常圧焼結窒化けい素セラミックスの高温引張クリープ変形*

幡 中 憲 治^{*1}, 塩 田 祐 久^{*2}Tensile Creep Deformation of Sintered Silicon
Nitride Ceramics at Elevated Temperature

Kenji HATANAKA and Hirohisa SHIOTA

The tensile creep tests were performed on sintered silicon nitride ceramics at 1300°C, using the tensile creep specimen with the four projections which work as targets for the laser beam. Then the creep displacement was measured by means of the laser-beam-type displacement measuring system. The creep curve of the ceramics exhibited the steady creep period following the transient creep period. The relationship between minimum creep strain rate $\dot{\epsilon}_c$ and nominal stress σ was expressed by the straight line on double logarithmic scale. The creep deformation occurring in the specimen with the projections was calculated through the finite element method, where the measured $\dot{\epsilon}_c$ - σ relationship was introduced as the basic material constitutive equation. The relationship between $\dot{\epsilon}_c$ and σ calculated from the displacement between the two projections through FEM analysis was in good agreement with the above material constitutive equation. It was suggested from this and the FEM calculation on the progress of the creep deformation that the $\dot{\epsilon}_c$ - σ relationship obtained from the displacement measured between the two projections expressed the correct creep property of the ceramics.

Key Words: Ceramics, Creep, Material Testing, Constitutive Equation, Finite Element Method, Elevated Temperature, Measurement of Creep Deformation, Minimum Creep Strain Rate

1. 緒 言

窒化けい素, 炭化けい素, ジルコニア等のエンジニアリングセラミックスは金属材料と同様, 高温クリープ変形を生じることが知られている⁽¹⁾. このためこの材料を高温機器部品として長時間にわたり安全に使用するためには, 高温下におけるこの材料のクリープ特性を正確に把握しておくことが必要不可欠である. それにもかかわらず, これに関する正確なデータは非常に限られているのが現状である. これは主として, 高温下で試験片に生じる変位を長時間にわたり安定して測定することが極めて困難なことに起因している.

ところで, セラミックスの信頼性の高い高温クリープ特性を得るためには, 高温下において単軸引張クリープ試験を行い, 試験片に生じるクリープ変形を正確に測定することが要求される. このため, 高温下においてセラミックスの精度の高い引張クリープ試験を行うための試験方法に関する研究がなされてきた⁽¹⁾. しかし, クリープ変位の測定手法に関してはいまだに限られた報告があるにすぎない⁽²⁾⁻⁽¹⁰⁾.

著者らは前報⁽¹¹⁾で, 1200~1400°Cの高温で窒化けい素セラミックスより作製した突起部付試験片の静的引張試験を行い, 試験片に生じる変位をレーザ変位計測装置を用いて直接測定することによりこの材料の高温引張応力-ひずみ応答を決定する手法を提案した.

これに引き続き, 本研究では突起部を有する試験片を用いて1300°Cの試験温度下で常圧焼結窒化けい素セラミックスの引張クリープ試験を実施し, 前報⁽¹¹⁾の変位測定手法によりクリープ変位を測定した. また, 実験結果と突起部付試験片のクリープ変形を考慮した有限要素解析とを組合せることにより, 実験より得られた最小クリープひずみ速度-公称応力関係を検証するとともに常圧焼結窒化けい素セラミックスのクリープ構成式に検討を加えた.

2. 供試材料および試験方法

2.1 供試材料および試験片 供試材料は, 常圧焼結窒化けい素セラミックスである. これはY系 α -サイアロン粉末と窒化けい素粉末をそれぞれ40 wt.%および60 wt.%の割合で混合し, 一軸加圧成形後ラバープレスし, N₂ガス雰囲気下1750°Cにて焼結したものである. 図1に試験片の形状および寸法を示す. これは, 前報⁽¹¹⁾で示した高温引張変位を計測するため

* 原稿受付 平成6年8月29日.

^{*1} 正員, 山口大学工学部 (〒755 宇部市常盤台 2557).^{*2} 正員, 岐阜大学工学部 (〒501-11 岐阜市柳戸 1-1).

