

© 1989 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////
窒化けい素の HIP 焼結性と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態高田久寿*・石崎幸三*²・宮本 明*³・中村正久*⁴HIP Sinterability of Silicon Nitride $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transformation

Hisatoshi TAKATA, Kozo ISHIZAKI, Akira MIYAMOTO and Tadahisa NAKAMURA

Synopsis :

The effects of β phase transformation on HIP sinterability of silicon nitride were studied using three different powder sizes. The influence of pressure, temperature and holding time on the sinterability of silicon nitride powders were also investigated.

In order to examine the sintering process, HIP sintering experiments were also conducted under conditions to produce low densities of the sintered bodies. The HIPping conditions were 1 723-1 973 K, 60-200 MPa, holding time 0-3 h, and alumina as well as yttria were used as additives up to 6 mol%.

Within the range of the present work the following was revealed :

(1) The relative density changes linearly with the phase transformation at the initial stage of HIP sintering. At the final stage of HIPping, the phase transformation to β advances drastically faster than the densification does.

(2) Phase transformation to β is mostly affected by the HIPping temperature, and next by the holding time.

(3) The HIPping pressure has little influence on the β phase transformation, and sometimes reduces the phase transformation.

(4) Fracture toughness improves with the increase of the β phase content. Micro hardness is highest around 40-50% of the β phase fraction.

Key words : silicon nitride ; HIP (Hot Isostatic Press) ; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$; α to β phase transformation.

1. 緒 言

近年、省資源、省エネルギーの立場から、またより高性能な素材に対する要望からファインセラミックスが注目され、その研究が多方面で行われ、その材料特性も急速な進歩をとげている。なかでも窒化けい素は強度、耐熱性、耐摩耗性などの諸特性に優れており、熱機関への適用の期待が大きい材料の一つである。

窒化けい素は共有結合性の高い物質であるため、イオン結合性の強い Al_2O_3 、 ZrO_2 等の酸化物で行われているような焼結方法（添加物を加えずその物質粉末単独を高温で焼成して高密度焼結体を得る方法）での焼結が困難である。しかし、現在は窒化けい素の単独（実際には窒化けい素粒子表面の SiO_2 が助剤の働きをしている場合もある）での焼結方法も HIP (Hot Isostatic Press) 焼結法を用いることにより、高温高压で可能になつてき

た。

通常、窒化けい素を実用的な温度圧力で焼結させる際は、HIP 焼結でも焼結助剤を少量加える。TSUGE らは窒化けい素に Y_2O_3 及び Al_2O_3 を加え、ホットプレス焼結して高温強度の高い焼結体を得た¹⁾。また彼らにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスの粒界化合物が高い融点を持つことも確認された²⁾。

このように機械的性質、粒界化合物についてはさまざまな報告がある（例えば五戸らのレビューも参照³⁾）。特に原料粉末の影響について述べたものが多い。例えば、 β 相は高温（焼結温度付近、1 500~1 700°C で不可逆的に $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態が起きると考えられている⁴⁾）で安定相であり、不安定な α 相を多く含む粉末はそれだけ余分なエネルギーをもち焼結に有利である。そこで、原料粉末中の α 相の割合が高いほどその性質が良くなるのは常識になつてきている。しかし材料設計の観点から焼結

昭和 63 年 4 月 7 日受付 (Received Apr. 7, 1988)

* 長岡技術科学大学 (現:(株)リクルート) (The Technological University of Nagaoka, Now Recruit Co., Ltd.)

