Yb₂O₃-SiO₂ 系焼結助剤を用いたガス圧焼結 Si₃N₄ の高温特性の Yb₂O₃/SiO₂ モル比依存性

山本博一・秋山勝徳*・平田武彦**・村上勇一郎*

三菱重工(株)長崎研究所, 851-0392 長崎市深堀町 5-717-1

*三菱重工(株)先進技術研究センター, 236-8515 横浜市金沢区幸浦 1-8-1

**三菱重工(株)横浜研究所, 231-8715 横浜市中区錦町 12

Dependence of Yb₂O₃/SiO₂ Molar Ratio on High-Temperature Characteristics of Gas Pressure Sintered Si₃N₄

Hirokazu YAMAMOTO, Katsunori AKIYAMA,* Takehiko HIRATA** and Yuichiro MURAKAMI*

Nagasaki Research and Develop Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 5-717-1, Fukahori-cho, Nagasaki-shi 851-0392

*Advanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 1-8-1, Sachiura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236-8515

**Yokohama Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 12, Nishiki-machi, Naka-ku, Yokohama-shi 231-8715

High-temperature characteristics (especially high-temperature strength and oxidation resistance) of gas pressure sintered Si₃N₄ ceramics using Yb₂O₃-SiO₂ additives were evaluated. The high temperature characteristic of Si₃N₄ depended on the Yb₂O₃/SiO₂ molar ratio of additives. High 1500°C bending strength of 395 MPa was obtained for sintered bodies with 10.0 mass% addition of additives with Yb₂O₃/SiO₂ molar ratio of 1.0. Also, small weight change (13.2 g/m²) during oxidation at 1300°C for 300 h was obtained in this sintered body. This is considered to be due to the precipitation of Yb₄Si₂N₂O₇ and Yb₂Si₂O₇ phase in the grain boundary glass phase, as induced by a crystallization process.

[Received October 19, 2004; Accepted January 20, 2005]

Key-words : Silicon nitride, High-temperature strength, Grain-boundary phase

1. 緒 言

資源の乏しい我が国において省エネルギー化技術の開発は、二酸化炭素排出量削減による地球環境保全のためにも緊急かつ重要な課題である。この課題への対応策の一つとして、窒化ケイ素 (Si₃N₄) の優れた高温強さ、破壊靱性、耐熱衝撃性等を活かし、各種高温機器へ適用することにより機器効率向上を図る試みが多くなされている¹⁾。

Si₃N₄ の高温強さを向上させる手法として、固相温度の高いガラス相が粒界に生成する焼結助剤の適用、及び、粒界ガラス相の結晶化等が考えられている。Si₃N₄ の粒界ガラス相を構成すると考えられる多成分系の固相温度を表 1^{2)~6)} に示す。一般的な Si₃N₄ の焼結助剤である Y₂O₃-Al₂O₃ 系酸化物を用いた Si₃N₄ の粒界に生成する Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 系酸化物と比較して、Yb₂O₃-SiO₂ 系酸化物の固相温度は 310 K 高い。この Yb₂O₃-SiO₂ 系酸化物を Si₃N₄ の焼結助剤として用いることで高温特性の向上が期待できる。

Yb₂O₃-SiO₂ 系焼結助剤を用いた Si₃N₄ に関して、Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系の 2023 K での固相の相関係を Nishimura と Mitomo⁷⁾ が、この系の 1923 K での液相生成領域及び生成するガラス相の特性を Murakami ら⁸⁾ が明らかにしている。この系

の化合物の中で 2153 K と高い融点を有し、熱化学的特性が Si₃N₄ に近い Yb₄Si₂N₂O₇ に着目し、Nishimura ら⁹⁾ は、Yb₂O₃/SiO₂ モル比を 4 に固定した焼結助剤条件のホットプレス Si₃N₄ が、粒界相に Yb₄Si₂N₂O₇ が析出し 1500°C で 484 MPa の高い高温強さを有することを報告している。Park ら¹⁰⁾ は、Yb₂O₃ を焼結助剤としたホットプレス Si₃N₄ で粒界相への Yb₄Si₂N₂O₇ の析出を報告している。更に、Guo ら¹¹⁾ は、Yb₂O₃-SiO₂ 系焼結助剤を用いたホットプレス Si₃N₄ の高温破壊特性の評価結果を報告している。Si₃N₄-Yb₄Si₂N₂O₇ 組成の Si₃N₄ に関しては多くの研究がなされているが、Yb₂O₃-SiO₂ 系焼結助剤を用いた Si₃N₄ の高温特性に及ぼす Yb₂O₃/SiO₂ モル比の影響を検討した例はない。

Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系の状態図⁸⁾ より、液相は Yb₂O₃/SiO₂ モル比 4 (Yb₂O₃/SiO₂ 重量比 26.3) 以下の領域で生成するので、ガス圧焼結法により緻密な焼結体を得るための焼結助剤配合は Yb₂O₃/SiO₂ モル比 4 以下と考えられる。

そこで、本研究では、無加圧焼結が可能となる液相生成領域の Yb₂O₃/SiO₂ モル比配合とした Yb₂O₃-SiO₂ 系焼結助剤を用いた Si₃N₄ の高温特性向上のための焼結助剤条件を明らかにすることを目的として各種試験を実施した。具体的には、高融点酸化物である Yb₂SiO₅ 及び Yb₂Si₂O₇ を粒界相に析出させることによる高温特性向上を狙い、Yb₂O₃/SiO₂ モル比 1.0 以下で Yb₂O₃/SiO₂ モルを変化させた焼結助剤条件とし、焼結後に粒界相結晶化処理したガス圧焼結 Si₃N₄ の作製及びその高温特性 (高温強さ及び耐酸化性) の評価を行い、ガス圧焼結法に適した焼結助剤条件の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 原料粉末及び配合組成

用いた原料粉末は、宇部興産製 Si₃N₄ 粉末 SN-E10, 信越化学

Table 1. Solidus Temperature of Various Ceramics

Composition	Solidus Temperature (K)
Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ²⁾	1613
Yb ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ³⁾	1773
Er ₂ Si ₂ O ₇ -Al ₆ Si ₂ O ₁₃ -SiO ₂ ³⁾	1713
Yb ₂ O ₃ -SiO ₂ ⁴⁻⁶⁾	1923

Fig. 1. Phase diagram of the Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ and Yb₂O₃-SiO₂ system.

D: Yb₂Si₂O₇, J: Yb₄Si₂N₂O₇, M: Yb₂Si₃N₄O₃, OX: Si₂N₂O,
YS: Yb₂SiO₅, 2Yb₃Si: Yb₄Si₃O₁₂

Additive: ① Yb/Si 1.0 composition
② Yb/Si 0.5 composition
③ Yb/Si 0.4 composition
④ Yb/Si 0.1 composition

Yb₂O₃ 粉末 SU, 新日鉄化学製 SiO₂ 粉末エスコーツ M-1, である。

Yb₂O₃ を焼結助剤とした Si₃N₄ の緻密化及び α - β 転移は, Yb₂O₃-SiO₂ 系の共晶温度に対応する温度域から開始するとの報告があることから¹⁰⁾, 焼結助剤の Yb₂O₃/SiO₂ モル比は Yb₂O₃-SiO₂ 系状態図^{4)~6)} も参考にして決定した。図 1 に 1923 K での Si₃N₄-Yb₂O₃-SiO₂ 系状態図⁸⁾ 及び Yb₂O₃-SiO₂ 系状態図を示す。焼結助剤配合として, ① Yb/Si 1.0 配合 (Yb₂O₃/SiO₂ モル比 1.0), ② Yb/Si 0.5 配合 (同モル比 0.5), ③ Yb/Si 0.4 配合 (同モル比 0.408), ④ Yb/Si 0.1 配合 (同モル比 0.163) の 4 配合を選定した。この焼結助剤配合を図 1 の Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系状態図上に点線で, Yb₂O₃-SiO₂ 系状態図には矢印で示す。

① Yb/Si 1.0 配合

Yb₂O₃/SiO₂ モル比が 1.0 (Yb₂O₃/SiO₂ 重量比 6.57) の配合である。Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系状態図より 1923 K では Si₃N₄, Yb₂Si₃N₄O₃ 及び液相が共存し, Yb₂O₃-SiO₂ 系で最も融点が高く (2223 K), かつ固相温度も 2125 K~2153 K と高く, 優れた高温特性が期待できる配合である。