炉中雰囲気熱揺らぎを防止するために炉内に充てんしたセラミックファイバ等の微粉が浮遊物となり、これがレーザ変位計による測定値に影響を与えた結果生じたものと思われる。なお、セラミックファイバの充てん方法を工夫することにより $\sigma=48$ MPa に対するクリープ曲線のように安定したひずみ測定を行うことが可能である。

3・3 最小クリープひずみ速度-公称応力関係 図3に示したクリープ曲線から、それぞれの公称応力のもとでの最小クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_c$ を求めた。ここで $\dot{\epsilon}_c$ は、それぞれのクリープ曲線上の定常クリープ領域を最小二乗法を用いて近似することにより得られる直線の傾きである。

ところで、一般に最小クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_c$ と応

図4 $T=1300^{\circ}\text{C}$ における最小クリープひずみ速度-公称応力関係

図5 他の研究者により得られた最小クリープひずみ速度-公称応力関係と本研究で得られたそれとの比較

力 σ との間に次のような関係があることが知られている⁽¹⁾。

$$\dot{\epsilon}_c = K\sigma^n$$

ここで K は定数および n は応力指数である。

そこで、実験より得られた最小クリープひずみ速度と公称応力との関係を両対数紙上にプロットした結果を図4中の○印で示した。また、これらの実験点を最小二乗法により直線近似した結果を実線で示した。実線は次の実験式により表現される。

$$\dot{\epsilon}_c = 1.37 \times 10^{-15} \sigma^{4.09} \quad [\text{s}^{-1}] \quad \dots\dots\dots (1)$$

図3に示した測定結果から予測されるように図4における $\dot{\epsilon}_c$ - σ 関係は大きくばらつく。そこで、 1300°C 付近の試験温度下で他の研究者によって求められた窒化けい素セラミックスの最小クリープひずみ速度-応力関係⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾と本研究で得られたそれとを合わせて図5に示す。図中○印が本研究で得られた $\dot{\epsilon}_c$ - σ 関係である。また、実線はそれぞれの研究者によって得られた実験点を最小二乗法により直線近似した結果である。これによると他の研究者により得られた応力指数の値は4.0~6.0であり、本研究で得られた応力指数4.09はこれとほぼ同程度であることがわかる。

3・4 クリープ破断寿命 破断時間 t_f と公称応力 σ の関係を両対数紙上にプロットした結果を図6に示す。なお、図中、実線は実験結果を最小二乗法を用いて直線近似した結果であり、これは次式で表される。

$$t_f = 1.74 \times 10^{15} \sigma^{-7.37} \quad [\text{h}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

一方、図7に破断時間 t_f と最小クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_c$ の関係を両対数紙上にプロットした結果を示す。実験結果はこれらを最小二乗法により直線近似して得られた実線のごく近傍に位置しており、ばらつきは $\dot{\epsilon}_c$ - t_f 関係において σ - t_f 関係におけるより顕著に減少することがわかる。これは、クリープ破断寿命は応力よりもひずみ速度により良く律速されることを示

図6 $T=1300^{\circ}\text{C}$ における破断時間-公称応力関係

している。このことは、図3において負荷応力の大小とクリープ曲線の位置関係が必ずしも一致しないのは単に変位の測定結果のばらつきによるのではなく、常圧焼結窒化けい素セラミックスの材質のばらつきに起因していると考えられる一つの論拠を与えるものと思われる。なお、実線は次式で与えられる。

$$t_f = 6.44 \times 10^{-12} \dot{\epsilon}_c^{-1.76} \quad [\text{h}] \quad \dots\dots\dots (3)$$

3.5 透過形電子顕微鏡による微視組織の観察

試験温度 1300°C、公称応力 70 MPa の試験条件下でクリープ試験を行った試験片の平行部から薄膜を作製し、透過形電子顕微鏡観察を実施した。その結果を図8(a)および(b)に示す。これらの図より、クリープ試験を行った試験片の結晶粒内に転位が存在していることがわかる。一方、クリープ試験を行っていない試験片から薄膜を作製し透過形電子顕微鏡観察を行った結果によると、転位は確認されなかった。これは1300°Cでの高温クリープ試験中、結晶粒内で非弾性変形が生じることを示唆している。ところで、図8に示されるような転位が観察され得る結晶粒の数は極めて限られている。また窒化けい素セラミックスにおいては、結晶粒内での転位の運動が巨視的なひずみを引き起こす可能性は極めて少ないとの報告がある⁽¹⁶⁾。これらのことから、図8に示した転位は本研究で測定されたセラミックスの巨視的な高温クリープ変形を支配するものではなく、これは粒界変形に起因するものと考えられる。ところで、これまで窒化けい素セラミックスの結晶粒界での変形機構として、粒界すべり、粘性流動、キャビティの発生、あるいは拡散等が考えられてきた⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。しかし、今回の透過形電子顕微鏡観察においては、このような粒界における変形の痕跡を確認することができなかった。

