BeO を添加した α -Si₃N₄ 粉体の初期焼結性[†]

管 野 善 則*

Initial Sinterability of α -Silicon Nitride with Addition of Beryllium Oxide

by

Yoshinori KANNO*

It is meaningful to understand the relation between the activity of powder evaluated by physico-chemical methods and its initial sinterability. In the present work, the influences of powder properties on moldability, initial sintering behavior and microstructural development of sintered body were investigated. The initial sintering of three kinds of silicon nitride powder, LC 10 (code L), H1 (code H) and A-100 (code T), added with 3wt%BeO was performed under nitrogen atmosphere without pressure. The results obtained are as follows:

(1) The moldability of the angular shaped powder (T) consisting of aggregated particles was low. Between the two fine powders (L, H) consisting of primary particles of irregular shape, the powder (L) having more ultra-fine particles was slightly behind in moldability.

(2) If the tendency of densification depend qualitatively on two parameters, *i. e.*, the moldability and the activity for sintering which each powder is possessing, a sequence of the activity per unit particle for sintering was as follows: $L > H > T$. The sequence agreed with that of specific surface area of powders. However, the densification rate in the initial stage was concluded as follows: $H > L > T$.

(3) The bulk density of sintered body was highest at ca. 1660°C for all Si₃N₄. The addition of BeO promoted the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation and the order of transformation rate accorded with that of initial sinterability.

(4) The bulk density of green body increased linearly with an increase of compaction pressure within the range of 3 ton/cm², and the compaction pressure had no connection with the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation.

キー・ワード：圧縮成形，初期焼結性，線収縮率，破面観察，窒化ケイ素

1 結 言

近年，超高速コンピュータ，核融合，宇宙・海洋開発のために物質・材料科学技術の研究開発を推進することが社会的ニーズとして浮び上ってきた。ファインセラミックスの分野においては，原料粉体の調製および成形技術が最終製品である焼結体の物性を左右する大きな要因と考えられ，セラミックス粉体に対する関心がにわかに高まりつつある。

しかしながら，セラミックス粉体の合成以外の粉体の成形技術に関しては，前者の華々しい動向とは裏腹にノウハウとして蓄積されてしまう向がある。最近，荒川¹⁾はSi₃N₄微粉体に対する簡単な単軸圧縮による加圧成形において均質な成形物を得るための条件を考察し，二，三の知見を明らかにしている。またセラミックス粉体に関する物理化学的側面²⁾³⁾からの特性化についても報告されるようになってきた。

著者はセラミックス粉体の“活性”という観点から研究を進めているが，活性粉体の調製や易焼結性の原因の解明はまだ不十分である。粉体の特性を焼結性と関連づけできれば，高性能の活性粉体を製造することにより，熱的・機械的特性に優れた焼結体を合理的に製造することが可能となる。

本研究では，良い焼結助剤探索とか高強度セラミックス作製技術の観点ではなく，すなわち密な焼結体を得ることを目的として行ったものではなく，物理化学的手法により評価された粉体の特性と窯業部門で用いられている“易焼結性に向けての活性”の関連性を把握しようと試みたものである。そのため，特性の異なる三種類のSi₃N₄粉末を用いて，微量のBeOを助剤として加え常圧焼結させることにより粉体特性と初期焼結性との関係を比較検討した。ここで用いたBeO単味の添加はあまり報告例がなく，Si₃N₄の常圧焼結

[†] 原稿受理 昭和61年2月3日 Received Feb. 3, 1986

* 正 会 員 名古屋工業技術試験所 名古屋市中区平手町，Government Industrial Research Institute, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya

を可能ならしめている MgO-BeO-CeO₂ 系助剤の基礎資料として重要と考える。

2 実 験

2・1 試料

原料粉末は市販の Si₃N₄ で、化学的不純物量が少なく、酸素含有量も同程度であり、かつまた α 相分率の高い三種類、すなわち Herman C. Starck 社の LC 10, H1, 東芝セラミックス製 A-100 を用いた。各試料をコード名 L, H, T と名づけ、金属不純物量、 α 相分率、比表面積、残留ひずみ量、酸素含有量を一覧にして Table I に示す。なお Table I の α 相分率は α -Si₃N₄ の (102), (210) 面、 β -Si₃N₄ の (101), (210) 面の X 線回折ピークの積分強度より α - β 分率検定曲線を用いて算出した。比表面積はクリプトン吸着による BET 法により、残留ひずみ量は X 線回折線の半価幅に Hall の式を適用して算出した。金属不純物量、酸素含有量は ICP 発光分析、熱分解による慣用法に従って分析した。

Table I. Characteristics of three kinds of Si₃N₄ powders.

