Osaka University Knowledge Archive

Title	構造用セラミックスの破壊特性の評価 : 圧子押し込み破壊法の高温適用
Author(s)	阪口, 修司
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144289
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

構造用セラミックスの破壊特性の評価
―圧子押し込み破壊法の高温適用―

1998 年

阪口　修司

構造用セラミックスの破壊特性の評価
ー圧子押し込み破壊法の高温適用ー

Evaluation of Fracture Related Properties for Engineering Ceramics
- Indentation Fracture Method at Elevated Temperatures -

1998 年

阪口　修司

目次

第1章　緒言　・・ 1

第2章　共振法による弾性率測定　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

2.1　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

2.2　高温ヤング率の測定　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

2.2.1　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

2.2.2　懸垂位置の影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

2.2.3　測定結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

2.3　ポアソン比の測定　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13

2.4　窒化ケイ素の内部摩擦　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24

2.5　内部摩擦とクリープ変形の関係　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24

2.6　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33

第3章　ノッチ加工された曲げ試験片を用いた破壊靭性測定　・・・・・・・・・・・・・・・・ 35

3.1　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35

3.2　シェブロンノッチ曲げ試験片評価式の検討　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35

3.2.1　解析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35

3.2.2　実験による検証　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

3.2.3　高温試験結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

3.3　遅い亀裂成長に関する検討　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

3.3.1　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

3.3.2　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

3.4　亀裂進展に伴う破壊抵抗の変化（R曲線）の測定　・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 51

3.4.1　解析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 51

3.4.2　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58

3.4.3　結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58

3.4.4　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58

3.5　R曲線の粒径依存性の検討　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 68

3.5.1　Krauseの方法による解析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 68

3.5.2　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69

3.5.3　結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69

3.5.4 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69
3.6 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74
第4章 室温での硬さ試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 79
4.1 はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 79
4.2 ビッカース硬さの測定精度と表面仕上げの関係 ・・・・・・・・・・・・・・ 79
4.2.1 測定値の押し込み荷重依存性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 79
4.2.2 測定値への表面加工の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 88
4.2.3 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 88
4.3 ロックウェル硬さとビッカース硬さの関係 ・・・・・・・・・・・・・・ 88
4.3.1 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 89
4.3.2 結果および考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 89
4.4 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 99
第5章 高温での硬さ試験と押し込み破壊試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100
5.1 はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100
5.2 高温ビッカース硬さ試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100
5.2.1 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100
5.2.2 結果および考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100
5.3 破壊靭性試験の解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 104
5.4 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 107
第6章 総括 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 114

著者論文のリスト ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 115
謝辞 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 117

第1章 緒言

セラミックスは、その優れた耐熱性、耐食性から、次の時代を担う新素材として、より高い特性を持つ素材の開発や応用の為の検討が行われている材料である。特に構造材料として使用されるセラミックスについては、エンジン部品への応用などが期待されている。

このような構造用セラミックスの最大の問題点は、材料が脆く、破壊が急速に進行するため、信頼性に乏しいことである。そのため、このような急速破壊に対する抵抗性を定量化する検討が行われている。破壊靭性は、材料中の欠陥を基点とする破壊に対する抵抗性を表す数値であり、脆性材料の破壊しやすさの度合を表すためには最も適した数値であると考えられ、セラミックスの特性を表すために広く使用されている。

破壊靭性の測定方法は多種あるが、1976年にEvansらにより報告された[1.1]、ビッカース硬さ試験機を用いた破壊靭性測定方法は、圧子押し込み破壊法（Indentation Fracture Method）と呼ばれるが、セラミックスの破壊靭性を測定するためには最も簡便な方法の一つであると考えられている。この方法はビッカース硬さ試験機を用いて試料表面にダイヤモンド四角錘を押し付け、その時に形成されるくぼみの寸法と4方向に発生する亀裂の長さから破壊靭性を算出する方法である（図1.1）。亀裂は試料内部での形状の違いからメディアン亀裂とPalmqvist型の亀裂に分類されるが、それぞれの形状について、以下のような計算式が提案されている[1.2-9]。

$$K_{IC}=0.02E^{0.5}P^{0.5}a^{-0.5}(c/a)^{-0.5} \quad (1.1) \quad [1.2]$$

$$(K_{IC}/Ha^{0.5})(H/E)^{0.5}=0.028(c/a)^{-0.5} \quad (1.2) \quad [1.3]$$

$$K_{IC}=\xi\beta(E/H)^{0.5}(P/c_0^{1.5}) \quad (1.3) \quad [1.4]$$

$$K_{IC}=0.018(E/H)^{0.5}(P/c^{1.5}) \quad (1.4) \quad [1.5]$$

$$K_{IC}=0.036E^{0.4}P^{0.6}a^{-0.7}(c/a)^{-1.5} \quad (1.5) \quad [1.2]$$

$$K_{IC}=(xe+xr)P/c^{1.5} \quad (1.6) \quad [1.6]$$

$$K_{IC}=x(P/c^{1.5}) \quad (1.7) \quad [1.7]$$

$$K_{IC}=0.0725(P/c^{3/2}) \quad (1.8) \quad [1.8]$$

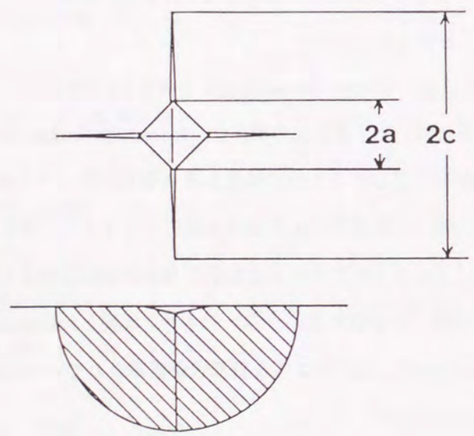

Fig. 1.1 Shapes of the Vickers indent and the median cracks.

$$(K_{IC}\phi/Ha^{1/2})(H/E\phi)^{0.4}=0.129(c/a)^{-3/2} \qquad (1.9) \quad [1.9]$$

また、メディアン亀裂を用いた破壊靭性の測定方法は、日本工業規格にも採用されており[1.10]、そこでは(1.4)式が、計算式として採用されている。しかし、これらの式はいずれも室温で測定された結果を説明しているに過ぎず、これらの式をそのまま高温での測定に適用することは出来ない。

そこで、この論文では、この方法を高温測定に適用するための計算式を求めることを目的とする。メディアン亀裂を対象として、この方法を検討する場合、破壊靭性の計算式は一般に次の形で書けると考えられる。

$$K_{IC}=A\cdot(E/H)^{t}\cdot(P/c^{3/2}) \qquad (1.10)$$

前述した式から明かなとおり、指数 t の値は室温の測定結果からは、0、0.4、0.5が考えられている。実験から与えられた値がばらついている原因として、室温でセラミックスを測定する場合E/Hの値自身に大きな変化はなく、 t の精度が必要とされないためであると考えられる。しかし、詳細は第５章で述べるとおり、高温測定ではセラミックスにおいてもE/Hの変化は大きく、 t の決定は重要な意味を持つ。この指数 t を決定するためには３種類の実験が必要となる。まず、第一は高温での弾性率Ｅの変化の測定、第二に参照値としての高温での破壊靭性の測定、第三に高温でのビッカース硬さ試験とメディアン亀裂長さの測定である。

この論文では、第２章で、共振法を用いた高温弾性率の測定と、同時に測定される内部摩擦に関する考察を、第３章で、主としてノッチ加工された曲げ試験片を用いた、破壊靭性測定と、亀裂進展速度や破壊抵抗の変化に関する考察を、第４章でビッカース硬さ試験の精度に関する検討を、第５章で高温ビッカース硬さ試験の結果と、圧子押し込み破壊法の高温適用に関する考察を行う。

文献

1.1) A. G. Evans and E. A. Charles, J. Am . Ceram. Soc., 59, (7-8), 371-72, (1976).

1.2) D. B. Marshall and A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 64, (12), C182-C183, (1981).

1.3) B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 63, (9-10), 574-81, (1980).

1.4) G. R. Anstis, P. Chantickul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 64, (9),

533-38, (1981).

1.5) 三好俊郎、佐川暢俊、佐々正、機論A、51, (471), 2489-97, (1985).

1.6) D. B. Marshall and B. R. Lawn, J. Mater. Sci., 14, (8), 2001-12, (1979).

1.7) B. R. Lawn and E. R.Fuller, J. Mater. Sci., 10, (12), 2016-24, (1975).

1.8) 田中紘一、日本金属学会誌, 48, (12), 1157-62, (1984).

1.9) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett., 1, 13-16, (1982).

1.10) JIS R1607,「ファインセラミックスの破壊靭性試験方法」, (1990).

第２章　共振法による弾性率測定

2.1 はじめに

弾性率は、材料に応力を負荷したときの弾性歪み量を表す数値であり、材料の機械的な特性を表す基本的なパラメータである。弾性率には静的に荷重を負荷した時の歪み量を表す等温弾性率と、急速な負荷を行ったときの応答を表す断熱弾性率がある。ここで取り上げた、共振法による測定は断熱弾性率の測定法に分類される方法で古くからガラスやセラミックスの測定にも使用されてきた方法である[2.1-6]。また、ファインセラミックスの測定方法としてJIS化されている方法でもあるが[2.7,8]、未だ関連の機器開発が実施されている状況で、広く一般的に用いられる方法とは言えないのが現状である。ここでは、この方法を用いて代表的な構造用セラミックスの測定を室温および1400℃までの高温で行い、（１）測定条件の最適化とヤング率、剛性率、ポアソン比の温度変化の測定、（２）内部摩擦の測定例とその意味の検討、（３）超音波音速測定により得られる弾性率測定値との比較、の各項目を実施した。

2.2 高温ヤング率の測定

2.2.1 実験方法

実験に用いた試料形状は、直方体の平板で、長さ100mm x 幅20mm x 厚さ2mmのものを主として使用した。この他にも100 x 10 x 2mmや80 x 20 x 2mmなどの形状の試料についても測定を行った。

共振法による測定システムのブロック図を図2.1に示す。炉内へはムライト質のセラミックファイバー（3M社製、ネクステル）を用いて試料を吊下げ、そのファイバーを介して、スピーカーからの振動の供給及びピックアップによる振動の検出を行った。

測定データは以下の方法で解析した。ヤング率については、試料を曲げモードでの基本振動の共振周波数付近で、ファンクションジェネレータからの発信周波数を段階的に変化させて、各周波数での試験片の振動をピックアップからの信号として、20点程度取り込んだ。次に、周波数ｆとピックアップされる信号強度Ｓの関係を、減衰を伴う強制振動を表現する(2.1)式に最小自乗法を用いて近似し、式中の定数f_0、kおよびＩを決定した[2.9]。

$$S=\frac{I/4\pi^2 m}{\sqrt{(f^2-f_0^2)^2+k^2f^2/\pi^2}} \qquad (2.1)$$

(2.1)式中のｍは試料の質量である。

得られたf_0から(2.2)式によりヤング率を[2.7,8]、f_0とkから(2.3)式により内部摩擦を算出した[2.9]。

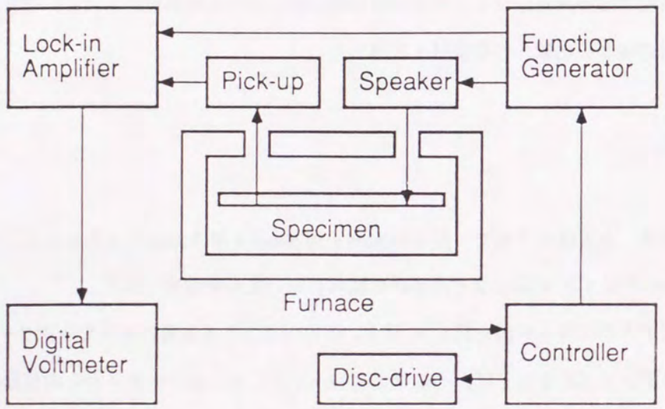

Fig. 2.1 Block diagram of the testing equipments for elastic modulus by resonance.

$$E=0.9465\frac{mf_0^2}{b}\left(\frac{l}{t}\right)^3\left[1+6.59\left(\frac{t}{l}\right)^2\right] \tag{2.2}$$

$$Q^{-1}=k/\pi f_0 \tag{2.3}$$

ただし、得られる内部摩擦は、通常簡便に内部摩擦を得る方法として知られる、共振の半値幅Δfから(2.4)式により計算する方法[2.1,3]と大きな違いは見られなかった。

$$Q^{-1}=\Delta f/\sqrt{3}f_0 \tag{2.4}$$

2.2.2 懸垂位置の影響

直方体試験片に曲げモードの基本振動を与えた場合、試料端から試料長さの22.4%の位置に振動の節点を生じる。従って、この節点で試料を懸垂すれば、懸垂線などの測定治具による振動の減衰を抑えることが出来、内部摩擦を正確に測定できる。実際には節点で試料を保持したのでは、試料の振動を懸垂線を通じて計測することは出来ない。従って、節点を外して試料を懸垂する必要があるが、その際の測定値への影響は検討する必要がある。

内部摩擦については、測定される見かけの内部摩擦Q_m^{-1}と試料自身の内部摩擦Q_s^{-1}および測定治具に起因する振動減衰から来る疑似的な内部摩擦Q_a^{-1}の間には(2.5)式の関係が成り立つとされている[2.2]。

$$Q_m^{-1}=\frac{Q_s^{-1}+\alpha Q_a^{-1}(y/y_0)^2}{1+\alpha(y/y_0)^2} \tag{2.5}$$

ただし、

$$y/y_0=\frac{1.018(\cosh\theta+\cos\theta)-(\sinh\theta+\sin\theta)}{2.036} \tag{2.6}$$

$$\theta=4.730x/l \tag{2.7}$$

である。lは試料の全長であり、xは試料端から懸垂位置までの長さである。

ここでは、反応焼結炭化ケイ素を対象として、内部摩擦の測定値への懸垂位置の影響を調べた。図2.2から分かるとおり、懸垂位置が試料長さの10～30%の範囲であれば、測定値は(2.5)式で良く近似できることが分かる。また、この測定結果から、試料全長の20～24%の位置で懸垂すれば、治具に起因する減衰の影響はほとんど無視できることが分かった。そこで、以下の計測については、試料全長の20%から22%の位置で、かつ、共振信号を十分計測できる位置で懸垂を行い、治具による減衰の影響は解析では考慮しないことにし

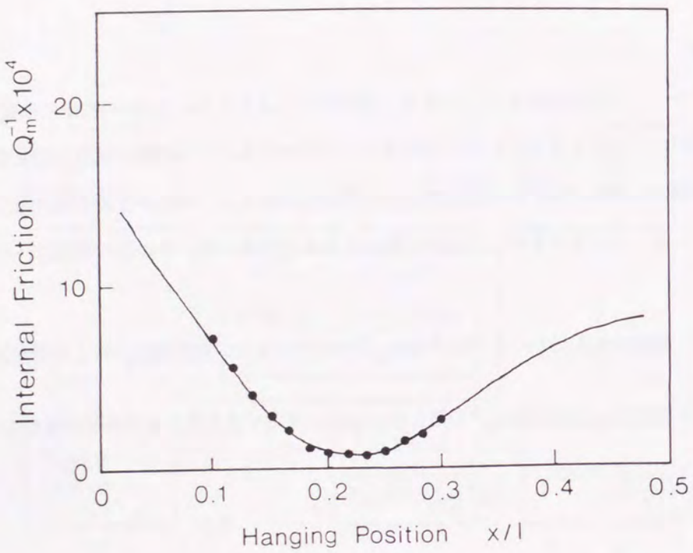

Fig. 2.2 Hanging position dependence of the apparent internal friction on reaction bonded silicon carbide. Solid line shows the fitting curve from equation (2.5).

た。

一方、ヤング率の測定結果への懸垂位置の影響についても検討したが、内部摩擦のような大きな影響はなく、節点付近で懸垂した値からのずれはいずれの位置で懸垂しても0.3%以下であった。

2.2.3 測定結果および考察

図2.3に窒化ケイ素の測定結果を示す。1050℃付近で内部摩擦の大きなピークが見られ、この温度付近でヤング率もやや低下した。この内部摩擦の変化については後述する。図2.4は炭化ケイ素の場合であるが、600℃付近に特徴的な内部摩擦のピークがありこの温度領域で若干のヤング率の低下が見られる。しかし全体として、ヤング率の低下は小さく、1400℃でも常温の値の96%の値を保っていた。炭化ケイ素の転位すべりによる塑性変形能は800℃から現れるとの報告もあり[2.10]、また、第５章で述べるように600℃前後でビッカース硬さが大きく低下することから、引張りモードでの破壊強度は温度上昇してもあまり変化しないが、圧縮モードでの破壊強度には温度変化が見られる可能性があると考えられる。

図2.5は正方晶ジルコニアのヤング率と内部摩擦の温度変化である。ヤング率は180℃前後と1100℃以上の二つの領域で大きく低下した。1100℃以上での低下は内部摩擦の指数関数的な増加と対応しており、材料自身の軟化によると考えられる。180℃付近には大きな内部摩擦のピークが認められるが、このピークはShimadaらによって、結晶格子中の酸素イオンの拡散によるエネルギー吸収であろうと同定されている[2.11]。

一方、正方晶ジルコニアは、常温では特有の応力誘起変態機構により高強度を示す材料として知られており、温度上昇に伴って、この機構が働かなくなり、強度低下が見られると考えられる。この材料では600℃付近で破壊靭性の低下が顕著に観察されるが[2.12]、ヤング率には顕著な変化は見られなかった。

2.3 ポアソン比の測定

ポアソン比はヤング率同様、材料の機械的性質の基本的パラメータである。板状試料にねじりの共振振動を加えることで、共振法により、剛性率を得ることが出来、ヤング率と剛性率から計算によってポアソン比を得ることが出来るので、高温でのセラミックスのポアソン比を測定することにした。

曲げモードでのヤング率の算出式は前項に示したが、ねじりモードでの共振周波数から剛性率を求めるためには次の(2.8)式を用いた。[2.13,14]

$$G=\frac{4LMf^2}{wt}\cdot\frac{(t/w)+(w/t)}{4(t/w)-2.52(t/w)^2+0.21(t/w)^6}\cdot\frac{1}{1+A} \qquad (2.8)$$

ここで、補正係数Ａは、Spinner らの文献[2.13,14]に沿った。今回の試料ではw/t=10であったので、A=0.017とした。

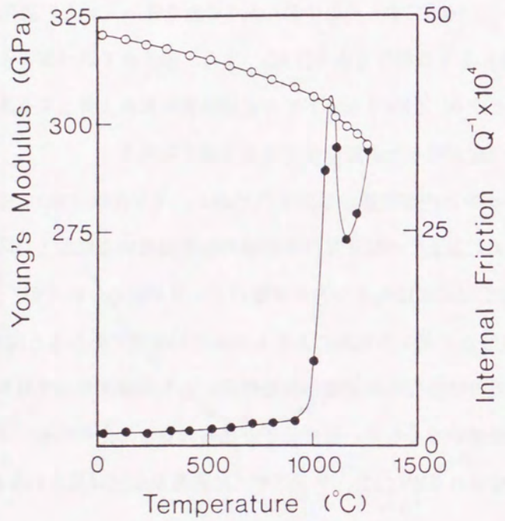

Fig. 2.3 Temperature dependence of the Young's modulus and internal friction on hot-pressed silicon nitride..

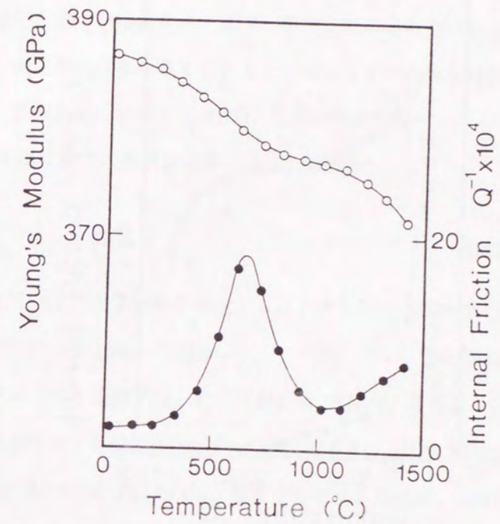

Fig. 2.4 Temperature dependence of the Young's modulus and internal friction on pressureless sintered silicon carbide .

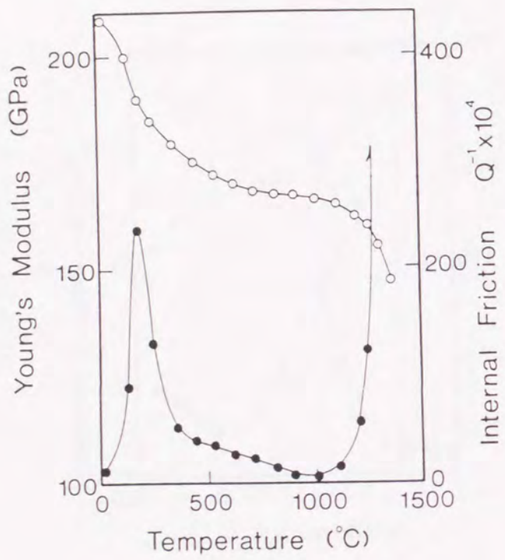

Fig. 2.5 Temperature dependence of the Young's modulus and internal friction on tetragonal zirconia polycrystals.

