Si-TiC-TiO₂ 混合粉末より作製した Si₃N₄-TiN 複合セラミックスの 微構造と機械的特性

宮田素之・安富義幸・沢井裕一・金井恒行

(株)日立製作所日立研究所, 319-12 茨城県日立市大みか町 7-1-1

Microstructure and Mechanical Properties of Self-Composed Si₃N₄-TiN Ceramics Prepared from Si, TiC and TiO₂ Mixed Powder

Motoyuki MIYATA, Yoshiyuki YASUTOMI, Yuichi SAWAI and Tsuneyuki KANAI

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 7-1-1, Oomika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12

Microstructure and mechanical properties of the self-composed Si₃N₄-TiN ceramics prepared from Si, TiC and TiO₂ mixed powder compacts were studied. Si₃N₄ matrix and TiN particles were formed during the sintering process of the ceramics. The results were compared with the reaction bonded Si₃N₄-TiN ceramics prepared from Si and TiN mixed powder compacts. The TiN particles in the self-composed Si₃N₄-TiN ceramics were finely and homogeneously distributed in comparison with those in the reaction bonded Si₃N₄-TiN ceramics. The fracture toughness was 5.0 MPa·m^{1/2} in Si₃N₄ ceramics, which increased with addition of TiN particles. Fracture toughness of 6.3 and 5.9 MPa·m^{1/2} were obtained at 20 vol% TiN for the self-composed Si₃N₄-TiN ceramics and the reaction bonded Si₃N₄-TiN ceramics, respectively. The increased fracture toughness is probably due to the thermal expansion coefficient difference between the Si₃N₄ and TiN. The fracture strength was 930 MPa in Si₃N₄ ceramics and it was retained up to 20 vol% TiN in the self-composed Si₃N₄-TiN ceramics, whereas in the reaction bonded Si₃N₄-TiN ceramics the fracture strength was 350 MPa at 20 vol% TiN, only 40% of the initial value. This is possibly attributed to the difference in the distribution of TiN particles between two-ceramics.

[Received November 26, 1996; Accepted June 6, 1997]

Key-words : Si₃N₄, TiN, TiO₂, TiC, Ceramics, Composite, Strength, Toughness

1. 緒 言

モノリシックセラミックスに異種粒子を分散させた粒子分散複合セラミックスは、分散粒子がエネルギー散逸源として作用するため、機械的特性の改善を図ることができる。これまでマトリックスと分散粒子の熱膨張係数や弾性率の差及び分散粒子の粒径や分散量が機械的特性に及ぼす影響^{1)~11)}、また最近では、マトリックス粒子の粒内外にナノサイズの粒子を分散させることにより機械的特性が大幅に向上した、いわゆるナノ複合材について盛んに研究報告されている^{12),13)}。これまで報告されているこれら粒子分散複合セラミックスは、その多くがマトリックス粉末と分散粒子粉末の混合粉末成形体を焼結して作製されており、特にナノ複合材のように微細な粒子を分散するためには、出発原料の分散粒子に微細な粉末を用いることが必要である。これに対して、例えば分解反応などを利用して焼結過程に分散粒子を in-situ 生成分散することができれば、出発原料によらず微細な粒子が分散可能と考えられる。このような in-situ 複合材として、非晶質の Si-C-N 複合粉末から Si₃N₄ マトリックス粒内外にナノサイズの SiC を分散させた高強度高靱性 Si₃N₄-SiC ナノ複合セラミックス¹⁴⁾や、表面に C を蒸着した Si₃N₄ 粉末から焼結中に SiC を生成した Si₃N₄-SiC 複合セラミックス¹⁵⁾などが報告されているが、その報告数は少ない。本研究では、これまで著者らが検討してきた Si と高温窒素中で不安定な無機化合物の混合粉末の窒化反応の研究^{16),17)}をベースにして、Si, TiC, TiO₂ を出発原料とし、焼結過程に Si₃N₄ マトリックスと TiN 分散粒子を in-situ 生成、複合化して作製した Si₃N₄-TiN 複合セラミックスについて検討した。以下では得られた複合セラミックスについて、TiN 分散粒子の形態や機械的特性などについて報告する。

