Y- α' -サイアロンの熱伝導率及び機械特性に及ぼす Sr 添加効果平井岳根・村尾俊裕^{*†}・Manuel E. Brito^{**}・鳥山素弘^{***}・神崎修三^{**}

(株)いすゞ中央研究所, 252-8501 藤沢市土棚 8

^{*}(株)いすゞセラミックス研究所, 252-8501 藤沢市土棚 8^{**}産業技術総合研究所シナジーマテリアル研究センター, 463-8687 名古屋市守山区下志段味字穴ヶ洞 2268-1^{***}産業技術総合研究所, 305-8561 つくば市東 1-1-1Effect of Sr Addition on Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Y- α' -SiAlONTakene HIRAI, Toshihiro MURAO,^{*†} Manuel E. BRITO,^{**}Motohiro TORIYAMA^{***} and Shuzo KANZAKI^{**}

Isuzu Advanced Engineering Center Co., Ltd., 8, Tsuchidana, Fujisawa-shi 252-8501

^{*}Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd., 8, Tsuchidana, Fujisawa-shi 252-8501^{**}Synergy Materials Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2268-1, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687^{***}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi 305-8561

α' -SiAlON containing Sr, having a large ionic radius, was obtained by hot-pressing. Sr was accommodated in α' -SiAlON in conjunction with Y. The effect of adding Sr to Y- α' -SiAlON on thermal conductivity and mechanical properties was studied. Thermal conductivity decreased from 11.9 W/m·K to 6.2 W/m·K with increasing addition of Sr, due to increasing of phonon scattering both in the lattice and at the grain boundary. Bending strength increased from 460 MPa to 860 MPa with increasing addition of Sr. The increase in bending strength can be associated with grain size refinement and fracture toughness. Fracture toughness also increased with increasing addition of Sr.

[Received February 7, 2002; Accepted May 21, 2002]

Key-words : Strontium, SiAlON, Thermal Conductivity, Ionic radius, Lattice defect

1. 緒 言

窒化ケイ素の固溶体であるサイアロンセラミックスは、窒化ケイ素と比較して低熱伝導性を示すことが知られている^{1)~4)}。サイアロンには窒化ケイ素と同様に、 α 型(α' -サイアロン)と β 型(β' -サイアロン)の2種類の結晶形が存在する。 β' -サイアロンは β -Si₃N₄と同じ結晶構造を持ち、SiのサイトとNのサイトそれぞれに、AlとOが置換固溶した化合物である⁵⁾。一方 α' -サイアロンは、 α -Si₃N₄と同じ結晶構造を持ち、AlとOが置換固溶し、かつ、Si₁₂N₁₆単位格子中に2個存在する格子間空隙に希土類元素、ランタノイド元素等が侵入型固溶した化合物である⁶⁾。また、上記の β' -サイアロンと α' -サイアロンが共存する化合物(α'/β' -サイアロン)も存在する。これらサイアロンが低熱伝導性を示すのは、前述の固溶により、Si₃N₄格子中に点欠陥が生じフォノンが散乱されるためである⁷⁾。したがって、固溶量の増加に伴って熱伝導率は低下する^{1),2)}が、機械特性も低下する⁸⁾ため、遮熱構造部材への適用を検討する場合、単純に固溶量を増やすことはできない。

α' -サイアロンと β' -サイアロンを比較すると、同じO置換量では α' -サイアロンの方が低熱伝導性を示す。これは、 α' -サイアロン結晶が前述のように格子間空隙に元素が侵入固溶していることから結晶格子が歪み、粒内でフォノンがより散乱されているためと考えられる。しかし、 α' -サイアロンの一般式M_x(Si, Al)₁₂(O, N)₁₆において、その単相生成領域はM=Yを例にとると、0.33<x<0.67の狭い範囲に限定される^{9),10)}。x値がそれ以下では前述の α'/β' -サイアロンとなる。したがって、熱伝導率を低下させるために固溶量を大幅に増加させることはできな

い。 α' -サイアロン粒内で更にフォノン散乱を増加させるために、より大きいイオン半径を持つ元素を導入することが考えられる。侵入固溶して α' -サイアロンを形成する元素はそのイオン半径が0.1 nm以下とされている^{11),12)}。しかしながら、単独では α' -サイアロンを形成しないCe(イオン半径:0.103 nm)がYと同時に添加することによって α' -サイアロン格子内に一部固溶することが報告されている^{13)~16)}。また、HwangらはSr(イオン半径:0.113 nm)が同様にY, Caと同時に添加することによって α' -サイアロン格子内に固溶することを報告している¹⁷⁾。しかし、これまでそれらの熱特性、機械特性について明らかにされていない。