一方、測定値の比較、検証を行うため、超音波の音速によるポアソン比の測定を室温で行った。音速測定には10MHzの発信源を用い、位相比較法で音速を決定した。表2.1は両方法で４種類のセラミックスを測定、比較した結果である。ヤング率と剛性率については、炭化ケイ素を除いて比較的良く測定値は一致した。一方、ポアソン比については、ヤング率と剛性率の両者の測定誤差を合わせた形で、誤差が現れるため、アルミナに見られるような大きな差が現れる場合があった。

図2.6に４種類の試料のヤング率と剛性率の温度変化を示すが、いずれの試料についても、ヤング率と剛性率は温度変化に対して、似た挙動を示すことが分かる。

従って、結果的にポアソン比については、温度変化はあまり大きくないことが分かる。図2.7に４種類の試料のポアソン比の温度変化を示すが、炭化ケイ素で、温度上昇にともないややポアソン比が増加したが、その他の試料については、測定値のばらつきを考えると、1400℃までの温度範囲ではほぼ一定値であると考えられた。前述のように、正方晶ジルコニアでは200℃付近に特徴的なヤング率の低下領域が存在するが[2.11]、ポアソン比にはこの温度域での特徴的な変化は見られなかった。

2.4 窒化ケイ素の内部摩擦

前述のとおり、共振法を用いて、内部摩擦を測定することが可能であるので、窒化ケイ素を対象として、内部摩擦について更に検討を行った。用いた試料はイットリア、アルミナを助剤添加したホットプレス焼結体(HPSN)、イットリア、アルミナを助剤添加した常圧焼結体(SSN-1)、スピネル、イットリア系の常圧焼結体２種(SSN-2,3)、助剤無添加のＨＩＰ焼結体(HIPSN)の５種である。表2.2に各試料の主な特性を示す。また、供試材料の強度の温度変化を図2.8に示す[2.15,16]。強度が低下する温度が、HPSNで1100～1200℃、SSN-1で1000～1200℃、SSN-2で800～1000℃、SSN-3で800～900℃であることが分かる。一方、各試料の内部摩擦の温度変化を図2.9に示すが、いずれの試料についても強度低下を起こす温度より約100℃程度低い温度から内部摩擦の増加が始まり、強度低下が見られる温度では大きく内部摩擦が増加していることが分かる。このことから、内部摩擦測定の結果から、定性的に強度の温度変化を予想することが可能であることが分かった。

次に、大気中での高温保持による熱履歴の効果を検討した。窒化ケイ素が非酸化物系の材料であることから、表面酸化による特性変化が考えられると同時に、助剤として添加した添加物の粒界での構造の変化も熱処理により起こり得ると考えられる。そこで、HPSNについて大気中での高温保持と測定を繰り返し行った。図2.10はその結果である。曲線１は熱履歴のない状態での測定結果、曲線２は曲線１のピークに相当する温度である1080℃で12時間保持後測定した結果である。曲線３は曲線２を測定した後、さらに２度室温～1300℃の測定を行ったのちに得られた曲線である。更に、1160℃で16時間保持したところ曲線４が得られた。

この内部摩擦の減少は試料の酸化によるのもと考えられた。その理由は、まず、内部摩擦の減少が特定の温度での熱処理によらず、いずれの温度条件に保持しても内部摩擦の低下が見られたことが一つである。実

Table 2.1 Comparison of the Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio on engineering ceramic, measured by ultrasonic sound velocities and resonance.

		Ultrasonic	Resonance	Error (%)
Si_3N_4	E (GPa)	310.2	314.4	+1.4
	G (GPa)	121.4	122.2	+0.7
	ν	0.278	0.286	+2.9
SiC	E (GPa)	368.7	388.6	+5.4
	G (GPa)	158.0	166.8	+5.6
	ν	0.167	0.156	−6.6
Al_2O_3	E (GPa)	372.2	375.6	+0.9
	G (GPa)	151.1	148.9	−1.5
	ν	0.232	0.261	+12.5
TZP	E (GPa)	212.2	212.2	±0.0
	G (GPa)	80.7	80.8	+0.1
	ν	0.314	0.313	−0.3

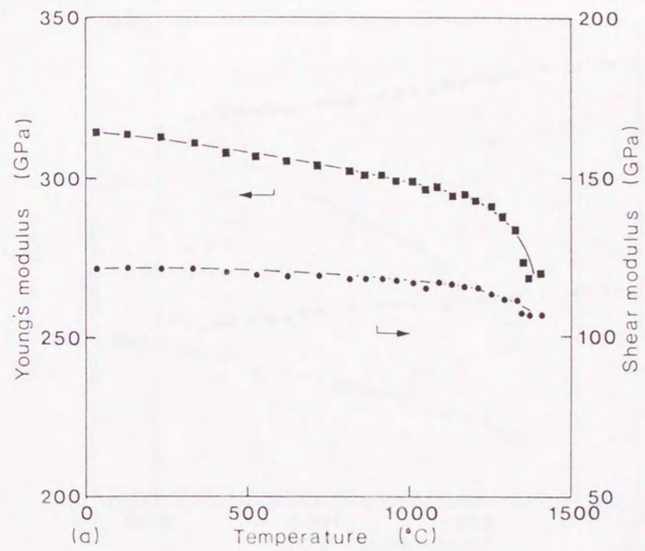

Fig. 2.6 (a) Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus on silicon nitride.

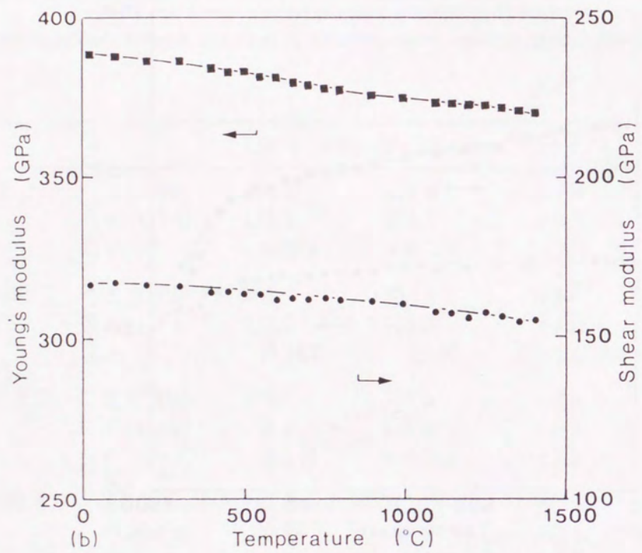

Fig. 2.6 (b) Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus on silicon carbide.

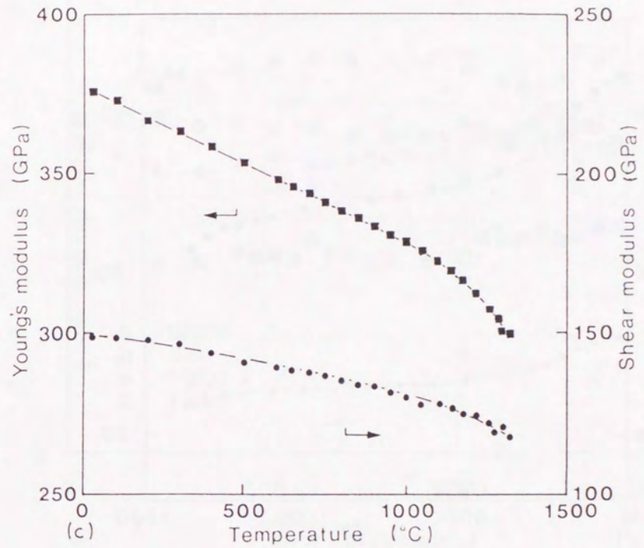

Fig. 2.6 (c) Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus on alumina.

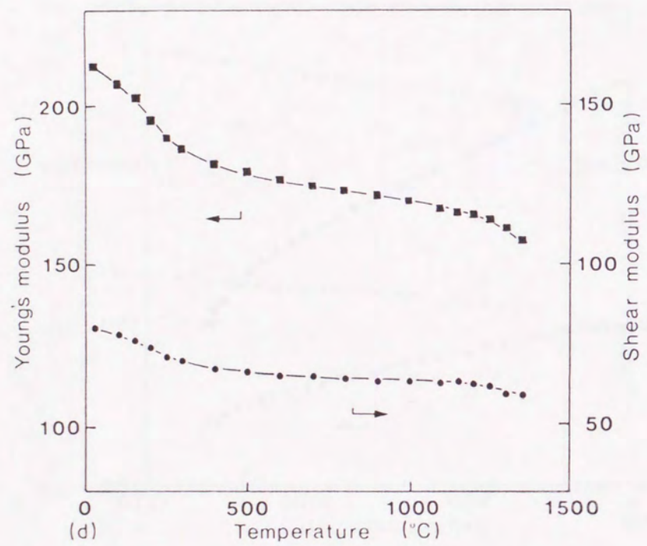

Fig. 2.6 (d) Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus on tetragonal zirconia.

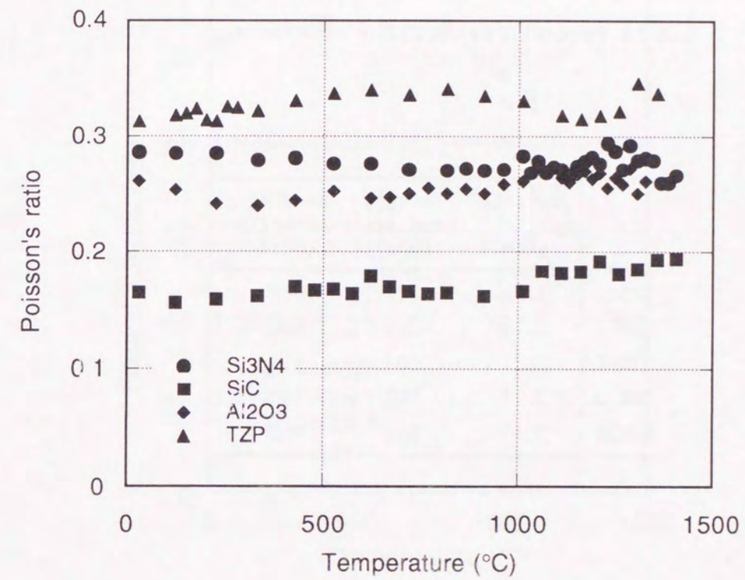

Fig. 2.7 Temperature dependence of the Poisson's ratio of engineering ceramics.

(●: silicon nitride, ■: silicon carbide, ◆: alumina, ▲: zirconia)

Table 2.2 Properties of the tested silicon nitride specimens.

	Density (g/cm^3)	Young's modulus (GPa)	Bending strength (MPa)
HPSN	3.21	321	1020
SSN-1	3.18	285	820
SSN-2	3.21	283	510
SSN-3	3.27	280	780
HIPSN	3.13	303	450

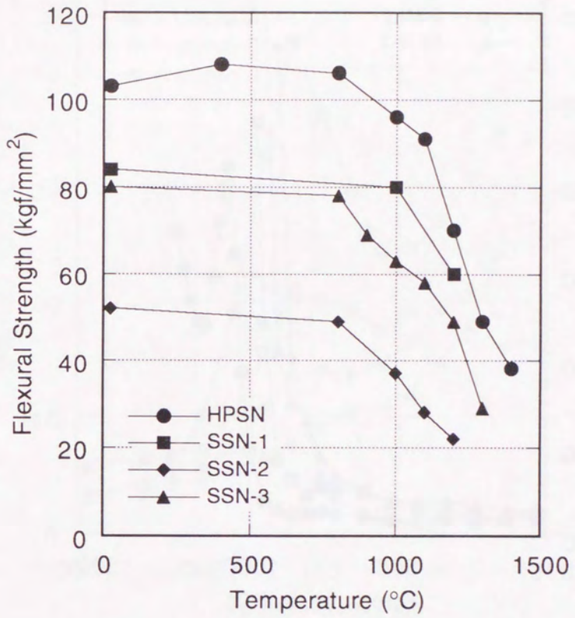

Fig. 2.8 Temperature dependence of the flexural strength of tested silicon nitride.

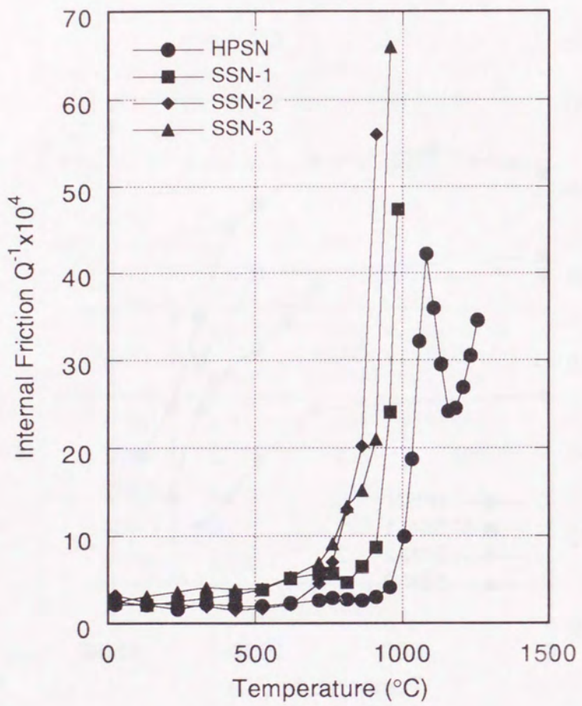

Fig. 2.9 Temperature dependence of the internal friction on tested silicon nitride.

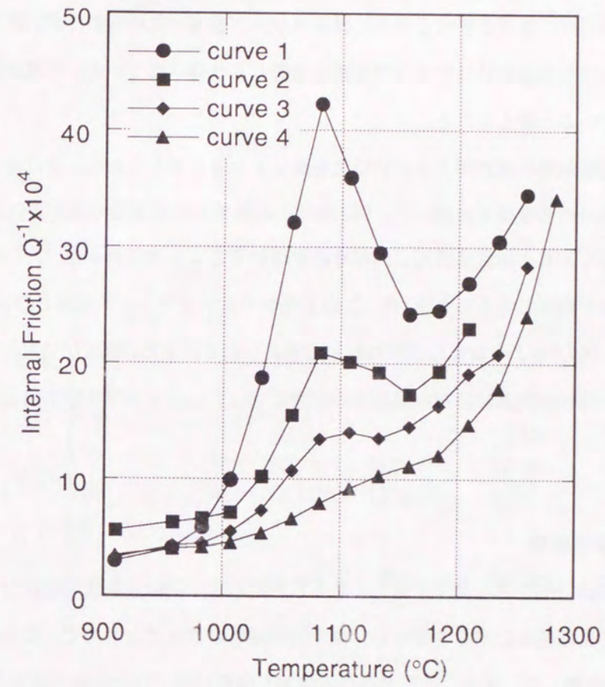

Fig. 2.10 Changing of the internal friction on HPSN by heat treatment.(curve 1: as received, curve 2: 1080℃x12hours treatment, curve 3: twice R.T.-1300℃ tested after curve 2, curve 4: 1160℃x16hours treatment after curve 3)

際、酸化後の試料表面にはガラス層が形成され、イットリウムなどのカチオンが偏析しているのが観察される。しかし、この内部摩擦のピークが単純な熱活性によるものではない可能性もあり、十分には同定されていない。

一方、この内部摩擦の低下は材料のクリープ特性と良く対応している。図2.11にこの材料を引張りクリープ試験したときの歪み量の時間変化を示す[2.17]。図から分かるとおり、測定の所定温度に達したのち、速やかに荷重負荷を行った場合には、急速な変形とそれに続くクリープ破壊が認められたが、同じ温度で大気中で15時間保持したのちに試験した場合にはクリープ変形量は著しく改善されている。内部摩擦の低下が、塑性変形の小ささに対応していると考えられる。

窒化ケイ素については、焼結助剤の添加がクリープ特性を悪化させると考えられる。そこで、HIP焼結された助剤無添加の窒化ケイ素の内部摩擦を測定した。図2.12にこの試料の内部摩擦の温度変化を示すが、特定のピークはなく、温度上昇とともに指数関数的に内部摩擦が増加することが分かった。この曲線は窒化ケイ素の熱活性による内部摩擦の増加と考えられ[2.18]、このようなバックグラウンド曲線上に各種のエネルギー吸収の要因が重なって、図2.9のような曲線が得られると考えられる。また、図2.10で示した内部摩擦の低下は熱処理により、材料特性が次第に助剤無添加系の状態に近付き、クリープ特性が向上したものと考えられる。

2.5 内部摩擦とクリープ変形の関係

内部摩擦とクリープ変形には、定性的な関係があると考えられたので、その定量化を目指して、更に詳細な検討を実施した。窒化ケイ素は焼結助剤を含むため、測定値の解釈が複雑になるので、ここでは対象として、純度99.9%のアルミナを使用した。また、内部摩擦の定量的な解釈には、内部摩擦測定値の振動周波数依存性を測定する必要があるため、測定にはねじり振子式の内部摩擦測定装置を使用した。周波数の変更は振子のおもりの変更と試料厚さの変更で段階的に行った。

内部摩擦の見かけの活性化エネルギーの算出は以下の方法で行った。まず、各周波数での内部摩擦の増加を(2.9)式で近似した。

$$Q^{-1}=C\cdot\exp(-m/T) \qquad (2.9)$$

今回の測定では内部摩擦の範囲で5×10^{-3}から50×10^{-3}について(2.9)式で良く近似できた。これは、5×10^{-3}以下では試料保持具などの外的要因による振動減衰が大きく、測定値の信頼性がない事と、50×10^{-3}以上では、今回用いた測定機では数回の振動で減衰が完了してしまい、測定値の信頼性が低かったためであると考えられた。そこで、10×10^{-3}と20×10^{-3}の２つの値を基準値として、この値が現れる温度の周波数依存性から活性

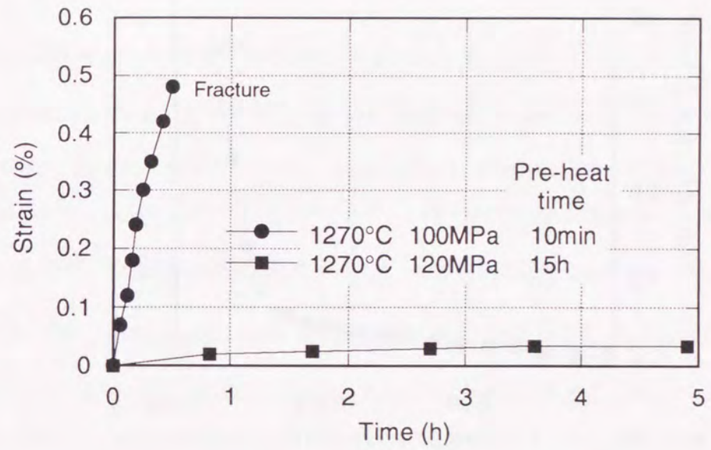

Fig. 2.11 Changing of the creep deformation by heat treatment on HPSN.

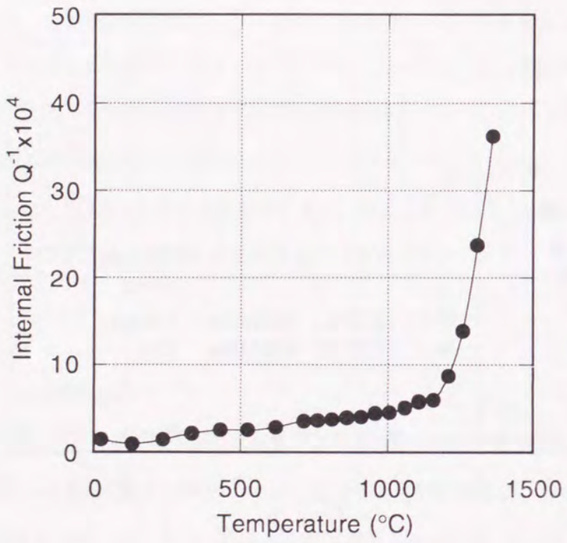

Fig. 2.12 Temperature dependence of the internal friction on HIPSN.

Note that the internal friction shows no special peaks..

化エネルギーを求めることにした。この関係をアレニウスプロットし、直線の傾きから活性化エネルギーを得た。

クリープ特性については引張りクリープ試験を重錘式の試験機と光学式変位系を用いて実施した。試験温度は1350、1400、1450℃で、試験荷重は20、40、60MPaとした。定常クリープがいずれの条件でも遷移クリープののちに観察され、定常クリープ速度を(2.10)式を用いて解析することにより、応力指数nと活性化エネルギーEを算出した[2.19,20]。

$$\dot{\varepsilon}=[A\cdot\sigma^{n}/P^{d}]\cdot\exp(-E/RT) \qquad (2.10)$$

内部摩擦とクリープ変形に対する粒径の影響についてもあわせて検討した。粒成長は大気炉中1600℃で24時間試料を保持して行った。粒径はSEM写真を用いたインタセプト法で測定したところ、6.2μmが9.0μmに変化した。

図2.13はアルミナの内部摩擦の温度変化の代表的な曲線である。特徴的なピークが現れることなく、指数関数的に内部摩擦が増加していることが分かる。図2.14に内部摩擦$Q^{-1}=10\times10^{-3}$と$Q^{-1}=20\times10^{-3}$が現れる温度の周波数依存性を示す。活性化エネルギーはそれぞれ、505kJ/mol、587kJ/molと得られた。一方、クリープ変形から得られる活性化エネルギーは図2.15に示すとおり、引張り応力20MPaで584kJ/mol、応力40MPaで684kJ/molであった。また、粒成長させた試験片については、内部摩擦の活性化エネルギーは、$Q^{-1}=10\times10^{-3}$と$Q^{-1}=20\times10^{-3}$でそれぞれ、1008kJ/molと870kJ/molであった。しかし、図2.16に見られるとおり、測定値のばらつきが大きかった。また、図2.14と図2.16を比較して分かるとおり、粒成長させることによる内部摩擦の低下は認められなかった。図2.17は粒成長させた試料のクリープ特性であるが、活性化エネルギーは応力20、40、60MPaでそれぞれ693kJ/mol、784kJ/mol、687kJ/molと計算された。また、それぞれの応力、温度レベルで、粒径指数dを求めた。値は1.8から4.1の範囲でばらついたが、いずれにせよ粒成長によるクリープ変形速度の低下が明確に観察された。

内部摩擦とクリープ特性を比較すると活性化エネルギーについては比較的近い値が得られたが、粒径依存性については、全く違う結果が得られた。クリープ変形については粒界拡散が律速していれば、クリープ変形速度が粒径に依存することはよく知られている[2.19]。また今回の試験では応力指数は1よりやや大きく、変形が粒界でのキャビティーの生成をともないながらの粒界拡散によるものであることを予想させる[2.21]。一方、内部摩擦には粒径依存性がほとんど見られなかったことから、内部摩擦の原因となるエネルギー吸収が、粒内の振動減衰機構に起因していると予想される。しかし、クリープ変形が一方向的な応力負荷であったのに対し、内部摩擦の測定は繰返し応力の負荷である点に違いがあること、今回の粒径測定の範囲が十分には広くないことなど、更に検討すべき点が考えられる。

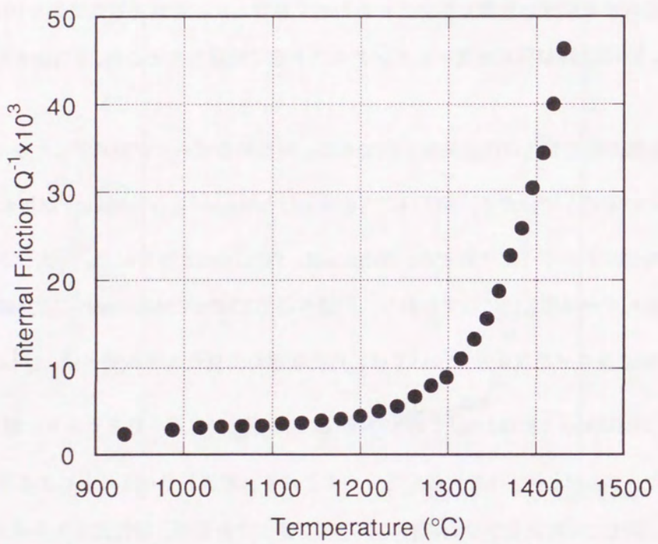

Fig. 2.13 Temperature dependence of the internal friction on 99.9% pure alumina.

