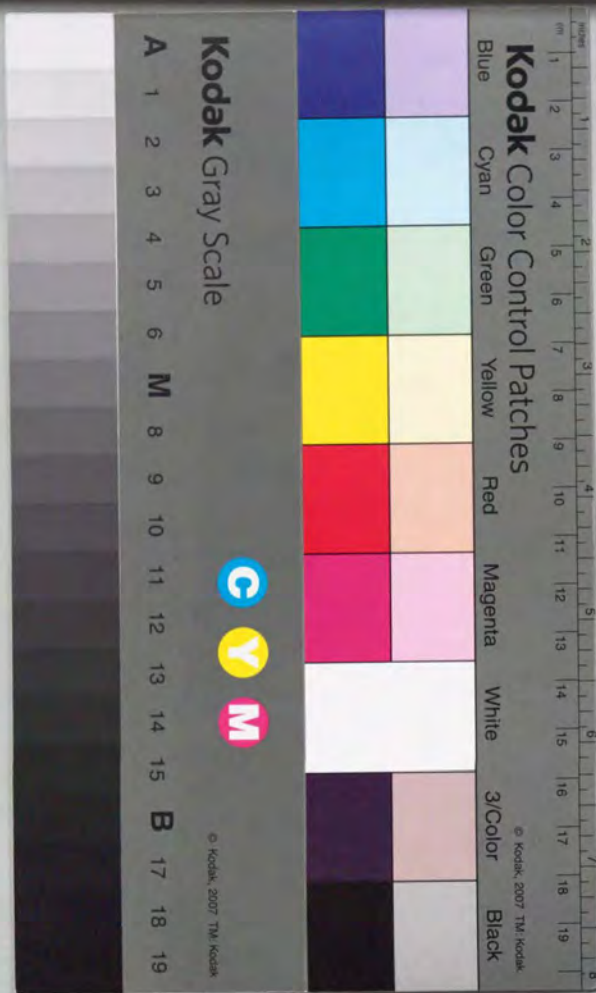


窒化珪素結合セラミックス  
に関する研究

1991年

安富 義幸





①

窒化珪素結合セラミックス  
に関する研究

1991年

安富 義幸

## \*\*\* 目 次 \*\*\*

第1章	序論.....	1
1.1	本研究の目的.....	2
1.2	本論文の概要.....	6
第2章	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 結合セラミックスの微構造及び焼結機構の解析.....	11
2.1	緒言.....	12
2.2	実験方法.....	13
2.2.1	試料の作製方法.....	13
2.2.2	Si/SiC混合試料の焼結過程分析方法.....	15
2.2.3	Si粉末窒化初期段階の解析方法.....	15
2.3	結果及び考察.....	20
2.3.1	Si粉末の窒化初期反応.....	20
2.3.2	SiC粒子表面での窒化物生成過程.....	22
2.3.3	SiC粒子とSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 粒子との界面結晶構造.....	25
2.3.4	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 結晶に対する酸素の影響.....	33
2.3.5	焼結モデル.....	39
2.4	結言.....	45
第3章	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 結合SiCセラミックスの高強度化.....	48
3.1	緒言.....	49
3.2	実験方法.....	49
3.2.1	原料.....	49
3.2.2	混合・混練方法.....	49
3.2.3	成形方法.....	54
3.2.4	脱脂及び窒化方法.....	54
3.2.5	評価方法.....	59
3.3	結果及び考察.....	61
3.3.1	バインダ混練条件の適正化.....	61
3.3.2	Si/SiC配合比の影響.....	65
3.3.3	成形バインダ量の影響.....	70
3.3.4	焼結体中の気孔存在形態の影響.....	75
3.3.5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 結合SiCセラミックスの特性.....	83
3.3.6	部品試作例及びニアネットシェイプ効果.....	83
3.4	結言.....	88
第4章	導電性Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 結合セラミックスの焼結性及び特性評価.....	90
4.1	緒言.....	91
4.2	実験方法.....	91
4.2.1	試料の作製方法.....	91
4.2.2	評価方法.....	95
4.3	結果及び考察.....	95
4.3.1	焼結特性.....	95
4.3.2	微構造解析.....	102
4.3.3	電気抵抗率.....	109
4.3.4	熱膨張係数.....	111
4.3.5	耐酸性.....	114
4.4	結言.....	114



第5章 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加絶縁性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの 焼結性および導電体との一体化.....	118
5.1 緒言.....	119
5.2 実験方法.....	119
5.2.1 試料の作製方法.....	119
5.2.2 評価方法.....	122
5.3 結果及び考察.....	123
5.3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の窒素中での焼結挙動.....	123
5.3.2 $\text{Si}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合粉末成形体の焼結性.....	123
5.3.3 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの微構造.....	127
5.3.4 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの特性.....	129
5.3.5 導電/絶縁一体型セラミックスの開発.....	135
5.4 結言.....	140
第6章 $\text{Si}\cdot\text{TiC}$ 混合粉末成形体の窒素中での焼結性及び特性評価.....	144
6.1 緒言.....	145
6.2 実験方法.....	145
6.2.1 試料の作製方法.....	145
6.2.2 評価方法.....	147
6.3 結果及び考察.....	147
6.3.1 微構造解析.....	147
6.3.2 焼結特性.....	156
6.3.3 緻密化現象.....	161
6.3.4 機械的性質.....	165
6.4 結言.....	165
第7章 実部品への適用検討.....	169
I. $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ セラミックスの摺動特性および フローティングシールへの適用検討.....	170
7.1 緒言.....	170
7.2 すべり摩耗試験方法.....	171
7.3 結果及び考察.....	172
7.3.1 大気中摺動試験.....	172
7.3.2 水中摺動試験.....	176
7.3.3 油中摺動試験.....	176
7.3.4 フローティングシールへの応用.....	181
7.4 結言.....	191
II. セラミックス集電環および整流子への適用検討.....	191
7.5 緒言.....	191
7.6 実験方法.....	192
7.6.1 集電特性.....	192
7.6.2 セラミックス整流子によるすり特性.....	192
7.6.3 耐火花性.....	195
7.6.4 実機組み込み構造の検討.....	195
7.7 結果及び考察.....	195
7.7.1 セラミックス集電特性.....	195
7.7.2 セラミックス整流子のすり特性.....	198
7.7.3 セラミックス整流子の耐火花性.....	198

7.7.4 モータへの組み込み構造の検討結果.....	198
7.8 結言.....	209
第8章 総括.....	210
謝辞.....	216

# 第 1 章 序論

## 目 次

1. 1 本研究の目的.....	2
1. 2 本論文の概要.....	6



## 1. 1 本研究の目的

ファインセラミックスは金属やプラスチックに比較して、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などに優れているため、第3の素材として注目され、新しい用途への適用が検討されている。極限材料としてだけではなく、他の素材に取って代わる可能性もあるといわれている。事実、機能性セラミックスの分野においては、着実にその用途を拡大し、生産額も向上している。しかし、構造材料としては産業界で当初期待していた程生産量が増加せず、普及が今一つ遅れている。普及を妨げている主な要因は性能の信頼性に欠けること、製造コストがユーザで期待しているより嵩むこと等である 1)-3)。前者の対策としては均質な特性を持つセラミック部品を安定して造る技術の確立、部品設計ノウハウやデータバンクの充実などが進められている。また、後者の対策であるコストダウンについては、表1.1に示すように現状コストの大部分を占めている研削等の加工工数を低減すること、並びに高能率加工技術を開発することなどが検討されている 1)-4)。

Table 1.1 Items of engineering ceramics cost<sup>2)</sup>

	Engineering ceramics cost
Raw material	5 - 10%
Mixing and molding	5 - 10%
Sintering	10 - 15%
Manufacturing	30 - 75%



この考えを押し進めて、セラミックスを焼結したまま、研削、仕上げ加工工程無しで製品が造れば、製造コストは大幅に低減でき、セラミックスの適用拡大が図れると考えられる。すなわち、これを実現するためには、少なくとも焼結時の寸法ばらつきを $\pm 0.1\%$ 程度の精密焼結が可能なセラミックスの開発が必要不可欠であると考えた。

一般に良く用いられる常圧焼結セラミックスでは図1.1 a)に示すように、焼結時に15から20%線収縮する。この常圧焼結セラミックスでニアネットシェイプ焼結を行うためには、原料粉の粒度分布を揃え、均質・緻密に成形し、焼結時の寸法変化率を製品全体で均一にする必要がある。この方法で焼結品の寸法精度を再現性良く $\pm 0.1\%$ 以下に制御することは、事実上不可能である。

ここで、セラミックスの焼結において、反応をベースとする窒素ガスなどを利用する方法(Gas-Phase Reaction Bonding)は、焼結時寸法変化率が小さい方法であることが知られている。特に、Si粉末の窒化によって作製される反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスについては、L.Weissらによって1910年に最初の報告<sup>5)</sup>がなされて以来、多くの文献、特許が報告されている。

反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスは、Si粉末を所定の形状に成形し、窒素雰囲気中で加熱することにより窒化して $\text{Si}_3\text{N}_4$ の焼結体を得る方法である。Siの窒化による体積増加(22vol%)は成形体中に始めにあった気孔に吸収されるので、成形体と焼結体の寸法変化はほとんど無く寸法精度は高いが、多量の気孔が残り機械的強度は低い<sup>6)</sup>。

反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの機械的強度の改善法として、Si粉末の粒度を制御する方法<sup>7), 8)</sup>、1次焼結後、2次焼結する方法<sup>9), 10)</sup>、窒化焼結時の反応速度を制御する方法<sup>11)</sup>、窒化反応を促進するために $\text{Si}_3\text{N}_4$ の微粉末を添加する方法<sup>12)</sup>、最近では超微粒Si粉末を使用する方法<sup>13)-15)</sup>、などが報告されている。また、反応焼結後、焼結助剤により再焼結(常圧焼結、HIPなど)する方法<sup>16)</sup>も報告されている。

Siの窒化反応は、粒子表面層が薄い $\text{Si}_3\text{N}_4$ で覆われた後、Si蒸気と窒素が反応して粒子外に $\text{Si}_3\text{N}_4$ を生成すると同時に、粒子内に気孔を生じる。そして、更にその気孔内に $\text{Si}_3\text{N}_4$ が成長するなど、複雑なkineticsが知られている<sup>17)-22)</sup>。しかし、Si粒子と無機化合物粒子の混合成形体を窒素中で加熱した際の、焼結機構は明らかにされていない。

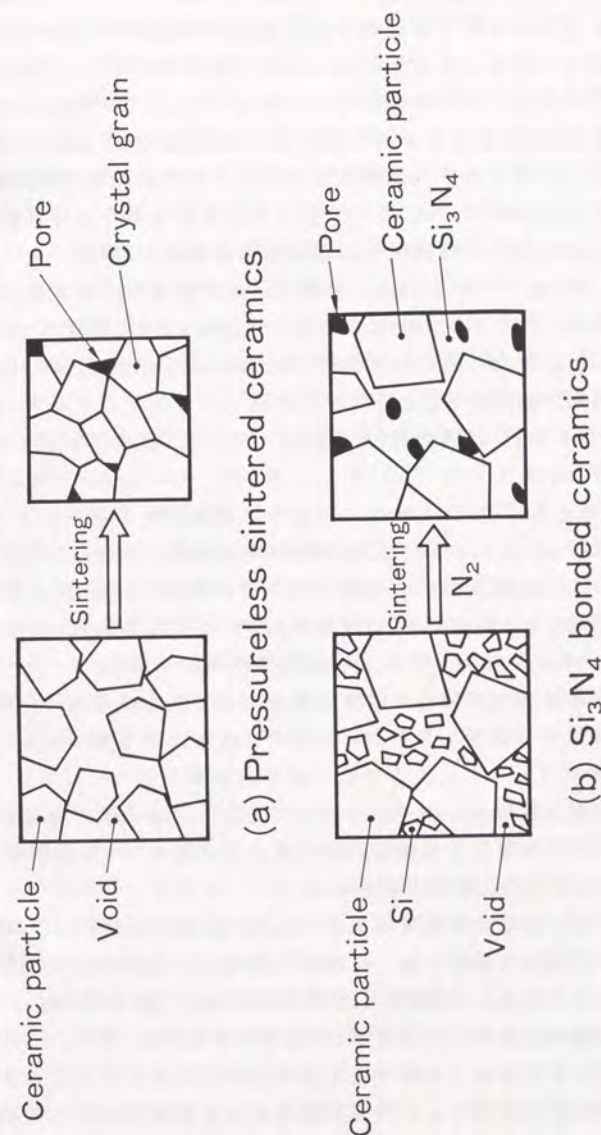


Fig.1.1 Comparison of sintering mechanism



また、Si粉末の窒化反応に関する速度論的研究は、多くの研究者によって取上げられているが、いずれも定温反応法で反応率の高い領域について窒化速度を求めている(23)~(26)。この定温反応法では、試料が設定温度に到達するまでに反応が進行してしまうために、窒化反応の極初期段階であるSi粒子表面の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層に対する窒素の拡散律速については評価できず、拡散における放物線則を適用するのに無理が生じる。熱天秤を用いた昇温反応法により、Si粉末の極初期段階である拡散律速の窒化反応を速度論的に解析する方法は検討されていない。

