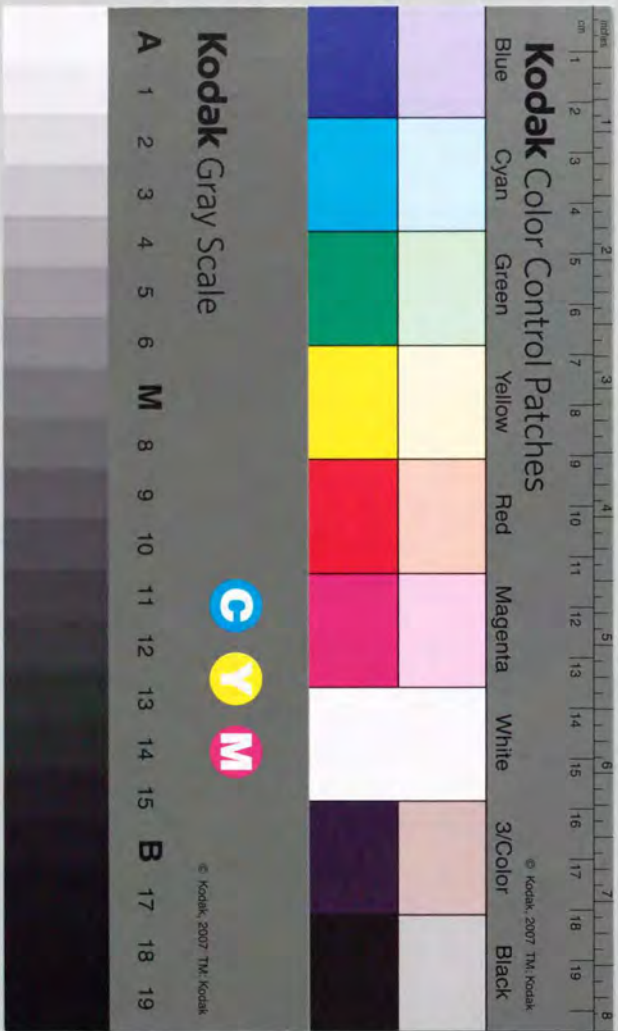


粒子衝撃耐性に優れた
セラミックス複合材料の開発

平成二年

秋 宗 淑 雄



①

粒子衝撃耐性に優れた

セラミックス複合材料の開発

平成 二年

秋宗 淑雄

題目 粒子衝撃耐性に優れたセラミックス複合材料の開発

第 I 章 緒論	1
1. 1 緒言	3
1. 2 既往の研究	3
1.2.1 セラミックスの接触荷重による損傷に関する研究	3
1.2.2 セラミックスの強靱化技術に関する研究	15
1.2.3 セラミックス複合材の製造プロセスに関する研究	22
1. 3 本研究の意義と位置づけ	26
1. 4 本研究の概要	27
第 II 章 実験方法の概略	43
2. 1 セラミックス材料	
2.1.1 硬度測定用ジルコニア単結晶とスピネル単結晶	43
2.1.2 粒子衝撃テスト用セラミックス多結晶体	44
2.1.3 特性評価及び粒子衝撃テスト用セラミックス複合材	44
2. 2 セラミックス特性値の評価方法	46
2.2.1 材料の曲げ強度の測定方法	46
2.2.2 弾性常数の測定方法	47
2.2.3 硬度の測定方法	48
2.2.4 破壊靱性値の測定方法	48
2. 3 粒子衝撃による材料評価	50
2. 4 第 II 章のまとめ	51

第Ⅲ章 セラミックスに於ける硬度異方性と特性値との関係	55
3. 1 緒言	55
3. 2 硬度の定義	55
3. 3 セラミックス単結晶における硬度異方性	57
3.3.1 スピネル単結晶における硬度異方性	57
3.3.2 ジルコニア単結晶における硬度異方性	60
3. 4 セラミックスにおける硬度と特性値との関係	64
3. 5 第Ⅲ章のまとめ	65
第Ⅳ章 炭化珪素によるセラミックスの強靱化	75
4. 1 緒言	75
4. 2 SiC-whiskerによる正方晶ジルコニアの強靱化	75
4.2.1 SiC-whisker/Y-TZP複合材の常温での機械的特性	76
4.2.2 SiC-whisker/Y-TZP複合材の高温での機械的特性	79
4.2.3 まとめ	81
4. 3 SiC添加による窒化珪素の強靱化	81
4.3.1 SiC-whisker/窒化珪素複合材の機械的特性	82
4.3.2 SiC-Plateや粒子による窒化珪素強化の可能性	90
4.3.3 SiC-whisker添加による強靱化	91
4.3.4 まとめ	92
4. 4 第Ⅳ章のまとめ	93
第Ⅴ章 セラミックスの粒子衝撃による損傷	111
5. 1 緒言	111
5. 2 窒化珪素材料における粒子衝撃損傷	112
5.2.1 窒化珪素材料における損傷現象	112

5.2.2 窒化珪素素材の厚みの影響	116
5.2.3 球種の影響	117
5.2.4 衝突角度の影響	118
5.2.5 まとめ	119
5. 3 セラミックスの衝撃損傷と特性値との関係	120
5.3.1 種々のセラミックスにおける衝撃損傷	121
5.3.2 衝撃損傷と材料特性値との関係	123
5.3.3 まとめ	125
5. 4 サイアロン素材の粒子衝撃による損傷	125
5.4.1 サイアロンの衝撃損傷と強度低下	125
5.4.2 有限要素法による衝撃応力の解析	127
5.4.3 まとめ	129
5. 5 クラック形態と強度低下	129
5.5.1 メディアッククラック系	130
5.5.2 ヘルツクラック系	130
5. 6 第Ⅴ章のまとめ	131
第Ⅵ章 炭化珪素を複合化した窒化珪素の粒子衝撃による損傷	155
6. 1 緒言	155
6. 2 SiC-whisker/窒化珪素における衝撃損傷 (SiC-whisker添加効果)	156
6.2.1 実験方法	156
6.2.2 表面損傷と発生クラック	156
6.2.3 ヘルツクラックの発生過程	158
6.2.4 まとめ	159
6. 3 SiC-whisker/窒化珪素における衝撃損傷 (マトリックス窒化珪素の影響)	160
6.3.1 実験方法	160

	iv
6.3.2 SiC-whisker/窒化珪素複合材の損傷	160
6.3.3 まとめ	163
6.4 SiCを複合化した窒化珪素の粒子衝撃による損傷	164
6.4.1 実験方法	164
6.4.2 実験結果と考察	165
6.4.3 まとめ	167
6.5 第VI章のまとめ	168
第VII章 炭化珪素粒子複合化窒化珪素の粒子衝撃による損傷	185
7.1 緒言	185
7.2 実験方法	186
7.3 実験結果と考察	187
7.3.1 SiC粒子複合窒化珪素の微構造と機械的特性	187
7.3.2 粒子衝撃による損傷と強度低下	187
7.4 第VII章のまとめ	190
第VIII章 総括	203
本研究の総括	203
Appendix	
1. コンピューターによる応力計算	215
本研究に関する公表論文	217
謝辞	219

第 I 章 緒 論

1. 1 緒言

セラミックスは、従来材料としての金属と比較して軽量、高強度で耐熱性に優れるため新しい工業用構造材料としての利用が期待されている。セラミックスの特性をより有効に活用できる用途としては、自動車用エンジン材料や航空機用タービン材料としての利用が最適であり、セラミックスを利用したエンジンやタービンの性能も飛躍的に向上することが期待される。しかしながら、実際に自動車用エンジンにセラミックス製構造部品を適用し、市販された例はグローブプラグ、ターボチャージャー用セラミックローター、ロッカーアームパッドやホットプラグ等少数[1]であり飛躍的に利用が図られている訳ではない。しかしながら、セラミックスのエンジン部品への適用技術と併せて研究開発が進められている部品も多くあり、今後、徐々に適用例が増えるものと期待される。

将来の動力としてガスタービンが期待されており、その燃焼特性から耐熱性の高いセラミックス材料を用いた多くの部品が研究されている。ガスタービンの研究では米国の Advanced Gas Turbine (AGT)プロジェクト[2]や Advanced Turbine Technology Application Project (ATTAP)プロジェクト[3]や日本の熱電供給用ガスタービンの開発プロジェクト[4]が進んでいるものの、研究開発に相当な時間がかかっているのも事実である。その理由として、セラミックス部品では熱応力や機械的な接触応力により微視的なクラックが発生したり、衝撃、例えば異物の接触や衝突による衝撃で、セラミック部品が即時破断を起こすことが心配されるなど、構造部材として最も必要な信頼性に欠けること等が挙げられる。

セラミックス部品の商品化技術を進めるにあたっては、セラミックスの脆さを克服すること、言い替えると機械的な衝撃応力への耐性を向上させることが大切である。機械的応力への耐性を向上させることは、セラミックスの構造用材料としての地位を築くもので、セラミックスの利用拡大に有力な特性を与えることになる。しかしながら、セラミックスの脆さは高強度、高硬度、高耐熱性の表裏であり、脆さを克服することで前述の金属材料にはない有利な特性値を失うことにもつながりかねない。そのため、セラミックスの脆さの克服は、基材となるセラミックスの良い特徴を利用しつつ達成されるべきである。

セラミックス基材の利用は、その特徴を生かした利用技術の発展に伴い進歩しているが、自動車に用いられている前述の部品はすべて窒化珪素を基に

必要特性を付与して製造されたものである。セラミック材料の内燃機関やガスタービン部品への利用拡大を考えると、高温特性に優れた窒化珪素をベースにしたセラミックスが基幹材料として期待される。エンジンやタービン内で動部品として用いられるローターや動翼の材料としては、単に軽量や耐熱性だけでなく脆さを克服した素材であることが必要不可欠である。特にタービン翼では材料の高温腐食や熱衝撃、さらに酸化スケール等の飛来による粒子衝撃を受けることが報告されており[5]セラミックスの粒子衝撃耐性を向上させることが急務であると考えられる。

セラミックスの脆さを克服するという視点からみて行くと、セラミック材料の破壊靱性を向上させることでセラミックス中の微小欠陥やクラックの過敏性を低下させることにある。このためには工学的なアプローチが重要な方法[6]であり材料設計の立場からマトリックス中に形状の異なる異質な材料を混合し、破壊時の応力場を変え破壊形態をコントロールする手法が試みられている。この手法によると、球状粒子で構成されるマトリックス中に針状もしくは繊維状の第二相を混合し、破壊をコントロールして靱性を高めることが有効である。しかしながら、窒化珪素では構成粒子の形状が針状であり、従来の方法では針状粒子に針状粒子を混合することになり適切なサイズの第二相を選択することが重要な技術である。窒化珪素系のセラミックスの破壊靱性を向上させる手法として、従来の製造方法を利用して、窒化珪素に針状ウイスカーを粒内や粒界に分散させることでマトリックスと分散粒子界面の残留応力を発生させ、応力場を変え、その結果、破壊形態をコントロールできる事が報告されている[7]。しかしながら同様の手法は、多くの研究者により研究が進められているが注目に値すべき高靱化は得られておらず、マトリックスや第二相のセラミックスの選定を含め微構造設計による材料開発が期待される。

このようなセラミックスの強靱化を取り巻く必要性を踏まえ、本研究では、セラミックスの軽量、高強度、や耐熱性を損なう事なく、工学的に高靱化を得る方法をジルコニアと窒化珪素をマトリックスとした複合材にて検討し、同時に、セラミックスにおける、衝撃破壊の研究として粒子衝撃による窒化珪素素材の破壊や衝撃損傷解析とそれらの損傷現象と材料特性値との関係を把握し、タービン用セラミックス材料の評価方法を確立していく。さらに、エンジン用やタービン用セラミックスとして持たねばならない軽量、高強度、耐熱性に加えて粒子衝撃耐性を合わせ持つセラミックスの要件を満たす、炭化珪素複合窒化珪素素材の開発に努力し、構造用セラミックス材料として有利な特性値に加えて、粒子衝

突耐性に優れたセラミックス複合材を創出する。

以上の研究を通して、基材になるセラミックスの特徴を生かしつつ、タービン用セラミックスに必要とされる粒子衝撃耐性に必要な特性値レベルを付与し、自動車用エンジンやガスタービン用材料として粒子衝撃耐性に優れたセラミックスを創出することで、セラミックスの工業的用途を飛躍的に増加させるものである。

1. 2 既往の研究

1. 2. 1 セラミックスの接触荷重による損傷に関する研究

脆性材料の接触荷重による破壊は、セラミックスの切断、研削、表面仕上げ等の実用面で大きな影響を持つ事が報告されており、一世紀も前から研究が行なわれている[8]。一方、微小な飛来粒子による損傷もタービン用セラミックスの破損など信頼性保証に関連した問題も重要であることが報告されている[5]。このような接触荷重下でのセラミックスの損傷は、セラミックスに破局的破壊をもたらし得る重要な問題である。しかし、このような指摘にもかかわらず十分に研究が進んでいないため解明されている現象は極わずかな材料に関するものである。ここでは、報告されている内容を、(1)脆性材料の点荷重による破壊の研究、(2)異物衝突による損傷の研究、の2点についてまとめる。

(1) 脆性材料の点荷重による破壊の研究

脆性材料の点荷重下での破壊に関する研究は、異なった形状のダイヤモンド圧子を材料に圧入し、圧子形状の差異により素材内に発生する応力場がもたらす素材の変形や、圧子直下や周辺での破壊現象の違いに関するものである。これには圧子直下の応力場の形成が、素材の挙動や変形現象を支配するものであり、ここでは、圧子直下に形成される応力場の差異を述べる。

(A) 圧子直下の応力場

弾性応力場

1882年にHertzは弾性接触問題として取り上げた2曲面体の弾性接触に関する定量的な解析[8]が接触問題を定量的に取り扱う発端となり、一世紀を経た今でも接触問題を考える上での基本的な理論として取り扱われている。その結果として、ヘルツクラックは弾性体内部にひろがるコーンクラックとして

確認できる。Hertzの考察は、その後多くの研究者により実験的にまた理論的考察により研究され現在に至っている[8-15]。また、Hertzによる破壊テストは、平板に硬い球状圧子を押し当てることで平板内部にコーンクラックが発生することを確認する破壊テストとして用いられている[16]。

ヘルツクラックの特徴である円錐形のクラックの形状に関して、無限平板への球の押し込みによる接触半径(a)と相互接近距離(Z)は次式で表わされる。

$$a^3 = 4kP \cdot r / 3E \quad (1)$$

$$Z^3 = (4k / 3E)^2 \cdot P^2 / r \quad (2)$$

$$k = 9/16 [(1-\nu_0^2) + (1-\nu_1^2)E_0/E_1]$$

ν はポアソン比、Eはヤング率、rは圧子の半径、Pは荷重であり平板と球の材料特性が関係することが明らかである。

弾性応力場からみた場合Boussinesque[11]による弾性応力場による応力解析が有名であり応力の一般形は、下記の通りであり任意の点における応力の大きさはほとんどどの地点でも、 $\sigma_{11} > \sigma_{22} > \sigma_{33}$ である。

$$\sigma_{ij} = (P / \pi R^2) [f_{ij}(\phi)] \nu \quad (3)$$

Rは非線形接触ゾーンである。

一方、Hertz応力場としては、Huber[12]が求めた応力場が有名で球状圧子を平板に押し込んだ場合の応力場であり式(3)に応力投影図を図1.1に示した。

$$\sigma_{ij}/p = \alpha (a/R)^2 [f_{ij}(\phi)] \nu \quad (4)$$

接触半径と相互接近値は式(1)(2)であるが、応力場はBoussinesque応力場[11]と若干異なる。図1に示したように平板表面では、接触半径の外側より放射状に広がる σ_{11} とhoop応力 σ_{22} 、平板断面では、接触半径直下の σ_{33} とそれに直交する σ_{33} が特徴である。応力の大きさは、どの地点でも $\sigma_{11} > \sigma_{22} > \sigma_{33}$ である。Hertzテストによるクラックは、表面の σ_{22} 方向にあたるリングクラック、と

内部の σ_{33} 方向に円錐形に広がるコーンクラックである。このモデルでは試料表面の接触点外周に最大引張り応力が発生し、その方向は放射方向である。

弾塑性応力場

圧子の直下では、高い圧力により複合化した複雑な変形現象が発生する。それは、剪断応力により起きる塑性流や圧力による緻密化機構(例えば、相変化、構造体緻密化)が働くからである。これらの変形については、特異な変形機構が同時または順次に働き、複合化した現象として現れるため、個々の変形現象を説明するには至っていない。このような複合現象を単純な一つの現象として取り出しモデル化できれば、変形機構を説明する手段になるものである。

モデルのひとつは、Marsh[17]によるもので、図1.2に示した先端の鋭い圧子による弾塑性圧入モデルである。この図では、静水圧コアと塑性変形域(Plastic Zone)、その周囲の弾性部(Elastic Matrix)が示されている。塑性変形域内では、セラミックスの多重の変形現象が生じ(例えば、すべり、双晶、粒界すべり)しておりこれらは、降伏の原理により次の式で表わされる。

$$P_0/Y = h(E/Y) \quad (5)$$

Eはヤング率、Yは降伏値、h(E/Y)はE/Yによる関数となり、応力場的には、残留応力が発生する。

球状圧子による塑性域についてのEvansとWilshaw[18]による解析では、圧子直下での最大剪断応力が臨界値を越えるときに生じ、その応力は $\sigma = 3P / 2\pi a^2$ に等しい圧縮応力と関係づけられる。ここで、 σ = 硬度とおくと塑性圧痕を生じるときの臨界力(Pi)が求まる。

$$P_i = B (k/E)^2 H^3 R^2 \quad (6)$$

ここで、Bは係数、Rは圧子半径、Hは硬度である。

ChiangとEvans[19-20]は球状圧子による球状圧痕(Spherical Cavity)について考察し降伏値、ヤング率、や硬度の関係をj用いて、球状圧痕周囲の応力場の計算を行ない、半球形圧痕形状を用い加工効果に関して解析した。形状はHill[21]により解析されたpressurized cavity problemと関係し、自由表面の歪の現象を修正し、材料特性(σ , H, E, ν)と圧入塑性の関係を示した。Hと

Eによる塑性域の形状はいろいろな材料で調べられヤング率による σ/H 比と硬度に関係があることがわかった。また引っ張り応力が負荷と除荷時に発達することを示した。このほかPerottによる弾塑性挙動時の解析も報告されている[22]。

(B) 圧子の圧入による微小破壊

圧子による接触や圧入で材料に発生する応力が、材料の強度を越えるときに破壊が発生する。破壊の起こり方は、圧子と試験片の硬度やヤング率などの特性値、圧子の形状、圧入速度など数多くの要因に依存するが、破壊の形態を決めるのは圧子直下に発生する応力場であり、それをえるような塑性変形域が形成されるかどうかによる。ここでは、弾性挙動を示す場合の球状圧子、弾塑性挙動を示す鋭利な圧子を用いて、準静的な負荷条件下での圧痕直下や周辺での微小破壊を考えていく。

① 球状圧子による微小破壊[13]

球状圧子が無限厚の平板に押し込まれた直後は、圧子と平板はともに弾性挙動を示すと仮定してヘルツクラックの研究が進んでおり、Hertzによる応力場を用いた破壊解析が解り易い。変形によるクラックの生成がないとするとHertz応力場で、最も応力が高くなるのは表面の σ_{22} 方向に沿った円周上である。破壊は、表面の欠陥、空孔、粒界を起点とし σ_{11} により引き起こされ σ_{22} の方向に沿ったリング状クラックを生じる。表面のリングクラックは、 σ_{33} 方向に沿って平板内部に拡大していく。この時の破壊も σ_{11} によるものであるがクラックが平板内部に進むにしたがって次第に小さくなる。この時のクラック形成ではGriffithのエネルギー平衡条件[23]を満たす必要がある。さらなる負荷では、クラックは成長し続け、除荷時にはクラックが閉じるか鈍化されて弾性エネルギーと表面エネルギーが回復される。ここでヘルツクラックの形態をまとめると図1.3に示したとおりである。ヘルツクラック発生のための臨界力は、 $P_c = \alpha K \sigma_c^2/E$ (K_c は臨界応力拡大係数、 α は係数)で表わされ、 P_c は初期段階での内部欠陥サイズによらないのでエネルギー障壁によるものである。なおこの式は、欠陥サイズと圧子の球径により P_c の有効性を考察する必要がある。

エネルギー平衡論では、bond-ruptureのプロセスはGriffithの平衡条件に従い、 G (破壊エネルギー) = 2Γ (表面エネルギー)が平衡状態で $G > 2\Gamma$ ではクラックが進行する。動力学では、クラックは $V_e = V_e(G)$ の式に従って進行する。クラックの伝播はRoeslerにより研究され[15]、 $G = K(\nu)$

$P^3/E \cdot R^3$ でクラック平衡でみると、 $P^2/R^3 = 2E\Gamma/K(\nu)$ ($R \gg R_0$)でありクラックの速度は、 $V_e(R) = \Delta R / \cos \alpha / \Delta t$ で表現される。

② 鋭利な圧子による微小破壊[13]

球状圧子とは異なり鋭利な圧子を用いた場合の応力場は弾塑性で取り扱う必要があるが、この研究はごく最近始まったばかりである。弾塑性挙動による取扱いでは、負荷時には引っ張り応力場により圧子直下にクラックが生じる。このクラックは、メディアンクラックと呼ばれ、弾塑性挙動時に発生するクラックの典型である(図1.4)。除荷時にはメディアンクラックが閉じ、圧痕は弾性回復で小さくなり、表面の応力状態は圧痕円周部の引っ張り応力が放射方向から直交方向に変わってラディアルクラックが生じる。また、圧痕周辺の残留応力によりラディアルクラックがさらに進展したりラテラルクラックが生じたりする。圧入パラメーターの特徴は図1.4にあるように鋭利な圧子による場合のラディアル、メディアン、ラテラルクラックと塑性圧痕である。

鋭利な圧子による接触圧力は荷重によらず不変で、 $p_0 = \text{硬度}(H) = \text{常数}$ である。荷重印荷時の応力場は接触荷重により決まるがメディアンクラック発生のための臨界条件は $P_c = \alpha_p K c^4 / H^3$ (ここで α_p は、無次元の常数とする)となる[24]。しかし、球状圧子の場合にはこの式は C_f を含まないが、弾塑性応力場では最大クラック長(C_f)が必要である。メディアンクラック長は負荷とともに増加し、 $P/C^{3/2} = \beta_p K c$ ($P > P_c$ 、 β_p は常数)で表わせられる。この式の形はヘルツクラックの式の形と同じで、破壊力学でいうPennyクラックを応用すると $P/C^{3/2} = \beta_p [K c + \sigma R (\pi \Omega C)^{1/2}]$ である[25]。

クラックの進展に関するGriffithのエネルギー平衡条件は

$$G = \phi(\nu) (\alpha/\beta^2) (H/E) (P/C) \quad (6)$$

で、この条件下でクラックが発生するとすると、球状圧子の場合の $G = 2\Gamma$ に相当する条件は

$$P/C = 2\Gamma/\phi(\nu) (\beta^2/\alpha) (E/H) = \text{Const.} \quad (7)$$

であり、この条件下でクラックは安定に成長しメディアンクラックを形成する。

この他にも圧子による荷重の考察、クラック発生臨界荷重の考察、荷

重とメディアクラック長の関係について報告がなされている。

(C) 接触応力を受けたセラミックスの強度低下現象

セラミックスでは、接触応力を受けこの応力により発生したクラックがセラミックス強度に及ぼす影響についての研究は、セラミックスの加工（研磨や研削）方法や構造部品への利用を考える上で非常に重要である。局所的な接触による接触応力だけで大型構造のセラミックス自身が破壊することは希ではあるが、ある荷重下では発生クラックをもとにゆっくりした亀裂拡大現象でクラックが拡大し破壊にいたることも考えられる。また一部の利用例ではあるが、タービン用ローターでは翼部が比較的薄いため、接触により翼が破壊することも想定される。しかしながら、これらの現象に関する研究では個々の現象の特定が難しく、あまり進んでいないのが実状でもある。ここでは、接触応力や発生クラックが素材強度に及ぼす影響について整理した。

① 球状圧子による強度低下[26]

Lawnらは、球状圧子により発生するHertzクラックを起点にする破壊における応力と微小破壊について考察している[26]。Lawnらは、クラック長と固有欠陥長とを比較し荷重の適用範囲を分け、クラック発生がない時か固有欠陥より短い時と、発生クラックが固有欠陥長を越えるときの二つの場合で考察した。荷重と発生クラック長との関係は、次式で表わされる。

$$P_c = \Gamma^{3/2} k^2 r^2 / \chi(\nu) E^{1/2} (Cf)^{3/2} \quad (Cf < 0.01a) \quad (9)$$

$$P_c = 2 \Gamma k r / \phi(\nu) = A r \quad (Cf > 0.01a) \quad (10)$$

$$k = 9/16 [(1-\nu_p^2) + (1-\nu_t^2)] E_p / E t$$

$$\chi(\nu) = \{3/4 [3(1-\nu^2)(1-2\nu)^2 / 32\pi]^3\}^{1/2}$$

このクラックを生じたときの強度はGriffithのエネルギー平衡条件[23]を用いて次のように表わした。(図1.5)

$$\sigma = [2 \Gamma E / \pi (1-\nu^2) Cf]^{1/2} \quad (P < P_c) \quad (11)$$

$$\sigma = \{(2 \Gamma E)^{2/3} / \Omega(\alpha)^{1/2} [\pi(1-\nu^2)]^{1/2} \cdot K_R(\nu)^{1/6}\} P^{-1/3} \quad (P > P_c) \quad (12)$$

これらの理論式を用いてガラスについて実験を行ない次のような結果を得た。その一つは、圧子径が及ぼす影響である。圧子径が比較的大きな時は理論式とよく一致するが圧子径が小さくなると理論式の予測よりも強度は低くなる。その理由は、圧子径が比較的大きな時はヘルツクラックで近似できるが、小さいときは、表面にラディアルクラックが認められており複雑なクラックシステムとなっていて、ヘルツクラックによる影響よりも大きな影響を与えている。これは、クラック形態が弾塑性応力場により生じたもので、鋭利な圧子を用いたときに発生する応力場に近くなることを示している。しかし弾塑性応力場でのメディアクラックの発生に関しては確認していない。

ヘルツクラック理論により $P > P_c$ の時にコーンクラックが形成され、その長さに応じて強度が減少する。このような条件を制御するのは表面クラックの分布と圧子の半径である。ヘルツクラックとラディアルクラック系に関しては、より強度低下を引き起こす可能性があるクラック系であると報告している。

② 鋭利な圧子による強度低下[27]

Lawnらが示した結果では、球状圧子を用いてもその圧子径が非常に小さいときは、圧子直下の応力場が圧子の初期接触時の弾性挙動から弾塑性挙動に変化することを示唆している。また圧子の侵入が深く圧子直下に塑性変形域が生じており、大きな球状圧子の時とは異なった応力場で破壊形態も異なることを示し、鋭利な圧子による変形破壊は、圧子先端径の小さな球状圧子を用いたときと対比させることが出来る。鋭利な圧子で荷重を負荷したときは、接触点直下に塑性変形域が生じ塑性変形域直下にメディアクラックが形成され荷重の増加とともに下方に進展する。圧子の引き抜き時には、周囲の弾性マトリックスの弾性回復による応力場の変化で圧痕周辺での引っ張り応力が放射方向から直行方向に変化しラディアルクラックを生じる。このようなクラック発生形態と圧子直下での材料の変形現象も研究されている[28-32]。

Lawnら[27]がメディアクラックを生じたときにMedian-Penny、とMedian-half-Pennyの場合に荷重とクラックサイズの関係を示す特性で表わした、

$$P^2 / D^3 = 2 \Gamma E / k_d f(\nu, H/E, \phi) \quad \text{Median-Penny} \quad (13)$$

$$P^2 / D^3 = 2 \Gamma E / K d^p (\nu, \phi) \quad \text{Median-half-Penny (14)}$$

