

- 12) S. Shinozaki and M.E. Milberg: Electron Microscopy Study of the Effect of Iron in Reaction-Sintered Silicon Nitride: J. Am. Ceram. Soc., 64, 7, 382-85 (1981)
- 13) Barrow著: 物理化学下巻, 東京化学同人 (1976) 第21章
- 14) S. Zhang and W.R. Canon: Preparation of Silicon Nitride from Silica: J. Am. Ceram. Soc., 67, 10, 691-95 (1984)
- 15) H. Wada and M.J. Wang: Ceramic Whiskers Synthesis and Phase Stability in the Si-C-N-O System: The Proceeding of the International Conference on Whisker and Fiber-Toughened Ceramics, ASM Int., 63-72 (1988)

第3章 Si_3N_4 結合SiCセラミックスの高強度化[†]

目次

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_3N_4 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

[†]下記雑誌に投稿

・安富義幸, 北英紀, 中村浩介, 祖父江昌久: 高強度 Si_3N_4 結合SiCセラミックスの開発: 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 783-88 (1988)

3.1 緒言

第2章の検討結果より、高強度の Si_3N_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ことが明らかになった。したがって、 Si_3N_4 結合セラミックスの高強度化に適した成形プロセスの研究が必要である。そこで本章では、無機化合物粒子に耐熱性に優れる SiC 粒子を選択し、この SiC 粒子を金属 Si から生成した Si_3N_4 で結合する方式の Si_3N_4 結合 SiC セラミックスの高強度化のための成形プロセスを中心に検討を行った。

3.2 実験方法

図3.1に Si_3N_4 結合 SiC セラミックスの製造工程を示す。以下にその詳細について述べる。

3.2.1 原料

出発原料としては、図3.2に示す山石金属製の平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の金属 Si 粉末と不二見研磨材製の平均粒径 $16\mu\text{m}$ の SiC 粉末を用いた。この Si と SiC の配合比を変え、焼結時寸法変化率及び焼結体の曲げ強度との関連を検討した。ここで、 Si と SiC の粒子径を違えているが、これは成形時に大粒子の SiC 粒子間に小粒子の Si を混入させて、成形体の粒子充填率を高めることを狙ったものである。 Si_3N_4 結合 SiC セラミックスの製造法を検討するに際して、当初は、成形用バインダに PVB を用いたが、成形密度が上がらず、焼結品の強度も従来並みの50から 100MPa と低いものしか得られなかった。そこで、原料の流動性を向上させるために、射出成形法によく用いられる熱可塑性樹脂を添加することにより、成形体の密度向上が可能と考え、表3.1に示す成形バインダを使用した。

3.2.2 混合・混練方法

Si 及び SiC 粉末をポットミル容器にメタノール及び Si_3N_4 ボールとともに入れ、24時間混合した。次に室温で乾燥後、成形バインダとして表3.1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混練した。加圧ニーダ混練機の外観写真を図3.3に、また混練曹の構造を図3.4に示す。バインダの添加量については広範囲に変化させ、

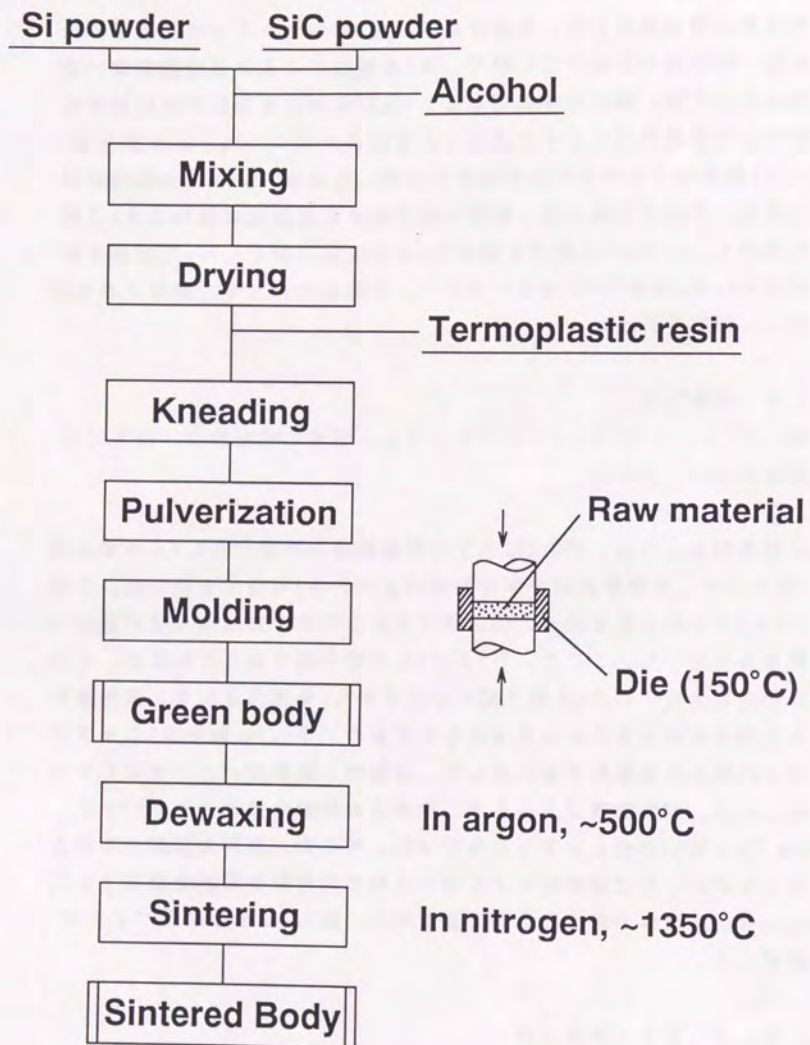


Fig. 3.1 Production process of Si_3N_4 bonded SiC

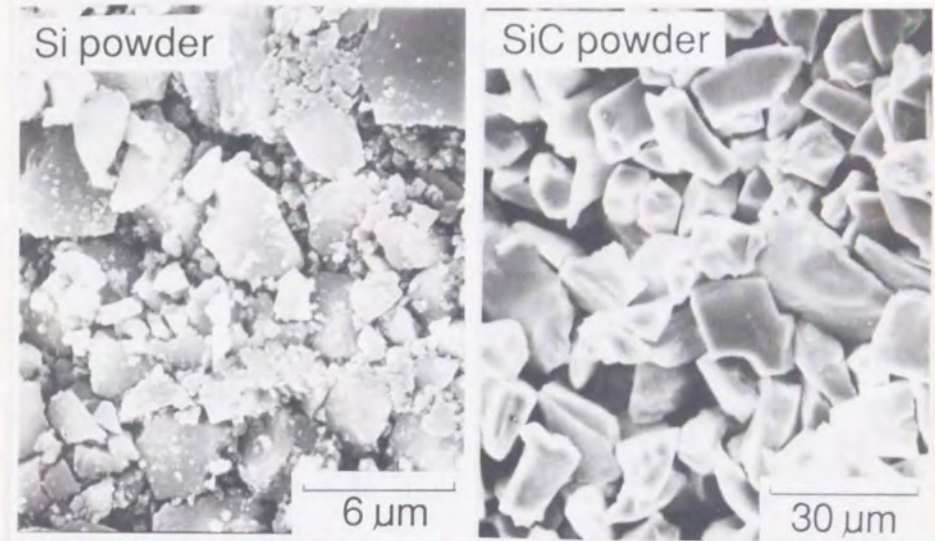


Fig.3.2 Scanning electron micrographs of Si and SiC powders

Table 3.1 Composition of binder

Composition	Softing point T _c (°C)	Thermal decomposition point T _c (°C)	Parts of weight (g)	Weight ratio (wt%)	Maker
Polyethylene	120	240	Total 9	21	Mitsui polychemical
Polyethylene wax	118 — 128	220		43	Hoechst Japan
Blend wax	75	160		21	Chyukyo yushi
Stearic acid	64	110		15	Wako pure chemical



Fig.3.3 The appearance of pressure kneader equipment

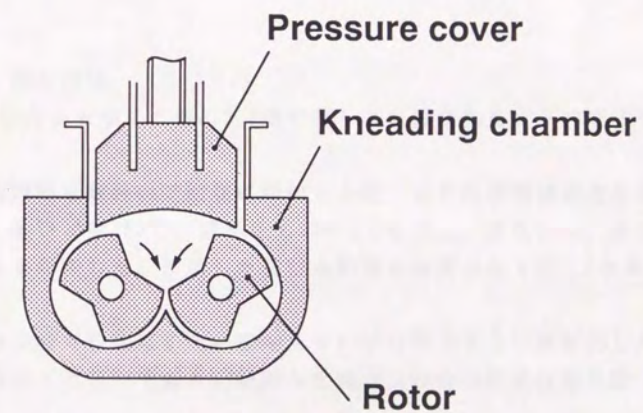


Fig. 3.4 The construction of pressure kneader equipment

適正量を検討した。

ここで、混練では、バインダの粘度を下げることで粒子との濡れを良くしながら、その揮発量を出来るだけ少なくすることが望ましい。そこで、混練時の温度はバインダの分解開始温度以下、そして、バインダ各成分の添加順序は、揮発の起こりにくい順(分解開始温度の高い順)とした。分解開始温度は、熱天秤を用いて重量減が開始する温度より求めた。表3.1にバインダ各成分の分解開始温度を示す。この結果を元にバインダの添加順序は、ポリエチレン(PE)、ポリエチレンワックス(PEW)、ブレンドワックス(BW)、ステアリン酸(SA)の順とした。又、SAの分解開始温度110℃は、PEの軟化温度120℃より低い。混練時の温度を軟化温度より低くすることは出来ないため、本研究では混練時の温度を150℃とした。図3.5に混練工程を示す。混合粉末を混練槽内で無加圧のまま30rpmで150℃、30min混合し、次にPEを添加し、0.6MPaで加圧しながら15min混練した。同様の操作をPEW、BW、SAについて行なった。このように、ワックス添加後にSAを添加すると、ガスの通路と成る粒子間の隙間が無いために、SAの揮発を抑えることが出来る。

3.2.3 成形方法

図3.6に成形方法を示す。第3.2.2節で得られた混練物を以下の方法で成形した。

方法A：混練物を破砕機で粒状に粉砕した後、この粒状混練物を金型内に充填し、金型温度150℃、成形圧力98MPaで成形し、直径50mm、厚さ10mmの成形体を作製した。使用した粒状混練物の粒度分布を図3.7に示す。

方法B：破砕機で粒状にした混練物をらい機でさらに細粒化した。成形条件は方法Aと同一である。使用した粒状混練物の粒度分布を図3.7に示す。

3.2.4 脱脂及び窒化方法

次に脱脂炉を用いて、成形体中の樹脂分を除去(脱脂)した。成形体は焼結前に樹脂分を除去しておかないと、焼結工程での昇温時に割れを生じる。このため、Ar雰囲気中、室温から500℃まで平均昇温速度3℃/hで加熱した。得られた各脱脂体を直径200mmの黒鉛容器中に置き、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を用いて、0.88MPaの加圧窒素ガス中で、図3.8に

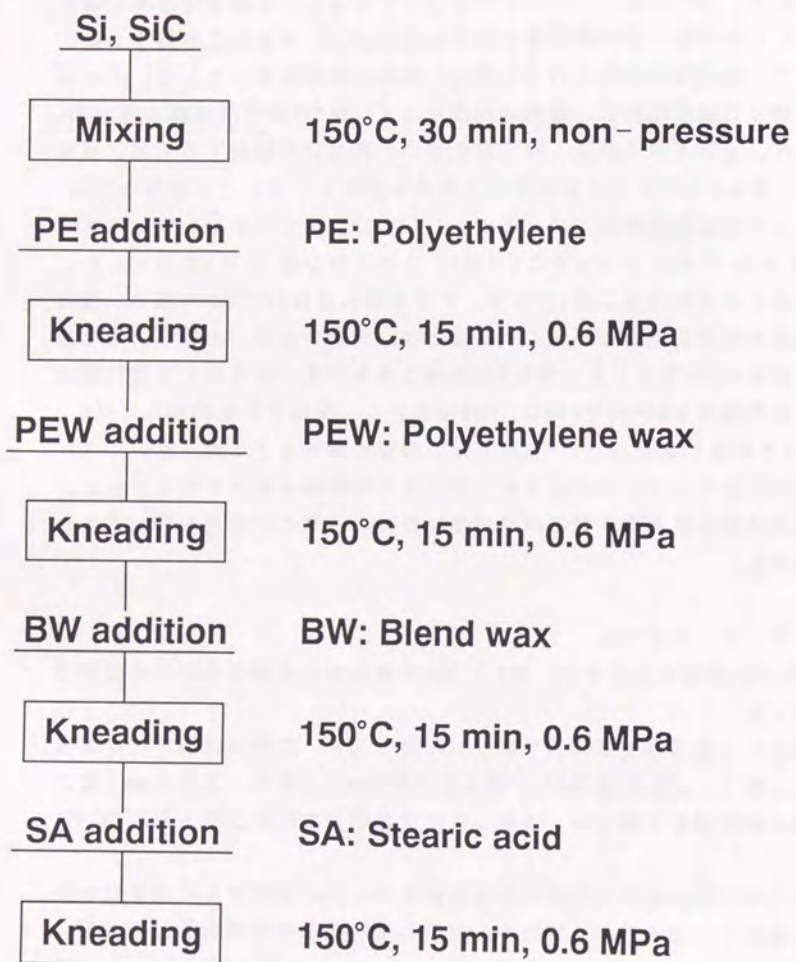


Fig. 3.5 The process of kneading method

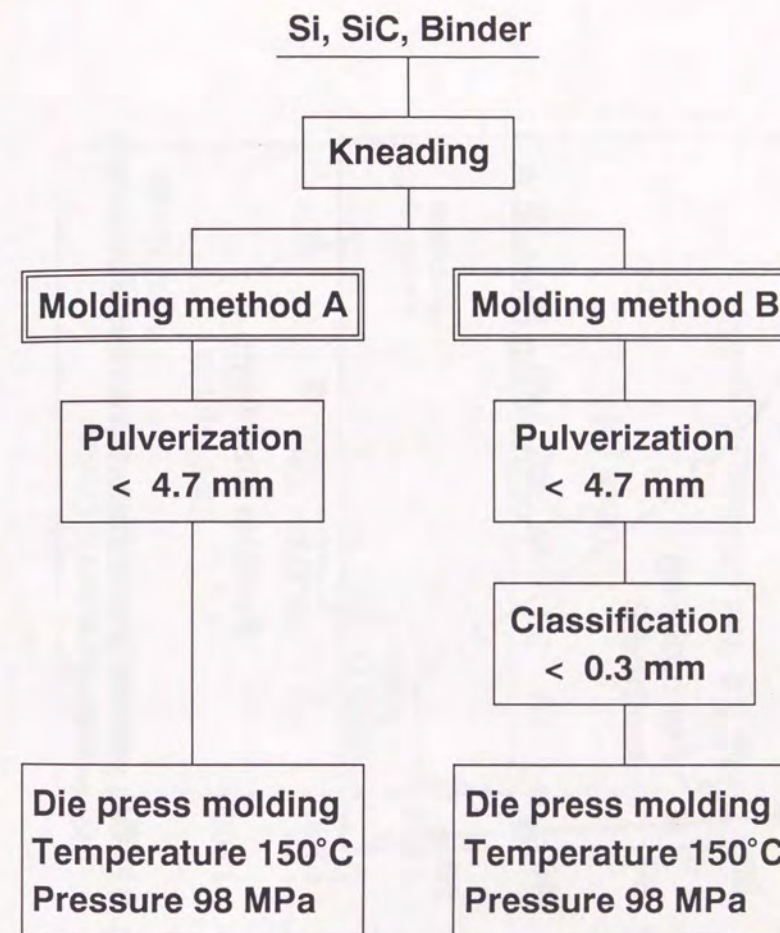


Fig. 3.6 The process of molding method A and B

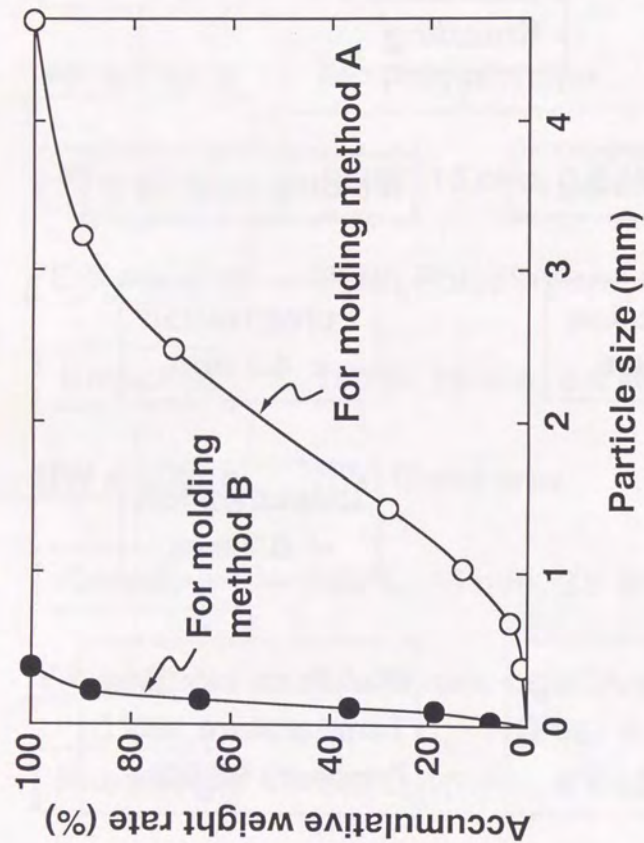


Fig. 3.7 The particle size distributions of raw materials for molding

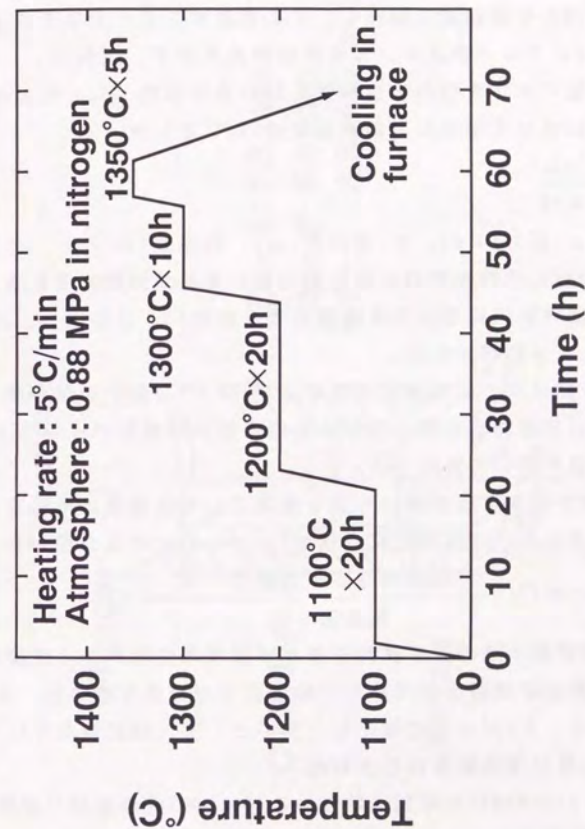


Fig. 3.8 The nitriding condition

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なった。この際、炉内は油拡散ポンプを用いて5.1mPaに減圧した後、窒素ガスを導入した。

3.2.5 評価方法

(1) 混練粘度の測定：混練中のトルク変化を測定するとともに、所定時間毎に混練槽内から混練物を採取し、その粘度をフローテストにより測定した。図3.9にフローテストノズル部の構造を示す。試料は、 $\phi 10.6\text{mm}$ の金属製パイプを槽内の混練物に押し込み採取した。粘度の測定は、以下の式に従って求めた。測定温度は150℃とした。

$$\eta (\text{Pa}\cdot\text{s}) = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot \rho}{128 \cdot \ell \cdot Q}$$

d : 流路径(m)、 ρ : 圧力(Pa)、 ℓ : 流路長(m)、 Q : 流量(m^3/s)

(2) 混練物の分析：混練物中の有機物質の同定を赤外分光光度計を用いて行なった。混練物内に含まれる有機物質を加熱により抽出し、これをKBr窓板にはさみ試料とした。

(3) 成形体粒子充填率：成形体に占めるSi及びSiC粒子の体積率を、成形体の寸法及び重量測定結果、並びに各原料粉及び成形バインダの密度及び配合比の値を用いて算出した。

(4) 焼結時寸法変化率：脱脂後の寸法を基準とした焼結後の寸法変化率を次式により求めた。寸法測定には精度1/100mmのノギスを用いた。

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

(5) 焼結体相対密度：焼結後の試料寸法及び重量測定結果から密度を求め、この値を焼結体理論密度で除して焼結体相対密度を求めた。なお焼結体理論密度は、Siが完全に窒化したものとして、焼結後の Si_3N_4 及びSiCの量比及び理論密度から求めた。

(6) 曲げ強度：JIS-R1621で規定されている40×4×3mmの角棒状試験片を作製し、支点間距離30mm、クロスヘッドスピード $8.33 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (0.5 mm/min)の条件で3点曲げ試験で求めた。

(7) 破壊靱性値：JIS-R1607で規定されているSEPB (Single Edge Pre-Cracked Beam)法で測定した。予き裂導入は荷重20kgでビッカース硬度計により圧痕をつけ、予き裂導入機(マルトー社製、MZ-603型)を用いて行なった。なお、曲げ試験は3点法であり、 K_{Ic} は次式より求めた。

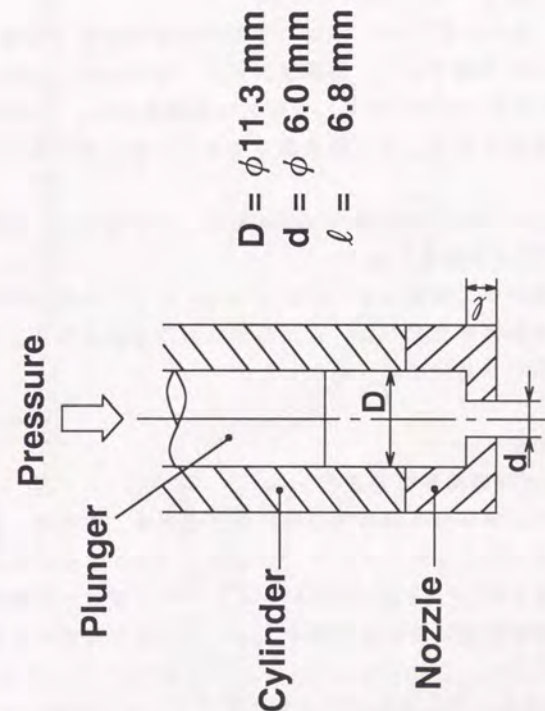


Fig. 3.9 The construction of flow tester nozzle

$$K_{1c} = Y \cdot \sigma \cdot a^{1/2}$$

ここで、 a は予き裂長さ (mm)、 σ は、

$$\sigma = 3PS / 2BW^2$$

ここで、 P ; 最大荷重 (kg)、 S ; スパン長さ (30mm)、 B ; 幅 (mm)、 W ; 厚さ (mm) である。また Y は、

$$Y = A_0 + A_1(a/W) + A_2(a/W)^2 + A_3(a/W)^3 + A_4(a/W)^4$$

であり、JISサイズのときは、 $A_0 = 1.964$ 、 $A_1 = -2.874$ 、 $A_2 = 13.771$ 、 $A_3 = -23.250$ 、 $A_4 = 24.129$ となる。

