

シラスの工業的利用に関する研究 (第21報)

シラスガラスから得られる炭化ケイ素焼結体の
機械的性質及び耐化学薬品性・耐酸化性

福重 安雄・平田 好洋・松下 浩司*・島田 欣二
(受理 昭和59年5月31日)

STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SHIRASU (Report 21) Mechanical Properties, Chemical Resistances and Oxidation Resistance of Sintered Silicon Carbide Bodies Synthesized from Shirasu Glass

Yasuo FUKUSHIGE, Yoshihiro HIRATA, Koji MATSUSHITA*
and Kinji SHIMADA

Two kinds of SiC powders (A and B) were synthesized from mixtures of Shirasu glass and carbon black heated at 1650 °C and 1900 °C in a vacuum (0.1 mmHg). The SiC powders and additives such as Al (2%), Al (2%) + B (2%) + C (2%) or AlN (2%) + B (2%) + C (2%) were hot-pressed under a pressure of 400 kg/cm² at 1900 °C for 30 min. The relative density of the most densified specimen by hot-pressing was 99%. The hot-pressed specimens were tested on bending strength, Vickers hardness, acid durability, alkaline durability and oxidation resistance. The results obtained on the specimens having relative densities > 97% are as follows: The bending strength was 55–60 kg/mm² and the Vickers hardness was 2700–3000 kg/mm². In both the acid (12N HCl) and the alkaline (6N NaOH) durability tests at 80 °C, the values of weight loss were 0.1–0.2 wt%. In oxidation resistance tests (in air) at 1400 °C, values of weight gain were 1.0–1.5 mg/cm².

1. 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) は窒化ケイ素 (Si₃N₄), サイアロン (Si₃N₄-SiO₂-AlN-Al₂O₃ 系固溶体, Sialon), 部分安定化ジルコニア (Partially Stabilized ZrO₂, PSZ)¹⁾ とともに高温まで高強度で耐磨耗性, 耐食性等に優れているためエンジニアリングセラミックス²⁾ として注目されている材料の一つである。特にディーゼルエンジンを始めとする熱機関の高効率化を図るため, 耐熱合金の使用温度以上での運転が要求され, それら熱機関の構造部材料としてセラミックスが用いられてつつある。SiC は上記のセラミックスの中でも

1200 °C以上の高温でも強度が低下せず, 耐磨耗性に特に優れた性質を有している。

これまで, シラスを原料とし炭素還元法で得られるβ-SiC 粉体の合成とその性質³⁾ 及びこの粉体の焼結と機械的性質⁴⁾ について報告した。本研究は原料 SiC 粉体の焼結法に若干の改良を加え, 曲げ強度, ビッカース硬度等の機械的性質, 耐酸性, 耐アルカリ性の耐化学薬品性及び耐酸化性を調べ中温域で用いられる耐熱・耐食性ポンプやボールバルブ用材料としての応用の可能性を検討した。

*鹿児島大学大学院応用化学専攻

2. 実 験

2. 1 SiC 粉体の合成と焼結助剤

焼結用 SiC 粉体は以下のように合成した。シラスガラス粒子(平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$)と 0.6 倍量(重量比)のカーボンブラック(平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$)をアルミナ乳鉢を用いて充分混合した。この混合物を 200 kg/cm^2 の圧力で $10 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$ の板状に成型し、この成型体を 0.1 mmHg の減圧下(室温より)、 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間反応させ、反応後未反応カーボンを空气中 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、3 時間処理して炭化物粉体を得た(SiC 粉体 A と呼ぶ)。さらに SiC 粉体 A に 2 wt % のカーボンブラックを混合し、上記のように成型し、 0.1 mmHg の減圧下、 $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5 分間再加熱しさらに未反応カーボンを同様に除去して炭化物粉体(SiC 粉体 B と呼ぶ)を得た。得られた粉体の生成相は X 線回折法(CuK α 線)で、密度はピクノメーター法で調べた。結合炭素量と遊離炭素量は JISR6124 (1980) に基づき電量滴定法で定量した。また粒子形状と粒径は走査型電子顕微鏡で調べた。

焼結用助剤として Al 粉末(関東化学社製、平均粒径 $30 \mu\text{m}$)、AlN 粉末(東芝セラミックス社製、平均粒径 $44 \mu\text{m}$ 以下)、B 粉末(和光純薬工業社製、平均粒径 $0.46 \mu\text{m}$ 、非晶質ホウ素)および C 粉末(和光純薬工業社製、平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ 以下、黒鉛)を用いた。

2. 2 焼 結

表 1 に焼結に用いた SiC 粉体と焼結助剤の配合組
Table 1 Composition of SiC powder and additives for sintering bodies.

