窒化ケイ素の泥しょう鑄込成形と焼結体の機械的特性 (第4報)

——焼結助剤組成と焼結条件——

佐野三郎・大嶋一之*・小田喜一・芝崎靖雄

名古屋工業技術試験所セラミックス応用部, 462 愛知県名古屋市中区平手町 1

*東芝セラミックス(株)開発研究所, 257 神奈川県秦野市曾屋 30

Slip Casting of Silicon Nitride and Mechanical Properties of Sintered Body (Part 4)

——Compositions of Sintering Additives and Sintering Conditions——

Saburo SANO, Kazuyuki OHSHIMA*, Kiichi ODA and Yasuo SHIBASAKI

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

*Research Laboratory, Toshiba Ceramics Co., Ltd., 30, Soya, Hadano-shi 257

[Received January 5, 1993; Accepted May 21, 1993]

The effects of compositions of Al_2O_3 - Y_2O_3 sintering additives and sintering conditions on the mechanical properties were studied to determine the fabrication conditions of silicon nitride via slip casting. Slurries containing 67 wt% solids (92 wt% Si_3N_4 and 8 wt% Al_2O_3 - Y_2O_3), 33 wt% distilled water and 0.01 wt% deflocculant (polyacrylic ammonium) were prepared. After the forming by vacuum filtration using a porous polymer resin mold, samples were adequately dried and sintered in the temperature range from 1775 to 1825°C at 0.9 MPa of N_2 pressure. High-density sintered bodies (3.16-3.25 g/cm³) were obtained. The density tended to increase with raising temperature for a short sintering period (4 h), while, decrease with raising temperature for a long sintering period (10 h). Under the present preparation conditions, flexural strength maxima were observed at 3 wt% Al_2O_3 -5 wt% Y_2O_3 . A sample sintered at 1775°C for 10 h showed an average flexural strength of 1138 MPa and a Weibull modulus of 17.3. A composition of 3 wt% Al_2O_3 -5 wt% Y_2O_3 , that ratio corresponds to the liquid phase compositions at the lowest temperature in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 , was favorable to obtain silicon nitride ceramics with high-strength at room temperature.

Key-words: Slip casting, Silicon nitride, Imide decomposition, Sintering additive, Flexural strength, Gas pressure sintering

1. 緒 言

窒化ケイ素はエンジニアリングセラミックスとして現在研究・開発が進められており、一部は既に実用化されている。エンジニアリング用構造部材としては多種多様な形状のものが要求されるが、このような複雑形状物の成形に対して泥しょう鑄込成形は有力な成形方法であると考えられる。著者らは、直接窒化法、イミド分解法で製造された窒化ケイ素粉体の高濃度・高分散泥しょうの調製、焼結体の機械的特性については既に報告した^{1)~3)}。その内、イミド分解窒化ケイ素の泥しょう調製条件の検討³⁾では、焼結体の強度は高々860 MPaであった。これは、焼結条件

(1775°C, 4時間)と焼結助剤添加量(4 wt% Y_2O_3 +4 wt% Al_2O_3)が適当でなかったためと考えている。窒化ケイ素焼結体の機械的特性は焼結条件や焼結助剤の組成・添加量に大きく影響されるが、 Al_2O_3 - Y_2O_3 系焼結助剤を用いた報告は幾つかある^{4)~13)}。成形方法は主に静水圧プレス成形(CIP)で焼結方法は様々であるが、それらの焼結助剤添加量についてまとめると、 Al_2O_3 と Y_2O_3 の添加量はそれぞれ2~10 wt%で Al_2O_3 の添加量が少ない方が室温曲げ強度は高い傾向にある。しかし、その詳細については報告も少ない。

本研究では、イミド分解窒化ケイ素粉体の泥しょう鑄込成形における、焼結助剤(Al_2O_3 - Y_2O_3)組成、焼結温度・時間が焼結体の機械的強度特性に及ぼす影響について検討を行った。ただし、本実験の成形では窒化ケイ素の真空・加圧泥しょう鑄込成形を念頭に置き、便宜的な成形方法として樹脂製多孔質型を用いた真空汙過による方法を採用した。

