窒化ケイ素の HIP 焼結でのガス圧力の影響と 不純物炭素の安定性

渡利 広司・石崎 幸三*

(長岡技術科学大学大学院材料工学専攻, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1)
 (* 長岡技術科学大学機械系材料設計大講座, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1)

Influence of Gas Pressure on HIP Sintered Silicon Nitride and Stability of Carbon Impurity

Koji WATARI and Kozo ISHIZAKI*

(Materials Science Course, Graduate School, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi 940-21
 * Department of Materials Science and Engineering, School of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi 940-21)

Effects of gas pressure on Ellingham diagrams are considered to evaluate the difference of sintering behavior of silicon nitride under normal, hot-press and encapsulated HIP sintering. Special attention was focussed on the stability of carbon impurities. The results are summarized as follows :

(1) *Although exact internal pressures in capsules under HIP sintering are not possible to measure, the gas pressure is higher than hot-press sintering, if there are gas generation reactions. The minimum temperature of silicon carbide formation from carbon impurity in the HIP'ed silicon nitride increases with higher gas pressures. This can be explained by the free energy change of the reactions under high pressures, i. e. high pressure Ellingham diagrams proposed by the authors.*

(2) *The reaction, $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ was observed in the normal sintered and hot-pressed silicon nitride. This reaction was limited in HIP sintering, because carbon becomes stable under high gas pressures.*

[Received September 14, 1987; Accepted January 22, 1988]

Key-words : Gas pressure, Thermodynamics, Sintering, HIP, Silicon nitride, Silicon carbide, Ellingham diagram, Carbon, Carbon-monooxide

1. 緒 言

HIP (熱間等方圧プレス) 法は高温において試料にガスを媒体として静水圧的な高い圧力をかけて焼結する方法である。複雑形状部品にも適用でき、高強度の焼結体が得られることが期待され、各方面で精力的に研究されつつある。HIP 焼結におけるガス圧力の効果は、(1) 粒子充填効果及び(2) 拡散促進効果が挙げられ、充填の素機構、すなわち塑性及びクリープ変形機構については、Ashby ら^{1), 2)}によって、液相焼結については田中と石崎³⁾によってまとめられている。

ガス圧力が焼結中の生成物へ及ぼす影響として、窒化ケイ素 (Si_3N_4) については Greskovich が報告している。彼は、閉気孔中に閉じ込められた高圧の窒素ガスにより、窒化ケイ素のち密化を阻害する⁴⁾と述べている。更に、広崎らはサイアロンを 1973~2172 K の焼結温度で 0.1-100 MPa の窒素ガス中で焼成した。窒素ガス圧力が低いと窒化ケイ素と酸化物との間で分解反応が起こり、焼結性が低下する。逆に窒素ガス圧が高い場合終期焼結を阻害する⁵⁾と述べている。しかしながら、焼結中に生成する他の生成物についての報告が少ない。

例えば、カプセル HIP 法⁶⁾を用いて焼結した場合カプセル中に化学反応が起こり、ガスが発生するときどうなるのであろうか。本研究では、窒化ケイ素をカプセル中で HIP 焼結させた場合とホットプレス焼結させた場合、ガス圧力の変化により焼結中に生成される副生成物と酸素分圧及び温度の関係について理論的に考察し、実験結果と比較検討した。

2. モ デ ル

2.1 窒化ケイ素焼結中での炭化ケイ素の生成

窒化ケイ素原料粉末中には、一般に炭素 (粉末の製造時にシリカの還元剤として用いたものの残留物) とシリカ (原料粉末表面の酸化物) が含まれている⁷⁾。このため、窒化ケイ素焼結時に、窒化ケイ素及び窒化ケイ素粉末表面のシリカと炭素との反応により、副生成物として炭化ケイ素 (SiC) を生成することが報告^{8)~16)}されている。鮫島らは、窒化ケイ素に、炭素のほか焼結助剤としてアルミナ、イットリアを添加することにより約 1820 K で炭化ケイ素の生成を確認した¹²⁾。更には、焼結助剤のほか鉄粉を添加することにより液相の生成温度を下

