

Development of Machinable Si₃N₄-BN Composite Ceramics



磯村 敬一郎
Keiichiro Isomura
ハイテック研究所 新素
材研究センターセラミ
ックグループ 主任研
究員(掛長)



船橋 敏彦
Toshihiko Funahashi
ハイテック研究所 新素
材研究センターセラミ
ックグループ 主任研
究員(課長)



内村 良治
Ryoji Uchimura
技術研究本部 研究企
画部企画開発室 主査
(部長補)

要旨

超微粉原料粉末の均一混合技術を利用したスリップキャストイング成形法と N₂ ガス圧焼結法により、新規な Si₃N₄-BN 系複合焼結体 (SNB) を開発した。SNB の重要な特徴は、原料粉末スラリー中の BN/Si₃N₄ の比率を任意に変えることにより、焼結体の特性を広い範囲で変えることができることである。SNB は良好な耐熱衝撃性、熔融金属に対する高耐食性、さらに、易加工性でありながら比較的高強度であるという特長を有している。BN を 20 wt.% 配合した SNB の場合、曲げ強度は 20 kg/mm² 以上であり、反応焼結法で製造される Si₃N₄-BN 系複合焼結体と比べてはるかに高強度である。同じく、耐熱衝撃温度も Si₃N₄ 単体焼結体と比べて 250~300°C 改善される。以上の特徴は、SNB が種々の熔融金属鑄造部材、熱処理用治具として向いていることを示している。

Synopsis:

Advanced composite ceramics of the Si₃N₄-BN system have been developed. The Si₃N₄-BN composite ceramics (SNB) have been produced using slipcasting technique, which utilizes homogeneous mixing of ultra-fine constituent ceramic powders, and N₂ gas pressure sintering. An essential feature of SNB is that it is possible to change widely their various properties by controlling the proportion of BN to Si₃N₄. The advantageous features of SNB are high thermal shock resistance, high corrosion resistance to molten metal, and excellent machinability while retaining relatively high strength, i.e., the bending strength of SNB with 20 wt.% BN is 200 MPa or over. The thermal shock resistance temperature is improved by 250 to 300°C compared with Si₃N₄ monolithic ceramics by incorporating 20 wt.% BN. These features indicate that SNB are well suited to machine parts for various molten metal casting facilities and jigs for heat treatment.

1 緒 言

構造セラミックスとして ZrO₂, Si₃N₄, SiC といった各種フェイソセラミックスが知られ、その優れた耐熱性、耐圧強度、耐摩耗性等の特長を生かして、次世代材料として実用化に向けて研究開発が活発に行われている。近年、自動車用エンジン部品や機械部品、あるいは熔融金属部品等への適用が試みられ、一部実用化されている。

構造用セラミックスは、鉄鋼製造プロセスにおいても種々用いられており、特に鋳用ブレードリングのような連続鑄造用部材、金属溶解用つば、アトマイズ用ノズルといった熔融金属用セラミックスに対するニーズは多い。しかし、これらはいずれも使用条件が厳しく、優れた耐熱衝撃性、耐摩耗性および熔融金属に対する耐食性が要求される。さらに、実際の装置への組み込み等を考慮すると機械加工性に優れることが望ましい。これらの要求に対して、従来から用いられている耐火物では応じることができず、また、前述の ZrO₂, Si₃N₄, SiC といった単体の構造用セラミックスでは耐熱衝撃性、機械加工性等の特性が不十分で、使用に耐えない。

このような背景を踏まえて、著者らはまず、当社のような鉄鋼製造業においてニーズの多い熔融金属用セラミックスの開発を複合化により試みた。その結果、Si₃N₄ と BN を複合化することにより、Si₃N₄ の優れた機械的特性と BN の優れた耐熱衝撃性、機械加工性とを兼ね備えた Si₃N₄-BN 系複合焼結体を新規に開発した。従来、Si₃N₄-BN 系の複合焼結体として Si 粉末と BN 粉末との成形物を N₂ 中で焼成する反応焼結法によって製造されるものが知られているが、Si が残留しやすく不均質で、機械加工性も劣っている。本法の Si₃N₄-BN 系複合焼結体は、near net shape 成形により、単純形状から複雑形状品まで対応できるように、形状自由度、簡便な設備等を考慮してスリップキャストイング成形法と N₂ ガス圧焼結法を

