

Si-TiC-TiO₂ 混合粉末から作製した Si₃N₄-TiN 複合析出反応セラミックス

宮田 素之*1・沢井 裕一*2・池田 賢一*3
波多 聰*3・中島 英治*3

(平成23年1月31日 受理)

Self Composed Si₃N₄-TiN Ceramics Prepared from Si-TiC-TiO₂ Mixed Powders

Motoyuki MIYATA, Yuuichi SAWAI, Ken-ichi IKEDA,
Satoshi HATA and Hideharu NAKASHIMA

† E-mail of corresponding author: nakasima@mm.kyushu-u.ac.jp

We investigated the self composed Si₃N₄-TiN ceramics prepared from Si, TiC and TiO₂ mixed powder compacts. Si₃N₄ matrix and TiN particles were formed during the sintering process of the ceramics. TiN particles in the self composed Si₃N₄-TiN ceramics were finely dispersed in comparison with those in the reaction bonded Si₃N₄-TiN ceramics. The fracture toughness of the Si₃N₄ ceramics was 5.0 MPa · m^{1/2}, which increased with the fine dispersion of TiN particles.

Key words: Ceramics, Thermodynamics, Si₃N₄, TiN, Si, TiC, TiO₂, Dispersed particles

1. 緒 言

セラミックス材の機械的特性の向上を目的として、マトリックス中に異なる種類のセラミックスを分散する粒子分散複合セラミックが検討されている。この複合セラミックでは、分散粒子がひずみエネルギーの散逸源として作用することで機械的特性の向上が図られており、これまで、マトリックスと分散粒子の熱膨張係数や弾性率の差、分散粒子の粒径や分散量が機械的特性に及ぼす影響などについて報告されている^{1)~13)}。従来報告されているこれらの複合セラミックでは、その多くがマトリックス粉末と分散粒子粉末を混合して成形した混合粉末成形体を焼結して作製されている。そのため、ナノ複合材のようにナノサイズの微細な粒子を分散させるためには出発原料に微細粒子を用いることが必要であるが、分散の均一性などに課題が残る。これに対して、例えば分解反応などを利用して、焼結過程に分散粒子を *in-situ* 生成分散すれば、出発原料に依存せず微細な粒子の分散が可能になる¹⁴⁾¹⁵⁾。

著者らはこのような複合方法の一つとして、複数の

出発原料を焼結過程に相互に、あるいは雰囲気ガス等と反応させてマトリックスと分散粒子を生成複合化する複合析出反応法の検討を行っている^{16)~20)}。本報告では、SiとTiC、TiO₂の混合粉末から、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複合セラミックに関して検討を行った。

2. 実験方法

2.1 焼結体の作製方法

Table 1に作製した複合セラミックを示す。Si粉末、Si+TiN混合粉末、Si+TiC混合粉末、Si+TiO₂混合粉末、及びSi+TiC+TiO₂混合粉末を出発原料とし、これらの混合粉末より作製した成形体を窒素雰囲気中で焼結して複合セラミックを作製した。以下、各々Si材、Si/TiN材、Si/TiC材、Si/TiO₂材、及びSi/TiC/TiO₂材と記す。

Fig.1に複合セラミックの作製工程を示す。原料粉末のSiには山石金属製Si粉末を、TiCおよびTiNにはバイコウスキー製TiC粉末およびTiN粉末を、TiO₂には石原産業製TiO₂粉末TT055Nを用いた。

所定の割合に混合した原料粉末に焼結助剤としてAl₂O₃とY₂O₃をSiに対して各々5mol%ずつ添加した。これらの混合粉末より作製した成形体を0.9MPa窒素

*1 物質理工学専攻博士後期課程・(株)日立製作所

*2 (株)日立製作所

*3 融合創造理工学部門

ガスにおいて、1100°C~1300°Cまで50°C毎に各10h保持、1350°Cにて20h保持して焼結を行い、窒化体を得た。その後、0.05MPa窒素ガス中、1800°Cにて1h保持の昇温条件で加熱するとともに、1350°C以上にて圧力30MPaで一軸加圧するホットプレス処理を行い、焼結体を得た。

Table 1 Raw materials and reaction formula of self composed Si₃N₄-TiN ceramics.

