

© 1989 ISIJ

## 技術報告

スリップキャスト法によって製造した  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 複合焼結体の微構造と機械的特性磯村敬一郎\*・福田 利明\*・小笠原一紀\*  
船橋 敏彦\*・内村 良治\*Microstructures and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN Composite  
Ceramics Produced by Slipcasting MethodKeiichiro ISOMURA, Toshiaki FUKUDA, Kazuki OGASAHARA,  
Toshihiko FUNAHASHI and Ryoji UCHIMURA

## Synopsis :

A new type of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composite ceramics (SNB ceramics) has been developed using an unique slipcasting method which utilizes homogenous mixing of ultra-fine constituent ceramics powders (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN), and gas pressure sintering. An important feature of the SNB ceramics in the present work is that their mechanical properties can be tailored by changing BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ratio over a wide range. The SNB ceramics have excellent thermal shock resistance, and machinability while retaining relatively high strength. In this paper, microstructures and various mechanical properties of the SNB ceramics are described.

Key words : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ; BN ; composite ceramics ; homogeneous mixing ; slipcasting ; gas pressure sintering ; microstructures ; mechanical properties.

## 1. 緒 言

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体は、高靱性で高強度である等の優れた機械的特性を有している。このため、構造材料への応用を目的として研究開発が活発に行われ、すでに、自動車部品、機械部品等へ一部実用化されている<sup>1)</sup>。一方、BN 焼結体は、高耐熱衝撃性、優れた機械加工性等の特徴を有しているが、強度、耐摩耗性などの機械的特性が劣っているために、構造材料としての適用範囲は狭いと考えられてきた。

著者らは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と BN を複合化することにより、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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「Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 複合焼結体」(以下、SNB 焼結体と略称する)を開発した。SNB 焼結体は、その製造方法として、比較的安価な設備で種々の形状の部品が成形可能なスリップキャスト成形法と、N<sub>2</sub> ガス圧焼結法を採用した。本稿では、SNB 焼結体の微構造と機械的特性について報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 原料粉末

SNB 焼結体の製造に用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN の原料粉末特性を Table 1 に示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末は、純度、粒度が SNB 焼結体の特性にどのような影響を与えるかを把握するために、高純度かつ超微粉である Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (A) 粉末とそれよりも低純度で、大きい粒径の標準グレードの Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (B) 粉末の 2 種類を準備した。

Table 1. Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BN powder.

		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (A)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (B)	BN
$a/(a+\beta) \times 100(\%)$		>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 <sup>2</sup> /g)		10~11	7	50~60
Particle size (D <sub>50</sub> : μm)		0.7	1.2	0.1

平成元年 2 月 6 日受付 (Received Feb. 6, 1989)

\* 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

## 2.2 製造工程

Fig. 1 に SNB 焼結体の作製方法を示す。

粉末全体に対して 0~40 wt% まで 10 wt% 間隔で BN を配合し、さらに、焼結助剤として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末

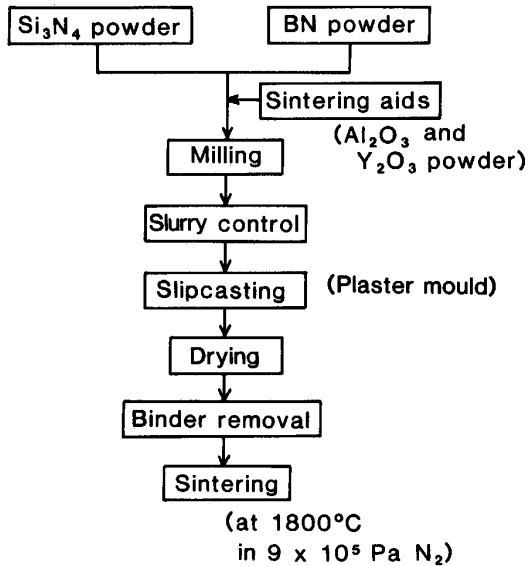


Fig. 1. Manufacturing process.

