窒化ケイ素焼結体の破壊源に及ぼす顆粒体特性の影響

中平兼司・堀田 禎・内藤牧男・篠原伸広*・奥宮正太郎*・植松敬三**

(財)ファインセラミックスセンター試験研究所, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

*旭硝子(株)中央研究所, 221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150

**長岡技術科学大学材料開発工学科, 940-2137 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Effect of Granule Properties on the Fracture Origin of Silicon Nitride Sintered Bodies

Kenji NAKAHIRA, Tadashi HOTTA, Makio NAITO, Nobuhiro SHINOHARA*,
Masataro OKUMIYA* and Keizo UEMATSU**

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

*Research Center, Asahi Glass Company Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221-8755

**Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2137

The effect of granule properties on the microstructure of sintered silicon nitride bodies and their strength variation was examined. Commercially available silicon nitride, alumina and yttria powders were used as the raw materials. The granules were fabricated under three different spray drying conditions. Employed were several characterization techniques which are capable of directly observing the internal structures of granules, green bodies and of sintered bodies. The strength variation of the sintered bodies was correlated with the dimension of large pores detected by the direct observation of the internal structure of sintered bodies. These pores were originated from the inherent flaws in green compacts. These inherent flaws were introduced by non-uniform packing of powder particles via the incomplete collapse of dimples in granules and also from the cavities between granules. Furthermore, it was emphasized that these large pores in the sintered body was controlled by the granule size, dimple size, as well as the yield stress of granules.

[Received July 5, 1999; Accepted November 8, 1999]

Key-words : Silicon nitride, Granule property, Compaction process, Fracture origin, Microstructure, Processing defect analysis

1. 緒 言

セラミックスの強度特性は、原料粉体からスラリー、顆粒体、成形体に至る各段階のプロセスに大きく影響されることが知られている。これは、焼結体の破壊源となる粗大気孔や粗大粒子などの生成過程が、これらの製造工程と密接に関係しているためである¹⁾。例えば顆粒体を用いてセラミックスを製造するプロセスにおいては、加圧成形段階で成形体内部に不均一構造が生じ、それが焼結段階においてセラミックスの強度を支配する欠陥となる^{2)~6)}。したがって、セラミックス中の欠陥となる原因を各製造工程において検出して、プロセス条件などの改良によりそれを除去することが、セラミックスの信頼性向上とコスト低減には不可欠と言える。しかしながら、これらの欠陥生成過程の解析に対しては、従来の解析ツールだけでは検討が極めて困難であった。

著者らは、これまでに固相焼結によるアルミナの顆粒体、成形体、焼結体を対象として、その中に含まれる粗大粒子や粗大気孔などの不均一性を新しい解析手法^{7)~11)}により検討し、噴霧乾燥、成形、焼結条件が焼結体の破壊源に及ぼす影響を系統的に明らかにしてきた^{4)~6)}。一方、窒化ケイ素においても、製造プロセス条件によって焼結体中に粗大気孔や粗大粒子が生成し、これらが破壊源として寄与するものと考えられる^{2),3),12)}。しかしながら、固相焼結によるアルミナ焼結体と異なり液相焼結過程を経て合成される窒化ケイ素焼結体において、原料粉体から焼結体に至るまでの破壊源の生成過程に関しては、未だ不明な点が多い。

本研究では、窒化ケイ素焼結体の製造プロセスを対象として、まず噴霧乾燥条件を変えて顆粒体を作製することにより、顆粒体特性が焼結体の破壊源に及ぼす影響を、顆粒体、成形

体、焼結体の内部構造直接評価技術を用いて解析した。そして、破壊強度と焼結体中の粗大気孔との関係を明らかにするとともに、粗大気孔生成に及ぼす顆粒体特性の影響について考察を行った。

2. 実 験

図1に、窒化ケイ素焼結体の製造プロセスを示す。また表1に、使用した原料とその配合量を示す。窒化ケイ素焼結体の作製は、まず窒化ケイ素粉体にアルミナ、イットリアを表1に示す配合量にてボールミル処理を行った。ここで溶媒にはイオン交換蒸留水を用い、処理時間は24 hとした。ボールミル処理後のスラリーは pH が約9.5であり、良好な分散性を示して

- Silicon nitride (Ube SN-E10)
- Alumina (Sumitomo Chemical Co., AKP-30)
- Yttrium oxide (Daichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.,NRN)
- Distilled water

Fig. 1. Fabrication process of silicon nitride ceramics.

