還元窒化反応によるサイアロン粉末の合成 (3) — β -サイアロン ($Z=3$) の生成過程—

山岸 千丈^{☆1}, 塚本 恵三^{☆1}, 塩貝 達也^{☆1}
林 睦夫^{☆1}, 井関 孝善^{☆2}

^{☆1} 日本セメント㈱中央研究所, 〒135 江東区清澄1-2-23.

^{☆2} 東京工業大学工学部無機材料工学科, 〒152 目黒区大岡山2-12-1.

Synthesis of β -SiAlON Powder by Carbothermal Reduction and Nitridation (3)
—Reaction Process of β -SiAlON ($Z=3$)—

Chitake Yamagishi^{☆1}, Keizou Tsukamoto^{☆1}, Tatsuya Shiogai^{☆1}
Mutsuo Hayashi^{☆1}, Takayoshi Iseki^{☆2}

^{☆1} Central Research Laboratory of Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23 Kiyosumi Koto-ku, Tokyo 135.

^{☆2} Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology., 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152.

Received September 8, 1993

The reaction processes of β -SiAlON ($Z=3$) powder using carbothermal reduction and nitridation, were investigated on basis of thermo-gravimetry, CO concentration and XRD analysis. The processes were influenced by the reactivity of Al compounds in raw materials. β -SiAlON was synthesized via mullite using high reactive Al compound (AMD or $\text{Al}(\text{OH})_3$), on the other hand, synthesized via α - Al_2O_3 using low reactive Al compound (Al_2O_3).

1 緒言

β -サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$, $0 < Z \leq 4.2$) は、強度や耐酸化性など高温特性に優れるばかりでなく、摩耗特性に優れることから、エンジンを始めとする高温構造部品としての応用が期待されている。これらの部品として応用される β -サイアロン焼結体は Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , SiO_2 などの粉末を出発原料とした反応焼結により作製されるのが一般的であるが、得られた焼結体の均一性などに問題が残されている。これに対して、焼結体の均一性を向上するため、 β -サイアロン粉末を合成して、その後、焼結する試みがなされている¹⁾。

β -サイアロン粉末の合成は、カオリンやシラスなどの天然原料、高純度の酸化物やアルコキシドな

どの金属含有有機材料の加水分解物を還元窒化する²⁻³⁾方法が用いられている。しかしながら、粉末の合成に用いられる出発原料が影響を及ぼし、得られた粉末の特性が異なってくる。これは、出発原料により、 β -サイアロン粉末の生成過程が異なることに起因するものと考えられる。

そこで、本研究においては反応性の異なる Al 源原料を用いた β -サイアロン ($Z=3$) の生成過程を検討した。

2 実験方法

2.1 原料の調製

Si 源原料としては非晶質シリカ微粉末、還元用の炭素としてカーボンブラックを用い、反応性の異

なる A1 源原料としては、アルミニウム/セグメント/イットリウム/アルミナ (AMD), 水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$), アルミナ (Al_2O_3) を使用した。各 A1 源原料の反応性は、 $AMD > Al(OH)_3 > Al_2O_3$ の順となる。原料配合はいずれも Z 値を 3 とし、反応中の Si 揮発量を 2.0 wt%, 炭素量を β -サイアロン生成に必要な理論量の 1.12 倍とした。配合原料は所定量の非晶質シリカ、A1 源原料、炭素をイソプロピルアルコール中で、サイアロンボールを媒体としたボールミルにより 48 時間混合することにより作製した。尚、AMD を用いた原料においては、24 時間混合後、加水分解に必要な蒸留水を加え、さらに 24 時間混合した (合計 48 時間)。得られたスラリーをロータリーエバポレータで乾燥後、径 3 mm, 高さ 3 mm のペレットに成形して β -サイアロン生成用の混合原料とした。得られた混合原料の化学分析値組成を表 1 に示した。

Table 1 Composition of raw materials.

Sample	Chemical composition (wt%)				Si/Al ratio	Z value
	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	total		
AMD	31.00	39.56	27.38	97.94	1.226	2.67
Al(OH) ₃	31.11	40.34	27.43	98.88	1.248	2.67
Al ₂ O ₃	27.90	42.36	28.66	98.92	1.254	2.66

2. 2 熱重量分析および CO ガス濃度の測定

非酸化性ガス流通式熱重量分析装置を用い、 N_2 流量 4 l/min, 昇温速度 5 °C/min で 1800 °C まで昇温して、その間の加熱重量変化 (TG) を測定すると共に、熱重量分析装置に接続した赤外線吸収式の CO 計により排ガス中の CO 濃度を測定した。また、加熱重量変化のデータを用いて重量変化速度 (DTG) を計算した。

2. 3 反応生成物の解析

熱重量分析装置により所定温度 (1200 ~ 1700 °C) まで昇温 (N_2 : 4 l/min, 5 °C/min) 後、放冷して得られた反応生成物を空气中、730 °C で加熱して残存炭素を CO_2 として除去した粉末の X 線回折から、各温度での生成相を調べた。

