Si₃N₄ セラミックスの 2 次元及び 3 次元粒子形態と破壊靱性の相関性

長岡孝明・渡利広司・安岡正喜・平尾喜代司・神崎修三

名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町 1-1

Interrelationship between Two and/or Three-Dimensional Grain Morphology and Fracture Toughness of Si₃N₄ Ceramics

Takaaki NAGAOKA, Koji WATARI, Masaki YASUOKA, Kiyoshi HIRAO and Shuzo KANZAKI

Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received April 15, 1992; Accepted July 8, 1992]

Silicon nitride ceramics with different grain morphology and fracture toughness were prepared by sintering at 1900°C for 2 to 24h in a N₂ atmosphere of 0.9 MPa. Two- and three-dimensional (2-D and 3-D) distributions of grain size and aspect ratio were analyzed to clarify the relationship between microstructure and fracture toughness. The 2-D and 3-D grain size distributions were in good agreement. However, the 3-D aspect ratio distribution curve shifted toward the higher value with a broader distribution as compared with that of 2-D. The improvement in fracture toughness was attributable to the increase in the volume and number fractions of grains in a particular elongated grain group (grain size: 1 to 1.5 μm, aspect ratio: 4 to 8) in the 3-D distribution. The increase in fracture toughness was also explained by the increase in the area and number fractions of grains in a particular grain group modified in the 2-D distribution.

Key-words: Silicon nitride, Microstructure, Two-dimensional grain morphology, Three-dimensional grain morphology, Fracture toughness

1. 緒 言

焼結体を構成する粒子の粒子性状（粒子形態、及びその分布）は、焼結体の力学的性質に重要な影響を及ぼす因子の一つである。窒化ケイ素（Si₃N₄）セラミックスについて、等軸状の粒子で構成される焼結体の破壊靱性は低い、異方性の大きい柱状粒子からなる焼結体の破壊靱性は、高いことが知られている^{1),2)}。また、微小柱状粒子からなる組織中に、粗大柱状粒子が成長すると、粗大柱状粒子がウイスカー分散複合セラミックスにおけるウイスカーと同様な役目を担い、クラックの偏曲³⁾、粗大柱状粒子のブリッジング⁴⁾などの効果によって、破壊靱性が更に向上することが報告されている^{5)~7)}。このことは、Si₃N₄ セラミックス中に異種粒子やウイスカーの分散による複合化を行わなくても、微構造を制御することによって、破壊靱性をより一層向上させることが可能であることを示している。

このため、Si₃N₄ セラミックスの微構造と破壊靱性との関係が注目されており、走査型電子顕微鏡（SEM）観察から求めた、2次元断面上の Si₃N₄ 粒子の平均粒子径及び

アスペクト比で微構造を定量化し⁸⁾、破壊靱性との相関が検討されている^{6),9)}。また、一般に2次元断面上で測定されるアスペクト比は、実際のアスペクト比よりも小さいため、一定形状を持ったウイスカー又は柱状粒子について、実際のアスペクト比を、2次元断面上で測定したアスペクト比から類推する方法も試みられている^{10),11)}。

しかし、実際の粒子性状が2次元断面から類推できるという手法は、粒子のアスペクト比が狭い範囲に分布している場合には有効であると考えられるが、Si₃N₄ のように異方性を持つ柱状粒子が無秩序に分布している微構造に対しては、必ずしも妥当性を有しているとは限らない。このため、焼結体中から個々の Si₃N₄ 粒子を取り出して、粒子の実際の粒子形態（粒子径、アスペクト比）及びその分布という3次元な粒子性状を測定し、破壊靱性との対応を検討することが必要であるが、その例は極めて少ない¹²⁾。また、実際の3次元な粒子性状と、2次元断面から求めた粒子性状を比較検討した例は見られない。