Table 2. Composition of Si₃N₄ Raw Powder

Additive	Composition (mass%)			Sintering additive (mass%)
	Yb ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	
① Yb/Si 1.0	8.53	1.30	90.0	10.0
	17.36	2.64	80.0	20.0
	26.04	3.96	70.0	30.0
	34.72	5.28	60.0	40.0
② Yb/Si 0.5	7.66	2.34	90.0	10.0
③ Yb/Si 0.4	7.31	2.69	90.0	10.0
④ Yb/Si 0.1	5.17	4.83	90.0	10.0
	15.5	14.5	70.0	30.0

② Yb/Si 0.5 配合

Yb₂O₃/SiO₂ モル比が 0.5 (Yb₂O₃/SiO₂ 重量比 3.27) で, Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系状態図より 1923 K では Si₃N₄ と液相が共存し, 焼結の容易性と優れた高温特性が期待できる配合である。

③ Yb/Si 0.4 配合

Yb₂O₃/SiO₂ モル比が 0.408 (Yb₂O₃/SiO₂ 重量比 2.71) である。Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系状態図より 1923 K では Si₃N₄ と液相が共存し, Yb₂O₃-SiO₂ 系の共晶組成と同じモル比を持つ配合で, 焼結性に優れると考えられる。

④ Yb/Si 0.1 配合

Yb₂O₃/SiO₂ モル比が 0.163 (Yb₂O₃/SiO₂ 重量比 1.07) で, Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系状態図より 1923 K では Si₃N₄, Si₂N₂O 及び液相が共存する配合である。また, Yb₂O₃-SiO₂ 系では 2 種類の液相が共存する不混和液相領域が存在し, 液相温度が最も低く焼結性に優れると考えられる。

焼結助剤配合を①~④の 4 種類とし, 焼結助剤添加量 10 mass% を基準とし, 一部 40 mass% まで添加量を変化させてガス圧焼結試験を行った。これらの各試料の原料配合を表 2 に示す。なお, Si₃N₄ 粉末に含まれる不純物 SiO₂ 量を定量化した結果, 不純物 SiO₂ 量は 2.12 mass% であったので, この値を基に添加する SiO₂ 量を決定した。

2.2 焼結体の作製・評価

各原料粉末を所定量秤量後, 分散媒の 1-ブタノールにポリエチレンアミン系高分子剤の分散剤とともに添加し, ボールミルによる湿式混合で約 170 h 分散・混合後, ロータリーエバポレーターを用いて乾燥し, 混合粉末を得た。混合粉末を乳鉢で解砕後, 90 メッシュのふるいを通し, 圧力 39.2 MPa で一軸成形後, 圧力 392 MPa の条件で冷間等方圧成形を行い, $\phi 60$ mm $\times$ 6 mm の円盤状の成形体を得た。成形体を窒素ガス圧 0.58 MPa の雰囲気下, 焼結温度 1800~2000°C で 4 h 保持の条件でガス圧焼結を行った。焼結終了後に炉冷することなく, Yb-Si-O-N 系のガラスの特性評価結果から明らかになっているガラス相の結晶化開始温度⁸⁾をもとに, 結晶核生成処理として 950°C で 10 min 保持, その後結晶核成長熱処理として 1200°C で 4 h 保持する粒界相結晶化熱処理を, すべての試料について行った。

焼結体の評価は, アルキメデス法によるかさ密度測定, 光学顕微鏡による組織観察, X 線回折法 XRD による生成相の同定を行った。曲げ強さは JIS R1601 に準拠した試験片を用い, 大気中で室温, 1300°C, 1400°C 及び 1500°C の各温度で 4 点曲げ強さ試験を行った。耐酸化性の評価は, JIS R1601 に準拠した試験片を大気中, 1300°C で 300 h 保持した後の重量変化により評価した。

Fig. 2. Amount of additive dependence of relative density.
(Additive: ① Yb/Si 1.0 composition)

Fig. 3. Temperature dependence of the bending strength.
(Additive: ① Yb/Si 1.0 composition)

