ムライト／SiC 複合セラミックスのその場き裂治癒挙動[†]

古 澤 琴 風* 古 町 直 基** 高 橋 宏 治***
斉 藤 慎 二**** 安 藤 柱***

In Situ Crack-Healing Behavior of Mullite/SiC Composite Ceramics

by

Kotokaze FURUSAWA*, Naoki FURUMACHI**, Koji TAKAHASI***,
Sinji SAITO**** and Kotoji ANDO***

Three point bending specimen was made from mullite/SiC composite ceramics. A semi-elliptical surface crack of 75 μ m or 100 μ m in diameter (aspect ratio $\approx$ 0.9) was introduced on the specimen. Basic crack-healing behavior of the cracked-sample was studied systematically as a function of crack-healing temperature, time, environment and cyclic stress applied. Followings are main conclusion obtained; (1) Mullite/SiC composite ceramics are able to recover strength of cracked sample by heat treatment in air. (2) The recovery was caused by the crack-healing behavior, and the activation energy was evaluated as $Q = 413\text{kJ/mol}$. (3) This sample was able to heal a crack even under cyclic stress at service temperature. This behavior was defined as in situ crack-healing. (4) The crack-healed sample from 1273K to 1473K exhibited same level bending strength to crack-healed sample at 1573K just at the healed temperature. This behavior was defined as in situ bending strength of in situ crack-healed sample.

Key words: Mullite/SiC, Crack-healing, Healing time, Healing temperature, Effect of cyclic stress, In situ crack-healing

1 緒 言

ムライトは、アルミナ (Al_2O_3) とシリカ (SiO_2) の化合物であり、焼結性、経済性、耐酸化性、更には熱衝撃抵抗などに優れている。また、曲げ強度に対する耐熱限界は約 1623K であり、アルミナのそれ約 1273K に比べて格段に優れている。^{1)~4)} それにも関わらず、アルミナに比べると知名度や利用実績が低いのが実状である。この原因は、通常のムライトの強度および破壊じん性値が、それぞれ約 300MPa および約 2.5MPa $\sqrt{\text{m}}$ であり、アルミナのそれ (約 400MPa および約 3.5MPa $\sqrt{\text{m}}$) に比べてやや低い¹⁾ ことにあるものと考えられる。そこで著者らは、微細な SiC 粒子を添加することにより、焼結過程におけるムライトの粒成長を阻止して高強度化することを目指し、曲げ強度を約 500 ~ 700MPa まで向上させることに成功した。^{5)~7)} しかし、破壊じん性値は依然として低いために、欠陥感受性が高く、信頼性が低いとの欠点がある。しかし、上記の研究過程において、ムライト単体ではき裂治癒能力を発現しないものの、ムライトに微細な SiC 粒子を 15 ~ 20% 添加した複合セラミックスでは、工学的利用価値の高いき裂治癒能力を発現することを見出した。^{5)~7)} このき裂治癒能力を最大限に利用すれば、破壊じん性値が低いという欠点を相当に補えるとの観点から、

これまでムライト／SiC に関し、以下のような研究を実施してきた。

① 最適なき裂治癒温度および時間、⁸⁾ ② 完全に治癒可能な最大き裂寸法、⁹⁾ ③ き裂治癒材の高温強度特性、^{8), 10)} ④ き裂治癒材の室温¹¹⁾ および高温疲労強度特性、¹²⁾ ⑤ 一定あるいは繰返し応力下でのき裂治癒挙動とその温度での強度特性、即ち、その場き裂治癒挙動とその場強度特性、^{9), 12), 13)} ⑥ き裂進展力とき裂治癒力の競合問題、^{9), 13)} ⑦ き裂治癒部の耐熱性がより優れたムライト／SiC の開発。¹⁰⁾ しかしながら、現時点において、ムライト／SiC のき裂治癒挙動に関する他の研究者による論文は見当たらない。

ところで、構造健全性上好ましい材料とは、使用中に発生したき裂を使用中に治癒できる (すなわち、その場き裂治癒能力を有する材料) であることは、言うまでもないことである。これまでに、本ムライト／SiC は、その場き裂治癒能力を発現することを、^{8), 9), 13)} 断片的に報告してきたが、その特性に関しては、依然として不明の点が多い。具体的には; (a) き裂の治癒が可能な雰囲気、(b) 完全にき裂を治癒可能な最短時間と温度との関係、(c) 繰返し応力下でのき裂治癒挙動とその場き裂治癒温度での強度特性、即ちその場き裂治癒材のその場強度特性。