2. 実験方法

2.1 焼結体作製方法

本研究では Si と TiC, TiO₂ の混合粉末から、焼結過程に Si₃N₄ マトリックス粒子と TiN 分散粒子を生成複合化した Si₃N₄-TiN 複合セラミックスを作製するとともに、比較のために、Si と TiN の混合粉末から焼結過程に Si₃N₄ マトリックスを生成した、Si₃N₄-TiN 複合セラミックスと Si 粉末を窒化した Si₃N₄ セラミックスを作製した。以下では、Si と TiC, TiO₂ の混合粉末から作製した焼結体を“自己複合材”、Si と TiN の混合粉末から作製した焼結体を“反応焼結材”、Si 粉末から作製した焼結体を“モノリシック材”と記す。原料粉末の Si には山石金属製 Si 粉末を、TiC, TiN にはパイコウスキー製 TiC 粉末、TiN 粉末を、TiO₂ には石原産業製 TiO₂ 粉末 TT055N を用いた。所定の割合に混合した原料粉末に、焼結助剤として Al₂O₃, Y₂O₃ を Si に対してのおおの 5 mass% ずつ添加してエタノール及び Si₃N₄ 製ボールとともにポリエチレン製ポットにて 48 h 混合した。これを乾燥後、200 mesh 以下に整粒した。なお自己複合材では TiN の生成反応として下記の反応式 (1) 式を想定し、これに基づき TiC と TiO₂ の混合割合をモル比で TiC/TiO₂=2/1 とした。

ここで、(s) は固相を、(g) は気相を示す。

この混合粉末から室温中、金型プレス成形法で直径 60 mm、高さ約 10 mm の成形体を作製した。この成形体を Ar 中、500°C まで昇温して脱バインダーを行った後、0.88 MPa 窒素ガス中、1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C にて各 10h 保持、1350°C, 20h 保持の昇温プロファイルで加熱して窒化処理を行い窒化体を得た。この窒化体を更に 0.049 MPa 窒素ガス中、昇温速度約 10°C/min にて 1800°C まで昇温、1800°C にて

1h 保持の昇温プロファイルで加熱するとともに、1350°Cから 30 MPa にて加圧するホットプレス処理を行い焼結体を得た。

2.2 特性評価方法

2.2.1 粒度分布

原料粉末 TiN, TiC の粒度分布をレーザー回折法により測定した。用いた機器はマイクロトラック-SPA 粒度分布測定計（日機装製）である。測定時間 60 s で各試料につき 3 回測定を行って平均値を求めた。なお本装置の測定可能レンジは 0.17 μm から 42.21 μm である。

2.2.2 相対密度

焼結体より作製した破壊強度測定用試験片の寸法及び重量を測定してかさ密度を算出した。このかさ密度を理論密度で除して相対密度を算出した。理論密度は、比較材では原料粉末の Si と TiN の配合量から、自己複合材では原料粉末中の TiC, TiO₂ がすべて TiN に変化したとして算出した。

2.2.3 破壊強度

JIS 規格 R 1601 に準じて室温での 4 点曲げ試験により焼結体の破壊強度の測定を行った。測定は各 TiN 分散量に対して 3 個以上行い、平均値を求めた。試験片寸法は約 40 × 約 4 × 約 3 mm, 下部支点間距離は 30 mm, 上部支点間距離は 10 mm, クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min である。

2.2.4 破壊靱性

JIS 規格 R 1607 に準じて予き裂導入破壊試験法（SEPB法：single-edge-precracked beam 法）により室温での焼結体の破壊靱性値の測定を行った。測定は各 TiN 分散量に対して 3 個以上行い、平均値を求めた。試験片寸法は約 40 × 約 4 × 約 3 mm 及び約 20 × 約 4 × 約 3 mm, ビッカース圧子圧入荷重 98 N, 圧入時間 15 s である。

2.2.5 構成相解析

曲げ試験後の試験片を WC 製乳ばちを用いて粉碎し、粉末 X 線回折法により焼結体の構成相の同定を行った。測定条件は電圧 40 kV, 電流 100 mA, ステップ 0.2°, スキャンスピード 0.2°/min である。

