窒化ケイ素の環境割れ進展特性と破面形態の検討†

荒居 善雄* 土田 栄一郎* 浅原 徳之**

Stress Corrosion Crack Growth Characteristics and Fractography of Silicon-Nitride

by

Yoshio ARAI*, Eiichiro TSUCHIDA* and Noriyuki ASAHARA**

Crack growth characteristics due to stress corrosion cracking and its fracture surface were investigated for Si_3N_4 ceramic using indentation pre-crack. The effect of test environment on the crack growth was studied. The effect of water environment on crack propagation is detrimental. In the prediction of residual life the effect of stress corrosion cracking should be considered. The ratio of intergranular fracture surface to transgranular fracture surface is relatively small (20 ~ 30%). The dominant fracture mechanism is considered to be the transgranular fracture.

Key words: Fractography, SCC, Ceramics, Crack Growth, Fracture

1 緒 言

セラミックスの強度評価には、線形破壊力学だけでなく、セラミックス特有の強度特性である強度の欠陥寸法依存性・負荷速度依存性を考慮しなくてはならない。^{1)~2)} こうしたセラミックスの強度特性に対して、不安定破壊以前における欠陥からの環境割れ進展を考慮した統一的な解釈が行われており、セラミックスの欠陥強度評価や保証試験における環境割れ進展特性の重要性が指摘されている。^{3)~4)} さらに、寿命やき裂進展特性に及ぼす繰返し負荷の効果^{5)~7)}は、き裂面架橋力⁸⁾の繰返し荷重による減少として説明されており、^{9)~10)}基本的なき裂進展機構は環境割れと考えられている。一方、圧子押込み法による予き裂導入は破壊じん性、^{11)~15)}疲労、^{5), 16)}環境割れ^{17), 18)}等に広く用いられている。また、この方法は、強度特性の欠陥寸法依存性を明らかにする為に、自然欠陥の寸法に近い人工予き裂を導入できると期待される重要な技術である。しかし、圧子押込み除荷後のき裂の環境割れ進展特性を実測し、定量的なき裂進展特性と破面形態を評価・検討した研究は無いようである。本研究では、構造用セラミックスとして注目されている窒化ケイ素について、その時間依存型破面のフラクトグラフィ的検討を行なうとともに、そのき裂進展特性を実験的に検討した。環境条件を水中、大気中、トルエン中と変え、圧子押込み後放置状態におけるき裂進展測定を行ない、環境割れ進展に及ぼす水環境の影響を明らかにした。さらに、圧子押込み後、圧こんを除去した表面微小き裂試験片の応力一定試験を行い、表面微小き裂からの環境割れ進展挙動を検討した。

2 実験方法

供試材は、常圧焼結窒化ケイ素である。その力学的性質を Table I に、試験片形状を Fig. 1 に示す。

圧子押込み試験は、ビッカース硬度計 (AKASHI AVK 型) のダイヤモンド圧子 (対面角 136° , 対稜角 148°) を

Table I. Mechanical properties.

E	ν	σ_b	K_{Ic}
GPa		MPa	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$
304	0.27	823	5.4

Fig. 1. Specimen configuration (unit:mm).

室温で押込み、圧子押込み後一定時間間隔ごとにき裂長さ、 $2c$ 、を測定し、圧子押込み残留応力による環境割れ進展挙動を測定した (Fig. 2 (a)参照)。圧子を押込む面には鏡面研磨加工を施した。押込み最大荷重 P_{max} は 490N、荷重保持時間は 30s とした。圧子押込み位置は試験片幅方向の中央であり、発生する 2 つのき裂の方向を試験片端に対してそれぞれ平行と垂直とした。圧痕寸法およびき裂長さの測定はマイクロビッカース硬度計 (AKASHI MVK 型) 付属の光学顕微鏡 (倍率 200 倍) を用いて行った。また、環境を水中、大気中、水分の影響を受けにくいトルエン中の三通りに変えることによって環境割れに及ぼす水環境の影響を検討した。

圧子押込み残留応力の影響を除去する目的で、圧子押込み面をダイヤモンド研磨し、応力一定試験の予き裂とした (Fig. 2 (b)参照、研磨量約 $100\mu\text{m}$)。この予き裂試験片に、室温大気中 (気温約 20°C , 湿度約 55%) において Fig. 1 に示すような四点曲げ荷重を死荷重によって負荷

