OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 構造用セラミックスの加工と接合に関する研究 |
| Author(s) | 中村, 守 |
| Citation | 大阪大学, 1991, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3054414 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 構造用セラミックスの加工と接合に関する研究

中村　守

# 目　　次


緒論…… 1

第Ⅰ編　セラミックスの放電加工における加工特性と表面損傷の研究

序論…… 4

第1章　反応焼結炭化ケイ素焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

1．1　緒言…… 7

1．2　実験方法…… 8

1．2．1　実験試料…… 8

1．2．2　実験装置…… 8

1．2．3　実験手順…… 8

1．3　実験結果……10

1．3．1　加工速度とクリアランス……10

1．3．2　電極消耗……11

1．3．3　単発放電痕と加工面性状……11

1．3．4　表面粗さと表面割れ……11

1．3．5　加工損傷と強度劣化特性……12

1．3．6　加工粉……13

1．3．7　X線回折と残留応力……13

1．3．8　被加工材の信頼性……13

1．3．9　加工例……14

1．4　考察……14

1．4．1　加工特性と加工プロセス……14

1．4．2　加工損傷と強度劣化特性……15

1．4．3　被加工材の信頼性……16

1．5　結言……16
図表……18

第2章　サイアロン－窒化チタン複合焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

2．1　緒言……31
2．2　実験方法……31
2．2．1　実験試料……31
2．2．2　実験装置と実験手順……32
2．3　実験結果……32
2．3．1　加工特性と加工プロセス……32
2．3．2　加工損傷と強度劣化特性……33
2．3．3　被加工材の信頼性……34
2．3．4　酸化熱処理による強度回復……34
2．4　考察……35
2．4．1　加工面の表面粗さと強度劣化特性……35
2．4．2　被加工材の信頼性……36
2．4．3　酸化熱処理による強度回復……36
2．5　結言……37
図表……38

第3章　ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

3．1　緒言……47
3．2　実験方法……47
3．2．1　実験試料……47
3．2．2　実験装置と実験手順……48
3．3　実験結果……48
3．3．1　加工特性と加工プロセス……48
3．3．2　加工損傷と強度劣化特性……49

３．３．３　被加工材の信頼性……５０
３．３．４　Ｘ線回折……５０
３．４　考察……５１
３．４．１　加工特性と加工プロセス……５１
３．４．２　加工損傷と強度劣化特性……５１
３．４．３　被加工材の信頼性……５１
３．５　結言……５２
図表……５４

第４章　ホウ化ジルコニウム基複合焼結体の加工特性と表面損傷についての研究
４．１　緒言……６２
４．２　実験方法……６２
４．２．１　実験試料……６２
４．２．２　実験装置と実験手順……６３
４．３　実験結果……６３
４．３．１　加工特性と加工プロセス……６３
４．３．２　加工損傷と強度劣化特性……６４
４．３．３　被加工材の信頼性……６４
４．４　考察……６５
４．４．１　加工プロセスと強度劣化特性……６５
４．４．２　被加工材の信頼性……６５
４．５　結言……６６
図表……６７

第５章　放電加工による表面損傷と材料の耐熱衝撃抵抗特性の関係についての研究
５．１　緒言……７４
５．２　理論……７５
５．３　実験結果の整理……７８
５．４　考察……７９

5．5　結言……80
図表……81

第6章　セラミックスの加工面近傍の亀裂群に関する研究
6．1　緒言……87
6．2　計算手法……88
6．3　計算結果……89
6．3．1　等周期等長平行直線表面亀裂群……89
6．3．2　部材表面近傍の等周期等長平行直線内部亀裂群……90
6．3．3　互いに直交する等周期等長平行直線表面亀裂群……91
6．4　考察……92
6．5　結言……93
図表……94

第Ⅰ編の総括……101

第Ⅱ編　セラミックスの直接接合における接合条件と接合体の破損確率についての研究

序論……103

第1章　窒化ケイ素セラミックスの直接接合に関する研究
1．1　緒言……105
1．2　実験方法……105
1．2．1　接合方法……105
1．2．2　評価方法……107
1．3　実験結果……107
1．3．1　接合過程におけるクリープ変形……107
1．3．2　接合温度、接合圧力及び高温保持時間の影響……107

１．３．３　接合面の表面粗さの影響……１０８
１．３．４　接合雰囲気の影響……１０８
１．３．５　ＴＥＭ及びＥＤＸによる解析……１０９
１．３．６　高温での接合強度……１１０
１．４　考察……１１０
１．４．１　接合条件……１１０
１．４．２　接合体特性……１１１
１．５　結言……１１２
図表……１１３

第２章　異種脆性材料の接合体における熱応力による破損確率に関する研究
２．１　緒言……１２５
２．２　計算手法……１２６
２．３　計算結果……１２７
２．３．１　破損確率の計算精度の検討……１２７
２．３．２　接合体寸法とワイブル係数の破損確率に及ぼす影響……１２７
２．３．３　接合体形状の破損確率に及ぼす影響……１２８
２．３．４　接合体に発生する熱応力の引張り強度に及ぼす影響……１２８
２．４　考察……１２９
２．４．１　有限要素法による破損確率の計算……１２９
２．４．２　接合体寸法とワイブル係数の破損確率に及ぼす影響……１２９
２．４．３　接合体形状の破損確率に及ぼす影響……１２９
２．４．４　接合体に発生する熱応力の引張り強度に及ぼす影響……１３０
２．５　結言……１３０
図表……１３２

第Ⅱ編の総括……138

結論……140

参考文献……142

謝辞……149

# 緒論

近年、構造材料の性能に対する要求の高度化に対応して、在来の金属材料では対応困難な過酷な使用環境、使用条件に耐え得る材料として、多種多様な構造材料の開発が行われている。そして、その一環として、高性能構造用セラミックスの開発が世界各国で熱心に行われており、高性能ガスタービン用の高温高強度な静翼・動翼、耐摩耗性が要求されるノズル、高温または反応性の高い液体中で使用するベアリングやバルブ部品等の多くの製品への適用が目指され、各々の製品の性能や寿命の飛躍的な向上をもたらすものと期待されている[1]。

セラミックスの製造は、一般に微細な粉末を焼結することによって、ある形状の部材を製造するものであり、焼結体は典型的な脆性材料である。そして、セラミックスの融点が非常に高いことや溶融状態を経過することなく分解する材料も多いことにより、金属材料やプラスチックのように、溶融状態または半溶融状態における鋳造によって一定の形状を創成することは困難である。また、金属材料において広く行われているように、塑性加工や切削加工によって形状を創成することも、切削できるマイカセラミックスのような特殊な微細組織を有する材料を除いて、非常に困難である。

そこで、多くの場合、セラミックスの形状の創成は焼結前の粉末成形の段階において行われ、焼結体の加工はダイヤモンド砥粒等を埋め込んだ砥石による研削加工によって行われている[2-4]。しかし、一般に研削加工によって複雑な形状を創成する事は困難で、加工によるセラミックス部材の破損の危険もあり、加工に携わる作業者には非常に高度な技能が必要とされ、特殊な形状の砥石が必要なことも多い。このため、焼結体の加工コストは非常に高いのが現状で、構造材料としてのセラミックスの普及を妨げる大きな要因となっている。

一方、同種材料同士や異種材料との接合技術は、材料に対する要求の高度化に対応する上で、非常に重要な技術である。そして、接合技術に関してもセラミックスに固有の課題が存在している。即ち、金属材料の場合に広く行われている材料の部分的溶融による溶接やネジ等による機械的な結合は、セラミックスの脆性的性質が原因となって、各々、局所的な加熱により発生する熱応力や、ネジ自体やネジとの接触部等での応力集中による破損が発生し易く、強固な接合を行うことは困難であ

る[5]。

焼結体の加工および接合が困難な事により、原料粉末の調整や焼結工程を受け持つ企業が、最終製品の形状創成を受け持つことが多い。そのため、材料としての開発が完了している既存のセラミックスであっても、必要な形状の部材を入手をするためには、原料調整からの期間を見込む必要があり、納期が他の構造材料に比べて非常に長くなるという問題がある。

直接的に複雑形状セラミックス部材を焼結・製造する手法としては、有機物をバインダーとして原料粉体と混合して、型に圧入して成形した後で焼結する射出成形法等がある。しかし、大型複雑形状部材の製造において、強度等の特性を均質に保つことは困難であり、一般に小形単純形状の焼結体に比べて強度は低下する。一方、ホットプレス法による焼結は部材形状が単純なものしか製造できないが、焼結手順が単純で、強度や信頼性に優れた焼結体が製造できることが知られている。そこで、ホットプレス法により製造された高強度な単純形状焼結体からの除去加工による複雑形状部材の製造や、部材同士の強固な接合による大型複雑形状部材の製造が可能になれば、信頼性が高い高性能なセラミックス部材を得ることができる。

したがって、焼結体の加工法を改善して、単純形状素材から複雑形状部材への簡便な加工を可能にすることや、焼結体同士の強固で信頼性の高い接合を可能にすることは、構造材料としてのセラミックス部材の価格を下げ、材料の流通を容易にし、部材性能の高度化を可能にする等、セラミックスの工業的利用を拡大するためには不可欠である。

そこで、本論文においては、 構造用セラミックスの加工と接合に関して論じた。全体を第Ⅰ編と第Ⅱ編に分け、第Ⅰ編においては加工に関して、第Ⅱ編においては接合に関して論じた。

加工に関しては、単純形状素材から複雑形状部材を、比較的簡単に製造することが可能な放電加工法を、各種の導電性構造用セラミックスに対して適用し、放電加工特性と加工によって生じる表面損傷に着目して論じ、材料特性と加工損傷による被加工材の強度劣化の関係、及び被加工面近傍に加工欠陥群が高密度に発生する場合の、部材強度と表面仕上げ加工の関係について検討した。

また、接合に関しては、高性能構造用セラミックスの特性を生かす接合手法として、金属ろう材や接着剤を使用しない直接接合法について論じた。そして、高温高

温高強度材として注目されている窒化ケイ素を被接合材として用い、接合条件と接合強度の関係を検討した。さらに、異種セラミックス同士の高温接合後の冷却過程において発生する、熱応力による接合体の破損に影響を及ぼす、材料の強度特性や部材寸法等についても論じた。

# 第Ⅰ編　セラミックスの放電加工における加工特性と表面損傷の研究

## 序論

塑性加工や切削加工が困難な焼き入れ鋼やＷＣ－Ｃｏ系超硬合金の、金属加工用型材の複雑形状への加工に際しては、ワイヤーカットや型堀り等の放電加工法が、従来から広く行われている。この方法は、絶縁体の加工液中での被加工材と加工用電極間の断続的な微小放電による局所的な加熱によって、材料を極く少量づつ溶融、飛散、蒸発させて除去加工を行うものである。そして、被加工材がある程度の導電性を有する場合には、加工速度等の加工特性の良否はあるが、適当な加工条件を選択すれば、原理的には全ての材料に適用できる加工法と考えられる。そして、近年ではコンピュータによる制御技術の高度化により、加工工程のほぼ完全な自動化が行われるとともに、加工精度や加工能率が飛躍的に改善されている。また、金属材料等の放電加工については、その材料除去プロセスや加工諸特性に関する非常に数多くの研究が行われてきた[1-4]。

一方、近年開発されている多様なセラミックスのなかには、一部のホウ化物や炭化物のように、超硬合金を越える良好な電気伝導性を有する材料も存在する。また、絶縁体材料と一定の割合以上の導電性材料が混在した微細な構造をもつ複合焼結体の場合も、かなりの導電性を示すことが報告されている。そして、構造用材料として優れた特性を有し、かなりの導電性をも示す材料も数多く見いだされ、その中の幾種類かは放電加工可能な構造用セラミックスとして現在市販されており、二、三の材料については、加工速度を中心にした放電加工特性が論じられている[5-10]。しかし、大部分の構造用導電性セラミックスについては、放電加工特性の解明は行われていない。さらに、放電加工法についての研究が金属材料の加工を中心に発展してきたために、脆性的な化合物であり複合材料的な微構造を有することが多い等の、セラミックスの特性に関する考慮はほとんどなされていない。

セラミックスの加工を考える場合、非常に重要なのが加工による表面損傷である。これは、セラミックスが脆性材料であるため、表面損傷に起因する欠陥近傍での応力集中が、塑性変形によって緩和されることがなく、欠陥の大小、分布、形状等が部材強度に大きく影響するためである。そのため、セラミックスの加工においては、

表面に残留する損傷を可能な限り軽微にするために、最終工程として鏡面研磨加工を行うことが多い。しかし、複雑形状部材に対する研磨工程には長い時間と高度な技術が必要なだけではなく、前工程での表面損傷の性質、残留応力の分布、表面層の性質等と表面層の除去深さとの関係によっては、部材強度が回復しないことも多い。従って、加工によって発生する表面損傷の程度を評価し、表面層の性質を把握することは、セラミックスを構造材料として利用する上で不可欠である。そこで、セラミックスに対する研削加工等による表面損傷と、それによる強度劣化に関する研究は、従来数多く行われてきた[11-14]。

しかし、研削等の機械的加工と材料除去プロセスが全く異なる放電加工によるセラミックスの表面損傷と、それによる強度劣化特性については、導電性セラミックスへの放電加工法の適用実績が不足しているため、ほとんど研究が行われていない。セラミックスの放電加工の今後の普及のためには、それらについての研究は不可欠と考えられる。

さらに、放電加工の際の表面損傷を、研磨仕上げによって除去し、強度等の回復を図ることは重要な工程である。そのためには、表面除去量と強度回復挙動との関係を把握することが必要である。ところで、1回の放電による材料の除去量が小さく、放電の回数は非常に多いことを考慮すると、各々の放電によって発生する表面及び表面近傍の亀裂は、加工面にかなり高密度に分布していると考えられる。そのような場合、外部荷重によって部材に発生する応力場と応力拡大係数は、亀裂が単独で存在する場合とは異なることが報告されている[15]。したがって、部材強度も亀裂分布密度の影響を受けることが予想される。そこで、無数の亀裂が加工面に高密度に分布する放電加工面について、仕上げ加工による表面除去量と部材強度の関係を検討することは重要である。

本編においては、加工プロセスと加工特性を明らかにするとともに、放電加工によって引き起こされる加工面の表面損傷に起因する被加工材の強度劣化挙動及び表面粗さと加工条件の関係を調べた。加工条件としては、パルス電流波高値：Ip、パルス幅：$\tau_{on}$(パルス電流持続時間)、Duty factor：$D = \tau_{on} / (\tau_{on} + \tau_{off}) \times 100$ (%)を選び、各々の影響を調べた（$\tau_{off}$：パルス休止時間）。そして、被加工材セラミックスの成分、微構造、熱的力学的特性等が、加工特性や強度劣化挙動とどのように関連しているのかを検討した。被加工材としては、反応焼結炭化ケイ素、サ

イアロン－窒化チタン複合焼結体、ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体及びホウ化ジルコニウム基複合焼結体の４種類を使用した。第１章で反応焼結炭化ケイ素、第２章でサイアロン－窒化チタン複合焼結体、第３章でジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体、第４章でホウ化ジルコニウム基複合焼結体の放電加工について論じた。各々の被加工材は、強度、耐熱性、耐酸化性、耐摩耗性等の、各々について異なった特性を有し、工業用セラミックスとして市販され、利用の拡大が図られている材料である。

一方、第５章においては、放電加工を放電による局所的な急速加熱と加工液の流入による急速冷却の繰り返し、及び冷却不良による加工面温度の上昇等の、被加工材に対する熱衝撃、熱疲労の繰り返しとして認識し、放電加工による強度劣化をそれらによる表面層の局所的な破壊と考えて検討した。そして、セラミックスの耐熱衝撃特性を評価するために提案されている、熱膨張係数、熱伝導率、強度等の機械的熱的特性を組み合わせた係数である熱衝撃破壊抵抗係数と、第１章から第４章までで論じた放電加工による各種材料の強度劣化特性との関連づけを試みた。

さらに、第６章では、表面もしくは表面近傍に放電加工に起因する無数の亀裂が高密度に分布しているセラミックス部材について、研磨等の加工損傷が非常に軽微な仕上げ加工による部材強度の変化を、数値計算結果に基づいて論じた。同じ深さ（長さ）の直線亀裂が等周期に分布している亀裂群を想定し、弾性有限要素法により応力拡大係数を求め、部材の強度変化を検討した。検討対象としては、１列に並んだ表面及び内部亀裂群が存在する場合と、２組の表面亀裂群が互いに直交して存在する場合を取り上げた。

# 第１章　反応焼結炭化ケイ素焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

## １．１．緒言

炭化ケイ素（ＳｉＣ）セラミックスは、密度が小さく、高温強度、耐酸化性、耐摩耗性及び耐薬品性にも優れた特性を有する材料として、耐熱高強度構造材等としての開発研究が意欲的に行われている。また、大きな熱伝導率を利用して熱交換器等への利用も試みられている。しかし、高温で強度が低下し難いことは、原料粉体の焼結が困難なことを意味し、品質の安定した均質な大型複雑形状部材を粉体原料の焼結によって製造することは容易ではない。

炭化ケイ素セラミックスの焼結方法のうちで、比較的複雑形状の焼結体を得るのに有利な手法として反応焼結法がある。これは、ＳｉＣと炭素の微粉末の混合物を成形した後、1500-2000℃の高温において溶融ケイ素を外部から成形体中に浸透させ、成形体中の炭素と反応させて二次的にＳｉＣを生成させ、未反応(遊離)ケイ素は空隙部を埋めてち密な焼結体を形成する手法である。最初の微粉末混合物にＳｉが浸透して空間を埋めて行くので、焼結の前後で寸法の変化が殆ど無いことが特徴であり、このことは複雑形状品の成形に有利である。また、焼結体中の遊離ケイ素の影響でその融点(1687K)付近で強度が急激に低下することや、遊離ケイ素の量等によって電気抵抗の小さな焼結体の製造が可能なことも、この材料の特徴である[1]。

ＳｉＣ焼結体は、非常に硬く、高強度で低靭性な脆性材料であるので、一般にはダイヤモンド砥粒を埋め込んだ砥石による研削加工以外の手法は、複雑形状を創成するための加工法としては確立されていない。そして、反応焼結法によって製造された炭化ケイ素焼結体（RB-SiC)の内で、比較的電気伝導度が高いものについて、放電加工法が適用され、加工除去速度、電極消耗量、加工面粗さ等の加工特性について基礎的な研究が行われている[2]。そこで、本研究においては加工条件との関連を明確化し[3]、加工面に発生する表面損傷による強度劣化特性の評価を行った[4]。

また、放電加工によって成形されたセラミックスを構造用部材として利用するためには、部材の平均強度を大きくするのみならず、強度のばらつきを小さくして、設計に際して用いることのできる最低保証強度を大きくする必要がある。このため、強度劣化が小さい一定の加工条件で多数の曲げ試験片に対して放電加工を行い、曲げ強度の分布を評価した。

## 1．2　実験方法

### 1．2．1　実験試料

表1-1-1に被加工材として使用した信越化学工業㈱製の反応焼結炭化ケイ素(RB-SiC)の組成を示す。表から分かるように、かなり多量の遊離ケイ素を含んでいる。次に、熱的機械的性質等を表1-1-2に示す。その電気抵抗値:0.08ΩcmはＳｉＣを主成分とする焼結体としては、非常に電気抵抗が小さいものの一つと考えられる。表に示した曲げ強度は、全側面を#400ダイヤモンド砥石で研削仕上げした3x4x30mmの試験片を用いて、スパン20mmで３点曲げ試験を行った結果である。

図1-1-1は、フッ酸(46%)と硝酸(61%)との１対１混合液によって室温でエッチングした、RB-SiC表面の走査型電子顕微鏡(ＳＥＭ)像である。エッチング前後のＸ線回折結果の比較により、エッチングによって材料が除去され空孔となっている部分には、主に遊離ケイ素が存在していたことが確認された。ＳｉＣ粒子が互いに結合し、それらの隙間に遊離ケイ素が残留した、複合材料的な構造を持っていることが分かる。また、ＳｉＣ粒子の平均粒径は約10μm程度であった。

### 1．2．2　実験装置

放電加工実験には、三菱電機製のトランジスタパルス方式の型彫り放電加工機(EP-30K,DM-250N)を用いた。この加工機では、加工電流波形はほぼ矩形となる。放電電流の最大波高値：$I_{p_{max}}$は30Ａ、パルス幅の最小設定値　：$\tau_{on\ min}$は約２μs)であった。無負荷電圧は約100ｖで一定とした。加工液としてはケロシンを主成分とした三菱石油ダイヤモンドEDF（引火点：367K）を用いた。加工中のパルス電流波高値:Ip、パルス幅：$\tau_{on}$及びパルス休止時間:$\tau_{off}$はPearson Electronics Inc.製のパルス電流変換器を用いて、オシロスコープによって測定した。

### 1．2．3　実験手順

（ａ）被加工材の固定　　セラミックスは典型的な脆性材料であるため、放電加工機に被加工材を固定する際の固定用工具と被加工材間の接触状態が放電回路における電気抵抗に影響を及ぼし易い。また、硬質金属の板材で被加工材セラミックスを挟み込んで固定する場合には、締め付け圧力の調整が困難で、過剰な締め付け圧力や応力集中によってセラミックスが破損する危険も大きい。そこで、試料との接触部に軟質金属である純アルミニウム板を用い、セラミックスへの応力集中を回避しつつ固定した。さらに、試料の被加工面付近から固定用冶具との接触部まで、導電

性の銀ペーストを塗布し、加工の際の電気抵抗を安定させると共に小さくした。

（b）加工条件　加工条件としては、図1-1-2に示す電流波高値：Ip、パルス幅：$\tau_{on}$（パルス電流持続時間）、Duty factor：$D = \tau_{on} / (\tau_{on} + \tau_{off}) \times 100(\%)$を選び、各々の影響を調べた（$\tau_{off}$：パルス休止時間）。

加工用電極としては、工業用純銅を用い、その形状は直径3㎜の丸柱状、及び10㎜角の角柱状とした。加工時の極性は電極側を陽極、加工用試料側を陰極とした。加工粉の除去は加工部分から約5㎝の距離より加工液を噴出させて行い、放電を安定化するために電極を周期的に引き上げて異常放電を防止した。そして、電極が引き上げられている時間を全加工時間から差し引いて実加工時間とし、加工速度を求めた。加工特性については、全加工条件を一定にして約20分の連続加工を行った後に、加工量、電極消耗量、クリアランス（両側）等を測定し、加工面のＳＥＭ観察を行った。

（c）単発放電痕の観察　単発放電によって形成される放電痕の大きさを測定し、加工条件との関係を検討した。単発放電痕の採集は、平行な銅電極と被加工材を用いた加工を極く初期において停止させることにより、放電痕が重なり合わない加工面を得、ＳＥＭ観察によって代表的な放電痕を10～15個程度選び、平均放電痕径を測定した。

（d）表面粗さの測定と表面割れの探査　被加工面の表面粗さの測定はTalysurf 4(Rank-Tayloy-Hobson社製、触針式、触針先端角度:90度、曲率半径:2.5μm）により、測定基準長さを2mmとして測定した。したがって、触針の先端形状の制限により、表面亀裂や、直径が深さの1/2以上あるような深い放電痕の存在する加工面の粗さは、実際より小さく測定される傾向がある。一方、300倍でのＳＥＭ観察によって、被加工面における表面割れの発生の有無を調べ、約50μm以上の長さの表面亀裂を表面割れと判定した。

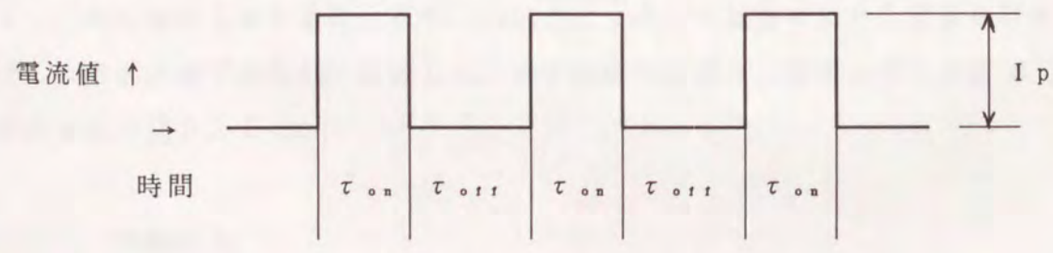



図1-1-2 放電加工時のパルス電流のモデル

（e）X線回折と残留応力の測定　加工の際に発生する加工粉を加工液とともに採取した後、約24時間放置し、沈澱した加工粉を$10^{-2}$Torr程度の真空中において、433Kで6時間加熱し、加工油等の揮発成分を取り除き、加工粉のみを取り出して、X線回折用試料とした。被加工面と加工用電極表面への付着物の分析も試みた。さらに、電流波高値：Ip=6A、パルス幅：$\tau_{on}$=30$\mu$s、パルス休止時間：$\tau_{off}$=30$\mu$sで加工された放電加工面について、X線回折装置に歪測定用アタッチメントを取り付け（共に理学電気製）、並傾法、$\phi$ 一定法により、残留応力の測定を試みた[5]。

（f）被加工材の強度評価　放電加工による被加工材表面層の損傷に起因する部材強度の変化の評価は次のように行った。全側面を#400ダイヤモンド砥石で研削仕上げした3.5X4X30mmの抗折試験片の一部を、1cm角の純銅棒状電極によって、図1-1-3に示すように部分的に放電加工した。そして、放電加工面が最大引っ張り応力の発生する面になるような、3点曲げにより強度を測定した。測定は室温においてスパン20mm、荷重負荷速度0.5mm/minで行った。一つの放電加工条件について、6本から8本の試験片を用いて強度測定を行った。また、試験片破面のSEM観察によって、強度劣化挙動を解析した。

（g）被加工材の信頼性の評価　放電加工による強度劣化が軽微であることが、期待される一定の加工条件を選択して、15～20本の抗折試験片に放電加工を行い、曲げ強度を単一モードの2母数ワイブル分布関数に従って整理し、破損確率：Fと曲げ応力：$\sigma$の関係を求め、平均強度：$\sigma_m$とワイブル係数：mを計算した。ワイブル分布関数においては、破損確率：Fは次式によって表される。

$$F = 1 - \exp\{-\int_v (\sigma / \sigma_0)^m dv\} \qquad (1\text{-}1\text{-}1)$$

ここで、Vは荷重を受ける部材の体積、$\sigma_0$はmとVによって決まる定数である。そして、被放電加工材の強度分布を、#400ダイヤモンド砥石により全側面を研削仕上げした曲げ試験片のそれと比較した。曲げ強度の評価は、前項に示した被加工材強度評価法と同じとした。

## 1．3　実験結果

### 1．3．1　加工速度とクリアランス

放電加工中のDuty factor:Dを50％で一定とした場合の、加工特性を以下に示す。

加工条件と加工速度の関係を図1-1-4に示す。放電電流の波高値：Ｉｐやパルス幅：$\tau_{on}$の増加につれて、加工速度は漸増するが、パルス幅が大き過ぎると、加工速度は逆に減少することが分かる。

また、図1-1-5は同一条件下で加工用銅電極の直径を変化させた場合の、加工面積と加工速度の関係を示したものである。図より、加工面積の拡大とともに、加工速度も増加することが分かる。

図1-1-6に、加工条件と電極－除去部分間の両側クリアランスの関係を示す。クリアランスはパルス幅や波高値の増加につれて漸増するが、ほぼ200μｍ以下である。

１．３．２　電極消耗

ＳｉＣの加工除去量に対する加工用純銅電極の消耗量の体積比及び重量比を、図1-1-7に示す（Ｄ＝50％）。パルス幅：$\tau_{on}$の増加とともに、純銅電極の消耗は減少した。そして、$\tau_{on}$が100μｓ以上になると、Ｉｐが９Ａ以下の場合、電極消耗はほぼ無視できた。そこで、低電極消耗で放電加工を行った後の銅電極表面のＳＥＭ像を、図1-1-8に示す。保護膜と考えられる層が電極表面を覆っている。そこで、保護膜が電極上に形成されると、放電による電極自体の消耗が防止されると考えられる。なお、後でＸ線回折結果を示す様に、保護膜を構成する結晶成分としては、銅の他に被加工材に起因するＳｉＣが含まれていた。

１．３．３　単発放電痕と加工面性状

図1-1-9(a)に代表的な放電痕のＳＥＭ像を示す。金属材料の放電痕に比べて、放電痕の周囲に溶融再凝固領域がほとんど形成されないことが明らかである。また、図1-1-9(b)に示すように、放電痕が小さい場合には、形状が不定型になり、寸法のばらつきも大きい。これは、ＲＢ－ＳｉＣ中のＳｉＣの平均粒径が約10μｍであることを考慮すると、放電痕の直径がＳｉＣの平均粒径に近づくにつれて、被加工材の不均質な微構造の放電痕形状への影響が顕在化したためと考えられる。

図1-1-10に単発放電痕の平均直径と加工条件との関係を示す。パルス幅と電流波高値の増加に従って、放電痕の平均径は指数関数的に拡大している。

１．３．４　表面粗さと表面割れ

図1-1-11,12に被加工面性状に対する放電電流のパルス幅：$\tau_{on}$と波高値：Ipの影響を示す。$\tau_{on}$とIpの増加につれて放電痕が深く明瞭になる。一般の金属の加工面に

見られるような、被加工材の溶融再凝固による滑らかな被加工面は見られず、放電加工の際にＳｉＣの分解温度以上に加熱され、除去された領域の形状がそのまま加工面として残っているように見える。また、加工面に見られる亀裂は、面の凹凸とは無関係に進展している。

図1-1-13に加工条件と表面粗さ：$R_{max}$の関係を示す。図より、$R_{max}$は電流波高値とパルス幅の影響を大きく受け、Ipが小さくて$\tau_{on}$が短いほど、$R_{max}$は小さくなることが分かる。

また、加工による長さ50μm以上の表面割れは、図中の斜線部で示すように、Ipと$\tau_{on}$が大きくなるほど発生し易くなったが、$R_{max}$と比較するとIpの影響を受け易く、Ipが10Ａにも達すると、大きな亀裂を発生させること無しに加工可能な$\tau_{on}$の値は約10μs以下と非常に限定される。一方、Ipが2Ａ以下の場合、$\tau_{on}$を数ｍｓにしても、表面粗さは大きくなるが、表面割れは観察されなかった。

放電加工面に見られた表面亀裂の例を図1-1-14に示す。亀裂は加工面の凹凸にはほぼ無関係に進展している場合がほとんどだった。

1．3．5　加工損傷と強度劣化特性

図1-1-15に放電加工の際のパルス幅と加工面粗さ及び被加工試験片の曲げ強度の関係を示す（Ｄ＝50％、Ｉｐ＝６Ａ）。表面粗さの変化が大きいのに比べ、強度の変化は小さい。図1-1-16に波高値の影響を示す（Ｄ＝50％，$\tau_{on}$＝30μｓ）。強度の波高値に対する依存性が著しいのに比べ、表面粗さの差は小さい。図1-1-15,16のような結果をまとめて、図1-1-13に#400ダイヤモンド砥石による研削面強度（全側面が同砥石で研削仕上げされた曲げ試験片の平均強度）の1/2に、被放電加工材の強度が低下する加工条件を記入したのが、図中の１点鎖線である。図より、表面粗さはパルス幅に強度低下は波高値により強く依存することや、ＳＥＭ観察で確認された大規模な表面亀裂の発生条件と、放電加工による強度低下の傾向が類似していることが分かる。また、パルス幅：$\tau_{on}$を一定にして、パルス休止時間：$\tau_{off}$を変化させ、Duty factor：Ｄ（$D=\tau_{on}/(\tau_{on}+\tau_{off})$）を変化させた場合の、強度劣化に及ぼすＤ値の影響を図1-1-17に示す。表面粗さはＤ値の影響をあまり受けないが、強度はＤ値の増加とともに減少している。

図1-1-18,19に放電加工された曲げ試験片の破面を示す。強度劣化が著しい場合の破面は、高い強度を示したものに比べ放電加工面近傍での凹凸が激しい。この凹凸

は曲げ試験前の表面亀裂群の存在に起因していると推定される。その場合には、図18(c)と19(b)における表面亀裂は、約40μmの深さに達していたと考えられる。

図1-1-20に大きな表面亀裂が観察されず、曲げ強度が200MPa程度まで低下した放電加工面の表面層を、#400ダイヤモンド砥石によって研削除去した場合の、曲げ強度の変化を示す。放電痕が目視によって確認できなくなるまで研削することにより、放電加工による強度劣化は、#400ダイヤモンド砥石による研削面と同等にまで、回復することを示している。

1．3．6　加工粉

加工粉のＳＥＭ像を図1-1-21(a)に示す。加工条件はIp＝10A、$\tau_{on}$＝500μs、Duty factor＝50％であった。一般の金属の放電加工では、溶融金属が加工液中で球状に凝固することが報告されているが[6]、RB-SiCでは粒径が約10～30μmの角ばった粒子が多く観察された。これは、図1-1-21(b)に示すように、放電痕の側壁がその後の放電によって脆性的に破砕され加工粉となる場合のあることを示している。また、表1-1-2に示したように被加工材の密度が3.1g/cm³程度であるため、加工粉の密度も低く、加工液中での沈澱速度が遅く、長時間の連続加工の際の加工液の清浄度の保持には、特に留意する必要があった。

1．3．7　Ｘ線回折と残留応力

図1-1-22に、加工前のRB-SiC、被放電加工面、加工粉、加工後の銅電極表面の各々のＸ線回折パターンを示す。RB-SiCの結晶構造には、加工前は６Ｈ、12H、33R、８Ｆなどの多種の多形が混在していたが、被加工面では低温型の結晶である８Ｆ（β-SiC）の割合が増加し、加工粉や電極表面においては８Ｆ以外のＳｉＣ多形は検出されなかった。

図1-1-23に、RB-SiCの放電加工面に対する、$2\theta$-$\sin^2\phi$線図を示す。ピーク位置が$\phi$角に依存しないことから、放電加工面における残留応力がほぼ零であるか、または残留応力が存在する層が非常に薄いことが分かる。

1．3．8　被加工材の信頼性

放電加工による強度劣化挙動に関する実験結果から、強度劣化を軽微に抑制するためには、加工時の電流波高値：Ip、パルス幅：$\tau_{on}$、Duty factor：Dを各々小さくすることが効果的なことは明らかである。そこで、強度劣化が軽微なことが予測できるIp＝１Ａ、$\tau_{on}$＝２μs、Ｄ＝10％の加工条件で、曲げ試験片の一部を放電加

工し、#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材の強度分布と比較した。結果をワイブル・プロットしたのが図1-1-24である。被放電加工材の強度は、ほぼ直線上にプロットされ、強度分布は2母数のワイブル分布関数に従っているが、研削材の強度はワイブル分布からかなり外れた分布を示した。また、放電加工材の方が、研削材に比べて平均強度は小さいが、強度の分布範囲は狭く（ワイブル係数:mは大きく）、破損確率が小さな範囲では対応する許容応力はほぼ等しくなっている。

1．3．9　加工例

本研究における供試体の放電加工例を図1-1-25に示す。図は純銅電極によるベベルギヤ形状の型堀り加工例である。加工時間は約40時間、除去体積は3.5cm³であり、平均加工速度は1.8mm³/minであった。

## 1．4　考察

### 1．4．1　加工特性と加工プロセス

放電加工特性においては、加工速度が鉄鋼や超硬合金に比べて、数分の一と小さいものの、加工面積を含む加工条件と加工速度、クリアランス等の加工特性との関係は、鉄鋼や超硬合金の加工とほぼ同じ傾向を示した。しかし、加工面粗さを小さくすることが困難なこと、及び加工速度が小さいことは、ＳｉＣが高温で溶融状態を経ずに分解するためと考えられる。即ち、図1-1-26に示すように、金属材料を含む多くの材料では、放電点近傍の非常な高温によって、材料が蒸発する領域の外側に溶融領域が形成され、放電の際の加工液等の気化爆発によって溶融物質が飛散しつつ凝固するという過程により、除去量が増加し加工面が滑らかになっていることが広く認められている。これに対し、RB-SiCの場合には、加工粉の中に溶融再凝固によって生じる球状の微粉末が存在しないことや、単発放電痕の観察によっても分かるように、放電点近傍での溶融層が遊離Ｓｉ起源のものを除くとほとんど形成されず、材料の除去が主に材料の分解と加工液の気化爆発による破砕に依存するため、除去速度が小さいと考えられる。そして、表面の凹凸を埋める再凝固層が形成されないことは、表面粗さが大きい原因でもあると考えられる。

さらに、パルス幅や波高値が小さい場合にも、加工面の表面粗さがある程度以上小さくならず、放電加工面にＳｉＣ粒子と考えられる微構造が現れていることについては、次のように考えられる。パルス幅や波高値を小さくして放電毎の除去深さ

を小さくすると、遊離Ｓｉの融点が約1700K、沸点が約2630K[6]と、ＳｉＣの分解温度:約3100K[7]に比べて、各々約1400Kと470Kも低いことにより、粒界のＳｉがＳｉＣに比べて深くまで除去されることの影響が現れ、その結果、放電加工面でＳｉＣ粒子形状が明瞭になった。また、ＳｉＣ粒子間の隙間を埋めていた遊離Ｓｉが失われることにより、ＳｉＣ粒子の脱落等が起こり、パルス幅や波高値を小さくしても、ＳｉＣの平均粒径である約10μｍより、表面粗さを大幅に改善することは困難になったと考えられる。

また、工業用純銅を加工用電極として使用した場合の、低電極消耗放電加工の必要条件は、パルス幅を長くすることであった。低電極消耗が、電極表面のＸ線回折結果より分かるように、ＳｉＣを含む黒色の保護膜が銅電極表面に形成されたことにより可能になったと推定されることから、加工液が気化分解した気体中でＳｉＣを含む保護膜が形成されるためには、安定した放電の一定時間以上の持続（一定値以上のパルス幅）が必要と考えられる。

１．４．２　加工損傷と強度劣化特性

加工面に大規模な亀裂が確認された放電加工条件と、加工によって強度が1/2に低下した加工条件が類似した傾向を示したことにより、表面観察によって強度低下挙動の傾向を推測することが可能なことが分かった。これは、RB-SiC表面が再凝固層で覆われないことにより、加工中に発生した亀裂のＳＥＭ観察による確認が容易であり、大規模な表面亀裂と強度低下の原因となる損傷の程度とが、強い相関関係を有していることによると考えられる。

また、加工面の凹凸と大規模亀裂の進展挙動がほとんど無関係なことは、表面亀裂が、個々の放電が終了した後の加工液等による冷却過程で発生したものではなく、放電の開始時もしくは放電中に発生したものであることを示している。なぜなら、冷却過程で亀裂が発生した場合、最大の熱応力が発生する表面での凹凸が、亀裂進展挙動に当然影響すると考えられるからである。

強度劣化挙動と加工条件の関係により、電流波高値が大きく、パルス幅が長く、Duty factorが大きいと、被加工材の強度劣化が顕著になることは明らかである。特に電流波高値の影響は大きく、相対的にパルス幅の影響は小さいことが分かる。これは、本研究においては、パルス幅の影響を検討する実験に際して、Duty factorを50％に固定し、パルス幅を長くすると電流休止時間:$\tau_{off}$も長くなり、単位時間の

放電によって発生するエネルギは変化しない条件で加工した事と、表1-1-2から分かるようにRB-SiCの熱伝導率が室温ではアルミニウムとほぼ等しく、放電点に発生した熱が、放電持続中に材料中への速やかな熱伝導によって失われるため、パルス幅が長くなっても放電点近傍での温度分布が大幅に変化しなかった事によると考えられる。

一方、破面観察から、強度劣化が著しい場合には放電加工面近傍で多くの深い亀裂が多数発生することが分かるが、これは、加工速度が小さく、放電毎に除去される材料の体積が小さいため、個々の放電によって発生する亀裂が、以後の放電によって除去されず、亀裂が幾つも重なり合うことにより、加工面の亀裂密度が高くなっているためであると考えられる。

1．4．3　被加工材の信頼性

加工による強度劣化が小さくなる条件（Ip＝1A，$\tau_{on}$＝2$\mu$s，D＝10%）で放電加工した試験片の強度は、研削材に比べてかなり狭い範囲に分布しており、平均強度は小さいものの、ワイブル係数は大きい。セラミックス部材を工業部材として設計する際に最低保証強度、もしくは部材の破損確率が例えば1%以下になる応力を材料強度とする設計基準が採用された場合には、被放電加工材は研削材とほぼ同等の強度特性を有していると評価できる。このことから、本実験において使用した反応焼結炭化ケイ素に関しては、放電加工法による成形は、加工条件の最適化と加工液流れ等の加工状態の適正化を行えば、部材の信頼性において、#400ダイヤモンド砥石による研削加工とほぼ同等であると評価できる。

1．5　結言

遊離ケイ素と炭化ケイ素からなる複合材料的な微構造を有する導電性の反応焼結炭化ケイ素セラミックスに対して、放電加工が行われ加工プロセス、加工特性、加工による強度劣化特性、及び加工材の信頼性が示された。

加工プロセスにおいては、炭化ケイ素の高温による分解と加工液の気化爆発による破砕が、主な除去プロセスであることが示された。そして、遊離ケイ素が溶融し、その融点及び沸点が炭化ケイ素の分解温度に比べて低いことから、遊離ケイ素が炭化ケイ素に比べて深くまで除去され、複合材料的な微構造が加工面に現われた。また、主な除去プロセスが分解であることにより、加工速度を大きくすることや、加

工面粗さを小さくすることは困難であった。

また、加工による表面損傷に起因する被加工材の強度劣化特性と、加工条件の内で電流波高値、パルス幅、及びDuty factorの関係を調べた結果、電流波高値、パルス幅、Duty factorの各々が小さい方が、強度劣化が小さいことが確かめられた。また、表面粗さによって被加工材強度を推定することが困難なことも分かった。

一方、電流波高値、パルス幅、Duty factorの全てが小さい条件で加工した被加工材の強度は分布範囲が狭く、破損確率が小さい条件において許容される応力が#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材とほぼ等しいため、両方の手法による被加工材の信頼性はほぼ等しいと見なせた。さらに、放電加工による複雑形状部材の加工の実例も示した。

これらのことから、反応焼結炭化ケイ素セラミックス部材の加工に際しては、放電加工法の適用が十分可能であることが分かった。

表１－１－１　反応焼結炭化ケイ素の組成

| 材料名 | 成分（ｗｔ％） | | | |
|---|---|---|---|---|
| ＲＢ－ＳｉＣ | ＳｉＣ | 遊離Si | Ａｌ | Ｂ |
| | 86 | 14 | 0.08 | 0.03 |

表１－１－２　反応焼結炭化ケイ素の諸性質

| | |
|---|---|
| 密度（$g/cm^3$） | 3.1 |
| 曲げ強度（MPa）* | 458 |
| ビッカース硬度（GPa）** | 20 |
| 破壊靭性（$MN/m^{3/2}$）*** | 5 |
| ヤング率（GPa）**** | 400 |
| ポアソン比**** | 0.17 |
| 熱伝導率（W/(m・K)） | 167 |
| 熱膨張係数（$x10^6/℃$） | 4.0 |
| 比熱（J/(g・K)）***** | 0.63 |
| 電気抵抗　（Ω・cm） | 0.08 |

*　　室温での３点曲げ強度
　　（スパン:20mm，試験片寸法:3x4x30mm）
**　荷重：4.9N
***　ＩＦ法による測定値
**** パルスエコー法による測定値
*****レーザーフラッシュ法による測定値

