Al₂O₃セラミックスの疲労破壊特性に及ぼす微視組織の影響[†]

木 戸 光 夫^{*} 岡 部 卓 治^{*} 長谷川 仁^{**}

Influence of Microstructure on Fatigue Fracture Characteristics of Al₂O₃

by

Mitsuo KIDO^{*}, Takuji OKABE^{*} and Hitoshi HASEGAWA^{**}

In order to improve the fatigue fracture characteristics of Al₂O₃, the fracture behavior of two kinds of Al₂O₃, whose microstructure was controlled by sintering additives, was investigated under static and cyclic loading. It was observed that there was a significant difference in fracture behavior between the fine equiaxial grained Al₂O₃ (Material M) and the coarse columnar grained one (Material SC). The examination of fatigue lifetime showed that the fatigue strength of Material SC was higher than that of Material M, but simultaneously a significant decrease by cyclic loading. The crack propagation rate da/dt of Material M made no difference between in air and in water, but that of Material SC accelerated in water. According to the results of an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis on the fracture surface of Material SC, it was found that the sintering additive components of Si and Ca decreased markedly in SCG region under cyclic loading in water, and it was expected that hydration reaction on the glass phase of grain boundary occurred actively by water. Consequently, the reason why the fatigue strength of Material SC decreased under cyclic loading in water was considered to the significant promotion of stress corrosion cracking at the crack tip which is caused by marked decrease of particle bridging effect (i.e., increase in K_{Itp}).

Key words: Al₂O₃ ceramics, Grain shape, Grain boundary phase, Particle bridging effect, Stress corrosion cracking

1 緒 言

近年、セラミックスの構造用材としての多用化に向け、高強度、高じん化に関する材料開発が盛んである。すでに、窒化けい素などの比較的高じんなセラミックス材料は、機械構造用部材として実用化され、かなりの実績を上げている。構造用セラミックスとしての信頼性を考慮すると、より過酷な使用条件下に耐える必要があり、とくに疲労強度・寿命特性の向上はきわめて重要である。すでに、窒化けい素セラミックスを中心として、その疲労に関する研究が精力的かつ多角的に行われており、応力比、繰返し速度といった材料外因子の影響については数多く調べられている。^{1), 2)}しかし、結晶粒、粒界相など微視組織と疲労との関係についてはあまり調べられていない。ところで、こうした疲労破壊特性と微視組織との関係を明確にすることは、今後の材料開発の指針となりうるばかりでなく、構造用セラミックスとしての実用面での信頼性を確保するという点からも重要である。

そこで本研究では、Al₂O₃の疲労強度・寿命特性の向上を目的として、焼結助剤により組織制御された2種類のAl₂O₃を用いて、疲労寿命および疲労き裂進展速度を純水中で調べた。そして、疲労破壊特性と微視組織との関係を明確化するとともに、疲労強度・寿命特性に及ぼす環境および荷重繰返しの影響についても組織的な観点から種々検討をした。

2 実験方法

実験に供した材料は、99.9wt% Al₂O₃粉末を原料とした常圧焼結 Al₂O₃であり、焼結助剤としては MgO を 0.25wt% 添加したものと、SiO₂、CaO を同じモル比で計 0.05mol% 添加したものの2種類とした。以下、それぞれを M 材および SC 材と略称するが、それらの主たる機械的特性を Table I に示す。また、各焼結体の微視組織は Fig. 1 に示すように、M 材は平均粒径が約 2 μm の等軸状粒子、SC 材は比較的粒子が粗大でアスペクト比の高い柱状の粒子を有した組織である。焼結体は 3 × 4 × 40mm および 5 × 10 × 50mm の角柱状の曲げ試験片に研削加工し、表面を粒度 #2000 のダイヤモンド砥粒で鏡面仕上げの後、試験片中央部にビッカース圧痕をつけ、さらに BI 法により 1~2mm の予き裂を導入して試験に供した。

疲労試験には、既報³⁾のバイモルフ式疲労試験機を用いた。なお、応力拡大係数 K_I の算出には Gao ら⁴⁾の式を

Table I. Mechanical properties.

Material	Bending strength σ_{b3} (MPa)	Hardness H V	Fracture toughness K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	Weibull modulus
M	320	1310	2.09	13.5
SC	320	1174	5.28	23.3

[†] 原稿受理 平成9年1月27日 Received Jan. 27, 1997

^{*} 正 会 員 広島工業大学工学部機械工学科 〒731-51 広島市佐伯区三宅, Dept. of Mech. Eng., Hiroshima Inst. of Tech. Univ., Saeki-ku, Hiroshima, 731-51

^{**} 学生会員 広島工業大学大学院 〒731-51 広島市佐伯区三宅, Graduate Student, Hiroshima Inst. of Tech. Univ., Saeki-ku, Hiroshima, 731-51

Fig. 1. SEM observation of etched surface of (a) Material M and (b) Material SC.

