

平成24～26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「新型燃焼合成法に基づく高品質・低価格サイアロン製品の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年 3月

委託者 北海道経済産業局

委託先 一般社団法人北海道発明協会

目 次

第 1 章	研究開発の概要	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	4
1-3	成果の概要	5
1-4	当該研究開発の連絡窓口	7
第 2 章	本論	8
2-1	燃焼合成法に基づく低価格サイアロン粉体の製造技術開発	8
2-2	高機能サイアロン粉体および焼結品の製造	11
2-3	反応機構の解析とモデル化、応用製品の開拓	12
第 3 章	全体総括	15
3-1	研究開発の成果	15
3-2	研究開発後の課題	15
3-3	今後の事業化展開	16

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 背景

高速・高圧で熔融アルミニウム(Al)を金型に射出して複雑形状品を生産する Al ダイカスト技術は、わが国のものづくり産業にとって不可欠の量産技術である。高付加価値化と精密化に関するニーズは常に高い。通常、ダイカスト機射出機構は鉄鋼材料より構成されるが、熔融 Al は鉄鋼を溶損するため射出構造が限定され、得られる Al ダイカスト品品質にも課題が残されている。熔融 Al と反応しにくいセラミックス部品を射出機構に組み込む開発が過去に幾度か試みられた。しかし候補材料である窒化ケイ素の高コスト、および射出機構の早期損傷等の問題を抱え、あまり普及していない。

本問題を解決するため、(a)窒化ケイ素と同程度の強度を有する、(b)窒化ケイ素よりも熔融 Al に対して安定である、(c)要求性能に応じて特性をコントロールできる、の3点から検討した結果、窒化ケイ素の Al, O 部分置換体であるサイアロンセラミックスに注目した。ただし国内でのサイアロン製品の供給は限られており、台湾、英国企業からの原料粉体もしくは焼結品の輸入、それらの加工に頼っているのが現状である。高価格に加え、アクセスのしにくさが市場拡大を阻害する一因となっている。そこで、燃焼合成法によりサイアロン粉体を安価で製造する技術の開発を行った。

燃焼合成法とは、燃焼反応に伴う自己発熱および伝播現象を利用して酸窒化物や金属間化合物を合成する技術である。従来法に比べ短時間・省エネルギーで製造できる特徴を持つ。北海道大学の秋山教授は、汎用原料である Si, Al, Si O₂ 粉体を窒素ガス雰囲気下で燃焼合成させることで短時間のサイアロン製造する技術を開発した¹。更に秋山教授と(株)燃焼合成は、原料に NaCl を10%程度混合して燃焼合成することで、粒子が細粒化する現象を発見した²。本合成法によりサイアロン希釈剤の低減による生産効率の向上が達成され、高品質で低価格のサイアロン粉の製造が可能となる。しかしサイアロン粉体の量産報告は国内外にほとんど例がなく、スケールアップした際の品質が課題となる。また国内でサイアロン粉体を焼結するメーカーが極めて少ないことから、焼結技術開発も併せて実施する必要がある。

サイアロンは構造材としての利用の他、その高い化学安定性を利用して LED 蛍光体材料や切削工具にも使用されている。また、石炭火力発電所ボイラー管等の高温腐食環境下で使用される材料への耐食性皮膜としての利用が期待されている。

(2) 研究目的および目標

本事業では、以下の3つの課題の解決により、その成果を実用化に繋げることを目指した。

¹ 秋山、松下、メルジャノフウ：「サイアロン焼結体」特開 2005-194154.

² 秋山、牛、衣、中津川：「サイアロンおよびその合成方法」特開 2013-63894.

燃焼合成法に基づく低価格サイアロン粉体の製造技術開発

市場で入手できるサイアロン粉体はおよそ 15,000 円/kg と高価であり、サイアロン部品普及の妨げになっている。ファインセラミックス粉体において、不純物濃度を含む粉体組成とその粒度が品質の決め手となる。燃焼合成法を用いたサイアロンの合成に関する学術報告は多数存在するが、いずれも実験室レベルであり、スケールアップした場合の品質やコスト効果について不明点が少なくない。そこで国内外に報告例がない 50kg/バッチサイズの大型燃焼合成炉の設計・製造する。合成炉の構造、原料の充填方法や粒度の調整、反応助剤の添加等により高純度（未反応 Si<0.3%）、高品質（ β -サイアロンにおける目標 z 値からのずれ ± 0.1 以内）のサイアロン塊の合成を目指した。さらに粉砕後工程の最適化により、市価の半額以下の価格（製造原価 3,000~5,000 円/kg）のサイアロン粉体製造を目指した。

高機能サイアロン粉体および焼結品の製造

サイアロンは Si-Al-O-N を基本元素とした酸窒化物系セラミックスであり、数種類の結晶構造が存在する。 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 < z < 4.2$) で表される β 型、および副次元素 M を添加した $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (M は価数 v の侵入型金属原子、 $x=m/v=0.3\sim 1.4$) で表される α 型が主に利用されており、共に組成により性能が大きく変化する。また、サイアロンを含むセラミックス部品は、微粉体の造粒—加工—脱脂等の工程を経た後に 1800°C 程度の焼結温度で数時間保持することで製造される。各工程がメーカーのノウハウ事項であり、アクセスが容易ではない。そこで産業技術総合研究所および神奈川県産業技術センターの協力をもとに焼結試験片を作製し、基本特性に及ぼす焼結条件の影響を調査した。

数値目標として、市販サイアロン系粉体に基づく焼結品と同等以上の機械強度を目指した。また、量産に有利であり競合材料との差別化につながる常圧低温焼結品の 4 点曲げ強度が 700MPa 以上、破壊靱性値 4.2 以上を目指した。 α -サイアロンについては焼結品のビッカース硬度 18GPa 以上を示す粉体品の作製を目指した。

サイアロン反応機構の解析とモデル化、応用製品の開拓

サイアロンの燃焼合成反応は、固/液/気相の共存下で常温から約 2000°C まで秒単位で変化する複雑系であるため、プロセス開発や原因究明には試行錯誤を伴っている。そこで各種分析、微細構造観察により合成機構の解明に取り組み、反応の数値モデル化を試みた。成果の技術権利化、口頭発表や論文による公表を目指した。

