



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	燃焼合成された α - および β -SiAlON の SPS 焼結温度と機械的性質の関係
Author(s)	越山, 将行; 酒向, はづき; 大野, 宗一 他
Citation	日本金属学会誌, 79(4), 191-194 https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2014057
Issue Date	2015-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75374
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 79 191.pdf



燃焼合成された α - および β -SiAlON の SPS 焼結温度と機械的性質の関係

越山 将行^{1,*} 酒向はづき^{1,*} 大野 宗一² 松浦 清隆²

¹北海道大学大学院工学院

²北海道大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 4 (2015), pp. 191–194

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Relationships between Spark Plasma Sintering Temperature and Mechanical Properties of Combustion-Synthesized α - and β -SiAlON

Masayuki Koshiyama^{1,*}, Hazuki Sako^{1,*}, Munekazu Ohno² and Kiyotaka Matsuura²

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Combustion-synthesized Y- α -SiAlON and Ca- α -SiAlON powders have been consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS) at 1300–1450°C for 10 min, and the mechanical properties of the consolidated bulk samples were investigated. XRD analysis revealed that α -SiAlON partially transforms into β -SiAlON during the SPS and a bulk of α/β -SiAlON mixture was obtained. The fraction of β -SiAlON increases with the increase in sintering temperature and the α to β transformation ratio is high for Y- α -SiAlON compared with Ca- α -SiAlON. The hardness of the consolidated bulk increases with sintering temperature and after reaching the peak at 1350°C the hardness gradually decreases with temperature in both the cases of Y- α -SiAlON and Ca- α -SiAlON. The increase in hardness with temperature arises from increase in density of the sintered body, while the decrease in hardness results from grain growth due to high temperatures. The fracture toughness monotonically increases with temperature and does not show a peak for both SiAlONs, although Y- α -SiAlON always exhibits higher toughness than Ca- α -SiAlON. The higher toughness of the Y- α -SiAlON is attributable to its higher fraction of transformed β -SiAlON, because the elongated shape of β -SiAlON leads to prevention of crack propagation. [doi:10.2320/jinstmet.J2014057]

(Received November 11, 2014; Accepted December 3, 2014; Published April 1, 2015)

Keywords: SiAlON, combustion synthesis, spark plasma sintering, mechanical property, self-propagating high-temperature synthesis

1. 緒 言

SiAlON は窒化珪素系のセラミックスで、その優れた機械的性質、熱的および化学的安定性のため、高温構造材料として広い範囲で用いられている¹⁻⁴⁾。SiAlON は組成の違いにより α 型と β 型が存在し、それぞれの化学式は $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ および $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ と表される (M は金属元素, m, n, z は組成を示す数値)。 α -SiAlON は、その構造安定化のため Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} などの金属カチオンの添加を必要とする⁴⁾。一般的に、 α -SiAlON は β -SiAlON よりも硬く、逆に β -SiAlON はその柱状結晶粒による亀裂進展の抑制のため破壊靱性に優れている⁵⁾。

SiAlON の製造は、一般に高純度の Si_3N_4 と AlN , Al_2O_3 を反応焼結させることによって行われる⁶⁾。しかしながら、この方法では、高価な原材料を必要とし、かつ、高温・長時間の焼結のため、高コスト・高エネルギー消費の製造プロセスとなっている。近年、Yi ら⁷⁾は燃焼合成を利用して、窒素

