



図4.24 SiC-whisker/窒化珪素複合体のTEMによる微構造形態 (Bar=1 $\mu$ m)

(A: HPSN(A), B: SiC-粒/SN(B), C: SiC-Plate/SN(C),  
D: SiC-w/SN(D), E: SiC-w/SN(E))  
(SC: SiC, SN: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, G: ガラス相)

## 第V章 セラミックス材料の粒子衝撃による損傷

### 5.1 緒言

セラミックス材料はその軽量、耐熱性及び高強度のため自動車エンジン用構造材料として各種の部品に用いられてきた[1]。次なる目標としてはガスタービン用構造材料としての応用である[2,3]。しかしながらセラミックスは生来脆性な材料であるため、局所的な荷重や応力により発生したクラックをもとに即時破壊することが報告されている[4]。その代表的な例は、航空機タービンの異物吸い込みによるタービン翼の破壊[5]やヘリコプター用風防ガラスの浮遊粒子の衝突による破壊[6]である。またモデル実験としてスペースシャトルのガラス質コーティング層の破壊[7]に関する研究がある。これらの破壊に関する研究は弾性応力場でのヘルツクラック理論に基づくものである[8-12]。

最近では飛来粒子によるセラミックスの破壊に関する現象がガスタービン用部品開発時に発生し重要な問題であることが認識されてきた[5]。しかし飛来粒子によるセラミックスの破壊は、微小破壊が順次大きな破壊を発生し部品全体を破壊にいたらしめるため、原因を解析することは非常に難しい現象である。そのためセラミックス材料の試験片を用いたモデル実験が行なわれるようになり、Vickersや球状圧子を用いた科学的な試験方法も発展してきた。圧子法により静的にまた衝撃的に圧子を圧入し素材の反発挙動を調べる研究[13-16]や強度低下を調べる研究も行なわれてきた[17-23]。これらの研究では、圧子直下でのクラック発生現象を把握し強度低下や変形現象を定量化する試みである。しかし球状圧子を用いた場合の解析は十分ではなくさらなる研究が必要であり、同時に衝撃による損傷や破壊と微構造の関係を把握し衝撃損傷耐性のあるセラミックスを創り上げることが大切である。

本章ではモノリスセラミックスにおける球状粒子の衝撃によるセラミックスの損傷現象を把握する手法を用いて

- (1) セラミックス素材種や特性値の違いと損傷形態との関係を把握する事、
- (2) 素材の厚みや衝突球の直径さらには衝突角度等の基本的な衝突条件の違いがセラミックスの損傷に及ぼす影響を確認し、
- (3) 衝突によるセラミックスの破壊現象を捉える第一歩として、損傷現象に関するコンピューターによる数値解析を用いて、セラミックスにおける応力の発生や破壊現象の発生に関する考察をこころみた。



5. 2 窒化珪素材料における粒子衝撃損傷

5. 2. 1 窒化珪素材料における損傷現象

市販されている特性値の大きく異なる窒化珪素材料に関してセラミックス粒子による衝撃試験を行ない表面損傷や残留強度を把握し窒化珪素の特性値による損傷形態や強度低下現象の違いを把握する。

(1) 試料の準備

市販されている2種の窒化珪素；常圧焼結窒化珪素（SSN）とガス圧焼結窒化珪素（GPSSN）の試験片8mm×3mm×50mmを準備し直径0.8mmのジルコニア球をガス銃で打ち込み表面損傷、クレーター形状を把握した後強度試験を行ない残留強度を把握した。セラミックスの表面はダイヤモンドペーストで研磨し表面における機械加工傷や残留応力層を取り除いてある。

表5. 1 素材の機械的特性

素材の特性値	GPSSN	SSN	PSZ
密度(g/cm <sup>3</sup> )	3. 2 5	3. 1 6	6. 0 5
ポアソン比	0. 2 4	0. 2 2	0. 3
硬度(GPa)	1 5. 4 ± 0. 4	1 2. 4 ± 0. 5	1 2. 5
ヤング率(GPa)	3 1 0	2 5 0	2 0 0
曲げ強度(MPa)	8 0 0 ± 30	6 5 0 ± 30	1 1 0 0
破壊靱性値(MPa <sup>1/2</sup> )	6. 0 ± 0. 3	5. 0 ± 0. 3	7. 5

\* 47°ライターのデータ

(2) 実験結果と考察

図5-1では粒子を打ち込んだ試験片表面に発生した損傷を模式的に表わしたもので、図5-2は3種の衝撃速度による窒化珪素表面損傷を示したものである。図より明らかなようにGPSSNに於ける表面損傷は低速でのリングクラックから衝撃速度の増加に合わせてラディアルクラックやラテラルクラックに変化する。SSNでは全速度域で圧痕とリングクラックであった。GPSSNに於けるクラックは、コンタクトゾーンのちょうど外側にリングクラックが発生

し、高速度域で同心円状にリングクラックが形成されておりクレーターの深さは数ミクロンであった。この結果からは、GPSSNに於ける反発挙動は弾性的で[24]、高速度域で圧痕、ラディアルクラック、ラテラルクラックが観測されているもののヘルツクラックの発生が予想される。

一方、SSNでは、大きなクレーターとラディアルクラックが151m/sの速度で観測された。SSNにジルコニア球が接触した時は、弾性的反発を示すが塑性変形を起こしクレーターを生じ、同時にメディアクラックが発生していることが推定される。ジルコニア球が反発されるか圧壊した後、弾性回復が起きラディアル方向の応力が緩和され、引っ張り応力が直交方向に変わりラディアルクラックを生じる。この様子はSchockeyら[24]により説明されている。弾性回復は、球が変形しないとときのクレーターの深さから判断して明かに起っていると云える。

ヘルツクラック理論やその後の解析により接触面の直径は次式で計算される[10,11]。

$$2a = 2 \left( \frac{5}{4} \cdot \pi k \rho v^2 \right)^{1/3} \cdot r$$

$$k = (1 - \nu_a^2) / E_a + (1 - \nu_b^2) / E_b$$

ここでρ、ν、とrはそれぞれ球の重量、衝突速度、球の半径であり、ν<sub>a</sub>とν<sub>b</sub>はそれぞれ球とセラミックスのポアソン比である。E<sub>a</sub>とE<sub>b</sub>は球と素材のヤング率である。理論計算で求めた接触面の直径を実験で求めたクレーター直径を図5-3に示してある。実験値ではクレーターが球の押し込みによりできその接触面積とクレーター面積は非常に近いと仮定してある。図5-3からは、GPSSNのクレーター径は実験値と計算値で一致するが、SSNではクレーター径が非常に大きく球の押し込みが大きい素材でありヘルツ理論式から外れる。このことはGPSSNではヘルツクラック理論に応じた弾性挙動でヘルツクラックが形成されていることが推定され、SSNは弾塑性挙動であることが予想される。

図5-4は2種の窒化珪素のクレーター深さを描いたものでクレーターの直径に比べてSSNではかなり深くGPSSNは浅いことがわかる。GPSSNの深さは粒子衝撃速度が増すと徐々に増加し高速度で増大するが、SSNでは衝撃速度の増加により増大する。永久圧痕のサイズは塑性変形や微小亀裂などの多くの変形機構を含んだものである。GPSSNの290m/sでの変形は、



多重のリングクラックやヘルツクラック形成を含みSSNでも圧子直下での塑性変形やメディアンクラック形成を含んでいる。弾性回復は衝突面に垂直方向に起こりクレーターの深さは球の侵入深さと弾性回復の差である。よって、これらのパラメーターは分離して測定はできないので今後の研究が必要となる。

SEMによる衝撃損傷の観察(図5.5)では、GPSSNでは完全なリングクラックが形成され、SSNではクレーター、断片的なリングクラック、いくつかのラディアルクラックが観測される。リングクラックは接触応力で発生しラディアルクラックは弾性回復か塑性変形で形成され、クレーターの内側からと外側からも放射状に進展している。このクラック形態は、クレーターが余りに大きく塑性変形域が確認されるのでヘルツクラック理論では説明できない。クラックの進展に関しては、Perott[25]やChiangら[26]の解析とそれぞれ一致する結果で破壊原理を推定することはできないが、クレーター内部ではさまざまな現象が起きていることが推定される。

図5-6では残留強度の測定結果を示したものである。GPSSNでは衝撃速度が290 m/sになるまで強度低下を示さず、それ以上の速度で大きな強度低下がある。これはこの速度で固有欠陥サイズを上回る大きさのクラックが形成されるためである。SSNでは97 m/s以上の衝撃速度で強度低下があり、この速度でも固有欠陥サイズよりも大きなクラックが形成されることを示している。

GPSSNの破面観察の結果を3種の衝撃速度により示した(図5.7)。ヘルツクラックは290 m/sの衝撃速度で発生し、349 m/sでは成長している。SSNではクレーターとクレーター直下のメディアンクラックが観測され衝撃速度の増加でメディアンクラックは下方にのびている。これらのクラック形態から、GPSSNではヘルツクラック発生で弾性挙動、SSNではメディアンクラック発生で弾塑性挙動をし、クラックサイズが固有欠陥サイズを越えたときに強度低下を起こすものである[27]。これらの結果は従来の圧子による損傷形態と一致している[13]。

349 m/sの衝撃速度で発生したクラックについてSEMを用いて破面を詳細に観察した(図5.8)。ヘルツクラックは衝撃地点直下で形成されているがコーンの角度はヘルツの理論よりも小さい。コーンの起点は図に示されたとおりで、コーン表面の破壊形態は粒界破壊で曲げテストによる破壊形態と似ているが若干粒内破壊よりであり、コーンの裾では粒界破壊になる。このため、衝撃で発生したヘルツクラックは破局的に進むが、コーンの裾でクラックが停止

しコーンは破壊エネルギーに見合った大きさで止まる。コーンクラックの周囲の破面は曲げテストにより発生したものでコーンの裾から破壊が始まっている。

SSNではGPSSNとは違った破壊形態でクレーター直下に微小クラックが交錯したポーラスゾーンができる(図5.9)。ポーラスゾーンは97 m/sの衝撃でも100 μmの大きさがあり強度低下を起こすには十分のサイズである。微小クラックは3軸圧縮応力やβ窒化珪素とガラス相の界面で剪断応力により生成するものである[7]。弾塑性圧入によるとメディアンクラックがポーラスゾーンの直下に形成され焼結体内部に進む。この図からは曲げ強度測定時にはクラックは写真の面に直角の方向に存在するクラックにより起こり、高速域ではメディアンクラックはラディアルクラックと結びつきそのクラック先端は原子サイズで鋭いため、ハックルやミスト等の典型的なクラックパターンは観測されていない。これら、メディアンとラディアルクラックが結びついた複雑なクラック系により強度低下を起こすものである。

TEMによる微構造観察では(図5.10)、GPSSNではβ窒化珪素粒子が適度に発達しガラス相の少ない微構造を示している。SSNではβ窒化珪素粒子のサイズがやや不揃いで多くのガラス相が存在している。粒子衝撃による耐性を微構造から考えると前者の緻密な焼結体が弾性的挙動を示し、後者のガラス相の多い素材は弾塑性挙動を示す。これは後者が局所的な応力や荷重に対する変形能が大きいものの粒子間の結合が弱く微小亀裂を生成しやすい微構造であり、粒子衝撃耐性は低いものである。

局所的な荷重に対する抵抗性が衝撃による損傷に関しても重要になるので弾塑性係数である硬度を用いて解析する。Shockeyら[24]が示したように素材硬度と球の硬度の比( $H_t/H_p$ )はGPSSNで $H_t/H_p=1.2$ でSSNでは1.0である。硬度比1.2では素材は弾性挙動を示しヘルツコーンクラックが形成されるが、1.0では弾塑性挙動を示しメディアンクラックが生じる。この傾向は、硬度比が変化すると変わることが報告されている[24]。硬度は、すべり、転位、粒界での粒子のすべり等多数の変形現象を含んでいる値であるうえ硬度は焼結度の端的な指標でもある。窒化珪素で考えるとGPSSNは、β窒化珪素粒が緻密に配向しガラス相が少ないので硬く、SSNではガラス相が多くポーアも多いため低硬度となっており前記のように衝撃時に異なった反発挙動となっている。このようにターゲットの反発挙動は硬度や微構造そのものと密接に関係しているため、圧子直下での変形やクラック生成についての考察と合わせた研究が必要である。



(3) まとめ

GPSSNとSSNへのジルコニア粒子の衝撃による損傷と強度低下現象を調べた。GPSSNは290 m/sを越える速度でヘルツクラックを生じ強度低下を起こすことがわかった。SSNでは97 m/sでポーラスゾーンとメディアクラック生成し強度低下を起こす。両者の違いに関してはGPSSNではβ窒化珪素粒が緻密に配向しガラス相の少ない微構造であるため球状粒子の潜り込みが少なく弾性反発をするのに対し、SSNではβ粒子の間に多くのガラス相があり弾塑性反発をするためである。

表5. 2 窒化珪素素の反発挙動

窒化珪素	クラック形態	反発形態	Ht/Hp比
SSN	メディアクラック	弾塑性反発	1.0
GPSSN	ヘルツクラック	弾性反発	1.2

5. 2. 2 窒化珪素素材の厚みの影響

ヘルツクラック理論ではターゲットは無限厚の平板であるがターボチャージャーローターのようにセラミックス部品の形状や受ける衝撃を想定したモデル衝撃試験では有限厚の試験片で行なう。そのために実際の試験と同様の現象が確認される試験片形状を用いるべきであり、タービンやターボチャージャーローターの翼の厚みに近い形状での評価を行なった。窒化珪素材料は前述のGPSSNを用い厚みを1, 2, 3 mmの3種選択し直径1.0 mmのジルコニア球を約100 m/sから370 m/sの速度で打ち込み損傷と残留強度を把握し試験片厚の影響を調べた。

残留強度は図5-11のようになり厚み2, 3 mmでは明確な差はつけられないが1 mmでは200 m/s付近の速度で試験片内部にクラックが生じ強度低下を起こす。破面観察からは即時破断を示した場合と同様なクラックを生じた時では破面にヘルツクラックが生成しており、強度低下はヘルツクラックによることがわかった。強度低下を示す臨界の速度を図5-11にみられる強度低下が起きる速度で、厚みが1 mmの場合では強度低下が大きく厚みによる影響が確認された。クラックの発生現象としては1 mmでは発生応力が若

干高くヘルツクラックが発生し易く、2, 3 mmでは厚みによらずほぼ一定である。このため1 mmではヘルツクラックのサイズが1 mmを越えることと低い速度でも形成され易いので低速で即時破断は起きない。2, 3 mmでは発生クラックは停止した状態となり即時破断をのがれている。この実験条件での厚さが及ぼす影響については、機械力学的な応力計算などによりヘルツクラック発生を推測して実験値を解析する必要がある。

5. 2. 3 球種の影響

衝突球を直径1.0 mmの鋼鉄製ボールを用いてGPSSN素材で厚さ3 mmの試験片(8 mm x 3 mm x 50 mm)の衝撃テストを行ない素材表面の損傷と強度低下を把握した。

窒化珪素試験片表面には金属光沢が残るだけで粒子の潜り込みは観測されず、弾性反発でヘルツクラックの形成が推定された。残留強度の測定では、衝突速度が200 m/sになると強度低下が観測された(図5.12)。この強度低下の速度は直径1.0 mmのジルコニア球を衝突させたときと比較して若干低く衝撃によるクラック発生速度が低下しているといえる。破面観察の結果では内部に小さなコンクラックが発生しており破壊の起点として働いていることがわかる。

粒子を鋼球としたことで破壊を起こす臨界速度が低下したことはより低い速度でヘルツクラック発生したことを示している。また、この場合は球が塑性変形し球のもっているエネルギーが完全に素材に伝わったことと、鋼鉄製粒子であるため比重が大きく飛来粒子の持っているエネルギーが大きく衝撃力が強かったことを意味している。いずれにしてもこの場合は飛来粒子の持っている高エネルギーがそのまま素材に伝わり素材にHertz応力場を形成しクラックを発生させたといえる。WiederhornとLawn[27]の式では強度低下の臨界速度とターゲットや球の特性値との関係を示しており

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

ここで、球に関する要因はVcは強度低下を起こす臨界速度、rは球径、ρは球の密度である。ここでは、球の密度ρに注目して2種の球を衝突させたときのVcの違いを求める。



$$V_{c1}/V_{c2} = (\rho_2/\rho_1)^{1/2}$$

ここで、 $V_{c1}$ 、 $V_{c2}$ はPSZと鋼球の臨界速度、 $\rho_1$ 、 $\rho_2$ は密度である。この式に実験結果を用いて $V_c$ の比率を求めると1.14で実験結果から求めた $V_{c1}/V_{c2}$ 比1.14と一致した。これはジルコニア球を用いたときと鋼鉄球を用いたときにはクラックはヘルツクラック式によりクラックを生じ強度低下を起こすことが確認されたものである。この式では球がターゲットに衝突するときの接触状態や球の変形が含まれていないが、それらの影響は無視できる範囲であることが考えられる。

#### 5. 2. 4 衝突角度の影響

##### 衝突実験

実際のタービン翼は湾曲しており飛来粒子が90度の角度で衝突することは希であり、ある角度を持って衝突することが考えられる。ここでは衝突球がある角度を持って衝突したときの入射角が素材の損傷に及ぼす影響を調べる。窒化珪素材料では前述のGPSNをもちいる。衝突球はジルコニア球、直径 $\phi$ 1.5mmの球で確実に損傷が発生する球径と衝突速度を選択してある。

図5-13には入射角90度で衝突速度を変えたときの残留強度を示している。100m/sで若干強度低下を起こし200m/sまでその強度を維持するが275m/sで大きく強度低下がある。前者の強度低下では表面近傍に形成された微小なヘルツクラックによる破壊が原因で強度低下を起こしたものであると考えられる。275m/sでの強度低下は完全に成長したヘルツクラック形成による強度低下であると推定される。この速度で入射角度を変えて衝撃試験を行ない残留強度の測定と発生クラックの確認を行なった。 $V_c$ はヘルツクラック発生に対応させると210m/sとなりWiederhornとLawn[27]による式から求めた $V_c = 200\text{ m/s}$ でよく一致しているが、表面近傍のヘルツクラックによる強度低下が起きその為の $V_c$ は100から130m/sであり、この場合だと一致しない。

図5-14に入射角が異なる粒子衝突( $V = 277 \pm 10\text{ m/s}$ )を受けたセラミックスの表面損傷を示してあり衝突球は圧壊し圧痕周囲に飛散している。90度では表面にリングクラックが観測されジルコニアは周囲に飛散しており、60度ではリングクラックが観測されジルコニアは若干進行方向に飛散している。45度ではリングクラックは球半円状で球の反射方向にクラックはみら

れない。30度になると表面損傷もごく僅かで飛散ジルコニア球の痕跡も少なくなっている。

図5-15では $V = 277 \pm 10\text{ m/s}$ で衝撃後の残留強度の測定結果を表わし90度では400MPa、60度で400MPa、45度で600MPa、30度で650MPaとなり角度が浅くなるにしたがって強度低下が低く損傷が小さいことがわかる。破面観察では90度で大きなヘルツクラックが確認され、60度でも小さいヘルツクラックが確認された(図5-16)。しかし45度と30度では表面傷だけでヘルツクラックが発生していなかった。表面傷による強度は90度で100-130m/sでの強度と同レベルである。

入射角度の影響は速度に影響し $V_\theta = V_{90} \cdot \sin \theta$ としてWiederhornとLawn[24]の式より残留強度を比較すると $\sigma_\theta = \sigma_{90} \cdot (\sin \theta)^{-2.5}$ となり、この式より $\sigma_\theta$ を計算で求め破線で記入した。この計算では90-45度で実験値とよく一致しヘルツクラックに基づく強度低下といえる。しかし、計算式では角度が小さくなると強度は無限大に発散するため実験値と一致しないので低角度側では適用できない。