2.2.6 微構造観察及び焼結体中の TiN 粒度分布測定

焼結体研磨面の SEM 像から直径法¹⁸⁾により TiN 分散粒子の粒径分布を、また研磨面を溶融 NaOH にてエッチング処理（350°C, 10~20 s）したエッチング面の SEM 像から柱状 Si₃N₄ 粒子の短軸径（以下、粒径と記す）及び長軸径と短軸径の比（以下、アスペクト比と記す）を求めた。用いた SEM は日立製 S-570 である。

3. 結果と考察

3.1 TiN 分散粒子の形態

図 1 に 20 vol% TiN を含有した自己複合材及び反応焼結材の粉末 X 線回折結果を示す。これらの試料は 3.3 節に示す破壊靱性値で最も高い値を示した焼結体である。図 1 (a) に示すように自己複合材は Si が窒化して生成した α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ 及び TiC と TiO₂ が窒化して生成した TiN より構成されている。TiN 量を変えた焼結体も同様の結晶相より構成されており、未反応の TiC, TiO₂ 及び C などは検出されなかった。図 1 (b) に示す反応焼結材も (a) 自己複合材と同様、 α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ 及び TiN より構成されていた。図 2 に自己複合材の研磨面の SEM-EDX 分析結果を示す。図 2 (a) にて矢印で示した粒子を点分析した結果を図 2 (b) に示す。Si のほかに Ti が検出されており、図 1 の粉末 X 線回折結果と併せると、この粒子が TiN と考えられる。

図 3, 図 4 に自己複合材及び反応焼結材の研磨面の SEM 像

Fig. 1. Result of X-ray diffractions of sintered body.

(a) self-composed Si₃N₄-TiN (20 vol% TiN),
(b) reaction bonded Si₃N₄-TiN (20 vol% TiN).

を示す。両図中白く見える粒子が TiN 粒子である。図 3 に示すように、自己複合材では 1~2 μm の微細な TiN 粒子が均一に分散している。また (c) に示す 36 vol% TiN では (a), (b) に比べて数個の TiN 粒子同士が合体している部分が多く見られる。反応焼結材では図 4 に示すように、1 μm 程度の微細な粒子に混じって 5 μm 程度の比較的大きな粒子も分散している。(c) に示すように 36 vol% TiN では自己複合材と同じように、数個の TiN 粒子同士が合体している部分も多く見られる。このような研磨面の SEM 像から自己複合材と反応焼結材中の TiN 粒子の粒径を定量的に比較した結果を以下に示す。図 5 には 20 vol% TiN での自己複合材及び反応焼結材中の TiN 粒子の粒径分布を示す。自己複合材中の TiN 粒子は 2 μm 以下であり主にサブミクロンの粒子から構成されている。これに対して、反応焼結材ではサブミクロンから 5 μm 程度までと自己複合材に比べて幅広い粒径分布を示している。図 6 には 36 vol% TiN での自己複合材及び反応焼結材中の TiN 粒子の粒径分布を示す。反応焼結材では 20 vol% TiN の場合と同様、サブミクロンから 5 μm 程度まで幅広い粒径分布を示している。これに対して、自己複合材では 2 μm 以上の粒子も見られ、図 5 の 20 vol% TiN の場合に比べて粒径分布がやや粗粒側へシフトしているが、反応焼結材と比べると依然細かい粒子から構成されている。このように自己複合材では反応焼結材に比べて微細な TiN 粒子が分散していることが分かる。

次に焼結体中に分散している TiN 粒子を原料粉末の粒径と比較した結果を示す。図 7 に原料の TiC 粉末と 20 vol% TiN の自己複合材中に分散している TiN 粒子の粒径分布を示す。自己複合材では原料の TiC 粉末のほかに TiO₂ 粉末も窒化して

Fig. 2. SEM micrograph and result of EDX analysis of polished surface of self-composed Si_3N_4 -TiN (20 vol% TiN).

(a) SEM micrograph, (b) result of EDX analysis of the particle pointed by the arrow in (a).

