α - Si_3N_4 と水酸化アルミニウム溶液から得た β -サイアロン焼結体の室温強度

岸 和司・梅林正気・小林和夫

(九州工業技術試験所, 841 鳥栖市宿町)

Room Temperature Strength of β -sialon Fabricated Using α - Si_3N_4 Powder and an Aluminumhydroxide Solution

Kazushi KISHI, Seiki UMEBAYASHI and Kazuo KOBAYASHI

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi 841).

β -sialon, with $z=0.5$, was fabricated by hot-pressing of a spray dried mixture of α - Si_3N_4 powder and aluminumhydroxide aqueous solution prepared by hydrolysis and peptization of aluminum-iso-propoxide. Flexural strength, phase composition and microstructure of the sintered bodies have been investigated. Phases identified by XRD in the sintered body were β -sialon and α -sialon. Hydrolyzation of Si_3N_4 during mixing with aluminumhydroxide solution gave an increasing amount of α -sialon compared with a sample prepared without water i. e., aluminum-iso-propoxide dissolved in C_6H_{14} solution. The microstructure study showed that β -sialon consisted of 0.5-2 μm equiaxed grains and a small amount of 2-5 μm plate-like grains which was assumed to be α -sialon. The room temperature flexural strength (3-point bending) was 119 kg/mm^2 . This value was slightly lower than that of β -sialon obtained from aluminum-iso-propoxide solution. However it was remarkably higher than that of β -sialon obtained from Al_2O_3 powder mainly due to a finer and more homogeneous microstructure. The degradation of the strength as compared with β -sialon from aluminum-iso-propoxide solution has been explained by the existence of plate like grains which occurred due to a higher amount of oxygen from the hydrolysis of Si_3N_4 .

[Received August 27, 1987; Accepted December 15, 1987]

Key-words : β -sialon, Aluminum-iso-propoxide, Aluminumhydroxide, Hot-pressing, Flexural strength

1. 緒 言

β -サイアロン焼結体は耐酸化性、高温強度に優れ、窒化ケイ素系焼結体及び炭化ケイ素系焼結体とともに高温構造材料としての実用化が期待されている材料である。著者らは、先に、アルミニウムイソプロポキシド溶液と α - Si_3N_4 粉末の混合液を加水分解、解こう、乾燥、仮焼後ホットプレス¹⁾、あるいは、混合液を噴霧乾燥、仮焼後ホットプレスする^{2),3)}ことによって、出発原料の粉末同士を混合して得られる β -サイアロン⁴⁾より均一な組織を持つ高強度の焼結体が得られることを示した。

一方、アルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる水酸化アルミニウムゾル溶液は均一性に優れ、ゲル化して固化するまで高い均一性を保つことが知られている⁵⁾。したがって、この水酸化アルミニウムゾル溶液中で Si_3N_4 粉末を混合することによって、均一な窒化ケイ素とアルミナの混合粉末が得られると考えられ、それを用いて β -サイアロン焼結体を製造することにより、高強度の焼結体が得られると考えられる。しかし、窒化ケイ素粉末を水を含む溶媒中で混合した場合、窒化ケイ素が加水分解を受けて酸素含有量が増加することが知られており⁶⁾、水酸化アルミニウムゾル溶液中で窒化ケイ素

粉末を混合した場合にも、加水分解によって窒化ケイ素中の酸素含有量が増加すると考えられる。しかし、この酸素量の増加が小さければ、得られる焼結体中の第2相の量が増えるだけで、焼結体の特性を大きく損なうことはないと考えられる。また、水酸化アルミニウムゾルは水溶液であるため、アルミニウムイソプロポキシド溶液に比べて取扱が容易であるという利点がある。

本報告では、アルミニウムイソプロポキシドから得た水酸化アルミニウムゾル溶液と α -窒化ケイ素粉末を用いて β -サイアロン焼結体を作製し、その機械的特性を調べた結果について述べる。

2. 実験方法

実験には東ソー製窒化ケイ素 (α - Si_3N_4 , TS-7, α 率 90%, 平均粒径 0.6 μm) 及び半井化学薬品製アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, 試薬 1 級, 以下 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ と記す。) を用いた。 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 14.21 g を 80°C の蒸留水約 100 ml に加え、加水分解した。溶液を冷却後、1+20 HCl で pH 3 に調整し、一昼夜放置して解こうし、水酸化アルミニウムゾル溶液とした。No. 5 A の沄紙で沄過したこの溶液に α - Si_3N_4 35.80 g を加え、

Fig. 1. Flow diagram of manufacturing process.

