凝集構造制御による TiN/Si₃N₄ 焼結体の機械、電気特性の最適化

秋宗淑雄・宗像文男・安藤元英・岡本祐介・広崎尚登*

日産自動車(株)材料研究所, 237 横須賀市夏島町 1

Optimization of Mechanical and Electrical Properties of TiN/Si₃N₄ Material by Agglomerates-Microstructure-Control

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

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

Microstructure of TiN/Si₃N₄ ceramics was tailored by using a cosintering process of their agglomerates, then structure-properties relations were examined by measuring mechanical property and electrical conductivity of TiN/Si₃N₄. The TiN/Si₃N₄ material using TiN and Si₃N₄ agglomerates showed duplex microstructure. This materials showed a sudden onset of electrical conduction at a lower TiN content than that of conventional composites. The duplex materials exhibited a higher fracture toughness than that of the normal composites, while other hand its strength remained at the same level of TiN. It is concluded that higher fracture toughness of duplex materials resulted from the complex fracture path at the interface between Si₃N₄ and TiN agglomerates.

[Received April 1, 1996; Accepted October 8, 1996]

Key-words : Si₃N₄, TiN, Duplex microstructure, Agglomerate, Electrical resistivity

1. はじめに

軽量で高強度なセラミックスの利用を拡大するためには、価格を低減させるとともに、セラミックスを部品に用いることで機械類の性能を飛躍的に向上させることが必要である。価格低減の方法の一つには、加工技術適用の幅を持たせることも重要であり、例えば放電加工ができるような電気伝導性を付与した素材とすることも必要である。そのため機械特性の高い窒化ケイ素に電気伝導性を付与する新材料の製造技術の研究が鋭意行われている^{1)~6)}。

一方、セラミックスの微構造を制御し高度な機械特性を得る方法では(1)ナノ複合化⁷⁾、(2)In-situ 粒成長⁸⁾、(3)短繊維強化法⁹⁾などが報告されている。特に窒化ケイ素(Si₃N₄)系では(2)の In-situ 粒成長⁸⁾による機械強度の向上を利用する製造方法が有効と考えられる。またベース材料に第2相を添加するには各相の焼結速度を合わせることが重要であり、各相のグリーン体密度を調節し Duplex-Bimodal 構造を付与する組織制御方法が実用上有力な手法であると報告されている¹⁰⁾。

Si₃N₄ の強度を維持しつつ電気伝導機能を付与するには、絶縁材料である Si₃N₄ に導電材料である窒化チタン(TiN)などの粒子を分散させる方法^{1)~5)}や、Si₃N₄ 粒子の表面を導電性粒子でコートし焼結する方法⁶⁾が知られている。前者で用いられているプロセスでは原料のマトリックス粉末に第2相の粉末を複合化した後、焼結する方法であるが、このような方法では TiN を 30 vol% から 40 vol% 程度と比較的多量に添加する必要があり、そのため比重が増加するため軽量という窒化ケイ素の良い特性が生かされなくなっている。また、後者では工程が複雑になり高コストになると考えられる。

そこで本研究では、従来は凝集体として排除されている粗大顆粒を微構造の創製に活用するプロセス技術を用い、高強度 Si₃N₄ に TiN を顆粒として添加し同時焼結させる方法をとることで、少量の添加で機能を発現させる凝集体を分散させた微構造を構築していく。同時に本材料の機械強度の評価と電気伝導機構の解析を行った。

2. 実験方法

2.1 原料及び試験片の組成

マトリックスとしては市販の Si₃N₄ 粉末(宇部興産製, E10, 平均粒子径 0.6 μm)に焼結助剤(信越化学工業製, 酸化イットリウム(Y₂O₃) 10 mass%, アルコア製アルミナ(Al₂O₃) 5 mass%)を添加し、ボールミルを用いて、24h アルコール中で粉碎混合後乾燥し顆粒とした。添加相には市販の TiN 粉末(新日本金属化学製 TiN, 平均粒子径 3 μm)に焼結助剤として前記 Y₂O₃ を 5 mass% 加えてボールミルで 24h アルコール中で粉碎混合後乾燥し顆粒とした。Si₃N₄ 顆粒及び TiN 顆粒を 250 μm 以下にふるい分けし、所定の体積比に秤量し V-ブレンダーで混合後「凝集体混合粉末」とした。比較材としては上述の Si₃N₄ 粉末及び TiN 粉末を所定の体積比になるように混合後、ボールミルで 24h アルコール中で粉碎し乾燥後「単一粒子混合粉末」とした。

