研 究

常圧焼結とポスト HIP 処理により合成された AlN-SiC 複合セラミックスの機械的性質

李 敬鋒^{☆1}, 浅野 峰生^{☆2}, 小林 義政^{☆2}, 川崎 亮^{☆1}, 渡辺 龍三^{☆1}^{☆1} 東北大学工学部材料加工学科, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.^{☆2} 東北大学大学院, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.

Mechanical Properties of AlN-SiC Ceramic Composites Synthesized by Pressureless Sintering and Post-HIP Treatment

Jing-Feng Li^{☆1}, Mineo Asano^{☆2}, Yoshimasa Kobayashi^{☆2}
Akira Kawasaki^{☆1} and Ryuzo Watanabe^{☆1}^{☆1} Dept. of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-77.^{☆2} Graduate School, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received July 20, 1995

SYNOPSIS

The pressureless-sintering behavior of AlN-SiC ceramics with 2mass% Y_2O_3 as a sintering aid was investigated. The AlN-SiC composites containing up to 30vol% SiC (two kinds of SiC sources: equiaxed α -SiC and rod-shaped β -SiC particles) were sintered to about 97% of the theoretical density at 2073K in Ar atmosphere of 0.1MPa, and fully densified further by cladless post-HIP-sintering. The mechanical properties including Young's modulus, bending strength and fracture toughness were evaluated for the densely HIPed materials. The Young's modulus was measured from room temperature to 1723K, and the AlN and AlN-SiC composites showed no decrease in Young's modulus at temperatures up to 1473K. The AlN-SiC composites showed increasing bending strength with increasing SiC content, and the highest bending strength was obtained in the AlN-30%SiC composite with rod-shaped β -SiC particles. The fracture toughness of the AlN increased about 60% after the post-HIP treatment due to the toughening effect of elongated grains which was found to be preferably formed in the AlN and AlN-rich composites. The AlN-SiC composites showed no remarkable increase in the fracture toughness with increasing SiC additions, as a result of the decrease in the amount of the elongated grains.

KEY WORDS

mechanical property, pressureless sintering, ceramic composite, silicon carbide, aluminum nitride

1 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は次世代の材料として様々な応用が各方面から期待されている。現在、最も注目されているのはIC基盤等の電子材料としての応用であり、既に一部は実用化されている。この場合はAlNの熱伝導率が大きく、電気絶縁性が良好で、熱膨張係数が小さい等の特徴に着目した応用である¹⁾。最近、AlNは高温材料研究の対象として再度注目を集めている^{2,3)}。Si₃N₄の分解温度が約2170Kであるのに対して、AlNは約550K高い2720Kの分解温度を示す⁴⁾。また、緻密な焼結体は耐食性や耐酸化性にも優れている。しかし、現状ではAlNセラミックスの室温強度お

よび破壊靱性は低いということが最大の問題であり、構造用部材としての利用を進めるには強靱化のための研究が不可欠である。

一方、AlNとSiCは広い組成範囲にわたって相互固溶すること⁵⁾が知られており、固溶化効果 (いわゆるセラミックアロイング) および粒子分散添加効果によって、優れた機械的・熱的特性を示すSiC-AlN系複合セラミックスが得られている⁶⁾。これまでの研究では加圧焼結によるSiC-AlN固溶体の合成と特性評価に中心を置いてきたが、本研究では、主として常圧焼結によりAlNベースのAlN-SiC系複合セラミックスを作製し、その機械的特性の評価を行った。

2 実験方法

2.1 焼結合成プロセス

原料粉末として Table 1 に示す市販の AlN 粉と SiC 粉を使用した。組織制御のために、等軸の SiC 粉末（以下、SiC_{eq} と称す）の他に棒状の SiC 粉末（以下、SiC_{rod} と称す）も用いた。配合比がそれぞれ 0~30vol% SiC となるように、ボールミルにより AlN 粉と SiC 粉および焼結助剤としての Y₂O₃ 粉（2mass%）を混合した。ボールミルはエタノール溶媒中、Si₃N₄ セラミックス製のポットとボールを用いて 24h 行った。調製された粉末を金型と CIP 成形により直径約 10mm の円柱体試料に圧粉成形した。

圧粉体を BN のつまみに入れ、その周りを AlN-50vol% SiC の組成に混合した粉末で覆い¹⁰⁾、アルゴン雰囲気および窒素雰囲気中での常圧焼結を行った。焼結装置としてカーボンヒーターの高温雰囲気電気炉を用いた。焼結温度は W-Re 熱電対で測定した。昇温速度は約 15K/min とし、設定最高温度で 1h 保持した。アルキメデス法により焼結体の見かけ密度を測定し、AlN と SiC の理論密度と配合比から得た平均密度に対しての複合体の相対密度を求めた。