図7 $T=1300^{\circ}\text{C}$ における破断時間-最小クリープひずみ速度関係

4. 解析結果

4.1 解析方法 図1に示した突起部付試験片に対して非弾性応力-ひずみ解析を実施した。すなわち、まず弾塑性有限要素法によりクリープ荷重に対する応力およびひずみに関する弾塑性解を求めた後、定常クリープ解析を行った。定常クリープ解析は、クリープ変形を考慮した有限要素法を用いて、クリープ変形が定常状態に達するまで非定常クリープ解析を繰返すことにより行われた。非定常クリープ解析においては、時間増分法を用いて、クリープひずみにより各節点に生じる荷重増分を各時間ステップごとに求め、これにつき平衡方程式を組立てる手法を用いた。なお、この有限要素法は、従来金属材料に対して用いられているものであり、セラミックスに対して新たに開発されたものではない。

4.2 最小クリープひずみ速度-公称応力関係の検証 クリープ試験により得られた実験式(1)をクリープ構成式として有限要素法による定常クリープ解析を行った。解析の対象とした公称応力は、87, 70, 60 および 50 MPa である。図9は、実験により得られた $\dot{\epsilon}_c$ - σ 関係と有限要素解析により得られたそれとを比較した結果を示している。図中、実線は実験により得られた式(1)を、また△印は解析により算出された突起部間変位から得られた $\dot{\epsilon}_c$ - σ 関係をそれぞれ示している。

図8 $T=1300^{\circ}\text{C}$, $\sigma=70\text{ MPa}$ のもとでクリープ試験を行った試験片中に観察された転位

ここで、解析による $\dot{\epsilon}_c$ は以下に示す手順に従って計算された。まず、解析により算出された突起部間の変位から実験におけると同様の手順で突起部間の平均的なクリープひずみを得る。そして解析においてクリープ変形が定常状態に達した後、ある時間増分 Δt に対して突起部に生じるクリープひずみの増分 $\Delta \epsilon_c$ を求め、これを Δt で除すことにより突起部間のクリープひずみ速度を算出した。そしてこれを解析により得られる定常状態における突起部間の最小クリープひずみ速度とした。図9より解析結果は実験結果と良く一致していることがわかる。

ところで、有限要素解析に使用したクリープ構成式は実験により得られた式(1)である。したがって図9は、ある公称応力に対して突起部間の変位から実験を通じて得られる最小クリープひずみ速度が、同じ応力に対してクリープ構成式より算出される最小クリープひずみ速度と一致することを示している。このことは、レーザ変位計により測定された突起部間の変位から算出される最小クリープひずみ速度が、その試験片本来の最小クリープひずみ速度を表していることを示唆している。したがって、図4において○印で示した実験点は、それぞれの試験片の正しい最小クリープひずみ速度-公称応力関係を表していると思われる。このように、突起部を有する試験片を用いることにより、測定結果に対してなら補正を行うことなく、窒化けい素セラミックスの正確な最小クリープひずみ速度-公称応力関係を求めることができることがわかる。

4.3 突起部付試験片のクリープ変形解析 式(1)をクリープ構成式として、公称応力 60 MPa のもとで突起部付試験片のクリープ変形解析を行った結果を図10に示す。この図は時間の経過に伴う試験片突起

図9 実験により得られた最小クリープひずみ速度-公称応力関係と有限要素解析により得られたそれとの比較

部間の1/4部分における相当クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}^{eq}$ の変化を示している。なお、図中(a)はクリープ解析を開始した直後の突起部間における $\dot{\epsilon}^{eq}$ の分布であり、(d)はクリープ解析が定常状態に達した後におけるそれである。これによると、 $t=1.0 \times 10^{-7}$ hにおいては、突起部付け根に生じた応力集中のためにこの部分に高い $\dot{\epsilon}^{eq}$ を持つ領域が存在している。この突起部付け根における $\dot{\epsilon}^{eq}$ は試験片平行部におけるその約3.2倍である。その後、時間の経過とともに突起部付け根において応力緩和が進行するためにこの部分での $\dot{\epsilon}^{eq}$ は減少する。そしてクリープ変形が定常状態に達した後の $t=14.4$ hにおいては、高い $\dot{\epsilon}^{eq}$ を持つ領域は縮小するとともに、突起部付け根における $\dot{\epsilon}^{eq}$ は試験片平行部におけるその最大約1.6倍程度になる。なお、他の公称応力に対してもこれと同様の結果が得られた。