(8) 熱膨張係数：窒素中 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 900°C まで加熱する条件で測定した。試料は、 $3 \times 4 \times 30\text{mm}$ の角棒状とし、標準試料には、石英ガラスを用いた。

(9) 耐酸化性：大気中 1200°C に保持した炉内に試料を入れ、所定時間後、炉内より試料を取り出し、放冷後重量を測定し、単位面積当たりの酸化増量を算出した。

(10) 硬さ：ビッカース硬さ試験機により求めた。本実験では、試験荷重を 294N 、保持時間を 30秒 とした。

(11) 組織解析：焼結後の試料をタングステンカーバイドの乳鉢で粉末状にした後、粉末X線回折測定した。また各試料の研磨面及び破面について、光学顕微鏡及びSEMにより観察した。

3.3 結果及び考察

3.3.1 バインダ混練条件の適正化

混練時間によって、得られる混練物の特性が変化する。そこで、適正な混練時間を求めることにした。ここで、原料及びバインダ配合比は、後述するように最適な $\text{Si}/\text{SiC} = 60/40\text{wt}\%$ 、バインダ量 9 重量部 (20vol%) とした。混練時間に伴う混練物中のバインダ含有率変化を測定した結果を図3.10に示す。これより、バインダ含有量は、50min から 65min 程度に間に急激に、その後はゆるやかに低下してゆく傾向にあることが判る。さらに、図3.11に 50、75、645min 混練後の混練物の赤外吸収スペクトルを示す。これより、ステアリン酸中のカルボキシル基に起因する 1250cm^{-1} 付近のスペクトルが、50、75min 混練したものについては強く見られ、645min 混練すると、これがほぼ消失している。このことから、時間の経過に伴い、ステアリン酸が減少していることが判る。

次に、混練時間に伴うトルク変化を図3.12に示す。図3.12よりステアリン酸添加後、20から30min後トルクは最小になり、その後時間の経過

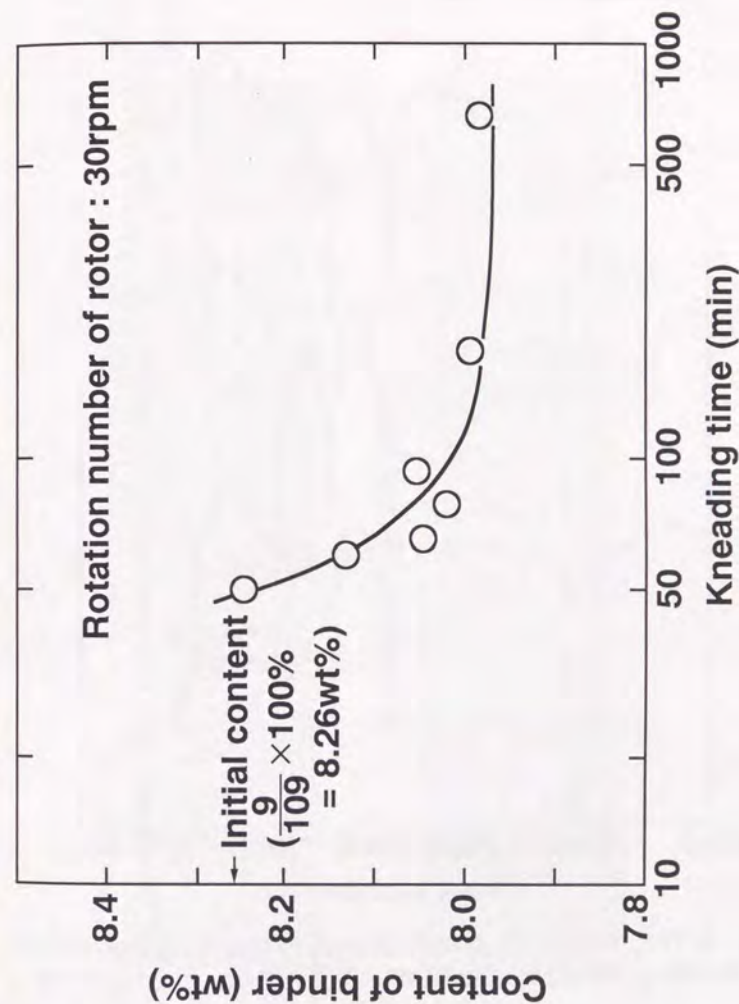


Fig. 3.10 Influence of kneading time on content of binder

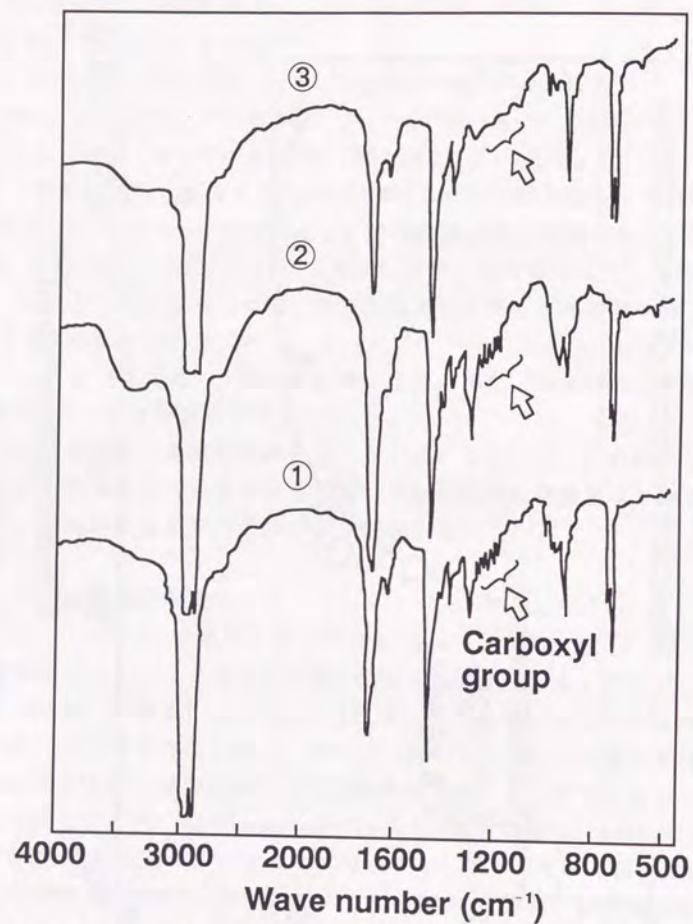


Fig. 3.11 Infrared spectrum of kneading materials (kneading time; ① 50 min, ② 75 min, ③ 645 min)

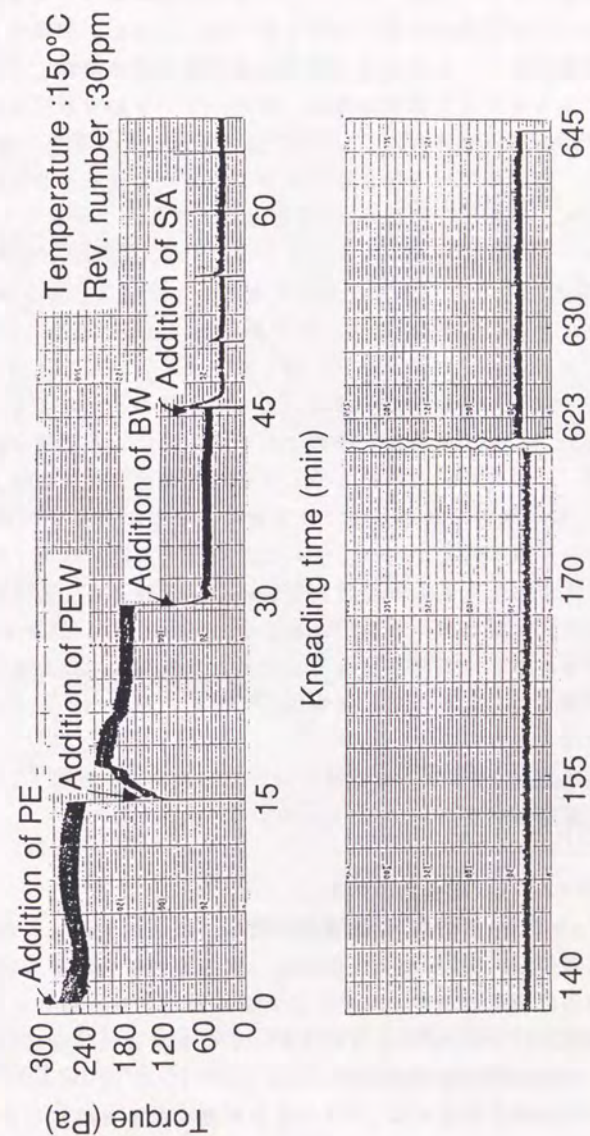


Fig.3.12 Relation between kneading torque and kneading time

とともに緩やかに大きくなっていることが判る。また本研究では、混練時の温度を150℃としたが、これは表3.1に示したステアリン酸の熱分解温度より40℃高い。そのため、ステアリン酸の揮発は速やかに進行し、トルクもそれにつれて大きくなると考えられた。しかし、実際のトルク上昇率は比較的小さく、ステアリン酸添加の効果は長時間続くことが判る。また、このステアリン酸の効果は、他のバインダの有無に左右される。図3.13は70℃に保持されたSi/SiC混合粉末にステアリン酸のみを添加した後、温度を上げてゆき、その後のトルク変化を示したものである。これより、温度が70℃から100℃付近に上がるとステアリン酸の粘土が下がり、トルクも小さくなってゆくが、100℃付近になると約41 Pa/minの割合でトルクが急激に大きくなることが判る。ちなみに図3.13では、トルクは0.03 Pa/minの上昇であった。図3.12及び3.13の結果から、ワックス添加後にステアリン酸を添加するとガスの通路となる粒子間の隙間が無く、高温下でも揮発しにくくなることが考えられる。

さらに、図3.14、3.15に各混練物のフローテストによる見掛け粘度測定結果、及び、その時のノズルから押し出された混練物の表面性状を示す。粘度は、65min混練したところで最も低く、さらに混練時間を長くすると高くなってゆくことが判る。そしてその傾向は図3.12のトルク測定結果と一致する。また図3.15の表面性状について見ると、混練時間が短いときには表面が荒れている部分があるが、60から70min混練することで良好になる。さらに混練時間を長くすると、全体的に表面荒れの程度は悪化してゆく。これらの悪化現象は、混練物からのバインダの揮発がその主因と考えられる。

以上の実験結果から、70minの混練時間が適正であると判断し、以下の実験では、混練時間を70min一定とした。

3.3.2 Si/SiC配合比の影響

図3.16にSi及びSiC粉末100重量部に対し、ポリエチレン系成形バインダ13重量部(25vol%)を加えた場合の、成形体粒子充填率及び焼結体相対密度の測定結果を示す。なお、ここで成形バインダをポリエチレン系樹脂13重量部(25vol%)としているが、この樹脂量では混練物は流動性が良く、射出成形可能である。

これより成形体粒子充填率は、Siの割合が高くなると共に小さくなり、Si配合比30~80wt%の変化に対し、成形体粒子充填率は59%から

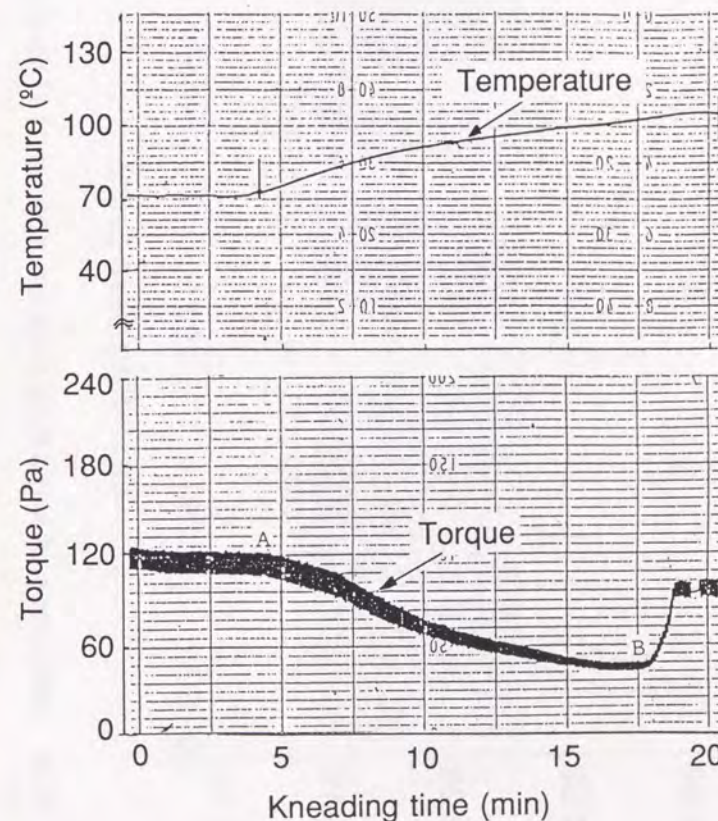


Fig.3.13 Relation between kneading torque and kneading time of only stearic acid addition material

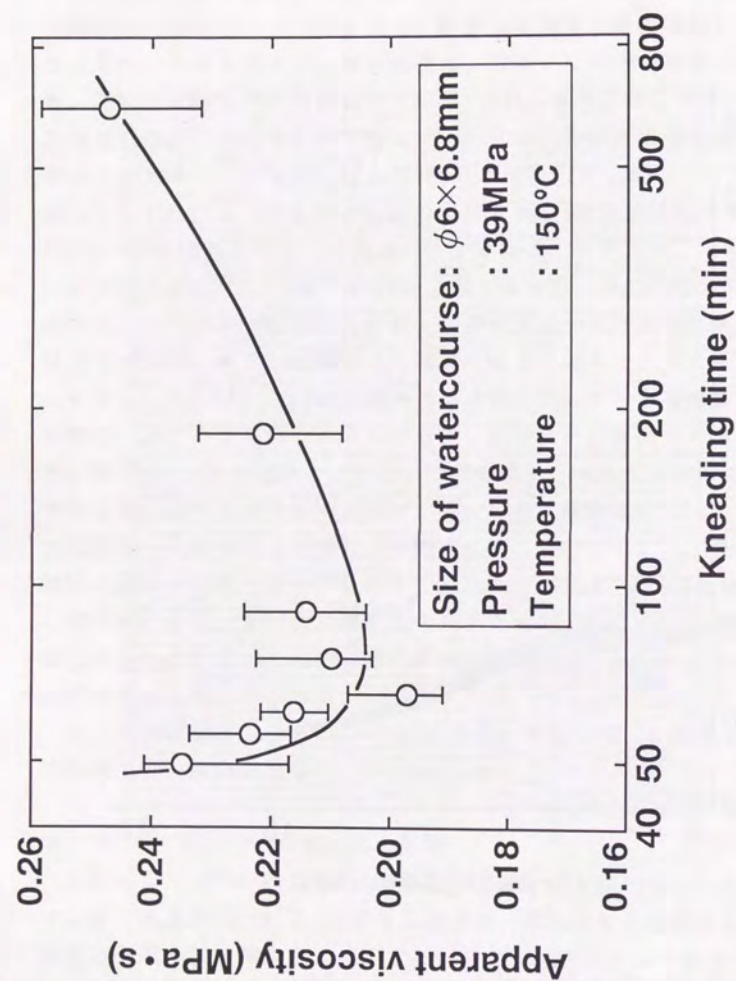


Fig. 3.14 Influence of kneading time on apparent viscosity

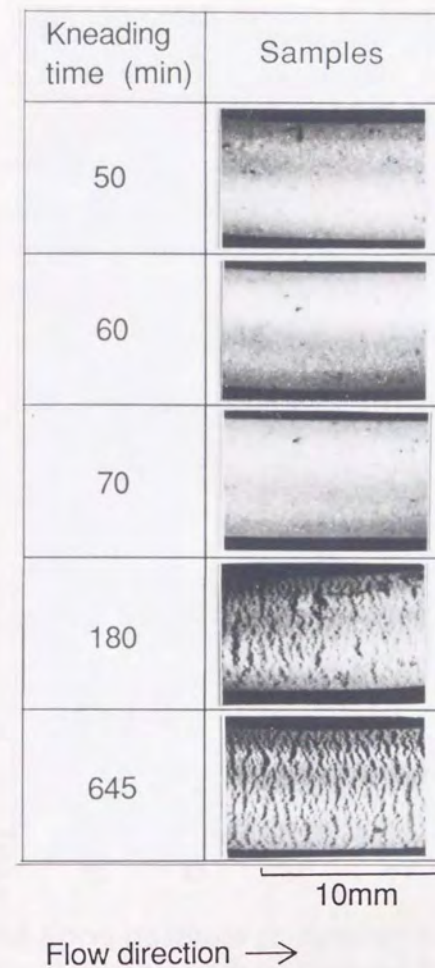


Fig.3.15 Surface condition of extruding samples

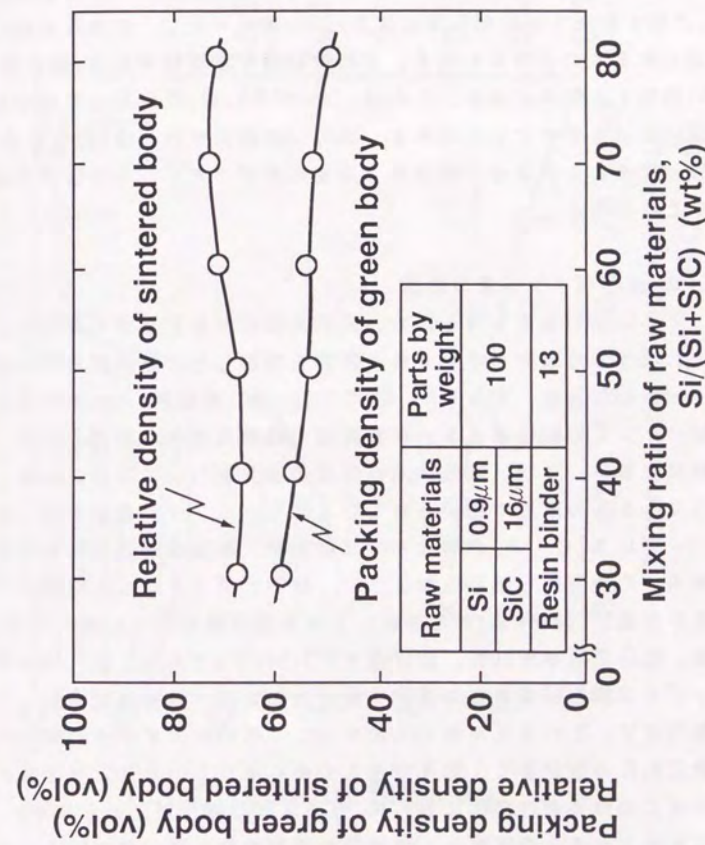


Fig. 3.16 Effect of mixing ratio of Si and SiC on packing density of green body and relative density of sintered body

49%に低下している。この成形体を焼結すると、Si配合比の高い試料の方がむしろ相対密度が高くなっている。これは、Siが窒化されて Si_3N_4 に変化するとき、体積が約22%増加するため、Si配合比の高い試料ほどこの体積増加の寄与が多くなった結果である。次に、Si及びSiC配合比に対する焼結時寸法変化率及び焼結体の曲げ強度の関係を、図3.17に示す。これより、曲げ強度はSi量の増加と共に大きくなるが、Si量60wt%以上ではほぼ一定値を示す。Si配合比が低い場合には、SiC粒子間を結合する役割を果たす Si_3N_4 量が不足し、このため曲げ強度が低くなるものと考えられる。また焼結時寸法変化率はSi量の増加に伴い収縮する傾向にある。これは、Siが Si_3N_4 に変化した際の粒子間の焼結によるためと考えられる。図3.17の結果から、Si配合比を約60wt%とすることにより、焼結時寸法変化率が小さく、かつ強度を高くできることが判る。

3.3.3 成形バインダ量の影響

次に、さらに高い強度を得るため、成形時の原料粉充填率を高めることを考え、添加する成形バインダ量の影響を検討した。原料配合比を図3.17で得られた適正值、即ちSi:SiC=60:40(重量部)の一定割合とし、成形バインダの配合量を5~13重量部の範囲で変化させたときの、成形体粒子充填率、及び、焼結体曲げ強度の値を図3.18に示す。なお、従来セラミックスの成形で用いられている成形バインダの量は金型プレスやラバープレス(CIP)の場合で0~5重量部、射出成形で約13重量部程度である。この図から明らかなように、粒子充填率及び曲げ強度はバインダ量9重量部(20vol%)のときにいずれも極大値を示す。極大値の大きさは、粒子充填率が78%、曲げ強度が350MPaである。図3.19に成形バインダを5から13重量部の範囲で変えたときの、焼結体破面のSEM像を示す。このSEM像を比較すると、相対密度が小さい焼結体では全般に気孔の量が多く、気孔寸法も大きくなっていることが観察される。またこの気孔の内部には Si_3N_4 ウイスカの存在が認められる。

一般にセラミックスの強度は、焼結体の相対密度と強い相関関係にあることが知られている¹⁾。図3.18に示したデータを曲げ強度と相対密度の関係で整理してみると、図3.20のように、 Si_3N_4 結合SiCセラミックスの場合も焼結体の相対密度が強度に大きく影響することが判る。

図3.18で示したように、曲げ強度がバインダ量に依存する理由につい

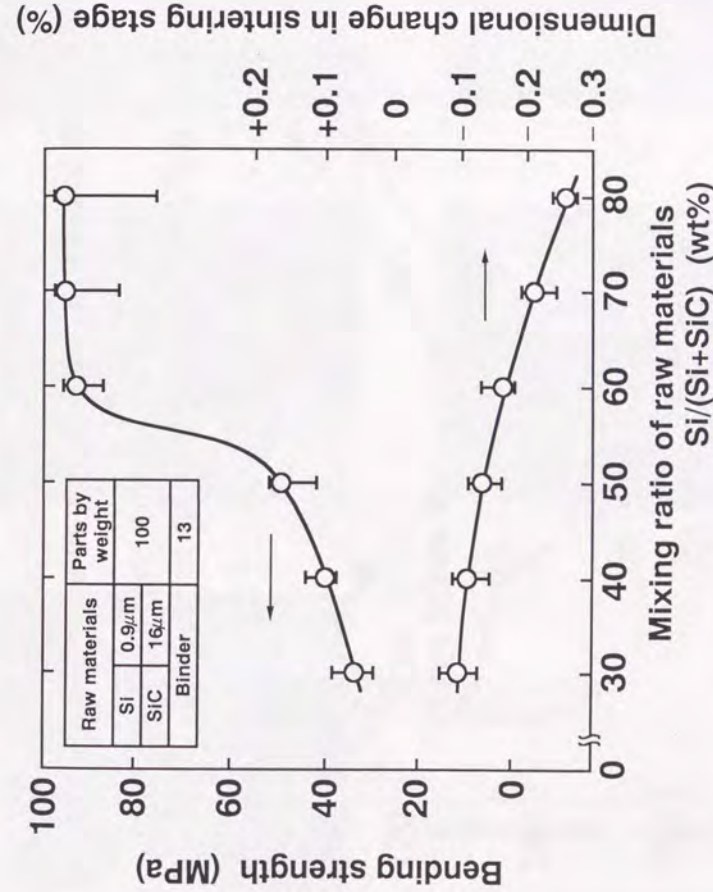


Fig. 3.17 Effect of mixing ratio of raw materials on bending strength of sintered body and dimensional change in sintering stage

