内部摩擦法による焼結窒化珪素セラミックスの高温における
粘弾性挙動に関する研究^{*1}A Study on the Viscoelastic Behavior of Silicon Nitride Ceramics at
Elevated Temperature by Internal Friction Method塩谷 義^{*2}・遠藤 元志郎^{*2}

Tadashi SHIOYA, Motohiro ENDO

袁 建 明^{*3}

and Jianming YUAN

Key Words: Silicon Nitride, Ceramics, Internal Friction, Viscoelasticity

Abstract

The constitutive relationship of silicon nitride ceramics at elevated temperature is described by a linear viscoelastic relation. The viscoelastic behavior of silicon nitride ceramics is idealized by a composite sphere model in which the crystalline and the amorphous phases are simplified as elastic and Maxwell bodies, respectively. In the model, a two-parallel-Maxwell-body model is obtained by the elastic-viscoelastic correspondence principle. The elements in a two-parallel-Maxwell-body model correspond to the crystalline and the amorphous phases in the material. However, as to the viscous element, only one independent parameter is included. In this paper, parameters of the two-parallel-Maxwell-body model are determined by the experimental result of internal friction of silicon nitride ceramics at different temperatures, and the experimental result is compared with calculated one.

1. 序 論

セラミックスは航空宇宙分野で要求される高温環境に耐えうる構造材料として期待されている。しかし、金属材料に比べて、変形特性、破壊特性等の力学的挙動に不鮮明な点が多いため実用化には達していない。

代表的な構造用セラミックスとして焼結窒化珪素セラミックスがある。この材料の微視的構造は、焼結の際に助剤として用いるイットリア (Y_2O_3)、マグネシア (MgO)、アルミナ (Al_2O_3) などが非晶質相として、窒化珪素 (Si_3N_4) 結晶粒の粒界に残留するため、

結晶粒と非晶質相が混在した複合構造をなしている (第1図)。また、窒化珪素セラミックスの力学的特性として、高温における粘弾性挙動がある。この粘弾性挙動を表す構成方程式の定式化は窒化珪素セラミックスが複合構造であるため、困難である。

本研究では、内部摩擦法による、焼結窒化珪素セラミックスの高温における粘弾性挙動を表す構成方程式の定式化を目的とする。内部摩擦法とは、物体内部におけるエネルギーの散逸に着目する方法である。このエネルギーの散逸が内部摩擦と呼ばれるもので、実験的には物体を自由振動させたときの振幅の減衰として測定することができる。

われわれの研究室における過去の内部摩擦法による研究¹⁻³⁾では、焼結窒化珪素セラミックスの高温における粘弾性挙動を、非晶質相に相当する Maxwell 体、結晶粒に相当する Maxwell 体を並列につないだ 4 要素モデルを用いて説明している。このモデルでは、窒化珪素セラミックスの内部摩擦への粘性の寄与を、結晶粒の粘性、非晶質相の粘性の 2 つに分けて考えている。

本研究では、結晶粒は高温において非晶質相より安定していることから、内部摩擦への粘性の寄与は非晶質相の粘性のみと考える⁴⁾。これを前提として微視的構造に対応するモデルを用いて、粘弾性挙動を表す構成方程式を導く。そして、温度とひずみ速度を変化させて行うねじり振動試験の実験結果と比較する。

2. 力学的挙動のモデル化

2.1 球形複合材モデル (composite sphere model) 焼結窒化珪素セラミックスの微視的構造

^{*1} 平成 9 年 9 月 24 日原稿受理^{*2} 東京大学大学院工学系研究科航空宇宙工学専攻^{*3} Department of Mechanical and Production Engineering, National University of Singapore