3 結果および考察

3. 1 AMD を用いた原料の還元窒化反応

A1 源として AMD を用いた原料における還元窒化時の TG, DTG, CO 濃度の測定結果を図 1 に示した。還元窒化反応は、DTG および CO 濃度の

結果から、1110 ~ 1120 °C の間で開始された。また、1300 °C 以上の温度で急激に CO 濃度が増加していることから、1100 ~ 1300 °C では還元窒化反応の主体が炭素であるのに対して、1300 °C 以上では CO が還元窒化反応の主体となっていると推察される。

Fig. 1 Curves of TG, DTG and CO concentration. ($Z=3$ composition using AMD)

各温度における生成物の X 線回折から求めた昇温過程での生成相を図 2 に示した。これらの結果から、昇温と共に、ムライトと少量の未知相 ($Si_6Al_{10}N_6$ と推定される)⁹⁾ が生成後、これらの減少に伴い β -サイアロン、15R 相⁹⁾, β - Si_3N_4 が生成した。また、一部僅かではあるが、X 相⁹⁾, 8H 相⁹⁾ の生成

Fig. 2 Product phases in reaction at each temperature.

が認められた。また, 1200, 1300℃のX線回折図には, 結晶相のピーク以外に $2\theta=21^\circ$ (CuK α)付近にブロードなピークが観察され非晶質相の存在が示唆された。

ムライトは1200℃以下から生成し, 生成量は1350℃で最大となり, 1520℃で消失した。一方, 窒化物である未知相は1300℃付近から生成し, 1400℃で最大量となった後, 1550℃で消失した。ムライトの再配列結晶化を考慮すると非晶質アルミノシリケートはかなり低い温度で生成を開始し, 1100~1300℃の温度領域において, (1)式で示されるムライトの結晶化が起ると同時に, 炭素が主体となって(2)および(3)式で示される還元窒化に伴い未知相が生成する。つまり, 非晶質アルミナシリケートにおいて, AlO_4 四面体近傍の SiO_4 四面体が優先的に還元されて生成した SiO が周辺の Al_2O_3 と反応して $\text{Si}_3\text{AlO}_5\text{N}_6$ (未知相)を生成する。

表1から, 本原料の Si/Al 比は1.226であり, ムライトが $\text{Si}/\text{Al}=1/3$ であることから SiO_2 が過剰な組成である。また, ムライトと未知相とが生成したと仮定しても全体的には SiO_2 が過剰な組成である。しかしながら, 1350℃を頂点としてムライトの生成量が減少するにもかかわらず他の結晶相の出現はほとんど認められなかった。また, 1400℃でのX線回折図にも僅かではあるがブロードなピーク($2\theta=21^\circ$ 付近)の残存が観察されたこと, 1300℃以上では還元窒化反応の主体が CO であることから考えると, 1350℃付近から, (4)および(5)式で示されるムライトと過剰に存在する非晶質 SiO_2 とが還元窒化され非晶質の窒化アルミノシリケートを生成しているものと考えられる。この非晶質窒化アルミノシリケートが, 温度上昇に伴い再配列結晶化して β -サイアロンが生成すると考えられる。さらに, 1400℃付近からは未知相が減少した。これは, (6)式で示されるムライトと未知相とが還元窒化されて β -サイアロンを生成する反応も同時に開始さ

れることに起因していると推定される。このように, Al 源としてAMDを用いた原料による反応は, 最初に結晶化したムライトが還元窒化されて非晶質窒化アルミノシリケートを生成後, 再配列結晶化して β -サイアロンや他のオキシナイトライド相となる。尚, これらの反応により生成した CO_2 は原料中の炭素により還元されて CO を生成する。

また, 図1に示したDTG, CO 濃度変化に認められた1480~1495℃を中心とするピークはX線回折などの結果から(5)および(6)式に起因した β -サイアロン生成反応に相当する。

その後, β -サイアロンの生成量(結晶化反応を含む)が増加すると共に, 1500℃付近から, 15R相, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が生成した。これらは, (7)式に示した通り, β -サイアロンに再結晶化されていない非晶質窒化アルミノシリケートの還元窒化が促進されて生成する。

β -サイアロンは1600℃から, (8)式に従い分解して非晶質の15R相と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ とを生成する。15R相は徐々に還元され最終的には(9)式の反応により AlN となる。

図1に示した CO 濃度変化における1580及び1730℃のピークが夫々(8)式及び(9)式に相当し, DTG曲線の1715℃のピークが(9)式に相当する。

Fig. 3 Product phases in reaction at each temperature.