*² 長岡技術科学大学 Ph.D. (The Technological University of Nagaoka, 1603-1 Kamitomiokamachi Nagaoka 940-21)

*³ NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

*⁴ 長岡技術科学大学 工博 (The Technological University of Nagaoka)

体中の $\alpha \rightarrow \beta$ 相比をいかにコントロールするかということに関する報告はまだ少ない。

現在、機械的性質以前の重要な問題である焼結性とこの $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の関係に関する研究は、HIP 焼結の場合、まだ始まったばかりである。焼結体中の α , β 相比や針状結晶の β 粒子のアスペクト比等が、機械的性質を大きく変えるファクターであるのにもかかわらず³⁾、それ以前の問題である β 相の析出条件さえもよく分かっていない。

BOWEN ら⁵⁾ また鷹取ら⁶⁾ はホットプレス焼結中の $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態に関する研究を行った。そこで今回、HIP 焼結中の $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態に関する研究を行い、いろいろな α , β 比をもつ焼結体の作製条件を求めた。また、相変態が種々の機械的特性に及ぼす影響についても調べた。

2. 実験方法

2.1 粉末

Table 1 に原料粉末の特性を示す。原料粉末には粒径の異なる 3 種類の窒化けい素を用い、粒径の小さい方からそれぞれ Si_3N_4 (S), Si_3N_4 (M), Si_3N_4 (L) とした。 Si_3N_4 (L), Si_3N_4 (S) は宇部興産(株)製(イミド熱分解法)で α 相比は 98% 以上、 Si_3N_4 (M) は東芝セラミックス(株)製(シリカ還元窒化法)であり、 α 相比は 97% 以上であり、原料粉末の α , β 比の影響を少なくするため、なるべく同じ α 相率の原料粉末を使用した。原料粉末の平均粒径は遠心沈降法、比表面積は B. E. T 法、また、酸素と炭素濃度の測定は燃焼-ガス分析法(LECO 法)により行った。助剤には Y_2O_3 , Al_2O_3 を Table 2 で示すように、計 6 mol% まで添加させ、助剤比の違いにより A, B, C と呼ぶことにした。この助剤量は、田中、石崎の研究報告⁷⁾ を参考に決定した。

実験手順についての詳細は既報⁸⁾ のとおりである。

Table 1. Characteristics of powders used.

Powder	Average particle size (nm)	Specific surface area (m^2/g)	Impurities and Compositions (wt%)	
			O	C
Si_3N_4 (L)	1400	2.0	0.6	0.09
Si_3N_4 (M)	800	4.9	2.7	1.00
Si_3N_4 (S)	300	12.0	1.6	0.10
Y_2O_3	1200	1.3	24.0	0.05
Al_2O_3	400	6.5	—	—

Table 2. Typical mixtures of additives.

Sample	Y_2O_3 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)
A	2	4
B	3	3
C	4	2

2.2 HIP 処理及び評価

HIP (NKK-ASEA, QIH-9 を使用) 焼結はアルゴンガスを圧力媒体としたカプセル HIP 法で行った。HIP 処理条件は温度 1723-1973 K, 圧力 60-200 MPa, 時間 0 (焼結温度到達直後冷却)-3 h とし、昇温 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) 先行型のスケジュールで行った。HIP 処理後、ガラスカプセルを取り外し、アルキメデス法によりみかけ密度を測定した。みかけ密度と理論密度を比較することにより相対密度を求め、その後硬度・破壊靱性試験をピッカーズ硬度試験法に基づいて行った。条件はそれぞれ硬度試験が荷重 9.8 N, 保持時間 20 s, 破壊靱性試験が荷重 49 N, 保持時間 20 s であった。

焼結体中の α , β 相変態率は X 線回折により α 相 (210), (201), β 相 (101), (210) の最大ピークをとり (1) 式を用いることにより評価した⁹⁾。

$$\alpha/(\alpha+\beta) = (\alpha(210) + \alpha(201)) / (\alpha(210) + \alpha(201) + \beta(101) + \beta(210)) \dots\dots\dots (1)$$

この値は今までのホットプレスの実験より (ホットプレスでは一軸加圧により β 相の繊維組織ができ、X 線の入射方向と試料の角度により、また焼結度合いにより β 相の (101) と (201) の大きさが理想粉末からずれ、定量化が難しい) 正確な値で求めることができた。