2.2 焼結条件と試験片形状

焼結は窒素雰囲気(0.08 MPa)にて 1750°C で 30 min のホットプレス焼結を行った。なお形状は 40×50×5 mm であり、加圧力は 20 MPa であった。前記形状の平板より JIS 形状の試験片を作製した。

2.3 微構造観察と特性評価

粒子群微構造についての評価は試料をダイヤモンド粒子(0.25 μm)で研磨した後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)及び電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)にて行った。強度試験は JIS による 4 点曲げ試験方法を用い、破壊靱性試験は JIS による SEPB 方法を用いて破壊靱性値を求めた。ここで、曲げ試験の破壊方向はホットプレス軸に平行であり、靱性試験の破壊方向はホットプレス軸に垂直方向である。電気伝導度は体積抵抗率(JIS H0505)として 3×4×40 mm の JIS 曲げ試験片を用いてホットプレス軸に直角方向の抵抗値の逆数として求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 凝集構造制御材料の微構造

図 1 A~C に「凝集構造制御材料」の微構造の光学顕微鏡写

Fig. 1. Optical micrograph of agglomerates-microstructure-controlled microstructure.
(A) TiN=13.3 vol%, (B) TiN=20.9 vol%, (C) TiN=29.1 vol%, Arrow : TiN

真を、図2に「単一粒子混合材料」の光学顕微鏡写真を示した。図1Aの微構造はTiN顆粒が13.3 vol%含有した構造であり直径100 μmから500 μmのSi₃N₄顆粒とTiN顆粒を接続する直径数十μmの小TiN顆粒とTiN単一粒子からなるネットワ

Fig. 2. Optical micrograph of composite microstructure.
(TiN=29.1 vol%)

ク (TiN ネットワーク) が構築されている。同様に、図1Bは20.9 vol%の場合である。ここでもマトリックスのSi₃N₄顆粒境界にあるTiN顆粒周辺にも数十μmのTiN単一粒子もしくは顆粒が分散し、マトリックスのSi₃N₄顆粒とTiN顆粒及びSi₃N₄顆粒周囲に薄いTiNネットワークが配合された微構造となっていることが確認され、TiN粒子が連結されていると推測される。図1Cも同様に29.1 vol%の場合であり、TiNのネットワークがより多く形成されている。図2では29.1 vol%の単一粒子混合材料の場合であり、TiN粒子が単独もしくは複数個が連結状態で分散していると推測されるが、光学顕微鏡だけでは組織の特定は困難である。

そこで、EPMAにより20.9 vol%の「凝集構造制御材料」のSiとTiの元素分析を行い、顆粒構成元素の存在位置の確認を行った (図3)。ここでも、TiN顆粒が連結された様子が確認でき、光学顕微鏡観察の結果と併せて前述のTiN顆粒をふくむTiNネットワークによる連結微構造組織が形成されている。一方の「単一粒子混合材料」では、粒子間の連結を確認するに

Fig. 3. Elements analysis of agglomerates-microstructure-controlled materials by EPMA (TiN=20.9 vol%).
(A : SEM, B : Ti element, C : Si element, D : Ti and Si composed photograph)

Fig. 4. Schematic of the microstructure of agglomerates-microstructure-controlled material.

はいたらず、電気抵抗率の測定による確認が必要である。結晶相構成を X 線回折でみると、主結晶相は β -Si₃N₄ と TiN であり、文献¹⁾に記載の Y₂TiO₅ は確認できなかったので助剤の酸化物や酸素は粒子内に固溶しているか界面に薄いガラス相として存在していると考えられる。図 4 には上記結果から考えられる TiN-Si₃N₄ 系「凝集構造制御材料」の微構造について模式図で示した。

3.2 凝集構造制御材料の電気伝導度

(1) セラミックスの導電理論

絶縁材料に導電材料が混合した材料での導電理論は(1)実効媒質理論¹¹⁾と(2)パーコレーション理論^{12)~14)}が報告されている。前者では Landauer が報告した理論であり 2 種の導電率の異なる物質の混合系の導電率は次の式で表されることが報告されている。

$$\sigma_m = [(3X_1 - 1)\sigma_1 + (3X_2 - 1)\sigma_2 + \{(3X_1 - 1)\sigma_1 + (3X_2 - 1)\sigma_2\}^2 + 8\sigma_1\sigma_2]^{1/2} / 4 \quad (1)$$

