β' - α' 複合サイアロンの遷移的液相焼結に及ぼす昇温速度の影響

藪田和哉・西尾浩明

NKK 総合材料技術研究所, 210 川崎市川崎区南渡田町 1-1

Effect of Heating Rate on Transition Liquid-Phase Sintering of β' - α' Sialon Ceramics

Kazuya YABUTA and Hiroaki NISHIO

Materials and Processing Research Center, NKK Corporation, 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi 210

[Received July 10, 1995; Accepted September 14, 1995]

The transition liquid-phase sintering is assumed to be a dominant densification mechanism of β' - α' sialon. The liquid is formed by the reaction between silicon nitride, alumina and oxidized layer on the surface of silicon nitride particles. To study the effect of heating rate on densification of β' - α' sialon, green compacts of a silicon nitride powder and boehmite sol were prepared. The density of sintered β' - α' sialons increased with increasing the heating rate. From the above result, it was considered that the transition liquid phase formed by the sintering with a high heating rate survives at a higher formation temperature than the case with a low heating rate.

Key-words : Silicon nitride, Sialon, Densification, Sintering, Transition liquid phase

1. 緒 言

窒化ケイ素やサイアロンは、耐熱衝撃性に優れ、高温高强度であることから、セラミックスガスタービン材料などのエンジニアリング材料として有望視されている^{1)~5)}。中でも窒化ケイ素とアルミナだけを出発物質として得られる β' - α' 複合サイアロンは、高い高温強度と優れた耐酸化特性を有し、注目されている^{6)~11)}。この β' - α' 複合サイアロンは、昇温中に、 Si_3N_4 表面に存在する SiO_2 と添加する Al_2O_3 から液相が形成するが、焼結の進行とともに形成した液相が Si_3N_4 と反応して $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を析出することによって消失する、いわゆる遷移的液相焼結(非平衡液相焼結)である^{12),13)}。この材料を一定の昇温速度で焼結すると、図1に示したように、ある時間経過した時点で液相量

Fig. 1. An assumed amount of liquid phase in β' - α' sialons.

が増えた後に減少する複雑な液相量の推移をとる。したがって、実部品を作製するうえで重要因子である昇温速度によって、遷移的液相の生成温度や消失温度が異なり、この遷移的液相を用いた緻密化にも大きな差が生じると予測される。

そこで、本研究では、焼結時の昇温速度を変えて β' - α' 複合サイアロンを作製してその焼結体の密度について考察した。

2. 実験方法

出発物質は、酸素量1.3 mass%を含む宇部興産製 Si_3N_4 粉末(E10)と日産化学工業製ペーマイトゾルである。使用したペーマイトゾル中の Al_2O_3 含有量は、1200°Cで焼成後の残量から求め、11 mass%であった。両者を Si_3N_4 と Al_2O_3 の重量比が91:9となるように秤量した。分散剤を添加した純水とともに 7.2×10^4 sボールミル混合した。乾燥後に500°C大気中で 5.4×10^4 sか焼した。このか焼体に、純水、有機バインダーを添加してもう一度 7.2×10^4 sボールミル混合し、スプレードライヤーで造粒した。300 MPaのCIP成形で、約 $18 \times 25 \times 80$ mm、約 $37 \times 46 \times 115$ mmの角柱成形体及び約 $\phi 80$ mm $\times 80$ mmの円柱成形体を作製した。得られた圧粉体を、図2に示した異なる昇温速度の3種のパターンで焼結した。いずれのパターンも1500°Cまで 1.67×10^{-1} °C/sの速度で昇温し、圧粉体の内部まで均一になるように 3.6×10^4 s保持し、その後所定の速度で昇温し、窒素ガス、1 MPa下で1850°C、 7.2×10^3 s保持した。

Fig. 2. Sintering time schedule of β' - α' sialons.

3. 結 果

約 $37 \times 46 \times 115$ mm の角柱成形体試料を用いて、昇温速度を変えて作製した焼結体密度結果を図3に示した。昇温速度が高いほど、密度が高くなる傾向がある。なお、図3に示した焼結体を 1850°C , 185 MPa , $7.2 \times 10^3\text{ s}$ の条件でHIPすると、すべての試料が密度 $3.11 \times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ となった。また、焼結体及びHIP体のX線回折による α' 相の定量¹⁴⁾を行ったところ、すべての試料の α' 相比率が22 vol%から25 vol%の範囲に入り、ほぼ一定値を示した。

図4には、図2に示した焼結パターンの中で、 1500°C 以上での昇温速度を $5.0 \times 10^{-2}\text{ }^\circ\text{C/s}$ で焼結した各種試料の密度の結果を示した。図中の数字は、焼結体の寸法を表している。大きな焼結体ほど密度が上がらず、小さい焼結体ほど密度が上がる傾向である。

4. 考 察

図3に示したサイアロン焼結体の密度は、昇温速度が高いほど高密度となった。本来、昇温速度の低い方が、焼結体に与えるエネルギーが大きいはずであり、何らかの原

Fig. 3. A relation between heating speed during sintering and density of sintered sialons.