ポリエチレン容器中で Si_3N_4 ボールとともに20時間混合した。この混合比は Si/Al 比が $z=0.5$ の β -サイアロンと等しくなるようにしたものである。混合後の懸濁液を噴霧乾燥したのち、空气中で 600°C 、2時間仮焼して原料粉末とした。原料粉末約18gを内法30mm角のカーボンダイスを用いて、 300 kg/cm^2 の圧力下で 1850°C 、1時間ホットプレスして焼結体を作製した。図1に焼結体製造手順の概略図を示した。

得られた焼結体の表面を $\#270$ のダイヤモンドホイールで平面研削した後、アルキメデス法でかさ密度を測定した。

焼結体から約 $4\times 4\times 30\text{ mm}$ の試片を切り出して、各面を $\#600$ のダイヤモンドホイールで平面研削し、引っ張り面の角を $\#800$ の SiC ペーパーで研磨して約 $3\times 3\times 30\text{ mm}$ の曲げ試片とした。曲げ試片を空气中で 1200°C 、2時間熱処理したのち、支点間距離20mmの3点曲げ試験機を用いて、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で曲げ強度を測定した。

IM法⁷⁾で K_{IC} を測定し、粉末X線回折法で焼結体の生成相を同定した。また、焼結体の組織は、曲げ試片の一部を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した。

これらの特性を α - Si_3N_4 及び $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ から得た焼結体^{2),3)}、及び α - Si_3N_4 及び α - Al_2O_3 から得た焼結体¹⁾と比較した。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼結体のかさ密度と生成相

水酸化アルミニウムゾル溶液と Si_3N_4 粉末を混合後噴霧乾燥した粉末中の水酸化アルミニウムの結晶形は、X線回折では確認できなかった。しかし、尾崎ら⁵⁾は、アルミニウムイソプロポキシドを加水分解し、酸性溶液中で保持するとペーサイト($\text{AlO}(\text{OH})$)が生成することを示しており、本実験においても、同様の操作を行って

Table 1. Densities and phases of hot-pressed samples.

Starting material	Density (g/cm^3)	Phases*	Relative intensity**
$\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$	3.14	$\beta(\text{s})+\text{O}'(\text{w})$	0.13
$\text{AlO}(\text{OH})$	3.12	$\beta(\text{s})+\text{O}'(\text{w})$	0.22
α - Al_2O_3	3.14	$\beta(\text{s})+\alpha(\text{tr})$	—

* : $\beta = \beta$ -sialon $\alpha = \alpha$ - Si_3N_4 $\text{O}' = \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (s.s.)** : $\text{O}'(200)/\text{O}'(200)+\beta(110)$

いることから、同じく $\text{AlO}(\text{OH})$ が生成していると考えられる。したがって、以下水酸化アルミニウムゾル溶液と Si_3N_4 粉末を混合して得た焼結体を $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体と記す。

表1に、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体のかさ密度及びX線組成を $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 及び Al_2O_3 を用いた焼結体と比較して示した。

得られた焼結体は、いずれも吸水率0.01%以下のほぼ密なものであった。 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 及び Al_2O_3 を用いた焼結体のかさ密度はいずれも 3.14 g/cm^3 であったが、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体では 3.12 g/cm^3 で、やや小さかった。

得られた焼結体の結晶相は、 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 及び $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が β -サイアロンと O' サイアロン、 Al_2O_3 を用いた焼結体が β -サイアロンと少量の α - Si_3N_4 であった。 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図上では、これらの焼結体中の結晶相はいずれも β -サイアロンと O' サイアロンである。しかし、 Al_2O_3 を用いた焼結体では原料粉末の分散が不均一であるため、相対的に Si_3N_4 過剰の部分では α - Si_3N_4 が残留し、また Al_2O_3 過剰の部分では、 z 値の大きな β -サイアロンや X 相あるいは X 相類似の組成を持つガラス相を生成し、 O' サイアロンの生成量が極めて小さかったと考えられる。

O' サイアロンのX線強度の比($\text{O}'(200)/\text{O}'(200)+\beta(110)$)は、 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ を用いた焼結体が0.13、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が0.22で、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の方が O' サイアロンの生成量が大きく、水溶液中で Si_3N_4 粉末を混合することにより Si_3N_4 が加水分解を受けたことを示している。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の密度は約 2.82 g/cm^3 である⁸⁾。ここで仮に O' サイアロンの密度を2.82、 $z=0.5$ の β -サイアロンの密度を 3.17 g/cm^3 として計算すると、 3.14 g/cm^3 の密度値を示した $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ を用いた焼結体は、約8.6%の O' サイアロンを含むことになる。出発原料の Si_3N_4 は1.2%の酸素を含んでおり、これが SiO_2 として存在し、この SiO_2 が(1)式のように $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を生成すると

