常圧焼結窒化けい素のき裂進展挙動に及ぼす水蒸気の影響* (真の繰返し効果について)

岸本 秀 弘^{*1}, 上 野 明^{*1}, 藤 原 勇 一^{*2}
近 藤 拓 也^{*3}, 小 湊 郁 磨^{*4}

Influence of Water Vapor on Crack Propagation Behavior of a Sintered Silicon Nitride under Cyclic Load (On the Substantial Cyclic Effect)

Hidehiro KISHIMOTO, Akira UENO, Yuichi HUJIWARA,
Takuya KONDO and Ikumaro KOMINATO

Crack propagation tests were carried out in various environments from water to vacuum using CT specimens. The main results obtained are as follows. (1) In vacuum, cyclic load accelerated crack propagation rate faster as compared with that under static load. Cyclic fatigue can occur without the presence of vapor. This behavior is substantial cyclic fatigue in this material. (2) Degree of the acceleration increased as partial pressure of water vapor rose. (3) These results are explained successfully by the mechanism in which the origin of cyclic effect is the decrease in the stress shielding effect by cyclic load. In this respect, the only necessary condition for cyclic fatigue is not stress corrosion cracking due to water vapor but load cycling.

Key Words: Silicon Nitride, Cyclic Load, Crack Propagation, Fatigue Mechanism, Water Vapor, Stress Corrosion Cracking

1. 結 言

構造用セラミックスの一つである常圧焼結窒化けい素に関する疲労試験⁽¹⁾⁽²⁾ やき裂進展試験^{(3)~(8)} は盛んに行われており、荷重繰返しに伴い強度が低下することは明らかなようである。繰返し疲労現象の機構についても研究されつつあり、種々のモデルやその検証例が報告^{(9)~(14)} されている。しかし、窒化けい素等非相転移形セラミックスに見られる繰返し疲労現象は、大気中の水蒸気をおもな腐食種とする応力腐食割れ(SCC)と繰返し荷重負荷に伴う機械的な作用が重畳したものと考えられる⁽¹²⁾ ため、セラミックスの繰返し疲労機構をより深く研究するうえで、応力腐食割れの生じる程度を変化させた環境下でき裂進展を研究することは重要である。従来より、ガラス⁽¹⁵⁾ や各種のセラミックス⁽¹⁶⁾ に関して、大気中の水蒸気が静荷重下のき裂進展挙動に及ぼす影響は多数研究され、水蒸気の下での破壊機構も提案⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ されているが、繰返し荷重

下のき裂進展挙動に及ぼす水蒸気の影響を論じた研究⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ は極めて少ない。

以上の点を考慮して、本研究では窒化けい素の繰返し疲労機構を明確にする研究の一環として、真空中を含む種々の水蒸気含有量の環境中におけるき裂進展速度を測定し、繰返し荷重および環境の効果について考察し、真の疲労効果について検討した。

2. 実 験 方 法

実験に供した材料は、 Al_2O_3 と Y_2O_3 をそれぞれ 2 重量パーセント焼結助剤とする常圧焼結窒化けい素である。室温におけるヤング率は 310 GPa, IF 法で新原の式⁽²¹⁾ を用いて求めた破壊靱性値は $5.53 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ である。直径約 70 mm, 厚さ約 14 mm の円板より図 1 に示す CT 試験片を採取した。イオン交換水中、乾燥空気中および準乾燥空気中の試験には、鷺宮製作所(株)製電気油圧式疲労試験機を用い、試験片はジグを含めてアクリル樹脂製環境槽の中へ入れて密閉し、き裂長さは環境槽外部から観察窓を通して金属顕微鏡で直接観察した。イオン交換水は恒温槽で約 25°C にしたものを環境槽へ循環させた。乾燥空気は市販の純空気(クラス S ないしはクラス A, 露点は -70°C)を直接環境槽へ流し、露点を約 -45°C とした。準乾燥空気は純

* 平成 4 年 10 月 1 日 第 70 期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成 5 年 3 月 29 日。

