「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 57, No. 11, pp. 1132-1137, Nov. 2008
論　文

希薄酸素雰囲気中における Si_3N_4/SiC 複合材のき裂治癒挙動†

鄭　永順*　中尾　航**　高橋宏治***
安藤　柱***　斉藤慎二****

Crack-Healing Behavior of Si_3N_4/SiC Composite under Low Oxygen Partial Pressure

by

Young-Soon JUNG*, Wataru NAKAO**, Koji TAKAHASHI***,
Kotoji ANDO*** and Shinji SAITO****

Si_3N_4/SiC composite containing Y_2O_3 as sintering additive was hot-pressed to examine their crack-healing behavior as a function of oxygen partial pressure (pO_2 = 50–21 000Pa). A semi-elliptical surface crack with length of about 100μm was introduced on the center of tensile surface by the indentation method. These specimens were healed at various temperatures and times using tube furnace. After the crack-healing process, the bending strength of each specimen was measured at room temperature and at high temperatures of 800–1 400℃. Even under pO_2 = 50Pa, the cracks were completely healed by heat treatment at 1 300℃ for 10h. Bending strengths of the crack-healed specimens exhibited almost the same strength as the smooth specimens healed. Moreover, the specimens exhibited an almost constant bending strength (~800MPa) up to 1 400℃.

Key words : Si_3N_4/SiC composite, Crack-healing, Low oxygen partial pressure, Bending strength, High-temperature strength

1　緒　　言

窒化ケイ素は耐熱性，耐食性および耐摩耗性に優れており，高効率ガスタービンや自動車用エンジン等の高温機器用材料として大きな期待が寄せられている.[1] しかしながら，破壊じん性値が K_{1C} = 5–7MPa $\sqrt{m}$ であり，金属系材料に比べ相当低い．そのために次のような問題が指摘されている．

(1) 通常の研削・研磨加工により，き裂が発生し，信頼性が低下する．これを防止するためには，極少量ずつ研削・研磨するか，最終段階で相当量の精密研磨仕上げが必要であり，加工能率および加工コストに問題がある．(2) セラミックス部品の信頼性保証上問題となるき裂の寸法は，表面に存在する半円き裂の場合には，K_{1C} にも依るが直径 10–30μm 程度であり，このき裂を検出できる非破壊検査技術は未開発である．そのために重要部品の信頼性が低い．(3) 高温用機器要素では，使用中に何らかの原因でき裂が発生する可能性を否定できず，もしき裂が発生した場合には，信頼性が大幅に低下する．

以上のような問題点を克服する手段としては，稼動下においてもき裂を自己治癒できる能力の利用が有用である.[2] そこで，著者らは次のような自己き裂治癒能力を利用したセラミックス要素の品質保証方法を提案した．(a) 高能率な研削・研磨加工後に，表面に存在しているき裂を全て自己治癒してしまう.[3), 4)] これにより加工能率，加工コストおよび信頼性向上面での利点が非常に大きい．(b) 室温での保証試験により，内部に有害な欠陥を含む要素を排除する.[5)] (c) 稼動中に表面き裂が発生したら，その表面き裂を稼動中に全て自己治癒する.[2)] この方法を用いることにより，窒化ケイ素,[2), 3)] アルミナ[4)] およびムライト[6)] に炭化ケイ素を複合したセラミックスでは，限られた温度範囲においてであるが，全寿命期間を通じた機械要素の信頼性保証が可能であることが示されている.[7)]

しかし，これが実証されているのは，大気中においてのみである．き裂の自己治癒には酸素が必要だが，もし燃焼ガス中等の希薄酸素環境下においてもき裂を自己治癒出来れば，上記提案をエネルギー関連機器にも応用可能であると考えられる．しかし，自己き裂治癒挙動に及ぼす酸素分圧の影響に関する系統的な研究は見当たらない．

そこで本論文においては，自己き裂治癒能力が優れた Si_3N_4/SiC 複合材のき裂治癒挙動に及ぼす酸素分圧の影響を系統的に検討した．

†　原稿受理　平成 20 年 3 月 5 日　Received Mar. 5, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan
*　学生会員　横浜国立大学大学院　〒240-8501　横浜市保土ヶ谷区常盤台，Graduate Student, Yokohama National Univ., Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501
**　正会員　横浜国立大学学際プロジェクト研究センター　〒240-8501　横浜市保土ヶ谷区常盤台，Interdisciplinary Res. Center, Yokohama National Univ., Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501
***　正会員　横浜国立大学大学院機能発現工学専攻　〒240-8501　横浜市保土ヶ谷区常盤台，Dept. of Energy & Safety Eng., Yokohama National Univ., Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501
****　正会員　日本発条㈱研究開発本部　〒236-0004　横浜市金沢区福浦，Res. & Development Dept., NHK Spring Co. Ltd., Kanazawa-ku, Yokohama, 236-0004