3. 結果及び考察

3.1 高温特性評価

3.1.1 高温強さ評価

① Yb/Si 1.0配合

焼結助剤添加量10 mass%で、1800~2000°Cの温度で焼結した Si_3N_4 の光学顕微鏡による気孔分布観察を行った。この組成は $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系での固相温度が高いため Si_3N_4 の焼結性が低下し、1800°Cで焼結した Si_3N_4 には多数の気孔が残存していた。2000°Cで焼結した Si_3N_4 では、1800~1900°Cで焼結した Si_3N_4 と比較して気孔量の減少が認められたので、焼結温度を2000°Cとした。焼結助剤添加量を10~40 mass%と変化した条件で焼結した Si_3N_4 の相対密度の焼結助剤添加量依存性を図2に示す。焼結助剤添加量10 mass%の条件で相対密度が99.0%と最も緻密化し、焼結助剤添加量30 mass%で少し高い相対密度となるが、焼結助剤添加量が増すに従って相対密度が低下する傾向が認められた。

曲げ強さの温度依存性評価結果を図3に示す。焼結助剤添加量10 mass%とした Si_3N_4 は、室温の曲げ強さが498 MPa、1400°Cの曲げ強さが510 MPaと強さの低下は認められない。1500°Cでは曲げ強さが395 MPaと若干低下するが、1500°Cにおいても高い高温強さを有することが明らかとなった。室温強さは相対密度の焼結助剤添加量依存性の傾向と一致して、焼結助剤添加量30 mass%の Si_3N_4 が540 MPaと高い値となったが、焼結助剤添加量が20, 40 mass%の Si_3N_4 では、室温強さが390 MPa程度

Fig. 4. Temperature dependence of the bending strength.
(Additive: ② Yb/Si 0.5 composition
③ Yb/Si 0.4 composition
④ Yb/Si 0.1 composition)

の低い値であった。焼結助剤添加量が20 mass%以上の Si_3N_4 の1400°Cでの曲げ強さは295~340 MPa程度の低い値であった。

② Yb/Si 0.5 配合

この焼結助剤を用いて焼結した Si_3N_4 の光学顕微鏡による組織観察を行った結果、高い焼結温度で焼結を行った Si_3N_4 には異常粒成長が認められた。そこで、① Yb/Si 1.0配合と比較して低い焼結温度で焼結を行った。この結果、焼結助剤添加量10 mass%、1850°Cで焼結した Si_3N_4 が、相対密度98.5%と最も緻密化した。

この条件の Si_3N_4 の曲げ強さの温度依存性を図4に示す。室温で510 MPa、1400°Cで495 MPaと1400°Cまでは曲げ強さを維持するが、1500°Cで曲げ強さ295 MPaと急激に強さが低下した。

③ Yb/Si 0.4 配合

この配合は $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系での固相温度が低いため低温での焼結が可能であり、焼結助剤添加量10 mass%の条件で焼結温度1800°Cとした Si_3N_4 は相対密度が99.7%まで緻密化した。

この Si_3N_4 の曲げ強さの温度依存性を図4に示すが、ほぼ理論密度まで緻密化しているにもかかわらず、室温強度さが363 MPaと低い結果となった。更に、1400°Cで302 MPa、1500°Cで292 MPaと低い曲げ強さであった。

④ Yb/Si 0.1 配合

$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で不混和液相が存在する配合で、液相の種類により Si_3N_4 の液相への溶解度や粘度等の特性が異なるため、 $\alpha\text{-}\beta$ 転移や焼結挙動はより複雑になると考えられる。

焼結助剤量を10 mass%、30 mass%とした Si_3N_4 を作製し、光学顕微鏡による気孔分布観察を行った。この結果、微細な気孔が残存する組織であるが、焼結温度を2000°Cとした Si_3N_4 は、1900°Cで焼結したものと比較して微細な気孔が消失する傾向が認められた。相対密度は両者とも99.0%と十分に緻密化したので、焼結温度を2000°Cとした Si_3N_4 の評価を行った。

曲げ強さの温度依存性を図4に示すが、室温強さは460~520 MPaと① Yb/Si 1.0配合の Si_3N_4 と同程度の値であった。しかし、高温強さは、焼結助剤添加量10 mass%の Si_3N_4 は1300°Cで曲げ強さが375 MPaと低下した。焼結助剤添加量30 mass%の Si_3N_4 では1400°Cまで450 MPa程度の強さを保持するが、1500°Cでは285 MPaと曲げ強さが低下した。