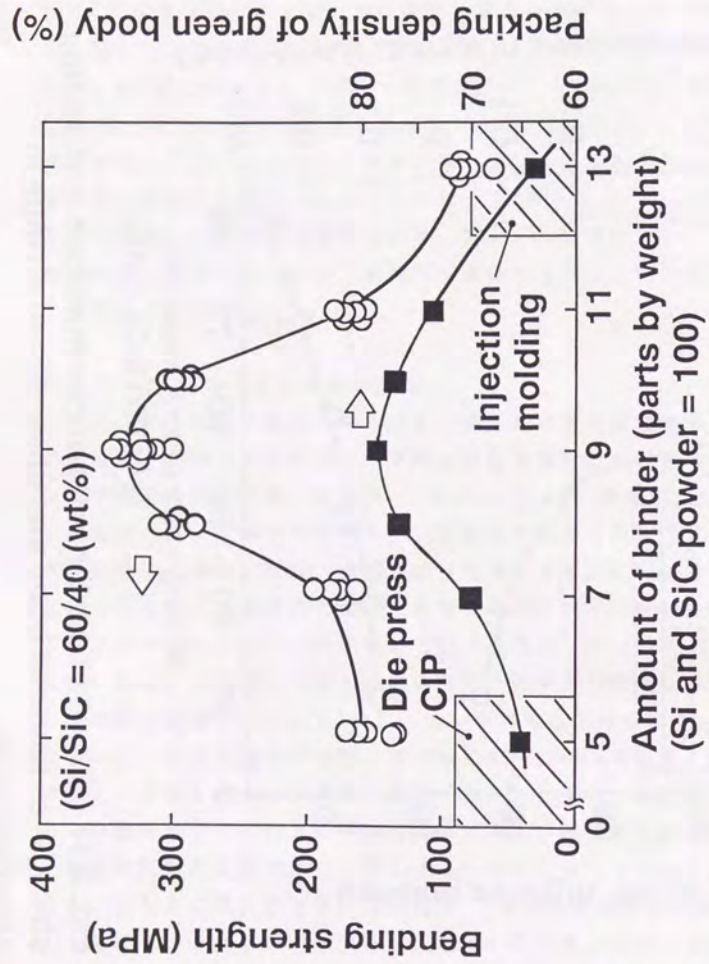


Fig. 3.18 Effect of amount of binder on bending strength and packing density of green body

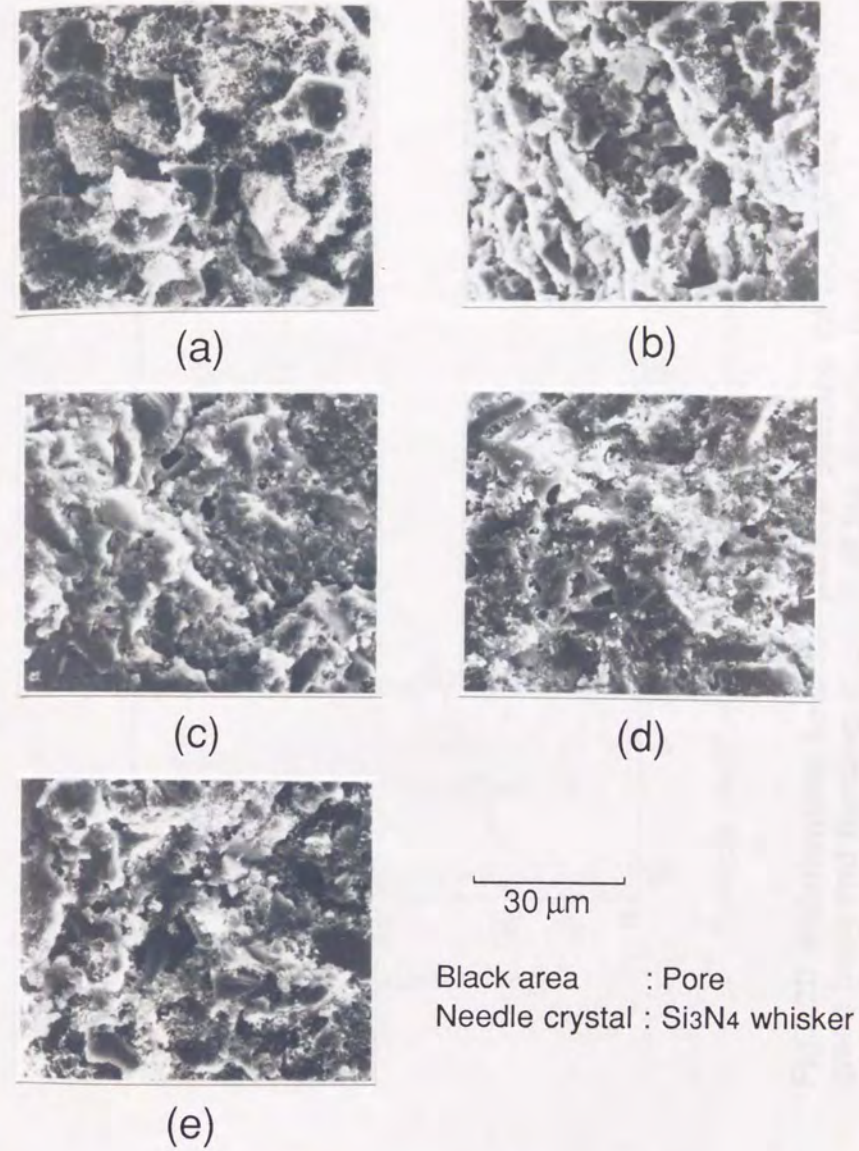


Fig. 3.19 SEM photographs of fracture surface of sintered bodies, where amount of resin binder (parts by weight) is (a) 5, (b) 7, (c) 9, (d) 11, (e) 13

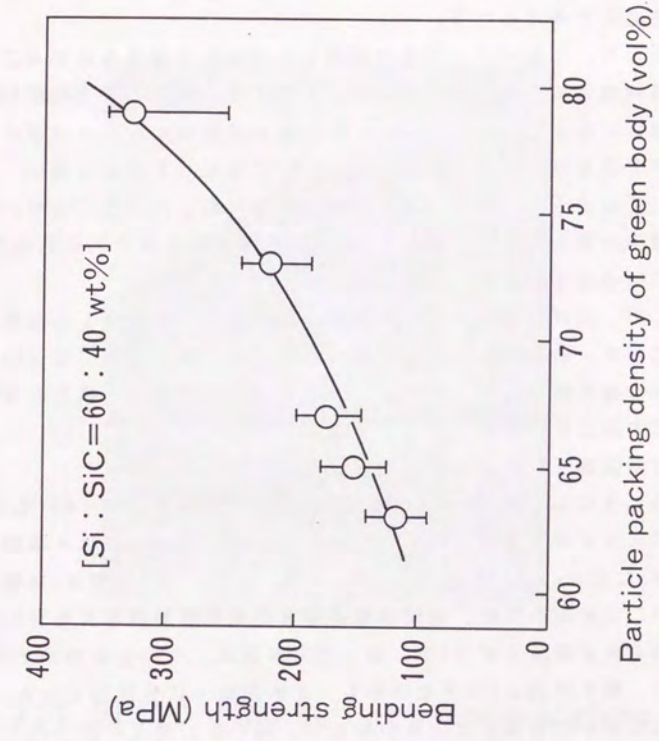


Fig.3.20 Relationship between particle packing density of the green body and bending strength of the sintered body

ては次のように考えられる。まずバインダ量が9重量部以下の領域では、原料粒子間のバインダ量が不十分なため、成形時の粒子間摩擦が大きく、このため成形体の粒子充填率が低くなったと考えられる。一方、バインダ量が9重量部以上の領域では、粒子間にバインダが多く入り込み、この結果粒子充填率が低下したと考えられる。 Si_3N_4 結合セラミックスでは焼結時の寸法変化がほとんどないため、原料配合比が一定の場合、成形体の粒子充填率がそのまま焼結体に反映され、焼結体の強度を決めているものと考えられる。

以上より、成形バインダ量を限定して原料粉充填率を高めることにより、高強度化できることが判った。ここで得られた粒子充填率78%の値は、通常の粉末金型プレス、CIP、射出成形またはスリップキャストで得られる粒子充填率(60%前後)に比較して著しく高い。換言すれば、このような特殊なバインダ量領域を検討したことにより、高い粒子充填率が得られ、この結果、 Si_3N_4 結合セラミックスの高強度化に結びつけることができたと言える。

ここで、曲げ強度を測定した試料破面をSEMで観察した結果を図3.21に示す。破面内に大気孔が観察されるが、多孔質かつ複合材からなるために破壊起点に生じるミラーなど特徴的な模様は観察されず、起点を決定することは困難である。破壊の形態としては、図3.19(c)、図2.6から粒内破壊であることが確認された。

このようにして得られた、原料配合比 $\text{Si}:\text{SiC}=60:40$ (重量部)、成形バインダ9重量部(20vol%)の条件で作製した焼結体はX線回折の結果、 SiC と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ から成り、原料の Si は残存していないことがわかった。焼結体の研磨面の光学顕微鏡写真を図3.22に示す。白く大きな粒子が SiC 、黒い部分が気孔、その他の部分が Si_3N_4 である。気孔は $10\mu\text{m}$ 以下と小さく、比較的均一に分散している。このため気孔率が12%程度と大きい割には、高い曲げ強度が得られているものと考えられる。

3.3.4 焼結体中の気孔存在形態の影響

図3.6で示した方法により作製した原料粉末とバインダの混練物の粒子形状が、焼結体強度に与える影響を検討した。

各成形原料の外観、及び成形体の表面性状を図3.23に示す。成形体表面を観察すると、原料Aで得られた成形体には表面に網目状の模様が見

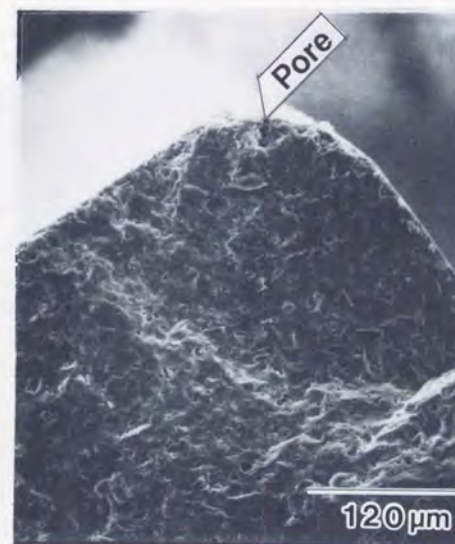


Fig.3.21 SEM photograph of fracture surface of the sintered body

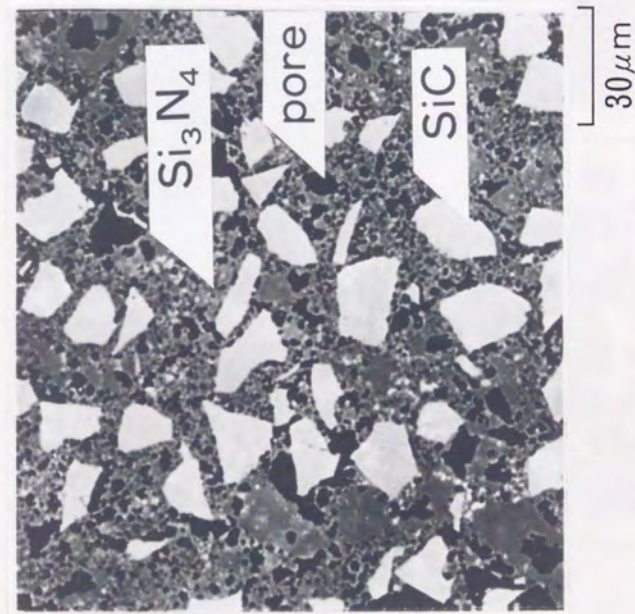


Fig.3.22 Optical micrograph of polished surface of the sintered body

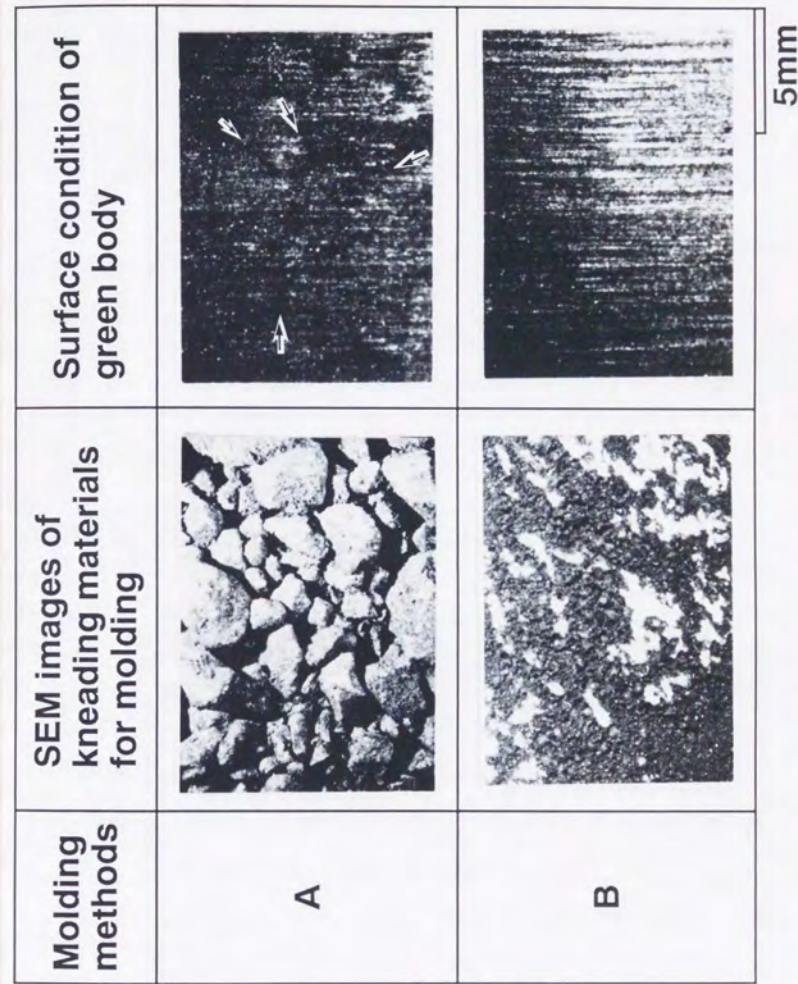


Fig.3.23 SEM image of kneading materials for molding and surface condition of green body

られる。これは混練物粒子同志の圧着面に相当した部分が網目状模様を呈したもので、いわゆるウェルドラインと呼ばれるものである。このウェルドラインは粒状混練物が外圧を受けた際、混練物の構成成分であるSi及びSiC粒子の隙間を、加熱されて流動特性が小さくなった樹脂が滲み出し、粒状混練物の表面に押出されて生成したと考えられる。ウェルドラインのあった箇所は樹脂濃度が高いため、脱脂後網目状欠陥と成り易い。図3.24にウェルドライン及び網目状気孔の生成過程模式図を示す。ウェルドラインの防止は、セラミックスの射出成形において重要な技術課題となっているが、本実験のように樹脂量の少ない混練物でも類似の現象が生じることが判った。一方、B原料による成形体ではウェルドラインは見られず、均質な表面を呈している。なお、各成形体の表面に見られる縦方向の縞模様は成形体を金型から取り出す際についた引っ掻き傷である。

次に、A, Bの原料を用いて成形した後、脱脂、焼成して得られた焼結体の曲げ強度測定結果を図3.25に示す。細粒子を用いた場合は、粗粒を用いた場合に比べ、強度が高く、ばらつきの小さい焼結体が得られる。焼結体研磨面の光学顕微鏡写真を図3.26に示す。原料Aにより得られた焼結体中には、図中の矢印に示すように、小さい気孔が連結するような形で、全体として $100\mu\text{m}$ 以上に及ぶ網目状の気孔が観察された。その形状はもとの粒状混練物の輪郭と対応している。本実験に用いた混練物はいずれも高粘性で塑性流動しづらいが、加圧されると内部の樹脂分が粒間空隙に押出され、原料粒子間の接触箇所が増加する。それに伴い原料粒子間相互の摩擦力も増大するため、粒子が身動き出来なくなる状態（ブリッジ現象）を生じ、空隙が完全に埋められず、焼結後、このような網目状欠陥として残ったと考えられる。

原料Bでも粒状混練物を用いて成形しているが、網目状の気孔は見られない。これは、粒の寸法が 0.3mm 以下の小さいものを使用しているため、もともと粒間に幾何学上大きな空隙を生じ得ず、網目状の空隙は生じなかったものと考えられる。

以上より、混練物を破碎して得た粗粒混練物を成形する方式では、加圧時に樹脂が隙間に滲み出るため、ウェルドラインやブリッジ現象が生じ、焼結後これらは網目状気孔となるため、強度低下を引き起こす。したがって、微細な粒状混練物を用いれば、網目状気孔の発生を防止でき、安定した高い強度の焼結体が得られることが分かった。

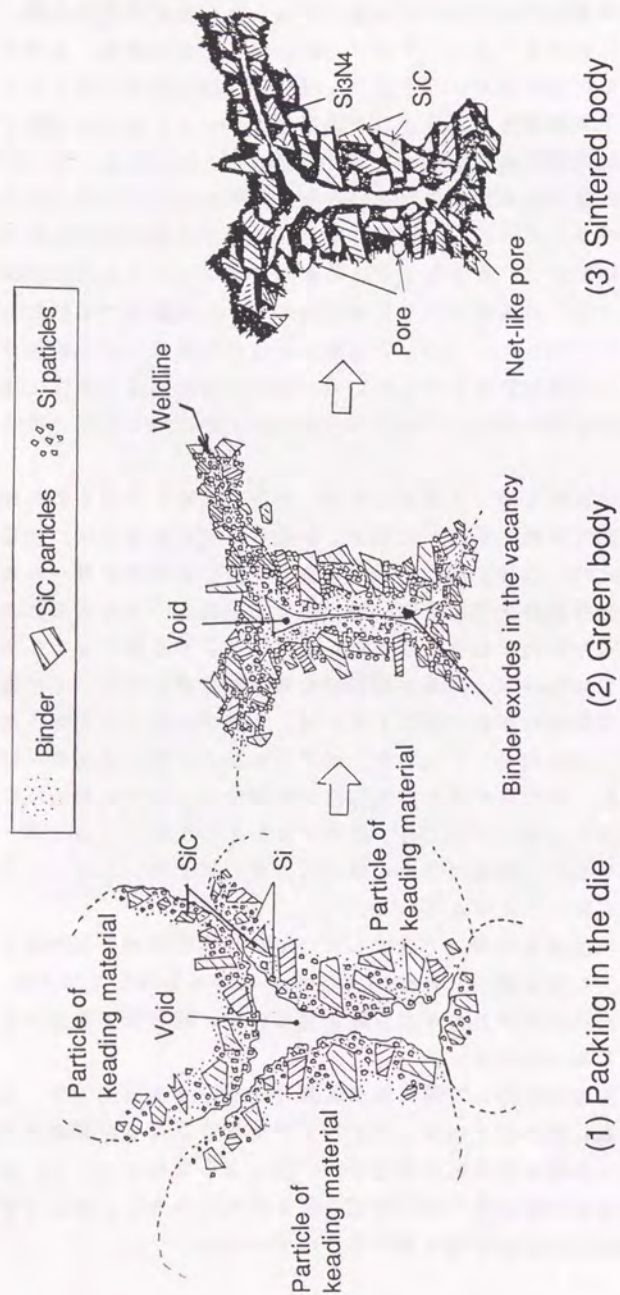


Fig.3.24 Schematic model of formation process of weldline and net-like pore

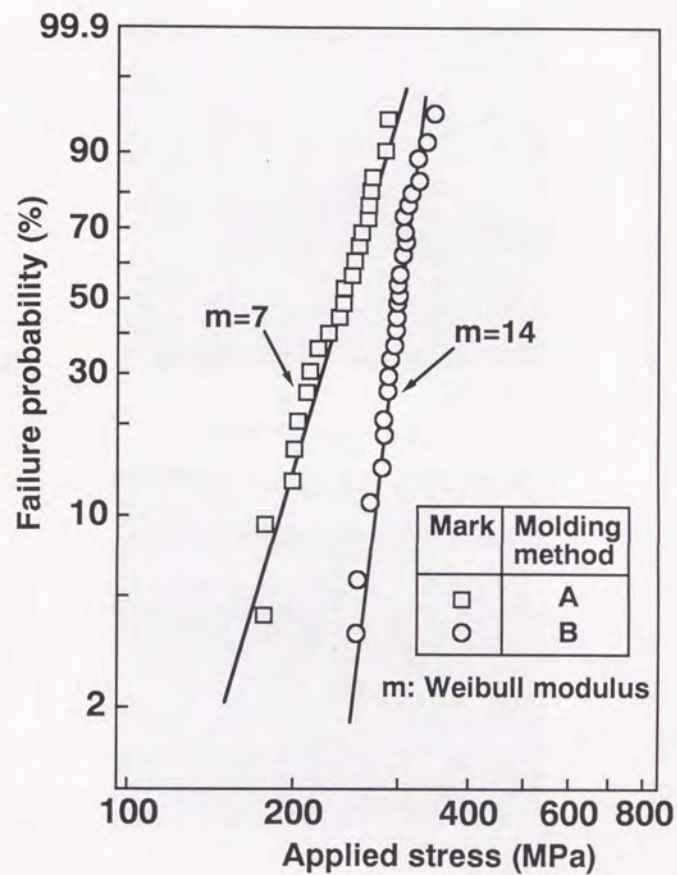
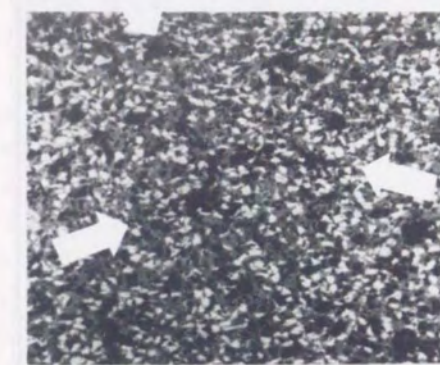


Fig.3.25 Effect of molding methods and Weibull plot of bending strength of Si₃N₄ bonded SiC ceramics

160 μm

Molding method A

160 μm

Molding method B

Fig.3.26 Optical micrographs of polished surface of sintered bodies, where molding method are A and B

3. 3. 5 Si_3N_4 結合SiCセラミックスの特性

以上、金属SiとSiC粒子を原料に用い、これを窒素中で反応結合するときの諸条件を適正化することにより、ニアネットシェイプ性に優れ、かつ高強度の Si_3N_4 結合SiCセラミックスが開発出来た。