2 実 験 方 法

2・1 供試材

実験に用いた試料は，窒化ケイ素に 20mass% の炭化ケイ素粒子を複合した複合材である．この試料は優れたき裂治癒能力と 1 400℃まで高い高温強度を有している.[8]使用した Si_3N_4 粉末は，平均粒子径 0.2μm，α 率 95% 以上であり，SiC 粉末は平均粒子径 0.27μm である．焼結助剤には，平均粒子径 0.4μm の Y_2O_3 を用いた．SiC 粉末の添加量は Si_3N_4 に対して 20mass% とし，焼結助剤 (Y_2O_3) は Si_3N_4 と SiC 混合粉末に対して 8mass% 添加した．この粉末をアルコール中で 48h 湿式混合した．その後，エバポレータでアルコールを抽出してから，真空乾燥機を用いて乾燥させ混合粉末を調整した．この粉末を，雰囲気：窒素ガス，温度と時間：1 850℃-2h，圧力：35MPa の条件下でホットプレスして 5×90×90mm の焼結体を作製した．得られた焼結体から JIS 規格に準拠して研削・研磨仕上げを施した 3×4×22mm 寸法の曲げ試験片を作製した．

2・2 試験方法

平滑材の表面中央部にビッカース硬度計を用いてインデンテーション法により予き裂を導入した．表面のき裂長さを約 100μm とするために，ビッカース荷重は 19.6N とした．以後このき裂を標準予き裂と称し，このき裂の形状を Fig. 1 に示す．(a) は標準予き裂を導入した試験片表面であり，(b) は破面の様相を示したものである．標準予き裂は，表面長さ約 100μm，深さ約 45μm であり，アスペクト比が約 0.9 の半楕円き裂である．予き裂を導入した試験片をアルミナるつぼを用いて 1 000℃から 1 400℃の範囲において希薄酸素雰囲気下 (pO_2 = 50Pa, 5 000Pa) で熱処理し，き裂治癒を行った．更に，50Pa + graphite 雰囲気でもき裂治癒を行った．ここで 50Pa + graphite の環境とは，大気圧における極低酸素環境中のことであり，試験片を黒鉛るつぼ中で熱処理したものである．これを無酸素環境下における熱処理とみなし，以後無酸素環境と称する．酸素分圧は，窒素／酸素混合ガスを 0.5ml/min の流量で電気炉内に 12h 流して調節した．その後，炉内温度を上昇させてき裂治癒を行った．また，比較対象として，同形状の予き裂を導入した後に，900℃から 1 400℃の範囲において大気中 (pO_2 = 21kPa) でき裂治癒を施した試験片を用意した．更に，過去の研究により明らかになっている最適治癒条件である 1 300℃-1h 大気中で治癒を施した熱処理平滑材を用意した.[8]全ての曲げ試験は大気中で Fig. 2 に示すような，スパン長さ 16mm[9]の三点曲げ試験を用いて室温および 800℃から 1 400℃範囲においで実施した．クロスヘッド速度は 0.5mm/min とした．治癒前後の試料表面および破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した．更に，表面に生成した治癒物質の結晶相を，X 線回折装置 (XRD) を用いて調査した．

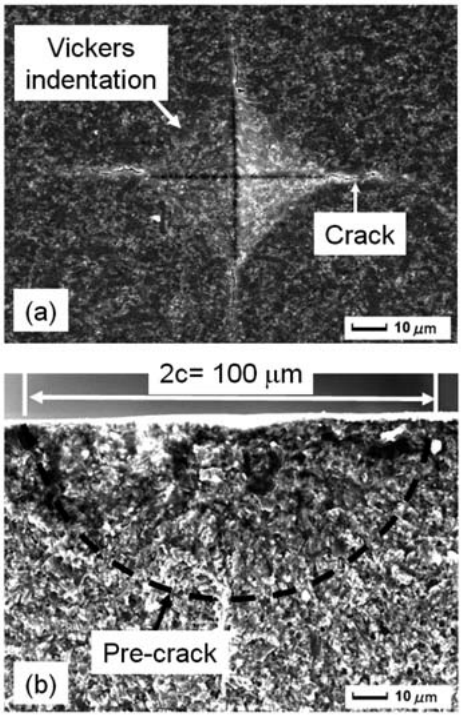

Fig. 1 SEM photographs of (a) Vickers indentation and crack, (b) pre-crack shape.

