

Si₃N₄系セラミックスの破壊強度と組織Fracture Strength and Microstructure of Si₃N₄-Based Ceramics

林 宏 爾*・小野村 義 弘*

Koji HAYASHI and Yoshihiro ONOMURA

耐熱構造用部品や耐摩耗工具などの材料として注目されている Si₃N₄系ファイン・セラミックスの室温破壊強度を、光学顕微鏡組織 (Si₃N₄ 粒子の形状・寸法, 第3相の寸法, 結合相ドメイン, 焼結体表面の不均質層など) および破壊の起源との関係で基礎的に検討した結果について概説する。

1. はじめに

窒化珪素 (Si₃N₄) 系ファイン・セラミックスは、耐酸化性、耐熱衝撃性、高温破壊強度、高温硬度、耐食性などにおいて優れ、また低比重であり、資源的にも恵まれていることから、ガス・タービンや自動車用エンジンなどの耐熱構造用部品ならびに耐摩耗工具や高温耐食部品などの材料として注目され、多くの研究がなされてきている^{1)~3)}。

Si₃N₄は融解する前に分解する⁴⁾ことから、溶解法によって部品をつくることはできない。そこで部品を得るためには Si₃N₄粉末を原料として焼結法によらなければならないが、Si₃N₄は共有結合型結晶であることに基づいて難焼結性であることから、単体の緻密体を得ることは難しい。したがって、通常は焼結助剤として MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, AlN 等 (焼結時に液相を形成し、緻密化を促進する) を添加し、ホット・プレス法^{5), 6)}、常圧焼結法^{7), 8)}、雰囲気加圧焼結法^{9), 10)}などによって緻密体が得られている。しかし、いずれの焼結法を用いても、得られる焼結体の室温から高温の破壊強度については、ばらつきを小さくしなければならないこと、平均強度を現在のものよりもいっそう高める必要のあることなどの課題が残されている。

上記の課題を解決するためには、焼結体の強度と焼結体の組織との関係を明確にする必要があると考えられる。しかし、本系セラミックスの焼結体の組織の観察は、従来おもに破面の走査型電顕観察^{6), 9)}や薄膜の透過型電顕観察^{11), 12)}によって行われており、検鏡面の食刻像を光学顕微鏡によって観察する方法 (金属材料の分野では最も基本的な組織観察法) を用いた例はあまり無かった。光顕観察法によると、大きさが1~1000 μm程度の各種の出現相の形態や寸法を比較的容易に観察することがで

き、これらの組織と破壊強度とはもとより密接な関係があると考えられる。それにもかかわらず、光顕組織が従来あまり観察されなかった理由は、本系セラミックスが、(1) きわめて硬質であるために検鏡面を作りにくいこと、(2) 耐食性が優れるため食刻像を得にくいこと、(3) 透光性であるため検鏡面上の光顕像を得にくいこと、などにあると思われた。

他方、セラミックスのような硬質物質の破壊は、金属のような延性材料と異なり、1つの破壊の起源 (ポア、粗粒子、クラックなど) から脆性的に生じ、破壊強度は破壊の起源の寸法が大きくなるほど低下する¹³⁾が、本系セラミックスについては、この点に留意した研究例は従来見当たらなかった。

現在、著者らは Si₃N₄系セラミックスの光顕組織と破壊の起源のいずれをも容易に観察しうる方法を確立し、主として常圧焼結法によって調製した焼結体について、その室温破壊強度を主に光顕組織および破壊の起源との関係で基礎的に調べてきている^{14)~16)}。本稿ではそれらの研究結果のうちおもなものを概説する。

2. 破壊強度と Si₃N₄ の晶形・形状および破壊の起源との関係¹⁴⁾

Si₃N₄の結晶形は、低温相の α 型 (六方晶; $a=0.7818$ nm, $c=0.5591$ nm) と高温相の β 型 (六方晶; $a=0.7609$ nm, $c=0.2911$ nm) との2種がある。昇温により α→β 変態は起こるが、冷却時に β→α 変態は一般には起こらない。したがって原料として α 型の Si₃N₄ を用いても、焼結中にいったん α→β 変態が起こると、得られる焼結体には β 相がそのまま残る。この α→β 変態は、焼結温度において α 相 (粒状) が液相中へ溶解し、これが析出するときに起こり、生成 β 相の形状は結晶形を反映して針状の六角柱になる^{6), 12)}。このような Si₃N₄ の晶形と形状が、破壊強度に対してどのように影響するかについては、