Samples	Raw materials	Matrix and dispersed phase
Si	Si	Si + N ₂ → Si ₃ N ₄ (matrix)
Si/TiN	Si, TiN	• Si + N ₂ → Si ₃ N ₄ (matrix) • TiN (dispersed phase)
Si/TiC	Si, TiC	• Si + N ₂ → Si ₃ N ₄ (matrix) • TiC + N ₂ → TiN (dispersed phase)
Si/TiO ₂	Si, TiO ₂	• Si + N ₂ → Si ₃ N ₄ (matrix) • TiO ₂ + N ₂ → TiN (dispersed phase)
Si/TiC/TiO ₂	Si, TiC, TiO ₂	• Si + N ₂ → Si ₃ N ₄ (matrix) • TiC + TiO ₂ + N ₂ → TiN (dispersed phase)

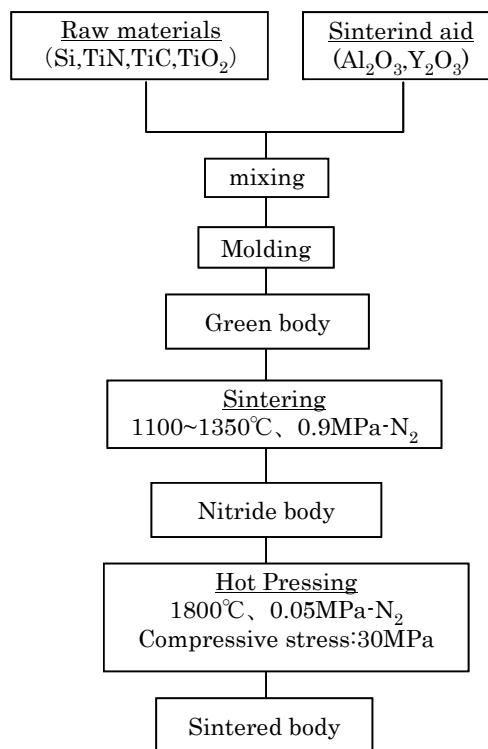


Fig.1 Production process of sintered bodies.

2.2 特性評価

原料粉末および得られた焼結体に対して、レーザー回折法による原料粉末の粒度分布測定、4点曲げ強度測定 (JIS R1601, $n=10$)、予き裂導入破壊試験法 (SEPB法) による破壊靱性測定 (JIS R1607, $n=10$)、粉末X線回折法による構成相の同定を行うとともに、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) - 電子線エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) を用いた微構造分析を行った。

2.3 熱力学計算

熱力学データベース MALT-Windows²¹⁾ を用いて生成自由エネルギーの計算を行い、高温における相安定性を調べた。

3. 結果と考察

3.1 複合セラミックスの構成相

Fig. 2に焼結体の粉末X線回折結果を示す。Fig.2(a)に示すように、Si/TiN材はSiが窒化して生成した α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄及びTiNから構成されていた。Fig.2(b)のSi/TiC材は α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄、TiN及びCから構成されており、未反応Cが残留していた。粉末X線回折ではCの存在は不明瞭であるが、Fig.3に示すように、焼結体のTEM-EELS分析にてその存在を確認した。Fig.2(c)のSi/TiO₂材は α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄、TiN及びSi₂N₂Oから構成されており、Si₃N₄、TiNのほかにSi₂N₂Oが生成した。Fig.2(d)に示すように、Si/TiC/TiO₂材は α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄及びTiNより構成されていた。

以上より、原料粉末にTiNを用いたSi/TiN材を除くと、Si+TiC+TiO₂混合粉末を出発原料とした場合のみ、Si₃N₄とTiNの2相から構成される焼結体が得られた。

3.2 複合セラミックスの微細組織

Fig.4に(a)Si/TiN材、(b)Si/TiC材及び(c)Si/TiC/TiO₂材の研磨面のSEM像を示す。図中に矢印で示した粒子がTiNである。前報¹⁷⁾で報告したように、Si/TiC/TiO₂材に用いた原料粉末のTiCは平均粒径1.7 μ mで、サブミクロンから約10 μ mと広い粒径分布を示しているのに対して、(b)のSi/TiC焼結材及び(c)のSi/TiC/TiO₂焼結材中に分散しているTiN粒子の粒径はサブミクロン以下であり、出発原料のTiCに比べて微細なTiN粒子が分散していた。