反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスは、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れている特性を有している。しかしながら、用途によってはそれらの特性のみでは不十分な場合があり、不足する性質を補うために、他の成分と複合化する技術が必要がある。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ の特性とSiCの熱伝導性、硬度、クリープ抵抗性を複合化する方法が各種検討されている(27)~(29)。この中で、Carborundum社が開発した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCセラミックスは高寸法精度焼結可能であると報告されている(27), (28)。しかし、この材料は高性能耐火材を目的としたものであるために、出発原料がケイ砂( $\text{SiO}_2$ )と数mmのSiC粒子から成り、焼結体組成も $\text{SiO}_2$ を多量に含んでおり、純粋な $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCセラミックスではない。また、機械的強度が50~150MPaと小さく、汎用機械構造部品への適用には難がある。この反応結合法は、焼結時の寸法変化率が小さく、ニアネットシェイプ焼結に最も有利な方法と考えられる。

このような背景の基に、この反応結合法に着目し、高強度、導電性、絶縁性など様々な性質を有する焼結時寸法変化率の小さい“ニアネットシェイプセラミックス”の開発に着手した。

最初に図1.1 b)に示すモデルを考え、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスのニアネットシェイプ焼結を検討した。これは、骨格となる無機化合物粒子とその間に介在する微細なSi粒子からなる成形体を、窒素中で加熱することにより、無機化合物粒子間をSiの窒化生成物である $\text{Si}_3\text{N}_4$ で埋めながら、焼結しようとするものである。Siが $\text{Si}_3\text{N}_4$ に変化する際には約22%の体積膨張を生じる。この体積膨張により焼結収縮無しで焼結体密度を高めることを狙った。この、窒化過程での無機化合物粒子上での窒化物生成過程や、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と無機化合物の界面結合状態などの焼結機構については、従来何ら明らかにされていないことから、その焼結機

構について分析を行った。そして、従来に無い高強度の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを得るためには、Siの窒化による体積増加率は一定であることから、成形体中に占めるSi及び無機化合物粒子の体積率を高めることが重要ポイントであると考え、その方法を検討した。さらに、導電性を有するTiN粒子やZrN粒子などを $\text{Si}_3\text{N}_4$ で結合する方法により、導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスが得られると考え検討すると共に、導電性セラミックスを実部品に適用するためには絶縁体との一体化が必要と考え、導電体/絶縁体一体型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの開発を図った。さらに、窒化時に窒素と反応するTiC粒子とSi粒子から成る成形体を窒素中で加熱処理することにより、従来にないプロセスで $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスが得られると予想されることから、その製造法について検討した。そして最後に、開発材の摺動部品、集電部品への適用検討を図った結果について述べる。1. 2節で本論文の概要を述べる。

## 1. 2 本論文の概要

本章は序論で、本研究の背景と目的が述べられている。第2章では、無機化合物粒子にSiC粒子を選択し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCセラミックスについて走査型電子顕微鏡(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、高強度の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを得るためには、焼結時の収縮が殆ど無く、Siの窒化による体積増加率は一定なことから、成形時の成形体粒子充填率、即ち成形体に占めるSi及び無機化合物粒子の体積率を高めることが重要ポイントであることを確認した。

第3章では、同セラミックスの機械的強度を高めることを目指し、これに適した成形法の研究を行った。高密度の圧粉成形体を得ることが、反応結合材の強度向上に必須であることを示し、成形時のバインダの種類、添加量、成形方法などを適正化することにより、78vol%という高い粒子充填率(成形体)を得た。これにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスとして他に例のない高い曲げ強度を可能にした。さらに、開発材が精密焼結性に優れていることについて述べる。

第4章では、本研究では焼結時の寸法変化率の小さい、即ちニアネットシェイプ焼結性に優れる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合材に着目し、これに導電性を付与する検討を行った。そこで、先のプロセスを応用展開して、導電性の



TiN粒子及びZrN粒子を $\text{Si}_3\text{N}_4$ で結合する方式による導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合材の製造について検討した。本章では、その製造法並びに得られたセラミックスの特性について述べる。

第5章では、上記導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスを実部品等へ適用する際には、絶縁性セラミックスとの一体焼結が必要な場合が多い。このためには、まず導電材とほぼ同一の熱膨張係数を持ち、しかも焼結時の寸法変化が殆ど無い絶縁性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの開発が必要である。この絶縁材を可能とする方法として、熱膨張係数が導電性粒子であるTiNに近い $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を $\text{Si}_3\text{N}_4$ で結合するセラミックスが考えられる。しかし $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は、自己焼結性に富むことが知られている。そこで、本研究では、Si粒子と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合し、窒素中1350℃で加熱する方式により焼結体を作製した場合の焼結性、並びに得られた焼結体の特性に対して、微粒 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の焼結挙動がどのように影響しているかを検討した結果について述べる。さらに、導電部をSi粒子とTiN粒子、絶縁部をSi粒子と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子で構成し、窒素中で反応焼結することにより、生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ で導電部と絶縁部を結合した一体型セラミックスを製造する方法を検討した結果についても述べる。

第6章では、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TiC粒子を選択し、先と同様にSi粒子と混合し、高温窒素中で加熱して焼結体を作製し、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、従来にないプロセスで得られる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの製造法について述べる。

第7章では、開発材は多孔質材であることから、その気孔が潤滑剤だめとなり、すべり摺動部材に適していると考えられる。そこで、開発したセラミックスの摺動材としての特性を明らかにするため、すべり摩耗試験機を用いて試験を行い、その検討結果を踏まえて、油圧ショベル用のフローティングシールに $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCの適用検討を図った結果について述べる。

さらに、回転電機等に用いるカーボンブラシや整流子は、信頼性の向上と長寿命化が強く望まれている。そこで、現用しているカーボンブラシや銅を用いた整流子に代わるものとして、耐熱性、軽量及び高硬度などの利点を持つセラミックスに注目し、第4章、第5章で得られたセラミックスを用いて、集電環、整流子を試作して集電材としての可能性について検討した結果について述べる。最後に第8章では、本研究で得た

主要な結論を列記し総括とした。

#### 参考文献

- 1) 例えば、「特集／セラミックス加工技術の最近の進歩」, セラミックス, 21, [8](1986)
- 2) 中川平三郎: 加工技術の現状と技術課題: 機械設計, 32, 29-34, [10](1988)
- 3) 丸山正明, 長坂邦宏, 川嶋諭: 特集ニア・ネット・シェイプ: 日経メカニカル, 9.21, 47-61 (1987)
- 4) D.G.Grossman: Machining a Machinable Glass-Ceramics: American Machinist, 122, 139-42 (1978)
- 5) L.Weiss and T.Englehardt: Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums: Z.Anorg.Allgem.Chem., 65, 38-104 (1910)
- 6) R.Pompe, L.Hermansson and R.Carlsson: Development of Commercially Advantageous Techniques for Fabrication of Low Shrinkage  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Based Materials: Sprechaal, 115, 1098-101 (1982)
- 7) 特開昭59-152261など
- 8) J.A.Mangels: The Effect of silicon Particle Size on the Nitriding Behaviour of Reaction Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Compacts: NATO Adv.Study Inst.Ser.E, 65, 135-40 (1983)
- 9) A.Giachello and P.Popper: Post Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride: Ceramurgia Int., 5, 110-11 (1979)
- 10) J.A.Mangles and G.J.Tennenhouse: Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride: Am.Ceram.Soc.Bull., 59, 1216-22 (1980)
- 11) J.A.Mangles: Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding Atmosphere on the Formation of Reaction-Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : Am.Ceram.Soc.Bull., 60, 613-7 (1981)
- 12) R.M.Williams, A.ezis and J.C.Cavery: Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Produced by Nitriding Slip-Cast Si Containing  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Grog Additions: J.Am.Ceram.Soc., 67, C64-C66 (1984)
- 13) H.J.Möller and G.Welsch: Silicon of Ultrafine Silicon Powder: J.Am.Ceram.soc., 68, 320-5 (1985)
- 14) O.J.Gregory, S.B.Lee and R.C.Flagan: Reaction Sintering of



- Submicrometer Silicon Powder : J. Am. Ceram. Soc., 70, C52-C55 (1987)
- 15) H. J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida : Preparation of Ultrafine Silicon Nitride, and Silicon Nitride and Silicon Carbide Mixed Powders in a Hybrid Plasma : J. Am. Ceram. Soc., 73, 335-62 (1990)
- 16) D. Mieskowski and W. A. Sanders : Microstructure of Reaction-Bonded Silicon Nitride Consolidated by Isostatic Hot-Pressing : J. Am. Ceram. Soc., 68, C217-C218 (1985)
- 17) A. Atkinson, P. Leatt, A. J. Moulson and E. W. Roberts : A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compacts : J. Mater. Sci., 9, 981-4 (1974)
- 18) A. J. Moulson : Review, Reaction-Bonded Silicon Nitride, its Formation and Properties : J. Mater. Soc., 14, 1017-51 (1979)
- 19) H. M. Jennings : Review, On Reactions between Silicon and Nitrogen : J. Mater. Soc., 18, 951-67 (1983)
- 20) H. M. Jennings : On the Influence of Iron on the Reaction between Silicon and Nitrogen : J. Mater. Res., 3, 907-10 (1988)
- 21) D. R. Messier and P. Wong : Kinetics of Nitridation of Si Powder Compact : J. Am. Ceram. Soc., 56, 480-5 (1973)
- 22) W. Ku, O. J. Gregory and H. M. Jennings : Computer Simulation of the Microstructure Developed in Reaction-Sintered Nitride Ceramics : J. Am. Ceram. Soc., 73, 286-96 (1990)
- 23) 猪股吉三, 上村揚一郎 : シリコン粉末の窒化過程 : 窯協, 83, 244-8 (1975)
- 24) K. J. Hüttinger : The Effect of Oxygen Traces on the Nitriding of High-Purity Silicon between 1250 and 1380°C : High Temp.-High Pressures, 2, 89-93 (1970)
- 25) A. Atkinson, P. J. Leatt, A. J. Moulson and E. W. Roberts : A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compact : J. Mater. Sci., 9, 981-4 (1974)
- 26) K. J. Hüttinger : Zur kinetik der Azotierung des Siliziums : High Temp.-High Pressures, 1, 221-30 (1969)
- 27) United States Patent No. 2,752,258 : Silicon Nitride-Bonded

## Silicon Carbide Refractories

- 28) W. L. Wroten : Specially Bonded Silicon Carbide : Materials and Methods, 40, 83-5 (1954)
- 29) 幾原雄一, 上野治幸, 吉永日出男 : 可撓性 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC複合材の機械的性質, 窯協, 93, 409-17 (1985)



第2章  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの微構造及び焼結機構の解析<sup>†</sup>

## 目次

2. 1	緒言	12
2. 2	実験方法	13
2. 2. 1	試料の作製方法	13
2. 2. 2	Si/SiC混合試料の焼結過程分析方法	15
2. 2. 3	Si粉末窒化初期段階の解析方法	15
2. 3	結果及び考察	20
2. 3. 1	Si粉末の窒化初期反応	20
2. 3. 2	SiC粒子表面での窒化物生成過程	22
2. 3. 3	SiC粒子と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子との界面結晶構造	25
2. 3. 4	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶に対する酸素の影響	33
2. 3. 5	焼結モデル	39
2. 4	結言	45

<sup>†</sup>下記雑誌に投稿

- ・安富義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangan:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合SiCセラミックスの微構造及び焼結機構の解析: 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 429-38 (1990)
- ・安富義幸, 中村浩介, 祖父江昌久: 活性化エネルギー測定によるSi粉末窒化触媒の評価: 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 561-65 (1988)



## 2. 1 緒 言

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。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスでは、図1.1b)に示したように、骨格となる無機化合物粒子とその間に介在する微粒なSi粒子からなる成形体を、窒素中で加熱することにより、無機化合物粒子間をSiの窒化生成物である $\text{Si}_3\text{N}_4$ で埋めながら、焼結しようとするものである。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの高強度化には、無機化合物粒子と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の結合界面構造の影響、及び気孔率の低減化が大きいと考えられる。しかし、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と無機化合物粒子から成る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 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ などの粒界について分析された例はあるが1)、2)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスについての分析は殆どなされていない3)。

そこで本章では、無機化合物粒子としてSiCを選択し、SiとSiCから成る成形体を窒素中で加熱処理した場合の焼結機構を、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、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスの焼結機構の解明及び粒界構造の解析を行った。また、熱天秤を用いた昇温反応法により、Si粉末の窒化初期段階である拡散律速の窒化反応を速度論的に解析して活性化エネルギーを求め、窒化機構の検討も行なった。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 試料の作製方法

図2.1に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 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。この製造条件は、第3章で検討した結果に基づくものである。本実験で使用した原料粉末のSEM観察写真を図2.2に示す。金属Si粉末には、粒度分布の広い平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の微粉末(酸素量0.5wt%含有)を用いた。SiC粒子は、平均粒径約 $16\mu\text{m}$ の $\alpha$ -SiC破碎粉末(酸素量0.2wt%含有)である。

まず、Si及び $\alpha$ -SiC粉末を、60:40wt%の配合比でポットミル容器にメタノール及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ 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、成形バインダとして表2.1に示す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 $150^\circ\text{C}$ で70min混練した。バインダの添加量は9重量部(20vol%)とした。次に、得られ