Table 1. Raw Materials and Their Amounts used in the Experiment

Material	Manufacturer	Grade	Amount(g)
Silicon nitride (Powder)	Ube	SN-E10	270
Alumina (Powder)	Sumitomo chemical Co.,LTD	AKP-30	15
Yttrium oxide (Powder)	Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.,	NRN	15
Polyvinyl alcohol (Binder)	Shinetsu chemical Co.,LTD	PV-3	22.5
Stearic acid emulsion (Lubricant)	Chukyo Yushi Co.,LTD	Selosol 920	15
Polyethylene glycol (Plasticizer)	Nippon oil	#4000	4.7

Fig. 2. Size distributions of granules.

Fig. 3. Transmission optical micrographs of granules: (a) granules A, (b) granules C.

いた。32 μm の目開きのふるいを用いてこのスラリーから粗大粒子などを除去した後、表 1 に示す 3 種類の添加剤を加えて 1.5 h 混合した。

このようにして調製されたスラリーを用い表 2 に示すようにスプレードライヤーの入り口温度とディスク回転数を変えて 3 種類の顆粒体を作製した。以下本論文では、それぞれの条件にて作製した顆粒体、成形体、焼結体を、それぞれ顆粒体（成形体、焼結体）A, B, C として示す。ここで使用したスプレードライヤー（坂本技研製、TRS-5W）の内径は 1.6 m であり、スラリー供給量は 100 g/min とした。得られた顆粒体を目開きが 150 μm のふるいに通した後、この顆粒体 35 g を 60 mm × 50 mm の金型に均一に充填し、圧力 19.6 MPa にて一軸成形した。これらの成形体を 530°C で 15 h 脱脂した後、294 MPa の圧力にて CIP 成形を行い、焼結用試料とした。窒化ケイ素製の容器中に充填した窒化ホウ素粉体中にこの成形体を埋設して焼成を行った。焼成条件は、0.1 MPa の窒素雰囲気中にて 1700°C、3 h とした。

顆粒体に対しては、ふるいにより顆粒径分布を測定するとともに、屈折率約 2.05 の浸液を用いて浸液透光法¹¹⁾によって顆粒体の内部構造を観察した。また顆粒体の圧縮特性として、顆粒

Table 2. Spray Drying Condition

	A	B	C
Inlet air temperature (°C)	160	200	160
Rotation speed of disk in atomizer (rpm)	8,000	8,000	12,000

充填層の圧縮応力とその見掛け密度との関係を圧縮特性評価装置（ホソカワミクロン製、アグロポット）により測定した²⁰⁾。用いた測定セルの内径は 15 mm である。また成形体特性としては、CIP 成形後の成形体の気孔径分布を水銀圧入法により測定するとともに、浸液透光法¹¹⁾によりその内部構造観察を実施した。

焼結体特性としては、密度をアルキメデス法により測定するとともに、JIS R 1601 に準拠して四点曲げ強度を、また JIS R 1607 に準拠して SEPB 法により破壊靱性値を測定した。焼結体の組織に関しては、微構造及び曲げ強度試験片の破壊源を走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-800）により観察するとともに、焼結体の内部構造を薄片透光法^{5),13)}により観察した。焼結体を厚さ約 50 μm 程度の薄片状に加工し、その内部構造を光学顕微鏡の透過モードにより観察した。その後の解析で必要となる試験薄片体積の算出に当たっては、薄片の厚さを光学顕微鏡の焦点深度を変えることにより測定した。

3. 実験結果

3.1 顆粒体特性

図 2 に、顆粒体の粒径分布を示す。図から明らかなように顆粒体 A は B と比べてわずかに粒子径が小さく、顆粒体 C は A, B に比べて更に小さい粒子径を示した。これは顆粒体 C が A, B の場合よりもアトマイザーのディスク回転数が高い条件にて作製されたことによる。一方、図 3 は顆粒体 A, C の浸液透光法による内部構造を観察した結果を例示したものである。顆粒体内部には粗大気孔が存在し、その大きさはほぼ顆粒径とともに大きくなる様子が観察される。なお顆粒体 B に関しては、顆粒体 A と同様の傾向が観察された。

