SiC ウィスカー/Si₃N₄ 複合セラミックスの機械的性質の原料 Si₃N₄ 結晶型依存性

趙 源丞, 林 宏爾

東京大学生産技術研究所第4部, 〒106 港区六本木7-22-1.

Dependence of Mechanical Properties of SiC Whisker/Si₃N₄ Composite Ceramics on Crystal Type of Si₃N₄ Powders

Won Seung Cho and Koji Hayashi

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received August 23, 1993

The dependence of the mechanical properties of SiC whisker(SiC(w))/Si₃N₄ composite ceramics on the crystal type(α or β) of Si₃N₄ starting powders were investigated for two kinds of composite ceramics(W_R and W_L) in which the longer axes of SiC(w) were random and uni-directionally oriented to the specimen axis, respectively. The results obtained were as follows; (1) The shape of β -Si₃N₄ grains in W_R and W_L composite ceramics were nearly the same as those of monolith; acicular grains for α -type powder and almost equiaxed grains for β -type powder. (2) Both the flexural strength(FS) and K_{IC} of the W_R and W_L composite ceramics from α -type powder were higher than those from β -type powder. The ratios of both FS and K_{IC} of composite ceramics from α -type powder to those from β -type powder were lower than those of FS and K_{IC} of the monolith, which was ascribed to higher load transfer effect of SiC(w) than crack deflection effect by Si₃N₄ grains. (3) The increases in FS and K_{IC} of composite ceramics by the uni-directional orientation of SiC(w) were higher in the composite from α -type powder than those in the composite from β -type powder. This was attributed to the preferential orientation of acicular β -Si₃N₄ grains in the composite from α -type powder which was promoted by the uni-directional orientation of SiC(w).

I 結 言

窒化ケイ素(Si₃N₄)セラミックスは、強度、耐摩耗性、耐酸化性などに優れるが、靱性(K_{IC})が低い。強靱化の一方法としてSiCウィスカー(以下、SiC(w)と略記)の添加が行われている^{1)~3)}。これらのSi₃N₄セラミックス(以下、モノリスと呼称)とSiC(w)/Si₃N₄複合セラミックス(以下、複合セラミックスと呼称)のSi₃N₄原料粉としては、一般

に結晶型が α 型のものが用いられているが、この他 β 型のものがある。モノリスについては β 型粉を用いた場合は α 型粉を用いた場合よりも強度と靱性のいずれも一般に劣ること、その原因は、焼結体中のSi₃N₄粒形が後者では焼結中の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態に起因して針状粒(ウィスカー状)となるのに対し、前者ではほぼ等軸粒となることにあることは良く知られている⁴⁾。しかし、複合セラミックス

については、Si₃N₄原料の結晶型の相違による強度・靱性の差については報告が見当たらないようであるので、本研究ではこの点を検討した。ここで、複合セラミックスとしては、SiC(w)の長軸が曲げ強さ試片張力面にほぼ平行であり張力面内では(試片長手方向に対しては)無秩序配向のもの⁵⁾と、試片長軸に対してほぼ一方向配向のもの⁵⁾の2種を用いた。

II 試料調製および実験方法

α 型および β 型のSi₃N₄粉としては、いずれも電気化学工業(株)製のものを用いた。これらの平均粒度はいずれも0.60 μ m、0量はそれぞれ1.3、1.4mass%でほぼ等しいものである。そして、焼結助剤としてAl₂O₃粉(0.39 μ m)とY₂O₃粉(0.25 μ m)を、SiC(w)として東海カーボン(株)のTWS-400型(β 型; ϕ 1.0-1.4 $\times$ L20-30 μ m)を用いた。これらを、(1) α -Si₃N₄-8mol%Y₂O₃(8Y)-6mol%Al₂O₃(6A)、(2) (α -Si₃N₄-8Y-6A)-20vol%SiC(w)、(3) β -Si₃N₄-8Y-6A、(4) (β -Si₃N₄-8Y-6A)-20vol%SiC(w)の組成に配合し、湿式ボールミル(259.2ks)した。SiC(w)添加の(2)と(4)の混合粉の一部について、2073K $\times$ 7.2ks、15MPaの下でホットプレスし、Fig. 1の(a)に示すように試片を切出し、SiC(w)の長軸がホットプレス面(試片張力面)にほぼ平行でホットプレス面内では無秩序配向の試料を得た。(2)と(4)の混合粉から作った、これらの試料をそれぞれ α -W_R、 β -W_R試料と呼称する。そして、同じく(2)と(4)の混合粉の一部に流動パラフィンを添加し、押出し成形法⁶⁾によりSiC(w)長軸の一方向配向処理を行った。その後、脱脂、常圧焼結(1873K $\times$ 1.8ks)、ホットプレス(2073K $\times$ 7.2ks、15MPa)を行い、焼結体を得た。そして、試片をFig. 1(b)に示すようにホットプレス面が試片張力面となり、押出し方向(SiC(w)の長軸方向)が試片長手方向となるように切り