を添加して、水とともにボールミル中で均一混合して高濃度水スラリーを調製した。この水スラリーを 50 mm × 50 mm × 10 mm に成形する石膏型に注入して成形体を得て、乾燥、脱脂後 1800°C、 $9 \times 10^5$  Pa N<sub>2</sub> 中で焼成し、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 系の複合焼結体を得た。この焼結体から 4 mm × 3 mm × 40 mm の試験片を表面加工して切り出し、3点曲げ強度、耐熱衝撃性等の機械的特性評価用試料とした。

## 2.3 特性評価

微構造組織解析は、SNB 焼結体破面の走査電子顕微鏡 (SEM) による組織観察、研磨面の X 線マイクロアナライザー (EPMA) による組成分析および気孔率と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より求め、気孔径分布は、水銀圧入法によるポロシメーターにて測定した。機械的特性に関しては、それらの BN 依存性を調べるために JIS 法に基づく 3 点曲げ強度 (測定数 = 20 の平均値)、ショア硬度を測定した。耐熱衝撃性は大気中各温度で 1 h 保持後、水中急冷法による熱衝撃を与えた後、JIS 法に基づいて 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 ( $\Delta T$ )

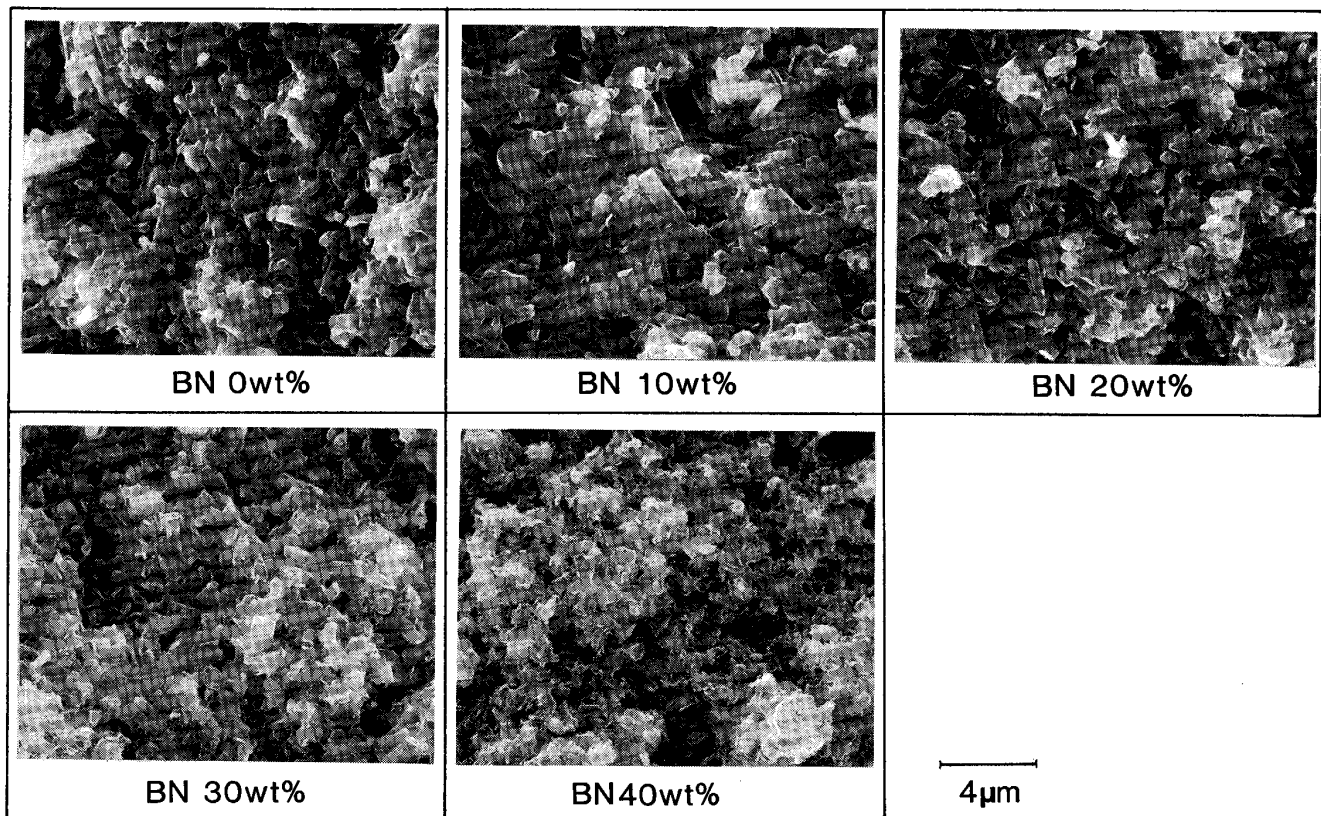


Photo. 1. SEM photographs of SNB (A) ceramics.

