炭素蒸着窒化ケイ素粉末から作製した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合体の高温での機械的強度

柳井知宏^{*,**}・濱崎豊弘^{*}・石崎幸三^{*}

^{*}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

^{**}防衛庁技術研究本部第1研究所, 153 東京都目黒区中目黒 2-2-1

High Temperature Mechanical Strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Nanocomposite Prepared from Carbon Coated Si_3N_4 Powder

Tomohiro YANAI^{*,**}, Toyohiro HAMASAKI^{*} and Kozo ISHIZAKI^{*}

^{*}Department of Material Science and Engineering, Nagaoka Gijutsu-Kagaku Daigaku (Nagaoka University of Technology), 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

^{**}1st Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, 2-2-1, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153

[Received March 6, 1995; Accepted July 6, 1995]

Highly densified sintered Si_3N_4 bodies are conventionally obtained through liquid phase sintering by adding sintering aids to overcome difficulty of sintering due to the strong covalent bonding in Si_3N_4 . Sintered Si_3N_4 ceramics contain a weak grain boundary phase, which is produced from a reaction between the sintering aids and the raw Si_3N_4 powder, especially oxide phase of surface contamination on the Si_3N_4 powder. Therefore, the grain boundary phase influences mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. The present paper discusses a method to enhance mechanical properties by forming nano SiC particles in Si_3N_4 system with additives, especially in grain boundary phase. The Si_3N_4 ceramics with dispersed nano SiC particles were obtained by using a Si_3N_4 powder coated by carbon, which was obtained by thermal decomposition of methane (CH_4) gas. The nano SiC particles were formed by in-situ reaction between the oxide phase on the surface of the Si_3N_4 powder and the coated carbon. The sintered bodies were obtained by hot-pressing at 1800°C for 1h in N_2 atmosphere under 30 MPa of applied pressure. Results of mechanical property measurements showed that the bending strength and fracture toughness increased about 20-25%, and the high temperature mechanical strength was also improved by the carbon coating method. TEM observation showed that the precipitated SiC particles were dispersed in three different types of locations, i.e., in the grain boundary layer, at the Si_3N_4 - Si_3N_4 interface penetrating the grain boundary layer and inside of the Si_3N_4 grain. SiC particles dispersed at the Si_3N_4 - Si_3N_4 interface block grain boundary sliding and slow crack growth at high temperatures. For carbon coated samples, the quantity of grain boundary phase was smaller than the non-coated samples as shown by cryogenic specific heat measurements. The quantity of grain boundary phase decreases, which leads the improvement of high temperature mechanical strength also. Therefore, the high temperature strength was improved by precipitated SiC particles dispersion and decreasing the quantity of grain boundary phase.

Key-words : High temperature mechanical strength, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite, In-situ reaction, Cryogenic specific heat

1. 緒 言

窒化ケイ素セラミックス (Si_3N_4) は、難焼結性のため焼結助剤を用いて緻密体を得ている。このため Si_3N_4 焼結体中の結晶粒界には焼結助剤を主成分とする粒界ガラス相及び粒界結晶相からなる粒界相が存在する。粒界ガラス相は、高温雰囲気では軟化するため、粒界すべりやスロークラックグロウを生じ、高温特性の低下の原因となっている。

機械的特性の改善方法として SiC 粒子との複合化に関する報告がされ^{1)~5)}、特に SiC 粒子をナノサイズで分散させると室温や高温での機械的特性が著しく改善されることが報告されている⁵⁾。本研究ではナノ SiC 粒子を分散させる方法として、渡利らが報告した炭素と Si_3N_4 粉末表面の酸化不純物相との in-situ 反応による SiC 生成反応を利用した⁶⁾。その結果、室温での機械的特性は単焼結体に比べ約25%程度向上することを報告した⁷⁾。この方法では、粒界ガラス相が SiC 粒子で強化されるとともに粒界相量も in-situ 反応により減少すると考えられるので、高温特性の向上も期待できる。

