炭素蒸着粉末から作製した窒化ケイ素セラミックスの機械的特性

柳井知宏・石崎幸三*

長岡技術科学大学大学院材料工学専攻, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

*長岡技術科学大学機械系材料設計大講座, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics Prepared from Carbon Coated Powders

Tomohiro YANAI and Kozo ISHIZAKI*

Materials Science Course, Graduate School, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

*Department of Material Science and Engineering, School of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

[Received November 16, 1992; Accepted April 5, 1993]

The purpose of the present work is to toughen the weak grain boundary phase in Si_3N_4 ceramics by forming a nano-composite grain boundary phase of SiC particles. The SiC particles are formed by a reaction between carbon and silicon oxide impurity phase on Si_3N_4 powder surfaces. The carbon is coated on Si_3N_4 powder surfaces by thermal decomposition of CH_4 gas. The sintered bodies are obtained by hot-pressing under 30 MPa applied pressure at 1800°C for 60 min in N_2 atmosphere. Results of mechanical property measurements show that the bending strength increases to 1250 MPa for the 0.29 wt% carbon coated Si_3N_4 from 990 MPa for the non-coated one, and the fracture toughness shows a similar tendency, i.e., from $5.2 \text{ MN/m}^{3/2}$ to $6.3 \text{ MN/m}^{3/2}$. The crystalline phases of the hot-pressed bodies are determined by X-ray diffraction, and the existence of β -SiC is confirmed. The fractured surfaces are observed by SEM, and the fracture mode is observed to change from intergranular to transgranular fracture by applying the carbon coating. The generated SiC particles toughen the grain boundary phase, and improve mechanical properties by eventually producing a nano-composite phase of the grain boundary phase and nano-size SiC particles.

Key-words: Silicon nitride, Mechanical properties, Hot-pressing, Microstructure

1. 緒 言

窒化ケイ素セラミックス (Si_3N_4) は、共有結合性が高いため焼結の困難なセラミックス材料である。しかし、 Si_3N_4 は耐酸化特性、耐熱衝撃あるいは耐摩耗性に優れるため、現在、エンジニアリングセラミックスとしてエンジン部材等への応用が進められている。しかし、高密度の Si_3N_4 焼結体を得るためには、一般に酸化アルミニウム (Al_2O_3) や酸化イットリウム (Y_2O_3) あるいは酸化マグネシウム (MgO) 等の酸化物の焼結助剤を使用して液相焼結によって焼結体を得ている。このため、これらの焼結助剤を主成分とする化合物は Si_3N_4 焼結体の結晶粒界に存在するため、粒界破壊の原因となっている。特に高温雰囲気下では、この粒界相は軟化して粒界滑りやスロークラックグロース (SCG) を生じるため、機械的特性の低下の原因となっている。したがって、 Si_3N_4 の結晶粒界の強化

は高温構造材料として使用するためには重要な問題である。

セラミックスの機械的特性改善の方法として、複合化による方法がある。一般に、セラミックス複合材料では、強靱化機構は主として熱膨張係数差による残留応力に起因すると考えられているが、マトリックス自体のヤング率が高く、分散相 (セラミックス粒子あるいはウイスカー) とのヤング率の差に起因する強化機構が得られないため特性改善には限界がある。一方、プラスチックあるいはアルミ合金をマトリックスとする系では、主としてマトリックスと分散相との間の大きいヤング率差に起因する強化機構により著しい特性改善が達成されている。したがって、熱膨張係数差に加え、ヤング率差による強化機構をセラミックス複合材料に適用できれば著しい特性改善が見込まれる。

