種結晶添加による多孔質窒化ケイ素の合成

稲垣良昭・安藤元英・大司達樹*

ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所, 463-8687 名古屋市守山区下志段味字穴ヶ洞 2268-1

*産業技術総合研究所シナジーマテリアル研究センター, 463-8687 名古屋市守山区下志段味字穴ヶ洞 2268-1

Synthesis of Porous Silicon Nitride by Using Seed Crystals

Yoshiaki INAGAKI, Motohide ANDO and Tatsuki OHJI*

Synergy Ceramics Laboratory, Fine Ceramic Research Association, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687

*Synergy Materials Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687

Synthesis of porous silicon nitride (Si_3N_4) by using seed crystals was studied. Seed crystals were prepared by heating a powder mixture of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and sintering aids. Y_2O_3 was the most effective additive for obtaining seed crystals of high aspect ratio. By adding rod-like seed crystals to $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ starting powder, porous Si_3N_4 with relatively high porosity could be fabricated. In the case of adding 50 vol% seed crystal, rod-like grains were well combined, forming a framework. The effect of sintering additives on porosity of the porous body was also studied. By adding 5 mass% Y_2O_3 and 2 mass% Al_2O_3 as sintering additives, the porosity of sintered body was reduced.

[Received May 24, 2001; Accepted August 9, 2001]

Key-words : Silicon nitride, Seed crystal, Fibrous grain, Porous body

1. 緒 言

超高温ガスタービン等の構造部材としてのセラミックスの信頼性を確保するためには、破断歪みを増大させるとともに、損傷許容性を含めた高靱性化が必要である。従来、破断ひずみの増大は強度を向上させることにより実現されてきた。しかし、その強度特性は製造プロセス中に導入される欠陥寸法とばらつきに強く依存する。このため、強度の向上を図るためには製造プロセスを厳密に制御することにより欠陥導入を抑制することが必要となる。一方、弾性率の観点から考えると、強度を維持したまま弾性率を低下させることができれば、破断ひずみを増大させることができる。Shigegaki ら^{1),2)}は、低弾性率層との複合化を検討し、気孔を含む多孔質層を分散させた緻密質/多孔質の多層構造を形成して評価を行い、弾性率の低減による破断ひずみ増加の可能性を確認し、更に窒化ケイ素ウイスキーを用いて柱状粒子を一方方向へ配向させた組織の窒化ケイ素多孔体が、その異方性気孔の配向によって応力に垂直な断面の有効欠陥サイズが小さくできるので、多孔質であっても強度低下の抑制に有利な気孔構造であることを指摘している³⁾。また著者らは、この窒化ケイ素多孔体の損傷許容性について評価を行い、材料特性とその微構造組織との関係の検討を進めて、高破壊エネルギー発現のメカニズムに関する知見を得ている⁴⁾。

しかし、柱状粒子を主体とする多孔構造を形成するために、出発原料として用いているウイスキーは、現在、市場における入手が非常に困難な状況であり、同原料の使用を回避することが望ましい。そこで著者らは、出発原料としてウイスキーに類似した形態を有する種結晶を候補として選択した。著者らの知る限り、種結晶は緻密質窒化ケイ素の高靱化のために、粒成長の核として微量を添加して用いるのみ^{5)~7)}で、これを出発原料として多孔体を作製した報告はなされていない。以上のことから、本研究ではウイスキーに類似した形態を有する種結晶を簡便に作製して出発原料とするとともに、ウイスキーの代わりにこの種結晶を適用して、柱状粒子を主体とする多孔構造の形成を試みた。

2. 実 験

2.1 種結晶の作製及び評価

ウイスキーの代替としての種結晶は、その形態として大きなアスペクト比を有することが必要であると考えられる。そこで、助剤成分と比表面積の異なる α 窒化ケイ素粉末を混合して生成する種結晶の形態を調査し、種結晶の作製に相当である出発原料の組み合わせの適正化を行った。

焼結助剤として Al_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 の3種類を、 α 窒化ケイ素には比表面積の異なる3種類の粉末(宇部興産製: SN-E03, SN-E05, SN-E10; 比表面積はそれぞれ3, 5, 10 m^2/g)を選択して、それぞれを組み合わせで種結晶を作製した。助剤成分を均一に分散させるために、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 の成分を含むゾル溶液(Al_2O_3 、 CeO_2 : 日産化学工業製, Y_2O_3 : 多木化学製)を用いた。助剤の添加量を酸化物換算で5 mol%として、メタノール溶媒で粉末と混合し、真空エバポレーターによる乾燥、 $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ の混合ガス中で800°C、2 hの仮焼により脱脂を行った。続いて、得られた混合粉末を圧粉しない状態で1850°C、2 h、0.5 MPaの窒素雰囲気下の条件下で焼成を行った。得られた種結晶の焼成体を粉碎して、200メッシュのふるい通しを行った。種結晶の作製プロセスの簡便化を図るため、Hirao ら⁸⁾が行った複雑な酸処理は行わなかった。得られた種結晶の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。種結晶の観察像から任意の100個の粒子を選択して、その粒子径の計測とアスペクト比の算出を行った。

