

大分県産けいそう土からの窒化ケイ素ウイスキーの合成と繊維強化複合セラミックスの合成

Preparation of Si_3N_4 whisker and its reinforced ceramics from Oita diatomaceous earth

- 代表研究者 大分大学工学部応用化学科教授 滝田 祐作
Prof., Applied Chemistry, Faculty of Engng., Oita Univ.
Yusaku TAKITA
- 協同研究者 大分大学工学部応用化学科助教授 石原 達己
Assoc. Prof., Applied Chemistry, Faculty of Engng., Oita Univ.
Tatsumi ISHIHARA
- 大分大学工学部応用化学科助手 水原 由加子
Res. Assoc., Applied Chemistry, Faculty of Engng., Oita Univ.
Yukako MIZUHARA

A novel method to prepare long size Si_3N_4 whiskers was developed. Powder of diatomaceous earth located on a carbon plate was carbothermally nitrided at 1350°C for 24 h in a flow of N_2 and NH_3 mixture to produce two types of Si_3N_4 whiskers and Si_3N_4 powder. One is so-called Inside whisker (I. W.) having $2 \times 10 \mu\text{m}$ cross section and 10 mm long which covered the formed Si_3N_4 powder and another is so-called Outside whisker (O. W.) having 0.1-1 μm diameter and about 30 mm long which was formed on the inside wall of a mullite tubing at down stream of the formed powder. The findings of this study are as followings.

- (1) The optimum temperature to produce Si_3N_4 whiskers is 1300-1350°C and both I. W. and O. W. abounds in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (90%).
- (2) NH_3 molecules in the feed gas also participated in an initial reduction of SiO_2 .
- (3) A small amount of oxygen existed in the reaction system promotes the formation of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.
- (4) CH_4 molecules formed from C and H_2 may play a role in the reaction.
- (5) Existence of 1 mol% of Fe_2O_3 in raw materials is suitable for both Si_3N_4 powder and whisker production however the excess Fe_2O_3 up to 10 mol% does not affect the yields.
- (6) Carbothermal nitridation of the mixture of the powders of diatomaceous earth, carbon and metallic aluminum gives $\beta\text{-SIALON}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ as major products.
- (7) SiO_2 initially converted to $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and then it is successively nitrided into $\beta\text{-SIALON}$.

研究目的

自動車エンジンやロケットなどの熱機関の構成材料としては金属が使用されているが、熱効率の向上には運転温度の上昇が不可欠で、金属以上の耐熱衝撃性を有する新しい材料の開発が望まれている。窒化ケイ素や炭化ケイ素などの非酸化物構造材料は、高い熱衝撃抵抗を有することより各所

で研究が進められているが、一般にセラミックスは微小な傷が発生するとそこに応力が集中して一気に破壊が進行するという致命的な弱点を有する。このセラミックスの脆さを克服する一つの方法として、靱性と耐熱衝撃性を備えたセラミックス繊維で強化したセラミックス材料あるいは金属材料が注目されている。さて窒化ケイ素ウイ

カーは、窒化ケイ素自身の有する高い耐熱衝撃性と耐摩耗性に加え、ウイスキーに特徴的な理論強度に近い引張り強度を有しており、繊維強化セラミックスへの応用が期待されてきたが、その報告例は少ない。これは窒化ケイ素の合成に高純度のケイ素原料を必要とすること、かつウイスキーの収率が低く大量合成が困難であることなどに起因する。そのため窒化ケイ素ウイスキーを分散剤に用いて繊維強化セラミックスや金属を合成しようとする研究はこれまでのところ見られない。

申請者は大分県で大量に産出される珪藻土を原料として窒化反応を行ったところ、10 mm 以上の長い単結晶の窒化ケイ素ウイスキーが容易に得られること、金属アルミニウムを加えて窒化するとサイアロンが得られることを見いだした。本研究では反応条件を検討して、ユニークな形態、性質を有するウイスキーやファイバーの合成手法を確立する。さらに窒化ケイ素ウイスキーの表面改質を行って、マトリックス材料との接合性に優れたウイスキーの合成法を開発するとともに、生成した窒化ケイ素ウイスキーを金属アルミニウムやサイアロンと組み合わせ、耐熱衝撃性および靱性に秀でた新しい繊維強化金属あるいはセラミックスを開発することを目的とする。

