

第6章 Si・TiC 混合粉末成形体の窒素中での焼結性及び特性評価<sup>†</sup>

## 目次

6. 1	緒言.....	145
6. 2	実験方法.....	145
6. 2. 1	試料の作製方法.....	145
6. 2. 2	評価方法.....	147
6. 3	結果及び考察.....	147
6. 3. 1	微構造解析.....	147
6. 3. 2	焼結特性.....	156
6. 3. 3	緻密化現象.....	161
6. 3. 4	機械的性質.....	165
6. 4	結言.....	165

<sup>†</sup>下記雑誌に投稿

・安富義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangan: Si・TiC 混合粉末成形体の窒素中での焼結性: 日本セラミックス協会学術論文誌に公表予定(投稿中)



## 6.1 緒言

反応をベースとするセラミックスの焼結プロセスとして、本研究の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合焼結体のように窒素ガスなどを利用する方法(Gas-Phase Reaction bonding)以外に、液相を利用する方法(Solid-Liquid Reactions)や、粉末同志の反応熱を利用する方法(Self-Propagating High-Temperature Synthesis)などが知られている<sup>1), 2)</sup>。しかし、これらの大半は金属元素との反応を利用するもので、例えば遷移金属炭化物のように、高温で窒化物に変化しやすい無機化合物粒子を用いて反応焼結するプロセスの可能性については、ほとんど研究されていない。特に、本研究の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスにこの方法を適用すると、Gas-Phase Reaction bondingとSelf-Propagating High-Temperature Synthesisの複合反応が生じ、焼結性や微構造に影響することが予想される。

そこで本章では、無機化合物として、高温窒素雰囲気中で窒素と反応することが知られているTiC粉末<sup>3)-6)</sup>を選択して、第3章と同様にSi粉末と混合、高温窒素中で加熱する実験を行い、このときの焼結性及び焼結体微構造を調査し、焼結機構について検討した。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試料の作製方法

原料から焼結体を得るまでの実験方法の詳細について説明する。本実験で使用した原料粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)観察写真を図6.1に示す。金属Si粉末には、粒度分布の広い、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の微粉末を用いた。無機化合物粒子としては、粒度分布の広い、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のTiC粉末を用いた。TiC粉末には、Fe: 0.02wt%、N: 1.26wt%、O: 1.18wt%の不純物が含まれていた。TiCの特徴としては、実用に適する導電性化合物の中で最も密度が小さく( $4.92\text{Mg}/\text{m}^3$ )、耐酸化性に優れ、電気抵抗率も小さい( $0.61\mu\Omega\text{m}$ )ことが挙げられる。しかし、 $1500^\circ\text{C}$ 以上の高温窒素中では、窒素と反応して窒化物を生成することが知られている<sup>3)-6)</sup>。

まず、ポットミル容器にSi及びTiC粉末をメタノール及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ ボールとともに入れ、24時間混合した。Si及びTiC粉末の配合比を表6.1に示す。次にこの混合物を室温で乾燥後、成形バインダとしてポリエチレン系の熱可塑性樹脂を添加し、加圧ニーダを用いて70min混練し



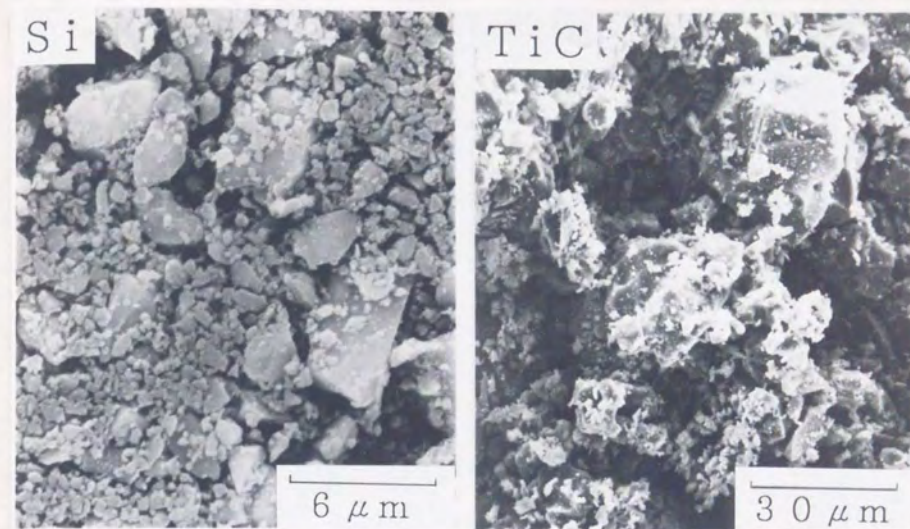


Fig.6.1 SEM micrographs of Si and TiC powders

Table 6.1 Mixing ratio of raw materials

Sample	Ratio of raw materials (wt%)	
	Si	TiC
①	65.5	34.5
②	41.5	58.5
③	32.1	67.9
④	24.0	76.0
⑤	16.9	83.1



た。バインダの添加量は20vol%一定とした。次に、得られた混練物を冷却したのち、0.3mm以下に粉碎し、これを成形原料とした。150℃に加熱した金型内で、この成形原料を98MPaの圧力でプレス成形し、直径50mm、厚さ約10mmの成形体を作製した。次に脱脂炉を用いて、成形体中の樹脂分を除去した後、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を用いて、0.88MPaの窒素ガス中で、1100℃×20h、1200℃×20h、1250℃×10h、1300℃×10h、1350℃×5hの条件でステップ状に昇温加熱した。

## 6. 2. 2 評価方法

得られた成形体及び焼結体について、次の項目につき、測定及び解析を行った。

(1) 焼結時寸法変化率：成形体中の樹脂分を除去した後の脱脂体寸法を基準として、次式より焼結時の寸法変化を求めた。寸法測定には精度1/100mmのノギスを用いた。

$$\text{焼結時寸法変化率(\%)} = \frac{\text{焼結体寸法} - \text{脱脂体寸法}}{\text{脱脂体寸法}} \times 100$$

(2) 焼結体気孔率：ポロシメータを用いて焼結体の気孔率を求めた。

(3) 組織解析：焼結体をタングステンカーバイド製の乳鉢で粉末状にしたのち、粉末X線回折測定により構成物質を同定した。また、光学顕微鏡、SEM(日立S-900)、TEM(日立H-8000、JEOL2000FX)を用いて、焼結体の微構造解析を行った。

(4) 遊離Cの分析：焼結体をタングステンカーバイド製の乳鉢で粉末状にしたのち、酸素気流中で加熱し、CをCO<sub>2</sub>に酸化し、赤外線吸収法により求めた。

(5) 曲げ強度：JIS・R1621で規定されている40×4×3mmの角棒状試験片を作製し、支点間距離30mm、クロスヘッドスピード8.33×10<sup>-2</sup>m/sの条件で、3点曲げ法により測定した。

(6) ヤング率：超音波パルス法により求めた。試料は、20×20×1mmの板状とした。

## 6. 3 結果及び考察

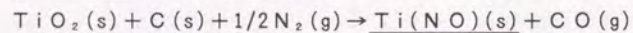
### 6. 3. 1 微構造解析

焼結体のX線回折パターンを既存物質のJCPDSカードと対比して同定した結果、原料のTiC及びSiの窒化物である $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、

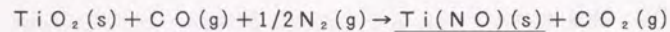


他に、TiN、 $\beta$ -SiC及びCの存在が確認できた。図6.2に試料③での分析例を示す。TiN及び $\beta$ -SiCの存在は、原料のTiC粉末が加熱中に窒素と反応してTiNに変化し、遊離Cの一部がSiと反応して $\beta$ -SiCに変化したことを示している。TiCは、1500℃で容易に窒化物に変化することが知られている<sup>6)</sup>。本実験の場合、雰囲気加熱温度がこれより150℃低い1350℃であったが、Si粉末の窒化反応が発熱反応(約670kJ/mol)であり、しかも加熱時間が長いために、TiCの窒化反応が進行したものと考えられる。

次に、焼結体研磨面の光学顕微鏡写真を図6.3に示す。この写真で、黒い部分は気孔である。白く点在して見える部分はもともとTiCが存在した位置に相当している。同じく研磨面をSEM及びEPMA(電子プローブマイクロアナリシス)で分析した結果を図6.4に示す。この図のSEM像で多孔質に見える部分が、図6.3の白い部分に対応している。この部分でTiの検出強度が高く、これ以外の部分ではSiの検出強度が高い。さらに、白い部分につき、破面を高倍率でSEM観察した結果を図6.5に、またこの部分のTEM分析結果を図6.6に示す。図6.5より、未反応のTiC粒子の周りに多孔質体が生成していること、そして、図6.6の電子線回折により、この生成物はTiNであることが分かる。また、TiCとTiNの境界部につきEELS(電子エネルギー損失分光法)分析した結果、Ti、C、Nのピークが確認されたことから、中間生成物としてTi(CN)固溶体<sup>5)</sup>が微量生成していることが分かった。さらに、この境界部では図6.7に示すように、TiC粒子上にホイスカ状の物質の生成がみられ、EELS分析の結果、Ti(NO)であることが確認された。この物質は、次式に示すように、TiC粒子表面の酸化膜が還元、窒化されて生成したと考えられる。



あるいは、



一方、白い部分以外の部分では、図6.2のX線回折結果及び図6.4のEPMA分析結果から $\alpha$ 及び $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の存在が明らかであるが、これ以外に、図6.2のX線回折で検出された $\beta$ -SiC粒子の存在が確認された。そのTEM像及び電子線回折像を図6.8に示す。この $\beta$ -SiCは、例えば次式に示すように、TiCが窒化されてTiNが生成する際に生じた遊離CがCOガスとなり、これとSiとが反応して生成したと考えら

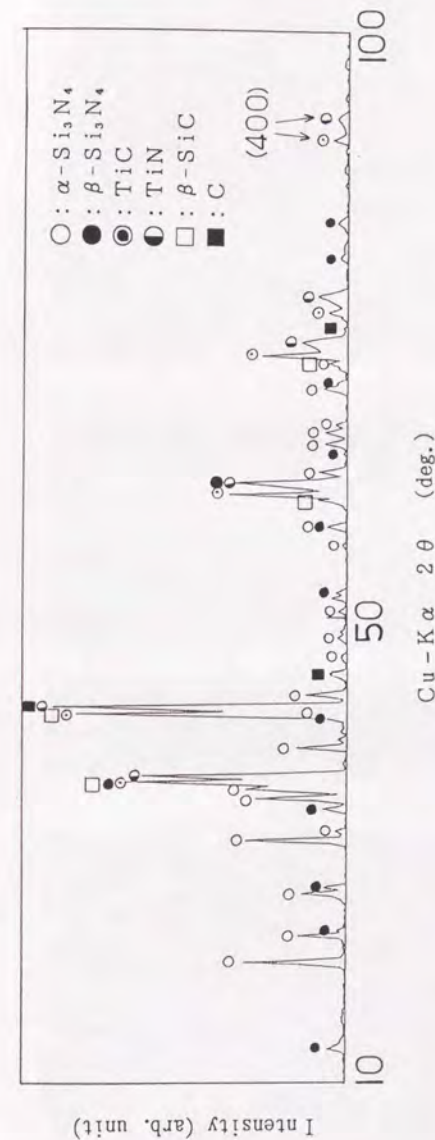


Fig.6.2 X-ray diffraction results of sintered body  
(Si/TiC=32.1/67.9wt%)





Fig.6.3 Optical micrographs of sintered body polished surfaces (Samples: ①, ③, ⑤)



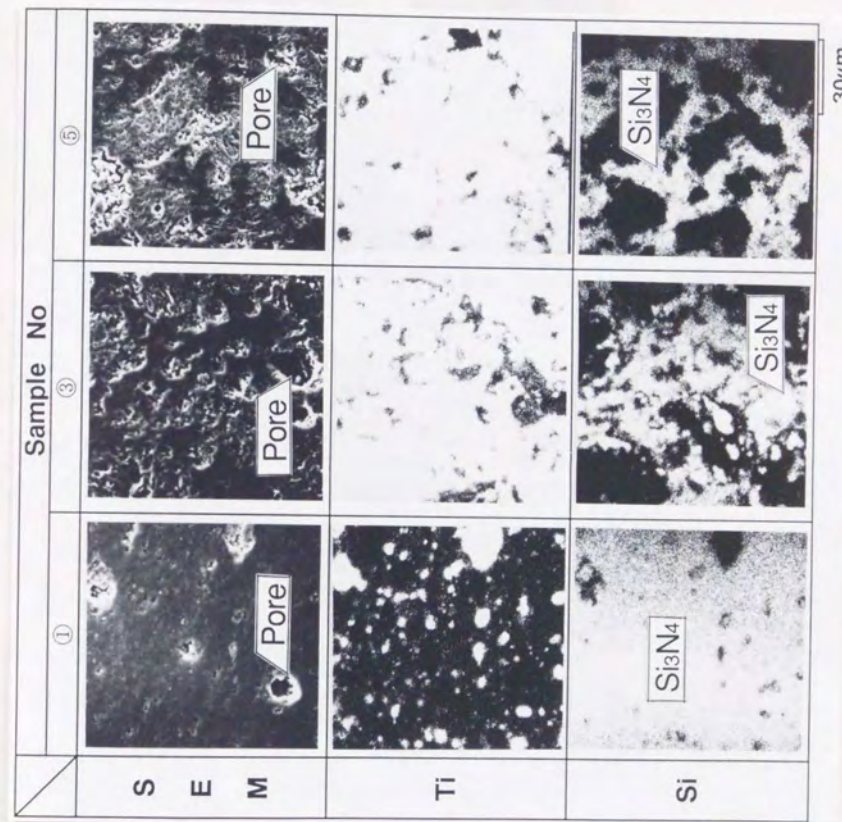


Fig.6.4 SEM micrographs and EPMA analysis of sintered bodies





Point A

Fig.6.5 SEM micrographs of sintered body fracture surface



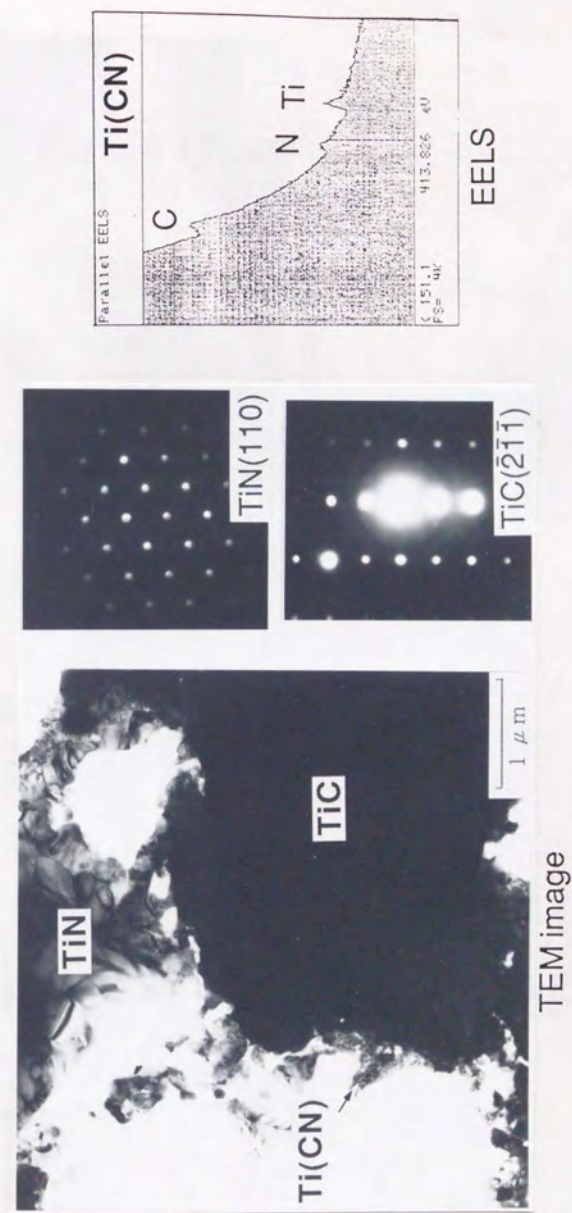
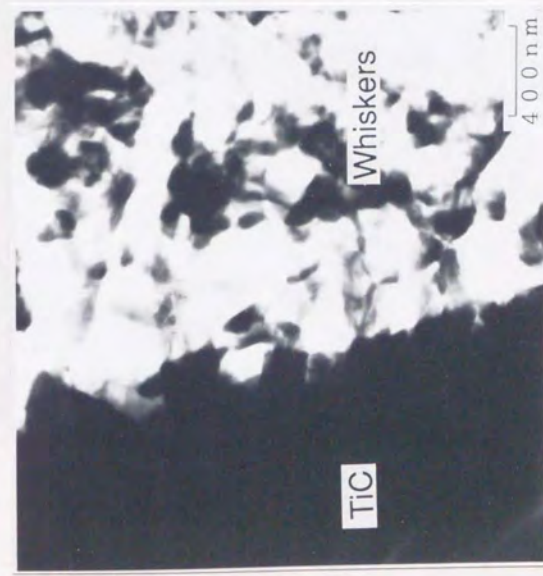