げ、約 1600 K で炭化ケイ素が生成した報告¹³⁾もある。これは、焼結助剤や金属の添加により液相をつくり、炭化ケイ素の生成自由エネルギーを低下させることによるものだと考えられる。そこで、本研究では焼結時における窒化ケイ素粉末中の不純物の炭素が窒化ケイ素粉末表面のシリカと反応することにより、副生成物として炭化ケイ素が生成することを例に取り上げた。

2.2 炭化ケイ素生成メカニズム

炭化ケイ素の生成については、いくつかの報告がなされている。平井ら¹⁵⁾は、高温領域では窒化物は対応する炭化物よりも熱力学的安定性が低く、そのため窒化物は炭素との相互反応により炭化物を生成すると論じている。窒化ケイ素と炭素の反応による炭化ケイ素の生成反応は次式に示される。

この反応は、窒化ケイ素の熱分解（分解温度～2100 K）から起こると考えられ、出発原料としては α 型より β 型窒化ケイ素粉末が炭化ケイ素を生成しやすいと報告している。しかし、(A) 式の反応に要する時間は非常に長く、窒化ケイ素粉末に炭素を加えて、熱処理温度 1973 K、保持時間 6.5 h の熱処理条件で炭化ケイ素の生成を確認している。

別の炭化ケイ素の生成反応としてシリカと炭素により発生する報告がある。

この反応は、

で示され、発生した SiO ガスを中間体として

より炭化ケイ素が生成されることが報告されている^{12), 16), 17)}。

著者らの炭化ケイ素の生成実験では、焼結後炭素量を燃焼式の炭素分析装置で測定した結果、低いガス圧力 (0.1 MPa) では焼結後炭素量が減少しており、一酸化炭素ガスが炭化ケイ素の生成に関与しているのではないかと考えた¹⁸⁾。また、(A) 式の反応は、(B)、(C) 式に比べ固相反応で反応時間が長い。それゆえ、炭化ケイ素の生成は一酸化炭素ガスを介して行うことが支配的だと考え¹⁸⁾、HIP のような高压ガスで加圧される場合、(B)、(C) 式の反応により炭化ケイ素の副生成物ができるかどうかについて考察した。

2.3 常圧での Ellingham diagram

炭化ケイ素の生成反応を調べるために、種々の金属及び炭素の 1 気圧下における反応の標準自由エネルギーを求めた結果を、図 1 の Ellingham diagram¹⁸⁾ に示す。表 1 に得られた Ellingham diagram の各領域での生成物を示す。図中の番号を付した直線は、以下の反応式に相当する生成自由エネルギーの温度変化を示し、報告されている結果¹⁹⁾をもとにプロットしたものである。

Fig. 1. Ellingham diagram of the reaction interested. Each region has stable compounds indicated in Table 1.

Table 1. Presence of substance for each region in the Ellingham diagram (see Fig. 1). Regions A, B, C…… and so on are indicated in Fig. 1 for given temperature and oxygen partial pressure range.

Region	SiC	Si ₃ N ₄	C	CO	CO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
A	N	N	N	S	S	S	S
B	N	N	N	S	N	S	S
C	N	S	N	S	N	S	S
D	S	S	N	S	N	S	S
E	S	S	N	S	N	S	S
F	N	N	S	N	N	S	S
G	N	S	S	N	N	S	S
H	S	S	S	N	N	S	S
I	S	S	S	N	N	S	S
J	S	S	S	N	N	N	S
K	S	S	S	N	N	N	N

S: Stable, N: Not stable

更に、以下の (8)～(10) 式の窒化ケイ素及び炭化ケイ素の酸化反応については、各温度の標準自由エネルギー

変化を求め、プロットした.

炭化ケイ素の生成については、図中の (3) 式の $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の酸化反応と (8) 式の $\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$ 及び (9) 式の $2/3 \text{SiC} + \text{O}_2 = 2/3 \text{SiO}_2 + 2/3 \text{CO}$ が平衡点 Q (温度 1630 K, 酸素分圧 $10 \times 10^{-10} \text{Pa}$) で交差しているので Q 点より高温で炭化ケイ素の生成と一酸化炭素ガスの発生が顕著になると考えられる.