とした。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 SEMによる微構造観察

Photo. 2 に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (A) 粉末を用いて BN を 0, 10,  
20, 30 および 40 wt% 含む SNB 焼結体 [SNB (A)]

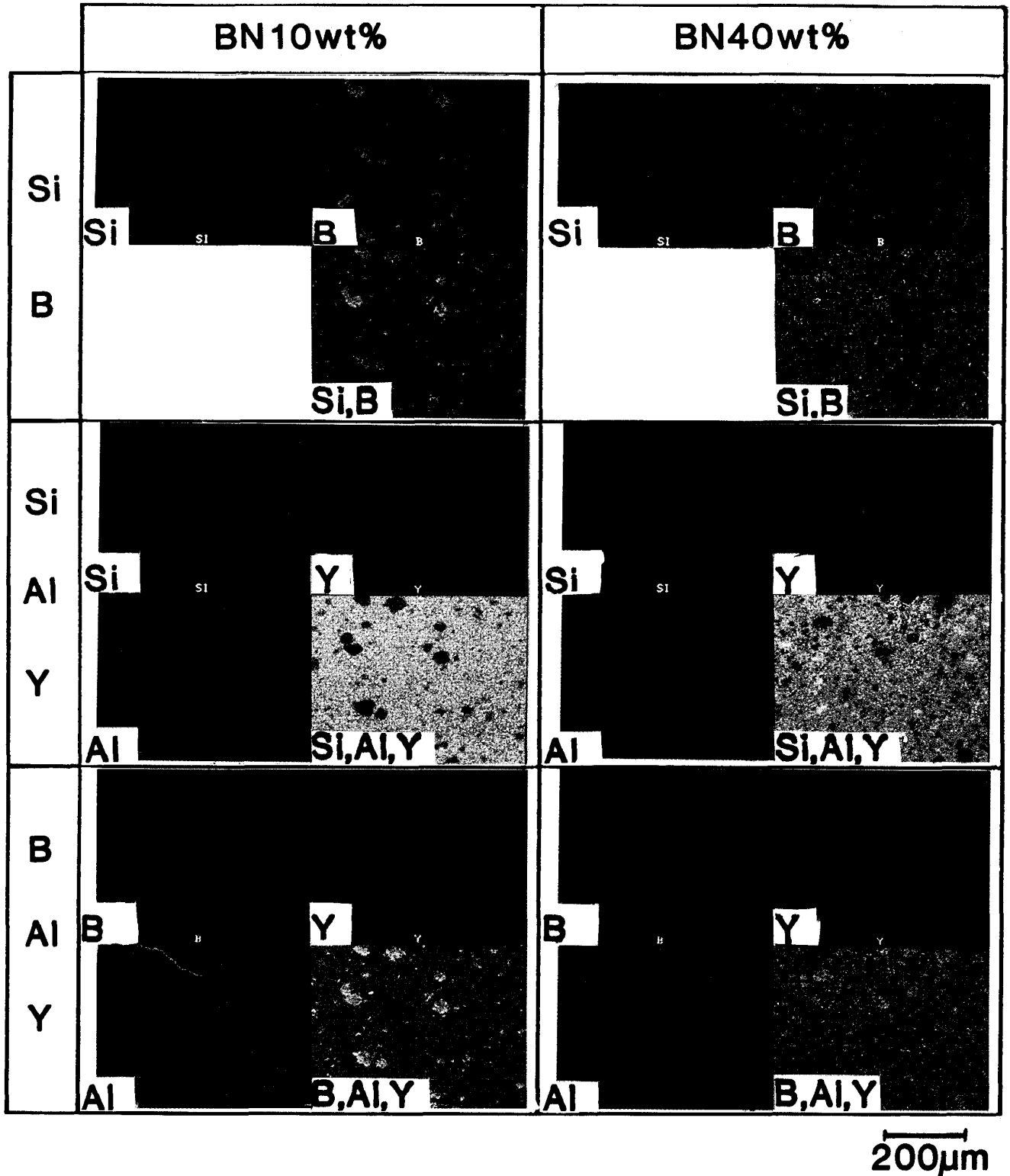


Photo. 2. EPMA characteristic X-ray image of SNB (A) ceramics.