*¹ 正員、豊田工業大学(〒468 名古屋市中天白区久方 2-12-1)。

*² 学生員、豊田工業大学大学院。

*³ 正員、トヨタ自動車(株)(〒471 豊田市トヨタ町 1-1)。

*⁴ 豊田工業大学学生 [現: 日野自動車(株)]。

空気を二つに分流し、一方をイオン交換水中に通した後に混合し、露点が約 -10°C となるように調整した。なお、露点の計測には露点カップ式露点計を使用した。

真空中の実験には、(株)東京試験機製作所製真空炉付電気油圧式疲労試験機を用いた。き裂長さは、真空炉前面に設けた観察窓を通して、長作動距離形実体顕微鏡を用いて測定した。試験片には室温大気中で、繰返し荷重下で長さ約 0.5 mm の予き裂を導入した。その後、上記の各環境に十分な時間さらし、静荷重下と正弦波繰返し荷重下でき裂進展試験を実施した。

図1 試験片形状・寸法

図2 水中におけるき裂進展挙動

図3 乾燥空気中におけるき裂進展挙動

3. 実験結果

3.1 水中および各種空気中のき裂進展挙動 水中および水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 10 Pa なる乾燥空気中で測定したき裂進展速度を図2および図3に示す。一つの図に示した結果は、1本の試験片を用いて測定したものである。両環境中の結果とも、繰返し荷重を負荷した場合のき裂進展速度は静荷重下の速度よりも速くなっている。また、応力比0.5より0.1のほうが、繰返し荷重によるき裂進展速度の加速は著しく、大気中で得られた結果^{(3)~(5)}と同じである。なお、図3においては、き裂進展速度が $5 \times 10^{-9}\text{ m/s}$ 以上では応力比0.5のほうが応力比0.1よりき裂進展速度が大きく、普通^{(3)~(5)}とは逆である。この理由として応力比0.5の実験を0.1の実験より後に実施したために、き裂長さが長くなった結果0.5がいくぶん速くなる見掛けのもの⁽²²⁾やばらつきが考えられる。乾燥空気中の水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は10 Paであるが、このような非常に低湿度の環境中においても水蒸気の影響とみられるSCGと、繰返し荷重によるき裂進展の加速が起こることがわかる。両図を比較していえることは、●印と○印の横方向の距離は水中のほうが大である、すなわち、繰返し荷重によるき裂進展の加速は水中のほうが顕著なことである。図4は準乾燥空気中($P_{\text{H}_2\text{O}}=264\text{ Pa}$)と乾燥空気中($P_{\text{H}_2\text{O}}=10\text{ Pa}$)を比較したもので、水蒸気分圧の大なる準乾燥空気のほうがき裂進展速度が大で、き裂進展の下限界値と見られる値(図中の矢印付データ)も水

蒸気含有率の多い環境中のほうが低い。いずれも、水蒸気が多いほどき裂進展が容易になることを示している。

3.2 真空中におけるき裂進展挙動 約 4×10^{-4} Pa の真空中において、 $R=0.1$ および $f=1$ Hz なる正弦波荷重下で測定した場合の、繰返し数 N とき裂長さ Δa の関係の一例を図 5 に示す。図のように、大気中で導入したき裂面内に残存する水蒸気の影響を避ける目的で、真空中でさらにき裂を約 0.5 mm 進展させた後本格的き裂進展試験に入り、荷重を減少しき裂を安定成長させた。水蒸気の極めて少ない環境下でも、繰返し荷重下ではき裂が安定成長した⁽¹⁹⁾。図 6 に真空中で求めたすべての結果を示す。 da/dt と da/dN の換算には、 $da/dt = f \times da/dN$ を用いた。繰返し荷重下では、丸印で示したように 3 本の試験片について測定した。いずれもき裂は安定成長したが、試験片ごとの強

度の違いに起因すると思われる著しいバラツキが見られた。試験片 SN 50 に関しては、繰返し荷重に引き続いて静荷重下の試験を実施した。この場合、繰返し荷重下では最も速い速度が得られた $K_{I\max}(=5.13 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}})$ を負荷してもき裂は進展せず、その後 $K_{I\max}$ を $5.28 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ に増加させたときにき裂は急成長した。上向きの矢印はこのことを示す。この現象は、水蒸気が極めて少ないために、ほとんど SCC を起こさなかったためと考えられる。繰返し荷重下の場合、静荷重下でき裂が成長した $K_{I\max}$ の 85% でき裂は進展したことから、静疲労を受けない真空中でも、繰返し荷重によりき裂進展の加速が生じることがわかる⁽²⁰⁾。その程度については、き裂進展速度の遅いほど、換言すれば、き裂が単位距離進展するに要する繰返し回数⁽¹⁴⁾ の大なるほど加速の程度は顕著である。繰返し荷重によるき裂進展の加速が環境の助けなしに生じるという意味で、これこそ、セラミックスにおける真の繰返し疲労といえよう。

