

爆発衝撃エネルギーを利用したナノサイズSiC粒子分散 高靱性窒化ケイ素複合材料の開発

熊本工業大学 工学部 工業化学科

講師 友重竜一

(平成5年度奨励研究助成 AF-93037)

1. 研究の背景

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は軽量・耐熱材料として注目されており、ターボチャージャー用動翼としても用いられている。しかしながら、焼結促進用に添加されている助剤が結晶粒界に偏析し、高温強度を低下させることが問題となっている。このような状況のもとで、申請者はこれまでに水中を伝播する衝撃波を利用し、高温で高強度、高靱性を持つ材料を開発するため、焼結助剤無添加の Si_3N_4 粉末焼結体¹⁾ および炭化ケイ素 (SiC) ウィスカー強化 Si_3N_4 焼結体²⁾ を作製してきた。その結果、助剤を介さずに Si_3N_4 結晶粒子同士、または Si_3N_4 とウィスカー間で強固に結合した試料が得られ、助剤無添加のHIP材および助剤を添加してある市販材の破壊靱性値よりも高い値を示すことを報告してきた。

一方、ナノメートルサイズのSiC微小粒子を Si_3N_4 の結晶粒内に分散させた複合材料は、従来の第2相分散強化型複合材と比較して、優れた機械的性質を持ち、超塑性の発現も期待されることから、次世代の耐熱高強度材料として注目されている³⁾。

本研究では難成形性粉末を均一で強固に結合できる水中衝撃固化法を用いて、ナノサイズのSiC粒子を分散した Si_3N_4 セラミックス複合材料の作製を焼結助剤無添加で行ない、従来の第2相分散型強化セラミックス材料よりも優れた高温強度および高靱性値を持つ複合材料の開発を試みた。

2. 実験方法

本研究で使用する軟鋼製衝撃固化装置の模式図を右に示す。爆薬の爆轟により生じた衝撃波は下部に進行しながら水槽内の傾斜部で反射、収束する。その高密度の衝撃エネルギーを充填粉末に直接投入させて、固化を行なう。本装置はHIP法等の装置に比べて、成形費用が安価で、装置が簡便であり、少量の爆薬で高圧力が得られる生産性の高い装置である。爆薬には硝酸エステルを主成分とするSEP爆薬(旭化成製)を用いた。爆薬は直径34mm、高さ50~70mmのディスクに成形して衝撃固化実験を行なった。本実験で用いた試料粉末は三菱ガス化学製のSi-C-Nアモルファス粉末であり、その平均粒径は約1 μm であった。 Si_3N_4 に対するSiCの添加量は38vol%であった。粉末は上記衝撃固化装置の粉末充填容器内にタッピング充填した。衝撃固化後回収した試料は衝撃波の通過に伴い導入されたひずみの除去と、粉末粒子間の結合力を増すために熱処理を施した。熱処理方法は試料の酸化を防ぐため、予めるつぼの中に充填しておいた窒化ケイ素粉末中に試料粉体を埋め込む、いわゆる詰粉法を用いた。