現在、報告されている Si_3N_4 セラミックスを複合化により強靱化する手法としては、第2相粒子を Si_3N_4 結晶粒界や結晶粒内に分散させ、結晶粒径やアスペクト比等の微細組織を抑制する方法と粒界相自身を第2相粒子で強化する方法が考えられる。前者の方法は、第2相粒子として SiC 粒子や SiC ウイスカーを分散させた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 系の報告例があり^{1)~6)}、特に第2相をナノサイズで分散させることで特性改善が達成されることが報告されている。後者の方法としては、渡利らの Si_3N_4 の粒界相での炭素の挙動についての一連の研究があり^{7)~11)}、焼結条件や焼結法により混入炭素と Si_3N_4 の粉末表面に存在する酸化膜 SiO_2 との反応によって SiC が生成する可能性があることが報告されている。この方法では、弱い Si_3N_4 の粒界相にナノサイズの SiC 粒子で分散できる可能性がある。ここで Si_3N_4 粒界相の特性をデバイ温度から考えると、 Si_3N_4 格子及び SiC 格子のデバイ温度が各々 1100 K, 1150 K であるのに対し、粒界相のデバイ温度は約 500 K であり^{12)~14)}、粒界相のヤング率は相当低いと思われる。そのため、SiC 粒子を Si_3N_4 粒内よりも粒界相中に分散させた方が熱膨張係数差に加えヤング率の差による強化が期待でき、機械的特性の著しい向上が期待される。そこで、この SiC 生成機構を利用して粒界相に SiC 粒子を分散させ Si_3N_4 セラミックスの強靱化を試みた。本報告では、原料粉末の Si_3N_4 表面に炭素蒸着を行い炭素を混入させ、焼結体を作製し、窒

温での機械的特性と微細構造の関係について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 炭素蒸着粉末の作製

出発原料として、イミド熱分解法で製造された宇部興産製の α - Si_3N_4 粉末 (SN-E10グレード, 平均粒径: $0.3\ \mu\text{m}$) を使用した。粉末は焼結助剤との混合に先立ち、表面にメタン (CH_4) ガスの熱分解を利用して炭素蒸着を行った。粉末の処理方法は出発原料粉末を耐熱汙紙に充填して雰囲気炉に入れ、真空ポンプで数千 Pa まで真空引きした後、アルゴンガス (Ar) で置換し、Ar と CH_4 の混合ガス中で炭素膜を蒸着させた。処理条件は、Ar を $7.0 \times 10^{-4}\ \text{m}^3/\text{min}$, CH_4 を $3.0 \times 10^{-4}\ \text{m}^3/\text{min}$ の流量で 800°C の温度で行い、炭素蒸着量は保持時間を 0~8 時間の間で調節して行った。炭素量は燃焼式の炭素量測定装置で測定した。保持時間と蒸着量の関係は図 1 に示すようにほぼ比例し、1 時間当たり約 $0.09\ \text{wt}\%/h$ の割合で蒸着でき、本実験では最大 $0.8\ \text{wt}\%$ の炭素を蒸着させた。なお、出発原料中には $0.06\ \text{wt}\%$ の炭素が含まれていた。

2.2 焼結体の作製

炭素蒸着粉末は $0.06 \sim 0.80\ \text{wt}\%$ の範囲で炭素量の異なる 9 種類の Si_3N_4 粉末を用い、焼結助剤として Al_2O_3 (住友化学工業製, 粒径: $0.4\ \mu\text{m}$) と Y_2O_3 (信越化学工業製, 粒径: $0.9\ \mu\text{m}$) を各 $3\ \text{mol}\%$ ずつ加え、エタノールを分散媒として Si_3N_4 ボールを用いて湿式ボールミルを 24 時間行った。乾燥後、再び乾式ボールミルを 12 時間行い粉砕・整粒し、原料粉末とした。焼結体はグラファイトダイス中に原料粉末を充填し、ホットプレス焼結法で行った。焼結条件は温度 1800°C , 焼結時間 60 分, 圧力 30 MPa, 窒素雰囲気中, 昇温速度 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。得られた直径 50 mm, 厚さ約 5 mm の焼結体から切断及び研磨加工により $3\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 36\ \text{mm}$ の試験片を作製し、以下の特性評価に供した。