TiN を生成したと考えられるが、原料 TiO_2 粉末の平均粒径は 40 nm と微細であるため生成する TiN 粒子の粒径を支配すると考えられる TiC 粉末との比較を行った。原料 TiC 粉末の平均粒径は $1.73 \mu\text{m}$ であり、サブミクロンから約 $10 \mu\text{m}$ と広い粒径分布をしている。これに対して、自己複合材中に分散している TiN 粒子はサブミクロン以下の粒子が主であり、原料 TiC 粉末に見られるような $5 \mu\text{m}$ 以上の粗大な粒子は見られない。これは原料の TiC が焼結中に分解・窒化して TiN を生成したためと考えられる。図 8 に 20 vol% TiN の反応焼結材中に分散している TiN 粒子と原料 TiN 粉末の粒度分布を示す。原料の TiN 粉末の平均粒径は $0.99 \mu\text{m}$ で、サブミクロンから約 $5 \mu\text{m}$ の粒度分布を示している。反応焼結材中に分散している TiN 粒子は、そのピーク値及び最大粒径が原料 TiN 粉末とほぼ同じ値であり、原料の TiN 粉末とほぼ同じ粒径分布を示している。これは原料の TiN 粒子が焼結中に安定に存在し、その粒径をほぼ保ったまま焼結体中に分散したためと考えられる。このように反応焼結材では、焼結体中に分散している TiN 粒子の粒径が原料の TiN 粉末の粒径に依存しているのに対して、自己複合材では、原料の TiC 粉末に比べて微細な TiN 粒子が分散しており、本方法が原料粉末の粒径に依存せず、微細な粒子を分散するのに有効な方法であることが分かる。

3.2 Si_3N_4 マトリックス粒子の形態

図 9 に TiN が 20 vol% 分散した自己複合材と、反応焼結材及びモノリシック材の Si_3N_4 マトリックス粒子の粒径分布を示す。モノリシック材と反応焼結材は $0.4 \mu\text{m}$ でピーク値を示しているが、これより粒径が大きな側において反応焼結材の頻度はモノリシック材に比べて小さく、小さな側では大きいことから、反応焼結材の Si_3N_4 マトリックス粒子がモノリシック材に比べて微細になっていることが分かる。自己複合材では $0.3 \mu\text{m}$ でピーク値を示しており、反応焼結材に比べて Si_3N_4 マトリックス粒子が更に微細になっていることが分かる。図 10 に TiN が 20 vol% 分散した自己複合材と反応焼結材及びモノリシック材の Si_3N_4 マトリックス粒子のアスペクト比の分布を示す。いずれの焼結体も 2.0~2.9 でピーク値を示しているが、その頻度は自己複合材が最も大きく、以下反応焼結材、モノリシック材の順になっている。また、モノリシック材のアスペクト比は 7.0 未満であるのに対して、反応焼結材では 6.0 未満、自己複合材では 5.0 未満であり、自己複合材や反応焼結材ではモ

Fig. 3. SEM micrographs of polished surface of self-composed Si_3N_4 -TiN. (a) 10 vol% TiN, (b) 20 vol% TiN, (c) 36 vol% TiN.

Fig. 4. SEM micrographs of polished surface of reaction bonded Si₃N₄-TiN. (a) 10 vol% TiN, (b) 20 vol% TiN, (c) 36 vol% TiN.

Fig. 5. Particle-size distribution of TiN particles dispersed in self-composed Si₃N₄-TiN (20 vol% TiN) and reaction bonded Si₃N₄-TiN (20 vol% TiN).

Fig. 6. Particle-size distribution of TiN particles dispersed in self-composed Si₃N₄-TiN (36 vol% TiN) and reaction bonded Si₃N₄-TiN (36 vol% TiN).

Fig. 7. Particle-size distribution of TiC raw powder and TiN particles dispersed in self-composed Si₃N₄-TiN (36 vol% TiN).

Fig. 8. Particle-size distribution of TiN raw powder and TiN particles dispersed in reaction bonded Si₃N₄-TiN (36 vol% TiN).

Fig. 9. Particle-size distribution of Si_3N_4 particles of self-composed Si_3N_4 -TiN (20 vol% TiN), reaction bonded Si_3N_4 -TiN (20 vol% TiN) and monolithic Si_3N_4 .