採用した。

複合系セラミックス材料としては、高靱性化を目的とした SiC ウィスカー等の繊維強化セラミックス、最近のセラミックスナノ複合材料等が知られている。しかし、今回開発した複合セラミックスは、セラミックスの超微粉原料の均一分散技術を利用したミクロンサイズの複合セラミックスである。このような、いくつかのセラミックス成分のミクロンサイズの均質な複合化による新しい機能の創出は、今後のフェイソセラミックスの開発の方向を示すものと考えられる。

本稿では、以上の Si₃N₄-BN 系複合セラミックス (以下、SNB と略する) に関して曲げ強度、耐熱衝撃性、機械加工性を評価し、これらの評価結果について焼結体の微構造組織との関連で検討を加えた結果を報告する。

* 平成元年 8 月 23 日原稿受付

2 実験方法

2.1 原料

SNBの開発に用いた Si₃N₄, BN の原料粉末特性を Table 1 に示す。Si₃N₄ 粉末は、高純度かつ超微粉である Si₃N₄ (A) 粉末とそれよりも低純度で粗粒の標準グレードの Si₃N₄ (B) 粉末の2種類である。これは原料粉末の違いによる Si₃N₄ の焼結性が SNB の特性に与える影響を調べるためである。また BN 粉末は、高純度かつ超微粉を準備した。

Table 1 Properties of Si₃N₄ and BN powder

		Si ₃ N ₄ (A)	Si ₃ N ₄ (B)	BN
$\alpha/(\alpha+\beta) \times 100(\%)$		>97	93	
Impurities	Fe (ppm)	<50	1 800	60
	Al (ppm)	<10	1 500	<10
	Ca (ppm)	<10	1 800	<10
	Mg (ppm)	<10	<100	<10
Specific surface area (m ² /g)		10~11	7	50~60
Particle size D ₅₀ (μm)		0.7	1.2	0.1

2.2 製造工程

Fig. 1 に SNB の製造フローを示す。Si₃N₄ 粉末, BN 粉末, そして Si₃N₄ の焼結助剤として Al₂O₃ 粉末, Y₂O₃ 粉末を均一混合し, 水とともにボールミル中で均一混合した後, スラリー調整を行い, スリップキャスト成形用スラリーとした。このスラリーを石膏型に流し込み, 0~40 wt.% で 10 wt.% 間隔の BN 含有率の組成を有する 50 mm×50 mm×10 mm の成形体を得た。成形体を乾燥, 脱脂した後, 9×10⁵ Pa の N₂ ガス中, 1 800°C という条件で焼成して焼結体を得た。この焼結体から 4 mm×3 mm×40 mm の試験片を切り出して表面加工し, 微構造組織観察用および特性評価用試料とした。

2.3 特性評価

微構造組織の解析は, SNB 破面の走査電子顕微鏡 (SEM) によ

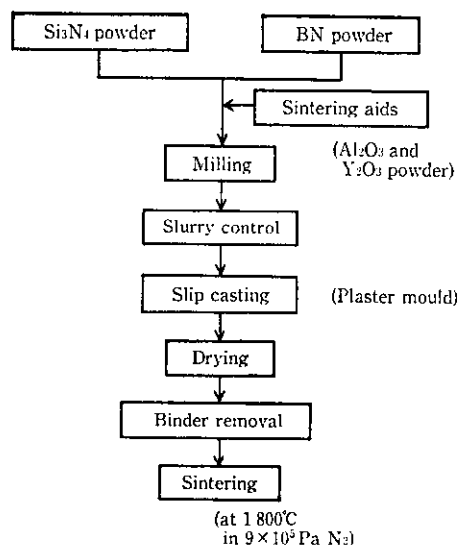


Fig. 1 Manufacturing process

る組織観察と気孔率および気孔径分布を調べた。気孔率は、実測した見掛けかさ密度と組成から計算で求めた理論密度との差から求めた。また、気孔径分布は、水銀圧入法によるポロシメータにて測定した。