† 原稿受理 平成 13 年 2 月 7 日 Received Feb. 7, 2001

* 正 会 員 埼玉大学工学部機械工学科 〒338-8570 浦和市下大久保, Dep. of Mech. Eng., Saitama Univ., Shimookubo, Urawa 338-8570

** 埼玉大学大学院 〒338-8570 浦和市下大久保, Graduate Student, Saitama Univ., Shimookubo, Urawa 338-8570

した。薄膜を用いた直流電位差法を適用し、き裂進展に伴う薄膜の電気抵抗増分に対応した電位差増分から表面き裂長さを測定した。⁹⁾試験片に蒸着した金の薄膜と電極の状態の概要をFig. 3に示す。き裂長さ測定に用いる薄膜と同様の薄膜をダミーゲージとして試験片表面に作成した。中央き裂を有する有限平板に一定電流が流れる場合の電位の理論解から、き裂長さを次式で求めた。

$$c = \frac{W}{\pi} \cos^{-1} \left\{ \frac{A}{B} \right\} \quad (1)$$

$$A = \cosh \frac{\pi y(V_c, c_c)}{W} \quad (2)$$

$$B = \cosh \left[\frac{V(c)}{V(c_0)} \cosh^{-1} \left(\frac{\cosh \frac{\pi y(V_c, c_c)}{W}}{\cos \frac{\pi c_0}{W}} \right) \right] \quad (3)$$

(a) Configuration of Vicker's impression and indentation crack.

(b) Configuration of surface precrack after polishing.

Fig. 2. Configuration of precracks.

Fig. 3. Setup of potential method to measure crack length continuously.

ここで、 $V(c)$ はき裂長さ $2c$ の時の測定電圧、 V_c は最終き裂長さの時の測定電圧、 $2c_0$ は初期き裂長さ、 $2c_c$ は最終き裂長さである。最終き裂長さは破面上で走査型電子顕微鏡により測定した。定数 $y(V_c, c_c)$ は電位差法による最終き裂長さ、破面上で実測した最終き裂長さとは一致するように定めた。

曲げ負荷を受ける有限弾性板における半だ円表面き裂の応力拡大係数、 K 、をNewmanらの式を用いて計算した。¹⁹⁾

$$K = H \sigma_b \sqrt{\pi} \frac{b}{Q} F \left(\frac{b}{t}, \frac{b}{c}, \frac{c}{W}, \phi \right) \quad (4)$$

ここで、 σ_b は最大曲げ応力、 Q はき裂形状係数であり b/c の関数、 b はき裂深さ、 F と H は試験片の形状係数であり、 H 、 Q 、 F の関数形は文献¹⁹⁾に与えられており、ここでは省略する。

3 実験結果

3・1 圧子押込み後のき裂進展試験

光学顕微鏡を用いて測定した、環境の異なる場合のき裂長さ比、 c/c_0 、と時間、 t 、の関係をFig. 4に示す。図中の矢印はき裂の停留を表す。圧子押込み除荷後、き裂は進展し、時間経過に伴い停留する。図中、□印で示す水中の結果は、△印、×印で示す大気中、トルエン中の結果に比較して、停留に至るまでのき裂進展量が大きい。停留に至るまでの時間は、水中が約20000s、大気中が5000～15000s、トルエン中が5000～8000sであり、水中が最も長い。以上の圧子押込み除荷後のき裂進展試験により水環境が割れ進展を促進する事が明らかとなった。

3・2 応力一定試験

き裂長さ $2c$ と時間 t の関係をFig. 5に示す。室温、大気中の環境条件において、一定応力の下で、時間依存型のき裂進展を生じ、その後、不安定破壊に至るということが確認された。表面長さ $626\mu\text{m}$ の場合のき裂進展速度、 dc/dt 、と応力拡大係数 K の関係をFig. 6に示す。 $dc/dt = 10^{-5}\text{m/s}$ 近傍でほぼ一定のき裂進展速度を示しながらき裂長さが増加する領域があり、その後不安定破壊へ移行した。環境割れ進展の下限界の応力拡大係数、 K_{Isc} 、は、不安定破壊を起こした応力拡大係数すなわち破壊じん性、 K_{Ic} 、の値の約9割であり、貫通き裂の結果(約8割⁶⁾)より破壊じん性に近い値である。 $10^{-8} dc/dt \leq 10^{-5}$ の範囲で、 $dc/dt = DK^n$ と近似した場合、両対数直線関係の傾きは、 $n = 195(dc/dt:\text{m/s}, K:\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$ と、貫通き裂での n 値($n=53$)⁶⁾より非常に大きい。 $dc/dt = 10^{-5}\text{m/s}$ 近傍において K の増加にも関わらず同一の dc/dt を示し、いわゆる第Ⅱ領域の特性を示したと考えられる。以上の応力一定試験により、室温大

Fig. 4. Relation between crack length ratio and time (Effect of environment, indentation test).

