

超精密機器用サイアロン

Sialon Ceramics for Ultra Precision Machinery and Instruments

浅田 修 司⁽¹⁾ 向 井 俊 夫⁽²⁾ 植 木 正 憲⁽²⁾
Shuji ASADA Toshio MUKAI Masanori UEKI

抄 録

ファインセラミックスは機械的諸特性の改良や形状付与技術の進歩によって、構造材料として適用可能な分野を徐々にではあるが着実に広げつつある。一方、近年の半導体市場の拡大と半導体製造プロセスの微細化に伴って、その製造及び加工装置等に使用される材料に対する精度面での要求が厳しくなってきた。新日本製鐵ではこのような背景の下でセラミックス、なかんずくサイアロンの将来性に着目し、かねてより超精密機器用部材としての製造技術開発及び商品開発を進めてきた。本稿では新日本製鐵にて製造可能な形状やその特徴を説明し、商品化のために必要な要素技術の一つとして接合技術並びに特性評価の一例として転がり摩擦特性について紹介した。

Abstract

Fine ceramics is now extending steadily but slowly its applicable field as a structural material with the improvements in its mechanical properties and the growth of technology for imparting formability to the fine ceramics. On the other hand, with the recent development of a semiconductor market and the microminiaturization in its manufacturing process, the requirements for a precision prescription of the materials to be used for these semiconductor manufacturing and processing equipments have been getting much exacting. Under these circumstances, Nippon Steel perceived a promising future of the fine ceramics, especially Sialon, and has been carrying forward the developments of its manufacturing technology and merchandise as a material for ultra precision machinery and instruments. In this paper, some shapes formed of Sialon ceramics available from Nippon Steel and their characteristics are explained. Also introduced are the technical knowledge for junctioning Sialon ceramics as one of the requisites for production of marketable articles and its rolling friction property as one of the characteristic valuation.

1. 緒 言

一般にファインセラミックスは金属材料と比較して耐熱性、高剛性、高硬度、低比重、耐薬品性等の優れた特性を有し、加えて室温付近の大気中や真空中で経時変化しない等の特徴を持つといわれている。ファインセラミックスの製造方法は、原料粉末を調製した後、所望の形状に成形して焼結する方法が一般的であるが、純度や粒径の均一性に優れた原料粉末が製造・市販されるようになった1980年代の初頭ころよりその特性が発現され今日に至るまで徐々に特性の向上が図られ、同時に構造用部材としても適用が計られてきた。表1に現在、新日本製鐵が上市しているファインセラミックスの特性一覧(新日本製鐵ファインセラミックスのカタログから代表的な品種を抜粋)を示す。

なかでもサイアロン(sialon)はアルミナ(Al_2O_3)、炭化ケイ素(SiC)、ジルコニア(ZrO_2)等に比較して高比剛性(弾性率を密度で除した値)や室温付近での低熱膨張率及び低熱伝導率を併せ持つ特徴がある。またニーズに応じてプロセス諸因子を適正化することで耐

転がり摩擦特性を有し、優れた表面性状をもつ部材を製造することが可能である。

新日本製鐵は1985年に英国Lucas Cookson Syalon社(現Cookson Syalons Ltd.)よりサイアロンの材料特許を導入し、構造用セラミックスとしての市場開拓や商品開発及びそれに伴う製造技術開発を行ってきた。

本報では、まずサイアロンとその製造方法の概略を述べ、新日本製鐵にて製造可能な形状やその材料としての特徴を説明し、更に商品化のために必要な要素技術の一つとして接合技術並びに特性評価の一例として転がり摩擦特性について紹介する。

