高温・長時間の使用を目的とする HIP 焼結窒化ケイ素材料の機械的特性

Giuseppe Pezzotti

大阪大学産業科学研究所, 567 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

Mechanical Properties of HIPed Si_3N_4 -Based Materials for High-Temperature Long-Term Applications

Giuseppe PEZZOTTI

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567

[Received February 4, 1993; Accepted May 21, 1993]

The influence of small addition of selected oxide additives and brittle SiC-phases of various morphologies on the mechanical behavior of high-purity Si_3N_4 has been investigated. Dense monolithic (doped with SiO_2 , Y_2O_3 or Yb_2O_3) and composite bodies (containing SiC whiskers or platelets) were obtained by hot-isostatic-press (HIP) sintering via glass-encapsulation and tested from room-temperature to 1400°C in comparison with the additive-free Si_3N_4 . A remarkable increase in toughness was obtained only by doping with 1.7 vol% Y_2O_3 or Yb_2O_3 (the largest amount added in the present investigation), or by dispersing 25 vol% of SiC platelets. The mechanical performance at 1400°C was evaluated with emphasis on the time-dependent strength and deformation behavior. Two different trends were recognized: (1) the materials containing only SiO_2 at grain boundaries including composites showed linear strength behaviors and the critical phenomenon for strength degradation at 1400°C was the subcritical crack growth from pre-existing defects. (2) doping with oxide additives led to significant reduction of flaw sensitivity due to crack-tip blunting/healing mechanism concurrently, however, with marked degradation of the deformation resistance. Among the tested materials, the one containing 25 vol% SiC platelets showed a combination of properties convenient for long-term high-temperature applications: a fracture resistance comparable with that of materials containing additives as well as a superior time-dependent strength and deformation behaviors up to 1400°C .

Key-words : Silicon nitride, Silicon carbide, Oxide additives, Time-dependent strength behavior, Deformation behavior, Fracture toughness

1. 緒 言

化学気相蒸着 (CVD) 法で作製された高純度で高密度の窒化ケイ素は、この方法では厚味のある試料を調製することが難しいにもかかわらず、窒化ケイ素が本質的に優れた高温構造特性 (1560°C までの耐酸化性とクリープ抵抗性) を有することを示唆した^{1),2)}。そしてこの結果に基づき、高純度の窒化ケイ素粉末及び焼結体を作製するための研究が活発に進められてきている。現在までに報告された高密度窒化ケイ素焼結体の中で、最も純度の高いものは、

0.01 wt%以下のカチオン不純物の出発原料を用い、ガラスカプセル法で HIP 焼結したものである^{3),4)}。窒化ケイ素は意図的に助剤添加しなくても、原料粉末が大気中で酸化され、表面に SiO_2 を生成するため、焼結体中には約2.4 wt%の非晶質粒界相を含んでいるが、高温で長時間にわたって使用できる材料 (1400°C で1000時間以上100~500 MPaを保持する) であることが認められてきた^{5)~11)}。一方、窒化ケイ素焼結体の脆的な性質を改良する目的で、破壊靱性の向上を意図した研究も盛んである。例えば、焼結助剤としてある種の酸化物を添加すると、破壊靱性の向上が顕著であることが知られている^{12),13)}。これは焼結過程で長軸状の結晶粒子が発達し、また粒界相が粒界結合強度を低下させるために、結果的に破壊経路が複雑になることと関係している。しかしこの種の窒化ケイ素の高温でのクリープ変形に対する抵抗性は低いものになる。そこで粒界ガラス相の組成を適当に選択し、焼結の温度・時間条件を制御しながら、粒界相を結晶化させることも検討されてきている^{14),15)}。

本研究では、窒化ケイ素に固有の高温特性を維持しながら、破壊靱性と高温でのき裂敏感性 (flaw sensitivity) の改善とを目的として、二つの手法を試みた。一つは高純度窒化ケイ素粉末に少量の酸化物を添加する方法で、いま一つは、高純度窒化ケイ素に形状異方性を持った第2相を分散させる方法である。前者では、巨視的な耐クリープ性を損なわない範囲で、き裂先端に局所的な塑性挙動を導入できるかどうかのポイントとなる。また後者では、分散させた粒子が大きな欠陥を生成することなく、き裂ウェイクで効率的な架橋及び引き抜け効果を発現できるかどうかを確かめることができる。