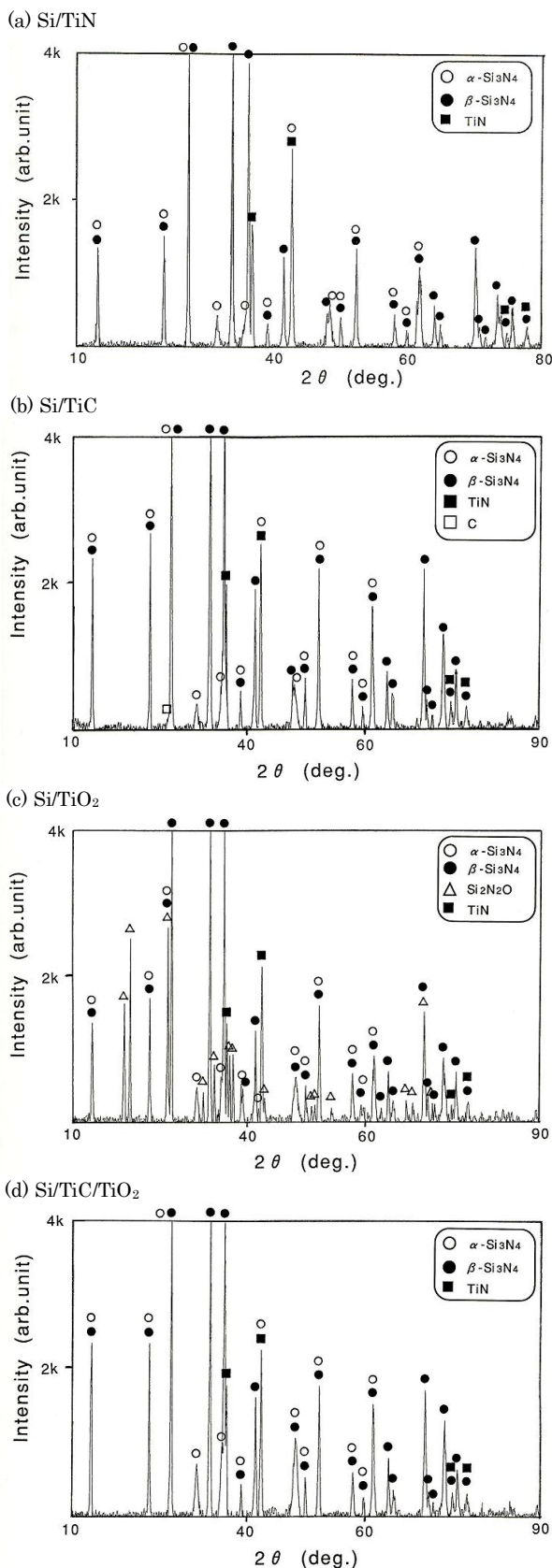


Fig.2 X-ray diffraction profiles of sintered bodies (20vol%TiN).
 (a)Si/TiN, (b)Si/TiC, (c)Si/TiO₂, and (d) Si/TiC/TiO₂.