種々の機械的特性に関しては、曲げ強度、耐熱衝撃温度、機械加工性について評価した。強度は、JIS 法に基づく3点曲げ強度を測定した ($n=20$ の平均値)。耐熱衝撃温度は、試料を大気中にてそれぞれの温度で1時間保持後、0°C の水中への急冷による熱衝撃を与えた後、JIS 法に基づく3点曲げ強度を測定し、強度低下が生じない温度差の上限値を耐熱衝撃温度 (ΔT) とした ($n=10$ の平均値)。3点曲げ強度はスパン 30 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min という条件で測定した。機械加工性については、WC 超硬工具を用いた施盤加工により加工性を評価した。

3 実験結果

3.1 微構造組織の解析

Photo 1 に Si₃N₄ (A) 粉末を用いた SNB (A) 焼結体の破面の

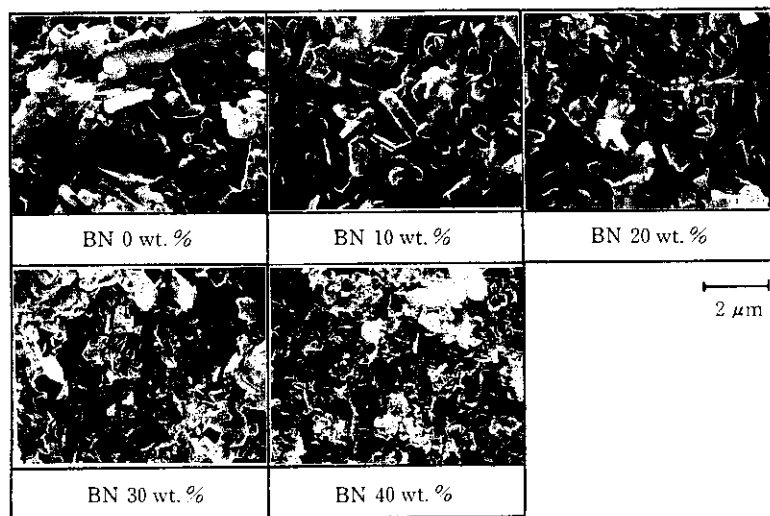


Photo 1 SEM photographs of SNB (A) ceramics

SEM 像を示す。BN 含有量が 0, 10, 20, 30 および 40 wt.% の微構造組織を示す。Si₃N₄ 単体では β -Si₃N₄ が多く発達しているが、BN 含有量がふえると、柱状品の発達が低下し、BN30 wt.% ではまったく認められなくなり、粒状品組織となる。また、BN 含有量が増加すると、Si₃N₄ 単体では存在しないりん片状の粒子の集合体が増加する。このりん片状粒子の集合体は BN と推測され、Si₃N₄ マトリックスの粒界中に均一に混在している。一方、Si₃N₄ (B) 粉末を用いた SNB (B) 焼結体の微構造組織については、BN 含有量による組織の変化は SNB (A) とほぼ同じ傾向であったが、柱状品の β -Si₃N₄ は BN20 wt.% 以上でまったく認められなくなり、SNB (A) よりも柱状品の発達する BN 含有量の領域が狭い。

3.2 気孔率および気孔径分布

Fig. 2 に SNB (A), SNB (B) の BN 含有量と気孔率、平均気孔径との関係を示す。いずれの場合も BN 含有量が増加すると気孔率は増加するが、平均気孔径はほぼ一定であり、0.1~0.2 μ m の極めて微細な気孔となっている。また、SNB (A) は SNB (B) に比べて BN 含有量ともなる気孔率の増加が少なく平均気孔径も小さい。

Fig. 3 に SNB (B) の BN 含有量が 10 および 30 wt.% における気孔径分布を示す。BN 含有量に関係なく非常にシャープな気孔径分布を示し、均一な超微細多孔質体であることがわかる。また、SNB (A) についても同様な結果が得られた。

