

セラミックス多孔体の構造用材料としての新しい展開

New performance of porous ceramics as structural components

シナジーマテリアル研究センター

Synergy Materials Research Center

概 要

セラミックスにおける気孔の存在は、その機械的特性を損なうものと認識されてきたが、気孔の寸法、形状や配向性などを、マトリックス粒子の形態とともに的確に制御すれば、緻密体にはない優れた特性の発現が可能である。このような例として、まず、粗大な柱状粒子が扁平状の気孔とともに配向した気孔率14%の窒化ケイ素多孔体についてのべる。気孔により粒子の引き抜きなどが促進されるため、従来の緻密質窒化ケイ素に比べ、破壊エネルギーが7倍大きく、極めて壊れにくい。さらに、配向した微細な柱状粒子の間に小さな気孔が均一に分散した気孔率24%の窒化ケイ素多孔体を紹介する。強度は通常窒化ケイ素と変わらず、弾性率が約半分に低下するため、大きなひずみを加えても破壊しにくいという特質を有する。

Abstract

In structural ceramics, pores are generally believed to deteriorate mechanical properties. However, the presence of pores does not always lead to degradation, but on the contrary, can give rise to improved or unique performance whenever carefully controlling the microstructural factors such as sizes, shapes, and alignments of pores and matrix grains. As an example, 14% porous silicon nitride where large fibrous grains are aligned together with flat-shaped pores is demonstrated. This material shows 7 times larger fracture energy than that of conventional dense silicon nitride, due to grain-pullout *etc.* enhanced by the pores. Another is 24% porous silicon nitride with aligned fine fibrous grains and uniformly dispersed minute pore. This material maintains strength equivalent to that of dense one while the elasticity is lowered almost half, making the strain tolerance about double.

1. はじめに

セラミックスは強度、耐摩擦・摩耗性、耐熱・腐食性、軽量性に優れているため、金属やプラスチック材料では耐えることのできない過酷な環境下での構造用材料として期待されており、一部は実用化されつつある。しかし、セラミックスが、金属やプラスチック材料などにならぶ工業材料として認識を確立し、市場において広く普及していくには、価格などを含めいくつかの障害がある。その中の重要なもののひとつとして、いわゆる「セラミックスの壊れやすさ」といったようなものがあげられる。

従来、セラミックスの信頼性は破壊靱性の大小で議論されてきているが、繊維複合材料に代表されるようにセラミックスの破壊靱性はき裂の進展に従って増加するケースが多いため、破壊靱性でその材料の壊れにくさを表現するのは困難である。むしろ、破壊

が完了するまでに要する単位面積あたりのエネルギー、すなわち破壊エネルギーで表した方が合理的な場合が多い。すなわち、き裂が発生してもその進展を抑制することのできる機能の評価が必要である。

また、現実にセラミックスを使う段階においては、破壊靱性が低いために応力をかけた時に壊れやすい「セラミックスの壊れやすさ」以外に、何らかの原因でひずみが生じた時に壊れやすい「セラミックスの壊れやすさ」を認識することが多い。セラミックスでは、本来、弾性率が金属材料などと比べ極端に高く、また金属のような塑性変形を伴わないために、小さなひずみが加わった場合でも、高い応力を発生し、破局的な破壊が容易に起こる。セラミックスの部材は、金属材料のシステムに組み込まれて使用されるケースが多いが、セラミックスの弾性率の方がはるかに高いため、金属との接合部において同じひずみが加

わった時などは、まずセラミックスから破壊する。このような破壊を回避するためには、セラミックス自体の破断ひずみを増加させることにより、ひずみが加わっても破壊しない機能を持たせることが重要である。

従来、セラミックスにおける気孔の存在は、その機械的特性を損なうものと認識されてきた。これは、気孔が他の気孔や潜在している欠陥と連結し、大きな欠陥となるとともに、応力を担う緻密相の部分が減少するために、同じ荷重でも負荷応力が増大することなどによるものである。しかし、近年、マトリックス粒子とともに気孔の寸法、形状、配向性あるいは分布を制御することにより、気孔の存在により、き裂の進展を抑制することのできる機能や、大きなひずみに耐える機能など、緻密体にはない優れた特性を発現することが可能となってきている¹⁻³⁾。ここでは、そのような例として粗大な柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体と微細な柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体がどのような特性を発現するかについて述べる。