図 4 に顆粒体充填層の圧縮試験結果を示す。圧縮試験においては、通常、ある圧縮応力までは見掛け密度はほとんど変わらないが、その後個々の顆粒体の降伏により見掛け密度が大きく変化する。したがって、図に示す両者の曲線の接線の交点応力として、顆粒体の見掛け降伏値 (pc) が定義されている¹⁴⁾。顆粒体 A, B, C に対して求められた見掛け降伏値は、それぞれ、0.75, 0.97, 0.73 MPa であった。一方、降伏値でのそれぞれの顆粒集合体見掛け密度はほぼ等しい値となった。

3.2 成形体特性

図 5 に水銀圧入法により測定した 3 種類の顆粒体から作製した CIP 成形体の気孔径分布結果を示す。成形体の気孔径は 0.05 ~ 1 μm に分布しており、その分布はいずれもほぼ等しいことが分かる。図 6 は、顆粒体 A, C を用いてそれぞれ作製した成形体の内部構造を浸液透光法により観察した結果を示す。ここで図 6 と図 3 との比較から明らかなように、CIP 成形後においても顆粒体の痕跡が明確に認められるとともに、顆粒体内部及び顆粒体間に空隙が多数観察される。顆粒体 B により作製した成形体 B に関しては、成形体 A と同様の傾向が観察された。成形体 A と C の内部構造の比較より、成形体 C の方が空隙が若干ではあるが小さい様子が観察された。このような成形体の不均一構造は図 5 に示す気孔径分布の測定からは検出できない。

Fig. 4. Consolidation curves of granule compacts: (A) granules A, (B) granules B, (C) granules C.

Fig. 5. Pore size distributions of green bodies.

Table 3. Density and Fracture Toughness of Sintered Specimens

Specimens	Density (kg/m ³)	Fracture toughness (MPa ^{1/2})
A	(3.21±0.006)×10 ³	5.0±0.1
B	(3.22±0.005)×10 ³	5.1±0.1
C	(3.22±0.005)×10 ³	5.0±0.1

3.3 焼結体特性

図 7 に、3 種類の焼結体の曲げ強度測定結果を示す。図よ

Fig. 6. Transmission optical micrographs of green bodies: (a) green body A, (b) green body C.

Fig. 7. Weibull distributions of the fracture strength for specimens, A, B and C.

り、平均強度は焼結体 C, A, B の順で高く、更にワイブル係数はいずれの焼結体においても20以上であった。また表 3 には焼結体 A, B, C の密度と破壊靱性値を示す。ここで密度の試験本数は4であり破壊靱性の試験本数は5である。表には、これらの平均値とその最大、最小値の範囲を示した。

図 8 に焼結体 A の微細組織 (SEM 写真) を示す。焼結体 B, C においてもほぼ類似の構造が観察され、異常粒成長等は認められなかった。図 9 に、薄片透光法による焼結体の内部構造を示す。図 8 の SEM による結果と明らかに異なり、焼結体中に多数の粗大空隙の存在を示すコントラスト (黒い斑状のスポット) が認められるとともに、焼結体 C で観察されるスポットのサイズは明らかに小さいことが分かる。

図 10 に、試料 B の強度試験片破面の SEM 写真の一例を示す。50 μm 程度の大きさの亀裂状の粗大空隙が観察されており、これが破壊源となったものと推察される。このような亀裂状の空隙は、マトリックス中で三次元的な広がりを有しているため薄片透光法によると、このような亀裂状の空隙は二次的な円又は楕円状のスポットとして観察される。

4. 考 察

4.1 焼結体強度と組織構造との関係

図 9 に示す粗大気孔と図 7 の強度との関係を以下に考察する。線形破壊力学によると、破壊強度 σ と破壊靱性 K_{IC} は以下で関係づけられる。

Fig. 8. Scanning electron micrograph of a polished surface of the sintered specimen A.

Fig. 10. Fracture origin on the fracture surface of B-ceramic observed by SEM.

Fig. 9. Transmission optical micrographs of the ceramic specimens with the thickness of about 50 μm; (a) A, (b) B, and (c) C.

