サイアロンの強度および破壊靱性値の温度依存性*

宮原 信幸^{*1}, 武藤 睦治^{*2}
老川 恒夫^{*3}, 藪田 和哉^{*3}

Strength and Fracture Toughness of SiAlON at Elevated Temperatures

Nobuyuki MIYAHARA, Yoshiharu MUTOH,
Tsuneo OIKAWA and Kazuya YABUTA

Strength and fracture toughness tests were carried out on HIP-sintered SiAlON at elevated temperatures. Above 1200°C the strength decreased with increasing temperature. In the temperature range from 1400°C to 1600°C, the strength increased with temperature. On the other hand, the fracture toughness monotonously increased with temperature up to 1400°C. Above 1400°C the fracture toughness gradually decreased with increasing temperature. A stable crack growth region was observed both on the strength specimens and fracture toughness specimens, tested beyond 1200°C. From the detailed observation of the stable crack growth region, β -SiAlON particles were found to be oriented along the tensile direction. Increment of strength and fracture toughness beyond 1400°C may be due to the stable crack growth. The difference in temperature dependence between the strength and fracture toughness may be caused by high-temperature slow crack growth.

Key Words: Strength, Fracture Toughness, SiAlON, Ceramics, Temperature Dependence

1. 緒言

窒化けい素の誘導体として知られているサイアロンは、窒化けい素のSiとNがAlとOによって二重置換された固溶体であり^{(1)、(2)}、一般に $\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{6-2}$ の組成式で表現される。 β サイアロン焼結体は、通常の窒化けい素に比較して焼結が容易であり、粒界にガラス相がほとんど存在しない焼結体の製作が可能である⁽¹⁾。このため、耐クリープ性、耐酸化性ならびに高温強度に優れた材料と考えられており、ガスタービンなどの高温機器の構造材料として期待されている。

これまでにChen⁽³⁾はサイアロンの高温クリープ試験を行い従来の金属材料に比較して低いクリープ変形速度を示すことを報告している。また、Mitomoら⁽⁴⁾、Dutta⁽⁵⁾、Bandyopadhyayら⁽⁶⁾は従来の金属材料に比較してサイアロンが優れた高温強度を示すことを報告している。近年では石沢ら⁽⁷⁾および藪田ら⁽⁸⁾

は粒界相の改善により、さらに高い高温強度を報告している。一方、岸ら⁽⁹⁾はサイアロンの強度は表面の欠陥に極めて敏感であることを報告している。サイアロンのような脆性体の強度は、先在する欠陥と破壊靱性値により決定されるので、破壊靱性値が基本的材料パラメータとなっている。これまでもサイアロンの破壊靱性に関する報告^{(10)~(13)}はいくつかあるが、そのほとんどのものは室温に関するものである。サイアロンの破壊靱性値の温度依存性はBandyopadhyayら⁽¹⁴⁾により報告されているが、切り欠きを用いたSENB法により破壊靱性値を評価しており、厳密な意味での破壊靱性値を評価しているとは言い難い。このように、室温から高温までの幅広い温度域でのサイアロンの強度および靱性を系統的に調べた報告はなく、強度、靱性および破壊機構の温度依存性等については必ずしも明らかでないのが現状であろう。

そこで、本研究では室温から1600°Cまでの温度範囲において、サイアロンの破壊靱性および強度の温度依存性を調べるとともに、高温における破壊機構について詳細に検討した。

* 原稿受付 平成5年3月16日。

*¹ 正員, 長岡技術科学大学大学院(〒940-21 長岡市上富岡町1603-1)。*² 正員, 長岡技術科学大学。*³ 正員, 日本鋼管(株)(〒210 川崎市川崎区南渡田町)。

2. 実験方法

2・1 試験片 供試材は Al_2O_3 を 9wt% 添加した HIP 焼結サイアロンであり、 β 化率は 100% である。この供試材より強度試験片 ($3 \times 4 \times 35 \text{ mm}$) ならびに靱性試験片 ($5 \times 10 \times 55 \text{ mm}$) を加工した。