3 実験結果および考察

3・1 き裂治癒による強度回復挙動に及ぼす酸素分圧の影響

Fig. 3 にき裂治癒に及ぼす酸素分圧の影響を示す．き裂治癒温度は 1 300℃である．この温度は，前述した標準予き裂を大気中で治癒する場合の最適条件である.[8]左欄の●印と△印はそれぞれ大気中の熱処理平滑材と予き裂材の曲げ強度 (σ_B) であり，平均 σ_B はそれぞれ 980MPa，380MPa である．□印および■印は，それぞれ所定の酸素分圧下で 1h あるいは 10h き裂治癒を施した試験片の室温曲げ強度である．また，★印はき裂治癒部以外から破断した試料を示す．き裂治癒時の酸素分圧が上昇するに従い強度は向上している．特に，5kPa 以上の酸素分圧下でき裂治癒を実施した試験片の強度は，き裂治癒時間に依らず熱処理平滑材と同等の強度まで回復した．更に，これら試験片 12 本のうち 7 本がき裂治癒部以外で破断しており，き裂の治癒は完全であることを示している．また，酸素分圧が 50Pa の場合には，1h のき裂治癒では強度の回復が充分でないが，10h のき裂治癒により強度がほぼ完全に回復している．以上の結果より，50Pa 以上の酸素分圧下では，10h のき裂治癒により，強度がほぼ完全に回復するといえる．

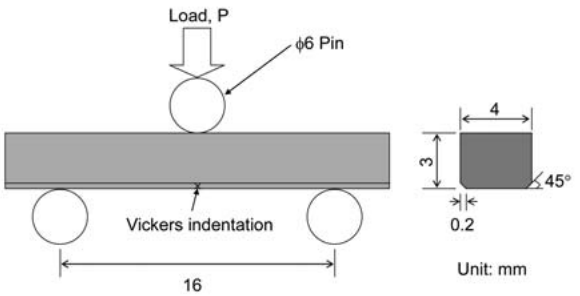

Fig. 2 Three-point bending system and geometry of test specimen.

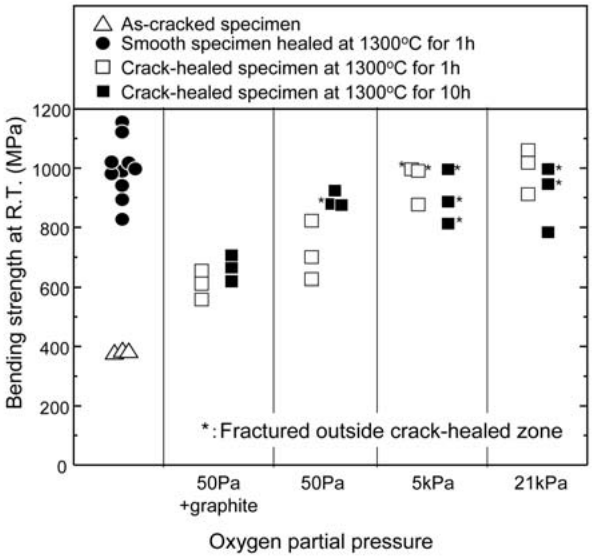

Fig. 3　Relationship between bending strength at room temperature and oxygen partial pressure.

一方，炭素の還元雰囲気を利用した無酸素環境下 (50Pa + graphite) において治癒を施した結果，治癒時間に依らず，強度は約 200MPa 回復するのみであり，全ての試験片は予き裂部から破断した．この強度向上は，前報[10]のように 1 300℃の加熱処理により，予き裂導入時に発生したき裂先端部の引張残留応力が熱処理により解放されたために生じたものと考えられる．残留応力に関して，Marshall ら[11]はインデンテーション方法によるメディアンき裂のき裂先端部には，破壊じん性値 (K_{1C}) の 45% となる引張残留応力が存在すると報告している．更に，金ら[12]は実験的に，残留応力の応力拡大係数 (K_R) は，$K_R = 0.38K_{1C}$ であり，この引張残留応力は 1 200℃-2h の熱処理により解放されると報告している．

