

Si₃N₄ の 高 圧 焼 結

津久間 孝 次
 笠井 清
 月 館 隆 明

High-Pressure Hot-Pressing of Silicon Nitride

Kohji TSUKUMA
 Kiyoshi KASAI
 Takaaki TSUKIDATE

Under the high-pressure sintering conditions of 1-5 GPa and 1500-1900°C, dense silicon nitride bodies with a relative density above 95% theoretical value are obtained without additives. They exhibit better thermal conductivity and higher microhardness compared with those obtained with additives.

1. 緒 言

Si₃N₄ は省エネルギーエンジンや熱交換器ほどの高温構造材料として適した新材料とみなされ、現在、実用化に向けて活発な研究開発が続けられている。Si₃N₄ 焼結体は熱伝導性、強度、耐熱衝撃性、耐腐食性などの性質で優れているが、難焼結性であり、第2成分を添加せずに緻密化させることは困難とされている。そこで、一般には焼結助剤として、MgO、Al₂O₃、Y₂O₃ などの酸化物を添加して緻密化する焼結法が用いられている。しかし、この方法によって作製された焼結体には、粒界に酸化物系ガラス相が形成されるため、1000°C付近の高温で著しい強度の減少を示すという欠点がある。この欠点をなくす一つの方法として、焼結助剤を添加しない純粋なSi₃N₄ 粉末を、高圧力の働きによって焼結しようとする方法が考案された。最初に、Si₃N₄ の高圧焼結に取り組んだ Prochazka ら¹⁾は圧力 5GPa で実験を行い、Si を含む Si₃N₄ 粉末を用いたときだけ緻密な焼結体を得られたことを報告している。また、島田ら²⁾は Si₃N₄、SiC、AlN など非酸化物系セラミックスの高圧焼結を行い、Si₃N₄ に関しては 5GPa、1500°C で相対密度98%の緻密な焼結体を得たことを報告している。

著者らは Si₃N₄ の緻密な焼結体を高圧焼結法によって作製し、その性質を酸化物系助剤を含む焼結体のそれ

と比較検討したので、その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

〔1〕 焼結体の作製

出発物質として、3種類の市販 Si₃N₄ 粉末 (Starck社製, KBI社製, GTE社製) と著者らがシリコンイミドの熱分解法によって合成した Si₃N₄ 粉末を用いた。助剤としては、MgO、Y₂O₃、Al₂O₃ の3種類の粉末を用い、Si₃N₄ 粉末に所定量添加したのち、ポリエチ容器に入れ、溶媒としてヘキサンを用い、アルミナボールで湿式混合し、出発物質とした。

高圧焼結は、正六面体型アンビル高圧発生装置、ピストンシリンダー型高圧発生装置及びホットアイソスタチックプレス (略称 HIP) を用いて行った。焼結条件は正六面体型を用いた場合には、温度 1,000~1,900°C、圧力 1~5GPa とし、ピストンシリンダー型の場合には、温度 1,600°C、圧力 1~2 GPa とし、HIP の場合には、温度 1,600~1,700°C、圧力 100 MPa とした。

〔2〕 焼結体の評価法

(1) 焼結体密度 アルキメデス法によって測定した。

(2) 焼結体組織 焼結体の破断面と研磨面のエッチング面を走査型電顕によって観察した。エッチングは 400°C、熔融 NaOH によって行った。

(3) マイクロビッカース硬度 ダイヤモンドビッカース圧子を用い、真空中で室温から 1,200°C までの硬度を測定した。荷重は500 g、負荷時間、5秒とした。測定試料はダイヤモンドペースト（平均粒子サイズ 2 μm ）で鏡面研磨したものをを用いた。

(4) 熱拡散率、比熱、熱伝導度の測定 レーザーフラッシュ法によって、焼結体の熱定数を室温から 750°C まで測定した。試料は円板状で、直径 5 mm、厚さ 0.5~1 mm の大きさの両面研磨したものをを用いた。試料前面には、熱放射を防ぐため、カーボンをスプレーコーティングした。また、裏面には Pt-13% Rh/Rt 熱電対を銀ペーストで貼り付けることによって、温度を測定した。

