

窒化珪素－炭化珪素複合セラミックスの 燃焼合成とその焼結特性

Combustion Synthesis of Silicon Nitride—Silicon
Carbide Composite Powders and its Sinterability.

山 田 修
Osamu Yamada

Abstract

Ceramic composite powders of Si_3N_4 -SiC were synthesized at various compositions from mixed reactants of Si and C by the nitriding combustion reaction under 100atm nitrogen pressure.

They were sintered without additives at 1900°C under 1800atm Ar gas pressure for 1 ~ 3 hr by a glass encapsulation HIP.

The densities reached over 99.3% of theoretical and sintered bodies consisted of β - Si_3N_4 and β -SiC with a small amount of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

The 4-point bending strength were above 350MPa.

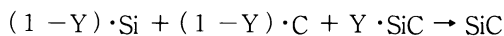
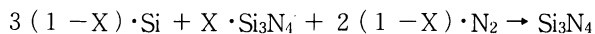
1. 序 論

一般の酸化燃焼と同様な反応であるが、生成物が固相として得られる燃焼合成法は種々のセラミックスや金属間化合物を短時間で合成できる利点を持っている。一方、宇宙往環機の遮熱材やセラミックスエンジンの実用化に必要な高温構造用材料の開発研究が精力的に進められている。現在までの単一相セラミックス部材の使用から、今後材料設計に基づく複合化や組成の傾斜化等さまざまな展開が図られていくものと思われる。特に材料の複合化は将来的にも有望であり、ウイスキー混合等のマクロ的手法のみならず、原子や分子レベルで混合された複合材料の開発が望まれている。燃焼合成は高温下での化学反応を伴うため、通常の粉末混合とは本質的に異なる複合粉末の合成が期待できる。今回、燃焼合成法を用いて窒化珪素－炭化珪素複合粉末を作成し、その粉末特性および焼結特性を調べた。

2. 実験方法

2-1 合成方法

端成分の窒化珪素および炭化珪素を燃焼合成する時の出発原料は、それぞれ次式に従って混合された。



この中で窒化珪素や炭化珪素等の生成物をあらかじめ出発原料に混入するのは、放出される生成熱量を希釈して断熱燃焼温度をコントロールするためや、粒子同士の融着を防ぐため

平成2年5月22日原稿受理

大阪産業大学 教養部

である。次に窒化珪素-炭化珪素複合粉末を燃焼合成する際は、上記の反応式を組合せて求められる以下の反応式に従って出発原料を作成した。

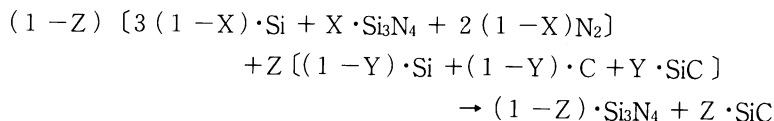
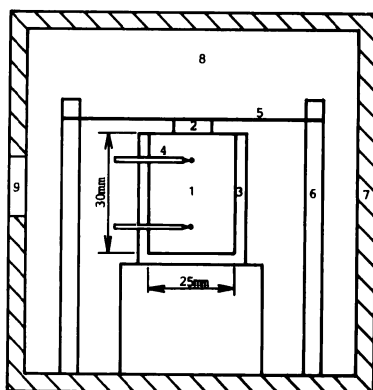


表1に、今回の実験範囲とそれぞれの反応式を示す。Y (SiCの希釈量) およびZ (生成されるSi₃N₄とSiCのモル比) は一定とし、X (Si₃N₄の希釈量) を変化させた。表2に、用いた原料粉末の特性を示す。それぞれの原料粉末を反応式に従って秤量後、CH₃OH 溶媒中で24時間ボールミル混合を行なった。溶媒分離をした後、真空乾燥を24時間行ない、ポーラスな耐火物容器中 (直径20mm、高さ30mm) に相対密度25%前後で充填した。この気孔率の高い耐火物容器を用いるのは、原料である窒素ガスを試料内部まで十分に拡散させるためである。図1に示されるように、充填試料を高圧反応容器内にセットし、窒素ガスを導入して100 atmまで昇圧した後、試料上部一端をカーボンリボンヒーターで強熱着火して燃焼反応を励起した。得られた試料について粉末X線回折による生成物相の同定と、電子顕微鏡による微細組織の観察を行なった。