き裂治癒は炭化ケイ素および窒化ケイ素の下記の (1)，(2)の反応により SiO_2 保護膜を形成する保護酸化 (Passive oxidation) を利用している．しかしながら，低い酸素分圧では下記の (3)，(4) 反応により SiO ガスが発生し保護膜を形成することなく，継続的な酸化つまり活性酸化 (Active oxidation) が起こるといわれている．[13), 14)]

$$SiC(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + CO(g) \quad (1)$$

$$Si_3N_4(s) + 3O_2(g) \rightarrow 3SiO_2(s) + N_2(g) \quad (2)$$

$$SiC(s) + O_2(g) \rightarrow SiO(g) + CO(g) \quad (3)$$

$$2Si_3N_4(s) + 3O_2 \rightarrow 6SiO(g) + 4N_2(g) \quad (4)$$

保護酸化から活性酸化への遷移条件は，温度と酸素分圧に依存する．これに関しては様々な研究が報告されているが，焼結助剤の種類と量，試験方法，酸化ガスの量，試験片の表面状態等によって異なる．その中で，南里ら[14]は，窒化ケイ素は 1 400℃において酸素分圧が 200Pa および 500Pa では保護酸化が支配的であると報告している．また，Vaughn ら[13]により整理された遷移条件では，今回の試験条件である 50Pa 以上の酸素分圧下においては，炭化ケイ素の場合には 1 350℃以上，窒化ケイ素の場合には 1 300℃以上の温度条件で活性酸化が起こる可能性があると報告している．このような活性酸化は重量減少および表面腐食を発生させる．今回の実験条件 (pO_2 = 50Pa) では，重量変化は評価しなかったが，表面観察により保護酸化による酸化膜および曲げ強度の観点から活性酸化は生じてないと考えられる．

3・2　希薄酸素雰囲気中でのき裂治癒挙動

Fig. 4 に希薄酸素中でのき裂治癒挙動に及ぼすき裂治癒温度と時間の関係を示す．比較のため，前述した熱処理平滑材 (●) と予き裂材 (△) の曲げ強度(σ_B) を左欄に示す．▲印はき裂を大気中 (pO_2 = 21kPa) で 1h 治癒した試験片の σ_B である．大気中おいてき裂治癒温度が 1 100℃–1 400℃の場合には，σ_B がほぼ完全に回復し，12 本中 8 本が母材部から破断している．また，□印と■印は，酸素分圧が 50Pa の希薄酸素雰囲気中でそれぞれ 1h および 10h き裂治癒を施した試験片の σ_B である．き裂治癒時間が 1h の場合 (□) には，き裂治癒温度が 1 200℃以下では殆ど強度が向上しないが，1 300℃と 1 400℃では，かなり強度が向上しているものの完全ではない．これに対して，10h き裂治癒材 (■) では，1 100℃から急激に強度向上を開始した．特に，1 300℃-10h の治癒により，熱処理平滑材と同等まで強度が回復している．したがって，酸素分圧が 50Pa という非常に希薄な酸素雰囲気下においても，1 300℃で 10h 熱処理することにより，標準き裂を完全に治癒可能であると結論される．

Fig. 5 に，1 300℃における強度回復に及ぼす治癒時間の影響を示した．比較対象として，き裂治癒材 (pO_2 = 21kPa) の σ_B を■印として示す．希薄酸素中 (pO_2 = 50Pa) で治癒を施したき裂治癒材 (□) は大気中に比べ強度回復が遅い．これは酸素濃度が低く酸化速度が遅くなったためであると考えられる．無酸素雰囲気中 (50Pa + graphite) で治癒を施したき裂治癒材 (◆) の場合は治癒時間に関係なく約 200MPa 程度の強度回復を示した．これは，前述のようにき裂先端部の引張残留応力の解放によるものであると考えられる．

Fig. 6 に治癒後の表面 SEM 写真を示す．1 300℃-10h 希薄酸素中で治癒を施すことにより，強度は完全に回復

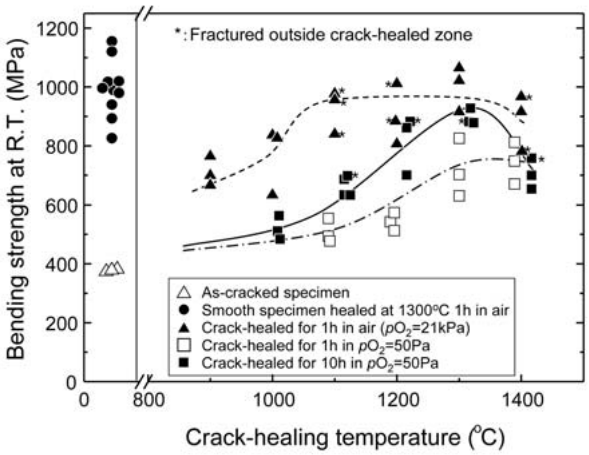

Fig. 4　Relationship between bending strength at room temperature and crack-healing temperature in air (pO_2 = 21kPa) or pO_2 = 50Pa atmosphere.

