球状ボイドを導入した窒化ケイ素セラミックスの破壊強度

岡田 明・広崎 尚登

(日産自動車(株)中央研究所材料研究所)

Fracture Strength of Silicon Nitride Ceramics with Spherical Voids

Akira OKADA and Naoto HIROSAKI

(Materials Research Laboratory, Central Engineering Laboratories, Nissan Motor Co., Ltd.)
(1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi 237)

Void size dependency of the fracture strength of silicon nitride ceramics was studied to develop a failure model from a void. Fracture strength of silicon nitride ceramics including spherical voids generally decreased with increasing void size. A model of a spherical void with a circumferential crack was applied to estimate the crack extension. The length of the circumferential crack was calculated to be about 30 μm , which corresponded to 10-15 times of the average grain diameter. Thus, it was assumed that the microcrack extension from a void occurred during loading before the maximum load was reached. Considering the transition of the fracture toughness from single-crystal to polycrystalline, it was concluded that the critical crack extension from the void was attributed to the dependence of the fracture toughness on crack size/grain size ratio.

[Received April 16, 1986]

Key-words : *Silicon nitride, Fracture toughness, Void, Fracture strength, Crack propagation mechanism, Fracture source*

1. 緒 言

セラミックスの破壊起点を調べると様々の欠陥を発見することができる。これらの欠陥はセラミックスの疲労や破壊強度を支配するので、欠陥生成の制御は構造材料として信頼性の高いセラミックスを製造するときの重要な要素技術になり得る。強度を支配する代表的な欠陥としては、表面傷、ボイド、異物、巨大粒子等が知られているが、このような欠陥が強度に及ぼす影響及びその機構については十分に知られていない。例えば、ボイドが破壊強度を支配する機構についても、ボイドの曲率による応力集中のみでは、その破壊応力を説明することは困難であり、ボイドの周囲にき裂が発生して強度低下が生ずるものと考えられている。ボイドの周囲に円環状のき裂が発生したときの K_I を算出する方法が提案^{1)~6)}されているが、そのき裂の大きさについての理論的根拠は明らかではない。ボイド周囲に発生するき裂の大きさ(図1)としては、従来、粒径にほぼ等しい⁷⁾と考えられていたが、Heinrich と Munz⁸⁾は円環状き裂の大きさ(L_c)を粒径(G)と等しくすると、実測した破壊応力よりかなり大きな値が算出されるので、むしろ、ボイドと同じ半径を有する半円状の表面傷と近似した方が妥当な結果を与えると報告している。しかし、Seshadri と Srinivasan⁹⁾は円環状き裂を伴うボイドモデルの方が、破壊応力と欠陥の大きさの関係のばらつきを小さくすると報告し、Baratta¹⁰⁾は $L_c \approx G$ の近似は必ずしも正しいと限らず、 L_c は K_{Ic} 及びボイドの大きさに影響される

と指摘している。Kirchner と Gruver¹¹⁾は、破面観察により、アルミナの L_c がへき開き裂長さの 0.40~0.58

Fig. 1. A spherical void with a circumferential crack at its equator.

に相当することを指摘しているが、その大きさは G よりかなり大きい。Heinrich と Munz^[2] は、反応焼結窒化ケイ素について破壊強度とボイドの大きさから L_c を算出すると、1~10 G に相当すると報告している。

そこで、本研究においては、球形のボイドを含有する窒化ケイ素セラミックスを用いて、ボイドの破壊応力に及ぼす影響とそれによる破壊機構の検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

イットリアとアルミナを添加して窒化ケイ素粉末を湿式混合したのち、75~150 μm の粒径を有する球形のプラスチック（三菱化成製液体クロマトグラフィー用充填剤 MCi-GEL CWK100P）を加えてかくはん混合し、乾燥して混合粉末を作製した。これを乾式成形し、空气中で 500°C まで加熱してプラスチック球を燃焼除去したのち、1700°C の窒素中で 1 時間焼成した。また、一部の焼結体は、更に 1700°C の窒素中にて 1500 気圧、1 時間の HIP 処理を施した。

得られた焼結体は幅 4 mm、厚さ 3 mm、長さ 40 mm の形状に研削加工を施し、JIS R 1601 に準拠した 4 点曲げ試験を行った。曲げ試験片の破面については走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行い、導入した球状欠陥により破壊が生じたものについては、その球の直径を測定した。

3. 結 果

常圧焼結体と HIP 処理体の密度はそれぞれ 3.23 g/cm^3 と 3.30 g/cm^3 であり、HIP 処理による密度上昇

Fig. 2. A spherical void as a fracture source of silicon nitride ceramics.

