常圧、ホットプレスおよびHIP成形した Si₃N₄ セラミックスの X 線応力測定的基础

英 崇 夫* 藤 原 晴 夫* 藤 本 芳 樹**

X-Ray Stress Measurements of Sintered, Hot-Pressed and HIP'ed Si₃N₄ Ceramics

by

Takao HANABUSA*, Haruo FUJIWARA* and Yoshiki FUJIMOTO**

X-ray elastic constants of sintered, hot-pressed and HIP'ed Si₃N₄ ceramics were determined from various diffraction lines by using CrK α radiation. The measured X-ray elastic constants for (212), (411) and (321) diffraction planes were nearly the same each other and did not depend on the production method. Those for (301) and (210) planes, which were measured in a low diffraction region only for hot-pressed Si₃N₄, were different from those for the above three planes.

Residual stress measurements were tried on the ground surface of hot-pressed Si₃N₄. Mild grinding by a diamond grinding wheel did not produce large residual stress. However, heavy grinding by a SD140 grinding wheel produced a large compressive residual stress state. A non-linear $d_\psi \cdot \sin^2 \psi$ relation was observed in the measurement of (212) plane but no systematic deviation from a straight line could be shown in the both cases of (301) and (201) planes. The lack of ψ -splitting behavior means that the deformation was performed homogeneously in microscopic scale during grinding.

Key words : X-ray stress measurement, Si₃N₄, Ceramics, X-ray elastic constant, Grinding

1 緒 言

機械構造用部品に対する新材料として、最近フェインセラミックスが注目を浴びており、すでに高温用部品、耐摩耗・耐食部品また精密機械用部品として実用に供されている。高温強度および耐摩耗性にとくにすぐれた性質を有するが、反面金属材料と比較してぜい性な材料であることはセラミックスの宿命でもある。

セラミックスが精密機械用部品として使用されるときに、表面は研削、ラッピングなどの加工が施されるが、これらの加工により誘起される残留応力の種類と性質によっては、セラミックス部品の強度に大きく影響を及ぼすことも考えられる。セラミックスの性質を考慮すると、機械加工による残留応力の存在する深さは極めて表面の浅い層に限られるものと思われ、これを評価する手段としては、現在 X 線回折による方法を除いて有効な方法は無いものと考えられる。

セラミックス材の X 線の残留応力測定の研究は最近始まったばかりであり、アルミナ^(1,2) (Al₂O₃) 焼結材および常圧焼結の窒化ケイ素^(3~5) (Si₃N₄) の測定例の報告が見られるのみである。

本研究では常圧、ホットプレス、HIP の三つの異なる焼結法で得られた窒化ケイ素 (Si₃N₄) 焼結体の

X 線応力測定的基础となる X 線の弾性定数の測定を行い、また、数種の研削加工面についての残留格子ひずみの測定を行ったので、その結果を報告する。

2 実 験 方 法

2・1 試料

弾性定数の測定の実験に用いた供試材は、焼結方法の異なる 3 種類のセラミックス (Si₃N₄) である。すなわち、常圧焼結材、ホットプレス材、HIP 材である。メーカ側で上下各面を 1 mm ずつダイヤモンド砥石を用いて、ていねいに研削削除された試料に、GC 砥粒で 60 分間 (3.6 ks) のラッピングと、続いて 2 μ m のダイヤモンド砥粒で 20 分間 (1.2 ks) のポリシングを施した。その試験片形状は Fig. 1 (a) に示すとおりである。

また、研削加工面のひずみ測定に供した試料は Fig. 1 (b) に示される形状のものであり、通常の研削加工がなされたもの、そして、大きい残留応力を与えるために、とくに SD140 砥石を用いて 6 μ m および 50 μ m の切込み量を与えて放電研削したものを準備した。

2・2 測定回折面の選択

Fig. 2 は CrK α 線照射で得られた回折強度曲線の連続記録である。ASTM カードに一致して高角度側で

本報を「Si₃N₄ セラミックスの X 線応力測定 (第 1 報)」(X-Ray Stress Measurement of Si₃N₄ Ceramics, I) とする。

