

# SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

品川ファインセラミックス株式会社  
「窒化ケイ素／窒化ホウ素複合材料  
SNB の特性と応用」

Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

“Properties and Applications of Boron Nitride /  
Silicon Nitride Composite (SNB) Ceramics”

牧 谷 敦 吉 川 正 博  
Atsushi MAKIYA Masahiro YOSHIKAWA  
佐々木 王 明  
Kimiaki SASAKI

## 品川技報

**品川ファインセラミックス株式会社**  
**「窒化ケイ素／窒化ホウ素複合材料 SNB の特性と応用」**

Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

**“Properties and Applications of Boron Nitride / Silicon Nitride Composite  
 (SNB) Ceramics”**

牧 谷 敦\*<sup>1</sup>      吉 川 正 博\*<sup>2</sup>      佐々木 王 明\*<sup>3</sup>  
 Atsushi MAKIYA      Masahiro YOSHIKAWA      Kimiaki SASAKI

**要 旨**

当社のSNBは窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) に六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を添加することによりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が持つ優れた機械的特性とh-BNの持つ優れた耐熱衝撃性、機械加工性とを兼ね備えたセラミックスである。

本セラミックスはh-BN量を自由に変えることで、材料特性をコントロールできる事に加え、マシナブルであるという特長を生かして主に耐熱部材としての応用が進んでいる。

**Abstract**

Our SNB is a silicon nitride based composite ceramic containing hexagonal boron nitride. It has both the superior mechanical characteristics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and superior thermal spalling resistance and machine workability of BN.

The properties of this material are controllable by changing the amount of BN. It is also easy to machine. By utilizing these characteristics, the applications as heat-resistant materials are spreading.

**1. はじめに**

窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) は高温強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性及び耐食性に優れていることから耐熱セラミックスとして様々な分野で活用されている<sup>1)</sup>。このセラミックスを繰り返し加熱や、金属溶融物と接触する等、更に過酷な熱環境下で使用する場合、優れた耐熱衝撃性、機械加工性を有する六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を複合化したセラミックスの活用が有効である。

本報告では、特に溶湯金属用部材として好適で

**1. Introduction**

Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), which has excellent high-temperature strength properties, thermal-shock-resistance, abrasion resistance and corrosion resistance, has been used as a heat-resistant material in many fields<sup>1)</sup>. Hexagonal boron nitride (h-BN) shows excellent thermal-shock-resistance and machinability. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/h-BN composite ceramics have high potential for heat-resistant materials under harsh thermal

\*1 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 技術開発室 Okayama works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

\*2 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 所長 Manager, Okayama works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

\*3 品川ファインセラミックス株式会社 社長 President, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

Table 1 Properties of SNB ceramics

Properties	unit	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -BN composite				JIS NO.
		SSN	SNB1	SNB2	SNB3	SNB4	
BN content	%	0	10	20	30	40	-
Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	3.2	2.2	2.0	1.8	1.6	JIS R1634
Flexural strength	MPa	590	320	120	80	60	JIS R1601
Thermal expansion coefficient	× 10 <sup>-6</sup> /K	3.2	3.1	2.9	2.6	2.5	JIS R1618
Thermal conductivity	W/mK	21	16	15	14	12	JIS R1611
Thermal shock resistance ΔT	K	600	650	700	800	850	JIS R1615
Machinable	-	×	×	○	○	○	-