Fig. 11. Relation between the number density of pores and the pore size.

$$K_{IC} = \sigma c^{1/2} Y \quad (1)$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性値、 Y は形状係数、 c は破壊源の大きさを示している。破壊強度と破壊源とを関連づける目的で、図9で示した粗大気孔の大きさとその分布を定量化してみる。粗大気孔を球と仮定して、その直径（気孔径）と個数頻度との関係を実測した。測定に際しては、20 μm以上の直径を有する気孔約2000個を対象とした。気孔直径が5 μm異なる区間ごとにそれぞれその個数を積算した後、測定に用いた薄片体積（厚さ×全視野面積）で割ることにより焼結体単位体積当たりの個数に換算した。

図11に、実測された粗大気孔の個数密度と気孔径との関係を示す。図より、焼結体A、Bは約40 μm前後に屈曲点をもつ二本の直線で整理されるが、粗大気孔側では、各焼結体A、B、Cとも個数密度はほぼ平行な直線関係で近似できる。この結果、焼結体の破壊源を図9の粗大気孔と仮定すると、図11より焼結体Aの粗大気孔径を1とした場合、Bは1.09、Cは0.72と推定される。表3に示したように各焼結体の密度はほぼ等しくかつ破壊靱性値もほぼ等しいことから、(1)式の形状係数 Y が

3種類の焼結体においてほぼ等しいと仮定すると、粗大気孔径比を用いて計算された破壊強度比は、A:B:Cで1:0.96:1.18と計算される。一方、図7の実測値から直接算出された強度比は1:0.95:1.09となり、強度の増加傾向が破壊力学的予想と一致する。このことは、図10の破面観察と併せて、本実験において作製した窒化ケイ素焼結体の破壊源が、焼結体中の粗大気孔であることを強く示唆している。

一方、図9に示すように、本解析手法によると、焼結体の密度に比して、見掛け上、多数の気孔が観察される。この理由は以下のように考えられる。図9は厚さ約50 μm の焼結体を透過観察することにより撮影された結果である。したがって、図8に示すSEM画像の二次元的かつ高倍率写真においてはほとんど粗大気孔が存在しなくても、低倍率薄片透光写真像では、それが、広視野で三次元的に積分されることにより、その体積に含まれるすべての粗大気孔を検出することになる。なお、検出気孔量-焼結体密度の相関などについては、今後更に定量的な検討を進める予定である。

4.2 焼結体中粗大気孔と顆粒体特性との関係

まず図9に示す焼結体中粗大気孔と顆粒体特性との関係を考察してみる。図3、図6、図9より、焼結体中の粗大気孔は成形体中に残存している顆粒体痕（顆粒体内空隙と顆粒体間空隙）の不均一構造に起因するものであることが推察され、更にこの成形体中の構造は顆粒体構造と対応している様子が認められる。すなわち、顆粒体内部の気孔と成形時に発生する顆粒体間の気孔を原因として、図9の粗大気孔が形成されるものと考えられる。

焼結中における粗大気孔については、ある臨界径よりも大きい気孔は成長するか、もしくは平衡二面角と粒子配位数との関係で決まる準安定的な大きさで存在できることがKingeryとFrancois¹⁵⁾やKellettとLange¹⁶⁾によって熱力学的に説明されている。一方、ジルコニアやアルミナなどにおいて人工的に欠陥を導入して行われた研究で、成形体中に導入された大気孔は焼結中に個数密度は減少するものの気孔径は維持されることが示され、その理由として気孔の合体や、粒成長に伴う拡散経路長の増加、経路数の減少などの動力学的な要因が指摘されている^{17)~19)}。液相焼結である窒化ケイ素の場合、顆粒痕に起因する空隙には液相が存在しないことが報告されている²⁾。更に著者らは顆粒による加圧成形と射出成形体の焼結挙動を比較し、顆粒構造に起因する成形体中の粒子の不均一充填による局所的な緻密化が焼結初期～中期過程での気孔の成長を促進し、かつそれに伴う液相の不均一分布が粗大気孔の収縮を阻害する要因となっていることを指摘している¹²⁾。本研究では図6に示したように成形体中に顆粒痕及びそれに起因する空隙の存在が明瞭に確認されており、局所的な不均一構造が存在することを示唆している。すなわち、空隙近傍の比較的小さい粒子が粗に充填された部分と、それ以外の密充填部分との間での緻密化速度に差が生じ、密充填部分の局所的な緻密化によって空隙部分が焼成中に拡大、維持されたために焼結体中に粗大気孔が形成されたものと考えられる。

