高熱伝導 SiC セラミックスの耐熱衝撃性

竹田幸男*・前田邦裕

(株)日立製作所日立研究所, 319-12 日立市久慈町 4026

Thermal Shock Resistance of High Thermal Conductive SiC Ceramics

Yukio TAKEDA* and Kunihiro MAEDA

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 4026, Kuji-cho, Hitachi-shi 319-12

[Received March 27, 1991; Accepted July 18, 1991]

The thermal shock resistance of high thermal conductive SiC ceramics by the water quench method was studied in comparison with other SiC ceramics. The critical temperature difference (ΔT_c) of the flexural strength was dependent on the kinds of SiC ceramics. The high thermal conductive SiC ceramics had the highest ΔT_c value of 680°C. The hot-pressed SiC and pressureless-sintered SiC ceramics with smaller thermal conductivities had the ΔT_c values of 450° and 350°C, respectively. The thermal shock fracture resistance parameters (R') calculated from the thermal conductivities at 500°C were 22 kW/m for high thermal conductive SiC, 16 kW/m for hot-pressed SiC and 12 kW/m for pressureless-sintered SiC ceramics, which agreed qualitatively with the ΔT_c values. The ratio of the calculated stress intensity factor (K_I) for the crack initiation at the water quenching to the critical stress intensity factor (K_{IC}) obtained from the flexural strength was in the range of 60-80%, and were approximately constant in any examined SiC ceramics.

Key-words: Silicon carbide, Thermal shock behavior, Water-quench, Flexural strength, Fracture stress, Thermal shock fracture resistance parameter

1. 緒 言

SiC は共有結合性が強く、耐熱性や耐酸化性に優れることから、高温構造材料の一つとして有望視されている。一方、SiC セラミックスは焼結助剤によって、熱的、電気的、機械的な特性が著しく異なることが知られている^{1)~3)}。特に、Be 系焼結助剤を用いた SiC セラミックスは、室温における熱伝導率が金属の Al よりも大きく、電気絶縁性で、熱膨張係数が Si に近い⁴⁾ため、Si 半導体素子実装用の絶縁基板として使用されている。更に、この材料は曲げ強さも 430 MPa と大きい⁴⁾。このような点から、高熱伝導 SiC セラミックスは高温で熱衝撃が加わるような部品材料としても期待されている。

セラミックスの熱応力破壊に対する対策として、二つの方法が考えられる。

(1) 部品の幾何学的形状を変更し、発生する熱応力を緩和する。

(2) 部品の形状はそのまま、熱応力破壊に強い材料を選択または開発する。

(1)の方法では、例えばセラミックスガスタービン用静翼の開発において、セラミックス部品を幾つかに分割した構造を採用し、応力集中の緩和を図っている⁵⁾。高熱伝導 SiC セラミックスはその熱的、機械的性質から、(2)のような考えの材料として期待できる。

熱衝撃破壊に関してはいろいろな研究方法があるが、もっとも一般的なものは、種々の温度差で急冷し、平均残存強度を急冷温度差で整理する方法である。本研究においては、高熱伝導 SiC セラミックスを他の SiC セラミックスと比較しながら、水中急冷法によって検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

表 1 は供試試料である。SiC セラミックスは焼結助剤、製造方法が異なる 3 種類を用いた。No. 1 は BeO を添加してホットプレスした焼結体 (以下、SC-101 と記す) で、室温における熱伝導率が 270 W/m·K と大きい^{1)~3)}。No. 2 及び No. 3 は比較用試料で、No. 2 は AlN を添加してホットプレスした焼結体 (以下、SC-501 と記す) で、もっとも曲げ強さが大きい⁶⁾。No. 3 は B 系焼結助剤を添加し、無加圧焼結したもので、日立化成セラミックス製である。

試験片の大きさは 3×4×36 mm とし、各面は表面粗さ 0.8 μm 以下に研磨した。また、各稜は約 0.1 mm 面取りした。

2.2 曲げ強さの測定

曲げ強さは下部スパン幅 30 mm、上部スパン幅 10 mm の 4 点曲げ法で行い、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。測定は室温で行った。

2.3 熱衝撃破壊抵抗

Table 1. Properties of SiC ceramics used.

No.	symbol	additive	sintering method
1	SC-101	BeO	hot-press
2	SC-501	AlN	hot-press
3	Sintered SiC	B+C	pressureless sintering

