常圧焼結窒化けい素の破壊特性* (室温即時破壊強度と高温静疲労寿命の関係)

小 磯 信 重*¹, 土 谷 敦 利*²

Fracture Characteristics of Sintered Silicon Nitride (Relationship between Fast Fracture Strength at Room Temperature and Static Fatigue Life at Elevated Temperature)

Nobushige KOISO and Atsutoshi TSUCHIYA

Fast fracture tests at room temperature and static fatigue tests at 1 000°C on silicon nitride were carried out, and the relationship between the fracture condition and the defect which leads to specimen failure was investigated using a scanning electron microscope. Furthermore, the crack propagation parameters, A and n at 1 000°C, were determined from the fast fracture strength distribution at room temperature and the fatigue life distribution at 1 000°C using the specimens having microcracks introduced using a # 200 diamond wheel. These parameters were used to discuss the correlation between the fast fracture strength at room temperature and the static fatigue life at 1 000°C. The conclusions obtained are summarized as follows: The static fatigue life distribution at 1 000°C obtained from the experiment does not coincide with the distribution predicted from the fast fracture strength distribution of the annealed specimens at room temperature. Moreover, the kind of defect which leads to specimen failure and the site of fracture origin change with the change of fracture conditions.

Key Words: Ceramics, Fatigue, Crack Propagation, Fractography, Defect, Fracture Strength, Fatigue Life

1. 結 言

セラミックスは極めて脆性が高く、空孔や介在物、加工傷等の微細な欠陥が強度を支配する。したがって、これらの欠陥に対する雰囲気や負荷様式など破壊条件の影響を明らかにすることが、さまざまな使用条件下で長期にわたる信頼性を保証するために重要な課題となる。ことに、保証試験を信頼性保証の手段として用いる場合には、実際使用時の雰囲気や負荷様式により保証試験効果が消失することもある⁽¹⁾⁽²⁾。保証試験の目的が達成されるために必要な条件の一つは、保証試験雰囲気での強度のランクと実際使用時の雰囲気あるいは負荷様式での強度のランクが変わらないことである。しかしながら、このような条件は雰囲気と負荷様式の組合せにより容易に失われる可能性もあり、前報⁽²⁾で報告した保証試験効果の消失も、温度および負荷様式の変化に起因する強度のランクの変化が原因と考えられる。

セラミックスの各種欠陥と強度の関係についてはすでに多くの研究があるが、いずれも、即時破壊強度と

欠陥の関係⁽³⁾、あるいは疲労寿命と欠陥の関係⁽⁴⁾であり、異なる破壊条件のもとでの強度の相関(例えば、室温即時破壊強度と高温静疲労寿命の関係)を破壊原因となる欠陥との関連において検討した研究は見当たらないようである。

本研究では、窒化けい素の破壊条件と各種欠陥の関わりについて調査し、得られた結果より、保証試験時の雰囲気と実際使用時の雰囲気や負荷様式が異なる場合に懸念される保証試験効果消失の問題につき若干の考察を加える。そのために、室温即時破壊と高温静疲労破壊の破壊原因を調べ、両者の間にどのような差異があり、それが保証試験効果にどのようなかたちで影響を及ぼすのかを明らかにする。また、室温即時破壊強度と高温静疲労寿命の間にどのような定量的関係が成立しているのかを明らかにする。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および試験片 供試材料は結晶相が β 形の常圧焼結窒化けい素であり、助剤として添加した Al_2O_3 と Y_2O_3 の量はそれぞれ2 wt.%と5 wt.%である。また、焼結体の密度は $3.23 \sim 3.24 \text{ g/cm}^3$ 、焼結粒子の平均粒径は $5 \mu\text{m}$ (アスペクト比が5~8の柱状粒子)であり、ヤング率とポアソン比はそれぞれ304

* 原稿受付 平成5年7月19日。

*¹ 正員、都立科学技術大学 (〒191 日野市旭が丘6-6)。

*² 都立科学技術大学大学院。

GPaと0.25, CSF法による破壊靱性値は $6.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ である。試験片はJIS R 1601に準じた、幅4 mm, 高さ3 mm, 長さ40 mmの角柱であるが、表面仕上げにより2種類に分けられる。一つは#800の砥石により試験片長手方向に、ほかは#200の砥石によりこれと直角の方向に仕上げたものであり、両者ともダイヤモンド砥石を使用した。以後、前者を800 PG, 後者を200 VGと称する。なお、200 VGは、すべての試験片が砥粒により研削方向と平行に導入されたき裂から破壊することを意図して作成されたものである。また、残留応力の影響を調べるため、一部の試験片には真空中で 1000°C , 1時間の熱処理を施した。以後、これを焼なまし材と称する。

