窒化ケイ素および炭化ケイ素原料粉体の粒子形態*

鈴木和夫,** 桑原好孝**

Morphological Characteristics of Si_3N_4 and SiC Raw Powder for Sintering

by

Kazuo SUZUKI† and Yoshitaka KUWAHARA†

Morphological characteristics of Si_3N_4 and SiC powders for sintering were examined. Particle size of the powder was measured by four different measurement methods having different principles. The particles were observed by electron microscope, and their shape was analyzed. The following results were obtained; (1) Si_3N_4 and SiC powders, which were ground, were irregular-shaped, and the others were needle-shaped. (2) The powder contained needle-shaped particles generally builds up agglomeration, and difference in particle size measured by four types of method was found. (3) Particle size measured by light diffraction and scattering particle counter was the largest, and particle size measured by F.S.S.S. was the second largest. Particle size measured by the sedimentation method was the third, and the specific surface area diameter measured by B.E.T. was the smallest.

1. 緒 言

セラミックス製品の性能, 信頼性, 形状, 寸法精度などの再現性に, 原料粉体の組成, 純度は言うに及ばず, 粒子の構造や活性度が重要なケースが多い¹⁾。原料粉体は粒子の集合体であり, 個々の構成粒子はかなり個性があるととも凝集している場合が多く, 均一な粒子の集合体とみなすことができなく, また, 個々の粒子について完全に調べるには粒子があまりにも小さくかつ多過ぎ, 実際的には統計的に取り扱わざるを得ない²⁾。

粉体の現象を理解するのに最も良く用いられるのは粒子径というパラメータである。焼結原料粉体におい

ても焼結体の微構造を形成する核となる粒子径は重要である。

粒子径は多くの定義がなされており, 定義の決め方によって粒子径の数値が異なってくるのは明らかである³⁾。また, それと同様に平均粒子径や粒子径分布の測定方法(装置)も多く原理に基づいて多種類開発・実用化されている⁴⁾。測定原理が異なった装置で得られる平均径や粒子径分布は, それぞれ測定される相当径が違うので, 異なった結果を示すことになる⁵⁾。

本研究では, サブミクロン粒子を多く含むセラミックス原料粉体の粒子径(分布)を測定原理が異なる四種類の方法で求め, 粒子を電子顕微鏡観察するとともに一部の粉体については粒子形状を解析した。それらの結果を総合し, 粒子形態を検討した結果について報告する。

2. 試料および方法

1 μm 以下のいわゆるサブミクロン粒子を多く含む, 焼結用に開発された窒化ケイ素(金属ケイ素直接窒化

昭和61年2月26日受付

* 粉体工学会第21回技術討論会にて講演(1986.6 東京)予定

** 通商産業省 工業技術院 名古屋工業技術試験所

(〒462 名古屋市北区平手町1-1)

TEL 052-911-2111内線(486)

† Government Industrial Research Institute, Nagoya, Agency of Industrial Science and Technology, Nagoya 462

法，気相合成法，二酸化ケイ素還元窒化法，シリコンジイミド熱分解法，27種）および炭化ケイ素（金属ケイ素炭化法，二酸化ケイ素還元炭化法，15種）原料粉体について，以下の測定を行い粒子形態を調べた。

粉体密度は公称25ccの温度計付きピクノメータ（蒸留水の密度を基準に校正）を用いて行った。試料の質量を秤量したのち媒液を加え，その質量を測定し温度補正をして体積を求め，質量と体積から求めた。試料はかさ体積がピクノメータ内容積の約半分程度となる量入れ，媒液としてキシレンを用い，真空デシケータ（5-10mmHg）中で約2時間保持したのち測定に供した。

低温ガス吸着法（アキュソープ2100-01）で比表面

積の測定を行った。試料数グラムを200°Cの温度下で十分真空脱気した後，液体窒素温度における窒素ガス吸着量と平衡圧との関係を多点法で測定し，B.E.T.法で解析して求めた。

F.S.S.S.径（サブシーブサイザーModel95）は，試料を比重に相当する質量だけ秤量し，それを規定の測定セルに充填し，次第に空隙率を小さくしながら装置附属の図表により直接相当径を数点測定し，その値が一定になったところで求めた。

粒子径分布は光透過式沈降法（ミクロンフォトサイザーSKN-1000）による等沈降速度球相当径と光回折散乱法（マイクロトラック7991-3）による等光回折散乱球相当径で測定した。試料は0.3%ヘキサメタリン