2. 実 験

2.1 焼結体の作製

市販の高純度窒化ケイ素粉末 (宇部興産製, E-10) 単味、あるいは焼結助剤として Y_2O_3 (信越化学工業製, 0360-SU), Yb_2O_3 (信越化学工業製, SYB-OS-095) ないし SiO_2 (北興化学工業製) を、0.7又は1.7 vol%添加し、エタノールを媒体として湿式ボールミル混合を行った。これらの混合粉末を乾燥、造粒後、室温下静水圧プレス

Table 1. Densification temperature by HIP sintering, phase and microstructural characteristics of the materials under investigation. $\bar{d}$ and $\bar{R}$ are respectively the average diameter and aspect ratio observed on the plane of polish, in composites they refer to the SiC phase. Data for composites are from Refs. 9), 22) and 24).

Materials	Dens. T° ($^\circ\text{C}$)	Phases	$\bar{d}$ (μm)	$\bar{R}$
Si_3N_4 no dopant	1950	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	1.1	~ 1
$\text{Si}_3\text{N}_4+0.7\text{vol}\%\text{SiO}_2$	1950	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	1.1	~ 1
$\text{Si}_3\text{N}_4+1.7\text{vol}\%\text{SiO}_2$	1900	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	1.2	1.4
$\text{Si}_3\text{N}_4+0.7\text{vol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	1900	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	2.5	3.2
$\text{Si}_3\text{N}_4+1.7\text{vol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	1730	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	3.0	5.0
$\text{Si}_3\text{N}_4+0.7\text{vol}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$	1760	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	2.8	5.2
$\text{Si}_3\text{N}_4+1.7\text{vol}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$	1700	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	3.2	6.0
$\text{Si}_3\text{N}_4+20\text{vol}\%\text{SiC}_w$	2000	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\beta\text{-SiC}$	0.5	~ 50
$\text{Si}_3\text{N}_4+25\text{vol}\%\text{SiC}_{pl}$	2050	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\alpha\text{-SiC}(4H,6H)$	3.2	7.5

(CIP)により250 MPaで予備成形し、更にその表面をBN粉末で被覆して、減圧中1200 $^\circ\text{C}$ の加熱処理を行った。その後成形体をパイレックスガラスカップセルに移し、0.1 Paの減圧下で封入した。一方、形状異方性粒子分散複合体の作製は、SiC ウィスカー（東海カーボン製、トーカウィスカー；平均直径と長さはそれぞれ0.5及び25 μm ）あるいはSiCプレート（C-axis, Grade M;平均直径と厚みはそれぞれ3.2及び24.6 μm ）を、助剤無添加で混合・成形した。その際の手順は^{16),17)}前述と同じであるが、湿式混合の過程を超音波中でロータリーエバポレータによって行うことで、添加粒子の分散に特に留意した。ガラス封入した成形体のHIP焼結は、すべて170 MPa, 1時間の条件に統一し、そのときの焼成温度は、得られる焼結体密度が理論密度の99.8%以上になるように選択した。表1にHIP処理の温度、構成相、並びに焼結体の粒径に関するデータをまとめた。

2.2 機械的諸性質の評価

室温破壊靱性の測定は、JIS R 1607に準拠した予き裂導入曲げ試験法（以下SEPB法）¹⁹⁾、及び同じサイズの試片を使って、先端が非常に鋭いV型ノッチ導入曲げ試験法（以下SEVNB法）²⁰⁾とシェブロンノッチ導入曲げ試験法（以下CNB法）²¹⁾で行った。試験片数はSEPB法、SEVNB法、並びにCNB法で、それぞれ5本、3本、3本である。破壊エネルギー(WOF)は、上記CNB法の際の安定破壊の荷重-変位関係と破断投影面積から、ワーク・オブ・フラクチャーの手法で求めた。硬度はビッカース押し込み荷重49 Nで測定した。ヤング率は曲げ共振法で求めた。