[†] 原稿受理 平成 14 年 7 月 29 日 Received July 29, 2002

* 学生会員 横浜国立大学大学院 〒240-0067 横浜市保土ヶ谷区常盤台, Graduate Student, Yokohama Nat. Univ., Hodogaya-ku, Yokohama, 240-0067

** 横浜国立大学大学院 〒240-0067 横浜市保土ヶ谷区常盤台, Graduate Student, Yokohama Nat. Univ., Hodogaya-ku, Yokohama, 240-0067

*** 正 会 員 横浜国立大学大学院機能発現工学専攻 〒240-0067 横浜市保土ヶ谷区常盤台, Dept. of Energy & Safety Eng., Yokohama Nat. Univ., Hodogaya-ku, Yokohama, 240-0067

**** ㈱日本発条研究開発本部 〒236-0004 横浜市金沢区福浦, R & D Center NHK Spring Inc., Kanazawa-ku, Yokohama, 236-0004

そこで、本論文においては、以上の (a)～(c) に関する実験的研究を実施したので、その結果を報告する。

2 供試材と実験方法

2・1 供試材と焼結方法

ムライト粉末は、共立窯業製の KM101 (平均粒径: $0.2\mu\text{m}$, Al_2O_3 含有率 71.8wt%) であり、SiC 粉末は、イビデン製の Ultrafine (平均粒径: $0.27\mu\text{m}$) である。供試材の製造プロセスについては、文献^{8)～12)}で詳細に報告済みであり、ここでは概要のみを述べることにする。

まず、ムライト粉末に SiC 粉末を 15vol% 配合し、アルコール中でナイロンボールを用いて 24 時間湿式混合した。その後、エバポレータで溶媒を除去してから、真空乾燥炉を用いて乾燥させ、混合粉末を調製した。この粉末を窒素ガス中で、温度: 1923K, 時間: 4 時間, 圧力: 35MPa の条件下でホットプレスして、 $5 \times 90 \times 90\text{mm}$ の焼結体を作成した。今回の研究に使用した試験片は、焼結時期が異なる Batch: D と E である。これまで使用していた Batch: D に比べて、Batch: E ではやや平滑材の曲げ強度が高い傾向があるが、他には特段の差異を認められなかった。

2・2 試験片と実験方法

得られた焼結体から JIS 規格¹⁴⁾に従って曲げ試験片を作成した (但し、長さは 22mm とした)。曲げ強度は、曲げスパン 16mm の 3 点曲げ試験で評価した。曲げスパンを JIS 規格の 30mm とは異なる 16mm とした理由は、他の文献^{13), 15)}に詳述済みであり、ここでは省略することにする。試験片へのき裂導入は、ビッカース硬度計を用いるインデンテーション法によった。表面でのき裂長さ 2C を標準の約 $100\mu\text{m}$ とする場合にはビッカース荷重を 9.8N, また同じき裂長さを約 $75\mu\text{m}$ とする場合には前記荷重を 4.9N とした。これらの破断面を SEM 観察した結果、き裂はアスペクト比が大略 0.9 の半円形であった。予き裂治癒のための熱処理条件は、温度: 1073～1573K, 加熱時間: 1, 10 および 100 時間, 雰囲気: 大気中, 真空中, アルゴンガスおよび窒素ガス中を採用した。これらの結果に基づいて、標準条件としては、簡便さをも考慮して、最適の治癒条件であると考えられる^{8)～13)}: 雰囲気: 大気中, 温度と時間: 1573K で 1 時間を採用した。き裂治癒あるいは高温曲げ試験時の昇温速度は 10K/min, 冷却は炉冷とした。繰返し応力下でのき裂治癒試験では、最初に繰返し応力を負荷してから試験炉の温度を上昇させ、規定の時間治癒後炉を自然冷却させ、き裂の治癒が不可能な 473K 以下になってから荷重を除荷した。き裂治癒に、このような負荷・熱サイクルを採用したのは、無応力下でき裂が治癒される可能性を排除するためである。き裂治癒時の繰返し応力条件は、最大応力 (σ_{max}): 88MPa, 応力比 (R): 0.2, 周波数 (f): 0 (一定応力下), 0.1, 1.0 および 5Hz である。

