Si・TiC 混合粉末成形体の窒素中での焼結性

安富義幸・祖父江昌久・S. Shinozaki*・J. Hangas*

(株)日立製作所日立研究所, 319-12 茨城県日立市久慈町 4026

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

Sintering Property of Green Compacts of Si and TiC Mixed Powders in Nitrogen

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

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12

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

[Received March 7, 1991; Accepted May 23, 1991]

The sintering property of powder mixture compacts of TiC and Si in a nitrogen atmosphere at 1350°C is discussed. TiC formed TiN and free carbon on reaction with nitrogen, and a small portion of this free carbon was converted into β -SiC on reaction with Si. A large portion of the Si formed Si_3N_4 on reaction with nitrogen. Approximately half of the TiC remained unreacted when heated for 10h at the final sintering temperature of 1350°C. Thus, composite ceramics having a composition of $\text{TiC} \cdot \text{TiN} \cdot \text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{C} \cdot \beta\text{-SiC}$ were obtained. The porosity of this composite was much smaller than that of ordinary Si_3N_4 bonded ceramics because of the volume increase caused by the conversion of Si to Si_3N_4 and additionally of TiC to TiN, C and β -SiC. Carbon, in particular, seemed to have a remarkable effect on reducing the number of pores in the sintered body. The sample dimensions increased in the sintering stage partly because TiC particles formed porous clusters of TiN by reacting with nitrogen.

Key-words: Composites, Nitridation, Silicon nitride bonded ceramics, Gas phase reaction, Titanium carbide, Reaction-bonding, Low porosity, Near-net-shape sintering

1. 緒 言

著者らは、Si 粉末と無機化合物粒子からなる成形体を窒素中で加熱し、反応生成物である Si_3N_4 で無機化合物を結合する方法について検討している。この方法により、これまでに焼結時の寸法変化率の小さい、高強度の Si_3N_4 結合 $\text{SiC}^{(1,2)}$ や導電性の Si_3N_4 結合 $\text{TiN}^{(3)}$ 及び Si_3N_4 結合 $\text{ZrN}^{(4)}$ を開発している。ここで原料に用いた SiC 、 TiN 、 ZrN 粉末は、いずれも Si の窒化温度では安定な無機化合物のため、焼結中に化学変化はなく、粒子形状が変化しない^{(3)~(5)}。

反応をベースとするセラミックスの焼結プロセスとして、上記の窒素ガスなどを利用する方法 (Gas-Phase Reaction Bonding) 以外に、液相を利用する方法 (Solid-Liquid Reactions) や粉末同士の反応熱を利用する方法 (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) などが知られている^(6,7)。しかし、これらの大半は金属元素との反応を利用するもので、例えば遷移金属炭化物のように、高温で窒化物に変化しやすい無機化合物粒子を用いて反応

焼結するプロセスの可能性については、ほとんど研究されていない。特に、上述の Si_3N_4 結合焼結体にこの方法を適用すると、高温での化学変化によって無機化合物の粒子形状が変化して、焼結性や微構造に影響することが予想される。

そこで本研究では、無機化合物として、高温窒素雰囲気中で窒素と反応することが知られている^{(8)~(11)} TiC 粉末を選択して、既報と同様に Si 粉末と混合、高温窒素中で加熱する実験を行い、このときの焼結性及び焼結体微構造を調査し、焼結機構について検討した。

2. 実 験

2.1 試料の作製方法

原料から焼結体を得るまでの実験工程の詳細について説明する。

本実験で使用した原料粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察写真を図 1 に示す。金属 Si 粉末には、粒度分布の広い、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の微粉末を用いた。無機化合物粒子としては、粒度分布の広い、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の TiC 粉末を用いた。TiC 粉末には、Fe: 0.02 wt%, N: 1.26 wt%, O: 1.18 wt% の不純物が含まれていた。TiC の特徴としては、実用に適する導電性化合物の中で最も密度が小さく ($4.92\text{Mg}/\text{m}^3$)、耐酸化性に優れ、電気抵抗率も小さい ($0.61\mu\Omega \cdot \text{m}$) ことが挙げられる。また、 1500°C 以上の高温窒素中では、窒素と反応して窒化物を生成することが知られている^{(8)~(11)}。

Fig. 1. SEM micrographs of Si and TiC powders.