* 東京大学生産技術研究所 第4部

従来必ずしも明瞭となっていなかった。

α 型の Si_3N_4 を原料として、常圧 (1 気圧) の窒素中において各種の温度で 1 時間焼結して得られた Si_3N_4 -5 mass % MgO セラミックスの破壊強度 (抗折力; T.R.S.) ならびに相対密度 (理論密度に対する比; ρ/ρ_{th}) は Fig.1 に示すとおりである。これより、1873 K ~ 1973 K ではほぼ同様の緻密度となるが、抗折力の最大値は約 1973 K 焼結の場合に得られることが分かる。この原因を明らかにするため、組織観察 (その例を Fig.2 A, B に示す)、X 線回折および破面解析を行ったところ、以下のことが分かった: (1) 1873 K 焼結体では大部分が 1~2 μm の粒状の α 相, 1973 K 焼結体では大部分が 2~3 μm の針状の β 相, 2073 K では 5~6 μm と粗粒な β 相である, (2) いずれの焼結体も、破壊の起源は 20~300 μm のポア (結合相の Mg_2SiO_4 が消失し, Si_3N_4 のスケルトンのみが残留) である。そこで 2073 K 焼結体が 1973 K 焼結体よりも低強度となったのは、低密度 (Fig.1 参照)、粗大組織となったためと思われるが、1873 K 焼結体が 1973 K 焼結体よりも低強度となった原因は直ちには分からない。すなわち両焼結体は Si_3N_4 の晶形と形状との 2 点において大きく相違しており、それらのいずれが上

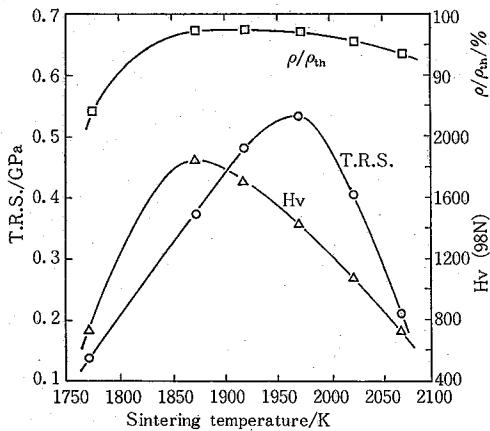


Fig.1 Effects of sintering temperature on relative density (ρ/ρ_{th}), transverse-rupture strength (T.R.S.) and hardness (H_v) of Si_3N_4 -5 mass % MgO sintered compacts. Sintering time, 3.6 ks; sintering atmosphere, nitrogen of 0.1 MPa.

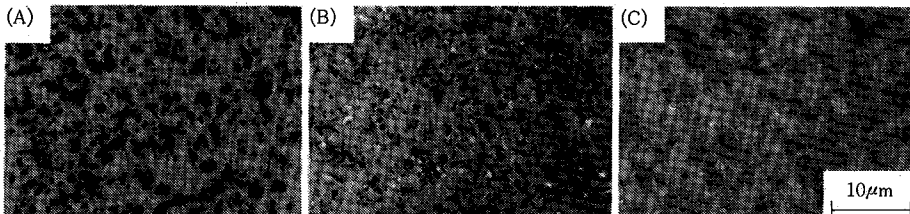


Fig.2 Optical microstructures of Si_3N_4 -5 mass % MgO compacts. (A) and (B), α - Si_3N_4 is used as starting powder and sintered at 1873 K and 1973 K, respectively; (C), β - Si_3N_4 is used as starting powder and sintered at 1973 K.