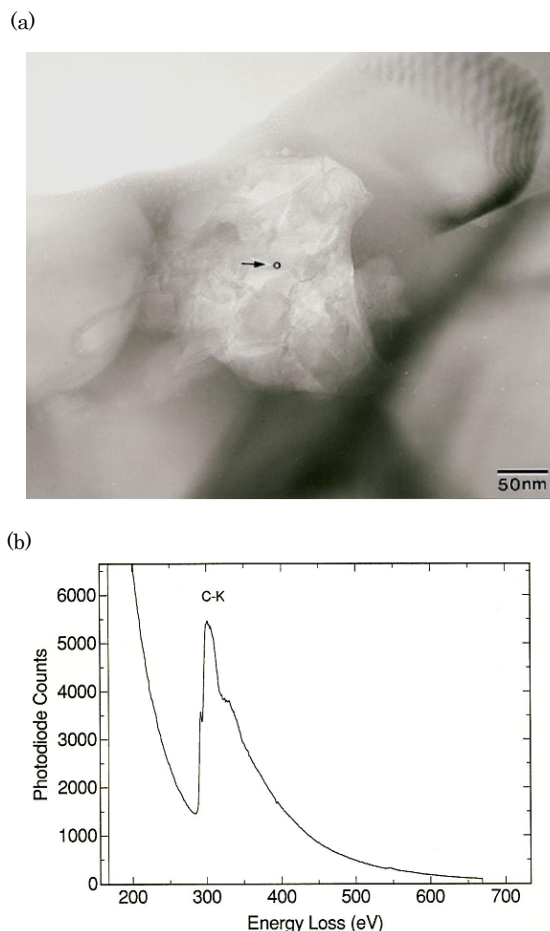


Fig. 3 Results of TEM analysis of the Si/TiC sintered body.
 (a) Bright-field TEM micrograph, and
 (b) Electron Energy Loss spectrum obtained from the particle pointed by the arrow in (a).

これは、出発原料のTiCが焼結過程中に分解してTiNとして生成分散したためである。これに対して、Si/TiN材の場合、原料粉末のTiNは平均粒径約1μmでサブミクロンから約5μmの粒径分布を示しており、Si/TiN材中に分散していたTiN粒子もこれとほぼ同様の粒径分布を示していた。これは、TiNが焼結過程中に安定に存在したためである。

3.3 複合セラミックスの機械的特性

Table2に室温での破壊靱性値および4点曲げ強度を示す。TiNを分散していないSi材の破壊靱性値が5.0MPam^{1/2}であるのに対して、TiNを分散したSi/TiN材及びSi/TiCSi/TiO₂材の破壊靱性値は各々5.7MPam^{1/2}、5.4MPam^{1/2}といずれもSi材より大きな値を示した。

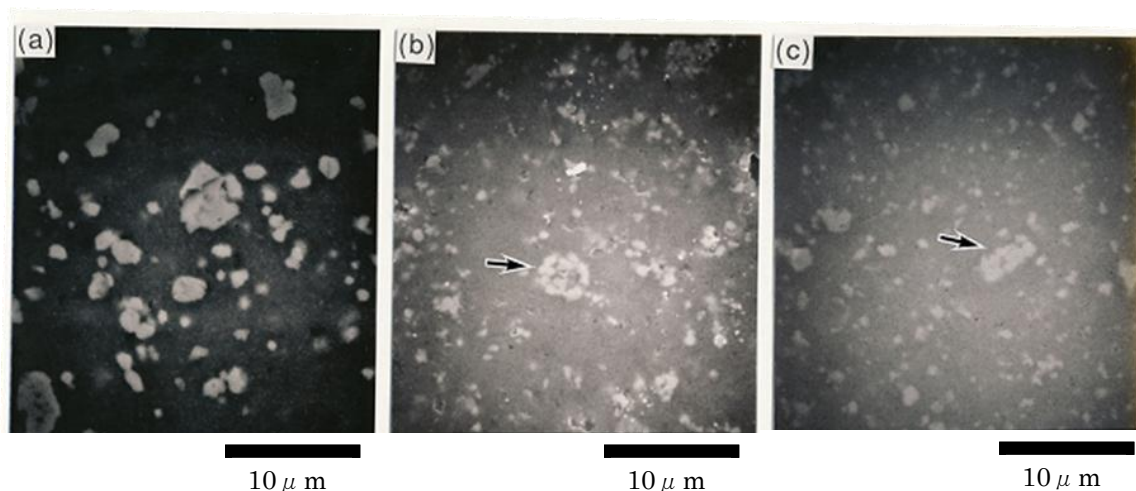


Fig. 4 SEM micrographs of polished surface of the sintered bodies. (a)Si/TiN sintered body (20vol%TiN), (b)Si/TiC sintered body (20vol%TiN), and (c) Si/TiC/TiO₂ sintered body (20vol%TiN).