Fig. 10. Aspect ratio of Si_3N_4 particles of self-composed Si_3N_4 -TiN (20 vol% TiN), reaction bonded Si_3N_4 -TiN (20 vol% TiN) and monolithic Si_3N_4 .

ノリシック材に比べて、アスペクト比の小さな Si_3N_4 マトリックス粒子の多いことが分かる。以上のように、TiN 粒子が分散した自己複合材や反応焼結材では、モノリシック材に比べて Si_3N_4 マトリックス粒子が微細化しているが、これは Si_3N_4 マトリックス中に SiC 粒子が分散した場合¹¹⁾と同様に、TiN 粒子が Si_3N_4 マトリックス粒子の粒成長を抑制したためと考えられる。また自己複合材と反応焼結材とを比べると、自己複合材の方が Si_3N_4 マトリックス粒子が微細化しているが、これは TiN 粒子の微細化により同じ体積割合では、その個数が増えて効果的に Si_3N_4 の粒成長を抑制したためと考えられる。

3.3 機械的特性

図11に自己複合材及び反応焼結材の相対密度と、焼結体中の TiN 量との関係を示す。焼結体中の TiN 量は、自己複合材の場合には混合粉末の TiC, TiO_2 がすべて TiN に変化したものとして、また反応焼結材の場合には混合粉末の TiN 量から算出した。いずれの焼結体も相対密度98%以上の値を示しており、緻密に焼結されている。図12に破壊靱性値と TiN 量との関係を示す。モノリシック材の破壊靱性値は $5.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、自己複合材、反応焼結材のいずれも TiN 量の増加に伴い破壊靱性値は向上し、20 vol% TiN にて自己複合材では $6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、反応焼結材では $5.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。更に TiN 量が増加するに伴い破壊靱性値は低下しているが、自己

Fig. 11. Relation between volume fraction of dispersed TiN particles and relative density of sintered body.

Fig. 12. Relation between volume fraction of dispersed TiN particles and fracture toughness.

Fig. 13. Relation between volume fraction of dispersed TiN particles and fracture strength.

複合材では反応焼結材やモノリシック材に比べて高い値を示している。図13に室温での破壊強度と TiN 量との関係を示す。モノリシック材の破壊強度は930 MPa であり、自己複合材は20 vol% TiN まではモノリシック材とほとんど変わらず、TiN 量が更に増加すると600 MPa まで低下した。一方、反応焼結材の破壊強度は10 vol% TiN まではモノリシック材と同程度であったが、TiN 量が20 vol% では350 MPa、36 vol% では250 MPa と自己複合材に比べて大幅に低下した。

本材のように Si₃N₄ をマトリックスとしたセラミックスでは、柱状に成長した Si₃N₄ 粒子がクラックの偏向やブリッジングを引き起し、Si₃N₄ 粒子の粒径やアスペクト比の増加に伴い破壊靱性値が向上することが報告されている^{20),21)}。しかし、図9、図10に示したように本材では、モノリシック材に比べて Si₃N₄ マトリックス粒子の粒径及びアスペクト比は小さくなっており、Si₃N₄ マトリックス粒子が破壊靱性値の向上に寄与したとは考えられない。Si₃N₄ マトリックス中に TiN 粒子が分散した本材では、Si₃N₄ と TiN の熱膨張係数差 (Si₃N₄ の熱膨張係数 = $3 \times 10^{-6}/K$, TiN の熱膨張係数 = $9.4 \times 10^{-6}/K$ ⁹⁾) に起因して残留応力が形成される。この残留応力は、TiN の熱膨張係数が Si₃N₄ に比べて大きいことから、TiN 粒子を球と仮定した場合、TiN 粒子内には一様な引張り応力、Si₃N₄ マトリックスでは分散粒子の半径方向に引張り応力、接線方向には圧縮応力となる¹⁹⁾。このような残留応力場をクラックが進展すると、クラック先端にマイクロクラックを形成するマイクロクラッキングや、クラックが分散粒子を迂回して進展するクラック偏向などが起こり、破壊靱性値が向上すると報告されている¹⁾。本材でも例えば図14に示すようなクラックの偏向が観察されており、このような機構で破壊靱性値が向上したと考えられる。図12に示したように破壊靱性値は20 vol% TiN で最大値を示しているが、これは20 vol%以下では TiN 量の増加に伴い、マイクロクラック発生数及びクラックの偏向数が多くなり、その分多くの破壊エネルギーを吸収して破壊靱性値は大きくなるが、20 vol% TiN 以上では、TiN 粒子間距離が短くなって、形成されたマイクロクラックがお互いに連結するようになり、またクラックの偏向の程度も小さくなるため、クラック進展に要するエネルギーが減少し破壊靱性値は低下したと考えられる。なお、粒子分散複合セラミックスでは分散粒子の粒径がある臨界値以上になると、試料作製時の冷却過程においてクラックを発生し、歪みエネルギーが解放されて破壊靱性の向上が見られなくなることが報告されている¹⁰⁾。この臨界値として Si₃N₄-TiN 系では10~25 μm が算出されているが、分散粒