焼結メーカーと協力し、サイアロン焼結品のアルミダイカスト部品市場への参入を検討している。押し出し成形技術によりハニカム構造体を作製し、溶湯 Al 搬送保温体、およびアルミドロス捕捉ネット付きラドルの製作を目指した。

サイアロンは超硬切削工具や白色 LED 用蛍光材料等、機能材料としての開発も期待できる。そこで有望技術をピックアップし、その応用可能性を探るとともに公立研究機関や企業にサイアロン粉体をサンプル提供し、新規応用案件の開拓を目指した。

(3) 開発目標に対する結果

以上の 3 つの課題を開発目標とし、得られた結果を以下にまとめた。技術的数値目標はほぼ達成した。他方、粉体製造のための量産設備が期間内に揃わず、継続実施となった。

サイアロン製複雑形状焼結品の作製は、これに関心を示す企業との個別プロジェクトとして別途展開している。その他、国プロジェクトを含む複数の開発案件が進行中であり、将来市場の布石を築くことができた。

表 1 開発目標に対する結果

開発目標	結果
<u>低価格サイアロン粉体の製造技術開発</u> - 50kg/バッチ大型燃焼合成炉の設計・製造 - 高純度（未反応 Si0.3%以下）、高品質（目標 z 値ずれ±0.1 以内）サイアロンの合成 - 市価の半額以下の価格（製造原価 3,000~5,000 円/kg）のサイアロン粉体の作製	- 合成炉を製造完了した。 - 未反応 Si0.1%以下、目標 z 値からのずれ±0.03 以内を達成した。 - 現状設備では 13,300 円と試算された。量産設備の導入により 2,700 円程度まで低減できることが予想された。
<u>高機能サイアロン粉体および焼結品の製造</u> - 量産に適したサイアロン合成法の選択 - z 値の異なる β-サイアロンの合成 - α-サイアロン:焼結品のビッカース硬度(Hv)18GPa 以上 - 常圧焼結品曲げ強度 700MPa 以上、破壊靱性値 4.2 以上	- 希釈剤法の改良により希釈剤濃度 1/3 以下を達成した。 - z=0.5~2 のサイアロンを合成した。z=0.5 焼結品は窒化ケイ素と同程度の曲げ強度を達成した。 - Ca-α-サイアロン焼結品の Hv18GPa 以上を達成した。 - 常圧 1700℃焼結品の曲げ強度 770 MPa、破壊靱性値 4.7 を達成した。
<u>反応機構の解析とモデル化、応用製品の開拓</u> - サイアロン合成反応の解析とモデル化 - Al ダイカスト周辺部品試作 - 応用案件の開拓、技術の権利化および公開	- 実験結果に基づき反応機構を推定した。数値モデルを構築し解析した。 - ドロス捕捉ネット用ハニカム構造体を作製した。 - 国PJの開始、3つの開発案件が進行中。ノウハウ登録 1 件。口頭発表 14 件、英語論文 12 報を公表した。

1-3 成果の概要

(1) 燃焼合成法に基づく低価格サイアロン粉体の製造技術開発

燃焼合成法でサイアロンを合成する場合、反応系の温度が 2000°C以上に達する。このため主原料である Si 粉体が半焼結・熔融状態となり、窒素ガスと十分に反応せず未反応 Si として合成物中に残留する現象が問題となる。その対策として Si_3N_4 粉体のような半製品、もしくは合成品であるサイアロン粉体を希釈剤として原料中に 50%程度添加する必要がある、コスト高の要因となっている。そこで本事業では(i) NaCl 等の無機塩を添加し、無機塩の融解・蒸発潜熱により温度を抑制する方法（以下「塩補助法」）、(ii)合成時の原料充填方法および窒素ガス圧を制御することで必要最小限のサイアロン希釈剤を添加する手法（以下「改良希釈剤法」）を検討した。その結果、後工程の変更が不要等の理由で、量産試験では改良希釈剤法を採用した。

1100×460×70mm 黒鉛坩堝を 4 段搭載した横型 50kg/バッチ合成炉の設計・製造に着手し、H24 年 12 月に完成した。この窒化物系セラミックス燃焼合成炉としては国内外でも最大クラスである。H27 年 1 月までに総計約 2 トンのサイアロンを合成した。運転条件を最適化することにより、希釈剤濃度を従来の 50%から 1/3 以下の 15%に低減させ、生産効率が向上した。また未反応 Si 濃度および z 値の目標値からのずれを、開発目標上限値の半分以下に抑えることに成功した。

サイアロンの現行用途は焼結品が主であり、合成塊を 0.5-1 μm サイズまで粉碎する後工程が必要である。粗粉碎→中粉碎→微粉碎の順で徐々に粒子径を細かくするための粉碎装置を揃えた。小ロット(2kg/日)用の粉碎ラインを(株)燃焼合成研究所内に揃え、焼結試験や客先評価サンプル作製に利用した。50kg/日の製造能力を有する量産ラインの構築に着手し各種粉碎装置を揃えたが、市場状況を鑑みて完成は H27 年度以降に延期した。これまでの実績と調査に基づき、現存設備（+外注）での製造原価は 13,300 円/kg、全設備投入および 20t/年生産時には 2,700 円/kg 前後に落ち着くと推算された。

(2) 高機能サイアロン粉体および焼結品の製造

β -サイアロンの z 値が 0.5-2 となるように出発原料組成を調整し、塩補助法および改良希釈剤法で燃焼合成した。塩補助法の場合、z 値が大きくなるほど必要な NaCl 添加量は増大した。また粒子が等軸状になり微細化する現象が観察された。z=1.5 以下であれば合成体中に NaCl は検出されず、到達目標である未反応 Si0.3%以下の β -サイアロンを合成できた。改良希釈剤法でも 5-15%の希釈剤添加により品質目標を満足する β -サイアロンを合成できた。

β -サイアロン焼結において、焼結方法によって曲げ強度は異なり、常圧焼結 < ガス圧焼結 < ホットプレス焼結の順に増大した。5wt% Y_2O_3 を添加した z=0.5 β -サイアロン（粒径 0.5 μm ）をホットプレス焼結した焼結品は 4 点曲げ強度 994MPa、破壊靱性値 5.5MPa $\cdot\text{m}^{0.5}$ を示した。この値は国内外のサイアロンもしくは窒化ケイ素文献値、カタログ値と比較しても遜色ない。曲げ強度は z=0.5 で最大を示し、z 値の増加と共に強度は減少した。

