

高強度 β -sialon焼結体の製造に関する研究

岸, 和司

<https://doi.org/10.11501/3052543>

出版情報 : 九州大学, 1990, 工学博士, 論文博士
バージョン :
権利関係 :

高強度 β -sialon 焼結体の製造に関する研究

岸 和 司

①

高強度 β -sialon 焼結体の製造に
関する研究

平成2年8月

岸 和司

目 次	頁
第1章 序論	
1.1 高温構造材料用非酸化物セラミックスの現状	1
1.2 β -sialon焼結体研究の概要	4
1.2.1 Sialonについて	4
1.2.2 β -sialon焼結体の製造	8
1.2.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系	8
1.2.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系	9
1.2.2.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ 系	10
1.2.2.4 その他の方法	11
1.2.3 β -sialon焼結体の特性	11
1.2.3.1 強度	11
1.2.3.2 耐酸化性	13
1.2.3.3 耐食性	16
1.2.4 Y_2O_3 等を添加したsialon焼結体	18
1.2.5 本論文中の表記について	21
1.4 本研究の目的及び概要	24
第2章 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及びAlN粉末を出発原料とする β -sialon焼結体	28
2.1 緒言	28
2.2 実験	29
2.2.1 $z=3$ 近傍の組成を持つ β -sialon焼結体	29
2.2.2 $z=1$ 近傍の組成を持つ β -sialon焼結体	32
2.2.3 出発原料混合時間の影響	34
2.2.4 原料 Al_2O_3 の影響	34
2.3 結果及び考察	35
2.3.1 $z=3$ 近傍の組成を持つ β -sialon焼結体	35
2.3.2 $z=1$ 近傍の組成を持つ β -sialon焼結体	41
2.3.3 出発原料混合時間の影響	45
2.3.4 原料 Al_2O_3 の影響	46
2.4 第2章のまとめ	48
第3章 Si_3N_4 粉末とアルミニウムアルコキシドを出発原料とする $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の製造	50
3.1 緒言	50
3.2 実験	51
3.2.1 Si_3N_4 粉末とアルミニウムアルコキシドの相互作用	51
3.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の製造	52
3.3 結果及び考察	52
3.3.1 Si_3N_4 粉末とアルミニウムアルコキシドの相互作用	52
3.3.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の製造	55
3.4 第3章のまとめ	59

第4章 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いた β -sialon焼結体の製造	60
4.1 緒言	60
4.2 実験	61
4.2.1 アルミニウムアルコキシドの選定	61
4.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いた β -sialon焼結体の製造	61
4.2.2.1 複合粉末の組成による焼結体の生成相及び組織の変化	61
4.2.2.2 複合粉末の製造方法による焼結体の生成相及び組織の変化	65
4.3 結果及び考察	69
4.3.1 アルミニウムアルコキシドの選定	69
4.3.2 複合粉末の組成による焼結体の生成相及び組織の変化	71
4.3.2.1 焼結体の密度及び生成相	71
4.3.2.2 ホットプレス温度による生成相の変化	74
4.3.2.3 焼結体の組織	76
4.3.3 複合粉末の製造方法による焼結体の生成相及び組織の変化	80
4.3.3.1 焼結体の密度及び生成相	80
4.3.3.2 焼結体の組織	82
4.4 第4章のまとめ	84
第5章 β -sialon焼結体の強度及び強度に及ぼす再加熱処理の効果	86
5.1 緒言	86
5.2 実験	87
5.2.1 複合粉末の組成による焼結体の強度の変化	87
5.2.2 複合粉末の製造方法による焼結体の強度の変化	87
5.2.3 焼結体の再加熱処理	87
5.3 結果及び考察	88
5.3.1 複合粉末の組成による焼結体の強度の変化	88
5.3.2 複合粉末の製造方法による焼結体の強度の変化	91
5.3.2.1 焼結体の強度	91
5.3.2.2 焼結体の硬度及び破壊靱性値	92
5.3.2.3 破断面の観察	93
5.3.3 焼結体の強度に及ぼす再加熱処理の効果	96
5.3.3.1 再加熱処理にともなう強度の変化	96
5.3.3.2 再加熱処理にともなう試片表面の変化	98
5.3.3.3 破断面の観察	105
5.5 第5章のまとめ	111
第6章 β -sialon焼結体の耐酸化性及び高温ガス耐食性	112
6.1 緒言	112
6.2 実験	113
6.2.1 焼結体の耐酸化性	113
6.2.2 焼結体の高温ガス耐食性	114

6.3 結果及び考察	116
6.3.1 焼結体の耐酸化性	116
6.3.1.1 酸化にともなう試片表面の変化	116
6.3.1.2 酸化にともなう曲げ強度の変化	134
6.3.2 焼結体の高温ガス耐食性	145
6.4 第6章のまとめ	155
第7章 総括	157
7.1 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN 粉末を原料とする β -sialon焼結体の特性	157
7.2 Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末を用いた β -sialon焼結体の製造	157
7.2.1 Si_3N_4 粉末とアルミニウムアルコキッドを出発原料とする Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末の製造	157
7.2.2 Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末を用いた β -sialon焼結体の製造	158
7.3 Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末から得た β -sialon焼結体の特性	159
7.3.1 焼結体の強度	159
7.3.2 焼結体の耐酸化性	160
7.3.3 焼結体の高温ガス耐食性	161
参考文献	163
謝辞	181

第1章 序論

1.1 高温構造材料用非酸化物セラミックスの現状

高温構造材料としてのセラミックスは、各種の耐火物、スパークプラグ等として使用され、すでに永い歴史を持っている。しかし、それらは主にアルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、マグネシア (MgO)等の酸化物あるいはこれらをおもな構成成分とするものであり、要求される特性も主に耐熱性及び電気絶縁性で、高温における高い強度や高い信頼性を要求されるものではなかった。

近年、石油危機を契機として、省資源、省エネルギーの観点からエンジン、ガスタービン等の熱機関の高効率化が望まれるようになった。効率を上げるためには、装置の軽量化、作動温度の上昇、断熱性の向上、部材の長寿命化等が必要であるが、そのためには材料に対して低密度、低熱膨張率、高い高温強度、耐食、耐酸化性等の特性が要求される。これらの要求を満たす材料として窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC)、サイアロン (sialon) 焼結体等の非酸化物セラミックスが注目されるようになった^{1)~6)}。表1-1にこれらのセラミックスの特性を、代表的な酸化物セラミックである Al_2O_3 と比較して示した。これらの内、一般的に最も有望とされているのは、 Si_3N_4 及び SiC 焼結体で、sialon 焼結体は広い意味での Si_3N_4 の一種と考えられている。

表1-2に、熱機関の部材として実用化が期待される用途及び要求される特性を示した。

更に、これらのセラミックスは、耐食、耐酸化性、耐摩耗性等に優れていることから、熱交換器、鉄鋼用高級耐火物、ポンプ、バルブ等の部材として実用化する試みも活発に行われており^{1), 3), 5)}、大きな期待が寄せられている。表1-3にこれらの用途及び要求される特性を示した。

しかし、これらの試みは、ディーゼルエンジンのグローブラグ⁷⁾、副燃焼室⁸⁾、ターボチャージャーローター⁹⁾、溶鉱炉用熱風制御バルブ¹⁰⁾などの小数の例を除いて、いずれも実用化されるまでには至っておらず、焼結体特性の一層の向上が望まれているのが現状である。

表1-1 高温構造材料用非酸化物セラミックスの特性 (文献4)、6)からの抜粋)

	Si ₃ N ₄		SiC		sialon	TiC	ZrB ₂	Al ₂ O ₃
焼結方法	HP	PS	HP	PS	PS	HP	HP	PS
密度 (g/cm ³)	3.25	3.20	3.20	3.15	3.11	5.03	5.99	3.90
曲げ強度 室温 (kgf/mm ²)	98	75	80	60	40	60	40	40
曲げ強度 1200°C (kgf/mm ²)	80	50	60	50	40	24		30
ヤング率 (x10 ² GN/m ²)	3.1	2.8	4.4	4.1	2.3	4.5	3.5	3.9
ビッカース硬度 (GN/m ²)	18	16	25	25	17	31	14	18
熱膨張係数 (x10 ⁻⁶ /°C)	3.3	3.3	4.3	4.3	3.0	8.0	6.9	7.9
熱伝導率 (W/mK)	46	27	81	60	4	25	58	25
破壊靱性値 (MNm ^{-3/2})	6	5	4	4	2	4	4	4

焼結方法 HP:ホットプレス
PS:常圧焼結

表1-2 セラミックス部材の熱機関への適用分野及び要求される特性
(文献1)、2)、4)からの抜粋)

	部材	要求される特性
ガスタービン	燃焼筒	高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性
	スクロール	高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性
	静翼	高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性
	動翼	高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性、耐粒子衝突性、耐クリープ性
	パワータービン ローター	高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性、
ピストンエンジン (主にディーゼル エンジン)	シリンダーライナー	耐摩耗性、断熱性、耐食性、低熱膨張
	ピストンリング	耐摩耗性、断熱性、耐食性、強度
	ピストンヘッド	強度、断熱性、低熱膨張、耐粒子衝突性
	副燃焼室	強度、断熱性、低熱膨張、耐熱衝撃性
	グローブラグ	強度、耐熱衝撃性、電気絶縁性
	排気バルブ	強度、耐熱衝撃性、耐食性、シール性
	ターボチャージャー ロータ	強度、耐クリープ性、耐酸化性、耐粒子衝突性
	軸受	耐摩耗性

表1-3 非酸化物セラミックスの応用分野及び要求される特性
(文献3)、6)からの抜粋)

応用分野	要求される特性
加熱炉用スキットボタン ローラー類 高温ガス流量調節弁 高温ガス送風ファン 熱交換器 炉心管	強度 耐熱性(高温強度) 耐酸化性 断熱性(熱伝導率) 耐熱衝撃性
熔融非鉄金属搬送ポンプ 各種ポンプ部品 メカニカルシール バルブ類 工具、ダイス類 ベアリング、軸受類 耐食ライニング 化学反応装置の反応管	熔融金属に対する耐食性 耐薬品性 耐摩耗性(硬度)

1.2 Sialon焼結体研究の概観

1.2.1 Sialonについて

サイアロン(sialon)に関する研究は、1971~1972年に日本と英国でほぼ同時に、 Si_3N_4 に Al_2O_3 を加えて焼結する際に Si_3N_4 中に Al_2O_3 が多量に固溶する現象が見いだされたこと、に端を発する¹¹⁾⁻¹³⁾。

その後の研究で、 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系の相関係が示され、 Si - Al - O - N 系に多くの化合物、固溶体が存在することが見いだされた^{14)、15)}。しかし、固溶体組成及び生成相に関しては報告者によって異なっている。図1-1¹⁴⁾、1-2¹⁵⁾及び1-3¹⁶⁾にこれまで報告されている相関係を Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図²⁾で示した。これらの化合物、固溶体はいずれも Si 、 Al 、 O 及び N の元素からなることから、総称してsialonと呼ばれるようになり、記号を附してそれぞれが区別されるようになった。即ち、 β - Si_3N_4 構造を持つ β -sialon(図中 β (s.s.)と示す)、窒化ケイ素($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)構造を持つ θ '-sialon(図中 θ' と示す)、窒化アルミニウム(AlN)の多形の構造を持つ AlN sialon(図1-1及び1-3中で15R、12H等、図1-2中でX2、X5等と示し、

AlNポリタイプと総称される。)及びX相(図中Xと示す)である。これらのうちで高温構造材料として最も有望視され、研究されているのは β -sialonで、狭義のsialonとしては β -sialonをさす。

β -sialonにおいては、 Si_3N_4 中のSiの位置にAlが、Nの位置にOが置換型固溶しており、 Si_3N_4 に固溶するのは Al_2O_3 ではなく $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$ であること、また、金属と非金属の比が Si_3N_4 と同じ3:4であることから格子欠陥の導入をともなわずに固溶体を形成しうること、更に、 β -sialonは一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表され、Al及びOの固溶量は $z=0 \sim 4.2$ であることが明らかにされた^{15), 17)}。

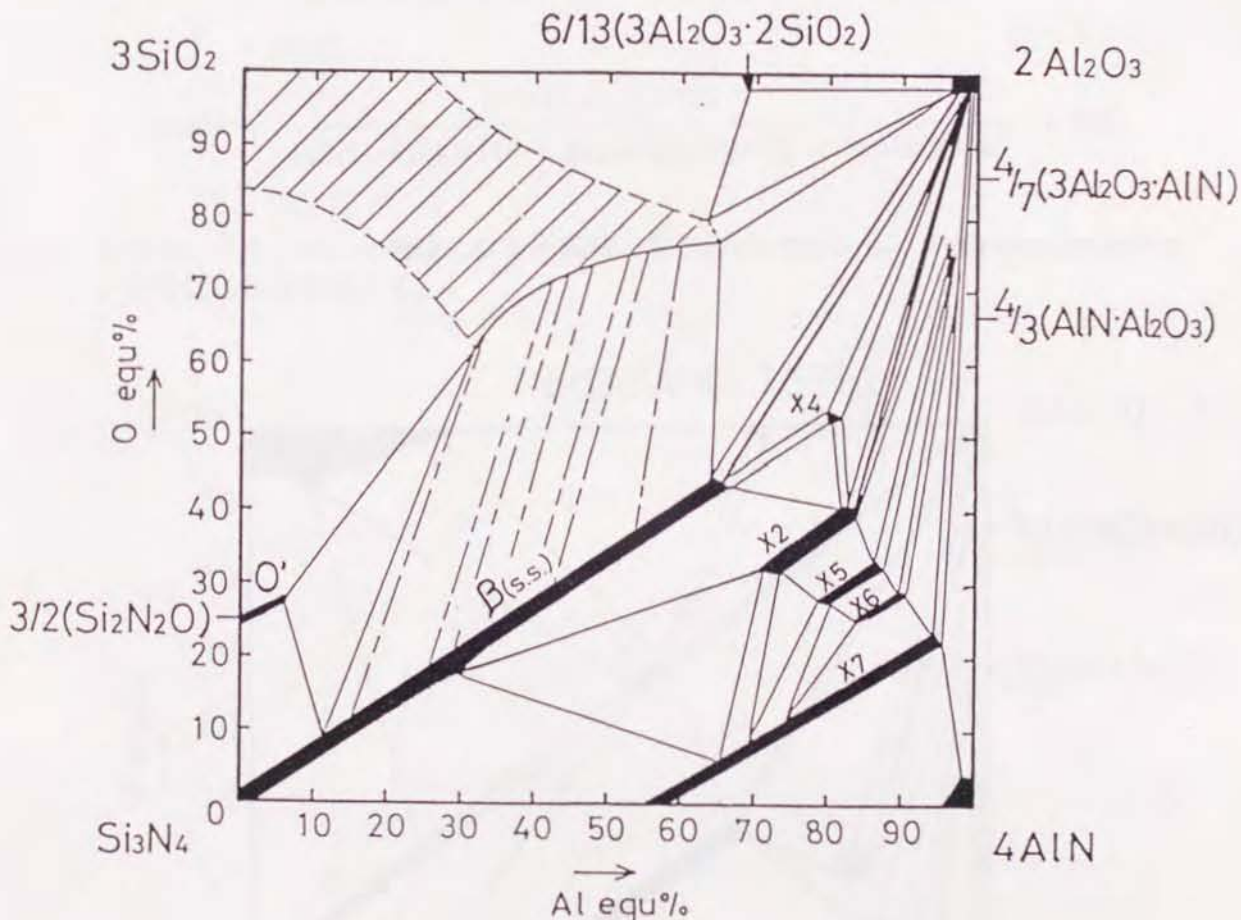


図1-1 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図¹⁴⁾

④) β -sialonの組成を表すAl及びOequ%は、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 及び AlN の各成分をmol%として状態図を表した場合に生じる歪みを修正する目的で使用される。即ち、 Si_3N_4 1molは陽イオンと陰イオンがそれぞれ12価($\text{Si}^{4+} \times 3$ 及び $\text{N}^{3-} \times 4$)となっていることから、 SiO_2 3mol、 Al_2O_3 2mol及び AlN 4molをこれと等価として、横軸に陽イオンの当量をAlで、縦軸に陰イオンの当量をOで示したものである。

β -sialonは $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示され、陽イオンは Si^{4+} 及び Al^{3+} 、陰イオンは N^{3-} 及び O^{2-} であるから、

$$\text{陽イオンの総価数} = 4 \times (6-z) + 3z = 24-z$$

$$\text{陰イオンの総価数} = 3 \times (8-z) + 2z = 24-z$$

となり、

$$\text{Al (equ\%)} = 3z / (24-z) \times 100$$

$$\text{O (equ\%)} = 2z / (24-z) \times 100$$

で表される。ちなみに $z=3$ 単相の β -sialonの場合 $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ であるから、

$$\text{Al (equ\%)} = 9/21 \times 100 = 42.86, \text{O (equ\%)} = 6/21 \times 100 = 28.57$$

となる。 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN を出発原料とする場合、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN の分子量をそれぞれ140、102及び41とすると、

$$\begin{aligned} \text{Al (equ\%)} &= \frac{3 \times 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})/102 + 3 \times \text{AlN}(\text{g})/41}{4 \times 3 \times \text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})/140 + 3 \times 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})/102 + 3 \times \text{AlN}(\text{g})/41} \times 100 \\ &= 42.86 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O (equ\%)} &= \frac{2 \times 3 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})/102}{4 \times 3 \times \text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})/140 + 3 \times 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})/102 + 3 \times \text{AlN}(\text{g})/41} \times 100 \\ &= 28.57 \end{aligned}$$

となる。また、sialon組成となる不純物、即ち Si_3N_4 中の SiO_2 、 AlN 中の Al_2O_3 等が多い場合はこれらを加える。

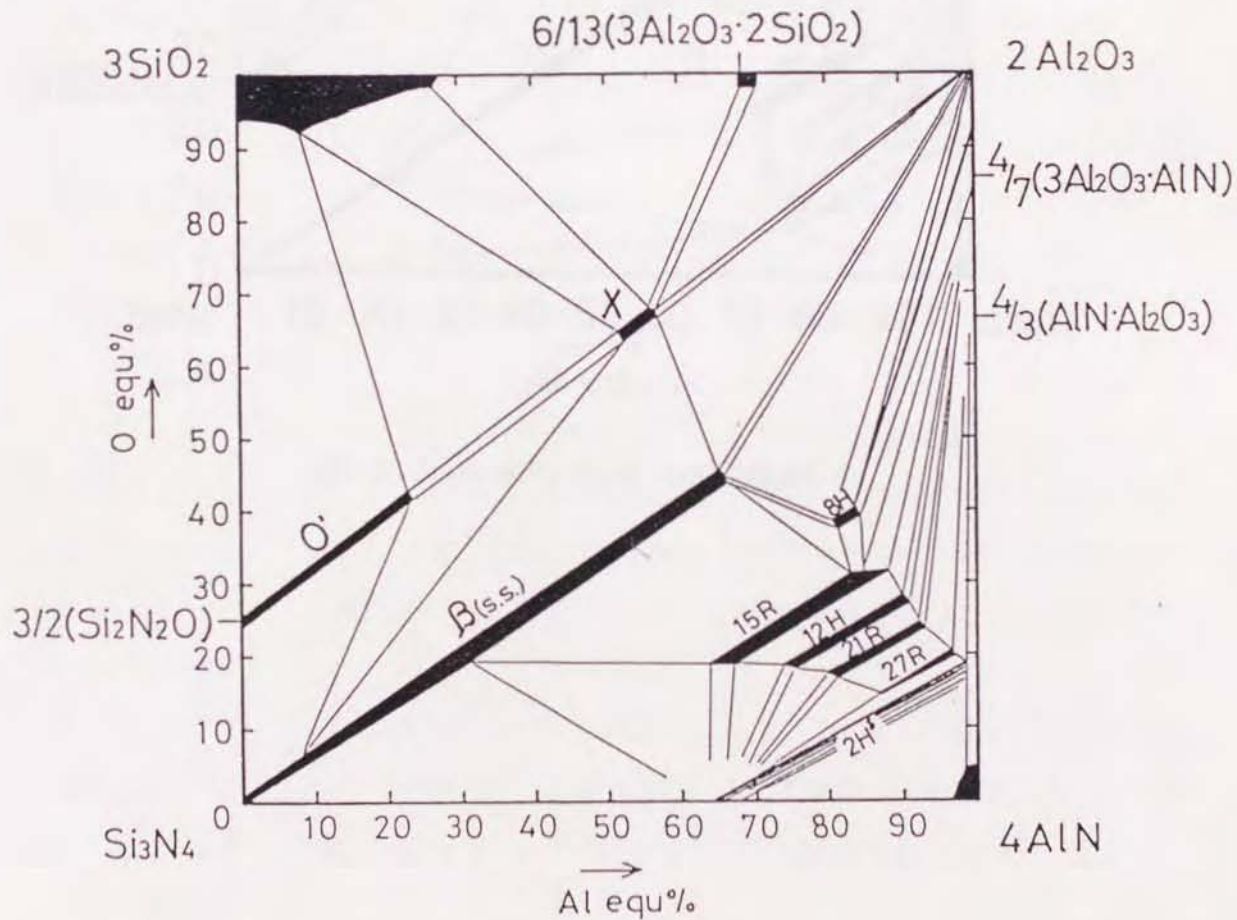


図1-2 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図¹⁵⁾

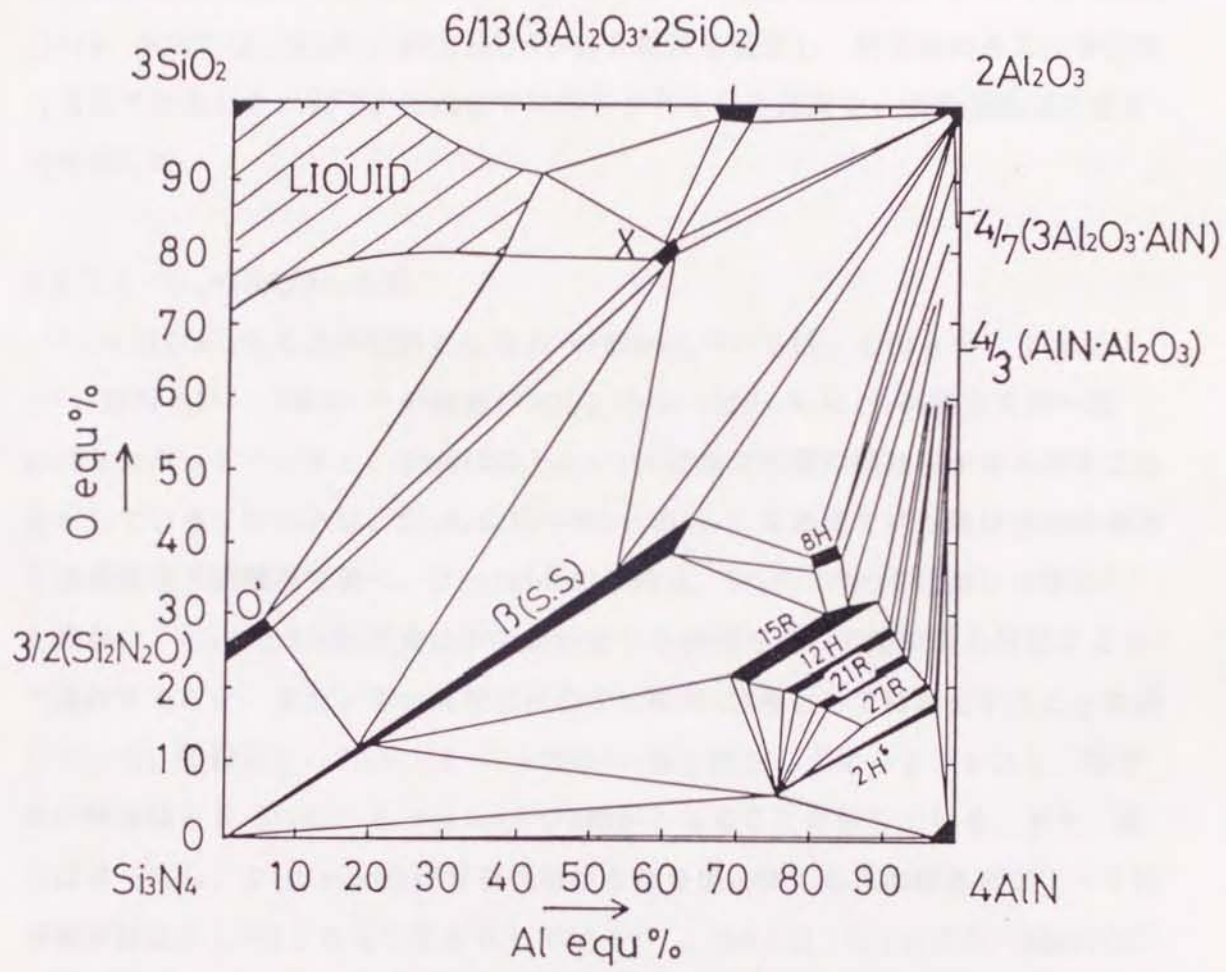


图1-3 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状态图^[6]

1.2.2 β -sialon焼結体の製造

当初、 β -sialon焼結体の製造は Si_3N_4 粉末と Al_2O_3 粉末を混合し、焼き固めることによって行われていた。その後、 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図が示され¹⁴⁾、¹⁵⁾、 Si_3N_4 中へ固溶するのは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$ であることがあきらかになったことから、 Si_3N_4 と Al_2O_3 の混合系から β -sialon単相へのずれを補うために、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN 、あるいは、 Si_3N_4 、 SiO_2 及び AlN の各粉末を混合し、焼き固める方法が行われるようになった。以下、これまでに報告されている結果を、出発原料別にまとめて示した。

1.2.2.1 Si_3N_4 及び Al_2O_3 系

Si_3N_4 及び Al_2O_3 を出発原料とした β -sialonについては、小山ら¹²⁾、Drewら¹⁸⁾、猪股ら¹⁹⁾、Yenら²⁰⁾の報告がある。小山らは Si_3N_4 に Al_2O_3 粉末を15~95 mol%加えホットプレスし、40mol%以上の Al_2O_3 添加で緻密な焼結体を得られることを示している。Drewらは、 Si_3N_4 に10~60wt%の Al_2O_3 を加えて得た焼結体の微構造を透過型電子顕微鏡で調べ、 β -sialonの焼結は、 Si_3N_4 に MgO を添加した場合²¹⁾と同様に、 Al_2O_3 と Si_3N_4 表面の SiO_2 から生じた液相を介して溶解析出反応によって進行すること、また、その液相は冷却中に粒界にX相として結晶化することを示している。猪股らは、 Si_3N_4 に5~30wt%の Al_2O_3 を添加してホットプレスし、いずれの焼結体も β - Si_3N_4 、 β -sialon及びX相からなることを示している。また、彼らは β - Si_3N_4 、 β -sialon及びガラス相からなる焼結体でも再加熱処理によって粒界相が結晶化しX相となることを示している²²⁾。Yenらは、 Si_3N_4 に20~80mol%の Al_2O_3 を加えた系について反応過程を調べ、(1)1300°Cまでの緻密化は Al_2O_3 の焼結による、(2)1300°C以上では Al_2O_3 の焼結に加えて、 β -sialonの生成、相転移等による焼結が進む、(3)1500°C以上ではX相が生成し、焼結を加速する、(4)1700°CでX相が液相となり、液相焼結が進行する、のような機構で β -sialonの焼結が進むことを示している。

いずれにしても、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 の粉末を混合した系では、 β -sialonの生成は、 Al_2O_3 と Si_3N_4 表面の SiO_2 が反応してX相を生じ、それが融解した液相を介して、溶解析出反応で進行する。また、この系ではこれまでに β -sialonとX相からなる焼結体しか報告されていない。

1.2.2.2 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及びAIN系

Si_3N_4 、 Al_2O_3 及びAINを出発原料とする β -sialonの製造については多くの報告がある²⁹⁾⁻³¹⁾。

Willsら²³⁾は、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及びAINから β -sialonを製造する場合、 Si_3N_4 中の SiO_2 量がX相の生成に影響し、原料中の不純物が焼結時に生成する液相の粘度を低下させることを示している。

Mitomoら^{24)、30)}は、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及びAINを $z=1\sim 4$ の β -sialon単相組成に配合し、ホットプレス法で焼結体の製造実験を行って、次の結果を報告している。

(1) $z=1$ 組成を除いてち密な焼結体を得られ、 $z=3$ 及び 4 ではち密な焼結体を得られたが、未反応物が残った、(2) β -sialonの焼結はX相が融解した液相を介して進行するが、この液相は最終的には β -sialon中に固溶して量を減じ、 $z=2$ ではほとんど残留しなかった、(3) β -sialonの生成及び焼結は、以下の反応によって進行する、(i) Si_3N_4 、AIN及び Al_2O_3 が反応して15R-sialonを生成する、(ii) Si_3N_4 及び Al_2O_3 が反応して z 値の大きな β -sialon及びX相を生成する、(iii)1600°C以上でX相が液相となり、液相焼結が進行する、(iv)X相及び15R-sialonが β -sialon及び Si_3N_4 と反応し、所定の組成の β -sialonを生成する。更に、彼ら^{25)、31)}は $z=2$ 組成の常圧焼結体を製造し、雰囲気中の一酸化ケイ素(SiO)分圧を調整し、組成を2 wt% Al_2O_3 過剰にすることによってち密な焼結体を得られることを示している。