Original powder	Powder code	Specific surface area (m ² /g)	Lattice strain (—)	α -phase percent (%)	Oxygen content (wt%)	Metallic impurity* (ppm)
LC 10	L	14.24	≈ 0	97.6	1.6	730
H 1	H	8.89	6×10^{-5}	95.4	1.2	1200
A-100	T	7.93	7.9×10^{-4}	97.1	2.1	230

* Detected metal impurity; Al B Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Ti etc.

2・2 成形方法

各々の Si₃N₄ に対して 3 wt% の BeO (三津和化学、高純度、平均粒径 2.0 μ m) を添加し、ロールミルで 24 時間乾式混合処理した。混合試料から 1.5 g 採取し、ベークライトで内張りした 11 mm ϕ の金型に充てんし、0.9 ton/cm² で予備成形した。さらにそのペレットをゴム袋につめて真空ポンプで内部の空気を除去し、静水圧プレス機により、特に記さない限り 2 ton/cm² で 1 分間ラバープレスした。成形体の生かさ密度は試料の寸法をマイクロメータにより測定し、算出した。

2・3 焼成方法

10 wt% の BN を添加した Si₃N₄ 粉末を仮焼したのち、友素地として使用した。成形体を友素地中に埋め込み、カーボン発熱体真空炉 (東京真空製) を用いて、300 $^{\circ}$ C/hr の昇温速度で 1000 $^{\circ}$ C まで真空排気処理したのち、その温度で高純度窒素ガス (純度 99.999%) を導入し、さらに同じ昇温速度で加熱を続け、1500~1770 $^{\circ}$ C の各温度で 2 時間保持し、窒素気流中で焼成した。

2・4 焼結体の密度測定および組織観察

a: 焼成後、焼結体の寸法を測定し、さらに焼結体のかさ密度を真空デシケータ中で水中置換したのち、アルキメデス法により算出した。また成形体のかさ密度を知る手がかりとして、1500~1660 $^{\circ}$ C における焼結体の線収縮率 $Sh(=(V_0-V_s)/(3V_0))$, V_0 , V_s はそれぞれ成形体、焼結体の体積) を算出した。

b: 日本電子製の走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて焼結体の破面を観察した。

c: 炭化タングステン製の乳ばちと乳棒を用いて焼結体を微粉化したのち、理学電機ローターフレックスを用いて Cu-K α 線により加速電圧 40 kV, 電流 100 mA, ギョオ走査速度 0.25 ($^{\circ}$ /min) の条件で X 線回折測定を行い、結晶相の同定および α , β 相分率を算出した。

3 結果および考察

3・1 粒子形状と成形性

三種類の試料について、ラバープレスによる等方圧縮した成形体の生かさ密度の平均値を Table II に示す。成形密度の序列は H1 > LC10 > A-100 と得られた。

Table II. Bulk density of green body.

	g/cm ³
LC 10	1.82
H 1	1.91
A-100	1.59

Si₃N₄ の粒子は球状、柱状、針状、帯状など種々の形をとるが、透過電子顕微鏡 (TEM) による観察結果より、LC10 および H1 においては不規則形状粒子の集合体からなり、微細な 1 次粒子が多数存在し、特に LC10 において超微粒子が多数認められた。一方、A-100 の場合、形状が均一で六角短柱状の 1 次粒子が凝集して角ばった均一な 2 次粒子を形成していることを前報において示した。⁸⁾

一般に湿潤微粉体は、3 次、4 次凝集体を形成し、その凝集状態によって大きく成形性が左右されるものである。しかし本研究のように乾燥した非常に硬い Si₃N₄ 粉体においては、その充てん状態は粒子形状に大きく依存することが予測される。すなわち、三種の Si₃N₄ のうちで、角ばった均一な 2 次粒子を形成している粉体 (A-100) においては、2 次粒子自身がすき間を持ち、しかも鋭利な角が粒子の流動性を減じ、成形性の著しい低下につながったものと考えられる。一方、比較的種々の形状粒子を含む粉体 (H1) においては粒度配合効果が生じ、粒子間の空気を埋めるような形で粉末充てんが起りやすく、成形性の向上が期待される。また同じ種々の形状粒子を含む場合でも、超微粒子を多数含有する粉体 (LC10) の成形性は少し劣

ってくるものと考えられる。

3・2 線収縮率

本研究では粉体特性と初期焼結性の関係把握の観点から、通常の Si_3N_4 の焼結温度よりも低温において実験を行った。

Fig.1 に線収縮率の変化を示す。なお Fig.1 では 1660℃以上におけるデータは Si_3N_4 の熱分解反応速度が焼結速度を上回ると考えられるので割愛した。

Fig. 1. Linear shrinkage plotted against firing temperature L: LC 10, H: H 1, T: A-100.