Sample	SiC powder	Additives	wt. ratio
HP11	A	Al	2
HP12	A	Al+B+C	2+2+2
HP13	A	AlN+B+C	2+2+2
HP14	B	Al+B+C	2+2+2
HP15	B	AlN+B+C	2+2+2

成を示す。表 1 に示す配合物を均一に混合し、黒鉛型($4 \times 5 \times 37 \text{ mm}^3$ の角柱試料作成用)に入れ、 870 mmHg のアルゴン雰囲気中で高周波誘導加熱ホットプレスにより加圧焼結を行った。加圧及び加熱のスケジュールは以下の通りである。室温より 400 kg/cm^2 の圧力を加え、 $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ で $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、この温度で 30 分間保持後圧力を解放した。圧力解放

と同時に $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ で $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ まで降温し、この温度で 4 時間保持して焼鈍し、その後室温まで放冷した。得られた焼結体は荷重面を #150, 320 及び 800 の SiC 研磨紙で研磨し、2.3 の各試験に供した。

2. 3 焼結体の性質の測定

焼結体の生成相を X 線回折で確認し、アルキメデス法でかさ密度及び見かけ密度を測定した。原料粉体の密度(SiC 粉体と焼結助剤の密度に加成性が成立するとし)に対する焼結体のかさ密度の割合(%)を相対密度として表わした。曲げ強度の測定には $4 \times 5 \times 37 \text{ mm}^3$ の角柱試料を、ビッカース硬度、耐化学薬品性及び耐酸化性の測定には $4 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ の角柱試料を試験片として供した。曲げ強度は室温でスパン間距離 20 mm 、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で 3 点曲げを行い、1 種類の試料について 3 個の試験片を測定し平均値で示した。ビッカース硬度は 1 個の試験片で 6~8 か所測定し平均値で示した。耐化学薬品性は HCl による耐酸性と NaOH による耐アルカリ性を調べた。耐酸性は試験片を 12N HCl 溶液に、耐アルカリ性は 6N NaOH に浸漬し、還流下、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、24 時間の処理を行い、処理後の重量減少率で示した。耐酸化性は試験片を空気雰囲気中、 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、32 時間の処理を行い、試験片の全表面積に対する酸化後の重量増加量(mg/cm^2)で示した。また曲げ試験後の試料の破断面を金のスパッタリングを行い、走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果及び考察

3. 1 合成 SiC 粉体の性質

合成 SiC 粉体の色は灰白色で SiC 含有率が高くなるに従い緑色味を帯びる。生成相は 2 種類の SiC 粉体いずれも β -SiC (3C) で α -SiC (4H, 33R など)がわずかに認められた。表 2 に SiC 粉体 A

Table 2 Properties of SiC powders synthesized from Shirasu glass and Carbon black.

	SiC content (wt%)	Free C content (wt%)	Density (g/cm^3)	Mean grain size (μm)
SiC powder A	90.2	0.35	3.26	0.27
SiC powder B	95.1	0.05	3.23	0.35

及び B の SiC 含有率、遊離炭素量、密度及び粒径を示す。SiC 粉体 B は A に比べ SiC 含有率で約 5 wt % 上昇し、密度も SiC の密度 3.22 g/cm³ に近い値を有している。すなわち 1900 °C 処理することにより、Al₂O₃ が揮散し相対的に SiC 含有率が高められたことを示す。しかし、1900 °C の再加熱処理により、平均粒径は若干大きくなり、粒成長が促されていることがわかった。

3. 2 焼結体の生成相と密度

焼結体の生成相は原料 SiC 粉体とほとんど同じでわずかに黒鉛が認められた。前報¹⁾での加圧焼結は、加圧を 1200 °C から開始し、200 kg/cm²、1900 °C、30 分の焼結を行い、最も高密度化した試料の相対密度は 95 % であった。本実験条件下では、SiC 粉体 A に Al+B+C[●] 及び AlN+B+C の焼結助剤を添加した焼結体(HP12及び13)また SiC 粉体 B に Al+B+C の焼結助剤を添加した焼結体 (HP14) は、相対密度で 97 ~ 99 % に高密度化した。この高密度化には、Al₂O₃ 分の少い SiC 粉体 B に SiC と親和性の高いと言われる AlN を焼結助剤に組み入れた焼結体 HP15 が相対密度 85 % と焼結の程度が低かったことから、焼結時の圧力 200 kg/cm² を 400 kg/cm² に高めたことと 1400 °C で焼鈍操作を加えたことが強く影響していると考えられる。