3.1.2 耐酸化性評価

各焼結助剤系で焼結助剤添加量を10 mass%とした Si_3N_4 を、1300°Cで300 h 大気中に保持する条件で酸化増量を測定した結

Table 3. Weight Change of Si₃N₄ Ceramics after Oxidation at 1300°C

Additive	Composition (mass%)			Weight change during oxidation (g/m ²)
	Yb ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	
①Yb/Si1.0	8.53	1.30	90.0	13.2
②Yb/Si0.5	7.66	2.34	90.0	28.1
④Yb/Si0.1	5.17	4.83	90.0	25.8

Table 4. Phase of Si₃N₄ Ceramics Detected by XRD

Additive	Composition (mass%)			Phase detected by XRD	Precipitated phase assumed from phase diagram
	Yb ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄		
①Yb/Si1.0	8.53	1.30	90.0	β -Si ₃ N ₄ Yb ₂ Si ₂ O ₇ Yb ₄ Si ₂ N ₂ O ₇	Yb ₂ SiO ₅
②Yb/Si0.5	7.66	2.34	90.0	β -Si ₃ N ₄ Yb ₄ Si ₂ N ₂ O ₇	Yb ₂ Si ₂ O ₇
③Yb/Si0.4	7.31	2.69	90.0	β -Si ₃ N ₄	Yb ₂ Si ₂ O ₇ Si ₂ N ₂ O
④Yb/Si0.1	5.17	4.83	90.0	β -Si ₃ N ₄	Yb ₂ Si ₂ O ₇ Si ₂ N ₂ O

Fig. 5. Phase relation of Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ system. D: Yb₂Si₂O₇, J: Yb₄Si₂N₂O₇, M: Yb₂Si₃N₄O₃, Ox: Si₂N₂O, YS: Yb₂SiO₅

Additive: ① Yb/Si 1.0 composition
 ② Yb/Si 0.5 composition
 ③ Yb/Si 0.4 composition
 ④ Yb/Si 0.1 composition

果を表3に示す。なお、③ Yb/Si 0.4配合の試料は緻密化しているが、室温強さが低いため耐酸化試験は実施しなかった。

① Yb/Si 1.0配合の試料は、酸化増量が13.2 g/m²と優れた耐酸化性を示した。② Yb/Si 0.5配合の Si₃N₄ は相対密度が98.5%までしか緻密化していないため、酸化増量は28.1 g/m²とかなり大きい値となった。④ Yb/Si 0.1配合の Si₃N₄ は、相対密度が99.0%まで緻密化しているにもかかわらず、酸化増量は25.8 g/m²と① Yb/Si 1.0配合の Si₃N₄ と比較すると、耐酸化性に劣る結果となった。

3.2 粒界析出結晶相と高温特性の関係

各焼結助剤配合で、焼結助剤添加量10 mass%とした Si₃N₄ の生成相を XRD により同定した結果を表4に示す。粒界相の結晶化処理により析出する結晶相を検討するために、結晶化処理温度に近い温度である1523 Kでの Yb₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ 系状態図を作成した。この結果を図5に示すが、Nishimura と Mitomo⁷⁾

Table 5. Properties of Si₃N₄ Ceramics

Additive	Phase detected by XRD	Bending Strength (MPa)				Weight change during oxidation (g/m ²)
		R. T.	1300°C	1400°C	1500°C	
①Yb/Si1.0	β -Si ₃ N ₄ Yb ₂ Si ₂ O ₇ , Yb ₄ Si ₂ N ₂ O ₇	498	-	510	395	13.2
②Yb/Si0.5	β -Si ₃ N ₄ , Yb ₄ Si ₂ N ₂ O ₇	510	-	495	295	28.1
③Yb/Si0.4	β -Si ₃ N ₄	363	-	302	292	-
④Yb/Si0.1	β -Si ₃ N ₄	520	375	410	-	25.8