助剤の挙動は電子線マイクロ X 線アナライザー (以下 EPMA) により観察した。また、破面は走査型電子顕微鏡 (以下 SEM) で観察した。

3. 結果及び考察

3.1 HIP 焼結温度と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の関係

Fig. 1 に HIP 焼結温度と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率の関係を示す。実線(データ点は黒塗)が Si_3N_4 (S), 一点鎖線(データ点は半白抜き)が Si_3N_4 (M), 二点鎖線(データ点は白抜き)が Si_3N_4 (L) であり、 Δ , \circ , \square 印はそれぞれ Table 2 で示した組成 A, B, C に対応している。これと同じ印を以下の図にも使用した。Fig. 1 より以下の点が明らかになった。まず、焼結温度が高くなるのにもない β 相の割合が増加した。また、原料粉末の粒径が小さいほど、焼結体中の β 相量が多くなった。助剤成分については、 Al_2O_3 を多く含む方が Y_2O_3 を多く含むものより(助剤成分, A, B, C の順)も β 相量が多い。しかし、粒径、助剤成分の違いより焼結温度の違いによる影響の方が大きかった。

Fig. 2 に窒化けい素の比表面積と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率の関係、また Fig. 3 には Si_3N_4 (S) の場合の Y_2O_3 , Al_2O_3 の量と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率の関係を示す。Fig. 2 は組成 A の場合を例にとり、HIP 焼結温度をパラメーター

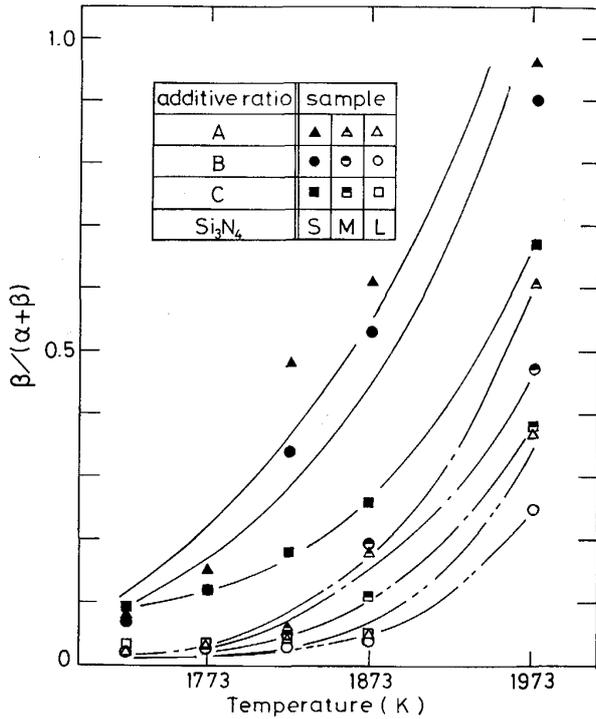


Fig. 1. Fraction of β phase vs. HIP sintering temperature. Different additives A, B and C of Table 2 were indicated by \triangle , \circ and \square respectively. Solid, half opened and opened marks correspond to the different particle size of silicon nitride S, M and L respectively. HIPped under 60 MPa for 1 h.

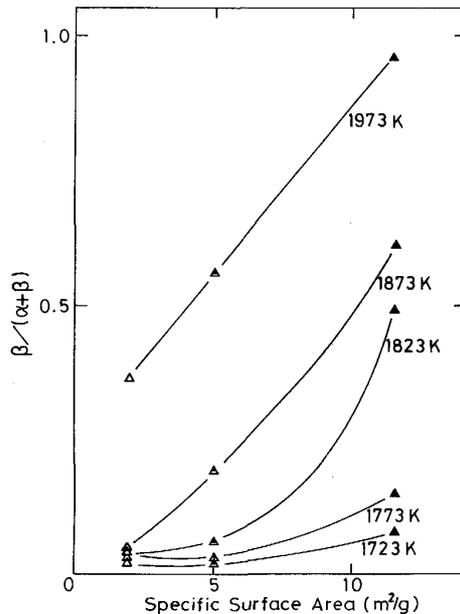


Fig. 2. Fraction of β phase vs. specific surface area of silicon nitride (using additive ratio A of Table 2). HIPped under 60 MPa for 1 h at different HIPping temperatures as indicated in the figure. The marks correspond to Fig. 1.