破壊靱性試験片には疲労予き裂を導入したが、その方法の概略を以下に示す。はじめにスタータき裂として、試験片引張側 ($5 \times 55 \text{ mm}$ の面) 中央部の板厚方向に 0.5 mm 間隔でビッカース圧子を押し込み、表面欠陥を導入した。負荷条件は側面に一番近い外側の 2 点のみ負荷荷重を 196 N 、その他の点では 296 N 、保持時間は 10 s とした。この表面欠陥より図 1 にその概略を示す BC 法^{(15)・(16)}により約 $3 \sim 4 \text{ mm}$ の貫通き裂を導入した。圧縮負荷はインストロン型万能試験機を用い変位制御で行った。なお、アンビルのグループ幅は 8 mm とし、読み取り顕微鏡を用いてき裂長さを測定しながら負荷を加え所定のき裂長さ達した後に徐荷した。つぎにこの貫通き裂の先端から疲労予き裂を導入した。疲労予き裂導入には、電気油圧サーボ式疲労試験機を用い、3 点曲げ負荷で繰返し荷重を加えた。応力波形は正弦波を用い、応力比 $R = 0.1$ 、繰返し速度 20 Hz とした。負荷荷重は予き裂導入時の最終の最大応力拡大係数 K_{Imax} が $1.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以下になるように制御し、き裂長さを読み取り顕微鏡で測定しながら疲労予き裂を導入した。最終的な予き裂長さは K_{IC} 破壊靱性試験片の場合約 4 mm 、 J_{IC} 破壊靱性試験片の場合約 6 mm とした。

2・2 破壊靱性試験 破壊靱性試験は、インストロン型試験機およびそれに取り付けた真空炉を用いて行った。真空炉内の圧力は 6 MPa 以下である。試験温度範囲は、室温から 1600°C の範囲であり、試験温度に到達した後約 10 分間保持し、その後 3 点曲げ (スパン長

図1 BC法予き裂導入の概略

さ 40 mm)、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で試験を行った。

1200°C 以上の温度域では非線形な破壊挙動を示すようになるので、 1600°C 真空中で JSME S001 の基準に準じた R 曲線法による弾塑性破壊靱性 J_{IC} 試験を行った。R 曲線法を行うためには、精度の良い荷重-変位曲線が必要となる。本研究では高温炉中で試験を行うために、荷重点変位を直接検出することは困難である。このため炉外の荷重負荷ロッドの所定の位置での変位から、荷重負荷系のコンプライアンスに相当する変位を差し引くことにより、荷重点変位を求めることにした。荷重負荷系のコンプライアンスは、 $20 \times 30 \times 60 \text{ mm}$ のサイアロンブロックを剛体とみなし、試験片の代わりに挿入し荷重を加えることにより求めた⁽¹⁷⁾。

K_{IC} 靱性試験と同一負荷条件で、異なる安定き裂進展量が得られるように試験片毎に所定の異なる変位を加え、その後直ちに除荷した。安定き裂進展量は室温で 3 点曲げ負荷により破断した破面より JSME S001 に準拠した方法で測定した。

2・3 曲げ強度試験 強度試験は破壊靱性試験の場合と同様にインストロン型万能試験機およびそれに取り付けた真空炉を用いて行った。試験温度範囲も破壊靱性試験の場合と同様室温から 1600°C であり、所定の試験温度に昇温後約 10 分間保持し、その後 3 点曲げ (スパン長さ 30 mm)、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で試験を行った。