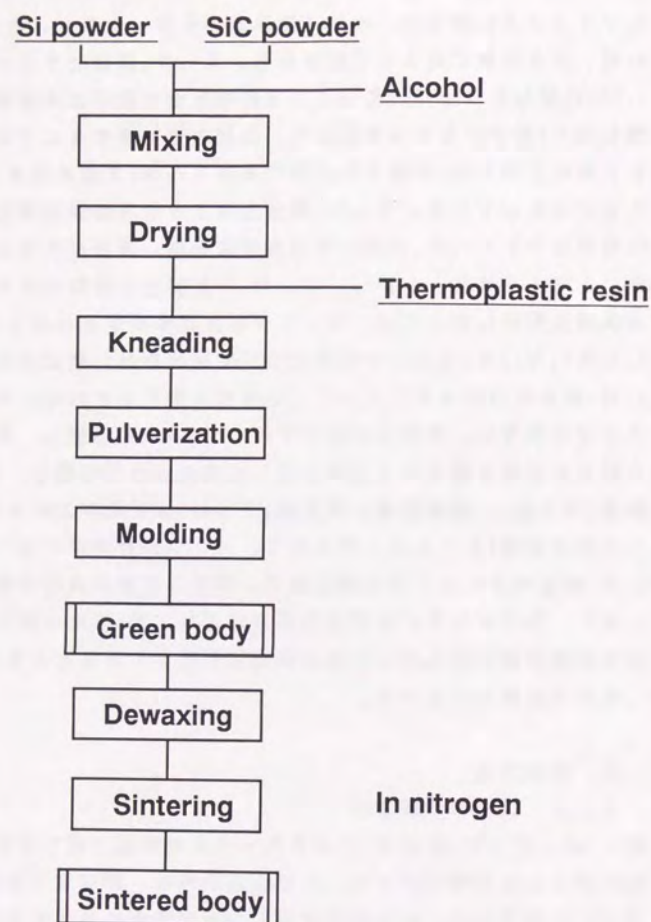


Fig. 2.1 Production process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded SiC

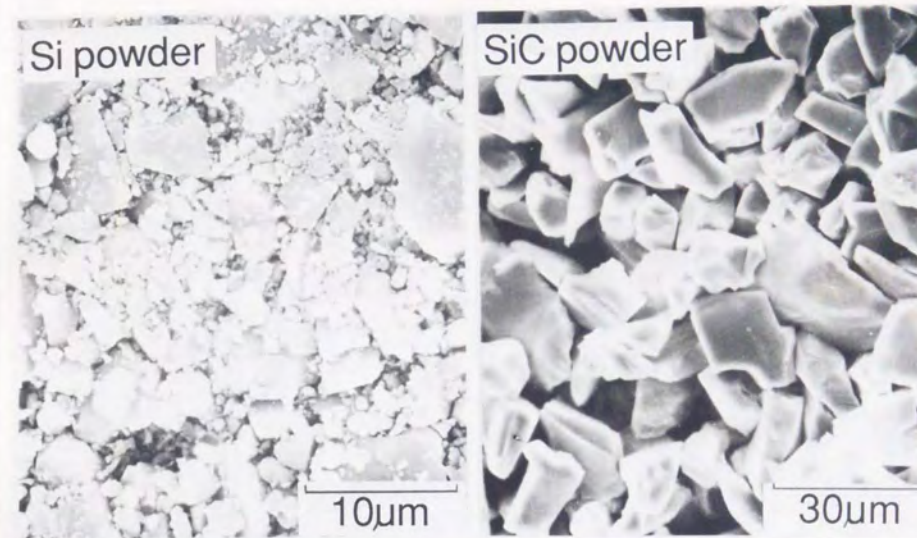


Fig.2.2 Scanning electron micrographs of Si and SiC powders

Table 2.1 Composition of raw material and binder

	Composition	Parts of waight (g)	Ratio (wt%)
Raw material	Si powder	100	60
	$\alpha$ -SiC powder		40
Binder	Polyethylene	9	21
	Polyethylene wax		43
	Blend wax		21
	Stearic acid		15



た混練物を冷却したのち、破碎機を用いて0.3mm以下に粉碎した。粉碎した成形原料約50gを、150℃に加熱した金型内で98MPaの圧力でプレス成形し、直径50mm、厚さ約10mmの成形体を作製した。次に脱脂炉を用いて、成形体中の樹脂分を除去(脱脂)した。脱脂時の雰囲気はArとし、室温から500℃まで平均昇温速度3℃/hourで加熱した。各脱脂体を直径200mmの黒鉛容器中に置き、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を使用して、0.88MPaの加圧窒素ガス中で、図2.3に示すように温度1100℃から1350℃の範囲をステップ状に昇温加熱して焼成を行った。この際、炉内は油拡散ポンプを用いて5.1mPa( $5 \times 10^{-4}$ Torr)に減圧した後、窒素ガスを導入した。ここで、焼結機構及び微構造分析のためのSEM及びTEM観察用として、1100℃で5時間加熱した焼成途中の試料、及び、最終加熱温度1350℃で5時間加熱した試料の2種類を準備した。

## 2. 2. 2 Si/SiC混合試料の焼結過程分析方法

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SEM(日立製、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H-800(200kV)、SIEMENS製102EM(125kV)及び日本電子製2000FX(200kV)を用いて微構造観察を行った。2000FXは、GATAN製EELS(電子エネルギー損失スペクトル解析装置)付のものを用いた。

## 2. 2. 3 Si粉末窒化初期段階の解析方法

Si粉末と窒素ガスとの反応に伴う重量増加を、理学電機製TG-2000型熱天秤を用いて測定した。試料には、Si粉末500mgを直径10mm×高さ4mmの円柱状に金型を用いて、圧粉成形(4.9MPa)したものをを用いた。これを熱天秤のカーボン製容器( $\phi$ 17mm)内に設置した。測定に際しては、図2.4に示すように測定試料を黒鉛容器内に設置することにより、Si粉末の表面に存在する酸化膜および測定系に混入する極微量の $O_2$ をCO又は $CO_2$ として系外に除去するよう配慮した。これにより、 $SiO_2$ あるいは $Si_2N_2O$ の生成を防止した。試料を設置した内径20mmの石英炉心管中に純窒素ガス( $O_2 < 0.5$  ppm)を送り込み、炉内雰囲気を真空装置で0.13Pa( $1 \times 10^{-3}$ Torr)に減圧後、純窒素ガスを大気圧まで満たした。この作業を2度繰返すことによりガス置換を十分に行った。測定は室温から1350℃まで5℃/minの昇温条件で行い、温度と反応率の関係を



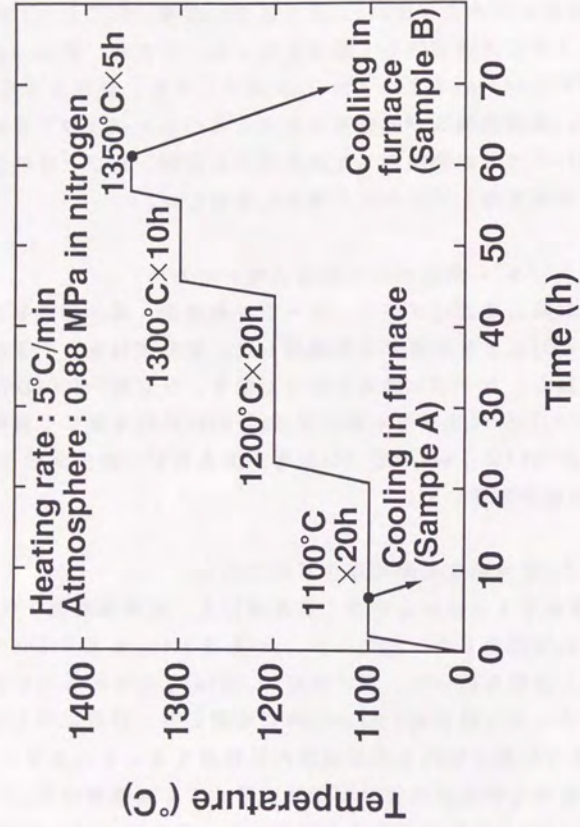


Fig.2.3 The nitriding condition

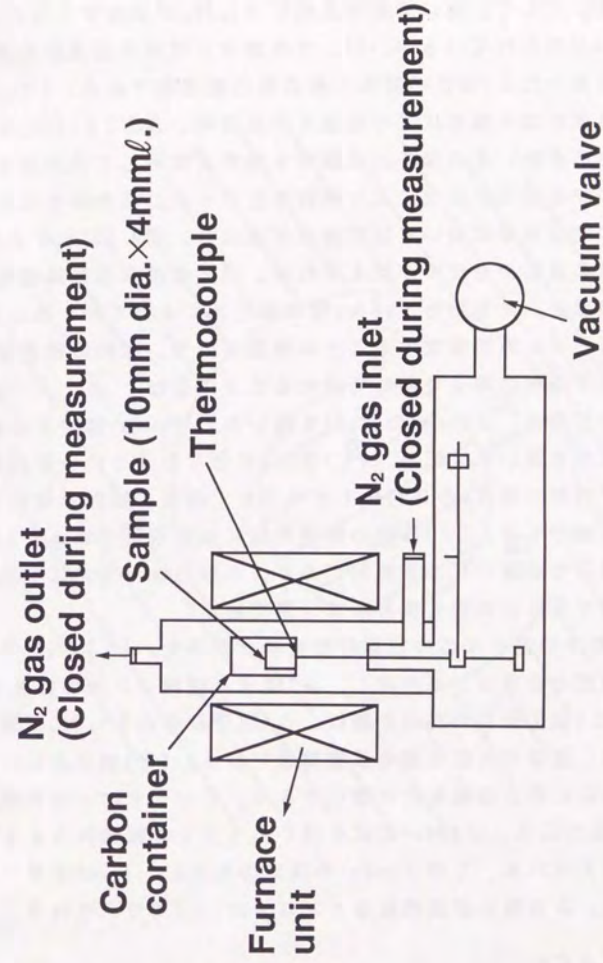


Fig.2.4 Schematic diagram of thermogravimetric analysis method.



測定した。ここで、反応率は、Siが $\text{Si}_3\text{N}_4$ に変化する際の理論重量増加率を用いて計算した。この方法により、窒化反応率曲線を作成した。

一般にSiの窒化反応は、粒子表面層が薄い $\text{Si}_3\text{N}_4$ で覆われた後、Si蒸気と窒素が反応して粒子外に $\text{Si}_3\text{N}_4$ を生成すると同時に、粒子内に気孔を生じる。そして、更にその気孔内に $\text{Si}_3\text{N}_4$ が成長するなど、複雑なkineticsが知られている 4)-8)。本実験は、従来の定温反応法では測定不可能であったSi粉末の窒化工程の極初期段階である、(1) Si粒子表面の酸化膜が還元反応により除去される過程、及び(2) 窒化皮膜が粒子表面に形成され、その後この皮膜中を窒素が拡散して皮膜厚さを増す過程、について昇温反応法により検討を行なった。この後者の反応は、窒化反応の初期段階において拡散律速が成立し、図2.5に示すような $A + B \rightarrow AB$ の反応のモデルが考えられる。反応速度は拡散律速であるからAB層の厚さ、すなわち $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層の厚さXによって決まることになる。しかし、Xを直接測定することは困難なので、試料の重量増加測定結果から求まる反応率 $\alpha$ を用いて求めることにした。

反応速度式としては、Janderの式 9)を用いた。Janderはつぎの仮定のもとに速度式を導いた。即ち、(1) 図2.5に示したように一定濃度の拡散成分Aが初期半径RbのB粒子をとりまき、両者の接触が完全で反応は球殻状に進行する。(2) 反応の律速段階は拡散過程である。(3) AB層内のA成分の濃度勾配は直線的であり、A成分は一方方向に拡散する。(4) 粒子の寸法は反応後も変わらず一定である。

ここで、Si粒子の窒化反応の初期段階を考えた場合、(1) Si粒子の周りには一定濃度の窒素ガスが存在し、Si粒子と窒素ガスとの接触は完全である。(2) 窒化反応の初期段階は、Si粒子表面に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 皮膜が生成したのちは、窒素が皮膜を通る拡散律速である。(3) 窒化反応の初期段階では、反応に伴う容積変化は無視できる。このように、本実験でのSi粒子の窒化反応は、Janderの式を用いるうえでの諸条件をよく満たしていると考えられる。このJanderの仮定のもとに、Fickの第一法則を適用すると、AB層の成長速度 $dX/dt$ は(1)式で示される。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k'(\Delta C)}{X} \quad \text{----- (1)}$$