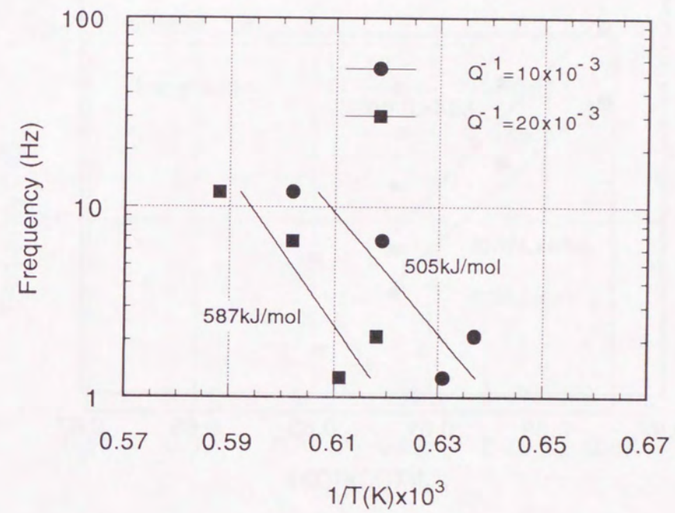

Fig. 2.14 Vibration frequency dependence of the internal friction on alumina.

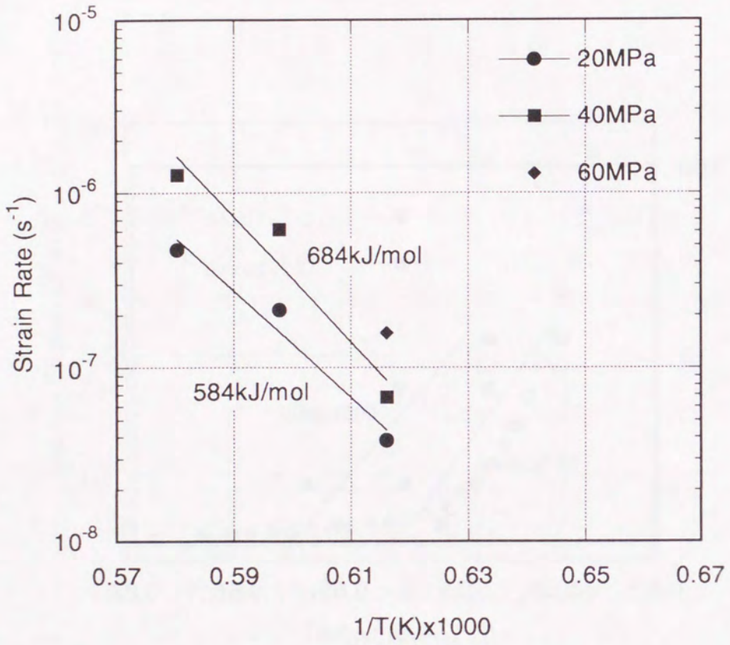

Fig. 2.15 Temperature dependence of the creep deformation on alumina at various stress.

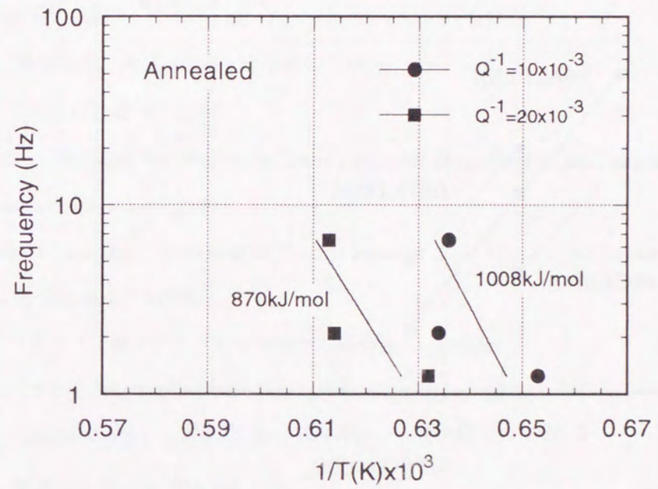

Fig. 2.16 Vibration frequency dependence of the internal friction on grain grown alumina.

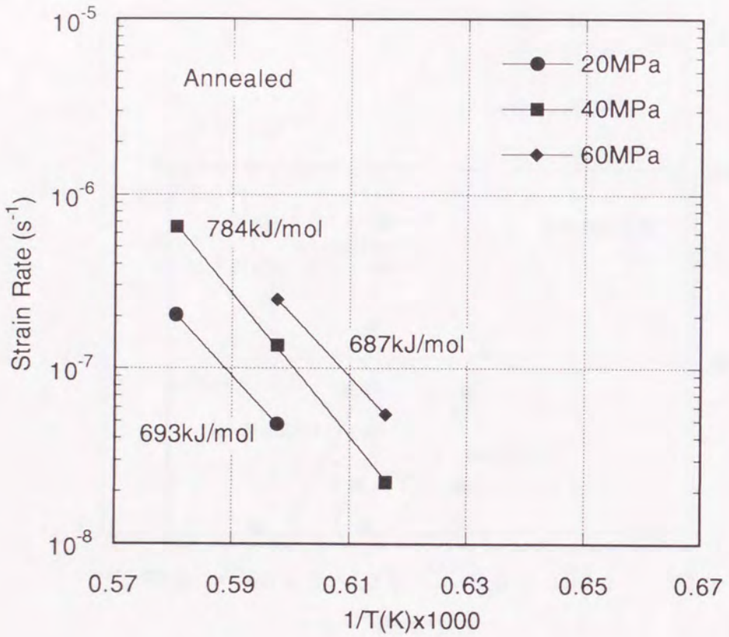

Fig. 2.17 Temperature dependence of the creep deformation on grain grown alumina at various stress.

2.6 まとめ

この章の目的は、セラミックスの高温でのヤング率の測定であったが、共振法を用いて、1400℃までの温度範囲のヤング率測定が可能であることが分かり、測定を行うことが出来た。また、曲げ共振によりヤング率が、ねじり共振により剛性率を得ることが出来、ポアソン比の高温変化についても測定を行うことが出来た。また、共振法で内部摩擦を測定することが可能であったが、この値は材料の脆性-塑性の変化を知る指標として利用できると考えられ、高温ビッカース硬さ測定を行う際の条件の決定を助けると考えられた。

文献

2.1) J. B. Wachtman Jr. and D. G. Lam Jr., J. Am. Ceram. Soc., 42, 254-60, (1959).

2.2) J. B. Wachtman Jr. and W. E. Tefft, Rev. Sci. Instr. , 29, 517-20, (1958).

2.3) 西川友三、池田昭雄、窯業協会誌, 78, 256-63, (1970).

2.4) 曽我直弘、材料, 32, 229-36, (1983).

2.5) ASTM C623-71 "Standard Test Method for Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Glass and Glass-Ceramics by Resonance", (1977).

2.6) ASTM C848-78 "Standard Test Method for Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Ceramic Whitewares by Resonance", (1978).

2.7) JIS R1602 「ファインセラミックスの弾性率試験方法」、(1986).

2.8) JIS R1605 「ファインセラミックスの高温弾性率試験方法」、(1989).

2.9) 有山正孝、「振動・波動」, pp54-62, 裳華房, (1970).

2.10) 前田康二、窯業協会誌、94, 784-789, (1986).

2.11) M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, M. Koizumi, K.Tsukuma and T. Tsukidate, J. Am. Ceram. Soc., 67, C23-24, (1984).

2.12) 奥田博、伊藤正治、材料, 32, 823-29, (1983).

2.13) S. Spinner and R. C. Valore Jr., J. Res. NBS, 60, 459-64, (1958).

2.14) S. Spinner and W. E. Tefft, Proc. ASTM, 61, 1221-38, (1961).

2.15) 松野外男、阪口修司、若井史博、加藤英純, 窯業協会昭和６０年年会講演予稿集, 627-28, (1985).

2.16) 山内幸彦、桜本久, 私信.

2.17) F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno and H. Okuda, Proc. 1st Int'l., Sympo., Ceram. Compo. Engine, pp 279-85, KTK Sci. Publ., Tokyo, (1983).

2.18) 岩崎義光、藤元克巳、材料科学, 17, 212-21, (1980).

2.19) W. R. Cannon and T. G. Langdon, J. Mat. Sci., 18, 1-50, (1983).

2.20) F. Wakai, Y. Kodama. S. Sakaguchi and T. Nonami, J. Am. Ceram. Soc., 73, 457-460, (1990).

2.21) R. Kossowsky, R. G. Miller and E. S. Diaz, J. Mat. Sci., 10, 983-97, (1975).

第3章　ノッチ加工された曲げ試験片を用いた破壊靭性測定

3.1　はじめに

破壊靭性の測定法として、Double Cantilever Beam法[3.1-5]、Double Torsion 法[3.6,7]、Controlled Surface Flaw法[3.8,9]、Indentation Strength法[3.10,11]などいくつかの方法が報告されているが、曲げ試験片を用いる方法として代表的なものは、Single Edge Notched Beam法[3.12-16]、Chevron Notched Beam法[3.17-21]、Single Edge Pre-cracked Beam法[3.22-24]をあげることが出来る。このうちCNB法は他の方法と比較して、以下の長所を持つ方法である。（1）加工ノッチから安定に亀裂をある長さまで成長させたのちに最大応力から破壊靭性を算出するので、加工ノッチの幅の影響が小さいと考えられる。（2）ノッチ加工を行っているので、初期の亀裂形状の同定が容易である。（3）SEPB法と比較して、高温での亀裂の再反応の問題が少ないと考えられる。このような理由から、CNB法を高温での参照データとしての破壊靭性値の測定を行う方法として使用した。また、破壊靭性の測定に際しては、亀裂進展速度の変化による破壊に至る応力拡大係数の変化や、亀裂が伸びることによる破壊抵抗の変化について、知見を得ることは重要である。これらの点についても、曲げ試験片を用いて検討を行った。

3.2　シェブロンノッチ曲げ試験片評価式の検討

CNB法による破壊靭性の計算は、簡便には破壊試験中の最大荷重から求められ、計算式としてMunzらにより次の式が報告されている[3.19]。

$$K_{IC}=(P_{max}/BW^{1/2})\cdot(3.08+5.00\alpha_0+8.33\alpha_0^2)\cdot[(S_1-S_2)/W]$$
$$\times[1+0.007(S_1S_2/W^2)^{1/2}]\cdot(\alpha_1-\alpha_0)/(1-\alpha_0) \qquad (3.1)$$

しかし(3.1)式はMunzらが用いた試験片形状について求められた式であり、一般的に使用できるか否かは確認されていない。今回は曲げ試験片の形状としてJIS R1601[3.25]に準拠した試験片を用いることにしたので、まず、その試験片形状に適用が可能な評価式の導出をMunzらの手法に沿って実施することにした。解析した形状は表3.1に示す5形状である。試験片形状を表す記号は図3.1に示した。

3.2.1　解析

解析は以下の方法で行った[3.17]。まずストレート亀裂を持つ試験片の無次元亀裂長さ α (=a/W)と無次元コンプライアンスC'の関係を(3.1)から(3.3)式により得る。

$$dC'/d\alpha=2Y^2 \qquad (3.2)$$

Table 3.1 Analyzed shapes of the chevron notched beam specimens.

	B (mm)	W (mm)	θ (deg)
Shape 1	3.0	4.0	60
2	3.0	4.0	90
3	3.0	4.0	120
4	4.0	3.0	90
5	4.0	3.0	120

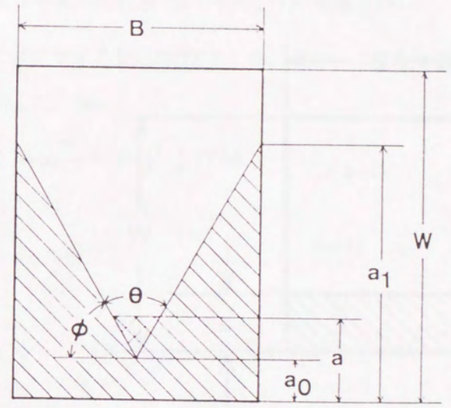

Fig. 3.1 (a) Cross section and the notations for the chevron notch.

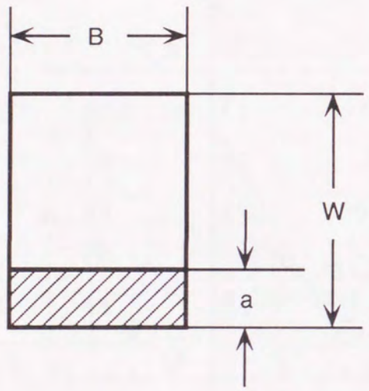

Fig. 3.1 (b) Cross section and the notations for the straight notch.

$$Y=[(S_1-S_2)/W]\{(3\Gamma_M\alpha^{1/2})/[2(1-\alpha)^{3/2}]\} \tag{3.3}$$

$$\Gamma_M=1.9887-1.326\alpha-\frac{(3.49-0.68\alpha+1.35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \tag{3.4}$$

次にスライスモデルの考え方に基づき、シェブロンノッチ試験片のコンプライアンスC_{tr}を算出する。このC_{tr}はαの関数である。

$$\frac{1}{C_{tr}}=\left(\frac{\alpha-\alpha_0}{\alpha_1-\alpha_0}\right)\frac{1}{C(\alpha)}+\frac{k}{n}\sum_{i=m+1}^{n}\left[\frac{1}{C(\sigma)}\right]_i \tag{3.5}$$

ただし、$C(\alpha)=C'/E/B$であり、E'は平面応力状態でE、平面ひずみ状態で$E/(1-\nu^2)$で与えられる（E:ヤング率、ν:ポアソン比）。なお、ここではスライス数nは2000とした。また、(3.5)式のシェア係数kはBluhmの実験によって得られた多項式から算出した[3.26]。

$$k=1+\alpha_1^{3.12}(2.263\phi-4.744\phi^2+4.699\phi^3-1.774\phi^4) \quad (0<\phi<1) \tag{3.6}$$

$$k=1+0.444\alpha_1^{3.12} \quad (\phi>1) \tag{3.7}$$

ただし、ϕの単位はradである。

次に、$C_{tr}'(=E'BC_{tr})$を用いて、シェブロンノッチの形状係数Y*を算出する。

$$Y^*=\left[\frac{1}{2}(dC_{tr}'/d\alpha)\frac{\alpha_1-\alpha_0}{\alpha-\alpha_0}\right]^{1/2} \tag{3.8}$$

最後にY*の最小値Y^*_{min}から破壊靭性を得た。

$$K_{IC}=(P/BW^{1/2})Y^*_{min} \tag{3.9}$$

得られた結果をMunzらが報告している多項式(3.1)と比較した結果を図3.2に示す。この図から分かるとおり、特に頂角90度及び120度ではMunzらの式は広い$\alpha_0(=a_0/W)$の範囲で低い値を与えることが分かった。そこで、得られた結果をもとに、今回解析した形状に適用可能な多項式を得ることにした。(3.10)式に近似して、各形状での係数A_0、A_1、A_2を決定した。結果を表3.2に示す。

$$K_{IC}=(P_{max}/BW^{1/2})\cdot(A_0+A_1\alpha_0+A_2\alpha_0^2)\times[(S_1-S_2)/W]\cdot(\alpha_1-\alpha_0)/(1-\alpha_0) \tag{3.10}$$

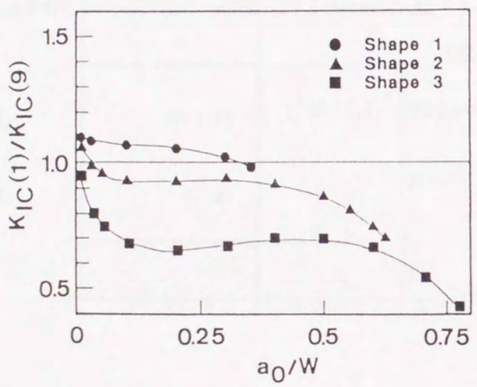

Fig. 3.2 Comparison of the fracture toughness calculated by equation (3.1) (=KIC(1)), and by equation (3.9) (=KIC(9)).

Table 3.2 The coefficients for the equation (3.10) for each specimen shape.

		A0	A1	A2
Shape 1	$0 < \alpha_0 < 0.35$	2.91	4.97	11.64
2	$0 < \alpha_0 \leq 0.3$	3.01	10.35	-2.92
	$0.3 < \alpha_0 < 0.62$	10.68	-33.85	61.91
3	$0 < \alpha_0 \leq 0.3$	3.39	22.29	-24.20
	$0.3 < \alpha_0 \leq 0.6$	8.65	-12.65	36.21
	$0.6 < \alpha_0 < 0.78$	155.7	-484.9	416.0
4	$0 < \alpha_0 < 0.33$	3.01	4.35	12.81
5	$0 < \alpha_0 \leq 0.3$	3.09	9.49	-1.31
	$0.3 < \alpha_0 < 0.61$	9.75	-29.74	57.26

3.2.2　実験による検証

得られた式の妥当性を検証するために、市販のアルミナを用いて、実際の試験を行った。試料の特性は密度3.90g/cm^3、純度99.5%、平均粒径13μm、ヤング率376GPa、ポアソン比0.26の焼結体である。4x 3x 38mmの曲げ試験片に0.1mm厚さのダイヤモンドソーを用いて、頂角とノッチ深さの異なるシェブロンノッチを加工し、試験を行った。曲げ試験は上部スパン10mm、下部スパン30mmの４点曲げで、クロスヘッド速度は5μm/minの条件で実施した。この条件で、全ての試料が最大荷重前後では破壊が安定に進行していることを得られた荷重-時間曲線から確認した。

まず、用いたアルミナ自身のばらつきを知るために、一定条件（B=3、W=4、頂角60度、a_0/W=0.13）で10本の試験を行った。その結果、破壊靭性の平均値として、3.82MPa m$^{1/2}$、標準偏差0.25が得られた。従って、平均値に対して、7%程度のばらつきは、この試料を用いる場合十分予測される。図3.3は各形状でa_0/Wを変化させて測定した破壊靭性の平均値とばらつきである。Shape 3の深いノッチの場合に平均値が低く出たが、この形状は試験片のリガメント部が非常に小さく、破壊が非常に低荷重で起こるため、荷重測定の精度が十分でなかったことが原因であると考えられる。この１条件を除けば、各形状で得られた値の平均値は3.68MPa m$^{1/2}$であり、各々の平均値は±8%の範囲内にあった。試料自身のばらつきを考慮すれば、この程度の測定精度を期待するのであれば、ここで得られた多項式は十分利用できることが分かった。

3.2.3　高温試験結果

シェブロンノッチ試験片を用いて、４種類のセラミックスの1200℃までの高温での破壊靭性の測定を行った。用いた試料はイットリア、アルミナを助剤添加した窒化ケイ素、ホウ素と炭素を添加した炭化ケイ素、99.9%のアルミナ、3mol%のイットリアを添加したジルコニアで、いずれも５章の高温硬さ試験に使用したものである。破壊靭性の計算は破壊中の最大荷重から(3.10)式により行った。図3.4に測定結果を示す。それぞれの点は５本の試験片から得られた値の平均値である。1200℃までの温度範囲では、ジルコニアで大きな破壊靭性の低下が認められたが、窒化ケイ素、炭化ケイ素では際だった破壊靭性の低下は見られなかった。

3.3　遅い亀裂成長に関する検討

シェブロンノッチ曲げ試験法は脆性材料であるセラミックスでも、容易に破壊を安定に進行させることが出来ることから、遅い亀裂成長の検討に適した測定手法である。そこで、試験片に一定のたわみを与え、破壊の進行とともに荷重が緩和することを利用して、セラミックスの遅い亀裂成長の評価を試みた。結果は応力拡大係数と亀裂進展速度の関係として表した[3.7,27-29]。

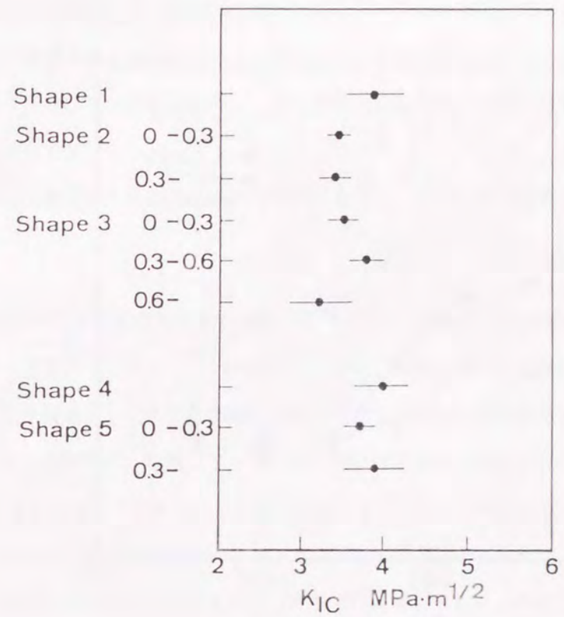

Fig. 3.3　Measured fracture toughness by each shape of the chevron notch on alumina.