雰囲気下で Si や Al, SiO_2 粉末から SiAlON 粉末を製造し、これを放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) を用いて焼結するという、安価なプロセスを提案した。燃焼合成プロセスは、反応生成物の大きな生成エンタルピーによる発熱反応を利用するため省エネルギー・プロセスであり、原材料も安価という利点がある。一方の SPS もまた低温・短時間のエネルギー消費を抑えたプロセスであり、粉末材料の焼結に広く用いられている技術である^{8,9)}。したがって、この燃焼合成と SPS による SiAlON 合成プロセスは、SiAlON 製造の低コスト化において、今後広く利用される可能性を持っている。過去の研究として、Shen ら¹⁰⁾は Si_3N_4 などを原料粉末として SPS によって SiAlON を合成し、その機械的性質の調査を行った。しかしながら、 α -SiAlON 粉末を SPS によって焼結した際、SPS 条件が焼結体の機械的性質に及ぼす影響についてはあまり知られていない。それゆえ、本研究では、燃焼合成された Y- α -SiAlON, Ca- α -SiAlON, β -SiAlON の粉末を SPS 法により焼結し、焼結温度と上記出発粉末の種類がそれぞれの機械的性質に及ぼす影響を調査した。

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

2. 実験方法

出発粉末として、市販の $\text{Y}_{0.4}\text{Si}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{0.6}\text{N}_{15.4}$ (α -SiAlON 率 96%, 幾何平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$) と $\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{10.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$ (同 98%, $0.5\text{ }\mu\text{m}$) を用いた. Fig. 1(a), (b) にそれぞれの α -SiAlON 粉末の粒度分布を示す. これらの粉末は、窒素雰囲気下で、Si, Al, Y_2O_3 , CaCO_3 から燃焼合成されたものである. SPS の条件は、焼結温度を 1300°C から 1450°C の間で変化させ、真空中、一軸圧力 50 MPa 、保持時間 10 min とした. 比較材として、 β -SiAlON (α -SiAlON 率 0%, 幾何平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$) および焼結助剤として Y_2O_3 を 5 mass% 添加した β -SiAlON (同 0%, $0.5\text{ }\mu\text{m}$) の二種類の燃焼合成 β -SiAlON 粉末を、 1450°C で SPS を用いて同様に焼結した. Fig. 1(c), (d) にそれぞれの β -SiAlON 粉末の粒度分布を示す. SPS に使用したモールドは外径 30 mm 、内径 10 mm 、高さ 30 mm の高強度グラファイト製で、直径 10 mm 、高さ 25 mm の高強度グラファイトパンチで上下から一軸の荷重をかけた. 焼結中は、放射温度計によってモールド表面温度を測定した. 得られた焼結材は直径 10 mm 、厚さ約 5 mm の円盤状であった.

焼結試料に対し、断面上で X 線回折装置 (X-ray Diffractometer: XRD, Cu K α) により相同定し、また、密度をアルキメデス法により評価した. 加えて、試料の硬さと破壊靱性の測定を行った. 硬さの評価法として、ビッカース硬

さ試験を 98 N の荷重で行い、一方、破壊靱性の評価法としては、圧子圧入法を用いて以下の式により破壊靱性値 K_{IC} を算出した.

$$K_{\text{IC}} = 0.026 \frac{a(EP)^{1/2}}{c^{3/2}}$$

式中の a と c はそれぞれ圧痕の対角線長さの半分と亀裂長さを表し、 E と P はそれぞれヤング率と荷重 (98 N) である. ヤング率は 300 MPa ¹¹⁾ として評価を行った. 試料の組織観察には電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM) を、組織の相同定には電界放出型電子プローブマイクロアナライザ (Field Emission-Electron Probe Micro Analyzer: FE-EPMA) を用いて分析を行った.

3. 結果と考察

3.1 焼結試料の密度と組成

Table 1 に、出発粉末と焼結温度、得られた焼結体の密度とその β -SiAlON の割合をまとめたものを示す. Table 1 より、Y30 と Ca30 は、 1300°C という低い焼結温度であるために、それぞれの出発粉末試料の中で、最も低い密度を持つ. しかし、焼結温度が 1350°C 以上になると、密度の変化はあまりない. つまり、Y-, Ca- α -SiAlON 粉末は、 1350°C 以上の温度で緻密に焼結できるといえる.