Fig. 3. Effects of the pore diameter on the fracture strength of silicon nitride ceramics.

● : Sintered silicon nitride,
○ : Post-HIP'd silicon nitride

が認められた。しかし、4 点曲げ強さについてはそれぞれ $473 \pm 34 \text{ MPa}$ と $451 \pm 55 \text{ MPa}$ であり、HIP 処理による増加は認められなかった。単一の球状ボイドからなる代表的な破壊起点を図 2 に示す。球状粒子の内面は柱状組織の発達した凹凸の激しい様相を呈しているが、偏析等については認められない。HIP 処理により組織は若干粗大化するが、ボイドの形態については、ほとんど影響が認められなかった。破壊起点が単一の球状ボイドであるときには、4 点曲げ強さから破壊起点における破壊応力を計算し、球状ボイドの大きさに対してプロットした（図 3）。球状ボイドが大きいときには破壊応力が低くなる傾向にあり、HIP 処理の有無にかかわらず、よい相関関係が認められたが、一部の試料ではその相関から逸脱して約 100 MPa 低い破壊応力が測定された。

4. 考 察

窒化ケイ素セラミックスの破壊起点に見いだされるボイドの大きさが増すと破壊応力は低下する傾向が認められた。ボイドの破壊力学的モデルとしては、半だ円形の表面傷に近似する方法^{[8], [9]}と円環状き裂を伴うボイドモデル^{[1]~[6]}が提案されているが、前者の方法は近似の根拠が不明りょうであり^[10]一般的に正しい方法とは考えにくい。後者のモデルによる K_I の近似解について、Baratta^{[1], [5]} は次のような式を提案している。

$$K_I / \sigma \sqrt{\pi L} = [c - k (\tan^{-1} L/R)^m] \left\{ \frac{1}{2(7-5\nu)} \cdot \left[(4-5\nu) \left(\frac{1}{L/R+1} \right)^3 + 9 \left(\frac{1}{L/R+1} \right)^5 \right] + 1 \right\} \quad (1)$$

ここで、 $c=1.12$, $m=1.00$, $k=0.30$, ν はポアソン比、 L は円環状き裂の長さ、 R はボイドの半径である。

Table 1. Circumferential crack length surrounding voids in silicon nitride ceramics, calculated from Baratta's equation.

Sample No. 6431-6444 : Sintered silicon nitride,

Sample No. 6412-6424 : Post-HIP'ed silicon nitride

Sample No.	σ (MPa)	$2R$ (μm)	$K_{Ic}/\sigma R^{1/2}$	L (μm)
6 4 3 1	3 1 2	1 4 0	1 . 8 0 1	1 0 0
6 4 3 7	4 5 2	9 0	1 . 5 5 0	3 3
6 4 3 9	3 9 0	1 8 0	1 . 2 7 0	2 2
6 4 4 2	3 4 1	1 1 0	1 . 8 5 8	8 7
6 4 4 4	4 5 5	1 0 0	1 . 4 6 1	2 7
6 4 1 2	3 4 3	1 0 0	1 . 9 3 7	9 0
6 4 1 3	4 6 8	8 0	1 . 5 8 8	3 3
6 4 1 5	3 9 0	1 5 0	1 . 3 9 2	3 0
6 4 1 6	3 6 0	1 0 0	1 . 8 4 6	7 7
6 4 1 7	4 8 0	9 0	1 . 4 6 0	2 4
6 4 1 8	4 7 2	7 5	1 . 6 2 6	3 5
6 4 1 9	4 8 1	7 5	1 . 5 9 6	3 2
6 4 2 4	4 5 0	6 0	1 . 9 0 7	5 1

