高温酸化環境下における窒化けい素の破壊挙動*

河 本 洋*¹, 近 藤 拓 也*²Fracture Behavior of Silicon Nitrides in Oxidizing Environments
at High Temperature

Hiroshi KAWAMOTO and Takuya KONDOU

Fracture behavior of silicon nitride ceramics was investigated in oxidizing environments at high temperature. Flexural strength tests were performed under two loading rate conditions at high temperatures up to 1300°C in air, 10% oxygen gas, nitrogen and vacuum. Flexural strengths of specimens precracked by Knoop indentation were measured under three loading rate conditions at 1250°C in the same oxidizing environments. The effect of loading rate on static strengths of silicon nitrides was analyzed in the oxidizing environments. Oxidation tests were also performed under applied loading conditions at 1200°C in air, and the flexural strengths of oxidized specimens were evaluated at room temperature. The changing strength behavior of silicon nitrides was distinguished between tensile loading and compressed loading. Stress-time-dependent tests of silicon nitrides were performed in air at 1000°C and 1200°C. The relationship between applied stress and time to failure exhibited two curves due to flexural deformation at 1200°C.

Key Words: Ceramics, Corrosion, Material Testing, Oxidation, Flexural Strength, Loading-Rate-Dependent Strength, Precracked Specimen, Stress-Time-Dependent Strength, High-Temperature Strength

1. 緒 言

十数年前から構造用セラミックスの各種機械システムへの実用が、これらの材料の高温における優れた機械的性質を利用して、着実なペースで進み始めている。しかし、あくまでもその主体は900°C前後以下の使用環境においてである。1000°C以上での部材への幅広い応用は、セラミックスの市場規模を飛躍的に拡大させる上で避けては通れない課題であろう。よって、高温使用環境における同材料の破壊挙動を解析して行くことは、高信頼性部材を開発する際の最もたいせつな検討事項となっている。さしずめ、実用的面の研究開発では、高温酸化雰囲気における部材の各種負荷条件下の破壊挙動に関する解析とその解明は、すぐに直面する課題である。現在まで高温酸化と酸化後の巨視的破壊挙動に関する研究は数多くあるが⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾、材料の酸化挙動とこれに起因する破壊挙動を素材の微視的構造において考察したものは少ない。特に、高温酸化雰

囲気において負荷速度や、応力負荷下での酸化挙動が及ぼす窒化けい素の破壊挙動への影響を明らかにした研究はほとんど見受けられない。

本研究では、数種類の常圧焼結 Si_3N_4 について、高温酸化環境下の静的曲げ破壊強度に及ぼす負荷速度の影響(動的疲労とも一部で言う)を、酸素濃度を変えた雰囲気において調べた。その際、ヌーブ圧子により導入した予き裂付試験片も用いて、き裂材の静的強度への高温酸素雰囲気の影響を検討した。さらに、応力負荷下での酸化試験を行い、応力負荷と酸化挙動の相関性を把握するとともに、酸化後の静的曲げ強度に及ぼす酸化中の応力負荷時間の影響を考察した。なお、これらの試験は、 Si_3N_4 の酸化が活発化する1000°C、1200°C前後を主体に行った。高温空気中において、2種類の Si_3N_4 について一定曲げ応力を負荷した場合の破壊時間を求める、いわゆる、曲げ応力時間依存強度試験も行い、1000°Cおよび1200°Cにおける応力時間に対する強度低下割合を把握した。

2. 試 験 方 法

供試材とした3種類の Si_3N_4 (SSN-1, SSN-3, SSN-4)を表1に示す。SSN-1は、1000°C以下の強度を重視した常圧焼結 Si_3N_4 であり、焼結助剤としての

* 原稿受付 平成4年10月7日。

¹ 正員, トヨタ自動車(株) (〒471 豊田市トヨタ町1), (財) フェインセラミックスセンター出向中 (〒456 名古屋市熱田区六野2-4-1)。² 正員, トヨタ自動車(株)第12研究部 (〒410-11 裾野市御宿1200)。