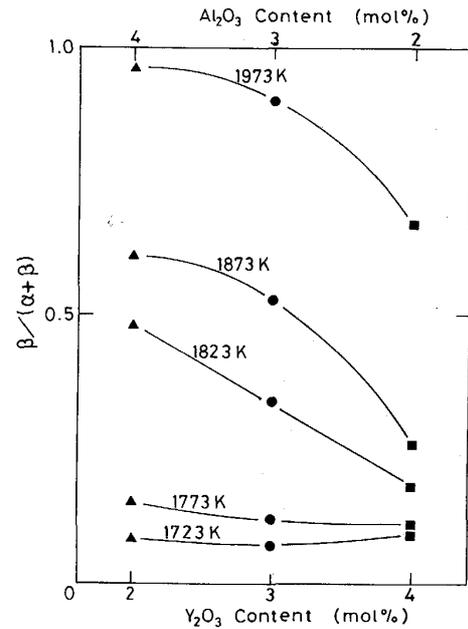


Fig. 3. Fraction of β phase vs. yttria and alumina contents in the sintered body (using silicon nitride powder S of Table 1). HIPped under 60 MPa for 1 h at different HIPping temperatures as indicated in the figure. The marks correspond to Fig. 1.

とした場合である。図よりすべての温度において、窒化けい素原料粉末の比表面積が大きくなるにつれ、また、 Al_2O_3 量が増加するにつれ β 相量が増加していることが分かる。

Fig. 2 の理由として、まず第一に窒化けい素粒子の表面汚染による酸化膜 (SiO_2 : 焼結を促進するが、高温強度・靱性を下げるので汚染とみなされる場合がある) の影響が考えられる。一般に比表面積の大きい粉末の方が粒子表面の酸素による汚染の割合が大きく、したがって酸素の量も多くなり、それともなう SiO_2 の量も多くなる。粉末中に SiO_2 が多量にあれば SiO_2 を含む粒界の液相生成温度が下がり、液相より生成する β 相⁴⁾ の割合が増加する。しかし、Table 1 より酸素量が一番多いのが Si_3N_4 (M) であるにもかかわらず、その β 相の量は Si_3N_4 (L) と Si_3N_4 (S) の間にある。つまり、この研究の範囲内においては粉末中の酸素量 (つまり SiO_2 の量) の影響は少ないと考えられる。

第二の可能性として窒化けい素粒子同志の接触面積の違いが考えられる。相対密度を一定とした場合、比表面積の大きい方が小さい方に比べ助剤に対する接触面積が大きい¹⁰⁾、窒化けい素粒子表面において助剤との反応が促進され、液相が生成されやすくなり、同時に β 相の核が出現しやすくなる。これは接触面積だけでなく、粒径が小さくなることによる相対的な比表面エネルギー

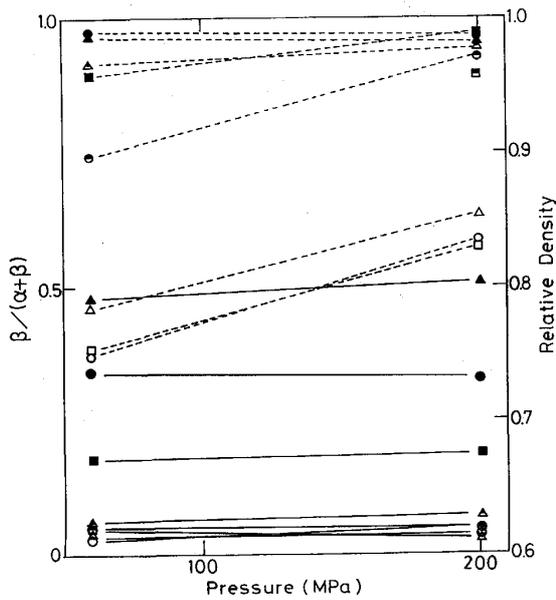


Fig. 4. Fraction of β phase (solid lines) and relative density (dashed lines) vs. HIPing pressures. HIPped at 1823 K. The marks represent the same meanings as in Fig. 1. Showing small or negative effects of pressure on the β phase fraction.