原稿受理 昭和 62 年 5 月 8 日 Received May 8, 1987

* 正 会 員 徳島大学工学部 徳島市南常三島町, Faculty of Engineering, Tokushima University, Minamijosanijima-cho, Tokushima

** 正 会 員 光洋精工(株) 柏原市国分東条町, Koyo Seiko Co., Ltd., Kokubutojo-cho, Kashiwara

Fig. 1. Shape of specimens used in the measurements of X-ray elastic constants (a) and residual stress due to grinding (b).

は(321)回折線の強度が最も強く、続いて(411)および(212)回折線が大きい強度をもつ。また中角度域では(301)回折線が、さらに低角度域では(210)回折線が非常に大きい強度を有する。通常X線応力測定に利用される高角度領域には有効な強度の回折線は無いが、図に示されるSi₃N₄の回折線は半価幅が1度未満と非常に小さく、回折線位置の決定には極めて好都合である。本研究にはこれら六つの回折線を利用した。

Fig. 2. Diffraction pattern of Si₃N₄ ceramics measured by CrKα radiation.

2・3 X線の弾性定数測定の方法

残留応力を有する試料に x, y 座標をとり、 x 軸方向に一軸負荷をかける場合を考えると、格子ひずみ ϵ_ψ は次式で与えられる。

$$\epsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_x^R + \sigma_x^A)\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_x^R + \sigma_x^A + \sigma_y^R)$$

σ_x^R, σ_y^R は残留応力、 σ_x^A は負荷応力である。ここで

$$M = \frac{\partial \epsilon_\psi}{\partial \sin^2\psi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_x^R + \sigma_x^A)$$

とすると

$$\frac{\partial M}{\partial \sigma_x^A} = \frac{1+\nu}{E}$$

が得られ、さらに

$$\frac{\partial \epsilon_{\psi=0}}{\partial \sigma_x^A} = -\frac{\nu}{E}$$

の関係があるから、両式からX線の弾性定数が求まる。

負荷荷重の与え方はFig. 3に示す曲げ治具により、引張および圧縮の曲げ応力がかけられるようにした。上の関係からわかるように、X線の弾性定数の測定には負荷応力 σ_x^A の検出が必要である。このために曲げ試験片のX線照射位置の裏側にひずみゲージを貼り付けた。これより負荷時のひずみ値を読みとり、Table Iに与えたヤング率を用いることによってX線照射位置における負荷応力が算定できる。この治具をディフラクトメータに取り付け、各負荷段階でのX線測定を行った。ヤング率の測定には別に4点曲げ試験治具を用意し、試験片中央の表裏に貼ったひずみゲージとインストロン試験機による静的負荷荷重から求めた。

Fig. 3. Bending apparatus for measuring X-ray elastic constants.

Table I. Young's modulus of Si₃N₄ ceramics.

Specimen	Young's modulus E (GPa)
Hot-pressed	294
HIP	299
Sintered	298

2・4 X線測定の条件

X線測定の条件はTable IIに示すとおりであり、側傾法を採用した。特性X線としてはCrKα線を用い、X線照射面はほぼ2mm×5mmの領域である。

Table II. X-ray measuring condition.

Characteristic X-ray	CrKα, 30kVP, 8mA
Filter	Vanadium foil
X-ray irradiated area	2 × 5 mm ²
Measuring principle	Side inclination
Scanning speed	1 deg / min
Time constant	10 sec