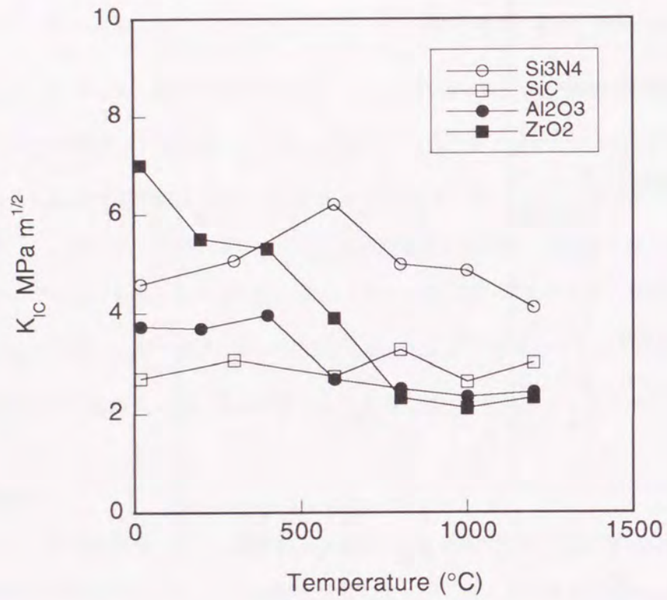

Fig. 3.4 Temperature dependence of the fracture toughness of engineering ceramics measured by chevron notched beam.

3.3.1 実験方法

実験に用いたセラミックスは、イットリア、アルミナを助剤添加した窒化ケイ素、ホウ素、炭素を助剤添加した炭化ケイ素、15wt%正方晶ジルコニア含有アルミナの３種類である。表3.3に主な機械的特性を示す。試料は3x4x40mmの曲げ試験片に加工したのちに、図3.5に示すようなシェブロンノッチ加工を行い、上部スパン10mm,下部スパン30mmの４点曲げで試験を行った。破壊中の応力拡大係数の算出には前述の(3.2)から(3.9)式を用いた。亀裂長さについても(3.5)式を用いて、亀裂進展に伴うコンプライアンスの変化から算出した。図3.6は今回用いた試料形状での、亀裂進展に伴うコンプライアンスの増加の計算結果である。ここでは、試験機、試験治具の変形を含んだ見かけのコンプライアンスを実験から得て、一方、亀裂進展のない状態での試験片のコンプライアンスは計算から得た。この両者の比較から、試験治具類の変形量を推定し、試料のコンプライアンス変化を算出した。

得られた結果は、応力拡大係数と亀裂進展速度の関係で整理し、次式の疲労指数ｎを算出した。

$$V=A\cdot K_I^n \tag{3.11}$$

図3.7はここで得られた代表的な荷重緩和曲線である。ここで用いた試験機系では外部のコンプライアンスが試料自身の初期のコンプライアンスより３倍程度大きいため、荷重は完全には緩和されず、亀裂先端での応力拡大係数は、ある最小値をとったのちには亀裂が進むに従って増大する方向に進む。従って、荷重の緩和速度はある最小値をとったのちに、次第に早くなり最終的にはカタストロフィックな破壊が観察されると予想されたが、図3.7はその予想が正しいことを示している。ここで、図3.6から分かるとおり、亀裂長さが十分長い方が、亀裂成長に伴う破面形成量が大きく、コンプライアンス変化も大きいため、コンプライアンス変化の計測から、亀裂長さを計算する精度を向上させやすいと考えられる。そこで、本研究では応力拡大係数が最小値をとる亀裂長さより、亀裂が長くなった時点以降の測定値を解析し、K_I-Vダイアグラムを作成することにした。

3.3.2 結果および考察

図3.8は窒化ケイ素の測定結果である。亀裂進展速度1x10^{-6}m/s以上については疲労指数ｎは40と得られた。一方、炭化ケイ素については、一端破壊が進行し始めると、ほぼ一定の亀裂進展速度で破壊が進行することが分かった。即ち、与えた初期の応力拡大係数により、亀裂進展速度が決定されてしまい、K_I-Vの関係で結果を整理することは出来なかった。そこで、Ｒ曲線的な考え方で結果を整理した。特定の亀裂進展速度に対して、亀裂長さと破壊中の応力拡大係数の間の関係として結果を検討した。図3.9は速度として、0.15mm/sec±10%の速度で破壊が進行する際の、応力拡大係数と亀裂長さの関係である。亀裂長さの増加に伴いわずかにＫ値は増加する傾向が見られた。即ち、ここで見られた、炭化ケイ素でのK_I-Vの関係が一義的

Table 3.3 Properties of the ceramics for the sub-critical crack growth test.

Material	Density g/cm^3	Young's modulus GPa	Bend strength MPa
Si_3N_4	3.26	310	1200
SiC	3.12	410	400
Al_2O_3	4.19	340	750

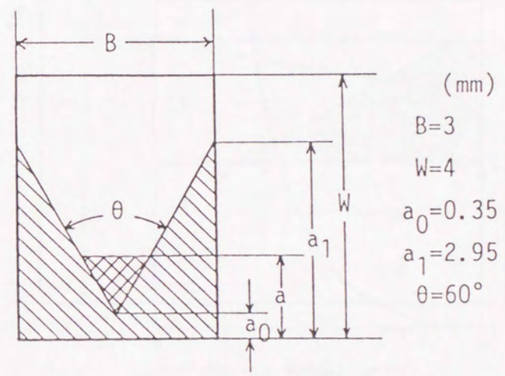

Fig. 3.5 Shape of the chevron notch for sub-critical crack growth test.

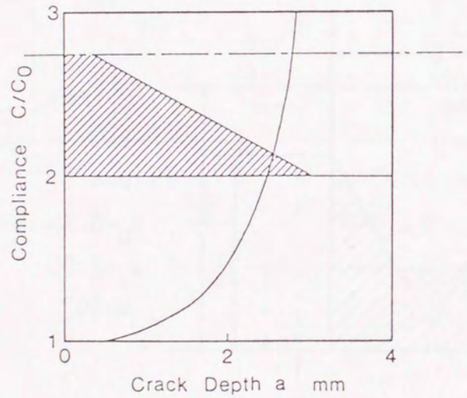

Fig. 3.6 Changing of the compliance with crack extension on chevron notched beam.

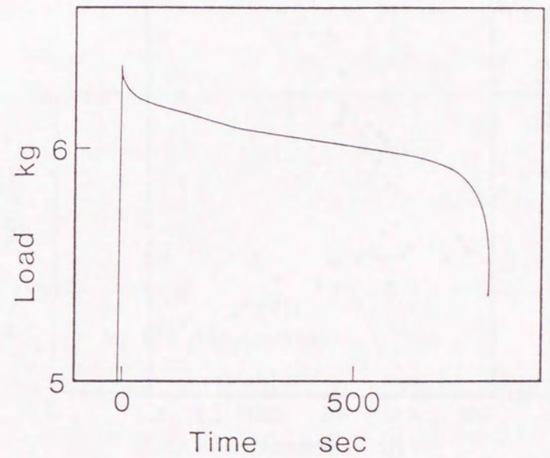

Fig. 3.7 Typical load relaxation curve of this test.

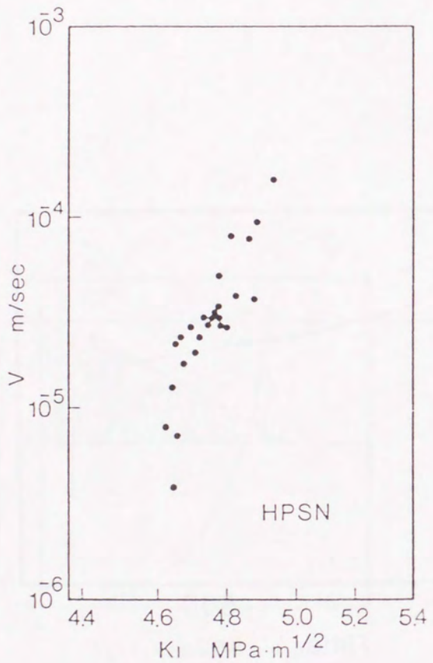

Fig. 3.8 K_I-V diagram of silicon nitride.

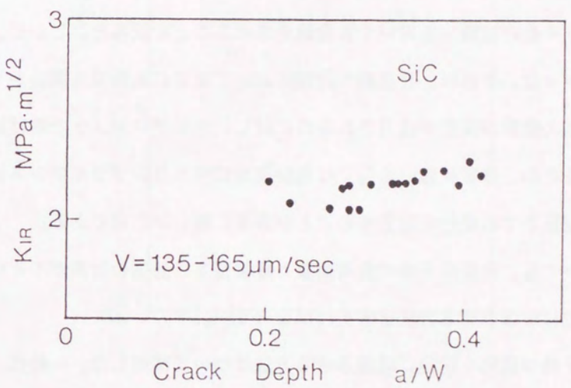

Fig. 3.9 Changing of the fracture resistance with crack extension at a constant crack velocity on silicon carbide.

に決定できなかった原因は、炭化ケイ素のR曲線のわずかな上昇に起因すると考えられる。

一方、遅い亀裂成長はジルコニア分散アルミナで顕著に観察された。図3.10にK_I-Vダイアグラムを示すが、ダイアグラムは1 x 10^{-5}m/sec付近で屈曲している。この速度以上と以下で、疲労指数はそれぞれ10と30と得られた。この試料については疲労指数の検証として、負荷速度を変化させた曲げ試験を実施し疲労指数を求めた。結果を図3.11に示すが、疲労指数は22と得られ、シェブロンノッチの結果と矛盾しない値が得られた。

これらの結果から、シェブロンノッチ曲げ試験片を用いて、荷重の緩和から、遅い亀裂進展特性の測定を行う事が出来ることが分かった。

3.4 亀裂進展に伴う破壊抵抗の変化（R曲線）の測定

前項で述べたとおり、セラミックスが破壊に至る応力拡大係数は、亀裂進展速度にも依存するが、発生した亀裂の長さ自身にも依存することが知られている[3.30-41]。そこで、R曲線を定量化する方法について検討した。まず、シェブロンノッチ曲げ試験片を用いてR曲線を求めることを試みた。しかし、この方法には大きな問題点があることが分かった。それは、R曲線の計測においては常に亀裂発生開始から比較的短い亀裂長さの間の破壊に至る応力拡大係数の変化が注目されるのに対し、シェブロンノッチ曲げ試験片は、ノッチ先端が尖った形状をしているため、非常に短い亀裂では亀裂成長に伴うコンプライアンス変化は十分大きくなく、議論すべき、短い亀裂長さでの変化を測定することが非常に難しいためである。

しかし、R曲線の測定においても、亀裂成長中の負荷荷重と亀裂長さの関係の計測が不可欠なため、脆性材料であるセラミックスを安定に破壊させる方法を考えねばならない。

そこで、ストレートノッチを持つ試料を安定に破壊させる方法について検討した。一般に、ストレートノッチ試料は、破壊が必ず急速に進展すると考えられていたが、以下の解析の結果、加工ノッチ深さを十分深くすることで、破壊を安定に進行させることが出来ることが分かった。

3.4.1 解析

ストレートノッチ試料の応力拡大係数の計算はシェブロンノッチ試験片の計算と同様の形状係数を用いて、以下の(3.11)から(3.13)式を使用する[3.15,42,43]。

$$K_I=\frac{P}{B\sqrt{W}}\cdot\frac{S_1-S_2}{W}\cdot Y \qquad (3.12)$$

$$Y=\frac{3\Gamma_M\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \qquad (3.13)$$

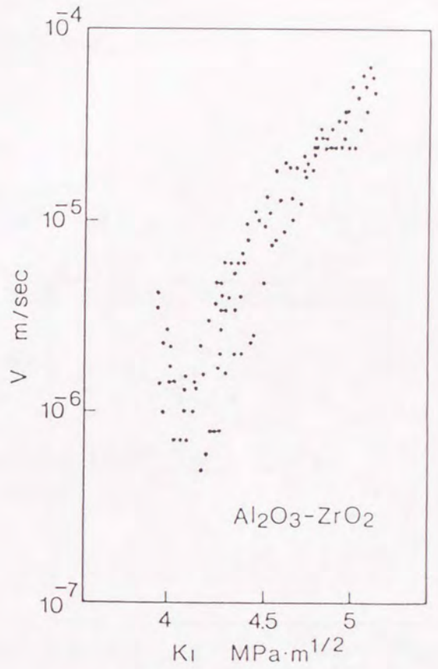

Fig. 3.10 K_I-V diagram of zirconia toughened alumina.

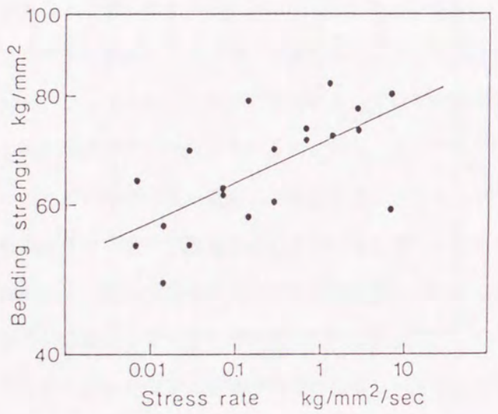

Fig. 3.11 Measurement of the fatigue parameter, n, by flexural test on zirconia toughened alumina.

$$\Gamma_M=1.9887-1.326\alpha-\frac{(3.49-0.68\alpha+1.35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \tag{3.14}$$

ここでK_Iは応力拡大係数、Pは試験荷重である。曲げ試験片とノッチに関する記号は図3.1に示す。

試験片の亀裂進展に伴うコンプライアンスの増加は(3.15)式および(3.16)式で得られる。

$$C=\frac{1}{E'B}\left(\frac{S_1-S_2}{W}\right)^2\int_0^{\alpha}2Y_{(x)}^2dx+C_0 \tag{3.15}$$

$$C_0=\frac{1}{E'B}\left(\frac{S_1-S_2}{W}\right)^2\left(\frac{S_1+2S_2}{4W}\right) \tag{3.15}$$

(3.15)式は積分計算を含み、計算が煩雑なので、多項式近似により、コンプライアンスを得る式を求めた。

$$C=\frac{1}{E'B}\left(\frac{S_1-S_2}{W}\right)^2\cdot D+C_0 \tag{3.17}$$

$$D=\frac{\alpha[A_0+A_1\alpha+A_2\alpha^2+A_3\alpha^3+A_4\alpha^4+A_5\alpha^5]}{(1-\alpha)^2} \tag{3.18}$$

係数A_0～A_5を表3.4に示す。

これらの式から分かることは、破壊に至る応力拡大係数と試料のヤング率が決定されれば、破壊に至る曲げ試験片のたわみ量も一義的に決定されるということである。

ここで、これらの式の特徴を検証するために、窒化ケイ素で通常見られる物性値（K_{IC}=5.0MPa $m^{1/2}$, E=310GPa)を用いて、曲げ試験片のノッチ深さと破壊に至るたわみ量の関係を検討した。図3.12はこの条件で４点曲げを実施したときに予想される荷重-たわみ曲線の例である。破線はノッチのない平滑試料を曲げた場合の荷重とたわみの関係で、試料の弾性率から計算されるある傾きを持っている。ノッチをわずかに施すと試料のコンプライアンスはわずかに増え、また、破壊に至る荷重は破壊靭性から計算される値まで低下する。破壊に至る荷重はノッチ寸法が小さい場合にはわずかな増加で大きく低下する。一方、ノッチ深さが非常に大きい場合は、逆に、ノッチ寸法の多少の差は、破壊荷重の変化にはさほど影響を与えなくなるが、コンプライアンスの増加には大きき寄与する。その結果、ノッチ深さを変化させた場合の荷重-たわみの関係を表す曲線は図3.12のように破線とX軸にそれぞれ漸近する形の曲線として得られる。ここでたわみについて最小値が得られるが、この最小値を与えるノッチ深さより深いノッチ加工を行うと、理論上、試料は安

Table 3.4 Coefficients for the calculation of the changing of the compliance by equation (3.18).

	4-point	3-point
A_0	0.01362	0.02215
A_1	8.3045	7.9020
A_2	-21.664	-23.804
A_3	30.486	38.812
A_4	-23.668	-33.028
A_5	7.5197	11.090

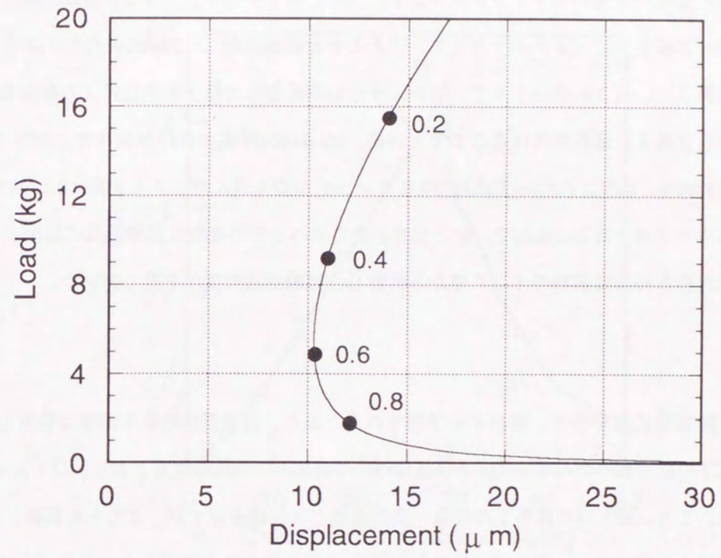

Fig. 3.12 Changing of the deflection of the bending specimen with changing the depth of the notch.

定に破壊することになる。なぜなら、この長さより長い亀裂を持つ試料については亀裂進展に伴って亀裂先端の応力拡大係数は常に減少し、一定の応力拡大係数を与え続けるためには、たわみ量を増やし続けなければならないからである。

実際には、試験治具類のコンプライアンスの影響があるため、ノッチ深さはかなり深くしなければ、安定破壊は得られない。そこで、窒化ケイ素を対象として実際の計測を行った。

3.4.2 実験方法

用いた試料は３種類の窒化ケイ素系セラミックスである。（１）イットリア、アルミナを助剤添加したホットプレス窒化ケイ素（試料１）、（２）イットリア、アルミナを助剤添加した20wt%炭化ケイ素ウィスカー添加窒化ケイ素（試料２）、（３）イットリア、アルミナを助剤添加した粒子粗大化により靭性強化された窒化ケイ素（試料３）である。試料形状はここまでと同様、JIS R1601準拠の曲げ試験片で、試料１、２については試料高さの約90%、試料３については約75%までノッチを切り込んだ。ノッチ幅は0.1mmであった。曲げ試験のクロスヘッド速度は1μm/minで一定とした。クロスヘッドの変位は試験治具に起因する変位を含むため、実際の試料のたわみは試料のヤング率から計算し、試験治具の変位を差し引いた。

3.4.3 結果

図3.13に試料１の荷重-変位曲線を示す。解析から予想されるとおり、破壊開始時から荷重は低下し始め、亀裂進展に伴い荷重低下の度合は小さくなった。R曲線については図3.13に見られるとおり、ほとんど上昇のない曲線が得られた。また、図3.14に試料２の荷重ー変位曲線とＲ曲線を示すが、こちらも試料１と同様の上昇のないＲ曲線が得られた。一方、図3.15は試料３の荷重-変位曲線とＲ曲線である。荷重-変位曲線を見て分かるとおり、亀裂発生後も急激な荷重低下は見られず、スムーズな曲線が得られている。Ｒ曲線についても、非常に大きな上昇が見られ、亀裂発生時の破壊抵抗5.5MPa $m^{1/2}$から10MPa $m^{1/2}$近くまで、上昇が見られることがわかる。

3.4.4 考察

窒化ケイ素のＲ曲線の上昇の大きさは、焼結体の粒径と関係していると考えられる。図3.16にここで用いた試料のＳＥＭによる破面写真を示す。試料３は非常に大きく成長したβ-窒化ケイ素粒子から構成されていることが分かる。一方、試料２については炭化ケイ素ウィスカーを含有しているものの、ウィスカーの寸法があまり大きくないため、破面観察では柱状のβ-窒化ケイ素粒子と区別できない。そのうえ、炭化ケイ素添加による、粒成長抑制効果により、試料２は試料１よりさらに細かい微構造を有していることが分かる。そのため、破面は試料３で最も粗く、試料２で最も平坦になっている。このことが、試料３でのみ大きなＲ曲

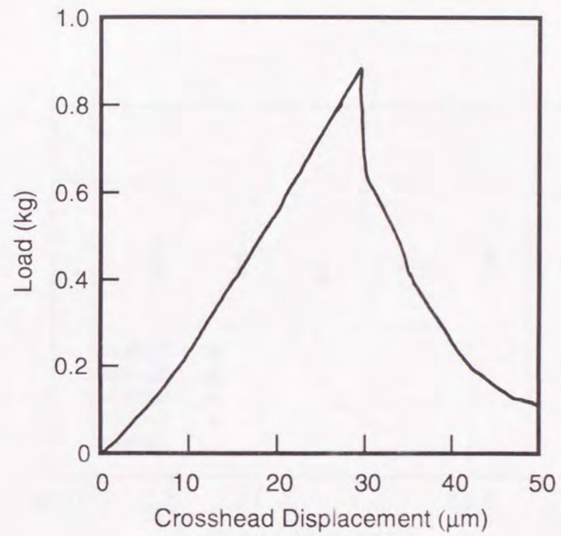

Fig. 3.13 (a) Load deflection curve of hot-pressed silicon nitride for fracture resistance test.

