論文・Paper

 β -サイアロンの組成による強度特性

谷 英治・梅林正気・奥園金純*・岸 和司・小林和夫

(九州工業技術試験所)
*九州産業大学

Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN を用いた β -サイアロン 試料調製方法に検討を加え, ホットプレス法で製造した $z=1, 2, 3, 4$ 組成の β -サイアロンの強度特性を調べた。

ボールミル混合時間は, 72 時間のときが曲げ強度のばらつきが最も少なかった。アルミナの粒径は, 平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下程度なら, それ以下の粒径のものを用いても曲げ強度に著しい効果は認められなかった。曲げ強度及びビッカース硬度は, $z=1$ から 4 になるに従い各々約 $50\ \text{kg/mm}^2$ から約 $38\ \text{kg/mm}^2$ 及び約 $2100\ \text{kg/mm}^2$ から約 $1300\ \text{kg/mm}^2$ へと低下した。ヤング率は $z=1$ から $z=3$ までは $2.91 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$ から $2.34 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$ へと下がったが, $z=4$ では $2.37 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$ と $z=3$ よりわずかに高い値を示した。破壊靱性値は $z=1$ から $z=3$ までは約 $3.6\ \text{MN/m}^{3/2}$ から約 $2.4\ \text{MN/m}^{3/2}$ と低くなったが, $z=4$ は $z=3$ とほぼ同じ値であった。(1984 年 10 月 4 日受付)

Effect of Composition on Mechanical Properties of β -Sialon

Eiji TANI, Seiki UMEBAYASHI, Kanezumi OKUZONO*,

Kazushi KISHI and Kazuo KOBAYASHI

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)
Shuku-machi, Tosu-shi 841
* Kyushu Sangyo University

The preparation of β -sialon from a powder mixtures of Si_3N_4 , Al_2O_3 and AlN was studied with respect to the media and duration of ball milling and the particle size of Al_2O_3 . The mechanical properties of hot-pressed β -sialon with $z=1, 2, 3$ and 4 were measured. The distribution of flexural strength was smallest after 72 h milling. The effect of the average particle size of Al_2O_3 ($<1\ \mu\text{m}$) on the flexural strength was not clear. The flexural strength and Vickers hardness of β -sialon decreased from about $50\ \text{kg/mm}^2$ to about $38\ \text{kg/mm}^2$ and from about $2100\ \text{kg/mm}^2$ to about $1300\ \text{kg/mm}^2$, respectively, with increasing z -value from 1 to 4. Young's modulus decreased from $2.91 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$ to $2.34 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$ with increasing z -value from 1 to 3, however, it increased slightly to $2.37 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$ at $z=4$. Fracture toughness decreased from about $3.6\ \text{MN/m}^{3/2}$ to about $2.4\ \text{MN/m}^{3/2}$ with increasing z -value from 1 to 3, and it was almost constant from $z=3$ to $z=4$. [Received October 4, 1984]

Key-words : β -Sialon, Hot-press, Flexural strength, Fracture toughness, Vickers hardness, Young's modulus

1. 緒 言

β -サイアロンは窒化ケイ素に Al 及び O が固溶した物質であり, 一般的に $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表され, z は 0 から 4.2 までの値をとり, 広い固溶域をもつ¹⁾ことが知られている。

β -サイアロンの室温強度は, $z=1$ の組成ではホットプレス法で小林ら²⁾が $30\sim45\ \text{kg/mm}^2$, 梅林ら³⁾が $55.5\ \text{kg/mm}^2$, また $z=1.5$ の組成では常圧焼結法で三友ら⁴⁾

が $33\ \text{kg/mm}^2$ を報告している。 $z=2$ の組成では常圧焼結法で Mitomo ら⁵⁾が $50\ \text{kg/mm}^2$, ホットプレス法で三友ら⁶⁾が $48\ \text{kg/mm}^2$ を報告している。 $z=3$ の組成ではホットプレス法で梅林ら⁷⁾が $34\ \text{kg/mm}^2$ を報告している。

Wills ら⁸⁾は常圧焼結法で $z=1.06$ の組成について破壊靱性値 $K_{Ic}=2.65\ \text{MN/m}^{3/2}$, ヤング率 $E=2.4 \times 10^6\ \text{kg/cm}^2$, また $z=2$ の組成について $K_{Ic}=2.21\ \text{MN/m}^{3/2}$,

$E=2.39 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ を、小林ら²⁾はホットプレス法で $z=1$ の組成について $K_{IC}=3.2 \text{ MN/m}^{3/2}$ を報告している。