炭化ケイ素が窒化ケイ素焼結体中に生成されたのは焼結助剤 (アルミナ, イットリア, マグネシア) や金属を添加^{(11)~(13)}することにより, 炭化ケイ素の生成最下限温度が低下したためだと考えられる. つまり, 焼結中に生じた液相により炭化ケイ素の生成自由エネルギーが下がり, 炭化ケイ素の活性が下がることを示す. この結果, 図中の (1) 式の $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ の線は下に移行し, 炭化ケイ素が生成する可能性が高いことを示し, また逆に (8) 式の $\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$ と (9) 式の $2/3 \text{SiC} + \text{O}_2 = 2/3 \text{SiO}_2 + 2/3 \text{CO}$ の線は上方に移行することを示す ((8) 式の $\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$ の酸化反応直線は, (3) 式の $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の酸化反応直線に交差し, 以後 (9) 式の $2/3 \text{SiC} + \text{O}_2 = 2/3 \text{SiO}_2 + 2/3 \text{CO}$ の酸化反応直線が優先する). つまり, 焼結助剤や金属粉末の添加により炭化ケイ素の安定領域が拡大したことを示唆する.

ただし, 焼結温度 1650 K 以上の焼結過程においては $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ などの複合酸化物 (液相)⁽²⁰⁾が生成していると考えられるのでそれぞれの自由エネルギー直線は, この図が示す値より, 少し下に移行していると推測できる.

2.4 ガス圧が変化したときの Ellingham diagram

Ellingham diagram は, 圧力 (≈ 1 気圧) 一定のもとでの, 各反応の標準生成自由エネルギーを示し, 図中の線の傾きは

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (11)$$

つまり, エントロピーの変化を示している.

ここで, ガス圧力を変数として等温における, 標準生成自由エネルギー変化を求めると,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad (12)$$

と表される. ΔG は, 生成物と反応物との自由エネルギーの差であるから, ΔV は生成物と反応物との体積差である.

ここで, 焼結に用いた圧力ガスを理想気体 ($PV = RT$) として仮定すると, 高圧下の自由エネルギーは以下のように表される.

$$\Delta G_{P=P_1} - \Delta G_{P=P_0} = \int_{P_0}^{P_1} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (13)$$

そこで, 圧力一定で温度をパラメーターとしたときの各反応の Ellingham diagram, ΔG -Pressure 曲線が描かれる. 図 2 に各反応の ΔG -Pressure 曲線を示す. この結果より, 圧力ごとの標準自由生成エネルギーを求めたものが図 3 (a), (b), (c) である. 図より, 圧力増大に伴い, 平衡点 Q 及び種々の酸化直線が高温域に移動する. 圧力が高くなるほど, 図中の一酸化炭素が安定する領域よりも炭素として安定する領域が増大することがわかる.

常圧焼結やホットプレス焼結の場合は, ガス圧が低く, 0.1 MPa 程度である. そのため, 図 3 (a) があてはまり, 一酸化炭素として安定である領域が多い. 添加した酸素分圧が平衡点 Q より高い場合, 焼結中にシリカを還元し, 炭素を酸化して一酸化炭素ガスを発生する. 発生した一酸化炭素ガスは炉内に放出され, カーボンヒーターの雰囲気にかかわらず, 焼結体の炭素量は焼結後減少し, 同時に (c) 式の反応により炭化ケイ素が生成したと考えられる. その結果, 報告^{(12), (17), (18)}にあるように常圧焼結やホットプレス焼結で炭化ケイ素が生成する現象を説明できる.

Fig. 2. ΔG -Gas pressure diagram for given temperatures.

Fig. 3. Ellingham diagram of the reaction interested, at pressures (a) 0.1 MPa, (b) 60 MPa and (c) 200 MPa.

