2 成分系化合物添加による反応焼結 Si_3N_4 の低熱伝導化 (第2報)— Al_2TiO_5 添加複合材における酸化温度の焼結体特性に及ぼす影響—

北 英紀・坂口敏章

(株)いすゞセラミックス研究所, 252 神奈川県藤沢市土棚 8

Decrease in Thermal Conductivity of Reaction-Bonded Si_3N_4 by Addition of Binary Compounds (Part 2)—Influence of Oxidation Temperature on Properties of Composites with Addition of Al_2TiO_5 —

Hideki KITA and Toshiaki SAKAGUCHI

Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd., 8, Tsuchidana, Fujisawa-shi, Kanagawa 252

[Received October 14, 1993; Accepted April 5, 1994]

Reaction-bonded composite ceramics was fabricated from Si and Al_2TiO_5 powders, and changes in the microstructure and properties were investigated after oxidation at various temperatures. It was shown that the thermal conductivity decreased with increasing oxidation temperature and reached minimum of 2.6 W/m · K at the oxidation temperature of 800°C. The strength increased with oxidation temperature, and showed maximum of 205 MPa at 1000°C. It was assumed that such behavior of thermal conductivity was related to phase change and reduction in pore volume during oxidation, and the strength was determined by reduction in pore volume.

Key-words: Porous ceramics, Reaction bonded, Ceramic heat insulated engine, Si_3N_4 , Al_2TiO_5 , Thermal conductivity

1. 緒 論

セラミック遮熱エンジン¹⁾において、燃焼室から回収装置に至る経路を低熱伝導材で構成することができれば、遮熱度を更に向上させ、構造を単純にすることが可能となる。従来、低熱伝導材として知られている Al_2TiO_5 あるいは ZrO_2 ^{2),3)} は、それぞれ強度が極めて低い、あるいは高い熱膨張係数に起因する熱応力のために亀裂を生じやすいといった特性上の問題に加えて、高コストであるなどの理由で自動車用エンジン部材としては不適であった。そこで高い強度と低い熱膨張係数を持つ低熱伝導材の候補として反応焼結複合セラミックスについて検討を行うことにした。

一般の反応焼結 Si_3N_4 は、その結晶粒が微細であり、ま

た気孔を有しているといった低熱伝導化に有利な側面と、通常の緻密な Si_3N_4 焼結体が粒界相を有し、粒内に他種元素が固溶しているのに対して、反応焼結 Si_3N_4 は他種元素を含まない Si_3N_4 からなるので逆に熱を伝えやすい側面とを併せもった組織と言える。そこで、他の元素の添加によって、異相を発生させフォノン散乱を大きくさせることが熱伝導率を下げるうえで有効であるとの考えに基づいて研究を行った。前報において酸化物の添加により熱伝導率が低下し、中でも2成分化合物である Al_2TiO_5 が熱伝導率低下に最も有効であることを見いだした⁴⁾。本研究では Si と Al_2TiO_5 の混合粉末を原料として作製した材料に関して、まず酸化により生じる組織上の変化を明らかにし、次にそのような組織の変化に伴う熱伝導率や強度といった特性の変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 原料粉末の作製

表1に使用した原料粉末の粒径と化学組成を示す。平均粒径 $1.3\ \mu\text{m}$ の Si 粉末ならびに $6.1\ \mu\text{m}$ の Al_2TiO_5 粉末を所定量秤量し、混合粉末総重量の1.5倍の蒸留水を加え、 Si_3N_4 ボールを媒体として、ボールミルで約24時間混合した。150°Cの乾燥炉内で十分乾燥させた後、ボールミルを使って約15時間粉碎し、更に目開きが $150\ \mu\text{m}$ のふるいを使って凝集粉を除去し混合粉末を得た。

