常圧焼結 Si_3N_4 セラミックスのち密化と透光性に及ぼす焼結時の詰め粉の影響

宇野栄高・井関孝善・矢野豊彦*

東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*東京工業大学原子炉工学研究所, 152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Effect of Packing Powder on Densification and Translucency of Pressureless-Sintered Si_3N_4 Ceramics

Hidetaka UNO, Takayoshi ISEKI and Toyohiko YANO*

Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

*Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550

To clarify the effect of packing powder on densification and translucency of Si_3N_4 ceramics, a Si_3N_4 ceramic doped with Al_2O_3 and Y_2O_3 was fabricated by pressureless-sintering at 1650–1850°C under N_2 atmosphere using a carbon heating-element furnace and a graphite crucible. Three different packing powders were used: $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ and (a raw powder for sintering) + BN . Density measurement, color of sintered body evaluation, optical absorption measurement from 200 to 2500 nm of wavelength, X-ray diffraction analysis, oxygen content analysis, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy were conducted. The specimen sintered with $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ packing powder at 1750°C kept its original oxygen content after sintering, and reaches almost full density. This specimen was more translucent than the others at its wavelength longer than 800 nm. In the case of sintering with (a raw powder for sintering) + BN or without packing powder at 1750°C, the oxygen content in the sintered bodies decreased with the starting mixture and the color of sintered bodies changes to a more black one. The low translucency and black coloring could be attributed to pores and to a change in the microstructure or to Si , respectively. The reaction/decomposition of both Si_3N_4 and SiO_2 was effectively suppressed by sintering using the $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ packing powder, without changing composition.

[Received June 29, 2000; Accepted October 11, 2000]

Key-words : Si_3N_4 , Pressureless sintering, Packing powder, Sintering atmosphere, Translucent ceramics

1. 緒 言

Si_3N_4 セラミックスは強度、靱性、高温強度などの機械的性質に優れ、構造材料として広く利用されている。また熱伝導率などの機能的性質の向上に関する研究も盛んに行われている。

常圧焼結により Si_3N_4 を焼結する場合、高温において Si_3N_4 が分解し、そのち密化を阻害し¹⁾、逆に、分解しないような温度においては、ち密化が進行しにくいことは良く知られている。 Si_3N_4 の分解を抑制するために、一般には、10気圧(～1 MPa)程度の高窒素圧力下で焼結されているが^{2),3)}、低コスト化に向けて常圧での焼結方法の開発が求められる。著者らは、常圧(～0.1 MPa)の窒素雰囲気、助剤添加方法を改善し、るつぽ(さや)と詰め粉を使用することにより、1750°Cの焼結ではば理論密度を有する Si_3N_4 焼結体が得られることを報告してきた^{4)～7)}。これらの報告では、黒鉛抵抗加熱炉を用い、黒鉛のるつぽと Si_3N_4 原料粉末を詰め粉に使っていた。一方、焼結時の雰囲気、すなわち詰め粉を変化させた場合のち密化に及ぼす影響は重要であると指摘されていたが^{8),9)}、上記の一連の研究では検討されていない。また、得られた焼結体の光学的性質は、ち密化及び反応生成物などに影響されることから、焼結機構を考察するうえで参考になると考えられる。

透光性セラミックスに関する研究は、透光性アルミナの開発を契機に、酸化物を中心に様々な物質で行われてきた¹⁰⁾。その後、 Al_2O_3 - AlN 系の酸窒化物の透光性焼結体が報告されている¹¹⁾。Hirai と Goto¹²⁾は CVD 法により非晶質 Si_3N_4 - BN ナノコンポジットを合成し、厚さ0.6 mm で可視及び紫外域ではば100%の透光性を示し、光学的材料として有望であることを報告している。また非晶質 CVD- Si_3N_4 も作製したが白色不透明であったと報告している。Mitomo ら¹³⁾は、 Si_3N_4 に Al_2O_3