また、4点曲げ強度はSi材の930MPaに対して、Si/TiN材は903MPaと若干強度が低下したのに対して、Si/TiC/TiO₂材では926MPaとSi材と同程度の値を示した。

Si₃N₄セラミックスの場合、柱状に成長したSi₃N₄粒子が破壊靱性の向上に寄与することが報告されている²⁴⁾²⁵⁾が、前報¹⁷⁾で報告したように、TiN粒子を分散したセラミックスでは、TiN粒子を分散していないモノリシックSi₃N₄に比べて、マトリックスのSi₃N₄粒子の粒径やアスペクト比が小さくなっている。そのため、本材の場合、マトリックスのSi₃N₄粒子が破壊靱性の向上に寄与したとは考えにくい。

Si₃N₄マトリックス中にTiN粒子を分散した場合、Si₃N₄とTiNの熱膨張係数差 (Si₃N₄の熱膨張係数=3×10⁻⁶/K, TiNの熱膨張係数=9.4×10⁻⁶/K) に起因してTiN粒子の周りに残留応力場 (TiN粒内には引張り応力, Si₃N₄マトリックスではTiN粒子の半径方向に引張り応力, 接線方向には圧縮応力) が形成される²³⁾。このような残留応力場をクラックが進展すると、クラック先端にマイクロクラックを形成するとともに、分散粒子を迂回して進展するクラック偏向が起こり破壊靱性値が向上すると報告されている¹⁾。前報¹⁷⁾で報告したように、本材ではTiN粒子を迂回してクラックが進展するクラックの偏向が観察されており、上記のような機構で破壊靱性値が向上したと考えられる。

線形破壊力学によれば、破壊強度は破壊靱性値に比例し、破壊の起点である欠陥寸法の1/2乗に反比例する。

つまり、欠陥寸法が小さくなるか、破壊靱性値が大きくなると破壊強度は大きくなる²⁶⁾。本材の場合、上記のようにマイクロクラッキングやクラック偏向により破壊靱性値が向上したと考えられるが、発生したマイクロクラックは同時に欠陥寸法の増大をもたらし、強度低下の要因ともなる。Si/TiC/TiO₂材ではSi/TiN材に比べて強度低下が抑制されているが、これはFig.4に示したように、TiN分散粒子が微細であり、形成された欠陥寸法が小さくなったためと考えられる。

Table 2 Results of four-point bending strength tests and fracture toughness tests of the sintered bodies. (monolithic Si₃N₄ and Si₃N₄-20vol%TiN).

samples	Fracture toughness (MPam ^{1/2})	Four-point bending strength (MPa)
Si	5.0	930
Si/TiN	5.7	903
Si/TiC/TiO ₂	5.4	926

3.4 熱力学的考察

Fig.5にSi-Ti-C-N系のEllingham図を示す. 図中の反応式を付記した各実線にて, 下側の領域では各反応式の前系が安定相であり, 上側の領域では生成系が安定相である. ここで, 出発原料をSi+TiCとし, これを2000Kで加熱した場合を考える. 窒素分圧が0.1MPa程度(図中E)の場合, Siは窒化してSi₃N₄となるが, TiCは窒化せずにSi₃N₄+TiCが安定相となる. 窒素分圧が数MPa程度(図中F)の場合, TiCは窒化してTiN+Cとなり, またCとSi₃N₄が反応してSiCになるため, Si₃N₄+TiN+SiCが安定相となる. 窒素分圧が10MPa程度以上(図中G)になるとSiCが窒化してSi₃N₄+Cとなるため, Si₃N₄+TiN+Cが安定相となる. このように, Si+TiCを出発原料とした系において, 窒素分圧の制御によってSi₃N₄, TiN, SiCを共存させることが可能であることが分かる. 但し, この系では酸素分圧を考慮していない. 実際の原料粉末では表面に酸化層が形成されているため, 酸素分圧についても考慮することが必要である. そのため, 次に酸素分圧を考慮した相平衡について検討した.