2.2 成形、焼成、及び酸化条件

混合粉末とアクリル系の熱可塑性樹脂とを加圧ニーダーにより150°Cで約2時間混練した。室温で放置し、冷えて固化した後、回転式の破碎機を使って粉碎したものを成形

Table 1. Grain Size (D_a) and Chemical Composition of Raw Materials

Powders	D_a (μm)	Composition(wt%)								
		Si	Ti	Ca	Fe	Al	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3
Si	1.3	99.21	—	0.11	0.27	0.11	—	—	—	—
Al_2TiO_5	6.1	—	—	—	—	—	55.49	43.32	0.43	0.36

原料として射出成形を行った。このとき、成形に用いた型のキャビティー内寸法は $3.6 \times 4.8 \times 60$ mm, ならびに $\phi 10 \times 5$ mm (おのおの、曲げ強度及び熱伝導率測定試験片作製用) であった。成形体を取り出し 0.39 MPa の N_2 雰囲気中で最高 550°C まで加熱して樹脂を除去した後、焼成炉内に入れ、 0.93 MPa の N_2 雰囲気下で最高 1400°C まで加熱して焼結体を作製した。酸化処理は、大気炉中において 320°C/h で昇温し、所定温度まで加熱した後、その温度で1時間保持という条件で行った。

2.3 強度測定

強度は3点曲げにより測定した。試験片の本数は各酸化処理条件につき20本以上、スパンは30 mm, クロスヘッドスピードは5 mm/minとした。なお、本材料は焼結時の収縮、変形が極めて小さい材料であるため、加工を施さず焼成したままの状態曲げ試験に供した。

2.4 熱伝導率の測定

得られた焼結体を、径方向は焼成したままとし、厚さ方向については 1.5 ± 0.03 mmになるよう研削加工した。熱伝導率は室温でレーザーフラッシュ法により測定した。

2.5 見掛け気孔率の測定

試験片を減圧容器内で水中に沈め、60 mmHg 以下になるまで減圧し、その状態で約48時間保持した。表面に付着した水滴をペーパータオルで軽く拭いた後、重量を測定し、吸水前後での重量の増加量を、その温度における水の密度及び、マイクロメーターを使って測定した寸法から算出した試験片体積で除した値をもとめ、その値を見掛け気孔率とした。

2.6 寸法測定

曲げ試験片の長手方向 (約60 mm) に1/100 mmの精度のノギスをつかって寸法を測定した。寸法測定結果は各条件で作製した試験片について13本の平均値で示した。

3. 結果及び考察

3.1 酸化により生じる焼結体組織の変化

3.1.1 相の変化

X線回折パターンを解析した結果、Siと Al_2TiO_5 の混合粉末 (重量配合比65:35) を原料として、窒化反応焼成した後の試料中には、 Al_2O_3 、 TiO_2 、TiN、 α 、 β - Si_3N_4 が生成していることが分かった。なお、以降、この組成の試料を Al_2TiO_5 35 wt%添加 RBSN (Reaction-Bonded Silicon Nitride) と略記する。原料として用いた Al_2TiO_5 は焼成中における高温 N_2 雰囲気中では Al_2O_3 と TiO_2 に分解するとともに、その分解の過程で雰囲気である N_2 との反応によってTiNが生成したと考えられる。生成相のうち、 Si_3N_4 を除く Al_2O_3 と TiO_2 及びTiNについて酸化温度の上昇に伴うピーク強度の変化を図1に示す。多孔材中ではTiN粒子は酸化雰囲気にさらされることになり、酸化が進行する。そしてTiNのピーク強度は酸化温度の上昇に伴い低下していき、 1000°C でそのピークは完全に消滅している。これはTiNが酸化されて消失し、代わって安定な化合物である TiO_2 に変化したと考えられる。

Fig. 1. Change of TiN, TiO_2 and Al_2O_3 XRD peak intensities with oxidation temperature.

Fig. 2. Weight gain ratio with oxidation temperature.

