Si-TiC-TiO₂ 混合粉末より作製した Si₃N₄-TiN 複合セラミックスの微構造宮田素之[†]・沢井裕一・安富義幸^{*}

(株)日立製作所日立研究所, 319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1

^{*}(財)ファインセラミックスセンター, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1Microstructure of Si₃N₄-TiN Ceramics Prepared from Si, TiC and TiO₂ Mixed PowderMotoyuki MIYATA,[†] Yuichi SAWAI and Yoshiyuki YASUTOMI^{*}

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Oomika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1292

^{*}Japan Fine Ceramic Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

Si₃N₄-TiN ceramics prepared from Si, TiC and TiO₂ mixed powder compacts were investigated. Si₃N₄ matrix and TiN particles were formed during the sintering process of the ceramics. TiN particles about 100 nm in diameter were dispersed within β -Si₃N₄ matrix particles. Yttrium which originated from the sintering aid (Y₂O₃) was detected at Si₃N₄ matrix/TiN particle boundary, when the TiN particles were intragranularly located. It is suggested that the TiN particles were incorporated in the Si₃N₄ during the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation or grain growth of the Si₃N₄ grains.

[Received October 25, 1999; Accepted February 16, 2000]

Key-words: Si₃N₄, TiN, TiO₂, TiC, Ceramics, Composite, Microstructure

1. 緒言

Si₃N₄ マトリックスにナノサイズの微細な粒子を分散させたナノ複合材では機械的特性や高温強度が向上することが報告されている^{1)~3)}。このナノ複合材の作製方法として、出発原料にナノサイズの微細な粒子を用いる方法³⁾や、焼結過程に微細な分散粒子を in-situ 生成分散する方法^{1), 2)}などが報告されている。著者らは複数の原料粉末を互いに又は雰囲気ガスなどと反応させて、焼結過程にマトリックスや第2相物質を in-situ 生成複合化する方法に関して検討を進めている^{4)~7)}。その一環として、既報⁴⁾では、Si-TiC-TiO₂ 混合粉末を出発原料とし、Si₃N₄ マトリックスと TiN 分散粒子を焼結過程に in-situ 生成分散した Si₃N₄-TiN 複合セラミックスについて、主にその機械的特性に関して検討を行った。その結果、原料粉末の粒径に比べ微細な TiN 粒子が生成分散しており、またははじめから TiN 粒子を混合して作製した比較材に比べて機械的特性が優れていることを報告した。以下では透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、この複合セラミックスの TiN 粒子近傍の微構造観察を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 焼結体作製方法

焼結体の作製方法は既報⁴⁾と同様である。焼結体中の TiN 量が 20 vol% になるように混合した Si, TiC, TiO₂ 原料粉末に、焼結助剤として Al₂O₃ (高純度化学研究所製, 99.9%), Y₂O₃ (高純度化学研究所製, 99.9%) を Si に対しておのおの 5 mass% ずつ混合した。この混合粉末より直径 60 mm, 高さ約 10 mm の成形体を作製した。この成形体を Ar 中, 500°C まで昇温して脱バインダーを行った後, N₂ 中, 1350°C まで加熱する窒化処理を行い窒化体を得た。更にこの窒化体を N₂ 中,

1800°C にてホットプレス処理を行い焼結体を得た。

2.2 構成相同定, 微構造観察方法

窒化体の一部を Si₃N₄ 製の乳鉢, 乳棒を用いて粉碎して, 粉末 X 線回折で構成相の同定を行った。用いた X 線回折装置は理学電機製ロータフレックス RU-200 である。焼結体研磨面を溶融 NaOH でエッチング処理 (350°C, 10~20 s) した後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) にて TiN 粒子の分散状態を観察した。また, 焼結体の TEM 観察から TiN 粒子近傍の微構造観察を行った。用いた SEM は日立製作所製, S-4200, TEM は日立製作所製, HF-2000 である。TEM 観察でのエネルギー分散型 X 線分光 (EDX), 電子線エネルギー損失分光 (EELS) の分析領域は ϕ 1 nm である。