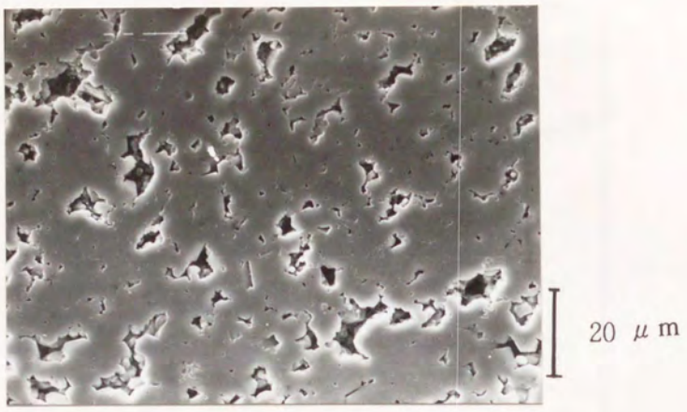



図１－１－１　反応焼結炭化ケイ素の微構造
（フッ酸、硝酸混合液でのエッチング面）

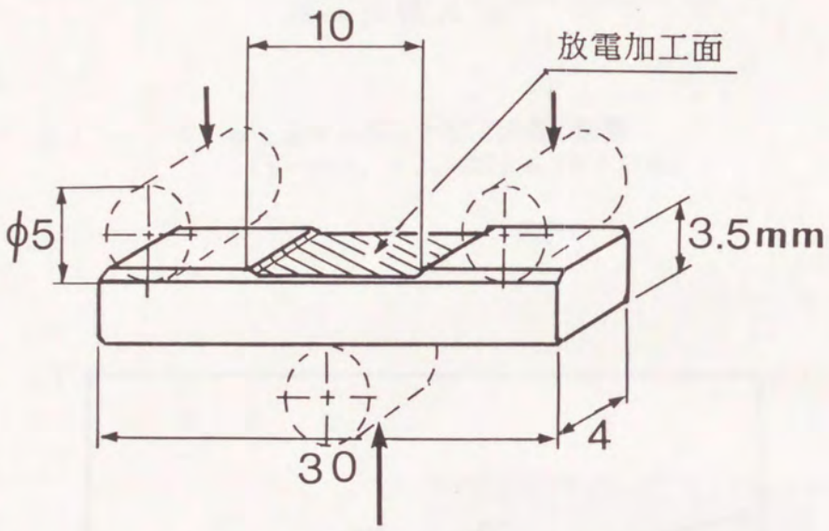



図１－１－３　部分的に放電加工された反応焼結炭化ケイ素の
３点曲げ試験片寸法

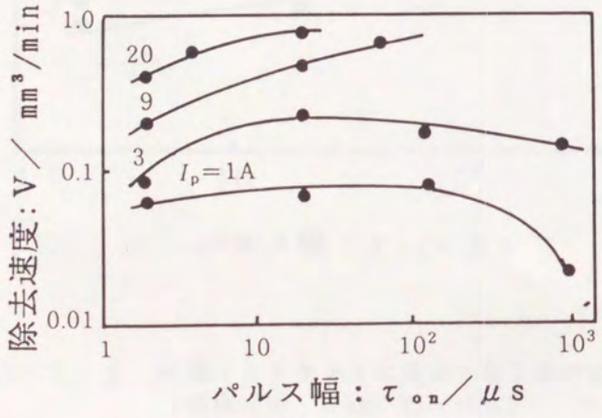



図１－１－４　除去速度に及ぼす加工条件の影響
（電極直径：３mm，D＝50％）

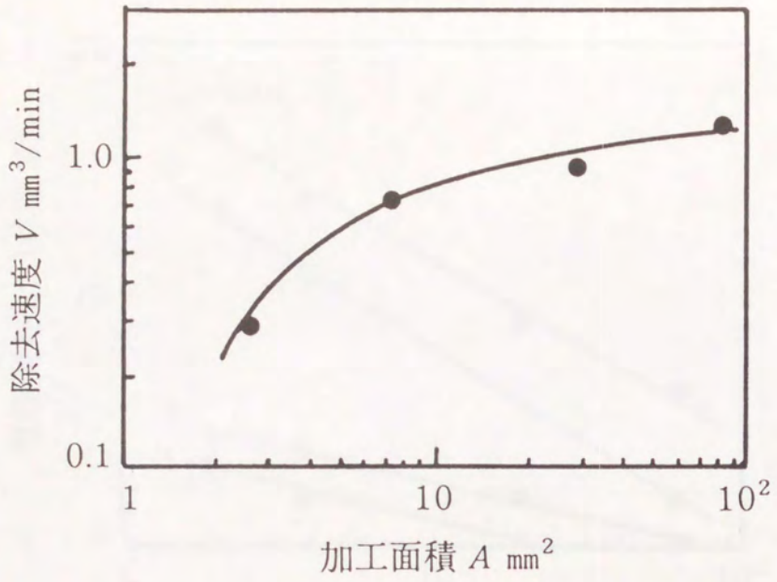



図1－1－5　除去速度に及ぼす加工面積の影響
（Ip＝20A，$\tau_{on}$＝20μs，D＝50%）

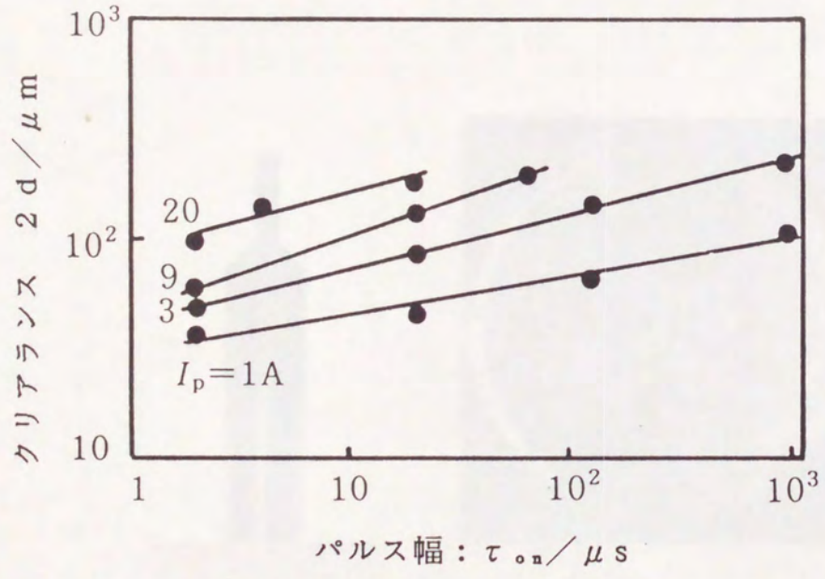



図1－1－6　両側クリアランスに及ぼす加工条件の影響
（電極直径：3mm，D＝50%）

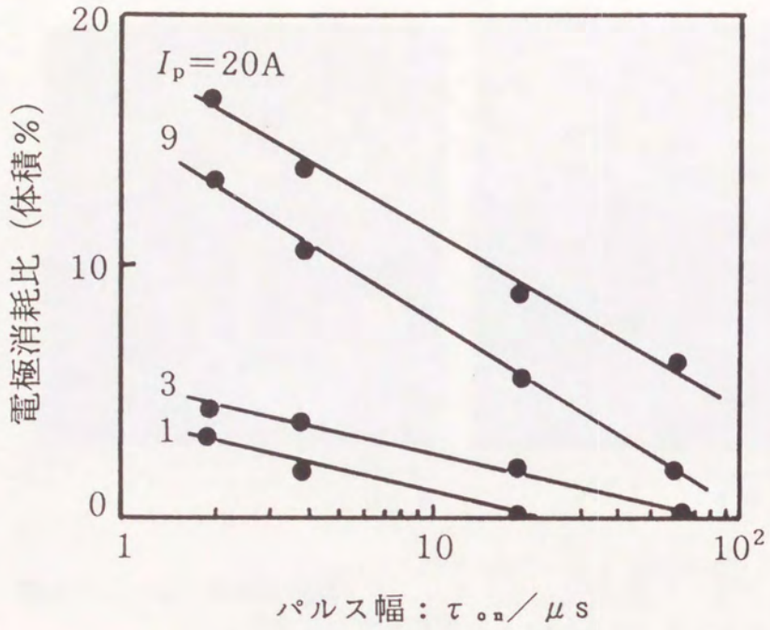



図１－１－７　電極消耗比に及ぼす加工条件の影響
（電極直径：３mm，Ｄ＝50％）

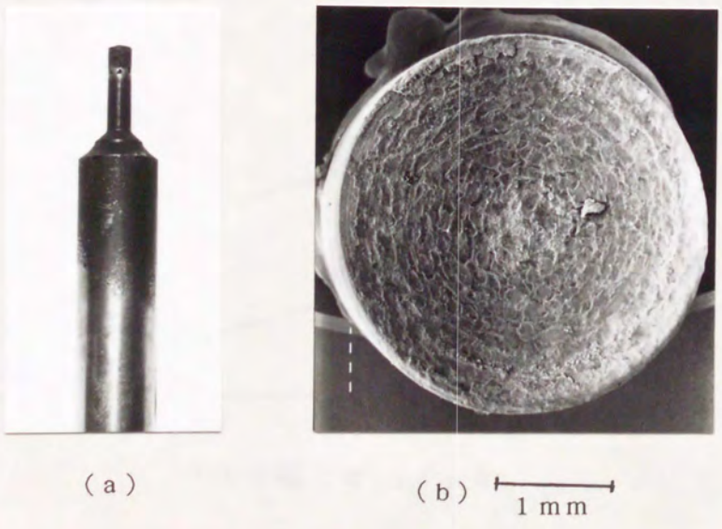



図１－１－８　加工用銅電極の外観と先端部
(a)電極外観，(b)電極先端

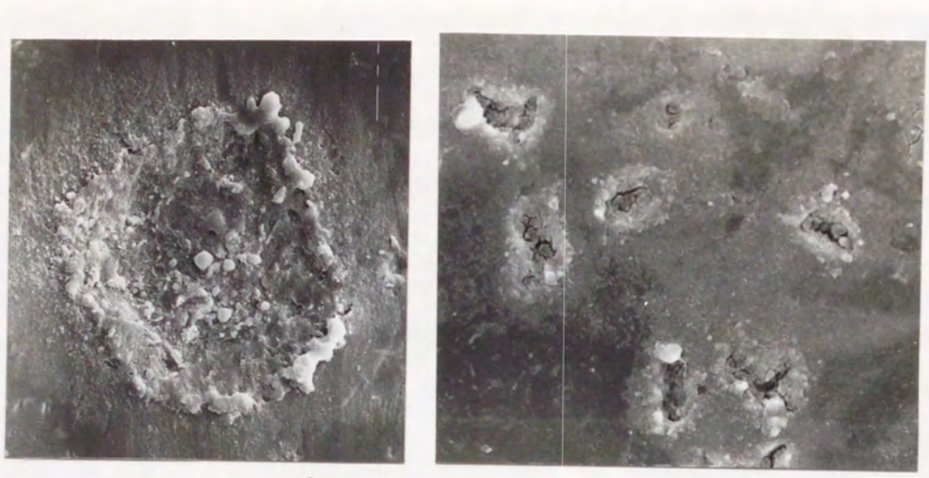



図1－1－9　単発放電痕
(a)代表的な単発放電痕（Ip＝6A，$\tau_{on}$＝30μs）
(b)不定形な単発放電痕（Ip＝1A，$\tau_{on}$＝2μs）

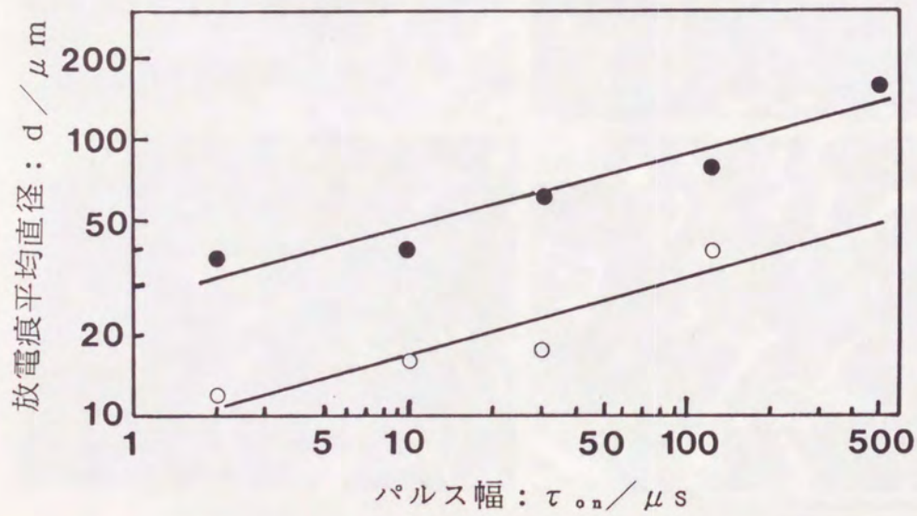



図1－1－10　加工条件と単発放電痕の平均半径の関係
（○：Ip＝1A，●：6A）

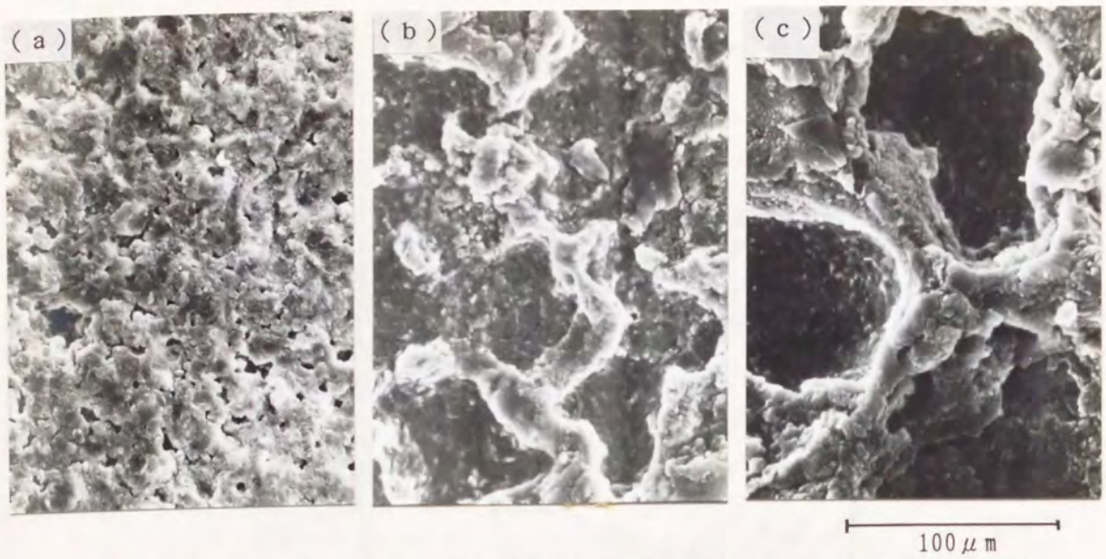



図１－１－11　加工面性状に及ぼすパルス幅の影響　（Ｉｐ＝６Ａ，Ｄ＝50％）
(a) $\tau_{on}$＝２μs，(b)125μs，(c)2000μs

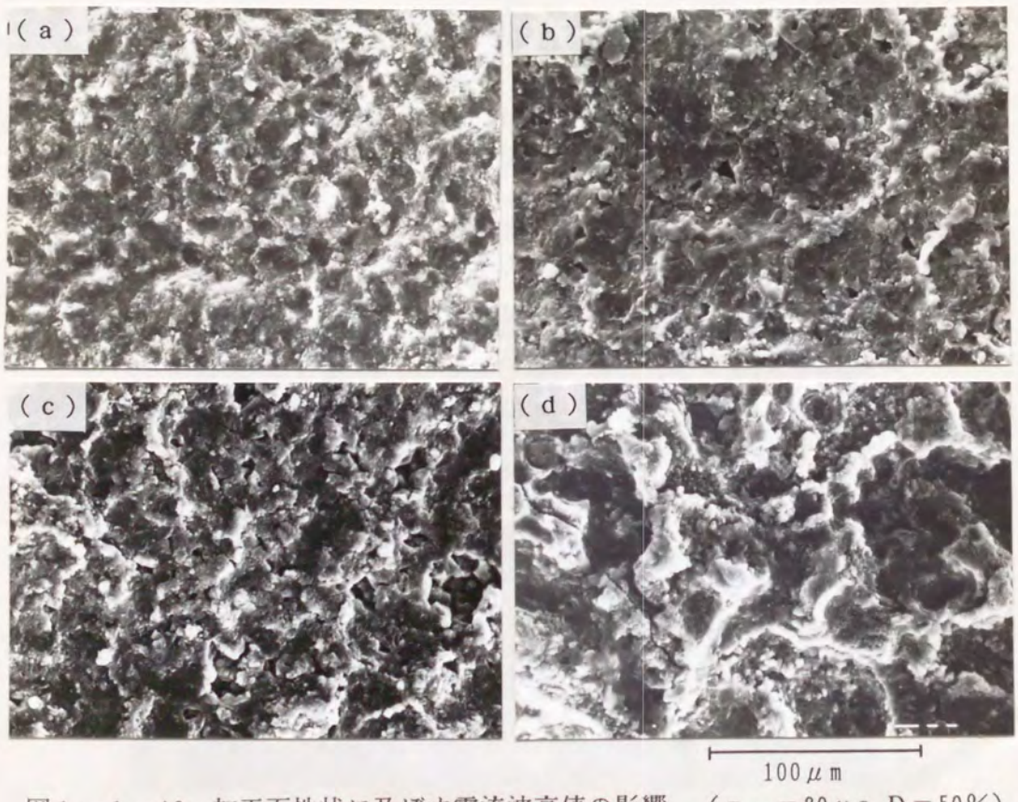



図１－１－12　加工面性状に及ぼす電流波高値の影響　（$\tau_{on}$＝30μs，Ｄ＝50％）
(a) Ｉｐ＝１Ａ，(b)６Ａ，(c)９Ａ，(d)26Ａ
c，d:表面割れ有り

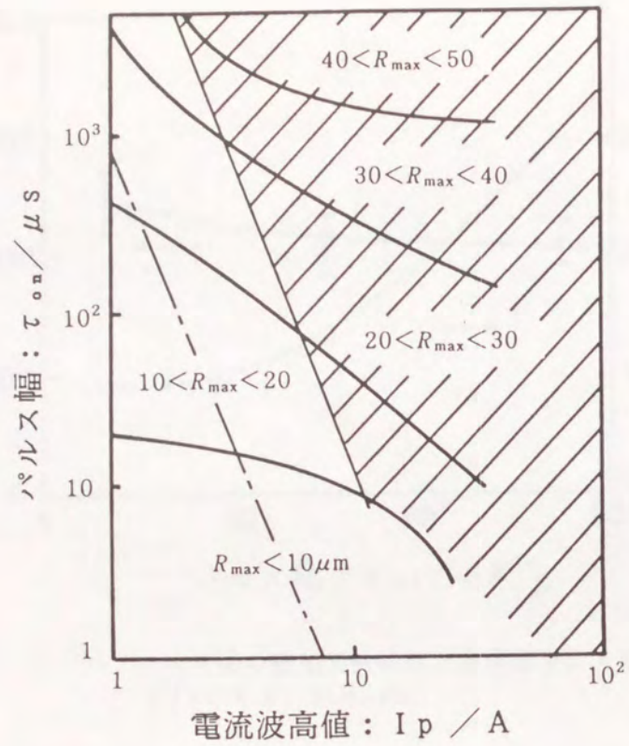



図1－1－13　加工面の粗さと表面割れに及ぼす加工条件の影響（D＝50%）
（斜線部は300倍でのＳＥＭ観察で50μm以上の表面
割れが確認された加工条件。
一点鎖線は被放電加工材の曲げ強度が研削仕上げ材の強度の
1／2に劣化した加工条件）

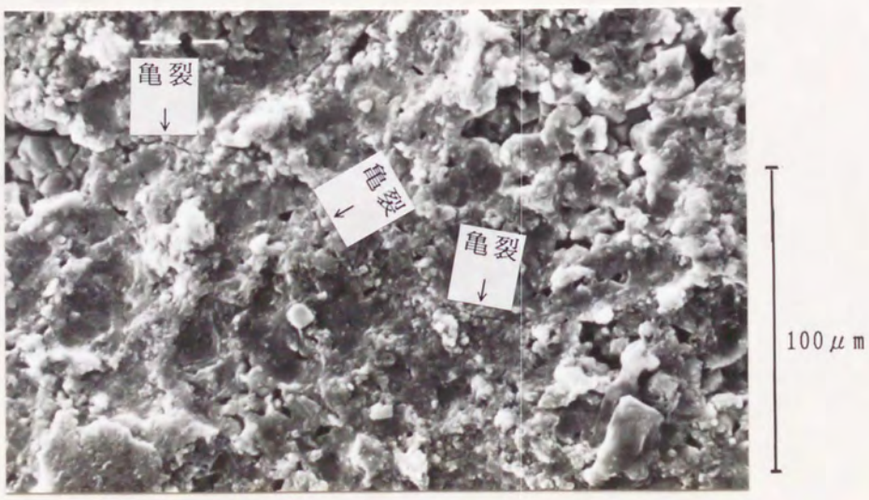



図1－1－14　加工面に発生する表面亀裂の例
（Ip＝10A，τon＝30μs，D＝50%）

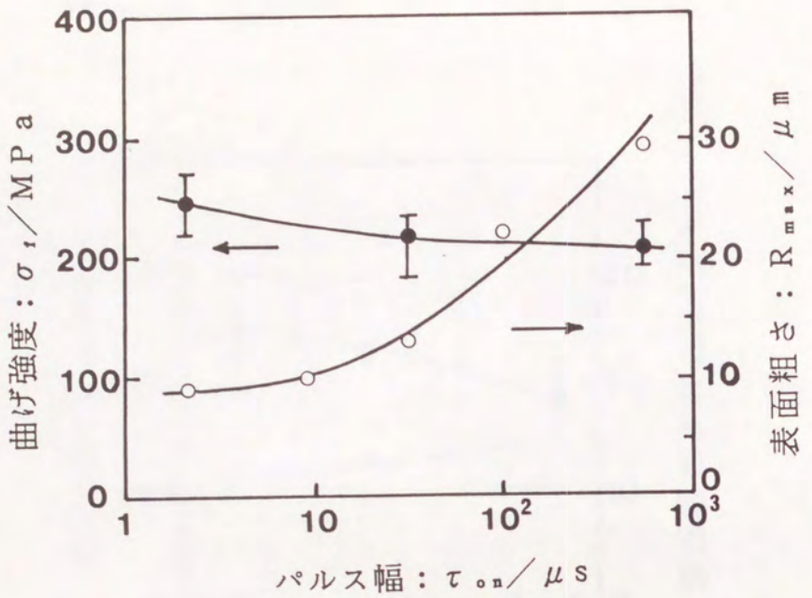



図１－１－15　パルス幅の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝６A，D＝50％）

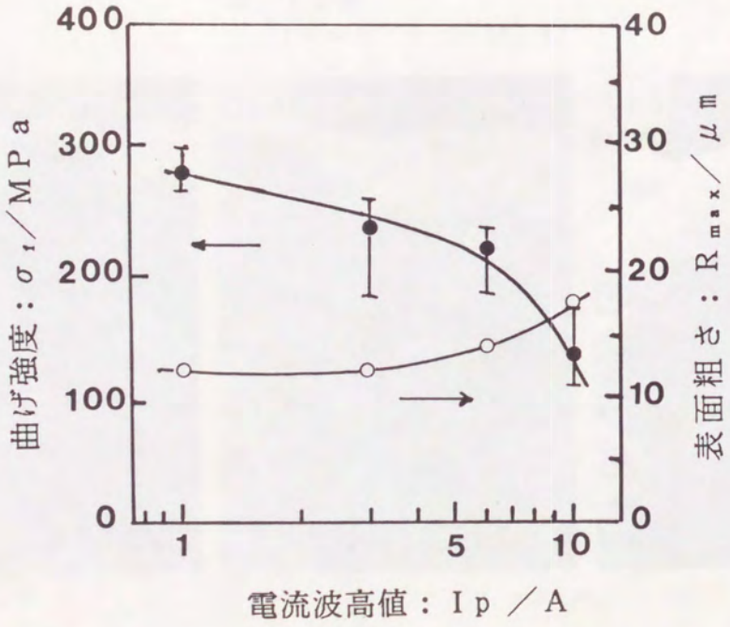



図１－１－16　波高値の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（τon＝30μs，D＝50％）

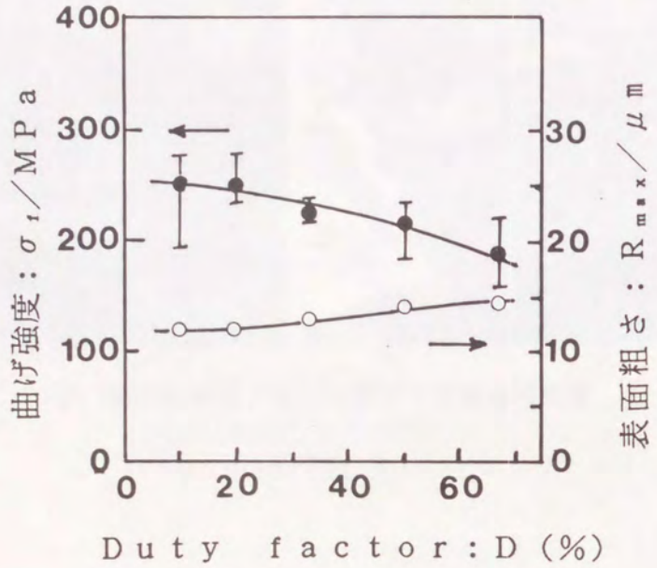



図１－１－17　Duty factorの被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝６A，τon＝30μs）

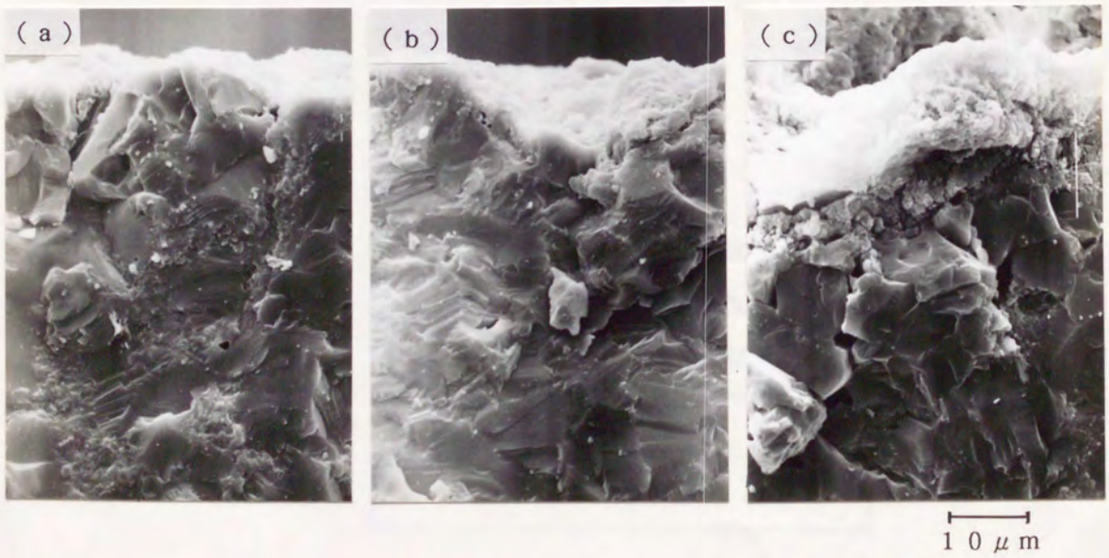



図１－１－18　曲げ試験片の破面に及ぼすパルス幅の影響
（Ip＝６A，D＝50%）
(a)τon＝２μs，(b)30μs，(c)500μs

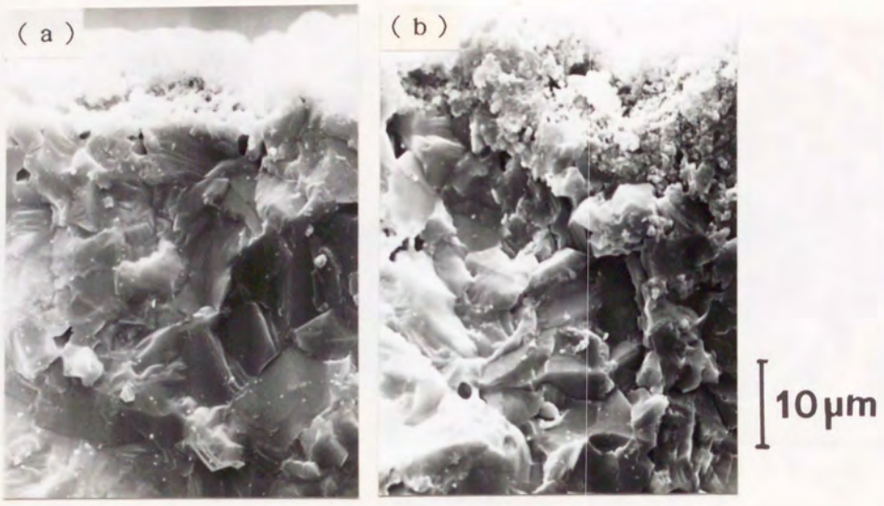



図１－１－19　曲げ試験片の破面に及ぼす波高値の影響
（$\tau_{on}$＝30μs，D＝50％）
(a) Ip＝１A，(b)10A

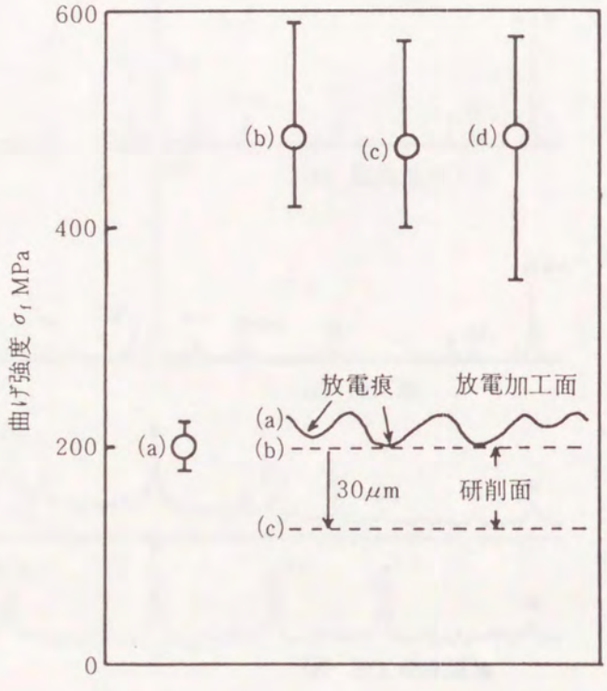



図１－１－20　被放電加工材の研削加工による強度回復
(a)放電加工面
（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝50％）
(b)(c)放電加工面を#400ダイヤモンド砥石で
加工した研削面
(d)#400ダイヤモンド砥石で加工した研削面

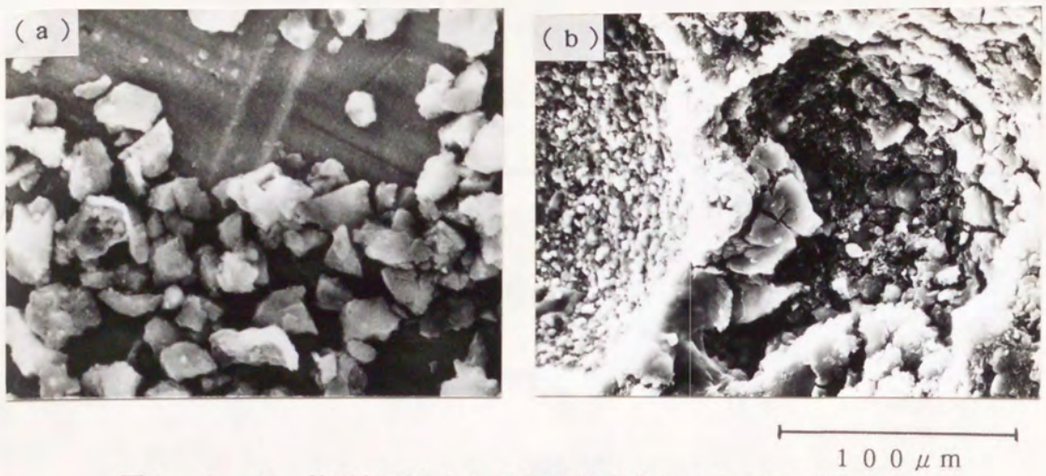



図1－1－21　放電加工された反応焼結炭化ケイ素の加工粉
(a)破砕された微粉状の加工粉
(b)放電痕と破砕された被加工材

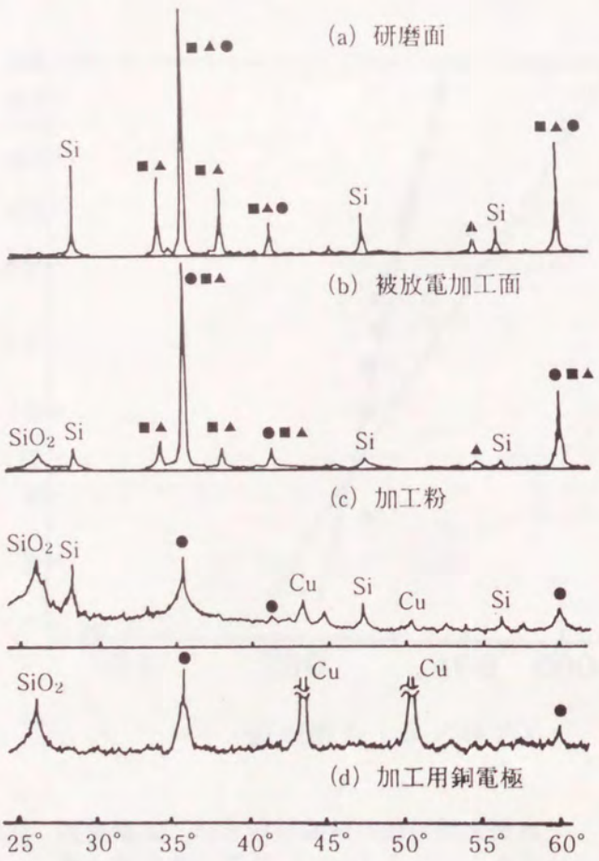



図1－1－22　X線回折パターン
（加工条件：Ip＝6A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝50%）
●：SiC-8F（β-SiC）
■：SiC-6H，12H
▲：SiC-33R

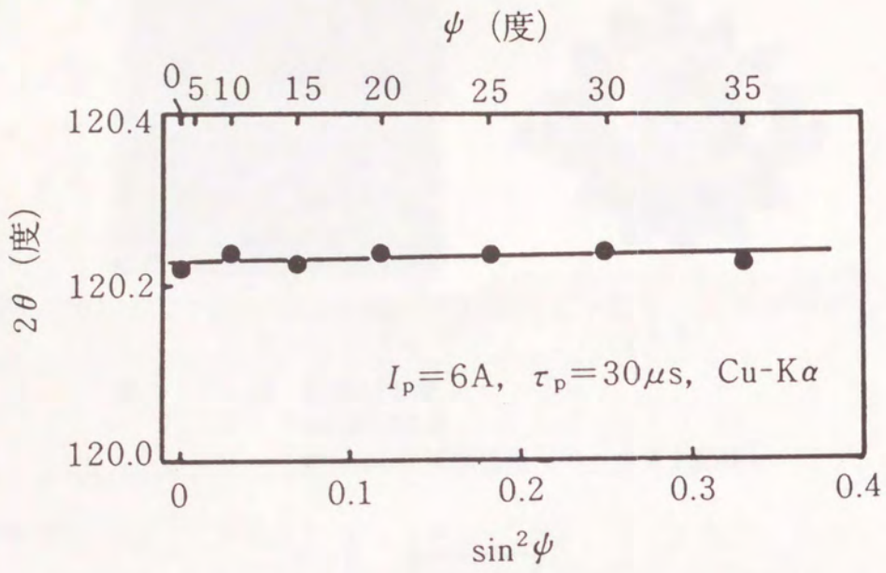



図1－1－23　放電加工面に対する2θ－sin²φ線図
（加工条件：Ip＝6A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝50%）

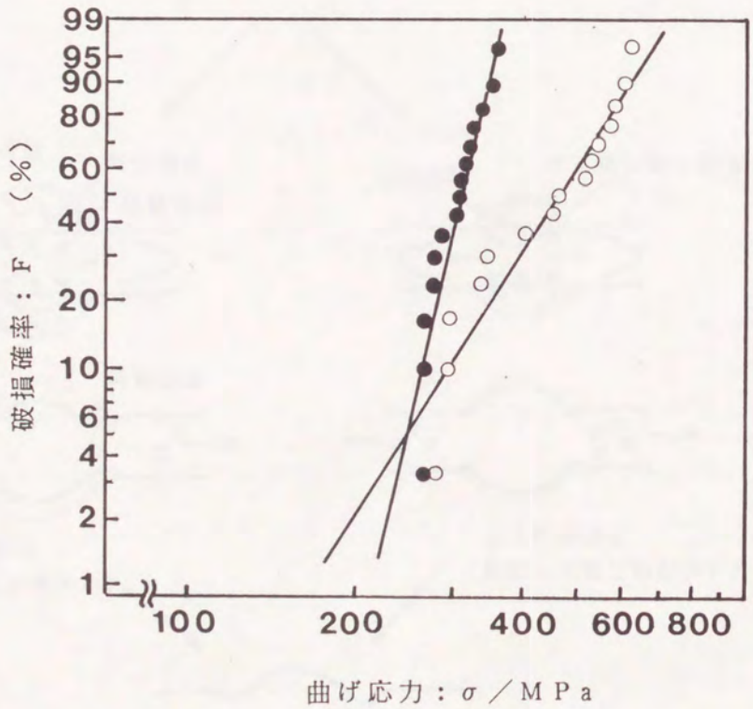
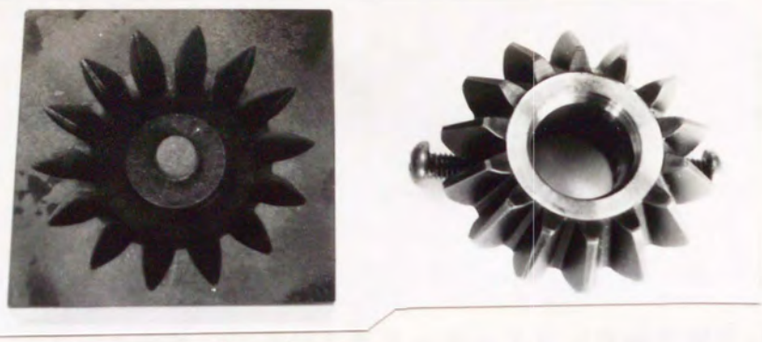
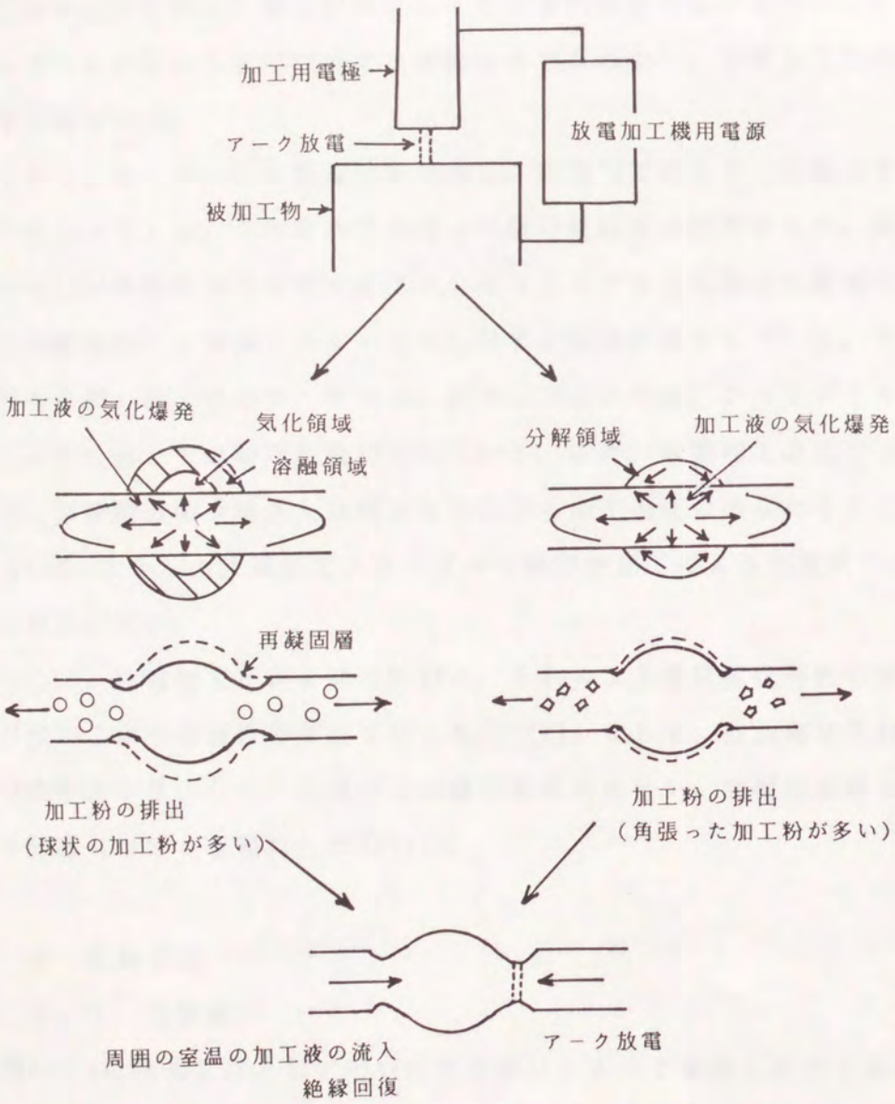



図1－1－24　被放電加工材と被研削材の曲げ強度分布
●：被放電加工材：Ip＝1A，$\tau_{on}$＝2μs，D＝10%，
平均曲げ強度：$\sigma_f$／305MPa，ワイブル係数：m／11.4
○：被研削材：#400ダイヤモンド砥石による仕上げ材
平均曲げ強度：$\sigma_f$／458MPa，ワイブル係数：m／4.1



（a） 10mm （b）

図1－1－25 放電加工例
(a)被加工材
(b)加工用純銅電極（ベベルギヤ形状）




（a）通常の金属材料の放電加工 （b）反応焼結炭化ケイ素の放電加工

図1－1－26 通常の金属材料と反応焼結炭化ケイ素の放電加工における除去プロセスのモデル

# 第2章　サイアロン－窒化チタン複合焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

## 2．1　緒言

サイアロンセラミックスはＳｉ、Ａｌ、Ｏ、Ｎからなるセラミックスの総称であるが、内でもイットリアを添加して焼結したβ－サイアロンは高温強度に優れ、優れた耐酸化性と耐摩耗性を有する高温構造用セラミックスとして、自動車エンジン用材料としての利用が検討され、また金属の塑性加工用工具（線引き、及び押し出しダイス）等への適用が試みられている。しかし、高強度セラミックスの常として、加工性が非常に悪く、構造材料としての工業的利用の妨げとなっている。しかし、サイアロンは単体では電気的にほぼ絶縁体であるので、放電加工法の直接的な適用は不可能である。

そこで、サイアロンに導電性を付与し、放電加工法を適用可能にするために、窒化チタン（ＴｉＮ）との複合化を行った複合焼結体が開発された。開発焼結体は大気中で1300Ｋ程度までぼぼサイアロンセラミックスと同程度の機械的性質を示し、優れた耐摩耗性と溶融アルミニウムに対する耐食性を有している。そこで、金属加工用高温押し出しダイス、スラリー用ポンプやノズル、アルミダイキャスト部品等のための材料しての利用が検討されている。また、放電加工速度については、ＷＣ－Ｃｏ系超硬合金や焼き入れ鋼よりも大きな加工速度の得られることが報告されている[1]。しかし、放電加工メカニズムの解明や加工による強度劣化挙動の解明等は行われていない。

そこで、放電加工プロセスの解明と、それによる強度劣化特性の評価、破面観察及び被加工材の信頼性の評価を行った[2][3]。そして、被放電加工材に対する簡便な強度回復手法として、大気中での酸化熱処理を行い、熱処理条件と強度回復挙動との関係についても検討した[2][4]。

## 2．2　実験方法

### 2．2．1　実験試料

表1-2-1に被加工材として用いた常圧焼結によって焼結した日立金属㈱製のサイアロン－窒化チタン複合焼結体（製品名:導電性サイアロン）の組成を示す。表から分かるようにサイアロンとＴｉＮが重量比でほぼ１対１の複合焼結体であり、約３wt

%の$Y_2O_3$が添加されている。また、平均結晶粒径は約2から3μm程度であり、サイアロンとＴｉＮ粒子の間にガラス層を含んでいる。熱的、機械的性質等を表1-2-2に示す。電気抵抗値：$7X10^{-4}\Omega cm$は、WC-Co系超硬合金と大差の無い値である。表に示した曲げ強度は、#400ダイヤモンド砥石によって仕上げ加工された曲げ試験片の室温における3点曲げ強度である。

2．2．2　実験装置と実験手順

加工実験には、前章で述べたと同じ型彫り放電加工機と加工液を用いた。実験手順は以下の通りである。

（a）被加工材の固定　　前章と同じ。

（b）加工条件　　前章と同じ。加工時の極性は工業用純銅電極側を陽極、被加工材側を陰極とした。

（c）単発放電痕の観察と表面粗さの測定　　前章と同じ。

（d）Ｘ線回折　　前章と同じ。

（e）被加工材の残留強度と信頼性の評価　　前章と同じ。

（f）酸化熱処理　　被放電加工材の強度回復のための酸化熱処理条件は、曲げ試験片に対して放電加工を行った後に、大気中において800℃から1400℃までの温度で、90分間保持後炉冷するものとした。そして、曲げ強度を測定し、強度回復に対する熱処理の効果を調べた。また、材質等の変化も表面のＸ線回折とＳＥＭ観察により調べた。

2．3　実験結果

2．3．1　加工特性と加工プロセス

図1-2-1に、放電加工条件と加工面性状の関係を示す。図から分かるように、加工電流のパルス幅$\tau_{on}$と電流波高値Ｉpが大きくなると、加工面には放電痕と考えられる形状が現れ、加工面は著しく粗くなる。

図1-2-2に、加工面粗さに及ぼす加工条件の影響を示す。表面粗さ$R_{max}$が5μm以下の放電加工面を得ることは、$\tau_{on}$とＩpをともに小さくすることにより、比較的容易なことが分かる。これは、前章で論じた反応焼結炭化ケイ素の場合に比べて、表面粗さの小さな加工面を得ることが容易なことを示している。

図1-2-3に代表的な単発放電痕の形状を示す。放電痕の中央部に複雑な凹凸が存在

しているが、放電痕自体の形状は、全ての放電条件での放電痕について、ほぼ円形に近かった。図1-2-4に、単発放電痕の直径と加工条件との関係を示す。パルス幅と波高値の増加にしたがって、放電痕は次第に拡大している。

放電加工面と加工粉のX線回折の結果を加工前の母材の研磨面と比較したものを、図1-2-5に示す。放電加工の前後でＴｉＮの回折ピークはほとんど変化しないが、β－サイアロンのピークは小さくなり、β－サイアロンの分解がＴｉＮに比べて進行したことを示している。また、放電加工面においては遊離シリコンの存在が確認されたが、これは、放電点での高温でβ－サイアロンが分解して生じたものと推定される。また、加工粉においてはＴｉＮ以外のピークは検出されなかった。

２．３．２　加工損傷と強度劣化特性

加工条件の中でパルス幅：$\tau_{on}$が、被放電加工材の強度に及ぼす影響を図1-2-6に示す（Ｄ＝50％、Ｉｐ=６Ａ）。強度は安定しているが、表1-2-2に示した#400のダイヤモンド砥石による研削材（$R_{max} \fallingdotseq 0.8\mu m$）の強度に比べて、約1/2に低下している。また、この加工条件では、$\tau_{on}$の増加に伴って表面粗さが数倍になっても、強度はあまり影響を受けないことも分かる。

図1-2-7に加工時のパルス幅：$\tau_{on}$が異なる曲げ試験片の破面のＳＥＭ像を示す。加工面から十分離れた部分では、破面に結晶粒の形が明瞭に現われているのに対し、表面に極く近い部分には、より微細な異なった組織を持つ部分が現れている。この部分を加工変質層と見なすと、$\tau_{on}$の増加に伴って変質層の厚みが増加している。

図1-2-8に、Ｉｐ＝６Ａ、$\tau_{on}=30\mu s$、Duty facror：Ｄ＝50％での放電加工面の縦断面を鏡面研磨したものの、ＳＥＭ像を示す。加工面に深さ10μm程度のpitが存在しているが、鋭い表面亀裂は認められなかった。

次に、Ｉｐの強度劣化特性に及ぼす影響を、図1-2-9に示す。Ｉｐの増加に伴い、強度が大幅に低下している。また、図1-2-6と比較すると、$\tau_{on}$に比べてＩｐの値の被加工材強度に及ぼす影響が、非常に顕著なことが分かる。

図1-2-10に破面性状に及ぼすＩｐの影響を示す。図(a)(b)には明確な差異は認められない。１Ａから10Ａへの Ｉｐの増加は変質層の厚みに、ほとんど影響しないとみなすことができる。

図1-2-11に、パルス幅：$\tau_{on}$（パルス電流の持続時間）を一定にして、電流休止時間：$\tau_{off}$を変化させて、Duty factor：Ｄを変化させた場合の強度変化を示す。Ｄ値

の増加に伴って、強度は低下しているが、表面粗さはほとんど変化していない。なお、ＳＥＭ観察によっては、Ｄ値の違いによる加工面及び曲げ試験片の破面性状の差は、確認できなかった。

2．3．3　被加工材の信頼性

上述の実験結果より、放電加工による強度劣化は、Ｉp、$\tau_{on}$、Ｄの各々の値が小さいほど、軽微なことは明かである。そこで、被加工材強度が大きくなる加工条件として、Ｉp＝１Ａ、$\tau_{on}$＝２$\mu$s、Ｄ＝10％を採用し、曲げ試験片に放電加工を行った。放電加工した試験片の曲げ強度分布を、#400ダイヤモンド砥石による研削材の強度分布と比較したのが、図1-2-12である。両方の強度分布は２母数のワイブル分布と良好な一致を示し、そのワイブル係数：ｍもほぼ一致した。一方、平均強度：$\sigma_m$は被放電加工材の方が約140MPa低かった。図における直線は、破損確率：Ｆが次のようなワイブル分布関数に従うことを示している。

$$F = 1 - \exp\{-\int_v (\sigma / \sigma_0)^m dv\} \qquad (1\text{-}2\text{-}1)$$

2．3．4　酸化熱処理による強度回復特性

以上に述べてきたように、放電加工による被加工材の強度低下を完全に避けることは困難であった。そこで放電加工後の後処理として、大気中での酸化熱処理による強度回復を試みた。強度測定の結果を図1-2-13に示す。放電加工は、本研究において信頼性の評価の際に採用した加工条件で行った。図より、1473Kでの処理により、被放電加工材の強度回復は最も顕著になり、平均強度で110MPa程度の回復が見られた。しかし、処理温度が1673Kになると、強度は著しく低下した。一方、熱処理前に平均で855MPaの強度を有していた被研削材は、1473Kでの処理により、約50MPa平均強度が低下し、同じ温度での熱処理後の被放電加工材と強度がほぼ等しくなった。したがって、この熱処理は、加工による表面損傷がある程度以上激しい場合には効果があるが、処理前の表面損傷が軽微な場合には、逆に、強度を低下させると考えられる。また、熱処理温度の上昇により、表面粗さは大幅に悪化し最大16$\mu$m程度となった。さらに、熱処理後の部材寸法は、片側の表面について20$\mu$m程度大きくなるという変化を示した。

