論 文

SiC 反応焼結体の強度に及ぼす HIP 処理効果

井関孝善・任 昶彬

(東京工業大学原子炉工学研究所, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Effect of HIP Treatment on the Fracture Strength of Reaction-Sintered SiC

Takayoshi ISEKI and Chang-Bin LIM

(Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology,
12-1, Ohokayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Three reaction-sintered silicon carbides (RS-SiC) with different free Si contents and different porosities were heat-treated at 1780°C for 2 h in Ar under a pressure of 200 MPa by hot isostatic pressing (HIP) and 0.1 MPa by usual heat-treatment. The capsule-free HIP-treated specimen lost 4 % free Si by evaporation and exhibited a strength of 130 MPa, about 72 % lower than that of the as-received specimen. Nevertheless, the capsule HIP-treated specimen was free from pores, and exhibited a strength of 346 MPa, about 25 % lower than that of the as-received specimen. The HIP-treatment of the Si-free specimen in a capsule did not change the strength. However, the strength of the Ar-heated (0.1 MPa) specimen without free Si was 270 MPa, 32 % higher than that before Ar-heating, showing an increase of the bonding area between grains due to mass transport by surface diffusion and/or evaporation-condensation. For the HIP-treated specimen, the decrease in the strength of the specimen with free Si may be attributed to the decrease in the bonding area resulting from penetration of liquid Si into SiC grain boundaries at elevated temperature; the unchanged strength of porous specimens without free Si may be due to the constant bonding area between grains because of no mass transport by surface diffusion and/or evaporation-condensation.

[Received July 4, 1989; Accepted September 18, 1989]

Key-words : Silicon carbide, Reaction-sintering, Reaction-bonding, Free Si, HIP treatment, Bending strength, Fracture mode, Mass transport

1. 緒 言

Si + C → SiC の反応を用いて作製する SiC 反応焼結体を高温で使用した場合、得られた焼結体には第 2 相として約 10 % の遊離 Si が含まれるため、Si の融点である 1410°C 付近において、Si の軟化熔融による大幅な強度低下が生ずる^{1)~3)}。あらかじめ、HF + HNO₃ の混合溶液による化学エッチングや真空中でのサーマルエッチングで遊離 Si を除去すると、強度は約 1/2 に低下する^{1), 2)}。そこで著者らは、遊離 Si を含まない多孔質の SiC 反応焼結体における強度変化に及ぼす気孔率と粒径の影響に関する研究を行うとともに、真空中における熱処理温度と時間の変化に伴う SiC 反応焼結体の物性と微構造の変化に関する報告を行った^{4), 5)}。更に、SiC と液相 Si との間の平衡粒界配列 (立体配置) や遊離 Si の除去後の SiC 粒子間の結合面積に関する知見についても報告した^{4), 5)}。

本研究では、異なる量の遊離 Si 及び気孔を含む SiC 反応焼結体に対し、1780°C、200 MPa の HIP 処理を行

う一方、1780°C、1 気圧 (0.1 MPa) の Ar 雰囲気下で熱処理を行い、物性や微構造に及ぼす熱処理の雰囲気の影響、また雰囲気圧力による影響を調べた。SiC 反応焼結体の HIP に関する従来の報告としては、SiC 骨材に Si 粉末や炭素粉末を混合した圧粉体を HIP することによって反応焼結体を作製するもの⁶⁾、また SiC 反応焼結体を 1450°C、150 MPa で HIP 処理を行ったもの⁷⁾がある。しかし詳細な実験は行われていないのが現状である。

本報で得られる知見は、絶対強度は常圧焼結体に比べて劣るが、高温でも強度が低下しない焼結体の使用、遊離 Si を除去した SiC 骨格の複合材料への応用³⁾、また連続した網目状の気孔を利用したフィルター等への応用に有効となることが期待される。

2. 実験方法

2.1 異なる量の遊離 Si 及び気孔を含む供試体の作製
本実験に用いた試料は、信越化学工業製の SiC 反応

Fig. 1. Optical micrograph of an as-polished surface of a specimen containing 13 wt% free Si, showing both SiC (dark) and free Si (light).