【表1】 出発組成とそれぞれの燃焼反応式

試料名	組成モル比			反応式
	X	Y	Z	
2 SN(0,0) SC(0)	0.0	0.0	1/3	7 Si + 4 N ₂ + C ⇨ 2 Si ₃ N ₄ + SiC
2 SN(0,3) SC(0)	0.3	0.0	1/3	5.2 Si + 0.6 Si ₃ N ₄ + 2.8 N ₂ + C ⇨ 2 Si ₃ N ₄ + SiC
2 SN(0,4) SC(0)	0.4	0.0	1/3	4.6 Si + 0.8 Si ₃ N ₄ + 2.4 N ₂ + C ⇨ 2 Si ₃ N ₄ + SiC
2 SN(0,5) SC(0)	0.5	0.0	1/3	4.0 Si + 1.0 Si ₃ N ₄ + 2.0 N ₂ + C ⇨ 2 Si ₃ N ₄ + SiC
.....				
SN(0,11) 3 SC(0)	0.11	0.0	3/4	5.67 Si + 0.11 Si ₃ N ₄ + 1.78 N ₂ + 3 C ⇨ Si ₃ N ₄ + 3 SiC



- 1: Reactant
- 2: Igniting reagent of Ti powder
- 3: Porous container
- 4: Thermocouples for measuring the combustion velocity
- 5: Carbon ribbon heater
- 6: Electrodes
- 7: High pressure vessel
- 8: N₂ gas
- 9: Glass window for observation and temperature measurement

図1 燃焼合成用高圧反応容器の概略図

【表2】 原料粉末の特性

原料粉末名	製造	平均粒径 (μm)	純度 (%)	不純物量		
				0 (%)	Al (ppm)	Fe (ppm)
	[品名]					
Si	高純度化学研究所	~ 1	99.9	4.4	~300	~200
C	三菱化成工業株 [DIABLACK -1]	0.02	90~95			
Si ₃ N ₄	宇部興産株 [SNE -10]	0.6	99.9	1.3	<50	<50

2-2 焼結方法

燃焼合成で得られた複合粉末の焼結特性を、HIP装置を用いて調べた。直径14mm、長さ43mmの円柱状に予備成形された試料は、まず真空下 (6×10^{-5} Torr) 1200°Cで熱処理を行ない吸着ガス等を除去した。次にBNコーティングを施し、パイレックスガラスに真空封入した。HIP装置内にセットし、720°Cまで昇温してガラスカプセルを軟化させた後、1900°C、1800気圧で3時間保持して焼結させた。図2に、その時の圧力、温度プロファイルを示す。焼結後の試料は直径11mm、長さ35mmまで収縮していた。アルキメデス法により焼結体の相対密度を求め、機械的特性として常温4点曲げ強度を測定した。

