論文

セラミックスの高温動疲労特性

山内 幸彦・酒井 清介・伊藤 勝・大司 達樹
兼松 渉・伊藤 正治

(名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町 1-1)

Dynamic Fatigue Behavior of Ceramics at Elevated Temperatures

Yukihiko YAMAUCHI, Seisuke SAKAI, Masaru ITO, Tatsuki OHJI,
Wataru KANEMATSU and Shoji ITO

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

The dynamic fatigue tests of nine structural ceramics were carried out at temperatures ranging from 800°C to 1500°C in vacuum. The same tests in air were conducted for two ceramics. In ceramics which has a glassy phase in grain boundaries, cracks propagate through grain boundaries due to softening of the glassy phase. A fatigue parameter of ceramics at elevated temperatures is degraded when MgO is used as a sintering additive. In reaction sintered Si_3N_4 and HP-SiC with B and C additives, a subcritical crack growth is not observed but the bending strength of HP-SiC is degraded due to the generation of pores by surface oxidation. It seems that life-time of HP-SiC under the static load is predictable from its dynamic fatigue behaviour.

[Received August 10, 1989; Accepted November 22, 1989]

Key-words : Silicon nitride ceramics, Silicon carbide ceramics, Dynamic fatigue test, Slow crack growth, Oxidization

1. 緒言

セラミックスは高温での機械的特性に優れているため、高温構造材料としての利用が期待されている。しかしセラミックスの強度特性にはまだ不明な点が多く、セラミックスに適した設計基準を構築するためには体系的な強度データの収集を行い、その破壊機構を明らかにする必要がある。特に欠陥の発生、成長機構の解明は、セラミックス部材の寿命予測に不可欠である。前報¹⁾では10種類の構造材料用セラミックスの室温動疲労試験を実施し、室温におけるき裂進展機構について考察した。本報告では、前報で用いたものと同じセラミックス9種類の高温動疲労試験を実施し、高温におけるセラミックスのき裂進展機構について考察した。また、試料の表面酸化が動疲労試験結果に及ぼす影響についても検討した。更に一部の試料について動疲労特性から予測した一定荷重下での寿命と静疲労試験結果を比較検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の加工

試料に用いたセラミックスは、前報¹⁾で使用したのと同じ窒化ケイ素セラミックス5種類(N1~N5, 使用する記号は前報と同一)と炭化ケイ素セラミックス4種類(C1~C4)である。N1及びC1は反応焼結体、

N2~N4及びC2, C3は常圧焼結体、N5及びC4はホットプレス材であり、焼結助剤としてN2にはMgO, CeO₂, SrO, ZrO₂が、N3にはMgOとAl₂O₃が、N4及びN5にはAl₂O₃とY₂O₃が、C2及びC3にはAl₂O₃が、C4にはBとCがそれぞれ用いられている。試料の化学分析結果と密度については前報¹⁾を参照していただきたい。試験片は各材料1枚の焼結体ブロックから切り出し、窒化ケイ素セラミックスに対しては#400の、炭化ケイ素セラミックスに対しては#600のダイヤモンド砥石を用いて試験片長手方向に平行に研削加工した後、各コーナーを#800のダイヤモンドディスクで面取りして作製した。試験片の最終形状は長さ38mm、幅4mm、厚さ3mmである。

2.2 真空中における試験

一般に動疲労試験はガラス材等の応力腐食特性を測定する方法であるが、材料のき裂進展速度 V とき裂先端における応力拡大係数 K_I との間に

$$V = A \cdot K_I^n \quad (A: \text{定数}) \quad (1)$$

の関係が成り立てば疲労指数 n を評価する方法として用いることができる。過去の文献例^{2), 3)}では、窒化ケイ素セラミックスの高温における K_I - V 特性はき裂進展速度が 10^{-6} m/s 以下の領域でほぼ(1)式を満足しており、動疲労試験によるセラミックスの高温疲労指数の評

Fig. 1. Results of dynamic fatigue tests in vacuum.