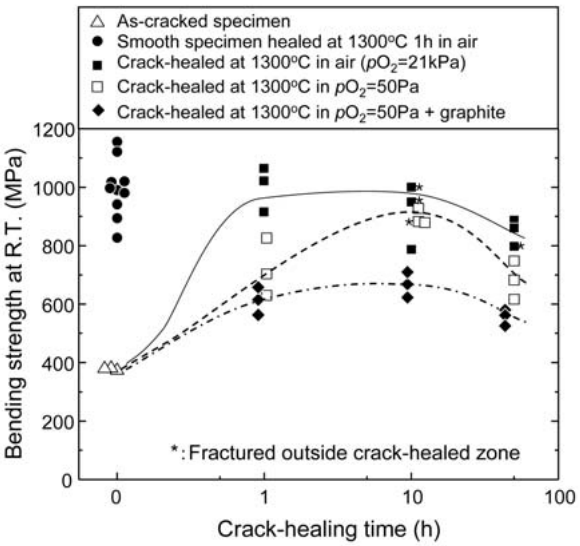

Fig. 5 Relationship between bending strength at room temperature and crack-healing time.

し，Fig. 1 (a)のような標準き裂は Fig. 6 (a)に示すように完全に治癒していることが確認できた．一方，1 300℃-50h 無酸素雰囲気中で治癒を施した試料は，Fig. 6 (b)のように，標準き裂が残留していることが観察できた．このことから，無酸素雰囲気中ではき裂治癒は不可能であり，引張残留応力の解放のみ観察された．

一方，Fig.4 と Fig.5 に示すように，治癒温度が高く時間が長い場合，き裂治癒材の強度が低下する傾向があった．具体的に 1 300℃-50h および 1 400℃-10h のき裂治癒材の強度は，熱処理平滑材よりかなり低い値を示した．その原因としては粒界の腐食が考えられる．Fig. 6 (c)に 1 400℃-10h，pO_2 = 50Pa の条件でき裂治癒を施した試験片の表面 SEM 写真を示した．図のように表面には熱処理前に比べ多量の気孔が観察された．また，柱状の β–Si_3N_4 相が観察された．したがって，高温・長時間・N_2 ガスの雰囲気では，粒界の腐食即ち生成した多数の気孔により強度低下する現状があると推測される．

3・3 希薄酸素雰囲気中でき裂治癒を施した試験片の高温強度特性

き裂治癒部の高温強度は実用上重要なものである．そこで，Fig. 7 に 1 300℃-10h，希薄酸素雰囲気中（pO_2 = 50a）で治癒したき裂治癒材の曲げ強度の温度依存性を示す．比較のため，過去の文献から引用して[8]大気中において最適治癒条件である 1 300℃-1h 治癒したき裂治癒材の曲げ強度を破線で示す．また，★印はき裂治癒部以外から破断した試料を示す．希薄酸素雰囲気中で治癒した試料の曲げ強度は 1 400℃まで約 800MPa の高い値であった．更に，過去[8]の大気中でき裂治癒した試料より全温度範囲において，100MPa くらい高い値を示す．これは，今回の試験片の室温平均曲げ強度が従来のものより 100MPa 位高いためである．大気中での熱処理により生成した酸化物は $Y_2Si_2O_7$（イットリウムディシリケイト）と SiO_2（α–クリストバライト）の結晶相であることが明らかとなっている．[8]この結晶質が生成されるとき裂