2.3 クリープ特性の評価

クリープ試験用試片は、厚み、幅、長さがそれぞれ3 $\times$ 4 $\times$ 35 mmの直方体であり、引っ張り面は800番の砥粒で研磨し、エッジは面取りをした。クリープは4点曲

げ（上部スパン10 mm, 下部スパン30 mm）、大気中、50 $\sim$ 400 MPaの定荷重下で行い、定常クリープの変形速度を30時間以上にわたって測定した。その際の荷重点変位は炉外に設置した電磁センサで検出した。

2.4 SCG挙動の評価

予備的な試みとして、クリープ試験に用いた試片と同じ寸法の試片と方法で、まず室温から1400 $^\circ\text{C}$ までの4点曲げ強度を測定した。静及び動疲労試験（寿命評価）は3点曲げ法（スパン15 mm）で行った。これらの試験では、高温で生じるゆっくりしたき裂成長（以下SCG）についての詳細な情報を得る目的で、ビッカース圧子押し込みによる半円形の子き裂を導入した試片も用いた。その際には圧痕周辺に残留する歪みの影響を少なくするために、圧子導入後、その表面をダイヤモンドペーストで40 $\sim$ 60 μm 研磨除去した。またSCGき裂の進展の様子を詳しく観察するために、試片の引っ張り面上に二つのビッカース予き裂を導入後、4点曲げでどちらか一方の圧痕から試片が破断するまで段階負荷し、破壊源とならなかった方の予き裂周辺を観察した。ただし室温で導入した予き裂と高温で進展したSCGき裂を区別するために、観察の対象となる予き裂は、後に図8(A)に示したように導入時に最大引っ張り方向から20 $^\circ$ 傾けておいた。

動疲労試験は、段階負荷法（10 MPa/10 min）により測定し、第1段階までの負荷率は0.02 mm/min（曲げ試片引っ張り面上での歪み速度が $2.7\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ）とした。そしてSCG抵抗⁷⁾(K_I^*)、見掛けの高温破壊靱性値($K_{R^{ap}}$)、及び定応力(σ_x)での寿命(t_s)を以下の式で算出した。

$$K_I^* = Y_0 \sigma_i \sqrt{a_0} \quad (1)$$

$$K_{R^{ap}} = Y_i \sigma_i \sqrt{a_i} \quad (2)$$

$$\frac{t_s}{t_0} = \left[\frac{a_0}{a_i} \right]^{(n-2)/2} \left[\frac{Y_0}{Y_i} \right]^n \left[\frac{1}{N} \frac{\sum_j \sigma_j^n}{\sigma_x^n} \right] \quad j=1, 2, \dots, N \quad (3)$$

ここで a_0 , a_i , a_j は、それぞれ最初の予き裂深さ、不安定破壊直前の予き裂深さ、並びに限界き裂深さであり、 Y_0 , Y_i , Y_j は、それぞれの a に対応するき裂の形状係数である。 Y_0 と Y_i は、破面上にあるき裂を光学的に実測した円積分により求めた。また Y_i は Y_0 と同じと仮定した。 σ_i と t_0 は、段階負荷試験時の破壊応力及び合計時間であり、 N は破壊までの段階数、 n はSCGの指数である。

3. 結果と考察

3.1 室温靱性

Y_2O_3 , Yb_2O_3 を添加した窒化ケイ素焼結体の結晶粒子は長軸状を呈し、試片表面でランダムに求めた平均粒径は3 $\sim$ 6 μm であった。一方、 SiO_2 を添加した焼結体の結晶粒子は等軸状で、平均粒径も1 μm 程度となり、これは助剤無添加窒化ケイ素と同じであった。 SiO_2 の添加量を増すと柱状に成長した粒子も一部認められ、そのアスペクト比は Y_2O_3 ないしは Yb_2O_3 を添加した場合とほぼ同様に