形状品の焼結や量産を考えた場合、常圧焼結法が有利であり、かつ焼結温度

が低いほど望ましい。そこで焼結助剤および焼結条件を探索した結果、 $1700^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ の常圧焼結にて 4 点曲げ強度 770MPa 、破壊靱性値 $4.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ の値が得られ、目標を達成した。

α -サイアロンについて、Ca または Y を含む $(\text{Ca}, \text{Y})_x\text{-Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($x=0.2\text{-}0.4$, $n=0.5\text{-}0.6$, $m=1.0\text{-}1.2$) 組成粉体を塩補助法および改良希釈剤法によって合成することに成功した。条件の調整により未反応 SiO_2 3% 以下、 α 率 90% 以上という開発目標を達成した。塩補助法の場合、用いる無機塩の種類を変更することで合成時の α 率や粒子形状を制御することができた。

α -サイアロン焼結時に、組成や焼結条件によって結晶相が $\alpha \rightarrow \beta$ に転移することが知られている。 β 相への転移は焼結品の曲げ強度を増加させる一方、硬度を低下させる。そこで (i) スパークプラズマ焼結法の採用、(ii) アルミナ系焼結助剤の添加による微細組織制御、によってビッカース硬度 18GPa 以上の Ca- および Y- α -サイアロン焼結品を作製することに成功、目標を達成した。本事業で開発した Ca- α -サイアロン粉体は焼結時に Y_2O_3 のような稀土類焼結助剤が不要、焼結品は高い耐摩耗性および耐食性を示す等の特徴を備え、川下企業の関心度も高い。

(3) 反応機構の解析とモデル化、応用製品の開拓

サイアロンの燃焼合成反応は、原料である Si および Al 粒子が窒素雰囲気中で反応し、反応系の温度が秒単位で常温 $\rightarrow 2000^{\circ}\text{C}$ 以上 \rightarrow 冷却 (常温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$) に変化する中で進行する。そこで熱測定により反応系の温度や伝播速度を計測するとともに、X 線回折 (XRD) により中間反応生成物を分析した。その結果、Al の AlN への窒化 \rightarrow Si の Si_3N_4 への窒化 \rightarrow サイアロンガラス相の形成 \rightarrow ガラス相からのサイアロン結晶の析出、が連続的に生じていると推察された。全体の反応エンタルピーは -551kJ/kg と予想された。透過電子顕微鏡による Ca- α -サイアロン焼結体の解析により、焼結後は粒界、等軸状 α 相、棒状 β 相の 3 相から成り、各々の Ca 濃度が異なることを明瞭に識別できた。

円筒形坩堝に原料粉体を充填した場合の火炎伝播の様子を 2 次元非定常熱伝導方程式によりモデル化することを試みた。解析に必要な物性値を調査するとともにサイアロン合成反応の素反応および全体反応の活性化エネルギーを実験的に求め、数値シミュレーションを実施した。発熱による急激な温度上昇や熱伝播の様子を解析できた。

サイアロン材料のアルミダイカスト機構・周辺部品への適用を念頭に、押出成形技術を用いてハニカム状焼結品を作製した。サイアロン粒子濃度やバインダを調整することでクラック無の焼結品が得られた。本品を切断・加工することで溶湯保温体およびアルミドロス捕捉ネットへの展開が期待される。 β -サイアロン射出成形焼結品のアルミ溶湯浸漬試験の結果、浸漬 50 時間後も強度が低下しないことを確認した。Ca- α -サイアロン焼結品は良好な耐摩耗性、化学安定性を示した。

3 年間のプロジェクトにおいて、14 件の学会発表 (うち 3 件は国際会議にて発表)、12 報を英文雑誌に投稿した。50kg 合成炉および改良希釈剤法によるサイアロン合成法はノウハウ性が強く、公開には不適と判断されたため、技術情

報を記載した文書を公証人役場に登録した。

公立研究機関や川下企業にサイアロン粉体をサンプル提供し、新規応用案件の開拓を目指した。その結果、3社と秘密保持契約を締結し、共同研究を開始した。またサイアロン粉体を用いた溶射技術の開発は文科省プロジェクト(5年間)の1つに採択され、将来に向けた布石を築くことができた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社燃焼合成

代表取締役社長 中田 成

〒410-0801 静岡県沼津市大手町3丁目9番21-1405号

電話：050-3537-8368

FAX：050-3537-8369

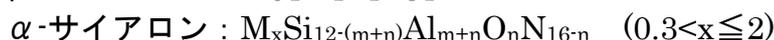
E-mail：s-nakada@c-syn.com

第2章 本論

2-1 燃焼合成法に基づく低価格サイアロン粉体の製造技術開発

サイアロン(Si-Al-O-N)は、窒化ケイ素 Si_3N_4 の一部が O および Al に置き換わった酸窒化物セラミックスである。幾つかの結晶構造が存在し、実用的には α 型と β 型の2種類が知られている。 α -サイアロンは第5元素として Ca や Y などの侵入型元素 M が加わる。

各々の構造式は次のように表される。



ここで $x=m/v$, v は金属 M のイオン価である。 z, x, m, n の比率を変えることで強度や耐摩耗性等の特性を変化させることができる。

β -サイアロンは高い曲げ強度を有し、溶湯アルミ中でも安定に存在することから、溶湯搬送部品やヒータチューブに使用される。また Eu 等の希土類元素を少量添加することで緑色蛍光体となり、次世代 LED 材料として注目されている。

α -サイアロンは高い耐摩耗性と硬度を有し、ベアリングボール、超硬切削工具や蛍光体材料としても利用される。このように構造材料のみならず機能材料としても広い用途を有するサイアロンセラミックスであるが、焼結用の粉体原料が~15,000 円/kg と高価であり、アルミダイカスト業界を含む川下産業に広まらない一因となっている。