2. 実験方法

原料にはイミド分解法で製造された窒化ケイ素(宇部興産製, SN-E10, α 化率 $\geq 95\%$, 平均粒子径 $=0.55 \mu\text{m}$)を用いた。分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩(東亜合成化学工業製, アロン A-6114, 分子量 ≈ 8 千)を用いた。焼結助剤として α - Al_2O_3 (住友化学工業製, AKP-20, 平均粒子径 $=0.57 \mu\text{m}$)と Y_2O_3 (信越化学工業製, SUグレード, 平均粒子径 $=0.85 \mu\text{m}$)を用いた。

アルミナポット(2 l)とアルミナボール(10 mm ϕ)を用いて、粉体1 kg(α - $\text{Si}_3\text{N}_4=92$ wt%, Al_2O_3 : $\text{Y}_2\text{O}_3=2.5:5.5$, $3:5$, $3.5:4.5$, $4:4$ (wt%))に33 wt%の蒸留水と0.01 wt%の分散剤を加え、約16時間粉砕・混合し泥しょうを作製した。分散剤添加量は粉体に対する分散剤の固形分重量%を用いた。本実験では結合剤は使用しなかった。

成形体(65 W $\times$ 125 L $\times$ 10 H mm)の作製は、樹脂製多孔質型(ニッコー製, セラプラスト)の上にアクリル製の型を取り付け、泥しょうを型に注いだ後、樹脂製多孔質型を通じて約5 kPaで40分~2時間減圧する真空汙過により

行った。得られた成形体を十分乾燥し、大気中で600°Cで1時間脱脂した後、0.9 MPaの窒素中で1775°Cから1825°Cで4時間又は10時間ガス圧焼結した。

成形体の密度は寸法・重量を測定することによって、また、焼結体の密度はアルキメデス法によって求めた。微細組織の観察は、ラップ研磨した焼結体試料及びそれを硝酸とフッ酸の混合溶液（試薬特級 HNO_3 50% + 試薬特級 HF 50%）でエッチングした試料表面について、走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子製，JXA-50A）を用いて行った。曲げ強度の測定はJIS R-1601に従い、板状焼結体を3×4×40 mmに切削加工・研磨した試料（各20本）について、3点曲げ法でスパン30 mm，クロスヘッド速度0.5 mm/minで室温にて行った（島津製作所製，オートグラフ）。

3. 結果と考察

図1に、1775, 1800, 1825°C, 4時間, 0.9 MPaの N_2 ガス圧焼結により得られた焼結体の密度と Y_2O_3 の添加量の関係を示す。1775°C, 4時間では、 Y_2O_3 の添加量が4.5 wt%で焼結体密度が3.21~3.25 g/cm³とやや大きくなっているが、 Y_2O_3 の添加量を多くしても焼結体密度はほぼ一定あるいは低下する傾向にある。1800°C, 4時間では、 Y_2O_3 の添加量が4 wt%から5.5 wt%と増加すると、焼結体密度も3.21 g/cm³から3.23 g/cm³とわずかに増加することが認められる。しかし、焼結温度が1825°Cと高くなってもその傾向はあまり変化しない。4時間の焼結の場合、焼結温度が高いほど密度も高くなる傾向にあった。

図2に、1775, 1800, 1825°C, 10時間, 0.9 MPaの N_2 ガス圧焼結により得られた焼結体の密度と Y_2O_3 の添加量の関係を示す。 Y_2O_3 添加量4.5 wt%, 1800, 1825°Cでやや密度は下がるものの、 Y_2O_3 添加量の増加とともに密度は漸次増加する傾向がみられる。また、10時間の焼結の場合、焼結温度が低い方が密度はわずかではあるが高くなる傾向が認められる。

図3に、図1で示した試料の平均曲げ強度と Y_2O_3 添加

Fig. 1. Added amount of Y_2O_3 and density of Si_3N_4 sintered at 1775, 1800 and 1825°C for 4 h at 0.9 MPa of N_2 pressure.

Fig. 2. Added amount of Y_2O_3 and density of Si_3N_4 sintered at 1775, 1800, and 1825°C for 10 h at 0.9 MPa of N_2 pressure.

Fig. 3. Added amount of Y_2O_3 and average flexural strength of Si_3N_4 sintered at 1775, 1800, and 1825°C for 4 h at 0.9 MPa of N_2 pressure.

