Y₂O₃ と Al₂O₃ を添加した β-Si₃N₄ 粉末の焼結と機械特性

広崎尚登・岡本裕介・秋宗淑雄・三友 護*

日産自動車(株)材料研究所, 237 神奈川県横浜賀市夏島町 1

*無機材質研究所, 305 茨城県つくば市並木 1-1

Sintering of Y₂O₃-Al₂O₃-Doped β-Si₃N₄ Powder and Mechanical Properties of Sintered Materials

Naoto HIROSAKI, Yusuke OKAMOTO, 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 March 10, 1994; Accepted May 19, 1994]

Y₂O₃-Al₂O₃-doped β-Si₃N₄ was sintered at 1700 to 1900°C for 4h in 1 and 10 MPa N₂ to investigate the effect of amount of the additives on sinterability, strength, fracture toughness and microstructure. Dense materials were obtained by firing the compositions for 6-10 mol% additives at 1700°C, 4-6 mol% at 1800°C, and 1-4 mol% at 1900°C. Rod-like β-Si₃N₄ grains developed during firing at 1900°C to increase the fracture toughness, strength, and Weibull modulus.

Key-words: β-Si₃N₄, Sintering additive, Grain growth, Microstructure, Strength, Fracture toughness

1. はじめに

窒化ケイ素には結晶構造の違いからα型とβ型があるが、出発原料としては通常はα型が用いられている。これは、α型を原料として用いると、焼成過程でα型からβ型への相転移が起きて、これに伴い柱状結晶が発達して破壊靱性が増加するためである。ホットプレスや常圧焼結などの比較的低い温度で焼結する場合は出発原料中のα型の含有量が多いほど高靱性が得られることが実験的に示され¹⁾、窒化ケイ素の原料粉末としては原料中のα型含有率が高いことが必須とされてきた。一方、β型の窒化ケイ素は液相焼結により緻密化はするが²⁾、柱状結晶が発達しないと言われてきた。しかし、著者ら^{3),4)}は、β型の窒化ケイ素を出発原料として用いても、ガス圧焼結法により高温で焼成すると、β型の柱状粒子が成長して強度や破壊靱性が向上することを示した。従来、β型原料で柱状組織が得られなかったのは、焼成温度が低かったためである。

窒化ケイ素は難焼結性であるため、緻密な焼結体の製造には酸化剤が必要であり、α型窒化ケイ素に対しては、MgO⁵⁾、Y₂O₃⁶⁾、Y₂O₃-Al₂O₃⁷⁾⁻¹²⁾などが使われている。なかでもY₂O₃-Al₂O₃系の焼結助剤は、ホットプレス⁷⁾、常圧焼結法やガス圧焼結法⁸⁾などの種々の焼結法で緻密化が可能であることから、研究のみならず工業製品の製造⁹⁾にも利用されている。

Y₂O₃-Al₂O₃系の助剤量がα型窒化ケイ素の焼結及び特性に及ぼす影響については、いくつかの研究がある

が¹⁰⁾⁻¹²⁾、β型の窒化ケイ素原料を用いた研究は少ない。

本報では、α型の焼結で一般的なY₂O₃-Al₂O₃系の酸化物を焼結助剤として用い、助剤添加量がβ型窒化ケイ素の焼結性、組織、及び焼結体の機械特性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

原料粉末として、電気化学工業製高純度β型窒化ケイ素粉末(SN-P21FCグレード)を使用した。表1に示すように、この粉末はα化率が低いことを除けば、通常のα型原料と同様に微粉で高純度である。焼結助剤としては、Y₂O₃(信越化学工業製、純度99.9%)とAl₂O₃(アルコア製、A16-SGグレード)を用いた。窒化ケイ素原料粉末に等モルのY₂O₃とAl₂O₃を合計で、1, 2, 4, 6, 10 mol%添加し、エタノールを用いた湿式ボールミルにより94時間混合した。以下、これらの組成を、SN1, SN2, SN4, SN6, SN10と呼ぶ。混合粉末を乾燥して20 MPaの圧力で金型成形の後、200 MPaでラバープレスを施して、6 mm×6 mm×50 mmの成形体を得た。