Table 1 に示すように、二種類の α -SiAlON 粉末ともに、焼結により β -SiAlON 相が増加した. これは、 1100°C から 1500°C の間で α -SiAlON セラミックスを熱処理すると β -SiAlON へ変態することを示した Mandal らの報告¹²⁾ を支持するものである. 焼結試料の β -SiAlON の割合は、焼結温度とともに増加している. また、二種類の α -SiAlON を比較すると、Y- α -SiAlON の方が Ca- α -SiAlON よりも多く β -SiAlON へと変態している. これは、Ca- α -SiAlON の方がレアアース元素を含んだ α -SiAlON よりも熱的に安定であるという Hewett らの報告¹³⁾ と一致する.

B45 と B-Y45 の焼結後の密度と β -SiAlON の割合も Table 1 に示す. いずれの β -SiAlON 粉末も 1450°C の焼結によって緻密化を達成したと焼結による組成の変化がないことが確かめられた.

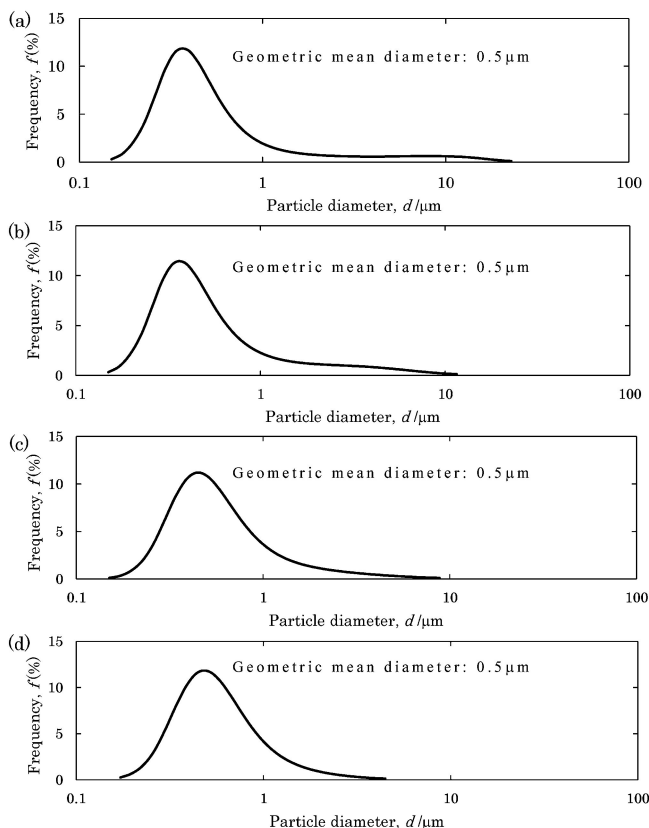


Fig. 1 The particle size distributions of (a) Y- α -SiAlON, (b) Ca- α -SiAlON, (c) β -SiAlON, and (d) β -SiAlON added with Y_2O_3 powders.

Table 1 The density and β -SiAlON fraction of the sintered samples.

Sample name	Starting powder	Sintering temperature, $T/^\circ\text{C}$	Density, $D/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	β -phase fraction (mass%)
Y30	Y- α -SiAlON	1300	3.14	27
Y35		1350	3.22	76
Y40		1400	3.23	70
Y45		1450	3.24	79
Ca30	Ca- α -SiAlON	1300	2.92	19
Ca35		1350	3.12	16
Ca40		1400	3.12	19
Ca45		1450	3.14	64
B45	β -SiAlON	1450	3.12	100
B-Y45	β -SiAlON-5 mass% Y_2O_3	1450	3.20	100

3.2 焼結試料の機械的性質

Fig. 2 に焼結試料のビッカース硬さの測定結果を示す。このグラフより、どちらの α -SiAlON においても、1350°C で硬さのピークが現れることがわかる。1300°C から 1350°C における硬さの上昇は試料の緻密化が進んだためであり、また、1350°C 以上における硬さの低下は、焼結温度が高温になるにつれて粒成長が起こったためと考えられる。Y45, Ca45, B45, B-Y45 で比較すると、B-Y45 が最も低い硬さを示しているが、これは焼結助剤としての Y_2O_3 の添加により、粒界にガラス相が存在しているためであると考えられる。