回折線の位置は連続記録した回折線チャートに半価幅中点法を適用して決定した。

3 実験結果

3・1 X線の弾性定数の測定

Fig. 4 の上部はホットプレス材 (212) 回折面の測定結果から $d_{\psi} - \sin^2 \psi$ 線図の直線の平均こう配を求め、さらに負荷ひずみを Table I に示す機械的弾性定数に基づいて換算した機械的応力値 σ_x^A との対応を調べたものである。さらに下部には $\psi=0$ における格子内面間隔の値 $d_{\psi=0}$ と σ_x^A との関係を示す。図に見られるとおり、機械的負荷としては引張りおよび圧縮の応力を与え、その範囲は $-300 \text{ MPa} \leq \sigma_x^A \leq +300 \text{ MPa}$ である。高角度領域の他の二つの回折面 (411) および (321) についてもほぼ同様な結果が得られている。いずれの場合も引張りと圧縮の領域で明確に異なるような傾向は見られず、測定された全領域にわたって一本の直線に近似することが可能である。

Fig. 4. Measurement of X-ray elastic constants for (212) plane of hot-pressed Si_3N_4 ceramics.

Fig. 5. Measurement of X-ray elastic constants for (301) and (210) planes of hot-pressed Si_3N_4 ceramics.

Fig. 5 には中角度域および低角度域の回折面 (301) および (210) について引張負荷側のみの測定結果を示した。Fig. 4 および Fig. 5 の結果で多少のばらつきはあるものの、X 線によるこの種の測定としてはきわめて精度の良い結果である。

2・3 節の解説に従って Fig. 4 および Fig. 5 などの直線から $(1+\nu)/E$ および ν/E が求められ、Table III にその結果を 90% の信頼区間とともに、また Fig. 6 に $(1+\nu)/E$ の値を図示した。高角度領域の三つの回折面については、試料すなわち成形法の相異、また回折面の相異による明確な差は認められなかった。しかし、ホットプレス材について測定を実行した (301) および (210) 回折面は $(1+\nu)/E$ 、 ν/E ともに他の回折面よりも大きい値となり、とくに (210) 面の値は (212), (411), (321) 面のものの 2 倍にも達した。

3・2 研削加工面の残留応力測定

Table III. X-ray elastic constants measured from various diffraction planes of three kinds of Si_3N_4 ceramics.

Specimen	Diffraction plane	X-ray elastic constants			
		$\frac{1+\nu}{E} (10^{-9} \text{ GPa}^{-1})$	$\frac{\nu}{E} (10^{-9} \text{ GPa}^{-1})$	$E (\text{GPa})$	ν
Hot-pressed	(212)	4.03 ± 0.21	0.74 ± 0.21	304 ± 32	0.22 ± 0.07
	(411)	3.51 ± 0.15	0.79 ± 0.13	368 ± 29	0.29 ± 0.06
	(321)	3.94 ± 0.24	0.85 ± 0.14	324 ± 31	0.28 ± 0.05
	(301)	6.65 ± 0.16	1.43 ± 0.09	192 ± 7	0.27 ± 0.04
	(210)	7.99 ± 0.38	1.13 ± 0.18	150 ± 46	0.17 ± 0.03
HIP	(212)	3.73 ± 0.21	0.85 ± 0.11	347 ± 30	0.29 ± 0.05
	(411)	3.71 ± 0.29	0.87 ± 0.16	352 ± 43	0.31 ± 0.06
	(321)	3.70 ± 0.27	0.94 ± 0.17	362 ± 44	0.34 ± 0.08
Sintered	(212)	3.62 ± 0.30	0.69 ± 0.16	380 ± 52	0.26 ± 0.07
	(411)	3.61 ± 0.17	0.95 ± 0.09	376 ± 29	0.36 ± 0.04
	(321)	3.67 ± 0.24	0.97 ± 0.11	370 ± 39	0.36 ± 0.06

Fig. 6. X-ray elastic constants for various diffraction planes of three kinds of Si₃N₄ ceramics.

