論文

Si₃N₄ 結合 SiC セラミックスの微構造及び焼結機構の解析

安 富 義 幸・祖父江昌久・S. Shinozaki*・J. Hansas*

((株)日立製作所日立研究所, 312 茨城県勝田市堀口 832-2

(* Scientific Research Laboratories, Ford Motor Company, Dearborn Michigan, 48121 U. S. A.)

Analyses of Microstructure and Sintering Mechanism of Si₃N₄-Bonded SiC Ceramics

Yoshiyuki YASUTOMI, Masahisa SOBUE, S. SHINOZAKI* and J. HANGAS*

(Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 832-2, Horiguchi, Katsuta-shi, Ibaraki 312)

(* Scientific Research Laboratories, Ford Motor Company, Dearborn Michigan, 48121 U. S. A.)

The sintering mechanism of Si₃N₄-bonded SiC ceramics produced by sintering compacts of powder mixtures of SiC and Si in a nitrogen atmosphere is discussed based on the microstructural analyses by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). SEM observations showed that amorphous whiskers and fine Si₃N₄ grains grew on the SiC particles surfaces at the initial stage of sintering, and that amorphous whiskers disappeared to form fine Si₃N₄ grains when heated to the final sintering temperature of 1350°C. TEM observations showed that Si₃N₄ grains grew epitaxially on the SiC lattice and no foreign elements such as oxygen were detected at the SiC-Si₃N₄ interface, and that grain growth of Si₃N₄ seems to be suppressed by the presence of oxygen.

[Received September 14, 1989; Accepted January 25, 1990]

Key-words : Silicon nitride bonded silicon carbide, Reaction-bonding, Near-net-shape, No-shrinkage, Epitaxial growth, SEM, TEM, EELS

1. 緒 言

後加工のいらぬ構造用セラミックス部品の製造技術開発を目的として、焼結収縮を極めて小さくできる“ニアネットシェイプセラミックス”の研究に取り組み、これまでに焼結時寸法変化率 0.13%, 曲げ強度 350 MPa を有する Si₃N₄ 結合 SiC セラミックスを開発している^{1), 2)}。

セラミックスの強度は、一般に結晶粒の形状、大きさ、粒界構造、気孔の量、大きさなどにより支配される。Si₃N₄ 結合 SiC セラミックスでは、特に SiC と Si₃N₄ の結合様式、あるいは界面構造の影響が大きいと考えられる。Si₃N₄/SiC 複合材の微構造解析に関しては、ホットプレス材やポリカルボシランから生成した Si₃N₄/SiC の粒界について分析された例はあるが^{3), 4)}、反応結合法による Si₃N₄/SiC 複合材についての分析はほとんどなされていない⁵⁾。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び電子エネルギー損失スペクトル解析装置 (EELS, 軽元素 C, N, O の分析が可能) を用いて、微構造解析を行い、焼結機構を検討した。

2. 実 験

2.1 試料の作製方法

図 1 に、Si₃N₄ 結合 SiC セラミックスの製造工程を示す。以下にその内容につき簡単に述べる。本実験で使用した原料粉末の SEM 観察写真を図 2 に示す。金属 Si 粉末には、粒度分布の広い平均粒径 0.9 μm の微粉末を用いた。SiC 粒子は、平均粒径約 16 μm の α-SiC 破砕

Fig. 1. Production process of Si₃N₄-bonded SiC.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of Si and SiC powders.

粉末である。

まず、Si 及び SiC 粉末を、60 : 40 wt% の配合比でポットミル容器にメタノール及び Si₃N₄ ボールとともに入れ、24 時間混合した。次にこの混合物を室温で乾燥後、成形バインダーとしてポリエチレン系の熱可塑性樹脂を添加し、加圧ニーダを用いて 5 時間混練した。バインダーの添加量は 19.4 vol% とした。次に、得られた混練物を冷却したのち、破碎機を用いて 10 メッシュ以下に粉碎した。粉碎した成形原料約 50 g を、140°C に加熱した金型内で 98 MPa の圧力でプレス成形し、直径 40 mm、厚さ約 10 mm の成形体を作製した。次に脱脂炉を用いて、Ar 雰囲気中で成形体中の樹脂分を除去（脱脂）した後、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を使用して、酸素濃度 5 ppm 以下の窒素ガス雰囲気中で焼結した。この際、

炉内は油拡散ポンプを用いて 5.1 mPa [5×10^{-4} Torr] に減圧した後、窒素ガスを導入して、炉内圧力を 0.88 MPa の加圧雰囲気とした。

SEM 及び TEM 観察用として、1100°C で 5 時間加熱した焼成途中の試料、及び、最終加熱温度 1350°C で 5 時間加熱した試料の 2 種類を準備した。

Table 1. Properties of Si₃N₄ bonded SiC ceramics.

