カオリナイトからのサイアロン粉末の合成

サイアロン粉末の焼結性 (第2報)^{注1)}

吉松英之・三橋 久・矢吹達美

(岡山県工業技術センター)

(1985年4月4日受付)

Preparation of Sialon Powder from Kaolinite (Part 2)

— Sinterability of Sialon Powder —

Hideyuki YOSHIMATSU, Hisashi MIHASHI and Tatsumi YABUKI

(Industrial Technology Center of Okayama Prefecture)
(4-3-18, Ifuku-cho, Okayama-shi 700)

[Received April 4, 1985]

Key-words : Sialon powder, Sinterability, Kaolinite, Nitrogen/oxygen

1. 緒 言

サイアロンは従来 Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , SiO_2 などから合成されてきたが^{1), 2)}, 最近, 天然の酸化物の還元・窒化により合成されたサイアロンの研究もみられる^{3)~5)}. これらのサイアロンは合成中の重量変化や生成物の X 線回折による結晶質成分の同定が中心で, 化学組成や焼結性に関する報告は十分でない. 特に, カーボン還元・窒化によって得られたサイアロン粉末の焼結性と化学組成との関連についての報告はみられない. 著者らは前報⁶⁾でカオリナイトとカーボンブラックを窒素気流中で焼成してサイアロン粉末を合成し, その化学組成に関する報告を行ったが, 本研究では, その焼結性を N/O 比との関連を中心に検討した.

2. 実 験

原料粉末のカオリナイトは, 不純物として, TiO_2 1.7 wt%, Fe_2O_3 0.3 wt%, CaO 0.3 wt%, Na_2O 0.2 wt% 含み, 結晶質成分はカオリナイトのみであった⁶⁾. カーボンブラックは不純物が 0.1 wt% 以下であった⁶⁾. カーボン添加量は S1, S2 が 18.9 wt% (化学量論量⁶⁾), S3 が 19.6 wt% (その 1.05 倍) とした. 焼成条件は 40 cm/min の窒素気流中, 1470°C, 5 時間 (S1, S3) と 1500°C, 2 時間 (S2) とした. そのほかの合成方法及び化学分析方法是前報⁶⁾と同様であった. 焼結性の検討は以下のように行った. サイアロン粉末 1.5 g を径 14

mm の錠剤に 300 kgf/cm² で一軸加圧成形し, 更に, C. I. P. で 2000 kgf/cm² で加圧した. 成形密度を測定後, 成形体を BN のつばに入れ, つめ粉として, $z=3$ の β -サイアロン組成の Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 混合物を充てんした. そして, 窒素雰囲気中で, 1650°C, 1700°C, 1 時間常圧焼結した. その後, 焼結体の X 線回折による結晶質成分の同定, かさ密度の測定を行った.

3. 結果及び考察

各粉末の化学組成をサイアロン状態図⁷⁾ (図 1) にプロットした. カーボン添加量 18.9 wt% の S1 と S2 はほぼ同じ化学組成であった. これらの反応率 (N/O 比から計算したもの⁶⁾) は 93% であった. それに対し, カーボン添加量 19.6 wt% の S3 はより N/O 比が高く (より β -サイアロン組成に近い), 反応率も 98% であった. これらの粉末は, Si, Al, O, N のほかに, Ti を 1.5 wt%, C を 1.2 wt% 含有しており, その含有量に大きな差はみられなかった. また, Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 を S2 と同様の組成に混合し (以後 M と称する), S1~S3 と M の焼結性等を比較した.

各粉末及び焼結体の結晶質成分を表 1 に示した. 焼結体はいずれも β -サイアロンが主成分であった. S1~S3 と M の違いは, S1~S3 には TiN (カオリナイト中の不純物の TiO_2 が窒化したもの⁶⁾), M には 1700°C で X 相 (β -サイアロンとは別の構造のサイアロン⁷⁾) が生成した点であった.

^{注1)} 前報 (窯協, 91, 442-49 (1983)) を本報の第 1 報とする.