Fig.6.6 Typical TEM image, diffraction pattern and electron energy-loss spectroscopy of the sintered body



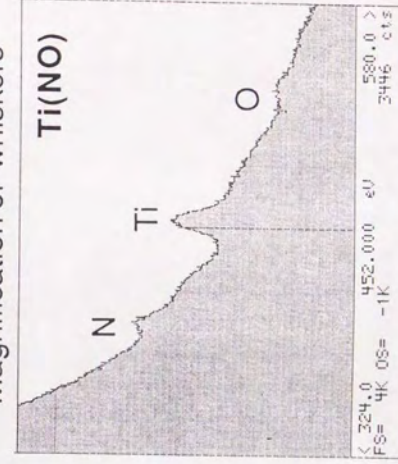


TEM image

Fig.6.7 TEM image and electron energy-loss spectroscopy showing whiskers on TiC particles in the sintered body



Magnification of whiskers



EELS



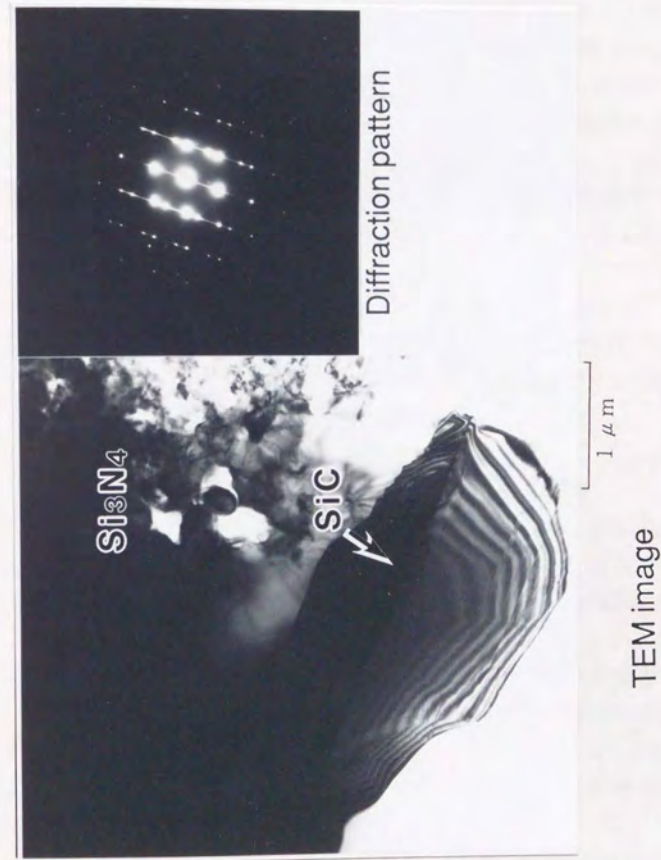
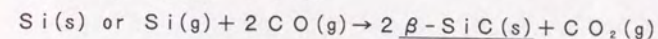
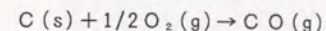
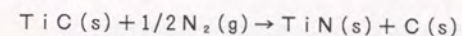


Fig.6.8 TEM image and micro-diffraction pattern showing  $\beta\text{-SiC}$  in the sintered body



れる。



この $\beta\text{-SiC}$ は図6.4でSi濃度の高い部分、即ち図6.3では白い部分以外の部分に、分散して存在する。

さらに、図6.2のX線回折分析で検出された遊離Cの存在が、TEM分析により確認された。そのTEM像を図6.9に示す。この遊離Cは、上式のように、TiCが窒化されてTiNが生成する際に生じたものである。図より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ とCの格子が整合していることが分かる。この遊離Cは、TiC周りの多孔質中、及び、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中に分散していると思われる。

以上より、Si粉末とTiC粉末からなる成形体を窒素中で1350℃まで加熱することにより、TiN、SiC、C及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ が生成し、これ以外に未反応のTiCあるいは中間生成物の $\text{Ti(CN)}$ 及び $\text{Ti(NO)}$ を含むことが分かった。その焼結体モデル図を図6.10に示す。

さらに加熱時間を長くする、あるいは加熱温度を高くすることにより、最終的には $\text{TiN} \cdot \text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{SiC}$ を主成分とする複合セラミックスが得られるものと考えられる。

### 6.3.2 焼結特性

焼結時寸法変化率を、TiC粉末配合比との関係で図6.11に示す。比較のために、先に示した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合TiN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合ZrNの値も合わせて示す。これより、焼結時寸法変化率は比較材ではいずれも-0.1%前後であるのに対して、TiCを添加した今回の焼結では+0.3~0.7%と大きく、また、TiC粉末配合比の増加による寸法増加が顕著である。この理由は、図6.5に見られるようにTiC粒子の周囲に多孔質のTiNが生成すること、及び、Siの $\text{Si}_3\text{N}_4$ への変化、TiCのTiN、SiC、Cへの変化が全て体積増加を伴うことによる。

次に、焼結体の気孔率の測定結果を、同じく上記比較材の値と合わせて、図6.12に示す。この図より、比較材では各種無機化合物粒子の添加量増加と共に気孔率が顕著に増している。これは、無機化合物粒子配合比の高い試料では、窒化時に22%体積膨張して成形体中の空隙を埋める



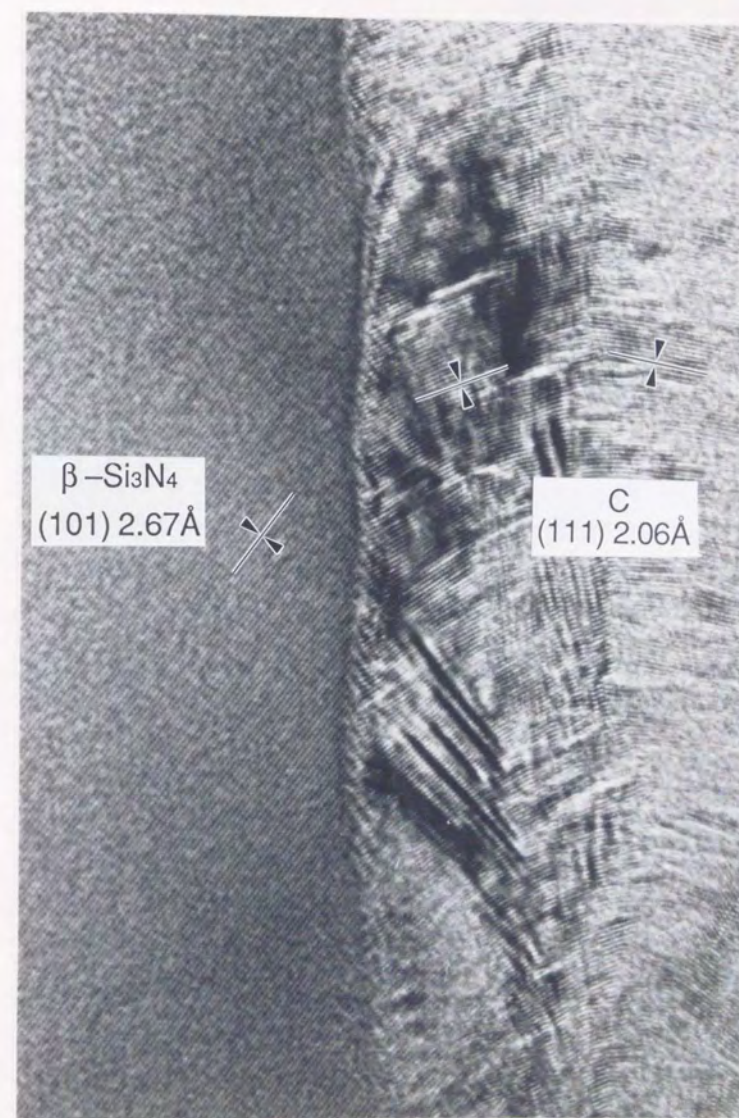


Fig.6.9 High resolution TEM image showing interface between C and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the sintered body



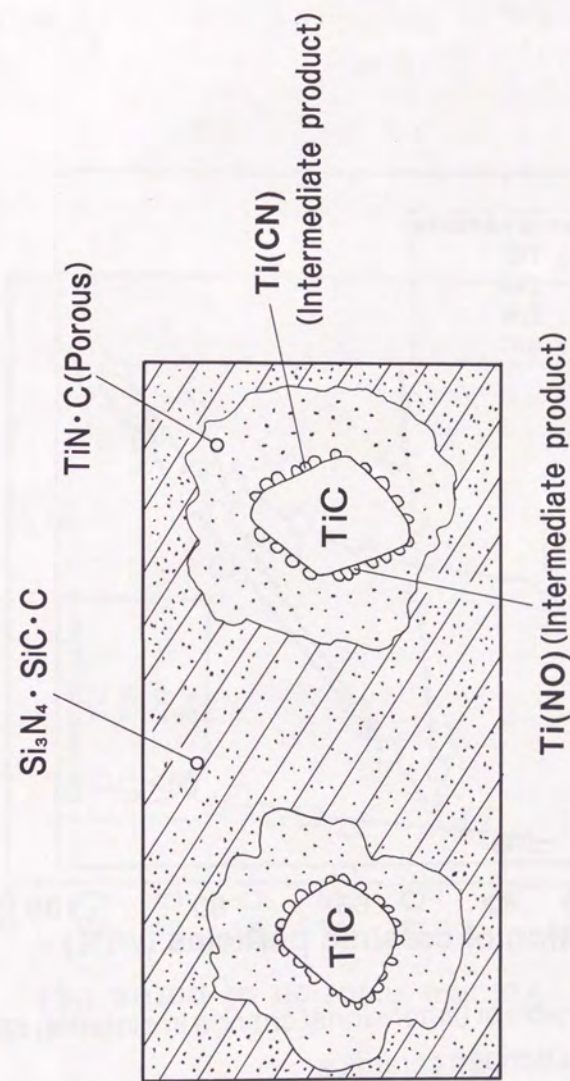


Fig.6.10 Schematic illustration of microstructure



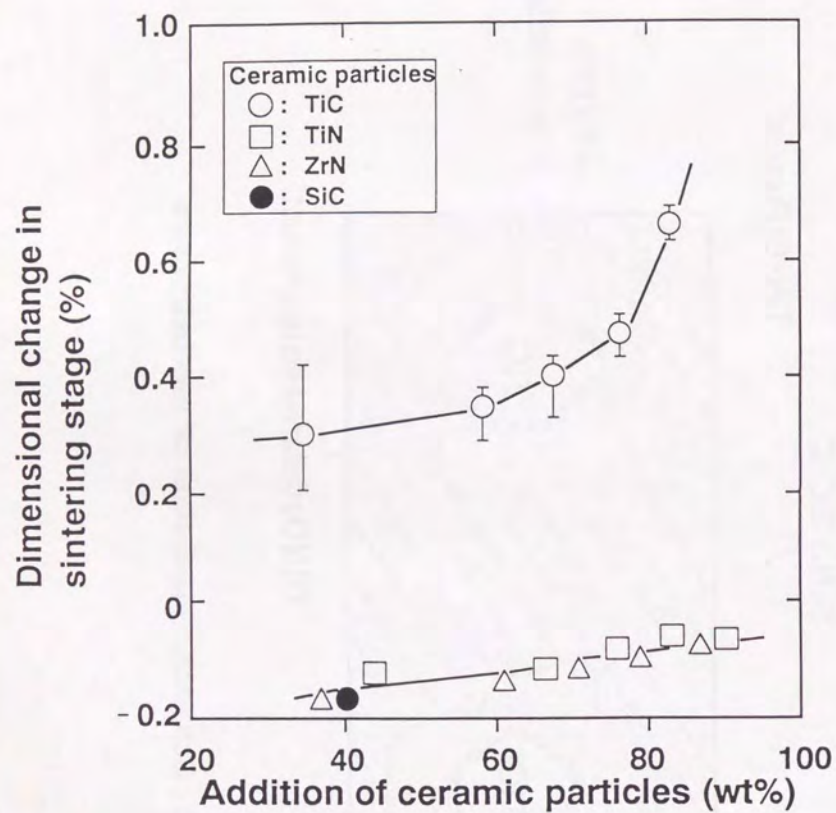


Fig.6.11 Comparison of dimensional change in sintering stage with various  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded ceramics

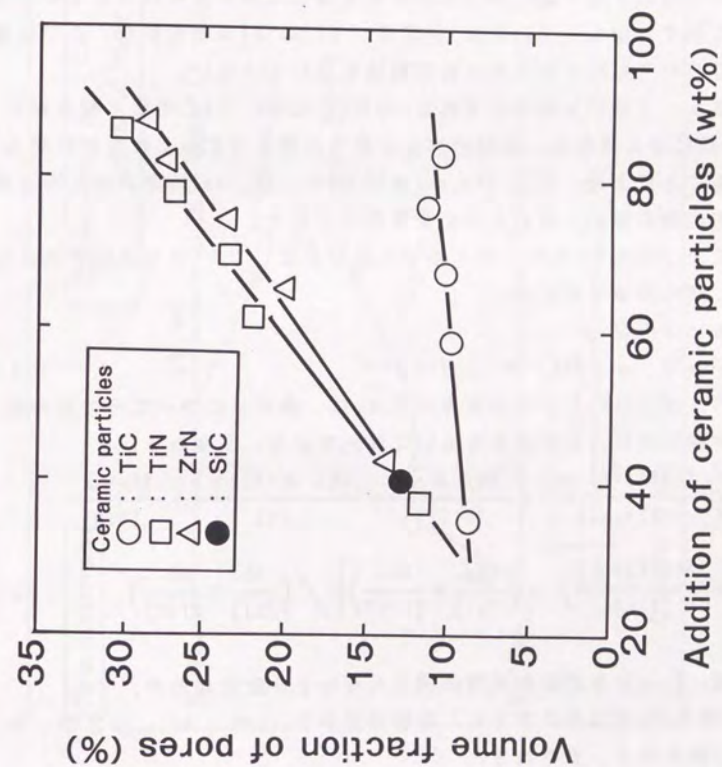


Fig.6.12 Comparison of volume fraction of pores in sintered bodies with various  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded ceramics



効果があるSiの量が少ないためである。これに比較して、今回の焼結材では、TiC粉末配合比が増加しても、気孔率は8から11vol%の範囲で変化がほとんど認められない。このように気孔率が小さくなった主因は、供述のように、低密度の遊離Cの存在によるものと考えられる。

### 6.3.3 緻密化現象

このようにTiC添加で焼結特性が従来の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合材と異なる理由について考察する。図6.13に原料から各種生成物が得られるまでの反応経路を示す。但し、 $\text{Ti}(\text{CN})$ 固溶体、 $\text{Ti}(\text{NO})$ などの生成、及び遊離CのCOガス化による系外への飛散は考慮していない。

図中 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ はそれぞれSiのSiC化率、TiCの窒化率及びCのSiC化率を表わし、括弧内は各々のモル数を示す。これらの記号を用いることにより、Si、 $M_s$  mol及びTiC、 $M_T$  molの原料から得られる各生成物の量が、図のように定量表示できる。