元素成分である Y と Al を合計 6 重量% 含む、SSN-3 は常温から高温までの強度増を狙った材料であり、焼結助剤成分である Y, Al を合計約 5 重量% 含む常圧焼結 Si_3N_4 である。SSN-4 は SSN-1 と同様な焼結助剤構成になっている常圧焼結 Si_3N_4 であるが、両材料では原料に含まれる Ca, Mg, Fe 等の不純物元素量に差があり、それぞれの焼結条件が異なっていることが予想される。曲げ試験片としては、寸法諸元が JIS 標準試験方法 R 1601 に準じている、寸法が $3 \times 4 \times 40$ mm のく形のものを供試した。

供試した強度試験装置は、電気油圧式疲労試験機に高温炉を内蔵する雰囲気槽を組込んだ、各種高温雰囲気下曲げ強度試験装置⁽¹²⁾とした。曲げ試験ジグが搭載される雰囲気槽⁽¹³⁾には、空気、真空 (10^{-4} torr)、不活性ガスのほかに各種モデルガスを発生させる装置が付設されている。酸素濃度を変えた雰囲気は、このガス発生器より所定の成分構成で供給した。曲げ試験の際は、回転テーブルに装着した 12 個の曲げ試験ジグを順次高温炉に押し上げた後、ジグに負荷した。静的曲げ強度試験における負荷速度以外の、荷重スパン等の条件は JIS R 1601 に準じ、試験ジグとしては、耐食性を有する SiC 製の三点曲げおよび四点曲げ方式のものをを用いた。

高温酸化環境下における各種常圧焼結 Si_3N_4 の破壊挙動に関する試験内容と試験条件、これらの挙動の解析項目を以下に記す。

(1) SSN-4 について、 1000°C から 1300°C の空気、窒素、90% 窒素と 10% 酸素の混合ガス、真空 (10^{-4} torr) において静的三点曲げ強度試験を行った。負荷速度は、静的強度への酸素濃度の影響が大きいと考えられる、 0.005 mm/min とした。これらの結果と比較して静的曲げ強度の負荷速度依存性を解析するため、室温から 1300°C の空気中において、負荷速度 0.5 mm/min の SSN-4 の静的三点曲げ試験を行った。SSN-1 についても、負荷速度 0.005 mm/min の静的三点曲げ強度試験を 1000°C の空気中において行った。

(2) 予き裂付の SSN-3 試験片を用いて静的四点曲げ強度試験を行い、き裂材の静的強度への高温酸化

雰囲気の影響を検討した。雰囲気は空気、窒素、さらに 90% 窒素と 10% 酸素の混合ガスの 3 種とし、その試験温度は、SSN-3 の静的曲げ強度が急激に低下し始める 1250°C とした。予き裂の導入はヌープ圧子の押込みにより行った。押込み位置は試験片中央とし、 98 N で 15 s 保持した。試験片の予熱時間は、圧子打ち込みによる残留応力を除去するため、 2 h とした。試験片を同時保持することにより、当初の値の約 40% 以下に残留応力を低減できると予想される⁽¹⁴⁾。負荷速度は 0.5 mm/min, 0.05 mm/min, 0.005 mm/min の 3 条件とした。

(3) 酸化中の負荷応力が及ぼす酸化後の静的曲げ強度への影響を検討するため、SSN-4 を供試して、 1200°C 空気中において一定四点曲げ応力を 20 h, 50 h, 100 h 負荷した後、室温静的三点曲げ強度試験を負荷速度 0.5 mm/min で行った。曲げ応力レベルは -160 MPa, -115 MPa, 115 MPa, 160 MPa の 4 種とした。無負荷で同一時間保持して酸化させた後の試験片についても、比較のため、静的三点曲げ強度試験を実施した。さらに、酸化層近傍の母材の X 線残留応力測定を行い、同応力の曲げ強度への影響を検討した。応力測定方法は、V 管球を用いた方法⁽¹⁵⁾とし、各応力負荷面近傍の X 線回折角と入射角の関係を求めた。

(4) SSN-1 を用いて、静的曲げ強度の低下が急激に起こり始める直前の、 1000°C 空気中での三点曲げ応力時間依存強度試験を行った。SSN-1 と類似の高温静的曲げ強度を有する SSN-4 を使用して、 1200°C 空気中における同強度試験を実施した。なお、応力は荷重制御方式により負荷した。