Fig. 6. Crack growth characteristics for small surface cracks ($2c = 626 \mu\text{m}$, Constant stress test).

Fig. 5. Relation between crack length and time (Constant stress test).

気中における通常の湿度環境において、 K_{Ic} 以下の K で環境割れによりき裂進展を生ずることが明らかになった。したがって、強度評価には湿度の影響を考慮したき裂進展の定量的予測が不可欠である。

3.3 破面観察

窒化ケイ素における水環境中のき裂進展は、き裂前縁の結晶粒界中のガラス層が加水分解を起こすことによって生じると考えられている。この粒界割れは、き裂前縁に接する結晶粒の内、底面や側面がき裂面と同一面上またはそれに近い面上にある場合に起きると考えられるが、窒化ケイ素の結晶粒 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) の形状は細長形状であり、このような場合は少ない。多くの場合、細長形状の

結晶粒がき裂前縁を貫いており、粒界割れは生じない。結局、き裂前縁と結晶粒界が同一面上にある場合のみ粒界割れを起し、残された、き裂前縁を貫く結晶粒は、巨視的に見れば K_{Ic} 以下の K で粒内割れすると考えられる。このようにして、破面の内、粒界破面率は粒内破面率よりも小さくなると考えられる。

Fig. 7 に、応力一定試験で得られた $2c_0 = 626 \mu\text{m}$ の試験片の破面の巨視的様相を示す。内側の矢印は圧子押し込み予き裂先端を示し、外側の矢印は不安定破壊時のき裂先端を示す。予き裂先端から不安定破壊時のき裂先端までの間は放射状の線が圧子押し込み予き裂領域よりも微細になり、不安定破壊の破面と識別される。試験片表面を基準として、予き裂中心を原点とした極座標の角度 θ を定義する。Fig. 8 の (a) ~ (g) の写真は破面上のき裂長さ c に対応する位置の微視的破面観察結果である。 $\theta \neq 0^\circ$ の場合、 $2c$ は表面におけるき裂長さを示し、き裂形状比を考慮して測定位置を定めた。繊維上の結晶粒が抜けた跡や隣接する結晶粒と段差が明確な場合を粒界破面として粒界破面率、 I を算出した。粒界破面率 I とき裂長さ c の関係を Fig. 9 に示す。粒界破面率は 20 ~ 30% であり、常に粒内破壊が優勢であることが分かる。応力腐食割れ破壊領域 ($313 \mu\text{m} \leq c \leq 407 \mu\text{m}$, Fig. 8(b) ~ (d), (f), (g)) における粒界破面率は、予き裂領域 (Fig. 8(a)) や不安定破壊領域 (Fig. 8(e)) と比較して、数% 高い。き裂進展方向 (表面方向 $\theta = 0^\circ$ 、深さ方向 $\theta = 75^\circ$) による粒界破面率の差異は認められない。

4 結 言

構造用セラミックスとして注目されている窒化ケイ素について、その時間依存型破面のフラクトグラフィ的検討を行なうとともに、そのき裂進展特性を実験的に検討した。環境条件を水中、大気中、トルエン中と変え、圧子押し込み後放置状態におけるき裂進展測定を行ない、環境割れ進展に及ぼす水環境の影響を明らかにした。さら

Fig. 7. Macroscopic fracture surface.

