

微小押込み試験法によるセラミックス腐食表層の力学特性評価*

涌井 隆^{*1}, 二川 正敏^{*2}
田辺 裕治^{*3}, 衛藤 基邦^{*4}Microindentation Test for Determining Mechanical Properties
of Corroded Layers of CeramicsTakashi WAKUI^{*5}, Masatoshi FUTAKAWA,
Yuji TANABE and Motokuni ETO^{*5} Niigata University, Graduate School of Science and Technology,
Ikarashi Ni-nocho 8050, Niigata, 950-2181 Japan

Microindentation tests on ceramics (Si-SiC, SiC, Al₂O₃ and Si₃N₄) immersed in boiling 95 wt% sulfuric acid for 100 or 1000 hours were performed to evaluate the mechanical properties of their corroded layers. The thickness (T) of corroded layer on ceramics was evaluated in terms of characteristic depth (d) which was determined from the point of inflection on the Depth-Load/Depth curve by the microindentation test. The relationship between T and d was found to be given as $T \approx 10d$. Finite element analyses were performed to validate the relationship and to clarify the effects of mechanical properties of corroded layer and the indenter tip radius on the relationship as well. The mechanical properties [Young's modulus (E_f) and yield stress (σ_{yf})] of corroded layers of Al₂O₃ and Si₃N₄ were identified by fitting the predicted Depth-Load/Depth curve to the experimental data.

Key Words: Corrosion, Ceramics, Microindentation, Finite Element Method, Corroded Layer, Film

1. 緒言

日本原子力研究所では、高温ガス炉熱利用系開発の一環として、核熱のみを用いて水を分解し水素を製造する IS (Iodine-Sulfur) プロセスの開発が進められている⁽¹⁾。本プロセスでは硫酸や硫黄を循環物質とすることから過酷な腐食環境に耐えうる装置材料の選定が実用化に向け重要な課題となっている。特に、主要工程を構成する硫酸濃縮蒸発環境下に対する候補材料として、沸騰硫酸下で防食皮膜を形成する高ケイ素鋳鉄及びセラミックス材料が挙げられている⁽²⁾。

しかしながら、これらの材料は脆性であるため、表面性状が強度に大きく影響する。したがって、腐食による強度劣化挙動を把握するには、材料表層に形成される皮膜あるいは腐食層の力学特性を十分に評価することが不可欠である。このような材料表層部の力学特性を評価する方法として微小押込み試験技術が有用であり、その適用例がいくつか報告されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。これらの従来の研究では、表層部の硬度測定結果に対する基材からの影響について、押込み深さと測定表層部厚さの関係として議論されているが、測定者や材料、実

験条件によって様々な報告⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾があり、統一的な解釈がなされていない。また、圧子先端部の曲率や試験機の剛性が硬度あるいは押込み荷重と押込み深さとの関係に影響することが指摘されており、これらの影響を取り除くための補正方法も提案されている⁽¹⁰⁾。

これまでに、著者らは IS プロセス環境の一つである沸騰濃硫酸中で各種セラミックス材料の浸漬試験を行い、腐食表面の様相と強度劣化との関係について実験的に明らかにすると共に、腐食形態が微小押込み試験から測定された押込み深さ D と押込み荷重 L との関係 (D - L 曲線) に反映されることを示した⁽¹¹⁾。そこで本研究では、 D - L 曲線の挙動について有限要素法解析を適用して定量的に評価することを試みた。すなわち、SEM 観察及び EPMA 分析の結果を基に分類した腐食表層を有限要素解析では多層モデルで表し、曲線の挙動と腐食形態との相関に対して定量的な解釈を加えた。特に、腐食後の強度劣化に影響する腐食表層厚さを押込み試験から評価できることを明らかにした。さらに、これらの実験及び解析結果を基に腐食表層の力学特性を逆解析的に決定する新たな方法を考案した。

2. 実験方法

2.1 供試材 本研究に用いた供試材は、ケイ素含浸型炭化ケイ素(Si-SiC)、炭化ケイ素(SiC)、アルミナ(Al₂O₃)及び窒化ケイ素(Si₃N₄)の4種類のセラミックス材料である。Si-SiC は SiC と C からなる成型体