そこで本研究では、低ガス圧焼結により作製した Si₃N₄ 焼結体について、フッ酸によるエッチングと超音波分散を組み合わせることで粒界相を溶出させ、個々の Si₃N₄ 粒子のみを取り出して、実際の粒子径及びアスペクト比の分布（以下、3-D 分布）を求めた。そして、2次元断面上から求めた粒子径及びアスペクト比の分布（以下、2-D 分布）との比較検討を行った。更に、3-D 分布、2-D 分布と破壊靱性値（ K_{IC} ）との関係について検討した。

2. 実 験

2.1 試料の作製

Si₃N₄（電気化学製、比表面積12.5 m²/g、α分率90.6%、酸素含有量0.3%）粉末に、焼結助剤としてイットリア（Y₂O₃）、アルミナ（Al₂O₃）（いずれも北興化学製）及びマグネシア（MgO）（岩谷化学製）をそれぞれ5, 2, 及び3 wt% 添加混合した。得られた混合粉末を490 MPa でCIP成形後、0.9 MPa のN₂ 雰囲気中、1900°C で2~24時間焼成して焼結体を作製した。

2.2 試料の測定

かさ密度は、蒸留水を用いアルキメデス法により求めた。

焼結体中の結晶相は、リガク製 RAD-Ru 粉末 X 線回折装置により同定した。

破壊靱性値 (K_{IC}) は、Indentation Fracture 法 (IF 法) で測定した。ダイヤモンド砥石で研削、鏡面研磨した試験片にビッカース圧子を 20 kg の荷重で圧入し、表面型クラックが圧子の圧入により生じることを前提とした Niihara の式¹³⁾により、 K_{IC} を算出した。

2 次元断面の微構造観察は、焼結体を鏡面研磨した後、250°C に加熱した等モル比の NaOH, KOH 混合融液中に所定時間沈積してエッチングした面について行った。2 次元断面上の粒子性状は、研磨エッチング面上の粒子 1000 個について、各々の粒子の短軸径 (以下、粒子径、 d_a) 及び長軸径 (l_a) を SEM 写真から直接読み取った。粒子径と長軸径の比 (l_a/d_a) から個々の粒子のアスペクト比 (a_a) を求めた。次に、1000 個の粒子の平均粒子径 ($\bar{d}_a$) と、個々の粒子のアスペクト比を高い順に並べその上位 10% の値の平均値 (a_{a95})⁸⁾ とを用いて、2 次元断面上の微構造の粒子径とアスペクト比とした。また各粒子の粒子径と長軸径の積 ($d_a \times l_a$) を 2 次元断面上における各粒子の面積とした。

3-D 分布は、エッチング分解をした粒子から求めた。エッチング分解と粒子性状の算出は次のように行った。試料を 80°C、46.5% フッ酸水溶液に沈積して 30 分放置後、超音波分散により、表面にある加工時に切断された粒子を除去した。その後、再び 80°C 同濃度のフッ酸水溶液中に 5 分放置後、アセトン中で超音波分散を 2 分行い粒界相を溶出させ、粒子のみを個々に分離した。この操作を 6 回繰り返して、粒子懸濁液を得た。この懸濁液を、試料台上に滴下し乾燥後 SEM 観察を行い、750~850 個の Si_3N_4 粒子について、粒子径 (d_r) と長軸径 (l_r) を直接読みとった。次に、粒子径と長軸径の比から個々の粒子のアスペクト比 (a_r) を算出した。各粒子は四角柱であると仮定し、 $d_r^2 \times l_r$ を各粒子の体積とした。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

表 1 に、各焼結体の相対密度、結晶相及び K_{IC} を示す。焼結体の相対密度は、いずれも 98.8% から 99.1% の範囲にあり、焼成時間による差は認められなかった。