Pは荷重、Dは塑性域の深さ、Hは硬度、Eはヤング率、Kdは無次元ファクター、 Γ は破壊エネルギーである。残留強度については、やはりGriffithのエネルギー平衡論によりクラックサイズが固有欠陥長以下の時と固有欠陥より大きな時に分けて表わすことが出来る。

$$\sigma = [2 \Gamma E / \pi (1 - \nu^2) C f]^{1/2} \quad (P < P') \quad (15)$$

$$\sigma = \{ (2 \Gamma E)^{2/3} \pi^{1/2} / 2 (1 - \nu^2)^{1/2} \cdot [K d^p (\nu, \phi)^{1/6}] \} P^{-1/3} \quad (P > P') \quad (16)$$

Lawnらは、球状圧子の時と同様に圧子角度による強度について実験値と比較した。その結果では、圧子角が大ききときは球状圧子の時と同様に臨界荷重まで強度低下が起きず、臨界荷重以上になると大きく強度低下を示す。一方、圧子角が小さくなると荷重により少しずつ確実に強度低下を示し、計算式とよく一致すると報告している。

鋭利な圧子によるクラックの発生機構はLawnらによりさらに検討され[33]、強度低下に及ぼす残留応力の影響についてはMarshallら[34]により議論されている。

(2) 飛来粒子の衝撃によるセラミックスの損傷

飛来粒子による構造材料の損傷現象は、軍需用や航空用構造材料における損傷現象として解析されているが、金属材料における破壊現象解析の研究が主である[35-37]。金属材料に於いては、飛来粒子による変形[35]、粒子の貫通現象[36]、クラックやポアーの形成[37]に関する理論解析や数値計算による解析が主である。一方、セラミックス材料における実用的研究では、Liawらによるスペースシャトルのシリカタイルのモデル損傷実験[38]やタービン用セラミックスの室温と高温での衝撃モデル実験[39]、ヘリコプターの風防ガラスの衝撃試験[40-41]など数点でその解析手法はHertzクラック理論を応用したものである。しかし衝撃によるセラミックスの微小変形挙動やクラック形成機構と微構造に関する解析はごくわずかである。

セラミックス材料の素材評価としてはWiederhornとLawnやEvansらを中心に弾性挙動、弾塑性挙動を示す場合の現象解析と理論解析がなされている[42-45]。これらの研究も従来の準静的条件下での球状圧子によるヘルツクラック発生理論や、鋭利な圧子による弾塑性応力場でのクラック発生に関する理論式を合わせた研究である。また飛来粒子によりガラスに発生したクラックの形態を観察した研究も報告されている[46-47]。

(A) 球状粒子の衝撃による損傷と強度低下(弾性反発域)

飛来粒子の衝撃による損傷の発生は、飛来粒子が素材に接触するとき素材に荷重を伝えその荷重により素材が損傷を受ける過程で考察すべきもので図1.6にはそのプロセスを模式的に表わしてある。素材の損傷を考えると荷重の伝わり方そのものが大きく影響し、負荷時間も重要な要因となるが素材の反発挙動そのものが大きく影響するため、ここでは素材の反発挙動を中心に述べる。

1977年WiederhornとLawn[42]は球状粒子の衝撃により発生するクラックにHertzの理論を適用して解析し、臨界速度式と残留強度の式を提案した。ここで粒子の衝撃による損傷においては、素材と粒子ともに弾的に反発するものとし素材の微小変形は影響がないものとする。WiederhornとLawnは粒子の衝撃による荷重(Pm)とクラックの発生する臨界荷重(PC)より臨界速度(Vc)を求めた。

$$P_m = [(125 \pi^3 / 48)^{1/5} (E/k)^{2/5} \rho^{3/5} r^2] v^{6/5} \quad (17)$$

$$P_c = 2 E r k / \phi = K c^2 r k / E \phi \quad (18)$$

$$V_c = (48 / 125 \pi^3)^{1/6} (k/E)^{7/6} K c^{5/3} / \rho^{1/2} r^{5/6} \phi^{5/6} \quad (19)$$

Kcは破壊靱性値、Hは硬度、rは球の半径、Eはヤング率である。この強度式では、静的条件下のヘルツクラック発生と伝播による強度式を用いてGriffithのエネルギー平衡[23]を満たす式で

$$\sigma = K c / (\pi C f)^{1/2} \quad (V < V_c) \quad (20)$$

$$\sigma = [(Kc/E)^{2.5} (48/125\pi^{10.5})^{1/15} \cdot \beta^{1/3} Kc^{4/3} / \Omega^{1/2} \rho^{1/5} r^{2/3}] V^{-2/5} \quad (V > Vc) \quad (21)$$

この式を用いての実験では、WC粒をガラスに打ち込む実験では計算とよく一致することを示している。ガラスプレートでは球の潜り込み深さによる損傷形態を説明し、より浅い侵入で弾性挙動、深い侵入で弾塑性挙動であることも確認された。しかし、問題点として静的な場合と同様に粒子径が小さいときには、塑性変形域が形成され弾塑性挙動を示しメディアクラックが生じていることが確認された。塑性変形域は硬度で表現できることから硬度の正確な取扱いが重要であることも示唆している。

一方、Timoshenko[11]は粒子が平面にある速度を持って衝突するとき、接触半径(a)と接触時間(t)について速度と特性値で表現した

$$2a = 2R (5\pi V^2 k \rho / 4)^{1/5} \quad (22)$$

$$t = 2.94 R (5\pi k \rho / 4 V^{1/2})^{2/5} \quad (23)$$

$$\sigma = 2(1-2\nu) / 3\pi \cdot (5\pi V^2 \rho / 4 k^4)^{1/5} \quad (24)$$

$$k = (1-\nu^2) / E + (1-\nu^2) / E$$

Rは球の半径、Vは衝突速度、ρは球の密度である。

理論的に応力を求める方法も研究されており、Tsaï[48]は動的接触応力を3次元的に解析した。このなかで動的応力はHertz理論による応力と波による効果の和であることを示し、接触半径はHertz理論がかなり精度のよい仮説であることと応力的には接触時間が長い時に適用できることを示した。負荷時間に関してはHunter[49]は衝撃時の弾性波によるエネルギー吸収を考察し接触時間に関する式を提案した。

$$t = 2.94 (15/16 \cdot m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \cdot g)^{2/5} R^{-1/5} \quad (25)$$

m_1, m_2 は衝突体の質量、gは重力加速度、Rは球の半径である。

個々の実用的研究の中では、Liawら[38]は、完全弾性体モデルとしてコンピューターによる破壊解析を行なった。この解析の中でヘルツクラックモデルとしクラック進展長さを求め実験値との一致を報告している。しかし破壊形態はヘルツクラックとメディアクラックが同時に発生する点で弾性、弾塑性挙動両方が現れることを示しており、その取扱いとしてLiawらのモデルでは、塑性域は微少なクラックが交差したマイクロクラックゾーンとして表現されている。ここでは、塑性変形は考慮されていない。

Abou-el-leilら[40-41]はヘリコプター用強化ガラスの破壊をヘルツクラックの理論を応用して表面の圧縮層がクラック発生に有利に働くことを示し強化ガラスの効果を報告した。Daoら[34]はタービン用セラミックスの衝撃による破壊に関しヘルツクラックの理論を適用して解析した。表面の圧痕周辺の発生応力をHertz理論から求めている。またこの中で粒子の衝突速度によるセラミックスの表面で発生した損傷形態を整理し速度により損傷形態が遷移する事を示した。

(B) 球状粒子の衝撃による損傷と強度低下(弾塑性反発域)

EvansとWilshaw[24]は接触域で起こる種々の損傷現象が含まれるとし接触域直下での塑性変形と表面からの侵入深さを議論した。接触当初の弾性反発から弾塑性反発の遷移について特性値との関係を模式的に示した。次に、Evansらは弾塑性反発域での破壊を考察し、最大荷重と動的破壊の式により強度低下を示す臨界速度を提案した[45]。

$$Vc \geq Kc^2 / RH^{3/2} \cdot (\theta / 4\pi) (1+z_1/z_0) / (\rho z_1/z_0) \quad (26)$$

Kcは破壊靱性値、Rは球の半径、ρは球の密度、θは常数、 z_1, z_0 は70-スフィヤルビタンスである。この研究では、弾塑性破壊はラディアクラック、メディアクラック、ラテラルクラックの3種のクラック発生形態と各々が複合化した破壊形態を示し複雑であることを示唆している。

Shockey[50]らは、球状粒子を窒化珪素の打ち込み素材と粒子の硬度比により素材の反発挙動が変わることを示した。球と試験片の硬度との相対関係を素材の挙動変化で表し、窒化珪素素材より柔らかい球を打ち込んだ時はヘルツクラックを生じる弾性挙動を示し、素材より硬い球を打ち込んだ時はラディアクラックを生じる弾塑性挙動を示すことを報告している。Evansらの結果と併

せて、素材と粒子の硬度の比で反発挙動が変化し圧子直下での応力場が変わることがわかってきた。これは、表面損傷形態と併せて内部に発生するクラックを推定する手法となることを示している。

(C) 不定形粒子の衝突によるセラミックスの損傷

不定形粒子によるセラミックスの損傷に関する研究はエロージョン現象に関しては進められているが、ここではエロージョンと切り離して不定形粒子の衝突による衝突地点直下の変形現象と損傷、発生クラックによる強度低下現象について整理する。

WiederhornとLawn[51]は鋭利な粒子が塑性接触でクラックを生じ、荷重がクラックを進展させ強度低下を引き起こすとして強度低下現象を解析した。この研究では、炭化珪素粒子による衝撃をガラス板に与え強度を測定した実験と比較して考察した。この結果では、高 K_{Ic} と低硬度は破壊の抵抗性向上に寄与できるパラメーターであることがわかった。また衝撃のエネルギが重要な要素であるものの、初期欠陥寸法の分布や粒子形状は余り影響しないことも報告している。

$$P_c = \alpha K c^4 / H^3 \quad (27)$$

$$\sigma = K c / (\pi C f)^{1/2} \quad U_k < U_k^* \quad (28)$$

$$\sigma = \{ (1/9 \pi^{5.5})^{1/9} (\beta^3 / \Lambda \tan^2 \phi)^{1/9} \cdot (K c^{4/3} / \Omega^{1/2} H^{1/9}) \} U_k^{-2.9} \quad U_k > U_k^* \quad (29)$$

$$V_c \propto K c^3 \cdot H^{-2.5} \quad (30)$$

Brenderら[52]は5種のアリミナ多結晶体について研究しアリミナの製造プロセス、結晶粒径や不純物の影響について議論した。試料1個につき1点の衝撃を与え強度試験などの評価を行なった。その特徴をまとめると次のとおりで

結晶粒	クラック形態
細粒	ラディアル、ラテラル
粗粒	チップング、粒の脱落、ラディアル

粗粒のアリミナはR-曲線形態が明確で衝撃耐性が高いことがわかった。これは K_{Ic} が高いと高粒子衝撃耐性が得られることが示唆され、素材の微構造(特に結晶粒径や形状)が衝撃耐性を左右する重要な因子であることも示唆している。

微構造に関する衝撃耐性の報告ではMorrisonら[53]やSykesら[54]がSiC-whiskerを含んだセラミックス複合材に付いてerosion特性を検討しSiC-whiskerを含む複合材の製造プロセスが重要であることを示している。

(3) まとめ

報告されている内容を、(1)脆性材料の点荷重による破壊の研究と(2)異物衝突による損傷の研究、の2点についてまとめた。静的な荷重下での発生応力とその応力による微小破壊に付いて整理し、微小破壊をもたらす強度低下現象を議論した。次に、動的破壊条件下での発生クラックと強度低下現象について静的条件下での損傷と対比して議論した。この中で、タービン用セラミックスの微小な飛来粒子による損傷や破損などに代表される点荷重下でのセラミックスの破壊現象に関する研究を展望してきた。セラミックスの粒子衝撃による破壊ではHertz応力場に基づく破壊解析が主であり、ガラスに付いてはHertz理論で考察できるものであるが、他のセラミックスについては弾塑性応力場の取扱いを含めて破壊機構を考察する必要があることも示唆された。この様な接触荷重下のセラミックスの損傷は、セラミックスに破局的破壊をもたらす得る重要な問題である。しかし、この様な指摘にもかかわらず十分に研究が進んでいないため解明されている現象は極わずかな材料に関するものであることも再確認された。

1. 2. 2 セラミックス材料の強靱化技術に関する研究

セラミックス材料においては生来、脆性であるため他の物質との微小域での接触により即時破壊を起こす可能性があり、この点がセラミックスを工業用構造材料へ利用する場合の信頼性に疑問を投げかける結果となっている。セラミックスの信頼性を向上させるためには、セラミックスの強度を支配している因子の一つである破壊靱性を理解し破壊靱性を向上させ、セラミックスの強度の向上と信頼性の向上を果たすことが重要である。

材料の強靱化手法としては、繊維強化プラスチックなどに代表される異種材料の複合化による強靱化手法が報告されており、セラミックスにおいても異種セラミックスの複合化による強靱化手法が報告されている。セラミックスの

強靱化手法については、種々の強化機構が報告されておりそれぞれのメカニズムでセラミックスの強靱化が達成されたという報告がある。しかしながら、セラミックスは個々の物質で製造方法が異なり、複合材料としての微構造設計による材料開発が基本となるため、マトリックスとなるセラミックスと複合化するセラミックスの形状、特性、両者の化学反応性を考慮した製造プロセスが大切である。ここでは、セラミックスの強靱化手法をまとめるとともに、強靱化セラミックスを製造するプロセスについて述べる

(1) セラミックスの強靱化機構

(A) モノリスセラミックスの強化機構

モノリスセラミックスの強靱化機構としては次の二つに分けられるが、何れにしても破壊のエネルギーを消費させクラックを押え込み靱性を向上させる手法である。

① クラック遮蔽効果

転移強化機構 [55-58]

この機構は、図1.7に示したように破壊クラックの進展中に、クラック先端近傍での相転移に基づく微構造の変化による応力場でクラックが押え込まれるメカニズムで次の要件が必要である。

1. 応力による相転移などの微構造変化
2. 相転移はクラック進展より早く起る
3. 結晶相変化は不可逆的である

代表的なセラミックス材料は、ジルコニアの転移強化で、マトリックス中に分散したジルコニア粒子の正方晶から単斜相への転移が、無拡散の応力誘起変態であることを利用したものである。

ジルコニアは、室温から単斜晶、正方晶、立方晶の3種の変態があり、室温で準安定な正方晶を焼結過程で析出させて正方晶ジルコニア多結晶体とするものである。この準安定な正方晶ジルコニア中の結晶粒は、応力が解放されたときに単斜相に変化し3-5%の体積膨張を起こす[59]。この状態は、結晶中にクラックが進行してきた時と同様にクラック先端の応力によっても転移し、転移のエネルギーでクラックの進展エネルギーを消費しつつクラックに沿った Wake (転移ゾーン) を形成する(図1.7)。この転移ゾーンでは圧縮応力がクラックを押え込もうとする働きもしくクラックの進行を阻害するものである。以上の効果でジルコニアの転移強化が果たされるものであり、この手法は正方晶ジル

コニアや正方晶ジルコニアを分散させたセラミックス、例えば正方晶ジルコニア分散アルミナなどに利用されている[56]。しかしながら、600℃を越える温度では正方晶が熱的に安定で、転移そのものが起らないため転移強化機構が働かないという欠点がある[60]。

微小クラック機構 [61-62]

微小クラックによる効果は、クラックが進行する過程でクラック面が分かれ、破壊の表面積が増すことで破壊エネルギーを消費する手法で(図1.8)、アルミナ、チタン酸アルミ、酸化ニオブなどで発現する。単一材料だけでなく多相系材料では、熱膨張係数差による界面での微小クラックやジルコニアのような転移にともない生成する界面の微小クラックも利用される。このメカニズムは、温度が広範囲に渡っても有効であるため利用価値は高いが、有効なマイクロクラックゾーンのサイズには議論がある。

② クラックの相互作用による効果

このメカニズムは、2相以上の多相系セラミックスの場合に有力である。それは、単一相に他の不均一相を混合することで破壊の経路を制御し破壊面積を増すことで破壊エネルギーを消費することで達成されるからである。強化手法としては、破壊の形態により3種に分類される。

Crack Bowing 機構 [63]

Greenはクラックと分散粒子の相互作用で発生する機構を提唱した。本質的には、マトリックス中に頑強な分散粒子を混合しクラックの先端面を非線形とするものである。クラックの平面は、円弧により構成されており、真っ直ぐに進むクラックよりも広い表面積を生成する(図1.9)。クラックを伝播させるための応力は不均一粒を通る為、高い値が必要となり高靱化が果たされるものである。分散粒子の効果は分散距離によるとともに粒子の強靱度も影響がある。

Crack Deflection 機構 [64-65]

FaberとEvansは破壊力学的に考察しクラックがマトリックス中の介在物を避けるように進むことでクラック表面積を増し破壊エネルギーをより多く消費するメカニズムを提案した。これはクラック先端と粒界相などの微小相との相互作用で非平面クラックを形成するものある(図1.10)。このメカニズムは、

温度に敏感ではなく長い粒子形状ががより強靱化に効果があることを報告している。

このメカニズムのよい例としては窒化珪素が有名で、針状の β -窒化珪素粒子と結合するガラス相からなっている。窒化珪素の破壊は β -窒化珪素の粒界に沿ってジグザグに進行するのが特徴で、 β -窒化珪素針状粒が針状粒子が未発達な窒化珪素に比べて約60%の靱性向上が得られている。窒化珪素とほぼ同じ形態の微構造を持つサイアロンについても効果は顕著で高い靱性値が報告されている[66]。酸化物にあっても複雑な形状の結晶粒で構成されているムライトについても高靱化が得られたという報告があり[67]、モノリスセラミックスの微構造制御による高靱化は材料設計の見地から考察されるべきものである。

(B) 複合セラミックスに於ける強化機構

セラミックスマトリックスの複合材については、複合効果が現われるために繊維やマトリックス特性値の比率の選択や繊維の配向方法の指定など複合化技術による強靱化が支配的である。しかしここでは、微構造に於ける多相化による強靱化技術に関する知見を述べる。

繊維引き抜け効果(Pull-out 機構)

HallとKelly[68]により示された機構で、セラミックス中の繊維がマトリックスより引き抜かれる時に起る摩擦や、繊維のブリッジングでマトリックスの破壊を押え込もうとするものであり、結果的に即時破断を防ぐものである(図1.11)。この機構は、金属マトリックスの複合材でよく研究がなされているがセラミックスでは炭化珪素繊維/ガラス系材料についてMarshallら[69]、Budiansky[70]、MaCartney[71]らが強化機構について研究を続けている。この機構は長繊維だけでなく単繊維についても働くことが報告されている[72]。Langeの報告では複合材料の破壊靱性値は次の式で表され、破壊靱性値はマトリックスの破壊靱性値に依存し第2項の繊維の引き抜けによる効果が加味される。

$$K_{comp.} = [(E_c/E_m) (K_c)^2 + V_f r R^2 E_c \tau]^{1/2} \quad (31)$$

r: 繊維の直径

R: アスペクト比

τ : 界面の剪断応力

多重強化機構

マトリックスが脆性材料であるセラミックスでは、単繊維を用いた場合前述の引き抜け効果以外に、モノリスセラミックスの強化機構が同時に働き多重強化機構となることが報告されている。例えば次のような材料系では繊維の引き抜け、Crack Deflection機構、転移機構、微小クラック機構等が同時または連続的に起り複雑な強化機構となることが予想されるが個々の機構の貢献度については明かではない。

SiC-whisker/ジルコニア[60]	-----	転移, Deflection, pull-out	
SiC-whisker/窒化珪素	[73]	-----	Deflection, pull-out]
SiC-fiber/Glass	[75]	-----	Pull-out, 微小亀裂

(2) 炭化珪素(SiC)を用いたセラミックスの強靱化

脆性セラミックスにより剛性のあるセラミックス繊維を複合化することは複合則[76]からみても強靱化が期待できる。代表的な構造用セラミックスの炭化珪素単繊維(SiC-whisker)を用いた強化メカニズムに関する従来の研究をまとめ強化手法の効果について総括する。

(A) SiCを複合化したセラミックスの強化

Becherら[77]はSiC-whiskerによ強靱化について考察しウイスキーの径や添加量により破壊靱性値が向上できる可能性があることを示した。ウイスキーやマトリックスの特性が大きく影響を与えることも示している。

$$d K^{w/r} = \sigma_{rr}^w (V_f R / 6(1-\nu^2)) \cdot E_c / E_w \cdot G_m / G_i)^{1/2} \quad (32)$$

因子 ウイスキー - 強度(σ_{rr})、ヤング率(E_w)、直径(R)
添加量(V_f)

マトリックス - ヤング率(E_c)、破壊エネルギー(G_m, G_i)

Hsuehら[78]はwhisker周囲のガラス層に注目し、ガラス層の熱膨張係数がマトリックスやウイスキーに残留応力を与えるため、複合材の特性値に大きく影響されることを示した。LiとBradt[79]はSiC-whiskerを複合化したセラミックスに付いて、マイクロメカニックス的応力計算を行い、マトリックス中にSiC製針状粒、球状粒、平板を添加した場合のマトリックスと界面及びSiC介在

物に発生する応力を計算した。この報告の中でSiC-whiskerによる強化がSiC-球状粒子や板状粒子の添加よりも有効であること報告している。

(B) SiC-whiskerによるジルコニア多結晶体の強化

SiC-whiskerを用いたジルコニア多結晶体(TZP)の強化については、強靱化メカニズムからPull-out機構、Crack Deflection機構、マトリックスの転移強化やSiCの複合化によるヤング率の向上効果など多数の機構が働くことが期待される。Claussenら[61]、近藤と玉利ら[73]はジルコニアにSiC-whiskerを添加し強靱化が達成されるが、強化機構は転移とCrack Deflectionであることを示した。一方、Claussenらは、複合材を1200°Cで加熱する事で粒界が膨張し強度低下や靱性低下を報告した。これは、特に膨張時が焼結後の冷却時に微小クラックが発生したり粒界にポアが発生したもので、加熱冷却時に強化機構が十分得られなくなること示している。ジルコニア自体、高温では転移が起きず強化機構が働かなくなることと併せてTZP微構造から考察されるべきであるが、強化機構の発現を調べる研究にとどまっている。

(C) SiC-粒子による窒化珪素の強靱化

窒化珪素材料の開発初期の頃窒化珪素にSiC粒子を混合し両者の特性値を合わせ持つ材料の開発実験が報告されている。Lange[80]は、窒化珪素に5、9、32 μm の3種のSiC粒子を混合した粉末をホットプレスにて焼結し強度と破壊エネルギーを測定した。この結果では、クラックと分散粒子の相互作用は、32 μm の粒子を混合した系でみられ、高い破壊エネルギーを示し、細粒を用いた系では、相互作用が発揮されにくい事を報告した。また、9、32 μm のSiC粒を用いた系は、強度が低くなり、破壊起点となることが示された。これは、マトリックスと分散粒子の大きさの差によるものでマトリックスと分散粒子のサイズが重要であることを示唆した。

1982年GreskovichとPalm[81]は、 β -SiC粒子を β -窒化珪素に複合した材料をホットプレスで作製し破壊靱性を測定した。この結果では、破壊靱性値は β -SiC粒子の量によらずば一定であり、破壊はすべて粒界破壊で β -SiC粒子はクラックと相互作用をしていないことを示し、 β -SiC粒子が偏折している事を報告した。1987年Greilら[82]は、SiCと窒化珪素複合材を焼結-HIP(Hot Isostatic Press)法により作製し緻密な複合材を得た。常圧焼結では10Vol%の添加で最大強度を示し、さらに増加すると40Vol%まで

強度が向上した。これは強度低下を起こす臨界粒子径を小さくしたもので強度向上が得られたことを示している。

1987年Blujanら[83]は窒化珪素に0.5と8 μm のSiC粒子を混合し8 μm 粒の場合に破壊靱性値が向上することを示した。その理由は、粒径の差、熱膨張係数の差、ヤング率の違いが、Crack Deflection機構に影響し小さい粒では高靱化が得られず、大きい粒でのみ高靱化が達成されたことを示した。微構造観察から焼結度の違いによる微構造の粒径差を生じており分散粒子の径だけで議論できないことを示した。

新原ら[83]は、Chemical Vapor Deposition(CVD)によりSiC-N混合粉末を準備しSiC-Si₃N₄系複合材を作製し、高靱性高強度が得られた事を報告した。非常に細かいSiC粒子が窒化珪素粒成長の核となるとともに界面での残留応力を分散しCrack Deflection機構が働き高靱化が得られたことを示した。それは、最大破壊靱性値で最大強度が得られることで示されるが強化機構に付いては、今後の研究が待たれる。

(D) SiC-whiskerによる窒化珪素の高靱化

1983年上野と樋端[85]らは窒化珪素粉末にSiC-whiskerを混合することに成功し、混合粉末をホットプレスしてSiC/窒化珪素複合材を得た。SiC量10から30%で曲げ強度が向上しないもののワイブル係数が飛躍的に向上し、強度を支配するクラックサイズが均一になることを示唆した。Shalekら[74]は、ホットプレスにてSiC-whisker/窒化珪素を製造し破壊靱性値が約50%向上することを示しその機構がCrack Deflectionでpull-outは起らないこと、またウイスキーとマトリックスの界面の結合が非常に強い事を示唆した。一方、Blujanら[83]も同様な研究を行ない高靱性を得たがここでは、 β 窒化珪素粒子が成長しCrack DeflectionとPull-outが同時に起っていることを示した。ここでもマトリックスの微構造自体が分散粒子と焼結条件に左右されることを示した。

SiC-whisker/窒化珪素系では、焼結が難しいため熱間静水圧プレス(HIP)を用いた製造方法も報告されている[86]。HIP焼結では高い窒素分圧下で焼結するため温度と窒素分圧による化学反応も考慮する必要があるいくつかの研究が報告されている。HIP焼結条件下ではマトリックスの焼結度が大きく影響しSiC-whisker種により焼結体の特性が異なることも報告されている。

しかしながら、SarinとRuhle[87]は、SiC-whisker/窒化珪素複合

体をTEMで観察し、SiC-whiskerが焼結時の熱履歴で変形し非常に強固にマトリックスと結合していることを示した。この結果からは、常温では繊維の引き抜けが非常に起きにくい事を示唆している。

(3) まとめ

セラミックスの強靱化手法をまとめるとともに、強靱化セラミックスを製造するプロセスについて述べる。セラミックスの強靱化手法については、クラック遮断効果とクラック相互作用の2通りの機構がありそれぞれいくつかの強化手法が提案され検討されている。しかしこれらの研究は、研究の緒についたばかりであり、種々の強化機構をセラミックスに適用し強靱化手法の有効性を確認している段階である。さらに、セラミックスは個々のマトリックスや添加相で製造方法が異なり、製造方法も含めたセラミックス複合材料としての微構造設計による材料開発が必要である。そのために、マトリックスとなるセラミックスと複合化するセラミックスの形状、物性値、特性値、や両者の化学反応性を考慮した製造プロセス開発が大切であることも確認された。

1. 2. 3 セラミックス複合材の製造プロセスに関する研究

セラミックス複合材の製造プロセスは、基本的にマトリックスを製造する場合と同じであり、焼結法や気相法が報告されている。何れの方法もマトリックスと第2相との化学的応答や雰囲気との化学的応答に注意を払う必要がある。ここではSiC粒や単繊維(ウイスキー)を添加したセラミックス複合材に関して焼結法による複合材の製造方法について述べる。

(1) SiC-whisker/TZP複合材

単繊維強化セラミックスでは常圧法による焼結が望まれてはいるものの、焼結前の混合微粉末製造プロセスや成形体作製が非常に困難であり技術開発の途中である。SiC-whiskerについては、高温酸化雰囲気ではウイスキーの表面が酸化されるためTZP製造プロセスをそのまま使用することは困難であるので非酸化物系セラミックス製造プロセスを用いる。

(A) ホットプレスによる焼結

SiC-whiskerをボールミルでアルコール中で切断し長さをそろえて

から、TZP粉末を加え再度ボールミルにより混合する。混合時間は2.4-4.8時間が適当である。混合粉末を乾燥後黒鉛型に詰めた後真空か不活性ガス雰囲気下でジルコニアの焼結温度で加圧し焼結せしめるものである。この方法は、粒径が不均一でも加圧力により緻密な焼結体を得られるためセラミックス複合材の製造によく用いられる。

