

ISSN 0389-4010
UDC 546. 28:
620. 172. 251. 2

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-753

常圧焼結窒化珪素の高温引張試験

松末勝利・藤沢良昭・高原北雄

1983年3月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

常圧焼結窒化珪素の高温引張試験*

松末勝利** 藤沢良昭** 高原北雄**

Tensile Strength of Pressureless-Sintered Silicon Nitride at Elevated Temperature

Katsutoshi MATSUSUE, Yoshiaki FUJISAWA
and Kitao TAKAHARA

ABSTRACT

Uniaxial tensile strength tests of pressureless-sintered silicon nitride were carried out in air at temperatures ranging from room temperature up to 1600°C. Three kinds of silicon nitride were tested; that containing $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot MgO$ or $MgO \cdot CeO_2$ additives. These additives were used for promoting the sintering-process.

The test results show that the composition of the additive used influences the strength characteristics of the silicon nitride. The tensile strength rapidly decreased at temperatures above 800°C for the materials containing MgO as the additive and above 1000°C for the material with Y_2O_3 . When the temperature increased to as high as 1300°C, the strength decreased to about 10 percent of the room temperature strength in each case. Observations of the fracture origin and of the crack propagation on the fracture surfaces were made and discussed.

概 要

常圧焼結窒化珪素の高温強度特性を調べるために、室温から1600°Cまでの引張試験を行った。供試材料として、焼結助剤が異なる三種類の窒化珪素を用いた。高温試験の結果、アルミナ・マグネシア($Al_2O_3 \cdot MgO$)及びマグネシア・セリア($MgO \cdot CeO_2$)を助剤とする二種類の焼結体の引張強度は800°Cを超えると低下し、イットリア・アルミナ($Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$)を助剤とする焼結体では1000°C以上で低下した。そして、三種類の材料とも1300°Cの温度では、室温強度の約10%に低下することを示した。そのほか、現用の耐熱合金との比較を行い、材料開発の現況を考察した。

1. まえがき

高温材料として開発されているセラミックスとして窒化珪素、炭化珪素及びサイアロン等がある。こ

れらの材料の中で窒化珪素の常温強度が最も高いために、窒化珪素に関する研究が多数の機関で行われており、耐熱合金に代る新しい耐熱材料として期待され、実用部品への適用研究が盛んに進められている。

当所においても数年前よりこれらの新しい高強度

* 昭和58年1月26日受付

** 原動機部

セラミックスとして、ホットプレス、常圧焼結、反応焼結された窒化珪素及び常圧焼結炭化珪素等を用いて常温強度評価試験を行い、セラミックスを強度部品として使用する場合の機械的特性について検討してきた¹⁾。三種類の焼結法の中で最も強度の高いのはホットプレス法であるが、このホットプレス焼結法では、単純形状の部品は製作できるが、形状の複雑な部品を製作するのは困難なため、一般の機械部品の製作には向かない。ただ、ホットプレス材は試験片段階では、材質が比較的均質になるので、単純部品には適用できそうである。一方常圧焼結法及び反応焼結法で製作される部品はホットプレス品に比較すると強度は低いが、複雑な部品を比較的容易に製作することができる。特に常圧焼結の窒化珪素は、適切な焼結助剤の選定及び焼結技術の改良によって、ホットプレス材に近い強度が得られる可能性が残されており、将来の複雑な機械部品用材料としての期待は大きい。したがって、本報では、現在の開発段階における常圧焼結窒化珪素の高温での強度特性を引張破壊試験によって調べた。

試験の対象とした窒化珪素は、一般に難焼結体と云われ、通常の焼結には必ず焼結助剤としての添加剤を必要とする。そして、その焼結助剤の種類によって強度特性が異なり、各社各様の焼結助剤を採用しており、これらの焼結助剤の選定が焼結技術とともに焼結体の強度に大いに影響を及ぼすことが知られている。

本報では、現在公表されている窒化珪素の焼結体の中で代表的な三種類の材料を試験材料として採用した。三種類の材料は、主成分は窒化珪素(Si_3N_4)であるが、焼結助剤の種類によって区別され、それぞれ、イットリア・アルミナ系($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、アルミナ・マグネシア系($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$)およびマグネシア・セリア系($\text{MgO} \cdot \text{CeO}_2$)の三種類である。

常圧焼結窒化珪素の高温強度特性に関しては、すでに曲げ試験によって室温から1300～1400℃までの結果が報告されている²⁾。しかし、曲げ試験は、強度試験としては、最も強度が高く現われる試験法であり、また、これらの報告には、高温での強度低下も指摘されているが、1300℃に至ってもなおかなりの強度をもつことが示されており、使用者側から

見ても、1300℃の高温でも強度部材として期待できそうな印象を受ける。実際、すでに各方面でもそのような見方が定着しているように思われる。

以上は総て曲げ試験の結果から判断されたものである。窒化珪素の焼結体を実際の機械部品に適用しようと考えている機械設計者にとっては、曲げ強さよりも引張強さの方が材料の強度データとして受け入れられやすい状況にあり、また、従来の金属材料と比較する場合にも都合がよい。

このような状況下で本報では、常圧焼結窒化珪素の高温における引張試験を行い、ユーザの見地から供試材料の高温強度特性を調べた。試験の結果、引張強度は室温から800～1000℃までは殆んど変化しないが、それ以上の温度になると急激に強度が低下すること、また、焼結助剤の種類によって強度低下の始まる温度が若干異なること等がわかった。本結果では、マグネシア系を用いた二種類の材料は800℃、イットリア系の材料では1000℃を超えるとそれぞれ強度が低下した。そして、1300℃以上では、いずれの材料も5kg/mm²以下となり、この値は室温曲げ強さの1/10以下である。また、これらのデータを現用の耐熱合金と比較した結果、1000℃までは耐熱合金の方がはるかに強く、セラミックスが優位になる温度は1100℃以上であるが、その温度での強度は15kg/mm²以下である。この値は平均値であるからばらつきを考慮すると強度部材として使用するにはかなり低いと思われる。以上の結果のほか、本報では、総ての引張試験片について試験後の破面観察を行い、各温度における破面の特徴を調べ、破壊き裂の進展状況を考察した。

セラミックスの引張試験、特に高温での試験は実施例が極めて少なく、試験片の標準化もされていない現状である。本実験に採用した試験装置、治具及び試験片形状等は、将来、引張試験の標準化が行われる際の参考資料として提供できるものと考えている。

2. 供試材料および試験片

供試材料として三種類の常圧焼結窒化珪素を採用した。各材料とも窒化珪素(Si_3N_4)を主成分としており、焼結助剤にはそれぞれ、イットリア・アルミ

表 1 窒化珪素（焼結助剤別）の主な物性値

項目	材料	Y ₂ O ₃ ・Al ₂ O ₃ 系	Al ₂ O ₃ ・MgO系	MgO・CeO ₂ 系
密度	g/cm ³	3.18	3.19	3.0
ヤング率	kg/mm ²	2.8 × 10 ⁴	2.7 × 10 ⁴	2.5 × 10 ⁴
線膨張係数	1/°C	3.2 × 10 ⁻⁶	3.3 × 10 ⁻⁶	3.3 × 10 ⁻⁶
熱伝導率	K cal/mh°C	12.6	9.4	25
比熱	cal/g°C	0.17		0.18
比抵抗	Ω・cm	>10 ¹²	>10 ¹⁴	
破壊靱性 K _{IC}	kg/mm ^{3/2}	16 ~ 19	18.9	16 ~ 17

