強い部分が存在する。

光学的異方性が強い部分は黒鉛化が進行した部分であり、その *c* 面は焼成時の加圧面にほぼ平行に配向していることが推定された。

得られた焼成体中の炭化ホウ素量は、1800°C 以上において、その添加量よりも 2~3 wt% 減少する傾向を示した。

文 献

- 1) 宮崎憲治, 小林和夫, 本田英昌, 炭素, [91] 121-28 (1977).
- 2) 宮崎憲治, 萩尾 剛, 小林和夫, 窯協, 86, 618-25 (1978).
- 3) A.C. Titus, Proceedings of the Fourth Carbon Conference (1959) p. 703-10.
- 4) 石川忠夫, 鈎 三郎, 水谷保男, 吉沢四郎, 炭素, [41] 18-25 (1965).
- 5) 山田 公, 炭素, [43] 18-23 (1965).
- 6) 大谷杉郎, 大谷朝男, 宇津木武, 炭素, [68] 10-14 (1972).
- 7) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda and H. Honda, *Carbon*, 6, 359-63 (1968).
- 8) H. Honda, K. Kobayashi and S. Sugawara, *Carbon*, 6, 517-23 (1968).
- 9) T. Noda, K. Kamiya and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 485-92 (1968).
- 10) T. Noda and H. Kato, *Carbon*, 3, 289-97 (1965).
- 11) T. Noda, *Carbon*, 6, 125-33 (1968).
- 12) 山田泰弘, 炭素, [77] 64-73 (1974).

論文・Paper

一定応力下での窒化アルミニウム 焼結体の曲げクリープ

西 田 俊 彦・西 川 友 三

(京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科)

ホットプレスで作った AlN 焼結体の 3 点曲げクリープ挙動を調べた。実験は黒鉛製のナイフエッジを用い窒素ふん囲気中で、40~1400 kg/cm² の応力範囲、1520°~2000°C の温度範囲にわたって行った。ひずみ速度と応力の関係から求めた応力指数 (*n*) の値は、充分に密化した試料で 1.0~1.2, 4~5% の気孔率をもつ試料で 1.3~1.6 程度であり、クリープの主な律速機構は拡散であろうと推定された。応力指数が 1 よりも少し大きくなった理由について、(1) 転位の運動の寄与、(2) 粒界不純物相の影響、(3) ミクロな割れや結晶粒界での分離の進行などについて考察をすすめたが、ホットプレス時間、熱処理時間の短かった試料の応力指数が大きくなる傾向から、結晶粒界での分離が生じている可能性が大きいと考えた。しかし、変形後の試料についての顕微鏡観察からはその証拠を見いだすことはできなかった。求められた AlN 焼結体のクリープの活性化エネルギーは 95~110 kcal/mol であった。

(1980 年 2 月 13 日受付)

Bending Creep of Polycrystalline AlN at Stress Constant

Toshihiko NISHIDA and Tomozo NISHIKAWA

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

Creep behavior of hot-pressed polycrystalline AlN without additives was studied by three point bending technique using graphite knife edge. The creep tests were conducted at a constant stress of 40 to 1400 kg/cm² and a temperature of 1520° to 2000°C in nitrogen atmosphere. The stress exponent (*n*) in creep equation was 1.0 to 1.2 for fully dense polycrystalline AlN materials and 1.3 to 1.6 for the materials with the porosity of 4 to 5%. Although these obtained stress exponent values were not strictly equal to 1, it was suggested that the main mechanism of the creep of the polycrystalline AlN was diffusion. The reason why the stress exponents were higher than 1, should be correlated with (1) dislocation movement

during the creep, (2) impurity phases on grain boundary and (3) micro-cracks and separation of grain boundary. And also, the fact that higher stress exponent values were obtained in not-well hot-pressed materials, may support that the cause came from micro-cracks and separation of grain boundary rather than from dislocation movement and impurity phases, although the existence of the crack and separation was not confirmed under microscopic observation. The activation energy of the creep of polycrystalline AlN materials was in the range of 95 to 110 kcal/mol.

