研 究

窒化珪素の高温特性

粟津 知之, 小村 修, 三宅 雅也

住友電気工業㈱伊丹研究所, 〒664 伊丹市昆陽北1-1-1.

High Temperature Properties of Sintered Silicon Nitride

Tomoyuki Awazu, Osamu Komura and Masaya Miyake

Itami Research Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1 Koya-kita, Itami 664.

Received December 17, 1991

Since silicon nitride is fabricated using liquid phase sintering, sintering additives usually remain between Si_3N_4 grains as grain boundary phases. The grain boundary phases are softened and suddenly reduce the strength of sintered body under high temperature. This phenomenon occurs more notably when grain boundary phases contain glassy ones. The condition of grain boundary phases also influences the creep property under high temperature. This paper investigates the internal friction of Si_3N_4 sintered body, which relates to grain boundary slip and diffusion of atoms. This investigation will clarify the relationship between the conditions of grain boundary phases (ex. crystallization) and the internal friction changes. The creep properties of sintered body are also studied by analyzing the results of internal friction measurements. This will allow us to fully consider the relationship between the composition of sintering additives and the effects of heat treatment for crystallization.

I 緒言

窒化珪素は高温構造用材料として強度と韌性に優れていることからガスタービンや自動車エンジン部品への応用が検討されている。しかし、液相焼結というプロセスを行なうことから焼結助剤が粒界相として残存し、高温環境下ではその粒界相が軟化し、急激な強度低下を引き起こす。この現象は粒界相がガラス状態であるほど顕著に現われる¹⁾。また、高温でのクリープ特性にも粒界相の状態が非常に大きな影響を与える。しかし、粒界相におけるガラス状態の評価方法は確立

されていない。一方、セラミックスの高温内部摩擦は粒界に形成される化合物中の原子の拡散や粒界すべりなど粒界の性質に関係している²⁾ことが知られている。そこで、本研究では粒界相の結晶化状態を内部摩擦により調べて、高温内部摩擦とクリープ特性の関係を明らかにした。さらに、焼結体中の粒界相の結晶化状態の内部摩擦の測定結果をもとにして、 Si_3N_4 焼結体のクリープ特性改善を目的とした。

Fig.1 Internal friction measurement system.

II 試料および実験方法

一般に Si_3N_4 焼結体の高温特性は液相の生じる温度と密接な関係があると考えられることから Y_2O_3 - Al_2O_3 系助剤で液相点の異なる2種の助剤組成、すなわち液相点 1500°C の組成A (5wt% Y_2O_3 -2wt% Al_2O_3 -3wt% SiO_2) および 1630°C の組成B (8wt% Y_2O_3 -2wt% Al_2O_3 -3wt% SiO_2) の焼結体を検討した。焼結体の作製にあたっては

Fig.2 Change of internal friction of composition A-specimen before and after heat treatment.

Fig.4 Creep property of composition A-specimen before and after heat treatment.

Si_3N_4 粉末に目的の組成になるように Y_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末を添加しボールミルを用いて混合した後、焼結を行なった。その後、焼結体の化学分析を行ない所定の組成であることを確認した。また、焼結体の粒界相を結晶化させるために窒素雰囲気下で 1200°C および 1400°C 、8時間の熱処理を行なった。尚、内部摩擦はFig.1に示すねじり振動法²⁾によって測定し、室温から 1300°C に対して、周波数約21Hzで行なった。クリープ試験はJIS規格の試験片を作製し、スパン30mmの3点曲げにより行なった。試験条件としては大気中、荷重343MPa、温度 1250°C 、試験時間200時間とした。また、粒界相の組織観察には透過型電子顕微鏡を用い、結晶相の同定はX線回折により行なった。

III 実験結果および考察

3. 1 内部摩擦と高温特性の関係

助剤組成A、Bを有する各焼結体について熱処理前後における内部摩擦の温度変化をそれぞれFig.2、3に、これらに対応する焼結体のクリープ特性をFig.4、5に示す。熱処理前の焼結体の内部摩擦変化を比較すると

Fig.3 Change of internal friction of composition B-specimen before and after heat treatment.

Fig.5 Creep property of composition B-specimen before and after heat treatment.