* 原稿受付 1999年3月16日。

^{*1} 正員、新潟大学大学院 (☎950-2181 新潟市五十嵐二の町8050)。^{*2} 正員、日本原子力研究所 (☎319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)。^{*3} 正員、新潟大学工学部。^{*4} 日本原子力研究所。

E-mail: wakui@tmbiomec.eng.niigata-u.ac.jp

に高温で熔融 Si を残留気孔に含浸充填しつつ反応焼結を行い製作した。SiC は C (2wt%) と B (1wt%) を焼結助材とし、 Si_3N_4 は CeO_2 (5wt%)、 MgO (4wt%)、 SrO (1wt%) を焼結助材として用いた常圧焼結材である。 Al_2O_3 は純度約 92% の常圧焼結材である。

2.2 浸漬試験 浸漬試験は、蒸発損失を防止するための環流用コンデンサーを備えた容量 1000ml の石英製丸底フラスコに注入した 750ml の約 95wt% 硫酸中に試料を投入して行った。マントルヒータにより硫酸を沸騰させ（大気圧中沸点 320℃）所定時間保った後、加熱を中止した。この沸騰保持時間を浸漬時間とし、最大浸漬時間は 1000 時間である。浸漬試験後、試料をエタノール中において超音波洗浄し微小押込み試験を行った。その後、試料の腐食形態を検討するために試料の破断面に対する SEM、EPMA 分析及び試験後の溶液の元素分析を行った。

2.3 微小押込み試験 腐食表層の力学特性を評価する方法として計装微小押込み試験機（島津製作所(株)製 DUH-200）にピッカース圧子を取り付け微小押込み試験を実施した。試験では荷重(L)と押込み深さ(D)を同時に計測し、D-L 曲線、さらに D-L/D 曲線を求めた。D-L/D 曲線における負荷時及び除荷時の曲線の傾きはそれぞれ硬さ及びヤング率に比例することが知られている⁽¹²⁾。そこで本研究では、腐食表層の形成による影響が現れると考えられる D-L/D 曲線について注目した。

3. FEM 解析

FEM 解析における押込み試験部は解析効率を考慮し、二次元軸対称とした(図 1)。試料接触部は 4 節点要素から構成され、半径 150 μm 、高さ 200 μm の円柱形であり押込み変形による境界部からの影響が十分無視できる広域である。モデルの節点数は 1603、要素数は 1515 であり、圧子接触部近傍にある最小要素寸法は $0.103 \times 0.167 \mu\text{m}^2$ である。腐食表層及び基材は等方均質な弾-完全塑性材料と仮定した。また、一般的なセラミックスのポアソン比の範囲内(0.2~0.3)において、D-L/D 曲線に対するポアソン比の影響はほとんど見られないことを確認しており、各々のポアソン比は 0.25 一定とし、D-L/D 曲線に対する影響が大きいと考えられるヤング率及び降伏応力を変えて計算を行った。計算には接触大変形解析に適した陽解法 FEM コード LS-DYNA を用いた。圧子は材料に接触させた後、慣性力を十分無視できる程度の速度で押込み方向に移動させた。なお、圧子は頂角 140.6° の円すい形状の剛体とし、頂角は円すい圧子の [高さ]/[投影面積] の

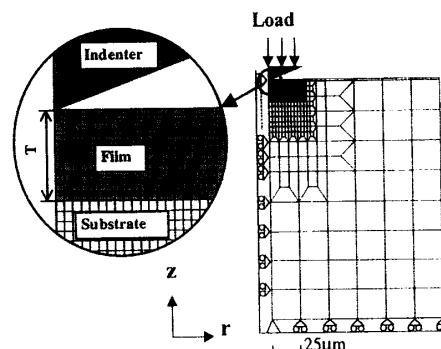


Fig.1 Finite element model of film/substrate composite.