研究経過

これまでの研究で我々は 1200~1300°C 空气中で前焼成した珪藻土約 0.5 g を炭素プレートにのせて、窒素-アンモニア混合ガス中で所定時間反応させると、反応後炭素プレート上に繊維を含む粉末と、その上部の針状結晶 (Inside Whisker: I. W.), 反応管下流管壁に長繊維 (Outside Whisker: O. W.) が生成することを明らかにした。さらにこれらのウイスキーについて種々の物性評価を行った結果、I. W., O. W. とともに転移などの結晶欠陥の見られない優れた単結晶であった。天然の珪藻土には多量の SiO_2 のほかに微量の Fe_2O_3 , Al_2O_3 などの酸化物が含まれており、これらの微量成分がウイスキー生成に有効であると思われる。これまでの実験より Fe が本ウイスキーの結晶成長に深く関与していることを見いだしている。

そこで本年度は、ウイスキーの収量向上ならびに形状制御を目的として当初の計画に従い反応条件の検討を行った。すなわちこれまで主として用いてきた NH_3 に代えて、 CO , CH_4 , H_2 などの還元性ガスを用い、これらのガス種と生成する窒化ケイ素ウイスキーの形状や表面状態および収率の関係を検討した。またこれまで行った種々の反応条件を詳しく再検討して、耐熱衝撃性により優れた α 型の含有率の高い窒化ケイ素を選択的に合成するための条件を考察した。次に原料珪藻土に、炭素や各種金属酸化物を添加し、ウイスキーの収率と形状に与える効果をドロップレットの分析を中心に調べた。

さらに我々は珪藻土に金属アルミニウムと炭素粉末を加えて窒化すると、窒化ケイ素ファイバとサイアロン (SIALON) 粉末の混合物が得られることもすでに見いだしている。そこで珪藻土、金属アルミニウム、炭素の原料粉末組成および窒化時間、反応温度などの条件を変化させて反応を行い、サイアロン合成のための最適条件を検討した。次にその条件を用いて繰り返し焼成を行い密度の向上を計ったが、期待したほどのかさ密度が得られなかったため、この焼成体の物性評価を行うには至らなかった。しかしながら上記方法で作製した焼成体 (窒化ケイ素-サイアロン複合材料) を SEM, EDX 観察したところ、確かに内部に窒化ケイ素繊維が成長しており、そのまま繊維強化材料の前駆体となり得る、繊維-粉末混合物となっていることが明らかになった。

窒化ケイ素ウイスキー強化金属の合成と特性評価については、アルミニウム粉末にウイスキーを混合し、ガラス容器を用いてアルゴン存在下 200 kg/cm^2 に加圧し 800°C でホットプレスを行ったが分散度のよいサンプルを得ることができなかった。

研究成果

1. 珪藻土を原料とした窒化ケイ素ウイスキーの合成

1-① 反応ガス種の検討

NH_3 以外に各種還元ガスを用いて検討を行った。ガス添加量は反応中に生じると予想される

表 1. 各種反応ガスによる窒化反応

Additive (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Yield (%)		
		Powder	Inside whisker	Outside whisker
NH ₃ 30	10	78.8	4.2	1.0
H ₂ 45	25	72.4	0.8	trace
CO 20	50	(SiO ₂)	0	0
CH ₄ 1	69	(Si ₃ N ₄ +SiC)	trace	0

1350°C, 24 時間, 全流量 70 ml/min, N₂ バランス

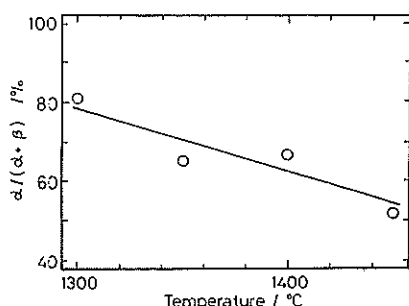


図 1. α -Si₃N₄ 生成率に及ぼす反応温度の影響.
 ホールド 24 時間, 炭素プレート使用, ガス
 流量 N₂: 150 ml/min, NH₃: 50 ml/min.

$$\alpha/(\alpha+\beta) = \frac{l_{\alpha(210)}}{l_{\alpha(210)} + l_{\beta(210)}} \times 100(\%)$$

H₂ のモル数を考慮して設定し, 全流量を 70 ml/min (N₂ バランス) とした。反応温度は 1350°C, ホールド 24 時間で炭素プレートを用いた。その結果を表 1 に示す。H₂, CO, CH₄ のいずれのガスを用いた場合もウイスキーの生成量は NH₃ に及ばなかった。特に CO の場合には原料珪藻土を還元剤の一つである炭素プレート上にのせているにもかかわらず, 還元, 窒化は全く進行していなかった。

