

平成21年5月20日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19860060  
 研究課題名（和文） オキシナイトライド系の高温融体物性を利用した窒化ケイ素低温焼結プロセスの開発研究  
 研究課題名（英文） Research and Development on Fabrication of Silicon Nitride Ceramics at Lower Temperature using Oxynitride Sintering Aid  
 研究代表者  
 齊藤 敬高（SAITO NORITAKA）  
 九州大学・大学院工学研究院・講師  
 研究者番号：80432855

研究成果の概要：窒化ケイ素セラミックスは高耐熱性および高強度を兼ね備えた非酸化物セラミックスであるため、高温構造材料として広く用いられている。しかし、窒化ケイ素は共有結合性が非常に強く固相焼結が困難であるため、工業的には液相焼結が発達している。本研究ではオキシナイトライドを焼結助剤として用いることにより、より低温・低圧で窒化ケイ素セラミックスを得ることを試みた。また得られた焼結体の力学および熱的特性も調査した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：オキシナイトライド，融体，窒化ケイ素，相転移，曲げ強度，熱伝導率

## 1. 研究開始当初の背景

窒化ケイ素セラミックスは、高い強度と優れた耐熱性を示す代表的なエンジニアリングセラミックスであるため、高温構造材料として広く用いられている。しかし、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は高い共有結合性示す物質であるため固相焼結が困難である。そこで、工業的には $\text{Y}_2\text{O}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の焼結助剤を用いる液相焼結プロセスが発達している。しかしながら、実際は更なる焼結の促進のために、2000-2200 Kもの高温や数100気圧の熱間静水圧（HIP）処理等の過大なエネルギーが投入されており、製造コストの増大を招いている。

ここで、窒化ケイ素セラミックスの液相焼結プロセスについて概説する。原料粉末の $\alpha$

$-\text{Si}_3\text{N}_4$ は焼結助剤融体を介した溶解再析出反応を経て、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ へと相転移（ $\alpha\text{-}\beta$ 相転移）することによって優れた特性を発現する。また、焼結助剤は酸化物であるためFig.1に示す様に、助剤融体中の窒化ケイ素濃度は時間とともに増加し飽和に達した後、過飽和になった窒化ケイ素が $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ として析出することが広く知られている。著者らは過去の研究において、この $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の溶解反応が飽和に達するには焼結助剤の酸化物系により6-9時間の保持が必要であることを明らかにした。この成果から $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の溶解反応をともなう $\alpha\text{-}\beta$ 相転移が非常に遅いため、従来のプロセスでは上記の様な過大なエネルギーを投入し焼結を促進しているものと考えられる。

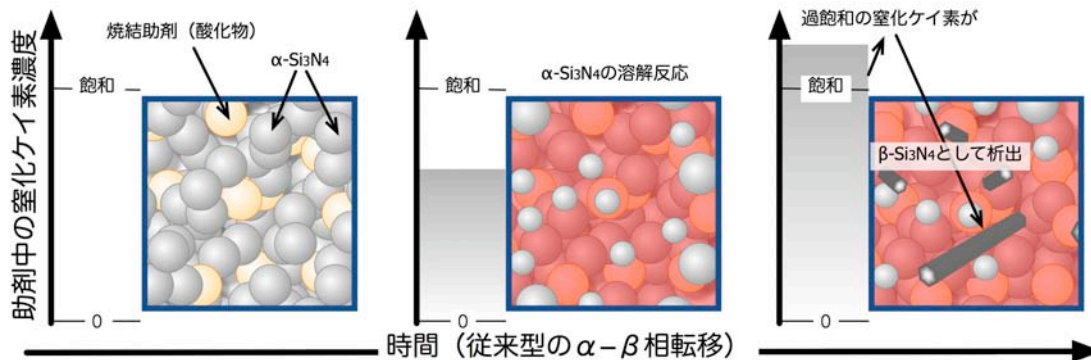


Fig.1 Schematic illustration of the conventional liquid sintering process of silicon nitride ceramics.