破面の SEM 像を示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 単体では、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の柱状晶が多く発達しているが、BN 含有量の増加にともない、柱状晶の発達が低下し、BN が 40 wt% では全く認められなくなる。また BN 含有量の増加にともない、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 単体では存在しないりん片形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 と想定され、BN 粒子は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と比較的均一に混在している。集合体内の個々の粒子の大きさは、BN 含有量に関係なくほぼ同様である。

### 3.2 EPMA による微構造分析

Photo. 2 に BN を 10, 40 wt% 含む SNB (A) 焼結体研磨面の EPMA 特性 X 線像を示す。各成分の分布をみると、Si, B は、いずれの BN 含有量の場合も、それぞれ単独に比較的均一に存在し、前記の BN 粒子集合体は、凝集粒径 50  $\mu$ m 以下の範囲で分散している。Si, Al, Y は、いずれの BN 含有量の場合でも、Photo. 2 の倍率では重なって同じ位置に存在しているように見える。いずれの BN 含有量の場合も B, Al, Y では、B だけが単独で識別され、Al, Y は共存している。また、本稿には記載していないが、SNB (B) でも SNB (A) と同様な成分分布が得られた。

### 3.3 気孔率および気孔径分布

Fig. 2 に SNB (A) 焼結体における 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 含有量の増加にともない、気孔率は増加するが、平均気孔径は 0.1~0.2  $\mu$ m で、ほぼ同等である。また微細な Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (A) 粉末を用いた SNB (B) 焼結体の方が、BN 含有量の増加にともなう気孔率の増加が少なく、平均気孔径も小さい。

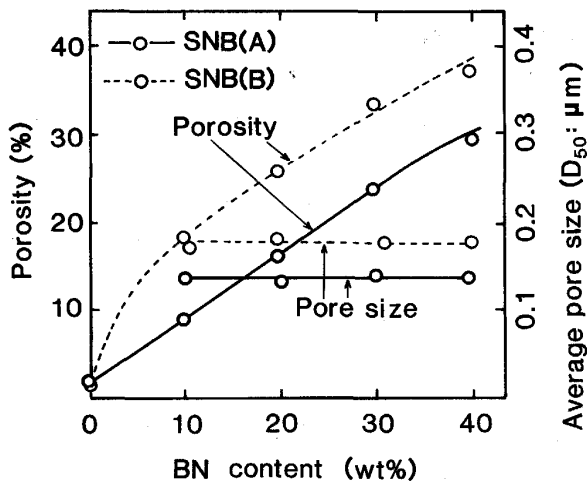


Fig. 2. Porosity and average pore size of SNB ceramics.

Fig. 3 に BN を 20 wt% 含有した SNB (A) 焼結体、SNB (B) 焼結体の気孔径分布を示す。ともに 0.1~0.2  $\mu$ m の気孔を有する均一な超微細多孔質体であることがわかる。また、BN が 10, 30, 40 wt% の場合もほぼ同様の結果であり、気孔率によらず気孔径の分布は同じであった。

### 3.4 機械的性質

Fig. 4 に SNB (A), SNB (B) 焼結体における BN 含有量と三点曲げ強度との関係を示す。BN 含有量の増加にともない、両者とも三点曲げ強度は低下するが、SNB (A) 焼結体の方が高い強度を示す。SNB (A) 焼結体の場合、BN 20 wt% 以下で、30 kgf/mm<sup>2</sup> 以上の曲

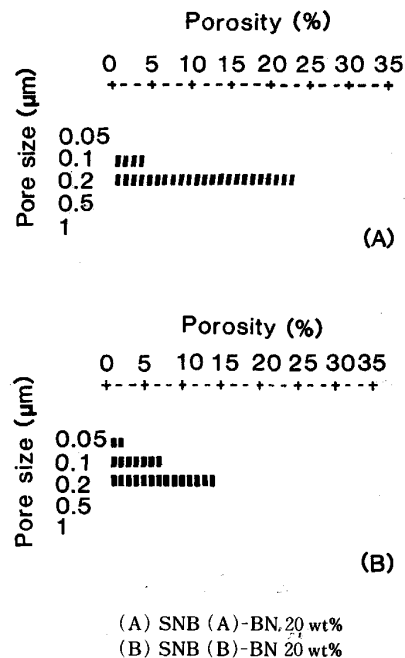


Fig. 3. Pore size distribution.

