

押出成形により粗大粒子を配向させた自己複合化窒化ケイ素の熱伝導率

岡本裕介・広崎尚登・安藤元英・宗像文男・秋宗淑雄

日産自動車(株)材料研究所, 237 神奈川県横須賀市夏島町 1

Thermal Conductivity of Self-Reinforced Silicon Nitride Containing Large Grains Aligned by Extrusion Pressing

Yusuke OKAMOTO, Naoto HIROSAKI, Motohide ANDO, Fumio MUNAKATA and Yoshio AKIMUNE

Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 237

β -Si₃N₄ containing 0.5 mol% Y₂O₃ and 0.5 mol% Nd₂O₃ was seeded with 5 mass% β -Si₃N₄ whisker with high aspect ratio and extruded to align the whiskers. Self-reinforced microstructure composed of well-aligned large elongated grains in smaller matrix grains was developed by the grain growth of seeded whiskers during gas-pressure sintering at 2000°C in 30 MPa N₂ for 4h and heat treatment at 2200°C in 30 MPa N₂ for 4h. Room-temperature thermal conductivity was anisotropic; 140 W·m⁻¹·K⁻¹ for parallel to the grain alignment, and 84 W·m⁻¹·K⁻¹ for perpendicular to the alignment.

[Received January 9, 1997; Accepted March 11, 1997]

Key-words: β -Si₃N₄, Thermal conductivity, Microstructure, Grain growth, Extrusion, Orientation

1. はじめに

窒化ケイ素質焼結体は高温構造材料として期待されてきたため、強度、靱性、疲労等の機械特性に関して数多くの研究がなされてきたが、熱伝導率に関しては研究例が少なく、室温で 20~70 W·m⁻¹·K⁻¹ の値^{1)~4)}が報告されてきた。これらの値は SiC (270 W·m⁻¹·K⁻¹)⁵⁾ や AlN (260 W·m⁻¹·K⁻¹)⁶⁾ と比べると低いため、窒化ケイ素は高熱伝導セラミックスの候補とは考えられてこなかった。一方、Haggerty と Lightfoot⁷⁾ は、AlN や SiC との類推から、純粋な窒化ケイ素の熱伝導率は 200 W·m⁻¹·K⁻¹ を超えると予測した。著者ら^{8),9)} は、フォノン散乱の原因となる焼結体中の欠陥を減少させることに成功すれば窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率は向上すると考え、Si₃N₄ 粒内に固溶しない組成の焼結助剤を用い、添加量を極力低減し、高温で焼成することにより、熱伝導率を 122 W·m⁻¹·K⁻¹ まで向上させた。この材料は微細な β -Si₃N₄ マトリックスと β -Si₃N₄ 粗大粒子とから構成される自己複合化組織を持つことが特徴であり、粗大粒子は粒内に欠陥が少ない単結晶であることと、フォノン散乱の原因となる粒界相が少ないことが熱伝導率向上に寄与していると考えられる。

自己複合化窒化ケイ素の組織制御法の一つとして、窒化ケイ素原料粉末に種結晶としてアスペクト比の高い β -Si₃N₄ 結晶を添加して、ドクターブレード法(テープ成形)を用いて種結晶の方向を揃えて積層した後に焼結する手法がある¹⁰⁾。これにより、粗大粒子が配向した自己複合化組織が得られ、強度や破壊靱性等の機械特性に異方性が現れることが報告されている^{11),12)}。更に、この焼結体の熱伝導率は粗大粒子の配向方向で高く、その垂直方向で低い特徴があり、熱伝導にも異方性が現れることが報告されている^{13),14)}。

テープ成形法のせん断力はそれほど高くないため、添加した柱状種結晶のテープ面内での配向の効果はそれほど顕著ではない。したがって、焼結体中の粗大粒子もテープ面内ではらつきを持つ組織となる^{13),14)}。一方、粗大粒子の配向が熱伝導率の異方性に及ぼす影響を明らかにするためには、粗大粒子が完全に一方方向に配向した組織を持つことが望ましい。本研究では、配向性を向上させるために、既法で用いた種結晶よりもアスペクト比の高い β -Si₃N₄ ウィスカーを粗大粒子の種として添加

し、高いせん断力が得られる押出成形法を用いてウィスカーを配向させた後、これを焼結することにより、粗大粒子が一方方向に配向した自己複合化窒化ケイ素焼結体を作製した。

