

技 術 論 文

Fe-75%Si 合金を用いた溶湯浸透法による SiC 反応焼結体の作製

Fabrication of Reaction Sintered SiC Ceramics by Infiltration of Fe-75%Si Alloy Melt



技術開発センター
第一開発室
課長
花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター
第一開発室
課長
博士(工学) 肖 陽
Yo Sho

要 旨

本研究では、反応焼結法を利用した SiC を作製し、その組織観察や機械的性質について調査した。Fe-75%Si 合金を用いて作製した SiC 焼結体の組織観察や Fe および Si 元素の分布測定をレーザー顕微鏡と EPMA を使い、また機械的性質として硬度や破壊靱性値をビッカース硬度計により調査した。

その結果、Fe-75%Si 合金溶湯は一次焼結体への良好な浸透性を示し、得られた二次焼結体の組織は気孔が非常に少なかった。また Fe の炭化物の生成はなく、FeSi 相あるいは FeSi₂ 相として存在していた。二次焼結した SiC の破壊靱性値は、一次焼結体中の C 含有量が増えるにつれて上昇することがわかった。Fe-Si 合金を用いることにより、機械的性質は従来の焼結 SiC よりも改善される。それは基地中に FeSi、FeSi₂ と SiC が一様に微細に分布されることが起因であると考えられる。

Synopsis:

Structure and mechanical properties of SiC fabricated by the reaction sintering method have been investigated by varying the blending composition of Si, C and SiC powders. The sintered SiC was successfully performed through the infiltration of Fe-75%Si alloy melt. The microstructure and distributions of Fe and Si elements were observed using laser microscope and EPMA respectively. The hardness and fracture toughness were measured using a micro-Vickers hardness tester.

The results indicate good infiltration of Fe-75%Si alloy melt into the first sintered body and that the second sintered body had a small amount of porosity. Iron carbides could not be found in the sintered structure but finely distributed iron silicides of FeSi and FeSi₂ were found. Furthermore, the fracture toughness of the body increased with increasing C content in the first sintered body. The mechanical properties were improved more than that of conventional sintered SiC when Fe-Si alloy was employed. The improvement in the properties is thought to be due to uniform and fine distribution of FeSi, FeSi₂ and SiC in the matrix.

1. 緒言

炭化ケイ素 (SiC) は軽量、高硬度、耐摩耗性、耐熱性、高温安定性、高剛性、耐腐食性、高熱伝導率など多くの優れた性能を持つ材料であることから、研磨材や耐火物などに大量に用いられている。SiC の特長を活かせば、鉄基材料の高温における耐

食や耐摩耗部材と置き換えることにより設備の長寿命化が見込まれ、ランニングコストの低減や設備停止による生産量低下を抑えることができる。特に使用環境が 1073K を超えると鉄基材料は、軟化や酸化が生じ耐食や耐摩耗のような性能を十分に発揮できないため、温度上昇による性質の変化が小さい

SiC への転換が施されれば、高温における設備の耐久性が高くなり安定稼働が可能となる。しかしながら、SiC は金属と比較して靱性が劣りかつ加工が困難であることが欠点である。SiC は製造方法の最適化によって劇的な性能の向上を得ることが難しい。大きな特性の改善や新規の機能を付加するには、その目的の性質を持つ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²⁾。これまで、SiC 基地中に SiC 繊維を含有させて強度を増加させる方法^{3, 4)} や高靱性の 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^{5, 6)}、あるいは SiC プリフォームに鋳鉄を浸透させる複合化の試み^{7, 8)} など SiC の複合化については多くの研究がある。SiC を含めた複合材の製法の一つに反応焼結法が挙げられる。一般的には C を含むプリフォーム体に Si の溶湯を浸透させ、SiC の生成および溶湯の充填を行う手法である⁹⁾。反応焼結法は浸透した溶湯が内部に残存するため、SiC の純度や強度は加圧加熱法などの焼結法に比べて低い。しかしながら、焼結体の気孔率を小さく抑えることができ、また浸透させる材料の選択により SiC 材料に新たな機能を付加できる製造方法であると考えられている⁹⁾。そこで SiC の欠点である低い靱性や加工が困難であることに対して、基地の材料特性を改善すれば、他の焼結法では得られない優れた SiC 材料が得られる可能性がある。