Table 1 Powder characteristics of Si_3N_4 for sintering

Sample No.	ρ_p [g/cm ³]	S. M.			L. D. S. P. C.			B. E. T. M.		F. S. S. S.	
		d_s	σ	S_d	d_s	σ	S_d	S	d_e	d_f	S_f
		[μm]	[μm]	[m ² /g]	[μm]	[μm]	[m ² /g]	[m ² /g]	[μm]	[μm]	[m ² /g]
N-01	3.14	0.38	0.34	5.08	1.09	1.20	1.76	10.3	0.19	0.57	3.35
N-02	3.08	0.53	1.26	3.68	1.74	2.07	1.13	4.2	0.46	1.16	1.68
N-03	3.09	0.56	1.90	3.47	1.54	2.35	1.28	3.1	0.63	1.70	1.14
N-06	3.10	0.79	1.43	2.45	3.05	2.72	0.64	3.5	0.55	1.40	1.38
N-07	3.11	0.85	1.32	2.28	3.64	4.03	0.53	3.4	0.57	1.35	1.43
N-08	3.16	0.67	2.47	2.83	—	—	—	1.2	1.58	2.66	0.71
N-09	3.12	0.39	0.36	4.95	0.94	0.91	2.06	4.6	0.42	0.86	2.24
N-11	3.15	0.89	3.47	2.14	—	—	—	1.6	1.19	2.51	0.76
N-12	3.15	0.51	1.32	3.67	1.01	1.03	1.91	5.9	0.32	1.04	1.83
N-15	3.12	0.31	0.26	6.18	1.05	1.56	1.85	12.7	0.15	0.55	3.50
N-16	3.12	0.40	0.56	4.86	0.97	0.77	2.05	6.6	0.29	0.83	2.32
N-18	3.07	0.35	0.39	5.61	1.30	1.97	1.51	5.7	0.34	0.87	2.25
N-19	3.15	0.42	0.43	4.58	1.29	1.76	1.54	10.5	0.18	0.70	2.72
N-20	3.10	0.34	0.33	5.68	1.02	1.20	1.91	12.4	0.16	0.55	3.46
N-21	3.05	0.75	1.23	2.64	3.39	3.91	0.58	3.9	0.50	0.86	2.29
N-22	3.10	1.03	3.68	1.88	—	—	—	—	—	—	—
N-23	3.17	1.08	3.50	1.76	—	—	—	3.1	0.61	3.46	0.55
N-24	2.30	0.51	0.42	5.13	1.26	0.98	2.07	7.7	0.34	0.75	3.48
N-25	2.73	0.61	1.15	3.61	5.50	4.26	0.40	305.3	0.007	—	—
N-26	3.16	1.02	4.26	1.88	—	—	—	1.0	1.90	2.97	0.64
N-27	3.16	0.73	2.58	2.59	—	—	—	1.9	1.00	2.91	0.65
N-28	3.12	0.45	0.39	4.25	1.09	1.37	1.80	11.2	0.17	0.66	2.91
N-29	3.09	0.70	2.73	2.79	—	—	—	2.7	0.72	2.70	0.72
N-32	3.10	0.35	0.30	5.60	0.85	0.93	2.30	9.5	0.20	0.66	2.93
N-33	3.14	0.67	1.86	2.85	2.60	3.59	0.74	2.1	0.91	2.14	0.89
N-34	3.11	0.36	0.43	5.30	0.93	1.61	2.08	18.5	0.10	0.68	2.84
N-36	3.10	0.39	0.48	4.98	1.04	1.19	1.88	5.6	0.35	0.85	2.28

S.M.; sedimentation method

L.D.S.P.C.; light diffracting and scattering particle counter

B.E.T.M.; adsorption method

F.S.S.S.; permeability method

d_e ; equivalent diameter

d , d_f , d_s ; mean particle diameter

σ ; standard deviation

S_d , S_f , S ; specific surface area

酸ソーダ水溶液中に分散し(30分間超音波分散)測定に供した。

粒子形状は、512×512の画素を有し、六角形状素子で解析する画像解析装置(Texture Analyzing Systems)で行った。粒子の投影像の面積(A)と周辺長(C)を個別に測定し、次式で二次元の形状係数(SF)を求めた。

$$SF = (4\pi A)/C \quad (1)$$

粉末の投影像は透過型電子顕微鏡(JEM-200CX)で観察し、粒子の分散状態が良い試料については写真をそのまま、分散状態が良くない場合は粒子を識別しトレースしたものを用いた。