を固溶させたサイアロンを、高純度な原料粉末を用いてホットプレス焼結することにより厚さ約0.65 mm の透光性 β -サイアロンを得ている。

焼結 Si_3N_4 セラミックスの透光性についてはほとんど論じられていない。Hase¹⁴⁾は、 Si_3N_4 の強度向上を目的に Y_2O_3 - MgAl_2O_4 系焼結助剤を添加し、焼結時に MgAl_2O_4 と BN の詰め粉用い、1450°Cで4 h 常圧焼結した後に1550°Cで4 h 熱処理することで、厚さ0.5 mm で下の文字がうっすらと読める程度の透光性 Si_3N_4 セラミックスを得たと報告している。しかしながら、焼結 Si_3N_4 の透光性の出現要因について密度、焼結雰囲気などとの関連性を検討した研究はなされていない。

そこで本研究では、焼結助剤として最も一般的な Al_2O_3 と Y_2O_3 を用いて、常圧焼結時における詰め粉を変化させて Si_3N_4 焼結体を作製し、ち密化と透光性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 焼結体の作製

Si_3N_4 粉末(宇部興産製, SN-E10, 平均粒径: 0.26 μm)に、焼結助剤として4 mass%の Al_2O_3 (住友化学工業製, AKP-50, 99.99%)及び6 mass%の Y_2O_3 (高純度化学研究所製, 99.9%)を添加した。

原料粉末は500 ml のポリエチレン容器及び $\phi 10$ mm の Si_3N_4 ボール、分散媒にエタノールを用いた湿式ボールミル法により24 h 混合した。混合後、スラリーをホットスタラーにより約45°Cで乾燥させた。乾燥後、めのう乳鉢で解砕し、42メッシュのふるいを通した。

混合粉末を50 MPaの圧力で一軸加圧した後、静水圧プレス(200 MPa)しておよそ18 mm $\times$ 40 mm $\times$ 5 mm の板状の成形

体を得た。得られた成形体を、温度1650, 1750, 1850°Cで常圧焼結した。雰囲気は、静的常圧N₂中（約0.1 MPa）とした。焼結炉に黒鉛抵抗炉（ハイマルチ5000, 富士電波製）を用い、昇温速度は約30°C/minとし、焼結温度で2 h保持した。焼結時に用いた3種の詰め粉を次に示す。(1) Al₂O₃粉末とBN粉末を1:1（重量比）で混合した粉末、(2) Al₂O₃粉末とSi₃N₄粉末を1:1（重量比）で混合した粉末、(3) 焼結体原料粉末とBN粉末を1:1（重量比）で混合した粉末。また比較として詰め粉なしでも焼結した。なお、焼結に用いたるつばは内容積約30 mlの黒鉛製であり、詰め粉を用いる場合は試料が容器の中央に位置するように、周囲に詰め粉を入れて黒鉛製のふたをした。また、使用したBN粉末（電気化学工業製, GP）の平均粒径は約3 μmで酸素含有量は約0.6%である。

2.2 密度及び相同定

焼結体全表面から約0.5 mmを平面研削盤で取り除いた後、JIS R2205に基づいてアルキメデス法により焼結体の密度を測定した。

密度測定後、板状焼結体の約1/4をSiC乳鉢で粉碎し、Cu管球を用いたX線回折により、結晶相の同定及びSi₃N₄の相の定量を行った。また焼結後の詰め粉も全量混合粉碎して同定した。

2.3 微細組織の観察

走査型電子顕微鏡（SEM）観察は、焼結体を切断、鏡面研磨をして、プラズマエッチング（PT7160, Polaron製）を行い、FE-SEM（S-800, 日立製作所製）により行った。

透過型電子顕微鏡（TEM）による元素分析観察用試料は、焼結体試料の表面より約1 mmの部分を約80 μmまで薄片化した後、ディンプル加工、イオンシニングにより薄片化した。粒子及び粒界相（三重点などの厚い粒界相）の定性及びSi, Y, Alの定量分析は、エネルギー分散型X線分光装置（EDX; Delta-III, Kevex製）を用いて行った。測定は各10点行った。

2.4 吸光度の測定

1750°C及び1850°Cで焼結した焼結体の中央部を平面研削盤で厚さ約2 mmに切出した後、同じく平面研削盤で厚さ約150 μmの薄片にした。その薄片の両面を、9, 5, 1 μmのダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨した。最終的には各試料の厚さを約100 ± 2 μmに統一した。吸光度測定には分光光度計（V570, 日本分光製）を用いた。測定波長範囲は200~2500 nmとし、試料の中央付近を測定した。走査速度は400 nm/minとした。