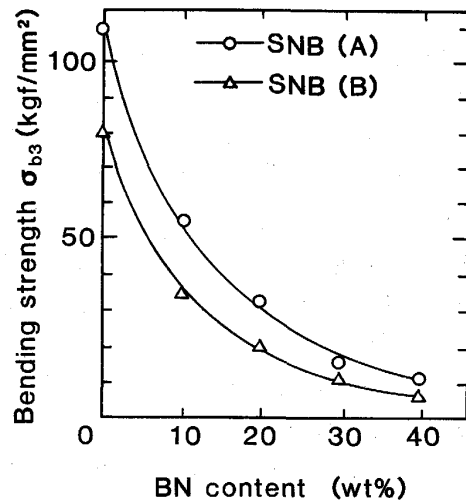


Fig. 4. Bending strength of SNB ceramics.

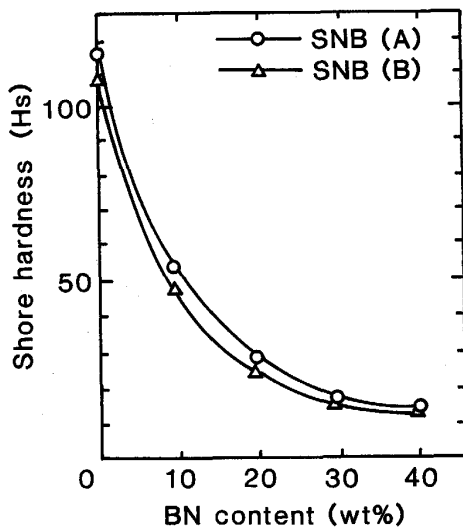


Fig. 5. Hardness of SNB ceramics.

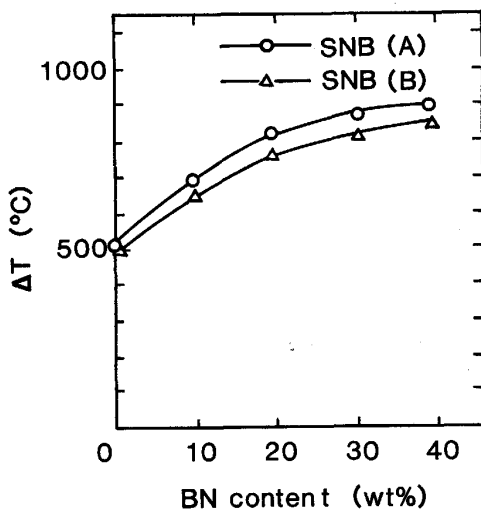


Fig. 6. Thermal shock resistance of SNB ceramics.

げ強度が得られ、SNB (B) 焼結体においては、20 kgf/mm<sup>2</sup> 以上の曲げ強度が得られた。これらの強度は、反応焼結法で製造される Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 系の複合焼結体<sup>2)3)</sup>と比べて2~4倍高い。Fig. 5にSNB (A), SNB (B) 焼結体におけるBN含有量とショア硬度との関係を示す。BN含有量の増加にともない、曲げ強度と同様にショア硬度は低下するがSNB (A), SNB (B) 焼結体間の差は少ない。

Fig. 6はSNB (A) SNB (B) 焼結体におけるBN含有量と耐熱衝撃温度(ΔT)との関係を示す。BN含有量の増加にともない、両者ともに耐熱衝撃温度が上昇するが、SNB (A) 焼結体の方が若干高い値を示す。今までSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の耐熱衝撃性は比較的良いと考え

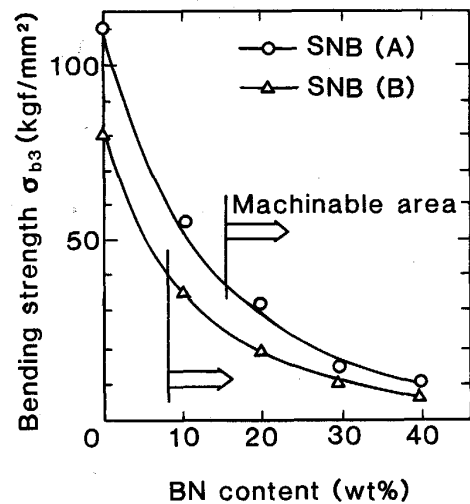


Fig. 7. Machinability of SNB ceramics.

