常圧焼結窒化ケイ素の常温における繰返し疲労[†]

川 久 保 隆* 米 屋 勝 利**

Cyclic Fatigue of Sintered Silicon Nitride at Room Temperature

by

Takashi KAWAKUBO* and Katsutoshi KOMEYA**

The cyclic fatigue behavior of sintered silicon nitride was investigated at room temperature. Flexure specimens, with an indentation induced flaw at the center of the reduced gage section, were tested, where the cyclic load was applied by four-point bending up to frequencies of 10 Hz using an electrohydraulic testing machine.

Sintered silicon nitride showed a susceptibility to cyclic fatigue, and its lifetime decreased with increasing maximum applied stress. An apparent fatigue limit was about 70% of the flexural strength. A couple of crack arrest position marks around the indentation were detected in the fracture surfaces of both flexure and fatigue test specimens, and the size of each mark well corresponded with the analytical result based on a contact residual stress. Frequency did not affect the lowest limit of the fatigue lifetime, although a scatter of the data and the highest limit of the lifetime increased as the frequency was lowered from 10 Hz to 0.01 Hz. High magnification fractography revealed an intergranular dominant fatigue failure with partial transgranular failure at perpendicularly elongated crystals. It suggests that the intergranular fatigue crack can be arrested at grain boundary triplets, and also can be reactivated by subsequent cyclic loadings.

The crack growth rate calculated from the fatigue lifetime showed a three region characteristics having a plateau at 70 to 90% of the fracture toughness, which suggests the possible intergranular stress corrosion cracking mechanism resembling that in glass or alumina.

キー・ワード：セラミックス，曲げ強度，繰返し疲労，破壊力学

1 緒 言

近年，高温強度・耐食性・耐摩耗性など特性の優れたセラミックスが開発され，エンジンを頂点とする各種の耐熱・耐食・耐摩機械強度部材としての応用が注目されている。通常，構造用材料として実際に使用する際には，瞬時破断強度とともに疲労による強度低下を考慮する必要がある。

セラミックスの疲労現象については従来ガラスやアルミナを中心として研究され，疲労によるき裂伝播は基本的に時間依存型であり，常温では大気中の湿分¹⁾²⁾による応力腐食の影響が大ききことなどが知られている。すなわち繰返し微小変形の蓄積による損傷が疲労の本質であると考えられる金属に対して，セラミックスの疲労現象はむしろ金属における応力腐食割れや遅れ破壊，場合によっては（繰返し負荷により加速がみられる場合は）腐食疲労などに相当する概念と考えられる。これは少なくとも引張応力下では塑性変形が実質的に無視できるガラスや多結晶セラミックスの特性とも関連している。さらに留意すべき点として，一般の金属では疲労寿命の多くを疲労き裂発生段階が占めるといわれているのに対し，焼結体セラミックスにおいて

は逆に成長段階が重要である点である。いうまでもなく焼結体には既に多くの内部および外部欠陥が存在していて，それらの欠陥においては塑性変形などによる応力緩和がほとんど期待できないからである。

代表的な構造用フェインセラミックスの一種である窒化ケイ素焼結体の疲労特性については現在までに少数の報告があるが^{3)~5)}，いずれも欠陥の分布などに由来すると思われる寿命のばらつきが大きく，必ずしも明確な疲労特性が得られているとはいえない。また，このような破壊現象に対する破壊力学の適用は最も基本的かつ有力なアプローチであるが，欠陥の寸法が小さく結晶粒径と同じオーダーの場合は連続体力学に基づく線型破壊力学をそのまま適用することは困難であり，何らかの補正が必要であるといわれている。^{6,7)}

本研究は上記の諸点を考慮し，常圧焼結窒化ケイ素試験片にビッカース押込みによる Controlled Surface Flaw を導入し，4点曲げ強度試験および充分長時間にわたる繰返し疲労試験を行った。また疲労寿命の繰返し速度依存性やき裂成長速度などについても検討した。

† 原稿受理 昭和60年3月19日 Received Mar. 19, 1985

* 正 会 員 (株)東芝総合研究所 川崎市幸区小向東芝町, Toshiba R and D Center, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki

** (株)東芝総合研究所 川崎市幸区小向東芝町, Toshiba R and D Center, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki

2 試験方法

本実験では、常圧焼結窒化ケイ素を中央部に幅 4 mm、厚さ 3 mm、長さ 10 mm の平行部をもつ曲げ試験片に研削加工して使用した。試験片形状および寸法を Fig.1 に示す。平行部中央にはマイクロビッカース硬度計を用いて荷重 9.8 N で 30 sec 圧子を印加し、圧痕とともに垂直微小き裂を発生させた。曲げ強度および疲労試験は(株)東京衡機製の油圧型試験機を使用した。試験片荷重機構は基本的に工技院・名古屋工業技術試験所で開発された方法を使用した。試験片の両側をつかみ治具で拘束し、つかみ治具に回転軸受けを介して 4 点曲げ応力を荷負した。曲げ強度試験は変位制御下で試験片平行部表面のひずみ速度約 2.0×10^{-4} / sec で、また疲労試験は荷重制御下で繰返し速度 10 Hz、応力比 0 の正弦波で行った。さらに繰返し速度の影響を調べるため、応力振幅を一定にして 0.01~10 Hz での試験も試みた。

試験後の破面は金蒸着後走査型電顕 (SEM) 観察を行い、破面上に形成されたき裂の痕跡 (crack arrest position mark など) を検出した。また一部の試験片については、破面上のガラス相除去のため、塩酸 10 cc、フッ酸 10 cc を 100 cc に希釈した溶液中に 5 分間浸漬後洗浄し、金蒸着を施して高倍率での観察も行った。

Fig. 1. Dimensions of specimen.

3 実験結果

ビッカース押込みにより表面には結晶粒径より 1 けた以上大きな $60 \mu\text{m}$ 程度のき裂が生成した。この微小き裂付試験片 5 本の曲げ強度は、最低 510 MPa、最高 572 MPa、平均で 545 MPa であった。つぎに 372~501 MPa の最大応力において繰返し速度 10 Hz で各 2 本の疲労試験を行ったときの破断寿命を Fig. 2 に示す。応力の低下に伴い顕著な破断寿命の増大がみられ、応力と寿命の対数の関係は直線ではなく逆 S 字状の傾向を示した。372 MPa では 10^7 回 (約 280 hr) まで未破断であり、見掛け上の疲労限と考えられる。同一応力レベルでの試験片による寿命の差は 10 倍以内であり小さい。

つぎに最大応力を 486 MPa に固定し、繰返し速度を 0.01~10 Hz に変化させたときの破断繰返し数を Fig. 3 に示す。繰返し速度が低下するに従い試験片間にお

Fig. 2. S-N curves of sintered Si_3N_4 in cyclic fatigue test.

Fig. 3. Effect of frequency on fatigue life.

ける寿命のばらつきが増大するという著しい特徴を示した。寿命の下限値に注目すると繰返し速度の低下にほぼ比例して破断繰返し数は減少した。一方、破断繰返し数の上限値は繰返し速度にかかわらずほぼ一定であった。

試験片の破面は一般的にその特徴をつかむのが困難であったが、比較的低倍の SEM 写真から、ビッカース押込みにより生じた圧痕周囲の変形域のほか、き裂の停留あるいは急激な成長の開始などによって形成されたのではないかと考えられる圧痕部を中心とするほぼ半円状の痕跡を、曲げ強度試験片、疲労試験片ともに 2 本程検出することができた。代表的な SEM 写真を Fig.4 に示す。なお、繰返し速度による破面の相違はほとんど見られなかった。

4 考察

4.1 圧痕周囲の残留応力とき裂成長

ビッカース等の圧子押込みに伴う圧痕周囲の弾塑性変形を考慮した応力解析は Indentation Fracture Mechanics と呼ばれ、近年急速に解析が進んできた分野である。ここではいくつか提案されている解析法のうち、基本的に B.R. Lawn や D.B. Marshall ら

Fig. 4. SEM fractographs of fatigue specimen, tested at 10 Hz and maximum stress of 458 MPa.

Fig. 5. Schematic of crack growth without residual stress.

8)~11)

の方法に従って解析を進める。

(a) 残留応力を考慮しない場合

まず単純に C_0 の長さの欠陥が表面に導入され、残留応力がない場合（焼結時の自然欠陥などもほぼこの場合に相当する）の破壊および疲労き裂成長の模式図を Fig. 5 に示す。き裂先端近傍の応力拡大係数 K_I は外力による K_a から求められ、形状係数を Y 、外力を σ 、き裂半長を C_0 とすると次式で表される。

$$K_I = K_a = Y\sigma(\pi C_0)^{1/2} \quad (1)$$

K_I が破壊じん性値 K_{Ic} に達したときに急速破壊が生じる。一方、応力 σ で疲労試験を行った場合は初期き裂長さ C_0 から破壊条件に相当する C_1 に達するまで

Fig. 6. Schematic of surface microcrack induced by Vickers indenter.

