

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

窒化ケイ素／窒化ホウ素複合材
料 SSNB の特性と応用
(品川ファインセラミックス株式会社)

Characteristics and Applications of
Silicon Nitride / Boron Nitride Composite
Material SSNB
(Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.)

吉川 正博 一森 照光
Masahiro YOSHIKAWA Terumitsu ICHIMORI
武田 輝彦
Teruhiko TAKEDA

品川技報

窒化ケイ素／窒化ホウ素複合材料 SSNB の特性と応用
(品川ファインセラミックス株式会社)Characteristics and Applications of Silicon Nitride /
Boron Nitride Composite Material SSNB
(Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.)

吉川 正博*¹ 一森 照光*² 武田 輝彦*³
Masahiro YOSHIKAWA Terumitsu ICHIMORI Teruhiko TAKEDA

要 旨

当社のSSNBは窒化ケイ素 (Si_3N_4) に六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を添加することにより Si_3N_4 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。本セラミックスは微細組織を改良することによって、従来材料であるSNBの強度を平均で35%、耐熱衝撃性を15%改善している。

本材料を溶湯部材・耐熱部材として適用することで、より過酷な熱環境下での応用範囲を広げている。本報告ではこのSSNB特性と応用について概説した。

Abstract

SSNB is made by adding hexagonal boron nitride (h-BN) to silicon nitride (Si_3N_4) and has the excellent mechanical properties of Si_3N_4 and excellent thermal shock resistance and machinability of h-BN.

By improving the microstructure of this ceramic, the strength and thermal shock resistance of the conventional SNB material are improved by 35 % and 15 %, respectively, on average.

We are promoting the application of this material as a molten metal and heat resistant material in a harsh thermal environment. This report outlines the SSNB characteristics and applications.

1. はじめに

窒化ケイ素 (Si_3N_4) 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。¹⁾

この Si_3N_4 に六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を添加

1. Introduction

Silicon nitride (Si_3N_4) is used in various fields as heat-resistant ceramics because it has excellent high-temperature strength, thermal shock resistance, wear resistance and corrosion

*¹ 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 取締役 事業所長 Executive Director, 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 製造室 室長 Director, Okayama Works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

*³ 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 製造室 作業長 Supervisor, Okayama Works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

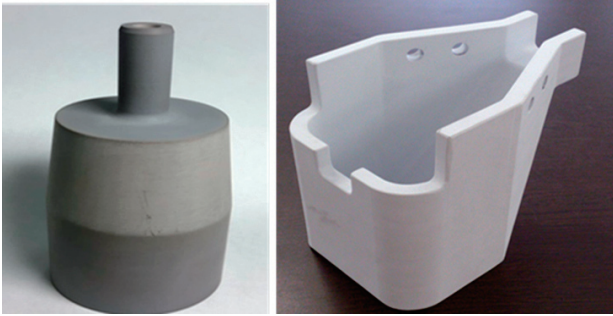


Fig. 1 Examples of SSNB product. Detail will be described in Sec. 3.

することにより Si_3N_4 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SNB^{2,3)}が得られる。

しかしながら、繰り返し急加熱や、高温金属溶融物との急接触等の過酷な熱環境下において、SNBレベルの強度と耐熱衝撃性では、破断や亀裂が生じ、使用できない場合があった。

そこで、従来材SNBの強度を平均で35%、耐熱衝撃性を15%高めた Si_3N_4 /h-BN系複合材料SSNB (Super SNB)を開発し、本材料の応用範囲の拡大を進めている (Fig.1: 詳細は3項で説明)。本報告ではこのSSNB特性と応用について概説する。

2. SSNB材料の特性と製造方法

2.1 材料特性

Table 1にSSNBの材料特性を示す。 Si_3N_4 に10mass%から40mass%のh-BNを添加することにより嵩密度、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

resistance.¹⁾

By adding hexagonal boron nitride (h-BN) to this Si_3N_4 , SNB, which has the excellent mechanical properties of Si_3N_4 and excellent thermal shock resistance and machinability of h-BN can be obtained.^{2,3)}

However, because the strength and thermal impact resistance of SNB are insufficient, it sometimes breaks or cracks and cannot be used. Especially when used in a harsh thermal environment such as repeated rapid heating or rapid contact with high-temperature metal melt.

Therefore, we have developed Si_3N_4 /h-BN composite material SSNB (Super SNB), which has 35% higher strength and 15% higher thermal shock resistance than conventional SNB on average, and are expanding the range of applications of this material (Fig. 1: details are explained in section 3) This report outlines the SSNB characteristics and applications.