Fig. 1 Schematic illustration of two kinds of specimens(W_R, W_L) which were cut out from (a) hot-pressed compact of mixed powders, and (b) hot-pressed compact of extruded powders. The longer axes of SiC(w) in W_R and W_L specimens are random and uni-directionally oriented to specimen axis, respectively.

出した。これらの試料をそれぞれ α -W_L、 β -W_L試料と呼称する。参照用のSiC(w)無添加の(1)と(3)の配合粉についてもW_L試料の場合と同様に押出し成形し、同条件でホットプレスし、ホットプレス面が試片張力面となるように試片を切り出した。これらをそれぞれ α 、 β 試料と呼称する。

各試料について、相対密度(D_s; アルキメデス法)、曲げ強さ(FS; スパン長30mmの3点曲げ、試片寸法は3 $\times$ 4 $\times$ 40 mm³、測定数は5本)、破壊靱性 {K_{IC}; Controlled surface fraw法⁷⁾ [K_{IC}=1.03 $\cdot$ FS(π b)^{1/2}/ Φ , ここで、bはノープ圧痕下き裂の深さ、 Φ はbと表面き裂長の関数で1~1.57の範囲の値をとる。測定数は4本]、但し、圧痕き裂の導入に伴って生じる残留応力を焼鈍または表面の研削・研磨により取り除くことが必要とされている⁷⁾が、残留応力は一般に信じられている張力⁷⁾ではなくて圧縮力と考えられること、前者の方法によるとき裂先端が鈍化する可能性があること、後者の方法によっても、研削・研磨液によってやはりき裂先端が腐食・鈍化する可能性があり、また研削によって導入された残留圧縮応力がその後の研磨によって十分除去されない恐れがあることなどから、ここでは、便宜的に、圧痕導入したままの試片を用いた。なお、これらの問題については今後詳細に検討する予定。}、ビッカース硬さ(荷重:98N、負荷時間:30s)などの測定、光顕またはSEMによるSi₃N₄の形状、SiC(w)の配向性、き裂の屈曲、破壊の起源などの観察、X線回折による粒界相の同定などを行った。そして、粒界相をHF+HNO₃混液によって溶出した後アルコール中で超音波処理し、Si₃N₄粒またはSi₃N₄粒とSiC(w)を分離し、それらのアスペクト比などを求めた。

III 実験結果

Fig. 2に、4種の複合セラミックスについて研磨した張力面の光顕組織を示すが、SiC(w)の配向状態はほぼ期待通りであることが分かる(Fig. 1を参照)。Fig. 3には、全試料の研磨面のSEM組織を示す。複合セラミックスのSi₃N₄粒の形状は、モノリスと同様、 α 型粉を用いた場合の針状(その結晶型は、X線回折により総て β 型であることを確認)に対し、 β 型粉を用いた場合は主として等軸粒状であった。そして、Si₃N₄またはSi₃N₄+SiC(w)の平均アスペクト比は α 型粉試料すなわち α 、 α -W_R、 α -W_L試料の約3.4、3.9、3.9に対し、 β 型粉試料すなわち β 、 β -W_R、 β -W_L試料では約1.8、2.3、2.3となり α 型粉試料の方が当然大となった。