なった。しかしその短径は $1\mu\text{m}$ のままだった。微細組織の特徴は表 1 にまとめた。

機械的性質の測定結果をまとめて表 2 に示す。助剤の種類にかかわらず、その添加量が少ないときは、粒内（へき開）破壊が優先し（図 1, A 及び B）、破壊靱性は低く、助剤無添加窒化ケイ素のそれとほとんど変わらなかった。酸化物助剤が少ない場合には、粒径が小さいので破壊源寸法は小さく抑え込めるが、き裂の伝播に対する組織の高靱化作用は有効に発揮できていないようである。したがって窒化ケイ素の靱性を向上させようとするとき、粒界結合を弱くしてき裂が焼結体の組織と相互作用を発揮できるように配慮する（本研究の場合には SiO_2 以外の助剤を 1.7 vol% 以上添加する）か、あるいは窒化ケイ素粒子より強い第 2 相（たとえば SiC ウィスカーやプレート）を添加する方法が考えられる。そしてこの第 2 相の弾性率と熱膨張係数が窒化ケイ素母材よりも大きければ、残留応力の作用を利用して第 2 相と母材界面の結合力を弱くできる。以上の点を考慮して、 Yb_2O_3 を 1.7 vol% 添加した材料と、 SiC プレートと 25 vol% 複合化した材料を調製したが、図 2 に示すように、き裂の粒界への迂回が実際に観察され、破壊

靱性値の向上も顕著であった。また高靱性を示した焼結体の破壊エネルギーは、助剤無添加の窒化ケイ素焼結体の固有値¹¹⁾より 6 倍近く大きく、これらの値は破壊靱性値 (SEVNB 法による K_{IC} 値) とヤング率より Irwin の式を使って計算した値よりもかなり大きくなった。このことは、き裂ウェイクでの靱化機構（粒子架橋や形状異方性粒子の引き抜けのような破面間相互作用）が発揮されていたことを示唆する。酸化物助剤を添加すると、無添加品よりも室温強度は高くなる（図 3）。これは緻密化の進行で破壊源寸法が小さくなり、しかも靱性が向上したことによると考えられる。そしてこの二つの効果を両立させて窒化ケイ素を強化することは、助剤の種類と量を適当に選択することによって可能であることが示された。また複合材を設計する際には、複合相と母材との界面結合力が強い場合には、寸法の大きな粒子を分散させることが必要であることも分かった。たとえば直径 $1\mu\text{m}$ のウィスカーを分散させても、マトリックスの粒内破壊に誘起されてウィスカーも

Table 2. Room-temperature mechanical properties of the materials under investigation.

Materials	K_{IC} ($\text{MPa m}^{1/2}$)			WOF (J/m^2)	H_v (GPa)	E (GPa)
	SEP8	SEVNB	CNB			
Si_3N_4 no dopant	1.8	2.0	2.4	10.7	16.4	312
$\text{Si}_3\text{N}_4+0.7\text{vol}\%\text{SiO}_2$	1.8	2.1	—	—	16.7	312
$\text{Si}_3\text{N}_4+1.7\text{vol}\%\text{SiO}_2$	2.0	—	2.4	10.7	16.6	310
$\text{Si}_3\text{N}_4+0.7\text{vol}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$	2.2	—	2.7	12.2	16.5	302
$\text{Si}_3\text{N}_4+1.7\text{vol}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$	5.4	4.6	5.1	49.5	15.7	294
$\text{Si}_3\text{N}_4+0.7\text{vol}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$	2.5	—	2.7	13.5	15.0	292
$\text{Si}_3\text{N}_4+1.7\text{vol}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$	7.6	7.2	7.5	72.4	14.7	287
$\text{Si}_3\text{N}_4+20\text{vol}\%\text{SiC}_w$	2.4	2.5	2.5	12.5	19.7	329
$\text{Si}_3\text{N}_4+25\text{vol}\%\text{SiC}_p$	6.8	4.6	4.9	58.6	18.2	342

Fig. 1. Interaction between crack and elongated grains observed by scanning electron microscopy (SEM) in the materials doped with 0.7 vol% Y_2O_3 (A) and 1.7 vol% SiO_2 (B). The surfaces were etched in molten NaOH before observation.