Fig. 3 に焼結試料の破壊靱性値の測定結果を示す。このグラフより、どちらの α -SiAlON においても、焼結温度の上昇とともに破壊靱性が高くなっていることがわかる。さらに、出発粉末が Y- α -SiAlON の場合、いずれの焼結温度であっても常に Ca- α -SiAlON よりも破壊靱性が高い。これらの結果を考察するために、Fig. 4 に α -SiAlON 粉末の焼結試料における破壊靱性値と β -SiAlON の割合の関係を示す。このグラフより、焼結試料の破壊靱性は明らかに β -SiAlON の増加に伴って高くなることがわかる。つまり、 α -SiAlON 粉末の焼結においては、焼結中の変態により生じた β -SiAlON の量が試料の破壊靱性を決めているように思える。しかしながら、Fig. 3 では、100% β -SiAlON からなる B45 と B-Y45 の破壊靱性が Y45 よりも低い値を持つことも示している。さらに、B45 と B-Y45 の比較では、焼結助剤の添

加により破壊靱性が高くなっていることがわかる。破壊靱性を支配する因子をさらに検討するため、試料の微細組織を詳細に観察した。

3.3 試料の組織観察

Fig. 5 は 1450°C で焼結された各試料の FE-SEM 像を示している。Fig. 5(a) の Y45 試料と、(b) の Ca45 の試料には、どちらも等軸結晶粒の中に柱状結晶粒が分布している。これら二つの試料に対して FE-EPMA 分析を行った結果、どちらの試料においても等軸粒と柱状粒はそれぞれ α -SiAlON と β -SiAlON であることが確認された。しかし、同じ β -SiAlON であっても変態を経ない場合には、Fig. 5(c) と (d) に見られるようにほぼ等軸粒のみの形態を有している。Shen ら¹⁰⁾は、等軸粒組織よりも、かみ合った柱状粒組織の方が破壊靱性は高くなると説明しており、また Liu ら¹⁴⁾は、 α -SiAlON から変態した β -SiAlON 粒は柱状の形態を有し、亀裂偏向や架橋効果等のメカニズムにより破壊靱性を向上させると報告した。したがって、焼結温度が高いほど、あるいは Ca- α -SiAlON よりも Y- α -SiAlON である方が、破壊靱性が高いという Fig. 3 の結果は、焼結中に変態して形成した柱状の β -SiAlON 粒の割合から説明できる。Fig. 5(a) の Y45 と (d) の B-Y45 の比較より、 β -SiAlON 粉末を焼結して得られた β -SiAlON 粒よりも α -SiAlON 粉末の焼結中の変態によって得られた β -SiAlON 粒の方が柱状になりやすい傾向が伺える。また、Fig. 5(c) の B45 は、(a) の Y45 や (b) の Ca45 に比べて微細な組織を有しているが、これら三者の硬さはほとんど変わらない。これは、Y45 や Ca45 には、一般的に β -SiAlON よりも硬いとされる α -SiAlON 粒が残っているためと考えられる。つまり、 β -SiAlON よりも Y- α -SiAlON を出発粉末として焼結した方が、柱状 β -SiAlON 粒と残留 α -SiAlON 粒の複合組織によって、硬さを維持したまま高い破壊靱性を示すといえる。

4. 結 言

α -SiAlON 率 96~98%，幾何平均粒子径 0.5 μm の Y- α -SiAlON および Ca- α -SiAlON の燃焼合成粉末と α -SiAlON 率 0%，幾何平均粒子径 0.5 μm の β -SiAlON の燃焼合成粉

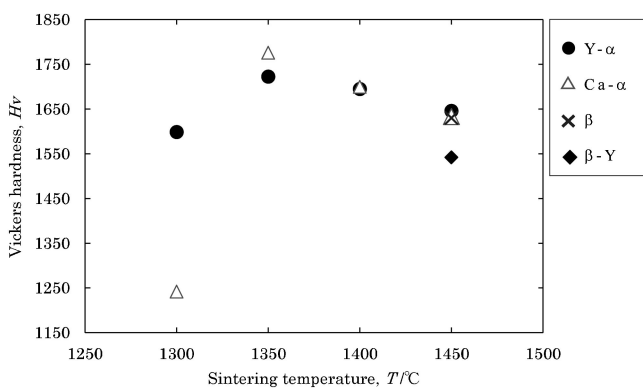


Fig. 2 Variation of Vickers hardness of the samples with sintering temperature.