すれば、原料粉末の Si_3N_4 は、92.50% の Si_3N_4 と 7.50% の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ になる。原料 Si_3N_4 中の酸素量は、保管中に空気中の水蒸気によって加水分解を受け増加していると考えられる。ちなみに、酸素量が、1.5% としたときの割合はそれぞれ 90.64%, 9.36% となる。また、添加した Al_2O_3 は、 Si_3N_4 及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 双方に固溶して、それぞれ β -サイアロン及び O' サイアロンになることから、各サイアロンの生成量に対する寄与はそれほど大きくないと考えられる。これらのことから、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体では、生成した O' サイアロンの量は、原料 Si_3N_4 粉末中の酸素量に依存し、その酸素量は 1.2~1.5%, O' サイアロンの量は 7~9% であると推定される。

一方、X 線の相対強度から、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の 0.22/0.13 倍の O' サイアロンを含むとすると、14.6% の O' サイアロンを含むことになる。この割合で O' サイアロンの密度を 2.82, $z=0.5$ の β -サイアロンの密度を 3.17 g/cm^3 として計算すると、焼結体の密度は約 3.12 g/cm^3 となり、これは得られた焼結体の密度の実測値と等しい。

以上のようなことから、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体は、約 15% 程度の O' サイアロンを含むと推定される。また、この値から前記のようにして原料 Si_3N_4 中の酸素量を推定すると約 2.4% となり、水酸化アルミニウムゾル水溶液中で Si_3N_4 粉末を混合することによる、原料混合粉末中の酸素量の増加は、それほど大きくないことが推定される。

3.2 焼結体の組織

$\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体を光学顕微鏡で観察した結果、 Al_2O_3 を用いた焼結体で見られた黒色斑点部分¹⁾は見られず、ほぼ均一な組織を持つことが推定された。

図 2 に、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体及び Al_2O_3 を用いた焼結体の破断面の腐食組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真で示した。

$\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体は β -サイアロンと思われる 0.5~2 μm の六角柱状の結晶粒と、図中矢印で示したような長さ 2~5 μm の板状粒子からなっていた。 O' サイアロンは板状に粒成長することから⁹⁾この板状粒子は O' サイアロンと考えられる。 Al_2O_3 を用いた焼結体の場合、 O' サイアロンと思われる板状粒子は図 2 (2) に示すように粗大な板状粒子の集合体として見られる。 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体では、混合が均一に行われたことにより、そのような粗大粒子の集合体を生成せず、 O' サイアロンは比較的小さな粒子として個々に存在していると考えられる。これらの板状粒子は主に破断面に平行な状態で観察され、破断面に対して角度を持った状態ではほとんど見られなかった。

また、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体では、 Al_2O_3 を用いた焼結体に比べて、腐食処理によって除かれる粒界相の量は少なく、また、その分布も均一であった。このことも $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶液と Si_3N_4 粉末を混合して焼結体を製造することが焼結体組織の均質化に有効であることを示している。

3.3 焼結体の機械的特性

表 2 に、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の曲げ強度、硬度

Table 2. Mechanical properties of hot-pressed samples.

Starting materials	Flexural strength (kg/mm^2)	Hv (kg/mm^2)	K_{IC} ($\text{MNm}^{-3/2}$)
$\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$	151.5	1630	3.3
$\text{AlO}(\text{OH})$	118.9	1590	3.0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	49.4	1600	3.2

Fig. 2. SEM photographs of fractured surfaces (etched with $\text{HF} + \text{HNO}_3$ at 25°C for 30 min).

(1) $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Si}_3\text{N}_4$ (Arrow showed plate like grains),

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4$

及び K_{IC} の値を $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 及び Al_2O_3 を用いた焼結体と比較して示した。

$\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の強度は 119 kg/mm^2 で $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の 152 kg/mm^2 に比べてやや小さかったが、 Al_2O_3 を用いた焼結体の 49 kg/mm^2 よりはるかに大きかった。また、曲げ試験に供した 8 本の試片のうち、5 本が表面の加工傷と思われる部分から破断し、3 本が内部の欠陥部分から破断していた。表面の加工傷から破断した試片の平均値は 106.1 kg/mm^2 ($80.9 \sim 124.9 \text{ kg/mm}^2$)、内部の欠陥部分から破断した試片の平均値は 140.2 kg/mm^2 ($134.7 \sim 145.1 \text{ kg/mm}^2$) で、内部欠陥から破断した試片の方が高い強度を示した。

各焼結体のビッカース硬度は、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が 1590、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体が 1630、 Al_2O_3 を用いた焼結体が 1600 kg/mm^2 で、各焼結体間に大きな差はなかった。

$\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の K_{IC} は $3.0 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ で、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の 3.3 及び Al_2O_3 を用いた