高温での機械的特性を議論する場合、粒界相量及び粒界相の質、すなわち、粒界ガラス相と粒界結晶相の割合と高温強度の関係をj知することは重要である。しかし、粒界相量の評価は従来はエッチングにより腐食量を光学顕微鏡等で観察して評価する金相学的な手法に頼っているため2次元での情報しか得られず測定感度は低い。また、粒界ガラス相と粒界結晶相を区別できないので高い精度で粒界相量を評価することは不可能である。一方、濱崎らは、粒界相量をガラスが極低温下で異常比熱を示すことを利用して、比熱測定から Si_3N_4 セラミックス中の Si_3N_4 結晶と粒界ガラス相を定量化することに成功した⁸⁾。この方法では Si_3N_4 格子のデバイ温度が1100 K⁹⁾に対して粒界結晶相のデバイ温度が350 K⁸⁾と差が大きいため、粒界相中の粒界ガラス相のみならず粒界結晶相の定量化も可能である。

本報告では、炭素蒸着 Si_3N_4 粉末から作製した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合体の微細組織を透過型電子顕微鏡 (TEM)

観察するとともに、粒界相量を定量化し、高温強度との関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 炭素蒸着 Si_3N_4 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 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末（宇部興産製，SN-E10グレード，平均粒径： $0.3\ \mu\text{m}$ ，比表面積： $9\sim 13\ \text{m}^2/\text{g}$ ）を使用した。粉末表面には前報同様，メタン（ CH_4 ）ガスの熱分解を利用して炭素蒸着を行った⁷⁾。蒸着量は $0.29\ \text{mass}\%$ であり，この値は本出発原料粉末を用いたときに破壊靱性及び曲げ強度が最大値を示した条件である⁷⁾。

2.2 焼結体の作製

炭素蒸着 Si_3N_4 粉に焼結助剤として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （住友化学工業製，平均粒径： $0.4\ \mu\text{m}$ ）と Y_2O_3 （信越化学工業製，平均粒径： $0.9\ \mu\text{m}$ ）を各 $3\ \text{mol}\%$ ずつ加え，エタノールを分散媒としてポリエチレンボット中で Si_3N_4 ボールを用いて湿式ボールミルを24h 行った。乾燥後，乾式ボールミルを12h 行い粉砕・整粒し，原料粉末とした。同様の混合条件で比較用に未蒸着粉末も調製した。焼結は，ホットプレス焼結法により，焼結温度 1800°C ，焼結時間60 min，圧力30 MPa，窒素雰囲気 $0.1\ \text{MPa}$ ，昇温速度 $25\ \text{K}/\text{min}$ の条件で行った。得られた直径50 mm，厚さ約5 mm の焼結体から切断及び研削・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

特性評価は，密度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た。曲げ強度はファイナセラム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 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ の条件で室温から 1500°C までの大気中で3点曲げにより測定した。

粉末及び焼結体の構成相の同定はX線回折法で行った。焼結体中の粒界結晶相及び粒界アモルファスガラス相，並びにSiC量の定量は， $10\sim 30\ \text{K}$ での低温比熱の測定により行った。更に，焼結体の微細組織はTEMで観察した。TEM試料はイオンシンニング法により作製した。

3. 結 果

3.1 高温特性

本焼結条件で，理論密度まで緻密化した焼結体を得られた。図1に高温強度の測定結果を示す。室温強度は，炭素蒸着粉末では未蒸着粉末から得た焼結体の990 MPaに対し1250 MPaを示した。高温特性は未蒸着粉末から得た焼結体では， 800°C まではほぼ室温強度の990 MPaを保持しているが，これ以上の温度では強度が低下する傾向を示した。一方，炭素蒸着粉末から得た焼結体では室温から 1200°C まで1000 MPa以上を保持し，室温のみならず高温での機械的特性向上に本方法が有効であることが認められた。

3.2 微細組織

Fig. 1. Temperature, T , dependence of the bending strength, σ_b , for sintered Si_3N_4 ceramics prepared from non-coated and $0.29\ \text{mass}\%$ carbon coated on the raw Si_3N_4 powder.

Fig. 2. Low magnification TEM micrograph of Si_3N_4 ceramics prepared from $0.29\ \text{mass}\%$ carbon coated on the raw Si_3N_4 powder. Arrows indicate precipitated nano size SiC particles.