ところで, NH₃ は本反応条件ではほとんど分解されて相当する量の H₂ と N₂ を生じていると考えられ, また反応管 Out 側のガス分析結果もそれを支持していた。しかしながら, 等量の H₂ と N₂ を用いた反応では表 1 からわかるように NH₃ の結果をかなり下回っている。このことから, 反応管中心部の原料設置場所付近ではいくらかの未分解 NH₃ が残存し, これが SiO₂ の還元, 窒化に最も有効に作用しているのであろうと推定される。実際に SiO₂ から SiO(g) への還元反応の

ΔG を計算すると, NH₃ よりも H₂ の方が ΔG の値が大きく, 還元反応は NH₃ を用いた方が熱力学的に有利に進行することがわかった。

1-② 種々の反応条件による α -Si₃N₄ 生成率の変化の検討

種々条件を変えて合成反応を行い得られた窒化ケイ素の構造を XRD を用いて解析し, 耐熱衝撃性により優れた α 型の Si₃N₄ を合成する方法について検討した。

まず反応温度であるが, ガス組成 N₂:NH₃=150:50 (ml/min), ホールド 24 時間としてホルドの温度を 1300~1450°C に変化させて還元, 窒化を行った。その結果を図 1 に示す。反応温度の上昇とともに α -Si₃N₄ パウダーの生成率は大きく減少している。1300°C より低温域では還元窒化が完全には進行せず未反応の SiO₂ が残り, また 1400°C 以上では生成物中に SiC が見られることから, α 型生成率の高い Si₃N₄ パウダーを得るには, 1300~1350°C が最適であるといえる。しかしながら I. W., O. W. 両ウイスキーについては反応温度にあまり関係なくほぼ 90% の高い α 化率が得られた。

次に反応に用いた N₂ であるがこれは通常微量の O₂ を含んでいる。そこでこの N₂ を脱酸素剤を通して O₂ を完全に除去したものと, 未処理のものをそれぞれ用いて実験を行ったところ, 未処理の N₂ では通常反応条件でパウダーの α 生成率 $[\alpha/(\alpha+\beta)] \times 100$ は 70~80% であるのに対し, 脱酸素処理したものは 50~60% にとどまった。これは還元反応の進行に伴って生成した Si が共存酸素によって再酸化され, SiO(g) の分圧が上昇するために, それに続いて起こる SiO(g)

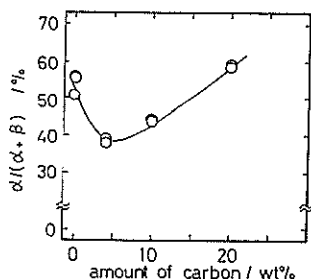


図2. α - Si_3N_4 生成率に及ぼす炭素添加効果。
1350°C, 24時間, 炭素プレート使用, ガス
流量 N_2 : 10 ml/min, NH_3 : 30 ml/min.

の窒化がより進行しやすくなって、 β 型よりもO含有率の高い α 型の生成率が增大したものと考えている。

本反応は一般に炭素プレート上に原料珪藻土をのせて反応を行っているが、さらにこれに粉末カーボンをおらかじめ混合添加して反応を行った。これはウイスキアの収率向上の項にも記述しているが、ここでは α 型生成率に注目した。図2にその結果を示す。炭素無添加の場合は51~57%の α 生成率であったが4wt%添加すると α 生成率は39%までいったん低下し、その後は炭素添加量の増加に伴って α 生成率は増大した。さらに炭素を20wt%よりも多く添加すると粉体中にSiCが生成し始めた。数wt%の炭素粉末の添加では炭素粉末と珪藻土(SiO_2 粒子)との接触面積が増大するために、生成した Si_3N_4 粒子の表面の酸素層が炭素による還元で除去されるために α 型の生成率が低下したものと考えられる。さらに炭素の添加量を増大させると、 NH_3 が分解して生じた H_2 と炭素との反応で生じた CH_4 によって $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$ の反応が促進されるために、SiOを経由する α - Si_3N_4 の生成率が増大したと考察している。 ΔG の計算からも CH_4 による $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$ 反応は他の還元剤と比較して進行しやすいことが予想される。 CH_4 の効果についてはさらに詳細な検討を現在継続して行っている。

その他に α 生成率に与える影響として、各種金属酸化物を添加して検討を行った。原料珪藻土に2wt%のMnO, CuO, CoOを添加して反応するとパウダーの α 生成率が低下し、特にMnOの場