比がピッカース圧子の場合と一致するように設定したものである⁽¹⁰⁾。なお、ピッカース圧子の円すい二次元モデル化の妥当性については実験的及び解析的に確認している。すなわち、頂角 140.6° 円すい圧子を用いた予備実験の結果、D-L 曲線にピッカース圧子との差異が認められなかったこと、FEM 解析結果から [高さ]/[投影面積] 比が保存されれば、押込み深さ方向に形成される塑性領域深さに圧子形状依存性が認められないこと⁽¹³⁾から、本研究内容にピッカース圧子の円すいモデル化による影響はないと考えられる。また、接触部の摩擦については、摩擦係数を 0~1.0 まで変化させたときの押込み荷重の変化量が本研究での押込み深さの範囲内で 3%以下であったことより、本研究では摩擦係数は 0 として解析を行った。

4. 実験結果

4.1 D-L/D 曲線 各試料の代表的な D-L/D 曲線を図 2 に示す。浸漬前の各試料では、曲線はほぼ線形に増加し試料による差異は見られないが、浸漬後では試料による差異が見られる。各試料ごとに浸漬時間に対する特徴的な挙動を以下に示す。まず、Si-SiC の場合、浸漬 100 時間及び 1000 時間後の曲線は 2 直線で近似できる傾向が見られ、矢印で示す位置で 2 つの領域 (I, II) に大別できる。領域 I における直線の傾きは浸漬時間によらずほぼ一致したが、領域 II では浸漬時間の増加に伴って傾きが減少した。SiC は Si-SiC の場合と同様な傾向を示した。 Al_2O_3 の場合、浸漬後の D-L/D 曲線は Si-SiC 及び SiC と同様に 2 つの領域に大別できる。領域 I, II 共に直線の傾きが浸漬時間の増加に伴って減少した。一方、 Si_3N_4 の場合では他の試料と異なり、浸漬試験後の D-L/D 曲線は 3 つの領域 (I, II 及び III) に大別できる。なお、領域 I における直線の傾きは Si-SiC 及び SiC の領域 I における傾きとほぼ一致している。

さらに、曲線の変化と押込み深さとの関係を定量的

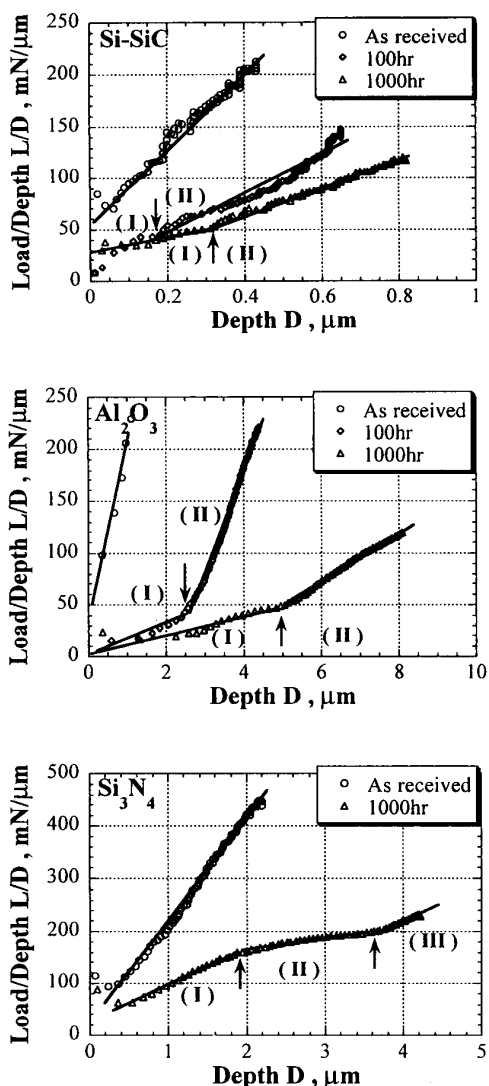


Fig.2 Typical examples of D-L/D curves for Si-SiC, Al₂O₃ and Si₃N₄.

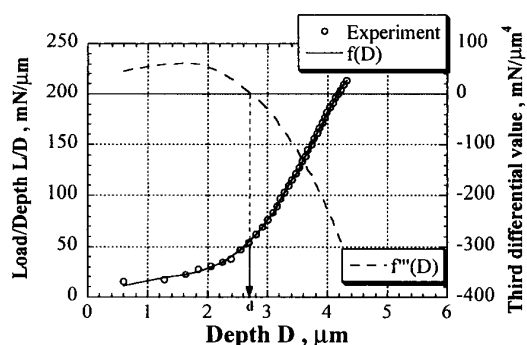


Fig.3 Determination of characteristic depth (d) as inflection observed in D-L/D curve.

