ホットプレス窒化珪素セラミックスの微細組織と破壊じん性との関係[†]

木 下 俊 哉*

Relation between Microstructure and Fracture Toughness in Hot-Pressed Silicon Nitride Ceramics

by

Toshiya KINOSHITA*

A change in dominant toughening mechanism with microstructure in HP-Si₃N₄ ceramics has been investigated through the model calculation of toughening by crack deflection and through the atomic force microscope (AFM) observation of crack-tips. The microstructure of HP-Si₃N₄ was controlled by sintering temperature, ranging from 1773K to 2073K. The grain size was almost constant, 0.14~0.16 μm, from 1773K to 1923K, and the aspect ratio increased from 1.6 at 1773K to 9.4 at 1923K. After the aspect ratio reached a maximum at 1923K, it decreased and the grain size increased. The aspect ratio was 5.6 and the grain size was 0.36 μm at 2073K. The contributions of aspect ratio and grain size to toughening were separately evaluated using these specimens.

Toughening by crack deflection was estimated by model calculation and by the crack shape in AFM image of crack-tips. Toughening by crack bridging was estimated by roughness at the upper and lower crack planes in the AFM images. When crack bridging contributed to toughening, stress was produced between the upper and lower crack planes, strain resulted from this stress and roughness resulted from this strain. When crack bridging didn't contribute to toughening, roughness wasn't observed. The model calculation and AFM results show that when the grain size was constant and the aspect ratio increased, the dominant toughening mechanism was crack deflection. When the grain size began to increase crack bridging came to contribute to toughening and the dominant toughening mechanism was the combination of crack deflection and crack bridging.

Key words: Silicon nitride, Atomic force microscope, Fracture toughness, Toughening mechanism, Crack deflection, Crack bridging, Aspect ratio, Grain size

1 緒 言

Si₃N₄セラミックスは、構造用セラミックスの内で高温特性およびじん性に優れるため、種々の機械部品に適用されている。しかし、構造部材として本格的に使用されるには、そのじん性は不十分であり、より一層の強じん化を目指して、活発な研究が行われてきた。^{1)~11)}

Si₃N₄セラミックスの強じん化メカニズムとしては、クラック偏向^{1),2)}、クラックブリッジング^{3)~5)}、クラックボウイング⁶⁾、およびマイクロクラッキング⁷⁾などの多くのメカニズムが考えられている。強じん化を実現するためには、強じん化メカニズムと微細組織との関係を把握し、強じん化メカニズムが有効に働くような微構造制御をすることが重要であり、従来より、微細組織とじん性との関係が活発に研究されてきた。^{8)~11)}しかし、その関係は現在においても充分には明らかになっていない。この原因としては、上記の各種メカニズムが働いているかどうかの確認が難しかったこと、および針状晶化と粒径の増大が同時に起こっている試料を用いたため、両者の寄与が混同して評価されたことが考えられる。

本報告では、強じん化メカニズムと微細組織との関係

を把握するため、①クラック偏向による強じん化のモデル計算を実験結果へ適用すると共に、新たな試みとして、②原子間力顕微鏡 (AFM) によるクラックチップの観察を行った。クラック偏向の程度は、AFM像におけるクラック形状の観察により評価した。クラックブリッジングの程度はAFM像におけるクラック上下面でのnmレベルの凸凹を観察することにより、クラックチップでの応力状態を調査し評価した。粒子形状の制御の問題については、粒径を変えずにアスペクト比のみを変化させた試料および粒径が増大した試料を準備し、針状晶化および粒径の増大がじん性に及ぼす影響を独立に評価した。以上より、ホットプレス Si₃N₄での微細組織と強じん化との関係が明らかになったので報告する。

2 実験方法

2・1 試料の作製方法および評価方法

原料組成は重量 % で88Si₃N₄-6Y₂O₃-2CeO₂-4MgOである。平均粒径0.3 μm、純度97%以上の窒化珪素粉末(宇部興産製 SN-E10)に平均粒径0.1 μm、純度99.98%以上の酸化マグネシウム粉末(宇部化学製 1000A)、平均粒径0.4 μm、純度99.99%以上の酸化