有限要素法を用いた応力解析で入射角が小さい時に素材に発生する応力状態を確認することとした。図5-17にはその構造図が示してあり荷重を入力することで発生する応力を調べる。図5-17では応力は荷重直下で圧縮で表面近傍に放射方向の引っ張り応力が発生しリングクラックを生じるものである。角度が60度では荷重直下の圧縮応力場と入射側表面に引っ張り応力が生じリング状表面亀裂が生じる。ここまでは、ヘルツクラック応力場で近似され、素材内部にヘルツクラックを生じる。45度や30度になるとHertz応力場が消失し表面近傍の引っ張り応力が大きくなり表面にクラックを形成するだけとなる。この角度ではヘルツクラックは発生しない。

有限要素法の解析は実験結果と符合し90-60度の間では素材内部ではHertz応力場が支配的でヘルツクラック生成する。45度以下ではHertz応力場が消失し表面に半リング状の傷を生成する応力が働き表面傷が生成される。粒子衝撃による表面傷の影響は入射角に依存する事が確認された。

#### 5. 2. 5 まとめ

窒化珪素素材を用いて窒化珪素の特性値の違いによる反発挙動の違いや窒化珪素試料の厚みによる損傷の違い等素材の特性やサイズに関する知見を得た。一方、粒子衝突に関しては球の材質や衝突角度の影響について損傷現象や発



生クラック形態の点から検討を行ない次の結論を得た。

GPSSNとSSNへのジルコニア粒子の衝撃による損傷と強度低下現象を調べた。GPSSNは290 m/sを越える速度でヘルツクラックを生じ強度低下を起こすことがわかった。SSNでは97 m/sでポーラスゾーンとメディアンクラックを生成し強度低下を起こす。両者の違いに関してはGPSSNではβ窒化珪素粒が緻密でガラス相の少ない微構造であるため球状粒子の潜り込みが少なく弾性反発を起こし、SSNではβ粒子の間に多くのガラス相が存在し弾塑性反発をする。材質に関しては硬く球の潜り込みが浅い材質だと弾性応答をし、ある速度以上でヘルツクラックを生じる。一方、やわらかく球の潜り込みが深い材料だと弾塑性応答によりメディアンクラックとラディアルクラックが生じるがヘルツクラックを生じる材料の方が粒子衝撃耐性はるかに高い。

素材の厚みに関しては2、3 mmではほとんど影響を受けないようだが1 mmではヘルツクラック発生速度が低くなり衝撃耐性が低下する。クラックの発生現象は厚みによらずほぼ一定であるが、1 mmではヘルツクラックのサイズが1 mmを越えるため即時破断が起きるもので、2、3 mmでは発生クラックは停止した状態となり即時破断をのがれる。球の材質では鋼鉄球がWiederhornとLawnの式による予測どおり強度低下を示したが、入射角度を変えた実験では浅い入射角では素材内部にHertz応力場が発生せず表面の半リング状亀裂から破壊し強度低下を示すことがわかった。角度が60度までは荷重直下の圧縮応力場と入射側表面に引っ張り応力が生じリング状表面亀裂が生じるようである。入射角60度までは、応力場はHertz応力場で近似され素材内部にヘルツクラックを生じる。45度や30度になるとHertz応力場が消失し表面近傍の引っ張り応力が大きくなり表面にクラックを形成するだけとなり、この角度ではヘルツクラックは発生しないことがわかった。

### 5. 3 セラミックスの衝撃損傷と特性値の関係

5. 2項では窒化珪素セラミックスにおける衝撃損傷について窒化珪素材質と試料の厚みの影響について議論し、また衝突球の種類や衝突角度の影響について議論を進めてきた。本項では前述の窒化珪素に他のセラミックスも交えて衝撃損傷と強度低下現象を調べるとともに、特性値との関係を把握することとした。

### 5. 3. 1 種々のセラミックスにおける衝撃損傷

3種の窒化珪素；ガス圧焼結窒化珪素（GPSSN）、ホットプレス窒化珪素（HPSN）、常圧焼結窒化珪素（SSN）、焼結炭化珪素（SSC）、や正方晶ジルコニア（TZP）を用いて衝撃試験を進めた。試験片のサイズは8mm×3mm×50mmの直方体で衝撃を受ける表面はダイヤモンドペースト（6μm）で鏡面研磨を行なっている。衝撃に用いたジルコニア球の径は直径1.0mmである。材料の特性値は下表のとおりである。

表5. 3 セラミックスの特性値

特性	SSN	HPSN	GPSSN	TZP	SSC
密度(g/cm <sup>3</sup> )	3.26	3.30	3.25	6.05	3.12
ヤング率(GPa)	265	268	314	200	412
曲げ強度(MPa)	530 <sub>±60</sub>	600 <sub>±75</sub>	850 <sub>±95</sub>	1120 <sub>±55</sub>	500 <sub>±50</sub>
硬度(GPa)	14.3	14.8	15.4	12.5	24.0
破壊靱性(MPa√m)	3.5 <sub>±0.3</sub>	4.7 <sub>±0.2</sub>	6.0 <sub>±0.3</sub>	7.5 <sub>±0.4</sub>	3.0 <sub>±0.4</sub>
ポアソン比	0.25	0.22	0.24	0.3	0.16

表面損傷は図5.18に模式的に示してある。この観察には光学顕微鏡を用いたため非常に細かいクラックが確認されない可能性があるが、全体の損傷傾向についてはよく表わされている。SSNでは大きなクラックが低速域でも確認され、速度の増加にともない大きくなりリングクラックやラディアルクラックを生じる。HPSNとGPSSNでは低速域でクレーターが形成されるが中速域で部分的なリングクラックが生じ、高速域ではラディアルクラックが生じる。TZPでは低速から高速域までクレーターとリングクラックを生じるだけでラディアルクラックは確認されない。SSCでは傾向が異なり同心円状のリングクラックが確認され高速域ではラディアルクラックも見られる。

理論的な接触半径はヘルツクラック理論より計算され、次式で表わされる。

$$2a = 2R \left( \frac{5\pi v^2 \rho k}{4} \right)^{1/5}$$



$$k = (1 - \nu_p^2) / E_p + (1 - \nu_s^2) / E_t$$

ここでRは圧子の半径、vは衝突速度、ρは球の密度、Eはヤング率、νはポアソン比である。圧痕径と深さはプロフィロメーターを用いて測定し図5. 19にクレーター径が接触径に近いとして併記してある。この図ではGPSSNとHPSSNがほぼ理論曲線に載り弾性反発をしていることが予想される。SSNとTZPは大きなクレーターで弾塑性反発が予想される。SSCでは高速域で半径が小さくなることから反発形態を特定出来ない。図5. 20では深さの測定結果を示しHPSSN、GPSSN、SSCで潜り込みが浅くSSNとTZPで潜り込みの大きい素材であることがわかる。表面観察からは、深さと直径には相関がありSSNとTZPでは大きなクレーターが観測され弾塑性反発であることが予想される。SSCは弾性反発を示しHPSSNとGPSSNでは弾性反発に近い挙動を示すことが予想される。

どの材料でも最初の接触は弾性的で、球がどの程度侵入するかどうかが弾性反発となるか弾塑性反発であるかが決まる。塑性変形があるときや弾性回復が起こると引っ張り応力の方向が変わり、ラディアルクラック形成に影響を及ぼす。この様に損傷は素材の反発挙動に関係しラディアルクラックは塑性変形や弾性回復に関係があるが、これらの現象は反発後の素材の受ける応力状態に依存している。ヘルツクラックやメディアンクラックは球の反発前に発生しているため弾性回復により受ける影響は少ない。

図5. 21は残留曲げ強度を示している。SSCとSSNはこの試験機の最低速度以下で大きなクラックが発生していると推定されるが、強度低下速度は100 m/sとした。TZPでは140 m/s以上の速度で強度低下を起こし、HPSSNとGPSSNではそれぞれ240、280 m/sで強度低下を起こしている。全ての場合で衝撃はセラミックスの固有欠陥サイズよりも大きなクラックを生じるために強度低下が起きる。

SSN材の破面観察(図5. 22)ではクレーター直下にポラスゾーンが形成されその下にメディアンクラックが進展している。SSNは弾塑性反発であると言える。低速域ではメディアンクラックは明確ではなくポラスゾーンにより破壊が制御されて起きているものである。中高速域ではメディアン/ラディアルクラックが破壊起点となり強度低下を起こすものである。

TZPに於ける破壊は少々異なり低速域ではクレーターは破壊起点と

はならずポラスゾーンは形成されていないことがわかる。140 m/sより大きい速度では塑性変形ゾーンと弾性変形ゾーンの境界で残留応力によるクラックが発生しこのクラックを起点として破壊が起きる。高速域でもクラック形態は同じであるので破壊起点も同様であると推定した。

HPSSN、GPSSN、SSCではヘルツクラッククレーター直下に形成され、ヘルツクラックの周囲から破壊が始まる。SSCでは全速度域で同様なヘルツクラックが形成されているが、GPSSNとHPSSNでは臨界速度までは強度低下を起こすようなクラックが形成されず強度を維持する。臨界速度以上でヘルツクラックを生じ強度低下を起こすが弾性反発により表面近傍にはラディアルクラックを生じ一見弾塑性反発を思わせる。臨界速度はSSCで100 m/sであり、HPSSNで240 m/s、GPSSNで280 m/sである。曲げ強度測定時の破壊起点はコーンの周囲か底辺であることが推定されるがこの実験では確認できなかった。

表5. 4 材料によるクラック形態と反発挙動のまとめ

材料	Vc(m/s)	クラック形態	反発挙動
TZP	= 150	メディアンクラック	弾塑性反発
SSN	< 100	メディアンクラック	弾塑性反発
HPSSN	240	ヘルツクラック	弾性反発
GPSSN	280	ヘルツクラック	弾性反発
SSC	< 100	ヘルツクラック	弾性反発

### 5. 3. 2 衝撃損傷と材料特性値との関係

本研究で用いた5種の材料では材料の反発形態は弾性と弾塑性反発の2種に大別され、クラック形態はそれぞれヘルツクラックとメディアンクラック系である。従来の多くの研究からヘルツクラックとメディアンクラックに關係する材料特性値は素材と球ともヤング率(E)、硬度(Hv)、密度(ρ)、破壊靱性(K<sub>IC</sub>)ポアソン比(ν)などである。衝撃による損傷形態はクラック発生とクラック伝播で考えるべきで、弾性や弾塑性反発に於ける強度低下と特性値との係わりを議論する。



表面のクレーターが永久圧痕として残存することから、硬度が損傷に影響しているといえる。ヤング率もターゲットの反発挙動[10,11]に関係あることからヤング率と硬度で反発形態を図5. 23にまとめるとヤング率で268 GPa、硬度で14.8 GPa以上で反発形態が変化し、この値より上では弾性反発でHertz応力場が生じ、この値以下では弾塑性反発が起きメディアクラックが発生する応力状態となる。Shockeyら[24]の用いた素材と球の硬度比( $H_t/H_p$ )で分類すると $H_t/H_p > 1.2$ ,  $E_t/E_p > 1.3$ で弾性反発域となる。

Cardullo[28]が硬度をヤング率と降伏値で表現した式は次のとおりで、

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

ここで、Cとmは常数、 $\sigma_{ys}$ は降伏値、Eはヤング率である。クレーターの径と深さは上記の常数が関係する。また係数mは原子の結合を表わす常数である。多結晶体ではヤング率、硬度、降伏値が反発形態に大きく影響している。

多くの研究者が強度低下が起きる臨界速度について研究し材料の特性値で表現しようとした。WiederhornとLawn[27]は弾性反発でヘルツクラックが発生する系について考察し、Evans[21]は弾塑性反発を起こしメディアン/ラディアルクラック系について考察しそれぞれ次の関係を得た。

$$V_c \propto K_{Ic}^{5/3} E^{-7/6} \quad (\text{弾性反発}) [27]$$

$$V_c \propto K_{Ic}^2 H^{-3/2} \quad (\text{弾塑性反発}) [21]$$

図5. 24, 25, 26はそれぞれ $V_c$ と特性値の関係を示した図であり、 $V_c$ はどちらのクラック系でもヤング率と硬度の増加により減少し $K_{Ic}$ の増加により増す。二つの反発形態を $K_{Ic}$ の増加は弾性反発をする系の方が大きく、理論計算の値に近くなるが、弾塑性反発の場合では大きくはずれることがわかった。しかし両方の材料系では特性値との関係の傾向は文献値と一致しているので基本的な関係は把握されていると言ってよい。ここで実験から求めた関係を書くと次のようになる。

$$V_c \propto K_{Ic}^{1.54} E^{-2.7}$$

$$V_c \propto K_{Ic}^{0.5} H^{-2.5}$$

### 5. 3. 3 まとめ

特性値との関係をまとめると、ターゲットの硬度とヤング率が反発挙動を決めるのでこの2つの特性値がクラック発生と大きく関係がある。弾性反発を示すためのヤング率は、268 GPa以上であり硬度は14.8 GPa以上が必要である。次に、発生したクラックの伝播が問題で、クラック伝播を抑えるためには $K_{Ic}$ が高い材料がよい。この実験では硬度とヤング率が弾性反発をする範囲にあり $K_{Ic}$ が高い材料系がよいことがわかり、ここで用いた材料系では硬度やヤング率があまり高くなく $K_{Ic}$ が高いGPSSNが最も優れていることがわかる。

### 5. 4 サイロン素材の粒子衝突による損傷

粒子衝突で起きる素材の損傷についてセラミックス球が及ぼす影響を注意深く観察し素材の微構造との関係を把握していくことを目的として、次のような実験を行なった。微構造の異なる3種のサイロン素材を準備し前述の衝撃テストを行ない素材に発生する損傷を把握し素材微構造が及ぼす影響について考察する。ここで微構造の違いについては成分が同じサイロンで焼結条件を変えて微構造すなわち気孔率と粒子径を若干変えた素材である。前述の窒化珪素では焼結方法が異なることで緻密でかつ特性値が大きく異なる素材となることを利用して素材を作製したが、ここでは焼結方法はすべてガス圧焼結方を利用して焼結温度を変えることで焼結度の異なる素材を作製したものである。つぎに、FEMを用いて素材が弾性変形をする場合の動的衝撃シミュレーションを行ない素材内部に発生した応力レベルを把握した。

#### 5. 4. 1 サイロンの衝撃損傷と強度低下

サイロン素材は日本特殊陶業製で、サイロン素材の寸法は8mmx1mmx50mmで表面をダイヤモンドペーストにて鏡面研磨し試料とした。厚みを1mmとしたのは、実際のタービン翼端部の厚み(ターボチャージャーローターでは0.8-1.2mmである)でのモデル実験としたもので、厚みによる影響が含まれる。衝突球のサイズは直径で0.8mmとし厚みにより破断する例を少なくした条件を用いた。サイロンの特性値は下表で気孔率により区別する。



表 5. 5 サイアロンの特性値 (サブライヤーデータ)

特性値	A	B	C
焼結方法	常圧焼結	ガス圧焼結	ガス圧焼結
気孔率 (%)	5	2	0
強度 (MPa)	9 5 0	1 0 0 0	1 0 5 0
硬度 (GPa)	1.2	1.4	1.6
ヤング率 (GPa)	2 6 0	2 9 0	3 2 0
破壊靱性値 (MPa√m)			
SEPB法	6.0	6.0	6.0
インテンション法	7.0	7.0	7.0

これら素材の特徴としては、気孔をほぼ均一に分散させたもので、気孔の増加で曲げ強度は若干下がるものの高いレベルを保っている素材である。気孔の含有量だけヤング率が低下しており、硬度も気孔が多くなると低下し、局所的な応力に対して変形しやすい。一方、破壊靱性値はほとんど変化がなく亀裂の進展抵抗は同じである。図 5-27 は素材の表面状態を表わしており気孔率がほとんどないサイアロン C では気孔がみられず、サイアロン B では 1-4 μm 程の小さな気孔がみられる。サイアロン A では 5 μm 程度の気孔が多くみられ局所的な応力に対して構造圧縮、粒界での微小破壊などを含んだ変形を起こしやすいことがわかる。

表面損傷の様子はサイアロン C ではリングクラックがほとんどで、衝突速度が高くなるとヘルツクラックを生じて破断する。サイアロン A では 92 m/s の低速でもクレーターを生じ 120 m/s 以上の速度でほとんどが破断する。サイアロン B は両者の中間的な損傷状況である (図 5. 28)。残留強度は図 5-29 に示したように、サイアロン A では 2 例を残してすべて破断し、サイアロン B, C では衝突速度が 290 m/s になって強度低下を示し衝突による発生クラックが固有欠陥サイズを越えていることが推定された。

破面観察の結果 (5. 30) 図では、サイアロン A ではクレーター直下に微小クラックからなるポラスゾーンが形成され 5. 1 項の常圧窒化珪素 SSN 相当の破壊形態であり弾塑性挙動を示している [15, 23, 29]。サイアロン C ではヘルツクラックが観測され弾性応力場による破壊形態を示し、300 m/s の速度で発生したヘルツクラックが試験片裏面まで伝播し、打ち抜かれた後のコー

ンの稜からクラックが伝播して破断するものである。そのためサイアロン C は弾性挙動を示す材料である。一方、サイアロン B はクラック形態がメディアンクラックかヘルツクラックかが特定できなかったが、290 m/s の衝突速度で内部に発生したクラックで破壊している。この場合は応力場が弾性応力場と弾塑性応力場の中間であるため複雑でクラック形態はその状態を反映している。

試験片の内部応力場がクラック形態と大きく関係しているためクレーター深さと残留強度を図 5. 31 に示した。ここでは弾性挙動を示すサイアロン C の深さは 1-2 μm で、弾塑性挙動を示すサイアロン A は 4-5 μm と比較的大きく、中間的挙動のサイアロン B は 1-3 μm である。この様にごく微小部の圧痕深さの違いが素材の反発挙動を変えることがわかる。この様な素材の反発挙動を調べるために素材と球の硬さの比 [24] で反発挙動を見ると  $H_t/H_p = 1.28$  で弾性反発、 $H_t/H_p = 0.96$  で弾塑性挙動を示しその中間の  $H_t/H_p = 1.12$  で両者の中間的挙動で挙動形態は特定できない。しかしサイアロン B では微小クラックが交差したポラスゾーンが形成されていないことから弾性挙動に近い挙動を示す材料であることがわかる。

表 5. 6 サイアロンにおける反発挙動のまとめ

サイアロン	気孔率	Vc m/s	クラック形態	反発挙動	Ht/Hp比
A	5%	<100	メディアン	弾塑性	0.96
B	2%	=300	特定できない	—	1.12
C	0%	=300	ヘルツクラック	弾性	1.28

#### 5. 4. 2 有限要素法 (FEM) による衝撃応力解析

セラミックスの破壊現象ではヘルツクラック理論を用いた静的な応力解析 [10] で近似することも多いが T s a i の研究 [11] では接触の Duration により誤差がでることも指摘されている。ここでは歪速度や応力派の影響を同時に計算できる解析手法で応力解析を試みる。

米国ローレンスリバモア国立研究所の Hallquist により開発された有限要素法のソフト (DYNABD) [30] を用いて球状粒子が素材に衝突したときに素材内部に発生した応力を計算で求めるものである。ここでは弾性挙動で近似できるサイアロン C の特性値を用いてあり、球も弾性反発を起こすと仮定してある。



$V = 300 \text{ m/s}$  でジルコニア球が衝突したときの応力発生を、 $0.1 \mu\text{s}$  毎に計算し出力してある。

#### (1) 構造図と計算手順

図5.32の様な6面体ソリッド要素で1125要素からできている  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  の平板を素材とした。球については5面体と6面体のソリッド要素800で構成された中実体とした。計算に用いる材料特性値は下記のとおりである。

特性値	素材	球
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	3.25	6.05
ヤング率 (GPa)	320	200
ポアソン比	0.25	0.3

計算は球を  $V = 300 \text{ m/s}$  で移動させ素材に衝突してから格子サイズと速度からタイムステップを求め計算が行なわれる。出力は、 $0.1 \mu\text{s}$  毎に応力と変位について行なう。

