

JAERI-M
8552

熱分解 SiC の強度と微細組織との
関係について

1979年11月

小川 清行・福田 幸朔・岩本 多実

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

熱分解 SiC の強度と微細組織との関係について

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

小川 清行・福田 幸朔・岩本 多実

(1979年10月16日受理)

熱分解 SiC に対し焼鈍による強度と組織の変化を実験的に調べた。温度 1200°C - 1600°C で、最大 1246 時間まで焼鈍を行った後、三点曲げ法によりヤング率と曲げ強度を室温で測定した。さらに、試料の密度と結晶子の大きさを測定するとともに、微細組織および破面の観察を行った。ヤング率と強度は、焼鈍時間とともに増加の傾向を示したが、 1600°C の場合にはその後、減少した。また、最初、樹枝状であった組織が高温ではグレン状に変化するのが観察され、これに伴い強度も減少した。これらの組織と強度との関連について定性的説明を試みた。

JAERI-M 8552

On the relation between Strength and Microstructure of Pyrolytic SiC

Kiyoyuki OGAWA, Kosaku FUKUDA and Kazumi IWAMOTO

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 16, 1979)

Young's modulus and bending strength of annealed pyrolytic SiC were measured by three-point bending method at room temperature. Annealing was done at temperatures between 1200° and 1600°C for up to 1246 hr. Density and crystallite size of the SiC were also measured and microstructure and fractograph were observed. Young's modulus and strength both increased with annealing time; in the case of annealing temperature 1600°C, however, subsequently they decreased gradually. At high temperature, the microstructure changed from dendritic to grain structure, leading to reduction of the strength. The relationship between microstructure and strength was explained qualitatively.

Keywords;

Pyrolytic Silicon Carbide, Young's Modulus, Bending Strength, Microstructure, Fractograph, Three-point Bending Method, Annealing, Time Dependence, Crystallite,

目 次

1. まえがき.....	1
2. 実験試料.....	1
3. 実験方法.....	1
4. 実験結果および考察.....	2
5. まとめ.....	5
謝 辞.....	6
参考文献.....	7

Contents

1. Introduction -----	1
2. Experimental Sample -----	1
3. Experimental Procedure -----	1
4. Experimental Results and Discussion -----	2
5. Conclusion -----	5
Acknowledgement -----	6
References -----	7

1. ま え が き

炭素ケイ素 (SiC) は高温での機械的性質が優れ、中性子耐照射損傷性が大きいので⁽¹⁾、高温原子炉材料として利用されている。熱分解 SiC は高温ガス炉用の燃料粒子の被覆層に使用されており、一方焼結 SiC 管は CO₂ ガス冷却炉用燃料被覆材として考えられている^(2, 3)。これらの SiC については炉外あるいは炉内等のきびしい高温条件下で材料の機械的性質が調べられている。たとえば熱分解 SiC については被覆燃料粒子から採り出した半球またはリング状の SiC 層に対し、強度測定がなされている^(4~7)。Gulden⁽⁸⁾ は室温から 1400°C の温度範囲における熱分解 SiC 板の強度と破壊機構について報告している。熱分解 SiC の強度とヤング率におよぼす高速中性子照射の効果は 1030°C では $2.8 \times 10^{21} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ の中性子照射量まで認められていない⁽⁹⁾。焼結 SiC 中の粒界自己拡散係数は 1900°C から 2200°C の温度範囲で応力と歪速度を測定することにより研究されており⁽¹⁰⁾、また焼結 SiC のヤング率と剪断係数におよぼす気孔率の影響が研究されている⁽¹¹⁾。焼結 SiC の強度に関する報告はこれ以外にいくつかなされている^(2, 3, 12-14)。

しかしながら、SiC の機械的強度と微細組織との関係については報告がない。そこで本研究では、焼鈍を施した熱分解 SiC の強度と微細組織との関係についての実験の結果を速報分⁽¹⁵⁾を含めて報告する。

2. 実 験 試 料

実験に使用した SiC は水素気流中で四塩化ケイ素とメタン (CH₄) を 1200°C で熱分解して黒鉛基板 (150 × 200 × 15 mm) 上に蒸着させたものである。X 線回析による分析ではこの SiC は主として β-SiC から成り、α-SiC はほとんど検出されなかった。化学分析による全ケイ素は 68.6% (NaOH-Na₂O₂ 融解, 原子吸光光度法)、遊離ケイ素は 0.25% (NaNO₃-HNO₃-HF 溶出: ケイモリブデン酸吸光光度法) および全炭素は 28.9% (燃焼-クーロメトリー法) であって、C/Si 比は 0.99 であった。

3. 実 験 方 法

片面を研磨した SiC を黒鉛基板から剥離し、所定の温度で以下に記す方法により焼鈍した。SiC 試料の焼鈍は電気炉内で Ar 気流中 1600°C, 1500°C, 1400°C, 1300°C および 1200°C の温度で最大 1246 時間行った。焼鈍を施した試料の結晶子の大きさは X 線回析により (111) 面の半価巾から計算し、また密度はヨウ化メチレンを用いた浮遊沈降法で求めた。焼鈍を施した SiC 試料を回転式ダイヤモンド研磨板で一樣な厚さに研磨して強度測定のための試片を作成

1. ま え が き

炭素ケイ素 (SiC) は高温での機械的性質が優れ、中性子耐照射損傷性が大きいので⁽¹⁾、高温原子炉材料として利用されている。熱分解SiCは高温ガス炉用の燃料粒子の被覆層に使用されており、一方焼結SiC管はCO₂ガス冷却炉用燃料被覆材として考えられている^(2,3)。これらのSiCについては炉外あるいは炉内等のきびしい高温条件下で材料の機械的性質が調べられている。たとえば熱分解SiCについては被覆燃料粒子から採り出した半球またはリング状のSiC層に対し、強度測定がなされている^(4~7)。Gulden⁽⁸⁾は室温から1400°Cの温度範囲における熱分解SiC板の強度と破壊機構について報告している。熱分解SiCの強度とヤング率におよぼす高速中性子照射の効果は1030°Cでは $2.8 \times 10^{21} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ の中性子照射量まで認められていない⁽⁹⁾。焼結SiC中の粒界自己拡散係数は1900°Cから2200°Cの温度範囲で応力と歪速度を測定することにより研究されており⁽¹⁰⁾、また焼結SiCのヤング率と剪断係数におよぼす気孔率の影響が研究されている⁽¹¹⁾。焼結SiCの強度に関する報告はこれ以外にいくつかなされている^(2,3,12-14)。

しかしながら、SiCの機械的強度と微細組織との関係については報告がない。そこで本研究では、焼鈍を施した熱分解SiCの強度と微細組織との関係についての実験の結果を速報分⁽¹⁵⁾を含めて報告する。

2. 実 験 試 料

実験に使用したSiCは水素気流中で四塩化ケイ素とメタン(CH₄)を1200°Cで熱分解して黒鉛基板(150 × 200 × 15 mm)上に蒸着させたものである。X線回析による分析ではこのSiCは主としてβ-SiCから成り、α-SiCはほとんど検出されなかった。化学分析による全ケイ素は68.6% (NaOH-Na₂O₂融解、原子吸光光度法)、遊離ケイ素は0.25% (NaNO₃-HNO₃-HF溶出：ケイモリブデン酸吸光光度法)および全炭素は28.9% (燃焼-クーロメトリー法)であって、C/Si比は0.99であった。

3. 実 験 方 法

片面を研磨したSiCを黒鉛基板から剥離し、所定の温度で以下に記す方法により焼鈍した。SiC試料の焼鈍は電気炉内でAr気流中1600°C、1500°C、1400°C、1300°Cおよび1200°Cの温度で最大1246時間行った。焼鈍を施した試料の結晶子の大きさはX線回析により(111)面の半価巾から計算し、また密度はヨウ化メチレンを用いた浮遊沈降法で求めた。焼鈍を施したSiC試料を回転式ダイヤモンド研磨板で一樣な厚さに研磨して強度測定のための試片を作成

1. ま え が き

炭素ケイ素 (SiC) は高温での機械的性質が優れ、中性子耐照射損傷性が大きいので⁽¹⁾、高温原子炉材料として利用されている。熱分解 SiC は高温ガス炉用の燃料粒子の被覆層に使用されており、一方焼結 SiC 管は CO₂ ガス冷却炉用燃料被覆材として考えられている^(2, 3)。これらの SiC については炉外あるいは炉内等のきびしい高温条件下で材料の機械的性質が調べられている。たとえば熱分解 SiC については被覆燃料粒子から採り出した半球またはリング状の SiC 層に対し、強度測定がなされている^(4~7)。Gulden⁽⁸⁾ は室温から 1400°C の温度範囲における熱分解 SiC 板の強度と破壊機構について報告している。熱分解 SiC の強度とヤング率におよぼす高速中性子照射の効果は 1030°C では $2.8 \times 10^{21} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ の中性子照射量まで認められていない⁽⁹⁾。焼結 SiC 中の粒界自己拡散係数は 1900°C から 2200°C の温度範囲で応力と歪速度を測定することにより研究されており⁽¹⁰⁾、また焼結 SiC のヤング率と剪断係数におよぼす気孔率の影響が研究されている⁽¹¹⁾。焼結 SiC の強度に関する報告はこれ以外にいくつかなされている^(2, 3, 12-14)。

しかしながら、SiC の機械的強度と微細組織との関係については報告がない。そこで本研究では、焼鈍を施した熱分解 SiC の強度と微細組織との関係についての実験の結果を速報分⁽¹⁵⁾を含めて報告する。

2. 実 験 試 料

実験に使用した SiC は水素気流中で四塩化ケイ素とメタン (CH₄) を 1200°C で熱分解して黒鉛基板 (150 × 200 × 15 mm) 上に蒸着させたものである。X 線回析による分析ではこの SiC は主として β-SiC から成り、α-SiC はほとんど検出されなかった。化学分析による全ケイ素は 68.6% (NaOH-Na₂O₂ 融解, 原子吸光光度法), 遊離ケイ素は 0.25% (NaNO₃-HNO₃-HF 溶出: ケイモリブデン酸吸光光度法) および全炭素は 28.9% (燃焼-クーロメトリー法) であって、C/Si 比は 0.99 であった。

3. 実 験 方 法

片面を研磨した SiC を黒鉛基板から剥離し、所定の温度で以下に記す方法により焼鈍した。SiC 試料の焼鈍は電気炉内で Ar 気流中 1600°C, 1500°C, 1400°C, 1300°C および 1200°C の温度で最大 1246 時間行った。焼鈍を施した試料の結晶子の大きさは X 線回析により (111) 面の半価巾から計算し、また密度はヨウ化メチレンを用いた浮遊沈降法で求めた。焼鈍を施した SiC 試料を回転式ダイヤモンド研磨板で一様な厚さに研磨して強度測定のための試片を作成

した。試料の寸法はマイクロメータおよびカセットメータの双方により測定したが、およそ長さ 10 mm × 巾 1.3 mm × 厚さ (0.15 ~ 0.2) mm であった。

強度測定には 500 kg のインストロン試験機を使用して、室温で三点曲げ法により行った。すなわち、三点曲げ治具の押棒の先端に荷重測定用 UT ゲージ (定格容量 2 kg) を取り付け、クロスヘッド速度 0.01 cm/min. で試験を行い、記録用紙の横軸に変位量、縦軸に荷重を記録させた。

ヤング率 (E) と曲げ強度 (σ_b) は次式¹⁶⁾により計算した：

$$E = \frac{w\ell^3}{48IV_{\max.}}, \quad \sigma_b = \frac{3w\ell}{2bh^2}$$

ただし W は破壊荷重、 ℓ はナイフ・エンジのスパン長さ (3.74 mm)、 b と h はそれぞれ試料の巾と厚さ、 $V_{\max.}$ は破損時試料の最大変位および I は面積慣性モーメントである。試験後、試料の破壊表面は走査型電子顕微鏡で観察した。また、試料の断面を酸化第二クロム水溶液スラリーに HF (フッ酸) を適下した液で腐食しながら研磨し、次に電解研磨を行う 2 段階法で研磨し、この研磨面の組織をノマルスキーレンズで観察した。

4. 実験結果および考察

焼鈍温度 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C および 1600°C の加熱で得られた SiC の結晶子の大きさと密度の変化を Table 1 に示す。密度は 1600°C では 696h 以上で 3.18 から 3.17 g/cm³ まで低下するが、1500°C 以下ではほとんど変化しなかった。結晶子の大きさを各焼鈍温度で時間の関数としてまとめたものを Fig. 1 に示す。1400°C 以下の焼鈍温度では結晶子の大きさは 150 h 位まで成長するが、以後ほとんど変化しなかった。1500°C と 1600°C では 264 h まではかなり急速に大きくなるが、それ以降は一定である。この図からも明らかなように、焼鈍温度が高いほど、結晶粒径は大きくなっている。

試料の厚さが強度におよぼす影響をみるために as-deposited SiC の厚さを変えて強度測定し、ヤング率の変化を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。図からわかるように試料厚さの効果はあまりみられず、これらのヤング率は 380×10^2 kg/mm² から 460×10^2 kg/mm² の間であった。as-deposited SiC のヤング率と曲げ強度はこれら 15 試料の平均値をとった。

1600°C で焼鈍した試料の応力-歪曲線を代表的な例として Fig. 3 に示す。この図に示すようにどの試料も弾性的挙動を示しており、塑性変形はほとんどみられない。この挙動は 1500°C 以下でも同じであった。Fig. 3 に示す最大歪みは 50 h と 264 h 焼鈍試料で約 0.32%、これらより焼鈍時間が長い試料では約 0.15% であり、焼鈍時間が長くなるほど、歪量が小さくなる傾向を示した。

1600°C から 1200°C までに焼鈍を実施した試料のヤング率と曲げ強度の焼鈍時間変化の結果を Fig. 4 から Fig. 8 までに示す。1600°C での焼鈍を施した試料の強度変化を Fig. 4 に示すが、この図から明らかなようにヤング率と強度は時間とともに急激に増加し、264 h で最大値となり、以後 1246 h まで徐々に減少している。ヤング率の最大値は最初の値の 1.2 倍で、最

した。試料の寸法はマイクロメータおよびカセットメータの双方により測定したが、およそ長さ10mm×巾1.3mm×厚さ(0.15~0.2)mmであった。

強度測定には500kgのインストロン試験機を使用して、室温で三点曲げ法により行った。すなわち、三点曲げ治具の押棒の先端に荷重測定用UTゲージ(定格容量2kg)を取り付け、クロスヘッド速度0.01cm/min.で試験を行い、記録用紙の横軸に変位量、縦軸に荷重を記録させた。

ヤング率(E)と曲げ強度(σ_b)は次式⁽⁶⁾により計算した:

$$E = \frac{wl^3}{48IV_{\max.}}, \quad \sigma_b = \frac{3wl}{2bh^2}$$

ただし W は破壊荷重、 l はナイフ・エンジのスパン長さ(3.74mm)、 b と h はそれぞれ試料の巾と厚さ、 $V_{\max.}$ は破損時試料の最大変位および I は面積慣性モーメントである。試験後、試料の破壊表面は走査型電子顕微鏡で観察した。また、試料の断面を酸化第二クロム水溶液スラリーにHF(フッ酸)を適下した液で腐食しながら研磨し、次に電解研磨を行う2段階法で研磨し、この研磨面の組織をノマルスキーレンズで観察した。

4. 実験結果および考察

焼鈍温度1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°Cおよび1600°Cの加熱で得られたSiCの結晶子の大きさと密度の変化をTable 1に示す。密度は1600°Cでは696h以上で3.18から3.17g/cm³まで低下するが、1500°C以下ではほとんど変化しなかった。結晶子の大きさを各焼鈍温度で時間の関数としてまとめたものをFig. 1に示す。1400°C以下の焼鈍温度では結晶子の大きさは150h位まで成長するが、以後ほとんど変化しなかった。1500°Cと1600°Cでは264hまではかなり急速に大きくなるが、それ以降は一定である。この図からも明らかのように、焼鈍温度が高いほど、結晶粒径は大きくなっている。

試料の厚さが強度におよぼす影響をみるためにas-deposited SiCの厚さを変えて強度測定し、ヤング率の変化を測定した。その結果をFig. 2に示す。図からわかるように試料厚さの効果はあまりみられず、これらのヤング率は 380×10^2 kg/mm²から 460×10^2 kg/mm²の間であった。as-deposited SiCのヤング率と曲げ強度はこれら15試料の平均値をとった。

1600°Cで焼鈍した試料の応力-歪曲線を代表的な例としてFig. 3に示す。この図に示すようにどの試料も弾性的挙動を示しており、塑性変形はほとんどみられない。この挙動は1500°C以下でも同じであった。Fig. 3に示す最大歪みは50hと264h焼鈍試料で約0.32%、これらより焼鈍時間が長い試料では約0.15%であり、焼鈍時間が長くなるほど、歪量が小さくなる傾向を示した。

1600°Cから1200°Cまでに焼鈍を実施した試料のヤング率と曲げ強度の焼鈍時間変化の結果をFig. 4からFig. 8までに示す。1600°Cでの焼鈍を施した試料の強度変化をFig. 4に示すが、この図から明らかのようにヤング率と強度は時間とともに急激に増加し、264hで最大値となり、以後1246hまで徐々に減少している。ヤング率の最大値は最初の値の1.2倍で、最

大曲げ強度は約 1.6 倍になっている。熱分解 SiC でヤング率と曲げ強度は約 1000°C 以上の温度で増加するという報告⁽⁸⁾はあるが、熱分解 SiC の室温強度が焼鈍時間により変化することは報告されていない。

焼鈍温度 1500°C, 1400°C, 1300°C および 1200°C での焼鈍時間に伴うヤング率と曲げ強度の変化をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 および Fig. 8 に示す。1500°C ではヤング率は焼鈍時間とともに一旦減少し、その後増加する傾向にあり、また一方曲げ強度は 265 h 以後増加を示している。1400°C では 300 h までヤング率と強度ともほとんど変化していないが、610 h で両者とも若干低下している。1300°C ではヤング率と強度は共に 750 h の焼鈍時間内で時間とともに漸増している。また 1200°C ではヤング率は 148 h で減少している場合を除けば、徐々にではあるが 600 h まで増加している。曲げ強度は 448 h までほとんど変化しないが、その後増大している。1400°C での試料数の少ない場合を除けば、1600°C, 264 h にみられた急激な強度増加は、温度の低下とともに、焼鈍時間がさらに長くなってから現われる傾向にあると考えられる。

強度試験を行った試料の厚さ方向における微細組織と破面を Fig. 9 から Fig. 16 までに示す。1600°C で焼鈍した試料の微細組織と破面をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示すが、Fig. 9 に見られるように as-deposited SiC は蒸着方向に沿い微細な樹枝状晶組織⁽¹⁷⁾を示している。50 h 焼鈍後は部分的に再結晶が起り、Fig. 1 に示したように結晶子の大きさが増大しはじめるようすが観察された。264 h ではこの傾向がさらに顕著になり、樹枝状構造の上に再結晶によると思われる丸味を帯びた組織(グレン組織)が見られる。Fig. 10 の破面は Fig. 9 の微細組織とは多少異っている。すなわち、as-deposited 試料や 50 h 焼鈍後の試料には樹枝状組織がみられ、264 h 焼鈍の試料では樹枝状組織が少なくなり、グレン組織がみられる。696 h と 1246 h の場合、Fig. 9 の組織写真では樹枝状組織が多くみられるが、Fig. 10 の破面からはグレン組織が支配的であることが観察される。さらに 264 h, 696 h および 1246 h 焼鈍後の破面には、樹枝状組織は完全に消滅し、矢印で示すような小さな劈開面が観察された。1500°C で焼鈍した試料の微細組織と破面の観察結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示す。Fig. 11 に示す微細組織は 265 h 焼鈍でも樹枝状組織を示していたが、Fig. 12 の破面では 154 h 焼鈍で樹枝状組織の上に、グレン組織が発達しているのが観察されたが、396 h 焼鈍ではわずかな樹枝状組織の形跡を示した以外はグレン組織が支配的になっており、矢印(Fig. 12, 写真 C)に示すように微小な劈開面すら観察された。

1400°C で焼鈍した試料については Fig. 13 に示すように微細組織だけを観察したが、610 h 焼鈍後においても樹枝状組織を示していた。

1300°C で焼鈍した試料については Fig. 14 に示すように破面のみを観察したが、300 h, 590 h および 750 h と焼鈍時間が進んでも破面のようなすはあまり変化がなく、樹枝状組織の形跡を示していた。これらの破面には劈開面は観察されなかった。

1200°C で焼鈍した試料の微細組織と破面の観察結果をそれぞれ Fig. 15 および Fig. 16 に示す。Fig. 15 に示す微細組織では 600 h 焼鈍した試料にも樹枝状組織がはっきり認められた。Fig. 16 に示す破面観察では、249 h 焼鈍、448 h 焼鈍および 600 h 焼鈍した試料はともに同じような破面構造を示しており、それらは 1300°C 焼鈍試料の場合と同じであった。

以上の結果は次のように要約できる。

- (i) 結晶粒径は一定の焼鈍温度では焼鈍時間が進むにつれて、しだいに飽和する傾向を示したが、飽和に達した結晶粒径は温度が増すに従って増加を示した。
- (ii) SiCのヤング率および曲げ強度については、1600°C焼鈍では249hで最大を示した後、減少したが、1500°C以下においては焼鈍時間が進むにつれて増加する傾向を示した。
- (iii) 微細組織は、1600°C、264h焼鈍で変化が見られたが、1500°C以下ではあまり大きな変化は見られなかった。
- (iv) 破面観察では1600°Cおよび1500°C焼鈍試料で焼鈍時間が少なくとも154h以上を超えると樹枝状組織からグレン組織へと変っていたが、1300°Cおよび1200°C焼鈍試料では樹枝状組織が支配的であった。

SiCの強度と組織について以上のような結果が得られたが、従来の報告の中ではSiC破壊の機構を組織と関連ずけて研究した例はみられなかった。そこで本研究ではSiC強度測定、微細組織および破面観察の結果をもとに以下のように組織と強度について考察を行った。

焼鈍によるSiCの強度変化におよぼす因子としては結晶粒径の変化、組織の変化および変態などが考えられる。SiCの変態については、本実験に使用したような β 型SiCから α 型SiCに変態するという報告例¹⁸⁾もあるが、焼鈍温度1600°Cで1246h焼鈍した試料においても α 型SiCの増加はほとんど観察されなかった。したがって本実験で使用した試料については変態による強度変化の影響を考慮しなくてよいであろう。しかしながらこの実験のように熱分解SiCが当初樹枝状組織(Fig. 9 (a)および(b)参照)であったものが、焼鈍が進むにしたがって、再結晶化が起り(同図(c)および(d)参照)、組織が変化する場合には強度への影響を考慮しなければならないであろう。Fig. 10 (a)のようにas-deposited試料では樹枝状組織に沿って粒間亀裂が進行するが、樹枝状組織の間に再結晶核が発生すると、破壊の機構も当然変化する。このような状態ではFig. 17に模式図で示したような破壊機構が考えられる。再結晶核が出来ると、亀裂は核を迂迴して進行することになり、再結晶核が多ければ、そういう頻度は多く抵抗が大きくなる。したがって破壊に要するエネルギーは増し、結果的には強度は増加を示す。さらに再結晶核が樹枝状組織間を架橋し補強することにより、焼鈍試料の強度増加に寄与すると考えられる。焼鈍時間が増すと、再結晶核の粒径も大きくなって、樹枝状組織は漸次消滅して行き、Fig. 10 (d), (e)およびFig. 12 (c)の破面からもわかるようにグレン組織になる。X線回折の結果では結晶子の生長は1600°Cでも575 Åしか生長しなかったことから、個々のグレンは1個の結晶ではなく、数百オングストロームの結晶子の集まりで、モザイク模型のようにブロックを形成し、結晶粒のような挙動を示し、この結晶子の集団つまりグレンが焼鈍時間と共に成長するものと考えられる。そして亀裂はこのグレンに沿って伝播するようになると思われる。SiC結晶粒径が強度に及ぼす影響の研究¹⁹⁾によると、蒸着SiCの破壊強度はPetchの関係式で示されることが報告されている。つまり蒸着SiCの破壊強度は(結晶粒径)^{-1/2}に比例して減少することが明らかとなっている。したがって本実験の場合、再結晶することにより結晶粒と見なされるグレンが成長すると、Petchの式に従って強度が低下していくという別の機構が考えられる。1600°C焼鈍における強度の減少は破面観察によれば樹枝状組織からグレン組織へ変わったところから始まっている。亀裂は初期には樹枝状組織に沿って伝播するが、樹枝状組織が消失し、グレンの成長が起ると、グレン間

を伝播することになり、強度は次第に減少する。このため Fig. 17 に示したように、焼鈍時間に対して強度が極大を示すような強度変化のモデルが考えられる。

Fig. 4 に示す 1600 °C での曲げ強度及びヤング率の焼鈍時間変化は Fig. 17 の模式図で説明した機構であることは明らかである。つまり Fig. 4 では約 260 h で強度の極大が見られるが、Fig. 10 に示したように 264 h より長い焼鈍を行った試料の破面には樹枝状組織よりグレン組織が支配的であるのが観察されている。これは 264 h 以前では樹枝状組織に再結晶が生じているため強度が増加しているが、264 h 以降はグレンの生長のため強度が逆に減少することを示したものと思われる。

1500 °C 焼鈍試料では Fig. 5 に示したように約 400 h まで強度が増加しているが、Fig. 12 に示した破面では 396 h でもわずかな樹枝状組織がみられた。このことは 400 h 焼鈍では強度はまだ増加する段階か、あるいはほぼ極大値の位置にあるものと考えられる。

Fig. 6 に示した 1400 °C の強度変化は Fig. 17 に示したモデルとは異った挙動を示した。つまり焼鈍開始から強度はほぼ一定値を示し、600 h で減少していたが、この相違の原因は、1400 °C の場合の試料数が少なかったため、より正確な強度値の測定が行えなかったものと考えられる。しかし Fig. 14 に示した 1400 °C 焼鈍試料の組織はいずれも樹枝状組織を呈していたことから、実際には焼鈍開始から 600 h 焼鈍まで強度は増加するものと思われる。

1300 °C および 1200 °C 焼鈍の強度 (Fig. 7 および 8) は焼鈍時間と共に増加しており、一方 Fig. 14 および 16 に示したように、これらの破面では樹枝状組織が見られた。このことから、Fig. 17 に示した破壊機構のモデルでは、これらの試料はまだ再結晶核の発生段階にあるため、焼鈍時間と共に強度が増加しているものと考えられる。

以上のように 1400 °C 焼鈍試料の強度変化を除いて、実験を行ったすべての温度の焼鈍試料の強度変化は Fig. 17 に示したモデルによって定性的に説明することができる。

5. ま と め

熱分解 SiC の組織が強度に与える影響を調べるため、熱分解 SiC を高温で焼鈍し、組織に変化を生せしめ、その強度を測定し、以下の結果を得た。

1. SiC 結晶子の大きさは一定の焼鈍温度では焼鈍時間とともに大きくなり、しだいに飽和する傾向を示したが、その大きさは温度が増すに従って増加した。
2. SiC のヤング率および曲げ強度と焼鈍との関係は複雑であり、1600 °C では焼鈍時間に対し最大値を示したが、1500 °C 以下では時間とともに増加する傾向を示した。
3. 微細組織は焼鈍に伴い変化した。すなわち、焼鈍前に樹枝状であった組織が 1500 °C - 1600 °C での焼鈍の進行とともに、次第にグレン状に変化するのが観察された。1300 °C 以下では組織変化はみられなかった。
4. 以上の結果をもとに、焼鈍に伴う SiC 強度の変化に対し、組織と関連づけた定性的説明を試みた。すなわち、焼鈍の進行とともに強度が増加するのは、樹枝状組織の間に再結晶核が生成し、組織内の架橋効果をもたらすことによる。さらに焼鈍が進行して樹枝状組織

を伝播することになり、強度は次第に減少する。このため Fig. 17 に示したように、焼鈍時間に対して強度が極大を示すような強度変化のモデルが考えられる。

Fig. 4 に示す 1600 °C での曲げ強度及びヤング率の焼鈍時間変化は Fig. 17 の模式図で説明した機構であることは明らかである。つまり Fig. 4 では約 260 h で強度の極大が見られるが、Fig. 10 に示したように 264 h より長い焼鈍を行った試料の破面には樹枝状組織よりグレン組織が支配的であるのが観察されている。これは 264 h 以前では樹枝状組織に再結晶が生じているため強度が増加しているが、264 h 以降はグレンの生長のため強度が逆に減少することを示したものである。

1500 °C 焼鈍試料では Fig. 5 に示したように約 400 h まで強度が増加しているが、Fig. 12 に示した破面では 396 h でもわずかな樹枝状組織がみられた。このことは 400 h 焼鈍では強度はまだ増加する段階か、あるいはほぼ極大値の位置にあるものと考えられる。

Fig. 6 に示した 1400 °C の強度変化は Fig. 17 に示したモデルとは異った挙動を示した。つまり焼鈍開始から強度はほぼ一定値を示し、600 h で減少していたが、この相違の原因は、1400 °C の場合の試料数が少なかったため、より正確な強度値の測定が行えなかったものと考えられる。しかし Fig. 14 に示した 1400 °C 焼鈍試料の組織はいずれも樹枝状組織を呈していたことから、実際には焼鈍開始から 600 h 焼鈍まで強度は増加するものと思われる。

1300 °C および 1200 °C 焼鈍の強度 (Fig. 7 および 8) は焼鈍時間と共に増加しており、一方 Fig. 14 および 16 に示したように、これらの破面では樹枝状組織が見られた。このことから、Fig. 17 に示した破壊機構のモデルでは、これらの試料はまだ再結晶核の発生段階にあるため、焼鈍時間と共に強度が増加しているものと考えられる。

以上のように 1400 °C 焼鈍試料の強度変化を除いて、実験を行ったすべての温度の焼鈍試料の強度変化は Fig. 17 に示したモデルによって定性的に説明することができる。

5. ま と め

熱分解 SiC の組織が強度に与える影響を調べるため、熱分解 SiC を高温で焼鈍し、組織に変化を生せしめ、その強度を測定し、以下の結果を得た。

1. SiC 結晶子の大きさは一定の焼鈍温度では焼鈍時間とともに大きくなり、しだいに飽和する傾向を示したが、その大きさは温度が増すに従って増加した。
2. SiC のヤング率および曲げ強度と焼鈍との関係は複雑であり、1600 °C では焼鈍時間に対し最大値を示したが、1500 °C 以下では時間とともに増加する傾向を示した。
3. 微細組織は焼鈍に伴い変化した。すなわち、焼鈍前に樹枝状であった組織が 1500 °C - 1600 °C での焼鈍の進行とともに、次第にグレン状に変化するのが観察された。1300 °C 以下では組織変化はみられなかった。
4. 以上の結果をもとに、焼鈍に伴う SiC 強度の変化に対し、組織と関連づけた定性的説明を試みた。すなわち、焼鈍の進行とともに強度が増加するのは、樹枝状組織の間に再結晶核が生成し、組織内の架橋効果をもたらすことによる。さらに焼鈍が進行して樹枝状組織

がグレン組織に変化すれば，架橋効果はなくなり，亀裂はグレンに沿って伝播するため，強度は弱くなる。

謝 辞

本研究の実施に当り三点曲げ測定法に関し御教示いただいた高温材料強度研究室奥達雄室長に，また実験に御援助下さった同研究室衛藤基邦氏，藤崎勝夫氏，深谷清氏および燃料照射研究室の小林紀昭氏に感謝する。最後に本研究の推進に御激励を賜わった燃料工学部下川部長に感謝の意を表する。

がグレン組織に変化すれば，架橋効果はなくなり，亀裂はグレンに沿って伝播するため，強度は弱くなる。

謝 辞

本研究の実施に当り三点曲げ測定法に関し御教示いただいた高温材料強度研究室奥達雄室長に，また実験に御援助下さった同研究室衛藤基邦氏，藤崎勝夫氏，深谷清氏および燃料照射研究室の小林紀昭氏に感謝する。最後に本研究の推進に御激励を賜わった燃料工学部下川部長に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) R.J.PRICE : Guf General Atomic (USA) Report, GA-9042 (1968).
- (2) C.W.FORREST, P.KENNEDY and J.V.SHENNAN : UKAEA Reactor Group Report, TRG Report 2053 (s) (1970).
- (3) P.KENNEDY and J.V.SHENNAN : TRG Report 2627 (s) (1974).
- (4) A.G.EVANS, C.PADGETT and R.W.DAVIDGE : J.Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) 36.
- (5) K.BONGARTZ, E.GYARMATI, H.NICKEL, H.SCHUSTER and W.WINTER : J.Nucl. Mater. 45(1972/73) 261.
- (6) K.E.GILCHRIST and J.E.BROCKLEHURST : J.Nucl. Mater. 43 (1972) 347.
- (7) K.BONGARTZ, E.GYARMATI, H.SCHUSTER and K.TAUBER : J.Nucl. Mater. 62 (1976) 123.
- (8) T.D.GULDEN : J.Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 585.
- (9) R.J.PRICE, T.D.GULDEN and J.L.KAAE : Gulf General Atomic (USA) Report, GAMD-8415 (1968).
- (10) P.L.FARNSWORTH and R.L.COBLE : J.Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 264.
- (11) R.D.CARNAHAN : J.Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 223.
- (12) R.STEVENS : J.Mater. Sci. 6 (1971) 324.
- (13) J.R.McLAREN, G.TAPPIN and R.W.DAVIDGE : Proc. Brit. Ceram. Soc. 20 (1972) 259.
- (14) J.C.V.RUMSEY and A.L.ROBERTS : Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 233.
- (15) K.OGAWA, K.FUKUDA and K.IWAMOTO : J.Mater. Sci. 11 (1976) 1362.
- (16) 鵜戸口英善, 川田雄一, 倉西正嗣 : 「材料力学」上巻, p. 219
- (17) D.E.Y.WALKER : UKAEA Reactor Group Report, TRG Report 1509(e) (1967).
- (18) G.A.ROOTSMA, W.F.KNIPPENBERG and G.VERSUI : J.Crystal Growth 8 (1971) 341.

Table 1 Experimental procedure and properties of the pyrolytic SiC

Annealing temperature (°C)	Annealing time (hrs)	Number of samples for strength measurements	Crystallite size (Å)	Density of SiC -mean- (g/cm ³)
As-deposited	0	15	203	3.18
1600	50	5	350	3.18
	264	4	550	3.18
	696	3	570	3.17
	1246	4	575	3.17
1500	154	5	420	3.18
	265	6	531	3.18
	396	6	547	-
1400	150	3	326	3.18
	300	2	341	3.18
	610	4	361	3.18
1300	300	7	293	-
	450	6	294	-
	590.5	7	301	-
	750	5	307	-
1200	148	4	247	3.18
	249	7	256	3.19
	348	7	257	3.19
	448	7	258	3.19
	600	6	258	3.19

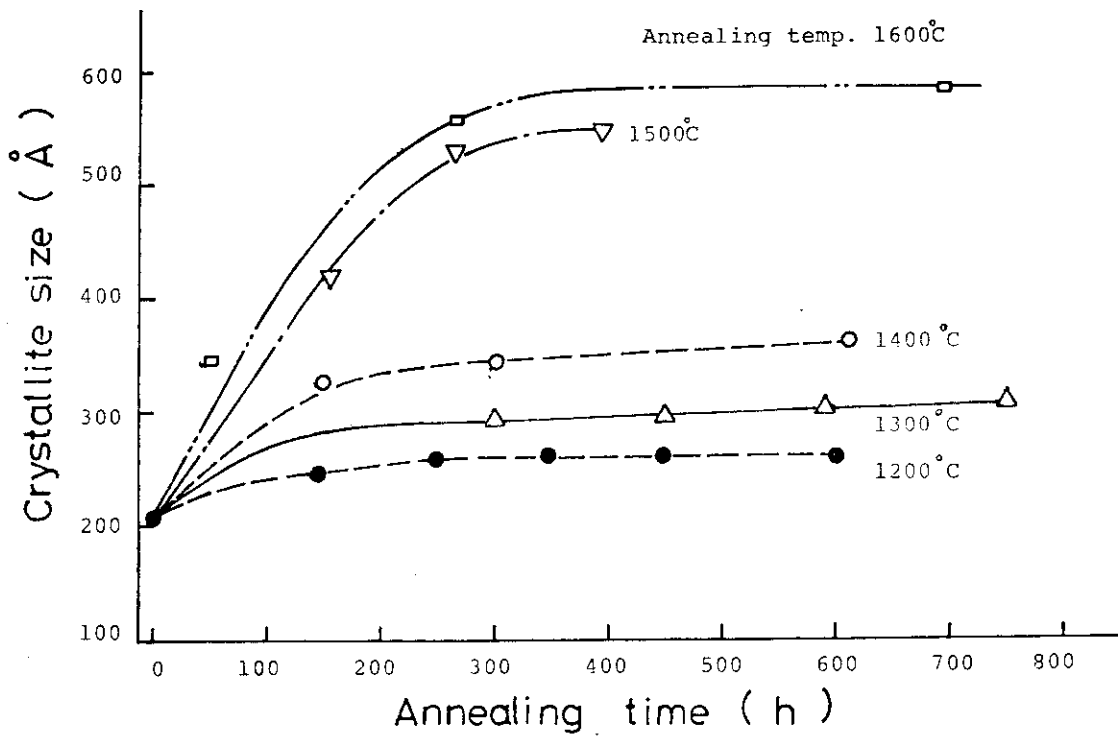


Fig.1 Crystallite size as a function of annealing time of SiC sample

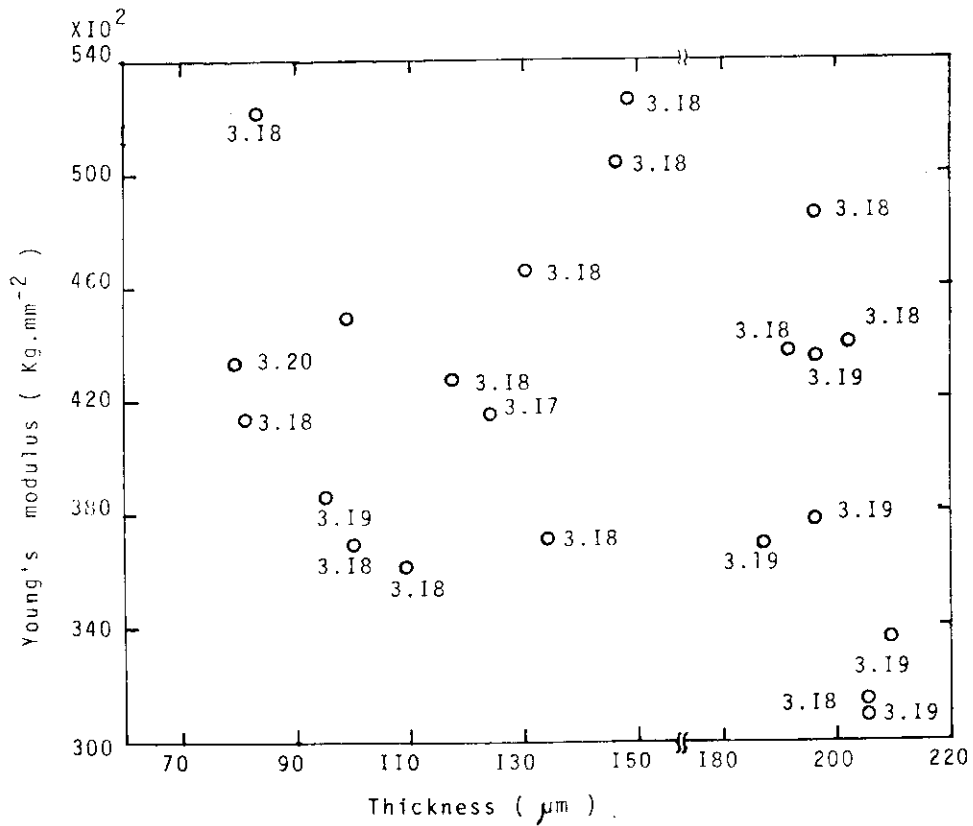


Fig.2 Young's modulus vs. thickness of as-received SiC sample. Values appended to circles indicate sample density

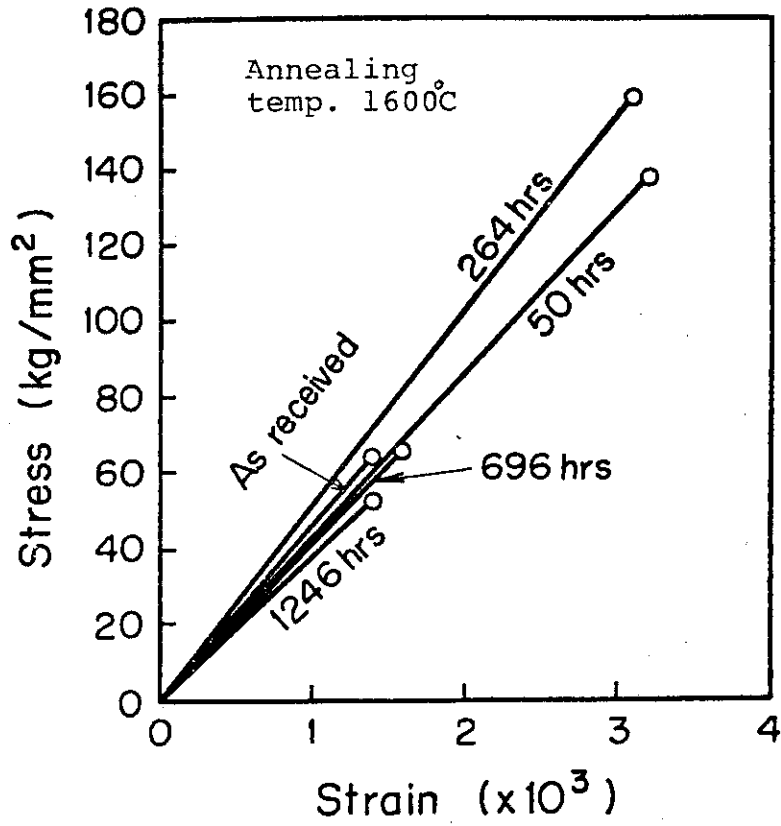


Fig.3 Typical stress-strain curves of SiC sample

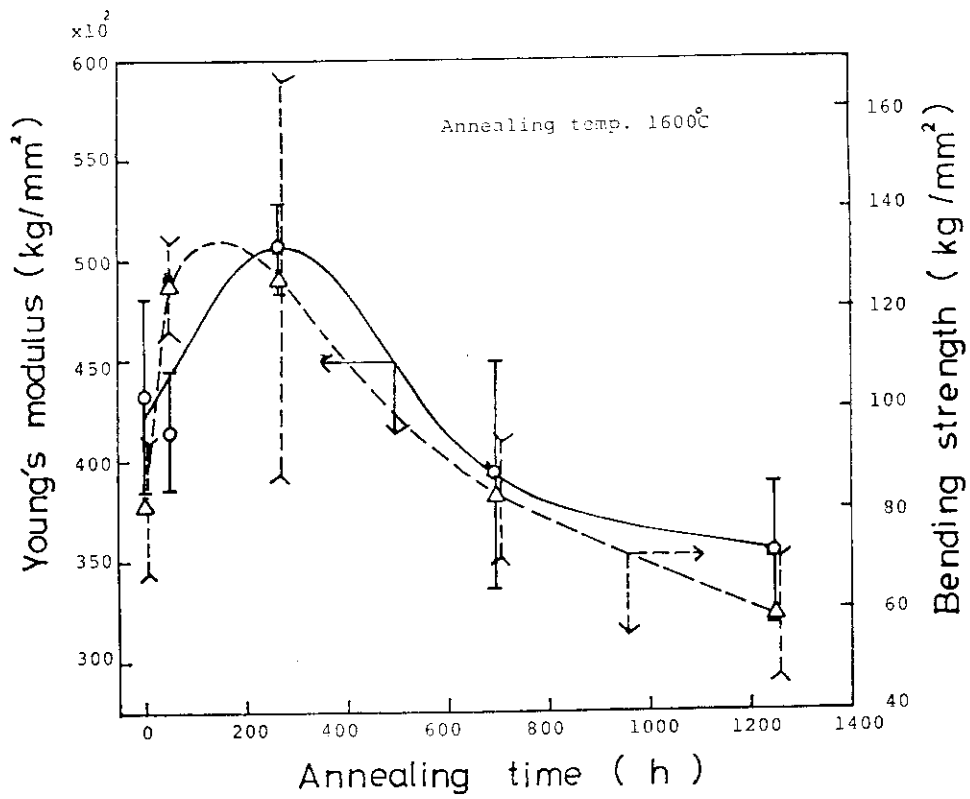


Fig.4 Variation of Young's modulus and bending strength of SiC sample annealed at 1600°C

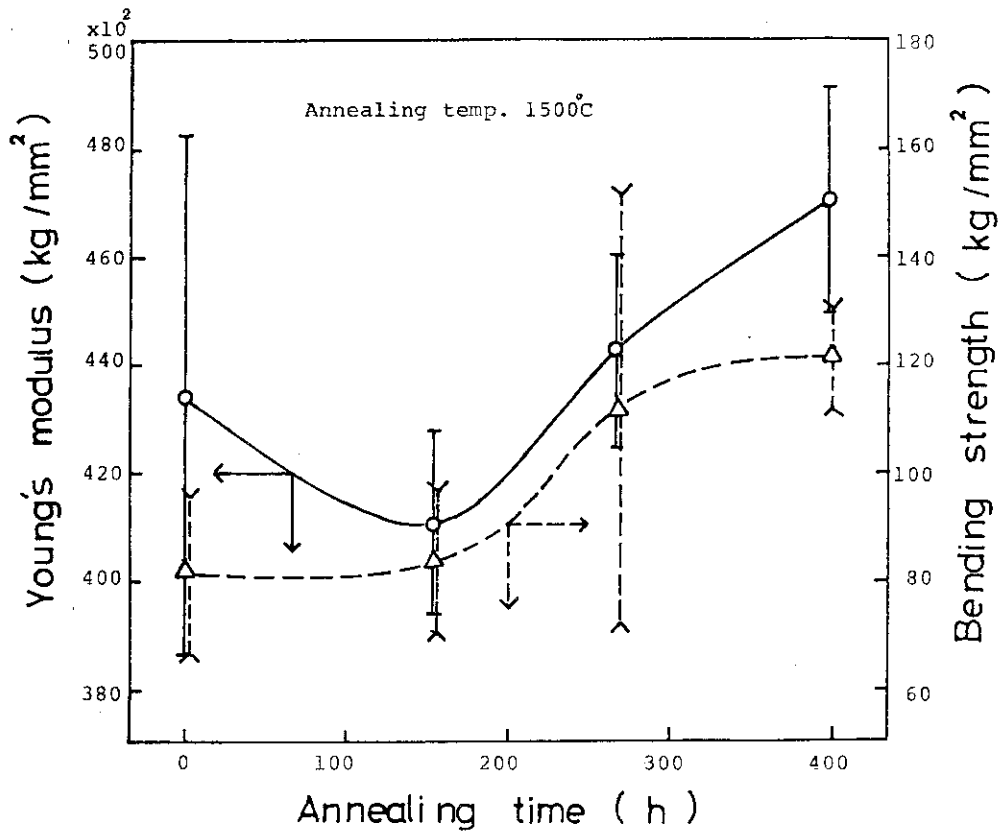


Fig.5 Variation of Young's modulus and bending strength of SiC sample annealed at 1500°C

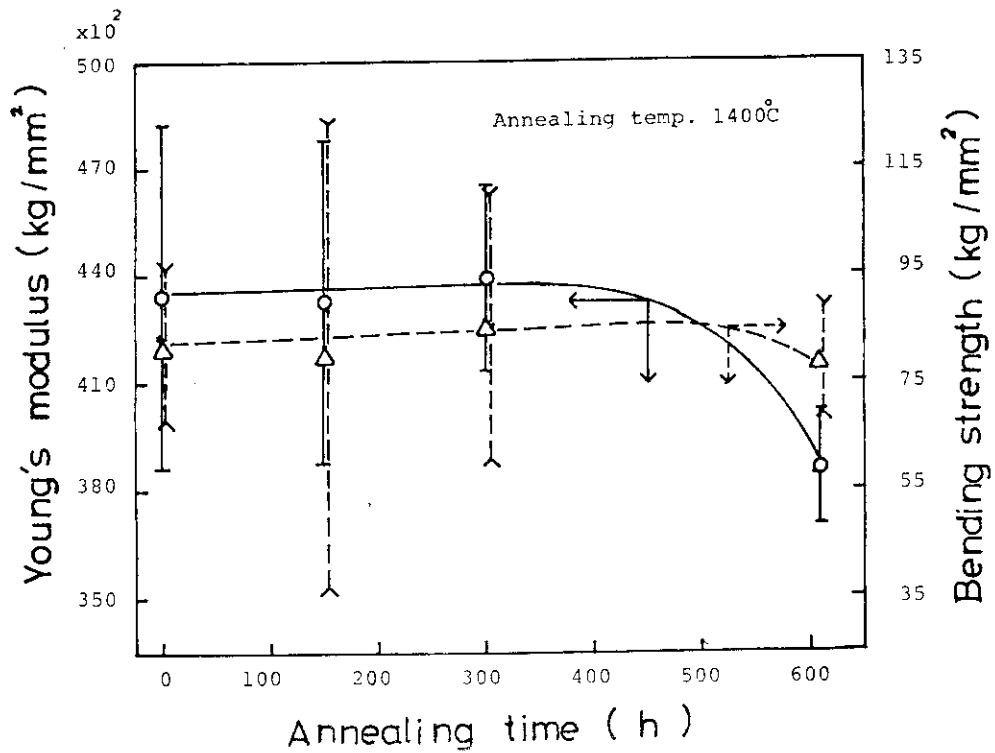


Fig.6 Variation of Young's modulus and binding strength of SiC sample annealed at 1400°C

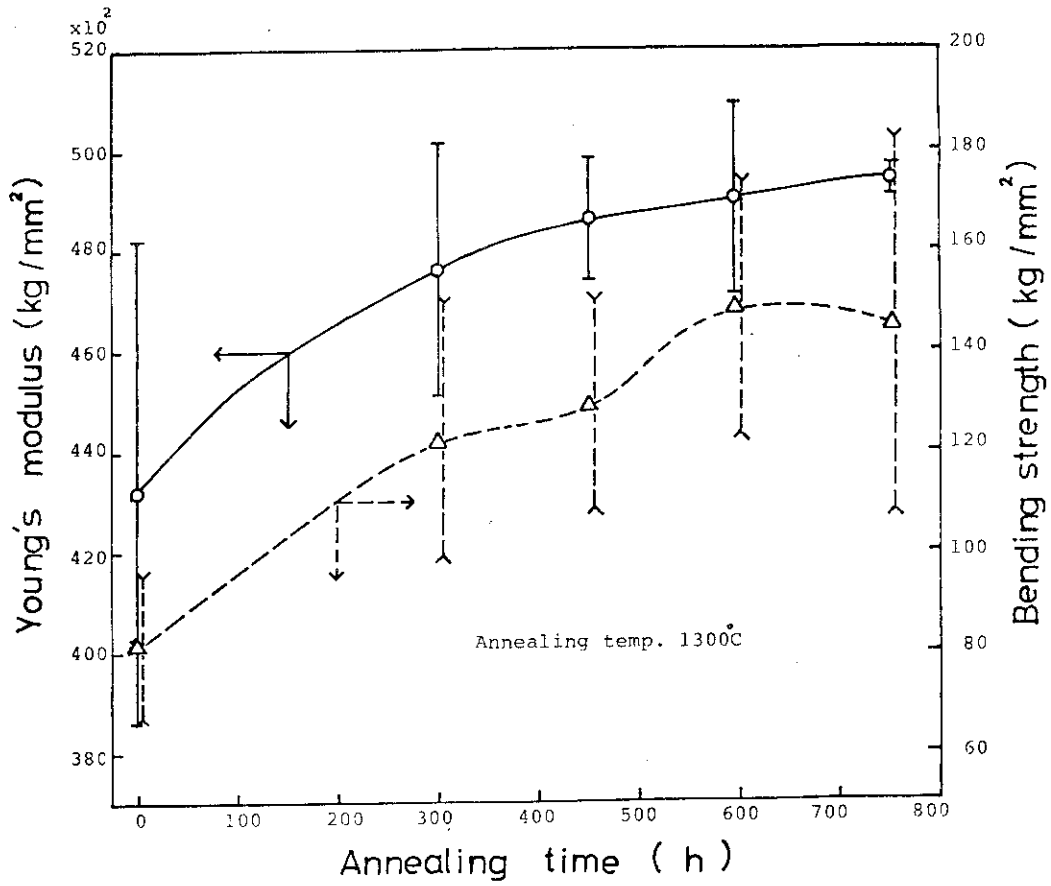


Fig.7 Variation of Young's modulus and bending strength of SiC sample annealed at 1300°C

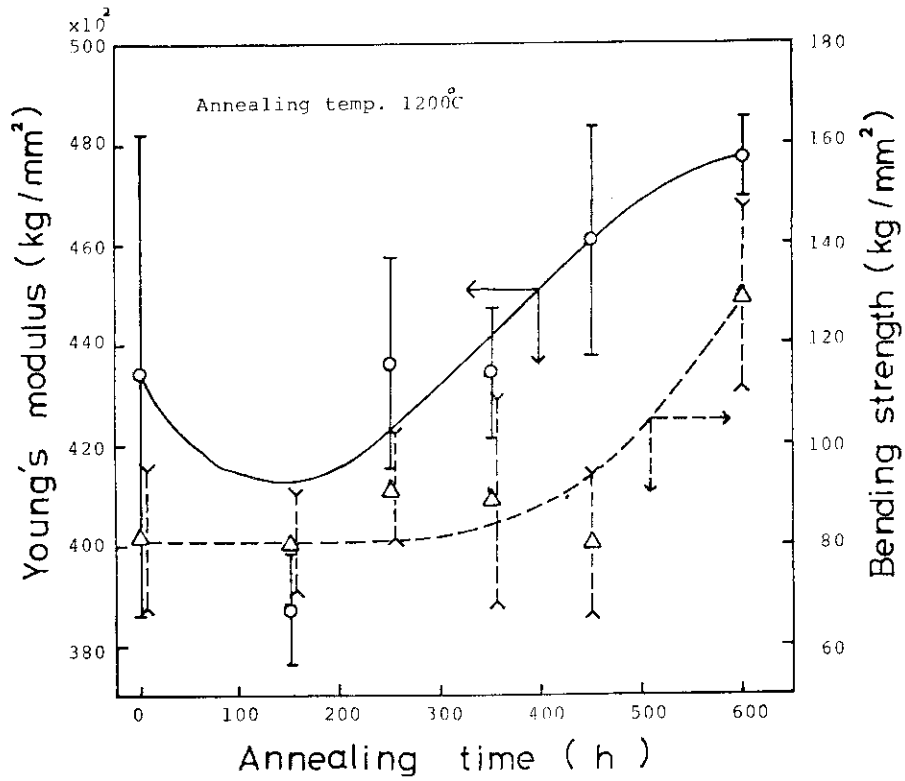


Fig.8 Variation of Young's modulus and bending strength of SiC sample annealed at 1200°C

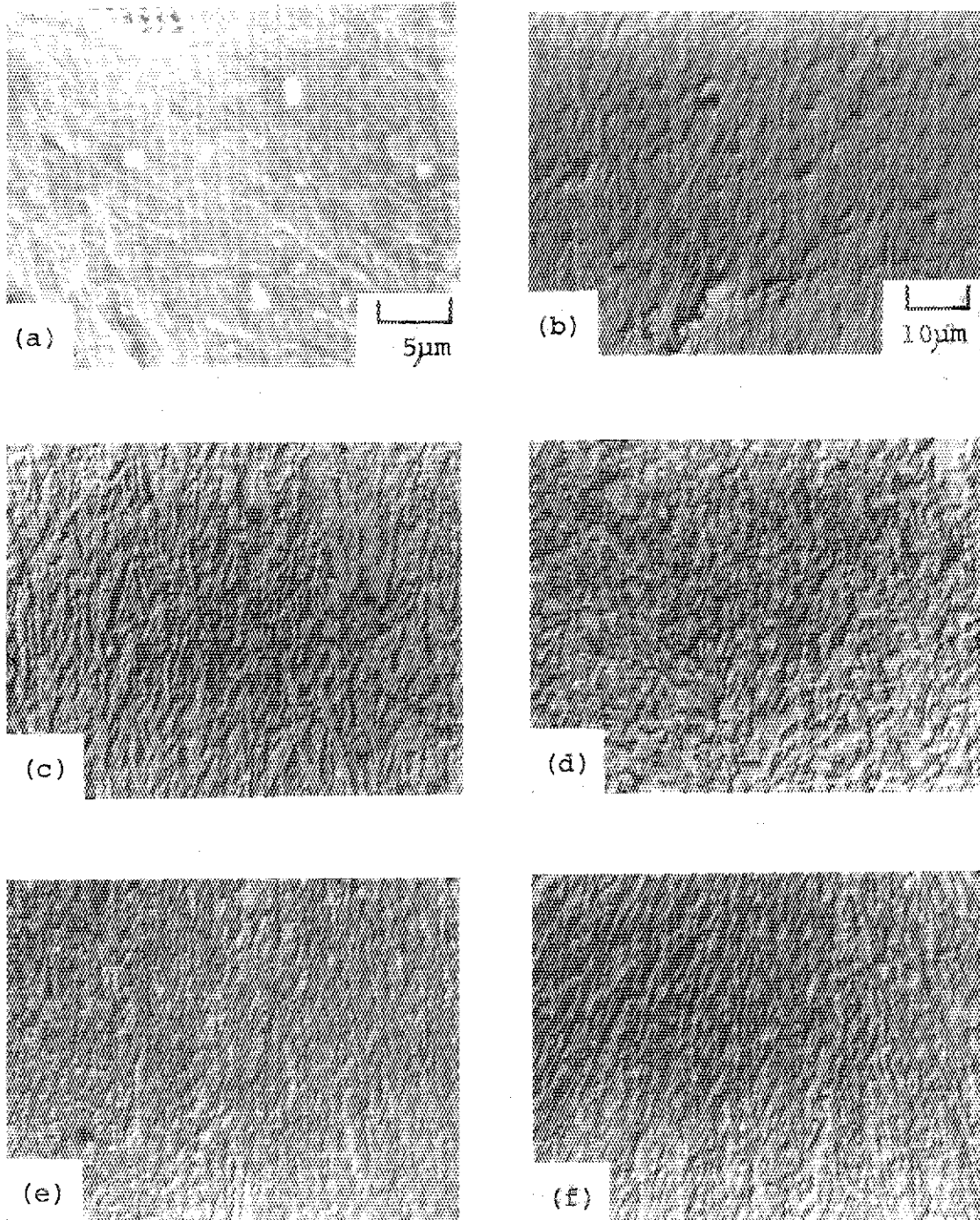


Fig.9 Microstructure of SiC sample annealed at 1600°C.

- (a) as-deposited, etched by NaOH
- (b) as-deposited
- (c) annealed for 50h
- (d) annealed for 264h
- (e) annealed for 696h
- (f) annealed for 1246h

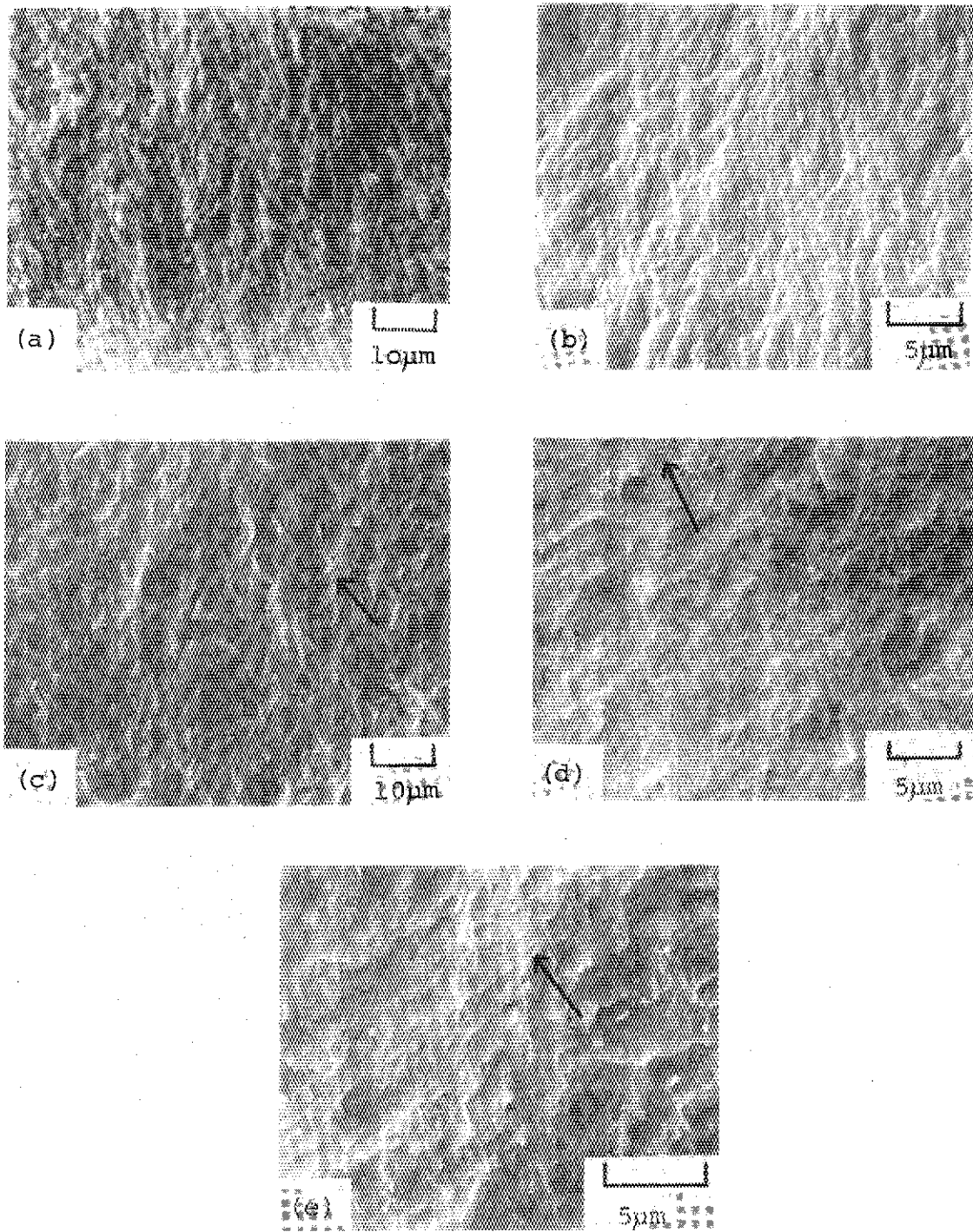


Fig.10 Fractographs of SiC sample annealed at 1600°C ; arrows indicate fine cleavage steps.

