ばね用窒化珪素/SiC複合セラミックスき裂治癒材の疲労強度特性*

姚 斐淵**, 安藤 柱**, 秋 旻澈**, 佐藤繁美***

Cyclic Fatigue Strength of Crack-healed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composite Ceramics for Spring

Feiyuan YAO, Kotoji ANDO, Min-Cheol CHU and Shigemi SATO

Crack-healing behavior of silicon nitride ceramics and high temperature strength of crack-healing zone have been investigated previously systematically in our last work. In this paper, the cyclic fatigue strength behavior of crack-healed ceramics was investigated in detail. Two kinds of the compositions of Si_3N_4 and SiC with different sintering additive were tested. One contains the 8wt.% Y_2O_3 as a sintering additive, and was called SNS-Y8 specimen in this paper, another contains the 5wt.% Y_2O_3 and 3wt.% Al_2O_3 as a sintering additive, and was called SNS-Y5A3 specimen in this paper. The semicircular crack (average diameter is $100\mu\text{m}$ and $200\mu\text{m}$) was made in the center of specimen using Vickers hardness indenter. Cracked specimen were heat-treated at $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ for 1 hour in the air. Cyclic fatigue strength test was conducted at room temperature. Crack-healed material has shown the outstanding fatigue strength behavior and attains almost the same strength as smooth specimen do. The surface state of the specimen which did not fail for cyclic fatigue experiments of 2×10^6 cycles was observed by SEM., any new crack was not found on the surface of crack-healed specimen which survived fatigue test of 2×10^6 cycles.

Key Words : Ceramics, Crack-healing, Silicon nitride, Sintering additive, Semicircular crack, Fatigue strength, Strength recovery.

1. 緒 言

構造用セラミックスは耐熱性, 耐食性, 耐磨耗性に優れているために, 高温用部材としての応用が期待されている。しかしながら, 破壊靱性が低いために欠陥感受性が高く, 実際に使用する際には信頼性を懸念する声がある。そのため, 応用範囲が制限されているのが現状である。もし, 加工時や使用中に発生したき裂を治癒することができれば, 信頼性を大幅に向上させることが可能である。最近, 著者らは, ムライト/SiC複合セラミックス^{1)~3)} およびばね用窒化珪素/SiC複合セラミックス^{4)~8)} に適切な熱処理を施すと, き裂治癒現象により強度が回復することを明らかにした。また, 一連の研究により, 窒化珪素/SiC複合セラミックスの場合, き裂治癒材の短時間強度は 1300°C まで母材強度と同等ないしはそれ以上であることを確認した⁶⁾。

しかしながら, き裂治癒部における長時間強度特性は解

明されていない。き裂治癒現象を実用化するためには, き裂治癒材の疲労強度特性を解明することが極めて重要である。そこで, 本研究では, ばね用窒化珪素/SiC複合セラミックスを焼結し, 試験片表面に約 $100\mu\text{m}$ と $200\mu\text{m}$ の半楕円き裂を導入した後, き裂治癒処理を施した試験片を用いて疲労強度特性を調べた。

2. 供試材及び試験方法

2.1 供試材及び焼結方法

今までの研究結果により, 焼結助剤として Y_2O_3 を添加した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合セラミックスはもっとも優れたき裂治癒効果を示したが, 難焼結という欠点もある。焼結助剤として Y_2O_3 以外に, Al_2O_3 を添加すると, 焼結性が向上し, より緻密な焼結体を得ることができる。しかし, Al_2O_3 を添加する場合は, 窒化珪素粒子の粒界相が非晶質となり, 高温強度

原稿受付日 1999年9月23日

* ばね技術研究会 1999年度春季講演会にて発表

** 横浜国大 (Yokohama National University)

*** 日本発条㈱ (NHK SPRING CO., LTD.)

特性が低下する恐れがある。

そこで、このような特性の異なる二種類の供試材の室温中のき裂治癒部における疲労強度特性を調査した。

本研究に使用した Si_3N_4 粉末は、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、 α 率95%以上、 SiC 粉末は平均粒径 $0.27\mu\text{m}$ のものである。 SiC 粉末の添加量は Si_3N_4 に対して20vol.%とした。焼結助剤は、 Si_3N_4 と SiC 混合粉末に対して、 Y_2O_3 を8wt.%あるいは Y_2O_3 と Al_2O_3 をそれぞれ5wt.%と3wt.%添加した。これらの粉末をナイロン製ボールミルを用いてアルコール中で48時間湿式混合した。その後、エバポレータで溶媒を抽出してから真空乾燥炉を用いて乾燥させた。この粉末を焼結温度 1850°C で2時間、窒素ガス雰囲気中、圧力35MPaの条件下でホットプレスして、 $5\times 90\times 90\text{mm}$ の焼結体を製作した。