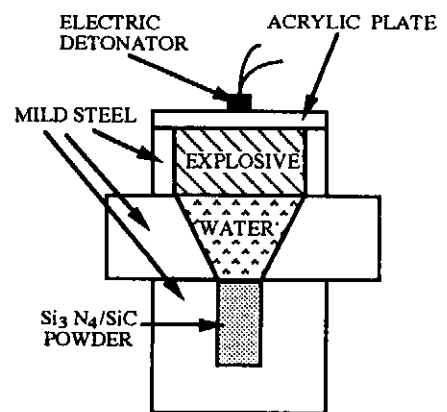


図1 衝撃固化装置の模式図

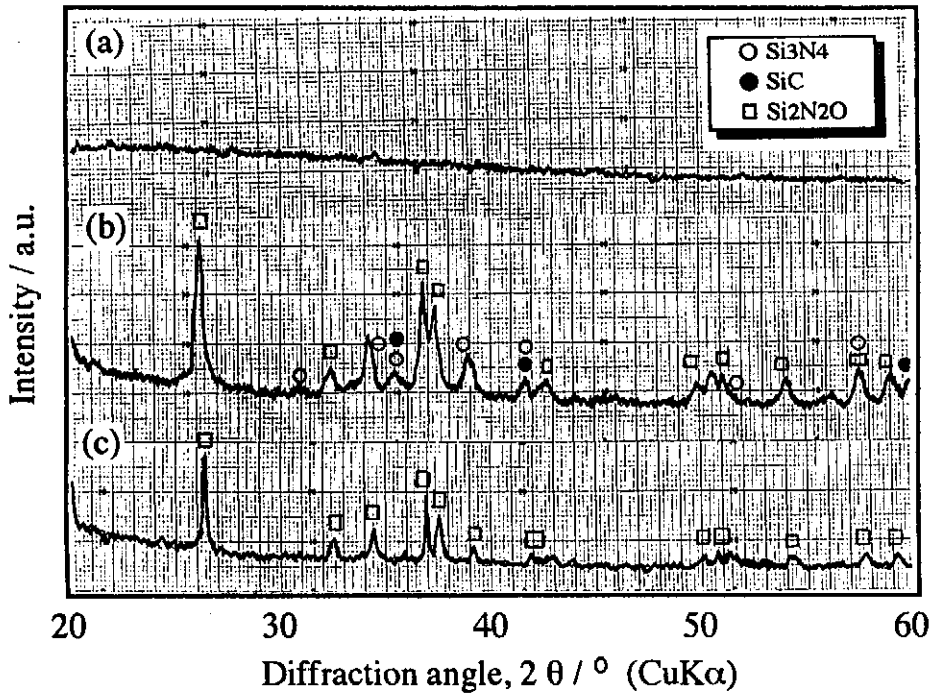


図2 熱処理材のX線解析チャート：(a) 1450℃、(b) 1650℃、(c) 1700℃

熱処理条件は保持温度を1450℃から1700℃まで、そして保持時間は0.5 hから5 hまで変化させた。また、衝撃固化後および熱処理後の試料における生成相の同定を行なうためにX線回折実験を行なった。回折角度は80°から20°で、線源にはCuK α 線を用いた。密度は水を媒体としてアルキメデス法により測定した。マイクロピッカース硬度および圧痕型破壊靱性の両試験は硬度試験機を用いて行なった。両試験の条件は荷重4.9 N、負荷時間30秒とした。組織観察は走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-6100、日本電子製) を用いて行ない、硬度および破壊靱性値と試料の組織形態との関連を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 X線解析結果

高さ70 mmの爆薬ディスクを使用した衝撃固化材のX線回折結果から、アモルファス粉末が結晶化し、 α -Si₃N₄、SiC相が生成しているのが認められた。これは衝撃波の通過に伴う粉末粒子間の摩擦による熱によって生じたと思われる。しかしながら、爆薬量を減少させると、結晶化の傾向は低下した。一方、衝撃固化された粉体は爆薬量の増大と共に粉末容器の底部で反射する反射波の影響で破壊されるという現象が見られた。以上の結果より、本実験で用いる爆薬ディスクの寸法は直径50 mm、高さ40 mmとした。

次に、熱処理した試料のX線回折チャートを図2に示す。図2(a)は1400℃、(b)は1650℃、そして(c)は1700℃である。1450℃の試料は原料粉末と同様にアモルファス状態であることがわかる。温度が1650℃に上昇すると結晶化が進み、 α -Si₃N₄、SiCおよびSi₂N₂Oの結晶相が生じている。Si₂N₂Oは原料粉末が詰粉中に残留している空気と反応して生じたと考えられる。さらに温度が上昇すると (図2(c)) 酸化が進行し、Si₂N₂Oのみが観察された。

3.2 密度変化

図3に熱処理温度に対する密度の変化を示す。1450℃から1550℃にかけて若干の

密度の低下が見られるが、その後、温度の上昇と共に上昇し、1650℃で最高値(2.5 Mg/m³)を示した。さらに温度を上げると低下する傾向が見られた。これをX線回折の結果と考え合わせると、1650℃にかけて徐々に緻密化が進行し、1700℃になると、上述のように残留空気との反応が生じ密度が低下したと考えられる。

