

博士学位論文

溶湯浸透法による SiC 反応焼結体の作製と
その評価に関する研究

2020 年 3 月

九州工業大学大学院 工学府 博士後期課程

工学専攻 物質工学領域

花田 喜嗣

目次

第1章 緒論	5
1.1 研究の背景	5
1.2 SiC セラミックス材料	10
1.2.1 SiC セラミックスの特長	10
1.2.2 SiC セラミックスの用途	12
1.2.3 SiC セラミックスの製造方法	13
1.3 SiC セラミックスの課題とその対策	16
1.3.1 SiC セラミックスの強靱化	16
1.3.2 SiC セラミックスの加工性の改善	17
1.4 本研究の目的	20
1.5 本論文の構成	22
第2章 Si を用いた溶湯浸透法による SiC 反応焼結体の作製	23
2.1 緒言	23
2.2 実験	25
2.2.1 焼結方法	25
2.2.2 調査方法	25
2.3 結果と考察	28
2.3.1 原材料の状態	28
2.3.2 一次焼結体の加工性	30
2.3.3 二次焼結体の組織	33
2.3.4 一次焼結体の気孔および溶湯の浸透性	36
2.3.5 SiC 反応焼結体の特性	38
2.4 結言	40
第3章 SiC 反応焼結体のアブレシブおよびエロージョン摩耗特性	41

3.1	緒言	41
3.2	実験	42
3.3	結果と考察	46
3.3.1	焼結組織	46
3.3.2	アブレシブ摩耗特性	49
3.3.3	エロージョン摩耗特性	52
3.4	結言	62
第4章 Fe-75%Si 合金を用いた SiC 反応焼結体の作製とその機械的性質		63
4.1	緒言	63
4.2	実験	64
4.3	結果と考察	67
4.3.1	Fe-75%Si 合金の浸透の様子	67
4.3.2	二次焼結後の状態	69
4.3.3	硬度および破壊靱性値	78
4.3.4	Fe-75%Si 合金を用いた SiC 反応焼結体の摩耗特性	82
4.4	結言	84
第5章 SiC 反応焼結体の機械的性質および電気抵抗率に及ぼす Fe-Si 合金組成の影響		85
5.1	緒言	85
5.2	実験	85
5.3	結果と考察	88
5.3.1	焼結組織	88
5.3.2	Si および Fe の元素分析	93
5.3.3	硬度および破壊靱性	98
5.3.4	電気抵抗率	101

5.4 結言	103
第6章 実証評価	104
6.1 新規 SiC セラミックス製造方法	104
6.2 精密加工技術の確立	105
6.3 SiC 製加工用チップの製作	107
6.4 SiC 製ガイドローラーの製作	109
6.5 結言	113
第7章 総括	114
参考文献	118
謝辞	125

第1章 緒論

1.1 研究の背景

耐摩耗材料は、用いられる環境の摩耗形態に対応する耐久性を備えており、一般構造材料の代わりとして適用することで、稼働している装置や設備の早期損傷を防いでいる。一般的に摩耗は、「摩擦により、個体表面部分が逐次減量する現象」と定義されている[1]。摩耗は単純に生じるものではなく、いくつかの摩耗現象が複合的に起こっている場合が多い。また、設備使用環境により摩耗状態は大きく異なるため、材料の用途によってどのような摩耗形態が生じているかを把握し、その都度、適切な材料を選定する必要がある[2, 3]。

製鉄所において、耐摩耗材料は原材料や焼結鉱等の搬送や粉砕用設備の内壁ライナーとして[4-6]、また圧延材の搬送や圧延に使用されるローラーやロール等として用いられている[7, 8]。これらのライナーやローラー等の表面は、移動する材料が滑り摩擦することで損耗を生じるアブレイブ摩耗が発生しやすい。また、焼却施設や発電所のプラントにおける焼却後のダスト粉末や燃料となる微粉炭等を搬送する設備の配管内壁の内張材として耐摩耗材料が用いられている[9-11]。特に、配管ベント部は粉体の衝突が発生しやすい箇所である。配管の内面においては、大量の粉体が衝突し損耗を生じるエロージョン摩耗が発生しやすいとされている。現在、使用されている耐摩耗材料は高クロム（Cr）鋳鉄系、高速度鋼系、超硬合金系が主流である。高クロム鋳鉄は、耐摩耗材料の中でも製造コストが低く設備への取付けも容易であるため、幅広く使用されている[7, 12, 13]。高クロム鋳鉄は、Crだけでなく炭素（C）も多く含有するため、炭化クロムを組織に多く析出させることで高い硬度が得られ、優れた耐摩耗性を示している。また、これにモリブデン（Mo）、タングステン（W）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）など多くの炭化物形成元素を複合的に含有させた多合

金白鑄鉄は、高クロム鑄鉄材の耐摩耗性をさらに高めた材料とされている。多合金白鑄鉄の合金の組み合わせは非常に多く、使用環境に合わせたアブレシブ摩耗やエロージョン摩耗特性の研究が盛んに行われ、実用化が次々となされている[14-16]。高速度鋼は、従来から切削工具用の材料として用いられていたが、現在はその性質が応用され耐摩耗性の高い圧延ロールの外層材として使用されている[17]。鑄鉄系よりもC含有量は少なく高い靱性を示しているが、複雑な熱処理が必要となっている。超硬合金は、炭化タングステン(WC)粒が大量に含まれており、鉄基材料と比べて耐摩耗性が非常に高い。結合金属としてコバルト(Co)を混合し、熱間等方加圧法(Hot Isostatic Pressing, HIP)等の焼結によって製造される。超硬合金は摩耗による寸法変化を小さく抑えることができ、長期間部材の形状を高い精度のまま維持できるため、最終の製品形状に直結する仕上げ工程に使われることが多い[18]。また、金属加工用の切削工具の材料としてよく用いられている。

しかしながら、水冷が難しい高温雰囲気のような使用環境では、軟化、熱歪み、熱衝撃およびガス腐食等により性能が著しく低下し、本来の耐摩耗材料の特性を十分に活かすことができない場合がある[19, 20]。図 1.1 および図 1.2 に部材の摩耗と腐食の様子を示す。高温の圧延材との接触や粉体の衝突により、部材の場所によって極端な摩耗が発生する。特に、配管内部が摩耗しても外観からは判断できず、定期的な交換及び減肉部に肉盛り溶接を施すことにより事故を防いでいる。稼働率の向上及びコスト削減の観点から、余寿命の推定、耐摩耗材料の開発が求められている。現状では、大事故となる前に数週間から数か月単位で部材の点検を余儀なくされ、摩耗状態が軽度であっても早期の交換を義務づけている設備もある。このメンテナンスのために、多大な設備保全コストや設備休止による生産性の低下が大きな課題となっている[21, 22]。

この課題を解決する方法の一つとして、現行材よりも耐用の優れたセラミッ

クスへの転換による部材の長寿命化が望まれている[23]. セラミックスは金属材料にとって過酷な条件下においても、性能維持が可能である特長をもつ材料が多い. 一般鋼材に比べセラミックスの硬度は3~10倍程度と非常に高いため、摩耗形態によっては数倍以上の耐用が期待できる. また、鉄鋼に比べてセラミックスの密度は1/2倍ほどで非常に軽量であり、運搬費の節約や設備メンテナンス作業者にとっての負担を減らすことができ、生産性の向上に繋がると考えられる. 具体的には、軽量化、高強度化、耐摩耗性および耐熱性等の高性能化を目的とし、用途に応じてアルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC) 等が適用されている[24, 25]. 特に、アルミナは他のセラミックスと比べて安価であり、代替しやすい材料となっている. 現状、ベント管や分岐管の内張材として使用され、鉄基の耐摩耗材料よりも優れた特性を示している. アルミナに限らずセラミックス材料は曲げ加工や金属との溶接ができないため、セラミックス材は20mm幅ほどの小さな板片として接着剤による貼付け、また規模が大きい設備では100mm幅ほどの板としてボルト締めによる取付けが行われている[26, 27].

セラミックスの中でもSiCは、アルミナよりもさらに優れた性能を有している[24, 25]. SiCの密度や破壊靱性値はアルミナと比べてあまり差は見られないが、硬度は約2倍、線膨張係数は約1/2倍、熱伝導率は約7倍、耐腐食性に関しては材料がほとんど劣化しない. このようにSiCは高温域の環境において、非常に優れた性能を安定して維持できる可能性をもつため、高温域部材への適用拡大の利点は非常に大きいと考えられる. SiCに対する摩耗特性もいくつか報告されており、SiCの製造方法やその複合化材によって耐摩耗性が異なるが、特にアブレイブ摩耗においては優れた特性を示している[28-33]. SiC材は、高クロム鋳鉄材、アルミナ材、超硬合金材の摩耗特性を比較しても、優れた摩耗特性を示すことが明らかになっている[34-36]. SiCの耐摩耗性は超硬合金にやや劣る

ものの、アルミナや高クロム鋳鉄に比べると非常に高い特性を有している。耐酸化試験として、大気中にて 1000°C で 30 分間の加熱試験を行った結果、超硬合金は激しく酸化して崩壊したのに対して、SiC では試験前後でほとんど外観や組織の変化が生じないことが示されている[35]。したがって、SiC は高温環境における使用については、安定してその特性を発揮できる優れた耐摩耗材であるといえる[28, 37]。複雑形状部品に SiC セラミックスを適用すると、設備の長寿命化が図られ、設備保全コストの大幅削減が可能になり、また設備稼働率が高くなるため生産性の向上に繋がると考えられる。

近年、環境面から世界的にあらゆる工業分野でレアアースの使用量を減らした取組みが顕著にみられる[38, 39]。現在主流の耐摩耗材料である高クロム鋳鉄系、高速度系、超硬合金系材料には W, Co, Cr, V, Nb など多くのレアメタルが使用されている。これに対して、SiC は Si と C から構成されており、これらの原料は地球上に多く存在しており、今後枯渇の心配は少ないと言われている。また、SiC はレアメタルを使用せずとも現行の耐摩耗材料よりも優れた性能を示すと考えられ、現在の様々な要求に応え得る可能性がある。したがって、今後 SiC が耐摩耗材として現行材料に代わり広く普及されれば、これからのレアメタルの消費を削減でき、貴重な資源の保護に繋がると考えられる。また、Si や C は豊富な資源であり国内素材メーカーが多く存在することから、今後長期に亘り安定供給されると予想され、さらに海外市場の状況に左右されにくく安定した SiC セラミックスの生産が可能であると考えられる。このように、SiC セラミックスの適用は多くの利点を有している。

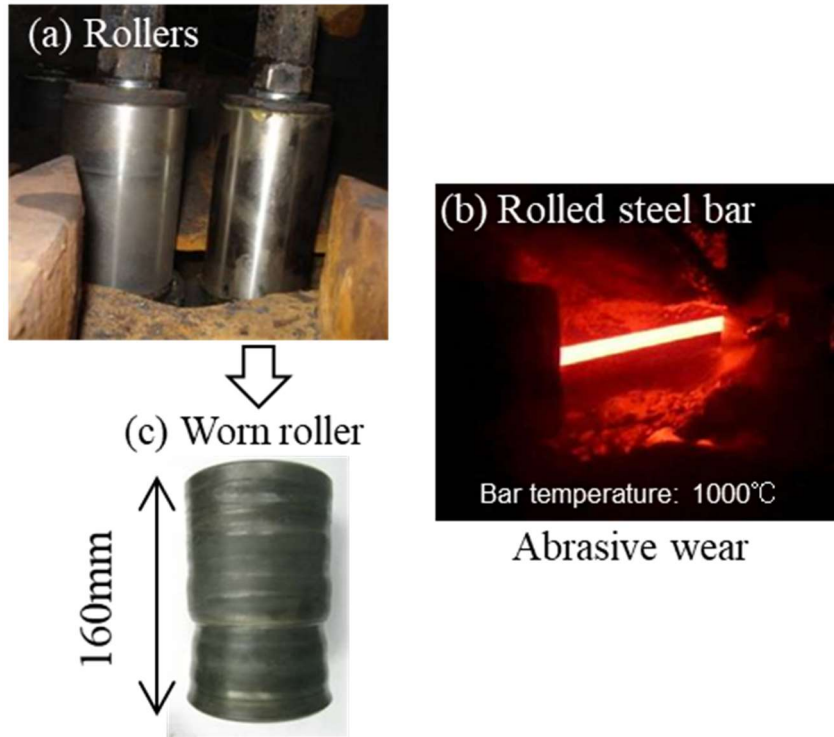


図 1.1 ローラーの摩耗状況例

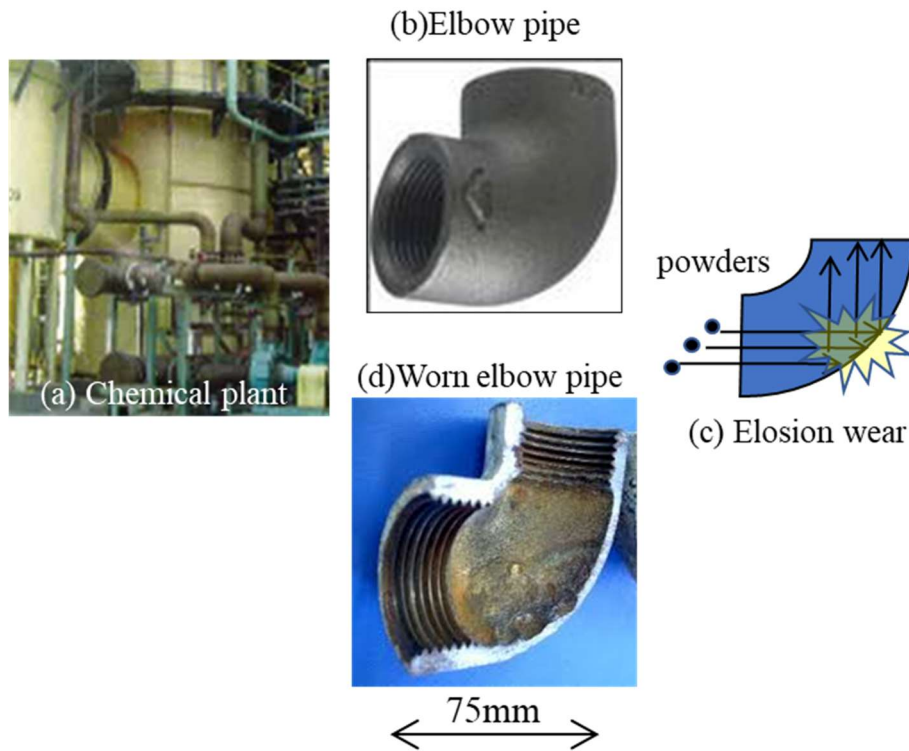


図 1.2 配管の摩耗状況例

1.2 SiC セラミックス材料

1.2.1 SiC セラミックスの特長

図 1.3 に Si-C 状態図を示す[37, 40]. SiC は大気圧下では融点を持たず, 2830°Cまで相変化は起こらず安定であると示されている. したがって, 使用される環境が 2800°C以下であれば, SiC は線膨張係数も小さいことから, 高温下でも安定に形状を保つことができる. 表 1.1 に各焼結法による SiC の特性を示す[41-48]. SiC の密度は約 $3.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 硬度は約 2000 HV, 曲げ強さは 500 MPa 程度, 破壊靱性値は $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, 熱膨張率は $4 \times 10^{-6} / \text{K}$ である. これらの性質は一般的なセラミックス特有の性質と同様であり, 靱性が低く熱による寸法の変化が小さい. しかしながら, アルミナやジルコニアと異なり, 非酸化物系セラミックスである SiC は, 熱伝導が $200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と高い特長があり金属 Al に匹敵する. 一方, 半導体的性質をもつ SiC の電気抵抗率は, 発熱体として使用できる低抵抗領域から絶縁体に近い領域まで, 製造方法によって 10 桁以上の変化が見られる.

SiC の結晶は Si と C の共有結合をとり, Si と C からなる正四面体の構造体をもっている. この四面体の並び方は立方構造と六方最密構造があり, これらの積層順序が異なった結晶構造は多型 (ポリタイプ) と呼ばれる. これまで, SiC には現在 200 種類以上のポリタイプが確認されている[49-54]. 代表的なポリタイプとして 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, 15R-SiC などがある. 3C-SiC は唯一の立方構造として β -SiC と呼ばれており, それ以外は α -SiC と呼ばれている. 図 1.4 に SiC の出現温度と相との関係を示す. 1300°Cまでの低温域では 3C-SiC が準安定相として存在し, それから 2H や 4H 型の SiC が現れ, 2000°C付近では 6H や 15R 型の SiC が安定相となる. 製造処理温度によって, 得られる SiC の結晶構造が異なると示されている.

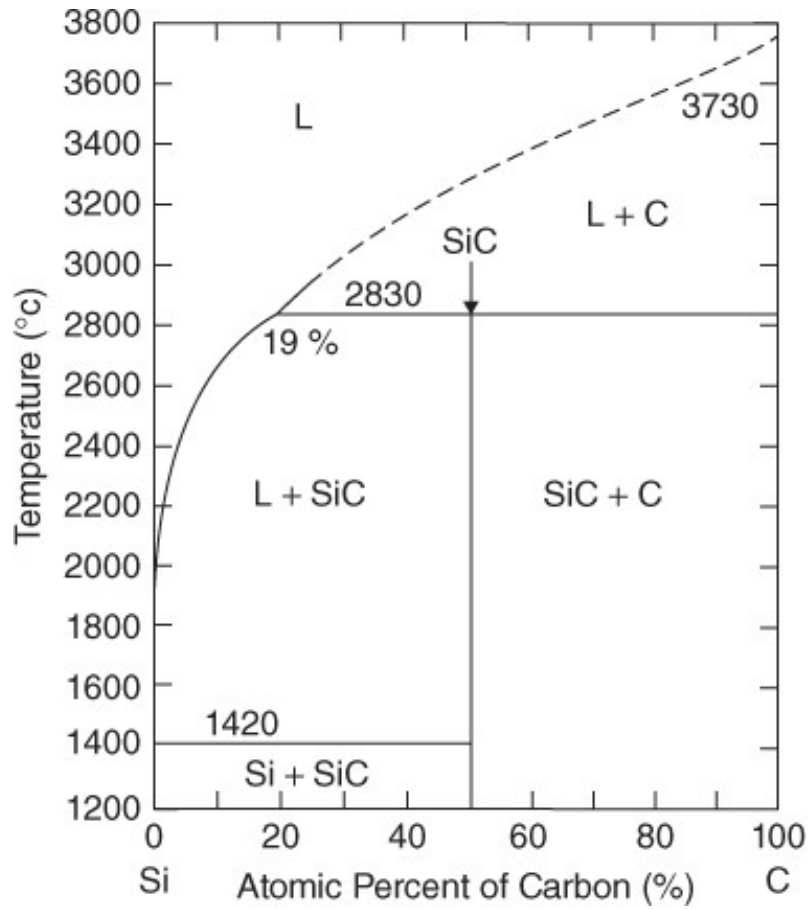


図 1.3 Si-C 状態図[40]

表 1.1 各焼結法で作製された SiC の特性[41]

Properties		Pressureless sintering	Pressure sintering	Reaction sintering	Reaction sintering (hi-pure body)
Density	$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	3.1	3.2	3.0	3.0
Bending strength	MPa	465	450	260	350
Young's modulus	GPa	410	440	250	225
Fracture toughness	$\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$	4.2	3.0	3.0	3.3
Hardness	HV	2400	2500	2000	2300
Liner expansion coefficient	$\times 10^{-6}/\text{K}$	4.2	3.7	4.2	4.5
Thermal conductivity	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	83	200	185	174
Thermal shock resistance	K	500	400	300	500
Oxidation starting temperature	K	1600		1500	1350
Electrical resistivity	Ωm	10^5	10^{11}	$10 \sim 10^4$	$10^{-1} \sim 1$

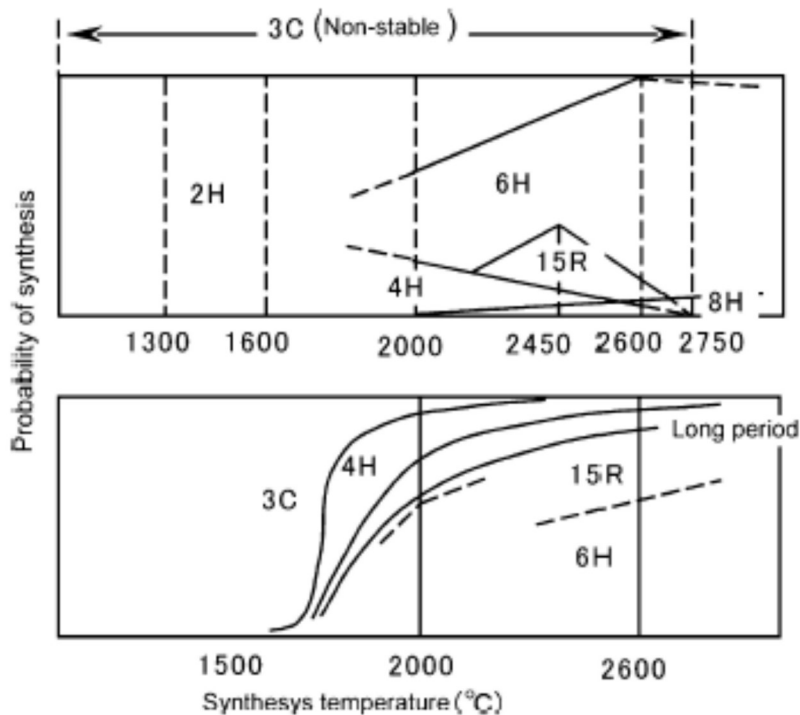


図 1.4 SiC 多形の熱安定性[44]

1.2.2 SiC セラミックスの用途

SiC は古くから耐火物や研磨材として多く使われてきた。耐火物としての SiC は、金属溶解用のポットや高炉の炉前の製鉄耐火物をはじめ、容積安定性や高い熱伝導率を有していることから、連続鋳造用の耐火物原料として使用されている[55]。他には、高炉の炉底に敷くカーボンブロック煉瓦、溶銑を受ける樋材、トピードカーの内張煉瓦材、浸漬ノズルなどがある。これらは SiC によって耐スポール性、耐溶銑性、耐火物組織の緻密化が付与されるため、多くの耐火物の材料として利用されている。研磨材としては主に黒色炭化ケイ素 (C) と緑色炭化ケイ素 (GC) の 2 種類があり、SiC の粒度は#240 ~ #4000 まで用意されている。水晶、レンズ、石英、シリコンなどのラッピング加工、レジノイドやゴム砥石の砥粒原料、身近な用途としては研磨布紙の砥粒がある[56]。

近年では、SiC 単結晶は半導体に使われる Si に代わる材料として注目され、研究や実用化の動きが盛んである。パワー半導体デバイスは、電力輸送や鉄道、電気自動車、テレビ、エアコン等の電気機器に適応されている[57-60]。基本的な動作は電流の整流作用と電流のスイッチング作用の動作があり、装置に望ましい電圧や電流の波形を電源から作り出す。Si よりもバンドギャップが 2~3 倍、熱伝導率が約 3 倍、使用上限温度が 3~4 倍となり、SiC パワーデバイスにより装置の高効率化とコンパクト化が図られ、特に高耐圧、大電流、高信頼等が求められるデバイスへの適用が期待されている。また、SiC のハニカム多孔体は、ディーゼル乗用車用の排気ガスフィルタ (Diesel Particulate Filter, DPF) として実用化されている[61]。DPF の機能はディーゼルエンジンから排出される浮遊粒子状物質 (Particulate Matter, PM) を捕集し、排気ガスを浄化することである。フィルタは捕集した PM を除去するため、900°C以上で燃焼させることで DPF を再生させる。このとき、DPF は耐熱衝撃性、耐熱性および高温での低反応性が必要である。SiC は 1000°C以上での安定性および 10 μ m の気孔を多くもつ焼結体の作製が可能であるため、高性能の DPF が生産されている。その他にも、セラミック式高温空気加熱器[62]、メカニカルシール[63]、天体望遠鏡のミラー[64, 65]等、図 1.5 に示す通り様々な分野での実用化および適用展開が期待されている。

1.2.3 SiC セラミックスの製造方法

一般的に SiC の強度は、主に材料に存在する欠陥によって支配されるが、これは欠陥の種類、サイズや形状などが様々であり、製造方法によって欠陥の存在する位置や量が異なるためである[66, 67]。SiC の製造方法として、常圧・加圧焼結法、ホットプレスや静水圧等方プレス (HIP) 法、反応焼結法、化学気相蒸着法、昇華法・溶液成長法などがある。製造方法として、主に出発原料が SiC である場

合とそうでない場合に分けられる。原料が SiC である場合は、高温加熱加圧環境下での焼結（ホットプレス焼結法）が一般的である[68, 69]。通常、SiC の焼結温度は高温の 2000°C以上とされ、長時間の加圧を行うために高真空、高温加熱、高加圧が同時に制御できる設備が必須となっている。この焼結では、焼結原料が粉末状であるため粒子間の気孔が多くなり、焼結後も気孔が内在しやすい。B₄C や Y₂O₃, Al₂O₃ などの焼結助剤により焼結性を高め、気孔を低減している。β-SiC 焼結体は板や柱状に結晶が成長し、α-SiC の焼結体では等軸の粒子形状をとる。そのため、この焼結体は硬度や弾性率が高く耐摩耗性に優れ、高温での強度低下が小さい特長がある。

原料が SiC ではない場合、置換あるいは生成反応や核成長によって SiC 化を行う。置換反応の利用は CVD 法が主流であり、SiC の膜や粒を生成させている。Si 源として SiCl₄ や SiH₂Cl₂ 等、C 源として CH₄ や C₂H₂ 等、キャリアガスとして H₂ が用いられ、熱、プラズマ、光等を使って反応を促進させた製造方法である。SiC-CVD コーティング技術は、基板の表面に SiC の膜を生成させるため、微細なパターンや複雑形状に均質かつ均一にコーティングが可能である。また、薄膜形成技術により多元素複合化をナノレベルで構造制御を可能とする研究もある[66]。

SiC 製のパワーデバイス用の素子は、CVD 法の他に結晶成長により生成された非常に欠陥を少なく抑えることが可能な昇華法や溶液法が用いられている[70]。昇華法は SiC 原料粉を昇華させて SiC 核に蒸着して成長させ、また溶液法は Si 溶媒に SiC 核を浸漬させて成長させる。しかしながら、SiC 成長温度 2000°Cにおいて、成長速度は 10 μm/h 程度と非常に低く時間とコストが多く必要であるため、生産コストを低くする高速化技術の研究が盛んに行われている。

反応焼結法は Si や C あるいは両方の粉末を成形したプリフォーム体を用い、内在する C および Si の反応による SiC の生成、あるいはプリフォーム体の外部から浸透させた Si 溶湯とプリフォーム体の C との反応による SiC の生成を行う方

法である[71-74]. 焼結温度は Si の融点よりやや高い 1450°C程度で十分であり, 他の製造方法と比べて低温であり, 低コストで製造できるとされている. しかしながら, Si が焼結体内に多く残存するため, 強度や破壊靱性値がやや低いとされている. また, この方法は非加圧処理であるが, Si 溶湯は SiC や C から構成されるプリフォーム体との濡れ性がよいため, 毛細管現象を利用して自発的にプリフォーム体の内部へ浸透することができる. さらに, Si の凝固時の膨張により焼結組織内の気孔を Si が埋めるため, 他の製造方法と比べて気孔の少ない焼結体が得られることが反応焼結法の特長となっている[75].

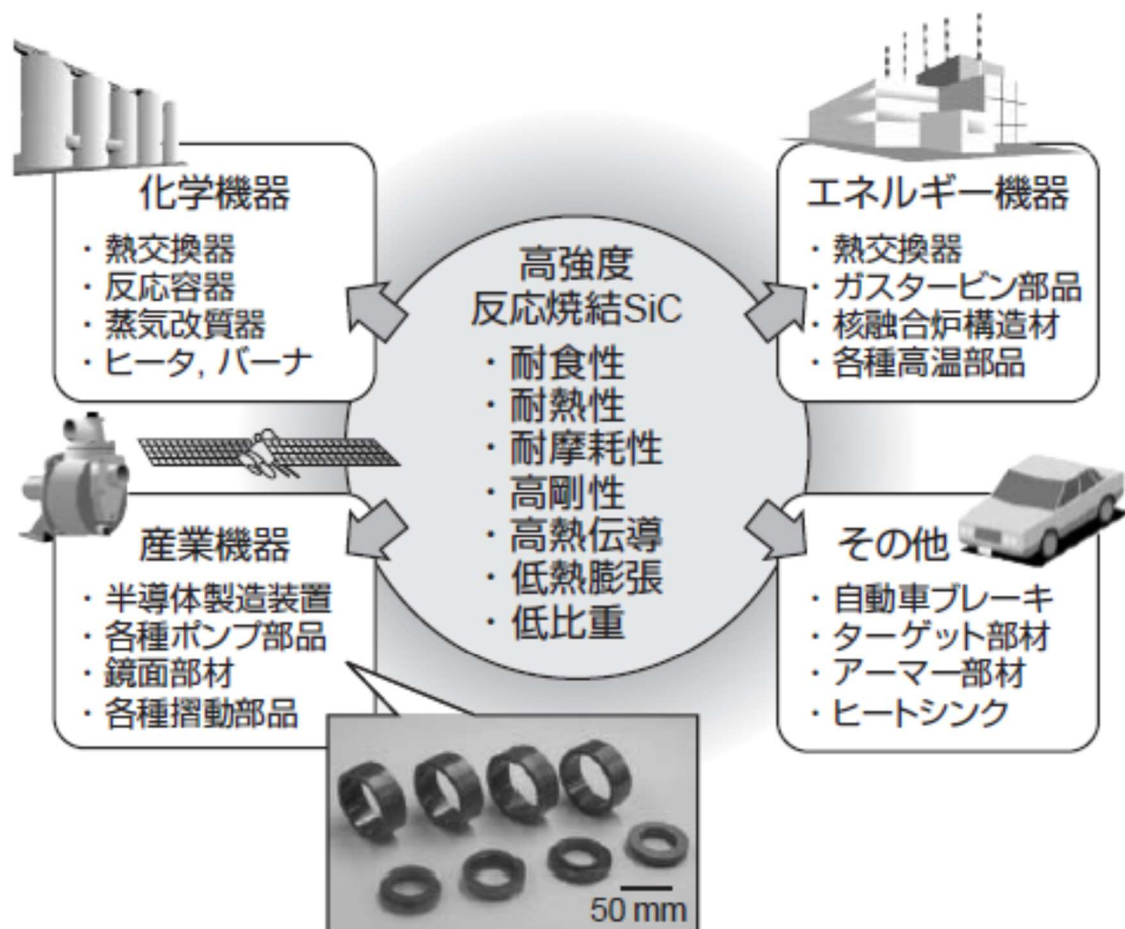


図 1.5 SiC セラミックスの適用展開

1.3 SiC セラミックスの課題とその対策

1.3.1 SiC セラミックスの強靱化

SiC の硬度はダイヤモンド (C)、炭化ホウ素に (B₄C) に次いで高いとされ、SiC の欠点は脆性材料であることに他ならない。高温でも延性の性質が発現しないことは利点ではあるが、材料の破壊の観点からすると事故のリスクが高い材料であることが問題となる。また、破壊靱性値が低いためにクラック等の傷に敏感であり、加工などの外部からの衝撃によって表面に数 mm サイズのチッピングを生じやすい。そのため、安全性設計に対応できるだけの破壊靱性値を示すことができず、構造材料への実用化が遅れていることが現状である。構造用セラミックスで問題となるき裂は 30 μ m 程度とされ、このような微小なき裂が表面に存在すると破壊の原因となるため、構造信頼性が急激に低下すると言われている。さらに、このような微小き裂を確実に検出することは容易ではないとされている。したがって、不測の事態に対する安全性や健全性を保証できるほどの損傷許容性が欠如するという大きな課題を残している。

その解決策の一つとして、セラミックス系の長繊維強化セラミックス基複合材料 (Continuous Fiber Ceramic Composites, CFCC) が期待されている。特に、SiC/SiC 複合材料とする強度向上のための研究が多くなされている[76-81]。その複合材の曲げ強度は 400~600 MPa と報告がある。CFCC の強化材としては、優れた高温強度を示す SiC 繊維であるニカロン繊維およびチラノ繊維が代表的である。長繊維を含む SiC 複合材は、反応焼結法を用いて真空および加圧溶湯含浸と反応焼成を繰り返し行いながら製造される。SiC 繊維/SiC 複合材料は、セラミックスがもつ高耐熱性や高耐酸化性を合わせることにより、主に金属材料の使用が難しい宇宙航空分野において、宇宙輸送機の機体やガスタービンエンジンの部材としての利用が期待されている。また、反応焼結法を用いて組織を超微細化することにより、SiC の高強度化を行っている事例もある[82, 83]。反応焼結法は浸透した Si 溶湯が

内部に残存するため、SiC 焼結体の均一性や強度は加圧加熱法などの焼結法に比べて低いとされている。この Si を微細に制御することで曲げ強度 1000 MPa 級を達成したと報告されている。さらに、材料にき裂治癒力を付与し、微小なき裂のほとんどを治癒する方法がある[84, 85]。高温大気中で処理することにより、き裂内にガラス相の SiO₂ を生成させることで、き裂を埋めている。これにより治癒前後で 150 MPa から 800 MPa 程度まで曲げ強度が回復したと報告されている。

SiC セラミックスは、製造方法の最適化によって金属に匹敵するような劇的な靱性の向上を得ることが難しいと考えられる。大きな特性の改善や新規の機能を付加するには、その目的の性質を備えている素材の複合化によって高い機能を得る手法が有効である[86-90]。他の材料の優れた性能を取り入れ欠点を解消することを目的とした複合材は、SiC にかかわらず様々な材料で研究がなされ、次々と新しい素材が生み出されている。高靱性の Al の基地中に硬質な SiC 粒子を分散させて耐摩耗性を改善する方法[91, 92]、SiC から成るプリフォーム体に鋳鉄を浸透させる複合化の試み[93-96]などの SiC の特性を活かした複合材料を作製する研究が多くある。

1.3.2 SiC セラミックスの加工性の改善

SiC は高硬度であるために、難加工性であることも課題の一つである。SiC セラミックスを刃物や砥石を用いた加工を行う場合、その刃先の材質はダイヤモンドが一般的である[97]。さらに、加工の衝撃から角のチッピングや表面にクラックが生じやすいため、加工は慎重に薄く刃物や砥石を当てながら加工しなければならない[88]。このように、高価な刃物を使用することおよび加工には長時間を要することから、SiC の精密製品は非常に高価となっている。SiC の特性が必要な部材に対しては、多少高価であっても適用がなされると考えられるが、一般的な部材としてはプレス焼結のみで適応可能な形状に限定されている。そのため、

形状制約を解消できれば適用が可能な部材は、大型プラントだけでなく多方面の分野において潜在的に多くあると考えられる。

そこで、SiC の加工コストを削減する方法として、寸法仕上げ加工の短縮と破損しにくい加工方法を提案する。仕上げ加工の短縮には、溶湯浸透法を利用した二段反応焼結によるニアネットシェイプ化した製造方法を採用する[79]。ニアネットシェイプ化は、焼結処理による体積変化に対応するためのサイズ増分を低減させ、無駄を省くことができる。反応焼結は、前述したように SiC となる原料を混ぜ合わせたプリフォーム体に熔融 Si を浸透させて SiC を生成させる方法であるが、二段反応焼結はこの反応焼結法を二段階に処理工程を踏む製造方法である。成形体の原料配合に依存するが、一次焼結によって 15%程度の体積変化を伴い、一次焼結から二次焼結の工程では体積変化は 1%前後であるとされている。また、一次焼結体は SiC および C から構成される多気孔体であり、一般的なグラファイトと同じように加工することが可能で、製品形状に応じて成形金型や特殊な工具を用意しなくても、3 次元マシニングセンターで複雑な形状にも対応できることも利点である。このことから、一次焼結体を最終形状に近い状態に加工しておくことで、二次焼結後の高硬度となった材料に対する仕上げ加工時間を削減することができる。したがって、工程が一つ増えるために全体製造時間が長くなるが、最終の仕上げ加工コストの低下が図られると考えられる。

もう一つの提案は、SiC セラミックスの加工方法として放電加工 (Electrical Discharge Machining, EDM) を用いることである[99, 100]。図 1.6 に放電加工の概略図を示す。放電加工は、電極から発生する放電アークにより加工対象材料の表面を溶かし除去する方法である。放電アークは一瞬ではあるが数千度になり、材料の硬さによらず材料表面を微小に溶かし飛ばすことができるため、放電を繰り返し行うことで精密な加工が可能となっている。また、放電加工は切削や研削のように刃物や砥石を使用しないため、加工衝撃が小さく加工中のクラックの発生

を抑えることができることも利点である。したがって、放電加工は超高硬度である SiC に対して、加工コストの低減に非常に有効であると考えられる。一般の切削研削加工とは異なり、放電加工はアークを発生させるための電極が必要である。電極の種類としては、主に形彫とワイヤーの方式がある。形彫加工では電極形状が反転されるようにワークが加工され、ワイヤー加工はワイヤーが通った箇所が切断される。加工中に電極も消耗するため、ワーク材質に合わせた条件設定が必要である。また、ワークは電気抵抗率が低いことが必要であり、電気抵抗率が高い絶縁体は放電加工することができない。金属のように電気抵抗率が低くなれば加工しやすくなり、精度の高い制御ができるようになる。表 1.1 に示すように、SiC の電気抵抗率は $10^{-1} \sim 10^{11} \Omega\text{m}$ と製造方法によって大きく変化する[41]。高い精度の放電加工を行うには、SiC の電気抵抗率を金属に近い程度まで下げる必要があると考えられる。

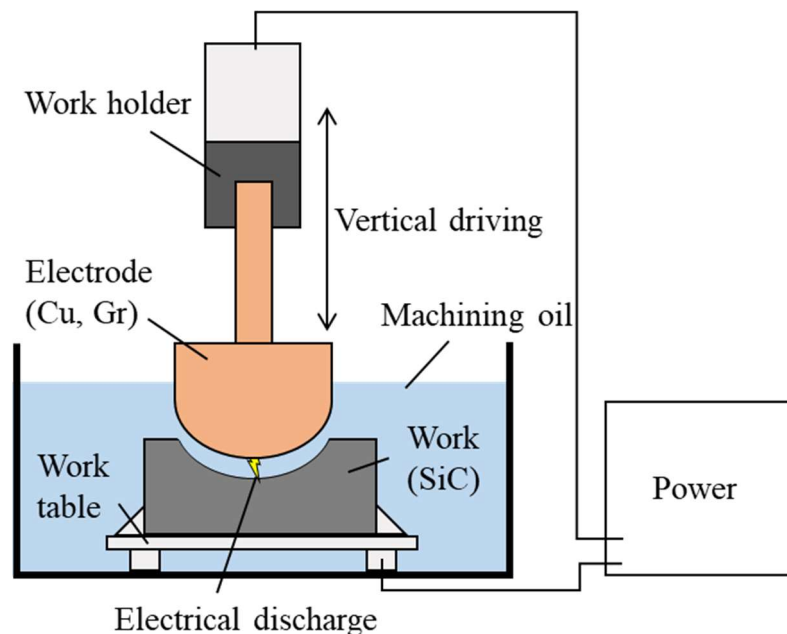


図 1.6 形彫放電加工の概略図[99]

1.4 本研究の目的

本研究では、SiC セラミックス材料を耐摩耗性材料として適用させるために、SiC セラミックスの摩耗特性の把握と加工性の改善を目的とした。高い精密かつ加工中クラックの発生が少ない加工方法として放電加工を採用するため、溶湯浸透を用いた二段反応焼結法によって SiC 焼結体を作製する方法を提案した。

一般的なホットプレス法により作製した SiC セラミックスに対する摩耗特性の調査結果はいくつか報告がなされているが、溶湯浸透を用いる二段反応焼結法で作製した SiC セラミックスにおける摩耗特性の報告はほとんど見られない。したがって、Si 合金溶湯浸透法により作製した SiC 反応焼結体のアブレイブおよびエロージョン摩耗特性を明らかにする必要があると考えられる。

反応焼結では高純度の SiC を作製することが難しく、また欠陥を低減させるには焼結体の気孔を埋める必要がある。浸透させる金属の役割は SiC 反応に用いられる Si 成分の供給とプリフォーム体の気孔への充填であるため、Si よりも優れた特性をもつ Si 系合金を選択することで、SiC の生成とともにそれらの特長を付加した複合材料が得られると考えられる[101]。本研究では、浸透用合金として Fe-Si 合金を採用した。Fe-Si 合金は Si よりも靱性が高くかつ電気抵抗率が低い[102-104]。さらに、Fe-Si 合金の溶湯は、Si と同様に SiC や C の基盤との濡れ性が良いことがわかっており[105-107]、プリフォーム体への自発的な浸透が期待できる。したがって、SiC 反応焼結体として Si の代わりに Fe-Si 合金を用いることで、靱性や電気伝導度などの特性を改善できると考えられる。特に、Fe-75%Si 合金はフェロシリコンと呼ばれ、古くから鋳鉄のチル化防止や脱酸促進の溶湯接種材と使われている。Fe-Si 合金は SiC と同様に豊富にある安価な原料から製造される。SiC と Fe-Si 合金を使用した材料から新たな付加価値を見出すことで、少なからず貴重な資源を節約することに貢献できると考えている。

図 1.7 に示す Fe-Si 系状態図により、Si が 50at%組成では FeSi 相、66.7at%では

FeSi₂相の中間化合物が現れると示されている[108]. また, Fe と Si の炭化物標準生成エネルギーを確認すると, どの温度域でも SiC が生成されやすいことが示されている[109]. 溶融 Fe-Si 合金がプリフォーム体の C と接触すると, その界面に SiC が生成されることがわかっているが[110, 111], 反応焼結によって得られる組織についてはあまり明らかになっていない.