本研究では、浸透用金属として Fe-75%Si 合金を用い、反応焼結法により SiC の作製を行った。Fe-75%Si 合金は鋳鉄の接種剤として多用されている。また、熔融 Fe-Si 合金は熔融 Si と同様に SiC との濡れ性が良いことが知られているが^{10, 11)}、Si を用いて反応焼結した SiC よりも靱性が高くと考えられる。さらに本研究では、ニアネットシェイプ化を目的として二段反応焼結法を適用した。二段階の反応焼結を行うことで、全体的に製造時間が長くなるが、一次から二次の焼結工程で寸法変化を非常に小さく抑えられるため、最終的な仕上げ加工のコストを下げるができる。しかしながら、二段反応焼結法を用いた Fe-Si 合金の溶湯浸透による SiC を製作する研究に関する報告はなく、安価な SiC 材料の製造方法として著者らは検討を行った。特に Fe-Si 合金による SiC の生成過程を明らかにし、性能の評価を行う必要がある。本研究では、原料粉末の組成を変化させ、SiC の焼結組織や機械的性質について検討を行った。

2. 実験方法

初期原料は Si と C に加えて SiC の粉末、成形用に樹脂を用いた。Si は純度 99.99% (平均粒径 5.7 μ m) の粉砕粉末、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。これらの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。浸透用金属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。Table 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割合に応じて名称をそれぞれ 10SiC, 2SiC-1C-1Si, 1SiC-2C-1Si, 1SiC-1C, 10C とした。

Table 1 Compounding ratio of raw materials for SiC reaction sintering test

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

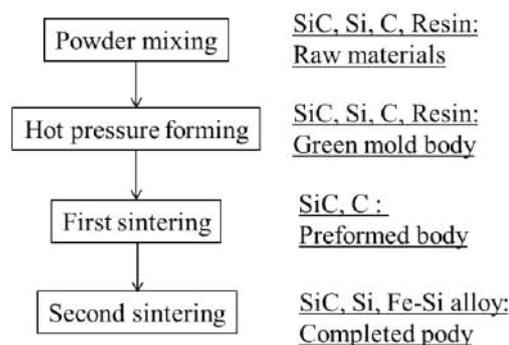


Fig. 1 Process of two-step reaction sintering method to produce SiC ceramics.

本研究における焼結体作製の手順を Fig. 1 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、ポットに入れて回転落下式攪拌機により 24h の乾式混合を行った。混合した粉末を内寸 50mm × 50mm × 20mm の金型に入れ、金型表面を加熱した直後に油圧シリンダで約 20 MPa の圧力を加え成形した。各試料は厚さが 2mm となるよう研削した。次に Ar ガス不活性雰囲気中にて 1273 K の保持により一次焼結を行った。続いて、二次焼結は炉内圧力 10⁻¹ Pa 以下にて温度 1693 K で保持した。Fig. 2 に二次焼結方法の概略図を示す。一次焼結後のプリフォーム体を緻密な黒鉛るつぼに入れ、その上に浸透用金属として Fe-75%Si 合金を載せた。その後、炉内を真空状態に保ちながら昇温し合金を熔融させ、プリフォーム体をその溶湯内に浸した状態で保持した後、約 10h かけて室温まで冷却した。

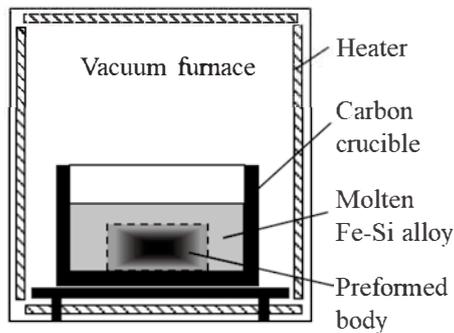


Fig. 2 Schematic illustration of second sintering process using vacuum furnace.