3. 結果と考察

[1] 緻密化に対する温度、圧力の効果

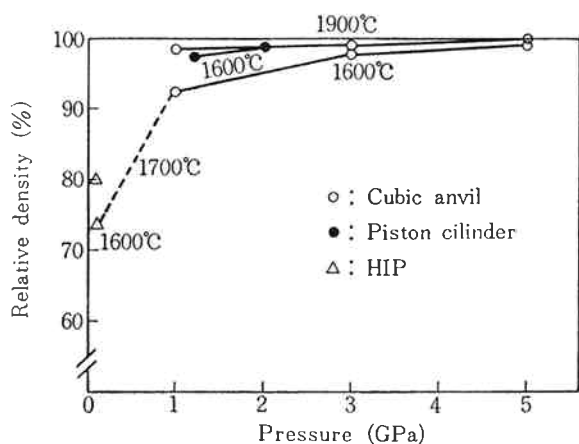


Fig. 1 Effect of pressure on relative density of high pressure hot-pressed Si_3N_4

HIP, ピストンシリンダー型及び六面体型アンビル高圧発生装置を用いて、焼結体密度の圧力依存性について検討した結果を Fig. 1 に示す。100 GPa の圧力下では、相対密度、70~80%の焼結体しか得られず、1,700°C までの温度では、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移も生じない。1 GPa 以上の圧力下では、相対密度90%以上の焼結体が得られ、5 GPa, 1,900°C で、相対密度100%に達する完全に緻密な焼結体を得られた。

焼結体密度と $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移率の温度依存性を、圧力 3 GPa 下で検討した結果を Fig. 2 に示す。出発原料として、Table 1 に示した市販粉末と著者らが合成した粉末を用いたが、いずれの粉末においても 1,600°C 以上の温度で、相対密度97~99%に至る焼結体を得られ

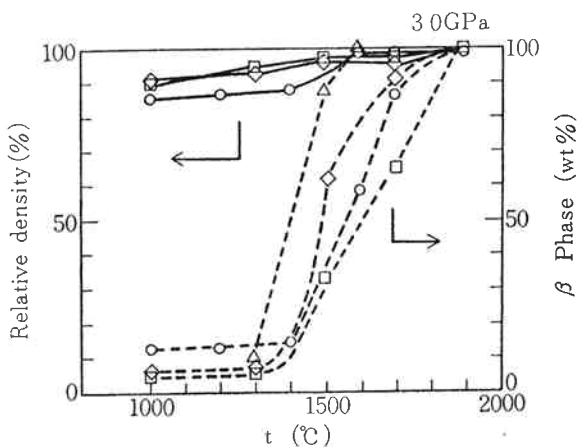


Fig. 2 Effect of temperature on relative density and α - β phase transformation of high pressure hot-pressed Si_3N_4
(\circ : KBI Si_3N_4 (high purity Grade), \diamond : GTE Si_3N_4 (SN502), \triangle : in-house Si_3N_4 (A-1), \square : in-house Si_3N_4 (B))

Table 1 Characteristics of commercial and in-house Si_3N_4 powder

Powder	N content (wt. %)	Impurities (wt. %)						α -phase content (%)	Specific surface area (m^2/g)	Particle shape and size (μm)
		Fe	Al	Ca	O	Cl	C			
Starck LC-1	38.3	0.04	0.1	0.04	0.8	—	0.4	97	8	irregular 0.5~3
KBI cp85	38.3	0.25	0.2	0.01	0.8	—	—	84	—	irregular 0.5~3
GTE Sylvania SN502	36.2	0.001	0.002	0.001	<3.0	<0.05	—	96	3	fibrous 0.5 \times 1~3
in-house Si_3N_4 A-1	39.2	0.1	0.01	—	0.8	<0.05	—	95	12	fibrous 0.1~0.3 \times 1~3
in-house Si_3N_4 A-2	37.5	0.1	0.01	—	2.5	<0.05	—	95	12	fibrous 0.1~0.3 \times 1~3
in-house Si_3N_4 B	38.3	0.001	—	—	<0.5	<0.05	—	95	1	hexagonal prism 1~3 \times 1~5