Bennら²⁶⁾及びKuwabaraら²⁷⁾は $z=2$ 及び0.8組成の β -sialon単相からO及びN過剰組成についてホットプレスによる焼結実験を行い、単相よりO過剰の組成になると液相を介しての β -sialonの生成及びち密化が見られるが、単相あるいはN過剰の組成では Si_3N_4 から β -sialonへの転移や粒成長は起こっても、ち密化は充分でないこと及び重量減少と収縮が同時に起こることを示し、単相からN過剰組成では焼結の機構がことなる可能性を示しているが、詳細は明らかでない。

Rahamanら^{28)、29)}は $z=0.75$ の β -sialonについて単相からO過剰及びN過剰組成でホットプレスを行い、ち密化の要因として、(1)液相の存在による粒界すべり、(2)液相への Si_3N_4 の溶解及び β -sialonの析出、(3)液相を介しての物質移動、(4) Si_3N_4 の昇華及び β -sialonとしての凝集、を示し、(2)及び(3)の寄与なしにはち密な焼結体を得ることは困難であること、気相反応によるち密化が起こる以前に十分な量の液相が必要であることを示している。そして、これらの理由から

β -sialon単相あるいはN過剰組成ではち密な焼結体を得ることは困難であるとしている。

いずれにしても、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及びAINを出発原料とする β -sialonの焼結では、X相が融解した液相を介して β -sialonの生成とち密化が進行し、同時に液相も β -sialon中に固溶しながら減少して行き、最終的には種々の組成のsialonの均質化が起こると考えられる。

しかし、 β -sialon焼結体中には空孔、粗大粒子等の粗大な不均質部分が多く見られる^{30), 31)}。これは焼結体中に生じた、液相、即ちX相の分布が不均一であるために、局部的に周囲と異なる反応が起こったことに起因すると考えられ、X相の生成に最も大きく影響するのは出発原料の内 Al_2O_3 であることから、 Al_2O_3 の分布が焼結体の組織に最も大きな影響を及ぼしていると言える。

1.2.2.3 Si_3N_4 、 SiO_2 及びAIN系

Si_3N_4 、 SiO_2 及びAINを出発原料とする β -sialon焼結体については、Boskovic³²⁾らが $z=4$ 組成($\text{SiO}_2 + \text{AIN}$)について、Lewisら³³⁾が $z=1$ 組成について及び三友ら³⁴⁾が $z=1\sim 4$ の組成について調べた報告がある。

Boskovicらは、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で SiO_2 及びAINが反応して Si_3N_4 及び Al_2O_3 を生成し、 1600°C 以上で液相を介して焼結が進むとしている。Lewisらは、反応の初期に SiO_2 とAINが反応して、X相及び $z=4$ 近傍組成の β -sialonを生成し、ついで $1550\sim 1650^\circ\text{C}$ でX相が液相となり、液相を介しての β -sialonの生成析出及び組成の均質化によって焼結が進むとしている。三友らは、 Si_3N_4 、 SiO_2 及びAINが反応してX相を生成し、X相が液相となる約 1600°C から、液相中への Si_3N_4 及びAIN溶解及び β -sialonの生成析出によって焼結が進むとしている。

いずれにしても、X相あるいは液相の生成過程は異なるものの、 Si_3N_4 - Al_2O_3 -AIN系と同様に、X相が融解した液相を介して β -sialonの生成及び焼結は起こっていると考えられる。

1.2.2.4 その他の方法

以上の方法の他に、Umebayashiら³⁵⁾⁻³⁷⁾はAl及びSiO₂、あるいはSi、Al及びSiO₂を出発原料とし、窒素雰囲気中で加熱して直接β-sialon焼結体を製造する方法を示している。これらは、低温における反応でSi₃N₄、Al₂O₃あるいはAlNを生成し、それらが高温でβ-sialonを生成することからSi₃N₄、Al₂O₃及びAlNを出発原料とする製造方法とほぼ同じ焼結過程を経ていると考えられる。

β-sialonの粉末を予め合成し、これを加熱して焼結体を得る試みが行われているが^{32)、38)-40)}、z=3組成³⁹⁾を除いて、ち密な焼結体は得られていない。β-sialonの焼結は、上記のように、X相が融解した液相を介して進行し、最終的にはその液相の大部分がβ-sialon中に固溶する形で進行する。しかし、β-sialon粉末を加熱してもこのような液相は生成せず、β-sialon粒子間での物質移動しか起こらないことから、ち密化が不十分となったと考えられる。したがって、十分にち密なβ-sialon焼結体を得るためには、Al₂O₃あるいはSiO₂が液相(X相)を生成できる形で混合されていることが必要である。

1.2.3 β-sialon焼結体の特性

1.2.3.1 強度

β-sialonは、共有結合性の強いSi-N結合からなるSi₃N₄を基本構造としており、Si-Al-O-N系では、すべての元素がsp³混成軌道から成り立つ対称性の良い構造をもっている。更に、これらの元素の電気陰性度はAlが1.5、Siが1.8、Nが3.0、Oが3.5⁴¹⁾で互いに近い値を持っており、かつ、同じsp³混成軌道を持つこれらの元素が置換型固溶体を形成していることから、sialonとなっても一般の金属酸化物に比べて遙かに大きい結合エネルギーを持っていると考えられる。また、Si₃N₄中へのAl及びOの固溶量が大きいことから、β-sialonは粒界相を含まない、あるいはその量がきわめて少ない焼結体であると考えられる。これらのことから、β-sialon焼結体は本質的には高い強度を持つと推定できる。

しかし、これまでに報告されているβ-sialon焼結体の強度は十分なものとは言えない。

β-sialon焼結体の強度については、Claussenら⁴²⁾、Gaucklerら⁴³⁾、Willsら²³⁾、Tsugeら⁴⁴⁾、Mitomoら^{30)、31)}、小林ら⁴⁵⁾、Bandyopadhyayら⁴⁶⁾、

Mukhopadhyayら⁴⁷⁾、Chakrabortyら⁴⁸⁾の報告がある。

Claussenら及びTsugeらは Si_3N_4 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合粉末をホットプレスして得た焼結体の強度を測定し、前者は室温から1200°Cまで約60kgf/mm²、1450°Cで27kgf/mm²の値を、後者は室温で64~76kgf/mm²、1200°Cで31~56kgf/mm²の値を報告している。Gaucklerらは Si_3N_4 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及びAINの混合粉末をホットプレスした焼結体の、Willsらはこれらの混合粉末を常圧焼結して得た焼結体の強度を測定し、前者は室温で40~50kgf/mm²、1400°Cで30kgf/mm²の値を、後者は室温から1200°Cまで36kgf/mm²の値を報告している。Mitomoらは Si_3N_4 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及びAINを出発原料としてホットプレスして得た $z=2$ 組成の焼結体で室温から1400°Cで約40kgf/mm²の値を示し、 Si_3N_4 表面の SiO_2 及び混合中に混入する Al_2O_3 を補正して焼結体中の第2相であるX相の量を低減することによって、焼結体の高温強度特性が向上することを報告している³⁰⁾。また、彼らは $z=2$ 単相から1.2wt% Al_2O_3 を過剰に含む組成で常圧焼結した $\beta\text{-sialon}$ 焼結体の強度を測定し、室温から1200°Cまで約40kgf/mm²の値を示している³¹⁾。小林らは SiO_2 、Al及びSiを出発原料として $z=1$ 組成の $\beta\text{-sialon}$ をホットプレスし、室温で40~50kgf/mm²、1400°Cで約35kgf/mm²の強度値を報告している。

いずれにしても $\beta\text{-sialon}$ 焼結体の強度レベルは30~70kgf/mm²で、近年に至るまで向上は見られない⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾。これは、1.2.2で述べたように、焼結体中に原料粉末の混合不均一に起因すると考えられる未焼結部分、空孔あるいは粗大粒子の集合部分等の粗大な欠陥が破壊の際に発生源となって焼結体の強度を低下させていることによる^{30)、31)、47)}。

しかし、これらの結果は、 $\beta\text{-sialon}$ 焼結体は、MgOあるいは Y_2O_3 等を添加した Si_3N_4 焼結体^{44)、49)-57)}に比べて室温強度は低いものの、高温における強度の低下が少なく、高温構造材料として優れた特性を持っていることを示している。先に述べたように、 $\beta\text{-sialon}$ はSi-Al-O-N系だけからなる優れた化学結合系を持っており、粒界相も基本的にはsialonの組成であることから、高い高温強度はその化学結合の高温での安定性によると考えられる。したがって、室温強度を改善することができれば、高温に至るまでその強度レベルを維持できるものと考えられる。

1.2.3.2 耐酸化性

非酸化物セラミックスをガスタービン等の熱機関部材として使用する場合、高温で酸化雰囲気中に曝されることから、焼結体の耐酸化性は重要な特性となる。

β -sialonは基本的には β - Si_3N_4 とほぼ同じSi-N結合から成り、その酸化機構もほぼ同様のものであると考えられる。 Si_3N_4 粉末の酸化についてMitomoら⁵⁸⁾は、表面に生成するクリストバライト(cristobalite: SiO_2)を通してのOの拡散が酸化速度を律速しており、ち密な酸化膜の生成がOの拡散抵抗となることを示している。佐多ら⁵⁹⁾は、 Si_3N_4 、 β -sialon及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の各粉末を1100~1400°C、 O_2 分圧 $10^{-2.8}$ ~1気圧で酸化し、酸化生成物が Si_3N_4 及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ では1100°Cでcristobaliteに、 β -sialonでは1200~1300°Cでcristobalite及びムライト(mullite: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)に結晶化すること、空気の O_2 分圧以上で、 β -sialon及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ では酸化率10~40%で飽和するのに対し、 Si_3N_4 ではほぼ40~60%で飽和すること、を示している。

いずれにしても、 Si_3N_4 系化合物の酸化は、基本的には



の反応で示され(β -sialonの場合、これにmulliteが生成する反応が加わる)、生成する酸化膜を通してのOあるいはNの拡散によって進行すると考えられる。

これら粉末における酸化と焼結体の酸化はやや異なる。 MgO を添加した Si_3N_4 焼結体の酸化については、 Mg 及び Ca 、 Fe 、 Al 等の不純物が粒界を通して酸化膜中に濃縮され、この過程が酸化を律速していること、また、これらが酸化膜中でシリケートとなり、多孔質の膜を形成することによって酸化に対する保護膜の効果は小さいことが示されている⁶⁰⁾⁻⁶²⁾。

MgO と同様に、粒界相中の酸化物が酸化膜中にシリケートを生成することは、 Y_2O_3 ⁶³⁾⁻⁶⁸⁾、 CeO_2 ^{65)-68)、69)}、 ZrO_2 ⁶⁴⁾、 La_2O_3 等^{68)、70)}を添加した Si_3N_4 焼結体で報告されており、いずれも、粒界相中に遍在する酸化物が酸化膜中に拡散、濃縮され、シリケートを生成する形で酸化が進行している。したがって、焼結助剤として酸化物を添加し、それらが粒界相中に遍在している限りこのような形の酸化は避けられないと考えられ、酸化速度は粒界相中に遍在する酸化物の種類、量及び形態で決定され、 Si_3N_4 粉末におけるように、ち密な SiO_2 膜が酸化の進行に対して保護膜となる効果は小さいと考えられる。

一方、 β -sialon焼結体の耐酸化性については、小山ら^{12)、17)}、Jack^{15)、71)}、Schlichtingら⁷⁰⁾、Singhalら⁷²⁾、Lewisら⁷³⁾、長谷川ら^{74)、75)}の報告がある。

小山らは Si_3N_4 と Al_2O_3 、及び Si_3N_4 、 Al_2O_3 と AlN から得た β -sialon焼結体の耐酸化性が MgO を焼結助剤とした Si_3N_4 焼結体より優れていることを示し、その理由として、 Si_3N_4 が固溶体となったこと、及び、*cristobalite*及び*mullite*からなる酸化膜の特性が、*cristobalite*及びエンスタタイト(*enstatite*: MgSiO_3)等のマグネシウムシリケートからなる酸化膜とは異なることをあげている。Jackは、 β -sialonの酸化膜中に生成する*mullite*が酸化膜の保護膜としての効果を高めているためとしている。Schlichtingらは、 β -sialon焼結体と MgO 及び La_2O_3 を添加した Si_3N_4 焼結体の耐酸化性を比較し、 β -sialon焼結体で生成する酸化膜中では、 O 原子は*cristobalite*及び*mullite*の結晶を通過できず、ガラス化した SiO_4 ネットワーク中だけを通過して酸化が進むが、 MgO 及び La_2O_3 を添加した Si_3N_4 焼結体では、 Mg 及び La が酸化膜中に濃縮されシリケートを生成することによって SiO_4 ネットワークを拡大し、 O 原子の通過を容易にするために耐酸化性が低くなるとしている。Singhalらは Si_3N_4 及び Al_2O_3 から得た β -sialon焼結体を酸化し、酸化生成物はガラス及び*mullite*であったこと、 MgO を添加した Si_3N_4 焼結体と同様に、粒界相中の不純物が酸化膜中に濃縮されるが、焼結体の耐酸化性は Si_3N_4 焼結体より優れていることを示している。Lewisらは、 $z=1$ 組成の β -sialon及び Y_2O_3 を添加したsialonの酸化特性を調べ、次のことを報告している。(1) β -sialonの酸化膜は表面に近い部分は、 Al 及び不純物の金属元素が濃縮された層、基質に近い部分はほぼ SiO_2 からなる層、の2層からなるち密なものであった。(2)酸化膜を研磨した後、再度酸化した試片では、不純物の拡散が減少し、酸化増量は始めに比べて減少した。(3) β -sialonの酸化増量は Y_2O_3 を添加したsialonより小さかった。(4) Y_2O_3 を添加したsialonでは、粒界相中に遍在する Y_2O_3 が酸化膜中に拡散、濃縮されシリケートとして結晶化することによって多孔質な酸化膜を形成し、耐酸化性を低下させる。長谷川らは $z=1\sim 4$ の β -sialon焼結体を乾燥 O_2 中、 1200 及び 1300°C で最長720時間酸化し、次のことを示している。(1)酸化生成物はいずれも*cristobalite*及び*mullite*であったが、 z 値が大きくなるのにもなって*mullite*の生成量が増加した。(2)酸化にともなう重量増加は z 値が大きくなるのにもなって減少したが、酸化膜厚は逆に増加した。(3)酸化膜は、 z 値が増加するのにもなってち密なも

のから結晶相を多く含む多孔質なものへと変化する傾向が見られた。(4) β -sialon焼結体の耐酸化性は酸化増量、酸化膜厚いずれの点でもMgOあるいは Y_2O_3 及び Al_2O_3 を焼結助剤とする Si_3N_4 焼結体より優れていた。(5)粒界相中の不純物が酸化膜中へ集積され、cristobaliteのガラス化及びmulliteの生成に影響する。

いずれにしても、 β -sialon焼結体においては、主にcristobalite及びmulliteからなる緻密な酸化膜を形成し、粉末における場合とほぼ同じ機構で酸化が進行していると考えられる。また、 β -sialon焼結体の耐酸化性が Si_3N_4 焼結体に比べて優れているのは、生成する酸化膜の保護膜としての効果がより大きいことによると考えられる。

1.2.2で述べたように、 β -sialon焼結体では焼結時に生成した液相が最終的には大部分 β -sialon結晶粒中へ固溶し、少量のX相が粒界相として存在する²⁴⁾、²⁵⁾、³⁰⁾、³¹⁾だけであり、また、X相も基本的にはsialon組成からなる結晶相であることから β -sialon結晶粒と粒界相の特性の差は小さいと考えられる。上記のように Si_3N_4 焼結体においては、酸化は粒界相中に遍在する金属イオン、特に焼結助剤として添加された酸化物の酸化膜中への拡散及び濃縮が大きく関与しているが、 β -sialon焼結体においては、Singhalら及び長谷川らが示したように、金属イオンの拡散は不純物として存在する金属元素に限られている。これらのことから、 β -sialon焼結体の優れた耐酸化性は、 Si_3N_4 焼結体のような焼結助剤として添加されたMgOあるいは Y_2O_3 等の異種の酸化物が遍在した粒界相を持たないものであること、に起因すると言える。

しかし、 β -sialon焼結体中には原料粉末の混合不均一に起因すると考えられる粗大な欠陥、即ち、未焼結部分や空孔の多い部分あるいは二次粒成長した粗大粒子の集合部分が多く存在しており³⁰⁾、³¹⁾、⁴⁷⁾、このような不均質部分で局部的に酸化が進行することによって試片表面に孔食される部分や気孔を生じ、焼結体の耐酸化性を低下させていると考えられる⁷⁵⁾。上記のように、 β -sialon焼結体は本質的に耐酸化性に優れた材料であると考えられることから、この点を改善することができれば更に優れた耐酸化性を実現できる可能性がある。

1.2.3.3 耐食性

β -sialon焼結体は、上記のように、Si-Al-O-N系のみからなる優れた化学結合系から成っており、本来耐食性に優れた材料であると考えられる。

β -sialon焼結体はアルミニウム、鉄、銅等の熔融金属に対する耐食性が優れており^{15)、71)}、特に鉄に対する耐食性が優れていることから、鉄鋼用耐火物としての実用化が有望視されている。 β -sialon焼結体の溶鉄に対する耐食性については、前田ら⁷⁶⁾が溶鋼について、寺尾ら⁷⁷⁾が熔融したステンレス鋼について調べた報告があり、いずれも Si_3N_4 焼結体より優れた耐食性を持っていることを示している。その理由として、彼らは、 β -sialonが Si_3N_4 にAl及びOが固溶した固溶体であること、及び鉄との反応で焼結体表面に生成する Al_2O_3 が保護膜の作用を持つこと、を上げている。1.1で述べたように、高温構造材料として実用化が期待されているのは Si_3N_4 、SiC及びsialon焼結体であるが、SiC焼結体は Si_3N_4 焼結体に比べて溶鉄に対する耐食性が劣っている⁷⁸⁾ことから、これらの内で最も優れているのは β -sialon焼結体である。更に、鉄鋼用耐火物として使用される場合には、熔融した鉄に対する耐食性に加えて、スラグに対する耐食性も要求されるが、前田ら⁷⁹⁾は β -sialon焼結体のスラグに対する耐食性を調べ、 Al_2O_3 焼結体より優れていることを報告している。これらのことから、 β -sialon焼結体は熔融金属、特に鉄鋼用耐火物として極めて優れた特性を持っていると言える。

セラミック材料を各種のポンプ、バルブ、メカニカルシール等の部材として使用する際には、各種の薬品に対する耐食性が要求される。 β -sialon焼結体の薬品に対する耐食性については報告が少なく、詳細は明確ではないが、1100°Cにおける Na_2CO_3 および NaCl に対する耐食性が、Cr合金及び Si_3N_4 焼結体に比べて優れていることが示されている⁸⁰⁾。

セラミック材料をガスタービン部材として使用する際には、高温高速で、かつ酸化性の燃焼ガスに曝されることから、高温高速の燃焼ガスに対する耐食性が優れていることはガスタービン部材としての必要条件である。現在、ガスタービン部材として、一般的に最も有望とされているのは、 Si_3N_4 及びSiC焼結体である³⁾。阿部ら⁸¹⁾は Y_2O_3 及び Al_2O_3 を添加した Si_3N_4 、AlNを添加したSiC、B及びCを添加したSiC及び $z=1$ 組成の β -sialon焼結体を約1500°C、ガス流速約200m/secのガス中に最長173時間曝露した結果、 Si_3N_4 焼結体は短時間の内に原形を留めなくなるのに

対して、 β -sialon及びSiC焼結体は表面粗さが静的な酸化試験より大きくなるのみであることを示している。これは β -sialon及びSiC焼結体が Si_3N_4 焼結体に比べて遙かに優れた高温高速ガスに対する耐食性を持っていることを示している。しかし、彼らは β -sialon焼結体においては、試片表面に孔食を生じ、強度が低下することを示している。1.2.3.2で述べたように、 β -sialon焼結体では粗大な不均質部分で局部的に酸化が進行すると考えられ、阿部らが示した孔食にともなう強度の低下も、この不均質部分の局部的な腐食が原因であると考えられる。

β -sialon焼結体は、それを構成する化学結合系から本来耐食性に優れた材料であると考えられ、実際、上記のように優れた耐食性を持っている。しかし、先に述べたように、これまで得られている β -sialon焼結体中には空孔、粗大粒子の集合部分等の不均質部分が多く、このような不均質部分が局部的に腐食されることによって耐食性が低く評価されている可能性がある。特に、耐食試験後の焼結体強度の低下⁸¹⁾は、不均質部分で局部的に腐食が進行し、その部分が破壊発生源となって起こっていることが考えられる。したがって、焼結体組織が改善されれば、更に優れた耐食性を実現できる可能性がある。

以上のように、 β -sialon焼結体は、現在、高温構造材料として市販されている Si_3N_4 焼結体に比べて、高温強度、耐酸化、耐食性に優れている。また、同じく市販されているSiC焼結体に比べても、熔融金属、特に鉄に対する耐食性⁷⁸⁾や、低い熱伝導率にともなう断熱性^{4), 80)}等に優れており、高温構造材料としては極めて有用な材料である。更に、 β -sialon焼結体は耐摩耗性やクリープ特性にも優れており^{12), 15), 17)}、その優れた耐酸化、耐食性とあいまって、高温で使用されるもの以外の構造材料としても有用な材料であると言える。

しかし、 β -sialon焼結体の強度は30~70kg/mm²と、MgOやAl₂O₃及びY₂O₃を焼結助剤とした Si_3N_4 焼結体の80~120^{44), 49)-57)}、あるいはB及びCを焼結助剤としたSiC焼結体の60~90kgf/mm² ⁸²⁾に比べて低く、高温構造材料として実用化するためには、その強度特性を、他の優れた特性を損なうことなく改善することが必要である。

1.2.4 Y₂O₃、MgO等を添加したsialon焼結体

Si-Al-O-N系にY₂O₃、MgO、Li₂O等の酸化物を添加してもβ型^{15)、71)、83)}、α型⁸⁵⁾⁻⁹³⁾Si₃N₄構造を持つ固溶体を生成することが示され、これらもsialonと称されるようになった。更に、Y₂O₃等を添加したsialon焼結体の強度は、50~100kgf/mm²とSi-Al-O-N系のみからなるβ-sialonに比べて高く^{84)、94)-101)}、常圧焼結が容易であったため、Si-Al-O-N系のみからなるβ-sialonより早く実用化され、市販された^{95)、96)}。このため、単に常圧焼結sialonと言う場合、多くはY₂O₃等を添加したsialonを指し、sialonの特性を評価する際にもこれらをもってsialonを代表するものとして理解されるに至った^{95)、97)、98)、102)-104)}。

しかし、これらの添加物を加えたsialon焼結体では、添加物の一部はSi₃N₄中に固溶するものの、大部分は粒界に残留し、Al₂O₃及びSi₃N₄表面のSiO₂とともに多量の非晶質相を形成する^{91)、99)、101)、105)-108)}。したがって、これらの焼結体は本質的にはsialon結晶粒と粒界の非晶質相からなる複合体であると考えられる。また、Y及びAlに富む非晶質の粒界相とsialon結晶粒からなる微構造は、Y₂O₃及びAl₂O₃等を焼結助剤としたSi₃N₄焼結体で報告されているものとほぼ同じである¹⁰⁹⁾⁻¹¹²⁾。一方、Si-Al-O-N系のみβ-sialon焼結体では、極めて少量の粒界相しか含まず、かつその粒界相も基本的にはsialon組成からなっている^{24)、30)、33)、73)、113)}ので、上記の添加物を加えたsialon焼結体とは異なっている。

この粒界相の差は、典型的に破断面の差となって現れる。図1-4にY₂O₃及びAl₂O₃を焼結助剤としたSi₃N₄焼結体及びY₂O₃を添加したsialon焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示した。結晶粒の大きさに違いはあるものの、いずれの焼結体でもほとんどの部分で粒界破壊が起こっている。このことは結晶粒と粒界相の間で強度、ヤング率等の特性が異なるため、破壊に際して亀裂が粒界を選択的に通過したことを示している。しかし、Si-Al-O-N系のみからなるβ-sialon焼結体では粒内破壊が支配的であり^{24)、30)、31)、34)、114)}、この破壊様式は、粒界相をほとんど含まない、助剤無添加の反応焼結Si₃N₄、CVD(化学蒸着:Chemical Vapor Deposition) Si₃N₄¹¹⁵⁾あるいはHIP(熱間静水圧焼結:Hot Isostatic Pressing) Si₃N₄焼結体^{116)、117)}とほぼ同じである。

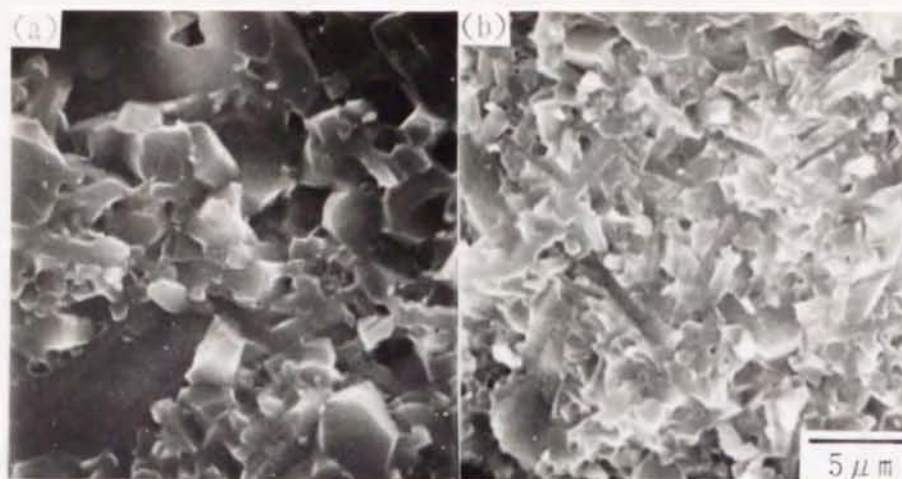


図1-4 Si_3N_4 及び Y_2O_3 を添加した β -sialon焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真
(a): Si_3N_4 、(b): Y_2O_3 を添加した β -sialon

この粒界相の違いは焼結体の高温特性に影響を及ぼす。図1-5に各種sialon、 Y_2O_3 及び Al_2O_3 等を焼結助剤とした Si_3N_4 、焼結助剤無添加の Si_3N_4 焼結体の曲げ強度と温度の関係を示した。Si-Al-O-N系のみからなるsialon及び助剤無添加の Si_3N_4 焼結体では、高温まで強度は低下しないのに対し、 Y_2O_3 、 MgO 等を添加したsialon及び MgO 、 Y_2O_3 等を助剤とする Si_3N_4 焼結体では、室温強度は高いものの、約 1000°C から強度低下が始まり、 1400°C では室温強度の50%以下に低下する。この高温における強度の低下は、いずれも高温における粒界相の軟化によって、ゆっくりした亀裂成長が起こることによる^{50)、52)、56)、57)、94)、118)}。

Lewisら⁷³⁾は Y_2O_3 を添加したsialon焼結体の酸化試験を行い、粒界相中の Y_2O_3 が酸化膜中に濃縮され、シリケートとして結晶化することによって酸化膜が多孔質となり、耐酸化性が低下することを示している。この酸化における粒界相中の金属イオンの挙動は、1.2.3.2で述べた MgO 等を焼結助剤とした Si_3N_4 焼結体⁶⁰⁾⁻⁶⁹⁾と同様であると考えられ、 Y_2O_3 や MgO が濃縮された粒界相を持つかぎり、この原因による耐酸化性の低下は避けられないと考えられる。