次に、顆粒体の特性と焼結体中の粗大気孔の大きさとの関係を考察してみる。焼結体中の粗大気孔の大きさに影響する顆粒体特性としては、顆粒体径だけでなく、圧縮成形時の力学的特性、すなわち顆粒体の潰れやすさの影響が考えられる。したがって、以下ではこの二つの因子を考慮して考察を進める。図4の実験結果で述べたように、顆粒体の降伏応力 p_c は、顆粒体Bの値が顆粒体Aのそれより大きいものの、顆粒体AとCとではほぼ等しい。また図2より、顆粒体径はAとBとでは

差が小さく、CはAに比べて約10%小さい。すなわち顆粒体AとBは、その大きさがほぼ等しいものの、降伏応力においては顆粒体Aの方がBに比べて明らかに小さいため、加圧成形後の顆粒体内空隙や顆粒体間空隙も顆粒体Bに比べて小さくなるものと思われる。一方顆粒体Cは、顆粒体A、Bよりも降伏応力、顆粒体径とも小さいために、成形体中の粗大気孔径もA、Bより小さくなるものと考えられる。したがって、圧縮成形後の成形体中の粗大気孔径は、成形体B、A、Cの順で小さくなり、その結果焼結体の強度がB、A、Cの順で大きくなったものと考察される。

5. 結 言

顆粒体の加圧成形による窒化ケイ素焼結体の製造プロセスにおいて、顆粒体特性が焼結体特性に及ぼす影響について検討し、以下の知見を得た。

(1) 顆粒体作製条件の違いによる焼結体の破壊強度の差は、焼結体の薄片透光法による内部構造観察により検出された粗大気孔径分布によって説明できる。

(2) 焼結体中の粗大気孔は、成形体中に残留した顆粒体内部の粗大気孔と成形時に生成する顆粒体間の気孔が原因で形成されることを、顆粒体、成形体の内部構造観察により推定した。

(3) 各焼結体で観察された粗大気孔径の差には、顆粒体径とその内部構造に加えて顆粒体充填層の圧縮特性が影響することを示した。

文 献

- 1) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3-15 (1989).
- 2) Y. Iwamoto, N. Nomura, I. Sugiura, J. Tsubaki, H. Takahashi, K. Ishikawa, N. Shinohara, M. Okumiya, T. Yamada, H. Kamiya and K. Uematsu, *J. Mater. Res.*, **9**, 1208-13 (1994).
- 3) H. Takahashi, N. Shinohara, K. Uematsu and J. Tsubaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 843-48 (1996).
- 4) N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito and K. Uematsu, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **78**, 81-84 (1999).
- 5) T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, N. Shinohara, M. Okumiya and K. Uematsu, *J. Mater. Res.*, **14**, 2974-79 (1999).
- 6) N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito and K. Uematsu, to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
- 7) K. Uematsu, J.-Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida and K. Saito, *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**, 515-16 (1990) [in Japanese].
- 8) K. Uematsu, J.-Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida and K. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2555-57 (1990).
- 9) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2170-74 (1991).
- 10) K. Uematsu, H. Tanaka, Y. Zhang and N. Uchida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1400-03 (1993) [in Japanese].
- 11) K. Uematsu, *Powder Technology*, **88**, 291-98 (1996).
- 12) N. Shinohara, H. Takahashi, S. Ohsaka, T. Hotta, M. Naito and K. Uematsu, to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
- 13) M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1357-60 (1992).
- 14) G. L. Messing, C. J. Markhoff and L. G. McCoy, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 857-60 (1982).
- 15) W. D. Kingery and B. Francois, "Sintering and Related Phenomena," Ed. by G. C. Kuczynski, N. A. Hooton and G. N. Gibbon, Gordon and Breach, New York (1967) pp. 471-98.
- 16) B. J. Kellett and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 725-34 (1989).
- 17) E. B. Slamovich and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2498-508 (1992).
- 18) E. B. Slamovich and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1584-90 (1993).
- 19) J. Zhao and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 530-39 (1988).
- 20) M. Naito, K. Nakahira, T. Hotta, A. Ito, T. Yokoyama and H. Kamiya, *Powder Technology*, **95**, 214-19 (1998).