3. 実験結果

3・1 破壊靱性試験 図 2 にサイアロンの破壊靱

図2 破壊靱性値の温度依存性

性値の温度依存性を示す。この図よりわかるように、室温から約1400℃まで破壊靱性値は温度の上昇とともにほぼ直線的に増加しており、金属間化合物⁽¹⁸⁾等と類似のいわゆる逆温度依存性を示す。1400℃を越える温度では靱性値の増加は認められなくなり、むしろ若干減少する傾向を示す。巨視的な破面観察結果を図3に示す。これよりわかるように、1400℃を越える温度では疲労予き裂部に続き、安定き裂伝ば部が明瞭に認められた。走査型電子顕微鏡（SEM）による微視的な破面観察結果を図4に示す。図よりわかるように、いずれの試験温度においても破面は粒界・粒内の混合破面となっているが、温度の上昇と共に粒界破面が増加する傾向が認められた。そこで、さらに高倍率のSEM写真をもとにして粒界破面率の温度依存性を調べた。その結果を図5に示す。図より、粒界破面率は温度の上昇と共に増加しており、1400℃を越える温度では粒界破壊がほぼ支配的となっていることがわかる。破面に垂直方向からのSEM観察により温度の上昇と共に粒界破面率の増加が確認されたが、さらに詳細な検討をおこなうために試験片を75°傾斜させ破面にほぼ平行な方向から観察を行った。その結果を図6に示す。図より、1200℃までの破面は比較的平坦であるが1400℃以上での破面はβ-サイアロン粒が引き抜かれているのがわかる。また1400℃では個々のβ-サイアロン粒が引き抜かれているのに対して、1600℃では複数の粒が塊となって引き抜かれており、また2次き裂も多く観察された。

1600℃で行った J_{IC} 試験結果より、図7に J 値と安定き裂進展量の関係を示す。 J_{IC} 値は約0.35kN/mであり、き裂進展とともに伝ば抵抗が増加していることがわかる。

図3 靱性試験片の巨視的破面観察例

図4 靱性試験片の破面観察例

図5 粒界破面率の温度依存性

図6 靱性試験片の破面観察例（75°傾斜）

図7 J-R曲線

図8 曲げ強度の温度依存性

図9 強度試験片の破面観察例

図10 強度試験片の破面観察例 (75° 傾斜)

3・2 曲げ強度試験 サイアロンの曲げ強度の温度依存性を図8に示す。この図より、曲げ強度は室温から1200℃までほぼ一定値を示し、1200℃から1400℃の間で一旦強度が低下した後に1600℃で強度が増加することがわかる。図9に走査型電子顕微鏡による破面観察結果を示す。これよりわかるように試験温度の上昇とともに粒界破面率が高くなる傾向が認められた。そこで、靱性試験片の場合と同一の手法で粒界破面率の測定を行った。その結果を図5中に示す。図より明らかに、粒界破面率の温度依存性は靱性試験片の場合とほぼ同様であった。さらに詳細に破面を調査するため、最大引張応力を受ける試験片表面近傍の破面を、図6の場合と同様に破面にほぼ平行な方向より観察した。その結果を図10に示す。この図からわかるように1200℃までは比較的平滑な破面であるが、1400℃を越える温度では試験中に再配向し引き抜かれたと考えられるβ-サイアロン粒子が認められた。

4. 考察

4・1 破壊靱性値の温度依存性 図2中にBandyopadhyayら⁽¹⁴⁾の破壊靱性試験結果もあわせて示した。彼らは切欠きを用いたSENB法による破壊靱性試験を行っており、供試材も本研究で用いたように緻密化された材料ではないので靱性値の定量的比較はできないが、その温度依存性に関する定性的傾向は、本供試材とほぼ同様と考えることができる。このように、サイアロンの破壊靱性値が温度の上昇とともに増加することは間違いのないことと思われる。サイアロンの破壊靱性値が逆温度依存性を示す理由は明らかではなく、今後詳細な検討が必要であるが、現段階で考えられる理由として以下の2項目をあげることができる。

(1) 同様な系である窒化けい素に比較してサイアロンは粒界のガラス層が極めて薄いあるいは存在しない⁽¹⁾と考えられる。窒化けい素の場合、焼結の際の冷却中に熱膨張率のミスマッチ⁽¹⁹⁾に起因する内部応力

は、粒界ガラス層の存在により緩和されているものと考えられる。一方、サイアロンでは粒界に豊富なガラス層が存在しない、あるいは非常に少ないため大きな内部応力を生じるものと推察される。この残留熱応力は、試験温度の上昇と共に緩和され破壊靱性値は増加すると考えられる。