[Received February 13, 1980]

Key-words : Bending creep, Aluminum nitride, Stress exponent, Diffusional creep, Micro-crack of grain boundary, Activation energy

1. 緒 言

窒化物セラミックスが高温強度、耐熱衝撃抵抗性、化学的耐食性などに優れた高温材料として注目され、その高温での機械的性質の評価に対する関心が高まっていることは周知のとおりである。しかし実際に窒化物セラミックスの機械的性質を調べようとすると、(1) 焼結助剤などを加えないで充分に密化した焼結体試料が得にくいこと、(2) 測定温度範囲が高くなるので酸化物系の材料を測定装置関係の材料に適用しにくいこと、(3) 測定雰囲気がある程度制御しなければならないこと、などが障害となって、測定結果の解釈を複雑にしたり、場合によっては良好な測定結果さえ得られない場合が多い。

本報では、黒鉛材料を使って 2000°C 程度までの高温測定が可能なクリープ測定装置を試作し、それを使って AlN 焼結体の 3 点曲げクリープ測定を行った結果について報告する。

なお、測定試料として AlN 焼結体を選んだ理由は、この材料が窒化物セラミックスの中では焼結助剤なしで比較的容易にち密化できるという試料作製上の有利さのほかに、その化学結合性がかなりのイオン結合性を含んだ共有結合性であることが挙げられる。すなわち AlN はそのイオン結合度（部分的イオン性）が計算上 0.43³⁾ であり、イオン結合と共有結合の両方の性質を備えた材料として位置づけることができる。このことは従来より多く行われてきている酸化物焼結体（イオン結合性が強い）に関する高温変形や破壊に関する報告を参考にしながら、AlN 焼結体の実験結果を整理することによって、その延長としての共有結合性の強い新しいセラミックス材料の高温での変形や破壊の機構を展望していくことが可能であるかもしれない、という期待を与えるからである。

2. 実 験

2.1 クリープ測定装置

AlN は昇華温度が 2450°C と高く²⁾、クリープ変形可能となる温度はかなり高温域であろうことが予想されるので、測定装置の加熱炉には高周波誘導電気炉を使用した。図 1 にクリープ測定装置の全体の構成、図 2 に 3 点

1: Balance weight, 2: Weight, 3: Aluminum pipe
4: Dial gauge, 5: Graphite rod, 6: Dumper
7: Induction furnace shown in Fig. 2

1: Dial gauge, 2: Sighting tube, 3: N₂ gas inlet
4, 5: Graphite rod, 6: Alumina tube, 7: Silica tube
8: Induction coil, 9: Graphite powder
10: Knife edge, 11: Specimen, 12: Refractory

Fig. 2. Main part of three point bending creep apparatus.

プレスの加圧を止めた後、そのままの温度でしばらく保持して熱処理した。ホットプレス条件、熱処理条件、並びに得られた焼結体の二、三の性質を表2に示す。

またボールミル作業中に生ずるであろうアルミナ混入の影響を調べる目的で、ホットプレス体についても粉末X線分析を行ったが、不純物酸素の混入によるスピネル型の酸窒化物やその他の AlN の偽多形物³⁾ の存在は認められなかった。

ホットプレスで得られた焼結体 (外径 40 mm ϕ , 厚さ 7 mm) 中より、超音波加工機で約 35×5×0.4~1.2 (厚み) mm の直方体試片を切り出し、各面を研磨材とバフ布で丹念に磨いてクリープ用試片を作製した。この研磨作業によって AH-III 試料は鏡面に仕上げる事が可能であったが、AH-I, AH-II 試料は数パーセントの気孔が原因して鏡面にまで至らなかった (試料の記号については表2を参照のこと)。

3. 実験結果と考察

図3に 1700°C における AH-I 試料の各荷重下におけるたわみ量の時間的変化を示す。たわみ量の測定は荷重開始後5分程度待って、変形が定常クリープになってから始めているので、図のプロットは各々の荷重について良い直線性を示している。測定時間を3分程度に抑えたのは高温測定中に生ずる試料表面の熱腐食や酸化、並びに後述の粒子成長の影響などをなるべく避けるためである。それぞれの温度における図3と同様の測定結果から、ひずみ速度の応力依存性を求めてプロットし直したのが図4~7である。図4, 5は AH-I 試料、図6は

Fig. 3. Steady state creep curves of a polycrystalline AlN at 1700°C (Sample No. AH-I).