線収縮率の序列は、通例の Si_3N_4 の焼結温度に比べて低い温度 (1500℃付近) において、LC10 が比較的大きな値を示し、以下、H1、A-100 の順となり、この序列は前報で示した未成形粉体の自由焼結速度の序列と一致している。したがって成形体の初期焼結段階におけるち密化現象は粉末の比表面積の値を良く反映していると考えられる。また LC10 が 1500℃において比較的大きなち密化を示した理由は超微粒子を含有することによるものと推察される。しかし、焼成温度が上がるにつれて、LC10 と H1 の差は小さくなる傾向にあり、成形体密度の高低がち密化に影響するものと考えられる。

Oda らは MgO - BeO - CeO_2 系を添加した常圧焼結において 1200から 1300℃の温度域より収縮の開始が見られ、1600℃において収縮率が 8%にも達する例を報告している。彼らの実験との比較から見ると、BeO 単味の添加ではち密化の度合は小さい。

ここで、 Si_3N_4 -BeO 系成形体を Si_3N_4 -BN 系つめ粉中で焼結した際のち密化現象について考えてみる。粉体が焼結し、高密度化するためには、物質移動が生じ粉体粒子間にすき間がなくなるように再配列する必要がある。初期に存在した圧粉体の粒子間の空げきは、この物質移動によって埋まる。 Si_3N_4 -BeO 系の相図は現在のところ確立したものがなく、この系の液相温度は明らかではない。しかし Si_3N_4 表面層には微量の

シリカ (SiO_2) が存在し、このシリカと BeO との反応により Be_2SiO_4 に近い組成の粒界相を生成し、焼結温度で液相となり、BeO が粒界エネルギーを低下させ、徐々に焼結が進行したものと推察される。

成形体のち密化には不純物等、種々の要因が影響を与えると考えられるが、ここでは大胆に次のように考える。すなわち、ち密化は①圧粉体としての充てん構造あるいは充てん密度および②充てん体の焼結特性、すなわち、圧粉体の構成粒子そのものが本質的に保有する焼結しやすさ、の 2 項よりなるとする。この仮定を基に Fig.1 の結果を説明すると、1600 および 1660℃焼成における H1 のち密化の急増は Table II に示したように①の項が大きいことによってもたらされたと考えられ、A-100 の試料の小さい線収縮率は両項が共に小さいことによるのであろう。したがって、“易焼結性に対する粉体活性”としては、LC10 が最大であり、つぎに H1、A-100 の順と考えられる。この序列は比表面積の序列と一致し、格子ひずみとの相関関係は何ら存在しない。その原因として考えられるのは、焼結の始動が粒子の接触界面において生じ、比表面積の大きい粉体においてより多く始動点になり得るサイトが存在したことによるものであろう。また初期焼結性の観点から微粉末が保有する余剰エネルギーに関して考察すると、格子ひずみは焼結開始時までには大部分緩和されてしまい、系の余剰エネルギーにはなり得ないものと推察される。

3・3 かさ密度および α 相分率

無添加で焼成した場合、各試料とも温度の上昇につれて、徐々に重量減少、かさ密度の減少がおこるのみであった。したがって無添加焼成の場合、 Si_3N_4 はち密化することなく、表面層からの蒸発が起っていると考えられる。

3 wt%BeO 添加の場合のかさ密度の変化および α 、 β 相率に占める α 相の変化を Fig.2 に示す。微量の

Fig. 2. Bulk density and α phase percent plotted against firing temperature, L: LC 10, H: H 1, T: A-100.

