α -サイアロン質焼結体の特性

石沢 健喜・鮎沢 信夫・白仁田 昭・高井 政道

内田 範政・三友 護*

(品川白煉瓦(株))
(*無機材質研究所)

(1985年8月1日受付)

Properties of α -Sialon Ceramics

Kenki ISHIZAWA, Nobuo AYUZAWA, Akira SHIRANITA, Masamichi TAKAI,

Norimasa UCHIDA and Mamoru MITOMO*

(Shinagawa Refractories Co., Ltd.
707, Imbe, Bizen-shi 705
* National Institute for Research in Inorganic Materials)

α -Sialon ceramics in the system of Si_3N_4 -AlN- Y_2O_3 were fabricated by pressureless sintering. The solid solubility range, microstructure and mechanical properties such as fracture strength, hardness, fracture toughness were measured. In the Y- α -Sialon ceramics, there existed a composition range containing a small amount of additive named "partially stabilized α -Sialon" in which α -Sialon and β - Si_3N_4 coexist. α -Sialon ceramics with excellent mechanical properties can be obtained in this composition range by controlling composition and microtexture.

[Received August 1, 1985]

Key-words: α -Sialon, $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ (M: Mg, Ca, Y, etc.), Pressureless sintering, Fracture strength, Hardness, Fracture toughness, Partially stabilized α -Sialon

1. 緒 言

α -サイアロンは、 α - Si_3N_4 構造をもつ固溶体で、 $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ (M: Mg, Ca, Y 及び希土類元素, $0 < x \leq 2$) で示される。 α -サイアロンについての研究^{1)~3)}は比較的新しく、構造、組成及び焼結特性などの基礎的な検討はなされているが、焼結体の機械的特性についての報告は少ない。従来の報告は、ホットプレスによる α -サイアロン単相領域の焼結体についてである^{4), 5)}。

α -サイアロンは、原料組成により部分安定化領域と完全安定化領域に分けることができる。著者らは、常圧焼結法による Y- α -サイアロン質焼結体を作製し、種々の特性を検討した結果、優れた機械的特性は、特に部分安定化サイアロン領域に存在することを見いだした。

また、この領域での特徴は、組成と組織を制御することにより焼結体の機械的特性を制御できることであり、その結果について報告する。

2. 実験方法

Si_3N_4 -($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$) 系混合粉末を加熱することによ

り、 α -サイアロン質焼結体を得た。一般式において、 $x = 0.1 \sim 1.0$ とし、原料組成、組織と機械的特性の関係を検討した。出発原料としては、 Si_3N_4 (Starck 社, LC 12), AlN (Starck 社, A-grade をあらかじめ $2\mu\text{m}$ 以下に粉碎処理) 及び Y_2O_3 (三菱化成, 99.9% <) を用い、それぞれ原料の組成、結晶相、粒度分析を行い、所定の α -サイアロン組成に秤量後 α -サイアロン製ボット、ボールを用い、ヘキササン中にて 15 時間均質に粉碎混合を行い乾燥後、 1.5 t/cm^2 のラバープレス成形により成形体を得た。

α -サイアロン質焼結体は、1 気圧窒素雰囲気中 $1700^\circ \sim 1800^\circ\text{C}$ 、2 時間焼成することにより得た。これら α -サイアロン質焼結体について、X 線回折による結晶相、格子定数の測定と走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織の観察を行った。また、得られた焼結体の機械的特性については、 $3 \times 4 \times 50\text{ mm}$ に切り出し、JIS 規格のスパン 30 mm の 3 点曲げ試験を行った。硬度は、微小硬度計 (ピッカース圧子、荷重 200 g 、 20 秒) にて測定し破壊靱性値はピッカース硬度

計を用い、微小圧子圧入破壊法 (IM) により、荷重 10 kg で測定し、新原らの式⁶⁾により算出した。

3. 結果と考察

Y- α -サイアロンは、図 1 に示すように Si_3N_4 と 9 $\text{AlN} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ を結ぶ線上の生成相で、 $\text{Y}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ と表現される。