ここで、 $\Delta C$ はAB内のA成分の濃度差である。

反応率 $\alpha$ はB粒子を基準に求められ、図2.5から

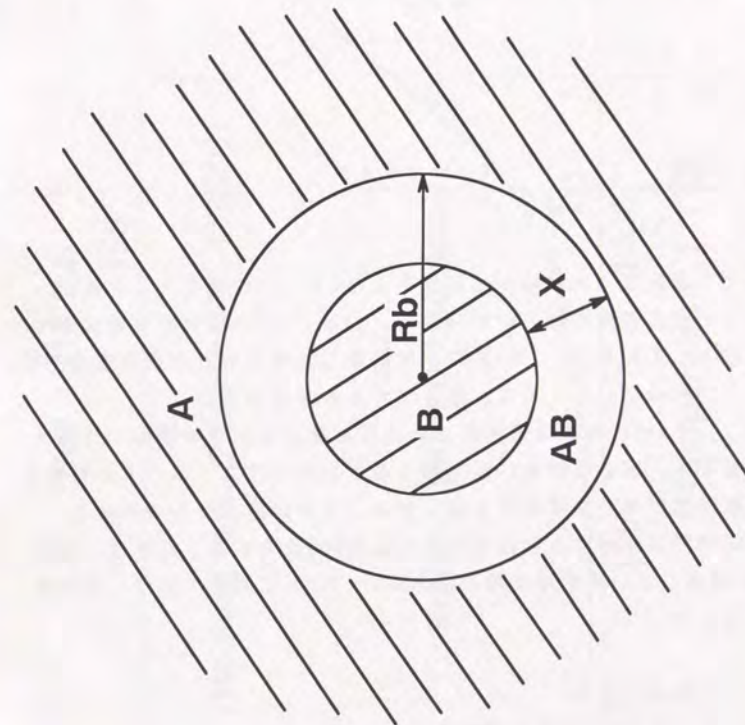


Fig.2.5 Nitridation model of silicon particles.



$$\alpha = \{Rb^3 - (Rb - X)^3\} / Rb^3 \quad \text{----- (2)}$$

したがって、

$$X = Rb\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} \quad \text{----- (3)}$$

この(3)式を(1)式に代入し、反応速度( $d\alpha/dt$ )を計算すると(4)式が得られ、また反応速度定数  $k$  についてまとめると(5)式が得られる。ここで、 $k = k'(\Delta C) / Rb^2$  である。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \frac{k(1-\alpha)^{2/3}}{1 - (1-\alpha)^{1/3}} \quad \text{----- (4)}$$

$$k = \frac{2\{1 - (1-\alpha)^{1/3}\}(d\alpha/dt)}{3(1-\alpha)^{2/3}} \quad \text{----- (5)}$$

従って、窒化反応率曲線から求まる  $\alpha$  と  $d\alpha/dt$  の値を代入すれば、各温度での反応速度定数  $k$  が得られる。 $(d\alpha/dt)$  は窒化反応率曲線の接線勾配として求めた。(5)式により計算した各温度での反応速度定数  $k$  を Arrhenius プロットして、活性化エネルギーを求めた。

ただし、Jander の式の適用は、窒化反応率10%以下の領域で行なった。なぜなら、反応率が約10%を超えるとアレニウスプロットが傾き始め、拡散律速だけでは解析できなくなることを確認したためである。ここで反応率10%における窒化膜の厚みは約300 Å である。これは、猪股ら4)の報告している初期皮膜の厚さ300~500 Å と同等であり、妥当な領域と考える。

## 2. 3 結果及び考察

### 2. 3. 1 Si 粉末の窒化初期反応

まず最初に Si 粉末の窒化初期反応を速度論的に解析した。図2.6に Si 粉末の窒化反応率曲線を示す。なお、図中で示したように、初期段階の  $\alpha$  の変化を2本の直線で近似し、これらの交点 C の温度を、反応の立上り温度と呼ぶことにする。この図では、反応の立上り温度は約1305 °C である。この曲線より、各温度  $T$  における接線勾配  $d\alpha/dt$  及び反応率  $\alpha$  を求め、(5)式により反応速度定数  $k$  を算出した。その結果を表2.2

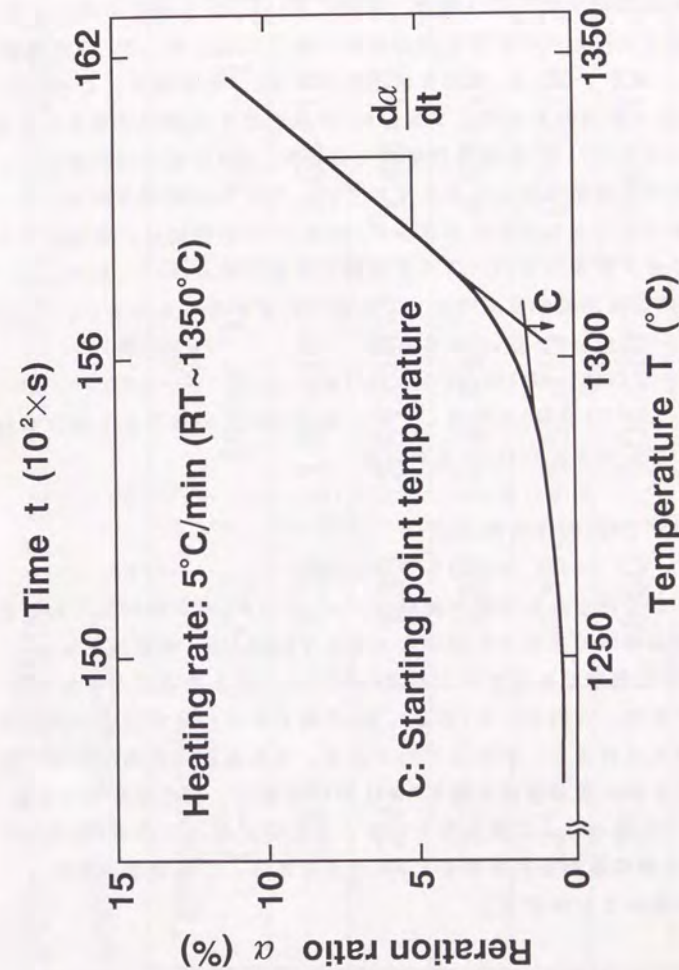
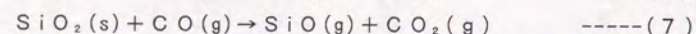
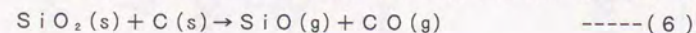


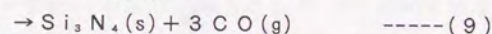
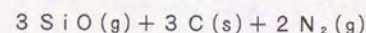
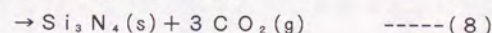
Fig.2.6 Reaction ratio curve for nitridation of silicon powder.



に示す。表2.2の第4項に示した反応速度定数  $k$  を Arrheniusプロットすると図2.7が得られる。図2.7より活性化エネルギーを算出すると1320℃より低温側で1780kJ/mol、1320℃より高温側で670kJ/molとなる。すなわち、この Arrheniusプロットから2種類の反応に分かれていることが判る。本実験窒化初期反応の場合、昇温に伴い Si 粒子表面に存在する酸化膜の還元反応と同時に窒化反応により粒子表面に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の皮膜が形成される(以下、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  皮膜形成過程と称す)。その後は、この  $\text{Si}_3\text{N}_4$  皮膜中を窒素が拡散して  $\text{Si}_3\text{N}_4$  皮膜の厚さが増加すると考えられる。これより図2.7の低温側の領域は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  皮膜形成過程の反応に、また高温領域は拡散過程に、それぞれ対応していると推測される。従って低温領域で得られた活性化エネルギー1780kJ/molの数値は、拡散律速を前提として得た数値のため、ここでは特に意味を持たない。なお、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  皮膜形成過程の反応式としては以下の式が考えられる。



そして、この  $\text{SiO}(\text{g})$  を利用して  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$  が生成され则认为られる。 $3\text{SiO}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g})$



一方、ここで得られた焼結体組成は、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  相が約90%であることから、高温領域で得られた活性化エネルギー670kJ/molの値は、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  中への窒素の拡散エネルギー値233kJ/mol(8)と比較するとかなり大きい値である。これは、Siと $\text{Si}_3\text{N}_4$ の粒界に $\text{SiO}_2$ が残存している可能性が考えられるが、詳細は不明である。また皮膜形成過程から拡散過程に移行するときの温度は図2.7より約1315℃で、この温度での反応率 $\alpha$ を図2.6で読み取ると約6%である。この反応率 $\alpha$ での Si 粒子表面の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  皮膜の厚みを計算すると約200Åである。この値は、皮膜形成が完了する厚みを意味する。

### 2.3.2 SiC粒子表面での窒化物生成過程

次に本開発材の焼結は、Si蒸気と窒素が反応して生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ の $\alpha\text{-SiC}$ 粒子表面上への付着、成長という過程を経ていると考えられる。そこで、 $\alpha\text{-SiC}$ 粒子表面での反応生成物の成長過程を、高分解能

Table 2.2 Calculated reaction rate constant  $k$  by Jander's equation.

Temperature (°C)	$\alpha$ (%)	$d\alpha/dt$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
1287	1.38	$1.83 \times 10^{-3}$	$5.68 \times 10^{-6}$
1297	1.83	$3.51 \times 10^{-3}$	$1.43 \times 10^{-5}$
1307	2.80	$6.41 \times 10^{-3}$	$4.10 \times 10^{-5}$
1317	4.40	$9.52 \times 10^{-3}$	$9.74 \times 10^{-5}$
1327	6.60	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.65 \times 10^{-4}$
1337	8.70	$1.15 \times 10^{-2}$	$2.43 \times 10^{-4}$
1347	11.11	$1.15 \times 10^{-2}$	$3.19 \times 10^{-4}$



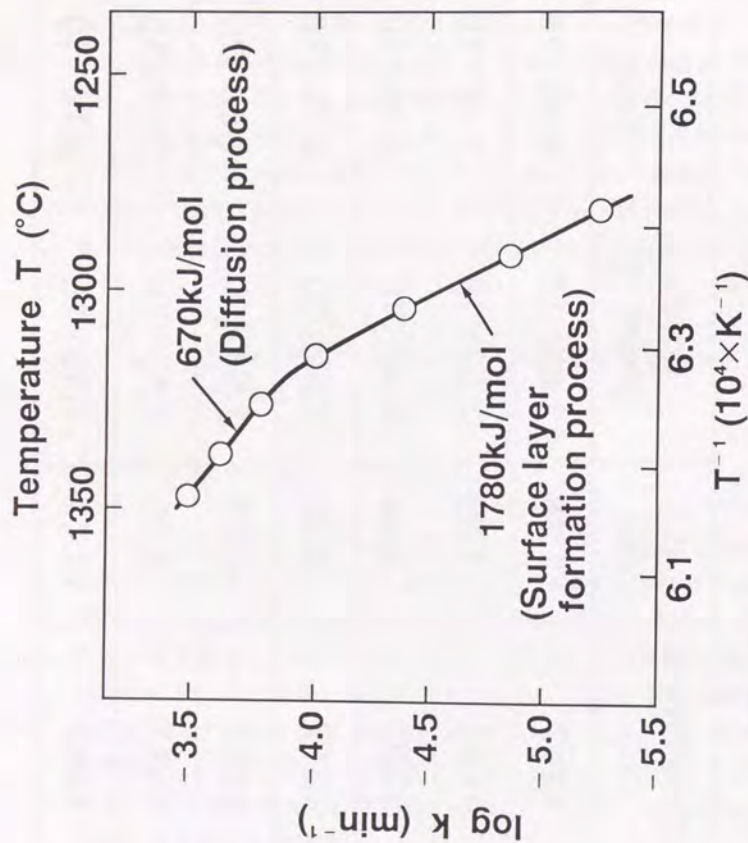


Fig.2.7 Arrhenius plots of reaction rate constant for nitridation of silicon powders.