原料配合比 $\text{Si}:\text{SiC}=60:40$ (重量部)の焼結体の特性を表3.2に示す。成形体から焼結体への焼結時寸法変化率は -0.14% である。これは常圧焼結材に比較して $1/100$ と小さく、精密焼結に適している。かさ密度は 2.81Mg/m^3 で、相対密度に換算すると 88% である。気孔率は 12% である。この気孔は、焼結時には窒素ガスなどの通路としての役割を果たした通気孔である。この気孔は強度的には内部欠陥として作用し、強度を低下させているが、逆に多孔質材としての利用も考えられる。熱膨張係数は Si_3N_4 と同程度である。熱拡散率は $9.77\times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ である。熱伝導率の高いSiC粒子を構成要素に含むため、 Si_3N_4 や Al_2O_3 の 1.5 倍程度の値となっている。曲げ強度は室温で 350MPa あり、 1200°C の高温でも強度低下がない。焼結助剤を使用していないため焼結体にはガラス層が存在せず、さらに高温領域でも強度を維持するものと考ええる。破壊靱性値 K_{1c} は、多孔質のため $2.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と小さい。ビッカース硬さは反応焼結 Si_3N_4 と同程度で比較的低い値である。これは焼結体に気孔が存在するためである。大気中での酸化増量は、 $1200^\circ\text{C}\times 100$ 時間の試験で、 0.52g/m^2 ($5.2\times 10^{-4}\text{kg/m}^2$)である。これは反応焼結 Si_3N_4 に比較して $1/4$ と小さい。耐酸化性に優れるSiC粒子が内在するため、このような優れた耐酸化性が得られているものと判断される。

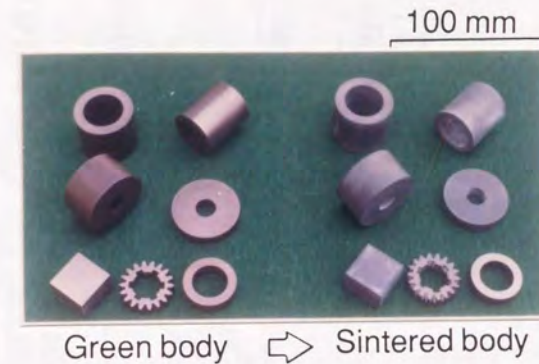
3. 3. 6 部品試作例及びニアネットシェイプ効果

図3.27に Si_3N_4 結合SiCセラミックスを用いた部品試作例を示す。円筒品、角柱品、小型歯車などをプレス成形で試作した。金型成形のため表面の滑らかな成形体得られ、また焼結品も高寸法精度で、かつ、滑らかな表面が得られた。

ここで開発した Si_3N_4 結合SiCセラミックスの特徴である、焼結時寸法変化率が小さいことの効果を図3.28に例示する。図中の常圧焼結材では焼結時寸法変化率を $-15\pm 1\%$ としているが、これはサイアロンのデータである。この常圧焼結材の例では、成形体寸法 100mm のものを焼結すると、焼結品寸法は $85\pm 1\text{mm}$ となり、約 2mm の寸法ばらつきが生じる。また、場合によっては焼結による変形も生じる。このばらつきを小さく

Table 3.2 Properties of Si₃N₄ bonded SiC ceramics

Item	Measurement Condition	Value
Dimensional change in sintering stage (%)	De-waxed body →Sintered body	-0.14
Density (Mg/m ³)	RT	2.81
Crystal structure of sintered body (%)	X-ray diffractometry	α -SiC : 33 α -Si ₃ N ₄ : 50 β -Si ₃ N ₄ : 17
Volume fraction of pore (%)	RT	12
Thermal expansion coefficient (°C ⁻¹)	RT-900°C	2.9×10^{-6}
Thermal diffusivity (m ² /s)	Laser flash method	9.77×10^{-6}
Bending strength (Max.) (MPa)	RT 1200°C	350 350
Weibull modulus	Least squares method	13.8
Critical fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	SEPB method	2.8
Young's modulus (GPa)	Supersonic wave method	172
Poisson's ratio		0.20
Vickers hardness (MPa)	Hv (50kg/30s)	9330
Oxidation weight gain (kg/m ²)	1200°C 100h in air	5.2×10^{-4}

Fig.3.27 Near-net-shape ceramic components made of newly developed Si₃N₄ bonded SiC ceramics

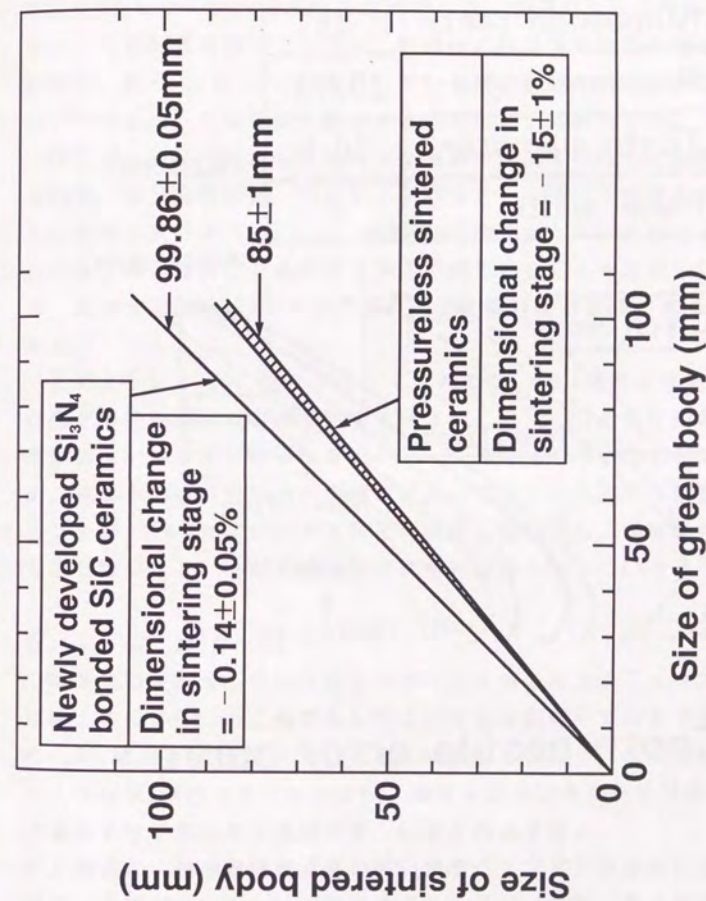
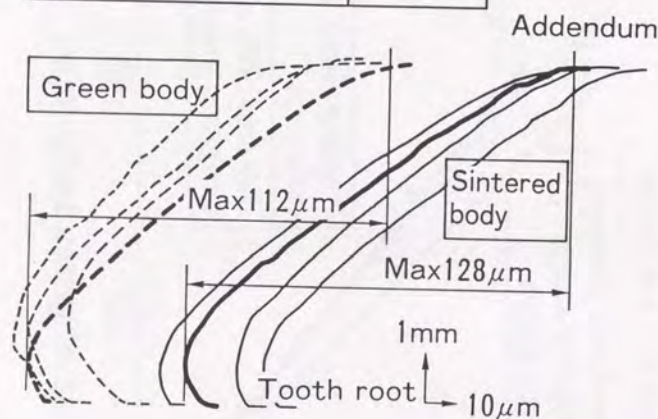


Fig.3.28 Comparison of near-net-shape capability

Specification of spur gear

Module	1.55
Number of teeth	18
Pressure angle	20deg.
Tooth diameter	30.9
Face width	6

size : mm



Tooth profile error curve

Fig.3.29 Dimensional accuracy of spur gear made of Si_3N_4 bonded SiC ceramics

することがセラミックス製造技術者の一つの重要な任務ではあるが、焼結寸法収縮に対しては、原料粉ロットから成形条件、焼結条件に至るまでの殆どすべての製造上の諸因子が影響すると考えられ、一定限度以下に寸法ばらつきを低下させることは事実上困難と考えねばならない。これに対して開発材では、成形体寸法100mmのものを焼結すると、焼結品寸法は $99.86 \pm 0.05\text{mm}$ 程度のものが得られ、寸法のばらつきは 0.1mm と小さい。この計算の根拠としては、開発材の焼結時寸法変化率を $-0.14 \pm 0.05\%$ 、即ち $-0.19 \sim -0.09\%$ としているが、試験片などを作製したときのデータから、この範囲に制御することは充分可能である。

例えば、図3.27に示した試作小型歯車の精度を測定した結果を図3.29に示す。歯形誤差曲線、つまりインポリュート曲線との差を求めると、その誤差は成形体が $112\mu\text{m}$ 、焼結体が $128\mu\text{m}$ とその差が $16\mu\text{m}$ で、得られた歯車が無加工のまま充分使用可能であることを確認している。なお、成形体の誤差 $112\mu\text{m}$ は、基となる金型自身の誤差に基づくものである。

このように Si_3N_4 結合セラミックスでは、(1)焼結時寸法変化の絶対値が常圧焼結材の $1/100$ 程度と小さいこと、(2)金型成形のため寸法精度の高い成形体得られること、(3)焼結時の寸法変化が殆どないため、焼成中の焼成容器との摩擦力が極めて小さく、試料が変形しないこと、及び、(4)場所によって肉圧の異なる部品でも、焼結時の試料変形を生じないこと、などが精密焼結に有利な点となっている。

3.4 結言

焼結時の収縮が小さい精密焼結が可能な構造用セラミックスの開発を目指して、 Si と SiC 粉末からなる成形体を窒素中で結合する方式の Si_3N_4 結合 SiC セラミックスの高強度化を検討し、次の結論を得た。

- 1) Si_3N_4 結合セラミックスは、適切な原料配合比および成形バインダ量により、気孔率が低減でき、強度が向上する。
- 2) 粉末に、熱分解開始温度の高い成形バインダから添加してゆき、加圧ニーダで70min(30rpm)混練することにより、均質、粘土の両面で良好な混練物を得ることが出来る。
- 3) 混練物を破碎して得られた粒状混練物を温間加圧成形する方式において、粒子形状が大きい場合は、加圧時に粒の周りにバインダが滲み出るため、ウェルドラインやブリッジ現象が生じ、焼結体中に網目状気

孔となって残存し、強度低下を招く。

4) 0.3mm以下の粒状混練物を用いれば、網目状気孔の発生を防止でき、安定した高い強度の焼結体が得られる。

5) 平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ のSi粉末60重量部、 $16\mu\text{m}$ のSiC粉末40重量部の混合粉末にポリエチレン系の熱可塑性樹脂9重量部(20vol%)を加え、混練した原料を成形、脱脂、窒素中焼結した時の焼結時寸法変化率は、 -0.14% と小さい。また得られた焼結体の曲げ強度は最大 350MPa あり、 1200°C の高温でも強度低下がない。

6) 上記5)で得られた焼結体の耐酸化性は、反応焼結 Si_3N_4 の4倍ある。また、熱拡散率は Si_3N_4 や Al_2O_3 の1.5倍の値である。

7) 小型歯車、円筒品などを試作した結果、 Si_3N_4 結合セラミックスが精密焼結性に優れることを確認した。

参考文献

- 1) 浜野健也編集：ファインセラミックスハンドブック，朝倉書店
(1988) p.264

第4章 導電性 Si_3N_4 結合セラミックスの焼結性及び特性評価[†]

目次

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	耐酸化性.....	114
4. 4	結言.....	114

[†]下記雑誌に投稿

- ・安富義幸，中村浩介，祖父江昌久，久保裕：導電性 Si_3N_4 結合TiNセラミックスの開発と特性評価：日本セラミックス協会学術論文誌，97，148-54 (1989)
- ・安富義幸，祖父江昌久，久保裕： Si_3N_4 で結合したZrNセラミックスの開発と特性評価：日本セラミックス協会学術論文誌，97，721-27 (1989)

4.1 緒言

電気抵抗率の小さい導電性セラミックスの開発により、これを従来の金属製導電部品に替えることによる機器の大幅な性能向上やセラミックスの新しい用途開拓が期待できる。導電性セラミックスについては、ホットプレス法や常圧焼結法により各種のものが開発されている^{1), 2)}。これらの材料は、特性的には満足するが、やはり加工コストが高い。

そこで、第3章で述べた Si_3N_4 結合 SiC セラミックス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 Si_3N_4 で結合する方式による導電性 Si_3N_4 結合材の製造について検討した。本章ではその焼結性並びに得られたセラミックスの特性について述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の作製方法

図4.1に本研究で検討した原料から焼結品を得るまでのセラミックスの作製工程を示す。以下にその詳細について述べる。

本実験で使用した原料粉末のSEM観察写真を図4.2に示す。金属 Si 粉末には、粒度分布の広い平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の微粉末を用いた。導電性粒子としては、粒度分布が比較的狭い平均粒径 $2\mu\text{m}$ の TiN 粉末、及び一部凝集粉末が存在する平均粒径 $6\mu\text{m}$ の ZrN 粉末を用いた。まず、 Si 及び各導電性粒子をポットミル容器にメタノール及び Si_3N_4 ボールとともに入れ、24時間混合した。この際、 Si 及び各導電性粒子の配合比を変えることにより、表4.1に示すように、 Si が全て Si_3N_4 に変化した際、焼結体中の TiN 及び ZrN 量が20、40、50、60、70vol%となるように配合した。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°C で70min混練した。バインダの添加量は20vol%一定とした。第3章の検討において、成形時の粒子充填率を高めるのに、この割合とすることが有効であったことから同一のバインダ混合割合とした。次に、得られ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°C に加熱した金型内で 98MPa の圧力でプレス成形し、直径 40mm 、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)した後、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を用いて、 0.88MPa の加圧窒素ガス中で、温度 1100°C から 1350°C の範囲をステップ状に昇温加熱して、焼成を行なった。

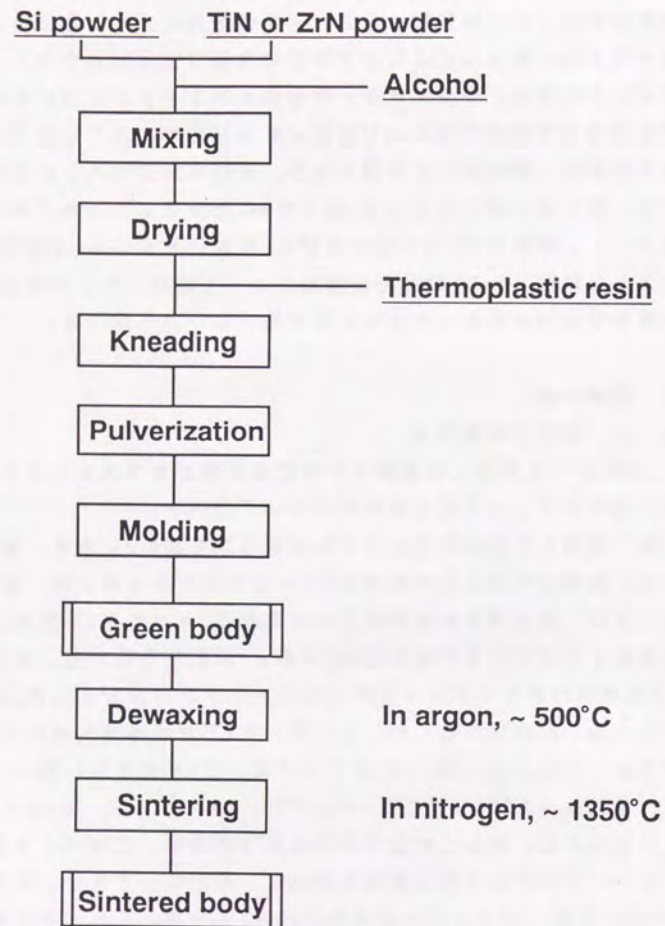


Fig. 4.1 Production process of electro-conductive Si_3N_4 bonded ceramics



Fig.4.2 Scanning electron micrographs of Si, TiN and ZrN powder

Table 4.1 Composition of samples

Sample	Composition of sintered body (vol%)			Theoretical density of sintered body (Mg/m ³)
	Si ₃ N ₄	TiN	ZrN	
①	80	20	—	3.65
②	60	40	—	4.10
③	50	50	—	4.32
④	40	60	—	4.54
⑤	30	70	—	4.77
⑥	80	—	20	3.98
⑦	60	—	40	4.76
⑧	50	—	50	5.15
⑨	40	—	60	5.53
⑩	30	—	70	5.92

4.2.2 評価方法

得られた成形体及び焼結体についての各種測定方法を以下に述べる。

- (1) 成形体粒子充填率：成形体に占めるSi及び各導電性粒子の体積率を、成形体の寸法及び重量測定結果、並びに各原料粉及び成形バインダの密度及び配合比の値を用いて算出した。
- (2) 焼結時寸法変化率：脱脂後の寸法を基準とした焼結後の寸法変化率を次式により求めた。寸法測定には精度1/100mmのノギスを用いた。

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

- (3) 焼結体相対密度：焼結後の試料寸法及び重量測定結果から密度を求め、この値を焼結体理論密度で除して焼結体相対密度を求めた。なお焼結体理論密度は、Siが完全に窒化したものとして、焼結後のSi₃N₄及び各導電性粒子の量比及び理論密度から求めた。

- (4) 曲げ強度：JIS R1621で規定されている40×4×3mmの角棒状試験片を作製し、支点間距離30mm、クロスヘッドスピード8.33×10⁻⁶ m/s(0.5mm/min)の条件で3点曲げ試験を行ない、焼結体曲げ強度を求めた。

- (5) ビッカース硬さ：試験荷重294N、保持時間30秒の条件で求めた。

- (6) 電気抵抗率：焼結体の中央部近傍から図4.3に示すような試料を切りだし、Pauw法³⁾を用いて抵抗率を測定した。試料の大きさは10mm角、厚さ1mmとした。試料を赤外線イメージ炉内に入れ、窒素中、室温から700℃までの範囲で抵抗率及び抵抗温度係数(TCR)を測定した。

- (7) 熱膨張係数：窒素中3℃/minで700℃まで加熱する条件で測定した。試料は、3×4×30mmの角棒状とし、標準試料には、石英ガラスを用いた。

- (8) 耐酸化性：電気炉内に3×4×40mmの角棒状の試料をいれ、大気中1100℃で所定時間保持した後、炉内より試料を取り出し、放冷後重量を測定して単位面積当りの酸化増量を算出した。

- (9) 組織解析：焼結後の各試料をタングステンカーバイドの乳鉢で粉末状にした後、粉末X線回折測定を同一条件で行ない、生成物質を同定した。またSEM、TEMを用いて、焼結体の微構造観察を行った。

4.3 結果及び考察

4.3.1 焼結特性

表4.1に示した配合比の原料を成形、焼結したときの焼結時寸法変化

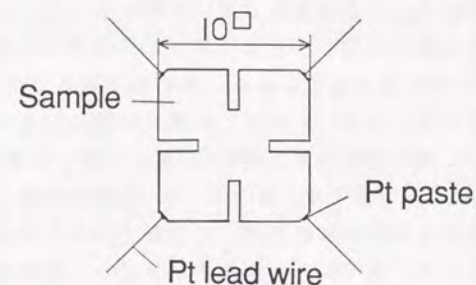


Fig.4.3 Sample for the resistivity measurement by the Pauw method

率と各導電性粒子配合比の関係を図4.4に示す。これより、焼結時寸法変化率は各導電性粒子配合比の増加と共に小さくなる傾向がみられる。これは、第3章の図3.17と同様に、各導電性粒子配合比の増加と共にSi量が減るために、 Si_3N_4 に変化する際の焼結駆動力が小さくなるためと考えられる。そして、その値は-0.15から-0.05%と一般の焼結体に比べて極めて小さい。

次に、脱脂後の成形体の粒子充填率及び焼結体の相対密度の測定結果を、各導電性粒子配合比との関係で図4.5に示す。成形体粒子充填率は、TiNの場合が65から75%の範囲、ZrNの場合が70から76%の範囲にあり、熱可塑性樹脂による温間加圧成形法を用いることにより、通常の乾式粉末プレス成形品に比較してかなり高い粒子充填率を得ることができた。そして、図4.5に示されるように、焼結体の相対密度は、成形体粒子充填率より高い値を示す。これは、焼結時に寸法変化がほとんど無いことから、両者の相対密度差がほぼSiの窒化に伴う体積増加量(気孔充填量)を表わしていると考ええる。従って、Si配合比の高いものほど、即ち導電性粒子配合比の低いものほど、この窒化による体積増加量の程度が大きくなっている。得られた成形体の密度から、配合比(Si量)及び焼結時寸法変化率を考慮して焼結体の理論密度を計算すると、実験値と $\pm 2\%$ の範囲にあり窒化が充分進行していることが確認された。

図4.6に焼結体の曲げ強度と各導電性粒子配合比の関係を示す。導電性粒子配合比20vol%で最大曲げ強度460MPa及び370MPaが得られた。曲げ強度は各導電性粒子配合比の増加と共に低下し、導電性粒子70vol%では曲げ強度は70MPa及び120MPaにまで低下した。この曲げ強度と図4.5で示した焼結体の相対密度には相関があり、相対密度の高いものが高い曲げ強度を示している。ここで得られた460MPaの曲げ強度は、常圧焼結SiCに匹敵する強度で、 Si_3N_4 結合材としては最大級の値である。なお、 Si_3N_4 結合ZrNの曲げ強度が、 Si_3N_4 結合TiNに比較して小さい原因としては、ZrN粒子の平均粒径が大きく凝集粉末が存在したためにZrN粒子が破壊の起点になりやすいこと、が考えられる。

また、図4.7に焼結体のビッカース硬さと導電性粒子配合比の関係を示す。導電性粒子20vol%で最大硬さ11.7GPaおよび8GPaが得られた。硬さは導電性粒子配合比の増加と共に低くなり、70vol%で2.3GPaの硬さにまで低下した。ここで、構成粒子のビッカース硬さは Si_3N_4 で約17GPa、TiNで約20GPa、ZrNで約18GPaであるのに対して、

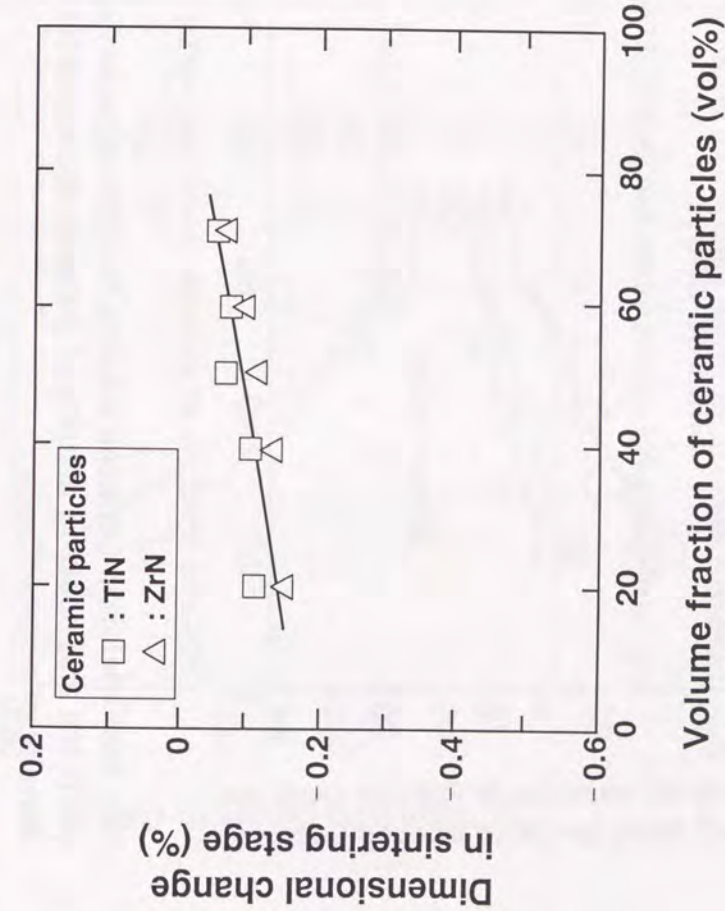


Fig. 4.4 Relation between volume fraction of ceramic particles and dimensional change in sintering stage