焼結体中の結晶相は、いずれの焼成時間の場合も β - Si_3N_4 のみが認められた。

K_{IC} は焼成時間が 2 h から 12 h と増加するに伴い 6.9 から

7.9 $MPa \cdot m^{1/2}$ へと増加したが、24 h では 12 h とほぼ同じ値を示した。

3.2 3-D 分布と 2-D 分布の比較

図 1 に、焼結体をエッチング分解して回収した個々の粒子及び、研磨エッチング面の SEM 写真を示す。

これら SEM 写真から求めた、2 時間焼結体 (2 h) と 12 時間焼結体 (12 h) の 3-D 分布及び 2-D 分布を、図 2 及び図 3 に示す。焼成時間が長くなると図 2 に見られるように、粒子径が大きくアスペクト比も高い粒子数が顕著に増加する。また、3-D 分布と 2-D 分布を比較すると、3-D 分布に比べ 2-D 分布では粒子径の分布はあまり差が認められなかった。

図 4 に、3-D 分布及び 2-D 分布から算出した粒子径の累積頻度分布及び平均粒子径を、2 h 及び 12 h についてそ

Fig. 1. SEM photographs of (a) Si_3N_4 grains disjoined by etching, and (b) polished and etched Si_3N_4 surface.

Fig. 2. Distribution of grain size and aspect ratio of disjoined Si_3N_4 grains (3-D).

Fig. 3. Distribution of grain size and aspect ratio of Si_3N_4 grains in cross section (2-D).

Table 1. Some properties of Si_3N_4 ceramics sintered at 1900°C in 0.9 MPa N_2 .

Samples	Sintering Time (h)	Relative Density (%)	Crystalline Phase	K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)
2h	2	98.8	β	6.9
12h	12	99.1	β	7.9
24h	24	99.0	β	7.9

β : β - Si_3N_4

Fig. 4. Cumulative distribution of grain size and average grain size of Si₃N₄ ceramics.

Fig. 5. Cumulative distribution of aspect ratio, and average aspect ratio and a_{95} of Si₃N₄ ceramics.

れぞれ示す。粒子径の累積頻度分布は焼成時間にかかわらず、2-D と 3-D は同様な分布曲線を示すとともに、平均粒子径もほぼ同じ値を示す。このことは、柱状粒子の場合粒子の配向にかかわらず 2 次元断面から求めた粒子径は、ほぼ真の値である⁸⁾という報告と一致する。したがって、2-D 分布から算出した平均粒子径は、その組織を定量化する場合の要素の一つであると考えることができる。

また、3-D 分布、2-D 分布ともに 2 h に比べ 12 h では累積頻度分布が粒子径の大きい側へシフトするとともに、平均粒子径も 0.3 から 0.5 μm と大きくなる。

図 5 に、3-D 分布及び 2-D 分布から算出したアスペクト比の累積頻度分布、平均アスペクト比及び a_{95} を、2 h 及び 12 h についてそれぞれ示す。2 h、12 h ともに 3-D の方が 2-D よりもアスペクト比が高い方へより広く分布をしているのが認められる。また、2-D 及び 3-D とも焼成時間によらず連続的に変化しており、柱状に発達した Si₃N₄ 粒子は同一形状でないことを示している。Wötting⁸⁾は Si₃N₄ 粒子の真のアスペクト比を推定する方法として、一つの試料において、すべての粒子のアスペクト比はほぼ同じであるという仮定の基に、2 次元断面観察から求

めた個々の粒子をアスペクト比の高い順に並べ、その上位 10% の平均値を“真のアスペクト比 (a_{95})”とすることを提案している。しかし図 5 の 3-D に示したように、実際のアスペクト比の分布は一定でなく連続的に変化している。このように、アスペクト比が広い範囲にわたって分布している組織では“真のアスペクト比 (a_{95})”がどのような意味を持つのか明確ではなく、組織を定量化する場合の要素になる根拠は乏しいと考えられる。

また、2-D、3-D 分布ともに、2 h よりも 12 h の方が、若干高アスペクト比側へシフトし、特に 3-D 分布では、平均アスペクト比が 3.4 から 3.8 へと大きくなり、粒子径の成長以上に長軸方向に成長したことを示している。