以上で述べた各強度試験においては、空気の湿度量は常温相当で 60% になるよう制御した。また、試験温度とその保持時間については、各 Si_3N_4 の酸化が活発化する条件や高温強度の低下挙動を考慮して決定した。静的曲げ強度試験のサンプル数は 10 数個を標準とした。

3. 結果および考察

3.1 高温酸化雰囲気下の静的曲げ強度に及ぼす負荷速度の影響 1000°C , 1200°C の空気、窒素、窒素と酸素の混合ガスおよび真空の、酸素濃度が異なる雰囲気中における、負荷速度を 0.005 mm/min とした時の SSN-4 の静的三点曲げ強度分布を図 1 に示す。 1000°C においては、10% 酸素混合ガスの場合の静的曲げ強度が空気のものより、50% 破壊確率のところで比較すると、約 5% 低くなった。酸素雰囲気濃度による強度差が生じたように見えるが、その差の絶対値は小さ

表 1 供試 Si_3N_4 の化学成分

Content(wt%) Si_3N_4	Y	Al	Ca	Mg	Fe	Ni
SSN-1	3.0	3.0	0.001	0.02	0.4	—
SSN-3	2.9	2.0	0.01	0.001	0.03	0.007
SSN-4	3.0	3.0	0.04	0.01	—	—

い、JIS 標準試験法より負荷速度が 1/100 遅いために、安定および準安定き裂進展を妨げる効果が酸素によって生じていたとは、この結果のみでは、言いきれない。1200°C になると、さらにこの強度差が顕著になった。単純に 50% 破壊確率時点の静的曲げ強度で比較すると、真空、窒素および空気雰囲気での強度値間では互いに差はほとんどないが、10% 酸素混合ガスでの静的曲げ強度は、これらの強度より 30% も低くなった。この差は強度分布の低強度側において著しかった。窒素、空気雰囲気での強度値間では互いに破壊確率の全領域においてほとんど差がなかった。本試験条件のように負荷速度が遅く、破壊までの時間が 1 h 程度の長時間になると酸素雰囲気の影響が大きくなり、10% の酸素濃度の場合が、今回の試験の範囲内では、最も静的曲げ強度の低下が顕著になった。

図 2 には、空気、窒素、窒素と酸素の混合ガス雰囲気中における SSN-4 の高温静的三点曲げ強度を、負荷速度 0.005 mm/min の場合の平均値について示す。比較のために、高温空気中における負荷速度 0.5 mm/min による同材の平均静的三点曲げ強度も示した。10% 酸素混合ガスの場合を除いて、両負荷速度の静的曲げ強度には約 15% の違いがあり、静的強度の負荷速度依存性が認められた。この依存性における雰囲気の影響は、図 1 でも示したように、空気、窒素中では静的曲げ強度の差がほとんどないことより、静的曲

げ破壊時のき裂発生や進展を加速するような酸素雰囲気の影響は、10% 酸素混合ガスの場合を除いてほとんどないと言える。10% 酸素混合ガス雰囲気においては、1200°C、1300°C での負荷速度 0.005 mm/min による平均曲げ強度が負荷速度 0.5 mm/min のものより約 20% 低くなった。高温静的曲げ強度の低下は、破壊起点が試験片の表面近傍にあることにより雰囲気の影響を受けたにせよ、主として、母材の粒界層の軟化や同層の強度低下に起因しているものと考えられる。10% 酸素混合ガスの場合、他の条件の時より、雰囲気の影響が顕著になったが、破面の巨視的観察ではこの原因は明確ではなく、試験片の表面近傍の微視的構造や安定成長き裂への雰囲気の影響をさらに解析する必要がある。

高温空気中における負荷速度 0.005 mm/min と 0.5 mm/min での SSN-4 の静的三点曲げ強度試験を各負荷条件ごとに 10 個前後の同数の試験片を用いて行ったが、各条件での強度値のそれぞれを、ワイブル分布における同一破壊確率を有するものどうし(強度値を大きさの順に並べた場合、同じ順位の強度値どうし)について、横軸と縦軸に対数表示でプロットしたものが図 3 である。すなわち、各プロット点の横軸と縦軸の値はそれぞれの負荷条件において同一破壊確率を有する強度値を表す。なお、雰囲気温度は 1000°C、1200°C の 2 種類である。互いに異なる負荷速度下の静