また、後述の特性評価に用いた試料を作製するにはカプセルフリー法が適用できる密度まで常圧焼結した後に、2123K と 200MPa でポスト HIP 処理を 2h 行った。その際、アルゴンガスを圧力媒体に用いた。

2.2 特性評価

機械的特性は室温におけるヤング率と強度および破壊靱性値の組成依存性の他に、高温における AlN 単体と AlN-SiC 複合体のヤング率と高温強度を調べた。焼結体から角柱体の試験片をダイヤモンドカッターで切り出し、引張応力を受ける片面を研磨して、1μm のダイヤモンドスラリーを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。

室温におけるヤング率の測定はひずみゲージを用いる 4 点曲げ試験により行った。ひずみゲージは引張応力のかかる面に貼付して、応力-ひずみ直線の傾きからヤ

ング率を求めた。高温におけるヤング率の測定は試験片のたわみ量を直接測定し¹¹⁾、応力と中間たわみ量から求めた¹²⁾。室温では金属製の治具を、高温では常圧焼結 SiC セラミックス製の治具を用いた。室温強度はヤング率の測定と同様な 4 点曲げ試験法で測定し、その値は最大破断荷重から算出した。曲げ試験治具の上部と下部の支点間距離はそれぞれ 10mm と 20mm であった。強度の温度依存性を調べるには通常の曲げ試験法に比べて、試験片が小型でしかも試験片のセッティングが容易であるなどの利点を有する小型パンチ試験法⁹⁾を採用した。高温試験はすべてアルゴンガス雰囲気中で、クロスヘッドスピード 0.05mm/min で行った。

ビッカース圧子圧入試験により硬度と破壊靱性を測定した。硬度と破壊靱性の測定に用いた荷重はそれぞれ 9.8N と 49N で、負荷保持時間は 15s であった。破壊靱性値は新原らが提案したメディアックラックに適用する式¹³⁾により算出した。

2.3 X線回折および組織観察

Cu ターゲットと Ni フィルターを使用した X 線回折により粉末と焼結体の結晶構造を調べた。TEM と EDS により焼結体のミクロ組織観察と組成分析を行った。ダイヤモンドカッターで HIP 処理体から厚さ 0.5mm の円盤状試料を切り出して、薄く研磨した後イオンミリングによって TEM 試料を作製した。帯電を防ぐため TEM 試料にカーボン蒸着を施した。

3 実験結果および考察

3.1 焼結緻密化

Fig.1 に相対密度と焼結温度との関係を示す。窒化物の AlN が主成分となっているので、その分解を抑制する目的でまず窒素ガス雰囲気での焼結を行った。いずれの組成でも焼結温度に伴って焼結密度は高くなるが、SiC 粒子の種類によって緻密化の傾向がかなり異なる。つまり、微細な SiC 等軸粒子に比べて、サイズの大きい棒状 SiC 粒子が含まれる複合体の方は緻密化が抑制された。一方、Fig.1 に示したように、AlN 単体よりも等軸 SiC 粒子が含まれる AlN-SiC 複合体は実験の温度範囲では高い焼結密度を示す興味深い結果が得られた。その原因は、微細な SiC 粉末の表面に SiO₂ などの酸化物が存在しており、AlN 粉末の表面酸化物および焼結助剤と反応して焼結緻密化に寄与する複合酸化物の液相が形成されたことであると考えられる。AlN の焼結緻密化は AlN 粉末の表面の酸化物 (Al₂O₃) と焼結助剤 (Y₂O₃) との間に形成される液相によって起こるとされている

Table 1 Starting Powders used in the present study.

Powder	Average particle size (μm)	Purity	Manufacturer
AlN	1.39	>98.5% [#]	Toyo Aluminum Co. Ltd.
SiC (equiaxed)	0.37	>98.5% ⁺	Showa Denko Co. Ltd.
SiC (rod-shaped)	2.5μm (diameter), 6 (aspect ratio)	>99%	Tokai Carbon Co. Ltd.
Y ₂ O ₃	1.31	>99.9%	Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.

(+ major impurities: 0.70% free carbon, 0.37% free oxygen;

major impurities: 0.98% free oxygen, 0.03% free carbon)

Fig.1 Change in relative density for the pressureless-sintered AlN-SiC compacts in an atmosphere of N_2 as a function of sintering temperature. (SiCeq: equiaxed SiC particle, SiCrod: rod-shaped particle)

Fig.2 Change in relative density for the pressureless-sintered AlN-SiC composites with rod-shaped SiC particles in different atmospheres, as a function of sintering temperature.

