研削加工された炭化けい素セラミックスの高温酸化*

兼 松 渉^{*1}, 三 宅 卓 志^{*2}
森 川 久^{*3}, 久 保 勝 司^{*1}

High Temperature Oxidation of Ground Silicon Carbide Ceramics

Wataru KANEMATSU, Takushi MIYAKE,
Hisashi MORIKAWA and Katsushi KUBO

The relationship between oxygen penetration depth into ground silicon carbide ceramics during oxidation and the extent of the affected layer has been studied. The penetration depth was determined by measuring oxygen profile using the SIMS technique. The depths of ground ceramics oxidized at 1 200 and 1 500°C were expressed as the function of the maximum grain depth of cut g which is related to the depth of median crack in grinding. The penetration depth was smaller than the crack size. The increase in oxidation time hardly affected the penetration depth at 1 200°C. It is suggested that the oxide film prevents further oxygen penetration and that the oxygen penetration has little effect on the strength at elevated temperatures.

Key Words: Ceramics, Brittle Fracture, Corrosion, Affected Layer, Oxidation, SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer)

1. 緒 言

セラミックスは1 000°C以上の高温においても、その高い強度を維持するとともに優れた耐食性を有するため高温構造部材としての利用が期待されている。しかしながら、セラミックスと言えども高温酸化雰囲気下においては酸化による損傷が問題となり、部材の強度、寿命に大きな影響を及ぼすことが知られている。例えばガスタービン部材などでは燃焼ガスに接する部材表面に酸化ピットが形成され、表面がはく離したり、強度特性が劣化することが問題となっている⁽¹⁾。

これまでセラミックスの高温酸化に関しては、焼結体の粒界特性や微構造などの材料特性と酸化増量や組織の変化などの酸化特性との関係を中心に論じられてきた⁽²⁾。さらに最近、酸化後の破壊挙動についても検討されはじめた⁽³⁾。しかし酸化特性は、材料特性だけではなく、酸素分圧⁽⁴⁾、温度、湿度⁽⁵⁾など雰囲気の影響を受けるものであり、部材のそれを論じる場合には、

雰囲気 접촉する部材表面の状態すなわち、表面に分布するき裂、表面粗さなどの影響を考慮すべきものと考えられる。

言うまでもなく部材表面の状態は加工の影響を受ける。著者らはセラミック部材の代表的な加工方法である研削加工とその加工損傷の度合について検討を加えてきた。その中で、研削加工面にはき裂が残留し、そのき裂寸法が部材強度を支配することを明らかにした⁽⁶⁾。さらに、高温酸化雰囲気中では加工き裂の形状・寸法が変化し強度劣化を引き起こす可能性のあることを示した⁽⁷⁾。本報では、前報において高温強度を測定した試験片を対象に、二次イオン質量分析器(SIMS)を用いて酸素侵入深さを調べ、加工損傷の度合と酸化との関係について検討するとともに、新たに100時間までの長時間の酸化試験を行い、酸化時間と、即時破壊強度および酸素侵入深さとの関係についても調べる。

2. 実験方法

供試材はボロン、カーボンを焼結助材として添加した常圧焼結炭化けい素セラミックスである。試験片寸法、表1に示す研削加工条件は前報⁽⁶⁾と同じである。各作業条件の組合せにより最大砥粒切込み深さを変化

* 原稿受付 平成5年3月30日。

^{*1} 正員、工業技術院名古屋工業技術試験所(〒462 名古屋市北区平手町1-1)。^{*2} 正員、名古屋市工業研究所(〒456 名古屋市熱田区六番3-41)。^{*3} 工業技術院名古屋工業技術試験所。

させることで、加工損傷の度合いに違いを与えた。本材料は0.3%弱の酸素を含有しているが、粒界での酸化物相の偏析がほとんどないので、酸素侵入深さの同定が容易となる。

試験片の加熱は大気雰囲気中で行い、酸化温度は1200°Cおよび1500°Cとした。昇温パターンは図1に示すように加熱時間が同一となるように200°Cからの昇温速度を調節し、酸化時間は15分を標準としたが、酸素侵入深さおよび高温強度の酸化時間依存性を調べるため、1200°Cにおいて2, 12, 100時間保持した試料も準備した。