2. 実験方法

出発原料は、 β 型の Si₃N₄ 粉末(電気化学工業製, SN-P21FC)及び β 型の Si₃N₄ ウィスカー(宇部興産製, SN-WB)と焼結助剤として Y₂O₃ 及び Nd₂O₃(信越化学工業製, 純度 99.9%)を使用した。Si₃N₄ 原料粉末とウィスカーの特性を表 1 に示す。Si₃N₄ 原料粉末は α 化率が低いことを除けば、通常の焼結用の α -Si₃N₄ と同様に高純度で微細な粉末である。ウィスカーは、図 1 に示すように β -Si₃N₄ 特有の六角柱状の晶癖を持ち、X 線回折によればウィスカーの長軸は β -Si₃N₄ の *c* 軸である。数視野の走査型電子顕微鏡(SEM)写真から読み取ったウィスカーの平均直径は 1.1 μ m, 平均長さは 13.2 μ m, 平均アスペクト比は 11.8 であった。これは、既報¹⁴⁾で用いた種結晶と比較して長い粒子を多く含むことが特徴である。 β -Si₃N₄ 粉末に 0.5 mol% の Y₂O₃ と 0.5 mol% の Nd₂O₃ を添加し湿式ボールミルにより 94h 混合の後、5 mass% の β -Si₃N₄ ウィスカーを添加して 4h 混合した。この粉末 100 g に対し、蒸留水 32.5 g とメチルセルロース系の水溶性押出成形用バインダー(ユケン工業製, セランダー 430 M) 1 g を添加混練し、

Table 1. Characteristics of β -Si₃N₄ Powder and Whisker

		Raw β -Si ₃ N ₄ powder	β -Si ₃ N ₄ whisker
Impurity	O	0.6 mass%	0.26 mass%
	C	0.11 mass%	
	Y		0.18 mass%
	Fe	50 ppm	210 ppm
	Al	90 ppm	< 30 ppm
	Ca	40 ppm	< 100 ppm
Average grain size		0.52 μ m	
Average diameter			1.1 μ m
Average length			13.2 μ m
Specific surface area		12 m ² g ⁻¹	1.66 m ² g ⁻¹
β -Si ₃ N ₄ content		91.4 mass%	100 mass%

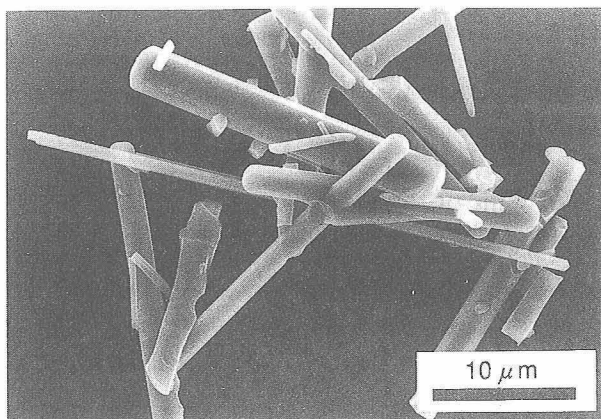


Fig. 1. Scanning electron micrograph of β - Si_3N_4 whisker.

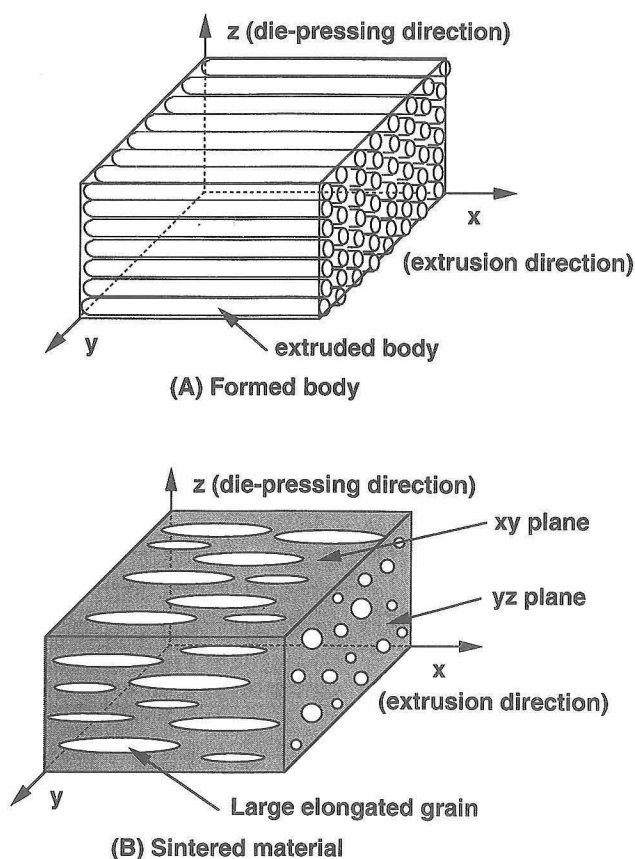


Fig. 2. Schematic illustration of forming and cutting of the specimen.