本研究では、 α' -サイアロンの熱伝導率をより低下させるため、SrとYを組み合わせることで添加することによってY-Sr含有 α' -サイアロン焼結体を作製し、Srの添加量が焼結体の微構造と特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

出発原料として α -Si₃N₄(宇部興産製, SN-E10), AlN(トクヤマ製, F), Y₂O₃(北興化学工業製, 純度99.9%), SrCO₃(和光純薬工業製, 純度99.9%)を用いた。 α' -サイアロンの一般式M_x(Si, Al)₁₂(O, N)₁₆において、総侵入固溶量(x)を0.5一定として、M_x=Y0.50(Sr0), Y0.45Sr0.05(Sr5), Y0.40Sr0.10(Sr10), Y0.35Sr0.15(Sr15), Y0.30Sr0.20(Sr20)となるように、おのおの、出発原料を所定量配合した。このとき、Y, Srのイオン価数はおのおの3価、2価として配合し、窒化物原料中に含まれる酸素量は補正した。各試料の配合組成と化学式を表1に示す。これら配合粉末にイソプロパノールを加えて窒化ケイ素製ボールとともに窒化ケイ素製ポットに入れ、遊星ミルにより2h混合した。得られたスラリーはロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去し、更に100°Cの真空乾燥器で乾

[†] 現在: サソールジャパン(株), 104-6591 東京都中央区明石町8-1
Now with Sasol Japan Co., Ltd., 8-1, Akashi-cho, Chuo-ku, Tokyo 104-6591

Table 1. Compositions of Powder Mixtures Studied

Specimens	Composition /mass%				Formula
	Si ₃ N ₄	AlN	Y ₂ O ₃	SrCO ₃	
Sr0	73.99	16.68	9.33		Y _{0.50} (Si _{9.54} Al _{2.46})(O _{0.96} N _{15.04})
Sr5	74.30	16.11	8.37	1.22	Y _{0.45} Sr _{0.05} (Si _{9.62} Al _{2.38})(O _{0.93} N _{15.07})
Sr10	74.60	15.56	7.42	2.42	Y _{0.40} Sr _{0.10} (Si _{9.69} Al _{2.31})(O _{0.91} N _{15.09})
Sr15	74.91	15.00	6.47	3.62	Y _{0.35} Sr _{0.15} (Si _{9.77} Al _{2.23})(O _{0.88} N _{15.12})
Sr20	75.21	14.45	5.52	4.82	Y _{0.30} Sr _{0.20} (Si _{9.84} Al _{2.16})(O _{0.86} N _{15.14})

燥した後、60 mesh のナイロンふるいを通して均一な混合粉末とした。この混合粉末を BN で被覆した黒鉛型に充填し、0.1 MPa の窒素中、40 MPa の加圧下、1825°C で 2 h ホットプレスを行い、各焼結体を得た。

得られた焼結体について、水中のアルキメデス法による密度測定、JIS R1602 の超音波パルス法によるヤング率測定、CuK α 線を用いた粉末 X 線回折法（リガク製、ロータフレックス X 線回折装置 RD-RB）による結晶相同定、JIS R1601 による 4 点曲げ強度測定、JIS R1607 の圧子圧入法（IF 法）による破壊靱性測定を行った。破壊靱性測定の際、予亀裂発生起点のビッカース圧痕を押込加重 98N で導入し、同時に JIS R1610 によるビッカース硬度の測定も行った。また、JIS R1611 のレーザーフラッシュ法（真空理工製、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 TC-7000）による熱拡散率の測定を行い、熱伝導率を算出した。このとき、密度は前述のアルキメデス法の測定値を用い、比熱容量は 670 J/kg·K 一定とした¹⁸⁾。各焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製走査型顕微鏡、JSM-5800）を用いて観察し、微細組織観察を透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子製、JEM-2010F）を用いて行った。また、粒子の組成分析を TEM 付設の EDX（Noran 社製）を用いて行った。

3. 結果及び考察

表 2 に各焼結体の密度、ヤング率、硬度を示す。得られた焼結体の密度は、理論密度（3290～3300 kg/m³）から考えて十分に緻密な焼結体であった。ここで理論密度は、Si₃N₄（3180 kg/m³）、AlN（3260 kg/m³）、Y₂O₃（5030 kg/m³）、SrO（5010 kg/m³）の重量平均とした。Sr を添加していない Y- α' -サイアロン（Sr0）と比較して、その他の Sr を添加した 4 試料のヤング率、硬度にはほとんど変化がないことから、今回得られた焼結体はいずれも α' -サイアロンの特徴である高弾性、高硬度の特性を持つ焼結体であることが分かった。