A) : Al(OH)₃, B) : Al₂O₃

3. 2 Al(OH)₃(水酸化アルミニウム), Al₂O₃(アルミナ)を用いた原料の還元窒化反応

Al源としてAl(OH)₃およびAl₂O₃を用いた原料による還元窒化の結果を図3(X線回折の結果から求めた各温度での生成相)および図4(還元窒化反応におけるTG, DTG, CO濃度)に示した。

還元窒化反応における重量減少は, Al(OH)₃, Al₂O₃, AMDといずれの原料を用いても, 1120 °C付近から開始し, 1300 °C付近からは著しくなった。さらに, 1500 °C付近でこの減少が緩やかとなり1800 °Cまで継続された。

昇温に伴い生成する結晶相は, Al(OH)₃を用いた場合, ムライト, 未知相, X相, Si₂ON₂, β -サイアロン, 15R相, β -Si₃N₄, 8H相と, 生成量は若干異なるもののAMDを用いた場合と同様であった。

このことから, Al(OH)₃を用いた場合の β -サイアロン生成過程はAMDを用いた場合とほぼ同様であると考えられる。

Fig. 4 Curves of TG, DTG and CO concentration.

A) : Al(OH)₃, B) : Al₂O₃

Fig. 5 SEM photograph of product at 1460 °C.

一方, Al₂O₃をAl源の出発原料とした場合, ムライトの生成は認められず配合した α -Al₂O₃の結晶相が高温まで保持された。これは, Al₂O₃の反応性がAMDやAl(OH)₃に比較して低いことに起因しており, Al₂O₃とSiO₂とによりムライトを生成する前に, 還元窒化されて未知相や非晶質窒化アルミノシリケートを生成するためと考えられる。

また, Al₂O₃をAl源とした原料を用いて還元窒化(1460 °C×6hr)して得られた β -サイアロンを主結晶相とする生成物のSEM写真を図5に示した。ガラス状の塊から粒子が結晶化しているのが観察され, β -サイアロンが非晶質窒化アルミノシリケートから再配列結晶化して生成されている。

以上の結果から, Al₂O₃を用いた原料による β -サイアロンは, 温度上昇に伴いSiO₂-Al₂O₃混

A) High reactive Al compound: AMD & Al(OH)₃ B) Low reactive Al compound: Al₂O₃ Fig. 6 Reaction process of β -SiAlON.

化合物から、非晶質窒化アルミノシリケートを経て、(10)および(11)式により生成するものと結論付けられる。また、原料の違いによる生成過程に起因して、 β -サイアロンの生成開始温度はAMDを用いた場合と比較して約50℃高温側にシフトした。

15R相もSiO₂-Al₂O₃混合物から、(12)および(13)式に従い直接生成することから、AMDと比較して、低い温度で生成した。

一方、AMDを原料とした場合には、ムライト化に伴い遊離Al₂O₃が存在しないことから(13)式の反応は起らない。

また、15R相が低い温度から生成し、温度上昇と共に生成量が増加した結果、全体としては β -サイアロンの生成相が減少した。

4 まとめ

反応性の異なるAl源原料を用いて還元窒化反応による β -サイアロンの生成過程を熱重量分析及び各温度で作製した生成物のX線回折により検討した。

β -サイアロンの生成過程にAl源原料の反応性が大きな影響を及ぼした。反応性の高い原料(AMD,

Al(OH)₃)を用いた場合、初期に生成したムライトが還元窒化され、非晶質窒化アルミノシリケートを生成して β -サイアロンとなる。一方、反応性の低い原料(Al₂O₃)を用いた場合、高温まで α -Al₂O₃結晶が保持されることから、Al₂O₃-SiO₂の混合物が還元窒化され非晶質窒化アルミノシリケートを経て β -サイアロンとなる。各原料による β -サイアロン生成過程の大略を図6に示した。

文献

- 1) C. YAMAGISHI, K. TSUKAMOTO, J. HAKOSHIMA, H. SHIMOJIMA and Y. AKIYAMA, J. Mater. Sci., 27, (1992) 1912.
- 2) J. G. Lee and I. B. Cutler, Am. Ceram. Soc. Bull., 58, (1979) 869.
- 3) F. K. Van Dijen, R. Metselaar and C. A. M. Siskens, J. Am. Ceram. Soc., 68, (1985) 16.
- 4) 吉松英之, 三橋久, 矢吹達美, 窯業協会誌, 94, (1986) 309.
- 5) 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 窯業協会誌, 95, (1987) 11.
- 6) 山岸千丈, 塩貝達也, 指田則和, 井関孝善, 粉体粉末冶金平成5年度春季大会講演概要集, (1993) 210.
- 7) M. Hoch and K. M. Nair, Am. Ceram. Soc. Bull., 58, (1979) 191.
- 8) 三友護, 塩貝達也, 吉松英之, 北見喜三, 窯業協会誌, 93, (1985) 364.
- 9) K. Liddell & P. P. Thompson, "X-ray Diffraction Data for Sialon Phases", Walfson Laboratory, Department of Metallurgy & Engineering Materials, University of Newcastle upon Tyne, (1986).