β -Si₃N₄ ウィスカー添加窒化ケイ素の焼結性と破壊靱性

安藤正康・澤岡 昭*

アイシン精機(株), 448 愛知県刈谷市朝日町 2-1

*東京工業大学工業材料研究所セラミックス研究センター, 227 横浜市緑区長津田町 4259

Sinterability and Fracture Toughness of β -Si₃N₄ Whisker-Added Silicon Nitride

Masayasu ANDOU and Akira SAWAOKA*

Aisin Seiki Co., Ltd., 2-1, Asahi-machi, Kariya-shi, Aichi 448

*Center for Ceramics Research, Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227

[Received February 9, 1994; Accepted June 14, 1994]

Silicon nitride powders containing 5 mass% Y₂O₃ and 5 mass% MgAl₂O₄ as sintering additives were sintered with β -Si₃N₄ whisker of 0-90 mass% at 1800°C for 1-3h at 0.1-1 MPa of N₂ atmosphere. The silicon nitride with 0-15 mass% β -Si₃N₄ whisker was densified above 90% of theoretical density in the above conditions. Rod-like β -Si₃N₄ grains grew on seeded- β -Si₃N₄ whisker. The fracture toughness of Si₃N₄ with 15 mass% β -Si₃N₄ whisker was 35% higher than that of monolithic Si₃N₄.

Key-words : Silicon nitride, β -Si₃N₄ whisker, Orientation, Fracture toughness, Seed crystal, Sinterability

1. 緒 言

セラミックス構造材料の信頼性を向上させるため高靱性の研究が盛んに行われている。窒化ケイ素焼結体の高靱性化法としてウィスカー強化法, ナノコンポジット法, in-situ 法などが提案されている。近年, 原料や焼結条件により微構造を制御して高靱性化を達成する in-situ 法が注目されている。川島ら¹⁾は, 焼結条件を最適化することにより高靱性化できることを報告している。Choi ら²⁾は, 焼結助剤を選択することにより, 広崎ら³⁾は出発原料に β 型窒化ケイ素を用い, その粒度分布をコントロールすることにより高靱性化できることを報告している。本研究では β -Si₃N₄ ウィスカーを種結晶として添加した場合の窒化ケイ素の焼結性及び焼結体に与える影響を調べた。

2. 実 験

2.1 焼結体の作製

実験に使用した原料を表 1 に, 実験手順のフロー図を図 1 に示す。焼結助剤として Y₂O₃ と MgAl₂O₄ を各 5 mass% 添加した混合粉末の質量をもとに β -Si₃N₄ ウィスカー添加量を 0~90 mass% とした。ウィスカーは, エタノールを分散媒として用い, 超音波ホモジナイザーを使って分散処理した。これに他の原料とバインダとして樟脳を 10 mass% 加えてポットに投入し, 24h 混合した。成形体の破面を観察し, 十分に分散していることを確認した。そ

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

Table 1. Characteristics of Starting Materials

Material	Grade	Average grain size	Maker	Phase
Si ₃ N ₄	SN-E10	0.2 μ m	Ube Industries	α phase 92%
Y ₂ O ₃	fine grade	0.7 μ m	Mitsubishi Chem.	—
MgAl ₂ O ₄	SP-12	0.3 μ m	Iwatani Chem.	—
β -Si ₃ N ₄ whisker	SN-WB	diameter 0.1~1.5 μ m length 10~50 μ m aspect ratio 20~100	Ube Industries	β phase 100%

の後、乾燥し解砕して#100メッシュのふるいにかけた。

一軸プレスで30 MPaの荷重をかけて $30\phi \times 5$ mmの成形体を作った後、100 MPaでCIP処理した。成形体のかさ密度は、 β -Si₃N₄ ウィスカー添加量20 mass%以下では1.70 g/cm³であり、それ以上添加すると低下した。90 mass%では1.43 g/cm³であった。焼結は、0.1 MPaのN₂下で1800°C、1hと、1 MPaのN₂下で1800°C、3hで行った。

2.2 評価

試料の評価は、かさ密度、X線回折、破壊靱性によって行った。かさ密度の測定は水中アルキメデス法で行い、Si₃N₄と焼結助剤の配合比より算出した理論値をもとに相対値で示した。X線回折は、焼結体の一軸プレス方向に垂直な面で行い、 β 結晶粒の配向性を $I_{\beta(101)}/I_{\beta(210)}$ の値で計算した。ここで、 $I_{\beta(101)}$ 、 $I_{\beta(210)}$ は、それぞれ β 結晶の(101)面、(210)面の回折線強度で、ピーク値をとった。破壊靱性 K_{IC} はIF法(JIS R1607)で求めた。試料を鏡面研磨後0.1 MPaのN₂下で1000°C、4h熱処理して歪を取り、測定した。試験条件は押込み速度100 μ m/s、押込み荷重294 N、保持時間15 sである。クラック長さは400倍の光学顕微鏡で測定した。 K_{IC} は次式で計算し、5点の測定値の平均をとった。ここではヤング率 E として、静的弾性率試験方法で測定した値300 GPaを用いた。微構造は走査型電子顕微鏡(SEM)を使って破面観察した。

$$K_{IC} = 0.026 \frac{E^{1/2} P^{1/2} a}{C^{1/2}}$$

E : ヤング率, P : 押込み荷重

C : クラック長さの平均の半分

a : 圧こんの対角線長さの平均の半分

3. 実験結果及び考察

3.1 焼結性

図2に β -Si₃N₄ ウィスカー添加量と相対密度の関係を示す。 β -Si₃N₄ ウィスカーを添加すると焼結性が低下する。窒化ケイ素は、焼結の初期段階で焼結助剤との反応によ

て生じた液相の表面張力により緻密化が進行する。しかし、ウィスカーが存在すると粒子の再配列を妨げるため焼結性が低下したと思われる。

図3に β -Si₃N₄ ウィスカー添加量と β 結晶の配向性の関係を示す。 β 結晶の配向がランダムである場合、 $I_{\beta(101)}/I_{\beta(210)}$ はほぼ1.0である。1.0より小さい場合は、長柱状の β 結晶粒の長手方向は β 結晶の c 軸と一致しているので

Fig. 2. Relationship between amount of β -Si₃N₄ whisker content and relative density.