† 原稿受理 平成6年8月26日 Received Aug. 26, 1994

* 正会員 新日本製鉄(株)先端技術研究所(現在新技術事業団) 〒211 川崎市中原区井田, Adv. Mat. & Tech. Res. Lab., Nippon Steel Corp., Nakahara-ku, Kawasaki, 211

イットリウム粉末（日本イットリウム製）および平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度 99.9% 以上の酸化セリウム粉末（信越化学製）を焼結助剤として添加した。原料粉末は遊星型ボールミルで、アセトンを溶媒として 24 時間混合した後、乾燥・解砕した。上記のように準備した混合粉末を、40 MPa の圧力で 1 時間ホットプレスし、焼結体を作成した。なお、焼結温度は $1500\sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ、同一組成で粒子形状の異なる焼結体を作成した。

ホットプレス焼結体より試験片を切出した。アルキメデス法により密度測定を行い、SEPB 法 (JIS1607R) により K_{IC} 値を評価した。組織観察としては、X 線回折による結晶相の同定および TEM 観察による Si_3N_4 粒子形状の決定を行った。

2・2 クラック偏向による強じん化のモデル計算の適用方法

クラック偏向のモデルとしては、Fig. 1 に示したような 2 本の針状結晶を考えた。クラックは針状結晶先端にピン止めされているものとした。この時、針状結晶が存在しなければ、クラック先端は Y 軸上に存在しており、クラック偏向はない。強じん化の程度は、クラック偏向のない場合の K_{IC} 値 (K_{IC}^s と表わす) に対するクラック偏向のある場合の K_{IC} 値 (K_{IC}^d と表わす) の比 ($K_{\text{IC}}^d/K_{\text{IC}}^s$) で評価した。

既報より、焼成体中の粒子の平均アスペクト比がわかれば、強じん化率 ($K_{\text{IC}}^d/K_{\text{IC}}^s$) が計算可能となる。アスペクト比は、TEM 写真より粒子形状（粒径、アスペクト比）を実測し求めた。粒径としては、各粒子を長方形に近似した場合の短辺の長さを測定し、アスペクト比は（長辺の長さ）／（短辺の長さ）とした。しかし、TEM 写真より実測したアスペクト比は断面でのアスペクト比であり、3 次元における真のアスペクト比とはかなり異なる。本報告では、3 次元での真のアスペクト比 (A) と断面でのアスペクト比 (AR) との関係式¹²⁾

$$AR = -\ln \{ \cos(\tan^{-1} A) \} + A(\pi/2 - \tan^{-1} A) \quad (1)$$

を用いて、TEM 写真における断面でのアスペクト比から、3 次元での真のアスペクト比を算出した。以上のように求めた 3 次元での真のアスペクト比から、クラック偏向による強じん化率 ($K_{\text{IC}}^d/K_{\text{IC}}^s$) を計算した。

Fig. 1. Model for calculation of toughening by crack deflection. Schematic of rod-like grains in spherical coordinates.

2・3 原子間力顕微鏡 (AFM) によるクラックチップの観察

曲げ強度試験片の引張面をダイヤモンド砥粒を用いて、 $R_a < 0.5\ \text{nm}$ まで研磨後、引張面の中央部に 490 N でヌープ圧痕を付加した。圧痕の長い対角線の延長線に発生したクラックを、残留応力の影響を軽減するため、既報の方法で安定き裂成長させた。

原子間力顕微鏡は Digital Instruments 社製 Nano-scope-III を用いた。 Si_3N_4 製マイクロカンチレバーおよび $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$ の測定範囲を持つ大気中 AFM ユニットを用いて、安定き裂成長させたクラックの先端部分を常温、コンタクトモードで AFM 観察した。