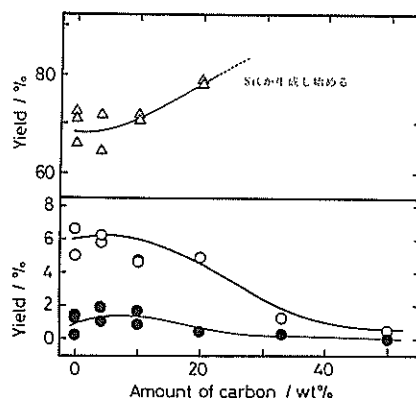


図3. Si_3N_4 生成に及ぼす炭素の添加効果。
 Δ : powder, O: inside whisker, ●: outside whisker.
1350°C, 24時間, 炭素プレート使用, ガス
流量 N_2 : 10 ml/min, NH_3 : 30 ml/min.

合は $\alpha/(\alpha+\beta)$ は約20%にまで大きく減少した。酸化物の ΔG_f° は $\text{CuO} > \text{CoO} > \text{FeO} > \text{MnO}$ の順であり、金属の還元されやすさは α 生成率に直接には反映していない。これらの効果の理解には、今後金属が反応にどのように関与しているのかを明解にする必要がある。

1-③ 炭素粉末, 金属酸化物添加効果の検討

珪藻土の還元窒化反応において、炭素との接触面積を増加させると還元反応速度を大きくすることができると考えられる。そこで1-②でも述べたように珪藻土に炭素粉末を添加してその効果を調べた。その結果を図3に示す。反応条件は、反応温度1350°C, 24時間ホールド, ガス組成 N_2 : $\text{NH}_3=10:30$ (ml/min)で行った。I. W. 収率は炭素添加量とともに減少した。しかしO. W. の収率は炭素の添加量にはあまり依存せず、若干減少する傾向になった。パウダー部はウイスキー部の減少を補うように、炭素添加量の増加とともに収率が増大した。しかしながらカーボン添加量が20wt%を超えるとSiCを生成した。

この還元反応の場合、還元剤は固体炭素であるとする、炭素と SiO_2 接触面積が大きくなるにつれ反応速度は大きくなりSiOガスが多量に発生する。しかしながら還元剤である炭素粉末が過剰になると、発生したSiOガスが移動することな

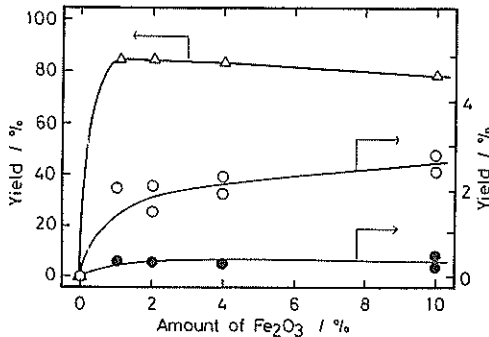


図4. Si₃N₄ 生成に及ぼす Fe₂O₃ の添加効果.

△: powder, ○: inside whisker, ●: outside whisker.

1350°C, 24 時間, 炭素プレート使用, ガス流量 N₂: 10 ml/min, NH₃: 30 ml/min.

くその場で還元されるため (SiO (g)→Si (g) の還元反応), その後速やかに Si₃N₄ パウダーを生じると考えられる。以上のことから, 炭素粉末は添加しない方が SiO ガスの滞在時間が長くなり, ウィスカー生成量は大きくなるものと考えられる。またこの推論は 1-② で述べた α 生成率についての結果の考察とも一致する。

我々のこれまでの研究で, 珪藻土に各種金属酸化物を添加して反応を行うと, 金属種によりウィスカーの形状が大きく異なること, また VLS 機構によって成長する O. W. には Fe のドロップレットが必ず存在することなどを明らかにしている。そこで本年度はよりウィスカーの収率を向上させるため, Fe 添加量の最適値を検討した。まず原料に高純度 SiO₂ を用い, これに Fe₂O₃ を所定量担持させて反応を行った (反応温度 1350°C, 24 時間ホールド, N₂: NH₃=10:30 (ml/min))。その結果を図 4 に示す。Fe₂O₃ を添加しない場合には Si₃N₄ は全く生成しなかったが, わずかに 1 wt% の添加で Si₃N₄ の転化率はほぼ 100% に達し, ウィスカーの生成量も増大した。さらに Fe₂O₃ の添加量を大きくするとパウダーは多少減少し, その減少量に相当する量の I. W. が増加した。このことから, 原料中に存在する Fe は I. W. の生成を促進させる効果があること, さらに言えば Fe が I. W. 生成のための触媒的な役割があることがわかった。O. W. 生成量が一定となった結