図1-2-14は、熱処理を行うことにより、材料がどのように変質するかを、X線回折により調べたものである。熱処理温度が1273K以上になると、表面の酸化が急激に進み、TiNが$TiO_2$(Rutile)に変化し、β－サイアロンのピークもほとんど消えている。

1473Kで酸化熱処理した放電加工材の表面と曲げ試験後の破面のSEM像を図1-2-15に示す。表面は$TiO_2$の柱状結晶で覆われ、空孔も数多く見られた。また、破面観察により厚さ約10μmの表面層が母材とほぼ完全に分離していることや、その表面層の下の母材に、細かい空孔が多く存在する変質層が、約25μmの厚さで形成されていることも観察された。

## 2．4　考察

### 2．4．1　加工面の表面粗さと強度劣化特性

放電加工条件のうちで電流波高値とパルス幅を小さくすることにより、比較的容易に加工面粗さを5μm以下にすることができた。これは、被加工材の平均的結晶粒径が2～3μmと小さく、単発放電痕寸法との差が大きく、放電による除去プロセスが材料の微構造の影響をほとんど受けなかったためと考えられる。これにより、複合焼結体の放電加工の場合には、結晶粒径が小さい方が、表面粗さを小さくするためには、有利であると考えられる。

また、被加工材において成分比でほぼ50%づつをしめるサイアロンとTiNの内で、TiNは約3200Kで溶融するのに対し[5]、サイアロンは1気圧の窒素ガス中で約2100K以上において分解蒸発を開始する事[6]、X線回折の結果により加工面ではTiNが主な成分となっている事、及びSEMによる加工面の観察結果から、加工除去プロセスは溶融と分解が同時に起こる複雑なプロセスであると考えられる。そして、加工面近傍の組織はサイアロンが分解して生成したほぼ非晶質の物質と、溶融・再凝固したTiNとが共存する複雑な構造を有していると考えられる。したがって、加工によって発生する表面亀裂は、再凝固したTiNとサイアロンの分解生成物によって覆われるために、SEMによる観察は困難だった。一方、反応焼結炭化ケイ素の場合に有効だった表面亀裂の観察による強度劣化挙動の推定は、表面亀裂が観察し難いことにより、不可能と考えられる。

強度劣化挙動については、パルス幅や波高値が小さいため放電毎に放出されるエ

ネルギが小さく、Duty factorが小さい場合には、強度劣化が軽微であるという結果が得られた。しかし、強度のパルス幅に対する依存性は小さく、かなり長時間放電が持続しても、強度はほとんど低下しなかった。これは、放電時間が長くなっても放電点近傍での熱応力分布がほとんど変化しなかったことを意味し、放電によって材料に加えられる熱量と、材料の分解・蒸発及び加工液への熱伝達等で失われた熱量が、Duty factorが50%、波高値が６Ａの条件下で、ほぼ等しかったことを示している。

２．４．２　被加工材の信頼性

被放電加工材強度と被研削材強度が、共に２母数のワイブル分布関数に従ったことは、被放電加工材の曲げ試験における破壊が単一モードであり、破壊の原因が加工による１種類の表面傷のみに依存していること、及び被研削加工材の場合も単一の要因によって破壊していることを示している。また、得られたワイブル係数は、セラミックスとしては非常に大きな値と評価できる。このことは、加工条件を最適化し、加工液の流れに留意して加工粉の除去を適切に行い、異常放電を防止することができれば、放電加工面が広くなっても被加工材の大幅な強度劣化を引き起こさないで放電加工を行い得ることも意味する。そして、放電加工法により信頼性の高い複雑構造部材の製造が可能なことを示している。

２．４．３　酸化熱処理による強度回復特性

熱処理温度が高いために表面層の酸化がかなり進展し、酸化層厚さが10μmになり母材から剥離し、さらにその下部にも細かい空孔が多く存在する厚さ25μmにもなる変質層が形成されている場合に、酸化熱処理による強度回復効果が最大になった。また、被研削材と被放電加工材の熱処理前の強度は異なり、表面亀裂の寸法も異なっていたと推定されるにもかかわらず、同じ熱処理を行った被研削材と被放電加工材の強度はほぼ等しくなった。したがって、酸化熱処理による強度回復の主な原因が、表面亀裂先端の酸化による鈍化では無いことが分かる。図1-2-16に模式的に示したように、ピット状欠陥を含む表面層がかなり深くまで酸化され、ピット形状が荷重負荷時に応力集中が発生し難い、多孔質な表面層に変化したためと考えられる。そして、多孔質な酸化層の形成による表面層の強度低下よりも、表面及びその近傍における亀裂先端の応力集中の緩和による強度向上効果の方が、被放電加工材に関しては有効に作用したと考えられる。

また、全ての表面から約35μmの深さまでの変質層が強度をほとんど受け持たないとすると、曲げ試験によって実際に発生する最大応力は、試験片寸法（3x4x30mm)から求めた値より、約6.7%大きくなり、熱処理前の被研削材強度とほぼ等しくなる。これは、大型部材を放電加工した場合、酸化熱処理による表面劣化層の厚さは部材寸法に比べて小さいため、処理後の部材強度は被研削材並になることが期待できる。

## 2．5　結言

サイヤロン－窒化チタン複合焼結体に対する放電加工について、加工除去プロセス、加工特性、及び被加工材の強度劣化特性と信頼性を論じた。

加工除去プロセスについては、放電の際の高温によるサイヤロンの分解と窒化チタンの溶融の混在したプロセスによって、加工が進展することを推定した。加工面は窒化チタンの再凝固物とサイヤロンの分解生成物等の混合物によって覆われ、大規模な表面亀裂はＳＥＭ観察では確認できず、表面粗さは５μm以下にすることができた。

被加工材の強度劣化挙動に及ぼす、電流波高値、パルス幅、Duty factorの影響について検討した結果、それら全てが小さい方が強度劣化の軽微なことを確認した。しかし、電流波高値とDuty factorが一定の場合には、パルス幅の強度に及ぼす影響は小さかった。一方、電流波高値、パルス幅、Duty factorを小さくして放電加工した被加工材は非常に高い信頼性を示したが、平均曲げ強度は#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材に比べて約140MPa低下した。

また、放電加工材の強度回復のために、大気中での酸化熱処理を行った。そして、1473Kでの処理によって、加工材表面は窒化チタンの酸化物である酸化チタンによって覆われるものの、強度回復は最大になり、曲げ強度は母材にかなり近い値まで回復した。

本研究により、導電性を有するサイヤロン－窒化チタン複合焼結体の放電加工法に関して新しい知見を得ることができ、加工後の強度回復法としての酸化熱処理法の適当な処理条件を明らかにした。

表１－２－１　サイアロン－窒化チタン複合焼結体の組成

| 材料名 | 成分（ｗｔ％） | | |
|---|---|---|---|
| サイアロン－窒化チタン複合焼結体 | サイアロン | ＴｉＮ | $Y_2O_3$ |
| | 47 | 50 | 3 |

表１－２－２　サイアロン－窒化チタン複合焼結体の諸性質

| | |
|---|---|
| 密度（$g/cm^3$） | 4.0 |
| 曲げ強度（MPa）* | 855 |
| ビッカース硬度（GPa）** | 14.4 |
| 破壊靭性（$MN/m^{3/2}$）*** | 5.4 |
| ヤング率（GPa）**** | 339 |
| ポアソン比**** | 0.24 |
| 熱伝導率（W/(m・K)） | 25 |
| 熱膨張係数（$x10^6$/℃） | 5.1 |
| 比熱（J/(g・K)）***** | 0.54 |
| 電気抵抗　（Ω・cm） | $7x10^{-4}$ |

*　　室温での３点曲げ強度
　　（スパン:20mm，試験片寸法:3x4x30mm）
**　　荷重：4.9N
***　ＩＦ法による測定値
****　パルスエコー法による測定値
*****レーザーフラッシュ法による測定値

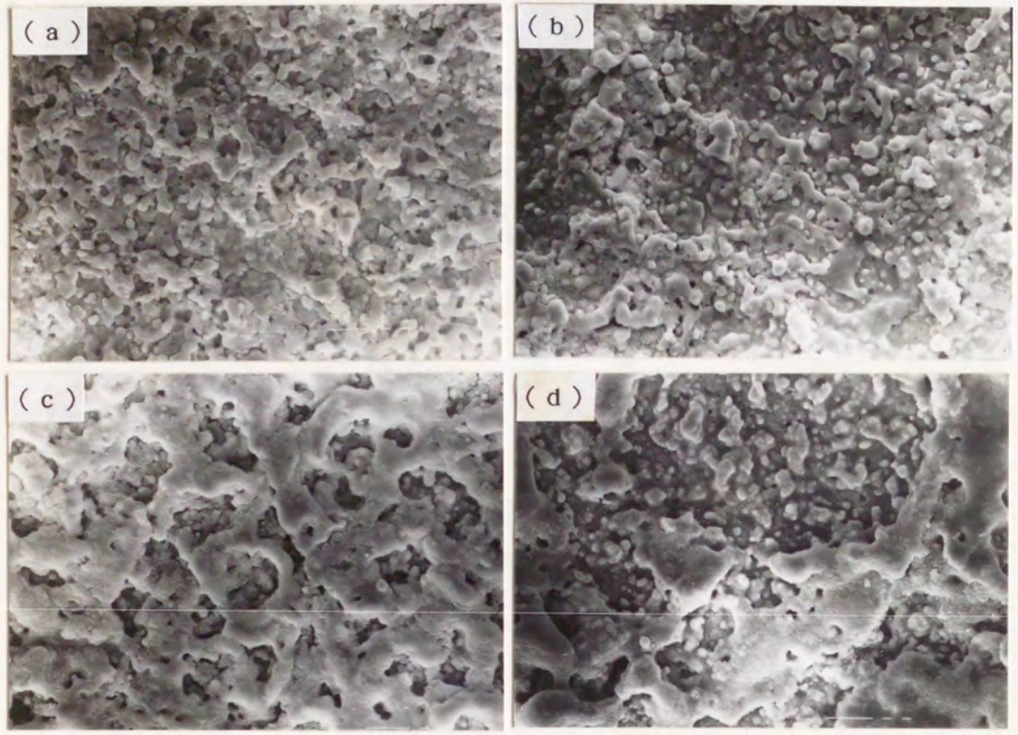



図1－2－1　加工条件と被加工面性状の関係
(Duty factor:50%)
(a) Ip＝1 A, $\tau_{on}$＝4 μs,
(b) Ip＝6 A, $\tau_{on}$＝4 μs,
(c) Ip＝1 A, $\tau_{on}$＝30 μs,
(d) Ip＝6 A, $\tau_{on}$＝30 μs,

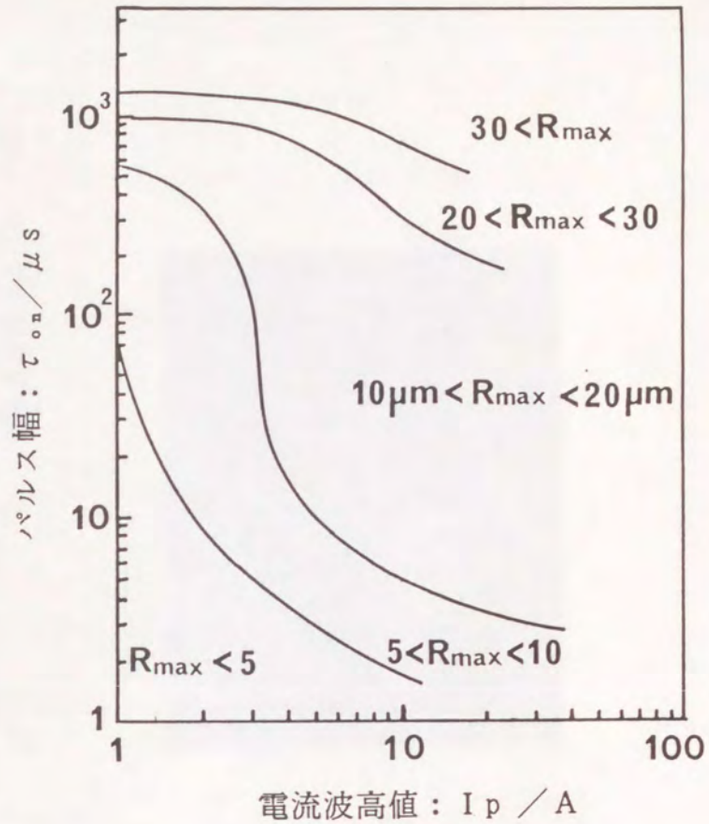



図1－2－2　加工面粗さに及ぼす加工条件の影響
(Duty factor:50%)

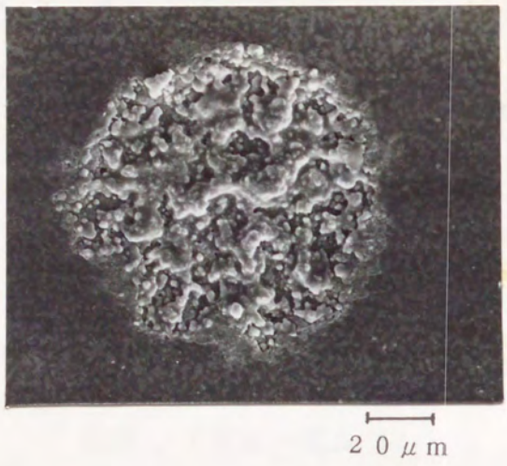



図1－2－3　単発放電痕
（加工条件: Ip＝6A，$\tau_{on}$＝30μs）

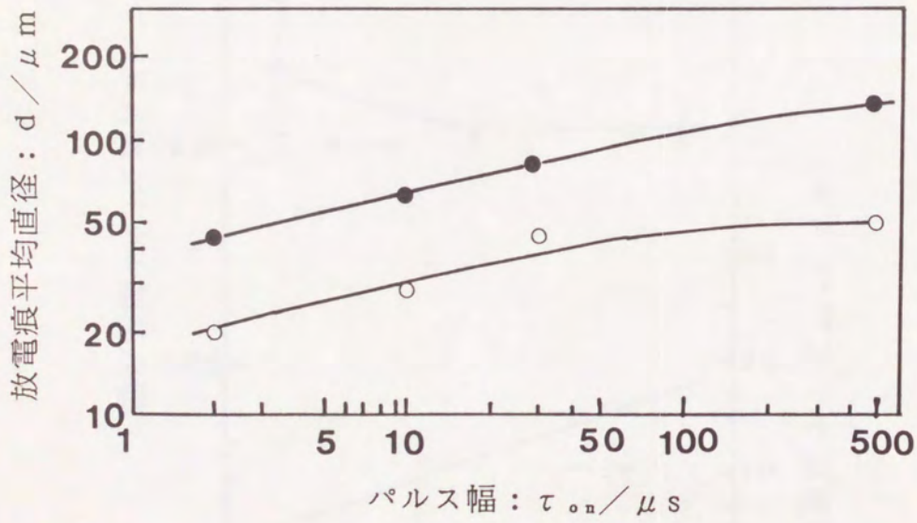



図1－2－4　加工条件と単発放電痕の平均半径の関係
（○：Ip＝1A，●：6A）

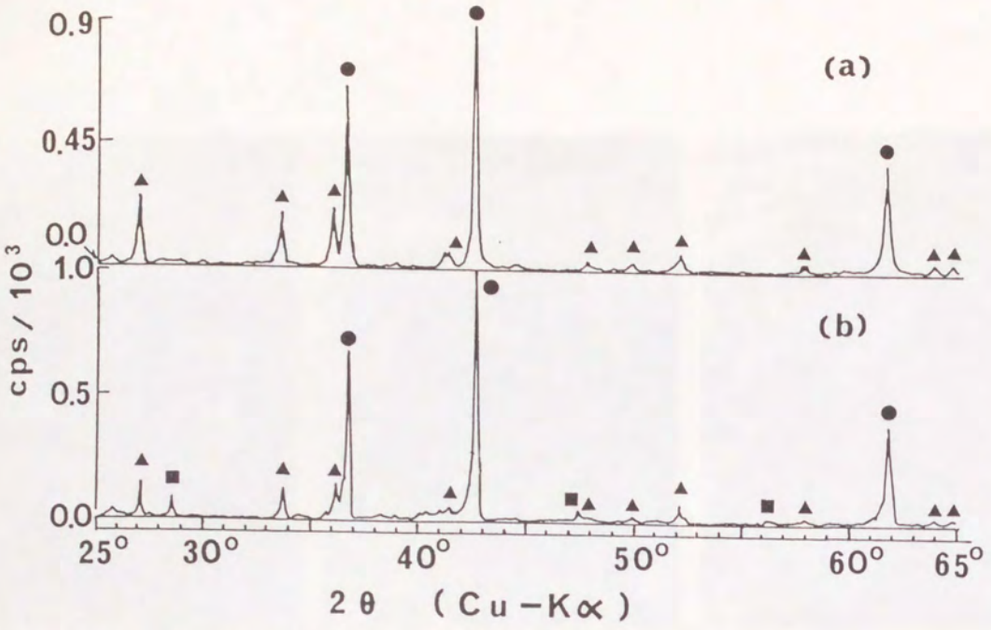



図１－２－５　X線回折パターン
(a)母材研磨面
(b)放電加工面
（加工条件：Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝50%）
●：TiN，▲：β-サイアロン，■：ケイ素

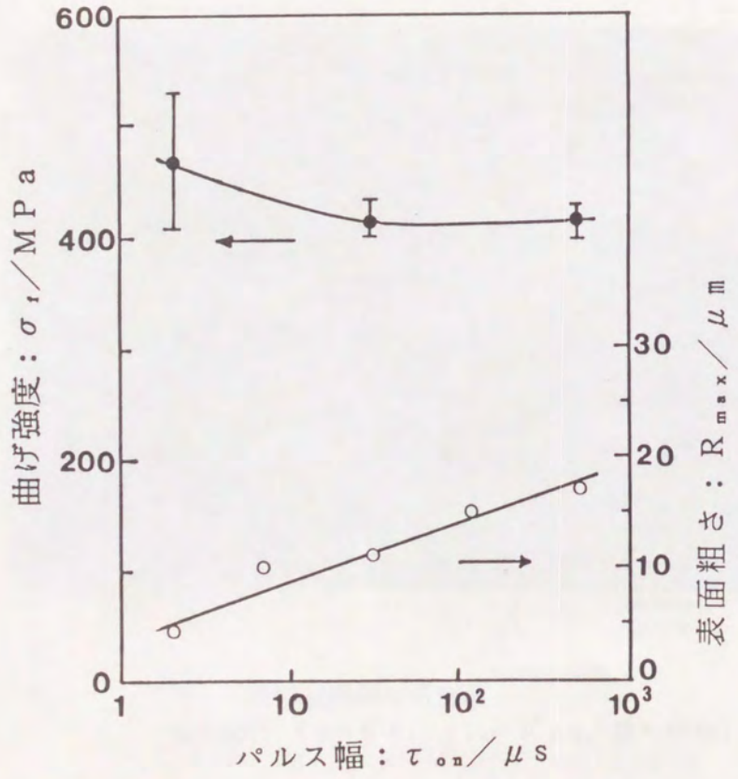



図１－２－６　パルス幅の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝６A，D＝50%）

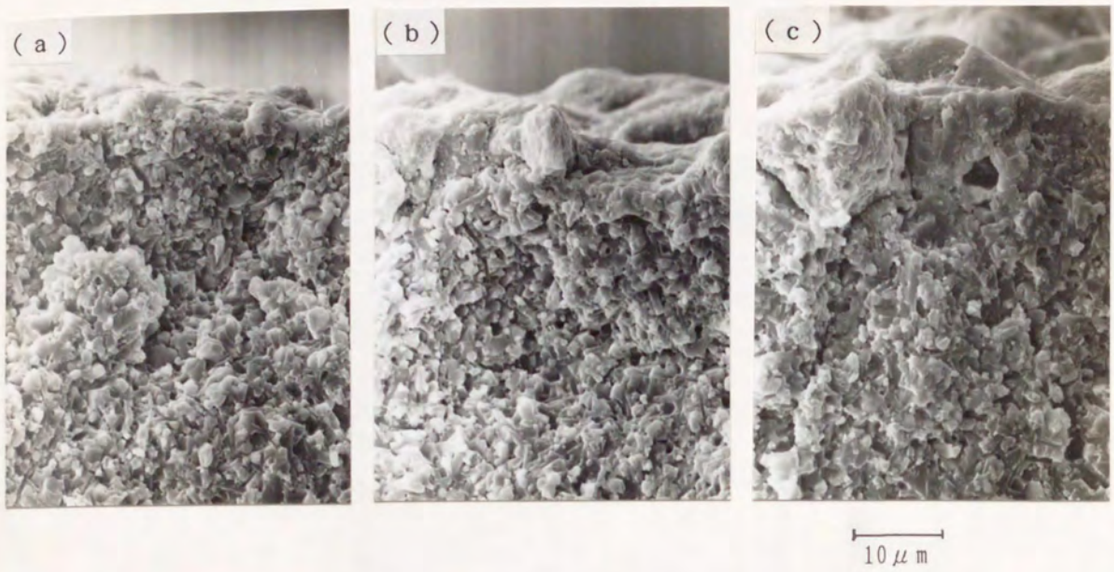



図１－２－７　曲げ試験片の破面に及ぼすパルス幅の影響
（Ｉｐ＝６Ａ，Ｄ＝50％）
(a) $\tau_{on}$＝２μｓ，(b)30μｓ，(c)500μｓ

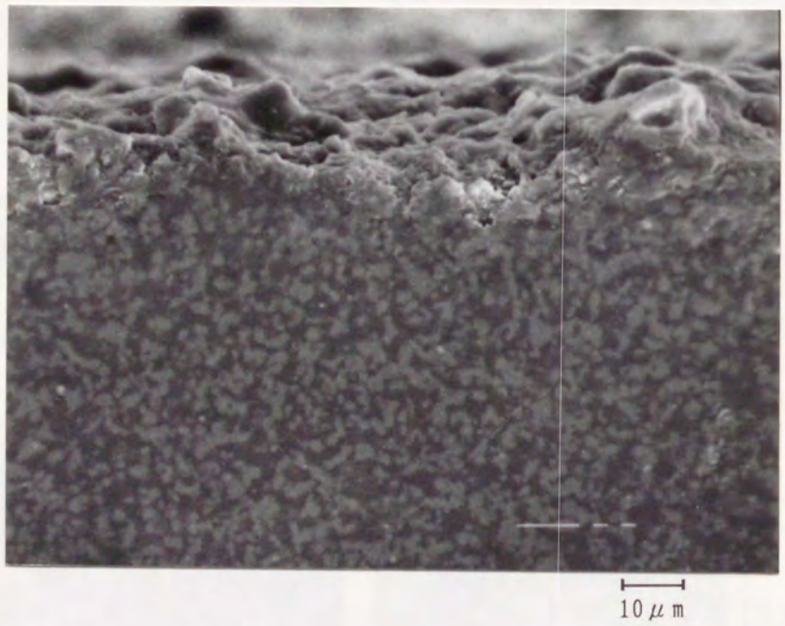



図１－２－８　放電加工面の縦断面の研磨面
（加工条件：Ｉｐ＝６Ａ，$\tau_{on}$＝30μｓ，Ｄ＝50％）

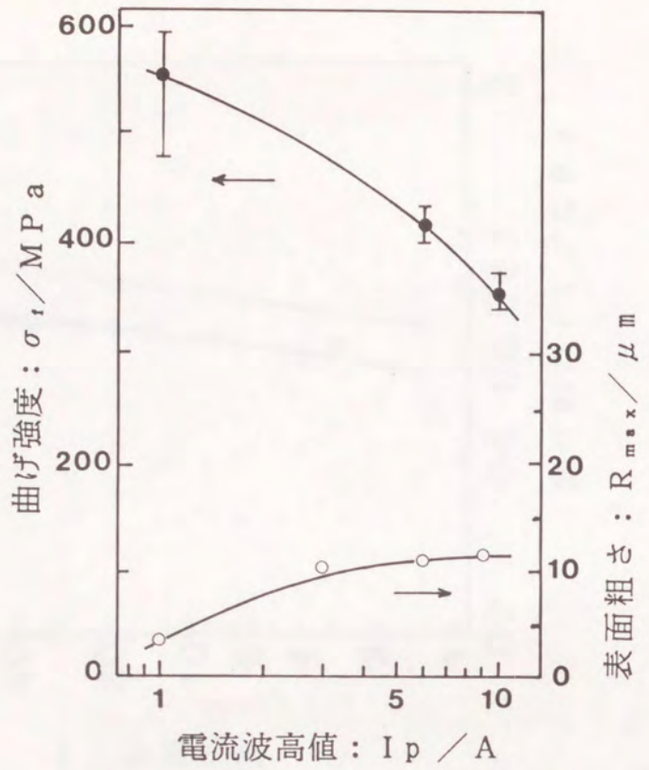



図１－２－９　波高値の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（τ on＝30μs，D＝50％）

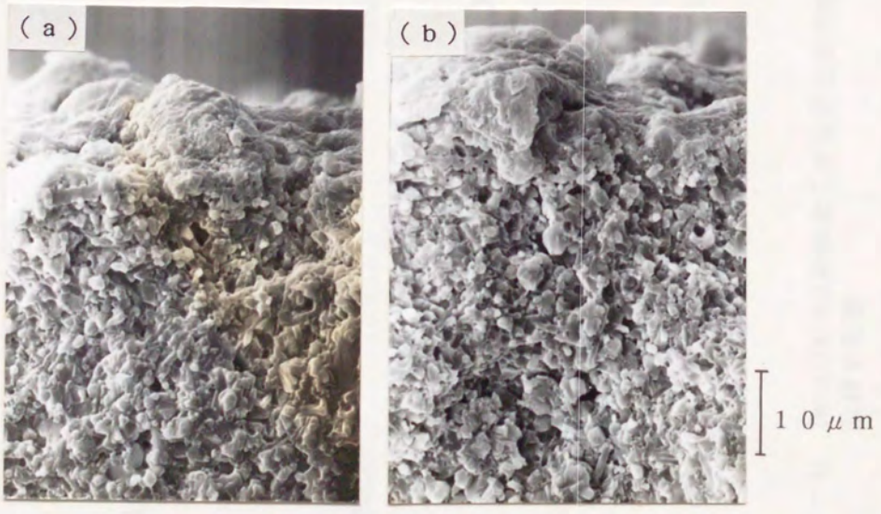



図１－２－10　曲げ試験片の破面に及ぼす波高値の影響
（τ on＝30μs，D＝50％）
(a) Ip＝１A，(b)10A

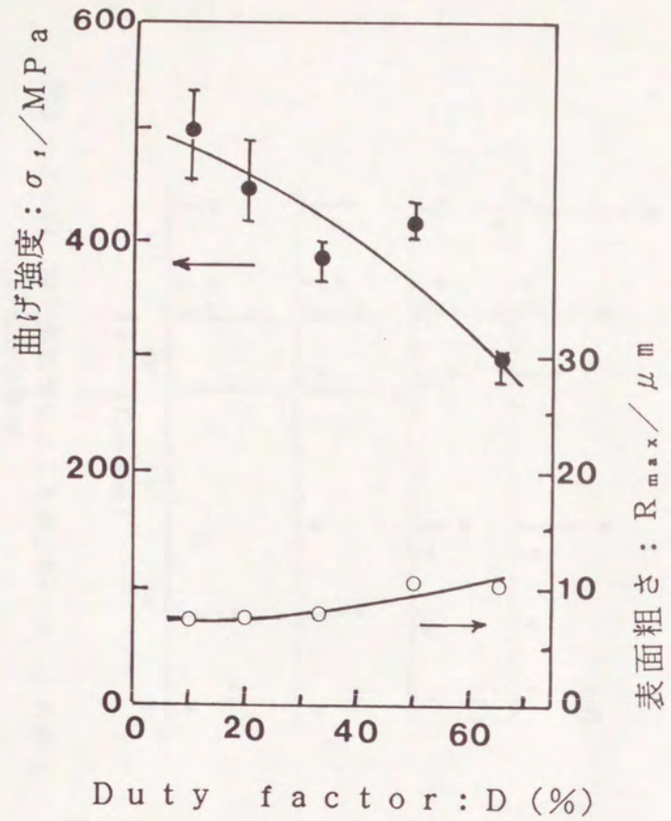



図１－２－11　Duty factorの被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝６A，τon＝30μs）

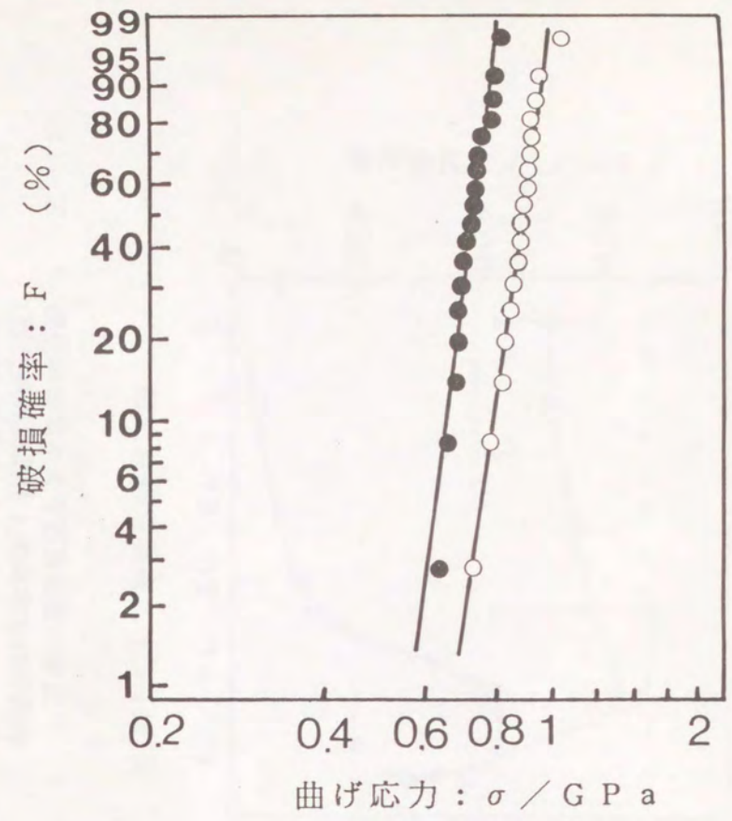



図１－２－12　被放電加工材と被研削材の曲げ強度分布
●：被放電加工材：Ip＝１A，τon＝２μs，D＝10%，
平均曲げ強度：σf／ 716MPa，ワイブル係数：m／17
○：被研削材：#400ダイヤモンド砥石による仕上げ材
平均曲げ強度：σf／ 855MPa，ワイブル係数：m／16

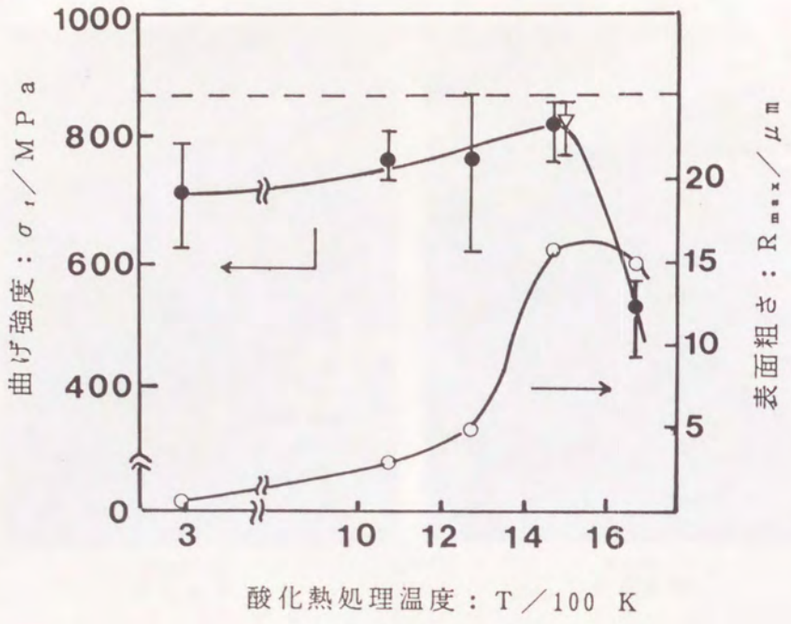



図1－2－13　酸化熱処理による室温強度の変化
（酸化熱処理条件：大気中で90分保持
放電加工条件：Ip＝1A，τon＝2μs，D＝10%
------：#400ダイヤモンド砥石による研削材の平均強度
（未熱処理材）
▽：研削材を1473Kで酸化熱処理した場合の強度）

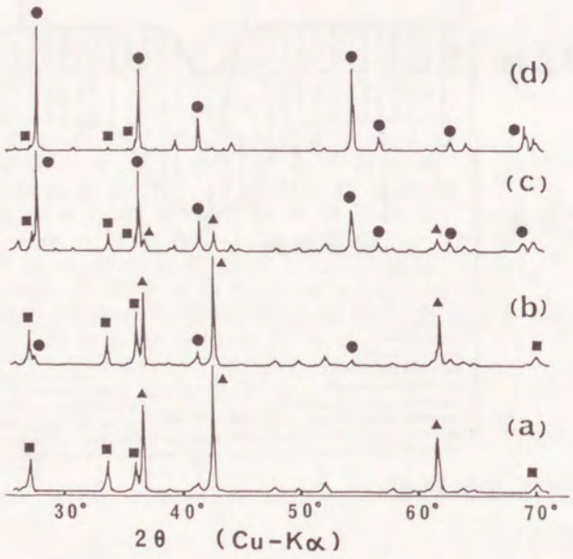



図1－2－14　酸化熱処理によるX線回折パターンの変化
(a)母材研磨面
(b)1073Kでの酸化熱処理面
(c)1273Kでの酸化熱処理面
(d)1473Kでの酸化熱処理面
●：TiN，▲：β-サイアロン，■：ケイ素

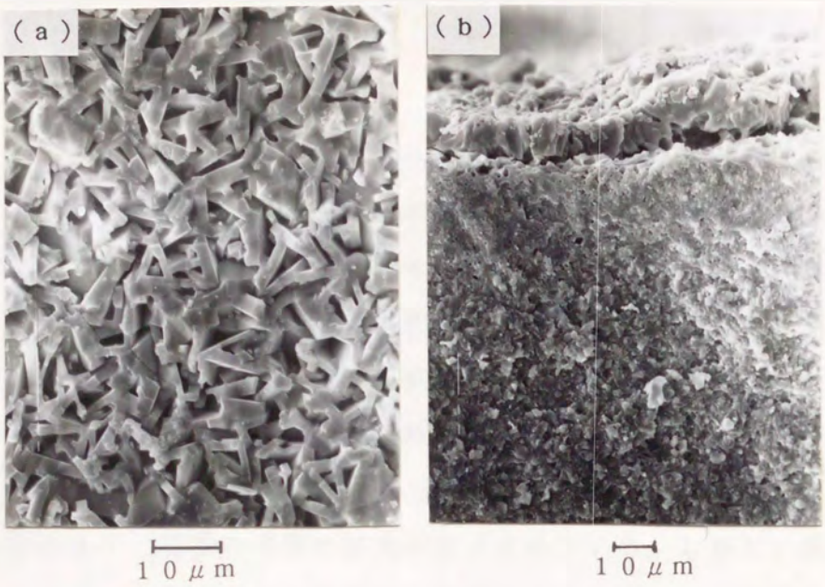



図1－2－15　酸化熱処理後の放電加工面とその破面
(a)表面，(b)破面

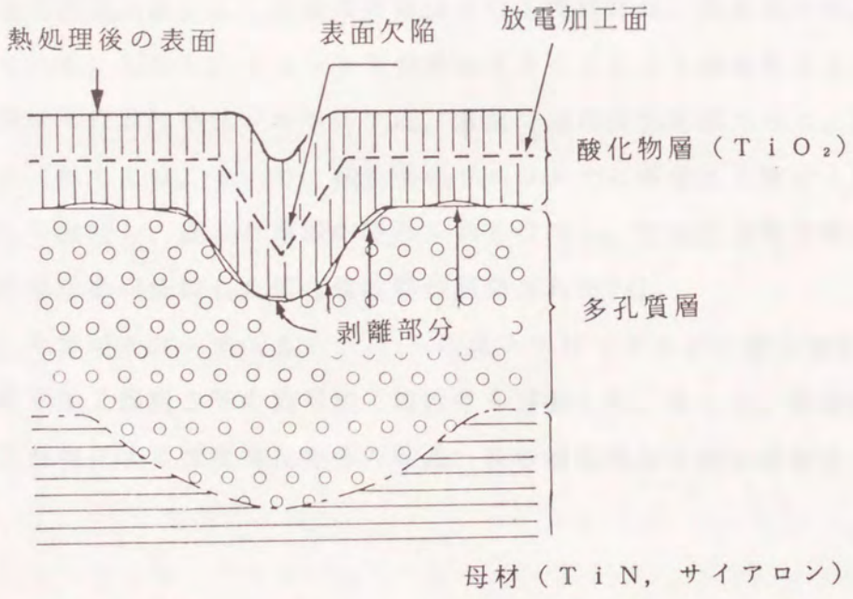



図1－2－16　酸化熱処理後の表面欠陥近傍の構造の模式図

# 第3章　ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

## 3．1　緒言

靭性強化ジルコニア・セラミックスでは、焼結体中の亀裂先端に存在する正方晶系の結晶粒に、亀裂の存在等に起因する応力集中によって大きな応力が発生すると、結晶粒に単斜晶系への相転移（マルテンサイト変態）が起こり、相変態した結晶の体積が3％程度膨張する。そして、その膨張によって亀裂先端での引張り応力が緩和され、セラミックスの弱点である破壊靭性が大幅に増加する[1][2]。そのため、高強度、高靭性、高耐摩耗性の構造用材料として、現在使用されている金属加工用線引きダイスや磁気テープ用カッターの刃先、耐摩耗性ローラー等から、自動車エンジン用材料にまで、工業的利用の拡大が期待されている。しかし、現在のところ加工は、タイヤモンド砥石による研削と、砥粒による研磨によって行われており、ジルコニアが工業材料として、より多様な用途で使用されるためには加工手法の改善が必要である。

ジルコニアは添加物の種類等によって、電気抵抗が大きく異なる。そして、温度が高いほど電気抵抗が減少し、高温で導電体になる焼結体は、高温用の発熱体として使用されている。しかし、イットリアを添加することにより相変態による靭性強化機構を発現させた靭性強化ジルコニアは、室温ではほぼ絶縁体であり、放電加工法の適用は不可能である。そこで、靭性強化ジルコニアに導電性を有する炭化ニオブを複合化して焼結し、優れた機械的特性を保ちながら、電気抵抗を大幅に下げて放電加工法の適用を可能にした複合焼結体が開発された[3]。

本章では、そのジルコニア（$ZrO_2$）－炭化ニオブ（NbC）複合焼結体について、加工速度や加工面粗さ等の放電加工諸特性を評価した。さらに、焼結体の加工面に発生する損傷による強度劣化特性の評価、及び被放電加工材の信頼性の評価を行った[4]。

## 3．2　実験方法

### 3．2．1　実験試料

表1-3-1及び表1-3-2に、被加工材として用いた日本タングステン㈱製のホットプレス焼結した$ZrO_2$－NbC複合焼結体（商品名：ジルコニア系導電性セラミック

スＮＰＺ－２）の、組成及び熱的機械的性質等の諸性質を示す。表に示した曲げ強度は、3x4x30mmの試験片を用いて、スパン20mmで３点曲げを行った結果であるが、1.3GPa近い値を示し、破壊靭性もセラミックスとしては高い値であり靭性強化機構が十分働いていることが分かる。この材料は現在市販されている構造用導電性セラミックスでは室温強度が最も高いものである。その他の特徴としては、鉄鋼に近い熱膨張係数を示すためそれらの金属材料と組み合わせて使用することが容易であることと、靭性強化ジルコニアとしては熱安定性が優れていることがある。ここでの熱的安定性とは、靭性強化ジルコニアを500～600Kで長時間保持した場合、前述の相変態が進行して強度が低下する現象の起こり難さを意味している。本材料については、大気中473Kで2000時間の熱処理を行っても強度低下が起きないことが報告されている[3]。

３．２．２　実験装置と実験手順

放電加工実験装置には、前章で述べたものと同じであり、実験手順は以下の通りである。

（ａ）被加工材の固定　　前章と同じ。

（ｂ）加工条件　　前章と同じ。加工時の極性は加工用の工業用純銅電極側を陰極、被加工材側を陽極とした。

（ｃ）表面粗さの測定　　前章と同じ。

（ｄ）Ｘ線回折による分析　　母材、被加工面及び加工粉のＸ線回折による分析を試みた。また、放電加工後の研磨加工により、表面から約60μmの深さまで除去した面の分析も行い、母材等と比較した。

（ｅ）被加工材の強度劣化特性と信頼性の評価　　前章と同じ。

３．３　実験結果

３．３．１　加工特性と加工プロセス

図1-3-1に加工除去速度に及ぼす放電加工条件の影響を示す。Duty factorは50％とした。電流波高値の増加につれて、除去速度は増加したが、パルス幅の影響は波高値の値によって異なり、波高値が小さい場合にはパルス幅を短くした方が除去速度が大きくなるという傾向があった。

図1-3-2に代表的な単発放電痕のＳＥＭ像を示す。本材料における放電痕は溶融し

た材料が放電点を中心にして円形に広がり再凝固することにより、実際に放電が起こった領域よりも放電痕の領域が広がっており、表面には明らかに溶融後の凝固過程における収縮によって発生した亀裂が認められる。パルス幅や波高値が大きい場合、放電痕の寸法は放電時の加熱部寸法（放電柱の直径）より大きくなることが確実なため、放電痕寸法は測定しなかった。また、材料構成成分の融点は$ZrO_2$が約3000K[5]、NbCが約3900K[6]と異なっているが、両方の物質が放電時の高温で溶融している。放電痕にガスの発生を示す気孔がほとんど発生していないことは、材料の分解蒸発ではなく、溶融した材料の飛散が主な材料除去プロセスであることを示していると考えられる。

放電加工面のSEM像を、図1-3-3に示す。加工面の表面には微細な空孔が存在し、それが応力集中源となって、表面層の凝固収縮過程に発生したとみられる表面亀裂が進展している。また、図(d)に示すように、波高値が大きく、パルス幅が長い場合には、長さ100μm以上の大規模な開口亀裂が発生している。

図1-3-4に放電加工面の縦断面を鏡面研磨した面のSEM像を示す、溶融再凝固層は、SEM観察では確認されない。Ip＝6A、$\tau_{on}$＝30μs、D＝50%の加工条件で形成される再凝固層は非常に薄いか、母材と一体化してSEM観察によっては母材と区別できない材質の層であると考えられる。

3．3．2　加工損傷と強度劣化特性

パルス幅が放電加工による強度劣化挙動と加工面粗さに及ぼす影響を、図1-3-5に示す。パルス幅の増加による表面粗さの増加は8倍弱にも達しているが、強度低下率は40%弱である。図1-3-6は破面性状に及ぼす影響を示したものである。パルス幅が500μmの場合は、厚さ約60μmの表面層の母材からの剥離と、冷却過程での剥離層の湾曲が見られる（図(c)）。

電流波高値の影響を図1-3-7に示す。波高値の増加に伴う強度劣化は著しく、波高値が10Aにもなると、放電加工中に破損した曲げ試験片もあった。また、図1-3-8に示した破面のうちで、波高値が1Aの場合は破面に微細な凹凸があり、通常の曲げ試験による破面と類似しているが、波高値が10Aの場合は、破壊の開始点近傍の破面は凹凸が少なく、放電加工中に亀裂が粒内を高速で進展したことを示している。さらに、破壊の原点から進展した大規模な亀裂群も存在する。

図1-3-9に、パルス幅と電流波高値を一定とし、パルス休止時間：$\tau_{off}$だけを変化

させた場合の、Duty factorの影響を示す。表面粗さがほぼ一定と見なせるのに対し、強度はDuty factorの影響を強く受けている。これは、放電点の冷却と加工粉の排除を行う時間であるパルス休止時間を短くし、Duty factorを大きくすることは、被加工材強度を大幅に劣化させる危険があることを意味している。

Duty factorを変えた場合の被放電加工面を図1-3-10に示す。加工面に差異は認められず、個々の放電による材料の溶融と再凝固のプロセスは、パルス休止時間の最小値である15μs（D＝67%）の内にほぼ終了していることが分かる。

3．3．3　被加工材の信頼性

上述の実験結果より、放電加工による強度低下は、Ip、$\tau_{on}$、Dの各々の値が小さいほど軽微なことは明らかなので、放電加工条件としてIp＝1A、$\tau_{on}$＝2μs、D＝10%を採用し、曲げ試験片の一部に放電加工を行い、#400ダイヤモンド砥石で仕上げ加工した被研削材と強度分布を比較した。結果をワイブル確率紙上にプロットしたものを図1-3-11に示す。平均強度は被放電加工材の方が約390MPa低いが、ワイブル係数は被放電加工材の方が大きくなっている。したがって、破損確率が1%程度と小さい場合の曲げ応力を比較すると、両者はほぼ等しくなっている。

3．3．4　X線回折

X線回折により、鏡面研磨した母材、放電加工面、放電加工面の表面層を一定深さまで研磨除去した面、及び加工粉について調べた。加工条件はIp＝6A、$\tau_{on}$＝500μs、D＝50%とし、加工面には、図1-3-6(c)に示したように、厚さ約50μmの表面剥離層が存在し、表面粗さは約40μmであった。そこで、その加工面を研磨により深さ約50μmまで除去した面を分析した。この場合、表面剥離層の一部は、研磨後も残留している。X線回折の結果を図1-3-12、図1-3-13に示す。

研磨した母材の回折パターンには正方晶$ZrO_2$とNbCの大きなピークが存在しているが、放電加工面には、$ZrO_2$のピークの他に$ZrO_2$の還元によって生じたZrOの大きなピークがみられ、NbCのピークは存在していない。また、放電加工面を研磨した面の回折パターンは母材に似ているが、正方晶から相転移した単斜晶系$ZrO_2$の小さなピークが認められる。一方、加工粉ではピークは非常にブロードであったが、正方晶$ZrO_2$とZrOが検出され、全体として加工面のパターンと母材のパターンの中間的な回折パターンを示している。

## 3．4　考察

### 3．4．1　加工特性と加工プロセス

単発放電痕性状、及び加工面に発生した空孔があらゆる加工条件において小さいことによって明かなように、本材料の放電加工では材料の溶融と、加工液等の気化・爆発による溶融材料の飛散が主な材料除去プロセスであることが分かる。そして、$ZrO_2$とNbCの、融点の違いを含む物性値の差は、加工面性状等の加工特性にほとんど影響していない。したがって、放電加工プロセスにおいて、本材料は均質な材料とみなすことが可能である。

また、X線回折の結果より、放電加工の際の加熱と冷却による熱応力と放電点で加工液の爆発による衝撃等によって、加工面近傍においては正方晶から単斜晶への$ZrO_2$の相変態が誘起されたと考えられる。しかし、放電加工面を研磨処理した面の回折結果から分かるように、加工面近傍の材質の変化は表面層に限定されている。これは、本材料の熱伝導率が小さいため、表面から内部へ熱が伝わり難く、高温によって溶融または変質する層が薄いことを示すと考えられる。

しかし、靭性強化ジルコニアは約1730Kを越える温度で超塑性変形を起こすことが知られており[7]、パルス幅が500$\mu$mまで長くなると、表面からかなりの深さまで軟化し、変形し易くなると考えられる。そこで、図1-3-14に示すように、加工液によって急速に冷却され収縮した加工面表面層に、引っ張り応力による亀裂が発生し、それがまだ高温で軟らかい材料内部に向かって進展し、ある程度の深さまで達すると表面層と内部層との収縮の差に起因するせん断応力によって、亀裂は表面と平行な方向に進展し、母材から切り離された剥離層を形成するとともに、剥離層下部の軟らかさによって、剥離層の顕著な湾曲が起こったと考えられる。