2. 壊れにくいセラミックス多孔体

まず、粗大な柱状粒子が一方向に配向したような組織を持つ窒化ケイ素多孔体について述べる^{1,2)}。この多孔体は、 β 型窒化ケイ素のウィスカーをテープ成形により配向させたグリーンシートを積層し、焼成することにより得られた。得られた焼結体は約14%の気孔率を有していた。側面から観察したこの多孔体の微細組織を図1に示す。窒化ケイ素の柱状粒子

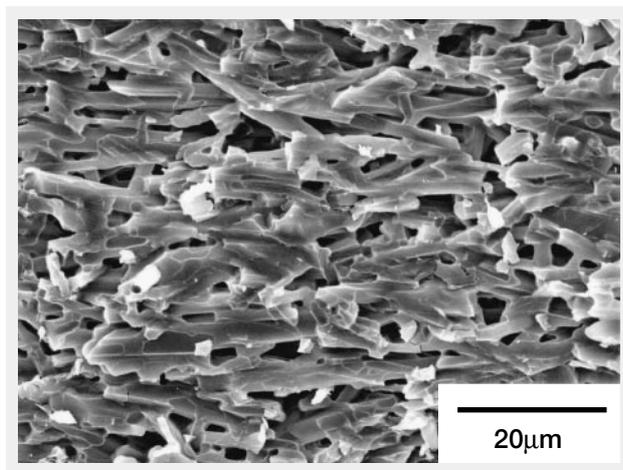


図1 粗大柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体の微細構造

が横方向に配向しており気孔が粒子間に存在することが分かる。さらに、これらの気孔は粒子の配向により、扁平状になるとともに粒子配向の方向に配向している。この多孔体の弾性率は、緻密体に比べ30%低下し、245 GPaであった。また、強度をJIS R1601に準じた三点曲げ試験により調べたところ、配向方向に応力を負荷した場合約1 GPaの強度が、配向方向に直角に応力を負荷した場合、約600 MPaの強度が得られた。

破壊エネルギーの評価のためにここでは、図2に示すようなシェブロン型のノッチを導入した試験片を用い曲げ試験を行った。試験片のノッチの形状によりき裂進展が巨視的にみればモードIのき裂に拘束されるため、き裂が途中で柱状粒子の配向方向に偏向することがなく、従って再現性のある正確な評価ができる。配向方向に平行に引張り応力がかかるように破壊力学試験を行った。得られた荷重-変位曲線を図2に示す。比較のために、微細な β 型柱状粒子からなる緻密質で無配向の窒化ケイ素について、同様な手法によって測定した荷重-変位曲線も示している。破壊エネルギーは、荷重-変位曲線とX軸で囲まれる面積で表される破壊仕事を、破面の面積の2倍で除した値で与えられる。図2の多孔体と緻密体の破壊エネルギーを計算すると、それぞれ約490 J/m²、70 J/m²の値が得られた。すなわちこの窒化ケイ素多孔体の破壊エネルギーは微細な β 型粒子からなる通常の窒化ケイ素緻密体よりも7倍も大きいことがわかる。

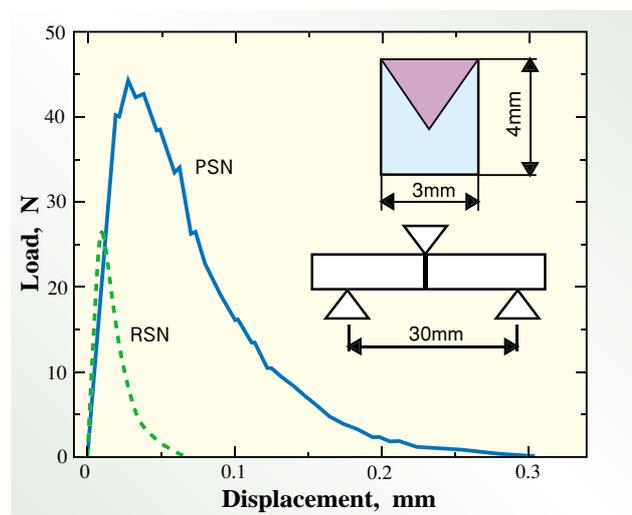


図2 シェブロンノッチ試験法、及び多孔体 (PSN) と緻密体 (RSN) のシェブロンノッチ試験における荷重-変位曲線

窒化ケイ素の棒状粒子の間に存在する気孔は、き裂の進行方向を曲げる働きがある。また、これらの気孔により、配向した窒化ケイ素の棒状粒子は、破壊する際に引き抜かれ易くなる。ここで得られた大きな破壊エネルギーは、き裂の偏向と棒状の結晶粒子が引き抜かれる時の摩擦抵抗によるものであると考えられる。すなわち、この多孔体は、き裂が発生してもその進展を抑制することのできる機能を有しており、き裂などの損傷などを受けやすい高速作動部材などへの適用が期待される。