(2) 転位の可動性が温度の上昇と共に増加⁽²⁰⁾するならば、局部的な引張りひずみが緩和されより高い負荷応力がへき開破壊の発生に必要となる。このためへき開破壊が温度の上昇と共に減少し、破壊モードは粒界へと移行し、さらに粒界でのき裂の偏向、ブリッジングの形成^{(21),(22)}などの寄与もあり靱性値は増加すると考えられる。

4・2 安定き裂伝ば挙動 高温でのサイアロンの安定き裂は、窒化けい素の場合に報告⁽¹⁷⁾されているように、き裂先端前方の高応力場で β サイアロン粒の配向を含む変形をとめないながら進展しているものと推察される。比較のために図7中に1400℃における窒化けい素のR曲線⁽¹⁷⁾を示す。試験温度が異なるので単純な比較はできないが、 J_{in} は両者ともに同程度であるが、伝ば抵抗は窒化けい素の方が高い。

図11にサイアロンの予き裂先端近傍の安定き裂伝ば部の破面観察例を示す。なお、比較のため図中には前報⁽¹⁷⁾で示した窒化けい素の場合もあわせて示している。図よりわかるように、窒化けい素では豊富な粒界ガラス層によりき裂先端前方の高応力場で粒子の配向を含む大きな変形をとめないながら安定き裂が進展している。一方、サイアロンでは粒界ガラス層が少ないため、窒化けい素の場合に比較して粒子の配向ならびに引き抜きの規模は小さい。

Zengら⁽²³⁾はヌープ圧痕を導入した SiO_2 10wt%添加窒化けい素の強度が1400℃においては平滑材と同程度であることを示し、これは粒界ガラス層の軟化によりき裂先端応力が緩和されるためであると説明している。また、同じ条件で SiO_2 の添加量が5wt%以下

図11 安定き裂伝ば部の破面観察例 (75° 傾斜)

の場合には切り欠き感受性が強くなる、すなわち強度が低下することを報告している。

以上のことより、高温での安定き裂伝ば抵抗は粒界ガラス層の量に依存しているものと考えられる。また、安定き裂伝ば抵抗には粒界ガラス層の粘弾性特性に依存するので⁽¹⁷⁾、 J_{in} 値およびRカーブの傾きは変形速度に依存すると考えられる。

4・3 強度の温度依存性 サイアロンの強度は室温から1200℃までほぼ一定値を示した後に1400℃で一旦低下し、再び温度の上昇とともに増加する。このようなサイアロンの強度の温度依存性は破面観察結果および窒化けい素の場合の強度の温度依存性と破壊機構の関係⁽¹⁷⁾などを参照すると以下のように理解される。

1200℃を超える温度域では、粒界の強度が徐々に低下し、それにとめない曲げ強度が低下する。1400℃を超える温度域では、粒界での滑りが可能になり安定き裂進展にともなうRカーブの影響により再び強度は増加する。

図12にこれまでに報告されたサイアロンの強度の温度依存性を示す。研究者により助剤添加量や相対密度が異なっているが、この図よりわかるようにいわゆる第一世代サイアロン(図中■、◆、▲印)と、○'および χ 相ならびに粒界アモルファス相のコントロールを行った第二世代のサイアロン(図中○、□、△、▽印)ではいずれの温度においても300MPa程度の強度の差がある。しかしながら、第一世代、第二世代のサイアロンともにその強度の温度依存性は定性的には本供試材と同様であるとみなすことができる。

図12 曲げ強度の温度依存性

4・4 高温における強度と破壊靱性の関係 詳細な破面観察結果によると、例えば図5に示すように、破壊靱性試験片ならびに強度試験片の微視的なレベルでの破壊形態の温度にともなう変化は同様であった。しかしながら、室温から1200℃まで破壊靱性値は温度の上昇とともにほぼ直線的に増加しているのに対し、強度は1200℃まで一定値を示しており、破壊靱性値と強度の温度依存性は一致していなかった。そこで、この理由を明らかにするため、破面から初期欠陥寸法形状を特定することは困難であるので初期欠陥モデル材として微小な表面き裂を導入した試験片を用意し、欠陥寸法と強度および破壊靱性値の関係を調べた。なお、荷重-変位曲線には、強度試験および靱性試験の場合とも1200℃以下の温度域では非線形な挙動は認められない。