X線回折から，本系では焼結中のin-situ反応により $\beta\text{-SiC}$ 粒子が生成していることが確認された⁷⁾。図2に $0.29\ \text{mass}\%$ 炭素蒸着した原料粉末から作製した焼結体のTEM像を示す。生成した $\beta\text{-SiC}$ 粒子は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の粒界ガラス相及び粒内に分散している。

図3(a)に $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ 界面のTEM像を示す。この界面は紙面に対して垂直であり，粒界ガラス相に相当するコントラストは約20 nmの厚さで広がっている。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ 2粒子界面の粒界相厚さは約1~2 nmとの報告があり¹⁰⁾，図3(a)の界面はイオンシンニング中に上方の Si_3N_4 粒子が脱落し，三重点が露出した状態であると考えられる。粒界相中にin-situ反応で析出したSiC粒子を確認するために図3(a)の枠内部分を傾斜させ高分解能電子顕微鏡(HREM)観察した結果が図3(b)である。図中に示すように0.25 nmの面間隔を有する約5 nmの微結晶粒子が認められ，この面間隔は $\beta\text{-SiC}$ の(111)面に相当する。従来報告されている $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 系では出発原料に粉末を用いるためSiC粒子径は数十nm程度までしか微細化できなかったが，本系ではin-situ反応でSiC粒子が生成するため，10 nm以下のSiC粒子を粒界ガラス相中に析出・分散させることに成功した。したがって，今まで報告されているナノ複合材料の中で最も微細な第2相粒子が

Fig. 3. (a) TEM and (b) HREM micrographs of nano SiC particles dispersed in grain boundary phase. The HREM image indicates enclosed region of (a). The lattice spacing corresponds with (111) plane of β -SiC.

Fig. 4. HREM image of nano SiC particle dispersed at Si_3N_4 grain inside. The lattice spacing of SiC particle corresponds with (111) plane of β -SiC.

分散した組織を示している。

図4には Si_3N_4 粒内に分散したSiC粒子のHREM像を示す。析出した β -SiC粒子と Si_3N_4 の界面には異常なコントラストは認められず、本方法により生成したSiC粒子近傍には反応相はないものと考えられる。生成したSiC粒子は図5に示すように Si_3N_4 - Si_3N_4 2粒子界面にも分散し、 Si_3N_4 粒子は他の隣り合った Si_3N_4 粒子とSiC粒子を介して結合している。

3.3 低温比熱測定

図6に低温比熱の測定結果を示す。図中の破線は Si_3N_4 格子のデバイ温度から比熱を計算した値を示す。焼結体の低温比熱は両者とも計算値より高い比熱を示し、未蒸着粉末から作製した焼結体の方がより高い低温比熱を示している。これは焼結体中には焼結助剤を主成分とする粒界ガラス相を有し、ガラスの低温での過剰比熱によるものと考えられる。また、粒界結晶相も似たような影響を与えている。粒界結晶相のデバイ温度は350 K⁸⁾と Si_3N_4 の1100 K⁹⁾に比較して低いため低温での比熱が大きくなり計算値

Fig. 5. TEM micrographs of nano SiC particles dispersed at Si_3N_4 - Si_3N_4 interfaces through the grain boundary phases.

Fig. 6. Specific heat, C , as a function of temperature, T , for two types of Si_3N_4 ceramics. Open and solid circles represent specific heat of the hot-pressed Si_3N_4 prepared from as-received and 0.29 mass% carbon coated on the raw Si_3N_4 powders, respectively. The dashed line corresponds to calculated specific heat from Debye temperature, 1100 K, of Si_3N_4 lattice.⁶⁾

とずれを生じたものと考えられる。

4. 考 察

4.1 焼結体の構成相の定量化

図6に示した低温比熱測定結果から焼結体中の各相の割合を定量化する。図6で得られた総比熱は(1)式で表すことができる⁸⁾。

$$C_{\text{tot}} = xC_{\text{G.B.gla}} + yC_{\text{G.B.cry}} + zC_{\text{SN}} \quad (1)$$

ここで、 C_{tot} 、 $C_{\text{G.B.gla}}$ 、 $C_{\text{G.B.cry}}$ 、 C_{SN} は各々焼結体の総比熱、粒界ガラス相の比熱、粒界結晶相の比熱、 Si_3N_4 相の比熱