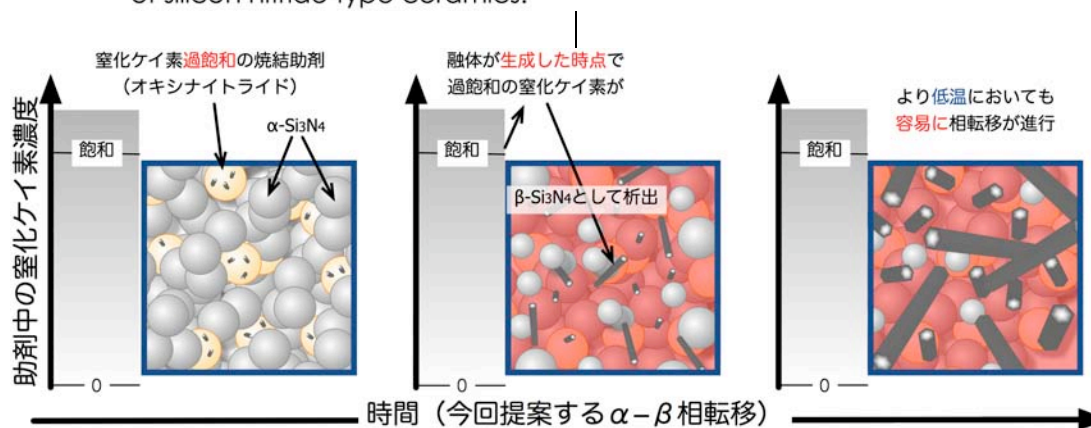


Fig.2 Schematic illustration of the newly-developed liquid sintering process of silicon nitride ceramics using oxynitride sintering aid.

## 2. 研究の目的

そこで本研究では Fig.2 に示す様な新しい液相焼結プロセスを提案する。つまり、窒化ケイ素を過飽和に含有するオキシナイトライドを焼結助剤として用いることにより、前頁に示した  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の溶解反応をスキップすることができる。これによって、飛躍的に液相焼結を促進することが可能になるため、従来のプロセスの様に高温高压に頼ること無く、より低温での液相焼結が可能になると考えられる。

## 3. 研究の方法

Table 1 に本実験に用いた試料組成を示す。いずれの試料も全体の化学組成は全く同じであるが、下段のオキシナイトライドを焼結助剤とする試料は 90mol% の  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の内、20mol% を焼結助剤中にあらかじめ過飽和に溶解させた。具体的には Table 1 下段の焼結助剤組成に各特級試料粉末を秤量し、0.9MPa の窒素雰囲気炉において BN ルツボ中、1800°C、256min 保持の条件でオキシナイトライド焼結助剤を作製した。ここで、同系の窒化ケイ素飽和溶解度は 4-5mol% である。各特級試薬粉末を Table 1 の組成に秤量し、遊星ボールミルを用いて 2h 粉碎混合した（表下段のオキシナイトライド焼結助剤は

予め、是前述の手法で作製した）。なお、ポットおよびボールは窒化ケイ素製のものを、また分散媒にはメタノールを用いた。得られた試料スラリーをロータリーエバポレータによって乾燥させ、さらに 40°C の恒温乾燥器で乾燥した。その後、250 mesh のポリエチレンふるいによって粒度調整を行い、焼結に供した。

Table 1 Chemical compositions of sample

sintering aid (mol%)				raw powder
$\text{Y}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SiO}_2$	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$
0.9	4.1	5.0	0	90.0
0.9	4.1	5.0	20.0	70.0

得られた試料粉末をグラファイトモールドのホットプレス（15MPa）中において、1600°C で種々の時間保持することによって焼結体を作製した。なお、焼結雰囲気は 0.1MPa $\text{N}_2$  であった。焼結体中の相同定は XRD を用いて行い、全窒化ケイ素量（ $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ + $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）に対する  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の割合（vol%）は金属 Si 粉末を標準物質とする内部標準法によって求めた。また、試料断面の SEM 観察を行った。ここで、観察を易化する

ために、試料の鏡面研磨面を 300°C で溶融したアルカリ (KOH:NaOH=1:1) に 30 sec 浸漬し、粒界ガラス (焼結助剤) 相を選択的に除去した。また、JIS R1601 に基づく三点曲げ試験により焼結体の曲げ強度を求めた。

#### 4. 研究成果

Fig.3 および 4 に酸化物およびオキシナイトライド焼結助剤を用いて作製した窒化ケイ素セラミックスの XRD 回折パターンをそれぞれ示す。なお、各パターン左上の数字は 1600°C における保持時間である。これより、Fig.3 に示した酸化物焼結助剤を用いた試料は特筆すべき変化が認められないが、Fig.4 に示したオキシナイトライド焼結助剤を用いた試料では保持時間の経過とともに  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  が焼結助剤融体を介した溶解再析出反応を経て、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  へと転移する  $\alpha$ - $\beta$  相転移が生じているのがわかった。

