焼結前の窒化ケイ素粉体の物理・化学的評価

管野善則

(名古屋工業技術試験所)

Physico-Chemical Characteristics of Si_3N_4 Powder before Sintering

Yoshinori KANNO

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

Physico-chemical properties of Si_3N_4 powders were investigated with reference to grain growth behavior. The results obtained are as follows:

- (1) *The heat of immersion, one of the measures for the surface activity of powder, had no connection with the grain growth.*
- (2) *The powder having a large lattice strain showed a large heat of immersion.*
- (3) *Migration of surface atoms occurred from ca. 1450°C, and the rearrangement of particles took place, resulting in the crystallite growth.*
- (4) *The rate of β phase formation was independent of the β content in the original powder.* [Received October 31, 1985]

Key-words: Silicon nitride powder, Activity of ceramic powder, Heat of immersion, Surface energy

1. 緒 言

新素材の注目の的として Si_3N_4 , SiC を代表とする非酸化物系セラミックスの開発が産学官において盛んに進められている。しかし工業材料としてのセラミックスに対する要求はますます高度化する一方であり、セラミックスが本来保有する高機能を十分に発揮していないのが現状である。セラミックスの高機能を完全に引き出し、信頼性における工業材料を供給するためには、克服しなければならない課題が多数残っている。その中でセラミックスの原料粉末はその根源をなすものであり、易焼結性と観点から原料粉末の特性を吟味することが最重要課題と考えられる。原料の吟味を終えたのちに、その知見をもとに種々の焼結法に関する研究が始動するのが本来の姿であると思われる。

そのような考えに基づいて、最近、 Si_3N_4 , SiC 粉体の表面性状の物理化学的側面からのキャラクターゼーションや表面処理効果に関する研究が多数報告されるようになった^{1)~5)}。非酸化物系セラミックス原料の理想的粉体の条件が Bowen らにより提唱され、一般的に次の諸点が受け入れられている。(1) 微細粒子である、(2) 酸素を含有しない、(3) 粒径分布が狭い、(4) 等軸粒子である、(5) 結晶相が制御されている、(6) 組織(純度、化学量論性)が制御されている^{6), 7)}。

本研究ではこれらの要点を更に掘り下げ、 Si_3N_4 を代表例として焼結前の非酸化物粉体の満たすべき条件の把握を試みたものである。

2. 実 験

2.1 試料

Si_3N_4 粉体は化学的不純物量が少なく、また α 相に富む高純度品を 3 種選択し、Hermann C. Starck 製の LC10, H1 及び東芝製のものを使用した。

2.2 粉体物性測定

(1) 浸漬熱及び比表面積

双子型恒温壁熱量計(東京理工製, TIC-22I)を用いて、30°C における Si_3N_4 粉体のトルエンへの浸漬熱を測定した。既知量の試料(50~90 mg)はガラスアンブル中で、120°C、 10^{-5} Torr 以上の真空中で 2 h 脱気処理したのち、アンブルを封じ、熱量計にセットした。系内の熱平衡がえられたのち、アンブルを破壊して浸漬熱を測定した。浸漬熱の算出に用いられる粉体の比表面積は、200°C で脱気処理したのち、液体窒素温度におけるクリプトンガス吸着による BET 法により算出した。

(2) 格子内残留ひずみ

粉体内部に残留する格子ひずみは理学電機ロータールックス(RU200)を用い、加速電圧 40 kV、電流 100 mA、ゴニオ走査速度 0.25 (°/min) の条件下でシリコンを標準として粉末 X 線回折パターンを測定し、その回折パターンの幅の広がりから Hall の式を適用して算出し、内部蓄積エネルギーの代用とした。測定法の詳細は別報⁸⁾に記した。

(3) 粒子形状

透過型電子顕微鏡(TEM) JEM-200CX (日本電子製)

を用いて、200 kV, 135 μ A で粒子形状の観察を行った。

(4) 加熱処理による粒子特性の変化

炭化ケイ素発熱体電気炉を用いて、試料をカーボンシートに包み、カーボンのつぼ中で、アルゴン（純度 99.9995%）気流中、1250°~1730°C の各温度に 1 h 保持し、アニーリング処理をした粉体の比表面積の減少、格子ひずみ、結晶子径の変化及び粒子形状の変化を測定・観察した。