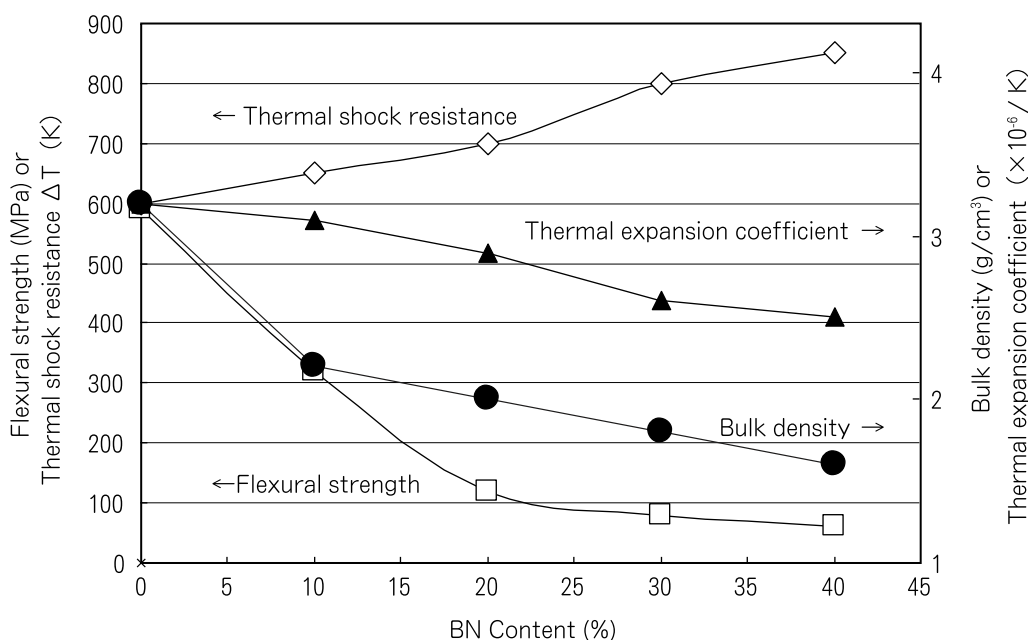


Fig. 1 Properties of SNB ceramics.

あり，超硬工具を用いた切削加工が可能なSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/h-BN系複合材料「SNB」の特性とその応用について概説する。

## 2. SNB材料の特性と製造方法

### 2.1 材料特性

Table 1及びFig. 1にSNB材料の材料特性を示す。窒化ケイ素に質量分率10%から40%のh-BNを添加することによりかさ密度，曲げ強さ，熱膨張係数，熱伝導率及び耐熱衝撃性をコントロールできる。曲げ強さはh-BN添加により低下するが，質量分率20%添加しても120MPa以上の強度を維持する。一方，耐熱衝撃性は，h-BN添加により向上し，質量分率30%添加によりΔT（熱衝撃温度

environments such as repeated heat-soaking, contiguous molten metals and so on.

This paper reports on the characteristics and applications of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / h-BN composite ceramic SNB which is a suitable material for molten-metal-processing. Additionally, We also introduce the machinability properties of SNB, which can be machined by cemented carbide tools.

## 2. Characteristics and Production Process of SNB Materials

### 2.1 Material characteristics

Table 1 and Fig. 1 show the properties of

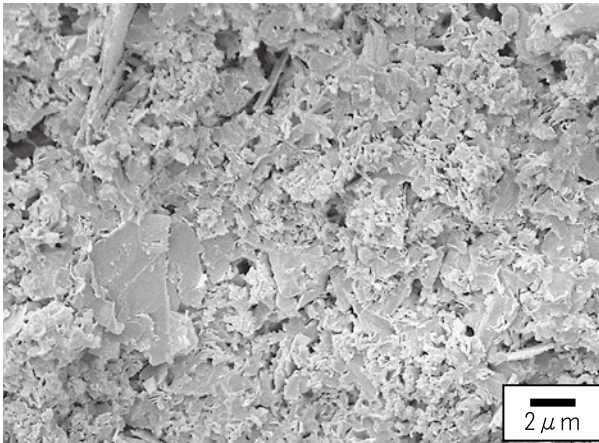


Fig. 2 SEM image of SNB2 ceramic.

差) = 800Kを示す。これらの材料を使い分けることによって使用環境に応じた好適な耐熱部材を提供できる。

## 2. 2 微構造

Fig. 2にSNB2のSEM像を示す。当社のSNB2は質量分率20 %のh-BNが $\text{Si}_3\text{N}_4$ に添加されている。h-BN添加により $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の焼結は抑制され、微細な気孔が形成される。またマトリックスとなる $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子は数ミクロンサイズを維持し、この中に約 $5\mu\text{m}$ 程度のh-BN板状粒子が均一に分散する。これらのマトリックスの微細化及び微細気孔とh-BN板状粒子の均一分散化は、亀裂進展を複雑化させ、材料の破壊エネルギーを高めることから材料強度及び耐熱衝撃性の向上に寄与している。

## 2. 3 マシナブル性

緻密質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体は難削材料であり、加工に多大な時間を要する。しかしながらh-BN添加量が質量分率15 %以上のSNB焼結体はマシナブルとなり、超硬工具を用いた乾式切削加工が可能となる。その理由は、h-BN添加によって形成された微細気孔とh-BN粒子が有する固体潤滑性により、快削性が発現することによる。

Fig. 3にSNB2焼結体の乾式切削加工例を示す。本例のように本材料は、マシニングセンターやNC旋盤を用い、超硬工具によって容易に外削加工やネジ加工を行うことが出来る。昨今の急速な市場

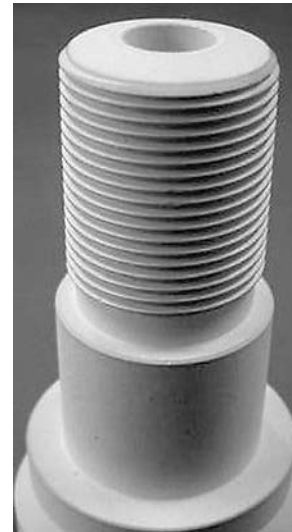


Fig. 3 Appearance of dry-machined SNB ceramic.