用いた。本実験では、主に静荷重下および繰返し荷重下での疲労破断寿命およびき裂進展速度を測定したが、その試験環境は主に純水中（温度 $293 \pm 5\text{K}$ ）とした。なお、き裂進展速度の測定には、 $5 \times 10 \times 50\text{mm}$ の曲げ試験片を用いたが、そのき裂長さは 200 倍の読取り顕微鏡（最小目盛 $10 \mu\text{m}$ ）で測定した。

3 実験結果および考察

3・1 疲労き裂進展挙動

初期最大応力拡大係数 $K_{I\max i}$ を種々に変化させたときの静疲労および繰返し疲労寿命 t を純水中で調べた。その結果を Fig. 2 に示す。ただし、同図の縦軸には静疲労における応力拡大係数 K_I と繰返し疲労における最大応力拡大係数 $K_{I\max}$ を等しい ($K_I = K_{I\max}$) として、両者のデータを同一グラフ上にプロットしてある。試験時間は最長 10^5s （約 28hr）を限度とし、その時間を経過しても破断しなかった最大の応力拡大係数を疲労限度と定義した。これによると、両材とも静疲労強度に対する繰返し疲労強度の低下が著しく、しかもその程度は最大応力拡大係数の小さい側で顕著である。一方、疲労限度の破壊じん性値 K_{IC} に対する割合は、M材が約 48%、SC 材が約 38% となり、繰返し荷重下での強度低下は SC 材の方が M 材より顕著である。次に、両材の疲労強度を比較してみると、SC 材の方が M 材より全寿命領域を通じて高荷重側に位置しており、高い疲労強度を有していることがわかる。ところで前報³⁾では、水分による破断寿命の減少が見られることを Al₂O₃ セラミックスについて述べたが、本研究においても前報³⁾同様、純水中

Fig. 2. Relation between maximum stress intensity factor $K_{I\max i}$ and time to failure under static and cyclic loading in water.

で疲労試験を行っており、疲労破壊に対しても水分がかなりの影響を及ぼしているものと思われる。

Fig. 3 は、最大応力拡大係数 $K_{I\max}$ とき裂進展速度 da/dt の関係であり、同図 (a) および (b) はそれぞれ M 材、SC 材の結果である。なお、初期最大応力拡大係数は M 材が $1.80\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、SC 材が $2.80\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ で一定とした。まず、Fig. 3 (a) (M 材の場合) によると、静荷重下では $2 \times 10^5\text{s}$ を経過してもき裂の進展は認められなかったが、繰返し荷重下では早期にき裂が進展しており、荷重繰返しの影響が認められる。このことは、上述の繰返し荷重による破断寿命の減少を裏付けるものである。ところで、繰返し荷重下におけるき裂進展速度 da/dt には、環境による違いがほとんど認められない。このことは、M 材にとって $K_{I\max i} = 1.80\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ は、 K_{IC} （または K_C ）に近い高負荷レベルの値であり、もともと破断までの繰返し数は少ない (Fig. 2 参照)。したがって、後述するように荷重繰返しに伴う応力遮へい効果の低下や粒界相成分の溶出が、両環境（大気中、水中）であまり差がないために、このような結果になったものと考えられる。

次に、Fig. 3 (b) (SC 材の場合) によると、繰返し荷重によるき裂進展の加速効果は M 材と同じであるが、この場合はとくに水中でその効果が顕著に見られた。このことは、ガラス等の疲労に見られるように、水分による応力腐食割れ^{7)~10)}が原因しているものと考えられるが、この点については後述する。

Fig. 4 は、Fig. 3 の繰返し荷重下におけるき裂進展速度を比較しやすいように同一グラフ上に再録したものであるが、これより明らかとなり、同一の速度 da/dt で比較すると、 $K_{I\max}$ は M 材より SC 材の方が高い。このことは主に、両材の微視組織の違いに起因しているものと思われる。つまり、SC 材の微視組織は粗大で、しかも柱状の粒子を有していることから、疲労き裂進展に対して大きな抵抗となり、そのため同一 da/dt 下では、SC 材の方がより大きな $K_{I\max}$ の値を要したのと考えら

Fig. 3. Relation between crack propagation rate da/dt and maximum stress intensity factor $K_{I \max}$.