焼結体 (SE-10) で (図 1), 2 mm×4 mm×18 mm の大きさを有する。これを真空中での熱処理により, SiC 反応焼結体中の遊離 Si の量を 13, 5, 0 wt% と調節することによって, 3 種類の供試体の作製を行った (表 1)。ここで SiC 反応焼結体の遊離 Si は連続した網目状に残留するため, 1410°C 以上の熱処理により, 遊離 Si をほぼ完全に除去することが可能である²⁾⁻⁵⁾。遊離 Si の蒸発量は, 熱処理前後の重量変化から求めた。粉末 X 線回折 (XRD) 及び酸素量の測定結果から, 1600°C, 1 時間の熱処理した試料には遊離炭素の生成及び酸素量の変化は認められなかった。したがって, 蒸発量の計算に関して, 熱処理による SiC の分解量及び酸化量^(1,5),8)は無視した。

2.2 HIP 処理及び Ar 中の熱処理

2.1 節で作製したそれぞれの試料に対し, ① BN 粉末及びシリカガラス容器を使わない, むくのままだのカプセルフリー法, ② シリカガラス容器を使わず BN 粉末のみで包む BN カバー法, ③ BN 粉末で包んだ後, シリカガラス容器に封入するカプセル法の三つの異なる試料

シールド方法を施し, HIP 処理及び Ar 中での加熱実験に供した。通常, BN 粉末は, 試料とガラス容器との反応防止のため使用されるが, 本実験では, BN 粉末の試料への影響を調べるため BN 粉末のみで包み Ar 中で熱処理する実験も行った。これが②の BN カバー法である。BN 粉末層は, いずれの場合においても, 厚さ 1 cm 程度になるようにし, 試料とともに静水圧プレスした。一方, カプセル法では, シリカガラス容器に試料を装入し, 1300°C, 0.1 Pa の真空中で, 数分間真空脱気した後, 封じた。封入後, 他の容器との接触を防ぐために容器の周囲を黒鉛シートで包んだ。

Ar ガス中における HIP 処理及び熱処理は, 図 2 のような昇温先行型のスケジュールを採用し, HIP 処理は 1780°C, 2 時間, 200 MPa の条件で, 熱処理は 1 気圧 (0.1 MPa) 下で行った。むくのままだの試料に対しては, 黒鉛のつばを用い, むつばとの接触面積をなるべく少なくするような試料の設置を行った。

Fig. 2. HIP treatment schedule.

Table 1. Properties of three kinds of specimens.

Specimen	Density (g/cm ³)		Free Si (wt%)	Total porosity*4 (%)	Closed pore (%)	Oxygen content (wt%)	Dimensional change (%)	Bending strength (MPa)
	Bulk	Apparent						
As-received*1	3.07	3.07	13	0	0	0.08	—	460 ± 91
Si-partly-removed*2	2.78	3.04	5	11	3	0.08	- 0.08	250 ± 26
Si-completely-removed*3	2.61	3.11	0	19	3	0.07	- 0.11	205 ± 22

* 1. SE-10, Reaction-sintered SiC made by Shinetsu Chemical Co., Ltd, Tokyo.

* 2. Heat-treated in a vacuum at 1550°C for 20 min.

* 3. Heat-treated in a vacuum at 1600°C for 1 h.

* 4. Calculated from the bulk density and the quantity of evaporated free Si.

2.3 酸素量, 寸法変化, 曲げ強度の測定, XRD 分析及び微構造観察

未処理, HIP 処理及び Ar 加熱試料の酸素量の測定は, 酸素窒素同時分析装置 (LECO 社製, TC-436) を用いて行った. 分析に当たってはバルクの試料を粉砕し, スズカプセルに入れ, 燃焼させながら 30 秒間測定を行った.

寸法変化は, ポイント型マイクロメーターと, その軸と試験片の長軸が一致するような試料ホルダーを用い, 試験片の長さを測定し算出した. また試料表面の X 線回折 (XRD 分析) も行った.