2. サイアロンについて

β -サイアロン(以下サイアロンと略記する)は窒化けい素(β - Si_3N_4)のSiとNの原子位置にAlとOがそれぞれ置換型に固溶した材料であり、



⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員

⁽²⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 新材料研究部 主幹研究員

表 1 新日本製鐵にて商品に適用中のファインセラミックスの特性表

材質 材料品番	サイアロン			アルミナ A 112	炭化珪素 C 101	ジルコニア Z 100	[参考] ステンレス鋼 SUS 304
	S 110	S 120	S 140				
呈色	淡灰色	濃灰色	濃灰色	白色	黒色	乳白色	—
嵩密度 g/cm ³	3.24	3.22	3.20	3.95	3.15	6.00	8.03
弾性率 GPa	290	280	280	380	380	210	200
硬度Hv GPa	14.5	12.7	12.7	15.2	21.6	12.3	—
曲げ強さ (RT) MPa	880	690	490	440	490	980	(引張) 520
破壊靱性 MPa·m ^{1/2}	6.5	6.0	4.6	3.9	—	3.6	—
熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /°C							
(RT~100°C)	1.6	1.6	1.5	5.7	2.6	—	—
(RT~500°C)	2.6	2.5	—	7.1	—	7.8	18.4
熱伝導率 (RT) W/m°C	21	21	21	23	55	2.7	15

と表される。1700°CにおけるSi₃N₄-Al₂O₃-AlN-SiO₂擬四元系状態図¹⁾におけるサイアロン相の存在領域を図1に示す。

サイアロンの特性は使用原料の特性及び組成、そして成形方法、焼結条件、加工方法等のプロセス諸因子に依存するため、実際の製造に際しては製造コストを勘案しつつ部材の用途や要求特性に応じた最適な製造条件を見出す必要がある。一般的なセラミックス製造工程のフローチャートを図2に示す。

サイアロンの製造は、窒化けい素粉末にAl₂O₃粉末、AlN粉末と焼結助剤としてY₂O₃等の希土類酸化物及び成形用有機バインダーを添加し、溶媒を加えて湿式調製する。使用する原料の粒径はサブミクロンから数ミクロン程度である。調製後の混合粉末を所定の形状に成形する方法は大別して乾式と湿式の2種類がある。前者においては、混合粉末はまず噴霧乾燥により50~数百μm径に造粒した後、一軸プレスやCIP(冷間等方加圧)等を用いて成形し、必要に応じて成形体の状態のまま機械加工(素地加工)して所定形状の成形体を得る。後者は湿式混合した状態から所定の鑄型に充填するもので、泥漿鑄込み法や射出成形法等がある。こうして得られた成形体は、バインダーを除去する脱脂工程を経て、焼結工程で緻密化する。サイアロンの焼結温度は、出発原料や配合組成によって異なるが一般に1600から1800°Cである。なお、焼結工程においては、ホットプレス法やHIP(熱間等方圧プレス)法等の加圧下で行う場合もある。

サイアロンの焼結メカニズムは、原料中のAl₂O₃や希土類酸化物等が窒化けい素粉末表面に存在するSiO₂と反応して液相を形成

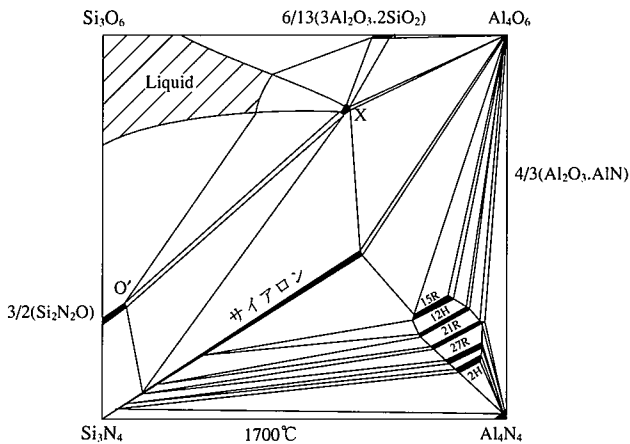
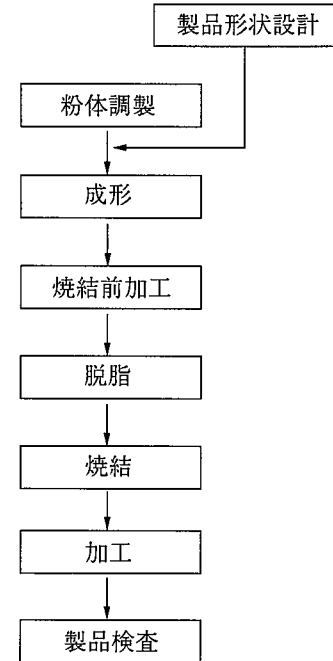
図 1 Si₃N₄-Al₂O₃-AlN-SiO₂系状態図

