β' - α' 複合サイアロンの組織，機械的性質に及ぼす 焼結体作製プロセス時の酸化の影響

薮田和哉・西尾浩明・植松敬三*

NKK 中央研究所, 210 川崎市川崎区南渡田町

*長岡技術科学大学, 940-21 長岡市上富岡町

Effect of Process-Related Oxidation on Microstructure and Mechanical Properties of β' - α' Sialon Ceramics

Kazuya YABUTA, Hiroaki NISHIO and Keizo UEMATSU*

Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi 210

*Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 940-21

[Received November 30, 1990; Accepted May 23, 1991]

To study the effect of process-related oxidation on microstructure and mechanical properties of β' - α' sialon, green compacts of a Silicon nitride powder and boehmite sol were prepared through mixing, calcination and dewaxing processes, followed by sintering and HIPing. With progressive oxidation of the Silicon nitride powder in processing, the amount of α' -phase increased and the grain size of α' -phase was changed. With increasing amount of α' -phase in the sintered body, the lattice constants of β' -phase and the hardness increased. The high temperature flexural strength of β' - α' sialon ceramics was governed by mixing conditions rather than by the α' -phase ratio.

Key-words : β' - α' sialon, Silicon nitride, Si_3N_4 , Boehmite, HIP, Microstructure, Strength, Hardness, Mechanical properties

1. 緒 言

サイアロン材料は，炭化ケイ素や窒化ケイ素とともにエンジン用セラミックスとして有望視されている^{1)~5)}。中でも窒化ケイ素に助剤としてアルミナだけを添加して得られる β' - α' 複合サイアロンは，高い高温強度と優れた耐酸化性を有し注目されている^{6)~13)}。最近の研究によりこのサイアロンでは，窒化ケイ素に含まれるわずかな酸素量により， β' 相と α' 相の相比や機械的性質が変化することがわかってきた^{6),7)}。このサイアロンに影響を及ぼす酸素量とは，窒化ケイ素粉の酸素含有量ばかりでなく，焼結前の製造プロセス中に生じる窒化ケイ素粉の酸化反応をも考えなくてはならない。すなわち，焼結に供する圧粉体の化学組成， Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 を明らかにすることが重要である。しかし，これまで直接分析で酸素含有量を求めようとしても，分析操作における粉碎時に酸素含有量の増加や粉碎器からの不純物の混入がおきる問題がある。したがって，セラミックスの一般的な製造方法である，混合，乾燥，成形，脱脂，焼成に至る各工程での酸素含有量を湿式分析で正確に調べることは極めて困難である。

著者らは最近，サイアロン中の α' 相の定量法を見だし，その方法により焼結体中に存在する α' 相の量から逆

に試料に含まれる酸素量を間接的に推定でき，プロセス中に生じる酸化も調べられること，酸素含有量をHIP体中に存在する α' 相の量で代表させることができることを報告した⁶⁾。この方法を用いることにより，混合条件や脱脂条件が焼結体にどのような影響を及ぼすかを調べる際， α' 相の量を一つのパラメータとして取り扱うことができ理解しやすい。そこで，本研究では，セラミックス製造プロセスを変化させた三つの試料を作製し，各製造条件と組織，機械的性質の関係を α' 相の量で整理して検討した。

2. 実験方法

試料の作製フローを図1に示した。出発原料には α - Si_3N_4 粉末（宇部興産，酸素量1.1 wt%）とアルミナゾル（日産化学）を用いた。アルミナゾル中の含有アルミナ量は1200°Cで焼成後の残量から求めた。両者を Al_2O_3 残存量9 wt%になるように精秤し，純水とともに混合した。混合にはかくはん型ボールミル（Hard）とボールミル（Soft）を用い，前者では6時間，後者では20時間の混合を行った。混合物は110°Cで乾燥後，0.5 mmのふるいを通した後，500°C又は900°C，空气中，2時間仮焼した。これを再度，前述した混合器で純水とともに混合した。混合物は110°Cで乾燥後，0.5 mmのふるいを通し，金型を用いて30 MPaで仮成形（25×80×20 mm）した後，300 MPa

Fig. 1. β' - α' sialon process flow.