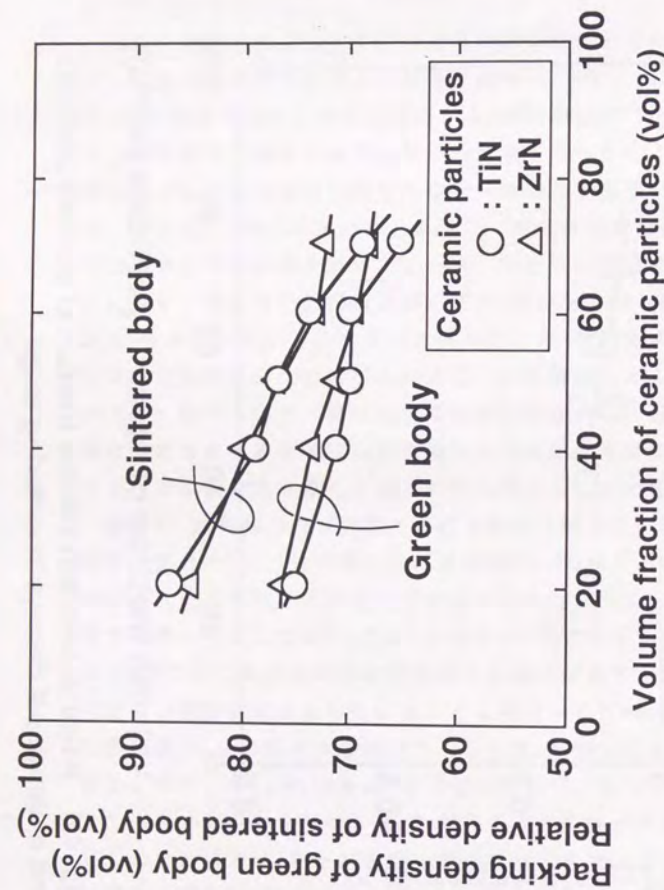


Fig. 4.5 Relation between volume fraction of ceramic particles and packing density of green body and relative density of sintered body

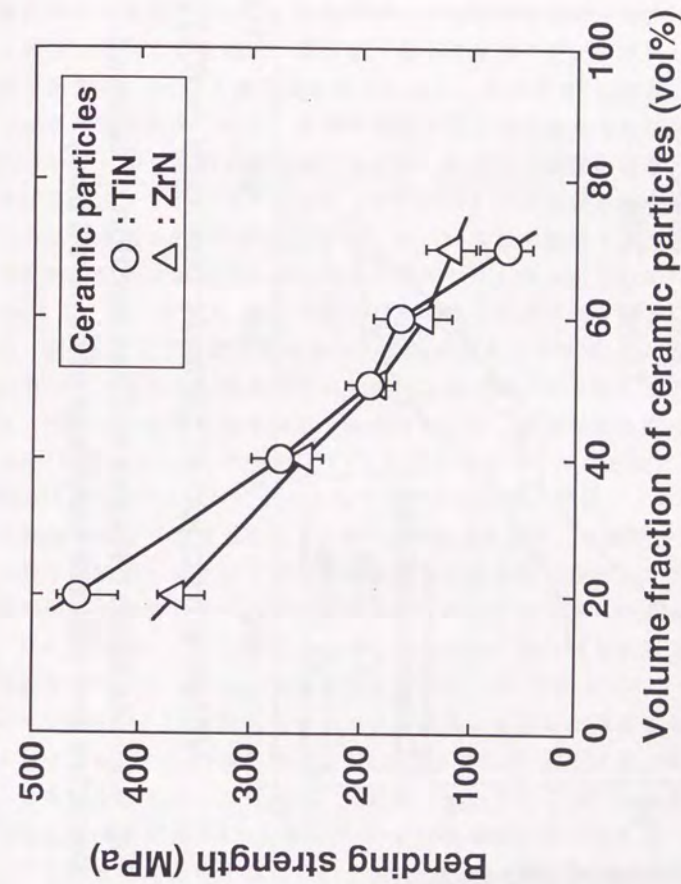


Fig. 4.6 Relation between volume fraction of ceramic particles and bending strength of sintered body

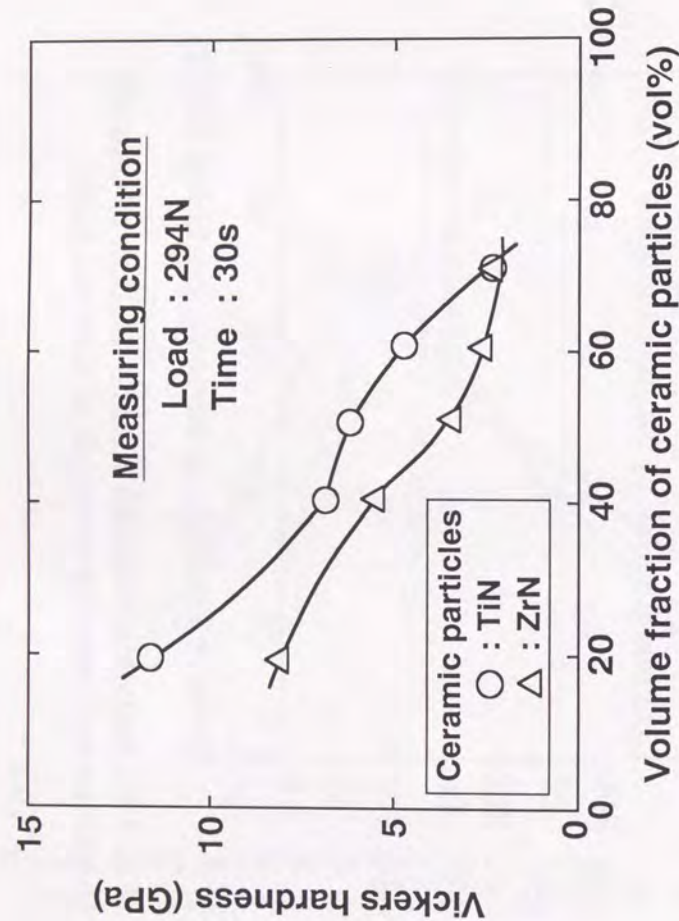


Fig. 4.7 Relation between volume fraction of ceramic particles and vickers hardness of sintered body

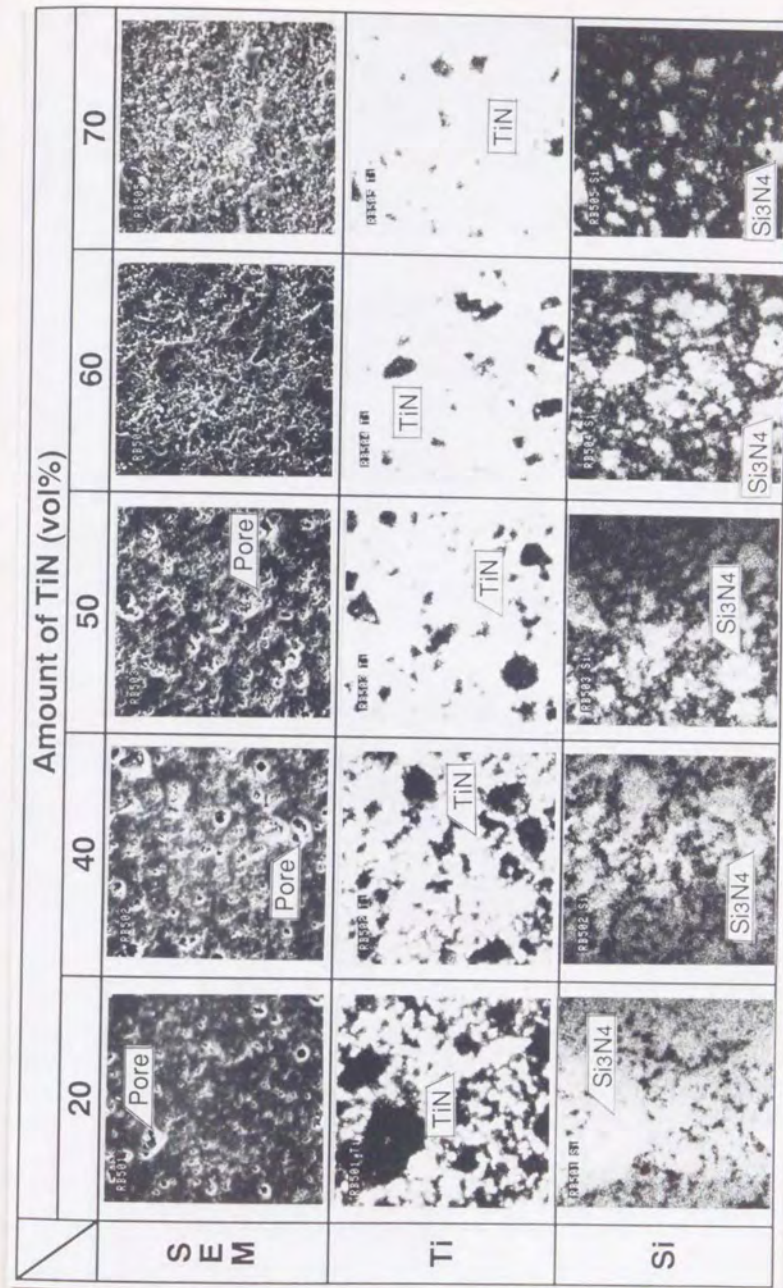
焼結体の硬さが図4.7のように低くなるのは、焼結体が多孔質であることによる。

4.3.2 微構造解析

構成成分の同定並びに反応生成物の有無を確認することを目的として、焼結体のX線回折を行ない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、焼結体が各導電性粒子並びに金属Siの窒化物である Si_3N_4 の2相で構成されており、未反応Siは残留していないことが確認された。次に、各導電性粒子配合比の異なる焼結体の研磨面について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面の組織観察及び電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)による元素面分析を行った。その結果を図4.8及び図4.9に示す。SEM写真で観察されるように、導電性粒子配合比の増加と共に気孔が多くなり、特に配合比60vol%及び70vol%では、 Si_3N_4 との結合力が小さいことが予測される。このことは、図4.6の曲げ強度の結果からも推測される。そして、元素面分析の結果から、各導電性粒子が焼結体中に比較的均一に分散しているのが判る。写真からは平面的な観察しかできないが、導電性粒子配合比が20vol%では Si_3N_4 相の中にTiN粒子が独立して存在する部分が多い。配合比が40vol%に増加すると粒子間の平均距離が狭まり、粒子相互間の接触がかなり増加している。50vol%以上になると各導電性粒子粒子の分布密度が一段と高くなり、隣接粒子との接触が増え、3次元的に導電性粒子の連続したパスが相当量形成されていると見られる。

図4.10及び4.11に各焼結体破面の導電性粒子粒子近傍の高倍率SEM写真を示す。これより、各導電性粒子が Si_3N_4 で包まれており、破壊の際TiN及びZrN粒内でクラックが進展した形跡のあることが分かる。また Si_3N_4 結合ZrNでは、ZrN粒子と Si_3N_4 粒子の間に隙間が存在する部分があることが分かる。これは、加熱温度1350℃から室温まで炉冷した際に生じたZrNと Si_3N_4 の熱膨張係数の差($4.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)により生じた隙間と考えられる。ZrNの粒径 $6 \mu\text{m}$ 、 Si_3N_4 の粒径 $1 \mu\text{m}$ として計算すると33nmの隙間が生じる。ZrNと Si_3N_4 との界面の結合力が弱い部分では、ZrNと Si_3N_4 との界面が離れ、このような隙間が生じたものと考えられる。

各導電性粒子と Si_3N_4 の界面部のTEM観察結果を図4.12、4.13に示す。これより、第2章のSiC粒子の場合と同様に粒界部に第3層は



30 μm

Fig. 4.8 SEM micrographs and EPMA analyses of Si₃N₄ bonded TiN ceramics

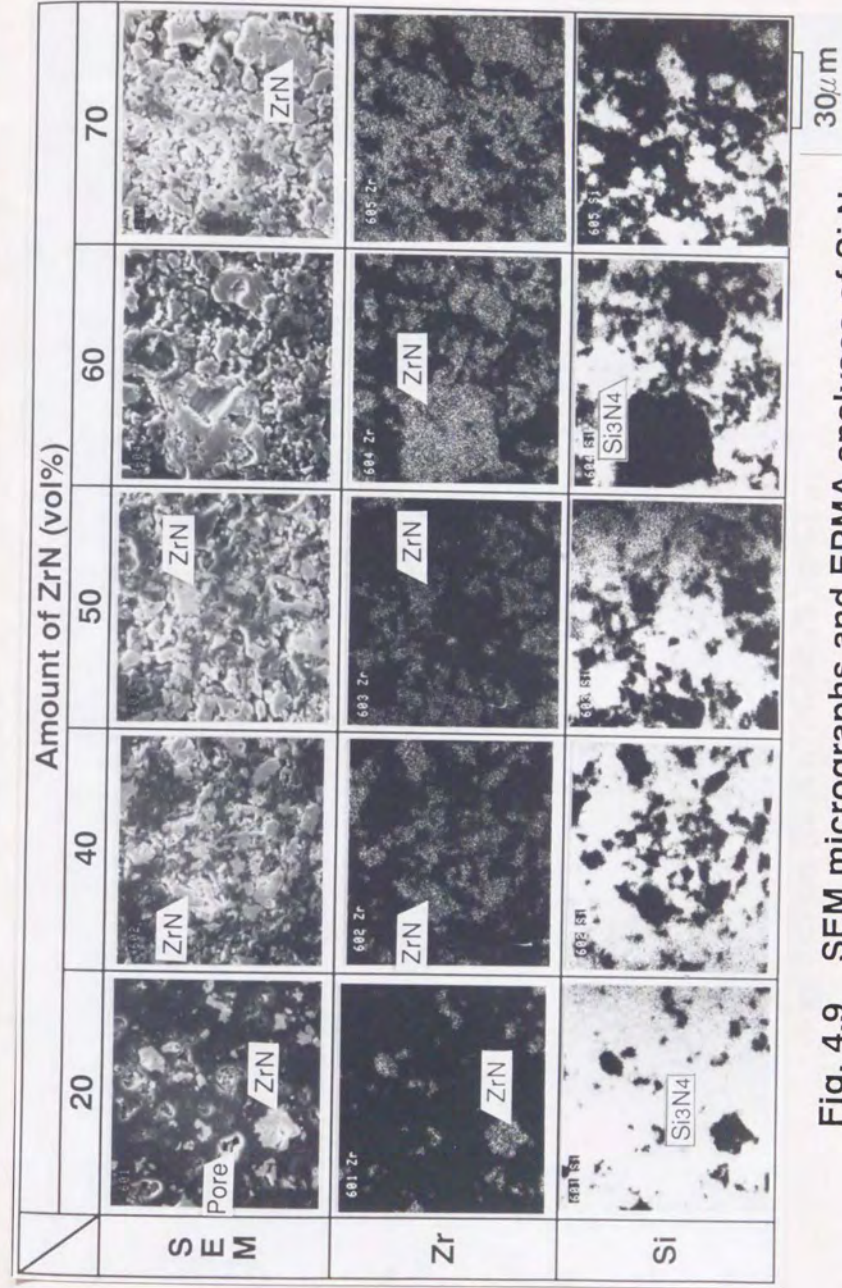


Fig. 4.9 SEM micrographs and EPMA analyses of Si_3N_4 bonded ZrN ceramics

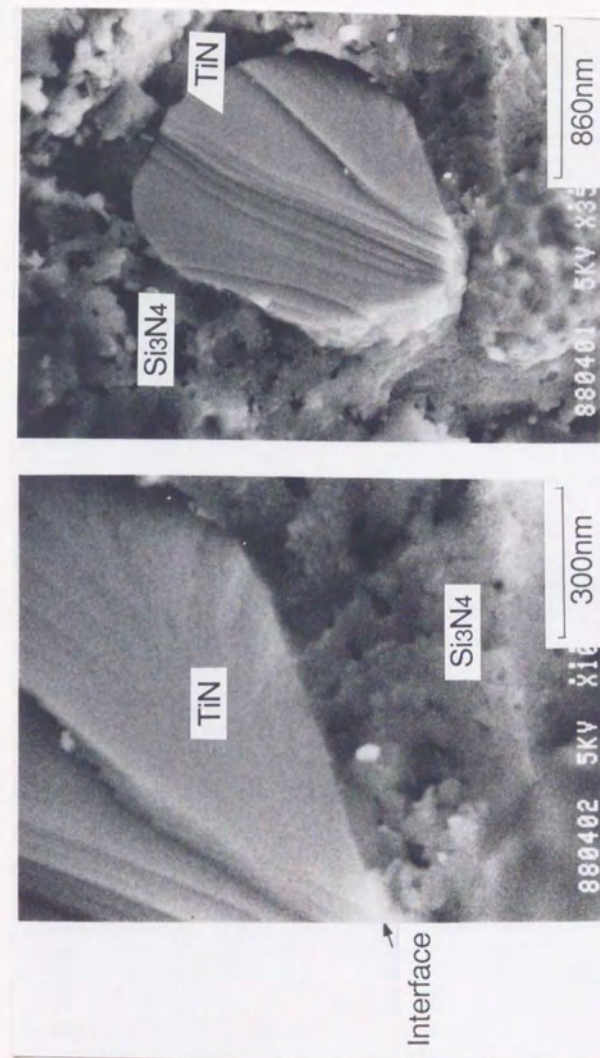


Fig.4.10 SEM observation of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ interface at higher magnification ($\text{Si}_3\text{N}_4:\text{TiN}=80:20$ vol%)

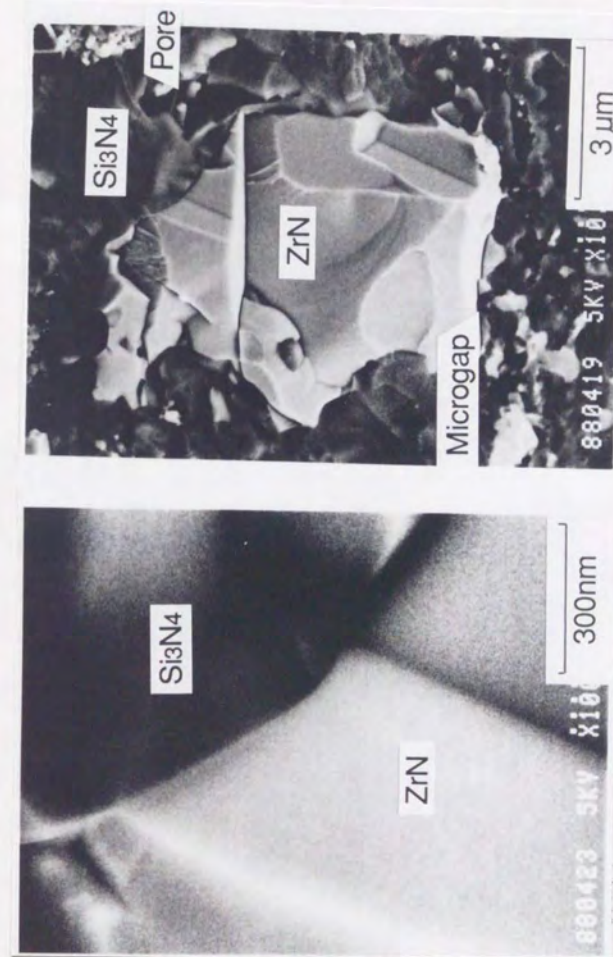


Fig.4.11 SEM observation of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ interface at higher magnification ($\text{Si}_3\text{N}_4:\text{ZrN}=80:20$ vol%)

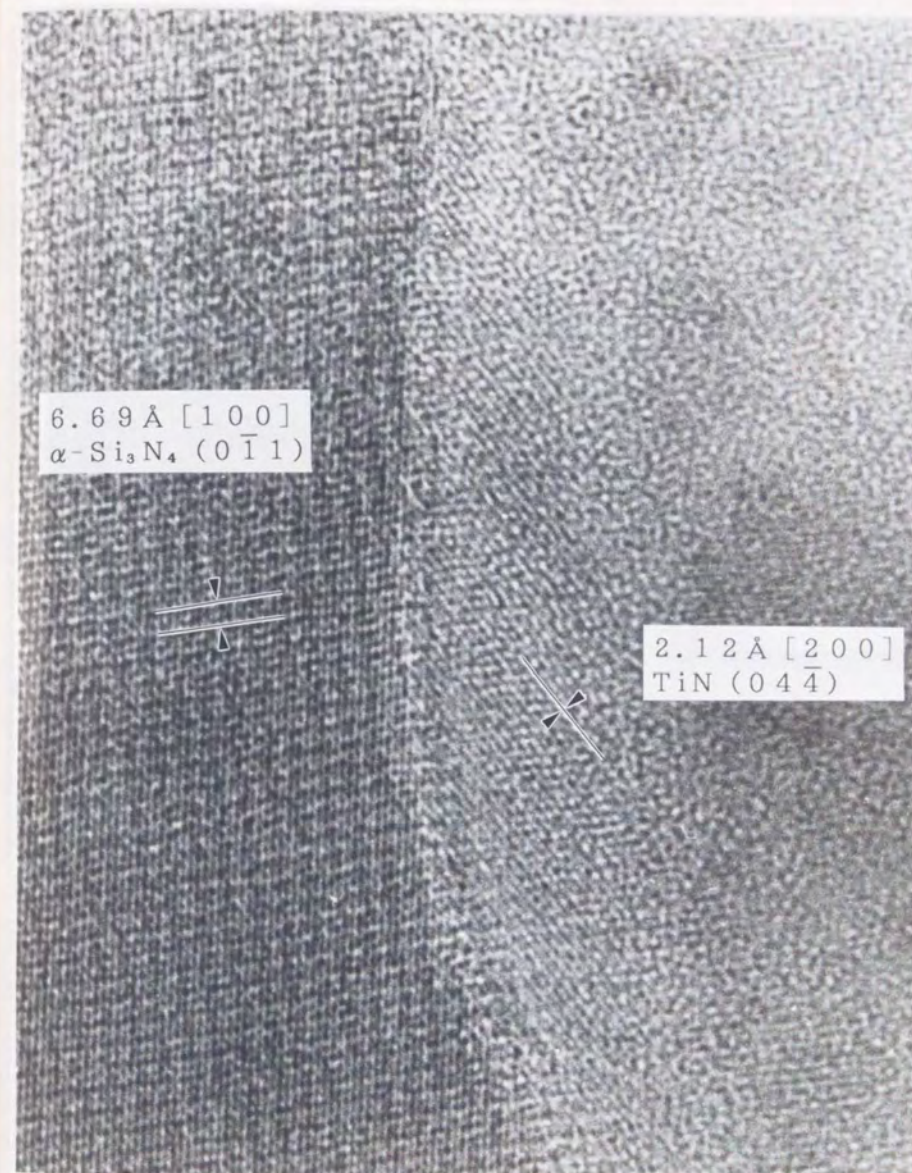


Fig.4.12 High resolution TEM image showing interface of TiN and Si₃N₄ in the Si₃N₄ bonded TiN ceramics