Fig. 4に各試料の諸性質を示す。いずれの試料について

Fig.2 Optical micrographs of polished surfaces of hot-pressed plain for four kinds of composite ceramics, showing that the orientation of the longer axes of SiC (w) in W_R and W_L specimen is as expected (refer to Fig.1). ($\times 600 \times 0.8$)

もDsは約99%以上であり十分緻密であった。FSは、モノリスでは、 α 試料の約1110MPaに対し、 β 試料では約860MPaであり、良く知られているように、 α 試料の方が β 試料に比べて大となった(α/β 比は1.29)。そして、複合セラミックスについても、 $\alpha-W_R$ 試料の約860MPaに対し、 $\beta-W_R$ 試料では約760MPaであり(α/β 比は1.13)、また $\alpha-W_L$ 試料の約1070MPaに対し、 $\beta-W_L$ 試料では約930MPaであり

Fig.4 Effect of crystal type(α , β) of Si_3N_4 powders on properties of Si_3N_4 monolithic and composite ceramics with random(W_R specimen) or uni-directionally(W_L specimen) oriented SiC(w).

(α/β 比は1.15)、いずれも α 型粉試料の方がやはり大となったが、 W_R と W_L 試料のいずれについても α/β 比は、モノリスに比べ、小さかった。そして、モノリスにSiC(w)

Fig.3 SEM micrographs of $\beta-Si_3N_4$ or $\beta-Si_3N_4+SiC(w)$ grains on polished surfaces of hot-pressed plane of monolith and SiC(w)/ Si_3N_4 composite ceramics. ($\times 4,250 \times 0.8$)

を添加することによるFSの変化率は、 W_R 試料については α 型粉の場合の0.77に対し、 β 型粉の場合は0.88であり、 W_L 試料については α 型粉の場合の0.96に対し、 β 型粉の場合は1.08であった。すなわち、後者の場合はFSはSiC(w)添加によって他の場合と異なり逆に上昇した。

一方、 K_{IC} は、モノリスでは、 α 試料の約4.8MPa^{1/2}に対し、 β 試料では約3.4MPa^{1/2}であり(α/β 比は1.41)、一般に認められている通り、 α 試料の方が β 試料に比べて大であった。複合セラミックスでは、 $\alpha-W_R$ 試料の約5.8MPa^{1/2}に対し、 $\beta-W_L$ 試料では約5.6MPa^{1/2}であり(α/β 比は1.04)、また $\alpha-W_L$ 試料の約6.8MPa^{1/2}に対し、 $\beta-W_L$ 試料では約6.2MPa^{1/2}となり(α/β 比は1.10)、 K_{IC} についても α 型粉試料の方が β 型粉試料よりも大となった。そして、複合セラミックスの K_{IC} の原料Si₃N₄結晶型依存性は、 W_R と W_L 試料のいずれについても、FSの場合と同様、モノリスに比べて小さかった。SiC(w)添加による K_{IC} の変化率(上昇率)は、 $\alpha-W_R$ 、 $\alpha-W_L$ 試料での約1.21、1.42に対し、 $\beta-W_R$ 試料、 $\beta-W_L$ 試料では約1.65、1.82であり、いずれの場合も α 型粉試料に比べ、 β 型粉試料の方が大きかった。そして、SiC(w)の一方配向による K_{IC} の上昇率は、 α 型粉および β 型粉の場合、それぞれ約1.17と1.11であり、 α 型粉試料は β 型粉試料に比べやや大であった。

なお、Hvも原料Si₃N₄結晶型依存性を示し、一般に α 型粉試料に比べ β 型粉試料の方が小さく、また α 、 β 型粉のいずれの場合でもSiC(w)添加により、約100~200Hv程高くなった。