(低速) 疲労き裂成長し、 C_1 点で急速破壊する。この場合の疲労寿命 t_f (繰返しの場合 N_f) は、時間基準き裂成長速度が $dC/dt = F(K_I)$ で表され、繰返し速度を f とすると次式から求められる。

$$t_f = \frac{N_f}{f} = \int_{C_0}^{C_1} \left[\frac{1}{F(K_I)} \frac{dC}{dt} \right] dC = \int_{C_0}^{C_1} \left[\frac{1}{F(K_I)} \right] dC \quad (2)$$

(b) 圧子押込みによる残留応力を考慮した場合

ビッカース押込みにより圧痕を印加すると、材料/応力の組合せにより垂直き裂 (Median crack) や放射状き裂 (Palmqvist crack) が発生するとともに、圧痕周囲の塑性変形による残留応力が生じる。窒化ケイ素の場合は垂直き裂の形成が支配的であり、その模式図を Fig. 6 に示す。ダイヤモンド砥石で研削した場合にも同様の微小き裂の発生と残留応力が生じることがある。き裂に加わる K_I は外部応力による K_a と残留応力による K_r の和から求められる。

$$K_I = K_a + K_r = \sigma Y(\pi C)^{1/2} + \frac{1}{2} P^{1/2} (E/H)^{1/2} P C^{-3/2} \quad (3)$$

$(C \geq 2a)$

ここでは $\frac{1}{2} P^{1/2} (E/H)^{1/2} P C^{-3/2}$ ビッカース圧子形状に基づく定数で実験的に求められて (0.016) おり、 E はヤング率、 H はビッカース硬度、 P は圧子荷重、 a は圧痕の対角線半長である。式(3)を破壊条件 $K_I = K_{Ic}$ のときについて応力 σ とき裂長さ C との関係を求めると次式を得、また模式的に Fig. 7 に示す。

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y(\pi C)^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{\frac{1}{2} P^{1/2} (E/H)^{1/2} P C^{-3/2}}{K_{Ic} C^{3/2}} \right\} \quad (4)$$

式(4)において $\sigma = 0$ とおくと、圧痕導入直後のき裂長さ C_0 と K_{Ic} の関係が得られる (IM 法, Indentation micro fracture 法)。 C_0 は残留応力によりき裂成長を生じて C_0' まで進展する。つぎに強度試験を行った場合、 C_0' の長さのき裂は応力が図中の点 A に達すると破壊条件に沿って安定き裂成長を生じ、点 C で急速破壊する。このときのき裂長さ C_f および応力 σ_f は式(4)の導関数を 0 と置くことにより求められる (IS 法, Indentation strength 法)。

Fig. 7. Schematic of crack growth with residual stress.

Fig. 8. Crack arrest position marks in fracture surface.

$$\sigma_f = \frac{3K_{Ic}^{4/3}}{4Y\pi^{1/2}(4s_p^R P)^{1/3}(E/H)^{1/6}} \quad (5)$$

つぎに応力 σ で疲労試験を行った場合は、1 回目の負荷で点 B まで同様に安定成長し、点 B から点 D まで疲労き裂成長を生じた後点 D で急速破壊する。この場合の疲労寿命は残留応力のない場合と同様に、式(2)、(3)から求められる。

以上の解析結果と試験結果を比較する。今回のビッカース押込み条件 (9.8 N) により生成した表面におけるき裂長さ a と圧痕径 C の比 C/a は約 1.6 程度であり、必ずしも式(3)の適用条件を満足していなかった。しかしながら Fig. 4 に示したように破面にはほぼ半円状の垂直き裂と考えられる痕跡がみられること、および適用条件を満たす条件を含む 9.8~98 N のビッカース荷重において大気中で測定した IM 法による見掛けの破壊じん性値が 5.5~6.3 MPa√m でほぼ一致することなどから、垂直き裂に対する計算式である式(3)~(5)が実験定数 s_p^R の妥当性は別にして形式的に適用できると考えられる。

本実験の曲げ強度から式(5)の IS 法により求められる K_{Ic} は 6.3~6.9 MPa√m であり、IM 法による値より 10~20% 大きい、これは大気中で測定した IM

Fig. 9. Effect of frequency on time to failure in cyclic fatigue test.