(c) Crack growth region($\theta = 45^\circ$, $c = 343\mu\text{m}$, $dc/dt = 1.4 \times 10^{-8}$, $I = 25.3\%$)

(a) Precrack region($\theta = 45^\circ$, $c = 250\mu\text{m}$, $I = 21.4\%$)

(d) Crack growth region($\theta = 45^\circ$, $c = 407\mu\text{m}$, $dc/dt = 1.5 \times 10^{-8}$, $I = 29.1\%$)

(b) Crack growth region($\theta = 45^\circ$, $c = 313\mu\text{m}$, $dc/dt = 8.2 \times 10^{-7}$, $I = 25.5\%$)

(e) Unstable fracture region($\theta = 45^\circ$, $c = 450\mu\text{m}$, $I = 22.0\%$)

(f) Crack growth region($\theta = 7^\circ$, $c = 313\mu\text{m}$, $I = 24.5\%$)

(g) Crack growth region($\theta = 75^\circ$, $c = 313\mu\text{m}$, $I = 23.0\%$)

Fig. 8. Microscopic fracture surface.

に、圧子押込み後、圧こんを除去した表面微小き裂試験片の応力一定試験を行い、表面微小き裂からの環境割れ進展挙動を検討した。得られた結果を要約すれば、以下のとおりである。

(1) 水環境が割れ進展を促進することが明らかとなった。室温・大気中における通常の湿度条件において、 K_{Ic} 以下の K で環境割れ進展を生じる。強度評価には湿度の影響を考慮したき裂進展の定量的予測が不可欠である。

(2) 微小表面予き裂からの環境割れ進展特性を調べた。室温大気中（気温約 20°C 、湿度約 55%）において、常圧焼結窒化ケイ素の環境割れ進展の下限界応力拡大係数は、破壊じん性値の約 9 割である。第 I 領域の傾きは、貫通き裂の傾きより非常に大きい。 $dc/dt = 10^{-5}\text{m/s}$ 近傍でほぼ一定のき裂進展速度を示しながらき裂長さが増加する領域があり、その後不安定破壊へ移行した。

(3) 粒界破面率は 20 ~ 30% であり、常に粒内破壊が優勢である。環境割れ破壊領域における粒界破面率は、予き裂領域や不安定破壊領域と比較して、数%高い。き裂進展方向（表面方向または深さ方向）による粒界破面率の差異は認められない。

Fig. 9. Area fraction of intergranular fracture surface as a function of crack length.

参考文献

- 1) 高橋一郎, 宇佐美三朗, 町田隆志, 日本機械学会論文集, **52**, 2378 (1986).
- 2) 岡部永年, 矢野利行, 平田英之, 村松正光, 米屋勝利, 材料, **37**, 1416 (1988).
- 3) H. Kobayashi, Y. Arai, S. C. Hwang and S. Kani, Fracture and Strength '90 (Eds. Lee, K. Y. and Takahashi, H.), Trans Tech Pub., Seoul, 218 (1991).
- 4) 市川昌弘, 日本機械学会論文集, **57**, 500 (1991).
- 5) 川久保隆, 米屋勝利, 材料, **34**, 1460 (1985).
- 6) 岸本秀弘, 上野 明, 河本 洋, 材料, **36**, 1122 (1987).
- 7) 田中道七, 岡部永年, 石丸 靖, 材料, **38**, 137 (1989).
- 8) F. F. Lange, J. Am. Cer. Soc., **56**, 518 (1973).
- 9) 小川武史, 日本機械学会論文集, **57**, 492 (1991).
- 10) 大塚昭夫, 菅原宏人, 材料, **40**, 700 (1991).
- 11) B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, J. Am. Cer. Soc., **63**, 574 (1980).
- 12) B. R. Lawn, Fracture of Brittle Solids -Second Edition, Cambridge, Chap. 8 (1993).
- 13) 原田昭治, 野田尚昭, 遠藤達雄, 永野光芳, 材料, **37**, 904 (1988).
- 14) 武藤睦治, 田中絃一, 宮原信幸, 日本機械学会論文集, **55**, 2144 (1989).
- 15) 越智保雄, 石井 明, 佐々木茂美, 倉員 温, 河合 真, 日本機械学会論文集, **56**, 488 (1990).
- 16) 川久保隆, 後藤 昭, 材料, **36**, 1253 (1987).
- 17) K. M. Liang, R. Torrecillas, G. Orange and G. Fantozzi, J. Mat. Sci., **25**, 5077 (1990).
- 18) T. Fett, K. Germerdonk, A. Grossmuller, K. Keller and D. Munz, J. Mat. Sci., **26**, 253 (1991).
- 19) J. C. Newman, Jr. and I. S. Raju, Engng. Fracture Mech., **15**, 185 (1981).