2. Characteristics of SSNB and Manufacturing Method

2.1 Material properties

Table 1 shows the material properties of SSNB materials. The bulk density, flexural strength, coefficient of thermal expansion, thermal conductivity and thermostable impact resistance of

Table 1 Properties of SSNB ceramics

Properties	Unit	Si_3N_4 -BN composite				JIS No.
		SSNB1	SSNB2	SSNB3	SSNB4	
Codes						
BN content	mass%	10	20	30	40	—
Bulk density	g/cm^3	2.8	2.5	1.9	1.7	JIS R 1634
Flexural strength	MPa	340	280	145	90	JIS R 1601
Thermal expansion coefficient	$\times 10^{-6}/\text{K}$	3.2	2.8	2.3	2.2	JIS R 1618
Thermal conductivity	W/mK	46	38	34	30	JIS R 1611
Thermal shock resistance (ΔT)	K	750	850	950	1000	—
Machinable	—	×	△	○	○	—

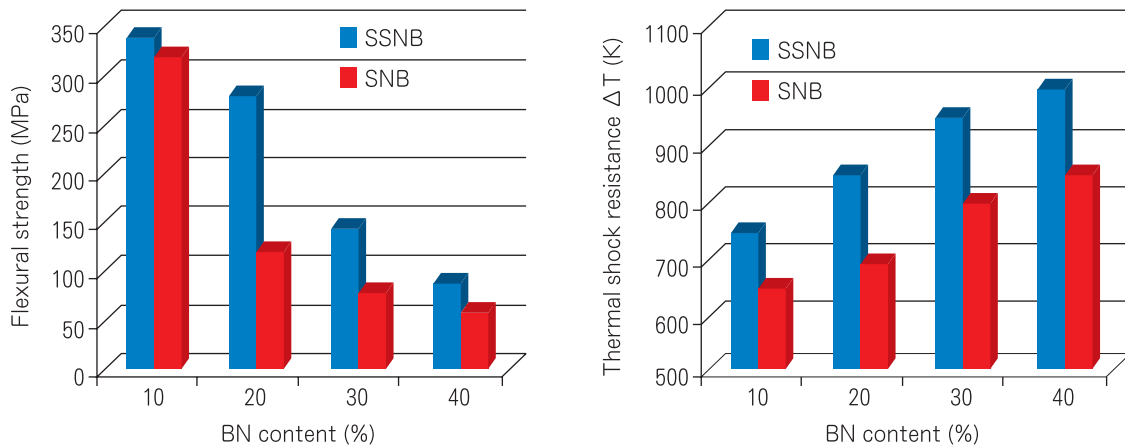


Fig. 2 Comparison of flexural strength and thermal shock resistance characteristics of SSNB and SNB.

さはh-BN添加により低下するが、20mass%添加しても280MPa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、20mass%添加により ΔT (熱衝撃温度差) は850℃に、更に40mass%添加すると ΔT は1000℃となる。

これらの特性値をSNBと比較した結果をFig.2に示す。本結果より、BN添加量10~40mass%の範囲では、SSNBはSNBよりも強度、耐熱衝撃性においてそれぞれ平均で35%、15%優れていることが分かる。

Fig.3に熱衝撃後の残存強度を示す。SSNB2は800℃の熱衝撃を加えても250MPa以上の強度を

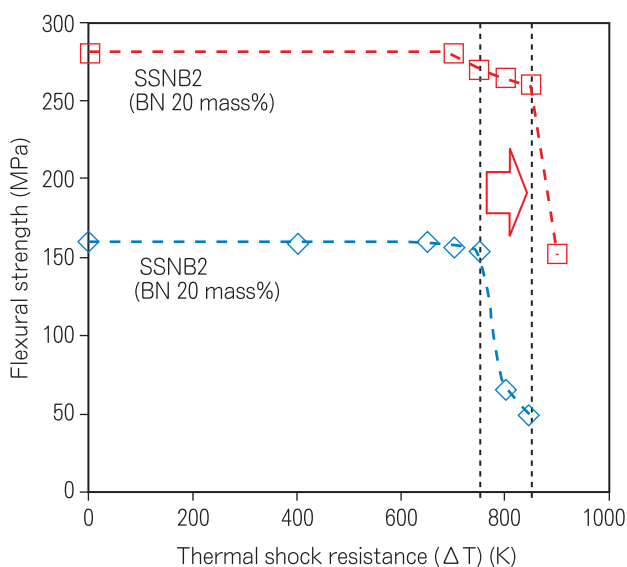


Fig. 3 Comparison of strength of SSNB and SNB after thermal shock.