炭化けい素の酸化は一般に、比較的高い酸素分圧の雰囲気中では、表面にシリカ SiO_2 の保護膜が形成される passive 酸化であることが知られている⁽⁸⁾。上述のように本材料は粒界に酸化物相がほとんどないと考えられるので、炭化けい素の構成元素であるシリコン Si に対する酸素 O の相対濃度分布を測定すれば酸素侵入深さが推定できる。本研究では、この濃度分布の測定に SIMS を用いることとした。

SIMS とは、数 keV～十数 keV のエネルギーをもったイオンビームを試料面に照射し、イオンが試料面を衝撃することによって発生する二次イオン強度を測定する表面分析法の一種である。本法は検出感度が他の分析法に比べ高く、イオンビーム径を絞ることによって局所的な元素分布の測定が可能である、などの特徴を有する⁽⁹⁾。SIMS による測定は図2に示すような

図1 昇温パターン

図2 SIMS を用いた深さ方向酸素濃度分布測定概念

方法で行った。曲げ試験片の引張応力方面に対して傾斜角 θ で斜め研磨を行った試料を用意し、研磨面上を約30 μm 間隔でイオンビームを照射して、Si と O の二次イオン強度を測定する。測定位置の表面からの深さは θ と研磨面上での表面からの距離 L から算出する。 θ は、研磨した試料を表面粗さ測定装置を用いて測定した結果、1.5～1.9度の範囲にあった。なお、SIMS (Cameca 社 IMS-3 F) の設定条件は表2に示す。約8 keVの加速電圧を加えたアルゴンイオンビームを直径5 μm まで絞り試料電流を50 nAとした。二次イオン種は正イオンを対象とし、エネルギー幅は60 eV、測定時間は一点当たり1秒とした。

3. 結果と考察

3・1 酸素侵入深さの同定 図3は高温下で酸化した研削加工材の深さ方向の酸素濃度分布を示すもので、縦軸は ^{30}Si の二次イオン強度に対する ^{16}O のそれ

表1 加工条件

peripheral wheel speed	1500 m/min
work speed	0.2 ~ 10 m/min
wheel depth of cut	8 μm (200grit)
	4 μm (400grit)
cross feed	5 mm/pass
spark out	0

表2 SIMS 測定条件

Primary ion species	Ar
energy	8.0~8.1 keV
current	50 nA
spot size	5 $\mu\text{m}\phi$
Secondary ion polarity	positive
count time	1 sec
energy width	60 eV

図3 研削加工材の高温酸化による深さ方向の酸素濃度分布(最大砥粒切込み深さ $g=1.39\text{ mm}$)

の比(以下、イオン強度比と呼ぶ)を片対数グラフ表示している。イオン強度比が表面に近いほど高くなっているのは酸素の侵入によるものと考え、イオン強度比がバックグラウンドレベルに減少するまでの深さを加工損傷による酸素侵入深さ d_{ox} とした。その判定には次のような基準を用いた。イオン強度比の変化が小さくなる領域を直線近似し、測定値と近似値との差の標準偏差(図3のハッチング部分の幅)を求める。測定値と近似値との差が、この標準偏差よりも大きくなる深さを d_{ox} とした。

なお、長時間の応力負荷では酸化の度合いが応力の影響を受けることが報告されている⁽¹⁰⁾が、本研究は即時破壊強度を測定したものであるため負荷時間が短くその影響は小さいと考えられる。実際、同一試験片の最大応力が加わる部分と無負荷部分との d_{ox} を比較した結果、両者にはほとんど差が見られなかった。ここでは、酸素侵入深さの負荷応力による影響はほとんど無視できるものとした。

3・2 研削加工条件による酸素侵入深さの変化

本研究で用いた研削加工材表面には加工によるき裂が残留していることを確認している⁽⁶⁾。研削加工材表面のき裂としては、砥粒進行方向に平行に進展するメディアンき裂と、これと垂直方向に進展するラディアル