図 1 各種高温雰囲気中における SSN-4 の静的三点曲げ強度分布(負荷速度 0.005 mm/min)

図 2 各種高温雰囲気中における SSN-4 の平均静的三点曲げ強度

的強度の間には、線形破壊力学が成り立つとすると、式(1)の関係がある⁽¹⁶⁾。図3の各データはほぼ傾き1の回帰直線で整理することができるので、今回の1000°Cと1200°Cにおける強度値にも同式が適用できると仮定して、係数 n を求めると1000°C、1200°Cでの n の値は両場合とも26となった。なお、係数 n はき裂進展速度式 $da/dt = AK^{n_0}$ の指数 n_0 に相当するものであり、き裂伝ば係数と定義する。この値は常温のもの⁽¹⁷⁾に比べると小さいと思われ、温度によるき裂進展の加速が生じていることが、線形破壊力学に基づく式(1)が適用できる範囲内で、予想されよう。

$$\ln S_1 = \ln S_2 + \frac{1}{n+1} \ln \left(\frac{\delta_1}{\delta_2} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

δ_1, δ_2 : 負荷速度(変位速度), S_1, S_2 : 静的強度

図4に、SSN-1について1000°Cにおける負荷速度0.005 mm/min, 0.5 mm/minの静的三点曲げ強度を、図3と同様な整理方法で示す。SSN-4と同様にき裂伝

図3 負荷速度が異なるSSN-4の静的三点曲げ強度の同一破壊確率における関係

図4 負荷速度が異なるSSN-1の静的三点曲げ強度の同一破壊確率における関係

ば係数 n を算出すると、25となった。両材料には原料の不純物成分や焼結プロセスが若干異なることに起因すると思われる高温強度の違いが予想されるにせよ、静的強度の負荷速度依存性の観点からはほぼ同じ性質を有することがわかった。

3・2 き裂材の高温静的曲げ強度に及ぼす酸素雰囲気の影響

酸素濃度が異なる1250°Cの雰囲気下における予き裂付SSN-3の静的四点曲げ強度を、3種の負荷速度の場合について図5に示す。負荷速度が遅いほど静的曲げ強度が高く、0.005 mm/min時の静的曲げ強度は0.5 mm/minのものに対して約10%高くなった。これは、図2に示したように、予き裂のない場合は負荷速度が遅くなると静的強度が低下することと逆の結果である。予き裂付SSN-3では、酸素濃度が高い雰囲気ほど静的曲げ強度が高く、空気中での強度は窒素中の強度より約20%高くなった。よって、1250°Cの高温では比較的大きい予き裂(約160 μm)への酸素雰囲気の影響を無視できなく、き裂先端の鈍化や閉口、き裂の短縮化等が生じていることが予想される。この挙動は、負荷中のき裂進展時におけるものと、負荷前のヌープ圧子打ち込みによる残留応力除去のために試験片を予熱した時に生じたものの両方により影響を受けたと考えられる⁽¹²⁾。

図6に、1250°Cの各種高温雰囲気における負荷速度0.005 mm/minでの静的曲げ試験による、予き裂付SSN-3の破面例を示す。破面に見られるき裂進展による巨視的凹凸の特徴より、安定または準安定破壊から不安定破壊に遷移する領域はほぼ半円状になっている。不安定破壊領域を観察すると、空気および10%酸

図5 1250°C各種雰囲気中における予き裂付SSN-3の静的四点曲げ強度の負荷速度依存性

素混合ガス中で破壊したものでは放射状の起伏模様が比較的顕著であるのに対して、窒素中で破壊したものは起伏が小さい。破面より求めた、安定破壊から不安定破壊に移転する時のき裂長さ a_f は、圧痕導入時の初期き裂長さ a_i より短くなっていることがわかった。このき裂長さの短縮は負荷速度が遅いほど顕著であり、負荷速度 0.005 mm/min におけるき裂短縮量は、

図 6 1250°C 空気中における予き裂付 SSN-3 の曲げ破面 (負荷速度 0.005 mm/min)