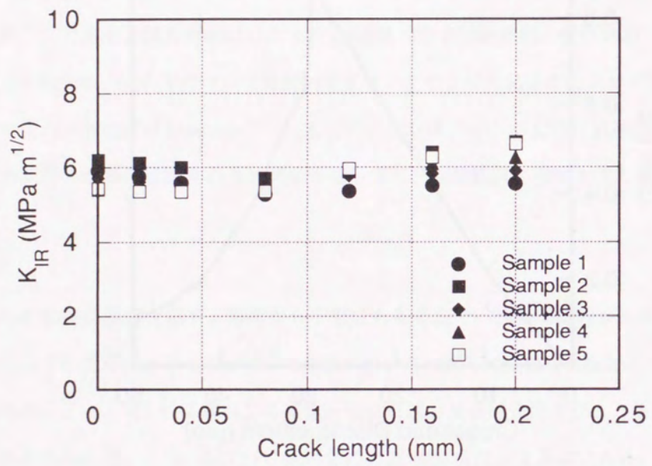

Fig. 3.13 (b) Fracture resistance curve (R-curve) behavior of hot pressed silicon nitride.

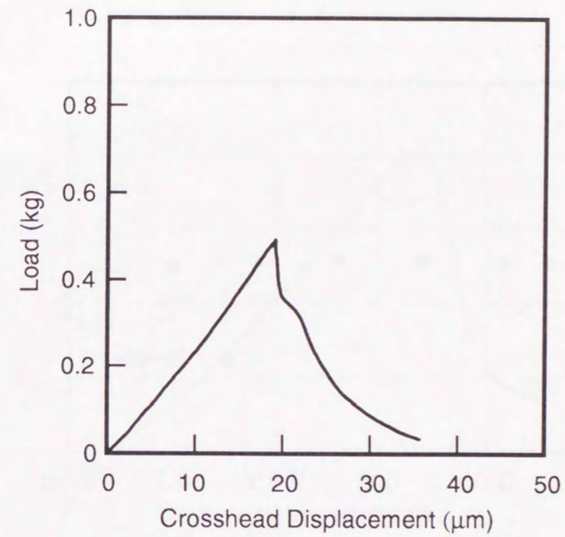

Fig. 3.14 (a) Load deflection curve of silicon nitride with silicon carbide whiskers for fracture resistance test.

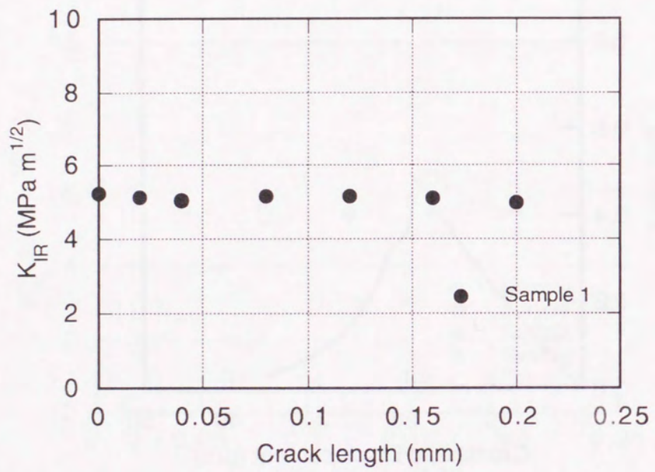

Fig. 3.14 (b) Fracture resistance curve (R-curve) behavior of silicon nitride with silicon carbide whiskers.

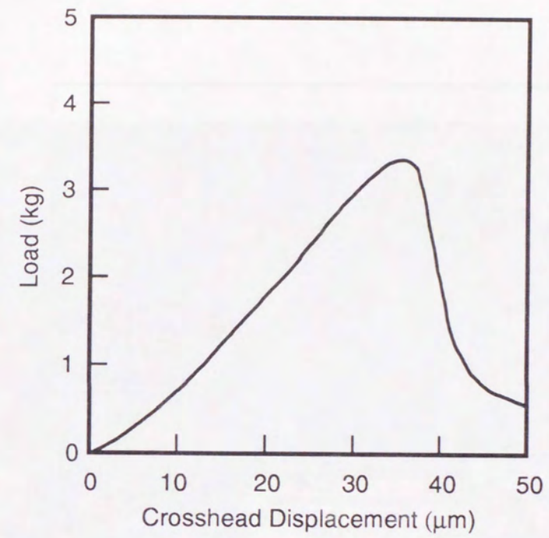

Fig. 3.15 (a) Load deflection curve of coarse grain silicon nitride for fracture resistance test.

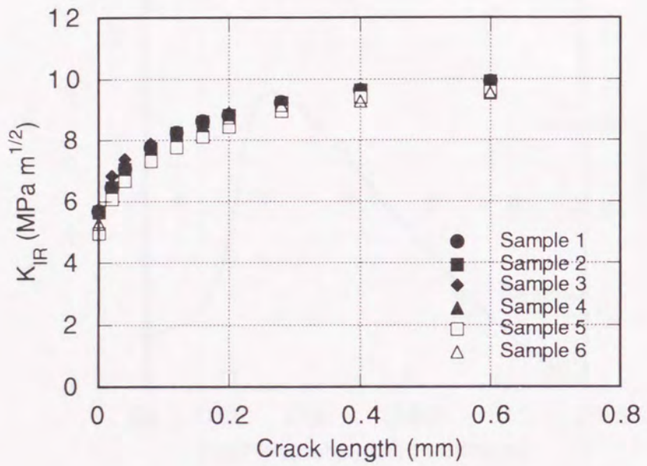

Fig. 3.15 (b) Fracture resistance curve (R-curve) behavior of coarse grain silicon nitride.

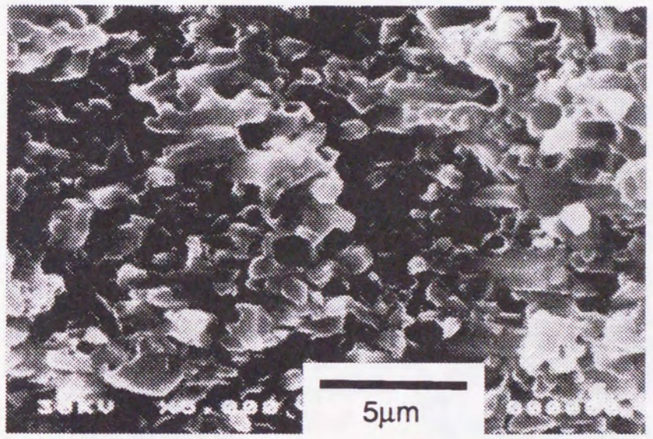

Fig. 3.16 (a) Scanning electron micrograph of hot-pressed silicon nitride for the R-curve test.

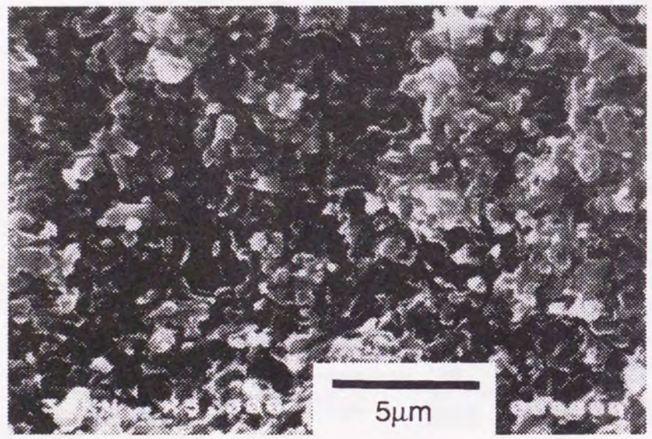

Fig. 3.16 (b) Scanning electron micrograph of silicon nitride with silicon carbide whiskers for the R-curve test.

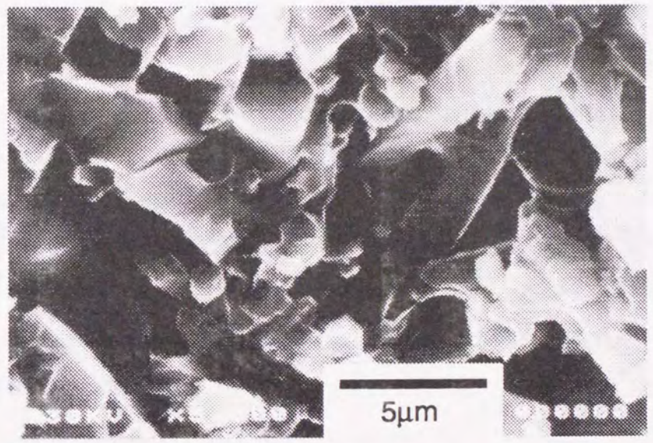

Fig. 3.16 (c) Scanning electron micrograph of coarse grain silicon nitride for the R-curve test.

Note that the coarse grain silicon nitride (photo (c)) has the largest grains compare to (a) and (b).

線の上昇が見られた原因であると考えられ、R曲線の上昇には複合第２相の添加より、マトリックス粒子の粗大化による亀裂の迂回がより効果的であると考えられる。

3.5　R曲線の粒径依存性の検討

R曲線の粒径依存性についてより詳細に検討するために、熱処理による粒成長が容易なアルミナを対象材料として、R曲線測定を行った[3.44-52]。測定方法として、3.4.1に述べたストレートノッチ試料を用いる方法と、以下に述べるKrauseにより報告されている、ビッカースくぼみを試料につけ、くぼみ周辺の亀裂からの破壊の際の荷重とくぼみ負荷力の関係からR曲線を求める方法[3.44]の２つを使用した。

3.5.1　Krauseの方法による解析

Krauseの方法では、まずR曲線が次式で表されると仮定する。

$$K_R = k \cdot a^m \qquad (3.19)$$

一方、くぼみから発生する亀裂先端での応力拡大係数K_rは次の式で与えられる。

$$K_r = \chi P / a^{3/2} \qquad (3.20)$$

ここで、χは無次元の定数である。上の二つの式から、$K_R=K_r$となる亀裂長さaまで亀裂は進展することがわかる。すなわち、その長さをa_Iとすると、

$$a_I = (P / \gamma)^{2/(3+2m)} \qquad (3.21)$$

であることが分かる。ここで、$\gamma = k/\chi$である。

一方、曲げ応力負荷Sによって亀裂先端に発生する応力拡大係数は、次の式で記述される。

$$K_b = Y \sigma a^{1/2} \qquad (3.22)$$

曲げ応力σを次第に大きくしていくと、亀裂長さは次第に増加し、ついには不安定破壊に至る。この、試料が不安定破壊を起こす条件は、$K_r + K_b = K_R$でかつ、$\dfrac{d(K_r + K_b)}{da} = \dfrac{dK_R}{da}$となることであり、これらの条件から不安定破壊に至る亀裂長さa_Tとその際の曲げ応力Sを得ることが出来る。すなわち、

$$k a^m = Y S a^{1/2} + \chi P a^{-3/2} \qquad (3.23)$$

および

$$m k a^{(m-1)} = (1/2) Y S a^{-1/2} (3/2) \chi P a^{-5/2} \qquad (3.24)$$

の関係が得られる。

(3.23)式および(3.24)式からSを消去して、次式を得ることが出来る

$$a_T = [\, 4P / \gamma (1-2m)]^{2/(3+2m)} \qquad (3.25)$$

(3.25)式を(3.23)式に代入すると、次の形の式が得られる。

$$S = \alpha P^{-\beta} \qquad (3.26)$$

ここで、指数βはmとの間に、

$$m = (1-3\beta)/(2+2\beta) \qquad (3.27)$$

の関係があることがわかる。一方、(3.26)式はくぼみ負荷力Pと曲げ不安定破壊応力Sの関係が対数プロットで直線関係にあり、その傾きβから、(3.27)式によってmの値を得ることが出来、(3.19)で表されるR曲線が得られることを意味している。また(3.27)式は、$\beta = 1/3$のときm = 0、すなわちR曲線の上昇はないことを意味し、βの値が小さくなるにつれて、R曲線の上昇の度合が大きくなることを意味している。

3.5.2　実験方法

実験に用いた試料は東芝タンガロイ（株）より市販されている､HIP焼結されたアルミナ焼結体(商品名：LX05）である。焼結体の純度は99.9%、密度3.98g/cm3、ヤング率380GPaであった。粒成長は大気炉を用いて、1500℃1時間、1600℃6時間、1600℃24時間の３レベルでの熱処理によって行い、熱処理なしの試料をあわせて、４種類の試料を準備した。粒径の測定はSEM写真による切片法で求めた。ストレートノッチ試料については、V溝型ノッチ砥石により、試料高さの90%までノッチを切り込んで試験を行った。一方、試料へのくぼみ負荷はビッカース硬さ試験を用いて行い、9.8N、49N、98N、196N、294N、490Nの６段階の荷重でくぼみをつけた。曲げ試験速度は、ノッチ試料では1μm/minとし、くぼみ試料については1μm/minと0.5mm/minの２つの速度で試験を行った。

3.5.3　結果

図3.17にノッチ試料で得られたR曲線を示す。粒成長に伴ってR曲線の上昇が顕著になること、亀裂発生初期の破壊抵抗は粒成長に伴って低下していることが分かる。図3.18および図3.19にはくぼみ試料を用いて得られたR曲線を曲げ試験速度別に示す。表3.5には各条件で得られたβを示す。図および表から、破壊抵抗の値は曲げ試験速度低下に伴って低下していること、βの値は粒径に依存するが、曲げ試験速度には余り影響されていないことが分かる。

3.5.4　考察

R曲線の上昇が粒径に依存することは、ノッチ試料、くぼみ試料のいずれにおいても観察された。また、

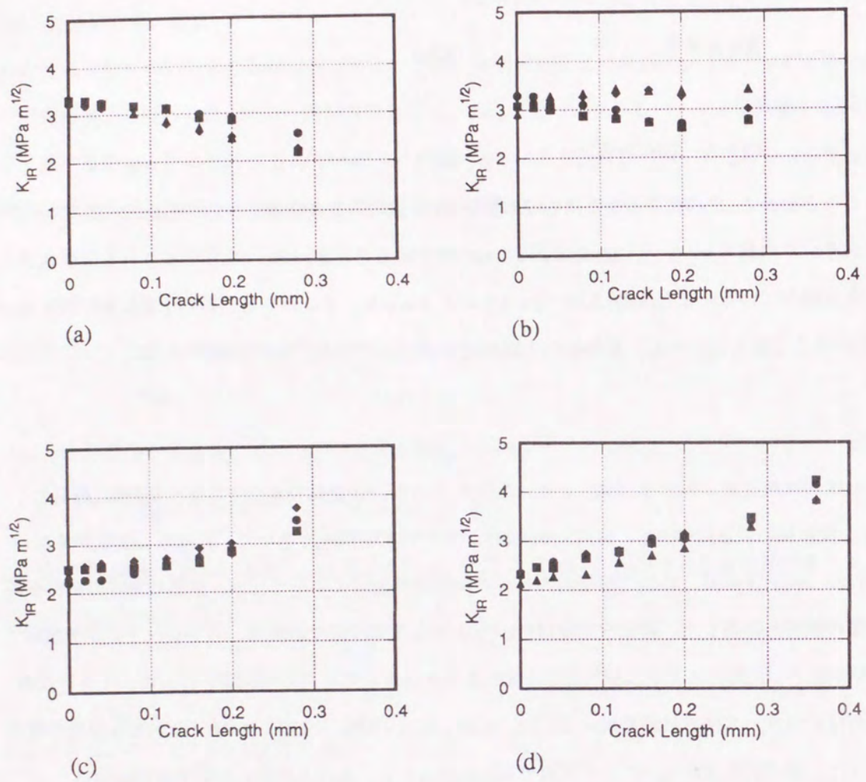

Fig. 3.17 R-curve behavior of each tested alumina, using straight notched beam.

(Average grain size: (a) 1.1μm, (b) 1.8μm, (c) 4.4μm, (d) 5.7μm)

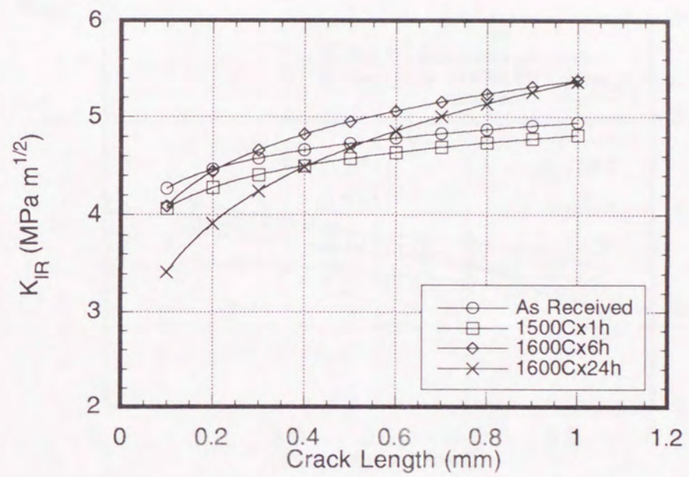

Fig. 3.18 R-curve of alumina obtained from indentation strength method.

(Cross-head speed: 0.5mm/min)

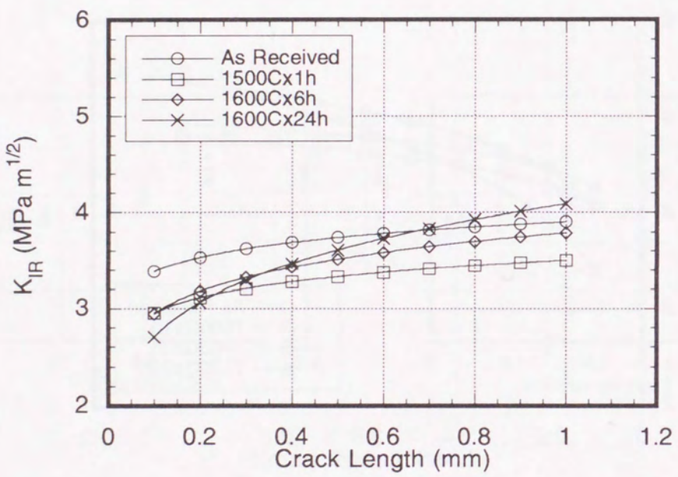

Fig. 3.19 R-curve of alumina obtained from indentation strength method.

(Cross-head speed: 0.001mm/min)

Table 3.5 The β value of each alumina specimen at two different cross-head speed levels.

Grain size (μm)	β	
	Cross-head speed 0.5mm/min	0.001mm/min
1.1	0.2792	0.2804
1.8	0.2708	0.2709
4.4	0.2350	0.2429
5.7	0.1794	0.1911

粒径の増加に伴って、破壊初期の破壊抵抗が低下する傾向も、両者で観察された。しかし、粒径1.1μmの試料と1.8μmの試料では大きな差は見られなかった。これらを検討するために、用いた試料の曲げ強さを測定した。表3.6に結果を示す。

セラミックスの強度は、内在する欠陥の寸法によって支配されると考えられるが、ある大きさ以上の粒径では、内在欠陥の大きさは粒径に比例すると考えられる。高橋らは試料の強度σと粒径dの間に以下の関係が成り立つことを報告している[3.53]。

$$\sigma = 0.266 \cdot K_{IC} / d^{1/2} \qquad (3.28)$$

図3.20に粒径と曲げ強さの関係を示す。図中の直線の傾きは-1/2であり、(3.28)式が成立する場合、測定値はこの傾きの直線上に得られるはずである。図から分かるとおり、小さい粒径の試料ではプロットは直線から下にずれている。このことから、小粒径の試料では、欠陥寸法は粒径のみに依存しているのではないことが分かる。この差が、R曲線の上昇の有無にも関係しているのではないかと推定される。すなわち、小粒径の試料では破壊は粒径より大きな寸法の欠陥が支配しており、粒子による亀裂の迂回などが起こりにくいが、大粒径の試料では、粒子寸法が破壊を支配しており、R曲線の上昇につながる亀裂の迂回などが起こりやすかったのではないかと考えられる。

3.6 まとめ

圧子押し込み破壊法による破壊靭性評価のための式を得る上で必要な、参照値としての破壊靭性値を得るために、ノッチ加工を施した曲げ試験片を用いた破壊靭性測定法について検討を行い、以下の点を明らかにした。

（1）シェブロンノッチ試験片は高温での破壊靭性試験に適した試験方法である。まず、この方法をＪＩＳ型の曲げ試験片に適用した場合の算出式を解析的に得、実験により検証した。得られた結果を用いて、４種類のセラミックスの1200℃までの温度範囲での破壊靭性の測定を行った。

（2）シェブロンノッチ試験片はセラミックスの遅い亀裂成長の測定にも有効であった。

（3）セラミックスのＲ曲線の測定には、シェブロンノッチ試験片より、ストレートノッチ試験片を用いる方が、短い亀裂長さでの測定をより精度よく行えることが分かった。ストレートノッチ試験片を用いて、窒化ケイ素のＲ曲線を測定したところ、粒径がＲ曲線の上昇に大きな影響を与えることが分かった。

（4）アルミナを対象として、Ｒ曲線の上昇と粒径の関係の定量化を試みたが、Ｒ曲線の上昇は粒径がある一定以上の大きさになることで顕著になると考えられた。

Table 3.6 Bending strength of each grain size specimen of alumina.