た。高圧力による α - β 相転移は 1,400°C 以上の温度から生じる。この転移の速度は、用いる粉末によってかなり異なっているが、Table 1 の粉末特性値からわかるように、粉末粒子の大きさに依存し、粒径の大きい粉末ほど転移が遅い傾向がある。この転移に伴う粒子の形状変化を著者らが合成した六角柱状粉末を用いて追跡した結果を Fig. 3 に示す。実験はピストンシリンダー型

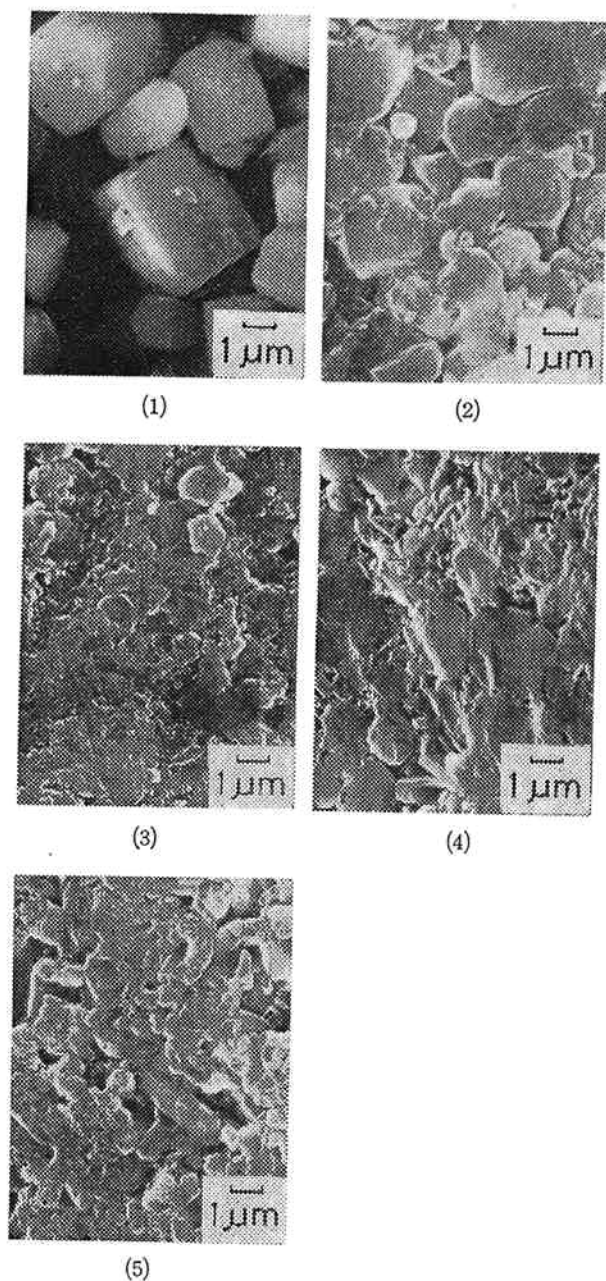


Fig. 3 Change of microstructure during α - β transformation of Si₃N₄ under high pressure (1600°C, 1.5 GPa)

- (1) starting powder, in-house Si₃N₄ (B)
- (2) β -phase content 8% (keep time 1 min.)
- (3) " 14% (" 3 min.)
- (4) " 43% (" 15 min.)
- (5) " 100% (" 60 min.)

高圧発生装置によって行った。Fig. 3 の写真から、相転移に先立って、 α 型粒子の微細化が生じ、その微細な粒子が柱状の β 型粒子へ成長していく過程がわかる。

〔2〕 高圧無添加焼結体と助剤添加焼結体の比較

六面体型アンビル高圧発生装置を用いて得られた無添加及び助剤添加焼結体の密度、 β 相含量を Table 2 に示す。無添加と助剤添加焼結体の微構造を比較した走査型電顕写真を Fig. 4 に示す。助剤添加は無添加に比較して、 β 型柱状粒子の発達が著しいことがわかる。

