SiO₂-Al₂O₃·2 H₂O 混合物のカーボン還元による サイアロン粉末の合成

吉松英之・矢吹達美・三橋 久

(岡山県工業技術センター)

Preparation of Sialon Powder from Mixture of SiO₂ and Al₂O₃·2 H₂O by Thermal Carbon Reduction

Hideyuki YOSHIMATSU, Tatsumi YABUKI and Hisashi MIHASHI

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

Mixtures of SiO₂ and Al₂O₃·2 H₂O with the atomic ratio Si/Al=1 were reduced by the stoichiometric amount of carbon between 1350° and 1500°C in flowing nitrogen to prepare sialon powder. The nitrogen content in the prepared powder, predominantly β-sialon, leveled off after heating for 5-15 h at each temperature. However, loss of Si increased with increasing temperature. The decomposition of the sialon powder was observed at 1500°C. The morphology of the sialon particles prepared at 1350°C was similar to that of the starting mixtures of SiO₂ and Al₂O₃·2 H₂O. The sialon particles prepared at 1470°C were finer than those at 1350°C and different in morphology from the starting powder.

[Received August 21, 1986; Accepted December 16, 1986]

Key-words : SiO₂, Al₂O₃·2 H₂O, Sialon powder, SiO, Carbon reduction, Nitridation

1. 緒 言

サイアロンはSi, Al, O, Nで構成される化合物の総称である。その一つのβ-サイアロンは、β-Si₃N₄のSiの位置にAl, Nの位置にOが一部置換した固溶体で、一般にSi_{8-2z}Al_{2z}O_{2z}N_{8-2z}(0<z≤4.2)で表記される¹⁾。従来、このサイアロンはSi₃N₄, AlN, Al₂O₃, SiO₂などの混合物を焼結させることによって得られてきた。しかし、最近では酸化物の還元・窒化により、サイアロンを粉末として合成する研究も多く見られる^{2)~8)}。その中でカーボン還元を利用した研究も幾つか報告されている^{4)~8)}。これらの報告では、サイアロン粉末の原料としてカオリナイトなどの天然原料や金属アルコキシドからの共沈物を用いている。天然原料は安価であるものの不純物の混入は避け難く、金属アルコキシドは高純度であるが価格が高いのが欠点である。そこで、本研究では安価で比較的高純度のSiO₂とAl₂O₃·2 H₂Oの混合物(Si/Al比=1)をカーボン還元・窒化してサイアロン粉末を合成し、そのときの焼成温度とサイアロン粉末の生成挙動や性状の関係について検討した。

2. 実 験

2.1 原料

SiO₂としては非晶質の溶融シリカ(電気化学工業製)をアルミナ製スタンプミルで20分、更にめのうボール

ミルで6時間粉碎し、沈降法により分級した約1~10 μmの粒子を使用した。不純物が0.1%あり、その大半はAl₂O₃であった。Al₂O₃·2 H₂O(岩谷化学製RH 40)はベーマイトとバイエライトの混合組成であった。カーボンブラック(三菱化成製MA 600)は灰分0.2 wt%, S 0.8 wt%, 加熱減量(H₂O, 有機物)11.1 wt%の不純物を含有したものであった。

2.2 合成及び性状

SiO₂とAl₂O₃·2 H₂Oの混合物(Si/Al=1)がカーボン還元・窒化してβ-サイアロン(z=3)が生成する化学量論式を次に示す。

出発原料を(1)式に従って配合し、n-ヘキサン中めのうのボールミルで2時間混合した。乾燥後、混合粉末3gを300 kgf/cm²の圧力で径25 mm、厚さ4 mmのペレットに成形した。横型シリコニット管状炉を用い、線速度40 cm/minの窒素気流中10°C/minで昇温し、1350°~1500°Cの所定の温度で0~15時間焼成した。結晶組成はX線回折装置(理学電機製)を用いて同定した。また、化学分析⁹⁾によりSi, Al, C, Nの含有量を求め、Oは便宜上100%から他の成分の含有量を差し引いて求めた。更に、粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)観察(日本電子製)と光透過型遠心沈降式の測定器(堀場製作所

