Si₃N₄ 中の α 分率簡易定量法

鈴木和夫・管野善則

(名古屋工業技術試験所)

(1983年6月17日受付)

A Conventional Determination of α -Phase Fraction in Si₃N₄

Kazuo SUZUKI and Yoshinori KANNO

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received June 17, 1983]

Key-words: Conventional determination, Phase content, Si₃N₄, X-ray diffraction

1. 緒 言

窒化ケイ素 (Si₃N₄) 原料粉末は、焼成時に α 相から β 相に転移することが知られている。そのことが焼結現象に効果があるということから高 α 分率原料の開発が行われている。この場合 α 分率の測定が必要となるが、一般に行われている方法は最も簡便な回折ピーク強度比 ($I_\alpha/(I_\alpha + I_\beta)$) が α 分率に等しいと考えている方法である。しかしながら、この定量法は Gazzara ら¹⁾の結果からも分るように物理的根拠が薄く、相対的な多少を示すに限られ、測定数値の信頼性はない。適当な方法がないことから、Si₃N₄ の場合の単一相の試料が得られ難く校正できないことからピーク強度比が用いられる理由となっている。

本研究で X 線パラメーターを用いず β 単一相を添加する方法で α 分率を求めること、及び、更に簡便な定量式を得ることができたのでそれを報告する。

2. α 分率定量方法の検討

Si₃N₄ の α 相、 β 相は格子定数に大差なく、回折面の α 値が違っているのみで、吸収係数等のパラメーターにおいてもほとんど差がないと考えてよい。そこで、一つの仮定を基に、次のような解析を行い、各結晶相の比率と X 線回折強度比の関係を検討した。

測定しようとする Si₃N₄ (α 分率: R_α [未知] ($\times 100\%$)) 供試料 w_s (g) と標準 β -Si₃N₄ (β 分率: 100%) 試料 w_β (g) が混合されている場合、添加量比 $w_r (= w_\beta/w_s)$ における混合試料中の α 分率 r_α は $r_\alpha = R_\alpha/(1 + w_r)$ で表される。一方、このときの X 線回折強度 (積

分強度) 比 $I_{r\alpha}$ を $I_{r\alpha} = I_\alpha/(I_\alpha + I_\beta)$ と定義する¹⁾。一定量の単一相 α -, β -Si₃N₄ に対する X 線回折強度をそれぞれ $I_{\alpha 100}$, $I_{\beta 100}$ とおいたとき、 α 分率 r_α の混合物一定量に対して X 線回折強度は $I_\alpha = r_\alpha \cdot I_{\alpha 100}$, $I_\beta = (1 - r_\alpha) \cdot I_{\beta 100}$ で観測されると仮定すると、上述で定義した X 線回折強度比 $I_{r\alpha}$ は

$$I_{r\alpha} = \frac{1}{1 + (1/r_\alpha - 1) \cdot I_{r100}} \quad (1)$$

で表される。ここで、 $I_{r100} = I_{\beta 100}/I_{\alpha 100}$ である。この (1) 式に β -Si₃N₄ 添加の r_α を代入して整理すると、

$$\frac{1}{I_{r\alpha}} = \frac{I_{r100}}{R_\alpha} \cdot W_r + I_{r100} \left(\frac{1}{R_\alpha} - 1 \right) + 1 \quad (2)$$

となり、先に定義した X 線回折強度比 $I_{r\alpha}$ の逆数と、供試料に対する β -Si₃N₄ 添加量の比 W_r との間には直線関係が存在することが分る。したがって、添加量比を変化させ (2) 式の直線のこう配及び切片を求め、それらを C_1 , C_2 とすると $R_\alpha = (C_1 - C_2 + 1)/C_1$ となり、供試料の α 分率を求めることができる。

更に、(1) 式で分るように、仮想 X 線回折強度比 I_{r100} を介して、 α 分率と X 線回折強度比 $I_{r\alpha}$ には一義的な関係がある。(1) 式を r_α について整理すると、

$$r_\alpha = \frac{I_{r\alpha} \cdot I_{r100}}{1 - I_{r\alpha} \cdot (1 - I_{r100})} \quad (3)$$

となり、前述のようにして (2) 式の関係から求めた C_1 , C_2 から、 $I_{r100} = C_1 - C_2 + 1$ であるから、一度求めた仮想 X 線回折強度比を用いて (3) 式から $I_{r\alpha}$ を測定して α 分率を求めることが可能である。

3. 実験結果及び検討

供試料 Si_3N_4 に標準 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を添加した場合の、添加量比 w_r に対する X 線回折強度比 $I_{r\alpha}$ の関係を示したのが図 1 である。試料重量は約 0.6 (g) で、乳鉢で 30 分混合した。X 線回折強度の測定条件は $\text{CuK}\alpha$, 40 kv, 100 mA, スリット系 $1^\circ\text{-}1^\circ\text{-}0.15$ mm, モノクロメーター (0.3 mm), フルスケール 4000 c.p.s. 時定数, 1 s, 走査速度 $1/4$ deg/min, チャートスピード 20 mm/min 行った。測定に用いた回折ピークは, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ で (102) 面, (210) 面, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ では (101) 面, (210) 面とし, 各回折ピークについてチャートを切りぬき, それぞれの重量を測定し, それを X 線回折強度とし次式により X 線回折強度比を求めた。

$$I_{r\alpha} = \frac{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)}}{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)} + I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}} \quad (4)$$

図 1 から, (2) 式の関係が良く成り立つことが分り, 仮定や X 線回折に関するパラメーターに対する考察が妥当であるといえる。1 次相関係数は 0.9999 である。最小自乗法で処理した結果, α 分率は $86.2 (\pm 0.7) \%$ と測定された。

一方, 仮想 X 線回折強度比 I_{r100} は, 実験で測定したそれぞれ 2 本の回折線に対し, $1.898 (\pm 0.014)$ である。この値を用いて, 回折強度比から (3) 式で求めた計算

Fig. 1. Relationship between weight ratio w_r and reciprocal of integrated intensity ratio $I_{r\alpha}$.

Fig. 2. Experimental data corrected by using $R_\alpha = 0.862$ and calculated curve on the basis of $I_{r100} = 1.898$.

値と供試料 Si_3N_4 の α 分率を測定された 86.2 % として重量から校正した実験値を示したのが図 2 である。図 1 の結果から予測されるように計算値と校正実験値は良く一致しているのが分かる。また, 一般に用いられている α 分率は図中の直線で求められており, 大きなところでは 15 % 以上の違いが存在することが分る。本方法での誤差の主因は X 線回折強度の測定にあると考えられ, $I_{r\alpha}$ の測定精度を上げるにより更に測定精度の向上が期待できる。

4. 結 言

- 1) α 分率を標準 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 添加法で X 線回折法により, 測定精度 $\pm 0.7 \%$ で求めることができた。
- 2) 仮想 X 線回折強度比 I_{r100} を導入し, X 線回折強度との分率の関係が求められ, これを用いて簡易に α 分率を測定することができる。

謝 辞 本研究を遂行するに際し, 有益な助言を頂いた当所第 4 部第 1 課・斉藤和雄氏, 第 5 部第 4 課・桑原好孝氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) C.P. Gazzara and D.R. Messier, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 777-80 (1977).