図 2 セラミックス製品製造のフローチャート

し、その液相に窒化けい素が溶け込み、その後サイアロン結晶粒として析出する溶解再析出型で、液相は焼結終了後にガラス相として結晶粒界に残存する。耐熱性を要求される場合には、このガラス相を結晶化させることが一般に行われている。焼結完了後に必要に応じて加工を行うが、高硬度で難加工性のため加工の大部分はダイヤモンド工具を用いた研削であり、高価な工具類の消費のみならず加工速度が遅いため一般的な金属の加工と比較して加工コストが極めて高い。特に大型複雑形状の場合は焼成収縮の誤差や焼結中の形状ダレや焼結体の反り等を見込んだ加工が不可欠であるため、極力加工部を少なくするために接合による形状付与も考慮せねばならない。

3. サイアロン製品の形状と特徴

新日本製鐵では外形400×800mm以上のサイアロン焼結体において、最小肉厚3~5mmの箱状部材で写真1のような二次元的な任意形状体の製作が可能である。また、局所焼結接合技術^{2,3)}の利用に

より中空構造体の製作も可能である。

更に、焼結体を加工する超高精度加工技術の開発と相まって形状精度、表面粗さや耐転がり摩耗(疲労)性⁴⁾等、表2にまとめた特性を発現させることができる。

このように精密・大型・複雑形状の部材製造技術と、冒頭に述べたサイアロンが本来有する高比剛性、低熱膨張率等の特性によって、サイアロンを精密機器用部材として適用する試みがなされている。以下にこれらの適用のための要素技術開発の一例として、サイアロンの局所焼結接合技術^{2,3)}及び転がり摩耗特性の評価結果⁴⁾について述べる。

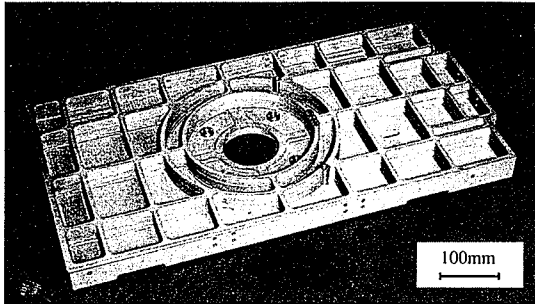


写真1 サイアロン大型形状品(モデル形状)

表2 新日本製鐵のサイアロン部材の特性(例)

真直度, 平面・平行度 2 μm	焼結体を加工する超高精度加工技術の開発により達成可能。 直角度等の形状精度も左記に準ずる。
表面粗さ Ra0.05 μm以下	表面粗さは材料組織と加工方法に依存。 プロセス諸条件を最適化して左記表面粗さを達成(表面粗さ測定の一例を図3に示す)。
転がり摩耗(疲労)特性 軸受鋼(SUJ-2)以上	プロセス諸条件を最適化して軸受鋼以上の特性を得ることが可能。 (本文4.2節参照)

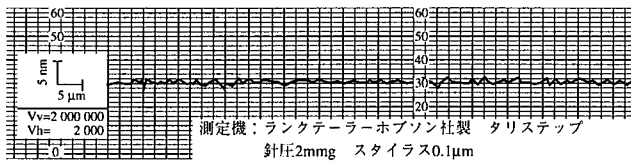


図3 新日本製鐵のサイアロン材料の表面粗さ測定例

4. 要素技術開発事例

4.1 サイアロンの局所焼結接合

4.1.1 背景及び目的

サイアロンと金属との接合やサイアロン同士の接合については従来より様々な研究がなされており、工業的にも活性金属ろう付け法などの適用で広く行われている。しかし、特にサイアロン単体で大型複雑形状品を製作する場合、従来の接合方法では部材全体としての比剛性の不足や接合後の残留応力等に問題があり、接合後もサイアロンの単一焼成体とみなし得る接合方法の開発が求められてきた。

前述のようにサイアロン焼結体は、一般に粒径数μm以下のサイアロン結晶とその粒界にあるガラス相から成る場合が多い。本接合技術はこの粒界ガラス相に着目し、ガラス相とサイアロン結晶粒との良好な濡れ性を前提に、接合後に粒界ガラス相とほぼ同等の組成となるガラス相形成成分(酸化物)とサイアロンの主原料たるSi₃N₄粉末とを混合して接合剤を調製し、サイアロン同士の接合に適用したものである。