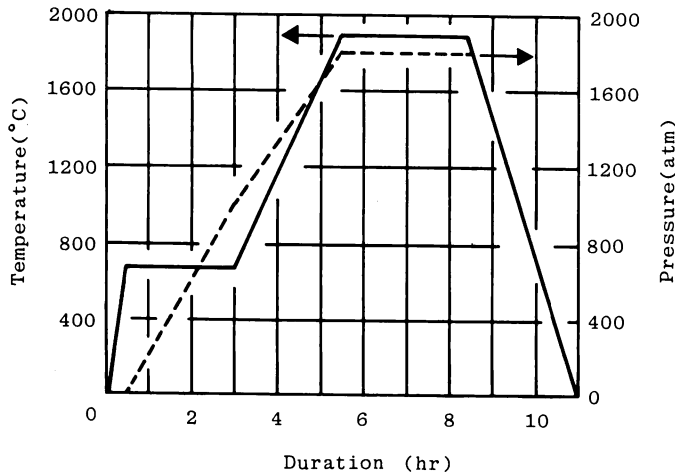


図2 熱間静水圧装置(HIP)による焼結時の温度、圧力プロファイル

3. 結果

3-1 窒化珪素-炭化珪素複合粉末の特性

表3は、着火性と反応後の生成物相をまとめたものである。X=0.0~0.4, Y=0, Z=1/3の範囲においては燃焼反応が連鎖的に進行し、燃焼速度は約2mm/secであった。しかし希釈量が多く、断熱燃焼温度の低いX=0.5では燃焼反応を励起することが出来なかった。次に燃焼合成できた組織範囲においては粉末X線回折の結果、希釈量の少ない場合(X=0.0~0.3)は残留Siが認められるものの、X=0.4においてほぼ完全に化合物に転換することがわかった。図3に、その典型的な粉末X線回折パターンを示す。窒化珪素においては高温型(β Si₃N₄)が主であるのに対し、炭化珪素は低温型(β SiC)であるのが特徴的である。図4にその複合粉末の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。六角柱状の自形を持った β Si₃N₄と粒状の β SiCより成っており、原料Siとは粒子形状が異なっていた。

3-2 焼結体特性

通常、高密度焼結体を作成する時は焼結助剤を添加するが、粒界第2相を形成し、高温強度を劣化させる原因になることがある。また本来マトリックスが持つ特性を発揮させるためには、なるべく粒界相を無くすか、あっても薄くする工夫が必要である。拡散係数の小さい

【表3】 それぞれの出発組成における着火性と反応生成物相

試料名	組成モル比			着火性 ¹	反応生成物相 ²
	X	Y	Z		
2 SN(0.0) SC(0)	0.0	0.0	1/3	○	(α , β) Si ₃ N ₄ + β SiC + Si
2 SN(0.3) SC(0)	0.3	0.0	1/3	○	(α , β) Si ₃ N ₄ + β SiC + Si
2 SN(0.4) SC(0)	0.4	0.0	1/3	○	(α , β) Si ₃ N ₄ + β SiC
2 SN(0.5) SC(0)	0.5	0.0	1/3	×	