一方 HIP 焼結では、焼結がはじまった時点ではカプセル中にはガス圧がない状態にあるが、少量の一酸化炭素ガスが発生すると同時にガス圧力が上昇する。その結果、図 3 (b), (c) に示すようにガス圧力が高い場合平衡点 Q 及び種々の酸化直線が高温領域に移動し、炭素として安定する領域が増大する。これにより、一酸化炭素ガス発生反応はすぐに止まる。

常圧焼結やホットプレス焼結と同じ焼結温度及び同じ酸素分圧で HIP 焼結した場合、炭素とシリカの反応により一酸化炭素及び炭化ケイ素の生成が限られていることを示す。カプセル内の正確なガス圧力は不明であるが、一酸化炭素ガスや SiO ガスの発生自体がガス圧力を上げ逆にガスの発生を止めるので、焼結後の炭素量の減少は常圧焼結やホットプレス焼結に比べ少ないと思われる。

3. 実験及び実験結果

3.1 実験方法

窒化ケイ素焼結体中の炭化ケイ素生成については既報¹⁸⁾にて報告した。雰囲気炉を用いて窒化ケイ素原料粉末表面に炭素膜を生成させ、窒化ケイ素粉末中に所定の炭素を添加させた。なお、炭素膜の生成方法はメタンガ

スの熱分解 (温度 1073 K, 保持時間 1 h) による。炭素膜生成後窒化ケイ素粉末中の炭素量を燃焼式の炭素分析装置にて測定し、更に窒化ケイ素原料粉末を所定量加え、助剤 (6 wt% Al_2O_3 , 4 wt% Y_2O_3) を添加し混合後ホットプレス焼結及び HIP 焼結した。ホットプレス焼結の条件は、窒素雰囲気 (0.1 MPa) で焼結温度 1873 K, 圧力 20 MPa, 保持時間 1 時間である。HIP 焼結はカプセル法で行い、バイコールガラスに仮成形体を装入し、1273 K, 2 時間真空脱気 (0.1 Pa 以下) 後焼結温度 1823 K 及び 1973 K, 圧力 60 MPa 及び 200 MPa の条件で焼結した。焼結後、焼結体の炭素量を燃焼式の炭素分析装置にて測定した。

3.2 実験結果

酸素を全く含有しない α 型窒化ケイ素が存在することが知られているが^{21), 22)}、本実験で用いた窒化ケイ素表面に存在するシリカの量を推定した。まず、窒化ケイ素原料粉末に含有されている酸素はすべてシリカを形成し、その形成に関与していない残りのシリコンは窒化ケイ素であると仮定すると、シリカ量は 2.6 wt% であった。しかし、混合等で窒化ケイ素は酸化するので、実際のシリカ量は推定値より多いと考えられる。焼結後の炭素量を測定した結果を図 4 に示す。図よりガス圧力が低いホットプレス焼結は炭素の減少が多く、HIP 焼結のように高い圧力の場合焼結体の炭素量は減少が少ない。また、HIP 焼結温度が高い場合、炭素の減少が多いことを示している。炭素の減少は、熱力学的には一酸化炭素の発生によるものと考えられ、(B), (C) 式により炭化ケイ素が生成することを示す。なお、著者らの実験では窒化ケイ素に炭素を添加し、ホットプレス焼結することにより炭化ケイ素の生成を確認している¹⁸⁾。(B), (C) 式の反応が起こるには、一酸化炭素ガスの発生が

Fig. 4. Carbon amount of sintered silicon nitride detected by a combustion type carbon analyser, before (abscissa) and after (ordinate) sintered. HIP A : HIP'ed sample at 1823 K and 60 MPa for 1 h, HIP B : HIP'ed sample at 1973 K and 60 MPa for 1 h, HP : Hot-pressed sample at 1873 K and 20 MPa for 1 h.

