小型パンチ試験法による SiC-AlN 系固溶体と 複合体の高温強度の評価

李 敬鋒* 川崎 亮* 渡辺 龍三*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 12 (1992), pp. 1450-1456

High Temperature Strength of SiC-AlN Solid Solutions and Composites as Evaluated by Small Punch Tests

Jing-Feng Li, Akira Kawasaki and Ryuzo Watanabe

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

Fully dense compacts of SiC-AlN solid solution and composite were fabricated by the combination of reaction synthesis and hot isostatic pressing (HIP). Their strength and deformation behavior were investigated from room temperature to 1773 K by a Modified Small Punch (MSP) test which has been found to be suitable for the mechanical evaluation of brittle materials.

The SiC-AlN solid solution and composite samples showed higher strength than both of the HIPed SiC (with 0.5 mass% B₄C additives) and AlN compacts from room temperature to 1473 K. A decrease in the strength was then observed above 1473 K for the solid solutions containing 5, 10 and 25 mol% AlN, while the SiC, AlN and SiC-AlN composites maintained the room temperature strength up to 1773 K. Nonlinear deformation occurred at 1773 K in the solid solution samples with the composition of SiC-25 mol% AlN, being accompanied by a drastic drop in strength. Considering the fact that single-phase SiC-AlN solid solutions have a fine microstructure of uniform grain size, the nonlinear deformation is due to grain boundary sliding. On the other hand, the SiC-50, 70 mol% AlN composites maintained their high strengths up to 1773 K, probably because coarser grains with AlN-rich composition in the fine-grained matrix effectively suppressed the grain boundary sliding. For the single-phase SiC-AlN solid solutions, moderate grain growth is needed to achieve high strength at elevated temperature.

(Received June 25, 1992)

Keywords: silicon carbide, aluminum nitride, solid solution, ceramic composite, high temperature strength, deformation behavior, grain boundary sliding, mechanical evaluation, modified small punch test

I. 緒 言

既存の金属系高温材料よりさらに高い温度において使用できる高強度構造材料への要請は益々高まっており、とくに、炭化ケイ素(SiC)および窒化ケイ素(Si₃N₄)をはじめとする非酸化物系高温構造用セラミックス材料に対する期待は極めて大きい。SiC セラミックスは Si₃N₄ に比べ、高い高温強度および優れた耐酸化性をもち、1573 K 以上の苛酷な高温環境でも使用できる構造材料である⁽¹⁾。著者らは、通常の SiC 焼結体の室温強度および破壊靱性が低いという最大の欠点を改善するために、窒化アルミニウム(AlN)添加による SiC の強化について研究を行ってきた⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。一連の研究結果では、常温において、通常の SiC 焼結体に比べ SiC-AlN 系複合セラミックスは強度と破壊靱性ともに高い値を有することが分かった⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ま

た、本系複合セラミックスにおいては、組成設計と組織制御により、熱伝導率と弾性率などの熱機械的物性を広く変えることができるので、耐熱型傾斜機能材料への適用も期待される⁽⁶⁾。しかし、高温高応力環境下での応用を実現するには、さらに本系複合セラミックスの高温特性を明らかにする必要がある。

従来、高温におけるセラミックスの特性評価には、曲げ試験法がよく用いられるが、試料の安定な設置および変形の正確な測定などにはなお問題点が残っている。一方、近年原子炉材料の照射損傷を研究するために、小型パンチ(SP)試験法が開発された⁽⁸⁾⁽⁹⁾。その試験法に改良を加えた MSP 試験法は脆性材料の強度、破壊靱性および弾性率を評価するのに有効であることが分かった⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。MSP 試験法は通常の曲げ試験法に比べ、必要な試験片の寸法が圧倒的に小さいことと、簡便かつ安定に試料を固定できるなどの特長をもつ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。本研究では、上記の利点を有する