第1図 焼結窒化珪素の微視的構造の概念図

は、大きさの異なる結晶粒と非晶質相が混在する多結晶構造である。この多結晶構造を、Hashinの提案した手法⁵⁾に基づき、モデル化する。

粒界に存在する非晶質相を、結晶粒を覆うように結晶粒との体積率がすべて等しくなるよう分割する。そして、近接する部分間の相互干渉はないと考えて、分割されたすべてを、結晶粒を球、非晶質相を、結晶粒を等厚で覆う相で近似する。結晶粒は高温において、非晶質相より安定していることを考慮して、多結晶構造を球形複合材モデル (composite sphere model) (第2図) の集合でモデル化する。内側の球は結晶粒に相当する材料 (含有材) であり、これはせん断弾性係数が μ_g である弾性体とする。球を覆っている層は粒界相に相当する材料 (母材) であり、これはせん断弾性係数が μ_a のバネ要素、粘性係数が η のダッシュポット要素からなる Maxwell 体とする。このモデルの3つのパラメータにおいて、温度依存性をもつものは、粘性係数 η のみであるとし、これは Arrhenius 型であると仮定する。すなわち、

$$\eta = \eta_M \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

と表せる。

η_M : 温度に依存しない定数, Q : 活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度。

本研究において、材料の特性を以下のように仮定する。まず、体積変化が微小であることから、非圧縮性とする。また、本来は非線形粘弾性であると考えられるが、線形粘弾性であるとする。これにより、球形複合材モデルの粘弾性挙動をモデル全体の有効せん断緩和弾性率 $\mu(t)$ (t : 時間) のみで表すことができる。そして、 $\mu(t)$ は弾性-粘弾性対応原理を用いて、対応する弾性問題から導くことができる^{6,7)}。

球形複合材モデルに対応する弾性体モデルは、薄い層をなす弾性体層によって、球形の弾性体が覆われているモデルである (第3図)。外側の薄い弾性体相を非圧縮性 (Poisson 比 0.5)、体積が微小であると仮定すれば、弾性体モデル全体の有効せん断弾性係数 G は⁵⁾、

第2図 窒化珪素の球形複合材モデル

第3図 第2図に対応する弾性体モデル

$$G = G_i \left\{ 1 - \frac{c}{5} \left(1 - \frac{G_m}{G_i} \right) \left(3 + \frac{2G_i}{G_m} \right) \right\} \quad (2)$$

G_i : 球形の弾性体 (含有材) のせん断弾性係数, G_m : 外側の弾性体相 (母材) のせん断弾性係数, c : 球を覆っている層 (母材) の体積率, ただし, c は1次の微小量とする ($c \ll 1$)。

ここで、モデル全体の有効せん断緩和弾性率 μ , 結晶粒にあたる弾性体の緩和弾性率 μ_g , 粒界にあたる Maxwell 体の緩和弾性率 μ_a の Laplace 変換をそれぞれ $\bar{\mu}$, $\bar{\mu}_g$, $\bar{\mu}_a$ とすると、

$$\bar{\mu}_g = \frac{\mu_g}{s} \quad (3)$$

$$\bar{\mu}_a = \frac{\mu_a}{s + \mu_a / \eta} \quad (4)$$

が成り立つ。

また、弾性-粘弾性対応原理により、(2)式において、 G を $s\bar{\mu}$, G_i を $s\bar{\mu}_g$, G_m を $s\bar{\mu}_a$ に置き換えることができる。置き換えられた式に、(3), (4)式を代入して、

$$\bar{\mu} = \left(1 - \frac{c}{5} \right) \bar{\mu}_g + \frac{3c}{5} \bar{\mu}_a - \frac{2c\bar{\mu}_g^2}{5\bar{\mu}_a} \quad (5)$$

を得る。

よって、Laplace 逆変換により、モデル全体の有効せん断緩和弾性率 $\mu(t)$ は、

$$\begin{aligned} \mu(t) = & \mu_a \left(1 - \frac{2c\mu_g t}{5\eta} \right) - \frac{c}{5} \mu_g \left(1 + \frac{2\mu_g}{\mu_a} \right) \\ & + \frac{3c\mu_a}{5} \exp\left(-\frac{\mu_a t}{\eta}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