SiC-whisker/TZP系複合材はClaussen[61]や近藤と玉利[73]により研究がなされており同様な方法がとられている。問題点として報告されているのは(1)黒鉛型や雰囲気との反応(2)SiC-whiskerの2直方向への配向である。前者は、黒鉛型からのCと雰囲気に残留している酸素によるCO等の形で結晶粒界に取り込まれ、焼結体の加工時や高温特性測定時に酸化されCO₂となり粒界を損傷せしめる事である[87-90]。後者は、分散SiC-whiskerの配向の問題である。ホットプレスでは、一軸方向に加圧しながら焼結する過程で針状粒が加圧軸に垂直方向に配向する傾向があり、SiC-whisker系でもTZP粒子が球状のためSiC-whiskerが加圧軸に垂直に配向する。このため、加圧軸に垂直な面ではSiC-whiskerがランダムに配向しているが、加圧軸に平行な面では層状配向となる。破壊力学的試験でも加圧軸に平行方向破壊面では、ウイスキーとクラックの相互作用が起きるが、垂直方向ではウイスキーの配向に沿ってクラックが進みウイスキーとの相互作用が起きず特性値に配向の影響が現れることが指摘されている。

(2) SiC-whisker/窒化珪素複合材

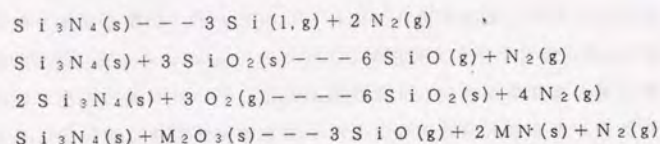
前述のSiC-whisker/TZP複合材の場合と同様に窒化珪素マトリックスの製造方法を基盤にして製造される。

(A) 窒化珪素の常圧焼結

窒化珪素の焼結は、Kingeryモデル[91]によるものが最も古いのが液相焼結の過程をよく表わしている。Kingeryの研究では、 α -窒化珪素にイットリアやアルミナを加えて窒素一気圧中で焼結する場合、焼結温度が焼結完結温度の約80%で液相生成による粒子の配列が起る。さらに加熱すると溶解析出機構が働き α -窒化珪素の溶解に続き β -窒化珪素の析出が起る、この段階の β -窒化珪素粒子の形状は球形である。加熱を続けると $\alpha \rightarrow \beta$ 転移と平行して β 窒化珪素の針状粒が成長し緻密化が進む。この段階では閉気孔の消滅や粒子の合体が起る。WeissとKayserら[92]は液相焼結モデルを提案し α -窒化珪素から焼結を始めた場合最初の粒子の再配列の後 α -窒化珪素が溶解し β -窒化珪素へ転移し析出する。

このときにβ-窒化珪素粒子が成長を始め、未反応のα-窒化珪素粒子を吸収し2次的な再配列をすることを示した。成長したβ-窒化珪素はさらに成長を続けるがここでは再配列が起きないこととした(図1. 12)。

焼結とともに重要なことは高温下で次のような分解反応が生じることで窒素分圧、ガス中の酸素、黒鉛材等注意を払う必要がある[93-96]。



M: 3価の金属

このために、窒素分圧を制御した焼結方法が提案されており窒素ガス圧が低い域で行なう焼結をガス圧焼結、高い域での焼結を Hot Isostatic Press(HIP)と呼び窒化珪素の焼結に利用されている。

(B) SiC-whisker/窒化珪素材の常圧焼結

複合材の常圧焼結法は、SiC-whisker、窒化珪素粉末、と助剤となるイットリアやアルミナなどをボールミル中で混合し、乾燥粉末を静水圧下で加圧成形し窒素雰囲気中で焼結させる方法である。SiC-whiskerが混合されると焼結性が低下するためガラス相成分を増加させ焼結させる手法が利用されている。この手法によると緻密な焼結体を得られるものの多量のガラス相成分のため高温での強度低下や常温での破壊起点となり強度低下がある。

SiC-whisker/窒化珪素系では、SiC-whiskerが窒化珪素マトリックスの微構造形成に及ぼす影響を考慮せねばならない。窒化珪素の焼結過程にSiC-whiskerがどう影響して行くかを焼結過程からみると第一段の粒子の配列時に空孔の取り込みやβ-窒化珪素針状粒の形成を阻害し緻密化の妨げになる。この時に空孔を消滅させ粒成長を促すためより高温で焼結するか加圧する方法が必要となる。

高温での焼結に必要なことは、SiC-whiskerと窒化珪素と反応を防ぐことと窒化珪素の分解を防ぐことである。分解を防ぐためには、化学反応式から高窒素分圧下で焼結する方法がありGreilら[82]やNickelら[97]により温度と窒素分圧に関する焼結マップ(図1. 13)が提案されている。

(C) SiC-whisker/窒化珪素のホットプレス焼結

焼結の基本プロセスは窒化珪素のホットプレス焼結に従う。常圧下でSiC-whisker/窒化珪素の焼結を行なうには、焼結促進のために加圧し緻密化する方法がとられる。ホットプレス法は難焼結性材料の焼結によく用いられる方法でセラミックス複合材の場合も有効である。ホットプレス法による焼結では、SiC-whiskerの配向の問題や黒鉛型や窒化珪素との反応等に加えて、高温下で加圧するためSiC-whiskerの変形やβ-窒化珪素の粒成長が抑えられることなど複雑な問題が発生する[87,98]。

(D) SiC-whisker/窒化珪素のHIP焼結

近年開発された焼結手法でSiC-whisker、窒化珪素、と焼結助剤による混合粉末をガラスカプセルや金属カンの中で高温高圧下で焼結させることを特徴としている。この方法だと粉末から直接焼結させることが可能で緻密な焼結体を得られるが、収縮が非常に大きく複雑な形状を有するセラミックスの焼結など工業用途には適していない。しかし、収縮量を制限する方法として常圧もしくは、低窒素分圧下で焼結し密度を95%程度まで上げてからカプセルを用いずにHIPする方法が用いられている。この方法は、カプセルフリーHIP法かSinter-Hipping法と呼ばれる。

上記方法は、常圧法では不足している焼結の駆動力を周囲から窒素ガスで加圧することで補い、緻密な焼結体を得る手法である[82,97]。この方法の有利な点は、高窒素分圧により窒化珪素の分解を抑えSiC-whiskerをランダムに分散できることで、SiC-whiskerを用いてセラミックス複合体をつくる時に有効な手法である。問題とされることは、高温高圧下に曝されることでSiC-whiskerの損傷、窒化珪素粒の粗大化が起こるばかりでなく、粒界相へ窒素が固溶し[98]、後に高温に曝されたときに噴出するなど問題点が指摘されているのである。

(3) SiC-粒/窒化珪素の製造方法

基本的な焼結方法は、窒化珪素の焼結方法による。SiC-粒子、α-窒化珪素、と焼結助剤をボールミルにて混合し混合粉末を静水圧下でプレス成形し、常圧、ホットプレス、HIP法などで焼結する。SiC粒は窒化珪素中では形状の化学的に変化をしない相として存在し、窒化珪素粒子の粒界に存在するため粒子分散系セラミックス複合材をつくることことができる。

SiC-粒子の添加量が少ないときは、常圧焼結方法による焼結が可

能であり、添加量が増すにしたがい緻密化が得られなくなる。このため、空孔を減らし緻密化させる手法が必要で加圧焼結、低窒素分圧下で高温で加熱するガス圧焼結法や、高ガス圧下での焼結でのHIP焼結法が利用される。ホットプレス法では、常圧法と同じ混合粉末を利用し窒素雰囲気下で加圧焼結を行ない緻密な焼結体を得る。一方、常圧焼結で95%程度の密度を有する焼結体を作製した後に高圧窒素ガス圧下でHIP焼結する方法も有効である。Greilら[82]はこのSinter-Hipping法で緻密で高強度の焼結体を得ている。

新原ら[84]は、CVDによりSi-C-N系粉末を用いSiC/窒化珪素複合体をホットプレスで製造しβ-窒化珪素粒子内にSiCの微粒子を混在させ粒子内の応力場を変え高強度高靱性複合材を得る手法を報告している。この技術の特徴は、常圧法では取扱にくいサイズの超微粒子を用い粒子内部での複合化を図った点である。しかし、マトリックスのβ-窒化珪素粒子の配向や粒界のSiO₂の影響について研究を進める必要がある。

(4) まとめ

第2, 3項ではセラミックスの強靱化手法をまとめるとともに、強靱化セラミックスを製造するプロセスについて述べた。セラミックスの強靱化手法については、クラック遮断効果とクラック相互作用の2通りの機構がありそれぞれいくつかの強化手法が提案され検討されている。しかしこれらは研究の緒についたばかりであり、理論的に解析された例は少なく、種々の強化機構をセラミックスに適用し、強靱化手法の有効性を確認している段階である。さらに解析を困難としているのはセラミックスでは個々のマトリックスや添加相の製造方法が極端に異なるうえ、製造方法により性質が異なることであり、製造方法も含めたセラミックス複合材料の微構造設計が必要である。そのために、マトリックスとなるセラミックスと複合化するセラミックスの形状、物性値、特性値と両者の化学反応性を考慮した製造プロセス開発が大切であることも確認された。

1. 3 本研究の意義と位置づけ

セラミックスは、金属材料より軽量、高強度で耐熱性に優れているため、熱機関用構造材料としての活用が期待されている。現在までに自動車用として実用

化されている構造部品は、ターボチャージャー、バルブ、スプリング、やロケットエンジンなど数点であり、その材料はすべて窒化珪素である。セラミックスのさらなる利用拡大を目指し、自動車用構造部品やガスタービン用構造部材への応用が盛んであるが、セラミックスの欠点である脆さ故に起きる、コンタクトストレスや飛来粒子の衝撃による損傷の危険性が利用拡大を阻んでいることも事実である。

そのため、既往の研究をみるとセラミックスの靱性を強化し、より使いやすく衝撃耐性に優れたセラミックスの研究が行われている。しかしながら、靱性強化の研究は強化機構の解明に焦点が絞られ、実用的な視点からセラミックスの接触加重や衝撃加重への耐性に関する研究は進んでいないのが現状である。一方、衝撃破壊の研究の一面である粒子衝撃による損傷の研究も破壊現象が多様で複雑であるため解明されていない。

そこで、本研究ではセラミックスにおける強靱化手法を検討することとセラミックスの粒子衝撃による損傷や破壊プロセスを解明していき、強靱化セラミックスにおける粒子衝撃による破壊機構を考察し、衝撃耐性に必要な特性値を解明する。そして、この特性値レベルを材料に付与し粒子衝撃耐性に優れた複合セラミックス微構造制御に関する知見を得ることを目的とした。

主な研究項目は次の通りである。

- (1) セラミックスの重要な特性値である硬度を定義し単結晶における硬度異方性について検討し、硬度と特性値との関係について知見を得る。
- (2) セラミックスの強靱化機構について、ジルコニアと窒化珪素をマトリックスとした系に炭化珪素単繊維や粒を複合したセラミックスでの強靱化をもたらす微構造についての知見を得る。
- (3) セラミックスの粒子衝突による損傷と反発挙動について検討し、損傷と特性値との関係についての知見を得る。
- (4) 炭化珪素で強化した窒化珪素複合材について粒子衝突損傷を検討し、粒子衝突耐性に優れた微構造や必要な特性レベルに関する知見を得る。

1. 4 本研究の概要

本研究では、飛来粒子の衝撃による損傷現象に重点を絞り、素材の特性値と損傷形態を実験的に関連づけることで損傷のメカニズムを解明し、衝撃耐性に必要な特性値レベルを付与したセラミックス微構造を創出してその効果を実験的に検証

した。本論文では、この研究成果をまとめたもので次の8章より構成されている。

1章では、粒子衝撃によるセラミックスの破壊現象とその解析に関する研究、及びセラミックスの脆さを克服するセラミックスの複合化技術に関する従来の研究をまとめると共に、本研究の位置づけを明らかにしている。

2章では、実験方法の説明として、セラミックスの特性値として、強度、硬度、破壊靱性値、ヤング率の意味と測定方法及び、粒子衝撃テストについて述べる。また、セラミック複合材の製造方法について、SiC-whiskerを複合したセラミックスとSiC粒を複合したセラミックスの製造方法について述べる。

3章では、セラミックスの硬度に関する研究として、単結晶シリコンと単結晶アルミナの硬度の定義 ($H = a \sigma_{ys}^{1-n} E^n$) と硬度の異方性について述べ硬度と特性値の関係について総括する。

4章では、SiC-whisker複合セラミックスの機械的特性値とSiC-whisker添加による特性値向上効果 (SiC-whisker添加量と K_{Ic} 、 E など) 及びその発現メカニズムについて述べる。

- A. SiC-w/TZPの機械的特性
- B. SiC-w/Si₃N₄の機械的特性

5章では、モノリスセラミックスの粒子衝撃による損傷について、TZP, GPSSN, SSC, SSN, HPSNの粒子衝撃による損傷を調べ素材の反発挙動と特性値 (H , E , や Ht/Hp) の関係、及び K_{Ic} と強度低下を示す臨界速度の関係を述べる。タービン用SiC-whiskerセラミックスの粒子衝撃損傷とFEMによる応力解析について述べる。

6章では、SiC-whisker複合窒化珪素におけるSiC-whisker添加による機械的特性値の向上、反発挙動の変化、や強度低下臨界速度の向上に付いて、SiC-whiskerと窒化珪素粒からなる複合微構造との関連性を述べる。

7章では、SiC-p複合窒化珪素の機械的特性値、反発挙動、と粒子衝撃損傷について微構造をベースに述べ、強度低下臨界速度の飛躍的向上が得られた微構造について説明する。

8章では、研究結果の総括である。セラミックスにおける特性値と衝撃耐性の関係をまとめ、と今後の衝撃破壊に関する研究の展望を述べる。

本研究では、衝撃破壊の代表例としての粒子衝突による破壊挙動を構造用セラミックスやSiC粒やSiC単繊維複合セラミックスについて調べ、脆性材料としてのセラミックスの破壊機構を解析する。更に本研究は、粒子衝突を含むセラミックスの衝撃破壊やその破壊機構を明かにし、衝撃耐性のある素材微構造と必要とされている特性レベルを示唆し、将来の自動車用セラミックスを創出するものである。

参考文献

- [1] M. Taguchi, "Application of High Technology Ceramics in Japanese Automobiles," *Advanced Ceramic Materials* 3[4]754-62(1987).
- [2] D. W. Richerson, "Evolution in the U.S. of Ceramics Technology for Turbine Engine," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64[2]282-86(1985).
- [3] 石渡正治, "欧米における自動車用セラミックガスタービン開発の現状," *機械振興* 21[5]13-20(1988).
- [4] 井関孝善, "セラミックガスタービンの開発," *先端技術ハイライト* 66, 1-5(1989)
- [5] J. Cussio and F. Hang, "Impact Damage Study of Silicon Nitride," *Proceedings of the 26th Automotive Tech. Development Coordination Meeting*, Soc. Automotive Engineers, Pa(1988).
- [6] 新原皓一, "セラミックの脆さを克服する," *セラミックス* 21[7]581-89(1986).
- [7] P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening Behavior in SiC-whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[12]c267-c269(1984).
- [8] H. R. Hertz, *Hertz's Miscellaneous Papers*, Chs 5 and 6, Macmillan, London, England, 1986.
- [9] F. C. Frank and B. R. Lawn, "On the Theory of Hertzian Fracture," *Proc. Roy. Soc. London* A299, 291-306(1967).
- [10] B. R. Lawn, "Hertzian Fracture in Single Crystal with the Diamond Structure," *J. Appl. Phys.* 39[10]4828-37(1968).
- [11] S. Timoshenko and J. N. Goodier, pp398-402, *Theory of Elasticity*.

- McGraw-Hill, N.Y. (1970).
- [12] M. T. Huber, "Contribution to Theory of Contact of Elastic Solid," *Ann. Physik*, 14, 153-63 (1904).
- [13] B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, "Review-Indentation Fracture: Principles and Applications," *J. Mat. Sci.*, 10[6]1049-81 (1975).
- [14] T. R. Wilshaw, "The Hertzian Fracture Test," *J. Physics D, Appl. Phys.*, 4, 1567-81 (1971).
- [15] F. C. Roesler, "Indentation hardness of Glass as an Energy Scaling Law," *Proc. Phys. Soc. London B69*[433]755-60 (1956).
- [16] M. T. Laugier, "Hertzian Indentation of Sintered Alumina," *J. Mat. Sci.*, 19, 254-58 (1984).
- [17] D. M. Marsh, "Plastic Flow in Glass," *Proc. Roy Soc. London A279*, 420-435 (1964).
- [18] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Quasi-static Solid Particle Damage in Brittle Solids-I. Observations, Analysis and Implication," *Acta Metallurgica*, 24, 939-56 (1976).
- [19] S. S. Chiang, D. B. Marshall, and A. G. Evans, "The Response of Solid to Elastic/Plastic Indentation. I. Stresses and Residual Stresses," *J. Appl. Phys.* 53[1]298-311 (1982).
- [20] S. S. Chiang, D. B. Marshall, and A. G. Evans, "The Response of Solid to Elastic/Plastic Indentation. II. Fracture Initiation," *J. Appl. Phys.* 53[1]312-17 (1982).
- [21] R. Hill, *The Mathematical Theory of Plasticity*, ch. 5, Oxford Univ. Press, London, 1950.
- [22] C. M. Perott, "Elastic-Plastic Indentation: Hardness and Fracture," *Wear*, 45, 293-309 (1977).
- [23] A. A. Griffith, "Phil. Trans. Roy. Soc. London A221, 163-(1920).
- [24] B. R. Lawn and A. G. Evans, "A Model for Crack Initiation in Elastic/Plastic Indentation Field," *J. Mat. Sci.*, 12[11]195-99 (1977).
- [25] D. B. Marshall and B. R. Lawn, "An Indentation Technique for Measuring Stress in Tempered Glass Surfaces," *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 86 (1977).
- [26] B. R. Lawn, S. M. Wiederhorn, and H. H. Johnson, "Strength Degradation of Brittle Surfaces: Blunt Indenters," *J. Am. Ceram. Soc.*, 58[9-10]428-32 (1975).
- [27] B. R. Lawn, E. R. Fuller, and S. M. Wiederhorn, "Strength Degradation of Brittle Surfaces: Sharp Indenters," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 [5-6]193-197 (1976).
- [28] J. T. Hagan, "Micromechanics of Crack Nucleation during Indentation," *J. Mat. Sci.*, 14, 2975-80 (1979).
- [29] J. T. Hagan and M. V. Swain, "The Origine of Median and Lateral Cracks Around Plastic Indentations in Brittle Materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 11, 2091-101 (1978).
- [30] M. V. Swain and J. T. Hagan, "Indentation Plasticity and the Ensuring Fracture of Glass," *J. Phys. D., Appl. Phys.* 9, 2201-14 (1976).
- [31] H. Makino, N. Kamiya, and S. Wada, "Strength Degradation of Si₃N₄ by Contact Stress," *J. Mat. Sci., Letter*, 7, 475-76 (1988).
- [32] M. H. Leiw, R. Fung, and D. M. R. Taplin, "Indentation Plasticity and Fracture of Si₃N₄ Ceramic Alloys," *J. Mat. Sci.*, 16, 3437-46 (1981).
- [33] B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median Crack System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 63[9-10]574-581 (1980).
- [34] D. B. Marshall, "Geometrical Effects in Elastic/Plastic Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[1]57-60 (1984).
- [35] J. A. Zukas, T. Nicholas, H. F. Swift, L. B. Greszczuk, and D. R. Curran, *Impact Dynamics*, John Wiley and Sons, N.Y., 1982.
- [36] M. E. Backman and W. Coldsmith, "The Mechanics of Penetration of Projectile into Targets," *Int. J. Engng. Sci.*, 16, 1-99 (1978).
- [37] D. R. Curran, L. Seamon, and D. A. Shockey, "Dynamic Failure in Solid Phys Today," 1, 46-55 (1977).
- [38] B. M. Liaw, A. S. Kobayashi, A. F. Emery, and J. J. Du, "An Impact Damage Model of Ceramic Coating," pp709-22 in *Fracture Mechanics*, Vol. 7 Edited by R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman, and F. F. Lange, Plenum Press, N.Y., 1986.

- [39] K. C. Dao, D.A. Shockey, L. Seamon, D.R. Curran, and D. J. Rowcliff
"Particle Impact Damage in Silicon Nitride," Annual Rep., Part III,
Office of Naval Research, Contract No. N00014-76-057, May 1979.
- [40] M. Abou-el-leil, F. Camaratta, and R. R. Digenova, "Impact Fracture
of Thermally Tempered Glass Helicopter Windshields," J. Am. Ceram.
Soc., 68[1]c18-c21(1985).
- [41] M. Abou-el-leil, F. Camaratta, and R. R. Digenova, "Impact Fracture
of Chemically Tempered Glass Helicopter Windshields," J. Am. Ceram.
Soc., 69[9]713-16(1986).
- [42] S. M. Wiederhorn and B. R. Lawn, "Strength Degradation of Glass
Resulting from Impact with Spheres," J. Am. Ceram. Soc., 60[9-10]451
-58(1977).
- [43] A. G. Evans, "Strength Degradation by Projectile Impacts," J. Am
Ceram. Soc., 56[8]405-409(1973).
- [44] A. G. Evans, "On Impact Damage in the Elastic Response Regime," J.
Appl. Phys., 49(6)3304-10(1978).
- [45] A. G. Evans, M. E. Gulden, and M. Rosenblatt, "Impact Damage in
Brittle Materials in Elastic/Plastic Response Regime," Proc. Roy.
Soc. London A361, 343-65(1978).
- [46] M. M. Chaudri and C. R. Kurkjian, "Impact of Small Steel Spheres on
the Surfaces of 'Normal' and 'Anomalous' Glasses," J. Am. Ceram.
Soc., 69[5]404-10(1986).
- [47] C. G. Knight, M. V. Swain, and M. M. Chaudri, "Impact of Small Steel
Spheres on Glass Surface," J. Mat. Sci., 12, 1573-86(1977).
- [48] Y. M. Tsai, "Dynamic Contact Stress Produced by the Impact of an
Axisymmetrical Projectile on a Elastic Half-Space," Int. J. Solid
Structure, 7, 543-58(1971).
- [49] S. C. Hunter, "Energy Absorbed by Elastic Waves During Impact," J.
Mechanical Phys. of Solid 5, 162-171(1957).
- [50] D. A. Shockey, D. C. Erlich and K. C. Dao, "Particle Impact Damage
in Silicon Nitride at 1400°C," J. Mat. Sci., 16, 477-82(1981).
- [51] S. M. Wiederhorn and B. R. Lawn, "Strength Degradation of Glass
Impacted with Sharp Particles: I Annealed Surfaces," J. Am. Ceram.

- Soc., 62[1-2]66-70(1979).
- [52] K. Brender, J. E. Ritter, K. Jakus, "Strength Degradation in Poly-
crystalline Alumina Due to Sharp Particles impact Damage," J. Am.
Ceram. Soc., 71[12]1154-58(1988).
- [53] C. T. Morrison, J. L. Routbort, and R. O. Scattergood, "Erosion of a
Silicon Carbide whisker Reinforced Silicon Nitride," Mat. Res. Soc.
Symp. Proc., 78, 207-14(1987).
- [54] M. T. Sykes, R. O. Scattergood, J. L. Routbort, "Erosion of SiC
Reinforced Alumina Ceramic Composites," Composites, 18[2]153-63
(1987).
- [55] R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?,"
Nature, London A258, 703-704(1975).
- [56] N. Claussen, "Fracture Toughness of Al2O3 with an Unstabilized ZrO2
Dispersed Phase," J. Am. Ceram. Soc., 59[1-2]49-51(1976).
- [57] R. M. McMeeking and A. G. Evans, "Mechanics of Transformation Tough-
ening in Brittle Materials," J. Am. Ceram. Soc., 65[5]242-46(1982).
- [58] B. Budiansky, J. W. Hutchinson, J. C. Lambropoulos, "Continuum Theory
of Dilatant Transformation Toughening in Ceramics," Int. J. Solid.
Structure, 19[4]337-55(1983).
- [59] P. Duwez, F. H. Brown, F. Odel, "The Zirconia-Yttria System," J.
Electro. Chem. Soc., 98[9]356-62(1951).
- [60] N. Claussen, K. L. Weiskopf, and M. Ruhle, "Tetragonal Zirconia
Polycrystal Reinforced SiC-whisker," J. Am. Ceram. Soc., 69[3]288-92
(1986).
- [61] Y. Fu and A. G. Evans, "Some Effect of Microcracks on the Mechanical
Properties of Brittle Solid I. Microcrack Toughening," Acta Metall.
33, 1515-24(1985)
- [62] Y. Fu and A. G. Evans, "Some Effect of Microcracks on the Mechanical
Properties of Brittle Solid, II. Stress, Strain Relationship," Acta
Metall., 33, 1525-31(1985)
- [63] D. J. Green, "Fracture Toughness Predictions for Crack Bowing in
Brittle Particulate Composites," J. Am. Ceram. Soc., 66[1]c4-c5
(1983).

- [64] K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-I Theory," *Acta Metall.*, 31,565-76(1983).
- [65] K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-II Experiment," *Acta Metall.*, 31,577-84(1983).
- [66] 野田芳郎, 田島容, 松尾康史, "Y-SIALON焼結体の機械的特性," 日本セラミックス協会62年年会, 1987.
- [67] R. C. Bradt, "A High-Tech Approach to a Traditional Ceramics-The Toughness of Porcelain," pp.15-22 in Proceedings of the Arita Fine Ceramic Symposium, 1986. Saga Prefecture Government, Japan 1986.
- [68] D. K. Hale and A. Kelly, "Strength of Fibrous Composite Materials," *Annu. Rev. Materials Sci.*, 2, 405-62(1972).
- [69] D. B. Marshall, B. N. Cox, and A. G. Evans, "The Mechanics of Matrix Fiber Composite," *Acta Metall.*, 33[11]2013-21(1985).
- [70] B. Budiansky, J. W. Hutchison and A. G. Evans, "Matrix Fracture in Fiber-reinforced Ceramics," *J. Mech. Phys. Solid*, 34[2]167-89(1986).
- [71] L. N. McCartney, "Mechanics of Matrix Cracking in Brittle-matrix Fiber-reinforced Composites," *Proc. Roy. Soc. London A409*, 329-50 (1987).
- [72] F. F. Lange, "Fracture Mechanics and Microstructural Design," pp799-815, in *Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 4*, Edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, F. F. Lange, N. Y. (1978).
- [73] I. Kondo and N. Tamari, "Sintering of SiC-w/PSZ Composites and their Mechanical Properties," presented at the Annual Meeting of the Ceramic Soc. Japan 1986.
- [74] P. D. Shalek, J. J. Perovic, G. F. Hurley, and F. D. Gac, "Hot-Pressed SiC whisker/Si₃N₄ Matrix Composites," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 65[2]351-56(1986).
- [75] K. M. Prewo and J. J. Brenna, "High-Strength Silicon Carbide Fiber-Reinforced Glass-Matrix Composites," *J. Mat. Sci.*, 15,463-68(1980).
- [76] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, pp773-74, in *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York(1976).
- [77] P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini, and T. N. Tieg, "Toughening Behavior in whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[12]1050-61(1988).
- [78] C. H. Hsueh, P. F. Becher, and P. Angelini, "Effects of Interfacial Films on Thermal Stresses in whisker-Reinforced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[11]929-33(1988).
- [79] Z. Li and R. C. Bradt, "Micromechanical Stresses in SiC-Reinforced Al₂O₃ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[1]70-77(1989).
- [80] F. F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si₃N₄-SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56[9]445-50(1973).
- [81] C. Greskovich and J. A. Palm, "Observations on the Fracture Toughness of β Si₃N₄- β SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62[7-8]428-30 (1980).
- [82] P. Greil, G. Petzow, and H. Tanaka, "sintering and HIPing of Silicon Nitride-Silicon Carbide Composite Materials," *Ceramics International*, 13,19-25(1987).
- [83] S. T. Buljan, J. G. Baldoni, and M. L. Huckabee, "Si₃N₄-SiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[2]347-52(1987).
- [84] 新原一, 中平敦, 菅沼克昭, "超靱性複合セラミックスの開発," *ニューセラミックス*, 5, 65-70(1989).
- [85] K. Ueno and Y. Toibana, "Mechanical properties of Silicon nitride Ceramic Composite Reinforced with Silicon Carbide whisker," *Yogyo kyokaiishi*, 91[11]491-97(1983).
- [86] M. Martin, H. Yeh, and J. Schienle, "whisker Toughened Si₃N₄ Composite," pp327-31 in Proceedings of the 24th Automotive Technology Development Contractor's Coordination Meeting P-197, Soc. of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1987.
- [87] V. K. Sarin and M. Ruhle, "Microstructural Studies of Ceramic-Matrix Composites," *Composites(Guildford, U. K.)*, 18[2]129-34(1987).
- [88] R. W. Rice, "The Effect of Gaseous Impurity on the Hot Pressing Behavior of MgO, CaO, and Al₂O₃," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 12,99-123 (1969).
- [89] S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Swelling of Hot Pressed Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[11]591-97(1985).
- [90] S. Hampshire and K. H. Jack, "The Kinetics of Densification and

Phase Transformation of Nitride Ceramics," Special Ceramics, 7, 37-50(1981).