SN(0.11) 3 SC(0)	0.11	0.0	3/4		(α , β) Si ₃ N ₄ + β SiC + Si ₂ N ₂ O

- 1: ○は着火可能で燃焼波が連鎖的に進行
 ×は着火不可能で燃焼反応が励起しない
 2: 粉末X線回折により検出された結晶相

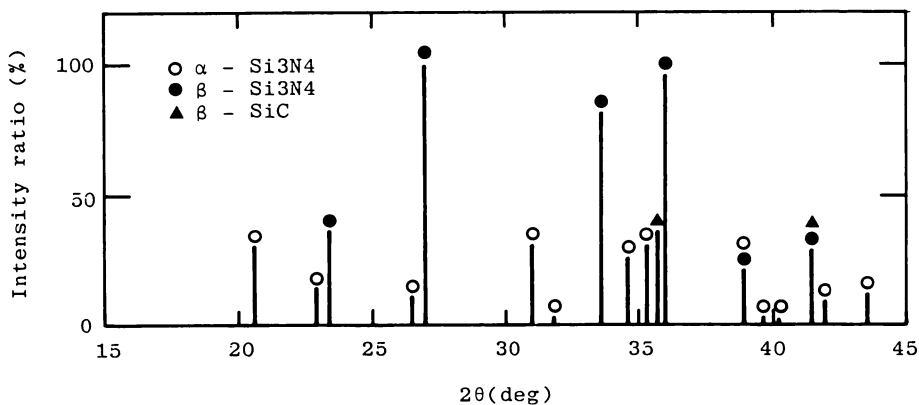


図3 燃焼合成した窒化珪素-炭化珪素複合粉末の粉末X線回折パターン
 試料名: 2SN(0.4)SC(0) 出発組成: X=0.40, Y=0, Z=1/3

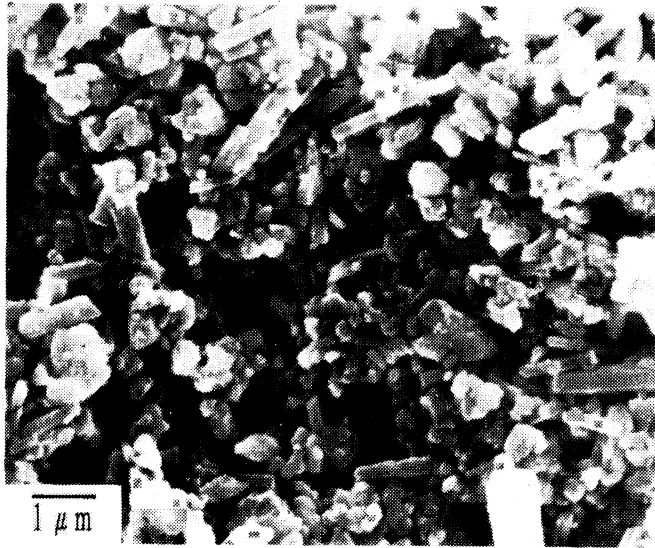


図4 燃焼合成した窒化珪素-炭化珪素複合粉末の走査型電子顕微鏡写真
 試料名：2SN(0.4)SC(0) 出発組成：X=0.40, Y=0, Z=1/3

高融点セラミックスを助剤無添加で高密度化するには、焼結温度を上げるか、拡散距離を小さくする目的で圧力を付加する方法が一般的である。今回は後者の方法を、熱間静水圧圧縮装置（HIP）を用いて行なった。燃焼合成において、X線的には完全に化合物に転換したX=0.4, Y=0, Z=1/3組成〔表3の中の2 SN(0.4)SC(0)の複合粉末〕を助剤無添加HIP焼結した結果、相対密度99.3%の焼結体を得られた。この時のアルキメデス法により求めた焼結体密度は3.1712 g/cm³であり、理論密度は計算より3.1950 g/cm³とした。図5に、その焼結体のX線回折パターンを示す。β-Si₃N₄とβ-SiCに加えて、酸窒化物のSi₂N₂Oが晶出していた。燃焼合成時に原料Si粉末に含まれていた酸素不純物が化合物中に取り込まれ、焼結時に結晶化したものと思われる。機械的特性として室温4点曲げ試験を行なった所、平均で410 MPaの曲げ強度を示した。