2.5 酸素含有量分析

焼結体表面約0.5 mmを平面研削盤で取り除いた後、SiC乳鉢で粉碎し、42メッシュのふるいを通して、約300 μm以下の粉末を得た。酸素・窒素分析装置（TC-436, Leco製）を用いてこの粉末の酸素含有量を求めた。測定は各試料につき3回行った。

3. 結 果

3.1 焼結体の密度と色調

図1に焼結体の密度を示す。詰め粉にBN + Al₂O₃を用いた焼結体は、1650, 1750°Cの焼結温度では他の詰め粉を用いた試料よりも密度が高かった。また1750°Cで焼結した試料が最も密度が高く、ほぼ理論密度まで緻密化した。1850°Cでは、密度はやや低下した。他の詰め粉を用いたものは焼結温度1650°Cでは密度が3.10 g/cm³程度であったが、1750°Cではいずれも3.25 g/cm³程度と1650°Cに比べて増加した。1850°Cでは1750°Cの密度とほぼ同程度か、わずかに低下した。

Fig. 1. Bulk density of Si₃N₄ ceramics sintered at 1650, 1750 and 1850°C with various packing powders. BN + AL: BN + Al₂O₃, SN + AL: Si₃N₄ + Al₂O₃, SP + BN: starting powder + BN, NON: without packing powder.

焼結後の試料表面の色調は次のようであった。詰め粉にBN + Al₂O₃を用いた試料の表面は、焼結温度1650°Cではほぼ白色であり、1750, 1850°Cではやや青みを帯びていた。詰め粉にSi₃N₄ + Al₂O₃を用いた試料の表面は、焼結温度1650°Cではほぼ白色であったが、1750, 1850°Cでは詰め粉が試料表面と反応して試料表面上に付着・固化した。また付着した部分を除いた1750°C焼結試料の表面はやや緑がかった色であり、1850°C試料では表面に黒色の部分がところどころに見られた。詰め粉に焼結用粉末 + BNを用いた試料の表面は、焼結温度1650°Cではほぼ白色であったが、1750°Cでは黒色化し、1850°Cでは表面に黒い粒が観察された。詰め粉を用いない試料の表面は、焼結温度1650°Cではやや黒色に着色しており、1750°C焼結試料では黒色化が更に進み、1850°Cでは試料表面に黒色の金属光沢を示す物質が多量に析出していた。

板状試料の中央部を切断、研磨して観察した試料断面の色調は次のようであった。詰め粉にBN + Al₂O₃を用いた試料の断面は、焼結温度1650°Cでは白色であったが、1750°Cでは全体的に灰色になり、1850°Cではやや黒色化が進んだ。また試料表面よりやや内側に黒色部分がリング状に観察された。Si₃N₄ + Al₂O₃を詰め粉に用いた試料の断面は、焼結温度1650°Cでは白色であったが、1750°Cでは白色に近い灰色であった。1850°Cでは外側部分に黒色相が観察された。詰め粉に焼結用粉末 + BNを用いた試料の断面は、焼結温度1650°Cでは白色であったが、1750°C以上では徐々に黒色化し、1850°Cではさらに黒色化が進んでいた。詰め粉を用いなかった試料の断面の色調は、詰め粉に焼結用粉末とBNを用いた試料と同様であった。

3.2 吸光度

1750°Cで焼結した各詰め粉及び詰め粉なしの試料の吸光度を比較して図2に示す。これより、詰め粉にBN + Al₂O₃を用いた試料が800 nmより長波長側の近赤外域では最も高い透光性を示すことが分かる。逆に、最も吸光度の大きい試料は詰め粉にSi₃N₄ + Al₂O₃を用いた焼結体であった。詰め粉にSi₃N₄ + Al₂O₃を用いた焼結体では、1850°C焼結試料の吸光度が1750°C試料の吸光度より大幅に大きくなったが、その他の詰め粉及び詰め粉無しでは、1750°Cと1850°Cの焼結体の吸光度に大きな

Fig. 2. Absorption of the Si_3N_4 ceramics sintered at 1750°C with various packing powders. The same notation as in Fig. 1.