Environment	Crack length	
	a_i	a_f
Air	●	○
90 vol%N ₂ + 10 vol%O ₂	■	□
N ₂	▲	△

図 7 1250°C 各種雰囲気中における SSN-3 の静的四点曲げ強度とき裂長さの関係

空気および 10%酸素混合ガス中で約 20 μm 、窒素中で約 5 μm であった。なお、 a_i については、試験開始前に、試験片表面を光学顕微鏡で観察して測定した。

SSN-3 の静的四点曲げ強度 S_{4b} とき裂長さ a_i, a_f の関係を図 7 に示す。 S_{4b} と破面から求めた a_f の間には相関が見られ、表面半円き裂のモード I 形の応力拡大係数に対する Newman-Raju の関係⁽¹⁸⁾ より求めた、式 (2) の両対数表示での直線の周りにデータがばらついていることがわかる。なお、ここで、 K_{Ic} は不活性ガス中で IF 法より求めた値を用い、 c/a は 1.0 とした。

$$S_{4b} = K_{Ic} (\pi a_f)^{-0.5} \frac{(1 + 1.464 \xi^{1.65})^{0.5}}{1.13 - 0.09 \xi} \quad \dots\dots (2)$$

ξ ; き裂深さ c と長さ a の比 (c/a)

以上より、高温酸化雰囲気において比較的大きなき裂が存在する場合、このき裂長さを短縮する方向の酸素の影響が、負荷速度が低くなるに従い、大きくなることを実験的に明らかにした。酸素の影響以外に、粒

図 8 1200°C 空気中で一定四点曲げ応力負荷後の SSN-4 の室温静的三点曲げ強度 (負荷応力 160 MPa, -160 MPa)

図 9 1200°C 空気中で一定四点曲げ応力負荷後の SSN-4 の室温静的三点曲げ強度 (負荷応力 115 MPa, -115 MPa)

界ガラス層の軟化に起因した安定き裂進展による影響も考えられるが⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、これについては今後の検討課題としたい。

3・3 高温酸化中の負荷応力が及ぼす酸化後の静的曲げ強度への影響 図8と図9に、1200°C空气中において一定四点曲げ応力を負荷した後のSSN-4の室温静的三点曲げ強度を、その応力保持時間に対して示す。三点曲げ強度試験としたのは、試験片の負荷点に相当する応力変化部近傍の強度値が試験結果に反映されるのを避けたためである。引張保持応力160 MPa、115 MPaを負荷した後の静的曲げ強度は応力保持時間100 hで約10%低下し、その低下量は無負荷の場合とほぼ等しくなった。-115 MPaおよび-160 MPaの圧縮保持応力を与えたものでは、ともに、応力保持時間20 h前後で負荷後の静的曲げ強度が無負荷のもの

に比べて約10%上昇した。応力保持時間が20 h以上になると、保持応力-115 MPaの場合では応力保持後の静的曲げ強度は急激に低下し、100 hでは無負荷のものとほぼ同レベルになったのに対し、保持応力-160 MPaでは応力保持後の静的曲げ強度の低下割合は小さく、100 hでも無負荷のものより約15%高い強度に留まった。

図10に、1200°C空气中において一定四点曲げ応力115 MPa、-115 MPaを100 h負荷した後のSSN-4試験片表面を示す。圧縮応力負荷と無負荷による試験片表面の酸化の様相は類似しているのに対して、引張応力を負荷した表面には長軸で約10 μmの酸化生成物が見られる。X線回折、EPMAによる分析結果より、この生成物は $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ であり、応力が大きいほどこの結晶が大きくなった。よって、 $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の結晶成長は引張応力の存在により促進されると言える。図11に、1200°C空气中において一定四点曲げ応力115 MPa、-115 MPaを20 h保持したSSN-4試験片の破壊開始領域の破面を、無負荷のものと比較して示す。引張応力、無負荷、圧縮応力下の各試験片表面に生成する酸化層の厚さはほぼ同じであった。このことは、それぞれの場合の酸化増量が一致したことに符合している。また、SEM観察における、破壊起点領域の各破面は粒界破壊の様相を呈しており、これらの特徴は応力条件によって大きな違いはなかった。試験片表面や破面の巨視的特徴からは、図8および図9に示した酸化処理後の室温静的曲げ強度の挙動は必ずしも明確に説明できない。