#### (2) 計算結果

図5.32には粒子衝突が起きてからの  $0.1 \mu\text{s}$  毎に表面に発生する応力を最大主応力で表示したもので、粒子が衝突してから  $0.2 \text{ s}$  後から次第に球の衝突地点周囲に引っ張り応力が現れ時間経過とともに大きくなり球が反発した直後は消滅する。コンタクト時間は約  $0.8 \mu\text{s}$  であった。表面に発生する応力の方向はラジアルでリング状クラックを形成するに足るレベルである。これは、表面観察で確認されたリングクラックと対応している。

図5.33では素材の中央部を抜き出して応力を表示したものである。ここでは粒子が衝突してから  $0.1 \mu\text{s}$  後に衝突地点直下に圧縮応力が発生し、表面近傍に引っ張り応力が発生しているのがわかる。 $0.2 \mu\text{s}$  と  $0.4 \mu\text{s}$  では圧縮応力域が大きくなり表面の引っ張り応力も高く材料強度を越えるレベルとなる。 $0.4 \mu\text{s}$  では内部に引っ張り応力域が確認され圧痕直下が最も高いが円錐状に広がって減衰している。これはHertz応力場[12]での最大主応力  $\sigma_{33}$  方向へと一致する事から、 $\sigma_{33}$  方向に直行する  $\sigma_{11}$  によりクラックが形成されたものと考えられ、Hertz応力場における応力状態とクラック形成状況が一

致する事がわかる。またコンタクト時間が  $0.8 \mu\text{s}$  であることからHertz理論のコンタクト時間式[10]から計算した値  $0.79 \mu\text{s}$  とよく一致する。コンピュータによるシミュレーションによる時間毎の応力計算の結果から、表面のリングクラックとヘルツクラックの形成状況が確認された。

#### 5.4.3 まとめ

3種のサイアロン素材についてジルコニア粒子による衝突試験により発生する損傷とクラックについて特性値や反発挙動との関係を考察し、FEMにより弾性反発時における発生応力レベル、コンタクト時間について数値解析を行ない次のような結論を得た。

サイアロン素材の衝突試験では緻密なサイアロンCではヤング率、硬度が高く弾性反発をし衝突速度が  $300 \text{ m/s}$  近くでヘルツクラックを生じ強度低下を示した。焼結度が低く硬度ヤング率ともに低いサイアロンAではクレーター直下に微小なクラックゾーンができ、球の潜り込みの深い弾塑性挙動により、メディアクラックを生じ衝突速度が低い域でも強度低下を示す。サイアロンBは両者の中間の挙動でクラック形態も特定できない。挙動の違いは球がどの程度侵入するかで決まり、特性値でみると素材と球の硬度比により挙動の違いを分けることが出来る。

FEMによる数値解析では球が素材に衝突してから直下に圧縮域表面近傍にリング状の引っ張り応力域が出来る。時間とともにリング状応力は増大し外側に拡大しつつ、内部に  $\sigma_{33}$  方向に引っ張り応力域が発生していく様子が確認され、これはクラック発生と対応していることがわかる。コンタクト時間は  $0.8 \mu\text{s}$  でHertz理論の計算値とほぼ一致する。

#### 5.5 クラック形態と強度低下

粒子衝撃によりセラミックス材料の内部に発生したクラック形態は大別してメディアクラックとヘルツクラックの2種である。メディアクラックを示すセラミックスは、ジルコニアや常圧焼結窒化珪素であり、ヘルツクラックを生じるセラミックスはホットプレス窒化珪素、ガス圧焼結窒化珪素、や炭化珪素である。クラック形態はそれぞれの材料で異なり複雑であるが、メディアクラックを示す系として常圧焼結窒化珪素、ヘルツクラックを示す系で炭化珪素とガス圧焼結窒化珪素の結果を用いてクラック形態と残留強度の関係を考察した。



### 5. 5. 1 メディアンクラック系

日本碍子製常圧焼結窒化珪素について表面観察の結果から表面のラディアルクラック長をもとめ、破面観察の結果からメディアンクラック長を求める。このクラック長を破壊のクラック長として残留強度とともに図5. 35に示した。同時に標準の強度と破壊靱性値やクラック長の関係式より求めた強度とクラック長を併記した(試験の方法は図5. 34に示した)。

$$\sigma_f = K_{Ic} / Y \cdot (Cf)^{1/2}$$

ここで、 $\sigma_f$ は破壊強度、 $K_{Ic}$ は破壊靱性値(SSNでは $5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ )、 $Y$ は形状係数( $\sqrt{\pi}$ )、 $Cf$ は破壊を起こすクラック長とした。ラディアルクラック長とメディアンクラック長と残留強度は理論曲線から外れる。ここで発生クラックをpennyクラックとしてメディアンクラック長を $Cf$ に換算する。Lawnらの式[25]を用いると $Cf = \Omega D$  ( $\Omega = 4 / \pi^2$ )で換算した値をプロットすると理論曲線に近い結果が得られた。このため粒子衝突により発生したメディアンクラック形態はPennyクラックとして取り扱うことが可能である。破壊起点はラディアルクラックではないことやクラックの方向が破壊面に直角ではないのでラディアルクラックでの取扱いは出来ない。

### 5. 5. 2 ヘルツクラック系

ヘルツクラックを生じる材料についても同様の計算を行った。実験結果から最も剛性を示した炭化珪素については破壊起点の観察からコーンの底辺の周囲かコーン斜面を起点とする場合がみられる。コーンがクラックの起点であることは間違いないので図5. 36のようにコーンの底辺の半径と斜面の長さとの関係強度の関係性をプロットした。ここでも標準の破壊力学の式を用い炭化珪素の破壊靱性値を $3.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $Y = \sqrt{\pi}$ として強度とクラック長の関係を求めた。両クラック長とも標準の関係式には乗らずクラック長の補正が必要であることが解る。Lawnら[25]による解析からコーンの角度を用いてからコーン底辺の半径を $Cf$ に換算し図5. 38上にプロットした結果は $Cf$ が $250\text{--}800 \mu\text{m}$ でかなり近い値となるが、それ以上ではクラックが試験片サイズを超える為、対応する結果とはならなかった。ここで換算時に重要な点はコーンの形状でありヘルツクラックの理論とは大きく食い違う点である。実験値ではコーンの先端角は $90\text{--}110$ 度でありヘルツクラック理論の $136$ 度と異なる点である。

ガス圧焼結窒化珪素では炭化珪素と同様にコーン形状から $Cf$ をもとめプロットした( $K_{Ic} = 6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) (図5. 37)。この結果では炭化珪素よりさらにコーン先端角が小さく標準の理論曲線から大きく外れる。これは応力場的には弾性応力場で近似できヘルツクラックが生じるものの、純粋な弾性応力場ではなく若干の塑性変形をともなう弾塑性変形を起こしているためコーン形状から $Cf$ を求めることが困難になっていることを示している。このように窒化珪素材料ではヘルツクラックを純粋な弾性応答による反発の結果としてみることに併せて、素材の弾塑性パラメーターであるヤング率や硬度(素材の硬度や素材硬度と衝突球の硬度比)で反発挙動を整理していくことも重要である。

### 5. 6 第V章のまとめ

本章では、種々のセラミックス材料における球状粒子の衝撃でセラミックス材料に発生する表面損傷や内部での発生クラック形態を特定しセラミックス素材の粒子衝突に対する反発挙動を調べ、損傷や発生クラックとセラミックスの特性値との関係を把握したものである。衝突の幾何学的条件(試料の厚み、球の材質、球の直径、衝突角度)についても同様な手法で実験し考察した。また、球状粒子により内部に発生する応力場についてはFEMを用いて静的、動的に計算して実験結果と照らし合わせる手法で行なった。

焼結方法の異なる窒化珪素では、硬度とヤング率が低い常圧焼結窒化珪素では弾塑性挙動でメディアンクラックが形成され、硬度とヤング率の高いガス圧焼結窒化珪素では弾性挙動で近似される応力場でヘルツクラックが生じることがわかった。素材と球の硬度比 $H_t/H_p$ 値では $1.0$ 近くとなり弾塑性挙動で $1.2$ では弾性挙動であり、これらの値が挙動を決定する。両者の比較では弾性挙動を示す材料が高い粒子衝撃耐性を示すことが確認された。また、素材の厚みはヘルツクラックの発生と伝播が大きく影響があり、 $1 \text{ mm}$ では $2, 3 \text{ mm}$ の場合と較べて低速でクラックが生成し伝播するため固有欠陥サイズを越え、そのため強度低下にいたる臨界速度が低く観測される。理由は試験片内部の反射応力波による引張り応力レベルが高くなるためと推定される。

球の材質に関しては比重の重い鋼鉄球では強度低下を起こす速度が低くWiederhornとLawnの式による推測値と一致した。しかしながら入射角度を変えて球を打ち込んだときには、直角から $60$ 度まではHertz応力場が形成されヘルツクラックにより強度低下が起るが、 $45$ 度より低い角度ではHertz応力場が形成されず、表面に半円状のクラックを生じるために強度が低下する。こ



の様内部にどのような応力場が発生するかでクラック発生形態が異なるため強度低下の割合が大きく変わることがわかった。

窒化珪素ばかりでなく炭化珪素とジルコニアも交えて行なった評価では常圧窒化珪素、ジルコニアではクレーターの大きな弾塑性挙動をしガス圧焼結窒化珪素、ホットプレス窒化珪素、炭化珪素ではクレーターの小さな弾性挙動を示すことが確認された。これらの挙動はヤング率と硬度の値で関係があり両者がある値以上になると弾性変形、その値以下だと弾塑性変形となることがわかった。強度低下を起こす速度と特性値との関係は、硬度とヤング率が増加すると減少し破壊靱性値が増加すると向上することがわかった。以上から、弾性反発をする特性値を有し、破壊靱性値が高い材料に高粒子衝撃耐性が期待される。

クラックの形態と残留強度との関係ではメディアンクラック系の常圧焼結窒化珪素ではメディアンクラックを pennyクラックとしてクラック長を  $C_f$  に換算すると標準の破壊力学の強度とクラック長の関係と一致する。ヘルツクラック系の SSC ではコーン底辺の半径より換算した  $C_f$  では理論式に近い値となる。しかし若干の弾塑性反発を示す GPSN ではクラック長の換算は理論と合わず、数  $\mu\text{m}$  ではあるが材料の変形が影響しており、弾塑性パラメーターによる取扱いが必要である。

焼結度の異なるサイアロン素材における衝撃では気孔が多く硬度とヤング率が低い材料では球の潜り込みが深く弾塑性挙動を示し、緻密なサイアロン焼結体では球の潜り込みが浅く、弾性挙動でヘルツクラックが生じることがわかった。さらに、強度低下を起こしにくくするためには、弾性挙動を起こす特性値が必要である。

有限要素法による弾性衝撃応力解析では粒子衝突地点周囲にリング状応力が発生しており内部には Hertz 応力場で最大主応力  $\sigma_{33}$  方向に応じた引っ張り応力場が確認され実験のヘルツクラックと対応していることがわかった。またコンタクト時間は Hertz 理論による計算値とほぼ同じでありヘルツクラック理論が第一次近似として有効であることがわかった。

#### 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] 井関孝善, "セラミックガスタービンの開発," *先端技術* 414166, 1-5(1989)
- [4] 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).
- [5] 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.*
- [6] 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).
- [7] 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.
- [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] S. Timoschenko and J. N. Goodier, pp398-402, *Theory of Elasticity, McGraw-Hill, N.Y.* (1970).
- [11] 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).
- [12] B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, "Review-Indentation Fracture: Principles and Applications," *J. Mat. Sci.*, 10[6]1049-81(1975).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] J. T. Hagan, "Micromechanics of Crack Nucleation during Indentation," *J. Mat. Sci.*, 14, 2975-80(1979).



- [16] J. T. Hagan and M. V. Swain, "The Origin of Median and Lateral Cracks Around Plastic Indentations in Brittle Materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 11, 2091-101(1978).
- [17] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Dynamic Solid Particle Damage in Brittle Materials: an Appraisal," *J. Mat. Sci.*, 12, 97-116(1977).
- [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] A. G. Evans, "Strength Degradation by Projectile Impacts," *J. Am Ceram. Soc.*, 56[8]405-409(1973).
- [20] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Dynamic Solid Particle Damage in Brittle Materials: An Appraisal," *J. Mat. Sci.*, 12, 97-116(1977).
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] C. M. Perott, "Elastic-Plastic Indentation: Hardness and Fracture," *Wear*, 45, 293-309(1977).
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] F. E. Cardullo, "The Hardness of Metals and Hardness-Testing," *Mechanical Engineering*, N. Y. 46(10) 638-39(1924).
- [29] H. Makino, N. Kamiya, and S. Wada, "Strength Degradation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- by Contact Stress," *J. Mat. Sci., Letter* 7, 475-76(1988).
- [30] J. O. Hallquist, "Theoretical Manual for DYNA3D," Lawrence Livermore National Laboratory, Rept. UCID-19401.1983.



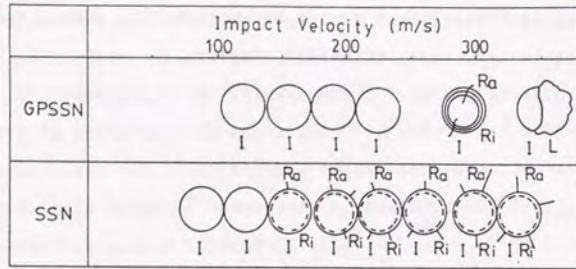


図5.1 窒化珪素表面に発生した損傷の模式図

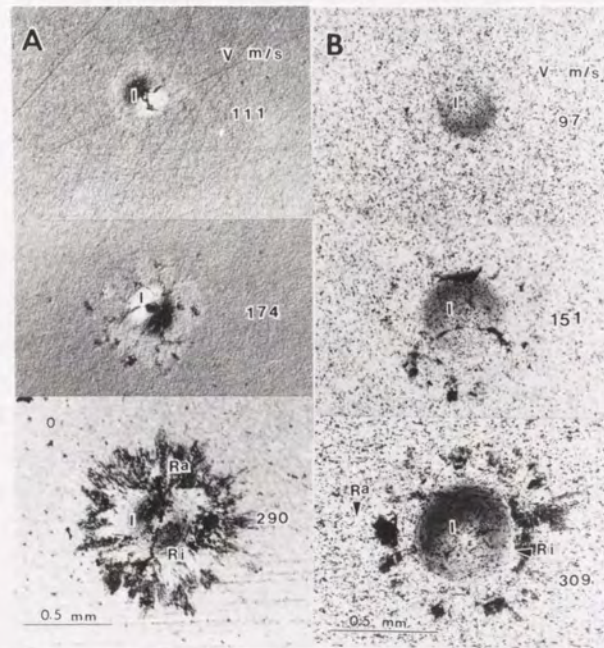


図5.2 3種の衝突速度による損傷形態 (A: GPSSN, B: SSN)

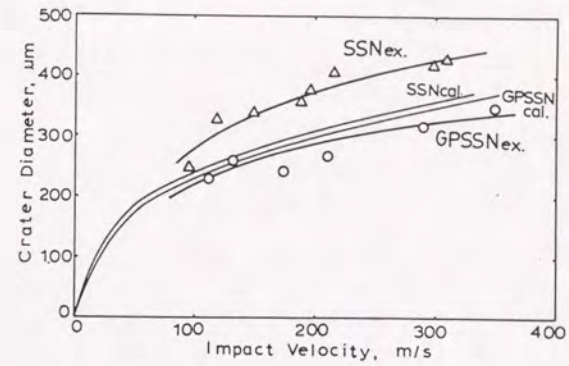


図5.3 窒化珪素におけるクレーター径

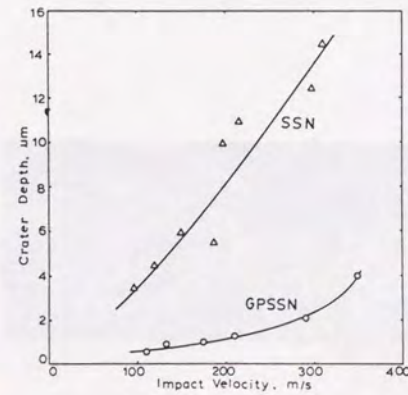


図5.4 窒化珪素におけるクレーター深さ



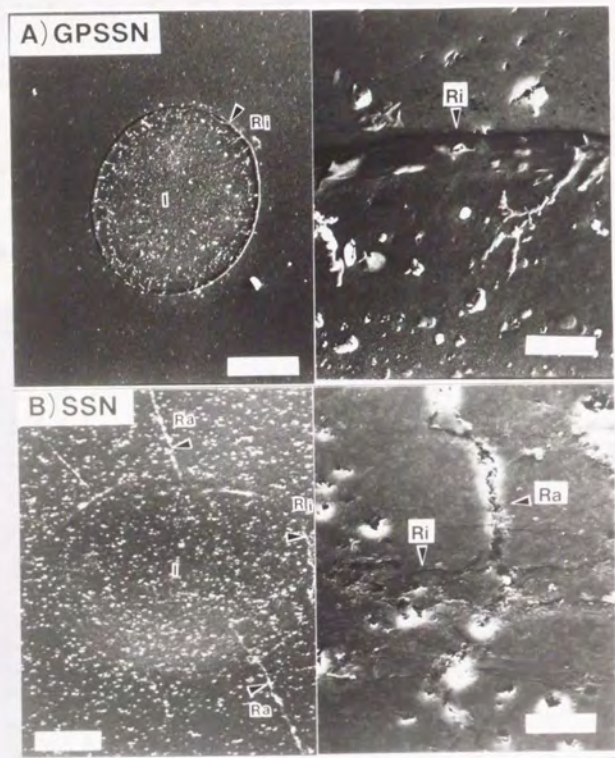


図5.5 窒化珪素表面の発生クラック (全景Bar=100 $\mu$ m、クラックBar=10 $\mu$ m)  
(A: GPSSN, B: SSN)

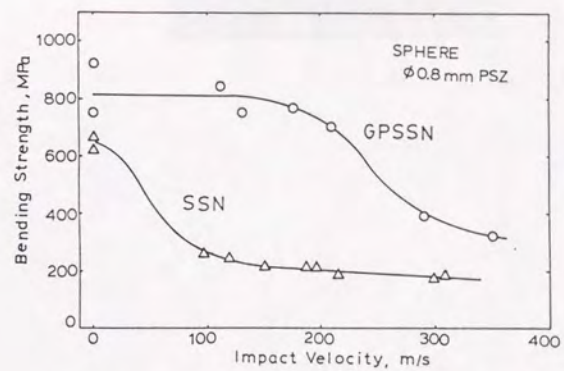


図5.6 窒化珪素における粒子衝突後の曲げ強度

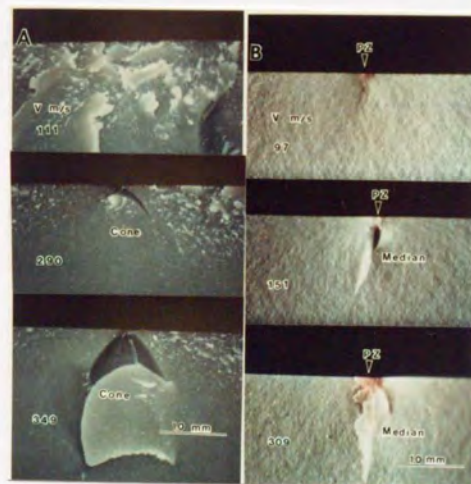


図5.7 窒化珪素の破面における発生クラック (A: GPSSN, B: SSN)



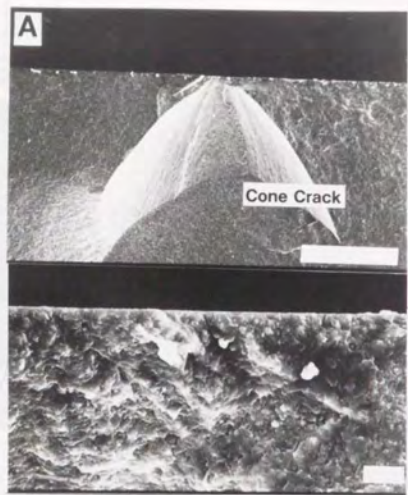


図5.8 ヘルックラックのSEM観察 (Bar=500 $\mu$ mと10 $\mu$ m)