- [91] W. D. Kingery, J. Appl. Phys., 30, 301(1959).
- [92] Weiss and Kayser, "Liquid Phase Sintering," pp.169-86 in Progress in Nitrogen Ceramics Edited by F. L. Riley(1983).
- [93] C. Greskovich and S. Prochazka, "Stability of Si₃N₄ and Liquid Phase (s) During Sintering," J. Am. Ceram. Soc., 64[7]c96-c97(1981).
- [94] D. R. Messier and E. J. Deguire, "Thermal Decomposition in the System Si-Y-Al-O-N," J. Am. Ceram. Soc., 67[9]602-605(1984).
- [95] M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai, and T. Tanaka, "Sintering of Si₃N₄," Am. Ceram. Soc. Bull., 55[3]313(1976).
- [96] N. Hirotsuki and A. Okada, "Effect of N₂ gas Pressure of α - and β -Sialon," Yogyokyoishi, 95[2] 235-39(1987).
- [97] K. Nickel M. J. Hoffmann, P. Greil, and G. Petzow, "Thermodynamic Calculation of SiC-whisker-Reinforced Si₃N₄ Ceramics," Advanced Ceramic Materials, 3[6]557-62(1988).
- [98] S. A. Bradley, K. R. Krasek, M. R. Martin, H. C. Yeh, and J. L. Schienle, "Silicon Carbide whisker Stability During Processing of Silicon nitride Matrix Composite," J. Am. Ceram. Soc., 72[4]628-36(1989).

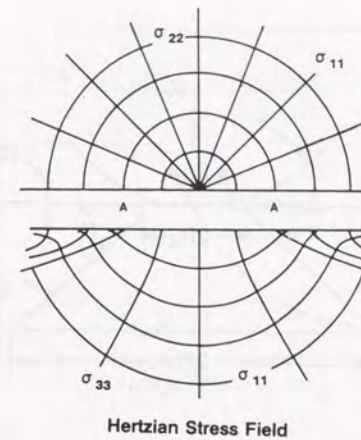


図1.1 Hertz 応力場

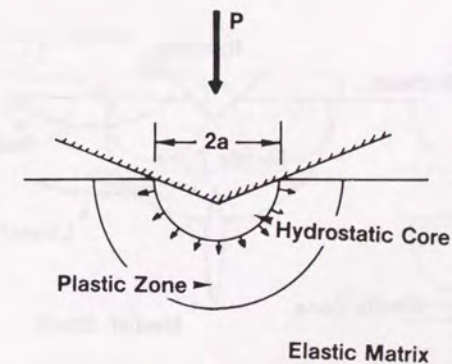


図1.2 弾塑性圧入モデル

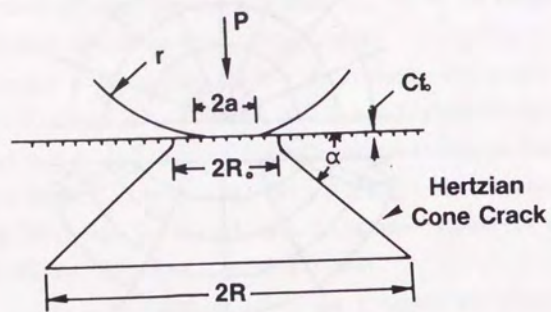


図1.3 ヘルツクラックの形態

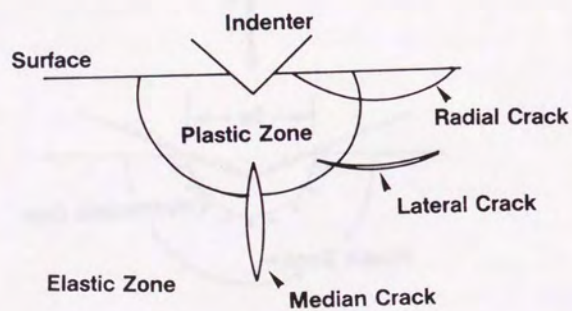


図1.4 鋭利な圧子による発生クラック形態

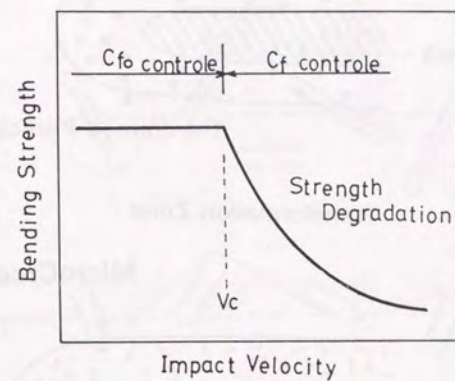


図1.5 クラックサイズと強度の関係

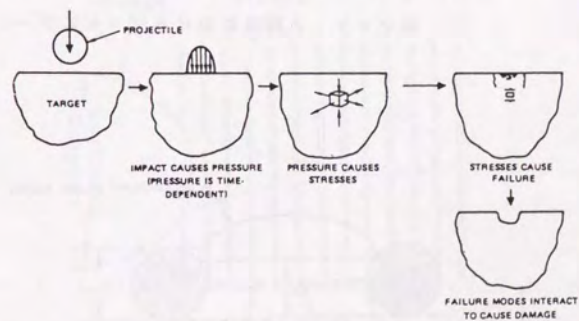


図1.6 飛来粒子の衝突によるクラック発生機構

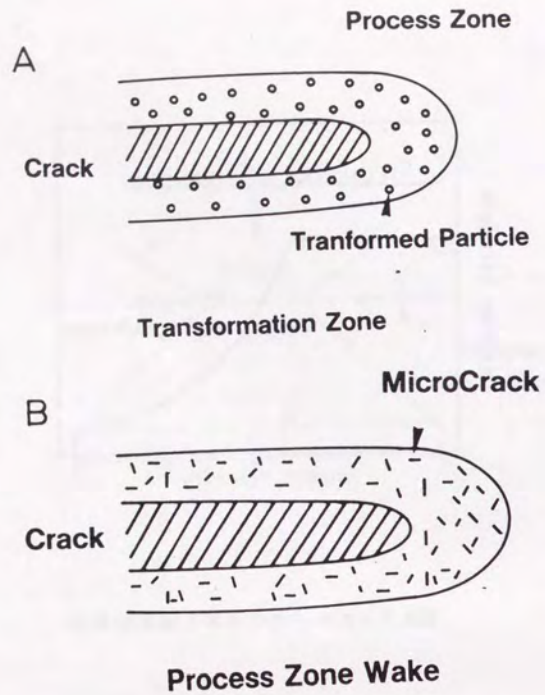


図1.7 転移強化機構におけるプロセスゾーン (A) と微小クラック機構におけるプロセスゾーン (B)

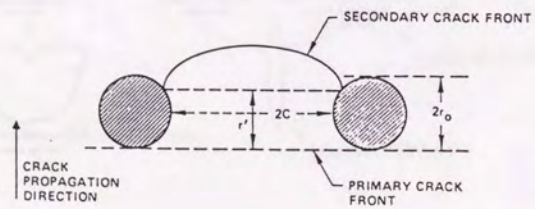


図1.9 クラック湾曲機構

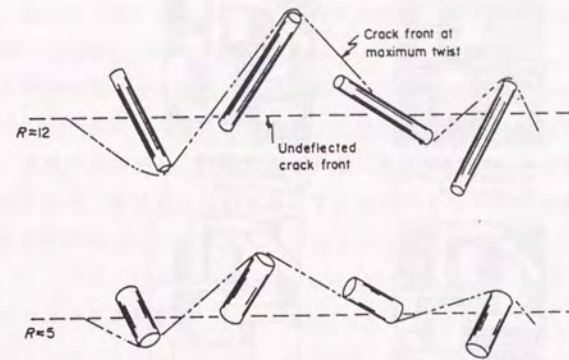


図1.10 クラック偏向機構

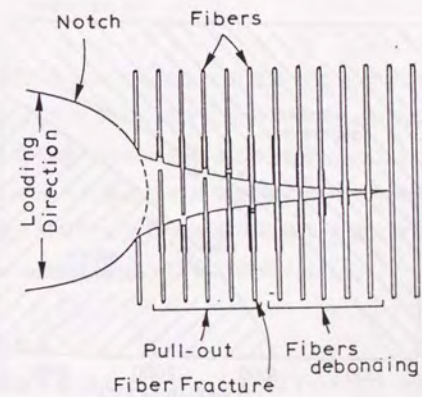


図1.11 繊維のPull-outとDebonding

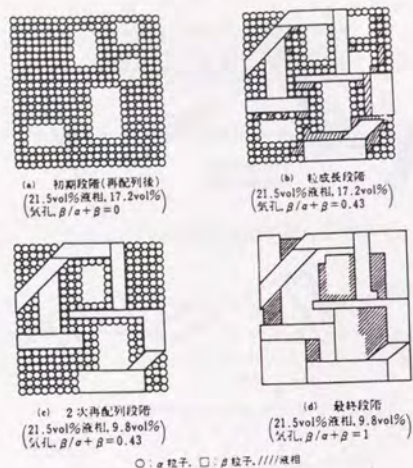


図1.12 窒化珪素の焼結メカニズム

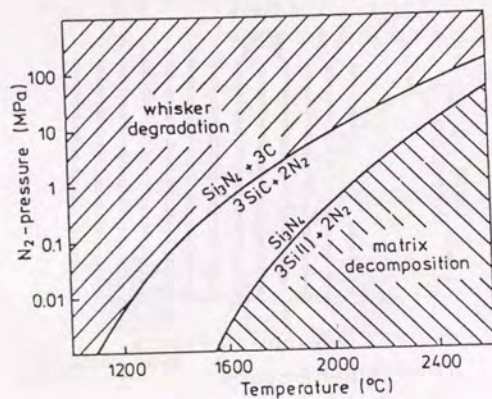


図1.13 炭化珪素-窒化珪素複合材の焼結マップ

第 II 章 実験方法の概略

本研究で用いるセラミックス粉末とセラミックス焼結体についてそのサブライヤーを整理し、モノリスセラミックス（窒化珪素やジルコニアなど）やセラミックス複合材（SiC複合窒化珪素など）の焼結条件に付いてまとめる。また、セラミックス材料の特性評価手法に付いても、重要な特性値である曲げ強度、硬度、破壊靱性値やヤング率の測定方法を総括し、さらに本研究で最も重要な試験方法である、粒子衝突試験方法とそこで用いる粒子衝突試験機の機能と構成について概説する。

2. 1 セラミックス材料

2. 1. 1 硬度測定用ジルコニア単結晶とスピネル単結晶

(1) ジルコニア単結晶

ジルコニアに於ける硬度の異方性を調べるため、イットリア添加量が完全安定化ジルコニアとなる組成域の、ジルコニア単結晶をCERES社[1]より購入した。固溶しているイットリアの組成は次のとおりである。



これらの単結晶は、スカメルト法で製造されたもので[1]ダイヤモンド切断機にて、12mmx12mmx5mmの大きさの平板に切断されている。試料の平面は、 $\{100\}$ 面で $\langle 100 \rangle$ 方向が直行方向にあたるが、端面は $\langle 100 \rangle$ 方向に近いものの、正確を期するためにラウエ背面反射法で結晶の配向を求めた。試料の硬度測定面はアルミナ研磨剤で粗粒から微粒まで順次研磨した後、ダイヤモンドペースト（1と0.25 μm ）で最終研磨を行ない試料とした。

(2) スピネル単結晶

化学量論的組成である $MgAl_2O_4$ （スピネル）単結晶をユニオンカーバイド社[2]より購入し硬度測定用の試料とした[2]。結晶はベルヌーイ法で製造され結晶面は、 $\{100\}$ と $\{111\}$ の2平面でダイヤモンド切断機で12mmx12mmx5mmの平板状に切断し表面をジルコニアの場合と同様にダイヤモンドペースト

ト (1と0, 25 μm) で鏡面研磨を行った。

2. 1. 2 粒子衝撃テスト用セラミックス多結晶体

粒子衝撃テストに用いたセラミックス多結晶体試料は8mmx50mmx1-3mmのサイズでありその表面(粒子を打ち込む面)をSiC研磨剤で研磨後ダイヤモンドペースト(6と3 μm)で鏡面研磨を行っている。準備した試料の購入先と焼結方法について表2.1にまとめる。

表2.1 セラミックス試料入手先と製造方法

素材名称	購入先	略記号	製造方法(焼結方法)
窒化珪素1	日本特殊陶業株	SSN	常圧焼結
窒化珪素2	日本碍子株	SSN	常圧焼結
窒化珪素3	日本特殊陶業株	GPSSN	ガス圧焼結
サイアロン	日本特殊陶業株	Sialon	ガス圧焼結
炭化珪素	日本特殊陶業株	SSC	常圧焼結

2. 1. 3 特性評価及び衝撃テスト用セラミックス複合材

(1) SiC-whisker/正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)複合材

タテホ化学株製のSiC-whisker(1-Sグレード)とトソー製のイットリアを3mol%ブレミックスしてあるジルコニア粉末(ZYM3)を準備した。SiC-whiskerで10, 20, 30Vol%になるようにSiC-whiskerとジルコニア粉末を秤量し、エタノール中で24時間混合した後、混合粉末をロータリーエバポレーターにて乾燥した。乾燥粉末を210 μmの篩を通し粗粒を取り除いて、BNでコートした黒鉛型を用いて図2.1の焼結条件でホットプレス焼結を行った。

混合粉末種	ホットプレス条件	
	焼結温度と雰囲気	加圧力
ZYM3	1500℃真空	24.5MPa
ZYM3 + 10vol%SiC-W	1580℃真空	24.5MPa

ZYM3 + 20vol%SiC-w	1640℃Ar中	24.5MPa
ZYM3 + 30vol%SiC-w	1700℃Ar中	24.5MPa

保持時間は1時間

ホットプレスした平板(40mmx50mmx6mmから10mm)は、表面の反応層や黒鉛を取り除いたのち、ダイヤモンド研削盤を用いて加工し、機械的特性評価試験片(曲げ強度、硬度、ヤング率、破壊靱性値など)とした。微構造観察は曲げ強度を測定した試験片の破面を走査型電子顕微鏡(SEM)により注意深く観察したり透過型電子顕微鏡(TEM)による観察により調べた。結晶相は、X線回折を用いて同定し、高温X線回折により相変化を測定した。また、熱膨張はディラトメーターにて測定した。

(2) SiC-whisker/窒化珪素複合材

商品化されている窒化珪素粉末(例えば、シュタルク社H1, LC-10; 宇部興産株E10, COAなど)と市販のSiC-whisker(例えばタテホ化学株の1-S, 1-0.7Sやアメリカンマトリックス社SCW, SiC-Plateなど)を入手した。つぎに、窒化珪素に所定の重量の焼結助剤(イットリア10wt%, アルミナ5wt%)と10, 20Vol%のSiC-whiskerを加えエタノール中で24時間ボールミルをかけ、乾燥後篩を通して混合粉末とした。窒化珪素、焼結助剤、SiC-whisker3種の混合粉末をBNでコートした黒鉛型に充填し、窒素約1気圧中で24.5-29MPaの圧力で加圧焼結し(図2.2)セラミックス複合材の素材(40mmx50mmx6-10mm)とした。焼結温度は1700℃から1840℃の間であるが、窒化珪素粉末種、SiC-whisker種により若干異なるので後の章で詳細を述べる事とする。

セラミックス複合材は、表面の黒鉛層や反応層を除去した後切断し、評価試験に応じて表面を研削したり鏡面研磨を行った。また、結晶相はX線回折で同定し、微構造調査は曲げ強度測定試験片の破面をSEMで調べたりTEMにて窒化珪素粒子、SiC-whisker、や粒界相の観察を行うこととした。

参照用の常圧窒化珪素は、窒化珪素と焼結助剤を同様の方法で混合し粉末を金型を用いたプレスと静水圧プレスにて成形した後、窒素約1気圧中1700℃1時間で常圧焼結を行い試験片を得た。

(3) SiC-粒子/窒化珪素複合材

10Vol%のイビデン株製β型炭化珪素粒子を窒化珪素(宇部興産株C

0 A)に加え、焼結助剤としてイットリアを追加し、エタノール中ボールミルで24時間混合する。乾燥した混合粉末を静水圧プレスで成形した後、1気圧1750℃で3時間窒素中で焼結する。この予備焼結体を窒素1000気圧下で1850℃1時間の焼結を行い、SiC粒子/窒化珪素複合材を得た(図2.4)。セラミックス複合材は、表面を研磨した後所定の形状の試験片に加工される。微構造は曲げ試験用試験片の破面をSEM観察し、TEMにより粒子や粒界観察を行なって調査した。

表 2.2 原料粉末の購入先

粉末種		サプライヤー
SiC whisker	1-S	タテホ化学(株)
↑	1-0.7S	↑
SiC whisker	SCW	アメリカナトリックス社
SiC plate	SC Platelet	↑
SiC 粉末	ベータランダム	イビデン社
窒化珪素粉末	H1	ハ-マンジュウ社
窒化珪素粉末	LC10	↑
窒化珪素粉末	COA	宇部興産(株)

2.2 セラミックス特性値の評価方法

セラミックスの特性試験については、機械的特性試験、熱的特性試験、微構造の調査試験など多岐にわたった試験方法が用いられているが、ここでは、主な機械的試験方法について述べる。

2.2.1 材料の曲げ強度の測定方法(JIS-R1601準拠[3])

曲げ強さの試験は、セラミックスの機械的特性試験として最も一般的な方法である。構造用材料を機械部品として用いる場合には、引っ張り応力下の強度試験が必要であるが、純粋な引っ張り強度試験は試料の作製や試験治具の

作製が困難なため部分的に引っ張り応力がかかる曲げ試験方法が簡便法として用いられる。この試験は比較的簡単なため試験段階での材料間の強度比較に便利である。

試料形状は幅4mm、厚み3mm、長さ36-40mmの試験片で次の式で強度を計算する。

$$\text{曲げ強度 (MPa)} = 3P(L-1) / 2bh^2$$

ここで、Pは破断荷重、Lは下部支点間距離、1は上部支点間距離、bは試験片の幅、hは厚みである。

2.2.2 弾性常数の測定方法(JIS-R1602準拠[4])

セラミックスの弾性的性質は機械的特性や破壊挙動などを決める重要な性質であり、セラミックスの高い弾性常数は、構造部材に適用するためには大きな利点となる。弾性常数は、結晶構造と原子間距離に由来した物性値で、単結晶においてはコンプライアンスとスティフネスで表わされる物性値であり、多結晶体では試料サイズと比較して粒子径が小さく方向性が無視できるので等方的と見なすことができる。しかし、弾性常数は含まれる空孔により影響され、空孔の体積による関数でもあるので緻密度を表わし得る特性値とも言える。

ここでは、共振法による多結晶体に於ける弾性率の測定方法について述べる。図2.4に示したように試験片をスピーカーに取り付け試験片に自由な曲げ振動を与えたときの試験片の振動数をピックアップで捉え試験片の一次共鳴振動数を測定し、下式で計算し求める。

$$E = 0.9465(Mf^2/W)(L/t)^2 [1+6.59(t/L)^2]$$

gは重力加速度、Mは試験片重量、fは曲げ共振の一時振動数、Wは試験片の幅、Lは試験片長さ、tは試験片厚さである。試験片の寸法は、JIS-R1602記載の寸法がよいが、一次共鳴が起きるサイズであれば同様な精度で測定ができる。

高温弾性率は、試験片を炉の中に吊して常温と同じ操作で弾性率を測定する。この時の吊り線は、アルミナファイバーを用い1400℃まで測定することが可能である。

2. 2. 3 硬度の測定方法[5]

硬度は、材料に永久変形を起こしその永久変形への抵抗性を表わすものである。古くは、モースのような引っかきによる相対硬度が用いられたが、近年では圧子の圧入領域を圧力の単位で測定する方法が主である。圧子の形状でいくつかの硬さが定義されているが、ここでは、代表的な Vickers 硬度と Knoop 硬度について測定方法を述べる。

(1) Vickers 硬度

Vickers 硬度は、対面角 136 度のダイヤモンド圧子を用いて試験荷重 1 から 50 Kgf で試験片に圧痕をつけその対稜線の長さより求めるものである。本研究では 300 gf の荷重を用いて測定を行った。

$$H_v = 1.8544 P / d^2$$

P は試験荷重、D は圧痕対稜線長の平均値である。

(2) Knoop 硬度

Knoop 硬度は、対稜角が 172 度 30 分と 130 度の横断面が菱形のダイヤモンド圧子を用いて圧子を圧入し、圧痕のサイズ（長い方の対稜線長）より計算する。本研究では 100 gf の荷重で測定を行った。

$$H_k = 14.299 P / d^2$$

P は試験荷重、D は長い対稜線長である。

セラミックスの硬度については金属の場合とは異なり変形が微小破壊、すべり、や双晶を含み圧痕端部が不鮮明となり安いことが特長であり、表面を鏡面に仕上げることが測定誤差を少しでも減らすことになる。また内部に大きなクラックが生じたり放射状クラックが生じたりするので測定条件の設定には注意が必要である。

2. 2. 4 破壊靱性値の測定

脆性材料の破壊力学では、破壊現象に於てクラック先端の力学的パラ

メータを用いて取り扱う。このパラメータとして応力拡大係数を用い、不安定破壊現象を議論するもので不安定破壊が起きるときの応力拡大係数を、臨界応力拡大係数 (K_{Ic}) または破壊靱性と呼ぶ。セラミックス材料での破壊靱性値の測定方法は多くの研究の結果いくつかの方法が定まってきた。ここではその代表的な方法を述べる。

(1) Indentation による方法

Indentation 法は、Vickers 圧子をセラミックス表面に押し込み、表面に発生するクラックの長さより計算して求める比較的簡便な手法である。圧子を押し込んだときは、圧子直下に非弾性的な変形領域ができ、荷重がさらに高くなると圧子直下に半楕円形のメディアクラックが生じる。圧子を引き抜かれ除荷される時に表面にも稜線からラディアルクラックが生じメディアクラックと結合する。Lawn と Fuller [6] は表面に現れたメディアクラックの大きさから次の式で計算することができる事を提案した。

$$K_{Ic} = P / k \pi^{3/2} \tan \phi C^{3/2}$$

P は荷重、C はクラックの半径、k は補正係数、 ϕ は対稜角の半角である (図 2.5)。

(2) 破壊力学的方法

Chevron ノッチ法

3 角形のノッチを入れた試験片を用いて破壊を安定的に起こし、試験片形状と最大荷重から計算するものである。この方法だとブレクラックを入れる必要が無い事と比較的低荷重で破壊を起こすことができるため、試験片の破断まで安定的にクラックを入れることができる。計算式は逆井と山崎 [7] によった。

$$K_{Ic} = P Y^* / B W^{1/2}$$

$$Y^* = [1/2 \cdot d C_{tr} / d \alpha \cdot (\alpha_1 - \alpha_0) / (\alpha - \alpha_0)]^{1/2}$$

P は安定破壊時の最大荷重、 Y^* は試験片形状から数値解析で求める係数、B、W は試験片寸法である (図 2.6)。

2. 3 粒子衝撃による材料評価

2. 3. 1 粒子衝撃装置 (図 2. 7-8)

この方法は、シャルピー試験機などによる巨視的な衝撃テストではなく、硬い微粒子が高速で飛来しセラミックス表面に衝突したときに、セラミックス素材が受ける損傷や破壊形態を測定しセラミックスの特性値との関係を把握しようとする試験方法である。そのため粒子を衝突させた後の素材表面と破面の損傷解析が重要な技術となる。

図 2. 7 に示したようなガス銃タイプの粒子発射機を用いる [8]。まず試料となるセラミックス素材の表面をダイヤモンドペーストにて鏡面に研磨し、ターゲットに取り付ける。次に、プラスチック性サポットにジルコニア製ベアリングボールを取り付け銃身にセットする。このサポットには速度測定用の磁石が取り付けられている。ガスとしてヘリウムを用い、ヘリウムガスをガスチャンバーに充填し金属製ダイアフラムをニードルで破りガスを銃身に噴出させサポットを発射する。サポットは銃口に取り付けてあるストッパーで停止しジルコニア粒子のみ素材側に飛ばす仕組みである。速度はサポットストッパーに当たる直前でコイルを通過するとき発生する電圧より飛行時間より計算で求めるものである。ここで測定した速度は、実際に球が素材にあたる直前での速度とほぼ同じである事を確認してある。粒子衝撃試験機はトーホー製作所製の装置を用いた。

試料の準備

試料サイズとしては幅 6-8 mm 長さ 42-50 mm、厚さは、1-3 mm のセラミックス板を準備し粒子が当たる面をダイヤモンドペーストにて鏡面に研磨する。この理由は、微小粒が与えた表面損傷を正確に把握するものであり、研磨傷があると表面損傷形態が研磨方向に左右されたり表面の残留応力の影響でクラックの形成形態が変化することが予想されるからである。

衝撃後の損傷評価

表面の損傷は、顕微鏡を用い表面の圧痕やクラック形態を確認し、一部は SEM を用いて破壊形態や圧痕を確認する。圧痕の直径と深さはプロフィロメーターを用いて測定した圧痕形状より読みとる。その後、粒子衝突点を引っ張り側に向けた 4 点曲げ試験を行い強度を測定する。内部に発生したクラックは破面の顕微鏡観察や SEM 観察で調べる。

2. 4 第 II 章のまとめ

本研究で用いたセラミックス粉末とセラミックス焼結体についてその入手先を整理し、モノリスセラミックス (窒化珪素やジルコニアなど) やセラミックス複合材 (SiC 複合窒化珪素) の焼結条件に付いてまとめた。また、セラミックス材料の特性評価手法に付いても、重要な特性値である曲げ強度、硬度、破壊靱性値、ヤング率の測定方法を総括し、本研究で最も重要な試験方法である、粒子衝突試験方法と粒子衝突試験機について概説した。

参考文献

- [1] CERES社, Ma., USA
- [2] Union Carbide社, San Diego, USA
- [3] R1601、ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法、JISハンドブック-セラミックス、日本規格協会 1984
- [4] R1602、ファインセラミックスの弾性率試験方法、JISハンドブック-セラミックス、日本規格協会 1984
- [5] ASTM E384, "Standard Test for Microhardness of Materials."
- [6] B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," J. Mat. Sci., 10[12]2016-24(1975).
- [7] M. Sakai and K. Yamazaki, "Numerical Fracture Analysis of Chevron-Notched Specimen: I, Shear Correction Factor k," J. Am. Ceram. Soc., 65[5]371-75(1983).
- [8] I. M. Hutching and R. E. Winter, "A Simple small-bore laboratory gas-gun," Scientific Instruments, 8, 84-86(1975).