ここで、CとSiとが1対1のモル比で反応してSiCを生成することから、次の関係が成り立つ。

$$M_s \cdot \alpha = M_T \cdot \beta \cdot \gamma$$

$$\text{したがって、} \alpha = (M_T \cdot \beta \cdot \gamma) / M_s \quad \text{----(1)}$$

一方、窒化反応による体積増加率 $R_v$ は、各成分についてそのモル数から体積を求め、この結果を用いて算出できる。すなわち、

$$R_v = \left\{ \left( \frac{1/3 M_s \cdot (1-\alpha)}{[\text{Si}_3\text{N}_4]} + \frac{M_T \cdot \beta \cdot \gamma}{[\text{SiC}]} + \frac{M_T \cdot \beta \cdot (1-\gamma)}{[\text{C}]} + \frac{M_T \cdot \beta}{[\text{TiN}]} + \frac{M_T \cdot (1-\beta)}{[\text{TiC}]} \right) - \left( \frac{M_s}{[\text{Si}]} + \frac{M_T}{[\text{TiC}]} \right) \right\} / \left( \frac{M_s}{[\text{Si}]} + \frac{M_T}{[\text{TiC}]} \right) \quad \text{----(2)}$$

ここで、[ ]は各成分の単位体積当たりのモル数を表わす。

(1)式を(2)式に代入すると、体積増加率 $R_v$ は $M_s$ 、 $M_T$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ の関数で表わせる。すなわち、

$$R_v = f(M_s, M_T, \beta, \gamma) \quad \text{----(3)}$$

ここで、(3)式に実験で求めた体積増加率( $R_v$ 、脱脂体から焼結体への重量変化率、寸法変化率、気孔率から算出)、原料配合比( $M_s$ 、 $M_T$ )、TiCのTiN化率( $\beta$ )を代入して、遊離CのSiC化率 $\gamma$ を求め、さらにこの値から遊離Cの残存率( $1-\gamma$ )を算定した。各焼結体についての

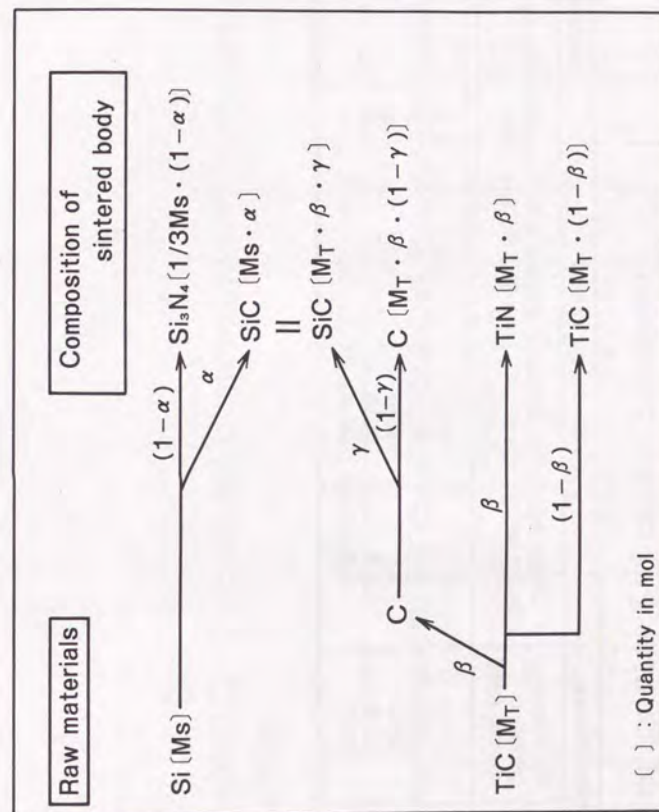


Fig.6.13 Nitridation process of mixed powder compact of Si and TiC;  $\alpha$ : change ratio from Si to SiC,  $\beta$ : nitridation ratio of TiC,  $\gamma$ : change ratio from free carbon to SiC



Table 6.2 Quantitative estimation results for the reaction in nitridations of Si and TiC mixed powders

Sample	Experimental values		Calculated values				Analytical value	
	$\beta$ : Nitridation ratio of TiC (%)	$R_V$ : Volume increase in sintering (vol%)	$\gamma$ : Change ratio from free carbon to SiC (%)	(1- $\gamma$ ) : Residual ratio of free carbon (%)	$\alpha$ : Change ratio from Si to SiC (%)	Free carbon (wt%)	Free carbon (wt%)	
①	53	21.3	2.7	97.3	0.3	5.4	5.9	
②	54	20.9	2.4	97.6	0.8	11.7	11.0	
③	49	20.0	2.0	98.0	0.9	13.8	12.8	
④	56	20.8	2.4	97.6	1.9	19.2	17.5	
⑤	55	20.3	2.6	97.4	3.2	22.8	19.8	

Table 6.3 Calculated composition of sintered bodies

Sample	Composition of sintered bodies				
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (vol%)	TiC(vol%)	TiN(vol%)	C(vol%)	SiC(vol%)
①	80.6	7.6	8.0	3.6	0.2
②	60.7	15.0	16.4	7.5	0.4
③	51.2	21.0	18.8	8.6	0.4
④	40.2	21.6	25.7	11.8	0.7
⑤	30.0	26.0	29.6	13.5	0.9



計算結果及び遊離Cの分析結果を表6.2に示す。なお、TiCのTiN化率( $\beta$ )は、図6.2に示すX線回折図の(400)面強度比より求めた。表に示す遊離Cの計算値は分析値とほぼ一致しており、図6.13に示した反応経路に対するひとつの証左が得られた。なお、ここでTiCの窒化率がTiC配合比によらず、55%前後のほぼ一定値を示した。このことは、TiCの窒化反応がその表面から進行し、拡散律速であることを示唆している。

表6.3に上記計算を基にして求めた各焼結体の組成(vol%)を示す。なお、Ti(CN)固溶体及びTi(NO)は微量のため考慮していない。TiC量の増加に伴い遊離C及びSiCの量が増加していることが分かる。本実験で気孔率の小さい反応結合材が得られた主因は、TiCの窒化に伴い生成した遊離Cの約98%(表2)がそのまま焼結体中に残存したためであることが判る。

#### 6.3.4 機械的性質

図6.14に焼結体の曲げ強度と気孔率の関係を示す。比較のために、先に示した反応結合材の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合TiN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合ZrNの値も合わせて示す。これより、比較材では気孔率の低下と共に曲げ強度が向上しているのに対して、今回の焼結材では、気孔率が小さいにも係らず、曲げ強度が小さい。さらに図6.15にヤング率と気孔率の関係を示す。今回の焼結材のヤング率は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合TiNの値に比較して約1/2と小さい。これは、焼結体中に多量の遊離Cが存在することが、主な原因と考えられる。

#### 6.4 結 言

1) SiとTiC粉末からなる成形体を窒素中1350℃で加熱すると、Siが $\alpha$ 、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ に変化すると同時に、TiC粒子がTiN及び遊離Cに変化する。さらに遊離Cの一部とSiが反応して $\beta$ -SiCを生成して、 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{TiC} \cdot \text{TiN} \cdot \text{C} \cdot \beta\text{-SiC}$ を主成分とする複合セラミックスが得られる。

2) Siの $\text{Si}_3\text{N}_4$ への変化及びTiCのTiN、SiC、Cへの変化はいずれも体積増加を伴う。このため、従来の反応結合材では得られない8から11vol%程度の低気孔率の焼結体得られる。

3) TiC粒子が窒素と反応して分解し、その周囲にTiN等からなる多

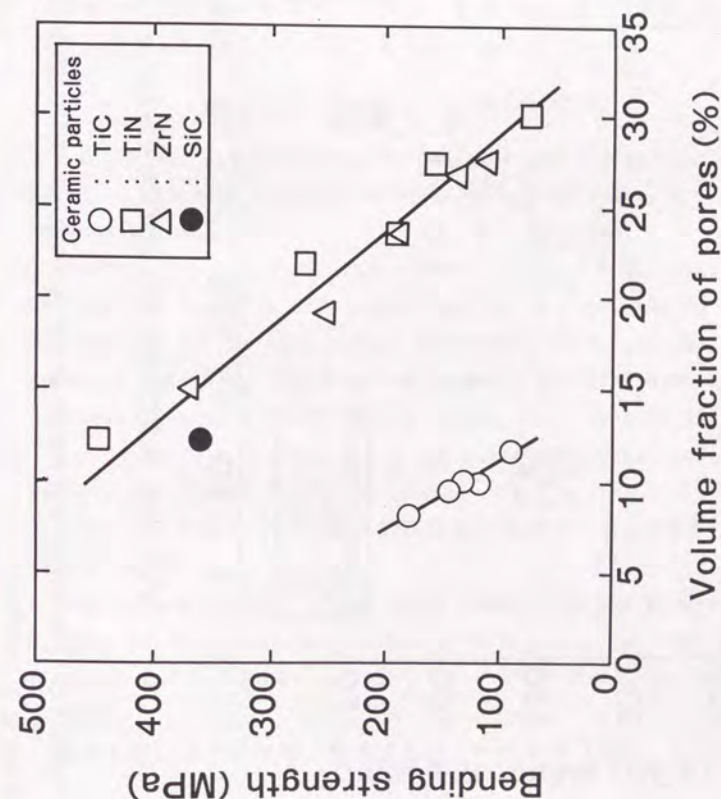


Fig.6.14 Relation between volume fraction of pores and bending strength



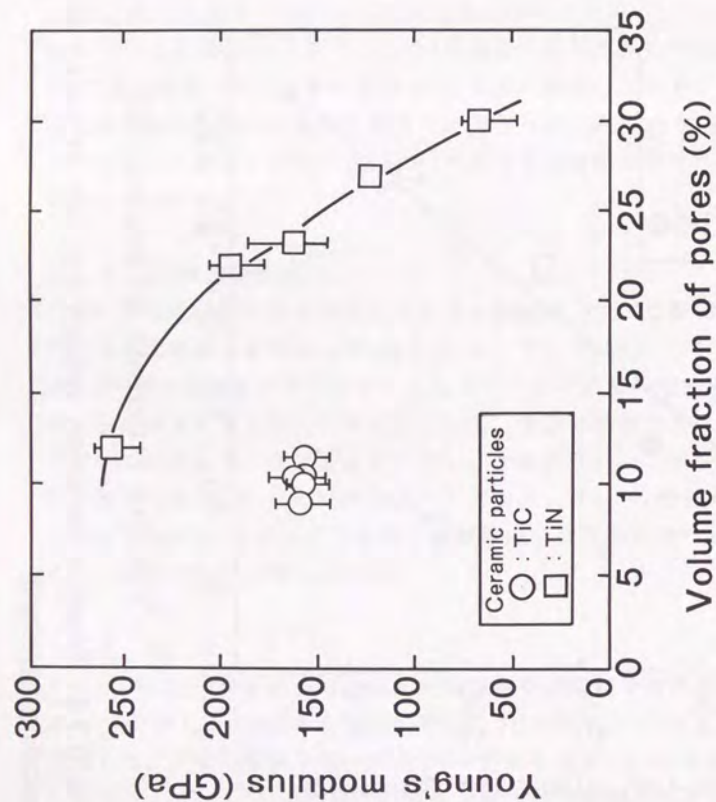


Fig.6.15 Relation between volume fraction of pores and Young's modulus

孔質相が形成されること、及び遊離Cが存在することにより、焼結時に寸法が最大0.8%膨張する。

4) TiC粒子表面には、窒素と反応して生成したTiNあるいはTi(CN)固溶体以外に、Ti(NO)が生成する。これは、TiC粒子表面の酸化膜が還元、窒化されたものと考えられる。

5) 生成する遊離Cは、一部がSiCに変化するが、約98%が焼結体中に残存することが計算され、この値は分析値と一致する。

6) 焼結体の曲げ強度及びヤング率は、最大200MPa及び170GPaと小さい。これは、遊離Cが強度低下をもたらしたためと考えられる。

#### 参考文献

- 1) Y.M.Chiang, J.S.Haggerty, R.P.Messner and C.Demetry: Reaction-Based Processing Methods for Ceramic-Matrix Composites: Am.Ceram.Soc.Bull., 68, 420-28 (1989)
- 2) J.S.Haggerty and Y.M.Chiang: Reaction Based Processing Methods for Ceramics and Composites: To be published in the Proceedings of the 14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, Engineering Ceramics Division Meeting, American Ceramic Society, Cocoa Beach, FL, January 1990
- 3) H.J.Boosz: Die Beständigkeit von Hartstoffen gegen Gase: Metall, 10, 130-36 (1956)
- 4) エル・ベ・カテリニコフ他著: 超高融点材料便覧: 日・ソ通信社 (1977) pp.258-69
- 5) P.Duwez and F.Odell: Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, Titanium and Vanadium: J.of Electrochemical Soc., 97, 299-304 (1950)
- 6) 榛葉久吉, 三谷裕康著: 粉末冶金学, コロナ社 (昭60) p.135



## 第7章 実部品への適用検討

## 目次

I. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ セラミックスの摺動特性および フローティングシールへの適用検討	
7. 1	緒言.....170
7. 2	すべり摩耗試験方法.....171
7. 3	結果及び考察.....172
7. 3. 1	大気中摺動試験.....172
7. 3. 2	水中摺動試験.....176
7. 3. 3	油中摺動試験.....176
7. 3. 4	フローティングシールへの応用.....181
7. 4	結言.....191
II. セラミックス集電環および整流子への適用検討	
7. 5	緒言.....191
7. 6	実験方法.....192
7. 6. 1	集電特性.....192
7. 6. 2	セラミックス整流子によるすり特性.....192
7. 6. 3	耐火花性.....195
7. 6. 4	実機組み込み構造の検討.....195
7. 7	結果及び考察.....195
7. 7. 1	セラミックス集電特性.....195
7. 7. 2	セラミックス整流子のすり特性.....198
7. 7. 3	セラミックス整流子の耐火花性.....198
7. 7. 4	モータへの組み込み構造の検討結果.....198
7. 8	結言.....209



## I. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ セラミックスの摺動特性およびフローティングシールへの適用検討

### 7. 1 緒言

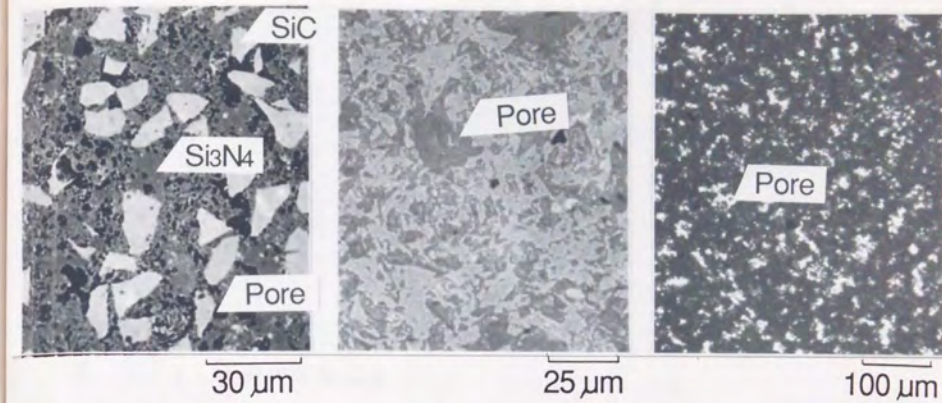
最近、いろいろな製品の機械要素である摺動部材に、構造用セラミックスを適用しようとする動きが目立つようになり 1)、各種セラミックスの摺動特性が評価されている 2)-6)。第3章で得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ セラミックスは12%の気孔を有しており、その気孔が潤滑剤だめとなりすべり摺動部材に適していると考えられる。しかし、本材料のような多孔質材のすべり摩耗試験の評価はほとんどされていない。

そこで、開発したセラミックスの摺動材としての特性を明らかにするため、すべり摩耗試験機を用いて評価を行った。摺動試験は、水中ポンプのシール材に使用されている安価な $\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボン 7), 8)と比較すること、及び、圧縮機などの軸受材によく使用されている鋳鉄を相手材とした場合の適合性を検討すること、そして上記の検討結果を踏まえて、油圧ショベル用のフローティングシールに $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ セラミックスを適用すること、を目的とした。