3. 結果および検討

Table 1に窒化ケイ素の、**Table 2**に炭化ケイ素の粒子径の測定結果をまとめたものを示す。光透過式沈降法と光回折散乱法の面積平均径(d_s)および分散(σ)、比表面積(S_d)と、B.E.T.径(d_e)はそれぞれ、

$$d_s = 1/\sum(f(d_i)/d_i) \quad (2)$$

$$\sigma = \{\sum[(d_i - d_s)^2 f(d_i)/d_i / \sum(f(d_i)/d_i)]\}^{1/2} \quad (3)$$

$$S_d = (\phi/\rho_p)\sum(f(d_i)/d_i) \quad (4)$$

$$d_e = \phi/(\rho_p S) \quad (5)$$

の各式で計算した。ここで、 d_i と $f(d_i)$ は代表粒子径およびその重量頻度分率を、 ϕ は比表面積形状係数

(ここでは球に対する値 $\phi = 6$ を用いた)、 ρ_p は粉体の密度、 S はB.E.T.比表面積である。F.S.S.S.比表面積はEq.(5)を変形して計算した。

F.S.S.S.径および光透過式沈降法では粉体密度の値が測定に必要であるので、粒子径測定に先立ってそれを測定した。粉体の密度はほとんどの粉末についてその結晶構造(格子定数)から計算される理論密度(窒化ケイ素： α 型3.17、 β 型3.19、炭化ケイ素：約3.19 g/cm³)にかなり近い値を示してはいるが、小さめの値を示している傾向があることがわかる。N-24とN-25の密度値が極端に小さい。それらは気相合成法によって製造された粉末と、シリコンジイミド熱分解法で製造した粉末で、極端に値が小さいのは結晶成分が存在しなくアモルファス相から成る粒子であり、しかも、多量に気孔を含んでいるからである。

窒化ケイ素粉末はX線回折の結果⁹⁾によると単一相のものはみられず、 α 型結晶を多く含んでい、それに β 型が混合されているのが多く、しかも、完全には結晶化されていない。アモルファス成分が多く含まれていると密度が低くなる傾向が考えられる。さらに、不純物や未反応成分の存在量も理論密度と一致しない点に影響していると考えられる。

炭化ケイ素粉末についてはその結晶構造が多種存在し、単一成分で示す意味が窒化ケイ素より少ないので

Table 2 Powder characteristics of SiC for sintering

Sample No.	ρ_p [g/cm ³]	S.M.			L.D.S.P.C.			B. E. T. M.		F. S. S. S.	
		d_s	σ	S_d	d_s	σ	S_d	S	d_e	d_f	S_f
		[μ m]	[μ m]	[m ² /g]	[μ m]	[μ m]	[m ² /g]	[m ² /g]	[μ m]	[μ m]	[m ² /g]
C-01	3.15	0.45	1.01	4.22	0.76	0.53	2.52	9.4	0.20	0.69	2.76
C-02	3.11	0.61	0.67	3.17	0.90	0.76	2.17	12.4	0.16	0.71	2.72
C-03	3.23	5.72	6.64	0.33	—	—	—	—	—	3.63	0.51
C-04	3.19	0.65	2.31	2.90	1.14	1.00	1.65	5.8	0.32	0.91	2.07
C-05	3.14	0.63	0.86	3.05	1.86	2.26	1.04	5.2	0.37	1.26	1.52
C-06	3.11	0.43	0.62	4.99	0.55	0.31	3.54	13.9	0.14	0.56	3.45
C-07	3.20	2.29	7.47	0.82	—	—	—	—	—	—	—
C-08	3.17	0.57	0.81	3.30	0.88	0.83	2.17	9.2	0.21	0.85	2.23
C-09	3.16	0.47	0.45	4.05	0.64	0.38	2.99	15.0	0.13	0.55	3.45
C-10	3.16	0.34	0.41	5.64	0.93	0.75	2.05	8.2	0.23	0.98	1.94
C-11	3.06	2.55	8.92	0.77	—	—	—	—	—	8.90	0.22
C-12	3.03	0.38	0.28	5.23	0.54	0.29	3.68	21.4	0.093	0.79	2.51
C-13	3.13	0.30	0.34	6.47	0.49	0.28	3.96	13.6	0.14	0.66	2.90
C-14	3.12	0.79	1.06	2.42	0.99	0.88	1.96	12.5	0.15	0.69	2.79
C-15	3.20	1.20	4.04	1.57	—	—	—	—	—	—	—

