構造用セラミックスの高温強度特性

(破壊じん性と平滑材の強度の相関)[†]

小 磯 信 重*

Strength Properties of Structural Ceramics at Elevated Temperatures (Relationship between Fracture Toughness and Fracture Strength of Smooth Specimen)

by

Nobushige KOISO*

Flexural strength tests and fracture toughness tests on two kinds of ceramics (silicon nitride and silicon carbide) were carried out by four-point bending at room temperature and elevated temperatures. The fracture toughness was measured by using the chevron-notched specimens and by using the controlled surface flaw specimens which have a semi-circular surface crack induced by a knoop indenter.

Furthermore, the fracture toughness of smooth specimen was evaluated by using $\sqrt{\text{area}}$, which is the square root of the area of the defect projected to the direction of the principal stress. These results were discussed in comparison with the fracture toughness values obtained by the chevron-notched specimens and the controlled surface flaw specimens.

The results obtained are as follows:

- (1) The fracture toughness values depended on the method of measurement. The values of silicon nitride and silicon carbide obtained from the chevron-notched specimens were higher than those obtained from the controlled surface flaw specimens at elevated temperatures.
- (2) The fracture toughness values of silicon nitride obtained from the controlled surface flaw specimens decreased rapidly when the temperature exceeded 1000°C. It was clear that its rapid decrease was caused by slow crack growth.
- (3) The fracture toughness values of silicon carbide obtained from the controlled surface flaw specimens were influenced by the healing of crack at about 1200°C.
- (4) The temperature dependency of the fracture toughness value of silicon nitride obtained from the smooth specimens coincided with that of the fracture toughness obtained from the controlled surface flaw specimens.

Key words: Structural ceramics, Elevated temperatures, Flexural strength, Knoop-indented specimen, Chevron-notched specimen, Fracture toughness, Equivalent crack length

1 緒 言

近年、セラミックスに対する耐熱構造材料としての期待が高まっているが、その固有なぜい性のために信頼性が低く、構造材料としての活用が十分進んでいるとは言いがたい。セラミックスが構造材料として受け入れられるためには、じん性値の高い素材の開発とともに強度評価法の確立とデータの蓄積が必要である。特に高温における強度評価法の確立は耐熱構造材料としてのセラミックスにとって不可欠であり、さまざまな方法による強度試験が行われ、データも蓄積されつつある。しかしながら試験温度が1000°C以上という高温域のため信頼性の高いデータを得ることが困難で

あり、解決されなければならない点も多く残されている。またこのような高温域における破壊機構にも不明な点が多く、今後の研究課題である。

そこで本研究では、常圧焼結窒化珪素および同炭化珪素の平滑試験片、ヌープ予き裂導入試験片、シェvronノッチ試験片を用いて室温および高温における4点曲げ試験を行い、破壊じん性値と平滑材の強度の温度依存性および両者の相関について破壊力学的検討を加える。

2 試 験 方 法

2・1 供試材および試験片

供試材は常圧焼結窒化珪素 (Si_3N_4) および同炭化

[†] 原稿受理 平成2年6月25日 Received June 25, 1990

* 正 会 員 東京都立科学技術大学 日野市旭が丘, Tokyo Metropolitan Institute of Technology, Asahigaoka, Hino

Fig. 1. Specimen.

珪素 (SiC) であり、それぞれの縦弾性係数とポアソン比は 268 GPa, 0.25 および 412 GPa, 0.15 である。試験片は Fig. 1 に示す平滑試験片とシェブロンノッチ試験片の 2 種類とし、平滑試験片はヌープ圧子押し込みによる半円予き裂導入試験片としても用いた。予き裂導入時の圧子押し込み荷重は窒化珪素が 196N, 炭化珪素が 265N であり、導入された半円予き裂の半径はおよそ 300 μm であった。また圧子押し込みにより生じる残留応力を除去するために表面層を 60 μm 程度研削除去して試験に供した。なお、圧子押し込みにより生じるき裂を破壊じん性値の測定に利用する方法は Controlled Surface Flaw 法として知られており、以後この方法によりき裂を導入された試験片を CSF 試験片、これによる測定方法を CSF 法と呼ぶ。

2・2 曲げ試験

曲げ試験は JIS R 1601 「ファインセラミックスの

Fig. 2. Four-point bending device.