Fig. 3. Thin section (about 100 μm) of the Si_3N_4 ceramics sintered at 1750°C with BN + Al_2O_3 packing powder.

差はなかった。なお、図2の曲線の800 nm 付近の不連続は測定系の切り替えによる。

詰め粉に BN + Al_2O_3 を用いて1750°Cで焼結した試料は、図3に示すように、厚さ約0.1 mm で試料の下の方の文字が読める程度の透光性を示した。

3.3 X線回折による相同定

すべての焼結温度及び詰め粉の条件において、 Si_3N_4 は β 相であった。焼結体に含まれる Si の (111) 面の回折強度（ピーク高さ）を β - Si_3N_4 の最強ピークである (101) 面の回折強度に対して規格化して図4に示す。1650°Cで焼結した試料には詰め粉の種類及びその有無によらず Si はみられなかった。1750°Cで焼結した試料には、詰め粉を用いずに焼結した試料にピーク強度比で約1.5%程度の Si が検出され、他の条件ではトレース量であった。1850°Cで焼結した試料には詰め粉の種類及びその有無によらず Si が存在し、その量は、BN + $\text{Al}_2\text{O}_3 \div \text{Si}_3\text{N}_4$ + $\text{Al}_2\text{O}_3 <$ 焼結用粉末 + BN $<$ 詰め粉なし、の順に増加した。

図5に BN + Al_2O_3 詰め粉の焼結前後の X 線回折図を示す。焼結温度1650°Cでわずかに立方晶スピネル型の AlON が出現し、温度の上昇に伴い増加した。1850°Cではほとんどの Al_2O_3 が AlON に変化していた。

Fig. 4. Ratio of Si/ Si_3N_4 peak intensities observed by XRD in Si_3N_4 ceramics sintered at 1750 and 1850°C.

Fig. 5. XRD patterns of BN + Al_2O_3 packing powder.

3.4 微構造観察

図6に1750°Cで焼結した試料の表面から1 mm 付近の SEM 写真を示す。図には示していないが、破断面の観察結果を併せて判断すると、いずれの詰め粉の条件においても、数 μm に伸

Fig. 6. SEM micrographs of Si_3N_4 ceramics sintered at 1750°C with (a) $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ packing powder, (b) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ packing powder, (c) starting powder + BN packing powder and (d) without a packing powder.

Table 1. EDX Analysis of Si_3N_4 Particles and Grain Boundary Phases Sintered at 1750°C (mass%, without O and N). Standard Deviations Are Indicated in Brackets

Packing Powder	Si_3N_4 particles			Grain boundary phases		
	Si	Al	(Y)*	Si	Al	Y
BN and Al_2O_3	94.8	3.2	2.0	41.1	9.5	49.4
	[0.4]	[0.3]	[0.4]	[2.5]	[0.6]	[2.0]
NON	95.7	3.0	1.3	24.9	8.1	67.0
	[0.3]	[0.5]	[0.5]	[2.8]	[0.4]	[2.5]

*Y in particles is falsely counted due to the tail of large Si peaks.

長した棒状粒子（六角断面粒子を含む）と $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 程度の丸みを帯びた微細な粒子により構成されていた。詰め粉に $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合に粒界相の量がやや多い傾向が認められた。

TEM 試料の EDX 分析により求めた粒子及び粒界相の Si : Al : Y 比を表 1 に示す。粒子の組成は、詰め粉に $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて焼結した試料と詰め粉を用いなかった試料とにほとんど差はなかった。Al のピークは認められたことから、粒界相から固溶が起きていると考えられた¹⁵⁾。Y がわずかに存在するように数値が出ているが、これは、近傍の大きな Si ピークのすそ部分が設定上計算されたためで、ピークとしては認められなかった。詰め粉を用いずに焼結した試料では、詰め粉に $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて焼結した試料の粒界相に比べ Si の割

合が低く、一方、Y の割合が高いことが分かった。また、粒界相には同時に O 及び N のピークも見られたため、Y, Al 及び Si の酸窒化物が主成分であると考えられる。

3.5 酸素含有量分析

図 7 に原料粉末及び 1750°C で作製した焼結体を粉末にした試料の酸素含有量分析の結果を示す。詰め粉に $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた焼結体には出発原料と同程度の酸素が含まれていた。詰め粉に $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた焼結体には出発原料よりも多くの酸素が含まれていたが、詰め粉に焼結用粉末 + BN を用いた焼結体及び詰め粉を用いなかった焼結体の酸素含有量は出発原料に比べ減少していた。

Fig. 7. Amount of oxygen in the Si_3N_4 ceramics sintered at 1750°C.

