Si₃N₄系セラミックスの微構造と破壊挙動湊 一郎^{☆1}, Giuseppe Pezzotti^{☆2}, 新原 皓一^{☆2}^{☆1} ダイヤモンド電機(株), 〒532 大阪市淀川区塚本1-15-27.^{☆2} 大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1.Microstructure and Fracture Behaviors for Si₃N₄-based CeramicsIchiro Minato^{☆1}, Giuseppe Pezzotti^{☆2} and Koichi Niihara^{☆2}^{☆1} Diamond Electric Mfg. Co. Ltd., 1-15-27 Tsukamoto Yodogawa-ku, Osaka 532.^{☆2} ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received August 26, 1992

Relationship between microstructure and fracture behavior of monolithic Si₃N₄ and Si₃N₄/25vol%SiC nanocomposites was investigated. For the Si₃N₄/25vol%SiC nanocomposites, the fracture strength was increased by the nano-size SiC dispersion which allowed to control the growth of fine and uniformly elongated Si₃N₄ grains. Fracture toughness was also improved because of bridging and pull-out of elongated Si₃N₄ grains. The variation of the fracture toughness value with the indentation load, i.e. crack length, was measured by indentation fracture (IF) method, and this result was compared with that of chevron notched beam (CNB) method. In this experiment, the fracture toughness by IF method exhibited a rising with increasing the crack length. This was interpreted as due to the rising R-curve behavior also observed by the CNB method. Therefore, it is proposed that R-curve behavior can be also estimated by IF method. However, the saturated K_R value observed by IF method was within $\pm 15\%$ of measured by CNB method.

1 緒言

窒化ケイ素は室温での高い破壊靱性、破壊強度と共に、高温での耐熱性にも優れている。このため高温構造材料として幅広く研究が行なわれている。しかし高温になると、助剤や不純物に起因した粒界ガラス相の軟化により、それらの特性が低下することもよく知られている。その性質を改善するために、助剤無添加による粒界の高純度化や粒界相の結晶化¹⁾による耐熱性の改善が行われてきた。

また近年では、繊維及び粒子分散などによる強化が研究されている。粒子分散強化の一つに、粒界及び粒内にナノレベルの微細な粒子を分散させるナノ複合化^{2,4)}があげられ、Si₃N₄/SiC系などで高温においても強度の劣化が少ないという報告がされている^{3,4)}。しかし、ナノ複合

化の破壊靱性への影響は十分に解明されているとは言えない。そこで本研究では、Si₃N₄/25vol%SiCナノ複合材料の高靱化を目的とし、異なる微細構造を有するSi₃N₄とSi₃N₄/25vol%SiCナノ複合材料を作製し、それらの微細構造と機械的特性(特に破壊靱性)との関係について調べた。またR-曲線挙動を、靱性測定の中でも比較的簡単なIF法から求め解析できることが示されたので、代表的な評価法であるCNB法と比較して評価した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

原料として、Si₃N₄は宇部興産社製のE-10を、Si₃N₄/25vol%SiCナノ複合体は三菱瓦斯化学社製Si-C-N複合微粉末を用い、助剤として6 wt%のY₂O₃と2 wt%のAl₂O₃を

添加しエタノール中で湿式ボールミル混合し、乾燥後乾式ボールミルを行い、得られた粉末を窒素雰囲気下、1750°～1850°C、30MPaの圧力下で1～4時間ホットプレス焼結を行った。得られた焼結体をダイヤモンドカッターで切断後、ダイヤモンドスラリー（9, 3, 1/2μm）を用いて鏡面研磨し試験片とした。