なお、繰返し応力下でのき裂治癒試験には、 $2C \approx 75\mu\text{m}$ なるき裂を採用した。これは、前報での一定応力 88MPa 下でのき裂治癒試験において、 $2C \approx 100\mu\text{m}$ なるき裂を採用したところ、約半数の試験片が昇温過程で破

壊したためである。^{9), 13)}なお、上記試験において、昇温過程で破壊しなかった試験片では、き裂は完全に治癒されていた。^{9), 13)}ここで、き裂の完全な治癒とは、JIS 規格に基づいて製作された平滑材の曲げ強度と同等以上の曲げ強度まで回復し、かなりの試験片が予き裂部以外から破断した場合である。

高温曲げ試験では、所定の温度に到達後その温度に 15 分間保持してから荷重を負荷した。全ての曲げ試験は、大気中で実施し、クロスヘッド速度は 0.5mm/min とした。

3 実験結果とその考察

3・1 き裂治癒可能な雰囲気について

本節では大気中、真空中、アルゴンガス中および窒素ガス中でき裂を治癒し、そのき裂治癒挙動を比較した。き裂治癒条件は、大気中において $2C \approx 100\mu\text{m}$ なるき裂を完全に治癒可能な温度・時間、即ち、1573K の 1 時間とした。試験片は、Batch: E であり、得られた結果を Fig. 1 に示した。本論文においては、次のような三種類の破壊様式が観察された。① き裂の治癒が不完全で、曲げ強度が低いために予き裂部から破断した場合。② き裂治癒が良好で曲げ強度が高いために、試験片が多くの破片となり、き裂発生点の発見あるいはき裂治癒部が破断していないことの断定ができない場合。③ き裂治癒部が破断していなくて、母材部からき裂が発生したと判断できる場合。以後、本論文においては、上記③の場合に * 印を付すこととした。また、それぞれの曲げ強度 (σ_b) の平均値を () 内に示した。これより、大気中でき裂を治癒した場合には、3 本の内 1 本の試験片がき裂治癒部以外で破断していることが分かる。その様相を、Fig. 2 (a) に示した。そのき裂発生点を、Fig. 2 (b) に示した。この写真より、き裂発生点には特段の欠陥が存在しないことが分かる。これらのことから、大気中でき裂を治癒した場

Fig. 1. Effect of crack-healing environment on crack-healing behavior and subsequent bending strength.

合には、き裂治癒が完全なために、後で述べる如く多くの試験片がき裂治癒部以外から破断したと結論される。これに対して、真空中、アルゴンガス中および窒素ガス中でき裂を治癒した場合には、 σ_B は高々 300MPa まで回復するのみであり、全ての試験片が予き裂部から破断していた。その様相を Fig. 2 (c) に示した。ここで特徴的なことは、窒化ケイ素¹⁸⁾やアルミナ/SiC 複合セラミックス¹⁶⁾の場合には、上記の3条件下でき裂を治癒した場合には、何れの場合にも σ_B はほぼ等しく、その値は予き裂材に比べて若干向上するのみであった。しかし、本ムライト/SiC の場合には、真空中の結果が他の場合に比べてやや低い値を示しているが、その原因は現在不明である。

以上より、上記の3条件下で、き裂を治癒した場合には、き裂はほとんど治癒されていないと結論される。ところで、加熱処理による上記の様な曲げ強度の若干の向上は、これまでに検討してきたように、予き裂先端部の引張残留応力が除去されたために生じたものであるといえる。^{15)~17)} 以上の様なき裂治癒挙動は、微小き裂を有するムライト/SiC⁷⁾と同様である。ところが、アルミナ単体の場合には、1723Kにおいて、上記の何れの雰囲気下でもき裂は完全に治癒され σ_B は完全に回復していた。¹⁵⁾ しかも、これらの雰囲気下でき裂を治癒した場合には、全ての試験片が母材部から破断していた。なお、アルミナ単体においては、1723K は焼結が可能な温度域である。¹⁹⁾

以上のことから、アルミナ単体と本供試材では、き裂治癒機構が大幅に異なっていると云える。Si₃N₄/SiC やアルミナ/SiC 複合材のき裂治癒機構は、次式のような酸化反応に依るものと考えられている。²⁰⁾