Item	Measurement Condition	Value
Dimensional change in sintering stage (%)	Green body → Sintered body	0.13
Density (Mg/m ³)	RT	2.81
Crystal structure of sintered body (%)	X-ray diffractometry	α -SiC : 33 α -Si ₃ N ₄ : 50 β -Si ₃ N ₄ : 17
Volume fraction of pore (%)	RT	12
Thermal expansion coefficient (°C ⁻¹)	RT–900°C	2.9×10^{-6}
Thermal diffusivity (m ² /s)	Laser flash method	9.77×10^{-6}
Bending strength (Max.) (MPa)	RT 1200°C	350 350
Weibull modulus	Least squares method	13.8
Young's modulus (GPa)	Supersonic wave method	172
Poisson's ratio		0.20
Vickers hardness (MPa)	Hv (50kg/30s)	9330
Oxidation weight gain (kg/m ²)	1200°C 100h in air	5.2×10^{-4}

Fig. 3. Optical micrograph of polished surface of sintered body.

Fig. 4. Scanning electron micrographs of fracture surface of partially sintered body (at 1100°C for 5 hours).

Fig. 5. Higher magnification images taken at A, B and C marked in Fig. 4.

2.2 試料の分析方法

得られた各試料の破面について、カーボン蒸着後、高分解能 SEN (日立製作所製, S-900) により粒界部分を観察した。

また試料を、TEM 観察用に薄片に研磨し、カーボン蒸着を行ったのち、日立製作所製 H-800 (200 kV)、Siemens 製 102 EM (125 kV) 及び日本電子製 2000 FX (200 kV) を用いて微構造観察を行った。2000 FX は、Gatan 製 EELS (電子エネルギー損失スペクトル) 付のものを利用した。

3. 結果と考察

3.1 α -SiC 粒子表面での窒化物生成過程

最終温度 1350°C まで加熱処理して得られた Si_3N_4 結

合 SiC セラミックスの光学顕微鏡写真を図 3、特性値を表 1 に示す。図 3 で白く大きな粒子が α -SiC、黒い部分が気孔、そのほかの部分が Si_3N_4 である。気孔は 20 μm 程度以下と小さく、比較的均一に分散している。このため気孔率が 12% 程度ある割には、高い曲げ強度が得られている。

本開発材の焼結は、Si の窒化反応により進行することから、SiC 粒子表面上への Si_3N_4 の付着、成長という過程を経ていると考えられる。そこで、 α -SiC 粒子表面での反応生成物の成長過程を、高分解能 SEM で観察した。その結果を図 4 から図 7 に示す。

図 4 及び図 5 は 1100°C で 5 時間保持した焼成途中の試料破面の微構造を示す。図 5 は、図 4 の SiC 粒子表面 A、B 及び C 部の拡大 SEM 写真である。図 5 の A 及

Fig. 6. Scanning electron micrographs of fracture surface of sintered body (at 1350°C for 5 hours).

Fig. 7. Higher magnification images taken at A and B marked in Fig. 6.

びBより、窒化初期段階において、 α -SiC 表面にウイスキー状の反応生成物が生成、付着していることが分かる。また図5のCより α -SiC 表面に微粒の Si₃N₄ 結晶が成長している部分もあることが分かる。

図6及び図7は、最終温度 1350°C まで加熱した後の、試料破面の α -SiC と Si₃N₄ の界面近傍の状況を示す。図7は図6の SiC 粒子表面A及びB部の拡大 SEM 写真である。これより最終的には、図5のような α -SiC

粒子の表面に生成したウイスキー状の反応生成物が Si₃N₄ の微粒結晶に変化し、気孔を埋めている様子が見られる。

次に、図5の SEM 写真で見られたウイスキー状の反応生成物について分析を行った。その TEM 写真、電子線回折及び Windowless detector EDS 分析結果を図8に示す。TEM 写真の矢印部分について電子線回折分析した結果、アモルファスであることが分かった。また、

Fig. 8. Typical field transmission electron microscopy, microdiffraction pattern and windowless electron dispersive spectroscopy showing amorphous whiskers on the SiC particle in a partially sintered body (at 1100°C for 5 hours).