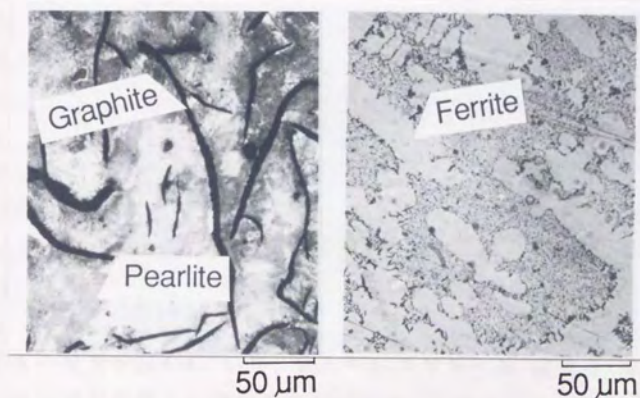
### 7. 2 すべり摩耗試験方法

図7.1に各摺動試験片の摺動面の光学顕微鏡写真を示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ セラミックスは、12%の気孔を有し、この気孔は、焼結時に窒素ガスなどの通路としての役割を果たした通気孔である。製造工程などの詳細は、第3章を参照されたい。摺動面とする端面は、研磨により表面を十点平均粗さ $R_z=0.8\mu\text{m}$ にした。角状の白い相が $\text{SiC}$ 、黒い部分が気孔、その他の灰色の部分が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (日立化成製、ハロックス525)は密度 $3.6\text{Mg}/\text{m}^3$ で吸水率0%のもの、カーボン(日立化成製、HCB-1F)は見掛け比重 $1.82\text{Mg}/\text{m}^3$ のフラン樹脂含浸品、を使用した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面に黒っぽく見えるのが気孔であり、閉気孔である。カーボンは、白い部分が気孔でフラン樹脂が含浸されている。鋳鉄には、ビッカース硬さ193のパーライト地、及び、ビッカース硬さ163のフェライト地の2種類の鋳鉄を用いた。パーライト鋳鉄は、地がパーライトで黒鉛が均一に分散しており、耐摩耗性に優れている。一方、フェライト鋳鉄は、地が強度、硬さともに低いフェライトで、黒鉛も不均一であるため、パーライト地に比較して耐摩耗性が悪いと予測される。





(a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) Carbon



(d) Pearlitic cast iron (etched) (e) Ferritic cast iron

**Fig.7.1 Micrographs of surface of specimens before sliding test**



図7.2(A)に、本実験で用いた一方向すべり(松原式)摩擦試験機の概略図を示す。また、使用した試験片の寸法と形状を図7.2(B)に示す。この試験機は、2つの円筒型試料の端面間の摩擦係数を測定することができる。荷重の設定及び摩擦力測定には、ストレングージ式荷重検出器を用いている。

試験片はトリクレンで洗浄したのち、大気中、水中及び潤滑油スニソ4GS(日本サン石油製)中で摺動試験に供し、摺動面圧と摩擦係数の関係、すべり速度と摩擦係数の関係などを評価した。

### 7.3 結果及び考察

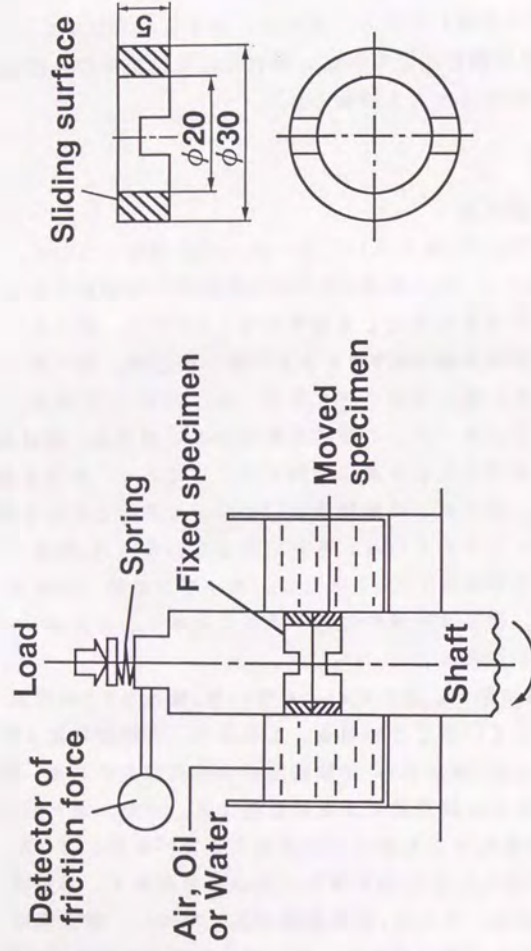
#### 7.3.1 大気中摺動試験

$\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンと $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ /カーボンの組合せについて、大気中、初期面圧 $0.1\text{MPa}$ 、すべり速度 $1.2\text{m/s}$ の条件での摺動距離と摩擦係数及び面圧変化の関係を測定した結果を図7.3に示す。図より、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンの動摩擦係数は $0.058$ と小さいが、面圧は、カーボンが摩耗するために、摺動距離と共に小さくなり、約 $0.06\text{MPa}$ で収束している。ここで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンの摩擦係数が小さい理由は、固体潤滑剤であるカーボンが摺動と共に多量に摩耗することにより、小さくなったと考える。しかし、カーボンの摩耗量は $15\text{mg/cm}^2$ と多いことから摺動材としての寿命が短いと考えられる。それに対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ /カーボンの動摩擦係数は $0.230$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンに較べると大きい(約4倍)。しかし、面圧は試験中に低下することなく、カーボンの摩耗がほとんど無いことが判る。

摺動面の状況を図7.4に示す。図7.4(a)より $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ の気孔には、カーボンが侵入していることが判る。これより、初期摩耗により脱落したカーボンが $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ の摺動面中の気孔に入り込み、固体潤滑効果をもたらすために摩耗量が少ないと考える。また、図7.4(b)より、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 摺動面の気孔中にもカーボンが侵入しているが、カーボンの摺動面は、摺動前(図7.1)と比較すると、白い部分が多く、摺動痕があることが判る。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱伝導が悪いために、摩擦熱によりカーボンが摩耗粉として取り去られ、カーボンの気孔中に含浸されているフラン樹脂が、摺動面で広がったと考える。

以上より、大気中においては、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ /カーボンが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンより摺動材としての相性が良く、耐摩耗性に優れてい





(A) Schematic diagram of sliding machine system (B) Size of specimen

Fig.7.2 Measurement method of sliding characterization and size of specimen

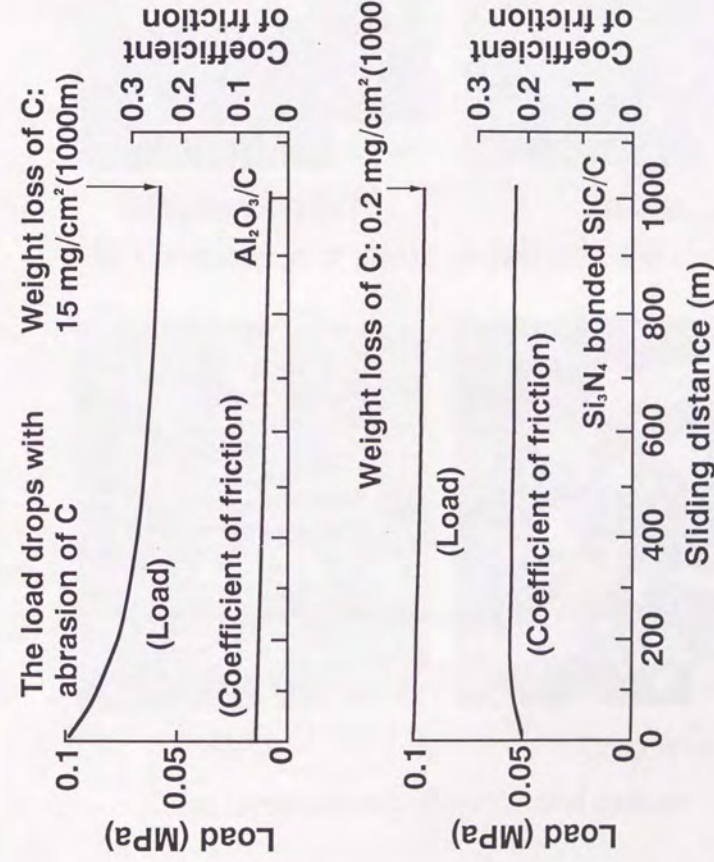
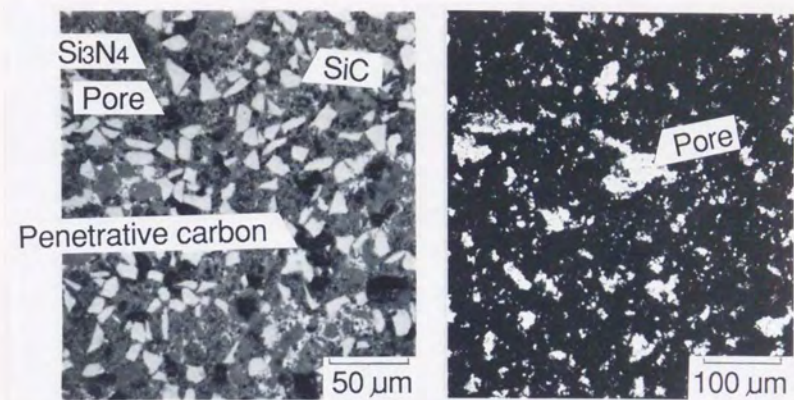
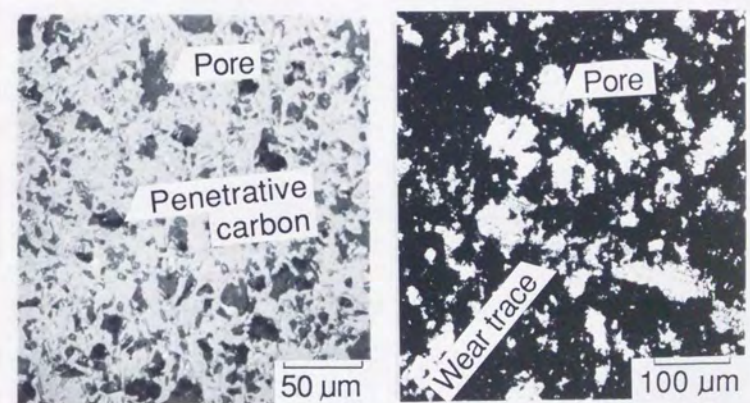


Fig.7.3 Relationship between sliding distance and load or coefficient of friction (sliding condition: air, load 0.1MPa, sliding speed 1.2m/s)



Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC

Carbon

(a) Combination of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC and carbonAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Carbon

(b) Combination of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon**Fig.7.4** Micrographs of surface of specimens after sliding test



ることが判った。

### 7.3.2 水中摺動試験

次に、水中ですべり速度 $2.4\text{ m/s}$ 一定での面圧と摩擦係数の関係を図7.5に示す。大気中の試験(図7.3)に比べ、動摩擦係数が1桁小さいことが判る。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンの組合せは、面圧の増加と共に摩擦係数が大きくなり、面圧 $0.9\text{ MPa}$ では、数秒から数分で動摩擦係数が測定レベルの値を越え、測定不能となった。これは、荷重の増加に伴い摩擦発熱が起こり、カーボン中のフラン樹脂が軟化して凝着し、摩擦力が大きくなったためと考える。それに対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ /カーボンは、面圧の増加にともない摩擦係数が小さくなっており、先ほどの無潤滑と比較すると $1/10$ 以下になっていることが分かる。このように水潤滑下で摩擦係数が小さくなる理由は、(1)水潤滑により摩擦する2面間の直接々触が防止されると共に、摩擦熱の冷却効果があるため、(2)摺動面に気孔が点在しており、これが水だめとなって潤滑膜効果をもたらすため、と考えられる。

特に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ の気孔は連通孔であることから、試料内部に侵入した水が摺動時に摺動面の気孔にしみだし、潤滑効果をもたらすと考える。

以上より、水中における摺動特性は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /カーボンより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ /カーボンの組合せの方が優れていることが判った。

### 7.3.3 油中摺動試験

次に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ とFC20鋳鉄( $R_z=0.1\text{ }\mu\text{m}$ )の組合せ2種類について、油中で摺動特性を評価した結果を図7.6に示す。スニソ4GS中、すべり速度 $2.4\text{ m/s}$ 一定条件で、面圧を増加させた時の摩擦係数測定結果である。表7.1に摺動前後の面粗さなどの結果を示す。

図7.6及び表7.1より、摩擦係数は面圧の増加と共に小さくなり、面圧 $3\text{ MPa}$ 以上で $0.01$ 以下となる。これは水中での摺動試験と同様に、開発材の摺動面の気孔が油だめとなって潤滑効果をもたらし、摩擦係数を小さくし、焼き付き限界面圧の向上に効果があると考えられる。代表例として、図7.7に、パーライト鋳鉄を相手材にした面圧 $3.5\text{ MPa}$ で $720\text{ m}$ 摺動後の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ 摺動面のSEM写真を示す。油が気孔中に侵



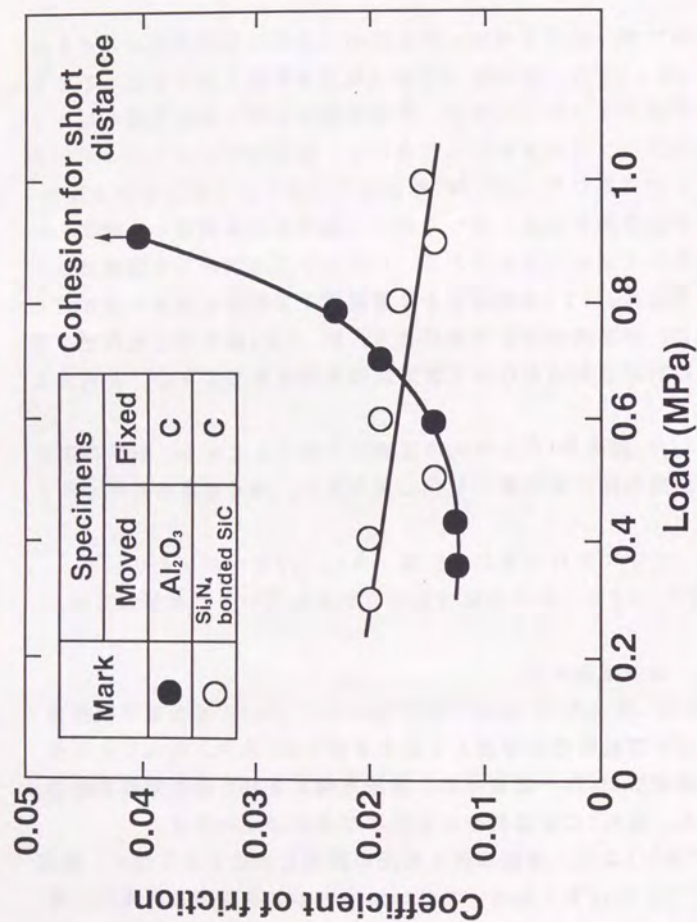


Fig.7.5 Relationships between load and coefficient of friction (sliding condition: in water, sliding speed 2.4m/s)