14. 状態図によると $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系では2033K以上で液相が形成するが, $Al_2O_3-Y_2O_3$ と $SiO_2-Y_2O_3$ の共晶点がそれぞれ1868Kと1933Kであることから以上の結果が理解できる。

Fig.2に焼結密度に対する焼結雰囲気の影響を示す。雰囲気をアルゴンガスに変えることにより、窒素ガス雰囲気中では緻密化しなかった棒状SiC粒子分散複合体試料においても各組成で97%以上の焼結密度が得られた。窒素ガス雰囲気で緻密化しにくかった原因は、焼結炉の発熱体がカーボンヒーターであるので、窒素ガス雰囲気では表面酸化物と助剤酸化物の還元反応が引

き起こされやすくなり、それによって焼結緻密化に必要な液相量が不十分になったためと考えられる。この結果により、アルゴンガス雰囲気中、2073K以上の常圧焼結では30vol%SiC粉末を含む高密度のAlN-SiC複合体が得られることが明らかにされた。以下、この条件下での常圧焼結とポストHIP処理により特性評価用の試料を作製した。Table2にポストHIP処理前後の相対密度の変化を示す。いずれの試料においてもポストHIP処理による緻密化効果が見られ、常圧焼結とポストHIP処理により相対密度がほぼ100%のAlN-SiC複合セラミックスが得られた。

Table2 Increase in relative density after post-HIP treatment.

Sample	Relative density (%)	
	Before HIP-sintering	Post-HIP-sintering
AlN	97.6	98.1
AlN-10%SiC _{rod}	98.6	99.2
AlN-20%SiC _{rod}	98.1	99.7
AlN-30%SiC _{rod}	97.1	100
AlN-10%SiC _{eq}	99.6	100
AlN-20%SiC _{eq}	99.7	100
AlN-30%SiC _{eq}	97.9	100

3.2 焼結体のマイクロ組織

Fig.3にポストHIP処理後のAlN単体とAlN-SiC複合体のTEM組織写真と組成分析の結果を示す。形状によらず、SiC添加量の増加と共に焼結体の粒径は小さくなっており、粒成長が顕著に抑制されたことが分かった。棒状SiC粒子が添加された複合体には棒状SiC粒子の存在が認められたが、等軸SiC粒子が添加された複合体には微細な分散粒子が数多く観察された。一方、複合体の結晶粒は純AlNあるいはSiCではなく、SiCリッチあるいはAlNリッチの固溶体となっていることが組成分析の結果から分かった。つまり、常圧焼結およびHIP処理中にAlNとSiCの固溶が起こったことが示唆されている。他のプロセス¹⁵⁾により均一な組成を持つ固溶体を合成できたが、本研究は固溶体の合成を目的にしたものではないこともあって、焼結温度はそれほど高くなく、得られた複合体は局部的な固溶と粒子分散が共存する構造となっている。

3.3 機械的性質

Fig.4に室温における4点曲げ強度の組成依存性を示す。SiC添加量の増加に伴って曲げ強度が高くなる。また、棒状SiC粒子を用いた複合体の方が微細な等軸SiC粒子を含むものより強度の増加が大きい。強度の向上は主として粒径の微細化によるものと考えられる。さらに、後述のように棒状SiC粒子を用いた場合、高いSiC含

Fig.3 TEM micrographs of the pressureless-sintered and post-HIPed (A) AlN, (B) AlN-30%SiC rod, (C) AlN-30%SiC eq. The Al/(Al+Si) atomic percentages at the points of a,b,c,d are 4.6, 84.8, 15.1, 83.5, respectively.

Fig.4 Change in bending strength for the AlN-SiC composites as a function of SiC content.

Fig.5 Change in fracture toughness for the AlN-SiC composites as a function of SiC content. For reference, the data of pressureless-sintered (PS) AlN is indicated.

有量では破壊靱性値が等軸SiC粒子を含む複合体より高くなるので、その効果も強度に反映される。

Fig.5にピッカース圧子圧入法により求めたAlN単体とAlN-SiC複合体の破壊靱性値の組成依存性を示す。AlNの常圧焼結体と比べて、AlN-SiC複合体は高い破壊靱性値を示す。しかし、本研究では、強度特性を比較するためにAlN単体についても同様にポストHIP処理を行ったが、HIP処理されたAlNは処理前のものより約1.5倍高い破壊靱性値を示すことが初めて分かった。ポストHIP処理されたAlNとAlN-10%SiC等軸粒子の組成の複合体で約10vol%の板状結晶相の存在が認められた。板状の結晶相はAlNの一種の多形である可能性が高い。Sakai¹⁰⁾はAlNとAl₂O₃のホットプレス複合体においても板状結晶相を観察し、その結晶相は27R-AlNであると報告している。板状結晶相の存在によって亀裂の伝播経路が複雑にされるので、結果的に破壊靱性値の増大につながったと考えられる。しかし、ポストHIP処理後の試料においてはSiC添加量の増加と共に板状結晶相の割合が減少したので、見かけ上SiCの分散による強靱化効果が弱くなった。そのため、SiCを30vol%まで添加しても全体的に破壊靱性の向上は顕著ではなかったと考えられる。その他に、マトリックスの結晶粒径がSiC添加量の増加と共に小さくなるのも破壊靱性の組成依存性に関連したと考えられる。なお、棒状SiC粒子の分散添加は破壊靱性の大幅な向上を狙ったものであったが、ボールミルによる棒状SiC粒子の破断がかなり起こったため、期待された程の強靱化効果が得られなかった。今後、混合プロセスを改良する必要がある。