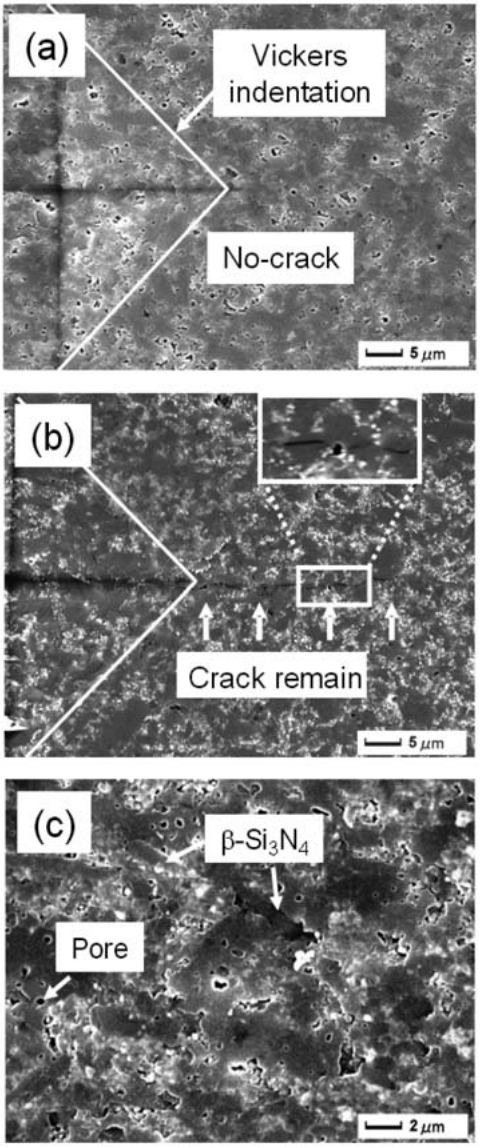

Fig. 6 SEM photographs of (a) Vickers crack after crack-healed at 1 300℃-10h in pO_2 = 50Pa, (b) Vickers crack after crack-healed at 1 300℃-50h in pO_2 = 50Pa + graphite, and (c) surface after crack-healed at 1 400℃-10h in pO_2 = 50Pa.

治癒部は 1 400℃まで高い強度を示すことが明らかとなっている．このことから，希薄酸素雰囲気中で治癒した試料も結晶質の保護酸化膜が生成されていると考えられる．したがって，希薄酸素雰囲気中で治癒した試料のき裂治癒部は室温から 1 400℃の高温域まで優れた耐熱性を有している．

3・4 表面酸化物質とその分析

き裂治癒により生じる酸化物を SEM と XRD を用いて分析した結果を Fig. 8 に示す．Fig. 8 (a)は平滑材，(b) は 1 300℃-1h 大気中（pO_2 = 21kPa）で治癒した試料，(c) は 1 300℃-1h 希薄酸素中（pO_2=50Pa）で治癒した試料を示す．

平滑材の表面で白く見える物質は焼結時に生成された SiO_2 である．この SiO_2 は，XRD により 22° の回折ピークとして検出された．また，焼結により α-Si_3N_4 はほぼ全て β に変態していて，高いピーク強度を示している．

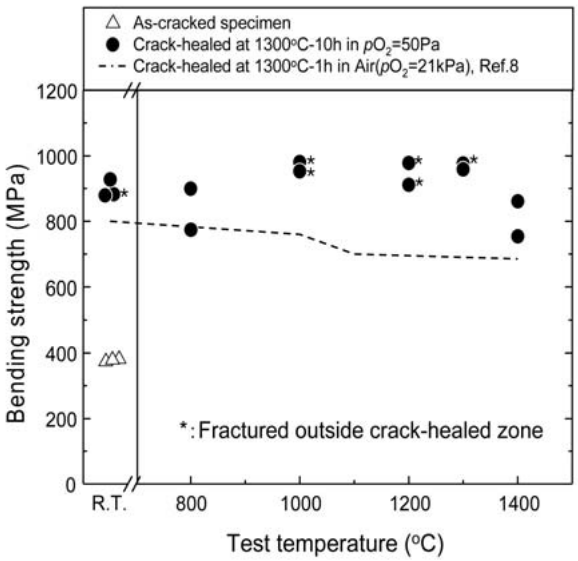

Fig. 7　Temperature dependence of bending strengths for the specimen crack-healed at 1 300℃ for 10h in $pO_2 = 50$Pa.