ところで図9によると、突起部付試験片を用いた実験より得られた $\dot{\epsilon}_c$ - σ 関係と解析より得られたそれとは良く一致している。これは図10に示したように、時

図10 有限要素解析により算出された時間の経過に伴う突起部間の相当クリープひずみ速度分布の変化 ($T=1300^\circ\text{C}$, $\sigma=60$ MPa)

間の経過とともに突起部付け根における応力緩和によりこの部分でのクリープひずみ速度が減少すること、および突起部付け根における試験片平行部より高いクリープひずみ速度を持つ領域が縮小するためと考えられる。

しかし、図(d)に見られるように、クリープ変形が定常状態に達した後においても突起部付け根におけるクリープひずみ速度は試験片平行部でのそれよりなお若干大きい。それにもかかわらず、図9において実験結果と解析結果が一致する理由を明らかにするために、有限要素解析により算出された節点の変位およびそれから得られる節点のクリープひずみ速度に注目することにより定常状態における試験片の変形状態を調べた。以下にその結果について述べる。なお、解析の対象とした公称応力は60 MPaである。

図11は、試験片突起部付け根周辺を拡大したものであり、この領域における解析前およびクリープ定常状態での節点の相対的な位置関係を示している。ここで $t=0$ hは解析前を、また $t=14.4$ hは解析が定常状態に達した後を表している。この図は次に示す手順で描かれている。まず、解析前の要素分割における節点を○印でプロットする。そして、それらのうち試験片中心軸に対して垂直な同一直線上に並んだ○印を破線で結び、以後これを節点列と呼ぶ。次に、定常状態において、節点に生じた軸方向変位からその節点が属する節点列の試験片中心軸上の節点に生じた軸方向変位を差し引くことにより、節点の変位偏差を計算する。節点の $t=0$ hの位置を変位偏差零として、その変位偏差を■印を用いてプロットする。このとき、引張方向変位偏差を右方向にとった。定常状態における節点変位に関するこの操作を各節点について行い、得られた

■印を節点列ごとに実線を用いて結ぶ。この図によると、解析前において試験片中心軸に対し垂直であった突起部付け根周辺の節点列は、定常状態においてはわん曲することがわかる。

次に解析により算出された節点の変位から節点の軸方向クリープひずみ速度を求め、突起部付け根周辺におけるその分布を調べた。その結果を図12に示す。図11と同様、 $t=0$ hは解析前を、 $t=14.4$ hはクリープ定常状態を表している。ここで定常状態における節点の軸方向クリープひずみ速度は、有限要素解析により算出された突起部間の変位から突起部間の最小クリープひずみ速度を求めた4・2節で述べた手順を各節点に対して適用することにより計算された。このように算出された各節点の軸方向クリープひずみ速度から、材料構成式、式(1)から得られる試験片平行中央部でのクリープひずみ速度を差し引くことにより各節点のクリープひずみ速度差を求めた。図12では、解析前の節点の位置をそれぞれの節点のクリープひずみ速度差零とし、引張方向のクリープひずみ速度差を右方向にとり、このクリープひずみ速度差を■印でプロットしてある。なお、これらは節点列ごとに実線で結ばれている。

この図によると、クリープ変形が定常状態に達した後においても、突起部付け根付近表面層における節点の軸方向クリープひずみ速度は試験片中央部におけるクリープひずみ速度より大きい。一方、この領域の試験片中心軸近傍に位置する節点のクリープひずみ速度の大小関係はこれと逆である。ところで、試験片突起部内側端に位置する節点の軸方向クリープひずみ速度は試験片中央部におけるクリープひずみ速度と一致していることに注目すべきである。これは上述した突起

図11 有限要素解析により算出されたクリープ定常状態における節点の軸方向変位の分布
($T=1300^{\circ}\text{C}$, $\sigma=60\text{ MPa}$)

図12 有限要素解析により算出されたクリープ定常状態における節点の軸方向クリープひずみ速度の分布
($T=1300^{\circ}\text{C}$, $\sigma=60\text{ MPa}$)