3.3 3-D 分布、2-D 分布と K_{IC}

焼成時間が増加すると、図 2 に示したように、3-D 分布上において、大粒子径かつ高アスペクト比の粒子数が顕著に増加した。Si₃N₄ セラミックスにおいて、微小粒子からなるマトリックス中に粗大柱状粒子が成長すると、粗大柱状粒子がウイスキー分散セラミックスにおけるウイスキーによる強靱化機構（クラックの偏曲³⁾、ブリッジング⁴⁾）と同様の働きを行い、破壊靱性が向上することが報告されている^{5)~7)}。Becher¹⁴⁾は、ウイスキー強化セラミックスの強靱化機構のうちブリッジングによる破壊靱性の向上について理論的解析及び検証を行い、径の大きいウイスキーが高い体積割合で分散していることが、高靱性化に有効であることを示している。したがって本研究のように、Si₃N₄ 粗大柱状粒子が Si₃N₄ 微小粒子中に分散している不均一な微構造においても、破壊靱性の向上にはウイスキー強化セラミックスの場合と同様に、粗大柱状粒子の形態効果とともに、その個数割合及び体積割合の増加が必要であると考えられる。しかし実際には、Si₃N₄ セラミックスの微構造と破壊靱性との関係についてこれまでの報告では、2 次元断面観察から求めた平均粒子径やアスペクト比（例えば、 a_{95} ）を基に定量化した微構造と、破壊靱性との関係を検討しているだけである。そこで、大粒子径かつ高アスペクト比の粒子群（以下、特定粒子群）が破壊靱性の向上に特に寄与すると仮定し、焼成時間による特定粒子群の個数割合及び体積割合の変化を求め、 K_{IC} の変化との対応を検討した。

図 6 に、2 h、12 h の 3-D 分布において、アスペクト比 (a_r) が 4, 6, 8 以上で 0.3 μm ~ 1.5 μm の範囲内で所定の粒子径 (d_r) 以上の粒子の個数割合 (N_f)、及び体積割合 (V_f) を示す。 N_f の場合、 $a_r \geq 4$, $a_r \geq 6$ では 2 h、12 h に差が認められたが、 d_r が大きくなるにつれて 2 h と 12 h の差は小さくなり、 $d_r \geq 1.5 \mu\text{m}$ ではほとんど差が認められなくなった。

V_f の場合、 $a_r \geq 4$, $a_r \geq 6$ では d_r の増加とともに 2 h と 12 h の差は顕著となり $d_r = 1 \mu\text{m}$ 付近で最も差が大きくなった。その後、 d_r が大きくなるとともにその差は小さくなった。また $a_r \geq 8$ では、2 h と 12 h との V_f の差はほとんど認められなかった。したがって本研究では、2 h から 12 h にかけて N_f , V_f の変化が最も顕著であった、粒子径

Fig. 6. Cumulative distribution of number and volume fractions of Si_3N_4 grains as a function of grain size of disjoined Si_3N_4 grains.

1~1.5 μm , アスペクト比 4~8 の範囲内の粒子群が, K_{IC} の向上に寄与する特定粒子群と推察された. この粒子径 1~1.5 μm , アスペクト比 4~8 の範囲内の粒子の個数割合及び体積割合は, 2 h から 12 h へと焼成時間が長くなると, それぞれ 0.2% から 5.2%, 5.8 vol% から 32.3 vol% へと顕著に増加した.

これらのことから, 大粒子径かつ高アスペクト比を持つ粒子群 (d_r : 1~1.5 μm , a_r : 4~8) の個数割合及び体積割合の増加と K_{IC} の増加が対応することが確認された.