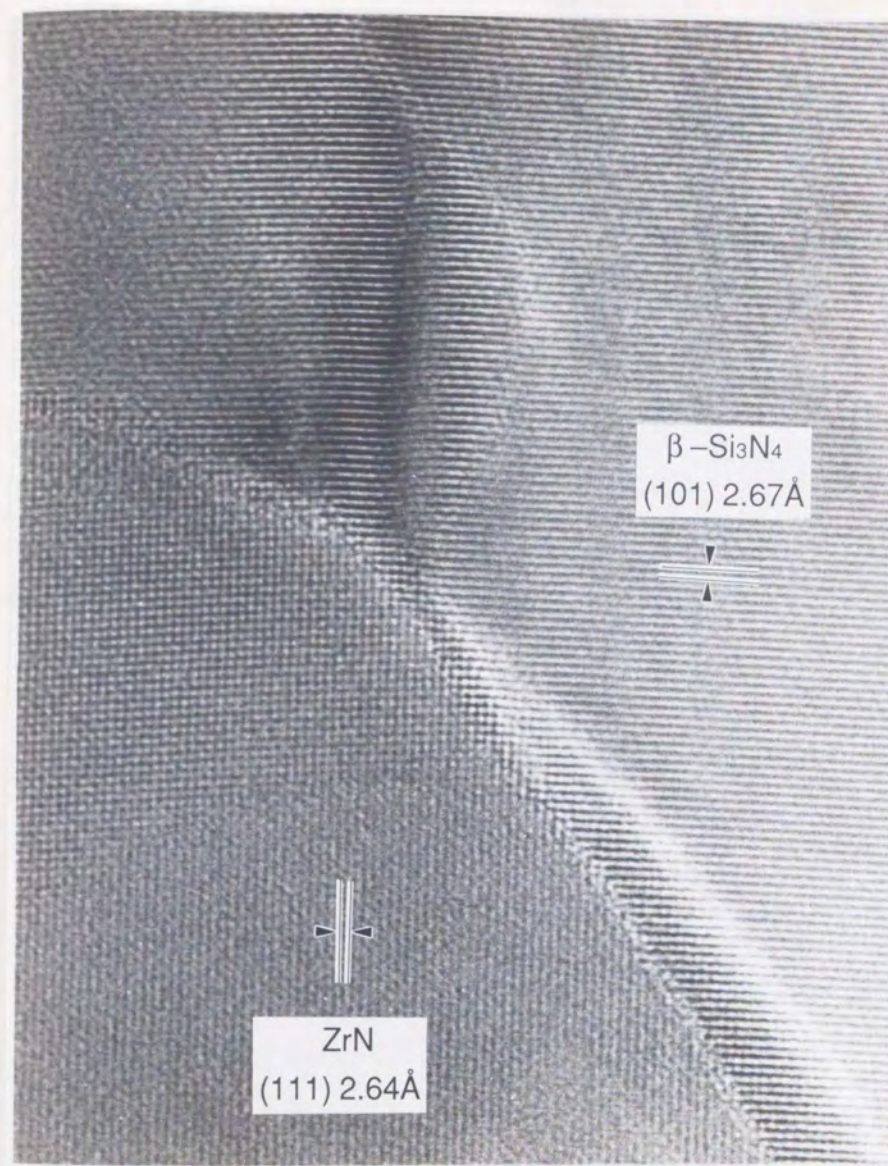


Fig.4.13 High resolution TEM image showing interface of ZrN and Si₃N₄ in the Si₃N₄ bonded ZrN ceramics

無くきれいに整合していることが分かる。これは、気相反応により生成した Si_3N_4 が各導電性粒子上にエピタキシャル成長したことを示している。

以上のX線回折、SEM及びTEM観察結果より、ここで得られた焼結体は、TiNあるいはZrNが Si_3N_4 で結合されたセラミックス、即ち Si_3N_4 結合TiN及び Si_3N_4 結合ZrNになっていることが確認できた。

4. 3. 3 電気抵抗率

ここで得られた Si_3N_4 結合TiN及び Si_3N_4 結合ZrNの室温における抵抗率の測定結果を、各導電性粒子配合比との関係で図4.14に示す。導電性粒子配合比が20vol%では Si_3N_4 相の中に導電性粒子が独立して存在する部分が多いために、抵抗率は $0.22\ \Omega\text{m}$ 及び $1 \times 10^{-3}\ \Omega\text{m}$ 程度である。40vol%に増加すると導電性粒子間の平均距離が狭まり、粒子相互間の接触がかなり増加し、抵抗率は $9 \times 10^{-5}\ \Omega\text{m}$ 及び $1 \times 10^{-4}\ \Omega\text{m}$ までに小さくなっている。また、配合比40から60vol%の範囲では抵抗率の変化は小さい。これは、導電性粒子量の増加と共に焼結体密度が低下し、両者の抵抗率に対する効果がほぼ相殺したためと考えられる。そして、配合比70vol%になると導電性粒子の分布密度が一段と高くなり、隣接粒子との接触が増え、3次元的に導電性粒子の連続したパスが相当量形成されるために、 $2.6 \times 10^{-5}\ \Omega\text{m}$ 及び $9 \times 10^{-6}\ \Omega\text{m}$ の低抵抗率が得られた。

以上の結果に、複合材の導電モデルであるLandauerの実効媒質理論4)を適用してみる。 Si_3N_4 -TiN系及び Si_3N_4 -ZrN系におけるLandauerの実効媒質理論曲線を図4.14に破線で示す。これより、導電性 Si_3N_4 結合セラミックスの抵抗率は、理論曲線からのずれが大きい。また、 Si_3N_4 結合ZrN焼結体中の気孔率を Si_3N_4 として換算し、導電性粒子配合比と抵抗率の関係を□プロットで示す。若干左にシフトするだけでやはり理論曲線と一致しないことが判った。これに対して高橋らは、ホットプレスSiC-ZrB₂セラミックス焼結体でこの理論の検証をおこない、ZrB₂の体積率が40vol%以上では、導電率が実効媒質理論によく従うことを報告している5)。

このように、本開発材の抵抗率が実効媒質理論による計算値と一致しない理由としては、(1)Landauerの実効媒質理論が気孔のないモデルを取り扱っており、本開発材のように気孔が多くある焼結体には適用で

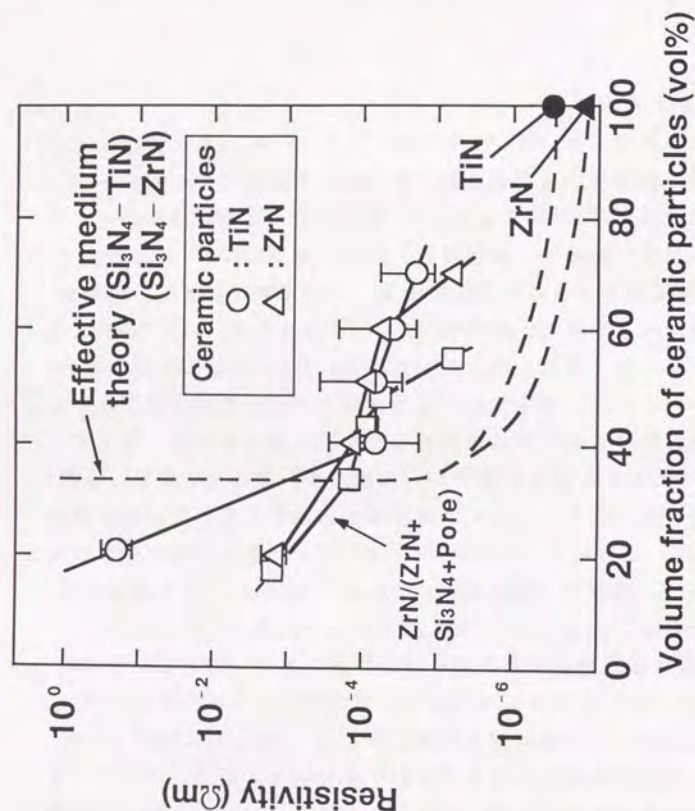


Fig. 4.14 Resistivity of Si_3N_4 bonded TiN and Si_3N_4 bonded ZrN ceramics

きない、(2)導電性粒子表面に金属Siから生成した絶縁性の Si_3N_4 膜が成長し、導電性粒子40vol%以上ではランダムな粒子分散を仮定した実効媒質理論でのモデルに比べ、導電性粒子間の接触の機会が減少した、(3)また、導電性粒子40vol%以上では焼結体中の気孔により導電性粒子粒子間の接触の機会が減少した、(4)しかし一方、導電性粒子20vol%では、実効媒質理論によれば導電性粒子間の接触の機会がほとんどなくなるが、実際には粒子分散がランダムになっていないために、導電性粒子間の接触が増して低抵抗化した、(5)焼結体中の気孔により導電性粒子間の接触の機会が減少した、(6)導電性粒子の表面に SiO_2 膜が介在していた、(7)原料の混合、混練状態の不均一、などが考えられるが、正確なところは不明である。なお、図4.10及び4.11で示した焼結体の高倍率SEM写真で、各導電性粒子表面が微細な Si_3N_4 結晶及び気孔で覆われている様子を示し、上記(2)の裏付けとなるものである。今後この点を解明し、より抵抗率の低い材料の開発を目指す。

次に、窒素中で700℃までの抵抗率を測定した結果を図4.15に示す。各導電性 Si_3N_4 結合材は、温度上昇とともに抵抗率が増加する。これは抵抗率がTiN及びZrNの特性で支配されていることを示す。つまり各導電性粒子自体は、金属と同様に自由電子によって電流が流れ、高温ではフォノンの運動が活発になり抵抗率が大きくなるためである。各導電性 Si_3N_4 結合材のTCRは正であり、約 $1 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ から約 $2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲にあることが確認された。

4.3.4 熱膨張係数

図4.16に各導電性粒子配合比と熱膨張係数の関係を示す。ここで、複合材の熱膨張係数を次式6)より理論値を求め、図中に破線で示す。

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i K_i V_i}{\sum K_i V_i}$$

ここで、 α は熱膨張係数、 K は体積弾性率、つまり $K = E / (1 - 2\nu)$ で求められ(E :ヤング率、 ν :ポアソン比)、 V は体積分率である。 Si_3N_4 の物性値 6), 7)は、 $\alpha = 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $E = 342 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.249$ 、TiNの物性値 7), 8)は、 $\alpha = 9.35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $E = 411 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.236$ 、ZrNの物性値 7), 8)は、 $\alpha = 7.24 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $E = 379 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.242$ とした。各 Si_3N_4 結合焼結体の実験点は、 Si_3N_4

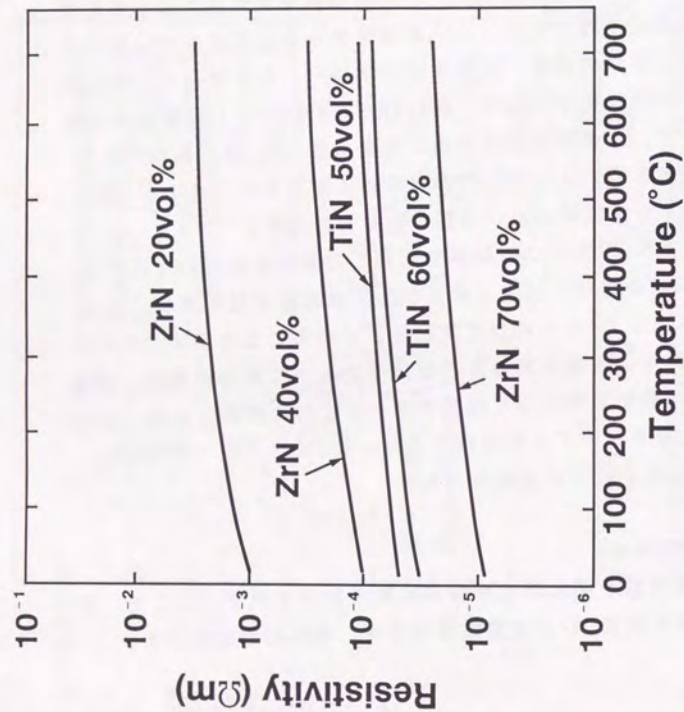


Fig. 4.15 Temperature dependence of resistivity of Si_3N_4 bonded TiN and Si_3N_4 bonded ZrN ceramics

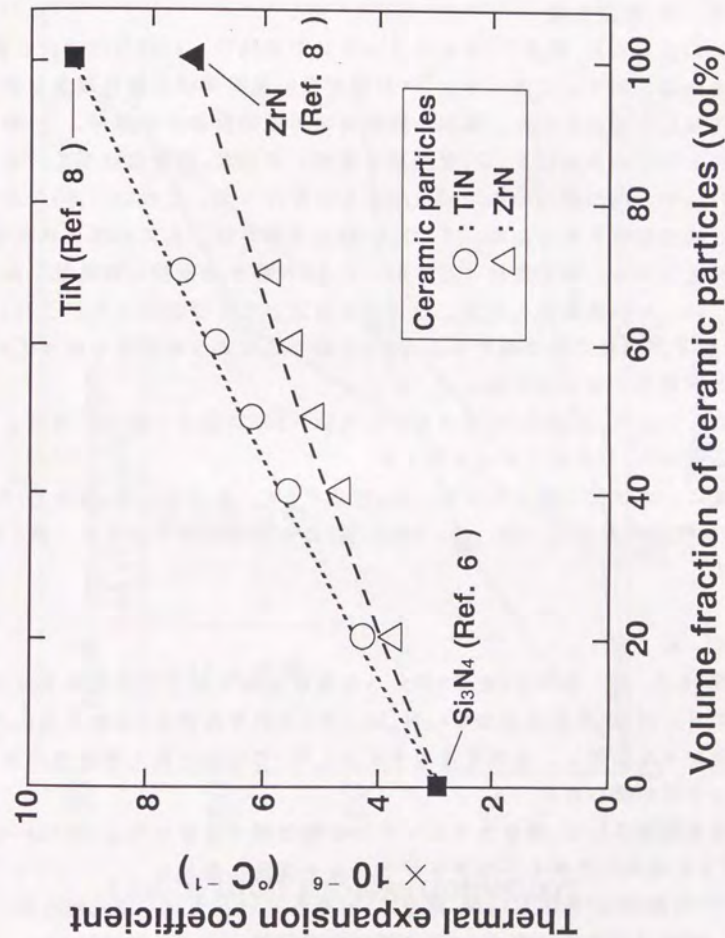


Fig. 4.16 Influence of volume fraction of ceramic particles on thermal expansion coefficient of Si_3N_4 bonded ceramics (Measuring condition : RT \leftrightarrow 700°C, 3°C/min, in N_2)

100vol%の点 ($3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) と TiN 量100vol%の点 ($9.35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 及び ZrN 量100vol%の点 ($7.24 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) を結ぶ理論曲線に概ね位置している。これより、各導電性粒子配合比と熱膨張係数とは概ね比例関係にあることが確認できた。

4. 3. 5 耐酸化性

図4.17に Si_3N_4 結合 TiN セラミックスの大気中、1100 $^\circ\text{C}$ における酸化増量曲線を示す。これより、TiN 量が多い焼結体ほど酸化増量が多くなる傾向が認められた。試料の試験後のX線回折分析の結果、TiN が酸化されてルチル型 TiO_2 が生成するが、 Si_3N_4 に変化はなく、また SiO_2 等、他の酸化物の生成は認められなかった。これは、TiN の酸化反応速度が大きいため、 TiO_2 の酸化皮膜が優先的に形成されたものと考えられる。導電粒子として用いた TiN 粒子の耐酸化性は低い、TiN 20vol% の焼結体の耐酸化性は比較的高いことが知られた。これは、TiN 粒子が耐酸化性の優れる Si_3N_4 で覆われるような形態となっていることが原因と考えられる。

なお、 Si_3N_4 結合 ZrN セラミックスは、500 $^\circ\text{C}$ 近辺で酸化が進行し耐熱温度は500 $^\circ\text{C}$ 程度であると考ええる。

最後に、本研究で得られた Si_3N_4 結合 TiN、及び Si_3N_4 結合 ZrN (各導電性粒子配合比：20、40、70vol%) の主な特性値をまとめ、表4.2に示す。

4. 4 結 言

- 1) Si と TiN、及び Si と ZrN からなる成形体を窒素中で加熱することにより、Si から生成した Si_3N_4 は、TiN 粒子及び ZrN 粒子上にエピタキシャル成長し、各導電性粒子が Si_3N_4 で結合された導電性のセラミックスが得られる。
- 2) 各導電性 Si_3N_4 結合セラミックスの焼結時寸法変化率は-0.15から-0.05%と極めて小さく、ニアネットシェイプ性に優れる。
- 3) TiN 量20vol% の Si_3N_4 結合 TiN セラミックスは、抵抗率0.22 Ωm 、焼結時寸法変化率-0.11%、相対密度87%、曲げ強度460MPa、熱膨張係数 $3.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の特性を持つ。
- 4) TiN 量70vol% の Si_3N_4 結合 TiN セラミックスは、抵抗率 $2.6 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率-0.05%、相対密度68%、曲げ強度70MPa、

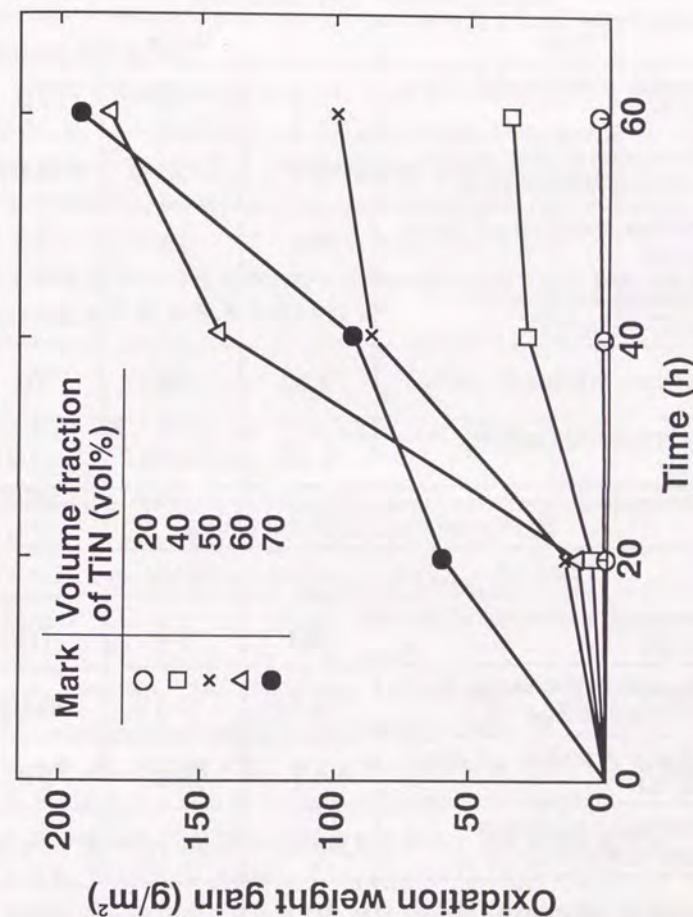


Fig. 4.17 Weight gain of Si_3N_4 bonded TiN ceramics when exposed in 1100 $^\circ\text{C}$ air

Table 4.2 Properties of newly developed electro-conductive Si_3N_4 bonded TiN and Si_3N_4 bonded ZrN ceramics

Si_3N_4 bonded TiN ceramics			
Item	Value		
Volume fraction of TiN (vol%)	20	40	70
Dimensional change in sintering stage (%)	-0.11	-0.10	-0.07
Volume fraction of pore (vol%)	13	22	32
Thermal expansion coefficient ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	4.2×10^{-6}	5.5×10^{-6}	7.2×10^{-6}
Bending strength (MPa)	460	280	70
Electrical resistivity (Ωm)	0.22	9×10^{-5}	3×10^{-5}

Si_3N_4 bonded ZrN ceramics			
Item	Value		
Volume fraction of ZrN (vol%)	20	40	70
Dimensional change in sintering stage (%)	-0.15	-0.13	-0.08
Volume fraction of pore (vol%)	15	20	27
Thermal expansion coefficient ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	3.5×10^{-6}	4.4×10^{-6}	5.7×10^{-6}
Bending strength (MPa)	370	250	120
Electrical resistivity (Ωm)	1×10^{-3}	1×10^{-4}	9×10^{-6}

熱膨張係数 $5.7 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ の特性を持つ。

5) ZrN量20vol%の Si_3N_4 結合ZrNセラミックスは、抵抗率約 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率-0.15%、相対密度85%、曲げ強度370 MPa、熱膨張係数 $3.4 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ の特性を持つ。

6) ZrN量70vol%の Si_3N_4 結合ZrNセラミックスは、抵抗率約 $9 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ 、焼結時寸法変化率-0.07%、相対密度73%、曲げ強度120 MPaの特性を持つ。

7) 大気中高温処理により、 Si_3N_4 結合TiNセラミックスはルチル型 TiO_2 を、 Si_3N_4 結合ZrNセラミックスは ZrO_2 を生成し、特に Si_3N_4 結合ZrNセラミックスの耐熱温度は500 $^{\circ}\text{C}$ 程度と低い。

8) 導電性 Si_3N_4 結合セラミックスの抵抗温度係数(TCR)は、約 $1 \times 10^{-3} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ から約 $2 \times 10^{-3} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ の範囲にあり、正である。

9) 導電性 Si_3N_4 結合セラミックスの抵抗率は、実効媒質理論からのずれが大きい。

参考文献

- 1) 竹内久雄, 上條栄治: 放電加工可能な Si_3N_4 セラミックス: 工業材料, 32, 96-101 (1986)
- 2) 辻賢司: 放電加工を可能にする導電性セラミックスの開発: 機能材料, 2, 71-4 (1986)
- 3) L.J. van der Pauw: A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape: Philips Res.Repts., 13, 1-9 (1958)
- 4) R. Landauer: The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures: J. Appl. Phys., 23, 779-84 (1952)
- 5) 高橋 研, 神保龍太郎, 松下安男, 小杉哲夫: SiC-ZrB_2 系導電性複合セラミックスの抵抗率: 窯協, 94, 214-18 (1986)
- 6) 奥田博, 今中治監集: ファインセラミックス評価技術集成, リアライズ社 (1984) pp.98-100
- 7) 窯業協会編: セラミックスの機械的性質, (1979) pp.123-5
- 8) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー監修: 高融点化合物便覧, 日ソ通信社 (1976) p.212

第5章 Al_2O_3 添加絶縁性 Si_3N_4 結合セラミックスの焼結性[†]
および導電体との一体化

目次

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	Al_2O_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	Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスの微構造....	127
5. 3. 4	Si_3N_4 結合 Al_2O_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

[†]下記雑誌に投稿

- ・安富義幸, 千葉秋雄, 祖父江昌久: Al_2O_3 粒子を添加した Si_3N_4 結合セラミックスの焼結現象: 日本セラミックス協会学術論文誌, 1991年5月号に掲載予定
- ・安富義幸, 千葉秋雄, 祖父江昌久: Development of Reaction-Bonded Electro-Conductive $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$ and Resistive $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ Composite: Journal of American Ceramic Society, 1991年4月号に掲載予定