Annealing condition	Grain size (μm)	Flexural strength average (MPa)	standard deviation
As received	1.1	652	39
1500℃ x 1hour	1.8	555	40
1600℃ x 6hours	4.4	415	23
1600℃ x 24hours	5.7	369	21

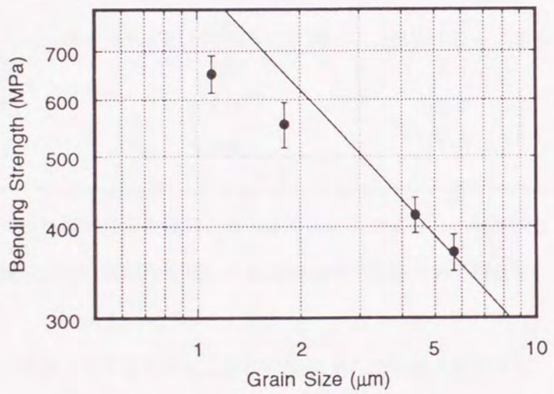

Fig. 3.20 Grain size dependence of the bending strength of alumina.

Solid line shows the -1/2 slope.

文献

3.1) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., 52, 99, (1969).

3.2) S. M. Wiederhorn, A. M. Shorb and R. L. Moses, J. Appl. Phys., 39, 1569, (1968).

3.3) F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 56, 518, (1973).

3.4) S. W. Freiman, G. Y. Onoda Jr. and A. G. Pincus, J. Am. Ceram. Soc., 57, 8, (1974).

3.5) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., 50, 407, (1967).

3.6) K. R. McKinney and H. L. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 56, 30, (1973).

3.7) 若井史博、桜本久、阪口修司、松野外男, 材料, 35, 898-903, (1986).

3.8) J. J. Petrovic and M. G. Mendiratta, ASTM STP 678, pp83-102, (1979).

3.9) R. K. Govila, J. Am. Ceram. Soc., 63, 319, (1980).

3.10) P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 64, 539-543 , (1981).

3.11) M. V. Swain and N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 66, C27-C29 , (1983).

3.12) W. F. Brown and J. E. Slawley, ASTM STP 410, 1-129, (1966).

3.13) R. F. Pabst, J. Steeb and N. Clausen, "Fracture Mechanics of Ceramcs", Vol.4, pp821-33, (Eds. R. G. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange), Plenum Press, New York, (1977).

3.14) L. A. Shimpson, J. Am. Ceram. Soc., 51, 151-54, (1974).

3.15) 松野外男、若井史博、岡田正見、奥田博、窯業協会誌, 90, 227-34, (1982).

3.16) 若井史博、阪口修司、松野外男, 窯業協会誌, 93, 479-80, (1985).

3.17) D. Munz, R. T. Bubsey and J. L. Shannon Jr., J. Am. Ceram. Soc., 63, 300-305, (1980).

3.18) D. Munz, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 6, pp1-26, (Eds. R. G. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman, F. F. Lange), Plenum Press, New York, (1983).

3.19) D. Munz, G. Himsolt and J. Eschweiler, J. Am. Ceram. Soc., 63, 341-42, (1980).

3.20) J. I. Bluhm, Engng. Fract. Mech., 7, 593-604, (1975).

3.21) 西田俊彦、武井喜樹、西川友三、窯業協会誌, 90, 254-61, (1982).

3.22) 貞廣孟史、日本金属学会誌, 45, 291-95, (1981).

3.23) T. Nose and T. Fujii, J. Am. Ceram. Soc., 71, 328-33, (1988).

3.24) JIS R1607, 「ファインセラミックスの破壊じん（靭）性試験方法」, (1990).

3.25) JIS R1601, 「ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」, (1981).

3.26) J. I. Bluhm, Engng. Fract. Mech., 7, 593-604, (1975).

3.27) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., 50, 407-14, (1967).

3.28) 西田俊彦、吹挙昌弘、西川友三、窯業協会誌, 92, 140-45, (1984).

3.29) 小林英男、中村春夫、北山厚、大手敏、材料, 35, 892-97, (1986).

3.30) L. M. Barker, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 3, R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange eds., Plenum Press, New York, pp483-94, (1974).

3.31) M. V. Swain, J. Mat. Sci. Lett., 5, 1313-15, (1986).

3.32) 岡田明、広崎尚登、的場和夫、窯業協会誌., 95, 559-61, (1987).

3.33) R. M. McMeeking and A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 65, 242-46, (1982).

3.34) K. Ueno, S. Sodeoka, J. Hirooka, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 525-29, (1992).

3.35) S. R. Choi and J. A. Salem, J. Mat. Sci., 27, 1491-98, (1992).

3.36) T. D. Fletcher, J. J. Petrovic and J. E. Hack, J. Mat. Sci., 26, 4491-98, (1991).

3.37) C. Olagnon E. Bullock and G. Fantozzi, J. Euro Ceram. Soc., 7, 265-73, (1991).

3.38) T. Ohji, Y. Goto and A. Tsuge, J. Am. Ceram. Soc., 74, 739-45, (1991).

3.39) J. Nakayama, H. Abe and R. C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc., 64, 671-75, (1981).

3.40) N. Ramachandran and D. K. Shetty, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2634-41, (1991).

3.41) T. Fett and D. Munz, J. Am. Ceram. Soc., 75, 958-63, (1992).

3.42) J. E. Srawley and B. Gross, ASTM Spec. Tech Publ., No. 601, 559-79, (1976).

3.43) J. E. Srawley, Int. J. Fract., 12, 475-76, (1976).

3.44) R. F. Krause Jr., J. Am. Ceram. Soc., 71, 338-43, (1988).

3.45) R. W. Steinbrech, O. Schmenkel, J. Am. Ceram. Soc., 71, C271-C273, (1988).

3.46) M. V. Swain, J. Am. Ceram. Soc., 73, 621-628, (1990).

3.47) R. W. Steinbrech, A. Reichl, R. W. Schaarwaechte, J. Am. Ceram. Soc., 73, 2009-2015, (1990).

3.48) P. Chantikul, S. J. Bennison, B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., 73, 2419-2427, (1990).

3.49) R. W. Steinbrech, J. Euro. Ceram. Soc., 10, 131-142, (1992).

3.50) L. M. Braun, S. J. Bennison, B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., 75, 3049-3057, (1992).

3.51) R. W. Steinbrech, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 9, Plenum Press, New York, 187-208, (1992).

3.52) T. Nishida, I. Kameyama, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 9, Plenum Press, New York, 277-288, (1992).

3.53) 高橋一郎、宇佐美三郎、中門公明、宮田寛、志田茂、窯業協会誌, 93, 186-194, (1985).

第4章　室温での硬さ試験

4.1　はじめに

圧子押し込み破壊法による破壊靭性評価は、ビッカース硬さ試験機による硬さ評価を行い、その際に発生する亀裂長さとビッカース硬さから破壊靭性を決定する方法である。従って、ビッカース硬さを精度良く測定することは、この方法を議論する上で非常に重要である[4.1-3]。特に、ビッカース硬さ試験が光学顕微鏡による表面くぼみの観察を伴うことから、試料の表面仕上げの状態は測定値に大きく影響するものと考えられる。

この章では、窒化ケイ素と炭化ケイ素を対象として、ビッカース硬さ測定値に与える表面仕上げ状態の影響について報告する[4.4,5]。また、ヌープ硬さやロックウェル硬さを測定して得られた結果についても触れる[4.6,7]。

4.2　ビッカース硬さの測定精度と表面仕上げの関係

ビッカース硬さの測定は、表面に形成されたくぼみの寸法の計測を行う必要があることから、試料表面の研磨条件が観察に影響を与える。また、表面加工の際の残留応力が測定値に影響を与える可能性も考えられる。そこで、試料表面加工と測定値の関係について検討した。試料は窒化ケイ素、炭化ケイ素の２種類で、表面加工条件として、400meshの研削砥石により平面研削したもの、600、1000、3000meshのラッピング砥石で研磨加工したものの４種類を用意した。ビッカース硬さは荷重25gfから1kgfまで負荷荷重を段階的に変化させて測定し、それぞれの荷重での平均値及び標準偏差の変化について検討した。また、より高荷重での負荷荷重の影響の検討として、1kgfから50kgfの荷重範囲についても3000mesh加工の試料を対象として、検討した。

4.2.1　測定値の押し込み荷重依存性

図4.1および図4.2は、窒化ケイ素及び炭化ケイ素の硬さ測定値の荷重依存性を1kgまでの荷重範囲での変化である。3000meshで仕上げられた試料の測定値に注目すると、いずれの試料でも、50gfから1kgfの荷重範囲では、比較的荷重依存性の小さい測定値が得られている。また、いずれの試料でも、ビッカース硬さの方がヌープ硬さより大きい値をとっている。一方、図4.3および図4.4は1kgfから50kgfまでの荷重範囲での測定値の変化である。ビッカース硬さの方は比較的荷重依存性は小さいが、ヌープ硬さについては荷重増加に伴い、顕著に測定値は低下した。

図4.5および図4.6は両試料の測定値の標準偏差の測定荷重に対する変化である。測定値のばらつきが特に低荷重の領域で大きいことが分かる。一方、ビッカース硬さとヌープ硬さで、顕著なばらつきの差は見られ

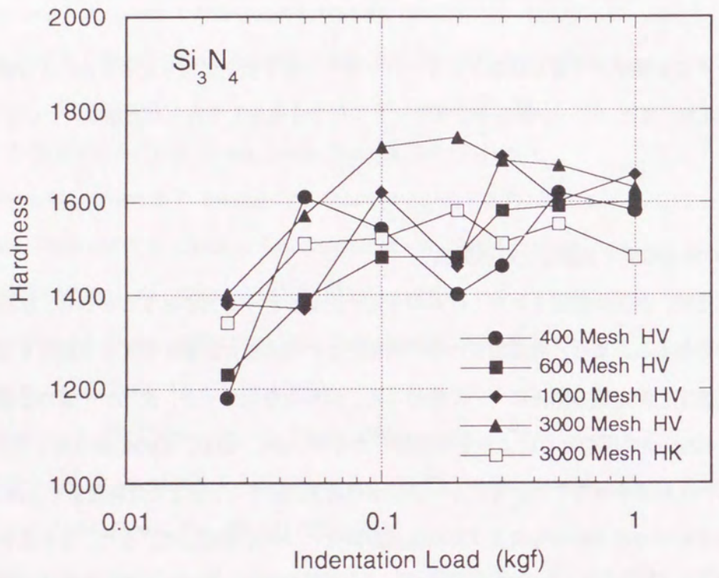

Fig. 4.1 Indentation load dependence of the Vickers hardness in the load between 25gf and 1kgf on silicon nitride.

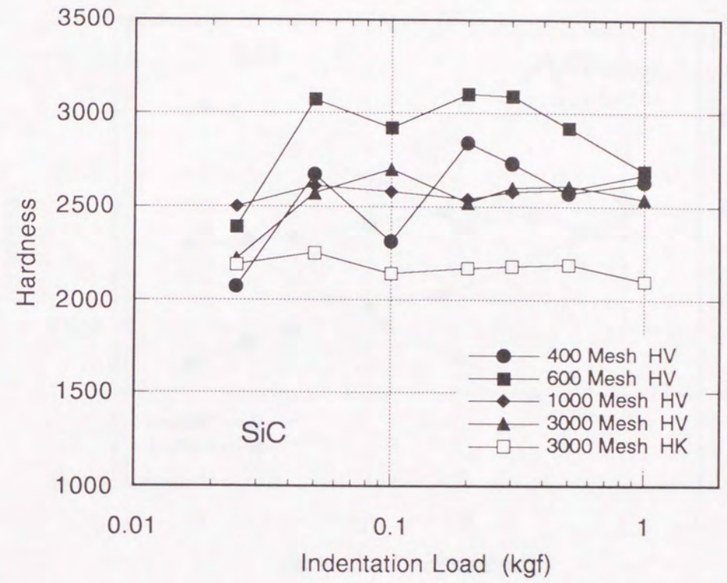

Fig. 4.2 Indentation load dependence of the Vickers hardness in the load between 25gf and 1kgf on silicon carbide.

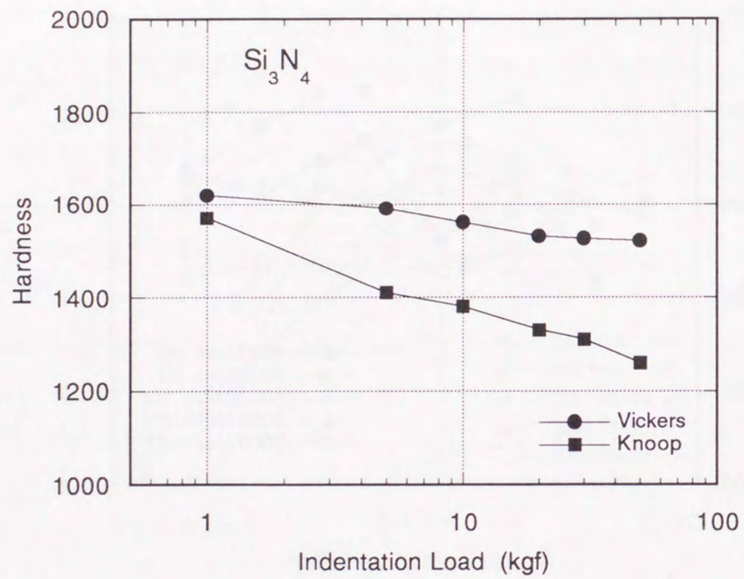

Fig. 4.3 Indentation load dependence of the Vickers hardness in the load between 1kgf and 50kgf on silicon nitride.

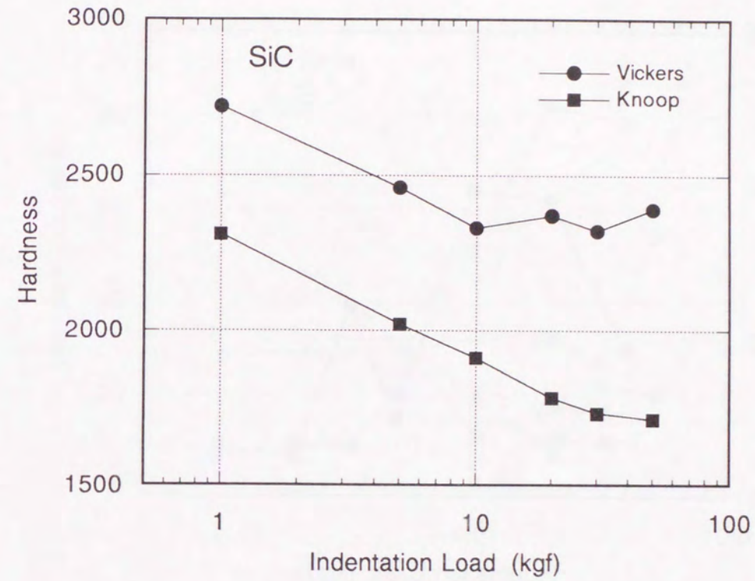

Fig. 4.4 Indentation load dependence of the Vickers hardness in the load between 1kgf and 50kgf on silicon carbide.

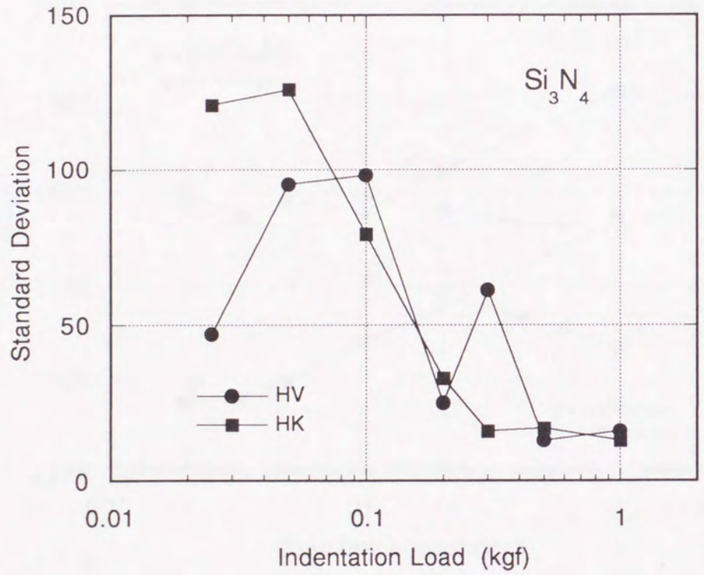

Fig. 4.5 (a) Standard deviation of the Vickers hardness (HV) and Knoop hardness (HK) on silicon nitride on the indentation load between 25gf and 1kgf.

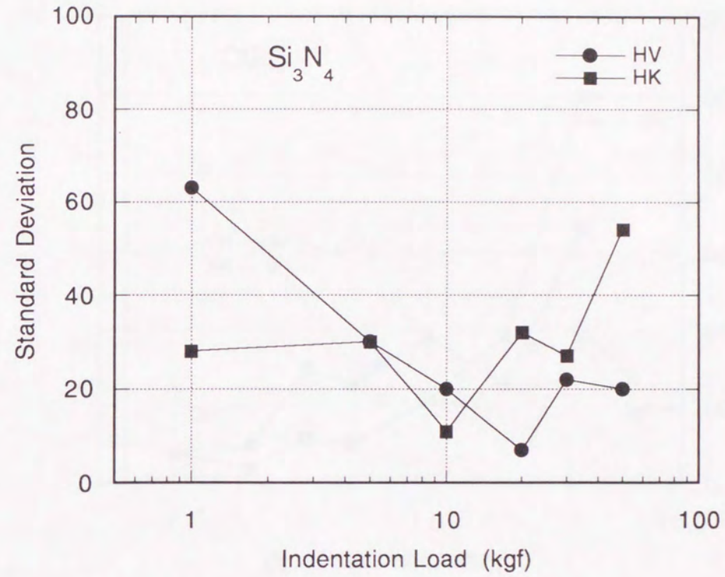

Fig. 4.5 (b) Standard deviation of the Vickers hardness (HV) and Knoop hardness (HK) on silicon nitride on the indentation load between 1kgf and 50kgf.

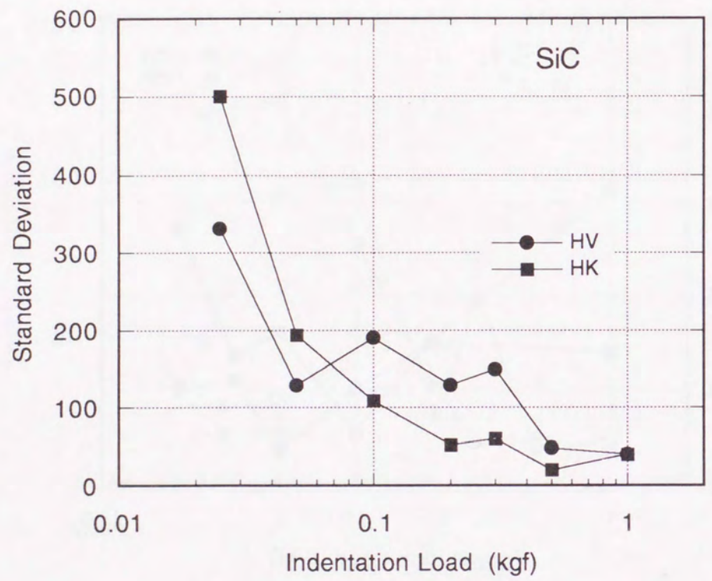

Fig. 4.6 (a) Standard deviation of the Vickers hardness (HV) and Knoop hardness (HK) on silicon carbide on the indentation load between 25gf and 1kgf.

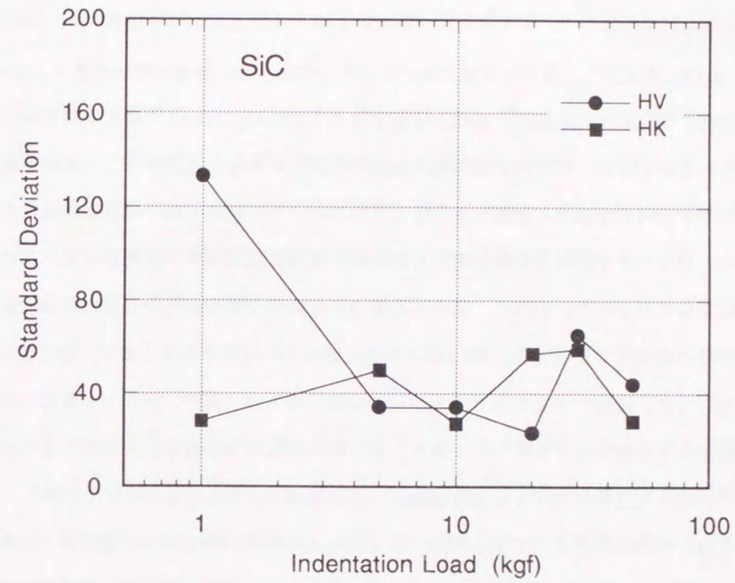

Fig. 4.6 (b) Standard deviation of the Vickers hardness (HV) and Knoop hardness (HK) on silicon carbide on the indentation load between 1kgf and 50kgf.