事実、き裂を治癒した Si₃N₄/SiC やアルミナ/SiC 複合材の表面を SEM で詳細に観察すれば、き裂治癒物質とおぼしきシリカ (ガラス相や結晶相)^{7), 16)} が観察されている。しかし、アルミナ単体¹⁵⁾ では何も観察されていない。これと比較するために、本供試材をき裂治癒後その表面を SEM および X 線回折法で詳細に調査した。その結果は既報⁷⁾ の結果と全く同一であり、要点のみを記すと；(1) 大気中で加熱した場合には、Fig. 4 の如く表面に水滴状の物質が観察されたが (これについては後の 3・2 節で説明することとする)、それ以外では、元のムライト/SiC と全く同様であり (但し、真空中の場合には、アルミナ¹⁵⁾ と同様に表面が著しく荒れていた)、特段の変化を観察できなかった、(2) 全ての X 線回折像は、元のムライト/SiC と全く同様であり、何らの変化をも検出できなかった。以上のことと、ムライト単体は 1573K でほとんど酸化しないことを考慮するならば、本供試材のき裂治癒現象は、式 (1) によって生成したガラス相のシリカに依るものと考えられる。

3・2 き裂治癒可能な温度域と時間

曲げ試験片 (Batch : E) の表面に、 $2C \approx 100\mu\text{m}$ の半だ円き裂を導入した。この試験片を、大気中、1023 ~ 1573K の温度範囲で、1 時間、10 時間および 100 時間の

Fig. 2. Crack initiation site. (a) Crack initiated outside the crack-healed zone (b) Crack initiation site with no flaw (c) Crack initiated from crack-healed zone.

条件でき裂を治癒した。その後曲げ強度を室温で評価し、得られた結果を Fig. 3 に示した。○と△印の結果は、平滑材およびそれに $2C \approx 100\mu\text{m}$ なる半だ円き裂を導入後の曲げ強度 (σ_B) であり、その平均値は、それぞれ約 550 MPa と約 150MPa である。また、左欄の●印および■印は、最適のき裂治癒条件である^{8)~13)} 雰囲気：大気中、温度と時間：1573K で 1 時間、平滑材および予き裂材を治癒したときの σ_B である。この条件でき裂を治癒することにより、 σ_B は約 170MPa から約 690MPa へと約 4 倍に向上している。このことから、き裂治癒現象の工学的有用性を容易に理解することができる。■印は、予き裂材を、1223K から 1573K の様々な温度で 1 時間き裂を治癒した場合の曲げ強度 (σ_B) である。これより、1473K 以下の温度域でき裂を治癒した場合には、 σ_B の回復は充分でないことが分かる。しかし、1573K でき裂を治癒し

Fig. 3. Effects of crack-healing temperature and time on crack-healing behavior and subsequent bending strength.

Fig. 4. Microphotograph of surface oxide.
(a) 1573K, 1h (b) 1373K, 1h, (c) 1373K, 100h.

た場合には、平滑材の曲げ強度より遙かに高い $\sigma_B \approx 690\text{MPa}$ まで向上し、強度回復はほぼ完全であると考えられる。次に、 $\square$ 印は、予き裂材を、1123K から 1573 K の様々な温度で 10 時間き裂を治癒した場合の σ_B である。これより、1373K 以下の温度域でき裂を治癒した場合には、 σ_B の回復は充分でないことが分かる。しかし、1473 K と 1573K でき裂を治癒した場合には、 σ_B は約 740MPa まで向上し、6 本の内 5 本までが母材部より破断していた。以上により、この温度領域におけるき裂治癒はほぼ完全であると考えられる。次に、 $\diamond$ 印は、予き裂材を、1023K から 1573K の様々な温度で 100 時間き裂を治癒した場合の σ_B である。これより、1273K 以下の温度域でき裂を治癒した場合には、 σ_B の回復は充分でないことが分かる。しかし、1373K と 1573K で 100 時間き裂を治癒した場合には、1373K での σ_B のばらつきがやや大きく、1573K での σ_B がやや低いものの、両温度での σ_B の平均値は約 650MPa まで向上している。このことから、両温度においては、き裂はほぼ完全に治癒されていたと考えられる。以上により、き裂治癒時間が 1 時間、10 時間および 100 時間の場合に、 $2C \approx 100\mu\text{m}$ なるき裂を完全に治癒可能な最低温度は、それぞれ 1573K、1473K および 1373K と求められる。

