構造セラミックスの熱衝撃抵抗性の評価*

木 村 雄 二^{*1}

Evaluation of Thermal Shock Resistances for Structural Ceramics

Yuji KIMURA

An evaluation of thermal shock resistances for structural ceramics was conducted by employing various types of Vickers-indented specimens with different Biot moduli. Then, examination of the correlations between thermal shock resistances obtained by the author's method and usual thermal shock resistances, such as thermal shock fracture resistance and thermal shock damage resistance, was conducted. As a result, the correspondence between the minimum thermal shock condition required for the onset of propagation of generated microcracks and the thermal shock fracture resistance was recognized by conducting repeated thermal shock tests using thicker SiC specimens which have larger Biot moduli. The amount of crack growth per thermal shock cycle implies the same meanings as thermal shock damage resistance for various structural ceramics.

Key Words: Structural Ceramics, Thermal Shock Resistance, Vickers Indentation, Microcrack Growth, Thermal Shock Fracture Resistance, Thermal Shock Damage Resistance, Biot Modulus

1. 緒 言

著者らは、先にビッカース・ダイヤモンド圧子によりあらかじめ初期き裂を付与した棒状試験片を用いて、初期き裂が進展を開始する温度差条件 ΔT ならびに熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa を評価することを通じて、セラミック材料の繰返し熱衝撃条件下における抵抗性を評価する手法の提案を行った⁽¹⁾。さらに3種類の構造セラミックスに対して実際の熱衝撃抵抗性の評価を試みた⁽²⁾。しかしながら、その際に従来から熱衝撃抵抗性の評価に使用されてきている熱衝撃破壊抵抗係数⁽³⁾ならびに熱衝撃損傷抵抗係数⁽³⁾などの概念と矛盾なく対応するか否かについての検討を十分行うまでには至らなかった。

そこで、本報においては、ビオ係数⁽⁴⁾の検討を踏まえ種々の異なる寸法の試験片を用いた同様な繰返し熱衝撃試験を通じて、著者らの提案した手法により求められる熱衝撃抵抗と前述の熱衝撃破壊抵抗係数ならびに熱衝撃損傷抵抗係数との対応について検討を行い、これらの対応関係がほぼ矛盾なく説明されることを明

らかにしたので、その結果を報告する。

2. 実 験 方 法

供試材料は、前報⁽¹⁾と同様に、表1に示される力学的ならびに物理的性質を有する正方晶安定化ジルコニア(TZP)、窒化けい素および炭化けい素の3種類の構造セラミックスである。試験片の形状は、ビオ係数⁽⁴⁾の値を3種類のセラミックスでできるだけそろえるために、前報⁽¹⁾で使用した棒状試験片(3×4×20 mm)とは異なる形状の、板状(20×20×3 mm)、角柱状(10×10×20 mm)ならびに立方体状試験片(15×15×15 mm)を新たに準備した。これらの4種類の試験片に対して、材料により異なる種々の荷重条件下であらかじめビッカース・ダイヤモンド圧子により種々の寸法の初期き裂を付与し、繰返し熱衝撃を与え、あらかじめ付与したき裂が進展を開始する温度条件ならびに熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量を求めた。図1には、使用したこれらの試験片の形状を、また、表2には後の議論で重要となるこれらの試験片に対して所定の加熱温度から氷水中への投入急冷した場合のビオ係数 β ⁽⁴⁾の値を示した。

その他の実験方法の詳細は、前報⁽¹⁾に示したものと同様である。

* 平成2年11月28日 第68期材料力学講演会において講演、原稿受付 平成4年11月10日。

^{*1} 正員、工学院大学工学部 (〒160 東京都新宿区西新宿1-24-2)。

3. 実験結果ならびにその考察

3.1 試験片形状の違いによるき裂進展挙動の差異

図2には、窒化けい素の棒状試験片に294 N・15 sの条件でビッカース・ダイヤモンド圧子押し込み後、 ΔT

表1 供試材の力学的ならびに物理的性質

Materials		ZrO ₂ (TZP)	Si ₃ N ₄	SiC
Bulk density	g/cm ³	6.05	3.15	3.15
Bending strength	MPa	1200	706	490
Fracture toughness K_{IC} (IF method)	MPa ^{1/2}	5.67	4.74	2.10
Modulus of elasticity	GPa	210	304	402
Poisson's ratio	—	0.31	0.25	0.14
Coefficient of thermal expansion	$K^{-1}(\times 10^{-6})$	9.6	3.2	4.0
Thermal shock resistance ΔT	K	360	750	—
Thermal conductivity	cal/cm sec K	0.008	0.045	0.18