製) による粒径分布の測定を行った。

2.3 各成分の変化量

サイアロン粉末が生成するまでの反応を調べるため、焼成の前後における各成分の変化量を以下のように計算した。

$$\begin{aligned} A &= \frac{S_p - S_r}{G_r} \times 100 \\ &= \frac{S_p}{G_r} \times 100 - \frac{S_r}{G_r} \times 100 \\ &= \frac{G_p}{G_r} \times \frac{S_p}{G_p} \times 100 - B_r \\ &= (1 - WL) \times B_p - B_r \end{aligned} \quad (2)$$

A: 各成分の変化量 (wt%*)

G_r, G_p : 反応物及び生成物の重量 (g)

S_r, S_p : 反応物中及び生成物中の各成分の重量 (g)

B_r, B_p : 反応物中及び生成物中の各成分の含有量 (wt%)

Fig. 1. Chemical compositions of the powders in phase diagram.

●: 1350°C, 15 h ▲: 1400°C, 5 h
○: 1470°C, 5 h △: 1500°C, 5 h

Fig. 2. Change in N content (wt%*) of the powders with soaking time.

WL: 重量減少率

(2) 式は生成物と反応物の間の変化量であるが、焼成時間の異なる生成物間の変化量も(2)式と同様の考え方で求めた。そして、その単位は通常の含有量と区別するため、wt%*とする。

3. 結果及び考察

3.1 化学・結晶組成

各温度で焼成した試料の化学組成を表1に示し、その試料のSi, Al, O, Nの化学組成をサイアロン組成図¹⁾(図1)にプロットした。いずれもβ-サイアロン組成近くまで窒化しているが、1470°と1500°Cの試料は1350°, 1400°Cに比べAlNの方向に組成がずれている。1350°, 1470°Cでの各焼成時間での結晶組成をそれぞれ表2, 表3に示した。1350°Cでは初期にδ-Al₂O₃とクリストバライトが生成し、その後、AlON(正確にはAl_(8/3+x/3)O_{4-x}N_x(x=0.22~0.50)を伴い、β-サイアロ

Table 1. Chemical compositions of the prepared powders.

heating condition	Si	Al	C	N	O (wt%)
1350°C 15 h	26.9	27.0	4.0	18.0	24.1
1400°C 5 h	25.3	26.5	6.7	15.7	25.8
1470°C 5 h	25.1	31.6	1.9	20.6	20.8
1500°C 5 h	22.2	36.1	1.6	22.0	18.1

Table 2. Phases in the sialon powder prepared at 1350°C.

heating time (h)	phases
0	α-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃
1	cristobalite, α-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃ > mullite
3	β-sialon, cristobalite > α-Al ₂ O ₃ > δ-Al ₂ O ₃ , AlON*
5	β-sialon > cristobalite, α-Al ₂ O ₃ > AlON*
7	β-sialon > cristobalite, α-Al ₂ O ₃ > AlON*
9	β-sialon >> cristobalite, α-Al ₂ O ₃ , AlON*
15	β-sialon >> α-Al ₂ O ₃ , AlON*

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

Table 3. Phases in the sialon powder prepared at 1470°C.

heating time (h)	phases
0	mullite > x phase, α-Al ₂ O ₃ , cristobalite
0.5	β-sialon, x phase, mullite, α-Al ₂ O ₃ , cristobalite
1	β-sialon > x phase, mullite, α-Al ₂ O ₃ , cristobalite
2	β-sialon >> α-Al ₂ O ₃ , x phase, mullite
3	β-sialon >> α-Al ₂ O ₃
4	β-sialon >> α-Al ₂ O ₃ , 15R-AlN
5	β-sialon >> α-Al ₂ O ₃ , 15R-AlN