焼結は黒鉛抵抗加熱方式の焼結炉を用い、窒素雰囲気中のガス圧焼結により行った。1700°Cと1800°Cの焼成では1 MPaのガス圧力、1900°Cの焼成では10 MPaのガス圧力の窒素雰囲気中で毎時500°Cで昇温し、所定の温度で4時間保持することにより焼成した。焼成温度により窒素ガス圧を変えたのは、Al₂O₃を含む助剤系は高温で熱分解を起こしやすいからである¹³⁾。焼成後に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 mm×4 mm×40 mmに研削加工し、JIS R1601に準じて、

Table 1. Properties of Raw β-Silicon Nitride Powder

β-Si ₃ N ₄ content / mass%	95
Fe impurity / mass%	0.0016
C impurity / mass%	0.12
O impurity / mass%	0.73
Average particle size / μm	0.5
BET specific surface area / m ² g ⁻¹	9.6

スパン30 mm, クロスヘッド速度毎分0.5 mm で室温の3点曲げ強さを測定した. 曲げ強度の分布をワイブル分布にあてはめてワイブル係数を求めた. 累積破壊確率はメディアン・ランク法を用い, 最小二乗法により計算した. 焼結体の破壊靱性値をJIS R1607に準じてSingle Edge Precracked Beam (SEPB) 法により測定した.

焼結体の微構造は, プラズマエッチング処理を施した後には走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した. 焼結体を3 mm×4 mm×4 mmに切断し, 4 mm×4 mmの面を研磨により鏡面に仕上げたものを, 100 Pa の7.8%O₂-CF₄ ガス雰囲気中で40 W の出力でプラズマを発生させて2分間エッチングを行った後, 微構造をSEMで観察した. また, 曲げ試験後の破壊の起点についてもSEMで観察した.

3. 結果と考察

3.1 焼結性

図1に, 1 mol% から10 mol% のY₂O₃-Al₂O₃ を添加したβ型窒化ケイ素粉末を, 1700°C から1900°C で4時間ガス圧焼結した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, SN1 からSN4 の組成では密度が低いが, SN6 及びSN10 では理論密度の96%以上まで緻密化した. 1800°C の焼成では, SN1 とSN2 は緻密化が十分ではなかったが, SN4 及びSN6 では理論密度の96%以上まで緻密化した. また, SN10は1700°Cの焼成より密度は低下した. 1900°Cの焼成では, SN1 からSN4 の間の組成で96%以上の緻密な焼結体が得られた. 一方, SN6 及びSN10では1800°Cの焼成より密度は低下した.

Y₂O₃-Nd₂O₃ 系の焼結助剤を用いたβ型窒化ケイ素の焼結³⁾では, 1700°Cではすべての組成で95%以下の密度であり十分に緻密化しないが, 1800°CではSN1 及びSN4 からSN10に相当する組成で98%以上まで緻密化し, 1900°Cでは, すべての組成で98%以上まで焼結が進行することを報告した. また, この系はSN2に相当する組成で焼結性が低下する特徴がある. これは, 原料中のSiO₂の量を一定とすると, 焼結を促進するLn₂O₃-SiO₂ (Ln=希土類元素) 系の液相組成が添加する助剤量 (Ln₂O₃の量) によって変わり, 2 mol%の添加で高融点相となるためである³⁾.

Fig. 1. Effect of additive amount on density of Si₃N₄ fired at 1700 to 1900°C for 4h.

本報告のY₂O₃-Al₂O₃系は, Y₂O₃-Nd₂O₃系と比べて低温での焼結性が良い特徴がある. 一方, 1800°C以上では助剤量が少なくなるときに焼結性が劣る傾向を示した. この理由として, Al₂O₃は高温でSi₃N₄と反応して揮散しやすい¹³⁾ため, 助剤添加量が少ない場合はこの影響により助剤成分が減少して焼結性が低下したと考えられる. また, Y₂O₃-Al₂O₃系はY₂O₃-Nd₂O₃系で見られたような, 2 mol%の助剤量での焼結性の低下はない. 前述のように, Y₂O₃-Nd₂O₃系ではこの組成で液相が高融点となるために焼結性が低下するが, 本実験ではAl₂O₃との複合系としたことにより, 2 mol%添加の組成でも液相の融点が低下して焼結性が向上したものと推定される.