図中の斜線部は室温・大気中 (25°C, 湿度 60%) における、静荷重下と繰返し荷重下 (正弦波荷重, $R=0.1$, $f=1$ Hz) で求めたき裂進展速度⁽⁴⁾⁽²⁵⁾ のばらつき帯を示す。き裂進展速度を $da/dt = C \cdot K_{I\max}^n$ で近似した場合の指数 n は、これが小さいほど荷重繰返し効果すなわち強度低下が顕著で、これは荷重繰返しの効果の程度を示す尺度⁽¹⁴⁾ になる。真空中繰返し荷重下の n は 68 となった。室温・大気中繰返し荷重下では n は 25.4⁽¹⁴⁾ であった。これより、真空中のほうが荷重繰返しの効果は小さいといえる。この差は、水蒸気の有無に起因すると思われるが、考察の項で詳しく論じる。

3.3 真空中のき裂進展速度に及ぼす周波数の影響
真空中における、種々の周波数を有する応力比 0.1 な

図 4 準乾燥空気と乾燥空気中でのき裂進展挙動

図 5 真空中におけるき裂進展状況

図 6 真空中におけるき裂進展挙動

るく形波荷重下のき裂進展速度を図7に示す。き裂進展速度の換算は、 $da/dt = 2f \times da/dN$ によった。周波数の高いものほどき裂進展速度が大で、 $K_{I\max} - da/dt$ 関係は $K_{I\max}$ の全範囲でほぼ平行になっている。図8は図7の結果を f と da/dt の関係に再整理したものである。全範囲で45°の線上に乗り、周波数を10倍にすればき裂進展速度も10倍になった。これは、試験した $K_{I\max}$ の全範囲でき裂は繰返し数にのみ依存して進展したことを示している。室温・大気中^{(3)~(5)(14)}では、 $K_{I\max}$ の大小に応じて繰返し数依存形き裂進展と時間依存形き裂進展の区別が生じたが、真空中では時間依存形き裂進展はまったく見られず、大いに異なる挙動を示した。この点も考察の項で述べる。

図7 真空中のき裂進展速度に及ぼす周波数の影響 (く形波荷重)

図8 真空中のき裂進展速度における繰返し数効果 (く形波荷重)

3.4 き裂進展挙動に及ぼす水蒸気の影響 試験した各種環境中の水蒸気分圧 P_{H_2O} と、指定したき裂進展速度における繰返し荷重の効果との関係を図9に示す。試験荷重はすべて、 $R=0.1$, $f=1$ Hz なる正弦波荷重である。縦軸の K_{cyclic} と K_{static} は、それぞれ示されたき裂進展速度を与える繰返し荷重下の $K_{I\max}$ と静荷重下の $K_{I\max}$ である。 K_{cyclic}/K_{static} が小さいほど、繰返し荷重の効果が大きなることを示す。真空中では荷重繰返し効果が最小で、水蒸気分圧の増加につれて荷重繰返しの効果が増大し、水中で最大になることがわかる。これから、水蒸気は荷重繰返し効果を増大させると結論される。

なお、疲労破面はほとんどが粒界破面を呈し⁽²³⁾、真空から水中に至る水蒸気分圧の差による破面の違いは見られなかった。

4. 考 察

著者らによる常圧焼結窒化けい素に関するき裂進展挙動の研究結果^{(3)~(5)(14)}では、 $K_{I\max}$ が K_{Isc} よりいくぶん小さい値を境にして、それ以下の $K_{I\max}$ では繰返し数依存形にき裂進展し、それより大きい $K_{I\max}$ では繰返し数依存形と時間依存形き裂進展が共存し、非常に大きな $K_{I\max}$ ではほとんど時間依存形き裂進展をした。

