ガス圧焼結による $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 結晶相を有する窒化ケイ素の作製

山本吉信・広崎尚登・西村聡之・三友 護

無機材質研究所, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Gas-Pressure Sintering of Silicon Nitride with $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ Phase

Yoshinobu YAMAMOTO, Naoto HIROSAKI, Toshiyuki NISHIMURA and Mamoru MITOMO

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044

Silicon nitride containing Yb_2O_3 as a sintering additive was gas-pressure sintered. A dilatometric study indicates that the liquid formation temperature of this additive is higher than that of commonly used additives. The material containing 3.6 mol% of additive densified up to 99% of the theoretical density by sintering at 1950°C for 4 h. The grain boundary phase of this material crystallized as $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$. The bending strength of this material was 460 MPa at room temperature. This value is rather low because of voids formed during gas pressure sintering in the specimens. However, strength degradation at high temperature was limited because of the highly refractory $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ grain boundary phase.

[Received November 1, 2000; Accepted January 24, 2001]

Key-words: Silicon nitride, Gas-pressure sintering, Oxynitride, Liquid phase sintering, Rare earth, J-phase

1. 緒 言

窒化ケイ素質セラミックスは1000°C以上の温度では強度が低下するため、高温特性の向上を目指して高融点液相の使用や多粒子粒界の結晶化の試みがなされている。高融点液相としては Y_2O_3 系助剤を挙げることができ、 Y_2O_3 を添加して焼結した材料は高温強度が高いことが報告されている¹⁾。焼結後に熱処理を行うことにより多粒子粒界に高融点の希土類ケイ酸化物 ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; RE は希土類元素) を結晶化させると高温強度がさらに向上することが報告されているが、これらの材料は焼結が難しく結晶化に長時間の熱処理が必要である^{2),3)}。

窒化ケイ素に希土類酸化物 (RE_2O_3) を添加して焼結する場合、窒化ケイ素原料粉末には通常 1~2 mass% の酸素が不純物として含まれているため、混合物の化学組成は Si_3N_4 - SiO_2 - RE_2O_3 系の 3 元状態図で表される。図 1 に (a) Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 ⁴⁾ と (b) Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 系⁶⁾ の 1750°C における状態図を示す。焼結助剤としてしばしば使用される Y_2O_3 系の場合は、図 1(a) のいずれかの結晶相となるように粒界組成を設計する。状態図上の結晶相である YSiO_2N (K 相) は、熱分解温度が 1400°C と低く、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ (M 相) は、耐酸化性に劣るためこれらの相が析出する条件は避ける必要がある。また、 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (J 相) 自体は高融点であるが、状態図からも分かるように Si_3N_4 と共存できないため粒界相組成としては用いられない。このため、 Y_2O_3 系では通常は Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の三角形の内部の組成となるように出発原料を混合して焼結し、粒界相として $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を析出させることが行われている^{2),3),5)}。一方、 Yb_2O_3 系の状態図は Y_2O_3 系とは異なり YbSiO_2N (K 相) や $\text{Yb}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ (H 相) は存在しないことから⁶⁾、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (J 相) は Si_3N_4 と共存可能である。したがって、窒化ケイ素の焼結に Y 系 J 相組成の助剤を添加しても J 相としては結晶化しないが、Yb 系 J 相の組成の助剤を添加して焼結すると Si_3N_4 と Yb 系 J 相からなる焼結体を得られる⁷⁾。 Yb_2O_3 を焼結助剤として添加して J 相を析出させた材料は、ホットプレス法により製造されており、1350°C で 728 MPa の曲げ強さを有し耐熱性に優れている⁷⁾。

複雑形状の部品を工業的に大量生産する事を考えると、ホットプレスではなく常圧焼結やガス圧焼結法による製造が好まし

(a)

(b)

Fig. 1. Phase relationship in the system of (a) Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 ⁴⁾ and (b) Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 ⁶⁾ at 1750°C.

い。Yb 系 J 相組成の助剤に関しては、今までの研究はすべてホットプレスにより焼結されており、常圧あるいはガス圧焼結での焼結はなされていない。そこで本研究では、この焼結助剤を用いてガス圧焼結法により緻密化することを目的として、助剤量が焼結性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

出発原料は、 α 型 Si_3N_4 (宇部興産製, SN-E10), Yb_2O_3 (信越化学製, 純度99.9%), SiO_2 (高純度化学製, 純度99.9%) である。焼結助剤組成は、 SiO_2 と Yb_2O_3 を

の反応にて $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成となるように配合した。添加量は、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成に換算して2.4~7.2 mol%である。窒化ケイ素と焼結助剤の混合粉末を、エタノール中で窒化ケイ素製のボットとボールを用いたボールミルにより混合した後、ロータリーエバポレーターにより乾燥して混合粉末を得た。これを、10 MPa の圧力で金型成形した後に392 MPa の圧力で静水圧プレス (CIP) 処理を施して直径15 mm 高さ10 mm の円柱形状と42 mm×47 mm×5 mm の板状の2種類の成形体を作製した。