図4 最大砥粒切込み深さによる酸素侵入深さの表示

図5 研削加工によるメディアンき裂深さと酸素侵入深さとの比較

き裂があるが⁽¹¹⁾、部材強度への影響が大きいのは、き裂深さの大きい前者である。

前報で示したように研削加工によって発生するメディアンき裂が圧子押し込みの場合と同様の力学モデル⁽¹²⁾で説明できるとすると、き裂深さ c は最大砥粒切込み深さ g の指数関数で表され、本研究における供試材については式(1)で示すような実験式で与えられている。著者らは前報⁽⁶⁾において、この実験式がき裂深さの実測値の傾向を比較的良好に表すことを確認している。

$$c = 11.9(g + 0.772)^{4/3} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 c , g の単位は μm である。 g は砥石切込み、テーブル速度などの研削作業条件および砥石粒度、砥粒含有率などの砥石仕様の関数として与えられるので、加工条件がわかれば、き裂深さの見積もりができることになる。ここでは、酸素侵入深さとメディアンき裂深さとの関係について考察することとした。

酸素侵入深さがき裂深さに比例すると仮定すると式(1)より、次式が得られる。

$$d_{ox} = a(g + 0.772)^{4/3} + b \dots\dots\dots (2)$$

ここで d_{ox} の単位は μm で、 a , b は定数である。図4は3・1節の方法で求めた酸素侵入深さ d_{ox} を g で表示したもので、両者の関係を式(2)の形で近似すると、図中の実線で示す次式が得られる。

$$d_{ox} = 1.76(g + 0.772)^{4/3} + 5.88 \dots\dots\dots (3)$$

式(3)を用いることにより加工条件から酸素侵入深さを見積もることができる。

図5は、式(1)で与えられるメディアンき裂深さ c と図4の酸素侵入深さとの関係を比較したものであ

図6 研削加工材の高温酸化モデル

る。図5は、酸素侵入深さはき裂深さの計算値に比べかなり小さく、き裂先端まで酸化層が形成されていないことを示唆している。このような現象を説明するモデルとして以下の二つが考えられる。①図6(a)に示すように、き裂開口部において比較的短時間に SiO_2 リッチの膜が形成され新たな酸素の侵入が困難となる②同図(b)に示すように研削加工によって発生した開口き裂が、圧縮残留応力や摩擦熱などの原因で砥粒通過後に閉じられる⁽¹³⁾ため、酸素の侵入が困難となる。しかし、以下のような理由から前者のモデルが妥当と考えられる。

著者らは先に加工損傷を有するホットプレス窒化けい素に対し、室温大気中において、一定応力速度で負荷をかける動疲労試験を行い、その破壊強度は応力速度が小さくなるにつれて低下することを示した⁽¹⁴⁾。これは大気中の水分による粒界ガラス相の応力腐食⁽¹⁵⁾によるものと推定された。すなわち、応力負荷中は、き裂は開口状態にあり水分子がき裂先端まで到達し得ることを示している。本研究における供試材は上述のように粒界にガラス相をほとんど持たないが、これによってき裂発生形態に大きな差は生じないと考えられる。したがって、本研究のように応力を負荷された条

件下では図6(b)で想定している閉口き裂の酸化においても、同図(a)と同様の結果が得られると推定される。

3・3 酸化温度および酸化時間による酸素侵入深さおよび高温即時破壊強度の変化 図7は 1500°C における d_{ox} の g に対する変化を示す。図中の一点鎖線で示す 1200°C における近似直線と比較すると、温度上昇による d_{ox} の変化は比較的小さく、 g に対する変化は 1200°C の場合を平行移動したような形となった。このような現象の原因としては以下のようなメカニズムが推定される。3・2節で述べたように試験片表面には短時間で SiO_2 リッチの膜ができ、大気と母材との接触が困難となる。しかし、絶対温度の指数関数で表される拡散係数は温度上昇により大きくなるので 1500°C では酸素が拡散により膜の中を通して母材中に侵入すると考えられる。

一般に、セラミックスのような硬脆材料の強度は最弱リンク説に支配されるため、き裂先端まで酸素が侵入していない限り強度への酸化の影響は小さいと考えられる。3・2節で述べたように d_{ox} は c に比べ小さく、しかも図8に示すように酸化時間の増加に対してほとんど変化は見られなかった。したがって、酸化温度 1200°C においては高温強度に対する酸化の影響は小さいと考えられる。また図中の太い実線に示すように、酸化後の高温強度は酸化時間の増加に伴ってわずかに上昇する傾向も見られるが、100時間酸化した後でもその上昇率はわずかであった。