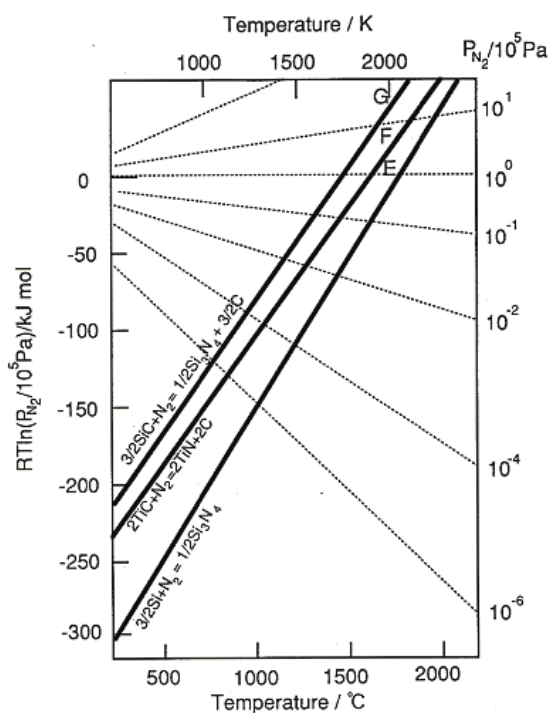


Fig.5 Ellingham diagram in Si-Ti-C-N system.

Fig.6に, 1600Kと2000Kにおいて酸素分圧と窒素分圧を考慮したSi-Ti-C-N-O系での相図を示す. なお, Siが窒化する程度の窒素分圧下にて, SiとTiの化合物は存在しないことが報告されているため²⁷⁾, 本検討で

はSiとTiの化合物は考慮していない. また, 窒化処理およびホットプレス処理の際, 試料の周囲にはカーボンヒータやカーボン製容器などのカーボン源が存在しており, 酸素分圧が低い条件を前提としているため, Si₂N₂Oの領域の計算は省略した.

Fig.1に示したように, 本複合セラミックスは0.9MPa窒素中, 最高温度1350°Cで焼結処理を行い, 窒化体を得た. これはFig.6(a)にて線Aで示す窒素分圧 $\log(P(N_2)/10^5 Pa) = 0.9$ の条件に相当する. Si+TiCを出発原料とした場合, この窒素分圧条件では, 酸素分圧により Si₃N₄+TiN+C相, SiO₂+TiN+C相, SiO₂+TiO₂+C相などが安定相となるが, 焼結の際, 試料の周囲には炭素製ヒータや炭素製容器などの炭素源が存在するため, 系の酸素分圧 ($\log(P(O_2))$)はSiO₂が存在しない程度, 十分に低いと考えられる.

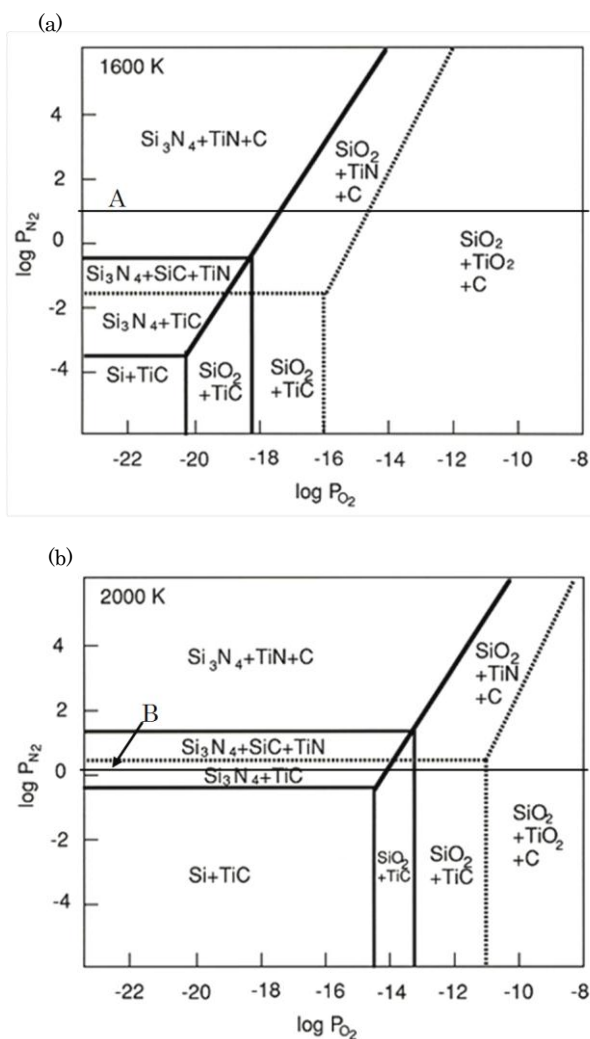
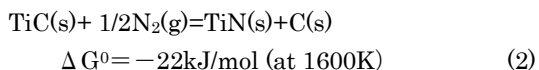
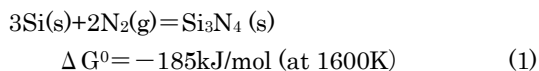
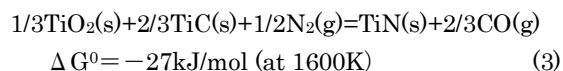