価が可能であると考えられる。

今回行った試験の雰囲気は、800°～1500°C、 10^{-5} Torr の真空である。試験温度は一つの試料につき二水準以上設定したが、その選択基準は曲げ強度の落ち始めた直後の温度とそれより 200°C 高い温度とした。また、曲げ強度が高温で低下しない材料については 1500°C を最高設定温度とした。試験片の昇温は、タングステンヒーターを用いてモリブデン製曲げ治具、上下ロッドを含む系全体を均熱することにより行った。その場合、まず炉の内部を 10^{-4} Torr 以下の真空に引き、約 10 分間で試験温度まで加熱した後、均熱を得るために 10 分間無負荷で保持した。

動疲労試験は前述の試験片の 3 点曲げ強度を、外部スパン 30 mm、クロスヘッド速度 5, 0.5, 0.05, 0.005, 0.0005 mm/min の条件で測定することにより行った。各クロスヘッド速度における試験片数は 3 本である。試料の疲労指数 n は、3 点曲げ試験における時間-荷重曲

線から求めた応力速度 $\dot{\sigma}$ と破断応力 σ_f の関係を log-log 平面上で最小二乗法により直線近似し、その直線の傾きから

$$\sigma_f = c \cdot \dot{\sigma}^{1/(n+1)} \quad (c: \text{定数}) \quad (2)$$

に従って求めた。この場合、(2) 式が成り立つには負荷期間全体にわたって応力速度が一定である、き裂の形状係数がき裂の成長に伴って変化しない等の仮定が必要であるため、弾性変形領域から大きく外れて破壊した試験片、形状係数が一定と見えないほど大きなき裂成長を示した試験片のデータは除外した。その場合の判断基準は、試験終了後に試験片が目視では変形していないこと、荷重-時間曲線における荷重速度の変化が直線部分に対して 20 % 以下であることとした。また、き裂成長の限度は、欠陥形状が半円形であると仮定し、試験片表面におけるき裂先端の形状係数変化が約 10 % 以下になるよう、1 mm 程度の深さまでとした。

2.3 大気中における試験

Fig. 2. Fracture surfaces of N2 specimens failed by dynamic fatigue test with crosshead speed (A) 5 mm/min and (B) 0.0005 mm/min at 1000°C in vacuum.

Fig. 3. SEM photographs of (A) slow crack growth region and (B) rapid fracture region on fracture surface of N2 specimen (Fig. 2(B)).

試料 N5 と C4 については前述の真空中での動疲労試験と同様の試験を大気中でも行った。この大気中の試験には SiC 製 3 点曲げ治具及び上下ロッドを用い、ニケイ化モリブデンヒーターにより加熱した。昇温速度は 30°C/min であり、設定温度に到達後均熱を得るために 10 分間無負荷で保持して試験を開始した。

3. 結果と考察

3.1 真空中における動疲労特性

真空中での動疲労試験結果を図 1 (A)~(I) に示す。試料 N2~N5 及び C2, C3 の破壊応力、疲労指数は、試験温度の上昇に伴って大きく低下した。これらの材料には焼結助剤として Al_2O_3 や MgO 等の酸化物が用いられており、その粒界にはガラス相が存在することを一部の試料 (N2, N5, C2) で確認している。このガラス相は 1000°C 前後から軟化し始める⁴⁾ことから、これらの試料の高温におけるき裂成長は粒界ガラス相の強度低下を原因としていると思われる。図 2 は今回用いた試料の中でも大きな強度及び疲労指数の低下を示した N2 の、1000°C、クロスヘッド速度 5 mm/min の条件で破壊した試験片 (A) と、1000°C、クロスヘッド速度

0.0005 mm/min の条件で破壊した試験片 (B) の破断面の光学顕微鏡写真であるが、応力速度の速い条件で破壊した (A) にはほとんどき裂成長が認められないのに対し、応力速度の遅い条件で破壊した (B) には大きなき裂成長の痕跡が認められる。また、図 3 (A) と (B) はそれぞれ図 2 (B) のゆっくりとしたき裂成長領域と、高速破壊領域を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したものであるが、高速破壊領域では若干の粒内破壊が認められるのに対し、ゆっくりとしたき裂成長を起こした領域はほぼ完全に粒界破壊である。

またクロスヘッド速度の速い条件で破壊した試験片破面の形態は、クロスヘッド速度の遅い条件で破壊した試験片の高速破壊領域 (図 3 (B)) とほぼ同一であり、多少粒内破壊が目立つ。これらの破面観察から粒界のき裂進展に対する抵抗はき裂進展速度の影響を受けると考えられる。つまり、ゆっくりとしたき裂成長領域では粒界の割れに対する抵抗が小さく、き裂は粒界を進むが、高速破壊領域では粒界割れがき裂開口に応答できず、割れに対する抵抗が増加する。その結果比較的弱い粒子において粒内割れを生じたのではないのかと思われる。

以上の結果から、粒界にガラス相が存在するセラミッ

Fig. 4. Temperature dependence of fatigue parameter.