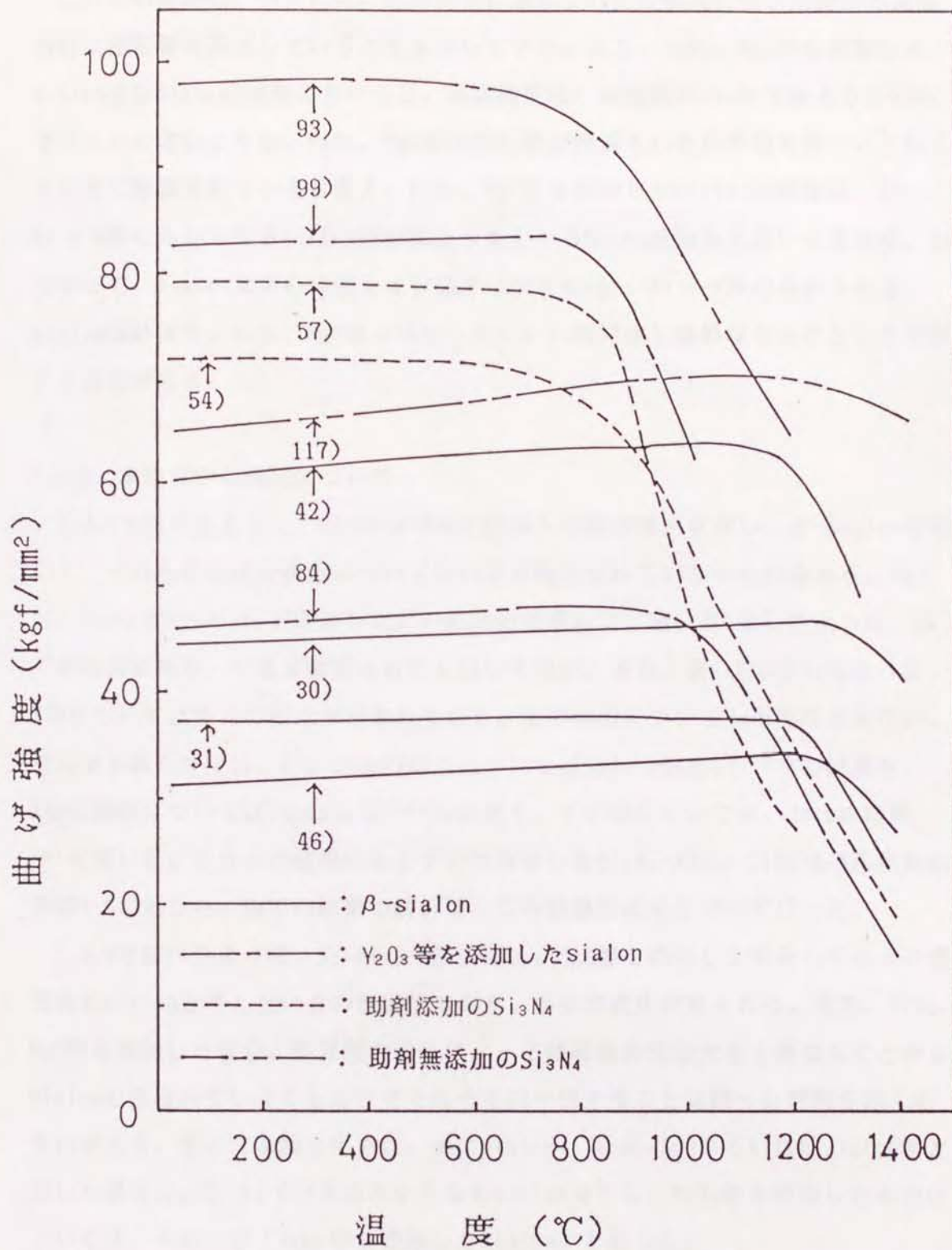


図1-5 各種sialon及び Si_3N_4 焼結体の高温強度

これらの結果は、いずれも、粒界相中に濃縮された金属酸化物が焼結体の高温特性に悪影響を及ぼしていることを示している。また、 Y_2O_3 、 MgO 等を添加した sialon 及び Si_3N_4 焼結体においては、高温特性は、結晶粒が Si_3N_4 であるか sialon であるかの違いよりも、 Y_2O_3 、 MgO 等の酸化物が濃縮された粒界相を持つことにより大きく影響されていると言え、 Y_2O_3 、 MgO 等を添加した sialon 焼結体は、Si-Al-O-N系のみからなる sialon 焼結体よりもむしろ Si_3N_4 焼結体に近いと言える。したがって、sialon 本来の特性をより顕著に示すのは Si-Al-O-N系のみからなる sialon 焼結体で、 Y_2O_3 、 MgO 等を添加した sialon 焼結体とは異なるものとして理解する必要がある。

1.2.5 本論文中の表記について

1.2.1で述べたように、Si-Al-O-N系には多くの固溶体が存在し、 β -sialonを除いて、それらの組成や構造についてはいまだ確定されていないものもある。例えば、 Si_2N_2O 中へ Al_2O_3 が固溶した O' sialonの組成には、表1-4に示したように、多くの報告があり、いまだ確定されたとはいえない。また、表1-5に示したように、X相については多くの組成が示されており、その構造についても不明な点が多い。そこで本論文では、 O' sialonの組成についてはSekerciogluら¹²⁰⁾の結果を、X相の組成についてはInomataら¹²⁴⁾の結果を、その他については、Jackの結果¹⁵⁾を用いた。これらの結果にもとづいて作製した Si_3N_4 - Al_2O_3 - SiO_2 -AlN系状態図を図1-6に示した。以下の結果の解析は、この状態図にもとづいて行った。

1.2.4で述べたように、Si-Al-O-N系に Y_2O_3 、 MgO 等を添加した場合もそれらを慣習的に sialon と呼んでいるのが現状であり、多少の混乱が見られる。また、 Y_2O_3 、 MgO 等を添加した場合、粒界相の違いによって焼結体特性は大きく異なることから、sialon と呼ばれていることだけでそれらを同一視することは誤った理解を招くおそれがある。そこで本論文では、単に sialon、 β -sialon あるいは O' sialon 等と記した場合は、Si-Al-O-N系のみからなる sialon を示し、 Y_2O_3 等を添加したものについては、そのつど「 Y_2O_3 等を添加した sialon」と記した。

表1-4 これまでに報告された0'sialonの組成

文献	x ($\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
14)	<0.1	1760
15)	0.6	1750
119)	0.16	1750
120)	0.4	1750
121)	0.05	1800
122)	0.4	1760
123)	0.2	1800

表1-5 これまでに報告されたX相の組成

文献	組成
11)	$\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_9\text{N}_3$
14)	$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$
15)	SiAlO_2N
119)	$\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$
124)	$\text{Si}_6\text{Al}_7\text{O}_{18}\text{N}_3$

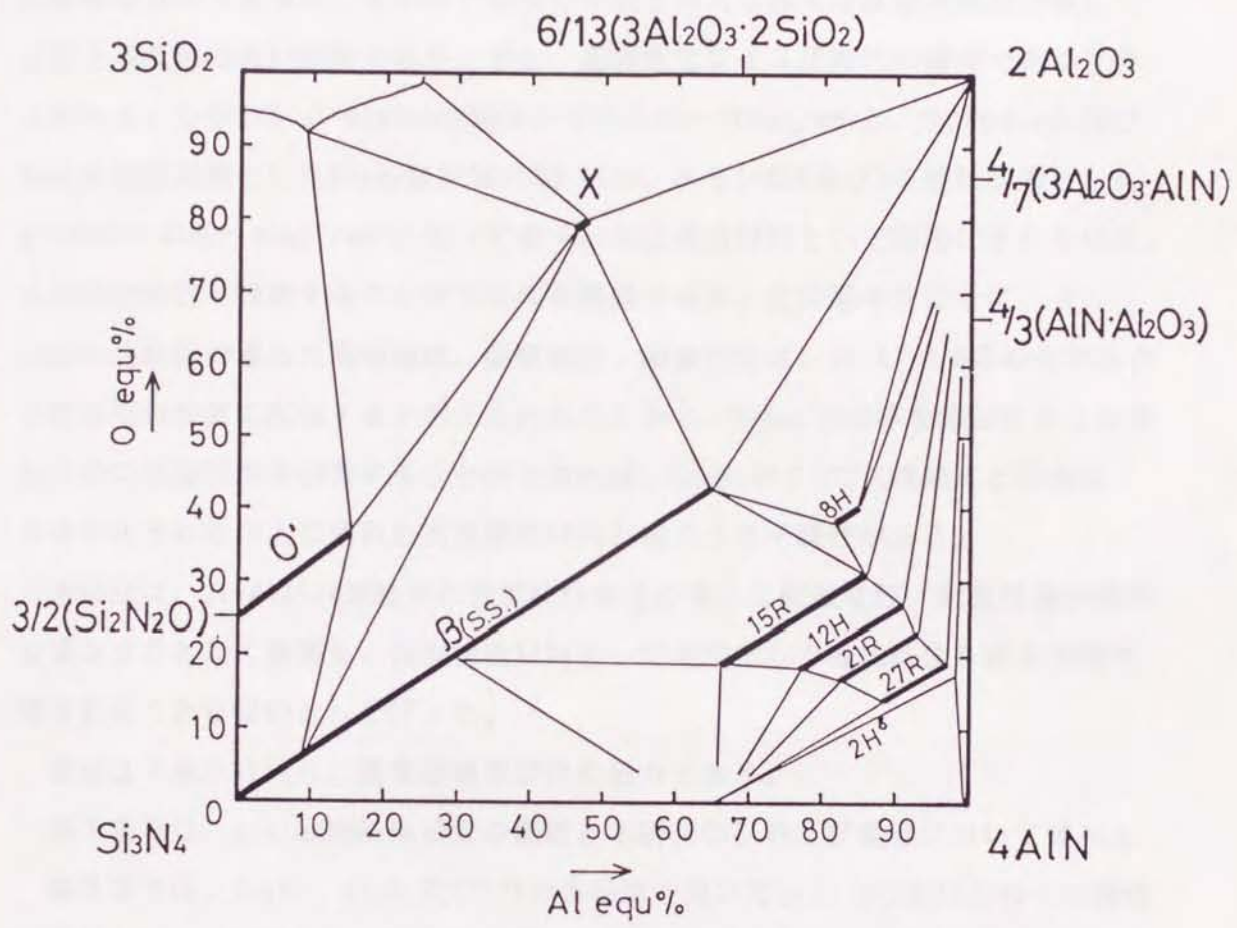


図1-6 本論文中で用いた Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図

1.3 本研究の目的と概要

β -sialon焼結体は、1.2.3で述べたように、高温における強度低下が小さく、耐酸化性、熔融金属に対する耐食性等の特性に優れていることから、ガスタービン、熱交換器、鉄鋼用高級耐熱部材等の高温構造材料として実用化が望まれている。高温構造材料としてのセラミックスに要求される特性は、耐酸化性、耐食性、耐熱衝撃性等であるが、その中でも最も重要と考えられるのは機械的及び熱応力に耐えるための高い強度であり、また、高強度化による信頼性の確保であると考えられる。しかし、 β -sialon焼結体の強度は30~70kgf/mm²と、MgOやAl₂O₃及びY₂O₃を焼結助剤としたSi₃N₄焼結体の80~120、あるいはB及びCを焼結助剤としたSiC焼結体の60~90kgf/mm²に比べて低く、高温構造材料として実用化されるには、その強度特性を改善することが不可欠な課題である。先に述べたように、 β -sialon焼結体の優れた高温強度、耐酸化性、耐食性等は、Si-Al-O-N系の化学結合と粒界相の性質に起因すると考えられることから、Y₂O₃、MgO等を添加することなしにその強度特性を改善することができれば、Si₃N₄およびSiC焼結体と同等の、あるいはそれら以上に優れた高温構造材料と成りうる可能性がある。

本研究は、 β -sialon焼結体の強度特性をその優れた耐酸化性、耐食性等の特性を損なうことなく改善し、高温構造材料として実用化する焼結体を得る方法を開発することを目的として行った。

構成は7章から成り、各章の概要は次の通りである。

第1章では、sialon焼結体研究の概観と本研究の目的及び概要について述べた。

第2章では、Si₃N₄、Al₂O₃及びAlNの各粉末を用いてz=1、z=3及びそれらの近傍の組成を持つ焼結体を製造し、強度特性を調べた。それらの試料では破壊発生源はいずれも焼結体中の不均質部分で、この点を改善することによって焼結体の強度を増加させることができる可能性があることがわかった。不均質部分を減少させ焼結体強度を増加させるために、原料粉末の混合時間を変えて焼結体を製造し、その強度に及ぼす影響を調べた。また、焼結中の液相の生成に最も大きく関与し、不均質部分の生成に最も大きく影響すると思われるAl₂O₃の種類を変えて焼結体を製造し、その強度に及ぼす影響を調べた。その結果、これらの焼結体においても強度の増加は見られず、粉末同士を混合して焼結体を得る方法では、破壊発生源となるような不均質部分の生成を抑え、強度を増加させることは困難であること

がわかった。

第3章では、可溶性の Al_2O_3 源であるアルミニウムアルコキシドとしてアルミニウムイソプロポキシド($\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$)を選び、 Si_3N_4 粉末を $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液中で混合することによって得られる、 Si_3N_4 粉末の均一分散の効果及びそれを利用した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の製造について調べた。

n -ヘキサン($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)中に Si_3N_4 粉末を分散させた場合、 Si_3N_4 粉末が凝集した状態となり、均一に分散した懸濁液は得られなかった。これは、 Si_3N_4 粉末表面がシラノール基($-\text{Si-OH}$)で覆われているため、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ のような非極性溶媒に分散しにくいことによる。 Si_3N_4 粉末を $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 溶液と混合した場合、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ のみの場合に比べて遙かに優れた分散性を示した。これは、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ が Si_3N_4 表面の $-\text{Si-OH}$ と反応して $-\text{Si-O-Al}(\text{O}i\text{-Pr})_n$ のような層を形成して Si_3N_4 表面を親油化し、 C_6H_{14} 中への Si_3N_4 粒子の分散を促進したためである。

Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 溶液の混合物を噴霧乾燥後、仮焼した粉末の等電点のpHは約8.2で、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のそれと等しかった。また、この粉末のX線光電子スペクトルを測定した結果、 Si_3N_4 粉末で見られたSi及びNのピークが見られず、Al及びOのピークが見られた。これらのことから、 Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液の混合物を噴霧乾燥後仮焼することによって、 Si_3N_4 粒子を Al_2O_3 で覆った複合粉末が得られることがわかった。

第4章では、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いて $\beta\text{-sialon}$ の焼結実験を行い、反応過程、生成相の変化等を調べた。

Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、加水分解、解膠後仮焼して $z=0.25\sim 2$ 組成の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を製造し、これらをホットプレスして焼結体を製造した。 $z=0.5\sim 2$ 組成で $3.10\sim 3.11\text{g/cm}^3$ のち密な焼結体を得られた。これらの焼結体では、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 の粉末同士を混合して得た焼結体と比べて、生成相が異なっており、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系状態図から予想される結晶相と等しかった。これは複合粉末の方が粉末同士を混合した場合より Si_3N_4 と Al_2O_3 の分布が均一であったことによる。複合粉末を用いた $z=0.5\sim 1$ の焼結体では、粉末同士を混合して得た焼結体で見られた、粗大粒子の集合部分等の欠陥が見られず、均質な組織を持つものであることがわかった。複合粉末の組成としては、 $\beta\text{-sialon}$ 及び少量の $0'\text{sialon}$ からなるち密な焼結体を得られた $z=0.5$ が望ましいと考えられる。

I : Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、噴霧乾燥後仮焼、II : Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、加水分解、解膠、噴霧乾燥後仮焼、III : $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を加水分解、解膠して得た水酸化アルミニウムゾル水溶液と Si_3N_4 粉末を混合、噴霧乾燥後仮焼することにより、 $z=0.5$ 組成の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を製造し、それらを用いてホットプレス法で焼結体を製造した。得られた焼結体の嵩密度、生成相、組織を調べた。I 及び II の複合粉末から得た焼結体の嵩密度は約 3.14g/cm^3 、III の複合粉末から得た焼結体は約 3.12g/cm^3 で、噴霧乾燥法によって複合粉末を得ることにより焼結体の密度は増加した。いずれの焼結体も β -sialon と少量の $0'$ sialon からなっていたが、III の複合粉末から得た焼結体では $0'$ sialon が他よりやや多かった。これは水中で Si_3N_4 粉末を混合したことによって、 Si_3N_4 が加水分解を受け、組成が SiO_2 側にずれたことによる。また、この $0'$ sialon の生成によって、焼結体の密度がやや小さくなったと考えられる。いずれの焼結体も $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の β -sialon と少量の粒界相からなる均質な組織を持っていた。III の複合粉末から得た焼結体では $0'$ sialon と思われる板状粒子が見られたが、その大きさは $2\sim 5\mu\text{m}$ で、分布も均一であり、焼結体全体としては均質な組織を持っていると考えられる。

第5章では、複合粉末を用いて得た焼結体の曲げ強度を調べた。 $z=0.25\sim 2$ 組成の複合粉末を用いた焼結体では、 β -sialon 及び $0'$ sialon のみから成る $z=0.5$ 組成の強度が最も高かった。I 及び II の複合粉末から得た焼結体では約 90kgf/mm^2 の強度値を示し、粉末同士を混合して得た焼結体の約 50kgf/mm^2 に比べて増加した。 $0'$ sialon の生成量が増加した、III の複合粉末から得た焼結体でも約 80kgf/mm^2 の強度値を示し、この方法でも高強度の焼結体を得られることがわかった。これらの強度の増加は、焼結体組織の均質化によるもので、破壊発生源はいずれも表面の加工傷であった。

均質な組織を持つ焼結体の強度は試験片表面の加工傷の影響を大きく受けることから、試験片に再加熱処理を施し、更に強度の増加を図った。I の複合粉末を用いて得た焼結体の曲げ試験片を、空気中で 1200°C 、 $1\sim 10$ 時間再加熱処理することによって、強度を約 150kgf/mm^2 まで増加させることに成功した。

第6章では $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いて得た β -sialon 焼結体の耐酸化性を Y_2O_3 を添加した sialon、 Y_2O_3 及び Al_2O_3 を焼結助剤とした Si_3N_4 焼結体と比較して調べた。その結果、 β -sialon 焼結体の耐酸化性は、酸化膜の性状、酸化膜厚、酸

化による重量増加、酸化による強度の低下のいずれの点でも Y_2O_3 を添加した sialon及び Si_3N_4 焼結体より優れていることを示した。 β -sialon焼結体の高温高速ガスに対する耐食性を、ガスタービン部材等に最も一般的に考えられている Y_2O_3 及び Al_2O_3 を焼結助剤とした Si_3N_4 及びB及びCを焼結助剤としたSiC焼結体と比較して調べ、これらより表面の酸化膜の性状及び平滑さが優れていることを示し、高温構造材料としてより有用であることを明らかにした。

第7章では以上の結果を総括し、結論とした。

第2章 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN 粉末を出発原料とする β -sialon焼結体

2.1 緒言

β -sialonは、 β - Si_3N_4 のSiにAlが、NにOが置換した固溶体で、 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ と示され、Al及びOの固溶量は式中のz値で0~4.2の範囲にある¹⁾。

1.2.3.1で述べたように、これまで報告されている β -sialon焼結体の強度はいずれも30~70kgf/mm²で、充分とは言えない²⁾⁻¹¹⁾。しかし、 β -sialon焼結体は、室温強度は、 Y_2O_3 や MgO を添加した Si_3N_4 焼結体^{5)、12)-20)}に比べて低いものの、1200℃まで強度低下がなく、それ以上の温度でも強度の低下は小さいことから、高温構造材料として優れた特性を持っていると言える。 β -sialonはSi-Al-O-N系のみからなる優れた化学結合系を持っており、粒界相も基本的にはsialonからなることから、高い高温強度はその化学結合の高温での安定性に起因すると考えられ、室温強度を増加させることができれば、高温までその強度レベルを維持できると考えられる。したがって、 β -sialon焼結体の室温強度特性を改善することができれば、実用上より有用な材料となる。

1.2.4で述べたように、 β -sialon焼結体の強度を増加させるために Y_2O_3 等を添加して α -²¹⁾⁻²³⁾及び β -sialon²⁴⁾⁻³²⁾焼結体を製造する試みが行われているが、室温強度は増加するものの、 Si_3N_4 焼結体と同様、高温における強度の低下が大きく、 β -sialonが本来持つ優れた特性を実現しているとは言えない。したがって、 β -sialon焼結体の強度を増加させるためには、Si-Al-O-N系が本来持つ特性を実現することが必要であると考えられる。

β -sialon焼結体の強度は、粒界相を含めた焼結体の組成の影響を受ける。Mitomoら^{6)、7)}は、Si/Al比がz=2組成の β -sialon焼結体について、種々のO量の焼結体を製造して強度を調べ、 β -sialon単相組成では室温から1400℃まで約40kgf/mm²の強度を示すのに対し、Oの多い組成では室温強度はやや増加するが高温における強度は低下することを示し、Oの多い組成では粒界にX相が残留し、高温でそれが軟化することが強度低下の原因であるとしている。したがって強度特性の優れた β -sialon焼結体を得るためには、ち密になるかぎり単相に近い焼結体を得ることが望ましい。しかし、その他に組成と強度との関係を調べた報告は少なく、不明な点が多い。Mitomoら⁷⁾はz=3及び1.5組成の常圧焼結体の強度を測定しているが、いずれもフルデンスの焼結体ではなく、また実験した組成も各1種類であ

ることから統一的な見解を得るにいたっていない。梅林³³⁾は $z=1$ 、 2 及び 3 の β -sialon焼結体の強度について、 z 値が小さくなるほど強度は増加することを示しているが、組成のずれや第2相の影響等については明らかでない。したがって、 β -sialon焼結体の強度特性を改善するためには、強度に及ぼす組成の影響を明確にする必要がある。

本章では、 α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及びAIN粉末を出発原料として、 $z=3$ 及び 1 近傍の組成の焼結体を製造し、焼結体強度に及ぼす組成の影響を調べた結果について述べる。

β -sialon焼結体の強度は、その組織、特に空孔あるいは粗大粒子の集合部分等の粗大な不均質部分が破壊発生源となる^{6)、7)、10)}ことによる影響を大きく受ける。したがって、このような不均質部分を含まない焼結体を得られれば、その強度は従来の β -sialon焼結体に比べて増加すると考えられる。

β -sialonの焼結では、 Si_3N_4 と Al_2O_3 が反応してX相を生成し、X相が融解した液相を介して β -sialonの生成及び焼結が進行する³⁴⁾⁻³⁹⁾ことから、空孔や粗大粒子の集合部分はこの液相の分布の不均一に起因すると考えられる。即ち、液相の不足した部分では空孔や未反応の部分を生じ、液相の過剰になった部分では、異常粒成長を起こして粗大粒子の集合部分を生じたと考えられる。したがって、これらの不均質部分の生成を防ぐためには、原料粉末中の Al_2O_3 の分散を均一にすることが必要である。

本章では、原料粉末を均一に分散させるために、 α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及びAIN粉末を時間をかけてボールミル混合し、混合時間の焼結体強度に及ぼす影響を調べた結果について述べる。更に、 Al_2O_3 の種類及び粒径を変えて、 β -sialon焼結体を製造し、その強度に及ぼす影響を調べた結果について述べる。

2.2 実験

2.2.1 $z=3$ 近傍の組成を持つ β -sialon焼結体

実験には東芝セラミックス^株製 α - Si_3N_4 (平均粒径^① $0.8\mu\text{m}$)、同社製AIN(平均粒径^① $3\mu\text{m}$)及び岩谷化学^株製 α - Al_2O_3 (RA-40、純度 $>99.99\%$ 、平均粒径^① $0.83\mu\text{m}$)を用いた。表2-1に各原料の化学分析値を、表2-2に各出発原料の混合比及び組成位置を示した。

②) 本研究で使用した粉末の平均粒径は、東芝セラミックス(株)製 Si_3N_4 及び AlN 、及び、後述の東ソー(株)製 Si_3N_4 (TS-7)がF.S.S.S.(Fisher's Sub-Sieve Sizer)による平均径、岩谷化学(株)製 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RA-40)が空気透過法(株)島津製作所製マイクロサイザー)による平均径、その他は遠心沈降法による重量平均径(ストークス径)である。

表2-1 Si_3N_4 、 AlN 及び Al_2O_3 の化学分析値

粉末	Si	Al	O	N	C	Fe	Ca	Mg
Si_3N_4	59.2	0.0026	2.27	36.0	1.48	0.007	0.007	0.0024
AlN	0.15	64.6	1.8	31.8	-	0.08	-	-
Al_2O_3	0.0021	52.93	47.1	-	-	0.0029	-	-

(wt%)

表2-2 Si_3N_4 、 AlN 及び Al_2O_3 の配合比と組成位置

試料番号	混合比 (wt%)			組成 (equ%)		z値	過剰O量 ^{a)} (equ%)
	Si_3N_4	Al_2O_3	AlN	Al	O		
3-A	49.22	38.37	12.41	43.43	33.35	3.04	4.3
3-B	49.47	36.04	14.49	43.42	31.37	3.03	2.5
3-C	49.53	35.45	15.02	43.41	30.88	3.03	2.0
3-D	49.66	34.16	16.18	43.41	29.80	3.03	0.9
3-E	49.78	33.09	17.13	43.39	28.91	3.03	0.0
3-F	49.84	32.50	17.66	43.40	28.42	3.03	-0.5

②) 過剰O量は $\beta\text{-sialon}$ 単相からのO含有量のずれを、0equ%で表したもので、マイナスは酸素欠損を意味し、所定の $\beta\text{-sialon}$ 単相よりN過剰となる。

これらの各出発原料粉末をポリエチレン容器に秤取し、 Al_2O_3 ボールとともにエタノール中で3時間混合した。混合にはターブラーミル(ターブラー社製)を用いた。これらの混合比は、 Si/Al 比をほぼ $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 中の $z=3$ となるようにして、0量を $z=3$ 単相の β -sialonからそれぞれ約4.3、2.5、2.0、1.0、0及び-0.5equ%変化させたもので、以下各試料を表2-2に示したようにそれぞれ3-A~Fとする。図2-1に各混合比における組成位置を Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図上で示した。乾燥後の混合粉末約15gを内矩30mm角のカーボンダイスを用いて、 N_2 中、 1800°C 、20MPaの圧力下で1時間ホットプレスし焼結体を製造した。

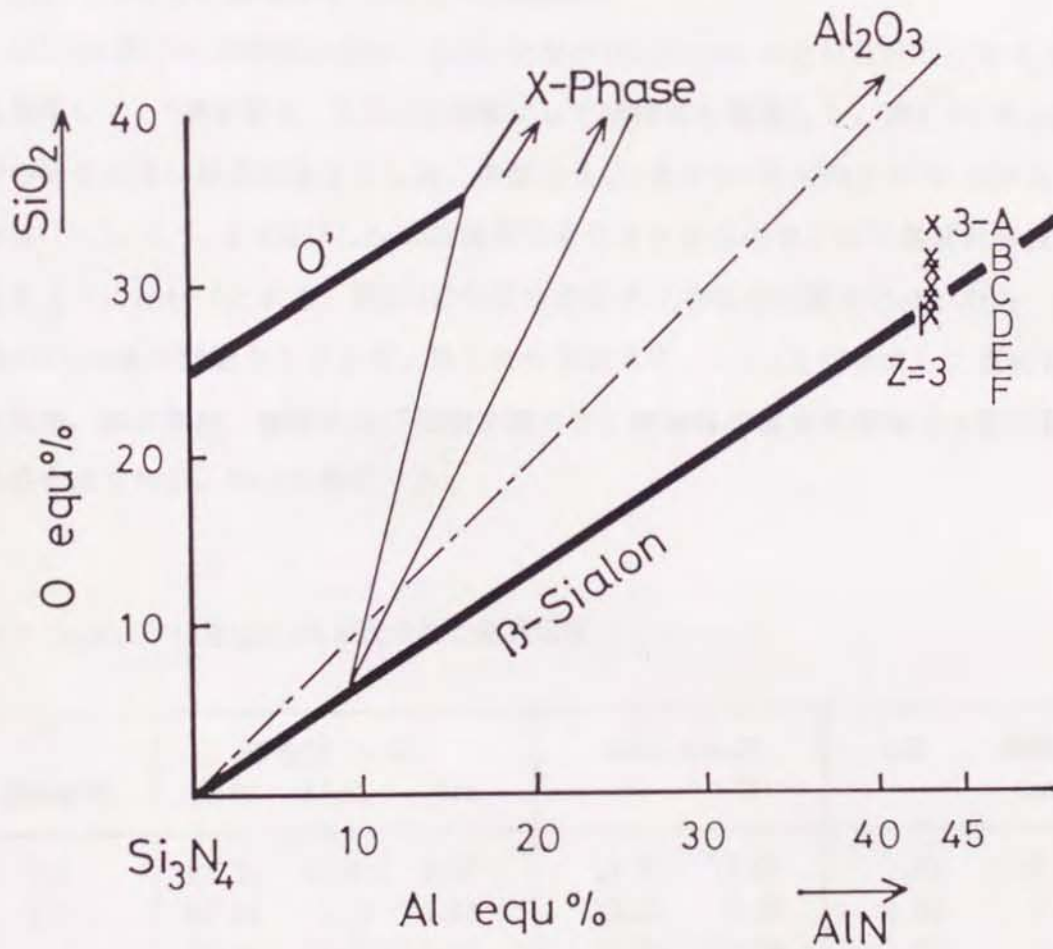


図2-1 各試料の Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図上での組成位置

得られた焼結体を#270のダイヤモンドホイールで平面研削後、アルキメデス法で嵩密度を測定し、X線回折法で生成相を同定した。焼結体から約4x4x30mmの試片を切り出し、#600のダイヤモンドホイールで平面研削して約3x3x30mmの試片とした後、引っ張り面を1 μ mのAl₂O₃で約3分間研磨して曲げ試験に供した。曲げ強度はスパン19mmの3点曲げ試験機を用い、クロスヘッドスピード0.5mm/minで行った。測定雰囲気は室温が大気中、1400℃が、50kPaのAr中で、測定本数は各6本である。焼結体の組織は曲げ強度測定後の試片の一部を研磨し、フッ酸と硝酸の混合液で70℃、30~40秒間腐食処理を施した後、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。曲げ試験後の破断面を光学顕微鏡及びSEMで観察した。