なお、供試材として、 Y_2O_3 を単独添加したものをSNS-Y8、 Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加したものをSNS-Y5A3と以降呼ぶことにする。

2.2 試験片と試験方法

得られた焼結体からJIS規格に従った $3\times 4\times 40\text{mm}$ 寸法の試験片を切り出した。試験片の表面は、#600ダイヤモンド砥石を用いて平面研削後、ラップ研磨によって鏡面仕上げを施した。なお、試験片の表面粗さ R_{max} は $0.05\mu\text{m}$ である。試験片の形状及び寸法をFig.1に示す。この試験片を用いて三点曲げ強度試験および繰返し疲労試験を行った。繰返し疲労試験は三点曲げで応力比 $R=0.2$ 、周波数 $f=10\text{Hz}$ の正弦波で実施した。試験片の表面や破面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。

Fig. 1 Three-point bend specimen and loading system

2.3 予き裂の導入と熱処理条件

供試材のき裂治癒挙動と治癒部の疲労強度特性を調べる目的で、試験片にビッカース圧子で表面き裂を導入した。ビッカース荷重は19.6N程度とし、予き裂の表面き裂長さが約 $100\mu\text{m}$ となるようにした。一部の試験片にはビッカース荷重を49Nとして、さらに大きいき裂を導入した。この場合の表面き裂長さは約 $200\mu\text{m}$ であった。このようにして表面き裂を導入した試験片に、ある条件下でき裂治癒処理を施した後、繰返し疲労試験を実施した。なお、導入されたビッカースき裂はFig.2に示すように大略半楕円形であり、アスペクト比は0.8~0.9であった。

Fig. 2 Indented crack shape and fracture surface

き裂治癒のための基本的な熱処理条件は、SNS-Y8材では熱処理温度 1300°C 、SNS-Y5A3材では 1200°C である。その他の条件は同一で、熱処理時間は1時間、雰囲気は大気中であり、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。本研究では、二種類のき裂治癒が十分な繰返し疲労強度特性を有するか否かを検討した。

3. 試験結果及び考察

3.1 窒化珪素セラミックスのき裂治癒現象

著者らは窒化珪素/ SiC 複合セラミックスは興味深いき裂治癒現象を示すことを発見し、その機構と特性を解明してきた^{1)3)~5)7)}。き裂治癒現象とは、窒化珪素/ SiC 複合セラミックスに適切な熱処理を施すと、セラミックスの表面にあったき裂が新たな酸化物によって治癒され、セラミックスの破壊強度が平滑材と同程度まで回復することである。ここで、表面に生成される酸化物は、X線回折より主に $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と SiO_2 の結晶相であることが確認されている^{4)~6)}。Fig.3に、ビッカースき裂のSEM写真を大気中熱処理前後で比較して示す。大気中で熱処理を施すことにより、試験片表面には酸化物が生成し、表面のき裂を観察できなくなっていることが分かる。

Fig.4には、窒化珪素単体と窒化珪素/ SiC 複合セラミックスにおけるき裂治癒挙動とき裂寸法依存性を調べた結果を示した。図中の※印は、予き裂部以外から破断した場合である。まず、熱処理をしていない予き裂材 (図中の○、●印)の結果を見ると、窒化珪素単体及び複合材ともに予き裂部から破断しており、当然のことながら強度も平滑材に比べると大幅に低下している。一方、窒化珪素単体で熱処理を施した場合には、き裂長さ $2C$ が $100\mu\text{m}$ では曲げ強度がほぼ回復しているが、き裂が約 $200\mu\text{m}$ では曲げ強度が完全には回復していない。これに対して、複合セラミックスの場合には、き裂長さ $2C$ が約 $200\mu\text{m}$ までは熱処理により強度が完全に回復している。以上の結果より、窒化珪素単体よ

り複合セラミックスの方が熱処理によるき裂治癒能力が高いことが分かる。

3.2 SNS-Y8き裂治癒材での疲労強度特性

Y_2O_3 を焼結助剤として単独添加したSNS-Y8における試験結果をSN曲線にしてFig.5に示した。ここで、 σ_{max} は最大荷重時の応力、 N_f は破断までの繰返し数である。図の左側には比較のため、静的曲げ試験の結果を示した。また、図中にある右向きの矢印は繰返し数 N_f が 2×10^6 回に達しても試験片が破断しなかったため、試験を中止したことを示している。Fig.5より、予き裂材の繰返し疲労強度は平滑材に比べて大幅に低下していることが分かる。平滑材の場合 N_f

