研 究

超塑性窒化けい素の作製

西村 聡之^{☆1}, 三友 護^{☆1}, 廣津留秀樹^{☆2}^{☆1} 科学技術庁無機材質研究所, 〒305 つくば市並木1-1.^{☆2} 電気化学工業株式会社総合研究所, 〒194 町田市旭町3-5-1.

Fabrication of Superplastic Silicon Nitride Ceramics

Toshiyuki Nishimura^{☆1}, Mamoru Mitomo^{☆1} and Hideki Hirotsuru^{☆2}^{☆1} National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba 305.^{☆2} Res. Cent. Denki Kagaku Kogyo K.K., 3-5-1 Asahi-machi, Machida 194.

Received July 20, 1995

SYNOPSIS

Effect of particle size of raw powder on the sintering and grain growth of silicon nitride ceramics was investigated. β -silicon nitride powder, which is stable at high temperature, was used to eliminate the effect of phase transformation. Fine powder was made from commercial submicrometer powder by removing particles of over $0.5 \mu\text{m}$ in diameter using grinding and centrifugal sedimentation. The fine and submicrometer powders were sintered by hot-pressing. Fine-grained silicon nitride ceramics was fabricated from the fine powder. This fine grained ceramics deformed at a strain rate of $1.8 \times 10^{-4} / \text{s}$ under 1500°C and 40 MPa of compressive stress, i.e. it had superplasticity. Microstructure of the fine-grained ceramics was stable on annealing at 1800°C for 1h. The grain growth rate during hot-pressing and annealing of submicrometer powder was larger than that in fine powder. It was revealed that the difference in grain size is a main driving force for the grain growth. Fine and homogeneous particle size distribution of raw powder is necessary to fabricate superplastic silicon nitride ceramics.

KEY WORDS

silicon nitride, fine-grained, particle size distribution, superplasticity, microstructure

1 緒言

窒化けい素セラミックスは典型的な脆性材料であるセラミックスの中では靱性が高く、高温での強度も高い。その特性を生かし、ガスタービンの部材など高温構造材料として実用化に向けて研究が進められている。セラミックスの実用化を阻む一因に加工の困難さがある。セラミックスは通常高温においても脆性なため、金属と異なり塑性加工を行うことができない。そこで従来は複雑形状のセラミックスを作製する場合には粉末成形体の段階で加工を行い、

焼結体作製後にさらにダイヤモンド工具などを用いて研削加工を行ってきた。そのため生産コストの上昇は避けられなかった。

近年窒化けい素/炭化けい素¹⁾, あるいは α/β サイアロン²⁾の複合系で、微細な粒子からなる窒化けい素基材料が超塑性を持つことが報告され、塑性加工への応用が期待されている。また著者らは粒度の揃ったナノメートルサイズの粒子からなる高温安定な β 型の窒化けい素粉末を短時間に焼成して微細な粒子からなる単相の窒化けい素セラミックスを作製

し、このセラミックスが超塑性を示すことを報告した³⁾。これらの超塑性窒化けい素系セラミックスはいずれも微細な粒子から成り、これが超塑性セラミックスの特徴である。複合系の窒化けい素セラミックスでは超塑性変形中に粒成長が起こり（動的粒成長）、変形能が低下すること（加工硬化現象）が報告されている^{1, 2)}。したがって速いひずみ速度で大きなひずみを得るためには、超塑性変形中に動的粒成長が起こらない、安定な微構造であることが望ましい。

これまでの報告では高温安定な β 型窒化けい素で粒度の揃ったナノメータサイズの粒子を出発原料とした場合には超塑性を示すナノセラミックスが得られた。これは超塑性変形中に粒成長を起こさず加工硬化は起こらないことがわかっている³⁾。しかし低温安定な α 型の微細で粒度の揃った粉末を出発原料とした場合には、低温で短時間にホットプレス焼結を行うと微細で均一な組織からなる焼結体が得られるが、その後熱処理を行うと異常粒成長が起こることが報告されている⁴⁾。この結果から α 型の粉末は微構造の安定性の点から超塑性セラミックスの作製にはふさわしくないことがわかる。