2.3 焼結体の特性評価

機械的特性評価は、密度、硬度、破壊靱性及び曲げ強度について行った。密度はトルエン中でアルキメデス法で測

定し、硬度はビッカース硬度 (荷重: 98 N, 保持時間 15 秒) で評価した。破壊靱性は圧子圧入法 (IM 法) (荷重: 98 N, 保持時間: 15 秒) により新原の式で算出した¹⁵⁾。曲げ強度はファインセラミックスの曲げ強さ試験法 (JIS R1601) に基づき、スパン 30 mm, クロスヘッドスピード $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ の条件で室温での 3 点曲げにより測定した。

微細構造の評価は、X 線回折法で炭素蒸着粉末及び焼結体の構成相を同定した。焼結体の破断面及びクラックの進展状況は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。なお、クラックは鏡面仕上げした試片にビッカース圧子を $196\ \text{N}$ で圧入して導入した。炭素蒸着 Si_3N_4 粉末の表面状態は粉末をマイクロメッシュに固定して透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 炭素蒸着粉末の特性

Si_3N_4 粉末は、炭素蒸着量の増加に伴い白色から黒色に変化し、炭素蒸着されたことが確認された。X 線回折から原料粉末は α - Si_3N_4 相から成り、他の不純物相は確認出来なかった。一方、炭素蒸着粉末では蒸着した炭素のグラファイトの (0002) ピークと Si_3N_4 の (20 $\bar{2}$ 0) ピークは 26.4° で重なるため、このピークの強度変化から微量の蒸着炭素の同定は困難であり、実際、炭素蒸着前後で 26.4° のピークの強度変化はほとんど認められなかった。したがって、蒸着炭素膜はアモルファス状か非常に薄い膜状で存在することは示唆されるが、詳しい状態は不明であった。そこで蒸着した炭素の状態を確認するため、TEM により Si_3N_4 粒子表面の炭素膜の観察を行った。図 2 に炭素蒸着 α - Si_3N_4 粉末の TEM 写真を示す。粒内には α - Si_3N_4 の (10 $\bar{1}$ 0) 面に相当する $0.67\ \text{nm}$ の格子縞が観察されるが、粒子表面に 3~5 nm の厚さで図中に “A”, “B” と示すように二つの異なるコントラストの領域が認められる。A 領域では格子縞は観察されず、また、未蒸着粉末でも認められたことから、 Si_3N_4 粒子表面の酸化膜層、例えば SiO_2 であると考えられ、約 1~2 nm の厚さのアモルファス状である。B 領域は炭素状着した粉末において観察され、薄いコントラストであるがグラファイトの (0002) 面に相

Fig. 1. Effect of holding time t on the amount of carbon coated on the raw Si_3N_4 powder w_c prepared at 800°C in Ar and CH_4 mixture.

Fig. 2. TEM photograph of carbon coated Si_3N_4 powder surface. The regions A and B indicate oxidized layer and graphite layer, respectively.

当する0.34 nmの格子縞が認められることから、B領域は蒸着炭素膜であると考えられる。したがって、蒸着した炭素は Si_3N_4 粒子表面に極めて薄い、約1~3 nmの厚さで存在していることが分かった。