2.3 成形

試料を 1.5 g 採取し、ベークライトで内張りした 11 ϕ の金型に充てんし、0.9 t/cm² で予備成形したのち、ペレットを静水圧プレス機により 2 t/cm² の圧力で 1 分間保持し、ラバープレスした。成形体の生かさ密度は試料の直径・高さをそれぞれ、ノギス、マイクロメーターで測定し算出した。

3. 結果及び考察

3.1 表面活性

粉体材料表面の活性化度をエネルギー的に解明する手段として熱測定が用いられ、エンタルピー変化を直接測定する浸漬熱が多く用いられる。浸漬熱は固体を液中に浸漬した際の固体表面の消失と同時に固-液界面の生成に伴うエネルギー変化であり、本研究では粉体表面の活性化度の尺度とした。

3 種類の α -Si₃N₄ 粉体のトルエン液中における浸漬熱を測定し、恒温壁熱量計における ΔT - t 曲線を図 1 に示し、更に浸漬熱及び比表面積の値を表 1 に示した。

図 1 より、各々の α -Si₃N₄ の発熱パターンは特徴的な変化を示し、LC10 においてはパターンから判断すると

瞬間可逆吸着による発熱のみが観察され、素早く熱平衡に達した。一方東芝製の粉体の場合、初期の瞬間可逆吸着による発熱は微少であるが、遅い活性化吸着がじわじわ進行し、結果的に高い浸漬熱の値を示した。H1 においては瞬間可逆吸着と活性化吸着の重ね合わせによる発熱パターンを示した。結果的に、浸漬熱の序列は東芝 > H1 > LC10 の順と考えられ、また比表面積の序列は LC10 > H1 > 東芝であった。

3.2 格子ひずみと結晶子径

一般に粉体の特徴の一つは粉体の生成過程に強く依存する多くの欠陥を含んでいることであり、非常に大きな構造上のひずみをもつことである。この構造ひずみは粉体の物性値に少なからず影響を与え、粉体特性を評価する場合には構造ひずみの度合を示すことが必要である。ここでは粉体の構造上のひずみを表すパラメーターとして格子ひずみを採用した。

Hall プロットより算出した格子ひずみと結晶子径を表 1 に併記した。結晶子径の大小は BET による比表面積の大小とよく対応し、格子ひずみの大きい試料ほど高い浸漬熱の値が得られ、表面の活性化度が高くなる傾向がみられた。

一般に、X 線で得られるデータは表面層より深く入った領域の情報であり、浸漬熱のデータは表面第 1 層の情報と考えられる。したがって上記の格子ひずみの序列と浸漬熱の序列との対応関係は表面層近傍の乱れが、表面第 1 層より内部にある程度連続的に変化していることを暗示している。

3.3 加熱による粉体性状の変化

焼結性に関する基礎資料を蓄積するために、未成形粉

Fig.1. ΔT - t curve of twin isoperibol calorimeter.

Table 1. Specific surface area, heat of immersion into toluene, and crystallite size and lattice strain determined by the Hall's equation.

ORIGINAL POWDER	SPECIFIC SURFACE AREA (M ² /G)	HEAT OF IMMERSION (J/M ²)	CRYSTALLITE SIZE (NM)	LATTICE STRAIN (-)
LC 10	14.24	0.9	94	≈ 0
H 1	8.89	2.4	102	6×10^{-5}
TOSHIBA	7.93	3.6	107	7.9×10^{-4}

Fig. 2. Variation of specific surface area with annealing temperature.

体の加熱処理による性状変化を追求した。

図2にアニーリング処理によるクリプトン吸着より算出した比表面積の変化を示した。3種の α -Si₃N₄ ともに1450°C 付近から急激な比表面積の減少を示し、この温度で著しい表面付近での物質移動の助長がみられた。また比表面積の減少速度はLC10が最大であり、以下、H1、東芝の順であった。この比表面積の減少率と表1の浸漬熱あるいは格子ひずみの大きさとの間には相関関係が存在せず、未成形粉体の粒成長を律しているパラメーター

Fig. 3. Variation of lattice strain and crystallite size with annealing temperature.