### 3．4．2　加工損傷と強度劣化特性

被放電加工材の強度劣化は、電流波高値、パルス幅、Duty factorの各々を小さくすることによって軽微になることが明らかである。しかし、パルス幅の強度劣化特性に及ぼす影響は、電流波高値とDuty factorのそれに比べて小さかった。これらのうちで、Duty factorの影響については、同factorが大きい場合には、パルス休止時間の不足に起因する冷却不良による加工面温度の上昇によって、大きな熱応力が加工面近傍に発生し、それによって大規模な表面損傷が発生したと考えられる。また、電流波高値についても、個々の放電による損傷発生プロセスの他に、波高値が大き

い場合には同一時間内に加工面に投入される熱量が大きくなり、加工面の冷却時間であるパルス休止時間が一定であると加工面温度が上がり、熱応力により大規模な亀裂が発生するという、Duty factorが大きい場合と同様の損傷発生プロセスが推定される。

3．4．3　被加工材の信頼性

放電加工条件としてＩp＝１Ａ、$\tau_{on}$＝２$\mu$ｓ、Ｄ＝10％を採用し、曲げ試験片に放電加工を行った場合、#400ダイヤモンド砥石により仕上げた被研削材に比べて、平均強度は低下したが、ワイブル係数は被放電加工材の方が大きくなった。セラミックスを工業的に構造材料として利用する際には、使用時に発生する応力に対して破損確率が少なくとも１％以下になるように設計することを考慮すると、破損確率が１％弱になると許容応力が放電加工材と研削材でほとんど差が無かったことから、工業的利用に際しては、放電加工によって仕上げられた本セラミックスの部材は、#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材と、ほぼ同様の条件で使用し得ると考えられる。

3．5　結言

ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体に対する放電加工法について、加工除去プロセス、加工特性、被加工材の強度劣化特性、及び被加工材の信頼性を論じた。

加工除去プロセスについては、放電の際の高温による材料の溶融と加工液等の気化爆発による溶融材料の飛散を、主なプロセスとして加工が進展することを示した。また、加工面は溶融再凝固層によって覆われ、$ZrO_2$の還元によるＺｒＯの生成と表面層の剥離が認められた。

被加工材の強度劣化挙動に及ぼす、電流波高値、パルス幅、Duty factorの影響について検討した結果、それらが全て小さい方が強度劣化の軽微なことを確認した。特に、加工において大きな電流波高値とDuty factorを選択することは、強度劣化を著しいものとし、被加工材寸法が小さな場合には加工中の被加工材の破損をも引き起こし、大変危険であることを示した。

一方、電流波高値、パルス幅、及びDuty factorを小さくして放電加工した被加工材は、非常に高い信頼性を示し、平均曲げ強度は#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材に比べて約390MPa小さかったが、強度の分布範囲が狭く、１％程度の低い

破損確率に対応する応力は、研削仕上げ材とほぼ同じだった。工業用部材としてセラミックスを設計する場合の部材の破損確率は非常に小さく設定することから、放電加工による仕上げ材は、ほぼ研削仕上げ材と同等の強度があるとして設計できる。

本研究により、導電性を有するジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の放電加工に関して新しい有益な知見を得ることができ、加工条件を適切に選択された被放電加工材は工業用構造材料として使用可能なことが示された。

表１－３－１　ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の組成

| 材料名 | 成分（ｗｔ％） | | |
|---|---|---|---|
| ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体 | $ZrO_2$ | NbC | $Y_2O_3$ |
| | 67 | 30 | 3 |

表１－３－２　ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の諸性質

| | |
|---|---|
| 密度（$g/cm^3$） | 6.5 |
| 曲げ強度（MPa）* | 1292 |
| ビッカース硬度（GPa）** | 13.8 |
| 破壊靭性（$MN/m^{3/2}$）*** | 7.8 |
| ヤング率（GPa）**** | 272 |
| ポアソン比**** | 0.29 |
| 熱伝導率（W/(m・K)） | 4.2 |
| 熱膨張係数（$x10^6/℃$） | 9.4 |
| 比熱（J/(g・K)）***** | 0.39 |
| 電気抵抗　（Ω・cm） | $6x10^{-3}$ |

*　室温での３点曲げ強度
（スパン:20mm，試験片寸法:3x4x30mm）
**　荷重：4.9N
***　ＩＦ法による測定値
**** パルスエコー法による測定値
*****レーザーフラッシュ法による測定値

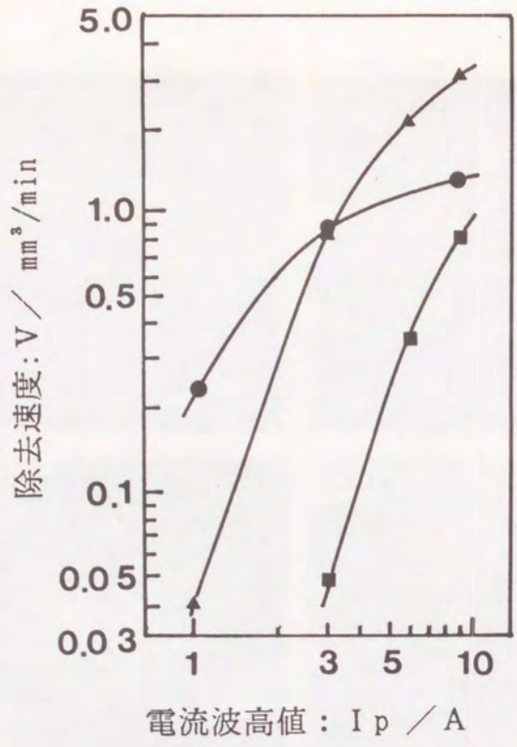



図１－３－１　除去速度に及ぼす加工条件の影響
（Duty factor:50%）
●：$\tau_{on}$＝５$\mu$s，▲：30$\mu$s，■：250$\mu$s

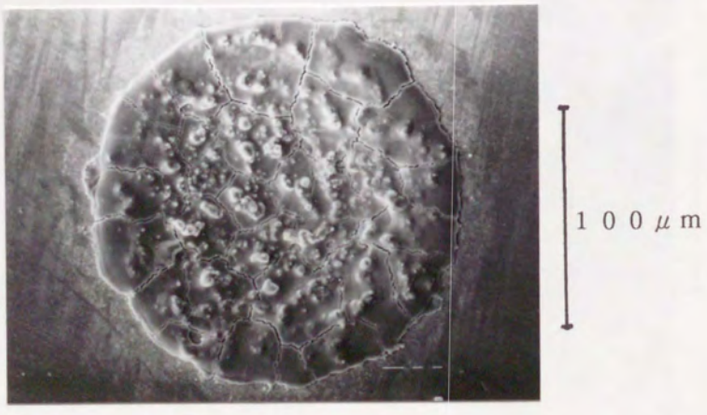



図１－３－２　代表的な単発放電痕
（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30$\mu$s）

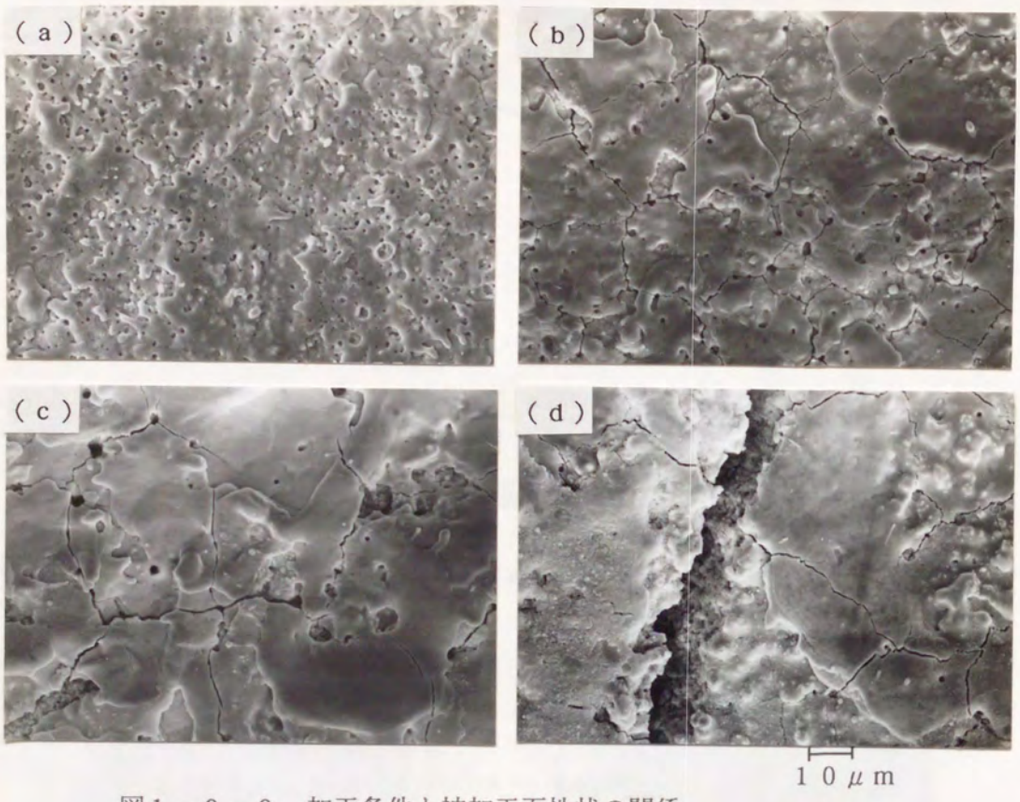



図１－３－３　加工条件と被加工面性状の関係
（Duty factor:50％）
(a) Ｉｐ＝１Ａ，$\tau_{on}$＝２μｓ，(b) Ｉｐ＝10Ａ，$\tau_{on}$＝２μｓ，
(c) Ｉｐ＝１Ａ，$\tau_{on}$＝30μｓ，(d) Ｉｐ＝10Ａ，$\tau_{on}$＝30μｓ，

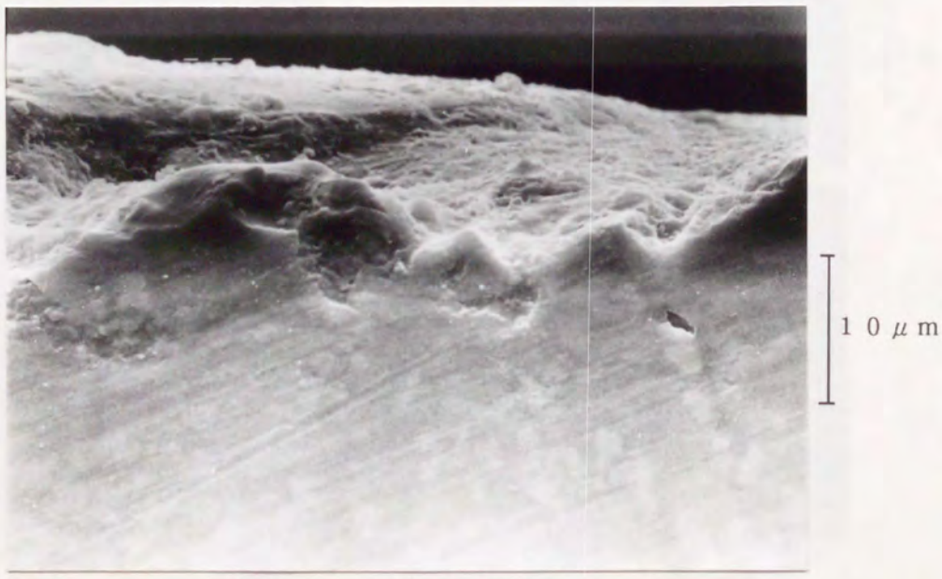



図１－３－４　放電加工面の縦断面の研磨面
（加工条件：Ｉｐ＝６Ａ，$\tau_{on}$＝30μｓ，Ｄ＝50％）

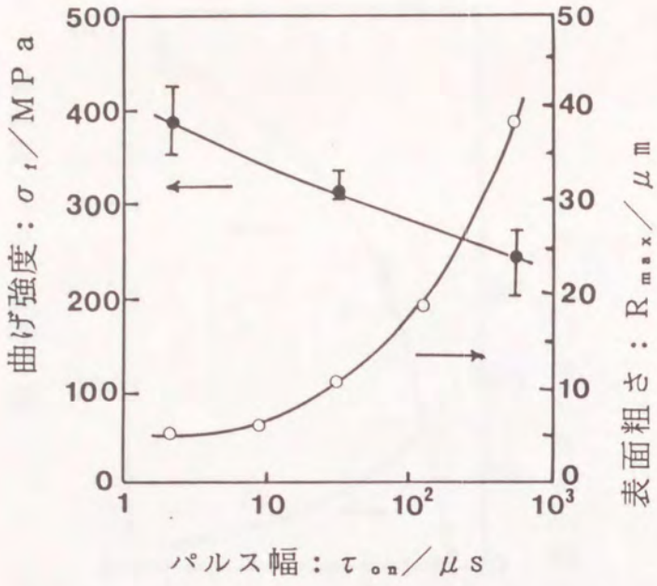



図１－３－５　パルス幅の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響（Ｉｐ＝６Ａ，Ｄ＝50％）

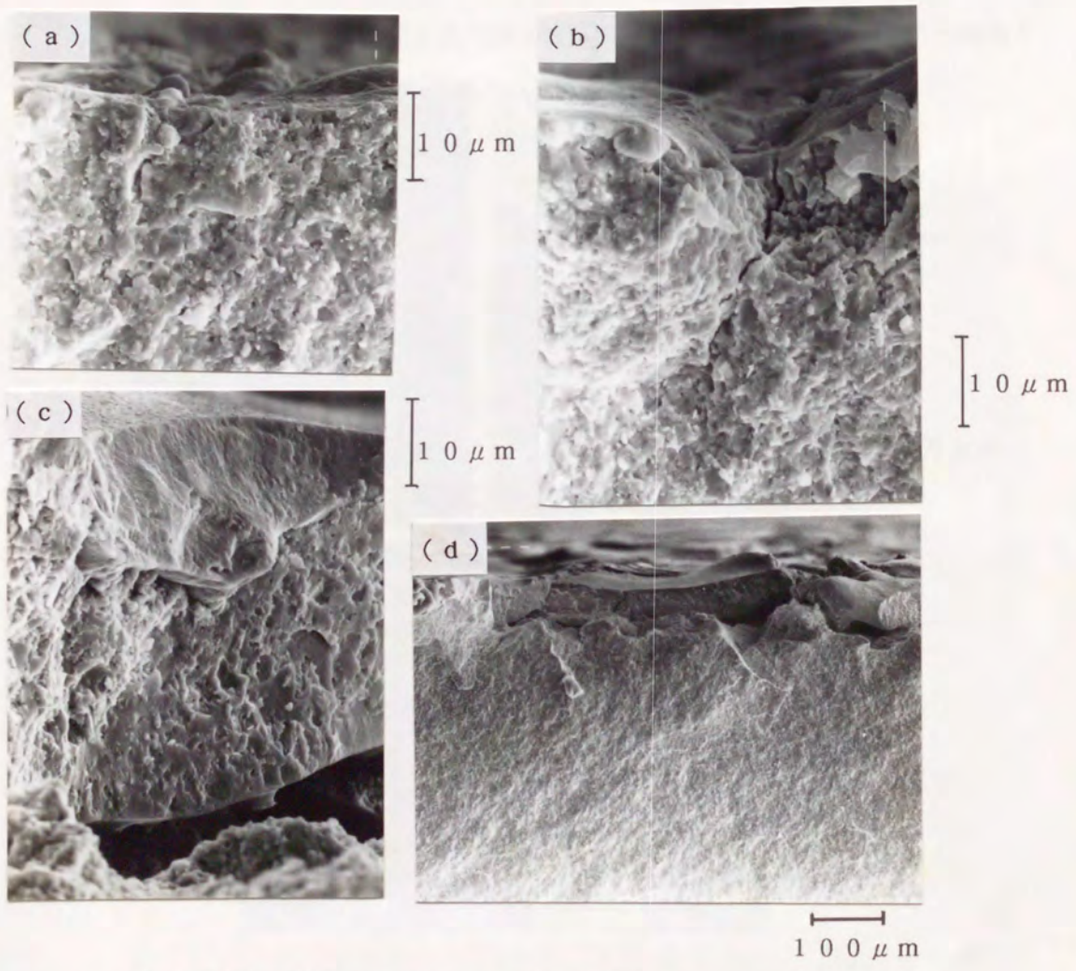



図１－３－６　曲げ試験片の破面に及ぼすパルス幅の影響（Ｉｐ＝６Ａ，Ｄ＝50％）
(a)τon＝２μs，(b)30μs，(c)500μs，(d)500μs（低倍率SEM像）

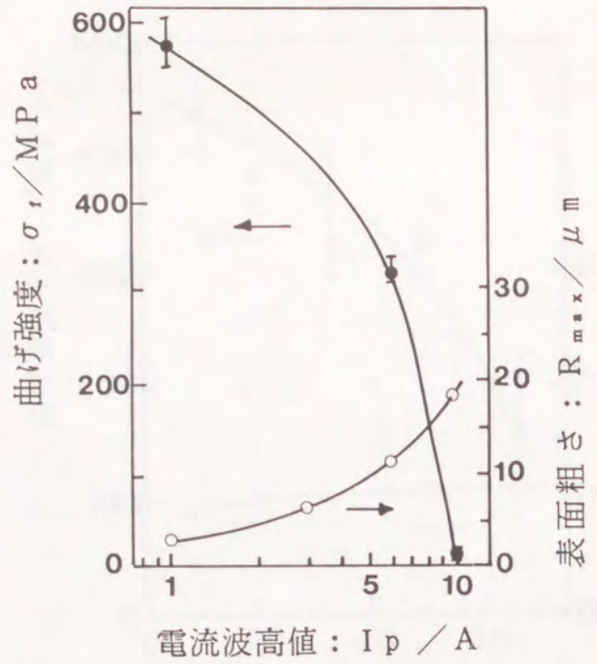



図1－3－7　波高値の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響（$\tau_{on}$＝30μs，D＝50%）

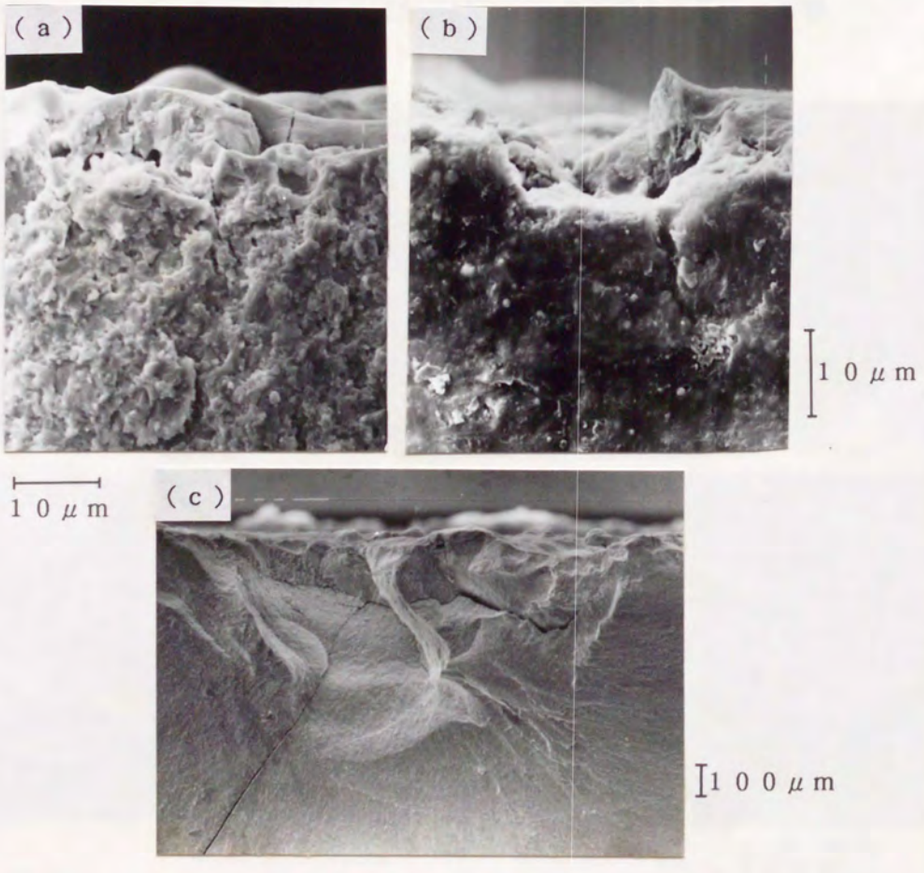



図1－3－8　曲げ試験片の破面に及ぼす波高値の影響（$\tau_{on}$＝30μs，D＝50%）
(a) Ip＝1A，(b)10A，(c)10A（低倍率SEM像）

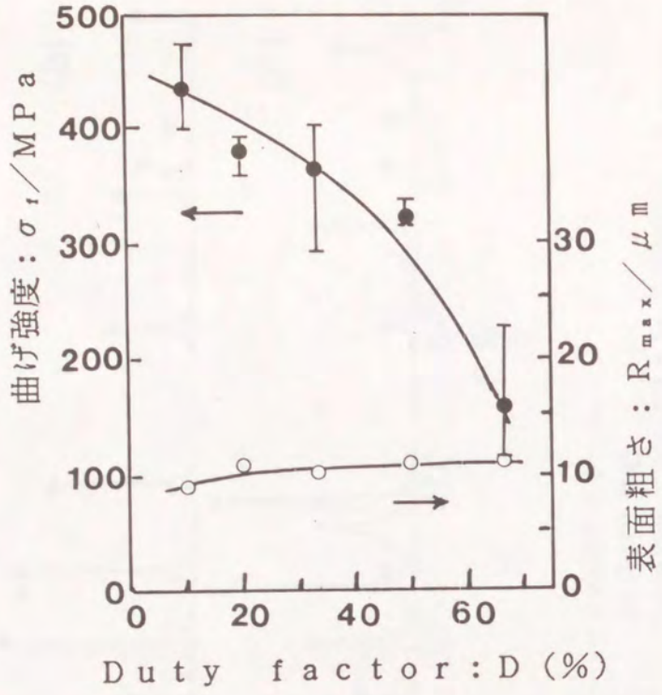



図１－３－９　Duty factorの被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs）

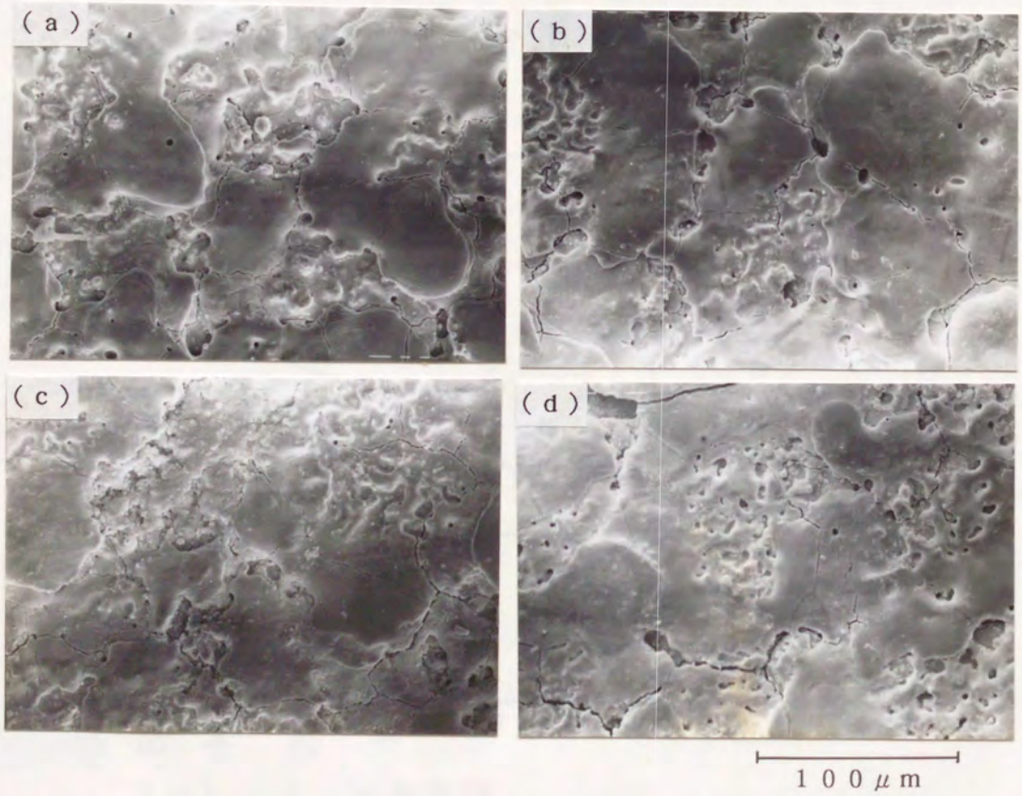



図１－３－10　Duty factorと加工面性状の関係　（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs）
(a) D＝10%，(b) D＝33%，(c) D＝50%，(d) D＝67%

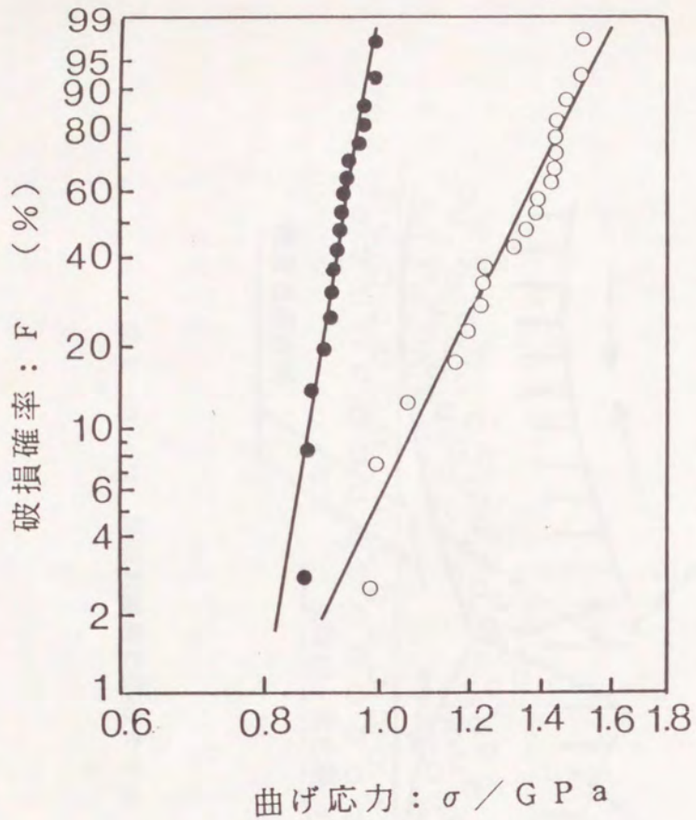



図1－3－11　被放電加工材と被研削材の曲げ強度分布
●：被放電加工材：Ip＝1A，$\tau_{on}$＝2μs，D＝10%，
平均曲げ強度：$\sigma_f$／0.90GPa，ワイブル係数：m／26
○：被研削材：#400ダイヤモンド砥石による仕上げ材
平均曲げ強度：$\sigma_f$／1.29GPa，ワイブル係数：m／9

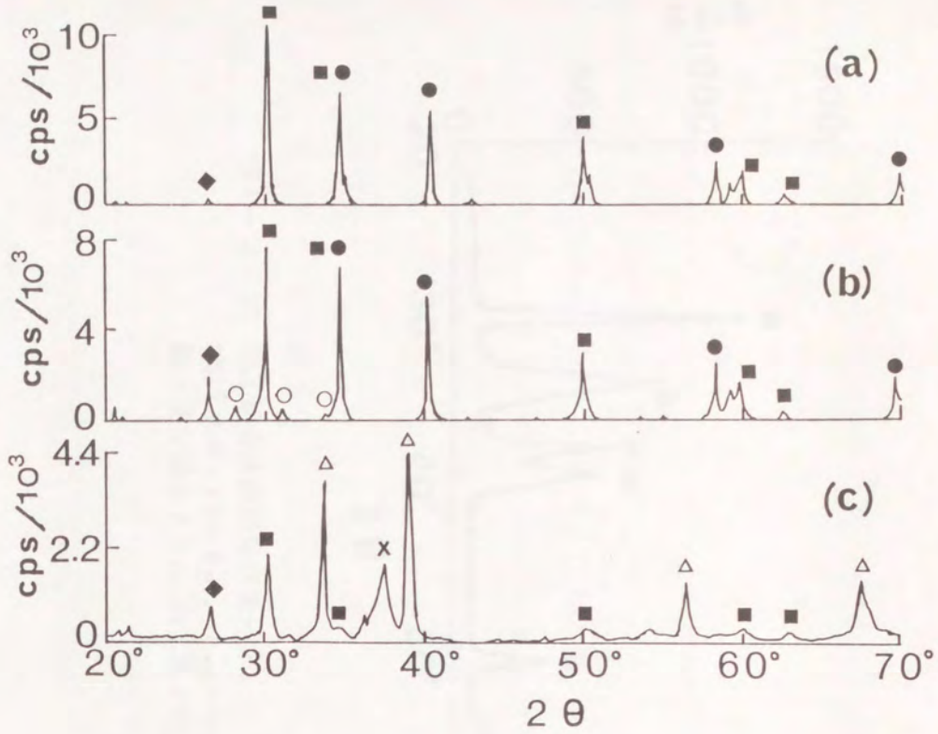



図1－3－12　X線回折パターン
(a)母材研磨面
(b)放電加工後表面層を50μm研磨除去した面
(c)放電加工面
(加工条件：Ip＝6A，$\tau_{on}$＝500μs，D＝50%)
■：正方晶$ZrO_2$，○：単斜晶$ZrO_2$，
◆：炭素，△：ZrO，●：NbC，X：未同定

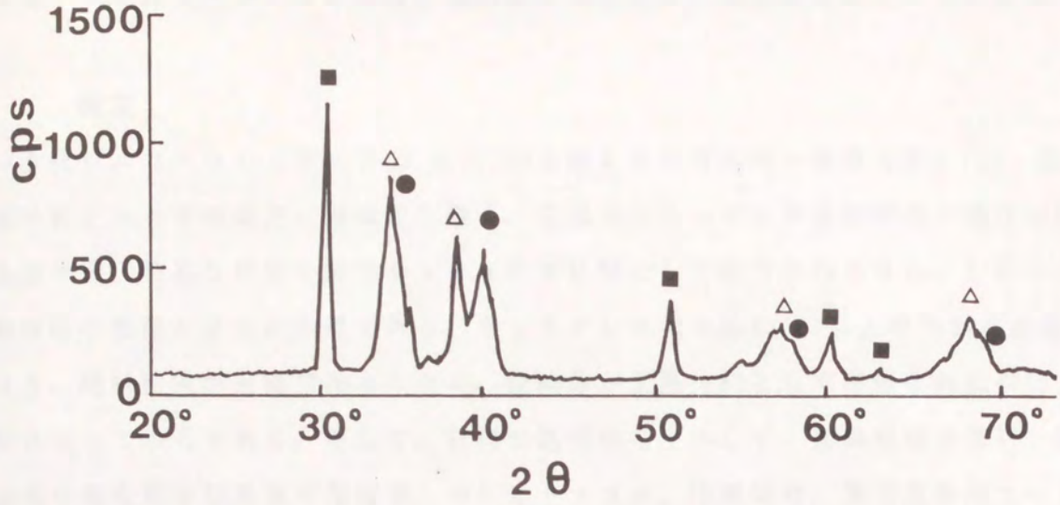



図１－３－13　加工粉のＸ線回折パターン
（加工条件：Ｉｐ＝６Ａ，$\tau_{on}$＝30$\mu$ｓ，Ｄ＝50％）
■：正方晶$ZrO_2$，△：ＺｒＯ，●：ＮｂＣ

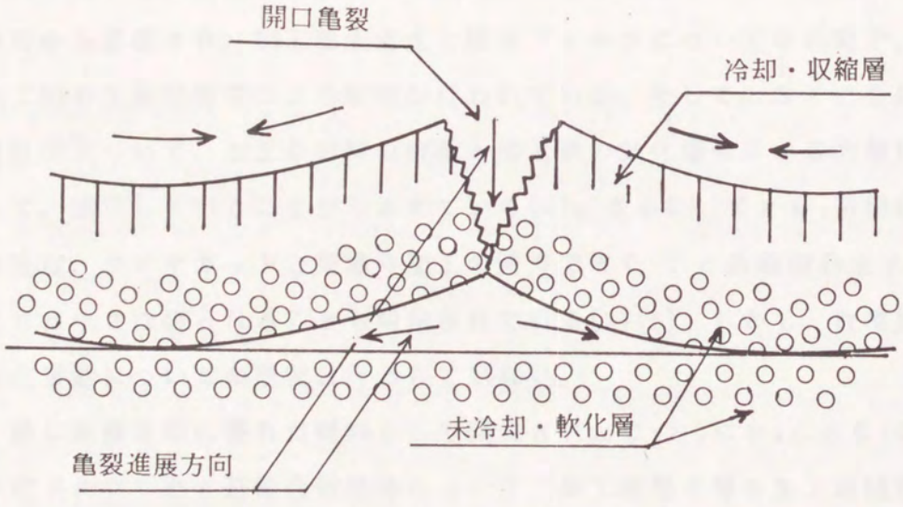



図１－３－14　表面剥離層の形成モデル

# 第4章　ホウ化ジルコニウム基複合焼結体の加工特性と表面損傷についての研究

## 4．1　緒言

ホウ化ジルコニウム（$ZrB_2$）は3300Kを越える非常に高い融点を有し[1]、溶融状態の鉄とスラグの両方に侵食され難く、金属ジルコニウムや金属鉄並の電気伝導度を示す等、特異な性質を持つセラミックス材料として注目されてきた。しかし、原料粉体の焼結が非常に困難であり、ホットプレスでも約2300K以上の高温が必要なことと、原料粉末が高価であったため、焼結体が工業材料として市販されたのは1984年になってからである。そして、材料の諸特性を生かして、金属精錬用部材、溶融金属の温度測定用熱電対保護管、ロケットノズル、耐摩耗材、真空蒸着用ヒーター等として、多方面での利用が期待されている。しかし、$ZrB_2$は1300Kを越えると大気中で表面の酸化が進行して、ジルコニア（$ZrO_2$）化するため、大気中高温での使用には問題があると言われてきた。そこで、炭化ケイ素との複合化で耐酸化性を向上させることが試みられる等、各種材料との複合化によって、強度、耐食性、耐酸化性等に優れた性質を有する数種類の複合焼結体が開発されている[2][3]。

一方、$ZrB_2$の低い電気抵抗に注目して、放電加工法を適用するという試みは、材料開発の当初から意識され、加工除去速度と除去プロセスについての研究や、放電加工面や加工粉のX線回折等による解析が行われている。そして、SiCを約10%添加した焼結体について、加工が材料の溶融と加工液の気化爆発による溶融材料の飛散によって、進行していることが示されている[4]。さらに、$ZrB_2$系焼結体の放電加工速度は、ワイヤカットと型堀り加工の両方でWC-Co系超硬合金より大きく、鉄鋼よりは小さな値となることも報告されている[3][5]。しかし、放電加工による強度劣化挙動についての研究は行われていない。

本章では、特に耐摩耗性に優れた材料として開発された$ZrB_2$に$B_4C$とSiCを添加したホウ化ジルコニウム基複合焼結体について、加工面粗さ等の加工諸特性の評価、及び放電加工面に発生する損傷による強度劣化挙動の評価を行った[6]。

## 4．2　実験方法

### 4．2．1　実験試料

表1-4-1と表1-4-2に被加工材として用いた旭硝子㈱製の常圧焼結$ZrB_2$基複合焼

結体の組成、及び熱的機械的性質等の諸性質を示す。表中の成分比は重量比で示したが、比重は$ZrB_2$が約６[2]、$B_4C$が約2.5[7]、ＳｉＣが約3.2[8]であることを考慮すると、$B_4C$及びＳｉＣの体積の合計が$ZrB_2$の体積とほぼ等しい材料である。また、材料の平均粒径は３μｍ程度であり、約1670Kまで強度がほとんど低下しないという、優れた高温強度特性を有している[2]。

４．２．２　実験装置と実験手順

放電加工実験装置は、前章において述べたものと同じであり、実験手順は以下の通りである。

（ａ）被加工材の固定　　前章と同じ。

（ｂ）加工条件　　前章と同じ。加工時の極性は加工用の工業用純銅電極側を陰極、被加工材側を陽極とした。

（ｃ）表面粗さの測定　　前章と同じ。

（ｄ）Ｘ線回折　　被放電加工面のＸ線回折による分析を行い、母材の研磨面と比較した。

（ｅ）被加工材の強度劣化特性と信頼性の評価　　前章と同じ。

４．３　実験結果

４．３．１　加工特性と加工プロセス

放電加工面のＳＥＭ像を図1-4-1に示す。放電の際の加熱により溶融した部分にガスが抜けた後と推定される空孔が多数存在し、溶融層の再凝固・収縮過程では、それらの空孔が、応力集中源となって、表面亀裂が多数発生している。このことは、表面亀裂が材料の冷却過程で発生し、放電の途中、即ち材料の加熱過程での損傷は、再凝固層に覆われて表面からは観察されないことを示している。したがって、ＳＥＭ観察による表面亀裂の探索によって、強度劣化特性を推定することは不可能である。また、溶融状態での材料の流動性が良好なことも分かる。

また、代表的な単発放電痕のＳＥＭ像を図1-4-2に示す。放電のパルス幅や波高値が小さく、溶融した材料が飛び散らず、ガスを再凝固層に取り込むことが考えられない場合であるにもかかわらず、放電痕表面にも空孔が存在していた。このことは、材料自体の分解、気化もしくは化学反応によって、ガスが発生したことを示している。

Duty factorを50％とした場合の、表面粗さと加工条件の関係を示したのが、図1-4-3である。波高値とパルス幅を小さくすることによって、表面粗さを５μm以下にすることは比較的容易であった。

また、放電加工面のＸ線回折結果を図1-4-4に示す。パルス幅が大きくなるにつれて、$B_4C$以外の$ZrB_2$とＳｉＣのピークが小さくなる傾向が現れている。

4．3．2　加工損傷と強度劣化特性

図1-4-5に強度劣化特性及び加工面の表面粗さに及ぼすパルス幅の影響を、図1-4-6に曲げ試験片の破面を示す。図1-4-6(c)に示したように、パルス幅が500μmと長く、放電加工面に厚さ約25μmに達する厚い再凝固層が形成されている場合にも、表面粗さが約20μmにまで大きくなったが、強度はほとんど変化しない。

次に、電流波高値の影響を、図1-4-7及び図1-4-8に示す。図1-4-7から分かるように、パルス幅が30μsある場合でも、波高値が１Ａの場合には被放電加工材の強度は#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材の強度とほぼ等しくなっている。しかし、波高値が10Ａの場合には強度劣化は著しい。そして、波高値が10Ａの場合の破面には、図1-4-8(b)に示すような加工面と平行な亀裂の伝播が見られ、亀裂の上下で破面の状態が異なっている。ＳＥＭ観察により、亀裂の上部（加工面側）では亀裂は粒内を、下部（母材側）では主に粒界を進展していることが分かった。しかし、同じ条件での加工面縦断面の鏡面研磨面のＳＥＭ像である図1-4-9では、加工面近傍に変質層は認められなことから、破面の違いは亀裂進展様式の差によると考えられる。

さらに　Duty factorの影響を図1-4-10に示す。表面粗さは一定と見なせるのに対し、強度低下は約40％に達している。また、加工面のＳＥＭ観察ではDuty factorの差による加工面性状の差異は見い出せなかった。

4．3．3　被加工材の信頼性

Ｉp、$\tau_{on}$、Ｄの各々が小さい方が、被放電加工材の強度劣化は軽微なことが上述の結果より明らかである。そこで、Ｉp＝１Ａ、$\tau_{on}$＝２μs、Ｄ＝10％の条件で放電加工した試験片と、#400ダイヤモンド砥石により研削仕上げした試験片との曲げ強度の分布を比較した。結果をワイブル確率紙上に整理したものを、図1-4-11に示す。図より、両者の分布はワイブル分布関数に従い、平均強度とワイブル係数はほぼ等しいことが分かった。したがって、適当な条件で放電加工された部材の信頼性は#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材とほぼ対等と見なせる。

## 4．4　考察

### 4．4．1　加工プロセスと強度劣化特性

加工面のＸ線回折の結果により、放電による加熱に伴って、被加工材成分のうちで、特にＺｒＢ$_2$とＳｉＣの結晶が優先的に失われたことが明らかである。さらに、Ｂ$_4$ＣとＺｒＢ$_2$の融点が各々約2670K[7]と約3300K[2]であり、ＳｉＣの分解温度が約3100K[8]であること、及び単発放電痕と放電加工面の観察により、次のように考えられる。まず、溶融状態のＢ$_4$Ｃの中にＺｒＢ$_2$とＳｉＣが溶解した後で、加工液の気化爆発によって飛散し、再凝固時にもＢ$_4$Ｃは結晶化したが、他の物質は結晶化しない。また、加工面に材料内部で発生したガスによると考えられる気孔が無数に発生したことから、材料は同定できないが、一部の材料の分解・気化、または化学反応によって、一部材料のガス化が起きたものと考えられる。

一方、放電加工による強度劣化は、電流波高値、パルス幅、Duty factorの各々が小さい場合には抑制される。そして、強度劣化の程度に関しては、パルス幅が長いことによる劣化は、Duty factorや電流波高値が大き過ぎることによる劣化より小さい。このことは、パルス幅が長くなることにより、加工面に形成される再凝固層が厚くなり、その表面層に冷却過程において発生した亀裂が存在しているにもかかわらず、それらの亀裂の強度に及ぼす影響は、かなり小さいことを意味している。これは、再凝固層が母材と一体のものでは無く、界面の亀裂によって母材と力学的に分離されており、表面層に存在する亀裂は母材の破損には直結しないことによると考えられる。

### 4．4．2　被加工材の信頼性

また、被放電加工材（加工条件：Ｉｐ＝１Ａ、$\tau_{on}$＝２$\mu$ｓ、Ｄ＝10％）の強度や信頼性について、#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材とほぼ等しいことが示された。ここで、被研削セラミックス部材の強度が一般的に異方性を示し、研削方向の引っ張り強度がそれと直交する方向の強度よりも大きい事と[9]、被放電加工面の強度には異方性が無いことを考慮すると、研削方向の曲げ強度とほぼ等しい強度を示した被放電加工材は、研削加工材に比べて、やや高い強度及び信頼性を有していると評価できる。

## 4．結言

炭化ホウ素と炭化ケイ素を含むホウ化ジルコニウム基複合焼結体に対する、放電加工について、加工除去プロセス、加工特性、被加工材の強度劣化特性、及び被加工材の信頼性を論じた。

加工除去プロセスについては、被加工材成分の中で炭化ホウ素の溶融と加工液等の気化爆発による溶融材料の飛散、及び材料は同定できなかったが一部の材料のガス化が、主な除去プロセスと考えられた。また、加工面は全て炭化ホウ素を主成分とする再凝固層に覆われ、表面には再凝固層の冷却、収縮時に発生した亀裂が数多く見られるが、強度劣化特性とは直接には関係しなかった。

被加工材の強度劣化挙動に及ぼす、電流波高値、パルス幅、Duty factorの影響について検討した結果、それらが全て小さい方が強度劣化の軽微なことを確認した。一方、電流波高値、パルス幅、Duty factorを小さくして加工した被加工材の強度は、強度分布と平均強度の両方に関して、#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げ材に匹敵することが分かった。

本研究により、導電性を有するホウ化ジルコニウム基複合焼結体の放電加工に関して、新しい知見を得ることができ、適切な条件で加工された被放電加工材は、工業用構造材料として使用可能なことが示された。

表１－４－１　ホウ化ジルコニウム基複合焼結体の組成

| 材料名 | 成分（ｗｔ％） | | |
|---|---|---|---|
| ホウ化ジルコニウム基複合焼結体 | $ZrB_2$ | $B_4C$ | SiC |
| | 68 | 25 | 6 |

表１－４－２　ホウ化ジルコニウム基複合焼結体の諸性質

| | |
|---|---|
| 密度（$g/cm^3$） | 4.1 |
| 曲げ強度（MPa）* | 396 |
| ビッカース硬度（GPa）** | 24.7 |
| 破壊靭性（$MN/m^{3/2}$）*** | 4.0 |
| ヤング率（GPa）**** | 459 |
| ポアソン比**** | 0.15 |
| 熱伝導率（W/(m・K)） | 40 |
| 熱膨張係数（$x10^6/℃$） | 5.5 |
| 比熱（J/(g・K)）***** | 0.59 |
| 電気抵抗　（Ω・cm） | $1x10^{-4}$ |

*　　室温での３点曲げ強度
（スパン:20mm，試験片寸法:3x4x30mm）
**　　荷重：4.9N
***　ＩＦ法による測定値
****　パルスエコー法による測定値
*****レーザーフラッシュ法による測定値

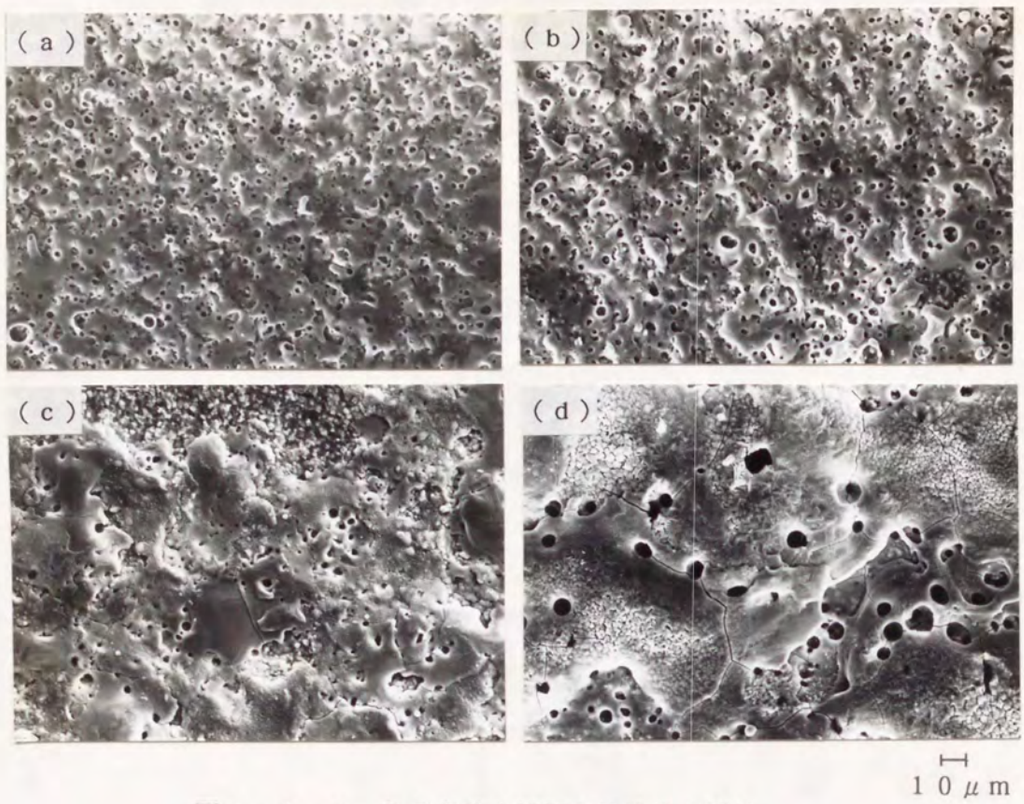



図１－４－１　加工条件と被加工面性状の関係
(Duty factor:50%)
(a) Ip＝１A，$\tau_{on}$＝２μs,
(b) Ip＝９A，$\tau_{on}$＝２μs,
(c) Ip＝１A，$\tau_{on}$＝125μs,
(d) Ip＝９A，$\tau_{on}$＝125μs,