円柱形状の成形体を用いて、ガス圧焼結中の収縮挙動を調べた。用いた装置は炉中に差動トランス方式のディラトメーターを設置したガス圧焼結炉⁸⁾であり、1 MPa の窒素ガス中で毎分15°Cで1900°Cまで昇温し、試料の寸法変化を連続的に記録した。板状成形体の焼結は黒鉛抵抗加熱式のガス圧焼結炉を用いた。成形体を反応焼結窒化ケイ素製のるつぼに入れて1 MPa の窒素雰囲気中で、毎時500°Cで昇温し1900~2000°Cで4 h 焼成した。

得られた焼結体の密度は水中のアルキメデス法により測定した。試料を切断研磨した後、Cu の $K\alpha$ 線による X 線回折を行うことにより、試料の生成相を同定した。試料の研磨面を光学顕微鏡で観察した。また、研磨した試料を8%の酸素と CF_4 の混合ガス中で40 W の出力で2 min プラズマエッチング処理を施した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて微構造を観察した。板状焼結体から3 mm×4 mm×38 mm の試験片を切り出し、JIS R1601 に準じた4点曲げ試験法により室温及び0.1 MPa の窒素雰囲気中での高温曲げ強さを測定した後、SEM により破壊の起点を観察した。

3. 結果と考察

図2に2.4~7.2 mol%のYb系J相の焼結助剤を添加した試料について、ディラトメーターで測定した1900°Cまでのガス圧焼成中の試料の寸法変化を示す。いずれの組成も1600°Cから収縮が始まり、1700°Cを超えると収縮速度が急激に速くなった。液相焼結における昇温過程では、最初の液相が生成すると粒子の再配列によりわずかに収縮が起こり、つぎに液相中の拡散が活発になると溶解再析出の機構により焼結が進行する。ディラトメーターで観察された1700°C以下のわずかな収縮は再配列によりのものであり、1700°C以上の急激な収縮は溶解再析出によるものであると考えられる。収縮が顕著になる温度は焼結助剤の種類により異なり、 Y_2O_3 - Al_2O_3 系⁹⁾は1400°Cであり、 Y_2O_3 - Nd_2O_3 系¹⁰⁾は1600°Cである。Yb系J相組成の液相は融点が高く生成した液相の粘性が高いため、従来の液相よりも収縮温度が高くなったものと考えられる。すなわち、Yb系J相を用いた窒化ケイ素のガス圧焼結には従来材料よりも高温で焼成する必要があることが分かった。また、助剤量が

Fig. 2. Shrinkage behavior during gas-pressure sintering.

Fig. 3. Relative density of gas-pressure sintered silicon nitride containing 2.4 mol% and 3.6 mol% of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

変わっても収縮が始まる温度は大きくは変化しないが、収縮の絶対量は増加する傾向にあり、ガス圧焼結法によりち密な焼結体を得るにはホットプレス法よりも多量の助剤を添加することが望ましい。

板状成形体のガス圧焼結を行った。図3に2.4 mol%及び3.6 mol%の助剤を添加して1900~2000°Cで4 h ガス圧焼結した焼結体の密度を示す。ここで密度は理論密度に対する相対比で表し、理論密度は焼成中の反応等は考慮せずに原料粉末 (Si_3N_4 , SiO_2 , Yb_2O_3) の密度の組成平均とした。2.4 mol%の添加量では1900~2000°Cの温度範囲において相対密度90%以下であり十分には緻密化していない。2.4 mol%の添加はホットプレス法では1750°Cの焼成でち密な焼結体を得られている助剤量であり、機械的な加圧を行わないガス圧焼結法では焼結性が劣るため、より多くの助剤添加が必要である。3.6 mol%の添加では1920°Cの焼成で96%であり、1950°C及び1970°Cの焼成では99%まで緻密化が進んだ。このように、ホットプレスを行わなくてもガス圧焼結法によりYb系J相の液相を用いてち密な焼結体を得られることが分かった。

3.6 mol%の焼結助剤を添加して1950°Cで4 h 焼成した焼結体のX線回折の結果を図4に示す。結晶相として β - Si_3N_4 と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ のみが検出され、ホットプレス法で作製した試料⁷⁾と同様に、目的とする結晶相が析出していることが確認さ

Fig. 4. XRD patterns of silicon nitride containing 3.6 mol% of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and sintered at 1950°C for 4 h.