ナ (Y₂O₃・Al₂O₃)、アルミナ・マグネシア (Al₂O₃・MgO) およびマグネシア・セリア (MgO・CeO₂) が用いられている。各材料の助剤の成分比は約 10% である。各材料の主な物性値を表 1 に示す。

試験片としては、3×4×50mmの曲げ試験片および図 1 に表す引張試験片を用いた。曲げ試験片は JIS 規格として採用され、セラミックスの強度を表示するための標準試験片であり、本実験では常温にて使用する。試験片は総て焼結板材から切断・研磨されたものであり、表面粗さは 1μm(R_{max}) である。なお試験片のエッジ部は 0.1~0.2mm の面取りをした。引張試験片の形状は、治具取付けが容易であること、破断は試験領域で起ることおよび製作費が安価であること等を考慮して決定した。試験領域は中央平行部 (3×3×12) である。

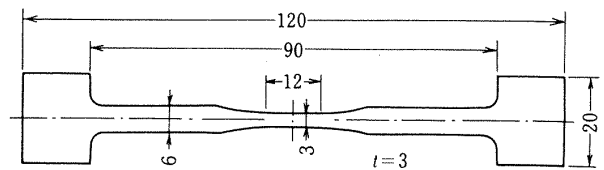


図 1 引張試験片

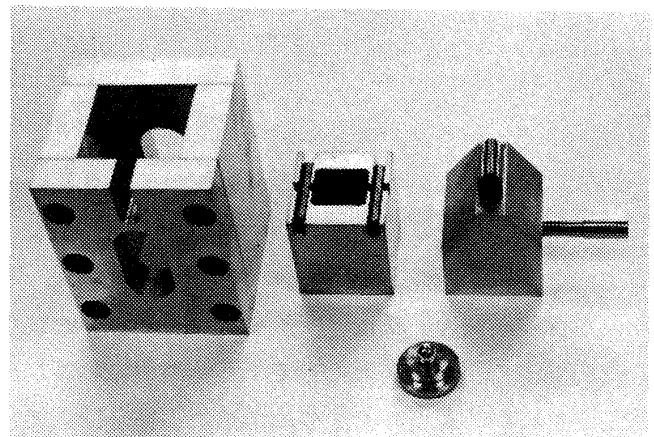


写真 1 三点曲げ試験用治具

3. 実験装置および方法

3.1 曲げ試験

曲げ試験には試験片として巾 4mm 高さ 3mm 長さ 50mm の角棒を用い、支点間距離 30mm の三点曲げ試験を行った。曲げ試験治具を写真 1 に示す。曲げ試験は材料の標準強度試験となるので、各材料とも 50 本ずつ試験した。試験には島津万能試験機 (RS-2 型) を用い負荷は手動で行った。このときのクロスヘッド速度は約 0.5mm/分である。

3.2 加熱装置

高強度材料として用いられるセラミックスの高温強度は一般に 1000°C 程度まで室温強度とあまり変わらない場合が多いので、高温の強度特性を調べる

ためには、少なくとも 1300°C 以上の高温実験が必要となる。本実験では、種々の加熱炉を検討した結果、赤外線を利用したイメージ炉 (真空理工製) を採用した。そしてこれの一部を改造して、1600°C までの高温引張試験ができるようにした。使用した加熱炉の断面および使用時の概略図を図 2 に示す。この加熱炉には 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、他の焦点にランプの光を集光し、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。円反射面には金メッキが施され赤外線の反射効率を高めている。集光された中央均熱部の直径は約 10mm、ランプの

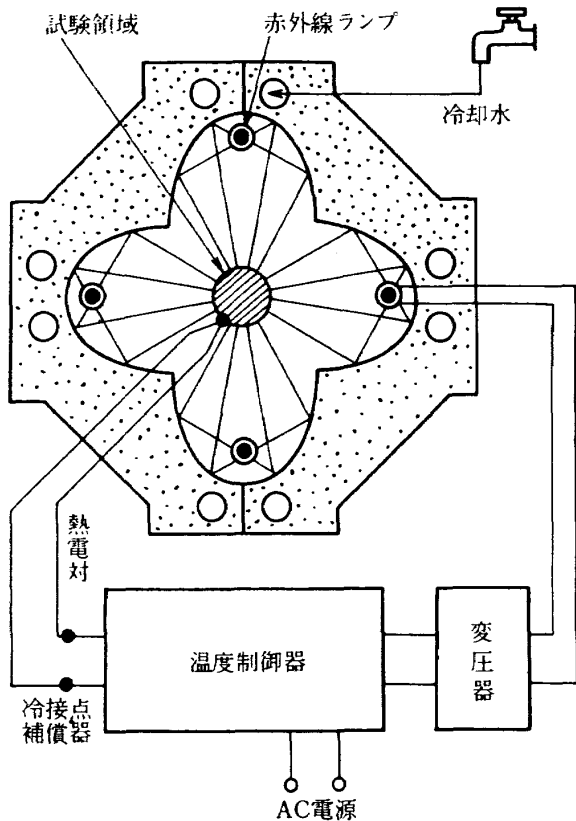


図2 加熱装置

有効長は50mmである。この炉の加熱部は上下方向（図2の紙面に垂直な方向）が外気に開放されているので、上下に金属製のしゃ熱板を設けて対流による放熱を少なくした。

高温強度試験としては、一般に曲げ試験が行われることが多く、加熱装置としても密閉型の加熱炉が多用されている。この密閉型の加熱炉の場合、試験片と同時に治具も加熱されるので、治具を黒鉛で製作するなど、治具の耐熱性も考慮しなければならない。また、炉内全体の雰囲気を高温にするためには長時間の加熱が必要となる。しかし、本報で採用した赤外線イメージ炉は試験片の試験領域のみ局所的に加熱することができるので、加熱に要するエネルギーが少なくすみ、かつ昇・降温が短時間で進めるため、実験の作業性が良い等の利点がある。ただ、曲げ試験のように試験領域内に治具が置かれる場合や形状の複雑な試験片または大型試験片に適用する場合には不向きである。