得られた焼結体は、まず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 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 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 JXA-8200SP) を用いて SEM 像の観察および元素分布の評価を行った。ファインセラミックスの室温破壊靱性値試験方法 JIS R1607 に準拠する IF 法に基づき^{12,13}、マイクロビッカース硬度計 (フューチャーテック FM-810e) により室温破壊靱性値の測定を行った。試験条件は荷重を 0.98~4.9 N 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。得られたビッカース圧痕を観察し、圧痕の寸法とき裂の長さを測定した。1 試料につき 10 箇所を測定を行い、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。

3. 結果と考察

3.1 原材料の状態

Fig. 3 に (a) SiC, (b) Si, (c) C の原料粉末の外観および浸透金属に用いる (d) Fe-75%Si 合金の断面の顕微鏡写真を示す。SiC 粉末はおよそ 5 μ m の塊状粒で構成されており、他の粒と比べて大きい。Si 粉末は 10 μ m 程度の大きな粒に 1 μ m 程度の小さな粒がま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。Fe-Si 合金は異なる 2 種類の相から構成されており、EPMA の定性分析から濃い灰色部分は Si で、薄い灰色部分は FeSi₂ が示唆された。Fe-Si 系状態図¹⁴) によると、Fe-75%Si 合金では室温で Si と FeSi₂ の相から成り、FeSi₂ の相は固溶幅を持たない。それらの相比率は Si が 42%、FeSi₂ が 58% である。

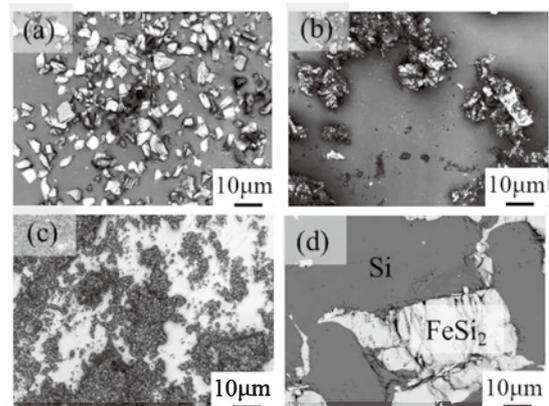


Fig. 3 Microphotographs of raw materials (a) SiC, (b) Si, (c) C powders and (d) cross-section of Fe-Si alloy lump.

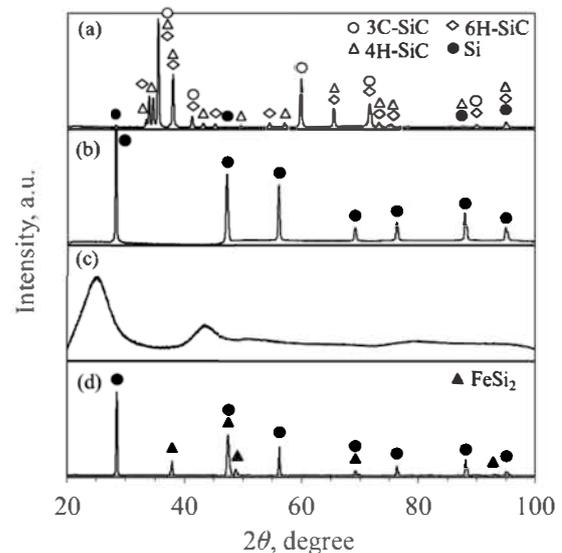


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of raw materials (a) SiC, (b) Si, (c) C powders and (d) Fe-Si alloy.

次に Fig. 4 に (a) SiC, (b) Si, (c) C の各粉末、(d) Fe-75%Si 合金の X 線回折パターンを示す。SiC 粉末には 3C、4H および 6H 型の 3 種の SiC と Si の存在が観察された。今回用いた SiC 粉末では各相のピーク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、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、C 粉末はハローパターンとなった。浸透

用金属である Fe-Si 合金は Si と FeSi₂ を示した。

Table 2 Composition ratio and porosity of first sintered specimens (calculated)

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

3.2 焼結後の状態

Table 2 に一次焼結後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。著者らは、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。したがって、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。樹脂の炭素化による生じる気孔率は、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により展開すると、以下の式から見積もられる。

