した結果が得られ、予測寿命との比較は正確ではないが、予測線近傍で打ち切りデータが多く得られており、繰り返し応力による疲労加速はほとんどないとみなすことができる。静疲労で良好な疲労特性を示した自己複合化サイアロン (B1) では、実測の繰り返し寿命は予測寿命に比べて、やや低応力短時間側にずれており、若干の疲労強度低下が認められるが極端ではない。一方、B2では、顕著な疲労加速現象が認められる。これら繰り返し応力による疲労加速の程度は、焼結体の微細構造、特に粒径と対応しており、粒径が増大するほど疲労加速が大きくなる傾向を示す。繰り返し応力による疲労の加速原因として、き裂面の不整合によるき裂の開閉阻害を考えると、粒界選択型のき裂進展におけるき裂面は粒子形状を反映し粒径が大きいほど、き裂面の形状的な不整合は生じやすくなる。即ち、焼結体粒子が大きくなっても粒界相の粗大化を伴わなければ静疲労特性は必ずしも低下はしないが、焼結体粒子の粗大化は、繰り返し応力下では疲労加速の原因になると言える。

以上の様に、柱状粒成長を促進による自己複合化は、高靱性化、高強度化には効果的であり、疲労特性にも比較的優れた常圧焼結タイプのB1は、精密機械部品、半導体製造装置部品、ダイス部品等に応用されている (Fig.11)。

Fig.10 Cyclic fatigue behavior and predicted lifetime from dynamic fatigue properties. $f=220\text{Hz}$, $R (\sigma_{\min}/\sigma_{\max})=0.1$.

Fig.11 Application of in-situ composite.

4 SiC ウィスカー複合体

前章で紹介した自己複合化サイアロン (B2) は、強度、破壊靱性は両立した材料であるが、疲労劣化が大きいという問題がある。前述したように、組織の粗大化による粒界選択型のき裂進展が疲労劣化の根本原因であり、その改善には粒界相の強化が一つの手段となる。本章では、自己複合化サイアロン (B2) の粒界相の強化を目的とした SiC ウィスカー (SiCw) の添加効果を紹介する。

粒界相の強化を念頭に置いているため, SiCwとしては比較的直径の小さいもの(短径 $0.3\mu\text{m}$, 長径 $5\sim 10\mu\text{m}$)を用い, その他の組成, 製法は自己複合化サイアロン(B2)と全く同様としている。得られた複合体は, ウィスカーの添加(10%以下)の有無には殆ど影響されずほぼ同様の自己複合化組織を有している。また, 強度, 破壊靱性も 1300MPa , $7.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度ではほぼ一定であり, SiCwを添加しても, 自己複合化サイアロンの優れた即時破壊特性は維持できている。

Fig.12に動疲労試験の結果を示す。SiCwを添加していない自己複合化サイアロンの疲労指数(n)が26であったのに対し, SiCwを5~10%添加することで, 疲労指数は100前後まで大幅に向上している。これらの複合体では, 粒界ガラス相の量や組成は殆ど変化しておらず, 疲労特性の向上は純粋にSiCwによるSCG抑制効果と考えられる。即ち, 粒界酸化物の組成に差がないとすればSiCwの添加の有無に拘わらず応力腐食は受けるものと考えられるのが妥当であり, 添加されたSiCwの粒界相部分での架橋効果によって, 粒界選択型のき裂進展が抑制され疲労特性が向上したものと考えられる。Fig.13には, 静疲労試験および繰返し疲労試験の結果ならびに動疲労特性から求めた予測寿命を示す。静疲労試験の結果は完全ではないが動疲労特性からの予測線近傍にあり, SiCwは静疲労寿命の向上に寄与していることが示される。また, SiCw 10%の複合体では, 繰返し応力下での実測寿命も, 寿命予測線の近傍にあり, 繰返し応力による疲労加速が大幅に抑制されている。しかしながら, SiCw 5%の複合体では, 繰返し応力による疲労加速を受けており改善効果は小さい。これは, 繰返し応力により応力腐食が活発化した状態では, き裂先端近傍でのSiCwの存在確率が問題となることを示唆しており, 安定したき裂進展抑制効果を得るためにはある程度以上のSiCwの存在が必要になる。

Fig.14は, 1200°C でのクリープ試験における500~1000時間

Fig.12 Dynamic fatigue properties of sialon/SiCw composites.

経過後の定常クリープ速度をプロットしたものであるが, SiCwの添加により歪み速度が大幅に低下しており, クリープ抵抗性の向上効果が示される。

以上の様に, 高靱性, 高強度の自己複合化サイアロンにSiCwを添加することで, その強度, 靱性を維持しながら, 室温の疲労特性および高温クリープ特性を改善できることが示された。Fig.15には, 本複合体での試作例を示す。ウィスカーの配向性の制御や量的な最適化等まだ制御すべき項目が残されているが, 高応力下での使用に耐え得る材料としての応用を検討していきたい。

Fig.13 Static and cyclic fatigue behaviors and predicted lifetime from dynamic fatigue properties. $\circ$ static, $\square$ cyclic ($f=220\text{Hz}$, $R=0.1$).

Fig.14 Stress dependence of minimum creep rate in sialon/SiCw composites.

Fig.15 Application of sialon/SiCw composites.