そこで本研究では高温安定な β 型の窒化けい素で粒度の異なる2種類の粉体を原料として、原料粉体の粒度の相違に焦点を絞り、窒化けい素の焼結と粒成長に及ぼす影響について検討する。

2 実験方法

市販の β 型のサブミクロンの窒化けい素（電気化学工業製，P21FC，以下サブミクロン粉と呼ぶ）を湿式法により粉碎し、遠心分級により $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子のみを分取した（以下微粉と呼ぶ）。光透過法を用い粒度分布を測定した。微粉およびサブミクロン粉に焼結助剤として Y_2O_3 （純度99.9%，信越化学製）を5wt%， MgO （試薬特級，和光純薬製）を2wt%添加し、これらを窒化けい素製のボールとポットを用い、遊星ミルで混合した。焼結はホットプレス法を用いた。窒素気流中、20MPaで加圧しながら、 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定昇温速度で加熱し、密度が90%を越えた時点で直ちに電源を断って冷却した。これは高密度化を達成し、かつ粒成長を最小限に押さえるためである。その結果、焼結温度は微粉の場合は 1700°C ，サブミクロン粉の場合は 1800°C となった。焼結体は円柱状であり、直径、厚さ、質量からかさ密度を算出した。

ホットプレス焼結体の粒成長挙動を検討するため、1MPa窒素中、 1800°C にて1時間熱処理を行った。焼結体の研磨面を O_2 を7.8%を含んだ CF_4 中でプラズマエッチングし、走査型電子顕微鏡により微構造を観察した。画像解析により見かけの平均円相当径を算出した。見かけの平均円相当径は、各粒子の面積を小さいものから積算し、全粒子面積の50%になったときの粒子の面積と等しい円の直径として求めた。各試料とも1000個以上の粒子について計算した。

3 結果と考察

3.1 粉体特性

図1に実験に供した粉体の走査型電子顕微鏡写真を示す。微粉は $0.3\mu\text{m}$ 程度の粒子のみからなる粒度の揃った粉体である。 $0.5\mu\text{m}$ よりも大きな粒子は観察されない。サブミクロン粉は $1\mu\text{m}$ 程度の比較的大きな粒子の他に $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が観察され、粒度分布の広い粉体であることがわかる。図2に光透過法により測定した粒度分布を示す。微粉の50%径は $0.28\mu\text{m}$ で、90%以上の粒子は $0.5\mu\text{m}$ 以下である。 $0.5\mu\text{m}$ よりも大きな粒子が検出されているが、図1でこのような大きさの粒子は観察されていないことを

Fig.1 SEM micrograph of (a)fine and (b)submicron-meter powders.

考慮すると、実際には微粉が結合した2次粒子によると考えられる。サブミクロン粉の50%径は $0.51\mu\text{m}$ 、90%径は約 $1\mu\text{m}$ である。これらの結果より、微粉では分級により、 $0.5\mu\text{m}$ よりも大きな粒子は取り除かれていることが確認された。この大きな粒子の有無が微粉とサブミクロン粉の粒度の主な相違である。

3.2 高密度化と粒成長

図3にホットプレス中の緻密化曲線を示す。微粉は 1700°C までの加熱でほぼ相対密度100%に達しているが、サブミクロン粉では 1800°C まで加熱しても93%にとどまっている。微粉はサブミクロン粉に比較して低温で焼結が進行することがわかる。

図4にホットプレス焼結体の組織を示す。微粉を焼結した場合(a)には、組織は細かく均一な粒子から構成されている。画像解析により求めた見かけの平均

円相当径は $0.21\mu\text{m}$ である。低温で焼結を行ったため、原料の微粉(図1(a))と比較しても粒成長はほとんど起こっていない。他方サブミクロン粉の場合(b)は、組織は比較的均一であるがほとんどの粒子は $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒子径をもつ。見かけの平均円相当径は $0.68\mu\text{m}$ である。原料粉中に含まれていた $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子はほとんど大きな粒子に吸収され、粒成長が起きている。