* 東北大学工学部材料加工学科

MSP 試験を採用し、SiC-AlN 系複合セラミックスの高温における強度と変形挙動を評価した。

II. 実験方法

1. 試料の作製

既報⁽²⁾⁽³⁾のプロセスにより、 Si_3N_4 粉、AlN 粉とカーボンブラックを主成分とする混合粉末から SiC-AlN 複合体を反応合成した。X 線回折により、合成した SiC-AlN 複合体は AlN 含有量が 35 mol% 以下では単相固溶体であり、その組成以上では *in-situ* 複合体となることが分かった⁽²⁾。本研究では、AlN が 5, 10, 25 mol% の SiC-AlN 固溶体と AlN が 50, 70 mol% の SiC-AlN *in-situ* 複合体を反応合成した。次に、得られた多孔質合成体および市販の SiC と AlN 粉末のそれぞれの単相圧粉体を熱間等方圧成形(HIP)により 200 MPa の圧力で密に固化した。SiC 単体の場合は緻密化助剤として 0.5 mass% B_4C を添加した。Table 1 に HIP 焼結温度と各焼結体の密度を示す。SiC と AlN の理論密度はそれぞれ 3.21 g/cm^3 と 3.26 g/cm^3 ⁽¹¹⁾であるので、各焼結体の相対密度はほぼ 100% である。

得られた焼結体は直径約 8 mm であった。この焼結体からダイヤモンドカッターを用いて厚さ約 0.7 mm のディスク状の MSP 試験用試料を切出し、ついで $15 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで両面を平行に研磨してから、 $6 \mu\text{m}$ と $3 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで片面を鏡面まで研磨した。マイクロメータで試料の厚さを測定した。また、一部の焼結体から、長さ 23 mm × 幅 2 mm × 高さ 1.5 mm の曲げ試験片を切出し、曲げ試験中に引張応力がかかる片面を MSP 試料と同様に鏡面研磨した。

2. 高温 MSP 試験

MSP 試験および強度計算モデルの詳細については既報⁽¹²⁾を参照されたい。Fig. 1 に室温から 1873 K まで試験可能な MSP 試験治具と電気炉を組合せた高温試験装置の概略図を示す。MSP 試験治具は常圧焼結 SiC 製である。MSP 試験の下部治具に SiC 製ロッドを取り付け、水冷さ

Fig. 1 Schematic drawing of MSP-testing apparatus at elevated temperatures.

れる下部支持具に固定した。上部の荷重伝達ロッドと真空チャンバーとの間はベローで密閉され、荷重はそのロッドに接続する SiC 棒を通して加える。試験治具全体はタンダステンヒーターにより加熱され、試験温度は試験片の近くに置かれる W-Re 熱電対により制御される。高温試験はアルゴンガス雰囲気中で行った。昇温速度は 20 K/min で、設定の試験温度に昇温してから 20 min 以上保持して、全体的な熱平衡に達してから、 0.05 mm/min のクロスヘッド速度で荷重を加える。試験後、試料破面を走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。

MSP 試験中にロードセルと高精度変位計からそれぞれ荷重と変形量を測定し、線形変形部分の最大荷重から下記の式⁽⁹⁾⁽¹²⁾により破壊応力(MSP 強度)を求めた。

$$\sigma_{\text{MSP}} = \frac{3P}{2\pi t^2} \left[1 - \frac{1-\nu^2}{4} \cdot \frac{b^2}{a^2} + (1+\nu) \ln \frac{a}{b} \right] \quad (1)$$

ここで、 ν は試料材料のポアソン比、 a と b はそれぞれ治具の下部支持具の穴と押し棒の半径、 t は MSP 試料の厚さである。

なお、荷重-変位曲線を求めるにあたって、試料の厚さ(t)の効果をなくすために、式(1)に基づいて応力が厚さの 2 乗に反比例することを考慮し、試料の実測荷重(P)を式(2)により厚さ $t=0.50 \text{ mm}$ に標準化し、等価荷重(P_{eq})とした。

$$P_{\text{eq}} = \left(\frac{0.5}{t} \right)^2 P \quad (2)$$

3. 4 点曲げ試験

従来、セラミックスの強度は曲げ試験により評価されてきた。そこで、MSP 試験から測定した MSP 強度と通常の曲げ試験強度を比較するために、室温において、上スベ

Table 1 HIP-consolidation temperature and the resultant density for the materials investigated in the present study.