られている。これに対してSNB焼結体では、ΔTの比較でBN 10 wt%のSNB (A) 焼結体でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の1.4倍、BN 30 wt%のSNB (A) 焼結体で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。

### 3.5 機械加工性

Fig. 7に、Fig. 4のBN含有量と3点曲げ強度の関係と、WCの超硬工具を用いた施盤加工でチップングなしに加工が可能な範囲を示した。材料によって施削可能なBN含有量が異なるが、曲げ強度との関係でみると、35~40 kgf/mm<sup>2</sup>以下の強度範囲で施削可能になることがわかった。

## 4. 考 察

### 4.1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN系複合焼結体の微構造

#### 4.1.1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の焼結性におよぼすBN複合化の影響

一般にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の焼結は、焼結助剤で生成する液相を介して粒子の再配列が起こり緻密化が進行する第一段階、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子が液相に溶解析出し、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子が成長するとともに、さらに緻密化する第二段階からなることが知られている<sup>4)</sup>。

本報のSNB焼結体の場合、Photo. 1からわかるようにBN含有量の増加とともに、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の柱状晶が少なくなることから、BNの存在が第一段階の再配列を阻害するか第二段階のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の液相への溶解析出を阻害していると考えられる。

また、BNはホットプレス法のような加圧条件下でのみ焼結することが知られている<sup>7)</sup>。したがってBNは本実験のガス圧下焼結条件でほとんど焼結することが期待できず、またBN含有量にかかわらず、BNの存在状態は成形時の状態からほとんど変わらず収縮もしないと考

えられ、このことが緻密化収縮しようとする Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の焼結を阻害していると推測される。

#### 4.1.2 焼結体中での BN の存在状態

Photo. 2 に示した EPMA 特性 X 線像では、Si, Al, Y は均一に分布しているように見える。しかし、これは解像度が低いためであり、実際には Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒子の周囲を Si-Al-Y-O 系の粒界相が均一に分散しているものと考えてよい。一方、B は 50 μm 以下の島状に分散しているのが観察され、しかも Si-Al-Y からなるマトリックス部とは別に分離して存在する。このことは前項で述べたように、BN 粒子は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の焼結を阻害していることを示す。50 μm 以下の島状の粒子集合体は原料混合時の凝集粒が成形～焼結過程を経ても変化していないと推測される。

#### 4.1.3 気孔構造

BN 含有量にともなう気孔率の増加は BN が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の緻密化収縮を阻害する体積率の増加と成形体中の BN 凝集粒内の微細気孔がそのまま残存し、その体積率の増加によると思われる。気孔径分布が極めてシャープであることは、BN の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結の阻害が均一であると考えられ、このことは Photo. 2 から Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と BN が均一分散していることによると考えられる。また、同じ BN 含有量では、SNB (A) 焼結体の方が SNB (B) 焼結体よりも気孔率が小さく、より緻密化している。このことは、神崎らが報告しているように<sup>5)</sup>、高純度、微粒で α 相含有量が高い Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末ほど、焼結性に優れ、緻密な焼結体が得られることと対応している可能性もあるが、本稿では明確にできない。

### 4.2 機械的特性と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 系複合焼結体の微構造

#### 4.2.1 機械的特性

セラミックスの気孔率と曲げ強度との関係は、欠陥の大きさの影響を無視した場合、例えば DUCKWORTH らにより報告されているように<sup>6)</sup>、気孔率の増加により強度は低下する。材料の強度は、荷重を支えるその加重方向に垂直な断面の有効面積に比例するので、気孔量、気孔径とも小さいほど強度は大きくなる。したがって、Fig. 2 と Fig. 4 を対比してみると、SNB 焼結体の BN 含有量増加にともなう三点曲げ強度の低下は、気孔率の増加

が大きな要因である。しかしながら、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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) 焼結体の方が SNB (B) 焼結体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) 焼結体の方が気孔率が小さいことが主要因である。また、Fig. 5 に示すように、BN 含有量の増加にともなうショアー硬度の低下は、気孔率の増加と BN 自体の硬度が低いことによるものと推定され、SNB (A), (B) 間で差が少ないのは、BN 自体の極めて低い硬度の影響が大きいものと考えられる。