3. 3 曲げ強度とビッカース硬度

曲げ強度と相対密度の関係を図 1 に示す。HP11

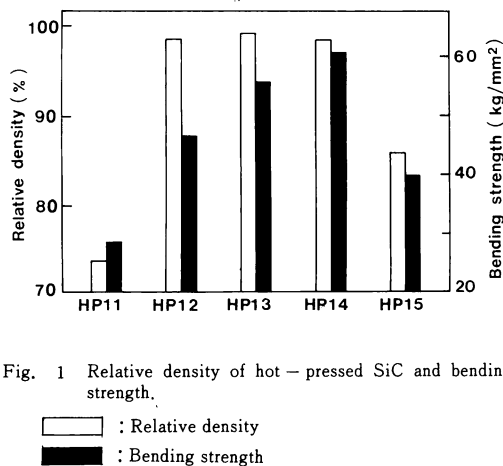


Fig. 1 Relative density of hot-pressed SiC and bending strength.

及び HP15 はそれぞれ 74 及び 85 % の低い相対密度であったが、曲げ強度はそれぞれ約 30 及び 40 kg/mm² で比較的高い値であった。HP12, 13 及び 14 はそれぞれ 47, 55, 61 kg/mm² の曲げ強度の値であった。特に HP13 と 14 は高純度 SiC からの焼結体の曲げ強度 50~60 kg/mm²^{51,61} に匹敵する強度であった。

ビッカース硬度と相対密度の関係を図 2 に示す。

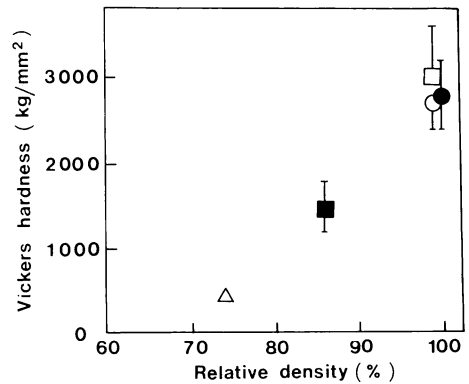


Fig. 2 Relative density of hot-pressed SiC and Vickers hardness.

△: HP11, ○: HP12, ●: HP13
□: HP14, ■: HP15

相対密度の低い HP11 と 15 は曲げ強度と同様に低い硬度を示し、一方 HP12, 13 及び 14 は 2500~3000 kg/mm² の硬度を有し、市販の SiC 常圧焼結体の硬度 2400~2700 kg/mm² と同程度から若干高い値であった。一般に、焼結体の強度は焼結助剤の種類、量、構成粒子の形状や大きさ、気孔などに影響され、また硬度は焼結体の粒子間の結合や粒界の性質に深く関係している。本実験の焼結体は市販の高純度 SiC 焼結体に比べ不純物をかなり含有していると考えられるが、曲げ強度や硬度で市販品のそれらとほぼ同程度の値を示したことは評価に値する。

3. 4 耐化学薬品性

耐化学薬品性として耐酸性と耐アルカリ性の試験を HP12~15 について行った結果をそれぞれ図 3 及び 4 に示す。図 3 及び 4 から明らかなように、HP15 は他の試料に比べ耐酸性及び耐アルカリ性のいずれの試験でも高い重量減少率を示し、侵され易いことがわかる。このことは相対密度が低いことからわかるように

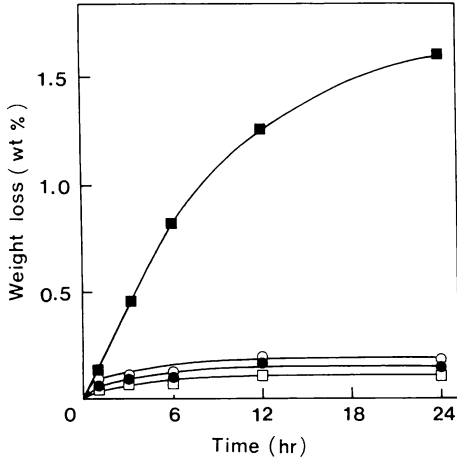


Fig. 3 Weight loss of hot-pressed SiC after immersed in 12N HCl aqueous solution at 80°C.
○: HP12, ●: HP13, □: HP14, ■: HP15