Fig. 3. Y^* - α curve.

曲げ強さ試験法」に従い 4 点曲げとし、室温および高温において行った。曲げ試験に使用した治具は Fig. 2 に示すような形状の SiC 製 4 点曲げ治具であり、炉はシリコニットを発熱体とする円筒二分割型電気炉である。また試験機は容量 1 kN のオートグラフを用いた。試験条件は昇温速度 15°C/min とし、試験温度到達後 10 分間保持した後、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で試験を行った。破壊した試験片は SEM により破面観察を行い、平滑試験片の破壊原因となった欠陥の種類、形状寸法および CSF 試験片、シェブロンノッチ試験片の破壊状況等について調べた。

2・3 解析方法

各試験片の破壊じん性値 K_{Ic} は以下のように解析した。平滑試験片に対しては岸本らの手法に習い、破面上に現れた欠陥面積を area とすると、表面で破壊した場合は直径 $D=(2\sqrt{2/\pi})\sqrt{\text{area}}$ なる半円き裂、内部で破壊した場合は直径 $D=(2/\sqrt{\pi})\sqrt{\text{area}}$ なる円形き裂と仮定し、このき裂が一様引張応力 σ を受けるものとしてそれぞれ $K_I=1.12\sigma\sqrt{2D/\pi}$ および $K_I=\sigma\sqrt{2D/\pi}$ なる式にて求めた。また CSF 試験片に対しては Raju-Newman の式⁹⁾により、シェブロンノッチ試験片に対しては Bluhm のスライスモデル法¹⁰⁾により求めた。Fig. 1 (b) に示すような形状の試験片の破壊じん性値 K_{Ic} は次式により与えられる。

$$K_{Ic} = \frac{P}{B\sqrt{W}} \frac{1}{2} \frac{dC_{tr}}{da} \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha - \alpha_0} = \frac{P}{B\sqrt{W}} Y^* \quad (1)$$

ここで P は破壊荷重、 C_{tr} は全コンプライアンスであり、 $\alpha=A/W$, $\alpha_0=A_0/W$, $\alpha_1=A_1/W$ である。パラメータ Y^* は α の関数となり、今回使用した試験片の Y^* - α 関係は Fig. 3 のようになる。式 (1) において K_{Ic} が一定とすると、 Y^* が最小値をとるとき、荷重 P は最大値をとる。したがって破壊じん性値 K_{Ic} は安定破壊時の最大荷重 (P) を測定するだけで求めることができる。今回の試験片の場合、き裂の安定成長長さはノッチ先端よりおよそ 0.85 mm と推定される。

3 実験結果および考察

3・1 平滑試験片の強度

Fig. 4 にそれぞれの温度における平滑試験片の破壊

Fig. 4. Weibull plots of failure probability.

確率のワイブルプロットを示す。窒化珪素の場合は試験温度の上昇にともない強度の上昇とワイブル係数 m の増加が見られるが、1000°C を越えるとワイブル係数は増加するが強度は低下する。室温から 1000°C の範囲では特に低応力側の強度の上昇が顕著である。これに対して炭化珪素は試験温度の上昇にともない強度が低下しワイブル係数も減少する。それぞれの試験温度における試験片の破面に観察された代表的な欠陥の SEM 写真を Fig. 5 に示す。窒化珪素の破壊原因は室温から 1200°C に至るまで介在物欠陥が主であり、欠陥形状も明瞭であった。また介在物が欠陥部に占める空間的な割合も試験片により異なり、介在物が確認できないものもあった。一方、炭化珪素の破壊原因は、室温の場合は空孔欠陥が主であるが形状は複雑で欠陥とマトリックスの境界も極めて不明瞭であった。また試験温度の上昇に伴い破壊起点付近に空孔欠陥は見られなくなり、破壊原因の特定も困難となった。したがって試験温度の上昇に伴うワイブル係数の減少はこのような破壊原因の変化が関係しているものと思われるが定かではない。破壊の様相は、窒化珪素が 1200°C で、炭化珪素が 1400°C で共に粒界割れが中心の破面となっている。