SEMで観察した。その結果を図2.8から2.11に示す。図2.8及び2.9は1100℃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2.9は、図2.8の $\alpha$ -SiC粒子表面A、B及びC部の拡大SEM写真である。図2.9のA及びBより、窒化初期段階において、 $\alpha$ -SiC表面にホイスカ状の反応生成物が生成、付着していることが判る。また図2.9のCより $\alpha$ -SiC表面に微粒の $Si_3N_4$ 結晶が成長している部分もあることが判る。

図2.10及び図2.11は、最終温度1350℃まで加熱した後の、試料破面の $\alpha$ -SiCと $Si_3N_4$ の界面近傍の状況を示す。図2.11は図2.10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2.9のような $\alpha$ -SiC粒子の表面に生成したホイスカ状の反応生成物が $Si_3N_4$ 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2.9のSEM写真で見られたホイスカ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2.12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判った。また、EDS分析の結果、Si、OあるいはSi、O、Nが存在することが判った。これより、1100℃で5時間窒化処理した試料で観察されたホイスカは、Siから生成したアモルファスのSiO及びSiNOホイスカであることが確認された。このようなアモルファスのSiO及びSiNOホイスカが生成する理由としては、雰囲気中の酸素あるいは $\alpha$ -SiC粒子表面の酸化膜とSiとの反応が考えられる。また、図2.9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。

### 2.3.3 SiC粒子と $Si_3N_4$ 粒子との界面結晶構造

次に最終温度1350℃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2.13に、また粒界近傍のEELS分析結果を図2.14に示す。EELSの測定領域は、5～10nmである。図2.13より $\alpha$ -SiC粒子表面に $\beta$ - $Si_3N_4$ 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 $\alpha$ -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2.14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SiO及びSiNOホイスカが $\alpha$



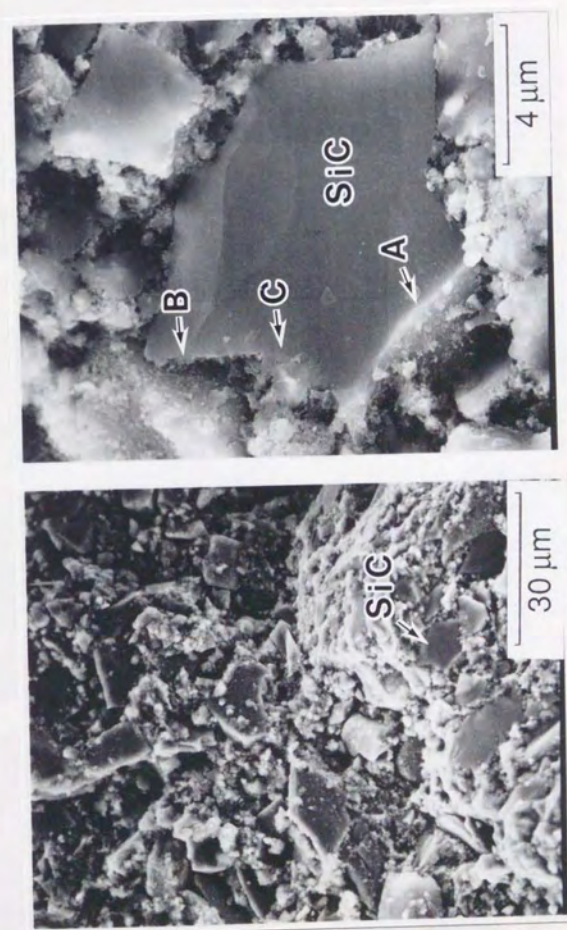


Fig.2.8 Scanning electron micrographs of fracture surface of partially sintered body (at 1100°C for 5 hours)



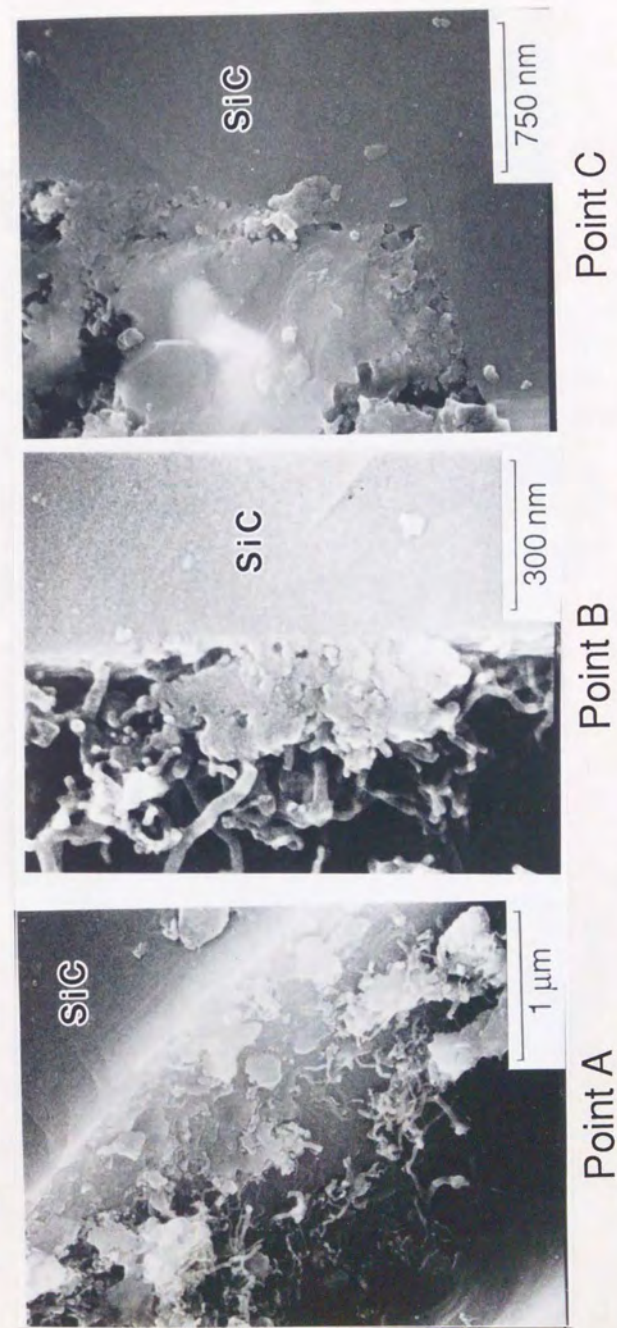


Fig.2.9 Higher magnification image taken at A, B and C  
maked in Fig.2.8



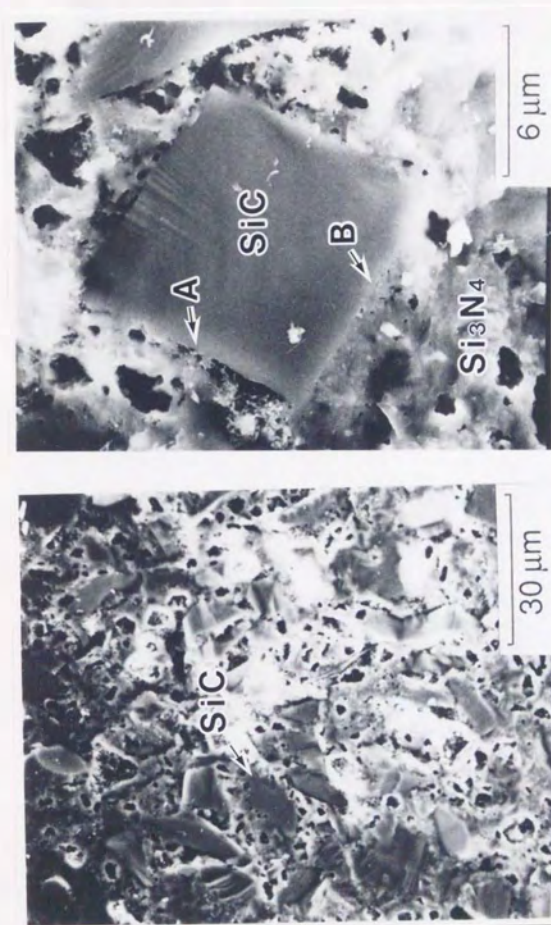
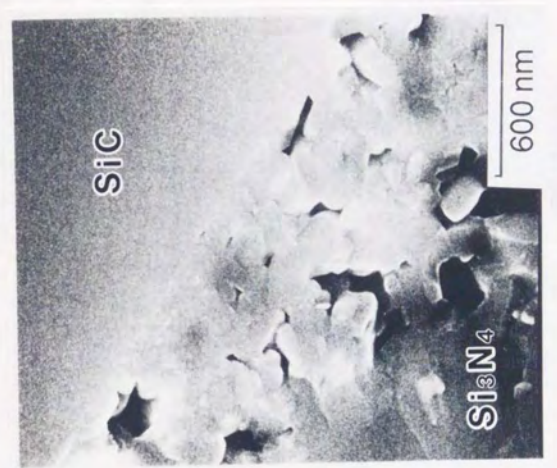
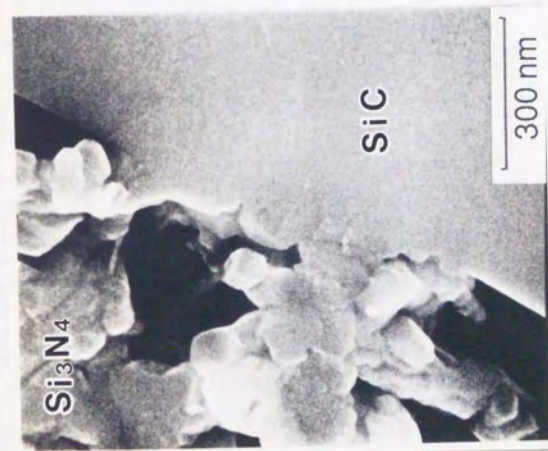


Fig.2.10 Scanning electron micrographs of fracture surface of sintered body (at 1350°C for 5 hours)





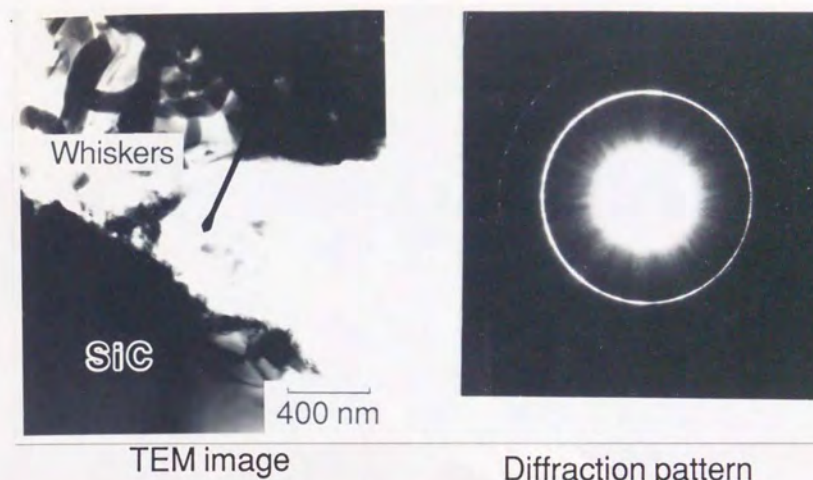
Point B



Point A

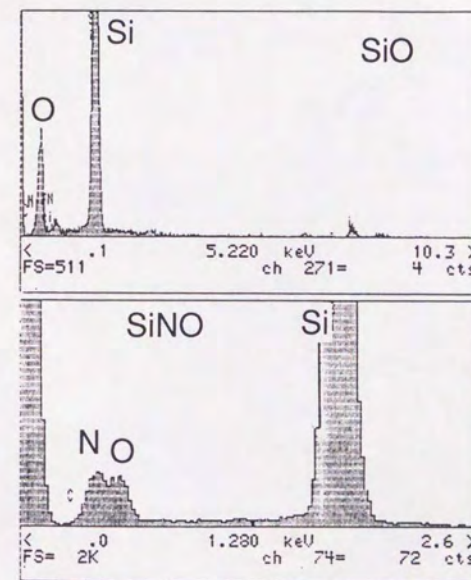
Fig.2.11 Higher magnification image taken at A and B  
made in Fig.2.10





TEM image

Diffraction pattern



EDS analysis

Fig.2.12 Typical field transmission electron microscopy, micro-diffraction pattern and windowless electron dispersive spectroscopy showing amorphous whiskers on the SiC particle in a partially sintered body (at 1100°C for 5 hours)



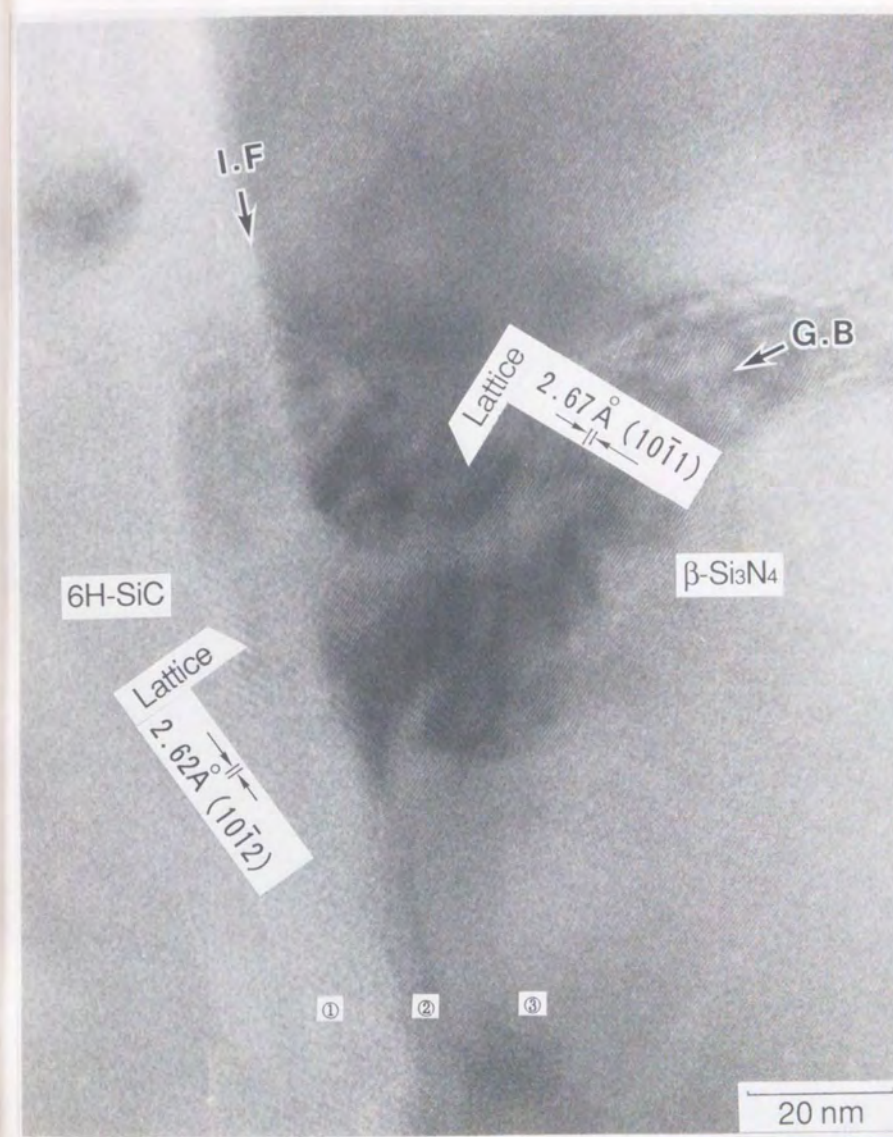


Fig.2.13 High resolution TEM image showing interface of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in fully sintered body (at 1350°C for 5 hours)