3.2 焼結体の構成相

図3(a)に炭素未蒸着及び炭素量0.29 wt%蒸着粉末から作製した焼結体のX線回折の結果を示す。炭素未蒸着試料では、焼結体は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の回折ピーク以外認められなかった。一方、炭素蒸着粉末から作製した試料では、ほぼ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ で構成されるが、弱い $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の回折ピークも認められた。 β 相率は炭素蒸着量の増加に伴い減少する傾向があったが、本実験で得られた焼結体の β 相率は97%以上に達している。また、炭素蒸着粉末から作製した試料ではX線回折で調べた結果、 $\alpha\text{-}$ 及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピークのほかに図3(a)に示すように弱い $\beta\text{-SiC}$ の回折ピークも認められた。図3(b)からこの回折ピークは、 35.7° , 41.6° , 60.0° 及び 72.0° に認められ $\beta\text{-SiC}$ であると同定された。本実験で用いた出発原料中の酸素がすべて SiO_2 として存在するとすれば、 SiO_2 の量は2.5 wt%程度含まれていることが推測され、図3で同定された $\beta\text{-SiC}$ は、この SiO_2 と蒸着した炭素がホットプレス焼結中に反応し、生成したものと考えられる。このときの化学反応式は次式で表される。

Fig. 3. (a) X-ray diffraction analysis of sintered bodies prepared from non-coated and 0.29 wt% carbon coated Si_3N_4 powders. Arrows indicate $\beta\text{-SiC}$ peaks, and appear only in the spectra of the carbon coated Si_3N_4 . (b) High angle resolution spectra of the carbon coated sample of (a). Arrows indicate $\beta\text{-SiC}$ peaks.

Ishizaki らの HIP 相図によれば^{10),11)}, (1)式の反応式は以下のように考えることができる。粒界に存在する炭素の挙動は焼結温度のほかに全圧によっても影響される。本実験におけるホットプレス焼結の条件下では固体同士の圧力は高くとも、気相中の全圧は0.1 MPa程度であり、焼結温度 1800°C の条件下では前述した HIP 相図によれば SiC , CO , SiO_2 が安定し、 C が不安定な領域で焼結を行ったことになり、(1)式の右側へ反応は進行する。したがって、本実験における焼結条件では SiO_2 と C から SiC が生成し、X線回折の結果、 $\beta\text{-SiC}$ が同定されたことが説明できる。

3.3 焼結体の特性と微細組織

図4に焼結体密度と蒸着炭素量の関係を示す。すべての焼結体は、97%以上まで密化しているが、炭素量の増加に伴い相対密度は若干低下する傾向が認められた。これは、 Si_3N_4 の酸化膜である SiO_2 が蒸着炭素との反応により減少し、そのため焼結に必要な液相量が少なく、余剰の炭素が Si_3N_4 粉末表面に存在するために焼結性が低下するためと考えられる。

図5にビッカース硬度と蒸着炭素量の関係を示す。ビッカース硬度（付録参照）は未蒸着の14.9 GPaから炭素蒸

Fig. 4. Fraction to the theoretical density d as a function of the amount of carbon coated on the raw Si_3N_4 powder w_c .

Fig. 5. Vickers hardness H_v as a function of the amount of carbon coated on the raw Si_3N_4 powder w_c .

Fig. 6. The bending strength σ_t and the fracture toughness K_{IC} as a function of the amount of carbon coated on the raw Si_3N_4 powder w_c . N. B., the maximum at carbon contents circa 0.3 wt%.

着量0.29 wt%で15.2 GPaと若干増加したが、それ以上の炭素量では減少する傾向を示した。ビッカース硬度の増加は、 β -SiCの生成によるものと考えられる。

図6に曲げ強度及び破壊靱性と炭素蒸着量との関係を示す。曲げ強度は未蒸着 Si_3N_4 では990 MPaであるが、蒸着量0.29 wt%で最大値である1250 MPaを示した。しかし、炭素量が0.29 wt%以上になると強度は減少する傾向を示した。一方、破壊靱性も強度と同様の傾向を示し、未蒸着の5.2 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ から蒸着量0.29 wt%で6.3 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ まで向上した。