記現象の主因となるかを判別しえないからである。

そこで、原料粉末の Si_3N_4 として β 型のものを用いて 1973 K で焼結し、晶形が β であるが粒状の Si_3N_4 粒を持つ焼結体 (Fig.2(C)) を作った。そして、破壊の起源となった欠陥の寸法 ($2a$) と破壊強度との関係を調べ、Fig. 3 を得た。図中の A~C の試料は Fig.2 の A~C の試料に対応している。これより、 Si_3N_4 が粒状である A, C 焼結体 (晶形はそれぞれ主として α, β) の強度を同一 $2a$ のもとで比較することにより、 α 型より β 型の場合のほうが強度的に優れることが分かる。そして Si_3N_4 が β 型である B, C 焼結体 (形状はそれぞれ針状と粒状) を比較すると明らかなように、針状の場合のほうが粒状である場合よりも高強度であることが分かる。以上により、1873 K よりも 1973 K の焼結体のほうが高強度となったこと

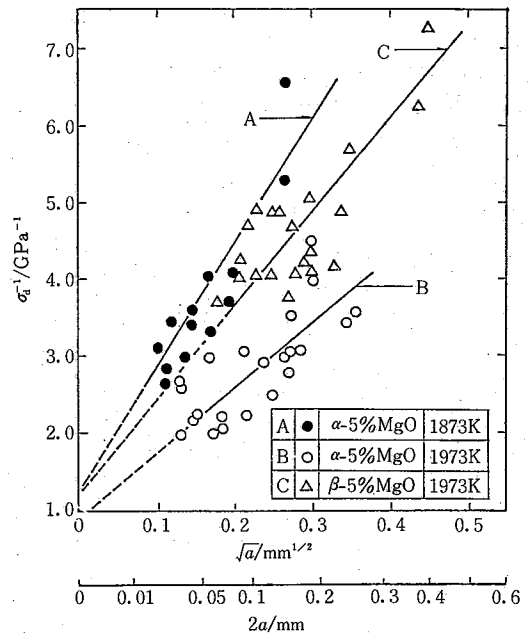


Fig.3 Relation between σ_a^{-1} and \sqrt{a} in Si_3N_4 -5 mass % MgO compact, where " σ_a " is external stress operated on the defect acting as fracture source and " a " is the half diameter of the defect. The α and β show sorts of starting powder.

に対しては、1973 K 焼結体の Si_3N_4 粒が β 型であることと、針状であることのいずれも寄与していることが明らかとなる。すなわち、高強度の Si_3N_4 -MgO 系セラミックスを得るためには、焼結体中の Si_3N_4 は針状かつ β 型とすることが肝要といえる。このほか、高強度とするためには、破壊の起源となるポアの生成を抑制することが重要となることはいうまでもない。

3. 破壊強度とセラミックス組成との関係^{14),15)}

1973 K で常圧焼結した Si_3N_4 -MgO 系セラミックスの相対密度は、MgO 量が約 2.5 mass % 以下では 90 % 以下と著しく低密度であるが、約 4 mass % 以上では、約 96 % となる。また、 Si_3N_4 粒度も MgO 量によってそれほど変化しない。すなわち、4 mass % 以上ではいずれの MgO 量でも緻密度と Si_3N_4 粒度においてはほぼ同等となるが、セラミックスの抗折力は Fig.4 に示すように 5~10 mass % で最大となり、それ以上の MgO 量で低下する。Fig.5 に光顕組織例を示すように、焼結体中には、高 MgO 側では粗大な第 3 相 (矢印の先: MgSiN_2) が生じる。このことと、破壊の起源の観察結果とから、高 MgO 側での強度低下は粗大 MgSiN_2 相の出現に起因す

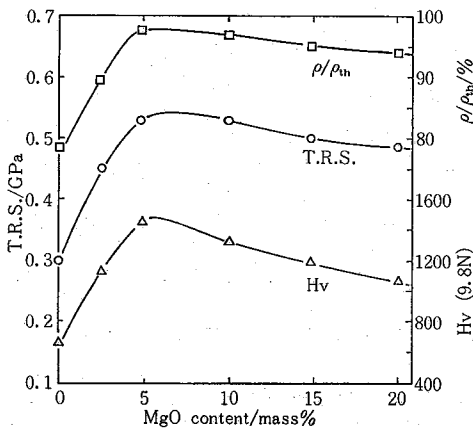


Fig.4 Effects of MgO contents on ρ/ρ_{th} , T.R.S. and Hv of Si_3N_4 -MgO compacts sintered at 1973 K for 3.6 ks in N_2 of 0.1 MPa.