S.M.; sedimentation method

B.E.T.M.; adsorption method

d , d_f , d_s ; mean particle diameter

L.D.S.P.C.; light diffracting and scattering particle counter

F.S.S.S.; permeability method

σ ; standard deviation

d_e ; equivalent diameter

S_d , S_f , S ; specific surface area

厳密な理論密度の値を示していないが、ほぼ平均的な値となっており、窒化ケイ素の場合のように理論密度と比較して極端に値が小さいのは認められなかった。F.S.S.S. 径および沈降法による粒子径の測定に際してはこれらの密度のデータを用いた。

また、Tables 1, 2 から平均粒子径の値がそれぞれの測定法によって異なっているのがわかる。例外はあるが概して、光回折散乱法の測定値が大きく、それに空気透過式のF.S.S.S. 径、光透過式沈降法のストークス径の測定値が続き、ガス吸着法のB.E.T.径が最も小さな値を示している傾向がある。B.E.T.径が最も小さな値を示すのは粒子表面の凹凸や粒子内部におよぶ開かれた細孔の表面をも含んだ表面積を測定し、その表面積を有する球状の粒子に換算しているのが当然と言えるであろう。

Fig. 1 にF.S.S.S. 径から求めた比表面積とB.E.T.法による比表面積の比較を示す。比表面積の比較的小さな範囲では両者の値に相関関係を認めることができるが、十分に1対1に対応してははなく、また、絶対値でかなり違いがある（空気透過法による比表面積の方がガス吸着法より小さい）のがわかる。絶対値での違いや対応関係の不一致は前述の理由によるように表面の凹凸などは空気抵抗に影響するような空孔形成にあまり関与していないこと、粒子径分布の広がりや凝集現象に影響されていると考えられる。さらに、本測定で用いた装置によるF.S.S.S.法での比表面積の値には約 $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ の所に測定限界があるようである。

平均粒子径は粉体の特性を示すのに最も良く用いられるパラメータであるが、これだけでは不十分なときにはその分散（標準偏差）を示すことでより詳細にその特性を把握することができ、粒子径分布曲線を示しそれを検討すればさらに詳細な特性を知ることが出来る。Fig. 2に光回折散乱法と光透過式沈降法による粒子径分布の測定例を透過型電子顕微鏡写真と共に示す。写

(a) C-14

(b) N-21

(c) N-03

Fig. 2 Particle size distributions measured by sedimentation methods and light diffraction and scattering particle counter, and T.E.M. photographs ((a) C-14, (b) N-21, (c) N-03)

法の測定結果が大きく異なっている粉体は粒子の非球形度が大きいとか粒子の凝集が激しいと推測することができる。

Fig. 2 (c) の粉体の例では、光透過式沈降法による測定結果に粒子径分布の二つの山が表わされているが、光回折散乱法による結果ではそれが明確には現われていない。この粒子径分布における二つの山は粒度配合による人為的な操作の結果と考えられる。1μm程度の分級は水簸分級(ストークス径)されることが多い。元の粉体が針状や薄片状の粒子を多く含んでいる粉体であるとき、それを水簸分級して得た粉体を用いて粒度

配合により調整した粉体を光回折散乱法などストークス径と異なる相当径を測定する装置では、粒度配合による粒子径分布の二つ以上の山が観測できない可能性があると推定される。

針状粒子の確認のために **Fig. 2 (b)** の粉体(N-21)について粒子の直接観察と粒子形状の測定を行った。顕微鏡写真から、粒子形状が針状や薄片状の粒子を多く含んでいるのが観察される。粒子形状の測定結果を **Fig. 3** に示す **Fig. 3 (a)** は広範囲の粒子径における粒子形状の分布を示しており、**Fig. 3 (b)** はこの粉体をストークス径で分級して得たものの中で最も小さなものに

Fig. 3 Example of the shape factor distribution of Si_3N_4 powder (N-21) ((a) whole particles, (2) fine particles classified by Stokes diameter)