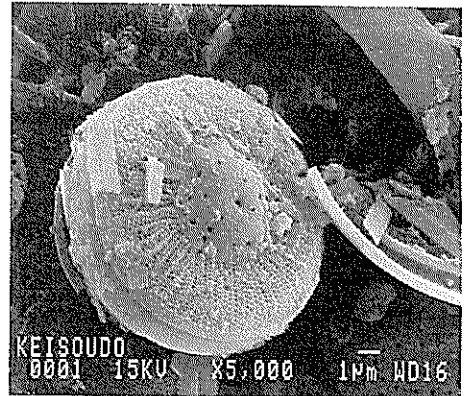


図5. 大分県産珪藻土の電子顕微鏡写真.

果については以下のように考えられる。O. W. 生成のための Fe は, 原料中から気化し O. W. 生成位置にきたものと考えられる。Fe の蒸気圧は一定であるので, 飛散する量は原料中の Fe 添加量に依存せず一定の Fe が O. W. に供給されたため, O. W. の生成量は一定となったものと考えられる。

そこで次に原料に珪藻土を用いてこれに 2 wt% の Fe₂O₃ を添加したところ, 高純度 SiO₂ の場合とは異って I. W., O. W. ともに収量は低下した。珪藻土中の不純物は Fe だけでなく, Al₂O₃, CaO, Na₂O なども含まれているため, 珪藻土を用いた反応ではこれらの金属の影響があったものと考えられる。また珪藻土は図 5 に示すように多孔性の SiO₂ であり, 微量金属成分はかなり高度に分散されていて反応に有効に作用していると思われる。ところが担持した Fe₂O₃ は細孔を塞ぐなどして, SiO₂ とガスとの反応を逆に阻害したのではないかと考察している。

2. 窒化ケイ素ウィスカー強化複合セラミックスの合成と特性評価

大分県産珪藻土に 20 wt% の炭素と 25 atom% の金属アルミニウムを加え, ディスク状にプレス成型したものを炭素プレートにのせ 1350°C で 4 時間窒化したところ灰色の粉体が得られた。これを SEM, XRD 分析すると数種の SIALON 混合物粉体で, かなりの量の窒化ケイ素のファイバが混在していることがこれまでに明

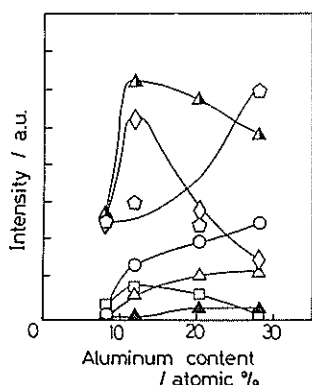


図6. 金属アルミニウム添加率の窒化反応への影響

○: β -SIALON, Δ : β - Si_3N_4 , ◇: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, \triangle : AlN , \blacktriangle : 15R- AlN , □: $\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$, ○: α - Al_2O_3 .
1500°C, 4時間, カーボン 20 wt%, ガス流量 N_2 : 40 ml/min, NH_3 : 2 ml/min.

らかになっている。これは強化材とマトリックスの混合物が一挙に生成したわけで複合材合成にとって極めて好都合である。そこで本年度は反応条件をかえて反応し、ウイスキー分散材料の前駆体を得るための最適条件を検討した。

2-①-a 金属 Al の添加量と生成物の組成との関係

Al 粉末の添加率を変化させた場合の生成物の組成について、図6のような結果を得た。Al 添加 20.4 atom% までは α - Al_2O_3 と AlN の生成量が増加し、それ以上では β -SIALON が急激に増加した。原料珪藻土に Al 粉末を添加すると β -SIALON の生成反応が進行するが、一部では金属 Al が SiO_2 から酸素を引き抜く反応が進行する。したがって Al 添加率の小さい領域では、部分的に酸素が引き抜かれかつ窒化の進行した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が生成する。しかし、Al を多量に添加すると酸素の引き抜き反応がいつそう促進されるために、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成量は減少し、 β - Si_3N_4 と α - Al_2O_3 の生成量が増大したものと考えられる。

2-①-b 炭素添加量と生成物の組成との関係

炭素添加量が 2 wt% 以下では原料中の SiO_2 の還元はほとんど進行せず、反応後の生成物のほとんどは SiO_2 と α - Al_2O_3 で、わずかに β -SIALON の生成が見られた。炭素添加量の増