微粉をホットプレスして得られた焼結体を 1500°C 、 40MPa の圧縮応力下で変形させたところ、ひずみ速度 $1.8 \times 10^{-4}/\text{s}$ で超塑性変形した。図5に超塑性加工の例を示す。これらはすべて円柱状の試料から得られたものである。複雑形状にも加工可能である⁵⁾。

β 型の粉体を出発原料とした場合の焼結と粒成長については既に報告がある⁶⁾。市販の α 型の窒化けい素粉末を熱処理し β 型に転移させた粉末を焼結温度 $1850 \sim 2000^\circ\text{C}$ でガス圧焼結した場合には、焼結温度の上昇に従い粒成長するものの、粒径分布の形は不変であり、平均粒径で規格化すると粒径分布曲線は重なる。このことから焼結体の微構造は原料粉体の粒度により決定されることが示唆されている⁶⁾。

Fig.2 Particle size distribution of powders.

Fig.3 Densification behavior of powders during hot-pressing.

Fig.4 SEM micrographs of hot-pressed silicon nitride ceramics prepared from (a) fine and (b) submicrometer powders.

Fig.5 Examples of complexly shaped materials prepared by superplastic deformation of cylindrical disks⁵⁾.

本実験の結果でもホットプレス中の高密度化, 粒成長は $0.5\mu\text{m}$ よりも大きな粒子の有無により大きな差が生じた。すなわち微粉の場合は $0.5\mu\text{m}$ よりも大きな粒子が存在しないため低い焼結温度で高密度化を達成し, 粒成長を抑えることができ, 均一で微細な組織となり, 超塑性を示した。サブミクロン粉の場合 $0.5\mu\text{m}$ よりも大きな粒子を約50%含むため, この粒子が核となり粒成長が起こり, 均一ではあるが粗大な組織となった。

3.3 熱処理による粒成長

図6に 1800°C , 1時間で熱処理を施した焼結体の組織を示す。微粉の場合(a)は粒成長は起こっているものの, 組織は微細で均一である。サブミクロン粉焼結体(b)では組織は粗大化しており, 長さ $5\mu\text{m}$ 以上に針状に伸びた粒がみられ, 不均一性は増大している。見かけの平均円相当径は微粉焼結体では $0.39\mu\text{m}$, サブミクロン粉焼結体では $1.02\mu\text{m}$ となった。

窒化けい素の粒成長の駆動力は主として粒径差と α から β への相転移であるといわれている。粒径差による粒成長は, 小さな粒子は大きな粒子と比較して液相に対する溶解度が大きいため, 小さな粒子が液相に溶解し大きな粒子上に析出することにより粒成長が起こる。相転移に伴う粒成長は, 高温で不安定相である原料中の α 粒子が液相に溶解し, それが新たに液相から析出した β 粒子あるいは原料粉中にわずかに含まれていた β 粒子を核として析出することにより起こる⁷⁾。その際に核となる粒子が選択的

Fig.6 SEM micrographs of silicon nitride ceramics heat-treated at 1800°C for 1h, (a) and (b) were prepared from fine and submicrometer powders, respectively.

に成長するが, α 粒子が残存している間は高い過飽和度が維持されるので, 異常粒成長を起こす。

今回の実験のように β 型の窒化けい素を原料とした場合には粒成長の駆動力は粒径差のみである。微粉のホットプレス焼結体は均一な粒径のため, 粒成長の駆動力が小さく, 安定な微構造である。粒成長速度は遅い。サブミクロン粉の場合は図4(b)からわかるように, ホットプレス焼結体の粒径は微粉の場合と比較して分布が広い。したがって粒成長の駆動力が大きく, 微構造の安定性が低いため, 熱処理中に顕著な粒成長が起こったものと考えられる。 β 型の微粉をホットプレス焼結し, 1800°C で $0.5\sim 4$ 時間の熱処理により粒成長挙動を検討した結果では, 熱処理1時間までは粒成長するが, それ以上処理時間を長くしても粒成長しない⁸⁾。 β 型のサブミクロン粉の場合同様に検討したところ, 熱処理時間が長くなるにしたがい, 粒成長し続ける⁹⁾。この結果から, 微粉の場合は熱処理1時間では粒成長の駆動力がほとんどないため安定であるが, サブミクロン粉の場合