ることが分かった。後述の Si_3N_4 -MgO- Al_2O_3 系においても、MgO, Al_2O_3 を多量に添加すると、粗大な相が生じ強度が低下することが分かっている。すなわち、高強度のセラミックスをえるためには、焼結助剤の添加量としては、粗大相が生じない範囲としなければならない。

4. 破壊強度と結合相ドメインとの関係¹⁴⁾

焼結体の研磨面上の含 Mg 結合相 (Mg_2SiO_4) のみを熱食刻し、低倍率で光顕観察すると、Fig.6 に示すような組織が得られる。これより、焼結体中には、数百 μm の大きさ (Si_3N_4 粒に比べ著しく大) で結合相の結晶方位が同一である領域 (いわゆる結晶粒であるが、その内部に多量の Si_3N_4 粒が分散していることから、特にドメインと呼称) が存在することが明らかとなる。ドメイン粒界面は結合相融液の最終凝固部であるため、ドメイン粒界面には凝固収縮に基づいてポアが生じやすいものと考えられる。実際に破壊の起源 (ポア) の位置とドメイン粒界面との関係を調べると、写真は省略するが、破壊は一般にドメイン粒界面部から始まっていることが分かった。したがって本系セラミックスの強度改良には、ドメイン粒界面部の特性にも留意することが必要である。

5. 破壊強度と焼結体表面不均質層との関係¹⁵⁾

焼結助剤として、上記の MgO 以外に Al_2O_3 も添加し、1 気圧の窒素中で焼結した Si_3N_4 セラミックスの焼結体断面には、一般に Fig.7 に示すような組織が生じる。すなわち、焼結体の表面から 0.5~1 mm の範囲の組織は、焼結体内部の組織とは異なっている。このような表面不均質層 (MHL) は高 Al_2O_3 側で明瞭に生じ、低 Al_2O_3 や高 MgO ではほとんど認められなくなった。

焼結体の断面における N 量と Si 量の分布を XMA 分析によって求めると、不均質層が明瞭に生じた焼結体については、その表面近傍で脱 N, 脱 Si が起きていることが分かった。そこで表面不均質層の生成は、この脱 N, 脱 Si に起因するとみなせた。このような脱 N, 脱 Si が起こるのは、 $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} \uparrow + 2\text{N}_2 \uparrow$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 6\text{SiO} \uparrow + 2\text{N}_2 \uparrow$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + (3/x)\text{M}_2\text{O}_x \rightarrow (2/$

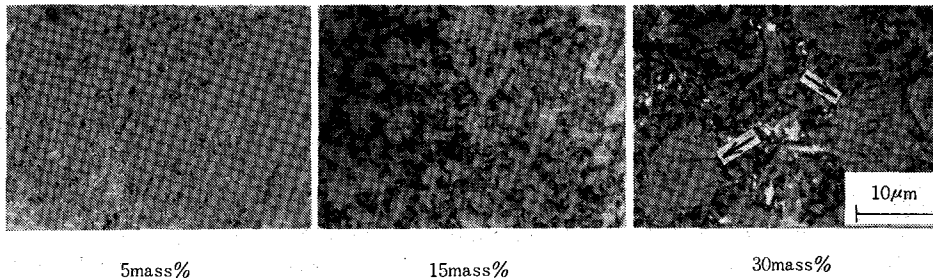


Fig.5 Optical microstructures of Si_3N_4 -(5, 15, 30) mass % MgO compacts sintered at 1973 K for 3.6 ks in N_2 of 0.1 MPa.