3.3 温度測定

1000℃以上に局所加熱された物体の温度を正確

に計測することは比較的困難とされている。本報のように赤外線ランプから放射加熱される場合は試料の表面と内部との温度差または熱電対の取り付け方法の相違による温度指示の相違などの影響が計測誤差として現われるものと考えられる。本報では試験片に熱電対を巻きつけて計測する方法を採用したが、計測法の適否を検討するために、試験片に穴をあけ、熱電対を埋め込んだ場合との比較試験を行った。その結果、両者の差は約1%程度であることを確認した。また、試験片長手方向の温度分布についても調査し、中央部約30mmの範囲では殆んど均一温度に加熱されていることも確認した。なお、熱電対にはPR13（白金と13%ロジウムを含む白金）を使用した。温度指示計にはデジタル温度計（タケダ理研工業製TR-2112A）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の保持等の制御は、加熱炉付属のプログラム温度制御器を用いて行った。温度制御器用センサとして用いる熱電対は、試験片に巻き付けたものとは別に加熱炉中心から約20mm離れた位置に配置した熱電対を使用した。この制御用熱電対の温度指示値は試験片温度の約1/2である。実際の試験温度は制御器に使用した熱電対によっても推測できるが、この熱電対は加熱炉の中心から離れた位置にあるため、わずかな移動によって温度指示が変る可能性がある。一方、試験片に巻き付けた熱電対は試験片の破断と同時に切断する恐れもあり、もしこれを制御器用と兼用にした場合には切断以後の温度制御が不能となる。したがって本実験では、制御用熱電対と温度測定用熱電対との兼用をしないで、試験温度は試験片に巻き付けた熱電対を用いて計測した。

3.4 引張試験

引張試験において正確な一軸引張荷重を加えることは重要であるが、セラミックスのような脆性材料ではかなり困難である。本実験では図3に示すように軟鋼製の治具を用いてチャック部に引掛け、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、ほぼ一軸引張試験が行えることを確認している。また、治具のチャッ

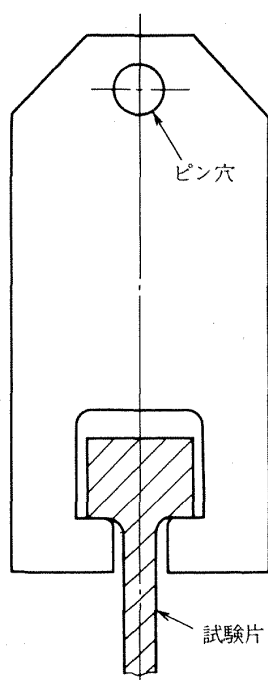


図3 引張試験

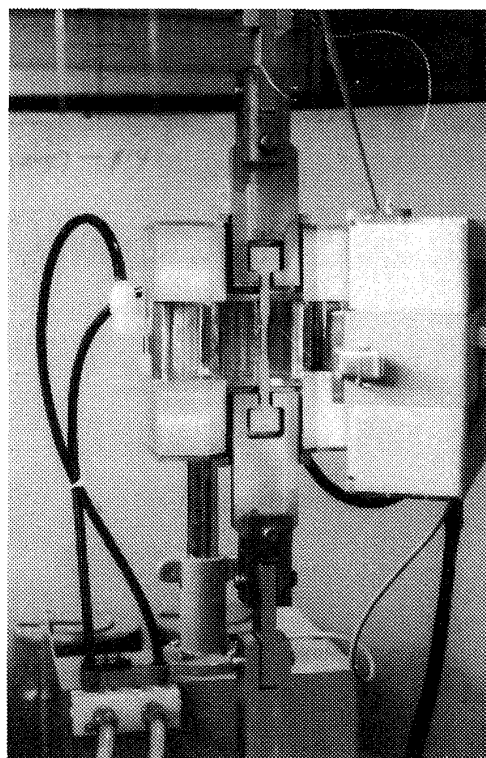


写真2 試験片の取付状況

ク部に試験片を引掛ける方法では、治具との接触部から破壊する恐れがあるので、治具との間にアルミ箔をはさんで接触面圧を均一化し、接触部での破壊を防止した。試験はまず、試験片を治具に取り付け、加熱炉をセットして負荷する方法で行った。加熱炉の支持台は試験機と独立しているため、試験片と加熱炉との位置関係の調整には特に注意を払い、試験片を加熱炉の中央に配置するようにした。試験片の取付状況を写真2に示す。

引張試験には前述の万能試験機を使用し、負荷は手動で行った。負荷速度はクロスヘッド速度として約0.3mm/分である。試験片の昇温速度は温度制御器によりある程度任意に選択できる。本実験では約300°C/分の速度で加熱した。

高温引張試験の詳細な手順は以下のとおりである。まず、準備として試験片の中央部（試験領域部分）に太さ0.2mmのPR13熱電対をらせん状に巻き付け、巻き付けた熱電対を固定するために別の白金線を用いて中央平行部の三箇所縛る（写真3）。そして、事前に位置を調節された治具に試験片を取り付け、熱電対の両端は加熱炉上部のしゃ熱板に設けた小穴を通してデジタル型温度計に接続する。総てのセットを終了後、加熱炉の電源を入れ昇温速度

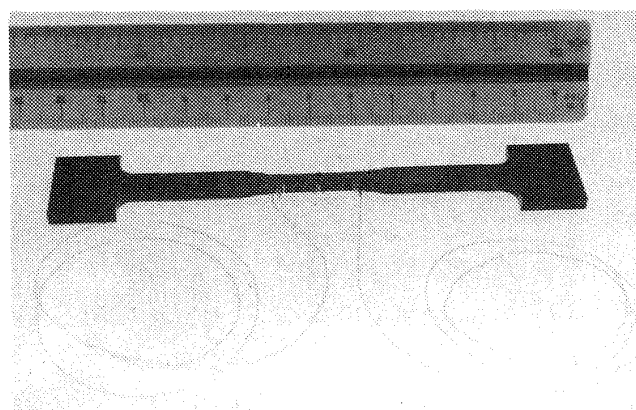


写真3 引張試験片と熱電対の取付け状況

一定（約300°C/分）のまま設定温度まで昇温する。所定の試験温度に達した直後は指示温度が不安定なので、デジタル表示温度が安定するまで1～2分間保持後、引張荷重を加える。負荷はクロスヘッド速度一定（約0.3mm/分）で行い、破断後直ちに加熱炉の電源を切り、最高荷重を読み取る。二つ割の加熱炉を開放すると試験片の温度は急激に低下し、10～15分後にはほぼ室温近くになる。一回の試験に要する時間は大体15分程度である。以上の手順により各試験片の破断時の荷重を読みとり高温時の破壊強度を求めた。破壊後の試験片の代表例を写真4に示す。

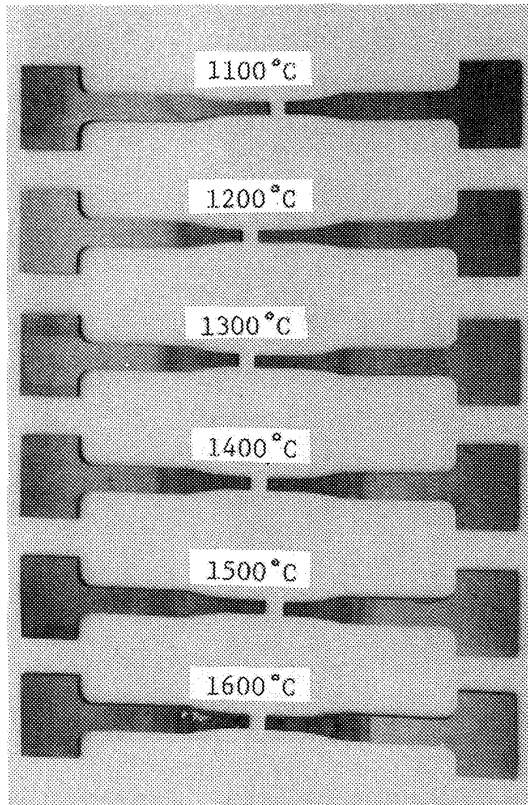


写真4 破壊後の試験片の代表例
($Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 系の場合)