4.1.2 接合技術

Si₃N₄-Al₂O₃-AlN-SiO₂系にY₂O₃及びYNを加えた擬六元系状態図におけるY-Si-Al-O-N系ガラスの存在領域を図4に示す。本実験では焼結後のサイアロン組成を(1)式中のz値として0.2と設定し、サイアロン相形成成分との存在比率が50:50から80:20の範囲になるように接合剤を調製して実験に供した。各接合剤はAl₂O₃、SiO₂、Y₂O₃及びSi₃N₄の各微粉末を所定量混合調製することによって準備した。接合剤組織の一例を表3に示す。

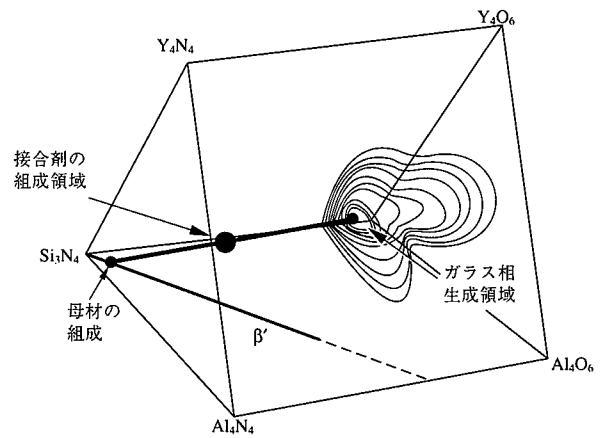


図4 擬六元系状態図における接合剤の組成領域

表3 サイアロンの接合剤の組成例

%β-サイアロン	接合剤組成 (wt%)			
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂
20	18.5	8.0	57.0	16.5
30	24.0	9.1	52.1	14.8
50	37.1	10.9	42.0	10.0
60	44.6	12.0	35.9	7.5

被接合体はz=0.2の25×20×5mmのサイアロン板で、接合面はRmax≤6μmに仕上げ加工された。接合剤はボールミルを用いてエタノール中で湿式混合してスラリー状とし、接合面に固形分換算で5mg/cm²塗布した。塗布面をもう一方のサイアロン板で挟み、グラファイト製治具を介して接合面に2MPaの圧力を印加しつつ1気圧のN₂ガス雰囲気中1600℃で10min加熱処理を行った。接合体はその後抗折試験及び界面組織の観察に供した。

4.1.3 接合体の評価とその応用

プラズマエッチング法により処理した接合部断面の走査型電顕(SEM)写真を写真2に示す。写真上に記した矢印間がいわゆる接合部である。本接合法によれば接合部に空洞や介在相の存在等は観察されず、上下の母材と接合部の微細なサイアロン組織が連続して一体化していることが認められる。接合体の抗折強度(接合部を中心とした四点曲げ強さ試験)と接合剤組成との関係を図5に示す。サ

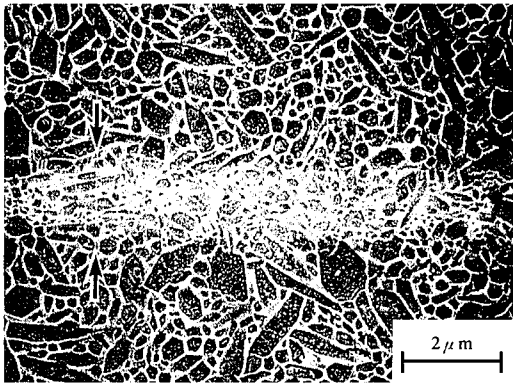


写真 2 接合界面のSEM像(矢印間が接合界面)