まず、ポットミル容器に Si 及び TiC 粉末をメタノール及び Si_3N_4 ボールとともに入れ、24時間混合した。ここで、Si 及び TiC 粉末の配合比は、Si/TiC=① 65.5/34.5 wt%、② 41.5/58.5 wt%、③ 32.1/67.9 wt%、④ 24.0/76.0 wt%、⑤ 16.9/83.1 wt%とした。次にこの混合物を室温で乾燥後、成形バインダ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。バインダの添加量は19.4 vol%一定とした。次に、得られた混練物を冷却したのち10 mesh 以下に粉碎し、これを成形原料とした。140°Cに加熱した金型内で、この成形原料を98 MPaの圧力でプレス成形し、直径50 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 雰囲気中で室温から500°Cまで5°C/hの条件で成形体中の樹脂分を除去した後、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を用いて、0.88 MPaの窒素ガス中で、1100°C×20 h、1200°C×20 h、1250°C×10 h、1300°C×10 h、1350°C×10 hの条件でステップ状に昇温加熱した。

2.2 特性評価

得られた成形体及び焼結体について、次の項目につき、測定及び解析を行った。

(1) 焼結時寸法変化率：成形体中の樹脂分を除去した後の脱脂体寸法を基準として、次式より焼結時の寸法変化を求めた。寸法測定には精度 1/100 mm のノギスを用いた。

$$\text{焼結時寸法変化率(\%)} = \frac{\text{焼結体寸法} - \text{脱脂体寸法}}{\text{脱脂体寸法}} \times 100$$

(2) 焼結体気孔率：ポロシメータを用いて焼結体の気孔率を求めた。

(3) 組織解析：焼結体をタングステンカーバイド製の乳鉢で粉末状にしたのち、粉末 X 線回折測定により構成物質を同定した。また、光学顕微鏡、SEM(日立 S-900)、透過型電子顕微鏡 (TEM; 日立 H-8000, JEOL2000FX) を用いて、焼結体の微構造解析を行った。

(4) 遊離 C の分析：タングステンカーバイド製の乳鉢で粉末状にした試料0.5 g を酸素気流中で加熱し、C を CO_2 に酸化し、赤外線吸収法 (堀場製作所製, EMIA-110) により求めた。

(5) 曲げ強度：JIS・R1621で規定されている40×4×3 mmの角棒状試験片を作製し、支点間距離30 mm、クロスヘッドスピード 8.33×10^{-6} m/sの条件で、3点曲げ法により測定した。

(6) ヤング率：超音波パルス法により求めた。試料は、20×20×1 mmの板状とした。

3. 結果と考察

3.1 微構造解析

焼結体の X 線回折パターンを既存物質の JCPDS カードと対比して同定した結果、原料の TiC 及び Si の窒化物である $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のほかに、TiN、 $\beta\text{-SiC}$ 及び C の存在が確認できた。図2に試料③での分析例を示す。TiN 及び $\beta\text{-SiC}$ の存在は、原料の TiC 粉末が加熱中に窒素と反応して TiN に変化し、遊離 C の一部が Si と反応して $\beta\text{-SiC}$ に変化したことを示している。TiC は、1500°Cで容易に窒化物に変化することが知られている^{8)~11)}。本実験の場合、雰囲気中の加熱温度がこれより150°C低い1350°Cであったが、Si 粉末の窒化反応が発熱反応 (約670 kJ/mol¹²⁾) であり、しかも加熱時間が長いために、TiC の窒化反応が進行したものと考えられる。

次に、焼結体研磨面の光学顕微鏡写真を図3に示す。この写真で、黒い部分は気孔である。白く点状に見える部分は Ti の化合物に相当している。同じく研磨面を SEM 及び EPMA (電子プローブマイクロアナリシス) で分析した結果を図4に示す。この図の SEM 像で多孔質に見える部分が、図3の白い部分に対応している。この部分で

Fig. 2. Result of X-ray diffraction of sintered body (Si/TiC=32.1/67.9 wt%).

Fig. 3. Optical micrographs of polished surface of the sintered bodies (sample: Si/TiC=① 65.5/34.5 wt%, ③ 32.1/67.9 wt%, ⑤ 16.9/83.1 wt%).

Fig. 4. SEM micrographs and EPMA analysis of the sintered bodies (sample: Si/TiC=① 65.5/34.5 wt%, ③ 32.1/67.9 wt%, ⑤ 16.9/83.1 wt%).

