窒化けい素の焼成表面層が保証試験効果に及ぼす影響*

小 磯 信 重^{*1}, 土 谷 敦 利^{*2}, 臼 井 春 範^{*3}

Influence of Sintering Skin Layer of Silicon Nitride on Proof Testing Effect

Nobushige KOISO, Atsutoshi TSUCHIYA and Harunori USUI

The relation between the static fatigue life at 1 000°C and the thickness of a skin layer was investigated using silicon nitride specimens having an as-sintered surface. Using the same specimens, a room-temperature proof test was carried out, and the fatigue life distribution at 1 000°C of the specimens subjected to the proof test was compared with that of the untreated specimens. The results obtained are summarized as follows. (1) The thickness of the skin layer influences the static fatigue life at 1 000°C, and the fatigue life decreases with increasing thickness of the skin layer. (2) The minimum fatigue life of the specimens subjected to the proof test is not dependent only on the maximum flaw size that corresponds to the proof stress, but it is also dependent on the thickness of the skin layer.

Key Words: Ceramics, Sintered Materials, Fatigue, Crack Propagation, Proof Test

1. 緒 言

近年, 原材料の節約や加工コスト低減の必要性から Near net shape 加工技術が進み, セラミック材料の分野においても重要な役割を果たしつつある。セラミックスの成形・焼結技術が向上すると製品表面に占める焼成肌の割合も増加し, 強度や信頼性も焼成肌の強度特性に依存することになるが, これまでの強度試験では研削試験片が使用され, 焼成肌の試験片による強度試験はほとんど行われていないようである。

窒化けい素焼結体は 1 700°C 前後の高温で焼結されるため, 雰囲気との反応や焼結助剤中の特定元素の拡散などにより, 焼成表面層が形成されることが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。この焼成表面層は焼結体内部と強度特性が異なることも予想され, 製品の強度や寿命を予測するに当たっては, 焼成表面層の特性を十分に把握しておく必要がある。しかし, 焼成表面層の強度特性について調べた研究⁽¹⁾⁽³⁾はほとんど見られず, また, 保証試験効果との関連について⁽⁴⁾も同様である。

そこで本研究では, 常圧焼結窒化けい素を供試材として 1 000°C 大気中における焼成表面層のき裂進展特性を調べるとともに, その特性が保証試験効果に及ぼす影響について検討する。

2. 実 験 方 法

2・1 供試材および試験片 供試材は, Al_2O_3 と Y_2O_3 をそれぞれ 5 wt.% 添加し, 窒素雰囲気中で常圧焼結した窒化けい素である。試験片は, 厚さ 3.5 mm, 幅 4 mm, 長さ 40 mm の角柱で, 表面は, 幅 4 mm の一面のみを焼成肌のままに残し, 他の三面は粒度 800 番のダイヤモンド砥石により試験片長手方向に仕上げてある。以後, それぞれの面を, SS (As-sintered surface) および GS (Ground surface) と記す。また, き裂進展特性を調べるため, 一部の試験片の焼成表面にはヌープ圧子を押し込み, 半円予き裂を導入した。圧子押し込み荷重は 39.2 N で, それにより生じるき裂の半径はおよそ 85 μm である。以後, これを CSF (Controlled surface flaw) 試験片と称する。試験片の形状寸法を図 1 に示す。なお, 試験片は, 45 mm $\times$ 90 mm $\times$ 5 mm の板状焼結体 8 枚より各 15 本, 計 120 本を切り出したものであり, サンプルングに際しては, 特定の板に片寄らないように配慮した。

* 原稿受付 1996 年 3 月 6 日。

*¹ 正員, 都立科学技術大学 (〒191 日野市旭が丘 6-6)。*² (株)高畑精工 (〒400 甲府市住吉 4-17-1)。*³ (株)前澤工業 (〒340-01 幸手市高須賀 537)。