クスの高温におけるき裂成長は、ガラス相の粘性低下による粒界割れが主因と考えられる。

図4は酸化物を焼結助剤としている試料の温度と疲労指数の関係を示したものである。この図において室温疲労指数は前報¹⁾室温大気中での測定結果を用いた。図4では今回用いた試料を二つのグループに分けることができる。焼結助剤に Al_2O_3 と Y_2O_3 を用いているN4とN5及び Al_2O_3 を用いているC2とC3の疲労指数の温度依存性はほぼ同じであるのに対し、 MgO を焼結助剤に用いているN2とN3の疲労指数は Al_2O_3 助剤系セラミックスの疲労指数に比べて低温で低下し始め、その絶対値も小さい。これは、N2及びN3のガラス相が Mg を含むため、 Mg を含まない他のセラミックスのガラス相に比べて低温で軟化し始めることが原因と考えられる。

次に反応焼結体(N1, C1)及び非酸化物を焼結助剤としているセラミックス(C4)の動疲労試験結果をみるとN1, C4については高温においても長時間負荷による強度低下が認められない。これらの試料の酸素含有量は比較的少なく(1~2 wt%), その粒界にはガラス相のような第2相がほとんど存在しないかあるいは第2相が存在しても高温強度の高い非晶質であると思われる⁵⁾。また光学顕微鏡による破面観察の結果、N1, C4試験片には図2(B)に示したようなき裂成長の痕跡は認められなかった。したがってこれらの試料では粒界にガラス相が存在するセラミックスでのような粒界割れによるき裂成長が起らず、応力速度を小さくしても強度が低下しなかったと考えられる。

C1はN1と同様反応焼結体であり、酸素含有量も少ない(約1.6 wt%)試料であるが、温度の上昇に伴って曲げ強度が低下し、1200°Cでは若干のき裂成長が認められた。これは、この試料にかなりの金属Siが残留しており(約10 wt%), この金属Siが粒界第2相として働いたためと思われる。つまり、1200°CではSiがかなり軟化し、その部分での粒界割れによるき裂成長のた

(A)

(B)

Fig. 5. Results of dynamic fatigue tests in air.

めに、応力速度の遅い領域で強度が低下する。しかし、1400°CになるとSiが完全に融解した状態となり、Siが存在する部分は欠陥としてのみ働くために、長時間負荷によるき裂成長は認められないものの、強度が大きく低下したと考えられる。

3.2 大気中における動疲労特性

N5及びC4の高温大気中での動疲労試験結果をそれぞれ図5(A), (B)に示す。最初にN5の結果を真空中での結果(図1(E))と比較すると、1200°Cまでの温度域では両者の強度、疲労指数はよく一致している。したがってこの試料の大気中におけるき裂成長も、基本的には粒界ガラス相の粘性低下による粒界割れが主因と思われる。しかし1300°C以上の高温では両条件で大きな差を生じた。1300°C真空中の試験では応力速度の遅い試験(クロスヘッド速度が0.005 mm/min以下)が試験片の変形のために困難であり、1400°Cになると試料の分解が観察され、試験が不可能であったのに対し、大気中では1400°Cにおいてもほぼ弾性域で破壊している。これは大気中の試験では、試験片表面が酸化されて、粒界ガラス相の特性が変化したためと思われる。N5の高温における変形は基本的にはガラス相の粘性低下による粒界すべり、粒界三重点におけるキャビティの発生と

Fig. 6. Change of surface of C4 specimen by heat treatment.

Fig. 7. Surfaces of C4 specimens failed by dynamic fatigue test with crosshead speed (A) 5 mm/min and (B) 0.0005 mm/min at 1500°C in air.