Table 1. β' - α' sialon process conditions.

process	Mixing Method	Calcinated Temp. (°C)	Dewaxed Temp. (°C)
A	Soft	500	500
B	Hard	900	500
C	Hard	900	900

でCIPして成形体とした。この成形体を大気中で500°, 900°Cで各々2時間脱脂処理して焼結した。表1には、各試料のプロセス条件を示した。得られた圧粉体を、1900°C, N₂, 1 MPaの条件下で2時間焼結させ、更に1900°C, Ar-N₂混合ガス190 MPa (N₂分圧20 MPa), 2時間のHIPを施し、約20×65×15 mmの寸法の β' - α' 複合サイアロンを作製した。 α' -サイアロンの定量はX線回折のピークから既報の解析法を用いて以下のとおり行った。X線回折は鏡面研磨した切断面に直接X線を照射することにより行った。焼結体中の α' 相の割合は β -Si₃N₄の(101), (210)面とSi₂N₂Oの(110), (020)面の回折ピークの反射積分強度から次式で求めた

$$(\alpha' \text{ 相率}) = \frac{|\alpha'_{110}| + |\alpha'_{020}|}{|\alpha'_{110}| + |\alpha'_{020}| + |\beta'_{101}| + |\beta'_{210}|} \times 100$$

X線回折から求めた α' 相率とEPMA写真の画像解析結果から求めたO²相の体積分率との関係⁶⁾を用いて、各試料の α' 相体積分率を求めた。更に研磨面をEPMAで観察し α' 相の形態を調べた。焼結体の一部は粉碎し、X線回折により金属Siを内部標準として β' 相の格子定数を測定した。機械的性質として、荷重20 kg, 15秒の条件でのビッカース硬さとJIS規格に準じた大気雰囲気下での1350°Cにおける3点曲げ試験を行った。

また、焼結時に生じる相を調べるために表1中のプロセスA, Bで作製した脱脂体をN₂, 1 MPaの条件下で1700°C, 1800°Cに到達後、それぞれ5分間焼成したもの、及び1900°C 2時間焼成した試料について、X線回折で相の同定を行った。

更に、HIP体の各相の平均組成を知るために、プロセスBで作製したHIP体を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。TEM中で電子線回折で β' 相, α' 相と確認された粒、各5粒子ずつ分析し、Alの濃度を求めた。ただしSiとAlの総和を1として、Alをwt%として求めた。

3. 結 果

表2に、各製造プロセスで作製した試料のHIP後の密度と α' 相の体積分率を示した。検討したプロセスではA, B, Cの順で混合や加熱の条件が厳しくなり、酸化が激し

Table 2. Density and α' -phase ratio after HIPing in β' - α' sialon.

process	Density after HIP (g/cm ³)	α' ratio after HIP (vol%)
A	3.123	19.4
B	3.083	24.1
C	3.033	32.0

い。表においては、密度はこの順に低下し、 α' 相体積分率は逆にこの順に増加する。

図2は、各プロセスで作製した試料の α' 相体積分率と β' 相の格子定数の関係である。ばらつきはあるが、 β' 相の格子定数は α' 相体積分率の増加に従って、*a*軸, *c*軸ともにはほぼ直線的に増している。一方、図には示さないが α' 相の格子定数は、 α' 相の体積分率の増加とともに増す傾向にあったが、その格子定数のばらつきは非常に大きかった。

図3は、各プロセスで作製した試料研磨面のEPMA(反射電子像)写真である。 α' 相体積分率の増加とともに、写真上の暗部に該当する α' 相の面積割合が増加する

Fig. 2. Effect of α' -phase contents on β' -sialon lattice constants for the HIPed specimen.

Fig. 3. Electron-probe microanalyzer pictures of β' - α' sialons after polishing. (A) process A, (B) process B, (C) process C.