二段反応焼結法を用いた Fe-Si 合金の溶湯浸透により, SiC を作製する研究に関する報告はほとんど見られないことから, 特に Fe-Si 合金による SiC の生成過程を明らかにし, その特性の評価を行う必要がある. そこで, 本研究では, 原料粉末の組成, 反応焼結時の C 含有量および溶湯浸透させる Fe-Si 合金の組成を変化させ, SiC の焼結組織, 機械的性質および電気抵抗率について検討を行った.

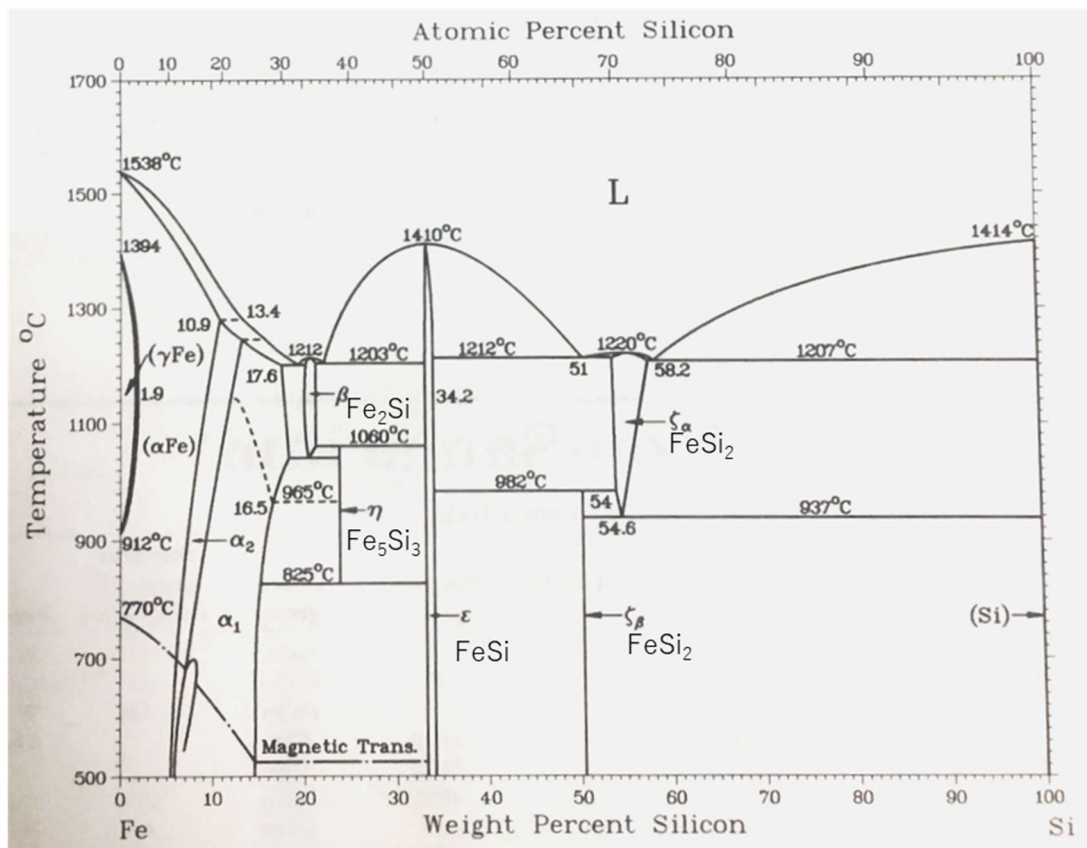


図 1.7 Fe-Si 系状態図[108]

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第1章は、緒論である。本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、Siを用いた溶湯浸透法によるSiC反応焼結体の作製に関する基礎的研究について述べた。二段反応焼結法を適用し、得られたSiC焼結体の組織観察により、基本となるSi溶湯浸透によるSiC反応焼結体の特長を示した。

第3章では、Si溶湯を浸透させたSiC反応焼結体における摩耗特性を検討した。SiC反応焼結体の原料となるSiC粒径に及ぼすアブレシブおよびエロージョン摩耗試験における摩耗率を求め、焼結組織との関連性を明らかにした。

第4章では、Fe-75%Si合金を浸透させたSiC反応焼結体の作製に関する基礎的研究について述べた。さらに、硬度や破壊靱性などの機械的性質に及ぼす原料粉末のC含有量の影響を検討し、SiC焼結体の組織との関係性を明らかにした。

第5章では、SiC反応焼結体の機械的性質および電気抵抗率に及ぼす浸透用Fe-Si合金組成の影響について検討した。さらに、Fe-Si合金を浸透させたSiC反応焼結体の摩耗特性について調査し、Siを浸透させた焼結体との比較を行った。

第6章では、Fe-Si合金を浸透させたSiC反応焼結体を用いた試作品を製作し、その実証試験の状況と今後の展望について述べた。

第7章では、得られた結果により本研究の総括を行った。

第2章 Siを用いた溶湯浸透法による SiC 反応焼結体の作製

2.1 緒言

SiC セラミックスの製造方法として、昇華・溶液成長法、ホットプレス焼結法、HIP 法、反応焼結法などがある。反応焼結法は、溶湯浸透法を用い無加圧状態でプリフォーム多孔質体への Si 溶湯を自発的浸透させて、多孔質体の気孔を埋めることができるのが利点である。この方法を利用すると、プリフォーム体に予め繊維などの補強材を添加することが可能になるため、SiC セラミックスの強靱化を目的とした研究が多くなされている[67-71]。しかしながら、補強材の有無に関わらず、プリフォーム体の気孔に Si 溶湯が自発的に浸透する条件は、プリフォーム体の材質（原料の種類と配合）や気孔率、溶湯の濡れ性、焼結温度および雰囲気など様々な要因によって大きく変化すると考えられる。また、焼結体に内在する気孔は靱性を低下させる要因となるため、出来るだけ気孔を排除することが必要である。Si を用いた反応焼結法では、Si の凝固時膨張によって微細な SiC 粒子の周辺に存在する気孔を埋める効果があるため、無加圧の製造条件において気孔の少ない組織を得ることのできる焼結方法である[73]。

本研究では、反応焼結法と溶湯浸透法を組み合わせ、二段階の手順をとる二段反応焼結法を提案する。これにより、焼結工程のニアネットシェイプ化とすることで、緻密な焼結体の作製および仕上げ加工コストの低減を実現させることを目指している。図 2.1 に二段反応焼結法の概略図を示す。まず、SiC, C, Si および樹脂の粉末を混合して加熱プレスによる成形を行う。その成形体を不活性ガス雰囲気中で高温保持させ一次反応焼結を行う。この一次反応焼結では原料の Si と C で SiC を生成し、樹脂の一部成分が気化し残存部が炭素化する。このときの寸法変化は大きいですが、この一次焼結体は SiC と C の混合体となっており、グラファイトのように加工しやすい材料となっている。二次反応焼結では、外部から一次焼結体の

内部に浸透してきた Si 溶湯と原料の C の反応により SiC を生成させる。残存した溶湯が一次焼結体内の気孔を埋めることにより，二次焼結後は SiC 粒子と凝固した Si が混在した組織になる。ここで，一次焼結から二次焼結のときの寸法変化は小さくニアネットシェイプ工程となっている。一次焼結体の加工が容易にできることから，二次焼結後の高硬度な焼結体に対する仕上げ加工の時間は，短縮できると考えられる。

本章では，まず基本となる Si を選択し，二段反応焼結法により作製した SiC 焼結体の特性を調査することで，この製造方法の有効性を示すことを目的とした。SiC 反応焼結体の組織を観察し，機械的性質として硬度，破壊靱性および電気抵抗率の調査を行い，他の製法との比較を行った。

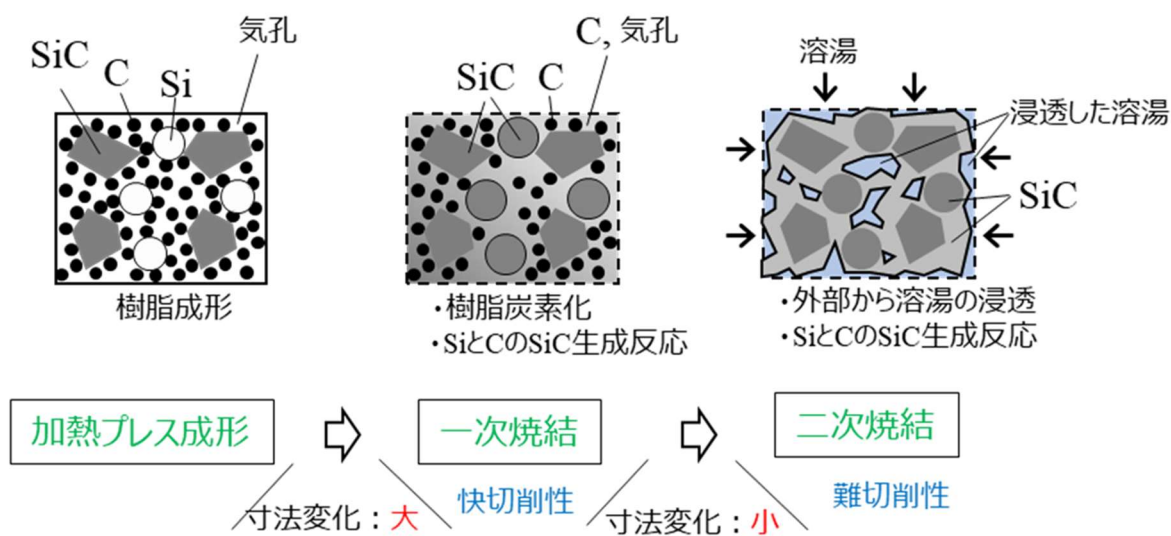


図 2.1 二段反応焼結法の概略図

2.2 実験

2.2.1 焼結方法

初期原料として SiC, Si および C の粉末を準備した. Si は純度 99.9% (平均粒径 5.7 μ m) の粉碎粉末, C は純度 99% (平均粒径 47nm) のカーボンブラック粉末, SiC は純度 94% (平均粒径 5 μ m) の粉末を用いた. 成形用のバインダーとして熱可塑性のフェノール樹脂 (平均粒径 20 μ m) の粉末を用いた. 浸透用金属は Si で 20mm 程度の塊を用いた (以下 mass%は%のみに略す). 配合比は 72%SiC, 3%Si, 11%C, 14%Resin とした. この条件は, Si 金属が浸透しやすい条件として事前の実験から決定した配合比である.

本研究における焼結体作製の手順を図 2.2 に示す. まず, 各粉末は秤量した後, 薬さじを用いて十分に混合し, 陶器ポットに入れて回転式攪拌機により 24h の乾式混合を行った. 成形は, 混合した粉末を内寸 50mm \times 50mm \times 20mm の金型に入れ, 金型表面を 473K 程度に加熱した後, 油圧シリンダで約 20MPa の圧力を加えた. 成形した試料は厚さが 2mm となるように研削した. 次に, 一次焼結では, 成形体を電気炉に入れ, Ar ガス雰囲気中にて 1273K 以上で 1h 保持した. 続いて, 二次焼結は, 一次焼結体を緻密な黒鉛製のるつぼに入れ, 図 2.3 に示すように一次焼結体の上に Si 粒を置いて行った. 二次焼結条件は, 炉内を 10 Pa 以下に減圧し, 温度 1693K 以上で 900s 以上保持した. Si 粒は炉内の昇温とともに熔融し, 一次焼結体の表面から内部へ浸透する. その後, 約 10h かけて室温まで冷却した.

2.2.2 調査方法

まず, 得られた焼結体は, マイクロメーターを用いて寸法を測定した. その後, 分析前に幅 30mm 以下に切断して熱間樹脂埋めし, 切断面が鏡面になるまでダイヤモンド砥粒付きペーパーとアルミナ砥粒のバフによる研磨を行った. 研磨後はアルコールで脱脂し, さらに超音波洗浄により研磨面の汚れを除去した. 原料粉

末および焼結体の相同定には、X線回折(X-ray diffraction, XRD: Bruker AXS (株) D8-DISCOVER)を用いた。X線回折ではCu K α 線を用い、20° から 100° までステップ幅 0.01° のステップスキャンにより回折パターンを得た。焼結体においては、レーザー顕微鏡(キーエンス(株) VHX-5000)により組織観察を行った。また、組織写真の2値化画像解析により、粒子径測定や焼結体内部のSiC粒の面積占有率を測定した。さらに、電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA: 日本電子(株) JXA-8200SP)を用いてSE像の観察および元素分布の評価を行った。

試料の密度は、JIS R 1634に基づくアルキメデス法により電子天秤を用いて測定を行った[113]。曲げ強度は、3mm×4mm×40mmのテストピースを切断、研磨して準備し、ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法JIS R 1601に基づいて3点曲げ試験により、その破断荷重から算出して求めた[114]。破壊靱性値は、ファインセラミックスの室温破壊靱性値試験方法JIS R1607に基づく方法により[115]、マイクロビッカース硬度計(フューチャーテック(株) FM-810e)を用いて測定を行った。試験条件は荷重を0.98N~4.9Nとして、試料面に対して垂直にビッカース圧子を10s間印加させた。得られた圧痕を観察し、圧痕の寸法とき裂の長さを測定した。1試料につき10箇所での測定を行い、最大と最小を除いた平均値を試料の硬度と破壊靱性値とした。破壊靱性値は式(2.1)から算出した[114-117]。

$$K_{IC} = 0.016 \frac{P}{C^{1.5}} \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0.5} \quad (2.1)$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性値(MPa \cdot m^{0.5})、 H_V はビッカース硬度(GPa)、 E はヤング率(GPa)、 P は荷重(N)、 C は圧痕の角から伸びるクラックの平均半長(m)である。電気抵抗率はファインセラミックス熱電材料の測定法方法JIS R 1650-2に基づき[118-119]、曲げ試験サンプルと同サイズのピースを用いて端子間の接続抵抗を4端子法により測定し、算出した。

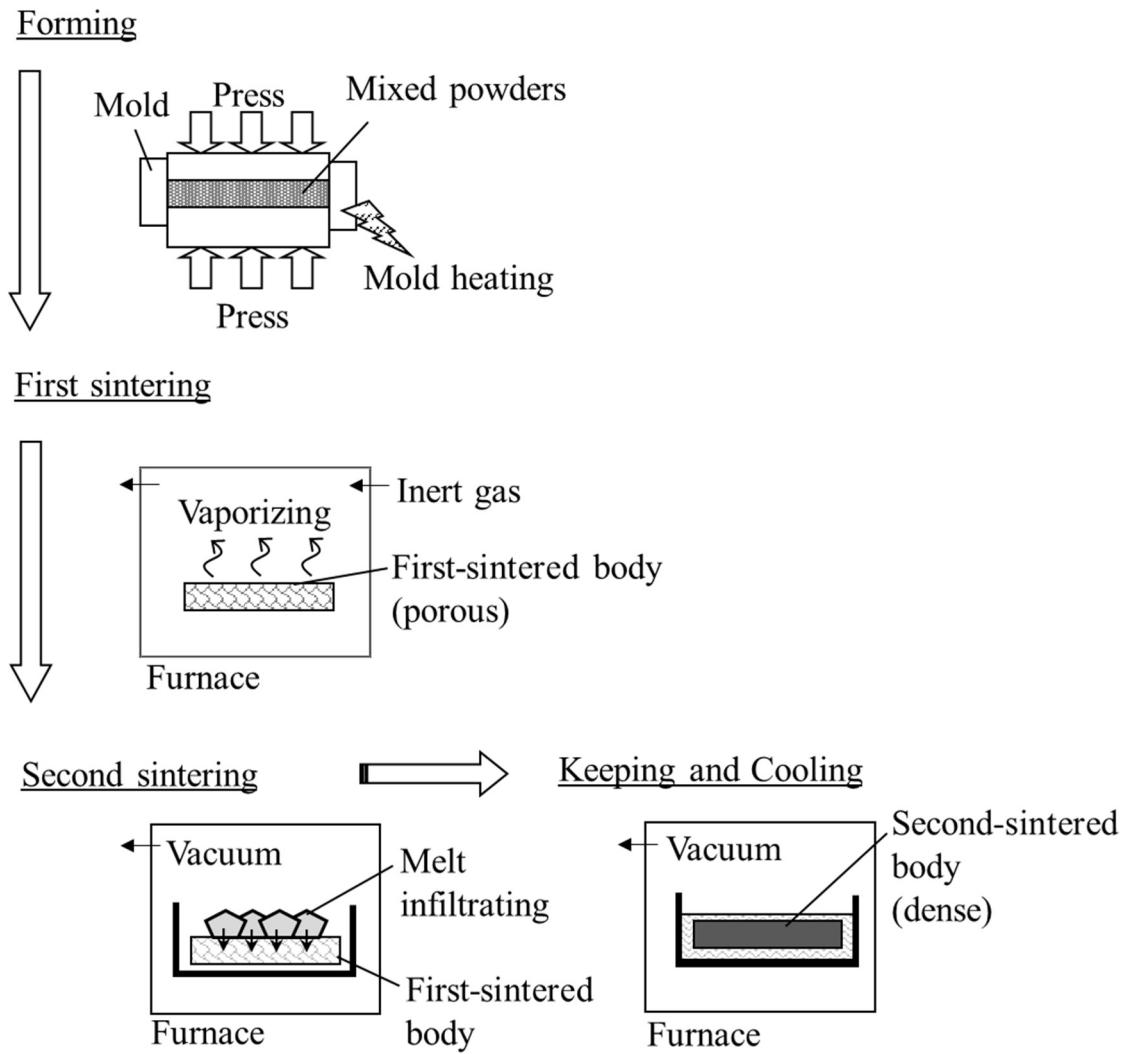


図 2.2 二段反応焼結法による SiC の作製工程図



図 2.3 反応焼結前の一次焼結体（板）と Si（粒）

2.3 結果と考察

2.3.1 原材料の状態

図 2.4 に(a) SiC, (b) Si および (c) C の原料粉末のレーザー顕微鏡写真を示す. SiC 粉末は, およそ $5\mu\text{m}$ の塊状粒である. Si 粉末は, $10\mu\text{m}$ 程度の大きな粒に $1\mu\text{m}$ 程度の小さな粒がまとわりついているように見える. C 粉末は, 非常に小さな粒が凝集しており, 写真から個別の素粒が確認できなかったが, 他の粒に比べて粗大な粒は見られなかった.

次に図 2.5 に(a) SiC, (b) Si および(c) C の各粉末の X 線回折パターンを示す. SiC 粉末の回折ピークには, 3C, 4H および 6H 型の 3 種の SiC と Si の存在が観察された. SiC 粉末では各相のピークの割合および回折強度から 3C 型の SiC が大半を占め, 続いて 6H と 4H の SiC となり, Si はわずかに存在していることがわかる. また, Si 粉末は Si のみのピークを示した. C 粉末はハローパターンとなり, 超微粉であるため鋭い回折ピークが観察されなかった.

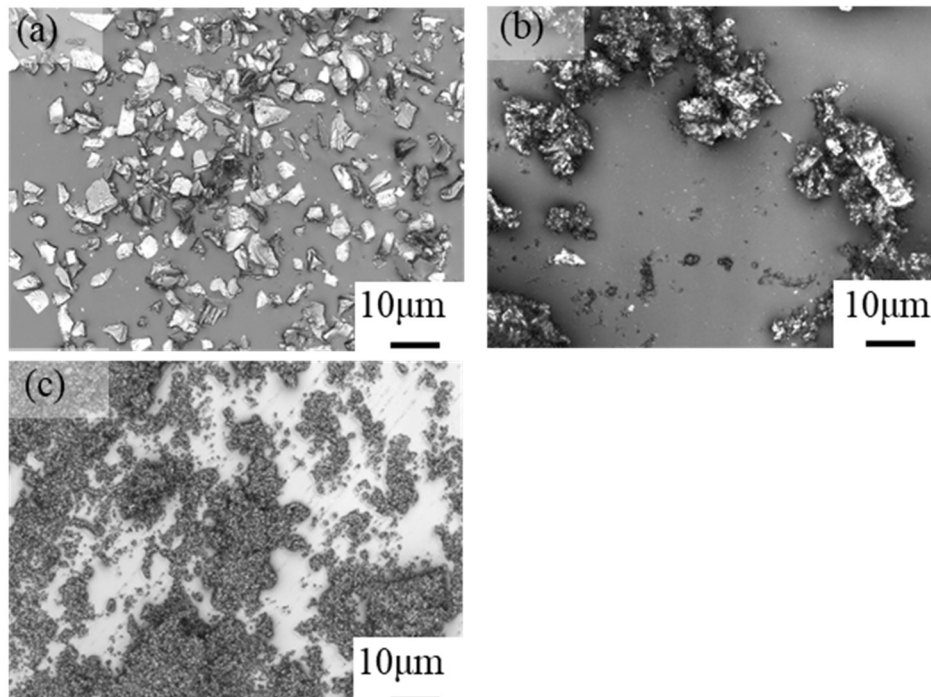


図 2.4 原材料 (a)SiC, (b) Si および(c) C 粉末の顕微鏡写真

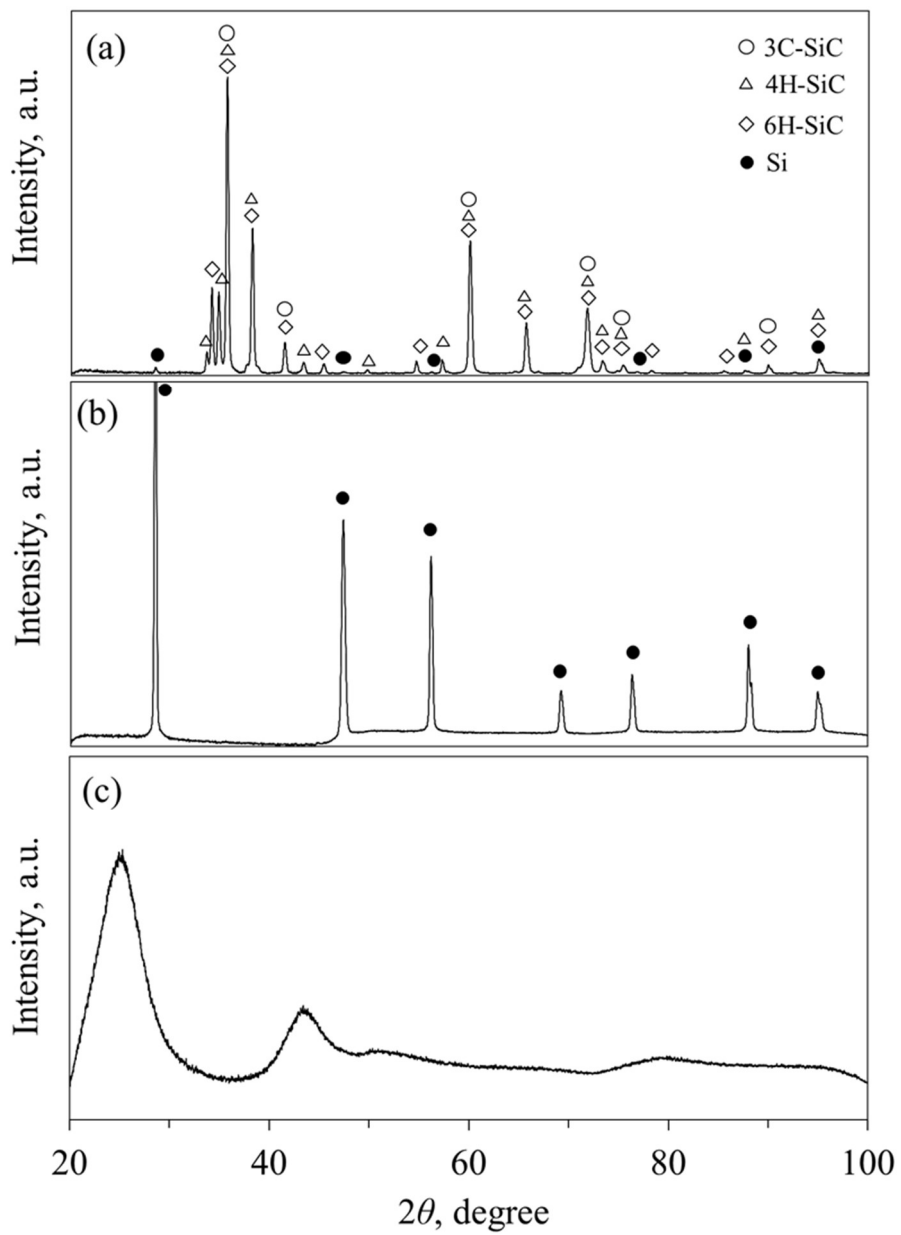


図 2.5 原材料 (a)SiC, (b)Si および(c)C の X 線回折パターン

2.3.2 一次焼結体の加工性

一次焼結後の試料の外観を図 2.6 に示す。一次焼結体の外観は、全体的に黒色となり光沢がない状態であった。素手で一次焼結体の表面を触ると黒い粉が付いた。成形時の試料よりも軽くなっており、また手で曲げると容易に折れた。一次焼結体はレーザー顕微鏡を用いた適切な観察が困難であった。一次焼結体は図 2.1 で示しているように C を多く含む多気孔体であるため、切断面の状態は試料の切断や研磨時に粉末が気孔に入り込み、また切断面の組織も崩壊すると考えられる。一次焼結後の試料の X 線回折パターンを図 2.7 に示す。図 2.5(a) のパターンと似ており 3C, 4H, 6H の 3 種類の SiC の回折ピークが観察された。Si は確認されなかった。Si は原料粉末として添加され、また SiC 粉末にも微量に存在していることを確認しているが、一次反応焼結によって Si が消失したことがわかる。これは試料内の Si および C が反応し、SiC が形成されたことを示していると考えられる。

また、フェノール樹脂は、加熱されることで重量が減少することがわかっている[119-121]。フェノール樹脂は、空气中で加熱されると 473K 付近から徐々に重量が変化し、523K を超えると急激に熱酸化分解が起こるとされている。一方で、不活性ガスあるいは高真空雰囲気中での加熱する場合、633K 付近から徐々にガスが発生し始め、773K になるとアセトンやプロパノール等が発生し、1073K 以上では一酸化炭素、メタンなどの発生が確認されている。1273K 以上の熱処理により樹脂は炭素化され、原料 C 粉末と同様に SiC 化の原料となると考えられる。

図 2.8 に一次焼結体の加工前後の外観写真を示す。(a)加工前の形状は内径 30mm および外径 70mm であり、(b)加工後は内径 30mm および外形 65mm である。さらに端面の面出しおよび R 形状の加工を行った。加工条件として、直径 1~6mm のダイヤモンドコーティングのエンドミルを使用し、回転数は 20000 min^{-1} 、送り速度は 1000 mm/min 、切込量は 0.05mm とし、この条件を基本設定して加工面粗度が小さくなるように微調整した。加工は切込量を小さくしているため長時間を要

したが、加工時に破損を生じることなく一次焼結体ワークの全面を加工できることを確認した。その加工精度は $1/100$ mm 以下となり、加工面粗度も Ra $10\mu\text{m}$ 以下に抑えることができた。別の事例で、フライス加工も対応が可能となり、4 枚刃のホルダーを用いて回転数 500 min^{-1} 、送り速度 200 mm/min 、切込み量 0.3mm とした場合、加工面の粗度は Ra $2\mu\text{m}$ 以下となり、非常に綺麗な加工ができるようになった。

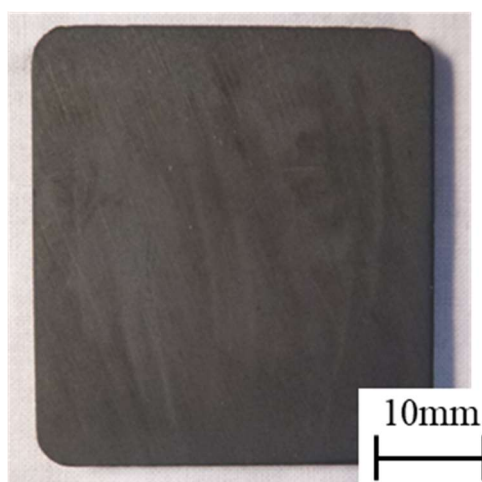


図 2.6 一次焼結後試料の外観

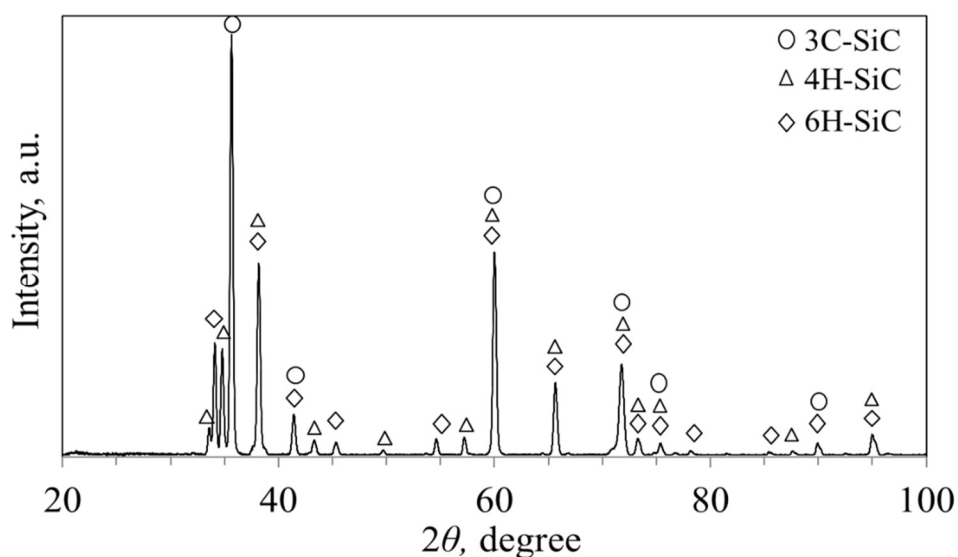


図 2.7 一次焼結体の X 線回折パターン

加工前



加工後

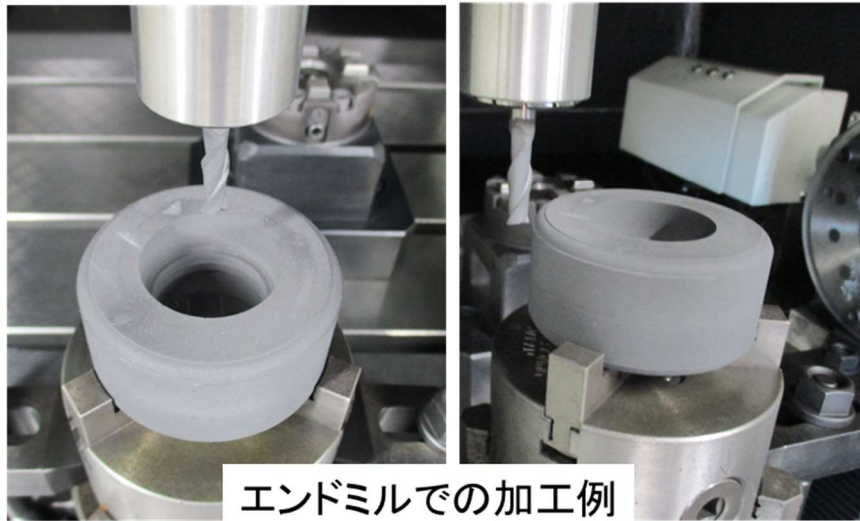
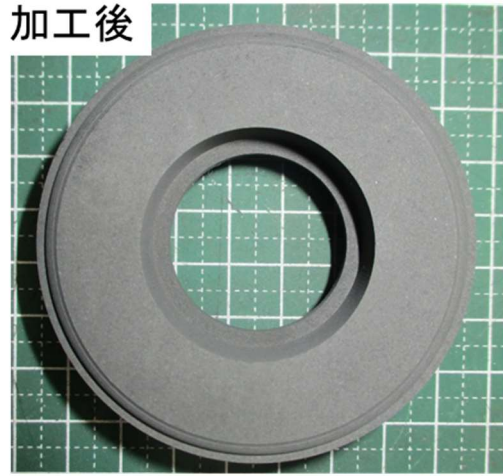


図 2.8 一次焼結体の(a)加工前および(b)加工後の外観

2.3.3 二次焼結体の組織

図 2.9 に二次焼結後の試料の(a)表および(b)裏の外観を示す。二次焼結体の試料は全体的に金属光沢を呈していた。図 2.9(a) に示す表面には凹凸部が観察された。これは浸透用として一次焼結体の上に置いた Si 粒の表面が既に酸化していたため、二次焼結時に熔融しなかった部分が残ったと考えられる。図 2.9(b) に示す試料の裏には、溶湯が滴るような形で凝固していることがわかる。熔融 Si は凝固時に約 10vol.%の膨張が生じるとされており[122]、このため二次焼結後の冷却時に溶湯の余剰分が内部から表面へ吹出したと考えられる。

二次焼結後試料の X 線回折パターンを図 2.10 に示す。図 2.5(a) に示す SiC 粉末と同じく、3C, 4H, 6H 型の SiC および Si の存在が確認された。特に、図 2.5(a) に比べて Si のピークが強く出ていることが観察された。これは浸透させた Si が、多く組織に残存したためと考えられる。3C 型の SiC は他の型と比べて、1300°C 程度までの温度域で生成されやすいことが示されている[44, 66]。それにより、二段反応焼結法における一次焼結および二次焼結では、3C 型の SiC だけが生成されると考えられる。

二次焼結後試料の断面のレーザー顕微鏡写真を図 2.11 に示す。反応焼結後 SiC 組織は、灰色の粒子と白色の相が観察された。原料として添加した SiC 粉末は、図 2.4 (a) のように角のある粒子ではなくやや丸みを帯びているように見られ、一部の粒子同士が連結していることがわかる。大きい粒子は 10 μm 以上も連なっており、1~2 μm で単独で存在している小さい粒子も観察された。気孔は少なく非常に緻密な組織であることが観察された。

図 2.12 に二次焼結後組織の SEM-EPMA による BSE 像および Si と C の元素分布の観察結果を示す。BSE 像では 3 種の相が観察された。中央の黒色部は気孔とみられるが、図 2.12(c)を確認すると C の濃度が高いことがわかる。気孔とされる部分にある C は焼結の未反応部であり、一次焼結体の多くを占めていた C が残存

していると考えられる。未反応部の C は研磨時にその組織の一部がはぎ取られた結果、気孔になったと考えられる。Si は、観察視野全体に分布しており、X 線回折の結果から Si 濃度が特に高い場所は Si 相であると判断でき、Si 濃度がやや低く Si と C が共に分布している場所は、SiC 相であると考えられる。図 1.3 に示されるように SiC は固溶幅を持たないため、SiC と Si は分離した状態で存在すると考えられる。SiC と Si 相の境界は中間的な Si 濃度となっているが、使用した分析機器の分解能では SiC と Si 相の明確な境界を捉えることができなかった結果と考えられる。

BSE 像における灰色部は SiC 粒子、白色部は Si 相、小さい黒色の点は気孔であると判断できる。全体的に、SiC 粒子と Si 相の界面に見られる小さな粒や連結体の周囲には、気孔が少ない緻密な組織になることがわかった。

