

# SiC および $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックス材の高温における 破壊強度と酸化との関連性について\*

芳 賀 武\*\*

## 1. 緒 言

セラミックスは耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性および超硬さ性などに優れた特性を持っている。最近特に航空機、自動車等の各種エンジン部品に使用されているほか、人工骨、人工歯等の医療器材にも使用され、さらに IC 基板やセンサーなどの電子器機材として、各分野において使用されるように成り、注目を集めた。しかしセラミックスは一般に使用されているような金属に比べて靱性がないため脆く、また気孔率が高いと言われている。

一方、機械加工により導入される研磨キズ等の影響を著しく受けやすい。従って測定される強度のばらつきが大であるのが一般的である。そこでセラミックスのような脆性材料では破壊力  $\sigma_f$  で評価するのは危険であり、き裂の存在に依存しない材料の特性値を持って評価する必要がある。この材料の特性値として、破壊じん性値 ( $K_{IC}$ ) が用いられていることが多い。破壊じん性の測定はほとんど室温で測定した結果で多く報告されている。しかし高温における破壊じん性値は二、三の例が報告<sup>1)~3)</sup>されている程度で、高温において直接破壊じん性値を求めることは装置などの問題で非常にむずかしいのが現状である。

著者は常圧焼成した SiC およびポットプレスした  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を大気中で酸化させたのち、ただちに常温で破壊じん性である  $K_{IC}$  をマイクロ・インデンティション法により測定し求めた。

また、表面の酸化の度合を走査型電子顕微鏡で観察し、破壊じん性値  $K_{IC}$  と酸化の度合との関連性について比較、検討を加えた結果を報告する。

## 2. 理論と実験方法

### (1) 破壊じん性値 $K_{IC}$ の求め方

$K_{IC}$  値は、EVANS<sup>4)</sup> によって提案されたビッカース硬度計による方法を用いた。ビッカース圧子によって試料の表面にき裂が発生しない荷重  $P$  で圧こんをつける。その圧こんの対角線の長さ  $d$  を計測し、これを試料の真の硬さ  $H_V$  とし、 $H_V$ ,  $p$ ,  $d$  の間には  $H_V = A \cdot P \cdot d^2$  ……(1) の関係があり、 $H_V$  を求めた。(A を定数とする)

つぎにビッカース圧子によって、試料面に圧こんをつけき裂を発生させ、これを計測する  $\gamma_i$  を圧こんの対角線の半長、 $C$  をき裂長さの平均値とすると  $K_{IC}$ ,  $H_V$ ,  $C$  および  $\gamma_i$  の間には、つぎのような関係がある。

\* 昭和58年11月粉体粉末冶金協会 秋季大会に一部講演発表p.166.

\*\* 機械工学科 助教授

原稿受付 昭和61年9月30日

$$K_{IC} / H_V \sqrt{\hat{C}} \propto (C / \hat{r}_i)^{-\frac{3}{2}} \dots\dots\dots(2)$$

この(2)式より  $K_{IC}$  を求めることができる。

本実験においては  $K_{IC} = 0.16 H_V (C / \hat{r}_i)^{-\frac{3}{2}} \dots\dots\dots(3)$

を用いて、破壊じん性値  $K_{IC}$  を求めた Fig. 1 にビッカース圧子で圧こんをつけたとき発生するき裂の発生模式図を示した。

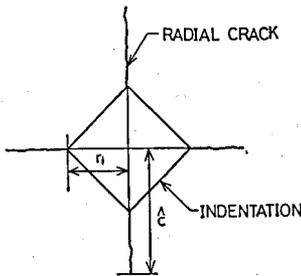


Fig. 1 Schematic view of induced crack by means of indentation.