とともに、その寸法が変化する。 α' 相の寸法は、 α' 相体積分率19.4 vol%の得られるプロセスAで約15 μm 、24.1 vol%のプロセスBで約3 μm 、32.0 vol%のプロセスBで約8 μm であった。

表3には、TEM中で分析したときの β' 相、 α' 相の各5粒子のAlの平均組成を示した。 β' 相ではAlの濃度が8~13 wt%の範囲であったが、 α' 相では、2~4 wt%であった。

図4中に黒丸及び黒三角印で示したのは、各プロセスで作製した試料の1350°Cにおける3点曲げ強度と硬度である。 α' 相体積分率の増加とともに、硬度は直線的に高くなるが、高温強度は極大をもち、24.1 vol%のプロセスBで最高値650 MPaとなった。

表4にA, Bプロセスで作製した試料の1700°C及び1800°Cで5分間の焼結で止めた試料、あるいは1900°Cで2時間焼結した試料中の相を示した。X相は焼結温度1800°Cにおいて、プロセスAでは残存するが、プロセスBでは検出されない。 α' 相はプロセスAでは1800°Cでも析出しませんが、プロセスBでは1700°Cで析出している。

Table 3. EDX analysis of the specimen prepared by process B condition.

	Al content (wt%)
β' -sialon grain	8-13
α' -sialon grain	2-4

Fig. 4. Effect of α' -phase contents on 3-point bending strength at 1350°C and Vickers hardness for the HIPed specimen.

Table 4. Phase compositions of the specimen prepared by processing (A) and (B) with different sintering temperature.

Process	Sintering Conditions		
	1700°C 5min	1800°C 5min	1900°C 2hour
A	α, β, x	α, β, x	β, o
B	α, β, x, o	α, β, o	β, o

4. 考 察

4.1 プロセスによる HIP 体の密度の違い

表2に示したように製造プロセスにより、HIP後の密度が大きく変化する。図3のEPMA(反射電子像)写真では、気孔は認められず、すべてのプロセスにおいて試料は十分に緻密化している。また、 α' 相の密度2.815 g/cm³¹⁴⁾、及び β' 相($z=1$)の密度3.123 g/cm³¹⁵⁾から判断して、この密度の違いは、構成相中の α' 相の比率が密度に反映したものと考えられる。

一方、この密度の違いは、どのプロセスも出発原料が同一であるから、製造プロセス中に生じる窒化ケイ素の酸化反応に起因すると考えられる。本研究において窒化ケイ素粉の酸化反応が生じる主な工程は、アルミナゾルとの混合工程、空気中での仮焼工程、仮焼後の再混合工程、脱脂工程である。当然のことながら、900°Cでの脱脂を行ったプロセスCは500°Cでの脱脂を行うBより酸素含有量が多い。また、プロセスAは、混合工程、仮焼工程、再混合工程において、Bに比べて窒化ケイ素粉の酸化反応が抑えられ、酸素含有量が少ない。酸素含有量の違いが α' 相生成量変化をもたらし、HIP体の密度変化をもたらしたと考えられる。

4.2 プロセスによる酸化と β' 相の格子定数の増加

図5にNaikらの報告した状態図¹⁶⁾の一部と、本研究での出発組成を示す(a点)。原料窒化ケイ素粉末は1.1 wt%の酸素を含むため、出発組成はSi₃N₄ 89.1 wt%, SiO₂ 1.9 wt%, Al₂O₃ 9.0 wt%として表した。プロセス中で酸化反応が生じて陽イオンの比(Si/Al)は一定に保たれるので、陰イオンの比(O/N)のみが変化すると考えられる。系の平均組成は図中のa点から、酸化の進行に従って、順にb, c, d点とSiO₂側に移行する。図5上のこれらの点は、すべて β' 相と α' 相の2相共存領域にある。この2相共存領域内には、図5中に示したようにタイライン(β' 相と α' 相の平衡組成を結ぶ線)が存在すると考えられる。これらタイラインは、酸素含有量の増加する、すなわちa点からd点に移ると、Si₃N₄の反対側に動き、このタイラインと β' 相の交点は、徐々にSi₃N₄から離れる方向に動く。この交点はa, b, c, d点組成の平衡に存在する β'

Fig. 5. Compositions investigated in present work shown as a part of Si₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AlN phase diagram. a: Composition calculated from starting materials. b-d: Compositions of sintered bodies having various oxygen contents.