れる。

以上より、疲労破壊特性は、微視組織に起因した疲労き裂進展挙動にかなり大きく支配されていることが示唆された。そこで、両材の疲労き裂進展様相の違いを明らかにすべく、そのSEM観察を行ったのがFig. 5である。これより両材とも、き裂はその進展方向に対して左右に偏向を繰返しながら進展していることがわかる。とくにSC材は、き裂が柱状の粒子を貫通したり、粗大粒子に

衝突し大きく偏向したりしており、き裂の進展に多くのエネルギーを費やしたことが予想される。また、これにともないSC材のき裂ウェイク部では粒子架橋が多数生じており、き裂の左右の破面間に強い相互作用があることがわかる。もちろん、M材もそうした破面間の相互作用は生じているが、一般にその程度はSC材に比べて小さい。¹¹⁾ このように、SC材はとくに粒子架橋による応力遮へい効果が強く作用しているものと思われる。

一般に粒子架橋によって応力遮へい効果が生じた場合、き裂先端の実質の応力は低下し、当然き裂は進展しにくくなる。このときのき裂先端での応力拡大係数 $K_{I \text{ tip}}$ は次式で表される。

$$K_{I \text{ tip}} = K_{\text{apply}} - K_s \quad (1)$$

ここで、 K_{apply} は負荷中に測定した応力拡大係数、 K_s は粒子架橋による応力遮へい効果の K 値である。繰返し荷重によってき裂進展速度が加速された原因としては、荷重繰返しによって応力遮へい効果が低下 (K_s が低下) し、 $K_{I \text{ tip}}$ が増加したことが考えられる。そこで、以下では繰返し荷重による架橋力の低下について検討してみる。

Fig. 6 は、繰返し荷重の負荷前後の荷重-き裂開口変位 (COD) 量をそれぞれ大気中で測定したものである。これは、き裂をまたぐようにひずみゲージ (ゲージ長さ 5mm) を貼りつけ、き裂が進展しない程度の荷重 (K_{Ic} の約 35%) を負荷して COD 量を測定したものである。なお、繰返し荷重は COD 量を測定する場合と同じ荷重 ($K_{I \max} = 35\% K_{Ic}$) に設定し、所定の繰返し数だけ負荷した。

Fig. 6 から、粒子架橋部に作用する摩擦力が負荷曲線を押し上げる方向に、また除荷曲線を引き下げる方向に作用した結果ヒステリシスループが得られるが、このル

Fig. 4. Comparison in crack propagation rate da/dt under cyclic loading between Material M and Material SC.

Fig. 5. SEM observation of crack growth behavior of (a) Material M and (b) Material SC. The arrow indicates the direction of crack propagation.

ープで囲まれた領域（面積）は、架橋によるエネルギー損失（energy dissipation） ΔE に対応する。¹²⁾これは式(1)の K_2 に相当し、セラミックスの高じん化に大きく寄与する（実際の ΔE には、他に多くの因子を含んでいるが、本研究ではそのうち代表的な架橋効果のみに着目した）。

Table II は、エネルギー損失 ΔE を両材について求めた結果である。これによると、両材とも荷重繰返し数が増加するにしたがい ΔE は低下している。これは、荷重繰返しにより架橋部にフレッティング摩耗や微視的破壊が生じたため、き裂の開閉口を抑制する架橋力が低下し

たことを示唆している。すなわち、このことから、繰返し荷重下では架橋部のフレッティング摩耗などにより徐々にではあるが、応力遮へい効果は減少していることがわかる。なお、COD量を測定する際の負荷荷重は、両材で異なるため ΔE の絶対値での比較はできないが、 ΔE の相対的低下量はSC材の方がM材より大きい。一般に、粒子架橋効果は破面間の摩擦、摩耗や微視的破壊現象を利用した機構であり、繰返し荷重下ではヒステリシスループに相当するエネルギー分だけ架橋部は摩擦、摩耗などにより損傷を受けるものと考えられる。したがって、破面間の相互作用を大いに適用したSC材の方が、この損傷作用をより大きく受けるものと考えられる。

以上のことから、M材およびSC材の繰返し荷重下でのき裂進展速度の加速は、主に架橋効果の低下によるものであること、しかもSC材の場合はとくに水分が存在すると、それがより加速されること、がわかった。

3・2 疲労き裂進展機構に関する一考察

SC材の繰返し荷重下でのき裂進展速度が、とくに水中において加速されることはすでに述べた。そこで、SC材の疲労き裂進展に対し、環境がどのように影響を及ぼしているかを調べるため、まず各種疲労破面の各部位における成分の変化をEDX（エネルギー分散型X線分光

Fig. 6. Relation between load P and displacement u .