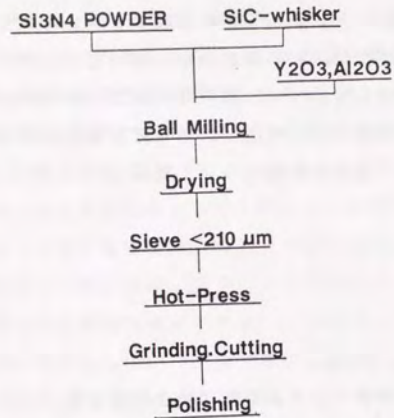


図2.1 SIC-w/TZP焼結プロセス

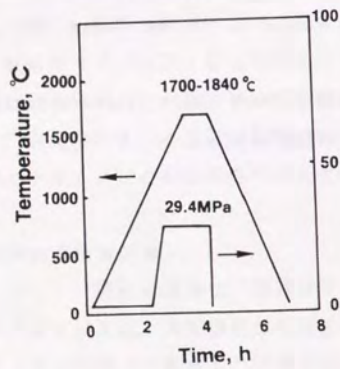


図2.2 窒化珪素ホットプレス焼結プロセス

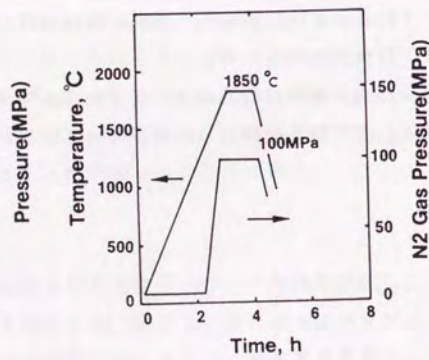


図2.3 熱間加圧焼結プロセス

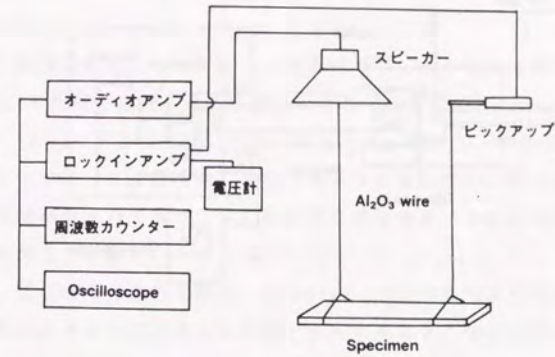


図2.4 ヤング率測定装置

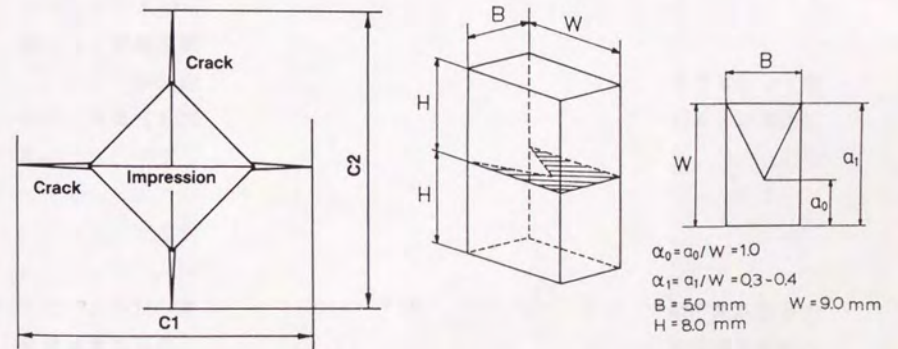


図2.5 インデントーションによる圧痕 図2.6 シェブロンノッチ試験片の形状とクラック形態

第III章 セラミックスにおける 硬度異方性と特性値との関係

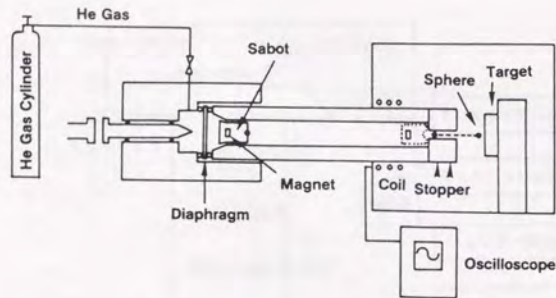


図2.7 粒子衝撃試験機の模式図

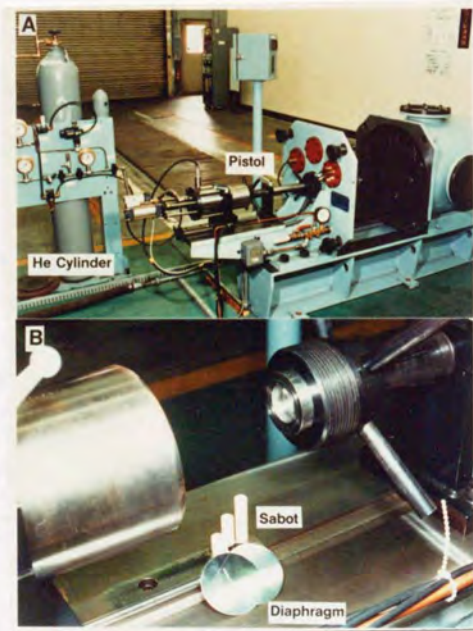


図2.8 (A)粒子衝撃試験機、と(B)サボット

3.1 緒言

物質の硬度については、2物質間の引っかきによる相対硬度であるモース硬度[1]や圧子を圧入し永久圧痕より求める圧入硬度（Vickers硬度やKnoop硬度）[2,3]など多くの研究がなされている。硬度は、物質の変形への抵抗性を表わすものでモース硬度では、変形プロセスは塑性変形、弾性変形、摩擦などの多くの問題が含まれており、より科学的に硬度を調べるために圧子による硬度測定方法が発展してきた。

圧子法の代表的な例は、VickersとKnoopの異なる形状の圧子を用いて残留圧痕の大きさより圧力として計算するものである。圧子の圧入過程では、圧子が物質に押し当てられると転位を生成もしくは動かし圧子直下に塑性変形を起こす。圧子の引き抜き時には、弾性、擬弾性反発が起り圧痕が縮小する。そのため、圧子法硬度での変型現象は単結晶と多結晶で異なり、単結晶では結晶構造とすべり系に由来した塑性変形現象によるものとなり、多結晶体では、粒界すべり、微小破壊、構造の緻密化等も含まれる。第3章では、圧子法による硬度を定義し圧子直下での変形現象について述べ、結晶の諸特性や物性値との関係を整理する。単結晶における硬度異方性を調べるため、スピネルやジルコニアの硬度を測定してすべり系や結晶の特性値との関係を述べる。

3.2 硬度の定義

Woodrow[4]は、VickersとKnoop圧子による微小硬度測定プロセスを解析し、荷重(L)が圧痕サイズに関係しており次の式で表わされることを示した。

$$L = A \cdot d^{\alpha} \cdot \phi^{\beta} \cdot E^{\gamma} \cdot \nu^{\delta} \cdot \sigma^{\lambda} \cdot \mu^{\xi}$$

ここで、Aは、常数、 2ϕ は対面角、 ν はポアソン比、 σ は降伏値、 μ は圧子と物質の摩擦係数、 $\alpha \beta \gamma \delta \lambda \xi$ は係数である。この式と硬度の式から圧子法による硬度は

$$H = a \times \sigma \times f(\phi, E/\sigma, \nu, \mu)$$

で表わされ、硬さは多くの物性常数と変形プロセスの常数となる。このなかでは、弾性常数とすべり系に基づく転位の動きが重要である。

1924年Cardullo[5]が、硬度をヤング率と降伏値の関数で表わした。この報告では実験データは示されていないものの、硬度は降伏値と弾性常数で表される原子の結合に由来する特性値であることが示唆されている。その式を次に示した。

$$H = c L^n E^m$$

個々で、 $m+n=1$ 、 E はヤング率、 L は降伏値、 c は常数である。

硬度は圧痕サイズから計算されるものであるので弾性、擬弾性回復現象が圧痕サイズを縮小するため硬度が高く観測されることがある。弾性回復は圧子引き抜き後すぐに起るため影響を示さないが、擬弾性回復は徐々に起るので測定値に影響する。この回復現象は結晶構造やすべり系と関係している。これらの弾性、擬弾性歪は、塑性歪と比較して小さくなる荷重域では無視できる量であり圧入荷重を慎重に選択すべきである。Vickers圧子では稜線で押されたコーナー部では弾性擬弾性回復が小さく無視できるのと、Knoop圧子[6]では、短径方向に主に起り長径方向には起らない事が報告されている。

Brookes[7]は、圧子直下での塑性変形が結晶のすべり系ばかりでなくすべりが起きてからの転位芯の特徴にも依存することを示した。このため、塑性変形は、転位や転位密度にも大きく依存する。圧入過程では、転位はすべり系により圧子直下や圧子による応力場で起り、塑性変形が永久変形として観測されるものである。

セラミック単結晶に於けるすべり系はその結晶に単一であり、硬度については塑性変形がすべり系に依存することから硬度異方性はそのセラミック結晶のすべり系を表わすことのできる特性である。硬度は圧子直下の剪断応力と関係することから、両者は反比例の関係にあることが報告されている。BrookesとBurnand[8]は効果的臨界剪断応力を計算し硬度の異方性との関係を議論している。

$$\tau = F/A \cdot \cos \phi \cos \lambda (\cos \phi + \sin \gamma) / 2$$

ここで F は荷重、 A は圧痕の面積、 ϕ 、 λ 、 ϕ 、 γ はすべり系と圧子面のなす角

である。(図3.1)

ここまで、硬度の本質と硬度異方性や特性値との関係について単結晶材料について述べてきたが、多結晶体では、圧子のサイズよりも結晶粒のサイズが小さいことでほぼ等方的であると考えられる。そのため前述のすべり系による硬度異方性については考慮する必要はないが、粒子間のすべり、圧縮応力による構造的な緻密化や微小クラックについて考慮する必要がある。この中で微小クラックについては結晶粒中での剪断応力によるすべりや粒界での残留応力の影響なども報告されており、非常に微小部での転位や破壊挙動がセラミックスの変形に影響している。もちろん結晶の硬度異方性も微小部での変形やクラッキングに大きく影響がある。

3.3 セラミックス単結晶における硬度異方性

セラミックスの硬度について基本的な現象を理解し特性値との関連性を把握するためにスピネル単結晶とジルコニア単結晶に於ける硬度異方性について研究を進める。

3.3.1 スピネル単結晶における硬度異方性

微小硬度の方向依存性については、いくつかの単結晶において研究が続けられてきた[9-15]。微小硬度の方向依存性については、圧子直下で起る物理的なプロセスにおける結晶構造的要素に由来する。そのため、2-3の研究者にすべり系を決定する手段として利用されてきた[12,13]。これらの研究の結論では、微小硬度の異方性は1次すべり系の効果的剪断応力と逆比例することが示唆されている。しかし、Chinらは、微小硬度の異方性は、異なるすべり系でも類似した相関係数[14]となることを指摘しその関係だけですべり系を決められないとした。このことは圧子直下の変形域での2次のすべり系と加工効果が影響することを示唆している。

科学量論的組成であるスピネル($MgAl_2O_4$)では1次すべり系が $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ と $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ であり、両者の硬度への影響を調べる上で興味深い材料である[16,17]。この研究では単結晶 $MgAl_2O_4$ のKnoop硬度の異方性を (100) と (111) 面で測定し、剪断応力と1次すべり系の関係について解析する。

Knoop硬度は、圧子を100gの荷重で $17 \mu m/s$ の速度で押し

込み15秒間保持した後、圧子を引き抜きその直後に長軸の長さを測定し計算で求めた。荷重は、破壊を起こさない荷重範囲で最大値として決定してある。弾性、擬弾性効果については補正をしていないため影響の少ない長軸の長さを用いる。(100)(111)面を鏡面に研磨を施し試料とし、Laue背面反射法で結晶方向を決定する。各方向毎に25回の有効圧痕を押しKnoop硬度を求め平均値とt-分布で95%の信頼区間を計算した。

$$H_k = 1 / 0.7028 d^2 \quad (\text{kgf/mm}^2)$$

微小Knoop硬度は(100)(111)面とも圧子の長軸の方向の関数で表わす。(110)面では、Knoop圧子の方向は[001]から[011]まで11.25度毎に測定し、[011]より[010]までは結晶の対称性より等価の方向の結果を用いた。(111)面では、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ より $[\bar{1}2\bar{1}]$ まで6種の方向を選択しKnoop硬度を測定した。

(100)面でのKnoop硬度の異方性は図3.2に図示したとおりである。[001]から[011]は実測値で、[011]から[010]までは結晶構造の対称性から再生した結果である。Knoop硬度は1500から1800 kgf/mm²(14.7-17.7GPa)の範囲で300g荷重による報告値よりもわずかに大きい[9]。図3.2に示したように、スピネルの(100)面では、明確に微小硬度の異方性が認められる。Knoop硬度の最大値は、圧子の長軸が[001]に向いたときであり、最小値は、圧子が[011]に向いたときに観測される。微小硬度の異方性は、両方向の間で約20%程である。スピネルの微小硬度の傾向は、Al, Cu, CaF₂, Niやダイヤモンドの(100)面における異方性の傾向と一致している[11,12]。

前述のとおり、単結晶におけるKnoop微小硬度の異方性と圧子直下での1次すべり系の剪断応力および測定面上の転位プロセスと関係づけようとしている。Knoop圧子は、4つの面で構成されているため多くのすべり系を考慮した計算が必要でありまだ十分な結果は得られていない。しかしながら、DanielsとDunn[18]、Brookesら[11]、FengとElbaum[19]、Brasen[20,21]はこの問題を研究したが、Brookesら[12]の(100)面における研究とBrasenの(111)面における研究が有効である。

Brookesら[12]は、Knoop圧子直下のすべり系における効果的臨界剪断応力 τ_e を提案した。

$$\tau_e = (F/A) \cos\phi \cdot \cos\lambda \cdot (\cos\phi + \sin\gamma) / 2$$

ここでFは荷重、Aは面積、 λ , ϕ , ϕ , γ はそれぞれ荷重とすべり方向のなす角、すべり面の垂線と荷重軸の角、すべり面の回転軸と圧子面の角、圧子面とすべり面の角度である(図3.1)。(100)面の立方晶の場合は、 $\{100\} <110>$ と $\{111\} <1\bar{1}0>$ のすべり系が確認されており、スピネルのすべり系と考えられている[16,17]。 $\{100\} <110>$ と $\{111\} <1\bar{1}0>$ すべり系の(100)面における最大Knoop硬度は $<100>$ 方向であり最小硬度は $<110>$ 方向である。この傾向は、効果的臨界剪断応力が $<100>$ で最小値をとりKnoop硬度と逆比例していることが示されている。 $\{110\} <1\bar{1}0>$ すべり系では、微小硬度の最大値は、 $<110>$ で、最小値は $<100>$ となり45度シフトしている。Brookesら[11,12]は1次すべり系が $\{110\} <1\bar{1}0>$ であるMgOとLiF単結晶と $\{111\} <1\bar{1}0>$ であるダイヤモンドで上記計算を行ない傾向を得ている。

(111)面におけるKnoop圧子の方位によるBrasenの計算では[20,21]、スピネルの(111)面での現象を解析する上で重要である。Brasenは効果的臨界剪断応力を用いずに正規化した最大臨界剪断応力(Normalized Maximum Resolved Shear Stress, NMRSS)を提案した。一時すべり系が $\{111\} <1\bar{1}0>$ である結晶の(111)面での圧入について $<101>$, $<211>$, $<312>$ が同じNMRSSであることを示し、(111)面上のKnoop硬度に変化がないことを示唆した。BrasenはInPについて実験を行ない(111)面でのNMRSS計算結果と一致することを示した。

スピネル単結晶の場合、図3.2のKnoop硬度の異方性は[001]で最大で[011]で最小値を示すためスピネルのすべり系は、 $\{110\} <1\bar{1}0>$ と $\{111\} <1\bar{1}0>$ であることが推定される。どちらも今までの研究から予想されたすべり系であるが、1次すべり系が $\{111\} <1\bar{1}0>$ であることが理論的な計算から予測される。一方、 $\{110\} <1\bar{1}0>$ すべり系は、Knoop硬度の異方性が実験値より45度シフトしている。前述のBrookesらの示唆では、 $\{100\} <110>$ すべり系は、図3.2に示される(100)面での微小硬度異方性から予想されるすべり系であるものの[22]、このすべり系は観測されていない。微小硬度に関する効果的臨界剪断応力の原理からも図3.2に示される硬度の異方性に関して、室温でのすべり系が $\{111\} <1\bar{1}0>$ であるこ

とが確認された。この結果は、Hwangら[23]、Mitchellら[24]、Hornstra[16]、NeweyとRadford[25]らのスピネルのすべり系に関する報告と一致する。

スピネル単結晶の(111)面における硬度の測定結果は図3.3に示したとおりで6方向ともほとんど同じ硬度を示している。Brasenによる{111}<110>すべり系の(111)面のNMRSSの計算によると、ほとんど方向依存性が示されず実験結果の傾向と一致している[20,21]。図3.3は(111)面でのKnoop微小硬度を示し基本的にほとんど同じレベルであることを示し、全部で150の測定結果では $150.8 \pm 1.9 \text{ Kgf/mm}^2$ (14.8 GPa)で同じ方向に当たる(100)面の<110>方向の結果と同じであることを示した。このように(111)面でKnoop硬度が一定になるのは、そのすべり系が室温では{111}<110>であることでBrasenによるNMRSSの計算結果による予想とよく一致している[20,21]。

以上のようにスピネル単結晶に於ける硬度の異方性について(100)と(111)面でKnoop硬度を測定した。その結果では、(100)面では硬度の最大値は[001]方向で最小値は[011]方向であった。(111)面ではKnoop硬度は一定で方向によらないことが示され、(111)面でのKnoop硬度は一定である。Knoop微小硬度の方向性から従来のスピネルのすべり系に関する研究から常温でのスピネルの1次すべり系は、{111}<110>であることを確認した。

3.3.2 ジルコニア単結晶における硬度異方性

ジルコニア多結晶に於ける転移強化現象については多くのジルコニア系で研究されているが、単結晶ジルコニアに関する研究や単斜晶、正方晶、立方晶等の各結晶に関する研究はあまり多くない。低温側の2つの変態に関しての研究は少ないが高温の立方晶に関する研究がいくつか報告されている。立方晶ジルコニア単結晶の弾性常数に関する報告やカルシアやイットリアで安定化されたジルコニアのすべり系に関する報告がなされている[27,28]。この様なヤング率や降伏または塑性流動などの基本的な機械的特性とは異なり、硬度に関しての研究はHanninkとSwain[29]の研究を除いて報告がない。彼らは単結晶ジルコニアの硬度異方性を調べたものである。本研究では、イットリアで安定化された単結晶安定化ジルコニアの(100)面と(110)面に於ける硬度異方性を調べ蛍石型結晶の微小硬度と弾性常数の異方性を特定しKnoop微小硬度と弾性常数の異方性を関連づけたものである。

準備した試料は Y_2O_3 1.5 mol%で安定化されたジルコニア単結晶でCERES社から購入した。結晶は $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 5\text{mm}$ で(100)面が切り出されている。(110)面はこの結晶を[110]方向の切断し配向をLaue背面反射法で測定し、(100)と(110)面ともダイヤモンドペーストで鏡面に研磨してある。Knoop硬度はスピネルの場合と同様の方法で測定した。(100)面では[100]から[110]まで11.25度おきにKnoop硬度を測定し(110)面では[110]から[001]の間で5方向について測定した。

(100)面でのKnoop硬度測定結果は図3.4に示してある。[100]から[011]までを測定し[011]から[010]まで再生してある。この結果では、Knoop硬度の最大値は[100]と[010]方向で最小値は[011]方向で観測された。最小と最大硬度の差は約2.5 GPaであった。この硬度の値はHanninkとSwain[29]の結果よりもわずかに高いが、クラック発生を避けるために圧入荷重を100gと小さくしたためである。しかし、硬度プロフィールは同様であった。

ここで文献からとった他の蛍石型結晶(CaF_2 , SrF_2 , BaF_2)の(100)面に於けるKnoop硬度[12,14,30]を図3.5に示してある。これらの3種の結晶は(100)面に於ける硬度のプロフィールは方向依存を示し1.5 mol% Y_2O_3 で安定化されたジルコニアの傾向と一致する。この(100)面での硬度異方性については、Brookesらが効果的臨界剪断応力として研究し常温でのすべり系が{100}<110>であることを結論づけている。これはDominiquez-Rodriquez[28]によるすべりの痕跡観察による結果と一致しており、このジルコニアの硬度異方性プロフィールは既に報告されている安定化ジルコニアの1次すべり系である{001}<110>系を確認したものである。

1.5 mol% イットリア安定化ジルコニア単結晶(110)面における硬度の異方性は図3.6に示してある。(110)面ではHanninkとSwain[29]の結果と類似してかなり高いKnoop硬度異方性を示している。Knoop硬度の最大値は[001]方向で最小値は[111]方向である。ジルコニアの硬度異方性プロフィールは図3.7記載のとおり SrO_2 や BaF_2 の蛍石型結晶と同様であった。図3.7と3.6を図3.5と3.3.4を比較すると(100)面と(110)面に於けるこれら結晶のKnoop硬度異方性の度合や傾向はよく似ていることがわかる。このジルコニアから BaF_2 までの結晶ではもっとも異方性を示す結晶はジルコニアで等方的な結晶は BaF_2 であった。

図3.4から7までにおいて(100)面と(110)面における微

小硬度の異方性は、等価な面におけるヤング率の異方性と傾向が類似している。ヤング率に異方性は(100)面では[001]で最大値をとり[110]で最小値を示す。しかし(110)面では最小値は[111]方向となり最大値は[001]である。ここで用いた全ての蛍石型結晶においてKnoop微小硬度の異方性とヤング率の異方性は同じ対称性を持つと言える。SargentとPage[31]は弾性回復の観点において微小硬度とヤング率が関係することを示してある。実験結果から、Knoop圧子の長軸から計算したKnoop硬度とヤング率の関係は明かであると言える。

ヤング率と微小硬度異方性の関係を定量的に考察していく、まずヤング率の計算は単結晶における弾性常数の値を用いて計算する。

$$1/E = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 1/2S_{44}) \cdot A$$

$$A = \cos^2 \alpha \cos^2 \beta + \cos^2 \beta \cos^2 \gamma + \cos^2 \gamma \cos^2 \alpha$$

15 mol% イットリア安定化立方晶ジルコニアの(100)面における弾性常数のプロフィールは図3. 8に示してある。ヤング率方向性のプロフィールは前述のKnoop硬度の異方性のプロフィール(図3. 4)ととてもよく似ている。蛍石型結晶のヤング率の方向性については図3. 9にあるとおりプロフィールが似ているが、BaF₂に関しては等方的であると言える。図3. 10と3. 11では(110)面でのヤング率の方向性とKnoop硬度の方向性が図3. 6と3. 7に示される(100)面での方向性のプロフィールの一致とよく似ている。

Knoop微小硬度の異方性はBrookesら[12]の1次すべり系による効果的臨界剪断応力により予測でき、図3. 4から11に示されている。しかし、ヤング率もKnoop硬度と同じプロフィールを示し異方性もにていることから、ヤング率がKnoop硬度を支配している事が予想されるので両者の関係をもう少し議論していく。

Cardullo[5]は硬度と弾性率や弾性限界(降伏値)との関係を考察し次のような式で表現した、

$$\text{Hardness} = C \cdot \sigma^{1-m} \cdot E^m$$

ここで、mとcは常数、σは降伏値、Eはヤング率である。この式の対数をとると

$$\ln Hk = m \cdot \ln E + \ln C \cdot \sigma^{1-m}$$

でCとσを一定とするとln Hkとln Eより図3. 4から3. 7と図3. 8から図3. 11を用いてm値が計算される。図3. 12にはジルコニアの(100)面での計算結果を記述してある。ln Hkとln Eは直線関係にありその傾きとしてm値が計算される。CaF₂とSrF₂の蛍石型結晶では文献に記載の値からKnoop硬度と弾性常数を用いm値を計算し図3. 12にその結果を記述した。物理的な議論がなされていないもののm値はKnoop硬度とヤング率の異方性の関係を明らかに示していると言える。これらの蛍石型結晶ではm値は正の値で(100)面におけるヤング率とKnoop硬度の異方性を相対的に表現するものである。

単結晶のKnoop微小硬度の異方性と弾性常数の異方性の関連性に関する研究は行なわれておらず興味深い。弾性常数の異方性に関してZenerが提案した異方性指数がある。計算は次の式で行なう。

$$\text{Zener Ratio} = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$$

Zener ratioが1となるときその結晶は弾性的に等方であるので、蛍石型結晶はBaF₂を除いて弾性的に異方性結晶である。図3. 13では弾性的に異方性である結晶のZener Ratioとm値とを(100)と(110)面に於てプロットしたものである。Zener ratioの増加によりm値は直線的に増加しその傾きは、(100)面で0.67、(110)面で2.33となる。ここではジルコニア、SrF₂、とCaF₂の3種の結晶だけを取り扱ったがZener RatioとCardullo式のm値はこの(100)結晶面に於て明らかに関係がある。(110)面での結果では、この数値は変わり結晶面に依存することが分かる。ここで用いた結晶に関する傾向は分かり多くの結晶でも、微小硬度と弾性常数の異方性の関係が予想される。

以上の結果から、ジルコニアについての研究をまとめると15 mol%のイットリアで安定化された立方晶ジルコニアのKnoop微小硬度を(100)面と(110)面で測定した。(100)面における硬度の最大値は[001]で最小値は[011]であり(110)面では、最大値は[001]で最小値は[111]である。硬度異方性から1次すべり系は蛍石型結晶の{001} <110>であることが確認された。他の蛍石型結晶のKnoop硬度に関する文献値を用いてジルコニアと同じ硬度異方性プロフィールであることを確認した。ヤング率に関し

ては、同様な方向依存性を示しKnoop硬度との関係を示唆した。

立方晶ジルコニアの(100)面と(110)面における微小硬度とヤング率の異方性の度合は両者に相関関係があることを示し、Cardullo式を用いて硬度とヤング率の関係を求めた。Cardullo式のなかで硬度とヤング率の関係を表わす係数 m 値は弾性常数の異方性を表わすZener ratioと密接な関係があることが示された。この研究では、Zener Ratioと m 値の関係は結晶面毎に変化することがわかり、一般解を求めるためには、多くの種類の結晶にて研究することが必要である。

3. 4 セラミックスにおける硬度と特性値との関係

前述の項目で微小硬度は結晶の1次すべり系に支配されるとともにすべり系による臨界剪断応力や結晶構造による弾性常数、との関係が密接であることがわかってきた。ここではCardullo式[5]におけるもう一つの重要な特性値である降伏値を含めた考察を試みる。Marshallら[6]が報告している弾塑性応答係数で硬度をヤング率で割った値である。

Cardullo式を E で割ると $H/E = C \cdot \sigma^{1-m} \cdot E^{m-1}$ となり降伏値を含めた値となる。 H/E 値については、Marshallら[6]が報告しているように弾塑性係数となる比率であり1.0に近付くと硬く、0に近付くと柔らかい物質であることが示されている。 H/E 値についても上記の螢石型結晶で0.05付近であり他の多くの他結晶体の報告値の範囲にある。

15mol%イットリア安定化立方晶ジルコニアでは(100)面における H/E 値は方向性がありプロフィールは効果的臨界剪断応力と同じで最大値は0.065で[011]方向を示し最小値は0.045で[001]方向である。この値はKnoop硬度とヤング率の異方性と45度シフトしており硬度とヤング率が同じプロフィールを示したのとは大きく異なる。このため、硬度とヤング率の異方性の度合が重要な因子となる。数値的にみると0.045は比較的やわらかいセラミックス多結晶の値であり、0.065は相当硬いセラミックス多結晶体の値である。このため一つの結晶のなかで方位により弾塑性応答係数が大きく異なっており結晶の挙動としては異方性がかなり強いことを示している。この値は、硬度やヤング率よりも反発形態や圧子直下での変形し易さなど微小部での変形現象を取り扱うためには有力な値である。