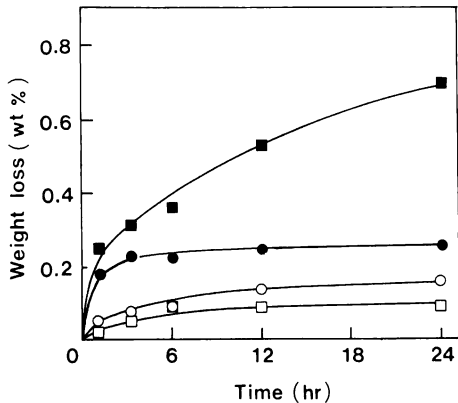


Fig. 4 Weight loss of hot-pressed SiC after immersed in 6N NaOH aqueous solution at 80°C.
○: HP12, ●: HP13, □: HP14, ■: HP15

開気孔を多く有しており、薬品との接触面積が大きいためである。重量減少成分は粒界に存在する焼結助剤成分であると考え。HP12, 13 及び 14 は耐酸性及び耐アルカリ性の試験のいずれにおいても 0.1~0.2 wt % の小さな重量減少で、処理開始後約 10 時間でほぼ一定値となっている。これは焼結体表面に $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の被膜層が形成され、約 10 時間で各イオンが酸化被膜中の拡散を困難にするほど緻密化したためであろう。

3. 5 耐酸性

HP12~15 の耐酸性の試験結果を図 5 に示す。

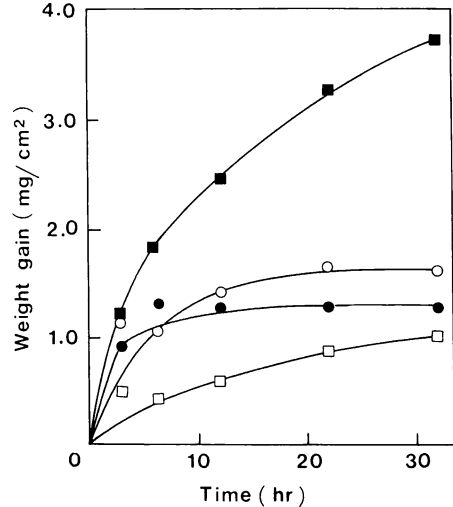


Fig. 5 Weight gain of hot-pressed SiC after oxidized in air at 1400°C.
○: HP12, ●: HP13, □: HP14, ■: HP15

HP15 は処理開始後 30 時間で約 4 mg/cm^2 の酸化増量で処理を続けるとさらに酸化が進行することが予想される。HP12, 13 及び 14 は同じく 30 時間で $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2$ の酸化増量を示した。これらの値は、市販の SiC 焼結体の酸化増量 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/cm}^2$ ⁷⁾ に比べると劣るが、シラスから得られるサイアロン系焼結体の酸化増量 $1 \sim 8 \text{ mg/cm}^2$ と比べると同程度から若干優れていると言える。一般に空気酸化に対する抵抗性も焼結体表面の気孔、粒界や粒子の性質に影響される。HP12, 13 及び 14 はそれぞれ酸化の程度は異なるが、処理開始後約 20 時間で一定値となり、酸化処理においてもほぼこの時間で緻密な SiO_2 被膜が形成され、酸素がこの被膜層を通過して SiC 表面へ拡散するのを困難にしていると考えられる。

3. 6 破断面観察

図 6 に HP12~15 の焼結体破断面の SEM 写真を示す。これらの写真からわかるように HP12, 13 及び 14 は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径を有する等軸状粒子から成る組織を示し、わずかに閉気孔が認められるが、緻密な構造となっている。破壊は粒界と粒内の両者で認められるが、粒界破壊が支配的と見られる。HP15 は

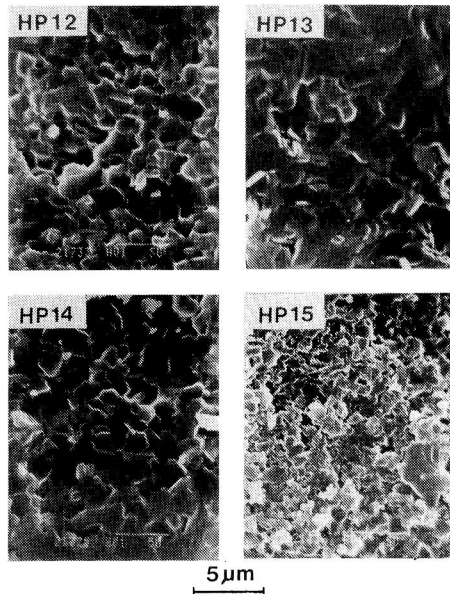


Fig. 6 Fracture surface of hot-pressed SiC.