図2には酸化温度を 1250°C まで変化させたときの、窒化後の重量を基準にした重量増加率の変化を示すが、例えば 800°C あるいは 1100°C で酸化させた場合、おのおの約1.3%、及び5%の重量増加が認められた。 Si_3N_4 のみからなる反応焼結材ではこうした酸化温度域では殆ど重量増加は認められないことを確認しており⁵⁾、図2に示した重量増加はほぼTiNの酸化に起因すると考えられる。なお、加熱温度を 1400°C まで上げて隣接して共存する Al_2O_3 と TiO_2 が反応し、再び元の Al_2TiO_5 に転化することはない。

次に同じ組成の試料について(A)窒化後、(B)窒化後 800°C で酸化、(C)窒化後 1000°C で酸化させた後の試料の研磨面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図3に、またその視野についてX線マイクロアナライザーを使って調べた Al_2TiO_5 の分解生成物の存在状態を図4に示す。図3、図4の結果でみるかぎり、先に報告したと

Fig. 3. Microstructure of sintered body (SEM image).

おり⁴⁾、もともと成形体中で原料として用いた Al_2TiO_5 は分解し、Al のみからなる中心部と、その周囲に Ti の凝集した相の構造からなっていることが分かる。こうしたいわば多重構造の中での各構成相の位置関係は、酸化温度を 800°C、1000°C と上げてても同様であった。先の X 線回折の結果から考えて、Ti リッチな部分は TiN あるいは TiO_2 であり、中心部は Al_2O_3 であると考えられる。

3.1.2 酸化に伴う焼結体中の見掛け気孔率の変化

図 5 に窒化させたまま、及び窒化後最高 1400°C まで大気中で加熱し酸化させた後の焼結体の見掛け気孔率の変化を示す。図 5 の結果から、窒化したままの試料の見掛け気孔率は約 22% であって、その値は 800°C で酸化させた試料との間に顕著な差は認められなかった。更に酸化温度を上昇させるに伴って見掛け気孔率は明らかに減少していき、1100~1250°C で酸化させた場合、見掛け気孔率は 8~9% となった。また、1400°C で酸化させた場合には再びわず

かに増加する傾向のあることが分かる。更にこうした酸化に伴う見掛け気孔率の変化を SEM による観察で確認した。その結果を図 6 に示す。図 5 の結果と一致して、窒化したままの試料には連結気孔が多く見られるが、その量は酸化温度を 800°C、1000°C と上昇させるに伴って減少していることが分かる。

図 7 に酸化後の試料 (長さ約 60 mm) の寸法を測定した結果を示す。酸化温度を 800°C としたときの寸法を 1 とすると、酸化温度を 1000°C としたときにはその寸法は 0.05%、また更に温度を上げて 1250°C とした場合には 0.13% 収縮していることが分かる。なお、各温度で酸化させた後の試料長さの標準偏差は 0.005~0.006 mm と小さく、収縮がわずかに生じるにせよ、そのばらつきは極めて小さいと言える。

前項に述べた相変化ならびに重量変化の測定結果ならびに図 7 に示した寸法変化の測定結果から、酸化温度の上昇に伴う見掛け気孔率の減少は、高温酸化雰囲気中で、不安定な TiN から安定な TiO_2 への変化によりもたらされる体積増加に加えて、試料中に含まれる Al_2O_3 等の添加成分と Si_3N_4 の間でわずかに焼結が進行し、緻密化によって見掛け上の気孔率が減少したと考えられる。なお、図 5 において、1400°C で酸化させた後の試料の見掛け気孔率がやや増加した理由については、図 8 に示すように、試料表面には焼結体中で結合成分であったと思われる光沢のある物質が内部から流出、付着しており、そのために見掛け気孔率がやや増加したと思われる。