焼結体の $3.2 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ に比べてやや小さかった。

3.4 破断面の観察

図 3 に、焼結体の破断面の SEM 写真を示した。

焼結体の破断面は大部分が粒内破壊した部分で占められ、所々に亀裂の伝ば経路に平行な粒界が見られただけであった。また、図 2 に示したように、 O' サイアロンと思われる板状結晶も破断面に平行なものだけしか見られなかった。このことから、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の破壊では、亀裂はほとんど粒内を進み、亀裂の進行方向に平行に近い粒界が存在したときに粒界を進むと考えられる。したがって、 O' サイアロンと思われる長い板状結晶が焼結体中に存在することは好ましくないと言える。

窒化ケイ素又はそれに少量のアルミニウム及び酸素が固溶した β -サイアロンは共有結合性が強く、本来靱性に乏しい物質である。いわゆる高靱性窒化ケイ素焼結体では、破壊に際して亀裂が結晶粒界を走り、それによって亀裂が複雑に屈曲しあるいは枝分かれすることによって靱性が増加している¹⁰⁾。これは窒化ケイ素の結晶粒と粒界との相互作用によるもので、窒化ケイ素本来の性質ではないと言える。したがって、焼結体の靱性値が増加しても強度は増加しないかあるいは減少する。それに比べて、本実験で得た β -サイアロン焼結体は靱性値は小さいが強い強度値を有している。また、破断面のほとんどの部分が粒内破壊をしていることから、結晶粒それ自体の特性がより顕著に焼結体の機械的特性に現れていると言える。

図 4 に、内部欠陥から破断した試片の破壊発生源の SEM 写真を示した。

破壊発生源は焼結体の他の部分よりやや大きい $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の結晶粒が数個集まった部分であった。この部分の大きさは約 $10 \mu\text{m}$ 程度であり、 Al_2O_3 を用いた焼結体のそれに比べて非常に小さく、強度も内部欠陥から破断し

Fig. 3. SEM photograph of fractured surface.

Fig. 4. SEM photograph of fracture origin ($\sigma = 134.7 \text{ kg/mm}^2$: arrow showed fracture origin).

た試片の平均値で 140.2 kg/mm^2 と高い値を示している。また、この値は同程度の大きさの内部欠陥を持つ $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の強度³⁾とほぼ等しい。このことは $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体とほぼ同じ強度値を持つことを示しており、 Si_3N_4 の加水分解によって O' サイアロンの生成量が増加したことが焼結体の強度そのものにはあまり影響を与えていないことを示唆している。

しかし、表面の加工傷と思われる部分から破断した試片では平均強度 106.1 kg/mm^2 と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の約 150 kg/mm^2 に比べて小さい。このことは、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体より加工傷の影響を受けやすいことを示している。また、 K_{IC} は、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の 3.3 に比べて $3.0 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ とやや小さくなっていることから、同様の加工を施した場合、生成する加工傷が大きくなることが考えられる。 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体との差は、 O' サイアロンの生成量、すなわち板状結晶の生成量の違いであることから、先に述べたように、加工によって亀裂が入る際に、亀裂の進行方向に平行な粒界を持つ板状粒子の量が多ければ、加工傷の大きさは大きくなると考えられる。そして、このことによって、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の強度及び K_{IC} が小さくなったと考えられる。

4. ま と め

水酸化アルミニウム ($\text{AlO}(\text{OH})$) 水溶液と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末をホットプレスして β -サイアロン焼結体を作製した。得られた焼結体の室温における曲げ強度及び組織を調べて次の結果を得た。

(1) $\text{AlO}(\text{OH})$ 水溶液中で Si_3N_4 粉末を混合することにより Si_3N_4 が加水分解を受け、焼結体中の O' サイアロンの生成量が増加するが、その程度は小さい。

(2) 焼結体の強度は 119 kg/mm^2 で $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体のそれに比べてやや小さかったが、 Al_2O_3 粉末を用いた焼結体よりは大きかった。

(3) 焼結体の K_{IC} は、 $3 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ で $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体の 3.3 よりやや小さかった。また、焼結体の硬度は、 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体が 1590, $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体が 1630, Al_2O_3 を用いた焼結体が 1630 kg/mm^2 で各焼結体間に大きな差はなかった。

(4) $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いた焼結体の強度及び K_{IC} が $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた焼結体よりやや小さかったのは、 O' サイアロンと思われる板状結晶の生成量が増加したためであると考えられた。

文 献

- 1) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, 93, 629-35 (1985).
- 2) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, 94, 179-82 (1986).
- 3) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, 95, 630-37 (1987).
- 4) 梅林正気, 岸 和司, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, 92, 35-41 (1984).
- 5) 尾崎義治, 秀島正明, 材料, 26, 853-57 (1977).
- 6) 菅野善則, 鈴木和夫, 桑原弘孝, 窯協, 91, 386-88 (1983).
- 7) 新原皓一, セラミックス, 20, 12-18 (1985).
- 8) I. Sekerciogulu and R.R. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 590-93 (1979).
- 9) 梅林正気, 私信.
- 10) 例えば, E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and M. Nishijima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1311-15 (1986).