$=2 \times 10^6$ 回の未破断に相当する σ_{max} が約670MPaであるのに対し、予き裂材のそれは約200MPaである。このような繰返し疲労強度の低下は、予き裂の導入とそれに付随した残留応力によるものであると考えられる。

これに対して、熱処理したき裂治癒材の繰返し疲労強度は、予き裂材に比べて大幅に向上し、き裂治癒によって繰返し疲労強度が回復していることが分かる。なお、図中の※印は予き裂部以外から破断したことを示している。100 μ m予き裂治癒材の場合、疲労限度は約735MPaであり、全体的に平滑材の静的強度と同程度である。また、試験中に破断した2本の100 μ m予き裂治癒材はいずれもFig.6に示すよ

Fig. 3 Vickers indentation and crack(a) before heat treatment and(b) after heat treatment of Si_3N_4/SiC composite ceramics

Fig. 4 Effect of heat treatment on bending strength as a function of surface crack length (* marked data indicates that fracture occurred at outside the pre-crack area.)

Fig. 5 S-N curve of three-point bending specimen of ceramics ($Si_3N_4 + 20\text{vol.}\% SiC (0.27 \mu m) + 8\text{wt.}\% Y_2O_3$) under cyclic stress

Fig. 6 Microphotographs of fracture pattern of cracked and healed specimen (crack size: $100 \mu m$) of Si_3N_4/SiC composite (SNS-Y8)
(a) $\sigma_{max} = 760 \text{ MPa}$, $N_f = 2 \times 10^5$ cycles
(b) $\sigma_{max} = 800 \text{ MPa}$, $N_f = 2.4 \times 10^5$ cycles

Fig. 7 SEM photographs of fracture initiation site of a cracked and healed specimen of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics (SNS-Y8) ($\sigma_{\max}=760\text{MPa}$, $N_f=2 \times 10^5$ cycles)

うに予き裂部以外から破断していた。そのうちの一本の試験片について、破面の様子をFig.7に示す。この破面写真から、破壊起点は試験片内部にある潜在欠陥であり、き裂治癒部の強度は十分であったといえる。このことから、予き裂部の治癒は完全で、繰返し疲労に強いことが分かる。一方、 $200\mu\text{m}$ 予き裂治癒材の場合にも、繰返し強度は平滑材のそれと同程度までに回復していることから、き裂治癒効果は十分であったことが分かる。ここで、 $200\mu\text{m}$ 予き裂治癒材の繰返し疲労強度が $100\mu\text{m}$ 予き裂治癒材に比べて若干低下しているのは、予き裂部に存在している圧痕の応力集中の影響によるものと考えられる。

3.3 SNS-Y5A3き裂治癒材での疲労強度特性

Y_2O_3 と Al_2O_3 を焼結助剤として添加したSNS-Y5A3材における繰返し疲労試験結果をS-N曲線にしてFig.8に示す。この図より、予き裂材の繰返し疲労強度は、平滑材に比べて大幅に低下していることが分かる。これに対し、き裂治癒材の繰返し疲労強度は予き裂材に比べて大幅に向上し、SNS-Y8材と同様、き裂治癒によって、繰返し疲労強度が回復していることが分かる。ここで、 2×10^6 回強度は、平滑材、 $100\mu\text{m}$ 予き裂治癒材及び $200\mu\text{m}$ 予き裂治癒材のいずれも 700MPa 前後であり、ほぼ同程度の繰返し疲労強度特性を示していることが分かる。これより、SNS-Y5A3材もSNS-Y8材と同様に優れたき裂治癒能力を示し、治癒部は繰返し疲労に対しても十分な強度を有することが分かる。

ここで、 2×10^6 回の繰返し疲労を受けた後の $100\mu\text{m}$ 予き

Fig. 8 S-N curve of three-point bending specimen of ceramics ($\text{Si}_3\text{N}_4+20\text{vol.}\%\text{SiC}$ ($0.27\mu\text{m}$) + $5\text{wt.}\%\text{Y}_2\text{O}_3+3\text{wt.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$) under cyclic stress

Fig. 9 SEM photographs of Vickers indentation part of (a) as-cracked specimen and (b) cracked and healed specimen of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite ceramics (SNS-Y5A3) after cycle fatigue test which was stopped at 2×10^6 cycles

裂材と $200\mu\text{m}$ 予き裂治癒材の予き裂部を拡大した写真をFig.9に比較して示す。このSEM写真により、 $100\mu\text{m}$ の予き裂材では繰返し疲労によって、き裂が進展しているのが明瞭に分かる。しかし、 $200\mu\text{m}$ 予き裂治癒材ではき裂治癒部から新たなき裂の発生と進展は観察されなかった。

3.4 疲労試験における未破断材の曲げ強度

Fig.10 は, SNS-Y8とSNS-Y5A3において 2×10^6 回まで破断しなかった試験片の室温での曲げ強度を, 疲労試験を行っていない試験片のそれと比較したものである. 両図とも図の左側が疲労試験を行っていない試験片で○, △および▲印はそれぞれ平滑材, 予き裂材, き裂治癒材の曲げ強度を示している.