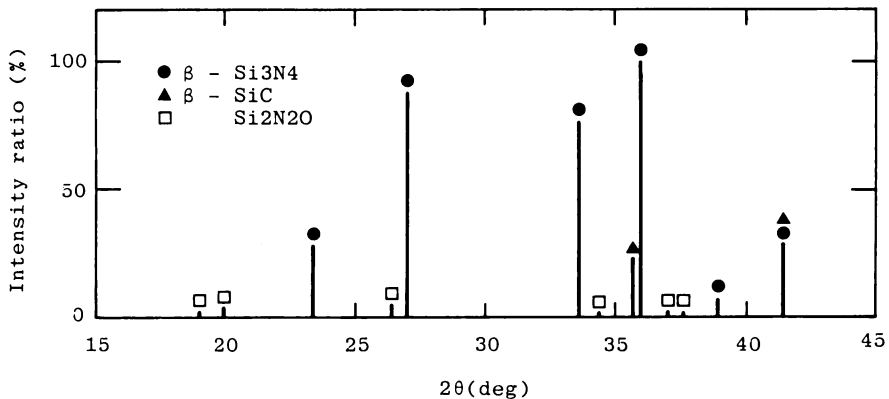


図5 助剤無添加HIP焼結体のX線回折パターン
 複合粉末名：2SN(0.4)SC(0) 出発組成：X=0.40, Y=0, Z=1/3

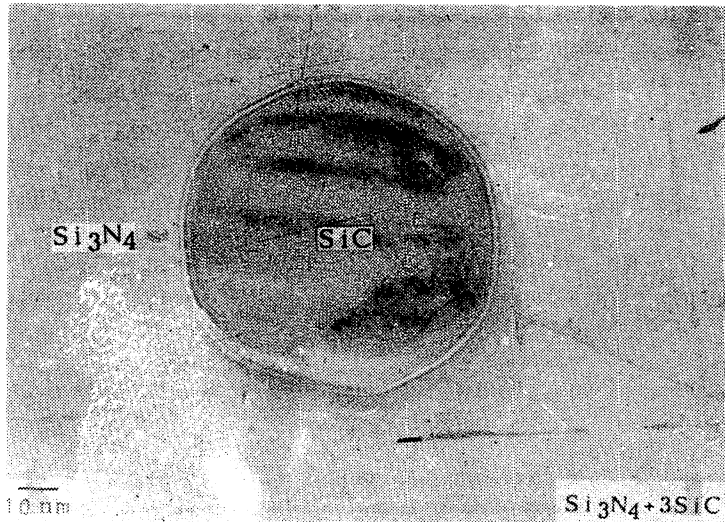


図6 助剤無添加HIP焼結体の透過型電子顕微鏡写真

複合粉末名：SN(0.11)3SC(0) 出発組成：X=0.11, Y=0, Z=3/4

3-3 焼結体微細構造

図6に焼結体の透過電子顕微鏡（TEM）写真を示す。Si₃N₄粒子内に、直径が約80nmのSiC粒子を包括していることがわかった。このような例は、CVDによりSi-C-Nアモルファス粉末を作成し、ホットプレス焼結によって結晶化させるナノコンジット材料に見られる。燃焼合成法により作成した複合粉末は原子レベルでの化学反応を伴うため、通常の粉体を混合した場合と本質的に異なる複合粒子を形成したと思われる。

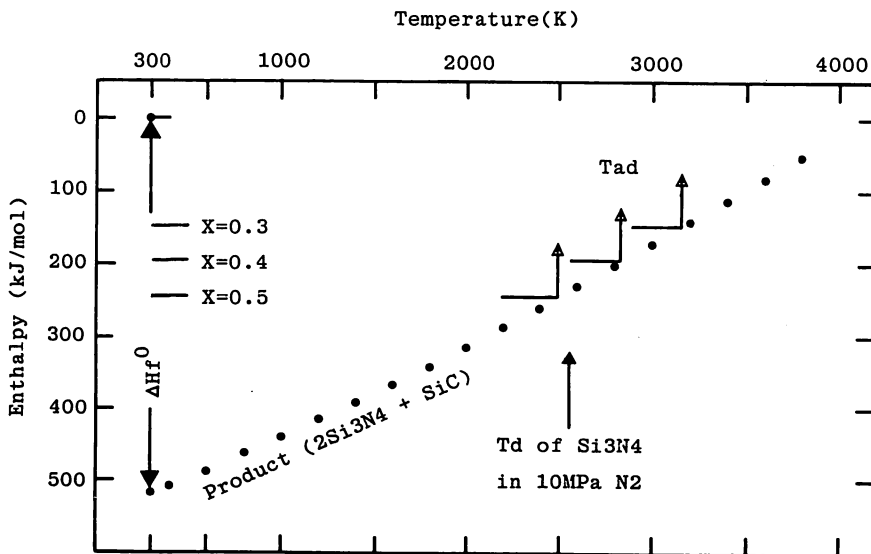


図7 2Si₃N₄ + SiCのエンタルピーの温度変化曲線

【表4】 それぞれの組成における標準生成熱と断熱燃焼温度

試料名	組成モル比			標準生成熱 ΔH^0 (kJ/mol)	断熱燃焼温度 Tad (K)
	X	Y	Z		
	2 SN(0.0) SC(0)	0.0	0.0		
2 SN(0.3) SC(0)	0.3	0.0	1/3	369.5	3150
2 SN(0.4) SC(0)	0.4	0.0	1/3	320.2	2820
2 SN(0.5) SC(0)	0.5	0.0	1/3	270.9	2490
.....					
SN(0.11) 3 SC(0)	0.11	0.0	3/4	219.6	2673