寸法変化測定後, 試験片の表面を $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨した後, 光学顕微鏡で観察し, 粒径測定を行った.

曲げ強度試験片は大きさがほぼ $1.75\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ になるように研磨し, 更に試験片の稜を約 0.2 mm の曲率半径になるよう丸めた. 試験方法は, 4 点曲げ法で上内側スパン 7 mm , 下外側スパン 14 mm , ひずみ速度 0.5 mm/min , いずれも空气中室温で行った. 強度は少なくとも 3 本以上の平均値で標準偏差とともに示した. 強度測定後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) によって破断面の観察を行った.

3. 結果及び考察

3.1 寸法及び気孔率の変化

表 2 において, 入手したままの遊離 Si を含む試料の場合, HIP 処理及び 1 気圧 下での Ar 中の熱処理による寸法変化は, 試料のシールド方法によらず, いずれも膨張の傾向を示すのに対し, 遊離 Si を完全に除去した場合は収縮の傾向を示したが, その割合はいずれも無視できるほどである.

次に気孔率の変化に関し, 入手したままの試料の場合, 表 2 に示したように HIP 処理及び Ar 中の熱処理を行うと, シリカガラス容器中でのカプセル HIP 処理を除き, いずれも Si の蒸発により, 気孔率は増加し, 気孔のほとんどは閉気孔として存在することが分かる. これは真空中の熱処理とは違って, 遊離 Si が完全には蒸発除去されないのので, Si が気孔の中に閉じ込められていると考えられる. 一方, 遊離 Si を完全に除去した試料の場合は, 真空中の熱処理と同様⁵⁾, HIP 処理や Ar 中の熱処理によって気孔率は変化せず, 気孔の大部分は開気孔として存在しており, 連なっていることが分かる.

3.2 遊離炭素の生成及び酸素含有量の変化

入手したままの試料及び遊離 Si を除去した試料の場合, 熱処理前には試料中に遊離炭素は認められなかった^{4), 5)}.

入手したままの試料をカプセル HIP 処理した場合, かなり強い黒鉛のピークが出現した (図 3(b)). しかし, その表面を $20\mu\text{m}$ 程度研磨して除去すると, その黒鉛のピークはかなり小さくなり (図 3(c)), $60\mu\text{m}$ まで研

Table 2. Results of both HIP treatment and Ar-heating of three kinds of specimens.

Specimen	Setting condition	Treatment	Density (g/cm^3)		Free Si (wt%)	Total porosity (%)	Closed pore (%)	Oxygen content (wt%)	Dimensional change (%)	Bending strength (MPa)
			Bulk	Apparent						
As-received	(a) Uncovered	HIP	2.95	2.98	9	5	4	0.14	+ 0.03	130 ± 29
		Ar	2.90	2.98	7	8	7	0.07	+ 0.01	266 ± 9
	(b) BN covered	Ar	2.88	2.94	6	8	6	0.18	+ 0.04	285 ± 43
		HIP	3.05	3.06	12	1*	0	0.10	+ 0.02	346 ± 63
	(c) Silica container	Ar	2.89	2.96	7	8	6	0.21	+ 0.02	260 ± 11
Si-partly-removed	(a) Uncovered	Ar	2.67	3.09	1	16	4	0.12	+ 0.02	245 ± 22
	(c) Silica container	HIP	2.79	3.07	4	11	3	0.53	- 0.03	199 ± 36
Si-completely-removed	(a) Uncovered	Ar	2.60	3.04	0	19	5	0.16	- 0.02	267 ± 20
	(b) BN covered	Ar	2.64	3.06	0	18	5	0.18	- 0.06	273 ± 23
	(c) Silica container	HIP	2.65	3.15	0	17	2	0.32	- 0.02	194 ± 40

(a) Uncovered : treated without both cover of BN powder and silica glass container.

(b) BN covered : covered with only BN powder and without silica glass container.

(c) Silica container : put the BN covered body into a container made of high silica glass. The silica container was evacuated to 0.1 Pa and sealed.

* The pores in the surface of specimen formed during HIP treatment were nearly removed by polishing.