2.2 試験方法 試験は室温大気中における保証試験と 1000°C 大気中における静疲労試験で、図 2 に示すように、内スパン 10 mm、外スパン 30 mm の四点曲げとし、焼成表面が引張応力側となる状態で行った。使用試験機はねじ竿式の材料試験機(島津製作所、オートグラフ)であるが、静疲労試験には同試験機の一部を改造し、上部クロスヘッドを貫通するロッドを介して重りの重量を曲げ治具に負荷し、死荷重で行った。高温試験時の昇温速度は 15°C/min とし、1000°C 到達時より 10 分後に測定を開始した。

まず、1000°C における CSF 試験片の静疲労寿命の測定を行った。得られた結果は初期応力拡大係数と寿命の関係として整理した。また、エネルギー分散形 X 線分析装置(EDS)により焼成表面層の線分析を行った。

さらに、平滑試験片 20 本を使用し、室温大気中で、図 3 に示す荷重パターンにより保証試験を行った。保証応力 σ_p は 550 MPa、負荷速度 $\dot{\sigma}_L$ と除荷速度 $\dot{\sigma}_U$ はそれぞれ 26.0 MPa/s と 5450 MPa/s である。ちなみに、保証応力 σ_p は、室温即時破壊強度分布⁽³⁾に対して、棄却率 48% に相当する。保証試験に生き残った試験片(プルーフテスト材)は 1000°C 大気中で静疲労寿命を測定し、保証試験を受けていない試験片(バージン材)と比較した。また、破壊した試験片の欠陥寸法を測定し、等価き裂長さと寿命の関係として整理した。

Fig. 1 Specimen configurations

Fig. 2 Testing method (GS: Ground surface, SS: As-sintered surface)

3. 実験結果および考察

3.1 焼成表面層のき裂進展特性 負荷応力 $\sigma_s = 220$ MPa, 242 MPa のもとでの CSF 試験片の 1000°C 静疲労試験結果を、初期応力拡大係数 K_i と寿命 t_f の関係として図 4 に示す。研削試験片の場合には、 K_i と t_f の関係は次式でよく近似できることを確認している⁽³⁾⁽⁵⁾。

$$t_f = \frac{2a_i}{A(n-2)K_i^n} \dots\dots\dots (1)$$

ここで A と n は、き裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K の関係が $da/dt = AK^n$ で表される場合のき裂進展パラメータであり、 a_i は初期欠陥寸法である。同一素材の研削試験片(予き裂半径 a_i が 55 μm)から得られたき裂進展パラメータ⁽³⁾により、予き裂半径が 85 μm の研削試験片の K_i と t_f の関係を推定すると、図中の実線(GS と表記)となる。焼成肌試験片の寿命はこれと比較して短く、また、負荷応力が低いほどばらつきも大きい。 $\sigma_s = 220$ MPa の場合には未破断の試験片が 2 本見られるが、試験終了後に破壊して調べた結果、き裂深さは 250 μm 程度に達していた。このき裂が停滞き裂であるか否かは不明である。疲労破面の

Fig. 3 Loading condition of proof test

Fig. 4 Relation between initial stress intensity factor and time to failure of CSF specimen

一例を図5に示す。予き裂周辺の明るい(凹凸の激しい)部分が疲労き裂進展領域であり、 b_f が安定き裂進展の最終深さである。

焼成表面層のAl濃度を深さ方向に線分析した2本の試験片の例を図6に示す。分析は同じ位置で3回繰返した。図6より、矢印の付近から表面に向かって徐々にAl濃度が増加していることがわかる。Al濃度が増加を始める深さを焼成表面層厚さ d と定義し、 d と寿命の関係を表したものが図7である。図中には、それぞれの負荷応力に対する安定き裂進展の最終

Fig. 5 Example of CSF specimen fracture surface

Fig. 6 Examples of line analysis of Al element in skin layer by the energy dispersiv X-ray analyzer