量の関係を示す。焼結体の平均曲げ強度は、 Y_2O_3 添加量5 wt%，焼結温度1800°Cでもやや高い値を示したが、それ以外では1775, 1800, 1825°Cでそれぞれ792~890, 829~975, 851~899 MPaと全体的に1 GPa以下の低い値であった。

図4には、図2で示した試料の平均曲げ強度と Y_2O_3 添加量の関係を示す。1775°Cでは Y_2O_3 添加量が5 wt%で、曲げ強度は1138 MPaの極大値を示した。1825°Cでは4.5 wt%で、1055 MPaで極大値を示した。また1800°Cでは5, 5.5 wt%で1013~1017 MPaであった。

以下に5 wt%近傍の Y_2O_3 添加で高密度・高強度焼結体 が得られた結果について考察する。本実験の焼結温度では、いずれの焼結体においても粉末X線回折パターンは β - Si_3N_4 のものしか観察されなかったことから、焼結体は β - Si_3N_4 粒子とガラス粒界相からなるものと考えてよい。この粒界相はAl-Si-Y-O-N系ガラスと考えられるが、窒化ケイ素の焼結過程における粒界相ガラスの生成は Al_2O_3 -

Fig. 4. Added amount of Y_2O_3 and average flexural strength of Si_3N_4 sintered at 1775, 1800 and 1825°C for 10 h at 0.9 MPa of N_2 pressure.

Y_2O_3 - SiO_2 系状態図¹⁴⁾より推定しても大きな誤りはないと言われている⁹⁾。図 5 に Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 系状態図とガラス化領域¹⁵⁾を示す。また、図中に本実験での焼結助剤の組成を A (5.5 wt%), B (5 wt%), C (4.5 wt%), D (4 wt%) で示す。焼結体中の粒界ガラス相の組成は、この 3 元系状態図のそれぞれの点 A, B, C, D と SiO_2 を結んだ線上のガラス化領域内に存在するものと推定される。B 点と SiO_2 を結ぶ直線は Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 系状態図において、最低液相生成温度約 1350°C 上を通ることが分かる。したがって、 Y_2O_3 添加量 5 wt% のとき最も低い温度で液相が生成するために、液相焼結によるち密化が進行したものと考えられる。

一方、高温での焼結はガラスの粘度を低下させ、ち密化を進行させるものの、 Si_3N_4 の分解反応¹⁶⁾が起こり、これが強度劣化の原因となったものと推定される。このことは、焼結が 4 時間から 10 時間と長くなると一層顕著になっている。したがって、室温で高強度を有する窒化ケイ素の作製は、液相最低生成温度に相当する Y_2O_3 の添加量で、窒化ケイ素の分解が生じない温度で長時間焼成することが好ましいと言える。表 1 に窒化ケイ素焼結体の作製条

Fig. 5. Composition of Al_2O_3 - Y_2O_3 sintering additives (A, B, C, D) and glass formation region¹⁵⁾ (----) in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 .¹⁴⁾

Fig. 6. Chemically etched surface (a) and polished surface (b) of Si_3N_4 sintered at 1775°C for 10 h at 0.9 MPa of N_2 pressure with the addition of 3 wt% Al_2O_3 -5 wt% Y_2O_3 .

Table 1. Sintering conditions, compositions of sintering additives, Weibull moduli, and standard deviations of flexural strength for silicon nitride.

Sintering conditions	Al_2O_3 - Y_2O_3			
	4wt%-4wt%	3.5wt%-4.5wt%	3wt%-5wt%	2.5wt%-5.5wt%
1775°C-4h	10.4 ±94	13.3 ±76	12.2 ±88	12.9 ±74
1800°C-4h	11.5 ±87	11.9 ±87	13.4 ±89	12.7 ±79
1825°C-4h	9.2 ±117	12.0 ±85	17.0 ±64	14.0 ±74
1775°C-10h	8.7 ±129	9.2 ±123	17.3 ±81	11.8 ±88
1800°C-10h	11.9 ±89	15.5 ±83	8.8 ±127	10.7 ±105
1825°C-10h	11.1 ±99	7.1 ±140	19.2 ±65	10.9 ±112

件, 曲げ強度の標準偏差とワイブル係数 (各20本) をまとめて示す. このうち最も特性が良かったものは, Y_2O_3 5 wt% 添加, 1775°C , 10時間のガス圧焼結で作製したもので, 平均曲げ強度は1138 MPa, ワイブル係数は17.3であった.