Fig. 3. Relative X-ray intensities of each specimen, with $\text{CuK}\alpha$.

磨するとはとんどなくなった。また、このカプセル HIP 処理試料の反射顕微鏡観察によると、表面から約 $60\ \mu\text{m}$ までの領域で遊離 Si が流出していた。すなわち、Si の流出の後、遊離炭素が生成していることになる。入手したままの試料をカプセルフリー HIP 処理や三つのシールド方法による $0.1\ \text{MPa}$ の Ar 中での熱処理を行うと、いずれも、試料中から遊離 Si が少量蒸発するとともに、わずかであるが黒鉛のピークが出現した (図 3 (e))。

一方、あらかじめ遊離 Si を完全に除去した試料をカプセル HIP 処理した場合は、遊離炭素の存在は全く認められなかった (図 3(d))。Ar 中での熱処理試料では、試料周囲の BN 粉末層の有無とは関係なく、黒鉛のピークが大きくなった (図 3(f))。このピークの高さは真空中の熱処理の場合に比べれば小さかった⁵⁾。

入手したままの試料をカプセル HIP 処理した場合における遊離炭素の生成は、SiC が液相 Si に対してある程度の溶解度を持つため^{9)~11)}、

の反応により、Si が流出又は蒸発した後、遊離炭素が生成したと考えられる。ここで、(1) と (2) 式における Si/C (soln) は液相 Si 中に炭素が溶解している状態を示している。

また、遊離 Si を除去した試料を 1780°C 、Ar 中で熱処理した場合の遊離炭素の生成は、真空中の熱処理と同様⁵⁾、(3) の分解反応や (4) の界面反応によるものであろう。

遊離 Si を含まない試料をカプセル HIP 処理した場合には、液相 Si は存在しないし、以下に述べるように SiC の分解も高压により抑制されるので、遊離炭素の生成が認められなかったと考えられる。

一方、表 1 及び 2 に示したように、市販の SiC 反応焼結体には、 $0.08\ \text{wt}\%$ の酸素が含まれており、これは、SiC や Si の表面に SiO_2 の形で存在すると考えられる^{5), 8)}。Ar 中での加熱では、試料の種類によらず、わずかながら酸化傾向が認められた。入手したままの試料をカプセル HIP 処理した場合にはわずかしき酸化しないのに対し、遊離 Si を部分的あるいは完全に除去した試料では酸化量が大きかった。

カプセル HIP 処理における酸素源としては、雰囲気中の不純物としての O_2 、SiC 表面の SiO_2 、カプセルのシリカガラスが考えられる。また 1300°C で加熱した BN 粉末中には酸素が約 $1\ \text{wt}\%$ 含まれていたのも酸素源と考えられる。

1780°C における SiC の酸化に関連して、SiC 表面に存在する SiO_2 によるものと雰囲気中の酸素によるものとして、(4) 式と次の三つの式が考えられる。

これらの界面反応はいずれも雰囲気中の酸素分圧に強く依存する。それぞれの熱処理雰囲気中の酸素分圧の測定は行っていないので、化学平衡から大体の傾向を求めてみる。HIP 処理では雰囲気圧が $200\ \text{MPa}$ であるので、気相体積の増す (4), (5), (6) 式は抑制されることになる。したがって酸化が進むとすると (7) 式によると考えられる。ただし、入手したままの試料では遊離 Si が充填しているため気孔は存在せず酸化はほとんど進行しないことになる。実際に遊離 Si を除去した試料に関しては、表 2 に示されるように、HIP 処理後の焼結体中の酸素量は増加している。

3.3 粒成長

図 4 から分かるように、HIP 処理及び $0.1\ \text{MPa}$ での Ar 中の熱処理を行った場合、試料中の遊離 Si の存在に関係なく、いずれも均一な粒径 ($\sim 3\ \mu\text{m}$) を示しており、有意な粒成長や異常粒成長は認められなかった。したがって、図 4(c) と (e) におけるやや大きな気孔は、粒成長に伴う気孔の凝集によるものではなく、研磨時、気孔付近の粒子の脱落によるものと考えられる。