組成A、Bのどちらにおいてもそれぞれ約950°、1050°Cに大きなピークが見られ、助剤組成により内部摩擦のピークの温度が異なっている。クリープ特性は荷重付加後、組成Aのものは約20分、組成Bのものでは約4時間で破断が起きている。このクリープ挙動の違いは内部摩擦のピークの発現温度に対応しており、内部摩擦のピークが低温側にあるものほどクリープ変形時のひずみ速度が大きく、寿命が短い傾向がある。内部摩擦のピークの原因となっている不安定なガラス相を消滅³⁾させるために熱処理をした場合、Fig.2に示した組成Aの焼結体の内部摩擦変化では熱処理により明らかにピークが約950°から約1050°Cと高温側へシフトしている。Fig.4に示したクリープ試験の結果によると、破断までの寿命は約20分から約14時間に変化し、内部摩擦のピークの発現温度が高温側へシフトすることに対応してクリープ特性が向上すると推定される。Fig.3に示した組成Bの焼結体の内部摩擦変化では熱処理により熱処理前の試料に見られた1050°Cでのピークは消滅している。ピークは熱処理温度1200°、1400°C双方とも高温側にシフトしたと思われる1100°C以上の内部摩擦のベースラインの立ち上がりのみ認められる。ベースラインの立ち上がりの傾きの差より1400°Cの熱処理を行なったもののほうがピークは高温側に位置していると思われる。Fig.5に示した1200°、1400°Cの熱処理した試料に対応するクリープ試験の結果から熱処理により内部摩擦のピークが消滅した試料では200時間以上の寿命を保ち、クリープ特性が顕著に向上しているのが認められる。また、熱処理温度によりひずみの変化率に差が見られ、高温特性に違いがあることがわかる。これらのことから低温の内部摩擦のピークを消滅させ、また高温（1100°C以上）での立ち上がりをさらに高温側にシフトする材料設計すなわち粒界組成、熱処理条件の決定によりクリープ特性を改善できると考えられる。

Photo.1 TEM image of composition B-specimen before heat treatment.

Photo.2 TEM images of composition B-specimen after heat treatment(1400°C).

((a)bright field image and (b)dark field image)

3. 2 熱処理前後における内部組織の変化

熱処理による組織の変化を組成Bについて調べるために組成Bの熱処理前および1400°Cの熱処理後の組織を透過型電子顕微鏡で観察した。Photos.1、2に組成Bを有する焼結体の熱処理前後の組織を観察した結果を示す。明視野像で白く見える粒子が Si_3N_4 でそのまわりに粒界相が見られる。粒界相については熱処理前後それぞれに対し矢印をつけた部分からの制限視野回折パターンをあわせて示した。これによると Si_3N_4 粒子の大きさ、形には変化が見られない。一方、粒界相については制限視野回折パターンに違いが見られる。

Photo.1の熱処理前の粒界相から撮った制限視野回折パターンはハローパターンを示しており、ガラス構造であることがわかる。それに対してPhoto.2に示すように1400°Cで熱処理後の試料の粒界相から撮った制限視野回折パターンはスポット状になっており、完全に結晶化していることがわかる。Photo.2(b)には回折パターンの印をつけたスポットからの反射による暗視野像を示したが、粒界相のみが光っていることから、粒界3重点全体が結晶化していることが確認される。以上の結果、組成Bについて1400°Cの熱処理によりガラス構造の粒界相は結晶化することが認められ、また、熱処

Table 1 Grain boundary crystalline phases in heat-treated specimens.

	Composition A	Composition B
1200°C heat treatment	$Y_2O_3 \cdot SiO_2 (X_2)$	$Y_2O_3 \cdot SiO_2 (X_2)$, $YSiO_2N$
1400°C heat treatment	$Y_2O_3 \cdot SiO_2 (X_2)$	$Y_2O_3 \cdot SiO_2 (X_2)$, $YSiO_2N$

理前の試料に現われる1000°C付近の内部摩擦ピークは粒界のガラス相に対応していると推定される。このことから、熱処理後の試料の内部摩擦を測定することによって、粒界相の結晶化の状態さらにはクリープ特性を予測できることが確認される。

3. 3 結晶化におよぼす助剤組成の影響

次にX線回折により組成A、Bを有する焼結体の熱処理後における試料の粒界析出相を調べた結果をTable 1に示す。組成A、Bのどちらにおいても析出相が認められ、結晶化が起きていることが確認される。しかしながら、Fig.2に示したように組成Aのものでは熱処理後もガラス相が原因と考えられる約1050°Cの内部摩擦のピークが見られ、ガラス相の残存が示唆される。以上のことから前述のように組成Bでは熱処理により約950°Cの内部摩擦のピークが消滅し、ほぼ完全に結晶化していると考えられるのに対し、組成Aでは結晶化が不完全でありガラス相が残留しているものと推定される。

この理由を次のように考察した。助剤組成A、Bは3元平衡状態図 (Fig.6) において○印に位置する。結晶化させた粒界相にAlが含まれていないことから、焼結後には助剤の Al_2O_3 が Si_3N_4 粒子中に全て固溶すると仮定すると、粒界相は Y_2O_3 と SiO_2 で構成され、状態図中の◎印の組成になっていると考えられる。これらの組成は Y_2O_3 - SiO_2 系平衡状態図 (Fig.7) では矢印(組成a、b)に位置する。ところで、組成aの助剤が相分離する時に $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ 相が析出した場合、組成のバランスをとるためには SiO_2 が析出しなければならないがX線回折では確認されていない。このことから SiO_2 は熱処理を施しても容易には析出結晶化せずにガラス相として残存し⁴⁾内部摩擦のピークを引き起こしていると考えられる。一方、組成bの助剤が相分離する場合 $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ 相と $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 相の2相となる。今回の熱処理の結果ではTable 1に示したように $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ 相と $YSiO_2N$ 相が析出している。 $YSiO_2N$ 相は $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 相とY、Siのモル比は同じものであり、酸素の格子位置の一部が窒素で置き変わった構造と考え、 $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ 相と $YSiO_2N$ 相の2相で组成的にバランスをとることが可