及び Hoffmann と Petzow¹²⁾の報告と一致している。図5には、焼結助剤配合を点線で示し、この状態図から推定される析出結晶相を併せて表4に示した。① Yb/Si 1.0配合の Si₃N₄ では、Yb₂SiO₅の析出が予想されるが、同定された結晶相は β -Si₃N₄、Yb₂Si₂O₇、Yb₄Si₂N₂O₇であった。② Yb/Si 0.5配合の Si₃N₄ は、Yb₂Si₂O₇の析出が予想されるが、同定された結晶相は β -Si₃N₄ 及び Yb₄Si₂N₂O₇であった。③ Yb/Si 0.4配合の Si₃N₄ は、Yb₂Si₂O₇ 及び Si₂N₂Oの析出が予想されたが、同定された結晶相は β -Si₃N₄のみであった。この配合は、Yb₂O₃-SiO₂系の共晶点となる配合であり、共晶点配合のガラスは最も安定であり、結晶化速度が遅いために、結晶化熱処理を行ったにもかかわらず、結晶相が析出しなかったものと考えられる。④ Yb/Si 0.1配合では、③配合と同様に Yb₂Si₂O₇ 及び Si₂N₂Oの析出が予想されたが、同定された結晶相は β -Si₃N₄のみで、結晶相の弱い回折ピークは認められたが同定できなかった。今回作製した Si₃N₄の粒界に析出する結晶相は状態図から予測されたものとは一致しない結果となった。これは、焼結体の粒界での結晶化挙動は複雑であること、また、今回作製した Si₃N₄は比較的焼結助剤添加量の少ない条件であり、局所的な組成の不均質性等の影響を受けたこと等によると考えられる。今後は、詳細な粒界析出相の同定及び析出形態の解析を行う必要がある。

焼結助剤添加量10 mass%の Si₃N₄で、同定された結晶相、高温強さ特性及び耐酸化性の評価結果をまとめて表5に示す。粒界相に融点が2153 Kである Yb₄Si₂N₂O₇が析出している①及び②の焼結助剤配合の Si₃N₄が、1400°Cで高い曲げ強さを有している。Yb₄Si₂N₂O₇に加えて融点が2123 Kの Yb₂Si₂O₇が析出した① Yb/Si 1.0配合の Si₃N₄は、Yb₄Si₂N₂O₇のみが析出した② Yb/Si 0.5配合の Si₃N₄に比較して高い1500°C曲げ強さを有し、また、耐酸化性にも優れる結果となった。① Yb/Si 1.0配合と② Yb/Si 0.5配合の Si₃N₄は焼結温度の違いから組織も異なると考えられるが、耐酸化性は組織よりも酸素や窒素イオンの拡散経路となる粒界ガラス相量に依存することから、①Yb/Si 1.0配合の Si₃N₄の優れた高温特性は、Yb₄Si₂N₂O₇に加えて Yb₂Si₂O₇の析出により、残存する粒界ガラス相量が減少したこと起因すると考えられる。結晶相の析出が認められない③、④配合の Si₃N₄は、高い固相温度となる Yb₂O₃-SiO₂系焼結助剤を用いたにもかかわらず、1400°Cで曲げ強さが低下した。しかし、③ Yb/Si 0.4配合の Si₃N₄の1500°C強さは292 MPaと低いが、1500°C強さ保持率(室温強さ/1500°C強さと定義)は、80%であり① Yb/Si 1.0配合の Si₃N₄の値79%と同程度の値である。③ Yb/Si 0.4配合の Si₃N₄は Yb₂O₃-SiO₂系の共晶点配合であることから、粒界に存在する Yb-Si-O系ガラスの構造が強固になりガラス相の粘度も高いと予想され¹³⁾、粒界への結晶相の析出がなくても1500°C強さ保持率が高くなったものと考えられる。この配合の Si₃N₄は室温強さも低く、焼結条件及び結晶化処理条件の適正化を図ることにより高温強さ向上の可能性があると考えられる。

Yb_2O_3 - SiO_2 系焼結助剤を用いたガス圧焼結 Si_3N_4 は、焼結助剤配合によっては高温強さに優れるが、室温強さが 500 MPa 程度であり、 Y_2O_3 - Al_2O_3 系焼結助剤を用いたガス圧焼結 Si_3N_4 に比較して低い値である。これは、 Yb_2O_3 - SiO_2 系の固相温度が高いことにより焼結性が低下したためと考えられ、さらに焼結条件の適正化が必要である。