3.4 曲げ強度

表 2 に示すように、 $460\ \text{MPa}$ の強度を有する入手したままの試料を、カプセルフリー HIP 処理すると、HIP 中に遊離 Si が約 $4\ \%$ 蒸発しただけで強度は $130\ \text{MPa}$ になり、HIP 処理前に比べ $72\ \%$ もの強度低下が起こった。カプセル HIP 処理すると、試料中に気孔が

Fig. 4. Optical micrographs of polished surfaces exhibiting porous microstructures without grain growth of SiC. (a) Si-completely-removed specimen; (b) and (c) Ar-heated specimens of the as-received and Si-completely-removed, respectively; (d) and (e) HIP-treated specimens of the as-received and Si-completely-removed, respectively. The (b) to (e) specimens were heated with BN powder in silica container. Etching was conducted at Murakami etchant ($K_3Fe(CN)_6 + NaOH$). Black irregular parts are pores or vestiges where the free Si has been etched away.

ほとんど存在しないのに強度は 346 MPa になり、25 % の強度低下を示した。また、5 % 程度の遊離 Si を含み、250 MPa の強度を有する試料を、カプセル HIP 処理すると、遊離 Si の含有量は変化しないが強度は 199 MPa になり、やはり 20 % の強度低下を示した。ただし、遊離 Si を完全に除去した 205 MPa の強度を有する試料のカプセル HIP 処理では、ほとんど強度変化を示さなかった。

一方、入手したままの試料をカプセルフリー法により

0.1 MPa の Ar 中で熱処理した場合は、カプセルフリー HIP 処理の場合よりも多い 7 % の遊離 Si が試料中から蒸発しているが、強度はカプセルフリー HIP 処理試料のそれと比べ 105 % 高く、元の強度に比べ 42 % 低い 266 MPa となった。試料の周囲を BN 粉末のみで、あるいは、更にカプセルで包んでもほぼ同様な強度となった。また、5 % 程度の遊離 Si を含む試料をむくののまま Ar 中で熱処理すると、遊離 Si はほとんど蒸発するがその強度はほとんど変化しないことが分かった。しかし、

Fig. 5. SEM micrographs revealing microstructural features of fractured surface : (a) and (b) as-fractured and subsequently etched surface of as-received specimen, respectively ; (c) and (d) as-fractured and subsequently etched surface of encapsulated HIP-treated specimen, respectively ; (e) and (f) treated by HIP and heated in Ar with uncovered condition, respectively, no etching.

遊離 Si を完全に除去した試料を Ar 中で熱処理した結果は、試料周囲の BN 粉末層とは関係なくいずれも 270 MPa となり、32 % の強度増加を示した。表 2 で、Ar 中の熱処理結果を見るかぎり、試料中の酸素含有量は曲げ強度にそれほど大きな影響は及ばさないようである。

3.5 微構造変化

3.5.1 破壊モード

まず、入手したままの遊離 Si を含む SiC 反応焼結体は図 5(a) と (b) から分かるように粒内破壊が支配的であるが、それをカプセル HIP 処理すると図 5(c) と (d) のように SiC 粒子の形状がはっきり見える粒界破壊へ

Fig. 6. SEM micrographs revealing microstructural features of as-fractured surface of porous specimen with free Si removed. (a) Si-completely-removed specimen; (b) encapsulated HIP-treated specimen; (c) and (d) Ar-heated specimen of uncovered condition and with only BN cover without silica container, respectively.

の遷移が生じた。また、カプセルフリー法による HIP 処理を行うと、Si が蒸発した部分は明らかに粒界破壊を示しており（図 5(e) の左側）、SiC 粒子間の結合面積が小さいことが分かる。一方、0.1 MPa の Ar 中でカプセルフリー法により熱処理した試料では、Si の蒸発により生成した大きな気孔の付近で SiC 粒子が粒内破壊を示しており（図 5(f) の左側）、SiC 粒子間の結合面積が増加していることが分かる。しかし、遊離 Si が残っている部分は、HIP 処理の図 5(d) 及び (e) と同様に、粒界破壊が混じっていた。