3.3 硬度試験結果

図4は熱処理温度の変化に対するマイクロピッカース硬度の値を示す。1450℃から1500℃にかけて急激な硬度上昇が認められ、それ以上の温度ではほとんど変化していない。最高値は1600℃における約16.5 GPaであった。この値はほぼ同組成のSi₃N₄-SiCナノコンポジットの硬度、約19 GPaより少し低い値であった⁴⁾。以上の結果から、1500℃以上の温度で硬度変化があまり見られないこと、また、密度の値が1650℃で最高値を示したことから、1650℃を本実験における最適熱処理条件とした。この温度はホットプレス法で作製する温度(1700~1800℃)よりも低い温度であり³⁾、衝撃固化法と常圧焼結法を組み合わせた本プロセスを用いることで、通常より低い温度で作製できることを示している。次に、最適温度において熱処理時間を変化させて硬度変化を調べた。その結果を図5に示す。保持時間0.5 hから1 hにかけてわずかな硬度上昇が認められ、1 hで約16 GPaの値を示した。それより長時間側では次第に低下していき、5 hでは約14 GPaまで低下した。これも空気との反応で生成したSi₂N₂Oに起因すると思われる。

3.4 破壊靱性試験結果

図6は熱処理温度に対する破壊靱性値、

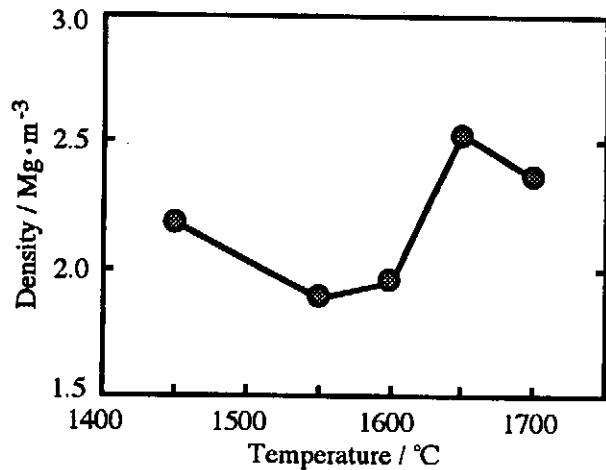


図3 各種焼結温度に対する密度変化

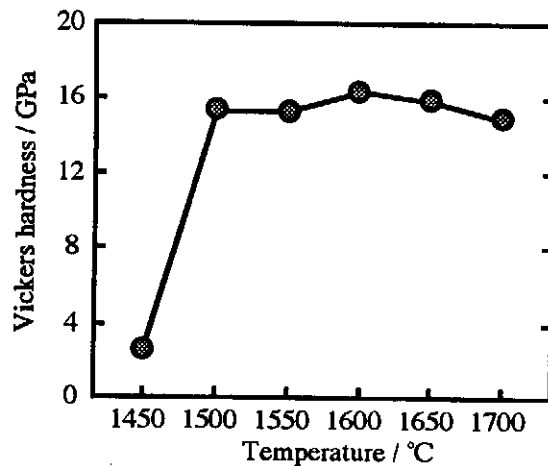


図4 各種熱処理温度に対するマイクロピッカース硬度の変化

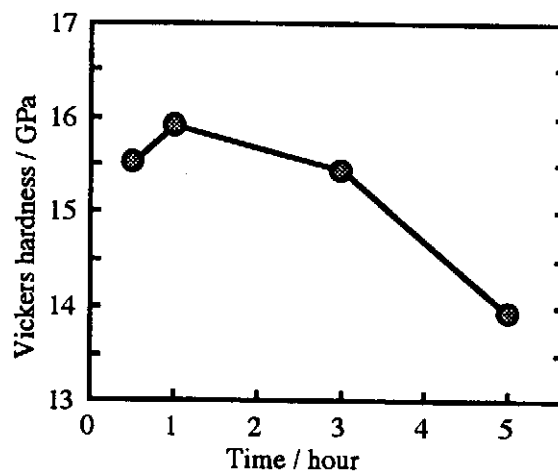


図5 1650℃における各種熱処理時間に対するマイクロピッカース硬度の変化

K_{1c}の値をプロットしたものである。1500℃における値を除けば、温度の上昇と共に値は上昇していく傾向を示した。その値は1450℃で約4.4MPa√mであり、