Composition	HIPing temperature T_{HIP}/K	Density $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
SiC+0.5 mass% B_4C	2173	3.21
SiC-5 mol% AlN	2173	3.21
SiC-10 mol% AlN	2173	3.21
SiC-25 mol% AlN	2173, 2223	3.22
SiC-50 mol% AlN	2123	3.23
SiC-70 mol% AlN	2123	3.24
AlN	2073	3.26

ン10.0 mm, 下スパン20.0 mmの4点曲げ方式で, MSP 試験と同様なクロスヘッド速度で曲げ試験を行った。

III. 実験結果

1. MSP 強度と4点曲げ強度との関係

Fig. 2に室温において各組成の試料から測定した平均4点曲げ強度と平均MSP強度との関係を示す。本試料系においてMSP強度は(σ_{MSP})は4点曲げ強度(σ_b)とよく対応しており, $\sigma_b \sim 1.12\sigma_{MSP}$ という関係式が得られた。本結果に見られるようにMSP試験で得られた強度は4点曲げ試験に比べ, 材料の強度を多少低めに評価することになるが, この原因として, 単軸引張応力により破壊が起こる曲げ試験に比べ, 平面MSP試験片にかかる応力状態がより複雑であるためと考えられる。

2. 温度上昇に伴うMSP荷重-変位曲線およびMSP強度の変化

(1) MSP 荷重-変位曲線の変化

SiC-25 mol%AlN組成を除いて, その他の各試料は室温から1773 Kまでの温度範囲内においてはほぼ線形的な変形挙動を示す。Fig. 3はそれらの試料のMSP荷重-変位曲線の代表例である。いずれの場合も, 最大荷重まで荷重と変位量はともに増大し, 最大荷重に達した後破壊は瞬間的に起こった。各直線の傾きが温度上昇に従って小さくなるのは弾性率の温度上昇に伴う減少によるものと考えられる。

一方, SiC-25 mol%AlNにおいては, Fig. 3に示した試料と異なる結果が得られた。Fig. 4にSiC-25 mol%AlN

Fig. 2 Relationship between 4-point bending and MSP strength for the HIPed compacts of SiC-AlN solid solutions and *in-situ* composites.

Fig. 3 Equivalent MSP-load vs. deflection curves at the shown temperatures. (A) SiC and AlN, (B) SiC-5, 10 mol%AlN solid solutions, (C) SiC-50, 70 mol%AlN *in-situ* composites.

試料のMSP荷重-変位曲線を示す。Fig. 3のSiC-5, 10 mol%AlN固溶体と同じく2173 KでHIP焼結したSiC-25 mol%AlN固溶体は1673 Kまでは脆性破壊挙動を示すが, 1773 Kにおいては, その荷重-変形曲線が非線形的になり, 試料が破断する前にかなり大きな非線形変形が観察された。このような変形は同じ温度でHIP焼結した同じ組成の試料において再現性よく見られた。試験後の試料には肉眼で見かけ上の塑性変形による凹みがよく見える。しかし, より高温(2223 K)でHIP焼結した同じ組成の試料は同じ試験温度(1773 K)で非線形変形を示さなかった。

(2) MSP 強度の変化

Fig. 5にSiC, AlNとSiC-50, 70 mol%AlNのMSP強

Fig. 4 Equivalent MSP-load vs. deflection curves in the samples of the SiC-25 mol%AlN solid solution HIPed at two different temperatures. Note that non-linear deformation occurred in the sample HIPed at the lower temperature when tested at 1773 K.

Fig. 5 MSP-strength as a function of temperature for the SiC and AlN, SiC-AlN *in-situ* composites.

度と温度との関係を示す。本研究の試験範囲内では、SiC, AlN および SiC-50, 70 mol%AlN は明らかな強度低下を示さなかった。助剤無添加の AlN 焼結体は SiC と同じように優れた耐熱強度を有することが分かった。本研究で合成した SiC-50 および 70 mol%AlN *in-situ* 複合体は SiC と AlN 単体より高い室温強度を有し、しかも 1773 K までその高強度が保たれた。

一方、Fig. 6 に示すように、単相固溶体となった SiC-5, 10, 25 mol%AlN においては、それぞれ 1473 K までの

Fig. 6 MSP-strength as a function of temperature for the SiC-AlN solid solution samples HIPed at 2173 K.

Table 2 Comparison of mean MSP-strengths for SiC-25 mol%AlN solid solution samples HIPed at different temperatures.

