Y₂O₃ と Nd₂O₃ を添加した β 窒化ケイ素のガス圧焼結

広崎尚登・安藤元英・秋宗淑雄・三友 護*

日産自動車(株)材料研究所, 237 神奈川県横須賀市夏島町 1

*無機材質研究所, 305 茨城県つくば市並木 1-1

Gas-Pressure Sintering of β -Silicon Nitride Containing Y₂O₃ and Nd₂O₃

Naoto HIROSAKI, Motohide ANDO, Yoshio AKIMUNE and Mamoru MITOMO*

Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 237

*National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

[Received October 25, 1991; Accepted February 18, 1992]

Y₂O₃-Nd₂O₃-doped β -Si₃N₄ was sintered at 1700° to 1900°C for 4 h in 10 MPa N₂, and the effect of the amount of the additives and sintering temperatures on strength, fracture toughness and the microstructure was investigated. A dense material (>98% of the theoretical) was obtained by firing at 1900°C with addition of 1 to 10 mol% of oxides. Rod-like β -Si₃N₄ grains developed by firing at 1900°C increased the fracture toughness up to 7.8 MPa $\sqrt{m}$ because of the pull-out and the crack-deflection mechanism. The material made from β -Si₃N₄ powder had a high Weibull modulus than that from α -Si₃N₄ powder.

Key-words: β -silicon nitride, Gas-pressure sintering, Grain growth, Microstructure, Fracture toughness

1. 緒 言

窒化ケイ素の焼結には通常 α 型の窒化ケイ素粉末が使用される。窒化ケイ素の焼結は液相焼結により進行するが、 α 型の原料を用いると焼成過程で緻密化と同時に α 型から β 型への相転移が起こり、 β 型窒化ケイ素の柱状結晶が発達した組織となる^{1),2)}。窒化ケイ素焼結体が靱性が高いのはこの柱状結晶によるものであり、柱状結晶が発達すると、破壊過程でプルアウト³⁾やクラックデフレーション⁴⁾の強化機構が働き破壊靱性が増加する。ホットプレスによる焼結では、出発原料中の α 型の含有量が高いほど高靱性が得られることが報告されている⁵⁾。また、常圧焼結法やガス焼結法でも α 型を出発原料とするとアスペクト比が高い結晶が得られることから^{6)~9)}、高靱性を必要とする焼結体を製造する場合は、 α 型の含有率が高い原料が使用されてきた。

一方、 β 型の窒化ケイ素も液相焼結により緻密化し^{2),10)}、相転移を経なくても窒化ケイ素の緻密化は可能である。しかし、常圧焼結やホットプレス等の比較的低い温度で焼成した場合は、柱状結晶が発達しないため破壊靱性や強度は α 型よりも低かった。 α 型の窒化ケイ素をガス圧焼結法で焼成すると、完全に緻密化する前に β 型への相転移が完了し、その後の粒成長は生成した β 型粒子の粒度分布に依存する¹¹⁾。したがって、 β 型窒化ケイ素を出発原料としても粒度分布や焼成条件を制御することにより柱状組織の

発達した高靱性の焼結体が得られる可能性がある。

そこで、本研究では、柱状組織を発達させることにより靱性を向上することをねらいとして、 β 型窒化ケイ素に Y₂O₃-Nd₂O₃ を添加して焼結し、助剤量及び焼成条件が焼結体の微構造及び強度、靱性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

出発原料として、電気化学工業製 SN-P21FC グレードの β 型窒化ケイ素粉末を使用した。粉末の諸特性を表 1 に示す。原料粉末は α 化率が 5 % と低いことを除けば、通常の焼結用の α 型窒化ケイ素粉末と同様に高純度で細かい粉末である。

窒化ケイ素原料粉末に、Y₂O₃ と Nd₂O₃ (信越化学工業製、純度 99.9% グレード) の等モル混合物を、1, 2, 4, 10 mol% 添加し、ナイロンポットと窒化ケイ素製のボールを用いて、エタノール添加湿式ボールミルにより 94 時間混合した。予備実験の結果、ボールからの不純物混入は約 0.2 wt% であり、ボール中には 10 wt% 程度の酸化物が含まれていることから考えて、ボールミル中の酸化物混入量は約 0.02 wt% である。組成を表 2 に示す。以下、試料の

Table 1. Properties of raw silicon nitride powder.

α -phase content (wt%)	5
Fe impurity (wt%)	0.0016
C impurity (wt%)	0.12
O impurity (wt%)	0.73
Average particle size (μ m)	0.5
BET specific surface area (m ² /g)	9.6

Table 2. Composition of the specimens SN1, SN2, SN4, and SN10.