3.4 特定粒子群の 3-D 分布から 2-D 分布への投影

K_{IC} の向上に寄与する特定粒子群の 3-D 分布における個数割合 (N_{f3}) 及び体積割合 (V_{f3}) の増加は, 2-D 分布上に投影される粒子群の個数割合 (N_{f2}), 及び面積割合 (A_{f2}) の増加にそれぞれ対応すると考えられる. この場合, 粒子径, アスペクト比が一定, もしくはある分布 (例えば正規分布) を持ってばらついている場合には, 実際の粒子形状と 2 次元断面上に投影される形状とを対応させるための方法が提案されている^{10), 11)}. しかし図 2 に示したように, さまざまな粒子径, アスペクト比を持つ Si_3N_4 粒子が無秩序に分布している 3-D 分布上における, 任意の幅を持った粒子径, アスペクト比を持つ特定粒子群を, この方法で 2 次元断面上に投影することは不可能である. そこで本研究では, 特定粒子群を 3-D 分布から 2-D 分布へ投影するために, 粒子径, アスペクト比に次の操作を行った. すなわち, 粒子径については図 4 から明らかなように, 3-D 分布と 2-D 分布に差が認められなかったので, 補正係数を 1 とした. アスペクト比については, 図 2 に示したような広い範囲を持つアスペクト比を 3-D 分布から 2-D 分布へ投影するには補正を行う必要があるが, 現在のところ定量的に補正係数を決定するのは困難である. そこで, ここでは便宜上, 図 5 に示した 3-D 及び 2-D 分布における 2 h 及び 12 h の平均アスペクト比の比 0.6

Table 2. Fracture toughness (K_{IC}), number fraction (N_{f3}) and volume fraction (V_{f3}) of elongated grains (d_r : 1~1.5 μm , a_r : 4~8) estimated on 3-D, and number fraction (N_{f2}) and area fraction (A_{f2}) estimated on 2-D.

Samples	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3-D		2-D	
		$N_{\text{f3}}(\%)$	$V_{\text{f3}}(\text{vol}\%)$	$N_{\text{f2}}(\%)$	$A_{\text{f2}}(\text{are}\%)$
2h	6.9	0.2	5.8	0.7	8.5
12h	7.9	5.2	32.3	2.6	17.6
24h	7.9			1.9	10.6

を補正係数とした. この補正係数を使い, 図 2 中の V の 4~8 の範囲内の粒子群を 2-D 分布中に投影すると上限の 8 は 4.8 になるが, 粒子が 2 次元断面上に平行に配向する場合を考慮して 8 とした. 下限の 4 は, 補正係数を掛けると 2.4 になるが, 範囲を広くとり, 2 とした. この範囲内に入る特定粒子群 (図 2 中の V) を, 2-D 分布上へ投影した範囲を図 3 中に A で示す. また各焼結体について, K_{IC} と 3-D 分布上の V の範囲内に存在する粒子の個数割合 (N_{f3}) 及び体積割合 (V_{f3}) と, 2-D 分布上へ投影した A の範囲内に存在する粒子の個数割合 (N_{f2}) 及び, 面積割合 (A_{f2}) を表 2 に示す.

焼成時間が 2 h から 12 h へと長くなると, V_{f3} , A_{f2} 及び N_{f3} , N_{f2} がそれぞれ 5.8→32.3 vol%, 8.5→17.6 are%, 0.2→5.2%, 0.7→2.6% に増加した. また, V_{f3} , A_{f2} 及び N_{f3} , N_{f2} の増加と, K_{IC} の増加が対応した. したがって, 3-D 分布中の K_{IC} の向上に寄与する特定粒子群の範囲内にある粒子の個数割合及び体積割合は, 2-D 分布中に投影した範囲内にある粒子の個数割合及び面積割合にそれぞれほぼ対応することが示された.

しかし, 12 h と 24 h では K_{IC} は, 7.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と差がないものの, 24 h の A_{f2} は 2 h より大きい, 12 h より小さい. これは, 2-D 分布上に投影された A 内の粒子数が少ないため, ごく少数の大面積粒子によって A_{f2} が影響されるためであると推察される. よって, 更に精度を向上させるためには, 測定個数を更に増やす必要があると思われる.