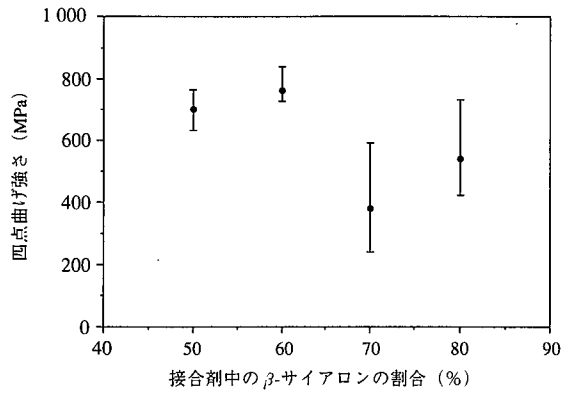


図 5 接合剤中のサイアロン相含有率と接合後の四点曲げ強さとの関係

シアロン相形成成分とガラス相形成成分との比率が60:40となる接合剤組成で抗折強度が最大となり、接合部を含まない母材サイアロンの抗折強度に匹敵する値となった。

写真3に本方法により製作したサイアロン中空形状モデルの一例を示す。本モデルは箱形中空体の内部に一定間隔でリブを設けた構造で、接合により全部材が一体化され、構造用部材として軽量かつ高剛性を実現している。

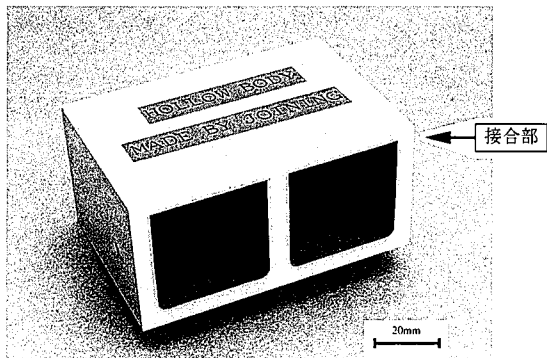


写真 3 接合により製作したサイアロンの中空構造体(モデル形状)

4.2 サイアロンの転がり摩耗特性

4.2.1 背景及び目的

セラミックスを構造用部材として適用するなかで、用途によっては曲面を持つ部材が高い応力下で繰り返し接触しながら転がる場合

があり、精密部材として使用される際にはそれらの構成部材の損傷が問題となる。そこでサイアロンをこのような部材として適用するためにスラスト型転がり試験機を用いて所定ヘルツ応力下で試験し、その寿命と破壊形態を各種セラミックスと比較した。

4.2.2 転がり試験方法

スラスト型転がり試験は平板状のセラミックス試験片上を3個の鋼球が所定の荷重下で転動する機構であり、図6にその模式図を示す。供試材として常圧焼結したサイアロン(sialon-I)及びHIP処理をしたサイアロン(sialon-II)を用い、比較材として常圧焼結したAl₂O₃、ZrO₂(部分安定化ジルコニア)、SiCを用いた。試験片は約55mm×55mm×10mmの焼結体から切り出して作製した。供試材は、SiC(イビデン製SC-850)を除きいずれも自家作製した。試験面は#325ダイヤモンド砥石で粗研前後に#2000ダイヤモンドペレット砥石で50μm深さ研磨し、更に粒径2μm以下の砥粒で2μm深

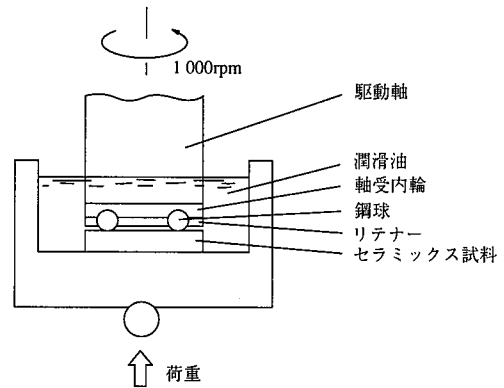


図 6 スラスト試験機の模式図

さ研磨した。各供試材とも表面粗さはRa0.05μm以下であった。試験では各セラミックスについてヘルツ応力がおよそ5.88GPa(600kgf/mm²)となるように荷重を印加した。鋼球はφ9.53(3/8inch)の高炭素クロム軸受鋼(JIS-G 4805)製で、油潤滑下において供試材の試験面上を1000rpmで回転させて、供試材の表面損傷により発生する振動がある一定値に達した時点を寿命とみなして試験を終了した。

4.2.3 転がり摩耗特性

図7にサイアロン及び比較材の転がり寿命のワイブルプロットを示す。寿命はSiC、Al₂O₃、ZrO₂、常圧焼結サイアロン(sialon-I)、そしてHIP処理したサイアロン(sialon-II)の順に長くなった。