と求まる。

また、同様にして、モデル全体の複素粘弾性係数は、

$$\begin{aligned}\mu^*(i\omega) &= \mu'(\omega) + i\mu''(\omega) \\ \mu'(\omega) &= \mu_g \left(1 - \frac{c}{5}\right) + \frac{3c\mu_a\eta^2\omega^2}{5\mu_a^2 + 5\eta^2\omega^2} - \frac{2c\mu_g^2}{5\mu_a} \quad (7) \\ \mu''(\omega) &= \frac{3c\mu_a^2\eta\omega}{5\mu_a^2 + 5\eta^2\omega^2} + \frac{2c\mu_g^2}{5\eta\omega}\end{aligned}$$

と求まる。 ω は自由振動の角速度。

2.2 球形複合材モデルとパネ-ダッシュポットモデルとの対応 非晶質相の体積率 c は 1 次の微小量 ($c \ll 1$) と仮定している。また、本研究では 1 Hz～10 Hz 程度の振動試験を扱うので、変形時間 t は微小時間である ($t \ll 1$)。これらを考慮すると、

$$\frac{c}{5} \left(1 + \frac{2\mu_g}{\mu_a}\right) \ll 1, \quad \frac{2c\mu_g t}{5\eta} \ll 1 \quad (8)$$

と近似することができる。

この条件のもとで、(6)式は、

$$\begin{aligned}\mu(t) &\approx \mu_g \exp\left(-\frac{2c\mu_g t}{5\eta}\right) + \frac{3c\mu_a}{5} \exp\left(-\frac{\mu_a t}{\eta}\right) \\ &= E_2 \exp\left(-\frac{E_2 t}{\eta_2}\right) + E_1 \exp\left(-\frac{E_1 t}{\eta_1}\right) \quad (9)\end{aligned}$$

と近似することができる。

ただし、

$$\begin{aligned}E_1 &= \frac{3c\mu_a}{5}, \quad E_2 = \mu_g, \\ \eta_1 &= \frac{3c\eta}{5}, \quad \eta_2 = \frac{5\eta}{2c} = \frac{25\eta_1}{6c^2}\end{aligned} \quad (10)$$

である。

(9)式は、(8)式の条件における球形複合材モデルの有効せん断緩和弾性率であり、これは第4図に示すパネ-ダッシュポットモデルのせん断緩和弾性率に相当する。このパネ-ダッシュポットモデルを Maxwell 要素並列モデル (two-parallel-Maxwell-body model) と呼ぶ。(10)式は球形複合材モデルと Maxwell 要素並列モデルとのパラメータの関係式である。

また、第4図の Maxwell 要素並列モデルの複素粘弾性係数は、

$$\begin{aligned}\mu^*(i\omega) &= \mu'(\omega) + i\mu''(\omega) \\ \mu'(\omega) &= \frac{E_1}{1 + \{E_1/(\omega\eta_1)\}^2} + \frac{E_2}{1 + \{E_2/(\omega\eta_2)\}^2} \quad (11) \\ \mu''(\omega) &= \frac{\omega\eta_1}{1 + \{(\omega\eta_1)/E_1\}^2} + \frac{\omega\eta_2}{1 + \{(\omega\eta_2)/E_2\}^2}\end{aligned}$$

第4図 Maxwell 要素並列モデル

である。

この Maxwell 要素並列モデルにおいて、ダッシュポット要素が2つあるが、この2つの粘性係数は独立ではなく、球形複合材モデルの非晶質相の粘性係数 η が2つの粘性係数 $\eta_1 = 3c\eta/5$, $\eta_2 = 5\eta/2c$ となっている。このことがこのモデルの特徴である。

3. 実験

3.1 ねじり振動試験による内部摩擦の測定 モデル化により導いた有効せん断緩和弾性率の各パラメータを決定するために、倒立式ねじり振動試験機 (第5図) を用いて、ねじり振動試験を行い、温度変化に対する内部摩擦の変化、周波数変化を測定する。