(2) 試料および実験方法

試料は市販の SiC-A Type, SiC-B Type および  $Si_3N_4$  の3種類を用いた。ここで SiC-A Type は SiC-B Type より高密度の試料である。  $Si_3N_4$  は焼結助材として  $Y_2O_3$  と  $Al_2O_3$  を用いたホットプレス材である。  $5 \times 5 \times 50mm$  の素材より  $5 \times 5 \times 10mm$  の試料を採取した。試料の表面をダイヤモンド・ペーストにより鏡面研磨仕上げを起し、酸化実験の試料とした。酸化実験試料は  $ZrO_2$  粉末上に置き、マッフル炉を用い、  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  および  $1300^\circ C$  の5種類の温度で、1hr および 10hr を大気中に保持し

酸化させた。その後常温で  $K_{IC}$  の測定および表面観察を行った。

$K_{IC}$  の測定実験では、  $H_V$  は加圧荷重 1kg, 保持時間 30sec で10点測定し、その平均値を用いた。また Fig. 1 に示すように  $\hat{C}$  はビッカース圧子により試料面に発生した4本のき裂の長さの平均値であり、  $\hat{r}_i$  は圧こんの対角線の半長である。  $\hat{C}$  および  $\hat{r}_i$  の測定は加圧荷重 10kg, 保持時間 20sec でき裂を発生させ30点の圧こんの平均値から求めた。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 から Fig. 5 は各温度に1時間および10時間保持後、常温にて硬さを測定する方法から求めた  $K_{IC}$  の値である。

Fig. 2 は EVANS の提案した  $K_{IC} = 0.16 H_V \frac{1}{2} (\hat{C} / \hat{r}_i)^{-\frac{3}{2}}$  の式を使用して、  $K_{IC}$  の値を求めた結果である。1時間保持の場合 SiC 材では  $1000^\circ C$  でやや上昇し、  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  でやや下降し、  $1300^\circ C$  でさらに下降する。また  $Si_3N_4$  材ではほぼ一定の値を示すが  $1300^\circ C$  においてかなりの下降を示す。SiC材と  $Si_3N_4$  材とを比較した場合、  $1300^\circ C$  での

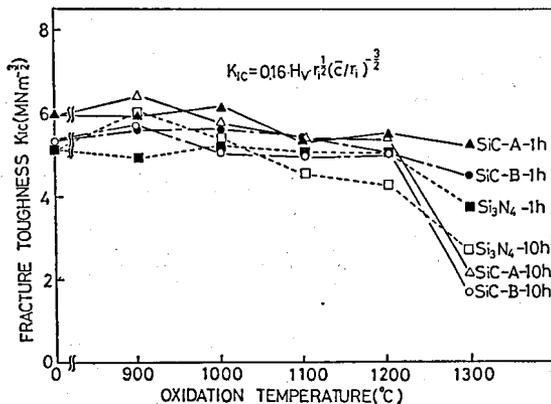


Fig. 2 Relationship between oxidation temperature and fracture toughness.

下降状況は SiC 材に比べて Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材の方がやや下降度が大きい。

10時間保持の場合、900°Cの温度ではやや上昇するものの1200°Cまで各材料とも一定の値を示すが、1300°Cの温度において、急激な下降の傾向を見る。SiC材とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材とを比較した場合、SiC-A Type材およびSiC-B Type材の方がSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材に比べて急激な下降を示す(このことはあとに述べるように、電子顕微鏡観察からも分かるように酸化被膜上の硬さを測定しているためと考える)。

Fig. 3 と Fig. 4 は貞広氏<sup>5)</sup>の  $K_{IC} = \beta_0 P / C^{3/2}$  で  $\beta_0 = 0.0726$  の式を使用して  $K_{IC}$  の値を求めた結果である。Fig. 3 は1時間酸化の場合であり、evans の式に代入した値よりやや低い程度である。またその傾向は SiC-A Type 材, SiC-B Type 材および Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材ともに同様の傾向を示した。Fig. 4 は10時間酸化の場合で、やはり evans の式に代入した値よりやや低い値を示す。しかし温度が上昇しても下降度は小さく、特に1300°Cの時急激な下降を示さない。このことは evans の式は  $H_V$  という真の硬さを代入したもので、この真の硬さ  $H_V$  は貞広氏の式にはないことより、この真の硬さ  $H_V$  に大きく左右されるものと考えられる。この evans の式と貞広氏との比較をして見たが、澤岡氏<sup>6)</sup>は SiC の試料を用いて、硬さ測定で求める方法と Unotch の破壊テストから求めた式  $K_{IC} = \beta_0 \times P / C^{3/2}$ ,  $\beta_0 = 0.1$  の式から使用して  $K_{IC}$  の値を求めた結果の1例を Fig. 5 に示す。