$x)M_3N_x + 3SiO \uparrow + N_2 \uparrow$ (M は不純物金属) などの反応によって Si_3N_4 が分解する⁹⁾ためと考えられた。

Fig.8 には、セラミックスの破壊強度に及ぼす MgO , Al_2O_3 量および焼結体表面からの研削取り定量 (t_i) の影響を示す。この結果と組織観察結果とを比較検討することにより、表面不均質層が明瞭に生じた組成においては、取り定量が小さい(抗折試片に表面不均質層が残留する)場合には著しく低強度となり、表面不均質層が明瞭に生じなかった組成ではその傾向は小さいことが分かった。ゆえに表面不均質層は強度に対して著しく悪影響を及ぼすことが明らかとなった。表面不均質層が内部に比べて低強度となるのは、不均質層内においては、上記した Si_3N_4 の分解によって生じたガスの圧力に基づいて粗大なポアが生じやすいこと、粗い $MgAl_2O_4$ スピネルが生じること、 Si_3N_4 が粗粒化することなどに起因する。いずれにしても、不均質層の生成は破壊強度に対して好ましくない。

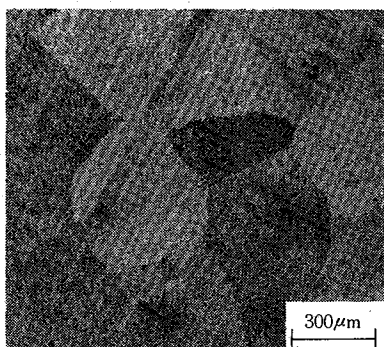


Fig.6 Domain microstructure of Si_3N_4 -5 mass % MgO sintered compact.

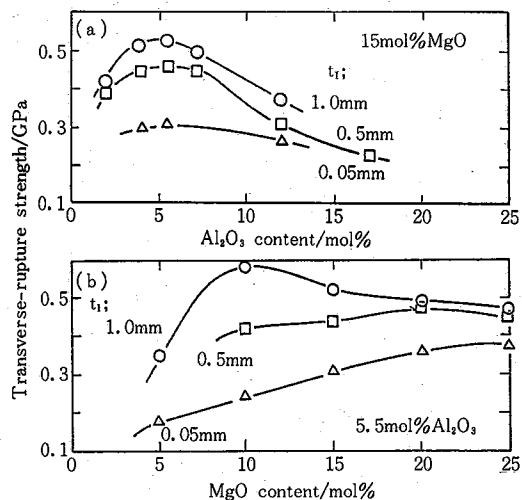


Fig.8 Effects of Al_2O_3 (a) and MgO (b) contents on the transverse-rupture strength of sintered compacts. t_i is the thickness of the layer removed by grinding with diamond wheel.

6. 高窒素圧中で焼結したセラミックスの破壊強度¹⁰⁾

前節で述べたように、1気圧の窒素 (N_2) 中で焼結した場合に生じる表面不均質層は、セラミックスの破壊強度を著しく低下させるので、このような焼結体を応用する場合には、表面不均質層をあらかじめ研削によって除去する必要がある。しかし、その研削加工量はきわめて大きく(1mm以上)なるので、表面不均質層の生成を抑制することができれば、そのメリットは大きい。

表面不均質層の生成は、既述の反応式に基づいて起こる脱N, 脱Siに起因するので、焼結を高圧の N_2 雰囲気中で行うことにより、その生成を抑制できると考えられる。Fig.9 には、焼結炉内 N_2 圧を高くした場合の焼結体の断面組織の1例を示す。この Fig.9 と Fig.7 とを比較すると明らかのように、高 N_2 圧下で焼結すると、予想どおり、表面不均質層 (MHL) の生成は著しく抑制されることが分かる。

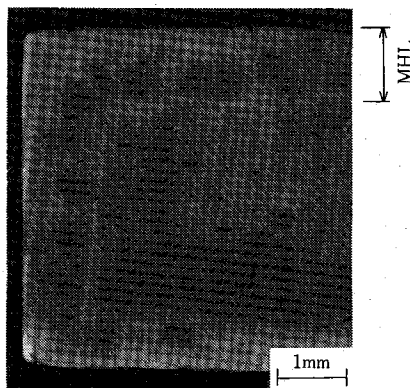


Fig.7 An example of microstructural heterogeneous layer (MHL) observed in cross section of Si_3N_4 -15 mol % MgO -5.5 mol % Al_2O_3 compact sintered in N_2 of 0.1 MPa