4. 考 察

4.1 焼結に及ぼす詰め粉の影響

黒鉛抵抗炉を用いた窒素雰囲気下での焼結は、酸素分圧の極めて低い ($<10^{-5}$ Pa) 還元雰囲気となり、CO ガスの存在下での反応となる^{16)~18)}。

焼結温度1750°Cにおいて最も密度が高く、また透光性が良かった条件である詰め粉に BN + Al_2O_3 を用いた場合、詰め粉中の Al_2O_3 は AlON 系化合物に変化していた。つぼ中での Al_2O_3 の反応として次が考えられる。

ここで、 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ はスピネル型の Al_2O_3 と AlN の 1 : 1 の化合物である。計算に用いた熱力学データは JANAF のテーブルに依るが、 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}(\text{s})$ の標準生成自由エネルギーは Al_2O_3 と AlN のそれらの値の合計と仮定した。一方、アルミナの熱炭化反応は、

の形で示される¹⁹⁾。したがって、標準状態では熱力学的には (3) 式の反応だけが可能であり、 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ は直接には生成しない。(3) 式により、 Al_2O_3 と C (るつぼ内壁) の固相間の反応が進行すると考えると、詰め粉の外周部に AlN が生成し、この AlN と未反応の Al_2O_3 が反応して $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ が形成されたと考えられる²⁰⁾。この反応によれば CO が生成する。より詳しい検討には $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ の熱力学データが必要である。

Yokoyama と Wada は¹⁸⁾ 本研究とほぼ同様の実験条件、すなわち、0.1 MPa の窒素雰囲気、BN るつぼ中 (詰め粉なし)、1750°C での焼結による Al_2O_3 及び Y_2O_3 を添加した Si_3N_4 焼結体の重量減少から、次の反応が起こっていると報告している。

同様に、Lange も、黒鉛るつぼ中で Si_3N_4 粉末を詰め粉にして、0.1 MPa の N_2 中、 SiO_2 及び Y_2O_3 を含有した Si_3N_4 を 1750°C で焼結したときの重量減少から、その反応は主に (4) 式であると報告している²¹⁾。

したがって、 Si_3N_4 の分解の抑制には、焼結体周囲の雰囲気中の窒素分圧あるいは SiO 分圧のどちらか、あるいは両者の増加が有効である。Mitomo らは、サイアロンの緻密化に及ぼす詰め粉の影響を検討し、 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ を用いた場合に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が形成され、その分解に伴い発生する SiO ガス圧が高いために、サイアロンの分解が抑えられたと考察している²²⁾。反応 (3) 式においては、窒素と SiO のどちらのガスも生成しないので、他のメカニズムが働いていると考えられる。 AlN と Al_2O_3 の反応の Al_2O_3 リッチ組成においては、比較的低融点の液相が形成されることが知られている²³⁾。この液相が詰め粉に含浸して膜状に形成され、焼結体からの分解生成ガスの拡散を抑制する障壁となり、周囲の SiO (と N_2) 分圧が保持されて Si_3N_4 の分解が抑制されたと考えられる^{18), 24)}。これは、図 7 に示したように、焼結体の酸素含有量が詰め粉を用いなかった場合より多く、また表 1 の粒界相の Si が多かった結果と一致する。

Si_3N_4 の次の分解反応は、窒素圧、 $\text{Si}(\text{g})$ 分圧に依存し、1850°C では 0.1 MPa の窒素圧、数十 Pa 以上の $\text{Si}(\text{g})$ 分圧で進行する^{8), 23)}。詰め粉が無い場合の多量の Si の生成はこの反応によると考えられる。これに関しても、ガスの拡散障壁が形成されれば、抑制されることが期待される。

$$(\Delta G^\circ = 14.6 \text{ kcal at } 1727^\circ\text{C}, 4.9 \text{ kcal at } 1827^\circ\text{C})$$

$$(\Delta G^\circ = 40.0 \text{ kcal at } 1727^\circ\text{C}, 37.4 \text{ kcal at } 1827^\circ\text{C})$$