は粒径差による駆動力が依然として存在し、不安定であると考えられる。

今回は高温安定な β 型の粉体を用いたが、 α 型の場合には超塑性セラミックスの作製は難しいことがわかっている。微細で均一な α 型の原料粉を低温で短時間にホットプレス焼結を行うと微細で均一な組織の焼結体が得られるが、この焼結体を熱処理すると異常粒成長が起こってしまう⁴⁾。 α 型を出発原料としたガス圧焼結の場合、焼結収縮のピークは温度1550~1800℃の間と1800℃以上の2つの温度域で現れることから、窒化けい素の溶解-析出過程は2つの領域に分けられる¹⁰⁾。低温側の温度範囲では α から β への転移が起こり、高密度化が進行するとともに粒成長の核となる β 粒子が生成する。高温側の温度範囲ではその β 粒子が粒径差により選択的に成長し、ウイスキー強化複合材料のような複合組織が形成される。複合組織の材料は異常粒成長により長く伸びた柱状粒子によるブリッジングや、き裂偏向等の機構により靱性が高く、き裂進展抵抗も大きい¹¹⁾。このような理由から従来高靱性の材料を作製するには α 型の原料が適しているとされてきた¹²⁾。以上のように相転移による粒成長では異常粒成長が起こるため、 α 型の場合には原料粉体の粒度を微細で均一にして均一組織の焼結体を作製しても、その焼結体の微構造は相転移による粒成長の駆動力を保持しているため不安定である。

3.4 微構造の安定性

窒化けい素/炭化けい素系の超塑性セラミックスの場合、焼結中の粒成長を抑え、動的な粒成長を抑制するためにSi-C-N複合粉体を出発原料とし窒化けい素に第2相として炭化けい素を導入した。引っ張りによる塑性変形中に粒成長が観察され、定ひずみ速度の場合には負荷応力の増大を引き起こした。変形前には約30%存在していた α 窒化けい素は変形後にはすべて β 相に転移していた¹⁾。また α/β サイアロンの円板試料をドーム形に超塑性加工した例では加工前に存在していた α サイアロンの一部あるいは全ては加工後には β サイアロンに転移していた。また動的粒成長も観察されている¹³⁾。このように従来報告されている超塑性窒化けい素材料では塑性加工中の粒成長と加工硬化が報告されている。これは材料中に高温では不安定な α 相を含んでいるためである。 α から β への転移という粒成長の駆動力を持ってい

るため微構造は不安定である。

しかし高温安定な β 型単相の窒化けい素の場合には、顕著な動的粒成長、加工硬化とも起こっていない³⁾。これは安定な微構造であるからである。

超塑性変形中の粒成長は高温下での変形により誘起された動的粒成長であり、単なる加熱による粒成長（静的粒成長）とは異なる現象である。したがって今回の熱処理による実験では動的粒成長に対する微構造の安定性を直接評価したことにはならない。しかし、加工硬化は変形に要する時間が長い場合に顕著であるという実験結果がいくつか報告されている^{14)・15)}。Wangらは¹⁴⁾液相を含む微細な組織を持ったセラミックスの超塑性の機構について β スポジューメン(LiAlSi₂O₆)をモデル材に用い検討している。LiAlSi₂O₆に過剰のSiO₂を含んだ β スポジューメンガラスを種々の条件で熱処理することにより結晶化させ、粒径が0.9~2.0 μm のガラス相を含んだ多結晶体を作製した。この材料を引っ張り応力下、1150℃で変形させたところ、高いひずみ速度(6.7 $\times 10^{-4}$ /s)の場合、加工硬化はみられなかったが、低いひずみ速度の場合(1.7 $\times 10^{-4}$ /s)には粒成長に伴う加工硬化が起こった。この結果から塑性加工にともなうひずみよりも加工中に長時間高温状態にあることの方が粒成長に及ぼす影響が大きいことが示唆されている。また α/β サイアロンを圧縮応力下で超塑性変形を行った結果では、ひずみ速度が2~7 $\times 10^{-4}$ /sの範囲では加工硬化がみられ、1 $\times 10^{-3}$ /sの場合には硬化は起こっていない¹⁵⁾。これらの結果から、超塑性変形中の硬化における長時間の加熱の影響はたいへん大きいことが示唆される。したがって熱処理だけでは超塑性変形時の安定性を直接評価したことにはならないが、今回の結果から β 型微粉をホットプレスして作製したセラミックスの微構造が超塑性変形中の動的粒成長に対して安定であることが推測できる。