5.1 緒言

第4章で得られた導電性 Si_3N_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の Si_3N_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 や ZrN に近い Al_2O_3 粒子を Si_3N_4 で結合するセラミックスが考えられる。しかし、微粒 Al_2O_3 粒子は、 1300°C 程度の大気中において焼結が進行することが知られている²⁾⁻⁵⁾。そこで、まず本章では、第3章と同様に Si 粉末と Al_2O_3 粉末を混合し、窒素中 1350°C 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 Al_2O_3 粒子の焼結挙動がどのように影響するかを検討した。さらに、図5.1に示すようなモデルを考え、導電/絶縁一体型セラミックスの製造法を検討した。一般の常圧焼結法で、このような一体焼結を行うと、焼結時に15から20%収縮するために、その収縮の違いにより、接合面に歪が入り、一体焼結が困難である。それに対して、 Si_3N_4 結合セラミックスでは、焼結時の収縮がほとんど無いため、焼結時の収縮に伴う歪を緩和できると考えられる。そこで、導電部を Si 粉末と TiN 粒子、絶縁部を Si 粉末と Al_2O_3 粒子で構成し、窒素中で加熱することにより、生成した Si_3N_4 で導電部と絶縁部を結合した一体型セラミックスの可能性を検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料の作製方法

本実験で使用した原料粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図5.2に示す。金属 Si 粉末には、粒度分布の広い平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の破碎粉末を用いた。絶縁性無機化合物粒子としては、粒度分布の狭い平均粒径約 $0.5\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (住友化学製)を用いた。原料混合の際には、 Si 及び Al_2O_3 粉末の配合比を変え、エタノール及び Si_3N_4 ボールを加えて、ポットミル混合した。この際、図5.2で見られる Al_2O_3 の凝集体は粉碎され、均一に分散される。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 150°C で70min混練した。バインダの添加量は20vol%一定とした。第3章の検討において、成形時の粒子充填率を高めるのに、この割

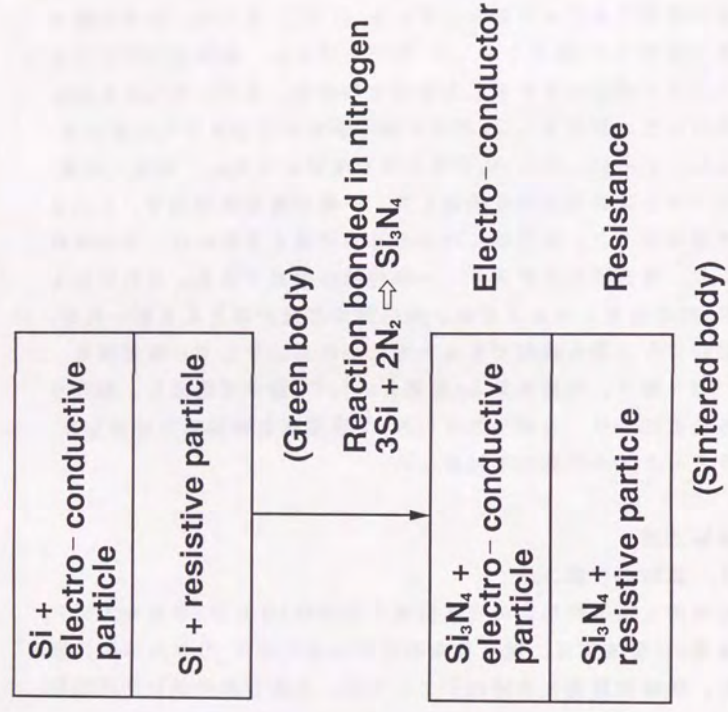


Fig. 5.1 A bonding model of electro-conductive and resistive complex ceramics

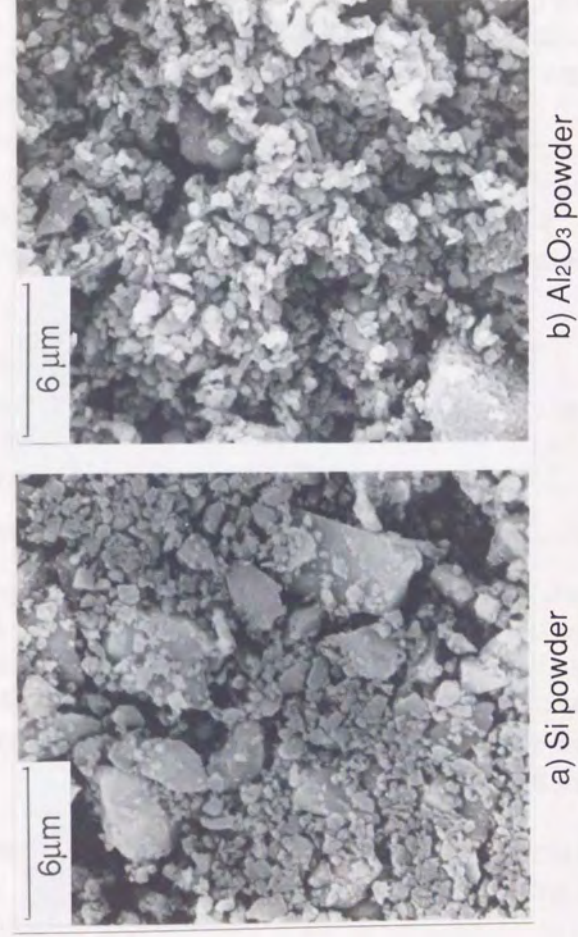


Fig.5.2 Scanning electron micrographs of Si and Al₂O₃ powder

合とすることが有効であったことから同一のバインダ混合割合とした。次に、得られた混練物を冷却したのち、0.3mm以下に粉碎し、これを成形原料とした。粉碎した成形原料を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)した後、黒鉛誘導加熱型の焼成炉を用いて、0.88MPaの窒素ガス中で、1100℃×20h、1200℃×20h、1300℃×10hから1350℃×5hの条件でステップ状に昇温加熱した。また比較のための大気中焼結には、シリコンカーバイド通電加熱炉を用いて同一加熱条件により無加圧状態で行った。

導電/絶縁材の一体成形においては、第4章で作製したSi、TiN、バインダからなる原料、及び、Si、Al₂O₃、バインダからなる原料を、予め各々金型内で室温成形し一次成形体を作製したのち、各一次成形体を最終形状の金型内に挿入し、温間加圧成形を行い複合体を作製した。脱脂、焼結については、上記の最適条件に合せた。

5. 2. 2 評価方法

得られた焼結体について、試験評価した方法を以下に述べる。

(1) 焼結時寸法変化率：次式により求めた。寸法は精度1/100mmのノギスで測定した。

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

(2) 曲げ強度：焼結体をJIS・R1601で規定されている40×4×3mmの寸法に加工して試験片とし、3点曲げ法で測定した。なお試験条件は支点間距離を30mm、クロスヘッドスピードを8.33×10⁻²m/sとした。

(3) 電気抵抗率：焼結体の抵抗率はV・I特性の傾きにより測定した。1cm角、厚さ1mmの試片の両面に金・パラジウムペーストを塗布して電極とし、電圧Vを印加したとき、流れる微小電流Iを測定し、抵抗率を求めた。

(4) 熱膨張係数：窒素中5℃/minで800℃まで加熱して平均熱膨張係数を測定した。試料は3×4×30mmの角棒状とし、標準試料には石英ガラスを用いた。

(5) 組織解析：焼結後の各試料をタングステンカーバイドの乳鉢で粉末状にした後、粉末X線回折測定により生成物質を同定した。また、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を

用いて焼結体の微構造観察を行った。

(6) ガス分析： Al_2O_3 焼結体中の窒素量の分析には、LECO社のTC-436型ガス分析装置を用いて、化学処理により O_2 除去後、キャリアガス He 、 2800°C の条件で熱伝導度法により測定した。

(7) 耐酸化性：山崎電機製の管状炉を用いて、大気中 1100°C に保持した炉内に $3 \times 4 \times 40\text{mm}$ の角棒状の試料を入れた。所定時間後、炉内より試料を取り出し、放冷後重量を測定し、単位面積当りの酸化増量を算出した。

5. 3. 結果及び考察

5. 3. 1 Al_2O_3 粉末の窒素中での焼結挙動

Al_2O_3 粉末単体からなる成形体を窒素中で加熱したときの、焼結時寸法変化率を測定した結果を図5.3に示す。比較のために、大気中で加熱した場合の値も示す。図5.3より、大気中では 1100°C 以上で顕著な収縮が生じているのに対して、窒素中では 1100°C から 1200°C でほとんど収縮が無く、 1200°C 以上で収縮が生じている。また、大気中の方が収縮量が大きい。図5.4に 1350°C まで加熱処理した各試料破面のSEM像を示す。図5.4は、 Al_2O_3 粒子間の接点が拡散によってネック成長し、粒が成長したことを示している。この粒成長が収縮の原因となる。ここで、大気中加熱材の方が、窒素中加熱材に比較して粒子形状が大きいことが判る。粉末X線回折により組成を同定した結果、いずれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみから成り、特に差は認められなかったが、ガス分析の結果、窒素中 1350°C 加熱材では、窒素が48ppm検出された。これより、窒素中加熱材の寸法変化率が大気中に比較して小さい理由は、格子欠陥中に窒素原子が侵入し、焼結を抑制したことにあると考えられる6)。

以上の予備実験より、本実験で用いた微粒 Al_2O_3 粒子は窒素中 1350°C でも焼結が若干進行し、自己焼結性を持つことが確認された。

5. 3. 2 $\text{Si} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合粉末成形体の焼結性

次に、 Si と Al_2O_3 の混合成形体の粒子充填率、及び窒素中で加熱して得られた焼結体の相対密度の測定結果を、 Al_2O_3 粉末配合比との関係で図5.5に示す。成形体の相対密度は、 Al_2O_3 粉末配合比の増加により75%から63%に低下しているが、これは Al_2O_3 粉末が微粒であるためと考える。また、焼結体の相対密度も Al_2O_3 粉末配合比の増加と共に

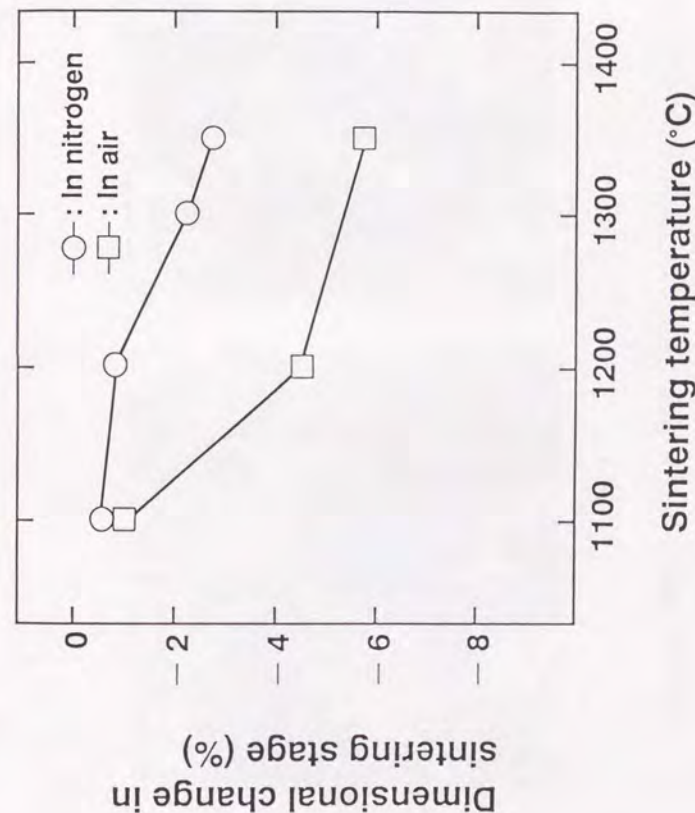


Fig.5.3 Relation between sintering temperature and dimensional change in sintering stage



Fig.5.4 SEM observation of fracture surface of Al_2O_3 sintered body heated to 1350°C in nitrogen and in air

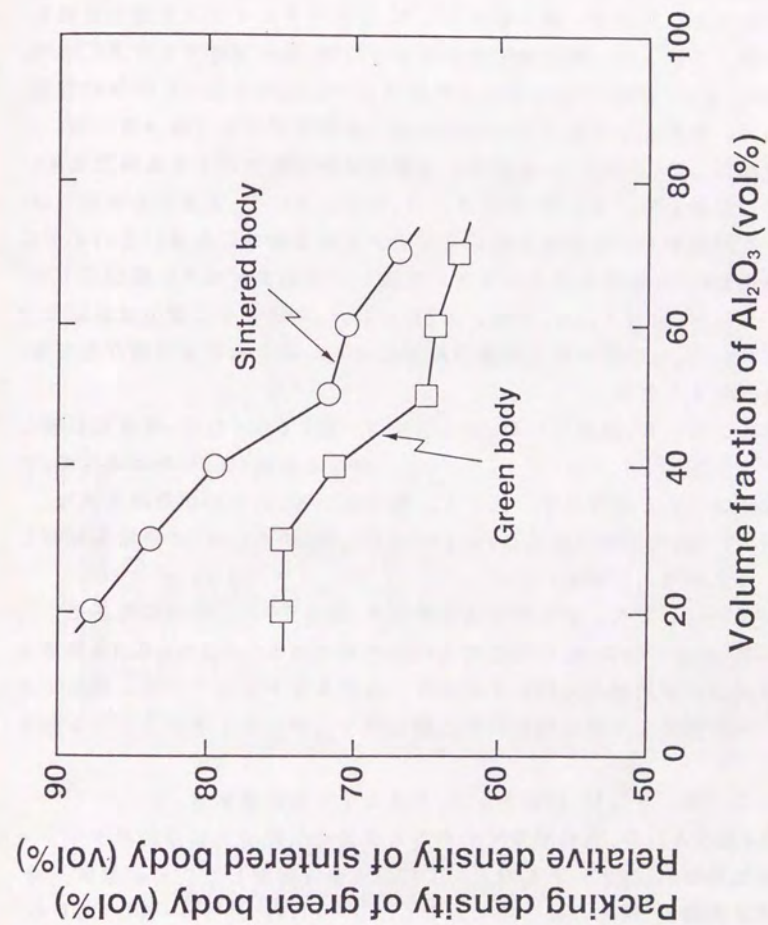


Fig.5.5 Relation between volume fraction of Al_2O_3 and packing density of green body and relative density of sintered body

に小さくなる傾向にある。これは、 Al_2O_3 量が多い試料では、粒子充填率が低下したこと他に、窒化により22%体積増加するSiの配合量が少ないためである。この傾向は、先の Si_3N_4 結合セラミックスと同様である。

次に、焼結時寸法変化率と Al_2O_3 粉末配合比の関係を図5.6に示す。比較のために第3章、第4章の Si_3N_4 結合セラミックスの値も合わせて示す。これより、自己焼結性のない Si_3N_4 結合セラミックス(TiN , ZrN , SiC 添加)の焼結時寸法変化率は-0.15%から-0.07%の範囲にあり、セラミック粒子量の増加と共に収縮率が小さくなっている。この収縮は、Siが Si_3N_4 に変化する際の焼結駆動力によるものである。それに比較して、 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 では、 Al_2O_3 配合比の増加と共に-0.25%から-0.32%と収縮率が大きくなる傾向にある。このように従来の Si_3N_4 結合セラミックスに比較して収縮率が大きい原因としては、 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 では、Siが Si_3N_4 に変化する際の焼結駆動力に、 Al_2O_3 粒子間の焼結駆動力が加わって、より大きな収縮が生じたことが考えられる。

また、 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 の収縮率が、図5.3の Al_2O_3 単体に比較して小さい理由としては、(1)Siの窒化が始まる約1100℃では Al_2O_3 の焼結はほとんど進行せず、従って、先に Si_3N_4 の骨格が形成された、(2) Al_2O_3 粒子間にあるSiあるいは Si_3N_4 が Al_2O_3 の焼結を抑制した、ことが考えられる。

いずれにしても、導電部である Si_3N_4 結合 TiN と絶縁部である Si_3N_4 結合 Al_2O_3 との焼結時寸法変化率の差は、0.1から0.3%程度と一般の常圧焼結材に比較して小さく、ニアネットシェイプ性に優れており、一体焼結した際の焼結時の収縮に伴う歪が小さくできることが判る。

5.3.3 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスの微構造

Si及び Al_2O_3 混合成形体から得られた焼結体のX線回折パターンを既存物質のJCPDSカードと対比して構成成分を同定した。その結果、焼結体は金属Si粉末の窒化物である α 、 β - Si_3N_4 及び α - Al_2O_3 から構成されており、これ以外の Si_3N_4 と Al_2O_3 との化合物などの第3相は検出されなかった。したがって、図5.6で示した焼結時の収縮は、第3相の生成によるものではなく、Siの窒化と共に Al_2O_3 粒子同志の焼結が関係しているものと考えられる。

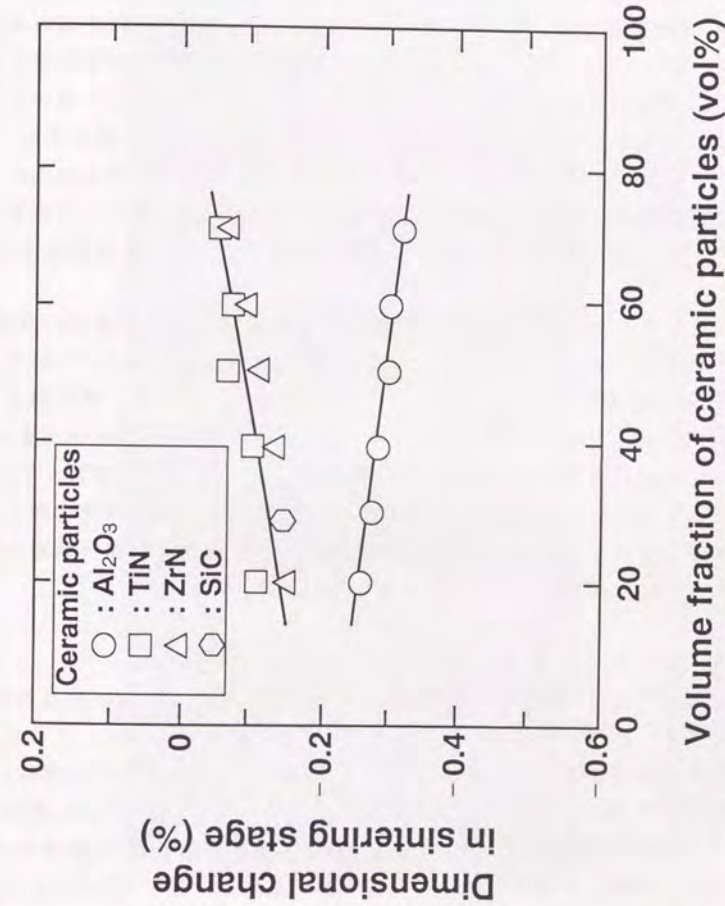


Fig.5.6 Relation between volume fraction of ceramic particles and dimensional change in sintering stage

次に、微構造観察結果を示す。図5.7に Si_3N_4 結合 Al_2O_3 焼結体の破面の高倍率SEM像、及び、図5.8に内在する Al_2O_3 粒子のTEM像を示す。図5.7、5.8より、粒径約 $0.5\mu\text{m}$ の Al_2O_3 原料粉末が2から $3\mu\text{m}$ 程度に粒成長しており、図5.8では Al_2O_3 粒子同志の接合も見られる。これより、 Al_2O_3 粉末の焼結が生じていることが確認された。また図5.7では、 Al_2O_3 粒子が微粒の Si_3N_4 で包まれ、その粒子表面に Si_3N_4 の粒子及びウイスカ状のものが付着している様子が観察される。

一方、図5.9の Si_3N_4 と Al_2O_3 の粒界近傍の低倍率TEM像に示すように、従来の Si_3N_4 結合セラミックスでは見られなかったクラックのような隙間が、 Al_2O_3 粒子と Si_3N_4 粒子の間に各所で観察された。このクラックが発生する原因のひとつには、 Al_2O_3 粒子同志の焼結に伴う寸法収縮が、これ以前に骨格を形成した Si_3N_4 の存在により阻害されて、 Al_2O_3 と Si_3N_4 の間に引っ張り応力が生じたことが考えられる。

図5.10に Si_3N_4 粒子と Al_2O_3 粒子の間に隙間が無い結合界面の高倍率TEM像を示す。図5.10より、 Al_2O_3 粒子の $(\bar{4}11)$ 面に Si_3N_4 の結晶 (001) 面が整合しながら成長していることが判る。これは、第2章の SiC を Si_3N_4 で結合したセラミックスの SiC と Si_3N_4 の粒界構造と同様に、気相反応で生成した Si_3N_4 粒子が Al_2O_3 粒子上にエピタキシャル成長したものとする。このように、 SiC のように共有結合性の強い無機化合物に限らず、 Al_2O_3 のようにイオン結合性の強い無機化合物でも Si_3N_4 で結合可能であることが判った。

5.3.4 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスの特性

図5.11に Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスの相対密度と曲げ強度との関係を示す。比較のために、先に示した Si_3N_4 結合セラミックスの曲げ強度の値を破線で示す。図5.11より、各セラミックスの曲げ強度は、相対密度の向上とともに上昇する傾向が明らかであるが、 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 の曲げ強度は最大 200MPa しか得られず、他の Si_3N_4 結合セラミックスに比較して強度が低い。この原因としては、図5.9で示したように、 Si_3N_4 で結合された焼結体内部に、 Al_2O_3 粒子同志の焼結に伴う引っ張り応力により発生したマイクロクラックが存在しているためと考える。

Si_3N_4 結合 Al_2O_3 焼結体の室温における抵抗率の測定結果を、

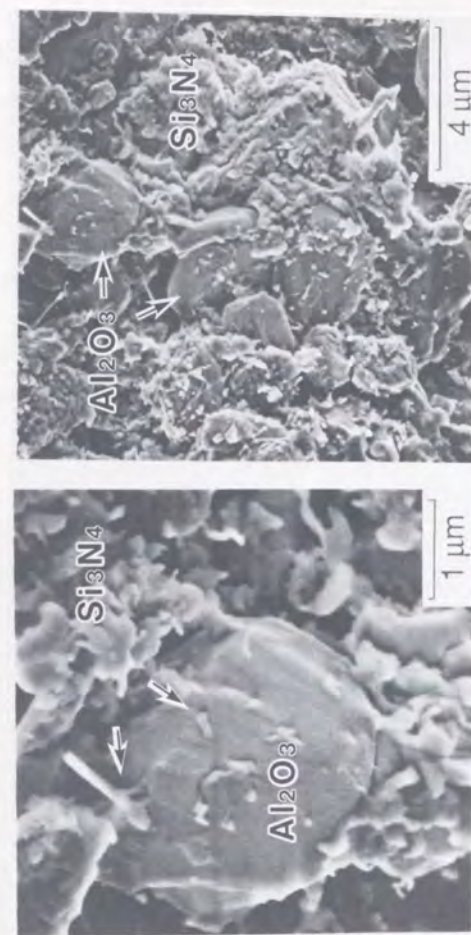


Fig.5.7 SEM observation of fracture surface of Si_3N_4 bonded Al_2O_3 ($\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}_2\text{O}_3=80:20$ vol%)