本研究において、内部摩擦は試験片をねじり自由振動させ、振幅減衰率の自然対数をとった値 (これを対数減衰率と呼ぶ) として測定される。

倒立式ねじり振動試験機は、おもりの位置、質量を調節することにより振動周波数を 1 Hz～10 Hz の間で変化させることができる。また、試験片を反射式赤外線電気炉により常温から 1300℃程度まで変化させることができる。試験片に軸方向応力がかからないために、おもりの質量を相殺するためにピアノ線を介してカウンターウェイトが取り付けられている。

振幅の減衰には材料自体の粘性減衰の他に試験機の回転部分の摩擦、おもりに生じる空気抵抗が影響していると考えられる。常温において、内部摩擦は微小であると考えられるので、常温における振動の減衰の原因はこれらの抵抗などによるものと考えられる。常温における予備実験において、対数減衰率は 3×10^{-3} 以下であることが確かめられた。このことより、これらの抵抗などは無視することができる。

実験で用いる試験片の仕様は、寸法: 4 mm×4 mm×130 mm, 主成分: 窒化珪素 (Si_3N_4), 焼結助剤: アルミナ, イットリア系である。

3.2 実験結果の解析方法 ねじり振動試験によって測定した振動減衰率と複素粘弾性係数、角速度と複素粘弾性係数の関係は以下になる⁸⁾。

第5図 倒立式ねじり振動試験機

$$\frac{\mu''(\omega)}{\mu'(\omega)} = \delta = \frac{\Delta}{\pi} \quad (12)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\mu''(\omega)}{m}} \quad (13)$$

δ : 内部摩擦 (= 振動1周期間のエネルギー減少率) $/2\pi$, Δ : 対数減衰率, m : 試験片の質量と形状から決まる定数, ω : 自由振動の角速度.

内部摩擦がピーク値をとる温度域において, 球形複合材モデルの粘性係数 η は大きくなると考えられる. さらに, Maxwell 要素並列モデルにおいて, $\eta_2/\eta_1 = 25/6c^2$, $c \ll 1$ を考慮すると $\eta_1 \ll \eta_2$ より, (11)式は,

$$\mu^*(i\omega) = \mu'(\omega) + i\mu''(\omega) \quad (14)$$

$$\mu'(\omega) = \frac{E_1}{1 + \{E_1/(\omega\eta_1)\}^2} + E_2$$

$$\mu''(\omega) = \frac{\omega\eta_1}{1 + \{(\omega\eta_1)/E_1\}^2}$$

と近似できる.

よって, ピーク値をとる温度域における内部摩擦は,

$$\delta \approx \frac{\omega(\tau_2 - \tau_1)}{1 + \omega^2\tau_1\tau_2} \quad (15)$$

$$\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_1}, \quad \tau_2 = \frac{\eta_1}{E_1} + \frac{\eta_2}{E_2},$$

$$\eta_1 = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad \eta_0 = \frac{3c}{5}\eta_m \quad (16)$$

と近似できる.

(15)式から, 内部摩擦が極大値をとるときの, 絶対温度 T^* と角速度 ω^* の関係は,

$$\omega^* = \frac{1}{\sqrt{\tau_1\tau_2}} = \frac{1}{\sqrt{(1/E_1)(1/E_1 + 1/E_2)}} \eta_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT^*}\right) \quad (17)$$

である.

このときの内部摩擦 δ^* は,

$$\delta^* = \frac{\omega^*(\tau_2 - \tau_1)}{2} = \frac{E_1/E_2}{2\sqrt{1 + E_1/E_2}} \quad (18)$$

よって, 以下の手順により, 実験データを用いて, 構成方程式の各係数を決定することができる.

(i) 実験により, 対数減衰率の極大値 Δ^* が得られる. また, δ^* は $\delta^* = \Delta^*/\pi$ で得られる. よって, (18)式から

$$E_1/E_2 = 2\delta^*\{\delta^* + \sqrt{1 + (\delta^*)^2}\}$$

と, E_1/E_2 が決定する.