常圧焼結に酸化物助剤を用いたので、その高温強度

Fig.6 Temperature dependence of Young's modulus for the HIPed AlN and AlN-30%SiC composites.

Fig.7 Temperature dependence of MSP strength for the HIPed AlN and AlN-30%SiC composites.

特性を明らかにする必要がある。Fig.6とFig.7にそれぞれヤング率と強度の温度依存性を示す。AlN単体もAlN-SiC複合体もヤング率が約1473Kまでほとんど低下しなかった。前述のひずみケージ法と中間たわみ法を用いて室温ヤング率の測定を行ったが、有意義な差は認められなかった。本研究では0.1μmのたわみ量を検出可能な測定システムを用いたので、中間たわみ法でもヤング率を精度よく測定できた。一方、Fig.7に示したように複合体は1473Kまで高い強度を示すが、それ以上の温度では強度低下が見られた。しかし、一般にAlN単体よりはかなり高い強度が複合体において得られている。また、室温ではSiC添加粒子の形状による強度の違いが見られたが、高温強度に大きな差は見られなかった。高温変形挙動を含めて高温強度についてはさらに研究を進める必要がある。

4 ま と め

常圧焼結により、30vol%までSiCを含むAlN-SiCの混合粉末成形体を相対密度が97%以上に焼結することができる。また、焼結緻密化しにくいと思われる棒状SiC粒子

を含む場合は、窒素に比べてアルゴンガス雰囲気で緻密化し易いことがわかった。カプセルフリーのポストHIP処理により、残留気孔を除去でき、相対密度がほぼ100%のAlN-SiC複合セラミックスが得られた。

AlNにSiCを添加することにより、結晶粒成長が顕著に抑制され、高い曲げ強度が複合体において得られた。AlN-SiC複合セラミックスは高い耐熱性を示し、1473Kまで強度の低下は見られなかった。SiCを30vol%まで添加しても、全体的に破壊靱性の向上は顕著ではなかった。それは、本研究でポストHIP処理したAlNとAlNリッチ組成の複合体で形成されやすい板状結晶粒組織がSiC添加量の増加につれて減少するため、見かけ上SiCの分散効果が小さくなったためと考えられる。

謝 辞

東洋アルミニウム(株)と東海カーボン(株)よりそれぞれAlN粉末および棒状SiC粉末を提供して頂いたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) 例えば,米屋勝利:セラミックス,**26** (1991) 725.
- 2) L.M.Sheppard: Am.Ceram.Soc.Bull.,**69** (1990) 1801.
- 3) 船橋敏彦,磯村敬一郎:セラミックス,**26** (1991) 749.
- 4) 日本セラミックス協会編:セラミック工学ハンドブック (1990),p.2022.
- 5) W.Rafaniello, K. Cho, A.V.Virker: J.Mater.Sci., **16** (1981) 3479.
- 6) A. Zangvil, R. Ruh: J.Am.Ceram.Soc., **71** (1988) 884.
- 7) J.-F.Li, R.Watanabe: J.Mater.Sci., **26** (1991) 4813.
- 8) 山田葉子,川崎 亮,李敬鋒,渡辺龍三,田谷稔: 日本金属学会誌, **56** (1992) 1078.
- 9) 李 敬鋒,川崎 亮,渡辺龍三: 日本金属学会誌, **56** (1992) 1450.
- 10) J.-F.Li, R.Watanabe: J.Ceram.Soc.Japan, **102** (1994) 727.
- 11) 田中賢衛:東北大学工学研究科修士学位論文(1992).
- 12) 西田俊彦,安田榮一:セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社(1986),p.8.
- 13) K.Niihara,R.Morera and D.P.Hasselmann, J.Mater.Sci. Lett.,**1** (1982)13.
- 14) 水谷惟恭,篠崎和夫:セラミックス, **26** (1991) 738.
- 15) 李 敬鋒,川崎 亮,渡辺龍三:粉体および粉末冶金,**36** (1989) 740.
- 16) T.Sakai, Yogyo-Kyokai-Shi, **86** (1978) 37.