室温と高温におけるホットプレス窒化ケイ素の引っ張り強度

大司達樹・酒井清介・伊藤 勝・山内幸彦・兼松 渉・伊藤正治

(名古屋工業技術試験所)

Tensile Strength of HP-Si₃N₄ at Room and Elevated Temperatures

Tatsuki OHJI, Seisuke SAKAI, Masaru ITO, Yukihiko YAMAUCHI,

Wataru KANEMATSU and Shoji ITO

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
(1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

Tensile and three-point-bending tests were conducted at room and elevated temperatures on hot-pressed Si₃N₄ containing Y₂O₃ and Al₂O₃ to obtain information on characteristics of tensile strength and its relation to bending strength in ceramics. At room temperature, Weibull modulus in tensile tests was lower than that in bending ones. At 1200°C, strength decreased but Weibull moduli increased in both tests, and the increase in Weibull modulus of tensile tests was so remarkable that no significant difference was observed between tensile and bending tests. The tensile strength calculated from the results of bending tests using effective volume was lower than and almost equal to the observed value at room temperature and 1200°C respectively. Therefore, it is considered that the degree of dispersion of crack size in tensile specimens is different from that in bending ones at room temperature, and that the effect of crack size on the failure strength becomes less significant due to softening of the glassy phase at grain boundaries at 1200°C. Though the temperature dependence of tensile strength was similar to that of bending strength, it was difficult to obtain the precise failure stress by bending tests at 1400°C, because of plastic deformation.

[Received January 29, 1986]

Key-words : Silicon-nitride, Elevated temperatures, Weibull modulus, Tensile strength

1. 緒 言

引っ張り試験は測定結果や変形挙動が正確に解析できることから、その材料の機械的特性を知る最も基本的な試験であり、材料設計においても最も重要な指標となるものである。しかし、室温で塑性変形をほとんど示さないセラミックスは、つかみ部、肩部で応力集中が起こりやすく、わずかな偏心荷重でも試料に大きな曲げ応力が発生する原因となり、これがセラミックスの精度の高い引っ張り試験を困難なものにしている。更に高温における試験では治具の材質や構造が限られることによる困難さも加わり、その測定例も数えるほどである。

したがって、セラミックスの強度評価には、多くの場合、曲げ試験が用いられるが、曲げ試験は引っ張り試験に比べ有効体積が小さく、表面の外因的な欠陥の影響が入りやすい、あるいは塑性挙動を示すような高温では正確な破壊強度が得られにくいなどの問題点がある。また、曲げ試験からワイブル係数を用い、有効体積を比較して引っ張り強度を予測する方法が従来から取られているが、その妥当性に関する吟味も十分とは言えない。

セラミックスの構造用材料への適用が期待されるのに伴い、セラミックスの引っ張り試験に対する必要性から、偏心荷重による曲げ応力の抑制やつかみ部での応力集中による破壊の防止について様々な工夫がなされ、セラ

ミックスの引っ張り強度特性もようやく明らかにされ始めてきたが^{1)~3)}、特に高温においては、いまだ十分な調査がなされていない面もある。

本報では、新たに試作した高温真空雰囲気で使用可能な引っ張り試験用治具の構造とその特性を示すとともに、これを用いてホットプレス窒化ケイ素の室温と高温の引っ張り試験と曲げ試験を行い、得られた曲げ強度と引っ張り強度の関係、並びにそれらのワイブル係数と強度の温度依存性について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片

実験には、Y₂O₃ 5 wt %, Al₂O₃ 3 wt % 添加ホットプレス窒化ケイ素焼結体を使用した。引っ張り試験片の形状と寸法を図1に示す。試験片は、140 mm×140 mm×16 mmのピレットから幅16 mm、厚さ3 mm、長さ80 mmの板を切りだし、それを做い研削盤によりほぼ図1の形状に粗加工したのち、粒度400番のダイヤモンド砥石を用い、送り速度2 mm/min、切り込み20 μmにて仕上げ加工した。この場合、試験片の引っ張り応力のかかる方向と研削方向が垂直であることから、表面の加工傷の影響を防ぐための粒度2000番のダイヤモンドペーストによるラッピングを行い、試験片の長さ25 mmの円

Fig. 1. Shape and dimension of specimen.