(ii) 実験により, 内部摩擦が極大値をとるときの温度 T^* (実験値) と角速度 ω^* (実験値) が得られる. よって, 活性化エネルギー Q の値を仮定すると, (17)式から

$$\eta_0/E_2 = \exp\left(-\frac{Q}{RT^*}\right) / \left\{ \omega^* \sqrt{\frac{E_2}{E_1} \left(\frac{E_2}{E_1} + 1 \right)} \right\}$$

と, η_0/E_2 が決定する.

(iii) (i) (ii) で得られた E_1/E_2 , η_0/E_2 により各温度における対数減衰率 $\Delta = \pi\mu'/\mu''$ が計算され, これをグラフ化する. 計算により得られた対数減衰率のグラフと実験で得られた対数減衰率のグラフにおいて, 極大値をとる近傍が一致するまで, 繰り返し活性化エネルギー Q の値を変化させる.

(iv) 対数減衰率が極大値をとる近傍が一致したら, 極大値をとる近傍以外の温度域が一致するように, 繰り返し体積率 c を変化させる.

上の手順により, Maxwell 要素並列モデルの有効せん断緩和弾性率の各係数が決定する. また, (13)式から, 各温度における角速度変化率 (周波数変化率) は,

$$\frac{\omega(T)}{\omega_0} = \sqrt{\frac{\mu'(\omega(T))}{\mu'(\omega_0)}} \quad (19)$$

(ω_0 は常温における自由振動の角速度)

により計算することができる.

4. 結果と考察

解析により決定した, Maxwell 要素並列モデルの有効せん断緩和弾性率, すなわち, 窒化珪素セラミックスの構成方程式の振動周波数 (常温値) を 1.62 Hz, 8.55 Hz の 2 通りに変化させたときの各パラメータを第1表に示す.

また, 温度変化に対する対数減衰率 (= 内部摩擦 $\times \pi$) の変化を第6.1図, 第6.2図に, 温度変化に対する周波数変化率の関係を第7.1図, 第7.2図に, 実験結果, 第1表のパラメータにより計算した結果をあわせて示す.

これらの4つのグラフから, モデル化により得られた構成方程式は実際の粘弾性挙動の特徴をよく表していることがわかる. しかし, 対数減衰率のグラフ, 周波数変化のグラフともに, 対数減衰率が極小値をとった後の 1100°C ~ 1250°C の温度域で一部モデル化による挙動が実際の挙動から外れるところがある. モデル化の観点からは, 実際の粘弾性挙動は非線形粘弾性と

第1表 決定した構成方程式のパラメータ

周波数 f (Hz)	1.62	8.55
E_2	1	1
E_1/E_2	10.042%	9.4635%
$\eta_2/\eta_1 = 25/6c^2$	1.0498×10^5	1.0498×10^5
$2\pi f\eta_0/E_2$	1.459×10^{-14}	1.379×10^{-14}
Q (kcal/mol)	73.1	73.2
c	0.63%	0.63%

第6.1図 1.62 Hz 振動の対数減衰率の温度変化

第7.1図 1.62 Hz 振動の周波数の温度変化

第6.2図 8.55 Hz 振動の対数減衰率の温度変化

第7.2図 8.55 Hz 振動の周波数の温度変化

考えられるが、モデル化の際に線形粘弾性を仮定したこと。実験の観点からは、試験片全体を同一温度にすることなど困難な点が多くあること。これらを考慮すれば、モデル化による挙動が実際の挙動から外れる領域があっても、それは妥当な誤差と考えられる。