図12は、SSN-4に一定四点曲げ応力115 MPaお

図10 1200°C空气中で一定四点曲げ応力負荷後のSSN-4の表面(応力負荷時間100 h)

図11 1200°C空气中で一定四点曲げ応力負荷後のSSN-4曲げ破面(破壊開始領域、負荷時間20 h、負荷方向；試験片長手方向)

図12 1200°C空气中で一定四点曲げ応力負荷時のSSN-4の曲げ変形量と負荷時間の関係

よび 160 MPa を負荷して、これらの応力値に保持した時の試験片中央部の曲げ変形量と負荷時間の関係である。変形量は負荷時間とともに増加していくが、変形速度は時間とともに小さくなった。田中の Si_3N_4 の高温クリープ挙動に関する研究⁽²¹⁾ を参考にすると、この変形は、粒界に存在するガラス相の軟化に起因した変形によるクリープと推察される。この変形領域の残留応力が高温での応力保持後の静的曲げ強度に影響するかどうかを検討するため、引張応力 160 MPa および圧縮応力 -160 MPa を 100 h 保持した後の各試験片の残留応力測定を実施した。V 管球を用いた X 線応力測定方法により求めた、酸化層近傍の母材における X 線回折角と入射角の関係では、絶対値が 160 MPa の引張応力および圧縮応力保持の両条件において同様な回折角特性を示し、これらより算出した残留応力は約 200 MPa の圧縮応力となった。この残留応力は、高温から常温に戻る過程での、酸化相と母材の熱膨張差によるものと考えられる。破面の場合と同様に、曲げ変形量と残留応力からも、応力負荷して酸化させた後の SSN-4 の室温静的強度の挙動は説明できない。今後は、さらに母材の微視的構造の解析や、それらに関するキャラクタリゼーションを充実させて考察する必要がある。

3・4 高温酸化雰囲気下での曲げ応力時間依存強度

SSN-1 と SSN-4 についての、それぞれ 1000°C, 1200°C の空気中における一定三点曲げ応力と破壊までの時間の関係、すなわち、応力時間依存強度を図 13 に示す。負荷応力と破壊までの時間の両対数の関係には、SSN-1 の場合では、直線関係が認められる。これ

図 13 1000°C, 1200°C 空気中における SSN-1 および SSN-4 の曲げ応力時間依存強度

は、1000°C においては、粒界の軟化等に伴う同部の強度の低下が負荷時間に対して徐々に進行したためと考えられる。曲げ応力 σ と破壊時間 t の間には式 (3) が成り立つので、係数 n_1 を SSN-1 について求めると 20 となった。

$$\sigma^{n_1} t = A_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

A_2 ; 定数

一方、1200°C の SSN-4 においては、200 MPa 前後の応力域を境にして 2 本の直線となった。200 MPa 以上では 0.1 h 以内に破壊しており、試験片の変形も認められなかった。200 MPa 前後では、破壊時間が 0.1 h から 100 h の間にばらつき、170 MPa 以下では破壊が起こらなかった。200 MPa 以下では、図 12 でも明らかであったが、試験片の変形が生じていた。SSN-4 の粒界は 1200°C ではかなり軟化して見掛けの靱性が大きくなり、負荷応力は、き裂を進展させるよりは、粒界を変形させることに費やされたと考えられる。式 (3) を当てはめて、200 MPa 以上での係数 n_1 を求めると 6 になった。

係数 n_1 は、き裂伝ば速度式における指数であるき裂伝ば係数 n と同じ材料強度的意味をもつものである。前記した、静的強度の負荷速度依存性から求めた n と比較すると、1000°C の SSN-1 では係数 n_1 は 20%, 1200°C の SSN-4 では約 80% 小さくなった。この 1000°C の SSN-1 の原因は、応力時間依存強度試験の負荷時間のほうが、負荷速度依存強度試験の場合のものより数倍から数十倍長く、酸化雰囲気の影響を受けやすかったことによると判断される。一方、1200°C の SSN-4 では、 n の値は 1 h 以内に破壊したデータについてのものであり、 n が小さくなった理由は酸化雰囲気の影響によるのみとはいえない。負荷速度依存強度試験と応力時間依存強度試験とは酸化雰囲気における応力状態がことなり、前試験では変位増の負荷形態になるのに対して後試験では一定負荷状態となるが、これらの応力の違いと同雰囲気による SSN-4 の微視的構造の挙動との関係を今後明らかにしていきたい。