#### 4.2.2 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ている<sup>7)</sup>。本報で用いた熱衝撃試験では、水中急冷法によるき裂の発生が問題になると考えられるので、次に示す熱衝撃破壊抵抗係数  $R$  の式(1)で解析してみた。

$$R = S(1 - \nu)/E \cdot \alpha \dots\dots\dots(1)$$

ここで  $S$  は材料の引張強度、 $\nu$  はポアソン比、 $E$  はヤング率、 $\alpha$  は熱膨張係数を示す。 $S$  には引張強度の代わりに三点曲げ強度を用いた。

BN 含有量が 10, 20, 30, および 40 wt% の SNB (B) 焼結体を用い、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う、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、焼結体 BN 40 wt% は BN 10 wt% と比較すると約 1 桁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、BN の複合効果は無視できないが、気孔率の増加で説明される。

Fig. 8 に SNB (B) 焼結体の BN 含有量と  $R$  および熱衝撃温度 ( $\Delta T$ ) の関係を示す。前述のように  $\Delta T$  で表される耐熱衝撃性は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 単味焼結体と比べて BN 含有量の増加とともに顕著に向上しており、(1)式から求めた  $R$  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と考えられる。

Table 2. Various physical properties of SNB(B) ceramics.

BN content (wt%)	Young's modulus (N/m <sup>2</sup> )	Poisson's ratio	Thermal expansion coefficient (RT~1000°C)(1/°C)	Thermal shock resistance parameter (R)(°C)
10	1.50×10 <sup>11</sup>	0.21	3.4×10 <sup>-6</sup>	550
20	5.89×10 <sup>10</sup>	0.18	3.2×10 <sup>-6</sup>	850
30	3.41×10 <sup>10</sup>	0.13	3.1×10 <sup>-6</sup>	1120
40	1.71×10 <sup>10</sup>	0.13	2.7×10 <sup>-6</sup>	1280

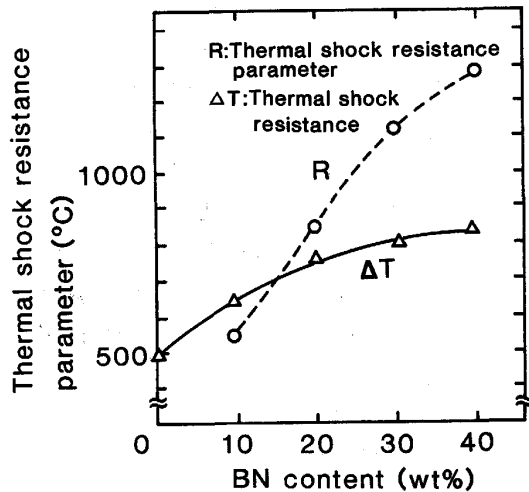


Fig. 8. Thermal shock resistance of SNB (B) ceramics.

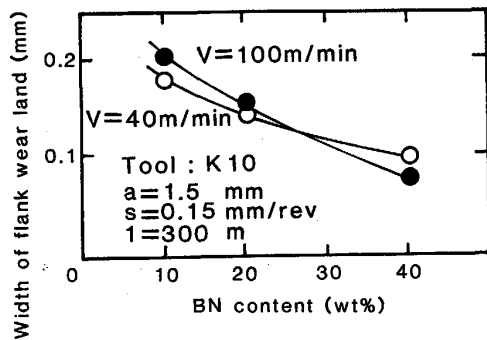


Fig. 9. Relation between BN content and width of flank wear land.

#### 4.3 機械加工性

榎本らと著者らは SNB 焼結体の機械加工性に関し、すでに一部報告している<sup>8)</sup>。特に注目される点は Fig. 9 に示す BN 含有量と工具逃げ面摩耗幅の関係と Fig. 10 に示す BN 含有量と仕上げ面粗さの関係である。BN 含有量の増加にともない、工具逃げ面摩耗幅は減少し、仕上げ面粗さも小さくなる傾向がみられ、BN 含有量の増加とともに機械加工性が改善されることが明らかである。SNB 焼結体の組織は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックスと約  $50\ \mu\text{m}$  以下の BN 凝集粒で構成されている。切削時に発生するクラックは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックス中ではほぼ直進するが、そのクラックが BN 凝集粒に到達した場合、BN 凝集粒と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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凝集粒内を多方向に伝播する。