EDS 分析の結果, Si, O あるいは Si, O, N が存在することが分かった. これより, 1100°C で 5 時間窒化処理した試料で観察されたウイスキーは, Si から生成したアモルファスの Si-O 及び Si-N-O ウイスキーであることが確認された. このようなアモルファスの Si-O 及び Si-N-O ウイスキーが生成する理由としては, 雰囲気中の酸素及び Si あるいは SiC 粒子表面の酸化膜との反応が考えられる. また, 図 5 の C 部の SEM 写真で見られたように, 所々に Si_3N_4 結晶が一部生成していることも電子線回折により確認された.

3.2 α -SiC 粒子と Si_3N_4 粒子の界面結晶構造

次に最終温度 1350°C まで加熱した後の試料について分析した結果を示す. 粒界近傍の TEM 像を図 9 に, また粒界近傍の EELS 分析結果を図 10 に示す. EELS の測定領域は, 5~10 nm である. 図 9 より α -SiC 粒子表面に β - Si_3N_4 の結晶が, ある角度 (約 25 度) を持って, 整合しながら成長していることが分かる. これは, Si_3N_4 が SiC 上にエピタキシャル成長していることを示している. また図 10 の EELS 分析結果で, 粒界部に酸素のピークが確認されないことから, 窒化初期段階で生成したアモルファスの Si-O 及び Si-N-O ウイスキーが SiC 表面には残存せず, α -SiC と Si_3N_4 の界面には酸化物が介在しないことが確認された. この材料は, 1200°C の高温でも強度が低下しないことが分かっているが, これは粒界に酸化物が存在しないためと考えられる.

図 9 では, α -SiC 粒子内の格子が界面にほぼ垂直な場合に, Si_3N_4 が SiC の格子に対してある角度 (約 25 度) を持って成長していることが観察された. そこで次に,

α -SiC 粒子の格子が界面に対して平行の場合に Si_3N_4 がどのように成長しているかを調べるため, α -SiC 粒子内の格子が Si_3N_4 結晶面に対して平行な個所の視野を探し, 観察を行った. その TEM 写真を図 11 に示す. これより, α -SiC 粒子内の格子が Si_3N_4 結晶面に対して平行な個所の部分においても, α - Si_3N_4 が同様に成長していることが分かる. そして, α -SiC 粒子の段差に合わせ

Fig. 9. High resolution TEM image showing interface of SiC and Si_3N_4 in fully sintered body (at 1350°C for 5 hours).

① SiC

② interface area

③ Si₃N₄

Fig. 10. Electron energy-loss spectroscopy of the vicinity of SiC/Si₃N₄ interface (symbols ①, ② and ③ indicate measuring points marked in Fig. 9).

て、 α -Si₃N₄ の成長方向が異なっていることが認められ、このことから、Si₃N₄ の成長が SiC の格子に拘束されていることが分かる。

また図 12 に、 α -SiC と Si₃N₄ の粒界面の電子線回折像及び解析結果を示す^{6), 7)}。この電子線回折像より、6 H-SiC と Si₃N₄ 以外の生成物が存在しないこと、また 6 H-SiC と α -Si₃N₄ の六方晶構造が約 12 度の関係で重

Fig. 11. High resolution TEM image showing 6H-SiC lattice parallel to interface.

なっていることが分かる。今後、図 12 のような粒界面の電子線回折像を多く観察することにより、結合の規則性が見いだせる可能性がある。

3.3 Si₃N₄ 結晶に対する酸素の影響

Si 粒子の窒化反応で生成した Si₃N₄ 粒子部分を更に詳細に観察した結果、酸素が多量に存在する部分と酸素が検出されない部分があり、両者の間で、Si₃N₄ 結晶の大きさが異なることが分かった。図 13 及び図 14 に、Si₃N₄ 結晶の TEM 写真及び EELS 分析結果を示す。図 13 の酸素が検出されない Si₃N₄ 結晶に比較して、図 14 の酸素が多量に含まれている Si₃N₄ 結晶群は、結晶粒の大きさが極めて小さいことが分かる。図 14 では、結晶粒が 50 nm 以下と小さいために電子線回折像が重なってしまい、個々の粒子に対しては結晶構造が明確にできなかったが、EELS により酸素の存在が確認できた。この酸素は、3.1 節で述べた初期段階で生成したアモルファスの Si-O、Si-N-O が、Si₃N₄ 粒子間に SiO₂ 結晶あるいは Si₂N₂O 結晶として残存し、Si₃N₄ の結晶成長を抑制しているものと考えられる。