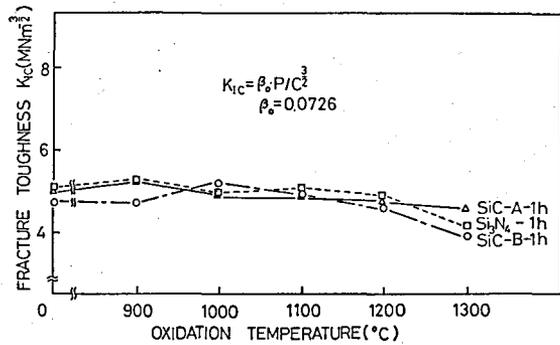


Fig. 3 Relationship between oxidation temperature and fracture toughness.

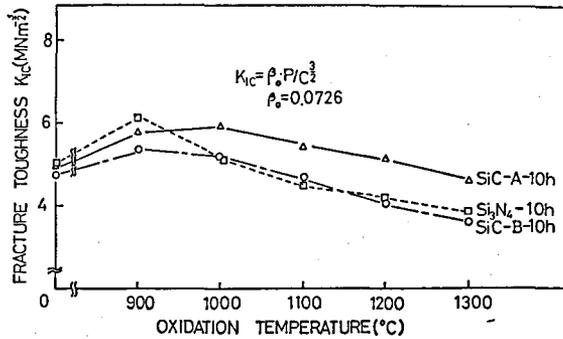


Fig. 4 Relationship between oxidation temperature and fracture toughness.

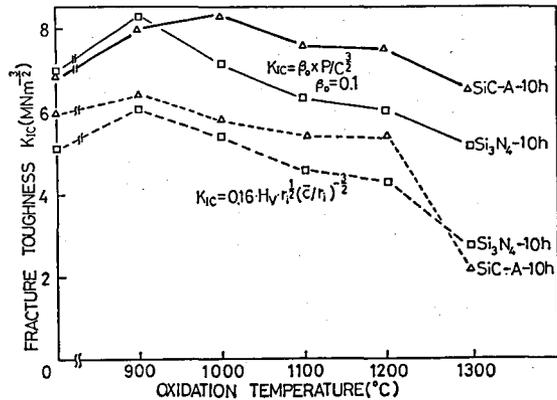


Fig. 5 Relationship between oxidation temperature and fracture toughness.

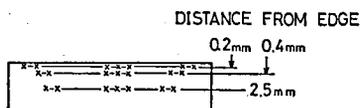


Fig. 6 Measuring points of fracture toughness after the removal of oxide film.

Fig. 5 は10時間酸化の場合で、澤用氏の式を代入すると全般的にかなり高い値を示す。温度の上昇とともにやはり同様の傾向を示すが、1300°Cでの evans の式から求めた急激な下降は見られない。このことから evans の式と貞広氏の式とはやや一致する傾向がある。この澤田氏の  $\beta_0$  の値は同じ SiC 材でも、成作上ポアーの大きさや密度あるいは粒度等が異なるために、