単一の球状ボイドを破壊起点とした試験片について、円環状き裂の大きさを(1)式を用いて計算した結果を表1に示す。 K_{Ic} の値は、常圧焼結窒化ケイ素の値¹³⁾、 $4.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を用い、ポアソン比は0.25として計算した。なお、 $K_{Ic}/\sigma\sqrt{R}$ の値は、1.3~1.9の範囲にあり、半だ円形の表面傷に近似したときの値、1.292⁸⁾、1.128⁹⁾と比べて大きく、このモデルの適用が困難であることを示唆する。算出された円環状き裂の大きさは、大部分が約30 μm 程度であった。これは、本研究で用いた焼結体の粒径が2~3 μm であるので、粒径の10~15倍に相当する。しかし、円環状き裂の大きさが80~100 μm と特に大きく算出された試料も見いだされた。

曲げ試験による強度測定については、表面近傍の応力が高くなるため、表面付近から破壊の生ずる場合が多い。表面近傍のボイドについては、機械加工のときに生ずる応力場との相互作用によりき裂が伝ばして、円環状き裂が異常に大きく測定された可能性がある¹⁴⁾。しかし、約30 μm のき裂については、以下のように述べるように破壊試験のときの荷重負荷の際に生じたと推察される。

一般に、破壊靱性は単結晶では小さく、多結晶では大きいことが知られている。Riceら¹⁵⁾は欠陥の大きさと粒径の比が K_{Ic} に及ぼす影響を調べ、ZnSeについては、欠陥の大きさが粒径に対して2~7倍の領域で K_{Ic} の値が急激に変化し、その領域を超えると多結晶の K_{Ic} にほぼ一致することを報告している。これは、粒径を単位としたき裂サイズが十分に小さいときには、 K_{Ic} は単結晶の値に相当する小さい値として測定されるが、き裂が大きくなると、 K_{Ic} は急激に増加して多結晶の値に近づくことを示唆している。

K_{Ic} のき裂長さ依存性と、荷重を徐々に増加するときの K_I の変化を模式的に図4に示す。なお、この曲線の形状はZnSe¹⁵⁾についての測定結果に準じて示した。球

Fig. 4. Schematic indication of K_{Ic} and applied stress intensity factor as a function of crack length/grain size ratio, showing crack propagation mechanism from a spherical void.

状ボイドの内面は比較的凹凸に富む様相を呈しているもので、1~2 G に相当する微細き裂は存在し得るのであるろう。その微細き裂の伝ばに要する K_I は、ほぼ単結晶の K_{Ic} に相当するであろうから、比較的低い応力のもとでき裂は進展を開始する。き裂が進展して大きくなると、それに伴い K_I も増大するが、それ以上に K_{Ic} が大きくなるので、き裂の進展は停止する (図 4 (a))。更に応力が増加すると、き裂は再び進展を開始し、その大きさは、 L/G の関数である K_{Ic} と、応力 σ と L との関数、 $K_I = Y\sigma\sqrt{L}$ (Y はき裂の形状因子) が等しくなるときの L により与えられる (図 4 (b))。更にき裂が進展し、図 4 (c) の D 点まで到達すると、き裂進展に伴う K_I の増加が K_{Ic} の増加を超えるため、急速にき裂は伝ばし破断に至る。そのときの L がボイド周囲に発生した円環状き裂の大きさ L_c として測定されたと考えることができる。なお、測定された L_c は、反応焼結窒化ケイ素の値^{8), 12)}より大きい、この理由としては、 K_{Ic} の L/G 依存性に材料による相違のあること、反応焼結窒化ケイ素のような多孔質材料については、ボイド周囲に発生したき裂が気孔によりピンングされ進展が妨げられることなどが考えられる。ボイド周囲に発生した円環状き裂の大きさはほとんど一定であり、ボイドの大きさによる影響は認められなかった。Baratta¹⁰⁾は、ボイドが大きいときにその周囲に発生するき裂も大きいと指摘しているが、本研究の結果には反する。なお、この指摘の根拠となったアルミナの破面¹¹⁾には、ボイドからの初期のき裂伝ばがゆっくりとしたき裂成長により粒界を経由して生じた領域と、その後の粒内破壊による領域が存在すると報告されているが、本研究に用いた常圧焼結窒化ケイ素については、このような破面形態の変化は認められなかった。粒界破壊から粒内破壊等への破壊形態の遷移は、材料のみならず、測定温度、雰囲気、き裂伝ば速度等にも影響されると考えられるので、必ずしも応力拡大係数が K_{Ic} に達したときに破壊形態の変化が生ずるとはかぎらないであろう。たしかに、粒界破壊から粒内破壊への遷移は、 $ZnSe$ ¹⁶⁾、 MgF_2 ¹⁷⁾などでは応力拡大係数が K_{Ic} に達したときに生ずるが、アルミナ¹¹⁾では $K_I > K_{Ic}$ の領域で遷移が生ずると報告されている。常圧焼結窒化ケイ素¹³⁾については、高温では K_{Ic} 付近を境界として破壊形態の遷移が生ずるが、常温では K_{Ic} 付近にこのような遷移は生じないのであろう。したがって、破面観察によりボイド周囲に発生した円環状き裂の大きさを測定した