ポイントだと思われる。

一方、一酸化炭素の生成については図3に示したようにガス圧力が高くなることにより、平衡点Q及び酸化曲線が右方向に移動する。その結果、圧力が高くなれば図中の一酸化炭素が安定する領域よりも炭素として安定する領域が増す。そのため、図4に示すように炭素の減少は、ホットプレス焼結に比べ少ない。これは、HIP焼結のようにガス圧が高い場合、炭素とシリカの反応による(B)、(C)式からの炭化ケイ素の生成が起こりにくいことを示唆している。

本研究では、ガス圧力と窒化ケイ素焼結体中の炭化ケイ素の生成について述べ、焼結時のガス圧力により変化する生成物について熱力学的に考察し説明した。

しかしながら、理論を考える上でガスを理想気体と考え、理想気体の状態方程式を高圧まで適用するなどモデルを単純化した。また、焼結は非平衡現象であるため、本モデルでは問題点が多い。そのため、実際には種々の因子を考察に加えることが必要であると思われる。

4. 結 論

ガス圧力が変化したときのEllingham diagramを作成し、窒化ケイ素をカプセルHIP法で焼結するとき生成する副次的な生成物(炭化ケイ素)について考察し、実験により確認した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) ガス圧力が高くなることにより、窒化ケイ素表面上のシリカと炭素から炭化ケイ素を生成する反応温度が高温域に移動し、炭化ケイ素の生成温度が上昇する。

(2) ガス圧力が低い常圧焼結やホットプレス焼結では一酸化炭素の発生により炭化ケイ素の生成が認められたが、HIP焼結のようにカプセル中にガスが発生した場合ガス圧が上がり、炭化ケイ素の発生に関与する一酸化炭素ガスの発生は少ない。HIP焼結の場合添加した炭素は、固体の炭素として窒化ケイ素焼結体中に多量に残っている。

謝 辞 本研究は「民間等との共同研究制度」の基に文部省及び日本鋼管(株)の財政援助を受けて行われた。関係者の方々に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) E. Arzt, M.F. Ashby and K.E. Eastering, *Met. Trans.*, **14**, 211-21 (1983).
- 2) A.S. Helle, K.E. Eastering and M.F. Ashby, *Acta Met.*, **33**, 2163-74 (1985).
- 3) 田中紘一, 石崎幸三編, 新素材焼結, 内田老鶴園 (1987) pp. 7-38.
- 4) C. Greskovich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 725-30 (1981).
- 5) 広崎尚登, 岡田 明, 窯協, **95**, 235-39 (1987).
- 6) 田中紘一, 石崎幸三編, 新素材焼結, 内田老鶴園 (1987) pp. 89-108.
- 7) 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎, エンジニアリングセラミックス, 技報堂 (1984) p. 29.
- 8) 森 正章, 米屋勝利, 柘植章彦, 井上 寛, セラミックス, **17**, 834 (1982).
- 9) C. Greskovich, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2427-38 (1979).
- 10) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 53-56 (1978).
- 11) 林 宏爾, 小野村義弘, 粉体および粉末冶金, **33**, 84-87 (1985).
- 12) 鮫島宗一郎, 加藤昭男, 窯業基礎討論会講演要旨集, **21** (1987).
- 13) S.A. Siddiqi, A. Hendry, *J. Mater. Sci.*, **20**, 3230-38 (1985).
- 14) P.L. Smith and J. White, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **82**, 23-30 (1983).
- 15) 平井敏雄, 新原皓一, 大久保 昭, 日本金属学会誌, **41**, 367-74 (1977).
- 16) 林 卓, 牛田 弘, 斉藤 肇, 平野真一, 窯協, **95**, 278-83 (1987).
- 17) 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎, エンジニアリングセラミックス, 技報堂 (1984) p. 34.
- 18) 渡利広司, 石崎幸三, 河本 充, セラミックス論文誌, **96**, 127-33 (1988).
- 19) C.E. Wicks and F.E. Block, Thermodynamics properties of 65 elements, U.S. Government printing office (1963).
- 20) R.R. Will, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 335-41 (1975).
- 21) H.F. Priest, F.C. Burns, G.L. Priest and E.C. Skaar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 395-99 (1973).
- 22) I. Kohatsu and J.W. McCauley, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 917-21 (1974).