窒化ケイ素の HIP 焼結における粒径及び助剤の影響

高田 久寿*†・クリスチャン マルタン*‡・石 崎 幸 三

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

Effects of Particle Size and Additives on Silicon Nitride HIP Sintering

Hisatoshi TAKATA*†, Christian MARTIN*‡ and Kozo ISHIZAKI

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

Particle size effects on HIP sintering were studied by using three different silicon nitride powders (specific surface areas of 2.0, 4.9 and 12.0 m²/g) with yttria and alumina additives up to 6 mol % in total. The experimental conditions of HIP were temperatures between 1723-1973 K and pressures of 60-200 MPa. The influences of particle size of raw materials, additive ratio and HIP condition on the HIP sintering were investigated. The effects of specific surface area (or particle size), temperature, and pressure on the relative density of the sintered body by a specially developed dimensionless analysis were also evaluated. Within the frame of the present work the following results were obtained:

- (1) HIP sintering temperature is about 7-25 times more effective than other factors by the dimensionless analysis.
- (2) Increasing the specific surface area of silicon nitride from 2.0 to 12.0 m²/g the sintering temperature could be lowered to about 200 K.
- (3) The specific surface area of silicon nitride and the HIPping pressure have almost the same effect on the achieved relative density. This implies that liquid phase sintering was dominant.
- (4) The particle size of silicon nitride has a more profound effect than the additive ratio.
- (5) The second important variable affecting the relative density is the specific surface area of yttria.
- (6) Alumina seems to be better than yttria as sintering aid. The difference is remarkable at low sintering temperatures (below 1873 K).
- (7) Within the range of this study the effect of oxygen content in the raw materials is smaller than that of the particle size.

[Received October 22, 1987; Accepted May 26, 1988]

Key-words : Silicon nitride, HIP, Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃, Particle size, Specific surface area

1. 緒 言

エンジニアリングセラミックスの代表的な材料として炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系材料がある。これら非酸化物系セラミックスは耐熱金属に比べ高温特性に優れ、かつ資源的な制約も少ないことから、将来の耐熱性構造用材料として期待されている。しかし、これらのセラミックスは共有結合性が高いため、構成原子の自己拡散係数が小さく、それ自体では緻密な焼結体を得ることが難しい。したがって、通常は焼結助剤を添加して焼結を行っている。窒化ケイ素の場合、酸化イットリウム (Y₂O₃)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化マグネシウム (MgO) 等の助剤を添加する。これらの助剤の添加は粒界での液相を生成し、粒界拡散を促

進させる働きをもつ。窒化ケイ素焼結での助剤添加が、粒界の結晶構造¹⁾や $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態²⁾等に対する影響については既に述べられている。Yeheskel らは助剤の量と機械的性質の関係を示し³⁾、Ronaldo らは助剤添加による液相焼結機構の研究を行っている⁴⁾。また、Tsuge らは Si₃N₄-Y₂O₃ 系に少量の Al₂O₃ を加えると焼結性が向上し、高強度な焼結体が得られると報告している⁵⁾。しかしながら、原料粉末の粒径の違い、助剤成分や助剤の構成原子の拡散の違いが、焼結に及ぼす影響については、まだ詳しく述べられていない。

本研究では、粒径の異なる 3 種類の窒化ケイ素に、助剤として Al₂O₃ 及び粒径の異なる 2 種類の Y₂O₃ を添加した窒化ケイ素セラミックスの HIP (Hot Isostatic Press) 焼結を行い、焼結に及ぼす窒化ケイ素の粒径の影響を中心に、助剤の影響、焼結条件の影響等について調査した。

また、特別な無次元解析法を用いて、これらの因子が焼結に及ぼす影響について考察し、検討した。

† 現在：(株) リクルート

Present address : Recruit Co., Ltd.