得られたパラメータについて、窒化珪素セラミックスの非晶質相の詳細な構成が不鮮明であるため、第1表のように得られたパラメータが妥当な値であるかどうか決めることはできないが、おそらく幾分の誤差を含んでいると思われる。試験片を高温において変形させると、結晶粒、非晶質相ともに様々な反応を起こしていると考えられる。このため、得られた活性化エネルギーがどのような過程に関するものかははっきりと述べることは困難である。現段階では、この活性化エネルギーは塑性流動を起こす過程のものと考えている。ここで、この塑性流動は結晶粒、非晶質相のどちらでおもに起こっているのかについて考察する。結晶粒(Si_3N_4)は共有結合である。また、 α - β 遷移温度は 1550°C 、融点は 1900°C である。一方、非晶質相はアルミナ、イットリウムなどの酸化物からなる。このことから、結晶粒は非晶質相より塑性流動しにくいと考え

られる。よって、おもに非晶質相の塑性流動によるものと考えられる。

解析手順について、解析手順(ii)において、2つの変形速度での内部摩擦の極大値が生じる温度がわかれば、(17)式から、 $\ln \omega^* - 1/T^*$ プロットの傾きにより活性化エネルギーを求めることができる。しかし、実験結果により得られた対数減衰率のグラフを見ると、振動周波数 1.62 Hz、8.55 Hz の2つの変形速度では内部摩擦の極大値をとる温度がほぼ同じなので、ねじり振動試験の結果から構成方程式の各係数を決定する際に活性化エネルギーを仮定して考えていく方法を取らざるを得ない。活性化エネルギーを仮定する方法を避けるためには、静的4点曲げ試験、Hopkinson棒を用いた衝撃試験などを行い、さまざまな変形速度域で結果を得る必要がある。

モデル化について、粘弾性挙動は線形粘弾性であるという仮定など、式変形において、多くの近似を用いたが、これらの近似は実験結果と計算結果がほぼ一致することから、妥当性のある近似であると考えられる。

5. ま と め

焼結窒化珪素セラミックスを球形複合材モデルによりモデル化し、そのモデルを用いて、粘弾性挙動を表す構成方程式を定式化することができた。

モデル化により得られた構成方程式を用いて計算された内部摩擦と実際の内部摩擦がほぼ一致していることから、モデル化において、粘性をもつのは非晶質相のみであるという仮定は正しい。すなわち、焼結窒化珪素セラミックスの内部摩擦は非晶質相の粘性の影響のみであり、結晶粒の粘性の影響はほとんどないことがわかった。

本研究において、線形粘弾性というシンプルな仮定によって、現象の概略を記述することができた。今後、実際の現象をさらに細かく記述できるモデル化の研究が望まれる。

参 考 文 献

- 1) Shioiri, J., Satoh, K. and Fujisawa, Y.: Elevated Temperature Internal Friction Due to Composite Structure in Sintered Silicon Nitrides, Proceeding of the 4th International Conference on Composite Materials, Tokyo, 1982, pp. 1239-1246.
- 2) 塩谷 義, 佐藤勝彦, 大西秀和, 柴田善朗: 耐熱セラミックスの高温における構成方程式および破壊の微視的機構の研究, 東京大学工学部紀要, **A-30** (1992), pp. 38-39.
- 3) 塩谷 義, 大西秀和: 焼結窒化珪素の機械的性質の内部摩擦法による研究, 日本機械学会第1回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, 1993, pp. 17-19.
- 4) Yuan, J. and Shioya, T.: A Study of Impact Behavior of Si_3N_4 Ceramics at Elevated Temperature, Proceeding of the 2nd International Symposium of Impact Engineering, Beijing, 1996, pp. 237-242.
- 5) Hashin, Z.: The Elastic Modulus of Heterogeneous Materials, *J. Applied Mech.*, **29** (1962), pp. 143-150.
- 6) Hashin, Z.: Viscoelastic Behavior of Heterogeneous Media, *J. Applied Mech.*, **32** (1965), pp. 630-636.
- 7) Christensen, R. M.: Viscoelastic Properties of Heterogeneous Media, *J. Mech. Phys. Solids*, **17** (1969), pp. 23-41.
- 8) Christensen, R. M.: Theory of Viscoelasticity, Academic Press, New York, 1971.