相の組成であるから、酸素含有量が多くなるに従い、 β' 相 ($\text{Si}_{6-2z}\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}_{8-2z}$) における z 値が大きくなると考えられる。また、三友らは、 β' 相の z 値の増加に従い β' 相格子は広がることを示している¹⁵⁾。したがって、 α' 相が増加するに従い格子が広がるのは、平衡に存在する β' 相の z 値が大きくなったためであると考えられる。

一方、図5に示したタイラインは互いに交差しないことと、 α' 相生成量の増加とともに、 z 値が増す実験結果から考えると、 α' 相中への Al_2O_3 の固溶限は、出発組成中の Al_2O_3 含有量より低く、 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ で表せば、 $x=0.167$ より小さくなくてはならない。このことは、Trigg らの示した $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ における固溶限が $x=0.15$ とした結果⁴⁾ と一致する。なお、実験では α' 相の増加とともにその格子定数も若干増す傾向があったが、その回折ピークが小さく測定誤差が大きいため、この相における変化は今後の検討課題とする。

4.3 プロセスによる酸化と組織の違い

図3のEPMA (反射電子像) で示したとおり、プロセスAとBでは α' 相の大きさが明確に異なっている。この大きさの違いを生じさせる原因として(1)混合効果の違い、(2)酸素含有量の違い、が考えられる。混合の不十分なプロセスAの方が α' 相が大きくなり、均一混合のプロセスBの方が α' 相が小さいと考えられる。しかし、既に報告したとおり、同一条件で混合し酸化条件を変えることにより α' 相量を変化させた試料では、 α' 相の平均長径寸法は、その体積分率11.0~23.1 vol%の範囲において、 α' 相の体積分率の増加とともに減少した⁶⁾。本研究でも、 α' 相の量19.4 vol%のプロセスAと24.1 vol%のプロセスBでは前報と同じ傾向が認められることから、 α' 相の寸法の違いは、混合効果の違いでも説明できるし、酸素含有量の違いでも説明できる。

表4で示した相は、焼結後常温に降ろしてきたときの相である。X相は、Naik らの状態図¹⁶⁾において1800°Cでは存在しないから、この相は焼結中は液相で存在し冷却中に析出したものと考えられる。表4の結果は、プロセスAではプロセスBに比べて α' 相が析出しにくく液相の寿命が長いことを示している。この現象も混合効果の違い、すなわち、プロセスAではプロセスBに比べて混合が不十分だから液相の寿命が長いと考えられる。しかし、酸素含有量の違いでも説明することができる。焼結中に生成する液相は、 Al_2O_3 と SiO_2 の酸化物に窒化ケイ素が若干溶け込んだ組成であろう。プロセス中の酸化の激しいプロセスBの方がプロセスAに比べて SiO_2 量が多いから、生成する液相中のAl含有量が低い。4.2節に示したように α' 相のAl含有量は平均組成より低い。陽イオンの比 (Si/Al) に着目すると、プロセスBの生じる液相の方が、プロセスAよりも α' 相の組成に近いこととなる。液相組成と α' 相組成の差の少ないプロセスBが差の大きなプロセスAより析出が早いことで、液相寿命の違う現象を理解することができる。