‡ 現在：セラミックス テクニク デマルケ (ベシネ セラミックス) 社

Present address : Ceramiques Techniques DESMAR-QUEST

2. 実験方法

2.1 粉末の調製及び HIP 処理前準備

表 1 に、使用した原料粉末の特性を示す。窒化ケイ素原料粉末は 3 種類の粒径 (L, M, S) のものを用いた。また、原料粉末の平均粒径は遠心沈降法、比表面積は B. E. T 法、不純物量の測定は燃焼-ガス分析法により求めた。

表 2 に示すように、モル比を $Y_2O_3/Al_2O_3=0.5, 1.0, 2.0$ と変化させた助剤を計 6 mol % 添加した。この助剤量は田中、石崎の研究報告を参考にした⁶⁾。

混合粉末 30 gr にエタノールを 200 cc 加え、ボールミルを用いて湿式混合を約 24 時間行った。真空炉中で混合粉末を乾燥 (323 K, 約 6 時間) 後、乳鉢で再度混合した。3 gr の混合粉末をステンレス製の円柱状の金型を用いて、20 MPa の圧力で仮成形を行い、更に 100 MPa の CIP (Cold Isostatic Press : NKK-ASEA, QIC-12) 処理を施し、成形体とした (このときの成形体密度は約 40 % であった)。成形体をバイコールガラスカプセルに挿入し、1273 K の温度で加熱脱気を約 2 時間行い、真空封入した (圧力 1 Pa 以下)。なお、ガラスと試料の反応を防ぐために、あらかじめ試料表面に窒化ホウ素粉末を均一に塗布した。

2.2 HIP 処理及び評価

HIP (NKK-ASCE, QIH-9) 焼結は、アルゴンガスを媒体として行った。HIP 焼結条件を表 3 に、HIP スケジュールを図 1 に示す。なお、HIP 焼結は昇温先行

Table 3. HIPping conditions.

Temperature(K)	1723	1773	1823	1873	1973
Pressure(MPa)			60 200	60	60
Holding Time(h)	1	1	1	1	1

Fig. 1. HIPping schedule of experiments. Solid and dashed lines represent temperature and pressure respectively.

Table 1. Characteristics of powders used.

Powder	Average Particle Size* nm	Specific Surface Area** m ² /g	Impurities wt% 0 C	Methods of Production
Si ₃ N ₄ (L)	1400	2.0	0.6 0.09	Silicon diimide
Si ₃ N ₄ (M)	800	4.9	2.7 1.00	Silica Carbo-Nitride
Si ₃ N ₄ (S)	300	12.0	1.6 0.10	Silicon diimide
Y ₂ O ₃ (L)	2400	1.2	25.0 0.30	-----
Y ₂ O ₃ (S)	1230	1.3	24.0 0.05	-----
Al ₂ O ₃	410	6.5	-----	-----

* Centrifuge particle analysis

** B. E. T method

Table 2. Typical mixtures of additives.

Sample	Y ₂ O ₃ (S)(mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	Additive Ratio (Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)
A	2	4	0.5
B	3	3	1.0
C	4	2	2.0

Fig. 2. Appearance of a capsuled sample. (a) After HIPped, (b) Before HIPping

型のスケジュールで行った。昇温速度は 10 K/min とし、冷却は自然冷却とした。

HIP 処理前後のカプセルを図 2(a), (b) に示す。HIP 処理後のカプセルは、かなり収縮したことが分かる。ガラスカプセル及び試料表面の窒化ホウ素を除去後、密度測定を行った。焼結体の密度測定は、アルキメデス法にて行い、見掛け密度と理論密度より相対密度を求めた。焼結体中の助剤の挙動は、焼結体研磨面を電子線マイクロ X 線アナライザー (EPMA) で評価し、焼結体の破面は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 結果及び考察

3.1 焼結

図3にHIP処理温度と相対密度の関係を示す。実線が $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S})$ 、一点鎖線が $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{M})$ 、二点鎖線が $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$ を示しており、図中の記号、 Δ 、 $\circ$ 、 $\square$ は各々表2の組成A、B、Cと対応する。HIP処理温度が高くなるに伴い、相対密度が高くなっており、その上昇の程度は窒化ケイ素の粒径の違いによって異なっている。また、助剤成分の違いによっても相対密度に差がみられ、一定の助剤量でも助剤成分の違いが焼結性に影響している。

しかしながら、両者を比較すると焼結性への影響は、この実験の範囲内では助剤成分の違いより窒化ケイ素の粒径の違いによるものが大きい。図4にHIP焼結条件1773 K、60 MPa、1時間で焼結した窒化ケイ素の比表面積と相対密度との関係を示す。また、原料粉末中の含有酸素量を○印で示す。記号は図3と同じであり、比表面積が大きくなるのに伴い相対密度も上昇していることが分かる。図より、助剤成分の違いより比表面積の違いの方が大きく、相対密度に影響することが確認できる。

次に、酸素または酸化ケイ素(SiO_2)の影響を考えてみる。酸素原子は、窒化ケイ素表面に SiO_2 として存在し、窒化ケイ素の焼結に影響を及ぼす。 SiO_2 は焼結中に粒界にガラス相を生成し、液相焼結を促進させる⁷⁾。

Fig. 3. Relative density vs. HIP sintering temperature. HIPped at 60 MPa for 3.6 ks. Triangles, circles and squares indicate samples with different additives A, B and C respectively, as seen in Table 2. Solid, half opened and opened marks indicate particle sizes, 300, 800 and 1400 nm respectively.