以上のように機械的特性が向上した要因として、前述したX線回折の結果から β -SiCが生成したため、焼結体の粒界がSiC粒子により強化されたためであると予想される。そこでSEMにより、焼結体の破断面を観察することで破壊形態の変化を調べた。図7に未蒸着及び0.29 wt%炭素蒸着粉末から作製した試料の破断面のSEM写真を示す。破壊形態は、未蒸着試料では図7(a)に示すように粒界破壊が支配的であり、これは従来の Si_3N_4 セラミックスで報告されている破壊形態と一致する。一方、炭素蒸着粉末から作製した焼結体中にSiCが生成した場合、粒界破壊に加え粒内破壊を生じ機械的特性の向上をもたらすとの報告がある^{7),11)}。本系においても図7(b)に示すように図7(a)とは異なった破面形態を示し、 β -SiCの生成も確認できたことから、破面形態の差は一部粒子が粒内破壊を生じているものと考えられる。このように破壊形態が粒界から粒内に移行する様子が認められたことから、反応相のSiC粒子によって Si_3N_4 の結晶粒界が強化され、クラックの伝搬経路が粒界から粒内へ変化したことが示唆された。

また、粒界破壊を生じる場合には、粒界に位置するSiC粒子は柱状品の β - Si_3N_4 粒子がブリッジングする際の抵抗になるものと考えられる。ビッカース圧痕から生じたクラックの進展状況をSEMで観察すると、図8に示すように、未蒸着試料ではクラックは部分的に若干ディフレクトしているがほとんど直線状に進展している。炭素蒸着試料では

Fig. 7. SEM photographs of fracture surfaces for sintered bodies prepared from (a) non-coated and (b) 0.29 wt% carbon coated Si_3N_4 powder.

Fig. 8. SEM photographs of crack propagation for sintered bodies prepared from (a) non-coated and (b) 0.29 wt% carbon coated Si_3N_4 powder.

未蒸着に比較してより大きいクラックのディフレクションを生じていることが分かる。 Si_3N_4 の強靱化機構の一つは β 相の柱状品の粒界破壊によるブリッジングであると言われ、アスペクト比の大きい粒子の方がクラックのディフレクションはより大きく観察されることが考えられる。本系の粒径及びアスペクト比の変化については未検討であるが、ク

ラックの進展状況と炭素の添加により β - Si_3N_4 の柱状晶の成長を促進するとの報告もあり¹⁶⁾、炭素蒸着試料の方がアスペクト比が大きいものと推測される。したがって、炭素蒸着試料では一部粒内破壊を生じているが粒界破壊した粒子近傍ではクラックが大きくディフレクトしたように観察されたものと考えられる。なお、図7の破断面の観察結果では図7(a)の方が一見凹凸が激しくよりクラックのディフレクションが生じているように観察されるのは、炭素蒸着試料では粒界破壊に加え前述したようにSiCの生成により粒界が強化され部分的に粒内破壊も生じることから、この部分では破面が比較的平坦に観察されたものと考えられる。更に、析出した β -SiC粒子がナノサイズで粒界相中で一種のナノ複合体を形成していれば、粒界相のデバイ温度は約500 K に対し分散相のSiC格子は1150 K であることから^{12)~14)}、粒界相とSiC粒子のヤング率及び熱膨張係数差はかなり大きいものと推定され、強靱化に寄与するであろう。また、ナノサイズSiC粒子を避けるようにクラックが進展し破壊靱性が向上することが $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 系でTEM観察から報告され⁴⁾、析出したSiC粒子によるクラックのディフレクション効果の寄与も期待できる。

以上のことから本 Si_3N_4 系では、粒界相がSiC粒子で強化され部分的にクラックが粒界相よりも強固な Si_3N_4 結晶粒内を進展するとともに、粒界に位置するSiC粒子は柱状晶の β - Si_3N_4 粒子が粒界破壊しブリッジングする際の抵抗になるため強靱化されたものと考えられる。更に、炭素の添加効果で β 相の柱状晶が発達しブリッジング効果の向上や粒界相のSiC粒子によるナノ複合化が寄与している可能性もある。今後、粒径変化やTEM観察等により検討したい。したがって、本 Si_3N_4 系のように少量のSiC粒子分散でも効果的に強靱化が達成されたのはこれらの強靱化機構の相乗効果であると考えられる。