表2 供試材の各種形状試験片を急冷したときの
ビオ係数の値

	Biot modulus β [—]			
	Type A	Type B	Type C	Type D
TZP	10.31	---	---	---
Si ₃ N ₄	1.83	---	---	9.17
SiC	0.46	0.46	1.53	---

図1 試験片形状

=230 Kの熱衝撃を4回繰返したときのき裂の様相を示す。

前報で指摘したとおり、棒状試験片に繰返し熱衝撃を与える実験条件下において、試験片側面からの冷却により棒状試験片の幅方向に温度分布が生じるために、あらかじめ付与された初期き裂は試験片長手方向に優先的に進展する様相を示していた⁽¹⁾。しかしながら、今回実験を行った炭化けい素の板状試験片(20×20×3 mm)においては、図2に示した棒状試験片でのき裂挙動とは異なり、繰返し熱衝撃条件下で縦ならびに横の両方向にき裂はほぼ同等な速度で進展する傾向を示した。そこで、炭化けい素の板状試験片による実験から求められた縦・横方向それぞれの熱衝撃繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa の値を図3に示す。両者はそれぞれある程度のばらつきを示しながらも、これらの値の間には明りょうな差異が認められないと判断できる。また、次節で述べるき裂進展を開始する温度差条件についてもこれらの両者には有意差が認められ

図2 繰返し熱衝撃条件下で進展するき裂の形態
(294 N・15 s, ΔT = 230 K 熱衝撃4回繰返し後)

図3 炭化けい素板状試験片を用いたき裂進展挙動の異方性の検討結果

なかった。したがって、このようなき裂挙動は、試験片の急冷に伴い縦・横両方向に同等な二次元熱応力が発生していることに起因しているものと推定される。

3・2 き裂進展開始の熱衝撃温度差条件と熱衝撃破壊抵抗係数との対応について 本節ではまず、き裂進展開始に必要なとされる熱衝撃温度差条件と、従来から検討されている熱衝撃抵抗性のうちの一つである熱衝撃破壊抵抗係数 R との対応について検討を加えた。

熱衝撃破壊抵抗のひとつとして、急熱・急冷に伴い材料中に発生した熱応力の値が部材の破壊強度 S に等しいとして算定される限界の最大温度差 $\Delta T_{\max}$ のことを熱衝撃破壊抵抗係数 R と呼び、この値は次式により求められる⁽³⁾。

$$R = \Delta T_{\max} = S(1-\nu)/E\alpha \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 α は線膨張係数である。同式より明らかとなっており、熱応力に耐えて破壊が生じにくい(き裂の発生しにくい)材料としては、 S ができるだけ大きく、 ν 、 E ならびに α ができるだけ小さいものがよいとの結論に到達する。

そこで、表3には、熱衝撃破壊抵抗係数 R ならびに次節で検討する熱衝撃損傷抵抗係数 R'''' を、実験に使用した種々の構造セラミックスに対してそれらの物性値をもとに計算した結果を示した。その結果、求められた熱衝撃破壊抵抗係数 R の値は、窒化けい素において最大となり、ついで、ジルコニアであり、炭化けい素が最も小さな値となることが明らかとなった。

表3 供試材料の熱衝撃抵抗係数

	$R = S(1-\nu)/E\alpha$	$R'''' = E\gamma/S^2(1-\nu)$
TZP	410.7 [K]	1.62 [$\times 10^{-5}$ m]
Si ₃ N ₄	544.3	3.00
SiC	262.1	1.07

図4 き裂進展開始に必要な熱衝撃温度差条件

一方、図4には本実験に供した3種類の構造セラミックスに対して求めた、あらかじめ付与された初期き裂が進展を開始する熱衝撃温度差条件について、前報⁽¹⁾ならびに今回の実験の結果をまとめて示したものである。同図より、同じ形状の棒状試験片(3×4×20 mm)を使用することにより求められたき裂進展開始の熱衝撃温度差条件と、前述の表3に示された熱衝撃破壊抵抗係数 R の値とでは、ジルコニアと炭化けい素での結果の大小関係が逆転していることが明らかである。