2.2 多孔体の作製及び評価

形態観察の結果から選択した種結晶を用いて、柱状粒子を主体とする多孔構造を形成することを試みた。まず、種結晶の添加量による焼成体の微構造への影響を調査するために、助剤を添加しないで α 窒化ケイ素(SN-E10)に種結晶をそれぞれ30 vol%, 50 vol%, 70 vol%添加した。各粉末は1.5 mass%の分散剤(花王製: レオガード GP)を添加したメタノール溶媒でそれぞれ混合して、真空エバポレーターによる乾燥、 $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ の混合ガス中で800°C、2 hの仮焼による脱脂、100メッシュのふるい通しを行った後、一軸プレス0.3 MPaの圧力で成形し

た．焼成は成形体を Si_3N_4 -BN 系の詰め粉中に埋没させて、 1850°C 、2 h、0.9 MPa の窒素雰囲気の下で行った．得られた焼成体について、SEM で微構造観察を行い、Archimedes 法により気孔率を求めた．

また、気孔率の低減を目的として、 α 窒化ケイ素 (SN-E10) と種結晶をそれぞれ50 vol%ずつ混合した粉末に、焼結助剤として Y_2O_3 (北興化学工業製：比表面積 $27 \text{ m}^2/\text{g}$) と Al_2O_3 (北興化学工業製：比表面積 $173 \text{ m}^2/\text{g}$) をそれぞれ5 mass%、2 mass%添加し、上記と同じ手順で焼成体を作製した．得られた焼成体について、SEM により微構造観察を行い、Archimedes 法により気孔率を求めた．

3. 結果及び考察

3.1 種結晶の形態

焼結助剤3種と比表面積の異なる α 窒化ケイ素3種を組み合わせて作製した種結晶の組織観察結果を図1に示す．図から、添加した助剤成分と α 窒化ケイ素粉末の組み合わせの違いにより、生成した種結晶の形態が大きく異なることが分かる．

Al_2O_3 を添加した場合の焼成体は、 α 窒化ケイ素粉末の比表面積の違いに関係なく、柱状粒子はほとんど生成せず、いずれの場合も非常に微細で、形態は出発原料の α 窒化ケイ素粉末とほとんど同じで、変化は認められなかった．

次に CeO_2 を添加した場合は、使用した α 窒化ケイ素粉末の違いによって、柱状粒子の生成量に差異が認められた．出発原料の α 窒化ケイ素の比表面積が大きくなると、異方性を持った粒子の生成量が増加する傾向が見られた．このことから、比表面積が大きい α 窒化ケイ素を用いると異方性を持った粒子が生成しやすくなることが考えられる．しかし、比表面積が大

きい α 窒化ケイ素のSN-E10から生成した柱状粒子でも、平均粒子径が $0.90 \mu\text{m}$ で、そのアスペクト比が5.0と比較的小さい値の種結晶しか得ることができなかった．

そして、 Y_2O_3 を添加した場合は、使用した α 窒化ケイ素の比表面積に関係なく、異方性を持った柱状粒子が生成した．生成した柱状粒子の平均粒子径はSN-E03, SN-E05, SN-E10の順に $1.07 \mu\text{m}$, $1.28 \mu\text{m}$, $0.96 \mu\text{m}$ であった．また、生成した柱状粒子のアスペクト比は、使用した α 窒化ケイ素のSN-E03, SN-E05, SN-E10の順に9.5, 8.6, 9.2であった．ここで、アスペクト比の偏差を求めると、SN-E03, SN-E05, SN-E10の順に、4.0, 3.8, 2.7となった．比表面積が小さい α 窒化ケイ素のSN-E03, SN-E05を用いた場合の偏差が、同程度であるのに対して、比表面積が大きいSN-E10から作製した場合の偏差は、SN-E03, SN-E05を用いた場合の偏差と比べて小さく、SN-E10から作製した種結晶のアスペクト比のバラつきが小さくなることが分かる．

以上のことから、比表面積の一番大きい α 窒化ケイ素のSN-E10に焼結助剤として Y_2O_3 を添加することによって、柱状粒子のアスペクト比が大きくなり、そのばらつきが小さい種結晶が得られることが分かった．今後の展開として、テープ成形法などによる配向性の制御を考えると、アスペクト比が大きくなり、そのばらつきが小さい種結晶が配向性の制御に適していると考えられるので、この組み合わせから作製した種結晶を多孔体形成のための種結晶として選択することにした．

3.2 多孔構造の形成

焼結助剤を加えずに、種結晶の添加量のみを変えて作製したときの焼成体の微構造を図2に示す．図から、30 vol%添加した場合は、多孔構造の骨格を形成する柱状粒子の間に粉体が絡みついたような組織が観察された．これは種結晶表面に存在す

Fig. 1. Morphology of the seed crystals prepared from the powder mixture combining α -silicon nitride powder varying specific surface area and three kind of additives (Al_2O_3 , CeO_2 and Y_2O_3).