- 1:○は着火可能で燃焼波が連鎖的に進行
 ×は着火不可能で燃焼反応が励起しない
 2:粉末X線回折により検出された結晶相

4. 考察

4-1 燃焼波伝播について

図7に、今回実験を行なった組成である2 Si₃N₄ + SiC 複合体のエンタルピーの温度変化を示す。図中には100 atm 窒素圧下でのSi₃N₄の分解温度T_d (2560 K)も併せて示した。また表4には、図から求めた断熱燃焼温度T_{ad} (系が理想的な断熱状態として、放出された生成熱が全て化合物の温度上昇に費やされたと仮定した時の化合物の最高到達温度)をまとめている。窒化珪素単味の燃焼合成の場合、実際の燃焼温度T_cの関係はT_c ≤ T_d ≪ T_{ad}となる事は既に報告してきた。すなわちT_cはT_dに支配されており、燃焼温度が窒化珪素の分解温度(窒素圧によって決まる)に近づくと、Si₃N₄ ⇌ 3 Si + 2 N₂の平衡状態となるため三相が共存し、窒化反応は完了せず燃焼温度は分解温度以上には上昇しない。完全な断熱状態では、それ以上窒化反応は進行しないが、現実には系外には熱が放出されるためこの放出熱を補う形で窒化反応が進み、窒化珪素が生成される。今回の複合粉末の燃焼合成においても同様な反応経路を取るものと考えられる。X=0.0~0.4の組成範囲においてはT_d < T_{ad}となっており、燃焼温度はSi₃N₄の分解温度まで完全に達することが出来るので燃焼波

が連鎖的に進行したと考えられる。しかし $X = 0.5$ では $T_{ad} < T_d$ となっており、燃焼温度は分解温度より低い断熱燃焼温度までしか到達できない。このため反応初期に Si 粒子表面で合成された Si_3N_4 層は分解しないで固相として形成されるため、粒子内部への窒素原子の拡散障壁となる。 $X = 0.5$ の組成において着火しなかったのは、この原因によるものと考えられる。

4-2 粉末粒子形状について

100 atm 窒素雰囲気下での窒化珪素の分解温度は 2560 K である。この時の Si 蒸気圧は 10^{-3} atm 程度と高く、Si 蒸気と窒素ガスとの気相反応を主体とした核発生～粒成長プロセスにより自形を持った六角柱状粒子が合成されたと考えられる。図 4 の SEM 写真からわかるように、原料 Si の粒子形状と大きく異なったのはこのためと思われる。

4-3 複合粉末中の Si 残留について

表 3 に示されるように、出発原料中の Si_3N_4 の希釈量が少ない程、複合粉末中の残留 Si が多くなる傾向にある。これは予め、希釈剤として混入した Si_3N_4 量が少ないため Si 粒子同士の接触が増え、反応熱により融着して粗粒化を起し、窒素ガスが粒子内部まで十分に拡散供給できなかったためと考えられる。

4-4 焼結体中の Si_2N_2O について

図 8 に、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_2 の熱力学安定性を示す。原料 Si 粉末の表面を覆っていた酸素不純物は、燃焼合成時に窒化珪素に固溶して Si-N-O として取り込まれる。炭化珪素は、ほとんど酸素を固溶しないことが判明している。通常の外部加熱による作成方法と比較して、

