

燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

-焼結助剤が及ぼす機械的特性への影響-

飯塚 隆将、横内 正洋 (機械・材料技術部 材料物性グループ)

1. はじめに

α -SiAlON は α 型 Si_3N_4 (窒化ケイ素) の Si と N にそれぞれ Al と O が置換固溶した酸窒化物系セラミックスであり、般式は $(\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_{m+n}\text{N}_{16-n})$ ¹⁾ で示される。金属元素 (M) に Y を固溶させた Y- α -SiAlON は高硬度で耐摩耗性に優れる²⁾。他方、 β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 < z \leq 4.2$))³⁾ は優れた破壊靱性を有する。そこで α -SiAlON と β -SiAlON を複合化することで両特性を併せ持つ SiAlON の開発が進められ⁴⁾、ベアリングボールや切削工具等に実用化されてきた⁵⁾。近年では Ca- α -SiAlON にユーロピウム (Eu) を固溶させると、黄色から橙色の発光を示すことから、蛍光体材料としても注目が集められている⁶⁾。

一般的な SiAlON 焼結体の製造方法は α - Si_3N_4 、AlN、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 を反応焼結し、Y- α -SiAlON 及び β -SiAlON を合成する。ここで右京らは Si_3N_4 粉末中の酸素は表層に SiO_2 として存在し、酸素濃度の高い液相が焼結後の β -SiAlON 生成量を増加させることを明らかにした⁷⁾。これにより出発原料の組成比を調整することで構成相を積極的に制御し、機械的特性の向上を目指す研究が行われてきた。

燃焼合成法は自己反応熱により化学反応を進行させる合成方法で高純度の酸化物、窒化物、酸窒化物を得ることが出来る⁸⁾。この方法で α -SiAlON 及び β -SiAlON を粉末として得る事が出来る。しかし、粉体合成とその焼結体の機械的特性に関する報告はあるものの、構成相を積極的に制御した研究はほとんど行われていない。右京らが反応焼結法で報告したように、燃焼合成法で作製した粉末でも液相中の酸素濃度により構成相を制御できると考えられる。

そこで本研究では燃焼合成法で作製された Ca- α -SiAlON 粉末へ SiO_2 粉末と AlN 粉末をそれぞれ添加し、ホットプレス焼結で Ca- α -SiAlON 焼結体を作製して、微構造形態と機械的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

出発原料として Ca- α -SiAlON 粉末 ((株)燃焼合成 CSAN-S005LG D50=0.4 μm) を用いた。これに対して SiO_2 粉末 ((株)丸釜釜戸製 SNOWMARK SP-10 D50=4.0 μm) と AlN 粉末 ((株)トクヤマ製 E グレード D50=1.0 μm) をそれぞれ 3wt% 添加した。各原料粉末とナイロンボールとイソプロピルアルコールを樹脂製ポットに入れてボールミルで 12 時間混合した。乾燥後、目開き 150 μm の篩で整粒

した。比較として無添加試料も併せて作製した。通篩後の粉末を 40g 秤量し、離型剤 (h-BN) で被覆した焼き上がり寸法 50mm 角のカーボン型に粉末を充填し、ホットプレス (ネムス製 C60-10 \times 10-CC-23 型式) で焼結した。焼結条件は 1800 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持し、プレス圧 40 Mpa、 N_2 (1 atm) 雰囲気とした。

2.2 機械的特性の評価

得られた焼結体はダイヤモンドホイールを用い、研削加工により焼結体表層を除去し、アルキメデス法で密度の測定を行った。強度は各条件の試験片 10 本を四点曲げ (JIS R1601) によって測定した。硬さは JIS R1610 に準じて測定した (荷重 98.1N)。破壊靱性は IF 法 (新原の式⁹⁾、荷重 98.1N) により測定した。

2.3 構成相の同定及び微構造の観察

焼結体組織の微構造観察及び元素分布は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA 日本電子製 JXA-iHP200F) で行った。構成相の同定は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置 (XRD リガク製 Ultima IV) で行った。また α 相から β 相の転移量を計るため、次式によりピーク強度から α 相比率を求めた¹⁰⁾。

$$a \text{ ratio}(\text{mass}\%) = \frac{I_{\alpha}(102) + I_{\alpha}(210)}{I_{\alpha}(102) + I_{\alpha}(210) + I_{\beta}(101) + I_{\beta}(210)}$$

3. 結果と考察

図 1 に燃焼合成 Ca- α -SiAlON 焼結体の XRD 回折パターンを示す。いずれの試料においても Ca- α -SiAlON 及び β -SiAlON 以外のピークは見られなかった。

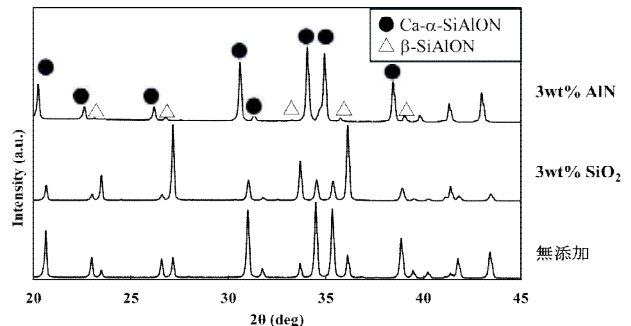


図 1 ホットプレス焼結体の X 線回折パターン

表1 ホットプレス焼結体の機械的特性

試料	α 相比率 (%)	密度 (g/cm^3)	ビッカース硬さ (GPa)	破壊靱性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	四点曲げ強度 (MPa)
無添加	82	3.16	18.6	5.9	633
3wt% AlN	97	3.18	21.2	4.3	404
3wt% SiO ₂	27	3.15	15.7	6.2	706