以上のことから, 粒子性状の 3-D 分布を実際に測定することにより, 特定粒子群の体積割合, 個数割合と K_{IC} との間に相関性があること, 及びこれを 2-D 分布上に投影した粒子群の面積割合, 個数割合と K_{IC} との間にも相関関係があることが明らかになった. しかし, 3-D 分布を求めるのは技術的に煩雑であることから, 理想的には 2-D 分布のみで K_{IC} との相関性を明らかにすることが望まれる. したがって今後他の試料についても同様な測定を行い, 2-D 分布から K_{IC} に寄与する特定粒子群を決定する手法を確立することが必要である.

4. 結 論

Si_3N_4 焼結体の微構造と破壊靱性値 (K_{IC}) との関係を定量的に把握するため, Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO を焼結助剤として, 1900°C, 2 h~24 h, 0.9 MPa N_2 雰囲気中の条件で焼

成した焼結体について、2次元断面から求めた Si₃N₄ 粒子の分布 (2-D 分布) と、エッチング分解をして、個々の Si₃N₄ 粒子のみを取り出して求めた実際の粒子の分布 (3-D 分布)、及び K_{IC} を比較検討し、以下の結果を得た。

(1) 3-D 分布と2-D 分布の比較から、粒子径分布、及び平均粒子径に差はなく、2-D 分布から求めた平均粒子径は実際の微構造を代表する要素の一つである。しかし、2-D 分布から算出した a_{95} は、組織を定量化する際の要素となる根拠に乏しい。

(2) 焼成時間が増加すると、3-D 分布上の、大粒子径、高アスペクト比の粒子数が顕著に増加した。特に、粒子径1.0~1.5 μm 、アスペクト比4~8の粒子群の個数割合、体積割合が増加し、これら粒子群の個数割合及び体積割合の増加と K_{IC} の向上が対応した。

(3) K_{IC} の向上に寄与すると考えられる3-D 分布の粒子群について2-D 分布への投影を行った結果、3-D 分布上の粒子群の個数割合、体積割合の増加は、それぞれ2-D 分布上に投影された範囲内の個数割合、面積割合の増加にはほぼ対応した。

文 献

- 1) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 518-22 (1973).
- 2) G. Himsolt, H. Knoch, H. Huebner and F. W. Kleinlein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 29-32 (1979).
- 3) K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **31**, 577-84 (1983).
- 4) P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255-69 (1991).
- 5) E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and N. Nishijima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1311-15 (1986).
- 6) Y. Tajima, K. Urashima, M. Watanabe and Y. Matsuo, "Ceramic Powder Science II", Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller and H. Hausner, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1988) pp. 1034-41.
- 7) M. Mitomo, "Proceedings of the 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics", Ed. by S. Kimura and K. Niihara, The Ceram. Soc. Japan (1991) pp. 101-07.
- 8) G. Wötting, B. Kanka and G. Ziegler, "Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics", Ed. by S. Hampshire, Elsevier Applied Sci., London (1986) pp. 83-96.
- 9) M. Mitomo and S. Uenosono, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 103-08 (1992).
- 10) 山内幸彦, 酒井清介, 伊藤 勝, 大司達樹, 兼松 渉, 伊藤正治, 久保勝治, 名古屋工業技術試験所報告, **40**, 9-18 (1991).
- 11) 木下俊哉, 若林 徹, 久保 紘, セラミックス論文誌, **99**, 809-12 (1991).
- 12) 岩田洋子, 平井岳根, 鈴木省伍, 日本セラミックス協会第3回秋季シンポジウム講演予稿集 (1990) pp. 524-25.
- 13) K. Niihara, R. Morena and D. P. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
- 14) P. F. Becher, C. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1050-61 (1988).