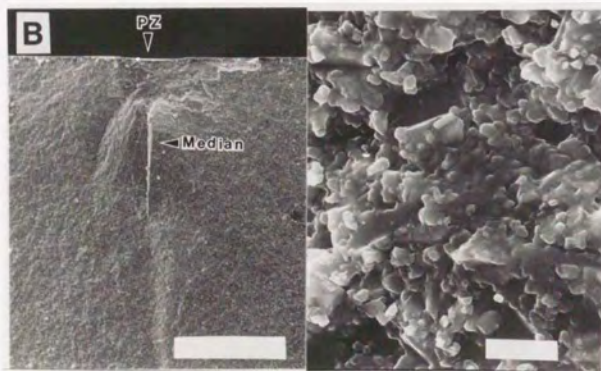


図5.9 メディアックラックのSEM観察 (Bar=500 $\mu$ mと10 $\mu$ m)

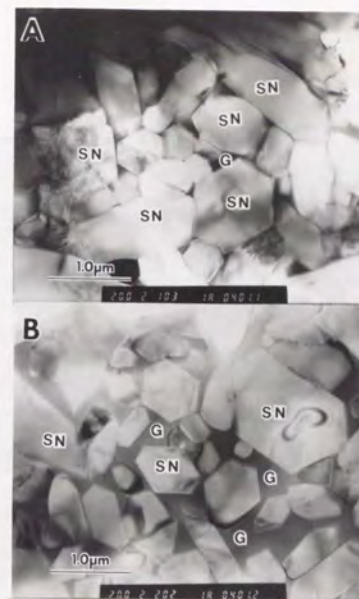


図5.10 窒化珪素のTEMによる微構造観察(A:GPSSN,B:SSN)

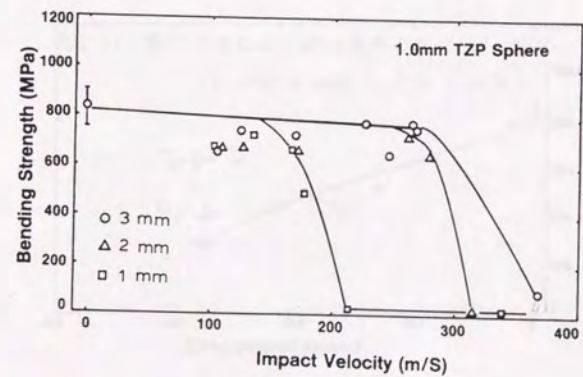


図5.11 厚みの異なる窒化珪素における粒子衝突後の曲げ強度



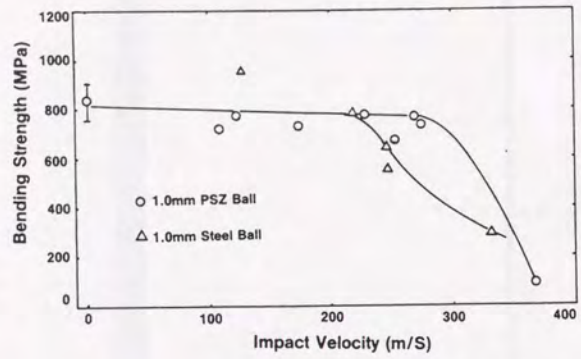


図5.12 窒化珪素における粒子衝突後の曲げ強度

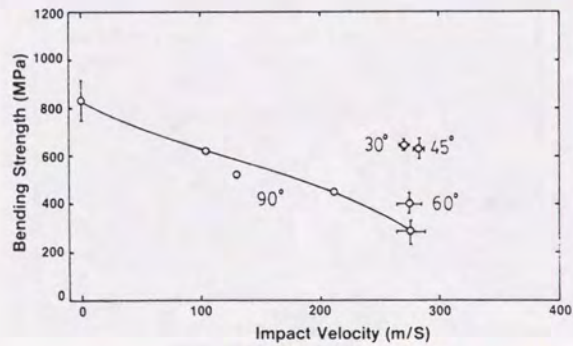


図5.13 窒化珪素における粒子衝突後の曲げ強度 (1.5mmPSZ Ball)

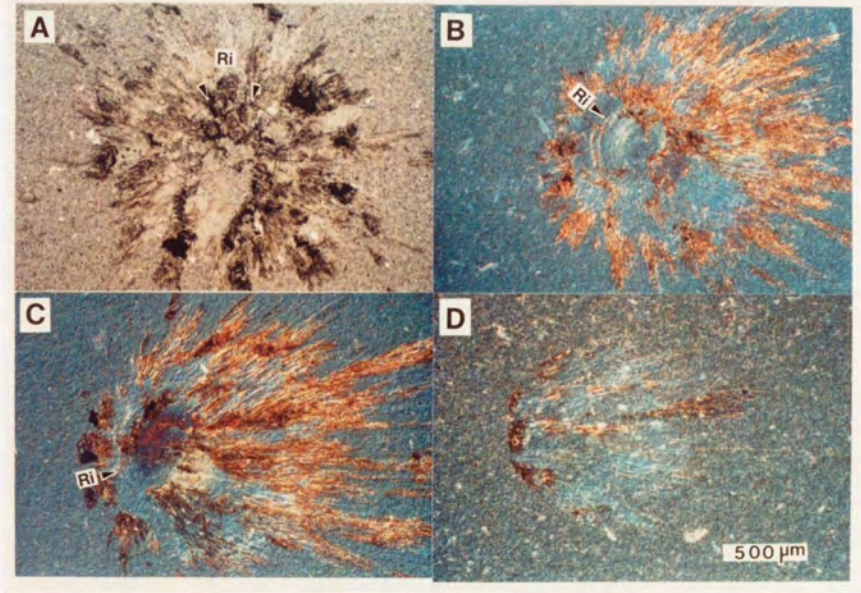


図5.14 衝撃角度による表面損傷の変化 (Bar=500 μ m)  
(A:90度, B:60度, C:45度, D:30度)



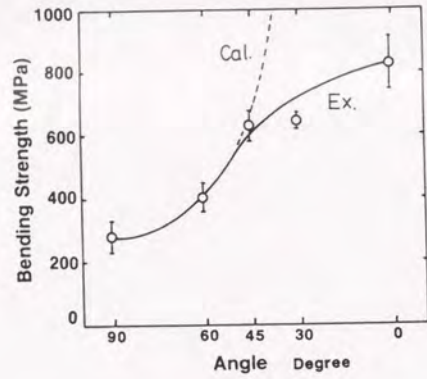


図5.15 衝撃角度と残留強度

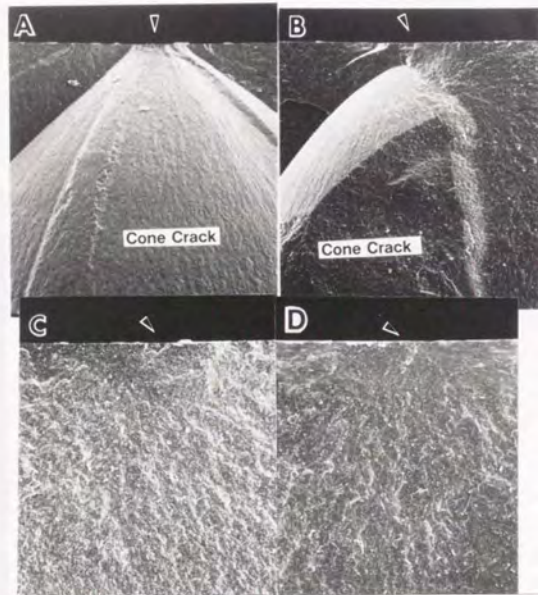


図5.16 衝撃角度による発生クラック形態の変化 (Bar=1mm)  
(A:90度, B:60度, C:45度, D:30度)

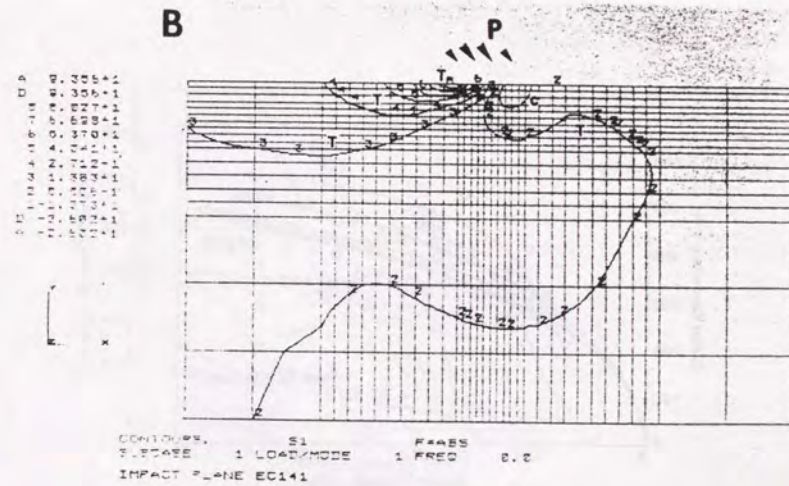
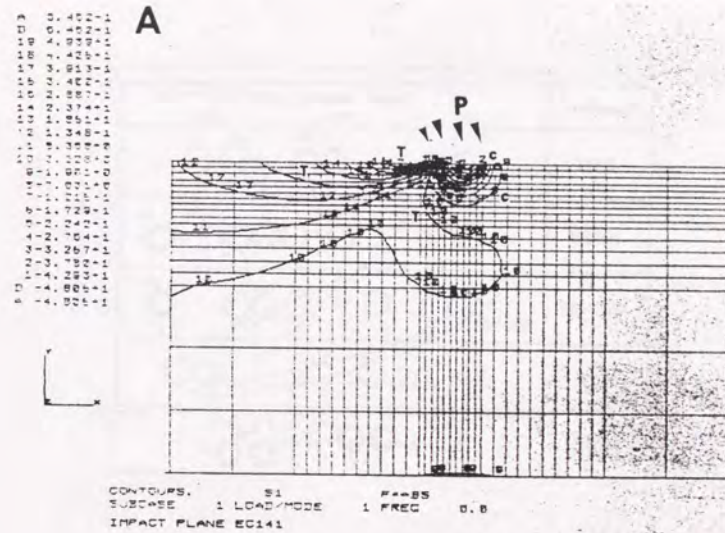


図5.17 FEMによる応力解析 (A:60度, B:45度)



Ceramics	Impact Velocity (m/s)		
	100	200	300
SSN			
HPSN			
GPSSN			
TZP			
SSC			

図5.18 セラミックス表面に発生した損傷の様式図

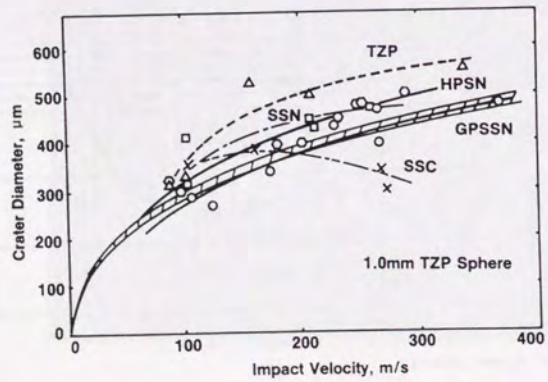


図5.19 セラミックス表面に発生したクレーターの直径

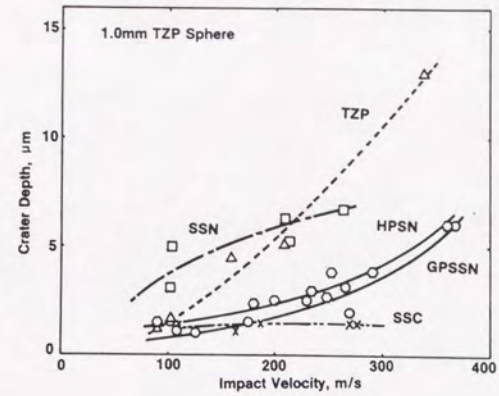


図5.20 セラミックス表面に発生したクレーターの深さ

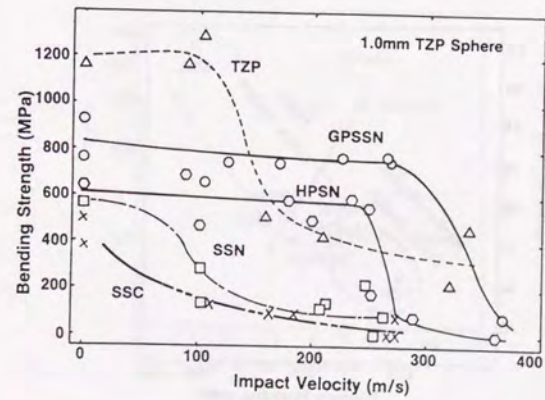


図5.21 粒子衝撃を受けたセラミックスの残留強度



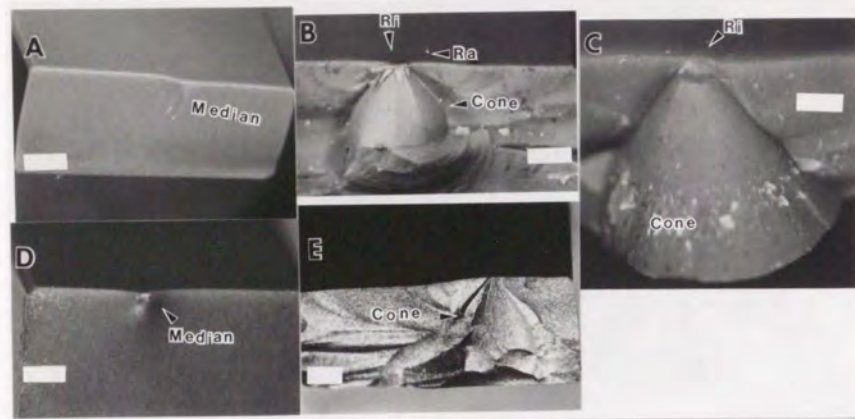


図5.22 粒子衝撃により強度低下したセラミックスの破面観察 (Bar=1mm)  
(A:SSN, B:HPSN, C:GPSSN, D:TZP, E:SSC)

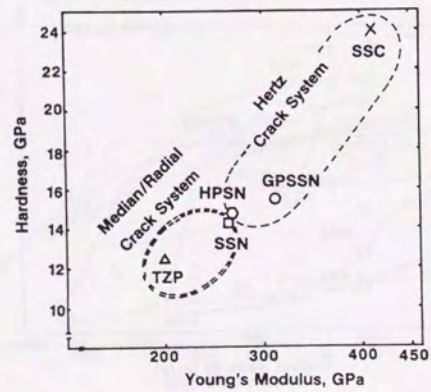


図5.23 セラミックスの硬度、ヤング率と反発挙動

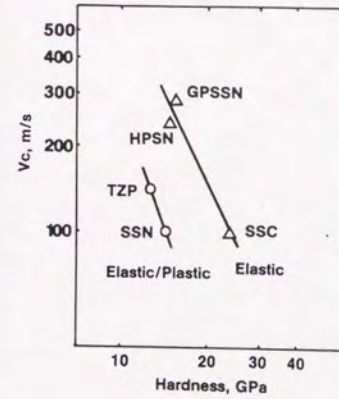


図5.24 臨界速度と硬度の関係

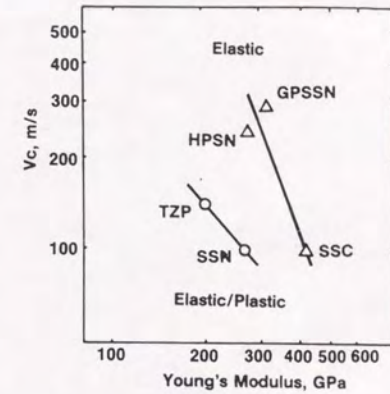


図5.25 臨界速度とヤング率の関係

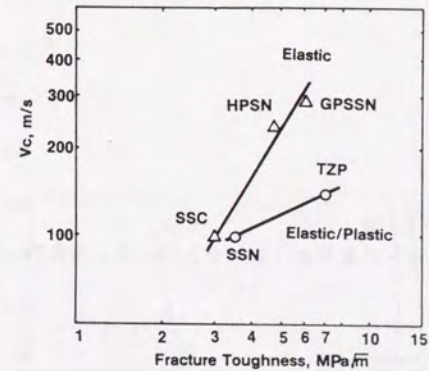


図5.26 臨界速度と破壊靱性値の関係



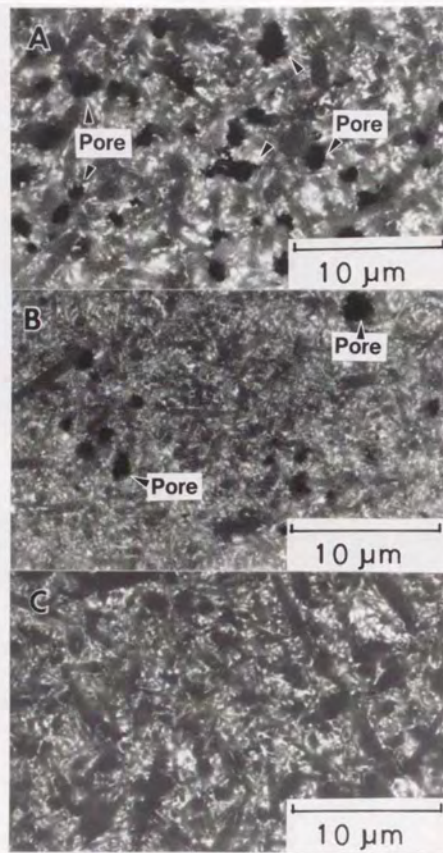


図5.27 サイアロンの微構造 (A: 空孔5%、B: 空孔2%、空孔0%)

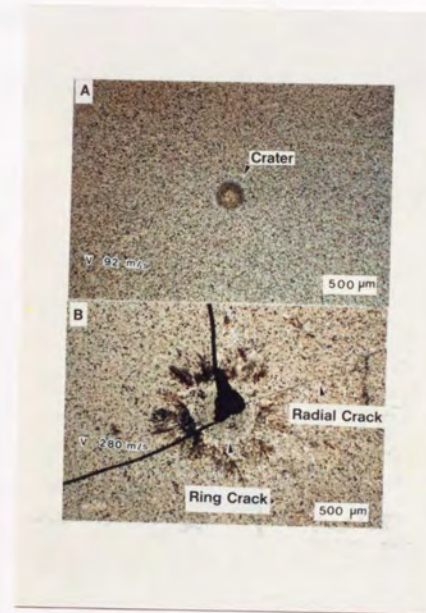


図5.28 サイアロンにおける表面損傷 (Aサイアロン)

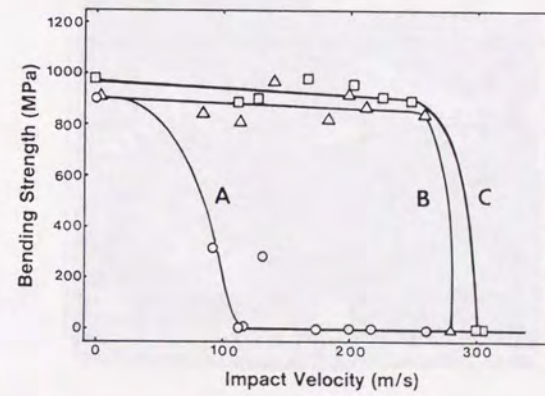


図5.29 サイアロン素材の残留強度



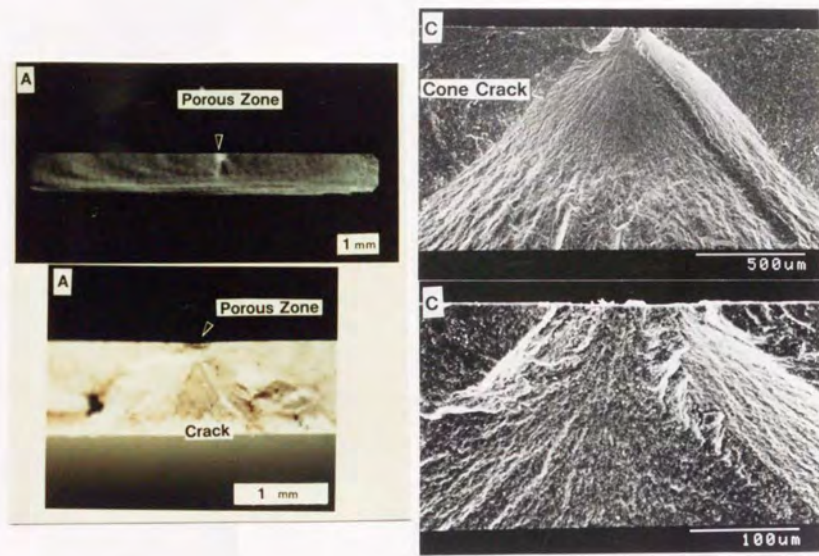


図5.30 強度低下を起こしたサイアロンの破面観察 (Bar=1mm)  
(A: Aサイアロン、C: Cサイアロン)