3 実験結果

各試料のホットプレス条件と到達密度を Table I にまとめた。どの試料も 98.5~99.0% の相対密度であり、十分に緻密化している。また、X 線回折での結晶同定によれば、すべての試料において、 Si_3N_4 以外の結晶相は見られず、粒界相はアモルファス相であった。したがって、 K_{IC} 値の変化は、主として Si_3N_4 の粒子形状の変化に起因していると考えられる。

焼成温度を横軸として、実測した K_{IC} 値を Fig. 2 に示した。 1500°C 焼成体の $3.04\ \text{MPam}^{0.5}$ から 1800°C 焼成体の $7.13\ \text{MPam}^{0.5}$ まで、焼成温度の上昇と共に K_{IC} 値は上昇し、特に 1500°C から 1600°C の間で、上昇が大きい。

Table I. Relation between hot pressing condition and relative density.

Condition of hot press	Relative density (%)
$1500^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	98.5
$1550^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	99.0
$1575^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	98.9
$1600^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	98.5
$1650^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	98.8
$1700^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	98.9
$1750^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	99.0
$1800^\circ\text{C} \times 40\ \text{MPa} \times 3.6\ \text{Ks}$	98.9

Fig. 2. Relation between sintering temperature and K_{IC} value.

焼成温度 1500, 1550, 1600, 1650, 1700 および 1800°C の試料について、それらの TEM 像を Fig. 3 に示した。Fig. 3 の TEM 像より、断面における粒子の粒径とアスペクト比を実測した。断面での粒径の頻度分布と平均値を Table II に、断面でのアスペクト比の頻度分布と平均値を Table III に示した。式 (1) を使用して断面でのアスペクト比を、3 次元での真のアスペクト比に換算した。これらの結果を、焼成温度に対する断面での粒径および真のアスペクト比 (計算値) として Fig. 4 に示した。粒径は焼結温度 1600°C 以下では 0.14 μm で一定であり、1600°C を超えると増大が始まり、1650°C 以

上で増大が著しくなる。1800°C では 0.36 μm の粒径となる。アスペクト比については、1650°C までの範囲で針状晶化が著しく、1.6 から 9.4 までアスペクト比が増大する。1650°C で最大のアスペクト比を示した後、減少に転じ、1800°C では 5.6 となる。つまり、1650°C までは粒径はほぼ一定で、針状晶化のみが起こっており、1650°C 以上では、アスペクト比は減少しつつ、粒径が増大していた。

4 考 察

4・1 針状晶化と強じん化との関係

粒径がほぼ一定である 1650°C 以下の焼結体において、

(a) 1500°C sintered body.

(d) 1650°C sintered body.

(b) 1550°C sintered body.

(e) 1700°C sintered body.

(c) 1600°C sintered body.

(f) 1800°C sintered body.

Fig. 3. TEM images of hot-pressed Si_3N_4 .

Table II. Probabilistic distribution and average value of grain size of Si_3N_4 grain in hot-pressed Si_3N_4 .

Material Grain size (Diameter)	1500°C Sintered body	1550°C Sintered body	1600°C Sintered body	1650°C Sintered body	1700°C Sintered body	1800°C Sintered body
0.0 ~ 0.1	39.8	40.0	36.4	42.3	11.0	0.0
0.1 ~ 0.2	44.7	38.1	43.3	37.0	57.7	22.0
0.2 ~ 0.3	12.1	17.5	16.8	8.7	13.6	27.0
0.3 ~ 0.4	2.4	3.1	1.7	4.3	9.3	23.1
0.4 ~ 0.5	1.0	0.0	1.2	3.3	1.7	8.6
0.5 ~ 0.6	0.0	1.3	0.0	0.0	2.5	6.5
0.6 ~ 0.7	0.0	0.0	0.0	1.1	1.7	4.3
0.7 ~ 0.8	0.0	0.0	0.6	2.2	2.5	3.2
0.8 ~ 0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2
0.9 ~ 1.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	1.6
1.0 ~ 1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
1.2 ~ 1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
1.4 ~ 1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.6 ~ 1.8 (μm)	0.0 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Average grain size	0.14 (μm)	0.14	0.14	0.16	0.21	0.36

Table III. Probabilistic distribution and average value of aspect ratio of Si_3N_4 grain in hot-pressed Si_3N_4 .