すなわち、BN 凝集粒は、クラックの伝播方向を変えたり、伝播を促進し、連続的に切屑を成形しやすくと推測でき、SNB に良好な機械加工性を与えていると

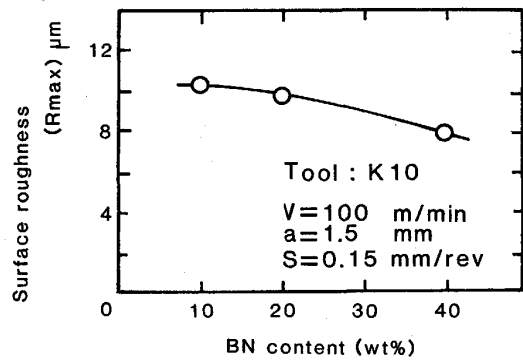


Fig. 10. Relation between BN content and surface roughness.

思われる。また、気孔部分は、被切削物がない状態なので、切削速度を大きくすると考えられる。以上述べた傾向は、BN 含有量の多いものほど顕著となり、BN の分散状態、へき開性、気孔量が本焼結体の機械加工性を決定しているといえる。

## 5. 用 途

以上、述べてきたように本報告の SNB 焼結体は、比較的高い強度を有し、耐熱衝撃性、機械加工性にも優れるという特徴を有する。さらに、本稿では述べなかったが、BN 焼結体の特徴である潤滑性や熔融金属に対する高耐食性という特性も期待できる。このことから、例えば、ノズル、るつば、鋳型等の各種熔融金属鋳造機械部品、棚板などの熱処理治具、摺動機械部品等への適用が期待される。

## 6. 結 言

スリップキャスト成形法およびガス圧焼結法を用いて  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN 系の新規複合焼結体 (SNB 焼結体) を開発した。この焼結体の微構造組織観察、各種機械的特性の測定を行い、機械的特性については微構造との関連で検討を加え、以下の結果を得た。

(1) SNB 焼結体の微構造は、微細  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末を用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (A) 焼結体、それよりも粗粒の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末を用いた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (B) 焼結体ともに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックス中に BN が  $50\ \mu\text{m}$  以下の凝集粒として均一に存在する複合組織であり、BN 含有量が少ない場合は  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の柱状晶が発達するが、BN 含有量が多い場合は、粒状晶が多くなっている。

(2) 気孔率は、SNB (A) 焼結体、SNB (B) 焼結体ともに、BN 含有量の増加とともに増加し、SNB (A) 焼結体では BN 30 wt% 以上の組成の焼結体で 25%

以上の気孔率となり、SNB (B) 焼結体では 35% 以上の気孔率となる。平均気孔径は非常に微細で、全気孔量の 80% は  $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$  の範囲内にある。本焼結体は微細均質多孔質体となっている。

(3) 三点曲げ強度は 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) 焼結体の場合、BN が 10, 20 wt% 配合で、それぞれ、50, 30  $\text{kgf}/\text{mm}^2$  以上、SNB (B) 焼結体の場合、同様にそれぞれ 30, 20  $\text{kgf}/\text{mm}^2$  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、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体と比べて BN 10 wt% 配合で  $150\sim 200^\circ\text{C}$ 、20 wt% 配合で  $300\sim 350^\circ\text{C}$  の耐熱衝撃温度 ( $\Delta T$ ) の改善が認められる。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ものと考えられる。

(5) 機械加工性については、SNB (A) 焼結体で

は BN 含有量 15 wt% 以上、SNB (B) 焼結体では同じく 10 wt% 以上が 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  $\text{kgf}/\text{mm}^2$  以上の高い曲げ強度を有している。これは BN の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックス中における均一分散による効果と考えられる。

## 文 献

- 1) 柴田良昌, 服部善憲, 川村光義: ニューセラミックス, (1988) 1, p. 91
- 2) 特許公報, 昭 60-22676
- 3) 公開特許公報, 昭 59-152269
- 4) G. WOTTING, G. ZIEGLER: *Science of Ceramics*, 12 (1983), p. 36
- 5) 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 近世代研究の歩み (1988), p. 397
- 6) W. DUCKWORTH: *J. Am. Ceram. Soc.*, 36 (1953), p. 68
- 7) 中山 淳: セラミックスの機械的性質 (1979), p. 69
- 8) 榎本真三, 加藤正倫, 福田利明, 内村良治: 昭和 63 年度精密工学会秋季講演大会 (1988), p. 63