Table 1 Experimental characteristic depths for each ceramic.

	100hr	1000hr
Si-SiC	1.8μm	2.6μm
SiC	1.6μm	2.3μm
Al ₂ O ₃	19μm	51μm
Si ₃ N ₄		d ₁ =2.1μm d ₂ =4.0μm

に評価するために、図 2 において矢印で示した曲線上の変曲点における押し込み深さを以下の方法で算出した (図 3) . まず、実験より得られた D-L/D 曲線を多項式 (L/D=f(D)) で近似する. D-L/D 曲線の曲率が最大となる点は f'''(D)=0 となる点に対応するので、そのときの押し込み深さを d と定義した. 表 1 に各試料の d 値を示す. Si-SiC, SiC 及び Al₂O₃ の場合、d は 1 個、Si₃N₄ の場合は 2 個存在し、浸漬時間の増加に伴い d は増加した.

4.2 SEM 及び EPMA 分析 浸漬後の各試料の破断面に対する SEM 及び EPMA 分析の代表的な結果を図 4 に示す. Si-SiC では表面に皮膜が形成され、皮膜厚さは浸漬 100 時間後で約 1.5μm, 1000 時間後で約 2.6μm であった. また、EPMA 分析により Si と O が検出されたことより、この皮膜はシリカであることが推測される. SiC では Si-SiC と同様にシリカの皮膜が形成され、皮膜厚さは浸漬 100 時間後で約 1.2μm, 1000 時間後で約 2.1μm であった. Al₂O₃ では主成分 Al 及び O が溶出し、硫酸成分が浸透した多孔質な腐食層が形成され、腐食厚さは浸漬 100 時間後で約 18μm, 1000 時間後で約 50μm であった. Si₃N₄ では最表面にシリカの皮膜が形成され、その下部に焼結助材 Ce, Mg が

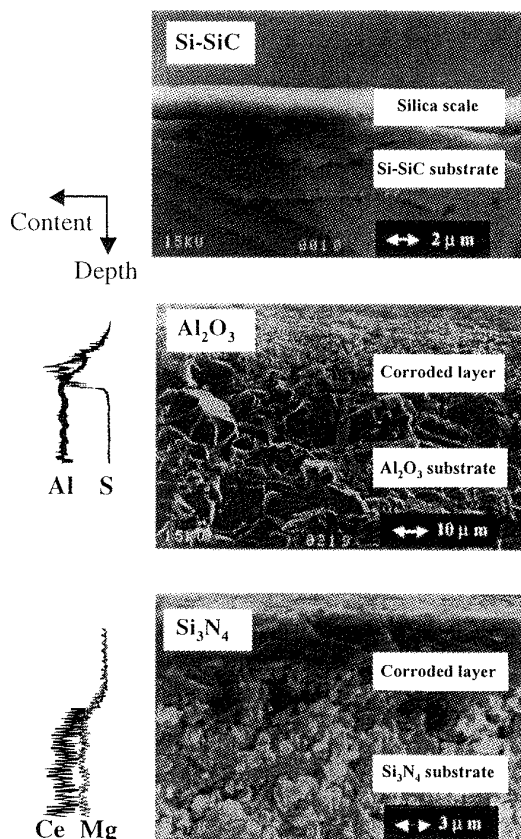


Fig.4 Fracture surfaces of Si-SiC, Al₂O₃ and Si₃N₄ after 1000hr immersion in boiling 95wt% sulfuric acid. The diagram on the left side of each photograph shows EPMA line profile.