Material Aspect ratio	1500°C Sintered body	1550°C Sintered body	1600°C Sintered body	1650°C Sintered body	1700°C Sintered body	1800°C Sintered body
1 ~ 2	83.4	61.0	62.0	38.9	36.8	56.1
2 ~ 3	12.3	20.5	13.0	17.8	25.5	12.3
3 ~ 4	3.7	7.9	8.4	13.3	13.2	11.6
4 ~ 5	0.6	2.0	5.8	8.9	11.3	5.2
5 ~ 6	0.0	2.6	4.5	7.8	5.7	5.2
6 ~ 7	0.0	2.6	1.3	5.6	2.8	3.2
7 ~ 8	0.0	2.0	1.9	4.4	2.8	3.9
8 ~ 9	0.0	0.0	1.3	2.2	1.9	0.0
9 ~ 10	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0
10 ~ 12	0.0	0.7	0.6	1.1	0.0	1.9
12 ~ 14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
14 ~ 16	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0
16 ~ 18	0.0 (%)	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Average aspect ratio (measured value)	1.54	2.37	2.61	3.24	2.96	2.73
Real aspect ratio (calculated value)	1.6	3.9	4.9	9.4	7.1	5.6

アスペクト比が 1.6 から 9.4 に増大するにつれて, K_{IC} 値も $3.04 \text{ MPam}^{0.5}$ から $5.72 \text{ MPam}^{0.5}$ へと増大している。

Fig. 4. Relation between sintering temperature and grain form (calculated three dimensional aspect ratio and mesured grain size).

したがって, 粒径の増大を伴わなくとも, 針状晶化により強じん化は起こると思われる。

針状晶化において主要な強じん化メカニズムを知るため, クラック偏向による強じん化率を 2・2 節の方法でモデル計算し, 結果を Fig. 5 に示した. 粒径がほぼ一定で, アスペクト比が 1.6 から 9.4 まで増大する 1650°C 以下の領域で, 強じん化率は 1.37 から 1.85 へと増加している. この計算結果は, Fig. 2 に示された 1500°C から 1600°C の間での K_{IC} 値の急上昇に対応していると思われる. 更に, アスペクト比の増大に伴って偏向の程度が著しくなっていることを実験的に確認するため, 安定き裂成長させたクラックの先端を AFM 観察した. 結果を Fig. 6 に示した. 試料は (a) 1500°C, (b) 1550°C, (c) 1600°C, および (d) 1650°C の焼結体である. (a) から (d) へと焼結温度が上昇し, アスペクト比が増大するに伴って, クラック偏向が顕著になっていることが確認できる. 以上より, 1650°C までの針状晶化が促進される領域では, 主要な強じん化メカニズムはクラック偏向に起因したものであると推定される。

Fig. 5. Relation between sintering temperature and relative toughness (K_{Ic}^d/K_{Ic}^s) investigated through model calculation of toughening by crack deflection.

AFM により、クラック先端部分におけるクラック形状が観測できた理由として、以下の2項目が考えられる。一つは、安定き裂成長したクラックチップを試料に使用したことである。圧痕付加により発生するクラックでは、残留応力の影響が大きく、クラック先端部分のクラック形状は真の形状を表わしているとは限らないからである。もう一つは、AFM では絶縁体の観察が可能であることに起因している。一般にクラック観察に用いら

れる SEM においては、金などの導電性薄膜のコーティングが必要であり、クラックチップが潰されてしまうため、開口の小さいクラックチップの形状は評価できなかった。一方、AFM は、SEM よりも高い分解能を持ち、コーティング無で Si_3N_4 の観察ができ、クラックチップの形状を正確に評価可能である。