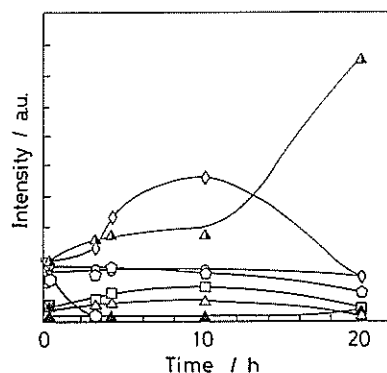


図7. 窒化反応における生成物の経時変化。

○: β -SIALON, Δ : β - Si_3N_4 , ◇: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, \triangle : AlN , \blacktriangle : 15R- AlN , ▽: 12H- AlN , □: $\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$, ○: α - Al_2O_3 , ∙: Al, ○: SiO_2 .
1450°C, 原料組成 Al:Si=20.4:79.6, カーボン 20 wt%, ガス流量 N_2 : 40 ml/min, NH_3 : 2 ml/min.

加に伴って SiO_2 の還元は進行しやすくなり、20 wt% のとき SiO_2 はすべて還元されて β - Si_3N_4 , β -SIALON, および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に転化された。一方、 α - Al_2O_3 は 2 wt% で最大となりその後炭素添加量とともに減少したので、金属 Al が SiO_2 の酸素を引き抜くテルミット反応が最初にかかることが実験結果からも示された。

2-①-c 焼成時間と生成物の組成との関係

ホールド時間 0 min では、ディスク内に AlN , α - Al_2O_3 , 12H- AlN , $\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$, β -SIALON, β - Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が生成していたが未反応の金属 Al と SiO_2 も残存していた (図7)。ところで珪藻土原料の SiO_2 はアモルファスであるが、空气中 1200~1300°C で処理した焼成品ではそのほとんどがクリストバライトに変化している。本反応では反応時間 0 min でクリストバライトの XRD 回折ピークがかなり小さく、また 3 時間後には完全に消滅していることからこの条件で SiO_2 の還元は非常に速いことがわかる。

ホールド時間を長くしていくと、 α - Al_2O_3 , $\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$, AlN 生成量はほとんど変化なかったが、 β -SIALON の生成量は緩やかに減少した。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成量は 10 時間まで増加して、その後は減少した。 β - Si_3N_4 の生成量は 10 時間まで緩や

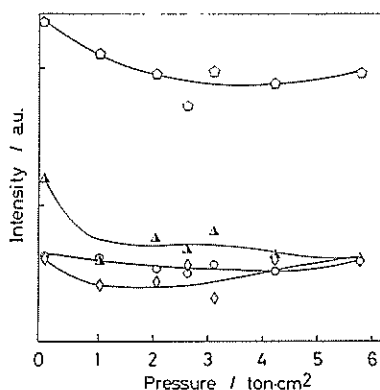


図8. ディスク成型プレス圧の窒化反応生成物に与える効果。

○: β -SIALON, Δ : β - Si_3N_4 , \diamond : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, \square : α - Al_2O_3 ,
 1500°C, 4時間, 原料組成 Al:Si=28.1:
 71.9, カーボン 20 wt%, ガス流量 N_2 : 40 ml/
 min, NH_3 : 2 ml/min.

かに増加し, その後は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の減少を補うように増加した。以上より, β -SIALON は 1450°C では比較的短時間でその他の Si-Al-O-N 系化合物とともに生成するが, 反応時間が長くなると逆に分解反応が起こって $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と 15R-AlN を生成することがわかった。またさらに反応時間が長くなると, 生成した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の窒化が進行して, β - Si_3N_4 が急激に増加することが考えられた。

2-② ウィスカー分散材料前駆体の成型に関する検討

2-②-a プレス圧と生成物の組成との関係

原料粉末を混合後, プレス圧を変化させて成型したディスクを用いて窒化反応を行った (図8)。ここでプレス圧=0とは, 鋳型に原料粉末を軽くつけてカーボンプレートにのせた状態で実験を行った結果である。プレス圧を上昇させるとペレット内部へのガス拡散速度の低下により, 酸素の引き抜きと窒化反応の進行具合に変化が生じて β -SIALON の収量が増加するのではないかと期待したが, プレス圧 0~600 ton/cm² までの範囲では生成物組成にはあまり変化は見られなかった。

2-②-b 繰り返し焼成, 焼結のかさ密度に与える影響

表2. 繰り返し焼成による見かけ密度および気孔率の変化

	見かけ密度 (g/cm ⁻³)	気孔率 (%)
1回目 ^{a)}	2.826	54.6
2回目(一軸) ^{b)}	3.581	58.3
3回目(CIP) ^{c)}	3.955	59.6

^{a)} 還元窒化反応直後。

加圧条件 ^{b)} 3.03 ton/cm², 5 min.