深さ b_f の実測値も示した。図7から明らかなように、焼成表面層厚さと寿命には明確な相関があり、焼成表面層が厚くなると寿命が短くなる傾向が見られる。しかし、Al濃度が高い領域では多数の微小空孔が観察されるため、この微小空孔がき裂進展特性に影響を及ぼしている可能性もある。なお、Y濃度は表面と内部でほとんど変化がないことを既報⁽³⁾で報告した。

3・2 保証試験後の静疲労寿命 プルーフテスト材とバージン材の1000°Cの静疲労試験結果を図8に示す。図中で、 σ_s は静疲労試験の負荷応力、 s と t_0 はそれぞれバージン材の寿命分布が2母数ワイブル分布に従うと仮定した場合の形状母数と尺度母数である。また、破線は、保証試験中に強度の低下が生じないとし、棄却率を48%とした場合に、次式⁽⁵⁾により推定されるプルーフテスト材の分布である。

$$P_p = \frac{P(t_f) - P(\sigma_p)}{1 - P(\sigma_p)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $P(t_f)$ はバージン材の1000°C静疲労寿命分

Fig. 7 Relation between depth of skin layer and time to failure of CSF specimen

Fig. 8 Comparison of the lifetime distributions of the smooth specimens subjected to and not subjected to the proof test (Indicated as "Proof tested" and "Virgin" respectively)

布を、 $P(\sigma_p)$ は即時破壊強度分布を $P(\sigma_f)$ とした場合の保証応力 σ_p における破壊確率を表す。

推定分布に対し、プルーフテスト材の分布は1けた程度低寿命側に在り、特に、図8(a)で示される試験片の寿命は短い。保証試験時の破壊(室温即時破壊)の原因と1000°C 静疲労破壊の原因が同一、すなわち、焼成表面の空孔であることはすでに報告⁽³⁾した。したがって、プルーフテスト材の分布が推定分布に対して大きく低寿命側にずれた原因の一つは、坂井田ら⁽⁶⁾が指摘するように、保証試験中のわずかな強度低下が疲労寿命の低下に大きく影響したものであると考えられる。

データ数が少なく、寿命の低下に対する定量的な議論が困難であるため、保証寿命に対する90%信頼区間⁽⁷⁾を求め、プルーフテスト材の実験結果と比較する。はじめに、室温即時破壊試験の結果⁽³⁾を用いて保証応力550 MPaに対応する破壊確率の90%信頼区間を求めてみると、図9のようになる。図中で、 m と σ_0 はそれぞれ強度分布が2母数ワイブル分布に従うと仮定した場合の形状母数と尺度母数である。次に、バージン材の1000°C 静疲労試験結果についても、即時破壊の場合と同様、90%信頼区間(この場合は寿命で表した区間)を求めてみると、図10の破線のようなになる。図中の破線と図9で得られた保証応力に対応する破壊確率の90%信頼区間を示す実線との交点より、保証寿命の90%信頼区間を求めることができる。プルーフテスト材の分布はおおむねこの信頼区間に収まっていると見ることもできるが、最小寿命は信頼区間をはずれて若干短い。

バージン材の寿命分布が2母数ワイブル分布で表され、寿命の順位が強度の順位と同じで保証試験中に強度の低下が生じなければ、保証試験後の寿命分布は、

保証応力 σ_p に対応する欠陥寸法により決定される最小寿命に漸近する式(2)により表され、3母数ワイブル分布と同様に寿命の最小値をもつ。しかし、図4に示される結果から、バージン材の寿命は強度の順位に対応していないことが推測され、この場合、式(2)は成立しない。また、保証試験により排除されなかった一定寸法以下の欠陥をもつ試験片は、それぞれの欠陥寸法に対応して図4に示されるような寿命のパラツキを示すことが予想され、プルーフテスト材の分布もこのような個々の試験片の統計的な破壊特性を反映した結果と考えることができる。保証試験の目的は最小強度あるいは最小寿命を保証することであり、したがって、プルーフテスト材の最小寿命には、保証応力 σ_p により決定される欠陥寸法に対応した図4に示されるようなパラツキの範囲を設定する必要がある。