2.2 試験方法 試験は室温および 1000°C における即時破壊試験と 1000°C 静疲労試験であり、いずれもJIS R 1601に準じた四点曲げにより、大気中で行った。試験機はオートグラフを使用し、即時破壊試験はクロスヘッド速度 0.5 mm/min で、静疲労試験はオートグラフの一部を改造し、死荷重により試験を行った。高温試験は昇温速度 15°C/min とし、 1000°C 到達後、10分経過してから試験を行った。

図1 800 PGの室温即時破壊強度

図2 800 PGの 1000°C 静疲労寿命

3. 実験結果および考察

3.1 温度および負荷様式と破壊原因 800 PGの室温即時破壊試験および負荷応力 550 MPa による 1000°C 静疲労試験の結果を図1, 2に示す。即時破壊強度、静疲労寿命ともに破壊確率が2母数ワイブル分布に従うと仮定し、それぞれの形状母数と尺度母数を m , σ_0 および s , t_0 で表した。破壊したすべての試験片に対してSEMによる破面観察を行った結果、即時破壊の場合には、破壊の起点に図3に示すような粗大粒子状の介在物が観察されるものと、明確な欠陥が確認できないものの2種類に分けられた。後者に関する詳細な検討は3.3節で行う。一方、静疲労破壊の場合には介在物は観察されず、また、介在物以外の明確な欠陥も確認できなかった。

いま仮に、破壊原因となる欠陥が非介在物と介在物の2種類に分けられるとすると、一方の欠陥により破壊した試験片は他の欠陥により破壊が生じる前に実験が打ち切られたものとみなすことができる。これは統計学におけるランダム打ち切りに相当する。サンプルサイズの小さい場合にも使えるJohnsonの方法⁽⁶⁾により図1を破壊原因別破壊確率として表すと、図4, 5のようになる。両者とも2母数ワイブル分布に従うと仮定し、その分布を実線で示した。焼なまし材と未焼なまし材の差は明らかであり、焼なまし材の介在物と非介在物の分布が同じであるのに対し、未焼なまし材の非介在物の分布は低強度側に位置している。図1に示した結果と併せて考えると、加工により生じる残留応力は低破壊確率側の非介在物欠陥に対して強い影響を及ぼすことがわかる。ここで、破壊原因が非介在物である場合の破壊確率を $P_x(\sigma_f)$ 、介在物である場合を $P_y(\sigma_f)$ とすると、二つの破壊原因は独立しているから、図1の破壊確率 $P(\sigma_f)$ は競合リスク分布として、次式のように書くことができる。

$$P(\sigma_f) = 1 - [1 - P_x(\sigma_f)][1 - P_y(\sigma_f)] \quad \dots\dots\dots (1)$$

図3 粗大粒子状介在物

また、即時破壊強度 σ_f よりき裂寸法 a_i が与えられ、き裂進展特性が明らかであるならば、静疲労寿命の破壊確率 $P(t_f)$ は次式のように表せる。

$$P(t_f) = 1 - [1 - P_x(t_f)][1 - P_y(t_f)] \dots\dots\dots (2)$$

介在物からの破壊が生じないものとするれば、 $P_y(t_f) = 0$ となり、次式が成立する。

$$P(t_f) = P_x(t_f) \dots\dots\dots (3)$$

もし、即時破壊の原因となる非介在物欠陥が静疲労破壊の原因と同一であるならば、式(3)は図2と一致する。

3・2 即時破壊強度と静疲労寿命の関係 即時破壊強度から静疲労寿命を推定するためには、き裂寸法 a_i と、き裂進展速度が $da/dt = AK^n$ で表されるときのパラメータ A , n が与えられなければならない。き裂寸法は破壊靱性値 K_{Ic} と破壊応力 σ_f より求めることができる。しかし、き裂寸法がある程度以下になると K_{Ic} は寸法依存性⁽⁶⁾を示すため、実在欠陥と同程度の寸法のき裂より求める必要がある。また、き裂進展特性に関しても同様の指摘⁽⁷⁾があり、パラメータ A , n は実在欠陥と同程度の寸法のき裂より求める必要がある。以上の理由から、実在欠陥に比較的近い寸法の

き裂をもつと思われる 200 VG を使用し、室温における K_{Ic} と 1000°C におけるき裂進展パラメータ A , n を求めた。以下にその方法を述べる。