の把握が不充分である。

図3にアニーリング温度による結晶子径と格子ひずみの変化を示す。結晶子径の変化は図2に示した比表面積の変化とよく対応し、1450°C 付近より著しく結晶子の成長がみられる。しかし、一方で格子ひずみの緩和は起こりにくく、この事実が図2に示した未成形粉体の粒成長と内部残留ひずみとの間に相関関係が認められない理由を裏付けている。しかし前記したように依然として充てん粉末の粒成長速度を律している粉体特性を抽出する

Fig. 4. Microphotograph of TEM image for as-received powder.

Fig. 5. Microphotograph of TEM image for annealed powder at 1650°C for 1h under Ar flow.

ことはできていない。

TEM観察より3種の α - Si_3N_4 粉体の形状、及び1650°C-1h、アルゴン気流中で加熱処理した粉体の形状の変化をそれぞれ図4、図5に示す。

LC10, H1は針状粒子や角形粒子をはじめとして、不規則形状粒子の集合体からなり、微細な1次粒子が多数存在し、特にLC10においては超微粒子とみなされる部分が多くみられる。

3種類の Si_3N_4 において、LC10の比表面積が最大なのは、この超微粒子の存在によるものと考えられる。東芝製の粉体の場合、比較的形状が整っており、均一角形粒子の集合体であり、大きな2次粒子が多数みられた。また、超微粒子もみられず、小さな比表面積を裏付けている。

これらの試料を1650°Cでアニールした場合、図5に示したように粒子形状は3種類ともに丸みをおび、表面付近での物質移動が進行したことを示している。LC10とH1においては、H1の方にまだ針状粒子が多数みられた。東芝製の粉体の場合、ところどころに角形粒子が認められ、1650°Cにおいても存在するこの角形粒子が図2に示したBET表面積の減少量が小さかった事実を裏付けている。

本項で議論した粉体の加熱処理による性状変化を追求する場合、一般的には結晶転移を伴わない条件下で粉体性状の変化を追跡した方がより厳密な考察が可能と考えられる。しかし Si_3N_4 の場合には、加熱処理により α 型から β 型への転移が生ずることが知られており、ここでは便宜上 α - Si_3N_4 粉体の特性変化として捕らえた。

図6に各々の加熱温度で1h保持した際の α 、 β 分率

Fig. 6. Variation of α -percentage with annealing temperature.

に占める α 率の変化を α - β 検定曲線⁹⁾より算出し示した。 Si_3N_4 の α - β 相転移に関しては数多くの研究例が報告され^{10), 11)}、無機材質研究所の研究グループにより単結晶を用いた実験から、 α - β 相転移はその転移が予想された温度近辺で、昇華分解する一步手前まで加熱されたとしても、低温型 α - Si_3N_4 の結晶構造を変えることなく堅持し、加熱処理がある限界点に至ると急激に昇華分解すること、そしてこの分解に至るまでの過程では、低温型から高温型への固体内の相転移が存在しないことが明らかにされた¹²⁾。

図6の結果は、その知見を裏付けており、粉末の場合でも図2、図3に示したように焼結のごく初期段階における表面付近での物質移動が進行しても、更に結晶子の成長がうながされても α - β 相転移が生ぜず、 α 型のまま表面移動及び再配列をして粒成長をなすと考えられる。この点に関しては高圧力下における山田¹³⁾らの知見と同様であった。また供給された状態における β 相含有率の差は α - β 相転移に影響を及ぼすことがないとみなされ、化学的不純物量が同一であり、加熱処理条件が同一ならば α - β 相転移の開始温度は実験誤差内に納まってしまうのではないかと推量される。また β 相析出速度を律するのは一度昇華分解した蒸気相の濃度によるのではないかと考えられる。

ここで充てん粉末の粒成長と粉体表面層の活性との関係について簡単に触れてみよう。本研究では粒成長速度の序列はLC10>H1>東芝と得られたが、この序列は粉体表面層の活性化度の序列とは一致していない。これと同様な結論は池上¹⁴⁾によって報告されている。

彼らはBeO粉末の湿潤熱(ΔH_i)と焼結性との関係について論じ、 ΔH_i の高い方は焼結性が悪いとしている。この場合にも、焼結に寄与しない不安定な高いポテンシャルエネルギーをもつサイトからの発熱を計算したために生じたものと推察される。したがって、焼結性の観点から粉体表面活性化度をみる場合、サイト選択性を考慮し、更に検討を加える必要がある。

3.4 成形性

各試料につき10個のペレットを作製し、算出した成形体の生かさ密度の平均値を表2に示した。生かさ密度の序列はH1>LC10>東芝となり、東芝粉体の場合、他の2種のものより極端に生かさ密度が小さい。この理由は図4に示したTEM像より明らかなように、角形

Table 2. Relative density of green body rubber-pressed at 2 t/cm².