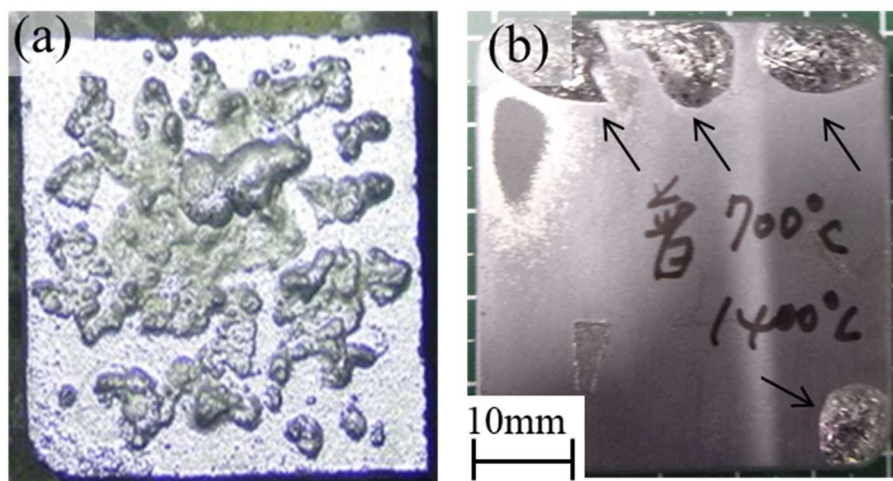


図 2.9 二次焼結後試料(a)表および(b)裏の外観

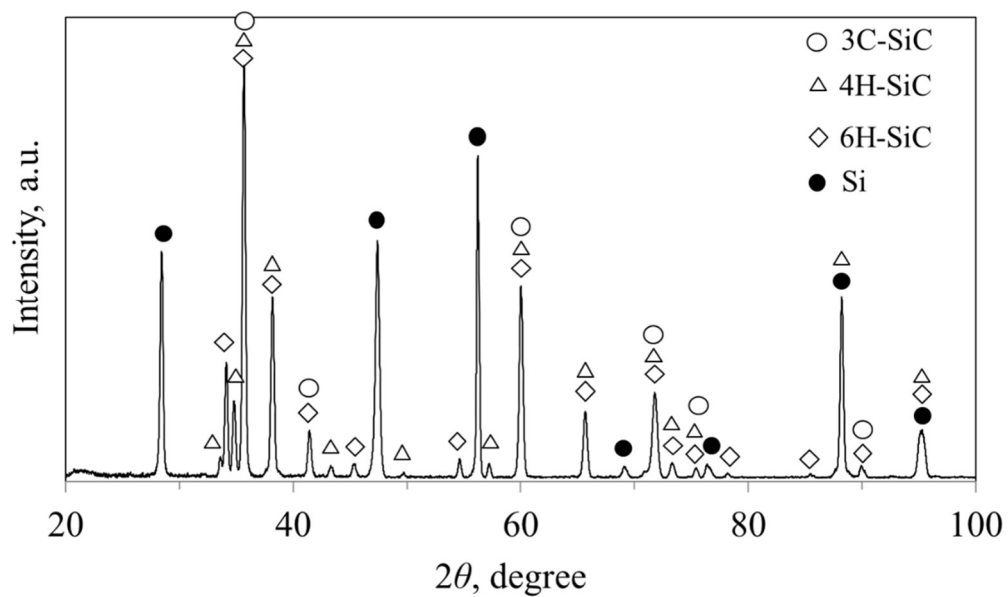


図 2.10 二次焼結体の X 線回折パターン

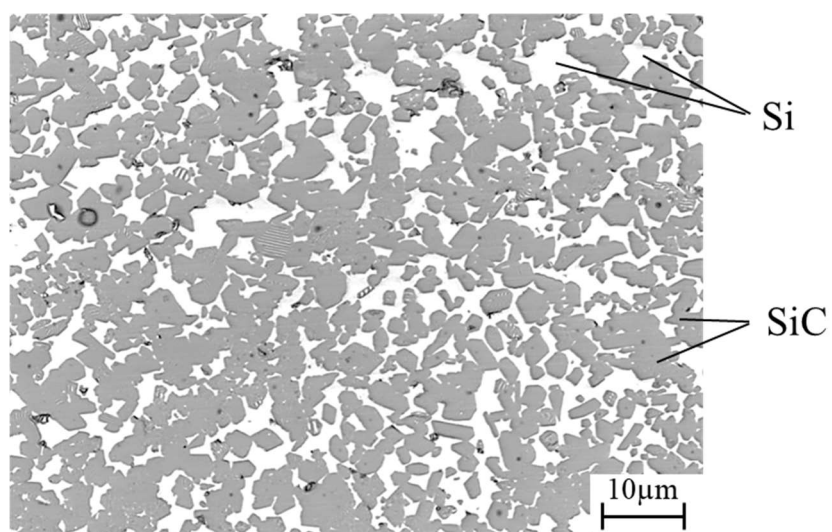


図 2.11 二次焼結後の組織のレーザー顕微鏡写真

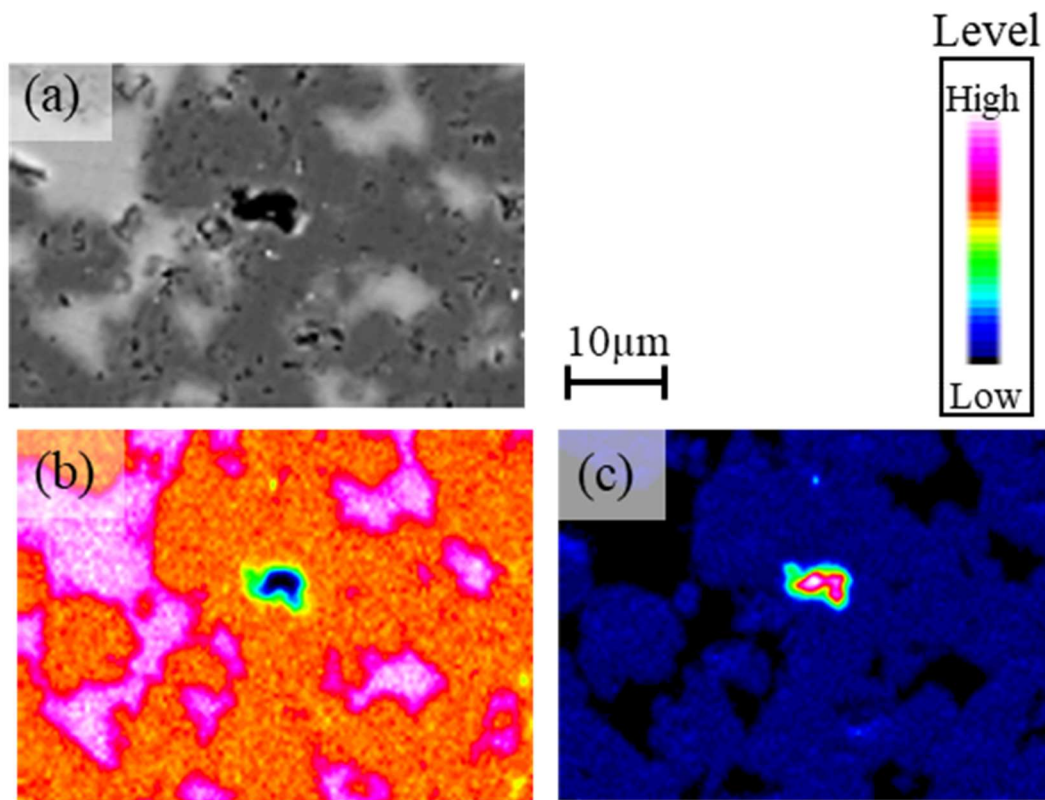


図 2.12 二次焼結後試料の SEM-EPMA による(a)BSE 像, (b)Si および (c)C 元素の分布

2.3.4 一次焼結体の気孔および溶湯の浸透性

図 2.13 に一次焼結体の気孔, SiC 生成反応および溶湯の浸透性についての関連図を示す. Si 溶湯は SiC や C プリフォーム多気孔体と濡れ性が良いとされ, SiC と C で構成される一次焼結体に十分な気孔があれば, 毛細管現象により一次焼結体内へ自発的に浸透する. また, 一次焼結体の外部から浸透してくる溶融 Si と粉末 C が接触することで SiC が形成される. このとき, 1mol の C に対する 1mol の SiC の体積比は 1.93 倍であり, SiC 生成時に膨張すると考えられる. 一次焼結体の気孔率が非常に小さい場合, Si 溶湯が接触する一次焼結体の表面には C がある分の SiC が形成される. それにより, 表面の気孔は SiC に埋め尽くされほとんど潰れてしまう. そのため, 溶湯の浸透は表面だけに留まることになり, 結果とし

て一次焼結体の内部へ浸透されないと考えられる。したがって、一次焼結体を緻密かつ高い C 含有率の状態で作製すると、溶湯の浸透は一次焼結体の内部へ到達できずに、内部に気孔が多く残った二次焼結体となることが推察される。緻密な C から構成されるプリフォーム体に熔融 Si を接触させたときに生じる SiC 膜の成長は、1703K で 10.8ks の保持によって、約 10 μ m であると報告がある[123]。したがって、長時間高温で保持すれば Si の移動は SiC 膜内を拡散して行われるため、僅かながら Si の浸透は進むと考えられる。

一方、一次焼結体の気孔が非常に大きい場合、一次焼結体の C 粒子は反応により SiC となり膨張するが、それ以上に周囲に十分な気孔が存在すれば、溶湯はさらに内部へ浸透することができる。したがって、二次反応焼結によって気孔の少ない焼結体となるが、その反面、得られる焼結体は SiC の存在率の小さい組織となり、溶湯である Si の性質が顕著に現れる材料となることが考えられる。このことから、SiC の反応焼結法は、SiC の性能を維持しながら緻密な SiC および気孔の少ない SiC 焼結体を作製することが重要であり、反応焼結による SiC 生成量、SiC 化による体積膨張および一次焼結体内部への溶湯浸透に対する最適な一次焼結体の C 含有量および気孔が必要であると考えられる。

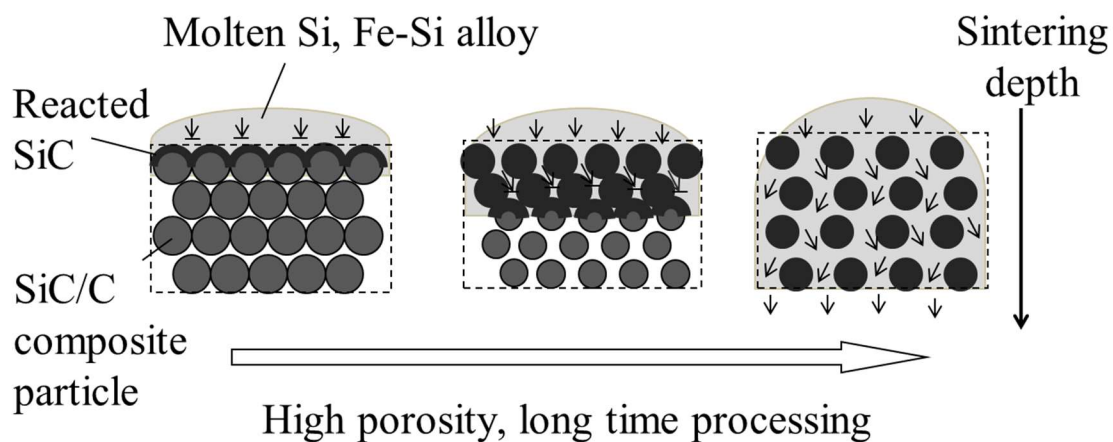


図 2.13 一次焼結体の気孔と溶湯の浸透性の関係図

2.3.5 SiC 反応焼結体の特性

二次焼結後 SiC 試料における特性として密度，硬度，曲げ強度，破壊靱性値および電気抵抗率を表 2.1 に示す．まず，一次焼結後試料の密度は $1.38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となり，Si を用いた二次焼結後試料の密度は $2.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となった．ホットプレス焼結法で作製される一般的な SiC の密度は $3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 程度とされている [124, 125]．ホットプレス法に比べて Si を浸透させた二次反応焼結後試料の密度が低いことは，Si の密度が $2.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で試料内に残存したことが要因と考えられる．また，成形体から一次焼結体の寸法変化率はおよそ 15%であったのに対して，一次焼結体から二次焼結体の寸法変化率はおよそ 0.5%であった．このことから，一次から二次焼結の工程はニアネットシェイプとなり，一次焼結体の形状が保たれたままで二次焼結体と成り得ることがわかった．

次に，SiC 二次焼結体のビッカース硬度は約 2000HV であった．これはホットプレス焼結での SiC の硬度と同程度であった [101, 126]．ここで，各相の硬度を測定すると SiC が約 3000HV および Si が約 1000HV であった．二次焼結体の硬度は SiC の硬度に大きく影響していることがわかる．SiC 二次焼結体の曲げ強度は 299MPa であり，ホットプレス焼結での SiC では 200~400MPa とされており [125]，同程度の強度となった．SiC 二次焼結体の破壊靱性値は $3.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であった．ホットプレス焼結での SiC の破壊靱性値は， $2.0 \sim 4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ と報告がある [66, 101, 103, 126]．二次焼結体の組織に現れる SiC と Si の相はいずれも脆性材料であり，曲げ強度や破壊靱性値としては大きな差はないため，製造方法が異なっても機械的性質はほぼ同様の性能を示すと考えられる．SiC 二次焼結体の電気抵抗率は， $1 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$ となった．ホットプレス焼結による SiC 焼結体や SiC の単結晶体の電気抵抗率は $1 \times 10^4 \sim 10^{10} \Omega\text{m}$ とされ大きな値を示すが [127]，Si を浸透させた SiC 反応焼結体は $10^{-1} \sim 1 \Omega\text{m}$ と示されることから [41]，電気抵抗率も同程度の水準であると言える．Si は SiC よりも電気抵抗率が低いため，ホットプレ

ス法よりも Si を用いた反応焼結で作製した SiC の方が電気抵抗率は低くなると考えられる。

このように、Si を用いた二段反応焼結法によって作製した SiC 焼結体の機械的性能は、他の製造方法で作製された SiC 焼結体の性能と比べて、概ね同水準であることが確認された。したがって、この製造方法において、いずれの性質も良好な結果を示しているため、改善された新しい SiC 焼結方法として十分に成り立つ方法であると結論される。

表 2.1 Si 溶湯浸透による反応焼結法にて作製した SiC の性能

Property		Reaction (Si) (My study method)	Hot-Pressure (General method)
Density	$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	2.75	3.0-3.3
Vickers hardness	HV	2000	2000-2500
Bending strength	MPa	299	200-400
Fracture toughness	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$	3.1	2.0-4.5
Electrical resistivity	Ωm	0.1	$10^4\text{-}10^{10}$

2.4 結言

SiC セラミックスの新しい焼結方法の提案として、Si を用いた二段反応焼結法の検討を行った。得られた SiC 反応焼結体について、焼結組織や機械的性質の調査を行い、以下の知見を得た。

- (1) 一次焼結体は直接エンドミルやフライスを用いた加工が可能であり、崩壊することなく高い寸法精度の加工を自由に施すことができる。
- (2) 反応焼結によって得られる焼結体は、3 種類の SiC (3C, 4H および 6H) から成ることがわかった。Si は組織中に隙間なく充填し、緻密な組織が得られた。
- (3) Si を用いた溶湯浸透による二段反応焼結法で作製した SiC 焼結体の機械的性質は、他の製造方法と同水準であることが確認された。二段反応焼結法は、SiC セラミックスの新しい製造方法として十分に展開が可能であることが示唆された。

第3章 SiC 反応焼結体のアブレシブおよびエロージョン摩耗特性

3.1 緒言

第2章では、Si 溶湯を用いた SiC の二段反応焼結による作製方法と機械的性質について述べた。その結果、SiC の緻密な焼結組織が観察され、また他の製造方法と比べて同等の性能を示すことがわかった。これまで、SiC セラミックスは優れた特性を有すると評価されているが、その特性は非常に緻密なホットプレス材や HIP 材といった高純度 SiC 材料が研究対象となっている場合が多く[28-33]、コスト面から実用的ではないと考えられる。また、SiC セラミックスの摩耗特性を調査した研究は多くなされているが、摩耗試験の条件は同様であっても SiC セラミックスの製造条件は異なっている場合が多く、単純に比較することはできない。

通常、摩耗形態は材料の使用環境によって異なり、複合した摩耗が生じていると考えられる。代表的な摩耗形態としてアブレシブ摩耗やエロージョン摩耗があるが、さらに水蒸気、腐食性ガスおよび高温等の雰囲気、圧縮あるいは引張荷重下、振動や衝撃を受ける環境下など様々な状況が想定される。設備の寿命を延ばすためには、摩耗形態に対応した耐摩耗材料を選択することが最も効果的である。しかしながら、対象とする環境を忠実に再現するような摩耗装置を都度設計や製作を行うことは困難である。そこで、単純な摩耗機構としていくつか想定した上で、それぞれの摩耗試験を個々に行うことで、耐摩耗材料としての総合的な評価を行っている[2-17]。

SiC の特長は、従来の高クロム鋳鉄や超硬合金材のような耐摩耗材よりも使用環境の影響を受けにくく、安定して特性を維持できることである。しかしながら、溶湯浸透による二段反応焼結法で作製した SiC における摩耗特性の報告はほとんど見られない。本論文で想定している適応箇所は、鉄鉱石などの製鉄原料の搬送ライナー、移動する圧延材のガイドや粉体を伴う配管内壁等である。鉄鉱石がラ

ライナー上を移動する速度は明確ではないが、大量の鉍石など各設備へ搬送される際に、ライナーはそれらの鉍石と接触し摺り摩耗（アブレシブ摩耗）を受けていると考えられる。また、圧延材の速度は圧延ラインの位置によって異なるが、おおよそ 20 km/h で移動するため、それをガイドするライナーやローラーは圧延材が通過する度にアブレシブ摩耗を受けると考えられる。また、圧延ロールになると圧延荷重もロールに負荷される。一方、配管の内壁は気体とともに流れてきた粉体が大量に衝突する。特に、曲がり部分は粉体が衝突しやすく摩耗が激しい箇所となり、エロージョン摩耗によって損傷が進行しやすいと考えられる。

そこで、Si 溶湯浸透法による SiC 反応焼結体において、先に述べたライナーやローラー、配管を想定した場合のアブレシブおよびエロージョン摩耗特性を明らかにする必要がある。本章では、原料として初期添加する SiC 粉末の粒径を変化させ、SiC の焼結組織を観察するとともに、アブレシブおよびエロージョン摩耗率について調査を行った。

3.2 実験

摩耗試験に用いた SiC 焼結体は、第 2 章と同じく溶湯浸透法による二段反応焼結によって作製を行った。出発原料も第 2 章で用いた Si, C, SiC および樹脂粉末を準備した。原料として添加する SiC は表 3.1 に示す通りに、粒径が 125~150 μm , 53~75 μm , 20~50 μm , 10~20 μm , 5~10 μm の 5 種類の粉末を準備し、それぞれの粉末の名称を A, B, C, D, E とした。粉末 A, B, C の純度はいずれも約 96% であり、D は 92%, E は 94% である。さらに、これら 5 種類の SiC 粉末を表 3.2 に示す 11 種類の配合で調整した。表 3.2(a)はアブレシブ摩耗試験およびスチールショットによるエロージョン摩耗試験用、表 3.2(b)はアルミナグリッドショットによるエロージョン摩耗試験用とした。摩耗試験については後述する。試料 AB, AE, BE, DE は、それぞれ 2 種類の粉末を 50mass% (以下%と略す) ずつ配合した。

ただし、試料 DE1 と DE2 の場合は、それぞれ D を 90% と E を 10%、および D を 70% と E を 30% とした。表 3.2(b) の試料 DD, DE, EE は表 3.2(a) で同一のものである。浸透用金属は純度 99% の Si 塊を用いた。図 3.1 に SiC 粉末の代表例として、粉末 D と E のレーザー顕微鏡写真を示す。どちらの粒も角ばった塊状であり、粒の表面には凹凸が観察される。配合調整した粉末のバインダーとして、熱可塑性のフェノール樹脂（平均粒径 20 μ m）の粉末を用いた。原材料 SiC, Si, C, 樹脂の配合は、それぞれ 72, 3, 11, 14% とし、表 3.2 に示した試料の配合をすべて統一した。この配合率は、第 2 章で作製した SiC 反応焼結体の条件と同様であり、Si 溶湯が一次焼結体の内部へ容易に浸透できる条件として設定した。

本研究における焼結体の作製手順は第 2 章と同様に、粉末混練、成形、一次焼結、二次焼結とした。最終的に 50mm \times 50mm \times 2mm の板状の二次焼結後試料を作製した。また、レーザー顕微鏡の組織観察および画像解析により、焼結組織中の SiC の面積率、SiC 粒径や SiC 粒子間距離の測定を行った。ここで、焼結組織中の SiC 粒径は、一つの結晶粒面積を測定し、その結晶粒を円と仮定して求めた直径とした[128]。焼結体の相同定や硬度の測定はそれぞれ X 線回折装置 (XRD) およびマイクロビッカース硬度計を用い、第 2 章と同条件で行った。

摩耗試験方法は、アブレシブ摩耗とエロージョン摩耗の 2 種類とした[34-36]。アブレシブ摩耗は図 3.2 に示すベルト回転式研磨機を用いた。研磨ベルトは図 3.2(b) に示すように表面には 1mm 程度の砥粒が全体的に配置され、砥粒は樹脂コーティングがされている。ベルトの幅および長さはそれぞれ 100mm と 915mm とした。試験条件は、試料に荷重 3.1kg を与えながら研磨ベルトを 8.6s⁻¹ の速度で回転させ、試験は 2h 連続で行った。また、研磨ベルトは試料毎に新品に取り換えた。各試料のアブレシブ摩耗率は、試験前後の試料重量を測定して減少量を求め、試料の密度、試料に与える荷重および試料に対するベルトの接触通過距離から算出した [28, 129]。一般的には比摩耗量として評価されている。エロージョン摩耗試

験は図 3.3 に示す吸引式ショットブラスト機を用いて行った。試験片は、装置の中央に固定し、ノズル（内径 7.2mm，アルミナ製）と試験片の距離を 30mm とした。本試験で用いたショット球はスチール球とアルミナグリッドとした。スチール球は約 1.8mm の球体であり，アルミナグリッドは約 1mm の塊状である。スチール球の場合は試験条件として，投射角度は 45° および 90°，空気圧は 7 kgf/mm² として，スチール球は 100kg を投射した。アルミナグリッドを用いたエロージョン試験は，表 3.2(b)に示した試料を対象とした。投射角は 90°，空気圧は 4 kgf/mm² として，アルミナグリッドは 8kg を投射した。各試料のエロージョン摩耗率は，試験前後の重量減少量とショット投射量から算出した。また，代表的な摩耗試験後試料の表面をレーザー顕微鏡で観察した。

表 3.1 焼結に用いた SiC の粉末粒径

Powder	Size (μm)
A	125-150
B	53-75
C	20-50
D	10-20
E	5-10

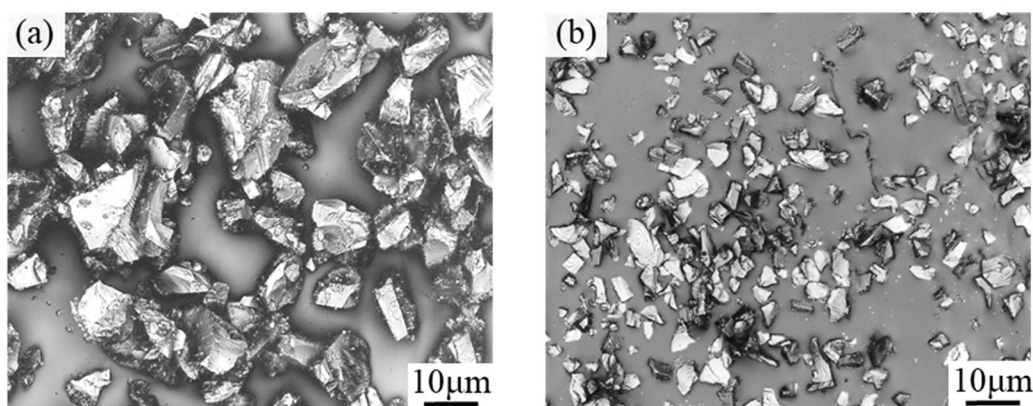


図 3.1 原料 SiC 粉末(a)D および(b)E のレーザー顕微鏡写真

表 3.2 (a)アブレシブ摩耗とスチールショットを用いたエロージョン摩耗試験,
(b)グリッドショット用いたエロージョン摩耗試験の SiC 粉末配合条件

(a)		(b)	
Sample	Powder	Sample	Powder
AA	A	DD*	D
AB	A, B	DE1	90%D, 10%E
BB	B	DE2	70%D, 30%E
AE	A, E	DE*	D, E
BE	B, E	EE*	E
CC	C		
DD*	D		
DE*	D, E		
EE*	E		

*samples being same in tables (a) and (b).

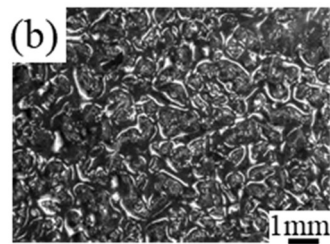
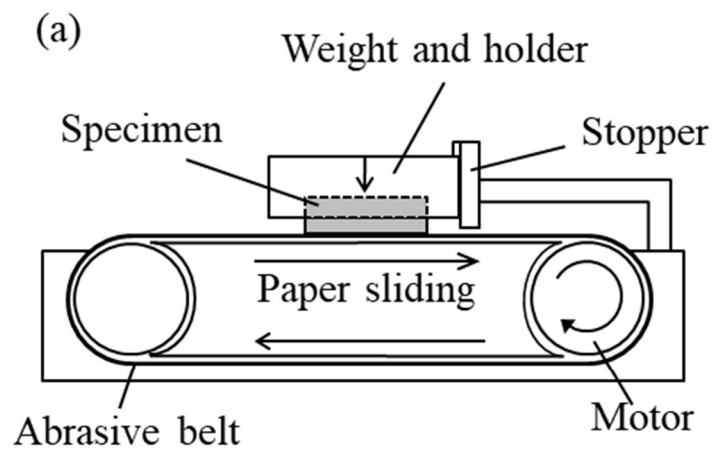


図 3.2 (a)ベルト式研磨機による摩耗試験および(b)研磨ベルト表面の写真

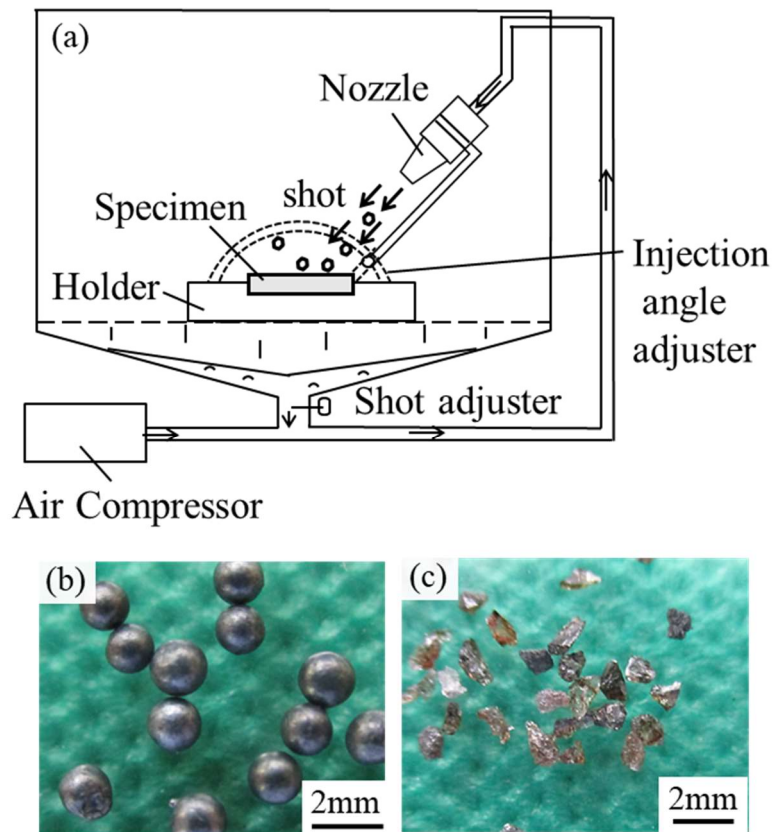


図 3.3 (a)吸引式ショットブラスト装置の概略図, (b)スチールショットおよび (c)アルミナグリッドショットの外観写真

3.3 結果と考察

3.3.1 焼結組織

本章の SiC 反応焼結体の組織は第 2 章の焼結体の製造方法と同様であるため、二次焼結後試料の X 線パターンは図 2.10 とほとんど同じパターンを示し、3C, 4H, 6H の SiC および Si の相で構成されることを確認した。

原料 SiC 粉末の粒径を変化させた二次焼結体のレーザー顕微鏡の観察結果を図 3.4 に示す。ここで、試料 AA, BB, AB については低倍率（200 倍）の組織写真を示しているが、試料 CC から EE までの配合条件では組織が微細であるため、高倍率（1000 倍）の観察を行った結果も示している。また、第 2 章での組織調査か

ら灰色の相は SiC で、白色の相は Si であり、このことは図 2.10 の X 線回折結果からも裏付けされる。試料 AA は、本研究において原料 SiC 粉末 A の粒径が 120 ~150 μm と最も大きい条件である。組織中に見られる SiC 粒子は細長い形状が多く、長手方向で 120 μm 程度の長さである。また、これらの SiC 粒子はまばらで SiC 粒子間の距離も大きく、白色の Si 相の領域が広く見られる箇所もある。試料 BB では、SiC 粉末 A のおよそ半分の大きさの粉末 B を用いており、試料 AA に比べて微細な組織を呈している。試料 AB は、SiC 粉末 A と B を混合している。その組織は、120 μm 程度の SiC 粒子が分布する隙間を 50 μm 程度の SiC 粒子が埋めているようである。試料 AA と比べて試料 AB の組織は、Si の相に小さな SiC 粒子が分布し、SiC 粒子間が短くなっている。

試料 CC, DD, EE においては原料 SiC 粉末の粒径が小さくなり、組織に見られる SiC 粒子も微細になる。試料 EE の SiC の粒子幅は 5 μm 程度である。試料 AE および BE において、SiC 粒径が粉末 A と E では約 30 倍、B と E では約 15 倍の違いがある。いずれの組織も大きな SiC 粒子を取り囲むように、微小な粒子が周辺を埋め尽くしている様子が観察された。

次に、表 3.2 に示した条件で、SiC 粉末 E の配合量を変化させて焼結した試料 DD から EE までの組織についてみると、試料 DD から DE2 までは組織的な差はあまり見られなかった。20 μm 程度の SiC 粒子のごく近傍に 5 μm 程度の小さい SiC 粒子が存在しているように見られ、一部の粒子は結合していた。粉末 E を 30% 添加しても、Si 相の領域は粉末 E を添加していない試料 DD のときと同じであった。粉末 E を 50% まで増加させた試料 DE になると、5 μm 程度の SiC 粒子が増え、試料 DD の場合に比べて Si 相の領域はやや減少した。試料 EE では組織はさらに微細になった。確認される SiC 粒子の大きさはほとんどが約 5 μm であり、また粒子同士が結合して 10 μm 程度の集合体になっている箇所も見られた。

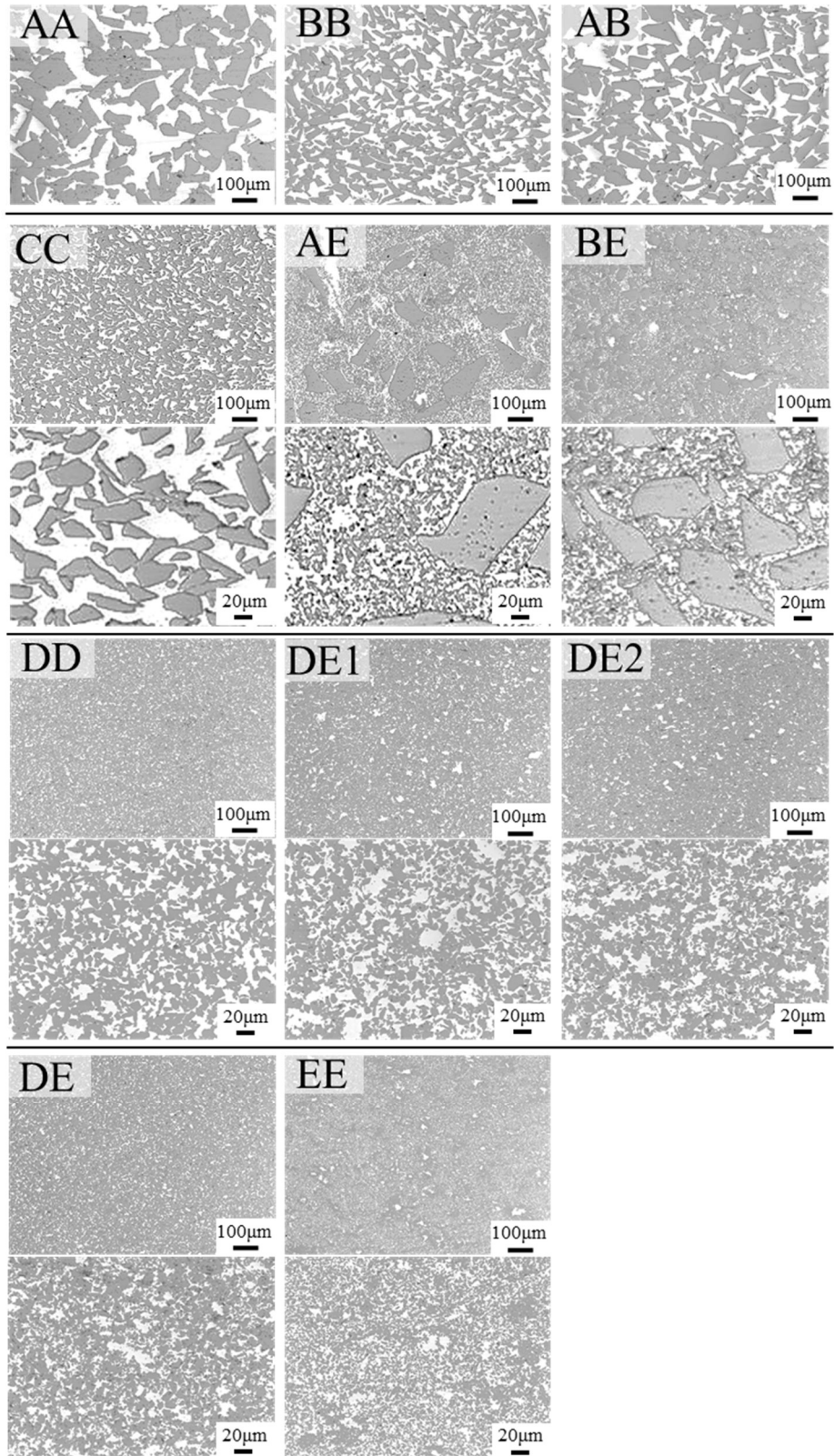


図 3.4 二次焼結後試料断面の組織写真

3.3.2 アブレシブ摩耗特性

図 3.5 にアブレシブ摩耗試験結果を示す．図 3.5(a)に示される各試料のアブレシブ摩耗率を見ると，原料 SiC 粉末の粒径を変化させているにも拘わらず，全体的に同程度の摩耗率になった．SiC 粉末径が約 30 倍の差がある試料 AA と EE と比較しても，摩耗率は大差が見られなかった．アブレシブ摩耗率に及ぼす組織中の SiC 粒径の影響を示した図 3.5(b)を見ると，SiC 粒径の影響は小さいことが確認され，このアブレシブ摩耗率は平均として $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ となった．ここで，これまで報告されているホットプレス法で作製された SiC のアブレシブ摩耗率は，Pin-on-Disk 方式の場合が $0.4 \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であり[28, 129]，Block-on-Ring 方式の場合は $2 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ である[29, 32]．このことにより，本研究で得られたアブレシブ摩耗率は，それらの結果と比べて概ね同水準にあることがわかる．

図 3.6 に試料 CC および EE のアブレシブ摩耗試験後の試料表面のレーザー顕微鏡写真を示す．写真の上部から下部に向かってベルトによって試料表面の摩耗がなされた．左写真が低倍率（400 倍）で右が高倍率（3000 倍）の写真である．図 3.6(a)の試料 CC の表面では，斜め矢印で示す箇所に全体的に摩耗による損傷部がひっかき傷のように残っている．特に，SiC 粒子の方に傷が顕著に見られる．数十 μm の空洞（黒色部）も観察され，SiC あるいは Si 相が脱落した跡と考えられる．一方，図 3.6(b)の試料 EE の表面には，試料 CC のような傷がほとんど観察できなかつた．しかしながら，図 3.6(b)の低倍率の写真では，緩やかな高さの異なるうねりが観察され，高倍率の写真においては白色の Si 相は見られず全体的に SiC 相だけが観察された．摩耗試験用ベルトの砥粒よりも SiC の粒径が小さい場合，摩耗の痕跡が残りにくいと考えられる．図 3.6(b)の高倍率の写真では，図 3.4 の試料 EE の組織写真と比べて，相の判別が困難な状態であり，全体的に組織が剥離していると考えられる．

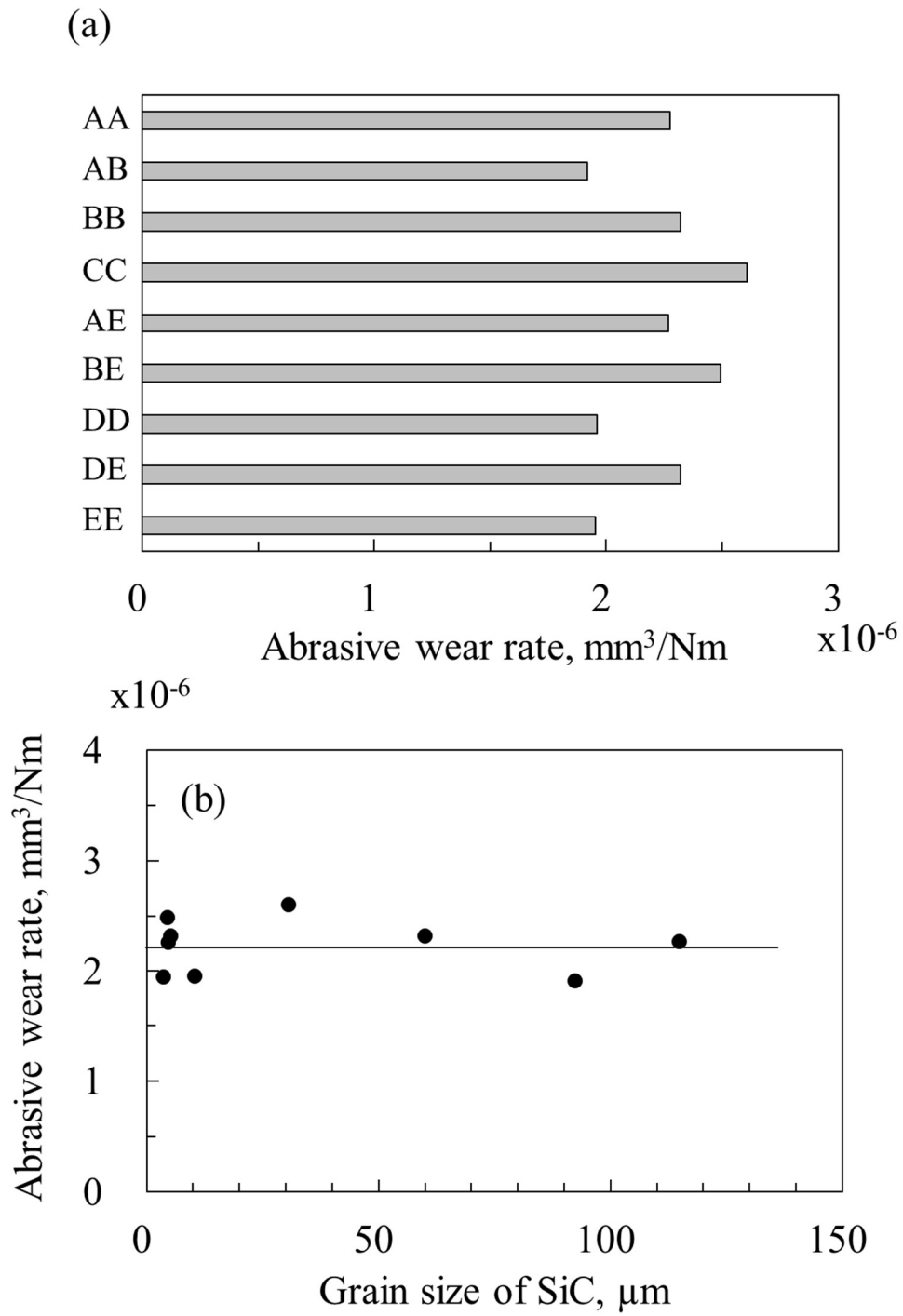


図 3.5 (a)二次焼結体のアブレシブ摩耗率および (b)アブレシブ摩耗率に及ぼす焼結組織中の SiC 粒径の影響

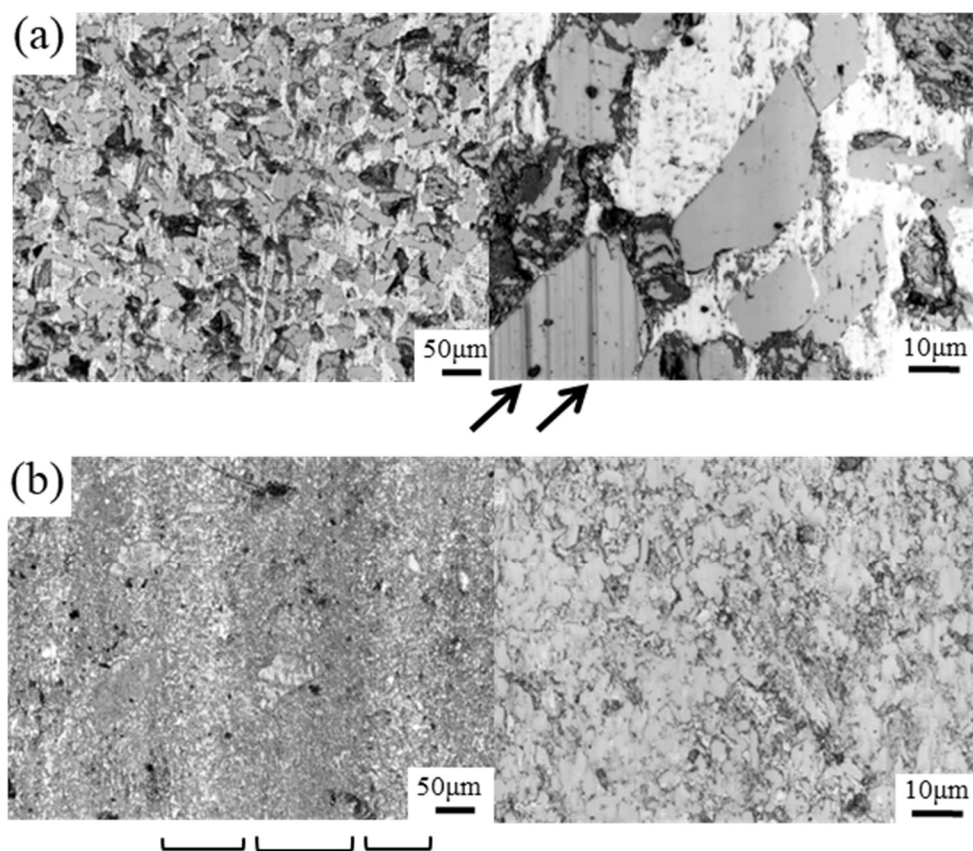


図 3.6 アブレイブ摩耗試験後の試料(a)CC および(b)EE 表面の顕微鏡写真
(左 400 倍, 右 3000 倍) , 両側の矢印は摩耗痕を示す

ここで、マイクロビッカース硬度計で測定した組織中の SiC 相の硬度は約 3000HV, Si 相は約 1000HV であった. アブレイブ摩耗はベルト砥粒の横滑りによって生じることから, SiC よりも比較的柔らかい Si 相は摩耗の初期段階で削ぎ取られ, その後の摩耗は主に SiC 相の損耗に依存すると考えられる. したがって, 硬質な SiC 粒子が比較的多く存在する場合, SiC 相の面積率が一定であればアブレイブ摩耗率も一定になると考えられる.