200 VG の室温即時破壊試験結果と 1000°C 静疲労試験結果を図6, 7に示す。図6には比較のために大気中焼なまし材(1000°C, 10分間)についても示した。真空焼なまし、大気中焼なましともに顕著な強度の上昇が見られたが、特に大気中焼なましの場合には、わずか10分の保持時間で800 PGに近い強度まで上昇しており、原因は酸化物の生成によるき裂面のゆ着と考えられる。この結果より、残留応力の除去のみを目的として熱処理を行う場合には、大気中焼なましは適当でないと判断される。なお、セラミックスの研削により生じる残留応力は圧縮であることが知られており、この残留応力の除去には1500°Cの焼なましが必要であるとの報告⁽⁸⁾もあるが、残留応力の存在が必ずしも強度の低下を引き起こすとは限らず、負荷応力の増加に伴い、き裂開口端変位が増大し、残留応力はき裂進展の駆動力とならないこともある。本研究の場合も1000°C, 1hの焼なましにより残留応力が十分に減衰したとは考えていないが、き裂進展の駆動力にはな

図4 800 PGの破壊原因別破壊確率(未焼なまし材)

図6 200 VGの室温即時破壊強度

図5 800 PGの破壊原因別破壊確率(焼なまし材)

図7 200 VGの1000°C静疲労寿命

らないと考えている。これについては確認済みであり、追って報告⁽⁹⁾する。よって、以下に述べる K_c おび A , n の推定には真空焼なまし材の室温即時破壊試験結果を用いる。図8に静疲労試験時の負荷応力設定に参考とした 800 PG と 200 VG の 1000°C 即時破壊試験結果を示す。図中の 200 VG の結果は後で n の推定にも用いる。200 VG の SEM による破面観察の結果、ほとんどすべての試験片(二, 三の試験片は破壊原因の同定が困難であった)が研削加工時に生じたき裂から破壊していた。き裂の一裂を図9に示す。観察されたき裂の深さは最大で 25 μm 程度であり、深さに対する長さの比が大きく、二次元縁き裂とみなせる。き裂深さの測定が可能な試験片により室温の破壊靱性値 K_c を求めると、5.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となった。

均等応力かつ表面破壊である場合の即時破壊強度の破壊確率 $P(\sigma_f)$ おび静疲労寿命の破壊確率 $P(t_f)$ が次式で表せるとする。

$$P(\sigma_f) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (4)$$

$$P(t_f) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t_f}{t_0} \right)^s \right\} \quad (5)$$

また、即時破壊強度 σ_f おび静疲労寿命 t_f はき裂寸法 a_i と次式のような関係にある。ただし、 n は大きいと仮定した。

$$\sigma_f = \frac{K_c}{Y\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{a_i}} \quad (6)$$

$$t_f = \frac{2}{A(n-2)(Y\sigma_s\sqrt{\pi})^n} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{a_i}} \right)^{n-2} \quad (7)$$

ここで、 Y は応力拡大係数を $K = Y\sigma\sqrt{\pi a}$ と表すときの補正係数であり、 σ_s は静疲労試験時の負荷応力である。これらの関係をそれぞれ式(4)、(5)に代入することにより、き裂寸法 a_i の累積分布を得る。得られた式の指数部 $(\sigma_f/\sigma_0)^m$, $(t_f/t_0)^s$ のみを以下に記す。

図8 800 PG おび 200 VG の 1000°C 即時破壊強度

$$\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m = \left(\frac{K_c}{\sigma_0 Y \sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{a_i}} \right)^m \quad (8)$$

$$\left(\frac{t_f}{t_0} \right)^s = \left[\left\{ \frac{2}{t_0 A (n-2) (Y \sigma_s \sqrt{\pi})^n} \right\}^{1/(n-2)} \times \frac{1}{\sqrt{a_i}} \right]^{s(n-2)} \quad (9)$$

式(4)、(5)が同一試験片により得られたものであるならば、き裂長さ a_i の分布は同じであるから、式(8)と式(9)の比較により、次式を得る。

$$n = \frac{m}{s} + 2 \quad (10)$$

$$A = \frac{2\sigma_0^{n-2}}{t_0(n-2)Y^2\sigma_s^n\pi K_c^{n-2}} \quad (11)$$

これらの式に 200 VG の室温即時破壊試験および 1000°C 静疲労試験の結果より得られた形状母数 m , s と尺度母数 σ_0 , t_0 を代入し、き裂形状を二次元縁き裂とみなして $Y=1.1215$ とおけば、 $A=1.68 \times 10^{-16}$, $n=14.4$ を得る。得られた n の値はヌープ予き裂(半径 250 μm)を用いて得られた値⁽²⁾の 2 分の 1 程度となっており、寸法依存性を示唆している。