β -サイアロンの強度特性についての報告はこのように数多くあるが、原料粉末、試料の調製方法、製造方法及び β -サイアロンの組成に強度特性が依存すると考えられるので、各々の値の相互比較は難しいと思われる。本研究は、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN を用いた β -サイアロン製造時における原料粉末、試料の調製方法に若干の検討を加え、ホットプレス法で製造した $z=1, 2, 3, 4$ 組成の β -サイアロンの強度特性について調べた。

2. 実験方法

本実験で用いた組成記号は、例えば $z=1(+4)$ では β -サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z=0\sim 4.2$) の z 値が 1 であり、 $z=1$ の組成より 4 当量酸素過剰であることを示している。

2.1 試料調製

実験に用いた原料は、東洋曹達工業社製 Si_3N_4 (TS-7、平均粒度 $0.6 \mu\text{m}$)、東芝セラミックス社製 AlN (平均粒度 $3.0 \mu\text{m}$) 及び岩谷化学工業社製 (RA-40)、昭和軽金属社製 (UA-5055, UA-5155, UA-5305, UA-5605)、井原技研社製 (S-Powder B) の Al_2O_3 を用いた。 Al_2O_3 の分析値を表 1 に示す。これらの原料を所定の組成になるようにひょう量し、エタノールを分散媒とし、アルミナボール (日本化学陶業製) 又は窒化ケイ素ボール (日本化学陶業製) を用いて、3~168 時間ボールミル混合後、吸引濾過し、真空乾燥した。乾燥した試料は、原料中の異物の存在を調べるために、めのう乳鉢で軽く粉砕した。

この混合粉末約 16 g を、窒化ホウ素粉末で内面を塗布した外径 80 mm、高さ 70 mm、一辺 (内のみ) 30 mm 角のカーボンダイス中で、 1850°C 、 300 kg/cm^2 の条件で、1 時間ホットプレスした。

得られた焼結体は、表面を #270 のダイヤモンド砥石で平面研削後、アルキメデス法でかさ密度、X 線回折法により焼結体の生成相を調べた。また、焼結体の破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

2.2 曲げ試験

Table 1. Chemical and physical analyses of Al_2O_3 .

Sample	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	RA-40	UA-5055	UA-5155	UA-5305	UA-5605	S-Powder B
Al_2O_3 (wt%)	>99.99	99.999	99.999	99.999	99.999	99.8
Specific Surface Area (BET) (m^2/g)	5.3	5	15	30	60	100 $\pm$ 20
Average Particle Size (μm)	0.83	0.55	0.48	0.6	1.2	0.01-0.02

2.1 節で作製した $30 \times 30 \text{ mm}$ 、厚さ約 4~6 mm の焼結体から、周辺部及び表面部を研削により取り除いた後、 $3 \times 3 \times 27 \text{ mm}$ の試片を切り出し、#800 のダイヤモンド砥石で研削後、 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ砥粒でラッピングを行い、曲げ試験片とした。

曲げ試験は 3 点曲げで、下部支点間距離は 20 mm、クロスヘッド速度は 0.5 mm/min で行った。

2.3 ヤング率

ヤング率測定用の試験片は、2.1 節と同じ条件で厚さ約 10 mm の焼結体を作製し、平面研削後 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ砥粒でラッピングし、厚さ約 9 mm のものを用いた。音速の測定は、パルス・エコー・オーバーラップ法により行い、ヤング率を計算した。

2.4 破壊靱性値

破壊靱性値 (K_{IC}) は、シェブロンノッチ法³⁾を用いて測定した。試片は、曲げ試験片の中央に $100 \mu\text{m}$ の幅のダイヤモンドカッターでシェブロンノッチを入れて、曲げ試験と同じ 3 点曲げで、クロスヘッド速度を 0.05 mm/min として測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 ボールの選定

$z=1(+4)$ の組成にひょう量した原料を、24~168 時間ボールミル混合後のボールの重量減少量を図 1 に示す。この図から窒化ケイ素は 24 時間でアルミナの約 1/3、168 時間ではアルミナの約 1/6 と重量減少量は小さい。

アルミナと窒化ケイ素の分子量及び比重は各々 102.0 、 3.97 g/cm^3 及び 140.3 、 3.19 g/cm^3 とほぼ等しいので、重量減少量の少ない窒化ケイ素ボールを用いる方が、混合による不純物の混入量が少ないと考えられる。

以上の結果より、これからの実験においてはボールミル用のボールは窒化ケイ素を用いることにした。

3.2 混合時間による曲げ強度

$z=1(+4)$ 組成にひょう量した原料を 3~168 時間、ボールミル混合後、ホットプレスした試片の曲げ強度を図 2 に示す。

この図から、どの混合時間の焼結体においても、曲げ

強度の最高値は約 57 kg/mm^2 (約 560 MPa) であった。強度のばらつきは、3 時間から 72 時間と混合時間が長くなるに従い小さくなっているが、168 時間では逆に大きくなっている。

曲げ強度のばらつきの大きさは、試片内部の組成及び組織の不均一性による欠陥に依存していると考えられる。混合時間が

Fig. 1. Weight loss of mixing media by ball milling.