^{c)} 2.63 ton/cm², 5 min.

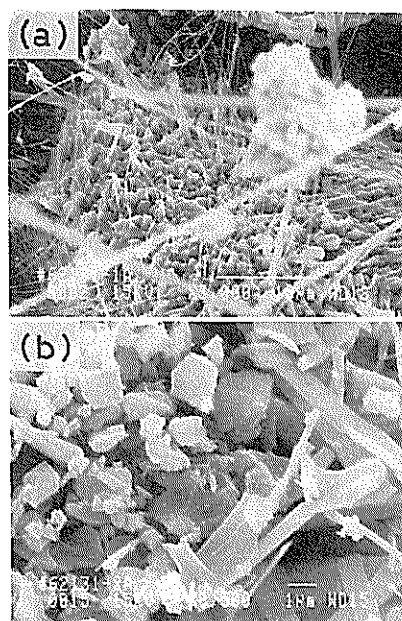


図9. 窒化反応後のディスクのSEM写真。

(a) ディスク断面; (b) ディスク表面。

1500°C, 4時間, 原料組成 Al:Si=28.1:
 71.9, カーボン 20 wt%, ガス流量 N_2 : 40 ml/
 min, NH_3 : 2 ml/min.

後の項で実際に写真を示すが, 焼成して得られるディスクの内外にはウィスカーが網の目のように絡みあっている。これを常温もしくは加圧して再焼結すれば, ウィスカー分散強化 β -SIALON が合成できると期待される。そこで得られたディスクをいったん粉体にし, 再度ディスクにプレス成型して焼成を行った。ディスクの密度および気孔率はアルキメデス法を用いて求めた。表2に示すように焼成を繰り返すことによって見かけ密度

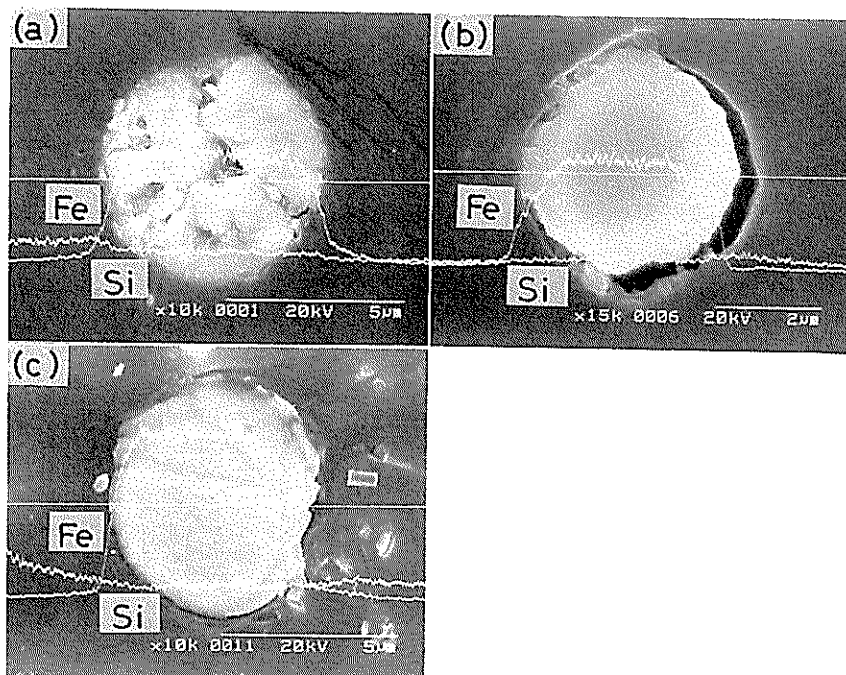


図 10. 珪藻土から得られた Outside Whisker 先端のドロップレットの断面写真。

は増加した。この効果は一軸加圧より、等方的に加圧する CIP (冷間等方加圧) に大きく現れた。繰り返し焼成によって気孔が減少すれば同時に気孔率は低下するはずであるが、今回はほぼ一定、あるいはわずかに増加した。ここに示す気孔率はペレット中の開気孔の体積分率を表していることから、2 回目の焼成により増大した見かけ密度は、閉気孔の減少によるものと考えられる。