BeO を添加した α - Si_3N_4 成形体を Si_3N_4 -BN つめ粉中で焼成した場合、各試料共に焼成温度が上昇するにつれても密化が進行し、1660℃付近において、値が小さいながらも最大密度が得られ、それ以上の温度域においては徐々に密度の低下がみられた。この1660℃以上における密度の低下は Si_3N_4 -BeO 系あるいは不純物（酸素を含む）の存在で生成される第2、第3相、あるいは Si_3N_4 自体の分解・蒸発に起因することが推察される。

粉末の高温焼成による初期密化の観点から言及すれば、初期密化の序列は $\text{H1} > \text{LC10} > \text{A-100}$ の順となり、3・2節で述べた易焼結性に対する粉体活性の序列と異なる。その原因としては Table I に示した金属不純物の存在も大きくかわってくるものと考えられる。すなわち、焼結の開始は粉体の表面・界面からの物質移動であり、焼結温度域では金属不純物が粒子表面層付近に偏析してくることになり、それらが境界層において液相を生成し、密化を促すこととなったものと推論される。密な焼結体作製の立場から眺めた場合、先に触れたように成形性に優れている点は重要な因子であり、原料粉体としては、三者の中で H1 が好ましく、以下 LC10、A-100 である可能性がある。しかし、これはあくまでも粉体の特性は強く初期焼結性に影響を及ぼすものと考え、初期焼結性のみから判断した事柄であり、焼結の中期、後期に関してはさらに検討を要するの言うまでもない。

一方、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移は密化のはじまる1500℃付近より徐々に進行しはじめ、さらに密化が進むにつれて、 β 相への急速な転移を示す。 β 相への転移速度の序列は $\text{H1} > \text{LC10} > \text{A-100}$ の順であり、 β 相への転移しやすいものほど密化が進行しやすく、昇温に伴い粒界に液相が生成すれば、それが密化に寄与するものと考えられる。

これら三種の α - Si_3N_4 粉体のみを加熱処理して、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移を調べた結果、1600℃でも $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移が起らず、 α 型のまま表面移動や再配列して粒成長することを前報で示した。それとの対応で言えば BeO を添加することにより、1500℃より β 相への転移を生じており、BeO 添加が β 化への重要な鍵をにぎっているものと考えられる。

Oda らは MgO -BeO- CeO_2 系を添加した α - Si_3N_4 の常圧焼結において、BeO は MgO および CeO_2 よりも著しく β 化を促進させることを報告している。本研究においても密化の程度に比べて著しく β 化のみが促進されており、BeO 単味の添加は結果的に熱分解、蒸発を引きおこしやすく、密化達成の観点からはさらに検討すべきである。また粉末 X 線回折による同定では α 、 β - Si_3N_4 相以外に新たな結晶相は検出で

きなかった。この理由としては添加量が微量であることも原因としてあげられるが、しかし何らかの形で液相を介して焼結が進行し、粒界にはガラス相が形成しているものと推察される。

Fig. 3 に 3 wt% の BeO を添加して焼成した際の重量減少を示す。重量減少は LC10 が最も多く、以下 H1、A-100 であった。Table I に示した酸素含有量から判断すると、酸素含有量の多い A-100 において比較的重量減少が抑えられており、比表面積の大きい LC10 において重量減少が激しい。また、密化のしやすい点からみると、H1 は LC10 より重量減少が抑えられ、金属不純物量が多いという懸念もあるが、成形性に優れている点を考え合えると、三者の中で H1 がより密化に結びつきやすい原料料であると考えられる。

Fig. 3. Weight loss plotted against firing temperature L: LC10, H: H1, T: A-100.

3・4 プレス圧と成形性・初期焼結性

Table II より最も高い成形体密度が得られた H1 について、成形性、焼結性、 α 、 β 相分率の変化に及ぼす成形圧力効果を調べ、1660℃、2 hr 焼成した例を

Fig. 4. Bulk density and α phase percent plotted against compaction pressure, fired at 1660°C for 2 h, H1.

Fig. 4 に示す。

成形体のかさ密度はプレス圧の増加と共に直線的に増加しており、このプレス圧領域での微粉体の圧縮成形では粒子自身の破壊は起らず、本試料の圧縮成形は比較的単純な密充過程であると考えられる。

一方、プレス圧による焼結体かさ密度および α 相分率への影響は小さく、明りょうな効果が認められない。したがって、この程度のプレス圧領域では機械的エネルギーの付与により生じた粒子と粒子の接触部に温存された残留応力による焼結促進効果も存在しないと考えられる。