次に、遊離 Si を完全に除去した試料は、図 6(a) のように粒界破壊が支配的であり、隣の粒子とわずかに結合しているが、独立した SiC 粒子が多く観察された。更にこれをカプセル HIP 処理しても図 6(b) のようにやはり粒界破壊が支配的であった。しかし、Ar 中での熱処理を行うと、試料周囲のシールドとは関係なく、いずれも粒内破壊を示し（図 6(c) 及び (d)）、SiC 粒子

間の結合面積がかなり増加するとともに、より丸みをおびた気孔が多く観察された。

以上の結果から、遊離 Si 除去試料に関し、Ar 中の熱処理による粒界破壊から粒内破壊への遷移を伴う強度増加は、ネックが成長し粒子間の結合面積を増加させるとともに、気孔の形が丸みをおびることにより応力集中が緩和されたためと考えられる^{4), 5)}。

HIP 処理による強度変化に関しては 3.5.2 項で述べる。

3.5.2 物質輸送

まず、遊離 Si を含む試料の HIP 処理における物質輸送は、図 7 に示した模式図のように SiC-SiC-液相 Si 系の粒子の平衡配列における界面と粒界エネルギーによって決まるであろう。SiC に対する液相 Si の接触角は温度上昇とともに小さくなり、1780°C ではほぼゼロに近く¹²⁾、計算上は SiC 粒子と液相 Si の 2 面角は 10° 程度⁴⁾になる。したがって、温度上昇とともに 2 面角は

SiC-SiC-liquid Si equilibrium configuration at 1780°C

Fig. 7. Schematic representation revealing a decrease in bonding area (neck) between SiC grains due to penetration of liquid Si with elevating temperature.

小さくなり、遊離 Si は、SiC 粒子が接する点において、粒界に沿って部分的に浸透し、粒子間の結合面積を減少するであろう。したがって、3, 4 節や 3.5.1 項で記述したような強度低下や破壊モードを示すことになるであろう。

次に、遊離 Si を完全に除去した試料の HIP 処理結果 (図 6(b)) から分かるように、Ar ガスを媒体にした 200 MPa の圧力では粒子間のネックへの物質輸送はほとんど認められない。これは、3.2 節で説明したように高い雰囲気圧が SiC の (7) 式による酸化を促進させ、SiC 粒子間のネックへの蒸気相の輸送や表面拡散を制御するためと考えられる。したがって、HIP 処理では粒子間の結合面積増加に伴う強度増加が生じなかったと考えられる。

一方、0.1 MPa の Ar 中での熱処理では、表面拡散が粒界拡散や体積拡散よりはるかに優勢であり¹³⁾、これによるネック成長が起こりうる。あるいは SiC そのものの蒸気圧に比べ、SiO の蒸気圧が 1780°C で約 10^3 Pa¹⁴⁾ と高いため、(5), (6) 式によって蒸発-凝縮が起きることが考えられる。すなわち、右方向の反応により気相の SiO が蒸発し、左方向の反応により SiC や SiO₂ が凝縮するという物質輸送によってネックが成長することになる。このことにより図 6(c), (d) に示されたネック成長と強度増加が説明される。

従来から、HIP は一種の塑性変形加工とも考えられる加工方法で、可塑性を有する強度領域にある物体に、

通常 200 MPa 程度の気体圧を加えてその物体内の空隙を押しつぶし除去するとともに、塑性流動による粒子間の物質輸送を促進する方法とされている。しかしながら、本実験では SiC 上の SiO₂ 層、あるいは HIP 環境における酸素の存在により、ほとんど表面拡散や蒸発-凝縮による物質輸送が起きなかったといえる。

4. 総括

入手したままの SiC 反応焼結体及び 1550°~1600°C の熱処理によって遊離 Si を除去した多孔質の SiC 反応焼結体を、1780°C、2 時間、Ar 中で、カプセル法及びカプセルフリー法を用い、200 MPa の HIP 処理及び 0.1 MPa での熱処理を行い次の結果を得た。