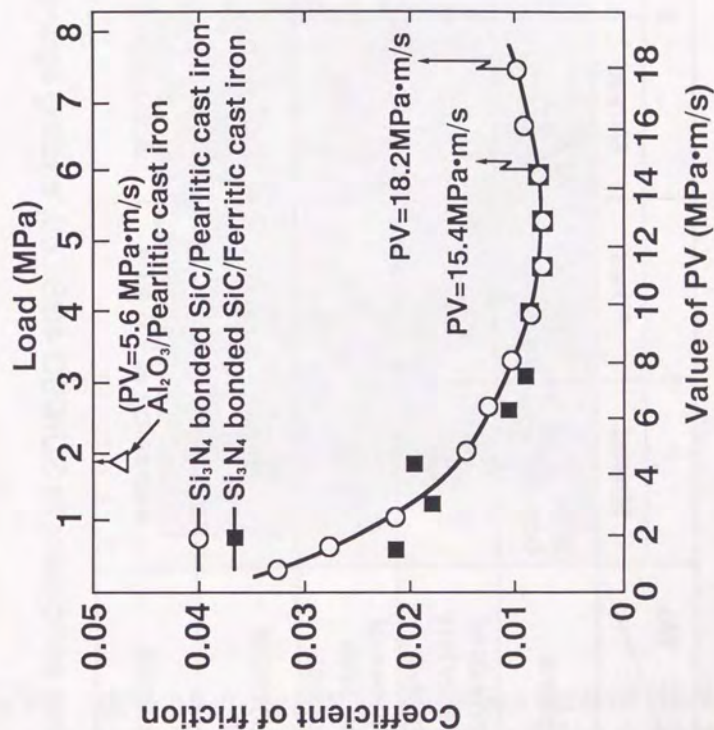


Fig.7.6 Relationships between load or value of PV and coefficient of friction (sliding condition: in SUNISO 4GS-oil, sliding speed 2.4m/s)



Table 7.1 Result of sliding test

No. Item	1		2	
	Moved	Fixed	Moved	Fixed
Specimens	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> bonded SiC	Pearlitic cast iron	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> bonded SiC	Ferritic cast iron
Roughness of surface before sliding test	0.8	0.1	0.8	0.1
Roughness of surface after sliding test	1.0	0.8	0.6	3.3
Coefficient of friction	0.009 ~ 0.01		0.009 ~ 0.01	
Critical load	Adhesion at 7.6 MPa		Adhesion at 6.4 MPa	

(Sliding condition: in SUNISO 4GS-oil, sliding speed 2.4 m/s)

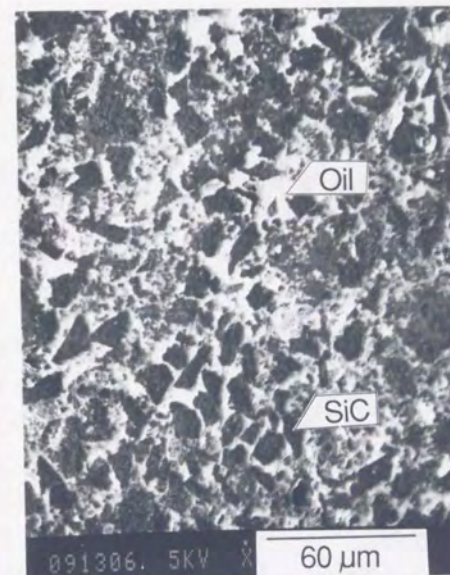


Fig.7.7 SEM photograph of wear surface of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC after sliding test in oil (sliding condition: in SUNISO 4GS-oil, opposite side pearlitic cast iron, sliding speed 2.4m/s, load 3.5MPa, sliding distance 720m)



入しており、これが潤滑効果をもたらしていると考えられる。そして面圧の増加と共に、パーライト鑄鉄では面圧7.6MPa(PV値15.4MPam/s)のとき、フェライト鑄鉄では6.4MPa(PV値18.2MPam/s)のとき、油の潤滑効果が無くなり、凝着が生じ、測定不能となった。これより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの相手材としてはパーライト鑄鉄の方がフェライト鑄鉄よりも限界面圧が大きく、凝着しにくいことが判った。

ここで、限界面圧まで摺動した後の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC摺動面SEM写真、及び、FeのEPMA分析結果を図7.8に示す。いずれも摺動前と比較して面が荒れ、白い付着物が認められる。付着物は、相手材である鑄鉄の摺動面が剥離して凝着したものである。パーライト鑄鉄を相手材としたものは、摺動により粒子が脱落してできた黒い穴が見られ、その穴の内部には白い物質の存在が認められる。この物質は、EPMA分析よりFeであることが認められ、パーライト鑄鉄の摺動面から脱落した摩擦粉が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの気孔内に沈着したものと考えられる。また、フェライト鑄鉄を相手材としたものは、パーライト鑄鉄に比べ軟材のために、フェライト鑄鉄の摺動面の剥離物が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの気孔中に凝着していることが判る。これらの凝着は、面圧の増加により潤滑膜の強さの限界を越え、膜が剥離し、膜の下地である素材同志の摩擦が起こり、発生したと考える。

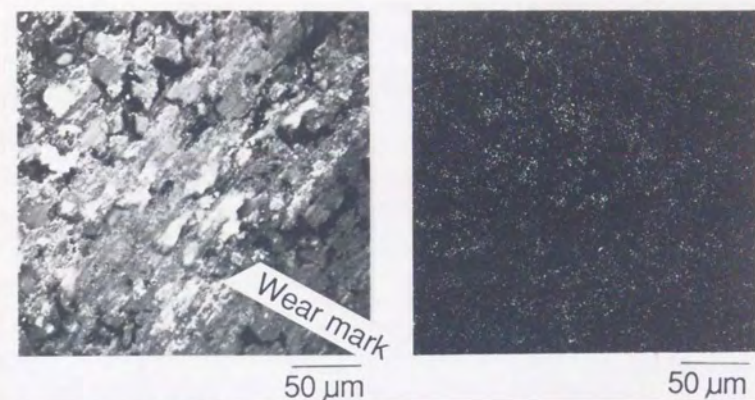
次に比較のために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とパーライト鑄鉄( $R_z=0.1\mu\text{m}$ )の組合せについて、同様に試験した結果を図7.6に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の限界面圧は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの3/1であり、摩擦係数も大きいことが判る。この理由は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の摺動面に潤滑剤溜めが無く、潤滑効果をもたらさないためと考える。

以上より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCは、当初の予想通り摺動面の気孔が水や油などの潤滑剤だめとなり、潤滑効果をもたらす摺動特性を向上させていることから、摺動材として実用の可能性が高いことが明らかになった。

#### 7.3.4 フローティングシールへの応用

上記の検討結果を踏まえて、油圧ショベル用のフローティングシールに $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの適用検討を図った。油圧ショベルの足廻り部品は、泥水、砂などあらゆる環境下で使用されるため、摩耗、衝撃等において最も過酷な部位である。その反面、走行速度、けん引力はモデルチェンジ毎に増加してきており、耐摩耗性、耐衝撃性は足廻り部品にとって永

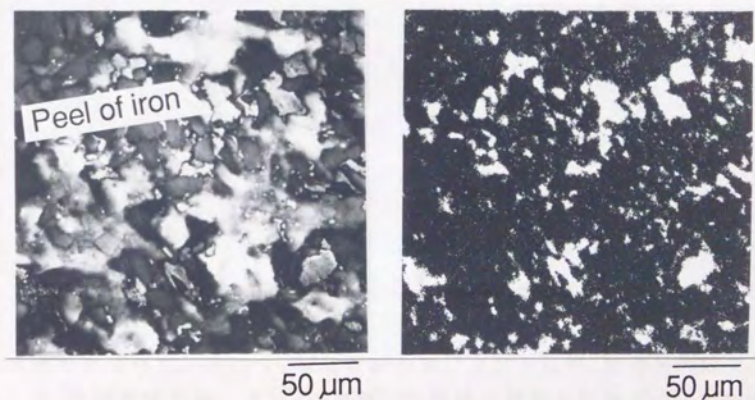




SEM

EPMA(Fe)

(a) Combination of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded SiC and pearlitic cast iron



SEM

EPMA(Fe)

(b) Combination of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded SiC and ferritic cast iron

Fig.7.8 SEM photographs and EPMA of wear surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded SiC specimen after adhesion



遠の課題である。

油圧ショベルの走行時には、図7.9の矢印で示す下ローラが無限軌道上で回転する。フローティングシールはこの下ローラの摺動部に用いられている。下ローラの構造は図7.10に図示されるように、両端の固定軸受部と中央のローラとで成り、それらの間に左右2対のフローティングシールが装着されている。これは、上部詳細図に示すように、1対のシールリングで摺動面を構成し、背面のOリングで押し付け力を得ている。フローティングシールは、封入オイルの外部への漏れ防止と、外部からの土砂、泥水の侵入を防止する役目を負っている。この摺動部材に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ が適用出来ないか、現用特殊鋳鉄及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ （住友化学製）と比較検討した。上述のシールリングの外観及び寸法を図7.11に示す。写真の上面部がフローティングシール用摺動部材である。ここで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ リングでは、表面の歪が0.1から0.2mm程度あるため、研削作業が必要であるのに対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ では、歪が $50\mu\text{m}$ 以下と小さく後加工を省くことが出来る。

摺動試験には、日立建機で開発された油圧ショベルEX220の下ローラに相当するベンチ試験装置を用いて行った。その試験機の概略図を図7.12に示す。アクリル製の泥水ケースを装着、上部の孔よりJISの試験用ダスト8種を5wt%含む泥水（1ℓ）を流入させて行。泥水は羽根車で常時攪拌され、ハウジング隙間に泥水がかかる構造になっている。摺動条件は、表7.2に示すように実機に対応させるため、泥水中、車速4.8km/h、押し付け荷重804Nで行った。また連続運転時間は100時間とした。

試験結果を表7.3に示す。摺動面の状況は特殊鋳鉄品が最も荒れており、粗さも $70\mu\text{m}$ と大きい、また摺動面内側に泥水中のダストが侵入した形跡が見られた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同志の組合せ、及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ の組合せでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粗さは摺動で馴染んだために、試験前（ $3\mu\text{m}$ ）に比較して $0.6\mu\text{m}$ と小さくなっている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ では摺動試験前後でほとんど変化していないことが判った。これに対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ 同志では、摺動面の粗さは変わらないが、2cc程度の油漏れが確認された。この試験結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同志、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ の組合せが適していることが判った。

次に限界PV特性試験を行った。前項の試験はEX220機種相当の摺動速度で行ったが、次期モデルでは、走行スピード、けん引力のスペックアップが推定される。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同志及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ /





Fig.7.9 The appearance of hydraulic fluid power shovel



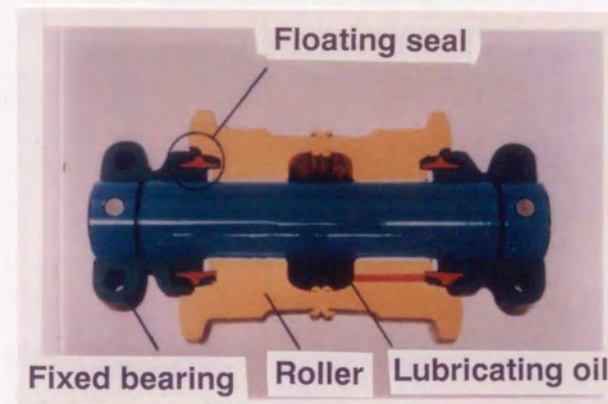
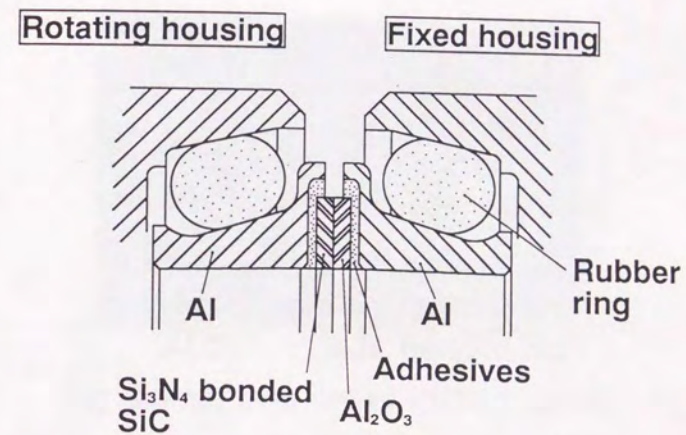


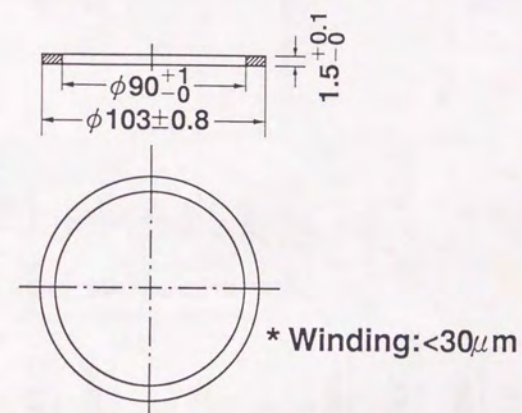
Fig.7.10 The construction of floating seal of hydraulic fluid power shovel





$\text{Al}_2\text{O}_3$        $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded SiC

(a) An appearance of floating seals



(b) A measure of sliding part of the floating seal

Fig.7.11 An appearance and measure of the floating seal



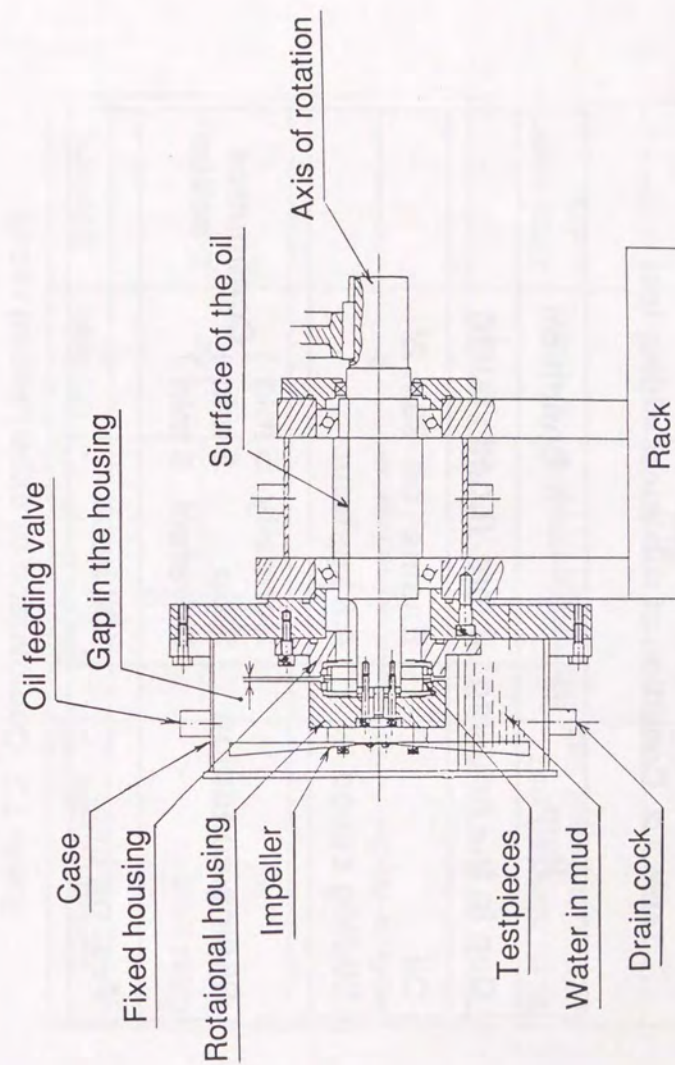


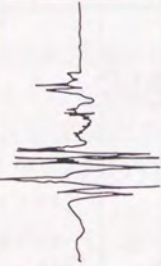
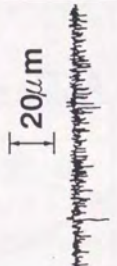
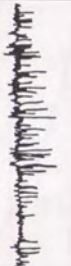
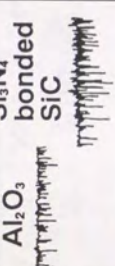
Fig.7.12 The equipment of rotational sliding test



Table 7.2 Condition of rotational sliding test

Item	Condition
Gap in the housing	3 mm (Load : 804N)
Oil	Engine-oil 30# 2ℓ
Sliding speed	4.8 km/hour
Sliding condition	Normally 5 min } Continuous Stop 5 min } action Reversal 5 min }
Testing time	100 hour

Table 7.3 Comparison of experimental result

Combination	Roughness of sliding surface	Oil leak	Remark
Cast iron + Cast iron		1cc	Some pits
$Al_2O_3 + Al_2O_3$		0	—
$Si_3N_4$ bonded SiC + $Si_3N_4$ bonded SiC		2 - 3cc	Fine wear mark
$Al_2O_3$ + $Si_3N_4$ bonded SiC		0	—