の増大が原因し、蒸気圧、溶解度の向上、融点の降下なども影響し、 β 相量は Si_3N_4 (S) の方が Si_3N_4 (L) より多くなると考えられる。

Fig. 3 において、助剤として Al_2O_3 を多く含む方が Y_2O_3 を多く含む方より（組成 C より A）も β 相量が多い。 β 相変態は液相を経ての変態である⁴⁾。窒化けい素粒子表面（粒界）に存在する SiO_2 と助剤 Al_2O_3 または、 Y_2O_3 との液相生成温度はそれぞれ約 1868 K, 1933 K である¹¹⁾。つまり、助剤として Al_2O_3 を多く含む焼結体は、 Y_2O_3 を多く含むものに比べ低温で液相を生成する。また Y_2O_3 を多く含む液相は Al_2O_3 を多く含むものに比べ粘性が高いため拡散速度が低いと考えられる。さらに Al 原子は窒化けい素格子中に固溶し、 β 型を安定化させることも分かっている¹²⁾。これらの理由から組成 A の方が組成 C に比べ β 相への変態を起こしやすくなると考えられる。

3.2 圧力、時間と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の関係

HIP 焼結における圧力、時間が $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態に及ぼす影響を調べるために圧力を 60 から 200 MPa へ、また保持時間を 0 から 3 h へと変えた実験を行った。その結果を Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 をみると、圧力を増すと相対密度は増加しているが、 β 相の量には影響が小さく、むしろ β 相変態を圧力を上げることにより抑制している。また、Fig. 5 においては保持時間が長い部

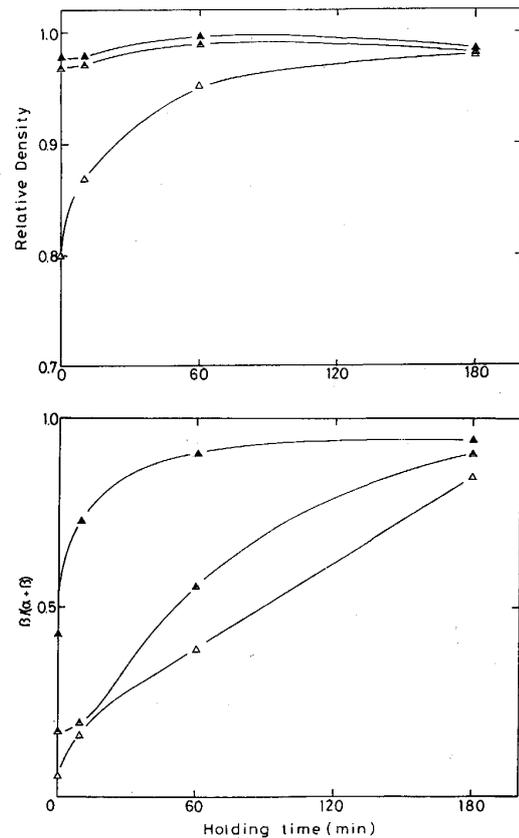


Fig. 5. Influence of HIP holding time on relative density and β phase fraction respectively (the additive ratio A of Table 2). HIPped at 1973 K under 60 MPa. The marks correspond to Fig. 1.