なお、炭素蒸着量が0.29 wt%以上で破壊靱性、強度及びビッカース硬度が減少する傾向を示す原因としては、炭素蒸着量の増加に伴い、ち密化が阻害され相対密度が低下する傾向にあること、更に、(1)式の反応に必要な炭素量よりも多くの炭素が供給されたため、粒界に余剰のグラファイトが残存し、粒界の強化に寄与しなかったためであると考えられる。

4. 結 論

炭素蒸着 Si_3N_4 粉末から作製した焼結体の室温での機械的特性と微細構造の関係について検討し、以下の結論を得た。

(1) 機械的特性は炭素蒸着量0.29 wt%で最大値を示

し、強度及び破壊靱性は未蒸着に比較し約25%向上し、おのおの1250 MPa 並びに6.3 MN/m^{3/2}を示した。

(2) X線回折から、焼結中に Si_3N_4 に含まれる酸化相 SiO_2 と蒸着炭素が反応し、 β -SiCの生成が確認された。この反応はHIP相図から説明できた。

(3) β -SiC粒子により Si_3N_4 粒界が強化され、破壊形態が粒内から粒界破壊に変化、あるいは粒界破壊する際の抵抗となる。これにより破壊靱性が向上することが分かった。

付 録 日本セラミックス協会学術論文誌編集委員会よりビッカース硬度は無名数として記述するようという指摘を受けた。本研究では破壊靱性をIM法で測定したため、ビッカース硬度は無名数とすると単位の矛盾が生じるためビッカース硬度はGPaで表示した。本文中のビッカース硬度14.9 GPa及び15.2 GPaは無名数に換算すると各々1520並びに1551に相当する。

(1992年10月日本セラミックス協会第5回秋季シンポジウムで発表)

謝 辞 本研究を進めるに当たり、炭素蒸着用雰囲気炉は長岡技術科学大学創造設計工学専攻(現在、大塚化学(株))・村田宏樹氏が作製されました。ホットプレス装置の使用の便宜は防衛大学校材料物性工学教室・菅沼克昭助教授、また、炭素量測定装置の使用の便宜は三菱マテリアル(株)セメント研究所・上田尚郎氏に図って頂きました。御協力頂きました皆様に感謝致します。

文 献

- 1) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 508-22 (1973).
- 2) K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Ojima, K. Izaki and T. Kawakami, *Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, **5**, 107-12 (1989).
- 3) K. Niihara, K. Suganuma and K. Izaki, *J. Mater. Sci.*, **9**, 112-16 (1990).
- 4) G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita and K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 536-40 (1992).
- 5) 上野和夫, 樋端保夫, 窯協, **91**, 491-97 (1983).
- 6) K. Ueno, K. Sodeoka and J. Hirooka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 525-29 (1992).
- 7) 渡利広司, 石崎幸三, 河本 充, セラミックス論文誌, **96**, 127-33 (1988).
- 8) 渡利広司, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **96**, 551-55 (1988).
- 9) 渡利広司, 河本 充, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **96**, 760-67 (1988).
- 10) K. Ishizaki, *Acta Met. et Mat.*, **38**, 2059-66 (1990).
- 11) K. Watari, M. Kawamoto and K. Ishizaki, *Mater. Sci. and Eng.*, **A109**, 89-95 (1989).
- 12) 稲葉秀明, 山本敏博, 熱測定, **10**, 132-45 (1983).
- 13) 渡利広司, 関 喜章, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **97**, 174-81 (1989).
- 14) 濱崎豊弘, 石崎幸三, 金属(臨時増刊号), Vol. 47, No. 9, 79-84 (1992).
- 15) K. Niihara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 221-23 (1983).
- 16) 鮫島宗一郎, 加藤昭夫, 第25回窯業基礎討論会講演要旨集(1987) p. 21.