法の値は圧痕印加後の疲労き裂成長等によりやや低く見積もられる可能性があるためと考えられる。

つぎに式(4)と、曲げ強度および疲労試験片の破面解析から得られたき裂の痕跡を Fig. 8 に比較した。図から明らかなように、曲げ強度および疲労試験片の外側の痕跡は $K_{Ic} = 6 \sim 7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ に相当する破壊条件と良い一致を示すところから、Fig. 7 の C_f および C_2 にそれぞれ対応すると考えられる。特に C_f は破壊条件の極大値付近に正確に位置しており、解析結果と合致する。つぎに内側の痕跡は $6 \sim 7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の破壊じん性値と対応する圧痕印加直後のき裂長さ C_0 より大きく、 C_0' ないしは C_1 に対応するのではないかと考えられる。

4.2 疲労寿命の繰返し速度依存性

破断繰返し数に及ぼす繰返し速度の影響を既に Fig. 3 に示したが、セラミックスの疲労現象が基本的に時間依存型であるといわれていることを考慮し、疲労寿命を破断時間で整理して Fig. 9 に示す。破断時間でみた疲労寿命の下限値は繰返し速度にかかわらずほぼ一定であり、実用上重要な最寿命 (き裂成長速度でみると上限) は破断繰返し数よりも破断時間で整理した方が統一的に解釈できることがわかる。一方、繰返し速度が低下すると寿命のばらつきが著しく大きくなるとともに、寿命の上限値も増大する。

これらの現象をさらに検討するため、疲労き裂進展域を高倍率で SEM 観察した。代表的な破面を Fig. 10 に示す。破面は主として粒界割れで構成されている。しかしながら各結晶粒は短径 $1 \mu\text{m}$ 程度で長さ数 μm のアスペクト比の大きいものが多く、破面の一部にはき裂が結晶粒を横切って進行したと考えられる箇所もみられた。すなわち粒界き裂が進行方向と垂直に長い結晶粒に遭遇した場合にこれら粒界重点でき裂の進展が停留したり、その後の繰返し応力により粒内

Fig. 10. SEM fractograph of fatigue crack, tested at 10 Hz and maximum stress of 458 MPa.

割れを生じたり、あるいは結晶粒をう回してき裂進展が再活性化する機構が充分考えられる。粒界3重点等におけるき裂の停留現象は圧痕周囲における局所的な結晶の微細構造に依存しているため試験片間の差が大きい。したがって疲労試験において繰返し速度が充分大きければき裂の停留が生じた場合にも比較的すみやかに再活性化され、試験片間の寿命のばらつきが少なくなり粒界割れ本来の値に近い疲労寿命が期待される。一方、繰返し速度の減少にともない停留したき裂の再活性化時間が増大する。すなわち試験片の局所的な微細構造の差によるき裂の停留の影響が大きくなり、寿命のばらつきやその上限時間が増大したものと考えられる。

このような観点から各種のセラミックスについて^{12)~18)}静疲労と繰返し疲労を比較した報告を詳細に検討してみると、繰返し負荷による加速がみられる例とみられない例に分けられる。繰返し負荷に影響されないとする報告はGorneyとPearson,¹²⁾ Proctorら,¹³⁾ およびEvansとFullerらに代表され、材料はいずれもガラスである。一方、なんらかの繰返しの影響がみられるとした報告は¹⁴⁾ Creyke, KrohnとHasselman,¹⁵⁾ ChenとKnapp,¹⁶⁾ およびGuin¹⁷⁾ らであり、多結晶アルミナや磁器など多結晶質の材料についての結果である。したがって本結果も併せて考慮すると、セラミックスにおいても多結晶体であれば繰返し負荷による何らかの加速がみられ、特に結晶粒のアスペクト比が大きいと繰返し効果も大きくなることが予想される。

4・3 き裂伝ば速度の算出

以上の考察からビッカース押込み時の残留応力を考慮した応力解析が妥当であり、また最短疲労寿命、すなわち最大疲労き裂成長速度はほぼ時間依存型であると考えられたので、成長速度の K_I 依存性の算出を試みた。通常、疲労寿命曲線とき裂成長速度曲線の相互の変換は n 乗則で近似して行う場合が多いが、本実験においては約280 hrまでの長時間にわたって寿命を測定した結果、Fig. 2に示したように疲労寿命曲線は逆S字状を示したので、数値計算により求めた。Fig.

Fig. 11. Crack growth rate of Si_3N_4 at room temperature.