2.2.2 z=1近傍の組成を持つ β -sialon焼結体

2.2.1と同じ出発原料を用い、Si/Al比をz=1の β -sialonとほぼ同じになるように固定して、0量を変え、2.2.1と同様にして焼結体を製造した。表2-3に各出発原料の配合比及び組成位置を示した。各配合比は0量をz=1単相の β -sialonからそれぞれ、5.1、3.1、2.6及び1.5equ% α 過剰に変化させたもので、以下各試料を表に示したように1-A~Dとする。図2-2に各混合比における組成位置をSi₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AlN系状態図上で示した。得られた焼結体を、2.2.1と同様にして嵩密度、生成相、曲げ強度、破断面及び組織を調べた。焼結体の腐食処理はフッ酸と硝酸の混合液で70℃、5~7分間行った。

表2-3 Si₃N₄、AlN及びAl₂O₃の配合比と組成位置

試料番号	混合比 (wt%)			組成 (equ%)		z値	過剰0量 (equ%)
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN	Al	O		
1-A	82.59	14.81	2.60	13.33	13.97	1.02	5.1
1-B	83.06	12.11	4.83	13.29	11.98	1.02	3.1
1-C	83.15	11.43	5.42	13.30	11.49	1.02	2.6
1-D	83.40	9.92	6.68	13.29	10.39	1.02	1.5

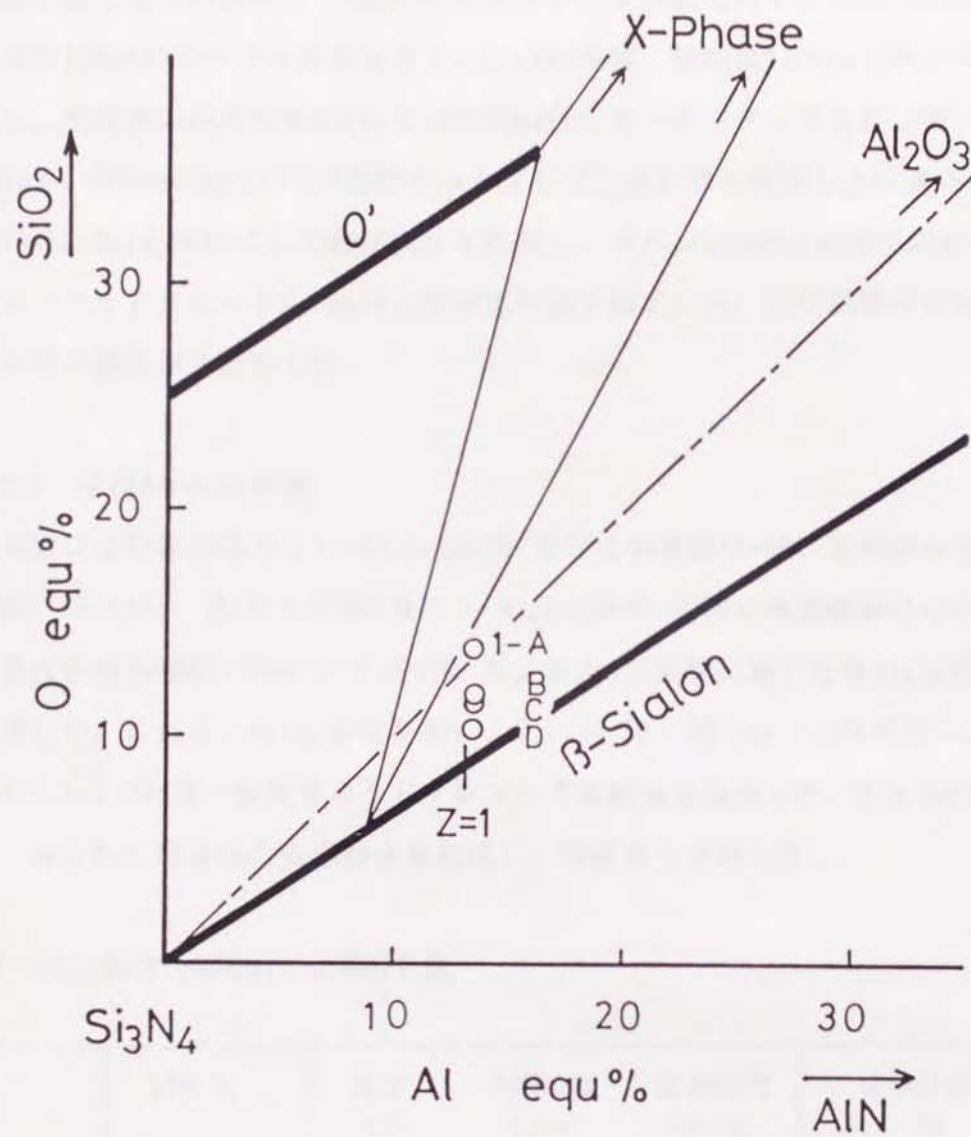


図2-2 各試料の Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図上での組成位置

2.2.3 出発原料混合時間の影響

出発原料の Si_3N_4 粉末は0の含有量が少なく、Cも含まないことから、東ソー製 α - Si_3N_4 (TS-7、 α 率>90%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)を用いた。その化学分析値は表3-1に示した。AIN及び Al_2O_3 は2.2.1と同じである。各出発原料を $z=1.00$ で過剰0量4.0 equ%になるように配合し、500ccのポリエチレン容器を用い、15mm ϕ の Si_3N_4 ボール及び110mlのエタノールを加えて、3~168時間、回転数110rpmでボールミル混合した。乾燥後の混合粉末約16gを内矩30mm角のカーボンダイスを用いて、 N_2 中、1850 $^{\circ}\text{C}$ 、30MPaの圧力下で1時間ホットプレスし焼結体を製造した。得られた焼結体から2.2.1と同様にして曲げ試片を作製し、スパン20mmの3点曲げ試験機を用い、クロスヘッドスピード0.5mm/minで室温強度を測定した。曲げ試験後の試片の破断面を光学顕微鏡で観察した。

2.2.4 原料 Al_2O_3 の影響

実験には粒径の異なる α - Al_2O_3 4種類(岩谷化学製RA-40、昭和軽金属製UA-5055、UA-5155、及びUA-5305)及び γ - Al_2O_3 2種類(昭和軽金属製UA-5605、及び井原技研貿易(株)製S-Powder B)を用いた。表2-4に実験に用いた各 Al_2O_3 粉末の特性を示した。これらの Al_2O_3 粉末を用い、2.2.3と同一配合比で72時間ボールミル混合し、2.2.3と同一条件でホットプレスして焼結体を製造した。2.2.3と同様にして、得られた焼結体の室温強度を測定し、破断面を観察した。

表2-4 Al_2O_3 粉末の特性及び化学分析値

	試料名	純度 (%)	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	化学分析値(ppm)			
					Si	Na	Fe	Mg
α - Al_2O_3	RA-40	>99.99	0.83	5.3	20	8	25	-
	UA-5055	99.999	0.55	5	16	24	9	3
	UA-5155	99.999	0.48	15	14	18	14	4
	UA-5305	99.999	0.60	30	16	19	10	4
γ - Al_2O_3	UA-5605	99.999	1.2	60	10	4	6	1
	S-Powder B	99.8	<0.02	100	30	<100	<15	<3

2.3 結果及び考察

2.3.1 z=3近傍の組成を持つ β -sialon焼結体

表2-5に各焼結体の嵩密度、X線回折により同定した生成相及び強度を示した。出発原料の組成が、3-AからFへと β -sialon単相よりO過剰組成からN過剰組成に移るとち密化が遅れる傾向があるが、1800°C、1時間ホットプレス後の焼結体の嵩密度は、ほぼ3.07g/cm³となり、組成による差は見られなかった。各焼結体中の生成相は3-A及び3-Bが β -sialon及び少量のX相、3-C及び3-Dが β -sialon単相、3-E及び3-Fが β -sialon及び少量の15Rsialonであった。z=3単相組成の焼結体であるはずの3-EでAlNに近い組成の15Rsialonの生成が見られたが、これは、AlNの平均粒径が他の粉末に比べて大きく、また添加量は少ないことから、その分散は必ずしも均一ではないと考えられ、局部的にAlNが集合した部分で15Rsialonが生成したことによると考えられる。3-Aの室温強度は26.0kgf/mm²であった。組成がN側に移るにつれて強度は、3-Bで32.5、3-Dで30.5、3-Fで34.5kgf/mm²となり、第2相としてX相を含む焼結体より15Rsialonを含む焼結体の方が高い強度を示した。3-Aの1400°Cにおける強度は25.7kgf/mm²、3-Fの1400°Cにおける強度は31.0kgf/mm²で、それぞれ室温強度の98.7及び90.6%であり、高温における強度の低下は小さかった。

表2-5 各焼結体の嵩密度、生成相及び強度

試料番号	嵩密度 (g/cm ³)	生成相	曲げ強度 (kgf/mm ²)	
			室温	1400°C
3-A	3.07	$\beta + X$	26.0	25.7
3-B	3.07	$\beta + X$	32.5	-
3-C	3.08	β	-	-
3-D	3.07	β	30.5	-
3-E	3.00	$\beta + 15R$	-	-
3-F	3.08	$\beta + 15R$	34.3	31.0

β : β -sialon
 X : X相
 15R : 15Rsialon

図2-3に焼結体の組織を示した。3-A及び3-Bでは2~5 μm の β -sialon結晶粒の粒間にX相と思われる第2相が見られた。出発原料組成がN側に移るに従って粒間の第2相は減少し、3-C及び3-Dで粒間相の見られない焼結体を得られた。3-E及び3-Fでは β -sialon結晶粒の他に、図中矢印で示したような、15R β -sialonと思われる比較的細かい粒子が見られた。

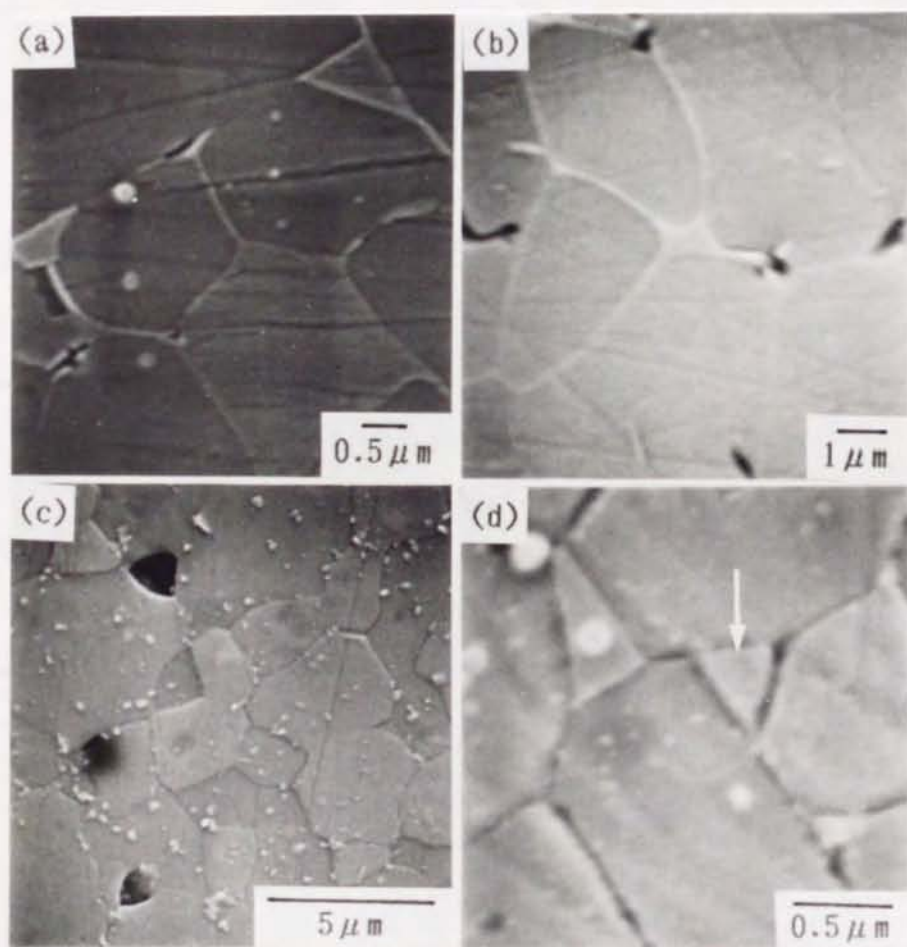


図2-3 焼結体の組織
(a) : 3-A、(b) : 3-B、(c) : 3-D、(d) : 3-F

図2-4に脆性材料の曲げ試験後の破断面を模式図で示した。破断は試片の表面あるいは内部に存在する破壊発生源から起こり、破断面には、破壊発生源、その周辺に平坦なミラーと呼ばれる部分、その外側に細かい凹凸のあるミスと呼ばれる部分、更にその外側にハックルと呼ばれる凹凸の激しい部分が見られる。ミラー部分の径(R)は、試片の強度(σ)と

$$\sigma \cdot R^{1/2} = \text{一定}$$

の関係にあり、強度が増加すると小さくなる。また、これらの各部分の区別は、試片の強度が小さくなると明瞭でなくなり、全体的に平坦な外観を持つ破断面となる⁴⁰⁾。

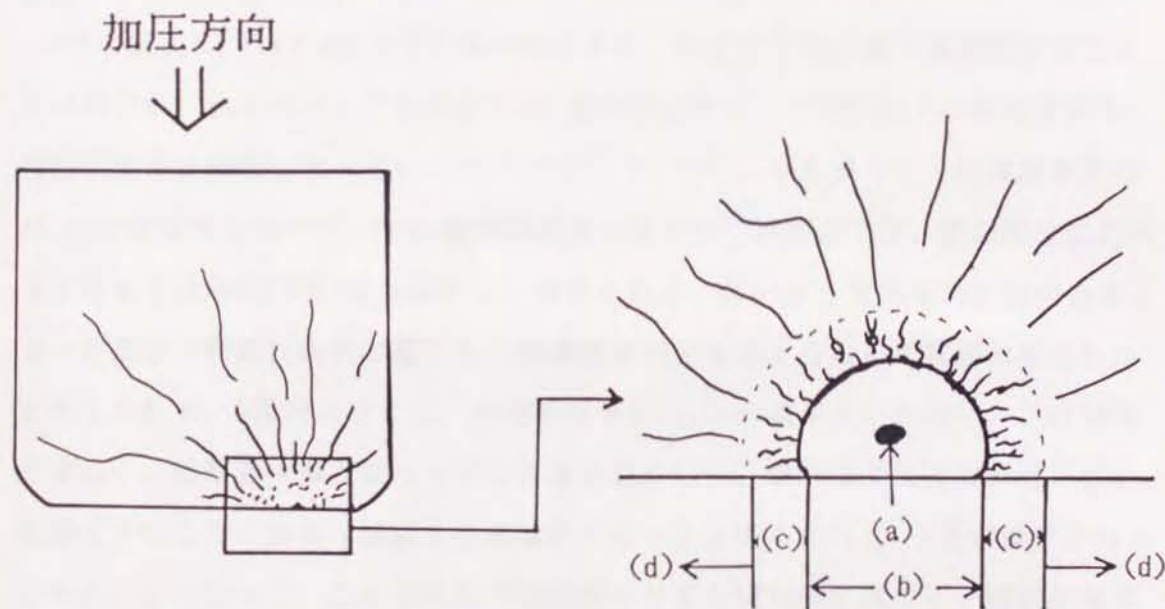


図2-4 破断面の模式図

(a)：破壊発生源、(b)：ミラー、(c)：ミス、(d)：ハックル

図2-5に3-A及び3-Fの典型的な破断面の光学顕微鏡写真を示した。いずれの試片でも黒色斑点状の粗大な不均質部分を破壊発生源とし、図2-4に示したような、ミラー、ミスド及びハックルの各部分が見られた。図2-6に破壊発生源のSEM写真を示した。破壊発生源の黒色斑点部分はいずれも、図に示したような、異常粒成長した粗大粒子の集合部分であった。図2-7に3-A及び3-Fの室温及び1400℃における破断面のSEM写真を示した。いずれの場合も主に結晶粒内を通過して破断していたが、N過剰組成の焼結体よりはO過剰組成の焼結体のほうに、室温における破面よりは1400℃における破面のほうにより多くの結晶粒界を通過して破断した部分が見られた。特に1400℃における破断面では、粒界を通過して破断した部分は焼結体中に点在し、黒色斑点部分に対応しているようであった。

以上のような結果から、 $z=3$ 近傍の組成を持つ焼結体の組成と強度については、次のことが考えられる。

X相の組成については1.2.5で述べたように、いまだその正確な組成は決定されていないが、いずれにしてもAl及びOに富む化合物で、1750℃以下の融点を持ち、焼結温度では液相となっている^{1)、35)-37)、41)-44)}。したがって、出発原料中の Al_2O_3 の分布が不均一で、その量が局部的に多くなった部分では、他の部分に比べてより多くの液相(X相)を生成すると考えられる。このような局部的に液相が多くなった部分で異常粒成長が起こり、破壊発生源となるような不均質部分を生じたと考えられる。O過剰組成では、出発原料中の Al_2O_3 の量が多いために、この傾向が著しく、破壊発生源となった不均質部分以外にも、焼結体中に強度の弱い部分を多く含むことになり、焼結体強度は低くなったと考えられる。O過剰量が少なくなるのにもなって、このような不均質部分の量が相対的に減少し、焼結体強度は増加したと考えられる。しかし、焼結体強度そのものは、破壊発生源となる一個の不均質部分によって決定され、マトリックスの組織や少量存在する第2相の影響は小さかったと考えられる。したがって、強度特性の優れた β -sialon焼結体を製造するためには、液相、即ちX相の生成量をなるべく少なくする必要があると言える。

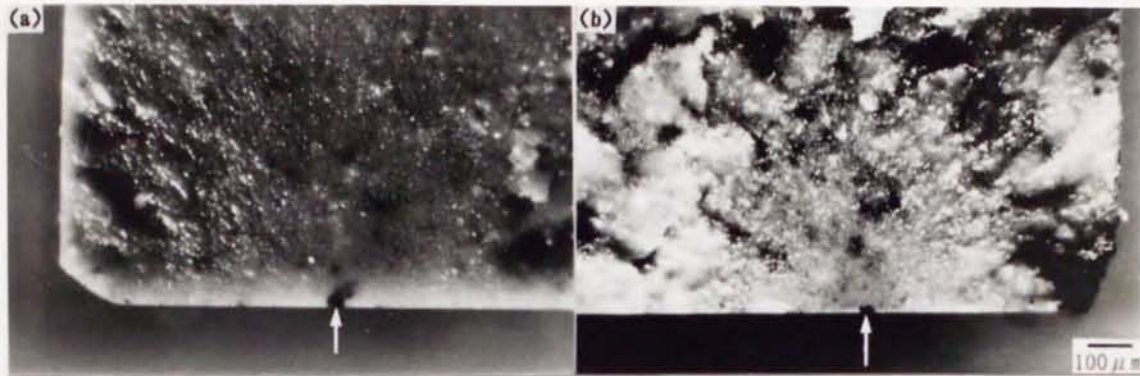


図2-5 破壊発生源の光学顕微鏡写真（矢印は破壊発生源を示す）
 (a) : 3-A (強度 = 28.8kgf/mm²)、(b) : 3-F (32.3kgf/mm²)

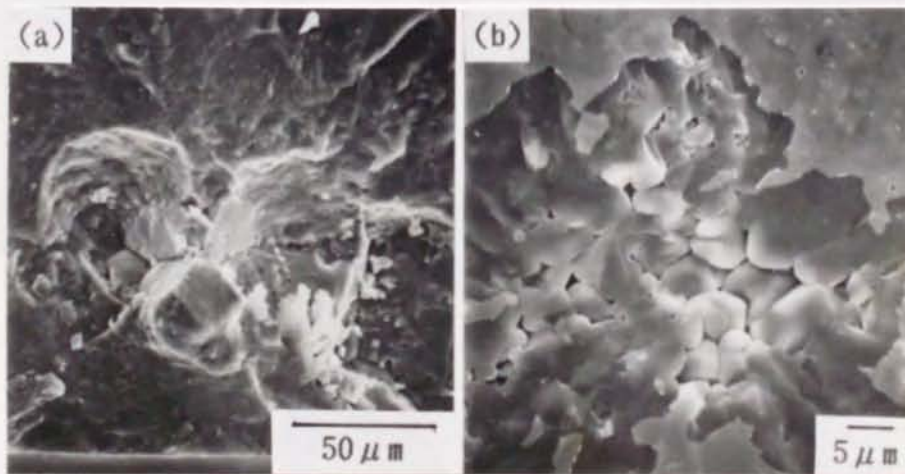


図2-6 破壊発生源のSEM写真
 (a) : 3-A、(b) : 3-F

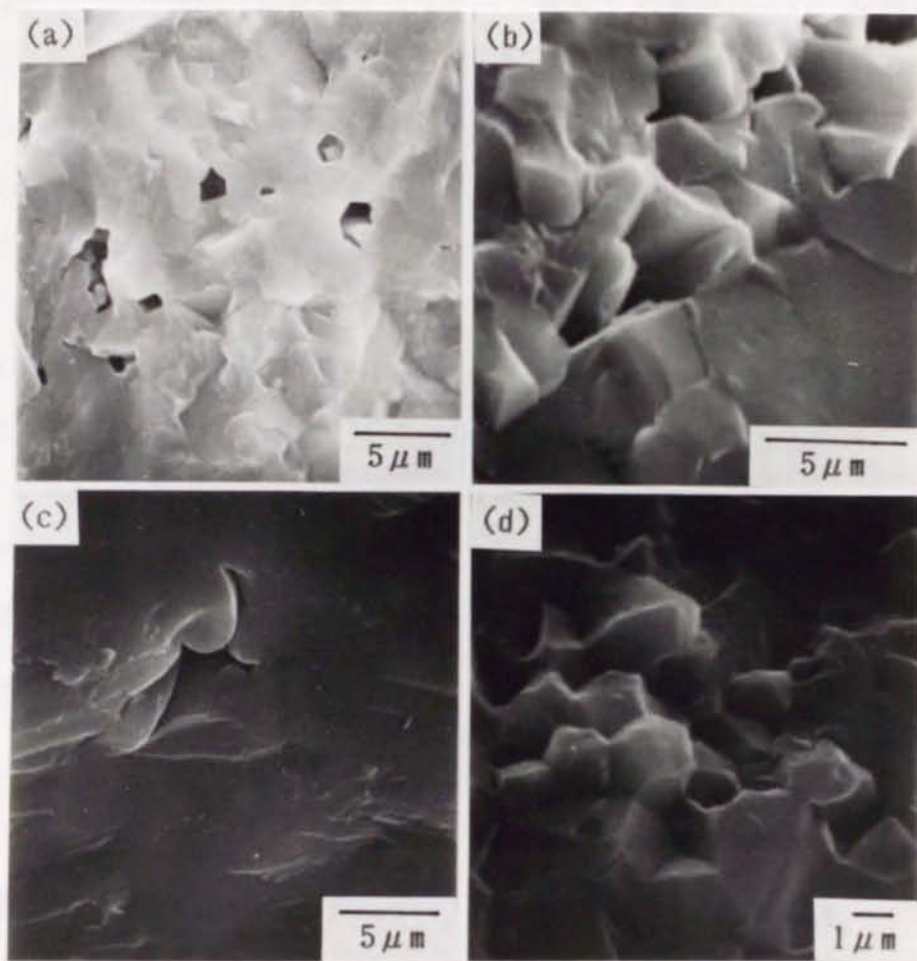


図2-7 破断面のSEM写真

(a) : 3-A (室温)、(b) : 3-A (1400°C)、(c) : 3-F (室温)、
 (d) : 3-F (1400°C)

2.3.2 z=1近傍の組成を持つ β -sialon焼結体

表2-6に各焼結体の嵩密度、生成相及び強度を、図2-8に各焼結体の組織を示した。焼結体の嵩密度は1-A及び1-Bの焼結体で3.14(相対密度99.7%)、1-Cで3.01(93.6%)及び1-Dで2.30g/cm³(73.1%)であった。生成相はいずれも β -sialonのみで、各焼結体間で差はなかったが、図2-8(a)及び(b)に示したように、1-A及び1-Bの焼結体では、 β -sialon粒界に腐食処理によって生じた空隙が見られ、粒界にガラス相が存在していたと考えられる。この空隙は1-Aの方が1-Bに比べて多かった。1-Aには、図に示したような粗大な板状粒子が見られた。1-C及び1-Dでは焼結が不充分であるために、もともと空孔が存在し、ガラス相の存在は確認できなかった。これらの焼結体のSi₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AlN系状態図における結晶相は、 β -sialon及びX相であることから、このガラス相はX相類似の組成を持つものと考えられる。焼結体の強度は1-Aで33.0、1-Bで55.5、1-Cで36.7、1-Dで22.7kgf/mm²で、1-Bが極大値を示した。1-C及び1-Dではち密化が不充分で強度が低下したと考えられる。1-Aは、ち密化は充分であるが、粒界にガラス相を多く含むため、および焼結体中に板状粒子が存在するために強度が低下したと考えられる。したがって、高強度の焼結体を得るためには、ち密になるかぎり β -sialon単相に近い組成であることが望ましいと言える。

表2-6 各焼結体の嵩密度、生成相及び強度

試料番号	嵩密度 (g/cm ³)	生成相	曲げ強度 (kgf/mm ²)	
			室温	1400°C
1-A	3.14	β	33.0	41.1
1-B	3.14	β	55.5	55.2
1-C	3.01	β	36.7	47.9
1-D	2.30	β	22.7	26.6

β : β -sialon

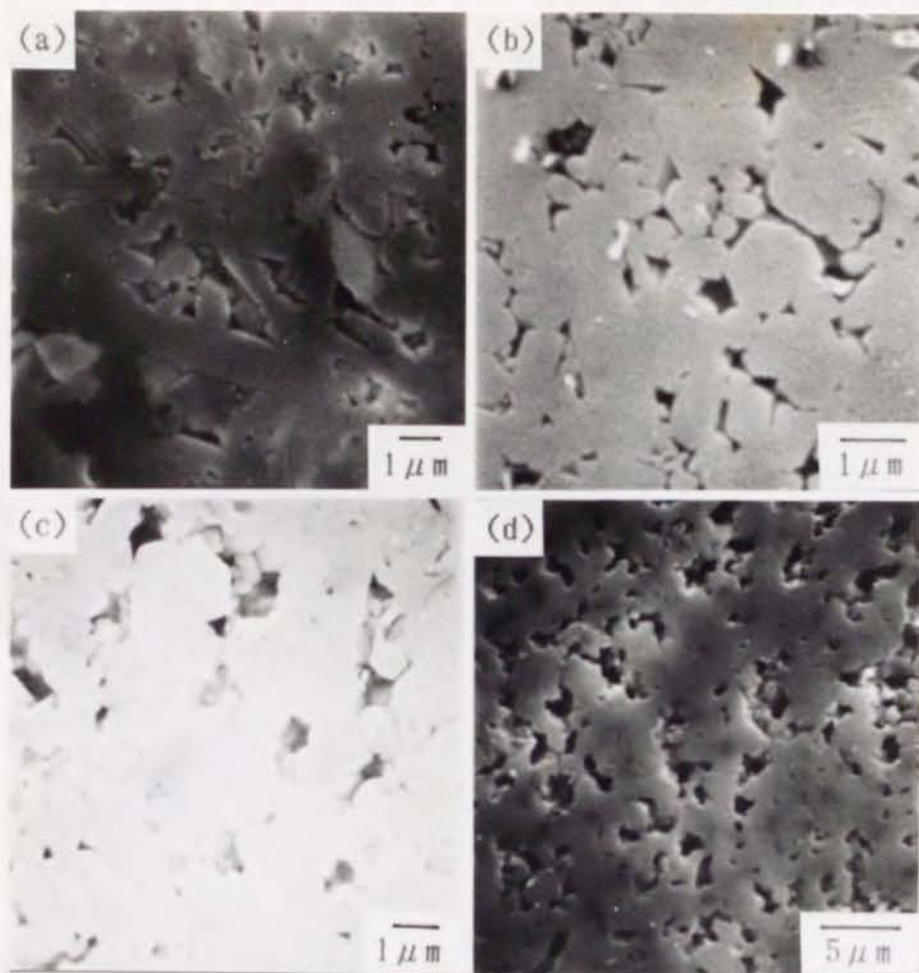


図2-8 焼結体の組織
 (a) : 1-A、(b) : 1-B、(c) : 1-C、(d) : 1-D

図2-9に破壊発生源の光学顕微鏡写真を示した。1-Dは強度が低いため破壊発生源は明確ではなかったが、他の焼結体では何れも50~500 μmの黒色の斑点部分であった。図2-10にそれらの斑点部分のSEM写真を示した。黒色斑点部分は未焼結部分(2-10(a))、粗大粒子の集合部分(2-10(b))あるいは空孔(2-10(c))であり、粗大粒子の集合部分は組成が0過剰になるのにもなって増える傾向があった。これらのことから、0過剰組成では焼結中に局部的に液相の多い部分を生じ、そこで異常粒成長を起こしたこと、また、逆に0の少ない組成では液相の不足する部分を生じ、そこが未焼結部分や空孔となったことが推定できる。焼結体の強度はこれらの不