図7 酸化温度による酸素侵入深さの変化

図8 酸素侵入深さおよび即時破壊強度に及ぼす酸化時間の影響

(a) 酸化時間 15 分

(b) 酸化時間 100 時間

図9 長時間酸化による表面層の変化

なお、100 時間酸化した試料では、深さが $1\mu\text{m}$ よりも浅い測定点でイオン強度比が 1 を越える値を示した。このことは、表面層がほとんどシリカに変化していることを示唆している。図 9 は斜め研磨面を光学顕微鏡を用い、偏向フィルタを通して観察した結果である。同図(a)の酸化時間 15 分の場合に比べ、同図(b)の酸化時間 100 時間の場合は、表面直下に母材とは異なる組織が形成されていることがわかる。斜め研磨面の傾斜角から、この部分の厚さは $1\mu\text{m}$ 程度と換算されることから、上記の組織がシリカ層に相当するものと考えられる。このことから、酸化温度が 1200°C の場合酸化時間の増加によって酸素侵入深さはほとんど変化しないが、表面近傍の酸化が進み、母材である炭化けい素のほとんどがシリカに変わるものと推定された。シリカは高温では粘性流動を起こすことが知られており⁽¹⁶⁾、炭化けい素との界面強度は母材強度に比べ弱いと考えられる。したがって高速の燃焼ガスが吹き付けるような実際の使用条件下では、部材表面において酸化膜の形成、その脱落が繰返されることによって損傷がひどくなることが予想される。

4. 結 言

ボロン、カーボンを焼結助材とする常圧焼結炭化けい素セラミックスを供試材として、研削加工されたセラミックスの、高温大気中での酸化の度合と加工損傷との関係について検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 二次イオン質量分析器を用いて酸素侵入深さ d_{ox} を同定した。

(2) d_{ox} は研削加工によるメディアンき裂深さ c と最大砥粒切込み深さ g との関係を用いることにより、 g の指数関数として与えられる。

(3) d_{ox} は c に比べかなり小さい。その原因としては比較的短時間に表面にシリカリッチの膜が形成さ

れ、酸素の侵入が困難となるためと考えられた。

(4) 1500°C における d_{ox} は 1200°C の場合に比べ若干増加する。これは、温度上昇による拡散係数の増加によってシリカリッチの膜を通しての母材中への酸素の拡散が顕著になるためと推定された。

(5) 1200°C においては、 d_{ox} は c に比べ小さく、しかも酸化時間の増加に対してほとんど変化しなかったことから、強度を支配するき裂の先端までは酸素が侵入しておらず強度に対する酸化の影響は小さいと考えられた。また、酸化時間の増加によって表面近傍の酸化が進み、母材である炭化けい素のほとんどがシリカに変化する。

文 献

- (1) 阿部・久松・石川・宮田・飯島・大島, 日本ガスタービン学会誌, **14-54** (1986), 20.
- (2) 例えば, 前田・中村・東, 日本セラミックス協会学術論文誌, **96-7** (1988), 795.
- (3) 河本・近藤, 機論, **58-556**, A(1992), 2321.
- (4) Narushima, T., Goto, T. and Hirai, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72-8** (1989), 1386.
- (5) Narushima, T., Goto, T., Iguchi, Y. and Hirai, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73-12** (1990), 3580.
- (6) 兼松・山内・大司・伊藤・久保, 日本セラミックス協会学術論文誌, **100-6** (1992), 775.
- (7) 兼松・伊藤・久保, 日本セラミックス協会学術論文誌, **101-6** (1993), 698.
- (8) 阿部・川合・菅野・鈴木, エンジニアリングセラミックス, (1984), 161, 技報堂出版.
- (9) 染野・安盛, 表面分析, (1976), 21, 講談社サイエンティフィック.
- (10) Costello, J. A. and Tressler, R. E., *Ceramics Int.*, **11-2** (1985), 39.
- (11) 張・戸倉・吉川, 精密工学会誌, **54-8** (1988), 1537.
- (12) Lawn, B. R. and Fuller, E. R., *J. Mater. Sci.*, **10** (1975), 2016.
- (13) 中村・平井・久保, 窯業協会誌, **94-7** (1986), 683.
- (14) 兼松・酒井・山内・伊藤・久保, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98-11** (1990), 1287.
- (15) 文献(8)の 141 ページ.
- (16) 小松・ほか 4 名共訳, セラミックス材料科学入門, (1981), 728, 内田老鶴圃.