研 究

ムライト-サイアロン系複合体の作製

日本セメント(株)中央研究所 山岸 千丈, 吉田 秀人, 上赤日出人
浅海 順治, 宮田 昇

Chitake Yamagishi, Hideto Yoshida, Hideto Kamiaka, Junji Asaumi, Noboru Miyata: Fabrication of Mullite-Sialon Composites

A fabrication process has been developed for incorporating X-phase into mullite by the reaction of β -Sialon and mullite under firing. The composites were made by pressureless sintering at 1600-1750°C in vacuum atmosphere, covered with packing powder of mullite. The firing temperature was optimized to be 1700°C because the decomposition of X-phase occurs above 1720°C.

The amount of X-phase increased with the addition of β -Sialon(Z=2) powder, and there was no β -Sialon in the composite. It was guessed that the liquid phase in the mullite reacted with β -Sialon to produce X-phase. It was found that the composites (3-10% β -Sialon addition) were almost densified after firing for 2 hours at 1700°C.

(Received December 25, 1989)

I. 緒言

高温強度に優れた高純度ムライトの高温条件下での機械特性は、ムライト焼結体中に存在する液相の量に左右される^{1, 2, 3)}。すなわち、ムライトの化学量論組成 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (71.8wt% Al_2O_3) に比べて、シリカ過剰組成領域のムライト焼結体の高温曲げ強度は、化学量論組成のムライト焼結体の高温曲げ強度より高い値を示す反面、ムライトの優れた特性の1つである耐クリープ性が、化学量論組成のムライト焼結体のものより低下してしまう。一方、アルミナ過剰組成領域でのムライト焼結体では、その高温曲げ強度は、ムライト焼結体より低下するものの、耐クリープ特性は向上する¹⁾。これらは、ムライト中に存在する液相が密接に関与する為と考えられる。

高温強度を含めたムライト焼結体の機械特性を改善する方法として、ムライト焼結体中に存在する液相を結晶化して除去する方法が考えられる。例えば、第2成分として、Z=2の組成をもつ β -サイアロンの組成 ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$) を添加すると、相図から判断して、ムライトと反応しX相 ($\text{Si}_6\text{Al}_7\text{O}_{18}\text{N}_3$)⁴⁾のみを選択的に生成しやすく、その際に SiO_2 系ガラス相の消費が期待できる。またX相は、ムライトと構造が似ており、しかもムライトの Si-O 結合より強い Si-N 結合をもつため、生成するX相自体もムライトの補強材となる可能性がある。本研究は、こうした観点にたつて、ムライトセラミックスの機械特性を改善する可能性のある、ムライト-X相複合体の常圧焼結法による作製条件を検討したものである。

II. 実験方法

原料には、平均粒径約0.2 μm の高純度ムライト粉末と平均粒径約0.4 μm の高純度 β -サイアロン (Z=2) 粉末を用いた。試料の調製方法を以下に述べる。

ムライト粉末に β -サイアロン粉末を所定量配合し、メタノール中でボールミル混合した。得られたスラリーを、ロータリーエバポレーターを用いて乾燥し、さらに100°Cの乾燥機中で16時間乾燥させた後、100メッシュでうらごしして整粒粉末とした。この粉末を、金型 (25x50mm) にてプレス成形

(31MPa)後、CIP (196MPa)処理し成形体を得た。この成形体を、ムライト粉末の詰め粉中に埋め込み、上蓋のついたアルミナ磁器製ルツボの中で、真空雰囲気あるいは窒素雰囲気中で、10°C/minの昇温速度で所定温度まで加熱後、2時間保持して焼成した。降温は自然冷却である。

焼結体の密度は、アルキメデス法により求めた。焼結体の構成相は、X線回折装置（理学電気製ローターフレックス）でCuK α 線を用い40kV, 100mAの条件で分析し、焼結体の微構造は、表面研磨後、ケミカルエッチング処理してから走査型電子顕微鏡（日立製 S-405）で観察した。

III. 結果と考察

3-1 X相の生成

ムライトと β -サイアロンの複合体を、非酸化雰囲気（真空、窒素）下で、ムライトの詰め粉を使用した場合と使用しない場合にわけて焼成し、ムライトと β -サイアロンの反応性を検討した。