3.3.3 エロージョン摩耗特性

3.3.3.1 スチールショットによる試験

図 3.7 にスチールショットを用いたエロージョン摩耗試験結果を示す。図 3.7(a) に示されるように、原料 SiC 粉末の粒径が試料 AA から EE と小さくなるにつれて、エロージョン摩耗率も低下することがわかった。特に、微細な粉末 E を配合させた試料 AE~EE においては、摩耗率が大きく低下した。また、図 3.7(b) に示すように投射角が 45° より 90° のときに摩耗率は低いが、いずれの投射角でも摩耗率は SiC の粒径が小さくなるにしたがって低下した。投射角 90° に比べて 45° の摩耗率は約 6 倍となり、本条件範囲において最大で約 28 mm³/kg となった。摩耗率の最小値は試料 EE の約 0.1 mm³/kg となり、試料 AA と比べて 2 桁以上の向上が見られた。

投射角 45° および 90° におけるエロージョン摩耗試験後の試料外観写真をそれぞれ図 3.8 および図 3.9 に示す。図 3.8 に示す投射角 45° として摩耗試験した後の試料 AA, AB, BB では、摩耗により直径 10mm 程度の貫通した穴ができていた。また、中央の大きな穴の周りに 1mm 程度の小さな穴が発生していた。これらの穴はショットにより比較的大きな SiC 粒子（図 3.4）が脱落し、これが起因となって広がったと考えられる。試料 CC, AE, BE, DD, DE は貫通してないものの、スチール球が衝突したと思われる表面は肌が荒れて楕円状の窪みが生じていた。試料 EE はスチール球が衝突した痕跡が僅かに認められる程度で、目視では減耗を確認できなかった。図 3.9 に示す投射角 90° の場合では、試料 AA と AB には 45° の場合と同様に貫通した穴が発生していたが、直径が約 6mm とやや小さかった。また、試料 AA, AB, BB には 45° のときと同様に貫通した穴の周囲に 1mm 以下の小さな穴が生じていた。試料 BB~DD は、スチール球の衝突により損耗していることが目視で確認できた。試料 DE と EE は、スチール球が衝突した痕跡を僅かに確認できる程度であった。セラミックスのような脆性材料の摩耗率とショット

トの投射角度の関係は、一般的に投射角度が 80° ~ 90° で摩耗率が最大となるといわれている [3, 16]. 脆性材料のエロージョン摩耗は、投射角 90° に近くなるほどショットの衝突による材料の割れや欠落が生じやすくなるためと考えられている. しかしながら、図 3.7 で示したように本実験では投射角 90° よりも 45° の方が摩耗率は高くなった. これは、スチール球を 100kg 投射したことによって試料の摩耗が進み、貫通したことが原因と考えられる. これまで報告されているエロージョン摩耗試験におけるショット投射量は 10kg 程度であることが多く [3, 5, 10, 16], それに比べて本研究の摩耗試験はショット投射量が 100kg であり、過酷な条件であると言える. このような条件では、試料に大きな損耗を伴うことから、投射角が 90° よりも 45° の方が試料にショットが当たる範囲が広がり、そのため損耗する体積が相対的に大きくなったと考えられる. 一方、図 3.7 に示すように試料 EE では、投射角 90° の方の摩耗率が低くなった. 微細な SiC から成る焼結体ではエロージョン摩耗特性が著しく向上するので、本研究における過酷な条件下でも、むしろ十分に耐え得る条件となり、投射角が高い 90° の方が摩耗率は低くなったと考えられる.

図 3.10 に組織中の SiC 面積率、SiC 粒子間距離および SiC 粒径の関係を示す. SiC 面積率は SiC 粒径には依存せず、概ね一定値 (約 65%) となり、組織中の SiC 粒径の増加とともに粒子間距離は増加することが確認された. 粒子間距離は最小で約 $3\mu\text{m}$ (試料 EE), 最大で約 $95\mu\text{m}$ (試料 AA) となることがわかった. 図 3.4 に示すように SiC 粒径が大きくなると粒子一粒の面積は大きくなるが、緻密に粒子同士が存在することができずに粒子間距離が長くなる傾向がある. 一方で SiC 粒径が小さくなると、粒子間距離は短くなるものの、粒子 1 個の面積も小さくなる. 本摩耗条件では SiC 粒子間距離を $20\mu\text{m}$ 以下にすることで、摩耗率が大きく低下し、耐エロージョン摩耗特性は著しく向上されることがわかった.

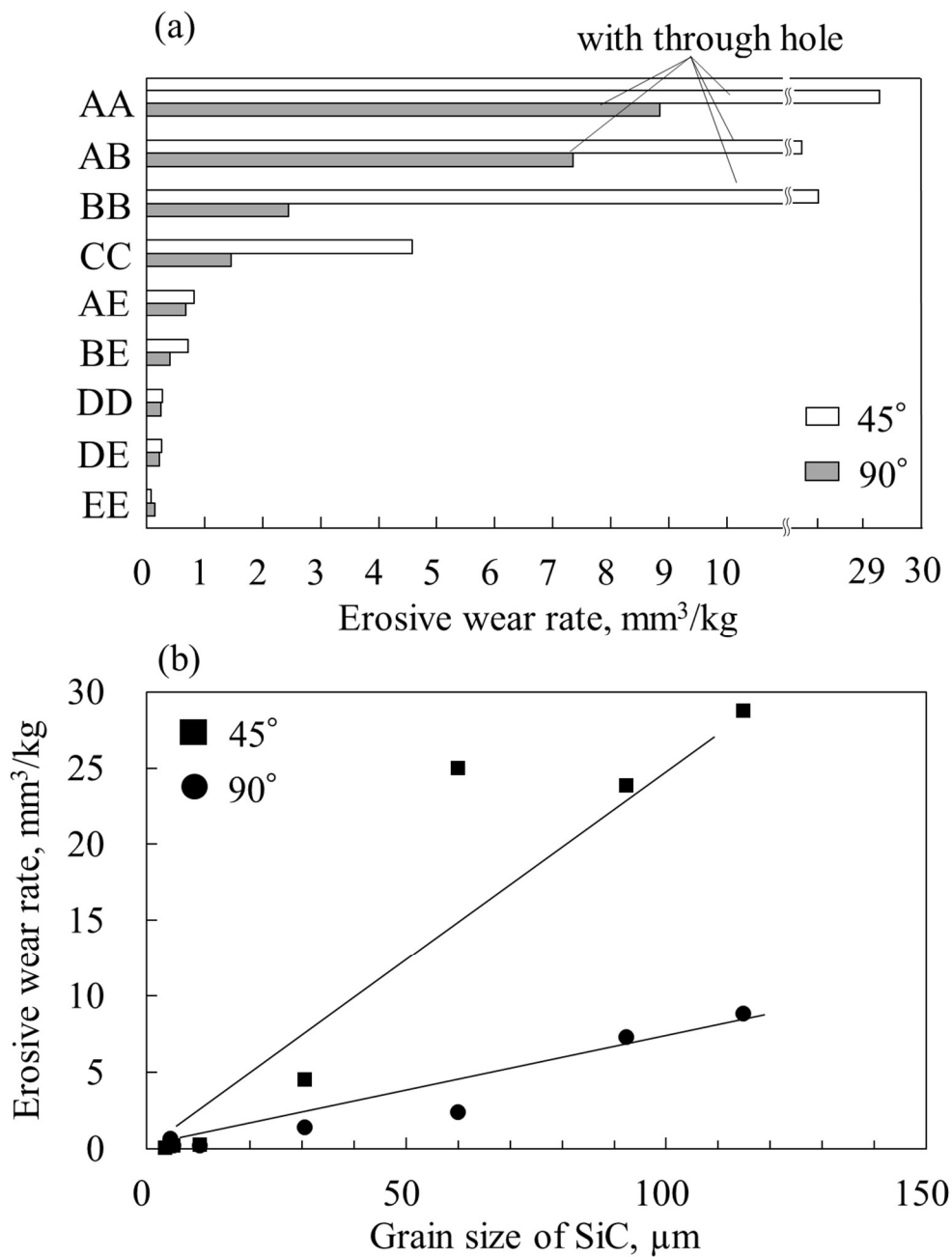


図 3.7 (a)二次焼結体のスチールショットを用いたエロージョン摩耗率および
(b)エロージョン摩耗率に及ぼす焼結組織中の SiC 粒径の影響

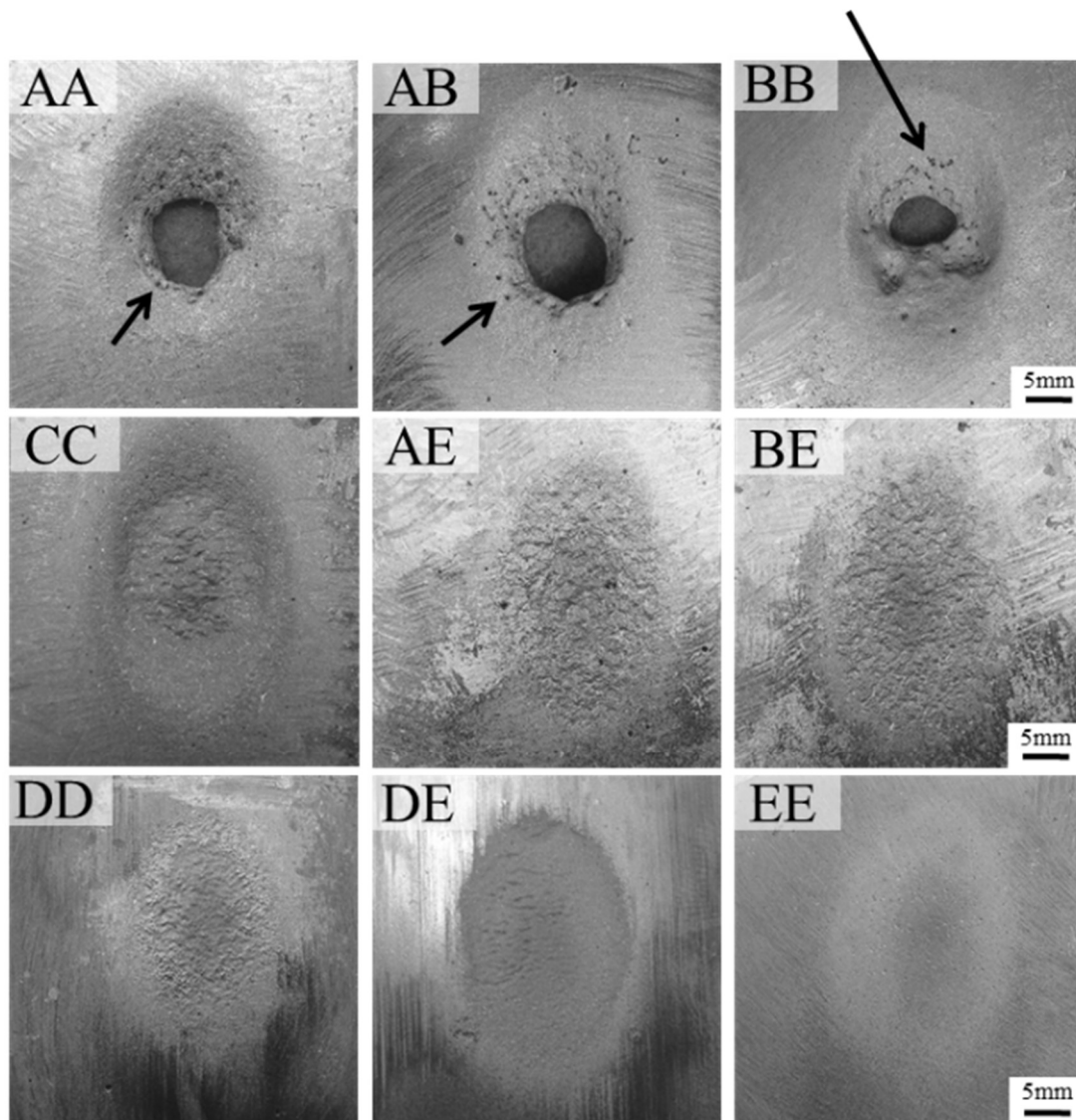


図 3.8 スチールショットを用いた 45° 投射のエロージョン摩耗試験後の各試料表面の様子

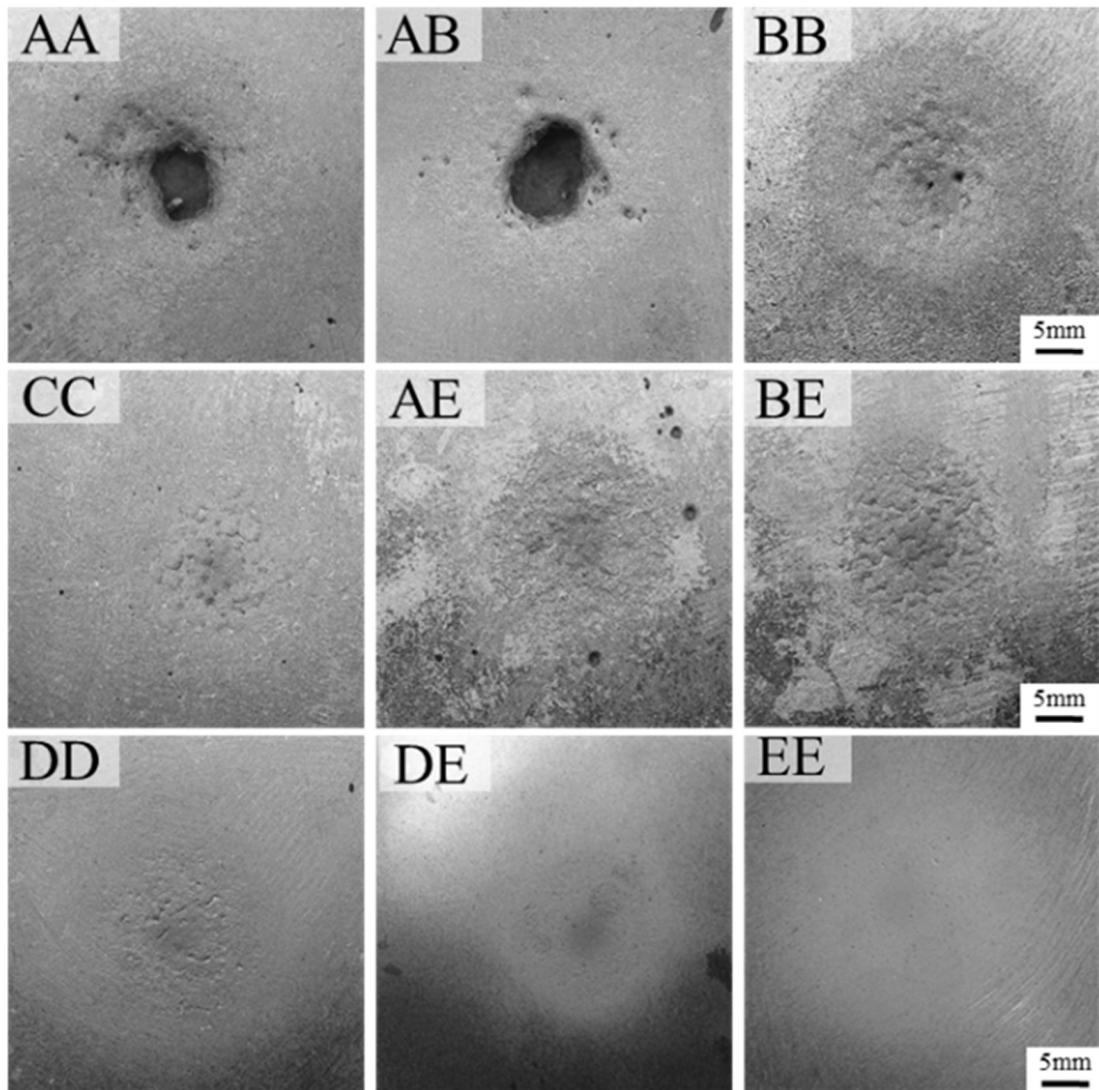


図 3.9 スチールショットを用いた 90° 投射のエロージョン摩耗試験後の各試料表面の様子

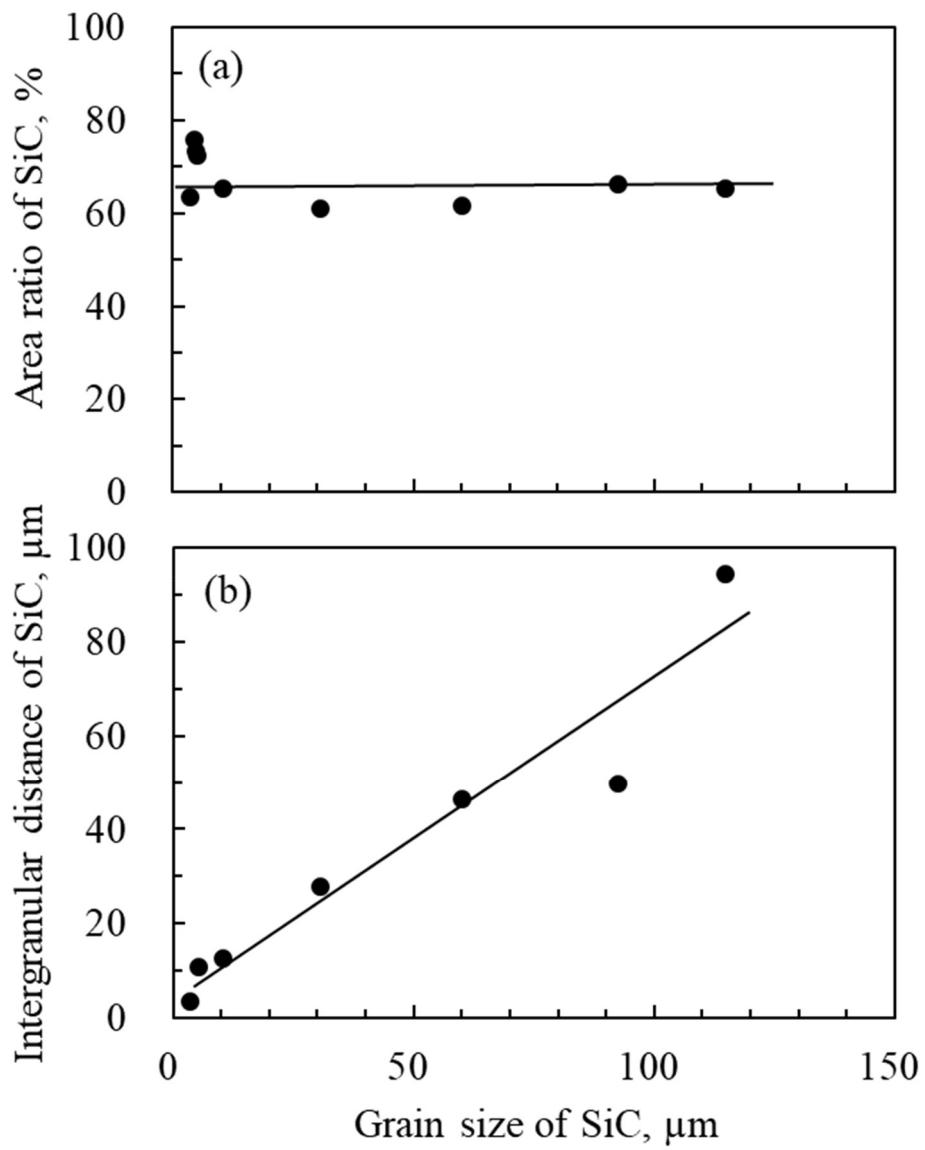


図 3.10 焼結試料中の (a)SiC 面積率と (b)SiC 粒子間距離および SiC 粒径の関係

図 3.11 に試料 EE における投射角 90° のエロージョン摩耗試験後の試料表面のレーザー顕微鏡写真を示す。表面全体が摩耗していたが段差の大きな凹凸は見られず、全体的に平坦な状態が観察された。観察視野を拡大すると、むき出しになっている SiC 粒子や組織内の割れがいくつか観察された。SiC の粒径が大きくなると粒子間距離が大きくなることから、Si 相が組織内で連なって存在することが多くなるため、Si 相に発生したき裂が進展しやすくなる。それとは逆に、粒子間距離が小さくなると、Si 相に生じた亀裂の進展は SiC 粒子に阻害されやすくなるため、スチール球の衝突により、試料の表面は微細な亀裂が生じて徐々に剥離したと考えられる。

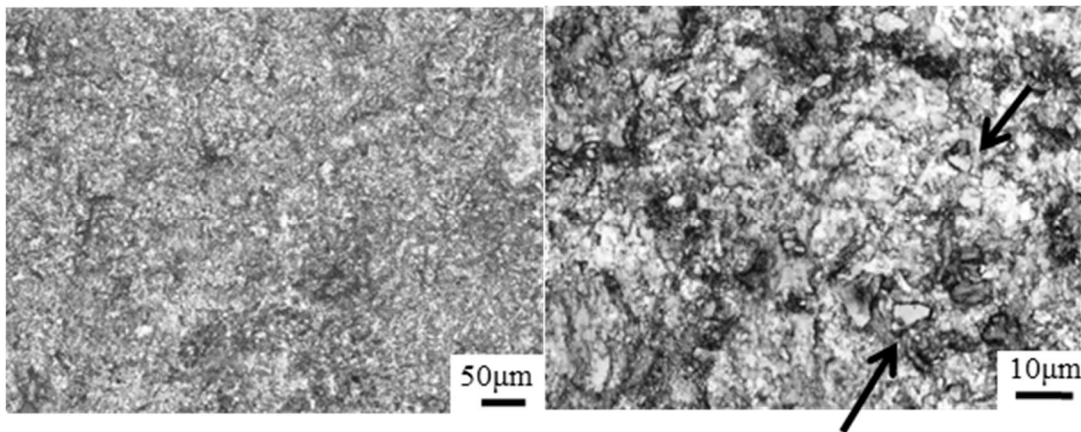


図 3.11 スチールショットを用いたエロージョン摩耗試験後の試料 EE 表面のレーザー顕微鏡写真（左 400 倍，右 3000 倍）

3.3.3.2 アルミナグリッドショットによる試験

次に、アルミナグリッドショットを用いたエロージョン摩耗試験は、表 3.2(b) に示す試料 DD から EE までを対象として行った。投射角を 90° に固定した場合のエロージョン摩耗率に及ぼす原料粉末 E 配合量の影響を図 3.12 に示す。粉末 E が增加するにつれて、組織内の SiC 粒径が小さくなり、エロージョン摩耗率は低

くなった。摩耗率は試料 DD で $28 \text{ mm}^3/\text{kg}$, 試料 EE で $17 \text{ mm}^3/\text{kg}$ となった。

図 3.13 に試料 EE におけるエロージョン摩耗試験後の試料表面のレーザー顕微鏡写真を示す。図 3.13 の左写真は、摩耗表面の起伏がやや大きくいくつか裂が見られた。右の拡大写真では、SiC 粒子は確認されず全体的に細かい起伏が見られ損耗している様子が観察された。また、数カ所の窪みも観察された。

スチール球を用いた場合に比べて、アルミナグリッドを用いたエロージョン摩耗率は 3 桁程度大きくなった。スチール球の場合は、いくつもの球が試料表面に衝突し、その衝撃により試料表面を徐々に破壊しながら損傷を与える。したがって、微小な剥離の蓄積により試料は徐々に損耗すると考えられる。一方、アルミナグリッドの場合は、塊状であるため粒子の角が対象物を削ぐ効果により、試料に損傷を与えると考えられる。また、アルミナグリッドはスチール球よりも粒子サイズおよび比重が小さいため試料に与える衝撃は小さいが、著しく高い硬度をもつ。さらに、アルミナグリッドはスチールショットの体積で換算すると約 2.5 倍の体積効果をもつため、同じ投射重量でもアルミナグリッドの方が大量に打ち出されることになり、エロージョン摩耗率も高くなると考えられる。

図 3.14 に焼結組織中の SiC 面積率、SiC 粒子間距離および原料粉末 E の配合量の関係を示す。粉末 E の配合量に関係なく SiC 面積率は 65%と一定であった。また、原料粉末 E が増えるにつれて、SiC 粒子間距離が小さくなることが確認された。さらに、SiC 粒子自体が摩耗しなくても、SiC 粒子周辺の Si 相が先行損耗して消失することおよびショットの衝突で生じる亀裂が Si 相を通して伝播することから、SiC 粒子が丸ごと欠落すると考えられる。図 3.13 で見られる窪みは、これら粒子の一部が欠落したことが要因であると考えられる。スチール球を用いた場合と同様に、アルミナグリッドによるエロージョン摩耗率を低下させるには、SiC 粒径を小さくして均一に分散させ、SiC 粒子間距離を短くすることが重要であると考えられる。

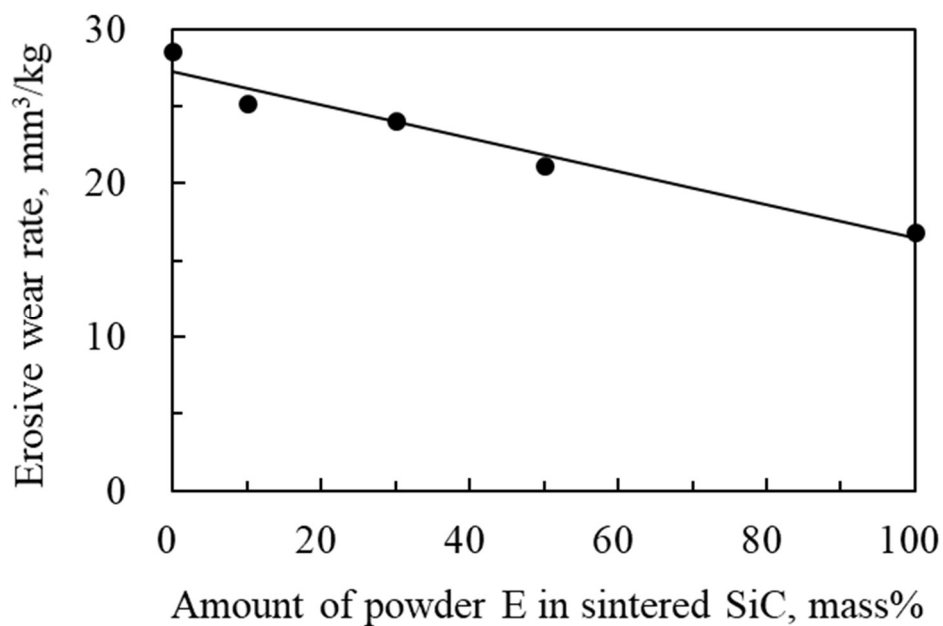


図 3.12 アルミナグリッドを用いたエロージョン摩耗率に及ぼす焼結 SiC の粉末 E 配合量の影響

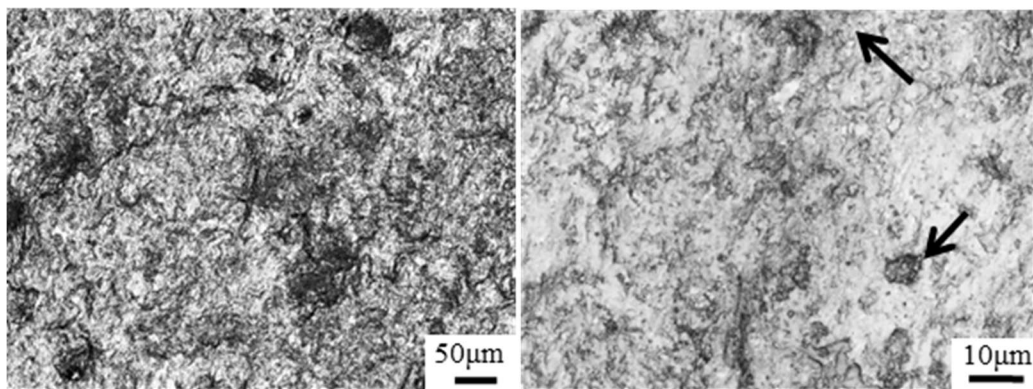


図 3.13 アルミナショットを用いたエロージョン摩耗試験後の試料 EE の表面のレーザー顕微鏡写真（左 400 倍，右 3000 倍）

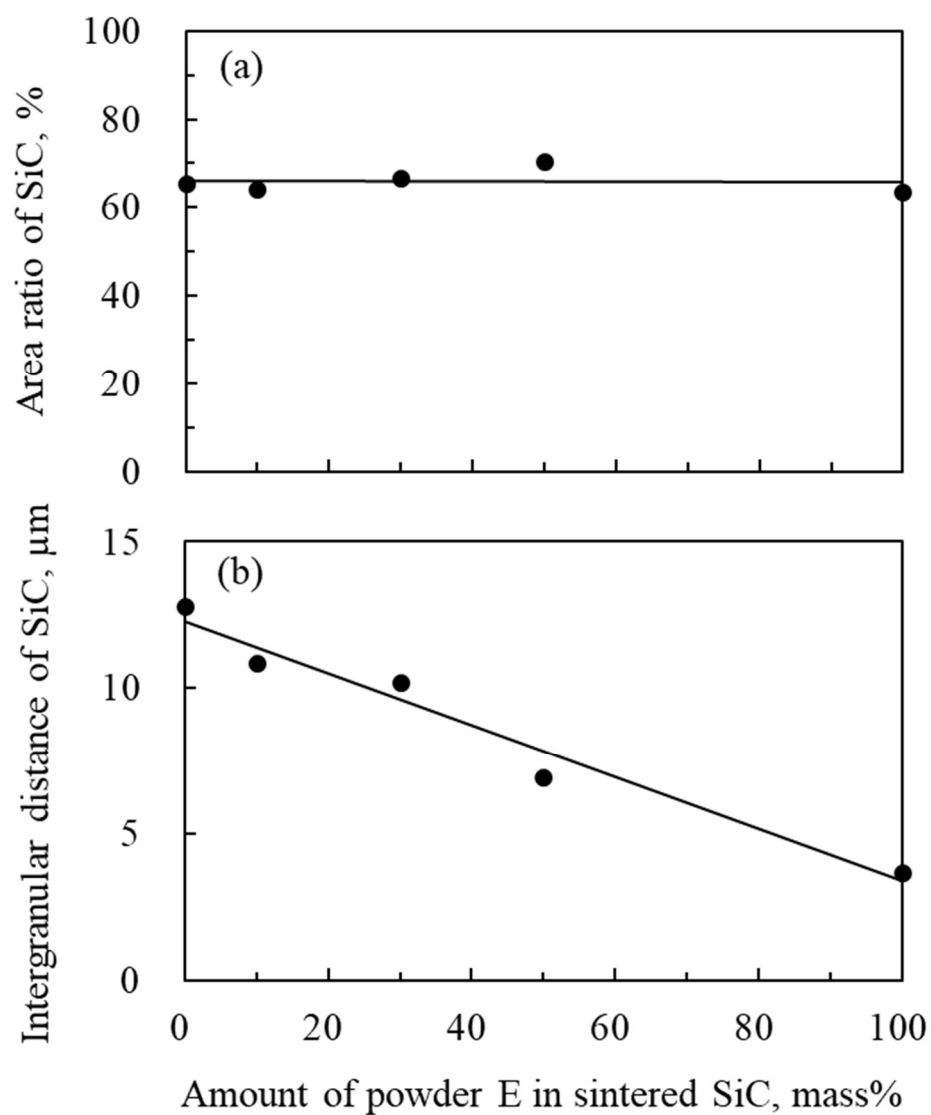


図 3.14 焼結試料中の (a)SiC 面積率, (b)SiC 粒子間距離および焼結試料中の粉末 E 配合量の関係

3.4 結言

原料 SiC 粉末の粒径を変化させて、SiC 二段反応焼結体を作製した。得られた試料の組織を観察し、アブレシブおよびエロージョン摩耗試験により、摩耗率に及ぼす組織の影響について検討を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 本焼結体試料の SiC 面積率は平均 65%であり、アブレシブ摩耗率は、焼結組織中の SiC 粒径や SiC 粒子間距離によらず一定値を示した。また、アブレシブ摩耗率 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ を示し、SiC 二段反応焼結体は優れた耐アブレシブ摩耗特性をもつことがわかった。
- (2) エロージョン摩耗率は、組織中 SiC 粒径に大きく依存することがわかった。SiC 粒径が $150 \mu\text{m}$ の場合は $28 \text{ mm}^3/\text{kg}$ であり、粒径 $5 \mu\text{m}$ の場合は $0.1 \text{ mm}^3/\text{kg}$ となり、摩耗率を 2 桁程度低下させることができた。
- (3) エロージョン摩耗率を低下させるには、微細な SiC 粒子を均一分散させて SiC 粒子間距離を短くすることで、投射されるショットによる Si 相の損傷を抑えることが重要であると考えられる。

第4章 Fe-75%Si合金を用いた SiC 反応焼結体の作製とその機械的性質

4.1 緒言

第2章では、Siを用いた二段反応焼結法により作製した焼結組織について検討を行い、第3章では同方法で作製した SiC 反応焼結体における摩耗特性を調査した。これらの結果により、Siを用いて作製した SiC セラミックスは十分に耐摩耗材としての性質を備えていることが明らかになった。その中でも、原料 SiC 粉末の粒径が $5\mu\text{m}$ である場合が最も高い耐摩耗性を示した。また、緒論でも述べているように、優れた耐摩耗特性をもつ SiC セラミックスであっても適用させる設備の部材として用いるためには、靱性を向上させるとともに加工により適切な寸法形状として提供する必要がある。そこで、高硬度材料でも高い加工精度が得られる放電加工 (EDM) を採用することで[99, 100]、これまで形状制約のために SiC セラミックスが適用できなかった部材への展開を目指している。

その実現には、SiC セラミックス材料の靱性の向上と放電加工を適応するための電気抵抗率の低下が必要である。SiC セラミックスの原料の配合調整だけでは、それらの改善を同時行うことは困難である。この課題の解決を図るため、反応焼結法において溶湯で用いる Si よりも破壊靱性値と電気抵抗率の優れた材料を選択することを提案する。溶湯には Si が含まれることが大前提であり、本論文で選定した材料が Fe-Si 合金である。Fe-Si 合金は FeSi や FeSi₂ 等の中間化合物を晶出し、これらの相は Si よりも靱性が高くかつ電気抵抗率が低いとされている[102, 103]。また、Fe-Si 合金において Si 濃度が 50%以上の場合の溶湯は、Si と同様に SiC との濡れ性が良いことが報告されている[106, 107]。さらに、Fe は Si および C と同様に地球上に資源として多く存在しており、Fe-Si 合金は安定に提供ができると考えられる。特に、Fe-75%Si 合金は一般的に溶湯接種材フェロシリコン 2 号と

して、広く製鉄所や鋳物工場で使用されており非常に安価な材料である[130]。しかしながら、Fe-Si合金の溶湯浸透法によりSiCを作製した事例は少ない。この提案は、SiCセラミックスの欠点を補うことができる新しい製造方法であると考えられ、そのためにはFe-Si合金によるSiCの生成過程を明らかにし、特性の評価を行う必要がある。

そこで、本章では、Fe-75%Si合金を用いて溶湯組成を一定とし、SiC焼結体の作製に必要な原料粉末であるC含有量を変化させて、得られたSiCの焼結組織、硬度や破壊靱性値などの機械的性質について調査を行った。

4.2 実験

初期原料は、第2章と同様のSi, C, SiCおよび樹脂の粉末を用いた。浸透用合金は、鋳鉄の一般的な接種剤であるFe-75%Si合金の塊を用いた。表4.1に示すようにフェノール樹脂の配合率を16%と一定にし、SiC, C, Siの配合率を変化させた5種類の試料を用意した。樹脂を除いた各粉末の配合比に応じて、名称をそれぞれ10SiC, 2SiC-1C-1Si, 1SiC-2C-1Si, 1SiC-1C, 10Cとした。

SiC焼結体の作製は、第2章と同様に図2.2で示される手順で行った。二次焼結体の試料の大きさは、50mm×50mm×20mmの板状とした。一次焼結後および二次焼結後の寸法は、マイクロメーターを用いて測定した。焼結体の相同定、焼結組織観察の粒子径測定や焼結体内部のSiC粒子の面積占有率、SE像の観察、SiおよびFe元素分布観察、硬度および破壊靱性値の測定は、第2章と同様の機器および測定方法にて行った。

図4.1に、Fe-75%Si合金が一次焼結体に浸透する様子を確認するための観察装置（アドバンス理工 WET-1200）を示す。この装置は赤外線を利用して対象物を加熱する方式を採用しており、ゴールドイメージ炉と呼ばれている[131]。炉内の空間は直径約80mmの球状となっており、上部に赤外線ランプが設置され、内壁