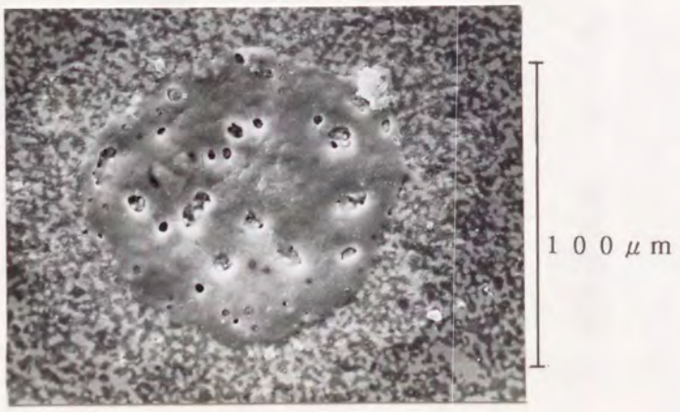



図１－４－２　代表的な単発放電痕
（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs）

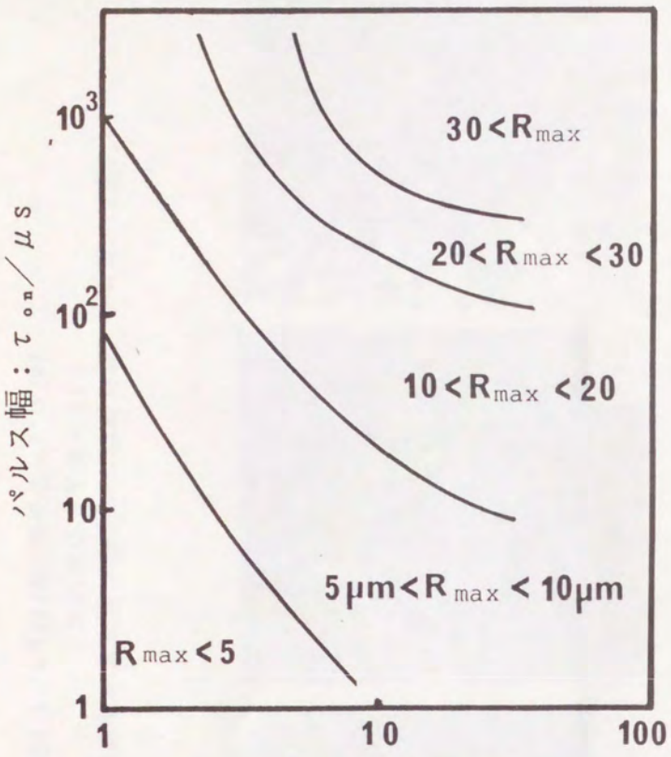



図1－4－3　加工面粗さに及ぼす加工条件の影響
(Duty factor:50%)

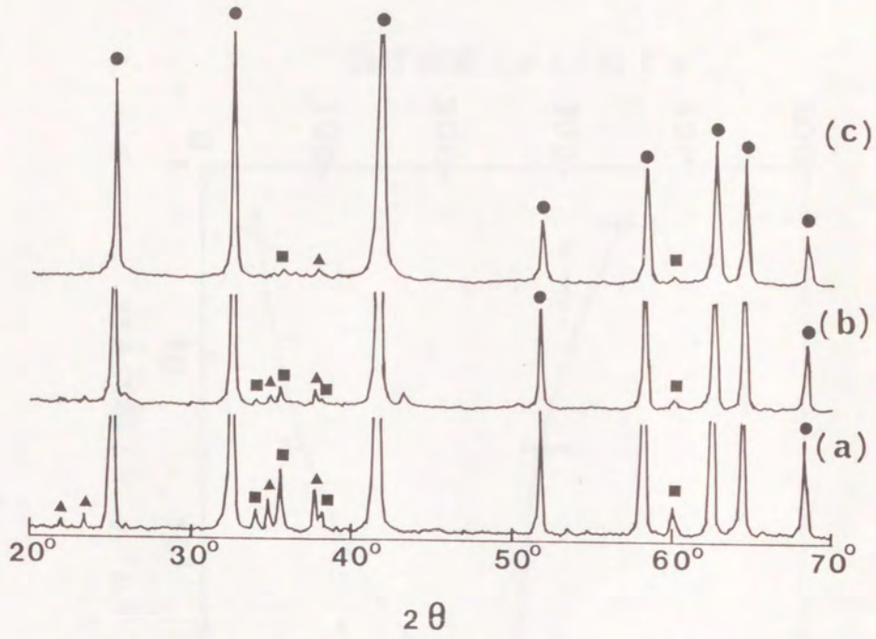



図1－4－4　X線回折パターン
(a)母材研磨面
(b)放電加工面
（Ip＝6A，τon＝30μs，D＝50%）
(c)放電加工面
（Ip＝6A，τon＝500μs，D＝50%）
●：$ZrB_2$，■：SiC，▲：$B_4C$

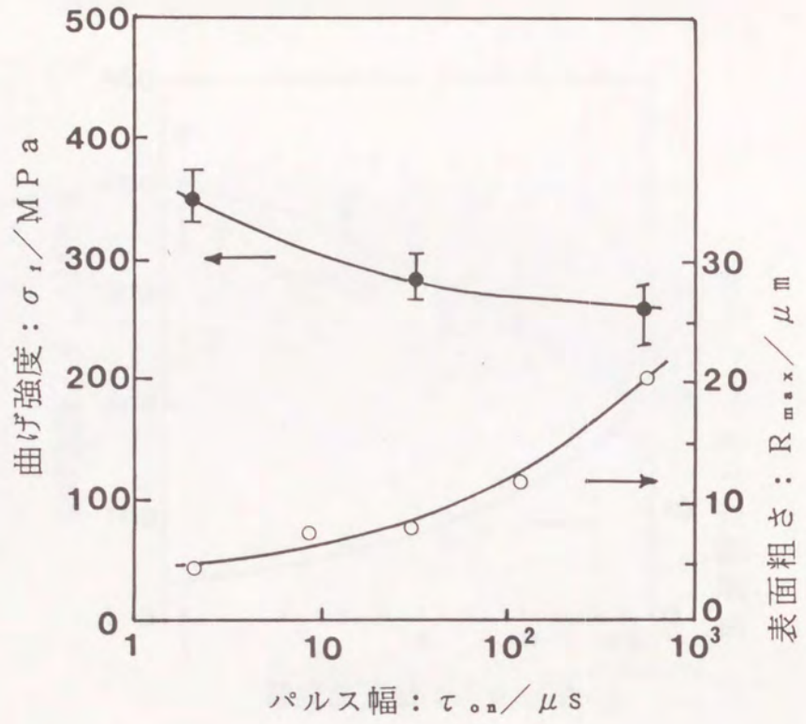



図１－４－５　パルス幅の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝６A，D＝50％）

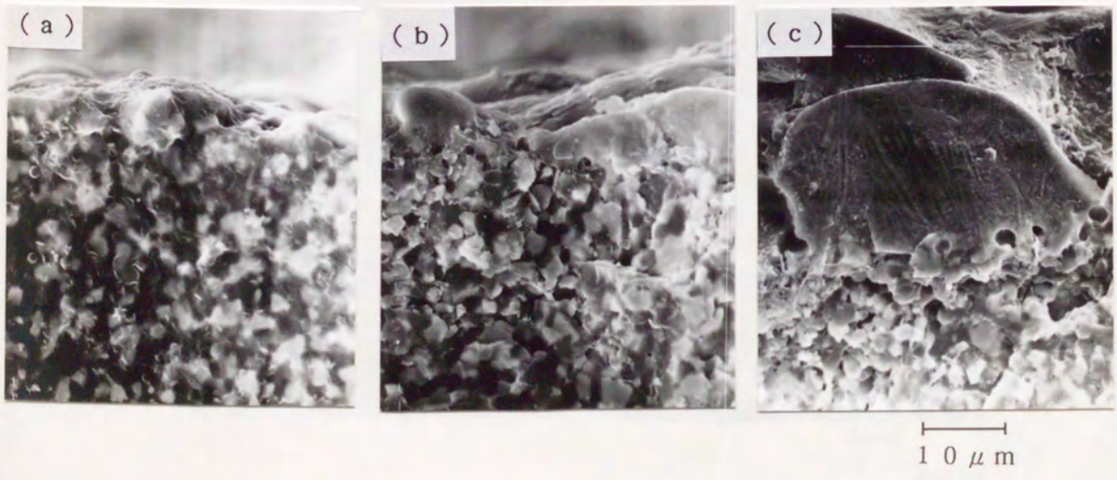



図１－４－６　曲げ試験片の破面に及ぼすパルス幅の影響
（Ip＝６A，D＝50％）
(a)τon＝２μs，(b)30μs，(c)500μs

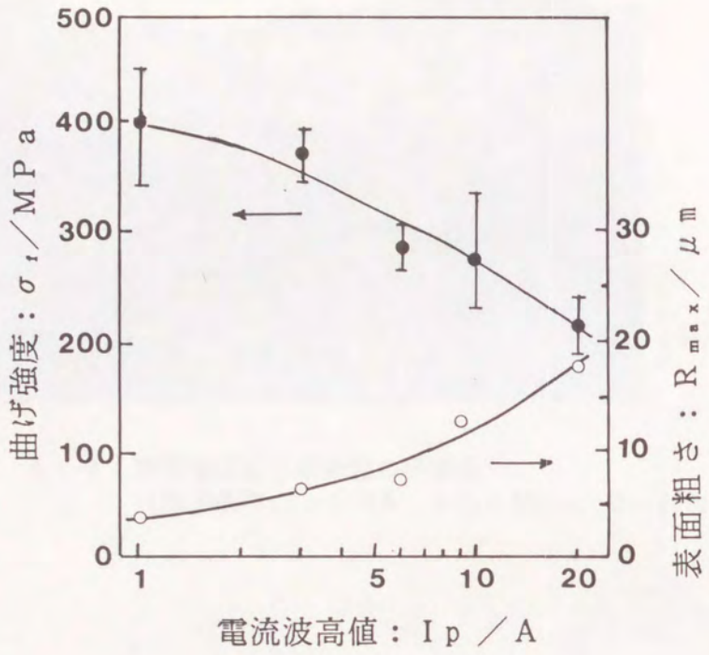



図１－４－７　波高値の被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（$\tau_{on}$＝30μs，D＝50％）

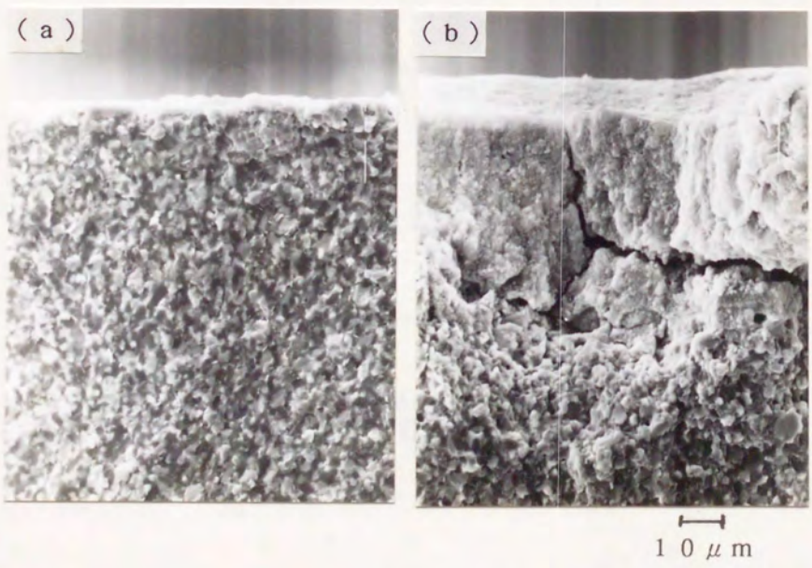



図１－４－８　曲げ試験片の破面に及ぼす波高値の影響
（$\tau_{on}$＝30μs，D＝50％）
(a) Ip＝１A，(b)10A

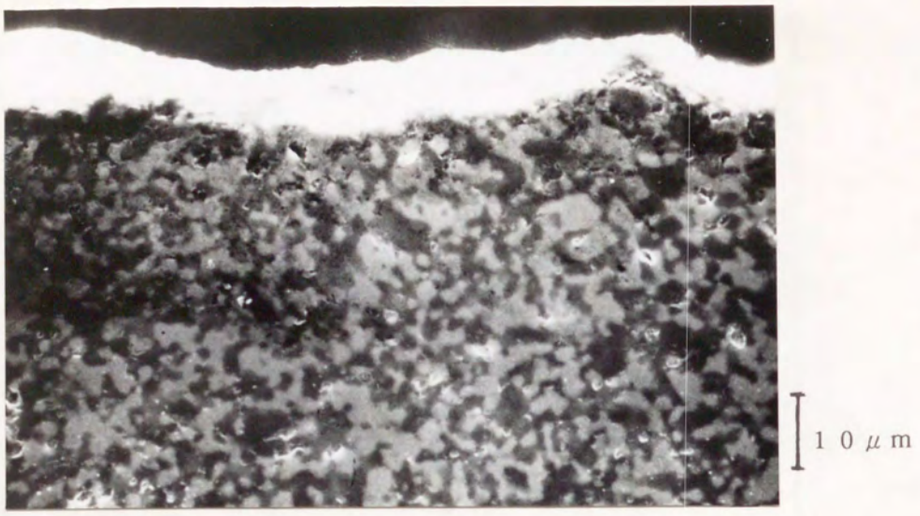



図1－4－9　放電加工面の縦断面の研磨面
（加工条件：Ip＝10A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝50%）

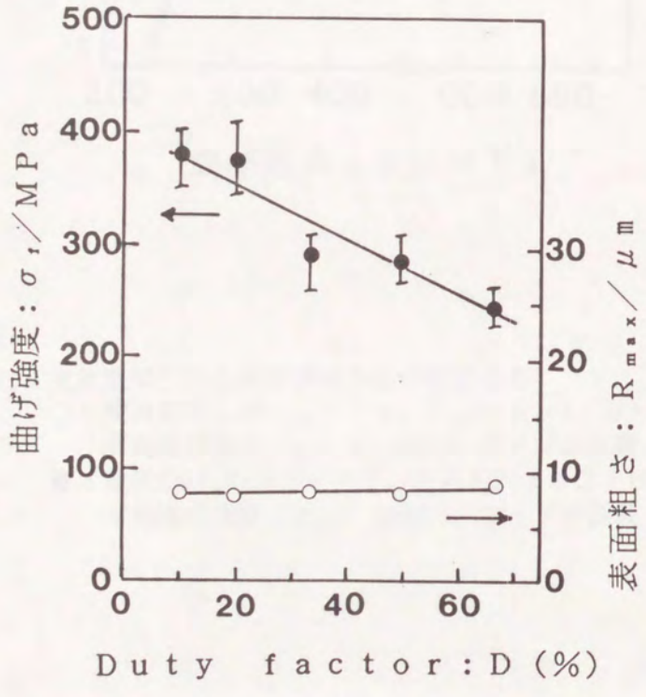



図1－4－10　Duty factorの被加工材強度と表面粗さに及ぼす影響
（Ip＝6A，$\tau_{on}$＝30μs）

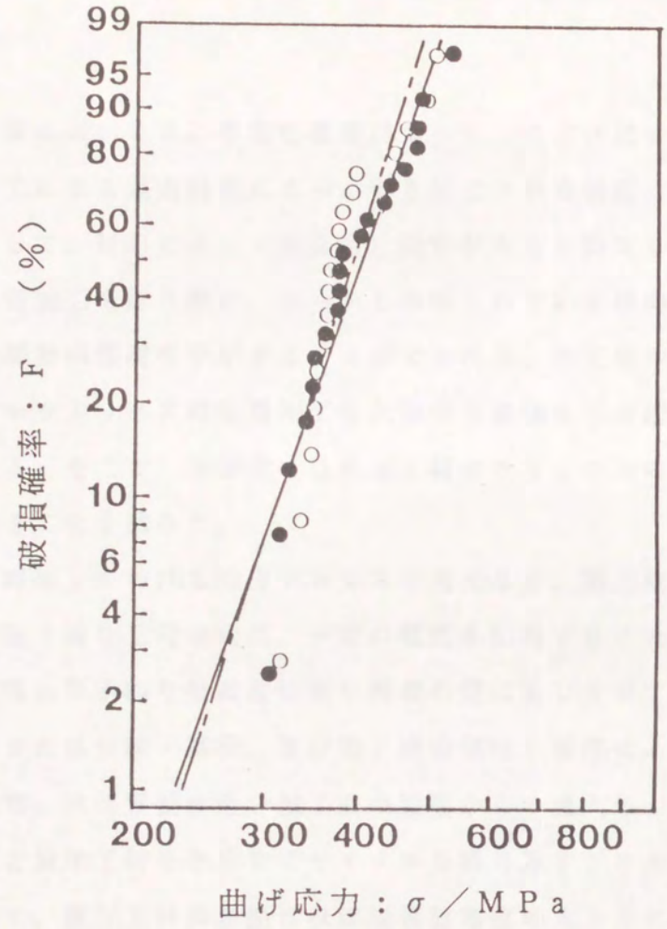



図1－4－11　被放電加工材と被研削材の曲げ強度分布
○：被放電加工材：Ip＝1A，$\tau_{on}$＝2μs，D＝10%，
平均曲げ強度：$\sigma_f$／385MPa，ワイブル係数：m／8.2
●：被研削材：#400ダイヤモンド砥石による仕上げ材
平均曲げ強度：$\sigma_f$／396MPa，ワイブル係数：m／7.5

# 第5章　放電加工による表面損傷と材料の耐熱衝撃抵抗特性の関係についての研究

## 5．1　緒言

これまでの章においては、導電性構造用セラミックスに対する放電加工について、加工条件と加工による表面損傷によって引き起こされる強度劣化特性の関係を中心に論じた。そして、材料によって強度劣化特性が大きく異なることを示した。セラミックスの放電加工を行う際に、あらかじめ知られている被加工材の物性値によって、強度劣化挙動の傾向を予想することができれは、加工条件を適当に選択することによって、セラミックスの放電加工を大規模な破損を引き起こさずに効率的に行うことができる。そこで、本研究では被加工材セラミックスの物性値と強度劣化特性を関係づけることを試みた。

ここで、放電加工における除去プロセスを考えると、加工液（絶縁液）中に置かれた加工用電極と被加工材の間に、一定の電圧を印荷することによって微小放電を発生させ、非常に局所的な超高温状態を両者の間に生じさせて、被加工材と電極の局所的な溶融または分解・蒸発、及び加工液の気化・爆発によって材料を微小量除去し、その後で、ほぼ室温に近い加工液の周囲からの流入によって絶縁を回復するとともに電極と被加工材を急冷するサイクルを繰り返すプロセスと言うことができる。したがって、被加工材の表面はほぼ単発放電痕の大きさに等しい範囲で、放電による急速な加熱と加工液による急冷に非常に多数回晒される。そして、加熱時の放電点中心での温度は被加工材の沸点もしくは分解点に等しいと考えられる。一方、Duty factorが大きい加工条件においては、放電点の冷却時間であるパルス休止時間：$\tau_{off}$の不足に起因する加工面温度の上昇により発生した熱応力によると考えられる、大規模な割れも発生した。そこで、放電加工による強度劣化を、材料除去プロセスの違いを無視して、熱衝撃による破損と見なすことは可能と考えた。

一般に、セラミックスは、その脆性的な破壊挙動と金属に比べて熱伝導率が小さいものが多いことから、温度の急激な変化に弱いと見なされている。そして、そのことは高温構造材料としての使用における大きな問題点であり、セラミックスの熱衝撃による割れや強度低下について、多くの研究が行われている[1-5]。それらの研究においては、熱衝撃に対する材料の強さを表す理論熱衝撃抵抗係数として、熱衝撃の程度や温度変化の様式が異なる色々な場合について、材料の物性値に基づく各

種の係数が提案されている。主な熱衝撃抵抗係数としては、材料が耐えられる温度差に比例する係数（熱衝撃破壊抵抗係数）、熱衝撃によって亀裂が発生するまでに材料に蓄えられるエネルギーによって亀裂が進展する程度を表わす係数（熱衝撃損傷抵抗係数）、熱衝撃によって既存の亀裂が進展するのに必要な温度差に比例する係数（亀裂安定係数）があり、実験による有効性の検討も行われている[3]。

本章においては、これまでに提案された熱衝撃抵抗係数のうちで有効性が認められている係数を、放電加工による強度劣化に適用できるように改め、前章までに論じた各種導電性セラミックスについて、各種抵抗係数と放電加工による強度劣化特性の関係を検討した。そして、それらの結果に基づいて、材料特性と強度劣化挙動の関連を論じた。

## 5．2　理論

放電加工時の被加工材表面の温度変化パターンは次の２種類に大別できると考えられる。

① 個々の単発放電のみに起因する放電点周辺の温度分布。１発の放電が終了して次の放電が発生するまでに、放電によって与えられた熱量は全て加工液への熱伝達や被加工材内部への熱伝導等によって失われ、温度分布も放電前の状態に戻る。この場合は、放電加工による損傷も単発放電による損傷とほぼ同じと考えられる。

② 放電の繰り返しと冷却時間（パルス休止時間）の不足によって、放電点近傍の温度が次の放電までに室温に戻らず、温度が加工面の広い範囲で上昇する温度分布。放電毎に与えられる熱量が一定であるため、加工用電極が引き上げられるか、放電点が加工面のかなり離れた箇所に移動するまで、加工面温度がほぼ一定の傾向を保って次第に上昇する。また、前章までの放電加工面の観察により、温度の上昇は加工面形状に影響するほど著しくはないと考えられる。この場合は、加工による損傷は、①の単発放電による損傷に、加工面の冷却不足に起因する損傷が、重ね合わされたものになると考えられる。

各々の温度変化パターンと前章までに検討した加工条件の関係を考えると、Duty factorと温度変化パターンの関係が深いことが予想される。即ち、Duty factorが小さい時には個々の放電の影響が孤立する①のパターンとなる。一方、Duty factorが大きくなると、加工面の冷却が不十分になり易いことから、②のパターンが現われ

る。

したがって、Duty factorが充分小さい場合は、強度劣化は①の温度変化パターンと関係づけられ、Duty factorが大きい場合は、②の温度変化パターンに起因する損傷の分だけ、Duty factorが小さい場合に比べて、強度が低下すると考えられる。

ここで、室温に保たれた半無限物体の表面が、パルス幅に相当する時間だけ放電加工における除去過程での到達温度：Tに加熱された場合の、深さ方向の温度分布と材料特性の関連を検討する。その場合、パルス幅：$\tau_{on}$が経過した時点での表面からの深さ：dでの温度をtとすると、温度分布は次のように表される[6]。

$$t = T \{1 - erf(z)\} \qquad (1\text{-}5\text{-}1)$$

$$z = d (\tau_{on} \kappa / c \rho)^{-0.5} / 2 \qquad (1\text{-}5\text{-}2)$$

$$erf(z) = 2 \int_0^z \exp(-\beta^2) d\beta / \pi^{0.5} \qquad (1\text{-}5\text{-}3)$$

ここで、erf（z）は誤差関数[7]、$\kappa$は熱伝導率、$\rho$は密度、cは比熱である。

第1章から第4章で論じた材料について、温度分布を計算した結果を図1-5-1に示す。パルス幅が30$\mu$sと100$\mu$sの場合について温度分布を示した。熱伝導率が小さいジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の場合は、温度上昇は表面近傍に限られているが、熱伝導率が大きな反応焼結炭化ケイ素の場合はかなり深くまで、温度が上昇しており、材料によって温度分布には大きな差があることが分かる。

この結果を考慮して、①②の温度変化パターンに対応する熱衝撃抵抗係数を考える。①については、前章までに示した単発放電痕の直径と、図1-5-1に示した温度分布との比較により、パルス幅が100$\mu$s以上に長くなり温度上昇が材料内部にまで広がっている場合や、被加工材が反応焼結炭化ケイ素である場合を除き、温度上昇は加工面近傍に限られ、等温度線は加工面と平行に近くなると考えられる。そして、この場合には、非常に激しい熱衝撃に対して提案されている破壊抵抗係数：Rと亀裂安定係数：$R_{st}$が強度劣化特性を推定するために適用可能と考えられる。

$$R = S (1 - \nu) / E \alpha \qquad (1\text{-}5\text{-}4)$$

$$R_{st} = [\gamma (1 - \nu^2) / E \alpha^2]^{0.5} = K_{IC} (1 - \nu^2)^{0.5} / 2^{0.5} E \alpha \qquad (1\text{-}5\text{-}5)$$

ここで、Sは材料強度、νはポアソン比、Eは縦弾性係数、αは線熱膨張係数、γは破壊エネルギー、$K_{IC}$は破壊靱性である。

さらに、熱衝撃による亀裂進展の程度に関係づけられる係数として、提案されている熱衝撃損傷抵抗係数：R''''の適用も、検討する必要があると考えられる。

$$R'''' = E\gamma / S^2(1-\nu) = K_{IC}^2 / 2S^2(1-\nu) \qquad (1\text{-}5\text{-}6)$$

一方、②については表面の温度変化速度がやや遅い熱衝撃に対して提案されている破壊抵抗係数：R'と亀裂安定係数：$R'_{st}$、及び温度変化速度が一定の熱衝撃に対する破壊抵抗係数：R''が適用可能と考えられる。

$$R' = R\kappa \qquad (1\text{-}5\text{-}7)$$

$$R'_{st} = R_{st}\kappa \qquad (1\text{-}5\text{-}8)$$

$$R'' = R\kappa / \rho c \qquad (1\text{-}5\text{-}9)$$

ここで、κは熱伝導率、ρは密度、cは比熱である。

一方、材料が溶融する場合には、溶融状態と固相状態の境界での温度は材料の融点になる。熱応力を問題にする場合、材料が固体状態であることが前提なので、ここでは放電点表面での温度は材料の融点：$T_m$もしくは分解温度：$T_d$になると仮定する。そして、それらの温度が材料によって異なるので、加工による損傷は異なった温度差の熱衝撃に起因すると考える。そこで、材料が耐え得る温度差に比例する係数として提案されている熱衝撃破壊抵抗係数を、加工面を構成する主要な成分の融点または分解温度と室温：$T_0$との差で割った値を、放電加工の際の熱衝撃に対する破壊抵抗係数として提案する。

$$Ra = R/(Tm - T0) \quad \text{もしくは} \quad Ra = R/(Td - T0) \qquad (1\text{-}5\text{-}10)$$

$$Rb = R'/(Tm - T0) \quad \text{もしくは} \quad Rb = R'/(Td - T0) \qquad (1\text{-}5\text{-}11)$$

$$Rc = R''/(Tm - T0) \quad \text{もしくは} \quad Rc = R''/(Td - T0) \qquad (1\text{-}5\text{-}12)$$

同様に、放電加工の際の熱衝撃に対する亀裂安定係数としては以下の値を提案する。

$R_{sta} = R_{st} / (T_m - T_0)$　もしくは　$R_{sta} = R_{st} / (T_d - T_0)$　(1-5-13)

$R_{stb} = R'_{st} / (T_m - T_0)$　もしくは　$R_{stb} = R'_{st} / (T_d - T_0)$　(1-5-14)

材料の熱的機械的性質は温度によって変化し、材料に発生する熱応力場について厳密に検討するためには、各温度での材料特性を考慮しなければならない。しかし、放電点の温度は材料が分解または沸騰する温度に達し非常に高く、本研究で取り上げる導電性セラミックスの場合には3000K以上のことも多い。そのような温度域において、材料特性を評価することは非常に困難であり、材料の分解、蒸発による変質が進行すること考えると、現状では測定不可能と考えられる。そこで、本研究においては室温での材料の物性値を用いて各抵抗係数を計算した。

パターン①の温度変化による強度劣化を表す値としては、Duty factorが10％の場合の被放電加工材強度：$S_{10}$、または$S_{10}$を放電加工前の材料強度：Sで無次元化した値（$S_{10}/S$）に着目した。パターン②の温度変化による強度劣化を表す値としては Duty factorが10％の場合の強度から67％の場合の強度：$S_{67}$を差し引いた値：$D_{10-67}$、または$D_{10-67}$を$S_{10}$で無次元化した値：$D_{10-67}/S_{10}$に着目した。無次元化した強度値は、抵抗係数が研削材強度：Sに比例しない係数：$R_{sta}$, $R_{stb}$, R''''に対して適用した。

$$D_{10-67} = S_{10} - S_{67} \qquad (1-5-15)$$

5．3　実験結果の整理

表1-5-1に各々の材料の諸性質、融点または分解温度、及び各種の放電加工の際の熱衝撃抵抗係数を示す。

図1-5-2に、前章まで論じてきた各種導電性セラミックスの放電加工による強度劣化特性（平均強度）とDuty factorの関係を、電流波高値が６Ａでパルス幅が30μｓの場合について示す。加工条件の変化が強度劣化特性に及ぼす影響は、材料によって大きく異なることが分かる。

図1-5-3、図1-5-4、図1-5-5に、電流波高値が６Ａ、パルス幅が30μｓで、Duty factorが小さい場合（Ｄ＝10％）の被加工材強度：$S_{10}$または相対強度（$S_{10}/S$）

と、激しい熱衝撃に対する破壊抵抗係数:Raと亀裂安定係数:$R_{sta}$、および損傷抵抗係数:R''''の関係を示す。Ra、R''''に関しては、各々の係数の増加に伴って強度または相対強度が増加する傾向があるが、$R_{sta}$に関しては強度との相関性は認められない。しかしながら、Ra、R''''に関しても、反応焼結炭化ケイ素の強度(実験値)が、他の材料に比べて小さくなる等、強度との相関性は良好ではない。

図1-5-6,図1-5-7,図1-5-8に、Duty factorが10%から67%に変化することによる強度劣化量:$D_{10-67}$または$D_{10-67}/S_{10}$と、緩やかな熱衝撃に対する破壊抵抗係数:Rbと亀裂安定係数:$R_{stb}$、一定速度での温度変化に対する破壊抵抗係数:Rcの関係を示す。強度劣化量は、各抵抗係数の増加に伴って小さくなるという傾向が現れている。これは、それらの抵抗係数が小さい材料ほど放電加工の際のDuty factorに対して被加工材強度が敏感なことを示している。また、各々の抵抗係数と強度劣化特性の関係は非常に類似している。

## 5.4 考察

Duty factorが小さい場合(D=10%)の、被加工材強度と放電加工の際の理論熱衝撃抵抗係数:Ra, R''''の関係はほぼの正の相関を示し、抵抗係数:RaとR''''が大きくなると、被放電加工材セラミックスの強度と相対強度も増加した。これは、個々の放電による損傷を熱衝撃による破損と見なすことの妥当性を示すと考えられる。しかし、反応焼結炭化ケイ素の被加工材強度は、各抵抗係数との関係において、他の材料と比較して低かった。このことの原因としては、次の2点が考えられる。① 反応焼結炭化ケイ素の放電加工面の表面粗さは他の材料よりも大きく、その凹凸は熱応力による表面の破損以外に強度を低下させる方向に作用する。② 放電点での材料の溶融がほとんど起こらない(第1章参照)ことにより、放電時の加工液等の気化爆発のエネルギーを緩和できる溶融軟化層が形成されなかった。したがって、他の材料においては溶融層による爆発の衝撃の緩和が期待されるのに比べて、炭化ケイ素の損傷は激しくなった(第1、2、3、4章参照)。また、係数:$R_{sta}$は、Duty factorが小さい場合の、強度劣化挙動の推定には適用できないと考えられる。

一方、Duty factorが10%と67%の場合の被放電加工材の強度の差は、抵抗係数:Rb, Rc, $R_{stb}$の各々と一定の負の相関を示した。これは、Duty factorが大きい場合、加工面温度が冷却不良のために上昇し、それによって発生する熱応力により

材料の表面層が破損するという仮定が、正しいことを示すと考えられる。反応焼結炭化ケイ素の強度についても、各抵抗係数との関係において、他の材料と比較して劣化は著しくなかった。この場合は、材料の溶融、分解温度に比べて低い温度での破損を扱うので、材料除去プロセスの違いや高温での物性値の変化の影響が小さく、各抵抗係数との相関が良好になったと考えられる。さらに、抵抗係数：Rb、Rcと強度劣化量の相関関係が類似していることは、被加工材料の比熱、密度の強度劣化に及ぼす影響が、比較的小さいことによると考えられる。

これらのことから、放電加工による導電性セラミックスの強度劣化特性を、被加工材セラミックスの諸特性によって推定することは、ある程度まで可能な事が分かった。

## 5．5　結言

導電性セラミックス部材に対する放電加工において、被加工面に発生する損傷に起因する部材強度の劣化挙動を、放電による加熱と加工液による急冷という熱衝撃による局所的な破損と見なして議論した。そして、熱衝撃に対するセラミックスの強さの推定に関して提案されている、材料特性から定まる熱衝撃抵抗係数を基にした抵抗係数を、放電加工による強度劣化特性に関連づけることを提案した。さらに、第1章から第4章までの章で論じられた各種の導電性セラミックスの強度劣化特性の、各種抵抗係数での整理を試みた。放電加工条件としては、電流波高値とパルス幅を一定にした場合の、Duty factorに着目して、強度劣化特性を比較検討した。

その結果、強度劣化特性と数種類の抵抗係数の間には、一定の相関関係があることが分かった。したがって、放電加工によるセラミックスの強度劣化特性を、被加工材の熱的力学的特性から定まる係数を利用して予測することは、ある程度まで可能なことが示された。放電加工による被加工材セラミックスの強度劣化特性を測定するための実験にはかなりのコストと時間が必要なことから、材料の物性値から定まる係数を利用して、放電加工された導電性セラミックスの強度劣化特性を推定しながら放電加工条件を選択することは、加工の高能率化と被加工材の信頼性の向上のために、有益であると考えられる。

表１－５－１　放電加工実験に用いた導電性セラミックスの諸特性、融点もしくは分解温度、及び熱衝撃抵抗係数

| | 被加工材導電性セラミックス | | | |
|---|---|---|---|---|
| | RB-SiC | ｻｲｱﾛﾝ/TiN | $ZrO_2$/NbC | $ZrB_2/B_4C$/SiC |
| 密度 ($g/cm^3$) | 3.1 | 4.0 | 6.5 | 4.1 |
| 曲げ強度 (MPa) | 458 | 855 | 1292 | 396 |
| ビッカース硬度 (GPa) | 20 | 14.4 | 13.8 | 24.7 |
| 破壊靱性 ($MN/m^{3/2}$) | 5 | 5.4 | 7.8 | 4.0 |
| ヤング率 (GPa) | 400 | 339 | 272 | 459 |
| ポアソン比 | 0.17 | 0.24 | 0.29 | 0.15 |
| 熱伝導率 (W/(m・K)) | 167 | 25 | 4.2 | 40 |
| 熱膨張係数 ($x10^6$/℃) | 4 | 5.1 | 9.4 | 5.5 |
| 比熱 (J/(g・K)) | 0.63 | 0.54 | 0.39 | 0.59 |
| 電気抵抗 (Ω・cm) | $8x10^{-2}$ | $7x10^{-4}$ | $6x10^{-3}$ | $1x10^{-4}$ |
| 溶融温度/分解温度 (K)<br>物質名<br>除去プロセス | 3098<br>SiC<br>分解 | 2273<br>ｻｲｱﾛﾝ<br>分解 | 2973<br>$ZrO_2$<br>溶融 | 2673<br>$B_4C$<br>溶融 |
| Ra | 0.085 | 0.190 | 0.134 | 0.056 |
| Rb (W/(m・K)) | 14.2 | 4.7 | 0.56 | 2.24 |
| Rc($x10^6$) ($m^2$/sec) | 7.3 | 2.2 | 0.22 | 0.93 |
| $R_{sta}$($x10^4$) ($m^{0.5}$) | 7.0 | 9.4 | 6.9 | 4.1 |
| $R_{stb}$ (W/($m^{0.5}$・K)) | 0.12 | 0.024 | 0.0029 | 0.017 |
| R''''($x10^5$)(m) | 7.2 | 2.6 | 2.6 | 6.0 |

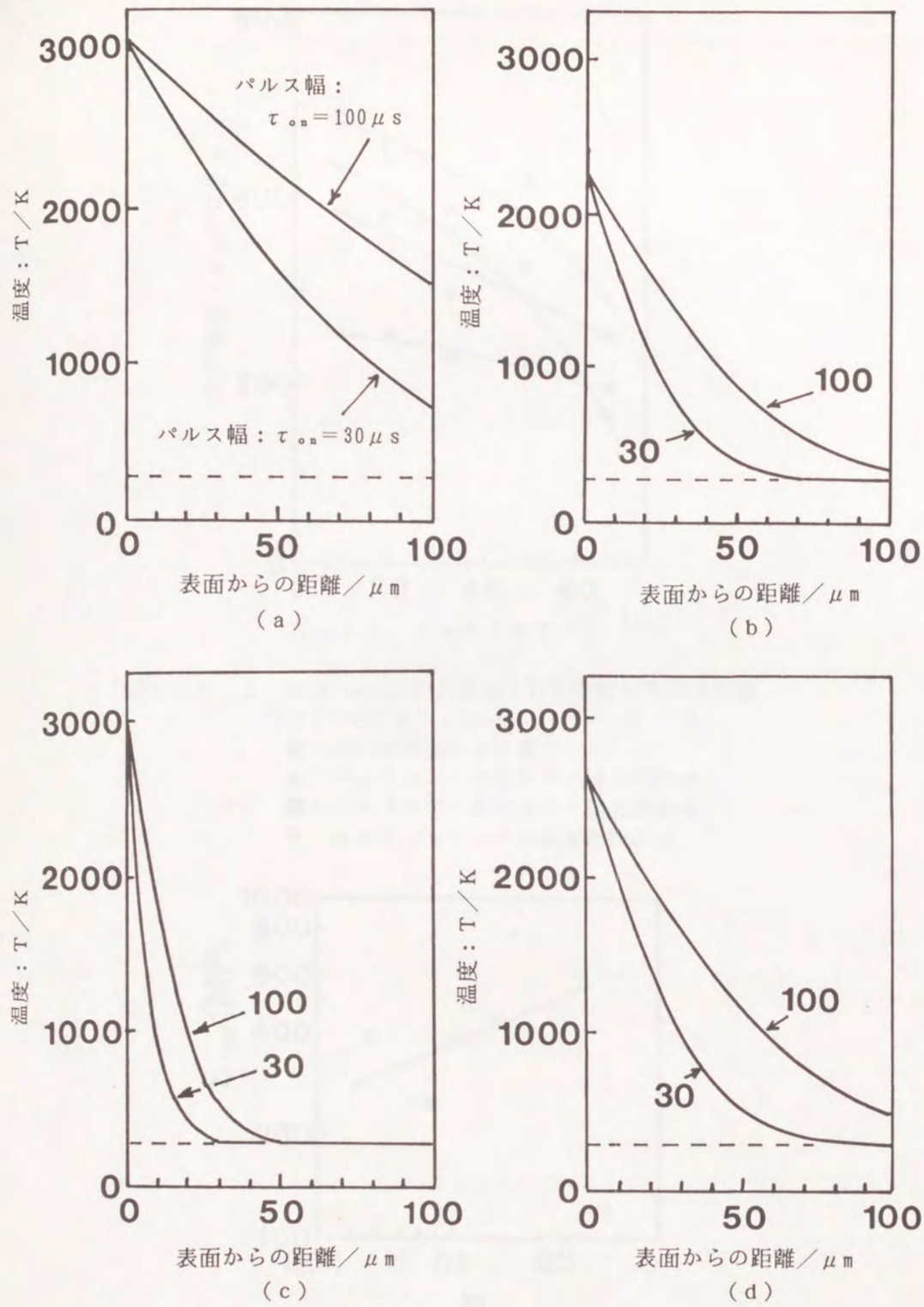



図1－5－1　深さ方向の温度分布
（室温に保たれた半無限体の表面がパルス幅に相当する時間だけ放電加工における除去過程の支配的温度にさらされた場合の深さ方向の温度分布，------- 室温）
（a）反応焼結炭化ケイ素
（b）サイアロン－窒化チタン複合焼結体
（c）ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
（d）ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

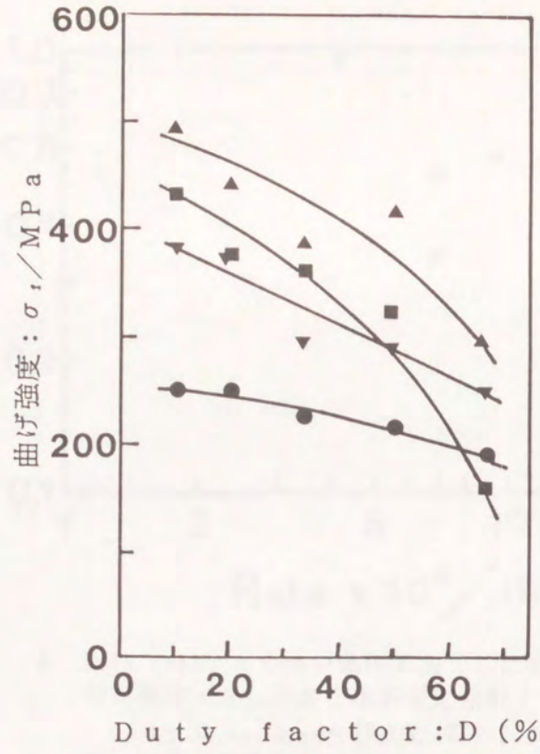



図１－５－２　Duty factorの各被加工材の強度に及ぼす影響
（Ip＝６A，τon＝30μs）
●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

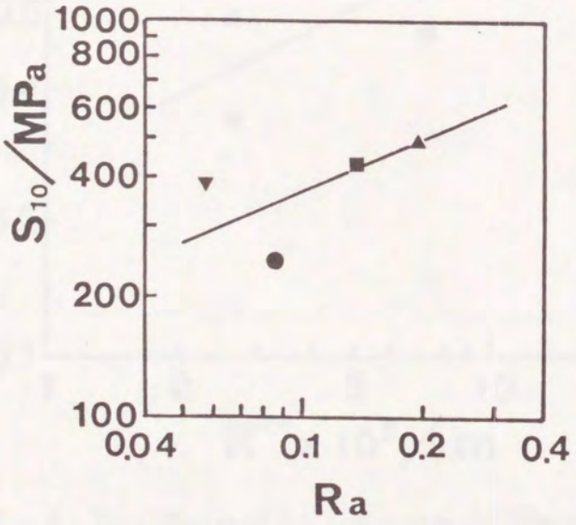



図１－５－３　Duty factorが小さい条件で加工した場合の被加工材の強度：S10と破壊抵抗係数：Raの関係
（Ip＝６A，τon＝30μs，D＝10%）
●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

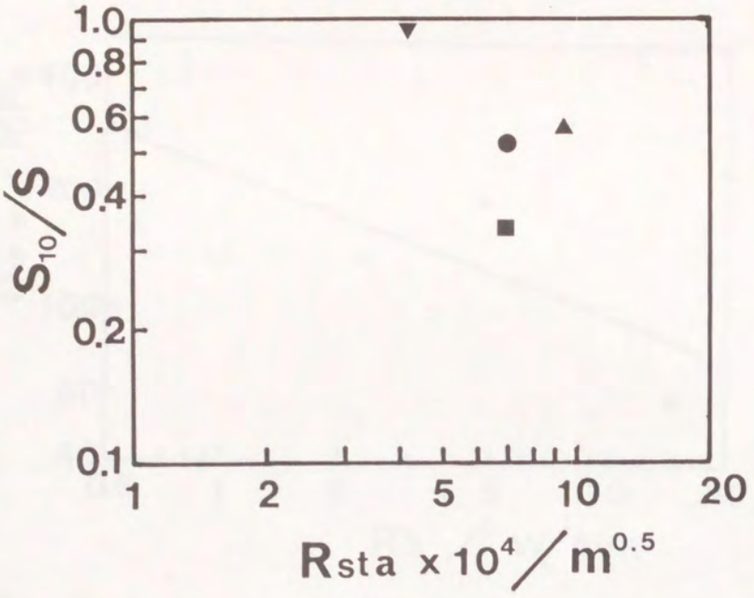



図１－５－４　Duty factorが小さい条件で加工した場合の被加工材の相対強度：$S_{10}/S$と亀裂安定係数：$R_{sta}$の関係
（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝10％）
●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

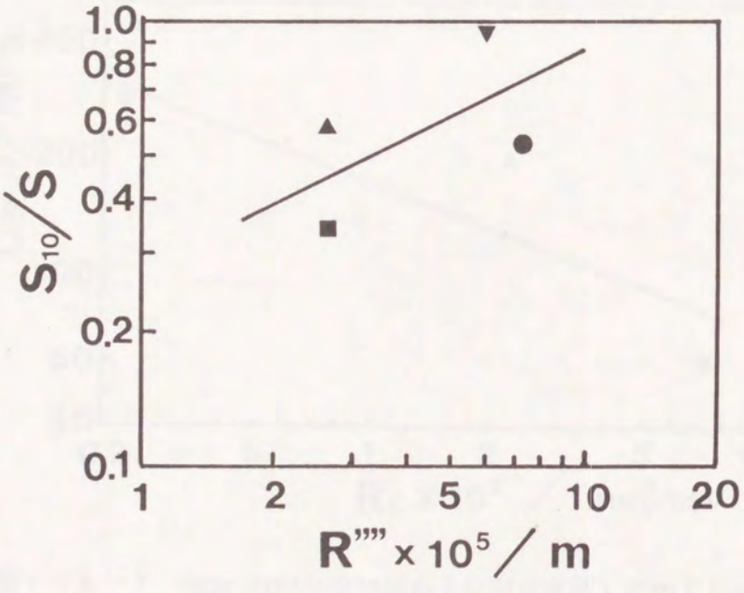



図１－５－５　Duty factorが小さい条件で加工した場合の被加工材の相対強度：$S_{10}/S$と損傷抵抗係数：$R''''$の関係
（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs，D＝10％）
●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

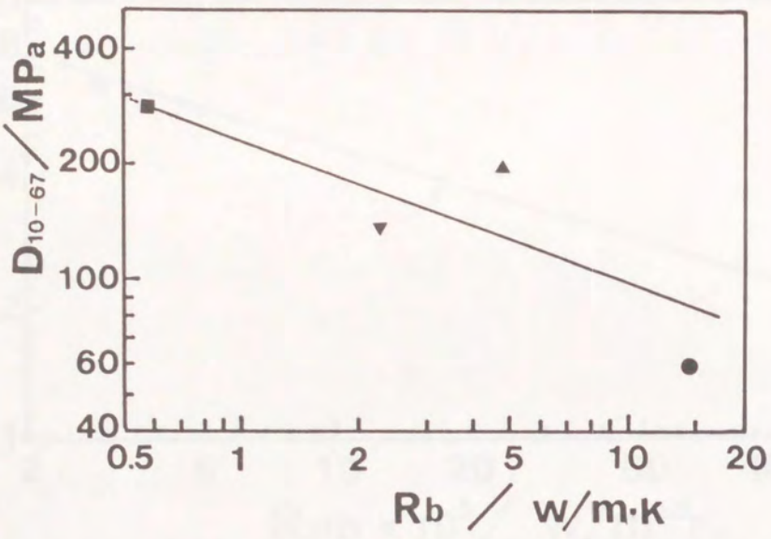



図１－５－６　Duty factorを10％から67％に変更して加工した場合の被加工材の強度劣化量：$D_{10-67}$と破壊抵抗係数：Rbの関係　（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs）
●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