Fig.10 (a) から, 2×10^6 回の繰返し疲労を受けた後の試験片の場合, $100 \mu\text{m}$ 予き裂材の曲げ強度は当然の如く低い値を示しており, 予き裂部から破断していた. しかし, 二種類のき裂治癒材はいずれも, 繰返し疲労試験を行っていない平滑材や $100 \mu\text{m}$ き裂治癒材と同程度の曲げ強度を示している. さらにそのうちの2本は予き裂部以外から破断していた. このことから, 2×10^6 回の繰返し疲労を受けた後でもき裂治癒材のき裂治癒部は健全であると言える.

SNS-Y5A3試験片の結果をFig.10 (b) に示した. この図においても, SNS-Y8材の場合と同様に, 二種類, 合計5本のき裂治癒材は 2×10^6 回の繰返し疲労を受けた後でも, 十分な曲げ強度を示していることが分かる.

Fig. 10 Effect of cracking, healing, cyclic fatigue loading on bending strength of (a) SYS-Y8 and (b) SES-Y5A3 (*marked data indicates that fracture did not occurred at site of Vickers indentation)

4. 結 論

焼結助剤として Y_2O_3 (8wt.%) と Y_2O_3 (5wt.%), Al_2O_3 (3wt.%) を用いた二種類のばね用 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合セラミックス材を焼結し, JIS規格に従った曲げ試験片を製作した. この試験片表面に予き裂を導入してから高温域の大気中で熱処理を施した. その後, 上記試験片のき裂治癒能力及びき裂治癒材の疲労強度特性を調べた結果, 次のような結論が得られた.

(1) 試験片の表面に半円き裂を導入し, 大気中の高温域で熱処理を施せば, 窒化珪素セラミックス(単体と複合材)のき裂が完全に治癒され, 強度はほぼ完全に回復することを検証した.

(2) 付与された半楕円表面き裂は直径 $110 \mu\text{m}$ と $200 \mu\text{m}$ の二種類があるが, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合セラミックスの場合は, $200 \mu\text{m}$ の大きいき裂でもほぼ完全に治癒できることが分かった.

(3) SNS-Y8とSNS-Y5A3ばね用 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材セラミックスの両供試材に対して, き裂治癒部の繰返し疲労特性を調査した. 両供試材の予き裂治癒材とも疲労限度は予き裂材に比べて大幅に向上し, 平滑材の疲労限度と同程度まで回復した. 従って, き裂治癒処理は疲労強度の向上にも十分な効果があることが分かった.

(4) 繰返し疲労試験において, 2×10^6 回で未破断であった試験片の室温曲げ強度を調べた結果, 繰返し疲労試験を行っていない平滑材の曲げ強度値とほぼ同程度であることが分かった. このことから一度治癒された予き裂治癒部は繰返し荷重により新たなき裂が発生しないと考えられる. 従って, き裂治癒現象を応用することにより, セラミックばねの信頼性を向上させることが期待できると結論された.

参考文献

- 1) 秋 叢徹, 佐藤繁美, 小林康良, 安藤 柱, 機械学会論文集, 60-580, A(1994), 2829.
- 2) 安藤 柱, 辻 毅一, 平澤利和, 小林康良, 秋 叢徹, 佐藤繁美, 材料, 48-5, (1999) 489.
- 3) 安藤 柱, 辻 毅一, 有賀 真, 佐藤繁美, 材料, 48-10, (1999) 1173.
- 4) 安藤 柱, 秋 叢徹, 佐藤繁美, 姚 斐淵, 小林康良, 機械学会論文集, 64-623, A(1998), 1936.
- 5) Ando, K., Ikeda, S., Yao, F., Kobayashi, Y., Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 21(1998), 119.
- 6) 安藤 柱, 秋 叢徹, 小林康良, 姚 斐淵, 佐藤繁美, 機械学会論文集, 65-633, A(1999), 1132.
- 7) 姚 斐淵, 安藤 柱, 秋 叢徹, 佐藤繁美, ばね技術研究会1999年度春季講演会講演論文集 (1999-6), 37.
- 8) K.Ando, M.C.Chu, F.Yao, S.Sato, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 22-10(1999), 897.