能となり、2相の結晶化が進んだものと考えられる。以上のように熱処理の効果は助剤組成により異なり、適正な粒界組成を設計することによって粒界相をほぼ完全に結晶化できると考えられる。

3. 4 クリープ変形後の焼結体観察

Photo.3に組成Bの焼結体に窒素雰囲気下1400°C、8時間で熱処理を施し粒界相を完全に結晶化させた試料を用いて、1250°Cで200時間のクリープ試験を行なった後の内部組織について透過型電子顕微鏡により観察を行った結果を示す。写真中の白い部分は Si_3N_4 の粒子である。その Si_3N_4 粒子と右上部の粒界相との境界部から Si_3N_4 粒子の内部に向かって転位が発生しているのが認められる。この転位はクリープ試験を行なう前の試料には観察されておらず、クリープ試験中に変形が進む

Fig.6 Change of aids composition in Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 phase diagram.

Fig.7 Y_2O_3 - SiO_2 phase diagram.

Photo.3 TEM image of heat-treated composition B-specimen after creep test. ($\sigma=343\text{MPa}$, 1250°C)

のに従って発生し移動したものと考えられる。一般に Si_3N_4 の焼結体が高温でクリープ変形する場合、粒界相が軟化することにより Si_3N_4 粒子間で粒界すべりを起こし進行する⁵⁻⁶⁾ものとされ、 Si_3N_4 粒子内での転位の発生・移動は 1400°C 以下では起こらない⁷⁾と報告されている。しかしながら、今回のように適切な助剤組成選択と熱処理により粒界相を完全に結晶化させた場合、粒界すべりだけでなく Si_3N_4 粒子内の転位の運動を伴った Si_3N_4 粒子自身の変形も同時に起こっていることが考えられる。

3. 5 開発材料の高温特性

内部摩擦の温度変化の測定結果を用いた粒界組成、熱処理条件の適正化（窒素雰囲気下 1400°C 、8時間）による材料設計を行なった Si_3N_4 焼結体の高温クリープ特性を Fig.8 に示す。大気中、 1250°C ・ 343MPa において 200 時間まで破断を起こさず、定常クリープ領域において歪速度（約 $2.8 \times 10^{-7} \text{min}^{-1}$ ）の小さい焼結体であることが確認される。

IV まとめ

(1) Si_3N_4 焼結体の高温内部摩擦ピークは粒界相の結晶化の進行に伴って縮小および高温側への移動を示すことから、内部摩擦測定により粒界ガラス相の存在が

Fig.8 Creep property of Si_3N_4 sintered body.

大きな影響を与えるクリープ特性を予測できることがわかった。

(2) 粒界相として存在するガラス相の熱処理による結晶化挙動は助剤組成によって異なり、適切な助剤組成の選択により粒界のガラス相を完全に結晶化することが可能である。

(3) 粒界相を完全に結晶化させた焼結体ではクリープ試験後の Si_3N_4 粒子内で転位の発生・移動が観察され、クリープ変形には従来報告されている粒界すべりに加えて Si_3N_4 粒子のすべりを伴った塑性変形が関与している可能性が見いだされた。

(4) 内部摩擦の温度変化の測定結果を用いて粒界組成、熱処理条件の適正化を行ない高温クリープ特性に優れた Si_3N_4 焼結体を作製することができた。

本研究は、通産省工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発制度に基づき、ファイン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 (NE D O) から委託をうけた「石炭ガス化用セラミックスタービンの要素技術開発」の一環として行なわれたものである。

謝辞

本研究の内部摩擦については大阪大学産業科学研究 所 松下健一技官にご指導頂きました。厚く謝意を表します。

文献

- 1) A. Tsuge, K. Nishida: Am. Ceram. Soc. Bull., 57(1978)424.
- 2) 松下 健一、岡本 平: 日本セラミックス協会第27回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, 1989, p.187.
- 3) M. K. Cinibulk, G. Thomas, S. M. Johnson: J. Am. Ceram. Soc., 73(1990), 1606.
- 4) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann: 小松 和蔵、佐多 敏之、守吉 佑介、北澤 宏一、植松 敬三 共訳「セラミック材料科学入門」, 内田老鶴圃, 1980, p.339.
- 5) J. A. Todd, Z.-Y. Xu: J. Mater. Sci., 24(1989), 4443.
- 6) 幾原 雄一、陶山 容子: 日本セラミックス協会 1990 年会講演予稿集, 1990, p.461.
- 7) R. Kossowsky, D. G. Miller, E. S. Diaz: J. Mater. Sci., 10(1975), 983.