Table 1. The Amount of Lattice Si_3N_4 Phase, Grain Boundary Crystalline Phase, Grain Boundary Glassy Phase and Precipitated SiC Phase in Weight Fraction

phase	non-coated	carbon coated
Hard lattice phase of $D_\theta = 1100$ K	0.936 ± 0.001 (Si_3N_4)	0.956 ± 0.002 ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$)
grain boundary crystalline phase	0.010 ± 0.001	0.032 ± 0.001
grain boundary glassy phase	0.054 ± 0.001	0.012 ± 0.002

を表す. また, x, y, z は各相の割合を表す. (1)式は図6の各温度で測定した低温比熱の測定点で成り立つので連立方程式を構成することができ, この式を解くことで各相の割合を定量することができる. 実際の計算では Si_3N_4 の格子比熱はデバイ温度1100 K からデバイ理論により計算した値を用い, 粒界ガラス相及び結晶相の低温比熱は本粒界相組成から作製した模擬粒界ガラス相及び結晶相の低温比熱測定結果から得た比熱を用いた⁸⁾.

表1と図7に本系の各相の定量結果を示す. 炭素蒸着粉末から作製した焼結体中には in-situ 反応で生成した SiC 粒子を含んでいる. 低温比熱測定では Si_3N_4 のデバイ温度1100 K に対し SiC は1150 K とほぼ等しいため両者を分離することは困難であり, 定量したデバイ温度1100 K の結晶相量中には生成した SiC 相も含まれている. SiC 相は液相を形成する Si_3N_4 粉末表面の酸化不純物相と蒸着炭素との in-situ 反応で生成するため炭素蒸着粉末を使用した場合は, 液相量は減少するとともに, この反応は CO ガスの放出を伴うので焼結後の総質量は出発原料粉末の総質量より減少するはずである. 一方, Si_3N_4 相の質量は炭素蒸着の有無に関係なく不変であると仮定すれば, Si_3N_4 相量は図7の未蒸着粉末から得た焼結体の定量結果から焼結後の総質量の93.6%である. 炭素蒸着粉末の焼結前後の炭素量変化から放出した CO ガス量から総質量を計算し, 全体の93.6%が Si_3N_4 相量としてデバイ温度1100 K の結晶格子量部分の残部が生成した SiC 量となる.

表2には表1と図7の低温比熱測定結果を基に計算した SiC 相量と焼結前後の炭素量変化から計算した SiC 相量の比較を示す. 表から明らかなように低温比熱測定から定量した値と計算値は良い一致を示しており, 低温比熱測定による SiC 相の定量結果は有効であることが分かった.

次に炭素蒸着粉末から得た焼結体中の粒界結晶相が増加した原因について, 図8に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系

Fig. 7. The quantitative evaluation of two types of Si_3N_4 ceramics.

の状態図から考察する. 図中の破線で囲んだ領域はガラス化領域を示し¹¹⁾, 図中の点は本系の出発原料の組成を示す. SiC 相は焼結中の炭素と酸化ケイ素との in-situ 反応で生成するため, 粒界相を構成する成分比が未蒸着粉末の場合と異なる. そこで変化量について考える. 本系で用いた焼結助剤の Al_2O_3 と Y_2O_3 のモル比は 1:1 であるため図8中の AB 線上で実験を行ったことになる. 焼結中に in-situ 反応が生じると SiO_2 成分が減少するため粒界相成分は B 点へ向かってシフトする. 更に, Al_2O_3 の一部は Si_3N_4 格子に固溶するため AB 線は Y_2O_3 リッチ側へシフトする. したがって, 図8中に示した出発原料中の粒界相成分は矢印の方向へシフトすることになり, ガラス化領域外となり粒界相はガラスとして存在するよりも結晶相として存在しやすくなり, 図7に示した定量結果で粒界結晶相の割合が増加したことが説明できる.

Table 2. Experimental and Calculated SiC Phase Fraction in Weight. Experimental SiC Phase Fraction is Evaluated by Cryogenic Specific Heat Measurements, as Shown in Fig. 7 and Table 1. Calculated SiC Phase Fraction is Estimated by Reacted Carbon Content, which is the Difference of the Carbon Content before and after Hot-Pressing

analytical method	SiC phase fraction
evaluated by cryogenic specific heat measurements	0.018
estimated by reacted carbon content	0.022

Fig. 8. Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 ternary phase diagram. The region enclosed by the dashed line indicates glass formation compositions as reported by Makishima et al.¹¹⁾ at 1700°C. AB line indicates experimental condition before sintering, i.e., the molar ratio of Al_2O_3 and Y_2O_3 is one. The arrow indicates the direction of the composition shift of grain boundary phase after sintering.