図 15 に、酸素が検出されなかった位置での Si₃N₄ 粒子の三重点を示す。粒界には不純物が存在せず、結晶格子がきれいに整合していることが分かる。上側の 2 粒子はモアレがなく、方位が揃っている、また右下側の粒界は方位が数度ずれているために、モアレが少し見られる。

Fig. 12. Analysis of micro-diffraction pattern of the interface area of SiC and Si_3N_4 .

しかし、三つの粒子が、少し角度はずれているが、同じ方向に成長している傾向にあることが分かる。

また図 16 は、酸素が検出されなかった位置での Si_3N_4 結晶格子が粒界で平行になっている部分の TEM 写真であり、方位がほとんど揃っていることが分かる。

これより、SiC 粒子上に成長した Si_3N_4 の成長方向が、そのほかの周囲の Si_3N_4 の成長方向に影響している可能性があると考ええる。

以上より、Si 粒子の窒化反応で生成する Si_3N_4 粒子は、酸素を含有しない方が粒成長しやすく、 Si_3N_4 結晶同士の整合性が良いと考えられる。したがって、酸素量の少ない原料を用いることにより、 Si_3N_4 粒子間の結合強度が更に高められるのではないかと推測される。

3.4 焼結モデル

Fig. 13. Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy showing no trace of oxygen in the Si_3N_4 crystals in fully sintered body.

Fig. 14. Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy showing the presence of oxygen in the Si_3N_4 region in fully sintered body.

3.1 節で述べたように、アモルファスの Si-O 及び Si-N-O ウィスカーが初期に生成し、最終的に Si_3N_4 微結晶に変化したのは、脱脂したバインダーの残留炭素分や SiC 粒子中の過剰炭素による原料粉末表面の酸化膜

Fig. 15. High resolution TEM image showing triple grain junction of Si₃N₄ crystals in fully sintered body.

Fig. 16. High resolution TEM image showing Si₃N₄ lattice parallel to its grain boundary.

還元反応、及び、雰囲気中の窒素による窒化反応によるものと考え。ここで、脱脂後の試料中には、遊離炭素量が 1.2 wt%，及び酸素量が 1.4 wt%，また窒素中の酸素濃度が 5 ppm 以下、存在していることを確認している。

この反応のプロセスとしては、次のような反応式と考

えられる。ここで、(Am) はアモルファスを意味する。

あるいは、

すなわち、一般に Si 粉末、SiC 粉末の表面には Si の酸化により SiO₂ 膜が生成している ((1) 式)。一方、焼成容器の黒鉛あるいは脱脂したバインダーの残留炭素分が、窒素雰囲気中に含まれる微量の酸素と反応して CO ガスを生成する ((2) 式)。SiO₂ は CO ガスにより還元されて、SiO ガスあるいはアモルファス Si-O となる ((3) 式)。この SiO ガスあるいはアモルファス Si-O が焼結の進行につれて N₂ 及び CO ガスと反応して、Si₃N₄ を生成する ((4) 式)。あるいは、この SiO ガスあるいはアモルファス Si-O が N₂ ガスと反応して、アモルファス Si-N-O を生成する ((5) 式)。アモルファス Si-N-O は焼結の進行につれて更に N₂ 及び CO ガスと反応して、Si₃N₄ を生成する ((6) 式)。このようにして、焼結途中では Si-O や Si-N-O が存在するが、最終的にはこれらが Si₃N₄ へ変化するものと考えられる。