き裂治癒による強度の回復と、表面状態との関係を調査し、その一例を Fig. 4 に示した。Fig. 4 (a) は、1573K の大気中で 1 時間き裂を治癒した場合の表面状況である。この場合には、き裂の治癒は完全であり SiO_2 と推定される水滴状物質が多数存在し、表面の約 70% をカバーしている。これに対して、Fig. 4 (b) は、き裂の治癒が不完全な 1373K の大気中に 1 時間保持した場合である。この場合には、水滴状の物質は小さく、且つ表面のカバー率も

低くなっている。なお、この場合の平均 σ_B は 336MPa であり、き裂の治癒は不完全である。Fig. 4 (c) は、き裂の治癒が完全な 1373K の大気中に 100 時間保持した場合である。この場合には、Fig. 4 (b) とは異なり水滴状の物質は大きく、且つ表面のカバー率も増大している。以上のような観察を多数実施した結果、水滴状物質の表面カバー率と強度の回復率との間には定性的に強い相関があることが判明した。

4 種類の構造用セラミックスで得られた、完全なき裂治癒に必用な最短時間 (t_{MH}) の逆数とき裂治癒温度との関係をアレニウス打点し、Fig. 5 に示した。き裂の寸法は、何れの場合にも $2C \approx 100\mu m$ である。図中で、上向きの矢印は、それ以下の時間でき裂を完全に治癒できるとの意味である。逆に、下向きの矢印は、その時間では、き裂を完全に治癒できないとの意味である。

アルミナ単体の場合には、¹⁵⁾ 1673K 以上では 1 時間以内に $2C \approx 100\mu m$ なるき裂を完全に治癒できるが、1573K では 50 時間治癒しても、 σ_B の回復は完全ではない。これに対して、アルミナ/SiC 複合材では、¹⁶⁾ 1 時間、10 時間あるいは 300 時間で、 $2C \approx 100\mu m$ なるき裂を完全に治癒できる温度は、それぞれ 1573K、1473K および 1273K である。これより、アルミナを SiC で複合化することにより、 $2C \approx 100\mu m$ なるき裂を完全に治癒できる温度域が、大幅に低下していることが分かる。次に、著者らの一部が開発した窒化珪素では、^{20), 21)} 1073K でも 80 時間以内に、 $2C \approx 100\mu m$ なるき裂を完全に治癒でき、き裂治癒能力が格段に優れていることが分かる。き裂の寸法が同一の場合、き裂治癒速度 S_{CHR} は t_{MH} の逆数に比例する。Fig. 5 より、 $1/t_{MH}$ と T_K との関係は、アレニウスの関係で近似できることが分かる。つまり、 $1/t_{MH}$ は、き裂治癒速度 S_{CHR} 同様に ¹³⁾ 下式で近似できる。

$$1/t_{MH} = S_0 e^{-Q/RT} \quad (2)$$

ここで、 Q はき裂治癒速度の活性化エネルギー、 R は気体定数 (kJ/mol)、 T は温度 (K) である。Fig. 5 から得ら

Fig. 5. Crack-healing activation energy of four kinds of ceramics.

れた活性化エネルギー Q は、本供試材で 413kJ/mol、アルミナ/SiC 複合材で 334kJ/mol、窒化珪素で 277 kJ/mol であった。

3・3 繰返し応力下でのき裂治癒挙動

本供試材は、1273K で無応力下でも、き裂を治癒でき、しかもその温度で母材部に匹敵する疲労強度を有することが知られている。⁹⁾

しかし、窒化珪素などと同様に、過酷な繰返し応力下でもき裂を治癒できる^{20)~26)}か否かは未解明である。この点を解明するために、曲げ試験片 (Batch: D) の表面に、 $2C \approx 75\mu m$ の半だ円き裂を導入した。この試験片を、大気中、温度 1273K の条件で、88MPa の繰返し応力下 (予き裂材の破壊応力の 50%, 5Hz) で 3 ~ 80 時間き裂を治癒した。その後曲げ強度を室温で評価し、得られた結果を Fig. 6 に示した。なお、本試験において、予き裂の寸法を $100\mu m$ から $75\mu m$ に変更したのは、昇温過程において試験片が破断するのを防止するためである。▲印と■印は、JIS 規格に従って製作された試験片 (但し、曲げスパン長さは 30mm)¹⁴⁾ を使用したき裂治癒材である。

