高温超強度 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ナノ複合材料

大阪大学 産業科学研究所 新原 皓一
 三菱瓦斯化学(株) 伊崎 寛正
 防衛大学校 中平 敦

Koichi Niihara, Kansei Izaki and Atsushi Nakahira: The $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Nanocomposites with High Strength at Elevated Temperatures.

Effects of nano-size dispersions on mechanical properties such as hardness, fracture toughness and strength were investigated for the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanocomposite system. The $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanocomposites were fabricated by hot-pressing the mixtures of amorphous Si-C-N precursor powder with various C/N ratio and sintering additives. Transmission electron microscopic observation indicated that the SiC particles less than approximately $0.1\mu\text{m}$ in diameter were dispersed within the Si_3N_4 matrix grains. No apparent impurity phases was observed at the interfaces of Si_3N_4 and SiC. The grain morphology of Si_3N_4 was strongly influenced by the SiC dispersion, indicating that the formation of elongated and equiaxed Si_3N_4 grains was accelerated at the lower and higher SiC volume fractions, respectively. As expected from this change of grain morphology, the fracture toughness and strength were showed the maxima, 1550MPa and $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, at the certain volume fraction of SiC. The high-temperature strength was also improved by the SiC dispersion and the high strength of over 1GPa was observed even at 1400°C .
 (Received January 31, 1990)

1. 緒言

窒化ケイ素 (Si_3N_4) および炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは、新規の高温構造材料として注目され世界中で精力的に研究されてきた。その結果、これらの非酸化物セラミックスは既に多くの工業分野で一部は実用化され或は実用化されようとしている。しかしながら、この潮流を確実にするためには、 Si_3N_4 、SiCセラミックスの特性を更に改善することが必要であり、複合化によりこれを達成しようとする研究が最近活発に行われている¹⁻⁴⁾。

Si_3N_4 の場合は、SiC粒やウイスカーを分散させ両材料の優れた機械的特性を兼ね持つ複合体を開発しようとする研究が主流となつている²⁻⁶⁾。著者らは、最近CVD法により合成したSi-C-N複合プレカーサー粉末を出発原料とすることによつて Si_3N_4 粒内に直径数10～約100ナノメートルの微細なSiC粒子を分散させたナノ複合材料の開発に成功した。この複合材料は 1400°C でも約1GPaの高強度を示す。本報告では、この $\text{Si}_3\text{N}_4\text{/SiC}$ ナノ複合材料の製造法、ミクロ及びナノ構造、破壊靱性、強度、高温強度について報告し、 Si_3N_4 結晶の粒内および粒界に分散したSiC粒の役割について透過型電子顕微鏡観察結果を基にして考察する。

2. 実験方法

ヘキサメチルジシラザンとアンモニアを 1000°C で気相反応させ、引続き N_2 気流中、 1350°C で4hr熱処理することにより、空気中での取扱が可能で、C/N比の異なる数種類の非晶質のSi-C

-N 複合粉末を合成した⁵⁾。複合焼結体は、この複合粉末に焼結助剤として6wt%の Y_2O_3 と2wt%の Al_2O_3 あるいは8wt%の Y_2O_3 をアルコール中で窒化ケイ素ボールを使い湿式混合し、 N_2 気流中、圧力3.4MPa、温度1700~1800℃でホットプレスすることにより製造した。なお、最終焼結温度に昇温する前に1500℃で1hr保持した。また、トーソー社製の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末も比較のため同一条件下で焼結した。

焼結体の構成相はX線回折で同定し、ミクロ及びナノ構造は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、高分解能電子顕微鏡(HRTEM)等により観察した。密度はアルキメデス法によりトルエン中で測定した。硬度はビッカース硬度計を用い、破壊靱性はビッカース圧子を用いた微小圧子圧入破壊(IM)法あるいはSEPB法で測定した。破壊強度は3点曲げ法あるいは4点曲げ法により空气中で1500℃まで評価した。測定条件は、試料寸法: 3×4×40mm、下部スパン: 30mm、上部スパン: 10mm(4点曲げ)、クロスハッドスピード: 0.5mm/minである。なお、試料の引張り表面は800番のダイヤモンド砥石で仕上げ、エッジは45°におとした。

3. 結果と考察

3.1. ミクロ及びナノ構造

X線回折の結果、焼結体は Si_3N_4 、 SiC と焼結助剤に寄因する粒界相とからなり、 Si_3N_4 は β 相のみが同定されたが、 SiC の場合には β 相以外にわずかな α 相も観察された。また、密度測定により、作製した複合体は全て99%以上の相対密度が達成されていることが分かった。