3.2 焼結体の微構造

窒化ケイ素焼結体を研磨後プラズマエッチング処理を施して, SEMにより組織を観察した. 1700°Cの焼結では, SN1 からSN4では微細な気孔が多数観察され, 十分に焼結が進んでいないことを示しており, 密度の結果と一致した. 一方, SN6 及びSN10では図2 (SN6) に示すように, 気孔が減少し緻密な焼結体が得られた. しかし, これらの焼結体は0.5から1 μm程度の粒径を持つアスペクト比の低い粒子から構成される均一な組織であり, 微細なマトリックス粒子中に粗大な粒子が自発的に成長分散した自己複合化組織は得られなかった. 1800°Cの焼結では, SN1 及びSN2は1700°Cの焼成と同様に微細な気孔が多数観察された. SN4 及びSN6では微細気孔が少なく, 1 μm程度の粒径のアスペクト比の低い粒子から構成される均一な組織であり, 自己複合化組織は得られなかった. 一方, 助剤量が多いSN10では, 図3に示すように, 微細な気孔は減少するものの, いくつかの大きい気孔が観察された. 1900°Cの焼成では, SN1は微細な気孔が多数観察され焼結は不十分であった. SN2 及びSN4では図4 (SN4) に示すように微細気孔は減少し, 緻密な焼結体が得られた. これらの焼結体は柱状粒子がよく発達しており, 0.3から1 μm程度の粒径のマトリックス粒子と1.5から3 μm程度の粗大粒子とからなる自己複合化組織が観察された. 一方, SN6ではSN2 及びSN4と同様に柱状粒子は発達していたが, 微細気孔はSN2やSN4より多く観察され, 密度の結果と一致した. SN10には, 5から30 μm程度の直径の粗大気孔が観察された. 粗大気孔は低温で生成した閉気孔

Fig. 2. Scanning electron micrograph of Si₃N₄ containing 6 mol% additives fired at 1700°C.

Fig. 3. Scanning electron micrograph of Si₃N₄ containing 10 mol% additives fired at 1800°C.

Fig. 4. Scanning electron micrograph of Si₃N₄ containing 4 mol% additives fired at 1900°C.

が温度の上昇によって成長したものと考えられ、他の β 型窒化ケイ素の焼結の研究^{3),14)}でも、多量の焼結助剤を添加して高圧の窒素中で高温で焼成した場合に観察されている。粗大気孔がない部分は緻密に焼結しており、SN2 から SN6 の助剤を添加した焼結体と同様に、粗大粒子を含む自己複合化組織が観察された。

β -Si₃N₄ に Y₂O₃-Al₂O₃ の焼結助剤を添加した組成は、助剤量及び焼成温度に関して、かなり広い条件で緻密化が可能であるが、助剤量によって適した焼成条件があり、以下の傾向にある。助剤量が少ないと緻密化のためには高温焼成が必要である。助剤量が増えると低温でも緻密化が可能であるが、柱状組織の発達のためには高温が必要である。助剤量が更に増えると焼結体中に数十 μ m の大きなポイドが発生する。ポイド生成は、ガス圧が高く焼成温度が高いほど増加する傾向にある。今回の実験からは、緻密で均一な組織を得るには SN6 及び SN10 の 1700°C での焼成、SN4 及び SN6 の 1800°C での焼成が適しており、自己複合化組織を得るには SN2 及び SN4 の 1900°C 焼成が適していることが分かった。

図 5 に焼結体の高倍率の SEM 写真を示す。成長した粒子の多くは中心部と周辺部とでコントラストが異なり、1 個の粒子の中に 2 種類の形態の異なる個所が観察された。以下中心の明るいコントラスト部分をコア (core)、周辺の暗いコントラストの部分をリム (rim) と呼ぶ。コア/リム構造は液相焼結により焼結された材料にしばしば観察され、次のメカニズムが提案されている^{15)~17)}。液相焼結

Fig. 5. Core/rim structure observed in Si₃N₄ containing 4 mol% additives fired at 1700°C.