HIPing temp. (T_{HIP} /K)	MSP-testing temp. (T_{MSP} /K)	MSP-strength (σ_{MSP} /MPa)
2173	300	520
	1773	255
2223	300	515
	1773	470

強度低下はなかったが、その温度以上では明らかな低下が見られた。特に非線形変形を示した SiC-25 mol%AlN 固溶体の場合はその強度低下は最も顕著であった。しかし、Table 2 に示すように、同組成の SiC-25 mol%AlN 試料については、HIP 焼結温度を 50 K 高めると、室温強度は変わらないにもかかわらず、1773 K における強度低下幅は小さくなり、見かけ上高温強度が大きくなった。

3. ミクロ組織および破面観察

Fig. 7 は各組成試料の内部ミクロ組織を示す SEM 写真である。SiC と AlN 焼結体は 5 μm 以上の平均粒径をもつ。組成が 5, 10, 25 mol%AlN の焼結体は均一な単相組織をもち、平均粒径は約 0.3 μm と非常に微細である。これは SiC-AlN 固溶体は SiC と AlN に比べ、粒成長が非常に起こりにくいためである⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。一方、SiC-50 および 70 mol%AlN 両組成の場合は、微細粒のマトリックスに粗粒の分散相が含まれている。これら焼結体の組成分析によれば、マトリックスは平均組成が約 SiC-35 mol%AlN の固溶体で、粗粒の分散相は AlN に富む AlN-SiC 固溶相であることが分かっている⁽²⁾。

各温度において破断した各試料の破面と SEM により観察したが、1773 K まで線形変形を示した各組成の試料においては試験温度による破面形態の明確な変化は見られ

Fig. 7 Scanning electron micrographs showing the microstructural feature.

なかった。しかし、2173 KでHIP焼結したSiC-25 mol%AlNの場合は、Fig. 8に示すように明らかな変化が観察された。写真はすべて破断後のMSP試料の中心部を撮ったものである。試験温度が室温と1473 Kとの破面に放射状のき裂の跡がよく見られるが、1773 Kの破面にはそのような典型的な脆性破壊の特徴はなくなった。しかし、同破面においては、凹凸の程度(破面粗さ)が違う領域が見られ、両領域の間にはっきりとした境線が存在する。

IV. 考 察

1. MSP試験による変形挙動の評価

MSP試験法は、主として荷重-変位曲線において線形破壊をするような完全脆性材料の機械的特性評価に使われるが、超高温に伴う脆性材料の軟化による非線形破壊挙動の評価も試みられている⁽⁹⁾。もともとSP試験は金属材料の延性-脆性遷移の評価のため開発されたものであり、本

Fig. 8 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of MSP-specimens at the different temperatures. MSP-load was applied to the upper side.

MSP 試験も脆性材料の高温における脆性-延性遷移⁽¹⁵⁾の評価に適用することができると考えられる。Fig. 4 に見られるように、本材料系についても、2173 K で HIP 焼結した SiC-25 mol% AlN セラミックス固溶体において、1673 K と 1773 K の間で線形から非線形的変形に遷移することが明確に分かる。非線形的な荷重-変位曲線と試料自体のミクロな破壊挙動との相関については今後の課題であるが、MSP 試験はセラミックスなどの脆性材料の脆性-延性遷移温度 (BDTT)⁽¹⁵⁾を迅速に評価できる可能性があることが分かる。

2. 組織と高温強度の関係

2173 K で HIP 焼結した SiC-5, 10, 25 mol% AlN 固溶体においては、1473 K から顕著な強度低下が起こり、また、同じく 2173 K で HIP 焼結した SiC-25 mol% AlN 固溶体においては、強度低下とともに非線形変形が観察された。一般に、SiC, Si₃N₄ のようなセラミックス焼結体の高温強度低下は原料粉末表面および緻密化助剤の酸化物の軟化によって起こるとされている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。しかし、本 SiC-AlN 固溶体は、2123 K といった高温における炭素還元反応により合成されたものを HIP 焼結したもので、強度低下および非線形変形に寄与するほど十分な量の酸化物の存在は考えられない。さらに、AlN も SiC と同様に高い耐熱強度を持つ物質であり、AlN 固溶それ自体による SiC 結晶の軟化も考えられない。