4・2 粒径増大と強じん化との関係

粒径の増大が顕著となる 1650°C 以上においては、粒径が 0.16 μm から 0.36 μm に増加するに伴って、 K_{Ic} 値は 5.72 MPam^{0.5} から 7.13 MPam^{0.5} に増加する。モデル計算によれば、クラック偏向による強じん化への寄与は粒径には依存せず、アスペクト比が5以上になるとほぼ一定値をとる。したがって、Fig. 5 に示した計算結果では、1650°C 以上において、クラック偏向による強じん化への寄与は飽和し、ほぼ一定になっている。また、Fig. 6(d) のアスペクト比 9.4 の AFM 像では、クラック形状は矩形に近く、AFM 観察の結果も、クラック偏向による強じん化への寄与が飽和していることを示している。したがって、粒径の増大が顕著となる 1650°C 以上においては、主要な強じん化メカニズムはクラック偏向のみではない。

Fig. 7 に、(a) 1500°C、(b) 1600°C、および(c) 1700°C の焼結体に対する AFM 像を示した。1500°C および 1600°C の各 AFM 像と 1700°C の AFM 像との違いは、前者がクラックの上下面において、色の濃淡が均一なのに対し、後者では、上下面のかみ合わせにおいて白黒の

(a) 1500°C sintered body

(c) 1600°C sintered body

(b) 1550°C sintered body

(d) 1650°C sintered body

Crack propagation →

1 μm

Fig. 6. AFM images of crack tip in hot-pressed Si_3N_4 .

Fig. 7. AFM images of crack tip in hot-pressed Si_3N_4 .

濃淡が顕著なことである。白黒の濃淡は凸凹を表わしており、10 nm 程度の高低差を持つ凸凹である。クラックの上下面間で Si_3N_4 粒子のかみ合わせが起こる現象がクラックブリッジングである。この時、生じた応力はひずみを誘起するが、このひずみは高低差が小さく、起こっている範囲も粒子1個程度と小さいため、従来の評価法では検知できなかった。一方、AFMはオングストロームオーダーの高い空間分解能を持つため、ひずみを白黒の濃淡として検知できた。以上より、針状晶化が進んでいる間はクラックブリッジングはほとんど起こっておらず、AFM像にクラック上下面での白黒の濃淡が見られなかった。一方、粒径の増大が起こり始めると、クラックブリッジングが顕著になり、クラック上下面間に応力がかかり、ひずみが生じ、AFM像に濃淡がでる。つまり、粒径の増大により、強じん化の主要メカニズムはクラック偏向にクラックブリッジングが重畳していくと推定した。

5 結 論

5・1 Si_3N_4 粒子形状および K_{IC} 値の変化

Si_3N_4 の粒子形状は焼結温度 1650°C までは粒径がほぼ一定のまま針状晶化が進み、焼結温度 1650°C 以上ではアスペクト比が低下すると共に粒径が増大している。一方、実測した K_{IC} 値は焼結温度の上昇と共に上昇している。したがって、針状晶化と粒径の増大は共に強じん化をもたらす。

5・2 Si_3N_4 粒子形状と強じん化メカニズムの関係

ホットプレス Si_3N_4 における支配的な強じん化メカニズムは、微構造の違いにより変化する。針状晶化が進む間はクラック偏向メカニズムが支配的であり、粒径が増大し始めるとクラック偏向の寄与に加えてクラックブリッジングが寄与していくと推定した。

5・3 強じん化のための最適微細組織

Si_3N_4 セラミックスの強じん化には、粒子形状を、アスペクト比が5以上で、粒径の大きな針状晶に制御することが有効である。これはクラック偏向による強じん化への寄与を、最大限に働かせると共に、クラックブリッジングを、複合的に働かせることを意味している。

5・4 クラックチップ観察における AFM の有用性

クラックチップの AFM 観察によれば、開口の小さいクラックチップでのクラック形状を、絶縁体・良導体を問わず、正確に捕らえ得るのみならず、クラック上下面間の応力状態をも知ることが可能である。この可能性は、AFM 観察が破壊現象解明のための有効な手法であることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 木下俊哉, 若林 徹, 久保 紘, 材料, **41**, 267 (1992).
- 2) K. T. Faber and A. G. Evans, Acta Metall., **31**, 577 (1983).
- 3) P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Y. Mai and B. J. Hockey, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 279 (1987).