3・2 破壊じん性値

Fig. 6 に CSF 法およびシェブロンノッチ法により得られた破壊じん性値の温度依存性を示す。窒化珪素の場合は 1000°C 付近で最大値を示すが、室温での値に対する増加率は試験方法により異なり、CSF 法が約 25%、シェブロンノッチ法が約 50% となっている。また 1000°C を越える温度域において CSF 法による測定値の低下が著しく、これは平滑試験片の強度低下とも一致している。CSF 法における昇温速度の

Fig. 5. SEM photographs of fracture origin.

(a)

(b)

Fig. 6. Temperature dependency of fracture toughness.

影響を調べるために、1000°C に対してのみ昇温速度 5°C/min の条件で試験を行ったが、測定値に変化はなかった。したがって昇温時間を長くすることによる予き裂面の凝着の進行はほとんどないと思われる。炭化珪素の場合は室温および 1200°C 付近を除き CSF 法による測定値の方がシェブロンノッチ法と比較し幾分低い値となっている。1200°C 付近の顕著な上昇は予き裂面の凝着が原因と思われる。凝着の原因としてはシリカの形成などが考えられている。なお、炭化珪素の破壊じん性値が従来の報告値と比較して 2 倍程度¹¹⁾の高い値となっているが、これは焼結助材にアルミナを用いた高密度焼結体であることによる。また、シェブロンノッチ法はき裂の安定成長が前提となっている。窒化珪素の場合は破面の目視により安定成長と急速破壊の二つの領域が確認できたが、炭化珪素については確認できなかった。よって、炭化珪素については室温において予想破壊荷重の 90% を負荷したのち除荷し、さらに 1200°C に昇温して破壊し、目視により破面を観察した。その結果、破面には室温で負荷された荷重によるき裂の安定成長領域がはっきりと認められた。したがって、今回使用したシェブロンノッチ試験片の形状寸法および負荷条件は破壊じん性値を正しく評価するための前提であるき裂の安定成長の条件

(a)

(b)

Fig. 7. Temperature dependency of fracture strength.

を満たしていると言える。

Fig. 7 に平滑試験片の平均破壊応力と CSF 試験片の破壊応力の温度依存性を示す。窒化珪素の場合は両試験片とも増減の傾向は同様であるが、炭化珪素の場合は 1200°C 付近において CSF 試験片の破壊応力が平滑試験片と同程度になり、予き裂面の凝着が生じていることを示している。

ぜい性材料の破壊じん性値の測定におけるシェブロンノッチ法の有効性が実証され、^{2), 13), 14)}CSF 法と共に広く利用されているが、両者により得られる値は必ずしも一致しない。特に高温域において顕著な差が見られる場合があり、今回の実験結果も両者の間に明確な差異が認められた。高温域において破壊じん性値の測定に CSF 法を用いる場合、特に注意を払わなければならない点として予き裂面の凝着とゆっくりとしたき裂の進展 (S. C. G.) の二つが挙げられる。前者については炭化珪素の 1200°C 付近において見られたことをすでに述べたが、シェブロンノッチ法と比較し CSF 法の値が相対的に低めに現れる原因として後者の S. C. G. を検討する必要がある。事実、800°C、1000°C、1200°C で破壊した窒化珪素試験片の破面を SEM により観察すると、ヌープ予き裂を囲むように半円状の凹凸のはげしい領域が認められる。800°C の場合は

a; Precrack(Knoop, R.T.) 200μm
b; S.C.G. region(1000°C, 201MPa)
c; Unstable fracture region(R.T.)

Fig. 8. Example of slow crack growth (S. C. G.).