形断面の平行部を表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ 除去した。一方、曲げ試験片は JIS R 1601 に定められている試験片とし、その表面加工は粒度 400 番のダイヤモンド砥石による仕上げを行い、粒度 800 番のダイヤモンド砥石によりコーナーを丸めた。

2.2 引っ張り試験用治具

図 2 に引っ張り試験用治具の構造を示す。治具の材料としてはモリブデンを使用し、ユニバーサルジョイント部のピン、及び試験片をつかむピンには高温試験時での負荷による変形を防ぐため炭化ケイ素製ピンを用いた。この試験治具の特徴は、試験片の両端の肩部を 2 本のピンではさむことによって保持する構造にある。試験片は円筒研削されることによって肩部の軸対称性が保証されており、治具精度のみで試験精度が決まるため、再現性が良い。また、試験片とピンとの接触は点接触であるので、試験片の厚さ方向の曲げモーメントの発生が抑えられ、全体として精度の高い引っ張り試験を行える。この引っ張り試験装置の精度を調べるため、室温における 25 本の試験片のうち 15 本の試験片には平行部中央の両側面に、残り 10 本の試験片には表面と裏面に、ゲージ長 1 mm のひずみゲージをはり、破断までの曲げひずみ

Fig. 2. Jig for tensile tests.

の成分を調べた。

2.3 引っ張り及び曲げ試験条件

引っ張り強度と曲げ強度を比較するため、室温と 1200°C において 25 本の引っ張り試験と 40 本の曲げ試験を行った。また、その温度依存性を知るために、この温度に加えて 800°C 、 1000°C 、 1400°C において両試験とも 5 本ずつの強度測定を行った。曲げ試験条件は一部を除いて、JIS R 1601 に準じた 3 点曲げ試験とした。クロスヘッドスピードは、引っ張り試験では 0.1 mm/min 、曲げ試験では、最大応力のひずみ速度を引っ張り試験とほぼ同じにするために 0.2 mm/min とし、試験雰囲気は室温では大気、高温では 10^{-4} Torr の真空雰囲気とした。昇温にはモリブデンメッシュのヒーターを用い、試験片の平行部全体を均熱し、各温度に昇温してから、30 分間の保持時間を置いて強度の測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 引っ張り試験の精度

室温での引っ張り試験では試験片中央での曲げひずみを破断するまで測定し、試作した引っ張り試験用治具の特性の検証を行った。表 1 に破断時における曲げひずみの引っ張りひずみに対する割合を示す。全体的な傾向として、曲げひずみは負荷の最初の段階から発生するが、荷重が増してもほとんど変化しないため、曲げひずみの引っ張りひずみに対する割合は荷重の増加に伴って減少する。今回の測定では破断時での曲げひずみはすべて引っ張りひずみの 5 % 以内にあり、引っ張り試験の精度

Table 1. Accuracy of tensile tests.

	Sides	Front and rear
Sample size	15	10
Bending/Tensile strain (%)	1.40	1.50
Standard deviation (%)	0.69	0.98

Table 2. Effect of surface removal on tensile strength.

Depth of lapping (μm)	0	50
Sample size	5	25
Ratio of internal fracture (%)	40	84
Tensile strength (kgf/mm^2)	64.2 (9.7)	78.4 (10.7)
Internal fracture (kgf/mm^2)	70.1 (12.4)	76.7 (11.5)
Surface fracture (kgf/mm^2)	60.2 (7.2)	81.1 (8.5)

() Standard deviation

としては十分満足のものであった。

3.2 室温強度における表面加工

引っ張り試験においても、表面加工の強度に及ぼす影響が予想される。表2にラッピングにより表面を50 μm 除去した試験片とラッピングをしなかった試験片の強度の比較を示す。試験後の破面における破壊源の観察ではラッピングをしなかった場合、内部破壊の割合は全体に対して40%と少なく、表面破壊した試験片の強度は内部破壊のそれよりも低い。一方、ラッピングを行った場合、内部破壊の占める割合は84%にまで増加し、表面破壊による強度は内部破壊のそれを上回っている。引っ張り試験は応力こう配のある曲げ試験と比べると表面傷の強度に及ぼす影響は少ない試験法であるが、円筒研削では、前記の加工条件においても、表面加工傷が試験片の強度を18%低下されることが分かった。これは、負荷が加工によるクラック面に垂直に加わり、表面加工傷に敏感になることのほかに、工作物や砥石のわずかな偏心の存在も加工傷の発生や傷の寸法に影響を与えていることが考えられるなど、引っ張り試験における試験片加工方法の重要性を示すものである。