一般に反応焼結法で作製した Si₃N₄ 焼結体の粒径は 1 μm 以下と小さい⁸⁾。本開発材の場合も、Si₃N₄ 結晶は大部分が 0.5 μm 以下と、原料 Si 粉末に比較して極めて小さいものであり、その形状が原料 Si 粉末と対応しない。このことから、Si が一旦気相を介して Si₃N₄ になっている可能性が高いと考えられる。また Si の窒化反応には 23% の体積膨張を伴うにもかかわらず、焼結時寸法変化率は 0.1% 程度と小さいことも、高密度パッキングした Si がそのまま体積膨張したのではなく、Si₃N₄ が気相状態の Si 又は SiO ガスを介して反応して生成したことの裏付けとなる。したがって、本材料の微構造は、α-SiC 粒子上に CVD 的に Si₃N₄ が生成して形成されたと考えられる。更に、図 9、図 11 のように α-SiC 粒子と Si₃N₄ 粒子の界面は結晶格子の整合性が良く、粒界結合強度は比較的大きいと思われる。

次に反応プロセスについて熱力学的考察を加える。まず、SiO₂ の分解が純粋に熱的に進行するための条件について考える。

$$\Delta G^\circ = 215,600 - 41.5 T \quad (\text{cal/mol})$$

$T = 1623 \text{ K } (1350^\circ\text{C})$ とすると、 $\Delta G_{1623}^\circ = 148,246 \text{ (cal/}$

(1) Si₃N₄ 結合 SiC セラミックスでは、焼結の初期段階で SiC 粒子表面に、Si₃N₄ 結晶粒子以外にアモルファスの Si-O 又は Si-N-O ウィスカーが生成する。

(2) 最終温度 1350°C まで焼結すると、SiC 粒子表面に Si₃N₄ の微粒結晶が気相エピタキシャル成長し、初期段階で生成したアモルファスウィスカーは存在しなくなる。

(3) SiC 粒子表面とエピタキシャル成長した Si₃N₄ の微粒結晶との間には、酸素等の介在物が存在しない。

(4) Si 粒子から生成した Si₃N₄ 結晶は、酸素を含まない方が粒径が大きく、かつ結晶同士の整合性が良い。酸素を多量に含有する部分では結晶成長が抑制される。

(5) 化学平衡の考察より、原料粒子表面の SiO₂ 膜は、C あるいは CO との反応により SiO ガスに変化し、その後窒素と反応して Si₃N₄ に変化することが推定できる。

(6) 焼結時寸法変化率が小さい理由は、Si₃N₄ が気相反応で生成し、SiC 粒子表面に堆積するためと考えられる。

(7) Si₃N₄ 粒子と SiC 粒子が直接結合し結晶格子の整合性が良いこと、及び Si₃N₄ が微粒結晶であること、が強度向上に寄与していると考えられる。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、Ford 社の Sci. Res.

Lab. の Dr. W. Donlon, 及び、日立テクノロジーリサーチセンター 植木泰光氏、後藤真知夫氏の方々に御協力頂きました。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 安富義幸, 北 英紀, 中村浩介, 祖父江昌久, セラミックス論文誌, **96**, 783-88 (1988).
- 2) Y. Yasutomi, M. Sobue and T. Miyoshi, to be published in the Proceedings of The First International SAMPE Symposium, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Japan (1989).
- 3) 幾原雄一, 上野治幸, 吉永日出男, 窯協, **93**, 409-17 (1985).
- 4) T. Kandori, S. Kobayashi, S. Wada and O. Kamigaito, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1356-58, (1987).
- 5) A. Lightfoot, B.W. Sheldom, J.H. Fint and J.S. Haggerty, to be published in the Proceedings of the 13th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, Engineering Ceramics Division Meeting, American Ceramic Society, Cocoa Beach (1989).
- 6) P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson D.W. Pashley and M.J. Whelan 共著, "Electron Microscopy of Thin Crystals, Appendix 4", Butterworths (1965).
- 7) A.H. Heuer, G.A. Fryburg, L.U. Ogbuji, T.E. Michell and S. Shinozaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 406-12 (1978).
- 8) S. Shinozaki and M.E. Milberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 382-85 (1981).
- 9) Barrow 著, "物理化学下巻", 第 21 章, 東京化学同人 (1976).
- 10) S. Zhang and W.R. Canon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 691-95 (1984).
- 11) H. Wada and M.J. Wang, The Proceeding of the International Conference on Whisker and Fiber-Toughened Ceramics, ASM Int., 63-72 (1988).