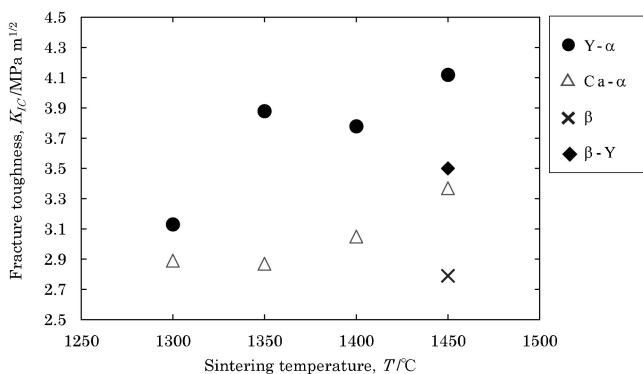


Fig. 3 Variation of fracture toughness value of the samples with sintering temperature.

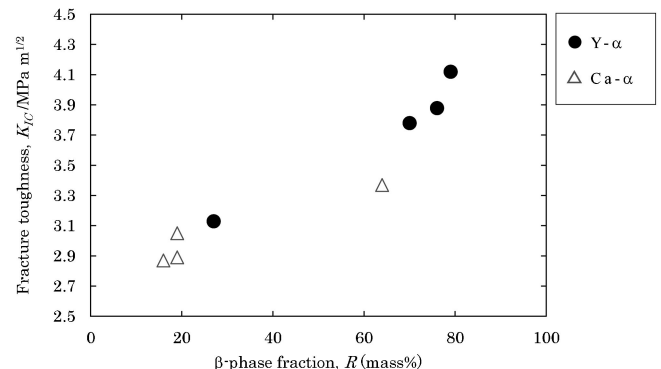


Fig. 4 Effects of β -phase fraction on the fracture toughness value of the samples.

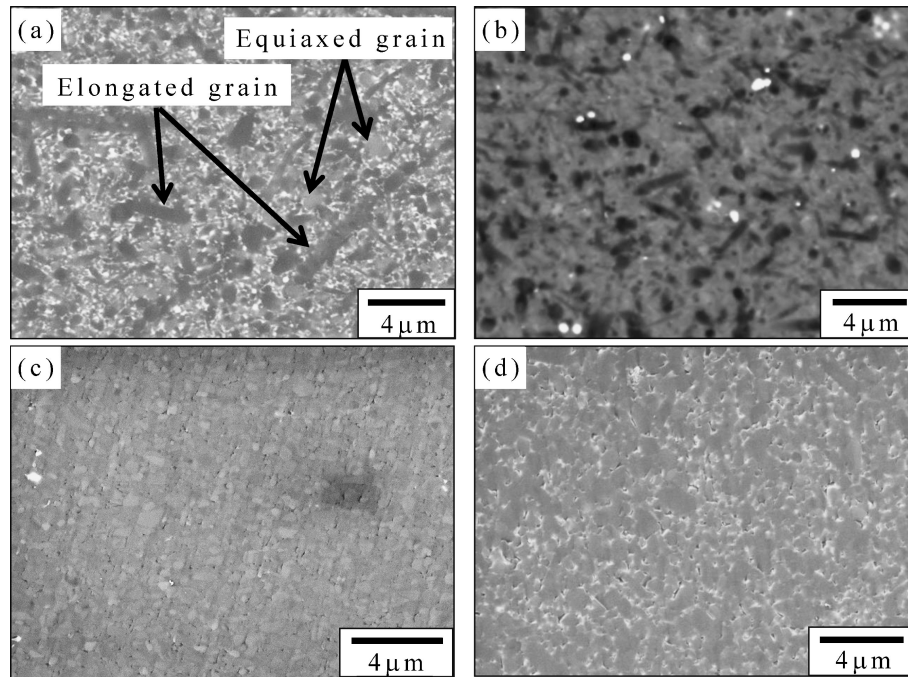


Fig. 5 FE-SEM micrographs of (a) Y45, (b) Ca45, (c) B45, and (d) B-Y45.