無添加と助剤添加焼結体 (Table 2 の試料, 1-a, 2-e, 3-b, 4-b) について、熱伝導度を測定した結果を Fig. 5 に、また、高温マイクロビッカース硬度の結果を Fig. 6 に示す。熱伝導度は無添加が最も高く、MgO, Y₂O₃, Al₂O₃ 添加の順に低下している。このことは、助剤を添加することによって、粒界に熱伝導度の低いガラス相が形成されるためと推定される。高温マイクロビッカース硬度においても、無添加焼結体が最

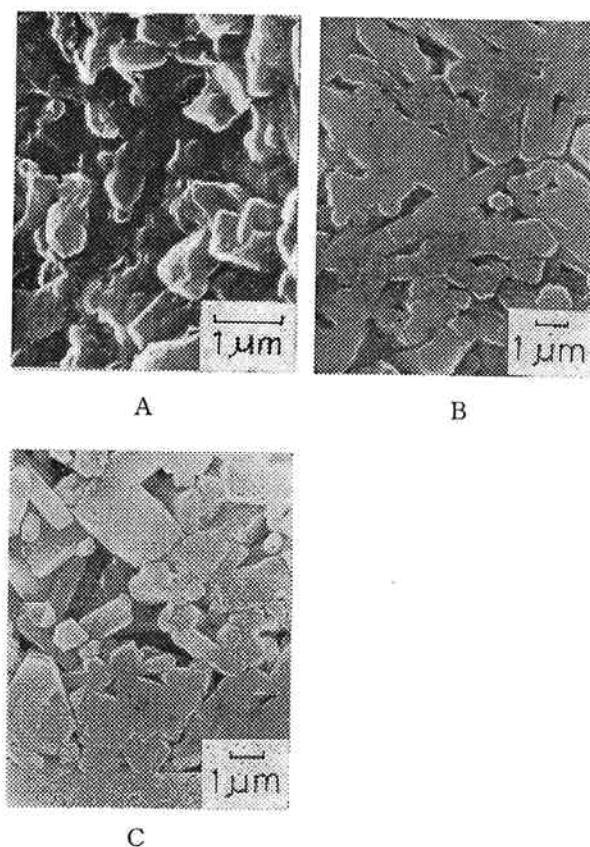
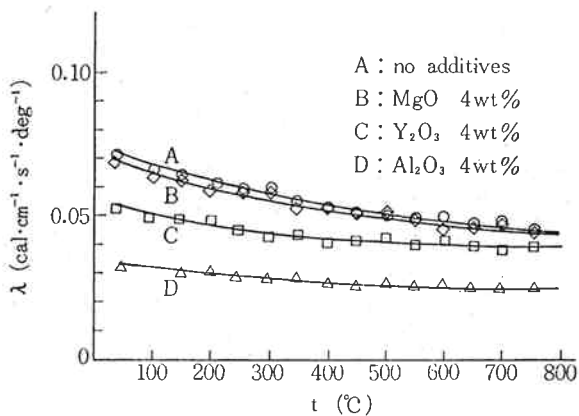


Fig. 4 Microstructure of high pressure hot-pressed Si₃N₄

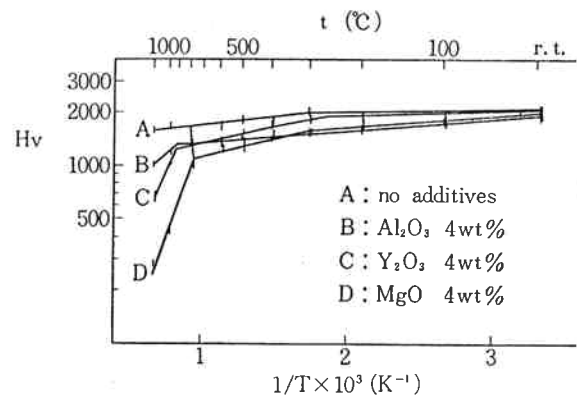
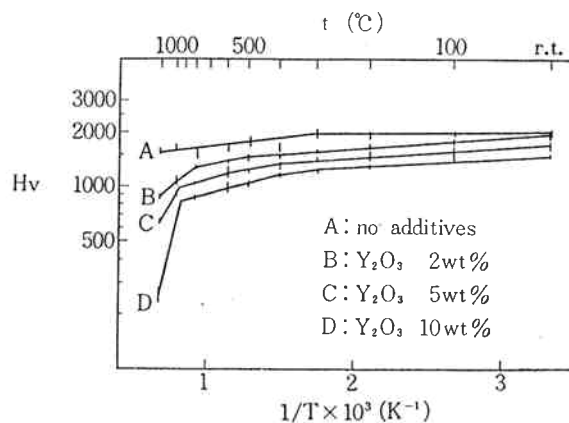
- A : Si₃N₄ without additives hot-pressed at 1900°C, 3GPa for 60 min,
- B : Si₃N₄+4 wt% MgO hot-pressed at 1900°C, 3GPa for 60 min,
- C : Si₃N₄+10 wt% Y₂O₃ hot-pressed at 1800°C, 3GPa for 60 min.