SSNB are controlled by adding 10–40 mass% h-BN to Si_3N_4 . The bending strength decreases as the amount of h-BN added increases, but even when 20 mass% is added, the strength is 280 MPa or more.

On the other hand, the thermal shock resistance improves as the amount of h-BN increases, and ΔT (thermal shock temperature) increases to 850 °C by adding 20 mass%. Further addition of 40 mass% increases ΔT to 1000 °C.

Fig. 2 shows the results of comparing these characteristic values with SNB. The results show that SSNB is on average 35 % and 15 % better than SNB in strength and thermal shock resistance, respectively, in the range of 10–40 mass% BN addition.

Fig. 3 shows the residual strength after the thermal shock test. SSNB2 maintained a strength of 250 MPa or more after thermal shock at 800 °C.

After further raising the temperature and thermal shock to 850 °C, the residual strength decreased, but 150 MPa or more remained. This strength value is equal to the material strength of SNB2. On the other hand, SNB dropped sharply after a thermal shock at 750 °C and the residual strength reached 50 MPa. This strength value is one-third the residual strength

保持する。更に温度を上げて850℃の熱衝撃を加えると残存強度は低下するものの、150MPa以上を保持する。この強度値はSNB2の材料強度に等しい。一方、SNBの残存強度は750℃の熱衝撃を加えると急激に低下し50MPaとなる。この強度値は850℃熱衝撃後のSSNB2残存後強度の1/3である。

このようにSSNBはSNBよりも強度と耐熱衝撃性に優れていることから耐熱部材としての応用範囲が広がる。従来材料では破断して使用出来なかった過酷な環境下であっても適用できるようになった。

2. 2 微構造

Fig.4にSSNB2とSNB2の破面SEM像を示す。これらのセラミックスは多孔体であり、何れも20mass%のh-BNを添加することによって Si_3N_4 粒子の焼結を抑制し微細気孔を形成している。SSNB2とSNB2では微細組織が大きく異なっている。SSNB2は粒成長を促進する焼結助剤を用いることで、SNB2よりも $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子を成長させた強固な微細組織を形成している。加えて、この組織にh-BN板状粒子を均一分散化させることで亀裂進展を複雑化させ、材料の破壊エネルギーを高め、耐熱衝撃性を高めている。

2. 3 マシナブル性

緻密質 Si_3N_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SSNB焼結体はh-BNを30mass%以上添加するとマシナブルとなり、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

of SSNB2 after thermal shock at 850℃.

In this way, SSNB is superior to SNB in strength and heat impact resistance, so SSNB can be used as a heat resistant material even in a harsh thermal environment where conventional materials would break.

2. 2 Microstructure

Fig. 4 shows the SEM images of the fracture surfaces of SSNB2 and SNB2. These ceramics are porous bodies containing fine pores in which 20 mass% h-BN is added to suppress the sintering of Si_3N_4 particles.

The microstructures of these ceramics are different. Since SSNB2 uses a sintering aid that promotes grain growth, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ columnar particles grow more than SNB2, forming a fine structure with higher strength.

In addition, the uniform dispersion of the h-BN plate-like particles of this microstructure complicates the crack growth and increases the fracture energy of the material, thus improving the thermal impact resistance.

2. 3 Machinability

Dense Si_3N_4 sintered body is a material that is difficult to grind, and it takes a long time to process. However, if h-BN is added in an amount of 30 mass% or more, the SSNB sintered body can be dry-machined using a cutting tool. The reason why dry machining is possible is due to