3.3 曲げ強度

Fig. 4 に SNB (A), SNB (B) の BN 含有量と 3 点曲げ強度との関係を示す。BN 含有量が増加するといずれも強度は低下するが、同じ BN 含有量では、SNB (A) のほうが SNB (B) よりも高い強度

を示す。SNB (A) の場合、BN20 wt.% 以下で、30 kgf/mm² 以上の高い曲げ強度が得られるが、SNB (B) においては、20 kgf/mm² 以上にとどまる。しかし、これらの強度は、現在、反応焼結法で製造される Si₃N₄-BN 系の複合焼結体と比べて Fig. 4 に示すように 2~4 倍高い^{2,3)}。

3.4 耐熱衝撃温度

Fig. 5 に SNB (A), SNB (B) の BN 含有量と耐熱衝撃温度 (ΔT) との関係を示す。いずれも BN 含有量が増加すると ΔT が向上する。また、SNB (A) の方が SNB (B) よりも若干高い値を示す。従来、Si₃N₄ 焼結体の耐熱衝撃性は比較的良好と考えられてきた。こ

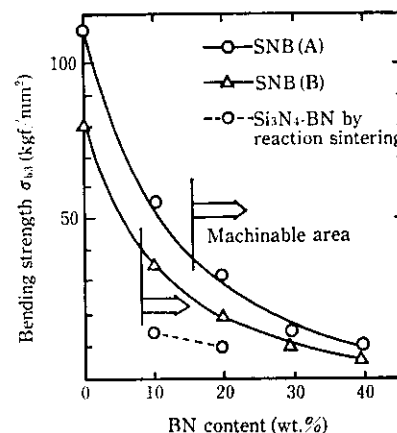


Fig. 4 Bending strength and machinability of SNB ceramics

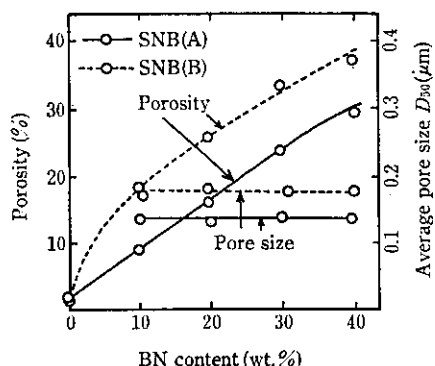


Fig. 2 Porosity and average pore size of SNB ceramics

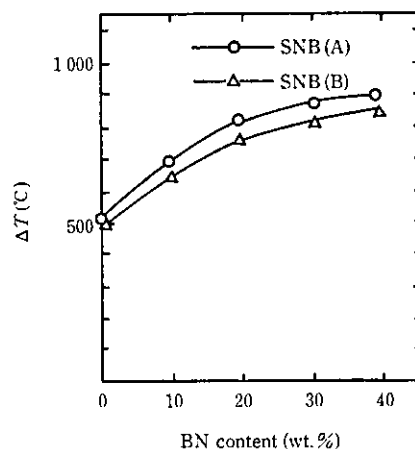


Fig. 5 Thermal shock resistance of SNB ceramics

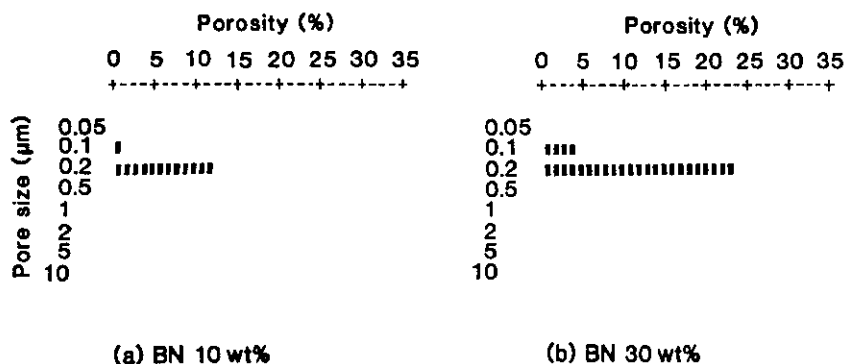


Fig. 3 Pore size distribution of SNB (B) ceramics

れに対して SNB では、 $4T$ の比較で、BN10 wt.% の SNB (A) で Si₃N₄ 焼結体の 1.4 倍、BN30 wt.% の SNB (A) で 1.7 倍となり、非常に優れた耐熱衝撃抵抗性を有していることがわかる。