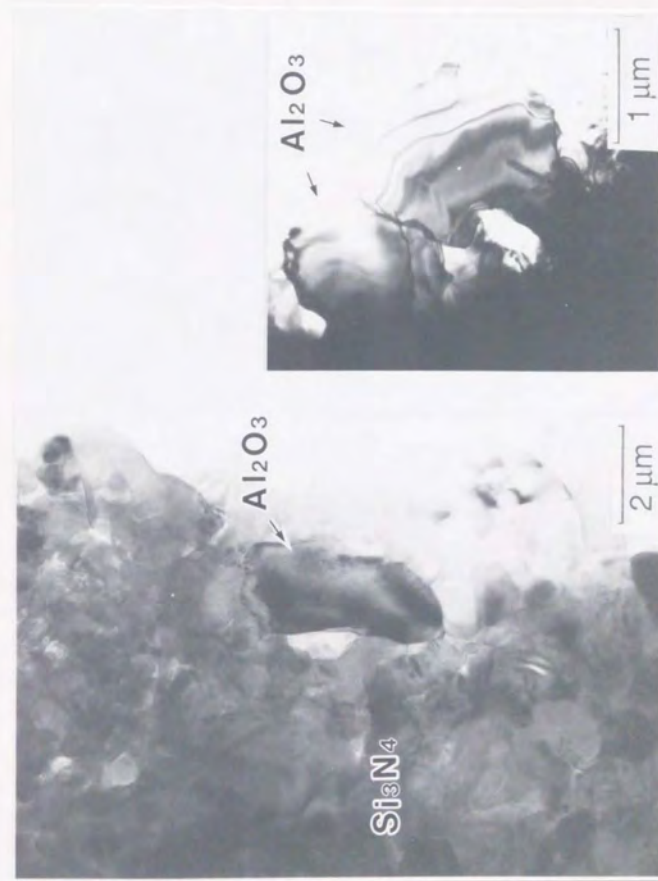


Fig.5.8 TEM image of Al_2O_3 particles in the sintered body

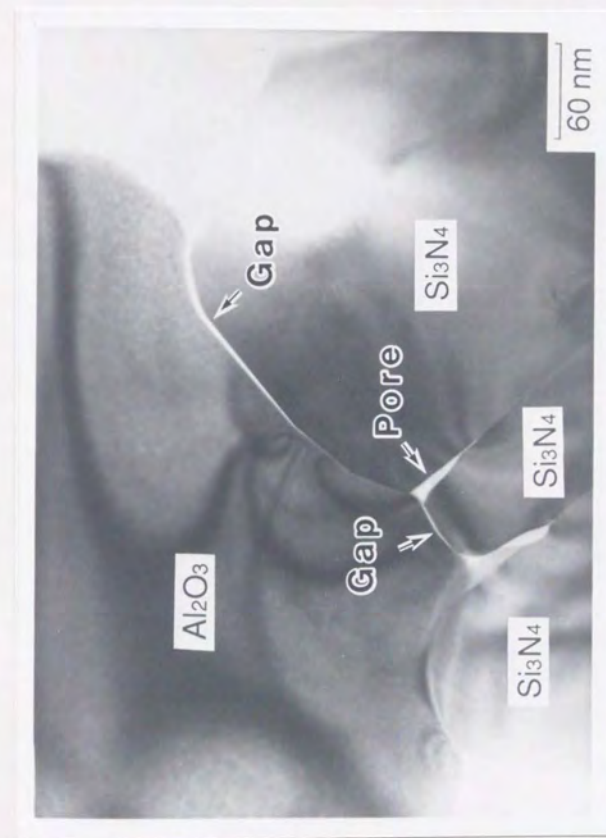


Fig.5.9 TEM image of Si_3N_4 bonded Al_2O_3 ceramics



Fig.5.10 High resolution TEM image showing interface between Al₂O₃ and Si₃N₄ in the sintered body

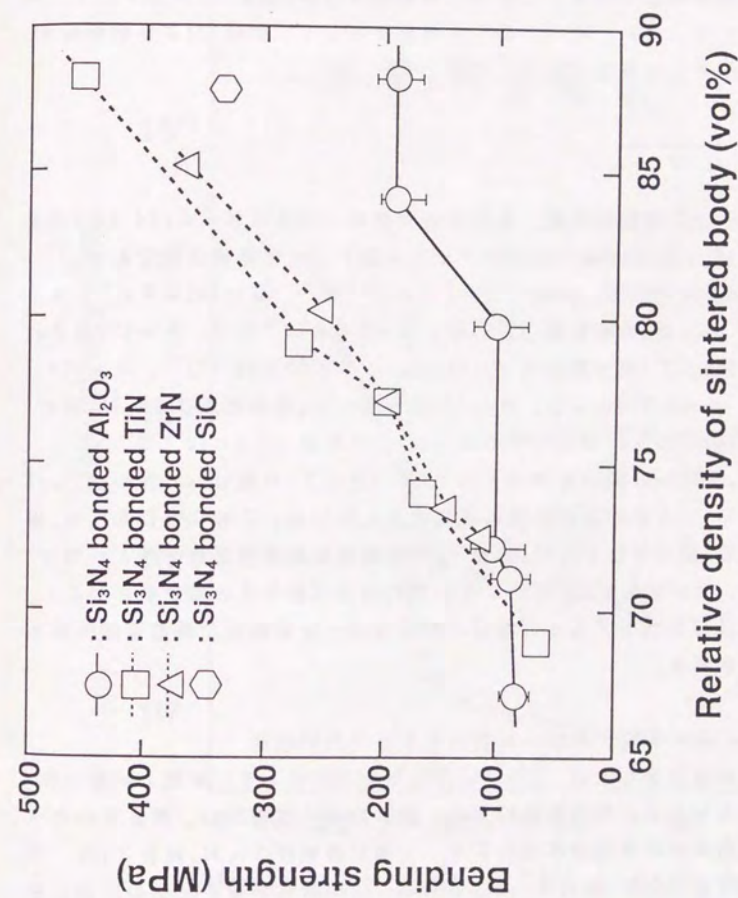


Fig.5.11 Relation between relative density and bending strength of sintered body

Al_2O_3 粉末配合比との関係で図5.12に示す。 Al_2O_3 粒子配合比に係らずいずれの焼結体も、抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \text{m}$ 以上あり、絶縁性に富むことが確認できた。

次に、導電性 Si_3N_4 結合セラミックスとの一体焼結には熱膨張係数のマッチングが重要である。そこで、図5.13に Al_2O_3 粒子配合比と熱膨張係数の関係を示す。ここで、導電性 Si_3N_4 結合 TiN セラミックスの値も示す。また、複合材の熱膨張係数として、次式 7) より理論値を求め、図中に実線及び破線で示す。

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i K_i V_i}{\sum K_i V_i}$$

ここで、 α は熱膨張係数、 K は体積弾性率、つまり $K = E / (1 - 2\nu)$ で求められ (E : ヤング率、 ν : ポアソン比)、 V は体積分率である。 Si_3N_4 の物性値 7), 8) は、 $\alpha = 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $E = 342 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.249$ 、 Al_2O_3 の物性値 7), 9) は、 $\alpha = 8.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $E = 410 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.260$ 、 TiN の物性値 8), 10) は、 $\alpha = 9.35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $E = 411 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.236$ とした。 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 焼結体及び Si_3N_4 結合 TiN 焼結体の実験点は、 Si_3N_4 100vol% の点 ($3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) と Al_2O_3 量 100vol% の点 ($8.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 及び TiN 量 100vol% の点 ($9.35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) を結ぶ理論曲線に概ね位置している。このように Si_3N_4 結合 Al_2O_3 焼結体と Si_3N_4 結合 TiN 焼結体の熱膨張係数が殆ど一致すること、及び図5.6で示したように焼結時寸法変化率の差が小さいことから、当初の目的である導電材と絶縁材の一体焼結体が製造可能であると判断される。

5.3.5 導電/絶縁一体型セラミックスの開発

以上の知見をもとに、図5.1に示したモデルのように導電/絶縁一体型セラミックスの製造を検討する。図5.14に、直径50mm、厚さ5mmの一体品断面の光学顕微鏡写真を示す。上側が導電性 Si_3N_4 結合 TiN 、下側が絶縁性 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 である。この断面から、50mmの円板にも係らず、クラックが発生することなく焼結可能であることが判る。

この粒界面近傍のSEM像及びEPMA分析結果を図5.15に示す。これより、TiはTiNの分布を、Alは Al_2O_3 の分布を示しており、粒界がはっきりと区別されていることが判る。また、Siの分布より、粒界

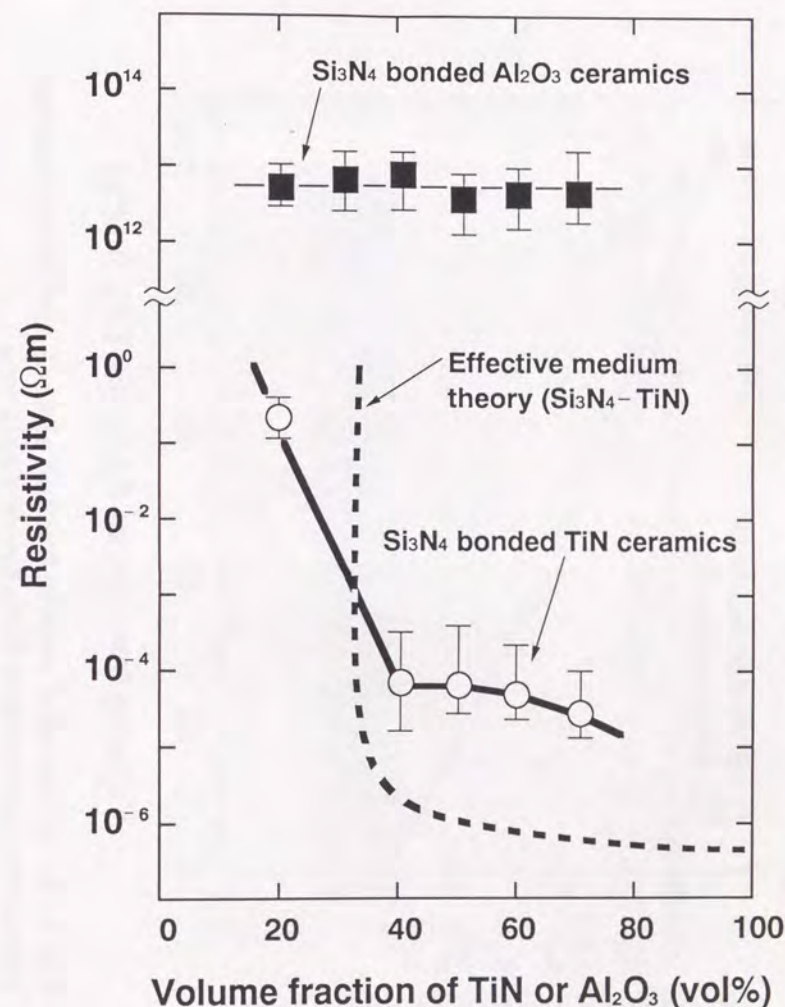


Fig. 5.12 Resistivity of Si_3N_4 bonded Al_2O_3 and Si_3N_4 bonded TiN ceramics

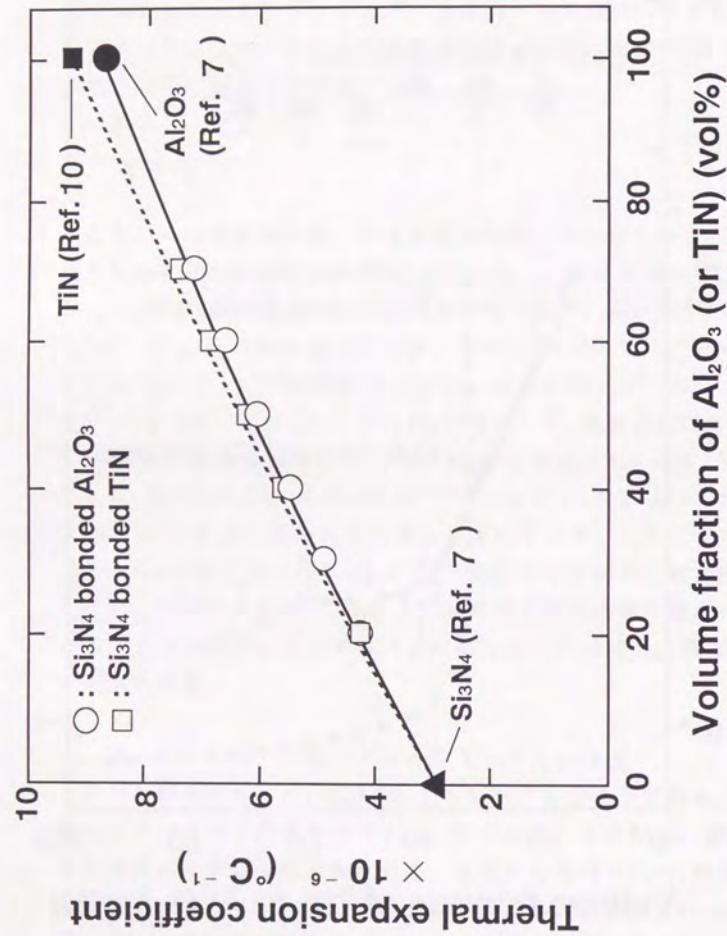


Fig. 5.13 Influence of volume fraction of Al_2O_3 and TiN on thermal expansion coefficient of Si_3N_4 bonded ceramics (Measuring condition : RT \Rightarrow 800°C, 5°C/min, in N_2)

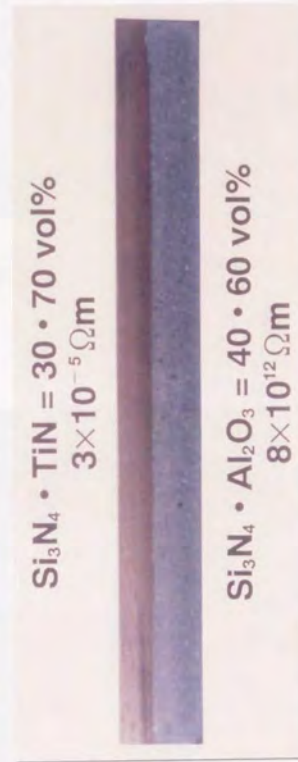


Fig. 5.14 Cross-section of a disk with 50mm diameter composed of electro-conductive/resistive ceramics

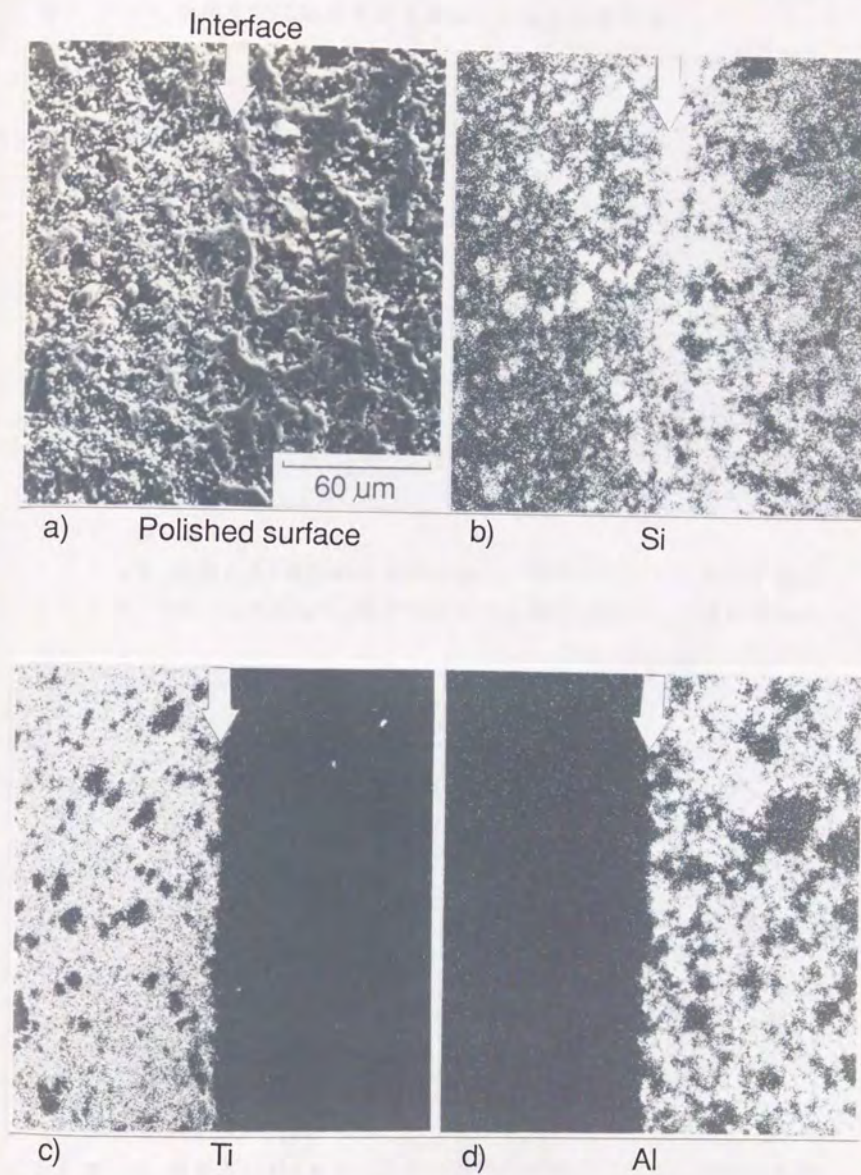


Fig.5.15 SEM micrograph and EPMA analyses of the interface of Si_3N_4 bonded TiN and Si_3N_4 bonded Al_2O_3 complex ceramics

部に Si_3N_4 が集中して結合強度を高めていることが判る。

図5.16に、一体焼結品のイオンミリング処理後の粒界近傍の光学顕微鏡写真を示す。白い班点は、 Al_2O_3 粒子同志の焼結により極大化した Al_2O_3 粒子である。図5.16より、母材より粒界近傍が残存していることから、粒界部は硬く結合強度が高いことが推測される。これは、成形時にSiが界面に多く集中し、最終焼結体も Si_3N_4 が粒界部に多くなり、結合強度を高めていると考える。

図5.17に試作例を示す。これは、モータ用コンミテータを模擬したものである。茶色部分が導電性 Si_3N_4 結合 TiN 、灰色部分が絶縁性 Si_3N_4 結合 Al_2O_3 であり、放射状に並んでいる。本開発材では、熱膨張係数のマッチングが簡単であり、焼結温度が低く、焼結時の寸法変化が小さいために、このような複雑形状の部品が容易に製造可能である。このコンミテータの集電特性については、第7章で述べる。

5.4. 結 言

- 1) Al_2O_3 粉末とSi粉末の混合成形体を、窒素中 1350°C に加熱することにより、 Si_3N_4 で Al_2O_3 粒子を結合した複合セラミックスが得られる。
- 2) 焼結体の Al_2O_3 粒子表面に Si_3N_4 がエピタキシャル成長することが観察され、イオン結合性の高い無機化合物でも焼結時に Si_3N_4 と化学結合することが判った。
- 3) 用いた平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末は、窒素中 1350°C で焼結が進行するため、自己焼結性のない粒子を用いる場合に比較して、焼結時の寸法収縮が大きくなる。
- 4) 焼結体の Si_3N_4 と Al_2O_3 の粒界に、微小隙間の存在が確認された。この微小隙間は、 Al_2O_3 の自己焼結による収縮がその周囲に形成された Si_3N_4 相に拘束されて生じた、ことが推測される。
- 5) Al_2O_3 を20vol%配合した Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスは、相対密度が約88%あるにもかかわらず、曲げ強度が 200MPa と低い。この原因としては、 Al_2O_3 粒子同志の焼結により発生した微小隙間が切欠きとなるためと考えられる。
- 6) Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスの抵抗率は、 $1 \times 10^{12} \Omega\text{m}$ 以上ある。
- 7) Si_3N_4 結合 Al_2O_3 セラミックスの熱膨張係数は、 Al_2O_3 量に依

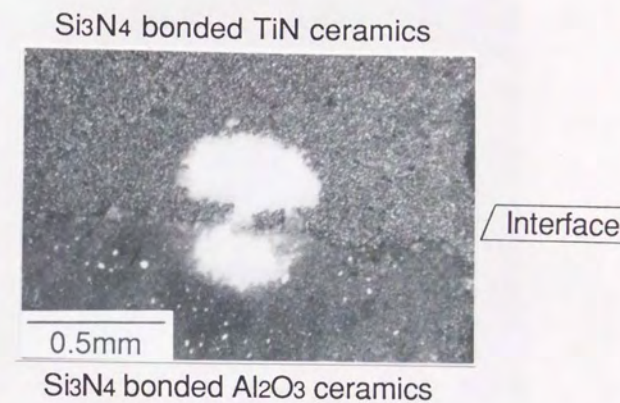
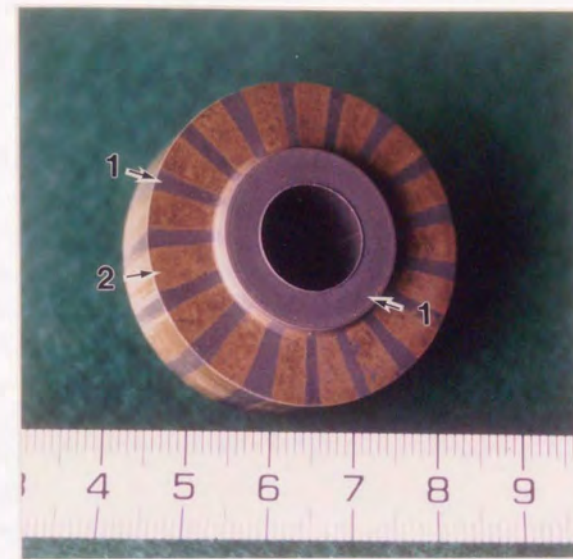


Fig.5.16 Optical microphotograph of ion milled surface near the interface of Si₃N₄ bonded TiN and Si₃N₄ bonded Al₂O₃ complex ceramics



Commutator (Complex ceramics)
1:Resistive, 2:Electro-conductive

Fig.5.17 Example of near-net-shape ceramic components

存し、導電性の Si_3N_4 結合 TiN セラミックスの熱膨張係数とほぼ等しい。

8) Si_3N_4 結合セラミックスの導電体と絶縁体との一体焼結は、熱膨張係数のマッチングが簡単であり、焼結温度が 1350°C と低く、焼結時の寸法変化が小さいために、複雑形状の部品が容易に製造可能である。

参考文献

- 1) W.L.Wroten: Specially Bonded Silicon Carbide: Materials and Methods, 40, 83-5 (1954)
- 2) S.T.Kwon, D.Y.Kim, T.K.Kang and D.N.Yoon: Effect of Sintering Temperature on the Densification of Al_2O_3 : J. Am. Ceram. Soc., 70, C69-C70 (1987)
- 3) D.L.Johnson and I.B.Cutler: Diffusion Sintering I, Initial Sintering Kinetics of Alumina: J. Am. Ceram. Soc., 46, 545-50 (1963)
- 4) 関八千穂, 小瀬三郎, 児玉皓雄, 門田正胤, 小倉透, 谷本一美, 松原一郎: 微細気孔性アルミナ多孔体の製造法: セラミックス論文誌, 96, 831-6 (1988)
- 5) 樽田誠一, 岡田清, 大津賀望: 粒度の異なるアルミナ混合粉体を用いた成形体の加熱による細孔径分布の変化: セラミックス論文誌, 98, 29-35 (1990)
- 6) R.L.Coble: Sintering Alumina, Effect of Atmospheres: J. Am. Ceram. Soc., 45, 123-7 (1962)
- 7) 奥田博, 今中治監集: ファインセラミックス評価技術集成, リアライズ社 (1984) pp.98-100
- 8) セラミックスの機械的性質: 窯業協会編 (1979) pp.123-5
- 9) F.P.Knudsen: Effect of Porosity on Young's Modulus of Alumina: J. Am. Ceram. Soc., 45, 94-5 (1962)
- 10) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー監修: 高融点化合物便覧, 日・ソ通信社 (1976) p.212