Fig. 4. Densities of sintered sialons with various dimensions.

Fig. 5. An assumed amount of liquid phase in β' - α' sialons during sintering with high and low heating speeds.

因があって、このような密度の逆転現象が生じたと思われる。ここでは、この原因について考えてみたい。 Si_3N_4 表面に存在する SiO_2 と添加する Al_2O_3 から液相が生成し、その後、液相は Si_3N_4 と反応して $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を析出することによって消失する。前者の液相生成は、物が溶ける反応であるから、短時間でしかもある温度で生じると考えられる。したがって、液相の生成は、昇温速度が異なってもあまり変化しないであろう。一方、後者の液相消失は、 Si_3N_4 と反応して $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を析出させることにより生じるのであるから、核生成と成長を伴う化学反応であり、液相が消失するには、ある程度の反応時間を必要とする。

昇温速度を変化させた焼結において、これら液相の生成と消失が昇温過程で進行した場合には、図5に示したように、高速昇温では、高温まで液相が存在し、低速昇温では、比較的低温で液相が消失してしまうと考えられる。

一方、窒化ケイ素の焼結が液相焼結であること、一般に液相焼結の緻密化が早いことから考えて、本サイアロンの緻密化速度は、液相の生成量の多い時点の温度が最も重要な支配因子であろう。

図3に示した密度の昇温速度依存性は、図5に示した液相生成量の推移で説明される。すなわち、低速昇温した場合には、液相が低温で消失して十分に緻密化しないのに対し、高速昇温した場合には、液相が多い高温状態が保持できることにより緻密化する。

図4に示した試料の大きさを変えた実験は、いずれの試料も圧粉体密度が同一で、しかも大きな試料であっても、表層部と内部の圧粉時の均一性が保たれていることを前提とすると、試料の大きさと焼結密度の関係は以下のように考えられる。小さい試片では、炉の昇温パターンに追従して試料内部まで昇温されるが、試片の寸法が大きくなると試料表面と内部に温度差が生じて、表面より内部の方が昇温速度が低くなる。これは、試料が大きくなるほど、平均的な昇温速度が低くなり、密度が向上しない。

5. ま と め

窒化ケイ素とアルミナを出発物質とした β' - α' 複合サイアロンを焼結する際、昇温速度の高い方が高密度焼結体を得ることができる。これは、低速昇温した場合には、液相

が低温で消失して十分に緻密化しないのに対し、高速昇温した場合には、液相が多い高温状態が保持できることにより緻密化することが原因と推察した。

文 献

- 1) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 2) 小山陽一, 上垣外修己, 窯協, **80**, 327-36 (1972).
- 3) Z. K. Haung, P. Greil and G. Petzow, *Ceramics Int.*, **10**, 14-17 (1984).
- 4) M. B. Trigg and K. H. Jack, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines, Ed. by S. Sōmiya, E. Kanai and K. Ando, KTK Scientific, Tokyo (1983) pp. 199-207.
- 5) D. P. Thompson, W.-Y. Sun and P. A. Walls, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines, Ed. by W. Bunk and H. Hausner, Deut. Keram. Ges., Bad Honnef, FRG (1986) pp. 643-50.
- 6) 梅林正気, 岸 和司, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, **92**, 45-51 (1984).
- 7) 谷 英治, 一ノ瀬弘道, 岸 和司, 梅林正気, 小林和夫, 窯協, **93**, 629-35 (1985).
- 8) 岸 和司, 梅林正気, 小林和夫, セラミックス論文誌, **96**, 546-50 (1988).
- 9) K. Kishi, S. Umebayashi and E. Tani, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2780-84 (1990).
- 10) K. Yabuta, H. Nishio and H. Okamoto, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines, Ed. by V. J. Tennery, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, USA (1988) pp. 622-30.
- 11) K. Yabuta, S. Azuma and H. Nishio, Adv. Mater. '93, I/A: Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Vol 14A (1994) pp. 573-76.
- 12) 薮田和哉, 西尾浩明, 植松敬三, セラミックス論文誌, **99**, 660-64 (1991).
- 13) 薮田和哉, 西尾浩明, 植松敬三, セラミックス論文誌, **103**, 1046-50 (1995).
- 14) 薮田和哉, 西尾浩明, 植松敬三, セラミックス論文誌, **99**, 173-77 (1991).