Fig. 2. Effect of the mixing time on the flexural strength of the hot-pressed β -sialon with $z=1(+4)$.

3 時間から 72 時間と長くなるに従い曲げ強度のばらつきが少なくなっているのは、原料粉末の 2 次粒子がボールミル混合により 1 次粒子になっていき、より均一に混合されたためと考えられる。

しかし、168 時間混合では、3 時間混合より低い強度値を示している。これは、分散した 1 次粒子が再び凝集して粗大な 2 次粒子を再び形成するためか、またはボールミル混合中に粉末表面に酸素が吸着し、組成が酸素過剰になったためと思われる。

以上の結果より、ボールミルの混合時間は 72 時間にした。

3.3 アルミナ粒径の効果

原料粉末の中で、窒化ケイ素を除けばアルミナの反応速度が遅い¹⁰⁾ので、各種アルミナを用いて β -サイアロンを作製し、曲げ強度の測定を行った。

Fig. 3. Effect of the particle size of Al_2O_3 on the flexural strength of the hot-pressed β -sialon with $z=1(+4)$.

Fig. 4. Schematic composition of β -sialon.

表 1 に示してある粒径及び比表面積の異なるアルミナ粉末を用いて作製した $z=1(+4)$ 組成の β -サイアロン焼結体の曲げ強度を図 3 に示す。平均粒径は $0.02 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、比表面積は $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とアルミナ粉末を変えてみたが、平均強度はどのアルミナでも約 54 kg/mm^2 (約 530 MPa) であり、曲げ強度の差はほとんど認められなかった。

これは、 $z=1(+4)$ 組成では Al_2O_3 は約 15 wt% しかなく、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の程度なら本質的な強度は約 83 wt% を占める Si_3N_4 に依存するためと思われる。

3.4 β -サイアロンの組成と強度特性

窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び平均粒径 $0.83 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RA-40) を、図 4 に模式的に示した β -サイアロン組成にひょう量し、窒化ケイ素ボールで 72 時間ボールミル混合して試料を調製した。

ホットプレス後の焼結体の生成相を表 2 に示す。 β -サイアロン相が主生成相であり、酸素成分が増えると X

Table 2. Products of the β -sialon hot-pressed at 1800°C and 300 kg/cm² for 1 h.

	Z = 1	Z = 2	Z = 3	Z = 4
(- 2)			$\beta(s)+15R(w)$	$\beta(s)+15R(w)+\alpha-Al(vw)+X(tr)$
(0)	β	$\beta(s)+15R(tr)$	$\beta(s)+15R(tr)$	$\beta(s)+15R(w)+\alpha-Al(w)$
(+ 2)	β	$\beta(s)+15R(tr)$	$\beta(s)+X(tr)$	$\beta(s)+\alpha-Al(w)+15R(vw)$
(+ 4)	β	$\beta(s)+X(vw)$	$\beta(s)+X(vw)$	$\beta(s)+\alpha-Al(m)+15R(tr)$
(+ 6)		$\beta(s)+X(w)$	$\beta(s)+X(w)$	$\beta(s)+\alpha-Al(m)$

β : β -Sialon, α -Al; α -Al₂O₃, s; strong, m; medium, w; weak, vw; very weak, tr; trace

相が生成し、酸素成分が減少すると 15 R-サイアロン相が生成する傾向がある。しかし、 $z=4$ になると出発原料のアルミナが残存していた。これは $z=4$ では、原料中に占めるアルミナの量が多くなり、反応が不十分になり、平衡状態に達しないためと考えられる。

焼結体のかさ密度は、 $z=1(0)$ では 2.88 g/cm³ で理論密度 (3.15 g/cm³)¹⁰⁾ の約 90% であり、 $z=1(+2)$, $1(+4)$ ではほぼ理論密度となっている (図 5)。 $z=2$

Fig. 5. Effect of excess oxygen content on bulk density of the hot-pressed β -sialon with $z=1$. **Fig. 6.** Effect of excess oxygen content on bulk density of the hot-pressed β -sialon with $z=4$.