3. 強くて軽いセラミックス多孔体

次に、微細な柱状粒子が一方方向に配向した窒化ケイ素多孔体について述べる³⁾。この多孔体は、粉末成型体を高温で熱処理し、 α 型窒化ケイ素を β 型窒化ケイ素に転移させ、十分に β 型の柱状粒子を発達させた後、それらを配向させるために圧縮荷重を負荷する鍛造焼結により作製した。得られた焼結体の気孔率は24%であった。側面(圧縮荷重方向に平行な面)から観察した微細構造を、[図3](#)に示す。 β 型柱状粒子が荷重方向に垂直な方向に配向していることが分かる。さらに、詳細に観察すると、長さが3~5 μm 程度の小さな柱状粒子と、長さが10 μm 以上の大きな柱状粒子とで構成されており、小さな柱状粒子の周りに小さな気孔が、比較的均一に分散している。配向方向の弾性率を超音波パルス法により調べると、気孔が24%存在することにより180 GPaまで低下していた。

得られた多孔体の曲げ強度を、JIS R1601に準じた三点曲げ試験により調べたところ、配向方向に応力を負荷した場合、約0.8 GPaの強度が得られた。この強度は、通常の市販されている窒化ケイ素の強度とほぼ同等であり、気孔率24%の多孔体にしては極めて高い値である。このような高い強度を示した原因としては、まず鍛造焼結により破壊の起点となる欠陥の寸法が制限されることや、小さな気孔が均一に分散していること以外に、柱状粒子の配向により短いき裂進展で破壊抵抗が急激に上昇し、強度の向上につながるなどが考えられる⁴⁾。

弾性率が低く、かつ高強度であるということは、その材料の破断ひずみが大きい、換言すれば大きなひずみに耐えることができることを意味している。材料の破断ひずみは、破壊強度を弾性率で除した値で与えられる。緻密質の窒化ケイ素の破断ひずみは $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ であるが、この窒化ケイ素多孔体のそれは、約 4.4×10^{-3} となり、緻密質窒化ケイ素と比べ、2倍程度のひずみに耐えられることになる。さらに、24%の気孔率を有することは、軽量化につながり、セラミックスの特徴の一つである軽量性がさらに向上することになる。この窒化ケイ素多孔体は、大きなひずみが生じても破壊せず、なおかつ軽量であることから、金属などとのマッチングが要求される金属-セラミックスハイブリッド部品や、軽量性が要求される航空宇宙機器の部材などへの適用が期待される。