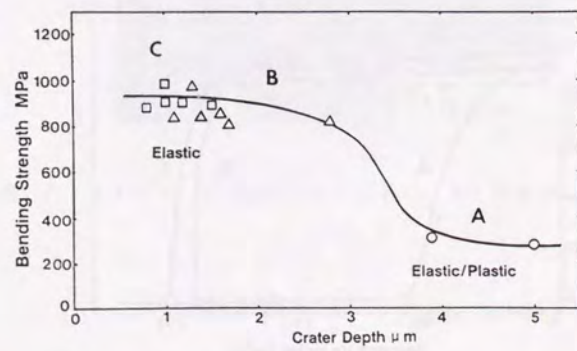


図5.31 クレーター深さと残留強度の関係

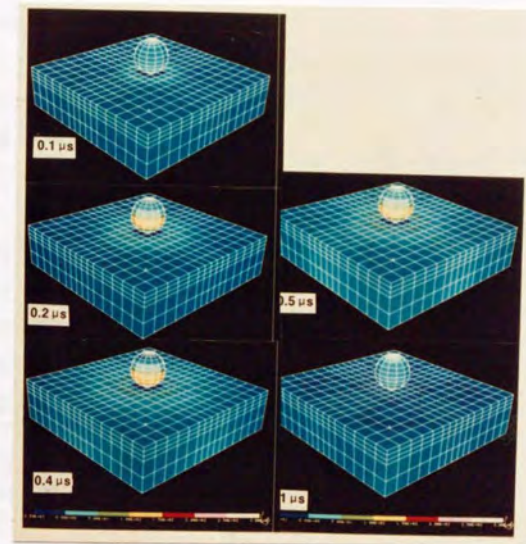


図5.32 表面に発生した応力の経時変化

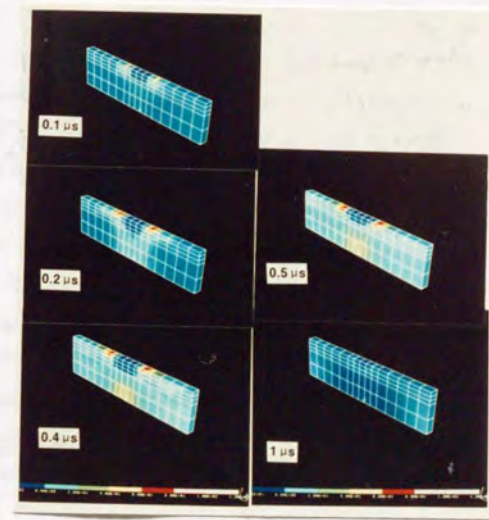


図5.33 素材内部に発生した応力の経時変化



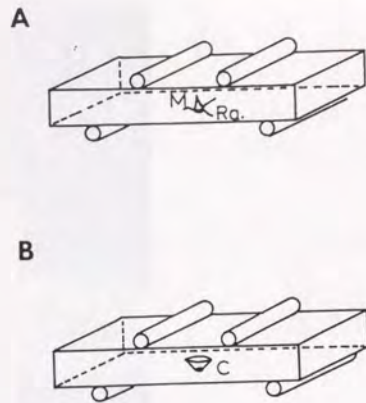


図 5.34 曲げ試験の模式図 (A; メディアンクラック, B; ヘルツクラック)

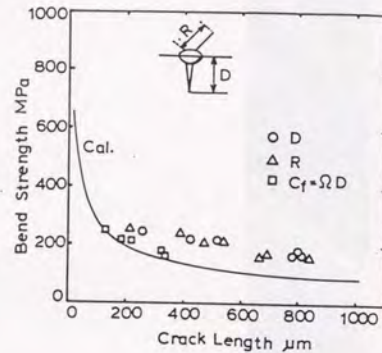


図 5.35 窒化珪素におけるクラック長と残留強度

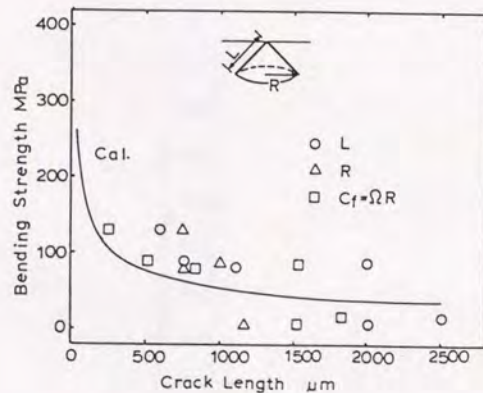


図 5.36 炭化珪素におけるクラック長と残留強度

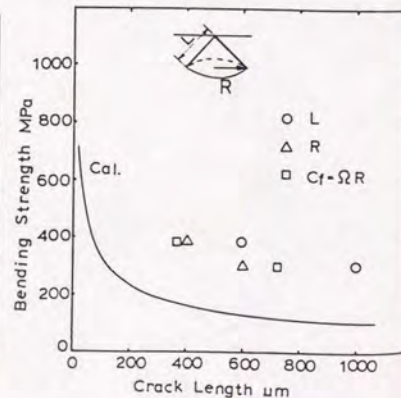


図 5.37 ガス圧窒化珪素におけるクラック長と残留強度

## 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

### 6. 1 緒言

第 5 章ではモノリスセラミックスに於ける粒子衝突で発生するクラック素材の挙動と特性値の関係を把握し、素材の厚みや球の材質、衝突粒子の入射角度の影響などについて多くの知見を得てきた。さらに、粒子衝撃に対してクラック発生速度を向上させることの出来る素材特性値はクラック発生に関してはヤング率と硬度が Hertz 応力場になる範囲であることが重要であり、さらにクラック伝播を抑えるためには高い破壊靱性値が必要である。

セラミックス構造材への利用に関しては 1300℃ を越えるような温度条件下で使われる部品が期待されている [1]。この様な高温域では、従来は炭化珪素材料が有力視されてきたが純度のよい窒化珪素粉末の開発や窒化珪素材料の製造プロセスが進歩 [2] したため窒化珪素でも利用できる可能性が高まってきた。そのため窒化珪素材料がタービン用素材として有力な材料になっている [3]。タービンに用いるには粒子衝撃耐性が重要な特性値で、窒化珪素マトリックスの焼結度に関係している硬度やヤング率の向上と併せて靱性強化が必要である。

本章では破壊靱性値が比較的高く高温構造材料として期待される窒化珪素材料を取り上げ、炭化珪素 (SiC) を添加することで強靱化が図られた窒化珪素素材での粒子衝撃損傷について研究を進め、SiC 添加による複合材の粒子衝撃性の変化と微構造の関係を把握した。第 1 項として SiC-whisker を 10、20 Vol% 添加した窒化珪素をホットプレスにて作製し、衝撃損傷と強度低下現象を把握した後、ホットプレスした窒化珪素と常圧焼結した窒化珪素との対粒子衝撃性や衝撃損傷の違いを特性値や微構造の点から検討した。

つぎに窒化珪素マトリックスの焼結性や残留酸素などの不純物が素材の微構造に微妙に影響し反発挙動に影響することから、製造方法が異なる 2 種の窒化珪素粉末を用い 20 Vol% の SiC-whisker を添加した窒化珪素複合材で微構造や特性値と反発挙動や衝撃損傷との関係を把握した。最後に、窒化珪素の焼結性に添加粒子の形状が大きく影響することからマトリックスの窒化珪素を固定して、形状の異なる SiC 粒子や Plate、直径の異なる SiC-whisker を添加した窒化珪素複合体を作製し粒子衝撃による損傷や強度低下現象を把握し、SiC 添加による微構造の反発形態や衝撃損傷に対する SiC の直接の影響を把握した。



## 6. 2 SiC-whisker/窒化珪素複合材における衝撃損傷

(SiC-whisker添加の効果)

常圧窒化珪素、ホットプレス窒化珪素、とSiC-whisker複合窒化珪素を作製し試験片とした。これを6mm×3mm×45mmにサイズに加工し表面を鏡面研磨した後、直径0.8mmのジルコニア球を打ち込んで表面損傷、素材挙動や素材内部に発生するクラック形態を調べ、窒化珪素微構造による影響とSiC-whisker添加による影響を把握する事を目的とした。

### 6. 2. 1 実験方法

窒化珪素粉末として西独シュタルク社のH1グレードを用いイットリア10wt%アルミナ5wt%を混合し混合窒化珪素粉末とした。タテホ化学社製SiC-whisker1-Sグレードを10、20Vol%になるようにエタノール中でボールミル混合し複合粉末とした。混合粉末は常圧焼結とホットプレス焼結で焼結し複合粉末はホットプレスにて焼結し試料とした。試料は40mm×50mm×6mmのサイズで表面をダイヤモンドで研削し、所定の形状に切断し試験片とした。試験片形状は6mm×3mm×45mmで表面の加工による影響層はダイヤモンドペーストで鏡面研磨し除去してある。粒子衝突に用いたジルコニアは直径0.8mmで速度は約1000m/sから約4000m/sである。

### 6. 2. 2 表面損傷と発生クラック

衝突速度による4種の素材の表面損傷状況は模式的に図6.1に示しており、常圧焼結窒化珪素(SSN)は衝撃速度の増加によりクレーター、周囲のリングクラック、リングクラックとラディアルクラックに遷移している。ホットプレス窒化珪素(HPSN)では衝突速度が200m/sに近づくと部分的なリングクラックが顕著になり280m/s付近では完全なリングクラックに発達する。このような同心円状のリングクラックは連続的な確認され球の変形か押し込みにより発生したものである。この様に同じ原料から出発しても損傷形態は大きく異なる。SiC-whisker複合窒化珪素(SiC-w/SN)では10Vol%でも20Vol%でもHPSNと同様の損傷形態で速度の増加によりクレーターから同心円状リングクラックに遷移する。一方、ラディアルクラックは3000m/s以上で顕著になった。

リングクラックは粒子衝突時の負荷時に表面のラディアル方向の引っ張り応力で生成する[4]。これらのクラックはヘルツクラック理論[5-8]による表

面に存在するリングクラックが起点ではあるがSEM観察(図6.2)によるとリングクラックは粒子衝突時に発生する表面でのラディアル応力により生成される。これらのクラックは文献記述のとおり粒界破壊を示しているので、最も強度が低い粒界が引っ張り応力で引き裂かれてリングクラックが形成される[9]。

これに対してラディアルクラックは、衝突球が反発するか破壊してしまったときに素材に弾性反発が起り、表面の引っ張り応力状態が放射方向から直交方向に変化しリング状クラックの一部を起点として発生する。SSNでは同じ原理でラディアルクラックが生じるが、SiC-w/SNにおけるラディアルクラックは明らかに素材の反発形態の変化(弾性反発から弾塑性反発への変化)から生じたものである。全体的には若干の球の侵入が見られるので弾性応力場で近似される範囲である。結果はあとで述べるが、この現象を明らかにするには破面をよく観察することが重要である。表面観察(図6.2)ではSiC-whiskerはクラック進展に影響を及ぼしているので破壊靱性値と併せて検討されるべきである。

SiC-w/SNに於けるクレーターサイズ(図6.3、6.4)はHPSNやSSNに較べて小さく特に深さがSSNと比較して浅いことがわかる。それでもHPSNはまだSiC-w/SNに近いサイズである。この図ではジルコニア球はHPSNとSiC-w/SNで侵入が阻害されており、この理由はホットプレスプロセスとSiC-whiskerの配合による粒界の硬化と、SiC-whiskerの配向が試料中で2直交方向に分散しているため、応力は粒子衝撃方向と直交方向に分散されているからである[10,11]。

窒化珪素へのSiC-whiskerの混合で、複合材への球の潜り込みとクラックの伝播が抑えられ、浅く小さなクレーターが生じる。クレーターの測定では素材の反発挙動は、SiC-whiskerの混合でより弾性的になるので、HPSNと2種のSiC-w/SN複合材はヘルツクラックが生じていることが予想される。これは表面観察の結果からラディアルが観測されるため弾塑性反発が予想されることと食い違っており、破面観察で素材内部に発生したクラック形態を調べる必要がある。

図6.5では粒子衝撃後のSSN、HPSN、と2種のSiC-w/SN複合材の残留強度を示してある。SSNでは粒子の衝突速度が1000m/s以上で強度低下を示すが、HPSNは2000m/sまで、未衝撃の試料強度を維持しSiC-w/SNではその強度の3000m/s近くまで維持する。ここで用いた衝撃速度は強度低下を始める速度を臨界破壊強度(Vc)として定義される。この衝撃速度以上では衝撃により発生するクラックサイズが固有欠陥の大きさを越えるために強度



低下が起きるものである。HPSNとSiC-w/SNにおける臨界速度以下での表面リングクラックの破壊に対する有効サイズは固有欠陥によるクラックサイズを越えないので強度低下は起きないものである[12]。衝撃速度が $V_c$ を越えるときはより大きなクラックが形成されるため強度低下が起きる。ここでは、クラック形態は素材の微構造や衝撃時の反発挙動に左右される。SSNではクレーターの深さが他の場合より大きくメディアン/ラディアルクラックが生じ、HPSNとSiC-w/SNではヘルツクラックの発生が予想される。

残留強度測定試料の破面観察は図6. 6に示してある。表面観察から予想されたようにSSNではクレーター直下での微小クラックゾーンや構造圧縮ゾーンとともにメディアンクラックが観測されSSN内部に進展している[13, 14]。一方、ヘルツクラックはHPSNとSiC-w/SNともに観測された。

#### 6. 2. 3 ヘルツクラックの発生過程

図6. 6のSEM観察によるとヘルツクラックの破面は滑らかで破壊形態は高速度で破壊が伝播し、粒内破壊であると考えられる。同様にSiC-w/SN複合材におけるヘルツクラックは多重のコーンクラックが表面から内部にかけて形成されており、クレーター直下で特にこの重なりがみられる。これらの現象はホットプレスによる構造的ラミネーションとSiC-whisker添加による2次元配向によるラミネーションの両方の影響によるものである。ホットプレス軸に垂直な面にSiC-whiskerがランダムに配向しておりヘルツクラックはこのような微構造ラミネーションの影響を受ける。

この場合のヘルツクラックの形成過程は次のようになると考えられる。ジルコニア球が素材に衝突したとき第1のヘルツクラックが形成される。層構造によるが、球はまだ侵入を続けるか接触を続け構造体に荷重を与へ、2次のヘルツクラックがその度形成される。これが多重のヘルツクラックになるものである。この連続的なヘルツクラック形成は表面での同心円状リングクラックとつながっており、多重ヘルツクラックとなる。表面でのラディアルクラックはヘルツクラックが形成されたあと、除荷時の弾性回復過程で応力場が変わり、引っ張り応力が垂直となりラディアルクラックが形成されるものである[4]。

ヘルツクラックはこの様に高速度のクラック伝播で形成されるのでクラック進展抵抗となるべきSiC-whisker配合効果が明確には現れない。表面観察でSiC-whiskerがリングクラック形成にみせたクラック進展への阻害は、ヘルツクラック進展初期にはみられず、ヘルツクラックの発生時か終盤で伝播速度

が遅くなってから応力場を変えクラックを変更させる働きをする事が推測される。これはSiC-whiskerと窒化珪素が緻密な微構造を創っているためで[15]、SiC-whiskerの引き抜け効果は発現しない。SiC-whiskerはクラックの進展方向を変更させる機構で強靱化に貢献するため、高速度で進展するクラックの伝播を止めるには至らないと推定した[10, 11, 16]。

ここで観測されたヘルツクラックの稜線の角度は理論値[6-8]と比較すると小さいが、微構造圧縮によるクレーター形成やSiC-whiskerの配向や層構造による連続ヘルツクラッキングにより、応力場が弾性から弾塑性に変わりつつある状態のヘルツクラックであるためと推定される[17]。この様にSiC-w/SNに於けるヘルツクラック形成はホットプレス焼結とSiC-whisker配向による微構造と関係がある。

次に、SiC-whiskerを含んだ窒化珪素材料の硬度の影響を調べていく。Marshallら[18]が硬度は圧子の侵入深さに関係した弾塑性パラメーターであることを示したが、Shockeyら[4]は素材の反発挙動の違いを素材と球の硬度の違いで表わした。本実験では素材と球の硬度比( $H_t/H_p$ )が約1. 1のSSNでは球の潜り込みは約 $7\mu\text{m}$ でクレーター直下に微小クラックや構造圧縮をともなうメディアンクラックを生じる弾塑性反発を示し、 $H_t/H_p$ 比が1. 2と1. 2-1. 4であるHPSNや2種のSiC-w/SNでは球の侵入は $4\mu\text{m}$ と小さく、弾性的応力場で近似される素材であることがわかった。この様にSiC-whiskerの添加とホットプレスプロセスの両方の効果で材料の硬度が向上し、粒子衝撃時の球の潜り込みを阻害する働きをする。その結果、素材の反発挙動を弾性から弾塑性に変えることで強度低下を示すクラック発生抵抗となるものである[12, 19]。

#### 6. 2. 4 まとめ

ここでは同じマトリックスからなる常圧焼結窒化珪素、ホットプレス窒化珪素、とSiC-whiskerを添加した窒化珪素複合材を作製し粒子衝突による損傷形態やクラック発生形態を把握して焼結方法やSiC-whiskerの添加効果について議論した。その結果、ホットプレスプロセスは素材の硬度を向上させ粒子衝突による素材の反発挙動を弾性から弾塑性にかえる働きをすることが解った。SiC-whiskerはホットプレス効果に加えて高硬度、高ヤング率および高破壊靱性値をもたらすために、ヘルツクラック発生と伝播を抑える働きをし破壊発生の臨界速度を向上させる。この様にSiC-whiskerの添加は球状粒子の衝突に対して効果的であることが達成され、衝撃耐性のある材料系であることがわかった。



### 6. 3 SiC-whisker/窒化珪素複合材における衝撃損傷

(マトリックス窒化珪素の影響)

本項では製造方法が異なる窒化珪素粉末を用いてSiC-whisker複合材を作製し窒化珪素粉末特性の差異がSiC-whisker添加による窒化珪素の焼結度にどのように影響するかを調べ、粒子衝突時の素材の反発挙動への影響を把握する。窒化珪素粉末はSi(NH)<sub>2</sub>の熱分解による粉末とシリコンの窒化による窒化珪素粉末を用い、製造方法と不純物などが及ぼす影響に付いて考察した。ジルコニア粒子は直径1.0mmで衝突速度は80-380m/sであった。

#### 6. 3. 1 実験方法

窒化珪素粉末は宇部興産製COA粉末(Si(NH)<sub>2</sub>の熱分解による)と西独シュタルク社製LC10粉末(シリコンの窒化による)を用いSiC-whiskerはタテホ化学製SCW1-0.7Sを用いた。窒化珪素粉末に所定量(イットリア10WT%とアルミナ5WT%)の焼結助剤を混合し混合粉末としこれに20Vol%のSiC-whiskerを添加しエタノール中でボールミル混合し乾燥後篩わけをし複合粉末とした。ホットプレス焼結の条件は下記に示したとおりである。得られた焼結体は表面をダイヤモンドで研削し所定の寸法(6mmx3mmx45mm)に切断する。表面は加工による損傷を取り除くためにダイヤモンドペーストで鏡面研磨を行なった。