Fig. 14. SEM micrograph of crack deflection of self-composed Si₃N₄-TiN (20 vol% TiN).

子の形状や粒径相などの影響から、実際には、本材と同じ焼結助剤を用いて1850°Cでホットプレスして作製された Si₃N₄-TiN 複合セラミックスにおいて4 μm 程度の TiN 粒子の回りにマイクロクラックが形成されていたと報告されている⁹⁾。本材では図3(c)、図4(c)に示した36 vol% TiN において数個の TiN 粒子同士が合体して3~5 μm 程度の大きさになった。これら合体の粒子が冷却時にマイクロクラックを形成し破壊靱性の向上に寄与しなかったことも考えられる。

図12、図13に示したように、破壊靱性値が最も高い値を示した20 vol% TiN において、自己複合材の破壊強度はモノリシック材とほとんど変わらず、反応焼結材ではモノリシック材より低い値を示している。線形破壊力学によれば、破壊強度は破壊靱性値に比例し、欠陥寸法の1/2乗に反比例する。つまり欠陥寸法が小さくなるか、破壊靱性値が大きくなることにより破壊強度は大きくなるはずである²²⁾。しかし、実際には欠陥の大きさが10~数100 μm 以下では上記の関係は成り立たず、線形破壊力学から予想される強度より低強度になることが知られている^{23),24)}。微小欠陥において線形破壊力学が成り立たない原因として、安定亀裂成長説²⁵⁾、マイクロクラック説²⁶⁾、平均応力説²⁷⁾、仮想亀裂説²⁸⁾などが提案されているがその原因はいまだ確定されていない。木下と久保²⁹⁾は微分干涉顕微鏡による微視破壊観察を通して、強度低下がクラック先端近傍に生成するマイクロクラックに起因することを示している。上記のように、自己複合材や反応焼結材では、外部荷重の負荷によりマイクロクラックが形成され破壊靱性値が向上したと考えられるが、このマイクロクラックが同時に欠陥寸法の増大をもたらす強度向上を阻害したと考えられる。このマイクロクラックは分散粒子とマトリックスの界面に沿って形成されるため、その大きさは分散粒子の大きさに比例する。図5に示したように自己複合材は反応焼結材に比べて分散している TiN 粒子が微細であるため、同じ TiN 量であっても形成される欠陥寸法が小さくなり、結果として反応焼結材に比べて強度低下が小さくなったと考えられる。また自己複合材及び反応焼結材のいずれもモノリシック材に比べて強度低下を示した36 vol%では、上記のような合体した TiN 粒子が冷却過程に、又は外部荷重負荷時に大きなマイクロクラックを形成し大幅な強度低下をもたらしたと考えられる。

4. 結 言

Si と TiC, TiO₂ の混合粉末成形体から焼結過程に Si₃N₄ マトリックスと TiN 分散粒子を生成・複合化した Si₃N₄-TiN 系複合セラミックス (自己複合材) と、比較のために Si と TiN の混合粉末成形体から作製した Si₃N₄-TiN 系複合セラミックス (反応焼結材) について、TiN 分散粒子の形態把握と破壊強度、破壊靱性など機械的特性測定を行い、以下の結果を得た。