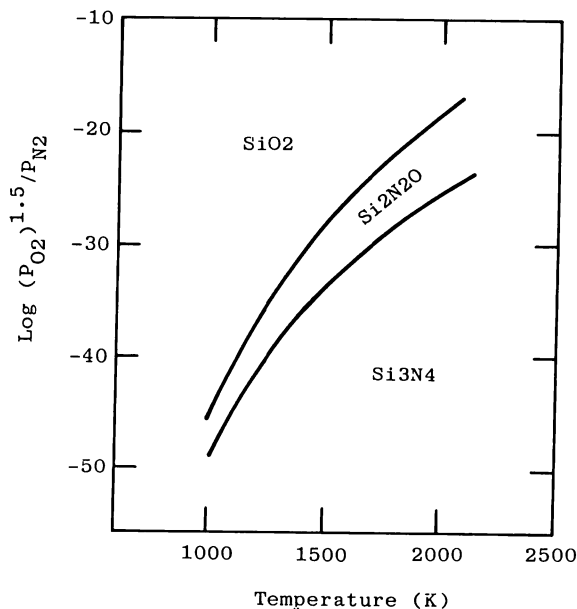


図 8 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_2 の熱力学安定性

燃焼合成法は冷却速度が早いいため酸窒化物はアモルファスとなり、複合粉末のX線回折ピークには現われなかったと考えられる（図3参照）。しかし焼結時には、比較的冷却速度の遅い炉冷となるため、 Si_3N_4 よりも熱力学的に安定な $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ として結晶化し、折出してきたと思われる（図5参照）。

4-5 複合粒子の生成機構について

図9は、 Si_3N_4 と SiC の熱力学安定性を示したものである。 $X=0.11$, $Y=0$, $Z=3/4$ の組成において $T_{ad}=2673\text{K}$ および $T_d=2560\text{K}$ であり $T_d < T_{ad}$ の関係にある。これより燃焼温度 T_c は T_d に近づくと推定される（図中の●印）。この燃焼温度域では100 atm窒素雰囲気下であっても炭化珪素が熱力学的安定相として存在することがわかる。このことから安定相の SiC が核となり、その周りに Si_3N_4 が折出して図6に見られるような複合粒子を形成したものと考えている。今後さらに広い組成範囲で燃焼合成を行ない、複合化プロセスの解明を計っていききたい。

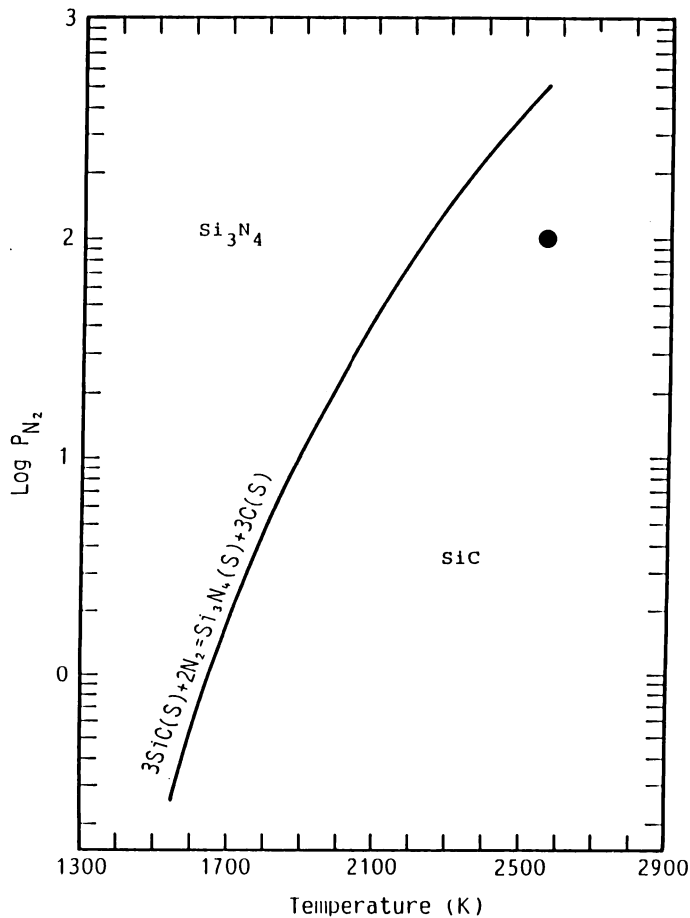


図9 Si_3N_4 , SiC の熱力学安定性
 反応式： $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} = 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$

5. 謝 辞

本研究の一部は、大阪産業大学産業研究所「平成元年度特別研究費」によって行なわれたものである。ここに記して謝意を表する。