Table 1 は、 β -サイアロンをムライトに10vol%添加した複合体について、真空あるいは窒素雰囲気中で、1700°Cで2時間焼成した場合の複合体の表面近傍と内部の構成相の分析結果を示したものである。Table 1 の、詰め粉を用いて焼成した場合の焼結体内部の構成相の分析結果より、予想通り β -サイアロンは、焼結過程でムライトと反応し、X相を生成する事がわかった。次に、雰囲気を変化させて、生成するX相への影響を調べた。窒素雰囲気と真空雰囲気での詰め粉のない場合の焼結体内部の構成相の分析結果を比較すると、どちらの雰囲気でも、複合体内部には α -Al $_2$ O $_3$ を生成しているものの、真空中で焼成した場合の複合体内部のX相の量は、窒素中で焼成した場合のX相の量に比べて減少していることから、X相は、比較的分解しやすく、分解により揮発成分であるSiO $_2$ が蒸発し、残分としてムライトや α -Al $_2$ O $_3$ が生成するものと考えられる。この傾向は、表面近傍部で顕著に現れるはずである。Table 1 で、詰め粉を用いて焼成した場合の表面近傍部の構成相にX相が現れないことは、上述の推論を支持しているものと考えられる。

また、非酸化焼成条件下では、ムライトも1部分解することが、①Table 1 の詰め粉を用いないで焼成した場合、表面近傍部の構成相に α -Al $_2$ O $_3$ が現れる。②詰め粉を用いて焼成した場合、詰め粉のムライトは分解する。等の実験結果から明らかになった。

以上の結果より、化学量論組成のムライト(Si $_2$ Al $_6$ O $_{13}$)と β -サイアロン(Si $_4$ Al $_2$ O $_2$ N $_6$; Z=2)の反応およびムライトの分解反応は、例えば、(1)および(2)の反応式にしたがって進むものと考えられる。

(1)のX相の生成に必要なSiO $_2$ は、ムライトの分解あるいはムライト中の液相より供給されるものと考えられる。そこで、ムライトと β -サイアロンとの反応が(1)式で進行するものとする、X相の生成量は、添加した β -サイアロンの2倍となる。そこで、 β -サイアロン添加量とX相の生成の関係をさらに検討した。Fig. 1に、ムライト中に0~10vol% β -サイアロンを添加し、1700°Cで焼成した複合体内部のムライトとX相のX線強度を示した。ここで、Fig. 1の β -サイアロン10vol%添加した時のムライト(210)とX相(203)のX線強度をムライトとX相の基準として、Table 2に、種々の焼成温度に対して、 β -サイアロンを添加した時の、ムライトとX相のX線強度比を求めた結果を示した。Table 2より、全ての焼成条件で、ムライト中への β -サイアロンの添加量を増やすにつれ、複合体中のX相が増加することから、上述の推定結果と良い対応を示すことがわかった。また、X線分析の結果より、焼成後 β -サイアロンは全て消失していることが明らかになった。

3-2 複合体の焼結性

3-2-1 ムライト焼結体中の液相量に及ぼす焼成温度の影響

本焼成条件下において、ムライト中へ β -サイアロンを添加して焼結体中の液相量に変化するかどうかを調べるため、予め β -サイアロン無添加のムライト焼結体中の液相量と焼成温度の関係を調べた。Fig. 2 に、ムライト焼結体の焼成温度と密度の関係を、またFig. 3 には、ムライト焼結体のヤング率と焼成温度との関係を示した。Photo. 1 には、1650, 1700°Cで焼成したムライト焼結体の研磨エッチング面を示した。Fig. 2より、ムライト焼結体のかさ密度は、焼成温度を1650°Cまで上昇させることにより増加したが、焼成温度を1700°Cまであげると逆に低下した。しかし、ムライト焼結体のヤング率は、1600°Cから焼成温度を1700°Cまで常に増加する傾向を示した。ヤング率は、焼結体中の気孔率が低下すると増加し、その増加率は気孔率の減少とともに低下する⁵⁾と言われている。それゆえ、1700°Cにおけるムライト焼結体のかさ密度の低下は、ムライトの焼結性が低下したためにおこったものとは考えにくい。事実、Photo. 1の1650°Cで焼成したムライト焼結体には、残留気孔が存在するのに対し、1700°Cで焼成したムライト焼結体中には、残留気孔が見られなくなり、高温になるほど焼結性が良くなることを示しており、ヤング率の測定結果を裏付けている。従って、かさ密度の低下は、ムライト焼結体の真密度が変化したためと考えられる。Photo. 1より、ムライト焼結体中には、液相が占めていたと考えられるクサビ状の穴が多く観察され、しかもこのクサビ状の穴は、1650°Cの焼結体よりも1700°Cの焼結体の方に多く現れている。このことから、本研究の雰囲気においてはムライトの焼成温度をあげるにつれ、ムライト焼結体中の液相量が、増加することがわかった。ムライトの焼成温度を1650°Cから1700°Cに上げた場合の液相量の増加は、ムライト固溶領域からのずれによる液相の溶出によるものと考えられる。⁶⁻⁹⁾ 以上の結果より、1700°Cの焼結体のかさ密度が低下した理由は、焼結体中で液相が増えたことに起因すると考えられ、ムライトは同一組成であっても、焼結温度によりムライト焼結体中の液相量が容易に変化する。したがって、同一ムライト組成であっても焼成温度を高めて液相の生成量を増加させることにより、X相の生成に参与する SiO_2 相を増加できるものと考えられる。