写真4に比較材((a)~(c))、常圧焼結したサイアロン(d)及びHIP処理したサイアロン(e)の各セラミックスの転がり面の光学顕微鏡

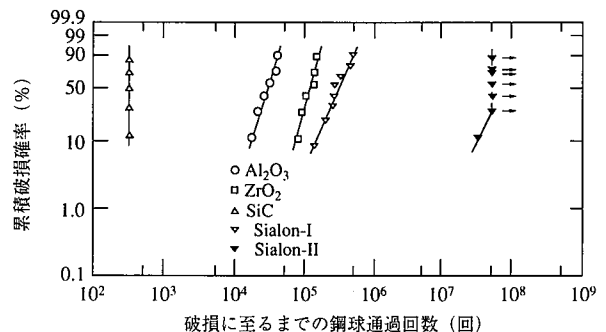
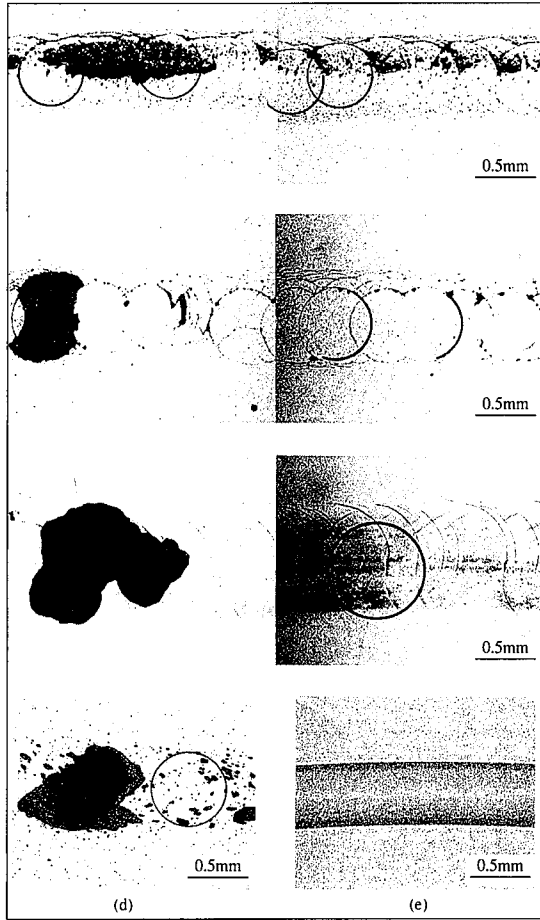


図 7 新日本製鐵のセラミックス材料の転がり摩耗特性



(a) Al₂O₃, (b) SiC, (c) ZrO₂, (d) Sialon - I, (e) Sialon - II
写真 4 各種セラミックスの転がり面の損傷状況

写真を示す。表面損傷の形態は材質ごとに異なっており、比較材であるAl₂O₃、ZrO₂及びSiCでは円弧状のクラックと表層の剥離や欠損が観察されるのに対し、常圧焼結したサイアロン(sialon-I)ではクラックは観察されず、転がり面の一部に欠損が観察された。また、HIP処理したサイアロン(sialon-II)において5×10⁷回で試験を打ち切った試料は転がり面にクラックや欠損は全く観察されなかった。

半径rの硬質球が荷重Pで平板に押しつけられるとき、発生するいわゆる“ヘルツ状クラック”の半径aの大きさは次式を用いて計算することができる。

$$a = [3/4 \pi r [(1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2] P]^{1/2} \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 ν_1 は球のポアソン比、 E_1 は球のヤング率、 ν_2 及び E_2 はそれぞれ平板(セラミックス供試材)のポアソン比とヤング率である。aの計算結果は表4に示しているが、写真4の転がり表面の写真上に示したように、計算した半径を有する円の大きさはそれぞれの材料で観察されたヘルツ状クラックの大きさと良く一致していた。