(110)面での H/E 値は(100)面と同様にKnoop硬度と逆比例

しており[001]方向で最小値、[111]方向で最大値を示している。値の範囲は0.045から0.08で(100)面での異方性よりも大きな異方性を示している。ここでも結晶学的パラメーターにより H/E 値が異なることが示される。

結晶の微小部での変形の取扱いについては、結晶面、方位、すべり系、ヤング率、硬度、 m 値、Zener Ratio、や H/E 値を相互に検討し各々の関係を把握しつつ考察を進める必要がある。

3. 5 第III章のまとめ

本章では材料における圧子硬度を定義し、セラミックスの硬度に影響する特性値を整理した。硬度は本章で示されたように荷重、ポアソン比、ヤング率、結晶構造によるすべり系の関数で圧子直下の変形現象が多様でしかも同時発生するため、その特性値相互の影響は分離して表わすことは困難であった。そこで3.2項では単結晶ジルコニアとスピネルを用いて硬度の異方性を調べ結晶構造に起因する、すべり系やヤング率異方性の影響を検証しジルコニアで{100}<110>すべり系、スピネルで{111}<110>すべり系であることを確認した。硬度の異方性は、臨界剪断応力と関係することから降伏値とも関係することが推定された。

以上のことから単結晶材料における圧子法硬度においても、結晶構造によるすべりなどの変形現象が含まれ、これらの現象は結晶構造に基づく様々な特性値とも関係していることがわかった。この中で特に重要な特性値はヤング率と降伏値であることが推定された。多結晶系材料では圧痕が大きいときは均一なマトリックスとして取り扱える特性値でもあるが、圧痕が小さいか浅い時は粒界すべりや粒界での微小クラックやひとつの粒子のなかでのすべりなどの現象も発生することが考えられるので単結晶での詳細な取扱いの考え方が必要であることが示唆されている。

参考文献

- [1] F. Mohs, Grundriss der Mineralogie, Presden, (1822).
- [2] D. Tabor, Hardness of Metals, Oxford Charendon Press(1951).
- [3] F. Knoop, C. G. Peters, and W. B. Emerson, "A Sensitive Pyramidal

- Diamond Tool for Indentation Measurements." NBS Research Paper RP1220. J. Research NBS, 23[7], 211-43(1939).
- [4] J. Woodrow, A.E.R.E. Harwell Report ED/R-1, 467(1954).
- [5] F. E. Cardullo, "The Hardness of Metals and Hardness Testing," Mechanical Engineering, N. Y. 46(10), 638-639(1924).
- [6] D. B. Marshall, T. Noma, and A. G. Evans, "A Simple Method for Determining Elastic Modulus-to-Hardness Ratio using Knoop Indentation Measurements," J. Am. Ceram. Soc., 65[10], c-175(1982).
- [7] C. A. Brookes, "Hardness Measurements in the Evaluation of Hard Materials," pp. 181-99 in Science of Hard Materials, edited by R. K. Viswantham, D. J. Rowcliffe, J. Gurland, Plenum Press, N.Y., 1973.
- [8] C. A. Brookes and R. P. Burnand, "Hardness Anisotropy in Crystalline Solids," pp. 199-211 in The Science of Hardness Testing and its Research Applications, edited by J. H. Westbrook and H. Conrad, Am. Soc. of Metals(1973).
- [9] H. Winchell, "The Knoop Microhardness Tester as a Mineralogical Tool," Amer. Mineral., 30, 585-95(1945).
- [10] M. Garfinkel and R. G. Garlick, "A Stereographic Representation of Knoop Hardness Anisotropy in the Hardness," Trans. Metall. Soc. AIME, 242[5]809-14(1968).
- [11] C. A. Brookes, "Plastic Deformation and Anisotropy in the Hardness of Diamond," Nature(London), 228[14]660-61(1970).
- [12] C. A. Brookes, J. B. O'Neil, and B. A. W. Redfern, "Anisotropy in the Hardness of Single Crystals," Proc. R. Soc. London, A322, 78-88(1988).
- [13] R. J. Hannink, D. L. Kohlstedt, and M. J. Murray, "Slip System Determination in Cubic Carbides by Hardness Anisotropy," Proc. R. Soc. London, A326, 409-20(1972).
- [14] G. Y. Chin, M. L. Green, L. G. VanUitert, and W. A. Hargreaves, "Hardness Anisotropy of SrF₂, BaF₂, NaCl, and AgCl Crystals," J. Mat. Sci., 8, 1421-25(1973).
- [15] G. R. Sawer, P. M. Sargent, and T. F. Page, "Microhardness Anisotropy of Silicon Carbide," J. Mater. Sci., 15, 1001-13(1980).
- [16] J. Hornstra, "Dislocations, Stacking Faults, and Twins in the Spinel Structure," J. Phys. Chem. Solid, 15, 311-23(1960).
- [17] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann; pp. 714-15 in Introduction to Ceramics, 2nd ed. Wiley, New York, 1976.
- [18] F. W. Daniels and C. G. Dunn, "The Effect of Orientation on the Knoop Hardness of Single Crystals of Zinc and Silicon Ferrite," Trans. Am. Soc. Met., 41, 419-38(1949).
- [19] C. Feng and C. Elbaum, "Effect of Crystallographic Orientation and Oxygen Content of the Knoop Hardness Values of Iodide Titanium," Trans. Metall. Soc. AIME, 212, 47-50(1958).
- [20] D. Brasen, "Hardness Anisotropy in InP," J. Mater. Sci., 11, 791-93(1976).
- [21] D. Brasen, "Evaluation of Microstructures Associated with Hardness Indentations in InP," J. Mater. Sci., 13, 1776-80(1978).
- [22] M. H. Lewis, "The Defect Structure and Mechanical Properties of Spinel Single Crystals," Philos. Mag., 17, 481-99(1968).
- [23] L. Hwang, A. H. Heuer, and T. E. Mitchell, "Slip Systems in Stoichiometric Magnesium Aluminate Spinel," pp. 254-70 in Deformation of Ceramic Materials. Edited by R. C. Bradt and R.E. Tressler. Plenum, N.Y., 1975.
- [24] T. E. Mitchell, L. Hwang, and A. H. Feuer, "Deformation in Spinel," J. Mater. Sci., 1, 264-72(1976).
- [25] C. W. A. Newey and K. C. Radford, "Plastic Deformation in Magnesium Aluminate Single Crystals," pp. 321-38 in Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds, Vol. 2. Edited by F. W. Vahldick and S. A. Mersol. Plenum Press, New York, 1968.
- [26] H. M. Kandile, J. D. Greiner, and J. F. Smith, "Single-Crystal Elastic Constants of Yttria-Stabilized Zirconia in the Range 20-700°C," J. Am. Ceram. Soc., 67[5]341-46(1984).
- [27] M. L. McCartney, W. T. Donlow, and A. H. Heuer, "Plastic Deformation in CaO-Stabilized ZrO₂(CSZ)," J. Mat. Sci., 15[4]1063-65(1980).
- [28] A. Dominquez-Rodriguez, K. P. D. Lagerlof, and A. H. Heuer, "Plastic Deformation and Solid Solution Hardening of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂,"

- J. Am. Ceram. Soc., 69[3]281-84(1986).
- [29] R. H. Hannink and S. V. Swain, "Induced Plastic Deformation of Zirconia," pp695-708 in Deformation of Ceramic Materials II. Edited by R. E. tressler and R. C. Bradt. Plenum, New York, 1983.
- [30] J. B. O'Neil, B. A. W. Redfern, and C. A. Brookes, "Anisotropy in the Hardness and Friction of Calcium Fluoride," J. Mater. Sci., 8[1]47-58(1973).
- [31] P. M. Sargent and T. F. Page, "The Possible Effect of Elastic Recovery on the Microhardness of Anisotropic Materials," Scripta Metall., 15[3]245-50(1981).
- [32] J. J. Gilman, "Hardness A-Strong Microprobe," pp. 51-72 in the Science of Haedness Testing and its Applications, edited by J. H. Westbrook and H. Conrad, Am. Soc. Metal, 1973.

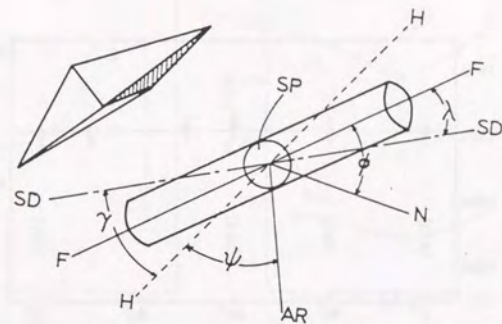


図3.1 圧子直下の剪断応力と力の方向

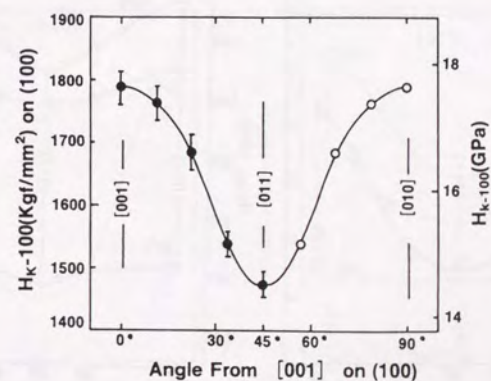


図3.2 スピネルにおける(100)面の硬度異方性

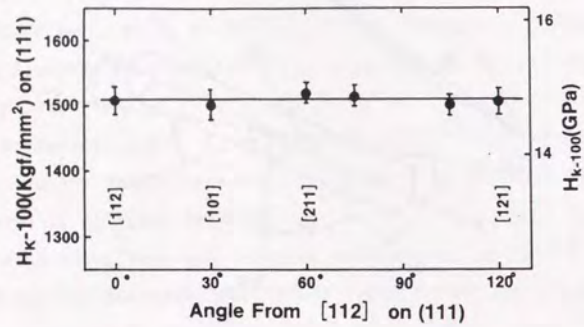


図3.3 スピネルにおける(111)面の硬度

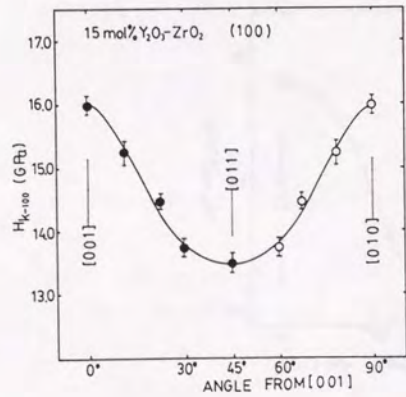


図3.4 ジルコニア単結晶における(100)面の硬度異方性

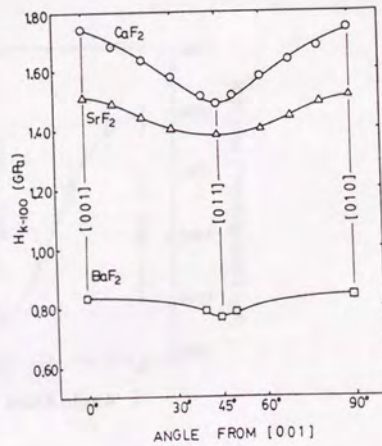


図3.5 螢石型結晶における(100)面の硬度異方性

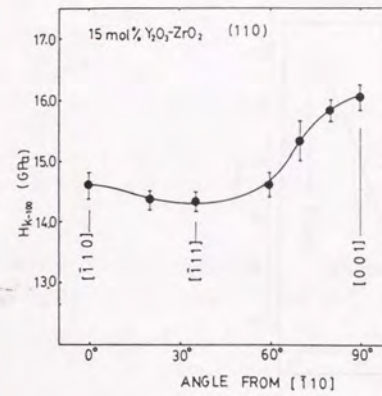


図3.6 ジルコニア単結晶における(110)面の硬度異方性

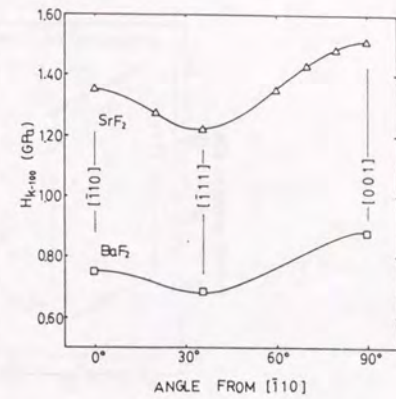


図3.7 螢石型結晶における(110)面の硬度異方性

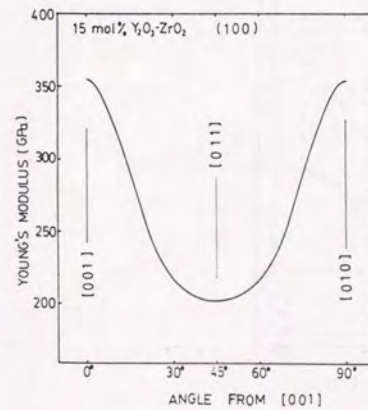


図3.8 ジルコニア単結晶における(100)面のヤング率異方性

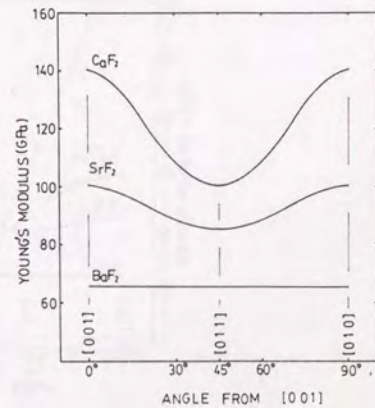


図3.9 螢石型結晶における(100)面のヤング率異方性

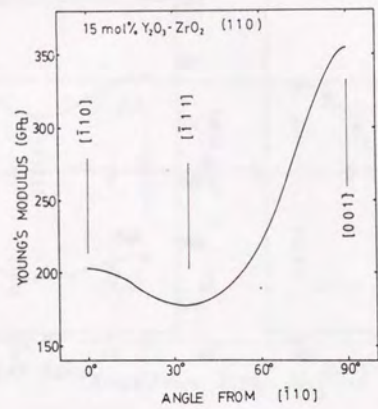


図3.10 ジルコニア単結晶における(110)面のヤング率異方性

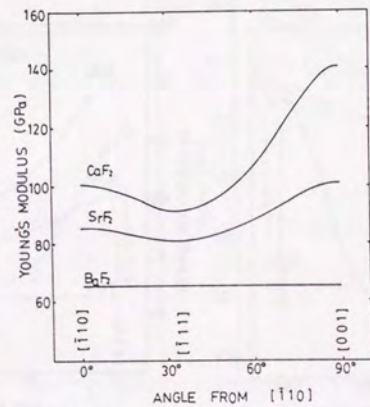


図3.11 蛍石型結晶における(110)面のヤング率異方性

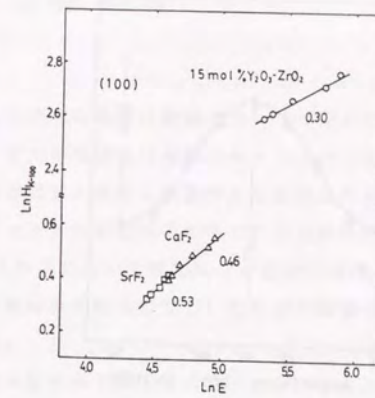


図3.12 蛍石型結晶における硬度とヤング率の関係

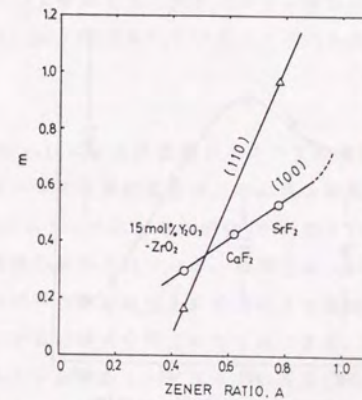


図3.13 蛍石型結晶におけるZener比とm値の関係

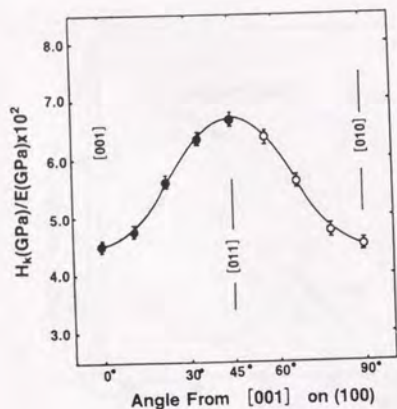


図3.14 ジルコニア単結晶における(100)面の、
硬度/ヤング率比の異方性

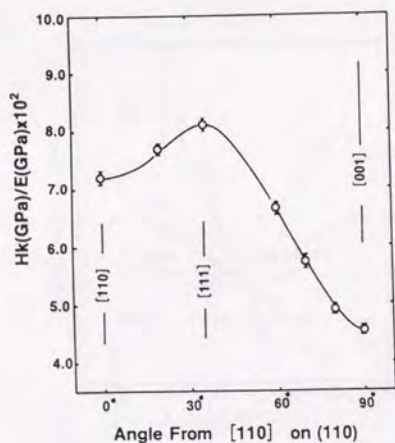


図3.15 ジルコニア単結晶における(110)面の
硬度/ヤング率比の異方性

第IV章 炭化珪素によるセラミックスの強靱化

4.1 緒言

セラミックスの強靱化機構についての多くの研究は、第I章でふれたが、この章では、どのような強靱化機構がセラミックスの強化に寄与しているかについて、既報の強化機構と比較し検証することを目的とする。材料系としては、球状粒子のマトリックスに針状粒子を加えた系と針状粒子のマトリックスに針状粒子やPlateを加えた系について添加粒子の形状や種類がマトリックス微構造(マトリックス粒子の焼結性や結晶相など)に及ぼす影響や複合材としての機械的特性について調べる。

前者の組合せである球状粒子からなるマトリックスに針状粒子を加える系では、マトリックスとして転移強化の可能なジルコニアを選び、炭化珪素ウイスキー(SiC-whisker)を加えることによる微構造や結晶相の変化を調べるとともに、球状粒子に針状粒子が複合された微構造における破壊靱性値や強度などの機械的特性値の向上を調べた。後者の組合せでは、針状粒からなる微構造を持つ窒化珪素マトリックスにSiC-whiskerやSiC-Plateを加えて焼結することで、マトリックスである窒化珪素の微構造や機械的特性を調べた第2相がもたらす効果について確認する。さらに両方の組合せでSiC添加により働く強靱化機構について、既に報告されているメカニズムの寄与度と相違点について議論を進める。

4.2 SiC-whiskerによる正方晶ジルコニアの強靱化

正方晶ジルコニア多結晶は、それ自体強靱化の対象となる転移による強靱化[1-4]や微小クラックによる強靱化[5-6]などがはたらくとされ、多くの研究者により強化機構が解析されている。強靱化は、ジルコニアの応力誘起変態によるもので正方晶粒子が斜方晶粒子に応力により変態(t→m転移)し、クラックを遮蔽することで破壊靱性を向上させる為である。同時に、転移した斜方晶粒子周辺で微小クラックが発生し、クラックの相互作用で強靱化が達成されるという機構もはたらくため強靱化を成就するには有利な性質を示す。

ジルコニアは高融点で低熱伝導率を示す材料で、高温で使用される断熱エンジン用材料として最適であると考えられている。しかしながら高強度は高靱化機構に基づくもので、最も大きな機構であるt→m転移による強化について

は中、高温域で正方晶粒子が熱的に安定となるため正方晶から単斜相への転移が起きず、転移による強化が働かなくなる為、中高温域での強靱化がなされないという欠点があった。そこで転移による強化機構の熱による低下を補う方法として SiC-whisker を添加し他の強化機構、例えばブルアウト [7] やクラック Deflection の寄与 [8-9] などにより強靱化する方法が試みられている。

Claussenら [10] や近藤や玉利 [11] が正方晶ジルコニア (TZP) に SiC-whisker を添加し高温での強化を報告している。一方、MgO で安定化したジルコニア多結晶体 (Mg-TZP) やイットリアで安定化した正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP) では、空气中 1200°C で異常膨張や粒界の粗化が発生することが報告されている。異常膨張は粒界での微小クラック発生とポアの発生で焼結体の強度や靱性の低下を起こす為である [10]。

本研究では、イットリア量の異なる Y-TZP に SiC-whisker を添加することでジルコニア焼結体の微構造や結晶構造の変化や機械的特性値の向上について検討し強靱化機構がどう変化するかを調べ、さらに複合材を空气中で加熱し結晶構造や微構造の変化について調べ、SiC-whisker による強靱化とマトリックスのジルコニアとの組合せの最適化を探る。

4. 2. 1 SiC-whisker/Y-TZP 複合材の常温での機械的特性

出発原料としてイットリア添加量の異なるジルコニア粉末を購入し、SiC-whisker としてはタテホ化学工業製の SiC-whisker を用いた。その特性値は次の通りである。

表 4.1 出発原料の特性値

粉末	TZ3Y	SCW1-S
購入先	東ソー(株)	タテホ化学
製造方法	加水分解	シリカ還元
成分 (mol%)	ZrO ₂ 97.0 Y ₂ O ₃ 3.0	β-SiC
粒径	A 250	0.6 μm
比表面積 m ² /g	16.9	

複合材の製造方法は第 II 章に記載の方法でジルコニアに所定の重量の SiC-whisker を秤量し、エタノール中のボールミルにて 24 時間混合後ロータリーエバポレーターにて乾燥した後、篩を通して混合粉末とする。混合粉末を約 80 g づつ秤量し BN でコートした黒鉛型を用いてホットプレスにて焼結した。ホットプレス焼結はセラミックスの収縮が停止する温度で 1 時間保持しその条件は下記の通りである。

ホットプレス条件

複合材料	焼結温度 (°C)	圧力 (MPa)
TZP	1500 真空	24.5
10 Vol% SiC-whisker/TZP	1580 真空	24.5
20 Vol% SiC-whisker/TZP	1640 Ar	24.5
30 Vol% SiC-whisker/TZP	1700 Ar	24.5

得られた焼結体はダイヤモンドで研削後、機械的特性値の評価試験片サイズに切断する。機械的特性値で曲げ強度の測定方法は、JISR-1601 準拠した 4 点曲げ試験方法を用い、強度試験片は張力がかかる面をダイヤモンドペーストにて鏡面研磨し、機械加工による転移層の影響を取り除いてある。破壊面はホットプレス軸に垂直で最も SiC-whisker 添加の効果が現れる面である。破壊靱性試験は Vickers 圧子による圧子法と図 2.6 にある 16mmx9mmx5mm の試験片を用いたコンパクトテンション試験片による方法で測定した。この方法では、破壊面がホットプレス軸に平行になる方向である。

結晶相の評価では、X 線回折で常温から高温まで結晶相を同定し次の計算式で単斜相の量を計算した。

$$\text{単斜相 (\%)} = \frac{M(111) + M(11\bar{1})}{(T(111) + M(111) + M(11\bar{1}))} \times 100$$

また複合材微構造は SEM と TEM にて調べ、結晶粒や SiC-whisker の混合状況やウイスキーの配向状況を把握した。

常温での機械的特性値を各項目について詳細に検討していく。図 4.1 は常温での焼結体密度と残留単斜相を表わし、SiC-whisker の添加量は 20

Vol%までは理論密度(TD)を示すが30 Vol%では95%TDで若干低下する、これは30 Vol%ではSiC-whiskerが焼結性を低下させていると言える。試料を鏡面研磨した面での単斜相の存在量も焼結度の低下に応じて増加しており応力が解放された状態の粒子が多いことが示されている。

曲げ強度ではSiC-whiskerの混合量の増加により低下しSiC-whiskerが破壊源となっていることを示している(図4.2)。この理由はSiC-whisker導入により破壊源がジルコニア中のポアからSiC-whiskerに移るためにSiC-whisker量が増すことで強度低下が起きたものと考えられる[11]。強度のワイブル係数(m)では、TZPで $m=10$ であるのに対しSiC-whiskerが20、30 Vol%では $m=7$ から5となり大きく低下し、焼結温度の上昇によるジルコニア微構造の発達に対する添加SiC-whiskerの影響で破壊の臨界クラックサイズが分散していることが考えられる。このようにSiC-whiskerがジルコニアの微構造の発達に対して影響を及ぼしているものと推定される[10]。

複合材の硬度はSiC-whiskerの増加により増加し、焼結度の低い試料では低下している(図4.3)。この結果は、局所的な変形に対する抵抗性は焼結度により決定し、同じ焼結度ならば単繊維の複合化により点荷重下の変形が制限され硬度の向上がみられることを示している。これは繊維により局所的な変形抵抗性の向上が図れることを示していると言える。

強化機構の発現に関しては、破壊靱性値(K_{Ic})を測定しその微構造を調べることが有効である(図4.4)。Vickers圧子法による破壊靱性値の測定[12]では、SiC-whiskerに増加により大きく増加する。一方、コンパクトテンション試験片を用いた破壊靱性試験[13]では、SiC-whiskerが10、20 Vol%含まれると K_{Ic} が増加するものの30 Vol%になると減少する。圧子法では微構造中のポアがクラックの進展を阻害し高破壊靱性値が得られるが、破壊力学的方法ではポアの影響を無視でき、素材の K_{Ic} が示される結果となった。しかし、微構造が緻密な場合は両方法ともに増加傾向を示し、それぞれの方法でマトリックスに対する破壊靱性値の増減傾向を比較できることを示している。

破面の解析を行ない、強化機構の寄与について考察を進める。ジルコニア複合材では、破壊形態はより粒内破壊の形態を示し、HFにてジルコニアとSiC-whiskerの表面の SiO_2 層を溶解しSEMにて観察するとウイスキーは $10\mu m$ ほどに切断されてはいるものの真っ直ぐで損傷を受けている様子はない(図4.5)。前者の破面に於ける新しく破壊で生成した単斜相のX線回折による同定結果では図4.6のようにSiC-whiskerが増加すると増し30 Vol%では

低下することがわかる。これは、ジルコニアの破壊靱性値の増加が破面に新しく生成した単斜相の量、言い換えると $t \rightarrow m$ 転移の量によることがわかる[1]。圧子法による破壊靱性値が30 Vol%でも増加を続けているのはポアやSiC-whiskerが表面でのクラック進展に影響しているからである。

微構造ではTEMを用いて調べることが有効で、試料作製時の転移を防ぐため試料を注意深く作製して観察を行なった。図4.7ではTZ3Y系の微構造を示す。ジルコニア粒子の間に存在するSiC-whiskerが確認される。SiC-whisker周囲のジルコニア粒子には、双晶が確認されたり非常に強い応力を受け単斜相に転移しかかっていることがわかる。さらに、SiC-whisker先端がジルコニア粒子に入り込みジルコニア粒子との界面近傍で応力による転移が起きかかっている様子も確認されている。10,20 Vol% SiC-whisker添加の複合材のX線回折では単斜相の生成が確認されなかったので実際に $t \rightarrow m$ 転移を起こしてしまったジルコニアの量は少ない。この結果、既に応力を受けたジルコニア粒子ではさらなる外部からの負荷で簡単に転移しクラック遮蔽効果が増幅される。一方、30 Vol%添加時のようにクラック近傍ですでに転移している粒子が存在するときは、クラックを遮蔽する効果が低減されるという欠点が発生する。

TEM観察の結果と併せて強化化についてまとめるとイットリア量の違いにより複合材としての焼結度が異なるが、SiC-whiskerの添加により破壊靱性は向上傾向を示すが、SiC-whiskerが破壊起点となり得るため強度は低下することが考えられ焼結度と深く関わっていることが予想された。

4. 2. 2 SiC-whisker/Y-TZP複合材の高温での機械的特性

ジルコニアの焼結度が機械的特性や高靱化機構の発現に大きく影響するため3 mol%イットリア安定化TZP粉末を用いた系について高温特性に関する研究を進めた。高温強度であるが図4.8に示したように室温から高温まで200°C毎の結果である。ジルコニアだけでは600°Cでほとんど強度が測定できなくなるのに比較して30 vol% SiC-whisker添加した試料では600 MPaとかなりの高温強度を示しSiC-whisker添加によるクラックDeflection機構[8]やpull-out機構[7]、ジルコニア粒子のすべり防止等により強化が達成されていることがわかる。

しかし、エンジンに用いるためにはさらに高温での特性改善が必要であるため1200°Cでの空气中で酸化試験を行い複合材微構造への影響を調べた。管状電気炉を用いて1200°C1時間で20 Vol% SiC-whisker/Y-TZP複