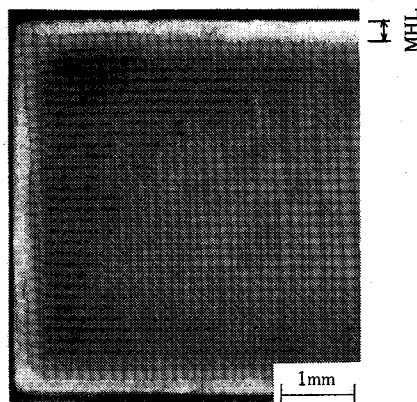


Fig.9 An example of microstructure of compact sintered under N_2 of 50 MPa. Compare the MHL with that in Fig.7.

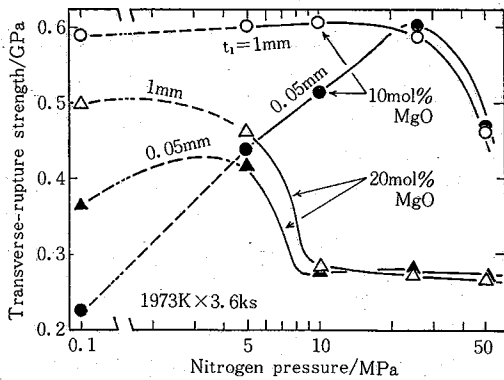


Fig.10 Effects of nitrogen pressure during sintering on transverse-rupture strength of Si_3N_4 -(10, 20) mol % MgO-5.5 mol % Al_2O_3 compacts.

Fig.10には、強度に及ぼす N_2 圧の影響を示す。本図と焼結体断面の組織観察とをあわせて考慮することにより、表面不均質層が薄くなる N_2 圧 (5~25 MPa) の場合は、研削取り代量による強度差が小さくなることが判明した。そしてそのような N_2 圧で得られた焼結体の表面部と内部の強度は常圧焼結体の内部の強度と同等となった。よって高圧 N_2 中焼結は、表面不均質層の生成を抑制して均質な焼結体を作るのにきわめて有効であるといえる。

7. おわりに

以上、 Si_3N_4 系セラミックスの破壊強度に対する諸要因の影響について、著者らが検討した結果を概説した。諸結果の中では、常圧焼結で生じる焼結体表面の不均質層も、5~25 MPa 程度の加圧 N_2 中焼結によって、その生成が抑制しうることが、製造技術上、特に注目すべき

結果と思われた。今後、これまでに得られた結果をふまえて、破壊の起源となるポアの生成を抑制する方法、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 TiN などのほかの成分の添加効果、高温破壊強度などについて基礎的に検討し、本系セラミックスの強度改良を計るための指針を確立したい。

(1984年3月15日受理)

参 考 文 献

- 1) A.F. McLean; Am. Ceram. Soc. Bull., 52 (1973), 356
- 2) 浜野; セラミックス, 18 (1983), 37
- 3) 上垣外; 粉体および粉末冶金, 30 (1983), 133
- 4) 松尾, 多島; セラミックス, 18 (1983), 10
- 5) G.E. Gazza; J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973), 662
- 6) G. Himsolt, H. Knoch, H. Huebner and F.W. Kleilein; J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979), 29
- 7) G.R. Terwilliger and F.F. Lange; J. Mater. Sci., 10 (1975), 1169
- 8) H. Masaki and O. Kamigaito; Yogyo-Kyokai-Shi, 84 (1976), 508
- 9) 三友, 大島, 堤; 窯業協会誌, 84 (1976), 356
- 10) C. Greskovich; J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981), 725
- 11) D.R. Clarke and G. Thomas; J. Am. Ceram. Soc., 60 (1977), 491
- 12) O.L. Krivanek, T.M. Show and G. Thomas; J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979), 585
- 13) 鈴木, 林; 日本金属学会誌, 38 (1974), 1013; Trans. JIM, 16 (1975), 353
- 14) 鈴木, 林, 徳本, 小野村; 粉体および粉末冶金, 31 (1984), 14
- 15) 林, 小野村; 粉体および粉末冶金, 31 (1984), 掲載予定
- 16) 小野村, 三津田, 林; 日本金属学会春期講演概要集, 94 (1984), 122