Table 2 Density and β phase contents of high pressure hot pressed Si_3N_4

Specimen No.	Starting powder	Sintering condition	Density (g/cm^3)	β -vphase (wt%)
1-a	Si_3N_4	3GTa 1990°C 60 m.	3.15	100
2-a	$\text{Si}_3\text{N}_4+1\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1600°C 60 m.	3.08	48
2-b	$\text{Si}_3\text{N}_4+2\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1500°C 20 m. 1700°C 20 m.	3.06	45
2-c	$\text{Si}_3\text{N}_4+4\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1600°C 60 m.	3.06	100
2-d	$\text{Si}_3\text{N}_4+4\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1700°C 60 m.	3.13	100
2-e	$\text{Si}_3\text{N}_4+4\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1900°C 60 m.	3.13	100
2-f	$\text{Si}_3\text{N}_4+8\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1700°C 60 m.	3.08	100
2-g	$\text{Si}_3\text{N}_4+8\text{wt}\%\text{MgO}$	3GTa 1500°C 20 m. 1700°C 20 m.	3.07	100
3-a	$\text{Si}_3\text{N}_4+1\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$	3GTa 1600°C 60 m.	3.14	66
3-b	$\text{Si}_3\text{N}_4+4\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$	3GTa 1900°C 60 m.	3.16	100
4-a	$\text{Si}_3\text{N}_4+2\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	3GTa 1800°C 60 m.	3.16	100
4-b	$\text{Si}_3\text{N}_4+4\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	3GTa 1800°C 60 m.	3.20	100
4-c	$\text{Si}_3\text{N}_4+5\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	3GTa 1800°C 60 m.	3.23	100
4-d	$\text{Si}_3\text{N}_4+10\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	3GTa 1800°C 60 m.	3.26	100

Fig. 5 Comparison of thermal conductivity of high pressure hot-pressed Si_3N_4

も高い値を示す。MgO 添加焼結体は 750°C 付近、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 添加は 950°C 付近から硬度の急激な減少を示している。この現象は助剤を加えることによって粒界に形成されたガラス相が軟化することによって起因するものと解釈される。曲げ強度においても、それぞれこの付近の温度から、ガラス相の軟化による急激な低下が認められることが知られている³⁾。なお、 Y_2O_3 添加の場合には、粒界に $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 結晶相が形成されることもあるが⁴⁾、測定に用いた焼結体には結晶相は認められず、Y-シリケートガラス相だけからなっていると推定される。 Y_2O_3 助剤の添加量と高温マイクロビッカース硬度の関係について調べた結果を Fig. 7 に示す。助剤添加量が増加するにつれて、硬度は低下している。特に、高温での差は顕著である。助剤添加量 2 wt% でも、

Fig. 6 Comparison of microhardness of high pressure hot-pressed Si_3N_4 Fig. 7 Temperature dependence of microhardness of Si_3N_4 compacts containing various amounts of Y_2O_3 additives

1, 200°C での硬度は、無添加焼結体の1/2近くの値まで低下してしまい、助剤添加によって形成された粒界ガラス相の性質がいかに焼結体の性質を大きく支配しているかということを物語っている。

〔3〕 Si₃N₄ 粉末中に含まれる不純物酸素の焼結体に及ぼす影響

粉末中に不純物として含まれている酸素が、高圧無添加焼結体にどのような影響を与えているかということを知るために、著者らが合成した不純物酸素含量の異なる2種類の粉末を用いて作製した焼結体について、高温マイクロビッカース硬度を測定した。出発原料粉末は Table 1 に示した in-house Si₃N₄, A-1 と A-2 であ