28°–33° の低強度な回折ピーク群は粒界に存在しているイットリウム化合物 ($Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$, $YSiO_2N$) である．

1 300℃-1h 大気中 ($pO_2 = 21$kPa) で治癒したき裂治癒材 (b) の表面には，SiC と Si_3N_4 の酸化反応により，SiO_2 や $Y_2Si_2O_7$ の治癒物質が生成されている．そして，XRD の結果，SiO_2 のピークは高くなり，$Y_2Si_2O_7$ が強く回折している．これは前述の反応式 (1) (2) により生成されたものである．更に，平滑材で回折された 28°–33° の低強度ピーク群の回折が低下した．

Fig. 8 (c) は希薄酸素中 ($pO_2 = 50$Pa) で 1 300℃-1h 治癒した試料の SEM と XRD 回折を示す．大気中に比べ表面に酸化物があまり生成されてない．そして，XRD 回折にも，大気中より低い $Y_2Si_2O_7$ が回折し，粒界の相も多く存在している．それゆえ，十分に強度が回復しなかったと考えられる．一方，同じ希薄酸素中 ($pO_2 = 50$Pa) で 1 300℃-10h 治癒した場合には大気中で治癒したものと同等な酸化物が生成されていた．そのため強度がほぼ完全に回復したと考えられる．

4　結　　言

優れたき裂治癒能力を有する窒化ケイ素／炭化ケイ素複合材を供試材として，希薄酸素雰囲気中でのき裂治癒挙動を調査した．その結果，次のような結論が得られた．

(1)　希薄酸素 ($pO_2 = 50$Pa) の雰囲気下でも，1 300℃–10h の治癒を施すことにより，き裂は完全に治癒され，熱処理平滑材と同等の強度まで回復した．