IV 考 察

FSは K_{IC} に依存する量であるので、はじめに、 K_{IC} の結果について考察する。SiC(w)量が一定の複合セラミックスの K_{IC} に及ぼす組織的因子としては、(1)相対密度、(2) β -Si₃N₄の体積分率、(3) β -Si₃N₄の形状と寸法(アスペクト比)、(4)粒界相の種類、(5)SiC(w)の性状、(6)SiC(w)/粒界相、SiC(w)/Si₃N₄界面強度、(7)SiC(w)または β -Si₃N₄の配向異方性などが考えられるが、これらの中、(1)、(2)、(4)、(5)のいずれの因子も、密度測定、組織観察、またはX線回折によると、原料Si₃N₄結晶型依存性は認められず、また、(6)もやはり結晶型依存性はないと考えられるので、主として因子(3)と(7)が大きく影響したと考えられる。すなわち、既報⁵⁾の結果によると、SiC(w)または β -Si₃N₄針状粒が一方配向していないモノリスや W_R 試料では、一般に、き裂の屈曲が起こりやすいもの程、き裂先端の応力集中の度合いが緩和されることによって K_{IC} は大となると考えられ、SiC(w)または β -Si₃N₄針状粒が一

Fig. 5 Cumulative frequency curve of deflection angle of indentation crack to transverse direction of specimen axis for six kinds of specimens.

方向配向している W_L 試料では、一般にき裂の屈曲効果よりもSiC(w)の荷重伝達効果が大きく作用すると考えられる。実際、Hv圧痕隅のき裂の屈曲の大小は、Fig. 5に示すように、モノリスと W_R 試料については、 $\beta < \alpha < \beta-W_R < \alpha-W_R$ となり、屈曲の大小と K_{IC} の大小とは良く対応している。一方、 $\alpha-W_L$ 試料および $\beta-W_L$ 試料については、き裂の屈曲は他の試料に比べて最も起こりにくくなっているが、 K_{IC} は最も大となっており、これらは上記の既報⁵⁾の結果に対応している。しかし、厳密には、いずれの試料の K_{IC} に対してもこれらのき裂の屈曲効果と荷重伝達効果とが共に作用していると考えられる。すなわち、複合セラミックスの K_{IC} の原料Si₃N₄結晶型依存性が、 W_R と W_L 試料のいずれについてもモノリスに比べて小さかったことは、SiC(w)添加による K_{IC} の上昇率が α 試料に比べて β 試料の方で大となったことにあるが、これは、 W_R と W_L のいずれの複合セラミックスについてもSiC(w)の荷重伝達効果が大きいためにマトリックスのSi₃N₄粒の形状または性質に余り依存しなかったことを示す。また、このために複合セラミックスの K_{IC} の α/β 比は、モノリスの値に比べて小さくなったと言える。

一方、複合セラミックスの K_{IC} の、SiC(w)の一方配向による上昇率は、 β 型粉に比べ α 型粉の場合の方がやや大であった(1.11と1.17)が、これは、Fig. 6にホットプレス方向に垂直な面での相対X線強度比 $\{I_{(200)}/[I_{(200)} + I_{(101)}]\}^{5) \cdot 8)}$ を示すように、 α 型粉を用いた場合SiC(w)

Fig. 6 X-ray intensity ratio of $I_{(200)}/(I_{(200)}+I_{(101)})$ of β - Si_3N_4 grains on hot-pressed plane for six kinds of specimens.