4. 総 括

無加圧焼結が可能となる液相生成領域の配合とした Yb_2O_3 - SiO_2 系焼結助剤を用いた Si_3N_4 の高温特性向上のための最適な焼結助剤条件を検討することを目的として、焼結助剤の Yb_2O_3 / SiO_2 モル比を変化させたガス圧焼結 Si_3N_4 の高温強さ特性及び耐酸化特性の評価を行い、以下の結果を得た。

(1) ① Yb/Si 1.0 配合 (Yb_2O_3 / SiO_2 モル比が 1.0)、② Yb/Si 0.5 配合 (Yb_2O_3 / SiO_2 モル比が 0.5)、③ Yb/Si 0.4 配合 (Yb_2O_3 / SiO_2 モル比が 0.408)、④ Yb/Si 0.1 配合 (Yb_2O_3 / SiO_2 モル比が 0.163) の 4 条件の焼結助剤配合で、ガス圧焼結 Si_3N_4 の作製とその高温特性の評価を行った。この結果、① Yb/Si 1.0 配合、焼結助剤添加量 10 mass% の条件で、最も高温特性の優れた Si_3N_4 が得られ、その特性は、1400°C の曲げ強さが 510 MPa、1500°C の曲げ強さが 395 MPa、1300°C × 300 h の酸化処理後の酸化増量は 13.2 g/m² であった。

(2) Si_3N_4 の生成相を同定した結果、① Yb/Si 1.0 配合では粒界相に高融点の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の析出が認められ、これらの結晶相の析出及び結晶相析出による粒界ガラス相の低減により優れた高温特性が発現したのと考えられる。

(3) ② Yb/Si 0.4 配合は、室温強さが低い、1500°C 強さ保持率が 80% と高い結果となった。これは、この配合が Yb_2O_3 - SiO_2 系の共晶点配合であることから、粒界の Yb-Si-O 系ガラスの粘度も高いと予想され、粒界への結晶相の析出がなくても 1500°C 強さ保持率が高くなったのと考えられる。焼結条件及

び結晶化処理条件の適正化を図ることにより高温強さ向上の可能性があると考えられる。

(4) 今後は、粒界析出相の同定及び存在形態の解析、及び、 Si_3N_4 粒子形態等の組織観察を行い、ガス圧焼結条件の適正化を図っていく必要がある。

References

- 1) Mitomo, M. and Tajima, Y., *J. Ceram. Soc. Japan (Sera-mikkusu Ronbunshi)*, Vol. 99, pp. 1014-1025 (1991).
- 2) Murakami, Y. and Yamamoto, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Sera-mikkusu Ronbunshi)*, Vol. 99, pp. 215-221 (1991) [in Japanese].
- 3) Murakami, Y. and Yamamoto, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 101, pp. 1101-1106 (1993).
- 4) Toropov, N. A. and Bondar, I. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd Khim. Nauk*, No. 8, pp. 1372-1372 (1961).
- 5) Toropov, N. A., Bondar, I. A. and Galakhov, F. A., *Trans. Intern. Ceram. Congr. 8th Copenhagen*, pp. 87-87 (1962).
- 6) Toropov, N. A. and Bondar, I. A., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, pp. 1280-1280 (1961).
- 7) Nishimura, T. and Mitomo, M., *J. Mater. Res.*, Vol. 10, pp. 240-242 (1995).
- 8) Murakami, Y., Akiyama, K. and Yamamoto, H., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 15, pp. 1271-1272 (1996).
- 9) Nishimura, T., Mitomo, M. and Suematsu, H., *J. Mater. Res.*, Vol. 12, pp. 203-209 (1997).
- 10) Park, H., Kim, H.-E. and Niihara, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, pp. 750-756 (1997).
- 11) Guo, S., Hirosaki, N., Yamamoto, Y., Nishimura, T. and Mitomo, M., *J. Mater. Res.*, Vol. 16, pp. 3254-3261 (2001).
- 12) Hoffmann, M. J. and Petzow, G., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 287, pp. 3-14 (1993).
- 13) Yamamoto, H., Akiyama, K., Hirata, T. and Murakami, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 154-160 (2005) [in Japanese].