一方、詰め粉に $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合、詰め粉が最も顕著に付着・固化していた。その原因として、次の反応によっても AlN が生成し²⁵⁾、より多くの液相が詰め粉中に形成されることが考えられる。

$$(\Delta G^\circ = 32.0 \text{ kcal at } 1727^\circ\text{C}, 16.6 \text{ kcal at } 1827^\circ\text{C})$$

この反応により詰め粉全体で AlN が生成し、焼結体近傍にも液相が生成したために付着・固化したと考えられる。これに比較して BN + Al_2O_3 を用いた場合、液相は詰め粉の外周部から生成すると考えられ、顕著な付着は起こらなかったと考えられる。詰め粉に $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合、 SiO 蒸気圧の上昇による分解抑制効果が期待され、実際に図 4 に示したように 1850°C での分解が抑制されているが、詰め粉が付着したため、濃度勾配により焼結体中に Al_2O_3 が拡散し、あるいは、 SiO の気相拡散のため図 7 に示すように、焼結体中の酸素含有量が増加したと考えられる。SEM 観察の結果、これを裏付けるように液相量の増加が認められた。

詰め粉に焼結用粉末 + BN を用いたものでは、詰め粉に含まれる Al_2O_3 の量が少なく、有効な障壁が形成されず、 SiO_2 及び Si_3N_4 の分解を抑えるのには十分な効果は示さなかった。詰め粉なしで 1750°C で焼結した試料では、粒界相における Si がより減少していた。また、焼結体の酸素含有量が少なかった。これらのことは、粒界相からの SiO_2 成分の減少を意味しており、(4) 式の反応を支持する¹⁷⁾。

焼結体の密度に及ぼす詰め粉の影響を考察すると、1650~1750°C では、詰め粉に BN + Al_2O_3 を用いた場合と $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合には Si_3N_4 の分解が抑えられ、また、他に比べて粒界酸窒化物量が多く高密度となったと考えられる。1850°C では、これらの詰め粉を用いた場合、1750°C より密度がやや低下しているのは、焼結体内部においてわずかであるが分解による窒素ガスが発生し^{21), 26)}、これが他の詰め粉に比べ、焼結体外に逃げにくいためと思われる。

4.2 透光性と色調

ガス圧焼結した窒化ケイ素焼結体の色調や内部の帯状の黒色域の生成について、Goebらは、焼結体の減量と相関があることから、前記した(4)式の反応により生成したSiOの一部が液相に溶解して、それが冷却過程でSi(とSiO₂)として析出して、黒色化の原因となっていることを示している^{27),28)}。更に、焼結温度より低い温度あるいは高い窒素分圧により(4)式の逆反応が進み、着色が少なくなると考察している。すなわち、色調はSi₃N₄の分解(Siの生成)に直接関連している¹⁶⁾。

本実験で、1750℃焼結体の吸光度と色調及びSi生成量を比較すると、詰め粉なしの焼結体にのみ明らかにSiが生成しており、周辺部の黒色化の程度が最も著しかった。ついで、焼結用粉末+BNの場合に黒色化しており、詰め粉にAl₂O₃を含む条件では表面、内部とも着色は少なかった。このことは、4.1節に記したように、これらの詰め粉により、窒化ケイ素の分解が抑制されたと考えれば説明できる。

詰め粉なしで黒色化した試料の800 nmより長波長の吸光度は、ほとんど黒色化していないBN+Al₂O₃詰め粉の場合と同様であった。これは、Siのエネルギーギャップが1.1 eVであり、これによる吸収端は約1100 nmなので、近赤外域の波長の吸収には影響しないためと考えられた。また、吸光度の最も大きい詰め粉にSi₃N₄+Al₂O₃を用いた焼結体には、粒界相が多く、また粒子径の小さい粒子が多かった。一方、焼結体密度は、BN+Al₂O₃詰め粉の場合が、他に比べてやや高かった。これらのことから、焼結体の近赤外域での吸光度の向上には、密度が高いこと及び粒界相が少なく、粒子径が大きいことが挙げられる。