4. 実験結果および考察

4.1 曲げ強度

$3 \times 4 \times 50$ mm角棒を用いて行った室温での曲げ強度試験の結果を表2に示す。焼結助剤の異なる三種類の焼結体を使用したため各助剤別に示した。試験片の表面はほとんどの場合長手方向と平行に研磨したが、三種類の材料の中で、アルミナ・マグネシア系の材料のみ、長手方向と平行に研磨したものと直

角に研磨したものの二種類の試験片を使用した。ただし表2には平行研磨の結果のみを示した。平行研磨、直角研磨両者の曲げ試験の総ての結果は巻末の表3に示したが、直角研磨の試験片の強さは平行研磨の試験片と比較すると約17%小さい結果が得られた。表2に示したワイブル係数 m は、得られた強度データが2母数のワイブル確率分布関数に適合すると仮定して求められたデータのバラツキを表わす係数であり、前報¹⁾と同様に最ゆう法によって算出した。また、表2の V_{e3P} はワイブル係数 m を用い、次式で算出される三点曲げ試験片の有効体積³⁾である。

$$V_e = \int_v \left(\frac{\sigma}{\sigma_b} \right)^m dv \quad (1)$$

ここで、 σ および σ_b はそれぞれ試験領域内の応力および最大応力であり、積分は $[\sigma > 0]$ の領域についてのみ行う。

曲げ強さは焼結助剤によって異なる値が得られた。特に $MgO \cdot CeO_2$ 系の材料は高い値となったが、これは単に助剤の影響ではなく、焼結時の各種条件とも関連しているため、本結果のみから材料の良否、ましてや焼結助剤の適否を決定できるものではない。また、三種類の材料の中で $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 系材料のワイブル係数が極端に小さい値になったことも、同様に助剤とは関係なく、おそらく焼結加工時の条件設定に問題があったものと思われる。窒化珪素のような難焼結性材料の製造には、焼結助剤の選定も重要であるが、焼結時の各種焼結条件の設定と管理は材料の強度特性に重要な影響を及ぼすようである。

曲げ試験及び次節で述べる引張試験で得られた総

表2 常圧焼結 Si_3N_4 の室温強度

$\bar{\sigma}_{b3p}$; 三点曲げ強度 [kg/mm^2], m ; ワイブル係数
 V_{e3p} ; 三点曲げ試験片の有効体積 [mm^3]
 V_{eT} ; 引張試験片の有効体積 [mm^3]
 $\bar{\sigma}_{bT}$; 引張強度 [kg/mm^2]

焼結助剤	$\bar{\sigma}_{b3p}$	m	V_{e3p}	V_{eT}	$\bar{\sigma}_{bT}$	引張強度の予測値
$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$	52.9	5.3	4.5	108	26.6	29.0
$Al_2O_3 \cdot MgO$	54.3	12.8	0.95	108	34.3	37.5
$MgO \cdot CeO_2$	72.2	11.5	1.2	108	45.2	49.2

ての結果を表3に示す。

4.2 引張強度

室温における引張強度は曲げ強度と比較するために表2に示した。表には各材料についてそれぞれ2~3個の平均値を示した。表中の有効体積 V_e は試験片の中央平行部の体積(3×3×12mm)である。引張試験の場合は試験領域の応力分布が一樣になるので(1)式の積分は試験領域の体積に等しくなる。表2の引張予測強度は曲げ試験の結果を用い、次式で表わされる有効体積と強度の関係式³⁾より算出した値である。

$$\frac{\sigma_{b1}}{\sigma_{b2}} = \left(\frac{V_{e2}}{V_{e1}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2)$$

ここで、 σ_b 及び V_e はそれぞれ強度及び有効体積を表わし、添字1,2は異種試験片を示す。本報では曲げ試験を基準試験として採用したので、 m の値は曲げ試験で得られた値を採用した。表から明らかなように、引張強度の予測値はいずれの材料についても実験結果と比較して約9%高い。設計の立場で云えば予測は危険側である。しかし、室温での試験は結果にばらつきが大きいのが普通であり、試料個数も少ないので、上述の危険側云々はあまり正確な結論ではない。

室温から1600℃まで温度を変えた場合の各材料の引張強さを図4,5,6に示す。各図とも実線は各温度での平均強度を直線で結んだ線である。図5及び図6のように焼結助剤にマグネシア(MgO)を用いた焼結体の場合は、室温から800℃までは強度の変化はほとんどないが、温度が900℃になると明らかに

強度は低下する。図4に示すイットリア(Y₂O₃)を助剤とする焼結体では、1000℃まで室温と同じ強度を示す。いずれの材料もある限界温度を超えると強度は急激に低下し、温度が1500~1600℃になると破壊応力は約1kg/mm²程度になる。図7は各温