すなわち、このような食違いの生じる原因は、3×4×20 mmの同一の寸法の棒状試験片を用いて実験を行ったために下記の式(2)により求められるピオ係数 β の値が、表2に示されるとおりにジルコニア、窒化けい素、炭化けい素の順に $\beta = 10.3$, 1.83 および 0.46 と小さくなり、ジルコニアと炭化けい素の間では約20倍程度の差異があるためであろうと考えられる。

$$\beta = r_m \cdot h/k \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 r_m は試験片代表寸法(本実験では板厚)、 h は熱伝達係数そして k は熱伝導率である。したがって、ジルコニアと炭化けい素のピオ係数の値を同一にするためには約20倍の板厚を有する試験片を炭化けい素に対しては使用しなければならないが、これも現実的でないところから、せめて炭化けい素の β を中間の値を示す窒化けい素のピオ係数の値程度にまでできるだけ近づけるべく、板厚10 mmの角柱状の試験片を使用して同様な実験を行った。その結果(rod SiC)を、前述の図4に併記している。同図は、炭化けい素の角柱状試験片により求められたき裂進展開始のために必要とされる温度差条件は、3×4×20 mmの棒状試験片で求められるものよりも低い値となり、結果としてジルコニアのそれに比較して明りょうに下側までシフトしていることが明らかとなった。また、ここで同時に図1に示した板状試験片(plate SiC)を用いた炭化けい素におけるき裂進展を開始する熱衝撃温度差条件 ΔT (△印)を図4に併記した。その結果、3×4×20 mmの棒状試験片の長手方向に進展するき裂の進展開始条件と大きな差異が存在しないことが示された。

以上の事柄から、ピオ係数の値に極端な差異のなくなるように実験条件をできるだけそろえて、著者らが既に提案した手法での熱衝撃抵抗性評価を行うならば、従来から評価されている熱衝撃抵抗係数の一つである熱衝撃破壊抵抗係数 R の大小に対応するかたちでき裂進展を開始する熱衝撃温度差条件 ΔT を求められることが明らかとなった。

3・3 熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量と熱衝

撃損傷抵抗係数との対応について 前節においては熱衝撃破壊抵抗係数 R とあらかじめ付与したき裂が進展を開始する温度差条件 ΔT と対応することを明らかにしたが、ここでは、熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa と熱衝撃損傷抵抗係数 R''' との対応について検討を加えた。

部材に発生する温度分布に起因する熱応力によるき裂の発生に関しては、前述の熱衝撃破壊抵抗係数 R により材料の抵抗性の評価が可能となるが、いったん発生したき裂がどの程度まで進展するかについては、熱衝撃損傷抵抗係数により従来から評価されてきている⁽³⁾。

この抵抗値は、破壊開始の瞬間に部材内に貯えられている熱ひずみによる弾性エネルギーがき裂進展により消費されて表面エネルギーに変換されるとして、以下のように求められている。すなわち、相対的損傷の程度が発生したき裂の表面積 A に比例するとし、その逆数に比例するき裂進展に対する抵抗性を考え、材料の物性値のみで与えられる抵抗係数として以下のような熱衝撃損傷抵抗係数 R''' ならびに R'''' を求めている。

$$R''' = E/S^2(1-\nu) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$R'''' = Er/S^2(1-\nu) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 R''' は同程度の破壊エネルギー r を有する材料間の比較に用いられ、 R'''' は r の値が広範囲に変化する材料間の比較に使用され得る。

ここに示した損傷抵抗係数で特記すべきことは、破壊抵抗係数 R に対してとは種々の物性値 S 、 E ならびに ν の影響の仕方が全く逆になっている点にある。

そこでまず、前報⁽¹⁾で検討した、熱衝撃1回当たりのき裂進展量 Δa と二次元熱応力の発生を仮定し、図5に示されるように発生する熱応力がピオ係数 β に依存して変化することを考慮しながら⁽⁵⁾、二次元半円

図5 急冷される平板表面において発生する熱応力の時間経過に対する変化のピオ係数依存性⁽⁵⁾
(ただし、 κ は熱拡散率)

表面き裂に対して求めたき裂表面近傍における応力拡大係数との間の関係を、図6に示した。同図は同じ量のき裂進展を生じさせるのに必要な応力拡大係数の値がジルコニアにおいて最も大きく、窒化けい素、炭化けい素の順に小さくなることを示している。すなわち、これらの結果は、繰返し熱衝撃に対する抵抗性がジルコニアで最大となり窒化けい素、炭化けい素の順に小さくなることを意味している。一方、ここでも表3に併記した熱衝撃損傷抵抗係数 R''' の大小関係について検討すると、窒化けい素で最大となり、ジルコニア、炭化けい素の順に減少していくことが明らかである。以上のデータからは、窒化けい素ならびにジルコニアの抵抗性において、従来の評価法である熱衝撃損傷抵抗係数 R''' と著者等の提案した新しい手法で評価される熱衝撃1回当たりのき裂進展量 Δa の間に不整合が存在することを意味している。