なお、X線回折からは粒界結晶相に起因するピークをバックグラウンドから分離し特定することができず、粒界結晶相の存在及び同定はできなかった。しかし、濱崎らは低温比熱測定によりX線回折ではガラスと判断された酸化ガラス中の結晶化率を定量できることを報告している¹²⁾。したがって、X線回折で確認されなかった粒界結晶相量の炭素蒸着の有無による変化が低温比熱測定により定量化できたものと考えられる。ただし、粒界結晶相の同定については今後の検討課題である。

4.2 高温強度

Si_3N_4 セラミックスの高温での強度低下の原因は粒界ガラス相の軟化による粒界すべりやスロークラックグロウスであることが知られている。本系では、SiC粒子は粒界相、 Si_3N_4 粒内及び Si_3N_4 - Si_3N_4 二粒子界面に分散している。 Si_3N_4 粒子同士は二粒子界面に位置するSiC粒子を介して強固につながれているため、高温雰囲気下での粒界すべりが抑制される。また、図7に示した各構成相量の定量結果から、炭素蒸着粉末を焼結させSiC相が生成すると粒界相量は減少し、かつ、粒界結晶相が生成しやすくなる。したがって、炭素蒸着粉末から焼結体を作製すると高温強度の劣化の原因となる粒界ガラス相量を減じるとともにSiC粒子が Si_3N_4 - Si_3N_4 二粒子界面に析出し、粒界すべりやスロークラックグロウスの抵抗となるため高温強度が向上したと考えられる。

5. 結 論

Si_3N_4 粉末に炭素蒸着し in-situ 反応を利用して Si_3N_4 /SiC ナノ複合体を作製し、高温強度と焼結体の構成相量の関係を検討し、以下の結論を得た。

(1) 高温強度は室温強度と同様に炭素蒸着粉末を原料粉末に用いることで改善された。

(2) 生成したSiC粒子は Si_3N_4 粒界ガラス相、 Si_3N_4 - Si_3N_4 二粒子界面及び Si_3N_4 粒内に分散している。

(3) 粒界ガラス相中に生成したSiC粒中には10 nm以下の微粒子が認められ、従来報告されているナノ複合体中で最も微細な粒子を分散させることに成功した。

(4) 低温比熱測定結果から in-situ 反応で生成したSiC相量が同定できた。また、粒界ガラス相と結晶相の総和は in-situ 反応によりSiCが生成するため減少した。

(5) 炭素蒸着粉末から焼結体を作製すると in-situ 反応により液相中の SiO_2 成分が減少し、粒界相はガラスとして存在するよりも結晶相として存在しやすくなることが分かった。

(6) 粒界ガラス相量が減少するとともに、析出したSiC粒子が粒界すべりやスロークラックグロウスに対する抵抗となり高温強度が向上することが分かった。

(日本セラミックス協会1994年年会で発表)

謝 辞 本研究を進めるに当たり、防衛大学校材料物性工学教室・菅沼克昭助教授にホットプレス装置の使用の便宜を図って頂きました。ここに深く感謝致します。

文 献

- 1) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 508-22 (1973).
- 2) C. Greskovich and J. A. Plam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 597-99 (1980).
- 3) S. T. Buljan, J. G. Baldoni and M. L. Huckabee, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 347-52 (1987).
- 4) Y. Akimune, T. Ogasawara and N. Hirotsaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 463-67 (1992).
- 5) K. Niihara, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 974-82 (1991).
- 6) 渡利広司, 石崎幸三, 河本 充, セラミックス論文誌, **96**, 760-67 (1988).
- 7) 柳井知宏, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 764-68 (1993).
- 8) T. Hamasaki and K. Ishizaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1101-03 (1994).
- 9) 渡利広司, 関 喜幸, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **97**, 174-81 (1989).
- 10) I. Tanaka, H. J. Kleebe, M. K. Cinibulk, J. Bruley, D. R. Clarke and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 911-14 (1994).
- 11) A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 247-49 (1978).
- 12) 濱崎豊弘, 石崎幸三, 奥本良博, 日本セラミックス協会年會講演予稿集 (1995) p. 618.