○と△印の結果は、平滑材およびそれに $2C \approx 100\mu m$ なる半だ円き裂を導入後の曲げ強度 (σ_B) であり、その平均値は、それぞれ約 410MPa と約 170MPa である。また、左欄の▲印は、最適のき裂治癒条件である雰囲気：大気中、温度と時間：1573K で 1 時間き裂を治癒したときの σ_B であり、約 560MPa である。■印は、無応力下でき裂を治癒したときの σ_B と治癒時間の関係である。治癒時間が 80 時間以上で σ_B は飽和し $\sigma_B \approx 480MPa$ なる値を示している。一方、◆印は、5Hz の繰返し応力下でき裂を治癒した場合である。 σ_B は、き裂治癒時間と共に増大し、80 時間の治癒により、 $\sigma_B \approx 660MPa$ なる値を示

Fig. 6. Effect of cyclic stress and crack-healing time on crack-healing behavior and subsequent bending strength.

Fig. 7. Effect of frequency on crack-healing behavior and subsequent bending strength.

Fig. 8. In situ crack-healing behavior and subsequent bending strength at healing temperatures.

し、き裂がほぼ完全に治癒されたことを示している。此の σ_B は、最適のき裂治癒条件である1573Kの大気中、1時間のき裂治癒材の $\sigma_B \approx 560\text{MPa}$ よりやや高い値である。

これまでの経験によると、応力下でき裂を治癒した場合には、無応力下でき裂を治癒した場合の σ_B より高目の値を示す場合が多い。^{9), 13), 22), 23)}この原因としては、後のFig. 9に示すごととき表面近傍の欠陥が、き裂治癒中の応力によって成長し、表面に開口して治癒されたことが想定できるが、厳密な検討は今後の課題とさせて頂く。

Fig. 9. Crack initiation from embedded flaw like pore.
(Healing condition: 1573K, 1h, in air)
($\sigma_B = 277\text{MPa}$, at 1373K).

曲げ試験片 (Batch: D) の表面に、 $2C \approx 75\mu\text{m}$ なるき裂を導入し、これを大気中、温度1273Kの条件で、繰返し応力下 (最大応力: 88MPa, 周波数: 0 (一定応力下), 0.1, 1 および 5Hz) で80時間き裂を治癒した。その後曲げ強度を室温で評価し、得られた結果をFig. 7に示した。応力下におけるき裂治癒材の σ_B は、最適のき裂治癒条件である1573Kの大気中、1時間のき裂治癒材の $\sigma_B \approx 560\text{MPa}$ に比べて、ばらつきが大きいものの全体としてやや高目の σ_B を示している。 $f = 1\text{Hz}$ と 5Hz の二例を除くと、 σ_B は全て500MPa以上である。また、前記5Hzの一例は母材部から破断していることを考慮するならば、本供試材は、非常に過酷な $f = 0 \sim 5\text{Hz}$ の繰返し応力下においても、曲げ強度を50%以上低下させるき裂を完全に治癒する能力を備えていると結論される。

3・4 その場き裂治癒材のその場強度特性

使用温度域の一定応力下や繰返し応力下でき裂を治癒する現象を「その場き裂治癒」あるいは「稼働下でのき裂治癒」と表現するならば、^{9), 13), 21)~23)}その場き裂治癒材が、そのき裂治癒条件下において十分な強度を有するか否かは、実用上興味深い課題である。これに関して、本ムライト/SiCおよび筆者らが開発した窒化ケイ素では充分可能であるとの結果^{9), 13), 21)~23), 26)}を得ているが、問題が複雑であるために、かならずしも充分な検討が成されているわけではない。例えば、窒化ケイ素の場合、1273Kでき裂を治癒した材料は、その温度では充分な σ_B を有するものの、1573Kにおいては、1573Kでのき裂治癒材に比べて、かなり低い σ_B を示すことが知られている。²¹⁾しかし、仮に最高使用温度が1273Kであるならば、1273Kでき裂治癒した材料は、1273Kで充分な σ_B を有すれば良いのであって、^{20)~23)}必ずしも1573Kで高い σ_B を有する必要はないといえる。

その様な見知から、本節ではBatch: Eの試験片を用いて、1273K, 1373Kおよび1473Kにおいて、無応力下あるいは繰返し応力下でき裂を治癒した材料が、そのき裂治癒温度下において十分な強度を有するか否かを検討した。即ち、その場き裂治癒材のその場強度特性を評価した。得られた結果をFig. 8に示した。▲印は、 $2C \approx$