では、小さな粒子が液相に溶解して液相中を拡散し、大きな粒子の表面に析出することにより進行する。液相から大きな粒子の表面に析出するときに、液相中の不純物を取り込むことがあり、その場合成長の核となった大きな粒子と成長した部分とで組成が異なる。この焼結体に組成の差が現れるような適当なエッチング手法を適用すると、コア/リム構造として観察される。Y₂O₃-Al₂O₃ を添加した系は Y-Si-Al-O-N 系の液相ができるが、この液相から β -Si₃N₄ が析出するときには、Al と O を固溶して β -サイアロンを形成すると考えられる¹⁷⁾。サイアロンの形成は、SEM によるエネルギー分散型元素分析 (EDX) で、コア部では Al は検出されないがリム部は Al を含むことから裏付けられる¹⁷⁾。結果として、中心部には Al と O を含まない β -Si₃N₄ が、周辺部には Al と O を含む β -サイアロンができる。この組成の差がプラズマエッチングにより際立って SEM により観察できたものと考えられる。以上より、コア部は原料粉末の β -Si₃N₄ であり、リム部はコアを核として焼結中に成長した部分と考えられる。これは、 β -Si₃N₄ の焼結では原料中の粒子の粒度の差が焼結の駆動力であり、粒度分布に従って相対的に大きな粒子が核となって焼結及び粒成長が進むことを示している。

3.3 機械特性

SN1 から SN6 を 1800°C 及び 1900°C で焼成した焼結体の室温 3 点曲げ強さ、ワイプル係数、破壊靱性を図 6 に示す。SN10 は組織観察の結果、粗大気孔が観察されたため機械特性の評価は行わなかった。1800°C の焼結 (図 6(A)) では助剤添加量が増えるに従って、強度、靱性が増加する傾向にあるが、全般に靱性は低い。これは微細な均一組織であるため、粗大粒子による強靱化が働かないからである。SN1 の破壊起点の多くは図 7 (A) に示すような大きい未焼結部であり、強度、靱性が低いのは焼結が不十分であることが原因である。SN2 の破壊起点の多くはポイドあるいは焼結不十分による低密度部であった。ただし、このポイドあるいは低密度部の大きさは SN1 より小さかった。SN4 及び SN6 においても、破壊起点はポイドあるいは低密度部であった。一方、SN10 の破壊起点の多くは 50~200 μ m の大きさのポイドであった。これは、図 3 の大きなポイドが破壊起点となることを示している。また、ワイ

Fig. 6. Weibull plots of the strength of Si_3N_4 containing 1 to 6 mol% additives fired at (A) 1800°C and (B) 1900°C.

ブル係数は助剤添加量にかかわらず8~9であり、ほぼ一定であった。

1900°Cの焼結 (図6(B)) では、微細気孔の多いSN1は強度、ワイブル係数、破壊靱性とも低かった。SN1の破壊起点の多くは図7(B)に示すような小さい未焼結部であり、1800°Cの焼結で観察されたような大きな未焼結部は観察されなかった。これは、焼成温度の上昇により焼結体の密度が高くなったためである。SN2及びSN4では強度及びワイブル係数が高く、破壊靱性が上昇した。高温焼成により粗大粒子が発達したため、ブリッジング等の高靱化機構^{18),19)}が働き靱性が上昇したと考えられる。SN2又はSN4を1900°Cで焼成した焼結体の起点はすべて、図7(C)(SN4)に示すような粗大粒子であった。一方、SN6では強度及び破壊靱性はSN2及びSN4と同程度であるが、ワイブル係数は6.1と低かった。SN6の破壊起点は粗大粒子のほかに、図7(D)に示すようなガラス状の塊の2種類が認められた。ガラス状の塊は、焼結初期又は中期に生成したボイドの中に、焼結後期に液相成分が充填して、冷却時に塊になったものと推定される。

α 型原料を出発とした自己複合化窒化ケイ素焼結体では、主に粗大粒子によるブリッジングによって破壊靱性が向上し^{18),19)}、亀裂長さが長くなると靱性値が上昇するRカーブ挙動を示すことが報告されている²⁰⁾。自己複合化窒化ケイ素においては粗大粒子の発達によって、ワイブル係数が高くなるが、これはRカーブ挙動によって説明される^{21),22)}。Rカーブ挙動を示す材料は、破壊起点となる亀裂が大きいほど靱性値が高くなるため、Rカーブを示さ

Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture origins observed in (A) Si_3N_4 containing 1 mol% additives fired at 1800°C, (B) Si_3N_4 containing 1 mol% additives fired at 1900°C, (C) Si_3N_4 containing 4 mol% additives fired at 1900°C, and (D) Si_3N_4 containing 6 mol% additives fired at 1900°C.