均質部分の影響を最も大きく受け、マトリックスの違いが2次的に作用して1-Bで極大値を示したと考えられる。したがって、焼結体の強度を増加させるためには、出発原料の混合分散を均一に行い、焼結中に生成する液相の分布を均一にすることが最も重要であると考えられる。

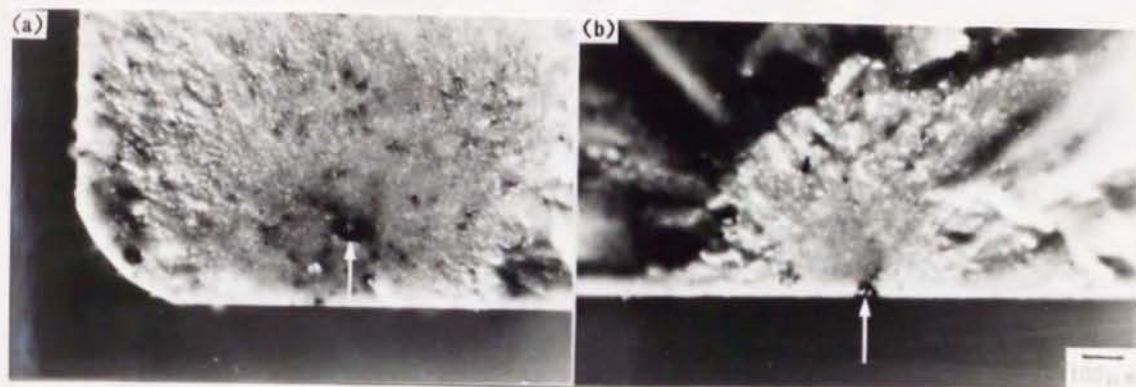


図2-9 破壊発生源の光学顕微鏡写真（矢印は破壊発生源を示す）
 (a)：1-A（強度 = 32.7kgf/mm²）、(b)：1-B（52.2kgf/mm²）

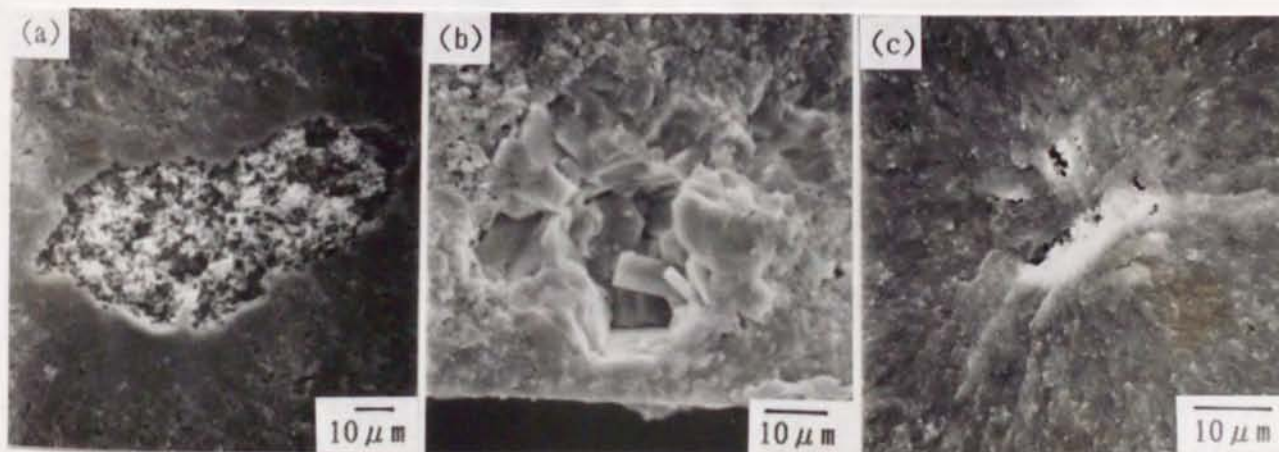


図2-10 破壊発生源のSEM写真
 (a)：未焼結部分（1-C）、(b)：粗大粒子の集合部分（1-B）、
 (c)：空孔（1-B）

各焼結体の1400°Cにおける強度は、1-Bでほぼ室温強度と等しかったほかはいずれも室温より増加しており、1400°Cにおける強度の低下は無いものと考えられる。図2-11に1-Bの室温及び1400°Cにおける破断面のSEM写真を示した。いずれもほとんどの部分で粒内破壊をしており、 Y_2O_3 を添加したsialon及び Si_3N_4 焼結体におけるような、粒界相の軟化による強度低下(13)、(15)、(19)、(20)、(24)、(45)、(46)が起こっていないことを示している。また、1400°Cにおいても破壊発生源は黒色斑点部分であったことから、高温強度を増加させるためにも出発原料の均一な混合分散が必要であると言える。

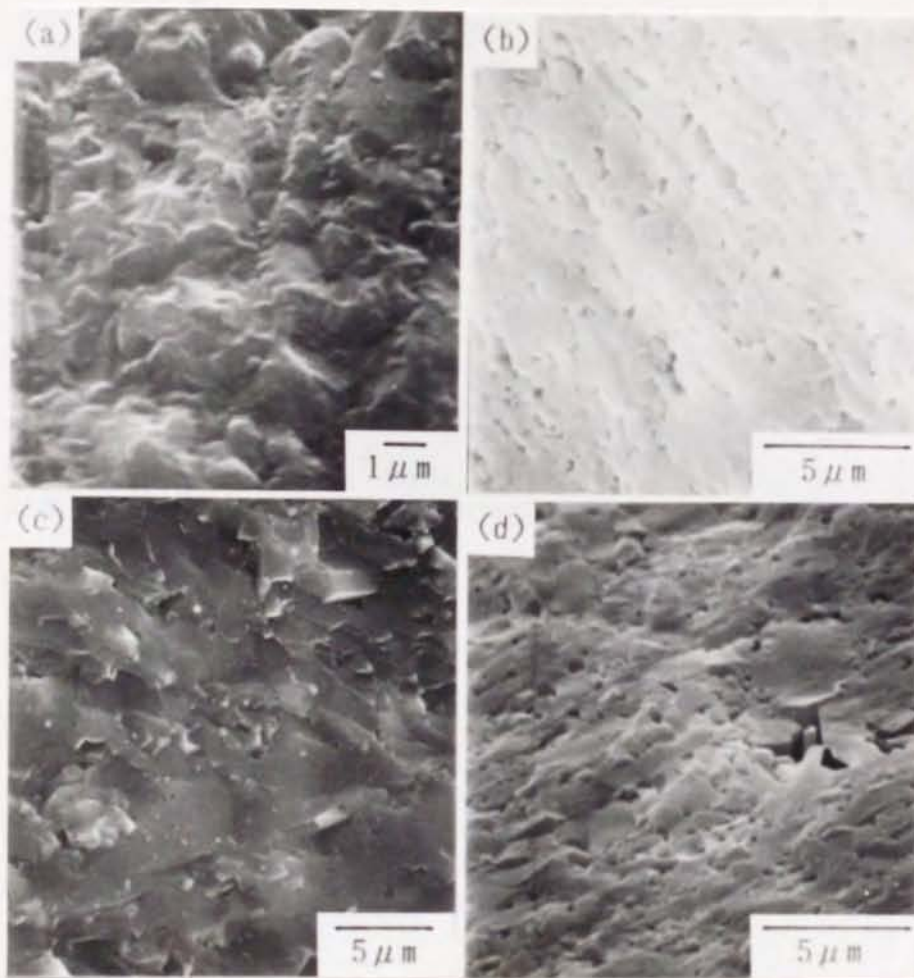


図2-11 1-Bの焼結体の破断面のSEM写真
 (a)：室温、(b)：室温（腐食処理後）、(c)：1400°C、
 (d)：1400°C（腐食処理後）

2.3.3 出発原料混合時間の影響

図2-12にボールミル混合時間と焼結体強度の関係を示した。焼結体の平均強度は混合時間にもなって増加し、3時間混合の約45kgf/mm²から72時間混合の約53kgf/mm²となったが、168時間では約40kg/mm²に低下した。しかし、これらの焼結体の最高強度はいずれも約57kgf/mm²で、ほぼ一定であった。破壊発生源はほとんどの試片で粗大な不均質部分であった。

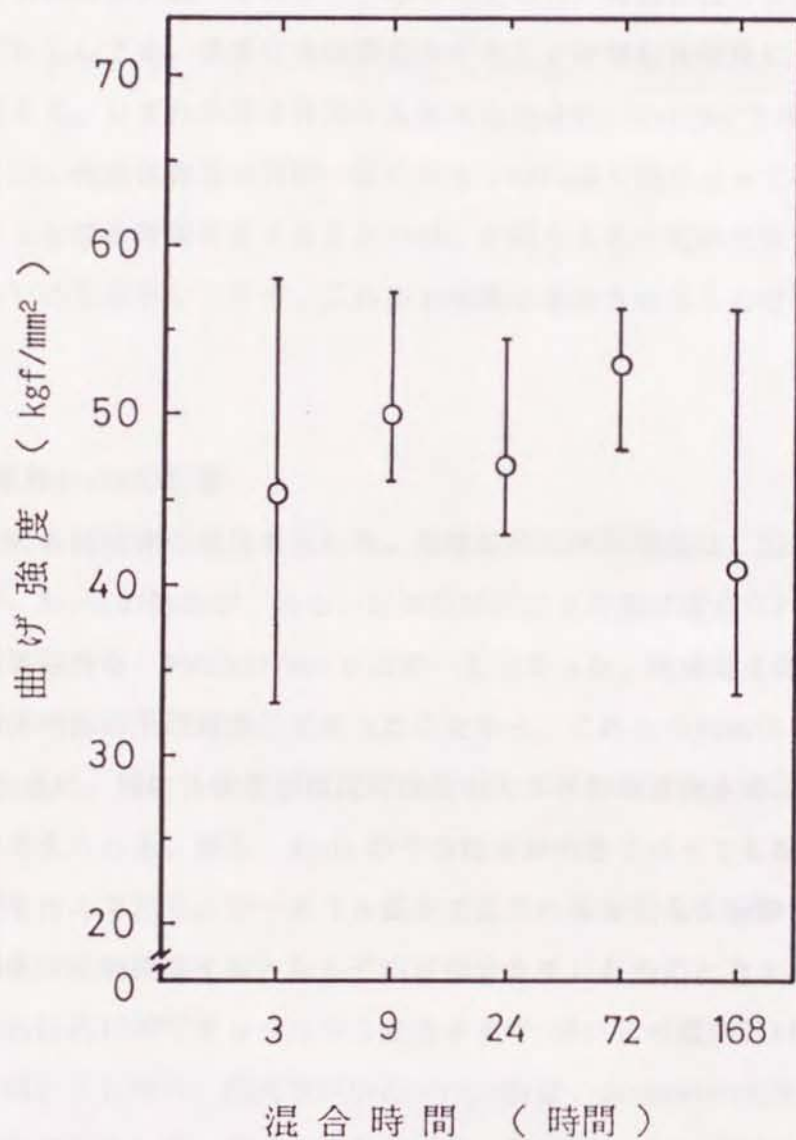


図2-12 ボールミル混合時間と強度

混合時間が3時間から72時間に増加するのにもなって平均強度が増加した原因は、原料粉末中の粗大な二次粒子がボールミル混合によって粉砕されてゆき、破壊発生源となる焼結体中の不均質部分がしだいに小さくなってきたことによると考えられる。168時間混合した焼結体の強度は約40kgf/mm²に低下した。これは、72時間に比べて168時間混合した場合のSi₃N₄ボールの重量減少が約2倍あることから、混合中にボールから内部欠陥となるような破片が混入したことによると考えられるが、他にも、混合中に生成したSi₃N₄及びAlN粉末の新生面にOが吸着して組成がガラス相の多い側へずれたこと等も考えられ、明確にはできなかった。しかし、いずれにしても、過度に長時間混合することは焼結体強度にとって好ましくないと言える。いずれの混合時間でも最高強度は約57kgf/mm²でほぼ一定であった。このことは、焼結体強度がほぼ一定の大きさの内部欠陥によって決定され、ボールミルによる混合時間を変えることでは、欠陥をある一定の大きさ以下にすることが難しいことを示しており、これ以上強度を増加させることは困難であると言える。

2.3.4 原料Al₂O₃の影響

図2-13に各焼結体の強度を示した。各焼結体の平均強度は、52~55kgf/mm²とほぼ一定で、Al₂O₃の結晶形、あるいは平均粒径による差は認められなかった。各焼結体の最高強度も、約60kgf/mm²でほぼ一定であった。破壊発生源はほとんどの試片で焼結体内部の不均質部分であったことから、これらの焼結体においても、2.3.3と同様に、焼結体強度がほぼ同程度の大きさの破壊発生源によって決定されていると考えられる。即ち、Al₂O₃の平均粒径が小さくなくても粉末中には大きな二次粒子を含んでおり、ボールミル混合ではそれらを完全に粉砕することはできず、焼結体中に破壊発生源となる不均質部分を生じたものと考えられる。

γ -Al₂O₃は約1200°Cで α -Al₂O₃に変化する⁴⁷⁾が、この温度はX相が液相となる温度より低いことから、出発原料中の γ -Al₂O₃は、 β -sialonの生成及び焼結の前に α -Al₂O₃に変化してしまうと考えられる。このことが α -及び γ -Al₂O₃を用いても焼結体強度に変化が見られなかったことの原因と考えられる。

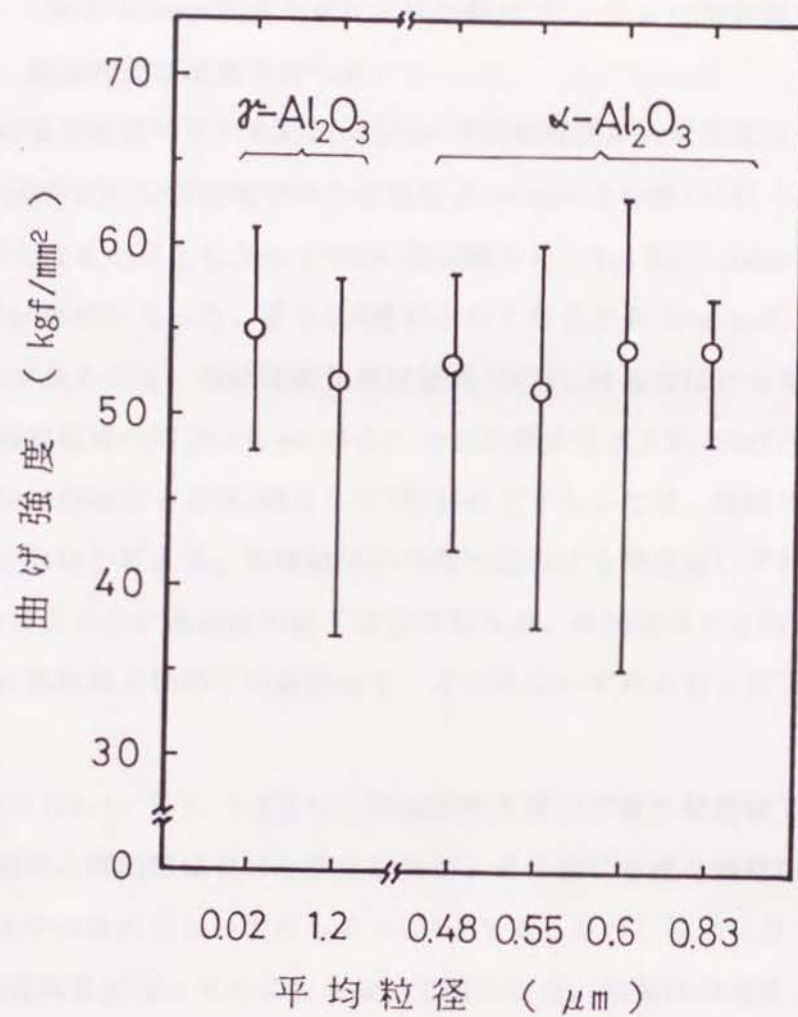


図2-13 Al₂O₃の種類と強度

以上の結果から、Al₂O₃粉末をボールミル混合して得た原料粉末を用いたβ-sialon焼結体では、焼結体中に破壊発生源となる不均質部分を多く含むことから、高強度の焼結体を得ることは困難であると考えられる。

2.4 第2章のまとめ

α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及びAIN粉末を出発原料として、 $z=3$ 単相から4.3、2.5、2.0、1.0、0及び-0.5equ%0量を変化させた組成で β -sialon焼結体を製造し、その曲げ強度、生成相及び組織を調べた。

焼結体の嵩密度はいずれも約 $3.07\text{g}/\text{cm}^3$ で各組成間に大きな差はなかった。 $z=3$ 単相より0過剰組成の焼結体中の生成相は β -sialonと少量のX相であったが、過剰0量が少なくなるのにもなってX相の量は減少し、2.0及び1.0equ%0過剰の組成では β -sialon単相となった。さらに0量が少なくなると β -sialonの他に少量の 15R sialonが見られた。焼結体の強度は組成がN側に移るのにもなって増加し、4.3equ%0過剰組成の約 $26\text{kgf}/\text{mm}^2$ から0.5equ%N過剰組成の約 $35\text{kgf}/\text{mm}^2$ となった。このことから焼結体中の第2相としてX相が存在することは、焼結体の強度にとって好ましくないと言える。各焼結体の 1400°C における強度はいずれも室温強度の90~95%で高温における強度の低下は少なかった。各焼結体とも破壊の発生源は焼結体内部の黒色斑点状の不均質部分で、それらはいずれも粗大粒子の集合部分であった。

$z=1$ 単相から5.1、3.1、2.6及び1.5equ%0量を変化させた焼結体では、5.1及び3.1equ%0過剰の焼結体は充分に密化したが、その他は密な焼結体とならなかった。焼結体中の結晶相はいずれも β -sialonであったが、粒界にガラス相が見られ、その量は0過剰量が増えるのにもなって増加した。焼結体の強度は0過剰量3.1equ%で極大となり、 $55.5\text{kgf}/\text{mm}^2$ の値を示した。いずれの焼結体も 1400°C における強度の低下は見られなかった。破壊発生源は粗大粒子の集合部分、空孔及び未焼結部分であった。

α - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及びAIN粉末を3~168時間ボールミル混合し、焼結体を製造してその強度を調べた。

各焼結体の平均強度は72時間混合時で $54\text{kgf}/\text{mm}^2$ の極大値を示したが、最高強度は $54\sim 59\text{kgf}/\text{mm}^2$ でほぼ一定であった。これは、強度が破壊発生源となる不均質部分によって決定され、ボールミル混合時間を変えることによって、その生成を防ぐことができなかつたことによると考えられる。

α - Al_2O_3 (平均粒径: 0.83、0.55、0.48及び $0.6\mu\text{m}$) 及び γ - Al_2O_3 (1.2、 $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$) を用いて、 β -sialon焼結体を製造し、強度を調べた。

各焼結体の平均強度は52~55kgf/mm²、最高強度57~63kgf/mm²で各焼結体間に差は見られなかった。このことも強度が破壊発生源となる特定の不均質部分によって決定され、Al₂O₃の種類及び粒径による影響が小さかったことを示している。

以上の結果から、β-sialon焼結体の強度は、出発原料の混合不均一に起因する粗大粒子の集合部分、空孔等の欠陥に最も大きく影響され、焼結体組成の影響は二次的なものであること、また、粉末同士を混合することでは、出発原料の均質な混合は不充分であり、高強度の焼結体を得ることは困難であることがわかった。

複合粉末の製造

3.1 緒言

β -sialon焼結体の強度は、 MgO や、 Al_2O_3 及び Y_2O_3 を焼結助剤とした Si_3N_4 焼結体¹⁾⁻⁴⁾、あるいは Y_2O_3 等を添加したsialon焼結体⁵⁾⁻⁷⁾と比べて低い。 β -sialon焼結体の強度が低い最も大きな原因は、第2章で述べたように、焼結体中に存在する粗大な不均質部分、即ち、粗大粒子の集合部分、未焼結部分あるいは空孔が破壊の際に発生源となることである。このような不均質部分が生成する原因は、 β -sialon焼結体の出発原料である Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN あるいは Si_3N_4 、 SiO_2 及び AlN の各粉末の混合の不均一によるところが最も大きく、焼結の際、酸化物の量が局部的に多くなった部分では、生成する液相の量が増えることによって異常粒成長を起こし、逆に、液相の量が局部的に不足した部分では、未焼結部分や空孔を生じたと考えられる。 Y_2O_3 等を添加したsialonや Si_3N_4 焼結体の場合と比べると、焼結中に生成する液相の粘性が低いため、不均質部分の生成が著しくなると考えられる⁸⁾。

1.2.2で述べたように、 β -sialonの焼結は、概ね

- (1) Si_3N_4 、 AlN 及び Al_2O_3 が反応してX相、 15R sialon、 z 値の大きな β -sialonを生成する、
- (2) X相が融解した液相中へ Si_3N_4 が溶解し、 β -sialonとして析出する、
- (3) 液相となったX相、 15R sialon、 β -sialon及び Si_3N_4 が互いに反応して所定の組成の β -sialonを生成する、

のような過程を経て進行し、ち密化に対する寄与が最も大きいのは、(2)の融解したX相を介しての溶解析出過程である⁹⁾⁻¹⁴⁾。また、X相はAl及びOに富む組成を持ち¹⁵⁾⁻¹⁹⁾、その生成は、sialonの出発原料中の酸化物、即ち、 Al_2O_3 及び Si_3N_4 表面の SiO_2 に大きく依存する^{9)、10)、12)}。したがって、均質な組織を持つ強度特性の優れた β -sialon焼結体を得るためには、いかにして Al_2O_3 を分散させるかが最も重要となる。しかし、第2章で述べたように、粉末同士を混合したのでは、各出発原料の分散は不十分であり、高強度の焼結体を得ることは困難である。

一方、金属アルコキッドは粉末表面の水酸基などの官能基との反応性に富むことから、カップリング剤として広く使用され、粉末の表面処理や分散性の向上に

効果をあげている。角田^{20)、21)}は、セラミック粉末原料をこれらカップリング剤で表面処理することによって、焼結助剤の添加量の低減、分散及び成形性の向上が期待できることを示している。

アルミニウムアルコキシド(以下 $Al(OR)_3$ と記す。)は、焼成、あるいは加水分解後焼成することによって容易に Al_2O_3 とすることができることから、これを用いることによって均質な Si_3N_4 と Al_2O_3 の混合粉末を得ることができると考えられる。更に、 $Al(OR)_3$ も上記カップリング剤と同様に、 Si_3N_4 表面の水酸基と反応層を形成すると考えられることから、 Si_3N_4 粉末を $Al(OR)_3$ で処理して表面を改質することにより、粉末の均一分散を促進し、かつ、これらの混合物を仮焼あるいは加水分解後仮焼することによって、 Si_3N_4 粉末表面を Al_2O_3 で被覆した複合粉末を得ることができると考えられる。

本章では、 $Al(OR)_3$ としてアルミニウムイソプロポキシド($Al\{OCH(CH_3)_2\}_3$ 、以下 $Al(Oi-Pr)_3$ と記す。)を選び、 $Al(Oi-Pr)_3$ 溶液と Si_3N_4 粉末を混合して、粉末の分散性、ゼータ電位の変化等を調べ、 Si_3N_4 を Al_2O_3 で被覆した複合粉末製造の可能性について調べた。

3.2 実験

3.2.1 Si_3N_4 粉末とアルミニウムアルコキシドの相互作用

実験には、東ソー製 Si_3N_4 (α - Si_3N_4 、TS-7、 α 率90%、平均粒径 $0.6\mu m$)及び、半井化学薬品製 $Al(Oi-Pr)_3$ (m.p. $118.5^\circ C$ 、試薬1級)を用いた。表3-1に Si_3N_4 及び $Al(Oi-Pr)_3$ の化学分析値を示した。

表3-1 Si_3N_4 及び $Al(Oi-Pr)_3$ の化学分析値

	Si	Al	O	C	Cl	Fe	Ca	Na	Mg
	(wt%)					(ppm)			
Si_3N_4	-	<10	1.2	0.04	0.08	16	<10	<10	-
$Al(Oi-Pr)_3$	<14	14.4	-	-	-	43.3	19.4	<25	1.1
	(ppm)								

Si_3N_4 粉末12.6gを100mlのn-ヘキサン($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)及び、5%の $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 溶液に加え、ポリエチレン容器中で Si_3N_4 ボールとともに24時間混合した。混合後の懸濁液をメスシリンダーに移し粉末の沈降状態を観察した。

上記の混合比で混合した Si_3N_4 粉末及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液の懸濁液に、加熱しながら蒸留水約100mlを適下して、過剰の $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を加水分解し、更に加熱してn- C_6H_{14} 及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の加水分解で生じたイソプロパノール($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$)を除いた後、希塩酸でpH2に調整して一昼夜攪拌し、解膠した。この懸濁液を濾過し、濾別した Si_3N_4 粉末を希塩酸及び蒸留水で洗浄した後、 Si_3N_4 粉末と反応した $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ のAl量を測定した。Alの分析は、 Si_3N_4 粉末をアルカリ溶融後、原子吸光法で行った。

3.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の製造

$\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 約15gを金属ナトリウムワイヤーで脱水したn- C_6H_{14} 約200mlに溶解し、No.5Aの濾紙で濾過して $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 表面の水酸化アルミニウムを除いたものを $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液として用いた。この $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液に Si_3N_4 粉末約38gを加え、3.2.1と同様にして混合した。混合後の懸濁液を噴霧乾燥したのち、カンタルスーパー炉を用いて、300℃で2時間空气中で仮焼し、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を製造した。この複合粉末のBET比表面積及びゼータ電位を測定した。ゼータ電位は、希塩酸、アンモニア水及び塩化アンモニウム溶液でイオン強度0.1mol/lに保ち、pHを変えて、顕微鏡による電気泳動法で測定した。比較のため Si_3N_4 粉末及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (住友化学工業社製、AKP-50、>99.99%)のゼータ電位を同一条件で測定した。この複合粉末のX線光電子スペクトル(XPS)を測定し、 Si_3N_4 粉末と比較した。

上記の複合粉末及び Si_3N_4 と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、加水分解及び解膠した後噴霧乾燥、仮焼した粉末を走査型電子顕微鏡で観察した。

3.3 結果及び考察

3.3.1 Si_3N_4 粉末とアルミニウムアルコキシドの相互作用

Si_3N_4 粉末を $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ のn- C_6H_{14} 溶液中で混合した場合とn- C_6H_{14} 中で混合した場合を比べると、n- C_6H_{14} 中では、混合中に既に Si_3N_4 粉末が溶媒と分離し、 Si_3N_4 粉末が凝集している様子が見られた。

図3-1に各懸濁液中での Si_3N_4 粉末の沈降状態を示した。 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液のほうが、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ のみに比べて沈降速度が遅く、 Si_3N_4 粒子が均一に分散していた。24時間静止後の沈降容積は $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液の方が小さかった。

これらのことは、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液のほうが、 Si_3N_4 に対して分散能力が大きく、均一に懸濁した Si_3N_4 スラリーが得られることを示している。