100 μm なるき裂を, 最適なき裂治癒条件である 1573K の大気中で 1 時間治癒し (以下: 1573K き裂治癒材), 室温, 973K, 1273K, 1373K および 1473K で試験した場合の σ_B である. ■印は, やはり $2C \approx 100\mu\text{m}$ のき裂を, それぞれの温度の無応力下で治癒し (以下: 無応力下き裂治癒材), そのき裂治癒温度で得られた σ_B である. □印は, $2C \approx 75\mu\text{m}$ のき裂を, それぞれの温度の繰返し応力下で治癒し (以下: 繰返し応力下き裂治癒材), その治癒温度で得られた σ_B である. また, 1273K での■印と□印の治癒時間は 80h であり, 1373K での■印と□印の治癒時間は 15h, そして 1473K での■印と□印の治癒時間は 5h である. ▲印で示した 1573K き裂治癒材は, 室温, 973K, 1273K, 1373K および 1473K において, () で示した一例を除いて, それぞれ平均値で 686MPa, 616MPa, 464MPa, 520MPa および 517MPa なる σ_B を示し, 1273K で最小値を示している. 本供試材で得られたこの傾向は, 誤差によるものか否かは, 明確でないが, ムライト/SiC においては, 1273K あたりより高温域において σ_B が上昇する現象は,^{3), 28)~30)} 比較的良好に観察される現象である. なお, 1373K で試験した一本は, 母材部より破断していた.

き裂発生点の SEM 写真を Fig. 9 に示した. 破壊は表面近傍に存在していた気孔より発生していた. Fig. 1 から明らかなように, ムライト/SiC では欠陥を治癒するために酸素が必要である. そのために, 酸素の供給が充分でない内部欠陥等は治癒されない. き裂治癒技術のみでは, セラミックス部品の信頼性保証は不可能であり, 論文²⁷⁾の如く, き裂治癒と保証試験を組み合わせる必要があるといえる. 次に, ■印で示した無応力下でのその場き裂治癒材は, 温度に依らず $\sigma_B \approx 480\text{MPa}$ なる値を示しており, 1573K き裂治癒材に比べて遜色がないといえる. 次に, □印で示した繰返し応力下でのその場き裂治癒材も温度に依らず大略 $\sigma_B \approx 500\text{MPa}$ なる曲げ強度を示しており, 無応力下でのその場き裂治癒材や 1573K き裂治癒材に比べて遜色がないといえる.

以上より, 1273K から 1473K の範囲においては, 最適の条件下におけるき裂治癒材, 無応力下でのその場き裂治癒材および繰返し応力下でのその場き裂治癒材のその場強度は大略等しいと結論される. このことから, 本ムライト/SiC は, 温度域や雰囲気によるものの, 優れたその場き裂治癒能力を有していると結論される.

4 結 論

ムライト/SiC 複合セラミックスを焼結し, それがき裂を治癒可能な雰囲気, 温度, 時間の条件および応力下でのき裂治癒挙動を検討した. その結果, 次のような結論が得られた.

- (1) ムライト/SiC 複合セラミックスは, $2C \approx 100\mu\text{m}$ なるき裂を, 1573K の大気中, 1 時間なる条件で完全に治癒できたが, 真空中, Ar ガス中および窒素ガス中では, 前記き裂を全く治癒できなかった. この結果等を利用して, 本供試材のき裂治癒機構について考察した.
- (2) 大気中において, $2C \approx 100\mu\text{m}$ なるき裂を完全に

治癒可能な温度と時間の関係を求め, き裂治癒の活性化エネルギーを評価し, その値をアルミナ, 窒化ケイ素およびアルミナ/SiC 複合セラミックス等のそれと比較した.

- (3) 1273K で, $2C \approx 75\mu\text{m}$ なるき裂材を用いて, 繰返し応力下でのき裂治癒挙動を調査した. その結果, 88MPa (き裂材の破壊応力の約 50%) の応力を 0 ~ 5Hz で繰返す過酷な応力下でもき裂を完全に治癒できることが判明した.

- (4) 1273 ~ 1473K の温度域において, 無応力下および繰返し応力下での, その場き裂治癒挙動を調査した. その結果, その場き裂治癒材は, 十分高いその場強度を示すことが判明した.

- (5) 以上の結論 3) と 4) により, 本供試材は, 使用温度や使用雰囲気によるものの, 稼働下で発生したき裂を稼働中に治癒する能力を備えていると結論される.

