

燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

-粒径の違いが及ぼす機械的特性への影響-

飯塚 隆将、横内 正洋（機械・材料技術部 材料物性グループ）

1. はじめに

SiAlON セラミックスは窒化ケイ素(Si_3N_4)と並んで高強度、高靱性、耐食性、耐熱衝撃性などから高温構造用材料としてエンジン部品、ガスタービン、ベアリング、切削工具等に一部実用化されている¹⁾。

α -SiAlON は一般式 $\text{M}_x(\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n})(\text{O}_{m+n}\text{N}_{16-n})$ で示され²⁾、固溶出来る金属(M)は Li、Ca、Y、ランタニド金属 (Ce、La を除く) である。金属元素(M)として Y を固溶させた Y- α -SiAlON は特に優れた特性を持つことが知られている。

一般的な SiAlON 製造方法は出発原料に α - Si_3N_4 、AlN、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 を用い、焼結時に Si_3N_4 中の Si と N にそれぞれ Al と O が置換固溶し、Y- α -SiAlON 及び β -SiAlON を合成する方法が知られている。

この方法では反応系が複雑であることから、所望の特性を有する SiAlON を作製するには各原料粉末の添加量を最適化する必要があり、多くの検討がなされている³⁾。また原料粉末として高純度かつ微細な粉末を高温で長時間焼結するため、原料粉末が比較的高価になり、結果として SiAlON 部品普及の妨げになっている。

比較的低コストかつ省エネルギーで SiAlON を製造する方法の一つに燃焼合成法がある⁴⁾。これは出発原料に Si と Al を窒素雰囲気中で直接反応させる手法であり、燃焼反応時に生じる熱の伝播反応を利用するため、常温→合成温度→冷却まで秒単位で反応が進行する。反応温度や窒素分圧などの反応条件を最適化することにより高純度の SiAlON 粉末を得ることが出来る。国内では Y- α -SiAlON、Ca- α -SiAlON、 β -SiAlON が製造されている。

Ca- α -SiAlON に関する報告は反応焼結法によってユーロピウム(Eu)を固溶させた蛍光体としての応用を検討した報告が多く⁵⁾、燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末を焼成し機械的特性を調べた報告は少ない。反応焼結 Y- α -SiAlON と同等の機械的特性を有する燃焼合成 Ca- α -SiAlON を製造することが出来ればレアアースである Y を使用しないため、製造コストが下がり、代替材料となり得る。

本研究では燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末を焼結助剤なしで焼結するため、ホットプレスでの焼結を検討した。さらに、粒径の異なる 2 種類の燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末を出発原料とし、粒径の違いが及ぼす機械的特性への影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

本実験に用いた Ca- α -SiAlON 粉末は (株)燃焼合成製 CSAN-S005LG、平均粒径 0.85 μm (以下粗粉と称す) と 0.43 μm (以下微粉と称す) である。各々の粉末を 40 g 秤量し、離型剤 (h-BN) で被覆した焼き上がり寸法 50 mm 角のカーボン型に粉末を封入し、ホットプレス (ネムス製 C60-10 \times 10-CC-23 型式) で焼結を行った。焼結条件は 1800 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持し、プレス圧 40 MPa、 N_2 (1 atm) 雰囲気とした。

2.2 機械的特性の評価

得られた焼結体はダイヤモンドホイールを用い、研削加工により焼結体表面層を除去し、アルキメデス法で密度の測定を行った。強度は各条件の試験片 10 本を 4 点曲げ (JIS R1601) によって測定した。硬さと破壊靱性はそれぞれビッカース硬さ (JIS R1610 荷重 9.8 N)、IF 法 (新原の式 荷重 9.8 N) により測定した。

2.3 構成相の同定及び微構造の観察

焼結体組織の観察には電子プローブマイクロアナライザー (EPMA、日本電子製 JXA-iHP200F) で反射電子像の観察を行った。構成相の同定は CuK α 線を用いた X 線回析装置 (XRD、リガク製 Ultima IV) で行った。また α 相から β 相の転移量を計るため、次式によりピーク強度から α 相比率を求めた⁶⁾。

$$a \text{ ratio}(\text{mass}\%) = \frac{I\alpha(102) + I\alpha(210)}{I\alpha(102) + I\alpha(210) + I\beta(101) + I\beta(210)}$$

3 結果と考察

図 1 に燃焼合成 Ca- α -SiAlON 焼結体の XRD 回析パターンを示す。いずれの試料においても Ca- α -SiAlON 及び β -SiAlON 以外のピークは見られなかった。

表 1 にホットプレス焼結体の機械的特性を示す。微粉焼結体密度は粗粉焼結体密度と比較し、わずかに低くなった。図 1 の XRD 結果から求めた α 相比率は微粉焼結体 82 %、粗粉焼結体 92 % を示した。一般的に β -SiAlON の密度⁷⁾ は α -SiAlON の密度⁸⁾ より低い事が知られているため、微粉焼結体は β 相の増加に伴い密度が低下したと考えられる。

ところで右京らは Si_3N_4 - Y_2O_3 -AlN 系において、 Si_3N_4 粉末表面層の酸素が SiO_2 として存在し Y- α -SiAlON 生成量に大きな影響を与えることについて言及している⁹⁾。 Si_3N_4 粉末中の酸素量が多くなると焼結後の Y- α -SiAlON の生成量が減少し逆に β -SiAlON 生成量が増加した結果を得ている。本結果でも同様の焼結挙動を示したと考えられる。すなわち微粉は粗粉より比表面積が大きいため、Ca- α -SiAlON 粉末へ大気中の酸素がより多く吸着したことで、焼結体構成相へ影響を与えたと考えられる。構成相をより詳細に調べるため、焼結体組織を観察した。