セラミックスのき裂進展強度を考える上で、次式⁽²⁴⁾に示されるき裂先端の真の応力拡大係数 $K_{I\text{tip}}$ は重要である。

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

$K_{I\max}$ はき裂長さと負荷応力から計算される通常の意味の応力拡大係数で、 K_s は架橋等による応力遮へい効果分である。非相転移形セラミックスの繰返し疲労は、繰返し荷重的作用により架橋部がフレッチング摩耗を生じたり架橋部が微視破壊を起こし、その結果架

図9 荷重繰返し効果に及ぼす水蒸気分圧の影響

橋効果 K_S が減少し, K_{Itp} が増加する結果き裂が進展しやすくなることにあると考えれば, 多くのき裂進展挙動^{(3)~(6)(10)(13)(14)} がうまく説明できる。図2から図6に示した結果を念頭に, 環境の影響を考慮したセラミックスの繰返し荷重下におけるき裂進展挙動は, 一定荷重振幅の場合, 図10(a)~(c)のように模式化できる。図中の $(K_{Itp})_{SCC}$ は, き裂先端で考えた静荷重下の下限界応力拡大係数である。 $(K_{Itp})_c$ はき裂先端で考えた破壊靱性値である。

図10(a)はSCCの起こる環境中で K_{Itp} が $(K_{Itp})_{SCC}$

Number of stress cycles N

(a) 大気中における繰返し数依存形き裂進展

Number of stress cycles N

(b) 大気中における繰返し数-時間依存形き裂進展

Number of stress cycles N

(c) 真空中における繰返し数依存形き裂進展

図10 き裂進展の模式図

よりもある程度以上小さい場合⁽¹⁴⁾ である。荷重繰返しに伴う架橋効果 K_S の低下により K_{Itp} が漸増⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹³⁾ し, $K_{Itp} \geq (K_{Itp})_{SCC}$ となれば, SCC によるゆっくりしたき裂進展 SCG によりき裂がわずかに進展する。き裂進展に伴い新生き裂面が生じると, 微視破壊やフレッチング摩耗を起こしていない新しい架橋部が現れるため K_S が回復し, K_{Itp} は一時的に低下して $K_{Itp} < (K_{Itp})_{SCC}$ となる。繰返し荷重の作用下で再び K_{Itp} が増加しき裂が進展する。実際にき裂が進展するのは, SCC⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ による時間依存形き裂進展と考えられるが, $K_{Itp} \geq (K_{Itp})_{SCC}$ を満足するまでに極めて多数回の繰返しを必要とするために長時間を要する。この条件下では時間依存形き裂進展のための時間はありあまっているために, 結局, 繰返し回数に依存する架橋部のフレッチング摩耗や微視破壊が律速する結果になり, 繰返し数依存形き裂進展になると考えられる。

図10(b)はSCCの起こる環境中で, K_{Itp} が高い場合である。荷重繰返しにより, 架橋効果の低下が起こるため K_{Itp} が増加し, 次いでき裂進展に伴い K_{Itp} が減少するといった, K_{Itp} の増減を繰返す。 K_{Itp} がつねに $(K_{Itp})_{SCC}$ 以上であるために, き裂進展は繰返し数依存形とSCCによる時間依存形の混在したものとなる。

図10(c)は真空中の場合である。図6に示したごとく, 静荷重下ではき裂が不安定成長することより判断して, SCCによりSCGを生じる領域はほとんどないようなので, $(K_{Itp})_{SCC}$ と $(K_{Itp})_c$ はほぼ一致すると考えられる⁽²⁰⁾。そのため, 繰返し荷重下での K_{Itp} の増減の中で, $K_{Itp} \geq (K_{Itp})_c$ を満足した場合にき裂が局部的に不安定成長する。その直後はき裂の不安定成長量が少ないながらも, 新たに形成された架橋部による応力遮へい効果の追加や, 古い架橋部のき裂開口変位の増大に起因した架橋効果の増加などのために, $K_{Itp} < (K_{Itp})_c$ となり, き裂の進展は停止する。このようなき裂の局部的な不安定成長が, 荷重が繰返されるがゆえに引き続き起こる。繰返し荷重がゆえのき裂進展の促進である。また, 真空中では腐食種としての水蒸気がなく, 架橋部の微視破壊やフレッチング摩耗は大気中に比して軽微になる結果, 図9の挙動を示したと考えられる。さらに, それらは水蒸気の存在なしに生じ得るうえ, 摩耗等は繰返し回数と滑り振幅で決まる⁽¹⁴⁾ ので, 図8に見られるごとく, 真空中では全領域で繰返し数依存形き裂進展となったと考えられる。