表面予き裂材はCSF法試験片⁽¹⁶⁾の場合と同様に、試験片表面にビッカース圧子を用いた圧痕き裂を導入した後、圧痕導入により生じた残留応力を除去するため圧痕の約4倍の深さまで研削し、さらにラッピング加工を施すことにより製作した。導入された表面き裂は深さが約100μmの半楕円状き裂であった。この試験片を用いて室温と1000℃で三点曲げ破壊試験を行った。負荷条件は強度試験の場合と同一である。試験後の破面観察例を図13に示す。図よりわかるように、室温の場合には予き裂からただちに不安定破壊が生じているが、1000℃の場合には予き裂先端に安定き裂が進展したと考えられる領域が認められた。室温と1000℃においてそれぞれ破壊荷重と破壊靱性値からNewman-Rajuの式⁽²⁸⁾を用いて表面欠陥寸法を推定した。推定した欠陥寸法と初期の表面予き裂寸法の比は、室温の場合1.1、1000℃の場合2.2と室温ではほぼ一致しているが、1000℃では一致していない。そこで1000℃の場合について、推定欠陥寸法と破面で観察された安定き裂進展部も含めたき裂寸法の比を求めると約1.2とほぼ一致した。

窒化けい素系材料の高温静疲労試験を行った場合、その理由および機構については必ずしも明らかにされ

ていないが、クリープ変形を伴わない温度領域でも試験温度の上昇とともに安定き裂進展が顕著となることが報告されている^{(29)~(31)}。このように、高温になるほど安定き裂進展が顕著となることが破壊靱性値と強度の見かけの温度依存性が一致しなかった主要因と考えられる。

なお、長い貫通予き裂を有する破壊靱性試験片には高温においても、図13に示したような安定き裂進展領域は認められず、したがって破壊靱性評価に際しては、その影響は考慮していない。これは、き裂寸法が小さいほど安定き裂進展の影響が顕著に現れるため⁽³²⁾と考えられる。

補足ながら、著者らがすでに報告⁽¹⁷⁾している窒化けい素においても改めて検討すると、室温における初期欠陥寸法をもとに各温度での破壊靱性値から推定した強度の温度依存性は、実験結果と一致しないことが判明した。しかし、サイアロンの場合と同様の表面予き裂材を用いた試験結果によると、高温では安定き裂進展領域が観察され、この領域を含めたき裂寸法と破壊靱性値から推定した強度は実験値とほぼ一致した。

5. 結 論

HIP焼結サイアロンを用い、室温から1600℃の温度範囲で破壊靱性試験ならびに強度試験を行うとともに、破壊挙動を詳細に検討した。得られた結論を要約すると以下の通りである。

- (1) サイアロンの破壊靱性値は室温から1400℃まで温度とともに上昇し、いわゆる逆温度依存性を示す。1400℃を越えると破壊靱性値は低下する傾向を示す。
- (2) サイアロンの強度は室温から1200℃まで温度によらずほぼ一定値を示す。1200℃から1400℃の間で一旦低下するが、1400℃を超えると再び上昇する。
- (3) 荷重-変位曲線が線形な室温から1200℃の範囲において、強度と破壊靱性値の温度依存性は初期欠陥寸法にもとづくと破壊力学的に一致しない。この主要因は高温で安定き裂進展が顕著となることにあり、安定き裂進展領域を含めた予き裂寸法と破壊靱性値から推定した強度は実験値とほぼ一致する。
- (4) 約1200℃を越える温度でサイアロンは安定き裂伝ばを生じており、安定き裂は粒界ガラス相の軟化により引張り方向に配向したβ-サイアロン粒子のブリッジングと引き抜きをともなって伝ばしている。粒界ガラス相の少ないサイアロンではガラス相の多い窒化けい素に比べ粒子の配向並びに引き抜きの規模は小さ