ここで、 σ_m は複合材料の導電率、 σ_1 はマトリックスの導電率、 σ_2 は添加粒子の導電率、 X_1 はマトリックスの体積率、 X_2 は添加粒子の体積率である。

(2) のパーコレーション理論では導電粒子がマトリックス中で接続したときに電気が流れるとした考え方で、多くのモデルが計算されている。例えば、Dean と Bird¹²⁾ はモンテカルロ法による数値計算で、同一粒径の 3 次元のサイトパーコレーションの場合の導通の得られる臨界体積率 (V_c) は単純立方 (SC) で 0.312、体心立方 (BCC) で 0.248、面心立方 (FCC) で 0.200 となることを報告した。一方、Shante と Kirkpatrick¹³⁾ は self-avoiding walk の概念を導入し単純立方の場合の臨界体積を 0.29 であると報告している。Kirkpatrick¹⁴⁾ は 3 種のモデル (1: bond percolation, 2: site percolation, 3: correlated bond percolation) についてモンテカルロ法による数値計算で V_c を求め、3 次元の bond percolation で単純立方の場合の臨界体積を 0.25 であると報告した。Malliaris と Turner¹⁵⁾ はポリマーに金属粒子を添加する実験的手法で添加系の粒子の直径が異なる場合に臨界体積率が変化することも報告しており、微構造モデルに大きく依存することを示している。

(2) 凝集構造制御材料の電気伝導度

電気抵抗を測定した結果を図 5 に示した。測定結果は JIS による端子法のため絶対値では精度の限界があるものの、相対値の比較は可能であると考えられる。まず、「凝集構造制御材料」では 20.9 vol% で抵抗率が大きく低下し導通が起きている

Fig. 5. Electrical resistivities of two types of materials and theoretical value.

ことが確認された。「単一粒子混合材料」では 38 vol% で抵抗値が低下するため 38 vol% 以上では、接触している TiN 粒子が増加していると考えられる。実効媒質理論による値を(1)式で計算し併記したが「単一粒子混合材料」ではその結果とほぼ一致するため前記抵抗値変化を説明できると考えられる。

一方の「凝集構造制御材料」については、Dean と Bird¹²⁾ によるパーコレーションの臨界点 ($V_c = 0.209$) とすると FCC もしくは SC 充填の場合のパーコレーションの結果と良く一致するため TiN 顆粒が FCC もしくは SC に充填して接触したものと考えられるが、図 1 の微構造からは顆粒粒界に TiN 微小顆粒が偏析し網目状の TiN ネットワークが形成されたために TiN 粒子の接触が起き、 V_c が小さくなったものと考えられる。図 1 と図 3 に示した微構造形態からは後者であり、このモデルで現象をよく説明できる。このような粒度分布を持った顆粒が粗大な絶縁体顆粒粒界に配置しネットワークを形成することによるパーコレーションモデルを検討していく必要がある。

この結果からは添加粒子の粒径により抵抗率が変化することを意味しており、単一粒子の複合化¹¹⁾でなくとも粒子形状やサイズを制御した粒子集合体であれば導電機能に貢献できることを示したものである。

3.3 凝集構造制御材料の機械的特性

曲げ強度を図 6 に示した。強度は「単一粒子混合材料」では 20.9 vol% で 1100 MPa でありマトリックスの 1000 MPa と比べて複合化効果が現れており、文献記載の強度における増加傾向^{1),2)}を示している。一方の「凝集構造制御材料」では 6.6

Fig. 6. Bending strength of two types of materials.

vol%以上の添加で350 MPa程度で、TiN 単独の焼結体の強度水準と同じであり TiN 顆粒もしくは TiN と Si_3N_4 界面が破壊起点となっていると推定される。見掛けの破壊靱性値 (図7) は逆の結果であり、「単一粒子混合材料」ではマトリックスの $5.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ から若干増加を示しており、文献1)記載の傾向を示した。一方、「凝集構造制御材料」では TiN 顆粒が38 vol% 添加材料で $9.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を示し高強化素材となっているので凝集構造制御焼結体による破壊経路が極めて複雑になり高靱性となっていることが予測される。