Fig. 4. Relative density and oxygen contents vs. specific surface area of silicon nitride raw material. HIPped at 1773 K and 60 MPa for 3.6 ks. Triangles, circles and squares indicate samples with different additives A, B and C respectively, as seen in Table 2. Solids, half opened and opened marks indicate particle sizes, 300, 800 and 1400 nm respectively. The small open circles at lower part indicate oxygen contents in raw silicon nitride.

$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S})$ の2種類(宇部興産)と、 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{M})$ (東芝セラミックス)とは製造方法が異なるため原料粉末中の不純物の酸素量、炭素量に差があり、特に $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{M})$ が両方とも多く含有している。しかし、その相対密度と比表面積(粒径でもほぼ同様な結論を導くことができるので、ここでは比表面積についてだけ述べる)は、ほぼ直線関係にあり、 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{M})$ の相対密度は $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$ と $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S})$ にほぼ直線上にあった。

以上より、原料粉末中の酸素量は比表面積や助剤成分の違いに比べ、焼結性に及ぼす影響が小さいということが分かった。つまり、原料粉末中の酸素量よりも粉末の粒径や混合粉末中の助剤成分の違いの方が焼結性に大きな影響を及ぼす。

3.2 焼結温度の低下

3.1節の結果により、窒化ケイ素粉末の粒径の違いが焼結性に影響を及ぼすことが分かった。そこで、粉末の粒径に注目し、粒径の変化によるHIP焼結温度の低下について調査した。図5は組成Bの助剤を用いて、HIP焼結したときに相対密度が100、95、90、80%になるために必要なHIP焼結温度を図3より内挿し、その値と窒化ケイ素の比表面積の関係を示したものである。記号は図3に対応する。図より、原料粉末の比表面積が大きくなることにより焼結温度が下がっている。相

Fig. 5. HIP sintering temperature vs. specific surface area of silicon nitride raw material for some of HIP sintering temperatures for given relative densities of 100, 95, 90 and 80 %. HIPped at 60 MPa for 3.6 ks. Data are interpolated from Fig. 3. Marks are also used the same signs as Fig. 3.

対密度が 95 % の場合, $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$ と $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S})$ では焼結温度に約 200 K の差があることが分かる。原料粉末の比表面積を大きくすること（粒径を小さくすること）で HIP 処理温度を下げるができる。焼結温度を低くすることで, HIP 処理のコストを下げる事が可能となり, また, 粒子の成長も抑えることができるので微細で均一な組織構造をもつ焼結体を得ることができると考えられる。

3.3 Y_2O_3 の拡散

図 6(a), (b), (c) に焼結体中のイットリウム (Y), アルミニウム (Al) 拡散状態の EPMA 写真を示す。なお, 図 6 に示した試料の HIP 条件は, 1973 K, 60 MPa, 1 時間で, 組成 B の助剤のものをを用いた。(a) の白い部分が粒界を示しており, Al は (c) で示すように焼結体中に均一な分布をしているが, Y は (b) に示すように主に粒界に析出している。

Y_2O_3 粒子は表 1 に示すように Al_2O_3 粒子と比べ粒径が大きいため, 拡散距離も大きい。また, Al_2O_3 に比べ液相になっても粘性が高いため粒界中に均一に拡散しにくいと考えられる。そのため, Y_2O_3 は Al_2O_3 に比べ焼結体中に均一な液相が生成しにくく, それが密度低下を引き起こす一つの原因になると考えられる。また, Y_2O_3 が凝集すると, その部分の窒化ケイ素粒子付近に局部的に異常粒成長を起こし機械的性質低下の原因につながりかねない。

(a)

(b)

(c)

Fig. 6. SEM micrographs of sintered silicon nitride. HIPped at 1873 K and 60 MPa for 3.6 ks. Elastic scattered electron image was taken to emphasize the contrast of elemental distribution (a). EPMA elemental distribution micrographs (b) and (c) for Y and Al respectively.