Fig. 2. Debonding observed by SEM in the material doped with 1.7 vol% Yb_2O_3 (A) and in the platelet composite (B). In the former case an acicular Si_3N_4 grain is found to operate bridging in the crack-wake.

Fig. 3. Results of preliminary strength test at 1400°C for the materials without (A) and with (B) strength degradation.

へき開破断するので、高靱化への効果は小さいようである。粒径の大きいSiCを分散させると、破壊源の寸法を増大させて強度低下を引き起こすことが懸念されるが、粒子を均一分散させることによって、強度低下を最小限に食い止めることができる。

3.2 高温強度とき裂敏感性

図3に曲げ強度の温度変化を、それぞれ高温強度が低下しなかったものとしたものとに分類して(A)と(B)に示してある。またこの測定から求めた破断歪み(ϵ_f)は表3にまとめた。SiO₂以外の酸化物を添加した窒化ケイ素は、1400°C程度で顕著な強度低下を起こし、 ϵ_f も1.5%以上となる。この高温破壊挙動(高温強度低下と歪み挙動)は構造用素材としての観点からは望ましくないものである。しかし一方、これらの材料の高温曲げ破壊時の引っ張り面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察すると、図4に示すように沢山のキャビテーションが認められ、破壊源は焼結体固有の欠陥からキャビティに移行するため、高温強度のばらつき自体は非常に小さくなった。

高温でのき裂に対する敏感性を調べる目的で、歪み速度 $1.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で行った予き裂導入試片の高温強度測定結果を図5に示す。塑性的挙動の顕著だった1.7%Y₂O₃添加品の高温強度は、導入予き裂深さ(横軸)に依存せず、約150 MPaでクリープ破断した。このときの破壊の特徴は、あらかじめ導入しておいた予き裂が焼き付き(healing)、それとは異なる破壊源からの破壊が起きることであった。一方、SiO₂の添加は高温強度の低下を招き難いことが先の図3に示されていた。高純度のSiO₂を添加すると粒界相の量はわずかに増すものの、キャビテーションを生じる下限界応力は極端に低下しないようである。しかし図5に示されているように、き裂に対する敏感性は一番大きいとも言える。

Table 3. High-temperature mechanical properties of the materials under investigation. The parameter ϵ_f/ϵ_L represents the ratio between the strain to failure measured during the dynamic fatigue test and the calculated elastic strain. t_f and $t_{1\%}$ are the time to failure under 300 MPa and the time required for achieving 1% strain under 300 MPa, respectively.

Materials	ϵ_f/ϵ_L	K_I^* (MPa m ^{1/2})	K_R^{ap}	t_f (h)	$t_{1\%}$ (h)
Si ₃ N ₄ no dopant	1.0	3.3	4.3	12.1	~500
Si ₃ N ₄ +0.7vol%SiO ₂	1.0	3.3	4.8	~10	—
Si ₃ N ₄ +1.7vol%SiO ₂	1.0	2.8	5.1	~10	—
Si ₃ N ₄ +0.7vol%Y ₂ O ₃	1.1	2.9	5.7	9.3	~6
Si ₃ N ₄ +1.7vol%Y ₂ O ₃	4.4	—	—	~10 ⁻³	~10 ⁻³
Si ₃ N ₄ +0.7vol%Yb ₂ O ₃	4.5	2.4	7.3	—	~10 ⁻³
Si ₃ N ₄ +1.7vol%Yb ₂ O ₃	8.2	—	—	~10 ⁻³	~10 ⁻³
Si ₃ N ₄ +20vol%SiC _w	1.0	2.7	4.2	2.7	>500
Si ₃ N ₄ +25vol%SiC _{pl}	1.0	4.2	9.5	>240	>500

Fig. 4. SEM images of microcracking formed by accumulation of cavities on the tensile surface of the specimen doped with 0.7 vol% of Yb₂O₃ after bending test at 1400°C.

Fig. 5. High-temperature strength for various materials as a function of the initial depth of a controlled Vickers flaw introduced on the tensile surface.