Table II. Comparison of the decrease in hysteresis energy ΔE between Material M and Material SC.

Material	Number of cycles $N (\times 10^5)$	Hysteresis energy $\Delta E (J \times 10^{-6})$
M	0	1.92
	1	1.34
	3	0.78
	5	0.38
SC	0	10.85
	1	9.05
	3	6.75
	5	5.55

分析器)により調べた。その結果を Table III に示す。これより、各疲労破面の SCG (Slow crack growth) 部と瞬時破断部の成分変化を比較すると、SCG 部でとくに Si, Ca の減少が認められる。これは疲労き裂が進展する際にこれらが溶出したことを示している。さらに、Fig. 3 の結果 (き裂進展試験) からわかるように、水中繰返し疲労破面の SCG 部は、水中に浸漬されている時間が極端に短いにもかかわらず、他の疲労破面よりも Si, Ca の減少が大きい。この原因の一つとして、水中繰返し疲労では繰返し荷重による架橋部のフレッティング摩耗が進み、そのために水和反応が促進したことが考えられるが、以下これについて若干考察する。

一般に、ガラスは水和反応によって SiO_2 結合が分断されることがよく知られている。^{7)~10)} 本研究の場合も SC 材の粒界相は助剤成分である SiO_2 などを中心としたガラス相であり、水分子の存在による水和反応によって、粒界ガラス相は溶出し弱化しやすくなる。これが高い応力場を形成しているき裂先端では、メカノケミカル反応によって水和反応がより活発化されるため、粒界相成分の溶出を伴いながらき裂は進展する (静疲労)。

さらに、繰返し荷重下では架橋部の摩耗と、さらには粒界相成分の溶出による架橋力の低下によって、き裂先端の応力はますます増大するため、上述の静疲労現象はより顕著に起こり、その結果き裂の進展を速めるものと考えられる。すなわち、セラミックスの疲労の本質は静疲労であり、¹³⁾ 繰返し荷重下では架橋部のフレッティング摩耗などにより架橋効果が低下するため、き裂先端の応力は増大し、その結果静疲労を助長するものといえる。一方、M 材の場合も上述と同様の現象が生じていると考えられるが、比較的粒界相が薄いため、その程度はやや小さいものと考えられる。ところで、SC 材の大気中繰返し疲労破面の SCG 部に Si, Ca の減少が認められたのは、荷重繰返しによる架橋部の摩耗という一連の現象の中で、比較的軟らかい粒界ガラス相の部分がより優先的に摩耗したためと考えられる。

Fig. 7 は、水中繰返し疲労破面のうち、とくに SCG 部の SEM 写真である。これより両材とも、破面は粒界割れが主体であり、いずれの場合も粒界ガラス相の応力腐食割れによってき裂が進展したものと考えられ、これは上述の考察とよく対応していることがわかる。一方、破面の凹凸であるが、SC 材の方がかなり大きくなって

おり、この破面の凹凸の大きさは破壊に対する抵抗の大きさを裏付けているものと考えられる。また、矢印に示すように両材とも粒子が引き抜かれたような痕跡が多く観察されたが、これら破面のマッチング観察を詳しく行った結果、M 材は等軸状、SC 材は柱状の架橋粒子であることが確認された。

ところで、前述の COD 量測定 (Fig. 6) では、両材でそれぞれ負荷荷重の大きさが異なるため、それらの結果を単純に比較することはできなかった。そこで、各エネルギー損失 ΔE を初期値 ΔE_0 で除することで無次元化し、それを低下率として各比較を行った。その結果を Fig. 8 に示す。これによると、 $\Delta E/\Delta E_0$ は両材とも荷重繰返しの初期で大きく低下し、その後も徐々にではあるが低下している。しかも、その低下程度は M 材の方が SC 材より大きくなっており、M 材の架橋は荷重繰返しの早い段階でほとんどが消失しているといえる。この原因は、粒子形態に起因する粒子架橋の差異によるものと考えられる。すなわち、Fig. 7 から明らかなように、微細でしかも等軸状の粒子である M 材は、粗大で柱状の粒子である SC 材に比較して、フレッティング摩耗が進行するにつれて架橋が外れやすくなったものと考えられる。しかし、M 材は架橋効果が小さいため荷重繰返しの影響は受けにくい。一方、SC 材は架橋の消失にかなりの数の繰返しを要するが、もともと強さを架橋効果にゆだねているため、荷重繰返しの影響を大きく受ける結果となっている。

SC 材は、 Al_2O_3 の高じん化を目的として組織制御を行った材料であるが、その制御された微視組織が疲労損傷を強く受ける原因にもなっている。すなわち、①粒界ガ

Fig. 7. SEM observation of fracture surface of (a) Material M and (b) Material SC. The arrow indicates the tracks resulting from the pull-out of the grain.