RELATIVE DENSITY (%)	
LC 10	57.1
H 1	60.6
TOSHIBA	50.2

粒子のために充てん密度が上がらなかったと思われる。また LC10 が H1 よりわずかに小さな値を示したのは恐らく超微粒子の含有率が高いことによるものと考えられる。

焼結は化学反応と物理反応の並行反応であると考えられる。各々の反応に関係する諸因子の一つとして、化学反応に関与する因子は粉体表面層の活性化度であり、物理反応に関与するのは成形体のかき密度、換言すれば着目粒子 1 個当たりの配位数が 1 例として挙げられる。特に共有結合性の強い化合物の場合、極端に原子の移動度が小さいため、拡散距離を短くすることが重要であり、そのためには成形体の充てん密度を上げることが要求される。特に焼結温度手前の加熱処理で粉体表面層の活性化度が消失してしまう場合、ち密化に大きく貢献するのは物理反応に関与する因子の一つである成形体密度と考えられる。したがって、今後理論密度に近い Si_3N_4 焼結体を得るためにも、微粒子を用い、成形体密度をいかに上げるかは解決すべき重要な因子の一つであろう。

4. 総 括

セラミックスが本来保有する高機能を十分に引き出すためには、その根源である粉体の特性を易焼結性との関係から吟味することが必要である。本研究では Si_3N_4 粉末の特性と充てん粉末と粒成長との関係を把握して、焼結性に寄与する粉体特性の抽出を試みた。化学的不純物量の少ない、 α 相に富む試料 3 種を選択し、その物理・化学的特性及び加熱処理によるその変化を追求し、以下の事項が明らかとなった。

(1) 粉体表面活性化度を示す浸漬熱の値そのものは粒成長速度と対応しない。

(2) 格子ひずみの大きい粉体ほど浸漬熱が高く、表

面層近傍における乱れは表面と内部である程度連続的に変化する。

(3) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は 1450°C 付近から急激に比表面積が減少し、この温度で著しい表面付近での物質移動の助長がみられた。しかし β 化は進行しない。

(4) $\alpha\rightarrow\beta$ 相転移は粉末の場合でも加熱処理の、ある限界まで起こらず、 α 型のまま表面移動や再配列をして粒成長する。また含有する β 相率は $\alpha\rightarrow\beta$ 相転移に影響を及ぼさない。

(5) 焼結性の観点から表面エネルギーをみる場合、サイト選択性を考慮する必要がある。

(6) 均一な角形粒子の成形性は不規則形状粒子のそれより劣る。

謝 辞 ここに記した知見は、科学技術庁振興調整費による研究“表面・界面の制御による無機材料の高性能化に関する研究”で得られたものである。助成に謝意を表する。

文 献

- 1) 李 潔, 服部 信, 窯協, 94, 264-47 (1986).
- 2) 宇津木 弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也, 粉体および粉末冶金, 31, 260-65 (1984).
- 3) 管野善則, 今井久雄, 窯協, 92, 600-03 (1984).
- 4) 管野善則, 窯協, 93, 561-65 (1985).
- 5) Y. Kanno, *Pow. Tech.*, 44, 93-97 (1985).
- 6) 宗宮重行, エレクトロニクスセラミクス, No. 3, 63-71 (1985).
- 7) 木島式倫, 材料科学, 19, 12-19 (1982).
- 8) 管野善則, 粉体工学会誌, 21, 697-98 (1984).
- 9) 鈴木一夫, 管野善則, 窯協, 92, 101-02 (1984).
- 10) E. T. Turkgogan, P. M. Bills and V. A. Tippet, *J. Appl. Chem.*, 8, 296-302 (1958).
- 11) P. Popper and S. N. Ruddlesden, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60, 603-26 (1961).
- 12) 窒化ケイ素に関する研究, 無機材研究報告書第 13 号, 34-38 (1977).
- 13) 山田哲夫, 島田昌彦, 小泉光恵, 窯協, 92, 118-23 (1984).
- 14) 池上隆康, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協, 81, 322-27 (1973).