2-③ ウィスカー分散材料の SEM 観察による検討

図 9 に、反応後のディスク断面 (a) および表面 (b) の SEM 写真を示す。ディスク断面は細かい突起で覆われ、その先端から無数のウィスカーが成長していた。このウィスカーの先端には Fe のドロップレットを持つものも多く、これはディスク内部のウィスカーが VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構によって成長していることを示唆している。また、このウィスカーを EDX 分析するとそのほとんどは Si によって構成されていたが、中には Al を少量含むものもあった。XRD の結果よりこれらは β - Si_3N_4 ウィスカーと β -SIALON ウィス

カーの混合物であると考えられる。一方、ディスク表面のウィスカーにはドロップレットが見られないことから、VS (Vapor-Solid) 機構によって成長していると考えられる。

ウィスカー成長機構の解明の手がかりを得るために、得られたウィスカーを常温硬化樹脂で固定して断面を研磨し、SEM 観察および EDX 分析を行った。珪藻土から VLS 機構によって得られたウィスカーのドロップレットは直径が $4\sim 5\ \mu\text{m}$ で、断面が比較的なめらかなものと、激しく亀裂が入っているものの 2 種類が観察された (図 10)。どちらのドロップレットも主成分は Fe で、これにわずかな量の Si が見られた。断面の線分析の結果、Si はドロップレット中ほぼ均一に存在していることがわかった。

今後の課題と発展

研究経過の項でも述べたように、今回我々は窒化ケイ素ウィスカー強化金属の合成および特性評価についても当初計画していたが、予定していた大分県工業試験場の HIP 装置がうまく作動しないため、たった一つのサンプルしか得られなかつ

た。以前、市販の Al_2O_3 粉末に珪藻土から得られた I. W. を分散させて作製した試料を 3 点曲げ法ならびにビッカース硬度法で評価したところ、市販の Si_3N_4 ウィスカーを用いた試料と比較してほぼ平均的な値の強度を示した。これより、本ウィスカーが分散強化セラミックスの構成原料として使用可能であることはわかったが、窒化ケイ素ウィスカー強化金属は実用性が高く、さらなるウィスカーの物性評価のためにも今後ぜひ検討すべきであると考えている。

一方、珪藻土、Al 粉末、炭素粉末の混合物からワンステップで合成するウィスカー分散材料については、今回かさ密度にそれほどの向上が見られなかったため、強度測定や TEM 観察などは行わなかった。今後は HIP, CIP, 常圧焼結など成型法についても詳細な検討を行う予定である。さらにウィスカーの形状と分散材料中での分散状態を調べ、フィラーとして最適なウィスカーの合成条件を明らかにし、微細構造制御の手法を確立したいと考えている。

発表論文リスト

[学術雑誌論文]

- 1) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, A. Sato, K. Hiramatsu, and Y. Takita: Preparation of Fiber-like Silicon Nitride from Diatomaceous Earth. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(4), 846-48 (1991).
- 2) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, Y.

Takita, T. Shiomitsu, and H. Arai: Microstructure of Si_3N_4 Whisker Prepared from Diatomaceous Earth. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 12, 111-116 (1993).

- 3) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, and Y. Takita: Preparation of Silicon Nitride Whiskers from Diatomaceous Earth I, Reaction Conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted.
- 4) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, and Y. Takita: Preparation of Silicon Nitride Whiskers from Diatomaceous Earth II, Effect of Oxide Addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted.
- 5) 水原由加子, 野口雅朗, 石原達己, 滝田祐作: 珪藻土からの窒化ケイ素ウィスカの合成における還元剤の効果. 日本セラミックス協会学術論文誌, 投稿中.

[口頭発表]

- 1) 珪藻土からの窒化ケイ素ウィスカーの合成 IV—金属酸化物及び炭素の添加効果—, 日本化学会第 63 春季年会 1F834, H4, 3, 28~31.
- 2) シリカーアルミナからの窒化ケイ素およびサイアロンウィスカーの合成, 日本化学会第 64 春季年会 3A928, H4, 10, 2~5.
- 3) 珪藻土から合成した窒化ケイ素ウィスカー上のドロップレットの組成とその評価, 日本セラミックス協会第 5 回秋季シンポジウム 1-2B31, H4, 10, 14~16.
- 4) 珪藻土からの窒化ケイ素ウィスカーの合成 V— CH_4 の効果—, 日本化学会第 65 秋季年会 3C339, H5, 3, 28~31.

その他に日本化学会 3 件, 日本セラミックス協会 6 件, 化学関連支部合同大会 1 件の口頭発表を行っている。