SNB. The bulk density, flexural strength, thermal expansion coefficient, thermal conductivity and thermal-shock resistance can be controlled by changing the h-BN content of 10-40 % (mass fraction).

Flexural strength decreases with an increase in h-BN content. However, it retains a larger than 120MPa even with an h-BN content of 20 % (mass fraction). On the other hand, thermal-shock resistance increases with the increase in h-BN content. The thermal-shock resistance of SNB with 30 % (mass fraction) h-BN is  $\Delta T=800\text{K}$ . We can provide SNB with a variety of h-BN contents as a heat-resisting material according to usage environments requirements.

## 2. 2 Microstructure

Fig. 2 shows a scanning electron micrograph image of SNB2 which contains 20 % (mass fraction) h-BN. The sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains is inhibited by the h-BN grains in the matrix. The microstructure contains fine pores. The size of the  $\beta$ -silicon nitride particles (columnar shape) stays at a few microns. The h-BN particles (sheet-shape) disperse uniformly in the matrix of  $\beta$ -silicon nitride. This microstructure improves material strength and thermal-shock resistance

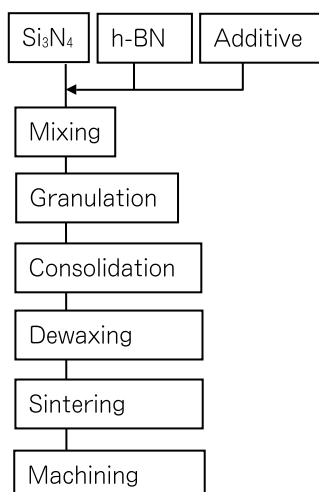


Fig. 4 Production flow of SNB ceramics.

変化に伴い、少量多品種、短納期が要求される耐熱部材として最適である。

#### 2. 4 製造工程

Fig. 4に製造工程フローを示す。製造工程は一般的な非酸化セラミックスと同様、次の通りである。①主要粉体 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , h-BN) と焼結助剤等を均一に混合した後、造粒する。②得られた造粒粉体を成形し、非酸化雰囲気焼成後、必要に応じて精密加工する。

当社の成形は、静水圧加圧 (CIP) 成形を主とするが、多数の単純形状を作製する場合は金型成形、複雑形状の場合はスリップキャスト成形をそれぞれ適用することも可能である。また、焼成体は加工精度に応じてマシニングセンター等を用いた高精度精密加工を行うことが可能である。

### 3. 応用例

当社のSNBは、優れた耐熱性と高加工性を有した当社独自の商品である。本セラミックスの応用例をFig. 5に示す。主応用例について以下に概説する。

#### 3. 1 連続铸造用モールドレベルセンサーカバー

一般に連続铸造モールド内溶鋼の湯面レベルコントロールには、渦電流を原理とした渦流センサーが用いられており、このセンサーを溶鋼から保護する為にレベルセンサーカバーが用いられてい

because the fracture energy is increased by complex crack propagation in the fine micro-structure.

#### 2. 3 Machinability

The dense sintered silicon nitride material requires a long time for processing. However, SNB ceramics containing more than 15 % (mass fraction) h-BN are workable because the porous structure and solid-lubricating ability of h-BN increase machinability.

Fig. 3 shows the appearance of dry-machined SNB2 ceramics. These ceramics are easily processed by using a Machining Center or turning machine with cemented carbide tools.

SNB ceramics are suitable for meeting the demands of a short delivery time and various kinds of small productions which are accompanied by market changes.

#### 2. 4 Production process

Fig. 4 shows the process flow chart for SNB. The production process is similar to general non-oxide-ceramics processing, as follows. ①Raw powders and sintering additives are mixed. Subsequently, the mixed powder is granulated. ② Granulated powder is shaped and powder compacts are sintered in an inert gas atmosphere. The sintered bodies are machined with a variety of mechanical equipment.

Cold isostatic pressing (CIP) has been used in our production process. Not only CIP but also pressing in a rigid die and slip casting can be used as shaping processes. Sintered bodies are machined with a high degree of accuracy by Machining Centers if necessary.