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

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/m³)、 ρ_c は炭素密度 (kg/m³)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 2SiC-1C-1Si と 1SiC-2C-1Si の試料は、反応焼結により既に存在する Si と C が結合し SiC を生成するため、予め配合した SiC に加えて反応により生成した SiC が存在する。その結果、Table 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、以下の式から見積もられる。

$$\alpha_1 = 1 - \rho_{s1}/\rho_{r1} \quad (2)$$

理論密度 ρ_{r1} は、Table 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、Table 2 に示すようにそれぞれ 51.6%、58.6%、58.7%、53.7%、54.8%と見積もられた。これは 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 32%の収縮があると計算できる。そのため、反応焼結が起こった 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。

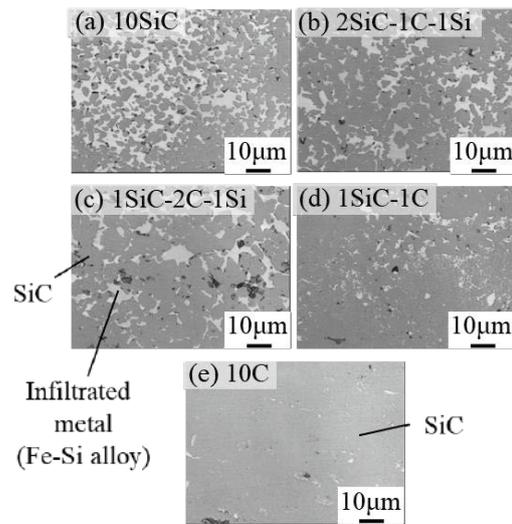


Fig. 5 Cross-sectional microstructure of specimens after second sintering.

次に Fig. 5 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 合金であると考えられる。SiC 粒に注目すると、Fig. 5 (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是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、所々凝集し一体化して粒子が大きくなっている箇所も見られる。Fig. 5 (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。原料の SiC が配合されていない 10C 試料 (Fig. 5 (e)) では、ほぼ様な組織となる。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。

これらの二次焼結後の断面組織から画像処理を行った。Fig. 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、(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の変化である。SiC 面積率は C 量の増加に伴い急激に増え、含有量が約 50%のとき面積率 90%に到達し、それ以降は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。ここで、一次焼結体の気孔に浸透した Fe-Si 合金溶湯中の Si 成分と一次焼結体に既に存在する C が反応することで SiC が生成される。このとき、1mol の C に対する 1mol の SiC の体積比は 1.93 倍と膨張するため、一次焼結体の気孔を埋める作用があることが考えられる。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 は数

十 nm と超微粉であり凝集体を形成しているが、比較的大きい数 μm の SiC に対しては SiC 粒子の周囲に C 粉末が付着しやすい。そのため、SiC 粒子を核としてその周囲に SiC が形成されることで、さらに粒子が大きく成長すると考えられる。

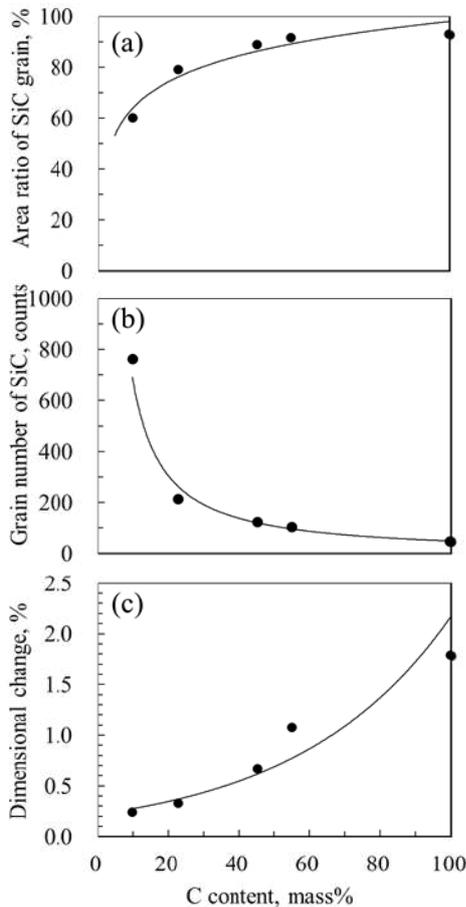


Fig. 6 Effects of C content of first sintered specimens on (a) area ratio of SiC grain, (b) grain number of SiC and (c) dimensional change after second sintering.