TEM観察の結果、 Si_3N_4 粒の内部に分布する SiC 粒は、 SiC の量が10~25vol%までは SiC 量の増大と共に増加するが、それ以上 SiC 量が増大すると Si_3N_4 の結晶粒界にも析出することが分かった。Photo.1に Si_3N_4 /10vol% SiC ナノ複合体のTEM観察結果を示す。この写真からも分かるように、粒径が約0.1 μm 以下の SiC 粒子は Si_3N_4 の結晶粒内に、それ以上の大きい SiC 粒は結晶粒界に分布している。HRTEM観察によると、 Si_3N_4 粒の内部に分布している SiC 粒と Si_3N_4 の界面には、焼結助剤を変えた場合でも明確な不純物相は観察されなかった。しかし、粒界に存在する比較的粒径の大きい SiC と Si_3N_4 の界面に存在する不純物相は、焼結助剤に依存し、 Y_2O_3 のみを助剤として使用した場合には、 SiC と Si_3N_4 は不純物相を介することなく直接結合している様子が観察された⁷⁾。

破断面あるいは研磨面をHF液でエッチした面のSEM観察結果から、複合体中の Si_3N_4 粒の形状は SiC 量に強く依存し、 SiC 量が約25vol%までは棒状に成長し、 SiC 量がそれ以上になると棒状粒子が減少し替わりに等軸状の粒子が成長し、全体的に組織が微細化していることが分かった。Photo.2は Si_3N_4 /10vol% SiC ナノ複合体の研磨面をエッチした後のSEM写真である。棒状の Si_3N_4 粒が均一に成長していることが分かる。同一条件下で焼結させた単一相の Si_3N_4 でも棒状の Si_3N_4 の成長が観察された。しかし、両者を比較すると SiC を分散させたナノ複合体では、より均一な棒状粒子が成長していることがわかった。

Si_3N_4 焼結体中に観察される棒状の Si_3N_4 粒は、 Si_3N_4 粉末の表面に存在する SiO_2 と焼結助

Photo.1 Transmission electron micrograph for the Si_3N_4 /10vol% SiC nano-composite.

剤に起因して生成する液相に α - Si_3N_4 が溶解し、 β - Si_3N_4 として再析出する焼結時に成長すると報告されている³⁾。この棒状 Si_3N_4 粒の成長機構と上記のTEMおよびSEMによる観察結果を結び付けると、 Si_3N_4 の粒内に分散したナノサイズの SiC 粒は、 β - Si_3N_4 が液相から再析出・成長するときの核の役割を果たしていると考えるのが妥当である。このように考えると、 SiC 量が少ないときには棒状の Si_3N_4 粒が均一に成長し、 SiC がある臨界量を越えると棒状の Si_3N_4 粒の成長が止まり等軸状の Si_3N_4 粒が成長し、しかも組織が微細化する観察結果を説明することが出来る。なお、粒界に分散した比較的大きな SiC 粒も Si_3N_4 粒の成長を抑制し組織を微細化する役割を果たしているものと考えられる。

Photo.2 Scanning electron micrograph of the HF etched surface for the Si_3N_4 /25vol% SiC nanocomposite.

3.2. 機械的性質

Si_3N_4 / SiC ナノ複合体のビッカース硬度は、通常の複合体の場合と同じく複合則に従って変化し、単一相の Si_3N_4 の15.1 GPaから32 vol% SiC の19.2 GPaへと単調に増加した。一方、Fig.1に示すように破壊靱性は SiC 量と共に増大し、 SiC 量が約25 vol%で最大値 $6.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に達し、それ以上では減少する傾向がみられる。しかし、 SiC 量が32 vol%でも単一相の Si_3N_4 より約20%高い破壊靱性値を示している。また強度は破壊靱性の変化に対応して変化し、Fig.1に示したように SiC 25 vol%で1.5 MPa以上の高強度を示すことが明らかになった。なお、この破壊靱性と強度の SiC 量依存性は焼結助剤として Y_2O_3 のみ、あるいは $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した場合でも大きな変化は観察されなかった。

Lange¹⁾は Si_3N_4 に平均粒径が5、9、32 μm の SiC 粒を分散させた複合材料を作製し、大きな SiC 粒を分散させると破壊靱性は僅かに向上するが強度は逆に減少することを確認している。またGreskovichら²⁾は、 Si_3N_4 にサブミクロンの SiC 粒子を分散させても破壊靱性は改善されないと報告している。これらの報告と異なり本複合系では、前述したように破壊靱性も強度もナノサイズ

Fig.1 Effects of the SiC dispersions on the fracture toughness and strength for the Si_3N_4 / SiC nanocomposite (Sintering additives: 6wt% Y_2O_3 + 2wt% Al_2O_3).