は全面金光沢である。これは赤外線反射率を高めることで対象物の加熱効率を上げ、また装置筐体が加熱されにくい構造となっている。この空間中央にあるステージに試料を設置し、試料と熱電対の間には装置保護のため Mo および Pt の薄板を挟んだ。試料の温度は直接測定できない構造となっているため、熱電対が接触している Pt 板の温度を制御温度とした。試料として直径約 10mm × 厚み 1mm の一次焼結体とその上に約 5mm の Fe-75%Si 合金粒を置いた。装置を締め装置内部を減圧した後、Ar および 5%H₂ で満たした。昇温速度は Pt 板の温度を見ながら調整し、約 300 °C/min とした。加熱中の試料の様子は、装置の側面の窓から CCD カメラを用いて観察した。

また、試料 10SiC の摩耗試験を行い、Fe-75%Si 合金を用いた SiC 反応焼結体について摩耗率を調査した。原料 SiC 粉末の配合条件としては、表 3.2 にある試料 EE と同様である。試験条件は、第 3 章に示しているアブレイブとエロージョン摩耗試験を行った。アルミナグリッドを用いたエロージョン摩耗については、投射角 90° として摩耗試験を行い、摩耗試験後には試料の表面をレーザー顕微鏡で観察した。

表 4.1 二次焼結試験に用いる各原材料の配合率

Sample	(mass%)			
	SiC	C	Si	Resin
10SiC	84.0	-	-	16.0
2SiC-1C-1Si	42.0	21.0	21.0	16.0
1SiC-2C-1Si	21.0	42.0	21.0	16.0
1SiC-1C	42.0	42.0	-	16.0
10C	-	84.0	-	16.0

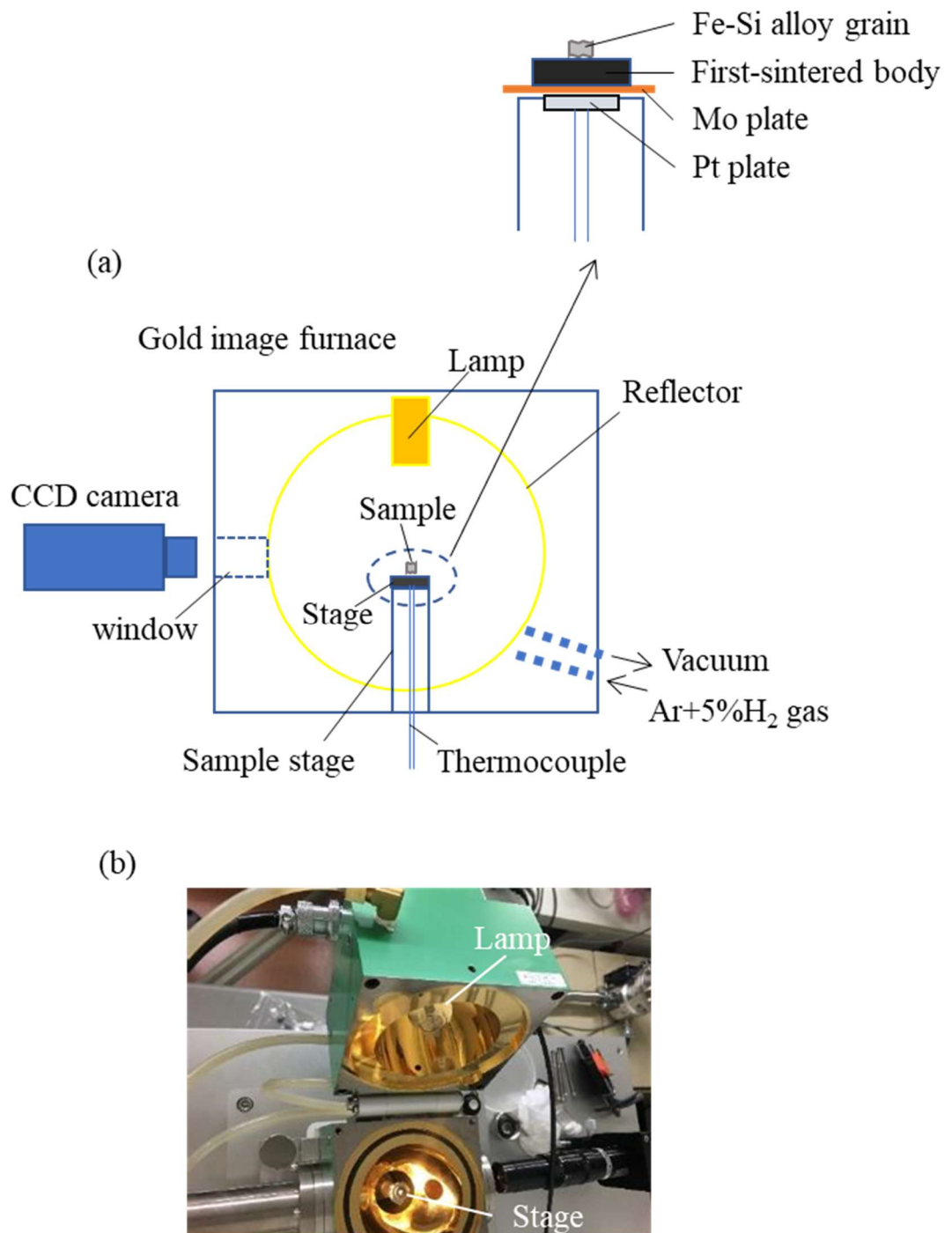


図 4.1 濡れ観察用加熱装置 (a)概略図および (b)装置内部写真

4.3 結果と考察

4.3.1 Fe-75%Si 合金の浸透の様子

図 4.2 に一次焼結体上で Fe-75%Si 合金が溶解し、熔融した Fe-75%Si 合金が一次焼結体へ浸透していく様子を示す。写真に表示されている時間は、加熱経過時間を示し、温度は Pt 板の温度である。実際の試料の温度は、Pt 板温度よりも 400 度程度高いと予想される。表示温度 447.5°C では初期から変化はしていない状態として、約 5mm の Fe-75%Si 合金の粒が一次焼結体の上に置かれていることを確認できる。表示温度が 928.9°C のとき、合金粒の幅がやや小さくなり、黒に近い色のぼそぼそした産毛のような膜の部分と金属光沢部分が一部確認できる。表示温度 935.7°C のとき、合金粒は瞬時に球体に変化し、熔融状態となったと考えられる。Fe-Si 系状態図から Fe-75%Si 合金の融点は約 1340°C とされている[108]。したがって、Pt 板温度が 935.7°C となっているが、試料の温度は既に 1340°C 以上になっていると考えられる。それから、6 秒後の 960.5°C のとき、ぼそぼそした膜は下部に集まり、表面全体が金属光沢を帯びた状態となった。そして、1118.4°C まで加熱している 40 秒間は球体を保ち、その後、熔融した Fe-75%Si 合金は、一次焼結体へ浸透し始めた。熔融 Fe-75%Si 合金と一次焼結体との接触面積は大きく広がり、それから 5 秒間で熔融合金は一次焼結体内へほぼ浸透した。このように、Fe-75%Si 合金の粒は熔融して球体となり、しばらくは球体を維持し接触角が大きい状態が続いていたが、一度浸透が始まると数秒で接触角が小さくなっていった。この濡れ性の観察では、合金一粒だけの確認を行ったが、多くの合金粒を載せて反応焼結を行う場合でも (図 2.3)、同様に熔融した合金溶湯は一旦一次焼結体の上部で留まり、その後、一次焼結体の内部へ速やかに浸透すると考えられる。この結果により、浸透合金が Fe-75%Si 合金では、十分に溶湯浸透が可能であることがわかった。

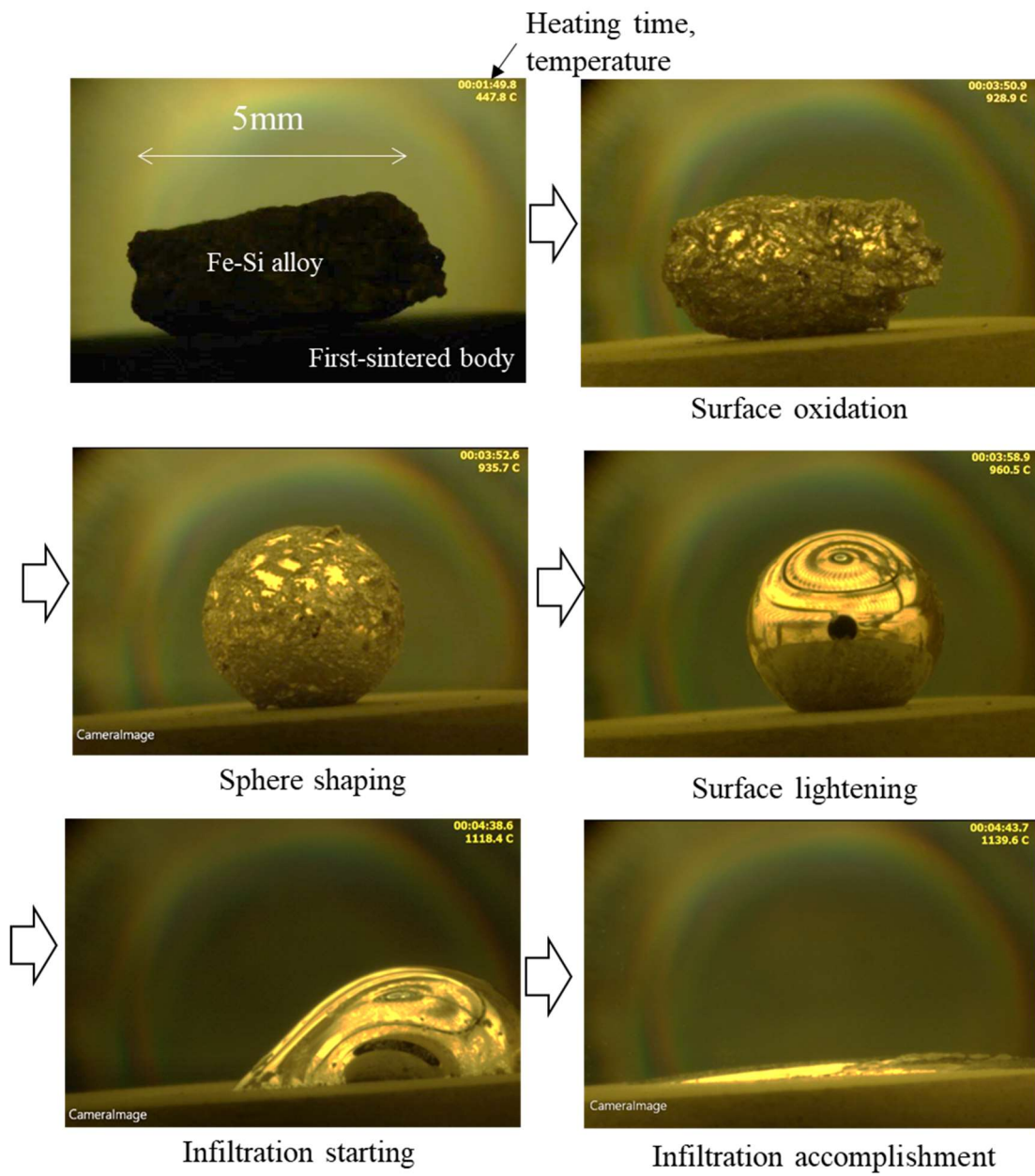


図 4.2 一次焼結体における Fe-75%Si 合金溶湯の濡れの様子

4.3.2 二次焼結後の状態

二次焼結後の試料 10SiC と 10C の外観を図 4.3 に示す。図 4.3(a)に試料 10SiC の表面、(b)は 10SiC の裏面、(c)は試料 10C の表面である。10SiC は金属光沢を呈しており、一方で 10C は光沢がなく全体的にひびが入っていた。試料 10SiC の表面は針状が密集した様相を示し、これは一次焼結体の上に置いた浸透用の Fe-75%Si 合金の量が多く、熔融した過剰の Fe-75%Si 合金が凝固したと考えられる。また、その裏面には溶湯であった Fe-75%Si 合金が滴り落ちるような状態で凝固していることがわかる。試料 10C は、10SiC に比べて一次焼結体内の隙間を充填するために必要な Fe-75%Si 合金の量が少なく、合金のほとんどが一次焼結体に浸透し 10SiC のようには表面に残存しなかったと考えられる。また、試料の全体に存在するひび割れは、二次焼結時の体積変化により生じたと考えられる。

表 4.2 に一次焼結した二次焼結前の各材料の組成を示す。一次焼結ではバインダー樹脂の炭素化により、焼結体の重量が減少する。ここで、バインダーであるフェノール樹脂だけを一次焼結と同じ条件で熱処理した予備の実験を行っている。その結果、重量減少が約 43%であった。添加した樹脂の 57%が C として追加され、5 種の配合条件のいずれにおいても C が存在することになる。樹脂の炭素化によって生じる気孔率は、炭素化前後の体積変化率である。したがって、気孔率 α は炭素化前後の体積変化により求めると、以下の式(4.1)から見積もられる。

$$\alpha = 1 - (1 - \gamma)\rho_r/\rho_c \quad (4.1)$$

ここで、 γ は樹脂の炭素化による重量減少率(-)、 ρ_r は樹脂密度 (kg/m^3)、 ρ_c は炭素密度 (kg/m^3)である。樹脂量 16%に対して完全に炭素化すると、62vol.%の気孔ができると試算される。さらに、Si が添加されている試料 2SiC-1C-1Si と 1SiC-2C-1Si は、反応焼結により既に存在する Si と C が結合し SiC を生成する。その結果、一次焼結後は表 4.2 に示す構成となり、いずれの条件でも Si が存在しない状態となると考えられる。一次焼結後の気孔率 α_1 は、一次焼結後の気孔を含まないとす

る試料の理論密度 ρ_{r1} と見かけ密度 ρ_{s1} を用いて、以下の式(4.2)から見積もられる。

$$\alpha_1 = 1 - \rho_{s1}/\rho_{r1} \quad (4.2)$$

理論密度 ρ_{r1} は、表 4.1 の Si と C の配合比から SiC となる量、過剰 Si もしくは C の量を求め、さらに一次焼結後の組成から気孔を含まない場合として試算した。

見かけ密度 ρ_{s1} は、実際に一次焼結した後の試料を測定して求めた。一次焼結後の気孔率は、表 4.2 に示すようにそれぞれ 51.6, 58.6, 58.7, 53.7, 54.8vol.%と見積もられた。このとき、1mol ずつの Si と C によって 1mol の SiC が生じた場合、その体積変化は 32vol.%の収縮があると算出される。そのため、反応焼結が起こった試料 2SiC-1C-1Si と 1SiC-2C-1Si は、他よりも気孔率が大きくなると考えられる。

ここで、実測値と比較すると、それぞれの試料の気孔率は 53, 53, 54, 54, 51vol.%であった。計算値との誤差の原因としては、測定用試料の切断時における加工面にある気孔の崩壊や試料の欠け落ちによる重量変化のばらつきが考えられる。

次に、図 4.4 に各試料の二次焼結後の断面組織を示す。EPMA と XRD 分析により濃い灰色の相は SiC であり、それに対し淡い部分は浸透して凝固した Fe-Si 合金であり、濃淡差で比べるとやや濃い部分は FeSi₂ で白色部分は Si 相であると考えられる。SiC 粒に注目すると、図 4.4 (a) の試料 10SiC に示されるように、予め添加した SiC の量が多いと 3 μ m 程度の粒子が多く分散し、粒子の形態が比較的はっきりと確認できる。それらは 5 μ m 程度の間隔を保ったまま広がっているが、粒子同士が連結し一体化して粒子が大きくなっている箇所も見られる。図 4.4 (b) から(d)に示めされるように C の量が多くなると SiC 粒子は大きくなり、さらに粒数が減少することがわかる。図 4.4 (e)に示す原料の SiC が配合されていない試料では、ほぼ一様な組織となる。また、いずれの試料においても、大きな気孔は確認されなかった。

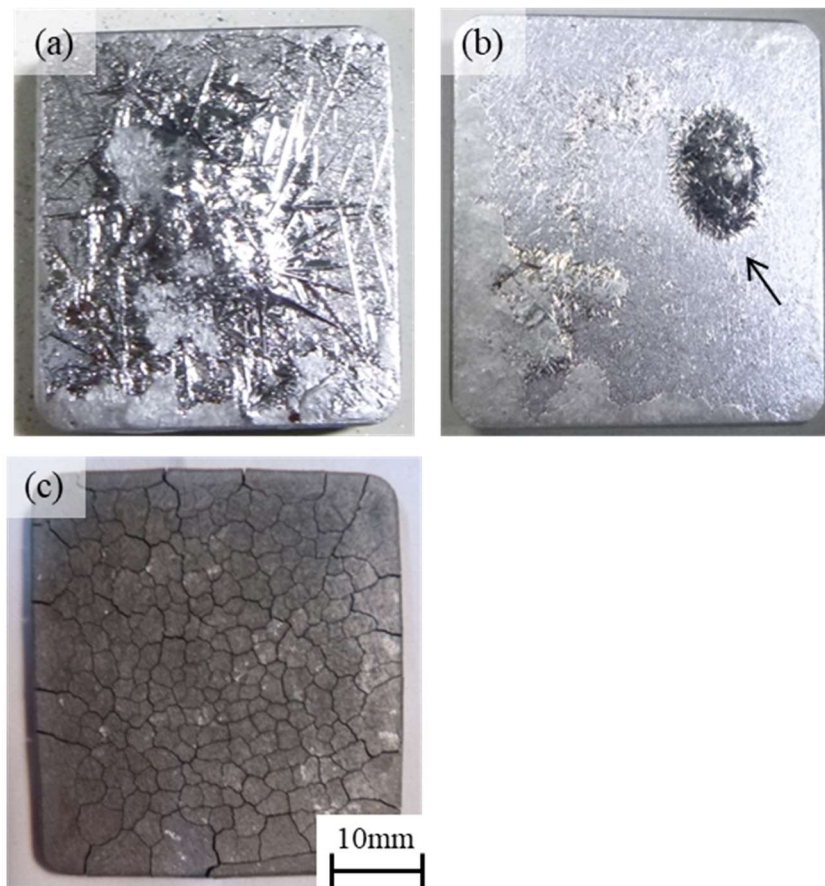


図 4.3 二次焼結後各試料の外観：(a)10SiC 試料の表面，(b)10SiC 試料の裏面および(c) 10C 試料の表面

表 4.2 一次焼結試料の組成比および気孔率（計算値）

Sample	SiC (mass%)	C (mass%)	Si (mass%)	Porosity (vol.%)
10SiC	90.2	9.8	-	51.6
2SiC-1C-1Si	77.3	22.7	-	58.6
1SiC-2C-1Si	54.7	45.3	-	58.7
1SiC-1C	45.1	54.9	-	53.7
10C	-	100.0	-	54.8

図 4.5 は図 4.4 の一部を拡大した組織写真である。濃い灰色の粒は SiC 粒子、白色部は FeSi₂ 相、灰色部は Si 相である。FeSi₂ と Si の相は明確に分離して存在していることが観察された。FeSi₂ 相の中には Si 相が晶出しないことがわかる。1 μ m 以下の微細な黒点である気孔が確認できるものの、SiC 粒子の大小に関わらず、SiC の粒子の周囲に溶湯が浸透していることが観察された。反応焼結により生成する SiC は固体である。原料粉末の SiC 粒子と反応焼結により生成した SiC の明確なポリタイプの判別は、これらの結果からは困難であった。SiC 粒子の分布は、冷却後の溶湯凝固によって現れる FeSi₂ 相や Si 相の分布による影響は小さいと考えられる。一次焼結体中に浸透する Fe-75%Si 合金の溶湯は、気孔を通じて微細な SiC 粒子の周囲まで十分に浸透しやすく、図 4.2 に示したように一次焼結体や SiC 粒子に対する Fe-75%Si 合金の溶湯は濡れ性がよいことがわかる。Fe-75%Si 合金の溶湯は Si と同様に凝固時に膨張するため、Fe-75%Si 合金の溶湯が微細な SiC 粒子の隙間に入り込むと考えられる。したがって、C との反応量によって溶湯中の Si の含有率は変化するが、本条件では Fe-75%Si 合金の溶湯は十分に一次焼結体の気孔を埋めることができ、緻密な焼結が得られることがわかった。

これらの二次焼結後の断面組織から画像解析を行った。図 4.6 に一次焼結体の C 含有量と二次焼結後の(a) SiC 面積率、(b) SiC 粒子の個数および(c)寸法変化率との関係を示す。寸法変化率は一次焼結から二次焼結にかけての体積変化である。SiC 面積率は C 量の増加に伴って急激に増え、含有量が約 50%のとき面積率は 90% に到達し、それ以降は面積率の上昇が緩やかになった。一方で、SiC 粒子の個数は C 量の増加に伴い減少した。SiC が生成される量が多いほど、一次焼結体内での SiC が占める容積が増し、結果として気孔が少なくなる。また、原料の C 粉末は数十 nm と超微粉であり凝集体を形成しているが、比較的大きな SiC 粒子に対してその周囲に C 粉末が付着しやすいと考えられる。そのため、SiC 粒子を核としてその周囲に SiC が形成され、さらに粒子が大きく成長すると考えられる。

二次焼結における C から SiC への反応に伴う膨張率は、表 4.2 の 10SiC, 2SiC-1C-1Si, 1SiC-2C-1Si, 1SiC-1C, 10C の試料で、それぞれ 14.8, 27.0, 47.0, 60.7, 87.2vol.%と見積もられた。SiC の生成に伴う膨張率が一次焼結体の気孔率以下であれば、生成される SiC は気孔内に収まる。しかしながら、気孔率以上の SiC 生成がなされる場合は一次焼結体の内部から膨張が生じるため、焼結体全体に割れが発生しやすい状態となることが考えられる。1SiC-1C と 10C の試料に関しては、一次焼結体の気孔率がそれぞれ 53.7 および 54.8vol.%であるため、気孔率以上の SiC 生成がなされることがわかり、その不足分はそれぞれ 7 および 32vol.%である。図 4.6(c)から、このときの体積変化率は 1.2 および 1.8vol.%となっていた。実際の二次焼結体では試料の表面全体にき裂や歪が発生しており、特に 10C 試料では亀甲状にき裂が入り大きな体積変化があったことを示している。反対に、寸法変化率が 1vol.%以下の試料では、き裂の発生が少なかった。このように C 含有量は焼結体の組織や寸法変化率に大きな影響を与えることがわかる。SiC 含有率の高い焼結体を得るためには、より多くの C の添加が必要であるが、焼結による寸法変化を低減するためには、適切な気孔が必要である。反対に寸法変化を抑えるために C 含有量を低下させると、SiC の生成量が少なくなり一次焼結体の気孔は SiC によってすべて埋めることはできず、Fe-Si 合金溶湯が占める割合が増加する。本実験における適切な配合条件は、一次焼結体の気孔率 58.7vol.%に対して、C 含有率は 45.3%であった。

反応焼結法の特長の一つとして、焼結体の気孔を溶湯で充填できることが挙げられる。これは SiC の存在割合を低下させる欠点でもあるが、一次焼結体との濡れ性が良く凝固時の収縮を発生しない合金を選択することで、二次焼結体内の気孔を非常に小さくすることが可能である。図 4.4 に示されるように、SiC 粒子の周りの数 μm の隙間にも Si や FeSi_2 相が存在しており、Fe-75%Si 合金溶湯は一次焼結体との濡れ性が良く内部気孔を低減させる効果が高いことがわかる。

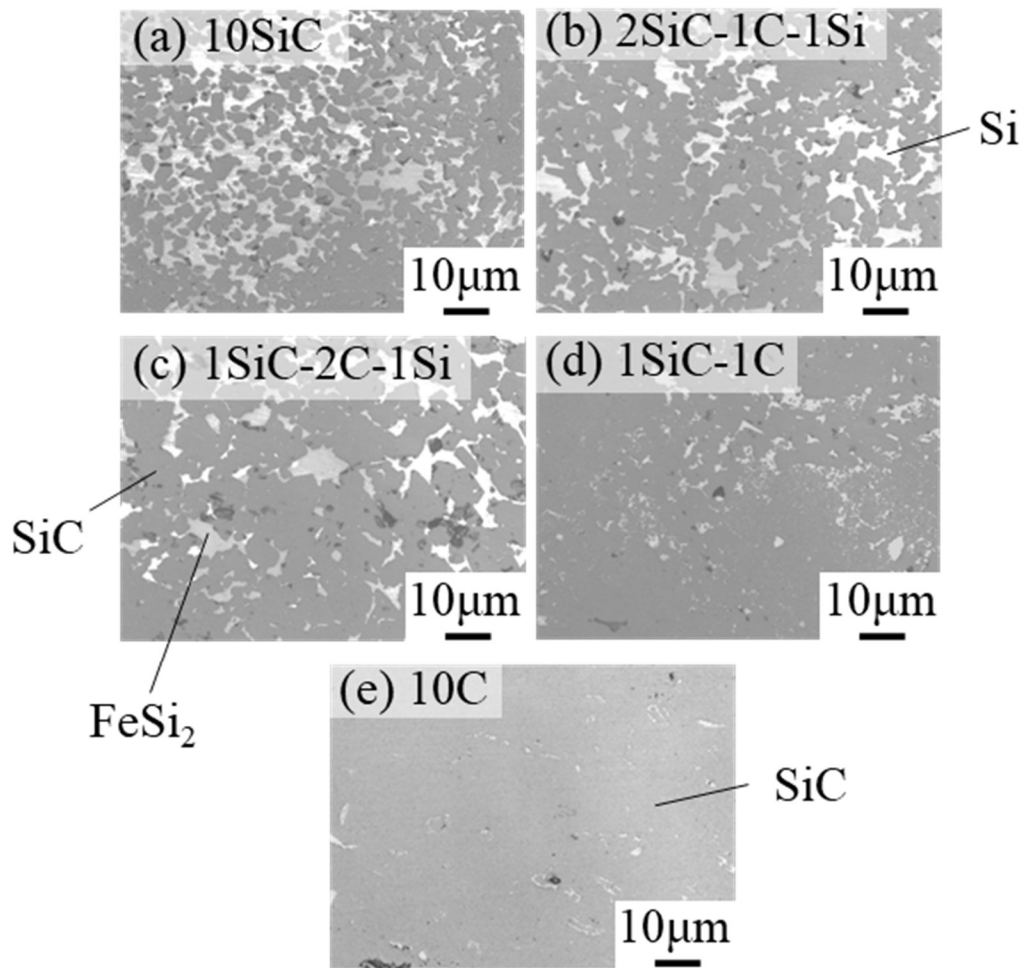


図 4.4 二次焼結後の各試料における断面マイクロ組織

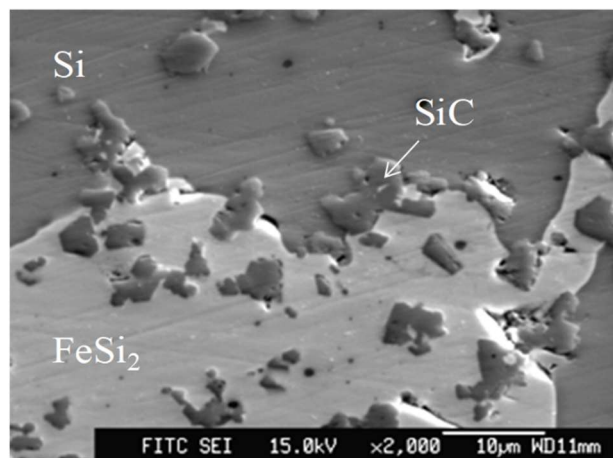


図 4.5 試料 10SiC におけるマイクロ組織の高倍像

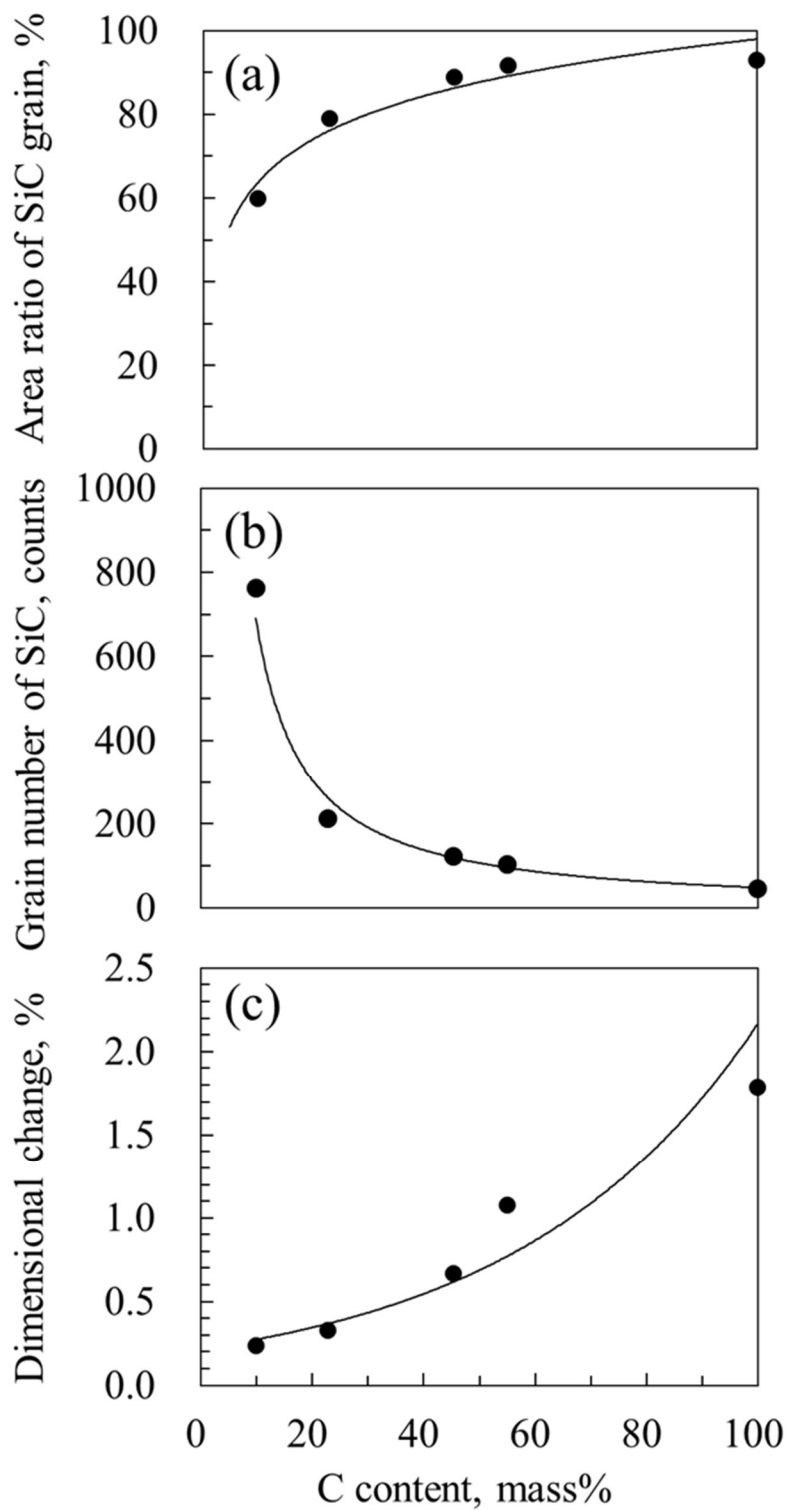


図 4.6 二次焼結後の(a)SiC 粒の占有率, (b) SiC 粒の個数および (c)寸法変化率に及ぼす一次焼結体 C 含有量の影響

次に、図 4.7 に二次焼結後の X 線回折パターンを示す。図 4.7 (a) に示す試料 10SiC の焼結体は、3C, 4H, 6H 型の 3 種類の SiC および Si と FeSi₂ のピークが観察された。これらの SiC は図 2.5(a)にある原料の SiC 粉末と同様であった。また、Si と FeSi₂ は Fe-75%Si 合金の状態図から予想される相と同様である。すなわち、両者が混合した相で構成される組織であることを示している。図 4.7 (a)から(d) では得られる回折ピークの強度は異なるものの、検出される相はいずれも同様の相である。しかしながら、図 4.7 (e) に示すように試料 10C の焼結体では、3C 型の SiC, FeSi₂ および FeSi の相である。ここでは、4H と 6H 型の SiC は認められなかった。試料 10C は SiC と Si 粉末が含まれていないので、Fe-75%Si 合金の溶湯を用いて反応焼結させると 3C-SiC が生成されることを示している。図 4.4(a)および図 4.7(a)~(e) を比べると、3C-SiC のピーク強度の増大が確認でき、Fe-75%Si 合金の溶湯を用いた反応焼結によって得られる SiC は、3C 型であると考えられる。また、FeSi 相が現れていることは、Fe-Si 系状態図によると Si 濃度が 50.1% 以下の状態であることを示唆している[108]。当初 Si の濃度は 75%であるが一次焼結体に含まれる C との反応で少なくとも、Si が 24.9%以上消費されたことを示している。試料 10C では Si 相の代わりに FeSi 相が現れ、FeSi および FeSi₂ 相の混合組織となった。

このように Si の消費量を一次焼結体の C 含有量で調整することで、最終的に基地として現れる組織を制御できることがわかる。したがって、Fe-75%Si 合金溶湯を用いた場合、C 含有量が 54.9%までは Si と FeSi₂ 相となり、C 含有量が 100%では FeSi₂ と FeSi 相から成る基地であることがわかった。さらに、気孔率を低くすることや Si 成分が 75%より低い合金を用いることで、FeSi よりも Fe を多く含む Fe₅Si₃ や Fe₃Si の相が出現すると考えられる。一方で、いずれの配合条件においても Fe や C の単体、あるいは Fe の炭化物の相は確認されていない。すなわち、溶湯の Si 成分が優先的に C と反応し、SiC の生成をもたらすことを示している。

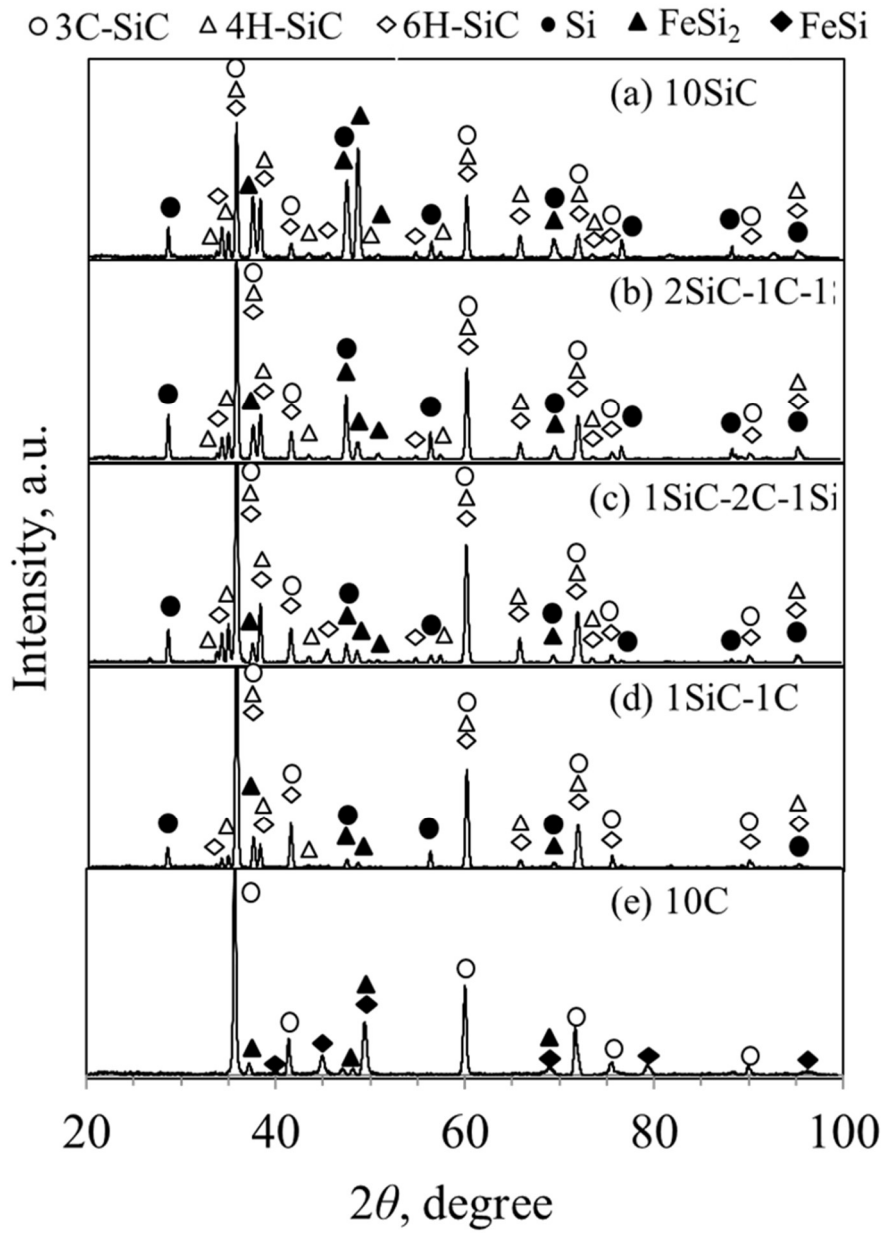


図 4.7 二次焼結後の各試料の XRD パターン

4.3.3 硬度および破壊靱性値

二次焼結後のビッカース硬度および破壊靱性値に及ぼす一次焼結体の C 含有量の影響を図 4.8 に示す。また、ビッカース圧子の押し込みによる圧痕形成とき裂発生状況の代表例を示す。ビッカース硬度に及ぼす C 含有量の影響は小さく、各試料は約 2000HV であった。焼結後の基地は Si, FeSi₂ および FeSi 相であるが、いずれも硬度は 750HV 程度であった。図 4.6 (a)に示される組織中に占める SiC の面積率は 60~90%であるが、図 4.8 (a)で示される硬度はあまり影響を受けていない。SiC の面積率 60%以上の場合、反応焼結後の全体硬度は、基地の硬度よりも SiC の影響を強く受けていると考えられる。また、Si 溶湯を用いて反応焼結法で作製した SiC の硬度は 1800HV 程度、常圧焼結法の場合は 2500HV 程度であると報告されている[41, 126]。Fe-Si 合金溶湯を用いた反応焼結法で作製した試料の硬度は、Si を用いる場合と大差はないと言える。

一方、破壊靱性値は、図 4.8 (b)に示されるように C 含有量が多くなるにつれて 3.4 から 5.0 MPa·m^{0.5}まで増加した。常圧焼結で作製された SiC では 4.3 MPa·m^{0.5}, Si 溶湯を用いた反応焼結法では 3.1 MPa·m^{0.5} という報告があり[126, 132], それらに比べて本研究で作製した SiC は、わずかながら高い靱性値を示している。また、図 4.8(c)および(d)に試料 2SiC-1C-1C と試料 10C の圧痕例を示す。それぞれの圧痕径は 15μm 程度であり、圧痕の角から伸びるき裂が 4 本確認された。圧痕を含むき裂の長さは、C 含有量の比較的低い(c)では約 31μm で、C 含有量が高い(d)では約 25μm であった。(c)に比べて(d)では、き裂は直線的な様相を呈している。(c)の組織は 5~10μm の SiC 粒子が多くあり、(d)の組織では粒子は確認されず均一であると考えられる。したがって、き裂は SiC の粒界や基地を通りやすいとされていることから、(c)の場合は直線的にはならなかったと考えられる。