分(1-3 h) では相対密度の変化量に比べ $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率が大きく変化していることが分かる。

これらの違いを SEM で確認した。Photo. 1 は保持時間が (a) 1 h, (b) 3 h の場合を示す。(b) は (a) に比べ β 相に変態している割合が多く、また、 β 粒子が成長している。これらの結果より、 β 相変態は時間に大きく依存することが分かった。

3.3 相対密度と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の関係

Fig. 6 に相対密度の増加率と α 相の変態減少率の関係を示す。横軸が相対密度増加率、縦軸が変態による α 相減少率である。図中の破線は緻密化がすべて液相焼結中の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態に基づく場合と仮定した場合の関係を示し⁵⁾、これは焼結初期段階 (2-10 min) のものである。また、実線は今回の結果であり、比較温度はほぼ同じ条件で行った。今回、焼結時間を 0, 10 min, 1, 3 h とし、 Si_3N_4 (L)、組成 A の場合で比較した。焼結初期段階 (0-10 min) の範囲においては BOWEN らの結果にほぼ一致しており、また、焼結後期段階においては密度の変化に比べ α 相の減少の割合が大きくなっていることが分

かる。焼結初期についての BOWEN らの結果は、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態が緻密化と同じメカニズムであろうということである。これはホットプレスでの結果であり、今回の HIP 焼結においても同じことがいえる。



Photo. 1. SEM micrographs of HIPped silicon nitride fractured surfaces (using the silicon nitride L of Table 1 and the additive ratio B of Table 2). HIPped at 1973 K under 60 MPa. The HIP holding periods are 1 and 3 h for (a) and (b) respectively.

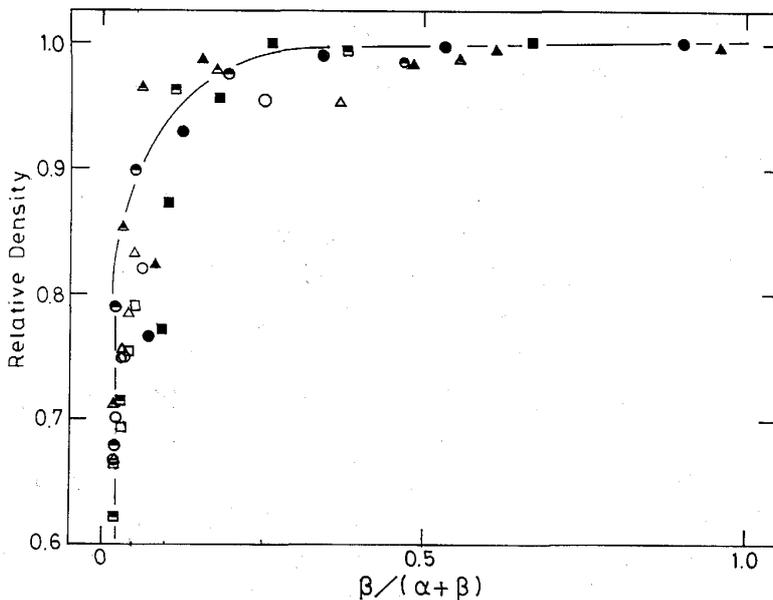


Fig. 7 に相対密度と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率の関係を示す。これより、相対密度はその焼結温度、原料粉末粒径、助剤比、焼結時間にかかわらずほぼ $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率とほぼ 1 対 1 に対応していることも分かる。ここで、圧力の影響は Fig. 4 から分るとおり、圧力を上げることにより、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態にあまり変化がなく密度が上がるので、高圧では Fig. 7 の関係は縦軸に近づき、低圧では横軸に近づくことが考えられる。これにより HIP の方がホットプレスより、より多くのパラメーターがコントロールでき ($\alpha \rightarrow \beta$ 相変態というパラメーターが密度に独立してコントロールでき) より良い材料設計の可能性を示している。

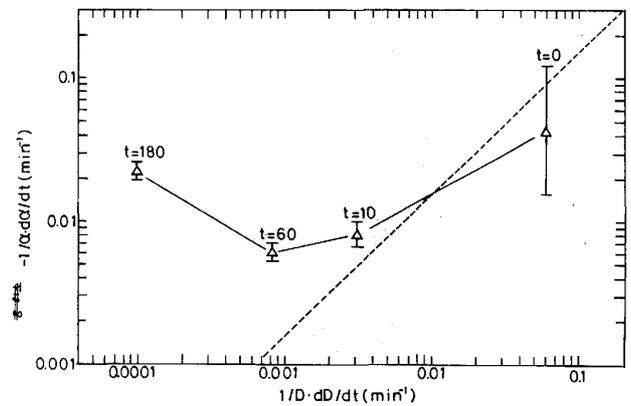


Fig. 6. Negative changing rate of α phase vs. density changing rate. Calculated from the Fig. 5(a) and (b). HIPped at 1973 K under 60 MPa (using the silicon nitride L of Table 1 and the additive ratio A of Table 2). The marks correspond to Fig. 1. The dashed line is from data of BOWEN *et al.*³⁾