違った値を示したものと考えられ、澤田氏の  $\beta_0$  の値を代入したために全般的に高い値を示したものと考えられる。そこで酸化被膜がかなり影響されるのではないかと判断されるので、特に10時間酸化の場合について、酸化表面を 10 $\mu$ m 研磨し、Fig. 6 に示す位置の場所、すなわち端から0.2mm、0.4mmおよび中心から2.5mmの3カ所の位置の  $K_{IC}$  を測定し、evans の式にその値を代入して整理した結果、Table 1 および Table 2 に示す結果を得た。Table 1 と Table 2 を図に示すと Fig. 7 から Fig. 9 のように示される。

Fig. 7 は SiC-A Type 材を示し、900°C、1200°C および 1300°C の温度において、 $K_{IC}$  の値は3カ所の位置に関係なくほとんど変化しない。Fig. 8 は SiC-B Type 材を示し、

$$K_{IC}(\text{SiC}) \text{ MNm}^{-\frac{3}{2}}$$

OXIDATION TEMPERATURE		DISTANCE FROM EDGE(mm)		
		900°C 10hr	1200°C 10hr	1300°C 10hr
A TYPE	0.2	5.52	5.00	5.70
	0.4	5.49	5.86	5.72
	2.5	5.37	6.11	5.74
B TYPE	0.2	5.02	4.70	3.31
	0.4	5.13	5.10	5.56
	2.5	5.07	5.00	4.71

Table 1 Fracture toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  after the removal of oxide film.

$$K_{IC}(\text{Si}_3\text{N}_4) \text{ MNm}^{-\frac{3}{2}}$$

OXIDATION TEMPERATURE		DISTANCE FROM EDGE(mm)		
		900°C 10hr	1200°C 10hr	1300°C 10hr
	0.2	5.01	4.55	5.07
	0.4	5.02	5.06	5.82
	2.5	5.67	5.54	6.03

Table 2 Fracture toughness of SiC after the removal of oxide film.

900°C, 1200°C の温度において  $K_{IC}$  の値はほとんど変化なく, 3カ所の位置においても差は見られなかった. しかし 1300°C の温度では先端部の 0.2mm 付近において  $K_{IC}$  の値の低下を見る. このことは表面からかなり深い所まで酸化被膜があるものと考えられる. Fig. 9 は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材を示し, 900°C および 1200°C の温度において,  $K_{IC}$  の値はほとんど変化なく, 1300°C においてやや  $K_{IC}$  の値が高い. このことは表面を 10 $\mu$ m 研磨すると, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の酸化被膜がほとんど研磨され, 初めの酸化させない状態での  $K_{IC}$  の値とほとんど同じであることより, 表面の酸化は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の場合少ないものと考えられる.

この表面の酸化の影響を調べるため走査型電子顕微鏡より調査した. その結果, photo. 1 は各温度における酸化の変化を示したもので, その代表的な材料である密度の少ない SiC-B Type について示したものである. 900°C から 1300°C の各温度に 10 時間保持させたときの写真である. 900°C の温度では多くのポアが観察されるが, 温度の上昇とともにポアがふさがり減少し, その後温度の上昇で酸化し初め, 1300°C の温度ではかなり表面に酸化被膜が観察された. また SiC-A Type および Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の両材においても同様の傾向を示した. このことより 1300°C の温度に 10 時間保持するとかなり酸化が急激におこり, 酸化被膜が試料全体に観察された.

Photo. 2 は 1300°C の温度において, 1 時間保持と 10 時保持を示した

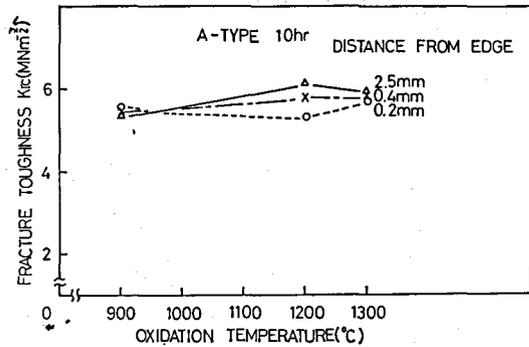


Fig. 7 Relation between oxidation temperature and fracture toughness at the measuring points of fracture toughness after the removal of oxide film.