成長が原因と考えられるが⁶⁾、若井らはホットプレス窒化ケイ素の表面が酸化されると内部のガラス相に含まれる Mg, Ca 等不純物イオンが表面酸化層に移動し、内部のガラス相の粘性が高くなるためにクリープ特性が大きく変化することを報告している⁷⁾。今回試料として用いた N5 は、若井らの用いた試料と同一であり、したがって 1300°C 以上で観察された雰囲気による動疲労特性の差も表面酸化とそれに伴う粒界ガラス相の特性変化によるものと推察される。

次に C4 の結果を真空中での結果 (図 1 (I)) と比較すると、両者の動疲労特性は大きく異なった。つまり、真空中では応力速度を遅くしても強度低下が認められず、この試料は高温で長時間負荷してもき裂成長をほとんど生じない材料と思われたが、大気中では低応力速度領域において、1300°C で若干量、1500°C では大幅な強度低下が認められた。この試料には粒界にガラス相がほとんど存在せず、高温においても粒界割れによるき裂成長はほとんど生じないと思われる。したがって大気中での長時間負荷による強度低下は他の原因によるき裂成長あるいはき裂成長以外の原因によるものと思われる。図 6 は C4 試験片を 1500°C の大気に 20 時間さらしたときの外観の変化を写真で示したものであるが、熱処理した後の試験片表面には白い粉状の物質が多数付着し、表面もかなりざらついている。この白い物質は赤外吸収ス

ペクトルの測定から、B-O, B-Si 結合を含むクリストバライトと推察された。1500°C の試験において、クロスヘッド速度 0.0005 mm/min の条件で強度を測定した場合、負荷を開始してから破壊までの時間は約 10 時間であるが、大気中で試験を行った試験片表面には図 6 と同様の変化が認められたのに対し、真空中で試験を行った試料には外観の変化が全く認められなかった。また 1500°C 大気中の試験でも、クロスヘッド速度が速い場合には試験片に外観の変化はほとんど認められなかった。図 7 は 1500°C 大気中、クロスヘッド速度 5 mm/min (A) と 0.0005 mm/min (B) の条件で試験した試験片表面を SEM により観察したものであるが、(A) の表面には、酸化層が認められないのに対し、(B) の表面には、かなりの酸化層及び内部からガスが噴出したような痕跡が認められる。図 8 (A), (B) はそれぞれ図 7 (A), (B) の試験片表面近傍の破面を SEM により観察したものである。試験片 (A) の破壊起点は試験片内部にあり、表面には何の変化も認められないが、試験片 (B) の破壊起点は図 8 (B) に見られる表面欠陥であった。試験片 (B) にはこのような空孔が各所に見られる。以上の結果から、C4 の長時間負荷による強度低下はき裂成長が原因ではなく、表面酸化による欠陥の発生が主因と考えられる。このことを更に確かめるために、C4 試験片を 1500°C 大気中に 10 時間無負荷でさらし、そ

Fig. 8. Fracture surfaces of C4 specimens failed by dynamic fatigue test with crosshead speed (A) 5 mm/min and (B) 0.0005 mm/min at 1500°C in air.

Fig. 9. Static fatigue behavior and predicted life-time from dynamic fatigue behavior of N5 at 1200°C.

の後の1500°C大気中における3点曲げ強度をクロスヘッド速度0.5 mm/minの条件で測定した。その結果、無負荷で酸化した後の強度も約200 MPaとなり、図5(B)におけるクロスヘッド速度0.0005 mm/minの条件で測定した強度とほぼ一致した。

以上のような表面酸化による欠陥の発生と、それに伴う強度低下はN5では認められなかったが、その理由として次のことが考えられる。N5には粒界にガラス相が存在し、それが1000°C以上で軟化し始めるため、1500°Cでは試験片が大きく変形して強度を測定することが困難である。そのために今回の実験では試験温度を1400°C以下としたが、この温度域では試験片の表面酸化が極端に進行することではなく、発生する欠陥も小さい。また、ガラス相の粘性低下による粒界割れき裂成長が活発に起こるために、多少の表面欠陥が発生しても強度に影響を与えない。これに対してC4では粒界にガラス相がほとんど存在しないために、粒界割れによるき裂成長がほとんど起こらず、酸化によって発生した表面欠陥の影響がそのまま強度に現れたものと思われる。