り、 K_{Ic} を推定することは、破壊形態の顕著な変化が生ずる場合を除き、一般には容易ではないと考えられる。

5. 総 括

常圧焼結窒化ケイ素に球状ボイドを導入した試料を作製し、その曲げ強さの測定と破壊起点の観察を行った。破壊起点に見いだされる球状ボイドが大きくなると、破壊起点の位置と曲げ強さから求めた破壊応力は低下する傾向が認められた。円環状き裂を伴うボイドモデルを用いて、そのき裂の大きさを算出すると約 30 μm であり、粒径の 10~15 倍に相当した。ボイドによる破壊機構としては、破壊靱性のき裂長さ依存性に基づき、次のように考えられた。

(1) ボイド周囲にあらかじめ存在する微細き裂の進展に要する K_I は比較的小さいので、破断応力以下の応力で進展を開始する。

(2) ボイド周囲に発生した円環状き裂は、き裂伝ばに伴う K_{Ic} の増大により、粒径の 10~15 倍まで荷重速度に応じた進展をするが、その後急速に伝ばして破断に至る。

文 献

- 1) F. I. Baratta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 490-93 (1978).
- 2) F. I. Baratta, *ibid.*, **62**, 527 (1979).
- 3) A. G. Evans, D. R. Biswas and R. M. Fulrath, *ibid.*, **62**, 101-06 (1979).
- 4) D. J. Green, *ibid.*, **63**, 342-44 (1980).
- 5) F. I. Baratta, *ibid.*, **64**, C3-4 (1981).
- 6) V. D. Krstic, *Acta Metall.*, **33**, 521-26 (1985).
- 7) A. G. Evans and R. W. Davidge, *J. Nucl. Mater.*, **33**, 249-60 (1964).
- 8) J. Heinrich and D. Munz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 1221-22 (1980).
- 9) S. G. Seshadri and M. Srinivasan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C69-71 (1981).
- 10) F. I. Baratta, *ibid.*, **65**, C32-34 (1982).
- 11) H. P. Kirchner and R. M. Gruver, *ibid.*, **63**, 169-74 (1980).
- 12) J. Heinrich and D. Munz, *ibid.*, **65**, C 34 (1982).
- 13) 岡田 明, 松長正治, 赤穂義明, 窯協, **93**, 426-32 (1985).
- 14) R. W. Rice, "Machining of Ceramics" in 'Ceramics for High-Performance Applications', Ed. by J. J. Burke, A. E. Gorum and R. N. Katz, Brook Hill, Massachusetts (1974) p. 287-343.
- 15) R. W. Rice, S. W. Freiman and J. J. Mecholsky, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 129-36 (1980).
- 16) K. R. McKinney, J. J. Mecholsky and S. W. Freiman, *ibid.*, **63**, 577-80 (1979).
- 17) J. J. Mecholsky, *ibid.*, **64**, 563-66 (1981).