一般にセラミックス材を精密機械用部品として用いる場合、ダイヤモンド砥石での研削加工に続いてGC砥粒によるラッピング、さらにダイヤモンド砥粒によるポリシング加工が施される。加工の度合は上記の順番で小さくなるであろうから、最初の研削加工により最も大きい残留応力が形成されると考えられる。したがって、とりあえず研削加工による残留応力を知ることは必須であり、最終的にはラッピングおよびポリシングによる加工残留応力も把握しておくべきであろう。本研究ではまず研削残留応力の性質を調べることを目的として以下の実験を行った。

測定に用いた試料はホットプレス材で Fig. 1 (b) に示したブロック状試片である。通常の研削加工を施した試料 X-1 を選び研削方向および研削に直角な方向の残留応力 σ_x および σ_y を測定した。回折面には回折角が最も大きい (212) 面を選んだ。

Fig. 7 は研削方向および直角方向の代表的な $\sin^2\psi$ 線図の例を示したものである。研削面であるにもかかわらず $\sin^2\psi$ 線図のこう配は非常に小さく、そして研削層の測定時に特有な非直線性は認められない。研削面上に五つの測定箇所を選び測定した結果を Table IV にまとめた。応力値そのものもそれほど大きなものではなく、測定誤差 (90% 信頼限界) もかなりあるが、場所的な不均一が顕著である。いずれにしても研削加工に際しては切込み量を小さくして慎重な加工

Fig. 7. Example of $\sin^2\psi$ diagrams of normally ground surface; (212) plane of specimen of X-1.

Table IV. Residual stress on ground surface.

Position	Residual stress (MPa)	
	σ_x	σ_y
(1)	-117±25	-84±58
(2)	-80±60	-111±64
(3)	-92±34	-81±39
(4)	-96±16	-74±32
(5)	-45±23	-71±21

を施せば残留応力値も小さく、圧縮残留応力が導入される。

つぎに、大きい残留応力を与えるために、とくに極端に荒い加工を試みた。すなわち、SD140 砥石を用いて試料 X-6 には 6 μ m、X-7 には 50 μ m の切込みを与えて加工を行った。その結果表面あらさはそれぞれ R_{max} で 5 μ m および 10 μ m となった。これに対して通常の条件の研削加工では 1.2 μ m であった。

Fig. 8 には試料 X-6 の中央位置で研削方向およびそれと直角方向に測定された $\sin^2\psi$ 線図である。前述の Fig. 7 に比べてこう配がかなり大きく、しかも上側凸に湾曲しているのが特長である。研削加工は有向性加工であるので ψ スプリットの現れる可能性があると思われたが、 $\psi > 0$ 側と $\psi < 0$ 側とに系統的な違いは

Fig. 8. Example of $\sin^2\psi$ diagrams of heavily ground surface; (212) plane of specimen X-6.

Fig. 9. $\sin^2\psi$ diagrams of (301) and (210) diffraction planes of heavily ground surface of X-6; parallel to grinding direction.

認められなかった。

図示されるような非直線性は表面下の急激な応力こう配の存在を示唆している。このような場合、異なる X 線侵入深さの測定値の情報に興味向けられる。本研究では側傾法の特長を利用して、低回折角度領域に現れる回折面を使つての測定を試みた。Fig. 9 は X-6 の研削面から得られた (301) 面および (210) 面の研削方向にとつた $\sin^2\psi$ 線図である。Fig. 8 の (212) 面の結果は明確に上に凸の湾曲をもっていたが、有効 X 線侵入深さの浅い面回折面の結果はむしろ良い精度で直線に近似できるのが特長である。

4 考 察

まず Si_3N_4 セラミックスの X 線応力測定的基础となる X 線的弾性定数の測定を $\text{CrK}\alpha$ 線により種々の回折面について行ったが、いずれの場合にも満足できる精度で測定できた。他の材料で通常測定に供せられるような高角度に有効な回折線は存在しないが、回折線幅が 1 度未満であるので、強度さえかせげば十分工業的分野でも測定可能であると結論できる。