3.5 機械加工性

Fig. 4 に SNB (A)、SNB (B) の BN 含有量と WC の超硬工具を用いた場合の切削加工が可能 (マシンブル) な領域を示す。SNB (A) では BN15 wt.% 以上で、SNB (B) では BN10 wt.% 以上がマシンブルである。また、BN 含有量の増加にともない加工性は向上する。

4 考 察

4.1 微構造組織

Si₃N₄ の焼結助剤を用いた液相焼結に関しては多くの報告がなされており^{9,10}、柱状晶の β -Si₃N₄ の発達特徴的である。この柱状晶の発達は Si₃N₄ 焼結体の高靱性、高強度といった優れた機械的特性の理由である。この柱状晶の β -Si₃N₄ は Si₃N₄ 粒子が焼結助剤の液相に溶解析出し、粒成長する段階で発達することが知られている^{7,8}。

SNB の場合、Photo 1 のように BN 含有量が増加すると柱状晶の β -Si₃N₄ の発達が低下することから、Si₃N₄ 粒子が液相に溶解析出するのを BN が阻害すると考えられる。BN 自体は本焼成の結果 (1800°C, 9×10^5 Pa N₂ 中) では焼結することが期待できないことから、BN の存在状態は、成形時の状態からほとんど変わらず、緻密化収縮しようとする Si₃N₄ の焼結を阻害していると推測される。したがって、BN 含有量が増加すると Si₃N₄ の焼結の阻害程度が大きくなり、柱状晶の β -Si₃N₄ の発達が抑制される。また、SNB (A) と SNB (B) とで柱状晶の発達程度に差があるのは、Si₃N₄ の原料粉末の違いによる Si₃N₄ 自体の焼結性の差によるものと推測される。

Fig. 2 に示すように BN 成分の増加にともなう気孔率の増加は、Si₃N₄ の緻密化収縮を阻害する BN 成分の体積率の増加によるものである。また、SNB (A) が SNB (B) よりも気孔率の増加が少ないのは、柱状晶の β -Si₃N₄ の発達程度における差と同様に、Si₃N₄ 粉末原料の違いによる焼結性の差が原因と推測される。これらの結果は、Si₃N₄ の原料粉末特性と焼結性との関係に関して神崎らが報告しているように⁹、純度が高いほど、粒度が小さいほど、さらに α 相含有量が高いほど、焼結性に優れることと対応している。さらに、Fig. 3 に示すように、BN 含有量にかかわらず、気孔径が極めて微細で、その分布がシャープであることは、超微細の BN 粒子が Si₃N₄ マトリックス中に均一分散しているためと考えられている。このことは、Fig. 1 で示した本製造法の特徴であるスリップキャスト成形時に用いるスラリー中で、Si₃N₄ と BN が均一分散していることが大きく寄与していると判断できる。

4.2 機械的特性

セラミックスの曲げ強度は気孔率により大きく支配されることは古くから報告されている^{9,10}。すなわち、材料の荷重を支える加重方向に垂直な断面の有効面積に比例するので、気孔率が多いほど強度は低下する。

SNB の場合、Fig 4 に示すように BN 含有量の増加にともない 3 点曲げ強度が低下するのは、気孔率の増加が大きな要因である。しかしながら、Si₃N₄ と BN の複合効果の曲げ強度への影響は明確にできない。SNB (A) が SNB (B) より強度が高いのは、原料粉末の焼結性の差によって SNB (A) の方が気孔率が小さいことが主要因である。