末を，圧力 50 MPa，時間 10 min，温度 1300～1450℃ の条件で放電プラズマ焼結 (SPS) し，焼結温度と出発粉末の種類が焼結材の機械的性質に及ぼす影響を調査した．以下に，その結果を要約する．

(1) SPS 中に一部の α -SiAlON は β -SiAlON へと変態し，その割合は焼結温度が高いほど多い．また，Ca- α -SiAlON と比べて Y- α -SiAlON の方が多い．

(2) Y- α -SiAlON と Ca- α -SiAlON 粉末は，1350℃ の焼結温度で最高の硬さを示す．

(3) 破壊靱性は焼結温度が高いほど高い．また，Ca- α -SiAlON と比べて Y- α -SiAlON の方が高い．

(4) β -SiAlON 粉末焼結材が等軸結晶粒からなるのに対し，Y- α -SiAlON 粉末焼結材は変態により生成した β -SiAlON の柱状結晶粒と未変態の等軸 α -SiAlON 結晶粒の混合組織を有する．そのため，Y- α -SiAlON 粉末焼結材の方が β -SiAlON 粉末焼結材よりも優れた硬さと破壊靱性を示す．

本研究で用いられた原料粉末は梯燃焼合成から提供されたものである．また，本研究を進めるに当たり，北海道大学の黒川一哉教授 (現，苫小牧高等専門学校校長) および秋山友宏教授から有益な助言を多く頂いた．このことをここに記し，謝意を表します．

文 献

- 1) H. Mandal: J. Eur. Cera. Soc. **19** (1999) 2349–2357.
- 2) S. Kurama, I. Schulz and M. Herrmann: J. Eur. Cera. Soc. **31** (2011) 921–930.
- 3) J. Yu, H. Du, R. Shuba and I. W. Chen: J. Mater. Sci. **39** (2004) 4855–4860.
- 4) J. Huang, Y. Liu, M. Fang, Z. Huang, H. Li, S. Zhang, J. Yang and S. Huang: Ceram. Int. **38** (2012) 3391–3395.
- 5) A. Carman, E. Pereloma and Y.-B. Cheng: J. Eur. Cera. Soc. **26** (2006) 1337–1349.
- 6) E. He, J. Yue, L. Fan, C. Wang and H. Wang: Scr. Mater. **65** (2011) 155–158.
- 7) X. Yi, K. Watanabe and T. Akiyama: Intermetallics **18** (2010) 536–541.
- 8) S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza: Sci. Technol. Adv. Mater. **10** (2009) 053001.
- 9) R. Orrù, R. Licheri, A. M. Lossi, A. Cincotti and G. Cao: Mater. Sci. Eng. R **63** (2009) 127–287.
- 10) Z. Shen, Z. Zhao, H. Peng and M. Nygren: Nature (London) **417** (2002) 266–269.
- 11) J. C. Garrett, I. Sigalas, M. Herrmann, E. J. Olivier and J. H. O'Connell: J. Eur. Cera. Soc. **33** (2013) 2191–2198.
- 12) H. Mandal, D. P. Thompson and T. Ekström: J. Eur. Cera. Soc. **12** (1993) 421–429.
- 13) C. L. Hewett, Y.-B. Cheng, B. C. Muddle and M. B. Trigg: J. Eur. Cera. Soc. **18** (1998) 417–427.
- 14) Q. Liu, L. Gao, D. S. Yan and D. P. Thompson: J. Mater. Sci. **35** (2000) 2229–2233.