の SiC の分散により著しく向上することが確認された。これは、本実験では Si_3N_4 粒の結晶粒内に分散したナノサイズの SiC 粒が、前述したように焼結プロセスで液相から $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を成長させるための核の役割を果たしており、クラック偏向機構で破壊靱性を改善するのに有効な均一な棒状の Si_3N_4 粒からなる組織⁹⁾ が実現できたためと考えられる。また、 SiC 量が 25 vol% 以上で破壊靱性と強度が減少する傾向が観察されたのは、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が析出する時の核となる SiC の数が多くなり過ぎ、棒状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の成長がお互いに阻害されたためと考えられる。

高温での破壊強度は、添加した焼結助剤に強く依存し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ を焼結助剤として使用した場合は、単一相の Si_3N_4 ^{9, 10)} やミクロンサイズの SiC を分散させた従来型の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材料^{1, 2)} と同じように、1300℃以上で強度の著しい低下が観察された⁴⁾。一方、 Y_2O_3 のみを焼結助剤として使用し、ナノサイズの SiC 粒が Si_3N_4 の結晶粒内だけでなく粒界にも分散している $\text{Si}_3\text{N}_4/32\text{ vol}\%\text{SiC}$ ナノ複合材料の場合は、図2に示すように1400℃で1000 MPa以上の強度を、また1500℃でも約900 MPaの高強度を示すことが明らかになった。これは、前述したように Y_2O_3 のみを焼結助剤とした場合は、粒界に分散した SiC 粒がマトリックスの Si_3N_4 粒と不純物相を介することなく直接強固に結合しており、それ故 Si_3N_4 セラミックスの高温での強度低下の原因である遅れ破壊が抑制されたためと考えられる。なお、 Y_2O_3 のみを焼結助剤として使用した場合に、粒界に存在する SiC と Si_3N_4 の界面に不純物相が析出しない理由については現在検討中である。

4. 結論

CVD法で合成した Si-C-N 複合プレカーサ粉末を出発原料にして、微細な SiC 粒が Si_3N_4 粒の内部に分散した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ナノ複合材料を製造し、そのミクロおよびナノ構造と機械的特性の相関を調べた結果以下のことが明らかになった。

- SiC 量が 25 vol% 以下では、 SiC は主に Si_3N_4 粒の内部に分散し、棒状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒の成長が促進されるため、靱性・強度が大幅に向上する。
- SiC 量が 25 vol% 以上になると、一部の SiC 粒は粒界に析出し、等軸状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒が成長するため靱性・強度は減少する傾向が見られる。
- マトリックスの Si_3N_4 粒の形状が SiC 分散に強く影響されるのは、焼結プロセス中に生成する液相に Si_3N_4 が溶解し、そこから $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ として再析出・成長するとき核としての役割を果たすからと考えられる。
- Y_2O_3 を焼結助剤として使用すると、粒界に析出した SiC 粒は Si_3N_4 粒と不純物を介することなく直接強く結合し、遅れ破壊が抑制されるために1300℃以上での強度が著しく改善される。

Fig.2 Temperature dependence of the 4-point bending strength for the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano-composites with 8wt% Y_2O_3 additive.

5. 参考文献

- 1) F.F. Lange: J. Amer. Ceram. Soc., 56 [9] (1973), 445-450.
- 2) C. Greskovich and J.A. Palm: J. Amer. Ceram. Soc., 63 [9-10] (1980), 597.
- 3) S.T. Buljan, J.G. Baldoni and M.L. Huckabee: Ceram. Bull., 66 [2] (1987), 347-352.
- 4) K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Ojima, K. Izaki and T. Kawakami: Proc. of MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988, pp.107-112.
- 5) K. Izaki, K. Hakkei, K. Ando, T. Kawakami and K. Niihara: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Edited by J.M. Mackenzie and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, pp.891-900.
- 6) 新原皓一、平野剛、中平敦、菅沼克昭、伊崎寛正、川上たか正: 粉体および粉末冶金、36 [3] (1989), 243-246.
- 7) K. Niihara, K. Izaki and T. Kawakami: J. Mater. Sci. Lett., to be contributed.
- 8) E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and M. Nishijima: Ceram. Bull., 65 [9] (1986), 1311-1315.
- 9) G.Q. Weaver and J.W. Lucek: Ceram. Bull., 57 [12] (1978), 1131-1136.
- 10) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu: J. Amer. Ceram. Soc., 58 [7-8] (1975), 323-326.