Fig. 7. Relative density vs. β phase fraction. HIPped under 60 MPa for 1 h at different temperatures, using different silicon nitride powders and different additives. The marks correspond to Fig. 1.

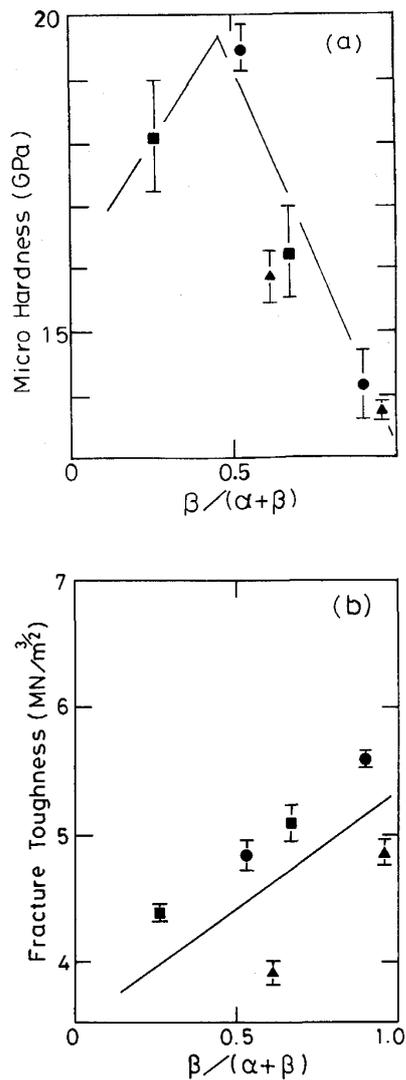


Fig. 8. Micro hardness (a) and fracture toughness (b) vs. β phase fraction. HIPped at 1873 K (the three lower points of β phase fraction), and at 1973 K (the three higher points of β phase fraction) under 60 MPa for 1 h. All samples were fully densified. The marks correspond to Fig. 1.

3.4 β 相率の機械的性質への影響

機械的性質を調べるために相対密度が 100% に達した試料のみについて硬度・破壊靱性試験を行った。その結果を Fig. 8(a) と (b) に示す。(a) は硬度試験、(b) は破壊靱性試験の結果である。硬度は β 相変態率が約 40-50% において最大値を示した。これは無添加窒化けい素の高圧ホットプレス焼結 (1873 K, 3.0 GPa) により得られた結果 (β 相の割合が約 40% の時に硬度が最大になる⁶⁾) と良く一致しているが、硬度は本実験の方が大きなピーク (本実験の場合、最高値から、 β が 100% の試料の硬度は 25% の差、一方、高圧ホットプレスの場合 5%) を示している。これは HIP とホット

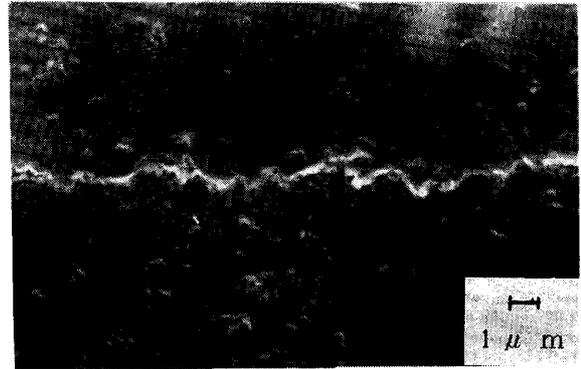


Photo. 2. SEM micrograph of cracks on the sintered body of HIPped silicon nitride (using the silicon nitride M of Table 1 and the additive ratio B of Table 2). HIPped at 1973 K under 60 MPa for 1 h.