(1) 自己複合材中に分散している TiN 分散粒子は、原料 TiC 粉末及び反応焼結材中に分散している TiN 分散粒子に比べて微細になっており、TiN 粒子を焼結中に生成・分散する本方法は、原料粉末に依存せずに微細な粒子を分散するのに有効である。

(2) Si₃N₄ 材の破壊靱性値は5.0 MPa $\cdot$ m^{1/2}であり、TiN 分散により破壊靱性値は向上し、20 vol% TiN にて自己複合 Si₃N₄-TiN 材では6.3 MPa $\cdot$ m^{1/2}、反応焼結 Si₃N₄-TiN 材では5.9 MPa $\cdot$ m^{1/2}の値を示した。この破壊靱性値の向上は Si₃N₄ と TiN の熱膨張係数差によるものと考えられる。

(3) Si₃N₄ 材の破壊強度は930 MPaであり、自己複合

Si₃N₄-TiN 材では20 vol%TiN まで強度低下は見られなかった。これに対して、反応焼結 Si₃N₄-TiN 材では20 vol%TiN にて350 MPa と Si₃N₄ 材の40%程度まで低下した。これは自己複合 Si₃N₄-TiN 材と反応焼結 Si₃N₄-TiN 材で TiN 粒子の分散形態が異なるためと考えられる。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、フエインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。

文 献

- 1) 宮田 昇, 材料, **43**, 1634-40 (1994).
- 2) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 445-50 (1973).
- 3) C. Greskovich and J. A. Palm, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 597-99 (1980).
- 4) S. T. Buljan, J. G. Baldoni and M. L. Huckabee, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 347-52 (1987).
- 5) T. I. Mah, M. G. Mendiratta and H. A. Lipsitt, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 1229-31 (1981).
- 6) Y. Akimune, *Seramikkusu Ronbunshi*, **98**, 424-28 (1990).
- 7) Y. Akimune, T. Ogasawara and N. Hiroaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 463-67 (1992).
- 8) G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita and K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 536-40 (1992).
- 9) T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Hirao and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 617-20 (1992).
- 10) 安岡正喜, M. E. Brito, 平尾喜代司, 神崎修三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 889-94 (1993).
- 11) 佐藤繁美, 秋 岐徹, 金 鐘勳, 小林康良, 安藤 柱, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 676-79 (1995).
- 12) K. Niihara, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 974-82 (1991).
- 13) Y. Ukyo, T. Kandori and S. Wada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1430-31 (1993).
- 14) 新原皓一, 平野 剛, 中平 敦, 菅沼克昭, 伊崎寛正, 川上殷正, 粉体および粉末冶金, **36**, 243-46 (1989).
- 15) 柳井知宏, 濱崎豊弘, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1017-21 (1995).
- 16) 安富義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangas, セラミックス論文誌, **99**, 692-98 (1991).
- 17) 宮田素之, 安富義幸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 936-39 (1994).
- 18) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスのキャラクターリゼーション技術”, 窯業協会 (1987) p. 7.
- 19) 香川 豊, 八田博志, “セラミックス複合材料”, アグネ承風社 (1990) p. 200.
- 20) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友 護, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 826-29 (1992).
- 21) 木下俊哉, 材料, **44**, 1053-59 (1995).
- 22) 木下俊哉, 日本金属学会誌, **59**, 862-68 (1995).
- 23) 高橋一郎, 宇佐見三郎, 中門公明, 宮田 寛, 志田 茂, 窯協, **93**, 186-94 (1985).
- 24) 木本 寛, 宇佐見三郎, 宮田 寛, 日本機械学会論文集, **51A**, 2482-88 (1985).
- 25) 可児 智, 小林英男, 黄 秀喆, 日本機械学会講演論文集, **890-59**, 159 (1985).
- 26) 金 富安, 関 忠裕, 安藤 柱, 日本機械学会論文集, **57A**, 288 (1991).
- 27) S. Usami, H. Kimoto, I. Takahashi and S. Shida, *Eng. Fract. Mech.*, **23**, 745 (1986).
- 28) 北住順一, 谷口佳文, 星出敏彦, 山田敏郎, 材料, **38**, 1254-60 (1989).
- 29) 木下俊哉, 久保 紘, 日本金属学会誌, **57**, 1258-67 (1993).