そこで自己発熱反応を利用する低エネルギー消費型合成プロセスである燃焼合成法に注目した。燃焼合成法によるサイアロンの合成は、これまで数多くの報告があるが、殆どが大学等の研究機関による実験室レベルであり、スケールアップした場合の品質やコスト効果について不明点が少なくない。平成23年から北海道大学秋山研究室と(株)燃焼合成は5kg/バッチ炉までのスケールアップ調査に着手し、満足すべき成果を得ている。そこで今回の事業によって一挙に50kgバッチ合成までスケールアップすることで実用化を目指した。

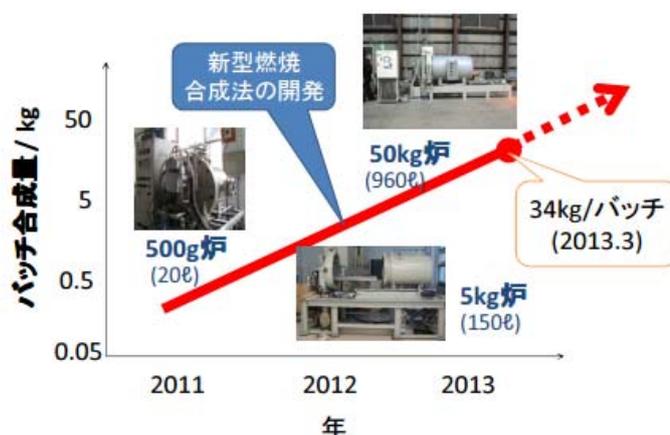


図1 燃焼合成技術のスケールアップ

そこで今回の事業によって一挙に50kgバッチ合成までスケールアップすることで実用化を目指した。

(1) 量産用サイアロン燃焼合成法の選択

サイアロンの合成反応は2-3節に示すように主要原料であるSiの窒化反応に伴う発熱を利用するが、反応量が多いと系の温度は2000℃以上になり、融点1414℃のSi粉体が半ば焼結して反応が阻害される。従来は製品であるサイアロン粉体を希釈剤として50%程度を原料に混合することで温度制御を行っていた。しかしこれでは製品歩留まりが低く、コスト高となる。そこで本事業では(i) NaCl等の無機塩を添加し、無機塩の融解・蒸発潜熱により温度を抑制する

方法（以下「塩補助法²⁾」、(ii)合成時の原料充填方法および窒素ガス圧を制御することで必要最小限のサイアロン希釈剤を添加する手法（以下「改良希釈剤法³⁾」）の2手法を検討した。結果をまとめて表2に示す。

表2 塩補助法および改良希釈剤・冀[□]・む[□]・…[□]際[□]。従来法に比べて1/3の希釈剤量で高純度品を得ることができた。本手法は後工程の変更が不要であることから、量産試験では改良希釈剤法を採用した。但し塩補助法は合成粒子の微細化が促進され、後続の機械粉碎工程が簡略化できる優れた特徴を有しており、開発テーマとして継続調査した。

(2) 50kg 合成炉の作製と得られたサイアロンの品質

燃焼合成法の基本的な工程は、压力容器内に合成原料を入れ、容器内を不活性ガスや反応性ガスで置換した後、適当な熱源により着火、反応を開始させる。ロシアを中心としたヨーロッパ、中国で量産技術開発が進められている。国内で燃焼合成装置もしくは合成炉を製造しているメーカーは数社存在するが、殆どが中・小型の研究開発用装置である。量産機としては過剰仕様であり、価格も高価である。そこで北海道大学秋山研究室の実験炉を用いて、窒素ガス圧力、原料/敷き粉厚さ、原料充填密度と未反応 Si 濃度の関係等の基礎データを収集した。並行して、50kg 炉の基本設計に着手した。最大生産能力 50kg/バッチを有し、耐圧 1MPa の横型炉とした。温度や圧力等の記録管理機構を揃え、データ解析に活用できる。実機の製造は汎用圧力機器メーカーに発注し、コストを低減した。

改良希釈剤法によるサイアロン合成に関して以下の点を特に配慮した。

- ・ Si 原料粉の粒度分布
- ・ Si 原料粉の O 濃度とばらつき
- ・ 原料混合粉と敷き粉の厚さ
- ・ 希釈剤濃度

希釈剤濃度は生産効率に直結する重要なパラメタである。5kg 炉を用いて合成した際は濃度 5%でも健全なサイアロン塊を合成できた。しかし 50kg 炉にスケールアップした際は未反応 Si が検出された。そこで希釈剤濃度を 15%に引き上げることで暫定的に解決した。

図2に 50kg 炉で合成したβサイアロン 56 サンプルの未反応 Si 濃度の頻度分布を示す。やや右に裾をもつ単一ピークを示す。全てのデータは目標である 0.3%以下に収まっている。平均値

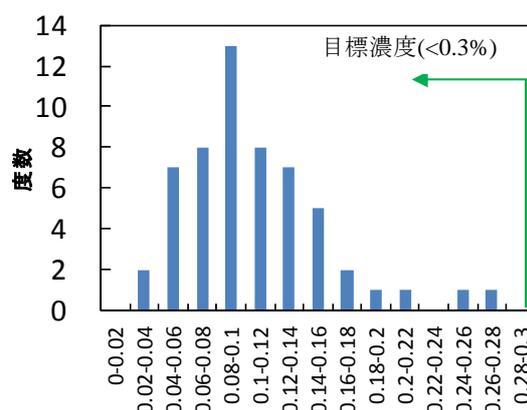


図2 未反応 Si 濃度のヒストグラム
図2 50kg 炉で合成したβサイアロン中の未反応 Si 濃度の頻度分布

³⁾ 中津川、原田、櫻井、中田、牛、秋山：「燃焼合成法によるβ-サイアロンの量産試作」、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム講演予稿集 1PL01 (2013)

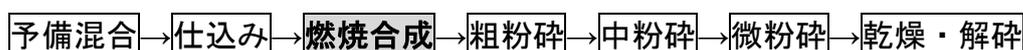
は 0.10%、標準偏差は 0.049 であった。

工程能力指数は 1.34 であり、十分であると判断された。

次に β サイアロン合成時の z 値の変動について検討した。通常、構成元素である Si, Al, O, N 分析には前処理の後、数種類の機器分析が必要となり、時間がかかる。そこで X 線回折(XRD)における回折ピークシフトより z 値を簡便に評価する方法を検討した。その結果、本手法で合成坩堝内の z 値の垂直および平面方向の分布を精度よく計測できた。 $z=0.5$ となるように原料を秤量、合成したサイアロン塊の 1/4 (12.5kg) 中の 15 部位を抽出・分析した結果、平均 z 値は 0.43、標準偏差は 0.009 であった。バッチ間の標準偏差は最大 0.008 であり、燃焼合成法によるサイアロンの安定生産が可能であることが確認された。