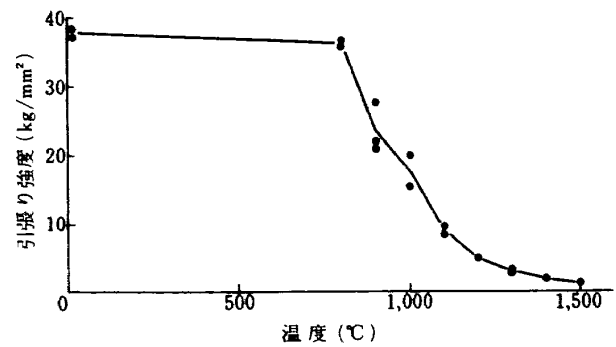


図5 Al₂O₃·MgOを焼結助剤とするSi₃N₄の引張強度

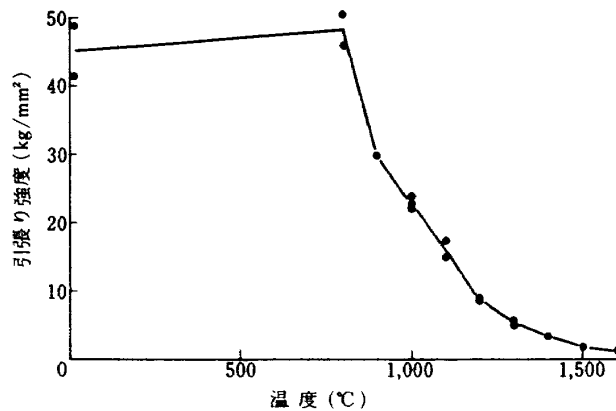


図6 MgO·CeO₂を焼結助剤とするSi₃N₄の引張強度

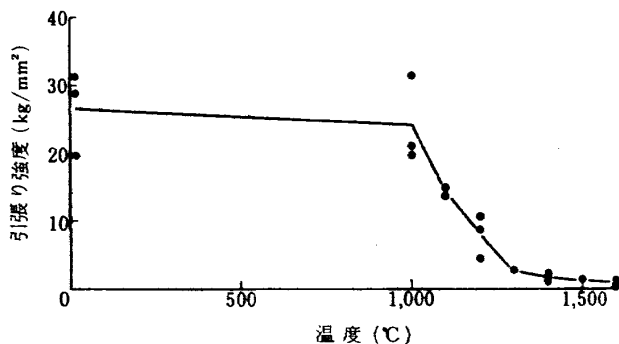


図4 Y₂O₃·Al₂O₃を焼結助剤とするSi₃N₄の引張強度

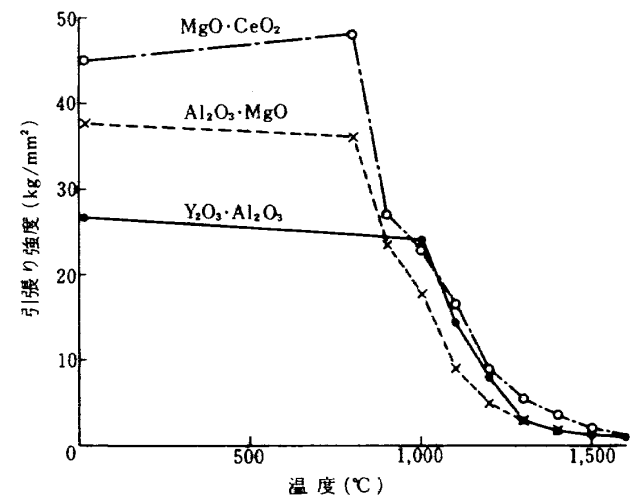


図7 常圧焼結Si₃N₄の引張強度

度での平均強度と温度の関係を三種類の材料について比較したものである。室温から1000℃程度までの材料によるばらつきが特に顕著であるが、この原因は焼結助剤の相違よりむしろ焼結時の各種の条件及び工程等に起因するものと考えられる。図8には各材料の引張強度の平均値を室温曲げ強度との比で表わした。室温での曲げ強度は材料の強さを評価するための基礎データとされており、JIS規格にも試験法が規定され、各材料メーカーにおいても材料開発段階には必ず曲げ強さが求められて、カタログ値として掲載されている。したがって、図8のように高温引張強度を曲げ強度との比で表わした方が、材料を使用する側から見れば、カタログ値から類推できるので都合がよいし、また、各材料の室温強度に対する高温強度特性の比較に便利である。図から明らかのように焼結助剤としてMgOを使用した場合とY₂O₃を用いた場合とでは室温から1000℃付近までの強度特性に相違がある。しかし、三種類の材料とも1300℃の高温になると、引張強度は室温曲げ強度の1/10以下になる。このように高温になると強度が極端に低下するのは、焼結時に使用されるAl₂O₃、MgO、CeO₂、Y₂O₃等の焼結助剤がSi₃N₄の結晶粒界にガラス層として存在しており、この粒界層が1000℃以上の高温になると軟化するためであ

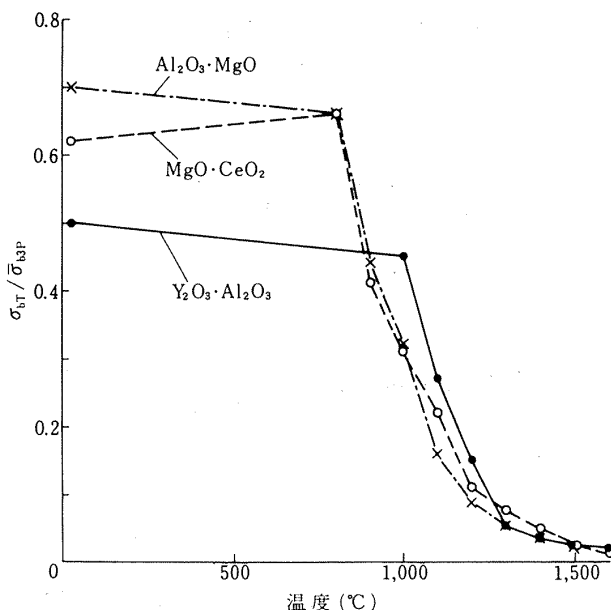


図8 室温曲げ強度との比で表わした常圧焼結Si₃N₄の引張強度

ると考えられている。粒界層を強化する方法として、ホットプレスSi₃N₄では粒界のガラス層を結晶化させる方法が採用されているが⁴⁾、常圧焼結Si₃N₄では実現されていない。いずれにしても、助剤を用いずに焼結させることは困難とされているので、助剤の選択と粒界の強化方法を改良し、高温であまり強度低下を起さないような材料にならなければ、高温強度部材として使用することは困難と思われる。

4.3 引張破面の観察

脆性破壊を起した材料の破面には、き裂伝播の起点となるべき何らかのこみ跡が存在することが多く、これらの破壊の起点および破面の形態から材料の強度特性の解明に重要なヒントが与えられることが多い。

写真5は引張破壊後の破面の代表例である。この写真は焼結助剤がY₂O₃系材料の場合である。また、その他の破面の例は写真6に示した。それぞれ3×3mmの断面をもつ試験片の破面の全体が撮影されている。写真5に示すように破面の様子は試験温度によって変る。室温では脆性破壊特有の凹凸の激しい破面であり、特に高強度セラミックスによく見られる。この写真の場合は破壊の起点は右上のコー

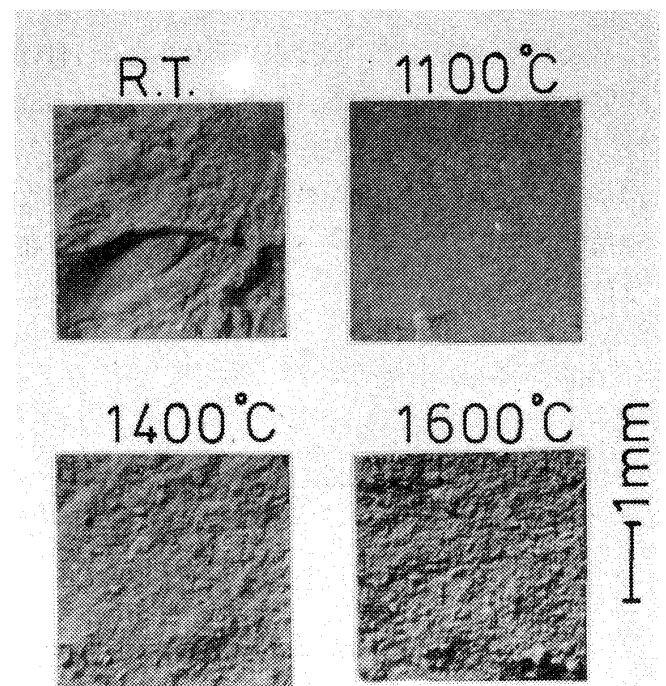


写真5 破面の拡大写真 (Y₂O₃·Al₂O₃系の場合)