プレスの β 相の成長方向の差によると思われる。また、破壊靱性値は β 相量が多くなるのにもとない上昇しているのが分かる。

Photo. 2 に硬度・破壊靱性試験後の焼結体中のき裂の状態を示す。き裂が粒界を走っていることが分かる。窒化けい素は粒界破壊を起こしやすい材料であるので、この粒界の結合状態をいかにうまく制御するかが、機械的性質向上の要因となる。そのためには、粒界を結晶化させたりする方法³⁾ 等が考えられるが助剤の割合をなるべく少なくし粒界中のアモルファス相を少なくすること、また同時に最適量の β 相への変態を起こさせることが重要であり、その β 相のアスペクト比や粒径等の制御が重要なファクターになる。

4. 結 論

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の HIP 焼結を行い、機械的性質に影響を及ぼす重要なファクターの一つである $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態について調査し、本実験の範囲内 (粉末粒径 Si_3N_4 (300-1400 nm), Y_2O_3 1200 nm, Al_2O_3 400 nm; 昇温先行カプセル HIP (温度 1723-1973 K, 圧力 60-200 MPa, 時間 0-3 h)) 以下の結果を得た。

(1) 相対密度は焼結温度、原料粉末粒径、助剤比、焼結時間にかかわらず $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態率と HIP 圧力の関数である程度求めることができる。したがって HIP 圧力の設定により自由な α , β 比の焼結体の材料設計が可能である。

(2) 相対密度と $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の関係について、焼結初期では比例している。

(3) β 相変態に対して圧力の影響は小さく、むしろ圧力を上げることによつて $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態を抑制している。

(4) β 相変態は温度に強く依存し、その次に時間依存性を示した。また、 Y_2O_3 を助剤として含むよりも、 Al_2O_3 を助剤として多く含む方が β 比が高くなった。

(5) 助剤成分の違いより、窒化けい素の粒径の違いによる方が $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態に影響を及ぼした。 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態を起こしやすいのは窒化けい素の粒径が小さい場合であった。

(6) β 相量が多くなるにつれ、破壊靱性値は増加した。ただし、硬度については β 相量が約 40-50 % において最大値を示した。

本研究は「民間等との共同研究制度」の基に文部省および NKK 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) A. TSUGE, K. NISHIDA and M. KOMATSU: *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (1974), p. 323
- 2) A. TSUGE, and K. NISHIDA: *Ceram. Bull.*, **57** (1978), p. 424
- 3) 五戸康広, 米屋勝利, 藤川隆男: 新素材焼結-HIP 焼結の基礎と応用 (田中紘一, 石崎幸三編) (1987), p. 89 [内田老鶴圃]
- 4) F. F. LANG: *Int. Met. Rev.*, **1** (1980), p. 1
- 5) L. J. BOWEN, T. G. CARRUTHERS and R. J. BROOK: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978), p. 335
- 6) 鷹取一雅, 鳥田昌彦, 小泉光恵: 窯協誌, **89** (1981), p. 41
- 7) 田中紘一, 石崎幸三: 新素材焼結-HIP 焼結の基礎と応用 (田中紘一, 石崎幸三編) (1987), p. 7 [内田老鶴圃]
- 8) 高田久寿, クリスチャン・マルタン, 石崎幸三: 日本セラミックス協会学術論文誌, **96** (1988), p. 894
- 9) C. P. GAZZARA and D. R. MESSIER: *Cer. Bull.*, **56** (1977), p. 777
- 10) S. V. NAIR and J. K. TIEN: *Metall. Trans. A*, **18** (1987), p. 97
- 11) 阿部 弘, 菅野隆志, 河合 実, 鈴木恵一郎: エンジニアリングセラミックス (1984), p. 86 [技報堂]
- 12) 同上, p. 85