次に、破壊靱性値に影響を与える要因について検討を行った。図 4.9 に SEM-EMPA による二次電子像および Si と Fe の元素分布の観察結果を示す。Si は

原料添加および焼結生成による SiC と Si, FeSi₂ および FeSi の相に存在する。また、図 4.7 に示すように Fe を含む相は FeSi₂ および FeSi の相であるが、FeSi 相は 10C 試料のみに現れる。図 4.9 (a)~(d) では基地中に Si と FeSi₂ の相が明確に分離している。さらに、図 4.9 (a) を見ると、Si と FeSi₂ の相は SiC の粒子によって細かく分断され、無数の島があるような組織を形成している。FeSi₂ 相より Si 相の方がお互いに連結したように見られ、FeSi₂ 相の方が小さく分散していた。一次焼結体の C 含有量が増えるにつれ、Si 相の分布は少なくなり、FeSi₂ 相は広く分布している。また、図 4.9 (e) の場合は Si と Fe の分布が他の試料と比べて、一様な組織となった。Si 成分の大半は SiC から成っている。Fe 成分の分布では FeSi₂ 相が全体的に存在し、また濃度が高い所は FeSi 相を示している。特に、SiC, FeSi₂ および FeSi の相は Si 相よりも高い靱性をもつため[89]、靱性の向上に寄与すると考えられる。

図 4.9 (d)と(e) の SE 像を拡大して観察すると、図 4.10 に示すように 1 μ m 以下の小さな粒子の集合体が確認された。これは、微粒子である原料の C 粉末が焼結により SiC となった結果であると考えられる。原料の SiC 粉末が多い条件では、このような微粒子の集合体は確認されなかった。すなわち、C 含有量が多くなると、焼結体の組織として FeSi₂ と FeSi の混合相に超微細な SiC の粒子が一様に存在した状態になることがわかった。以上の結果から、焼結組織が破壊靱性に与える影響としては SiC 相の増加、Si 相の減少、FeSi₂ や FeSi 相の拡大、それら組織の微細化および均一化が重要な要因であると考えられる。浸透用の溶湯として Fe-75%Si 合金を選択し、一次焼結体に存在する C との反応で SiC を生成させつつ、基地中に FeSi₂ や FeSi 相を形成させ、それらの相を均一に分布させることによって、靱性の向上が得られたと結論付けられる。

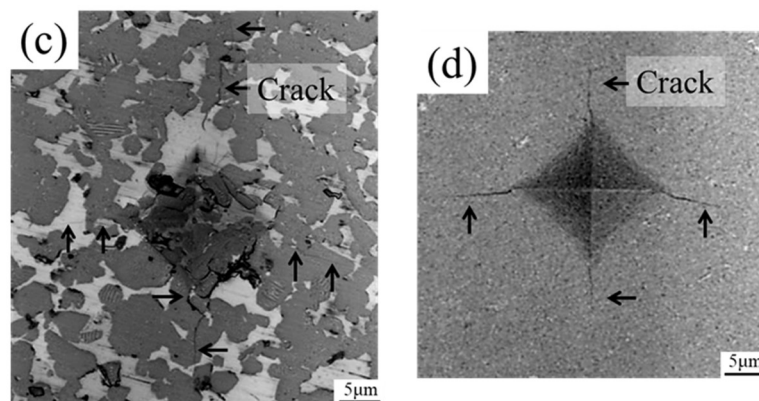
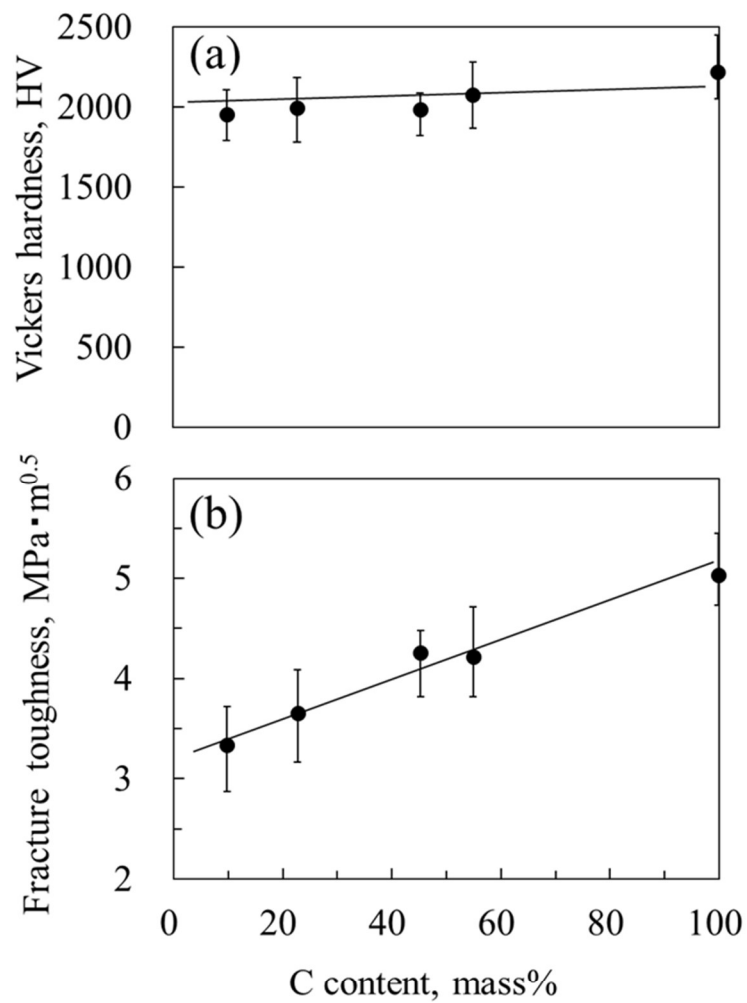


図 4.8 二次焼結後の(a)ビッカース硬度および(b)破壊靱性値に及ぼす一次焼結体のC含有量の影響, ならびに(c)試料 2SiC-1C-1Si と(d)試料 10C のビッカース圧痕およびき裂の顕微鏡写真

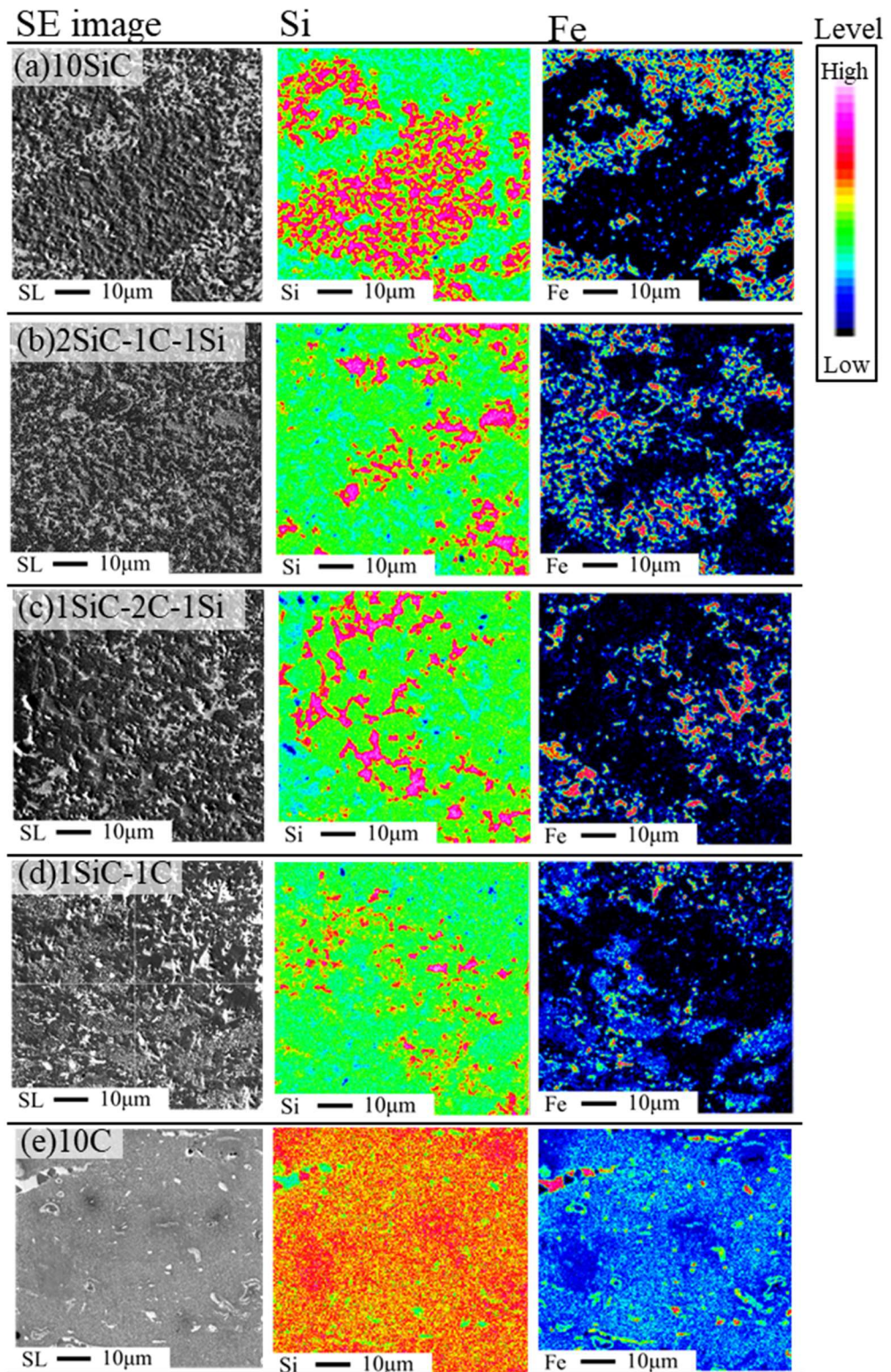


図 4.9 二次焼結体における SEM-EPMA による SE 像と Si, Fe 元素の分布

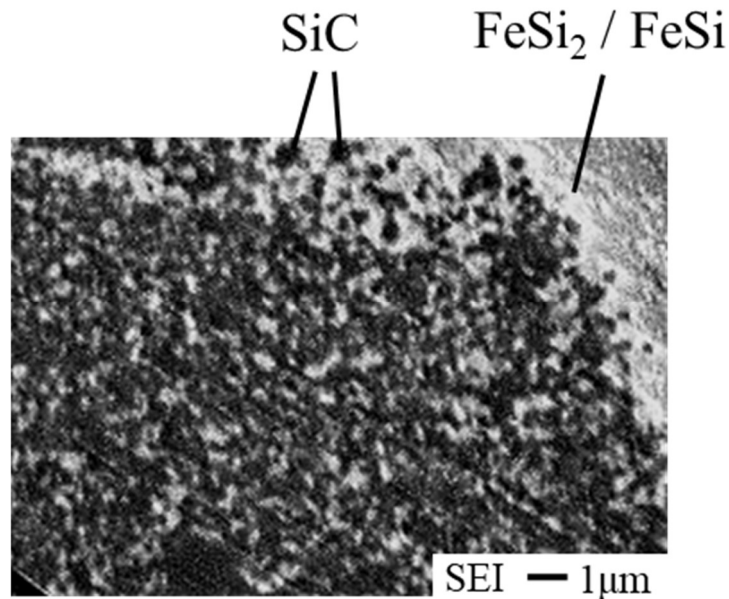


図 4.10 試料 10C のマイクロ組織高倍像

4.3.4 Fe-75%Si 合金を用いた SiC 反応焼結体の摩耗特性

Fe-75%Si 合金を用いた反応焼結により作製した試料のアブレシブ摩耗率は、 $2.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であった。第 3 章で示す Si を用いて作製した同様の配合条件の試料における摩耗率は $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であることから、ほぼ同等の摩耗率を示すことがわかった。また、Fe-75%Si 合金を用いて作製した試料におけるエロージョン摩耗率は、投射角 45° の場合で $0.11 \text{ mm}^3/\text{kg}$ 、投射角 90° の場合で $0.17 \text{ mm}^3/\text{kg}$ となった。これに対して、Si を用いて作製した試料の摩耗率は、投射角 45° で $0.08 \text{ mm}^3/\text{kg}$ 、投射角 90° で $0.14 \text{ mm}^3/\text{kg}$ であり、エロージョン摩耗においてもほぼ同等の特性を示すことがわかった。これらの結果から、浸透用の Si に代わりに Fe-75%Si 合金を用いても、いずれの摩耗率において大きな差は認められなかった。

図 4.11 に示すエロージョン摩耗試験後の試料表面のレーザー顕微鏡写真を見ると、摩耗表面にいくつかのき裂が観察された。図の右側に示す拡大写真では、全体的に削られたような表面状態であり組織の区別はできなかった。写真中の矢印

が示す箇所では、深い窪みが観察された。これは、図 3.13 に示した Si を用いた場合の試料における摩耗試験後の表面と同じような様相を示しており、同様の摩耗による損傷を受けていることがわかった。以上のことより、Si の代わりに Fe-75%Si 合金に変更しても SiC 反応焼結体の耐摩耗性へ与える影響は小さく、SiC 特有の高い耐摩耗性を維持できると考えられる。

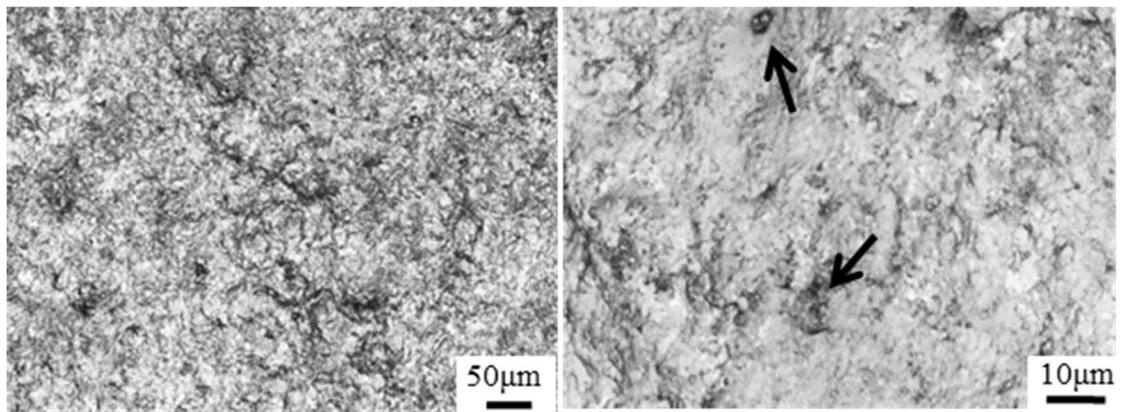


図 4.11 エロージョン摩耗試験後試料表面の顕微鏡写真（左 400 倍，右 3000 倍）

4.4 結言

原料粉末の C 配合量を変化させて, Fe-75%Si 合金の溶湯を用いた反応焼結法によって SiC 焼結体を作製し, その焼結組織や機械的性質について検討を行った. その結果, 以下のような知見が得られた.

- (1) Fe-75%Si 合金の溶湯は, 微小な粉末から構成される焼結体の細部にわたって浸透していることがわかった.
- (2) C 含有量の増加に伴って生成する SiC の増加が確認できた. 基地は Si, FeSi₂ や FeSi 相で構成され, これらの相は SiC 粒子の周りをほとんど隙間なく取り囲むように生成していることがわかった. 生成する SiC の増加によって基地中の Si 相は減少し, FeSi₂ や FeSi 相が細かく, 広く分布する傾向を示した.
- (3) 生成する SiC の増加により最大で 2%程度の寸法変化を伴い焼結後は割れを生じるが, FeSi₂ 相の増加と微細な基地組織の均一化により破壊靱性値が 2 倍程度改善した.
- (4) これらの結果により, 浸透用合金の組成と原料の C 配合量を調整することで, さらに機械的性質を向上させることが可能であると考えられる.
- (5) Fe-75%Si 合金を用いた SiC 焼結体の摩耗特性は, Si を用いた場合とほぼ同じ傾向を示し, SiC 焼結体の高い耐摩耗性を維持できることがわかった.

第 5 章 SiC 反応焼結体の機械的性質および電気抵抗率に及ぼす Fe-Si 合金組成の影響

5.1 緒言

第 4 章では、Fe-75%Si 合金を用いて SiC 反応焼結体を作製し、このときの原料である C の含有量を変化させ、硬度や破壊靱性値の機械的性質に及ぼす C 含有量の影響を調査した。Fe-75%Si 合金でも Si の場合と同様に、SiC の緻密な焼結組織が得られることが明らかになった。また、配合する原料の C 含有量が多いほど、微細な FeSi₂ 相が均一に分布し、焼結体の破壊靱性値が向上することがわかった。

第 4 章では、Fe-75%Si 合金の組成を一定としたが、Fe-Si 合金の組成が SiC 焼結体の機械的性質に及ぼす影響は明らかとなっていない。二次焼結中では、Fe-Si 合金が一次焼結体へ浸透し一次焼結体の気孔を埋めると同時に SiC の生成が行われるため、浸透した Fe-Si 合金の Si 濃度が変化することが予測され、晶出する中間相も変化すると考えられる[133, 134]。当然のことながら、焼結組織を形成する各相の存在割合も変化し、それによって焼結体の破壊靱性値や電気抵抗率も変化すると考えられる。したがって、これらの性能に及ぼす一次焼結体の組成および Fe-Si 合金の影響を明らかにする必要がある。

そこで、第 5 章では、一次焼結時の C 含有量および一次焼結体へ浸透させる Fe-Si 合金の組成を変化させ、SiC の焼結組織、機械的性質および電気抵抗率について検討を行った。

5.2 実験

初期原料は第 2 章と同様の Si, C, SiC および樹脂の粉末を用いた。各試料の配合は表 5.1 に示す一次焼結時の試料の Si と C の含有量比により調整した。SiC の含有量は 50at%に固定した。試料 P1 における Si と C の含有量比を 1 として基

準にし、P2, P3, P4 の試料はそれぞれ Si/C 存在比が 1/3, 1/7, 0 となるように設定して、二次焼結前の一次焼結体に含まれる C 含有量を変化させた。一次反応焼結では、Si と C が同量ずつ反応し SiC となると見積もっている。C 含有量は樹脂の炭素を含むとした。したがって、試料 P1 では一次反応焼結で 25at%Si と 25at%C の全量が SiC 生成反応に使われるため、一次反応焼結後には Si と C は単体としては焼結体に含まれないことになる。また、試料 P4 では Si を含んでいないため C 含有量は変化せず、そのまま二次焼結に持ち越されると考えられる。表 5.1 の組成比を基にして、表 5.2 に示す各試料の原材料配合時の比率を mass% で表した。樹脂は 8.8% に統一した。予備実験から、炭素化後樹脂の重量は炭素化前の重量の 43% に減少することがわかっており、いずれの配合条件も樹脂の炭素が同量になるように調整した。

浸透用の合金として、Si は純度 99.9% (粒径 150 μ m 以下) の粉末を準備し、また Fe-Si 合金は Fe が純度 99% (粒径 150 μ m 以下) の粉末を準備し、Fe-75%Si, Fe-50%Si, Fe-34%Si の割合で配合して溶解凝固させて用いた。それぞれの合金を M1 (純 Si), M2 (Fe-75%Si), M3, M4 と呼ぶことにする。焼結体の作製は、第 2 章と同様に図 2.2 に示す手順で行った。成形後の各試料は、45mm \times 9mm \times 4mm の短冊状に切断した。次に、Ar ガス不活性雰囲気中にて 1273K で 1h の保持により一次焼結を行った。続いて、二次焼結を行った。図 5.1 にその概略図を示す。二次焼結時の浸透用容器は、直径 70mm \times 深さ 50mm の黒鉛製のつぼを 4 個準備した。それぞれのつぼに調整した各合金塊を投入し、さらに一次焼結後の試料は 4 条件 1 本ずつ設置した。これらのつぼを真空加熱炉に入れ、炉内圧力 10Pa 以下にて温度 1723K で 1h 保持した。これにより合金は熔融し、一次焼結後の試料はその合金溶湯によって浸された状態となり、一次焼結体の周囲から溶湯が浸透する。その後、試料は約 10h かけて炉冷した。

一次焼結後および二次焼結後の試料の寸法は、マイクロメーターを用いて測定

した。焼結体の相同定，焼結組織観察の粒子径測定や焼結体内部の SiC 粒の面積占有率，SE 像の観察，Si および Fe 元素分布観察，硬度および破壊靱性値の測定は，第 2 章と同様の分析装置，測定機器および測定方法にて行った。電気抵抗率は，低抵抗器を用いて四端子法にて 1 試料につき 3 回の測定を行って，その平均値から求めた。

表 5.1 一次焼結時の各試料の組成比

Sample	(at%)			(-)
	SiC	Si	C	Si/C
P1	50.0	25.0	25.0	1
P2	50.0	12.5	37.5	1/3
P3	50.0	6.3	43.7	1/7
P4	50.0	0	50.0	0

表 5.2 SiC 反応焼結試験に用いる各原材料の配合率

Sample	(mass%)			
	SiC	Si	C	Resin
P1	63.3	22.2	5.7	8.8
P2	67.8	11.9	11.4	8.8
P3	70.4	6.2	14.6	8.8
P4	73.1	0	18.1	8.8

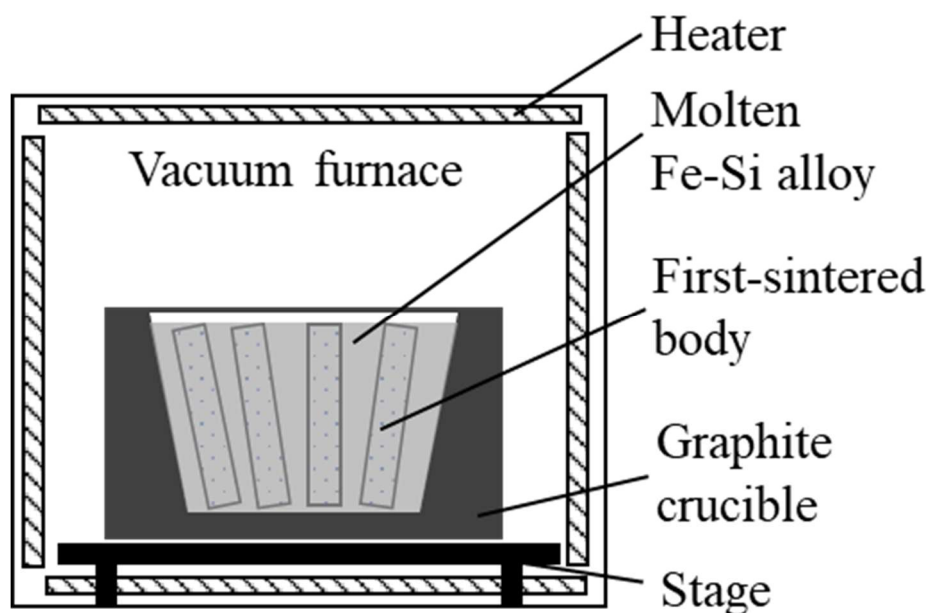


図 5.1 真空炉を用いた二次焼結プロセスの概略図

5.3 結果と考察

5.3.1 焼結組織

一次焼結時における焼結体の C 含有量 (P1~P4) および二次焼結に使用する浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量 (M1~M4) を変化させて作製した二次焼結体のレーザー顕微鏡観察結果を図 5.2 に示す。まず、試料 M1P1 の組成を基準として、M1 から M4 へと溶湯成分を変化させた場合に注目した。試料 M1P1 では、灰色の $5\mu\text{m}$ 程度の塊状粒 (SiC) を確認でき、その周りを埋める白色の相 (Si) が見られた。灰色の粒子 (SiC) は、一部では凝集して $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の大きさの粒を形成していた。次に、試料 M2P1 では、灰色の粒子 (SiC) は M1P1 と同様の形態となっていたが、基底には薄灰色 (FeSi_2) と白色 (Si) の 2 種類の相が確認できた。これらの相は組織を大きく二分するように存在しており、その境界は灰色の粒子 (SiC) に沿って形成されているように見られた。また、試料 M3P1 と M4P1 はほとんど同じ組織となった。試料 M3P1 と M4P1 にある灰色の粒子 (SiC) は試料 M1P1 の

場合と同様であったが、白色の相 (Si) は見られなくなり薄灰色の相のみ ($\text{FeSi}_2 / \text{FeSi}$) が現れた。さらに、M3P1 と M4P1 では、M1P1 にはなかった黒点 (気孔) がいくつか確認された。気孔は、灰色 (SiC) と薄灰色の相 ($\text{FeSi}_2 / \text{FeSi}$) の中間に見られることから、溶湯が十分に浸透されなかった部分であると考えられる。

次に、溶湯成分を M1 として、一次焼結体の成分を P1 から P4 へ変化させた場合に注目した。M1P1 の試料で見られた灰色の粒子 (SiC) は徐々に大きくなり、M1P4 の試料では、灰色の相 (SiC) は組織の大部分を占める状態となることがわかった。M1P1 では白色の相 (Si) は灰色の粒子 (SiC) に分断されることがなく存在していたが、M1P4 では反対に白色の相 (Si) は小さく粒のように現れて、 $10\mu\text{m}$ 以下の大きさとなり、微細な相として分布している。また、M1P4 の気孔は灰色の相 (SiC) 内にも確認された。この気孔は C 粒子の凝集体が残存した箇所と考えられる。これは、C 含有量が多くなるにつれて、微細な C 粒子が凝集しやすくなり、二次焼結時に C 粒子の凝集体の内部まで溶湯が浸透されにくい状態が生じるためと考えられる。この残存した C 粒子の凝集体は、反応した灰色の相 (SiC) によって取り囲まれ、さらに観察のための研磨により C 粒子が欠落し、その結果、気孔として観察されたと考えられる。

次に、M2P1 の試料での白色 (Si) や薄灰色 (FeSi_2) の相ははっきりと 2 相に分かれている様子を確認できたが、M2P2 から M2P4 の組織変化ではそれらの相も微細になり、コントラストによる相の区別がつかなくなった。また、M3P1～M3P4 および M4P1～M4P4 の試料の組織において、いずれも灰色の相 (SiC) および薄灰色の相 ($\text{FeSi}_2 / \text{FeSi}$) が確認された。P1 から P4 となるにつれて、灰色の相 (SiC) が組織の大部分を占めるようになり、薄灰色の相 ($\text{FeSi}_2 / \text{FeSi}$) は徐々に微細になった。さらに、M3P3, M3P4, M4P3, M4P4 の試料では、写真中に指示できないほどの $1\mu\text{m}$ 程度の小さな気孔が多くみられた。これらの気孔は、灰色の相 (SiC) と薄灰色の相 ($\text{FeSi}_2 / \text{FeSi}$) の中間および灰色の相 (SiC) 内にも観

察された. なお, 図 5.2 ではコントラストの異なる相に基づいて説明を行ったが, 後の実験結果から判別された相の名称を記している.

次に, 配合条件 P4 に着目し, 浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量を変化させて焼結した組織の X 線回折パターンを図 5.3 に示す. 試料 M1P4 では, 3C, 4H, 6H-SiC と Si の相が確認された. 試料 M2P4 の場合は, M1P4 で現れた相に加えて, FeSi₂ が現れた. 試料 M3P4 と M4P4 では, 3 種の SiC, FeSi₂ および FeSi の相が認められ, 両試料で確認された相の種類は同じであった. したがって, 浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量が 25%までは, Si のみの相が基地に現れることがわかった. 25%以上からは Si 相のピークは徐々に小さくなり, 50%以上では Si 相のピークは見られなくなり, 代わりに Fe を含む FeSi₂ と FeSi の相が共存する状態になった. 66%までは基地組織の変化は見られないことが明らかになったが, さらに Fe 含有量が増加すれば Fe-Si 系状態図から Fe₅Si₃ など Fe を主体とした相が基地に現れると考えられる. しかしながら, 予備実験で Fe 含有量が 66%より多い Fe-Si 合金を用いた場合は, 十分に反応焼結が進まないことを確認している. この時の合金溶湯は一次焼結体の表層で留まり, 内部まで浸透しておらず, 二次焼結後は多くの気孔を残したままの状態であった. これは, Fe の含有量が増加して Si 含有量が低下すると, 合金溶湯の濡れ性が低下したためと考えられる.

図 5.4 に M3P1 と M4P1 の X 線回折パターンを示す. ここで, 浸透用合金 M1 の場合は第 3 章において 3C, 4H, 6H-SiC および Si の相, M2 の場合はこれらに加えて FeSi₂ の相が現れることがわかっている. 試料 M3P4 と M4P4 と現れる相の種類は, 両者とも P1 の場合と同様であった. FeSi₂ や FeSi 相のピーク強度が P4 のときよりも高い傾向が見られた. SiC の生成量が増加するとともに Si の消費量も増加すると考えられるが, FeSi₂ と FeSi 以外の相は現れなかった. M3 と M4 とともに P1 から P4 の条件では, 3 種の SiC および FeSi₂ と FeSi の相からなる組織で構成されることがわかった.

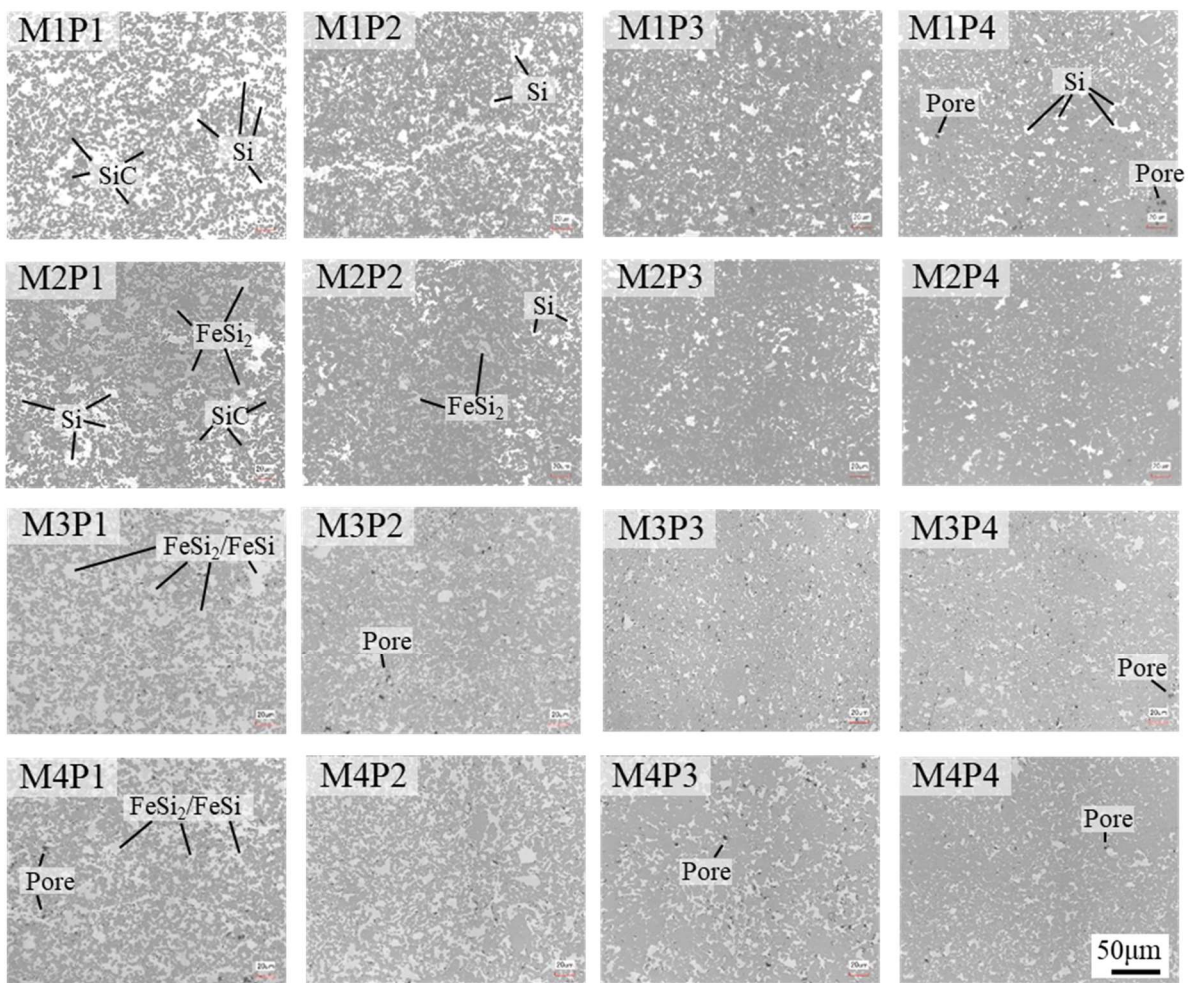


図 5.2 二次焼結後試料の断面のマイクロ写真

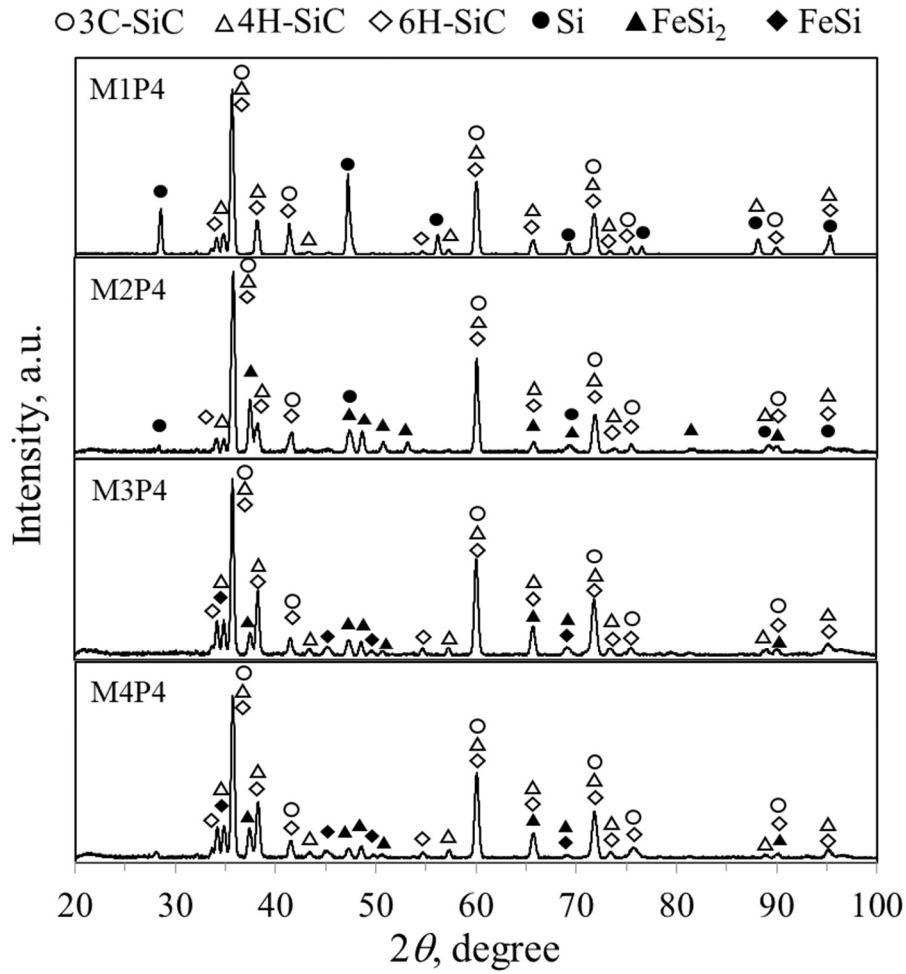


図 5.3 二次焼結後試料の X 線回折パターン

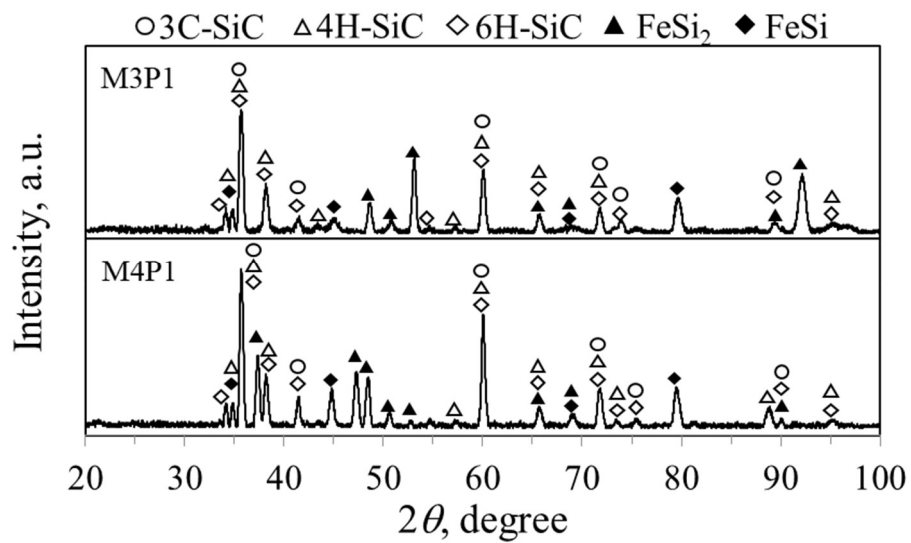


図 5.4 二次焼結後試料の M3P1 と M4P1 の X 線回折パターン

5.3.2 Si および Fe の元素分析

図 5.5 に配合条件 P1 として浸透用合金の成分を変化させた場合と、浸透用合金を M4 として原料配合条件を変化させた焼結体組織の EPMA による BSE 像と Si および Fe 元素分布のマッピング結果を示す。まず、浸透用合金の Fe 成分を変化させた試料 M1P1 から M4P1 を比較する。浸透用合金 M1, M2, M4 はそれぞれ Si, Fe-75%Si 合金, Fe-34%Si 合金である。試料 M1P1 の場合、Fe 元素はほとんど観察されなかった。BSE 像の白色部は、Si 濃度が高く示されていることから Si 相である。この組織には SiC と Si の相しか存在しないため、BSE 像において黒色で Si 濃度がやや低い部分は SiC と考えられる。試料 M2P1 では、BSE 像の白色部は Fe 濃度が高くまた Si 濃度は低く、灰色部は Si 濃度が高く示されている。X 線回折の結果と併せて考えると、Si 濃度が高い順に Si, SiC, FeSi₂ の相であると考えられる。数 μm の SiC 粒子に FeSi₂ 相が取り囲んでいるような場所は Fe 濃度がやや低く示されている。M3P1 と M4P1 の分布はほとんど同じ結果であった。試料 M4P1 では、BSE 像は白色と黒色の 2 種が示されている。このとき、確認されている相は SiC, FeSi₂ および FeSi であるが、BSE 像における黒色で示され Si 濃度が高い箇所は SiC の相である。BSE 像における白色で Fe 濃度が高い箇所は FeSi₂ と FeSi の混合相である。この図から FeSi₂ と FeSi 相の判別は困難であった。浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量の増加によって、SiC 粒子の分布形態はほとんど変化が見られないが、Fe 元素分布は拡大することが確認できた。

次に、試料 M4P1 から M4P4 を比較すると、Si の分布は拡大し、Fe の分布は縮小することが確認された。M4P4 においても BSE 像で黒色に示され Si 濃度の高い相は SiC と考えられ、M4P1 から M4P4 にかけて SiC の相は組織の大部分を占めるように増加した。M4P1 では Fe 濃度が高く 20μm 程度の領域がいくつか見られるのに対して、M4P4 では 10μm 程度の領域が多く分布していることがわかった。X 線回折の結果により M4P1 から M4P4 で確認されている相は、いずれも SiC,