部付け根表面層における高クリープひずみ速度とこの部分の試験片中心軸付近における低クリープひずみ速度とが相殺し合った結果であると考えられる。突起部付試験片を用いた実験により得られた材料構成式、式(1)と、これを用いた有限要素解析により算出された突起部間の変位から得られた最小クリープひずみ速度-公称応力関係が一致する理由はこのためと考えられる。このように、図1に示した突起部付試験片の突起部間変位を測定することにより試験片の正確な最小クリープひずみ速度を評価することができることがわかる。

なお、ここで述べてきたことは図1に示した試験片と式(1)の組合せに対して成立することである。突起部付試験片形状および材料構成式の他の組合せに対するこの成立条件を現在検討しており、これについては続報で報告したい。

5. 結 言

1300°Cの試験温度下で、常圧焼結窒化けい素セラミックスの引張クリープ試験を行い、クリープ変位を測定した。また、実験より得られたクリープ構成式とクリープ変形を考慮した有限要素法を組合せることにより、この材料のクリープ変形挙動に検討を加えた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

(1) レーザ光線を利用した変位計測システムを用いて、高温引張クリープ試験中、試験片に生じる微小クリープ変位を約600時間にわたり安定して測定することが可能であることがわかった。

(2) 1300°C下でこの材料は、いずれの公称応力下においても遷移クリープ状態を経た後定常クリープ状態に達することを示した。また、定常クリープ領域における最小クリープひずみ速度と公称応力との間にべき乗則が成立した。

(3) クリープ試験後の試験片から薄膜を作製し、その内部微視構造を透過形電子顕微鏡により観察した。その結果、結晶粒内に転位が観察されるものの、転位が観察される結晶粒の数は極めて限られていた。これより高温クリープ変形は主として粒界での変形によ

り誘起されると考えられた。

(4) 突起部付試験片を用いたクリープ試験により得られた最小クリープひずみ速度-公称応力関係と定常クリープ解析により算出された突起部間のそれは良好な一致を示した。そしてこのように両者が一致する理由をクリープ変形過程の解析を通じて明らかにした。これにより、突起部を有する試験片を用いて定常クリープ状態におけるセラミックスの最小クリープひずみ速度を決定できることを示した。

本研究の一部は平成3年度および4年度の科学研究補助金、一般研究B(2)(課題番号03452104)の援助を受けて実施された。記して謝意を表す。また、供試材料は宇部興産(株)無機材料研究所より提供された。同所のご好意に厚くお礼申し上げる。

文 献

- (1) 例えば, Cannon, W. R. and Langdon, T. G., *J. Mater. Sci.*, **18**(1983), 1.
- (2) Wiederhorn, S. M., Roberts, D. E. and Chuang, T.-J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**-7(1988), 602.
- (3) Carroll, D. F. and Tressler, R. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**-1(1989), 49.
- (4) Carroll, D. F., Wiederhorn, S. M. and Roberts, D. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**-9(1989), 1610.
- (5) 梶田・松井, 日本セラミックス論文誌, **98**(1990), 83.
- (6) 田中・岡部・山元・中山・瀬川・藤井, 材料, **39**-447(1990), 1692.
- (7) Gurtler, M., *Kernforschungszentrum Karlsruhe*, KFK-4874, (1991).
- (8) 平野, 超高温材国際シンポジウム V 論文集, (1992-3), 87, 宇部市.
- (9) Ohji, T. and Yamauchi, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 2304.
- (10) Ferber, M. K. and Jenkins, M. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 2453.
- (11) 幡中・塩田, 機論, **58**-548, A(1992), 653.
- (12) 幡中・藤満・安藤・橘・中居, 機論, **55**-512, A(1989), 773.
- (13) 幡中・塩田・安藤, 機論, **56**-524, A(1990), 997.
- (14) ファインセラミックスの室温および高温引張試験方法, JIS R 1606, (1990).
- (15) Kossowsky, R., Miller, D. G. and Daiz, E. S., *J. Mater. Sci.*, **10**(1975), 983.
- (16) Kossowsky, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(1973), 531.
- (17) Lange, F. F., Clarke, D. R. and Davis, B. I., *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 611.
- (18) Todd, J. A. and Xu Zhi-Yue, *J. Mater. Sci.*, **24**(1989), 4443.