ヌープ予き裂寸法に対してわずかに大きいだけであるが、1000°Cの場合は2倍程度に達しており、S. C. G.の存在を示唆している。そこでヌープ予き裂の高温域におけるS. C. G.を調べるため、1000°Cの温度下で窒化珪素、炭化珪素に対しそれぞれ201 MPa、242 MPaの応力をクロスヘッド速度0.5 mm/minで負荷した後、瞬時に除荷し、炉冷後室温にて破壊し、SEMにより予き裂面の観察を行った。その結果、炭化珪素には確認されなかったが、窒化珪素にはFig. 8に示すようなS. C. G.領域が確認され、S. C. G.寸法と負荷応力(201 MPa)より破壊じん性値を算定すると、 $4.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となり、Fig. 6の1000°CにおけるCSF法の値と一致した。したがって不安定破壊に移行するときの応力とき裂寸法より得られる破壊じん性値は図に示された値よりも更に大きくなる。CSF法とシェブロンノッチ法で破壊じん性値の温度依存性が異なる原因は主としてS. C. G.が生じることによると推定されるが、CSF法による値が低めに現れる理由として次のように考えることができる。CSF法はシェブロンノッチ法と異なり、急速破壊以前のき裂の安定成長はないものと仮定している。しかし、セラミックスは多結晶体であり、温度が高くなると粒界に存在するガラス層が軟化し粒界が滑りやすくなる。このような温度域において一定負荷を受けるシェブロンノッチ試験片とCSF試験片を比較すると、き裂の進展に対し、シェブロンノッチ試験片は式(1)における Y^* が最小値をとるまでは応力拡大係数 K が減少する方向にあり、反対にCSF試験片は増加する方向にある。よって、S. C. G.はシェブロンノッチ試験片よりもCSF試験片に顕著に現れ、破壊荷重が低下する。その結果、初期欠陥寸法と破壊荷重より破壊じん性値を算定するCSF法はシェブロンノッチ法と比較し、測定値が低く現れる。もちろん測定値に対するS. C. G.の影響の大きさは負荷速度にも依存する。

Fig. 9. Relationship between equivalent crack length and fracture stress (silicon nitride).

3・3 平滑試験片の強度と破壊じん性

Fig. 9に窒化珪素の平滑試験片の破壊応力 σ_c と欠陥の等価き裂長さ a_{eq} の関係を示す。ここで等価き裂長さ a_{eq} は欠陥寸法を等価な応力拡大係数値 K_{IC} を有する無限板中の貫通き裂の半長に換算した値であり、次式で与えられる。

$$a_{eq} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_c} \right)^2 \quad (2)$$

ただし破壊応力 σ_c は欠陥位置における応力である。また、図中の2本の線はそれぞれCSF法とシェブロンノッチ法により得られた破壊じん性値の平均値であり、●印は内部欠陥を表面欠陥と見なした場合の等価き裂長さである。平滑試験片の破壊応力 σ_c は試験温度の上昇に伴いバラツキが減少する傾向にあり、このことはFig. 4におけるワイブル係数 m の増加に対応している。このような σ_c のバラツキの減少は欠陥部に観察される介在物とマトリックスの結合力に関係があるものと思われる。Fig. 5に示すように室温で破壊した試験片の場合は欠陥部に見られる介在物が割れ、割れた介在物はそのまま両破面の欠陥部に残っている場合が多く、介在物とマトリックスの間に比較的大きな結合力が存在することを示している。しかし、800°C および 1000°C では介在物とマトリックスは界面ではなく離し、介在物はどちらか一方の破面で観察され、結合力が低下したことを示している。さらに1200°C の場合は介在物が溶融して完全にマトリックスとの結合力が失われていることを示している。このように温度の上昇にともない介在物とマトリックスの結合力が失われると、欠陥寸法が同程度で破壊応力が大きく異なるということがなくなり、Fig. 9に示すように σ_c は一定の範囲の値をとる。一方、Fig. 4に見られるような800°C および 1000°C における低応力側の強度の顕著な上昇は破壊じん性値の上昇に対応していることがFig. 9からも理解でき、介在物とマトリックスの結合力が低下すると同時に欠陥部における応力集中の塑性緩和もしくは欠陥付近に発生したき裂の先端の鈍化が進行しているものと思われる。Fig. 9のCSF法による破壊じん性値と平滑試験片の σ_c は温度依存性が一致しており、幡中ら^{4),5)}が指摘しているように高温域において平滑試験片の欠陥付近にき裂が発生し、負荷応力の増加にともないゆっくりと進展し、ある値に達した時点で急激な破壊が起こるとすれば、CSF試験片の高温域で観察されたS.C.G.と現象は同じであり、初期欠陥寸法から破壊じん性値を求めていることからして、両者の温度依存性が同じ傾向を持つことはむしろ当然と言える。一方、炭化珪素の平滑試験片は前述したように、室温の場合と高温の場合で破壊原因が異なる傾向があり、高温の場合は破壊原因の特定が困難であった。炭化珪素の破壊じん性値と平滑試験片の強度の関係は今後の検討課題としたい。