Y₂O₃を0.7 vol%添加したものは、以上述べてきた高温強度低下とき裂敏感性の議論における問題点の両方を妥協させた焼結体で、破断歪みが小さく、予き裂深さに対する強度低下も少ない。Y₂O₃の少量添加は、き裂先端の応力集中を微視的に緩和し(crack-blunting)、更にき裂ウェイクでの破面間架橋効果(bridging, interlocking)による靱性向上の効果も発揮できたためと考えられる。

板状のSiC粒子を分散させた場合にも強度のき裂敏感性は小さくなるが、これは既に報告したように破面間架橋効果が主体となる^{17),22)~24)}。一方、へき開破壊しやすい細いウイスキーは、き裂ウェイクで作用しないので、強度に対するき裂敏感性にはほとんど影響を持たない^{10),25)}。

3.3 高温でのゆっくりしたき裂成長過程の観察と遅れ破壊挙動

SCG に対する抵抗 (K_{I^*}) は、ビッカース予き裂を導

Fig. 6. Results of the stepwise loading test for various materials.

Fig. 7. Fracture surfaces of the additive-free Si_3N_4 (A) and of the Si_3N_4 doped with 0.7 vol% of Yb_2O_3 (B) after stepwise loading test at 1400°C . The initial (indentation at room-temperature) and the final (at the onset stress for catastrophic failure) flaw configurations are both clearly visible.

入した試片に、段階的な負荷を与える試験によって評価できる¹⁸⁾。図 6 に適用した負荷のプログラムと各試料の破壊レベルを示す。破面の代表例 (図 7) に見られるように、すべての試料において SCG の伝播した形跡が認められた。また図 8 (B~C) には試料表面での SCG の様子を示したが、き裂は主に粒界を進展し、柱状粒子やウイスカーに出会うと粒内を進んだ (図 8, D)。一方、SiC プレート分散させた場合には、SCG が窒化ケイ素母材とプレートの界面に沿って大きく迂回した (図 9)。

表 3 には (1) 及び (2) 式より算出した K_{I^*} と $K_{R^{ap}}$ の値をまとめた。SiC プレートを分散させた窒化ケイ素が卓越した SCG 抵抗性を示している。一般的に言えば、窒化ケイ素に SiC を添加することは、焼結体の組織に良い影響 (例えば粒成長の抑制) を与えるが、粒界相不純物の増大を招く。そしてこの二つの作用のバランスが、窒化ケイ素への助剤添加や第 2 相分散技術が高温遅れ破壊の特性を改善 (助剤無添加で焼結させた窒化ケイ素母材に比べて) するか否かを決定しているようである。また針状粒子や細かいウイスカーを分散させても破壊様式は改善できない (高温で

Fig. 8. Technique employed for observing the SCG propagation at 1400°C (A and B). C and D show details of the fracture mode for the material doped with 0.7 vol% Yb_2O_3 (see discussion in the text).

Fig. 9. Debonding operated at the interface between Si_3N_4 and a SiC platelet during SCG propagation at 1400°C . The crack was found arrested at the top of the platelet which was operating bridging (full details are not shown here).

もそれらはへき開破断してしまう (図 8 (D)). その上ウイスキーの添加は不純物を導入して SCG 抵抗を低下させる¹⁰⁾. この議論は, 助剤無添加と Y_2O_3 や Yb_2O_3 の少量添加した窒化ケイ素の SCG 抵抗性の比較にも適用できる.

Y_2O_3 , Yb_2O_3 添加品以外は, 高温でも弾性的に破壊するので, 材料に固有の限界き裂寸法 (a_i) と SCG 指数 (n) が分かれば, (3) 式によって寿命を推定することが可能である. 破面観察から限界き裂寸法を実測することは容易であるが, n を正確に得るのは難しい. そこで実際に高温定荷重試験により破壊までの時間を測定した. 結果の一部を図 10 に示す. 助剤無添加窒化ケイ素は, 300 MPa の応力下では 10~20 時間の破断寿命を示し, 限界き裂寸法を 40 μm とすると図の勾配より $n=20$ となる. ウイスキー添加品もこれと同じ程度の勾配であるが, 限界き裂寸法がわずかに大きいため, 助剤無添加窒化ケイ素より劣化していると言える. 板状粒子複合材は限界き裂寸法が比較的大きいにもかかわらず, 優れた高温遅れ破壊特性を有する. この結果からは, この材料が 1400°C の高温域で長時間の応用 (例えば, 高温ガスタービン用) に有望な材料であると言える.