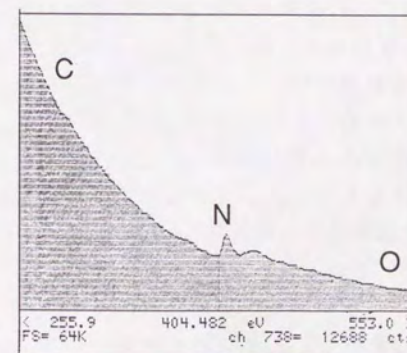
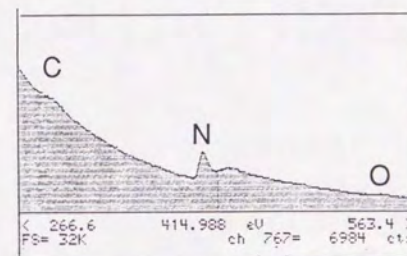
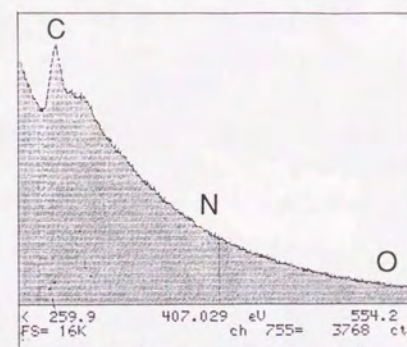


Fig.2.14 Electron energy-loss spectroscopy of the vicinity of SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface (symbol ①, ② and ③ indicate measuring points marked in Fig.2.13)



-SiC表面には残存せず、 $\alpha$ -SiCと $\text{Si}_3\text{N}_4$ 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℃の高温でも強度が低下しないことが判っているが、これは粒界に酸化物が存在しないためと考えられる。

さらに、図2.15のTEM写真より $\alpha$ -SiC粒子の段差に合わせて、 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 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、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の成長が $\alpha$ -SiCの格子に拘束されていることが判る。また、図2.15の拡大写真図2.16より、 $\alpha$ -SiCの格子と $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の格子がきれいに整合していることが分かる。

また図2.17に、 $\alpha$ -SiCと $\text{Si}_3\text{N}_4$ の粒界部の電子線回折像及び解析結果を示す(10), (11)。この電子線回折像より、6H-SiCと $\text{Si}_3\text{N}_4$ 以外の生成物が存在しないこと、また6H-SiCと $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の六方晶構造が約12度の関係で重なっていることが判る。今後、図2.17のような粒界部の電子線回折像を多く観察することにより、結合の規則性が見出せる可能性がある。

### 2.3.4 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶に対する酸素の影響

Si粒子の窒化反応で生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子部分をさら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、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶の大きさが異なることが判った。図2.18及び図2.19に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶のTEM写真及びEELS分析結果を示す。図2.18の酸素が検出されない $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶に比較して、図2.19の酸素が多量に含まれている $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶群は、結晶粒の大きさが極めて小さいことが判る。図2.19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出来た。この酸素は、2.3.1節で述べた初期段階で生成したアモルファスの $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiNO}$ が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子間に $\text{SiO}_2$ 結晶あるいは $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 結晶として残存し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の結晶成長を抑制しているものと考えられる。

図2.20に、酸素が検出されなかった位置での $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の3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判る。上側の2粒子はモアレが無く、方位が揃っている、また右下側の粒界には方位が数度ずれているために、モアレが少し見られる。しかし、3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

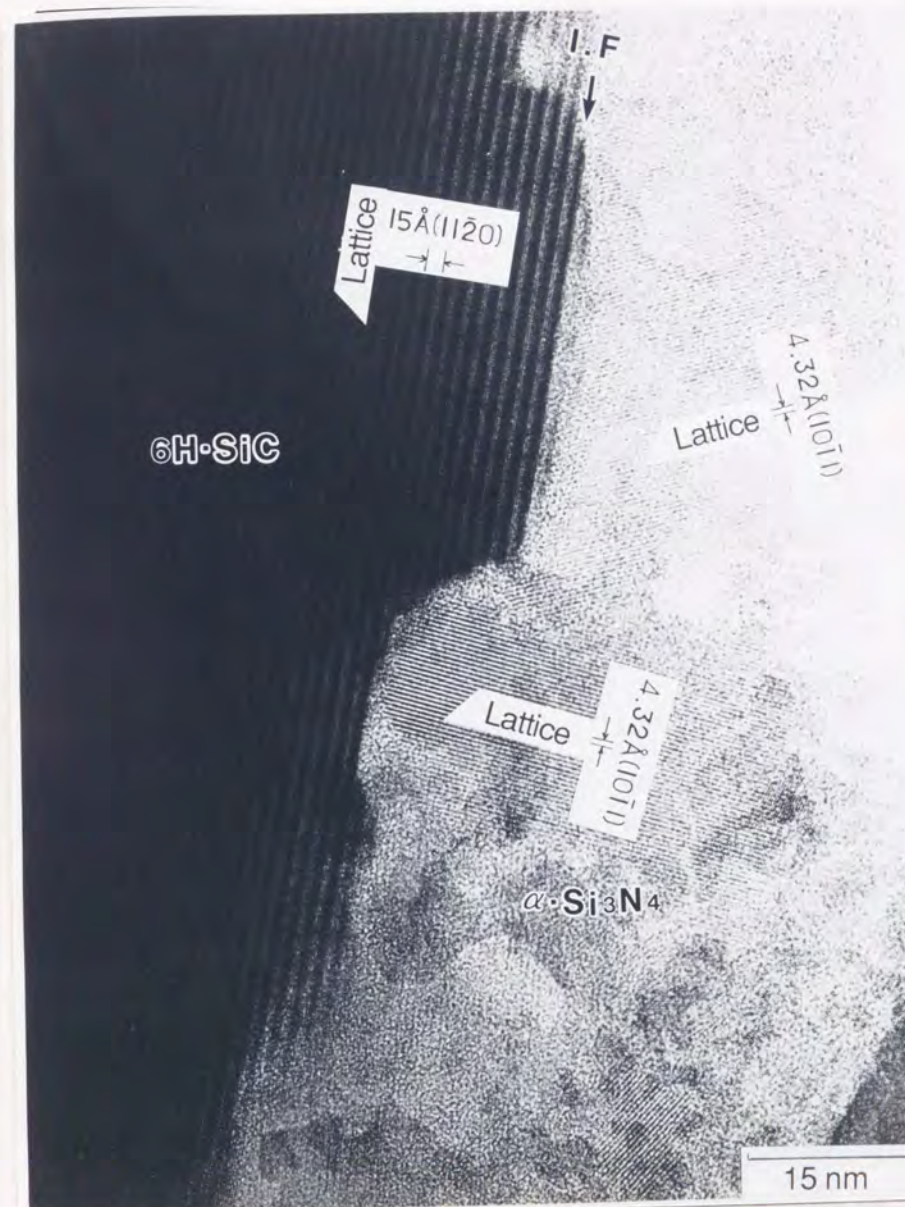


Fig.2.15 High resolution TEM image showing 6H-SiC lattice parallel to interface



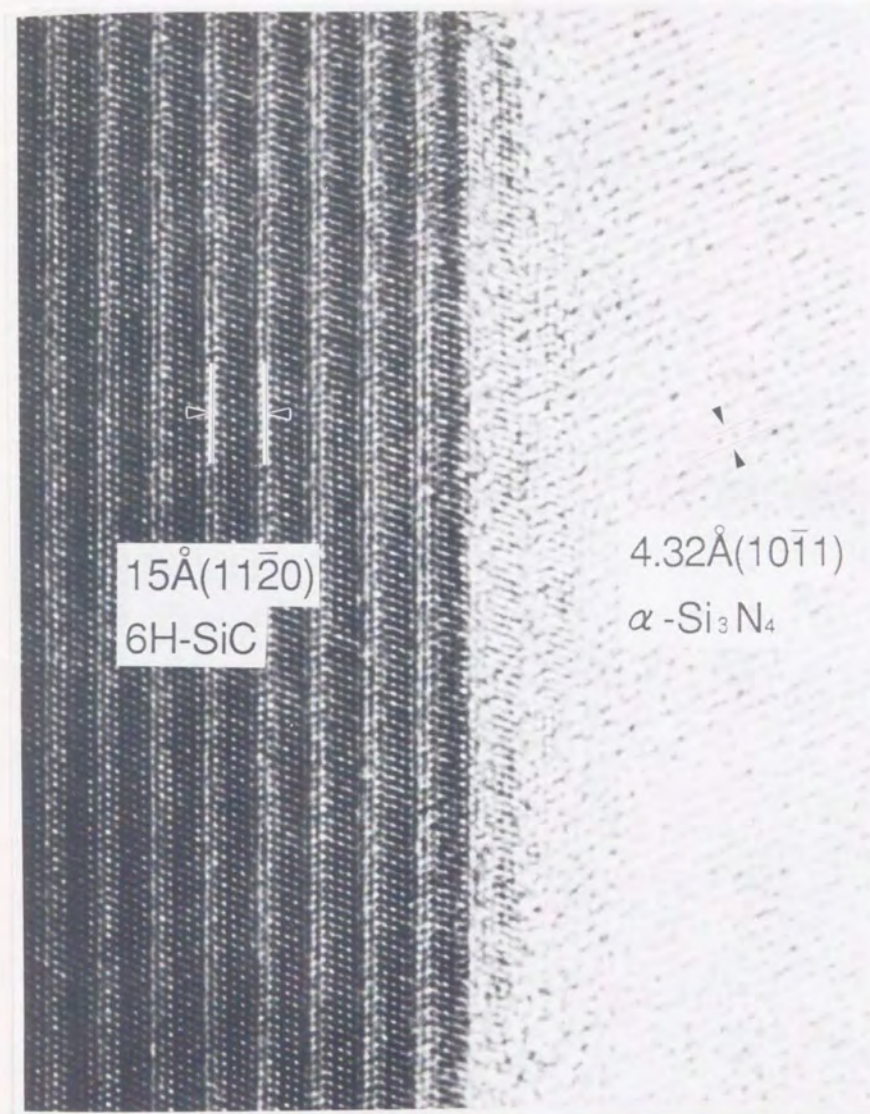


Fig.2.16 High resolution TEM image showing interface of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the sintered body



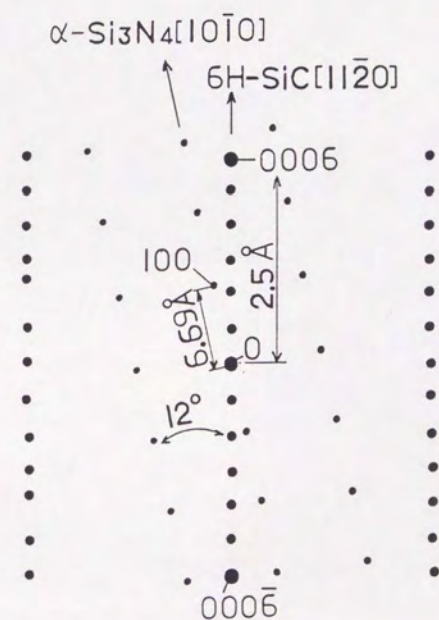


Fig.2.17 Analysis of micro-diffraction pattern of the interface area of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