X 線の弾性定数に関して、当初、試料成形法により弾性定数値に差があるのではないかと考えられた。しかし、Table III および Fig. 6 に見られるように、高角度に現れる三つの面、すなわち (212), (411) および (321) 面の結果は、常圧、ホットプレスそして HIP 焼結材の間に明確な差は見られなかった。機械的に測定したヤング率もほとんど差の認められないことを考えると、いずれの成形法も、結果的にはほぼ同様に最良の状態で焼結がなされていたものと考えられる。しかし、ホットプレス材のみの測定ではあるが、低角度の (301) 面および (210) 面は上の 3 種の回折面と異なり $(1+\nu)/E$, ν/E ともに大きい値を示した。 Si_3N_4 単結晶の弾性定数値が知られていないので、理論値との比較はできないが、いずれの回折線も Table III に示すように実験結果の 90% 信頼区間はほぼ同等であり、回折面依存性の存在が認められる。

つぎに、研削表面の測定の結果、通常研削の場合は $\sin^2\psi$ 線図には非直線性はなく、小さい圧縮残留応力の存在が認められた。しかし、試験片が小さいにもかかわらず、残留応力値の場所的不均一性の大きいことが特徴的である。測定例が少なく、断定できるものではないが、単一箇所の X 線の測定値をもってセラミック部材の性質を評価することは危険であろうと考えられる。

荒研削を施した場合、(212) 面の測定結果は Fig. 8 のように非直線で、しかも負の大きい平均こう配を有している。そして、このセラミック材料の場合、炭素鋼などの材料の場合に特有な ψ スプリット現象は全く見られない。これは微視的に見て同一深さの層内で

均質な変形がなされている証拠である。すなわち、試料に用いたホットプレス材は Si_3N_4 の他に少量の焼結助剤 Y_2O_3 の他が含まれているが、後者は母相である Si_3N_4 の変形に対する大きな障害にはならないと考えられる。また、負の平均こう配をもち上に凸の湾曲は、表面近傍に負の残留応力をもち深さ方向に正の応力こう配が急な分布であることを意味する。

このような場合には、より浅い層内での残留ひずみの情報に興味が注がれる。岸本ら⁴⁾はバナジウム管球を試作し、 $2\theta=152^\circ$ に現れる常圧焼結窒化ケイ素の (411) 面を測定した。一方、側傾法の場合、有効 X 線侵入深さ z_e は

$$z_e = \frac{1}{2\mu} \sin\theta \cos\psi$$

で表されるので、侵入深さは Bragg 角 θ によっても変化させ得る。たとえば $\text{CrK}\alpha$ 線で $2\theta=55^\circ$ に出る (210) 面を用いれば $2\theta=132^\circ$ の (212) 面に比べて有効 X 線侵入深さは約 1/2 に減少する。もっとも、低角度であることから、ひずみ感度は著しく小さくなることは問題であるが、逆に (210) 面の場合回折強度が著しく大きいので十分精度をカバーできる。その結果は Fig. 9 に示されるとおりであるが、(212) 面の結果 (Fig. 8) と異なり、X 線侵入深さの浅い場合は系統的な直線からのずれは認められず、むしろ線形近似が適当な分布となった。

表面近傍において残留応力の単調な変化を仮定すると、有効侵入深さにかかわらずいずれの回折面でも同一方向の湾曲が $\sin^2\psi$ 線図上に起るはずである。しかし、残留応力分布が複雑な場合はそうでない。たとえば表面で応力値が小さく、表面直下で残留応力値がピークをもつような分布の場合を考えてみる。これは研削面の表面あらさを考えれば妥当な仮定である。最も簡単な例として、残留応力 σ が表面からの深さ z の関数として $\sigma(z) = mz \exp(-nz)$ で表される場合を例にとってみる。

Fig. 10 はこの応力分布に基づいて重み付き平均ひずみ⁷⁾を計算した結果である。応力分布の概形は同図の中に示したとおりであり、ピーク応力 $\bar{\sigma}$ は 1000 MPa に保ったままその深さ z を 3 種選んである。注意深くひずみ分布を観察すると、 $z=10\mu\text{m}$ の場合はピーク以前の正の応力こう配が有効で上に凸の湾曲になっているのに対し、 $z=2\mu\text{m}$ では負の応力こう配の影響が大になり凹の湾曲に様変わりする。 z の変化は相対的には X 線侵入深さの変化でもあり、同一の応力分布に対して Bragg 角が変れば $\sin^2\psi$ 線図の湾曲の様子は当然変ることになる。

残留応力分布形を線形に仮定した場合には、重み付き平均解析法や積分法⁷⁾を用いて比較的容易に解が求ま

Fig. 10. Weighted average strain distributions calculated for non-linear stress distributions shown in the insertion.