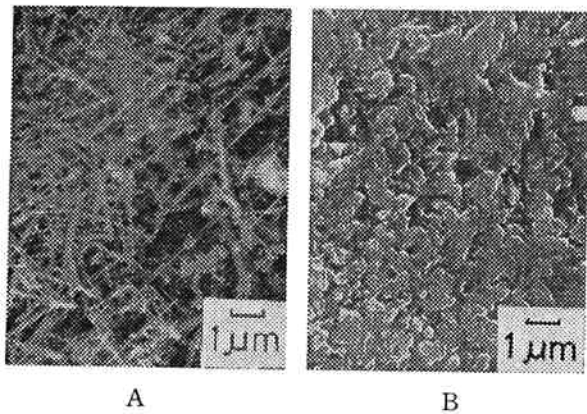


Fig. 8 Starting powder (A) and microstructure of high pressure hot-pressed body (B). (in-house Si₃N₄ (A-1))

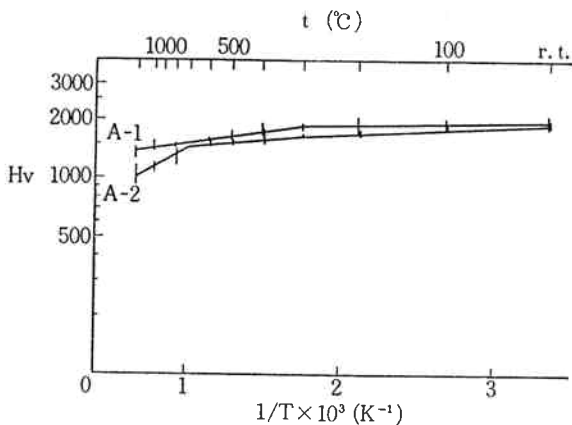


Fig. 9 Effect of oxygen content on microhardness of high pressure hot-pressed Si₃N₄. A-1 : in-house Si₃N₄ (A-1), A-2 : in-house Si₃N₄ (A-2)

る。これら2種類の純末は特性値として、酸素含量が異なっている以外には、ほとんど差がない。焼結は六面体型アンビル高圧発生装置によって、1,600°C, 3 GPaで行った。得られた焼結体の密度は、どちらも 3.06 g/cm³であった。原料粉末と焼結体の微構造を Fig. 8 に示す。高温マイクロビッカース硬度の比較結果を Fig. 9 に示す。不純物酸素含量の多い粉末から作製した焼結体は少ないものに比較して、高温での硬度低下が顕著である。

4. 結 論

高圧焼結体によって作製した Si₃N₄ 焼結体に関して、つぎの結論を得た。

(1) 高圧焼結法によれば、助剤を添加しなくても圧力 1 GPa 以上、温度 1,500°C 以上で相対密度95%以上をもった緻密な焼結体が得られる。

(2) このようにして得られた焼結体の熱伝導度、高温マイクロビッカース硬度は助剤添加焼結体に比較して、高い値を示す。

(3) Si₃N₄ 粉末中に含まれる不純物酸素は、高圧無添加焼結体の硬度低下の原因となる。

5. 謝 辞

本研究に、大阪大学産業科学研究所、高圧合成センターにてなされた。研究指導をしていただいた小泉光恵教授、島田昌彦助教授に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) S. Prochazka, W. A. Rocco; *High Temperatures-High Pressures*, 10, 87 (1978)., C. D. Greskovich, S. Prochazka, J. H. Rosolowski; *Tech. Rept. No. AFML-TR-76-179*, General Electric Co., Nov. (1976).
- 2) K. Takatori, N. Ogawa, M. Shimada, M. Koizumi; "Pressure Sintering of Highly Dense and Pure Non-oxide Materials", *Materials Science Monographs*, ed. P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 6, 525 (1980).
- 3) F. F. Lange; *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, (10), 518 (1973).
- 4) A. Tsuge, K. Nishida, M. Komatsu; *ibid*, 58, (7, 8), 323 (1975).