一方向配向に誘起されて、 β - Si_3N_4 針状粒の長軸がSiC(w)の配向方向に配向する^{5), 9)}ためと考えられた。

次に、FSの結果について考える。FSは破壊の起源の寸法と K_{IC} に依存する $\{FS=\Phi^{-1} \cdot K_{IC}/a^{1/2}$ (Φ は破壊の起源となった組織的欠陥の形状因子, a は同欠陥の長軸寸法の $1/2$)⁹⁾、厳密には欠陥の位置にも依存。}ので、破壊の起源を調べた結果、モノリスでは、 α 、 β 試料にかかわらず、微細ポア凝集領域、またはポアを含む Si_3N_4 凝集体であり、平均 $2a$ は α 、 β 試料でそれぞれ約 $15\mu\text{m}$ 、約 $18\mu\text{m}$ であり、 β 試料の方が大であった。一方、複合セラミックスでは破壊の起源はSiC(w)の凝集体であり、平均 $2a$ は、 α -WR、 β -WR試料でそれぞれ約 $44\mu\text{m}$ 、 $38\mu\text{m}$ 、 α -WL、 β -WL試料でそれぞれ約 $14\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ であって、いずれも β 型粉試料の方が逆に小さかった。すなわち、 $2a$ のFS低減効果は、モノリスでは α 試料の方が小さく、複合セラミックスでは逆に β 型粉試料の方が小さかった。そこで、いずれの α 型粉試料も β 型粉試料に比べるとFSが大となったのは、 $2a$ の効果よりも K_{IC} の上昇効果の方が大であったことによると考えられた。そして、複合セラミックスのFSの α/β 比がモノリスに比べ小さくなったのは、モノリスでは、 α 試料では β 試料に比べ、 K_{IC} の影響と $2a$ の影響のいずれもFSが大となる方向に作用したのに対し、複合セラミックスでは K_{IC} が α 型粉試料と β 型粉試料との間でモノリスほど差がなく、かつ、 $2a$ の影響が β 型粉試料の方が逆に小さかったことによるものと考えられた。そして、 β 型粉の場合SiC(w)添加によってFSが他試料と異なり上昇したのは K_{IC} が大となると共に $2a$ が小となったことによる。

その他、SiC(w)添加の有無に関わらず、Hvが原料 Si_3N_4 結晶型依存性を示したのは、Fig. 6から明らかなように、 α 型粉試料においては β - Si_3N_4 針状粒の長軸(C軸)がホットプレス方向に対してより垂直に配向する傾向があるこ

とと、 β - Si_3N_4 粒のC軸に平行な面のHvが、C軸に垂直な面のそれより高い¹⁰⁾ことを考えると理解できた。

V まとめ

SiC(w)/ Si_3N_4 複合セラミックスの主として機械的性質に及ぼす原料 Si_3N_4 結晶型(α 、 β 型)の影響を、ホットプレス面内でSiC(w)の長軸が無秩序配向のWR試料と一方向配向のWL試料について調べ、以下の諸結果を得た。

- (1) WRおよびWL試料における β - Si_3N_4 の形状は、いずれもSiC(w)無添加試料(モノリス)と同じく、 α 型粉の場合は針状、 β 型粉の場合はほぼ等軸粒であった。
- (2) WRとWL試料のいずれの複合セラミックスについても曲げ強さ(FS)と K_{IC} は、いずれもモノリスの場合と同様、 α 型粉の場合の方が β 型粉の場合よりも大となった。そして、それらの比(α/β)は、いずれもモノリスに比べ、小となった。これは、SiC(w)の荷重伝達効果が Si_3N_4 粒によるき裂屈曲効果よりも大きいことに基づくと考えられた。
- (3) SiC(w)複合セラミックスのFSと K_{IC} の、SiC(w)の一方向配向による上昇率は、 β 型粉に比べ α 型粉の場合の方がやや大であった。これは、 α 型粉を用いた場合SiC(w)一方向配向に誘起されて、 Si_3N_4 針状粒が一方向配向する傾向にあるためと考えられた。

文 献

- 1) 玉利信幸、小倉 透、木下 実、樋端保夫:大阪工業技術試験所季報, **33**(1982), 129.
- 2) P. D. Shalek, J. J. Petrovic, G. F. Hurley and F. D. Gac: Am. Ceram. Soc. Bull., **65**(1986), 351.
- 3) 趙 源丞, 林 宏爾:粉体および粉末冶金, **38**(1991), 872.
- 4) F. F. Lange: Am. Ceram. Bull., **62**(1983), 1369.
- 5) 趙 源丞, 林 宏爾:日本金属学会誌, **56**(1992), 1087.
- 6) 野中甲蔵:ファインセラミックス、柳田寿明編著、オーム社、(1982), 91.
- 7) J. J. Petrovic and M. G. Mendiratta: ASTM STP 678, edited by S. W. Freiman(1979), 83.
- 8) 趙 源丞, 林 宏爾:日本セラミックス協会論文誌, **100**(1992), 1316.
- 9) K. Hayashi, W. S. Cho: Journal of Hard Materials, **3**(1992), 325.
- 10) D. Chakraborty and J. Mukerji: Met. Res. Bull., **17**(1982), 843.