台材の曲げ試験片と破壊靱性試験片（CN試験片）を熱処理した。研磨面では図4. 9に示したようにSiC-whiskerの配向に沿ったクラックが観測された。TEMによる微構造観察ではSiC-whiskerとジルコニア界面に沿ったクラックが観測され破壊の起点がこの界面にあることが確認された。熱天秤（TGA）を用いた試験では0. 56%の重量増加がありSiO₂が生成していることが予想されるがSiC-whisker周囲のTEM観察では確認できなかった（図4. 10）。

空气中で酸化した試料の機械的性質については曲げ強度は大きく強度低下を示し、破壊靱性値でも低下を示した。ヤング率の測定においても246 GPaが220 GPaに低下し、クラックかポアが生成されていることを示している。空气中酸化で起きる複合材の密度の変化は図4. 11に示したように保持時間とともに減少しクラックやポアが形成されているか体積の大きい単斜相が生成していることがわかる。曲げ試験片の破面観察からは、粒内破壊から粒界破壊に形態が変わり[16]（図4. 12）、破面から検出される単斜晶ジルコニアの量も15から11%に低下し、転移機構が働きにくくなっていることが確認された。しかしクラックDeflection機構は機能している。さらに表面から小さなCavityが観測されるため、酸化によるガスの噴出で生成したものと推定した[17-19]。

強度低下の機構は次のように推定される。ホットプレスに用いた黒鉛型から黒鉛が粒界に入り酸化により噴出し粒界やSiC-whiskerとの界面にCavityを生成する[17-19]。次に熱膨張係数差による応力でCavity周辺に微小亀裂が発生しジルコニアも単斜相に転移し微小亀裂が発生する。これらの微小亀裂が合体し大きなクラックを生じるもので、強度低下をもたらすものである。

表4. 2 空气中酸化後の複合材料の特性値

	20Vol%SiC-W/TZP		TZP
	ホットプレス後	アニール後	
曲げ強度(MPa)	950	380	715
破壊靱性値(MPa√m)	8. 2	5. 8	6. 0
ヤング率 (GPa)	246	220	200

図4. 13では室温から800℃まで200℃おきに試料を加熱し単

斜相の割合を測定したもので室温では、単斜相が観測されないが200、400℃で約5%観測される。800℃になると減少し室温まで冷却するとまた増加する。これは、室温で応力を受けて転移しやすくなっていたSiC-whisker周囲の正方晶ジルコニアが応力を解放されて単斜相に転移した結果で、さらに高温では熱的に安定な正方晶ジルコニア粒子に転移するが、室温に戻るとクラック周囲で転移した単斜相がそのまま観測される。この結果からは、t→m転移は応力により可逆的に転移することが言える。

図4. 14は試料を800℃まで加熱冷却したときの伸びを測定したもので、昇温過程でt→m転移が起り格子の膨張による伸びが観測される。冷却時の収縮は、緩やかで室温に戻ったときには正方晶に転移できなかった単斜相が試験片の寸法を大きくしてしまう。ここで観測されている200℃から300℃付近で起きる転移は既報の長時間でのエージングで起きる転移[20, 21]であり、SiC-whiskerが混合されることでジルコニアの残留応力状態が異なりt→m転移が加速された結果である[15]。

SiC-whisker/Y-TZP複合材については高温に曝すとt→m転移が起き、クラックが発生するとともに機械的強度を激減させる。t→m転移を起こさない温度域では強靱化が果たされるため高強度高靱性を利用することが可能である。この結果、前記複合材の使用条件は200℃以下がよいといえる。

4. 2. 3 まとめ

以上の結果からは、Y-TZPの強靱化を図るためにSiC-whiskerを添加した複合材を作製し機械的熱的特性を調べ強靱化機構がどう働くか、またSiC-whiskerが微構造に及ぼす影響について調べた結論を得た。

- ① Y-TZPをSiC-whiskerで強化するには、緻密な焼結体を得ることが第一で空孔の存在は、応力が解放されたジルコニア粒子の存在を意味し、機械的特性の低下を引き起こす。
- ② 緻密な焼結体を得られればSiC-whisker界面の残留応力で転移強化機構が発現しやすく、SiC-whiskerによるクラックDeflection機構も働くため強靱化が得られる。
- ③ 200℃以上の温度に加熱するとt→m転移が起り単斜相が生成するため微小クラックが発生し強度や靱性の低下を引き起こすものである。

4. 3 SiC添加による窒化珪素の強靱化

SiC-whiskerやPlateにより窒化珪素を強化する手法については、近年多くの研究者により報告されている[22-24]。窒化珪素を強靱化する目的は、ジルコニアと同様に窒化珪素マトリックスの高温特性に起因する。それは、窒化珪素を焼結させるために用いる焼結助剤が約1100℃を越える高温で軟化し、窒化珪素の高温強度を低下せしめるためである。高温強度の低下を防ぐ手法として高温での強度低下を起こしにくい第二相を添加し、窒化珪素と添加物質の中間の特性を有するような複合材として利用する方法が考えられてきた[25,26]。そして、この手法を科学的に見直す研究が報告されている[27-30]。非酸化物系で比較的靱性が高く、強度も高い窒化珪素に高温で安定な炭化珪素を添加し、窒化珪素の高温強度を維持する手法として、セラミックスの強靱化手法として期待される針状粒子のSiC-whiskerや形状的に異なる平板状SiC-Plateを添加し、靱性向上をも果たそうという手法である。Buljanら[28]やShalekら[29]による研究ではSiC-whiskerにより窒化珪素の靱性も向上できることが報告され、高温強度の維持と靱性向上に大きく貢献できエンジンやタービン用のセラミックス材料として利用の期待が高まっている。

本研究では、窒化珪素にSiC-whiskerやSiC-Plateを複合化した窒化珪素を作製し焼結度、機械的特性値、結晶相、微構造について調べ、第二相複合化による窒化珪素微構造の変化強靱化機構の発現の有無について調査することで、SiC添加物複合化の有効性について議論した。

4. 3. 1 SiC-whisker/窒化珪素複合材の機械的特性

(1) 窒化珪素におけるSiC-whiskerの添加量の影響

マトリックスとなる窒化珪素粉末として西独シュタルク社製でシリコンの窒化反応による窒化珪素粉末H1、LC-10の2種と、宇部興産製でSi(NH)₂の熱分解反応による窒化珪素粉末COA(既にイットリア5wt%とアルミナ5wt%が混合されている)を購入し、SiC-whiskerとしてタテホ化学製SCW1-Sと1-0.7S、を準備した。SiC含有窒化珪素の製造プロセスは次の通りである。マトリックスとなる窒化珪素粉末と焼結助剤としてイットリア10wt%アルミナ5wt%にSiC添加物1種を体積%で10、20Vol%、となるように秤量しボールミルでエタノール中で24時間混合する。ロータ

リーエバポレーターで乾燥し篩を通して混合粉末とした。混合粉末はBNでコートした黒鉛型に詰め窒素1気圧下で所定の温度でホットプレス焼結を行なった。焼結条件をまとめると次のようになる。

粉末	焼結温度 (N ₂ -1atm)	時間 hr	加圧力 Kg/cm ²
窒化珪素H1	1700℃	1	200
H1系 窒化珪素H1+10Vol%SCW1-S	1780℃	1	200
窒化珪素H1+20Vol%SCW1-S	1840℃	1	200
LC10 窒化珪素LC10	1700℃	0.5	300
系 窒化珪素LC10+20Vol%SCW1-0.7S	1840℃	0.5	300
COA 窒化珪素COA	1700℃	0.5	300
系 窒化珪素COA+20Vol%SCW1-0.7S	1840℃	0.5	300

窒化珪素粉末を3種選んだ理由は窒化珪素粉末製造方法の違いによるマトリックスの焼結状態がSiC-whisker複合化の影響を受けることが予想され、その影響を調べることも含めて異なった製法の粉末を利用した。さらに窒化珪素粉末に含まれる残留酸素量(SiO₂として存在)の違いがどの様にSiC-whisker複合化による微構造の緻密化へ影響するかを調べた。

(A) SiC-whisker添加量と機械的特性値との関係

窒化珪素粉末としてH1を用いイットリア10wt%とアルミナ5wt%を添加しマトリックス粉末とした(表4.3)。マトリックス粉末にそれぞれ10、20Vol%のSiC-whisker(タテホ化学;1-Sグレード)を添加し前記条件でホットプレスを行って複合材を作製した。SiC-whiskerの特性値は表4.3に記載のとおりで直径が約0.6μmのβ炭化珪素である。SiC-whisker添加による複合材の特性値の変化を把握するために機械的特性を調べていく。

機械的特性値は表4.4に示してあるとおり、SiC-whisker/窒化珪素複合材の密度についてはSiC-whisker無添加のHPSNが>99%TDで2種のSiC-whisker複合材も>99%TDである。窒化珪素と複合材の密度は十分大きく機械的特性値測定には影響が少ないとした。結晶相については窒化珪

素はすべて β 窒化珪素に転移しており、複合材は β 窒化珪素と β SiCによる混合相からなる微構造であった。曲げ強度はSiC-whisker添加系ではSiC-whiskerが10 Vol%の添加量の時最も高くSiC-whiskerの添加による効果であるものと考えられる。図4.15に示したワイブルプロットにおけるワイブル係数では、マトリックスよりも大きくなる。これは、SiC-whiskerが混合されることでワイブル係数が向上しており破壊源のサイズが均一になっていること示している[29]。SiC-whisker20 Vol%の添加でワイブル係数が低下することはSiC-whiskerの凝集や配向と関係があるものと考えられるが詳細な解析をする必要がある(図4.15)。

破壊靱性値は圧子法により測定してある。マトリックスの窒化珪素では $4.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ であり、SiC-whiskerを10 Vol%で5.8、20 Vol%加えると $6.1 \text{ MPa m}^{1/2}$ となり約20-30%の破壊靱性値向上が果たされる(図4.16)。SEMによる破面の破壊形態観察(図4.17)からは、破壊面は粒界粒内破壊とも観測されるが、複合材はより粒界破壊が多い破壊形態であった。複合材では β 窒化珪素の針状粒が緻密に3次元的に配向し、その中に β -SiC-whiskerが巧みに配向しており、破壊のクラック進展時にクラックの偏向機構やDebonding[23]による破壊エネルギーがより多く消費されと考えられる。それはSiC-whiskerのサイズは窒化珪素粒子に比べ小さく、粒界に存在し破壊応力を巧みに分散し破壊面を変更させる働きをしている[28,29]。SEM観察の結果では、どの複合材においてもSiC-whiskerのpull-outは観測されなかった。

TEMによる微構造観察(図4.18)では、 β 窒化珪素粒子サイズはかなりランダムでありその中にSiC-whiskerが積層欠陥を含む針状粒として存在しており、 β 窒化珪素粒と β SiC-whiskerが緻密に混合している。両者の界面ではSiC-whiskerが変形し機械的に結合している様子が判り、常温ではSiC-whiskerの引き抜けが起きにくいことを示している。ここで観測されたSiC-whiskerの変形はホットプレスプロセスによる圧力と熱によるものと考えられる[30]。そのため、破壊靱性の20-30%の増加はSiC-whiskerが粒界に配向するために破壊の応力場が変わりクラックDeflection機構やSiC-whiskerによるDebondingの機構が働いたものと推定される[28,29]。このためこの複合材における破壊靱性の向上は主にクラックDeflection機構によるものと考えられる。このためSiC-whiskerの添加量が多いほど効果が発現されている。

ヤング率はマトリックスの窒化珪素よりも大きく、10、20 Vol%のSiC-whiskerの添加で3.22, 3.25 GPaとかなり大きくなり、緻密で空孔の少

ない微構造が予測される。硬度ではそれぞれマトリックスよりも高く向上がみられ、SiC-whisker添加量により微小領域での変形への抵抗性が急激に向上することを示している。このようにSiC-whisker添加により微構造の機械的特性値の変化(ヤング率と硬度)が確認された。

表4.3 原料粉末の特性

粉末	窒化珪素			SiC-whisker
	H1	LC-10	COA	
購入先	ツチノ谷社	←	宇部興産	タテホ化学
成分 O	1.8	2.0	1.3	0.45
金属	0.6	0.1	0.2	0.8
wt% C	0.3	0.2	0.3	0.2
N	>38	←	←	--
結晶相	α 窒化珪素	←	←	β 炭化珪素
直径 μm	0.5	0.5	0.5	$0.6 \times 20-200$
比重(g/cm^3)	3.18	←	←	3.18

表4.4 SiC-whisker複合窒化珪素の機械的特性

材質	SiC-whisker/窒化珪素		
	HPSN	10 Vol%	20 Vol%
相対密度(%TD)	>99	>99	>99
結晶相	β 窒化珪素	β 窒化珪素 β 炭化珪素	β 窒化珪素 β 炭化珪素
曲げ強度 (MPa)	610 ± 75	776 ± 57	750 ± 59
ワイブル係数	9.3	15.7	12.7
破壊靱性値 ($\text{MPa m}^{1/2}$)	4.7 ± 0.2	5.8 ± 0.3	6.1 ± 0.2
ヤング率 (GPa)	2.69 ± 3	3.22 ± 3	3.25 ± 3
硬度 (GPa)	14.8 ± 1.2	16.5 ± 0.6	17.3 ± 0.4

(B)異なる製造方法による窒化珪素粉末による複合材の機械的特性

西独シュタルク社製窒化珪素粉末LC10と宇部興産(株)製COA窒化珪素粉末を用いてSiC-whiskerの添加効果や微構造の違いを調べる研究を行った。Si(NH)₂の熱分解による粉末の特徴は、粉末表面の残留酸素濃度が少ないので高温域での粒界相の軟化が少なく高温まで強度が維持できることが期待される。その反面、焼結速度が遅く焼結時間を長くとることが必要となり、高温により長い時間曝されるため、焼結時の窒素分圧によっては窒化珪素の分解が起きる可能性がある。ここでは、Si窒化による窒化珪素粉末とSi(NH)₂を熱分解をして得た窒化珪素粉末を用いてSiC-whisker/窒化珪素複合材を製作し、微構造の調査と機械的特性値を評価した。

この系列はLC10系とCOA系とし、マトリックスと、20Vol%SiC-whisker複合材に関する特性値は表4.5に示してある。窒化珪素と複合材の密度は、マトリックスで>99%TDであり複合材で約98%TDであるので比較的良好に焼結しているといえる。結晶構造はマトリックスはほぼ完全にβ窒化珪素となり複合材ではβ窒化珪素とβ-SiCである。焼結度としてはヤング率と硬度からも判断できるが、COA系複合材では、ヤング率はSiC-whisker添加量の増加により増しSiCの添加により焼結が阻害されることなく緻密な複合材が得られ、SiC添加効果が示されている。LC10系複合材ではヤング率がやや低く気孔が含まれていることが推定される。COA系の硬度では窒化珪素と複合材でほとんど変化がないが相当高いレベルの硬度を示しているため焼結度は高く3者とも緻密であると考えられる。LC10系では窒化珪素に比較して複合材は約10%大きくSiC-whisker添加の効果が発現されており前述のH1系における結果と類似している。

曲げ強度は両者ともにSiC-whisker添加量の増加により増加し、かなり高いレベルが示されている。図4.19のワイブルプロットによるワイブル係数はSiC-whiskerの添加により向上し、特にCOA系での向上は顕著である。これはSiC-whiskerが破壊源として作用し破壊のための亀裂長さを均一にしていることが示されている[28]。COA系の破壊靱性値は若干増加し、マトリックスの靱性値とそう変わらないもののSiC-whiskerの添加による若干の効果が認められ、LC10系では約20%の向上がみられた。SEMによる破面の微構造観察では、COA系ではLC10系よりも細かな針状β窒化珪素がランダムに配向し緻密な微構造をつくっている。破壊形態は粒内、粒界破壊とも観測され、マトリックスと複合材の間に大きな差は観測されなかった。(図4.20)

TEMによる微構造観察(図4.21)では、COA系におけるβ窒化珪素粒子のサイズはLC10よりも小さいが粒径の分布がかなり広がっている。SiC-whiskerは積層欠陥がある針状粒として存在しておりβ窒化珪素粒とβSiC-whiskerが緻密に混合し両者の界面ではSiC-whiskerが変形し機械的に結合おり、常温ではSiC-whiskerの引き抜けが起きにくいことを示している[32]。これはLC10系の場合も同じで破壊靱性の若干の増加はSiC-whiskerが粒界に配向するために破壊の応力場が変わりクラックDeflection機構[8]やDebonding[23]が働いたものである。

2種の窒化珪素に於けるSiC-whiskerの添加効果は破壊靱性値、曲げ強度、ヤング率、硬度において明らかであり多くの報告の結果と一致していることが確認された。強靱化機構の効果はシリコン窒化による窒化珪素粉末でより効果的であったが、硬度では微構造の局所的変形に及ぼす効果が大きく、添加物に敏感な粉末であることが判った。破壊靱性値向上の機構はここではクラックDeflection機構でありいくつかの文献で指摘されているようなpull-out機構は観測されなかった。

表4.5 SiC-W/窒化珪素の機械的特性

Properties	UBE COA		Starck LC10		PSZ sphere
	HPSN A	SiC-w/SN B	HPSN C	SiC-w/SN D	
Relative Density %TD	>99	98	>99	98	>99
Crystal Phase	beta-SN	beta-SN beta-SiC	beta-SN	beta-SN beta-SiC	TZP
1-end Strength(MPa)*	966	1145	834	950	1120
Weibull Modulus	10.9	19.1	11.1	29.0	--
K _{1C} (MPa m ^{1/2})*	5.7	6.0	5.0	6.0	7.5
Young's Modulus(GPa)	284	315	288	298	200
Hardness(GPa)	18.9	18.7	15.8	16.9	12.5
Ht/Hp	1.51	1.50	1.25	1.35	--
H/E Ratio	0.067	0.059	0.055	0.057	--

* 4-point bending test *Indentation²³

(2) SiC-whisker径が強靱化に及ぼす効果

B e c h e r r [23]の報告にあるようにSiC-whiskerの添加が破壊靱性値に大きな効果を及ぼすためには、よく制御されたSiC-whiskerの形状や化学的特性が必要である(表4.6, 図4.22)。β窒化珪素粒の形状も針状

でこのサイズよりもかなり大きくなければ強靱化機構が働かないことが予想されており[8]、 β SiC-whiskerの直径をマトリックスである β 窒化珪素の粒径に応じて選択すべきものである。この研究では、直径が約 $2\mu\text{m}$ のSiC-whiskerを用いて強靱化機構の発現を確認することとし、結果を前述のタテホ化学(株)のSiC-whisker(1-0.7s)含有窒化珪素複合材の特性値と比較した。

SiC-whiskerとしてアメリカンマトリックス社のSCWを用い、マトリックスの窒化珪素として宇部興産製COA粉末系で複合材を作製し、特性評価を行った。複合材のホットプレス条件は次の通りである。

粉末	焼結温度 (N ₂ -1atm)	時間 (hr)	圧力 (kg/cm ²)
窒化珪素COA	1700℃	0.5	300
窒化珪素COA + 10 Vol%SCW(タテホ)	1765℃	↑	↑
窒化珪素COA + 10 Vol%SCW(Am. Mat.)	1765℃	↑	↑

表4.6 原料粉末の特性値

Properties of Si ₃ N ₄ Powder and SiC-Whisker			
Properties	Silicon Nitride Powder		SiC-Whisker(Tateho) 1-0.7S
	LC-10	UBE-COA	
Chemical Composition (wt%)	N 38.43 O 1.86 C 0.17 Al 0.05 Ca 0.01 Fe 0.01 Mg --	>38 1.27 <0.3 <0.05 <0.05 <0.1 --	-- 0.45 0.20 0.29 0.14 0.04 0.11
Crystallographic Structure	>95wt% Alpha-Si ₃ N ₄	>95% Alpha-Si ₃ N ₄	Beta-SiC
Diameter(μm)	0.5	0.5	0.78
Length(μm)	--	--	20-200
Specific Density(gm/cm ³)	3.18	3.18	3.18
Surface area(m ² /g)	14.6	10.3	--

複合体の特性値は表4.7にまとめてあるとおりで、密度は99%TD結晶相は β 窒化珪素と β -SiC-whiskerの複合構造であった。曲げ強度とワイル係数についてはどちらの系でもマトリックスとほとんど変わらない結果で

あった。破面のSEM観察(図4.23)では粒内破壊と粒界破壊がみられるとともに複雑な形状の破面を示し、その中で大きなSiC-whiskerが観測されSiC-whiskerが破壊源となっていることが判る。破壊靱性値の測定ではどちらの系でも約20%の向上がみられ、破面観察の結果と併せるとクラックDeflection機構やdebondingによる靱性値向上と考えられる[23,28,30]。しかしながら、靱性値の向上があるにも関わらず強度の向上が図れないのはSiC-whiskerが破壊源として働くからである。ここでもSiC-whiskerのpull-outは観測されなかった。TEMによる微構造観察(図4.24)では大きなSiC-whiskerが確認され周囲の窒化珪素と機械的に結合していることが予想されたが、窒化珪素とSiC界面での観察では化学的な結合は確認できなかった。

ヤング率ではSiCとしての添加分にあった向上がみられるが硬度に付いてはCOA系で大幅な減少が確認された。これは緻密な焼結体にも関わらず、局所的な押し込みや応力により材料の変形が大きいことを示しており、衝撃耐性が期待できる材料特性であることが示唆された[31]。高い硬度を示したタテホ化学(株)のSiC-whisker添加複合材とは異なった特性値である。

表4.7 SiC-w/窒化珪素の機械的特性

Properties	Mechanical Properties of Materials					
	HPSN	SiC-p/SN		SiC-w/SN		PSZ sphere
	A	Ibiden B	Am.Mat. C	Tateho D	Am.Mat. E	
Relative Density %TD	>99	*99	>99	*98	>99	>99
Crystal Phase	beta-SN	beta-SN	beta-SN	beta-SN	beta-SN	TZP
Bending Strength(MPa)*966	956	953	736	1032	978	1120
Weibull Modulus	10.9	13	28	16.1	9.4	10
K _{IC} (MPa m ^{1/2})	5.7	5.4	5.7	6.0	6.8	7.5
Young's Modulus(GPa)	284	295	295	295	295	200
Hardness, Hv(GPa)	18.9	20.2	15.8	18.8	16.0	12.5
Ht/Hp Ratio	1.51	1.62	1.26	1.50	1.28	--
H/E Ratio	0.067	0.068	0.054	0.064	0.054	--

* 4-point-bending test; ten specimens. * Indentation²⁶

2種の直径の異なるSiC-whiskerを用いて、SiC-whiskerをマトリックスの窒化珪素に混合した複合体の特性値を評価した結果、直径の太いSiC-whiskerを添加した窒化珪素では強度を維持しつつ破壊靱性値が約20%向上することが確認された。硬度はマトリックスよりも大きく減少するため、局所

的なコンタクトに対して変形代が大きくコンタクトダメージへの耐性を示すものと考えられる[31]。

4. 3. 2 SiC-PlateやSiC粒子による窒化珪素強化の可能性

LiとBradt[24]によりSiC複合化による窒化珪素の強靱化では最も効果が発現されるのは球状粒子を複合化したときで、SiC-Plateや針状粒子の複合化は余り効果がないと報告されている。しかしこれまでの研究では、窒化珪素へのSiC-whiskerの添加で発現される強化機構はクラックDeflectionやDebondingによるものが支配的であるため、Plate形状粒子の添加でも配向により強靱化効果が発現される可能性がある。ここではあまり効果的ではないと指摘のあったplate状粒子と効果が予想される球状粒子により窒化珪素の強靱化を試みた。

球状粒子としてイビデン社製β炭化珪素粒子(0.3μm)とアメリカンマトリックス社製SiC-Plate(直径30-100μm、厚さ10μm)を用いてマトリックスと複合材をホットプレスで試作し機械的特性の評価を行った。焼結条件は下記のとおりであった。

混合粉末	焼結温度 (N ₂ -1atm)	時間 (hr)	圧力 (kg/cm ²)
窒化珪素COA	1700℃	0.5	300
窒化珪素COA+10VOL%SiC粒子	1720℃	↑	↑
窒化珪素COA+10VOL%SiCPlate	1760℃	↑	↑

上記3種の窒化珪素と複合材の機械的特性(表4.7参照)では密度はほとんど99%TD以上で、結晶相はβ窒化珪素とβSiCの複合相である。ヤング率は複合材で向上がみられ緻密な微構造であることまた、SiC添加による効果が現れていると考えられる。

曲げ強度はマトリックスが最も高くSiC粒子複合窒化珪素とほとんど同じであるが、SiC-Plate添加窒化珪素複合材では約20%の強度低下が観測された。しかしSiC-Plate添加窒化珪素ではワイブル係数が大きく向上し破壊源のサイズが均一になってきていることを示している。破面のSEM観察(図4.23)では、マトリックスとSiC粒子添加系ではSiC粒子を特定できないが、小さな針状β窒化珪素が緻密に焼結していて粒内粒界破壊とも観測される。SiC-Plate添加窒化珪素では大きなSiC-Plateが観測されSiC-Plateが

破壊源となっていることがわかる。SiCと窒化珪素の界面をクラックが動くことから両者は反応しておらず単に機械的に結合している事が判る。破壊靱性値はマトリックスとほとんど同じでLiとBradtの報告[24]に反してホットプレス焼結による試料では高靱化が得られないことが確認された。

他の特性値では硬度がSiC粒子添加窒化珪素で大きく向上し局所的な変形を阻害していることが考えられるが、SiC-Plate添加窒化珪素では大きく低下し局所的な応力で変形し易い微構造になっていることが推定される。TEM観察の結果(図4.24)によると、SiC粒子添加窒化珪素ではマトリックスのβ窒化珪素が緻密に配向し粒界にガラス相が確認される。βSiC粒子は粒界のガラス相に混在しており局所的な変形に対する粒界の動きを制限し高硬度が観測されるが、破壊靱性向上につながるような応力を分散させたり、クラックの進行時に残留応力により方向を変える動きが小さい。一方、SiC-Plateを添加した窒化珪素ではβ窒化珪素がマトリックスと同様に結合しておりそのあいだに大きなSiCが観測される。前述のとおりSiC-Plateは破壊源として働くだけでクラック進展方向を大きく変えたりする動きはないと考えられる。しかしβ窒化珪素の針状粒発達には影響し局所的な応力で動き易い微構造となっていることが判った。

4. 3. 3 SiC-whisker添加による強靱化

SiC-whiskerを添加した窒化珪素においてSiC-whiskerの形状や特性が破壊靱性値の向上に及ぼす効果をBecherら[23]の研究を基に検証した。Becherら[23]の研究では、クラック先端のブリッジングゾーンにおいてSiC-whiskerとマトリックスとの結合が切れることで破壊エネルギーを消費し破壊靱性値の向上が果たされるというメカニズムであり、SiC-whiskerの特性値と複合材の特性値からウイスキーの添加効果を計算で求めるものである。

$$dK_{wr} = \sigma_f \cdot (V_f R / 6(1-\nu^2)) \cdot E_c / E_w \cdot G_m / G_i \quad (1)$$

ここで dK_{wr} : 破壊靱性値の増加分, E_m : マトリックスのヤング率
 V_f : 体積分率(%), E_c : 複合材のヤング率
 R : SiC-whiskerの直径, G_m : マトリックスの破壊エネルギー
 ν : 複合材のポアソン比, G_i : 界面の破壊エネルギー
 σ_f : SiC-whiskerの強度 (8.4GPa[24]).