したがって、このような矛盾が生じる理由についても、前節の議論と同様にピオ係数がかかなり大きな隔たりを持っていることに起因するものと考え、この観点からの検討を加えた。すなわち、 $3 \times 4 \times 20$ mm の棒状試験片におけるジルコニア、窒化けい素におけるピオ係数には、前節においても指摘したとおり6倍程度ジルコニアで大きくなっていることが明らかとなっている。そこで、ここでもなるべく両者のピオ係数を近づけるために、窒化けい素の試験片の厚みを15 mmとした立方体状試験片を用いて、前報と同様な手順により熱衝撃1回当たりのき裂進展量の評価を応力拡大係数を用いて行った。

このようにして得られた窒化けい素の結果ならびに炭化けい素の板状試験片を用いて得られた熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量と応力拡大係数 K_I との

図6 熱衝撃繰返し1回当たりのき裂進展量と応力拡大係数との関係(白ぬき記号; 修正後, 黒ぬき記号; 修正前)

関係を、まとめて図7に示す。同図より、立方体状試験片を用いることにより窒化けい素で得られた結果は、棒状試験片による結果に比較して相対的に右下方向にデータがシフトする傾向が認められる。その結果、ジルコニアのデータに比較しても右下側、すなわち窒化けい素の繰返し熱衝撃に対する抵抗性がジルコニアに比べて大きくなる傾向を示すことが明らかとなった。

したがって、正方晶安定化ジルコニアの棒状試験片のビオ係数 β に対する β の値の比が1/6である窒化けい素の棒状試験片から形状を立方体状に変えることによりビオ係数比を0.9程度に近づけた窒化けい素の立方体状試験片を用いた実験から、熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa の大小関係が、従来からの熱衝撃抵抗性を評価するパラメータの一つである熱衝撃損傷抵抗係数 R''' の大小関係と対応することが明らかとなった。

これらの結果は、図5に示した、急冷時に生ずる二次元熱応力の最大値のみでなく、最大値に近い高い熱応力が保持される時間の長短が熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa の大小に密接に関係するため、ビオ係数 β をできるだけそろえた条件下での実験が本質的な議論のために不可欠であることを示唆しているものと考えられる。

以上の事柄から、ダイヤモンド圧子によりあらかじめ初期き裂を付与した試験片における、き裂進展開始のための熱衝撃温度差条件 ΔT ならびに熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa を求めることにより、構造セラミックスの熱衝撃抵抗性を従来の評価方法と矛盾することなく合理的に評価し得る可能性が示された。

4. 結 言

正方晶安定化ジルコニア、窒化けい素、炭化けい素の3種類の構造セラミックスについて、ビオ係数の検討を踏まえた種々の異なる寸法の試験片を用いた繰返し熱衝撃試験から、著者らの提案した手法により求められる熱衝撃抵抗と、従来から評価されている熱衝撃破壊抵抗係数 R ならびに熱衝撃損傷抵抗係数 R''' との対応について検討した結果以下の事柄が明らかになった。

(1) ビッカース・ダイヤモンド圧子により初期き裂を付与した、炭化けい素の板状試験(20×20×3 mm)を用いた繰返し熱衝撃試験結果には、き裂の進展開始ならびに進展挙動に縦・横方向での差異が認め

図7 熱衝撃繰返し1回当たりのき裂進展量と応力拡大係数との関係(ビオ係数をできるだけそろえた場合)

られない。

したがって、急冷に伴い発生した二次元熱応力によりき裂進展が生じていることが理解できる。

(2) ビオ係数に極端な差異のなくなるように実験条件をできるだけそろえて熱衝撃抵抗性を評価するならば、熱衝撃破壊抵抗係数 R に対応するかたちで、き裂が進展を開始する熱衝撃温度差条件 ΔT が求められる。

(3) 上記の3種類の構造セラミックスに対して求められた熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量の半長 Δa の大小関係が、熱衝撃損傷抵抗係数 R''' とよく対応する。

(4) ダイヤモンド圧子によりあらかじめ初期き裂を付与した試験片を用いた繰返し熱衝撃試験から、き裂進展を開始する温度差 ΔT ならびに熱衝撃の繰返し1回当たりのき裂進展量 Δa を求めることを通じて、構造セラミックスの熱衝撃抵抗性を統一的に評価されることの可能性が示された。

文 献

- (1) 秋山・木村・関谷, 材料, 38-435(1989), 1415.
- (2) Kimura, Y. and Akiyama, S., *Proc. of Fourth Int. Conf. on Fatigue and Fatigue Thresholds*, Honolulu, Hawaii, (1990), 769, MCEP.
- (3) 日本セラミックス協会編, セラミック先端材料—強度と微構造—, (1991), 6章「熱応力・熱衝撃破壊」, オーム社.
- (4) 功刀雅長編, 無機材料科学, (1972), 9章, 誠文堂新光社.
- (5) Boley, B. A. and Weiner, J. H., *Theory of Thermal Stress*, (1960), 284, John Wiley & Sons.