Fig. 6 Equilibrium diagram in Si-Ti-C-N system. (a) at 1600 K, and (b) at 2000 K.

また、窒化処理後の焼結体からSiO₂が検出されていないことが確認されている¹⁹⁾ため、窒化体の段階では、下記のような反応が進行して、Si₃N₄+TiN+Cが安定相になったと考えられる。



次のホットプレス処理は、0.05MPa窒素中、1800℃の条件で行われており、この場合、およそFig.6 (b)にて、線Bで示す $\log(P(\text{N}_2)/10^5\text{Pa})=0$ より少し上側の条件となる。ホットプレス処理においても、焼結処理の場合と同様、試料の周囲には炭素製ヒータや炭素製容器などの炭素源が存在するため、系の酸素分圧($\log(P(\text{O}_2))$)はSiO₂が存在しない程度、十分に低いと考えられる。そのため、Si+TiCを出発原料とした場合、Si₃N₄+TiCが安定相となるが、本材の場合、焼結処理の段階で既に、 $2\text{TiC}+\text{N}_2=2\text{TiN}+2\text{C}$ の反応が進行しており、ホットプレス処理段階ではTiN+Cが反応してTiCにならないまま処理が終了したため、焼結体中にCが残留したと考えられる。これに対して、Si+TiC+TiO₂混合粉末の場合、前報¹⁹⁾で報告したように窒化体の段階で $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及びTiNより構成された焼結体が得られた。これは、下記式(3)のようにTiCとTiO₂が窒化反応してTiNとCOガスを生成したためと考えられる。



以上の反応をまとめてTable3に示す。Si/TiC/TiO₂材は焼結処理段階で、Siの窒化反応によるSi₃N₄の生成及びTiCとTiO₂の窒化反応によりTiNとCOガスが生成し、次のホットプレス処理ではSi₃N₄とTiNが緻密化して、Si₃N₄とTiNより構成される焼結体となり、Si/TiC材は焼結処理の段階で、Siの窒化反応によるSi₃N₄の生成とともにTiCの窒化反応によりTiNとCが生成し、次のホットプレス処理でこれらが安定に存在して、Si₃N₄、TiNおよびCから構成される焼結体になったと考えられる。

4. 結 言

Si粉末とTiC粉末、TiO₂粉末からなる混合粉末成形体を窒素雰囲気中で焼成して作製したSi₃N₄-TiN複合セラミックに関して検討を行い、以下の結果を得た。

1. Si+TiC+TiO₂ 混合粉末を出発原料とした場合にSi₃N₄とTiNから構成される焼結体が得られた。
2. Si/TiC/TiO₂ 材にて、原料粉末のTiCはサブミクロンから約10μmと広い粒径分布を示したのに対して、焼結体中に分散しているTiN粒子の粒径はサブミクロン以下であり、出発原料のTiCに比べて微細なTiN粒子が分散していた。
3. TiN粒子を分散することにより、破壊靱性値は5.0MPam^{1/2}から5.4MPam^{1/2}に上昇した。

Table 3 Reaction mechanism of the sample.