Table 1. Crystalline compositions in green and sintered sialons.

sample	temperature (°C)	crystalline compositions
S1	green	β -sialon >> TiN, ALON*
	1650	β -sialon >> TiN, α -Al ₂ O ₃
	1700	β -sialon >> TiN, α -Al ₂ O ₃
S2	green	β -sialon >> TiN, ALON* > α -Al ₂ O ₃
	1650	β -sialon >> TiN, α -Al ₂ O ₃
	1700	β -sialon >> TiN, α -Al ₂ O ₃
S3	green	β -sialon >> 15R-AlN, TiN, ALON*
	1650	β -sialon >> TiN
	1700	β -sialon >> TiN
M	green	Si ₃ N ₄ , AlN, α -Al ₂ O ₃
	1650	β -sialon >> α -Al ₂ O ₃
	1700	β -sialon >> α -Al ₂ O ₃ , Xphase

* Al_(8/3+x/3)O_{4-x}N_x (x=0.22-0.50)

Fig. 1. Compositions of sialon powders in the sialon phase diagram.

● : S1 carbon content 18.9 wt%, 1470°C, 5 h,
 ○ : S2 carbon content 18.9 wt%, 1500°C, 2 h,
 △ : S3 carbon content 19.6 wt%, 1470°C, 5 h

各試料の成形密度と焼結体のかさ密度を図2に示した。S1～S3の成形体の相対密度は50%で、Mの57%よりも低かった。ところが、S1とS2の焼結体はMに比べかなり高いかさ密度を示し、1700°CではMが2.70 g/cm³に対し、S2は3.15 g/cm³となった。これは相対密度として98%以上となった（この場合、真密度は結晶質成分の理論密度から3.20 g/cm³と計算した）。また、S1とS2は全く同じ密化を示した。S2とMの1700°Cの焼結体の破面を図3に示した。Mは空孔が多いのに対し、S2は空孔が少なく、ち密に焼結

Fig. 2. Bulk densities of green and sintered sialons.

● : S1, ○ : S2, △ : S3, □ : M

Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured surface of (a) S2 and (b) M (sintered at 1700°C).

しており、かさ密度のデータと一致した。S2の1700°Cの焼結体の常温3点曲げ強度は32 kgf/mm²で従来のサイアロン⁸⁾と同程度の強度を有した。以上の点から、カオリナイトから合成したサイアロン粉末は反応率

93% では 1700°C でち密に焼結した。これは同組成の Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 混合物よりもち密となった。また、焼成条件が異なった粉末でも、 N/O 比が同じであれば、そのち密化に差はみられなかった。一方、S3 は 1700°C で 2.34 g/cm^3 のかさ密度で、ち密に焼結しなかった。つまり、カオリナイトから合成したサイアロン粉末でも、 N/O 比が高くなるとその焼結性に差がみられ、反応率 98% では焼結性は低下した。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり、懇切な御指導を頂いた岡山大学工学部の高橋克明教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 526-31 (1978).
- 2) 三友 護, 倉元信行, 窯協, **87**, 141-46 (1979).
- 3) 梅林正気, 小林和夫, 大河原 晃, 窯協, **87**, 551-58 (1979).
- 4) J. G. Lee and I. B. Cutler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 869-71 (1979).
- 5) 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 窯協, **86**, 11-18 (1978).
- 6) 吉松英之, 三友 護, 三橋 久, 大森蕃三, 矢吹達美, 窯協, **91**, 442-49 (1983).
- 7) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 8) M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and M. Tsutsumi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 489-96 (1980).

訂 正

窯業協会誌 94 [1] 特集号 129-34 (1986) 掲載の、吉村昌弘・加瀬準一郎・宗宮重行“ Si_3N_4 粉末の水熱酸化”中、p.134 の文献 25) が欠落していましたので、お詫びして下記のように追加します。

- 25) 吉尾哲夫, 小田喜一, 大岡一夫, 小田耕平, 昭和 60 年窯業協会年会講演予稿集, 2 K 26, p.463-64.

窯業協会誌 94 [1] 特集号 204-13 (1986) 掲載の、万波和夫・酒井恒蔵・奥宮正太郎“ ZrB_2 複合焼結体の放電加工”の本文中、p.211 の図 15 は下記のように訂正します。