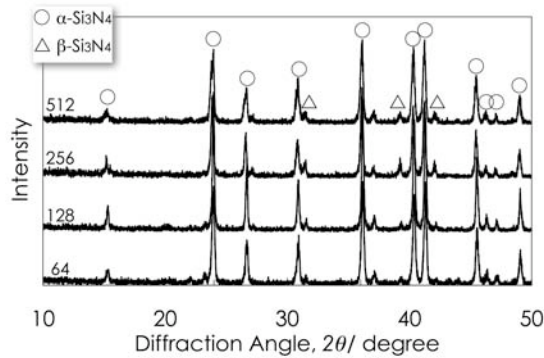


Fig.3 X-ray diffraction patterns of the silicon nitride ceramics sintered with oxide sintering aid.

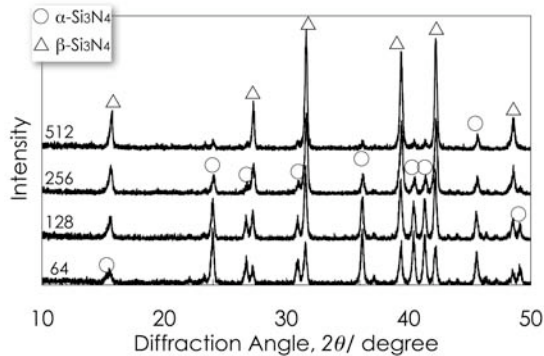


Fig.4 X-ray diffraction patterns of the silicon nitride ceramics sintered with oxynitride sintering aid.

Fig.5 に内部標準法により定量した各試料中における  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  体積分率の経時変化を示す。これより、▲で示したオキシナイトライド焼結助剤を用いた試料において  $\alpha$ - $\beta$  相転移が劇的に促進されていることがよくわかった。これは Fig.2 に示す焼結機構によるものと考えられる。

Fig.6 に得られた窒化ケイ素セラミックス

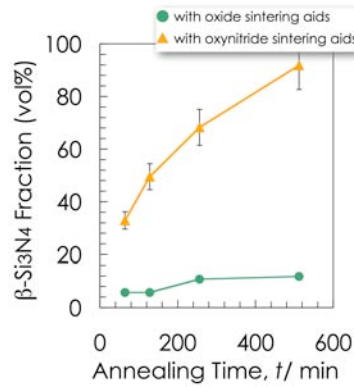


Fig.5 Change in the beta-silicon nitride volume fraction with annealing time at 1600°C.

断面の SEM 写真を示す。これよりも、保持時間の経過とともにない酸化物助剤を用いた試料は像上の変化がほとんど無い。一方、オキシナイトライド助剤を用いた試料は針状の  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  が絡み合う複雑な微構造を示すことがわかった。Fig.7 に得られた焼結体の三点曲げ試験の結果を示す。これより、酸化物助剤を用いた試料の曲げ強度は保持時間に対する変化が確認できなかったが、オキシナイトライド焼結助剤を用いた試料は保持時間とともに曲げ強度が上昇することがわ

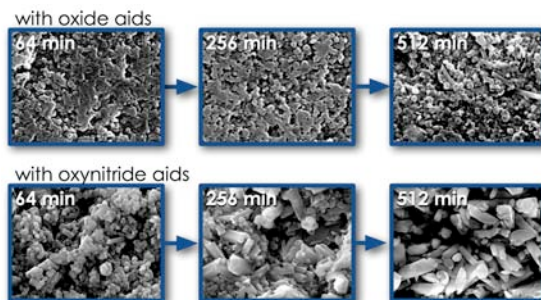


Fig.6 SEM images of the alkali-etched section of the silicon nitride ceramics annealed at 1600°C under 15 MPa uni-axis pressure (upper row; with oxide aids, bottom row; oxynitride aids ).

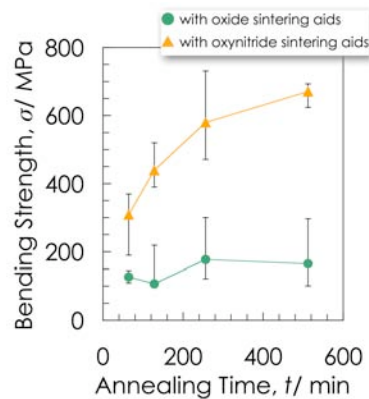


Fig.7 Change in the bending strength of silicon nitride with annealing time at 1600°C.

