

(723)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒界中の炭素結合状態と機械的性質

長岡技術科学大学 大学院 ○渡利広司

工学部 石崎幸三

**目的** 現在種々の窒化珪素粉末の製造方法がある。製造方法によっては、数種類の元素（鉄、アルミニウム、カルシウム、炭素等）が不純物として混入し、焼結時金属不純物が焼結助剤と反応して低温で液相を作り、焼結性に著しい影響を及ぼす。さらに粒界にフィルム状に形成されるガラス中の成分として残留するため高温強度等に影響することが報告されている<sup>(1)</sup>。そこで、本報においては、人為的に炭素を混入し、前報<sup>(2)</sup>で粒界中に存在する炭素量と機械的特性について報告した結果をもとに粒界中の炭素の結合状態により及ぼす機械的特性について実験を行った。

**実験方法** 原料粉末は、炭素が混入されていない $\text{Si}_3\text{N}_4$ （平均粒径 $0.34\mu\text{m}$ ）、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ （平均粒径 $0.93\mu\text{m}$ ）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ ）を使用した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を雰囲気炉にて $\text{CH}_4$ （ $0.30\text{ l/min}$ ）、 $\text{Ar}$ （ $0.70\text{ l/min}$ ）の混合ガスを流しながら、 $800^\circ\text{C}$ 、1時間保持して炭素の膜を粒子表面に形成し、化学分析にて $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末中の炭素の量を測定した。炭素が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末中に100, 500, 1000, 2000ppmほど含むように $\text{Si}_3\text{N}_4$ 原料粉末を加え、さらに $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を加え所定の混合比（90wt% $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、6wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、4wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）にて原料を混合及び乾燥後、ホットプレス法により窒素雰囲気にて焼結（焼結条件 焼結温度 $1600^\circ\text{C}$ 、プレス圧 $19.6\text{MPa}$ 、雰囲気圧 $0.9\text{MPa}$ ）を行った。研削、切断及び研磨後、AES分析、X線回折、硬度試験、破壊靱性試験及び三点曲げ強度試験、又高温での炭素の挙動について知るために1000、1200、 $1400^\circ\text{C}$ にて真空中（ $10^{-5}\text{Torr}$ ）で高温三点曲げ強度試験を行った。

**実験結果及び考察**

Fig. 1に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体のAES分析結果を示す。添加した炭素の量に関わらず、粒界中での炭素量は1000ppm以上では粒界中より減少している。又、1000ppm及び2000ppmの添加した炭素量についてはSiピークがシフトした二重のピークがあり、Siを含む新しい化合物が生成されたと思われる。（X線回折では焼結体での炭素のピークは認めらず、炭素は粒界にて存在していると思われる。）

Fig. 2に常温での三点曲げ強度試験結果を示す。1000ppm付近より強度が上昇しており、炭素により粒界が強化されており、炭素の添加により粒界中に炭化物が生成されたと思われる。特に、原料粉末中の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子表面には $\text{SiO}_2$ 膜が形成されており、焼結の際 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ の化学反応が起こり粒界中にSiCができ、粒界が強化されたと思われる。この化学反応はEllingham Diagramより、 $\text{SiO}_2$ がCにより、還元されることにより、説明できる。以上の結果のほか粒界にSiCを生成したときの高温での挙動についても、発表する予定である。

（参考文献）（1）D.W.Richerson : Am.Ceram.Soc.Bull, 52, 560 (1973)

（2）渡利広司、石崎幸三、河本充：

昭和60年日本金属学会秋期講演大会 NO.435

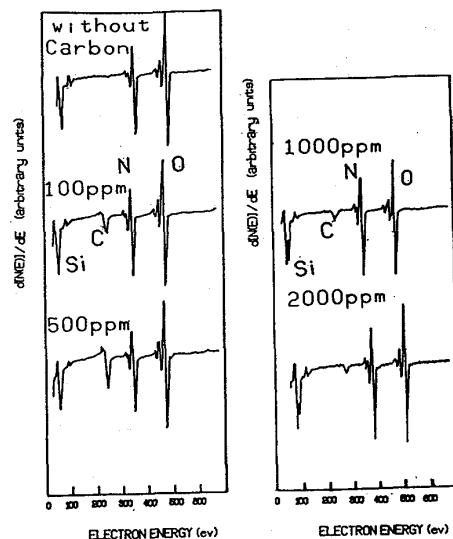


Fig. 1 Auger Spectra

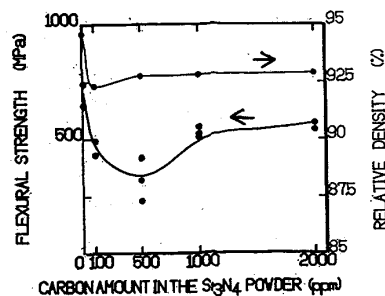


Fig. 2 Flexural Strength of Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vs. Carbon Contents in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder