Fig. 5. O 1s spectra for glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$.

Table 1. Distribution of bridging and non-bridging oxygen ion for glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$.

	O°	O^-
$28.5\text{Na}_2\text{O}-66.5\text{SiO}_2-5\text{Y}_2\text{O}_3$	57.2%(50.7%)	42.8%(49.3%)
$27\text{Na}_2\text{O}-63\text{SiO}_2-10\text{Y}_2\text{O}_3$	43.0%(37.7%)	57.0%(62.3%)

(): theoretical value

4. 結 言

ケイ酸塩ガラスに対する 3 価陽イオンの添加効果を検討する目的で、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{A}_2\text{O}_3$ 系 ($\text{A}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}$) ガラスの光電子分光スペクトルを測定した。その結果 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 は網目形成酸化物として、 Y_2O_3

は修飾酸化物として、また In_2O_3 は中間酸化物として振る舞うことが明らかとなった。

謝 辞 著者の一人(金子)は発表の機会を与えて頂いた、大光炉材(株)谷口泰造専務取締役始め関係の方々に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 高橋健太郎, 持田統雄, 窯協, **83**, 103-09 (1975).
- 2) 牧島亮男, 永田幸也, 毛利尚彦, 第 20 回窯業基礎討論会予稿集 (1982) p. 78.
- 3) A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 247-49 (1978).
- 4) 花田禎一, 後藤 茂, 大田陸夫, 曾我直弘, 日化, 1577-82 (1981).
- 5) 作花済夫, 窯協, **85**, 168-73 (1977).
- 6) 金子泰成, 窯協, **86**, 330-33 (1978).
- 7) Y. Kaneko, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 497-99 (1980).
- 8) 金子泰成, 杉之原幸夫, 窯協, **89**, 440-43 (1981).
- 9) 金子泰成, 中村英樹, 山根政博, 杉之原幸夫, 窯協, **90**, 557-62 (1982).
- 10) R. Brückner, H.U. Chun and H. Goretzki, *Glastech. Ber.*, **51**, 1-7 (1978).
- 11) D.J. Lam, A.P. Paulikas and B.W. Veal, *J. Non-Cryst. Solids.*, **42**, 41-48 (1980).
- 12) B.M.J. Smets and T.P.A. Lommen, *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 158-62 (1981).
- 13) 寺井良平, 若林 肇, 田中博史, 山中 裕, 岩佐美善男, 昭和 57 年窯業協会年會予稿集 (1982) p. 142.
- 14) 佐々木豊重, 川口将徳, 山根政博, 杉之原幸夫, 日本金属学会誌, **45**, 790-96 (1981).
- 15) H. Hunold and R. Brückner, *Glastech. Ber.*, **53**, 149-61 (1980).

論 文・Paper

常圧焼結 Si_3N_4 の高温引っ張り試験

松末勝利・藤沢良昭・高原北雄

(航空宇宙技術研究所)

常圧焼結 Si_3N_4 の高温強度を調べるために、焼結助剤が異なる 3 種類の Si_3N_4 を用いて、室温から 1600°C までの空気中での引っ張り試験を行った。3 種類の焼結助剤はそれぞれ $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 及び $\text{MgO} \cdot \text{CeO}_2$ などである。試験の結果、焼結助剤によって強度特性は異なり、 MgO を助剤とする焼結体では 800°C を超えると強度は急激に低下し、 Y_2O_3 を含む焼結体では 1000°C を超える温度で強度が低下した。各焼結体とも 1300°C 以上での強度は室温強度の 10% 以下になった。引っ張り破面の観察を行い、各温度での破面の特徴を調べ考察した。

(1982 年 12 月 2 日受付)

Tensile Strength of Pressureless-Sintered Silicon Nitride at Elevated Temperature

Katsutoshi MATSUSUE, Yoshiaki FUJISAWA and Kitao TAKAHARA

(National Aerospace Laboratory
1880, Jindaiji-machi, Chofu-shi 182)

Uniaxial tensile strength tests of pressureless-sintered silicon nitride were carried out in air from room temperature up to 1600°C. Three kinds of silicon nitride tested contained $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot MgO$ or $MgO \cdot CeO_2$ additives respectively which were used for promoting sintering. The test results showed that the composition of additive influences the strength characteristics of silicon nitride. The tensile strength rapidly decreased above 800°C for materials containing MgO and above some 1000°C for materials with Y_2O_3 . At 1300°C, the strength decreased to about 10 percent of the room temperature strength for each case. Observations of the fracture origin and of the crack propagation on the fracture surfaces were made and discussed.

[Received December 2, 1982]

Key-words: Silicon nitride, Pressureless-sintered silicon nitride, High temperature strength, Strength

1. 緒 言

将来の耐熱材料として高強度セラミックスの開発が盛んに進められている。その中で常圧焼結 Si_3N_4 は比較的複雑な部品の製作に適した高温材料として大いに期待されているようである。従来、セラミックスの強度試験には室温、高温ともに曲げ試験が行われることが多く、その強度特性、特に高温域での強度特性については、必ずしもユーザー側には正確に伝達されていない面もあったと思われる。したがって、本報では、現在 Si_3N_4 の焼結助剤として多用されている Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 などの酸化物を含む3種類の常圧焼結 Si_3N_4 を用いて、室温から 1600°C までの空気中での引っ張り試験を行い、特に高温での強度特性に重点をおいて調査し、現在の開発段階における常圧焼結 Si_3N_4 の高温材料としての位置付けを明らかにすることを目的とした。また、本報では高温での強度試験を簡単に行う方法の開発も目的とした。使用した赤外線ランプ利用の加熱炉は、試験領域のみの局所加熱が可能のため、従来の試験片及び治具全体を加熱する方式と比較し、治具材料の制約も受けず、実験操作も簡単となり、高温での引っ張り強度試験には最適と思われたので併せて報告する。

2. 実 験

2.1 供試材料及び試験片

試験材料として3種類の常圧焼結 Si_3N_4 を使用した。3種類の材料の焼結助剤はそれぞれ $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot MgO$ 及び $MgO \cdot CeO_2$ であり、密度はそれぞれ 3.18 g/cm³, 3.19 g/cm³ 及び 3.0 g/cm³ である。

試験には、3×4×50 mm の曲げ試験片及び図1に示す

Fig. 1. Tensile specimen.

引っ張り試験片を用いた。曲げ試験片は室温でのみ使用した。引っ張り試験片の形状は、治具取り付けが容易であること、試験領域で必ず破断することなどを考慮して決定した。試験領域は中央平行部 (3×3×12 mm) である。試料の表面粗さは 1 μm (R_{max}) であり、各エッジ部は 0.1~0.3 mm の面取りをした。

2.2 曲げ試験

曲げ試験には支点間距離 30 mm の3点曲げ試験を行った。試料数は各材料とも 50 個である。試験には島津製作所製万能試験機 (RS-2 型) を使い、負荷は手動で行った。負荷時のクロスヘッド速度は約 0.5 mm/min である。

2.3 加熱装置

高温引っ張り試験には加熱装置として赤外線ランプを利用したイメージ炉 (真空理工製) を使用した。加熱炉の断面及び接続図を図2に示す。この加熱炉は4本の赤外線ランプが、水冷されたアルミ製の円反射面の一つの焦点に配置され、他の焦点に光を集光し、その焦点に置かれた試験片を加熱する構造になっている。集光された中央均熱部の直径は約 10 mm、ランプの有効長は 50 mm である。この加熱炉は上下方向 (図2の紙面に垂直な方向) が外気に開放されているので、上下に金属製の

Fig. 2. Infrared furnace for tensile tests at elevated temperatures.

Fig. 3. Tensile specimen with thermo-couple.

しや熱板を設けて対流による放熱を少なくした。したがって試験片の高温領域は中央部の約 50 mm の範囲に限られ、両端のチャック部及び治具の温度はかなり低く抑えられている。

2.4 温度測定

温度の測定には図 3 に示すように試験片に直接熱電対を巻き付けて計測する方法を採用した。本実験のように試料が直接放射加熱される場合には、試料の表面と内部の温度差又は熱電対の取り付け方法による温度差等を生ずることが懸念されたので、前もって、試料に埋め込んだ場合との比較試験を行い、両者に差がないことを確認した。また、試験片の長手方向の温度分布についても調査し、中

Fig. 4. Schematic diagram of tensile test.

Fig. 5. The inside of infrared furnace and specimen.

央部約 30 mm の範囲ではほとんど均一温度に加熱されていることも確認した。熱電対には太さ 0.2 mm の PR 13 を使用し、温度の計測にはデジタル温度計(タケダ理研工業製 TR-2112 A)を用いた。室温から試験温度までの昇温速度の設定及び試験温度保持の制御は、加熱炉付属のプログラム温度制御器を用いて行った。

2.5 引っ張り試験

引っ張り試験において正確な軸荷重を加えることは重要である。本実験では図 4 のように軟鋼製の治具を用いて両端のチャック部に引っ掛け、十字ピン継手を介して負荷する方法を採用した。ピン継手を用いる方法は前報¹⁾でも採用しており、その際、試験片両面のひずみを計測して一軸応力状態になることを確認している。