(1) 遊離 Si を含む入手したままの SiC 反応焼結体をカプセルフリー HIP 処理すると、HIP 中に遊離 Si が 4 % 蒸発しただけで、曲げ強度は 72 % の低下を示し、130 MPa となった。一方、カプセル HIP 処理の場合は、試料中に気孔が存在しないのに HIP 処理前に比べ、曲げ強度は 25 % の低下を生じ 346 MPa となった。ただし、遊離 Si を完全に除去したものは、気孔率は変化せず、気孔は元の開気孔のまま残り、ほとんど強度変化を示さなかった。

(2) 入手したままの焼結体を Ar 中で熱処理を行うと、試料のシールド方法によらず、HIP 処理の場合よりも多い 7 % の遊離 Si が試料中から蒸発した。そして、強度は元のそれに比べ平均 41 % 低下し、270 MPa となり、カプセルフリー HIP 処理の場合ほどは低下しなかった。また、遊離 Si を完全に除去した 19 % の気孔率を持つ試料の場合、試料のシールド方法によらず、Ar 中での熱処理により気孔率は変化しないが、強度は熱処理前に比べ 32 % 増加し 270 MPa となった。

(3) HIP 処理をした場合、遊離 Si を含む試料、含まない試料いずれも粒界破壊が支配的になり、遊離 Si の蒸発後の SiC 粒子間の結合面積の増加は認められなかった。一方、Ar 中で熱処理をした場合、遊離 Si が蒸発した結果、粒子間の結合面積が増加し、粒界破壊から粒内破壊への遷移を示した。

(4) 以上の結果から、高温での HIP 処理によって、遊離 Si を含む試料の場合は、SiC に対する液相 Si の接触角の減少に伴い、SiC 粒子間へ Si が浸透し、その結合面積の減少を生じ、強度低下を招いたと考えられる。遊離 Si を含まない試料の場合には、200 MPa の高圧での雰囲気圧により SiC 粒子間のネックへの表面拡散や蒸発-凝縮による物質輸送が抑制され、したがって粒子間の結合面積増加は認められず、強度変化も示さなかったと考えられる。一方、Ar 中の熱処理による強度増加は、表面拡散や蒸発-凝縮による粒子間の結合面積の増加と共に気孔の形状の変化による応力集中の緩和によると考

えられる。

謝 辞 焼結体の HIP 処理についてご指導頂きました日本鋼管（株）技術開発部本部中央研究所・宮本 明氏及び高木愛夫氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) C. W. Forrest, P. Kennedy and J. V. Shennan, "Special Ceramics 5", Ed. by P. Popper, Brit. Ceram. Research Association, Stoke-on-Trent (1972) pp. 99-123.
- 2) 井関孝善, 今井雅三, 鈴木弘茂, 窯協, **91**, 259-64 (1983).
- 3) C. B. Lim, T. Yano and T. Iseki, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4144-51 (1989).
- 4) C. B. Lim and T. Iseki, *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) in press.
- 5) 任 昶彬, 井関孝善, セラミックス論文誌, **97**, 1498-504 (1989).
- 6) 上條栄治, 小林 修, 公開特許公報 (A), 昭 59-199576.
- 7) 北平 孝, 田中 栄, 木村利実, 公開特許公報 (A), 昭 57-88080.
- 8) S. Prochazka, "Silicon Carbide '73", Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr. and C. E. Ryan, University of South Carolina Press, Columbia, S. C. (1974) pp. 394-402.
- 9) R. I. Scace and G. A. Slack, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1551-55 (1959).
- 10) C. B. Lim and T. Iseki, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 291-93 (1988).
- 11) C. B. Lim and T. Iseki, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 590-94 (1988).
- 12) T. J. Whalen and A. T. Andersen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 396-99 (1975).
- 13) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 富塚 功, 窯協, **87**, 317-21 (1979).
- 14) D. W. Readey, J. Lee and T. Quadir, "Materials Science Research, Vol. 16, Sintering and Heterogeneous Catalysis", Ed. by G. C. Kuczynski, A. E. Miller and G. A. Sargent, Plenum, New York (1984) pp. 115-36.