Table III. Results of EDX analysis on fracture surface of Material SC.

Element	Static fatigue		Cyclic fatigue			
	in water		in air		in water	
	SCG	U.F.*	SCG	U.F.*	SCG	U.F.*
Al / wt%	81.47	80.78	83.89	80.65	81.47	80.92
Si / wt%	6.46	6.66	6.88	6.97	6.05	7.21
Ca / wt%	12.10	12.40	11.85	12.25	10.08	12.37

* : Unstable fracture

Fig. 8. Relation between $\Delta E / \Delta E_0$ and number of cycles N .

ラス相の応力腐食割れの促進, ②荷重繰返しによる架橋効果の低下, などが M 材に比べて強く作用したためである。結果的にこのことは, 高じん化機構を多く適用した材料ほど, 実際に疲労損傷を大きく受ける可能性があることを示唆している。このように, 破壊じん性と疲労破壊特性の両方を向上させる微視組織の定量化はきわめて重要である。しかし, 現在のところそれは不明であり, 今後の研究課題である。

4 結 言

Al₂O₃ の疲労強度・寿命特性の向上を目的として, 焼結助剤により組織制御された 2 種類の Al₂O₃ (M 材, SC 材) を用いて, 疲労破断寿命およびき裂進展速度を調べ, 疲労破壊特性に及ぼす微視組織の影響について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 疲労強度 ($< 10^5$ s) は, SC 材の方が M 材より大きい, 荷重繰返しによる強度低下も大きい。
- (2) 荷重-き裂開口変位 (COD) 量から架橋効果を定性的に調べた結果, 両材とも荷重繰返し数が増加するにしたがって架橋効果は低下した。その程度は SC 材の方が顕著である。したがって, 荷重繰返しによる架橋部の損傷は, 架橋効果の大きい SC 材の方が大きく受けるものと考えられる。
- (3) 大気中および水中繰返し荷重下でのき裂進展速度 da/dt を比較した結果, M 材は環境による da/dt の違い

はほとんど見られないが, SC 材は水中で加速をした。これは, M 材に比べて SC 材は粒界ガラス相を多く含み, 水分による応力腐食割れを生じやすい。その結果, 水中繰返し荷重下でき裂の進展が速められたものと考えられる。

(4) SC 材の静疲労および繰返し疲労破面の粒界相を EDX により分析した結果, SCG 部で Si, Ca が減少しており, とくに水中繰返し疲労破面で顕著である。このことより, 粒界ガラス相の水和反応は繰返し荷重下の方が, 静荷重下の場合よりも活発に生じるものと予想される。すなわち, 両材の疲労破壊特性は, 多少の違いはあれ, 粒界相の応力腐食割れモデルにより説明できるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 岸本秀弘, 上野 明, 河本 洋, 藤井康義, 材料, **38**, 1212 (1989).
- 2) 大塚昭夫, 菅原宏人, 兪 成根, 材料, **41**, 1279 (1992).
- 3) 宮原健志, 力石哲也, 木戸光夫, 上野 学, 材料, **40**, 1049 (1991).
- 4) G. Hua, M. W. Brown and K. J. Miller, Fat. Eng. Mater. and Struc., **5**, 1 (1982).
- 5) 若井史博, 桜本 久, 阪口修司, 松野外男, 材料, **35**, 898 (1986).
- 6) 沢木洋三, 長瀬康夫, 吉田 始, 井上彰夫, 藤原 剛, 日本機械学会論文集, **A-58**, 1333 (1992).
- 7) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., **50**, 407 (1967).
- 8) S. M. Wiederhorn, Int. J. Fract. Mech., **4**, 171 (1968).
- 9) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, J. Am. Ceram. Soc., **53**, 543 (1970).
- 10) S. M. Wiederhorn and H. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 192 (1973).
- 11) T. Koyama, A. Nishiyama and K. Niihara, J. Mater. Sci., **29**, 3949 (1994).
- 12) G. Vekinis, M. F. Ashby and P. W. R. Beaumont, Acta Metall. Mater., **38**, 1151 (1990).
- 13) 小林英男, 川久保 隆, 日本金属学会会報, **27**, 757 (1988).