3.3 室温の引っ張り強度

室温におけるホットプレス窒化ケイ素の引っ張り試験(25本)と曲げ試験(40本)の結果をワイブルプロットにして図3に示す。ここで実測破壊確率 P_r は、 n をサンプル数とすると、

$$P_r = \frac{i-0.5}{n}, \quad i=1, 2, \dots, n \quad (1)$$

によって計算した(対称試料累積分布法)。セラミックスのようなぜい性材料の破壊確率はワイブル分布に従うと考えられるが、今回の室温の試験で得られた引っ張り強度と曲げ強度もほぼそれに従うと考えられる。しかし、両者のワイブル係数には明らかに差があるとともに、曲げ強度のワイブルプロットは実測破壊確率10%前後を境にしてこう配が異なり、低強度域ではこう配が小さい。

Fig. 3. Tensile and bending strength at R. T.

ホットプレス窒化ケイ素の室温曲げ強度のこのような傾向は既に指摘されているが⁴⁾、今回の試験で得られた引っ張り強度を、この低強度側にずれた曲げ強度の延長と見ることもできる。この場合、曲げ強度を支配している破壊原因と引っ張り強度を支配している破壊原因との間には違いがあり、曲げ強度のワイブルプロットの低強度側での直線からのずれは、この領域が曲げ負荷での破壊原因から引っ張り負荷での破壊原因への遷移する領域に当たることによって考えられる。従来、ワイブル係数を材料定数とみなして、曲げ試験による平均強度とワイブル係数から有効体積あるいは有効表面積を求めて引っ張り強度を推定する方法がしばしばとられているが、曲げ強度と引っ張り強度のワイブル係数の間のこのような差は、ワイブル係数を常に材料定数とする仮定に問題があることを示している。また、この図の曲げ試験の平均強度105.1 kgf/mm^2 、ワイブル係数14.2から引っ張り強度を算出すると68.5 kgf/mm^2 となり、実測値78.0 kgf/mm^2 の方がかなり高い値となる。ワイブル係数を材料定数として有効体積の異なる強度を推測する方法は可能な場合もあるが、上述の破壊原因の遷移が生じる条件によっては、その適用に限界があることも考えられる。

ここで引っ張り強度を決定する破壊原因と曲げ強度を決定する破壊原因が異なる種類のものと仮定して、次で示される2重モードワイブル分布の適用を試みる。

$$P(\sigma) = 1 - \exp(-A_1 \sigma^{m_1} - A_2 \sigma^{m_2}) \quad (2)$$

ここで $A_i = \{\Gamma(1+1/m_i)/\mu_i\}^{m_i}$ 、 $i=1, 2$ である。 $A_1 \sigma^{m_1}$ を引っ張り試験、 $A_2 \sigma^{m_2}$ を曲げ試験での破壊原因に対応する強度分布とし、 m_1 には引っ張り強度のワイブル係数8.6を用い、 m_2 と μ_2 にはそれぞれ40本の曲げ強度の中で実測破壊確率が10%以上の36本の曲げ強度から得られたワイブル係数17.8、平均強度105.4 kgf/mm^2 を用いた。そこで(2)式より2回対数をとり、

$$PT_i = \ln \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - P(\sigma_i)} \right) \quad (3)$$

実測破壊確率も同様に

$$PR_i = \ln \cdot \ln \left\{ \frac{1}{1 - (i-0.5)/40} \right\} \quad (4)$$

ここで、 $i=1, \dots, 40$ であり、 σ_i は室温の曲げ強度である。 $\sum_{i=1}^{40} (PT_i - PR_i)^2$ を最小にする μ_1 を求めると $\mu_1 = 138.4 \text{ kgf/mm}^2$ が得られる。すなわち、 $A_2 \sigma^{m_2}$ で示される破壊原因が働かなければ曲げ強度はワイブル係数8.6、平均強度138.4 kgf/mm^2 の値をとることになる。一方、引っ張り試験の平均強度78.0 kgf/mm^2 、ワイブル係数8.6から有効体積を用いて曲げ強度を推測すると130.7 kgf/mm^2 となる。2重モードワイブル分布の精度の低さやサンプル数が十分でないことを考えると、上記の二つの平均強度はよい一致を示していると言える。