ヘルツ状クラックの発生原因として、ヘルツ接触において平板表面に発生する引張応力が挙げられる。最大の引張応力 σ_{max} は接触円の端に生じ次式によって計算できる。

$$\sigma_{max} = (1 - 2\nu) Q/3 = (1 - 2\nu) P/2\pi a^2 \quad \dots\dots (3)$$

ここで、 ν はポアソン比、Qは最大ヘルツ応力(=3P/2 πa^2)、Pは用いた荷重、そしてaは前述したヘルツ状クラック(ヘルツ接触領域)の半径である。

(3)式を用いて、それぞれの材料について σ_{max} を計算した結果を表4にまとめて示しているが、ヘルツ状クラックは、上述の σ_{max} が材料の引張強さより大きい場合に生じている。第一次近似として、三点曲げ強さ σ_{3PB} が材料の引張強さとほぼ同等であると仮定すると、計算した σ_{max} と材料の三点曲げ強さを比較することによりヘルツ状クラックが発生するかどうかの判定が可能であり、発生基準は次式で与えられる。

$$\sigma_{max} \geq \sigma_{3PB} \quad \dots\dots (4)$$

写真4の光学顕微鏡写真によれば、ZrO₂を除いて上記(4)式は成立している。しかしZrO₂においては、転がり試験の初期段階、つまり平均寿命の10%程度である1.2×10⁴回で試験を停止した供試材にはクラックが観察されていないことから、クラックはある特定の転がり回数後に生じたことが明らかである。そしてこのことは転がりにより供試材に付加される応力(結果として蓄積される歪)に誘起された相転移により供試材表面近傍の強度低下が引き起こされ、その領域でヘルツ状クラックが生じたことをうかがわせる。

摩耗深さは材料により異なり、アルミナにおける転がり軌道上の溝は比較的浅く、ヘルツ状クラックに沿って幅広く形成され、ク

表 4 各種セラミックスのヘルツ応力及び三点曲げ強さ

材種 [焼結方法]	アルミナ (Al ₂ O ₃) [PLS]	ジルコニア (ZrO ₂) [PLS]	炭化けい素 (SiC) [PLS]	サイアロン	
				I [PLS]	II [PLS + HIP]
荷重(P×3) (kN)	3.26	5.33	3.35	3.92	3.92
ヘルツ応力 Q (MPa)	5 880	5 879	5 880	5 859	5 877
ヘルツ接触面の半径 a (mm)	0.297	0.380	0.301	0.326	0.326
ヘルツ接触により発生する 最大引張り応力 σ_{max} (MPa)	866	725	1 337	871	865
供試材の三点曲げ強さ σ_{max} (MPa)	607	1 176	570	882	1 176
ヘルツクラック発生の有無	◎	◎*	◎	×	×

*ヘルツクラックは相変態による強度劣化後に発生

ラック近傍の表面は脆性的に破損しており、破壊はヘルツ状クラックから発生していた。また、SiCでは、ある程度の深さをもったヘルツ状クラックが観察され、クラックの交点では表面剥離が発生していた。

常圧焼結及びHIP処理したサイアロンでは、 Al_2O_3 及びSiCと異なりヘルツ状クラックは観察されず、それらの寿命は他の供試材と比較して2桁以上長かった。HIP処理を行って空孔を無くしたサイアロンの寿命が 10^7 回以上であることを考慮すると、常圧焼結したサイアロンは表面もしくは表面直下にある空孔から欠損が発生したものと考えられる。転がり試験において破壊源が表面及び表面直下にあることは軸受鋼においても論じられている⁵⁾。

なお、上記した諸特性は材料の機械的性質に依存し、従って焼結体の形状やサイズ及び製造方法に依存することが予測されるが、約 $400\text{mm} \times 800\text{mm}$ の焼結体から切出した試験片でもほぼ同等の特性を示すことが確認されている。

5. 結 言

新日本製鐵におけるサイアロンセラミックスの超精密機器用部材への適用に対する取り組みの一環として、製品製造にかかわる要素技術と特性評価の一部を紹介した。今後とも具体的な製品づくりを通して当該分野におけるサイアロンの用途拡大を図っていききたい。

参考文献

- 1) Thompson, D. P. et al. : Ceramic Materials and Components for Engines, Proceedings of the Second International Symposium. pp.643-650 (1986)
- 2) Walls, P. A., Ueki, M. : J. Am. Ceram. Soc. 75 [9] 2491-97 (1992)
- 3) Walls, P. A., Ueki, M. : J. Am. Ceram. Soc. 78 [4] 999-1005 (1995)
- 4) Asada, S., Fukuda, K., Ueki, M. : J. Ceram. Soc. Japan. 105, 238-240 (1997)
- 5) Littmann, W. E., Winder, R. L. : Trans. of ASME, J. of Basic Engineering. (1966) ,Sept, 624