粉末	焼結温度 (N <sub>2</sub> -1atm)	時間	圧力
A COA窒化珪素	1700°C	0.5hr	300kg/cm <sup>2</sup>
B COA窒化珪素+20Vol%SiC-w/SN	1840°C	↑	↑
C LC10窒化珪素	1700°C	↑	↑
D LC10地下珪素+20Vol%SiC-w/SN	1840°C	↑	↑

#### 6. 3. 2 SiC-whisker/窒化珪素複合材の損傷

図6.7に2種のホットプレス窒化珪素とSiC-whisker複合材の粒子衝突による損傷の観察結果を示した。衝突速度は、320±10m/sであった。HPSN(A)ではクレーター、同心円状のリングクラック、と圧壊したジルコニア球の破片が認められる。SiC-w/SN(B)ではクレーター、リングクラック、とラジアルクラックが観測された。この表面観察から判断するとHPSN(A)は弾性反発挙動をし、SiC-w/SN(B)は弾塑性反発挙動であることが推定

される。HPSN(C)はSiC-w/SN(B)と類似した損傷形態を示し、SiC-w/SN(D)はHPSN(A)と似た損傷形態を示すため、前者は弾性塑性反発、後者は弾性反発であると推定された。前章と前項で述べたように素材と球の硬度比(H<sub>t</sub>/H<sub>p</sub>)はCOA系窒化珪素で1.5付近でありLC10系窒化珪素で1.25-1.35で全て弾性反発挙動を示す範囲内であることと、ホットプレス焼結時には弾性回復時に応力場が変わることで表面上にラジアルクラックが形成されることがあり、表面形態からだけでは内部クラックの様子まで推定できないので破面を注意深く観察することとした。

表6.1 表面クラック形態と反発挙動のまとめ

素材	クラック形態	反発挙動
HPSN(A)	クレター、リングクラック	弾性反発
SiC-w/SN(B)	クレター、リングクラック、ラジアルクラック	弾塑性反発
HPSN(C)	クレター、リングクラック、ラジアルクラック	弾塑性反発
SiC-w/SN(D)	クレター、リングクラック	弾性反発

衝撃を受けた試験片の残留強度を4点曲げ試験法により測定し、図6.8に示した。HPSN(A)とSiC-w/SN(B)は2段階の強度低下傾向を示し、最初の強度低下は、衝突速度がそれぞれ100m/sと150m/sであり、二番目の強度低下は250m/sと300m/sであった。一方、HPSN(C)とSiC-w/SN(D)は一段階の強度低下傾向を示しその速度は280と290m/sであった。臨界破壊強度をV<sub>c</sub>で定義すると、HPSN(C)とSiC-w/SN(D)のV<sub>c</sub>はSiC-whiskerの添加量に応じて増加する事と、強度レベルが大きく向上するため、前項6-2で示した場合と傾向と類似している。しかし、HPSN(A)とSiC-w/SN(B)で比較するとSiC-whiskerの添加により2段階の強度低下傾向が顕著になり、SiC-whisker量の増加によってもV<sub>c</sub>は増加しない。この傾向はSi(NH)<sub>2</sub>の熱分解による窒化珪素粉末を用いたときに起きる現象である。この破面を観察し表面損傷の形態と併せて議論する。

破面のSEM写真は図6.9に示してありHPSN(A)では中速(205m/s)域でもクレター直下に小ヘルツクラックが形成されており、衝突速度が高くなり250m/sを超えると大ヘルツクラックに成長し激しい強度低下が起



きる。図6. 9ではSiC-w/SN(B)のヘルツクラックを示し中速域でもクラックが発生し強度が低下するという結果であった。この結果からCOA系窒化珪素では低中速域でもヘルツクラックが生じ高速域で拡大する様子が示される。LC10系窒化珪素では様子が若干異なり衝突速度がVc以下だとクラックは発生せず、それぞれのVcを超えた時に始めてヘルツクラックを形成し急激な強度低下がある。

以上から強度低下をした試験片の破面には必ずヘルツクラックが形成されるため粒子衝突に対する素材の反発挙動は弾性反発であるといえる。表面観察の結果から、SiC-w/SN(B)とHPSN(C)で見られたラディアルクラックは弾性回復時の表面近傍の応力変化によるものでSiC-whiskerの配向とホットプレスプロセスによるものであると考えられる。

HPSN(C)とSiC-w/SN(D)に見られる強度低下は6. 1項の結果と一致するがHPSN(A)とSiC-w/SN(B)の挙動はまったく異なるため衝突時のクラック発生と伝播について微構造と特性値との関係を考察する必要がある。ここで用いる特性値は弾塑性パラメーターである硬度で、Shockeyらによる素材と球の硬度比(Ht/Hp)[4]からみるとHPSN(A)とSiC-w/SN(B)は1.5付近でHPSN(C)とSiC-w/SN(D)は1.25-1.35ですべて弾性反発挙動の範囲に入っており弾性反発挙動を示すが、前者はより弾性的で後者は弾塑性的である。

ヤング率や硬度は弾性反発範囲に入っているが衝撃地点の直下での発生クラックや局所的変形のためコンタクトの挙動に違いがあると考えられる。Cardullo[20]が報告した硬度と降伏値やヤング率の関係は次の式で表わされ

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

ここで、 $\sigma_{ys}$ は降伏値、Eはヤング率、m, cは常数である。降伏値を表わすことは困難であるが降伏値を含み臨界損断応力と関係ある弾塑性パラメーター[18]  $H/E = \{c \cdot (\sigma_{ys}^{1-m}/E)^{(1-m)}\}$  値で見えていく必要がある。

H/E値[18]はこの値が高いと弾性的で剛性があることを示しHPSN(A)とSiC-w/SN(B)では高い値でHPSN(C)とSiC-w/SN(D)では若干低く、前者はより弾性的な反発を示している。この値の違いはクラック発生とも関係があり、HPSN(A)とSiC-w/SN(B)では衝撃地点直下のクラックが発生し易く2段階のクラック発生につながっているものである。別の見方ではH/E値が小さいと衝突によるエネルギーをより消費し易くHPSN(C)とSiC-

w/SN(D)ではCOA系窒化珪素よりも衝突のエネルギーをより吸収し易く、球の衝突に関してはクラック発生とクラック伝播の耐性が高く大きい衝撃耐性を示すものである。

球が素材に接触するときの挙動はマトリックスの $\beta$ 窒化珪素の針状粒子の配向や成長度とガラス相の分布やSiC-whiskerの配向に影響がある。粉末に含まれる酸素はSiO<sub>2</sub>として存在するが、シリコンの窒化による粉末はより多くの酸素言い替えるとSiO<sub>2</sub>を含んでいる。このSiO<sub>2</sub>が焼結時にガラス相を形成し焼結度が高く弾性と剛性の低い微構造をもたらす。この特性とSiC-whisker添加による微構造が弾性と剛性を下げる働きをし、球の衝突時のエネルギーを吸収し、衝撃地点直下でのクラック形成と伝播の抵抗となる。またLC10系の $\beta$ 窒化珪素は粒径が大きくガラス相が粒界に集まり易い微構造でもあり衝撃エネルギーを吸収する役割を果たしている。

図6. 10と6. 11はクレーターの径と深さを表わしており、直径は4種の材料で殆ど差はみられないが深さについてはHPSN(A)とSiC-w/SN(B)は浅くHPSN(C)とSiC-w/SN(D)は深いクレーターである。これは前者ではより剛性があり弾性的であることを示している。球の侵入深さに対する抵抗性が大きい材料では衝撃のエネルギーが素材に伝わってしまい、素材に発生する応力値レベルが高くなることでクラック発生が低速でも起きるものである。一方、粒子のエネルギーを吸収する材料では破壊靱性が高くクラックの伝播を阻止する為、クラック発生にも効果があることが解かった。

### 6. 3. 3 まとめ

本項では製造方法が異なる2種の窒化珪素粉末を用いてSiC-whisker/窒化珪素複合材を作製し窒化珪素粉末特性の差異がSiC-whisker添加によるマトリックスの窒化珪素の焼結度にどのように影響するかを調べるとともに粒子衝突時の素材の反発挙動への影響やクラック発生への影響を把握した。窒化珪素粉末はSi(NH)<sub>2</sub>の熱分解による粉末とシリコンの窒化による窒化珪素粉末を用い、製造方法と不純物などが及ぼす影響についても考察した。

粒子衝突に対する応答ではすべてヘルツクラックが発生し弾性反発をすることが判った。シリコン窒化による窒化珪素粉末にSiC-whiskerを添加した材料では硬度が低い破壊靱性値が高くクラック発生や伝播に抵抗性を発揮し、粒子衝突での強度低下速度が最も高くなった。一方、Si(NH)<sub>2</sub>の熱分解による窒化珪素粉末を用いた窒化珪素系では高強度で高硬度であるが、粒子衝撃のよ



うな場合には剛性が高く衝撃地点直下でクラックを発生し易く強度低下を起こす速度が低くなる。この原因はSi(NH)<sub>2</sub>からの窒化珪素では、結晶粒が細かくガラス相の量が少なく、しかも均一に分散しているため非常に剛性が高い微構造となり、粒子衝突によるエネルギーを素材の変形で吸収できないことである。

#### 6. 4 SiCを複合化した窒化珪素の粒子衝撃による損傷

SiC-whiskerだけでなくSiC粒子やSiC-plateを複合化した窒化珪素についてジルコニア球による衝撃試験を行い表面に発生する損傷と素材内部に発生するクラック形態について調べ微構造と特性値との関係を把握する。窒化珪素粉末はSi(NH)<sub>2</sub>の熱分解による粉末を用いて複合材を作製し、添加したSiCが窒化珪素微構造の発達に及ぼす影響をSEM, TEMを用いて観察し、特性値の差異を把握する。次に衝撃試験で発生したクラック形態を考察する。

##### 6. 4. 1 実験方法

SiC-whiskerとして直径が0.7μmであるタテホ化学社製SCW1-0.7Sと直径が1.5μmであるアメリカンマトリックス社製SCW, SiC粒子としてイビデン社製ベータランダム、SiC-plateとしてアメリカンマトリックス社製SiCplateletを用いた。窒化珪素は宇部興産製COAである。窒化珪素粉末に焼結助剤を加えイットリア10WT%アルミナ5WT%となるように調製し混合粉末とした。この混合粉末に10Vol%となるようにSiCを加えボールミルにて混合し、乾燥後篩わけをして複合粉末とした。

粉末	焼結温度 (N <sub>2</sub> -1atm)	時間	圧力
A COA窒化珪素	1700℃	0.5hr	300kg/cm <sup>2</sup>
B COA窒化珪素+10Vol%SiC-粒/SN	1720℃	↑	↑
C COA窒化珪素+10Vol%SiC-plate/SN	1760℃	↑	↑
D COA窒化珪素+10Vol%SiC-0.7S/SN	1780℃	↑	↑
E COA窒化珪素+10Vol%SiC-SCW/SN	1780℃	↑	↑

ホットプレス焼結の条件は下記に示したとおりである。得られた焼結体は表面をダイヤモンドで研削し所定の寸法(6mmx3mmx45mm)に切断する。表面は加工による損傷を取り除くためにダイヤモンドペーストで鏡面研磨を行なう。ジルコニア粒子の直径は1.0mmで衝突速度は80-360m/sの範囲である。

##### 6. 4. 2 実験結果と考察

図6.12にはマトリックスと複合材に於ける粒子衝突による表面損傷を示してある。球の衝突速度は320±10m/sであった。HPSN(A)はクレーターと同心円状のリングクラックが観測されSiC-粒/SN(B)ではリングクラック、リングクラックを横切るラディアルクラック、ラテラルクラックが観測されたが他の複合材ではクレーターと同心円状リングクラックとラディアルクラックが観測された。この表面損傷から判断するとHPSN(A)は弾性反発挙動で他の複合材は弾塑性反発挙動であると推定されるが、前項のSiC-whisker/SN複合材でみられたように衝突の初期には弾性反発をし、衝突後期に球が圧壊してからは弾性回復時に積層構造状素材の表面部分で応力状態が変化しラディアルクラックとラテラルクラックが生じる。SiC-粒/SN(B)では他の複合材に比べて弾性回復時の応力変化が複雑なため形態の異なるクラックが生じていることが推定される。このため表面観察からだけでは応力状態を予想することは困難である。

図6.13と6.14クレーターの深さと直径をプロフィロメーターで測定し衝突速度により図示したものである。クレーターの深さと直径に関しては特に際だった差がみられないが、クレーターサイズは硬度と密接に関係していることが予想されるので、硬度に応じて明かな差が観測されることが予想される。しかし、SiC-SCW/SN(E)が若干大きなクレーターとなるだけである。このことは動的破壊や球の侵入に関しては球が素材に衝突するときに球が圧壊したり、高速での変形のため硬度に応じたクレーターサイズが観測されないことが予想される。クレーターの深さは衝突速度が300m/sを超えると急激に大きくなり材料の硬度に応じた差になっていることが判る。変形プロセスや微小ヘルツクラックがこの速度になると顕著になるものでここで観測されたクレーター直径は必ずしも静的に測定された硬度に応じたものではない。

図6.15では衝撃を受けた素材の残留強度を表わしている。SiC-plate/SN(C)を除いてすべて2段階の強度低下を示している。第一段での強度低下は低速域で起こり約30-50%の強度の低下があり、2段階目の強度低下は高速域で発生し約50-80%の強度低下がある。SiC-plate/SN(C)では一段階の強度低下で高速域で起こる。粒子の衝突による素材内部でのクラックサイズが固有欠陥値を超えるために強度が低下するが、第一段では固有欠陥長をわずかに超えるクラックが形成され衝突速度に応じて次第に延び(SiC-粒/SN(B))る場合とそのサイズを維持する場合(HPSN(A)、SiC-0.7S/SN(D))、



SiC-SCW/SN (E) }に分かれるがいずれの場合も300 m/s付近で大きな内部クラックが形成され強度が大きく低下する。破面観察でクラック形態注意深く調べる必要がある。

図6. 16では残留強度測定試験片のSEMによる破面観察の結果で図6. 16 (A), (C), (F), (H)では衝突速度が中速域であるが、ヘルツクラックが観測され、それぞれHPSN (A)、SiC-粒/SN (B)、SiC-0.7S/SN (D)、SiC-SCW/SN (E)の強度低下がこれらの発生クラックによるものであることを示している。これが第一段階の強度低下を示すものである。図6-16 (B), (D), (E), (G), (I)では高速域では大きなヘルツクラックが5種の材料に発生しそれぞれ強度低下をもたらしているが、これらは衝突速度が300 m/sを超えるとときに顕著になる。この結果からヘルツクラックは球の衝突により発生した応力で形成されるもので、過剰衝突エネルギーにより素材内部に進展し、臨界応力レベルはヘルツクラック発生応力と進展の為のエネルギーにより決まる。添加したSiCは $\beta$ 窒化珪素マトリックスの焼結状態に関して影響があるのは勿論、ヘルツクラック発生と進展に影響する。

SiC添加による微構造の変化については、SiC-粒/SN (B)では粒界に $\beta$ SiCが存在しておりHPSN (A)に比べて $\beta$ 窒化珪素の発達を阻害している。SiC-plate/SN (C)では $\beta$ 窒化珪素の粒子は均一であるが大きなSiC粒がみられる。SiC-0.7S/SN (D)とSiC-SCW/SN (E)ではSiC-whiskerと $\beta$ 窒化珪素粒子が緻密に機械的に結合している。衝突損傷からSiC-Plate (C)ではヘルツクラック発生への抵抗がみられSiC-0.7S/SN (D)とSiC-SCW/SN (E)ではヘルツクラックの進展抵抗があることが判る。複合材 (C)では $\beta$ 窒化珪素が均一に分散されており応力を緩和できる構造であること、(D) (E)ではSiC-whiskerにより破壊靱性値が高いのでクラック進展抵抗が高い材料である。SiC-粒/SN (B)ではヘルツクラックの発生と進展抵抗性が劣るが、これは $\beta$ 窒化珪素粒子が未発達であることが推定される。

微構造と同様、機械的特性値もSiC添加の微構造変化で変化する。機械的特性値だけでなく衝撃耐性も各々微構造に応じて異なるものである。ヤング率と硬度の範囲はすべて弾性変形域でありヘルツクラック発生が確認されているが素材挙動がクラック発生に影響することから、硬度が変形への抵抗性を表わすことで硬度を用いて考察を進める。Shockeyら[4]が提案した素材と球の硬度比(Ht/Hp)値をみるとマトリックスのHPSN (A)とSiC-0.7S/SN (D)が1.5であり挙動は同じ傾向であるが複合材 (D)が破壊靱性値が高いのでクラック

の進展が抑えられ2次の強度低下を示す速度が高くなる。SiC-SCW/SN (E)では硬度比が1.28で低めであるが発生抵抗は同じであり進展抵抗が高く複合材 (D)と似た強度低下傾向を示す。一方、SiC-plate/SN (C)は硬度比が1.28で衝突に対するエネルギー吸収でクラックの発生抵抗がかなり高くなる。SiC粒/SN (B)では硬度比が1.62で素材として剛性が高く衝突によるエネルギーの吸収が少なくクラックが発生し易いことが判る[18]。

LawnとHowes[21]はセラミック材料の反発挙動をVickers圧子を用いて確認した。球状圧子を用いたときには弾性回復は圧痕の直径や深さ方向で起こるため深さと直径の比をとることはできない。そこで硬度とヤング率の比(H/E)で材料の弾塑性挙動を判断するパラメーターとした。H/E値[18]はヘルツクラック発生と関係があると考えられるので、本実験で用いた材料のH/E値と反発挙動を関係付ける。HPSN (A)、SiC粒/SN (B)とSiC-0.7S/SN (D)は0.064から0.069の間で剛性が高く衝撃を吸収しにくい材料であり、SiC-Plate/SN (C)とSiC-SCW/SN (E)は0.054と比較的低くやや衝撃吸収性がある材料である。ここでは大きな粒子を加えた系ではH/E値が低めで硬度を低く衝撃吸収性を高くする特性になっていることが判った。これは大きい粒子の添加が微構造の焼結性に影響し変形能の高い微構造を作っている為で、SiC-Plate/SNのように強度はあまり高くないが衝撃耐性に優れた材料が創出できた。

#### 6. 4. 3 まとめ

ここではSiC-whiskerだけでなくSiC粒子やSiC-Plateを複合化した窒化珪素をホットプレスにて作製してジルコニア球による衝撃試験を行い、表面に発生する損傷と素材内部に発生するクラック形態について調べ、損傷形態と微構造や特性値との関係を把握した。HPSN (A)の反発挙動は弾性的でありヘルツクラックを生じた。この中では、SiC-whiskerを添加した窒化珪素は強度や靱性値は高いがヘルツクラックの発生速度は低く、SiC-Plateを複合化した窒化珪素は常温曲げ強度は低いヘルツクラックの発生速度が300 m/s以上と最も高くなり衝撃耐性があることが確認された。SiC-粒子を添加した窒化珪素は $\beta$ 窒化珪素が未発達でヘルツクラック発生と進展への耐性が劣ることが判った。

この衝撃耐性の違いは大きいSiC粒子を添加したときには $\beta$ 窒化珪素が均一に発達し、ガラス層も均一に分布して、局所的な押し込みに大して変形



能がある素材となっている為で、球状粒子の衝撃に対して衝撃のエネルギーを吸収できる微構造となり衝撃耐性が発揮されたものである。SiC-Plate/SNのように強度はあまり高くないが衝撃耐性に優れた材料が創出できた。