3・1節で明らかにしたように、表面き裂の進展特性は焼成表面層厚さの影響を受ける。したがって、プルーフテスト材の最小寿命については、保証試験中の強度低下のほかに、焼成表面層厚さの影響を検討する必要がある。そこで、バージン材とプルーフテスト材の静疲労破面から欠陥寸法を測定し、等価き裂長さ a_{ieq} と寿命 t_f の関係を調べた。破壊原因である空孔の一例を図11に示す。最も一般的な欠陥寸法の評価方法は、破面上の欠陥面積を測定して等価き裂長さに換算する方法⁽⁸⁾であるが、本供試材の場合には、大多数の欠陥が図11に示されるような複雑な形状をしており、この方法をそのまま適用することは困難であった。そこで、欠陥形状を、直径 $2c$ 、半径 b の半だ円で近似し、次式⁽⁹⁾により等価き裂長さに換算した。

$$a_{ieq} = (0.650)^2 \sqrt{\pi b c / 2} \dots\dots\dots (3)$$

なお、上式の適用も困難な欠陥がいくつか見られ、測

Fig. 9 90% confidence interval for failure probability of the smooth specimen⁽³⁾

Fig. 10 90% confidence interval for proof lifetime of the smooth specimen

定から除外した。

等価き裂長さと寿命の関係を図 12 に示す。図中には、バージン材の 1000°C 静疲労寿命分布と室温即時破壊強度分布から推定される等価き裂長さと寿命の関係も実線で示した。両者の関係を与えるき裂進展パラメータ n, A の求め方を以下に要約する。室温即時破壊と 1000°C 静疲労破壊が同一欠陥により生じ、強度の順位と寿命の順位が欠陥寸法の大小順位と一致するならば、次式⁽¹⁰⁾により、 n と A を求めることができる。

$$n = \frac{m}{s} + 2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$A = \frac{2\sigma_0^{n-2}}{t_0(n-2)Y^2\sigma_s^2\pi K_c^{n-2}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 s, t_0 および m, σ_0 はそれぞれ寿命および強度の分布が 2 母数ワイブル分布に従うと仮定した場合の形状母数と尺度母数である。図 8, 9 に表記した s, t_0, m, σ_0 の値を前 2 式に代入し、既報で求めた破壊靱性値⁽³⁾より $K_c = 5.29 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と置くことにより、 $n = 26.9, A = 1.20 \times 10^{-22}$ を得る。ただし、 Y は半円表面き裂の値である 0.654 を用いた。この n は試験片 20 本により得られた値であり、個々の試験片の n がこの

値となることを意味しない。

得られた n, A から等価き裂長さと寿命の関係を求めると、図中の実線のようにになる。ブルーテスト材とバージン材のデータはこの実線の周囲に分布しており、ブルーテスト材に顕著な寿命の低下が生じた様子は見られない。さらに、試験片(a)は欠陥寸法が小さいにもかかわらず最小寿命を示している。なお、等価き裂長さと寿命は一定の関係を示さず、ばらつきが大きい。その原因は、これから検討する焼成表面層の特性以外に、欠陥の形状が複雑であるがゆえの寸法の過大あるいは過小評価であると考えられる。

次に、図 12 で(a)により示した試験片の破面と Al 濃度の線分析の結果を図 13 に示す。これより、試験片(a)は表面の空孔から破壊が生じ、焼成表面層厚さは 350 μm 程度と読み取れる。この値は図 7 に示される測定値と比較しても大きく、焼成表面層は相当厚い部類に属すると言える。したがって、ブルーテスト材の最小寿命が推定寿命を大きく下回り、保証寿命の 90%信頼区間をはずれた二つめの原因は、最小寿命を示した試験片の焼成表面層が厚いために推測される。