市販されているSi₃N₄単体（住友電工製）の破壊靱性値（約4.0MPa√m）とほぼ同じ値を示している。最高値は1650℃と1700℃で得られ、その値は約6.0MPa√mであった。これは他の研究者により測定されたSi₃N₄-32 vol%SiCの破壊靱性値³⁾と同じ値であった。次に、最適熱処理温度、1650℃における熱処理時間に対する破壊靱性値の変化を図7に示す。この変化は硬度の熱処理時間に対する変化と同様に1hで最も高い破壊靱性値（約6.0MPa√m）を示し、時間が長くなると次第に低下した。このことから硬度値と破壊靱性値は密接な相関関係があることが分かる。

3.5 電子顕微鏡観察結果

図8に熱処理した試料の破面の走査電顕写真を示す。写真はそれぞれ(a)1450℃、(b)1500℃、(c)1650℃および(e)1700℃で熱処理した試料を示す。写真から、1500℃までの比較的低い温度では原料の粉末粒子の形状が観察され、緻密化があまり進行していないことが分かる。熱処理温度が1650℃以上に上昇すると、その粉末粒子の形状を判別することはほとんどできず、熱処理により緻密化が進行していることが伺われる。図8(c)に見られるサブミクロンオーダーの粒子は結晶化したSiC粒子と考えられる。このようにSiC粒子が試料内に分散していれば、試料に外部から負荷がかかり亀裂が生じたときに、この粒子を迂回するように亀裂が進展する、いわゆる亀裂のdeflection（偏向）が生じる。これにより破壊に要するエネルギーを消費させることになり、延いてはその試料の破壊を食い止める要因となる。また、試料内に点在する黒い点は試料が空気と反応してできたポアと考えられる。以上のように1650℃以上で緻密な微細組織を示したことは、上述の硬度、破壊靱性で良好な値が得られたことと対応している。

4. 結論

水中衝撃波を利用して、アモルファスSi-C-N粉末の衝撃硬化を行なった。得られた結果について以下にまとめる。

- (1) 本実験における最適衝撃圧縮条件は直径34mm、高さ50mmの爆薬ディスク（爆薬量：60g）を用いた場合であった。また、最適熱処理条件は密度、硬度および破壊靱性値から、1650℃であることがわかった。これはホットプレス法による温度よりも低い温度である。