4.4 相比と機械的性質

1350°Cにおける3点曲げ強度は、 α' 相量が24.1 vol%のところで最大値をもった。この現象を考察するには、4.3節の考察同様に混合の効果と酸素含有量の違いの両面について検討する必要がある。図4中に本実験と同一原料を用いて作製した成形体を、温度を変えて脱脂することにより酸素量を制御した試料の1350°Cにおける3点曲げ強度と硬度⁷⁾を白ぬきで示した。なおその実験では、混合をボールミルで20時間行ったのちバインダーを加えてスプレードライにより造粒しているため、成形体内の粉体のパッキングは本研究のプロセスAにおけるものより均一と考えられる。前回の試料系では、脱脂温度だけをパラメータにしているため、窒化ケイ素とアルミナの混合状態は一定に保たれている。前回の結果から、混合状態がならば1350°Cにおける3点曲げ強度は、 α' 相の存在量に従って低下することが分かる。今回の結果においてもプロセスBとCは、同じくはん型ボールミルを用いており、混合状態はほぼ同一で酸素含有量だけが異なる試料である。プロセスBの方がCよりも高強度を示したのは、HIP体に存在する α' 相が少ないことが原因であり、酸素含有量の違いが原因と考えられる。 α' 相の量の観点では、プロセスAの1350°C 3点曲げ強度は、プロセスBより高強度が期待されるが、実験では強度が低かった。これは、混合の不均一性によるものと予想される。なお、常温強度について各5本ずつの実験を試みたが、ばらつきが大きく、プロセスによる差が認められなかった。この常温破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、ほとんどの試料で試験片作製時の加工傷と思われる表面傷から破断しており、この常温強度はプロセスによる差を示していないと判断し本論文から除外した。これに対して、1350°Cでは、各プロセスともに強度のばらつきは約5%以内に入り、プロセスの差を示しているものと判断した。また、この1350°C破面をSEMで観察したが、破面が酸化し、破壊の起源を特定することができなかった。

一方、硬度は、前回及び今回の実験とも α' 相の増加とともに、直線的に高くなる傾向を示した。このことは、Larker¹⁷⁾らの示した α' 相の硬度が β' 相より高いことと一致し、硬度は、相の存在割合により支配されて、他の因子に鈍感な物性と考えられる。

5. まとめ

窒化ケイ素粉とアルミナゾルを出発物質として、混合条件と仮焼条件、脱脂条件を変えて、緻密質サイアロン試料を作製し、各条件と組織、機械的性質の関係について調べた。この結果、以下のことが明らかになった。

(1) プロセスの酸化が激しいほど、焼結体中の α' 相の量は増加する。

(2) 同一出発原料であってもプロセスの違いにより α' 相の析出挙動や焼結途上に生成する遷移的液相の寿命が大きく異なる。

(3) 焼結体中の α' 相の量は増加するに従い、 β' 相の格子定数が増加する。

(4) 硬度は, 相の存在割合により支配されるが, 高温強度は, 相の存在割合以外にも混合条件の影響を強く受ける.

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'l*, **10**, 14-17 (1984).
- 4) M. B. Trigg and K. H. Jack, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines (1983) pp. 199-207.
- 5) D. P. Thompson, W. -Y. Sun and P. A. Walls, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines (1986) pp. 643-50.
- 6) 藪田和哉, 西尾浩明, 植松敬三, セラミックス論文誌, **99**, 173-77 (1991).
- 7) K. Yabuta, H. Nishio and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 884-86 (1991).
- 8) 梅林正気, 岸 和司, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, **92**, 45-51 (1984).
- 9) 谷 英治, 一ノ瀬弘道, 岸 和司, 梅林正気, 小林和夫, 窯協, **92**, 675-79 (1984).
- 10) 岸和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, **93**, 629-35 (1985).
- 11) 岸 和司, 梅林正気, 小林和夫, セラミックス論文誌, **96**, 546-50 (1988).
- 12) K. Kishi, S. Umebayashi and E. Tani, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2780-84 (1990).
- 13) K. Yabuta, H. Nishio and H. Okamoto, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines (1988) pp. 622-30.
- 14) JCPDS Powder Diffraction File, No. 33-1162, International Centre for Diffraction Data (1983).
- 15) 三友 護, 倉元信行, 窯協, **87**, 141-46 (1979).
- 16) I. K. Naik, L. J. Gaucker and T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 332-35 (1978).
- 17) R. Larker, B. Loberg and T. Johansson, Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engines (1988) pp. 503-12.