二次焼結における C から SiC への反応に伴う膨張率は、Table 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%, 87.2% 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、気孔率以上の膨張がなされる場合は一次焼結体の内部から膨らみが生じるため、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%、54.8% であるため、気孔率以上の膨張が発生することがわかり、その不足分はそれぞれ 7%、32% である。このときの体積変化率は 1.2% と 1.8% となっていた (Fig. 6(c))。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。逆に寸法変化率が 1% 以下の試料では、き裂の発生が少なかった。このように C 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。純度の高い SiC 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 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すべて埋まらずに、Fe-Si 合金溶湯の割合が増加する。本実験における適切な配合条件は、一次焼結体の気孔率 58.7% 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 の純度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。Fig. 5 に示されるように、粒子の周りの数 μm の隙間にも基地が存在しており、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った。

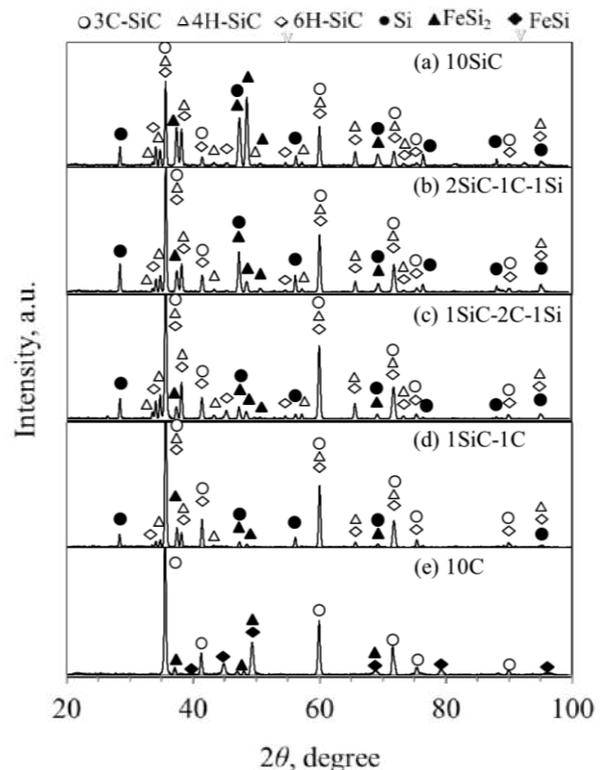


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of second sintered specimens.

次に Fig. 7 に二次焼結後の X 線回折パターンを示す。Fig. 7 (a) に示す 10SiC 試料の焼結体は、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。3C, 4H, 6H 型の SiC は原料の SiC 粉末と同様であった (Fig.4 (a))。また、Si と FeSi₂ は Fe-75%Si 合金の相と同様である (Fig.4 (d))。したがって、両者が合わされた相から成る組織であることを示している。Fig. 7 (a)から(d)では得られる回折ピークの強度が異なるものの、検出される相はいずれも同様の相である。しかしながら、Fig. 7 (e)に示されるように 10C 試料の焼結体では、3C 型の SiC、FeSi₂ および FeSi の相である。ここでは SiC の 4H と 6H 型は認めらず、10C の試料は 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 型の SiC が生成されることを示している。Fig. 4(a)と Fig. 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 の多くは、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¹⁴⁾。当初 Si の成分は 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、24.9%も消費されたことを示している。10C 試料では Si 相の代わりに FeSi 相が現れ、基地は 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 相を含む基地となり、C 含有量が 100%では FeSi₂ と FeSi 相を含む基地なることがわかった。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、Fe₃Si の相が出現することが考えられる。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。

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 Fig. 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含有量の影響は小さく、各試料は約 2000 HV であった。焼結後の基地は Si と FeSi₂ や FeSi 相であるが、いずれも硬度は 600 HV 程度であった。SiC の断面面積率は 60%~90%であるが (Fig. 6(a))、Fig. 8 (a)で示されるように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 溶湯を用いた反応焼結法で作製した SiC の硬度は 1800 HV 程度、常圧