(3) 量産設備の構築および製造原価の推定

サイアロン粉体の製造は下記工程に従って実施される；



燃焼合成法によるサイアロン合成は、炭素還元窒化法等の従来手法と比較して低エネルギー消費性に優れ、設備費も安価で済む。しかし合成塊は用途に応じて適正な粒径まで粉碎する必要があり、とりわけ焼結用に $0.5\text{-}1\mu\text{m}$ まで粉碎する微粉碎工程は後工程費用の中でも大きな比率を占める。

表 1 に示した塩補助法は、助剤として添加する NaCl 等の無機塩が反応系の過度の温度上昇を抑制するとともに、熔融塩が薄い皮膜となって生成物同士の固着(焼結)を防ぐ。図 3 に塩補助法で得られた β -サイアロン($z=1$)合成体 SEM 像を示す。

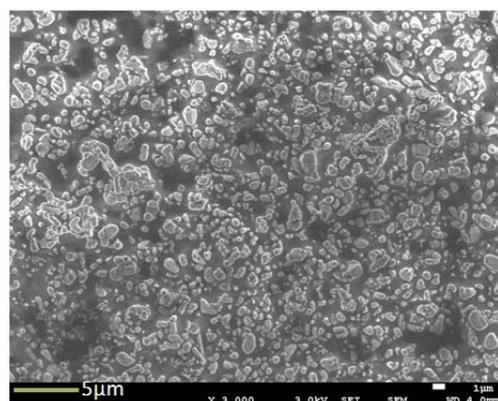


図 3 塩補助燃焼合成法で得られた β -サイアロン($z=1$)合成体の SEM 像

合成体は容易に粉碎されてサブミクロンの粒子が得られている。ただし本結果は 50g/バッチの結果であり、5kg/バッチにスケールアップすると平均粒径が増大した。ゆえに塩補助法は付加価値の高い小ロット量産法として開発を継続し、トンレベルでの量産が必要なサイアロンは改良希釈剤法を採用した。その結果、後工程用の各種粉碎装置が必要となり、これらに伴うコストアップを考慮する必要がある。

現行保有設備の仕様および稼働率(年間約 1t)を基に製造原価を算出した結果、およそ 13,300 円/kg と高額となった。一方、50kg ライン用量産設備を導入し、1日2バッチ、年間約 20t の β -サイアロン微粉体を生産すれば、2,700 円/kg 程度に収まると推算された。現時点ではこれらサイアロン生産量に見合う販売先が見つかっておらず、一層の市場開拓が課題である。

2-2 高機能サイアロン粉体および焼結品の製造

(1) はじめに

サイアロンは α 型および β 型が存在し、 β -サイアロンにおいては基本構成元素の比率、 α -サイアロンにおいては基本構成元素の比率と侵入型元素の種類によって材料特性の調整や機能性を付与することが可能となる。そこで塩補助法及び改良希釈剤法によって β および α サイアロンの合成条件の最適化を検討した。また、サイアロンの用途の殆どは $0.5\text{-}1\mu\text{m}$ の微粒子粉を焼結した焼結品である。焼結とそれに至る迄の成形工程は複雑であり、詳細調査は本事業範囲を逸脱する。そこで公共試験機関を利用し、試験片から得られる基本特性により粉体を評価した。

(2) β -および α -サイアロンの合成

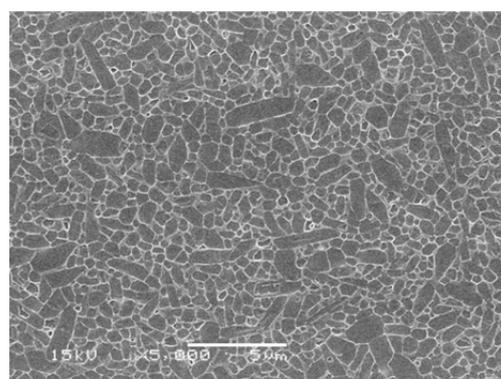
β -サイアロンの構造式は $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 < z < 4.2$) で示される。これまでの研究より z 値が大きくなるほど曲げ強度が低下する一方、耐酸化性等の化学安定性が增大することが知られている。そこで z 値を $0.5\text{-}2$ となるように出発原料組成を調整し、塩補助法および改良希釈剤法で燃焼合成した。その結果、塩補助法の場合、 z 値が大きくなるほど必要な NaCl 添加量は増大した。また粒子が等軸状になり微細化する現象が観察された。 $z=1.5$ 以下であれば NaCl は検出されず、到達目標である未反応 $\text{Si}0.3\%$ 以下の β -サイアロンを合成できた。改良希釈剤法でも $z=1$ 以下であれば目標を満たす合成物が得られた。

α -サイアロンは $\text{M}_x\text{-Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (M は価数 v の侵入型金属原子、 $x = m/v = 0.3\text{-}1.4$) で表される。 M は Nd , Yb , Y 等の希土類元素の他、 Ca , Li が知られている。 M の種類により高温強度や耐摩耗性等を改善することができる。本事業では焼結助剤としても添加される Y および Ca 元素を含む α -サイアロンの合成を試みた。その結果、塩補助法では NaCl 塩を用いて α 率 95% の $\text{Ca-}\alpha$ -サイアロンが合成され、目標値 90% 以上を達成した。 MgCl_2 を助剤に用いた場合には $\alpha + \beta$ 混相が得られた。改良希釈剤法においても α 率 95% の $\text{Ca-}\alpha$ -サイアロンおよび $\text{Y-}\alpha$ -サイアロンが合成できた。