5. まとめ

3種の詰め粉及び詰め粉なしで、酸化物助剤添加Si₃N₄を黒鉛ヒーター及び黒鉛るつぽを用いて窒素雰囲気中で常圧焼結し、得られた焼結体のち密化及び透光性に与える焼結時の詰め粉の影響を種々の手法により評価した。作製した試料条件では詰め粉にBN+Al₂O₃(重量比で1:1)を用いて、1750℃で焼結した試料が、酸化物量の変動が少なく、高密度で白色に近く、また近赤外域で最もよい透光性を示した。いくつかの焼結条件で、試料表面及び内部にみられた黒色部分は、1750℃以下ではSi₃N₄がSiO₂と反応することにより生成するSiOから析出したSiに、1850℃ではSi₃N₄が分解して生成したSiによるものであると考えられた。詰め粉に用いたAl₂O₃は、本実験条件ではAION系化合物に変化する過程で液相を生成して拡散障壁となり、焼結体近傍の雰囲気に影響を及ぼすと考えられた。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金(重点領域研究, 超塑性 No. 08242101)によって行われました。また、吸光

度測定に関し、東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻・山根・柴田研究室にご協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) Terwilliger, G. R. and Lange, F. F., *J. Mater. Sci.*, **10**, 1169-74 (1975).
- 2) Mitomo, M., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1103-07 (1976).
- 3) Priest, H. F., Priest, G. L. and Gazza, G. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 81 (1977).
- 4) Kim, J.-Y., Iseki, T. and Yano, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1744-46 (1996).
- 5) Kim, J.-Y., Iseki, T. and Yano, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 147-51 (1997) [in Japanese].
- 6) Kim, J.-Y., Iseki, T. and Yano, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 837-41 (1997) [in Japanese].
- 7) Yano, T., Kim, J.-Y., Uno, H., Miyazaki, H. and Iseki, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 559-64 (1998) [in Japanese].
- 8) Greskovich, C. and Prochazka, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C96-97 (1981).
- 9) Messier, D. R. and Deguire, E. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 602-05 (1984).
- 10) Ichinose, N. and Yoshida, H., *Ceramics Japan*, **10**, 319-26 (1973) [in Japanese].
- 11) Jack, K. H., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 12) Hirai, T. and Goto, T., "Silicon Nitride Ceramics, 2," Ed. by Mitomo, M. and Sōmiya, S., Uchida Rokakuho (1990) pp. 147-67 [in Japanese].
- 13) Mitomo, M., Moriyoshi, Y., Sakai, T., Ohsaka, T. and Kobayashi, M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 25-26 (1982).
- 14) Hase, T., *Toyota Technical Review*, **42**, 60-67 (1992).
- 15) Mitomo, M., "Silicon Nitride Ceramics," Ed. by Sōmiya, S., Yoshimura, M. and Mitomo, M., Uchida Rokakuho (1987) pp. 1-8 [in Japanese].
- 16) Messier, D. R., and Deguire, E. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 602-05 (1984).
- 17) Huang, J. L., Din, L. M. and Lu, H. H., *Br. Ceram. Trans.*, **95**, 75-78 (1996).
- 18) Yokoyama, K. and Wada, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 6-9 (2000).
- 19) Ishizaki, K. and Watari, K., *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 1009-12 (1989).
- 20) Sakai, T., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **86**, 125-30 (1978) [in Japanese].
- 21) Lange, F. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C120-21 (1982).
- 22) Mitomo, M., Kuramoto, N. and Yajima, Y., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **88**, 41-46 (1980).
- 23) McCauley, J. W. and Corbin, N. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 476-79 (1979).
- 24) Arato, P. and Weber, F., *Key Eng. Mater.*, **161-163**, 221-24 (1999).
- 25) Messier, D. R. and Gazza, G. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 538-40 (1975).
- 26) Mitomo, M. and Mizuno, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **94**, 96-101 (1986).
- 27) Goeb, O., Herrmann, M., Siegel, S. and Obenaus, P., *Key Engineer. Mater.*, **132-136**, 751-54 (1997).
- 28) Goeb, O., Herrmann, M. and Siegel, S., *Key Eng. Mater.*, **161-163**, 217-20 (1999).