FeSi₂ および FeSi であり，配合条件によらず認められる相は同様であった．したがって，M4P1 から M4P4 の試料においても，BSE 像で白色に示される Fe 濃度が高い箇所は，FeSi₂ と FeSi の混合相であると考えられる．一次焼結体の C 含有量が増加するにつれて，SiC 粒子も成長して組織に占める割合は増加し，それに伴い，FeSi₂ と FeSi の混合相は減少した．M4P4 においてもマッピング結果から FeSi₂ と FeSi の相の判別は困難であった．

各条件における組織内の SiC 面積率に及ぼす浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量の影響を図 5.6 に示す．いずれの配合条件 (P1~P4) においても浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量の増加は，SiC の生成量に及ぼす影響が小さいことがわかる．本焼結条件では Fe は炭化物を生成しないため，一次焼結体に存在する C が消費されないと考えられる．また，合金溶湯は Si, FeSi₂ および FeSi の相となるが，熔融状態時に SiC が生成されるため，溶湯に Fe の成分が存在しても SiC の生成量に影響を及ぼさないことがわかる．SiC 面積率は C 含有量に対して単純増加し，その関係は C 含有量の 50% の増加に対して SiC 面積率の増加量は約 40% であった．図 5.2 に示す配合条件 P1 の組織では SiC 粒子の形状を確認でき，それぞれの粒子が凝集していなかった．また，P4 の組織は SiC 粒子が成長し粗大化したと考えられる．原料の粉末が混錬された後，Si 粒子の近傍には C 粒子が分散して存在すると考えられる．Si 粒子径は 5 μ m 程度である．原料として添加した SiC も同程度の粒子径である．一次反応焼結が起こる状態では，Si は周囲にある C 粒子と反応して SiC を生成する．二次反応焼結が起こる状態では，浸透してきた溶湯が C 粒子と反応して SiC を生成する．図 5.2 における M1P1 の組織にある SiC 粒子から見られるように，5 μ m 程度の粒子が点在しているが，一部 5 μ m よりも大きい粒子もある．その大きい粒子はおそらく原料添加した SiC を核とし，焼結によって SiC が生成および成長したと考えられる．焼結体中の C の含有量が少ない場合は，焼結体の気孔に対する SiC の生成量が少ないため，SiC 粒子がまばらに存在しやすい．

一方で、試料 M1P4 のように C 含有量が多いと、原料 SiC の存在に拘わらず生成される SiC の量が増加するため、焼結体の気孔を埋めるように SiC 粒子が成長したと考えられる。

次に、図 5.5 における Fe 元素の分布が組織に占める割合に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響を図 5.7 に示す。Fe 元素の分布は、いずれの配合条件でも Fe 含有量が増加するにつれて広がっている。これは、Fe 含有量の増加により FeSi₂ や FeSi 相が増加するためである。その増加率は、Fe-Si 合金の Fe 含有量が 50%以上になると次第に緩やかになる傾向が見られた。Fe 含有量が 50%から 66%に増加しても晶出する相は同じである。また、一次焼結体の C 含有量が少ないほど Fe 元素の分布は広がった。これは組織に占める SiC の面積率が低下し、基地の面積率が高くなったためと考えられる (図 5.6)。Fe 含有量が 66%の場合、P1 の Fe 元素の分布は P4 よりも 2 倍以上の拡大がみられた。合金溶湯中の Si 成分は焼結体中の C と反応して SiC となるため、合金溶湯中で SiC 粒子の成長が進む。Fe-Si 合金溶湯は冷却時に、成長した SiC 粒子の隙間を埋めるように凝固する。そのため、Fe 元素の分布 (図 5.5) や相関図 (図 5.6, 図 5.7) に見られるように、SiC の粒子の形態に影響されやすい。このように、配合する C 含有量は SiC の生成量に大きく影響することがわかった。一方で、組織中の SiC の形態や粒子径に及ぼす浸透用金属の Fe 含有量の影響はほとんど見られなかった。

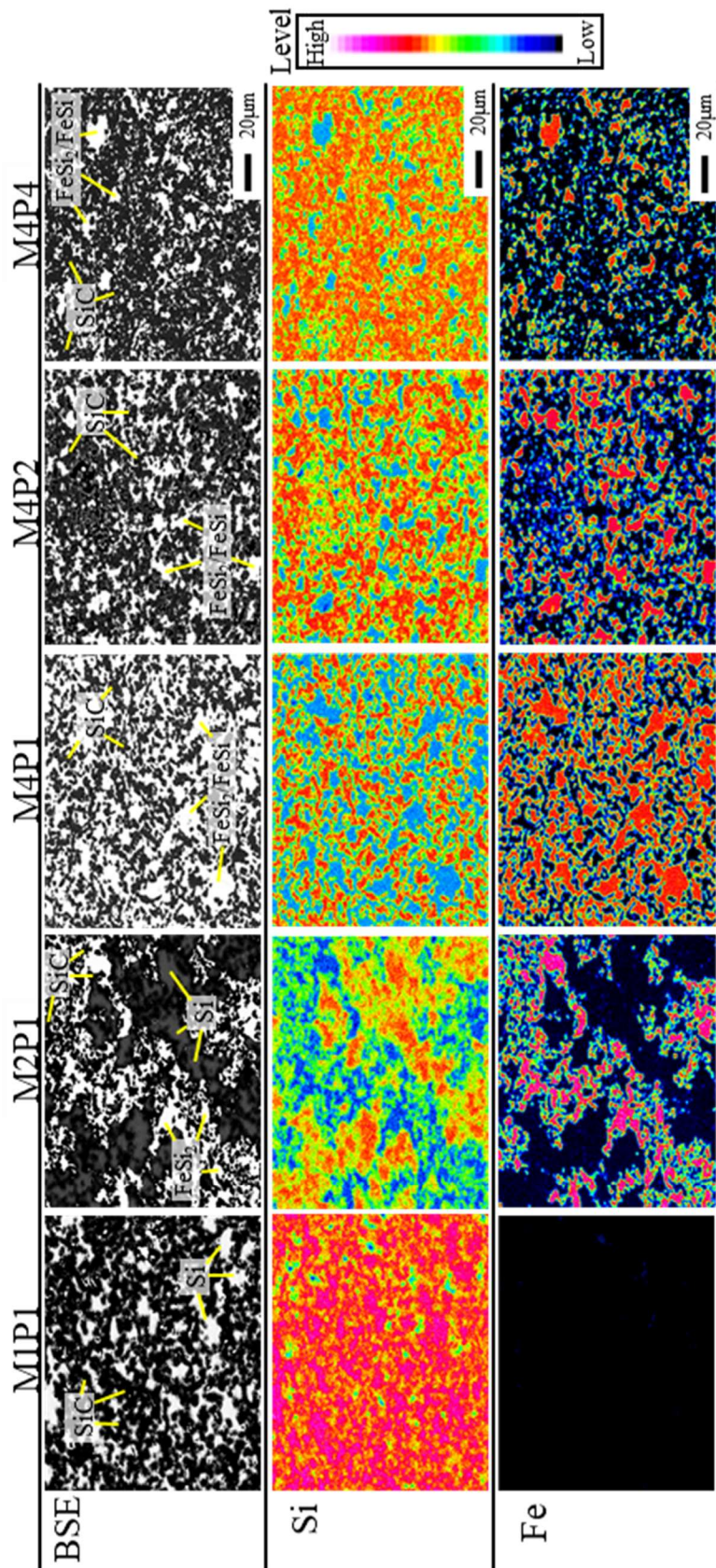


図 5.5 二次焼結後試料の EPMA による BSE 像および Si と Fe 元素の分布

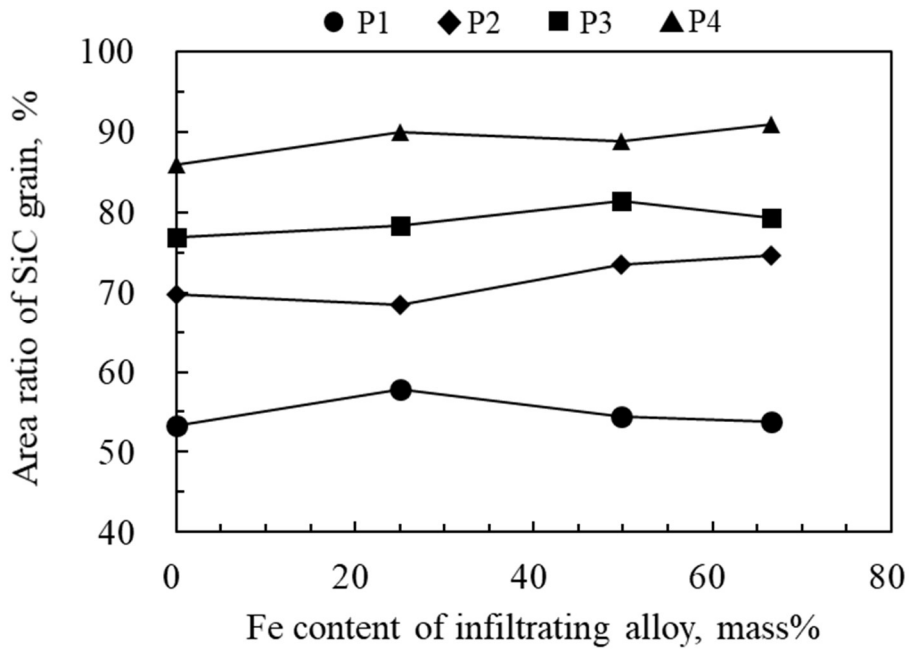


図 5.6 二次焼結後試料の SiC 面積率に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響

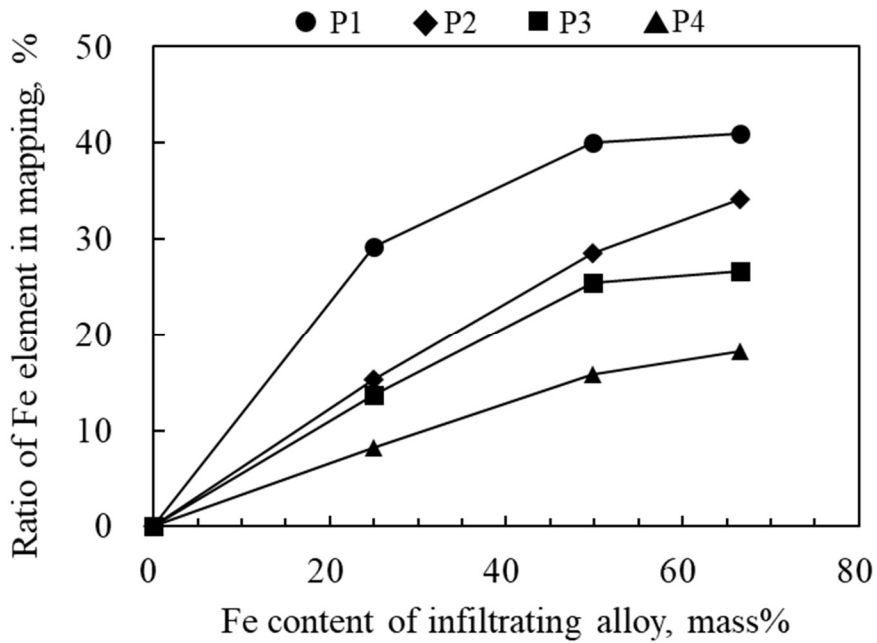


図 5.7 二次焼結後試料の組織における Fe 成分面積率に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響

5.3.3 硬度および破壊靱性

各配合条件における二次焼結後のビッカース硬度に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響を図 5.8 に示す。ビッカース硬度に及ぼす Fe 含有量の影響は小さく、いずれの試料でも硬度は 2100HV 程度であった。ここで、各条件の焼結体試料における SiC 相の硬度を測定すると、いずれの試料でも 3000HV 程度であった。また、Si 相の硬度は 1000HV 程度、FeSi₂ および FeSi 相の硬度は 750HV 程度であった。図 5.6 に示されるように Fe 含有量は二次焼結後組織内の SiC 面積率に影響をほとんど及ぼさないことから、焼結体の硬度も同様に Fe 含有量の影響は小さいと考えられる。配合条件による硬度への影響は、わずかながら C 含有量が多いほど硬度が上昇する傾向が見られる。圧痕の大きさは圧下荷重によって変化するが、圧痕の対角線長さは 12~25 μm であるため、SiC および Si, FeSi₂, FeSi 相を同時に圧下していると考えられる。配合条件 P4 に比べて P1 の SiC 面積率は 40%程度低く、SiC 以外の相の影響を受け硬度は低下したと考えられる。ここで、Si 溶湯を用いて反応焼結法で作製した SiC の硬度は 1800HV 程度、また常圧焼結法で作製した場合は 2500HV 程度であると報告されている[41, 126]。したがって、本研究において浸透用 Fe-Si 合金を用いた反応焼結法で作製した SiC は、常圧焼結法の SiC の硬度に劣るものの、Si を用いた反応焼結法の場合よりも高い数値を示した。浸透用合金に Fe が含まれていても、66%の含有量までは SiC の生成に影響を及ぼさないため、SiC の特長である高い硬度の維持が可能と考えられる。

次に、各配合条件における二次焼結後の破壊靱性値に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響、ならびに試料 M4P4 の圧痕とき裂の顕微鏡写真を図 5.9 に示す。配合条件 P1 の場合、Fe 含有量が多くなるにつれて、破壊靱性値は 3.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ から 4.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ まで緩やかに増加した。また、C 含有量が P4 へと多くなるにつれて破壊靱性値も上昇した。P4 の場合は 4.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ から 5.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ まで増加した。いずれの C 配合率であっても、Fe 含有量による破壊靱性値の変化は同様の

傾向を示した。Fe含有量が25%のFe-Si合金溶湯を用いた場合の破壊靱性値は、 $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であると第4章で示した。Si溶湯を用いた反応焼結法で作製されるSiCでは $3.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ という報告がある[132]。本研究では、Fe含有量を増加させることで、これまでに報告されている反応焼結法で作製されたSiCよりも約2倍の靱性値を示すことがわかった。

図5.9のFe含有量が25%から50%に増加するときの破壊靱性値の傾きが最も大きくなった。Fe含有量が25%までの合金溶湯を用いた場合には、SiC粒子の周りにSi相が存在する。また、Fe含有量が50%より多い場合、Si相は見られず FeSi_2 と FeSi の混合相となる。これらの相はSi相よりも高い靱性を示すとされている[103]。Siの相が増加することで破壊靱性値が大きく低下すると考えられる。また、破壊靱性値が最も高い試料M4P4の圧痕例を見ると、菱形の圧痕の角から伸びるき裂が4本確認された。このとき、圧痕の周囲の多くは灰色の相(SiC)であり、白色部は FeSi_2 と FeSi の相であった。破壊靱性値を上昇させるには、図5.2や図5.5に示したようにSiC相の増加とSi、 FeSi_2 および FeSi の相を微細化することが重要であると考えられる。

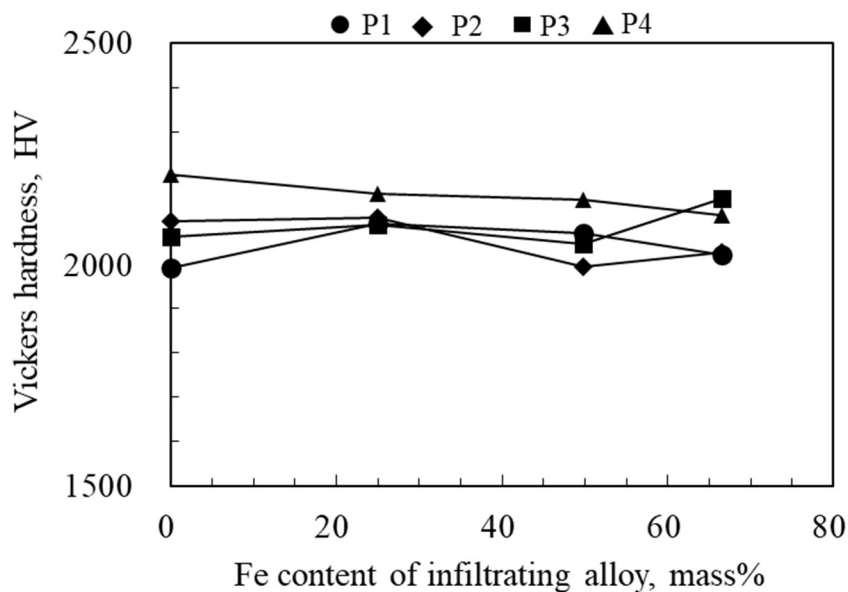


図 5.8 二次焼結後試料のビッカース硬度に及ぼす浸透用合金のFe含有量の影響

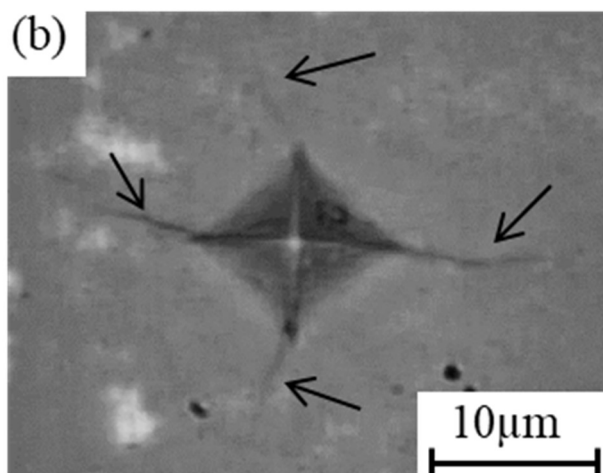
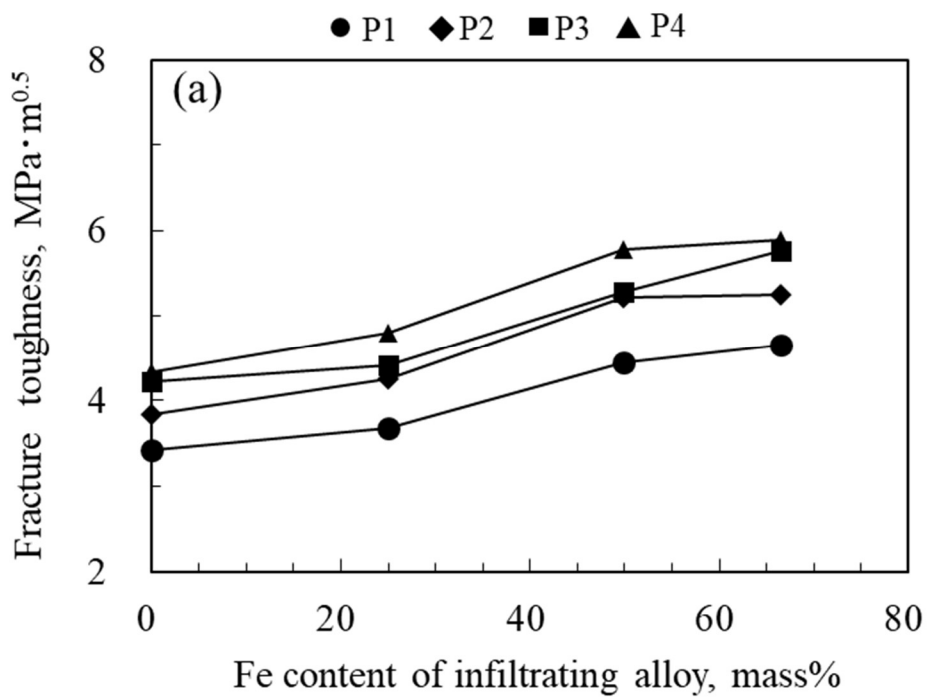


図 5.9 二次焼結後試料の(a)破壊靱性値に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響, ならびに(b)試料 M4P4 の圧痕およびき裂の顕微鏡写真. 矢印は圧子押込み時に導入されたき裂を示す

5.3.4 電気抵抗率

各配合条件における二次焼結試料の電気抵抗率に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響を図 5.10 に示す. Fe 含有量が多くなるにつれて, いずれの配合条件の試料においても電気抵抗率は低下した. 浸透用合金として 25%の Fe が含まれることで, 電気抵抗率は Si が 100%のときよりも約 1 桁低下した. しかしながら, Fe 含有量が 25%以上に増加しても電気抵抗率は緩やかに低下するだけで, 66%までは大きな低下は見られなかった. また, Fe 含有量が 66%のときに配合条件が P4 から P1 に変化すると, 電気抵抗率は $4.0 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ から $1.5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ まで低下し, 条件 P1 の場合で電気抵抗率は最も低くなった. 一方, 一次焼結体の C 含有量が増加すると電気抵抗率の上昇が見られ, 条件 P4 の場合では Fe 含有量が 66%の合金溶湯で $6.5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ となった. これは, 焼結組織内の SiC の面積率が増加することで, SiC よりも抵抗率の小さい Si, FeSi_2 および FeSi 相が組織に占める割合の低下が要因であると考えられる.

SiC セラミックスの電気抵抗率は, 添加剤や焼結条件によって大きく影響される. 加圧加熱法による焼結助剤無添加焼結体で約 $10^{-4} \Omega\text{m}$, Al 系助剤添加焼結体で $10^{-1 \sim 3} \Omega\text{m}$, B 系助剤添加焼結体で $10^{2 \sim 9} \Omega\text{m}$ といった幅広い値を示す[127, 135]. また, Si は半導体材料として使われることから, SiC と同様に作製条件によって抵抗率が大きく異なり, 目安として $10^{-1 \sim 2} \Omega\text{m}$ とされている. FeSi_2 や FeSi の抵抗率は SiC と同様に添加物によって大きく変化するが, SiC の抵抗率よりもやや低い $10^{-5 \sim 3} \Omega\text{m}$ を示す[102, 134, 136]. 本研究で作製した SiC は原料 SiC と反応焼結によって生成する SiC があり, また Si や Fe-Si 合金溶湯を用いていることから, 測定された抵抗率は SiC, Si, FeSi_2 や FeSi の各相を合わせた複合的な値を示している. Fe-Si 合金の Fe 含有量が増加すれば, Si よりも抵抗率が数桁小さい FeSi_2 や FeSi 相の晶出量が増えるため, 抵抗率は急激に低下すると考えられる. しかしながら, Fe 含有量が 25%以上になると FeSi_2 や FeSi 相の増加も緩やかになり, 電

電気抵抗率への影響が小さくなることがわかった。これは上述のように、 FeSi_2 と FeSi の相は Si 相に比べて電気抵抗率を下げる効果があるが、溶湯の Fe 成分の変化によってそれらの相割合の変化が小さいことが要因であると考えられる。

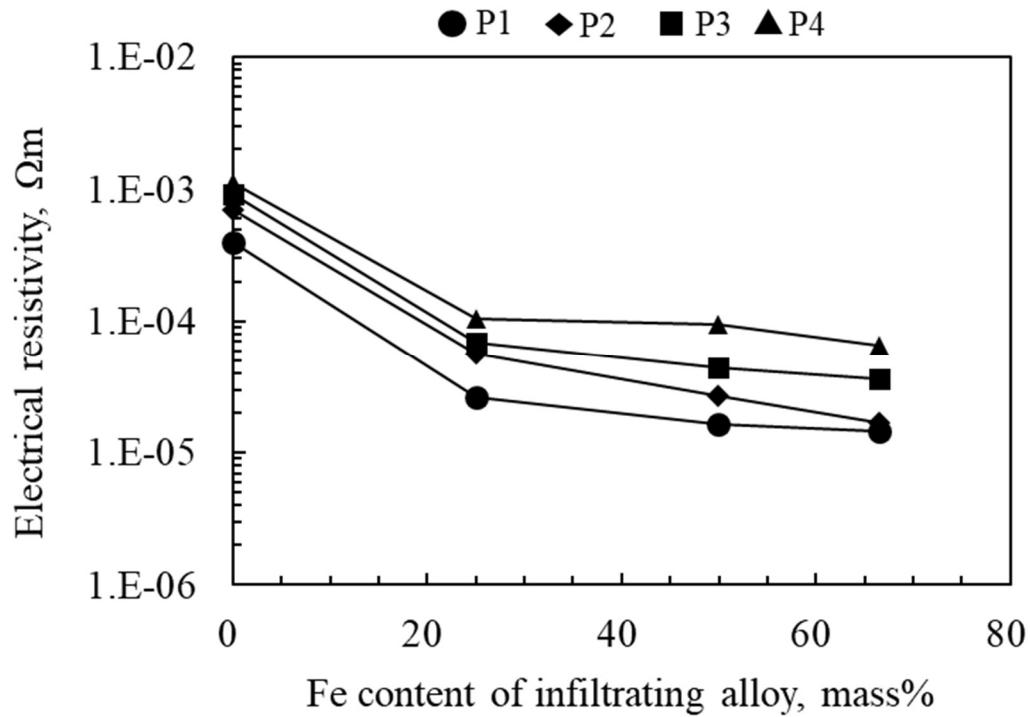


図 5.10 二次焼結後試料の電気抵抗率に及ぼす浸透用合金の Fe 含有量の影響

5.4 結言

一次焼結体の配合組成および浸透用合金溶湯の組成を変化させて、二段反応焼結により SiC 焼結体を作製し、得られた組織や機械的性質について検討を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量を変化させても、組織中の SiC の存在率にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。また、Fe 含有量が 25%までの溶湯によって焼結した組織は SiC, Si および FeSi₂ の相、66%までの溶湯では SiC, FeSi₂ および FeSi の相で構成されることが明らかになった。
- (2) 浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量を 66%まで増加させると、破壊靱性値は 1.3 倍程度上昇することがわかった。また、一次焼結体の C 量が増えるほど破壊靱性値は向上し、本研究では破壊靱性値の最大値として 5.9 MPa·m^{0.5} を得た。
- (3) 電気抵抗率は、浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量が 25%までは急激に低下し、それ以上では緩やかに減少することがわかった。また、Fe 含有量が 66%の場合では Fe を含まない Si 単体の場合に比べて、電気抵抗率は 1 桁以上低下し、最小値として $1.5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ を示した。

第6章 実証評価

6.1 新規 SiC セラミックス製造方法

本論文で検討した Fe-Si 合金を用いる二段反応焼結法によって、SiC セラミックスに対して精密加工が適用可能となった。さらに研究を進め、現在では接合処理が可能な新しい製造方法を開発している。その製作工程を図 6.1 に示す。工程順序は、原料粉末の混練、プレス成形、一次反応焼結、一次加工、接合準備処理、二次反応焼結、仕上げ加工である。これまでの研究の結果、一次焼結から二次焼結までの体積変化率は 0.06%以下に抑えることができ、ニアネットシェイプ工程となることを確認している。放電による加工 (EDM) では、銅やグラファイト電極を使った形彫加工と Cu-Zn 等の合金線を使ったワイヤー加工が適用できる。市販の加工機を用いて鋼材と同じように SiC セラミックスの精密な加工ができることを確認している。

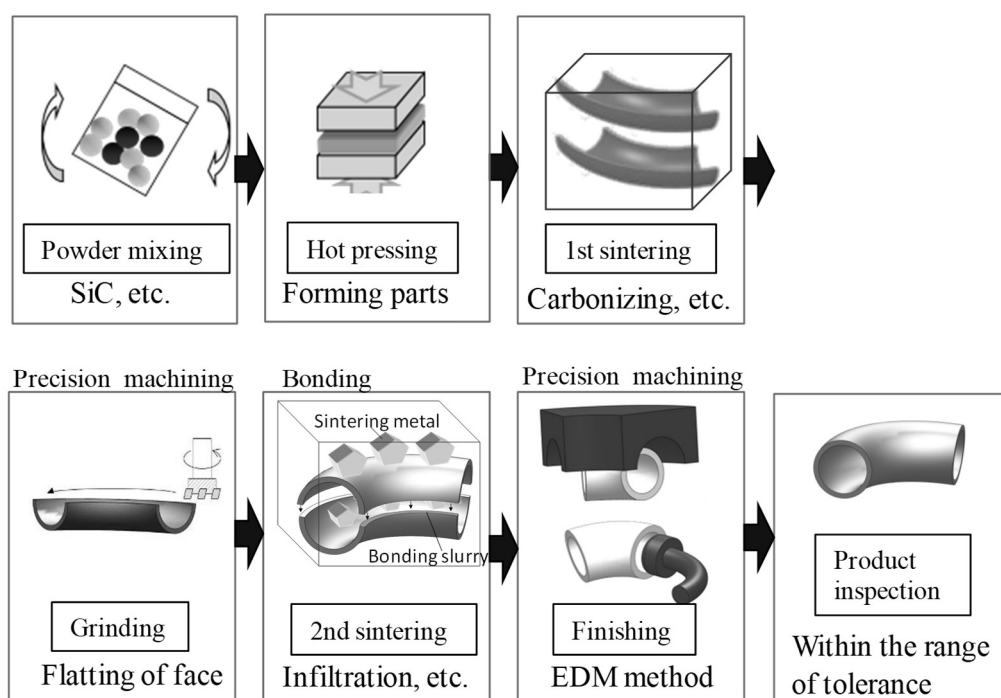


図 6.1 接合および精密加工を可能にした二段反応焼結法

接合処理に関しては、二次焼結前に一次焼結体の部品同士の接合面を隙間なく合わせておき、二次焼結時にその接合境界部にも溶湯浸透させることで、部材同士の接合が可能としている。これにより、プレス加工では成形できないパイプ等の形状の製作が実現できるため、さらに適用の範囲が広がると考えられる。

6.2 精密加工技術の確立

図 6.2 に形彫放電加工機とワークの取付例を示す。放電加工は、アーク放電によって瞬時にワークを溶かし表面の一部を取り去る加工方法である[99, 100]。本研究で作製した SiC は独自で開発した材質であるため、市販設備の標準仕様では実例がなく、電極の材質とワークである SiC の加工性を十分に把握しなければならない。そこで、放電加工条件と電極の消耗量やワークの表面粗度、加工時間の条件設定の最適化を行った。

Cu の電極を用いて、形彫放電加工テストを行った。その結果を図 6.3 に示す。電極サイズは 10mm × 20mm とした。加工面は印加電流が高いと焼け爛れたような肌になった。放電加工の電流設定値を小さくするにつれて加工後の表面粗度は小さくなったが、その反面、点状の異常放電が発生しやすくなり数点の凹みが生じた。これは、放電アークが表面上で突起している場所や局所的に導電性が高い場所に集中し、多くの電流が流れ高温になったため、点状に焦げたと考えられる。この現象は、局所的な気孔の集まりや組織成分の偏りによって生じやすいと考えられる。それでも、緻密な焼結体（例えば第 4 章の試料 10SiC や 2SiC-1C-1Si など）を用いて、放電加工の条件（揺動、ジャンプ等）を調整することで Ra 0.5 μ m および Rz 9 μ m の粗度まで抑えることが可能となり、目標としていた加工精度 10 μ m 以下を達成することができた。同様にワイヤー放電加工でも条件設定のために試験を繰り返し、加工条件の最適化を行った。その結果により、ワイヤー放電加工面の粗度も Ra 10 μ m 以下に抑えることができた。

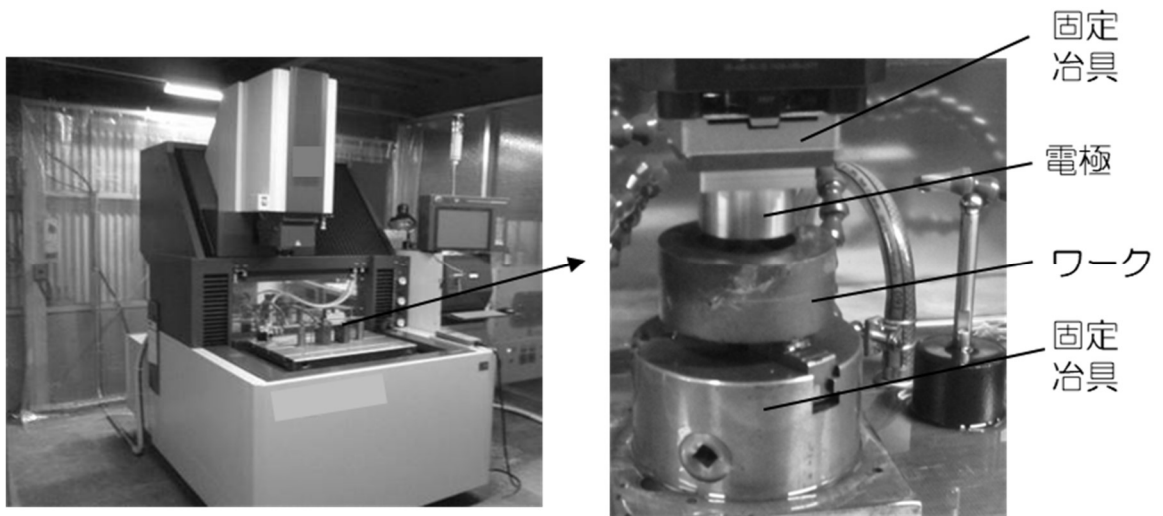


図 6.2 3次元形彫放電加工機とワークの取付例

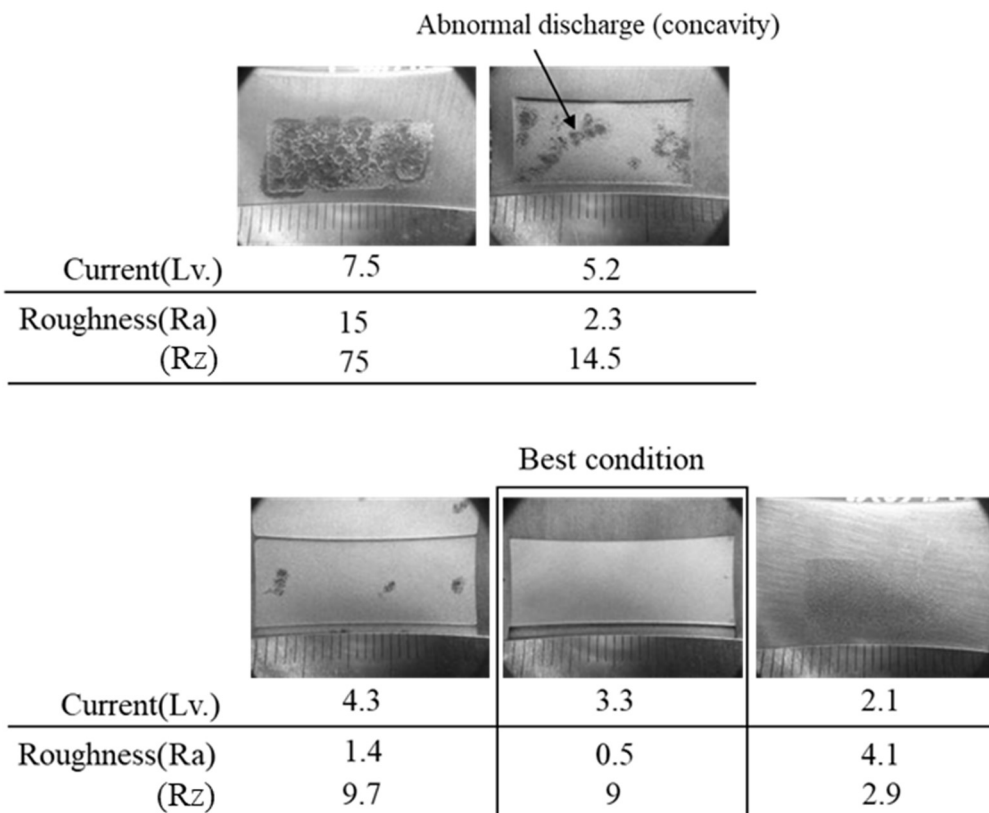


図 6.3 放電条件の最適化

6.3 SiC 製加工用チップの製作

一次焼結体の加工において、従来の超硬合金製加工用チップを用いた場合はチップの損耗が激しく、目標の粗度に仕上げるには多くのチップが必要であった。そのため、一次焼結の加工において多くの費用が発生していた。これは、被加工物である一次焼結体の中には超硬合金よりも硬い SiC 粒子が多く混在していることから、即時にチップの刃先が摩耗することが要因と考えられる。

そこで、開発した SiC セラミックスを用いてフライスチップを試作した。形状は超硬合金製チップと同様にし、その外寸は 10mm × 10mm × 2mm とした。まず、ワイヤー放電加工機により 50mm × 50mm × 2mm の板材からチップを 4 枚切り抜いた後に、チップエッジを形彫放電で鋭利に仕上げた。SiC 製チップは図 6.4 に示すように、フライス加工用ホルダーに 4 枚のチップを取り付けることができた。被加工材は 30mm × 30mm × 100mm の一次焼結体とし、バイスを用いて固定した。加工条件は、主軸回転数 500min⁻¹、送り速度 200mm/min、切込み 0.3mm、距離 3000mm とした。加工テスト後に粗度計を用いて、表面の粗度と高さプロファイルを調査した。加工精度の相対評価のため、SiC 製と市販の超硬合金製の 2 種類チップを用いて比較テストを行った。加工後の表面形状のプロファイルを図 6.5 に示す。超硬合金製に比べて SiC 製チップで加工した面の表面形状は、凹凸が少なく全体的に平滑な面となった。超硬合金製チップを用いた加工面の平均粗度は Ra 10μm に対して、SiC 製チップの場合は Ra 2.2μm であり、加工後の表面粗度を 1/2 倍以下に低減できる効果があることが確認された。一次焼結体のフライス加工において、加工精度 10μm 以下を達成した。