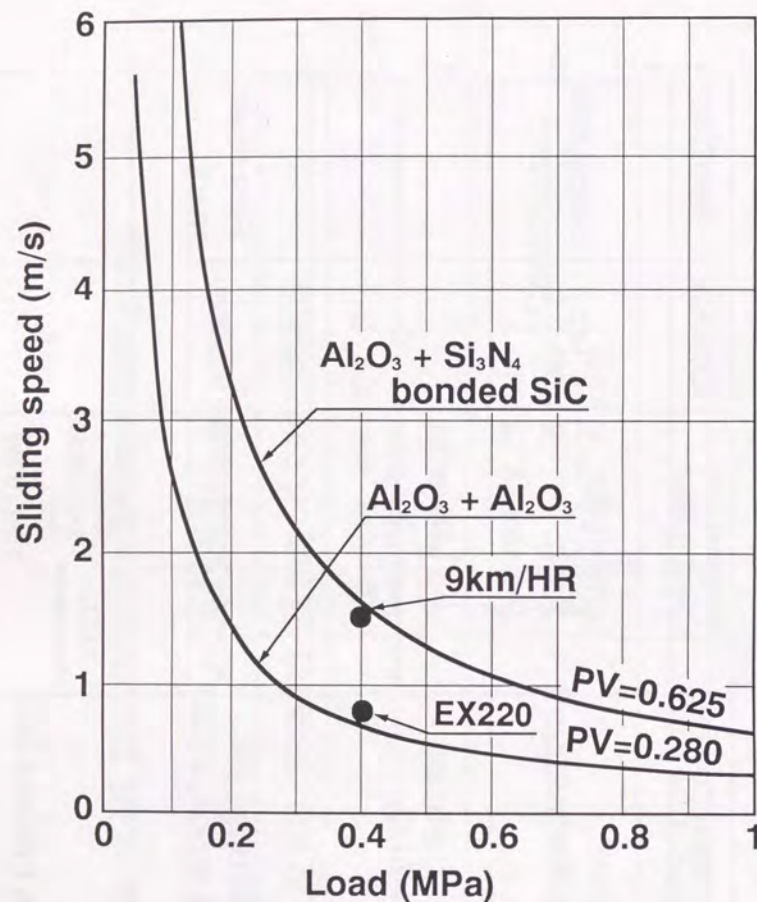


Fig.7.13 Comparison of PV characteristic

$\text{Al}_2\text{O}_3$ の組合せについて、限界PV値はどこにあるかを確認し、許容走行速度を把握することにした。試験は、図7.12の試験機を用いて、表7.2の摺動条件で面圧、速度を変えて行った。各試料の限界PV値を図7.13に実線で示す。アルミナ同志の組合せは、EX220タイプの使用条件(PV値)よりも低く、EX220タイプの下ローラには不相当であることが判る。これに対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の組合せは、2倍以上高いPV値を有し、車速9km/hまで実用に耐えうる見通しを得た。これは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC摺動面の気孔が油を保持するためと考える。

以上の結果より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の組合せからなるフローティングシールをEX220機に掲載し実機試験による評価を行っている。

#### 7.4 結 言

1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC摺動面の気孔が潤滑剤だめ、あるいは潤滑剤補給部となり、潤滑膜効果をもたらすために摩擦係数が小さくでき、摺動材に適している。

2) 水中摩耗試験(面圧0.1MPa、すべり速度1.2m/s)において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/カーボンの組合せの動摩擦係数は、無潤滑と比較して1/10以下(0.0092)と小さい。

3) スニソ4GS油中摩耗試験において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/パーライト地鉄、および、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/フェライト地鉄の焼き付き限界は、15.4MPa・m/s、18.2MPa・m/sである。

4)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を組み合わせた新しい油圧ショベル用フローティングシールを開発した。

5)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の組合せからなるフローティングシールは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同志に比べ、2倍以上高いPV値を有し、車速9km/hourまで実用に耐えうる見通しを得た。

#### Ⅱ. セラミックス集電環および整流子への適用検討

#### 7.5 緒 言

回転電機等に用いられているカーボンブラシや整流子は、時間経過とともに摩耗したり、荒損するために定期的にメンテナンスを行う必要がある。また、整流不良やブラシが異常摩耗した場合には、その都度整流子表面の手入れやブラシ材の交換または材質変更を行っている。そのため、



この種の回転電機では、信頼性の向上と長寿命化が強く望まれている<sup>9)</sup>、<sup>10)</sup>。このようなことから、現用しているカーボンブラシや銅/モールドを用いた整流子に代わるものとして、耐熱性、軽量及び高硬度などの利点を持つ導電性セラミックスに注目した。しかし、モータ用整流子は、構成が複雑なため焼結時の寸法変化が大きい従来のホットプレスや常圧焼結法で製造した導電性セラミックスでは、製造技術、加工技術及びコストの面で適用困難である。そこで、第4章、第5章で述べた導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスおよび導電/絶縁一体型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを用いて、集電環、整流子を試作して集電材としての可能性について検討した。

## 7. 6 実験方法

前述した導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを用いて、集電環及びモデル整流子を試作し、集電環では、実際にブラシを通して電流を流したときの電圧降下について、また、整流子では、ブラシとのすり特性及び耐火花性などを検討した。

### 7. 6. 1 集電特性

図7.14に示す試験機を用いて、シャフトに試作集電環を装着し、試験を行った。この試験は、導電性セラミックスの電気抵抗率と電圧降下との関係を調べ、セラミックス整流子の導電部にどのような導電性セラミックス材を選定するかを目安をつけることを目的としている。ブラシはGH-125(抵抗率 $1.1 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$ )、ブラシ寸法を $7 \times 11 \times 17 \text{mm}$ 、集電環材質は現用の銅、および、導電性セラミックスを用いた。集電環寸法を図7.15(a)に示す。試験は、集電環周速を $15 \text{m/s}$ 一定、ブラシ電流密度を $60 \text{A/cm}^2$ として、ブラシ間の電圧降下を測定した。

### 7. 6. 2 セラミックス整流子によるすり特性

図7.14の試験機を用いて、シャフトに整流子を装着し、試験を行った。この試験は、試作したセラミックス整流子表面をブラシが安定に摺動でき集電材として利用できるか否かの評価を行うことを目的としている。ブラシの材質および寸法は先と同様である。整流子材質は、現用の銅及び第4章で示した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{TiN}$ ( $70 \text{TiN}/30 \text{Si}_3\text{N}_4$ )と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $70 \text{Al}_2\text{O}_3/30 \text{Si}_3\text{N}_4$ )からなる導電/絶縁一体型セラミックスを用いた。整流子寸法を図7.15(b)示す。試験は、整流子周速を $15 \text{m/s}$

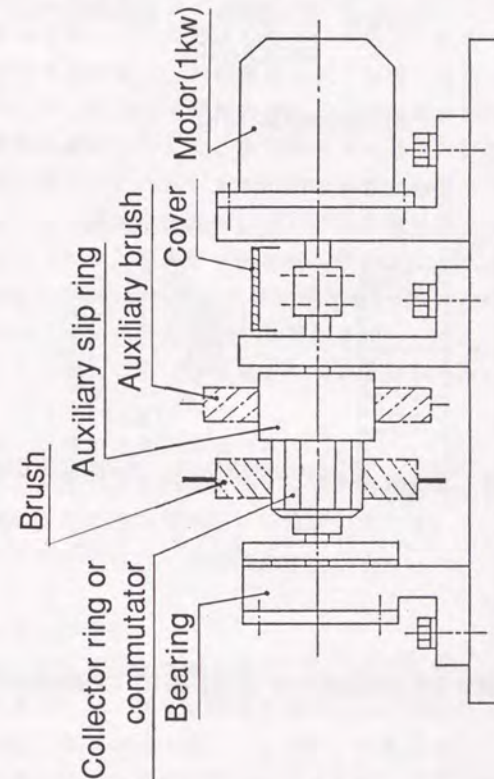


Fig.7.14 Schematic diagram of electric characteristic analysis



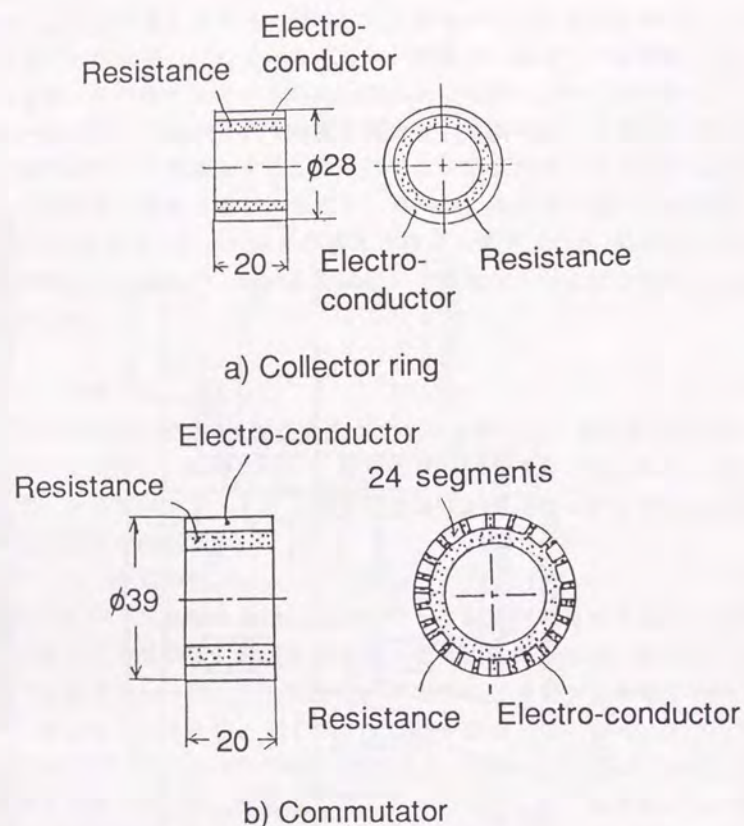


Fig.7.15 Size of collector ring and commutator

一定として、ブラシ電流密度を0から $72 \text{ A/cm}^2$ まで変化させたときの、摩擦係数、電圧降下、ブラシ温度及び接触障害度を測定した。ここで、接触障害度は、接触電圧降下の変動値を示し、集電材とブラシの馴染みの良否判定に有効である。この値が大きいほど接触状態が不良と判定することが出来る。

### 7.6.3 耐火花性

この試験は、導電性セラミックスが火花によって、どのように損傷されるかを評価することを目的としたものである。火花の大きさを表わすのに通常火花号数を用い、火花程度により1号～8号で規定されている。号数が大きくなるにつれて発光を増し、火花の色が段々と赤黄色から白色または青色に変わっていく。火花号数が4号以内であれば、ほとんど火花は実害は無いといわれ、5号以上の火花が発生すると、火花はアーク放電となるため実害を生じる。図7.16に試験回路および条件を示す。試験は、セラミックス整流子片間に $80 \mu\text{H}$ のインダクタンスを挿入して、整流子回転数を $3000 \text{ rpm}$ 一定、ブラシ電流を $5 \sim 20 \text{ A/cm}^2$ の条件で整流子片間に人為的に火花(3号から7号)を発生させて、セラミックス整流子表面が火花によってどのように損傷されるかを検討した。

### 7.6.4 実機組み込み構造の検討

セラミックス整流子を実機モータに組み込むには、整流子の取付け構造、銅線との接続方法を検討する必要がある。そこで、構成上の留意点及び製作上の問題点について検討した。

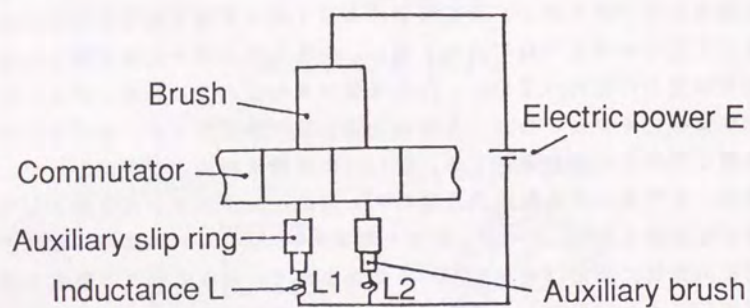
## 7.7 結果及び考察

### 7.7.1 セラミックス集電特性

集電環周速 $15 \text{ m/s}$ 、ブラシ電流密度 $60 \text{ A/cm}^2$ の条件で測定したときのブラシ間の電圧降下の値を図7.17に示す。導電性セラミックスの電気抵抗率は銅の場合に比べて約2桁以上大きい、ブラシGH-125(抵抗率 $1.1 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ )を用いた場合の電圧降下は、1.2から1.5倍を示し意外と小さく、このブラシとセラミックス集電環の電圧降下は集電性を阻害する程高い値ではないことが確認された。



a) Experimental circuit



b) Experimental condition

- Electric power ; 20V(50A)
- Auxiliary slip ring ;  $\phi 28$ , Cu
- Auxiliary brush ; Silver brush
- Inductance L ;  $80 \mu\text{H}$ , 2 pieces
- Ceramic commutator ;  $\phi 39$ , 24 segments

Fig.7.16 Experimental circuit and condition of spark test

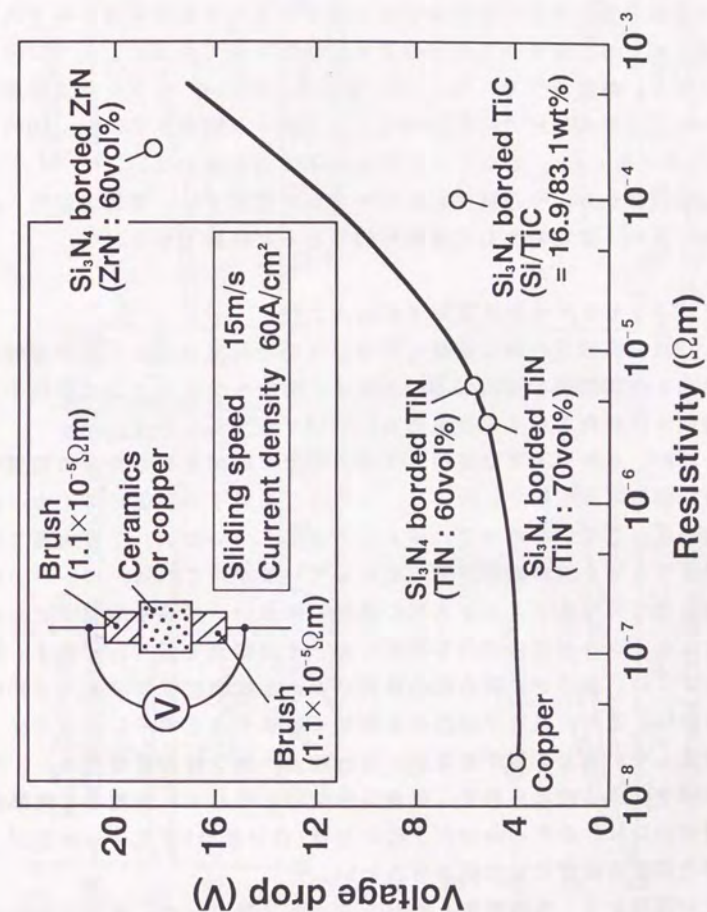


Fig.7.17 Relation between voltage drop and resistivity of ceramic collector ring



## 7. 7. 2 セラミックス整流子のすり特性

図7.15(b)に示すモデル整流子を図7.14の試験機に組み込み、整流子15m/s一定にしてブラシ電流密度を最大 $72\text{ A/cm}^2$ まで流したときの試験結果を図7.18に示す。従来の銅整流子の場合に比較して、摩擦係数、ブラシ温度及び電圧降下はいずれも高く劣ることがわかった。しかし、ブラシの摺動安定性を示す接触障害度の大きな変化や変動は見られず比較的安定している。また、この時のブラシ摩耗をみると、ブラシGH-125の場合、銅整流子で $0.5\text{ mm}/100\text{ h}$ (回転数 $7500\text{ rpm}$ 、ブラシ電流密度 $30\text{ A/cm}^2$ 、ブラシ加圧力 $0.3\text{ kg/cm}^2$ )、セラミック整流子で $0.3\text{ mm}/100\text{ h}$ (実験条件は同じ)と、セラミックス整流子の場合が少ない。