4.3 耐熱衝撃特性

セラミックスの耐熱衝撃性については、熱衝撃による熱応力と材料特性から導かれる熱衝撃抵抗係数がよく知られ、熱衝撃条件や亀裂の進展条件により種々の式が示されている¹¹。本報で用いた熱衝撃試験では、水中急冷法による亀裂の発生が問題になると考えられるので、(1) 式に示す熱衝撃破壊抵抗係数 R で解析してみた。

$$R = \frac{S(1-\nu)}{E\alpha} \dots\dots\dots (1)$$

S : 破壊強度

ν : ポアソン比

E : ヤング率

α : 熱膨張係数

BN 含有量が 10、20、30 および 40 wt.% の SNB (B) を用い、ヤング率、ポアソン比、熱膨張係数を測定した結果を Table 2 に示す。ヤング率、ポアソン比は超音波パルス法により測定した。BN 含有量の増加にともない、ヤング率、ポアソン比、熱膨張係数は低下し、特にヤング率の低下が著しく、BN40 wt.% は BN に比較すると約 1 けたヤング率が小さくなっている。BN 含有量増加にともなうヤング率の低下は、主として気孔率の増加によるものと考えられる。

Fig. 6 に SNB (B) の BN 含有量と (1) 式から計算によって求めた R および実測した熱衝撃温度 ($4T$) との関係を示す。破壊強度 S については、Fig. 4 に示した 3 点曲げ強度を用いた。前述のように、 $4T$ で表される耐熱衝撃性は、Si₃N₄ 単体焼結体と比べて BN 含有量の増加とともに顕著に向上しており、 R 値とも対応した傾向を示す。耐熱衝撃性の向上は、(1) 式から考えるとヤング率の顕著な低下による熱応力の減少に主として起因すると考えられる。

4.4 機械加工性

SNB の機械加工性のメカニズムに関しては、榎本らが、SNB (B) を用いて報告している¹²。

Table 2 Various physical properties of SNB (B) ceramics

BN content (wt.%)	Young's modulus (N/m ²)	Poisson's ratio	Thermal expansion coefficient (RT~1 000°C) (1/°C)	Thermal shock resistance parameter R (°C)
10	1.50×10^{11}	0.21	3.4×10^{-6}	550
20	5.89×10^{10}	0.18	3.2×10^{-6}	850
30	3.41×10^{10}	0.13	3.1×10^{-6}	1 120
40	1.71×10^{10}	0.13	2.7×10^{-6}	1 280