ついて粒子形状を整理して示したものである。**Fig. 3(a)**は同一の拡大率で観察した粒子を画像解析装置にかけた結果であり、微粒子については観察された粒子が小さ過ぎ、十分な分解能（測定に係わる画素数が少ない）が得られず、そのため微粒子側ではほとんどの粒子について、その形状係数が1に近い、すなわち、円形に近い形状と測定されている。しかしながら、**Fig. 3(b)**を見れば明らかなように、また**Fig. 3(a)**の0.5–2.0 μm の間における結果からも推定されるように粒子形状は広範囲にわたって分布しているのがわかる。これに代表されるように、窒化ケイ素および炭化ケイ素

原料粉体には粒子形状が球とはかけはなれた粒子がたくさん観察される。顕微鏡観察によれば、これら粒子の代表的な粒子形状は針状と薄片状である。粒子の形態は結晶構造とその製造方法およびその後の処理に依存する⁸⁾。金属ケイ素直接窒化法で製造された窒化ケイ素、および炭化ケイ素粉体は製造の最終段階で機械的な粉碎処理を行っているため比較的球形に近い不定形か薄片状であるが、製造の最終段階で熱処理（分解）された窒化ケイ素粉体は針状の粒子を多く含むことが多い。針状の粒子は結晶の成長過程の結果であると考えられ、その際、粒子が連結した凝集粒子を生成しやすい⁹⁾。針状粒子を多く含んでいる粉体は凝集粒子を形成していることが多いと考えられる。

4. 結 言

焼結用の窒化ケイ素および炭化ケイ素原料粉体の粒子径を測定原理が異なる四種類の方法で求め、粒子を観察するとともに一部の粉体については粒子形状を解析した結果を総合し、粒子形態を検討した結果は次のように整理される。

1) 金属ケイ素直接窒化法で製造された窒化ケイ素、および炭化ケイ素は比較的球形に近い不定形であるが、熱処理（熱分解）された窒化ケイ素粉体は針状粒子を多く含んでいるなど粒子形態に製法による特徴がある。

2) 針状粒子を多く含んでいる粉体は凝集粒子を形成している場合が多く、それらが原理の異なる測定方法による粒子径分布の違いとして表れた。

3) 四種類の測定方法では、光回折散乱法の測定値が大きく、それに空気透過式のF.S.S.S.径、光透過式沈降法のストークス径の測定値が続き、ガス吸着法のB.E.T.径が最も小さな値を示した。

Nomenclature

A : projection area of particle	$[\text{m}^2]$	ce area by B.E.T. method	$[\text{m}]$
C : length of perimeter	$[\text{m}]$	d_f : F.S.S.S. diameter	$[\text{m}]$
S : specific surface area by B.E.T. method	$[\text{m}^2/\text{kg}]$	d_i : particle diameter	$[\text{m}]$
S_f : specific surface area by F.S.S.S.	$[\text{m}^2/\text{kg}]$	d_s : surface mean diameter	$[\text{m}]$
S_d : specific surface area calculated from particle size distribution	$[\text{m}^2/\text{kg}]$	ρ_p : density of powder	$[\text{Kg}/\text{m}^3]$
SF : shape factor	$[-]$	σ : standard deviation of particle size	$[\text{m}]$
d_s : equivalent diameter calculated from specific surface area		ϕ : specific surface area shape factor	$[-]$

References

- 1) Committee Meeting : *Bull. Ceram. Soc., Japan*, **16**, 394 (1981)
[4], 294 (1981)
- 2) Mizutani, N. : *Bull. Ceram. Soc., Japan*, **16**, [5], 394 (1981)
- 3) Kubo, K., et al., Ed: "Funtai", p.445, Maruzen (1979)

- 4) The Society of Chemical Engineers, Japan, Ed.:
"Funryuutaikougaku", p.88, Makisyoten (1985)
- 5) The Research Association of Powder Technology,
Japan, Ed.: "Funtairyuudosokuteihou", p.274,
Youkendou (1965)
- 6) Suzuki, K. and Y. Kanno : *Yogyo-Kyokai - Shi*,
92, [2], 101 (1984)
- 7) Saito, F., M. Yoshizawa and M. Kamiwano : Proc.
of the 49th Conf. on Chem. Eng., Nagoya, p.313
(1984)
- 8) Kubo, K., et al., Ed.: "Funtai", p.7, Maruzen
(1979)
- 9) Kubo, K., et al., Ed.: "Funtai", p.44, Maruzen
(1979)