AH-II 試料、図7は AH-III 試料についての測定結果をまとめてある。図の直線群のこう配すなわちひずみ速度の応力指数 (n) は、AH-I 試料で $n=1.3\sim1.6$, AH-II 試料で $n=1.0\sim1.4$, AH-III 試料で $n=1.0\sim1.2$ 程度となっている (それぞれの図中には参考のために $n=1$ の場合のこう配が点線で記入されている)。そしてこれらの応力指数の値は、特に気孔の少ない AH-III 試料の場合においては、Herring⁷⁾ や Coble⁸⁾ が指摘した拡散律速機構による変形の場合にみられる応力指数の理論値 $n=1$ をほぼ満足していると考えて良いであろう。

応力指数 (n) が 1 よりも少し大きく測定された原因

Fig. 4. Log $\dot{\epsilon}$ vs. log σ for polycrystalline AlN of sample No. AH-I.

Fig. 5. Log $\dot{\epsilon}$ vs. log σ for polycrystalline AlN of sample No. AH-I.

Fig. 6. $\text{Log } \dot{\epsilon}$ vs. $\text{log } \sigma$ for polycrystalline AlN of sample No. AH-II.

Fig. 7. $\text{Log } \dot{\epsilon}$ vs. $\text{log } \sigma$ for polycrystalline AlN of sample No. AH-III.

については、拡散以外の変形機構、すなわち転位や結晶粒界でのすべりや割れによる変形機構の部分的な寄与の影響が考えられる。これらの事情については、既に酸化物の高温クリープの実験を通してかなり詳細な検討がなされてきている。例えば転位の影響に関しては、比較的粒径の大きい Al_2O_3 焼結体^{9),10)} や単結晶^{11),12)} において、応力指数 (n) が転位の上昇による変形機構の理論値 $n=3$ に近くなることが報告されており、フェライト焼結体^{13),14)} や単結晶¹⁵⁾ についてもほぼ同様の結果が得られている。つまり単結晶や粒径の大きい多結晶では、変形の際に必要な空格子点の発生や消滅が粒界よりもむしろ転位を介して行われるために、応力の増加に伴う転

位密度の増加の程度が変形を律速することになるというものである。そして比較的粒径の小さい一般の焼結体の変形に際しても拡散に加えて上述の転位の運動が一部寄与すると考えると応力指数 (n) は 1 よりも少し大きくなる。共有結合性の強い窒化物セラミックスにおいても Si_3N_4 などにおいては、高温で転位の運動がかなり活発になるであろうことが、Evans らの結晶学的考察¹⁶⁾ や電子顕微鏡観察^{16),17)} などからも近年明らかにされつつある。しかし本実験の場合、粒径の大きい AH-III 試料の応力指数がほぼ 1 であるのに対して、粒径の小さい AH-I 試料の応力指数が 1 よりも少し大きく測定されているという応力指数の粒径依存性の傾向から考えて、転位の影響が応力指数の増加に寄与しているとは考えにくい。

一方窒化物セラミックスの従来より的高温クリープ実験結果をみると、 n が 1 よりも大きく測定された例が極めて多い。例えば Seltzer¹⁸⁾ はホットプレスで作った Si_3N_4 焼結体で $1.8 < n < 2.0$ 、 Si_3N_4 -40~50% Al_2O_3 組成のサイアロン焼結体で $n=1.75$ 、反応焼結 Si_3N_4 で $n=1.2 \sim 2.0$ ぐらいの値を報告している（試料はいずれも市販品）。また Grathwohl ら¹⁹⁾ は反応焼結 Si_3N_4 焼結体についての最近までのクリープデータをまとめ、その大部分が $1 < n < 2.3$ と non-viscous な挙動をとることを報告している。以上の Si_3N_4 を主体とした非酸化物セラミックスにおいて n が 1 よりも大きく測定された原因は、焼結体作製の際にいずれも何らかのかたちで焼結助剤に相当するものが添加されており、それらが高温クリープの際に粒界強度の低下を招いて結晶粒子の相対的な変位を生ぜしめることによるものでありと考えられてきている。AlN 焼結体についてのクリープ測定報告例は極めて少ない。井上ら²⁰⁾ はホットプレス AlN で $n=1.7$ という比較の高い値を報告しているが、試料の詳細やその原因については良く分っていない。本実験で採用した AlN 原料は若干の不純物が含まれているけれど、特に焼結助剤としての添加物を加えなかった。またこれらの不純物を粒界に析出しやすいであろうと考えられる AH-III 試料（粒子成長している試料）は n がほとんど 1 であったという実験事実から考えても、粒界不純物相が応力指数の増加に寄与しているとも考えにくい。