### 3. Applications

SNB ceramics have excellent heat-resistance properties and mechanical workability. Fig. 5 shows some applications of SNB ceramics. Details are explained as follows.

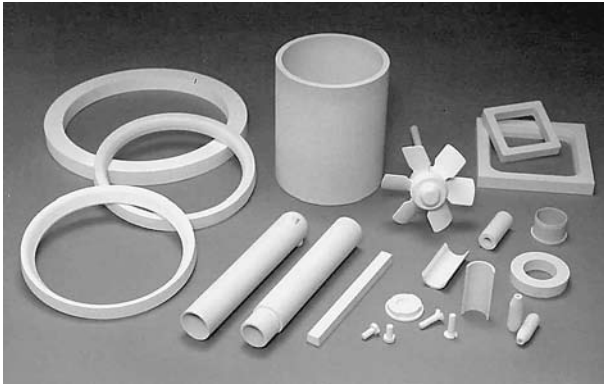


Fig. 5 Applications of SNB ceramics.

る。

当社のSNBは耐熱衝撃性と断熱性に優れ、溶鋼に対して濡れ難いことからレベルセンサーカバーとして好適である。従来、本カバーとして適用されてきたシリカや他の断熱材と比較しても高ライフを示すことから、多くのユーザーからご好評を頂いている。

### 3.2 アルミ，銅，黄銅，銀，金用溶湯部材

当社のSNBは熔融金属に濡れにくいことからノズル，樋部材，ガス吹き込み管，溶解ルツボ，ガスアトマイズノズルなどの各種溶湯装置部材として有効に活用できる。SNBからの溶出物も少なく，汚染低減による高品位製品製造，及び部品の長寿命化が期待される。また高ライフを示すことから，部品取り替え回数が低減され，製造コスト削減に貢献できる。

### 3.3 絶縁性耐熱部材

高温で焼結されたセラミックスでありながら，優れた機械加工性を有する為，複雑な加工であっても比較的短時間で目的とする形状を付与することが可能である。

更に，絶縁特性にも優れることから，試作開発装置の絶縁碍子や耐熱部材として活用されている。

## 4. まとめ

(1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ に質量分率10%から40%のh-BNを添加することによりかさ密度，曲げ強さ，熱膨張係数，熱伝導率，及び耐熱衝撃性をコントロールした耐熱部材を提供できる。

### 3.1 Level-sensor-case for continuous casting process

The molten metal level in the continuous casting mold is controlled by a current sensor based on the principles of an eddy current. A level-sensor case is used to protect the sensor against damage caused by molten metals.

SNB ceramics show high thermal-shock-resistance, heat-insulating and non-molten metal wetting properties. These properties are suitable for the material of the level-sensor case. Previously, the level-sensor case was produced using silica and other insulating materials. SNB ceramics show a long life-span compared to the previous materials.

### 3.2 Heat-resistant materials for molten-metal-processing such as aluminum, copper, brass, silver and gold

SNB ceramics can be utilized as nozzles, drain-pipes, gas-blowing pipes, molten crucibles and gas-atomized nozzles because of the good non-wetting property. Contamination in the metal-manufacturing processes is expected to be reduced because SNB ceramics will not be dissolved. SNB ceramics also show a long life-span which contributes to the reduction in production costs.

### 3.3 Heat-resistant materials with electrical insulation

SNB ceramics can be machined to specifications in a short time because of their excellent machinable properties even though they have been sintered at high temperature.

Additionally, SNB ceramics have the electrical insulation that advanced ceramics provide and are often utilized as insulators for newly developed equipment.

## 4. Summary

(1) The bulk density, flexural strength, thermal expansion coefficient, thermal conductivity

- (2) h-BN添加量が質量分率15 %以上のSNB焼結体は、超硬工具を用いた切削加工が可能であり、短時間で目的とする形状を付与することが可能である。
- (3) 当社SNBはレベルセンサーカバーや各種金属溶湯部材及び耐熱絶縁部材として活用頂いており、多くの各種ユーザーからご好評を頂いている。

and thermal-shock-resistance properties of SNB can be fine-tuned by adjusting the 10–40 % (mass fraction) the h-BN content in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix.

- (2) SNB sintered bodies containing not less than 15 % (mass fraction) h-BN can be easily worked with hard metal tools. Requirements such as quick delivery and various kinds of complex-shapes can be achieved.
- (3) SNB ceramics are being received well as level-sensor cases, heat-resistant materials for molten-metal-processing and heat-resistant materials with electrical insulation.

#### Reference

- 1) T. Nishimura et al. : Taikabutu 58 (3), 164 (2006)