(3) 焼結品の評価

サイアロンを含むセラミックスの焼結は $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$ の高温雰囲気下で数時間保持する工程を伴う。焼結条件と、成形などの焼結前工程は焼結品質に大きな影響を与え、専門メーカーのノウハウ事項となっている。そこで産業技術総合研究所および神奈川県産業技術センターの協力の下に試験片を作製し、基本特性を評価した。 β -サイアロンは焼結助剤として $3\text{-}5\%$ Y_2O_3 添加した。 $\text{Ca-}\alpha$ -サイアロンは焼結助剤なしで焼結が可能であるが、特性向上のために Al_2O_3 粉を $0\text{-}10\%$ 添加した。造粒等の処理は施していない。

焼結方法の影響：曲げ強度は常圧焼結 < ガス圧焼結 < ホットプレス焼結の順に増大した。図3にガス圧焼結 β サイアロン



焼結体の SEM 像を示す。等軸状および棒状サイアロン結晶が混在している。

ホットプレス焼結品は 4 点曲げ強度 994MPa、JIS 破壊靱性値 5.47MPa m^{0.5}を示した。この値は国内外のサイアロンおよび窒化ケイ素文献値、カタログ値と比較しても遜色なく、品質の高さを裏付けている。

大型・形状品の焼結や量産を考えた場合、常圧焼結法が有利であり、かつ焼結温度が低いほど望ましい。そこで焼結条件を探索した結果、焼結時間の延長が

図3 1800°Cガス圧焼結 β-サイアロン焼結体の SEM 像

靱性向上にとりわけ有利であることがわかった。1700°Cx6h の常圧焼結品は 4 点曲げ強度 770MPa、JIS 破壊靱性値 4.7MPa m^{0.5}を示し、目標を達成した。

α-サイアロンは焼結時に α→β に相転移する。そこで焼結条件をコントロールしやすい放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) を利用した。その結果、低温かつ短時間の SPS により α 相を保持することが可能となり、目標値であるビッカース硬度 18GPa 以上を満足する焼結品が得られた。また、後述のように焼結助剤を選定すればホットプレス法でも硬度 18GPa を示す焼結品が得られた。

サイアロン種類の影響: β-サイアロンにおいて、z=0~1 の焼結体を調査した結果、曲げ強度は z=0.5 で最大を示した。靱性値は z=0 つまり窒化ケイ素組成に近いほど向上した。

Ca-α-サイアロン粉を焼結した場合、α→β 相への相転移が少ない。そこで Al₂O₃ 添加による焼結時の α→β 相への相転移量制御を試みた。Al₂O₃ 添加により α 率が単調に低下した。破壊靱性値、ビッカース硬度および曲げ強度への影響を調査した結果。ビッカース硬度は α 率 95% で最大値を示す一方、破壊靱性値および曲げ強度は α 率 60-80% で最大値を示した。これは等軸状の α 相から棒状の β 相への変化、それに伴う第 5 元素 (この場合 Ca) の粒界への析出に等が影響すると考えられる。

2-3 反応機構の解析とモデル化、応用製品の開拓

(1) サイアロン燃焼合成機構の解析

サイアロンの燃焼合成反応は、原料である Si および Al 粒子が窒素雰囲気下で反応し、系の温度が秒単位で常温→2000°C以上→冷却 (常温~200°C) に変化する中で進行する。そこで熱測定により反応系の温度や伝播速度を計測するとともに、X 線回折(XRD)により中間反応生成物を分析した。図 4 に β-サイアロン(z=1)原料粉体-アルミナの示差熱曲線を示す。アルミナはこの温度域では安定と考えられるため、図中に観測された 2 つのピークはサイアロン原料が化学反応を生じていることを示唆する。 ◇: Si △: SiO₂ ⊗: Al ☆: AlN ⊙: Al₂O₃ ●: β-Si₃AlON₇