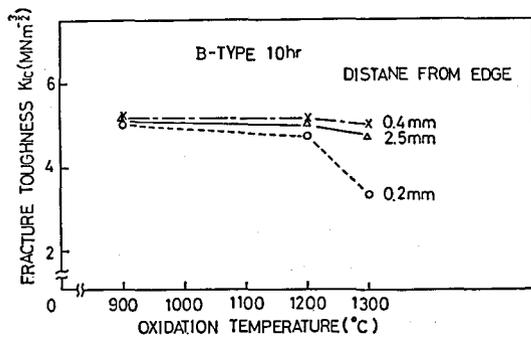


Fig. 8 Relation between oxidation temperature and fracture toughness at the measuring points of fracture toughness after the removal of oxide film.

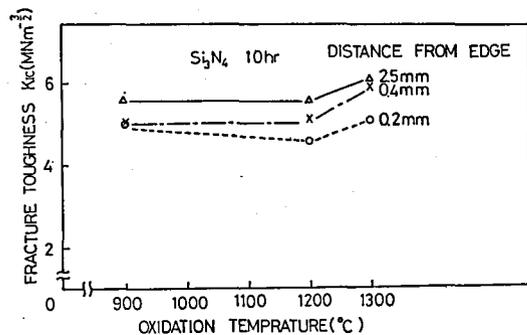
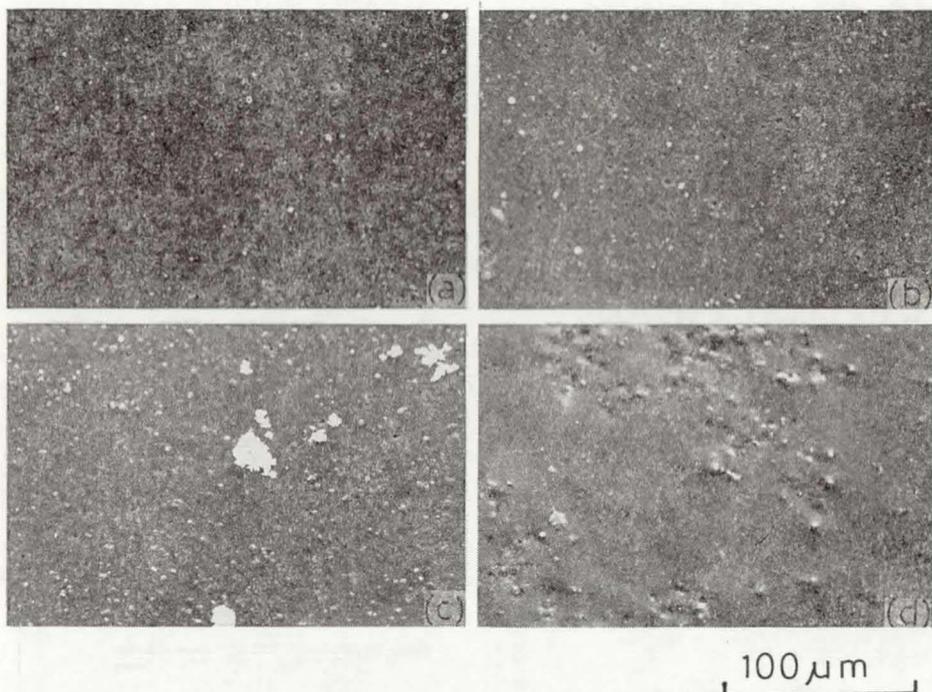


Fig. 9 Relation between oxidation temperature and fracture toughness at the measuring points of fracture toughness after the removal of oxide film.