Fig. 5. SEM micrographs of fracture surface of sintered body.

Fig. 6. Typical TEM image, diffraction pattern and electron energy loss spectroscopy of the sintered body.

Tiの検出強度が高く、これ以外の部分ではSiの検出強度が高い。更に、白い部分につき、破面を高倍率でSEM観察した結果を図5に、またこの部分のTEM分析結果を図6に示す。図5より、未反応のTiC粒子の周りに多孔質体が生成していること、そして、図6の電子線回折により、この生成物はTiNであることが分かる。また、TiC粒子表層部につきEELS（電子エネルギー損失分光法）分析した結果、Ti, C, Nのピークが確認された。このことから、TiC粒子表層部から傾斜材料的に中間生成物であるTi(CN) 固体溶体¹⁰⁾が生成していると考えられる。なお、EELSの分解能は5から10 nmである。更に、TiC粒子表層部では図7に示すように、TiC粒子上にホイスカ状の物質の生成がみられ、EELS分析の結果、Ti(NO)であることが確認された。この物質は、次式に示すように、TiCが窒化されてTiNが生成する際に生じた遊離CによりTiC粒子表面の酸化膜が還元、窒化され、更に発生したCOガスと酸化膜の反応によって生成したと考えられる。

一方、図3の白い部分以外の部分では、図2のX線回折結果及び図4のEPMA分析結果から α -及び β -Si₃N₄の存在が明らかであるが、これ以外に、図2のX線回折で検出された β -SiC粒子の存在が確認された。そのTEM像及び電子線回折像を図8に示す。この β -SiCは、TiCの窒化により生じた遊離C、あるいはこの遊離Cが酸化膜及び雰囲気中の酸素と反応してCOガスとなり、これらとSiとが次式のように反応して生成したと考えられる。

又は、

この β -SiCは図4でSi濃度の高い部分、すなわち図3では白い部分以外の部分に、分散して存在する。

Fig. 7. TEM image and electron energy loss spectroscopy showing whiskers on the TiC particle in the sintered body.

Fig. 8. TEM image and micro-diffraction pattern showing β -SiC in the sintered body.

更に、図2のX線回折分析で検出された遊離Cの存在が、TEM分析により確認された。そのTEM像を図9に示す。この遊離Cは、上式のように、TiCが窒化されてTiNが生成する際に生じたものである。図より、 Si_3N_4 とCとの格子が整合していることが分かる。この遊離Cは、TiC周りの多孔質中、及び、 Si_3N_4 中に分散していると思われる。

以上より、Si粉末とTiC粉末からなる成形体を窒素中で1350℃まで加熱することにより、TiN、SiC、C及び Si_3N_4 が生成し、これ以外に未反応のTiCあるいは中間生成物のTi(CN)及びTi(NO)を含むことが分かった。その焼結体モデル図を図10に示す。

更に加熱時間を長くする、あるいは加熱温度を高くする

Fig. 9. High resolution TEM image showing interface between C and Si_3N_4 in the sintered body.

Fig. 10. Schematic illustration of microstructure.

ことにより、最終的には $\text{TiN} \cdot \text{SiC} \cdot \text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{C}$ を主成分とする複合セラミックスが得られるものと考えられる。

3.2 焼結特性

焼結時寸法変化率を、TiC粉末配合比との関係で図11に示す。比較のために、既報で示した Si_3N_4 結合 $\text{SiC}^{(1)}$ 、 Si_3N_4 結合 $\text{TiN}^{(3)}$ 、 Si_3N_4 結合 $\text{ZrN}^{(4)}$ の値も合わせて示す。

Fig. 11. Comparison of dimensional change in sintering stage among various Si_3N_4 bonded ceramics.