のかさ密度は 3.13~3.14 g/cm³ であり、理論密度 (3.11 g/cm³)¹⁰⁾ よりかなり高い値を示した。 $z=3$ のかさ密度も 3.10~3.12 g/cm³ であり、理論密度 (3.07 g/cm³)¹⁰⁾ より高い値を示した。 $z=4$ のかさ密度は 3.13~3.25 g/cm³ であり、理論密度 (3.05 g/cm³)¹⁰⁾ よりかなり高い値を示した (図 6)。

理論密度より高い値を示したのは、得られた焼結体が β -サイアロン単相でなかったためと考えられる。特に $z=4(+4)$, $4(+6)$ では比重の大きい Al₂O₃ (約 3.9 g/cm³) が残存してい

たため理論密度より高い値を示したと考えられる。

各 z 値における平均曲げ強度は、 $z=1$ では約 50 kg/mm² (約 490 MPa) であり、 $z=2$ では約 45 kg/mm² (約 440 MPa)、 $z=3$ では約 35 kg/mm² (約 340 MPa)、 $z=4$ では約 38 kg/mm² (約 370 MPa) であった。

$z=1(0)$ は密度が低かったので平均曲げ強度は約 45 kg/mm² とわずかに低い値を示したが、他の試料では各 z 値における酸素量の違いによる曲げ強度の差は、ほとんど認められなかった。図 7 に各 z 値の (+2) 組成の曲げ強度を示す。この図から $z=1(+2)$ から $z=3(+2)$ までは強度が約 48 kg/mm² から約 35 kg/mm² へと連続的に低くなっているが、 $z=4(+2)$ の強度は約 38 kg/mm² と $z=3(+2)$ よりやや高い値を示しているの

が分る。これらの $z=1$ から $z=3$ の曲げ強度は、既報の結果 ($z=1$ が 55.5 kg/mm²³⁾, $z=2$ が 48 kg/mm²^{5), 6)}, $z=3$ が 34 kg/mm²⁷⁾) とほぼ一致している。

各組成のビッカース硬度を図 8 に示す。 z 値が 1 から 4 へと大きくなるほど、ビッカース硬度は約 2100 kg/mm² から約 1300 kg/mm² と小さくなっている。また

Fig. 7. Effect of the composition of β -sialon on the flexural strength.

Fig. 8. Vickers hardness vs. composition of β -sialon.

$z=1(0)$ のみ低い値を示しているが、これは密度が低かったためと考えられる。

各 z 値の $(+2)$ 組成のヤング率 (E)、破壊靱性値 (K_{Ic})、及び破壊エネルギー ($\gamma_i = K_{Ic}^2 / (2E)$) を図 9 に示す。

ヤング率は、 $z=1(+2)$ から $z=3(+2)$ までは 2.91×10^6 kg/cm² から 2.34×10^6 kg/cm² へと低くなっているが、 $z=4(+2)$ では 2.37×10^6 kg/cm² と $z=3(+2)$ より少し高い値を示している。これは $z=4(+2)$ には

Fig. 9. Young's modulus, fracture toughness and fracture surface energy vs. composition of β -sialon.

サイアロンよりもヤング率の高いアルミナ (約 4.1×10^6 kg/cm²,¹¹⁾ が残存していたためと考えられる。これ

らの値は Wills らの結果⁸⁾ ($z=1.06$ で $E=2.40 \times 10^6$ kg/cm², $z=2$ で 2.39×10^6 kg/cm²) とほぼ同じ値を示している。また Si_3N_4 のヤング率が 3.2×10^6 kg/cm²¹¹⁾ であるので、Al 及び O の固溶量が増加するとヤング率は下がる傾向にある。

破壊靱性値 K_{Ic} の値は、 $z=1(+2)$ から $z=3(+2)$ までは約 3.6 MN/m^{3/2} から約 2.4 MN/m^{3/2} と低くなっているが、 $z=4(+2)$ は $z=3(+2)$ とほぼ同じ値である。これらの値は小林らの結果²⁾ ($z=1$ で 3.2 MN/m^{3/2}) 及び Wills らの結果⁸⁾ ($z=1.06$ で 2.65 MN/m^{3/2}, $z=2$ で 2.21 MN/m^{3/2}) よりわずかに高い値を示している。

破壊エネルギー γ_i も K_{Ic} と同じ傾向を示し、 $z=1(+2)$ から $z=3(+2)$ までは約 2.4×10^4 erg/cm² から約 1.2×10^4 erg/cm² へ減少し、 $z=4(+2)$ は $z=3(+2)$ とほぼ同じ値であった。

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the fracture surface of the hot-pressed β -sialon, (a) $z=1(+2)$, (b) $z=2(+2)$, (c) $z=3(+2)$, (d) $z=4(+2)$; bar represents $5 \mu\text{m}$.