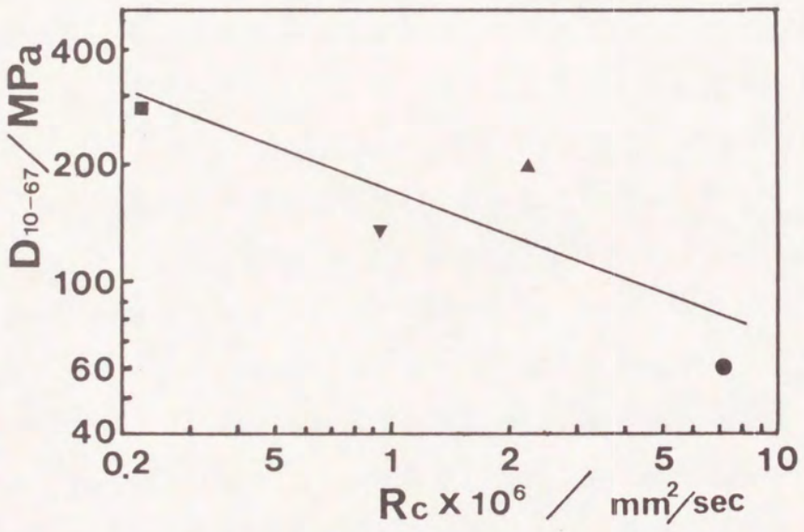



図１－５－７　Duty factorを10％から67％に変更して加工した場合の被加工材の強度劣化量：$D_{10-67}$と破壊抵抗係数：Rcの関係　（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs）
●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

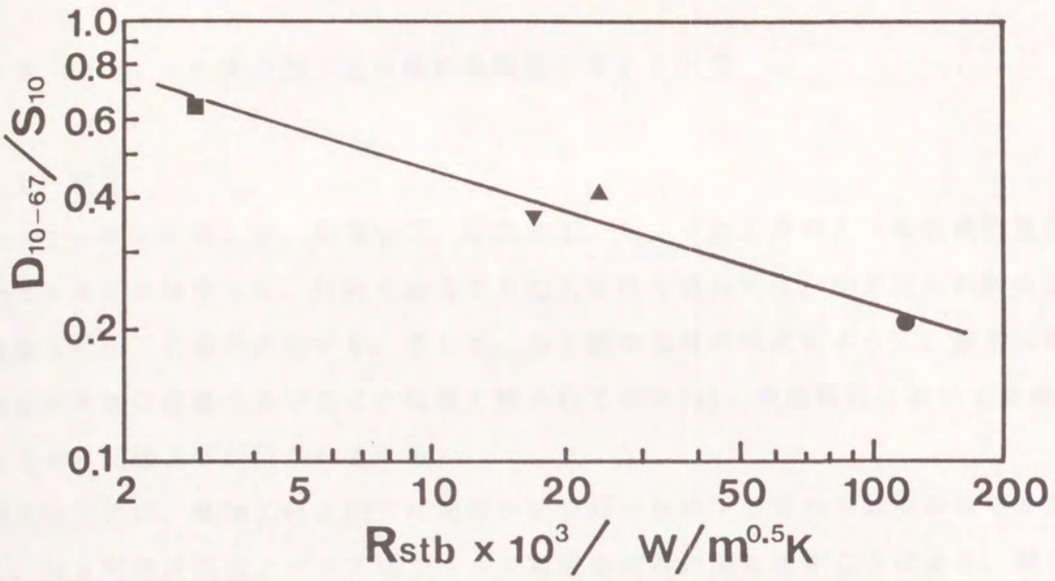



図１－５－８　Duty factorを10%から67%に変更して加工した場合の被加工材の相対強度劣化量：$D_{10-67}/S_{10}$と亀裂安定係数：$R_{stb}$の関係　（Ip＝６A，$\tau_{on}$＝30μs）

●：反応焼結炭化ケイ素
▲：サイアロン－窒化チタン複合焼結体
■：ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体
▼：ホウ化ジルコニウム基複合焼結体

# 第6章　セラミックスの加工面近傍の亀裂群に関する研究

## 6．1　緒言

セラミックスに対して、放電加工、研削加工、レーザ加工等のような機械的及び熱的エネルギを集中して、材料を除去する加工を行う場合には、加工面に無数の表面亀裂等の加工欠陥が発生する。そして、加工面の損傷の程度によって、被加工材の強度が大きな影響をうけることは良く知られており[1]、実用部材においては研磨等による表面仕上げが行われている。

放電加工法は、被加工材と加工用電極の間で同一条件下で常に多数回の放電を起こし、同じ電流波高値とパルス幅でパルス電流を両者の間に流すことにより、微小量の被加工材をほぼ同量づつ除去する加工法である。したがって、放電毎に発生する表面亀裂等の欠陥はほぼ同程度の形状及び大きさであり、1回の放電毎の被加工材除去量が小さいため放電痕が密集し、加工除去速度が一定なことから単位面積当りの放電回数はほぼ等しいこと等を考慮すると、亀裂等の欠陥の分布もほぼ均一、且つ高密度であることが推定される。

しかしながら、表面欠陥群の大きさと分布密度を結び付けて、放電加工後の仕上げ加工による表面層除去深さと部材強度の関係を考察する研究は行われていない。

一方、Bowie[2],Nishitani[3]により、単純化された等周期で深さが等しい平行直線亀裂群（以下においては等周期等長平行直線表面亀裂群と記す）について、さらに、西谷ら[4]により半無限板における等周期で長さが等しい平行直線内部亀裂群（以下においては等周期等長平行直線内部亀裂群と記す）について、各々応力拡大係数が解析的に求められ、亀裂の周囲の応力場同士の干渉によって、応力拡大係数の補正項がどのように変化するかが示されている。そのため、荒加工によって大きな損傷が加工面に無数に発生し、それらの分布密度が一様であると仮定した場合に、研磨仕上げ等によって亀裂群の分布密度は変化せず、亀裂の深さや長さだけが減少するときの、応力拡大係数の変化は示されていない。

そこで、本研究ではセラミックスの加工面に高密度に亀裂状の欠陥が分布している場合の、亀裂の分布や深さと部材強度の関係のモデルとして、一様な引張応力下での部材表面及びその近傍の等周期等長平行直線亀裂群について論じ、亀裂の周期が一定で亀裂の深さや長さが変化する場合の、応力拡大係数：$K_I$の変化を既存の解

析結果の再整理と有限要素法による計算で調べた。また、より実際の表面欠陥に近いモデルとして、２次元的に亀裂群が存在し亀裂同士が交差する場合についても検討するために、互いに直交する等周期亀裂で深さが等しい平行直線亀裂群（以下においては互いに直交する等周期等長平行直線表面亀裂群と記す）が、部材に存在する場合について、３次元要素を用いた有限要素法により応力分布を計算した。その結果、興味ある知見を得たので以下に報告する。[5]

## 6．2　計算手法

応力拡大係数は、変位拘束下での微小亀裂進展に伴う物体中の全歪エネルギ：Uの変化量と亀裂進展量：δAから、以下のように求めた[6]。まず、エネルギ解放率：$g_I$を次式により計算した。

$$g_I = -(\partial U / \partial A) \qquad (1\text{-}6\text{-}1)$$

そして、横弾性係数:Gを用いて、次式により$K_I$値を求めた。

$$g_I = K_I^2 (\kappa + 1) / 8G \qquad (1\text{-}6\text{-}2)$$

ここで、$\kappa$は応力状態に依存する係数であり、平面応力状態のとき$\kappa = (3 - \nu)/(1 + \nu)$、平面歪状態のときには$\kappa = 3 - 4\nu$となる（$\nu$：ポアソン比）。本研究においては、２次元問題に対して平面歪状態を仮定した。

本研究で扱う部材寸法に比べて十分小さい表面近傍の等周期等長平行直線亀裂群においては、応力場及び変位場の対称性により、一様変位による拘束を境界条件として与えることによって、一軸引張りや二軸一様引張り荷重下での、応力分布を得ることができる。この場合、亀裂先端及び部材表面から十分離れた部分でのほぼ一様な応力状態を、負荷によって部材内部に発生した応力場と見なした。

図1-6-1に、部材表面近傍の等周期等長平行内部亀裂群の解析に用いた、要素分割の基本パターンと境界条件を示す。図中の要素分割は、図の煩雑化を避けるために、X，Yの両方向とも実際の計算に用いたものの40％程度の粗い要素分割にしてある。計算は、２a／w＝0.25，0.5，1.0の各々の場合について、表1-6-1に示すd／２a

の範囲で行った。

境界条件として、一様強制変位:uを与えたＣＤ間の各々の節点に作用する荷重を全て加算した値をＰとして、歪ポテンシャルは次式で求めた。

$$U = u \cdot P / 2 \qquad (1\text{-}6\text{-}3)$$

$K_I$値を求める際の亀裂長さ（深さ）の増分は亀裂長さの１％または２％とし、$T_1$に相当する節点の座標位置を移動させて、亀裂長さを変化させた。亀裂長さの増加による歪ポテンシャルの減少率は0.1～0.2%程度だった。

互いに直交する等周期等長表面亀裂群に対しても、直交する両方の亀裂群における亀裂深さを同時に同じだけ長くすることにより、同様の手法で計算を行った。

解析に使用した要素は、２次元問題については４角形平面歪要素、３次元問題については６面体または５面体の立体要素とした。要素数は２次元問題で2500～5000程度、３次元問題で2500程度だった。また、計算における材料定数は縦弾性係数：E＝421GPa、ポアソン比:$\nu$＝0.15とした。これは、炭化ケイ素系セラミックスの物性値である。

計算には、富士通製の弾性有限要素法解析プログラムＦＥＭⅡを用い、コンピューターはFACOM340Sを使用した。

## 6．3　計算結果

### 6．3．1　等周期等長平行直線表面亀裂群

（a）既存解の再整理　　一軸引張荷重下（一様応力:$\sigma$）での、半無限板における深さaの等周期等長平行表面亀裂群についての、Bowie[2]とNishitani[3]の解においては、$K_I$値を無次元化した$F = K_I / \sigma \pi^{0.5} a^{0.5}$の値が、図1-6-2のように示されてる。この図を、亀裂の周期:wが一定で亀裂深さ:aが変化する場合について、$K_I$値の変化が直接的に分かるように、$D = K_I / \sigma \pi^{0.5} w^{0.5}$によって整理することにより図1-6-3を得る。図より、ａ／ｗが約0.2以上という条件下で、$K_I$の値は一定となることが分かる。これは、ａ／ｗが約0.2以上の等周期等長平行表面亀裂群が存在する部材の強度は、亀裂の分布周期ｗ（分布密度）と材料の破壊靱性値:$K_{IC}$が一定の場合、亀裂の深さに無関係に一定であることを示している。

（b）応力分布　有限要素法によって計算した表面亀裂周辺の応力場を図1-6-4に示す。等応力線は、一様応力σで無次元化し、$\sigma_x/\sigma$が0.1から1.3の範囲で描いた。これにより、亀裂深さが分布周期に比べて深くなると、部材表面には応力がほとんど発生しない領域が形成されることが分かる。また、亀裂周辺の応力場のパターンは、a／wが1の場合と0.25の場合で、ほぼ等しくなっている。このことは、両者の$K_I$値がほぼ等しいことに対応している。そして、a／wが0.167になると、部材表面近傍の応力がa／w＝0.25の場合に比べて増加し、$\sigma_x/\sigma$＝0.5の等応力線は部材表面にまで達している。

6．3．2　部材表面近傍の等周期等長平行直線内部亀裂群

図1-6-5に、一軸引張荷重下での、表面近傍の等周期等長平行内部亀裂群について、内部側に比べて大きい表面側亀裂端の$K_I$値を示す。この問題に関して西谷ら[4]によって、d／2aが0.5以上の領域に対して、$K_I$値の厳密解が示されている。しかし、その計算領域では、$K_I$値に大きな影響を及ぼすまで、亀裂先端が部材表面に接近していない。そこで、本研究では、主に亀裂先端が表面に近い場合について計算した。図中の破線及び黒丸は、各々、石田による亀裂が1個の場合[7]と、無限板中の等周期等長平行亀裂群[8]についての解である。

図より、西谷ら[4]によって示されている応力場の干渉効果による、亀裂間隔が狭い場合の$K_I$値の減少だけでなく、亀裂間隔が狭くなるほど、亀裂先端が表面に接近するまで、$K_I$値が増加しない傾向があることも明かである。

図1-6-6に、応力場を無次元化した等応力線図の形で示す。図より、2a／w＝1の場合、亀裂が表面に接近しても、等応力線のパターンはあまり変化していないが、2a／w＝0.5に変化すると、亀裂と表面との距離は同じであっても、亀裂に挟まれた領域での応力が顕著に増加し、表面側の亀裂先端近傍での応力も増加している。

ここで、本報告における計算の信頼性をみるため、西谷ら[4]によるd／2a＝1の場合の解との比較を行った結果を図1-6-7に示す。$K_I/\sigma\pi^{0.5}a^{0.5}$の値の差は、本解の3.5%程度でほぼ一定となっている。

次に、内部亀裂群がある場合の、仕上げ加工による表面層除去の影響をみるために、図1-6-3と図1-6-5を組み合わせた結果を図1-6-8に示す。ここで、細線は表面亀裂群、太線は内部亀裂群についての$K_I$値である。2aは内部亀裂の初期長さとするので$a^{0.5}$は一定値であり$K_I/\sigma\pi^{0.5}a^{0.5}$は無次元化された$K_I$となる。d／2a

が減少し零になると、内部亀裂は表面亀裂に変わり、d／2a＝－1で亀裂は消滅する。図より、2a／wが1.0以上の場合、部材表面側の亀裂が進展して内部亀裂に変わっても、$K_I$値の増加はほとんど無視できることが分かる。

一方、2a／wが0.5以下の場合は、内部亀裂群を有する部材は、dの減少によって$K_I$値が始めは増加し、その後で減少するような傾向を示すと考えられる。そして、$K_I$値の増加率は2a／wの減少にしたがって増加し、単独亀裂（2a／w＝0）の場合に最大になる。

6．3．3　互いに直交する等周期等長平行直線表面亀裂群

図1-6-9にここで扱う一様引張荷重下での、表面亀裂群の概念を示す。亀裂の開口モードは変形の対称性から、全てモードIである。実際の計算は、図1-6-10に示す4角柱の1/4の領域について、柱の側面の亀裂表面でない部分に、一様変位による拘束の境界条件を与えて行った。ここで、亀裂深さaが部材の寸法に対して十分小さくなるように、$j \geq 4a$かつ$j \geq 2w$とした。さらに、$K_I$値の計算は、全ての亀裂先端において$K_I$値が等しいと仮定し、全ての亀裂を同じだけ進展させて行った。平均エネルギ解放率$g^*$から、式（1-6-2）によって平均応力拡大係数$K_I^*$を計算した。同式における$\kappa$は、この場合は未知なので、式を変形して次式

$$(\kappa+1)^{0.5}K_I^* = (8Gg^*)^{0.5} \qquad (1\text{-}6\text{-}4)$$

を得、これを無次元化して、$(\kappa+1)^{0.5}K_I^*/\sigma\pi^{0.5}w^{0.5}$を示した。

計算結果を図1-6-11に示す。図より、等周期等長表面亀裂群と同じく、a／wが約0.2以上の場合、$K_I^*$値は、一定値とみなすことができる。

次に、この計算において得られた主応力分布を図1-6-12、亀裂の交差点及び交差点間の中間点（図1-6-10参照）での亀裂の進展方向での主応力分布を図1-6-13に示す。これらより、a／wが0.25と0.5の場合、亀裂深さが2倍であるにもかかわらず、応力が非常に小さい領域の大きさが異なるだけで、亀裂先端周辺の応力場のパターンには、ほとんどん差がないことが分かる。また、亀裂先端が交差している部分での応力集中は、それ以外の亀裂先端でのそれより著しく、同じ距離だけ亀裂先端から離れた部分での主応力は、図1-6-13によると、30から45％程度大きかった。これは、亀裂先端の交差点近傍での$K_I$値が、同程度だけ交差点中間部での値より大きい

ことを示すと考えられる。一方、主応力分布に、亀裂深さの差による違いがほとんど無かったことから、ａ／ｗが0.2以上で、亀裂の周期ｗが一定の場合、亀裂の深さには無関係に、$K_I$値は各々の箇所でほぼ一定の値となることが推定される。

6．4　考察

等周期等長平行直線表面亀裂群に対する応力拡大係数の計算結果から、そのような表面亀裂群が存在するセラミックス等の脆性材料部材の表面を、加工損傷を引き起こさない方法で仕上げ加工した場合の強度変化について、次のことが考えられる。すなわち、図1-6-14に示すように、亀裂の分布密度が亀裂長さに比べて高い場合（ａ／ｗ＞0.2）、部材表面に応力が発生しない領域が現れ、ａ／ｗが0.2以下になるまで表面層を除去しないと強度は変化せず、仕上げ加工による強度の改善効果は現われない。そして、それ以上の除去によって、部材強度は加工損傷に無関係な材料固有の強度にまで改善され、そこで一定値になると考えられる。

同様の傾向は、互いに直交する等周期等長平行直線表面亀裂群に対する計算結果からも導き出され、亀裂の分布密度が高いと、表面に応力が発生しない層が現われる。そして、ａ／ｗが0.2以下になるまで表面層を除去しないと強度は変化せず、仕上げ加工による強度の改善効果は現われない。

また、部材表面近傍の等周期等長平行直線内部亀裂群に対する計算の結果からは、脆性材料部材に対する仕上げ加工による強度変化について、次のことが考えられる。すなわち、亀裂の分布密度が亀裂長さに比べて低く、２ａ／ｗ≦0.5の場合、内部亀裂群を有する部材に対する表面層除去深さの増加によって、始めは強度が低下し、その後、上昇するような傾向を示すと考えられる。炭化ケイ素焼結体の研削加工面に対する研磨仕上げにおいて、同様の強度変化が起こることは、実験的に確認されている[9]。そして、強度の低下率は２ａ／ｗの減少に伴って増加し、単独亀裂（２ａ／ｗ＝０）の場合に最大になる。また、亀裂密度が高く２ａ／ｗが１以上の場合、亀裂がほとんど無くなるまで表面層を除去しないと強度が全く向上しない。一方、分布密度が高い表面亀裂群に対しては、ＣＶＤ等で亀裂開口部を閉じるような被膜を形成して、亀裂を内部亀裂群に変えても、強度の向上は望めないことも分かる。

実際のセラミックスの放電加工によって発生すると考えられる表面及び表面近傍の亀裂群は、本研究で扱ったような厳密に均一な分布や等しい深さ等を有している

わけではない。しかし、亀裂の分布密度が高い場合には、亀裂の分布密度及び大きさと部材強度の関係に同様の傾向が存在することは十分考えられる。その場合、放電加工面に対する研磨等による仕上げ加工において、表面層の除去量が小さいと強度の回復効果が全く無く、逆に強度が低下する場合も有り得ることが分かる。したがって、加工面近傍の亀裂分布密度の高いことが予測される放電加工後の仕上げ加工工程における除去量は、十分に大きくする必要がある。

## 6．5　結言

表面亀裂または表面近傍の内部亀裂が高い密度で分布するセラミックスの放電加工面に対して、表面損傷をほとんど引き起こすことの無い研磨加工のような仕上げげ加工を行う場合、セラミックス部材の強度がどのように回復して行くかについて、応力拡大係数の数値計算結果に基づいた検討を行った。計算は亀裂群を等周期等長平行亀裂群、または互いに直交する等周期等長平行表面亀裂群と仮定して、弾性有限要素法により行った。

その結果、表面亀裂の分布密度が高い場合には、部材表面には応力がほとんど発生しない領域が現れ、表面近傍に内部亀裂群が高い密度で存在する場合には、内部亀裂の存在している層に応力がほとんど発生しない領域が現れることが分かった。そして、仕上げ加工による表面除去量が一定値以上になるまで、部材強度はほとんど変化しないことを示した。したがって、放電加工後の加工面に対する仕上げ加工においては、表面層除去量を十分に大きくしないと、部材強度の十分な回復が起こらないと考えられた。また、セラミックス部材の加工面に、分布密度が高い表面亀裂群が存在する場合には、ＣＶＤ等の表面被覆によって亀裂開口部を閉じるような被膜を形成して、表面亀裂を内部亀裂に変えても、部材強度の向上は望めないことも分かった。

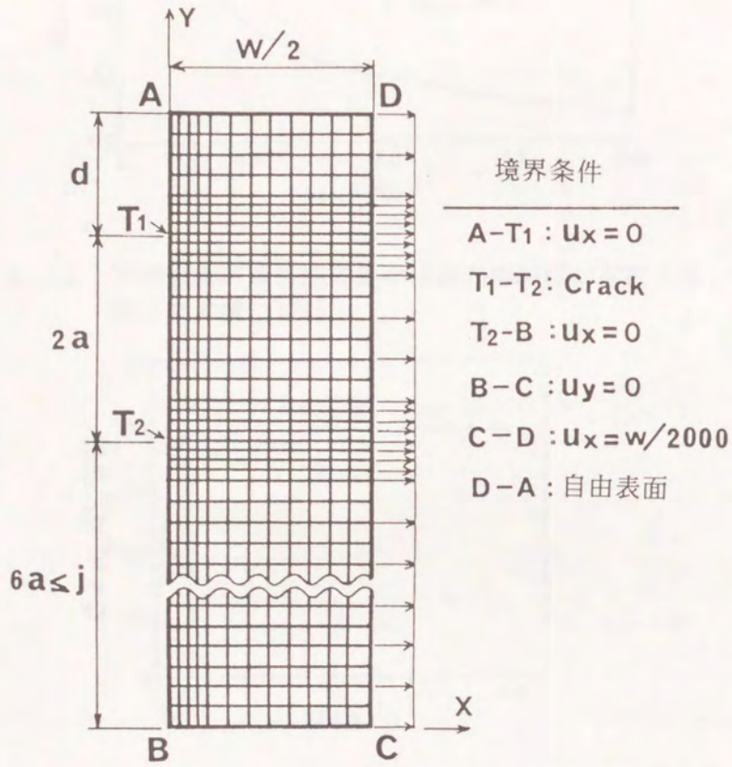



図1－6－1　部材表面近傍の等周期等長平行内部亀裂群に関する有限要素法解析のための要素分割の基本パターン

表1－6－1　等周期等長平行内部亀裂群に関する有限要素法による数値計算の計算範囲

| | |
|---|---|
| 2a/W=0.25 | 0.18≦d/2a≦1.4 |
| 2a/W=0.5 | 0.09≦d/2a≦2.0 |
| 2a/W=1.0 | 0.07≦d/2a≦2.0 |

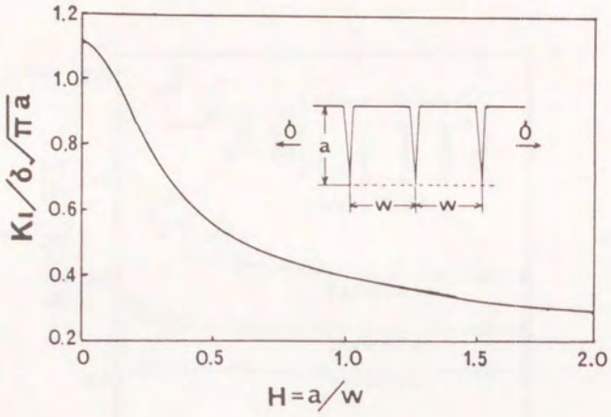



図１－６－２　半無限板に等周期等長平行表面亀裂群が存在する場合のＦ値[2][3]

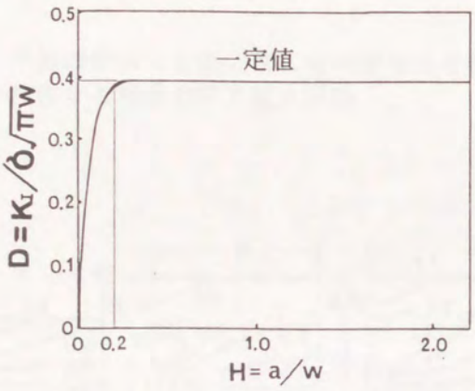



図１－６－３　半無限物体に等周期等長平行表面亀裂群が存在し亀裂の周期が一定で亀裂深さが変化した場合のＤ値

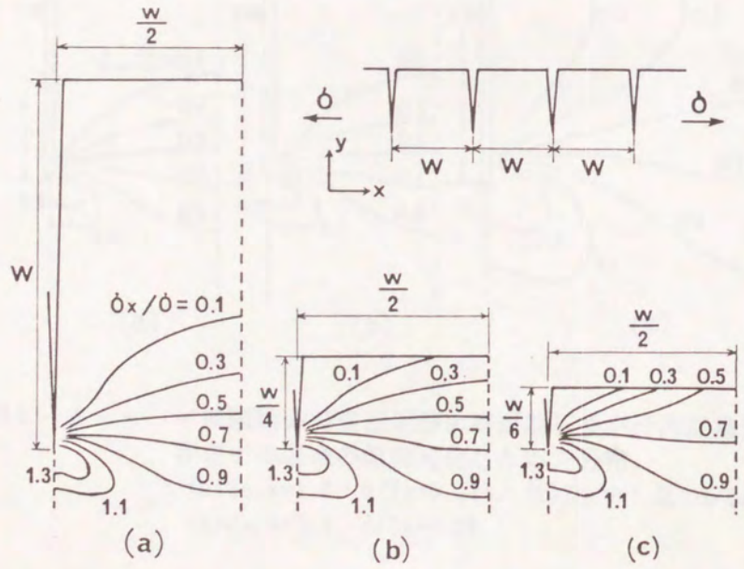



図１－６－４　等周期等長平行表面亀裂群の近傍での無次元化した応力分布
(a)a/w＝1.0，(b)a/w＝0.25，(c)a/w＝0.167

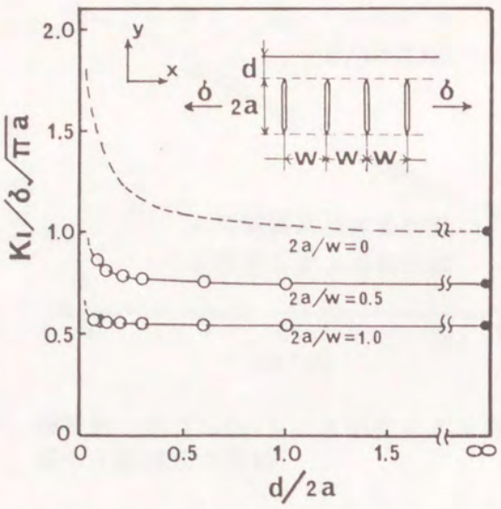



図１－６－５　半無限物体の表面近傍に等周期等長平行内部亀裂群が存在する場合の応力拡大係数

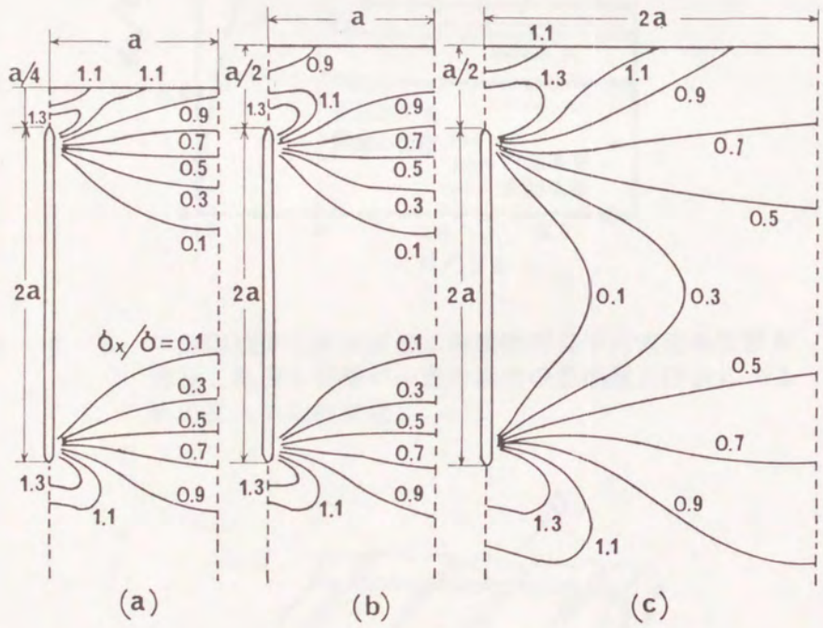



図１－６－６　半無限物体の表面近傍に等周期等長平行内部亀裂群が存在する場合の無次元化した応力分布
(a) 2a/w=1.0, d/2a=0.125, (b) 2a/w=1.0, d/2a=0.25, (c) 2a/w=0.5, d/2a=0.25

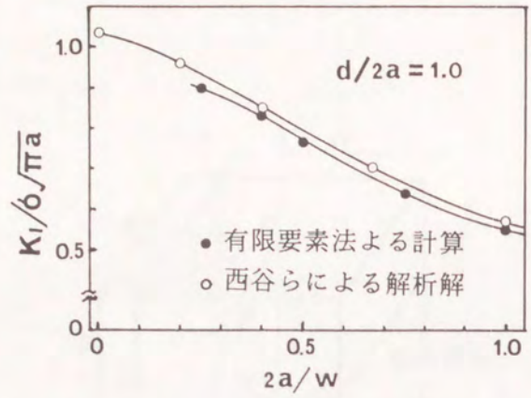



図１－６－７　解析解（西谷ら[4]）と本研究による有限要素法に基づく計算解の比較

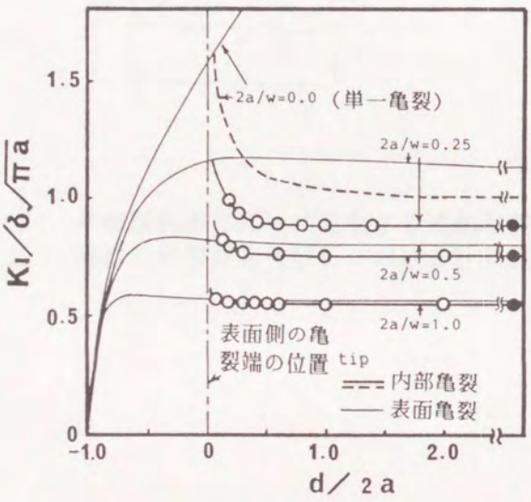



図１－６－８　半無限物体の表面近傍に等周期等長平行表面亀裂群が存在し亀裂の周期が一定の場合の表面層の除去による応力拡大係数の変化

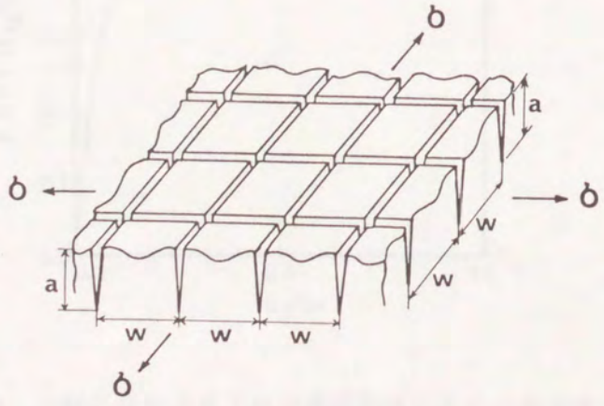



図１－６－９　半無限物体に互いに直交する表面亀裂群が存在する場合の物体表面の模式図

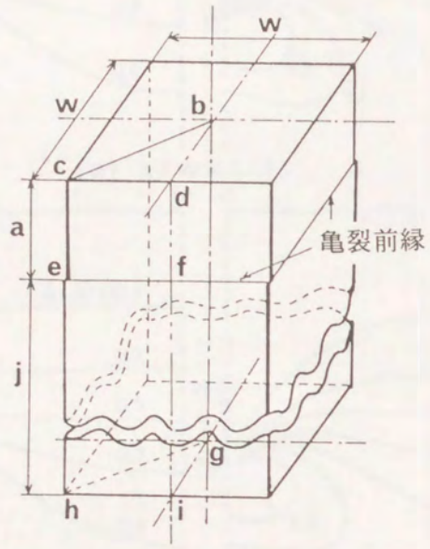



図１－６－10　半無限物体に互いに直交する表面亀裂群が存在する場合の有限要素法解析における計算範囲

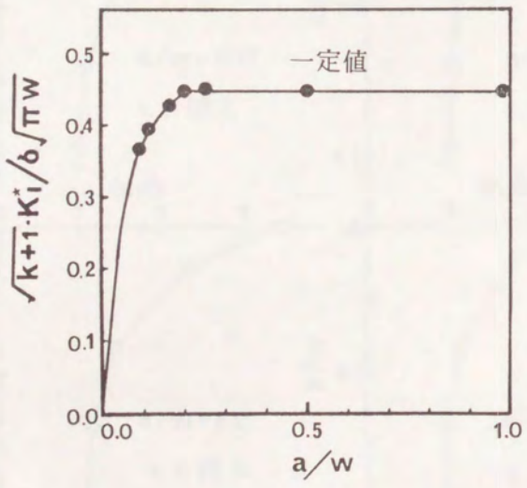



図１－６－11　一様引張り荷重下の半無限物体に互いに直交する表面亀裂群が存在する場合の平均応力拡大係数

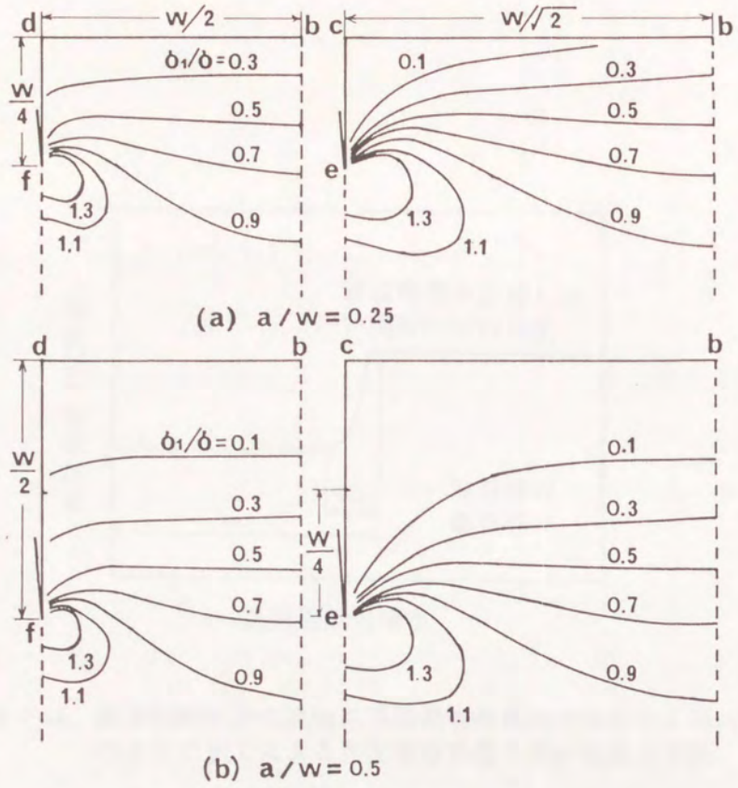



図１－６－12　一様引張り荷重下の半無限物体に互いに直交する表面亀裂群が存在する場合の最大主応力分布

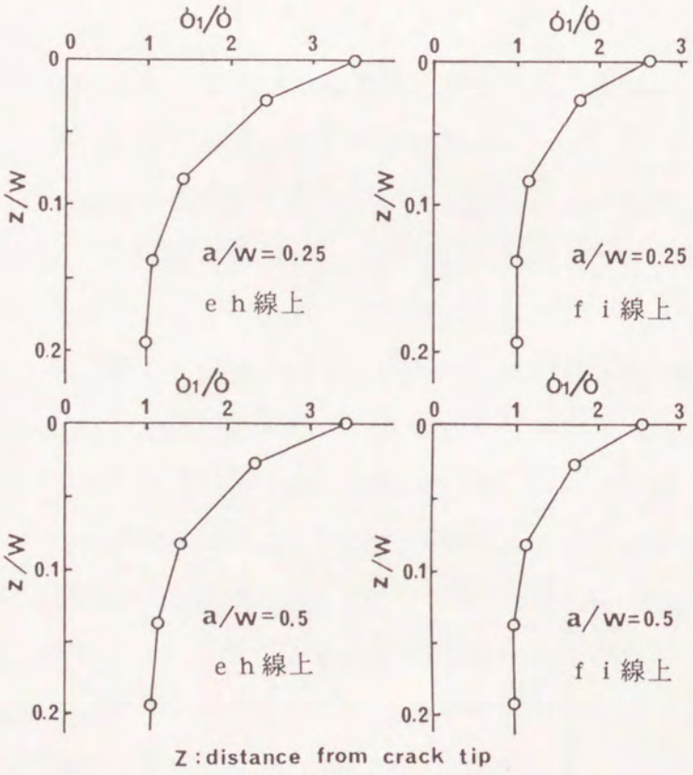



図１－６－13　亀裂前縁における最大主応力分布

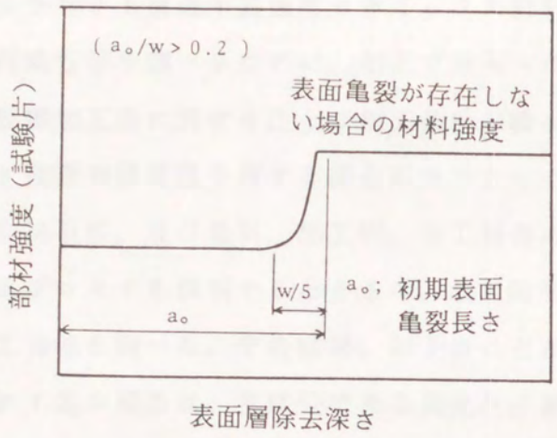



図１－６－14　脆性材料部材の表面に等周期表面亀裂が存在する場合の仕上げ加工による表面層除去量と部材強度の関係

## 第Ⅰ編の総括

本編では、導電性を有する構造用高強度セラミックス材料に対して、放電加工法の適用の可能性、将来性等を調べるために、加工プロセスの解明、加工特性や強度劣化特性の把握、放電加工面に対する仕上げ加工条件の検討等を行った。

加工対象として4種類の導電性を有する構造用セラミックスを採用し、単発放電痕や加工面等のＳＥＭ観察、及び母材、加工面、加工粉等のＸ線回折による分析に基づいて、加工除去プロセスを解明するとともに、加工除去速度、加工面粗さ、クリアランス等の加工特性を調べた。その結果、以下のことが分かった。

①反応焼結炭化ケイ素の場合は、主成分である炭化ケイ素の分解と破砕、②サイアロン－窒化チタン複合焼結体の場合は、窒化チタンの溶融と加工液の気化爆発による飛散とサイアロンの分解との混在、③ジルコニア－炭化ニオブ複合焼結体の場合は、ジルコニアの溶融と加工液の気化爆発による飛散、④ホウ化ジルコニウム基複合焼結体の場合は、炭化ホウ素の溶融と加工液の気化爆発による飛散、及び材料は同定できなかったが一部の材料の分解とガス化が、各々主要な除去プロセスと考えられた。また、加工除去プロセスの差により、加工面粗さも影響を受け、材料の分解と破砕が主な除去プロセスである反応焼結炭化ケイ素の場合、溶融再凝固層によって、表面が覆われている他の材料の加工面に比べて、放電加工面は粗くなった。

さらに、放電加工による表面損傷に起因する被加工材の強度劣化挙動について、研削仕上げされた曲げ試験片の一部分を放電加工した後で、曲げ強度を測定することにより調べた。その結果、放電加工時の電流波高値、パルス幅、Duty factorの各々が小さい方が加工のよる強度劣化が軽微なことは、被加工材として用いた全てのセラミックスにおいて共通していたが、強度劣化の程度は材料によって大きな差があった。しかし、全ての材料に共通の傾向として、Duty factorと電流波高値が一定の場合には、パルス幅の表面粗さに及ぼす影響は大きいが強度劣化挙動に及ぼす影響は小さい事と、電流波高値やパルス幅が一定の場合には、Duty factorが変化しても表面粗さはほとんど変化しないが、強度の変化は軽視できない事がある。したがって、表面粗さを強度劣化特性を推定する指標として用いることは不可能であった。適当な条件で放電加工された各々の材料は、研削材に近い強度と信頼性を示した。

また、放電加工を局所的な熱衝撃の繰り返しとして捉えることにより、放電加工

されたセラミックスの強度劣化特性を、材料の熱的力学的特性と結びつけて推定する手法を検討した。そして、熱衝撃に対するセラミックスの強さの推定のために提案されている材料の熱衝撃抵抗係数を、放電加工による強度劣化挙動の予測に適用できるように改めて、実験データとの比較検討を行った。その結果、放電加工に対する熱衝撃抵抗係数と強度劣化特性は、材料の除去プロセスの違い等に起因すると考えられるばらつきもあったが、一定の相関関係を示した。即ち、Duty factorが小さい場合には、損傷は主に個々の放電によると考えられ、他の加工条件が同じ場合には、抵抗係数:RaとR''''の大きな材料が、各々大きな被放電加工材強度及びと加工前強度に対する相対強度を示した。また、Duty factorが大きい場合には、個々の放電による損傷に、加工面の冷却不良に起因する表面温度の上昇による熱応力の増加によって発生する損傷が加わると考えられ、抵抗係数:Rb, Rc, $R_{stb}$が小さい材料では、Duty factorが小さい場合に比較して、被加工材強度が大幅に低下した。

一方、放電加工面に対して研磨による仕上げ加工を行う場合の、強度回復挙動についても、数値計算によるシュミレーションを行った。放電加工面に於ける損傷が、無数の放電の繰り返しによることから、表面及びその近傍の欠陥密度は非常に高いと考え、高密度な亀裂群を有する加工面について、亀裂の分布と大きさを一定と仮定して検討を行った。そして、表面亀裂群または表面近傍の内部亀裂群が存在する放電加工面の表面層を研磨加工によって除去する場合、除去深さが一定の値に達するまで、部材強度は変化しないことを示した。これにより、被放電加工材の強度を確実に回復させるためには、仕上げ加工による表面層の除去量は十分大きくする必要があることが分かった。

これらの研究結果により、各種の導電性構造用セラミックスに放電加工法を適用した場合の、加工プロセス、加工特性、被加工材の信頼性、加工による強度劣化挙動等に関する多くの知見が得られた。そして、放電加工による強度劣化特性を推定する手法として、熱衝撃に対する材料の強さを示す指標である熱的力学的特性から定まる熱衝撃抵抗係数を基にした抵抗係数に、一定の有効性があることが示された。また、被放電加工材に対する仕上げ加工による表面層除去量と部材強度の回復挙動の関係についても、新しい知見が得られた。これらは、複雑形状構造用セラミックス部材の製造に際して、導電性セラミックスの利用を拡大し、省力化、低コスト化が可能な放電加工法の適用を容易にするための、有益な知見であると考えられた。

# 第Ⅱ編　セラミックスの直接接合における接合条件と接合体の破損確率についての研究

## 序論

セラミックス同士の接合法としては、直接に金属系のろう材を用いて接合する手法、セラミックスの接合面を金属メッキした後でろう材を用いて接合する手法、無機系や有機系の接着剤を用いて接合する手法等が広く行われている[1]。しかし、金属ろう材や有機系の接着剤を用いた場合は、接合部の特性は接合に用いた接着剤やろう材の特性に依存し、特に高温強度や耐酸化性を母材のセラミックス並に保つことは非常に困難と考えられる。また、無機系の接着剤を用いた場合には、接合界面層の強度が小さく、高い接合強度を得ることが現状では困難である。

そこで、接合部材の高温強度や耐酸化性等の特性に対する要求が高度な場合に対応するために、被接合材と異なる物質を接合層に導入すること無しに強固な接合を行う、物質の拡散現象を利用した直接接合法が研究されてきた。しかし、金属材料に比べて高温における強度低下が少なくクリープ変形し難い窒化ケイ素や炭化ケイ素等の高温高強度セラミックスについては、拡散による物質移動の速度が金属材料に比べて非常に遅い[2]等の理由で、高温直接接合法による接合は困難とされてきた。

一方、ほとんどのセラミックスの焼結体においては、焼結助剤として各種の添加物が加えられており、添加物の種類や量等によって、高温における変形特性等が大きく影響を受ける。そして、酸化物系助剤を使用して焼結した窒化ケイ素焼結体については、粒界のガラス層の存在と、高温におけるクリープ変形挙動が確認され、研究が行われている[3]。そこで、近年、窒化ケイ素焼結体の直接接合の可能性について検討が行われるようになった[4][5]。しかし、接合強度に影響する接合諸条件を最適化するために不可欠な接合条件と接合強度の関係の定量的な検討は、まだ不十分であると考えられる。

ところで、異種セラミックス同士の接合に関する研究は、多くが小型電子部品の接合に限られていたが、材料に対する要求性能の多様化や高度化にともなって、その必要性は増大している。

セラミックスの接合は高温で行うことが多いが、接合部材同士が異なる種類のセ

ラミックスの場合には、接合温度からの冷却過程において材料の熱膨張係数の差に起因する熱応力が接合界面近傍に発生し、接合体が破損することが多い[6]。これは、セラミックスが脆性材料であるため、金属材料とは異なり、塑性変形による熱応力の緩和がほとんど起こらないためである。また、セラミックスの破損に対しては、接合部材の寸法や強度のばらつき等の、金属材料と異なる影響因子が存在することも指摘されている[7]。したがって、セラミックス部材同士の接合過程における接合体の破損条件の予測は非常に重要である。

本編においては、第1章において1400K以上の高温大気中で使用できる高温高強度構造材料として開発され、現在性能的に最も優れている材料の1つとされる$Al_2O_3$と$Y_2O_3$を添加した窒化ケイ素焼結体同士の窒素ガス中での高温直接接合について論じた。そして、接合温度、接合圧力、高温保持時間、接合面粗さ、接合雰囲気等の接合条件と接合強度の関係について、実験結果に基づいて検討し、接合プロセスを考察した。また、接合体の大気中での高温強度特性についても明らかにした。

さらに、第2章においては、異種のセラミックス同士の高温接合後の冷却過程で発生する熱応力による接合体の破損に着目し、金属材料の接合の場合と異なる問題点について論じた。弾性有限要素法による応力分布の解析結果と材料の強度分布とを結びつけ接合体の破損確率を計算し、高温接合後の冷却過程での温度変化量と破損確率の関係を調べた。そして、接合体寸法、形状及び材料のワイブル係数と、接合体の破損条件との関係を論じた。さらに、接合体の引張り強度に及ぼす、残留した熱応力の影響についても検討した。

# 第1章　窒化ケイ素焼結体の直接接合法の研究

## 1．1　緒言

窒化ケイ素焼結体は、1400Kを越える高温で使用可能な材料として、最も有望なもの1つである。しかしながら、大型複雑形状の部材を焼結することは困難であり、焼結体同士の接合技術の向上が期待されている。

窒化ケイ素焼結体の接合手法としては、$ZrO_2$[1]、$SiO_2-CaO-MgO-Si_3N_4$混合物[2]、$Y_2O_3-La_2O_3-MgO-Si_3N_4$混合物[3]、ある種のフッ化物とカオリンの混合物[4]、及び$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ガラス組成混合物[5]を接合助剤とした手法等が提案されている。しかし、窒化ケイ素以外の材料を使用する場合は、接合界面に高温で軟化するガラス相が形成されることにより、接合体の高温強度特性が劣化する等の問題が発生する。

そこで、接合助剤等を使用しない窒化ケイ素焼結体の接合手法として、高温静水圧プレス（ＨＩＰ）[6]や高温一軸圧縮プレス（ホットプレス）[7]を利用した手法や、反応焼結法を応用した手法[8]が提案されている。その様な接合の場合には、接合界面に母材と異なる組成を有する層が形成されないので、接合体は1400Kを越える高温でも、接合前の材料と同程度の強度を保つと期待される。しかしながら、接合条件と接合強度の関係については、定量的な情報が不足しており、特に接合面粗さや接合雰囲気等の影響に関しては殆ど検討されていない。