本研究を実施するにあたり, 横浜国大秋講師, 日本発条(株)佐藤室長より, 貴重な助言, ご協力を賜った. また, 本研究は, 科学研究費補助金 (C), (2), 課題番号: 13650076 の支援により実施された. ここに記して感謝の意を表します.

参 考 文 献

- 1) 例えば, 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己共編, “構造材料セラミックス”, p.15 (1987) オーム社.
- 2) 宗宮重行, “新素材シリーズムライト”, p.1 (1985) 内田老鶴園.
- 3) 河波利夫, “新素材シリーズムライト”, p.123 (1985) 内田老鶴園.
- 4) 神谷信雄, 和田重孝, 上垣外修己, “新素材シリーズムライト 2”, p.145 (1987) 内田老鶴園.
- 5) 秋 収澈, 佐藤繁美, 小林康良, 安藤 柱, 日本機械学会論文集, A-60, 2829 (1994).
- 6) 佐藤繁美, 秋 収澈, 小林康良, 安藤 柱, 日本機械学会論文集, A-61, 1023 (1995).
- 7) M. C. Chu, S. Sato, Y. Kobayashi and K. Ando, Fatigue Fract. Engng. Mat. Struct., 18, 1019 (1995).
- 8) 安藤 柱, 辻 毅一, 平澤利和, 小林康良, 秋 収澈, 佐藤繁美, 材料, 48, 489 (1999).
- 9) K. Ando, K. Furusawa, M. C. Chu, T. Hanagata, K. Tuji and S. Sato, J. Am. Ceram. Soc., 89, 2073 (2001).
- 10) 安藤 柱, 辻 毅一, 中谷雅彦, 秋 収澈, 佐藤繁美, 小林康良, 材料, 51, 458 (2002).
- 11) 安藤 柱, 辻 毅一, 有賀 真, 佐藤繁美, 材料, 48, 1173 (1999).
- 12) 安藤 柱, 辻 毅一, 古澤琴風, 花形 剛, 秋 収澈, 佐藤繁美, 材料, 50, 920 (2001).
- 13) 安藤 柱, 古澤琴風, 高橋宏治, 秋 収澈, 佐藤繁美, J. Ceram. Soc. Jpn, 110, 741 (2002).
- 14) 日本規格協会, JIS 規格, R1601 (1993).
- 15) 金 炳守, 安藤 柱, 秋 収澈, 齊藤慎二, 材料, 52, 667 (2003).
- 16) K. Ando, M. C. Chu, S. Saitou, B. S. Kim and S. Sato, J. Am. Ceram. Soc., to be published (2003).

- 17) D. S. Marshall and B. R. Lawn, *Journal of Materials Science*, **14**, 2001 (1979).
- 18) K. Ando, T. Ikeda, S. Sato, F. Yao and Y. Kobayashi, *Fatigue Fract. Engng. Mat. Struct.*, **21**, 119 (1998).
- 19) 例えば, 浜野健也, 黄 啓祥, 中川善兵衛, 大矢 豊, 窯業協会誌, **94**, 505 (1986).
- 20) 高橋宏治, 金 炳守, 秋 旼澈, 佐藤繁美, 安藤 柱, 日本機械学会論文集, A-**68**, 65 (2002).
- 21) K. Ando, K. Houjyou, M. C. Chu, S. Takeshita, K. Takahashi, S. Sakamoto and S. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1339 (2002).
- 22) K. Ando, M. C. Chu, F. Yao and S. Sato, *Fatigue Fract. Engng. Mat. Struct.*, **22**, 897 (1999).
- 23) K. Ando, M. C. Chu, S. Matsushita and S. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 977 (2003).
- 24) T. Ogasawara, T. Hori and A. Okada., *J. Mater. Sci. Letts.*, **13**, 404 (1994).
- 25) 小倉敬二, 西川 出, 本橋裕之, 岡野公泰, 材料, **49**, 899 (2000).
- 26) K. Ando, K. Takahashi, S. Nakayama and S. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2268 (2002).
- 27) K. Ando, Y. Shirai, M. Nakatani, Y. Kobayashi and S. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 121 (2002).
- 28) 平岩 正, “新素材シリーズムライト 2”, p.13 (1987) 内田老鶴圃.
- 29) 窪田吉孝, 高木弘義, “新素材シリーズムライト 2”, p.105 (1987) 内田老鶴圃.
- 30) 大西宏司, 河波利夫, “新素材シリーズムライト 2”, p.119 (1987) 内田老鶴圃.