Sample	Composition (mol%)			Composition (wt%)		
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
SN10	90	5	5	81.8	7.3	10.9
SN4	96	2	2	92.3	3.1	4.6
SN2	98	1	1	96	1.6	2.4
SN1	99	0.5	0.5	98	0.8	1.2

組成をSN1 (1 mol% 添加), SN2 (2 mol% 添加), SN4 (4 mol% 添加), SN10 (10 mol% 添加) と表示する. 混合粉末を乾燥して20 MPaの圧力で金型成形の後, 200 MPaでラバープレスをして, 6×6×50 mmの成形体を得た. 試料を反応焼結窒化ケイ素製のるつぽに入れ, 黒鉛抵抗加熱式の炉の中で, 10 MPaの窒素ガス圧下で毎時500°Cで昇温し, 1700°Cから1900°Cで4時間保持することにより焼成した. 焼結体のかさ密度を水中のアルキメデス法により測定した.

得られた焼結体を800番のダイヤモンドホイールで3×4×40 mmに加工し, JIS-R1601に準じて, クロスヘッド速度毎分0.5 mm, スパン30 mmの条件で, 3点室温曲げ強さを測定した. 次に, 走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面の微構造の観察と起点部の分析を行った. 焼結体の破壊靱性値をJIS-R1607に準じてSingle Edge Precracked Beam (SEPB) 法¹²⁾により測定した.

3. 結果と考察

図1に1から10 mol%の助剤を添加し, 1700°Cから1900°Cの温度で10 MPaの窒素ガス圧下で4時間焼成した窒化ケイ素焼結体の相対密度を示す. ここで焼結体の理論密度は原料粉末の平均とした. 1700°Cの焼成では十分に緻密化しなかった. 1800°Cの焼成ではSN2は理論密度の93.7%であったが, SN1, SN4, SN10は98%以上まで緻密化した. また, 1900°Cの焼成ではすべての組成で理論密度の98%以上まで緻密化した. α 窒化ケイ素を出発原料として行った同様の実験では, 1800°C以下では理論密度の90%以下までしか緻密化せず, 95%以上の緻密化には1900°C以上の焼成温度が必要であり¹³⁾, β 型粉末は α 型粉末と比べて焼結性は良い.

SN2は他の組成よりも密度が低い傾向にある. 窒化ケイ素の出発原料粉末中には0.73 wt%の酸素不純物を含み, これは3.4 mol%の SiO_2 に相当する. SiO_2 は粒内に固溶せず粒界に残留するので, 助剤 (Re_2O_3 ; $\text{Re}=\text{Y}, \text{Nd}$) の添加量を変えると粒界相の組成, $\text{SiO}_2/(\text{Re}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ も変化し, SN1で0.77, SN2で0.63, SN4で0.46, SN10で0.25となる. $\text{Re}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Nd}$) 系の状態図¹⁴⁾によれば, SiO_2 の割合が67 mol%以上の組成では低融点の液相を生成するが, 50 mol%から67 mol%では融点は高

Fig. 1. Relative density of Si_3N_4 containing 1 to 10 mol% of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ fired at 1700°C to 1900°C for 4 h.

Fig. 2. Weibull plots of bending strength of Si_3N_4 containing (SN1) 1 mol%, (SN2) 2 mol%, (SN4) 4 mol% and (SN10) 10 mol% of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ fired at 1900°C for 4 h.

くなる. 2 mol%の助剤量では粒界相が融点の高い組成となったため, 焼結性が低下したものと考えられる.

1から10 mol%の助剤を添加し, 1900°Cの温度で10 MPaの窒素ガス圧下で4時間焼成した焼結体の室温強度のワイブルプロットを図2に示す. 平均強度 (σ) 及びワイブル係数 (m) の値も同時に示す. 助剤添加量が4 mol%以下の焼結体では700 MPa以上の強度が得られたが (SN1: 727 MPa, SN2: 783 MPa, SN4: 719 MPa), SN10では他の組成よりも低く544 MPaであった. ワイブル係数は助剤量の多いSN10とSN4では低い値であったが, 助剤量の少ないSN2とSN1では20以上の高い値であり, 強度のばらつきが小さいことを示している. α 粉末のガス圧焼結ではワイブル係数が20以下の焼結体を得られている^{13), 15)}. β 粉末を用いると最高で27が得られており, 強度分布が狭く信頼性の高い焼結体を得られる. また, 破壊靱性は, SN1: $7.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, SN2: $7.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, SN4: $6.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, SN10: $7.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり, α 型窒化ケイ素を出発原料としたものと同様に高い値が得られた.

焼結体の破面の微構造をSEMで観察した. 図3にSN1を1800°C及び1900°Cで焼成した試料の組織を示す. 1800°Cの焼成では1~2 μm の径の粒子からなる均一な組織であったが, 1900°Cの焼成では粒径3 μm 程度の小さな粒子の他に長さ数十 μm の大きな柱状結晶が観察され, 複合材料の微構造 (一種の“in-situ composite”)が発現した.