3.2 酸化による組織変化がもたらす焼結体の特性の変化

図 9 に Al_2TiO_5 35 wt% 添加 RBSN について、酸化温度の上昇に伴う熱伝導率の変化を示す。これより、熱伝導率は酸化温度を上げるに従って緩やかに低下していき、800°C で酸化した場合に最低の値、2.6 W/m・K を示した。そして 800°C 以上で酸化させた試料の熱伝導率は、酸化温度の上昇に伴い急激に増大する傾向がみられる。3.1 節において、酸化に伴い窒化焼成後に生成した TiN が徐々に TiO_2 に変化してゆくことを述べたが、文献値によると^{6),7)}、TiN と TiO_2 の熱伝導率はそれぞれ 25.1、7.5~10.3 W/m・K であって TiN より TiO_2 の方が低いことから、酸化によって固体中により低い熱伝導率を有する相に変化することになる。一方、酸化温度の上昇に伴い見掛け気孔率は減少してゆく。したがって、酸化の過程においては熱伝導率を低下させる要因と上昇させる要因が同時に生じることになる。そこで 800°C までの酸化温度の上昇に伴う熱伝導率の低下は主として低熱伝導相である TiO_2 の生成に起因し、更に酸化温度を上昇させた場合での急激な熱伝導率の増大は見掛け気孔率の減少によるところが大きいと推察される。

一方、強度に対しては見掛け気孔率の減少が極めて強い影響を及ぼす。図 10 に酸化温度に伴う強度の変化を示すが、強度は酸化温度の上昇に伴い、向上していくことが分かる。これは図 5 の結果に示すとおり、酸化による見

Fig. 4. Distribution of Ti, Al and Si elements in sintered body.

— 6 μ m

Fig. 5. Change of apparent porosity in sintered body with oxidation temperature.

掛け気孔率の減少とそれに伴い、欠陥である気孔サイズの減少によると考える。強度は酸化温度が1000°C付近で最高となり3点曲げ平均強度で205 MPaであった。1200°Cまでの酸化でも強度はあまり変化しないが、酸化処理温度を1400°Cにまで上げると、強度は57 MPaに低下した。こ

2.5 μ m

(A) As-nitrified
(B) Oxidized at 600°C
(C) Oxidized at 1000°C
(D) Oxidized at 1100°C
(E) Oxidized at 1200°C

Fig. 6. SEM images of sintered body oxidized at different temperatures.

Fig. 7. Change of dimension with oxidation temperature.

Fig. 10. Change of strength with oxidation temperature.

Fig. 8. Flowing out of bonding components by oxidizing at 1400°C.

Fig. 9. Change of thermal conductivity with oxidation temperature.

れは図8で示したように1400°Cで酸化後に流出し、表面に付着していた光沢のある物質は元々、焼結体中で結合成分として作用していたと考えられ、その流出により強度が低下したと推察される。

4. まとめ

Si 及び Al_2TiO_5 の配合比がそれぞれ65, 35(wt%) とした混合粉末を原料として、成形後、それを N_2 ガス中で反応焼結させたセラミックス (Al_2TiO_5 35 wt% 添加 RBSN) を酸化させ、組織ならびに特性の変化を調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 800°Cで酸化した場合に熱伝導率は最低の値となり、2.6 W/m·Kとなった。酸化温度の上昇に伴い熱伝導率がいったん下がって再び上昇するのは、見掛け気孔率の減少という熱伝導率を高める要因と、焼結時生成されたTiNの低熱伝導相である TiO_2 への変化という熱伝導率を下げる要因が酸化の過程で生じるためと推察された。

(2) 酸化に伴う見掛け気孔率の減少によって強度は増大し、1000°Cで酸化させたときに最高となって3点曲げ平均強度で205 MPa (熱伝導率 4 W/m·K) を示した。酸化温度を1400°Cとしたときには結合成分が流出するために強度は57 MPaに低下した。

文 献

- 1) 河村英男, 松岡 寛, 原 真治, 日本機械学会第70期全国大会講演論文集, Vol. D (1992) pp. 124-26.
- 2) R. N. Katz, *Mater. Sci. and Eng.*, 71, 227-49 (1985).
- 3) J. Huber and H. Korkemeier, *M & E*, [3], 98-104 (1988).
- 4) 北 英紀, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 388-92 (1994).
- 5) 北 英紀, 大角和生, 山田俊行, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 389-93 (1993).
- 6) サムソノフ監修, “最新酸化物便覧”, 日ソ通信社(1979) p. 119.
- 7) サムソノフ監修, “データブック高融点化合物便覧”, 日ソ通信社 (1977) p. 205.