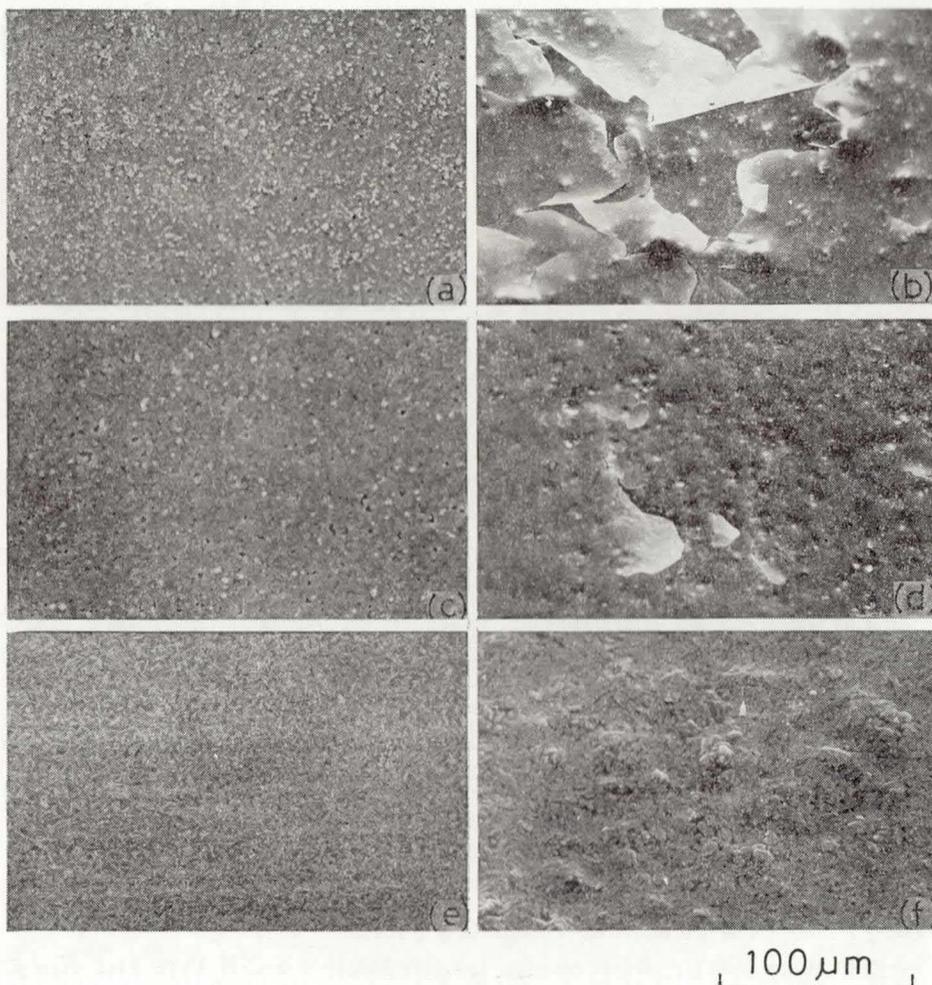


(a) SiC-B Type 900°C 10hr      (b) SiC-B Type 1000°C 10hr  
 (c) SiC-B Type 1100°C 10hr      (d) SiC-B Type 1300°C 10hr