柱状粒子の発達した高密度焼結体は破壊靱性が高く, このような微構造は α 粉末からのみ得られていた. Wöettingら⁷⁾は, α から β への相転移に伴い異方性の β 核が生成し, それが成長して柱状粒子になり, 粒成長の駆動力として相転移が寄与すると説明した. α 粉末のガス圧焼結では焼結途中で相転移が完全に進行する. このため焼結及び粒成長は焼結中期過程で生じた粒度分布が関係し, 大きな粒度分布が生ずると柱状粒子が発達する¹¹⁾.

液相焼結における粒成長速度は粒界における拡散が律速の場合,

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma\Omega^2}{RT} DC_0 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right) \frac{1}{x} \quad (1)$$

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Si₃N₄ containing 1 mol% of Y₂O₃-Nd₂O₃ fired at (A) 1800°C and (B) 1900°C for 4 h.

で示される¹⁶⁾。ここで、 γ , Ω , D , C_0 はそれぞれ界面自由エネルギー、溶質のモル容積、界面の拡散定数、平面の固体の溶解度である。 r_1 , r_0 , $\bar{x}$ はそれぞれ成長する粒子の粒径、平均粒径、その平均間隔である。1800°Cの焼成（図3-(A)）と1900°Cの焼成（図3-(B)）で大きく微構造が異なるのは、高温で焼結すると拡散（ D ）が著しく促進されるためと考えられる。粒成長は小さな粒子が溶解し、大きな粒子上に再析出する現象であり、粒径の差に起因する溶解度差が駆動力である。 β 粉末では低温で焼成すると駆動力及び拡散の両面で柱状粒子が発達しにくい。ガス圧焼結による高温焼成では平均粒径の3倍以上の大きな粒子のアスペクト比は平均粒子よりずっと大きく¹¹⁾、原料中に存在する大きな粒子が核となって異方性粒子が発達する。 β 粉末のガス圧焼結で均一な組織が発現した¹⁰⁾のは、原料粉末中の大きな粒子の割合が多く、結果的に粒成長の核が多くなったのが原因と考えられる。したがって、駆動力（粒度分布）と拡散が十分であれば β 粉末からでも柱状粒子の発達した“*in-situ composite*”の微構造が発現する。

図4にSN10を1900°Cで焼成した試料の組織を示す。SN10は、SN1と比べて巨大な柱状粒子の発達は少なく、助剤量が少ないほど柱状粒子が発達した。平均の粒子間隔（ $\bar{x}$ ）は窒化ケイ素の液相焼結の場合必ずしも隣接粒子間隔ではない。しかし、拡散律速のオストワルド成長と同様、その値（ $\bar{x}$ ）は液相量とともに増加する。これは液相の量が少ないほど粒成長速度が大きいことを示しており、柱状粒子を発達させるためには助剤量が少ない方が望ましい。

本研究で得られた材料は、アスペクト比が高く粒径が大きい柱状結晶を含み、破壊過程でクラックデフレクション⁴⁾やブリッジング-デボンディング-プルアウト³⁾の強化

Fig. 4. Scanning electron micrograph of Si₃N₄ containing 10 mol% of Y₂O₃-Nd₂O₃ fired at 1900°C for 4 h.

機構が働き破壊靱性が増加する。デフレクションはクラックが柱状粒子で偏向する機構であり、アスペクト比が高いほど効果大きい。ブリッジング-デボンディング-プルアウトは、クラックの先端で破面を架橋している繊維状の粒子とマトリックスの間の結合が切れて引き抜かれることによる強化であり、径が太いほど効果大きい。1900°Cで焼成した試料では、常圧焼結では見られない3から7 μm の径のアスペクト比の大きい柱状粒子が発達しており、デフレクションやプルアウトの機構により破壊靱性が向上したものと考えられる。したがって、この機構により β 型窒化ケイ素の高靱化を図るには、1900°C以上の温度での高温焼成が必要であり、ガス圧焼結法が必須の焼結法となる。

SN1からSN10の組成を1900°Cで4時間焼成した焼結体の曲げ試験後の破面をSEMで観察し破壊の起点を調べた。図5に代表的な破壊起点を示す。SN10では破壊靱性値が7.5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ と高いにもかかわらず、平均強度（544

Fig. 5. Typical fracture origins of (A) large void in SN10 ($\sigma=353 \text{ MPa}$) and (B) large grain in SN2 ($\sigma=832 \text{ MPa}$).