成形用スラリーを得た。これをキャピラリーフローテスト（内径約10 mm，長さ約500 mmの円筒状容器）に入れ，円筒容器の先に取り付けた孔径0.5 mm，平行部9.8 mmのダイスより，室温で毎分4 mの速度で押し出し，直径0.5 mmの糸状成形体を得た。これを室温で乾燥した後，金型内に一方に揃えて並べ8 MPaで成形し（図2参照），400 MPaでラバープレスを実施し，21 mm×30 mm×20 mmの成形体を得た。これを，毎時30°Cで450°Cまで昇温して成形バインダーを除去した後，再度400 MPaでラバープレス成形を行った。上記成形体を，1 MPaの窒素ガス中1900°Cで4h，その後30 MPaの窒素ガス中2000°Cで4hガス圧焼結することにより予備焼結を行った後，30 MPaの窒素ガス中で2200°Cで4h粒成長のための熱処理を施した。焼成後に焼結体のかさ密度を水中のアルキメデス法により測定した。

押出方向に垂直な面（yz面）及び平行な（xy面及びxz面）（図2参照）に焼結体から試験片を切り出し，研磨により鏡面に仕上げた後，8%の O_2 を含む CF_4 ガス（圧力100 Pa）中で40 Wの出力でプラズマを発生させて2 minプラズマエッチング処理を施し，SEMにより微構造を観察した。

押出方向（x方向）及び垂直方向（y方向）（図2参照）の熱伝導率を調べるために，これらの方向が直径10 mm高さ2 mmの円盤の厚さ方向となるように加工し，レーザーフラッシュ法（JIS R1611に準拠）により熱拡散率と比熱容量を測定した。測定装置はルビーレーザーを熱源とした理学電機LF/TCM-8501B型を用いた。熱拡散率の測定では，試料の表面に黒鉛皮膜を形成した後，真空中でレーザーパルス照射して，反対面の温度変化を赤外線温度検出器で測定し，対数法により熱拡散率を求めた。比熱容量の測定では，試料の表面に黒鉛皮膜を形成した後大気中でレーザーパルス照射し，反対面の温度変化をPt-PtRh13%の熱電対を用いて測定し，ニッケルを標準試料として求めた。熱拡散率（ α ），比熱容量（ c ），及びアルキメデス法で求めた密度（ ρ ）のデータを用いて熱伝導率（ κ ）を

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot \rho \quad (1)$$

により計算した。

3. 結果と考察

得られた焼結体の密度は $3.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり，原料組成の平均値（ $3.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）から考えて緻密な焼結体である。図3に（A）yz面，（B）xy面の微構造を示す。いずれの面も微細な β - Si_3N_4 マトリックスと直径5~10 μm の粗大柱状粒子とから構成される自己複合化組織が観察された。粗大粒子の分布は観察面により組織が異なり，押出方向に垂直なyz面では六角形の粗大粒子が多く観察され，高アスペクト比の粒子は見られな

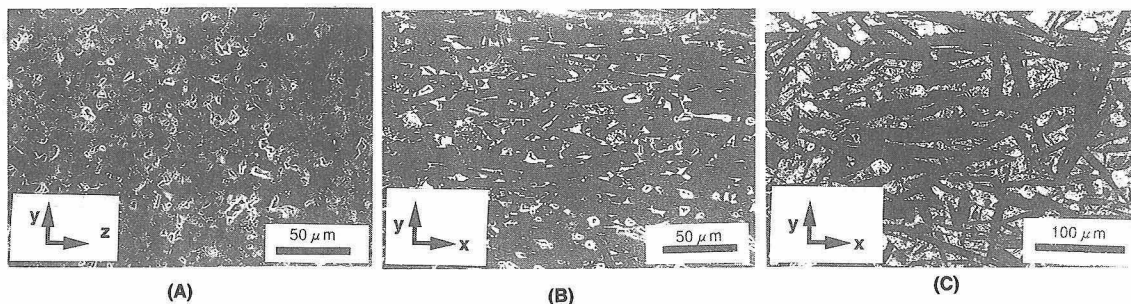


Fig. 3. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 for (A) yz plane (perpendicular to the extrusion) and (B) xy plane (parallel to the extrusion). The xy plane of the tape-cast sample in the previous study¹⁴⁾ is also shown in (C).