0.4~2 μm の粒径を有する不規則粒子で構成され、気孔も多く特に試料表面では開気孔が多く緻密化の程度が低いことがわかる。破壊は粒内破壊はほとんど認められず、粒界で進行している。

4. まとめ

シラスガラスを原料とし炭素還元法で得られた炭化物粉体に各種焼結助剤を添加して加圧焼結を行った。得られた焼結体について曲げ強度、ビッカース硬度、耐化学薬品性及び耐酸化性を試験し、以下のことが明らかとなった。

(1) シラスガラス（平均粒径 1.6 μm）に 0.6 倍量（重量比）のカーボンブラックを混合し、減圧下（0.1 mmHg）、1650 °C、2 時間反応させ、SiC 含有率 90 % の SiC 粉体 A（平均粒径 0.27 μm）を合成した。この SiC 粉体 A に 2 wt % のカーボンブラックを添加・混合し、0.1 mmHg の減圧下、1900 °C、5 分間再加熱し、SiC 含有率 95 % の SiC 粉体 B（平均粒径 0.35 μm）を合成した。

(2) SiC 粉体 A に A+B+C 及び AlN+B+C を添加し、また SiC 粉体 B に Al+B+C を添加し、1900 °C、400 kg/cm² の条件下で得た加圧焼結体（HP12、13 及び 14）は相対密度 97~99 % に高密度化した。

(3) 相対密度の高かった HP13 及び 14 の焼結体は曲げ強度が 55~60 kg/mm²、またビッカース硬度が 2700~3000 kg/mm² の値であった。これらの値は市販の高純度 SiC 焼結体と比べてほぼ同程度の値であった。

(4) HP12、13 及び 14 の焼結体は 12N HCl による耐酸性試験及び 6N NaOH による耐アルカリ性試験で 0.1~0.2 wt % の重量減少率を示した。処理開始後約 10 時間でこれらの値に達し、その後重量変化は認められなかった。これは焼結体表面に SiO₂·nH₂O の緻密な被膜層が形成されたためであろう。

(5) 空气中、1400 °C の耐酸化性試験で HP12、13 及び 14 の焼結体は 1.0~1.5 mg/cm² の酸化増量を示した。これらの値は市販の SiC 焼結体と比べると 10 倍程度で、高温での耐酸化性は劣ることがわかった。

(6) 破断面観察の結果、高密度化した HP12、13 及び 14 の焼結体は閉気孔がわずかに認められるが、2~3 μm の粒径を有する等軸状粒子から成る緻密な組織であった。破壊は一部粒内破壊も認められるが、粒界破壊が支配的である。

(7) 市販の SiC 焼結体の性質と比べて、耐酸化性では劣るが、曲げ強度、硬度及び耐化学薬品性ではほぼ同程度の値を有しており、天然原料のシラスガラスを原料とする SiC 焼結体の性質としては評価に値する。さらに焼結体条件の改良や他の物性試験を行う必要もあるが、耐磨耗性及び化学薬品に対する耐食性に優れていることから、中温域で用いられる耐熱・耐食性ポンプやボールパルプ用材料としての応用の可能性を有している。

付記 本研究費の一部は鹿児島県資源開発協議会の研究助成によるものである。合成 SiC 粉体の分析を担当された屋久島電工(株)・西村正大氏、ならびに走査型電子顕微鏡を担当して下さいました椿輝実技官に誌上を借り深く感謝します。

文 献

- 1) 榎本 亮, セラミックス, 17, 828 (1982)
- 2) 丸山正明, 日経メカニカル, 1・3, 98 (1983)
- 3) 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 末川幸弘, 窯協, 92, 118 (1984)
- 4) 平田好洋, 末川幸弘, 島田欣二, 窯協, 92, 126, (1984)

-
- 5) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 井関孝善, 窯協, 87, 576,
(1979)
 - 6) 田中英彦, 猪股吉三, 川端治雄, 窯協, 88, 570
(1980)
 - 7) 小野拓郎, 阿部弘, 工業材料, 29, 114 (1980)
 - 8) 九州工業技術協会, 鹿児島県資源開発協議会調査
報告, №18 (1981)