- (a) as-deposited
- (b) annealed for 50h
- (c) annealed for 264h
- (d) annealed for 696h
- (e) annealed for 1246h

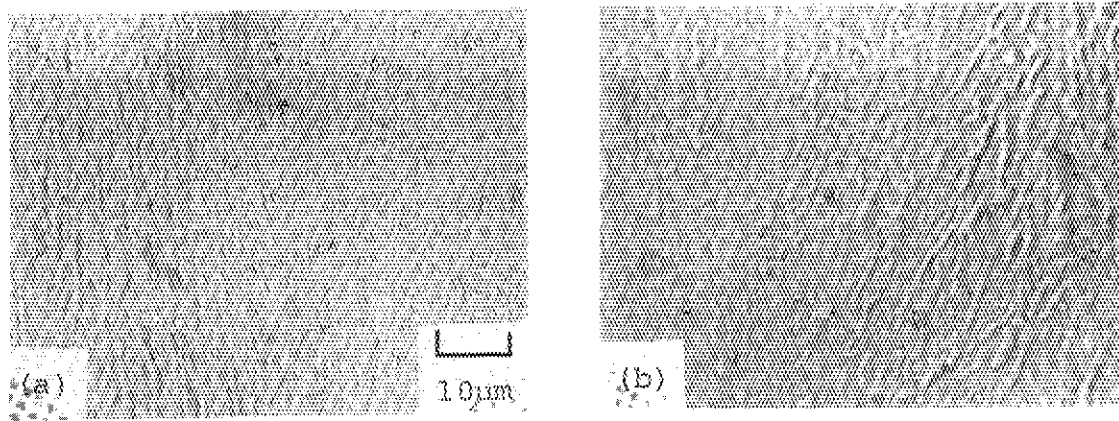


Fig.11 Microstructure of SiC sample annealed at 1500°C.

(a) annealed for 154h

(b) annealed for 265h

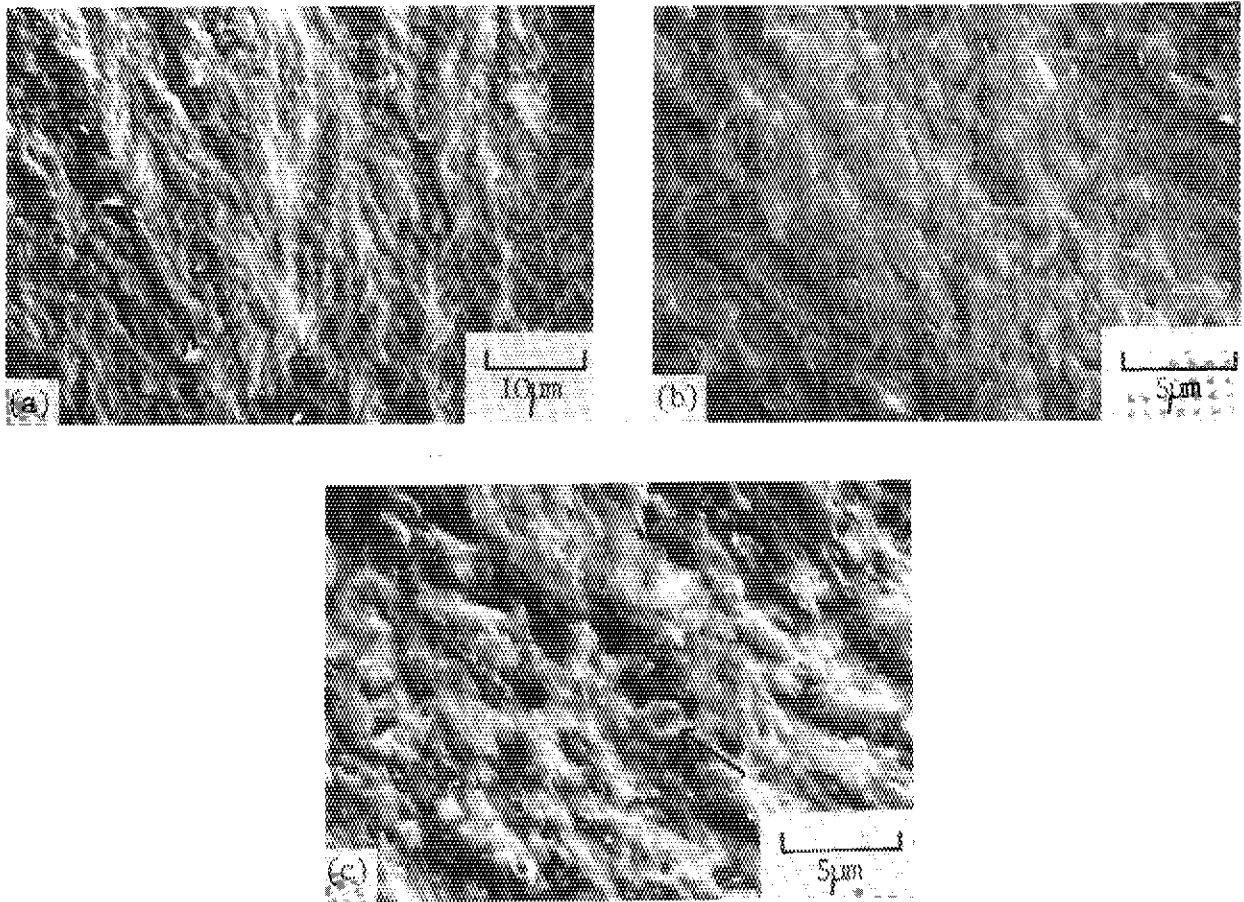


Fig.12 Fractographs of SiC sample annealed at 1500°C ;
arrow indicates fine cleavage steps.

(a) as-deposited

(b) annealed for 154h

(c) annealed for 396h

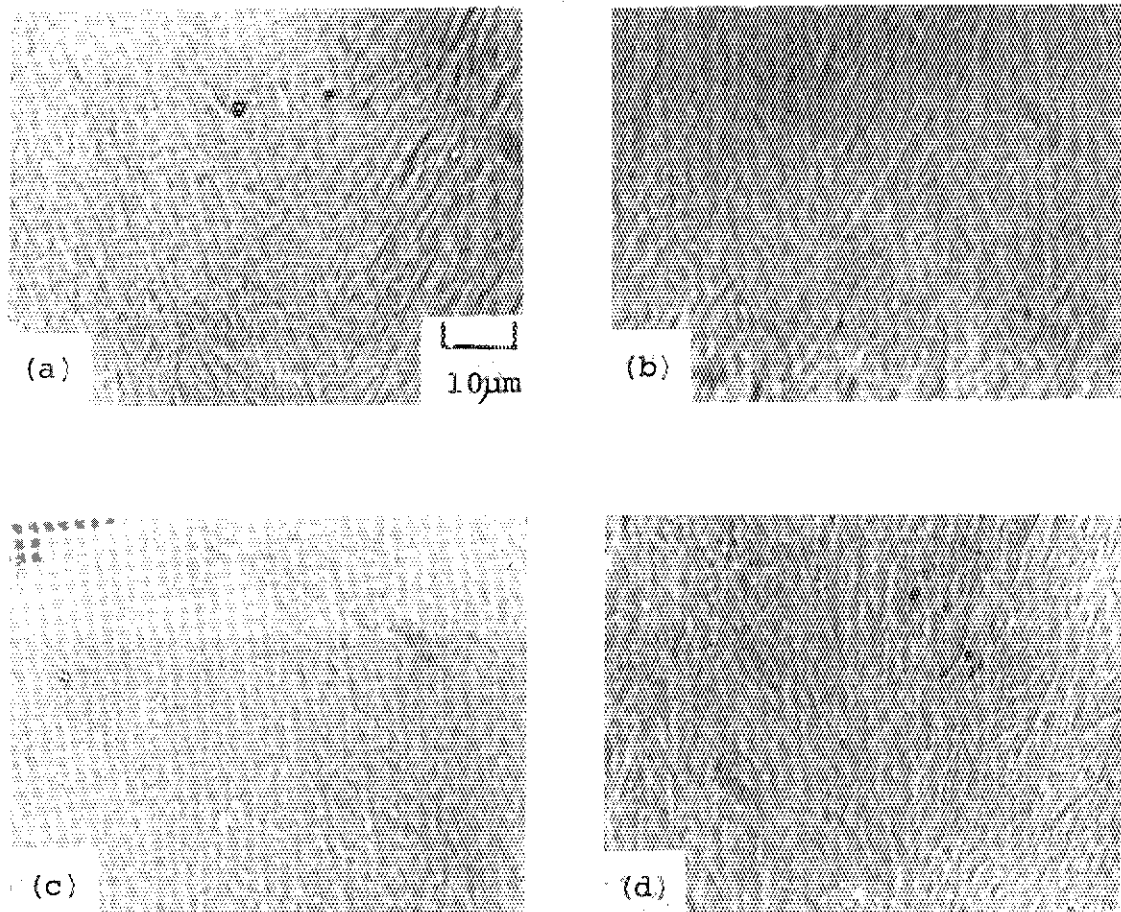


Fig.13 Microstructure of SiC sample annealed at 1400°C.

- (a) annealed for 50h
- (b) annealed for 150h
- (c) annealed for 300h
- (d) annealed for 610h