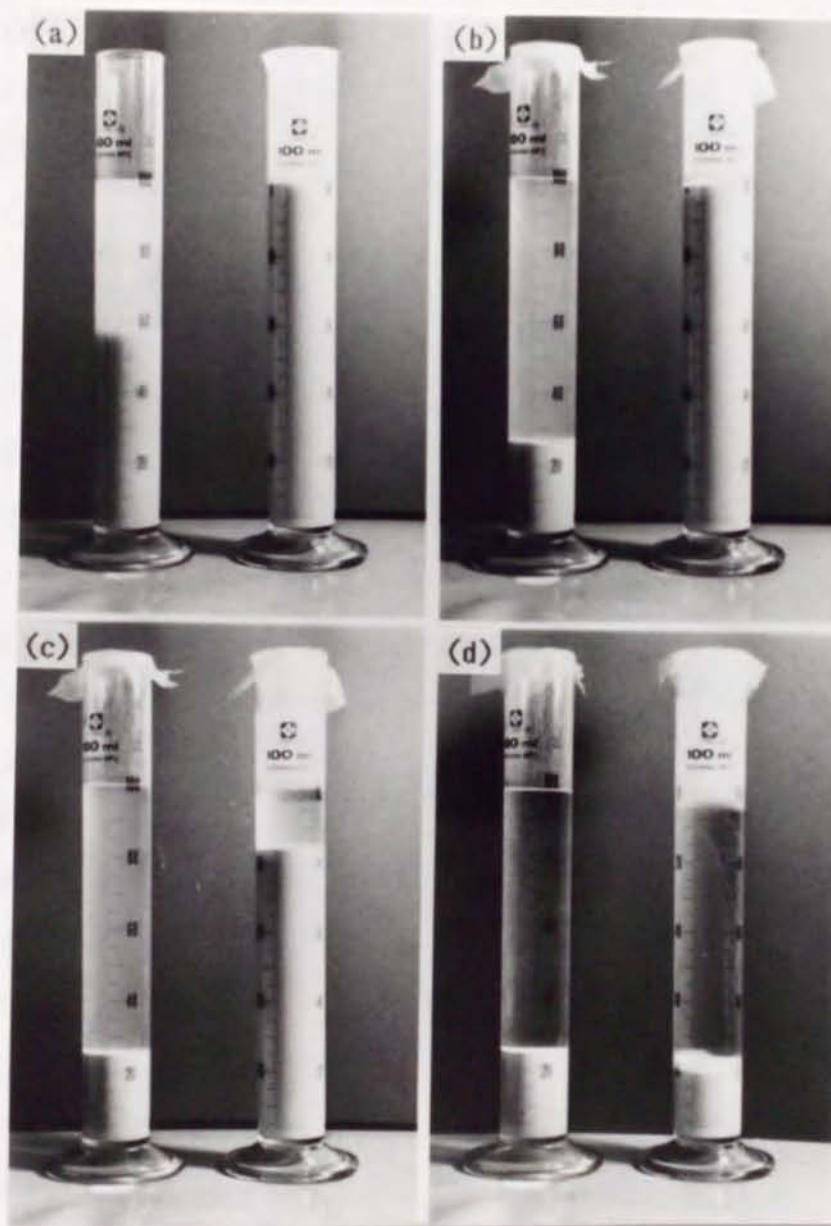


図3-1 Si_3N_4 粉末の沈降状態

(左： $\text{Si}_3\text{N}_4 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 、右： $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)

(a)：10秒後、(b)：5分後、(c)：1時間後、(d)：24時間後

Si_3N_4 粉末が非極性溶媒である $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 中に分散しにくいということは、 Si_3N_4 粉末の表面が極性の強い置換基で覆われており、親油性に乏しいことを示している。 Si_3N_4 は約1.2%の酸素を含んでおり、これは Si_3N_4 粒子表面が加水分解を受けたためであると考えられることから、 Si_3N_4 表面には、多くの $-\text{Si}-\text{OH}$ 基が存在していると推定される。したがって、 Si_3N_4 粉末そのものを溶媒中に分散させる場合には、 C_6H_{14} のような非極性溶媒よりアルコールや水のような極性溶媒のほうが有効であると考えられる。

一方、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ の場合、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ は、カップリング剤と同様に、この $-\text{Si}-\text{OH}$ と容易に反応して、 Si_3N_4 粒子表面を $i\text{-Pr}$ 基で覆い、粉末の表面を親油化する。この反応層によって Si_3N_4 粉末の $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 中への分散が促進されたと考えられる。

$\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を加水分解して酸性で保持するとペーマイト($\text{AlO}(\text{OH})$)ゾル水溶液を生成することが知られている²²⁾。したがって、 Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液の懸濁液を加水分解後濾過することによって、 Si_3N_4 粒子表面と反応した $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の量が推定できる。

$\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液中で Si_3N_4 粉末を混合、加水分解、解膠した後濾別した粉末中のAlの量は0.07wt%であった。 Si_3N_4 粉末にもともと含まれるAlの量は10ppm以下であることから、このAlはほとんどが $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ に由来するものと言える。しかし、このAlを Al_2O_3 に換算しても0.13wt%しかない。 Si_3N_4 粉末の比表面積は $11.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 の比重は3.2及び3.9であるから、 $1\mu\text{m}$ の Si_3N_4 球状粒子に Al_2O_3 として膜を形成しているとしても厚さは0.02nm程度にすぎず、 Si_3N_4 粒子の溶液中への分散は促進するものの、 Al_2O_3 として $\beta\text{-sialon}$ の原料とした場合には十分な量ではない。

上記のように、 Si_3N_4 粉末表面と反応した $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ は溶液全体の0.27%でしかなく、大部分の $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ は溶液中に残っていることから、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液と Si_3N_4 粉末を混合する系において、ち密な $\beta\text{-sialon}$ 焼結体を得るのに十分な量の Al_2O_3 を均一に Si_3N_4 粉末と複合化するためには、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液、あるいは、加水分解、解膠後の $\text{AlO}(\text{OH})$ ゾル溶液中に Si_3N_4 粉末が懸濁した状態のまま乾燥することが必要である。

3.3.2 Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末の製造

図3-2に、 Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末及び Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、加水分解、解膠、噴霧乾燥後仮焼した粉末のSEM写真を示した。いずれの粉末も1~10 μm の球状粒子あるいはそれらの粒子が崩れたように見られる粒子から成り、各々の粒子中では Si_3N_4 と思われる約0.5 μm の結晶粒が見られただけであった。このことから、溶液中に存在する $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ あるいは $\text{AlO}(\text{OH})$ ゾルは、噴霧乾燥によって、 Si_3N_4 結晶粒と共に球状粒子を形成し、仮焼後も Si_3N_4 結晶粒の周辺に存在して、極微細な Al_2O_3 に変化していると考えられ、これらの粒子が Si_3N_4 と Al_2O_3 の複合粉末となっていることが推定される。

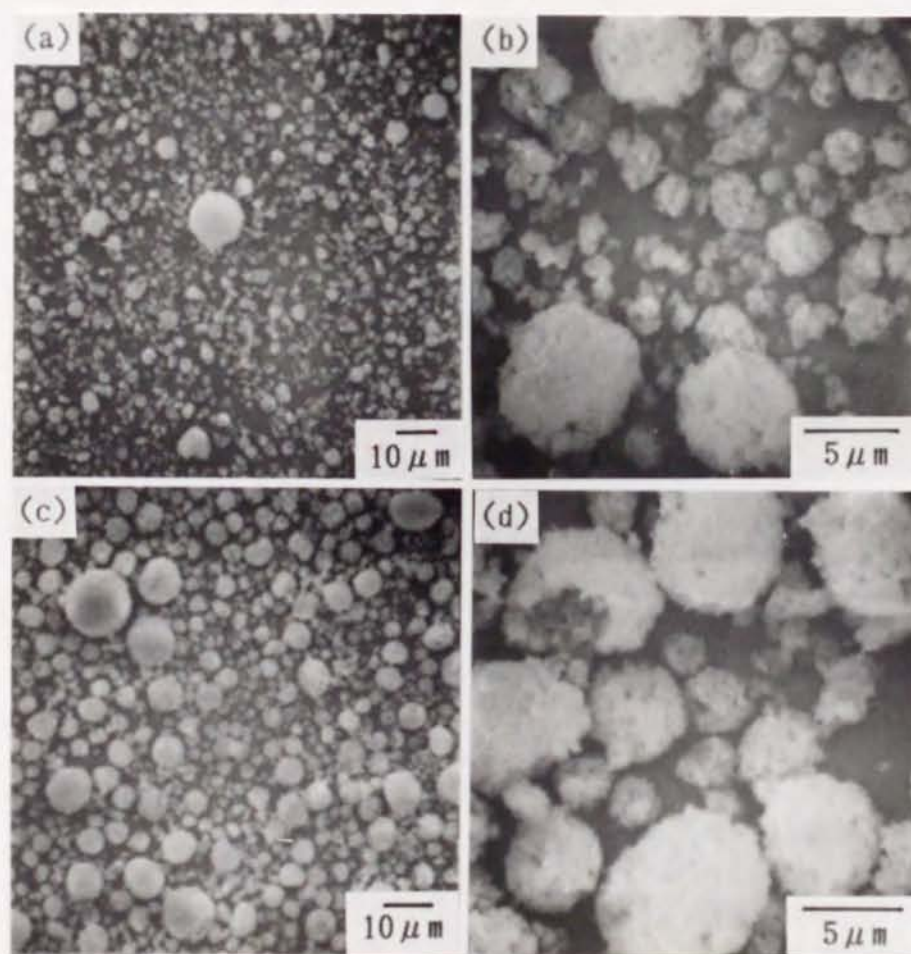


図3-2 (a)、(b) : Si_3N_4 と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末のSEM写真
(c)、(d) : Si_3N_4 と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を混合、加水分解、解膠、噴霧乾燥後仮焼した粉末のSEM写真

Si_3N_4 及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末の比表面積は $64.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 Si_3N_4 粉末の比表面積は $11.49 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。上記のように、混合粉末の表面が Al_2O_3 で覆われているとすると、この比表面積の増加は、仮焼によって比表面積の大きな Al_2O_3 が生成したことによると考えられる。

図3-3に、 Si_3N_4 と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末のゼータ電位の測定結果を示した。図に示したように、仮焼粉末の等電点の pH は約 8.2 で、 Si_3N_4 粉末の 5.5 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 9.3 と異なり、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 7.4~8.6²³⁾ に等しかった。このことから、仮焼後の粉末の表面は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に近い表面電位を持つ Al_2O_3 層で覆われていることが推定される。

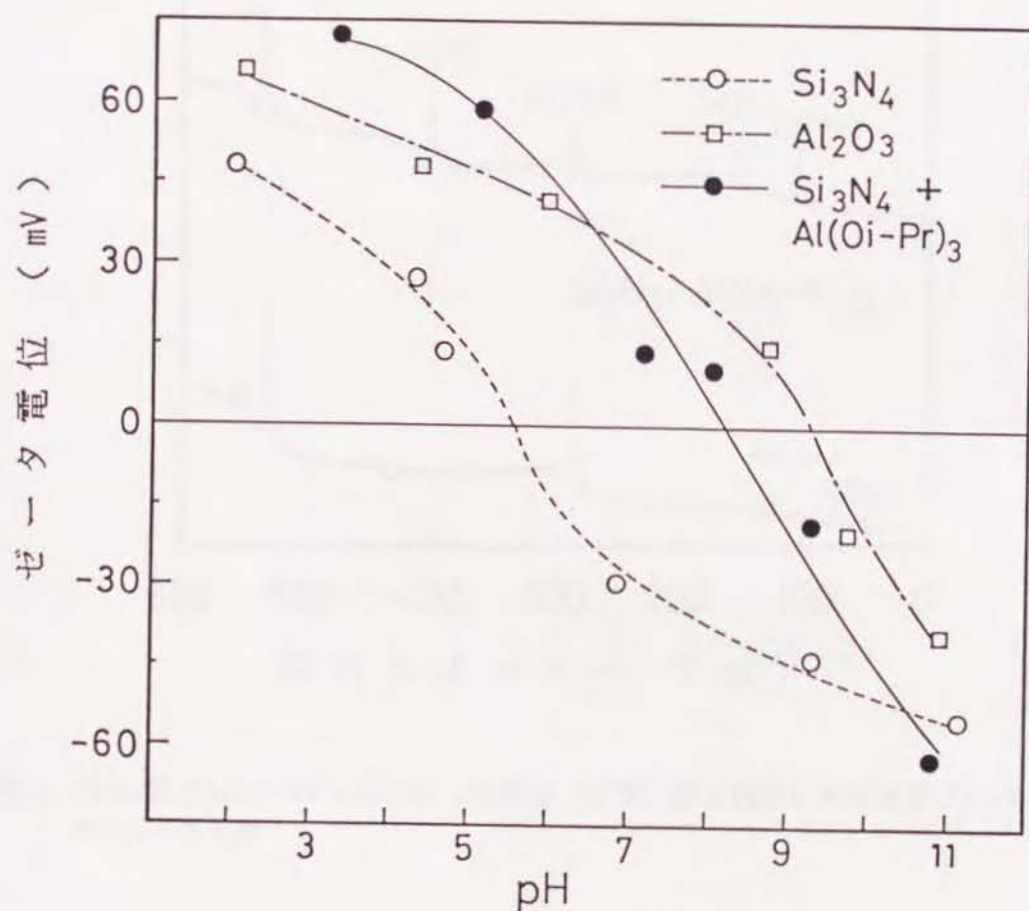


図3-3 Si_3N_4 及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 のゼータ電位の変化

図3-4に Si_3N_4 と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末のXPSスペクトルを Si_3N_4 粉末と比較して示した。図中※印で示した $\text{C}(1s)$ のピークはサンプルホルダーの両面テープのものである。仮焼後の粉末では、約400eVの $\text{N}(1s)$ のピークが見られず、約540eVの $\text{O}(1s)$ のピークが見られたのみであった。また、 $\text{Si}(2s)$ 及び $\text{Si}(2p)$ のピークが弱くなり、 $\text{Al}(2s)$ 及び $\text{Al}(2p)$ のピークが見られた。この結果も仮焼後の粉末の表面が Al_2O_3 で覆われていることを示唆している。

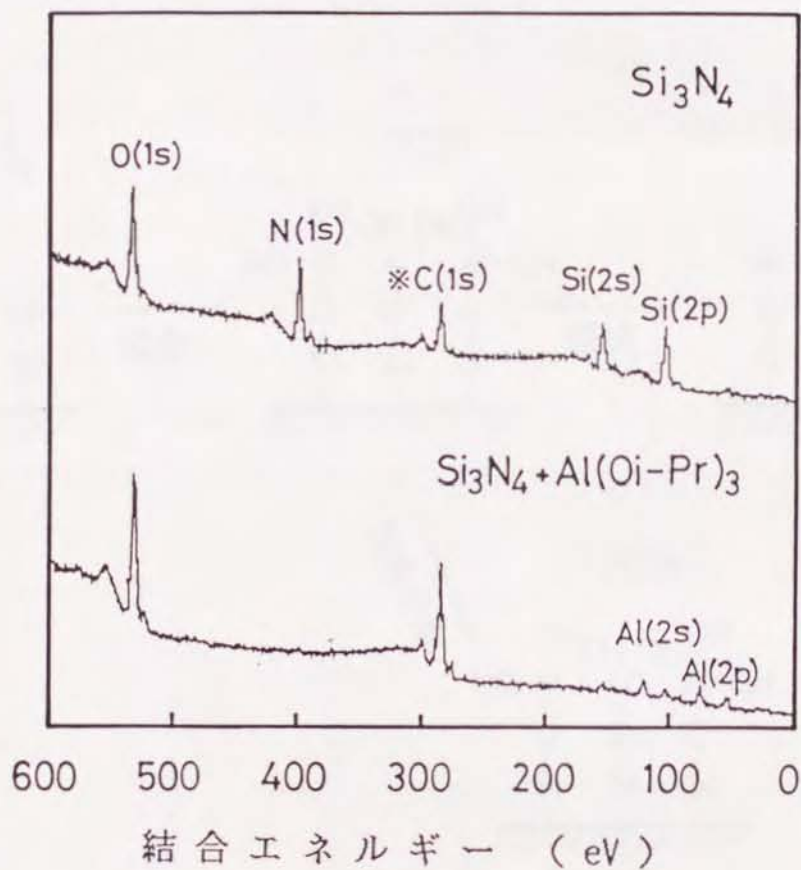


図3-4 Si_3N_4 及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末及び Si_3N_4 のXPSスペクトル

以上の結果をまとめて図3-5に模式的に示した。Al(Oi-Pr)₃溶液中でSi₃N₄粉末を混合することにより、Al(Oi-Pr)₃はSi₃N₄粒子表面に反応層を形成してSi₃N₄粒子を覆い、これによってSi₃N₄粉末のC₆H₁₄中への分散が促進される。また、この懸濁液を加水分解及び解膠することによって、懸濁液中の未反応のAl(Oi-Pr)₃はAl(OH)₃ゾルになり、Si₃N₄表面と反応した-Al(Oi-Pr)_nは-Al(OH)_nになる。これらの懸濁液を噴霧乾燥後仮焼することによって、図3-5に示したように、Si₃N₄粒子の表面が、Al₂O₃によって覆われたSi₃N₄-Al₂O₃複合粉末が得られると考えられる。

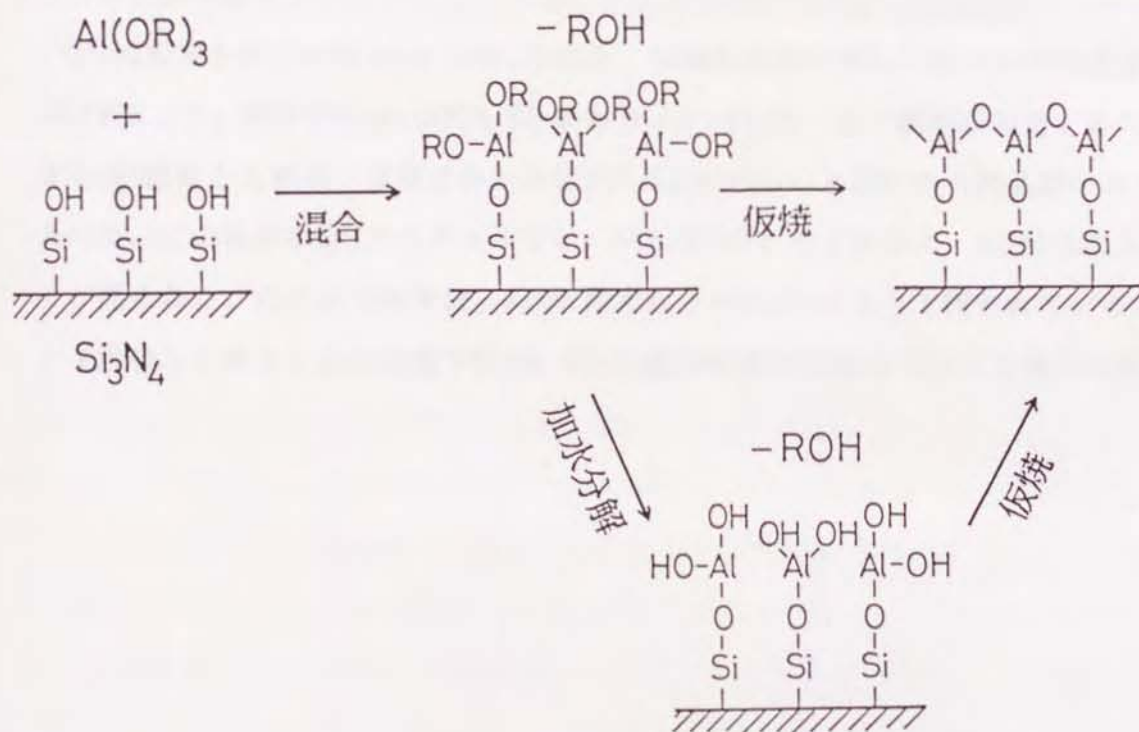


図3-5 Si₃N₄-Al₂O₃複合粉末生成の模式図

3.4 第3章のまとめ

Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合することによって、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末の製造が可能であることを確かめた。

$\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 中で Si_3N_4 粉末を混合した場合、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ のみで混合した場合に比べて、遙かに Si_3N_4 粉末の分散性が優れていた。これは、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ が Si_3N_4 粉末表面の $-\text{Si}-\text{OH}$ と反応層を形成し、粒子の分散を促進したためと推定される。 Si_3N_4 粉末表面と反応したAl量は約0.07wt%で、他の大部分の $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ は溶液中に残存しており、 β -sialonの原料として十分な量の Al_2O_3 を Si_3N_4 粉末と複合化させるためには、溶液中に Si_3N_4 粉末が懸濁した状態のまま乾燥する必要があることがわかった。

Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ を混合、噴霧乾燥後仮焼した粉末の等電点のpHは約8.2で、原料の Si_3N_4 の約5.5と異なり、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に近い値を示した。この粉末をSEM観察した結果、観察されたのは約 $0.5\mu\text{m}$ の Si_3N_4 と思われる結晶粒のみであった。この粉末のXPSスペクトルでは、Si及びNのピークが消え、Al及びOのピークが見られた。これらの結果は、 Si_3N_4 粉末粒子が Al_2O_3 によって覆われていることを示唆しており、この方法で $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末が生成していると考えられる。

第4章 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いた β -sialon焼結体の製造

4.1 緒言

β -sialon焼結体は、第1章で述べたように、 β - Si_3N_4 中のSiの位置にAlが、Nの位置にOが置換型固溶した固溶体で¹⁾、一般的には Si_3N_4 及び Al_2O_3 ²⁾⁻⁵⁾あるいは Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び AlN ⁶⁾⁻¹⁴⁾の各粉末を所定量混合し、焼き固めることによって製造される。

しかし、第1章及び第2章で述べたように、粉末同士を混合して得た β -sialon焼結体では、強度、耐酸化性及び耐食性等の特性は、焼結体中の粗大な不均質部分、即ち、粗大粒子の集合部分、空孔、未焼結部分の影響を大きく受け、 β -sialonが本来持っていると考えられる優れた特性を実現するには至っていない^{12)、13)、15)-17)}。特に焼結体の強度は、これらの不均質部分が破壊発生源となることによる低下が大きく、高強度の焼結体を得るためには、均質な組織を持つ焼結体を得ることが必要である。これらの不均質部分の生成は、焼結中に生成する液相、即ち融解したX相、の不均一な分布に起因すると考えられ、このX相の生成に最も大きく影響するのは Si_3N_4 表面の SiO_2 及び Al_2O_3 である^{3)、5)-7)、11)、12)、14)、18)}。したがって、均質な組織を持つ焼結体を製造するためには、出発原料中の Al_2O_3 をいかに均一に分散させるかが最も重要となる。

第3章で述べたように、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ はそれ自身可溶性の Al_2O_3 源となるばかりでなく、 Si_3N_4 粉末を表面改質してその分散を促進する効果を持つことから、これを出発原料として $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を製造することができる。この複合粉末は Si_3N_4 粒子を Al_2O_3 で覆った状態になっていると考えられることから、これを用いて β -sialon焼結体を製造することによって、従来の粉末同士を混合して得られる焼結体に比べて均質な組織を持つ焼結体を得られると考えられる。

本章では、 Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ から得た $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いて β -sialon焼結体を製造し、焼結中の反応過程、焼結体中の生成相、焼結体の組織等を調べた結果について述べる。

4.2 実験

4.2.1 アルミニウムアルコキシドの選定

実験には、半井化学薬品製アルミニウムエトキシド($\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、試薬1級、以下 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ と記す。)及び $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 、及び、東京化成製アルミニウムターシャリプトキシド($\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\}_3$ 、以下 $\text{Al}(\text{Ot-Bu})_3$ と記す。)を用いた。 Si_3N_4 は東ソー製TS-7(表3-1)を用いた。表4-1に各アルコキシドの化学分析値を示した。

表4-1 $\text{Al}(\text{OR})_3$ の化学分析値

$\text{Al}(\text{OR})_3$	m.w.	Al(calc.) (wt%)	Al	SiO_2	Na	Ca (ppm)	Fe	Mg
$\text{Al}(\text{OEt})_3$	162	16.7	18.0	<30	<25	19.5	24.2	1.7
$\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$	204	13.2	14.4	<30	<25	19.4	43.3	1.1
$\text{Al}(\text{Ot-Bt})_3$	246	11.0	17.6	56	<25	28.6	1060	1.8

$\text{Al}(\text{OEt})_3$ 17.05g、 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 21.47g及び $\text{Al}(\text{Ot-Bu})_3$ 25.90gをそれぞれベンゼン(C_6H_6)約300mlに溶解し、これらに Si_3N_4 粉末25.00gを加えアルミナボールとともに24時間混合した。この混合比は $\text{Al}(\text{OR})_3$ を Al_2O_3 に換算して Si/Al がほぼ $z=1$ の β -sialonに相当する。混合後の懸濁液をホットプレート付きマグネットスターラーで煮沸攪拌しながら蒸留水約200mlを約10滴毎分で滴下して $\text{Al}(\text{OR})_3$ を加水分解した。蒸留水を滴下後更に煮沸、攪拌を続け蒸発乾固した後減圧乾燥した。乾燥粉末を空气中で900℃、2時間仮焼した。仮焼後の粉末約20gを2.2.3と同一条件でホットプレスして β -sialon焼結体を製造した。得られた焼結体の嵩密度、生成相及び組織を調べた。

4.2.2 Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末を用いた β -sialon焼結体の製造

4.2.2.1 複合粉末の組成による焼結体の生成相及び組織の変化

4.2.1とほぼ同じ方法で $z=0.25\sim 2$ 組成の Si_3N_4 - Al_2O_3 複合粉末を製造し、それらを用いて、 β -sialonの焼結実験を行い、 Al_2O_3 粉末を用いた場合と比較した。

$\text{Al}(\text{OR})_3$ は、4.3.1に示す結果から $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ を用いた。

表4-2に各出発原料の混合比を示した。これらの混合比はSi/Alの比が、 $Si_3N_4-z-Al_2O_3$ 中の $z=0.25, 0.5, 0.75, 1$ 及び 2 と等しくなるようにしたものである。混合比の計算では、 Si_3N_4 表面の SiO_2 及び $Al(Oi-Pr)_3$ 表面に存在する水酸化アルミニウムによる組成のずれを補正していないため、 $Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN$ 系状態図上の Si_3N_4 と Al_2O_3 を結ぶ線上からはややずれた組成となっている。図4-1に、 Si_3N_4 中の O を SiO_2 として、 $Al(Oi-Pr)_3$ 中の過剰のAlを $Al(OH)_3$ として加えた各複合粉末の組成位置を $Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN$ 系状態図上で示した¹⁾。

図4-2に焼結体製造手順の概略図を示した。溶媒は加水分解時の水層の分離を防ぐために、テトラヒドロフラン(C_4H_8O ；以下THFと記す。)を用いた。 $Al(Oi-Pr)_3$ 所定量をTHFに溶解した溶液に Si_3N_4 粉末を表4-2に示した混合比で加え、250 mlのポリエチレン容器で10mmφの Al_2O_3 ボールとともに24時間混合した。混合後の懸濁液を加熱、攪拌しながら蒸留水を約10滴毎分の割合で滴下し、 $Al(Oi-Pr)_3$ を加水分解した。加水分解後の懸濁液を加熱してTHFを除いた後、希塩酸でpH4に調整し、室温で24時間攪拌して解膠を行った。解膠後の懸濁液を蒸発乾固した後、空气中で $900^\circ C$ 、2時間仮焼して複合粉末とした。この粉末約20gを2.2.3と同一条件でホットプレスして焼結体を得た。得られた各焼結体の嵩密度、生成相及び組織を調べた。

$z=1$ 組成の複合粉末について、 $1200, 1400, 1600$ 及び $1700^\circ C$ で1時間ホットプレスし各温度における生成相の変化を調べた。

比較のため、 $\alpha-Al_2O_3$ 粉末と Si_3N_4 粉末を表4-2に示した混合比で、エタノール中で同様に24時間混合し、同一条件でホットプレスして得た焼結体の嵩密度、生成相及び組織を調べた。

表4-2 Si_3N_4 と $Al(Oi-Pr)_3$ 及び Al_2O_3 の混合比

z値	Si_3N_4	$Al(Oi-Pr)_3$	Si_3N_4	Al_2O_3
0.25	84.03	15.97	95.47	4.53
0.5	71.59	28.41	90.99	9.01
0.75	61.56	38.44	86.52	13.48
1.0	53.80	46.20	82.35	17.65
2.0	31.78	68.22		

(wt%)