溶出し、硫酸成分が浸透した多孔質な腐食層が形成されていた。皮膜及び腐食層厚さは各々約 $10\mu\text{m}$ と約 $8\mu\text{m}$ であった。

以上のように沸騰硫酸により変質した部分は、皮膜、皮膜+腐食層及び腐食層の3種類に分類でき、以後、これらを腐食表層と呼ぶ。

4.3 腐食表層厚さと d の関係 4.1 で記述した方法により求めた d と前節の SEM 観察及び EPMA 分析により得られた腐食表層の厚さ T の関係を図 5(a) に示す。これにより、図中に示すように両者は

$$T \approx 10d \quad (1)$$

の関係式で整理できることが分かる。しかし、図 5(b) に示すように $d < 0.2$ の領域では、腐食表層厚さの減少に従い式(1)を満足しなくなる傾向がある。

5. 考察

5.1 腐食表層の材料定数と d の関係 基材のヤング率(E_s)と降伏応力(σ_{ys})を基準として、腐食表層のヤング率(E_f)と降伏応力(σ_{yf})を $1/10 < E_f/E_s < 10$, $1/4 < \sigma_{yf}/\sigma_{ys} < 4$ の範囲で変化した場合の d 値を他の文献値⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾とともに図 6 に示す。なお、図 6 では、 d は腐食表層厚さ T で無次元化してあり、圧子の曲率半径 R は $0\mu\text{m}$ とした。 d/T は腐食表層のヤング率の増大に伴い減少する傾向が見られ、 $E_f/E_s=1$ 、すなわち腐食表層と基材のヤング率が等しいときに不連続となる。腐食表層のヤング率の増加に伴い d/T が減少したのは、降伏応力一定の場合でもヤング率が增大するほど同じ押し込み深さにおいて応力は高くなり、より浅い押し込み深さから基材の影響が現れ始めるためである。また、 $E_f/E_s=1$ で不連続となった理由として2つ考えられる。図 7 に示すように降伏応力一定でも $E_f/E_s < 1$ の場合は皮膜に、 $E_f/E_s > 1$ の場合は基材に大きな塑性領域が存在する。また、 $E_f/E_s < 1$ の場合、皮膜最表面において盛り上り現象を示し、 $E_f/E_s > 1$ の場合、皮膜が基材に押し込まれる変形形態を示す。不連続部の出現はこのような塑性領域の大きさの違い及び変形形態の違いによると考えられる。

また、図 6 において、降伏応力比による d/T の変化は、ヤング率比と同様に試料内の応力分布により影響されると考えられるが、FEM 解析上の誤差(メッシュサイズや接触挙動などの影響による誤差)に起因したばらつきにより若干変動する傾向が見られた。

本解析範囲において d/T の値は 0.1 から 0.3 の間に分布している。皮膜の硬度に基材の影響が現れ始めるときの押し込み深さ h/T について、測定者や材料、試験条件により様々な報告がなされている。松田ら⁽⁶⁾はマ

ルエーピング鋼及び黄銅に $3\sim 450\mu\text{m}$ 厚のニッケルめっきした試料に対して $h/T \approx 1/10$ であると報告し、大村ら⁽⁷⁾はサファイヤ基板上に $0.3\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム皮膜を成膜した試料に対して $h/T=1/6$ と報告している。青木⁽⁸⁾らは複数の金属を組み合わせた試料に対して、皮膜の硬度 H_{vf} と基材の硬度 H_{vs} の比 $H_{vf}/H_{vs}=1.7\sim 33.3$ では $h/T=1/5.0\sim 1/9.8$ であると報告している。これらの h/T の値は図 6 に示すように本解析結果とほぼ一致する。

また、Bhattacharya⁽⁹⁾らは有限要素法による解析結果を基に、皮膜/基材間相互作用によって変化する押し込み

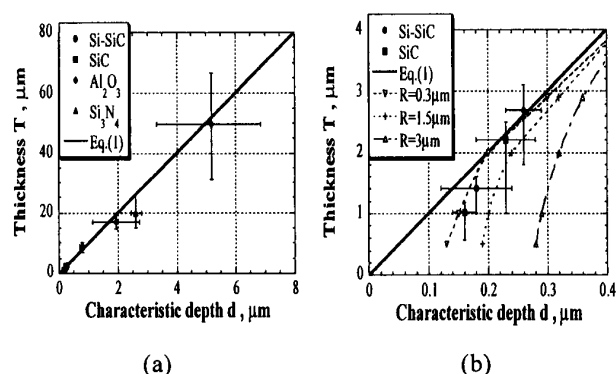


Fig.5 Relationship between characteristic depth and thickness of corroded layer. (a) Si-SiC, SiC, Al_2O_3 and Si_3N_4 . (b) Si-SiC and SiC, and corresponding predictions for various indenter tip radii.