これらの結果から、 z 値が大きくなると、 E 及び γ_i はともに小さくなり、 $K_{ic}(=\sqrt{2E\gamma_i})$ に及ぼす効果は E よりも γ_i の方が大きいことが分る。

図 10 に破面の電子顕微鏡写真を示す。この図から、 $z=1(+2)$ から $z=4(+2)$ へと z 値が大きくなるにつれて、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下から約 $5\mu\text{m}$ と順次大きくなっているが、粒子の長柱化（アスペクト比が高い）はほとんど認められない。

Si_3N_4 の焼結では、粒子を小さくし、柱状化することで強度が上がると報告されている^{12), 13)}。また、 β -サイアロンに添加剤を加えると曲げ強度が 80 kg/mm^2 以上に上がり、粒子も長柱化している¹⁴⁾。従って β -サイアロンの曲げ強度及び K_{ic} の値が Si_3N_4 より低いのは、焼結時に生じる液相の粘性が高いか、又は液相の量が少ないので粒子が長柱化しないためと思われる。

4. ま と め

Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN を用いた β -サイアロンの試料調製法に検討を加え、ホットプレス法で製造した $z=1, 2, 3, 4$ 組成の β -サイアロンの強度特性を調べて次の結果を得た。

(1) ボールミル用のボールの重量減少量は、窒化ケイ素ボールはアルミナボールの約 $1/6$ である。

(2) ボールミル混合時間は、72 時間のときに曲げ強度のばらつきが最も少ない。

(3) アルミナの粒径は、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下程度なら、それ以下の粒径のものをを用いても曲げ強度に著しい効果は認められない。

(4) 曲げ強度は、 $z=1$ から 4 になるに従い約 50 kg/mm^2 から約 38 kg/mm^2 へと低下する。

(5) ピッカース硬度は、 $z=1$ から 4 になるに従い約 2100 kg/mm^2 から約 1300 kg/mm^2 へと小さくなる。

(6) ヤング率は、 $z=1$ から $z=3$ までは 2.91×10^6

kg/cm^2 から $2.34\times 10^6\text{ kg/cm}^2$ へと下がるが、 $z=4$ では $2.37\times 10^6\text{ kg/cm}^2$ と $z=3$ より少し高い値を示す。

(7) 破壊靱性値は、 $z=1$ から $z=3$ までは約 $3.6\text{ MN/m}^{3/2}$ から約 $2.4\text{ MN/m}^{3/2}$ と低くなっているが、 $z=4$ は $z=3$ とほぼ同じ値である。

(8) 破壊エネルギーは、 $z=1$ から $z=3$ までは約 $2.4\times 10^4\text{ erg/cm}^2$ から約 $1.2\times 10^4\text{ erg/cm}^2$ へと減少するが、 $z=4$ は $z=3$ とほぼ同じ値である。

謝 辞 本研究を行うに当たり、ヤング率の測定をして頂いた熊本工業大学の小玉正雄助教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11, 1135-58(1976).
- 2) 小林和夫, 梅林正気, 岸 和司, N.J. Tighe, R. J. Fields, 窯協, 89, 550-55(1981).
- 3) 梅林正気, 岸 和司, 谷口英治, 小林和夫, 窯業, 92, 45-51 (1984).
- 4) 三友 護, 倉元信行, 猪股吉三, 堤 正幸, 窯協, 88, 489-96(1980).
- 5) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, *J. Mater. Sci.*, 14, 2309-16(1979).
- 6) 三友 護, 長谷川安利, 板東義雄, 渡辺昭輝, 鈴木弘茂, 窯協, 88, 298-304(1980).
- 7) 梅林正気, 岸 和司, 小林和夫, 宮崎憲治, 大山 隆, 窯協, 90, 615-21(1982).
- 8) R.R. Wills, R.W. Stewart and J.M. Wimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 194-203(1977).
- 9) D. Munz, G. Himsolt and J. Eschweiler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 341-42(1980).
- 10) “耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究”, 無機材研報告書, 第 28 号(1981) p. 3-5.
- 11) “セラミックスの機械的性質”, 窯業協会(1979) p. 171.
- 12) J. Heinrich and M. Böhmer, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, 67, C 75-76(1984).
- 13) G. Wötting and G. Ziegler, *Ceramics International*, 10, 18-22(1984).
- 14) 岸 和司, 中村 浩, 谷 英治, 梅林正気, 小林和夫, 昭和 59 年第 22 回窯業基礎討論会講演要旨集, 2 A 9, p. 23.