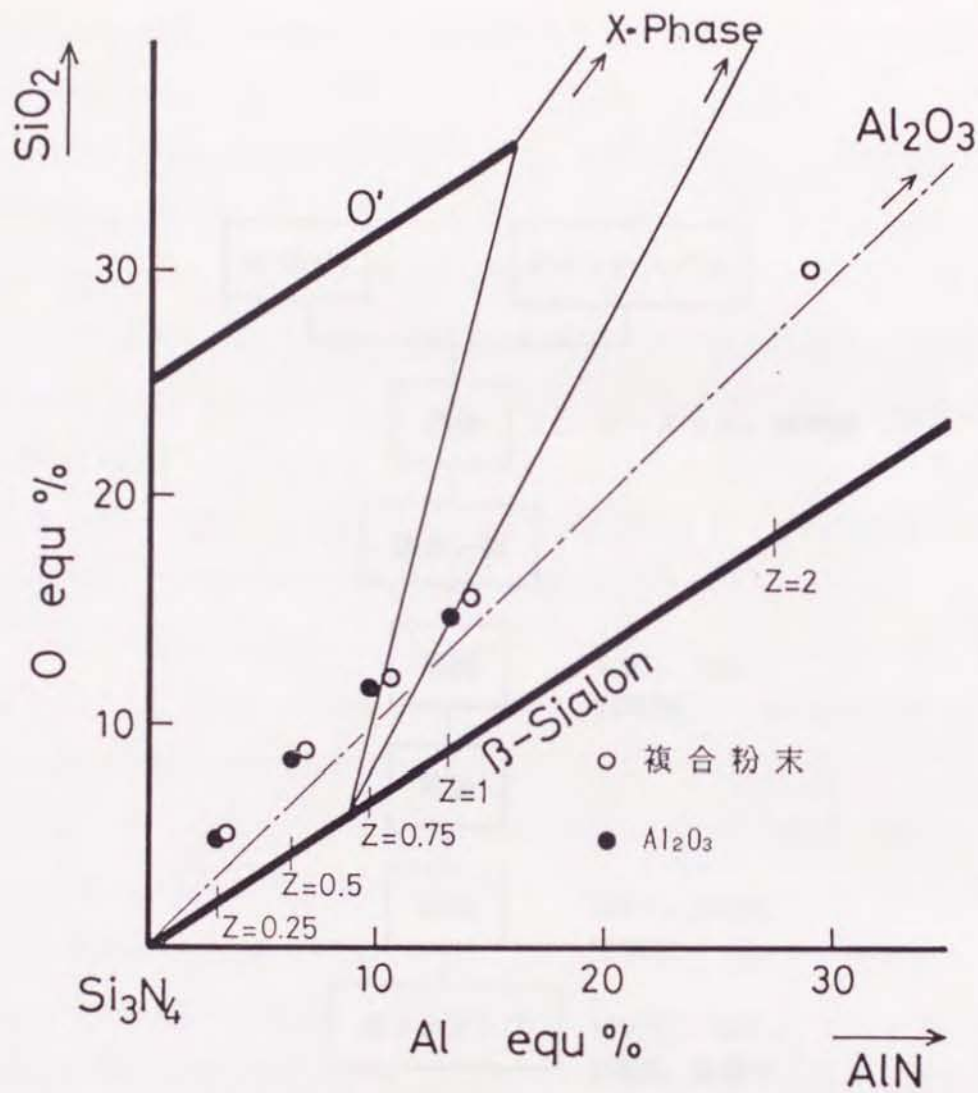


図4-1 各試料の Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図上での組成位置

④) $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ は、表2-1に示したように、14.4wt%のAlを含むが、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ それ自身のAl量は13.2wt%である。過剰のAlは、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ が空気中の水蒸気によって加水分解を受け、水酸化アルミニウムの形で存在しており、仮焼後は Al_2O_3 に変化すると考えられる。したがって、この量を補正すると、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 100gは Al_2O_3 27.21gに相当し、過剰の Al_2O_3 分だけ原料粉末の組成位置はAl及びO過剰側へずれる。

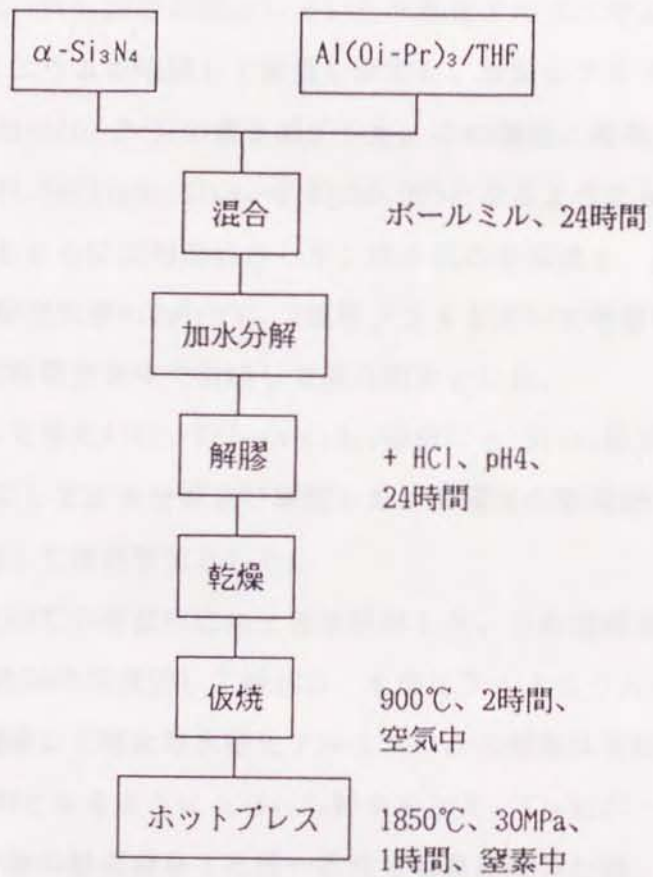


図4-2 Si₃N₄及びAl(Oi-Pr)₃からの焼結体製造方法

4.2.2.2 複合粉末の製造方法による焼結体の生成相及び組織の変化

Al(Oi-Pr)₃及びSi₃N₄を用いて、以下I~IIIに示す3つの方法でSi₃N₄-Al₂O₃複合粉末を製造し、2.2.3と同一条件でホットプレスして焼結体を製造した。得られた焼結体の嵩密度、生成相及び組織を調べた。なお、複合粉末の組成は4.3.2に示す結果からz=0.5とした。

I: Al(Oi-Pr)₃を金属ナトリウムワイヤーで脱水したn-C₆H₁₄中に溶解し、溶液を一旦濾過してAl(Oi-Pr)₃表面に存在していた水酸化アルミニウムを除いた。濾別した水酸化アルミニウムを焙焼して重量を測定し、水酸化アルミニウムをAl(OH)₃として濾液中のAl(Oi-Pr)₃の量を補正した。この濾液に重量比でAl(Oi-Pr)₃:Si₃N₄=28.41:71.59(Al₂O₃:Si₃N₄=9.01:90.99)となるようにα-Si₃N₄粉末を加え、Si₃N₄ボールとともに24時間混合した。混合後の懸濁液を、入口温度80℃、出口温度130℃、乾燥空気量0.3m³/hで、2流体ノズルを用いて噴霧乾燥した。乾燥後の粉末を300℃で2時間空気中で仮焼して複合粉末とした。

II: Iと同様にして得たAl(Oi-Pr)₃/n-C₆H₁₄溶液にα-Si₃N₄粉末を加えて混合後、4.2.2.1と同様にして加水分解及び解膠した。解膠後の懸濁液をIと同一条件で噴霧乾燥及び仮焼して複合粉末とした。

III: Al(Oi-Pr)₃を80℃の蒸留水に加え加水分解した。この溶液を冷却後、希塩酸でpH3に調製した後24時間攪拌して解膠し、水酸化アルミニウムゾル水溶液とした。この水溶液を濾過して粗大な水酸化アルミニウムの凝集体を除いた後、Al₂O₃:Si₃N₄=9.01:90.99となるようにα-Si₃N₄粉末を加え、Si₃N₄ボールとともに24時間混合した。混合後の懸濁液をIと同一条件で噴霧乾燥した後、空気中で600℃、2時間仮焼して複合粉末とした。

図4-3、4及び5にこれらの複合粉末の製造方法を示した。

IIIの方法は、水中でSi₃N₄粉末を混合することから、Si₃N₄が加水分解を受けることが考えられる。しかし、加水分解の程度が少なければ、I及びIIの方法と同じく均質なβ-sialon焼結体が得られる可能性がある。

これらの焼結体の密度、生成相及び組織を調べ、4.2.2.1で得たα-Al₂O₃粉末を用いたz=0.5組成の焼結体と比較した。

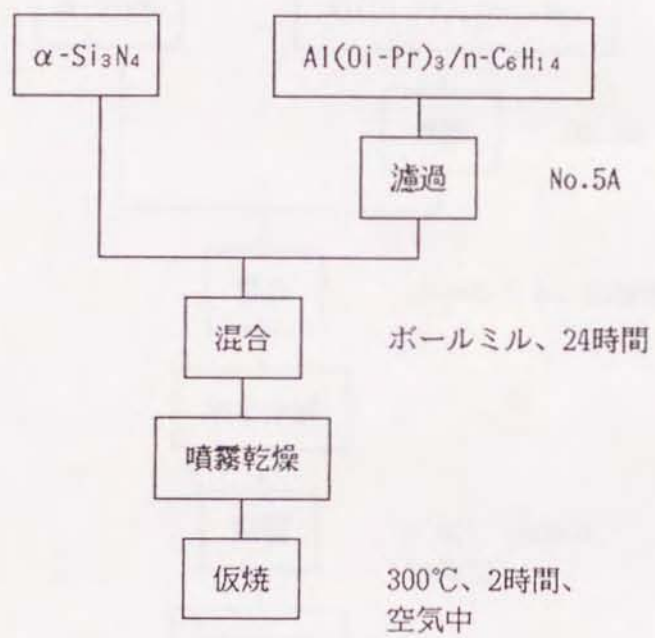


図4-3 Iの複合粉末の製造方法

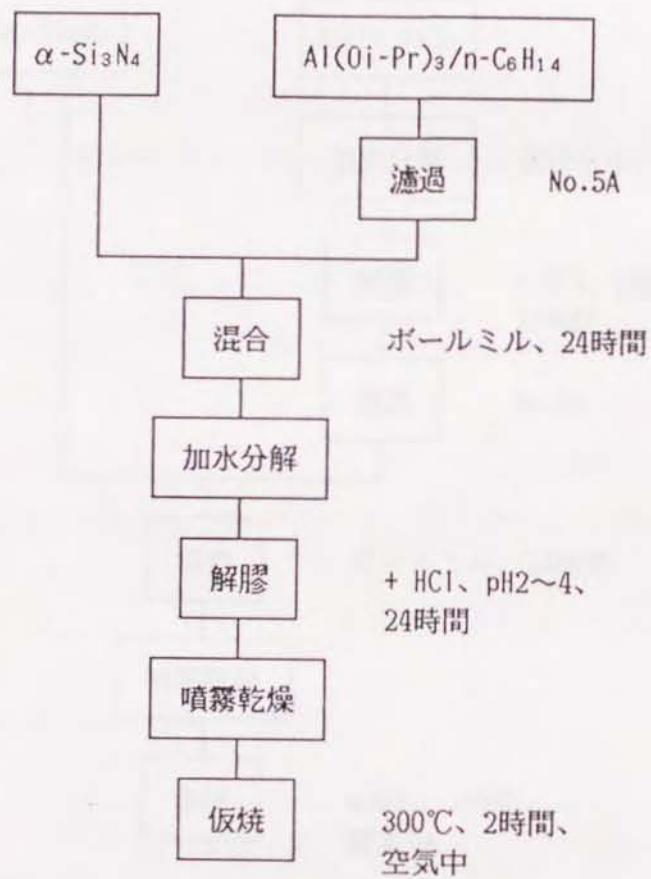


図4-4 IIの複合粉末の製造方法

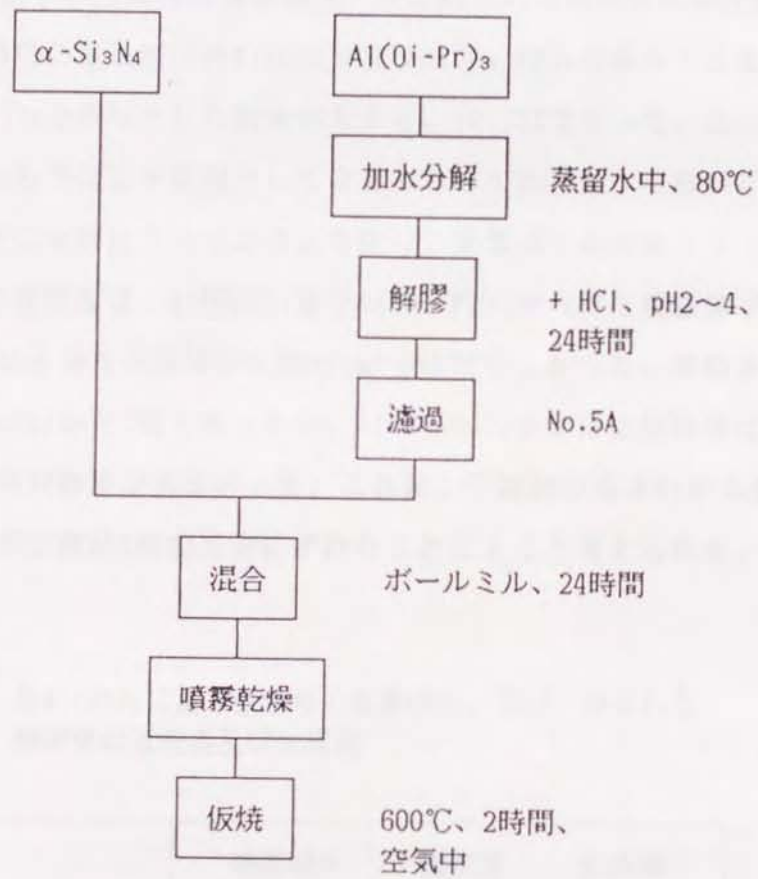


図4-5 IIIの複合粉末の製造方法

4.3 結果及び考察

4.3.1 アルミニウムアルコキシドの選定

表4-1に示したように、各アルコキシドともその化学式から予測されるより多いAlを含んでいる。これは、 $Al(OR)_3$ の表面が加水分解を受け水酸化アルミニウムとなっていることによるが、 $Al(Ot-Bt)_3$ の外観は灰色を程しており、水酸化アルミニウムの他に未反応の金属Alを不純物として含んでいると考えられる。

表4-3に各乾燥粉末の仮焼時の重量減少、及び得られた焼結体の嵩密度及び生成相を示した。仮焼時の重量減少は $Al(OEt)_3$ 及び $Al(Oi-Pr)_3$ を原料とした粉末の約8%に比べ $Al(Ot-Bt)_3$ を原料とした粉末が大きく、10.73%であった。表4-1に示したように、 $Al(Ot-Bu)_3$ 中には不純物として含まれるAlが他に比べて多いことから、これが加水分解中に水酸化アルミニウムを生じ、重量減少が大きくなったと考えられる。焼結体の嵩密度は、 $Al(OEt)_3$ 及び $Al(Oi-Pr)_3$ から得た焼結体が 3.10g/cm^3 、 $Al(Ot-Bu)_3$ から得た焼結体が 3.09g/cm^3 でほぼ等しかった。焼結体中の生成相はいずれも β -sialonとX相であったが、 $Al(Ot-Bu)_3$ から得た焼結体は、他の焼結体に比べX相の相対強度が大きかった。これは、不純物の金属Alから生成した Al_2O_3 によって組成位置がX相の方向にずれたことによると考えられる。

表4-3 各 $Al(OR)_3$ による仮焼時の重量減少、及び、得られた焼結体の嵩密度及び生成相

$Al(OR)_3$	重量減少 (%)	嵩密度 (g/cm^3)	生成相
$Al(OEt)_3$	8.18	3.10	$\beta + X$
$Al(Oi-Pr)_3$	7.57	3.10	$\beta + X$
$Al(Ot-Bt)_3$	10.73	3.09	$\beta + X$

β : β -sialon

X : X相

図4-6に各焼結体の組織をSEM写真で示した。いずれの焼結体も $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の β -sialon結晶粒と腐食処理によって除かれた少量の粒界相からなっていたが、 $\text{Al}(\text{Ot-Bu})_3$ から得た焼結体では、粒界相の量は他の焼結体に比べて多かった。

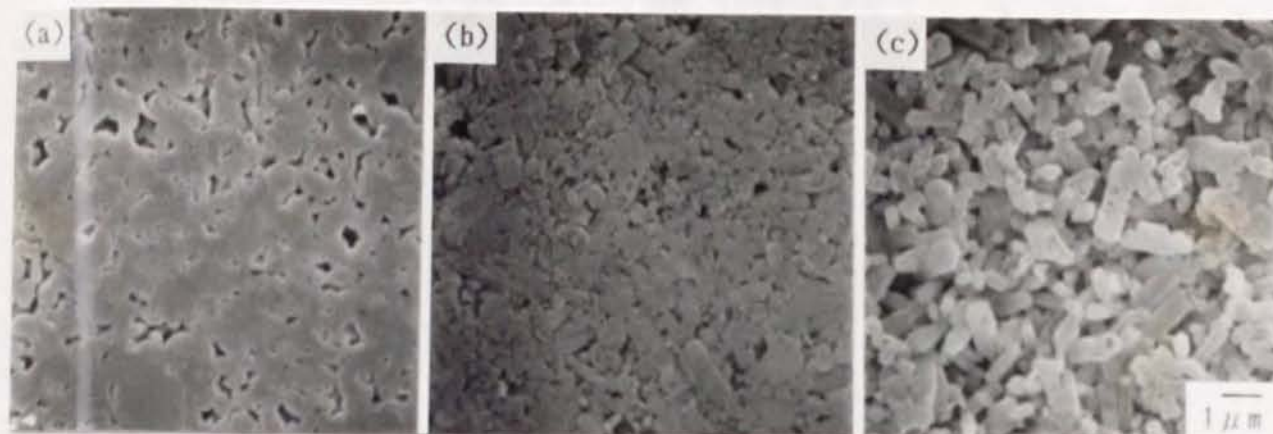


図4-6 各焼結体の組織

(a) : $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 、(b) : $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ 、(c) : $\text{Al}(\text{Ot-Bt})_3$

一般に、金属アルコキシドの加水分解はアルキル基が小さくなるほど速くなり、本実験の場合では、 $\text{Et} > \text{i-Pr} > \text{t-Bu}$ である。したがって、アルコキシドが保管中に空気中の水分によって加水分解を受け、焼結体の組成が変動することを防ぐためには大きなアルキル基を持つアルコキシドが望ましい。本実験では $\text{Al}(\text{OR})_3$ 溶液と Si_3N_4 粉末の混合物に蒸留水を滴下する際、 Si_3N_4 粉末を含んだ水層と C_6H_6 が分離する現象が見られた。これは $\text{Al}(\text{OR})_3$ が加水分解され Si_3N_4 粉末を含んだ状態で水層に移動したことによると考えられ、このような $\text{Al}(\text{OR})_3$ の急激な加水分解は、 Si_3N_4 粉末の凝集体を生成する可能性がある。このことから $\text{Al}(\text{OR})_3$ の加水分解速度はあまり早くない方が望ましいと考えられ、アルキル基は大きい方が望ましいと考えられる。

しかし、アルキル基が大きくなると、一定量の Si_3N_4 粉末と Al_2O_3 を複合化するために必要な $\text{Al}(\text{OR})_3$ の量が多くなり、 Si_3N_4 粉末を含めて適当な濃度を持つ懸濁液を得ることが難しくなる。また、本実験で用いた $\text{Al}(\text{Ot-Bu})_3$ では金属Alを多く含んでいることから、組成を制御し、再現性良く焼結体を製造するためには、蒸留や再結晶等の精製操作を行わなければならない。

以上のようなことから、実験操作上もっとも優れているのは、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ であると考えられる。したがって、以下、焼結体の製造には $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いることとした。

4.3.2 複合粉末の組成による焼結体の生成相及び組織の変化

4.3.2.1 焼結体の嵩密度及び生成相

表4-4に、図4-2に示した方法で製造した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の混合粉末を出発原料として得た各焼結体の嵩密度及び生成相を示した(以下、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いて得た焼結体を複合粉末を用いた焼結体、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の混合粉末を用いて得た焼結体を Al_2O_3 を用いた焼結体と記す。)

表4-4 各焼結体の嵩密度及び生成相

出発原料	z値	嵩密度 (g/cm^3)	生成相
複合粉末	0.25	2.79	$\beta(\text{s})+\alpha(\text{tr})+0'(\text{w})$
	0.5	3.11	$\beta(\text{s})+0'(\text{w})$
	0.75	3.10	$\beta(\text{s})+0'(\text{tr})+\text{X}(\text{tr})$
	1.0	3.10	$\beta(\text{s})+\text{X}(\text{w})$
	2.0	3.10	$\beta(\text{s})+\text{X}(\text{m})$
Al_2O_3	0.25	2.77	$\beta(\text{s})+\alpha(\text{w})$
	0.5	3.14	$\beta(\text{s})+\alpha(\text{tr})$
	0.75	3.13	$\beta(\text{s})$
	1.0	3.14	$\beta(\text{s})+\text{X}(\text{tr})$

β : β -sialon

α : $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

$0'$: $0'$ -sialon

X : X相

z=0.25組成は、いずれの出発原料から得た焼結体もち密化が不十分で、嵩密度は約 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ (相対密度約88%)であった。z=0.5以上の組成では、いずれも $3.10\sim 3.14\text{g}/\text{cm}^3$ (相対密度98%以上)のち密な焼結体を得られたが、複合粉末を用いた焼結体の方がやや密度が低かった。

複合粉末を用いた焼結体中の生成相は $z=0.25$ 組成が β -sialon、 $0'$ -sialon及び微量の α - Si_3N_4 、 $z=0.5$ 組成が β -及び $0'$ -sialon、 $z=0.75$ 組成が β -sialon、微量の $0'$ -sialon及びX相、 $z=1$ 及び 2 組成が β -sialon及びX相で、微量の α - Si_3N_4 が残留した $z=0.25$ の場合を除いて、図4-1に示した複合粉末の組成位置における結晶相と一致した。しかし、 Al_2O_3 を用いた焼結体の生成相は、 $z=0.25$ 及び 0.5 組成が β -sialon及び少量の α - Si_3N_4 、 $z=0.75$ 組成が β -sialon、 $z=1$ 組成が β -sialon及び少量のX相で、状態図から $0'$ -sialonの生成が予想される $z=0.75$ 以下の組成でも、 $0'$ -sialonは見られなかった。

1.2.5で述べたように、 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図はいまだ確定したものとは言えないが、いずれにしても、 z 値が 0.75 以下(Al_2O_3 が約 $14\text{wt}\%$ 以下)では β -sialon及び $0'$ -sialonの、 z 値がほぼ 1 以上(Al_2O_3 が $18\text{wt}\%$ 以上)では β -sialon及びX相の共存領域となる。

Si_3N_4 - Al_2O_3 系焼結体中の生成相については、小山ら²⁾、Drewら³⁾、猪股ら⁴⁾、Yenら⁵⁾の報告がある。小山らは、 β - Si_3N_4 に $15\sim 95\text{mol}\%$ の Al_2O_3 を加えて 1850°C でホットプレスして得た焼結体について、 Al_2O_3 が $40\text{mol}\%$ 以下では β -sialon及び β - Si_3N_4 、 $40\sim 80\text{mol}\%$ で β -sialon及びX相、 $80\text{mol}\%$ 以上で β -sialon、X相及び Al_2O_3 となることを示している。Drewらは、 α - Si_3N_4 に $10\sim 60\text{wt}\%$ の Al_2O_3 を加えて 1700°C でホットプレスして得た焼結体について、 $20\text{wt}\%$ の Al_2O_3 を加えた焼結体で β -sialon及び $0'$ -sialonとなったほかは、いずれも β -sialon及びX相であったと報告している。猪股らは、 β - Si_3N_4 に Al_2O_3 を 5 、 10 、 20 及び $30\text{wt}\%$ 添加し、 1820°C でホットプレスして得た焼結体について、いずれも、 β -sialon、 β - Si_3N_4 及びX相またはX相類似の組成を持つ非晶質相からなることを示している。Yenらは、 α - Si_3N_4 に γ - Al_2O_3 を 20 、 40 及び $60\text{mol}\%$ 加えて 1700°C でホットプレスした焼結体について、いずれも β -sialon及びX相からなることを示している。

本実験でも、 Al_2O_3 用いた焼結体では、いずれも、 β -sialon、 α - Si_3N_4 及びX相またはX相類似の組成を持つ非晶質相からなり、これまで報告されているものとはほぼ同じ結果であった。

しかし、これらの粉末同士を混合して得た焼結体では、 Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系状態図から予想される生成相と異なっている。状態図上で β -sialonと $0'$ -sialonの共存領域であるはずの、 Al_2O_3 量が少ない組成でも、 $0'$ -sialonの生成は報

告されていない。また、Drewらが θ' -sialonの生成が認められたと報告している Al_2O_3 20wt%の組成は、状態図上では β -sialonとX相の領域に当たる。更に、 Al_2O_3 の添加量が少ない組成の焼結体の場合、出発原料の Si_3N_4 が残留している場合が多い。第1章で述べたように、 β -sialonの生成及び焼結は、X相が融解した液相を介して進行することから、粉末同士を混合して得た焼結体では、原料粉末の混合が充分でないために、局部的に組成が不均一となり、生成相が状態図と異なつたと考えられる。即ち、局部的に Al_2O_3 が多い部分では β -sialon及びX相を生じ、逆に、 Al_2O_3 が少ない部分では、焼結中に生成する液相の量が不十分なために、 Si_3N_4 が残留したと考えられる。

一方、複合粉末を用いた焼結体では、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 の分布が均一になり、状態図上の結晶相と焼結体中の生成相が一致したと考えられる。

なお、複合粉末を出発原料とした場合、複合粉末を製造する過程で、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の加水分解及び解膠の操作を行っており、 Si_3N_4 粉末が加水分解を受け、 SiO_2 量が増加する可能性がある。図4-1に示したように、 SiO_2 量が増えると θ' -sialonの生成量が増えるが、これについては以下のように考えられる。

Si_3N_4 粉末の加水分解について菅野ら¹⁹⁾は、アモルファス Si_3N_4 を含水率20.1 mol%のメタノール中で20時間湿式粉碎した場合、 2×10^{-4} mol/g Si_3N_4 の NH_3 が生成したことを報告している。この結果は、加水分解が、



のように進行するとすれば、 Si_3N_4 表面に0.009g/g Si_3N_4 の SiO_2 が生成したことを示している。本実験では、混合はTHF中で行い水中では Si_3N_4 の破碎をともなう操作を行っていないことから、菅野らの場合より Si_3N_4 の加水分解は少ないと考えられる。また、z=1組成の場合にこの割合で SiO_2 が増加したとしても、複合粉末全体での O 量の増加は0.5wt%以下であることから、加水分解及び解膠による O 量の増加はあまり大きくないと推定できる。更に、複合粉末を用いたz=1組成の原料粉末中の O 量をLeco法で分析した結果10.6wt%(出発原料の化学分析値から求めた原料粉末中の O 量は10.4wt%)であったことから、加水分解及び解膠による O 量の増加は極めて小さいと言える。

4.3.2.2 ホットプレス温度による生成相の変化

図4-7に $z=1$ 組成の複合粉末のホットプレス温度による生成相の変化を示した。仮焼後の粉末で結晶相として明瞭に見られたのは、 α -及び β - Si_3N_4 のみで、 Al_2O_3 は確認できなかった。1200°Cで Si_3N_4 の他に少量の α - Al_2O_3 が見られた。1400及び1600°Cで α - Al_2O_3 が増加し、少量のムライト(mullite: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)の生成が見られた。1700°Cで α - Al_2O_3 及び α - Si_3N_4 が減少し、mulliteの消失及びX相の生成が見られた。一方、 Al_2O_3 を用いた場合、1400~1600°Cにおけるmulliteの生成は見れらず、1700°Cにおける β -sialon及びX相の生成が見られたのみであった。

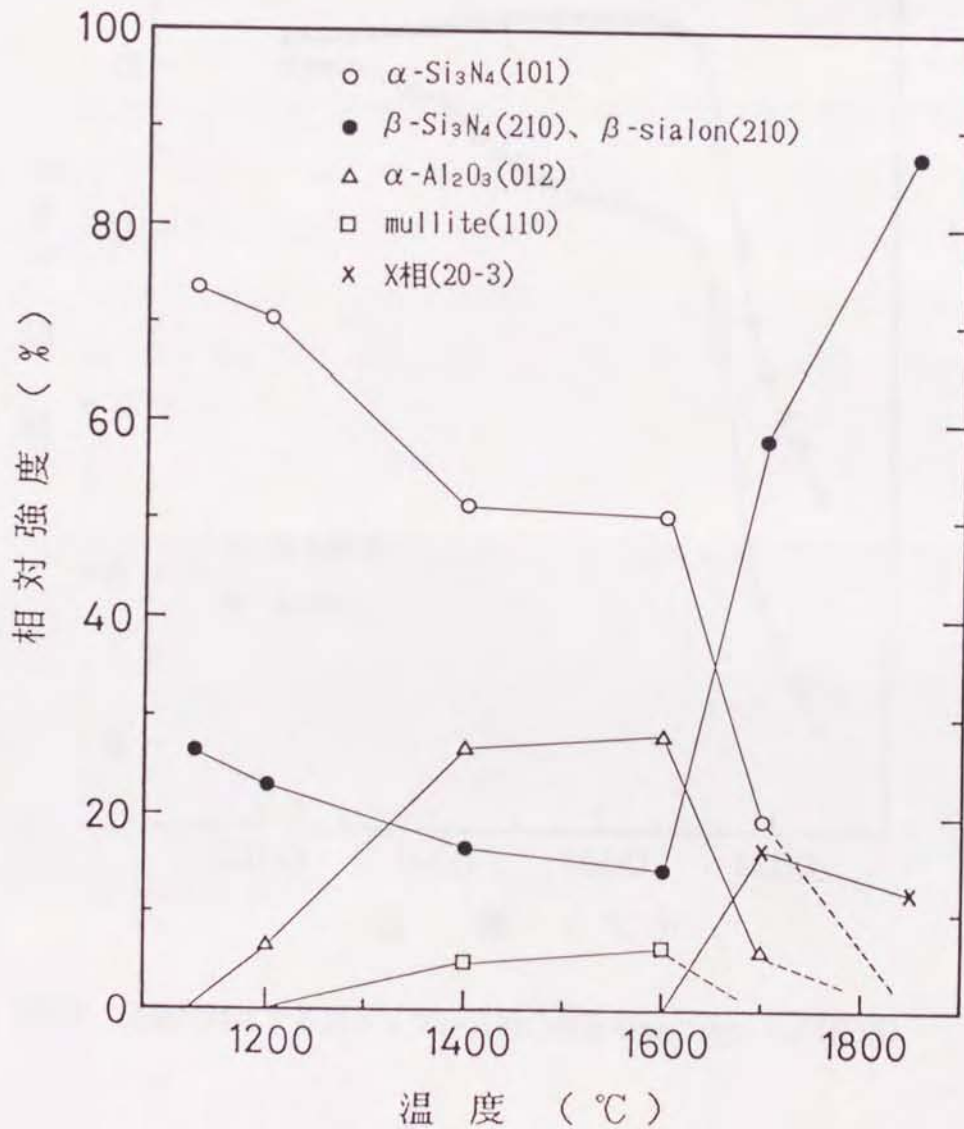


図4-7 $z=1$ 組成の複合粉末のホットプレス温度による生成相の変化

図4-8に $z=1$ 組成の複合粉末のホットプレス時の収縮曲線を、 Al_2O_3 を用いた場合と比較して示した。複合粉末を用いた場合、約1350℃からゆるやかな収縮が始まり、一端それが止まった後、約1650℃から急激な収縮が見られた。 Al_2O_3 を用いた場合、約1600℃まで僅かに膨張し、約1650℃からの急激な収縮が見られたのみであった。なお、ホットプレス時の収縮は、複合粉末を用いた方が到達密度の差から予想されるより大きいが、これは粉末の充填密度の差によると考えられる。