本研究においては、ホットプレスまたは雰囲気加圧炉を利用し、窒素ガス中で窒化ケイ素焼結体の直接接合を行った。そして、接合条件として選択した、接合温度、接合圧力、高温保持時間、接合面粗さ、及び窒素ガス圧等の接合雰囲気[9][10][11]を変化させて、それら接合条件と接合強度との関係を調べた。接合強度の評価は接合体から切り出した試験片に対して、曲げ試験を行うことにより行った。また、接合処理が材料の強度特性に及ぼす影響についても調べた。さらに、接合界面や曲げ試験片破面の観察等により、接合挙動についての検討も行った[12][13]。

## 1．2　実験方法

### 1．2．1　接合方法

接合試料としては、市販の東京芝浦電気㈱製の焼結助剤として$Al_2O_3$と$Y_2O_3$

を添加したホットプレス焼結窒化ケイ素焼結体を用いた。材料の諸性質を表2-1-1に示す。

入手した材料を15mmX15mmX19mmまたは15mmX15mmX15mmの接合試験片形状に切断し、それらの表面を#400ダイヤモンド砥石で研削仕上げした。その表面粗さ（$R_{max}$）は約1.2μmであった。また、接合面粗さの影響を調べるために、試験片の中のいくつかは、#1000または#400のダイヤモンド粒子を埋め込んだ研磨盤によって仕上げ、表面粗さを各々0.12μmと0.20～0.22μmにした。後述の実験結果において、特に言及しない場合は、#400ダイヤモンド砥石での研削仕上げ面を接合面とした。

接合実験に際しての試験片に対する前処理として、２個の試験片を厚さ40μmのポリエチレン膜を挟み込んで突合せ、真空中で443Kに加熱してポリエチレンを溶融させて、試験片同士を接着した。これは、ホットプレス中に試験片を挿入する際に、試験片同士がずれて接合面に異物が付着しないように、試験片同士を固定するためである。また、ポリエチレンは高温で炭素と水素ガスに分解し、窒素ガス中で接合界面に残留する可能性があるのは炭素のみである。炭素は、次の反応式に従って窒化ケイ素と反応し、炭化ケイ素を形成することが期待できる。炭化ケイ素は窒化ケイ素よりも高温まで強度が低下しない材料であり、接合界面に炭化ケイ素が生成しても、窒化ケイ素接合体の高温強度は低下しないと考えられる。

$$Si_3N_4 + 3C \rightarrow 3SiC + 2N_2 \qquad (2\text{-}1\text{-}1)$$

なお、ポリエチレンの使用の影響を確認するために、ポリエチレンを使用しない接合実験も少数回行った。

ポリエリレンで固定した接合対を黒鉛モールドに入れ、試験片と黒鉛の接触部での反応を防止するため、試験片と黒鉛製押し棒との接触部には窒化ホウ素薄板を置き、モールド内の空隙には、窒化ホウ素粉末、または表2-1-1に示された焼結体と同じ組成の混合粉末に窒化ホウ素粉末を重量比で約50%加えた混合粉末を充填した。その後、黒鉛モールドをホットプレス、または雰囲気加圧炉中に入れ、窒素ガス中で加熱及び加圧を行った。窒素ガスの圧力はホットプレスを使用した場合は１気圧、雰囲気加圧炉を使用した場合は10気圧であった。雰囲気加圧炉中での接合圧力は黒鉛製の重りを押し棒上に乗せることによって与え、30kPaで一定とした。加圧接合実

験条件を表2-1-2に示す。

1．2．2　評価方法

接合強度は、接合体から切り出した試験片に対して、室温、大気中での4点曲げ試験により曲げ強度を測定することにより評価した。試験片は、接合体を接合界面に垂直に切断し、#400ダイヤモンド砥石による研削仕上げを行うことにより、1個の接合体から12個作成した。試験片寸法は3mmX4mmX30mmとした。表2-1-3に曲げ試験条件を示す。さらに、接合強度の温度依存性を調べるため大気中において、1273Kから1473Kの高温での接合強度の測定も行った。

接合界面及び曲げ試験片の破面は光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、及びエネルギー分散型Ｘ線分光装置（ＥＤＸ）付きの透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって観察された。

接合過程での高温熱処理が材料強度に及ぼす影響を検討するために、30mmX40mmX15mmの窒化ケイ素ブロックを、1気圧の窒素ガス雰囲気中において1673Kから1973Kの温度で2時間保持した後、3mmX4mmX40mmの曲げ試験片を切り出して、室温で4点曲げ試験を行い材料強度の変化を調べた。

1．3　実験結果

1．3．1　接合過程におけるクリープ変形

接合試験後の接合体の長さの変化を、接合圧力負荷方向の長さの変化率で示したのが、図2-1-1である。接合圧力が20MPaの場合、1873Kでの接合による変形は顕著で、変形速度がほぼ一定のクリープ変形が発生した。しかし、接合圧力が0.1MPaの場合や、接合温度が1773K以下の場合には試験片の寸法変化はほぼ無視できた。接合温度が1873K以上になる場合には、接合体の変形を防止するためには、接合圧力を小さく、高温保持時間を短くする必要があることが明らかである。

1．3．2　接合温度と接合圧力及び高温保持時間の影響

接合温度と試験片固定のためのポリエチレンの使用が、接合強度に及ぼす影響について、図2-1-2に示す。接合圧力は20MPaとした。接合温度が高く、ポリエチレンの使用を伴う接合の方が、接合強度が高くなった。

接合界面のＳＥＭ像を図2-1-3に示す。真の接合部は1873Kで接合した界面の方が1673Kで接合した界面より明らかに広くなっている。そして、1873Kでの接合界面に

は、楕円形のボイドが存在している。

1気圧窒素ガス中の高温での熱処理によって、本研究において使用したホットプレス焼結窒化ケイ素セラミックスの室温での曲げ強度が受ける影響を、図2-1-4に示す。熱処理温度が上昇するに連れて、曲げ強度は次第に低下した。高温保持時間が2時間で接合温度が1973Kの場合、平均曲げ強度は熱処理前の1050MPaから熱処理後には約800MPaに低下した。したがって、本研究で行った高温熱処理を伴う接合では、接合体の強度を母材と完全に同じに保つことは不可能なことが分かる。

図2-1-5に、接合圧力と接合強度の関係を示す。接合温度が1773Kの場合には、接合圧力の増加に伴う接合強度の増加率は小さいが、接合温度が1873Kに達すると、接合圧力の増加は接合強度の向上に大きく寄与している。接合温度が1873Kで接合圧力が40MPaの場合、接合後の試験片の変形率は数%にも達したので、接合条件としては好ましくないと判断し、接合強度は測定しなかった。

接合の際の高温保持時間が接合強度に及ぼす影響を図2-1-6に示す。接合圧力が0.1MPaで接合温度が1773Kの場合には、高温保持時間を長くしても接合強度は改善していない。しかし、接合圧力が20MPaの場合には、保持時間の増加によって、接合強度は増加した。そこで、接合強度評価のための曲げ試験片破面のＳＥＭ像を図2-1-7に示す。破壊は接合界面で発生し、接合温度は1773K、接合圧力は0.1MPaである。高温保持時間が8時間にもなると、破面に比較的大きい空孔が現れ、接合界面は多孔質になっている。

### 1．3．3　接合面の表面粗さの影響

図2-1-8に接合試験前の接合面の表面粗さが接合強度に及ぼす影響を示す。接合圧力が20MPaの場合には、表面粗さが小さくなると接合強度は顕著に増加した。そして、最大接合強度は接合前の材料の曲げ強度の1/2強（567MPa）に達した。

しかしながら、接合圧力が0.1MPaの場合には、接合面粗さが0.12μmであっても、接合強度の平均値は増加しなかった。そして、強度の最高値は500MPaを越える値まで増加したが、強度のばらつきは非常に大きかった。

接合面粗さが0.12μmの場合の接合界面のＳＥＭ像を図2-1-9に示す。接合圧力が0.1MPaと低い場合には界面近傍に多くの閉気孔や多孔質な領域が存在したが、接合圧力が20MPaの場合には気孔の数は非常に減少している。

### 1．3．4　接合雰囲気の影響

上述の結果より、１気圧の窒素ガス中での接合における高温保持によって材料が変質し、接合面に空孔や多孔質な領域が発生することが分かった。そこで、雰囲気加圧炉を用いて接合することにより、窒化ケイ素の焼結において高温での材料の分解を抑制する作用が確認されている高い窒素ガス圧（10気圧）を与え[9][10]、接合温度をホットプレスによる接合より高くし、さらに材料の分解生成物の蒸発を抑制する目的で、接合対を加熱するモールド中に、焼結体と同じ組成の粉末に窒化ホウ素粉末を加えた混合粉末を充填した。接合強度の測定結果を図2-1-10に示す。接合温度が1923Kから2023Kに上昇すると接合強度の平均値、最高値とも向上した。また、接合圧力が30kPaと低いにも係わらず、接合強度の最高値は、本研究における最高値である666MPaに達した。しかし、接合強度のばらつきは非常に大きく、高温保持時間を長くしても、接合強度は平均値、ばらつきの両方について改善しなかった。

図2-1-11に接合強度を測定した試験片破面を示す。接合界面を進展した亀裂は、曲げ試験片を分離する最終段階で界面から離れて、母材中を進展している。破面のＳＥＭ像を図2-1-12に示す。1923Kで接合した材料の破面には、接合前の研磨面と見られる滑らかな面が見られるが、接合温度が2023Kになると、破面には細かい凹凸が現れ、高温保持時間を長くすると表面には空孔が現れた。一方、接合不良のため加工工程で破損した、2023Kでの接合体から切り出した曲げ試験片破面の、光学顕微鏡写真を図2-1-13に示す。窒化ケイ素結晶と考えられる針状粒子が見られ、10気圧の窒素ガス中では、窒化ケイ素焼結体の表面から結晶粒界のガラス層が選択的に失われたことが分かった。

１．３．５　ＴＥＭ及びＥＤＸによる解析

図2-1-14に接合界面のＴＥＭ写真を示す。接合界面には細長い結晶粒が不規則に存在し、本研究における接合が、窒化ケイ素の粒界ガラス層のみを介した接合では無く、窒化ケイ素の結晶粒の移動も含んだプロセスであることが分かる。また、界面近傍では窒化ケイ素結晶の大きさの平均値は、他の領域に比べてやや小さくなっている。

図2-1-15にＥＤＸ解析の結果を示す。接合界面の組成は界面から離れた場所での組成と差が無かった。そして、試験片の固定に使用したポリエチレンが高温で分解する際に少量残留する炭素と窒化ケイ素の反応によって生成することが推定された、炭化ケイ素の存在は確認されなかった。

### 1．3．6　高温での接合強度

接合強度の大気中での温度依存性を調べた結果を図2-1-16に示す。室温から1473Kまで、接合強度はほとんど変化しなかった。一方、接合に使用した窒化ケイ素焼結体の曲げ強度は1273Kを越える高温では明らかに減少し、1473Kでは20％強程度低下した。

## 1．4　考察

### 1．4．1　接合条件

接合強度を向上させ強度の信頼性を確保するためには、20MPa程度の接合圧力を負荷し接合温度を1873K以上にすることが必要だった。これは、その温度になると接合に用いた窒化ケイ素が20MPa程度の応力でクリープ変形したことと関連していると考えられる。即ち、接合過程が進展するまでは、接合面の微細な凹凸のために、接合界面における真の接合（接触）面積は非常に小さく、その拡大のためには、接合界面近傍での材料の変形が不可欠であると考えられる。そして、外力の負荷に依存しない拡散による物質移動によっては、そのような変形が十分に起きないことは、接合圧力が小さい場合には、接合温度を上げ、高温保持時間を長くし、表面粗さを小さくしても、接合強度のばらつきが縮小せず、平均接合強度があまり増加しないことによって明らかである。

したがって、本研究における窒化ケイ素接合手法においては、接合部材全体をある程度変形させる、一定以上の接合圧力と接合温度を接合条件として選択する必要があると考えられる。一方、接合面の表面粗さは、真の接合面積を大幅に増加させるために必要とされる材料の変形量に関係し、表面粗さが小さくなるほど少しの変形で真の接合面積が増加し易くなり、接合強度が増加すると考えられる。

また、高温保持時間の影響については、1873Kにおける材料の変形速度がほぼ一定と推定されることから、高温保持時間を短くすると変形量が増加し、真の接合面積は拡大すると考えられる。しかし、接合界面の観察により１気圧の窒素ガス中において1773K以上の温度では、材料表面での分解、蒸発のため接合面に空孔等の欠陥が発生し、短時間で接合面間の隙間が閉じない場合には、長い保持時間は接合強度の向上の傷害になる欠陥を接合界面に形成する要因になると考えられる。

接合雰囲気については、接合条件として10気圧の窒素ガス圧を与え、接合の際に

焼結体と同じ組成の粉末に窒化ホウ素粉末を加えた混合粉末を接合対の周囲に充填することは、接合強度の向上に寄与することが分かった。この理由としては、高い窒素ガス圧等によって、高温における材料の分解と蒸発が抑制され、真の接合面積の拡大が容易になったことと、接合界面の変質が抑制されたため界面自体の強度が向上したことが考えられる。一方、10気圧の窒素ガス圧と混合粉の使用を接合条件として採用した場合も接合強度のばらつきが大きいことは、接合圧力が非常に小さいために接合温度を2023Kと高く設定しても、材料のクリープ変形による真の接合面積の拡大が不十分だったことを示していると考えられる。

また、2023Kでの接合不良面の光学顕微鏡写真によって、10気圧の窒素ガス中では、焼結体の表面から結晶粒界のガラス層が選択的に失われたことが分かったが、これは接合面での窒化ケイ素結晶同士を結び付けるガラス層が失われたことを意味し、この現象は接合強度向上の障害になると考えられる。従って、10気圧の窒素ガス圧を与えた場合にも、2000Kを越える高温で接合過程が進行して接合面が閉じるまでの時間が長い場合には、接合界面近傍の材料の変質による接合不良の発生が予測される。

ポリエチレンの使用については、接合強度に対して肯定的な効果が示されたが、炭化ケイ素の生成が確認できず、そのプロセスは不明である。接合過程で接合面の隙に異物が入り込まないように試験片同士を固定する効果、及びポリエチレンの分解過程で発生するガスが接合面付近を還元雰囲気にすることにより接合面の表面を清浄に保つ効果等が推定される。

1．4．2　接合体特性

高温熱処理による材料強度の低下は、試料がホットプレスによる加圧下で焼結した窒化ケイ素焼結体であり、1気圧の窒素ガス中では圧力不足等の理由で、内部欠陥の拡大または粒界のガラス層の変質が起き、材料特性が劣化したことによると考えられる。したがって、1873K以上の高温が接合温度として要求されることを考慮すると、本研究における手法による接合体では、接合前の材料強度の十数％程度の強度低下は、避け難いと考えられる。

さらに、接合強度が1473Kまで低下しなかったことは、窒化ケイ素の高温強度の低下が粒界ガラス層の軟化によると言われていることや、ＥＤＸによって調べられた接合界面の組成がその他の部分と明確な差がなかったことを考慮すると、試験片の

の接合界面を構成する物質は、ＴＥＭで観察された窒化ケイ素結晶粒以外の物質も、試料として用いた窒化ケイ素焼結体の粒界ガラス層より軟化温度が高い物質であることを示している。

## 1．5　結言

焼結助剤として$Al_2O_3$と$Y_2O_3$を添加しホットプレスで焼結した、窒化ケイ素焼結体の直接接合法について、接合条件と接合強度の関連を中心に論議した。接合条件としては、接合温度、接合圧力、接合時の高温保持時間、接合面粗さ等について検討した。その結果、接合温度を高くし、接合圧力を大きくし、接合面粗さを小さくすることによって、接合強度が増加することが明らかになった。そして、外力の負荷に依存しない拡散等の物質移動だけによる接合は困難であり、強固な接合のためには部材全体がある程度変形する接合温度、接合圧力を選択する必要があることが分かった。これらは、真の接合面積の考え方で説明できた。

さらに、窒化ケイ素焼結体の高温での分解を抑制するための高圧の窒素ガス雰囲気中での接合と、焼結体と同じ組成の粉末に窒化ホウ素粉末を加えた混合粉末の充填剤としての使用は、接合表面の分解と変質を抑制し、接合強度の向上のために有効であることが分かった。

また、材料の室温強度に対する、１気圧の窒素ガス中での２時間の高温熱処理の影響は、１気圧窒素ガス中での約1873Kの熱処理後で十数％の強度低下であり、本研究で検討した接合手法を、$Al_2O_3$と$Y_2O_3$を添加しホットプレス焼結した窒化ケイ素焼結体に適用した場合には、接合体の全体についてある程度の強度劣化が起きることが分かった。

一方、接合強度は大気中において1473Kの高温まで室温と同じ値を保った。したがって、接合体の高温大気中での使用のためには、本研究において検討した、接合界面に高温強度の劣る材質の層を形成しない直接接合手法は、有効であると考えられた。

表２－１－１　ホットプレス焼結窒化ケイ素焼結体の諸特性

| 添加物（wt%） | | 密度 | 曲げ強度 | ワイブル係数 |
|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | $Y_2O_3$ | （g／$cm^3$） | （GPa） | |
| 2.9 | 5.0 | 3.196 | 1.05 | 8.2 |

表２－１－２　接合条件

| | |
|---|---|
| 接合温度 | 1673K～2023K |
| 接合圧力 | 30kPa～40MPa |
| 高温保持時間 | 0.5時間～8時間 |
| 雰囲気 | 1気圧，10気圧窒素ガス |

表２－１－３　４点曲げ試験条件

| | |
|---|---|
| 上側スパン | 10.0mm |
| 下側スパン | 20.0mm*，30.0mm** |
| ラム速度 | 0.5mm/分 |
| 支点半径 | 2.5mm |

*　接合強度測定
**　材料強度（曲げ強度）測定

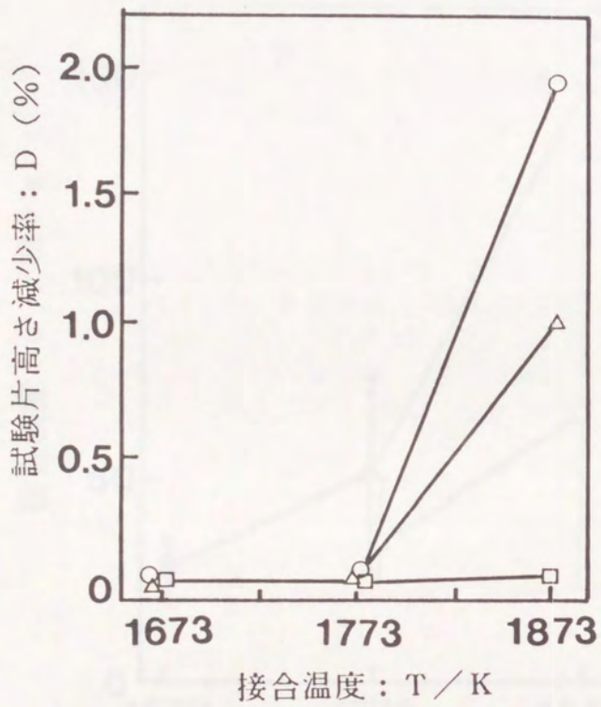



図２－１－１　接合条件と接合後の試験片長さの減少率の関係
（試験片初期長さ：30mm）
○：接合圧力:20MPa,高温保持時間:１時間
△：接合圧力:20MPa,高温保持時間:0.5時間
□：接合圧力:0.1MPa,高温保持時間:0.5時間

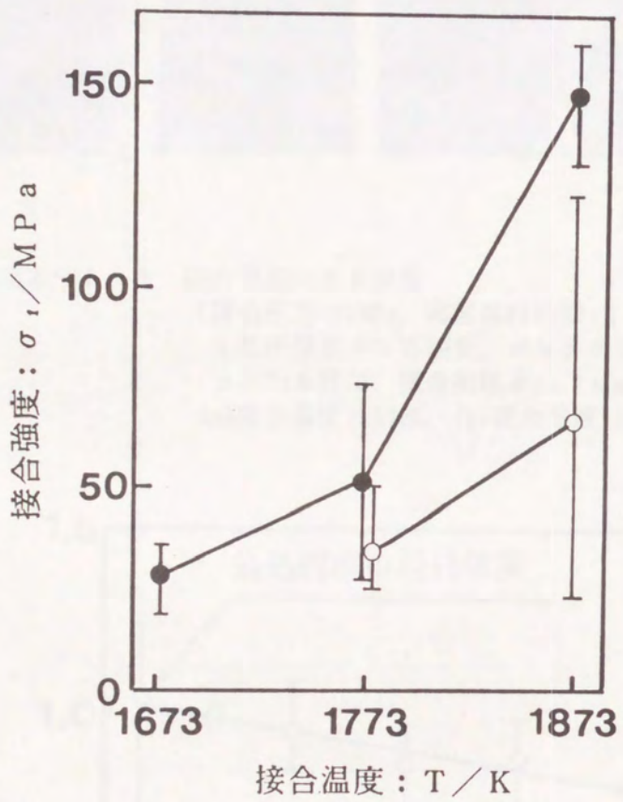



図２－１－２　接合温度の接合強度に及ぼす影響
（高温保持時間:0.5時間，接合圧力:20MPa，ＢＮ粉末使用，
１気圧窒素ガス雰囲気，接合面粗さ:1.2μm）
●：ポリエチレン使用，○：ポリエチレン不使用

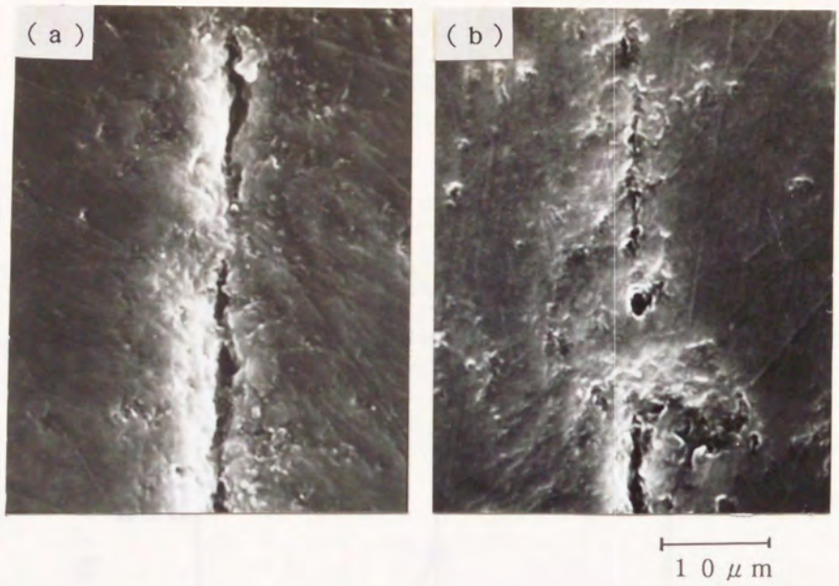



図２－１－３　接合界面のＳＥＭ像
（接合圧力:20MPa，高温保持時間:１時間，
１気圧窒素ガス雰囲気，ポリエチレン使用，
ＢＮ粉末使用，接合面粗さ:1.2μm）
(a)接合温度:1673K，(b)接合温度:1873K

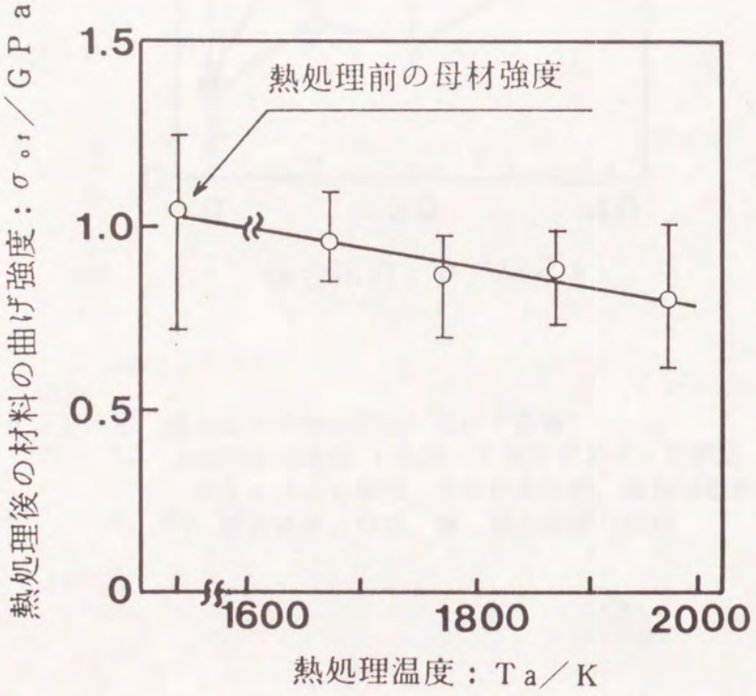



図２－１－４　高温熱処理後の窒化ケイ素焼結体強度の変化
（熱処理条件：高温保持時間:２時間，
１気圧窒素ガス雰囲気中）

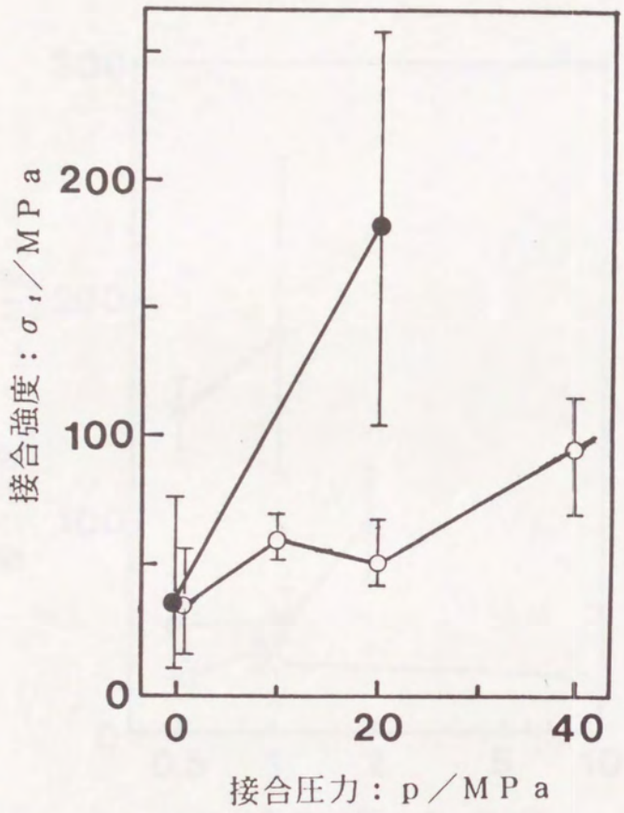



図２－１－５　接合圧力の接合強度に及ぼす影響
（高温保持時間：１時間，１気圧窒素ガス雰囲気，
ポリエチレン使用，ＢＮ粉末使用，接合面粗さ：1.2μm）
○：接合温度：1773K，●：接合温度：1873K

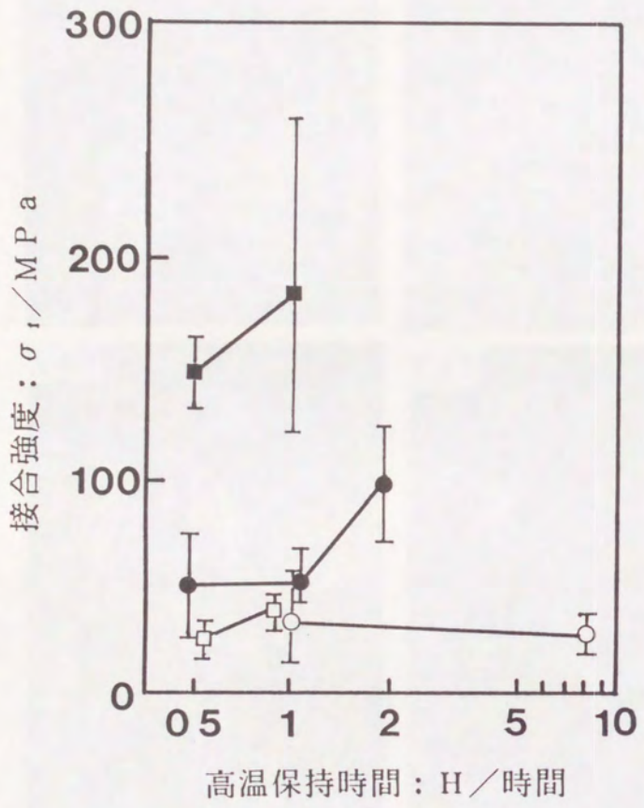



図２－１－６　高温保持時間の接合強度に及ぼす影響
（接合面粗さ:1.2μm，１気圧窒素ガス雰囲気，
ポリエチレン使用，ＢＮ粉末使用）
□：接合温度:1673K，接合圧力:20MPa，
○：接合温度:1773K，接合圧力:0.1MPa，
●：接合温度:1773K，接合圧力:20MPa
■：接合温度:1873K，接合圧力:20MPa

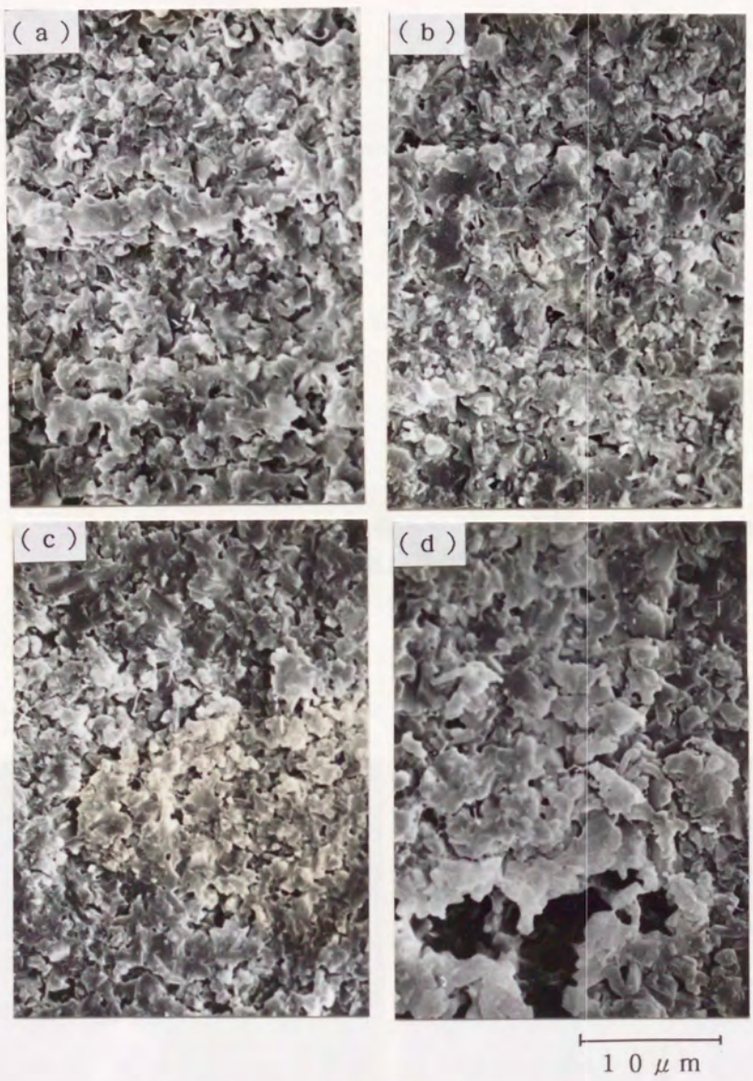



図２－１－７　接合強度測定のための試験片破面（接合界面）のＳＥＭ像
（接合温度：1773K，接合圧力：0.1MPa，ポリエチレン使用，
ＢＮ粉末使用，１気圧窒素ガス雰囲気，接合面粗さ:1.2μｍ）
(a)高温保持時間:１時間，(b)高温保持時間:２時間，
(c)高温保持時間:４時間，(d)高温保持時間:８時間

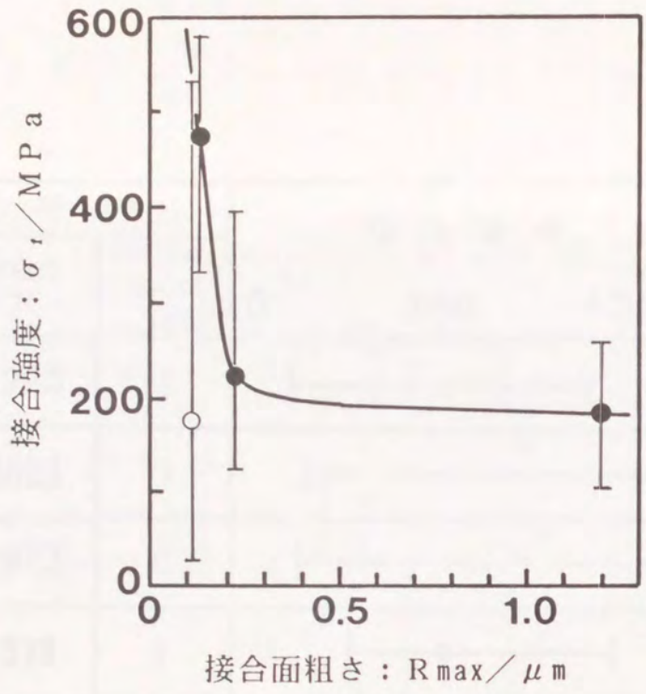



図２－１－８　接合面粗さの接合強度に及ぼす影響
（接合温度:1873K，高温保持時間:１時間，ＢＮ粉末使用，
ポリエチレン使用，１気圧窒素ガス雰囲気）
●:接合圧力:20MPa，○:接合圧力:0.1MPa

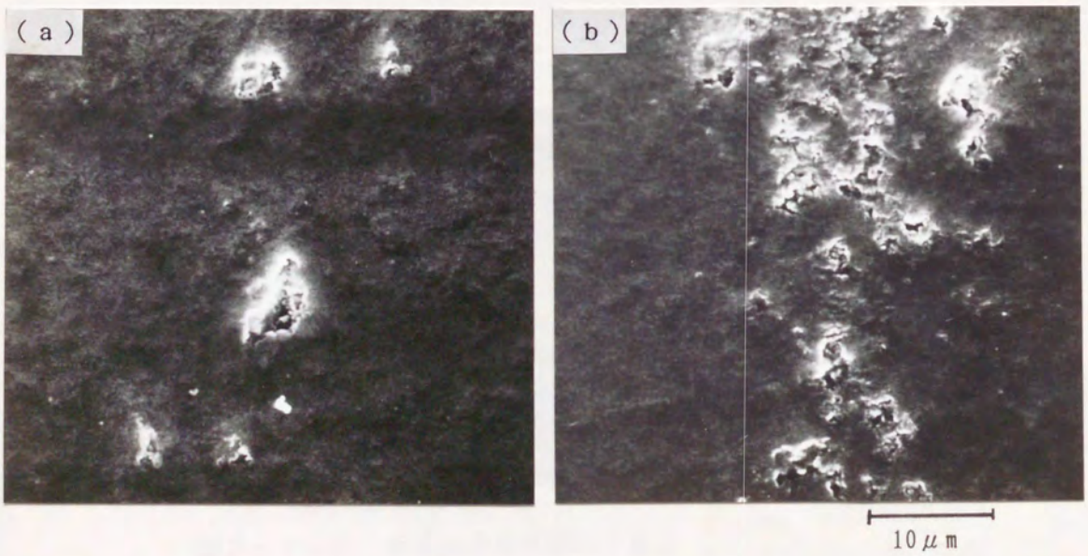



図２－１－９　接合界面近傍の閉気孔のＳＥＭ像
（接合温度:1873K，高温保持時間:１時間，ポリエチレン使用，
ＢＮ粉末使用，１気圧窒素ガス雰囲気，接合面粗さ:0.12μm）
(a)接合圧力:20MPa，(b)接合圧力:0.1MPa

| 接合条件 | | 接合強度／MPa |
|---|---|---|
| 接合温度／K | 高温保持時間／時間 | 0　200　400　600 |
| 1923 | 1 | |
| 2023 | 1 | |
| 2023 | 6 | |
| 1873 | 1 | |

図２－１－10　接合雰囲気の接合強度に及ぼす影響
（ポリエチレン使用，窒素ガス雰囲気，接合面粗さ：0.2μm）
○：接合圧力：30kPa，窒素ガス圧：10気圧
焼結体組成／ＢＮ混合粉末使用
●：接合圧力：20MPa，窒素ガス圧：１気圧，ＢＮ粉末使用

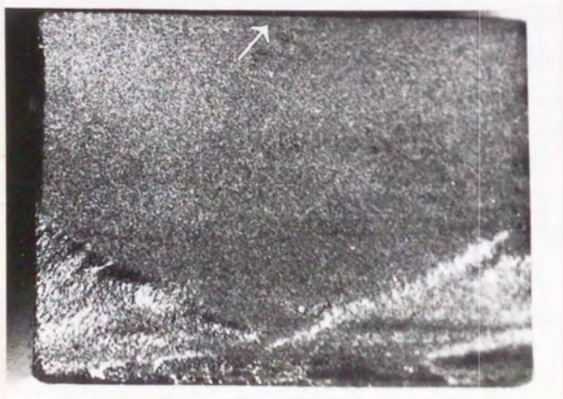


図２－１－11　接合強度測定試験片破面
（接合強度：626MPa，
図中の矢印は最大引張り応力が発生する面を示す）

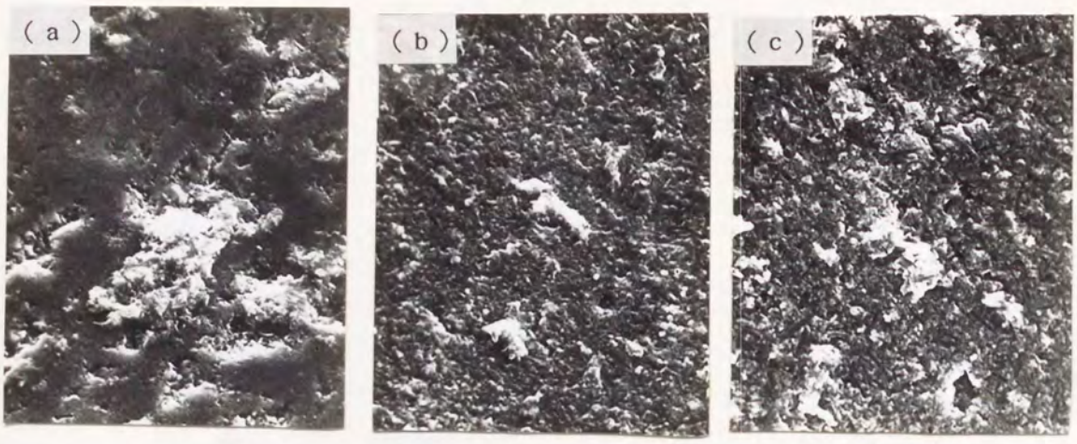



図２－１－12　接合強度測定試験片破面のＳＥＭ像
（接合圧力:30kPa，ポリエチレン使用，混合粉末使用，
10気圧窒素ガス雰囲気，接合面粗さ:0.2μm）
(a)接合温度:1923K,接合強度:247MPa,高温保持時間:１時間
(b)　　2023K,　　417MPa,　　１時間
(c)　　2023K,　　666MPa,　　６時間

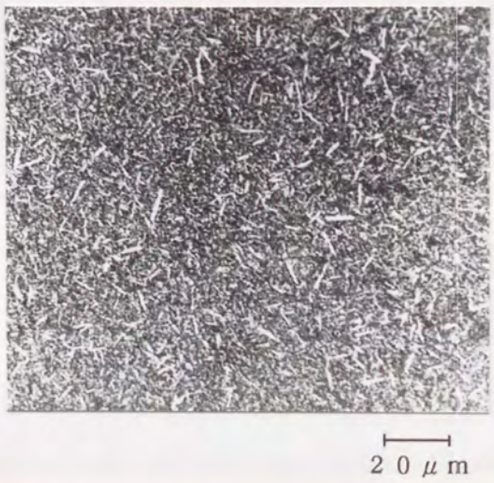



図２－１－13　接合不良部分の光学顕微鏡写真
（接合温度:2023K，高温保持時間:１時間，接合圧力:30kPa，
ポリエチレン使用，混合粉末使用，10気圧窒素ガス雰囲気，
接合面粗さ:0.2μm）

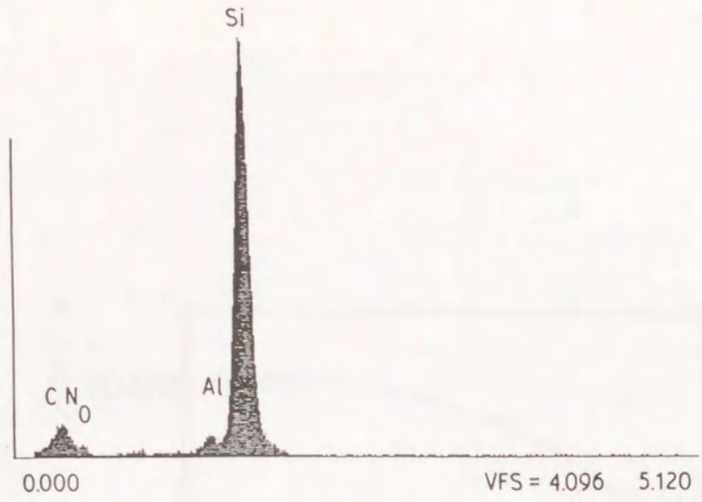



図２－１－14　接合界面のＥＤＸ解析結果
（接合温度:1873K，高温保持時間:１時間，接合圧力:20MPa，
ポリエチレン使用，ＢＮ粉末使用，１気圧窒素ガス雰囲気，
接合面粗さ:0.12μm）

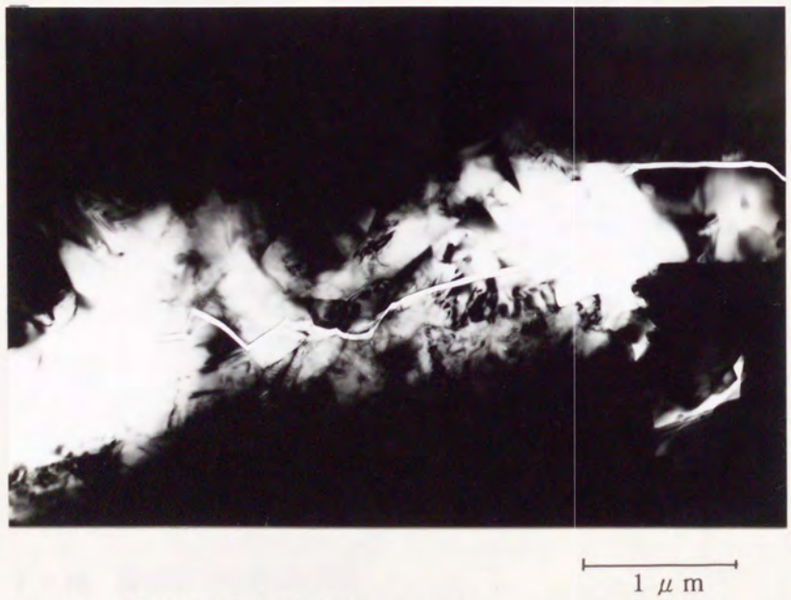



図２－１－15　接合界面のＴＥＭ像
（接合温度:1873K，高温保持時間:１時間，接合圧力:20MPa，
ポリエチレン使用，ＢＮ粉末使用，１気圧窒素ガス雰囲気，
接合面粗さ:0.12μm）

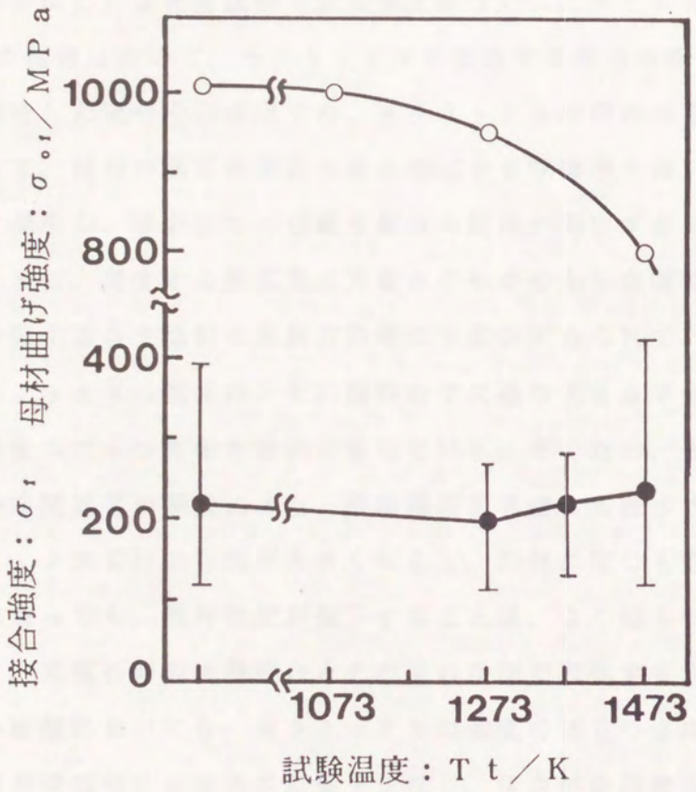



図２－１－16　被接合材の高温強度
（接合温度:1873K，高温保持時間:１時間，接合圧力:20MPa，
ポリエチレン使用，ＢＮ粉末使用，１気圧窒素ガス雰囲気，
接合面粗さ:0.22μm）
●:接合強度
○:ホットプレス窒化ケイ素焼結体曲げ強度

# 第２章　異種脆性材料の接合体における熱応力による破損確率に関する研究

## ２．１　緒言

材料の性能に対する要求の高度化に対応して、異なった材料を接合して単一の部材とし、高度な要求に対応することは広く行われており、今後もそのような異種材料の接合の必要性は急増して行くことは確実と考えられる。そこで、セラミックス同士やセラミックス－金属といった異種材料同士の接合に関する研究が数多く行われ、接合面での反応による生成物や接合強度について、多くの報告がなされている[1]。それらの報告において、セラミックスを接合する場合の特に重要な問題点として、高温で接合した後の冷却過程での、セラミックスの割れの問題が取り上げられている。そして、材料の熱膨張係数の差に起因する収縮率の違いによって熱応力が接合面近傍に発生し、接合面での分離や部材の破損が発生することが、報告されている[2][3]。また、発生する熱応力の大きさやその分布も有限要素法等により計算され、亀裂の発生箇所や亀裂の進展方向等の予測が試みられている。

一方、セラミックスの強度は、その脆性的で欠陥の大きさや分布に敏感な特性により、ある程度のばらつきを本質的に有している。そのため、セラミックスの強度はワイブル分布関数等の関数により、破損確率を考慮して表されることが多い。そして、セラミックス部材の寸法が大きくなると、部材に生じる応力が等しく、その分布が相似であっても、部材強度が低下することは、よく知られている[4][5][6]。

したがって、異種材料の高温接合とその後の冷却で発生する熱応力によるセラミックス部材の破損においても、セラミックスの強度のばらつきに起因する寸法効果や形状効果等が破損特性に重大な影響を及ぼし、接合材の強度にも影響することが推定される。しかしながら、そのような効果については、実験と解析の両面において系統的な研究は行われていない。