以上の結果より、1000°C 静疲労寿命における室温保証試験の効果はある程度期待できるが、十分とはいえない。本供試材の即時破壊強度が欠陥寸法のみにより決定されることは既報⁽³⁾で明らかにした。したが

Fig. 11 Measurement of surface flaw (Proof tested, $t_f = 339 \text{ s}$)

Fig. 12 Relation between equivalent crack length and time to failure of the smooth specimen

Fig. 13 SEM photograph of the fracture origin and the X-ray line analysis of Al element in the skin layer of the specimen (a) shown in Fig. 8 and Fig. 12

って、保証試験により欠陥寸法をある一定値以下に抑えることはできるが、疲労寿命は欠陥寸法のみでは定まらず、焼成表面層のき裂進展特性の影響を受ける。以上により、焼成肌が製品表面に存在すると、製品の信頼性は焼成肌の影響を受ける場合もあり、焼成肌の強度特性を十分に把握しておく必要がある。

4. 結 言

常圧焼結窒化けい素を供試材とし、1 000°C における焼成表面層のき裂進展特性と Al 元素濃度の関係を調べるとともに、き裂進展特性が保証試験効果に及ぼす影響について検討した。得られた結論を以下に記す。

(1) 焼成表面に半円き裂を導入した試験片を使用し、1 000°C 静疲労寿命の測定と EDS による焼成表面層厚さの測定を行った。その結果、寿命と厚さの間には明確な相関があり、焼成表面層が厚いほど寿命が短い傾向が見られた。

(2) 表面が焼成肌である平滑試験片を用いて室温保証試験を行い、生き残った試験片の 1 000°C 静疲労寿命を測定した結果、ある程度の保証試験効果は見られたが、寿命分布は予測値を 1 けた程度下回った。また、最小寿命を示した 1 本の試験片のみが保証寿命の 90%信頼区間をはずれ、顕著に寿命が短かった。

(3) 上記(2)の最小寿命を示した試験片について

焼成表面層厚さを測定した結果、350 μm 程度と厚く、欠陥寸法が小さいにもかかわらず寿命が著しく短いのは、このことが原因であると推測された。

文 献

- (1) 西田勝利, 高強度材料窒化けい素の HIP 焼結—カプセルフリー HIP に於ける環境効果—, 第 4 回次世代産業基盤技術シンポジウム—ファインセラミックス—予稿集, (1986-11), 27-38.
- (2) 三島昌昭・佐藤裕・植木正憲, 窒化けい素セラミックス焼結体の表面層及び内部の色調と微構造との関係, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (1992), 1323-1326.
- (3) 土谷敦利・小磯信重, 焼成肌窒化けい素試験片の破壊強度特性, 材料, **44**-500 (1995), 620-624.
- (4) 小磯信重・土谷敦利, 焼成肌窒化けい素試験片の室温保証試験後の高温疲労特性, 実製品の信頼性創成技術シンポジウム講演論文集, (1994-7), 40-44.
- (5) 小磯信重, 窒化けい素の室温保証試験後の打ち切り強度と高温強度特性, 機論, **59**-557, A (1993), 144-149.
- (6) 坂井田喜久・淡路英夫・市川昌弘, セラミックスの疲労寿命に及ぼす保証試験の影響, 機論, **60**-571, A (1994), 690-696.
- (7) 統計的疲労試験方法 JSME S 002, (1981), 21, 日本機械学会.
- (8) Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook*, (1987), 822, Pergamon Press.
- (9) 北條浩・猿木勝司・山田明, 窒化けい素セラミックスの疲労強度に及ぼす欠陥の影響, 材料, **41**-460 (1992), 61-67.
- (10) 小磯信重・土谷敦利, 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), 機論, **60**-573, A (1994), 1137-1142.