Fig. 3. Relationship between amount of β -Si₃N₄ whisker content and X-ray intensity ratio $I_{\beta(101)}/I_{\beta(210)}$.

Fig. 4

pressing direction

5 μ m

Fig. 5

Fig. 4. A scanning electron micrograph of fracture surface of Si₃N₄ with 20 mass% β -Si₃N₄ whisker.

Fig. 5. A scanning electron micrograph of fracture surface of Si₃N₄ with 15 mass% β -Si₃N₄ whisker sintered at 1800°C for 3h at 1 MPa of N₂ atmosphere.

結晶の c 軸が X 線回折を行った面と平行になっている粒が多く分布していると考えられる。図 3 を見ると成形体の配向性は β -Si₃N₄ ウィスカーの添加量とともに増加している。添加した β -Si₃N₄ ウィスカーが、その形状効果により一軸プレス時にウィスカーの長手方向がプレス方向と垂直に配向し、ウィスカーの添加量が多いほどその効果が大きいと考えられる。焼結体の β 結晶粒子の配向性は、成形体の配向性とほぼ一致している。これは、ウィスカーを種結晶として窒化ケイ素の粒成長が進行したことを表している。図 4、図 5 に成形体と焼結体の破面写真を示す。添加した β -Si₃N₄ ウィスカー及び焼結体の β 結晶粒子がプレス方向と垂直に配向していることが分かる。

3.2 破壊靱性

図 6 に β -Si₃N₄ ウィスカー添加量と破壊靱性 K_{IC} の関係を示す。 β -Si₃N₄ ウィスカー添加量が増えるにつれて破壊

Fig. 6. Relationship between amount of β -Si₃N₄ whisker content and fracture toughness.

Fig. 7. A scanning electron micrograph of crack profile induced by Vickers indentation at 294 N on Si₃N₄ with 15 mass% β -Si₃N₄ whisker sintered at 1800°C for 3h at 1 MPa of N₂ atmosphere.

靱性が上昇し、ウィスカー15 mass%添加した場合には無添加に比べて35%向上した。図 7 に IF 法で発生したクラックの溶融 NaOH による粒界エッチング後の SEM 写真を示す。クラックが β -Si₃N₄ 柱状粒子により曲折しており、クラックディフレクションにより破壊靱性が向上したと考えられる。

Homeny と Neergaard⁴⁾ や Chu と Singh⁵⁾ も β -Si₃N₄ ウィスカー添加による窒化ケイ素の靱性向上や強度向上を報告している。彼らはホットプレスによって焼結を行っており、得られた焼結体は β -Si₃N₄ ウィスカーと球状粒子からなっている。この方法による破壊靱性の向上はウィスカーのブリッジングやプルアウトによるものであると報告されている。

平尾ら⁶⁾は、棒状 β -Si₃N₄ 単結晶粒子を種結晶として添加、0.9 MPa の窒素圧下で焼結し、靱性が向上したことを報告している。棒状 β -Si₃N₄ 単結晶粒子を得ることは難しい。 β -Si₃N₄ ウィスカーは、イミド熱分解法による窒化ケイ素粉末と同じ工程で製造できる。この β -Si₃N₄ ウィスカーが種結晶として使えることにより窒化ケイ素焼結体の微構造を制御する新たな手段が得られた。

4. 結 論

Y₂O₃ と MgAl₂O₄ を含む窒化ケイ素に種結晶として β -Si₃N₄ ウィスカーを添加して0.1~1 MPa の窒素圧力下で焼結体を作製し、その焼結性及び破壊靱性を評価した結果、以下の結論を得た。

(1) β -Si₃N₄ ウィスカー添加により焼結性が低下するが、0~15 mass% ウィスカー添加での相対密度は94~98%であった。

(2) 15 mass% の β -Si₃N₄ ウィスカーの添加により窒化ケイ素の破壊靱性が35%向上した。

(3) β -Si₃N₄ ウィスカーを核とした β -Si₃N₄ 結晶粒の成長が認められ、種結晶としての効果が確認された。これにより β -Si₃N₄ ウィスカーを種結晶として窒化ケイ素焼結体の微構造を制御できる可能性が示された。

文 献

- 1) 川島 健, 岡本寛己, 山本秀治, 北村 昭, セラミックス論文誌, 99, 320-23 (1991).
- 2) S. R. Choi, J. A. Salem and W. A. Sanders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1508-11 (1992).
- 3) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友 護, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 826-29 (1992).
- 4) J. Homeny and L. J. Neergaard, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 3493-96 (1990).
- 5) C. Y. Chu and J. P. Singh, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11, 709-20 (1990).
- 6) 平尾喜代司, 安岡正喜, 長岡孝明, M. E. Brito, 大橋優喜, 中村和雄, 神崎修三, 渡利広司, 第54回名古屋工業技術試験所研究発表会予稿集 (1993) pp. 3-4.