* 現在：ジャテック(株)，174 東京都板橋区舟渡 1-9-18

急冷実験は、SiC 試験片を一定温度に20~30 min 保持した後、20℃に保った水中に投下する方法による。熱衝撃を与えた試験片は室温で曲げ強さを測定した。

3. 結果と考察

3.1 水中急冷による強度変化

図1は、水中急冷法で熱衝撃を加えた3種類のSiCセラミックスの急冷温度差(ΔT)と曲げ強さの関係である。SC-101は470 MPaの曲げ強さを600℃の温度差まで維持する。680℃以上の温度差になると、温度差が大きくなるとともに曲げ強さは徐々に小さくなり、温度差900℃では著しく小さな曲げ強さになる。SC-101は熱伝導率が大きいため、温度差が680℃でも準静的にクラックが成長し、急激な強度低下が起こらなかったものと考えられる⁷⁾。これに対して、SC-501及び無加圧焼結品は温度差がそれぞれ450℃、350℃で曲げ強さが低下し、温度差が500℃、400℃では著しく小さな曲げ強さになる。この結果より、ΔT_cはSC-101が680℃、SC-501が450℃、無加圧焼結品が350℃である。特に、熱伝導率が高いSC-101のΔT_cは、これまで報告されているSiCセラミックスのΔT_cが400℃前後⁸⁾の値であるのに比較して大きく、構造物用セラミックスとして近年盛んに研究開発されているSi₃N₄セラミックスのΔT_c⁹⁾とほぼ同程度の大きな値である。このように、SC-101は耐熱衝撃性に優れた材料である。

3.2 熱衝撃破壊抵抗係数

熱衝撃破壊抵抗係数は水中急冷法の場合、次式で表わされる¹⁰⁾。

$$R = S_t \cdot (1 - \nu) / (E \cdot \alpha) \tag{1}$$

$$R' = R \cdot \kappa \tag{2}$$

ここで、R、R'は熱衝撃破壊抵抗係数、S_tは引張り強さ、νはポアソン比、κは熱伝導率、Eはヤング率、αは熱膨張係数である。R、R'のいずれを用いるかは、熱衝撃の度合いを示すビオ係数βにより決まる。βが5以上であれば(1)式、5以下であれば(2)式を適用する。βは次式によって求められる。

$$\beta = r_m \cdot h / \kappa \tag{3}$$

Fig. 1. Fracture stress of the three kinds of SiC ceramics quenched from various temperatures into water at 20℃.

ここで、r_mは試験片の厚さの1/2、本実験の場合、2.0 mmである。hは熱伝達係数である。本研究では冷媒に水を用いており、熱伝達係数は翠川ら⁸⁾のデータを用いた。

βを求めるには熱伝導率の値が必要である。このため、レーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定した。測定法は既報¹⁾と同様にした。熱伝導率測定用試料は直径10 mm、厚さ約5 mmとした。図2は3種類のSiCセラミックスの熱伝導率の温度依存性である。熱伝導率はSC-101>無加圧焼結品>SC-501の順であり、いずれも温度が高くなるにつれて小さくなる。中でもSC-101の熱伝導率は、セラミックスの中で熱伝導率が高い材料として知られているBeOよりも大きい。

これらのデータより、ΔT_cを与える温度におけるビオ係数はSC-101が0.42、SC-501が1.3、無加圧焼結品が1.2と、いずれも5以下である。したがって、本研究における実験条件においては、(2)式によるR'が熱衝撃破壊抵抗係数として意味を持つ。

表2は3種類のSiCセラミックスの物理的、機械的性質と熱衝撃破壊抵抗係数である。R'は500℃における熱伝導率の値を用いて計算した。RはSC-501>SC-101>無加圧焼結品の順であり、機械的性質である曲げ強さの大きさと同じ順序である。この順序はΔT_cの順序と一致しない。これに対してR'はSC-101が22 kW/mと極めて大きく、以下SC-501、無加圧焼結品の順序となり、ΔT_cの大きさの順と一致する。同様に仮定して求めたホットプレス

Fig. 2. Thermal conductivity as a function of temperature of the three kinds of SiC ceramics.

Table 2. Relationship between physical and mechanical properties and thermal shock fracture resistance parameters of the three kinds of SiC ceramics.

Material	σ_{ts} MPa	E GPa	ν	α $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	κ W/m·K	R °C	R' kW/m
SC-101	470	460	0.16	4	100	215	22
SC-501	550	480	0.16	4	65	240	16
Sintered SiC	350	450	0.15	4	70	165	12
Si ₃ N ₄	850	310	0.27	3.2	17	626	11
Al ₂ O ₃	300	400	0.27	9	8	61	0.5

Table 3. Calculated K_I/K_{IC} for initiation of thermal shock fracture of the three kinds of SiC ceramics.

Material	Flexural Strength MPa	Tensile Strength MPa	Thermal Expansion $\times 10^{-6}/K$	Young's Modulus GPa	Poisson's Ratio	ΔT_c K	$t(\beta)$	K_I/K_{IC}
SC-101	470	329	4	460	0.16	680	7.43	0.61
SC-501	550	391	4	480	0.16	450	3.67	0.72
Sintered SiC	350	244	4	450	0.15	350	3.93	0.77

$Si_3N_4^{9)}$ の R' は11 kW/m となった. SC-101の R' は, セラミックスの中で熱衝撃に強い材料として良く知られているホットプレス Si_3N_4 と比較しても, 大きな R' の値を持っている. これらの結果より, SC-101はその高熱伝導性により, 熱衝撃に対して極めて強い材料であることが分かる. したがって, 熱衝撃が加わるような部品として使用する場合, SC-101は有利な材料であることが分かる.