かった。これは、Fig.6 下段に示す様な微構造が成長することによって、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶によるプルアウトやクラックディフレクション等の強化機構が作用したためであると考えられる。

オキシナイトライド焼結助剤を用いることによって 1600°C という比較的低温においても窒化ケイ素セラミックスを液相焼結することができた。これは、焼結助剤中の窒素濃度を意図的に高めることによって、 $\alpha$ - $\beta$  相転移が促進されたためであると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① Noritaka SAITO, Daiji NAKATA, Kenji FUJIMOTO, Sohei SUKENAGA, Tomoyasu ICHIKI and Kunihiko NAKASHIMA “Viscosity Measurement of RE-Mg-Si-O-N (RE=Y, Gd, Nd and La) Melts and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR Study of Glasses” Journal of European Ceramic Society, in press. 【査読有】
- ② Noritaka SAITO, Shin-ichi SHIOTA, Sohei SUKENAGA and Kunihiko NAKASHIMA “Solubility of Silicon Nitride into Rare-Earth Containing Magnesium Silicate Molten Glasses” Journal of American Ceramic Society, submitted. 【査読有】
- ③ Noritaka SAITO and Kunihiko NAKASHIMA “Low-Temperature Sintering of Silicon Nitride using Oxynitride Sintering Aid” Proceedings of the 9th International Symposium on Materials Science and Engineering between Chonbuk National University and Kyushu University, Chonbuk University, No.3, Jeonju, Korea, 2007.10.24-27
- ④ Noritaka SAITO, Daiji NAKATA, Sohei SUKENAGA and Kunihiko NAKASHIMA “Viscosity Measurement of molten RE-Mg-Si-O-N (RE=Y, Gd, Nd and La) Glasses” Key Engineering Materials vol. 287 “SiAlONs and Non-oxides” Proceedings of 2nd International Symposium on SiAlONs and non-Oxides, pp.69-72, Mie, Japan, 2007.12.2-5. 【査読有】

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① Noritaka SAITO, Daiji NAKATA, Sohei SUKENAGA and Kunihiko NAKASHIMA “Viscosity Measurement of molten RE-Mg-Si-O-N (RE=Y, Gd, Nd and La) Glasses” The 2nd International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, Ise-shima Royal Hotel, Mie, Japan, 2007.12.2-5.
- ② 助永 壮平, 齊藤敬高, 中島 邦彦 “RE-Mg-Si-O-N(RE=Y, Gd, Nd and La)系融体の粘度と構造” 電気化学会 溶融塩委員会 第 39 回溶融塩化学討論会, ホテル松島大観荘, 2007.11.30.
- ③ Noritaka SAITO and Kunihiko NAKASHIMA “Low-Temperature Sintering of Silicon Nitride using Oxynitride Sintering Aid” The 9th International Symposium on Materials Science and Engineering between Kyushu University and Chonbuk National University, Chonbuk National University, Chonju, Korea, 2007.10.24-27.
- ④ 助永 壮平, 齊藤敬高, 中島 邦彦 “RE-Mg-Si-O-N(RE=Y, Gd, Nd and La)系融体の粘度および急冷ガラスの構造解析” 日本鉄鋼協会 第 154 回秋季講演大会予告セッション「高度ものづくり支援のための熱物性」, 岐阜大学, 2007.9.19.
- ⑤ Noritaka SAITO, Daiji NAKATA, Kenji FUJIMOTO, Sohei SUKENAGA, Tomoyasu ICHIKI and Kunihiko NAKASHIMA “Viscosity Measurement of RE-Mg-Si-O-N (RE=Y, Gd, Nd and La) Melts and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR Study of Glasses” 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin, Germany, 2007.6.17-21.
- ⑥ 清家徹哉, 齊藤敬高, 助永 壮平, 中島 邦彦 “オキシナイトライドを用いた窒化ケイ素セラミックスの低温焼結” 資源・素材学会九州支部 平成 19 年度春季例会, 九州大学, 2007.5.25

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：窒化珪素系焼結体の製造方法および窒化珪素系焼結体  
発明者：齊藤敬高, 中島 邦彦, 高木 健, 平昭大成

権利者：齊藤敬高, 中島邦彦, 高木健, 平昭大成  
種類：特願  
番号：2005-355086  
出願年月日：平成 17 年 12 月 8 日  
国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://melts.zaiko.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
齊藤 敬高 (SAITO NORITAKA)  
研究者番号：80432855