これより、焼結時寸法変化率は比較材ではいずれも -0.1% 前後であるのに対して、TiCを添加した今回の焼結では $+0.3\sim 0.7\%$ と大きく、また、TiC粉末配合比の増加による寸法増加が顕著である。この理由は、図5に見られるようにTiC粒子の周囲に多孔質のTiNが生成すること、及び、TiCの窒化にともなって比容積の大きな遊離Cが生成し、その大部分が焼結体中に残存することによる。

次に、焼結体の気孔率の測定結果を、同じく上記比較材と合わせて、図12に示す。この図より、比較材では、各種無機化合物粒子の添加量増加とともに気孔率が顕著に増している。これは、無機化合物粒子配合比の高い試料では、窒化時に22%体積膨張して成形体中の空隙を埋める効果があるSiの量が少ないためである。これに比較して、今回の焼結材では、TiC粉末配合比が増加しても、気孔率は8から11 vol%の範囲で変化が小さい。このように気孔率が小さくなった主因は、後述のように、低密度の遊離Cの存在によるものと考えられる。

3.3 緻密化現象

このようにTiC添加で焼結特性が従来の Si_3N_4 結合材と異なる理由について考察する。図13に原料から各種生成物が得られるまでの反応経路を示す。ただし、Ti(CN)

Fig. 12. Comparison of volume fraction of pore in the sintered bodies among various Si_3N_4 bonded ceramics.

Fig. 13. Nitridation process of mixed powder compact of Si and TiC, α : change ratio from Si to SiC, β : nitridation ratio of TiC, γ : change ratio from free carbon to SiC.

固溶体、Ti(NO)などの生成、及び遊離CのCOガス化による系外への飛散は考慮していない。

図中 α , β 及び γ は、それぞれSiのSiC化率、TiCの窒化率及びCのSiC化率を表し、括弧内は各々のモル数を示す。これらの記号を用いることにより、Si, M_S mol及びTiC, M_T molの原料から得られる各生成物の量が、図のように定量表示できる。

ここで、CとSiとが1対1のモル比で反応してSiCを生成することから、次の関係が成り立つ。

$$M_S \cdot \alpha = M_T \cdot \beta \cdot \gamma$$

$$\text{したがって、} \alpha = (M_T \cdot \beta \cdot \gamma) / M_S \quad (1)$$

一方、窒化反応による体積増加率 R_V は、各成分についてそのモル数から体積を求め、この結果を用いて算出できる。すなわち

$$R_V = \{ [\text{Si}_3\text{N}_4] \cdot 1/3M_S \cdot (1-\alpha) + [\text{SiC}] \cdot M_T \cdot \beta \cdot \gamma + [\text{C}] \cdot M_T \cdot \beta \cdot (1-\gamma) + [\text{TiN}] \cdot M_T \cdot \beta + [\text{TiC}] \cdot M_T \cdot (1-\beta) - ([\text{Si}] \cdot M_S + [\text{TiC}] \cdot M_T) \} / ([\text{Si}] \cdot M_S + [\text{TiC}] \cdot M_T) \quad (2)$$

ここで、[] は各成分のモル体積を表す。

(1)式を(2)式に代入すると、体積増加率 R_V は M_S , M_T , β 及び γ の関数で表せる。

ここで、実験で求めた体積増加率(R_V , 脱脂体から焼結体への重量変化率、寸法変化率、気孔率から算出)、原料配合比(M_S , M_T)、TiCのTiN化率(β)を代入して、遊離CのSiC化率 γ を求め、更にこの値から遊離Cの残存率($1-\gamma$)を算定した。各焼結体についての計算結果及び遊離Cの分析結果を表1に示す。なお、TiCのTiN化率(β)は、図2に示すX線回折図の(400)面強度比より求めた。表に示す遊離Cの計算値は分析値とはほぼ一致しており、図13に示した反応経路に対する一つの証左が得られた。なお、ここでTiCの窒化率がTiC配合比によらず、55%前後のほぼ一定値を示した。

表2に上記計算を基にして求めた各焼結体の組成(vol%)を示す。なお、Ti(CN)固溶体及びTi(NO)は微量のため考慮していない。TiC量の増加に伴い遊離C

Table 1. Quantitative analyses for nitridation of mixed powder of Si and TiC.

Sample	Experimental values		Calculated values				Analytical value
	β : Nitridation ratio of TiC (%)	R_V : Volume increase in sintering (vol%)	γ : Change ratio from free carbon to SiC (%)	(1- γ): Residual ratio of free carbon (%)	α : Change ratio from Si to SiC (%)	Free carbon (wt%)	Free carbon (wt%)
①	53	21.3	2.7	97.3	0.3	5.4	5.9
②	54	20.9	2.4	97.6	0.8	11.7	11.0
③	49	20.0	2.0	98.0	0.9	13.8	12.8
④	56	20.8	2.4	97.6	1.9	19.2	17.5
⑤	55	20.3	2.6	97.4	3.2	22.8	19.8

Table 2. Calculated composition of the sintered bodies.