図 1 に各焼結体の X 線回折パターンを α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄ の主なピーク位置とともに示す。図中、(○)、(●) で示したピークは α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄ のピーク位置から低角側にシフトしていることからおのおの、 α' -サイアロン、 β' -サイアロンと同定される。Sr0 では α' -サイアロンのピークのみが観察されたのに対し、Sr を添加することによって β' -サイアロンのピークと (■) で示す同定できない相が出現した。

得られた焼結体の破断面の観察結果を図 2 に示す。Sr0 では粒径約 1 μ m の等軸状粒子のみから構成されていたのに対し、その他の焼結体では Sr を添加することによって第 2 相と思われるアスペクト比の高い異方性粒子が出現した。図 1 で示した X 線回折パターンと総合すると、図 2 で観察された等軸状粒子は α' -サイアロンであり、異方性粒子は β' -サイアロン、もしくは同定できなかった相と推定される。また粒子サイズは等軸状粒子、異方性粒子ともに Sr 添加量の増加に伴って小さく

Table 2. Physical Properties of Samples

Specimens	ρ /10 ³ kg·m ⁻³	E/GPa	Hv/GPa
Sr0	3.29	329	21.3
Sr5	3.30	322	21.1
Sr10	3.30	326	21.7
Sr15	3.31	326	20.7
Sr20	3.29	317	21.4

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Sr added Y- α' -SiAlON.
 ○ α' -SiAlON, ● β' -SiAlON, ■ unidentified phase

なった。この粒子サイズの微細化は等軸状粒子、異方性粒子双方が互いに粒成長を阻害しあったためと考える。

図 3 に Sr20 の TEM 観察像を示す。図 2 で示したように α' -サイアロンの特徴的な等軸状粒子がマトリックス粒子として観察されたのに対し、それとは明らかにコントラストの異なる粒子も観察された。図 3 で観察されたマトリックスの等軸状粒子とコントラストの異なる異方性粒子それぞれの EDX による元素分析結果を図 4 に示す。分析結果より、等軸状粒子からはサイアロン結晶格子の骨格を構成する N, O, Al, Si のほかに Y, Sr が検出された。これより等軸状粒子は α' -サイアロンであり、添加した Sr は Y とともに粒内に固溶したことが確認された。一方、異方性粒子からはサイアロン結晶格子の骨格を形成する元素のほかに、Sr のみが検出された。また、等軸状粒子と比較して Al のピーク強度が高かった。 β' -サイアロンからは Sr は検出されないなのでこの分析した粒子は図 1 に示し

Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of Sr added Y- α' -SiAlON.
(a) Sr0, (b) Sr5, (c) Sr10, (d) Sr15, (e) Sr20.

Fig. 3. TEM micrograph of Sr added Y- α' -SiAlON (Sr20) analyzed. (a) Equiaxed grain and (b) anisotropic grain

た同定できなかった相と思われる。この未知相は $\text{SrSi}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{4-x}$ で表されるメリライトの固溶体^{19)~21)}等, SrO ,

Si_3N_4 , Al_2O_3 の化合物が考えられる。以上より, 添加した Sr は α' -サイアロン粒内には全量は固溶せず, 固溶しなかった Sr は図 4(b) に該当する α' -サイアロン組成より Al が高濃度な (Sr, Si, Al, O, N) 化合物を形成したか, あるいはガラス相 (粒界相) を形成したものと思われる。詳細についてはさらなる検討を要する。

Sr 添加量と 4 点曲げ強度, 熱伝導率の関係を図 5 に示す。侵入固溶元素が Y のみの Sr0 で $11.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった熱伝導率は, Sr を添加することによって Sr10 で急激に低下し, Sr15 で今回の試料中最も低い $6.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ を示した。また, Sr0 で 462 MPa であった 4 点曲げ強度は Sr 添加に伴い上昇し, Sr10, Sr15 で約 860 MPa を示した。Sr 添加量をこれ以上増やすと低下し, Sr20 で 655 MPa となった。

熱伝導率低下の理由として, 第一に Sr の α' -サイアロン粒内への固溶が粒内でのフォノン散乱を増加させ, 熱伝導率低下に寄与したことが考えられる。第二に粒子サイズが小さくなったことによる粒界の増加に起因するフォノン散乱の増加, 第 2 相出現による異相間の粒界でのフォノン散乱, 粒界相自体のフォノン散乱効果が考えられる。また第 2 相が α' -サイアロンより低熱伝導性であれば, 複合効果による熱伝導率の低下も考えられる。