2.2 評価方法

焼結体の破壊強度はJIS-R1601に準じた3点曲げ試験法（試料寸法：3×4×36mm、スパン：30mm、CHS：0.5mm/min）で室温で測定した。

破壊靱性はIF法及びCNB法から求めた。IF法（荷重：9.8～490N、保持時間：15sec）ではビッカース圧子を圧入することにより生じた圧痕の圧痕径とクラックの長さから新原の式を用い算出した。また荷重を変えることによりクラック長さに対する破壊靱性値の変化を測定した。クラック長さは、メディアンクラックの場合は圧痕の中心からクラック先端までを、バルムクビストクラックの場合は圧痕の先端からクラック先端までとした。CNB法では、頂角90°のノッチを導入した試験片を3点曲げ試験（試料寸法：3×4×36mm、スパン：32mm、CHS：5μm/min）で安定破壊させ、BluhmとSliceのモデ

ル^{5,6)}を用いてコンプライアンス解析し K_R を求めた。このときクラック長さの観察、またはAE測定を行っていないため、クラック発生点と進展開始点を決定するのは非常に困難である。そこで本実験では荷重をかけたときからクラックが進展していると仮定した。

微細構造と焼結体研磨面に圧入しビッカース圧痕により発生したクラックの伝播はSEMにより観察した。

3 結果と考察

3.1 微細構造と破壊強度

Fig.1に焼結体の研磨面をHFでエッチング後にSEM観察した微細構造を示す。ここで、(a)は1750°C、1時間、(b)は1850°C、4時間の条件で得られたSi₃N₄、また(c)は1800°C、4時間、(d)は1850°C、4時間の条件で得られたSi₃N₄/25vol%SiCナノ複合体である。Fig.1(a)と(b)からSi₃N₄は1850°C、4時間の条件で焼成することにより、柱状の粒子が大きく成長することが観察された。その結果、破壊靱性が向上しFig.2に示すように強度のバラツキが小さくなったと思われる。一方Si₃N₄/25vol%SiCナノ複合材料の場合は、Fig.1(c)に示すように微細なSiC粒子を分散させることにより、均一で微細な組織が得られた。強度はFig.2(c)に示すように向上した。また、微細なSiC粒

Fig.1 Scanning electron micrographs of polished surfaces after etching by HF solution : monolithic Si₃N₄ [(a):1750°C,1h, (b):1850°C,4h] and Si₃N₄/25vol%SiC nanocomposites [(c):1800°C,4h, (d):1850°C,4h] .

Fig.2 Fracture Strength of monolithic Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/25\text{vol}\%\text{SiC}$ nanocomposites.

子を分散させたナノ複合系でも, Fig.1(d)に示すように 1850°C , 4時間で焼成することにより, 柱状組織が得られた。しかし, この柱状粒子は Si_3N_4 単相に比べアスペクト比が小さく, 大きさは均一で小さいものであった。

3.2 微細構造とR-曲線挙動

Fig.3の(a)に, 1750°C , 1時間で焼成した Si_3N_4 (Fig.1(a)) のIF法とCNB法で求めたクラック長さに対する破壊靱性値の変化を示す。IF法, CNB法ともにクラックが長くなるにつれ靱性は上昇し, ほぼ同じ K_{R} 値で飽和した。これら2つの方法は, クラックの進展速度に代表されるような破壊の条件が違うため, クラック長さの物理的な意味は厳密には異なるが, いずれも同様の挙動を示した。したがって, IF法によるクラック長さに対する靱性の変化は, 焼結体のR-曲線挙動を示していると判断することができる。

Fig.3の(b)に, 1850°C , 4時間で焼成した Si_3N_4 (Fig.1(b), Fig.5(A)) のクラック長さに対する K_{R} の変化を示す。いずれの測定でもクラックが長くなると K_{R} は上昇しているが, K_{R} 値が飽和し最大となった値は, IF法の方がCNB法よりも約15%低い値を示している。これは, IF法の残留応力の影響や, クラックの伝播速度等の評価が不十分であったためと思われる。

Fig.5は圧子を圧入することにより生じたクラックの伝播の様子を示しており, この中でFig.5(A)はFig.3(b)に対応しており, 大きな柱状の粒子を有する Si_3N_4 に対する結果である。この写真から, 柱状の粒子によるブリッジングやプルアウトが観察され, これらの影響により顕著にR-曲線挙動を示したものとと思われる。

Fig.4は $\text{Si}_3\text{N}_4/25\text{vol}\%\text{SiC}$ ナノ複合体のクラック長さに対する K_{R} の変化を示している。 1800°C , 4時間 (Fig.1(c), Fig.5(B)) で焼成した場合, CNB法ではクラックが進展

Fig.3 Variation of fracture toughness with the crack length for monolithic Si_3N_4 .