ナー部に近い場所に存在しているようである。試験温度が1000～1200℃の場合は右上の写真のように全体的に平坦な破面になる。そして、それ以上の温度(1400℃)になると破面には細かい凹凸が現われ、さらに1600℃の温度では細かい凹凸は破面全体に広がる。以上の破面の変化は他の MgO 系の材料についても同様な傾向である。このような破面の形態は単に温度のみと関係するのではなく、室温における材料の強さ、負荷速度、き裂の伝播速度および高温での結晶粒界層の軟化等も大いに関係があると思われる。

強度の大きい材料の破面は破壊起点の周囲に比較的平坦なミラーと呼ばれる部分があり、き裂の進展とともに凹凸が激しくなる。しかし比較的強度の低い材料では破面全体が平坦になることが知られている¹⁾。強度の高い材料は破壊直前までに蓄積されるひずみエネルギーが大きいために、それがき裂の発生および進展によって解放されるとき、運動エネルギーとして解放される量が多くなってき裂の進展速度が上昇する。一方、き裂の進展速度には材料固有の限界値(横波の伝播速度の60%)が存在することが理論的に求められており、限界速度に達するとき裂は分岐することも実験的に認められている⁵⁾。したがって本実験で得られた室温での破面はき裂進展にともなう枝分れのために破面に大きいハックル状の凹凸が現われたものと考えられる。そして1000～1200℃の温度での破面が平坦になったのは、高温のため材料強度が低下し、破壊時に解放されるエネルギーが小さいため、き裂の分岐が起らずに破壊したことが理由として考えられる。さらに1400℃以上の高温になると、結晶粒界を形成するガラス層の軟化が進み、強度はさらに低下しき裂はより強度の小さい粒界を選択的に進展するために、破面に細かい凹凸が現われたものと解釈できる。このように、破面の様子は材料の強度、破壊エネルギーおよびき裂の進展速度等によって変化することが推測される。引張破断面が観察された研究として、窒化珪素焼結体の1200℃でのクリープ破断特性試験が行われ、破断強度とともに破断時間と破面の特徴との関係も調べられている⁷⁾。その中で破断時間の長い破面ほどき裂がゆっくり進展する領域(slow crack growthの

領域)が大きくなることが確認されている。この場合のき裂がゆっくり進展した領域は、高温によって軟化した結晶粒界をき裂が進展したために生じた領域であり、その破面は本実験の1300℃以上の温度で破壊した場合と同様に細かい凹凸状である。なおslow crack growth領域でのき裂の進展速度は大体 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ m/secであり⁸⁾、き裂が分岐する限界速度は約3,800m/sec⁵⁾である。そして、slow crack growthは高温破壊でのみ観察され、限界速度は高強度材料の室温あるいは1000℃以下の温度で破壊した場合に見られる。両者の中間の速度で破壊した場合は比較的平坦な破面になるようである。

5. 耐熱合金との比較

高温材料としてのセラミックスは将来の耐熱合金に代る材料として開発が進められているので、高温での強度特性について現用の耐熱合金と比較することは、材料開発の現状を知るために重要と思われる⁹⁾。ここでは耐熱合金としてニッケル系合金のIN100を比較の対象とした。IN100は現在航空機用エンジンのタービン部に多用されている材料である。比較対象となる強度特性として、耐食、耐熱、クリープ等の特性も考えられるが、本報では即時破壊を対象とする引張強度についてのみ比較した。

図9に本実験で使用した $MgO \cdot CeO_2$ 系 Si_3N_4 とIN100の温度に対する引張強度の変化を示す。図に示すように室温から1000℃までは明らかに耐熱合金の方が強度が高い。セラミックスの強度の方が

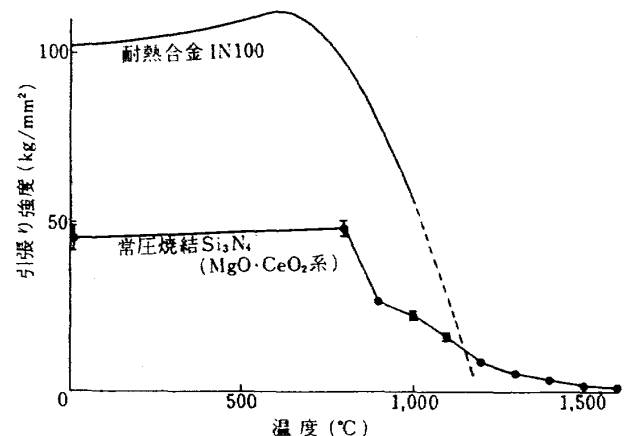


図9 耐熱合金(IN100)と常圧焼結 Si_3N_4 の引張強度の比較

大きくなるのは、1200℃以上の温度になった場合である。しかしその強度は10kg/mm²以下である。この値は高温強度部材として利用する場合にはあまりに低くすぎると思われる。

窒化珪素の常圧焼結体は将来の高温強度部材として開発が進められているが、現状では、本結果に示されるように、強度部材として高温中で使用するには未だ金属をしのぐところまでには至っていないようである。

以上は引張強度のみについて耐熱合金と比較したが、一般の構造強度部材としてみても、破壊靱性、クリープ特性、応力緩和、応力集中に対する厳しさ等について金属と比較すると明らかに金属の方が優れている。しかし、長所として、耐磨耗性、軽量、剛性等の点について利点もあるので、これらの特徴を生かして、強度をあまり必要としない高温部材としての使用ならばある程度の期待はもてるものと思われる。

6. あとがき

将来の高温部材として期待されている常圧焼結窒化珪素を用いて高温における引張試験を行った。この材料の高温強度特性は、素材メーカーを中心として材料開発の初期から主として曲げ試験によって調査されてきたが、高温での強度、特に1300℃以上の強度については、必ずしも明確に表示されておらず、高温部材としての適用性について不明な点も多かったと思われる。

本実験には焼結助剤の異なる三種類の焼結体を採用した。その中でマグネシア(MgO)を助剤とする二種類の材料は、温度が800℃を超えると強度が低下し、イットリア(Y₂O₃)を含む材料は1000℃から強度低下が起ることがわかった。いずれの材料も強度低下は急激に起るので、1300℃では5kg/mm²程度の引張強度になる。したがって、常圧焼結窒化珪素を高温材料として用いる場合は、現在の開発段階では、1000℃以下の温度に限られることがわかった。しかし、高温での強度低下の原因は、焼結助剤として用いられる元素成分が結晶粒界に析出し、これが高温で軟化するためであることが確認されているので、今後、材料開発に当り、焼結法の改良と合せ