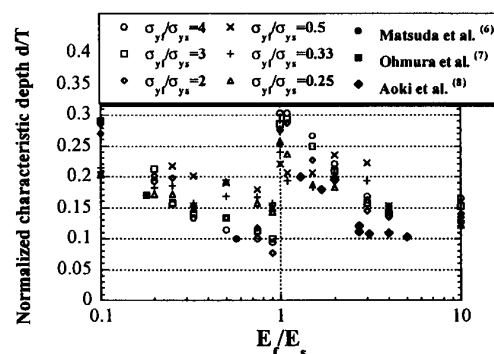


Fig.6 Normalized characteristic depth with thickness d/T plotted against E_f/E_s for various values of σ_{yf}/σ_{ys} .

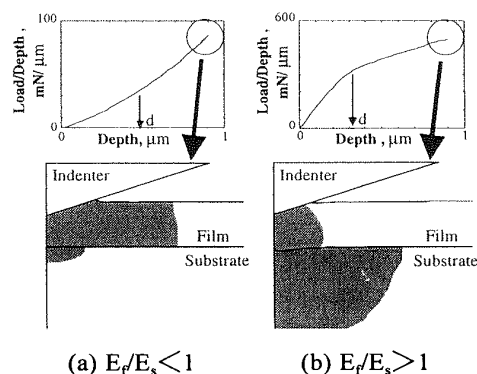


Fig.7 Schematic of computed plastic regions.

深さ D と見かけの硬度 H の関係を定式化した。皮膜の硬度が基材より大きい場合について、今回実施した解析結果と Bhattacharya らにより提案された式の比較例を図 8 に示す。両者の全体的な傾向はほぼ一致しているが、 D/T が 0.1 から 0.3 の間で提案式は皮膜/基材間の相互作用の影響を十分表していないことが分かる。したがって、本実験で用いた傾斜モデルや 3 層モデルに対しては Bhattacharya らの式は適用できず、新たな関係式を導出する必要があるといえる。

5.2 圧子先端部の曲率と d の関係

圧子先端部が理想的な形状の場合(C_i)と曲率を有する場合(C_R)の $D-L/D$ 曲線を図 9 に示す。曲率(曲率半径: $R=1.5\mu\text{m}$)がある圧子では、曲線は理想的な形状の圧子を用いた場合に比べ上方に位置する。これは同じ押し込み深さでも、曲率をもつ圧子を用いた場合、投影面積が大きくなり負荷荷重が増大するためである。また、腐食表層厚さ $3\mu\text{m}$ 以下の場合について d と皮膜厚さ T の関係を求め図 5 (b)の破線で示す。なお、基材及び皮膜の材料定数は、Si-SiC の場合の値(表 2)を用い、圧子先端部の曲率半径(R)は 0.3, 1.5 及び $3.0\mu\text{m}$ とした。実験値は R が 0.3 から $1.5\mu\text{m}$ の解析結果の間に分布しており、解析結果は実験結果と同様に腐食表層厚さが薄くなるほど式(1)を満たさなくなる傾向を再現している。したがって、 d から腐食表層厚さを推定する場合、圧子先端部の曲率を十分に考慮する必要がある。本研究では、レーザー顕微鏡の測定により、曲率半径は約 $1.5\mu\text{m}$ であり、 $R=1.5\mu\text{m}$ として解析した結果は腐食前の試料に対する $D-L/D$ 曲線の実測値と良好な一致を得た。したがって、以後の腐食表層の力学特性評価には $R=1.5\mu\text{m}$ を用いている。

5.3 腐食表層の力学特性評価

5.1 及び 5.2 の結果を十分考慮して腐食表層の力学特性評価を行った。解析では、腐食表層は SEM 観察及び EPMA 分析結果を基に多層構造にモデル化した。なお、ポアソン比は全て 0.25 とした。解析と実験結果の比較を図 10 及び表 3 に示す。また、解析により決定した材料定数を表 2 に示す。