#### 6. 5 第VI章のまとめ

本章では破壊靱性値が比較的高く高温構造材料として期待される窒化珪素材料を取り上げた、SiCを添加することで強硬化が図られた窒化珪素素材での粒子衝撃損傷について研究を進め、SiC添加による複合材の粒子衝撃性の変化と微構造の関係を把握した。第1項としてSiC-whiskerを10、20Vol%添加した窒化珪素をホットプレスにて作製し衝撃損傷と強度低下現象を把握した。次に、ホットプレスした窒化珪素と常圧焼結した窒化珪素との対粒子衝撃性や衝撃損傷の違いを特性値や微構造の点から検討した。その結果、ホットプレスプロセスは素材の硬度を向上させ粒子衝突による素材の反発挙動を弾性から弾塑性にかえる働きをすることや、SiC-whiskerはホットプレス効果に加えてより高い硬度、ヤング率、と高い破壊靱性値をもたらすためヘルツクラック発生と伝播を抑える働きをし、臨界破壊強度を向上させる事が確認された。この様にSiC-whiskerの添加は球状粒子の衝突に対して効果的であることが達成され、衝撃耐性のある材料系であることがわかった。

窒化珪素マトリックスの焼結性や残留酸素などの不純物が素材の微構造に微妙に影響し反発挙動に影響することが予想されたので、製造方法が異なる2種の窒化珪素粉末を用い20Vol%のSiC-whiskerを添加した窒化珪素複合材を作製して、微構造や特性値と反発挙動や衝撃損傷との関係を把握した。粒子衝突に対する応答はすべて弾性的でヘルツクラックを発生することが判った。シリコン窒化による窒化珪素粉末にSiC-whiskerを添加した材料では硬度が低く破壊靱性値が高くなり、クラック発生や伝播に抵抗性を発揮するため、粒子衝突での強度低下速度が最も高くなった。一方、Si(NH)<sub>2</sub>の熱分解による窒化珪素粉末を用いた窒化珪素系では高強度で高硬度であるが、粒子衝撃のような場合には剛性が高く衝撃地点直下でクラックを発生し易く強度低下を起こす速度が低くなる。この原因はSi(NH)<sub>2</sub>からの窒化珪素では、結晶粒が細かくガラス相量が少なく均一に分散しているため非常に剛性が高く、粒子衝突によるエネルギーを素材の変形で吸収できないことである。

最後に、窒化珪素の焼結性に添加粒子の形状が大きく影響することか

らマトリックスの窒化珪素を固定して、形状の異なるSiC粒子やPlate、直径の異なるSiC-whiskerを添加した窒化珪素複合体を作製し粒子衝撃による損傷や強度低下現象を調べ、SiC添加による微構造の反発形態や衝撃損傷に対するSiCの直接の影響を把握した。ホットプレス窒化珪素は弾性的反発をし、ヘルツクラックを生じた。各種複合材の中で、SiC-whiskerを添加した窒化珪素は強度や靱性値は高いがヘルツクラックの発生速度は低く、SiC-Plateを複合化した窒化珪素は常温曲げ強度は低いヘルツクラックの発生速度が300m/s以上で最も高く衝撃耐性があることが確認された。SiC-粒子を添加した窒化珪素はβ窒化珪素が未発達でヘルツクラック発生と進展への耐性が劣ることが判った。この衝撃耐性の違いはSiC-Plateを添加したときの微構造に起因し、β窒化珪素が均一に発達し、さらにガラス層が均一に分布して局所的な押し込みにして変形能がある素材となっている。このような微構造は、球状粒子の衝撃に対して衝撃のエネルギーを吸収できる微構造であることで衝撃耐性が発揮されたものである。その結果SiC-Plate/SNのように強度はあまり高くないが衝撃耐性に優れた材料が創出できたものである。

表6. 2 複合材の反発挙動まとめ

添加SiC種	添加量(Vol%)	マトリックス	Vc(m/s)	クラック	反発挙動
SiC-w	タテホ1-S	10	H1	280	ヘルツクラック 弾性反発
		20	H1	280	↑ ↑
	1-0.7S	20	LC-10	290	↑ ↑
	1-0.7S	10	COA	(150)300	↑ ↑
	1-0.7S	20	COA	(150)310	↑ ↑
SiC-W	アメリカマトリックス	10	COA	(150)300	↑ ↑
SiC-粒子	イビデン	10	↑	100	↑ ↑
SiC-Plate	アメリカマトリックス	10	↑	300	↑ ↑



参考文献

- [1] 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)
- [2] Y. Hattori, Y. Tajima, Y. Yabuta, M. Kawamura, T. Watanabe, "Gas-Pressure Sintered Silicon Nitride Ceramics for Turbocharger Application," pp.165-72, in Proceeding of the 2nd International Symposium of Ceramic Materials and Components for Engines, Edited by W. Bunk and H. Hausner, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, Berlin, F. R. G. 1986.
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] H. R. Hertz, Hertz's Miscellaneous Papers, Chs 5 and 6, Macmillan, London, England, 1986.
- [6] S. Timoshenko and J. N. Goodier, pp398-402, Theory of Elasticity, McGraw-Hill, N.Y. (1970).
- [7] 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).
- [8] B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, "Review-Indentation Fracture: Principles and Applications," J. Mat. Sci., 10[6]1049-81(1975).
- [9] 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.
- [10] P. D. Shalek, J. J. Perovic, G. F. Hurley, and F. D. Gac, "Hot-Pressed SiC whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composites," Am Ceram. Soc. Bull., 65[2]351-56(1986).
- [11] S. T. Buljan, J. G. Baldoni, and M. L. Huckabee, "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composite," J. Am. Ceram. Soc. Bull., 66[2]347-52(1987).
- [12] 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).
- [13] J. T. Hagan, "Micromechanics of Crack Nucleation during Indentation," J. Mat. Sci., 14, 2975-80(1979).
- [14] 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).
- [15] V. K. Sarin and M. Rühle, "Microstructural Studies of Ceramic-Matrix Composites," Composites(Guildford, U. K.), 18[2]129-34(1987).
- [16] A. G. Evans K. T. Faber, "Crack Deflection Processes-I Theory," Acta Metall., 31, 565-76(1983).
- [17] 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).
- [18] D. B. Marshall, N. Noma, and A. G. Evans, "A Simple Method of Determines Elastic Modulus-to-Hardness Ratio using Knoop Indentation Measurements," J. Am. Ceram. Soc., 65[10]c175-76(1982).
- [19] 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).
- [20] F. E. Cardullo, "The Hardness of Metals and Hardness-Testing," Mechanical Engineering, N.Y. 46[10]678-79(1924).
- [21] B. R. Lawn and V. R. Howes, "Elastic Recovery at Hardness Indentation," J. Mat. Sci., 16, 2745-52(1981).



Silicon Nitrides	IMPACT VELOCITY (m/s)			
	100	200	300	400
SSN				
HPSN				
10 Vol%SiC-w/SN				
20 Vol%SiC-w/SN				

図6.1 SiC-Whisker/窒化珪素複合材表面損傷

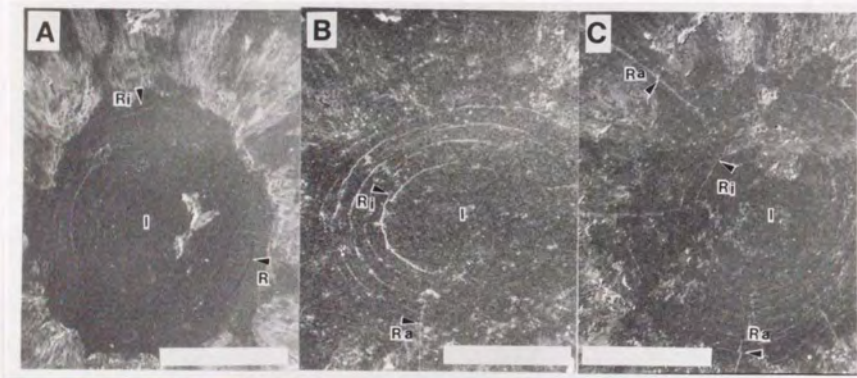


図6.2 表面発生クラックのSEM観察 (Bar=200 $\mu$ m)  
(A: HPSN、B: SiC-w/SN、C: SiC-w/SN、)

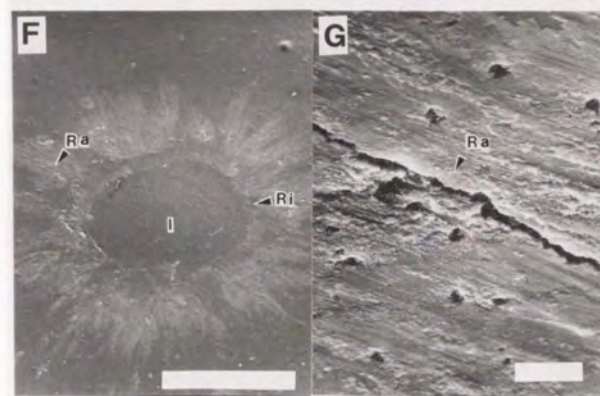


図6.2 表面発生クラックのSEM観察

(D: SiC-w/SN リンククラック、E: SiC-w/SN ラディアルクラック  
F: SSN、G: SSN ラディアルクラック)  
(Bar = F, 400 $\mu$ m、D, E, G, 10 $\mu$ m、Ra: リンククラック  
Ri: ラディアルクラック)



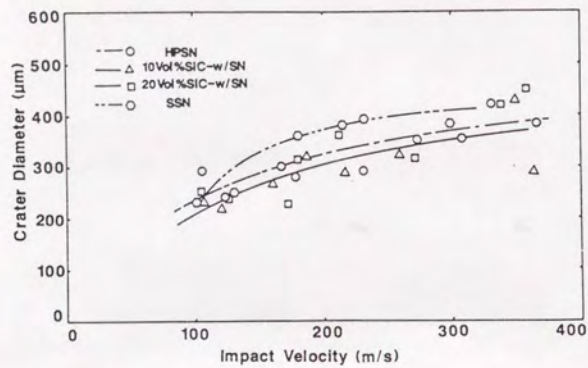


図6.3 SiC-whisker/窒化珪素複合材のクレーター直径

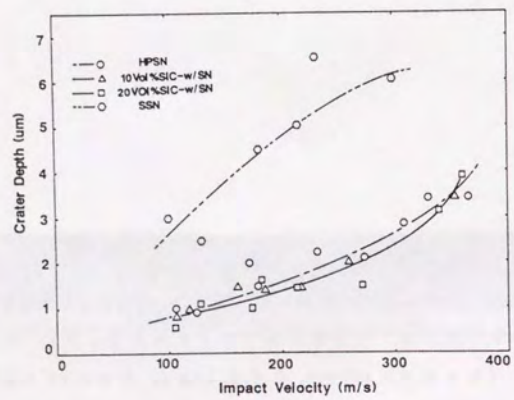


図6.4 SiC-whisker/窒化珪素複合材のクレーター深さ

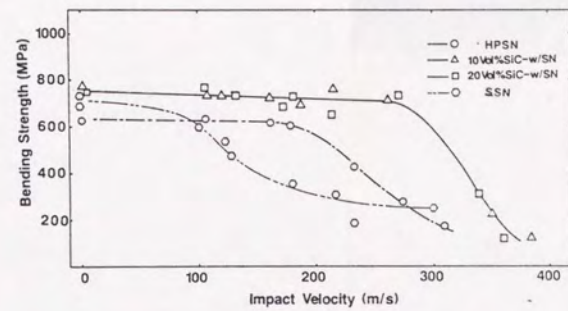


図6.5 粒子衝突後のSiC-whisker/窒化珪素複合材の曲げ強度



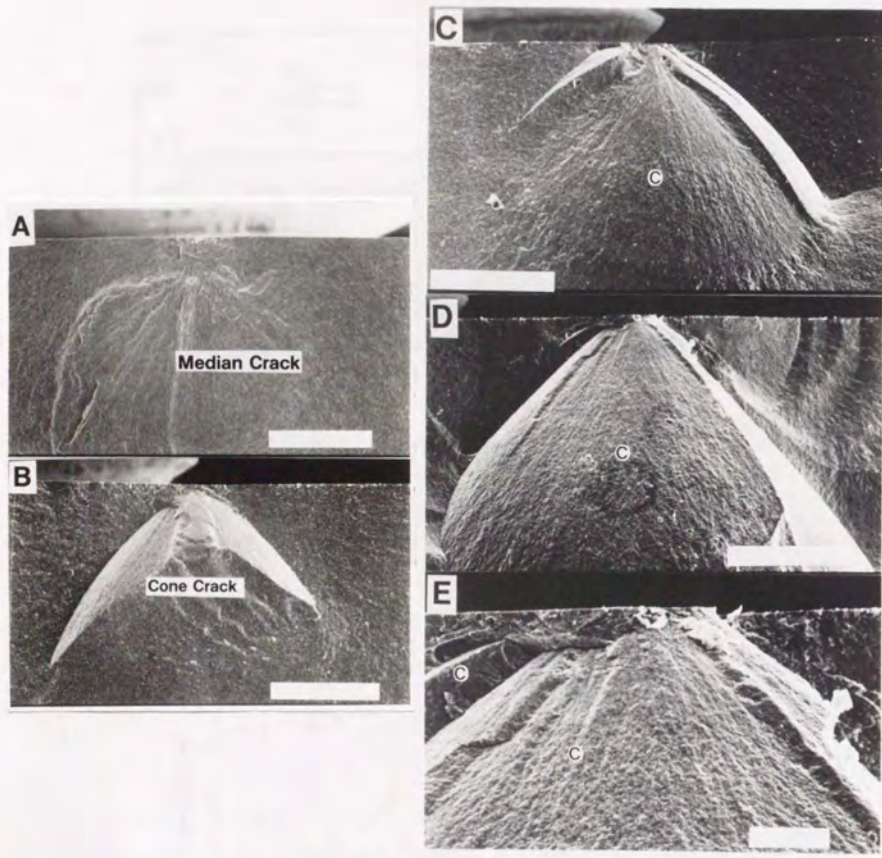


図6.6 強度低下した試験片の破面観察 (Bar=500 $\mu$ m)  
 ( A:SSN, B:HPSN, C:10vol%SiC-w/SN, D,E:20Vol%SiC-w/SN)

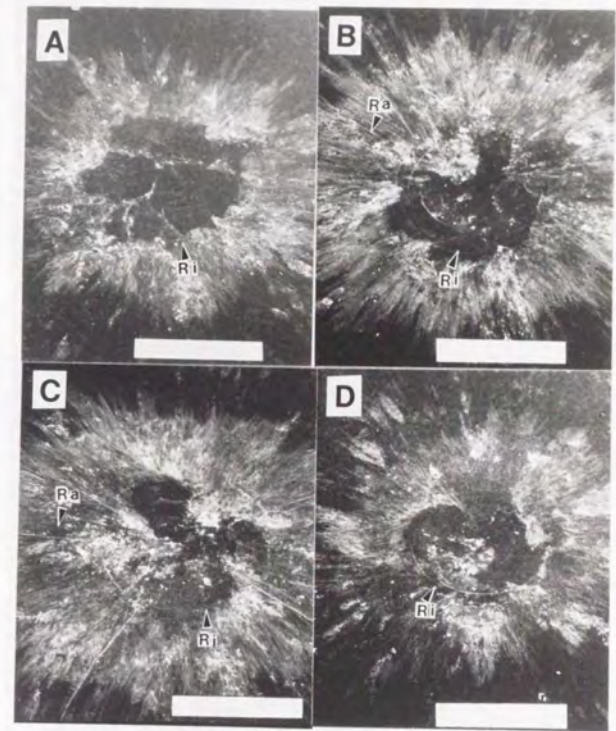


図6.7 表面発生クラックのSEM観察 (Bar=500 $\mu$ m)  
 ( A:HPSN(A)、B:SiC-w/SN(B)、C:HPSN(C)、D:SiC-w/SN(D))



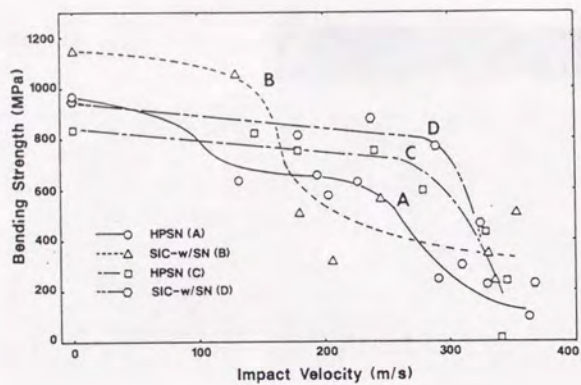


図6.8 粒子衝突後のSiC-whisker/窒化珪素複合材の曲げ強度

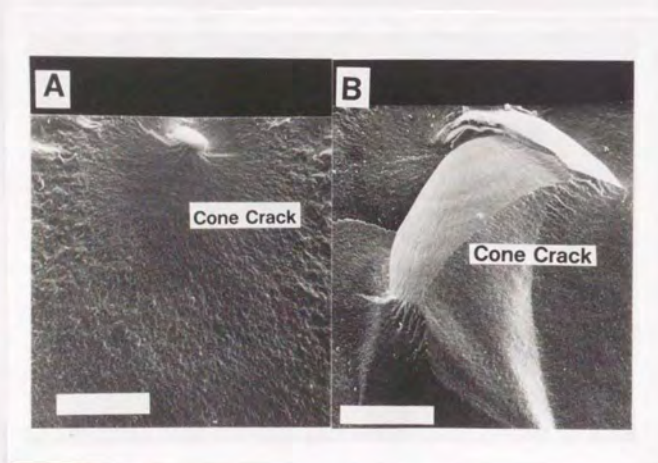


図6.9 強度低下した試験片の破面観察 (Bar=500 μm)  
( A: HPSN(A) 205m/s、B: HPSN(A) 330m/s )

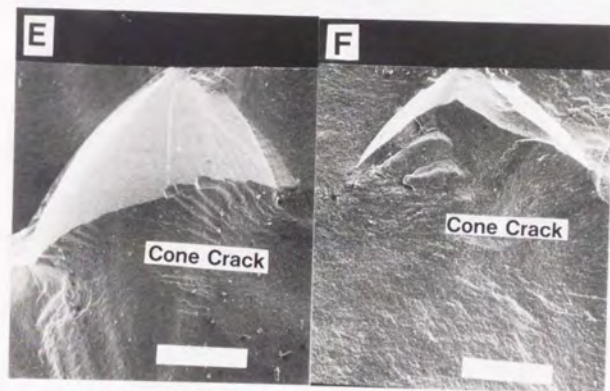
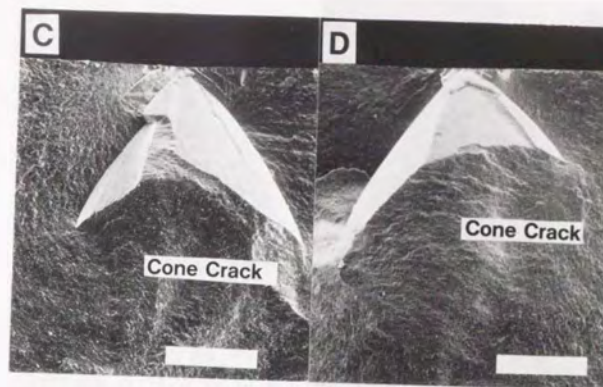


図6.9 強度低下した試験片の破面観察 (Bar=500 μm)  
( C: SiC-w/SN(B) 181m/s、D: SiC-w/SN(B) 331m/s  
E: HPSN(C) 339m/s、F: SiC-w/SN(D) 324m/s )