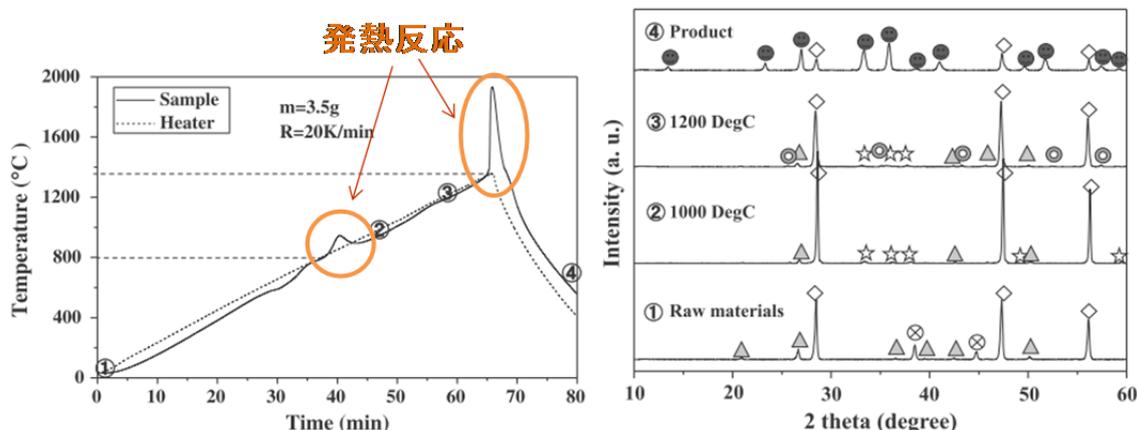


図5に図4①~④における時間・温度域にてサイアロン原料・中間生成物を取り出し、XRDを測定した結果を示す。

図4 サイアロン原料-アルミナの示差熱曲線

図5 図4①-④におけるサイアロン原料のXRD

最初の発熱ピークはAlの窒化反応、次の大きなピークはSiの窒化反応であり、これらに前後して次のような一連の反応を推定した；

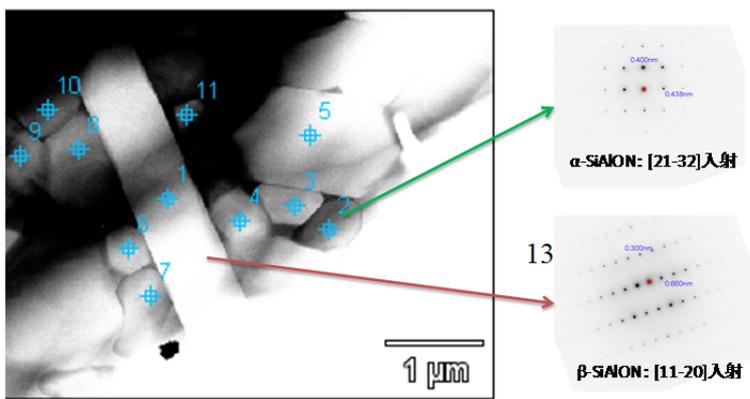


最初の発熱反応はアルミニウムの窒化反応(2)であり、XRD②においてAlピークは消失する。(2)の反応と並行してAlによるSiO₂の還元反応(3)が生じ、XRD③においてAl₂O₃ピークが認められる。最後に(4)式に示す大きな発熱反応を伴う窒化反応を生じ、熱電対で計測された温度は2000℃近くに達する。従来、系による発熱が1800K(2073℃)以上あれば合成反応は持続的に進むことが知られている。この温度域では反応式(5)の各物質は半溶融あるいは液相の過飽和状態になり、ここからSiAlONが析出すると推定される。

(2) 強度発現メカニズムの解析

材料中に存在する界面は、材料の諸特性を決定づける重要な因子である。ゆえに材料を高度に設計するためには界面構造を理解し、制御する方法を確立することが重要である。サイアロン焼結体には無数の結晶粒界が存在し、これら粒界が力学特性に大きな影響を及ぼすと予想される。マクロ的特性をミクロ組織と関連付けるためには多くの詳細な解析を必要とするが、第一歩として焼結品の微細構造を反射電子顕微鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。

一例として図6にCa-α-サイアロン焼結体の粒子1~11の点分析および電子線回折結果を示す。粒界はCaとOを主体とし、これにAlを含む成分より構成されていることがわかる。粒子2, 8, 10のCa濃度がそれ以外の粒子よりも高い。電子線回折より、Ca濃度が0.1at%と低く棒状を示す粒子1はβ-サイアロン、Ca濃度が1.7at%である粒子2はα-サイアロンであることが明瞭に識別できる。この他、焼結体の膨れ現象の観察、結晶構造モデルのシュミレーションと実際のHAADF-STEM像の比較等、事故解析や将来の材料設計につながる有益な知見を得ることができた。



各点の組成分析結果(原子%)

	N-K	O-K	Al-K	Si-K	Ca-K
I	23.86	3.77	12.63	59.61	0.13
2	23.46	0.88	10.37	63.54	1.74
3	27.98	3.60	10.82	57.42	0.18
4	24.34	3.61	11.25	60.49	0.30
5	21.10	3.18	13.65	61.86	0.22
6	20.50	2.88	11.98	64.29	0.35
7	19.49	3.15	12.05	65.08	0.24
8	21.60	0.42	10.71	65.46	1.80
9	25.38	3.25	12.39	58.68	0.30
10	20.76	2.04	9.80	66.22	1.18
11	22.42	2.68	11.00	63.59	0.32

図6 Ca- α -サイアロン焼結体の微細構造解析

(3) 燃焼合成機構のモデル化

燃焼合成法の数学的モデルは過去に幾つかの研究機関で開発されているが、サイアロンの合成反応は報告されていないようである。そこで円筒形坩堝に原料粉体を充填し、上部から着火した場合の火炎伝播の様子を2次元非定常熱伝導方程式によりモデル化することを試みた。モデルに必要なパラメータは文

献値を探し、活性化エネルギー等の不明な値は実験的に算出した。得られた結果は実際の合成に伴う熱伝達挙動とよい対応を示した。本モデルの精度を更に向上させることでサイアロン合成の最適条件の導出や製造時の問題解決に役立てていきたい。

(4) アルミダイカスト機構・周辺部品の試作

押出成形技術を用いてハニカム状焼結品を作製した。サイアロン粒子濃度やバインダを調整することでクラック無の焼結品が得られた。本品を切断・加工することで溶湯保温体およびアルミドロス捕捉ネットへの展開が期待される。そのためには形状焼結品製作に関する専門メーカーとの連携が不可欠であり、3-2節にて述べる。

β -サイアロン射出成形焼結品のアルミ溶湯浸漬試験の結果、浸漬50時間後も強度が低下しないことを確認した。Ca- α -サイアロン焼結品は良好な耐摩耗性および強酸や強アルカリ溶液中で安定であった。

(5) 応用案件の開拓、技術の権利化および公開

サイアロンの現行および期待される応用分野を市場および特許調査により分析した。粉体と焼結品分けられ、以下のようにまとめられる；

粉体：蛍光体、溶射材料、研磨助剤、電極材料

焼結体：精密部品・基板、ベアリングボール・軸受け、Al溶湯部材、超硬工具

7件の展示会に出展し、市場調査を行う一方、公立研究機関や川下企業にサイアロン粉体をサンプル提供し、新規応用案件の開拓を目指した。その結果、3社と秘密保持契約を締結し、共同研究を開始してきた。またサイアロン粉体を用いた溶射技術の開発は文科省プロジェクト(5年間)の1つに採択され、将来に向けた布石を築くことができた。

3年間のプロジェクトにおいて、14件の学会発表(うち3件は国際会議にて発表)、12報を英文雑誌に投稿した。50kg合成炉および改良希釈剤法によるサイアロン合成法はノウハウ性が強く、公開には不適と判断されたため、技術情報を記載した文書を公証人役場に登録した。

第3章 全体総括

3-1 研究開発の成果

燃焼合成法は自らの反応熱を駆動力として用いるユニークなプロセスであり、1970年初頭に旧ソ連の研究者によって発見されて以来、様々な材料の合成に利用され、プロセス自体も進化している。しかしながら、燃焼合成法の工業材料への応用に関する情報は圧倒的に少ない。3年間の研究開発の結果、バッチ式では最大規模である50kg炉を用いて未反応Siが0.1%以下の高品質サイアロン量産が可能なることを実証した。バッチ毎の成分ばらつき（ β サイアロンにおける z 値）もほとんどなく、高価な市販品に十分対応できる。残念ながら現行工程ではコストメリットを明確に打ち出すことができなかったが、量産機を導入した暁には「市価の1/2以下の製造原価」という挑戦も達成可能であることが示唆された。