高温引っ張り試験は、まず、試料を試験用治具に取り付け、加熱炉をセットし、試験温度まで上昇させた後引っ張り荷重を加える方法で行った。試験片の取り付け状況を図 5 に示す。試験片の温度を加熱開始後 3~5 分間で所定温度まで上昇させ、そのまま約 1 分間保持後荷重を加えた。負荷時のクロスヘッド速度は約 0.3 mm/min である。負荷開始から終了までの所要時間は 2~3 分であった。なお、1 回の試験に要する時間は約 15 分であった。

3. 実験結果及び考察

3.1 室温強度

3 点曲げ強度及び引っ張り強度の室温における結果を

焼結助剤別に表1に示す。表には、3点曲げ強度と2パラメーターの破壊確率分布関数から最尤法で求めたワイブル係数、ワイブル係数を用い $V_e = V / \{2(m+1)\}^2$ (V : 試験領域の体積) から求めた有効体積、引っ張り試験の有効体積 ($3 \times 3 \times 12$), 引っ張り強度及び曲げ試験の結果から $\sigma_1/\sigma_2 = (V_{e2}/V_{e1})^{1/m}$ の関係式を用いて予測した引っ張り強度等を示す。ただし、前式の中で σ_1 及び σ_2 は強度、 V_{e1} 及び V_{e2} は有効体積である。予測強度は3種類の材料とも実験結果より約9%大きい。焼結助剤の種類により強度に差が生じたのは、恐らく焼成時の各種条件の相違が強度に影響を及ぼしていると思われるが、詳細は不明である。

3.2 高温引っ張り強度

室温から 1600°C までの引っ張り試験のすべての結果を表2に示す。各材料とも強度低下を起こす直前の温度から 100°C の温度間隔で試験を行った結果である。各材料について、各温度での強度の平均値と温度の関係を示すと図6となる。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 及び MgO-CeO_2 を焼結助剤とする材料は 800°C を超えると急激に強度が低下

Table 1. Room temperature strength of pressureless-sintered silicon nitride.

$\bar{\sigma}_{b3p}$: 3-point bending strength, m : Weibull modulus, V_{e3p} : Effective volume of 3-point bending specimen, V_{eT} : Effective volume of tensile specimen, $\bar{\sigma}_{bT}$: Tensile strength

Additives	$\bar{\sigma}_{b3p}$ Kg/mm ²	m	V_{e3p} mm ³	V_{eT} mm ³	$\bar{\sigma}_{bT}$ Kg/mm ²	Predicted tensile strength
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	52.9	5.3	4.5	108	26.6	29.0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	54.3	12.8	0.95	108	34.3	37.5
MgO-CeO_2	72.2	11.5	1.2	108	45.2	49.2

Table 2. Tensile strength of pressureless-sintered silicon nitride containing various additives: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, MgO-CeO_2 .

Unit: kg/mm²

Temperature [°C]	Additives					
	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$		MgO-CeO_2	
R.T.	31.2 28.9	19.7	38.3	37.4	41.6	48.8
800			35.6	36.4	45.8	50.3
900			21.7 20.9	27.6	24.2	29.7
1000	21.0 31.4	19.6	19.8	15.3	22.0 22.6	23.8
1100	14.9	13.6	9.4	8.3	15.0	17.4
1200	8.7 10.7	4.5	4.8	4.8	9.0	8.7
1300	2.8	2.9	3.0	2.8	5.1	5.6
1400	1.4 2.4	1.9	1.9	1.9	3.5	
1500	1.4		1.2		1.9	
1600	1.0 0.7	0.9			1.1

Fig. 6. Tensile strength-temperature relationship for pressureless-sintered silicon nitride containing various additives: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, MgO-CeO_2 .

し、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む材料は 1000°C を超える温度で低下する。そして、いずれの材料も 1300°C 以上の温度になると室温強度の 10% 以下に低下する。

Si_3N_4 の高温における強度低下現象は、既に曲げ試験において確認されており²⁾、焼結助剤の種類による高温強度特性の相違についても、 MgO を助剤とする焼結体より Y_2O_3 を助剤とする焼結体の方が、強度低下を生ずる温度が高いことも知られている³⁾。いずれにしても、焼結助剤として用いられた添加物が結晶粒界にガラス相として析出し、これが高温で軟化するために強度が低下することは定説のようである。