そこで本章では、セラミックス同士を高温で直接接合した後、均熱を保ちながら冷却する場合に接合体に発生する熱応力を、弾性有限要素法によって解析し、その応力分布から冷却過程での材料の破損確率を計算した。また、熱応力が残留している接合体に対して一様引張り荷重を負荷した場合の引張り強度についても検討した。計算には代表的な高強度構造用セラミックスである窒化ケイ素セラミックスと炭化ケイ素セラミックスの材料定数を用い、円柱（円盤）同士を直接接合する場合につ

いて、弾性有限要素法による計算を行った[7]。

## 2．2　計算手法

ワイブル理論によると、一軸引張り応力下での均質かつ等方性のセラミックスでは、その破損確率:Fは引張り応力:σに対して、次式（2-2-1)の様に与えられる。

$$F = 1 - \exp\left[ - \int_V \{ (\sigma - \sigma_u) / \sigma_0 \}^m dV \right], \quad \sigma_u \leqq \sigma \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

$$0 \qquad , \quad \sigma < \sigma_u$$

ここで、$\sigma_u$は破損確率Fが零になる応力、Vは部材の体積、mはワイブル係数であり、$\sigma_0$は$\sigma_u$、V、mによって定まる定数である。通常、$\sigma_u$は零として扱われる。

応力状態が複雑な場合には、上式は原則的にはより複雑な形に改められる必要があり、多軸応力状態下でのセラミックスの破壊条件については、多重積分等の手続きを必要とするより複雑な条件式が提案されている[8][9][10]。しかし、それらの式を数値計算に適用した場合、要素毎の破損確率の計算に必要な時間が大幅に長くなるため、要素数が数千以上にもなる大規模な有限要素法解析においては、計算全体に必要な時間は非常に長くなる。そこで、解析を単純化するために、最大主応力の値のみによって、セラミックスの破損条件が与えられると仮定し、式（2-2-1)における$\sigma$を最大主応力$\sigma_1$で置き換えて計算を行った。ここでは、他の応力成分の効果を無視しているので、計算された破壊確率は、実際よりやや小さく評価されていると考えられる。

有限要素法解析においては、分割された要素毎に、要素内の応力状態は均一であると仮定し、さらに$\sigma_u$を零として計算を行った[10]。したがって、式（2-2-1)を用いて、要素iの破損確率$F_i$は次式で与えられる。

$$F_i = 1 - \exp\{ - (\sigma_{1i} / \sigma_0)^m V_i \} \qquad (2\text{-}2\text{-}2)$$

ここで、$V_i$は要素iの体積、$\sigma_{1i}$は要素iに発生する最大主応力である。部材の1箇所以上で破損が発生すれば部材全体の破損に直結すると仮定すれば、部材全体の

破損確率は、全要素の数をＮ個として次式で表される。

$$F = 1 - \exp\left\{-\sum_{i=1}^{N} \sigma_{1i}{}^{m} V_i / \sigma_0{}^{m}\right\} \qquad (2\text{-}2\text{-}3)$$

計算は、弾性有限要素法によって、図2-2-1に示す円柱状の炭化ケイ素／窒化ケイ素接合体について行った。そして、高温接合後に均熱を保ったまま冷却する過程での接合体の破損確率を求めた。要素としては、四角形リング状要素を用いた。計算に使用した材料定数を表2-2-1に示す。計算においては、炭化ケイ素のワイブル係数を除いて、それらの特性値は常に一定とした。炭化ケイ素のワイブル係数についても、その影響について検討する場合の外は、表中の値を計算に用いた。表から分かるように、熱膨張係数は炭化ケイ素の方が窒化ケイ素より大きく、接合後の冷却・収縮過程では、主として炭化ケイ素側に大きな引張りの熱応力が発生する。

更に、計算においては以下の事を仮定した。① 接合温度においては接合体には全く応力が発生していない。② 接合強度は非常に大きく界面での剥離は発生しない。

さらに、冷却後の接合体に一様な引張り荷重を負荷した場合の、破損確率についても論じた。

## ２．３　計算結果

### ２．３．１　破損確率の計算精度の検討

平均強度等の他の特性は同じで強度分布のワイブル係数:ｍだけが異なる炭化ケイ素焼結体を、窒化ケイ素焼結体と接合した場合について、接合体の破損確率と有限要素解析における要素分割数:Ｎの関係を数種類の温度変化量:－△Ｔについて示したのが、図2-2-2(a)(b)である。ワイブル係数が小さい場合（m=5.2)には、破損確率は5000要素への分割によって、ほぼ完全に一定値になっている。しかし、ワイブル係数がやや大きい場合(m=15)には、要素数が10000を越えるまで破損確率は一定値に収束しない。そこで、炭化ケイ素のワイブル係数:ｍが10以上の場合には、要素分割数を多くして接合体全体を16200要素に分割し、ｍが10未満の場合には、要素分割数を5000から6000程度とした。

### ２．３．２　ワイブル係数と接合体寸法の破損確率に及ぼす影響

図2-2-3に、平均強度等の他の特性は同じで異なるワイブル係数:ｍを有する炭化ケイ素焼結体を、窒化ケイ素焼結体と接合した場合の、接合体の破損確率と温度変

化量:－△Ｔの関係を示す。ワイブル係数の増加とともに、接合体が許容できる温度変化量が著しく増加することが分かる。

接合体の形状が同じ（ｔ／Ｄ＝0.5：図2-2-1参照）で寸法が異なる場合の、接合体の破損確率と冷却過程での温度変化量:－△Ｔの関係を示したのが、図2-2-4(a)(b)である。接合体寸法が拡大するとともに、接合体が耐え得る温度変化量:－△Ｔは明らかに減少し、破損確率は温度変化量に対して敏感になっている。例えば、ワイブル係数が5.2の場合、直径80mmの接合体において、温度変化量が230Kから400Kに変化すると、破損確率は10％から90％に増加する。一方、直径10mmの接合体においては、同じ破損確率の10％から90％への増加は、780Kから1380Kへの温度変化量の増加に対応する。さらに、ワイブル係数が15になると、破損が発生する温度変化量は大きくなるとともに、接合体寸法の影響も減少している。しかしながら、直径が５mmから80mmに増加すると、接合体が耐えられる温度変化量は約1／2に減少し、寸法効果は無視できないことを示している。

２．３．３　接合体形状の破損確率に及ぼす影響

接合される炭化ケイ素と窒化ケイ素の円柱の直径は一定（Ｄ＝20mm）で、長さ（厚み）が両方の材料とも同じ値を保ったまま変化する場合の、破損確率の変化を図2-2-5に示す。長さ（厚み）：ｔが増加するにつれて、接合体が耐え得る温度変化量はやや減少している。しかし、ｔ／Ｄが0.5を以上になると破損確率はｔ／Ｄの値にほぼ無関係になることも分かる。

一方、接合される炭化ケイ素と窒化ケイ素の円柱の長さ（厚み）：ｔに差がある接合体についての破損確率の計算結果を、図2-2-6に示す。窒化ケイ素円柱の寸法が一定（Ｄ＝20mm，$t_2$＝10mm）で、炭化ケイ素円柱の長さ（厚み）：$t_1$が変化する場合の結果である。$t_1$が小さいほど接合体が耐え得る温度変化量は減少している。特に、$t_1$／$t_2$値が0.15以下になると、温度変化量と破損確率の関係は$t_1$／$t_2$値の影響を大きく受ける。一方、$t_1$／$t_2$値が0.2以上になると、破損確率は$t_1$／$t_2$値にあまり影響されなくなる。

２．３．４　接合体に発生する熱応力の引張り強度に及ぼす影響

接合体の強度特性を把握するために、接合後の冷却過程で熱応力が接合体に発生している場合の、接合体の引張り強度分布についての計算結果を、図2-2-7に示す。計算は、温度変化量:－△Ｔが異なり、接合体に残留している熱応力の値が異なる場

合についても行った。その結果、負荷した引張り荷重が小さい場合には、接合体の破損確率は冷却過程で発生する熱応力による破損確率と等しい値で一定となり、引張り荷重の影響を受けない。そして、引張り荷重の増加に従って、破損確率は温度変化を与えない場合の、接合体及び炭化ケイ素円柱の破損確率分布であるワイブル分布に漸近しつつ増加している。

## 2．4　考察

### 2．4．1　有限要素法による破損確率の計算

破損確率がワイブル分布関数に従うセラミック部材全体の、ある応力状態下での破損確率を有限要素法によって計算する場合には、ワイブル係数が小さく、破損確率が応力値にあまり敏感でないセラミックスの方が、破損確率値が収束し易く、計算が簡単な事が確認された。これは、ワイブル係数が大きく信頼性の高い優れたセラミックスに対しては、応力値の誤差が破損確率に及ぼす影響が大きく、有限要素法を用いた本計算手法の適用は困難なことを意味している。このことは、接合体だけでは無く、全てのセラミックス部材の破損確率の計算において、共通の傾向と考えられる。なお、15というワイブル係数値は、現在市販されている構造用セラミックスの強度分布としては大きな値である。

### 2．4．2　ワイブル係数と接合体寸法の破損確率に及ぼす影響

従来の接合実験においてほとんど注目されることの無かった、接合されるセラミックス材料の強度のワイブル係数が、高温直接接合の際の部材の破損挙動に重大な影響を及ぼすことが分かった。したがって、異種セラミックス同士の接合においては、セラミックスの平均強度や熱膨張係数だけでは無く、強度分布にも留意して接合を行う必要がある。

接合体の寸法が大きくなると、形状及び被接合材の材質が同じでも、高温での冷却過程で破損し易くなることは、熱応力場の広がりが相似であり、式（2-2-1）における体積：Vが接合体の直径の3乗に比例するためであると考えられる。そして、この傾向は大型セラミックス部材ほど接合が困難なことを示しており、小型試験片での接合実験の結果を、大型部材に直接的に適用することの危険性を示している。

### 2．4．3　接合体形状の破損確率に及ぼす影響

接合体の形状が円柱で、接合される円柱材の長さ（厚み）が十分でない場合には、

高温接合の際のセラミックス部材の破損確率は、円柱材長さに影響されることも分かった。これは、円柱が短い場合には発生した熱応力の分布が円柱端に到達し、応力分布が円柱が長い場合と大きく異なるためと考えられる。

セラミックスの高温接合実験が、多くの場合に円柱（円盤）状試料の接合によって行われていることから、実験に際しては、接合体形状の破損確率に及ぼす影響について、十分に考慮する必要があることが分かる。

2．4．4　接合体に発生する熱応力の引張り強度に及ぼす影響

高温接合した後の冷却過程で残留熱応力が発生した接合体について、一様引張り荷重に対する引張り強度を計算した結果、冷却過程で破損しなかった接合体は、冷却による熱応力が発生していない接合体に近い引張り強度を有することが分かった。これは、本研究においては材料の破壊の発生条件を最大主応力値によってのみ与えているので、引張り荷重が小さい場合には、熱応力によって発生する応力分布と引張り荷重によって発生する応力分布が重なりあっても、最大主応力の値や分布がほとんど変化しなかったことを示している。この結果は、冷却過程で発生する熱応力場における最大主応力の大きさと方向に大きく依存すると考えられる。即ち、異なる材料の組み合わせにおいて、破損が問題となる接合材側の熱応力場における最大主応力の方向が、外部荷重によって発生する最大主応力の方向に近い場合には、引張り荷重が接合体の破損確率に及ぼす影響がより大きい場合も考えられる。

## 2．5　結言

セラミックス同士を高温で接合した後で冷却する過程で発生する熱応力によって、接合体が破損する場合について、破損確率に影響する諸因子を、弾性有限要素法を用いた計算によって検討した。その結果、接合体の寸法が小さく、被接合材セラミックスの強度のワイブル係数が大きい場合に、接合体が耐え得る冷却過程での温度変化量は著しく大きくなることが分かった。そして、接合体形状を円柱状に限定した場合にも、円柱の長さ等の変化による接合体形状の変化は、接合体が耐え得る温度変化量に影響することが分かった。したがって、セラミックスの高温接合については、従来重視されてきた強度の平均値や熱膨張係数に加えて、被接合材の強度分布や接合材の寸法・形状に留意し、実際に接合すべき部材に可能な限り近い部材での、接合手法の検討が必要と考えられる。

さらに、接合体の引張り強度についての検討により、接合後の冷却過程で全く破損が生じなかった接合体は、冷却による熱応力が発生していない接合体に近い引張り強度を持ち得る可能性があることが分かった。その様な場合には、ある程度の確率での不良品の発生を許容するならば、冷却過程で一定の確率で接合体が破損する接合手法及び接合条件であっても、引張り荷重が負荷される部材の製造法として利用できると考えられる。

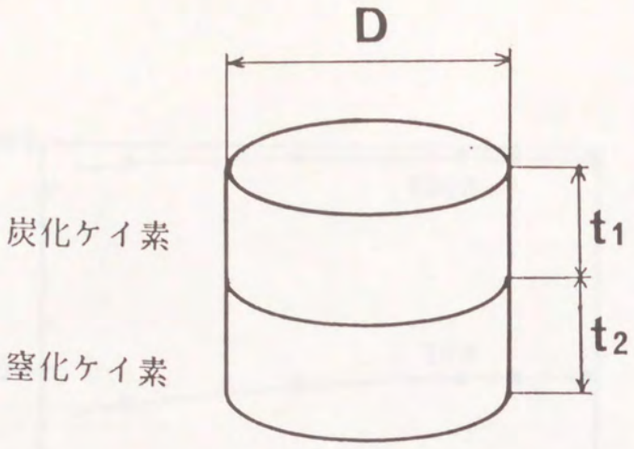
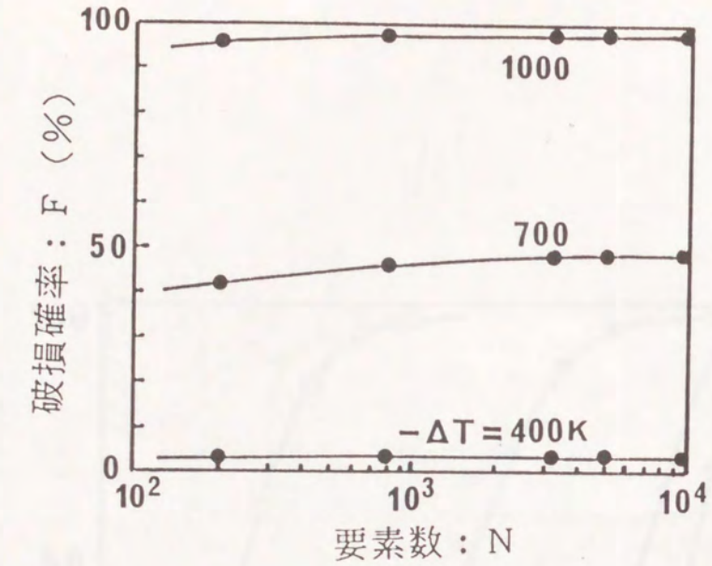



図２－２－１　計算に用いた接合体の形状

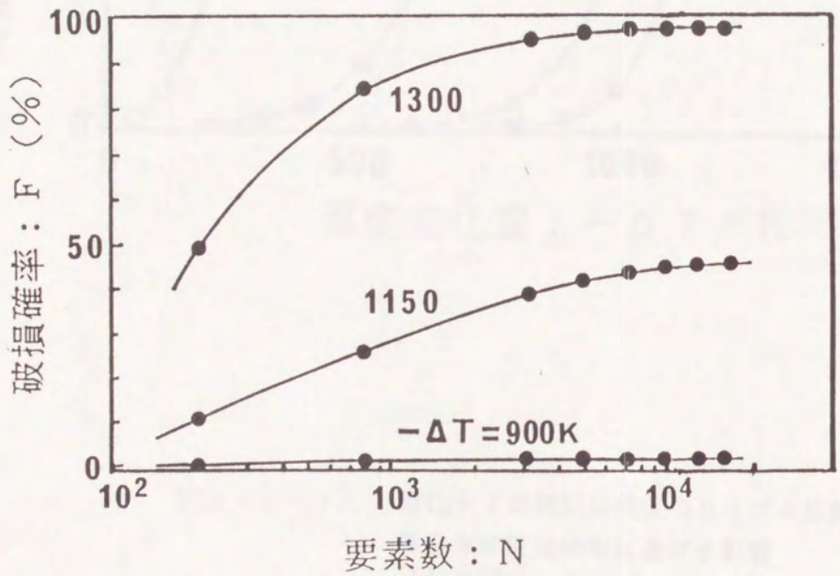
表２－２－１　計算に用いた炭化ケイ素と窒化ケイ素の諸特性

| | 炭化ケイ素 | 窒化ケイ素 |
|---|---|---|
| 熱膨張係数(x10$^{6}$/℃)* | 4.8 | 3.2 |
| ヤング率 (GPa)** | 421 | 274 |
| ポアソン比** | 0.15 | 0.26 |
| 平均強度 (MPa) | 531*** | 964**** |
| ワイブル係数 | 5.2*** | 16.0**** |
| $\sigma_0$ 値 (MPa) | 772*** | 927**** |

*　室温から1473Kまでの平均値
**　パルスエコー法による測定値
***　室温での３点曲げ強度
（スパン:30mm，試験片寸法:3x4x40mm）
****　室温での３点曲げ強度
（スパン:20mm，試験片寸法:3x4x30mm）




（a）




（b）

図２－２－２　接合体の破損確率計算値の収束性
（D＝20mm，$t_1 = t_2$=10mm）
(a)ワイブル係数：m＝5.2，(b)m＝15

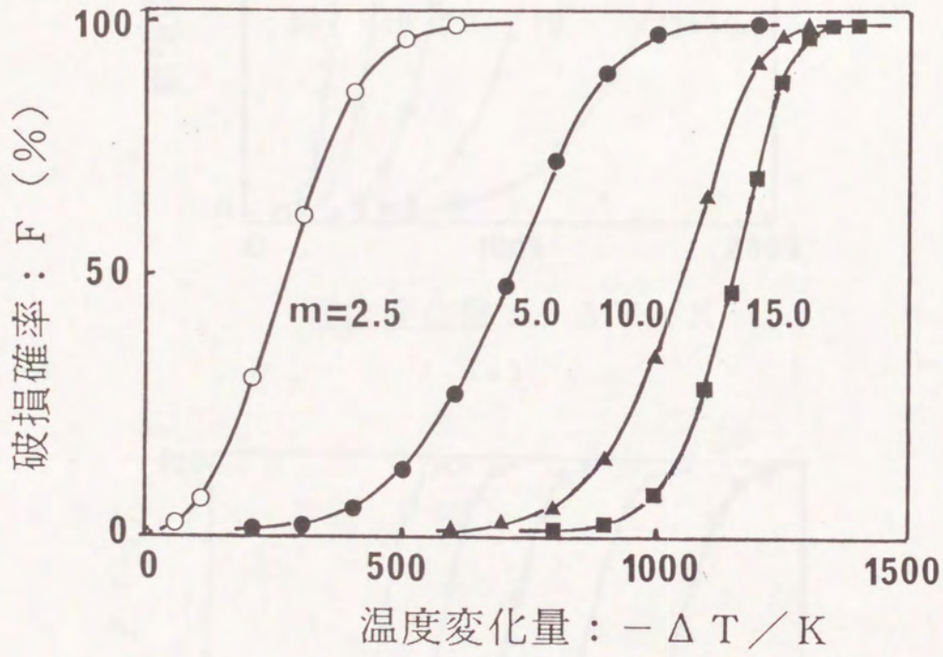
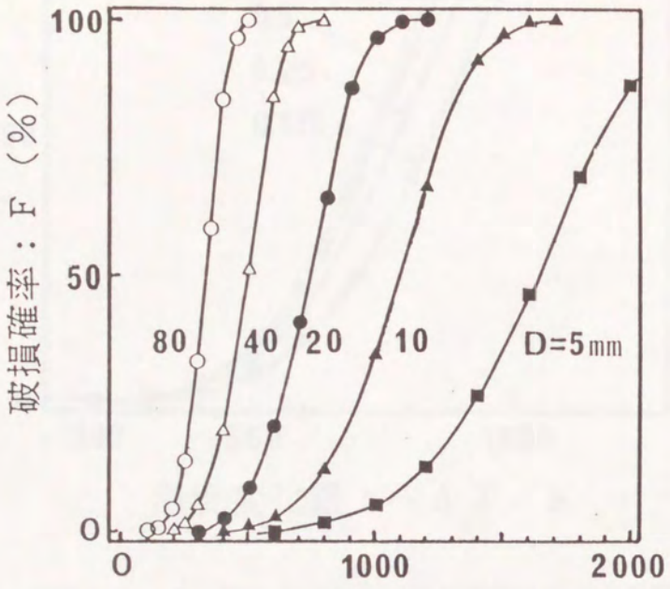
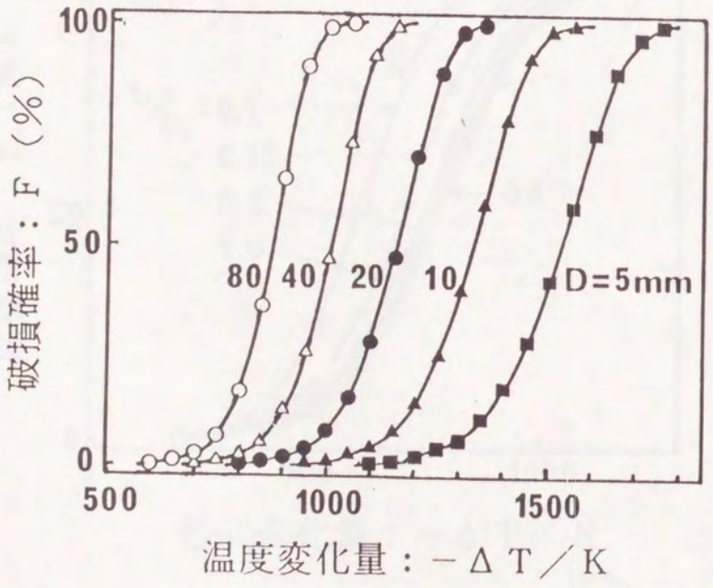



図２－２－３　炭化ケイ素焼結体強度のワイブル係数が接合体の破損確率に及ぼす影響
（D＝20mm，$t_1 = t_2 = 10$mm）




（a）




（b）

図２－２－４　接合体寸法が接合体の破損確率に及ぼす影響
（$t_1$／D＝$t_2$／D＝0.5）
(a)ワイブル係数：m＝5.2，(b)m＝15

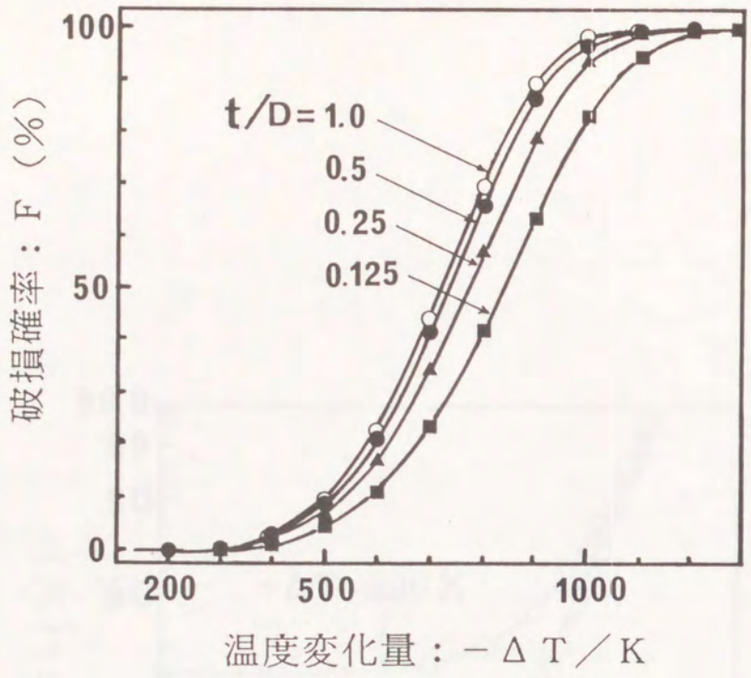



図２－２－５　接合体の長さが破損確率に及ぼす影響
（D＝20mm，　$t_1 = t_2 = t$）

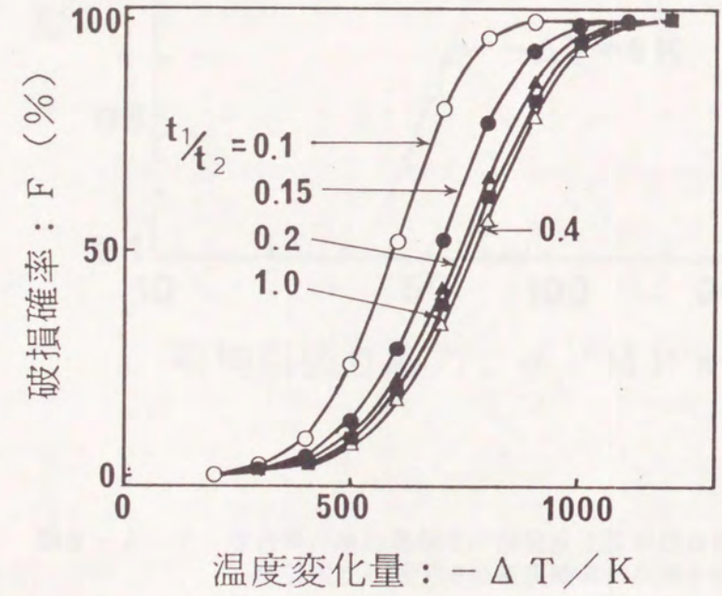



図２－２－６　接合された炭化ケイ素部材の厚みが
接合体の破損確率に及ぼす影響
（D＝20mm，　$t_2$＝10mm）

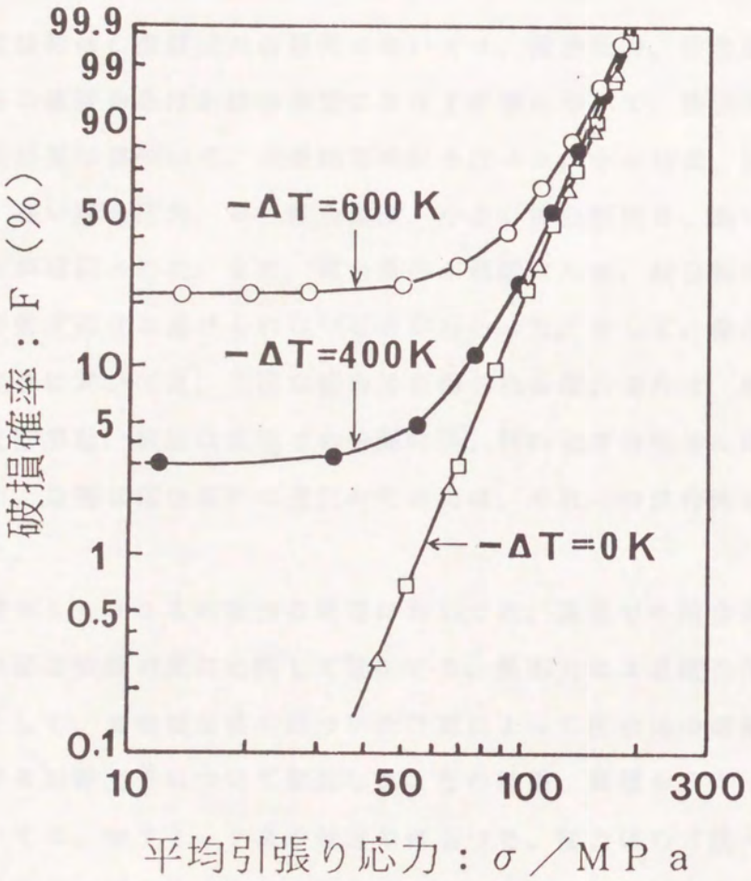



図２－２－７　接合体の冷却過程での温度変化量が接合体の一様引張り荷重下での破損確率に及ぼす影響
○●△：ＳｉＣ／Ｓｉ３Ｎ４　接合体
（Ｄ＝20mm，$t_1 = t_2 = 40$mm）
□：ＳｉＣ円柱材
（Ｄ＝20mm，$t_1 = 40$mm，$t_2 = 0$mm）

## 第Ⅱ編の総括

本編では、構造用セラミックスの接合に係わる金属材料の接合と異なる諸問題について論じた。接合様式としては、最も基本的な接合法として、高温均熱状態で部材を直接接合し、その後、均熱状態を保ったまま接合体を室温まで冷却する直接接合法を取り上げた。

窒化ケイ素焼結体の直接接合の研究においては、接合圧力、接合温度、接合面粗さ、雰囲気等の諸接合条件が接合強度に及ぼす影響について、接合実験及び接合強度の評価試験結果に基づいて、定量的な検討を行った。その結果、接合強度を高めるためには、高い接合圧力、高い接合温度、小さい接合面粗さ、高い窒素ガス圧等が有効なことが確認された。また、接合条件が過酷なため、接合材のある程度のクリープ変形や強度劣化は避けられないことが分かった。そして、窒化ケイ素焼結体同士の直接接合においては、良好な接合体を得られる接合条件は、焼結体の高温でのクリープ変形挙動、焼結体表面での分解特性、材料強度特性等に関連していることも分かった。最適な接合条件の選択のためには、それらの諸特性の定量的な把握が必要だった。

また、異種セラミックスの接合の研究においては、高温での接合後の冷却過程で被接合材の熱膨張係数の差に起因して発生する、熱応力による接合体の破損について論じた。そして、有限要素法に基づいた計算によって接合体の破損確率を求め、それに関係する影響因子について検討した。その結果、異種セラミックス同士の直接接合においては、セラミックスの強度のばらつき、接合体の寸法・形状等が、接合後の冷却過程での接合体の破損を防止し、良好な接合体を得る上で、非常に重要な影響因子であることが分かった。即ち、接合体寸法が大きく、材料のワイブル係数が小さい場合は、冷却過程で接合体が耐えられる温度変化量は小さく、部材形状を円柱に限定した場合でも、各々の接合材形状の接合体破損確率への影響は無視できなかった。そして、接合実験と実部材での接合との間に、接合特性の大きな違いが生じ易いことが確認された。

これらの研究結果により、代表的な高温高強度セラミックスである窒化ケイ素焼結体の直接接合による大型複雑形状部材の製造において、留意しなければならない焼結体特性や接合条件が明らかなった。また、異種セラミックス部材の直接接合につ

いては、従来、ほとんど注目されていなかったいくつかの問題点を示した。これらのことは、今後のセラミックス接合技術の研究開発や、強固で信頼性の高いセラミックス接合体部材の製造に寄与する知見であると考えられる。

## 結 論

本研究においては、近年開発が進み構造材料としての性能が著しく向上し、新しい材料も数多く開発され、市販されるようになっている構造用セラミックスについて、構造材料としての工業的利用の拡大のために不可欠の技術であるセラミックスの加工技術と接合技術に関する研究を行った。

セラミックスの加工に関する研究においては、3次元複雑形状の簡便で低コストな加工手法としての、導電性セラミックスの放電加工法に係わる諸問題について論じた。4種類の導電性構造用セラミックスの放電加工について、加工条件と加工面粗さ等の加工特性及び加工による表面損傷の関係に着目して検討した。その結果、導電性セラミックスの加工プロセスは、溶融、分解等の材料の高温での挙動によって異なり、その差異が加工特性や加工面性状に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、被放電加工材の強度劣化挙動と加工条件の関係を明らかにし、各々の加工条件の強度への影響の程度が、被加工材の種類により異なることを示した。そして、適当な加工条件を選択すれば、工業用構造部材としての設計に利用される強度特性において、研削材と殆ど差のないセラミックス部材を、放電加工法によって製造できることを示した。

また、放電加工による損傷を、放電に伴う加熱によって発生する熱衝撃に起因する表面層の破壊として認識し、被加工材の熱的、機械的特性から定まる数種類の熱衝撃抵抗係数により、被加工材の強度劣化挙動を整理した。その結果、熱衝撃抵抗係数によって放電加工による強度劣化挙動を予測できる可能性があることを明らかにした。さらに、損傷を受けた被加工面の表面層を仕上げ加工によって除去した場合の、強度回復挙動について、有限要素法による計算に基づいて論議した。そして、強度回復挙動が表面近傍の亀裂分布密度等に大きく影響され、高密度に亀裂が分布している加工面に対する表面仕上げ加工の際は、表面層除去量が充分大きくないと強度回復が見られないこと等を明らかにした。これらの研究によって、放電加工による導電性セラミックスの適当な加工条件の選択、被加工材の強度劣化挙動の予測、及び仕上げ加工における適当な表面層除去深さの決定に資する指針を与えた。

一方、セラミックスの接合に関する研究においては、その直接接合に係わる諸問題について論じた。窒化ケイ素焼結体の直接接合についての研究においては、いく

つかの接合条件と接合強度の関係を検討し、被接合材料の高温でのクリープ変形挙動と分解特性の影響が大きいことを明らかにした。そして、それらと適当な接合条件との関係を論じた。さらに、直接接合によって得られた接合材の大気中、高温での強度が、被接合材の耐熱限界までは全く低下しないことも確認した。また、異種セラミックス同士の接合についての研究においては、被接合材料の熱膨張係数の差に起因して高温接合後の冷却過程で発生する熱応力による接合体の破損を扱い、接合体の破損確率と温度変化の関係を、有限要素法による計算結果に基づいて検討した。そして、被接合材の強度分布や接合体寸法等の諸因子が接合体の破損確率に非常に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。これらの研究によって、窒化ケイ素焼結体の直接接合と異種セラミックス同士の直接接合における、適当な接合条件の選択に資する指針を与えた。

本研究により、構造用セラミックスの工業的な利用の拡大に寄与する加工技術及び接合技術に関する知見を得ることができた。

－　参考文献　－


緒論

1)例えば W.D.Kingery,H.K.Bowen,D.R.Uhlmann,Introduction to Ceramics;内田老鶴圃新社(1981)

2)"ファインセラミックス－脆性材料の精密機械加工－",（社）精機学会脆性材料の精密加工に関する調査研究分科会編，マシニスト出版　(1984)

3)河村末久、矢野章成、樋口誠宏、杉田忠彰，”研削加工と砥粒加工”，共立出版(1984)

4)杉田忠彰，"セラミックスの機械加工”養賢堂 (1985)

5)速見諒三監修，”セラミックス接着・接合技術”，ＣＭＣ(1985)

第Ｉ編

序論

1)斉藤長男，”放電加工の仕組みと100%活用法”，技術評論社 (1979)

2)井上潔，”放電加工の原理”，未踏加工技術協会(1979)

3)S.M.Pandit and K.P.Rajurkar,Analysis of Electro Discharge Machining of Cemented Carbides,Annals of the CIRP,30,1 (1981) 111

4)G.N.Levy,R.Wertheim,EDM-Machining of Sintered Carbide Compacting Dies, Annals of the CIRP,37,1(1988)175

5)C.F.Noble,A.J.Ajmal and L.F.Green,Electro-Discharge Machining of Silicon Carbide,Proc.7th Int. Symp. Electro-machining (ISEM-7), Birmingham,U.K., (1983) p.305

6)鈴木俊雄、尾崎好雄、高鷲民生，放電加工による導電性セラミックスの加工特性，電気加工技術，10,30 (1986) 13

7)M.Ramulu,EDM-Sinker Cutting of a Ceramic Particulate Composite,SiC-$TiB_2$, Advanced Ceramic Materials, 3, 4 (1988) 324

8)Nancy F.Petrofes and Ahmed M.Gadalla, Electrical Discharge Machining of Advanced Ceramics, Ceramic Bulletin, 67,6(1988)1048

9)W. König, D. F. Dauw, G. Levy and U. Panten, EDM-Future Step Towards the Machining of Ceramics, Annals of the CIRP, 37, 2 (1988) 1

10)M. Nakamura, K. Kanayama, Y. Hirai, S. Ito and K. Kubo, Surface Damafe in Electro Conductive Structural Ceramics Caused During Electro-Discharge Machining (EDM), Proc. 9th Int. Symp. Electro-Machining (ISEM-9), Nagoya (1989) p. 271

11)小峰進, 機械技術, 32, 8 (1984) 41

12)渡辺純二、上野嘉之, 精密機械, 38, 11 (1972) 953

13)伊藤正治, 機械と工具, 27, 6 (1983) 49

14)伊藤正治, 精密工学会・窯業協会共催シンポジウム「ファインセラミックスの精密加工」テキスト, 7, 7 (1972) 42

15)石田誠, "亀裂の弾性解析と応力拡大係数", 培風館 (1976) p. 168

第1章

1)柳田博明, "ファインセラミックス", オーム社(1982)p. 84

2)C. F. Noble, A. J. Ajmal and L. F. Green, Electro-Discharge Machining of Silicon Carbide, Proc. 7th Int. Symp. Electro-machining (ISEM-7), Birmingham, U. K., (1983) p. 305

3)中村守、久保勝司、平井幸男, RB-SiCの放電加工, 窯業協会誌, 92, 11(1984)648

4)中村守、久保勝司、平井幸男, 反応焼結炭化珪素の放電加工, 電気加工技術, 8, 22 (1984) 1

5)日本材料学会編"X線応力測定法" 養賢堂(1981)p. 168

6)"Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, volume 4" edited by Martin Grayson et al, Wiley-Interscience Publication(1978)p. 520

7)ibid., volume 20 (1978) p. 826

第2章

1)細田巧、田中守通, "ファインセラミックス材料・部品の精密加工技術（第2編）", リアライズ社 (1987) p. 42

2)中村守、金山公三、兼松渉、平井幸男, セラミックスの放電加工（第2報）－β

－サイアロン－窒化チタン複合焼結体の放電加工－，日本セラミックス協会学術論文誌，96,9 (1988) 901

3)中村幸次，導電性セラミックスの放電加工メカニズム（第１報），1990年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (1990) 167

4)岸和司、梅林正気、谷英治、小林和夫，窯業協会誌，95，6 (1987)630

5)"Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,3rd edition,volume 23" edited by Martin Grayson et al,Wiley-Interscience Publication(1978)p.131

6)F.F.Lange,Volatilization Associated with the Sintering of Polyphase $Si_3N_4$ Materials, Communication of Am.Ceram.Soc.(1982)C-120

第３章

1)T.K.Gupta et al J.Mat.Science,12 (1977) 2421

2)L.J.Schioler et al, Am. Cer. Soc. Bull.,64,2 (1985) 326

3)佐々木豊重,"ファインセラミックス材料・部品の精密加工技術（第２編）",リアライズ社 (1987) p.49

4)M.Nakamura,K.Kanayama and Y.Hirai, Electro-Discharge Machining of Transformation Toughened $ZrO_2$-NbC ceramic composite,Materials and Manufacturing Processes, 4,3 (1989) 425

5)"Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,3rd edition,volume 24" edited by Martin Grayson et al,Wiley-Interscience Publication(1978)p.882

6)ibid.,volume 4 (1978) p.492

7)F.Wakai,S.Sakaguchi and Y.Matsuno,Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal $ZrO_2$ Polycrystals, Advanced Ceramic Materials,1,3 (1986) 259

第４章

1)"Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,3rd edition,volume 4" edited by Martin Grayson et al,Wiley-Interscience Publication(1978)p.125

2)奥宮正太郎、雨宮義英，ほう化ジルコニウムの開発とその応用，ファインセラミックス，５ (1984) 108

3)奥宮正太郎、酒井恒蔵，$ZrO_2$から$ZrB_2$へ，化学工業，９ (1986) 739

4)万波和夫、酒井恒蔵、奥宮正太郎, $ZrB_2$複合焼結体の放電加工,窯業協会誌, 94, 1 (1986) 214

5)万波和夫、酒井恒蔵、奥宮正太郎, $ZrB_2$系セラミックスの放電加工, 電気加工技術, 10,27 (1986) 7

6)M.Nakamura,I.Shigematsu,K.Kanayama and Y.Hirai, Surface damage in $ZrB_2$-based composite ceramics induced by electro-discharge machining, J.Mat. Sci., 投稿中

7)"Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,3rd edition,volume 4" edited by Martin Grayson et al,Wiley-Interscience Publication(1978)p.126

8)ibid.,volume 20 (1978) p.826

9)ibid.,volume 4 (1978) p.520

第5章

1)D.P.H.Hasselman,Thermal Stress Resistance Parameters For Brittle Refractory Ceramics:A Compendium, Ceramic Bulletin,49,12 (1970)1033

2)D.P.H.Hasselman,Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics,J.Am.Ceram.Soc.,52,11(1969)600

3)Junn Nakayama,Thermal Shock Resistance of Ceramic Materials,"Fracture Mechanics of Ceramics,2",Edited by R.C.Bradt,D.P.H.Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press,New York (1973) p.759

4)中山淳, セラミックス材料の熱衝撃抵抗, セラミックス, 8,5 (1973) 39

5)中山淳, "セラミックスの機械的性質" 窯業協会編集委員会講座小委員会編, (1979) p.69

6)井上潔, "放電加工の原理", 未踏加工技術協会(1979) p.72

7)山内二郎, 宇野利雄, 一松信, "電子計算機のための数値計算法Ⅲ", 培風館, (1972) p.154

第6章

1)伊藤正治, 高強度セラミックスの研削加工, 窯業協会・精機学会共催シンポジウム, "ファインセラミックスの精密加工" テキスト(1982) p.42

2)O.L.Bowie,Solutions of Plane Crack Problem by Mapping Technique,in Mechanics of Fracture,1, ed. by G.C.Sih,Noordhoff Int.Pub.,Leiden (1973)
3)H.Nishitani,A Method for Calculating Stress Concentrations and Its Applications, Japanese Papers for Japan-U.S. Seminar on the Strength and Structure of Solid Materials, Minnowbrook,U.S.A.,(1973) 28
4)西谷弘信、末松正典、斉藤公則, 1楕円孔列（亀裂列を含む）を有する半無限板及び2楕円孔列を有する無限板の引張り,日本機械学会論文集,29,324(1973)2323
5)中村守、平井幸男、伊藤正治、久保勝司, 脆性材料の加工面近傍の亀裂群に関する研究, 精密工学会誌, 53,1 (1987) 117
6)白鳥正樹、三好俊夫、松下久雄, ”数値破壊力学”,実教出版社(1980) p.60
7)M.Ishida, Stress-Intensity Factors for the Tension of an Eccentrically Cracked Strip, J.Appl.Mech.,33 (1966) 674
8)石田誠, 任意の直線亀裂群を持つ板における応力拡大係数の解析, 日本機械学会論文集, 35,227(1969)1815
9)中村守、平井幸男、久保勝司, 炭化ケイ素焼結体の研削による表面損傷, 窯業協会誌, 94,7 (1986) 683

第Ⅱ編

序論

1)例えば、速見諒三監修, ”セラミックス接着・接合技術”, ＣＭＣ(1985)
2)宇田川重和、柳田博明、須藤儀一, ”ファインケイカルズとしての無機ケイ素化合物”講談社(1982)p.124
3)L.K.L.Falk and G.L.Dunlop, Crystallization of the Glassy Phase in an $Si_3N_4$ Material by Post-Sintering Heat Treatment,J.Mat.Sci.,22(1987)4369
4)T.Kaba,M.Shimada and M.Koizumi,Diffusional Reaction-Bonding of $Si_3N_4$ Ceramics under High Pressure,ibid., 66 (1983) C135
5)S.Kanzaki and H.Tabata, Diffusion Joining of Silicon Nitride Ceramics, 窯業協会誌, 91, 11 (1983) 520
6)K.Suganuma, T.Okamoto, M.Koizumi and M.Shimada,Effect of Thickness on

Direct Bonding of Silicon Nitride to Steel, J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985)C334
7)西田俊彦、安田栄一,"セラミックスの力学的特性",日刊工業新聞社(1986)p.41

第1章

1)P. F. Becker and S. A. Halen, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 58(1979) 582
2)大和田豊、小林和夫, 窒化ケイ素焼結体の接合, 窯業協会誌, 92, 12(1984) 693
3)玉利信幸、八木崇晴、江畑儀弘、樋端保夫, $Y_2O_3$-$La_2O_3$-MgO-$Si_3N_4$系接着剤を用いた窒化ケイ素相互間の接着, 窯業協会誌, 93, 3(1985) 154
4)江畑儀弘、木下実, フッ素化合物を用いたサイアロンの接合法, 窯業協会誌, 90, 12 (1982) 714
5)M. L. Mecartney, R. Sinclair and R. E. Loehman, Silicon Nitride Joining, J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985)472
6)T. Kaba, M. Shimada and M. Koizumi, Diffusional Reaction-Bonding of $Si_3N_4$ Ceramics under High Pressure, ibid., 66 (1983) C135
7)H. Tabata, S. Kanzaki and M. Nakamura, Solid State Joining of Silicon Nitride Ceramics, "Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for Engines, Hakone, Japan, Oct, 1983", KTK Scientific publishers, (1984)p. 387
8)R. S. Wilks, British Patent 1417169 (1975)
9)M. Mitomo, Pressure Sintering of $Si_3N_4$, J. Mat. Sci., 11(1976) 1103
10)C. Greskovich, Preparation of High-Density $Si_3N_4$ by a Gas-Pressure Sintering Process, J. Am. Cerm. Soc., 64 (1981) 515
11)G. R. Terwilliger and F. F. Lange, Pressureless Sintering of $Si_3N_4$, J. Mat. Sci., 10 (1975) 1169
12)M. Nakamura, K. Kubo and S. Kanzaki, Joining of Silicon Nitride Ceramics by Hot Pressing, J. Mat. Sci., 22(1987)1259
13)M. Nakamura and S. D. Peteves, Joining of Silicon Nitride Ceramics under Nitrogen Gas Pressure, J. Mat. Sci. Lett. 8(1989)1228

第2章

1)C. H. Hsueh and A. G. Evans, Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips,

J.Am.Ceram.Soc.,68 (1985) 241

2)K.Suganuma, T.Okamoto, M.Koizumi and M.Shimada,Effect of Thickness on Direct Bonding of Silicon Nitride to Steel,J.Am.Ceram.Soc.,68 (1985)C334

3)中村守、久保勝司、田端英世、神崎修三, 異種セラミックスの接合に関する研究, 第28回材料研究連合講演会前刷集 (1984) p.27

4)N.A.Wei and I.M.Daniel,Analysis of Fracture Probabilities in Non-uniformly Stressed Brittle Materials,J.Am.Ceram. Soc.,47 (1964) 268

5)阿部弘, "セラミックスの機械的性質" 窯業協会編集委員会講座小委員会編, (1979) p.21

6)W.Weibull,A Statistical Distribution Function of Wide Applicability, J. Appl.Mech.,18 (1951) 293

7)M.Nakamura, S.Ito, T.Ohji, Y.Hirai, K.Kanayama and H.Tabata, Failure Probabilities of Joints Consisting of Different Kinds of Brittle Materials, 窯業協会誌, 94,8 (1986) 926

8)S.B.Batdort and J.G.Crose, A Statistical Theory for the Fracture of Brittle Structures Subjected to Nonuniform Polyaxial Stresses,Trans.ASME, Ser.E,41 (1974) 459

9)松尾陽太郎、佐藤秀幸, ぜい性材料からなる回転円板の破壊とその確率論的取扱い, 日本機械学会論文集（A編）,45,390 (1979) 171

10)松尾陽太郎, 二軸応力下におけるぜい性破壊曲線の確率論的解析, 日本機械学会論文集（A編）,46,406 (1980) 605

11)例えば、ｵｰ.ｼｰ.ｿﾞｨｴﾝｷｰｳﾞｨｯﾂ,"マトリックス有限要素法",培風館, (1975) p.75

## 謝　辞

本研究を進めるにあたり、終始ご懇切なご指導を賜りました大阪大学基礎工学部小坂田宏造教授に深甚なる感謝の意を表します。

また、本研究の遂行にあたり、ひとかたならぬ御指導、御便宜を賜りました名古屋工業技術試験所久保勝司機械部長に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究の遂行と論文の作成にあたり、多大なご協力を頂きました名古屋工業技術試験所平井幸男、金山公三、山内幸彦、酒井清介の各主任研究官、及び重松一典技官に心から感謝いたします。