表1 ホットプレス焼結体の機械的特性

試料	密度 (g/cm ³)	α相比率 (%)	4点曲げ強度 (MPa)	ビッカース硬さ (GPa)	破壊靱性 (MPa・m ^{1/2})
微粉焼結体	3.16	82	633	18.6	5.9
粗粉焼結体	3.19	92	600	18.4	5.4

図2に焼結体組織の反射電子像を示す。いずれの試料もコントラストの異なる粒子が観察された。反射電子像では原子量の小さな元素が多く含まれる部分は暗く見え、原子量の大きな元素が多く含まれる部分は明るく見える。出発原料に含まれる元素はCa、Si、Al、O、Nであり、最も原子量の大きな元素はCaである。図1のXRD回折パターンと合わせて考慮すると、灰色の等軸粒子はCa-α-SiAlONであり、黒色の等軸及び柱状粒子はβ-SiAlONであると考えられる。

また、焼結体組織の粒子径から粒成長を確認した。粗粉焼結体の等軸粒子は1~1.5 μmほどで、黒色粒子も等軸であった。一方、微粉焼結体の等軸粒子は0.5-1 μmであり、柱状に成長した黒色粒子は数も多かった。これは表1のα相比率と同じ傾向であった。微粉焼結体はα相とβ相が複合化した組織が観察され、柱状粒子による亀裂進展の阻害や引き抜き効果により4点曲げ強度、硬さ、破壊靱性等の特性が粗粉焼結体より優れた要因の1つと考えられる。また微細な粉末は粒子同士の接触点数を多くし、さらに粒子間の空孔を小さくすることで、より焼結を活性化しマイクロポア等の破壊原消失によって特性が向上したと考えられる。

4 まとめ

異なる粒径の燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末をホットプレスで焼結を行った。本方法によりCa-α-SiAlONとβ-SiAlONから構成される複合SiAlON焼結体を作製することができた。焼結体の機械的特性を評価した結果、以下の知見を得ることができた。

燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末は焼結助剤なしで、1800 °C 2時間ホットプレス焼結すると焼結可能であることが分かった。微粉は比表面積が大きいため大気中の酸素がより吸着したことが予想され、焼結体の構成相や微構造に大きな影響を与えたものと考えられる。すなわち等軸で微細なCa-α-SiAlONと針状に成長したβ-SiAlONから成る組織が観察され、構成相の複合化によって亀裂進展の阻害や引き抜き効果が発現し、機械的特性が向上した要因の1つと考えられる。

以上の結果から出発原料である燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末は不純物である酸素により機械的特性に大きな影響を与える可能性がある事が明らかになった。

今後は、まず燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末の酸素量を定量化し、次に構成相を変化させ微構造や機械的特性への影響を調査する予定である。

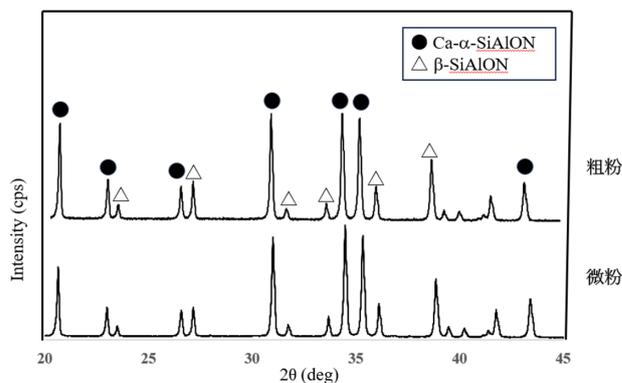


図1 ホットプレス焼結体のX線回折パターン

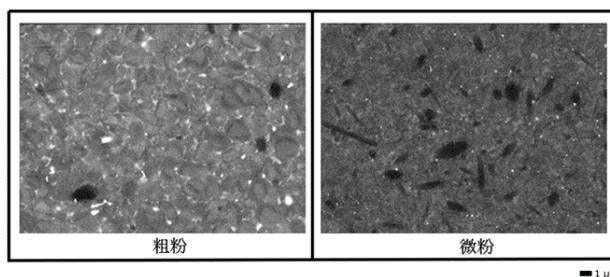


図2 ホットプレス焼結体の反射電子像

【参考文献】

1. M. Mitomo, Y. Tajima : *The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan*, 99 (10) (1991) 1014-1025.
2. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson, K. H. Jack : *Nature*, **274** (1978) 880-882.
3. S. Bandyopadhyay, G. Petzow : *Materials Chemistry and Physics*, **61** (1991) 9-13.
4. A. G. Merzhanov : *Ceramics International*, **21** (1995) 371-379.
5. R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, Y. Akimune : *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (5) (2002) 1229-1234.
6. K. Yabuta, H. Nishio, K. Uematsu : *Journal of the Ceramic Society of Japan*, (103) (10) (1995) 1046-1050.
7. M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi, H. Suzuki : *Yogyo-Kyokai-Shi* 86 (11) (1978) 526-531.
8. F. Izumi, M. Mitomo, Y. Bando : *Journal of Materials Science* **19** (1984) 3115-3120.
9. Y. Ukyo, A. Suda : *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104** (5) (1996) 371-376.

【外部発表】 口頭発表 1件