SEPB 法による破壊靱性測定後の試験片について破壊面の SEM 観察を行った。その結果は図8A~Cに示したとおりであるが、顆粒の体積比が29.1%までは破壊経路が Si_3N_4 の破壊経路に依存しており破面が Si_3N_4 単独の場合よりクラックの偏向がみられるものの (図8A), 相対的にフラットで靱性値の増加もわずかである。一方、顆粒比が38 vol%では破壊経路が Si_3N_4 顆粒間となり数百 μm の周期でマクロな偏向を起こしていることが確認された (図8B)。 Si_3N_4 顆粒と TiN 顆粒の界面は強固に接合されていると予想されるので、破壊靱性値への寄与度は TiN 顆粒- Si_3N_4 顆粒界面の熱膨張率差による残留応力に起因するマクロなクラックディフレクション機構¹⁶⁾と個々の粒子周囲で発生するミクロなグレインブリッジング機構^{17)~20)}が同時に作用している (図8C) と推定される。

本実験で用いた SEPB 法を適用した場合には初期亀裂と顆粒径の大小が重要となり、添加顆粒が大きな顆粒 (数百 μm) として働か又は個々の粒子 (数 μm) として働かが靱性値の大小を決めるものである。したがって、SEPB 法による破壊靱性値の測定だけでは破壊機構を考えるには不十分で、このような Duplex 微構造を有する材料については、 R カープの測定による詳細な機械特性評価が必要であり、今後の研究課題である。

Fig. 7. Fracture toughness by SEPB method of two types of materials.

Fig. 8. SEM of fractured surfaces of agglomerates-microstructure-controlled materials. ((A) TiN=13.3 vol%, (B) TiN=38 vol%, (C) TiN=38 vol%)

4. まとめ

本研究の結果をまとめると、次のように整理される。

(1) Si_3N_4 に TiN 球状顆粒を混合した「凝集構造制御材料」では密な不均一組織が構築され、電気伝導度の測定から「単一粒子混合材料」より少ない添加量で顆粒同士の接触が確認され、 Si_3N_4 と TiN 顆粒及び TiN 顆粒チャンネルからなる微構造によるものと推定された。

(2) 「凝集構造制御材料」の強度は添加した TiN 焼結体の強度とほとんど同じであったが、SEPB 法による靱性値では約 1.5 倍の値となり、SEM 観察でも破壊経路がかなり複雑になっていることが確認された。しかし、破壊靱性値については R カープの測定などにより Duplex 組織を正確に評価する技術の開発が必要である。

謝 辞 本研究は工業技術院産業科学技術開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、NEDO の委託を受けて行われたものである。

文 献

- 1) A. Bellosi, S. Guicciardi and A. Tampieri, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 83-89 (1992).
- 2) 安富義幸, 中村浩介, 祖父江昌久, 久保 裕, セラミックス論文誌, **97**, 148-54 (1989).
- 3) 森山 実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 279-84 (1993).
- 4) 森山 実, 鎌田喜一郎, 小林義一, セラミックス論文誌, **99**, 286-91 (1991).
- 5) 高橋 研, 神保龍太郎, 松下安男, 小杉哲夫, 窯協, **94**, 214-18 (1986).
- 6) 山田幸良, 表面技術, **45**, 365-71 (1994).
- 7) K. Niihara, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 974-82 (1991).
- 8) 川島 健, 岡本寛己, 山本秀治, 北村 昭, セラミックス論文誌, **99**, 320-23 (1991).
- 9) K. M. Prewoand and J. J. Brenna, *J. Mater. Sci.*, **15**, 463-68 (1980).
- 10) M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Miller, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1715-28 (1992).
- 11) R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **22**, 779-84 (1952).
- 12) P. Dean and N. F. Bird, Math Divisional Rep., May, 61 of the National Physical Lab., Teddington, Middlesex, England (1966).
- 13) V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, *Adv. Phys.*, **20**, 325 (1971).
- 14) S. Kirkpatrick, *Reviews of Modern Physics*, **45**, 574-88 (1973).
- 15) A. Malliaris and D. T. Turner, *J. Appl. Phys.*, **42**, 614-18 (1971).
- 16) K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **31**, 565-76 (1983).
- 17) N. P. Padture, S. J. Bennison and H. M. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2312-20 (1993).
- 18) P. L. Swanson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 279-89 (1987).
- 19) P. Chantikul, S. J. Bennison and B. R. Dawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2419-27 (1990).
- 20) J. Bennison and B. R. Lawn, *Acta Metall.*, **37**, 2659-71 (1989).