以上のことを確かめるために, Y_2O_3 原料粉末の粒径を変え, 同一条件 1773 K, 60 MPa, 1 時間で HIP 焼結を行った。その結果を図 7 に示す。横軸が Y_2O_3 の粒径, 縦軸が相対密度である。 Y_2O_3 の粒径が大きくなると相対密度が下がっている。前述したように, Y_2O_3 の粒径

Fig. 7. Relative density vs. particle size of yttria, HIPped at 1773 K and 60 MPa for 3.6 ks. The marks correspond to Fig. 3.

Fig. 8. Relative density vs. HIPping pressure. HIPped at 1823 K for 3.6 ks. The marks correspond to Fig. 3.

が大きくなると拡散距離が大きくなり、それにより密度低下を引き起こしていると考えられる。したがって、焼結性を良くするためには、 Y_2O_3 の粒径の小さいものを選ぶ必要があるが、凝集させないようにする必要もある。

3.4 圧力による影響

図 8 に圧力と相対密度の関係を示す。図 8 の記号は図 3 に対応する。HIP 焼結条件は 1823 K、1 時間であり、圧力を 60 及び 200 MPa と変化させた。図より、圧力の増大により窒化ケイ素の粒径に関係なく相対密度が上昇している。HIP 処理時の高圧力の印加により、粒子同士が押しつぶされ密度が上昇したと考えられる。

図 9(a), (b) は 60, 200 MPa で HIP 焼結したときの SEM 写真である。(a) は粒子の形がはっきり見えるが、(b) においてはほとんどの粒子が押しつぶされており、粒子が変形しているのが分かる。

3.5 複数因子の評価

セラミックスを HIP 焼結し、その結果を比較する際焼結条件として温度、圧力、粒径など複数の因子があるため、これを一度に比較することは難しい。しかし、石崎によればこの複数因子を一枚のグラフ上で評価することができる⁹⁾。ここでは焼結性についての評価を行うため、相対密度に対する複数因子の影響の度合を調べた。

最初 HIP 処理温度 (T) について考える。まず、比

(a)

(b)

Fig. 9. SEM micrographs of HIPped silicon nitride (B of Table. 2). HIPped at 1823 K for 3.6 ks at 60 and 200 MPa for (a) and (b) respectively. One can note the particles were deformed in (b).

較しやすくするためにすべての因子をエネルギーに変換した。 T の場合エネルギーは次式で表される。

$$E = kT \quad (1)$$

ここで、 E はエネルギー、 k はボルツマン係数である。粒径 d 、圧力 P が一定のとき、相対密度 D を (1) 式の対数で微分すると、

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \ln E} \right)_{d,p} = \left(\frac{\partial D}{\partial (\ln k + \ln T)} \right)_{d,p} = T \cdot \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{d,p} \quad (2)$$

つまり、(2) 式はディメンションレスとなり横軸に T の対数、縦軸に相対密度をとったグラフ上の傾きを示す。この傾きは、焼結体の相対密度をある量上げるのに必要なエネルギーをどのくらいの割合で与えればいいかということを示す。他の因子についても同様な手法を行うことにより、一枚のグラフ上でその比較ができる。例えばある一定の温度、圧力で表面張力（表面エネルギー）が変化しないと仮定した場合、(1) 式の k の代わりに表面エネルギー、また T の代わりに比表面積の値を入れると、比表面積に関しても同様のディメンションレスの議論ができる。

Fig. 10. Relative density vs. HIPping temperature, pressure and specific surface area of powders in logarithmic scale, keeping other parameters at constant value for each of the curves. HIPped for 3.6 ks. A, B, B', C and D indicate the variation of HIP sintering pressure ($\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$: temperature 1823 K: $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{S})$), specific surface area of silicon nitride (temperature 1723 K for B and 1823 K for B': pressure 60 MPa: $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{S})$), specific surface area of yttria (temperature 1723 K: pressure 60 MPa: $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L, M, S})$) and HIP sintering temperature ($\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$: pressure 60 MPa: $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{S})$) respectively.

Table 4. Influence of different factors on the relative density.