一方、Fig. 7 に示したように、3つの組成の単相固溶体は均一かつ微細な粒径をもつ。一方、多結晶体の粒径が細くなればなるほど、粒界拡散がよく起こりやすくなるため、一般に小さい負荷速度下では粒界すべり変形が引き起こされることが知られている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。したがって、微細粒の単相 SiC-AlN 固溶体においては、まず、このような粒界すべり変形による全体的な材料強度の低下が考えられる。また、Fig. 7 に見られるように、それぞれ3つの組成の固溶体を比較すると、SiC-25 mol% AlN 固溶体の結晶粒径が最も小さい。したがって、本固溶体において粒界すべり変形がより容易に起こったと考えられ、比較的小さい負荷速度の本試験条件下において非線形的な変形が観察されたと考えられる。SiC-5, 10 mol% AlN 固溶体においては、結晶粒径は十分には微細でなく、本試験温度および負荷条件下では、SiC-25 mol% AlN 固溶体に見られたような大規模な粒界すべり変形には至らなかったと考えられる。

一方、Fig. 4 に見られるように、2223 K で HIP 焼結した SiC-25 mol% AlN 固溶体は非線形変形を示さなかったが、これは HIP 焼結温度の上昇より結晶粒成長が起こり、粒界すべり変形が抑制されたものと考えられる。事実、2173 K の HIP 焼結体に比べて、粒径は約15%大きいことが SEM 写真から確認された。

SiC-50 および 70 mol% AlN *in-situ* 複合体の場合は、マトリックスは微細粒であるが、粗粒の AlN リッチ分散相が広範囲に起こる粒界すべり変形を抑制すると考えられ、実際にも Fig. 3 と Fig. 5 に見られるように高温非線形変形はまったく見られず比較的高温強度も大きい。

V. 結 論

本研究では、簡便な MSP 試験法を用いてセラミックスの強度と変形挙動の温度依存性を迅速かつ正確に評価できることが分かった。それにより、SiC と AlN 単体および

SiC-AlN 複合セラミックスの室温から 1773 K までの強度および変形挙動を調べ、次のような結果を得た。

HIP 焼結した B₄C 助剤添加の SiC と助剤無添加 AlN の焼結体は、室温から 1773 K までの温度範囲において線形的破壊挙動を示し、強度低下はなかった。一方、単相 SiC-AlN 固溶体は室温強度は SiC と AlN のものより高いが、1473 K 以上では一般に強度は低下した。とくに、SiC-25 mol%AlN 固溶体においては、1773 K で非線形的な変形挙動が観察され、それに伴い強度低下が最も顕著であった。

組織観察の結果に基づいて、SiC-25 mol%AlN 固溶体で起きた非線形変形が主として結晶粒の微細化に伴う粒界すべり変形の結果によるものと考えられた。高い高温強度を得るためには、室温強度を考慮しながら、結晶粒径を適度に大きくする必要がある。または、SiC-50, 70 mol%AlN *in-situ* 複合体に見られるような微細粒のマトリックスと粗粒の分散相からなる複合組織の場合には、高い強度が高温まで維持されることが分かった。

文 献

- (1) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己: 構造材料セラミックス, オーム社, (1987), 9.
- (2) 李 敬鋒, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 740.
- (3) J.-F. Li and R. Watanabe: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 1, Ed. by S. Sōmiya *et al.*, Elsevier Applied Science, (1990), 147.
- (4) J.-F. Li and R. Watanabe: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 4813.
- (5) 李 敬鋒, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 390.
- (6) 田中賢衛, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **39**(1992), 309.
- (7) J.-F. Li and R. Watanabe: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 3, Ed. by S. Sōmiya *et al.*, MRS-J Press, (1992), 74.
- (8) 亀田 純: 日本金属学会会報, **25**(1986), 22.
- (9) 日本原子力学会: 微小試験片材料評価技術の進歩, (1992), 181-241.
- (10) 川崎 亮, 渡辺龍三, 鄭 熙敦, 高橋秀明: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 17.
- (11) 日本セラミックス協会: セラミック工学ハンドブック, 技報堂, (1990), 2001.
- (12) 李 敬鋒, 川崎 亮, 解 子章, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **55**(1991), 466.
- (13) R. Ruh and A. Zangvil: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 260.
- (14) J. Chen, Q. Tian and A. V. Virkar: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 809.
- (15) G. H. Campbell, B. J. Dalgleish and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 1402.
- (16) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(1975), 323.
- (17) F. Thümmel: *Sintering Processes*, Ed. by G. C. Kuczynski, Materials Science Research, Vol. 13, Plenum Press, (1980), 247.
- (18) J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter: *Nature*, **330**(1987), 556.
- (19) 若井史博: 鉄と鋼, **75**(1989), 389.