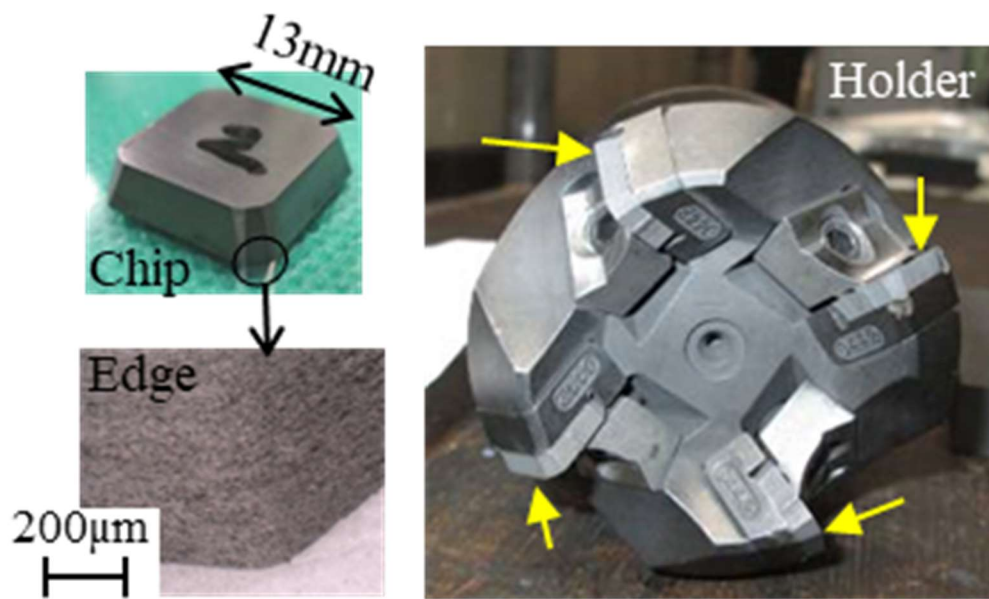


図 6.4 フライス加工用 SiC 製チップ

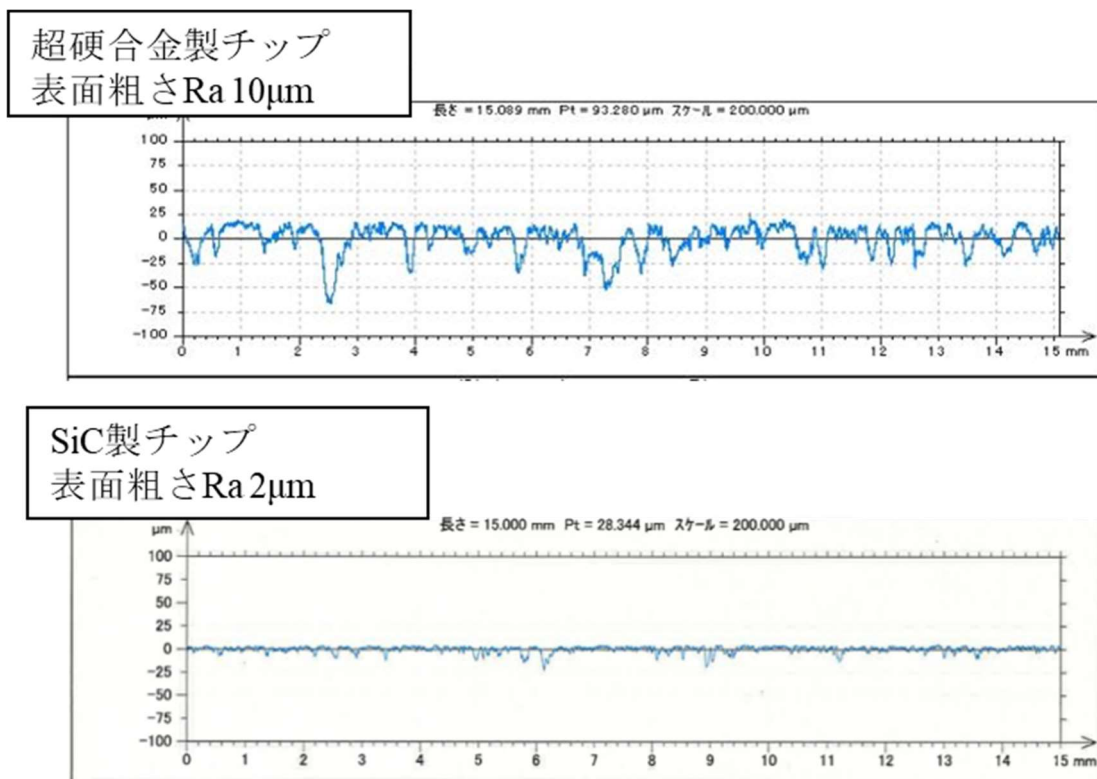


図 6.5 一次焼結体加工後の表面粗度比較

6.4 SiC 製ガイドローラーの製作

線材棒鋼圧延ラインに使用されるガイドローラーにおいて、開発した SiC セラミックスを適用する検討を行った。図 6.6 に示すガイドローラーは、圧延棒鋼材の通過方向に対して 2 個横並びで向かい合うよう対面に設置され、圧延材が圧延用スタンドに入る際に所定のロール溝へと適切に導く役目として用いられる。この圧延材は、直径 15mm 前後の丸棒鋼であり、約 1000°C と高温で約 20 km/h の高速度で通過する。圧延材は通過するスタンドによって長さが異なるが、仕上げ圧延となると数十 m にもなる。そのため、圧延材とローラーが直接接触する時間が長くなり、圧延材からの熱がローラーに伝わる量が増加する。そのため、常にローラーは大量の水によって冷却されている。それにより、ローラーは圧延材からの衝撃だけでなく、圧延材による加熱と水による冷却が繰り返し行われ、ローラーが受ける熱の衝撃、酸化、疲労を受ける頻度は高いと考えられる。したがって、ガイドローラーは圧延材との接触による摩耗や熱による衝撃が大きい部材の一つとされ、一般的に高クロム鋳鋼や WC-Co 系超硬合金の材料が使われている。

しかしながら、十分な水冷がなされていてもローラーの表面には亀甲状のクラックが入ることが多く (WC-Co 系超硬合金材で深さ 100 μ m 程度)、現行の材料においても耐酸化性や耐熱性の面で課題がある。そこで、ローラーの破断を未然に防ぐため、ローラーに対しての圧延材通過量が約 5,000ton に到達する度、外周面 1~2mm の改削による表面の微小なクラックの除去が必須となっている。外周面の改削は廃棄径に到達するまで繰り返され (10~20 回)、ローラーの廃棄目安は圧延通過量が約 50,000ton とされている。鋼材メーカーは通常複数の圧延ラインを持っており、数十個もあるガイドローラーの摩耗状況を個々に管理し、改削が必要なローラーに対しては都度圧延ラインを停止しメンテナンスを行っている。

ここで、開発した SiC セラミックスと現行のローラー材である超硬合金の物性を比較する[137-139]。超硬合金の曲げ強度は 1.7 GPa であり、SiC セラミックス

の曲げ強度である 0.29 GPa の約 6 倍である。耐衝撃性を一つの指標としてみれば、SiC セラミックスに比べて超合金は非常に優れており、高い衝撃や負荷を受ける環境下の使用に適している。一方で、耐熱衝撃性に対する評価すると、ローラーと圧延材の温度差を 900K、熱伝達係数 $5,000 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ と仮定した場合、ローラーに発生する熱応力は、超合金材は 494 MPa で、SiC セラミックスでは 69 MPa と見積もられた。したがって、熱応力は SiC セラミックスの方が超合金に比べて約 1/7 倍と低くなるため、高い熱衝撃が生じる環境下では超合金よりも SiC セラミックスの方が適していると考えられる。

図 6.7 にガイドローラーの寸法を示す。ローラーの直径は 64mm で、圧延材との接触する外周面はフラット形状である。ローラーの内側には規格品のベアリングが装着されるため、特に内径の公差許容値は $\pm 0.025\text{mm}$ 、表面粗さは Ra 1.6 μm 以下となっており、厳密に管理されている。したがって、加工精度は 1/1000mm 級が必要である。加工条件を最適化した結果、ローラーに関わるすべての公差を満足できる加工条件を見出し、SiC 製ガイドローラー試作品を完成させた。それにより、ローラーの試作品は実機使用の条件を満足し、国内の棒鋼線材メーカーの実機にオンライン投入が実現した。現在も継続して実証試験を行っている。図 6.8 に SiC 製ガイドローラーの設置状況を示す。SiC 製ローラーは、2018 年の初期投入から連続使用され、2019 年 12 月には改削のメンテナンスを一切行うことなく、圧延材の総通過量 50,000ton を突破した。この結果、従来材と比べると SiC 製のローラーは、10 倍以上の耐久性があることが示された。図 6.9 に使用前と 30,000ton 使用後のローラーの表面粗度を示す。表面粗度はいずれも Ra 10 μm 程度であり、高さプロファイルを見ると、平均摩耗量が僅か 20 μm であった。さらに、工場出荷時の表面状態とほぼ変わらないことが明らかになった。この結果により、SiC 製ガイドローラーは非常に高い耐摩耗性を示すことが認められ、SiC は飛躍的に突出した材料であることが実証された。

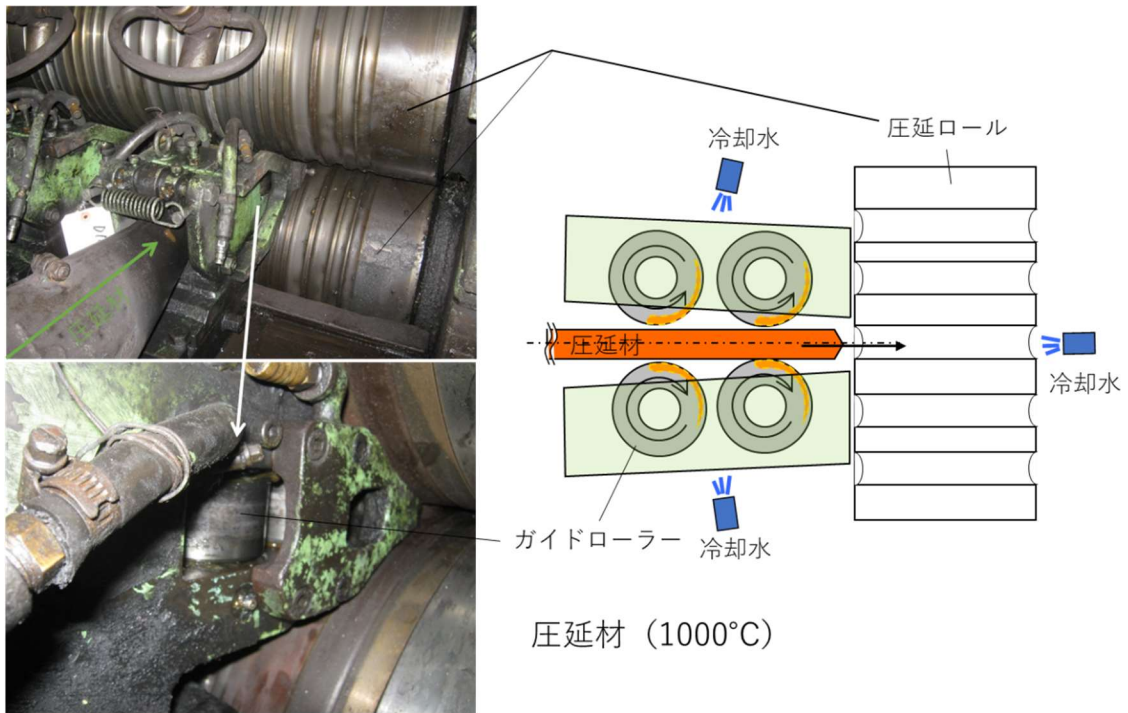


図 6.6 ガイドローラーの使用環境

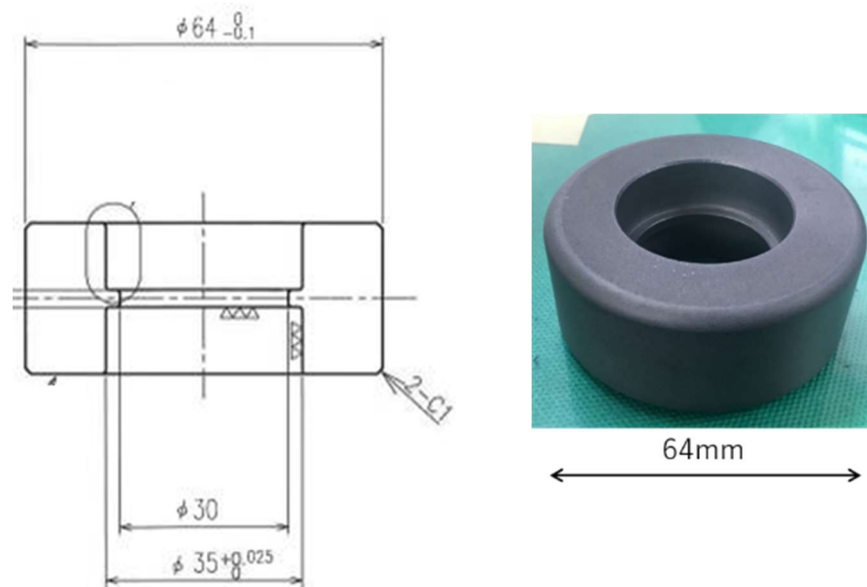


図 6.7 ガイドローラーの図面および SiC 製ガイドローラーの外観



図 6.8 SiC ガイドローラー設置状況

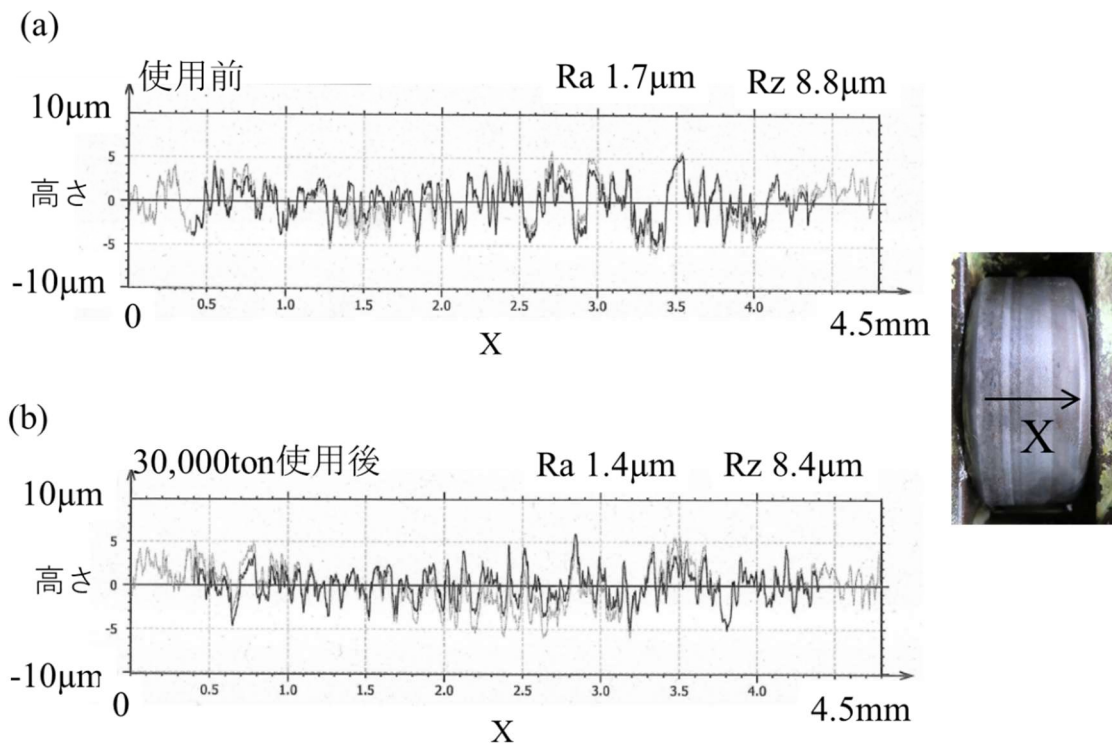


図 6.9 ガイドローラーの (a)使用前および (b)30,000ton 使用後の表面粗度

6.5 結言

Fe-Si 合金を用いた二段反応焼結法によって作製した SiC セラミックスに対して放電加工を適用することで、SiC セラミックスの特長を維持しつつ精密な加工ができるようになった。それにより、新しい SiC セラミックス製品として実証評価を行うことができた。得られた知見を以下にまとめた。

- (1) 二次焼結体の放電加工面粗度は、最小で Ra 0.5 μ m および Rz 9 μ m となり、目標としていた加工精度 10 μ m 以下を達成することができた。
- (2) WC-Co 系超硬合金に代わる同形状の SiC 製フライスチップの製作に成功し、本研究で検討した二段反応焼結法における一次焼結体の寸法加工で用いることができた。超硬合金製に比べて SiC 製のチップを用いた加工後の表面粗度は、Ra 2 μ m となり約 1/5 倍の平滑化が実証された。
- (3) SiC 製ガイドローラーについては、要求公差をすべて満足できる精密加工方法の確立より試作品を完成させた。製作した SiC 製ローラーは、国内鋼材メーカーにおいて従来材 (WC-Co 系超硬合金材) と同じ環境で使用され、実機への投入による評価試験が実現できた。その結果、従来材よりも本研究で開発した SiC 材は 10 倍以上の耐久性を示し、突出した性能をもつことを実証した。

第7章 総括

製鉄所，発電所，化学プラントなどにおける連続操業では，設備の破損や事故を防ぐための保全作業が常に行われている．設備の部材の経年劣化は設備の稼働とともに生じるが，稼働状況によっては局所的な摩耗が原因で，部材が想定寿命より短い期間で破損することもある．ほとんどの部材は摩耗状況を逐次管理され，設備が不慮の事故で長期停止に至らないように安全を考慮して，摩耗した部材は早期に頻繁に交換されている．したがって，メンテナンスの頻度を下げるとは，生産性の向上および競争力を高めることに直接繋がることから，部材のコスト削減および長寿命化の課題に対して，現在使用されている材料よりも安価で優れた耐摩耗性を有する材料が望まれている．

SiC セラミックスは，耐摩耗材として現在の主流である高クロム鋳鉄材よりも軽量，高硬度，高温安定性，高耐摩耗性，高耐腐食性，高熱伝導率といった優れた特長をもち，上述の要望に応えられる材料である．しかしながら，SiC セラミックスの適用を拡大するには，靱性の向上と加工コストの低減および精密加工が可能であることが必要となると考えられる．特に，精密加工を実現するためには，SiC セラミックスの電気抵抗率を低下させ，放電加工を利用することが有効である．本研究では，SiC セラミックスの適用拡大の課題を解決するための新しい作製方法として，溶湯浸透による二段反応焼結法を提案している．また，浸透させる溶湯には Si および Fe-Si 合金を用い，二段反応焼結法の最適化とその焼結体の特性評価を行った．

第1章では，研究の背景を述べた．さらに，本研究で新たに提案した二段反応焼結法の特徴と Fe-Si 合金の特性を示し，本研究の目的について述べた．

第2章では，新しい SiC 焼結体の作製方法として，浸透用金属に Si を用いた二段反応焼結法について検討した．SiC, Si, C 粉末および樹脂粉末を出発原料とし

て焼結を行った。得られた一次焼結体は、市販のエンドミルやフライスを用いた加工が可能であり、崩壊することなく高い寸法精度の加工を自由に施すことができた。また、二次焼結では溶融 Si が微小の SiC 粒子の間に充填し、結果的に緻密な組織が得られた。Si 溶湯は一次焼結体の気孔に沿って内部へ浸透するため、SiC の面積率を高めることおよび溶湯による気孔を埋めることをバランス良く制御することが重要であることを示した。Si を用いて二段反応焼結により作製した SiC 焼結体の特性は他の製造方法と同水準であることが確認され、新しい製造方法として十分に有効性があることを確認した。

第 3 章では、第 2 章で提案した Si の溶湯浸透による二段反応焼結法で作製した SiC 焼結体に対して、アブレシブおよびエロージョンの摩耗特性について検討した。ここでは、原料粉末の一つである SiC 粉末の粒径を $5\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ まで変化させて、それぞれの摩耗試験における摩耗率に及ぼす原料 SiC 粉末粒径の影響を調査した。アブレシブ摩耗率は、原料 SiC 粉末の粒径によらずほとんど一定になった。アブレシブ摩耗率は、平均で $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ となることがわかった。一方、エロージョン摩耗率は、SiC 粉末粒径に依存し、原料 SiC 粒径 $20\mu\text{m}$ 以下にすることで、粒径 $150\mu\text{m}$ の場合よりも 1 桁以上の摩耗率が低下することがわかった。最も粒径が小さい $5\mu\text{m}$ の粉末で作製した SiC 焼結体の摩耗特性は、いずれの摩耗試験でも優れた結果を示した。エロージョン摩耗率の低下は、微細な SiC 粒子を分散させ、SiC 粒子間距離を短くすることで、ショットからの Si 相や FeSi_2 相の損傷を小さくすることが重要であると考えられる。したがって、SiC 焼結体は耐摩耗材料として優れた特性を示すことが明らかになった。

第 4 章では、原料粉末の C 配合量を変化させ、Si の代わりに浸透用合金として Fe-75%Si 合金を用いて二段反応焼結により作製した SiC 焼結体の組織や特性について検討した。組織は SiC 相の他に Si, FeSi_2 や FeSi 相で構成され、これらの相は SiC 粒子の周りをほとんど隙間なく取り囲むように存在していることがわかっ

た. C 含有量の増加により SiC 相の割合が上昇する. それに伴い, Si 相は減少し, FeSi₂ や FeSi 相が細かく, 広く分布する傾向を示した. C 含有量の増加によって最大で 2%程度の寸法変化が生じ試料には割れが発生するが, FeSi₂ 相の増加と微細な基地組織の均一化により破壊靱性値が 2 倍程度改善した. Fe-75%Si 合金を用いた SiC 焼結体の摩耗特性は, 第 3 章で示した Si を用いた焼結体とほぼ同じ値を示し, SiC の高い耐摩耗性を維持できることが明らかになった.

第 5 章では, 浸透用合金に用いる Fe-Si 合金の Fe 濃度と原料粉末の配合を変化させて, 二段反応焼結により作製した SiC 焼結体の組織や特性を評価した. 浸透用 Fe-Si 合金の Fe 濃度を変化させても, SiC の存在比にほとんど影響を及ぼさないことがわかった. Fe-Si 合金の Fe 濃度を 66%まで増加させると, 破壊靱性値は 1.3 倍程度向上することがわかった. 破壊靱性値の最大値として 5.9 MPa·m^{0.5}を得た. 電気抵抗率は, 浸透用 Fe-Si 合金の Fe 含有量が 25%までは急激に低下し, 25%より増える場合では緩やかに減少することがわかった. また, Fe 含有量が 66%の場合では Fe を含まない Si 単体の場合に比べて, 電気抵抗率は 1 桁以上低下し, 最小値として $1.5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ を示した. Fe 濃度の増加によって Si 相に代わり FeSi₂ や FeSi 相が晶出し増加することと, さらにそれらの相の微細化により, 破壊靱性値は上昇しまた電気抵抗率は減少することがわかった. 以上の結果から, 二段反応焼結法では焼結体の原料配合や浸透させる溶湯組成を調整することで, SiC の欠点を克服できることが明らかになった.

第 6 章では, 本研究で得られた SiC 焼結体を用いる試作品の製作および実機投入を実現させた事例を紹介した. 本研究で検討した Fe-Si 合金を用いる二段反応焼結法によるニアネットシェイプ化および放電加工の導入により, SiC セラミックスの特長を維持した精密な加工により, 高い精度で複雑な形状に対応した試作品が作製できるようになった. 二次焼結体の放電加工面粗度は, 最小で Ra 0.5 μm および Rz 9 μm となり, 目標としていた加工精度 10 μm 以下を達成することがで

きた。板状の二次焼結体から放電加工により作製したフライス用 SiC 製チップは、一次焼結体の寸法調整のためのフライス加工を施すことができた。超硬合金製に比べて SiC 製のチップを用いた加工後表面粗度は、Ra 2 μ m なり約 1/5 倍の平滑化が実証された。また、線材棒鋼の熱間圧延設備に用いられるガイドローラーでは、SiC 製の試作品として要求公差（最小部で ± 0.025 mm）をすべて満足できる精密加工方法の確立により、実機投入することができた。SiC 製ローラーはベアリングを取付けられ、従来材 (WC-Co 系超硬合金) と同じ環境で実証評価を行っている。その結果、従来材よりも SiC 材は 10 倍以上の耐久性を示し、突出した性能をもつことを実証した。これらの実証結果から、本研究で検討した二段反応焼結および Fe-Si 合金を用いた溶湯浸透法による SiC セラミックスの作製方法は、SiC の優れた特長を示しつつ、高い精度の寸法加工が可能となった。SiC セラミックスは、高温雰囲気で高い衝撃性のある環境においてその特性を十分に活かされた実証評価により、優れた耐久性を示すことが明らかになった。

今後の展望として、本論文で検討した SiC セラミックスの製造方法によって、SiC セラミックスの適用は大きく展開できると考えられる。ローラー以外でも製鉄所や発電所などのプラントだけでも高性能で軽量の耐摩耗性材料を求めている箇所は多く、国内だけでなくその要望があり世界的な市場は大きいと考えられる。さらに、SiC の高温雰囲気における性能は他の材料では示すことができない優れた特長であり、耐摩耗材料としてだけでなく他分野にも多くの用途があると考えられ、SiC セラミックスを材料として適用するためには、使用環境に合わせた材料特性の最適化が必要である。本研究で確立した SiC セラミックスの製造方法を用いれば、原料配合の調整と浸透用合金の選択を行うことができ、使用される環境に適切な SiC セラミックス特性の改善が可能となるため、これまで以上に SiC セラミックス材料の幅広い展開が大いに期待される。

参考文献

- [1] 長谷亜蘭：表面技術 65 (2014) 556
- [2] 佐々木信：ふえらむ 22 (2017) 17
- [3] 清水一道，楠本賢太：鑄造工学 88 (2016) 234
- [4] 相場宏之，石川信之，樋山里美，村上哲也：栃木産業技術センター研究報告 12 (2015) 29
- [5] 小奈浩太郎：室蘭工業大学博士論文 (2017) 2
- [6] 大野京一郎，吉永宏：フジコー技報 15 (2007) 49
- [7] 松原安宏，笹栗信也：鑄造工学 68 (1996) 1099
- [8] 後藤邦夫，間瀬俊朗：鑄造工学 77 (1991) 107
- [9] 坂下撰：材料 21 (1972) 496
- [10] 牟禮慎太郎，清水一道，楠本賢太：室蘭工業大学地域研究開発センター報告 24 (2014) 32
- [11] 野口学，八鍬浩，宮坂松甫：エバラ時報 219 (2008) 39
- [12] 笹栗信也，山本郁，横溝雄三，清水一道，松原安宏：鑄造工学 82 (2010) 667
- [13] 佟慶平，加藤治，鈴木俊夫，梅田高照：鑄物 62 (1990) 821
- [14] 橋本光生，西山泰行，笹栗信也，松原安宏：鑄造工学 79 (2007) 23
- [15] 中條靖男，清水一道，楠本賢太，原宏哉：鑄造工学 88 (2016) 264
- [16] 楠本賢太，清水一道，松元秀人：鑄造工学 88 (2016) 258
- [17] 藤田武男，藤田聖之，沢本章，大城桂作：鑄造工学会 62 (2000) 662
- [18] 池邊政昭：素形材 52 (2011) 7
- [19] 鈴木寿：日本金属学会会報 18 (1979) 3
- [20] 土屋信次郎，福田雅秀，中井毅，鈴木壽：粉体および粉末冶金 38 (1990) 54
- [21] 山本豊樹，和田和実，鹿子慎太郎，樋口暁：新日鐵住金技報 402 (2015) 2
- [22] 経済産業省：発電用火力設備の技術基準の解釈，平成 25 年 5 月 17 日

- [23] (株)三菱総合研究所：平成 28 年度製造基盤技術実態等調査報告書 (2017)
- [24] 京セラ(株) セラミックスカタログ (2019)
- [25] A. Amanov, Y.S. Pyun, J.H. Kim, S. Sasaki: Tribology International 74 (2014) 28
- [26] 佐々木王明, 小川泰弘：川崎製鉄技報 24 (1992) 155
- [27] 久保工業(株)：セラミックス工法 (2011)
- [28] 岩佐美喜男, 木下実：J. Ceram. Soc. Japan 108 (2000) 206
- [29] S.J. Cho, C.D. Um: J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1247
- [30] K.-H.Z. Gahr, R. Blattner, D.-H. Hwang, K. Pohlmann: Wear 250 (2001) 299
- [31] K.-H.Z. Gahr: Tribology International 31 (1998) 587
- [32] Y. Zhan, G. Zhang: Materials Letters 58 (2003) 4583
- [33] M.S. Suh, T. Hinoki, A. Kohyama: Tribology Letters 41 (2010) 503
- [34] 花田喜嗣, 吉永宏, 藤田和憲: フジコー技報 17 (2009) 43
- [35] 花田喜嗣, 園田晃大, 牟田敏克, 肖陽：フジコー技報 20 (2012) 28
- [36] 肖陽, 花田喜嗣, 永吉英昭：フジコー技報 21 (2013) 26
- [37] K.F. Knippenberg: Phillips Res. Rept. 18 (1963) 161
- [38] 経済産業省：レアメタル・レアアース等の代替材料・高純度化技術開発プロジェクト事後評価試料 (2014)
- [39] 鹿毛秀彦：鑄造工学 84 (2012) 667
- [40] A.H. Rashed: Properties and Characteristics of Silicon Carbide, Poco Graphite, Inc., (2002)
- [41] 日本学術振興会高温セラミック材料第 124 委員会:SiC 系セラミック新材料, 内田老鶴圃 (2013) 344
- [42] R.G. Munro: J. Phys. Chem. Ref. Data. 26 (1997) 1202
- [43] G.L. Harris: Properties of Silicon Carbide, Howard University (1995) 3

- [44] 社団法人日本セラミックス協会：セラミックス工学ハンドブック応用 (2002)
113
- [45] R.W. Rice, C.C. Wu, F. Borchelt: J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2539
- [46] K. Raju, D.-H. Yoon: Ceramics International 42 (2016) 17947
- [47] G. Magnani, A. Brentari, E. Bruresi, G. Raiteri: Ceramics International 40 (2014) 1759
- [48] T.-Y. Cho, Y.-W. Kim, K.J. Kim: J. Euro. Ceram. Soc. 36 (2016) 2659
- [49] M. Mehr, D.T. Moore: J. Mater. Sci. 50 (2015) 7000
- [50] J. Fan, P.K.-H. Chu: Silicon Carbide Nanostructures Fabrication, Structure and
Properties
- [51] L.K. Fevel, D.R. Petersen, C.K. Saha: J. Mater. Sci. 27 (1992) 1913
- [52] C. Cheng, V. Heine, I.L. Jones: J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 5097
- [53] T.L. Daulton, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis: Science 296 (2002) 1852
- [54] 萩原好人：九州大学博士論文 (2014) 7
- [55] 前田榮造：セラミックス 54 (2019) 140
- [56] 信濃電気精錬(株) カタログ 炭化ケイ素製品 シナノランダム
- [57] 宇治原徹：次世代自動車地域産学官フォーラム (2011)
- [58] 柿本浩一，中野智：J. Vac. Soc. Japan. 60 (2017) 313
- [59] 四戸孝：東芝レビュー 59 (2004) 49
- [60] 恩田正一：筑波大学博士論文 (2013) 1
- [61] (株)矢野経済研究所：平成 25 年製造基板技術実態等調査報告書 (2014) 27
- [62] 前田典生，倉田昌明，鮫島良二：日本機械学会 79 (2013) 763
- [63] 後藤幸生：ターボ機械 23(1995) 24
- [64] H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Japan 119 (2011) 218
- [65] 伊藤義康，須山章子：東芝レビュー 61 (2006) 72
- [66] H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Japan 110 (2002) 877

- [67] J.H. Eom, Y.W. Kim, S. Raju: J. Asian Ceram. Soc. 1 (2013) 220
- [68] 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一 : J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 286
- [69] P. Sajgalik, J. Sedlacek, Z. Lences, J. Dusza, H.T. Lin: J. Euro. Ceram. Soc. 36 (2016) 1333
- [70] E. Pernot, P.P. Rejmankova, M. Anikin, M.Pons: FED Journal 2 (2000) 11
- [71] J.N. Ness, T.F. Page: J. Mater. Sci. 21 (2010) 1377
- [72] A. Shimamura, M. Fukushima, M. Hotta, T. Ohji, N. Kondo: J. Ceram. Soc. Japan 123 (2015) 1106
- [73] M. Aghajanian, C. Emons, S. Rummel, P. Barber, C. Robb, D. Hibbard: Soc. Photo-Optical Inst. Eng. 88370J (2013)
- [74] J. Moon, A.C. Caballero, L. Hozer, Y.M. Chiang, M.J. Cima: Mater. Sci. Eng. A298 (2001) 110
- [75] H.Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, S. Kimura: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 3803
- [76] K. Nakano, A. Kamiya, H. Ogawa, Y. Nishino: J. Ceram. Soc. Japan 100 (1992) 472
- [77] H. Kishimoto, K. Ozawa, O. Hashitomi, A. Kohyama: J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 748
- [78] 鈴木道之, 井上良幸, 佐藤光彦, 石川敏弘, 合田公一 : 材料 52 (2003) 681
- [79] 谷英治, 菖蒲一久 : J. Ceram. Soc. Japan 105 (1997) 703
- [80] 谷英治, 菖蒲一久, 渡辺忠彦: J. Ceram. Soc. Japan 102 (1994) 210
- [81] T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh, Y. Goto: J. Ceram. Soc. Japan 107 (1999) 327
- [82] 伊藤義康, 須山章子 : 材料 57 (2008) 304
- [83] 須山章子, 亀田常治, 伊藤義康 : 東芝レビュー 58 (2003) 46
- [84] 李相起, 石田渉, 安藤柱 : 材料 52 (2003) 674
- [85] 古澤琴風, 古町直基, 高橋宏治, 斎藤慎二, 安藤柱 : 材料 52 (2003) 998
- [86] 平塚貞人 : 鑄造工学 82 (2010) 769

- [87] 大城桂作：鑄造工学 68 (1996) 1050
- [88] 辻川正人, 川本信：鑄造工学 68 (1996) 1128
- [89] 浦島和浩：まてりあ 35 (1996) 1182
- [90] 宮原広郁：フジュー技報 23 (2015) 6
- [91] 中江秀雄, 山浦秀樹, 杉山雄大：鑄造工学 75 (2003) 29
- [92] 丸野祐策, 三村直哉, 宮原広郁, 大城桂作：日本金属学会誌 70 (2006) 554
- [93] 淺野和典, 米田博幸：鑄造工学 81 (2009) 529
- [94] 顧紅星, 中江秀雄：鑄造工学 76 (2004) 909
- [95] 山浦秀樹, 木村聡朗, 中江秀雄：鑄造工学会第 146 回全国講演大会講演概要集 146 (2005) 28
- [96] 荒岡裕司, 杉山雄大, 吉田誠, 中江秀雄：鑄造工学会第 146 回全国講演大会講演概要集 146 (2005) 29
- [97] 張志宇, 閻紀旺, 厨川常元：精密工学会春季大会学術講演会 (2010) 21
- [98] 田代治徳：職業能力開発報文誌 4 (1992) 15
- [99] 三菱電機(株)：図解 放電加工のしくみと 100%活用法, 技術評論社 (1979) 14
- [100] 福澤康, 毛利尚武：精密工学 64 (1998) 1731
- [101] A.J. Whitehead, T.F. Page: J. Mater. Sci. 27 (1992) 839
- [102] Ch. Kloc, E. Arushanow, M. Wendl, H. Hohl, U. Malang, E. Bucher: J. Alloys Compd. 219 (1995) 93
- [103] V. Milekhine, M.I. Onsoien, J.K. Solberg, T. Skaland: Intermetallics 10 (2002) 743
- [104] S. Fan, Y. Du, L. He, H. Liu, L. Cheng, L. Zhang, N. Travitzky: Tribology Int. 102 (2016) 10
- [105] 野城清, 萩野和巳：日本金属学会 52 (1988) 786
- [106] A. Ciftja, T.A. Engh, M. Tangstad: Metall. Mater. Trans. A 41A (2010) 3183
- [107] G.W. Liu, M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone: Ceram. Int. 36 (2010) 1177

- [108] T.B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, II Ed., ASM International (1990) 1772
- [109] 日本金属学会：金属データブック，丸善（2007）109
- [110] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, T. Tanaka: Materials Transactions 50 (2009) 806
- [111] 中江秀雄，吉田政法：鋳物 61 (1989) 240
- [112] 日本規格協会：JIS ハンドブック 35 セラミックス, JIS R 1634 (2003) 409
- [113] 日本規格協会：JIS ハンドブック 35 セラミックス, JIS R 1601 (2003) 249
- [114] 日本規格協会：JIS ハンドブック 35 セラミックス, JIS R 1607 (2003) 277
- [115] F. Sergejev, M. Antonov: Proc. Estonian Acad. Sci. Eng. 12 (2006) 388
- [116] H. Kitahara, Y. Noda, F. Yoshida, H. Nakashima, N. Shinohara, H. Abe: J. Ceram. Soc. Japan 109 (2001) 602
- [117] 原田光佑，新谷明喜：日補綴会誌 5 (2013) 165
- [118] 日本規格協会：JIS ハンドブック 35 セラミックス, JIS R 1650-2 (2003) 519
- [119] 長村光造，中村藤伸：軽金属 33 (1983) 55
- [120] 船引恭平，中村昌之，釣谷雅明：熱硬化性樹脂 2 (1981) 220
- [121] 柴崎芳夫，北尾英男，神戸博太郎：東京大学宇宙航行研究所報告 5 (1969) 258
- [122] 日本学術振興会高温セラミック材料第 124 委員会：SiC 系セラミック新材料，内田老鶴圃（2013）261
- [123] H. Zhou, R.N. Singh: J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2456
- [124] 京セラ(株) カタログ
https://www.kyocera.co.jp/prdct/fc/list/material/silicon_carbide/silicon_carbide.html,
accessed: Dec. 6th, 2019
- [125] 井関孝善，荒川健二，松崎浩，鈴木弘茂：窯業協会誌 31 (1983) 349
- [126] S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh: Diam. Relat. Mater. 12 (2003) 1201
- [127] 竹田幸男，中村浩介，前田邦裕，松下安男：J. Ceram. Soc. Japan 95 (1987) 860
- [128] 木村淳：エアロゾル研究 4 (1989) 192

- [129] S.K. Sharma, B.V.M. Kumar, Y.W. Kim: J. Korean Ceram. Soc. 53 (2016) 581
- [130] 平塚貞人：鑄造工学会第 161 回全国講演大会講演概要集 161 (2012) 80
- [131] アドバンス理工(株) WET-1200 : <https://advance-riko.com/products/wet-1200/>,
accessed: Dec. 6th, 2019
- [132] G. Magnani, A. Brentari, E. Bruresi, G. Raiteri: Ceramics International 40 (2014) 1759
- [133] 西田勲夫：鉄と鋼 81 (1995) N454
- [134] M.Ito, H. Nagai, E. Oda, S. Katsuyama, K. Majima: J. Mater. Sci. 37 (2002) 2609
- [135] 吉岡良樹, 小西幹郎：新規技術研究所 TECHNICAL REPORT 14 (2002)
- [136] 蔭山信夫：Ceramics Japan, 日本セラミックス協会 30 (1995) 424
- [137] 篠原耕治, 植田文洋, 棚瀬照義：粉体および粉末冶金 40 (1993) 29
- [138] 阪上楠彦, 河野信一, 山本勉：粉体および粉末冶金 49 (2001) 306
- [139] 大塚昭夫, 東郷敬一郎, 菅原宏人, 植田文洋：材料 36 (1987) 41

謝辞

本研究を遂行するにあたり，入学当初から終始きめ細やかなご指導とご鞭撻を賜りました，九州工業大学名誉教授の恵良秀則先生に謹んで深甚なる感謝の意を表します．恵良先生は，私の会社との共同研究を通して，学位論文をまとめる機会を与えていただきました．そのおかげで，研究者としての考え方を教えていただき，再び前に進むことができました．誠にありがとうございました．

本論文の主査をお引き受けいただき，また多くのご教示を賜りました，九州工業大学工学部マテリアル工学科の秋山哲也教授に厚く御礼申し上げます．並びに，本論文に関して大変有益なご助言をいただきました，マテリアル工学科の石丸学教授，徳永准教授および機械知能工学科の宮崎康次教授に深く謝意を表し，御礼申し上げます．

本研究は，私が勤めております株式会社フジコーにおける研究成果を基礎にしており，博士後期課程の就学および研究を進めるにあたり，山本厚生代表取締役会長をはじめ，萩尾寿昭代表取締役社長，技術開発センターの永吉英昭常務取締役技術開発センター長，姜孝京副センター長，園田晃大リーダー，肖陽課長，多くの会社関係者皆様の終始多大なご協力をいただくことで遂行できました．改めて，厚く御礼申し上げます．

最後に，社会人として博士後期課程入学にあたり，精神的に支えてくれたのが家族でした．妻や子供たち，両親家族には心より感謝を申し上げ，これからしっかりと恩返しができるよう精進してまいります．

令和2年3月

花田喜嗣