本研究で検討した焼結体の 4 点曲げ強度は, 図 4 に示したように Sr 添加量の増加とともに上昇して極大値を示した後, 低下した。強度が上昇した一因として図 2 で示した粒子サイズの微細化が挙げられる。Sr 添加量と 4 点曲げ強度, 破壊靱性値の関係を図 6 に示す。Sr0 で $3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった破壊靱性値は, Sr 添加に伴い上昇し Sr10, Sr15 で約 $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を示した。Sr 添加量をこれ以上増加させると低下し, Sr20 で $3.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となり強度と同様な傾向を示した。これより, 強度向上の他の要因として破壊靱性値の向上が挙げられる。この破壊靱性値の向上は異方性粒子の出現による亀裂の屈曲や枝分かれが促進されたためと思われる。また, この亀裂の屈曲や枝分かれが促進されるためには比較的共有結合性の強い結晶相 (サイアロン) とイオン結合性の強い粒界ガラス相からなる複合体で粒界相の部分を中心に亀裂が進展することが必要である²²⁾。図 2 の破面観察より, Sr 添加量の増加に伴い粒界破壊が多くなると同時に柱状粒子が出現した。この結果と前記に示した理由により破壊靱性が向上したと考える。粒界破壊が多くなったのは, 粒界ガラス相生成により粒界が弱くなったためと考えられる。この粒界ガラス相が多くなりすぎた結果として亀裂の屈曲や枝分かれが起こりにくくなり, Sr20 では破壊靱性値, 4 点曲げ強度が低下したものと思われる。

4. 結 論

Y- α' -サイアロンの Y を一部 Sr に置換することによって Sr を含有する α' -サイアロンを得た。Sr 添加によって熱伝導率が低下すると同時に機械特性が向上し, 熱伝導率の最低値として $6.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 4 点曲げ強度の最高値として 866 MPa を得た。熱伝導率低下の原因として, 粒界, 粒内双方のフォノン散乱の増加と考察し, 機械特性向上の要因として, 粒子サイズの微細化, 及び異方性粒子の出現と粒界破壊による亀裂の屈曲, 枝分かれによるものと推定した。

謝 辞 本研究は経済産業省産業技術環境局が推進する産業技術基盤研究開発プロジェクト「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として, シナジーセラミックス研究体に属する著者らによって行われたものである。研究の一部は本プロジェクトの下にファイナセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術

Fig. 4. Electron dispersive X-ray spectra of (a) equiaxed grain and (b) anisotropic grain.

Fig. 5. Thermal conductivity and bending strength of Sr added Y- α' -SiAlON.

Fig. 6. Mechanical properties of Sr added Y- α' -SiAlON.

総合開発機構より委託を受けて行われたものである。

文 献

- 1) Lange, F. F., Siebeneck, H. J. and Hasselman, D. P. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 454-55 (1976).
- 2) Kuriyama, M., Inomata, Y., Kijima, T. and Hasegawa, Y., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1119-22 (1978).
- 3) Mitomo, M., Hirosaki, N. and Mitsuhashi, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 915-16 (1984).

- 4) Liu, D.-M., Chen, C.-J. and Lee, R. R.-R., *J. Appl. Phys.*, **77**, 494-96 (1995).
- 5) Jack, K. H., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 6) Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. and Jack, K. H., *Nature*, **274**, 880 (1978).
- 7) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics," Wiley-Interscience Publication (1960) pp. 621-24.

- 8) Kobayashi, K., *Kinouzairyo*, **6**, 1-9 (1980).
- 9) Huang, Z. K., Tien, T. Y. and Yen, T. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C241-42 (1986).
- 10) Sun, W. Y., Tien, T. Y. and Yen, T. S., *Comm. Ceram. Soc.*, **74**, 2547-50 (1991).
- 11) Jack, K. H., "Progress in Nitrogen Ceramics," Ed. by Riley, F. L., Martinus Nijhoff Publishers (1983) pp. 45-60.
- 12) Stutz, D., Greil, P. and Petzow, G., *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 335-36 (1986).
- 13) Soderlund, E. and Ekstrom, T., *J. Mater. Sci.*, **25**, 4815-21 (1990).
- 14) Olsson, P. O., *J. Mater. Sci.*, **24**, 3878-87 (1989).
- 15) Ekstrom, T., Jansson, K., Olsson, P. O. and Persson, J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 3-9 (1991).
- 16) Mandal, H. and Thompson, D. P., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1435-38 (1996).
- 17) Hwang, C. J., Susnitzky, D. W. and Beaman, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 588-92 (1995).
- 18) Watari, K., Seki, Y. and Ishizaki, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **97**, 174-81 (1989) [in Japanese].
- 19) Cheng, Y. B. and Thompson, D. P., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 13-21 (1994).
- 20) Cheng, Y. B. and Thompson, D. P., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 343-49 (1994).
- 21) Sun, W. Y., Yan, D. S., Gao, L., Mandal, H., Liddell, K. and Thompson, D. P., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 349-55 (1995).
- 22) Kishi, K. and Umebayashi S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 1086-90 (1994) [in Japanese].