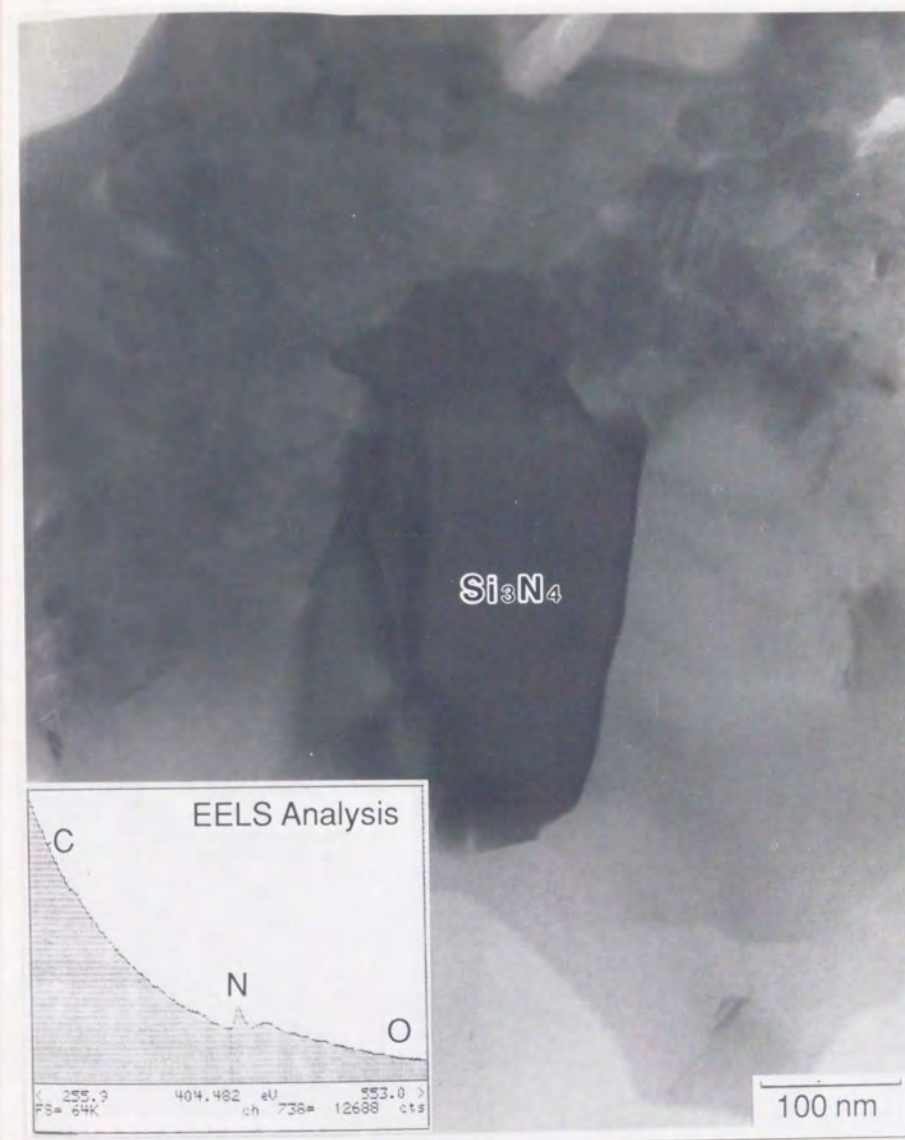


Fig.2.18 Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy showing no trace of oxygen in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystals in fully sintered body



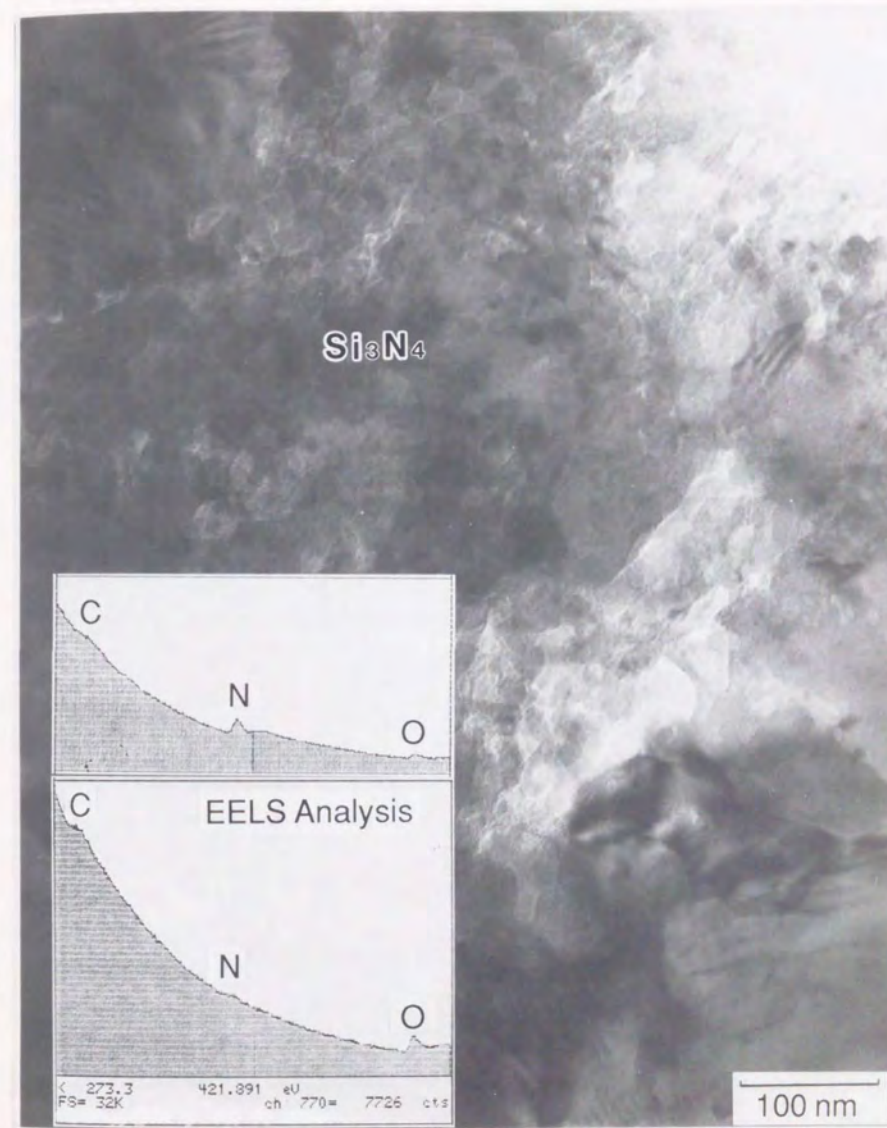


Fig.2.19 Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy showing the presence of oxygen in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  region in fully sintered body



る傾向にあることが判る。

また図2.21は、酸素が検出されなかった位置での $\text{Si}_3\text{N}_4$ 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判る。

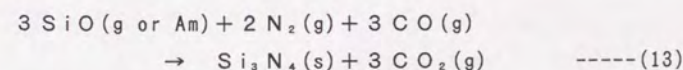
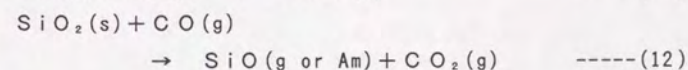
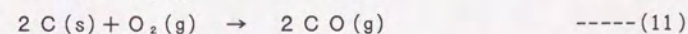
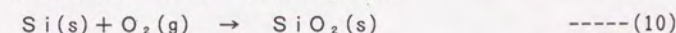
これより、 $\alpha$ -SiC粒子上に成長した $\text{Si}_3\text{N}_4$ の成長方向が、その他の周囲の $\text{Si}_3\text{N}_4$ の成長方向に影響している可能性があると考ええる。

以上より、Si粒子の窒化反応で生成する $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子は、酸素を含有しない方が粒成長しやすく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 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、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子間の結合強度がさらに高められるのではないかと推測される。

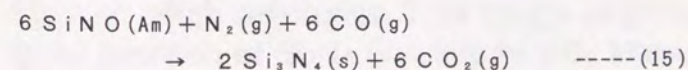
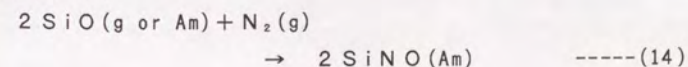
### 2.3.5 焼結モデル

2.3.2で述べたように、アモルファスのSiO及びSiNOホイスカが初期に生成し、最終的に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 微結晶に変化したのは、脱脂したバインダの残留炭素分や $\alpha$ -SiC粒子中の過剰炭素による原料粉末表面の酸化膜還元反応、及び、雰囲気中の窒素による窒化反応によるものと考ええる。ここで、脱脂後の試料中には、遊離炭素量が1.2wt%、及び酸素量が1.4wt%、また窒素中の酸素濃度が5ppm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、次のような反応式が考えられる。ここで、(Am)はアモルファスを意味する。



あるいは、





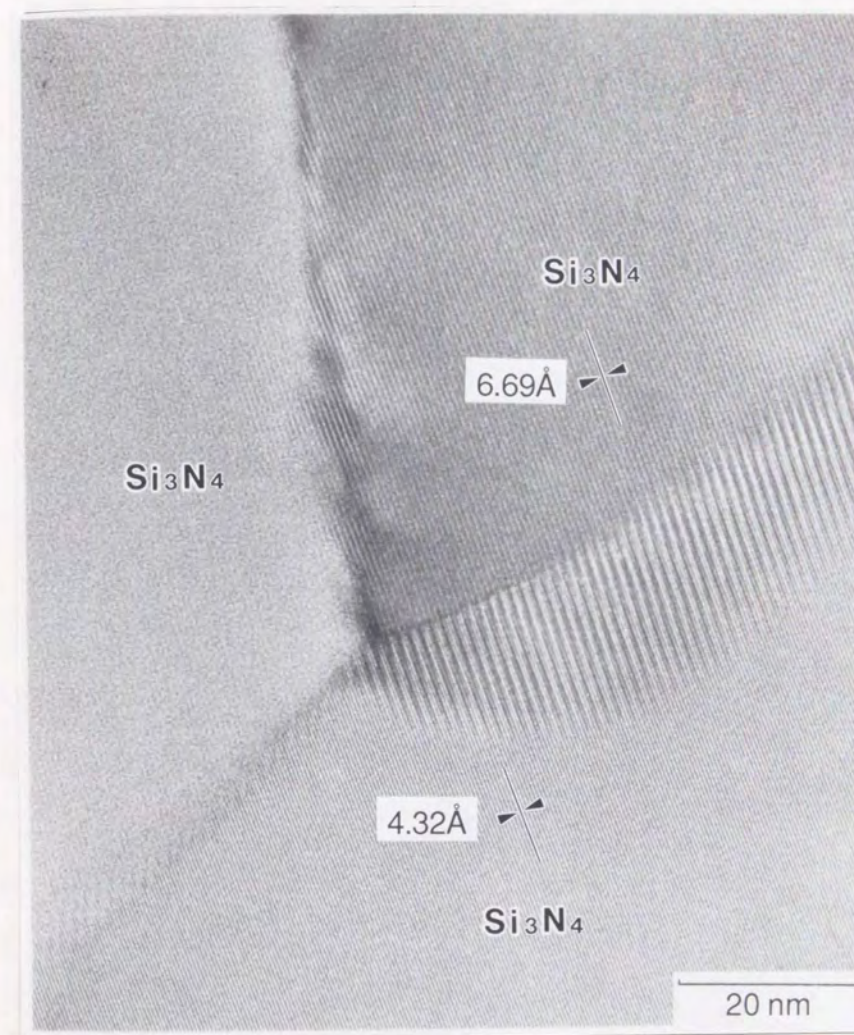


Fig.2.20 High resolution TEM image showing triple grain junction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystals in fully sintered body



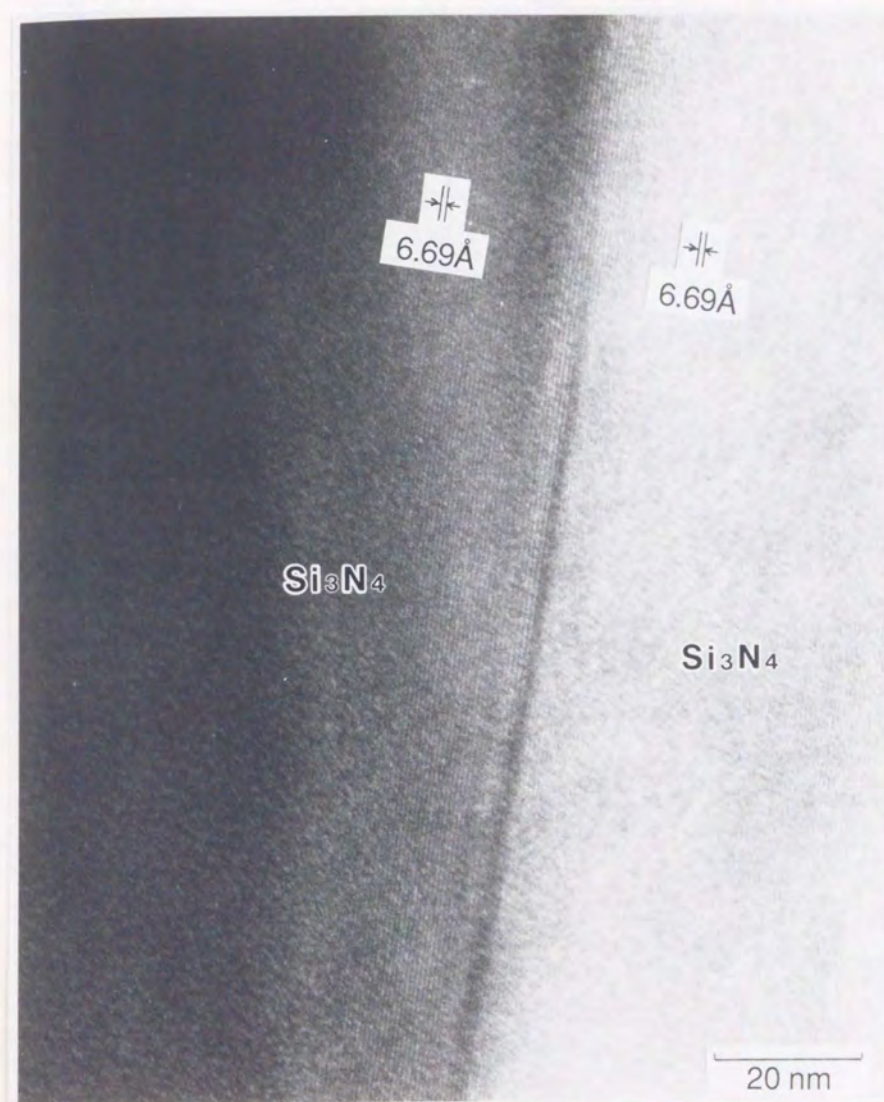


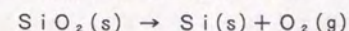
Fig.2.21 High resolution TEM image showing  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lattice parallel to its grain boundary