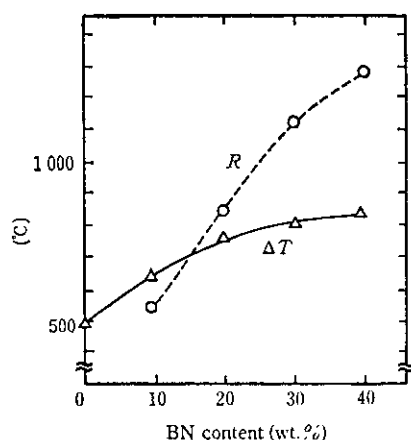


Fig. 6 Thermal shock resistance ΔT and its parameter R of SNB (B) ceramics

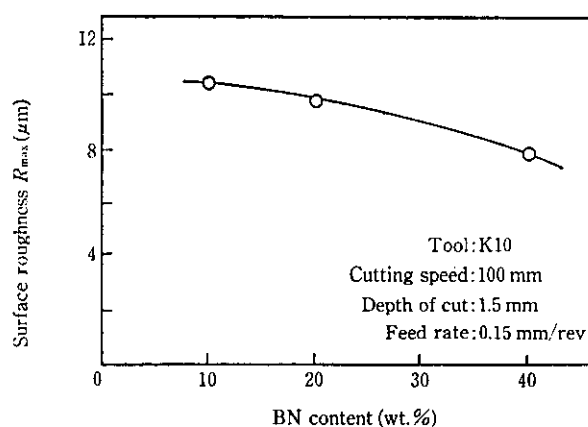


Fig. 8 Relation between BN content and surface roughness of SNB (B) ceramics

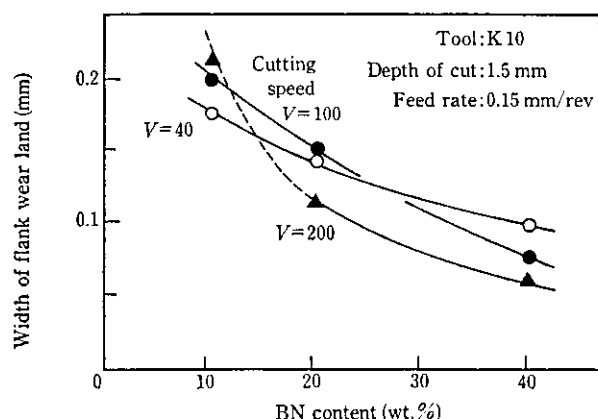


Fig. 7 Relation between BN content and width of flank wear land of SNB (B) ceramics

それによれば、BN 含有量の増加にともない、工具逃げ面摩耗幅は減少し (Fig. 7)、仕上げ面粗さも小さくなる (Fig. 8) 傾向がみられ、機械加工性が改善されていることがわかる。

切削時に発生するクラックは、Si₃N₄ マトリックス中ではほぼ直進するが、クラックが BN 粒子に到達した場合、BN 粒子と Si₃N₄

マトリックスの粒界を伝播したり、BN のへき開効果により多方向に伝播する。すなわち、BN 粒子はクラックの伝播方向を変えたり、伝播を促進し、連続的に切屑を形成しやすくして、良好な機械加工性を与えていると考えられる。以上述べた傾向は、BN 含有量がふえると顕著となり、BN の分散状態とへき開性、均一微細な気孔の存在などが、SNB の機械加工性を決定しているといえる。

5 熔融金属部品への適用

今回、新規開発した Si₃N₄-BN 系複合焼結体を用いて、当社の各種の新規プロセスにおける熔融金属用部材、例えば、薄スラブキャスター用部材、水平連铸用ブレークリング、アモルファス金属用ノズル等に適用した。この結果、これらの焼結体は、装置等への組み込みの際に有利な特性として優れた加工性を持ちながら、耐圧強度、耐熱衝撃性、熔融金属に対する耐食性、耐磨耗性に優れ、従来材料よりも良好な耐用性を示すことが確認された。

これらの実績に基づき、鉄以外の各種熔融金属用部材のニーズに対しても適用拡大を図っている。Table 3 に各種熔融金属用部材に対する適用例をまとめて示す。上述の用途以外では、とくに、高耐熱衝撃性、易加工性機能を生かした焼成用棚板、マッフル等の各種熱処理治具、ガラス成形用部材等への用途拡大が進んでいる。

Table 3 Application of SNB (B) ceramics to the parts for molten casting

Customer	A	B	C	D	E	F	G	H
Metal	Al	Al	Cu-Zn	Cu-Zr	Cu-Su-Pb	Ni-Cr	Fe-Ni-Cr	Co-Cr
Temp. (°C)	700	700	1 200	1 200	1 600	1 600	1 600	1 600
Application	Protector tube for magnetic pump	Tube for dicasting	Break-ring for semi-continuous casting	Mould for up-casting	Nozzle for atomizing		Break-ring for horizontal continuous casting	
Feature	• Heat shock resistance • Erosion resistance	• Erosion resistance • Possibility of moulding	• Heat shock resistance • Erosion resistance • Insulation	• Heat shock resistance • Erosion resistance			• Heat shock resistance • Insulation • Erosion resistance	
Conventional materials	RB-Si ₃ N ₄ Si ₃ N ₄ Sialon	Pig iron Steel	Carbon	Carbon HP-BN	ZrO ₂ NS-BN	ZrO ₂ Al ₂ O ₃ HP-BN	RB-Sialon-BN HP-BN HP-ZrO ₂ -BN	

HP: Hot pressing NS: Normal sintering RB: Reaction bonding

6 結 論

スリップキャスト成形法および N₂ ガス圧焼結法を用いて Si₃N₄-BN 系の新規複合焼結体 (SNB) を開発した。この焼結体の微構造組織観察, 各種機械的特性の評価を行い, 機械的特性と微構造との関連について検討を加え, 以下の結果を得た。