この Y- α -サイアロンの 1700°C における原料組成 (x) と α 相含有率の関係は、図 2 に示すように、 $0.3 \leq x \leq 0.8$ では、 α -サイアロン単相領域となっており、 $x < 0.3$ の領域では、添加量の減少に伴い α -サイアロンの生成量も減少する。1750°C における固溶量と α 相含有率の関係も 1700°C での結果とほぼ一致した。図 3 は、原料組成と α -サイアロンの格子定数の関係を示す。X 線回折による α 含有率と格子定数との関係より、 $0.3 \leq x \leq 0.8$ で α -サイアロンは連続固溶体を形成し、 α -サイアロン単相領域であることを示す。一方、 $x < 0.3$ では、 α -サイアロンの格子定数は一定であり、 $x = 0.3$ が固溶

の下限値であることを示している。また、 $x < 0.3$ で α -サイアロンと共存する結晶相についても格子定数を測定した結果、 β - Si_3N_4 であることを確認した。 α -サイアロ

Fig. 2. α -phase content as a function of composition.

Fig. 1. Solid solubility of α -sialon at 1750°C.

Fig. 3. Unit cell dimensions as a function of composition.

A

B

Fig. 4. SEM texture of α -sialon ceramics.

A : Partially-stabilized α -sialon ($x=0.2$)

B : Fully stabilized α -sialon ($x=0.5$)

Fig. 5. Strength and fracture toughness as a function of composition.

Fig. 6. Strength and hardness as a function of α -phase content of partially stabilized α -sialon.

ンでは、固溶量 $0.3 \leq x \leq 0.8$ の単相領域を安定化 α -サイアロンと呼び、固溶量 $0 < x < 0.3$ の α -サイアロンと β - Si_3N_4 の共存領域を部分安定化 α -サイアロンと呼ぶことができる。部分安定化領域では、この添加量の減少に伴い α -サイアロン/ β - Si_3N_4 の量比は減少する。図4には、部分安定化 α -サイアロンと完全安定化 α -サイアロンの破面のSEM組織を示す。安定化 α -サイアロンの $x=0.5$ の組織では、 α -サイアロンの平均 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の

等粒状晶を示しており、一方、 $x=0.2$ の部分安定化 α -サイアロンでは、 α -サイアロンの粒状晶と粒径 $1 \mu\text{m}$ で、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ に伸びた β - Si_3N_4 の柱状晶からなる複合組織であることを示している。

図5には予備的に行った α -サイアロンの原料組成と曲げ強度、破壊靱性値の関係を示した。曲げ強度、破壊靱性値は、共に固溶量の小さい部分安定化 α -サイアロン領域で大きな値を示し、 $x=0.2$ のとき強度 920 MPa 、破壊靱性値 $6.0 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった。破壊靱性値の算出については、荷重 (P) とクラック長さ (L) との間に $P \propto L$ の関係が成り立つことから、圧子圧入破壊により生じるクラックの形態は、パルムクビストクラック (PC) であることより K_{1c} の計算式は、新原らによる ($K_{1c}/H\alpha^{1/2}) \cdot (H/E)^{2/5} = 0.018(L/a)^{-1/2}$ (H : 硬度, $2a$ 圧痕対角長さ, E : 弾性率, L : クラック長さ) を用いて算出した。

更に、部分安定化 α -サイアロン領域で上記結果をもとに、機械的特性と組成組織の詳細な検討を行った結果を図6に示す。

部分安定化 α -サイアロン領域において、最大の曲げ強度 1200 MPa 、最大硬度 19.6 GPa 、最大破壊靱性値 $6.8 \text{ MN/m}^{3/2}$ が得られた。この領域において原料組織を制御することにより、組織と機械的特性を制御できることが分かった。

文 献

- 1) S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, *Nature*, 274 (1978).
- 2) Z. K. Huang, P. Greil and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [6] C-96-97 (1983).
- 3) M. Mitomo, F. Izumi, Y. Bando and Y. Sekikawa, *Proc. Inter. Ceram. Comp. Engine, Hakone* 377-85 (1983).
- 4) 三友 護, 無機材研究報告, 第32号, 22-32 (1982).
- 5) M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu and N. Ii, *J. Mater. Sci.*, 15, 2661-62 (1980).
- 6) 新原皓一, セラミックス, 20 [1] 12-18 (1985).