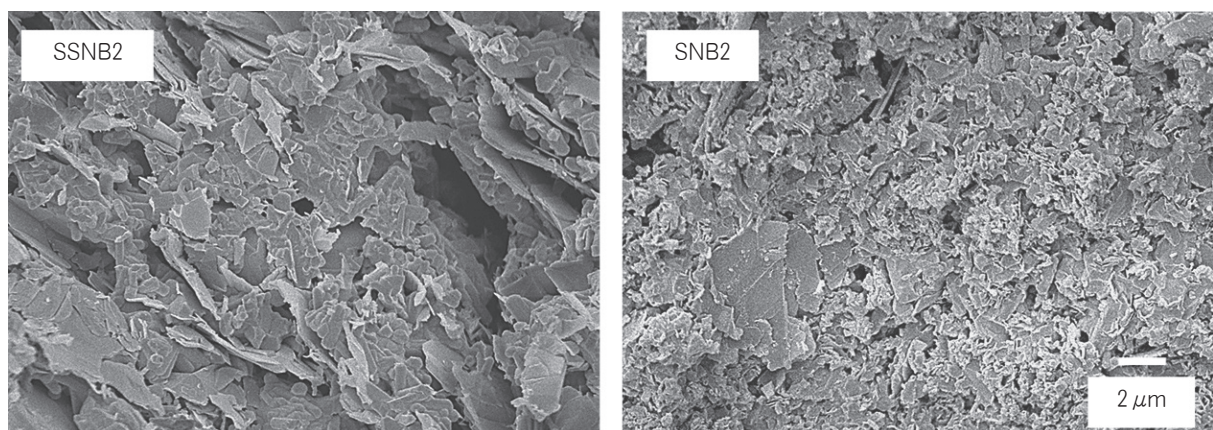


Fig. 4 SEM image of SSNB2 and SNB2 fracture surface.



Fig. 5 Appearance of dry-machined SSNB3 ceramics.

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.5にh-BNを30mass%含有するSSNB3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好適である。

2. 4 製造工程

Fig.6に製造工程フローを示す。製造工程は一般的な非酸化物セラミックスと同様、次の通りである。①主要粉体 (Si_3N_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、非酸化雰囲気中で焼成後、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。また焼成体はマシニングセンター等を用いた高精度加工を行うことが可能である。

3. 応用例

SSNB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.7に示す。これらの応用例について以下に概説する。

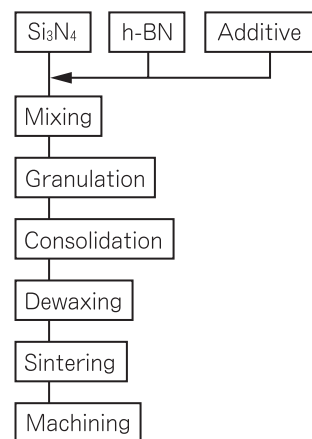


Fig. 6 Production flow of SSNB ceramics.

the solid lubricity of the micropores and h-BN particles formed by the addition of h-BN.

Fig. 5 shows an example of dry machining of an SSNB3 sintered body containing 30 mass% of h-BN. As shown in this example, this material can be easily machined and threaded with a cutting tool using a machining center or NC lathe. It is suitable as a heat-resistant material that can satisfy requirements such as a wide variety of products in small quantities and a short delivery time due to the rapid market changes in recent years.

2. 4 Manufacturing process

Fig. 6 shows the manufacturing process flow. The manufacturing process is as follows, similar to general non-oxide ceramics. (1) Granulated by uniformly mixing the main powder (Si_3N_4 , h-BN) and sintering aid, etc. (2) The obtained granulated powder is molded, fired in a non-oxidizing atmosphere, and machined.

Our molding is mainly hydrostatic pressure (CIP) molding, but it is also possible to apply mold molding when producing a large number of simple shapes and slip casting molding when producing complex shapes. In addition, the fired body can be machined with high precision using a machining center.

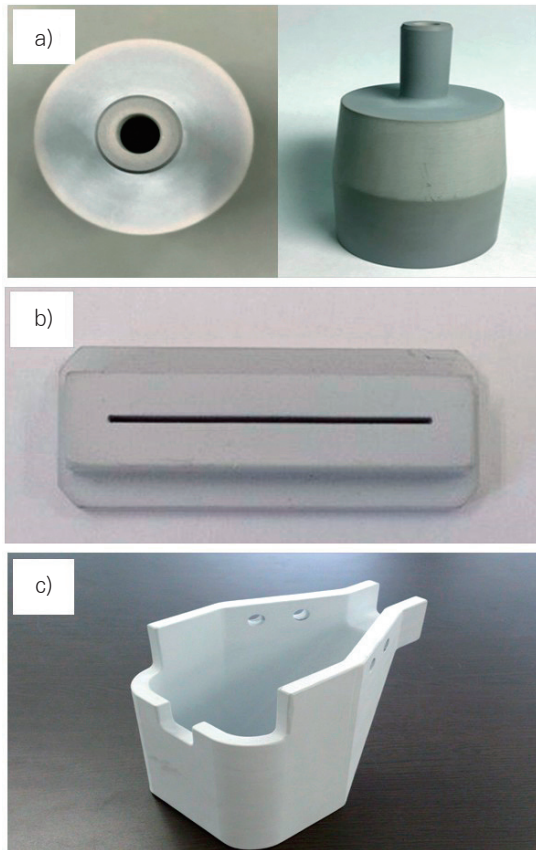


Fig. 7 Applications of SSNB ceramics
 a) Gas atomize nozzle
 b) Thin film nozzle
 c) Ladle