この試料の微細構造組織を図6に示す. 図6(a)はラップ研磨後, 化学エッチングした試料表面組織であり, 焼結体試料は直径1~2 μm , 長さ5 μm 程度の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子からなることが分かる. また, エッチングされた部分はガラス相であると思われる. 前報³⁾では焼結条件 (1775°C , 4時間) 及び助剤添加量 (4 wt% Al_2O_3 + 4 wt% Y_2O_3) が適当でなかったために試料中にかなりの数の気孔が観察された. しかし, 図6(b) (ラップ研磨試料表面組織) に示すように, 適切な焼結条件と助剤添加量にすることで気孔が非常に少なくなっていることが分かる.

4. 結 論

イミド分解法で製造された $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体を対象に, 泥しょう鑄込成形による窒化ケイ素焼結体の作製条件を決定する目的で, $Al_2O_3\text{-}Y_2O_3$ 系焼結助剤の組成, 焼結条件が機械的強度特性に及ぼす影響について検討した. なお, 成形は樹脂製多孔質型を用いた真空汙過により行った. 得られた結果を以下にまとめる.

(1) $1775\sim 1825^\circ\text{C}$, 4時間, 又は10時間の焼結で, 焼結体密度が $3.16\sim 3.25\text{ g/cm}^3$ の高密度な焼結体を得られた. 短時間の焼結では, 温度の上昇とともに密度は増加するが, 逆に長時間の焼結では低い温度ほど密度は大きくなった.

(2) $1775\sim 1825^\circ\text{C}$, 4時間, 又は10時間の焼結の場合, Y_2O_3 添加量が 5 wt% 近傍で曲げ強度の極大値が観察された. このうち最も特性が良かったものは, 3 wt% Al_2O_3 - 5 wt% Y_2O_3 添加, 1775°C , 10時間のガス圧焼結で作製し

たもので, 平均曲げ強度は1138 MPa, ワイブル係数は17.3であった.

(3) $Al_2O_3\text{-}Y_2O_3\text{-}SiO_2$ 系状態図における最低液相生成温度 1350°C 上を通る焼結助剤 ($Al_2O_3\text{-}Y_2O_3$) の組成比が, 室温で高強度を有する窒化ケイ素の作製に有効であった.

文 献

- 1) 小田喜一, 水田博之, 芝崎靖雄, 大嶋一之, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 714-19 (1992).
- 2) 大嶋一之, 小田喜一, 芝崎靖雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1032-37 (1992).
- 3) 大嶋一之, 小田喜一, 佐野三郎, 芝崎靖雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 416-21 (1993).
- 4) 米屋勝利, 柘植章彦, 井上 寛, 特許出願公告, 昭49-21091.
- 5) 米屋勝利, 柘植章彦, 西田勝利, 特許出願公告, 昭52-3649.
- 6) J. T. Smith and C. L. Quackenbush, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 529-37 (1980).
- 7) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323-26 (1975).
- 8) M. Mitomo and K. Mizuno, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 96-101 (1986).
- 9) 田中紘一, 石崎幸三編, “新素材焼結—HIP 焼結の利用と応用”, 内田老鶴圃 (1987) pp. 15-17.
- 10) N. Hiroaki and A. Okada, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 673-75 (1989).
- 11) 井上茂夫, 長谷川政治, 新原皓一, セラミックス協会年会講演予稿集 (神戸) (1990) p. 170.
- 12) 牧野靖浩, 加藤善二, 内田 希, 植松敬三, 齊藤勝一, セラミックス協会第3回秋季シンポジウム講演予稿集 (金沢) (1990) p. 508.
- 13) 岩田洋子, 平井岳根, 鈴木省伍, セラミックス協会第3回秋季シンポジウム講演予稿集 (金沢) (1990) p. 524.
- 14) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists—Supplement (1969)”, *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH (1969) p. 165.
- 15) 村上勇一郎, 山本博一, セラミックス論文誌, **99**, 215-22 (1991).
- 16) C. Greskovich and S. Prochazka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C96-97 (1981).