3. 結果と考察

3.1 TiN 粒子の分散形態

図 1 に N₂ 中, 1350°C で窒化処理後の窒化体の粉末 X 線回折結果を示す。窒化体は α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ 及び TiN より構成されており, この窒化処理段階で TiC, TiO₂ が窒化して TiN 粒子を生成している。なお, 焼結体も窒化体と同じ結晶相より構成されていた⁴⁾。図 2 に焼結体の研磨面の SEM 像を示す。図中 a, b で示す比較的白く見える粒子が TiN 粒子である⁴⁾。数百 nm 程度の比較的微細な TiN 粒子は Si₃N₄ マトリックス粒内に, 1~2 μ m 程度の比較的大きな TiN 粒子は Si₃N₄ マトリックス粒子間に分散していた。

Fig. 1. Result of X-ray diffraction of the Si+TiC+TiO₂ mixed powder compacts after heat treatment at 1350°C in N₂.

[†] 現在: ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所, 463-8687 名古屋市守山区下志段味字穴ヶ洞 2268-1

志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター内

Now with: Synergy Ceramics Laboratory, Fine Ceramics Research Association, Shidami Human Science Park, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi 463-8687

Fig. 2. SEM micrograph of etched surface of the Si + TiC + TiO₂ mixed powder compacts after hot-pressing at 1800°C.

3.2 Si₃N₄ マトリックス粒内に分散した TiN 粒子近傍の分析

図 3 に β -Si₃N₄ マトリックス粒子の粒内に分散した TiN 粒子と Si₃N₄ マトリックスとの粒界部の TEM 像と EDX 分析結果を示す。(a)にて矢印で示した粒界(図中 G. B. と表記)より左側が Si₃N₄ マトリックス, 右側が TiN 粒子であり, 粒界には幅約 2 nm の非晶質相の存在が認められた。(a)にて a~g で示した各分析点での Al と Y の定量分析結果を(b)に示す。TiN 粒子及び Si₃N₄ マトリックスからは焼結助剤として添加した Y₂O₃ に由来する Y はほとんど検出されていないのに対して, 粒界では 7 mass% と粒界に Y が偏在していることを示している。また Y₂O₃ とともに焼結助剤として添加した Al₂O₃ に由来する Al 量は TiN 粒子では検出されず, Si₃N₄ マトリックスで 4 mass%, 粒界では 5 mass% であり, Y ほど大きな違いは見られない。

図 4 に β -Si₃N₄ マトリックス粒子同士の粒界の TEM-EDX 分析結果を示す。(b)は(a)にて a~c で示した分析点での Al と Y の定量分析結果である。(a)の TEM 像からは粒界相の有無は明瞭ではないが, (b)に示すように, Si₃N₄ マトリックスからは焼結助剤として添加した Y₂O₃ に由来する Y は 0~2 mass% 程度しか検出されていないのに対して, 粒界では 12 mass% と粒界に Y が偏在していることを示している。また Y₂O₃ とともに焼結助剤として添加した Al₂O₃ に由来する Al 量は Si₃N₄ マトリックスで 4 mass%, 粒界では 5 mass% であり, Y ほど大きな違いは見られない。

このように本材では Si₃N₄ マトリックス粒内に分散した TiN 粒子と Si₃N₄ マトリックスとの粒界に焼結助剤 Y₂O₃ に由来する Y の偏在が観察された。なお, 本材と同種同量の焼結助剤を添加した前報⁵⁾のナノ SiC 粒子複合材の場合も, Si₃N₄ マトリックス粒内に分散した SiC 粒子と Si₃N₄ マトリックスとの粒界にて同様の結果が観察されていた。これまで報告されている

Fig. 3. TEM micrograph and results of EDX analysis of the Si + TiC + TiO₂ mixed powder compacts after hot-pressing at 1800°C. (a) TEM micrograph, (b) amount of Al and Y at the circles a-g in (a).