3. 1 ガスアトマイズノズル

3D金属プリンターに代表される積層造形技術が急速に普及しており、航空・宇宙産業、金型、生体材料などへの適用が進んでいる。

本造形技術に使用される金属粉末の製造方法として、熔融した金属をセラミックス製のノズルから流出させ、これに冷却媒体を吹き付けて、粉碎、凝固するガスアトマイズ法が用いられるようになってきた。

Fig.7 a)にガスアトマイズノズルの外観を示す。当社では、本法において安定的に使用可能なSSNBノズルを提供している。

3. 2 薄帯用ノズル

自動車などの輸送機械の各種モーター用磁芯材料の高性能化を背景として、高い飽和磁束密度と優れた軟磁性特性を有する合金の急冷凝固薄帯材料が普及している。

3. Application

SSNB is our original product and has excellent heat resistance and high processability. An application example of this ceramic is shown in Fig. 7.

3. 1 Gas atomize nozzle

Laminated modeling technology using 3D metal printers is widespread in the aerospace industry, molds, and biomaterials.

The gas atomizing method is used as a method for producing the metal powder used in this modeling method. In this method, molten metal is poured from a ceramic nozzle and a cooling gas is blown onto the molten metal to crush and solidify the metal.

Fig. 7 a) shows the appearance of the gas atomizing nozzle. We provide SSNB nozzles that can be used stably with this method.

3. 2 Nozzle for thin band

In order to improve the performance of magnetic core materials for various motors of transportation machines such as automobiles, quenching solidification strip materials of alloys having high saturation magnetic flux density and excellent soft magnetic properties have become widespread. A thin band nozzle is used to make this material. Fig. 7 b) shows the appearance of the thin band nozzle. The SSNB nozzle has excellent heat impact resistance, heat insulation and wettability, so it can be used stably.

3. 3 Casting ladle

SSNB has excellent corrosion resistance to molten aluminum and can be applied as a ladle for molten metal. The application of this material is expected to reduce the contamination of molten metal with different metals, improve yield, extend the life of the ladle, and reduce maintenance.

Fig. 7 c) shows the appearance of the ladle. Although there is room for improvement in

Fig.7 b) に薄帯用ノズルの外観を示す。SSNBノズルは耐熱衝撃性と断熱性に優れ、溶湯に対して濡れ難いことから本法において安定的に使用可能である。

3.3 鋳造用ラドル

SSNBは溶融アルミニウムに対する耐食性に優れることから、給湯用ラドルとしての適用も可能である。本材料の適用により、溶湯への異種金属汚染の低減、製品の歩留まり向上、ならびにラドルの長寿命化とメンテナンス負荷低減が期待できる。

Fig.7 c) にラドルの外観を示す。本品は形状面では改良の余地があるものの、実使用可能であることを確認している。

4. まとめ

- (1) Si_3N_4 に10mass%から40mass%のh-BNを添加したSNBの機械的強度と耐熱衝撃性をそれぞれ平均で35%、15%高めた Si_3N_4 /h-BN系複合材料SSNB (Super SNB)を開発した。
- (2) h-BN添加量が30mass%以上のSSNB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SSNBはより過酷な熱環境下で使用される各種金属溶湯部材及び耐熱絶縁部材としてご活用頂いており、多くの各種ユーザーからご好評を頂いている。

terms of shape, this product has been confirmed to be usable in practice.

4. Summary

- (1) We have developed SSNB, a composite material with 35 % and 15 % higher mechanical strength and thermal shock resistance than SNB, respectively, with a range of 10 mass% to 40 mass% h-BN added to Si_3N_4 .
- (2) SSNB sintered body with h-BN addition amount of 30 mass% or more can be machined using a cutting tool, and the desired shape can be obtained in a short time.
- (3) SSNB has been used as molten metal parts and heat-resistant insulating parts in harsher thermal environments, and has been well received by many users.

References

- 1) M. Yoshikawa et al.: Industrial Heating 46, [2] 27-29 (2009).
- 2) A. Makiya et al.: Shinagawa Technical Report No. 56, 125-130 (2013).
- 3) A. Makiya et al.: Shinagawa Technical Report No. 60, 172-177 (2017).