3.3 静疲労特性との比較

N5試料について、図1(E)の動疲労特性から一定荷重下での寿命を予測し、実測静疲労特性と比較した。

図9は以前に報告したN5の1200°Cにおける静疲労試験結果である⁸⁾。静疲労試験の条件(外部スパン50 mm, 内部スパン30 mm, 試料断面2 mm×4 mmの4点曲げ)が今回の動疲労試験条件と異なるため寿命予測を行う場合には有効体積効果による初期き裂長さの違いを考慮した。その場合、この材料の1200°Cにおけるワイブル係数は $m=20$ とした。図9中に破線で示した直線が動疲労特性から予測した静疲労寿命である。実測寿命は、ほぼこの直線に沿って分布しており、寿命のばらつきを考えると両者は比較的良好に一致している。静疲労特性との比較が、N5試料についてのみであるために断定はできないが、この結果から静的な荷重下での寿命は、動疲労特性から推定可能と思われる。このことは動疲労特性が静的な応力下でのゆっくりとしたき裂進展特性を十分に反映していることを示している。

セラミックスの高温における遅れ破壊は、基本的には粒界ガラス相の軟化によるき裂成長が主因と考えられるが、ガラス相がある程度軟化すると、その粘弾性的な性質がき裂進展特性に影響を与えることが予想される。例えば、応力速度が比較的速い繰返し疲労や、極端にき裂進展速度が速い領域では、き裂進展に対する抵抗が変化する可能性がある。動疲労試験も応力値が変化する試験方法なので、その影響が予想されるが、今回の試験では応力速度が比較的遅いためき裂の成長が応力の変化に十分対応できた。動疲労や静疲労で問題となるき裂成長の速度がゆっくりとしている等の理由により、き裂進展特性に対する応力速度の影響を無視できたのではないかとと思われる。

4. まとめ

5種類の窒化ケイ素及び4種類の炭化ケイ素セラミックスの動疲労試験を800°~1500°Cの真空中で行った。また、一部の試料については大気中でも同様の試験を行った。その結果、次の結論を得た。

(1) 粒界にガラス相が存在するセラミックスの高温におけるき裂成長は、真空中においても大気中においてもガラス相の粘性低下を原因とする粒界割れが主因である。また、その高温疲労指数はガラス相の成分の影響を受ける。今回用いた試料では MgO を助剤としたセラミックスのき裂成長が活発であったが、これは Mg がガラス相の粘性を低下させることが原因と思われる。

(2) 粒界にガラス相がほとんど存在しない反応焼結窒化ケイ素あるいは B , C 系ホットプレス炭化ケイ素では高温においてもほとんどき裂成長を生じない。

(3) 金属 Si が多量に残留する反応焼結炭化ケイ素では $1200^{\circ}C$ で Si の粘性低下による粒界割れを原因とすると思われるき裂成長が認められるが、 $1400^{\circ}C$ では、 Si が完全に融解するためにき裂成長は認められず大幅な強度低下のみが観察される。

(4) Al_2O_3 , Y_2O_3 系ホットプレス窒化ケイ素では、表面酸化により内部ガラス相の粘性が増加し、変形特性が改善される。

(5) B , C 系ホットプレス炭化ケイ素では、酸化に

より多数の空孔が試験片表面に発生し、強度が大きく低下する。

また、 $N5$ 試料について、動疲労特性から推定した一定荷重下での寿命と、実測静疲労を比較したところ、両者は比較的良好に一致した。したがって高温静疲労寿命は動疲労特性から推定可能と思われる。

謝 辞 本研究を行うに当たり、試料を提供して頂いた旭硝子(株)・菅野隆志氏に深く感謝致します。また、試料の化学分析を行って頂いた名古屋工業技術試験所・石塚紀夫氏、柘植明氏に深い謝意を表します。

文 献

- 1) 山内幸彦他, セラミックス論文誌, **96**, 885-89 (1988).
- 2) M. Kawai et al., *Fract. Mech. Ceram.*, **6**, 587-601 (1981).
- 3) T. Fett et al., *Int. J. Fract.*, **36**, 3-14 (1988).
- 4) 阪口修司, 村山宣光, 若井史博, 窯協, **95**, 1219-22 (1987).
- 5) 幾原雄一, 栗下裕明, 吉永日出男, 窯協, **95**, 638-45 (1987).
- 6) 大司達樹, 酒井清介, 伊藤 勝, 山内幸彦, 兼松 渉, 伊藤正治, 窯協, **94**, 536-37 (1986).
- 7) F. Wakai et al., *Proc. Int. Symp. Ceram. Compo. Eng.*, 279-85 (1983).
- 8) 山内幸彦他, 第39回名古屋工業技術試験所研究発表会予稿集 (1985) pp. 79-80.