4. 結 言

数種類の常圧焼結 Si_3N_4 について、1300°C までの高温酸化雰囲気下での静的曲げ強度に及ぼす酸素濃度と負荷速度の影響を、予き裂材を含めて検討した。さらに、酸化後の静的曲げ強度に及ぼす酸化中の応力負荷の影響や、高温空気中における応力時間依存強度を、1000°C または 1200°C において把握した。

(1) SSN-4 を用いた負荷速度 0.005 mm/min の

静的曲げ強度は、10%濃度の酸素雰囲気を除いて、高温酸化雰囲気の影響をほとんど受けなかった。1200°C、1300°Cの10%酸素混合ガスにおいては、同静的曲げ強度は空気および窒素のものより約20%低くなり、雰囲気の影響が認められた。線形破壊力学が成り立つと仮定して、高温空気中におけるSSN-1とSSN-4の静的曲げ強度の負荷速度依存性から求めたき裂伝ば係数は26となった。

(2) 予き裂付SSN-3に関する静的曲げ強度は負荷速度が遅いほど高く、また、酸素濃度が高いほど高く、き裂長さの短縮や、き裂先端の鈍化や閉口等によると考えられる酸素の影響が存在した。

(3) 引張応力を与えて高温に保持した後のSSN-4の室温静的曲げ強度は無負荷で保持したものとほぼ等しく、圧縮応力を与えた時の静的曲げ強度は引張りの場合より高かった。この強度向上の要因は、破面の特徴や、酸化層近傍の残留応力からは必ずしも明確に説明できない。

(4) 空気中における応力時間依存強度において、応力と破壊時間の対数における直線関係の傾きの逆数を算出すると、1000°CのSSN-1では20、1200°CのSSN-4では6になった。これらの係数はき裂伝ば速度式の指数と同じ材料強度的意味を有するが、静的強度の負荷速度依存性より求めた値と比較すると、それぞれ20%、80%小さくなり、酸化雰囲気に長時間保持した影響が認められた。

本研究は、通産省工業技術院の次世代産業技術研究開発制度に基づき、ファインセラミックス技術研究組

合が新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けた「石炭ガス化用セラミックスタービンの要素技術開発」の一環として行われたものである。

文 献

- (1) Hasegawa, Y., ほか3名, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(1980), 292.
- (2) Hasegawa, Y., ほか4名, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(1981), 54.
- (3) Sato, T., ほか3名, *J. Mater. Sci.*, **22**(1987), 2635.
- (4) Babini, G. E., ほか2名, *J. Mater. Sci.*, **18**(1983), 231.
- (5) Clarke, D. R., ほか1名, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1980), 586.
- (6) Bouarroudj, A., ほか2名, *J. Am. Ceram. Soc.*, **20**(1985), 1150.
- (7) Singhal, S. C., *J. Mater. Sci.*, **59**(1976), 81.
- (8) Tighe, N. J., ほか1名, *Fract. Mech. Ceram.*, **5**(1983), 177, Plenum Press.
- (9) Grathwohl, G., ほか2名, *Proc. British Ceramic Society*, **26**(1978), 129.
- (10) Lange, F. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(1979), 617.
- (11) Clarke, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1983), 92.
- (12) 河本・近藤, 機論, **58-556**, A(1992), 2321.
- (13) 河本・近藤, 機論, **58-552**, A(1992), 1326.
- (14) 上野・岸本・河本, 材料, **41-461**(1987), 253.
- (15) 岸本・上野・河本, 材料, **36-407**(1987), 810.
- (16) Evans, A. G. and Wiederhorn, S. M., *Int. J. Fract.*, **10**(1974), 379.
- (17) 岸本・上野・河本, 材料, **36-409**(1987), 1122.
- (18) Newman, J. C. and Raju, I. S., *ASTM STP*, **791**(1983), I-238.
- (19) Kohlor, N., ほか3名, *Fract. Mech. Ceram.*, **10**(1992), 367.
- (20) Mutoh, Y., ほか3名, 文献(19)の427ページ.
- (21) 田中, 無機材質研究所報告書, **52**(1987), 62.