サイアロンの窒化ケイ素と大きく異なる点は、その多様性である。 β -サイアロンについては z 値の調整、 α -サイアロンでは第5元素Mの種類とサイアロン母体の組成によって焼結品の材料特性をコントロールできることを示した。とりわけ本事業で開発したCa- α -サイアロンは、(i)Y₂O₃焼結助剤が不要、(ii)高い耐食性と耐摩耗性、(iii)焼結時の α 率の制御により、表面硬度と曲げ強度の調整が可能等の優れた特徴を有する。川下企業の反応も良好であり、今後の進展が期待される。また、 β -サイアロンは1700°C×6時間の常圧焼結で770MPa、JIS破壊靱性値4.7を示した。同じ粉体を用いて1600×6時間の常圧焼結で698MPaの曲げ強度が得られるとの報告⁴があり、高強度セラミックス製品の低コスト化に有用な指針となる。

燃焼合成反応は秒単位で室温から2000°C近くまで急激に上昇し、固相/液相/気相が混在した複雑系であるため不明な点が少なからずあり、制御の妨げとなっている。中間生成物のXRD分析と熱分析の結果から、少なくとも5つの吸熱および発熱反応から構成されると考えられる。これらを考慮した円筒型非定常熱伝導方程式の導出によるモデル化を試みた。得られた結果は実際の挙動と良い対応を示していた。今後は改良によりさらに精度を高め、窒素ガス圧力やスケールアップの影響等をモデル化できればかなり有力なツールになると期待される。

3-2 研究開発後の課題

焼結品製造工程の把握と連携：本事業の主目的はサイアロン粉体の量産である。しかし現在の主たる用途は焼結品である。焼結品は、粉体の造粒→成形→加工→焼結の後続工程を経て製品となり、これらの工程がコストや品質を大きく左右する。3年間の開発期間では十分なパートナーシップ構築に至らず、形状品の量産に至らなかった。今後は各工程の理解を深め、専門メーカーとの情報およびサンプル交換を活発にすることでものづくり体制を築いていきたい。

⁴ 近藤、堀田、大司：「 β サイアロン粉末の低温焼結と焼結体の特性」、日本セラミックス協会2014年会講演予稿集、1A21(2014)。

α-サイアロンの性能向上と差別化 : α-サイアロンは、第5元素Mを変えることでLED発光体材料、透過性セラミックスなど、機能材料としての活躍が期待される。これらセラミックス粉体は焼結品用と比較して重量当たり高い単価が期待できる反面、品質基準がより厳しくなる。この点で燃焼合成法が従来製法にどこまで近づけるのか、スケールアップとは異なった難しさがあり、解決のための方法論が必要であろう。

塩補助燃焼合成法の再検討 : 塩補助燃焼合成法は2-1節(3)で述べたように、幾つかの興味深い特徴を有する。本事業では時間の都合上、改良希釈法を優先したため、十分な検討ができなかった。最大の長所である微粉碎工程の簡素化を生かした後工程の構築が必要である。またアルカリ金属塩化物以外の無機塩の検討、サイアロン以外の燃焼合成法への適用など、色々な展開を試す価値のある手法と思われる。

3-3 今後の事業化展開

以下の4項目を中心に事業展開を考えています。

- (1) 量産ラインの完成＝製造原価低減活動。品質保証体制の確立。
セラミックス市場における、自社ブランドの構築により、サイアロン製造企業としての認知度の向上を目指していく事が必要である。
この際のポイントは、ビジネスパートナーとの連携に有ると考える。
また、サイアロンの市場としては、構造的な部分ではなく、機能材料としての用途開発になると予想される。例えば、蛍光材料である。ユーロビームを加えることにより、緑色に発色することは旧知の事実であるが、他のレア金属をドーピングした場合には、どのような発色になるかなどは、未開発である。単に、コストが低価格であることではなく、機能性を追求することで、より市場の認知度が上昇するものと考えている。
- (2) 短期・中期計画の策定。
経営上の課題からは、窒化物の市場の動向を見ながら、設備投資や目指す市場にマッチした物づくりが重要であろう。どのように良いものであっても、市場のニーズがなければ、経営が成り立たない。この視点では、窒化ケイ素、窒化アルミの特徴の一つである、熱伝導性の向上が欠かせないと考えている。
今や、多くの電子製品は、機能の向上と相まって、放熱性が重要なキーである。窒化ケイ素や窒化アルミは、放熱特性が高く、市場での評価も高い材料である。
- (3) 用途に応じたビジネスパートナーとの連携。
以上、述べてきたように、蛍光材料、放熱材料として、弊社の窒化物が有用であることに加えて、燃焼合成法では、かなりの種類の合成が可能である。北海道大学では、更に研究活動を活発に行い、国内企業の要望の高い物質の合成研究を推進するところである。しかし、一方、大学は研究機関であり、

民間企業ではないので、研究はしても事業は行わないことが鉄則である。そこで、弊社を仲介して、多くの特定物質希望企業とのれん会により、更に研究を推進する力になることが希望である。

(4) 燃焼合成法による無機化合物（窒化物に限らず）の合成技術の開発。

北海道大学・秋山研究室では、燃焼合成法による無機化合物の合成反応制御を研究テーマの一つにしている。窒化物、酸化物、窒酸化物、水素化物などである。この合成法の特徴は、多くの無機物の反応が発熱反応であることが重要な成立要件である。反応熱温度が1800K以上になる事が要件ですので、ここが判断基準になります。既に、リチウムイオン電池電極材、熱電変換材料、ペロブスカイト系誘電体などの開発を進めています。

4. 謝辞

本研究を3年間続けることが出来たのは、北大の秋山教授はじめ研究室の皆様の大きなバックアップがあった事を第1に上げたいと思います。ここに、改めて御礼申し上げます。

また、弊社の事業展開の将来性を見据えて頂き、サポイン事業に採択して頂きました北海道経済産業局製造産業課の皆様、その後、ご指導を頂きました関係の皆様、また、窓口業務を一手に引き受けて頂いた北海道発明協会の皆様、本当に有難うございました。御礼申し上げます。

今後は、北海道の製造企業として、早く一本立ちが出来る様に、頑張っ参ります。