Factors	Dimensionless Slope of Eq. (2)
Temperature	6.7
Pressure	0.26
Specific surface area(Si_3N_4)	0.26
Specific surface area(Y_2O_3)	0.95

各因子より図 10 の結果を得た。図中の A は圧力 ($\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$: HIP 温度 1823 K: $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{S})$), B は Si_3N_4 の比表面積 (HIP 温度 1723 K, B' は 1823 K: HIP 圧力 60 MPa: $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{S})$), C は Y_2O_3 の比表面積 (HIP 温度 1723 K: HIP 圧力 60 MPa: $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$), D は HIP 温度 ($\text{Si}_3\text{N}_4(\text{L})$: HIP 圧力 60 MPa: $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{S})$) を示しており、組成はすべて B をとった。

図より、一番傾きが大きいのは温度である。これは、実験の範囲内において最も少ない温度変化（温度によるエネルギー変化を与えること）によって最も大きな相対密度の増加を得ることができるということを示している。他の因子との傾きの違いを数値で示したのが表 4 である。HIP 焼結温度と他のファクターとの差は約 7~25 倍である。他の因子との差が大きく、温度が HIP 焼結における最も重要な因子であることが分かった。また、比表面積と圧力がほぼ、同じ傾きを持っていることが分かる。これは、焼結に関して比表面積と圧力が同等に効くということを意味しており、窒化ケイ素の液相 HIP 焼結メカニズムの理論にも合致している⁶⁾。

4. 結 論

窒化ケイ素の HIP 焼結を行い、その焼結性に関して粒径の影響並びに HIP 焼結条件の因子（温度、圧力）についてその影響を調査した結果、以下のことが分かった。

(1) HIP 焼結における最も重要な因子は焼結温度であった。密度への他の因子（圧力、粒径）との影響の差はディメンションレスの議論より約 7~25 倍である。

(2) 窒化ケイ素の粒径を小さくすることで HIP 焼結温度を下げるができる。例えば、相対密度を 95 % まで上げる場合窒化ケイ素の粒径が $1.4 \mu\text{m}$ のものに比べ $0.3 \mu\text{m}$ 各々（比表面積 2.0, $12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）のものは、焼結温度が約 200 K 低い温度で焼結できる。

(3) HIP 焼結における高圧力の印加は、窒化ケイ素の粒径に関係なく密度の向上を示した。また、焼結体密度に対する圧力の効果は、窒化ケイ素原料粉末の比表面積の効果と同程度であり、液相焼結したことを示す。

(4) 助剤成分の違いは、窒化ケイ素の粒径の違いに比べ、相対密度への影響があまり大きくない。

(5) イットリア粉末の比表面積は、焼結温度の次に強い影響を相対密度に与えた。

(6) アルミナを多く含む助剤成分の方が、イットリアを多く含む助剤成分のものよりも焼結性が良い。特に、低い温度(1873 K 以下)では、その傾向が顕著であった。

(7) 窒化ケイ素原料粉末中に含まれる酸素量が焼結性に与える影響は、本実験の範囲内では比較的小さいことが分かった。

謝 辞 本論文の作成にあたって、長岡技術科学大学大学院・渡利広司氏及び清野 寛氏に御協力を頂いた。ここに感謝の意を表します。

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)の財政的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) Channing C. Ahn and Gareth Thomas, *J. Am. Ceram.*

Soc., **66**, 14-17 (1983).

- 2) L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers and R. J. Brook, *J. Mater. Sci.*, **13**, 341-50 (1978).
- 3) O. Yeheskel, Y. Gefen and M. Talianker, *J. Mater. Sci.*, **13**, 745-52 (1984).
- 4) Ronaldo E. Loehman and David J. Rowcliffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 144-48 (1980).
- 5) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323-26 (1975).
- 6) 田中紘一, 石崎幸三「液相焼結における HIP 機構図—窒化ケイ素の焼結—」, 「新素材焼結—HIP 焼結の基礎と応用」, 田中紘一, 石崎幸三編, 内田老鶴圃(1987) pp. 7-38.
- 7) 本間克彦, 岡田 広, 藤川隆男, 立野常男, 窯協, **95**, 91-96 (1987).
- 8) R. A. L. Drew, S. Hampshire and K. H. Jack, "Special Ceramics 7", Academic Press, London (1981) p.119.
- 9) K. Ishizaki, *Latin. Am. J. Metal. and Mat.*, **4**, 83-91 (1984).