ンが生成した。そして、15 時間では主成分に β -サイアロン、わずかに α - Al_2O_3 、 AlON が生成した。それに対し、1470°C では初期にムライト、クリストパライトが生成し、X 相を経て β -サイアロンが生成した。そして、5 時間では β -サイアロンが主成分で、 α - Al_2O_3 、15 R- AlN がわずかに生成した。1400°C では AlON と X 相のいずれも生成し、1350° と 1470°C の中間的な過程と思われる。1500°C は 1470°C とほぼ同じ過程で β -サイアロンが生成した。また、1500°C、4→5 時間では β -サイアロンの X 線回折ピークが減少し、15 R- AlN のピークが増大した。

以上のように、 SiO_2 と $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合物からも β -サイアロンを主成分とする粉末が得られた。

各温度での N 含有率の増加と焼成時間の関係を図 2 に示した。1350°C では穏やかに窒化したが、温度が高くなるに従い窒化速度は速くなり、1470°C では 2 時間まで急速に窒化しその後は緩やかになった。このとき 1350°C、15 時間と 1470°C、5 時間の N 含有率の増加はほぼ同量となった。1500°C では N 含有率の増加は 4 時間が最大で、その後 N 含有率は減少した。各温度での Si 含有率の減少と焼成時間の関係を図 3 に示した。1350°C では初期にわずかな Si 含有率の減少が認められたが、その後はほとんど減少しなかった。そして、焼成温度が高くなるに従い、Si 含有率の減少速度は増加した。この Si 含有率の減少は SiO の飛散によるものと考えられ、飛散する SiO は主に次式のように SiO_2 のカーボン還元によって発生するものと推定される。

一方、1500°C においては 4→5 時間の各成分の減少量は Si 1.7 wt%、C 0.1 wt%、N 0.4 wt%、O 1.5 wt% で、Si 含有率の減少に対し C 含有率の減少があまりに少ない、N 含有率が同時に減少している、前述のようにこの間 15 R- AlN のピークが増大している、という理由から、この条件下では Si 含有率の減少は (3) 式では説明できず、生成したサイアロン粉末の熱分解によるものと考えられる⁹⁾。

Fig. 3. Fraction (wt%*) of lost Si of the powders with soaking time.

以上のように、1350°~1500°C ではいずれも窒化が進行したが、温度によって Si 含有率の減少に差が見られた。

3.2 カーボンの減少と窒化

これまでの結果からサイアロン粉末生成の反応をまとめると、1350°C では窒化のみ ((1) 式) で進行し、1470°C では (1) 式のほか、 SiO の飛散 ((3) 式) を伴って進行すると考えられた。次に、C の減少量を調べ、窒化との関係について定量的に検討した。

まず 1470°C の場合、(1)、(3) 式の反応に基づくとしたとき減少した Si、C、O は SiO と CO の形態で飛散する。そして、 CO となるカーボンの内、窒化に寄

Fig. 4. Variation of C_{total} , C_N and C_{SiO} as a function of soaking time at 1470°C.

Fig. 5. Relation between N content and lost C at (a) 1350° and (b) 1470°C (atm : wt%*/atomic weight of N or C).

● : C_{total} , ○ : C_N

与するもの ((1) 式) を C_N と称し, SiO の飛散に寄与するもの ((3) 式) を C_{SiO} と称した. そのとき C の減少量 (C_{total} と称する) は C_N , C_{SiO} の総和となる. そのため, C_N は C_{total} から C_{SiO} を差し引いて求めた.

$$C_N = C_{\text{total}} - C_{\text{SiO}} \quad (4)$$

その結果, 1470°C での各焼成温度のそれぞれのカーボンの飛散量は図 4 のようになる. 次に, 1350° と 1470°C での N 含有率の増加と C_{total} , C_N の関係を図 5 に示した. 単位の atm は $\text{wt}\%*$ を C, N の原子量で割った値で, 破線は (1) 式に基づく化学量論値である. 1350°C では SiO の飛散をほとんど伴わないため, C_{total} は化学量論値とよく一致した. 一方, 1470°C では C_{total} は化学量論値からはずれたが, C_{total} から SiO の飛散で補正し

Fig. 6. Particle size distributions of the reactant and the sialon powders.