(a) R T (b) 1000℃

図13 表面予き裂近傍の破面観察結果

い。

(5) このようにサイアロンは約1200℃を越える温度で非線形破壊挙動を示すので、 K_{IC} による破壊靱性評価は適切ではなく J_{IC} 評価が望まれるが、サイアロンにおいても窒化けい素と同様にR曲線法による J_{IC} 評価が可能と考えられる。

文 献

- (1)Yabuta,K,Nisshio,H,Okamoto,H,Umebayasi,S and Kishi,K,"High Temperature bending strength and oxidation resistance of β -sialon prepared with minimal grain boundary phase.",3rd International Symposium CERAMICS MATERIAL & COMPONENT FOR ENGINES.,(1988).
- (2)梅林, 岸, 窒化珪素セラミックス2, 内田老鶴圃(1990),109.
- (3)Chen,C.F.,J.Am.Ceram.Soc.,73[8](1990),2566.
- (4)Mitomo,M.,Kuramoto,N. and Inomata,Y.,J.Mater.Sci., 14(1979),2309.
- (5)Dutta,S.,J.Am.Ceram.Soc.,(1982),C-2.
- (6)Bandyopadhyay,S.,Mukerji,J. and Roychoudhury,K.,J.Am.Ceram.Soc., 72[6](1989),1061.
- (7)石澤, 鮎澤, 葉石, 白仁田, 高井, 三友, 窒化珪素セラミックス2, 内田老鶴圃(1990),239.
- (8)藪田, 西尾, 植松, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99[8](1991),660.
- (9)岸, 梅林, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99[12](1991),1250.
- (10)Kishi,K,Umebayashi,S. and Tani,E.,J.Mater.Sci.,25(1990), 2780.
- (11)Olsson,P. and Ekstrom,T.,J.Mater.Sci.,25(1990),1824.
- (12)藤原, 田中, 岡本, 久米, 宮本, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98[4](1990),360.
- (13)Ekstrom,T. and Olssen,P.,J.Am.Ceram.Soc.,72[9](1989),1722.
- (14)Bandyopadhyay,S.,Mukerji,J. and Roychoudhury,K., J.Am.Ceram.Soc., 70[10](1987),C-273.
- (15)Sadahiro,T. and Takatu,S.,Modern Develop. Powder Metall., 14(1981),561.
- (16)武藤, 田中, 宮原, 機論, 55-518(1989),2144.
- (17)宮原, 武藤, 山石, 老川, 材料, 41(1992),894.
- (18)和泉, 金属間化合物, 産業図書,(1988),第5章.
- (19)Evans A.G.,J.Am.Ceram.Soc.,65[3](1982),127.
- (20)鈴木, 井関訳,セラミックスの強度と破壊, Davidge,R.E.著, 共立出版, (1982),70.
- (21)Sakai,T.,J.Am.Cearm.Soc.,64[3](1981),135.
- (22)大西, 川波, 中平, 新原, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98[6](1990), 541.
- (23)Zeng,J.,Tanaka,I.,Miyamoto,Y.,Yamada,O. and Niihara,K., J.Am.Ceram.Soc.,75[1](1992),195.
- (24)Dutta,S.,Ceram.Bull.,Vol.59[6](1980),623.
- (25)Zeng,J.,Miyamoto,Y. and Yamada,O.,J.Am.Ceram.Soc., 73[12](1990),3700.
- (26)中村, 梅林, 岸, 谷, 小林, 窯業協会誌, 93[4](1985),175.
- (27)梅林, 岸, 谷, 小林, 窯業協会誌, 9[1](1984),35.
- (28)Newman,J.C.,Raju,I.S.,Eng.Fract.Mech., 15(1981),185.
- (29)岸田, 松田, 日本セラミック協会学術論文誌, 98[1](1990),83.
- (30)Tanaka,I. and Pezzotti,G.,J.Am.Ceram.Soc.,75[4](1992),772.
- (31)Quinn,G.D.,J.Mater.Sci.,25(1990),4361.
- (32)可見, 小林, 黄, 日本機械学会材料力学講演会講演概要集, No.890-59(1989),159.