焼結法の場合は 2500 HV 程度であると報告されている¹⁵⁾。Fe-Si 合金溶湯を用いた反応焼結法では Si を用いる場合と大差ないと言える。一方、破壊靱性値は Fig. 8 (b)に示すように C 量が多くなるにつれ 3.4 から 5.0 MPa·m^{0.5}まで増加した。常圧焼結 SiC¹⁾では 4.3 MPa·m^{0.5}、Si 溶湯を用いた反応焼結法¹⁵⁾では 3.1 MPa·m^{0.5}という報告があり、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。

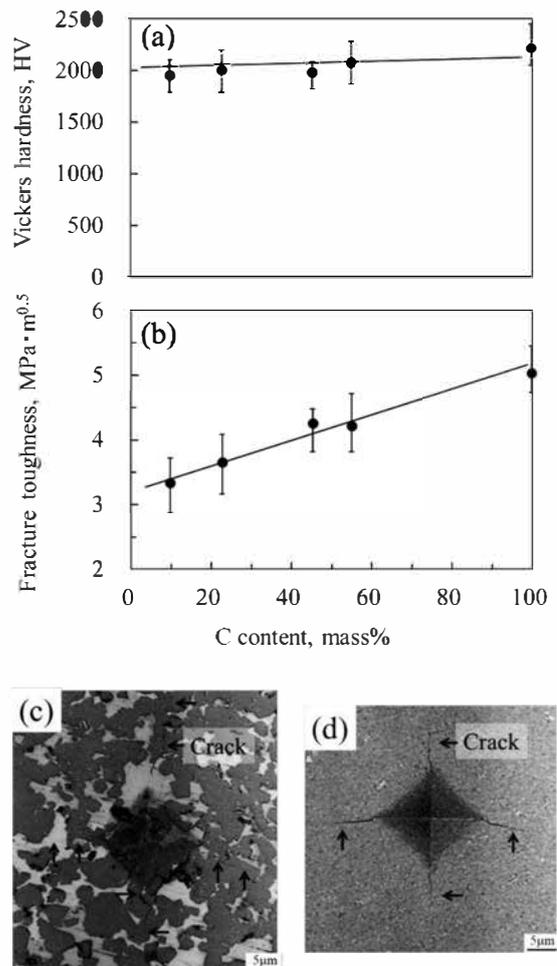


Fig. 8 Effect of C content of first sintered specimens on (a) Vickers hardness and (b) fracture toughness of second sintered specimens and microphotographs of indentation and cracks in specimens (c) 2SiC-1C-1Si and (d) 10C.

次に、Fig. 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)の組織は均一である。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ため、(c)の場合は直線的に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。Fig. 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を含む相としては原料添加したSiCおよび焼結によって生成したSiC、基地中ではSi、FeSi₂、FeSiが存在する。また、Feを含む相としては基地のみに含まれるFeSi₂、FeSiであるが、FeSi相は10C試料のみに現れる(Fig. 7)。Fig. 9(a)~(d)では基地中にSiとFeSi₂の相が明確に分離している。