ナノ複合材^{2),8)}ではこのような粒界相は観察されていない。この差が出発原料や焼結条件などのいずれに起因するかについては不明であり, 今後更に検討を進めることが必要である。

前報⁵⁾のナノ SiC 粒子複合材の場合, SiC 粒子は Si の窒化処理段階以前の Ar 中, 1350°C の熱処理段階で生成したことから, SiC 粒子はそれ以降の Si₃N₄ マトリックスの生成, 相転移, 粒成長などの際にマトリックス粒内に取り込まれたと考えられた。これに対して, 本材の場合, 図 1 に示したように TiN 粒子は N₂ 中, 1350°C の窒化処理段階で生成しており, この窒化処理段階では Si の窒化による Si₃N₄ マトリックスの生成も起きているため, TiN 粒子が Si₃N₄ マトリックス粒内に分散した段階は前報⁵⁾ほど明白ではない。ただ, 既報⁴⁾にも記したように, 本材は TiN 粒子を分散していない Si₃N₄ 材や TiN 粒子を混合分散させた比較材に比べて, Si₃N₄ マトリックス粒子の粒径が微細化していた。これは Si₃N₄ マトリックス粒子の粒成長の際に粒子間に存在した TiN 粒子が粒成長を抑制したためであり, 本材は比較材に比べて TiN 粒子が微細化していたため, 体積割合が同じであれば TiN 粒子の個数が増えることにより, 比較材に比べ Si₃N₄ マトリックス粒子の粒成長を抑制したと考えられる。図 2 に示したように, 比較的粗大な TiN 粒子は Si₃N₄ マトリックス粒子間に, 微細な TiN 粒子は粒子内に分散しており, 微細な TiN 粒子はこの Si₃N₄ マトリックス粒子の粒成長の際に粒内に取り込まれたことが考えられる⁹⁾。また, Si₃N₄ の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移は焼結助剤構成元素からなる液相を介して進行するが, 本材のように Si₃N₄ マトリックス粒内に分散した TiN 粒子と Si₃N₄ マトリックスとの粒界に,

Fig. 4. TEM micrograph and results of EDX analysis of the Si + TiC + TiO₂ mixed powder compacts after hot-pressing at 1800°C. (a) TEM micrograph, (b) amount of Al and Y at the circles a-c in (a).

Si₃N₄ マトリックス粒子間の粒界と同種同程度の焼結助剤に由来する元素が検出されたことから、この Si₃N₄ の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移の際に、表面に焼結助剤構成元素からなる液相に覆われた TiN 粒子が再析出の核の役割を果たして TiN 粒子の周りに β -Si₃N₄ が析出し、その結果 Si₃N₄ マトリックス粒内に TiN 粒子

が分散したことも考えられる。

4. 結 言

Si と TiC, TiO₂ の混合粉末成形体から焼結過程に Si₃N₄ マトリックスと TiN 分散粒子を生成複合化した Si₃N₄-TiN 複合セラミックスの微構造観察を行い、以下の結果を得た。

(1) 数百 nm 程度の比較的微細な TiN 粒子は Si₃N₄ マトリックス粒子の粒に、数 μ m 程度の比較的大きな TiN 粒子は Si₃N₄ マトリックス粒子の粒間に分散していた。

(2) Si₃N₄ マトリックス粒子の粒内に分散している TiN 粒子と Si₃N₄ マトリックスとの粒界には Si₃N₄ 粒子同士の粒界と同様に、焼結助剤として添加した Y₂O₃ に由来する Y が偏析していた。

(3) TiN 粒子は Si₃N₄ マトリックス粒子の相転移又は粒成長の際に粒内に取り込まれたと考えられる。

謝 辞 本研究は通産省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、ファ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、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) K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Suganuma, K. Izaki and T. Kawakami, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **36**, 243-46 (1989) [in Japanese].
- 2) T. Yanai, T. Hamasaki and K. Ishizaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1017-21 (1995) [in Japanese].
- 3) Y. Ukyo, T. Kandori and S. Wada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1430-31 (1993).
- 4) M. Miyata, Y. Yasutomi, Y. Sawai and T. Kanai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 761-67 (1997) [in Japanese].
- 5) M. Miyata, Y. Sawai, Y. Yasutomi and T. Kanai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 815-19 (1998) [in Japanese].
- 6) Y. Yasutomi, Y. Sawai and M. Miyata, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 664-69 (1997) [in Japanese].
- 7) Y. Sawai, M. Miyata, A. Chiba, Y. Yasutomi and T. Kanai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 734-37 (1998) [in Japanese].
- 8) K. Niihara, K. Suganuma, A. Nakahira and K. Izaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 598-99 (1990).
- 9) K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **99**, 974-82 (1991).