Fig.4 Variation of fracture toughness with the crack length for $\text{Si}_3\text{N}_4/25\text{vol}\%\text{SiC}$ nanocomposites.

Fig.5 Scanning electron micrographs of indentation crack profiles after etching by HF solution : monolithic Si₃N₄ [(A):1850°C,4h] and Si₃N₄/25vol%SiC nanocomposites [(B):1800°C,4h, (C):1850°C,4h] .

しても, K_R に変化は見られなかった。しかしIF法では, クラックが進展すると共に K_R は一旦上昇し, クラック長さが約250 μ m以上で下降した。Fig.5(B)から明らかなように, ナノ複合材料でもクラックの偏向は見られる。しかし粒子が微細なためウエイクゾーンが小さくなり, その結果, 大きな K_R 効果が生じなかったと考えられる。なお, IF法とCNB法による K_R の挙動の差については, ナノ複合化による効果なのか, あるいは評価方法によるものなのか現在検討中である。

Si₃N₄/25vol%SiCナノ複合体を1850°C, 4時間で焼成した場合, IF法ではクラックが長くなると共に K_R は上昇した。これは, Fig.5(C)に示すように柱状の粒子によるブリッジングやブルアウトの影響によりR-曲線挙動を示したものと思われる。つまり, ナノ複合体の高靱化は, Si₃N₄と同様に柱状のマトリックス粒子に依存したクラックウエイクでのシールディング機構によるものと思われる。CNB法での評価は行っていないが, 同様の挙動を示すと思われる。

以上述べた様に, 簡便なIF法を用いて靱性の荷重依存性, すなわちクラック長さ依存性を求めることにより, セラミックス材料のR-曲線挙動を簡便に評価することが可能であることがわかった。またIF法によるR-曲線挙動の解析は, クラックの短い領域(例, Fig.4)から評価することが可能であり, この方法を採用すれば, より微細構造レベルでの高靱化機構を解析できると考えられる。

4 まとめ

1. 微細なSiC粒子をSi₃N₄に分散させナノ複合化することにより, 組織が微細化, 均一化し強度は増加した。
2. 微細なSiC粒子を分散させたナノ複合化材料でもSi₃N₄粒子を柱状に成長させることが可能であり, 破壊靱性は向上した。
3. IF法を用いて荷重を変えて測定することにより, クラック長さに対する K_R の変化, すなわちR-曲線挙動を観察することが可能であることを確認した。ただし高い靱性を持つものでは, CNB法と最大で15%の差が生じた。この原因を明らかにするためには, (a) IF法とCNB法でクラックの幾何学的形状の差異, (b) 残留応力の破壊靱性に及ぼす影響, (c) クラックの伝播速度の評価等をより詳しく考慮する必要があると思われる。

文献

- 1) J.E.Weston, P.L.Pratt and B.C.H.Steel : J. Mater. Sci., 13(1978) 2137-2156.
- 2) 新原皓一: 粉体および粉末冶金, 37(1990) 348-351.
- 3) 新原皓一: 日本セラミックス協会学術論文誌, 99(1991) 974-982.
- 4) 新原皓一, 伊崎寛正: 窒化珪素セラミックス2, 内田老鶴圃, pp.169-179, 1991.
- 5) D.Munz, R.T.Bubsey and J.L.Shannon, Jr.: J.Am.Ceram.Soc., 63(1980)300-305.
- 6) 若井史博, 坂口修司, 松野外男, : 窯業協会誌, 93(1985) 479-480.