即ち、一般にSi粒子、 $\alpha$ -SiC粒子の表面にはSiの酸化によりSiO<sub>2</sub>膜が生成している(10式)。一方、焼成容器の黒鉛あるいは脱脂したバインダの残留炭素分が、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(11式)。SiO<sub>2</sub>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SiOとなる(12式)。このSiOガスあるいはアモルファスSiOが焼結の進行につれてN<sub>2</sub>及びCOガスと反応して、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を生成する(13式)。あるいは、このSiOガスあるいはアモルファスSiOがN<sub>2</sub>ガスと反応して、アモルファスSiNOを生成する(14式)。アモルファスSiNOは焼結の進行につれてさらにN<sub>2</sub>及びCOガスと反応して、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を生成する(15式)。このようにして、焼結途中ではSiOやSiNOが存在するが、最終的にはこれらがSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体の粒径は1  $\mu$ m以下と小さい(12)。本開発材の場合も、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶は大部分が0.5  $\mu$ m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が一旦気相となったのちSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を形成した可能性が高いと考えられる。またSiの窒化反応には22%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、高密度充填したSiがそのまま体積膨張したのではなく、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が気相状態のSiまたはSiOガスを介して反応して生成したことの影響となる。したがって、本材料の微構造は、 $\alpha$ -SiC粒子上にCVD的にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が生成して形成されたと考えられる。さらに、図2.13、図2.15のように $\alpha$ -SiC粒子とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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、SiO<sub>2</sub>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。



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

$T = 1623 \text{ K } (1350^\circ\text{C})$  とすると、 $\Delta G^\circ_{1623} = 148,246 (\text{cal/mol})$  である。

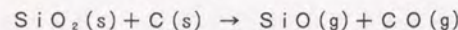
また、Henry基準(13)にしたがい、Siの活量を1とすると $\Delta G^\circ/RT = 46$ 、 $\exp(-\Delta G^\circ/RT) \approx 10^{-20} \text{ atm}$  が得られる。

ゆえに、 $\exp(-\Delta G^\circ/RT) \approx 10^{-20} (\text{atm}) > P_{\text{O}_2}$  であることが必要である。つまり成形体内部の酸素分圧が $10^{-20} \text{ atm}$ 程度以下になることが、SiO<sub>2</sub>の熱分解が進行するための必要条件である。本研究の焼成では、

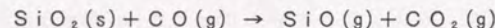


このような高真空条件は成り立たない。

しかし、実際にはCやCOの影響を考慮する必要がある。すなわち、成形体を脱脂処理後も成形体中にはCが残留しており、Cと雰囲気中の酸素との反応でCOが生成する。そこで、 $\text{SiO}_2$ とCまたはCOとの反応について、1673K (1400℃)における $\Delta G^\circ$ の値を求めてみる(14)。



$$\Delta G^\circ_{1673} = 12,015 \text{ (cal/mol)}$$



$$\Delta G^\circ_{1673} = 24,461 \text{ (cal/mol)}$$

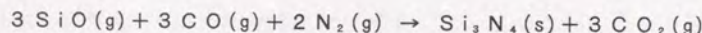
$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$ の値は、各々36.6(atm)、1,568(atm)となる。すなわち、反応が進行するための条件は、

$$\exp(-\Delta G^\circ/RT) = 36.6 \text{ (atm)} > P_{\text{SiO}}(\text{g}) \cdot P_{\text{CO}}(\text{g})$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = 1,568 \text{ (atm)} > \frac{P_{\text{SiO}}(\text{g}) \cdot P_{\text{CO}_2}(\text{g})}{P_{\text{CO}}(\text{g})}$$

であることが判る。

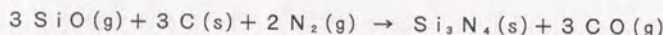
そして、上記の反応で生成した $\text{SiO}(\text{g})$ は、雰囲気中の $\text{N}_2(\text{g})$ と反応して、



$$\Delta G^\circ_{1673} = 11,856 \text{ (cal/mol)}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = 35.4 \text{ (atm)} > \frac{P_{\text{CO}_2}(\text{g})}{P_{\text{SiO}}^3(\text{g}) \cdot P_{\text{CO}}^3(\text{g}) \cdot P_{\text{N}_2}^2(\text{g})}$$

または、



$$\Delta G^\circ_{1673} = -23,403 \text{ (cal/mol)}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = 8.76 \times 10^{-4} \text{ (atm)} > \frac{P_{\text{CO}}(\text{g})}{P_{\text{SiO}}^3(\text{g}) \cdot P_{\text{N}_2}^2(\text{g})}$$

の反応式に従い、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ に変化すると考えられる。そして、これらの反応は、 $\exp(-\Delta G^\circ/RT)$ の値から判断して、充分起こりうる反応と考えられる(15)。

このように、 $\text{SiO}_2$ とCあるいはCOとの反応、つまり $\text{SiO}_2$ の分解により生成される $\text{SiO}$ の生成プロセス、及び $\text{SiO}$ と $\text{N}_2$ との反応による $\text{Si}_3\text{N}_4$ の生成プロセスが主要な現象と考える。

以上の検討結果をまとめて、図2.22に反応モデルを示す。

以上より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合セラミックスでは、気相反応により生成した

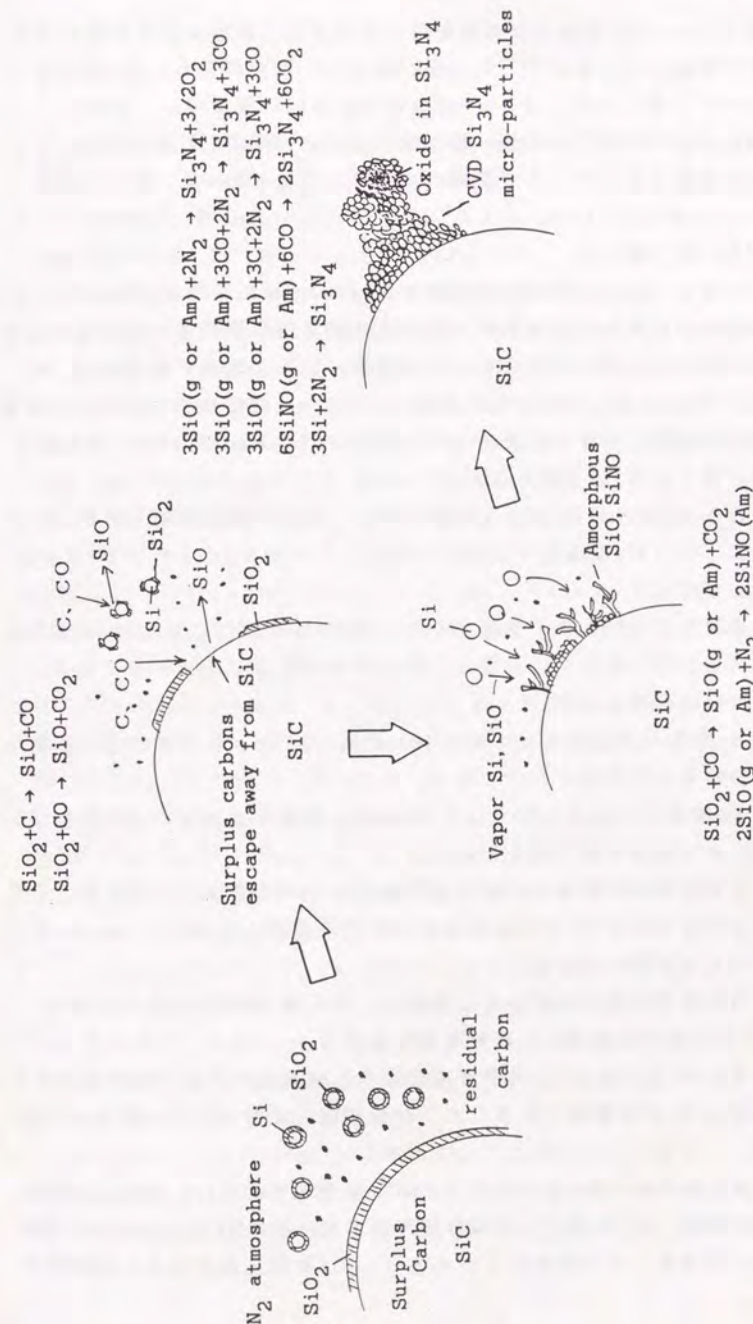


Fig.2.22 Sintering model of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bonded SiC ceramics



微粒  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が成形体中の空隙を埋め、無機化合物粒子をつなげるような形で焼結していることが判った。従って、高強度の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結合セラミックスを得るためには、 $\text{Si}$  の窒化による体積増加率は一定なので、成形時の成形体粒子充填率、即ち成形体に占める  $\text{Si}$  及び無機化合物粒子の体積率を高めることが重要ポイントと考えられる。

#### 2. 4 結 言

ニアネットシェイプ焼結が可能な  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結合セラミックスについて、焼結機構の解明及び粒界構造の解析を走査型電子顕微鏡、透過電子顕微鏡及び熱天秤を用いて行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1)  $\text{Si}$  粉末の窒化反応の初期段階を Jander の拡散モデルで求めた結果、この拡散過程における活性化エネルギー値は  $670\text{kJ/mol}$  であり、初期窒化皮膜の厚さは約  $200\text{\AA}$  である。
- 2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結合  $\text{SiC}$  セラミックスでは、焼結の初期段階で  $\text{SiC}$  粒子表面に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶粒子以外にアモルファスの  $\text{SiO}$  または  $\text{SiNO}$  ホイスカが生成する。
- 3) 最終温度  $1350^\circ\text{C}$  まで焼結すると、 $\text{SiC}$  粒子表面に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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ホイスカは存在しなくなる。
- 4)  $\text{SiC}$  粒子表面とエピタキシャル成長した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の微粒結晶との間には、酸素等の介在物が存在しない。
- 5)  $\text{Si}$  粒子から生成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶は、酸素を含まない方が粒径が大きく、かつ結晶同志の整合が良い。
- 6) 化学平衡の考察より、原料粒子表面の  $\text{SiO}_2$  膜は、 $\text{C}$  あるいは  $\text{CO}$  との反応により  $\text{SiO}$  ガスに変化し、その後窒素と反応して  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に変化することが推定できる。
- 7) 焼結時寸法変化率が小さい理由は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  が気相反応で生成し、 $\text{SiC}$  粒子表面に堆積するためと考えられる。
- 8)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子と  $\text{SiC}$  粒子が直接結合し結晶格子の整合性が良いこと、及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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。
- 9) 高強度の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結合セラミックスを得るためには、焼結時の収縮が殆ど無く、 $\text{Si}$  の窒化による体積増加率は一定なので、成形時の成形体粒子充填率、即ち成形体に占める  $\text{Si}$  及び無機化合物粒子の体積率を

高めることが重要ポイントであることが推測される。

#### 参 考 文 献

- 1) 幾原雄一, 上野治幸, 吉永日出男: 可撓性  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$  複合材の機械的性質: 窯協誌, 93, 409-17 (1985)
- 2) T. Kandori, S. Kobayashi, S. Wada, O. Kamigaito:  $\text{SiC}$  Whisker Reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composites: J. Mater. Sci., 1356-58, (1987).
- 3) A. Lightfoot, B. W. Sheldon, J. H. Fint and J. S. Haggerty: Nitriding Kinetics of  $\text{Si-SiC}$  Powder Mixtures as Simulations of Reaction Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$  Composites: 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.
- 4) 猪股吉三, 上村揚一郎: シリコン粉末の窒化過程: 窯協, 83, 244-8 (1975)
- 5) K. J. Hüttinger: The Effect of Oxygen Traces on the Nitriding of High-Purity Silicon between  $1250$  and  $1380^\circ\text{C}$ : High Temp.-High Pressures, 2, 89-93 (1970)
- 6) A. Atkinson, P. Leatt, A. J. Moulson and E. W. Roberts: A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compact: J. Mater. Sci., 9, 981-4 (1974)
- 7) K. J. Hüttinger: Zur kinetik der Azotierung des Siliziums: High Temp.-High Pressures, 1, 221-30 (1969)
- 8) H. M. Jennings: Review on Reactions between Silicon and Nitrogen: J. Mater. Sci., 18, 951-67 (1983)
- 9) W. Jander: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen: Z. Anorg. Allgem. Chem., 163, 1-30 (1927)
- 10) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson D. W. Pashley and M. J. Whelan 共著: Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths (1965) Appendix 4
- 11) A. H. Heuer, G. Fryburg, L. U. Ogbuji, T. E. Michell and S. Shinozaki:  $\beta \rightarrow \alpha$  Transformation in Polycrystalline  $\text{SiC}$ : I, Microstructural Aspects: J. Am. Ceram. Soc., 61, 9-10, 406-12 (1978)