以上の材料では, 図 10 に示した手法で求めた n 値が, 図 5 の結果から得られた n 値と一致することから, 弾性的挙動で破断する材料について短時間で寿命を推定する方法 (図 10 の手法) は有効と思われる. 一方, 少量の Y_2O_3 添加品は, 負荷と破壊までの時間の関係に直線性がなく, 短時間で強度が若干高くなり, その後き裂の鈍化等の影響で 300~400 MPa で数時間保持できるが, 比較的低荷重でも 10 時間程度でクリープ破断した. このような材料では上述の方法では正確な寿命を推定することはできない.

なお, 以上の評価を通して明らかになったことは, 構造用材料の強度評価に際して, 即時破壊強度 (図 3) だけで判断することは危険であるということである. 例えば, 本研究で取り上げた Y_2O_3 添加系は, 高温即時破壊強度データからは高性能であると判断されたが, その性能は数秒し

か維持できないので高性能構造用材料であるとは言い難い.

3.4 クリープ挙動

定常状態クリープ速度の応力依存性を図 11 に示す. Y_2O_3 及び Yb_2O_3 を 1.7 vol% 添加した材料は, 1400°C での強度レベルが非常に低く, 十分なクリープ特性の測定ができなかった. 板状の SiC を分散させた試料は例外として, 一般的には, 耐クリープ性の良い材料はき裂に対する敏感性も大きいと言える. 換言すると, 助剤添加によって 1400°C でのき裂に対する敏感性を小さくしようとすると, クリープ速度は少なくとも 1 けた大きくなってしまう. しかしき裂先端に発生する局所的な塑性挙動を使わずにき裂に対する敏感性を小さくしようとすると, 例えば, SiC プレート複合化させ, その形状効果と高粘性の SiO_2 粒界相の作用でき裂ウェイクでの板状粒子の架橋効果 (原子的オーダの架橋効果も含む²⁶⁾) を発揮させる. そうすればき裂敏感性を改善しながら, 同時に耐クリープ特性を向上させることも可能であろう.

なお, HIP 法で調製した一連の窒化ケイ素焼結体のクリープ速度 (1400°C, 200 MPa) は, 図 12 に示すような焼結温度に依存している. これは緻密化の際の物質移動とクリープ変形の機構とが, 本質的に同一であることを考慮すれば当然の帰結かも知れない²⁷⁾. 遷移クリープ歪みを無視できる材料において, 300 MPa で 1% 歪み (高温構造材料としての限界値) に数千時間を要するためには, クリープ速度は 10^{-5} 以下でなければならない. このことを考慮するならば, 本研究で対象とした材料の中では SiC プレート複合系が最も有望な高温構造材料になり得ると考えられる.

4. 結 論

高純度窒化ケイ素粉末に添加したいくつかの酸化物焼結助剤は, 機械的性質については大別して 2 種類の影響を与えた. それらは室温から 1400°C までのき裂に対する敏感性を小さくすることと, 1400°C におけるクリープ抵抗

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 10. Results of lifetime tests at 1400°C for various materials.

Fig. 11. Results of creep test in bending for various materials.

Fig. 12. Steady state creep rate at 1400°C as a function of the densification temperature for HIPed Si_3N_4 -based materials.