ここでは、窒化珪素粉末H1とSiC-whiskerを複合化した系と窒化珪素COAと直径の異なるSiC-whisker添加した系で計算を行いSiC-whisker添加による破壊靱性値の向上度を求めた。計算に用いたSiC-whiskerの引っ張り強度はPetrovicらの測定結果を利用し、 G_m/G_i は便宜上=1とした。計算結果は次表にまとめてある。

表4.8 SiC-whiskerによる破壊靱性値の向上

SiC-whisker	窒化珪素	添加量(Vol%)	ΔK 計算 (MPa \sqrt{m})	ΔK 実験 (MPa \sqrt{m})	
タテホ化学	SiC-W(1-S)	H1	10	0.9	1.1
	SiC-W(1-S)	H1	20	1.3	1.4
タテホ化学	SiC-W(1-0.7s)	COA	10	0.7	0.3
7メリカマトリックス	SiC-W(SCW)	COA	10	1.0	1.1

計算結果と実験値を比較するとからは、破壊靱性値の向上分はかなりよく一致していることがわかる。まず添加量の寄与では10Vol%と20Vol%の比較ではマトリックスの窒化珪素の成長度や焼成温度が異なるにも関わらずよく一致しており、緻密な複合材であるため添加量が直接破壊形態に影響を及ぼし靱性値が向上しているといえる。SiC-whiskerの直径については0.78 μm が1.5 μm に増加すると実験値はかなり大きな向上を示す。これはSiC-whiskerの表面形状が異なるため直接比較することは困難であるが、微構造の窒化珪素粒子のサイズと比較してクラック進展時に相互作用を与えるサイズであり破壊靱性値の向上が図られたものと考えられる。ここでは界面の破壊エネルギーについての見積りをしていないが、タテホ化学のSCW1-0.7SとCOA窒化珪素粉末によるマトリックスではウイスキーの破壊靱性値の向上への寄与が少ないものと考えられる。以上からマトリックスの粒子形状とSiC-whiskerの形状は直接破壊プロセスに関係することが解り、原料粉末や焼結方法を選択し破壊プロセスを最適化することで破壊靱性値の更なる向上が図れることが示唆されている。

4.3.4 まとめ

以上の実験結果をまとめると、ウイスキー、粒子、Plate状SiCを窒化珪素に添加し窒化珪素の破壊靱性を向上させるための最も効果的な手法は、マトリックスの β 窒化珪素粒子サイズと同じか大きい針状粒子(ここではSiC-whisker)を配向させることである。SiC-whiskerを10ないしは20Vol%添加することで破壊靱性値を約20%向上させることが可能であった。直径の小さいSiC-whiskerでは効果が小さく球状粒子やプレート形状では破壊靱性値の向上効果がほとんどないことも判った。これらは添加SiCの形状が β 窒化珪素の焼結状態に微妙に影響しているためで添加SiCを微構造設計通りに配向させるだけでなくSiC添加効果を引き出すためにマトリックスもよく発達させることが必要でありそのための焼結条件の最適化を図らねばならないことも示唆している。

大きなPlateやウイスキーを添加した系では硬度がマトリックスよりも大きく減少する。密度やヤング率の測定から緻密な焼結体であることが判っているが、SiCが β 窒化珪素粒成長に微妙な影響を及ぼし局所的な応力にたいして変形能がある微構造になっていることが判りコンタクト応力に耐性のある微構造である可能性が示唆された。

4.4 第IV章のまとめ

以上の結果からは、Y-TZPの強靱化を図るためにSiC-whiskerを添加した複合材を作製し機械的熱的特性を調べ強靱化機構がどう働くかまたSiC-whiskerが微構造に及ぼす影響について調べた結論を得た。Y-TZPをSiC-whiskerで強化するには、緻密な焼結体を得ることが第一で空孔の存在は、応力が解放されたジルコニア粒子の存在を意味し、機械的特性の低下を引き起こす。緻密な焼結体を得られればSiC-whisker界面の残留応力で転移強化機構が発現しやすく、SiC-whiskerによるクラックDeflection機構やdebonding機構が働くため強靱化が得られる。200 $^{\circ}C$ 以上の温度を掛けると $t \rightarrow m$ 転移が起り単斜相が生成するため微小クラックが発生し強度や靱性の低下を引き起こすものである。

SiCをウイスキー、粒子、プレート状にして窒化珪素に添加し窒化珪素の破壊靱性を向上させるために最も効果的な手法は、マトリックスの β 窒化珪素粒子サイズと同じか大きい針状粒子(ここではSiC-whisker)を配向させることである。SiC-whiskerを10ないしは20Vol%添加することで破壊靱性値を約20%向上させることが可能であった。この時の破壊機構は破面解析から

はクラックDeflection機構かDebonding機構であり、破壊解析からはウイスキーの debonding機構が主であると考えられる。一方、直径の小さいSiC-whiskerでは効果が小さく球状粒子やプレート形状では破壊靱性値の向上効果が少ないことも判った。これらは添加SiCの形状が β 窒化珪素の焼結状態に微妙に影響しているためである。添加SiCを微構造設計どおりに配向させるだけでなくSiC添加効果を引き出すためにマトリックスもよく発達させることが必要でありそのための焼結条件の最適化を図らねばならないことも示唆している。

大きなプレートやウイスキーを添加した系では硬度がマトリックスよりも大きく減少する。密度やヤング率の測定から緻密な焼結体であることが判っているが、SiCが β 窒化珪素粒成長に微妙な影響を及ぼし局所的な応力にたいして変形能がある微構造になっていることが判り衝撃に耐性のある微構造である可能性が示唆された。

参考文献

- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, London A258, 703-704(1975).
- [2] N. Claussen, "Fracture Toughness of Al2O3 with an Unstabilized ZrO2 Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59[1-2]49-51(1976).
- [3] R. M. McMeeking and A. G. Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65[5]242-46(1982).
- [4] B. Budiansky, J. W. Hutchinson, J. C. Lambropoulos, "Continuum Theory of dilatant Transformation Toughening in Ceramics," *Int. J. Solid. Structure*, 19[4]337-55(1983).
- [5] Y. Fu and A. G. Evans, "Some Effect of Microcracks on the Mechanical Properties of Brittle Solid I. Microcrack Toughening," *Acta Metall.*, 33,1515-24(1985)
- [6] Y. Fu and A. G. Evans, "Some Effect of Microcracks on the Mechanical Properties of Brittle Solid, II. Stress, Strain Relationship," *Acta Metall.*, 33,1525-31(1985)
- [7] D. K. Hale and A. Kelly, "Strength of Fibrous Composite Materials," *Annu. Rev. Materials Sci.*, 2, 405-62(1972).
- [8] A. G. Evans K. T. Faber, "Crack Deflection Processes-I Theory," *Acta Metall.*, 31,565-76(1983).
- [9] A. G. Evans K. T. Faber, "Crack Deflection Processes-II Experiment," *Acta Metall.*, 31,577-84(1983).
- [10] N. Claussen, K. L. Weisskopf, and M. Ruhle, "Tetragonal Zirconia Polycrystal Reinforced SiC-Whisker," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[3]288-92 (1986).
- [11] I. Kondo and N. Tamari, "Sintering of SiC-w/PSZ Composites and their Mechanical Properties," presented at the Annual Meeting of the Ceramic Soc. Japan1986.
- [12] B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, 10[12]2016-24(1975).
- [13] M. Sakai and K. Yamazaki, "Numerical Fracture Analysis of Chevron Notched Specimen: I. Shear Correction Factor, k," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65[5]371-75(1983).
- [14] M. Ruhle and A. H. Heuer, "Phase Transformation in ZrO₂ Containing Ceramic:II The Martensitic Reaction in t-ZrO₂," pp.14-32 in *Advances Ceramics*, Vol.12, Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer The American Ceramic Soc., Columbus, OH, 1984.
- [15] T. Masaki, "Mechanical Properties of Y2O3-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals After Ageing at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[7]519-22(1986).
- [16] C. L. Hogg, R. K. Stringer, and M. V. Swain, "Grain Boundary Cationation and Bloating of Isoatatically Hot Pressed Magnesia PSZ on Air Annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[3]248-51(1986).
- [17] R. W. Rice, "The Effect of Gaseous Impurity on the Hot Pressing Behavior of MgO, CaO, and Al2O3," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 12,99-123 (1969).
- [18] S. J. Bannison and M. P. Harmer, "Swelling of Hot Pressed Al2O3," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[11]591-97(1985).
- [19] S. J. Bannison and M. P. Harmer, "Grain Growth and Cavity Formation in MgO Doped Al2O3," pp.171-83 in *Advances in Ceramics*, Vol.6 Edited by M.F. Yan and A. H. Heuer. The American Ceramic Soc., Columbus, OH 1983.
- [20] K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Masaki, "Phase Change and Mechani-

cal Properties of ZrO₂-Y₂O₃ Solid Electrolyte After Ageing." Solid State Ion., 3-4, 489-93(1981).

[21] T. Sato and T. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing," J. Am. Ceram. Soc., 67[10]c212-c213(1984).

[22] F. F. Lange, "Fracture Mechanics and Microstructural Design," pp799-815, in Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 4, Edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, F. F. Lange, N. Y. (1978).

[23] P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini, and T. N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," J. Am. Ceram. Soc., 71[12]1050-61(1988).

[24] Z. Li and R. C. Bradt, "Micromechanical Stresses in SiC-Reinforced Al₂O₃ Composites," J. Am. Ceram. Soc., 71[1]70-77(1989).

[25] F. F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si₃N₄-SiC Composite System," J. Am. Ceram. Soc., 56[9]445-50(1973).

[26] C. Greskovich and J. A. Palm, "Observations on the Fracture Toughness of β Si₃N₄- β SiC Composites," J. Am. Ceram. Soc., 62[7-8]428-30(1980).

[27] P. Grell, G. Petzow, and H. Tanaka, "Sintering and HIPing of Silicon Nitride-Silicon Carbide Composite Materials," Ceramics International, 13, 19-25(1987).

[28] S. T. Buljan, J. G. Baldoni, and M. L. Huckabee, "Si₃N₄-SiC Composite," J. Am. Ceram. Soc. Bull., 66[2]347-52(1987).

[29] P. D. Shalek, J. J. Perovic, G. F. Hurley, and F. D. Gac, "Hot-Pressed SiC Whisker/Si₃N₄ Matrix Composites," Am. Ceram. Soc. Bull., 65[2]351-56(1986).

[30] V. K. Sarin and M. Ruhle, "Microstructural Studies of Ceramic-Matrix Composites," Composites(Guildford, U. K.), 18[2]129-34(1987).

[31] D. B. Marshall, T. Noma, A. G. Evans, "A Simple Method for Determining Elastic Modulus-to-Hardness Ratio using Knoop Indentation Measurements," J. Am. Ceram. Soc., 65[10]c-175-176(1982).

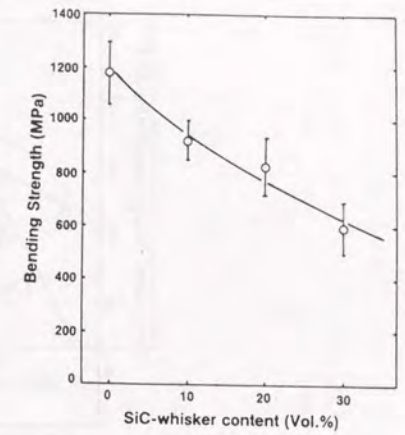
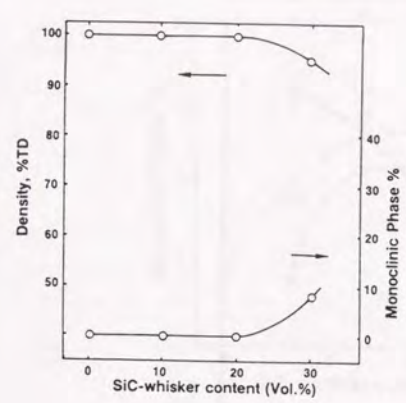


図4.1 SiC-whisker/TZP複合体の密度 図4.2 SiC-whisker/TZP複合体の曲げ強度

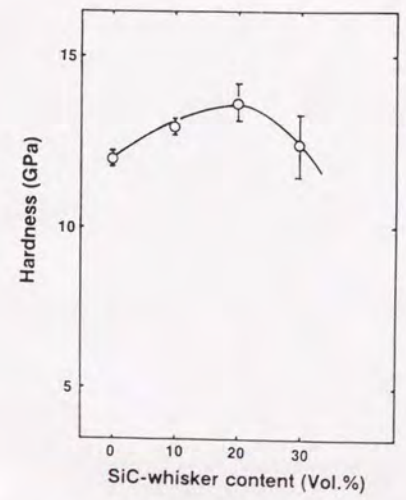


図4.3 SiC-whisker/TZP複合体の硬度

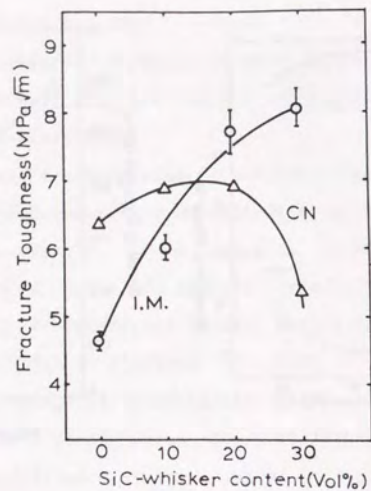


図4.4 SiC-whisker/TZP複合体の破壊靱性値



図4.5 SiC-whisker/TZP複合体の微構造
(Bar=10μm、矢印はSiC-whisker)

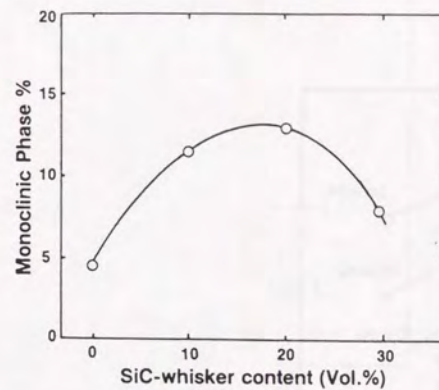


図4.6 SiC-whisker/TZP複合体の破面に形成した単斜相



図4.7 SiC-whisker/TZP複合体のTEMによる微構造観察
(S C : whisker, 矢印: 転移ゾーン)

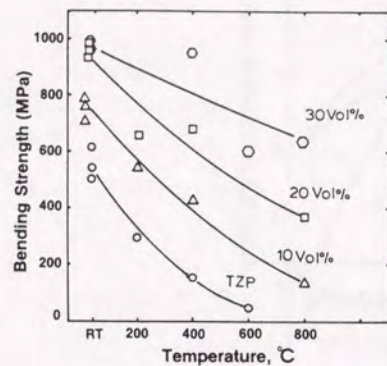


図4.8 SiC-whisker/TZP複合体の高温曲げ強度

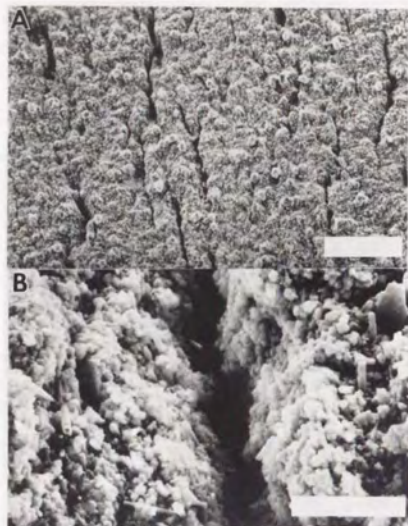


図4.9 SiC-whisker/TZP複合体の酸化試験後のクラック
(Bar: (A) 200 μm と (B) 10 μm)

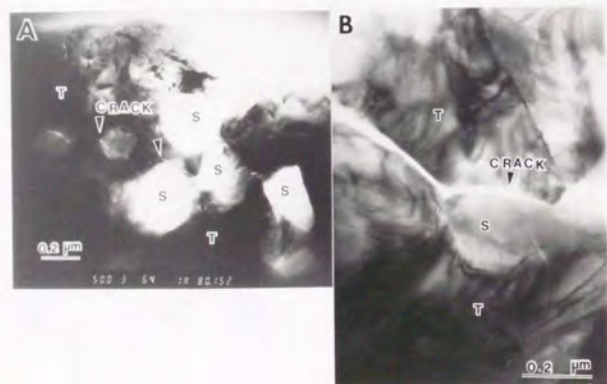


図4.10 SiC-whisker/TZP複合体のTEMによる微構造観察
(S: SiC-whisker, T: TZP)

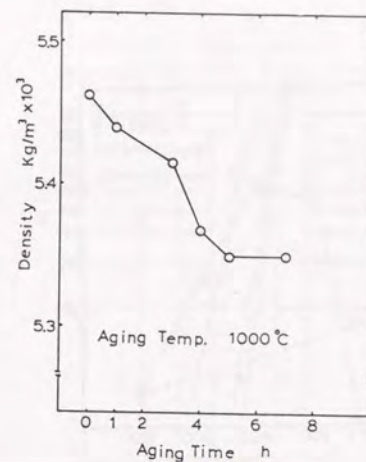


図4.11 SiC-whisker/TZP複合体の酸化による密度変化

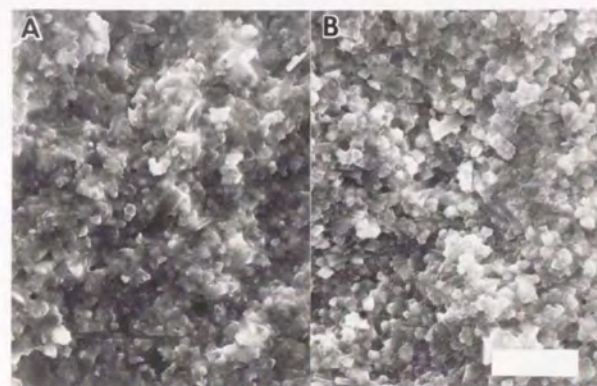


図4.12 SiC-whisker/TZP複合体のSEMによる破面観察 (Bar=5 μm)

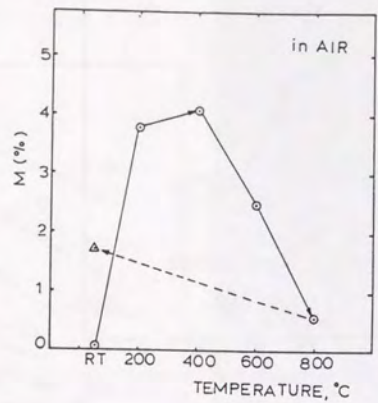


図4.13 SiC-whisker/TZP複合体の熱による相変化

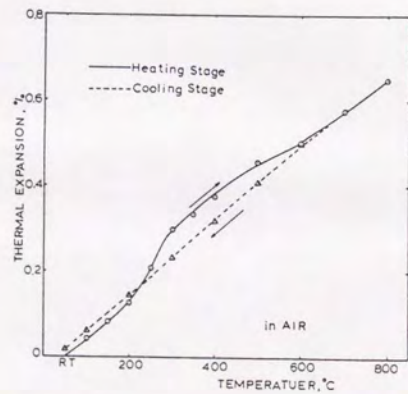


図4.14 SiC-whisker/TZP複合体の熱膨張

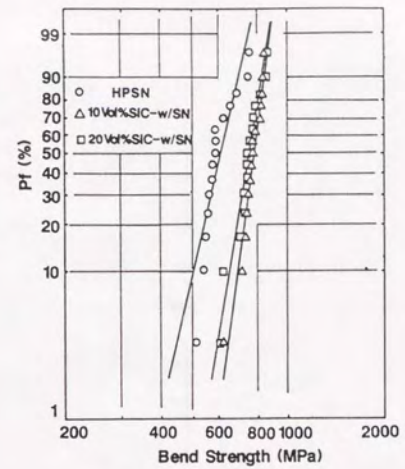


図4.15 SiC-whisker/窒化珪素複合体強度のワイブルプロット

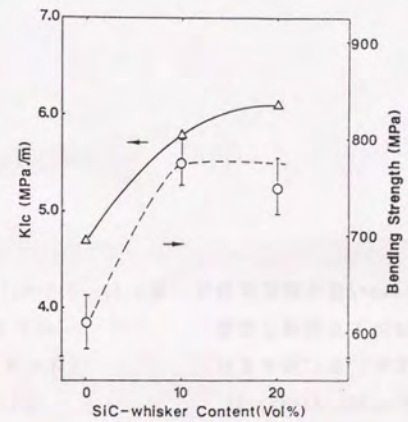


図4.16 SiC-whisker/窒化珪素複合体の強度と破壊靱性値

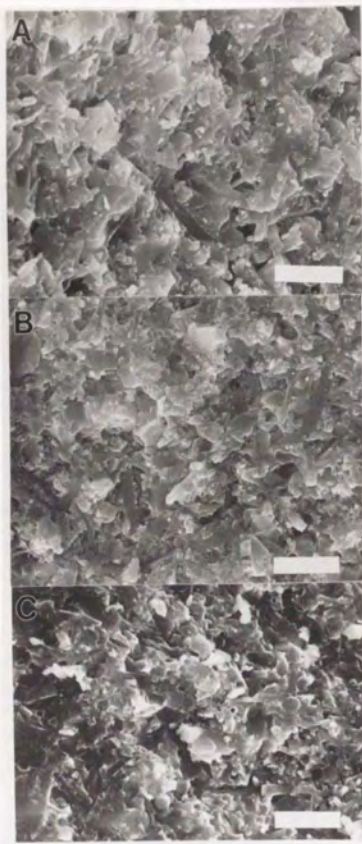


図 4.17 SiC-whisker/窒化珪素複合体のSEMによる微構造形態 (A: SSN, B: HPSN, C: SiC-w/SN, Bar=5 μm)



図4.18 SiC-whisker/窒化珪素複合体のTEMによる微構造形態 (A: SSN, B: SiC-w/SN, C: SiC-w/SN, Bar=1 μm)

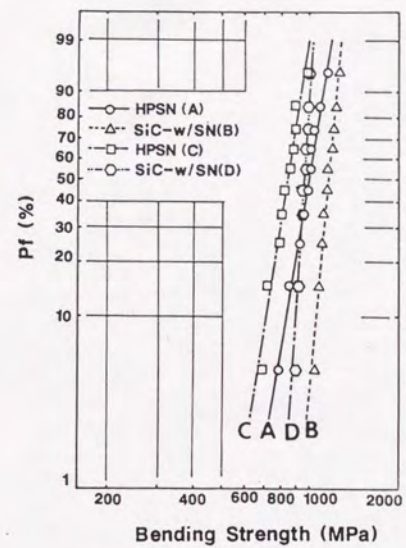
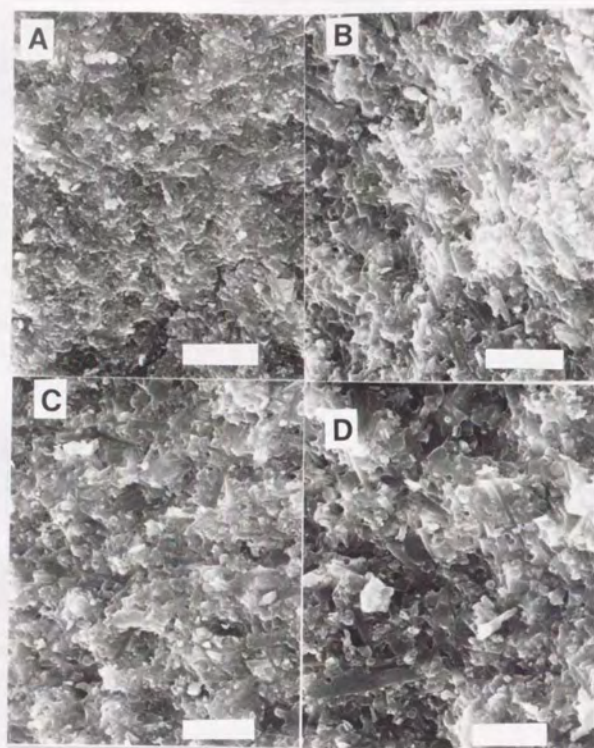


図4.19 SiC-whisker/窒化珪素複合体強度のワイブルプロット



4.20 SiC-whisker/窒化珪素複合体のSEMによる微構造形態(Bar=5 μ m)
 (A: HPSN (A)、B: SiC-w/SN (B)、
 C: HPSN (C)、D: SiC-w/SN (B))



図4.21 SiC-whisker/窒化珪素複合体のTEMによる微構造形態(Bar=1 μ m)
 (A: HPSN (A)、B: SiC-w/SN (B)、
 C: HPSN (C)、D: SiC-w/SN (B))

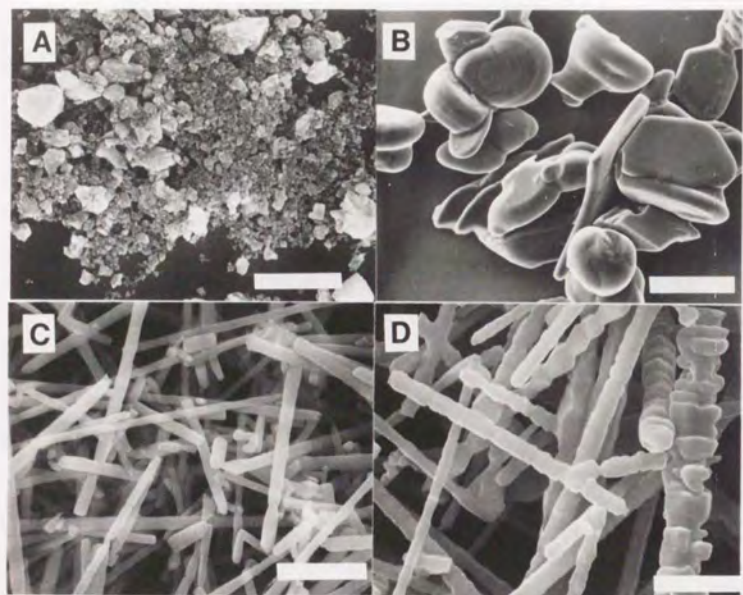


図4.22 添加したSiC-whiskerと粒子のSEM写真
 (A: SiC粒子、B: SiC-Plate、
 C: SiC-whisker、D: SiC-whisker)
 (A,C,D.; Bar $5\mu\text{m}$ 、B: $50\mu\text{m}$)

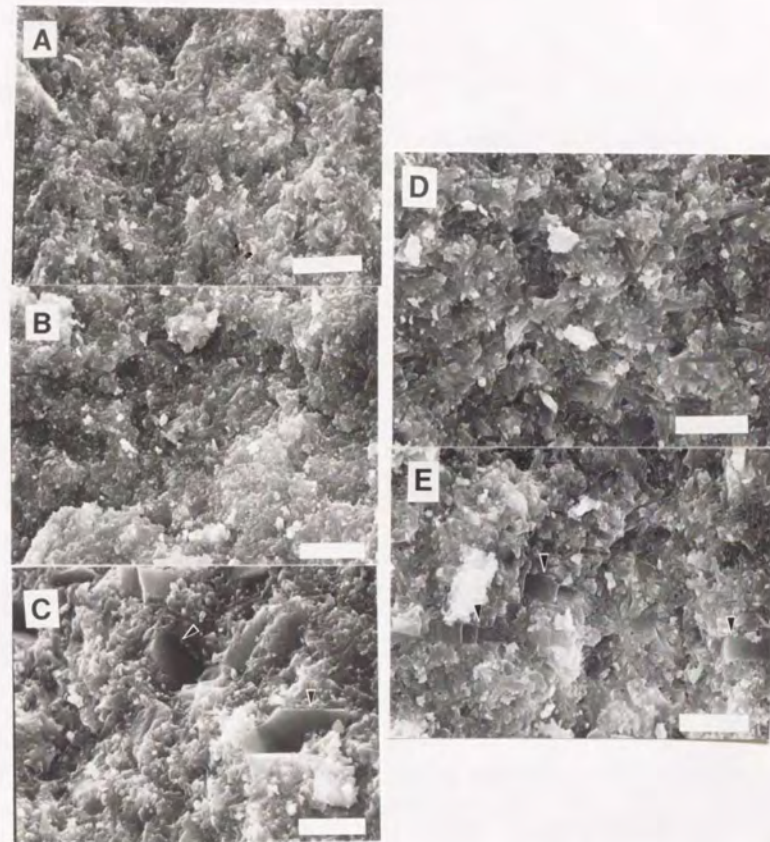


図4.23 SiC-whisker/窒化珪素複合体のSEMによる微構造形態(Bar= $5\mu\text{m}$)
 (A: HPSN(A)、B: SiC-粒/SN(B)、C: SiC-Plate/SN(C)、
 D: SiC-w/SN(D)、E: SiC-w/SN(E))