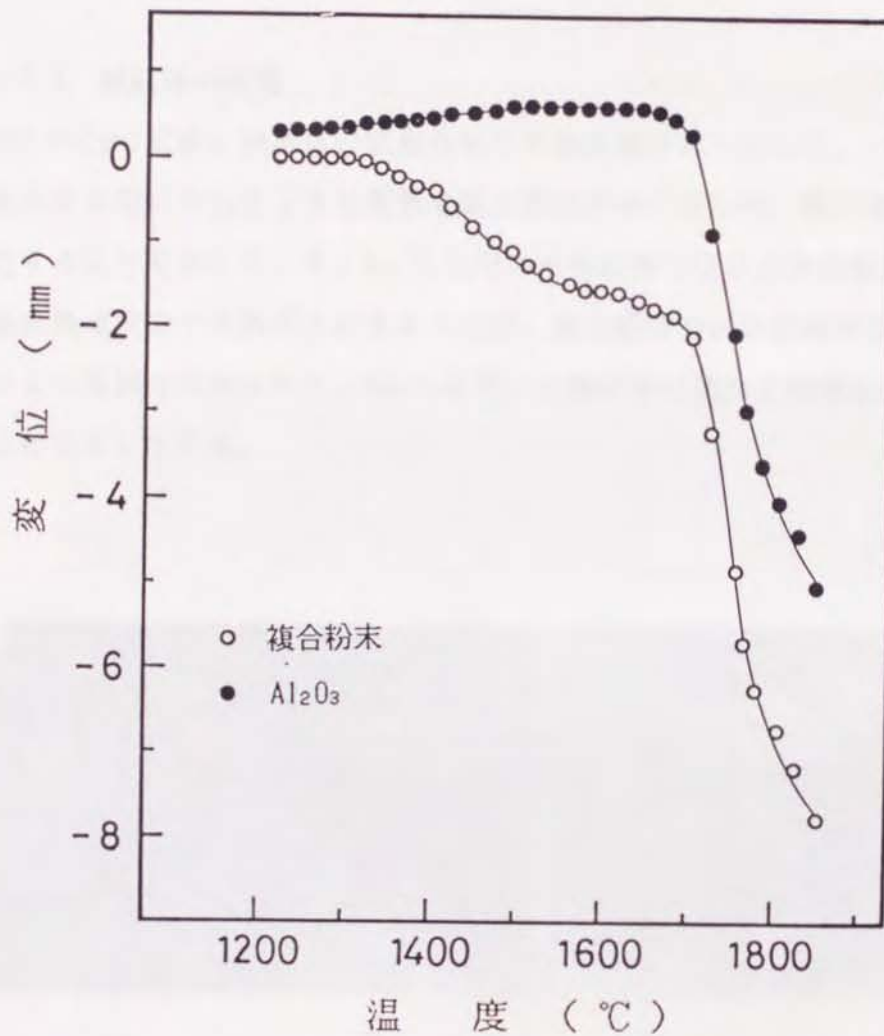


図4-8 出発原料によるホットプレス時の収縮挙動の違い ($z=1$ 組成)

図4-7に示した結果から、複合粉末を用いた場合の約1350℃から始まる収縮は mulliteの生成によると考えられる。 Si_3N_4 は1.2wt%のOを含むが、これは Si_3N_4 表面が加水分解を受け、 SiO_2 となっていると考えられることから、 Al_2O_3 の分布が均一であれば、この Si_3N_4 表面の SiO_2 と Al_2O_3 が反応し、始めにmulliteが生成すると考えられる。

これらの結果も、複合粉末を用いた方が、 Al_2O_3 を用いた場合より β -sialonの生成及び密化が均一に進行していることを示しており、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 の分布がより均一であることを示している。

4.3.2.3 焼結体の組織

図4-9にz=1組成の焼結体の研磨面を光学顕微鏡写真で示した。 Al_2O_3 を用いた焼結体中には図に示したような黒色の斑点部分が多く見られ、粗大な不均質部分が存在することを示している。 Al_2O_3 を用いた焼結体ではいずれの組成でもこのような黒色斑点状の不均質部分が見られたが、複合粉末を用いた焼結体ではいずれもこのような部分は見られず、 Al_2O_3 を用いた焼結体に比べて均質な組織を持っていることを示している。

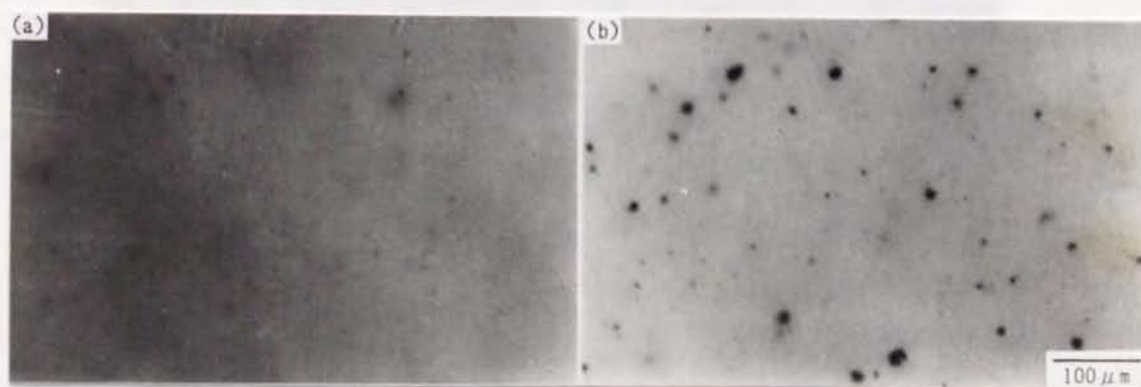


図4-9 z=1組成の焼結体の光学顕微鏡写真
(a)：複合粉末を用いた焼結体、(b)： Al_2O_3 を用いた焼結体

図4-10に複合粉末を用いた $z=0.5$ 組成の焼結体、図4-11に Al_2O_3 を用いた $z=0.5$ 組成の焼結体の組織をSEM写真で示した。両者とも約 $0.5\sim 1\mu m$ の β -sialon結晶粒と腐食処理によって除かれる粒界相からなるが、複合粉末を用いた焼結体が均質な組織を示すのに対し、 Al_2O_3 を用いた焼結体には、腐食処理によって大きく取り除かれる部分(図4-11(a))や、板状の粗大粒子(図4-11(b))のような不均質部分が多く見られた。また、腐食処理によって除かれる粒界相は、複合粉末を用いた焼結体の方が少なく、その分布も均一であった。 $z=0.75$ 及び 1 組成の焼結体においても、複合粉末を用いた焼結体が均質な組織を示し、 z 値にともなって粒界相がやや増加するのみであるのに対し、 Al_2O_3 を用いた焼結体ではいずれも図4-11に示したような不均質部分が多く見られた。

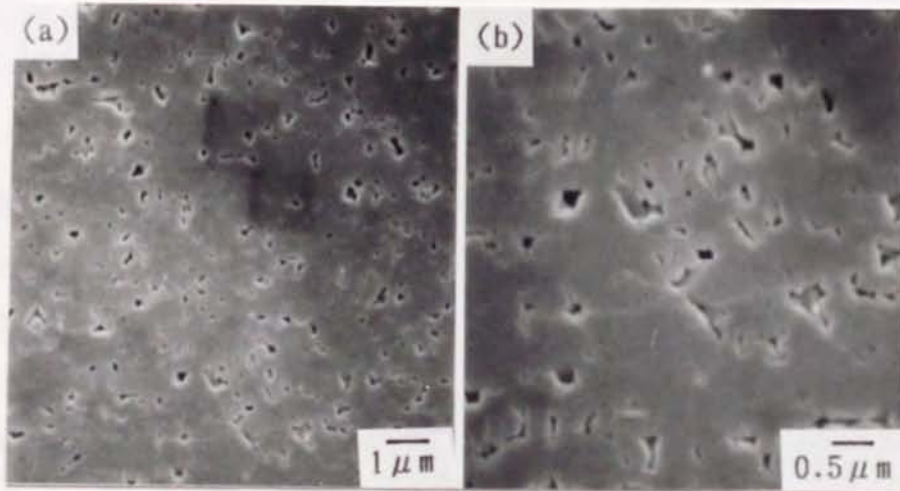


図4-10 複合粉末を用いた $z=0.5$ 組成の焼結体の組織

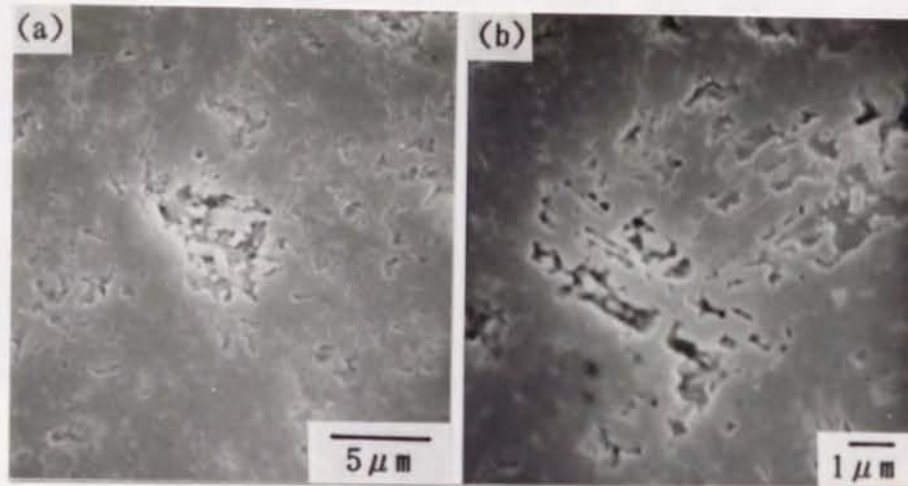


図4-11 Al_2O_3 を用いた $z=0.5$ 組成の焼結体の組織
 (a)：腐食処理によって生成した空孔、(b)：粗大な板状粒子

複合粉末を用いた $z=2$ 組成の焼結体の腐食面には、 $z=0.5\sim 1$ の焼結体と異なり、 $50\sim 500\ \mu\text{m}$ の大きな斑点が見られた。図4-12にその組織、矢印(a)で示した斑点部分及び矢印(b)で示した周辺部分のSEM写真を示した。斑点部分は周辺に比べ腐食され易い部分が多く、また、板状の粒子が多く見られた。 $z=2$ 組成では $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の重量比が31.78:68.22で、 $z=1$ 以下の組成に比べ $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ が非常に多い。このため、加水分解中に生成した水酸化アルミニウムが Si_3N_4 粉末を取り込んだ状態で凝集し、本実験の条件では充分解膠しきれなかったことにより、このような不均質部分が生成したと考えられる。このことは、腐食処理によって取り除かれる部分や板状粒子の集合部分が、Al及びOが局在化した部分で生成することを示している。同様に、 Al_2O_3 を用いた焼結体中に見られた、腐食処理で大きく取り除かれる部分や板状粒子の集合部分も、Al及びOが局在化した部分で生成したと考えられ、出発原料である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末の混合分散が不十分であったことに起因すると考えられる。

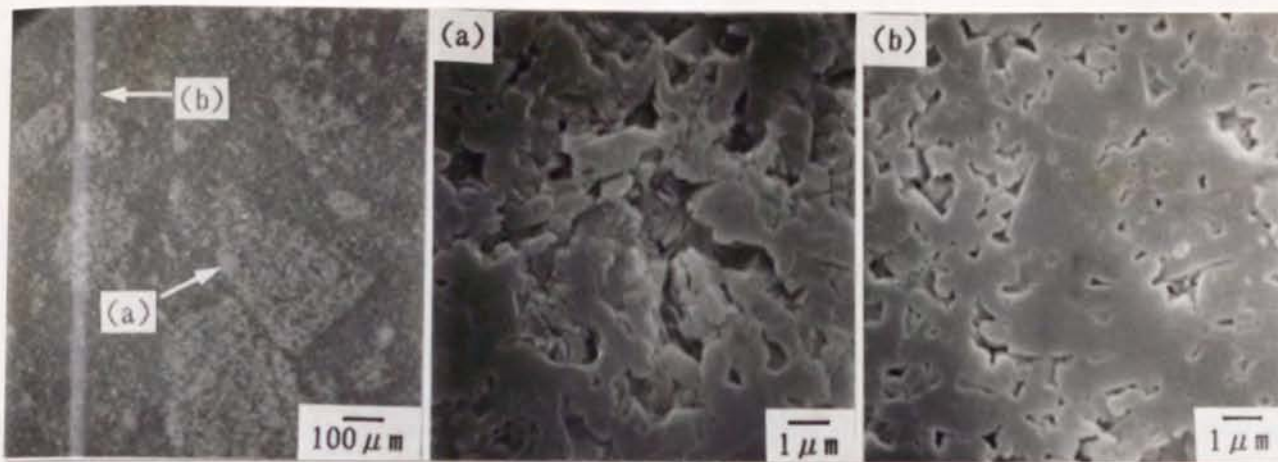


図4-12 複合粉末を用いた $z=2$ 組成の焼結体の組織
(a)：斑点部分、(b)：周辺部分

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系からは β -sialon単相の焼結体は得られず、 $0'$ -sialonあるいはX相を含む複合系となる。4.3.2.1の結果から、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系では $z=0.75$ 以上の組成ではX相を含む焼結体となり、 $z=0.5$ 以下で β -sialonと $0'$ -sialonとからなる焼結体となる。第2章で述べたように、X相あるいはX相類似の組成を持つガラス相を第2相として多く含む焼結体は強度特性が劣ることから、これらを含まない焼結体を得ることが高強度化のためには必要である。一方、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $0'$ -sialonは Si_3N_4 に比べて高温強度、耐酸化性が優れていることが知られている^{20), 21)}。これらのことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系から得られる β -sialon焼結体を高温構造材料として実用化するためには、 β -sialonと $0'$ -sialonからなる焼結体、即ち $z=0.5$ 組成の焼結体が望ましいと考えられる。また、第3章で示したように、 Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合した場合、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の多くは溶液中に残留していることから、この懸濁液を直接噴霧乾燥あるいは過剰の $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を加水分解及び解膠後噴霧乾燥することによって、より均質な $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末が得られると考えられる。そこで次の4.3.3では、噴霧乾燥法によって製造した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いて $z=0.5$ 組成の β -sialon焼結体を製造し、焼結体の生成相及び組織について調べた。

4.3.3 複合粉末の製造方法による焼結体の生成相及び組織の変化

4.3.3.1 焼結体の密度及び生成相

表4-5に、I、II及びIIIの方法で製造した複合粉末を用いて得た焼結体(以下、I、II及びIIIの焼結体と記す。)の嵩密度及び生成相を、4.3.2で述べた Al_2O_3 を用いた $z=0.5$ 組成の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。I及びIIの焼結体の嵩密度はいずれも $3.14g/cm^3$ で、4.3.2で述べた図4-2に示した方法で得た $z=0.5$ 組成の焼結体の $3.11g/cm^3$ より増加した。このことは噴霧乾燥によって複合粉末を得ることが焼結体の高密度化に有効であることを示している。IIIの焼結体の嵩密度は $3.12g/cm^3$ で、I及びIIの焼結体よりやや小さかった。

得られた焼結体の結晶相は、いずれも β -sialonと少量の $0'$ -sialonであった。 $0'$ -sialonのX線相対強度($0'(200)/0'(200)+\beta(110)$)は、I及びIIの焼結体が0.13、IIIの焼結体が0.22でI及びIIの焼結体よりやや大きく、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。

表4-5 各焼結体の嵩密度、生成相及び $0'$ -sialonの相対強度

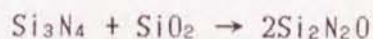
製造方法	嵩密度 (g/cm^3)	生成相	$0'$ -sialon相対強度 $0'(200)/0'(200)+\beta(110)$
I	3.14	$\beta + 0'$	0.13
II	3.14	$\beta + 0'$	0.14
III	3.12	$\beta + 0'$	0.22
Al_2O_3	3.14	$\beta + \alpha$	—

β : β -sialon

$0'$: $0'$ -sialon

α : α - Si_3N_4

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の密度は約 $2.82\text{g}/\text{cm}^3$ である²²⁾。ここで仮に $0'$ -sialonの密度を 2.82 、 $z=0.5$ の β -sialonの密度を $3.17\text{g}/\text{cm}^3$ として計算すると、 $3.14\text{g}/\text{cm}^3$ の密度値を示したI及びIIの焼結体は、約 $8.6\text{wt}\%$ の $0'$ -sialonを含むことになる。出発原料の Si_3N_4 は $1.2\text{wt}\%$ の 0 を含んでおり、これが SiO_2 として存在し、この SiO_2 が次式のよ
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、 $92.50\text{wt}\%$ の Si_3N_4 と $7.50\text{wt}\%$ の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ になる。原料 Si_3N_4 中の 0 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、 0 量が、 $1.5\text{wt}\%$ とした時の割合はそれぞれ 90.64 及び $9.36\text{wt}\%$ 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 -sialon及び $0'$ -sialonになることから、各sialonの生成量に対する寄与にはそれほど大きな差はないと考えられる。これらのことから、I及びIIの焼結体では、生成した $0'$ -sialonの量は、原料 Si_3N_4 粉末中の 0 量に依存し、その 0 量は $1.2\sim 1.5\%$ 、 $0'$ -sialonの量は $7\sim 9\text{wt}\%$ であると推定される。

一方、X線の相対強度から、IIIの焼結体がI及びIIの焼結体の $0.22/0.13$ 倍の $0'$ -sialonを含むとすると、 $14.6\text{wt}\%$ の $0'$ -sialonを含むことになる。この割合で $0'$ -sialonの密度を 2.82 、 $z=0.5$ の β -sialonの密度を $3.17\text{g}/\text{cm}^3$ として計算すると、焼結体の密度は約 $3.12\text{g}/\text{cm}^3$ となり、これは得られた焼結体の密度の実測値と等しい。

これらのことから、IIIの焼結体は、約 $15\text{wt}\%$ の $0'$ -sialonを含むと推定され、この値から前記のようにして Si_3N_4 粉末中の 0 量を推定すると約 $2.4\text{wt}\%$ となる。したがって、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、複合粉末中の 0 量の増加は、それほど大きくないことが推定される。

更に、 $0'$ -sialonは高温強度、耐酸化性に優れていることから^{20)、21)}、 $0'$ -sialonの生成量が増加したことによってこの焼結体の高温構造材料としての特性が低下することは少ないと考えられる。

4.3.3.2 焼結体の組織

光学顕微鏡による観察では、I、II及びIIIの焼結体はいずれも均質で、 Al_2O_3 を用いた焼結体に見られた黒色斑点状の不均質部分は、見られなかった。

図4-13にI及びIIの焼結体の組織を示した。いずれの焼結体も $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の β -sialon結晶粒と腐食処理によって除かれた少量の粒界相からなる均質なもので、 Al_2O_3 を用いた焼結体中に見られた、粗大な不均質部分は見られなかった。粒界相の分布は Al_2O_3 を用いた焼結体に比べて均一で、これらの方法はいずれも均質な組織を持つ β -sialon焼結体を製造するのに有効であると言える。

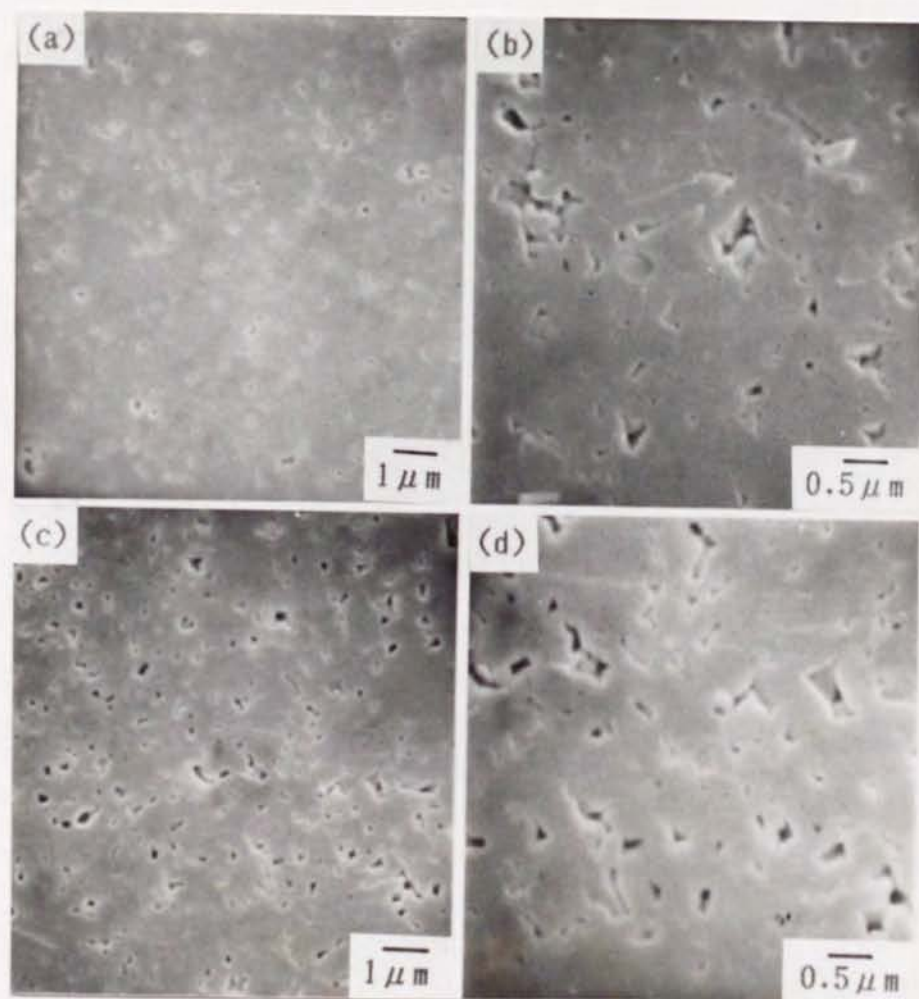


図4-13 焼結体の組織
(a)、(b)：Iの焼結体
(c)、(d)：IIの焼結体

図4-14にⅢの焼結体及び Al_2O_3 を用いた焼結体の破断面の腐食組織を示した。Ⅲの焼結体(図4-14(a))は β -sialonと思われる $0.5\sim 2\mu m$ の結晶粒と、図中矢印で示したような長さ $2\sim 5\mu m$ の板状粒子から成っていた。 θ 'sialonは板状に粒成長することから²³⁾この板状粒子は θ 'sialonと考えられる。 Al_2O_3 粉末を用いた焼結体の場合、板状粒子は、図4-14(b)に示すように粗大な集合体として見られる。Ⅲの焼結体では、そのような粗大粒子の集合体を生成せず、 θ 'sialonは比較的小さな粒子として個々に分散しており、焼結体全体としては均質な組織を持っていると言える。

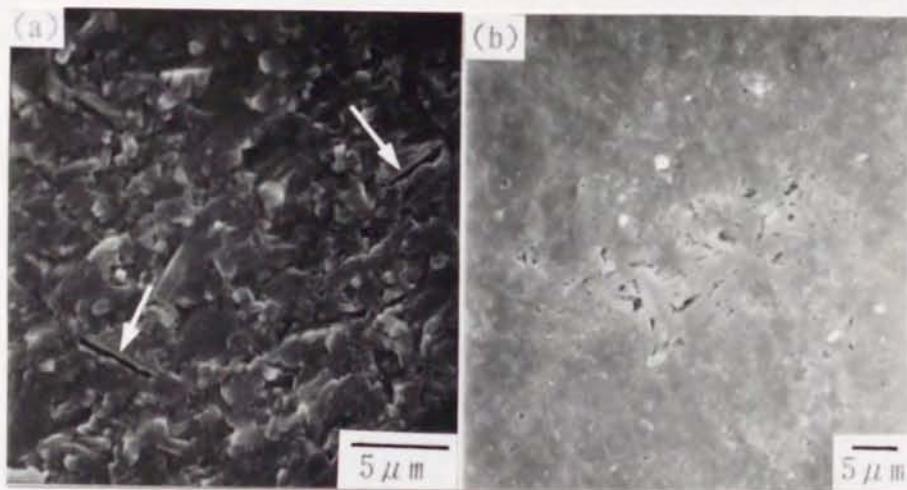


図4-14 Ⅲの焼結体及び Al_2O_3 を用いた焼結体の組織
(腐食処理後の破面)
(a): Ⅲの焼結体、(b): Al_2O_3 を用いた焼結体

4.4 第4章のまとめ

本章では、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を用いて β -sialonの焼結実験を行い、反応過程、生成相の変化、焼結体の組織等を調べた。

Si_3N_4 粉末及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液の混合物を加水分解、解膠、乾燥後仮焼して $z=0.25\sim 2$ の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を製造し、得られた複合粉末をホットプレスして β -sialon焼結体を得た。 $z=0.5\sim 2$ で嵩密度 $3.10\sim 3.11\text{g/cm}^3$ のち密な焼結体を得られた。これらの焼結体では、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 の粉末同士を混合して得た焼結体と異なり、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系状態図上の結晶相と焼結体中の生成相が一致した。これは、複合粉末を用いた方が Al_2O_3 粉末を用いた場合よりも混合状態が均一であったことによると考えられる。これらの焼結体は、 Al_2O_3 を用いた焼結体中に見られた粗大な不均質部分を含まない、均質な組織を持つ焼結体であった。更に、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の加水分解及び解膠の操作にともなう Si_3N_4 の加水分解はほとんど起こらず、焼結体組成に変化が無いことを明らかにした。しかし、 $z=2$ の組成では、 Si_3N_4 粉末に対する $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の量が多すぎるために、適当な解膠を行うことができず、粗大な不均質部分を生じた。複合粉末の組成としては、 β -及び $0'$ sialonのみからなるち密な焼結体を得られたことから、 $z=0.5$ が望ましいと考えられる。

I： Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、噴霧乾燥後仮焼、II： Si_3N_4 粉末と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 溶液を混合、加水分解、解膠、噴霧乾燥後仮焼、III： $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を加水分解、解膠して得た水酸化アルミニウムゾル水溶液と Si_3N_4 粉末を混合、噴霧乾燥後仮焼することにより、 $z=0.5$ 組成の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末を製造し、それらを用いてホットプレス法で焼結体を製造した。得られた焼結体の嵩密度、生成相、組織を調べた。I及びIIの複合粉末から得た焼結体の嵩密度は約 3.14g/cm^3 、IIIの複合粉末から得た焼結体は約 3.12g/cm^3 で、噴霧乾燥法によって複合粉末を得ることにより焼結体の密度は増加した。いずれの焼結体も β -sialonと少量の $0'$ sialonからなっていたが、IIIの複合粉末から得た焼結体では $0'$ sialonが他よりやや多かった。これは水中で Si_3N_4 粉末を混合したことによって、 Si_3N_4 が加水分解を受け、組成が SiO_2 側にずれたことによる。また、この $0'$ sialonの生成によって、焼結体の密度がやや小さくなったと考えられる。いずれの焼結体も $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の β -sialon結晶粒と少量の粒界相からなる均質な組織を持っていた。IIIの複合粉末から得た焼結体では $0'$ sialonと思われる板状粒子が見られたが、その大きさは $2\sim 5$

μm で、分布も均一であり、粉末同士を混合して得た焼結体で見られたような集合体は形成していなかった。0'sialonは耐酸化性や高温強度に優れていることから、0'sialonの生成量が増加したことによってこの焼結体の高温構造材料としての特性が低下することは少ないと考えられる。