一方、応力速度 $\dot{\sigma}$ = 一定の引張試験を考えると、安定き裂成長の影響が無視できないとすれば、破壊までの時間 t_f に関して次式が成立する。ただし、 n については式(7)の場合と同様の仮定をする。

$$t_f^{n+1} = \frac{2(n+1)}{A(n-2)(Y\dot{\sigma}\sqrt{\pi})^n} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{a_i}} \right)^{n-2} \quad (12)$$

このときの破壊応力 σ_f は次式により表されるから

$$\sigma_f = \dot{\sigma} t_f \quad (13)$$

これを式(4)に代入することにより、き裂長さの累積分布を得る。式(8)、(9)の場合と同様、指数部のみを以下に記す。

$$\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m = \left[\left(\frac{\dot{\sigma}}{\sigma_0} \right)^{(n+1)/(n-2)} \times \left\{ \frac{2(n+1)}{A(n-2)(Y\dot{\sigma}\sqrt{\pi})^n} \right\}^{1/(n-2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{a_i}} \right]^{m(n-2)/(n+1)} \quad (14)$$

これを式(9)と比較し、次式を得る。

図9 200 VG のき裂の一例(き裂先端は矢印の位置)

$$n = \frac{m}{s} - 1 \quad \dots\dots\dots (15)$$

これに 200 VG の 1000°C 即時破壊試験および 1000°C 静疲労試験の結果より得られた形状母数 m , s を代入し, $n=12.5$ を得る. この結果は, 式(10)により得られた値が妥当な値であることを示している.

以上に得られたパラメータ A , $n(=14.4)$ と $K_c=5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を用いて 800 PG の室温即時破壊強度分布(非介在物欠陥の場合)から 1000°C 静疲労寿命分布を推定すると図 10 のようになる. 実験値は焼なまし材よりも未焼なまし材の推定値に近い.

3・3 破面解析 800 PG の破壊起点の位置と破壊原因を詳細に調べるため, SEM による二次電子像(SEI), 反射電子像(BEI) の観察およびエネルギー分散 X 線分析装置(EDS) による破壊起点の元素分析を行った. その結果, 室温即時破壊の場合には, 介在物が原因である場合を除き, 破壊の起点がすべて表面に位置しており, 研削加工時に生じたき裂と残留応力が破壊に関与しているものと推測される. 鈴木ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ および松尾ら⁽¹²⁾ はセラミックスの研削残留応力と欠陥が強度に及ぼす影響について, 残留応力層の深さと欠陥寸法の関係に着目し, 検討を行っている. 鈴木ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ および松尾ら⁽¹²⁾ の結果と対比し, 図 1, 4, 5 に示した結果を考察すると以下ようになる. 非介在物欠陥が空孔あるいはき裂であるとする, 深さ方向に測った欠陥寸法と残留応力層の深さの比がある一定値(この値は応力分布により異なる)⁽¹²⁾ を越える場合に残留応力はき裂進展の駆動力となる. したがって, 強度の低い(欠陥寸法が大きい)試験片は焼なましによる駆動力の減衰のために強度が上昇する. 逆に, 欠陥寸法がある一定値以下になると, 焼なましにより強度は低下する. よって, 図 5 に見られる非介在物欠陥の

低破壊確率側の強度の上昇および図 1 に見られる焼なまし材の低破壊確率側の強度の上昇と高破壊確率側の強度の低下は欠陥寸法と残留応力層の深さの比により説明される. なお, 介在物欠陥の破壊起点は内部が多いため, 研削残留応力の影響はほとんど受けない. 室温即時破壊の場合の非介在物欠陥による破壊の起点が表面に集中しているのに対し, 1000°C 静疲労破壊の場合には内部から破壊が生じたと思われるものが数本あり, 内部欠陥が破壊原因となる傾向がいくぶん強くなるように思われる. EDS による破壊起点の元素分析の結果, 介在物を除き, 破壊条件にかかわらず, 特定元素の偏析等は認められなかった. しかし, 詳細な SEM 観察によれば, 破壊起点付近には図 11 に示すような柱状粒子が長く突き出た領域が観察される場合が多く, 結晶粒オーダの微小空孔が集合した欠陥(Micropore cluster)⁽¹³⁾ が破壊原因の一つになっていると思われる. このような欠陥は破壊条件が異なっても観察される. 一方, 破壊起点に欠陥の見い出せない試験片もあり, この傾向は静疲労破壊の場合に強い. 上野ら⁽¹⁴⁾ は窒化けい素を用いた高温即時破壊試験において, 負荷速度を変化させると破壊原因が変化し, 負荷速度が小さくなると欠陥支配形の破壊から高温損傷形の破壊に移行することを指摘している. 今回の 1000°C 静疲労破壊の場合には, このような高温損傷形の破壊が顕著に現れる可能性が高く, 破壊条件の変化に伴う破壊起点の位置や欠陥の種類の変化の原因も, 残留応力の影響のみならず, 高温損傷形の破壊も含めて検討する必要がある. したがって, 図 10 に示されるように, 焼なまし材の室温即時破壊強度から推定される寿命が実験値と大きく異なる原因も, 高温損傷形のような新たな破壊原因の関与が予想される. なお, 未焼なまし材の室温即時破壊強度は圧縮残留応力の影響を受けるため, 非介在物欠陥の強度から推定される欠陥寸法は