ない材料と比べて破壊起点となる亀裂の大きさの分布が同じでも大きな亀裂の強度が高くなるため強度のばらつきが小さくなる。本研究ではRカーブは測定していないが、 α 型原料の自己複合化材料と同様の組織であることと長い亀裂の靱性値を測定するSEPB法で測定した1900°Cの靱性値が高いことから考えて、1900°CのSN2からSN4でワイブル係数が高くなったのは、上記のRカーブによるワイブル係数向上の機構が寄与したものと推察される。SN6も粗大粒子が発達した組織であるためRカーブのワイブル向上効果は期待されるが、破壊起点となる欠陥としてガラスが充填された大きなボイドが含まれるためワイブル係数が低下したと考えられる。

4. 結 言

Y₂O₃-Al₂O₃ の添加量が β 型窒化ケイ素の焼結及び焼結体の特性に及ぼす影響について検討して、以下の結果を得た。

(1) Y₂O₃-Al₂O₃ 系の助剤は β 型窒化ケイ素の緻密化に有効である。

(2) 低い焼成温度では助剤添加量が少ないと十分な緻密化が達成されないため多量の助剤添加が適しているが、焼成温度が高くなると少量の助剤量でも焼結するようになり、逆に多すぎる助剤量はボイドを生成して緻密化に悪影響を与える。

(3) 1800℃以下の焼成では緻密化しても粗大粒子が発達しないため機械特性は良くないが、1900℃の焼成では粗大粒子の発達により自己複合化組織が得られる。

(4) Y₂O₃-Al₂O₃ 系では 2 mol% から 4 mol% の助剤を添加して 1900℃ で焼成すると強度、靱性、ワイプル係数が向上する。

文 献

- 1) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 428-30 (1979).
- 2) M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2441-45 (1990).
- 3) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友 護, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 826-29 (1992).
- 4) N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1892-94 (1993).
- 5) G. G. Deeley, J. M. Herbert and N. C. Moore, *Powder Metall.*, **8**, 145-51 (1961).
- 6) A. Tsuge, K. Nishida and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 259-70 (1974).
- 7) A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 269-70 (1974).
- 8) M. Mitomo, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 408-12 (1977).
- 9) 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.
- 10) G. Wötting and G. Ziegler, "Ceramic Powders", Ed. by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam (1983).
- 11) T. Hayashi and H. Munakata, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3501-08 (1986).
- 12) J. C. Almeida, A. T. Fonseca, R. N. Correia and J. L. Baptista, *Mater. Sci. Eng.*, **A109**, 395-400 (1989).
- 13) N. Hirosaki, A. Okada and Y. Akimune, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1322-23 (1990).
- 14) M. Mitomo and S. Uenosono, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3940-44 (1991).
- 15) O. Rudiger and H. E. Exner, *Powder Metall. Int.*, **8**, 7-13 (1976).
- 16) L. S. Sigl and H.-J. Kleebe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 773-76 (1993).
- 17) N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1093-97 (1994).
- 18) M. Mitomo, "Proc. 1st Int'l Sympo. Sci. Eng. Ceram.", Ed. by S. Kimura and K. Niihara, Ceram. Soc. Japan (1991) pp. 101-07.
- 19) 川島 健, 岡本寛己, 山本秀治, 北村 昭, セラミックス論文誌, **99**, 320-23 (1991).
- 20) C. W. Li and J. Yamanis, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 10 [7-8] (1989) pp. 632-45.
- 21) M. J. Hoffmann and G. Petzow, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 287, 3-14 (1992).
- 22) M. Mitomo and N. Hirosaki, *Proc. 3rd IUMRS Int. Conf., Symposium W (Silicon Ceramics)* (1993) 印刷中.