表1にホットプレス焼結体の機械的特性を示す。 α 率は AlN 粉末を添加すると Ca- α -SiAlON が増加し、SiO₂ 粉末を添加すると β -SiAlON が増加した。本結果は右京らが反応焼結法で報告した結果と一致する⁷⁾。密度は構成相により変化した。これは Ca- α -SiAlON の密度が 3.215 g/cm^3 (JCPDS No. 42-0252) と β -SiAlON ($z=1$) の密度が 3.151 g/cm^3 ¹¹⁾であることに起因する。硬さは AlN 粉末添加時に最大の 21.2 GPa を示した。これは高硬度の Ca- α -SiAlON 粒子が増加したことに起因する。四点曲げ強度と破壊靱性は β 率の増加に伴い、高強度化及び高靱化した。この因子を詳細に検討するため、焼結体の微構造を観察した。

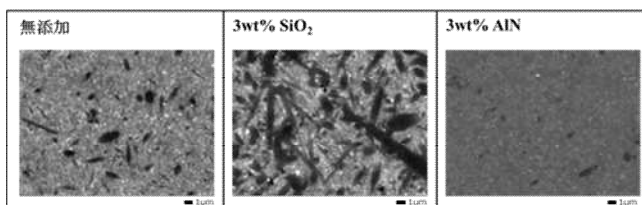


図2 ホットプレス焼結体の反射電子像 (5,000倍)

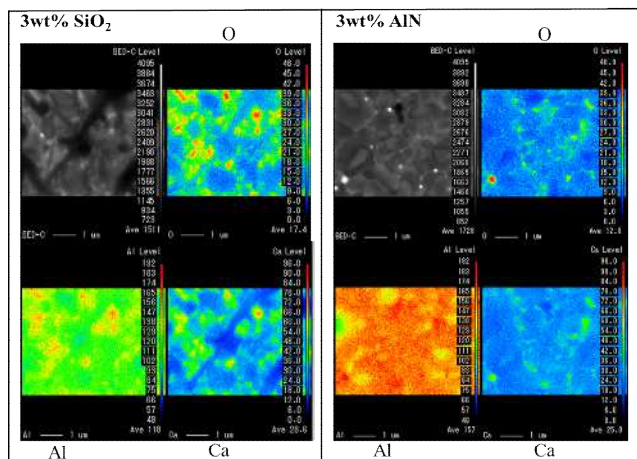


図3 ホットプレス焼結体の EPMA 像 (20,000倍)

図2に焼結体組織の反射電子像を示す。全ての焼結体で等軸状粒子と柱状粒子からなる緻密な微構造が観察された。図3に示した SiO₂ 粉末を添加した焼結体の EPMA 像は等軸状粒子の領域の Ca 濃度は柱状粒子の領域に比べると高い。このことから等軸状粒子が Ca- α -SiAlON であり、柱状粒子は β -SiAlON であると示唆される。 β -SiAlON は SiO₂ 粉末の添加により柱状粒子が増加し、粒子径が大きくなることが分かった。すなわち柱状に成長した β -SiAlON による亀裂進展の阻害や引き抜き効果が発現し、高強度化及び高靱化に寄与したと考えられる。一方、AlN 粉末を添加した焼結体の EPMA 像の粒界は SiO₂ 粉末を添加した

焼結体の EPMA 像と比較し、O 濃度は低く、Al 濃度は顕著に高い。つまり、液相中の O 濃度が高くなると焼結後の β -SiAlON 粒子が増加し、Al 濃度が高くなると焼結後の Ca- α -SiAlON 粒子が増加すると考えられ、結果として、焼結体の機械的特性に影響を与えたと考えられる。

4. まとめ

本研究では、燃焼合成法で作製した Ca- α -SiAlON 粉末に SiO₂ 粉末と AlN 粉末をそれぞれ添加し、ホットプレス焼結で Ca- α -SiAlON 焼結体を作製して、微構造形態および機械的特性の相関関係を明らかにした。具体的には以下の知見を得た。

- (1) SiO₂ 粉末を添加すると、液相中の O 濃度が高くなり β -SiAlON 粒子が増加することが分かった。
- (2) 四点曲げ強度と破壊靱性は SiO₂ 粉末を添加することにより高強度化及び高靱化した。これは柱状に成長した β -SiAlON 粒子による亀裂進展の阻害や引き抜き効果が発現したと考えられる。
- (3) AlN 粉末を添加すると、液相中の Al 濃度が高くなり、Ca- α -SiAlON 粒子が増加することが分かった。

【参考文献】

1. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson, K. H. Jack : Nature, **274** (1978) 880-882.
2. G. Z. Cao, R. Metselaar: J. Am. Chem. Soc., **3** (1991) 242-252.
3. K. H. Jack, W. I. Wilson: Nat. Phys., **238** (1972) 28-29.
4. Y. Ukyo: Toyota Central R&D Review, **27** (1992) 13-22.
5. M. Mitomo, Y. Tajima : The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan, **99** (10) (1991) 1014-1025.
6. S. Yamada, H. Emoto, R. Nonozaki : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **69** (2022) 125-130.
7. Y. Ukyo, A. Suda, H. Masaki, T. Kobayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **47** (1999) 257-263.
8. A. G. Merzhanov : Ceramics International, **21** (1995) 371-379.
9. K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman: J. Mater. Sci., Letter, **1** (1982)13-16.
10. K. Yabuta, H. Nishio, K. Uematsu : Journal of the Ceramic Society of Japan, (103) (10) (1995) 1046-1050.
11. M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi, H. Suzuki: Yogyo- Kyokai-Shi, **86** (1978) 526-531.

【外部発表】論文掲載 1件 口頭発表 1件