応力指数が 1 よりも大きくなるもう一つの原因は、気孔や焼結体内に蓄えられたひずみとも関係する、クリープ中に生ずるマクロやミクロな割れの影響であろう。例えばフェライト焼結体について、著者の一人ら²¹⁾ は n が 1 よりも少し大きく測定された原因を、焼結体中の小さなひび割れや粒界すべりの顕微鏡観察結果と関係づけて上記の可能性を論じており、また Warshaw ら²²⁾ はクリープ変形後の顕微鏡観察で結晶粒界に分離の見られたアルミナ焼結体について $n=4$ を得ている。AlN は難

焼結材料であるので、AH-I 試料のようなホットプレス時間の短かったものについては焼結が不充分（結晶粒界の結合力が不充分）であり、それが原因して変形中に粒界破壊のようなものを進行させるであろうことは予想されることである。図 8 には 3 点曲げ変形後の AlN 焼結体の外観を示す。この程度の変形量に至っても、本実験条件下でクリープさせた AlN 焼結体には肉眼や金属顕微鏡で見いだせるようなマクロな割れは全く見いだされなかった。そこで更にもう少しミクロな割れの発生

Fig. 8. Polycrystalline AlN specimens after three point bending creep.

を調べる目的で、変形前後の焼結体の破断面を SEM で観察した。図 9 にその代表的なものを示す。図 9 (a) は変形前の AH-I 試料の破断面、(b) は同じ試料を 1900°C でクリープ変形させた後室温に取り出して割って得た破断面、(c)、(d) は AH-III 試料について同様の破断面である。AH-I 試料（AH-II 試料もほとんど同じであった）変形前後の破断面が粒内破壊と粒界破壊の両方で行われた様相を示しているが、特にクリープ変形後の断面に粒界の分離がみられたり、全体に粒界破壊が顕著になってきたとはいえない。しかし写真でみられるように、AH-I 試料では粒界上のあちこちに小さな空けきが散在し、変形に際して結晶粒子同士の相対的な移動は起こりやすそうにも思える。一方、AH-III 試料はクリープ前後とも完全に粒内破壊の様相を示しており、粒界での分離が生じておれば極めて観察されやすい状態であるが、そのような形跡は全くない。

以上のように、AlN 焼結体のクリープ測定結果の中で、ホットプレス時間の短かった AH-I 試料の応力指数が 1 よりも大きく得られた原因は、焼結体の結晶粒界に存在する空けきがその一因となっているにしても、本実験の条件下ではまだ明確にされなかった。しかし、窒化物セラミックスの開発はガスタービンブレードのような非常に過酷な条件下での使用を目的としている²³⁾の

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 9. Fractured surfaces of polycrystalline AlN before and after creep.

- (a) Before creep of sample No. AH-I.
- (b) After creep at 1900°C of sample No. AH-I.
- (c) Before creep of sample No. AH-III.
- (d) After creep at 1900°C of sample No. AH-III.

Fig. 10. $\log \dot{\epsilon}$ vs. $1/T$ for polycrystalline AlN (Loading stresses of sample No. AH-I, AH-II and AH-III, and used 400 kg/cm², 250 kg/cm² and 800 kg/cm², respectively).

で、この応力指数増大の原因が焼結体中でのミクロな割れや結晶粒界での分離と関係しているとすれば、その内容を知ることはこの材料の高温強度や寿命の保証の問題とも関係して極めて重要であろうと考えられる。このことに関しては、例えば一定応力速度下でのクリープ実験やプレスフォージの実験などを通して、更に多角的な観察を行う必要がある。