かった。一方、押出方向に平行な xy 面では押出方向にそろった高アスペクト比の粒子が観察された。また、 zx 面は xy 面と同様の組織であり、粗大柱状粒子が x 方向の一方向に配向していることを示している。 α - Si_3N_4 ¹³⁾又は β - Si_3N_4 ¹⁴⁾(図3(C))を出発原料として、これに高アスペクト比の種結晶を添加してシート成形を行った焼結体の粗大粒子は、 zx 面では一方向(x 方向)にそろっているが、 xy 面では方向はばらついており、完全な一次元配向ではない。本プロセスでは、アスペクト比が高いウイスカーを種結晶として用い、高いせん断力が作用する押出成形法を用いたことで、一方向にウイスカーが配向した成形体を得られ、このウイスカーから粗大粒子が成長することにより、一方向に粗大粒子が配向した自己複合化窒化ケイ素焼結体を得られたものと考えられる。一方、本研究で得られた焼結体には数 μm の大きさの気孔が存在し(図3(A)及び(B))、また粗大粒子の長さも既報¹⁴⁾(図3(C))と比較して短い。したがって、焼結及び粒成長のプロセスに関しては今後改善する必要があると考えられる。

表2にレーザーフラッシュ法で測定した室温の熱拡散率、比熱容量及び熱伝導率を示す。試料の熱伝導率は方向により異なり、粗大粒子の長軸が配向した方向で熱伝導率が高くなった。これは、既報^{13),14)}の傾向と一致する。熱伝導率に異方性が生じる原因として既報¹⁴⁾では、窒化ケイ素粒子の長軸が配向した方向では、フォノン伝ぱが高純度な成長粒内を通る割合が高くなり、また低熱伝導である二粒子粒界を通過する割合が低下することにより熱伝導率が向上したと考察しており、本研究の場合も同様の機構で熱伝導率の異方性が生じているのであろう。

本研究の配向方向の熱伝導率はテープ成形で作製した焼結体¹⁴⁾と同程度である。本研究では、既報よりも配向性は向上しているが、粗大粒子の粒成長は既報よりも未発達である。粗大粒子の配向が熱伝導率に及ぼす影響を論じるには、焼結体の粒径分布、アスペクト比、長軸方向の分布、粒界相の分布などを定量化して、シート成形¹⁴⁾、種を添加しない通常の焼結体⁸⁾と比較する必要がある。今後これらの微構造を定量化したう

で議論する予定である。

4. まとめ

β - Si_3N_4 原料に Y_2O_3 - Nd_2O_3 系の焼結助剤と高アスペクト比の β - Si_3N_4 ウイスカーを添加して押出成形により一方向に配向させた後に焼結し、焼結体の熱伝導率を調べた。得られた焼結体は、微細な β - Si_3N_4 マトリックスと短径 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ の β - Si_3N_4 の粗大粒子とからなる混合粒度分布を持ち、粗大粒子の長軸が押出方向に配向した自己複合化組織が得られた。

焼結体の熱伝導率は方向により異なり、押出方向では $140\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、押出方向に垂直な方向では $84\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、熱伝導率に異方性が観察された。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、フェイインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けて、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。

文 献

- 1) T. Hirai, S. Hayashi and K. Niihara, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1126-30 (1978).
- 2) G. Ziegler, "Progress in Nitrogen Ceramics," Ed. by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1983) pp. 565-88.
- 3) 林 國郎, 辻本真司, 西川友三, 今村保男, 窯協, **94**, 595-600 (1986).
- 4) 渡利広司, 関 喜幸, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **97**, 56-62 (1989).
- 5) Y. Takeda, K. Nakamura, K. Maeda and M. Ura, *Adv. Ceram. Mater.*, **1**, 162-65 (1986).
- 6) N. Kuramoto, H. Taniguchi and I. Aso, *Proc. IEEE*, **74**, 424-29 (1986).
- 7) J. S. Haggerty and A. Lightfoot, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 475-87 (1995).
- 8) 広崎尚登, 岡本裕介, 安藤元英, 宗像文男, 秋宗淑雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 49-53 (1996).
- 9) N. Hiroaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata and Y. Aki-mune, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2878-82 (1996).
- 10) K. Hirao, T. Nagaoka, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1857-62 (1994).
- 11) K. Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1687-90 (1995).
- 12) T. Ohji, K. Hirao and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3125-28 (1995).
- 13) K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2485-88 (1996).
- 14) 広崎尚登, 安藤元英, 岡本裕介, 宗像文男, 秋宗淑雄, 平尾喜代司, 渡利広司, M. E. Brito, 鳥山素弘, 神崎修三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 1171-73 (1996).

Table 2. Thermal Properties of Silicon Nitride Parallel and Perpendicular to the Large Grain Alignment

Direction	Thermal diffusivity $\alpha / 10^{-4}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Specific heat $c / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Thermal conductivity $\kappa / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Parallel	0.65	667	140
Perpendicular	0.40	655	84