4 結 言

常圧焼結窒化珪素および炭化珪素を用いて室温および高温における平滑試験片の強度ならびにシェブロンノッチ試験片、CSF試験片による破壊じん性値の測定を行い、破壊じん性値の測定における問題点および平滑材の強度と破壊じん性値の相関について破壊力学

的検討を行った。得られた結果は以下に示す通りである。

(1) 窒化珪素平滑試験片の破壊原因は主として介在物欠陥であるが、介在物とマトリックスの結合力は温度の上昇とともに低下する。このことは破壊強度のバラツキと密接な関係があり、結合力が低下するとバラツキが小さくなる。これに対し、炭化珪素の破壊原因は、室温の場合は空孔欠陥が主であるが試験温度の上昇にともない空孔欠陥は見られなくなり破壊原因の特定も困難となった。

(2) 両供試材の破壊じん性値の温度依存性は測定方法により異なる。窒化珪素の場合、CSF法は高温域においてS.C.G.を生じ、破壊じん性値の正しい評価ができず、1000°Cを越えるとシェブロンノッチ法と比較し、測定値は著しく低下する。また炭化珪素の場合は1200°C付近においてヌープ予き裂面に凝着を生じ、正しい評価が不可能となる。

(3) 窒化珪素平滑試験片の破壊強度を欠陥の等価き裂長さ a_{eq} と破壊応力 σ_c で評価すると、高温域における破壊強度の温度依存性はCSF法により得られる破壊じん性値と一致する。

参 考 文 献

- 1) 田中道七, 岡部永年, 境田彰芳, 材料, **36**, 563 (1987).
- 2) 小林英男, 中村春夫, 北山 厚, 山本節雄, 日本機械学会論文集, A-54, 1080 (1988).
- 3) 田中道七, 岡部永年, 境田彰芳, 中山英明, 材料, **38**, 261 (1989).
- 4) 幡中憲治, 藤満達郎, 安藤隆之, 橘 輝夫, 中居嘉一郎, 日本機械学会論文集, A-55, 773 (1989).
- 5) 幡中憲治, 塩田祐久, 安藤隆之, 日本機械学会論文集, A-56, 997 (1990).
- 6) 小磯信重, 児玉昭太郎, 三沢啓志, 日本材料強度学会講演論文集, p. 25 (1988).
- 7) J. J. Petrovic and L. A. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc., **57**, 34 (1976).
- 8) 岸本秀弘, 上野 明, 河本 洋, 浦 幸雄, 材料, **38**, 32 (1989).
- 9) J. C. Newman and I. S. Raju, Engng. Frac. Mech., **15**, 185 (1981).
- 10) J. I. Bluhm, Engng. Frac. Mech., **7**, 593 (1975).
- 11) 西田俊彦, 塩野剛司, 長井淳夫, 西川友三, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 396 (1990).
- 12) 鈴木恵一郎, 炭化珪素セラミックス, **II**, 345 (1988).
- 13) 小林英男, 中村春夫, 北山 厚, 大手 敏, 材料, **35**, 892 (1986).
- 14) 本間恭二, 遠山正治, 日本機械学会論文集, A-54, 1445 (1988).