以上の結果から、今回試作したセラミック整流子は、摺動安定性、耐摩耗性に優れ、集電材として適用可能であると判断できる。

## 7. 7. 3 セラミックス整流子の耐火花性

図7.19は、整流子片間に目視で7号の火花を発生させたときの接触電圧降下波形の測定例を示したものである。図から分かるように整流子片1枚毎に火花が発生して火花電圧も $15\sim 18\text{ V}$ を示している。

図7.20に、3号火花で2時間、7号火花で2時間運転した後の整流子表面外観観察写真を示す。図より、3号火花ではすり表面に薄くカーボン皮膜が付着しているのみで、ほとんど損傷していない。7号火花では、導電性セラミックスの端部が黒く変化しているが、これは、カーボン粉が付着したものでセラミックス部の損傷ではない。損傷を確認するために、セラミックス表面の凹凸を測定した。その結果を図7.21に示す。図に示すように、整流子表面の偏心は約 $18\mu\text{ m}$ と試験前後でほとんど変化していない。また、整流子の凹凸を細かく観察すると場所によっては、若干変化しているところがあるが、これはカーボン粉の付着であり、大きな凹みや凸部は認められず、損傷は少ない。そして、導電部と絶縁部の境界付近には、若干のカーボン粉の付着(白い部分)が認められるが、その部分の損傷はほとんど認められない。

以上の結果から、今回試作したセラミックス整流子は、耐火花特性に優れることが確認された。

## 7. 7. 4 モータへの組み込み構造の検討結果

実機モータにセラミックス整流子を組み込む方法を検討した結果につ

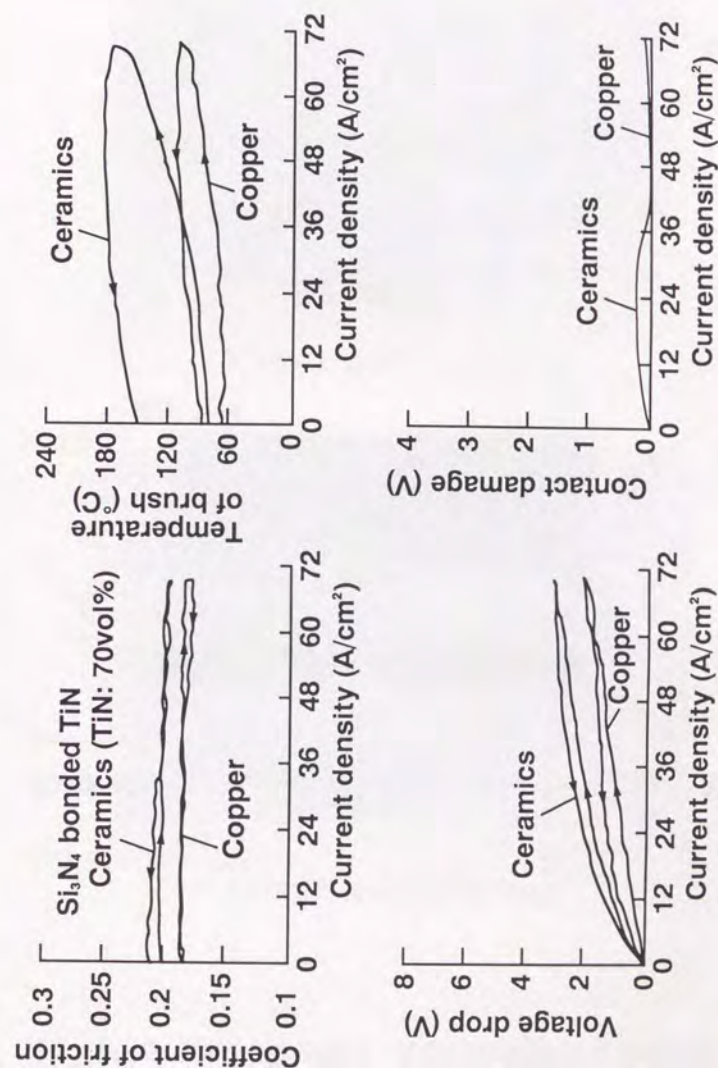


Fig.7.18 Results of electric characteristic analysis of commutator



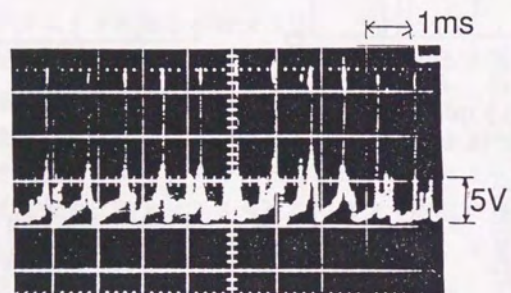
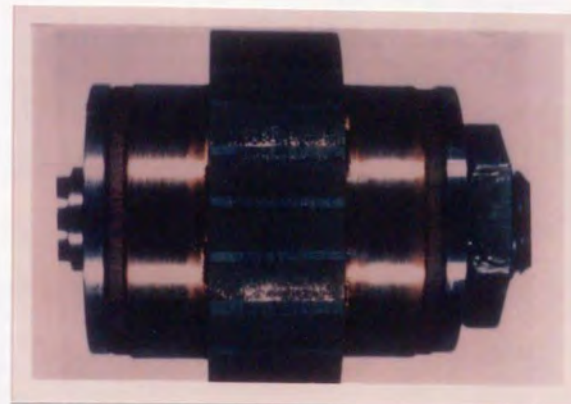


Fig.7.19 Measurement of contact voltage drop



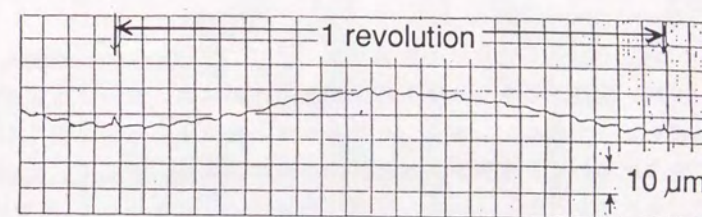
a) No.3 spark for 2 hours



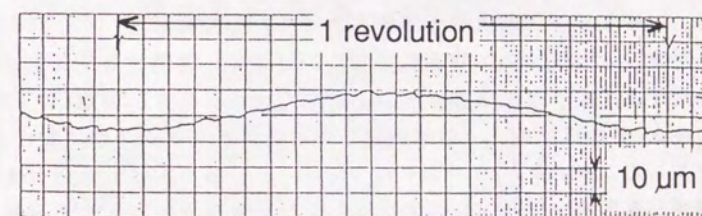
b) No.7 spark for 2 hours

Fig.7.20 Micrographs of commutator surface after spark test





a) Before spark test



b) After No.7 spark test for 2 hours

Fig.7.21 Comparison of roughness of commutator



いて述べる。セラミックス整流子を組み込んだ試作モータの全体構成を図7.22に示す。試作モータは、市販の1.2kW同軸リダクション自動車用スタータモータを原型として利用し、これの整流子部分の改造を試みた。ブラシは現行品を用い、取付けはセラミックス整流子部の寸法に対応したエンドブラケットを設けた。以下に、製作上の具体的な問題点と対応策について述べる。

#### i. セラミックス整流子の固定方法

従来、銅整流子をシャフトに固定するためには、シャフトに圧入する方法をとっている。しかし、セラミックス整流子の場合、圧入して内側に張力が加わると亀裂が入り破壊する恐れがある。そこで、対応策として、シャフトとセラミックス整流子内径との公差をゆるく(間隙10~20 $\mu$ m)して、固定は軸方向にナットで締め付ける押し圧構造とした。

#### ii. セラミックス整流子と回転子コイルとの接続方法

整流子と接続線の外観写真を図7.23に示す。導電性セラミックス部と回転子コイルとの接続方法を以下に説明する。まず、銅線(以下接続線と呼ぶ)を別途設け、その接続線を導電性セラミックス部に設けた穴に挿入して、Ag-Tiを840℃でろう付けした。ろう付けした部分を詳細に観察した写真を図7.24に示す。これより、セラミックスとろう材が充分に濡れて接合していることが判る。さらに、整流子の接続線と回転子コイルとの接続は、中間に接続リングを設けて、その部分を半田付けした。Cu線を接合した状態の整流子と接続部に絶縁テープを巻回する前の回転子外観写真を図7.25に示す。

以上のように、接続線や中間接続リングなどを新しく設けて製作したスタータモータの各部外観写真を図8.26、そのスタータモータの外観写真を図7.27に示す。このスタータを12Vのバッテリーを用いて、無負荷で約30,000rpmまで回転する試験を繰り返した結果、整流子、中間接続リング、ろう付け部などに異常は無く、十分機能することが確認できた。

なお、試作整流子は導電部の抵抗が従来一般に用いている銅に比較して抵抗が大きいため、通電時の電圧降下が大きくなるが、例えば100Vないし200V用の低電流仕様のモータでは、その影響は小さく、実用面でも十分有用であることが設計計算で明らかにすることができた。

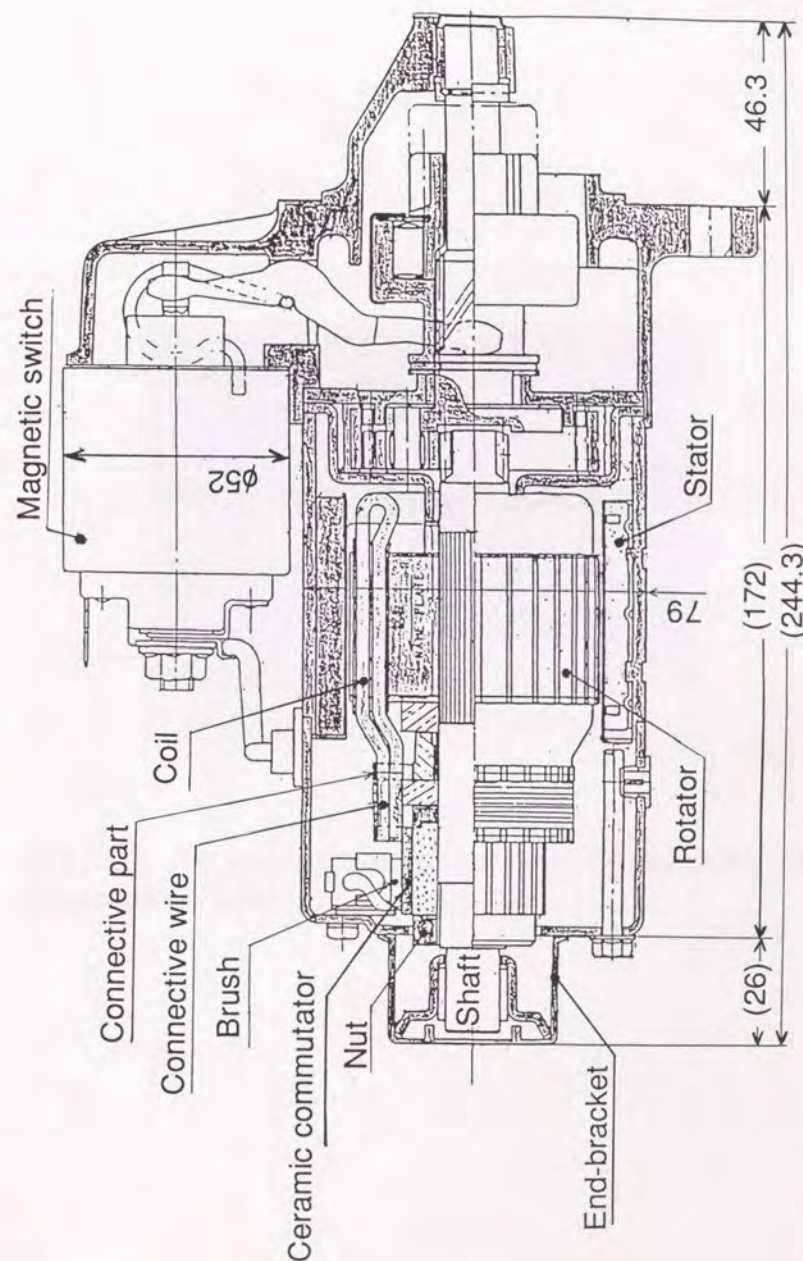


Fig.7.22 Schematic diagram of starter motor



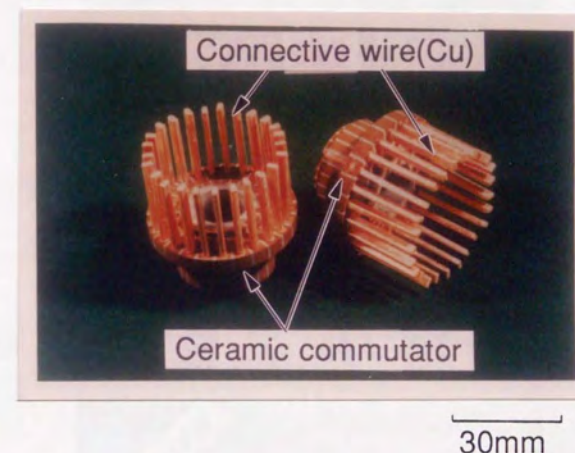
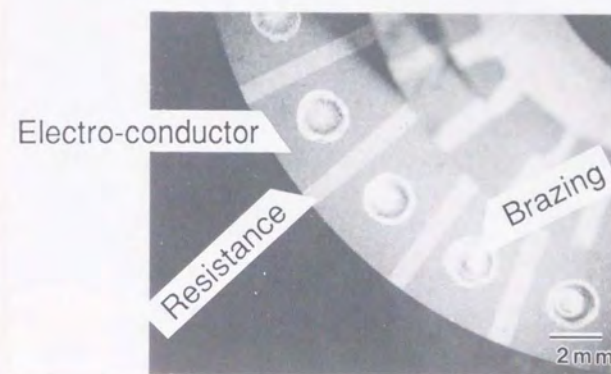
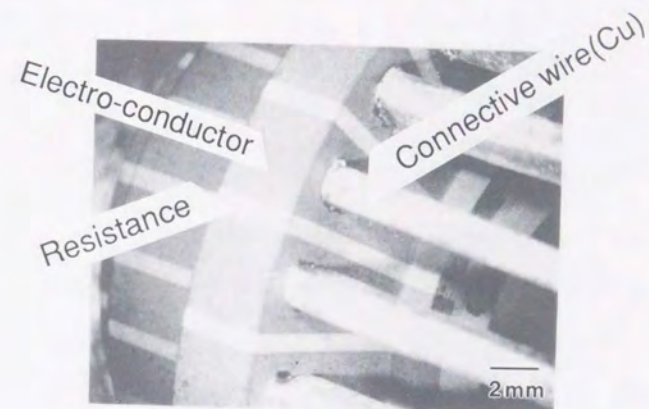