ないことがわかる。

4.2.2 測定値への表面加工の影響

表面加工条件を変えて測定された両試料の標準偏差の変化を図4.7および図4.8に示した。平均値については表面加工の差による系統的な変化を得ることは出来なかった。一方、ばらつきについては、表面仕上げが良くなるほど、測定値のばらつきが抑えられることが分かる。

4.2.3 考察

図4.5および図4.6から、炭化ケイ素より、窒化ケイ素においてばらつきの少ない測定が行われたことが分かるが、この測定値のみでは、ばらつきの原因が、炭化ケイ素自身のくぼみの読取りにくさにあるのか、硬さの高い材料でくぼみの大きさが小さく、相対的に読み取り誤差が増加したのか、議論することは出来ない。

もし、くぼみ寸法の大小が相対的な誤差に影響を与えるとすれば、ヌープ硬さではくぼみの対角長さは、ビッカースより長いため、ばらつきを抑えられると考えられるが、実際にはビッカース硬さとヌープ硬さでばらつきには顕著な差は見られなかった。そこで、得られた硬さの平均値と標準偏差から逆に算出されるくぼみの読取長さの誤差を各試験荷重で比較した。図4.9および図4.10はその結果である。まず、窒化ケイ素と炭化ケイ素での比較を行うと、窒化ケイ素の方が読取誤差は全般に小さい。実際、炭化ケイ素については、くぼみの角部分に微小な割れなどが発生するケースがあり、測定値のばらつきを増す原因になったと考えられる。また、今回用いた、微小硬度計に付属する読取顕微鏡の最小読取単位が0.1μmであることから、ビッカース硬さ試験については、3000mesh仕上げで最小読取単位に近いばらつきの小ささが実現できていると考えられる。一方、ヌープ硬さについては、いずれの材料についても、測定誤差はビッカース硬さに比べ、非常に大きかった。これは、ヌープ圧子がビッカース圧子に比較して、対稜角が大きく、くぼみの端がビッカースくぼみほどはっきりしないことが原因であると考えられる。

表面加工と硬さ測定値の関係として、加工による残留応力の影響を予想したが、今回の測定では、加工条件の差が測定値の平均値にはほとんど影響を与えなかったことから、セラミックスでは、金属材料で報告される加工に伴う残留応力の影響は小さいと考えられる。従って、表面加工については、くぼみの読取易さを第一に考え、ばらつきを低減することが重要であると考えられる。

4.3 ビッカース硬さとロックウェル硬さとの相関

前述のビッカース硬さ、ヌープ硬さはいずれも試料表面にダイヤモンド圧子を押し込み、形成されたくぼみの面積と負荷した荷重から、接触中の応力を計算し、硬さとして表示する方法であるので、それぞれの値の比較は容易である。一方、ロックウェル硬さは、押し込んだダイヤモンドの侵入深さから、硬さを計算する方法であり、ビッカース硬さと直接比較するのは困難である。

ロックウェル硬さ測定は、ビッカース硬さ測定と比較して、圧子の試料への侵入深さはダイヤルゲージなどで計測されるため、試料表面の顕微鏡観察が不要である、表面観察が不要なため、表面を鏡面研磨仕上げする必要がない、観察による計測を含まないため、観察者間の差による誤差を防ぐことが出来る、といった特徴がある。一方、高い硬度を持つセラミック材料などでは、圧子の侵入深さはあまり大きくないため、試料間のわずかな特性の差を測定するには不向きであると考えられる。セラミックスの硬さ測定にはビッカース硬さが最も多く使われているが、上記の長所から、ロックウェル硬さを試料特性として表記している例も見られる。従って、この両者の関係を把握しておくことは、カタログデータの比較などにおいて重要な意味を持つ。

ところで、ロックウェル硬さ用圧子についても、その形状は決っているので、侵入深さから試料との接触面積を計算し、接触応力を算出することが可能である。この方法で、ビッカース硬さとロックウェル硬さの比較を行うことを試みた。なお、ロックウェルとビッカースの換算表として、ASTM-E140の換算表があるが、高硬度なセラミックスは表の範囲外であり（最大のビッカース硬さHV940）、セラミックスに適用可能な換算表を得ることも、この検討の目的である。

4.3.1 実験方法

試料として、窒化ケイ素２種、炭化ケイ素、正方晶ジルコニアの４種類のセラミックスを使用した。試料はいずれもラッピング用砥石で鏡面研磨した。測定はロックウェル硬さはＡスケール（試験荷重60kg）で、ロックウェル・スーパーフィシャル硬さは15Ｎ、30Ｎ、45Ｎの各スケールで試験を行った。ビッカース硬さは1Ｋｇでの試験をすべての試料について行い、窒化ケイ素については10kg、炭化ケイ素については5kg、ジルコニアについては50kgでもそれぞれ試験を行った。

4.3.2 結果および考察

表4.1に各試料の硬さの測定結果を示す。スーパーフィシャル硬さについては、各スケールで得られた測定値には直線性があり、直線が測定の基準荷重である３kgへ収束していることが分かる（図4.11）。

次にロックウェル硬さと圧子の接触面積との関係であるが、接触面積についてはロックウェル圧痕の直径を計測し、圧子の形状から接触面積を計算した。まず、圧痕径と侵入深さの関係であるが図4.12のように２次式で良く近似できた。次にロックウェル試験で計算された接触応力を形成された圧痕の大きさで整理したのが図4.13である。ばらつきが大きいが、接触応力の比はビッカースとロックウェルで単純に1とはならずに、ロックウェル圧痕が大きくなるほど大きくなることがわかった。これは、ビッカースが四角錐型の圧子形状であるのに対し、ロックウェルが半球形状で、侵入が深くなるに連れて、表面とのせん断力の効果が大

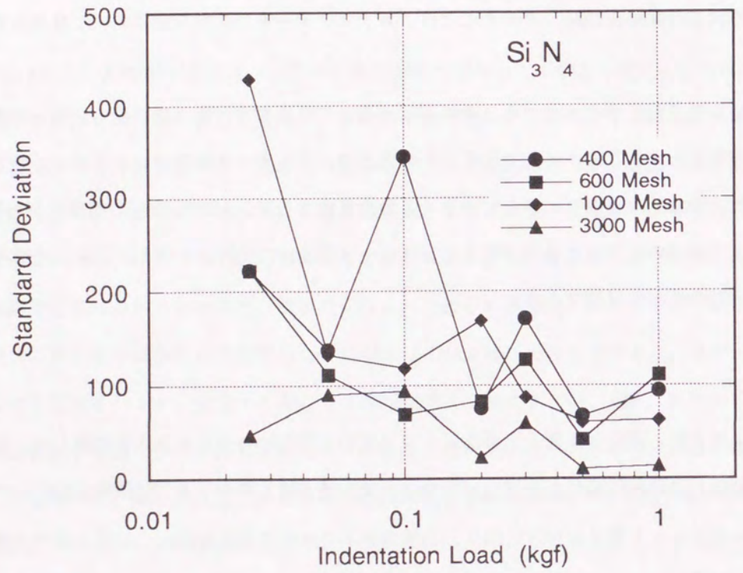

Fig. 4.7 Changing of the standard deviation of Vickers hardness by changing the surface finishing on silicon nitride at each indentation load.

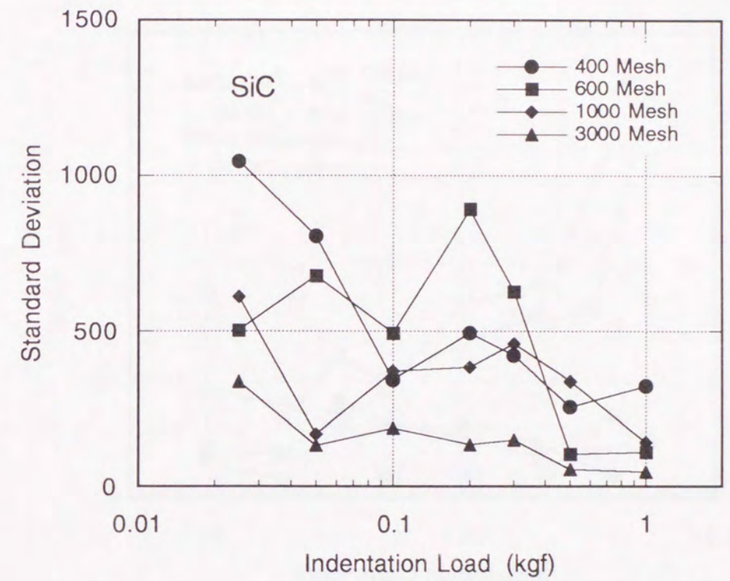

Fig. 4.8 Changing of the standard deviation of Vickers hardness by changing the surface finishing on silicon carbide at each indentation load.

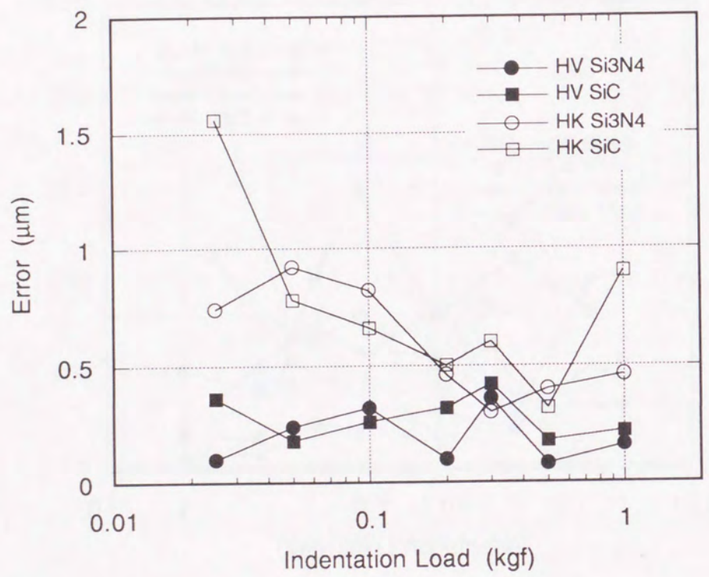

Fig. 4.9 Error of the indentation diagonal measurement on each test.

Note that the Vickers hardness test shows smaller error than Knoop test.

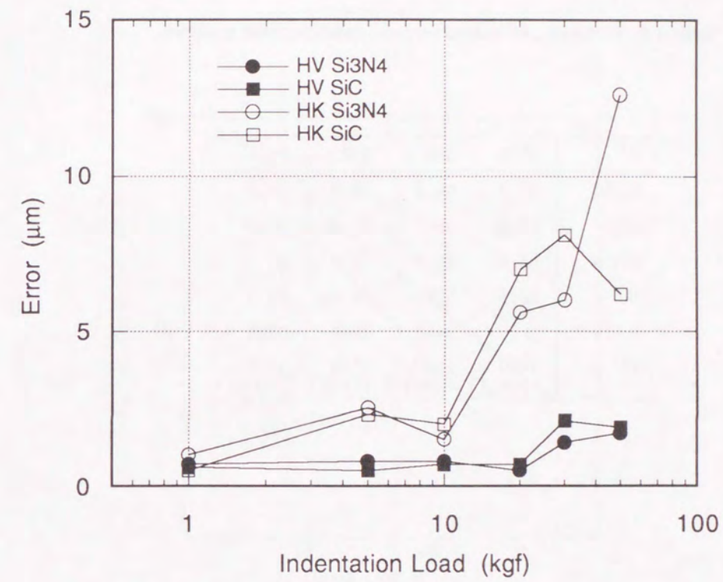

Fig. 4.10 Error of the indentation diagonal measurement on each test between 1kgf to 50kgf.

The error is very large for Knoop test at high indenting load.

Table 4.1 Rockwell and Vickers hardness values for each specimen.

	HPSN	SSN	SSC	PSZ
HR15N	97.0	96.2	98.0	94.0
HR30N	93.0	91.4	95.2	88.2
HR45N	88.6	86.4	92.0	82.5
HRA	92.5	91.3	95.0	89.1
Hv(1kgf)	1510	1480	2270	1190
HV	1490 (10kgf)	1400 (10kgf)	2300 (5kgf)	1190 (50kgf)

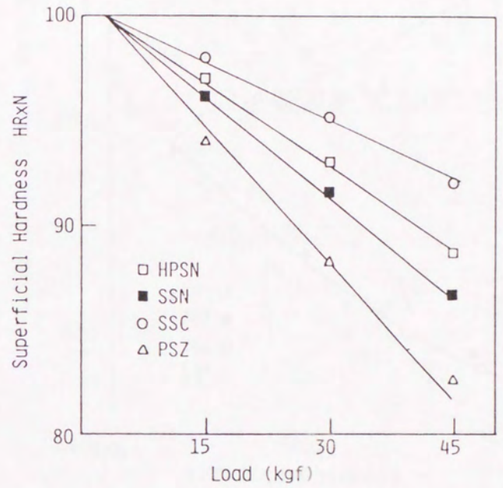

Fig. 4.11 Load dependence of the Rockwell superficial hardness test.

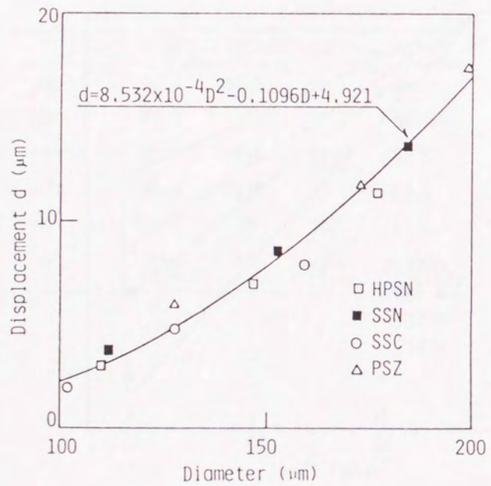

Fig. 4.12 The relation between the Rockwell indentation diameter and the penetration depth of the indenter.

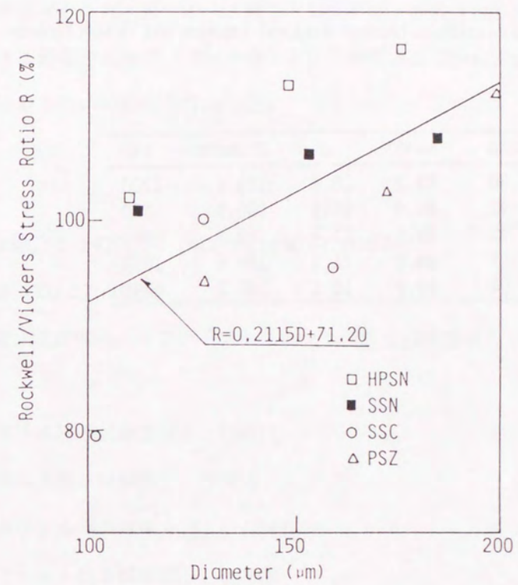

Fig. 4.13 The relation between the contact stress of the Vickers and Rockwell indent.

Table 4.2 Calculated relations between Rockwell hardness and Vickers hardness.

HRA	HR45N	d	Diameter	HV
90	83.2	16.8	198.6	1200
91	84.9	15.1	190.9	1320
92	86.6	13.4	182.8	1470
93	88.2	11.8	174.6	1650
94	89.9	10.1	165.2	1890

きくなることに関係していると考えられる。

結果として、ロックウェルとビッカースの間には表4.2の関係が成り立つことが分かった。

4.4 まとめ

（1）ビッカース硬さ測定の精度を向上させるために、常温での測定値と試料の表面仕上げについて検討した。試料表面の仕上げを向上させることで、測定値のばらつきを抑えることが可能であった。一方、金属材料で考慮されるような、加工に伴う表面の残留応力の影響はセラミックスでは観察されなかった。

（2）常温での硬さ試験の比較として、ビッカース硬さとロックウェル硬さの比較について検討した。両者の数値を直接比較することは困難であるが、ロックウェル圧子の接触面積から、ビッカース硬さ同様の接触応力を計算して、両者の比較を行い対照表を作成した。

文献

4.1) 吉沢武男、「硬さ試験法とその応用」, 裳華房, pp30-61, (1967).

4.2) 香川勝一、材料、35, 1321-27, (1986).

4.3) 松野外男、若井史博、阪口修司、「ファインセラミックス評価技術集成」, リアライズ社, pp182-89, (1984).

4.4) JIS Z2244、「ビッカース硬さ試験方法」、(1981).

4.5) JIS B7725、「ビッカース硬さ試験機」、(1983).

4.5) JIS Z2245、「ロックウェル硬さ試験方法」、(1981).

4.7) JIS B7726、「ロックウェル硬さ試験機」、(1980).

5.1　はじめに

この章では、まず、高温ビッカース硬さの試験について言及する。高温硬さ試験は常温での硬さ試験に比較して、未だ一般的な評価項目ではないが、近年JISが制定されるなど[5.1]、今後の普及が期待される評価項目として位置付けられる。特に高温での用途が期待されるセラミックスにおいて重要な試験評価項目となり得ると考えられる。

また、第２章から第４章の成果を基に、圧子押し込み破壊法による高温破壊靭性試験について検討を行う。高温での亀裂長さ測定から破壊靭性を求めた例は皆無ではないが[5.2]、従来からの式を高温試験に適用したものであり、評価式自身の信頼性に言及したものではなかった[5.3]。ここでは、第１章に述べたとおり、新たな評価式の導出を目指す。

5.2 高温ビッカース硬さ試験

5.2.1　実験方法

高温でのビッカース硬さ試験には明石製作所製AVK-HF型試験機を用いた。この測定器の最高到達温度は1200℃、負荷荷重範囲は1kg～50kg、試験雰囲気はアルゴンであった。図5.1に負荷部分および試料加熱部分を示す。高温硬さの測定では、ダイヤモンド圧子の予備加熱を行う必要があるが、ここでは圧子押し込みを連続的に行い、寸法が安定するまでのくぼみは測定に加えない方法をとった。圧子は試料の1mm以内の試料表面上部に常時位置しているため、通常、最初の2点程度を無視すれば、安定したくぼみ寸法が得られた。

5.2.2　結果および考察

まず、代表的な４種類のセラミックスを対象として、高温硬さを測定した結果を図5.2に示す。試料は窒化ケイ素（イットリア、アルミナ添加）、炭化ケイ素（ホウ素、炭素添加）、アルミナ（純度99.9%）、正方晶ジルコニア（3mol%イットリア）である。２章で述べたヤング率の測定結果と対象すると良く分かるが、いずれの材料も温度上昇に伴う硬さの低下は、ヤング率の低下に比べ著しい。特に炭化ケイ素については、1400℃以上でも強度劣化がほとんどない材料として知られているが、硬さは600℃前後で顕著な低下が見られ、1000℃で既に室温での値の半分程度にまで低下することが認められた。即ち、前述のとおりヤング率と硬さの比E/Hはこれらのセラミックスを高温で測定することでかなり広い範囲の条件が達成されることが分かる。図5.3は各試料のE/Hの温度変化である、比較的硬さの低下が小さい窒化ケイ素ではE/Hの変化はさほど大きくないが、他の３試料ではいずれも1200℃ではE/Hの値は室温の２倍以上になることが分かる。

ところで、破壊靭性の評価式の検討には、ジルコニアの測定結果は加味しないことにした。ジルコニアは

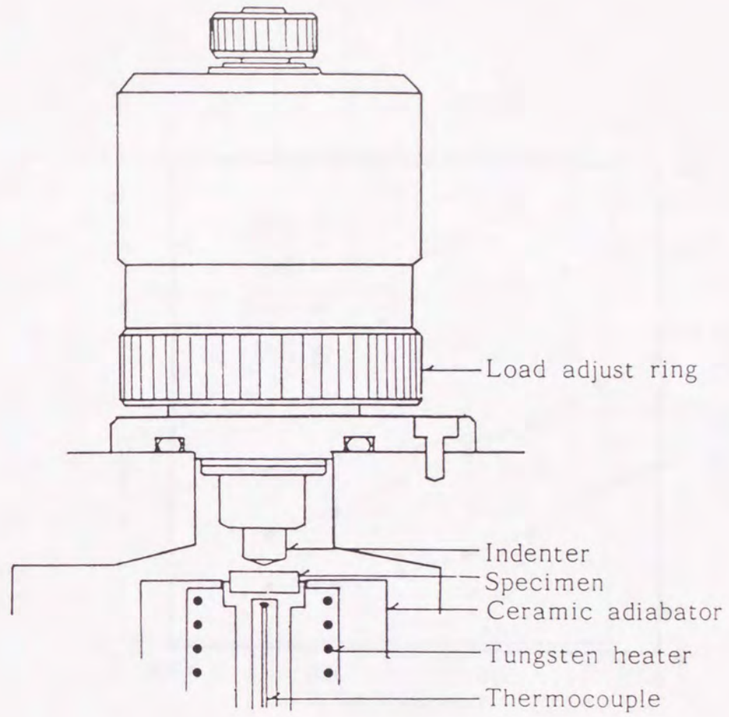

Fig. 5.1　Heating and loading part of the high temperature Vickers hardness testing equipment.

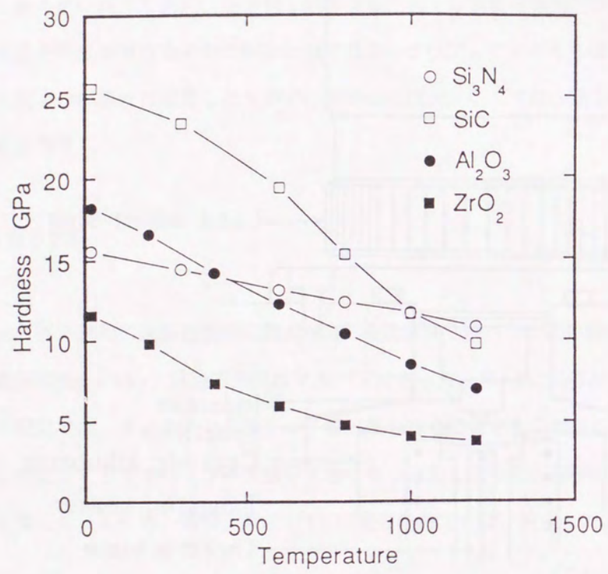

Fig. 5.2 Temperature dependence of the Vickers hardness of the engineering ceramics.