3-2-2 複合体の焼結性

次に、ムライト中へ β -サイアロンを添加して作製したムライト-X相複合体の焼結性について検討した。Fig. 2に、ムライト-X相複合体の密度と焼成温度の関係を、Fig. 3に複合体のヤング率と焼成温度の関係を示す。Fig. 2の結果より、ムライトに β -サイアロンを3~5vol%添加した複合体の密度は、ムライト単体より高くなり、ムライト焼結体では密度の低下した1700°Cの焼成温度で、最も緻密な焼結体が得られた。3-2-1の結果である、ムライト焼結体の液相量は高温になるほど増加すること、及びムライト-X相複合体では緻密な焼結体が得られたことより、ムライト中の液相は β -サイアロンを添加しX相を生成するときに消費されたものと考えられる。本複合体の微構造及び機械的特性については次報で報告する予定である。

ところで、焼成温度1750°Cの焼結体の表面には、小さな泡状の跡が現れた。X相の融点が1720°C付近にあることからこの泡状の跡はX相の急激な分解により生じたものと考えられる。したがって、本条件で緻密なムライト-X相複合体を作製するための焼成温度は1700°Cが最適である。

IV 結言

①ムライト粉末と β -サイアロン($Z=2$)粉末を混合し、非酸化雰囲気下で常圧焼結することにより、ムライト-X相複合体が作製できた。②X相の生成量は、ムライト中への β -サイアロン($Z=2$)粉末の添加量に比例して増加した。③本条件で、緻密なムライト-X相複合体を作製するための焼成温度は1700°Cが最適である。

文献

- 1) 神崎：セラミックス, 23(1988), 1060
- 2) Tai-il Mah and K.S.Mazdiyasni : J. Amer. Ceram. Soc., 66(1983), 699
- 3) 熊沢, 神崎, 阿部, 田端：日本セラミックス協会誌, 96(1988), 85
- 4) 猪股, 小野, 長谷川, 矢島：窯業協会誌, 87(1979), 371
- 5) R.W.Davidge: "セラミックスの強度と破壊", 共立出版, (1982), 30
- 6) S.Prochazka and F.J.Klug : J. Amer. Ceram. Soc., 66(1983), 874
- 7) F.J.Klug and S.Prochazka : J. Amer. Ceram. Soc., 70(1987), 750
- 8) J.A.Pask, X.W.Zhang, A.P.Tomsia and B.E.Yoldas : J. Amer. Ceram. Soc., 70(1987), 704
- 9) 熊沢, 神崎, 浅海, 阿部, 田端：窯業協会誌, 94 (1986), 485

Table 1 Effect of packing powder and atmosphere.

Atmosphere	Packing Powder	Phase detected by X-ray	
		Surface	Bulk
Vacuum	mullite	mullite	mullite>X-Phase
	non	α -Al ₂ O ₃ >mullite	mullite>X-Phase > α -Al ₂ O ₃
N ₂	mullite	mullite> α -Al ₂ O ₃	mullite>X-Phase
	non	α -Al ₂ O ₃ >mullite	mullite, X-Phase > α -Al ₂ O ₃

Table 2 Phase of sintered bodies detected by X-ray at 1700°C for 2hr covered with mullite powder in Vacuum.

β -Sialon(Z=2) contents (vol%)	0	3	5	10	20
Sintering temp. (°C)					
1750	—	—	decomposition		
1700	M	M>X	M>X	M~X	cracked
1650	M	M>X	M>X	M~X	cracked
1600	M	M>X	M>X	M~X	cracked

M:mullite X:X-Phase

Fig.1 X-ray diffraction patterns of mullite and X-Phase composites.

Fig.2 Relation between sintering temp. and bulk density.

Fig.3 Relation between sintering temp. and Young's Modulus.

Photo.1 SEM micrographs of mullite treated by chemical etching.