(a)

(b)

Fig. 5. Scanning electron micrographs of silicon nitride ceramics (a) with 3.6 mol% of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and gas-pressure sintered at 1950°C for 4 h, and (b) with 2.4 mol% of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and hot-pressed at 1750°C for 4 h.⁷⁾

れた。

図5に3.6 mol%の焼結助剤を添加して1950°Cで4 h 焼成した試料の組織のSEM写真を示す。比較のために2.4 mol%のYb系J相の焼結助剤を添加して1750°Cで4 h ホットプレス法で焼成した試料⁷⁾の組織も示す。写真で白く見える個所が焼結助剤成分からなる粒界相であり、灰色に見える個所が窒化ケイ素である。ガス圧焼結法で作製した焼結体は、粒径2 μm長さ10 μm程度の粗大粒子と粒径0.5~1 μm長さ1 μm程度の微細粒子から構成される複合組織を形成している。ホットプレス法を用いて1750°Cで焼成した試料⁷⁾と比較すると粗大粒子の大きさは同程度であるが微細粒子の粒径が大きく、焼成温度が高いため粒成長が進んだものと考えられる。

3.6 mol%の焼結助剤を添加して1950°Cで4 h 焼成した試料から、3 mm×4 mm×38 mmの形状の試験片を切り出して曲げ強さを測定した。図6に示すように室温で460 MPaと一般的な窒化ケイ素焼結体よりは低い、高温における強度低下は少なく1400°Cで400 MPaを維持している。室温で強度が低い原因は図7に示すように焼結体中にポイド欠陥が多数含まれているためである。このようなポイドはガス圧焼結法において焼成条件が不適切であると発生し、焼成中に高压ガスが焼結体の内部に閉じこめられて焼成中に膨張することが原因と考えられる¹¹⁾。室温強度の向上は今後の課題であるが、ガス圧焼結法によってもYb系J相の結晶を粒界に持つ焼結体を得られ、ホットプレス法と同様に高温での強度低下が少ない特性を持つことが確認された。

4. 結 論

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成 (Yb系J相) の液相を用いて窒化ケイ素のガス圧焼結を行った。Yb系J相組成となるように Yb_2O_3 と SiO_2 を2.4~7.2 mol%添加し、助剤量が焼結性、微構造、機械特性に及ぼす影響を調べた。ディラトメーターによる収縮挙動の解析の結果、Yb系J相添加では1700°Cから急激な収縮が始まるがこの温度は他の助剤系よりも高くガス圧焼結には高温が必要なことが分かった。3.6 mol%の助剤を添加すると1950°Cで4 hのガス圧焼結で緻密な結晶体を得られ、粒界相はYb系J相であった。得られた焼結体の室温強度は460 MPaであり一般的な窒化ケイ素焼結体と比べて低い。この原因は焼結体中に多数のポイド欠陥を有するためであり、今後の製造プロセスの改良が必要である。しかしながら、高温での強度低下は少なく

Fig. 6. Bending strength of gas-pressure sintered silicon nitride containing 3.6 mol% of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and sintered at 1950°C for 4 h.

(a)

(b)

Fig. 7. Microstructures of gas-pressure sintered silicon nitride containing 3.6 mol% of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and sintered at 1950°C for 4 h: (a) optical micrograph of polished surface and (b) scanning electron micrograph of fractured surface.

1400°Cで400 MPaを維持しており、Yb系J相を粒界に結晶化させたことにより耐熱性に優れた材料が得られたものと考えられる。

文 献

- 1) Gazza, G. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 662 (1973).
- 2) Cinibulk, M. K., Thomas, G. and Johnson, S.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2037-43, 2050-55 (1992).
- 3) Hoffmann, H. J., "Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics," Ed. by Hoffmann, M. J. and Petzow, G., Kluwer (1994) pp. 233-44.
- 4) Gauckler, L. J., Hohnke, H. and Tien, T. Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 35-37 (1980).
- 5) Lange, F. F., Singhal, S. C. and Kuznicki, R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 249-52 (1977).
- 6) Nishimura, T. and Mitomo, M., *J. Mater. Res.*, **10**, 240-42 (1995).
- 7) Nishimura, T. and Mitomo, M., *J. Mater. Res.*, **12**, 203-09 (1997).
- 8) Mitomo, M. and Mizuno, K., "Ceramic Materials and Components for Engines," Ed. by Bunk, W. and Hausner, H., German Ceramic Society, Bad Honnet, Germany (1986) pp. 263-70.
- 9) Mitomo, M. and Mizuno, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramik-kusu Ronbunshi)*, **94**, 96-101 (1986).
- 10) Hirosaki, N. and Okada, A., *J. Mater. Sci.*, **27**, 3743-48 (1992).
- 11) Hirosaki, N., Ando, M., Akimune, Y. and Mitomo, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 826-29 (1992) [in Japanese].