図 10 には図 4~7 のクリープデータより適当な応力のもとでひずみ速度を求め、絶対温度の逆数に対してプロットした結果を示す。各プロットのこう配より求めたクリープの見掛けの活性化エネルギーは、AH-I 試料で 110 kcal/mol (この試料ではクリープ温度が 1800°C 以上になると若干の粒子成長が認められた。取り扱いが複雑になるのでそれ以下の温度範囲について活性化エネルギーを求めた)。また AH-II, AH-III 試料で 95 kcal/mol であった。AlN 焼結体のクリープの活性化エネルギーに関する報告は少ないが、井上²¹⁾並びに Spivak²⁴⁾は 110 kcal/mol という値を報告している。本実験で得られた値は、クリープで得た値としてはこれらの報告値より少し低いところにあるようにも思える。

4. 総 括

黒鉛材料を使って 2000°C 付近まで測定可能な高温クリープ装置を試作し、ホットプレス AlN 焼結体の 3 点曲げクリープ挙動を調べた。この装置は本報告の測定範囲では 2000°C までであるが、試料を入れない状態でのブランクトの結果では、高周波電気炉の昇温限界の 2200°C でも充分使用可能であった。

ホットプレス時間、熱処理時間の異なる 3 種の AlN 焼結体について、応力とひずみ速度の関係より求めた応

力指数は、 $n=1.0\sim 1.6$ の範囲にあり、クリープの変形機構は拡散が主体となっているであろうと考えられた。

応力指数が 1 よりも少し大きくなる理由については、(1) 転位の運動の寄与、(2) 粒界不純物相の影響、(3) ミクロな割れや粒界での分離の進行、などが考えられるが、比較的ホットプレス時間、熱処理時間の短い焼結体に応力指数の増加が顕著であったことから考えて、気孔の存在の影響及び結晶粒界での分離が生じている可能性がある。しかし変形後の焼結体組織の観察からは、本実験のように穏やかな条件下で定常クリープ変形した試料中にその証拠を見いだすことはできなかった。求められた AlN 焼結体のクリープの活性化エネルギーは 95 ~ 110 kcal/mol であった。

文 献

- 1) G.C. Kuczynski, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, **185**, 169 (1969).
- 2) G. Long and L.M. Foster, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **40**, 423 (1961).
- 3) T. Sakai, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 125-30 (1978).
- 4) K. Komeya and H. Inoue, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **70**, 107-13 (1971).
- 5) M. Tronteli and D. Kolar, *J. Mater. Sci.*, **8**, 136-37 (1973).
- 6) 井上 寛, 柘植章彦, 米屋勝利, 粉体粉末冶金協会昭和 48 年秋季大会講演概要集 (1973) p. 47-49.
- 7) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 437-45 (1950).
- 8) R.L. Coble, *ibid.*, **34**, 1679-80 (1963).
- 9) W.R. Cannon and O.D. Sherby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 157-60 (1973).
- 10) P.A. Lessing and R.S. Gordon, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2291-2302 (1977).
- 11) R.F. Firestone and A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 24-29 (1976).
- 12) 西川友三, 西田俊彦, 岡本泰則, 浅野健二郎, 窯協, **87**, 104-12 (1979).
- 13) 西川友三, 岡本泰則, 中川卓二, 木村 仁, 窯協, **87**, 529-36 (1979).
- 14) 西川友三, 岡本泰則, 中川卓二, 木村 仁, 竹田勇人, 窯協, **88**, 538-46 (1980).
- 15) 西川友三, 岡本泰則, 岡田伸義, 窯業協会昭和 55 年年会講演予稿集 (1980) p. 187.
- 16) A.G. Evans and J.V. Sharp, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1292-1302 (1971).
- 17) R. Kossowsky, *ibid.*, **8**, 1603-15 (1973).
- 18) M.S. Seltzer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 418-23 (1977).
- 19) G. Grathwohl and F. Thummler, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1177-86 (1978).
- 20) 井上 寛, 柘植章彦, 米屋勝利, 粉体粉末冶金協会昭和 46 年秋季大会講演概要集 (1971) p. 31-33.
- 21) 西川友三, 中島久彰, 石田 徹, 梅屋 薫, 窯協, **79**, 209-16 (1971).
- 22) S.I. Warshaw and F.H. Norton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 479-86 (1962).
- 23) 米屋勝利, 久保富太郎, 柘植章彦, 井上 寛, 東芝レビュー, **28**, 656-60 (1973).
- 24) I.I. Spivak and V.N. Rystsov, *Neorg. Mater.*, **13**, 262-65 (1977).