Fig. 7. Scanning electron micrographs of (a) SiO_2 (Denki Kagaku Kogyo K.K.), (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RH40 Iwatani Chemical Industry Co., Ltd.) and the sialon powders ((c) 1350°C , 5 h; (d) 1350°C , 15 h; (e) 1470°C , 0.5 h; (f) 1470°C , 5 h).

た C_N はほぼ化学量論値と一致した。このように、1350°C のみならず、1470°C でも SiO の飛散の補正をすることにより、カーボン還元と窒化はほぼ化学量論的に進行していることが分かった。

3.3 粒径分布と粒子の形状

原料 (SiO_2 と $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ の混合物) 及び 1350°C、15 時間、1470°C、5 時間の焼成後の粉末の粒径分布を図 6 に示した。原料の粒径分布曲線は SiO_2 、 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ 各々の粒径分布と配合量から計算で求めた。焼成粉末はいずれも原料よりも細かい粉末となったが、1470°C、5 時間の方が 1350°C、15 時間よりも細くなった。

図 7 は SiO_2 、 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ 、1350°C で 5、15 時間、1470°C で 0.5、5 時間焼成のサイアロン粉末の SEM 写真である。 SiO_2 は角張った形状で、 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ は丸みを持った形状をしており、両者の大きさにはかなりの差がある。1350°C で 5、15 時間焼成した粉末ではともに SiO_2 のような滑らかな表面の大きな粒子が混在し、原料 (SiO_2 と $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ の混合物) と類似の形状であった。それに対し、1470°C の場合 0.5 時間焼成した粉末中に SiO_2 のような大きな粒子が見られるが、その表面は滑らかでなく、凹凸が見られる。これは C によって SiO_2 が還元された跡と思われる。1470°C、5 時間の焼成では粒径分布曲線が示すように粒子は一般に細かく、 SiO_2 の粗大粒子は見られず、形状は丸みを持ったものとなった。このように 1470°C、5 時間と 1350°C、15 時間では N 含有率の増加はほぼ同じであるものの、粒径及び粒子の形状は大きく異なった。

4. 総 括

SiO_2 、 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ 混合物 (Si/Al 比=1) にカーボ

ンブラックを添加し、窒素気流中 1350°~1500°C で焼成してサイアロン粉末を合成し、以下の結果を得た。

いずれの温度でも β -サイアロンを主成分とするサイアロン粉末が得られたが、焼成温度によりサイアロン粉末の生成挙動に差が見られた。1350°C ではほぼカーボン還元・窒化のみでサイアロン粉末が生成し、また、酸化アルミニウムの生成を伴った。その粉末の形状は原料である SiO_2 、 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ 混合物と類似であった。それに対し、1470°C ではカーボン還元・窒化のほか、 SiO の飛散を伴ってサイアロン粉末が生成し、また、X 相を経て β -サイアロンが生成すると推察した。その形状は原料と異なり、より細かく丸みを持ったものとなった。更に、1500°C ではサイアロンの熱分解も認められた。

謝 辞 本研究に関し貴重な御討論を頂いた岡山大学工学部の高橋克明教授、尾坂明義助教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11, 1135-58 (1976).
- 2) M. Hoch and K. H. Nair, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58, 191-93 (1979).
- 3) 梅林正気, 小林和夫, 片岡良平, 窯協, 88, 469-75 (1980).
- 4) J. G. Lee and I. B. Cutler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58, 869-71 (1979).
- 5) F. K. Van Dijen and R. Metselaar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 16-19 (1985).
- 6) 三友 護, 塩貝達也, 吉松英之, 北見喜三, 窯協, 93, 364-69 (1985).
- 7) Y. Sugahara, K. Kuroda and C. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C247-48 (1984).
- 8) 吉松英之, 三友 護, 三橋 久, 大森蕃三, 矢吹達美, 窯協, 91, 442-49 (1983).
- 9) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 41-46 (1980).