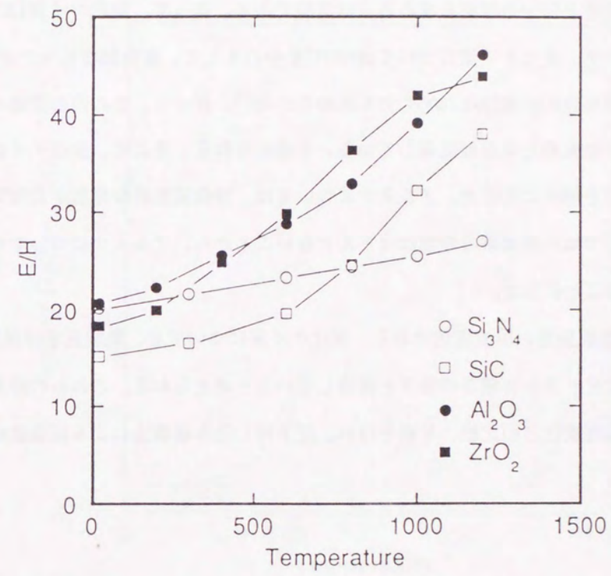

Fig. 5.3 Temperature dependence of the value E/H on each ceramics.

室温では非常に靭性が高いため、ビッカースの負荷荷重を大きくしても、メディアン亀裂が発生しないと考えられることと、応力誘起変態の影響により、残留応力の発生が他の材料と異なる可能性が考えられるからである。

図5.4はこれらの試料の内部摩擦の温度変化を曲げ共振法により計測した結果である。2章で述べたとおり、試料にクリープ変形が現れる場合には、内部摩擦が指数関数的に立ち上がることが予想される。図から、窒化ケイ素は1080℃付近に特徴的なピークを持ち、かつ、バックグラウンドの指数関数的な増加も同時に観察される。従って、この試料の1200℃での測定についてはクリープ変形を伴ってビッカースくぼみが形成される可能性があり、他の測定条件と同一の解析をすることは危険である。従って、窒化ケイ素1200℃での測定はこの解析から除外した。一方、炭化ケイ素については600℃を中心として、特徴的なピークが認められるが、バックグラウンドの指数関数的な増加は1200℃でも認められない。従って、この内部摩擦の増加はクリープ変形などの材料のマクロな変形とは直接関係していないと考えられる。そこで、炭化ケイ素については、1200℃までのすべての測定を解析に加えた。アルミナについては、指数関数的な増加が1250℃付近から見られたが、1200℃までの範囲では内部摩擦の増加はほとんどないことから、アルミナについても1200℃までのすべての測定値を解析することにした。

図5.5は各試料のメディアン亀裂長さの温度変化である。炭化ケイ素についても、亀裂長さは温度上昇に伴い長くなっているが、これはビッカース硬さの低下と関連していると考えられる。これらの結果を基に、第3章で得られた破壊靭性の温度変化との比較、考察を行い、圧子押し込み破壊法による高温破壊靭性評価について検討した。

5.3 破壊靭性試験の解析

高温でのビッカース試験機を用いた破壊靭性の測定については、常温では一般に次の(5.1)式により、破壊靭性が算出されることが知られている[1.2-9]。

$$K_{IC}=A\cdot(E/H)^{t}\cdot(P/c^{3/2}) \qquad (5.1)$$

ここでは、特にE/Hの指数であるtに注目する。なぜなら、tを実験的に決定するためには、広い範囲のE/Hの材料について検討する必要があるが、通常のセラミックスは常温ではE/Hは15から20程度で素材間の差は少なく、この決定には不向きであると考えられる。従来の検討では[1.1]、WC/Co系の耐熱合金の測定値を加えることで（この素材のE/Hは44程度である）範囲を広げているが、耐熱合金の塑性変形が加味された場合、圧痕周辺での残留応力の形成には差があると考えられること、靭性が高い素材であれば、ここで議論されるメディアン亀裂が発生していない可能性があること、が、疑問点としてあげられる。

セラミックスを高温で測定した場合、後述するようにE/Hは温度変化により、容易に変化させることが出来、この指数tを決定するには最適である。逆に、指数tを十分吟味しておくことが、この方法を高温測定

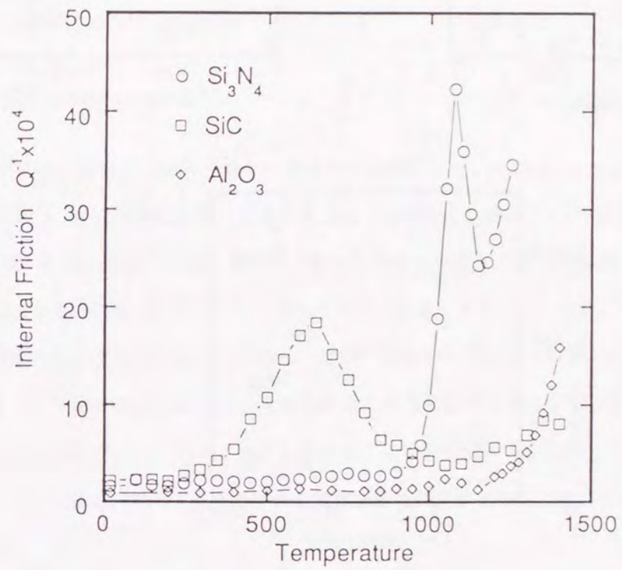

Fig. 5.4 Temperature dependence of the internal friction of the ceramic specimens.

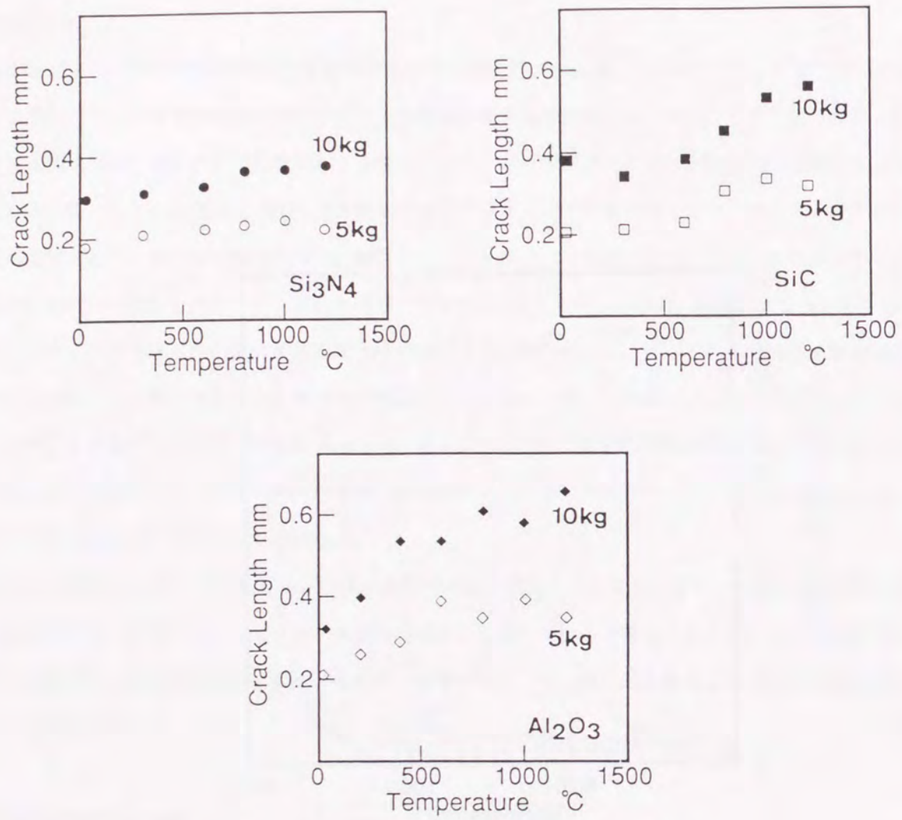

Fig. 5.5 Changing of the median crack length with temperature on ceramic specimens.

に適用するためには不可欠であると言える。

表5.1から5.4にここでの解析に用いたヤング率、破壊靭性値、硬さを一覧として示す。1章に述べたとおり、E/Hの指数tを決定するために、E/Hと$K_{IC}/(P/c^{3/2})$の関係を両対数でプロットした。図5.6にこのプロットを示すが、図から明らかなように、得られたデータを一つの直線で近似することは出来ず、E/Hの領域で、二つの直線で近似できる領域に分割されることが分かる。すなわち、E/H<25の領域でt=1.5であり、E/H>25の領域に対して、t=0である。この結果から、(5.1)式の最適の係数Aを決定すると以下の式が得られた。

$$K_{IC}=1.04\times10^{-3}\cdot(E/H)^{1.5}\cdot(P/c^{3/2}) \tag{5.2}$$

$$K_{IC}=0.130\cdot(P/c^{3/2}) \tag{5.3}$$

図5.7は今回得られた式と、従来から報告されている式の代表例として、(1.4)式および(1.5)式との比較を示す。図から分かるとおり、今回得られた式と従来の式とは2つの交点を持つ。一つはE/Hが15～20の領域であり、もう一つはE/Hが約50の領域である。これらの値は代表的なセラミックスの室温でのE/Hの値（15～20）とWC/Co耐熱合金のE/Hの値（約50）にそれぞれ相当している。すなわち、もし、セラミックスと耐熱合金の室温での測定値から、実験式の係数を決定した場合、従来から得られている式と同じ結果が得られることが分かる。つまり、今回得られた結果は、従来の結果と矛盾するものではなく、室温での試験に適用する場合は、従来の式でも今回得られた式でも同じ結果を与えることが分かる。しかし、ここで述べたとおり、高温での測定ではこれらの値の中間でのE/Hに対する正確な評価が重要となるため、これまでの式が適用できないことがわかる。

5.4 まとめ

高温ビッカース硬さ測定から、圧子押し込み破壊法による高温破壊靭性測定の実施を検討した。従来用いられてきた式では、E/Hが中間的な数値(約25)をとる場合に、破壊靭性をうまく得ることは難しいと考えられた。そこで高温測定に使用可能な式を実験的に得た。この式が従来得られた常温測定の式と矛盾しないことが考察より明らかになった。

文献

5.1) JIS Z2252、「高温ビッカース硬さ試験方法」、(1991).

5.2) M. Shimada, M. Koizumi, A. Tanaka and T. Yamada, J. Am. Ceram. Soc., 65, C48, (1982).

5.3) S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, "MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats.", Vol. 5, M. Doyama, S. Somiya and R. P. H. Chang eds., Mat. Res. Soc., Pittsburgh, pp337-342, (1989).

Table 5.1 The measured values on silicon nitride for the analysis.

Si_3N_4 Temp. (℃)	Young's modulus E (GPa)	Vickers hardness H (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
R. T.	314.4	15.58	4.58
300	310.9	14.39	5.06
600	305.1	13.11	6.20
800	301.8	12.38	4.98
1000	298.0	11.71	4.85
1200	292.0	10.82	4.10

Table 5.2 The measured values on silicon carbide for the analysis.

SiC Temp. (℃)	Young's modulus E (GPa)	Vickers hardness H (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
R. T.	388.6	25.58	2.69
300	386.2	23.35	3.06
600	380.9	19.41	2.73
800	377.1	15.34	3.26
1000	374.9	11.65	2.62
1200	372.4	9.79	3.00

Table 5.3 The measured values on alumina for the analysis.

Al_2O_3 Temp. (℃)	Young's modulus E (GPa)	Vickers hardness H (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
R. T.	376.2	18.22	3.73
200	369.1	16.58	3.69
400	360.4	14.14	3.96
600	351.7	12.24	2.67
800	342.2	10.41	2.48
1000	333.3	8.52	2.32
1200	323.3	7.00	2.41

Table 5.4 The measured values on zirconia for the analysis.

ZrO_2 Temp. (℃)	Young's modulus E (GPa)	Vickers hardness H (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
R. T.	212.2	11.59	7.0
200	195.2	9.79	5.5
400	181.6	7.32	5.3
600	176.8	5.93	3.9
800	173.3	4.77	2.3
1000	170.1	4.05	2.1
1200	165.4	3.76	2.3

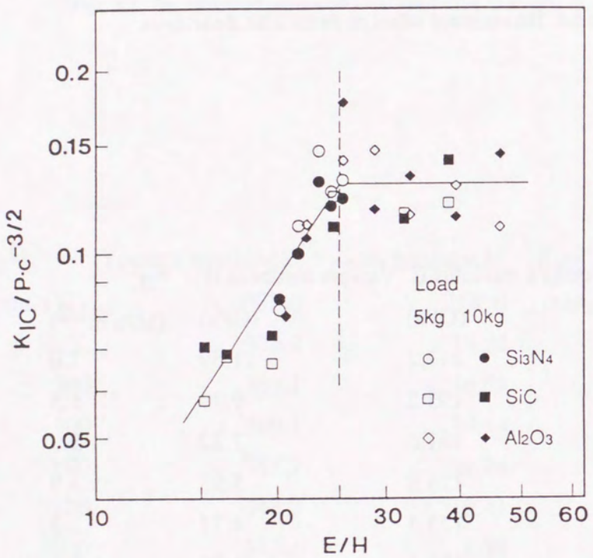

Fig. 5.6 The plot for the determination of the exponent, t, in equation (5.1).

The , t, .should be 1.5 in the range of E/H is smaller than 25,

and should be 0 in the range of larger than 25.

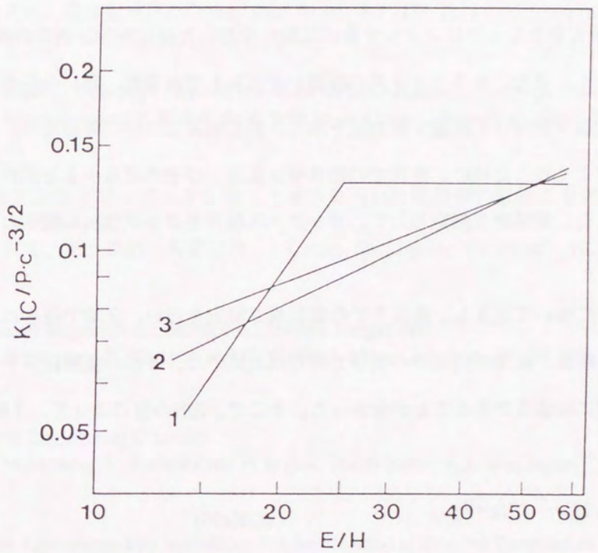

Fig. 5.7 The comparison of the equations. Line 1 is for the present work.

Line 2 follows the Ref. [1.5] or the equation (1.4).

Line 3 follows the Ref. [1.2] or the equation (1.5).

第６章　総括

本論文の目的は圧子押し込み破壊法を高温測定に適用し、従来用いられてきた破壊靭性の算出式の適否を明らかにし、必要があれば、新しい実験式の導出を行うことであった。この目的のために、第２章では、高温での弾性率測定方法を明らかにし、実際の測定を実施した。また同時に測定される内部摩擦についても考察を行ったが、これは、材料のクリープ変形の開始温度を知る事の出来るパラメータであると考えられ、この破壊靭性測定においても、測定手法の適用範囲を考察する上で重要な意味を持っていたと考えられた。

第３章では、この方法の評価式の適否を検討するために必要な、参照値としての破壊靭性測定について検討し、JIS型曲げ試験片に適用可能なシェブロンノッチ曲げ試験片を用いた破壊靭性評価式の解析による導出と、実験による検証を行った。また、セラミックスの破壊を考える上で重要な、遅い亀裂成長や、R曲線について、それぞれ、曲げ試験片を用いて計測する方法を示し、測定結果について考察した。

第４章では硬さ測定を精度よく行うために、室温での硬さ測定値およびそのばらつきと試料の表面仕上げの関係について検討した。また、室温硬さ測定として、ビッカース硬さとロックウェル硬さの関係についても言及した。

第５章では、高温硬さ測定について言及し、高温下での亀裂長さ測定を行い、３章で得られた破壊靭性との比較、考察を行った。その結果、従来の室温での実験で得られた式では、今回の実験結果を十分説明出来ず、新たな評価式が高温測定には必要であることが分かった。そこで、E/Hの値によって、２種類の式を構築することとなった。

$$K_{IC}=1.04\times10^{-3}\cdot(E/H)^{1.5}\cdot(P/c^{3/2}) \qquad (E/H<25)$$

$$K_{IC}=0.130\cdot(P/c^{3/2}) \qquad (E/H>25)$$

これらの式が従来の室温での測定結果と矛盾しないことも、考察より明かとなった。

著者発表の論文リスト

学位申請に用いた論文

(1) 高強度セラミックスのロックウエル硬さとビッカース硬さの関係
阪口修司、若井史博、J. Ceram. Soc. Japan、94, (10), 1109-1111, (1986).
（第４章）

(2) 高強度セラミックスの高温弾性特性
阪口修司、若井史博、松野外男、J. Ceram. Soc. Japan、95, (5), 476-479, (1987).
（第２章）

(3) Si_3N_4の高温内部摩擦
阪口修司、村山宣光、若井史博、J. Ceram. Soc. Japan、95, (12), 1219-1222, (1987).
（第２章）

(4) Slow Crack Growth of Engineering Ceramics Measured by Load Relaxation Tests on Chevron Notched Beam.
S. Sakaguchi, N. Murayama and F. Wakai, Proc. 30th Japan Congr. Mater. Res., pp207-211, (1987).
（第３章）

(5) JIS型曲げ試験片にシェブロンノッチを施した試料を用いた破壊靭性試験に適用可能な評価式の検討
－Munzの手法に準じた検討－
阪口修司、村山宣光、児玉泰治、若井史博、J. Ceram. Soc. Japan、99, (1), 474-480, (1991).
（第３章）

(6) The Poisson's Ratio of Engineering Ceramics at Elevated Temperature
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, J. Mater. Sci. Lett., 10, (5), 282-284, (1991).
（第２章）

(7) R-curve Behavior of Engineering Ceramics
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 7, 43-52, (1992).
（第３章）

(8) Fracture Toughness Measurement by Indentation Fracture Method at Elevated Temperature
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 10, pp509-521, (1992).
（第５章）

(9) The Relation between Internal Friction and Tensile Creep Deformation on Alumina Ceramics
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, J. Alloys and Compounds, 211/212, 361-364, (1994).
（第２章）

(10) R-curve Measurement of Silicon Nitride Ceramics by Using Single Edge Notched Beam Specimens
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama and F. Wakai, J. Mater. Sci., 29, (19), 5183-5187, (1994).
（第３章）

(11) R-curve Measurement of Alumina Using Straight Notched or Indented Bending Bars
S. Sakaguchi, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 11, pp39-51, (1996).
（第３章）

参考論文、国際会議プロシーディング、著書等

(1) 硬度
阪口修司、セラミックスの力学的特性評価（日刊工業新聞社）、pp15-23, (1986).

(2) セラミックスの熱処理
阪口修司、金属臨時増刊号（アグネ）、pp35-38, (1987).

(3) 高強度セラミックスの硬さ試験
阪口修司、村山宣光、若井史博、材料試験技術、33, (2), 79-83, (1988).

(4) Effect of Heat Treatment on the Fracutre of Silicon Nitride
S. Sakaguchi, N.Murayama, F. Wakai,
Proc. Int'l Inst. Sci. Sintering Sympo, pp1016-1021, (1988).

(5) Fracture Toughness of Engineering Ceramics Measured by Indentation Fracture Method at Elevated Temperatures
S. Sakaguchi, N. Murayama, F. Wakai,
Proc. MRS Int'l Mtg. Adv. Mater., Vol. 5, pp337-342, (1989).

(6) Thermal Stress Fracture of Alumina Ceramics
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodam, F. Wakai,
Mater. Sci. Monographs, Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, 66C, pp1911-1917, (1991).

(7) Mechanical Properties of Si_3N_4/SiC Platelet Ceramic Composite
S. Sakaguchi, M. Poorteman, P. Descamps, F. Cambier,
Mechanical Behaviour of Materials VI, Proc. 6th Int'l Conf., Vol. 3, pp429-434, (1991).

(8) 窒化ケイ素の高温内部摩擦
阪口修司、超音波テクノ、5, (5), 42-45, (1993).

(9) Fracture Resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Ceramic Superconductor at Low Temepratures
S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Kodama,
Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 11, 289-295, (1996).

(10) R-curve Behavior of Al_2O_3-TiC Ceramic Composites
S. Sakaguchi, Silicates Industriels, 62, (1-2), 15-19, (1997).

(11) Investigation of Hardness and Elastic Constants on Silicon Nitride Based Composites by Recording Hardness Tester
S. Sakaguchi, M Mizuno, Key Engineering Materials, 132-136, 734-738, (1997).

(12) Analysis of R-curve on Alumina Ceramics by Random Walk Simulation
S. Sakaguchi, Proc. 5th Japan SAMPE Sympo., 587-592, (1997).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始適切かつご親切なご指導、ご助言を頂きました大阪大学産業科学研究所高次制御材料科学部門教授、新原晧一博士に心から謝意を表し御礼申し上げます。さらに、数々のご指導とご助言を頂きました大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻教授、米山宏博士、ならびに同教授、足立吟也博士に厚く感謝致します。

名古屋工業技術研究所セラミックス基礎部長、森聡明博士、同首席研究官、神崎修三博士をはじめとする、名古屋工業技術研究所の職員の方々には、本研究を実施するにあたり多大なるご助力を頂き、また、本論文をまとめるにあたり、多くのご助言、ご激励を頂きました。ここに、厚く御礼申し上げます。また、本論文作成に関して終始励ましの言葉を頂きました、和歌山県工業技術センター所長、田端英世博士に心から感謝致します。

最後に、本研究を行うきっかけを与えてくださった、元名古屋工業技術試験所、（故）松野外男氏、ならびに東京工業大学応用セラミックス研究所教授、若井史博博士に厚く御礼申し上げます。