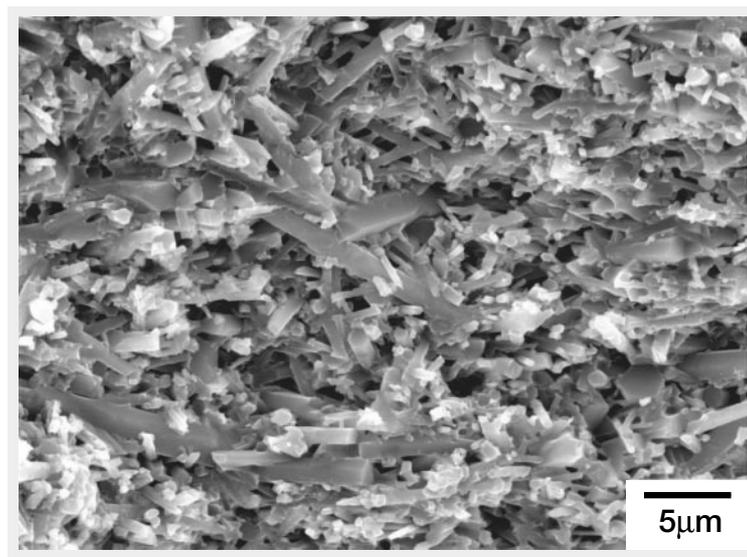


図3 微細柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体の微細構造

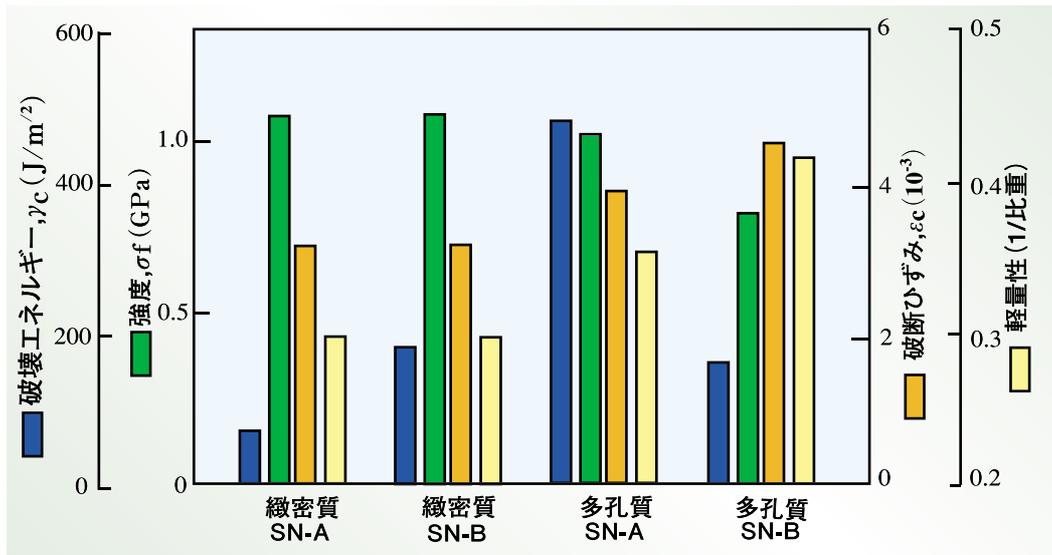


図4 緻密体と多孔体の破壊エネルギー、強度、破断ひずみ、軽量性(1/比重)の比較

4. まとめ

図4に、ここで述べた、粗大柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体(多孔質SN-A)と微細柱状粒子が配向した窒化ケイ素多孔体(多孔質SN-B)の破壊エネルギー、強度、破断ひずみ、軽量性を2種類の窒化ケイ素緻密体(緻密質SN-A及び緻密質SN-B)のそれらとの比較している。緻密質SN-Aは、図2において比較のために用いた材料であり、無配向の微細な柱状粒子からなる高強度の窒化ケイ素である。また、緻密質SN-Bは、 β 型の窒化ケイ素種結晶をテープ成形により配向させたもので、配向方向に高い靱性、高い破壊エネルギーと高い強度が両立するのが特徴である⁵⁾。さて、これら4つの材料の特性を比較すれば、強度については緻密質材料でも十分に高い値が得られているが、破壊エネルギーについては、多孔質材料の方がはるかに有利であることが分かる。すなわち、多孔質材料はき裂が発生しても、その進展を抑制することのできる機能を有している。また、強度の低下を最小限にとどめつつ多孔質化できれば、破断ひずみを大きくすることができ、大きなひずみにも耐えることができる。さらに、多孔質化はその分の重量の減

少につながり、軽量性という大きな特質が生まれてくる。今後、セラミックス多孔体におけるこのような構造制御技術をより精緻化し、より優れた特性、あるいは従来にない新しい特性の発現を図る。

<参考文献>

- 1) Y. Shigegaki, M. E. Brito, K. Hirao, M. Toriyama, and S. Kanzaki, "Strain Tolerant Porous Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [2] 495-98 (1997).
- 2) Y. Inagaki, T. Ohji, S. Kanzaki, and Y. Shigegaki, "Fracture Energy of an Aligned Porous Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [7] 1807-09 (2000).
- 3) N. Kondo, Y. Suzuki, and T. Ohji, "High-Strength Porous Silicon Nitride Fabricated By The Sinter-Forging Technique," *J. Mater. Res.*, 16 [1] 32-34 (2001).
- 4) T. Ohji, K. Hirao, and S. Kanzaki, "Fracture Resistance Behavior of Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [11] 3125-28 (1995).
- 5) Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito, and S. Kanzaki, "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [6] 1687-90 (1995).

研究課題名:シナジーセラミックスの研究開発