3・5 微構造観察

1500～1770℃における焼結の進行に伴う焼結体破断面の微構造の変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 において(a)は無添加—1660℃—2時間焼成、(b)は3wt%BeO添加—1500℃—2時間焼成、(c)は3%BeO添加—1660℃—2時間焼成、(d)は3%BeO—1770℃—6時間焼成の例である。また各写真の倍率は同じで、スケールを(d)のTに示した。

焼結は粒成長とち密化を伴う現象である。無添加で1660℃焼成の場合、ち密化することなくH1の試料において一部分粒成長が認められるが、他は形、大きさ

Fig. 5. SEM photographs of fracture surface of the compacts sintered at (a) 1660°C-2 h, non-addition (b) 1500°C-2 h, 3% BeO (c) 1660°C-2 h, 3% BeO (d) 1770°C-6 h, 3% BeO, L: LC 10, H: H 1, T: A-100.

とも原料と区別がつかない。

BeO 添加 1500℃焼成の場合、H1 において粒子の形が原料と異なり、粒成長が認められる。A-100の場合、原料と比較して何ら差が認められない。LC10 においては Fig. 1 との関係から初期密化が起りやすく、超微粒子の含有に関係があるものと推察される。さらに焼結が進行して BeO 添加 1660℃焼成の場合、H1, LC10 共に粒成長、密化がさらに進行し、自形を持つ粒子が見られ、明白な焼結の進行を認めることができる。しかし A-100 の場合、粒成長もほとんどなく、粒子間のネック成長によって焼結が進行しはじめている段階であると考えられる。このように三種類の粉体の易焼結性にむけての活性としては LC10, H1 において比較的高い値を示すことが裏づけられた。H1 と LC10 における粒成長は粒子の接触部分が溶解し、表面に析出したためであると思われる。1770℃—6 時間焼成の例では、さらに加熱温度を上げてもち密化の進行が生じていないと考えられる。

4 総 括

物理化学的手法により評価された粉体活性と易焼結性にむけての活性との関係はまだ十分な説明がされていない。ここでは、焼結助剤の探索とか高強度セラミックス作製のための技術の観点からではなく、粉体特性と初期焼結性の関係を把握するために特性の異なる三種類の α - Si_3N_4 粉末 (LC10, H1, A-100) を代表例として、3 wt% の BeO を添加することにより、成形・常圧焼結実験を試み、次のような知見が得られた。

(1) 六角短柱状の 1 次粒子が凝集して角ばった均一な 2 次粒子を形成している A-100 粒子は成形性が最も悪く、不規則形状粒子群からなる LC10 と H1 においては、超微粒子の多数含まれる LC10 の方が成形性に少し劣った。

(2) 焼結性という概念は定性的に①成形時の充てん

特性と②充てん体の焼結特性の 2 項よりなる関数であると考え、易焼結性にむけての粉体活性序列は、比表面積の序列と一致しており、 $\text{LC10} > \text{H1} > \text{A-100}$ の順となる。しかし、初期密化の序列は $\text{H1} > \text{LC10} > \text{A-100}$ の順であると結論された。

(3) 三種類の試料共に、焼成温度の上昇と共にかき密度の増加がみられるが、約 1660℃近辺で低いながらも最高密度に達したのち、それ以上の温度域では Si_3N_4 の熱分解反応速度が焼結速度を上回り、密度が低下した。また、BeO 添加は著しく $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移を促し、 β 相への転移速度の序列は密化の序列と一致していた。

(4) 成形体のかき密度は、ラバープレスによる充てん圧力の増大と共に直線的に増加し、3 ton/cm² までのプレス圧力では焼結時の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に影響を及ぼすことがない。

この研究は、科学技術庁振興調整費による補助を受けて行った。

(昭和61年11月1日 第23回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 荒川正文, 材料, **34**, 1245 (1985).
- 2) 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也, 粉体および粉末冶金, **32**, 43 (1985).
- 3) M. Hattori and T. Ogasawara, Thermochem. Acta., **63**, 51 (1983).
- 4) 管野善則, 窯業協会誌, **93**, 561 (1985).
- 5) 管野善則, 石井英一, 日本化学会誌, **1985**, 1121.
- 6) 管野善則, 粉体工学会誌, **22**, 139 (1985).
- 7) 鈴木和夫, 管野善則, 窯業協会誌, **92**, 101 (1984).
- 8) 管野善則, 窯業協会誌, **94** (1986) (in press).
- 9) I. Oda, M. Kaneko and N. Yamamoto, "Nitrogen Ceramics", p. 459 (1977) Martinus Nijhoff Publishers.