Fig. 2. Texture of porous body sintered by adding different amount of seed crystals with no additive.
(a) Seed: 30 vol%, (b) seed: 50 vol% and (c) seed: 70 vol%.

るガラス層の量では十分な液相が生成することができず、種結晶と反応しきれなかった窒化ケイ素粉末が残存したためと考えられる。50 vol%添加した場合は粉末の残存は少なく、柱状粒子が良く結合して、多孔体の骨格を形成している組織が観察された。しかし、70 vol%添加した場合は、組織の中に多くの結合していない柱状粒子が観察された。これは、柱状粒子と α 窒化ケイ素粉末との接触量が十分でなかったことと、柱状粒子間の結合が促進されなかったことなどによるものと考えられる。以上から、焼結助剤を添加しない条件では、 α 窒化ケイ素(SN-E10)に種結晶を50 vol%添加することで、種結晶表面に存在するガラス相によって液相が生成し、柱状粒子を主体とする多孔構造の形成が可能であることが分かった。

また、焼結助剤を無添加の焼成体の気孔率は、種結晶の添加量が30 vol%, 50 vol%, 70 vol%の順に、57.5%, 58.6%, 60.4%であり、種結晶の添加量の増加に伴って気孔率がわずかに漸増する傾向が見られた。これは種結晶のみの添加では、液相の生成量が不足していて、多孔体の焼結にほとんど影響を与えなかったためであると考えられる。

そこで、 α 窒化ケイ素(SN-E10)に種結晶を50 vol%添加した混合粉末に、5 mass% Y_2O_3 + 2 mass% Al_2O_3 の焼結助剤を添加して多孔体を作製したところ、気孔率は36.4%と無添加の場合に比べて大きく減少した。これは焼結助剤の添加により焼結が進行したためであり、添加する焼結助剤の量によって気孔率の制御ができると考えられる。図3にSEMによる多孔体の組織観察結果を示す。図から、柱状粒子が非常に良く結合して、多孔体の骨格構造を形成している組織が観察された。

4. 結 論

出発原料にウイスキーを使用しない新規の多孔構造形成プロセスを開発することを目的として、種結晶を出発原料とするプロセスについて、種結晶の作製法及び種結晶の α 窒化ケイ素への添加量、焼結助剤添加による気孔率への影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) アスペクト比が大きく、そのばらつきの小さい種結晶の作製には、焼結助剤の Y_2O_3 と比表面積の一番大きい α 窒化ケイ素粉末(SN-E10)の組み合わせが適していた。

(2) 助剤を添加しない場合、 α 窒化ケイ素粉末に50 vol%の種結晶を加えることにより、柱状粒子が結合した多孔構造が形成され、その気孔率は約58%程度と比較的大きな値となった。

(3) α 窒化ケイ素粉末に50 vol%の種結晶を加えた混合粉末

(a) low magnification (b) high magnification

Fig. 3. Texture of porous silicon nitride synthesized from the powder mixture of 50 vol% α -silicon nitride powder and 50 vol%, adding 5 mass% Y_2O_3 and 2 mass% Al_2O_3 as sintering aid.
(a) Low magnification and (b) high magnification

へ5 mass% Y_2O_3 + 2 mass% Al_2O_3 の焼結助剤を添加した場合、焼結助剤を無添加の場合と同様の多孔構造が形成されたが、焼結の進行により得られた多孔体の気孔率は約36%に減少した。

謝 辞 本研究は経済産業省産業技術環境局が推進する産業技術基盤研究開発プロジェクト「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものであり、研究の一部は本プロジェクトの下にファイナセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けて行われたものである。

(2000年10月日本セラミックス協会第13回秋期シンポジウムにて発表)

文 献

- Shigegaki, Y., Brito, M. E., Hirao, K., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2197-200 (1996).
- Ohji, T., Shigegaki, Y., Miyajima, T. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 991-94 (1997).
- Shigegaki, Y., Brito, M. E., Hirao, K., Toriyama, M. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 495-98 (1997).
- Inagaki, Y., Ohji, T., Kanzaki, S. and Shigegaki, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1807-809 (2000).
- Hirao, K., Nagaoka, T., Brito, M. E. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1857-62 (1994).
- Hirao, K., Ohashi, M., Brito, M. E. and Kanzaki, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1687-90 (1995).
- Hirao, K., Nagaoka, T., Brito, M. E. and Kanzaki, S., *J. Ceram. Soc. Japan.*, 104, 54-58 (1996) [in Japanese].
- Hirao, K., Tsuge, A., Brito, M. E. and Kanzaki, S., *J. Ceram. Soc. Japan.*, 101, 1078-80 (1993).