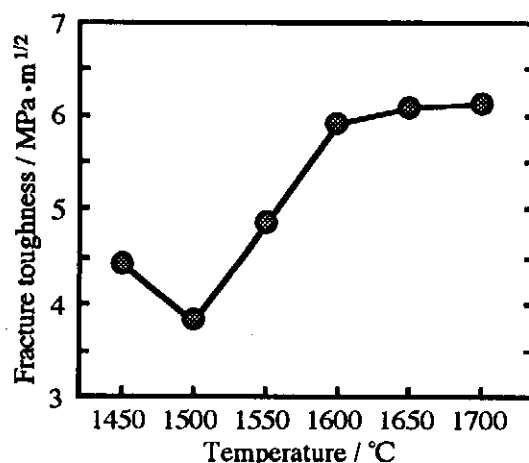


図6 各種熱処理温度に対する破壊靱性値の変化

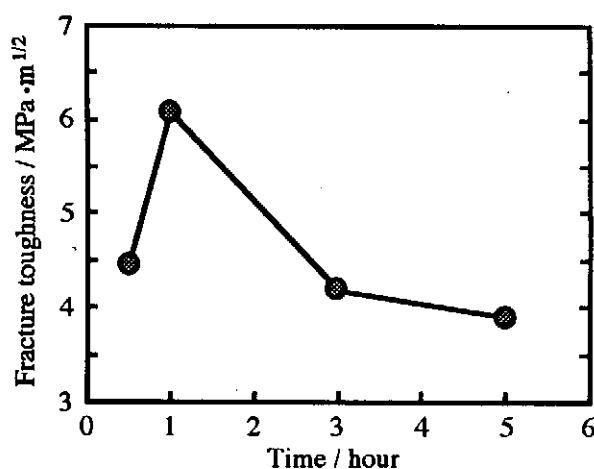


図7 1650℃における各種熱処理時間に対する破壊靱性値の変化

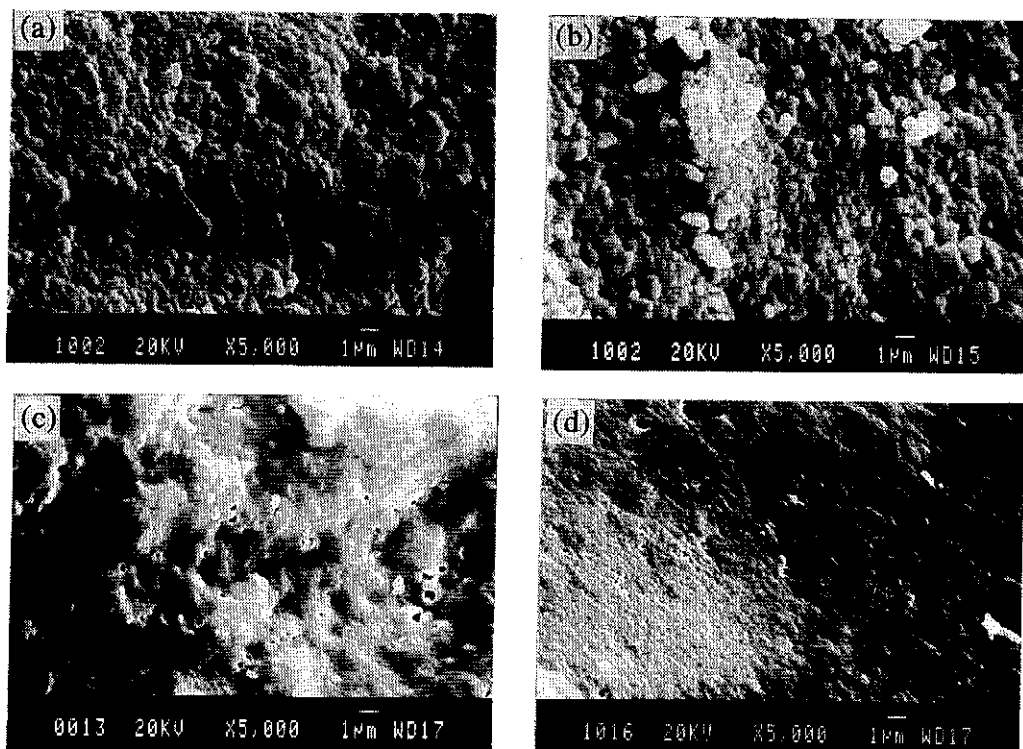


図8 熱処理材の走査電子顕微鏡写真：(a) 1400℃、(b) 1500℃、(c) 1650℃、(c) 1700℃

- (3) 熱処理後の試料の硬度は1500℃以上の温度ではほとんど変化せず、最高値は1600℃における約16.5 GPaであった。また、1650℃における熱処理時間に対する硬度値は1時間で最も高くなり、時間が長くなるとともに低下した。
- (4) 破壊靱性値は熱処理温度と共に上昇する傾向が見られ、その最高値は約6.0 MPa√mを示し、同組成のホットプレス材の破壊靱性値よりも若干高い値を示した。

謝 辞

本研究は財団法人天田金属加工機械技術振興財団の助成により行なわれた。深く感謝の意を表します。衝撃固化実験では熊本大学工学部衝撃エネルギー実験所の石谷幸保助手にご協力いただいた。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 友重竜一、千葉昂、西田稔、今村喜八郎、藤田昌大、水圧力媒体を用いた助材無添加窒化ケイ素粉末の爆発衝撃固化、日本セラミックス協会学術論文誌、100 (1992)、1230-1234
- 2) 友重竜一、千葉昂、西田稔、今村喜八郎、伊東繁、藤田昌大、水中衝撃圧力によるSiCウイスキー強化窒化ケイ素複合材の作製と二、三の性質、日本セラミックス協会学術論文誌、101 (1993)、445-450
- 3) 新原皓一、伊崎寛正、中平敦、高温超強度Si₃N₄-SiCナノ複合材料、粉体および粉末冶金、37 (1990)、352-356
- 4) K.Izaki, K.Hakkei, K.Ando, T.Kawakami, and K.Niihara, Ultrastructure Processing of Advanced Cermics, ed. J.M.Mackenzie and D.R.Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1988) pp.891-900.