3.3 破壊力学的検討

芦塚ら¹¹⁾はジルコニア焼結体による熱衝撃破壊の研究において

$$K_I/K_{IC} = \alpha \cdot E \cdot \Delta T / (1 - \nu) \sigma_t \cdot f(\beta) \quad (4)$$

の関係を導き, 破壊力学的検討を行っている. (4)式は, 臨界応力拡大係数 K_{IC} に対して急冷温度差 ΔT が働いた時の応力拡大係数 K_I の比である. 熱応力破壊は熱応力がその材料の最大引張り応力を超えたときに発生するので, 原理的には K_I/K_{IC} が1のとき破壊が起こる. ここで, $f(\beta)$ は理想的な急冷からのずれを示すパラメーターで, β の関数である. $f(\beta)$ の算出には Satyamurthy ら¹²⁾の結果を用いた.

表3は3種類のSiCセラミックスの物性値と K_I/K_{IC} の関係である. ここで, 曲げ強さの引張り強さへの換算には次式を用いた¹³⁾.

$$\sigma_{b4}/\sigma_t = [4(m+1)^2/m+2]^{1/2}/m \quad (5)$$

ここで, σ_t は引張り強さ, σ_{b4} は4点曲げ強さ, m はワイプ係数である. 表3に示した ΔT_c の値を用いて計算すると, K_I/K_{IC} はSC-101が61%, SC-501が72%, 無加圧焼結品が77%となった. SC-101の K_I/K_{IC} が61%とやや小さい原因は前述したとおり, SC-101の熱伝導率が大きく, 急冷温度差と強度の関係が急激に変化しないことと関係しているものと考えられる. 本研究におけるSiCセラミックスについての ΔT_c は, 図1からわかるとおり, かなりの幅をもっている. 特に, SC-101は図1に示すように, 強度の低下は温度差が大きくなるにつれて徐々に小さくなり, ΔT_c の一義的な決定は困難である. そこで, 強度が著しく低下した温度差であるSC-101: 900°C, SC-501: 500°C, 無加圧焼結品: 400°Cの値を用いて K_I/K_{IC} を求めた. その結果, K_I/K_{IC} はそれぞれ81%, 80%,

87%と少し大きくなり, ほぼ同じ値となったが, いずれも100%にはならなかった. この原因は明らかではないが, σ_t , ΔT_c のばらつきを考慮すると, K_I/K_{IC} の値は焼結助剤や製法によらず, 破壊力学から予測される熱衝撃破壊が起こる可能性の推測とかなり良い一致を見た.

4. 総 括

特性の異なる3種類のSiCセラミックスについて, 水中急冷法により耐熱衝撃破壊試験を行った. 結果を要約すると以下のとおりである.

(1) ΔT_c はSC-101が680°C, SC-501が450°C, 無加圧焼結品が350°Cである.

(2) 500°Cにおける熱伝導率の値から求めた熱衝撃破壊抵抗係数 R' はSC-101が22 kW/m, SC-501が16 kW/m, 無加圧焼結品が12 kW/m であり, この順序は ΔT_c の順序と一致する.

(3) 応力拡大係数 K_I と臨界応力拡大係数 K_{IC} との比は, 約60~80%の範囲にある.

文 献

- 1) Y. Takeda, K. Nakamura, K. Maeda and M. Ura, *Adv. Ceram. Mater.*, 1, 162-65 (1986).
- 2) Y. Takeda, K. Nakamura, K. Maeda and Y. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C266-67 (1987).
- 3) 竹田幸男, 中村浩介, 前田邦裕, 松下安男, 窯協, 95, 860-63 (1987).
- 4) 竹田幸男, 前田邦裕, セラミックス論文誌, 99, 715-17 (1991).
- 5) 日経ニューマテリアル, No. 91 (1991) p. 45.
- 6) Y. Takeda, K. Kosugi, S. Iijima and K. Nakamura, *Proc. 1st International Symposium on Ceram. Components for Engine* (1983) pp. 529-37.
- 7) 西田俊彦, 安田栄一著, “セラミックスの力学的性質”, 日刊工業新聞 (1987) pp. 221-40.
- 8) 翠川雅士, 井関孝善, 窯協, 94, 141-45 (1986).
- 9) 中山 淳, 阿部 弘, 材料, 32, 685-88 (1983).
- 10) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの機械的性質”, 窯業協会 (1979) p. 65.
- 11) 芦塚正博, 木村泰之, 藤井秀樹, 阿部浩市, 窪田吉孝, 窯協, 94, 577-82 (1986).
- 12) K. Satyamurthy, J. P. Singh, D. P. H. Hasselman and M. P. Kamat, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 694-98 (1980).
- 13) R. W. Davidge 著, 鈴木弘茂, 井関孝善訳, “セラミックスの強度と破壊”, 共立出版 (1982) pp. 144-50.