- 4) Y. Mai and B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 289 (1987).
- 5) P. F. Becher, C. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, J. Am. Ceram. Soc., **71**, 1050 (1988).
- 6) F. F. Lange, Phil. Mag., **22**, 983 (1970).
- 7) A. G. Evans and K. T. Faber, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 255 (1981).
- 8) J. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 345 (1981).
- 9) B. Mussler, M. V. Swain and N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 566 (1982).
- 10) R. F. Cook, B. R. Lawn and C. J. Fairbanks, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 604 (1985).
- 11) P. Chantikul, S. J. Bennison and B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2419 (1990).
- 12) 木下俊哉, 若林 徹, 久保 紘, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 809 (1991).
- 13) 木下俊哉, 久保 紘, 日本金属学会誌, **57**, 1258 (1993).

書 評

“Spray Forming 2 Proceedings of the Second International Conference on Spray Forming”

John V. Wood (編)

(1993年, Woodhead Publishing Ltd. 発行, B 5 判, 446 ページ, 定価 33600円)

本書は、1993年9月13～15日に、英国スワンシーにて開催されたスプレーフォーミングに関する第二回目の国際会議で出版された発表論文集である。編者は、ノッthingam大学(英国)のJ. V. Wood教授である。発表論文は40件で、大きく5部に分かれている。特に、スプレーフォーミングの基礎とモデリングに関する主要論文が、特別ワークショップセッションとして冒頭に掲載されている。全体的な論文内容は、スプレーフォーミングの工業プロセスにおける問題点に注目したものが多く、そのモデリングと技術的コントロールについて議論している。一般では、セッション1が超合金とチタニウム、セッション2が鉄鋼材料、セッション3が金属基複合材料、セッション4が軽量材料となっている。各セッションとも、スプレーフォーミングを用いることで、他のプロセスでは得られない優れた材料特性が出現することを強調している論文が多く掲載されている。セッション1では、難加工材であるニッケル基材料の超合金を航空機エンジンとして使用する場合、スプレーフォーミングを利用する方法やそれに伴う利点などについて詳細に記述している。また、スプレーフォーミングして製造した材料の最適な加工熱処理法や、その特性評価、また軍用関係における使用例など、特殊であり一般的でない部分での利用が記載されている。セッション2では、鉄鋼材料におけるスプレーフォーミングの利用と開発における問題点、そしてスプレーフォーミングで製造した鉄鋼材料の材料特性の評価に関する論文が掲載されている。言及している主な評価特性は、腐食、摩耗、電気化学的性質など非常に具体的であり、鉄鋼材料に関してはスプレーフォーミングがかなり工業的生産技術として定着しつつあることが分かる。セッション3では、金属基複合材におけるスプレーフォーミングの位置づけを明確にしている論文が多く掲載されている。この分野におけるスプレーフォーミングの高い評価が、スプレーフォーミングを用いた複合材料の工業的製造プロセスの優位性、そして得られた複合材料の材料特性の高さなどから理解できる。この分野では、リサイクル問題が既に議論されているのには驚かされる。セッション4では、軽量材料、特に自動車、宇宙航空機関連のアルミニウム及びマグネシウム合金のスプレーフォーミング技術、最適化熱処理、材料特性、そして工業的応用例などに関する論文が含まれている。全体の容量(約450頁)はかなりのものであるが、最近のスプレーフォーミングに関する研究・開発の動向を種々の材料別に統一的な視点から理解することを可能とするスプレーフォーミングの専門論文集である。

(大阪府立大学工学部 東 健司)