て、適切な焼結助剤の選定も重要である。

また、強度試験の方法に関して、素材メーカーで常用されている曲げ試験は、試験片の寸法が小さく、しかも応力領域の小さい試験であるから、実用部品への適用を考える場合には必ずしも良い試験方法ではないと思われる。その点、本報で行った引張試験は有効体積も大きく、機械設計者にも受け入れられ易いので、材料の強さを知る意味では、曲げ試験より引張試験の方が有益であり、他の構造材料と比較する場合にも都合がよい。

本報で採用した赤外線ランプを利用したイメージ炉は、取り扱いが簡単なため試験の作業性がよく、高温での引張試験には大変好都合な加熱装置であった。

高強度セラミックスは将来の高温材料を目指して開発され、多くの期待を集めている材料であるから、もっと多種類の高温実験即ち、クリープ、酸化、疲労等の試験が必要であり、それらのデータが、多数発表されることが望まれる。

参 考 文 献

- 1) 航空宇宙技術研究所報告, TR-676 (1981), TR-678 (1981), TR-715 (1982), 窯業協会誌, vol. 90, No. 1040 (1982), P. 168, No. 1041 (1982), P. 280.
- 2) 例えば, R.Katz, C.D.Greskovich, Sintered Silicon Nitride, 5th Inter. Symp. on Automotive Propulsion Systems, (1980) p.470.
- 3) D.G.S.Davis, The Statistical Approach to Engineering Design in Ceramics, Proc. Brit. Ceram. Soc., No.22 (1973).
- 4) 柘植章彦, 米屋勝利, 橋本八郎, 西田勝利, 石井 喬, 高強度窒化珪素セラミックス, 東芝レビュー, vol. 30, No. 8 (1975).
- 5) E. H. Yoffé, Phil. Mag. 42 (1951) P. 739.
- 6) 青木 繁, 下川正樹, 平野昌宏, 坂田 勝, 脆性材料におけるき裂進展の破壊動力学的研究, 機械学会論文集, vol. 41, No. 347 (昭50.7).
- 7) 川合 実, 藤田浩之, 神吉康文, 阿部 弘, Si₃N₄焼結体の高温引張試験, 昭和57年窯

- 業協会年会予稿集, (1982) P. 206.
- 8) T.T.Shih, J.Opoku, Application of Fracture Mechanics to Ceramic Materials, Eng. Fract.Mech., Vol.12, pp.479-498, Pergamon Press Ltd. (1979).
- 9) Aerospace Structural Metal Handbooks, Vol.5 CODE.4212 Mechanical Properties Data Center, Dept. of Defence, Battel Columbus Labo., (1968).

表3 破壊強度データ

[三点曲げ試験] (試験片寸法 ; 3×4, スパン 30mm, 単位 (kg/mm²))

(Y₂O₃・Al₂O₃系 Si₃N₄)

50.0	38.1	54.4	73.1	38.8
43.8	36.3	60.0	45.0	58.8
42.5	56.9	43.8	43.8	46.3
54.4	67.5	63.1	49.4	61.9
80.0	63.6	60.4	61.9	68.8
54.6	30.4	65.4	43.3	31.4
62.0	49.2	63.0	61.8	49.5
37.9	46.8	51.4	53.3	68.5
67.1	64.1	51.1	40.9	48.4
59.8	40.8	53.8	50.9	38.4

平均値 ; 52.9, ワイブル係数 ; 5.3

(MgO・CeO₂系 Si₃N₄)

70.0	73.8	75.0	76.3	60.0
72.5	80.0	66.3	72.5	66.9
71.9	70.0	74.4	76.9	80.0
63.1	68.1	62.5	67.5	70.6
74.3	82.1	79.1	78.0	78.4
73.0	75.0	81.1	87.6	75.0
52.1	82.3	70.0	65.1	77.3
71.5	68.9	71.9	69.3	66.8
86.0	79.5	68.1	63.3	62.3
69.8	76.3	72.4	74.4	86.3

平均値 ; 72.7, ワイブル係数 ; 11.5

(Al₂O₃・MgO系 Si₃N₄)

(主応力方向に研磨したもの)

55.0	56.3	58.1	51.3	55.0
51.9	45.6	57.5	53.8	47.5
54.5	55.0	45.0	54.1	45.0
51.1	54.9	63.1	59.3	58.6
63.5	56.3	52.6	58.7	53.9

平均値 ; 54.3, ワイブル係数 ; 12.8

(Al₂O₃・MgO系 Si₃N₄)

(主応力方向と直角に研磨したもの)

40.0	38.8	45.0	47.5	37.5
40.6	37.5	40.0	43.8	45.0
39.4	39.6	50.3	51.6	41.9
50.5	47.5	41.1	50.4	49.0
52.3	47.0	51.0	42.5	52.0

平均値 ; 44.9, ワイブル係数 ; 10.3

〔引張試験〕(試験領域寸法; $3 \times 3 \times 12\text{mm}$, 単位; 温度 [$^{\circ}\text{C}$], 強度 [kg/mm^2])

No.	$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 系		$\text{MgO} \cdot \text{CeO}_2$ 系	
	温度	強度	温度	強度	温度	強度
1	1400	1.37	—	—	1000	22.0
2	1500	1.41	1000	19.8	1100	15.0
3	室温	31.2	室温	27.3*	1200	9.0
4	室温	19.7	1100	9.44	1300	5.09
5	1300	2.76	1200	4.78	1400	3.48
6	1200	8.69	1300	3.03	1500	1.92
7	1100	14.9	1400	1.91	1600	1.14
8	1000	21.0	1500	1.19	1000	23.8
9	1000	19.6	900	21.7	1100	17.4
10	1100	13.6	1000	15.3	1200	8.73
11	1200	4.49	1100	8.33	1300	5.60
12	1300	2.86	1200	4.79	1000	22.6
13	1400	1.86	1300	2.78	900	24.2
14	1600	1.03	1400	1.93	800	45.8
15	1000	31.4	900	27.6	室温	41.6
16	1200	10.7	900	20.9	室温	48.8
17	室温	28.9	800	35.6	900	29.7
18	1400	2.37	800	36.4	800	50.3
19	1600	0.92	室温	38.3	—	—
20	1600	0.73	室温	37.4	—	—