本研究の結果から微粉を原料とした焼結体の微構造安定性は高く、サブミクロン粉の場合、安定性は低かった。これは微粉の場合は粒径分布が狭い均一な微構造のためである。この均一な微構造発現の理由は微細で均一な原料粉体にある。超塑性窒化けい素を作製する際には単に平均的に微細な粒子を使用するというだけでは不十分であり、均一な粒度をもつということが重要である。本実験の結果と微細で均一な粉末を出発原料とした場合でも α 型の粉末か

らは安定な微構造を持った窒化けい素セラミックスは作製できないという著者らの結果⁴⁾を考え合わせると, β 型で微細かつ均一な粒度分布を持った粉体がモノリシクな超塑性窒化けい素の作製には必要であることがわかる。

4 まとめ

高温安定な β 型で粒度が異なる2種類の窒化けい素粉末の焼結挙動と焼結体の微構造を比較・検討した。0.5 μm よりも大きな粒子を含まない微細で均一な粒度の粉末をホットプレス法を用いて焼結したところ, 1700°Cで高密度化を達成し, 焼結体組織は微細かつ均一であった。このセラミックスは1500°C, 圧縮応力下で超塑性を示した。ホットプレス焼結体を1800°Cで1時間熱処理を行ったところ顕著な粒成長はみられず, 組織は微細で均一であったことから, この焼結体は安定な微構造を持っていることがわかった。一方0.5 μm よりも大きな粒子を50%含むサブミクロン粉末を原料とした場合には, 焼結温度1800°Cでも十分な高密度化は達成できなかった。焼結体組織は均一であったが粒成長が起こっていた。熱処理後の組織は柱状に伸びた粒子がみられ不均一性が増大していた。以上の結果から高温安定な β 型で微細で均一な原料粉体を用いることにより安定な微構造を持った超塑性窒化けい素を作製することができるとわかった。

文献

- 1) F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki, K. Niihara: Nature, **344** (1990) 421.
- 2) I-W. Chen, L. A. Xue: J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 2585.
- 3) M. Mitomo, H. Hirotsuru, H. Suematsu, T. Nishimura: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 211.
- 4) 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之: J. Ceram. Soc. Japan 投稿中
- 5) M. Mitomo, N. Hirotsuru, H. Hirotsuru: MRS Bull., **20** (1995) 38.
- 6) M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono, F. Saito: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2441.
- 7) D. -D. Lee, S. -J. Kang, G. Petzow, D. N. Yoon: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 767.
- 8) H. Hirotsuru, M. Mitomo, T. Nishimura: Proceeding of The second international conference on grain growth in polycrystalline materials, Kitakyusyu, May, 1995, in print.
- 9) 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之: J. Ceram. Soc. Japan, **103** (1995) 464.
- 10) M. Mitomo, N. Yang, Y. Kishi, Y. Bando: J. Mater. Sci., **23** (1988) 3413.
- 11) S. R. Choi, J. A. Salem: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 1042.
- 12) F. F. Lange: J. Am. Ceram. Soc., **62** (1979) 428.
- 13) S. -L. Hwang, I-W. Chen: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 2575.
- 14) J. -G. Wang, R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984) 399.
- 15) I-W. Chen, S. -L. Hwang: J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 1073.