(2)　炭素の還元雰囲気においての強度回復は，引張残留応力の解放によるものと考えられ，強度は約 200MPa 程度向上した．

(3)　希薄酸素雰囲気下において，長時間または 1 400℃

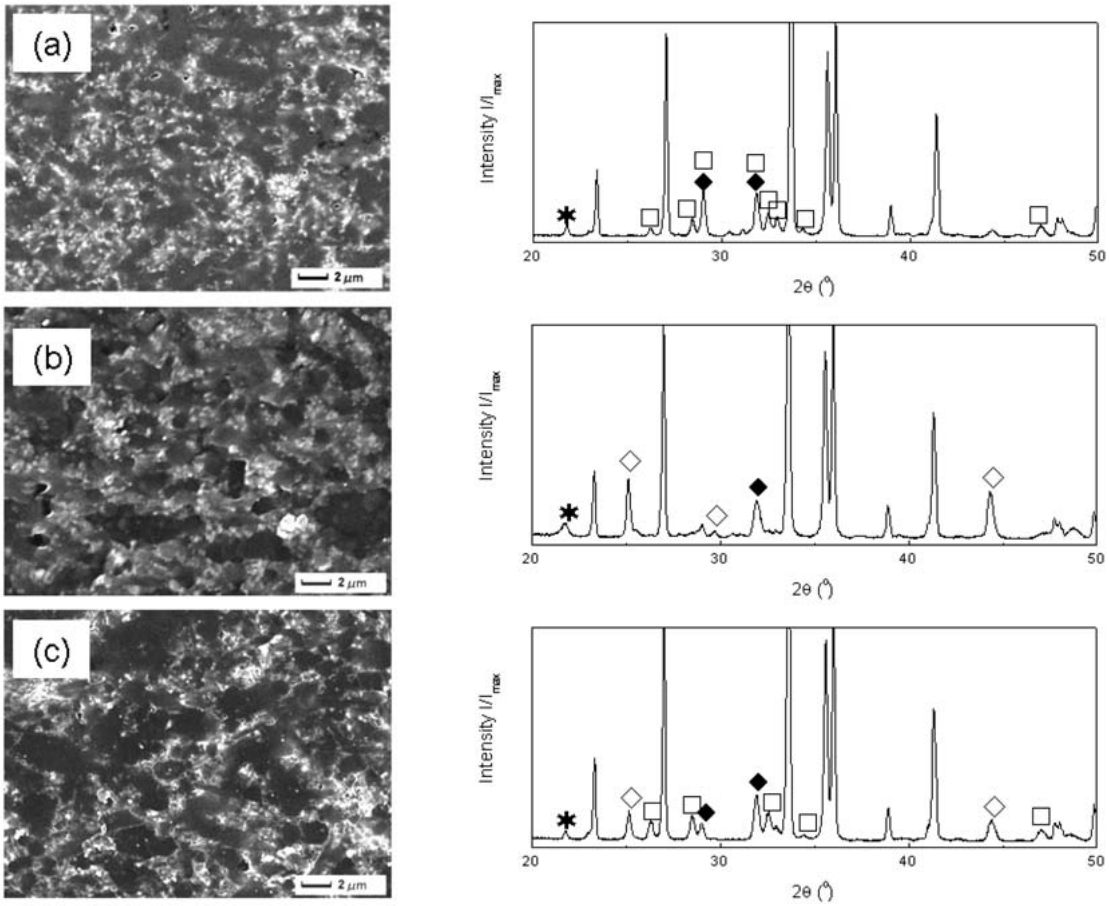

Fig. 8 SEM photographs and XRD profiles of surface layer, (a) as-polished, (b) crack-healed at 1 300℃ for 1h in air ($pO_2 = 21$kPa), and (c) crack-healed at 1 300℃ for 1h in $pO_2 = 50$Pa ; (∗) SiO_2, (◇) $Y_2Si_2O_7$, (◆) $YSiO_2N$, (□) $Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$.

でき裂治癒を施した場合，粒界の腐食により強度低下すると推測される．

(4)　希薄酸素雰囲気中でき裂治癒を施した試料の治癒部は，1 400℃の高温まで母材部と同程度の強度を有した．

(5)　以上の結果より，完全なき裂治癒は酸素分圧が50Pa という非常に希薄な酸素雰囲気下においても可能であることが明らかとなった．

参　考　文　献

1）F. L. Riley, “Silicon nitride and related materials”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.83, No.2, pp.245-265 (2000).

2）K. Takahashi, K. Ando, H. Murase, S. Nakayama and S. Saito, “Threshold stress for crack-healing of Si_3N_4/SiC and resultant cyclic fatigue strength at the healing temperature”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.88, No.3, pp.645-651 (2005).

3）Y. S. Jung, Y. Guo, W. Nakao, K. Takahashi, K. Ando and S. Saito, “Crack-healing behaviour and resultant high-temperature fatigue strength of machined Si_3N_4/SiC composite ceramic”, Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures, Vol.31, No.1, pp.2-11 (2008).

4）T. Osada, W. Nakao, K. Takahashi, K. Ando and S. Saito, “Strength recovery behavior of machined Al_2O_3/SiC nanocomposite ceramics by crack-healing”, Journal of the European Ceramic Society, Vol.27, No.10, 27(10) : pp.3261-3267 (2007).

5）M. Ono, W. Nakao, K. Takahashi, M. Nakatani and K. Ando, “A new methodology to guarantee the structural integrity of Al_2O_3/SiC composite using crack healing and a proof test”, Fatigue & fracture of engineering materials & structures, Vol.30, No.7, pp.599-607 (2007).

6）S. K. Lee, M. Ono, W. Nakao, K. Takahashi and K. Ando, “Crack-healing behaviour of mullite/SiC/Y_2O_3 composites and its application to the structural integrity of machined components”, Journal of the European Ceramic Society, Vol.25, No.15, pp.3495-3502 (2005).

7）K. Ando, K. Furusawa, K. Takahashi and S. Sato, “Crack-healing ability of structural ceramics and a new methodology to guarantee the structural integrity using the ability and proof-test”, Journal of the European Ceramic Society, Vol.25, No.5, pp.549-558 (2005).

8）F. Yao, K. Ando, M. C. Chu and S. Sato, “Crack-healing behavior, high temperature and fatigue strength of SiC-reinforced silicon nitride composite”, Journal of Materials Science Letters, Vol.19, No.12, pp.1081-1083 (2000).

9）S. Lee, W. Ishida and K. Ando, “Strength Properties of Crack-Healed Silicon-Carbide Ceramics”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.52, No.6, pp.674-680 (2003).

10) K. Ando, T. Ikeda, S. Sato, F. Yao and Y. Kobayashi, “A preliminary study on crack healing behaviour of Si_3N_4/SiC composite ceramics”, Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures, Vol.21, No.1, pp.119-122 (1998).

11) D. B. Marshall and B. R. Lawn, “Residual stress effects in sharp contact cracking”, Journal of Materials Science, Vol.14, pp.2001-2012 (1979).

12) B. A. Kim, S. Meguro, K. Ando and N. Ogura, “Evaluation of fracture toughness in Si_3N_4” High Pressure Institute of Japan, Vol.28, No.5, pp.218-228 (1990).

13) W. L. Vaughn and H. G. Maahs, “Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in Ar”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.73, No.6, pp.1540-1543 (1990).

14) H. Nanri, S. Ishida, N. Takeuchi, K. Watanabe and M. Wakamatsu, “Oxidation behavior of Si_3N_4 at low oxygen partial pressures”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.45, No.6, pp.694-698 (1996).