- (1) SNB の微構造は, 微細 Si₃N₄ 粉末を用いた SNB(A) 焼結体, それよりも粗粒の Si₃N₄ 粉末を用いた SNB(B) 焼結体とともに, Si₃N₄ マトリックス中に BN が均一に存在する複合組織である。BN 含有量が少ない場合は柱状晶の β-Si₃N₄ が発達した組織となっており, 一方, BN 含有量が多い場合には, Si₃N₄ 粒子と BN が混在する粒状組織となっている。
- (2) 気孔率は, BN 含有量の増加とともに増加し, BN30 wt.% 以上の組成の焼結体では 25% 以上の気孔率を有する多孔質焼結体となっている。平均気孔径は非常に微細で, 全気孔量の 80% は 0.1~0.2 μm の範囲内にあり, 本焼結体は超微細均質多孔質体となっている。
- (3) 3点曲げ強度は BN 含有量の増加とともに減少するが, これ

は主として気孔率の増大によるものである。SNB(A) の場合, BN が 10, 20 wt.% 配合で, それぞれ, 50, 30 kgf/mm² 以上, SNB(B) の場合, 同様に, それぞれ 30, 20 kgf/mm² 以上の高い曲げ強度値が得られた。

- (4) 水中急冷法による耐熱衝撃抵抗性は, BN 含有量の増加とともに向上して, Si₃N₄ の単味焼結体と比べて BN10 wt.% 配合で 150~200°C, 30 wt.% の配合で 300~350°C の耐熱衝撃温度 (ΔT) の改善が認められた。BN 含有量の増加にともなう耐熱衝撃抵抗性の向上は, 主として気孔率の増大にともなうヤング率の減少による熱応力の減少に起因すると考えられる。
- (5) 機械加工性については, SNB(A) では BN 含有量 15 wt.% 以上, SNB(B) では同じく 10 wt.% 以上の焼結体が, WC 超硬工具による切削加工が可能である。本焼結体の場合, 易加工性であるが, 30 kgf/mm² 以上の高い曲げ強度を有している。
- (6) 今回開発した SNB を, 当社の各種新規プロセスにおける溶融金属用部材に適用したところ, 良好な結果が得られた。さらに, SNB は, 鉄以外の各種溶融金属用部材, 熱処理用治具等に適用用途範囲を拡大しつつある。

参 考 文 献

- 1) 宗宮重行: 「窒化珪素セラミックス」(1987), まえがき
- 2) 日本鋼管(株)および品川白煉瓦(株): 特公昭 60-22676
- 3) 昭和電工(株): 特開昭 63-407715
- 4) 三友 護: 「窒化珪素セラミックス」, (1987), 5, 5, [内田老鶴圃]
- 5) 鈴木弘茂: 「高温セラミックス材料」, (1985), 47-51, [日刊工業新聞社]
- 6) 田端英世, 神崎修三, 阿部修実, 大橋優喜: 「ファインセラミックス次世代研究の歩み」, (1988), 765, [ファインセラミックス協会]
- 7) 三友 護: 「窒化珪素セラミックス」, 先端材料科学・技術研究会講演会 ABSTRACT, 新素材研究委員会, (1988)
- 8) 神崎修三, 長岡孝明, 大橋優喜, 阿部修実, 吉田昭夫, 中村美幸, 広津留秀樹, 中島征彦: 「ファインセラミックス 次世代研究の歩み」, (1988), 397, [ファインセラミックス協会]
- 9) W. Duckworth: *J. Am. Ceram. Soc.*, No. 36 (1953), 68
- 10) 窯業協会編集: 「セラミック化学」, (1974), 114-116, [窯業協会]
- 11) 中山 淳: 「セラミックスの機械的性質」, (1979), 69-71, [窯業協会]
- 12) 榎本真二, 加藤正倫, 福田利明, 内村良治: 昭和63年度精密工業学会秋季講演大会, CD9, (1988), 63, 64