MPa) が低く, ばらつき (ワイブル係数=4) が大きかった. 破面観察の結果, 強度の低い試料の破壊起点には, 図 5-(A) に示すような100から200 μm の大きさのボイドが観察された. 一方, 強度の高い試料では破壊の起点は粗大粒子や表面傷であった. また, 全試料について5から30 μm 程度の小さなボイドが多数観察された. この100 μm 以上の大きなボイドが低強度でばらつきが大きい原因と考えられる. 助剤量の少ない SN1, SN2, SN4 ではこのような小さなボイド, 大きなボイドとも観察されず, 助剤量低減がボイド欠陥の抑制に有効である. α 型窒化ケイ素を出発原料とした実験¹³⁾ では, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ を10 mol%添加した試料においてもこのようなボイドは発生せず, ボイド形成は β 粉末特有の現象である.

ボイドの生成の機構は次のように推察される. β 型窒化ケイ素は α 型窒化ケイ素よりも低温で緻密化することから低温で液相を生成すると考えられる. SN10は助剤量が多いので, 低温で多量の液相が生成すると焼結体中に雰囲気ガスが閉じ込められる. 本実験では10 MPa の高圧ガス中で焼成しているので閉じ込められたガスの圧力は高く, 焼結体の外へ拡散するのは困難である. 低い温度でガスが閉じ込められた試料を更に高温に加熱するとガスは膨張し小さなボイドを形成する. 更に, 小さなボイドは焼結に伴い集合して大きなボイドを形成する. このようにして, SN10では焼結体中にボイドを生成したものと推定される¹¹⁾.

SN1, SN2, SN4 の試料では破壊の起点には, 成形欠陥と考えられる数十 μm の大きさのボイドや加工時に発生したと考えられる表面傷の他に図 5-(B) に示す粗大粒子が観察され, 粗大粒子は破壊靱性を向上させるものの破壊起点となることもある.

4. 結 論

β 型の窒化ケイ素粉末に1から10 mol%の $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 等モル混合物を焼結助剤として添加し, 10 MPa の窒素ガス圧下で, 1700°から1900°Cで4時間ガス圧焼結を行い以下の結果を得た.

(1) 1900°Cで焼成することにより, すべての組成で理論密度の98%以上の緻密な焼結体を得られ, β 型窒化ケイ素粉末は α 型窒化ケイ素粉末よりも焼結性が良い.

(2) 1900°Cの高温焼成により $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の柱状粒子が発

達した. 特に少量の助剤 (1 mol%及び2 mol%) の添加ではアスペクト比が高く粒径の太い $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の柱状粒子が発達し, デフレクション及びプルアウト機構により破壊靱性が7.4及び7.8 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ に向上した. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を出発原料として用いた場合でも α 型を出発原料とする場合に劣らない破壊靱性値が得られた.

(3) 10 mol%の助剤を添加した焼結体では焼成時にボイド欠陥が生成して強度が低下し, ワイブル係数が小さくなったが, 4 mol%以下の添加量ではこのような欠陥は発生しなかった. 2 mol%以下の添加量でワイブル係数20以上の信頼性の高い焼結体を得られた.

文 献

- 1) H. Knock and G. Ziegler, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **55**, 242-45 (1978).
- 2) D-D. Lee, S-J. L. Kang, G. Petzow and D. K. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 767-69 (1990).
- 3) P. F. Becker, C. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1050-61 (1988).
- 4) K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **31**, 565-76 (1983).
- 5) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 428-30 (1979).
- 6) K. Matsuhiro and T. Takahashi, *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, Ed. by M. Doyama, S. Sōmiya and R. P. H. Chang, *Mater. Res. Soc., Pitts.* (1989) pp. 11-15.
- 7) G. Wötting, B. Tanaka and G. Ziegler, "Non-oxide Technical and Engineering Ceramics", Ed. by S. Hampshire, *Elsevier Appl. Sci.*, London, England (1986) pp. 83-96.
- 8) E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and N. Nishijima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1311-15 (1986).
- 9) M. Mitomo and K. Mizuno, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 96-101 (1986).
- 10) M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2441-45 (1990).
- 11) M. Mitomo and S. Uenosono, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3940-44 (1991).
- 12) T. Nose and T. Fujii, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 328-33 (1988).
- 13) N. Hirosaki and A. Okada, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 673-75 (1989).
- 14) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", *The Am. Ceram. Soc. Inc.*, Columbus, OH (1969) Figs. 2381 and 2388.
- 15) Y. Hattori, Y. Tajima, K. Yabuta, J. Matsuo, M. Kawamura and T. Watanabe, "Ceramic Materials and Components for Engines", Ed. by W. Bunk and H. Hausner, *Deut. Keram. Ges.*, Bad Honnef, Germany (1986) pp. 165-72.
- 16) S. Sarian and H. W. Weart, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1675-81 (1966).