2の寿命曲線における上限・下限の包絡線を使用し、応力は最大応力で一定と近似し、各応力でき裂がFig. 7における C_1 から C_2 に成長する間の K_I を式(3)から求め、コンピュータにより繰返しステップ計算した結果をFig. 11に示す。また、図中には比較のため若井らによるホットプレス窒化ケイ素($K_{Ic} \approx 6.5 \text{ MPa m}^{1/2}$)について求めたDouble torsionおよびDouble cantilever beam試験片で測定したき裂成長速度データ、および同じ材料について平滑材の4点曲げ疲労から推定したデータ²⁰⁾も併せて示した。 K_I が $6 \text{ MPa m}^{1/2}$ 以上ではどのデータも傾き(n 値)が100前後とほぼ一致した傾向を示しているが、それ以下の K_I では常圧焼結材を使用した本実験結果のみにおいて折れ曲りを示し、 K_{Ic} の約70~90%においてプラトー部をもつ、いわゆる応力腐食割れの3領域特性とも考えられる曲線を示している。他のガラスや酸化物系のセラミックスにおいても常温では本実験結果と同様に K_{Ic} の70~90%で応力腐食割れのプラトーを示す例が多いようである。これらの材料のき裂成長に対しては大気中の湿分の影響が大きいことが知られており、本実験に用いた常圧焼結窒化ケイ素においても粒界にはアルミナを主体としたガラス層の存在が予測されることから、粒界き裂成長の機構として同様の大気中の湿分による粒界層の応力腐食割れが考えられる。

5 結 言

ビッカース押込みにより予き裂を導入した常圧焼結窒化ケイ素試験片について4点曲げ繰返し疲労試験を行い、以下の結論を得た。

(1) 繰返し速度10 Hzにおける疲労寿命は応力の低下とともに顕著に増大し、曲げ強度の約70%で見掛けの疲労限が得られた。また試験破面に残されたき裂の痕跡は、ビッカース押込み時の残留応力を考慮した応力解析結果と良く一致した。

(2) 試験時間で整理した破断寿命の下限値は繰返し速度に依存しない。しかしながら繰返し速度が 10 Hz から 0.01 Hz に低下するのに伴い、試験片間の寿命のばらつきは大きくなるとともに破断寿命の上限値は増大する。疲労破面は粒界割れが主体であるが一部に粒内割れもみられた。これらのことから、繰返し応力は粒界3重点等で停留しているき裂を再活性化し、結果的に結晶微細構造の差によるばらつきを少なくする作用があると考えられる。

(3) 疲労寿命から計算されたき裂成長速度の応力拡大係数依存性は、いわゆる応力腐食割れの3領域特性を示し、従来得られているガラスやアルミナと同様に破壊じん性値の約70~90%でプラトーがみられた。

最後に、疲労試験法その他について懇切にご教示頂いた松野外男氏を始めとする工技院・名古屋工業技術試験所の方々に謝意を表す。また、実験全般にわたってご協力頂いた東芝・総合研究所後藤昭氏に謝意を表す。

(昭和60年1月29日 第23回窯業基礎討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., **50**, 407 (1967).
- 2) A. G. Evans, J. Mater. Sci., **7**, 1137 (1972).
- 3) R. Kossowsky, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 531 (1973).
- 4) 山内幸男, 酒井清介, 伊藤 勝, 伊藤正治, 昭和58年窯業協会年会予稿集, p. 475 (1983).
- 5) 山田敏郎, 星出敏彦, 古屋博章, 材料, **33**, 28 (1984).
- 6) H. M. Westergaard, J. App. Mech., **61**, A-49 (1939).
- 7) 高橋一郎, 中門公明, 宇佐見三郎, 昭和58年窯業協会年会予稿集, p. 585 (1983).
- 8) D. B. Marshall and B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 532 (1980).
- 9) P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *ibid.*, **64**, 322 (1981).
- 10) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *ibid.*, **64**, 533 (1981).
- 11) P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *ibid.*, **64**, 539 (1981).
- 12) C. Gorney and S. Pearson, Proc. Phys. Soc., London, Sect. B, **62**, 537 (1948).
- 13) B. A. Proctor, I. Whitney and J. W. Johnson, Proc. Roy. Soc., **297A**, 534 (1967).
- 14) A. G. Evans and E. R. Fuller, Met. Trans., **5**, 27 (1974).
- 15) W. E. C. Creyke, Trans. Brit. Ceram. Soc., **69**, 59 (1970); *ibid.*, 62.
- 16) D. A. Krohn and D. P. H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc., **55**, 208 (1972).
- 17) C. P. Chen and W. J. Knapp, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 2, p. 691, edited by R. C. Bradt *et al.* (1973) Plenum Press.
- 18) F. Cui, J. Mat. Sci. Letters, **13**, 1357 (1978).
- 19) A. G. Evans, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 1, p. 17, edited by R. C. Bradt *et al.* (1973) Plenum Press.
- 20) 若井史博, 松野外男, 桜本 久, 昭和58年窯業協会年会講演予稿集, p. 487 (1983).