性を低下させることであった。例えば、 Y_2O_3 又は Yb_2O_3 を多量に添加（本研究の範囲で）すると、助剤無添加窒化ケイ素に比べて破壊靱性は向上したが、高温時に低応力でクリープ破壊した。また SiO_2 は添加量を増しても $1400^\circ C$ までのクリープ特性を低下させなかったが、破壊靱性の向上は認められなかった。したがって、本研究で検討した範囲では、助剤添加の手法で窒化ケイ素系材料の靱性向上と、高温構造的な確保は難しいと判断された。しかし高純度窒化ケイ素に SiC プレートに複合化すると、靱性の向上とクリープ抵抗性の両方を改善できた。多分、複合化させた粒子の形状効果と、分散粒子と窒化ケイ素母材界面の粘性の向上効果が重畳し、き裂先端での微視的塑性挙動によらずに、き裂ウェイクでの破面間相互作用を効果的に発揮できたからであろう。すなわち 25 vol% の SiC プレートを分散させた窒化ケイ素複合焼結体は、優れた耐クリープ性と遅れ破壊特性を示し、靱性も向上していた。したがって、この複合系セラミックス (Si_3N_4/SiC (PL)) は高温構造用素材としての窒化ケイ素を実用化する上で、非常に有望な材料であると考えられる。

謝 辞 本研究を進めるに当たって、ご高配ご支援を賜りました大阪大学産業科学研究所の皆様、並びに SEVNB 試片の調製にご協力頂きました JFCC（現在：鹿児島大学）の淡路英夫氏に感謝致します。

文 献

- 1) J. H. Rosolowski and C. D. Greskovich, "Ceramic Sintering", NTIS-Report AD/A001-012 (1974).
- 2) C. D. Greskovich, J. H. Rosolowski and S. Prochazka, "Ceramic Sintering", NTIS-Report AD/A014-480 (1975).
- 3) H. Larker, J. Adlerborn and H. Bohman, "SAE Technical Paper", No. 770335 (1977).
- 4) K. Honma, H. Okada, T. Fujikawa and T. Tatsuno, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 229-31 (1987).
- 5) I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto, Y. Miyamoto and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1656-61 (1989).
- 6) I. Tanaka, G. Pezzotti, K. Matsushita, Y. Miyamoto and T. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 752-58 (1991).
- 7) I. Tanaka and G. Pezzotti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 772-77 (1992).
- 8) I. Tanaka and G. Pezzotti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1023-25 (1992).
- 9) G. Pezzotti, I. Tanaka and T. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3033-37 (1990).
- 10) G. Pezzotti, I. Tanaka and T. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 326-29 (1991).
- 11) G. Pezzotti, I. Tanaka and T. Nishida, *Phil. Mag. Lett.*, **97**, 95-100 (1993).
- 12) E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and N. Nishijima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1311-16 (1986).
- 13) C.-W. Li and J. Yamanis, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**, 632-35 (1989).
- 14) セラミックス材料のエンジン部品への応用編集委員会編, "セラミックス材料のエンジン部品への応用", 内田老鶴園 (1990) pp. 367-93.
- 15) N. L. Hecht, D. E. McCullum and G. A. Graves, "Proceedings of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines", Ed. by V. J. Tennery, Am. Ceram. Soc. Inc. (1989) pp. 806-17.
- 16) G. Pezzotti, I. Tanaka, T. Okamoto, M. Koizumi and Y. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1461-66 (1989).
- 17) G. Pezzotti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1313-20 (1993).
- 18) G. Pezzotti, S. Ueda, K. Niihara and T. Nishida, *J. Mater. Sci.*, to be published.
- 19) T. Nose and T. Fujii, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 328-33 (1988).
- 20) H. Awaji and Y. Sakaida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3522-23 (1990).
- 21) J. I. Bluhm, *Eng. Fract. Mech.*, **7**, 593-98 (1975).
- 22) G. Pezzotti, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 1825-39 (1993).
- 23) G. Pezzotti, K. Noda, Y. Okamoto and T. Nishida, *J. Mater. Sci.*, in press.
- 24) G. Pezzotti, B.-T. Lee, T. Nishida and K. Hiraga, *J. Mater. Sci.*, to be published.
- 25) G. Pezzotti, I. Tanaka and T. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3039-45 (1990).
- 26) G. Pezzotti, R. Hiesgen and T. Nishida, *Phil. Mag. Lett.*, in press.
- 27) M. F. Ashby, *Acta Metall.*, **20**, 887-95 (1972).