注: *のデータはチャック部で破壊したため強度データから除外した。

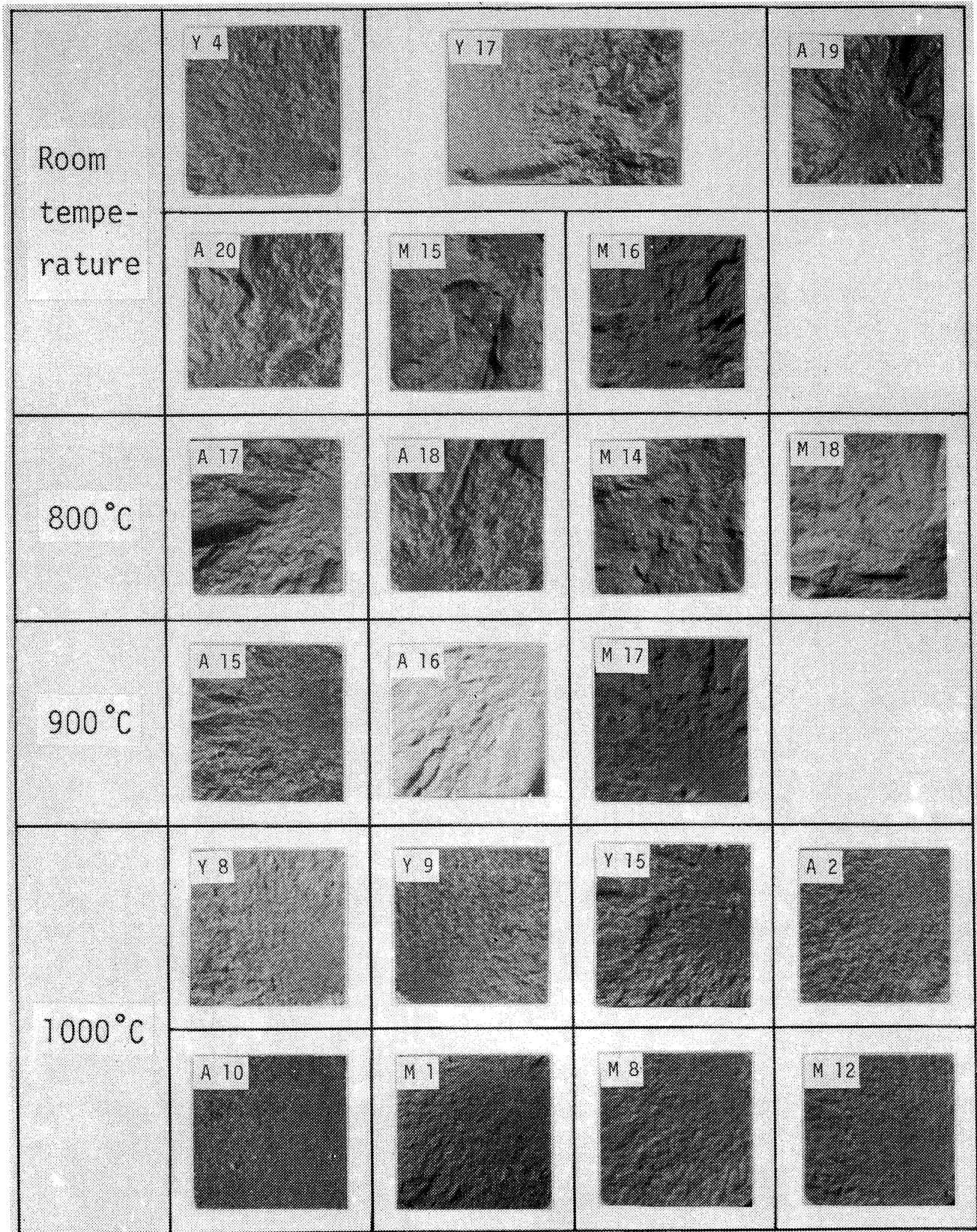
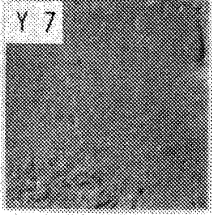
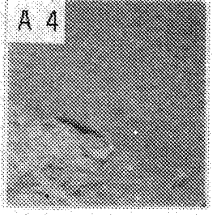
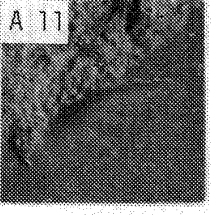
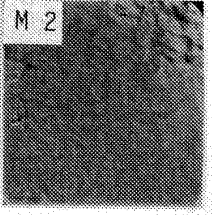
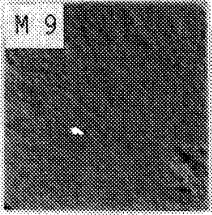
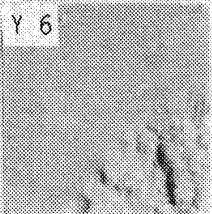
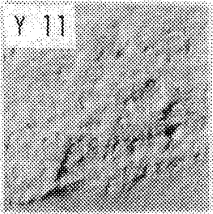
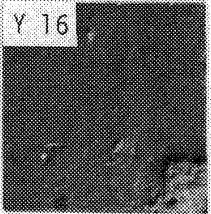
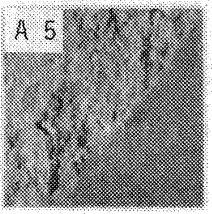
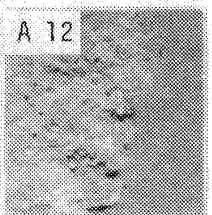
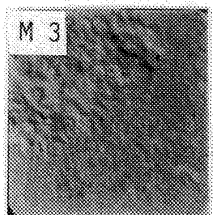
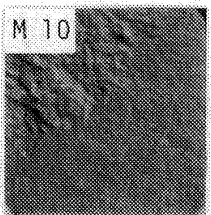
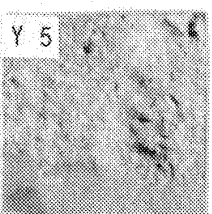
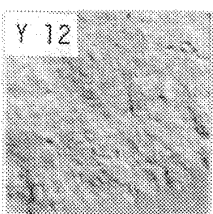
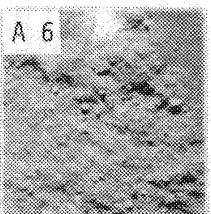
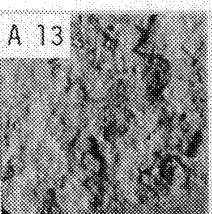
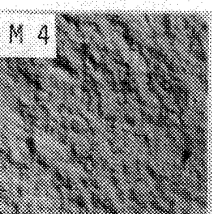
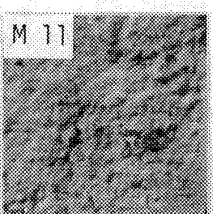


写真6 引張破面の拡大写真

Y ; $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ を焼結助剤とする Si_3N_4
 A ; $Al_2O_3 \cdot MgO$ を焼結助剤とする Si_3N_4
 記号 M ; $MgO \cdot CeO_2$ を焼結助剤とする Si_3N_4
 数字 ; 試験片のナンバー

1100 °C	Y 7 	A 4 	A 11 	M 2 
	M 9 			
1200 °C	Y 6 	Y 11 	Y 16 	A 5 
	A 12 	M 3 	M 10 	
1300 °C	Y 5 	Y 12 	A 6 	A 13 
	M 4 	M 11 		

1400 °C	Y 1	Y 13	A 7	A 14
	M 5			
1500 °C	M 6	A 8	Y 2	
1600 °C	Y 19	Y 14	M 7	

航空宇宙技術研究所報告753号

昭和58年3月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺町1880
電話武蔵野三鷹(0422)47-5911(大代表)〒182
印刷所 株式会社三興印刷
東京都新宿区信濃町12三河ビル