Fig.7.23 An appearance of ceramic commutator and connective wire





The reverse side

Fig.7.24 Micrographs of junction between ceramic commutator and connective wire



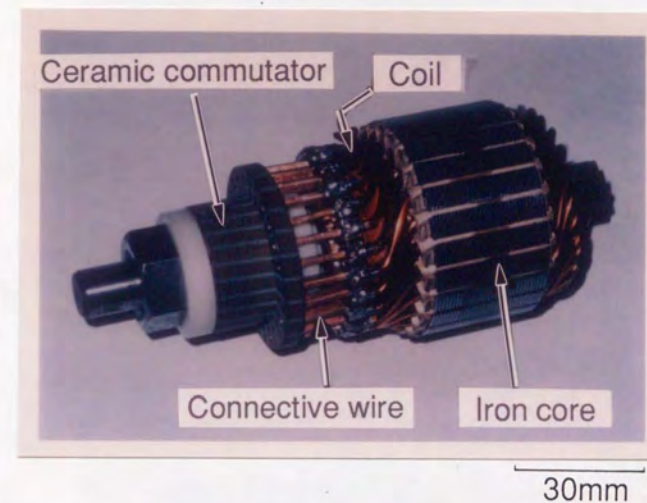


Fig.7.25 An appearance of rotator used ceramic commutator



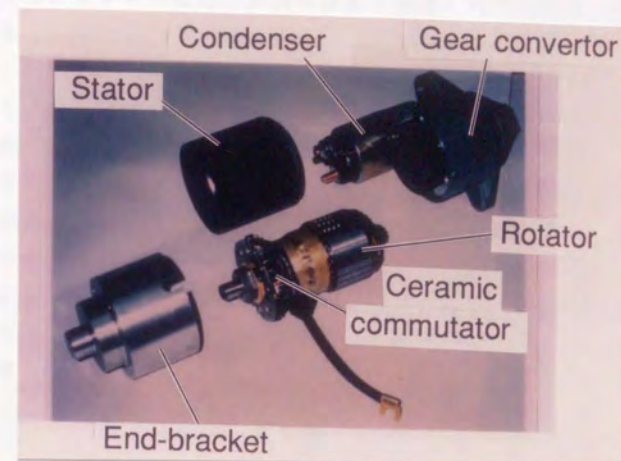


Fig.7.26 An appearance of parts of starter motor

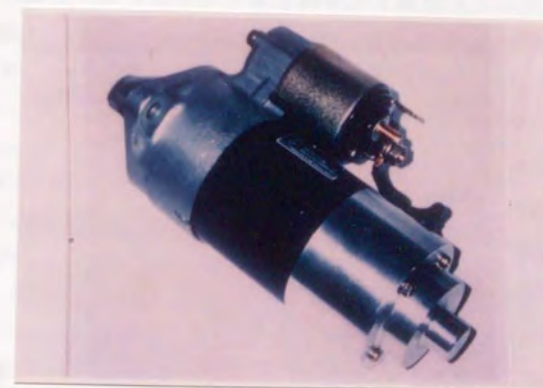


Fig.7.27 An appearance of starter motor



## 7.8 結 言

- 1) 導電性セラミックスの電気抵抗率は銅の場合に比べて約2桁以上大きい、電圧降下は1.2から1.5倍と小さく、集電性を阻害する程高い値ではない。
- 2) セラミックス整流子は、7号以上の火花を発生させても偏心、凹凸及び損傷は無く、耐火花性、耐摩耗性に優れている。
- 3) セラミックス整流子の実機モータへの組み込みは、セラミックス整流子を軸方向にナットで締め付ける押し圧構造で固定し、セラミックスと銅線との接続はAg-Tiろう付けにより可能である。
- 4) セラミックス整流子は、最高30,000rpmの回転試験に耐える。
- 5) 以上の結果から、今回試作したセラミックス整流子は、集電用として適用可能と考える。

## 参 考 文 献

- 1) 松井伸吾, 片山彰治: メカニカルシール用ファインセラミックス: F C Report, 6, 8, 303-06 (1988)
- 2) 岩佐美喜男: 窒化ケイ素セラミックスの摩擦・摩耗特性: 潤滑, 31, 7, 449-54 (1986)
- 3) 岩佐美喜男: ピンオンディスク法による各種セラミックスの摩擦・摩耗特性: 窯協誌, 94, 3, 336-43 (1986)
- 4) 岩佐美喜男: ファインセラミックスの摺動特性とその測定法: 機械の研究, 37, 12, 1351-8 (1985)
- 5) H. Ishizaki, I. Kawaguchi, M. Iwasa and Y. Toibana: Friction and Wear of Hot Pressed Silicon Nitride and Other Ceramics: J. Tribology, 108, 514-21 (1986)
- 6) R. R. Paxton and H. T. Hulbert: Rubbing Friction in Radial Face Seals: J. Am. Soc. Lubrication Engineering, 36, 2, 89-97 (1980)
- 7) 金石三, 加藤康司, 堀切川一男: アルミナセラミックスの焼付きと摩耗特性: 潤滑, 31, 5, 329-35 (1986)
- 8) 日立化成カタログ
- 9) 河野彰夫: 通電状態のトライボロジー: 潤滑, 33, 2, 97-102 (1988)
- 10) 小笠原信彦, 直井啓吾, 鎌田直樹: 部品技術の変遷(8), スタータモータ及びオルタネータ: 自動車技術, 40, 9, 1202-9 (1986)



## 第 8 章 総括



本論文は、セラミックスの適用拡大のためには、焼結時の収縮が小さい精密焼結可能なセラミックスの開発が必要であると提唱し、従来から耐火物煉瓦の焼結法として利用されていた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合法に着目し、この焼結法の高度利用技術の開拓により、新しい構造用セラミックスを開発するとともに、その焼結機構及び微構造の解析を行い、得られた結果及び知見をまとめたもので、全編は8つの章からなる。

論文各章の内容を要約すると次のようである。

第1章は、本研究の着手に至った背景と研究の目的について述べた。

第2章は、焼結用原料としてSi及びSiC粒子を選択し、これらの混合粉を窒化して得た $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCセラミックスの焼結機構について、SEM、TEM、熱天秤による微構造解析結果を基に論じた。結果を要約すると次のようである。

- (1) Si粉末の窒化反応の初期段階をJanderの拡散モデルで求めた結果、この拡散過程における活性化エネルギー値は670kJ/molであり、初期窒化皮膜の厚さは約200Åである。
- (2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCセラミックスでは、焼結の初期段階でSiC粒子表面に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子以外にアモルファスの酸化物が生成する。
- (3) 最終温度1350℃まで焼結すると、SiC粒子表面に $\text{Si}_3\text{N}_4$ の微粒結晶が気相エピタキシャル成長し、初期段階で生成したアモルファス酸化物は存在しなくなる。
- (4) SiC粒子表面とエピタキシャル成長した $\text{Si}_3\text{N}_4$ の微粒結晶との間には、酸素等の介在物が存在せず、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子とSiC粒子が直接結合し結晶格子の整合性が良い。
- (5) 化学平衡の考察より、原料粒子表面の $\text{SiO}_2$ 膜は、CあるいはCOとの反応によりSiOガスに変化し、その後窒素と反応して $\text{Si}_3\text{N}_4$ に変化することが推定できる。
- (6) 焼結時寸法変化率が小さい理由は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が気相反応で生成し、SiC粒子表面に堆積するためと考えられる。
- (7) 高強度の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを得るためには、焼結時の収縮が殆ど無く、Siの窒化による体積増加率は一定なので、成形時の成形体粒子充填率、即ち成形体に占めるSi及び無機化合物粒子の体積率を高めることが重要ポイントであることが推測される。

第3章は、第2章の結果より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの高強度化に適した高密度成形法を検討した。結果を要約すると次のようである。



- (1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスは、適切な原料配合比および成形バインダ量により、気孔率が低減でき、強度が向上する。
- (2) 平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ のSi粉末60重量部、 $16\mu\text{m}$ のSiC粉末40重量部の混合粉末にポリエチレン系の熱可塑性樹脂9重量部(20vol%)を加え、混練した原料を成形、脱脂、窒素中焼結した時の焼結時寸法変化率は、 $-0.14\%$ と小さい。また得られた焼結体の曲げ強度は最大 $350\text{MPa}$ あり、 $1200^\circ\text{C}$ の高温でも強度低下がない。
- (3) 上記で得られた焼結体の耐酸化性は、反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の4倍ある。また、熱拡散率は $\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ の1.5倍の値である。
- (4) 小型歯車、円筒品などを試作した結果、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスが精密焼結性に優れる。

第4章は、精密焼結性に優れる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスに導電性を付与する検討を行った。結果を要約すると次のようである。

- (1) SiとTiN、及びSiとZrNからなる成形体を窒素中で加熱することにより、Siから生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、TiN及びZrN粒子上にエピタキシャル成長し、各導電性粒子が $\text{Si}_3\text{N}_4$ で結合された導電性のセラミックスが得られる。
- (2) 各導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの焼結時寸法変化率は $-0.15\%$ から $-0.05\%$ と極めて小さく、ニアネットシェイプ性に優れる。
- (3) TiN量20vol%の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合TiNセラミックスは、抵抗率 $0.22\Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率 $-0.11\%$ 、曲げ強度 $460\text{MPa}$ の特性を持つ。
- (4) TiN量70vol%の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合TiNセラミックスは、抵抗率 $2.6 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率 $-0.05\%$ の特性を持つ。
- (5) ZrN量20vol%の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合ZrNセラミックスは、抵抗率約 $1 \times 10^{-3}\Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率 $-0.15\%$ 、曲げ強度 $370\text{MPa}$ の特性を持つ。
- (6) ZrN量70vol%の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合ZrNセラミックスは、抵抗率約 $9 \times 10^{-6}\Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率 $-0.07\%$ の特性を持つこと、
- (7) 導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの抵抗温度係数(TCR)は、約 $1 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$ から約 $2 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲にあり、正である。
- (8) 導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの抵抗率は、実効媒質理論からのずれが大きい。

第5章は、導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを実部品等へ適用する際には、絶縁性セラミックスとの一体焼結が必要な場合が多いことから、

絶縁性の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を $\text{Si}_3\text{N}_4$ で結合したセラミックス、即ち絶縁性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスについて検討し、さらに導電・絶縁一体型セラミックスの可能性について検討した。結果を要約すると次のようである。

- (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末とSi粉末の混合成形体を、窒素中 $1350^\circ\text{C}$ に加熱することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面に $\text{Si}_3\text{N}_4$ がエピタキシャル成長した複合セラミックスが得られ、イオン結合性の高い無機化合物でも焼結時に $\text{Si}_3\text{N}_4$ と化学結合する。
- (2) 用いた平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末は、窒素中 $1350^\circ\text{C}$ で焼結が進行するため、自己焼結性のない粒子を用いる場合に比較して、焼結時の寸法収縮が大きくなる。
- (3) 焼結体の $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界に、微小隙間の存在が確認された。この微小隙間は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の自己焼結による収縮がその周囲に形成された $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相に拘束されて生じたことが推測される。
- (4)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの抵抗率は、 $1 \times 10^{12}\Omega\text{m}$ 以上ある。
- (5)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの熱膨張係数は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量に依存し、導電性の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合TiNセラミックスの熱膨張係数とほぼ等しい。
- (6)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの導電体と絶縁体との一体焼結は、熱膨張係数のマッチングが簡単であり、焼結温度が $1350^\circ\text{C}$ と低く、焼結時の寸法変化が小さいために、複雑形状の部品が容易に製造可能である。

第6章は、高温で窒化物に変化しやすい無機化合物粒子を $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスに適用すると、高温での化学変化によって無機化合物の粒子形状が変化して、焼結性や微構造に影響することが予想されることから、高温で窒化物に変化しやすいTiC粒子にSi粒子を混合し、これを窒素中で加熱した際の焼結反応及び微構造について検討した。結果を要約すると次のようである。

- (1) SiとTiC粉末からなる成形体を窒素中 $1350^\circ\text{C}$ に加熱すると、Siが $\alpha$ 、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ に変化すると同時に、TiC粒子がTiN及び遊離Cに変化し、さらに遊離Cの一部とSiが反応して $\beta$ -SiCを生成して、 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{TiC} \cdot \text{TiN} \cdot \text{C} \cdot \beta\text{-SiC}$ を主成分とする複合セラミックスが得られる。



- (2) Siの $\text{Si}_3\text{N}_4$ への変化及びTiCのTiN、SiC、Cへの変化はいずれも体積増加を伴う。このため、従来の反応結合材では得られない8から11vol%程度の低気孔率の焼結体が得られる。
- (3) TiC粒子が窒素と反応して分解し、その周囲にTiN等からなる多孔質相が形成されること、及び遊離Cが存在することにより、焼結時に寸法が最大0.8%膨張する。
- (4) TiC粒子表面には、窒素と反応して生成したTiNあるいは $\text{Ti}(\text{CN})$ 固溶体以外に、 $\text{Ti}(\text{NO})$ が生成する。これは、TiC粒子表面の酸化膜が還元、窒化されたものと考えられる。
- (5) 生成する遊離Cは、一部がSiCに変化するが、約98%が焼結体中に残存することが計算で推定され、この値は分析値と一致した。

第7章では、開発材は多孔質材であることから、その気孔が潤滑剤だめとなり、すべり摺動部材に適していると考えられる。そこで、開発したセラミックスの摺動材としての特性を明らかにするため、すべり摩耗試験機を用いて試験を行い、その検討結果を踏まえて、油圧ショベル用のフローティングシールに $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの適用検討を図った。さらに、回転電機等に用いるカーボンブラシや整流子は、信頼性の向上と長寿命化が強く望まれている。そこで、現用しているカーボンブラシや銅を用いた整流子に代わるものとして、ニアネットシェイプ導電性セラミックスを用いて、集電環、整流子を試作して集電材としての可能性について検討した。結果を要約すると次のようである。

- (1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC摺動面の気孔が潤滑剤だめ、あるいは潤滑剤補給部となり、潤滑膜効果をもたらすために摩擦係数が小さくでき、摺動材に適している。
- (2) 水中摩耗試験(面圧0.1MPa、すべり速度1.2m/s)において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/カーボンの組合せの動摩擦係数は、無潤滑と比較して1/10以下(0.0092)と小さい。
- (3) スニソ4GS油中摩耗試験において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/パーライト地鉄、および、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/フェライト地鉄の焼き付き限界は、15.4MPa・m/s、18.2MPa・m/sである。
- (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同志に比べ、2倍以上高いPV値を有する $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を組み合わせた新しい油圧ショベル用フローティングシールを開発した。
- (5) 導電性セラミックスの電気抵抗率は銅の場合に比べて約2桁以上

大きい、電圧降下は1.2から1.5倍と小さく、集電性を阻害する程高い値ではない。

- (6) セラミックス整流子は、7号以上の火花を発火させても偏心、凹凸及び損傷は無く、耐火花性、耐摩耗性に優れている。
- (7) セラミックス整流子の実機モータへの組み込みは、セラミックス整流子を軸方向にナットで締め付ける押し圧構造で固定し、セラミックスと銅線との接続はAg-Tiろう付けにより可能である。
- (8) セラミックス整流子は、最高30,000rpmの回転試験に耐え、今回試作したセラミックス整流子は、集電用として適用可能と考える。

以上本論文は、新しいタイプの構造用セラミックスを提唱し、学術上、及び実用化技術の両面で高い業績を挙げることができた。



## 謝 辞

本論文は、(株)日立製作所日立研究所入社以来7年間にわたる一連の研究をまとめたものである。

この間、論文完成の今日まで終始懇切なる御指導と御鞭撻を頂いた東京大学教授 林宏爾博士に厚く感謝の意を表します。

(株)日立製作所日立研究所においては、所長 西原元久博士、第6部長 三吉忠彦博士には、本論文の完成に対して深い御理解を戴いた。また、元第6部第64研究室長 中村浩介主任研究員(現：日立エーアイシー副技師長)、第6部第64研究室長 祖父江昌久博士、第6部 中川師夫博士、第5部第51研究室長 児玉英世博士を始め諸先輩には絶えず貴重な御指導と御討論を戴いた。また、研究遂行に際しては、第6部第64研究室 綿引誠次氏、千葉秋雄氏、酒井淳次氏をはじめとした同僚各位の快い御協力を戴いた。

さらに、フォード社科学研究所には、試料の電子顕微鏡分析に当り、全面的な御協力を戴き、Dr.S.Shinozaki、Mr.J.Hangasを始めフォード社の方々には貴重な御指導と御討論を戴いた。このフォード社科学研究所との共同研究は、国際交流室 戸波宗彦室長および企画室 前田邦裕博士の御努力によって可能となったものである。

また、本材料の実用化するための実験に際しては、日立建機(株)技術研究所 小岩正一副技師長、同土浦工場 後明広志主任技師、(株)日立製作所日立研究所第1部第11研究室 田原和雄博士、第1部第11研究室 山下信行氏を始め関係者の方々の全面的な御協力を戴いた。

最後に、本論文をまとめるにあたり、御懇切な御指導と励ましをいただきました東京大学先端科学技術研究センターの岸輝雄教授、東京大学工学部の梅田高照教授、吉田豊信教授、佐久間健人教授、鈴木俊夫助教授に厚く御礼申し上げます。

このように本論文は、多くの方々の御協力によってはじめてなし得たものであり、ここに特記して関係各位に深甚なる謝意を表す次第である。