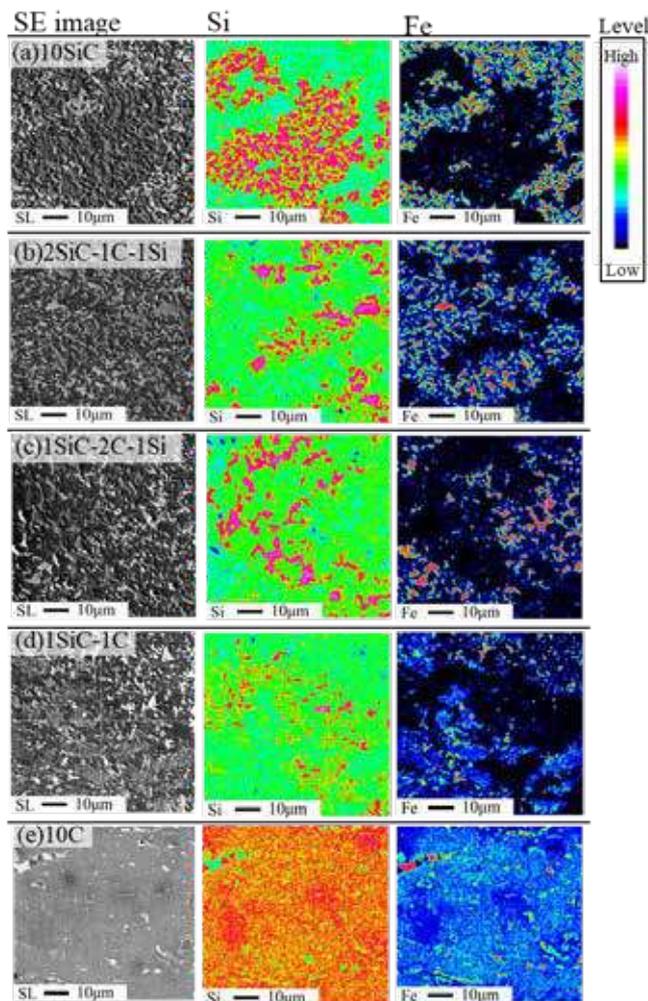


Fig. 9 SE image, distributions of Si and Fe elements by SEM-EMPA in second sintered specimens.

さらにFig. 9(a)を見ると、SiとFeSi₂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に組織を形成している。FeSi₂よりSiの方がお互いに連結したように見られ、FeSi₂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は広く分布している。また、Fig. 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相が全体的にあり、また濃度が高い所はFeSi相を示している。特にSiC、FeSi₂やFeSiはSiよりも高い靱性を持つため¹⁶⁾、靱性の向上に寄与すると考えられる。

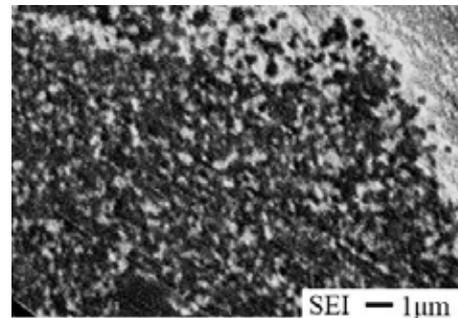


Fig. 10 High magnification image of microstructure in specimen 10C.

Fig. 9(d)と(e)のSE像を拡大して観察すると、Fig. 10に示すように1µm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の基地に超微細なSiCの粒子が一様に存在した状態であることがわかった。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の増加、Si相の減少およびFeSi₂やFeSi相の拡大、それら組織の微細化と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、既に存在するCとの反応でSiCを反応させつつ、基地中にFeSi₂やFeSi相を形成させる組織制御と、それらの相を均一に分布させることで、靱性の向上が得られたと結論付けられる。

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によって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. 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。

参考文献

- 1) H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Japan, 110 (2002) 877
- 2) 平塚貞人: 鑄造工学 82 (2010) 769
- 3) K. Nakano, A. Kamiya, H. Ogawa, Y. Nishino: J. Ceram. Soc. Japan, 100 (1992) 472
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 中江秀雄、山浦秀樹、杉山雄大: 鑄造工学 75 (2003) 29
- 7) 浅野和典、米田博幸: 鑄造工学 81 (2009) 529
- 8) 浅野和典、米田博幸: 鑄造工学 81 (2009) 529
- 9) 顧紅星、中江秀雄: 鑄造工学 76 (2004) 909
- 10) A. J. Whitehead, T.F. Page: J. Mat. Sci. 27 (1992) 839
- 11) 野城清、萩野和巳: 日本金属学会 52 (1988) 786
- 12) G. W. Liu, M. L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone: Ceram. Int., 36 (2010) 1177
- 13) 日本工業標準調査会: JIS R 1607 (日本規格協会) (2010)
- 14) H. Kitahara, Y. Noda, F. Yoshida, H. Nakashima, N. Shinohara, H. Abe: J. Ceram. Soc. Japan, 109 (2001) 602
- 15) Thaddeus B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, II Ed. (ASM International) (1990) 1771
- 16) S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh: Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1201
- 17) V. Milekhine, M.I. Onsoien, J.K. Solberg, T. Skaland: Intermetallics, 10 (2002) 743