Sample	Si/TiC/TiO ₂		Si/TiC	
Raw materials	Si	TiC TiO ₂	Si	TiC
Sintering	Si(s)+N ₂ (g) ↓ Si ₃ N ₄ (s)	TiC(s) + TiO ₂ (s)+ N ₂ (g) ↓ TiN(s)+CO(g)	Si(s)+N ₂ (g) ↓ Si ₃ N ₄ (s)	TiC(s)+N ₂ (g) ↓ TiN(s)+C(s)
Hot Pressing	Si ₃ N ₄ (s) ↓ Si ₃ N ₄ (s)	TiN(s) ↓ TiN(s)	Si ₃ N ₄ (s) ↓ Si ₃ N ₄ (s)	TiN(s)+C(s) ↓ TiN(s)+C(s)
Sintered body	Si ₃ N ₄	TiN	Si ₃ N ₄	TiN C

(s): solid, (g): gas

参 考 文 献

- 1) 宮田 昇 : 材料, 43, 1634-40 (1994).
- 2) F. F. Lange : J. Am. Ceram. Soc. , 56, 445-450 (1973).
- 3) C. Greskovich, J. A. Palm : J. Am. Ceram. Soc., 63, 597-599 (1980).
- 4) S. T. Buljan, J. G. Baldoni, M. L. Huckabee : Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 1229-1231 (1981).
- 5) T. I. mah, M. G. Mendiratta, H. A. Huckabee : Am. Ceram. Soc. Bull. , 60, 1229-1231 (1981)
- 6) Y. Akimune : Seramikkusu Ronbunshi, 98, 424-428 (1990).
- 7) Y. Akimune, T. Ogasawara, N. Hirotsuki : J. Ceram. Soc. Japan, 100, 463-467 (1992).
- 8) G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita, K. Niihara : J. Ceram. Soc. Japan, 100, 536-540 (1992).
- 9) T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Hirao, S. Kanzaki : J. Ceram. Soc. Japan, 100, 617-620 (1992).
- 10) 安岡 正喜, M. E. Brito, 平尾 喜代司, 神崎 修三 : J. Ceram. Soc. Japan, 101, 889-894 (1993).
- 11) 佐藤 繁美, 秋 関徹, 金 鍾勲, 小林 康良, 安藤 柱 : J. Ceram. Soc. Japan, 103, 76-79 (1995).
- 12) K. Niihara : Seramikkusu Ronbunshi, 99, 974-982 (1991).
- 13) Y. Ukyo, T. Kandori, S. Wada : J. Ceram. Soc. Japan, 101, 1430-1431 (1993).
- 14) 新原 皓一, 平野 剛, 中平 敦, 菅沼 克明, 伊崎 寛正, 川上 殷正 : 粉体及び粉末冶金, 36, 243-246 (1989).
- 15) 柳井 知宏, 濱崎 豊弘, 石崎 幸三 : J. Ceram. Soc. Japan, 103, 1017-1021 (1995).
- 16) 宮田 素之, 安富 義幸 : J. Ceram. Soc. Japan, 102, 936-939 (1994).
- 17) 宮田 素之, 安富 義幸, 沢井 裕一, 金井 恒行 : J. Ceram. Soc. Japan, 105, 761-767 (1997).
- 18) 宮田 素之, 沢井 裕一, 安富 義幸, 金井 恒行 : J. Ceram. Soc. Japan, 106, 815-819 (1998).
- 19) 宮田 素之, 沢井 裕一, 安富 義幸 : J. Ceram. Soc. Japan, 108, 521-523 (2000).
- 20) 沢井 裕一, 宮田 素之, 千葉 秋雄, 安富 義幸, 金井恒行 : J. Ceram. Soc. Japan, 106, 734-737 (1998).
- 21) 宮田 素之, 沢井 裕一, 安富 義幸, 金井 恒行 : ニューセラミックス, 10 (8), 9-14 (1997).
- 22) 日本熱測定学会:熱力学データベース : MALT for Windows 1st version, (株)科学技術社.
- 23) 香川 豊, 八田 博志 : セラミックス基複合材料, アグネ承風社 (1990) pp.200.
- 24) 広崎 尚登, 安藤 元英, 秋宗 淑雄, 三友 護 : J. Ceram. Soc. Japan, 100, 862-829 (1992).
- 25) 木下 俊哉 : 材料, 44, 1053-1059 (1995).
- 26) 木下 俊哉 : 日本金属学誌, 59, 862-868 (1995).
- 27) S. Sambasivan, W. T. Petuskey : J. Mater. Res. , 9, 2362-2369 (1994).