ここで、引っ張り試験と曲げ試験のワイブル係数の差、及び引っ張り試験から求めた曲げ強度の推測値に比べ、曲げ強度の実測値が低くなる原因について考えてみる。まず、実測での低い強度については、曲げ試験片の表面あるいは表層部が研削加工の影響を受け、材料本来の強度が出ていない可能性が考えられる。光学顕微鏡による破壊源の観察では曲げ試験片の63%は内部破壊であり、加工による表面傷が曲げ強度に及ぼす影響は大きいとは言えない。しかし、研削加工では試験片表面にかなりの機械的あるいは熱的負荷がかかるため、表層部に加工変質層の発生が考えられるとともに潜在的なき裂の欠陥サイズがこれにより拡大される可能性もある。次に、き裂の分布状態は同じでも曲げ試験の場合、表面に突きでたき裂が破壊に関与する確率が高くなるため、結果的に曲げ強度が低下することが考えられる。曾我らはこのことを計算機によるシミュレーションによって示している⁵⁾。一方、ワイブル係数の差については高橋らが指摘するところのき裂の大小により破壊強度に及ぼす影響が異なることが考えられる⁶⁾。高橋らは実験によりき裂の欠陥サイズが大きい範囲では、線型破壊力学にしたがって強度も分布するが、それが小さな範囲では、強度は一定の値をとる傾向にあることを確認している。この結果は有効体積が大きいいため破壊源となる欠陥サイズが大きくなる引っ張り試験では、ばらつきが大きく、これに比べて欠陥サイズが小さくなる曲げ試験では、ばらつきが小さいという今回の実験結果とよく一致しており、有効体積の大小がワイブル係数に及ぼす影響の結果と思われる。

3.4 高温引っ張り強度

1200°C、真空中におけるホットプレス窒化ケイ素の引っ張り試験（試験片数25本）、曲げ試験（同40本）の結果をワイブルプロットにして図4に示す。室温の結果と比較すると平均強度は引っ張り強度、曲げ強度とも

Fig. 4. Tensile and bending strength at 1200°C.

に低下しているが、ワイブル係数は向上しており、特に引っ張り試験における向上は著しく、高温では曲げ試験によるワイブル係数との差がなくなってきている。また曲げ試験での平均強度 52.3 kgf/mm²、ワイブル係数 25.7 から引っ張り強度を予測すると、40.7 kgf/mm² となり実測値 38.0 kgf/mm² と比較的よい一致を示す。すなわち室温での試験で見られた曲げ強度を決定する破壊原因と引っ張り強度を決定する破壊原因との間の違いが、1200°C では見られず、両者とも同一の破壊原因によって、その強度が決定されていることが推測できる。

セラミックスの温度によるこのような強度特性の変化は、その粒界相の挙動に依存する。図5に今回の実験に供したホットプレス窒化ケイ素の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。Gl で示した粒界相は電子線回折によりガラス相であることが確認できた。このようなガラス相は 1000°C 以上の高温になると軟化し、粒界強度を低下させる。き裂はこのような粒界を進むために試験片の強度は低下するが、軟化したガラス相によりき裂の先端近傍の塑性領域は拡大され、線型破壊力学が成立しにくい状態にあると想像できる。すなわち室温での破壊強度がき裂サイズの平方根に反比例するという、強度に対するき裂サイズの影響が、高温では減少すると考えられる。このことが高温では室温と比較して強度は低下するがワイブル係数は向上し、更に引っ張り試験と曲げ試験のワイブル係数の差が減少する一因と考えられる。

このように室温では試験片の有効体積の違いによってワイブル係数が異なるため、有効体積の小さい試験片による強度評価を大きな有効体積を有する部材の設計に適應することには問題がある。一方、1200°C のような高温では、粒界相の軟化によって破壊強度のばらつきが抑えられるとともに、ばらつきの程度も有効体積によらずほぼ一定と考えられ、その強度特性は一つのワイブル分布によって整理できる。

3.5 破壊の起点と破面観察

光学顕微鏡による破面観察によって、室温と 1200°C

Fig. 5. Transmission electron micrograph image of HP-Si₃N₄.