5 結 言

著者らが開発してきたサイアロン系の複合材料について、強度、靱性、高温特性さらには疲労特性に及ぼす複合化の効果を紹介した。

サイアロンに限らずセラミックスの機械的特性は、その微細構造によるところが大きく微細組織との関係においては、強度や破壊靱性と疲労特性の様に二律背反する特性も少なくないが、総合的な信頼性向上に、複合化が一助となる可能性は示されたと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、通商産業省の補助金を得て、(財)石油産業活性化センターが実施した「自動車用セラミックガスタービンの研究開発」事業の一環として行われたものである。

文 献

- 1) 山岸千丈, 塩貝達也, 南澤一右, 井関考善: "還元窒化法によるサイアロン粉末の合成— $Z=0.5\sim 1.0$ サイアロンの合成—", 粉体および粉末冶金, 40(1993)1218-1222.
- 2) 山岸千丈, 塩貝達也, 指田則和, 塚本恵三, 井関考善: "流動層によるサイアロン粉末の合成", 粉体および粉末冶金, 40(1993)1223-1227.
- 3) 山岸千丈, 塚本恵三, 塩貝達也, 林睦夫, 井関考善: "還元窒化法によるサイアロン粉末の合成— β サイアロン($Z=3$)の生成過程—", 粉体および粉末冶金, 41(1994)188-192.
- 4) 塩貝達也, 浅井義博, 小田野直水, 南澤一右, 宮田昇, 山岸千丈, 安田榮一: "サイアロンセラミックスの高温クリープ(1)", 粉体および粉末冶金, 42(1995)448-452.
- 5) 塩貝達也, 浅井義博, 指田則和, 南澤一右, 宮田昇, 山岸千丈, 安田榮一: "サイアロンセラミックスの高温クリープ(2)", 粉体および粉末冶金, 42(1995)453-457.
- 6) 塩貝達也, 小田野直水, 指田則和, 塚本恵三, 山岸千丈: "粒界結晶化サイアロンの機械的性質", 粉体および粉末冶金, 42(1995)443-447.

- 7) 塩貝達也, 宮田昇, 指田則和, 塚本恵三, 安田榮一: "サイアロン焼結体の室温疲労特性に及ぼす微細構造の影響", J. Ceram. Soc. Japan, 104(1996)562-566.
- 8) 塩貝達也, 指田則和, 塚本恵三, 山岸千丈: "サイアロンセラミックスの均一性", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1117-1121.
- 9) 山岸千丈, 南澤一右, 塩貝達也, 鈴木一成: " SiC/β -サイアロン複合体の高温特性", 粉体および粉末冶金, 39(1992)1113-1118.
- 10) 塩貝達也, 南澤一右, 林睦夫, 山岸千丈, 安田榮一: " SiC/β -サイアロン複合体の高温クリープ", 粉体および粉末冶金, 41(1994)835-842.
- 11) 塩貝達也, 指田則和, 小田野直水, 塚本恵三, 山岸千丈: "サイアロン/ SiC ウィスカー複合材料の機械的性質に及ぼす焼結体組織の影響", 粉体および粉末冶金, 42(1995)458-463.
- 12) 塩貝達也, 指田則和, 塚本恵三: "サイアロン/ SiC ウィスカー複合体の室温疲労特性", J. Ceram. Soc. Japan, 104(1996)760-763.
- 13) Tatsuya Shiogai, Keizo Tsukamoto, Norikazu Sashida: "Creep Properties of Sialon/ SiC Whisker Composites", J. Mater. Sci., 33(1998)769-773.
- 14) 中村浩, 梅林正気, 岸和司, 谷英治, 小林和夫: " $Z=1(\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-Z})$ の組成を持つ β -サイアロン焼結体の曲げ強度に及ぼす添加物の効果", 窯業協会誌, 93(1985)175-181.
- 15) F.F.Lange: "Effect of Microstructure on Strength of Si_3N_4 - SiC Composite System", J. Am. Ceram. Soc., 56(1973)445-450.
- 16) 梅林正気, 中村浩, 谷英治, 岸和司, 小林和夫: " SiC を添加した β -サイアロン加圧焼結体の機械的特性", 窯業協会誌, 93(1985)162-163.
- 17) P.F.Becher, C-Hhsueh, P.angelini and T.N.Tiegs: "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites", J. Am. Ceram. Soc., 71(1988)1050-1061.
- 18) 上野和夫, 樋端保夫: "炭化ケイ素ウィスカーで強化した窒化ケイ素複合セラミックスの機械的特性", 窯業協会誌, 91(1983)491-497.
- 19) 塩貝達也, 山岸千丈, 林睦夫: "サイアロン複合焼結体(ASA-C05)", FC レポート, 8(1990)260-261.
- 20) F.F.Lange: "Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -phase Content", J. Am. Ceram. Soc., 62(1979)428-430.
- 21) 川島健, 岡本寛巳, 山本秀治, 北村昭: "窒化ケイ素セラミックスの破壊靱性に及ぼす粒径の影響", セラミックス論文誌, 99(1991)320-323.
- 22) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友 護: " Y_2O_3 と Nd_2O_3 を添加した β 窒化ケイ素のガス圧焼結", J. Ceram. Soc. Japan, 100(1992)826-829.
- 23) 山内幸彦: "セラミックスの動疲労特性と寿命予測", ファインセラミックス, 11(1990)58-65.