架橋部における微視破壊やフレッチング摩耗には, 架橋部における相対滑りが必要なので, 荷重の繰返しは必要条件である。一方, 水蒸気は繰返し効果を助長

するという補助的な役割を演じたにすぎない。したがって、セラミックスの繰返し疲労は、SCCが繰返し荷重によって促進されたというよりは、真空中まで含めて、本来の繰返し効果が水蒸気によって促進された姿であるというべきである。

5. 結 言

常圧焼結窒化けい素のCT試験片を用いて、水蒸気含有量の異なる環境中(水, 準乾燥空気, 乾燥空気, 真空)の静荷重下および繰返し荷重下のき裂進展速度を測定した。これに、すでに得られている室温大気中の結果も加えて、繰返し疲労に及ぼす水蒸気の影響を調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 約 4×10^{-4} Paの真空中では、静荷重下のき裂は測定困難な速さで進展したが、より小さな $K_{I\max}$ でも繰返し荷重下ではき裂は安定成長した。繰返し荷重はき裂進展を促進した。繰返し荷重によるき裂進展の加速が水蒸気の助けなしに生じるという意味で、これが本セラミックスにおける正味の繰返し疲労といえる。

(2) 真空中では、全範囲で繰返し数依存形き裂進展を示した。

(3) 水蒸気分圧の増加に伴い、荷重繰返しによるき裂進展の加速の程度は増加した。水蒸気は、荷重繰返しの効果を増大させるといえる。

(4) き裂面後方の架橋効果が繰返し荷重によって減少するために荷重繰返し効果が生じると考えると、以上のき裂進展挙動はうまく説明できる。これより、繰返し疲労では、荷重繰返しのみが必要条件で、水蒸

気は単に荷重繰返し効果を増大し、必要条件ではない。

なお本研究は平成2年度および3年度日本私学振興財団学術研究振興資金の援助を受けた。記して謝意を表する。

文 献

- (1) Porz, F., ほか2名, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, (1990), 157.
- (2) 田中・ほか4名, 材料, **39**(1990), 694.
- (3) 岸本・ほか2名, 材料, **36**(1987), 1122.
- (4) 岸本・ほか3名, 材料, **38**(1989), 1212.
- (5) 上野・ほか3名, 材料, **39**(1990), 1570.
- (6) 田中・ほか2名, 材料, **38**(1989), 137.
- (7) Horibe, S., *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**(1988), 725.
- (8) 菅原・ほか2名, 材料, **40**(1991), 1491.
- (9) Grathwohl, G., *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **19**(1988), 113.
- (10) 上野・ほか3名, 材料, **41**(1992), 495.
- (11) Lathabai, S., ほか2名, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 1340.
- (12) Kishimoto, H., *JSME Int. J.*, **34**(1991), 393.
- (13) 上野・ほか4名, 材料, (投稿中).
- (14) 岸本・ほか2名, 機論, **58-555**, A(1992), 2011.
- (15) Wiederhorn, J., *Am. Ceram. Soc.*, **50**(1967), 407.
- (16) Evans, A. G., *J. Mater. Sci.*, **7**(1972), 1137.
- (17) Charles, R. J., *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 1657.
- (18) Michalske, T. A. and Bunker, B. C., *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 2686.
- (19) Okazaki, M., ほか2名, *Metall. Trans., A*, **22**(1991), 1425.
- (20) Horibe, S. and Hirahara, R., *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **14**(1991), 863.
- (21) Niihara, K., ほか2名, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**(1982), 13.
- (22) 岸本・ほか4名, 日本材料学会第5回破壊力学シンポジウム講演論文集, (1989-9), 16.
- (23) 岸本・ほか2名, 材料, **40**(1991), 695.
- (24) Ritchie, R. O., *Mater. Sci. Eng.*, **103**(1988), 15.
- (25) 岸本・ほか2名, 機論, **56-521**, A(1990), 50.