Si-SiC の場合、皮膜は元素分析結果からシリカであることを確認しており、皮膜の材料定数にはシリカの値を用いた。解析により得られた $D-L/D$ 曲線は、実験結果と同様に 2 つの領域に大別でき、 d 値と共に実験値とほぼ一致した。なお、SiC の場合も Si-SiC と同様に $D-L/D$ 曲線及び d 値の解析値は実験値とほぼ一致した。

Al_2O_3 の場合、腐食表層の材料定数は図 10 に示す $D-L/D$ 曲線を十分再現できるような値を逆解析的に決定

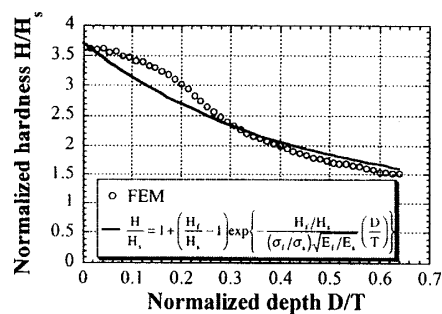


Fig.8 Relationship between normalized depth d/T and normalized hardness H/H_s .

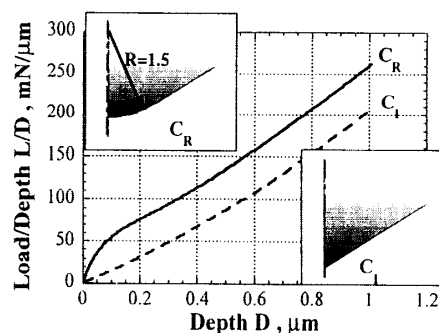


Fig.9 Effect of indenter tip radius on $D-L/D$ curve.

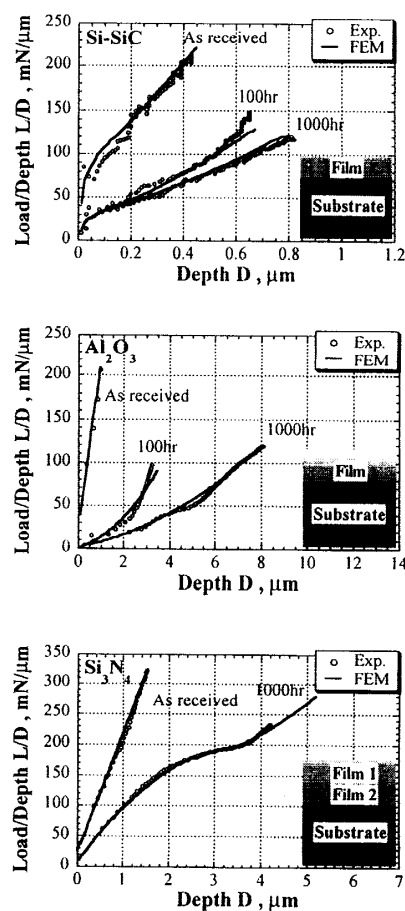


Fig.10 Experimental and analyzed $D-L/D$ curves of Si-SiC, Al_2O_3 and Si_3N_4 .

した。すなわち、腐食表層の特性を示す負荷初期の傾きが浸漬 100 時間と 1000 時間で異なること、さらに図 3 に示す EPMA の結果より主成分の Al 及び O の量が腐食表層の厚さ方向において傾斜的に変化していることから、腐食表層厚さに対し均質でないことが推測される。また、腐食表層の力学特性は組成分布と相関があると考えられる。そこで、腐食表層の力学特性が厚さ方向に傾斜的に変化することとし、解析モデルの腐食表層部分を多層構造にして以下のように材料定数を決定した。まず、最表層の材料定数すなわちヤング率及び降伏応力を浸漬 1000 時間後の D-L/D 曲線の初期部分から決定する。次に、腐食表層の残りの部分については Al 分布を考慮し、実験より得られた浸漬 100 時間及び 1000 時間後の D-L/D 曲線を十分再現できるような値を決定した。解析結果は領域 I において浸漬時間によって曲線の傾きが異なっており実験特性と合致している。すなわち、腐食層部分を多層構造にすることにより D-L/D 曲線を十分再現できることが分かる。

Si₃N₄ の場合、皮膜は Si-SiC 及び SiC と同様にシリカであることから、皮膜の材料定数はシリカの値を用いた。また、腐食層の材料定数については D-L/D 曲線を最も良く再現できるように逆解析的に決定した。解析結果は実験より得られた D-L/D 曲線と同様に曲線の傾きが 3 つの領域に大別できる傾向を示し、D-L/D 曲線を十分再現できている。

Table 2 Mechanical properties of film and substrate.