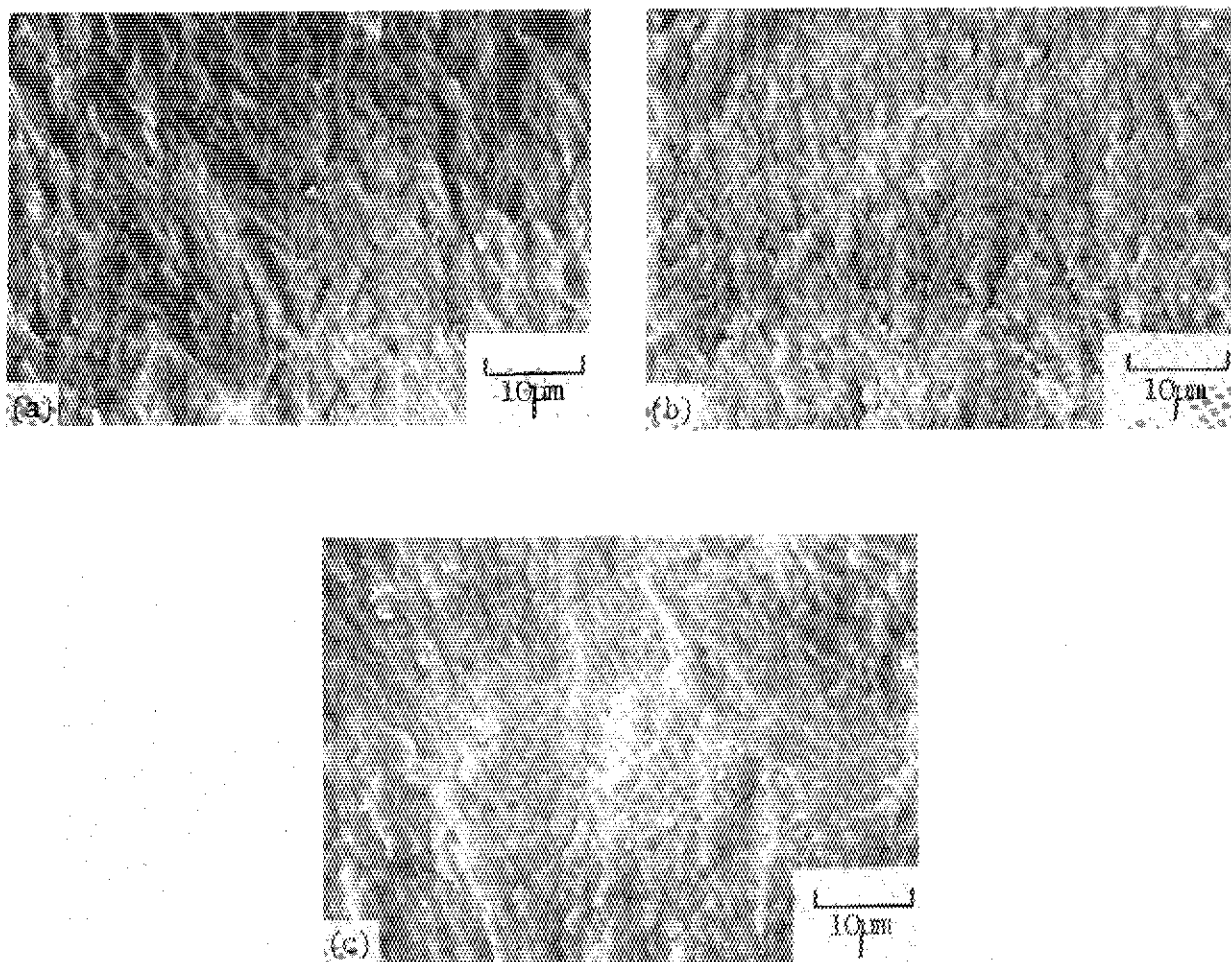


Fig.14 Fractographs of SiC sample annealed at 1300°C ;
(a) annealed for 300h
(b) annealed for 590h
(c) annealed for 750h

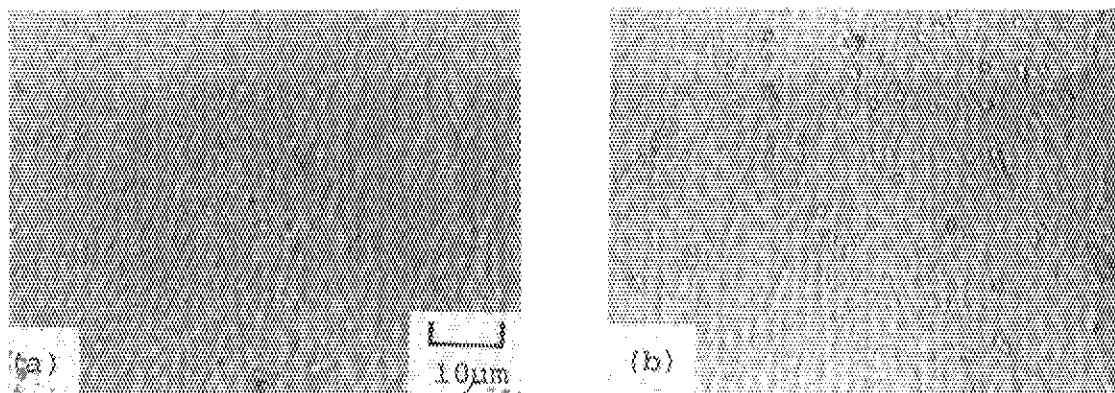


Fig.15 Microstructure of SiC sample annealed at 1200°C.

(a) annealed for 249h

(b) annealed for 600h

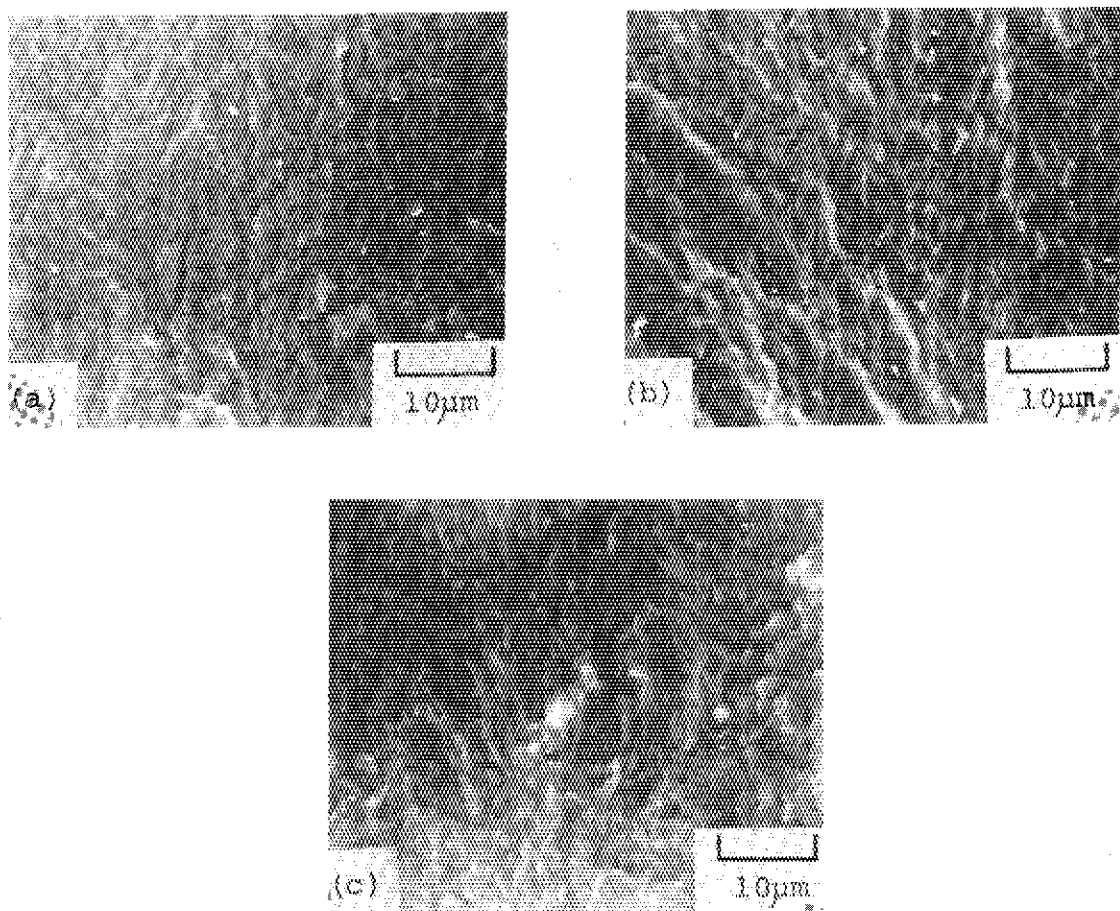


Fig.16 Fractographs of SiC sample annealed at 1200°C.

(a) annealed for 249h

(b) annealed for 448h

(c) annealed for 600h

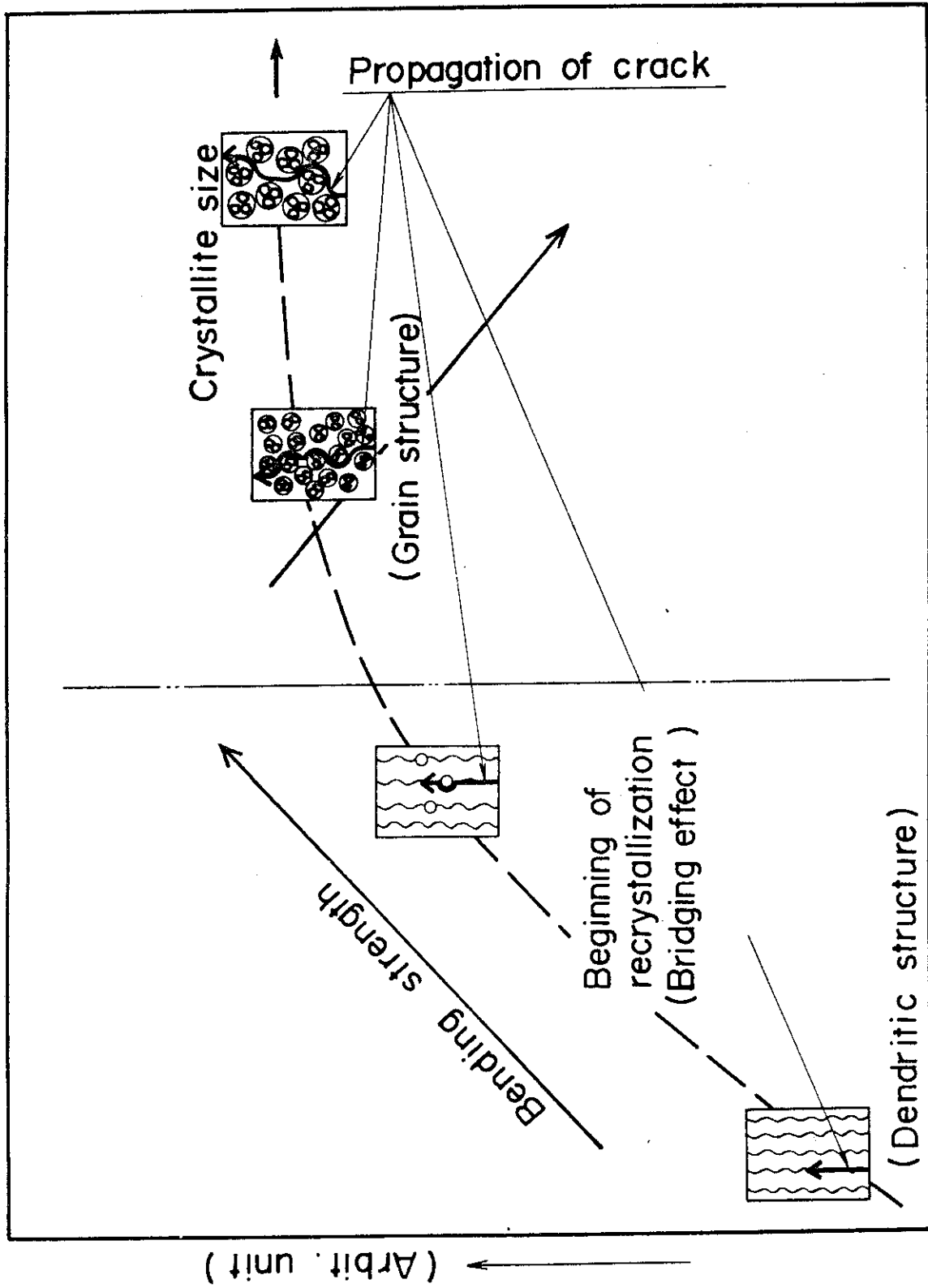


Fig.17 Schematic representation of a relationship between strength and structure.