Fig. 6. Location of fracture origins.

の引っ張り試験の破壊の起点を調べた。図6にその位置を示す。室温では破壊の起点は比較的均一に分布しているが、高温では表面破壊の割合が多くなり、内部破壊でも表面に近い位置に破壊の起点を持つものが多い。これは、高温ではき裂サイズの強度に及ぼす影響が小さくなり、そのき裂から破壊に至るのに必要な応力、いわゆるき裂強度のばらつきが少なくなるため、引っ張り試験中のわずかな曲げ応力による応力こう配によって表面、あ

るいは表面近くに破壊の起点が多くなるものと考えられる。図7に室温と1200°Cでの内部破壊と表面破壊の破壊源の光学像を示す。室温の破壊面は破壊源が明確であるのに対し、高温では破壊の起点の正確な判別は難しくなり、欠陥サイズが強度を決定する室温の試験と、軟化した粒界相が破壊に関与する高温での試験との間に顕著な差が現れる。

3.6 引っ張り強度の温度依存性

引っ張り強度と曲げ強度の温度依存性を調べ、その平均値と標準偏差を図8に示す。引っ張り試験では1000°Cまでは強度やばらつきの程度はほとんど変わっていないが、曲げ強度では室温に比べ800°C、1000°Cでは減少し、引っ張り強度に値が近くなる。また、これらの温度では引っ張り試験の破面は室温のそれに比較的類似している。1000°C以上になると強度は急激に低下しはじめ、それに伴ってばらつきも減少する。1400°Cでは、ばらつきはほとんどないが引っ張り強度と曲げ強度の間にかかなりの差が見られる。これは1400°Cの曲げ試験では試験片のたわみ量が大きくなり、弾性限界からはずれるため、一般に曲げ強度を得る際に用いられる梁の応力式を適用すると、実際に曲げ試験片に加わる応力

Surface fracture, 1200°C

Internal fracture, 1200°C

Surface fracture, R.T.

Internal fracture, R.T.

Fig. 7. Fracture surface of tensile tests.

Fig. 8. Effect of temperature on tensile and bending strength.

よりも高い値を算出することによって考えられる。

4. 結 言

室温と高温においてホットプレス窒化ケイ素の引っ張り試験と曲げ試験を行い、セラミックスの引っ張り強度特性に関して以下の結論を得た。

(1) 室温では引っ張り強度と曲げ強度のワイブル係数に大きな差が認められ、有効体積の大きさを考慮した

場合、曲げ強度に比べ引っ張り強度の方が高くなる。これより、曲げ強度と引っ張り強度、すなわち有効体積の違いによって破壊原因に差が生じることが考えられ、曲げ試験の結果から引っ張り強度を推測する方法が、場合によっては適用できないことが考えられる。

(2) 1200°C では室温に比べ、強度は低下するが、ワイブル係数は、特に引っ張り試験において向上し、両者のワイブル係数の差はなくなる。これは粒界のガラス相の軟化によるき裂サイズの強度の及ぼす影響力の減少によるものと考えられる。

(3) 引っ張り強度の温度依存性は曲げ強度のそれにほぼ類似しているが、1200°C 以上の高温では、引っ張り強度と曲げ強度の差は広がる傾向にある。これは試験片の塑性変形のため曲げ試験では正確な破壊応力が得られないことによる。

文 献

- 1) 松末勝利, 高原北雄, 橋本良作, 窯協, 90, 164-74 (1982).
- 2) 松末勝利, 高原北雄, 橋本良作, 窯協, 91, 324-30 (1983).
- 3) 田中道七, 境田彰芳, 材料, 34, 461-67 (1985).
- 4) 伊藤正治, 酒井清介, 伊藤 勝, 材料, 30, 1019-67 (1981).
- 5) 曾我直弘, 塩野剛司, 材料, 33, 1378-83 (1984).
- 6) 高橋一郎, 宇佐見三郎, 中門公明, 宮田 寛, 志田 茂, 窯協, 93, 186-94 (1985).