3.3 試験後の表面と破面の観察

空気中での高温試験の結果、約 1000°C の温度で試料の表面は白くなり始め、1500°C、1600°C の高温になると白色の薄膜に覆われ、それが試料面からはく離する現象が生じた。表面に現れた薄膜は酸化物であり、恐らく、 Y_2O_3 を含む焼結体ではクリストバライト及び $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ などの相が生成し⁴⁾、 MgO を含む焼結体ではクリストバライト及びエンスタタイトなどの相が生成した⁵⁾ ものと思われる。試料表面の色の変化と強度低下との関連について調査した結果、 Y_2O_3 を助剤とする焼結体では 1100°C から白色化が始まり、 MgO を含む焼結体では 900°C からわずかなではあるが白色化していた。表面の白色化と酸化の始まりが同一現象だとすれば、高温での強度低下と酸化とは関連があるように思われる。試験後の試験片の代表例を図7に示す。

引っ張り破壊後の破面の観察はすべての試験片について行った。室温から強度低下を起こす直前までの温度範囲では、いわゆるぜい性破壊特有のミラー、ミスト及びハックルを有する破面であったが、強度低下の生じた温度すなわち 1000°C、1100°C の温度では平たんな領域が多い破面となった。そして、温度の上昇とともに平たん

な領域は少なくなり、細かい凹凸部分が多くなる傾向を示し、1400°C 以上では全体が細かい凹凸の破面となった。引っ張り破面の代表例を図8に示す。

ぜい性破壊を起こした破面の特徴は破壊時のき裂進展速度と密接な関係があることが知られている⁶⁾。本実験の破面の特徴を定性的に考察すると以下ようになる。

室温での破壊のように破壊時のひずみエネルギー解放率が非常に大きい場合には、き裂進展速度は加速され材料固有の限界速度⁷⁾（横波伝ば速度の60%）に達し、そこでき裂が分岐するので破面にハックル状が現れる⁸⁾。

Fig. 7. Tensile specimens after fracture (Pressureless-sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Fig. 8. Fracture surface of tensile specimens.

材料の強度が低下して、解放されるひずみエネルギーが小さい場合にはき裂進展速度はあまり上昇しないので、き裂の分岐は起こらず、図8右上の写真のように比較的平たんな破面になる。極端に強度が小さい場合には、解放されるひずみエネルギーは表面エネルギーとバランスする程度に小さくなりき裂進展速度は極端に小さく（slow crack growth の状態）なるため、き裂はより強度の小さい粒界を選択的に進展し、その結果、破面には細かい凹凸が現れる。

4. 総 括

常圧焼結 Si_3N_4 を対象とし、焼結助剤が3種類異なる焼結体を用いて、室温における曲げ強さ試験及び室温から1600°C までの空気中での引っ張り試験を行い、以下の結論を得た。

(1) 室温における曲げ試験の結果を用いて予測した室温引っ張り強度は実験結果と比較的良好一致を示した。

(2) 高温における引っ張り強度特性については、(i) ある限界温度以上になると急激に強度が低下する、(ii) その限界温度は $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ を焼結助剤とする焼結体では約1000°C であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 及び $\text{MgO}\cdot\text{CeO}_2$ を助剤とする2種類の焼結体では約800°C である、(iii) 1300°C 以上の温度では3種類の焼結体とも室温強度の10% 以下になる、などの結果が得られた。

(3) 強度低下を起こす限界温度と試験片表面の酸化が始まる温度はほぼ一致する。

(4) 引っ張り破壊後の破面の特徴は、試験温度及び破壊強度の相違によって凹凸の激しいぜい性破面、比較的平たんな破面、及び細かい凹凸の破面の3種類に分けられる。そして、それぞれの破面の特徴は、き裂進展速度と大いに関係することが定性的に説明できた。

(5) 本実験で利用した赤外線ランプを利用した加熱炉は、高温引っ張り試験用加熱装置として試験の簡便さ、試験所要時間の短縮化、省エネルギーなどの面で大変良好であった。

文 献

- 1) 松末勝利, 高原北雄, 橋本良作, 窯協, **90**, 168-74 (1982).
- 2) C.L. Quackenbush, 5th Inter. Symp. on Automotive Propulsion Systems (APS-5), **1**, 482-99 (1980).
- 3) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323-26 (1975).
- 4) 長谷川安利, 田中英彦, 堤 正幸, 鈴木弘茂, 窯協, **88**, 292-97 (1980).
- 5) 長谷川安利, 山根典子, 広田和士, 堤 正幸, 鈴木弘茂, 窯協, **89**, 46-54 (1981).
- 6) F.A. McClintock and A.G. Argon, "Mechanical Behavior of Materials", Addison Wesley (1966) p. 501.
- 7) J.W. Graggs, *J. Mech. Phys. Solids*, **8**, 66-75 (1960).
- 8) 青木 繁, 下川正樹, 平野昌宏, 坂田 勝, 日本機械学会論文集, **41**, 1942-48 (1975).