るが，非線形な残留応力分布形に対する一般的解法は無い．本実験の場合，Fig. 8 および Fig. 9 の結果と表面あらさが $5\mu\text{m}$ であることを考慮すると，上記 2 方法での応力解析はあまり意味を持たないと考えられ，一応 $\sin^2\psi$ 法により応力計算を行った．その結果は (212) 面で $-483 \pm 93 \text{ MPa}$ ，(301) 面で $-688 \pm 133 \text{ MPa}$ ，(210) 面では $-576 \pm 57 \text{ MPa}$ であった．

いずれにしても，ホットプレス成形した Si_3N_4 の研削加工面には他のセラミックス材での結果と同様，⁽¹⁾⁽³⁾⁻⁽⁵⁾ 圧縮残留応力が形成されることが明らかになった．セラミックス材料がこれまでの機械用材料に比べてもろく，わずかな欠陥でもそれが破壊の核になり得ることを考えれば，加工面の圧縮残留応力は一応安全側といえることができる．

5 結 言

常圧，ホットプレス，HIP の三つの方法で焼結された窒化ケイ素を用いて X 線の残留応力測定的基础となる弾性定数を測定し，またホットプレス材の研削加工面の残留ひずみ測定を試み，次のことがわかった．

(1) $\text{CrK}\alpha$ 特性 X 線を使うと，高回折角度領域で強度の大きい測定可能な回折線として，(321)，(411)

および (212) 面からの回折線が存在し，その回折角はそれぞれ $2\theta = 117^\circ$ ， 125° および 131° である．

(2) X 線回折線幅は小さく，上記三つのいずれの回折線も半価幅は 1 度未満であり十分測定可能である．

(3) X 線弾性定数の測定結果は Table III に示したとおりであり，用いた試料の 3 種の焼結条件，また三つの回折面の間に明確な差は認められなかった．しかし，低角度の (301) および (210) 回折線は前 3 者に比べて $(1+\nu)/E$ ， ν/E の値が大きく，回折面依存性が存在する．

(4) ダイヤモンド砥石による慎重な加工は表面近傍に大きな残留応力を発生しなかった．

(5) SD140 砥石を用いた研削で $6\mu\text{m}$ あるいは $50\mu\text{m}$ の切込みを与えた荒い加工では， $\sin^2\psi$ 線図が湾曲を呈し，表面近傍層に急こう配の大きい圧縮残留応力を生じているが，その分布は単純ではないことが予想される．

(6) このような場合でも ψ スプリットは見られず，同一深さの層内では，微視的にほぼ均質な変形がなされていると考えられる．

最後に，本実験の遂行に協力いただいた当時徳島大学工学部学生宮田雅則氏に感謝の意を表す．

(昭和61年7月24日 第23回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 田中啓介，松井英治，秋庭義明，材料，**35**，749 (1986)．
- 2) 田中啓介，松井英治，栗村隆之，秋庭義明，材料，**36**，792 (1987)．
- 3) 岸本秀弘，上野 明，近藤真司，第29回材料研究連合講演会前刷集，p. 123 (1986)．
- 4) 岸本秀弘，上野 明，岸本 洋，近藤真司，材料，**36**，810 (1987)．
- 5) 田中啓介，栗村隆之，松井英治，秋庭義明，材料，**36**，817 (1987)．
- 6) 英 崇夫，藤原晴夫，材料，**30**，1095 (1981)．
- 7) 英 崇夫，藤原晴夫，西岡一水，材料，**30**，247 (1981)；材料，**30**，254 (1981)．
- 8) 佐々木敏彦，吉岡靖夫，倉元真実，非破壊検査，**32**，614 (1983)．