**Photo. 1** Surface appearance of samples oxidized

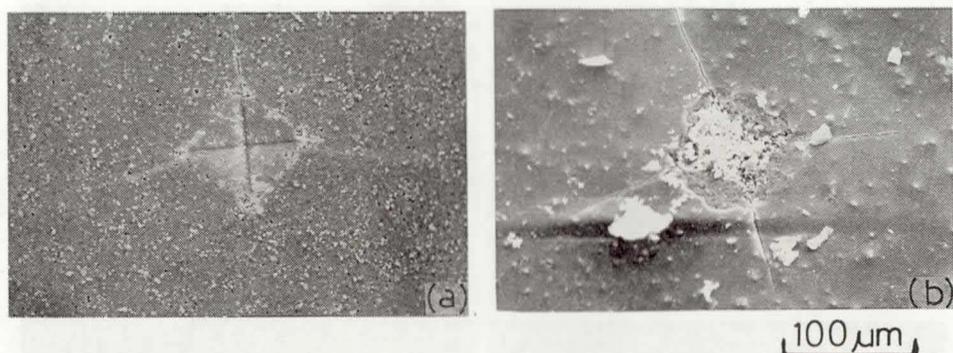
ものである。Photo. 2 (a)(c)(e) は1300°C 1時間保持の場合である。SiC 材ではポアーの減少が観察されるのに対して、Photo. 2 (b)(d)(f) は1300°C 10時間保持の場合である。酸化被膜が表面全体におおい、ある部分では破くり面も観察された。そこで酸化被膜の表面に圧こんを押した場合、Photo. 3 に示すように1300°C 1時間保持の場合は明確に硬さを示す四角形状の圧こんが観察された。しかし1300°C 10時間保持の場合は硬を示す四角形状の圧こんはやや不明瞭であるが測定できないほどではない。この場合、観察したかぎりでは酸化被膜を押しているものと photo. 3 (b) の写真から判断できる。

このことより1300°C 10時間で測定された  $K_{IC}$  の低下および表面を  $10\mu\text{m}$  研磨したとき先端部の  $0.2\text{mm}$  付近での  $K_{IC}$  の低下はその酸化被膜の硬さを押したために低下したものと判断できると思われる。



- |  |   |
|--|---|
| (a) SiC-A Type 1300°C 1hr              | (b) SiC-A Type 1300°C 10hr              |
| (c) SiC-B Type 1300°C 1hr              | (d) SiC-B Type 1300°C 10hr              |
| (e) $\text{Si}_3\text{N}_4$ 1300°C 1hr | (f) $\text{Si}_3\text{N}_4$ 1300°C 10hr |

Photo. 2 Surface appearance of samples oxidized



(a) SiC-A Type 1hr (b) SiC-A Type 10hr

Photo. 3 Surface appearance of samples oxidized

#### 4. 結 論

以上のことより、常圧で焼結成形した SiC およびホットプレスをほどこした  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を大気中で1時間保持と10時間保持の場合について酸化させたとき、常温で破壊じん性値である  $K_{IC}$  と表面の酸化の度合との関連性について比較、検討した結果、つぎのような結論を得た。

- (1) SiC-A Type 材および SiC-B Type 材ともに  $900^\circ\text{C}$  から  $1200^\circ\text{C}$  までの温度範囲における  $K_{IC}$  の値は1時間保持と10時間保持後もほとんど変化なく、初めの値と同様の結果を得た。しかし  $1300^\circ\text{C}$  の温度において、1時間保持の場合、 $K_{IC}$  の値はさほど低下していない。10時間保持の場合、 $K_{IC}$  の値は急激に低下している。
- (2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材においても同様の結果を得ている。
- (3) この  $K_{IC}$  の値の急激な低下は酸化被膜の影響が大であり、特に  $1300^\circ\text{C}$  の温度に10時間保持した場合、酸化被膜がかなり明確に観察された。
- (4) 表面を  $10\mu\text{m}$  研磨した場合において、特に10時間保持の SiC-B Type 材は  $K_{IC}$  の値の低下を見ることより酸化の度合が大きい。

#### 5. 参 考 文 献

- 1) 米屋勝利, 橋本八郎, セラミックス, 11, 935~42 (1976).
- 2) J.W. Edington, D.J. Rowcliffe and J.L. Henshall, Powder Metal. Int., 7, 82-96, 136-47 (1975).
- 3) 井関考善, 森 政次, 鈴木弘茂, 窯業協会誌, 86, 597~605 (1978).
- 4) A.G. EVANS, J. Am. Ceram. SOC., 59, 371 (1976).
- 5) 貞廣孟史, 粉体および粉末冶金, 28, 8, 286~290 (1981).
- 6) 瀬古日出男, 岡田正見, 澤岡 昭, 窯業協会誌, 91, 339~343 (1983).