図 10 800 PG の室温即時破壊強度から推定される 1000°C 静疲労寿命

図 11 破壊起点付近に観察された Micropore cluster

焼なまし材と比較して大きめに見積もられるが、強度のランクは焼なましを受けても変わらないものと推測される。したがって、ランクの入れ替えは室温即時破壊強度と1000°C静疲労寿命の間で生じるのであり、これにより、焼なまし、未焼なましいずれの場合にも1000°C静疲労寿命における室温保証試験の効果は期待できなくなる。いずれの原因にせよ、破壊条件が異なると破壊起点の位置と欠陥の種類に差異が生じることは、強度のランクと寿命のランクが同一となるための条件が失われることであり、信頼性保証を保証試験に依存する場合には極めて重要な問題である。

4. 結 言

常圧焼結窒化けい素を用いて室温即時破壊試験および1000°C静疲労試験を行い、各種欠陥および寿命の関係を調べるとともに、即時破壊強度と静疲労寿命の定量的関係についても調べた。得られた結論を以下に示す。

(1) 室温即時破壊の場合に破壊原因となる粗大粒子状介在物は、1000°C静疲労破壊の場合には破壊原因となりにくい。

(2) 研削加工時に生じるき裂を利用し、1000°Cにおけるき裂進展パラメータ A , n を求めた結果、 $A = 1.68 \times 10^{-16}$, $n = 14.4$ となり、 n の値はき裂寸法依存性を示した。

(3) 上記(2)の結果を用い、破壊原因が非介在物である場合の室温即時破壊強度分布より1000°C静疲労寿命分布を推定し、実験値と比較すると、焼なまし材よりも未焼なまし材から得られた推定値が実験値に

近い分布を示した。

(4) 破面解析の結果、介在物欠陥の場合を除き、室温即時破壊と1000°C静疲労破壊では破壊原因に明確な差がないようであるが、後者は前者と比較し、内部から破壊が生じる場合および破壊起点に欠陥が見い出せない場合が多い。

(5) 上記(1)および(4)の理由により、1000°C静疲労寿命における室温保証試験の効果は十分に期待できない。

最後に、本研究の遂行に当たり、電気通信大学教授・市川昌弘博士に多大なご教示をいただいた。また、都立科学技術大学航空宇宙システム工学科学生・阿部雅弘君に実験の協力をいただいた。併せて謝意を表します。さらに、本研究は池谷科学技術振興財団の助成金により行った。記して謝意を表します。

文 献

- (1) Wiederhorn, S. M., ほか1名, *J. Mater. Sci.*, **13**(1978), 1781.
- (2) 小磯, 機論, **59**-557, A(1993), 144.
- (3) 例えば, 田中・ほか3名, 材料, **37**-421, (1988), 1197.
- (4) 例えば, Govila, R. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 15.
- (5) 市川, 信頼性工学, (1990), 51, 裳華房.
- (6) 木本・ほか2名, 機論, **51**-471, A(1985), 2482.
- (7) 上野・ほか3名, 材料, **41**-463(1992), 495.
- (8) 英・ほか2名, 材料, **37**-413(1988), 210.
- (9) 小磯・ほか1名, 機論投稿中.
- (10) 鈴木・ほか3名, 材料, **38**-429(1989), 582.
- (11) 鈴木・ほか1名, 材料, **40**-454(1991), 818.
- (12) 松尾・ほか4名, セラミックス論文誌, **99**(1991), 384.
- (13) 北条・ほか2名, 材料, **41**-460(1992), 61.
- (14) 上野・ほか3名, 材料, **39**-441(1990), 716.