	Film		Substrate	
	E _f (GPa)	σ _{yf} (GPa)	E _s (GPa)	σ _{ys} (GPa)
Si-SiC	80	2.5	350	6.5
Al ₂ O ₃	4-270	0.4-2.9	290	3.0
Si ₃ N ₄	80, 6.0	2.5, 0.5	290	3.0

Table 3 Experimental and analyzed characteristic depths for Si-SiC, Al₂O₃ and Si₃N₄.

		Experimental	FEM
Si-SiC	100hr	0.18	0.22
	1000hr	0.24	0.25
Al ₂ O ₃	100hr	2.7	2.3
	1000hr	5.4	5.3
Si ₃ N ₄	d ₁	2.1	2.0
	d ₂	4.0	4.1

6. 結言

沸騰硫酸腐食後のセラミックスに対する微小押込み試験及び FEM 解析を行い、以下の結論を得た。

(1) Si-SiC, SiC, Al₂O₃ 及び Si₃N₄ には腐食表層が形成され、これらの影響のため D-L/D 曲線はそれぞれ 2 あるいは 3 つの領域に大別できることが分かった。D-L/D

曲線上の変曲点に対応する押込み深さ d の算出方法を提案し、同手法により求めた d と腐食表層厚さ T の関係を T≒10d として整理できることを明らかにした。

(2) 皮膜のヤング率を基材の 1/10~10 倍、皮膜の降伏応力を基材の 1/4~4 倍に変化させた場合、d は皮膜厚さの 10% から 30% の範囲にあり、d 値から皮膜厚さを推定できることを解析的に確認した。

(3) 皮膜厚さが薄いときには T≒10d の線形関係が成立しないので、d 値から皮膜厚さを評価するときに圧子先端部丸みを十分考慮する必要がある。

(4) (2)と(3)を考慮した上で、実験より得られた D-L/D 曲線を十分再現できるような腐食表層の材料定数を逆解析的に決定することにより、腐食表層の力学特性、厚さを評価できる。

謝辞

SEM, EPMA 分析に御協力頂いた日本原子力研究所 深谷清氏、実験に御協力頂いた石川島播磨(株) 西山直紀氏に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) K. Onuki, N. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa and S. Shimizu, JAERI-Review 94-006(1994)
- (2) 小貫薫, 井岡郁夫, 二川正敏, 中島隼人, 清水三郎, 田山一郎, 材料と環境, 46,2 (1997), 113-117
- (3) B.D.Fabes, W.C.Oliver, R.A.McKee and F.J.Walker, *Journal of Material Research*, 7, 11 (1992) 3056-3064
- (4) W.C.Oliver, *Journal of Material Research*, 7, 6 (1992), 1564-1583
- (5) G.M.Pharr and W.C.Oliver, *Material Research Society*, 17,7(1992), 28-33
- (6) 松田健次, トライボロジスト, 40, 3 (1995), 234-239
- (7) 大村孝仁, 嶋本篤, 非破壊検査 47, 6 (1998), 364-369
- (8) 青木信利, 田村良三, 印刷局研究所報告, 2 (1958), 37-50
- (9) A.K.Bhattacharya and W.D.Nix, *Int. Journal of Solids Structures*, 24, 12 (1988), 1287-1298
- (10) 金沢憲一, 吉沢朋泰, 廣川啓, 日本機械学会論文集 (A 編) 64-622 (1998), 1687-1694
- (11) 西山直紀, 二川正敏, 井岡郁夫, 小貫薫, 清水三郎, 衛藤基邦, 奥達雄, 倉部誠, 材料, 48,7 (1999)
- (12) 稲村元則, 生産研究, 42, 4 (1990), 257-260
- (13) 金沢憲一, 吉沢朋泰, 廣川啓, 日本機械学会論文集 (A 編) 63-607 (1997), 115-124
- (14) 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 田中紘一, 日本機械学会論文集 (A 編) 62-598 (1996), 1432-1437