Sample	Composition of sintered bodies				
	Si ₃ N ₄ (vol%)	TiC(vol%)	TiN(vol%)	C(vol%)	SiC(vol%)
①	80.6	7.6	8.0	3.6	0.2
②	60.7	15.0	16.4	7.5	0.4
③	51.2	21.0	18.8	8.6	0.4
④	40.2	21.6	25.7	11.8	0.7
⑤	30.0	26.0	29.6	13.5	0.9

Fig. 14. Relation between volume fraction of pore and bending strength.

Fig. 15. Relation between volume fraction of pore and Young's modulus.

及び SiC の量が増加していることが分かる。本実験で気孔率の小さい反応結合材が得られた主因は、TiC の窒化に伴い生成した遊離 C の約98% (表 1) がそのまま焼結体

中に残存したためであることが分かる。

3.4 機械的性質

図14に焼結体の曲げ強度と気孔率の関係を示す。比較のために、先に示した反応結合材の Si₃N₄ 結合 SiC, Si₃N₄ 結合 TiC, Si₃N₄ 結合 ZrN の値も合わせて示す。これより、比較材では気孔率の低下とともに曲げ強度が向上しているのに対して、今回の焼結材では、気孔率が小さいにもかかわらず、曲げ強度が小さい。更に図15にヤング率と気孔率の関係を示す。今回の焼結材のヤング率は、Si₃N₄ 結合 TiN の値に比較して約1/2と小さい。これは、焼結体中に多量の遊離 C が存在することが、主な原因と考えられる。

4. 総 括

(1) Si と TiC 粉末からなる成形体を窒素中1350℃で加熱すると、Si が α -, β -Si₃N₄ に変化すると同時に、TiC 粒子が TiN 及び遊離 C に変化する。更に遊離 C の一部と Si が反応して Si₃N₄ · TiC · TiN · C · β -SiC を主成分とする複合セラミックスが得られる。

(2) TiC の窒化に伴って比容積の大きな遊離 C が生成し、その大部分が焼結体中に残存するために、従来の反応結合材では得られない 8 ~ 11 vol% 程度の低気孔率の焼結体を得られる。

(3) TiC 粒子が窒素と反応して分解し、その周囲に TiN 等からなる多孔質相が形成されること、及び比容積の大きい遊離 C が生成することにより、焼結時に寸法が最大0.8%膨張する。

(4) TiC 粒子表面には、窒素と反応して生成した TiN あるいは Ti(CN) 固溶体以外に、Ti(NO) が生成する。これは、TiC 粒子表面の酸化膜が還元、窒化されたものと考えられる。

(5) 生成する遊離 C は、一部が SiC に変化するが、約 98% が焼結体中に残存することが計算され、この値は分析値と一致する。

(6) 焼結体の曲げ強度及びヤング率は、最大200 MPa 及び170 GPa と小さい。これは、遊離 C が強度低下をもたらしたためと考えられる。

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, Proc. 1st Japan International Society for the Advancement of Material and

- Process Engineering Symposium, Nov. 28-Dec. 1 (1989) pp. 339-44.
- 3) 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).
 - 4) 安富義幸, 祖父江昌久, 久保 裕, セラミックス論文誌, **97**, 721-27 (1989).
 - 5) 安富義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangan, セラミックス論文誌, **98**, 429-38 (1990).
 - 6) Y. M. Chiang, J. S. Haggerty, R. P. Messner and C. Demet-ry, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 420-28 (1989).
 - 7) J. S. Haggerty and Y. M. Chiang, to be published in the Proceedings of the 14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, Engineering Ceramics Division Meeting, American Ceramic Society, Cocoa Beach, FL, January 1990.
 - 8) H. J. Boosz, *Metall*, **10**, 130-36 (1956).
 - 9) エル・ベ・カテリニコフ他著, “超高融点材料便覧”, 日・ソ通信社 (1977) pp. 258-69.
 - 10) P. Duwez and F. Odell, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 299-304 (1950).
 - 11) 榛葉久吉, 三谷裕康著, “粉末冶金学”, コロナ社 (1985) p. 135.
 - 12) 安富義幸, 中村浩介, 祖父江昌久, セラミックス論文誌, **96**, 561-65 (1988).