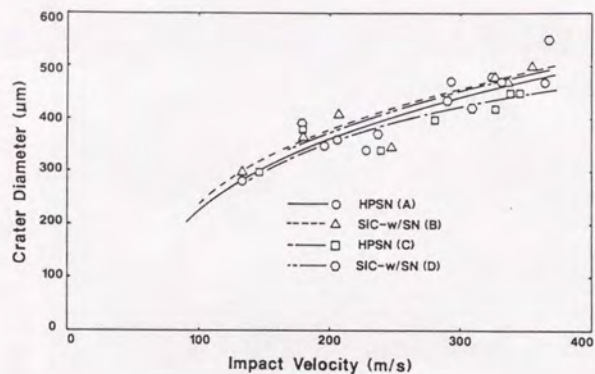


図6.10 SiC-whisker/窒化珪素複合材のクレーター直径

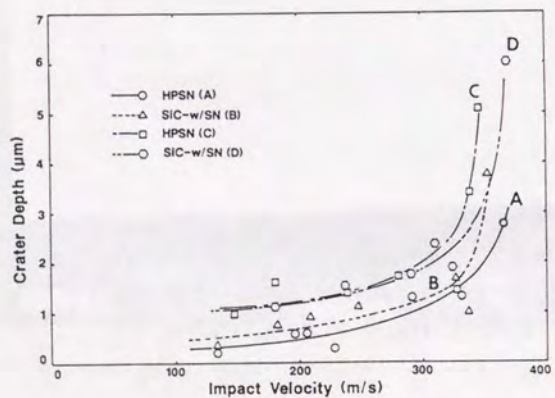


図6.11 SiC-whisker/窒化珪素複合材のクレーター深さ

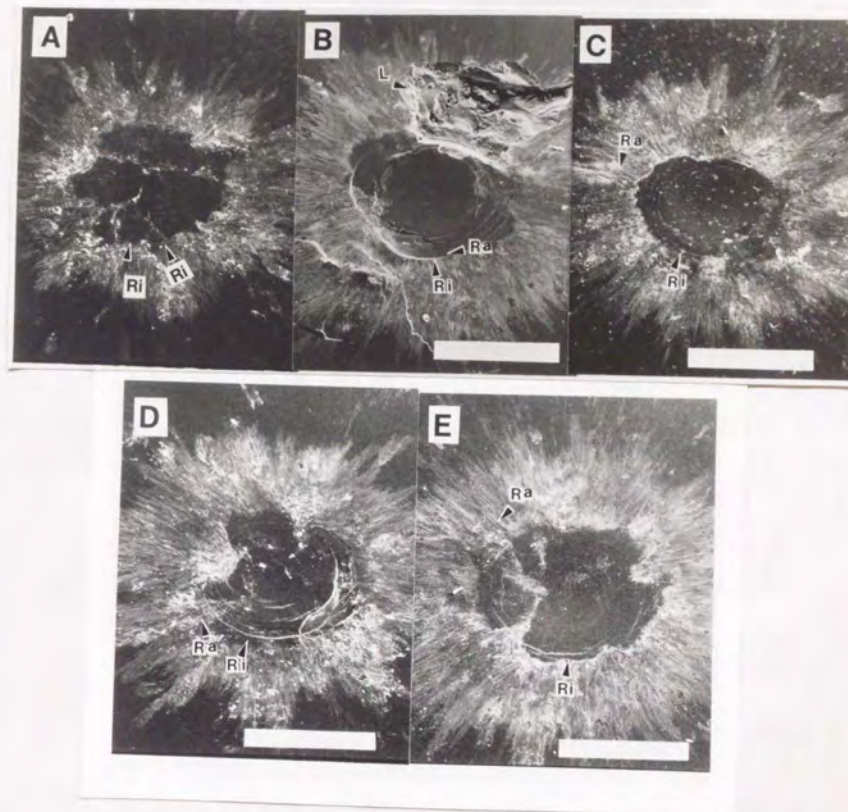


図6.12 表面損傷形態 (Bar=500 μm)

( A:HPSN(A)、B:SiC-p/SN(B)、C:SiC-pl(C)、  
 D:SiC-w/SN(D)、E:L-SiC-W/SN(E))  
 ( Ra : ラディアルクラック、 Ri : リンガークラック )



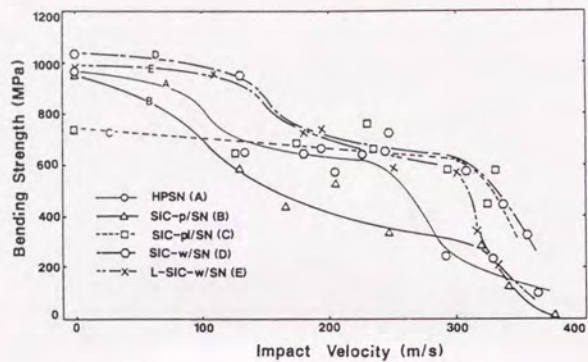


図6.13 粒子衝突後のSiC/窒化珪素複合材の曲げ強度

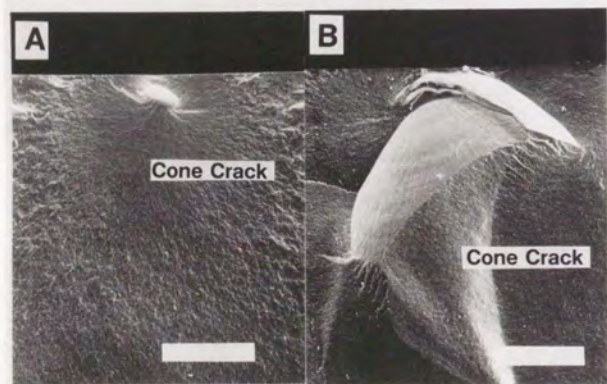


図6.14 強度低下した試験片の破面観察 (Bar=500 $\mu$ m)  
A: HPSN(A) 205m/s、B: HPSN(A) 330m/s

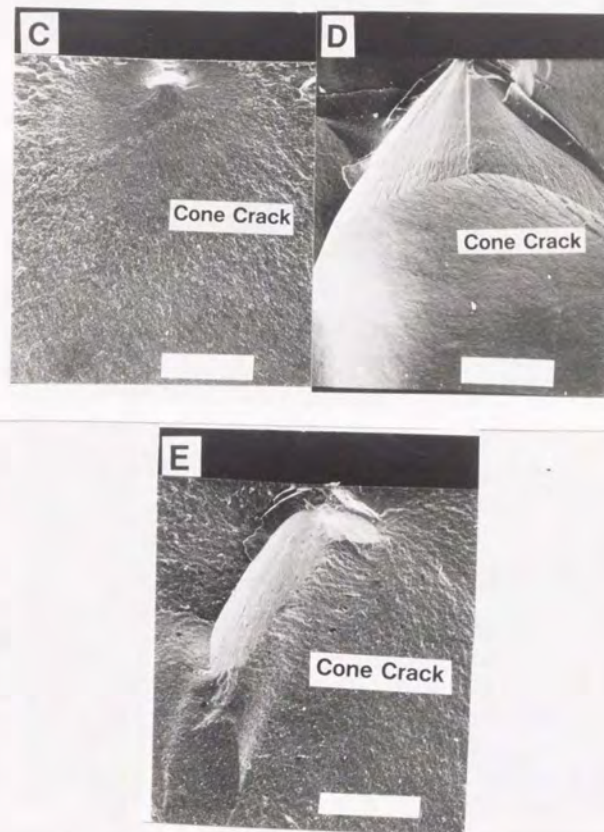


図6.14 強度低下した試験片の破面観察 (Bar=500 $\mu$ m)  
C: SiC-p/SN(B) 208m/s、D: SiC-p/SN(B) 329m/s  
E: SiC-pl/SN(C) 321m/s



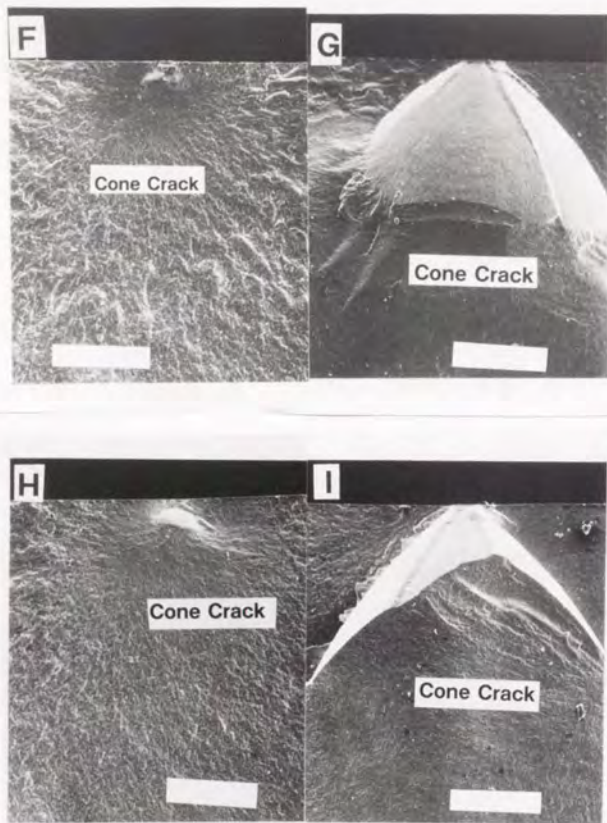


図6.14 強度低下した試験片の破面観察 (Bar=500 $\mu$ m)  
 F:SiC-W/SN(D)246m/s、G:SiC-W/SN(D)335m/s  
 H:L-SiC-W/SN(E)249m/s、I:L-SiC-W/SN(E)249m/s

## 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

### 7.1 緒言

モノリスセラミックスの粒子衝突による損傷や発生クラックの形態よりセラミックス材料の反発挙動を推定し、材料の反発挙動と材料の特性値との関係を考察して次のような知見を得てきた。

- 1) 表面にクレーターとリングクラックやラディアルクラックを生じる場合は弾塑性反発挙動であり、クレーター直下にメディアンクラックを生じた。
- 2) 表面のクレーターが浅くリングクラックを生じ、弾性反発挙動でヘルツクラックを生じた。
- 3) 素材と球の硬度やヤング率が反発形態を判別する手段となり両者がある値以上 ( $H > 14.8\text{GPa}$ ,  $E > 268\text{GPa}$ ) だと弾性反発で、それ以下だと弾塑性反発を示した。
- 4) 臨界破壊速度は材料の破壊靱性値に比例した。

など表面や破面のクラック形態と特性値を結び付けることができるようになった。

高衝撃破壊耐性を実現するため用いた高靱化複合材では、破壊靱性値を向上させる種々の手法が利用され、それぞれの手法による高靱化効果が確認されてきた。その強靱化手法の中でSiC-whiskerの添加によるクラックDeflection機構とDebonding機構を利用して窒化珪素の強靱化を図り、粒子衝撃耐性を向上させることが可能になった。粒子衝撃への耐性はSiC-whiskerが複合材のヤング率と硬度を向上させることで反発挙動を弾性反発に変へ、更にこの挙動の特徴的なクラック系であるヘルツクラックの発生や伝播を抑える働きが確認された。しかしながらヘルツクラックの表面観察からはコーン先端部外周では粒内破壊が起こりクラックが高速度で伝播していることが確認され、粒内破壊を抑えることも必要であることが判った。

しかし、SiC-whiskerはマトリックスの窒化珪素の焼結度や複合材の機械的特性値に影響を及ぼし、粒子衝突への反発挙動が変化することが予想されるため、製造方法の異なる窒化珪素粉末を用いてSiC-whisker複合窒化珪素を製造し、SiC-whiskerが混合されたときの微構造や特性値の変化を調べるとともに粒子衝突への反発挙動の違いを把握した。その結果、Si(NH)<sub>2</sub>を熱分解して得た窒化珪素粉末では、 $\beta$ 窒化珪素の粒成長が遅くヘルツクラック発生への抵抗が劣ることが判った。さらに、SiC-whiskerの添加は、破壊靱性値の向上



が達成できクラック伝播に効果があることが判る。SiC-whiskerを添加した窒化珪素の粒子衝突抵抗性は弾塑性係数であるH/E値が低く、衝突のエネルギーを吸収できる微構造であることも判った。

次に、直径の異なるSiC-whiskerやPlateを混合し破壊靱性を向上させる手法も試みた。ここではSiC添加物の効果を確認することを目的としてSiC/窒化珪素複合材を製造し、微構造や特性値を調べ粒子衝突による破壊形態との関係を求めることとした。マトリックスにSi(NH)<sub>2</sub>を熱分解した窒化珪素粉末を用いてあるが、粗大SiC-Plateを添加した複合材が最もヘルツクラックの発生耐性が高く、SiC-whiskerを添加した系では強度や破壊靱性値の向上はみられるもののヘルツクラック発生耐性が低く、クラック伝播を阻害する特性が有利に生かされていないことが判った。これらは出発原料であるα窒化珪素粉末が微小でありSiC-whiskerを添加し緻密化するプロセスの中で非常に細かいβ窒化珪素の針状粒子が生成し、剛性が高く衝撃を吸収しにくいマトリックスになったものである。SiC-Plate添加系ではβ窒化珪素粒子が大きくなりH/E値も低く、塑性を示す材料となり衝突への耐性を示した。ヘルツクラックの破面観察では破壊は粒内破壊であり高速度で伝播するクラックへの伝播抵抗を高める必要がある。

このようなセラミックスの粒子衝突耐性に必要な機械的特性値や微構造についての知見とSiC-whiskerやPlateを複合化した窒化珪素の衝撃損傷の解析から、比較的大きめのβ窒化珪素粒子からなるマトリックスが必要であること粒内破壊を抑える働きをする複合化も重要であることが判ったので、本章では、窒化珪素の粒内強化を図るためにβ窒化珪素粒にβ-SiC微粒を複合した窒化珪素素材を開発し、その特性値や微構造を把握するとともに、粒子衝突損傷への耐性やクラック伝播への耐性を調べて効果を確認することとした[1-3]。

## 7. 2 実験方法

### 窒化珪素複合材と実験方法

窒化珪素粉末として宇部興産製C0A粉末を用い、SiC粒としては直径が0.26μmであるイビデン製ベータランダムを用いた。製造プロセスは図7-1に示してある。窒化珪素粉末と焼結助剤が所定量(イットリア10WT%アルミナ5WT%)になるように添加し、10Vol%のβSiC粉末とエタノールを加えてボールミル混合し乾燥後混合粉末とした。混合粉末をほぐし、金型圧粉で成形後400MPaで静水圧加圧で成形して焼結前成形体とした。

焼結は第一段階として常圧焼結方法を用いて理論密度比95%以上の緻密な焼結体を製造した後、試料の半分を熱間静水圧加圧方法(Hot Isostatic Press; HIP)を用いて再焼結した。焼結条件は下記の通りで4種の焼結体を得ることが出来た。ここでは常圧焼結に続くHIPプロセスをSinter and HIPpingと呼ぶこととする[4-6]。

粉末種 窒化珪素粉末+10WT%イットリア+5WT%アルミナを窒化珪素粉末としこれに10Vol%のβSiC粉末を加えた複合粉末の2種を準備した。

### 粉末種と焼結条件

粉末	焼結方法	焼結温度	時間	加圧(N <sub>2</sub> )
A 窒化珪素	常圧法	1750℃	3Hr	0.1 MPa
B 複合粉末	常圧法	1750℃	3Hr	0.1 MPa
C 窒化珪素	常圧法+HIP	1850℃	1Hr	100 MPa
D 複合粉末	常圧法+HIP	1850℃	1Hr	100 MPa

試料形態は50mmx40mmx25mmで表面の反応層を取り除き強度試験用試験片として4mmx3mmx36mmのサイズに切り出し研削して所定の表面粗さとした。粒子衝突用試験片は6mmx3mmx45mmのサイズに切り出し表面損傷層の影響を取り除くため表面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨を行なった。機械的特性試験はこれまでと同様の方法を用い、密度、ヤング率、曲げ強度とワイブル係数[7]、破壊靱性値[8]、硬度を測定した。粒子衝突試験は直径1.0mmのジルコニア球を用いて80m/sから360m/sの範囲で行った。

## 7. 3 結果と考察

### 7. 3. 1 SiC-粒子複合窒化珪素の微構造と機械的特性

常圧焼結による窒化珪素マトリックス(窒化珪素-A)とSiC-粒子複合窒化珪素(複合材-B)さらに、ポストHIPした窒化珪素(窒化珪素-C)とSiC-粒子窒化珪素複合材(複合材-D)の特性値と微構造を調べていく。表7.1には測定結果がまとめてあり、密度からみていくこととする。複合材-Dでは複合材-Bと比較してSiC粒子が添加されているにもかかわらず窒



化珪素-Aや窒化珪素-Cと同程度の密度である。SiC粒子の添加で窒化珪素マトリックスは気孔が増えたり、SiC表面のSiO<sub>2</sub>(添加SiC粒子に含まれている酸素(0.27wt%)として存在していると考えられている)の混合により、密度は低下するが常圧焼結後のHIP処理で気孔が縮小したことで窒化珪素の粒成長により緻密な焼結体が得られたものである。

表7.1 焼結体の特性値

特性値	常圧焼結		常圧焼結+HIP	
	窒化珪素A	複合材B	窒化珪素C	複合材D
密度(g/cm <sup>3</sup> )	3.27	3.23	3.28	3.28
結晶相	$\beta$ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\beta$ SiC	$\beta$ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\beta$ SiC
ヤング率(GPa)	289	292	298	303
曲げ強度(MPa)	997±176	903±105	1018±180	1226±114
ワイブル係数	7.0	10.4	6.8	12.7
破壊靱性値(MPa√m) (圧子法)	5.7±0.2	4.6±0.1	5.4±0.2	5.4±0.2
硬度(GPa)	16.1±0.9	17.3±0.9	16.4±0.8	14.5±0.4
Ht/Hp Ratio	1.29	1.38	1.31	1.16
H/E	0.056	0.059	0.055	0.048

(PSZ:hardness=12.5GPa)

ヤング率のデータは窒化珪素-Cと複合材-DがSiCの添加効果とHIPによる緻密化により最も高い値となった。HIPによる効果は窒化珪素Aと窒化珪素-Cの比較で現われており、わずかではあるが高いヤング率が測定され、同様に、複合材BとDの比較でもHIP焼結で高いヤング率が得られることからHIP効果が確認された。

破壊靱性値の測定で複合材-Dは常圧焼結複合材-Bよりも20%近

く高い値となるが、常圧窒化珪素-Aや窒化珪素-Cと殆ど同じレベルの値であり、文献結果と同様破壊靱性値の向上代が少ない結果であった[3]。これは、SiC粒子は $\beta$ 窒化珪素粒子の成長を阻害し、破壊靱性値の向上につながる効果が達成できないこととなるが、HIPプロセスで、 $\beta$ 窒化珪素粒子が発達しSiC粒子添加により減少した破壊靱性値をリカバーする事が出来るというメリットも確認された。このように、SiC-粒子の添加にもかかわらずHIPプロセスで、緻密な微構造を達成できることから、微構造変化で微構造を制御し破壊靱性値の向上効果が期待できる。

表の中で、複合材-Dは複合材-Bより低硬度で焼結+HIPプロセスが常圧焼結するプロセスよりも局所的変形への抵抗性を低下させることが示されている。マトリックス窒化珪素へのSiC粒子の添加により硬度が向上し、窒化珪素のHIPプロセスでも硬度は若干向上する。しかしながらHIPプロセスとSiC-粒子の添加を同時に行うと硬度は激減する。この現象はHIPプロセスにより構築された微構造によるものと推定され微構造を詳細に観察する必要がある。

曲げ強度に関する考察では、図7-2にワイブルプロットを示したが複合材-Dでは曲げ強度が高く、ワイブル係数も大きく強度のばらつきの改善がなされていることが判る。窒化珪素-Aと窒化珪素-Cの比較からHIPにより窒化珪素粒子径にばらつきが発生し臨界クラック径も発散することが確認された。さらに、窒化珪素-Aと複合材-Bの比較からSiC-粒子を添加することで空孔が導入され破壊起点となるクラックサイズを大にするものの、そのサイズを収斂することが可能となっていることが解った。複合材-Dでは、粒子径が均一となり破壊を起こすクラックサイズが均一に収斂していることが推定される。

次に、SEMとTEMにより微構造の特徴を把握することとした。SEMによる4種の微構造の破壊面における微構造は図7-3に示してある。4種の窒化珪素の $\beta$ 窒化珪素粒子を比較するとHIP焼結を行った試料では、常圧焼結だけを行った試料よりもかなり大きな結晶粒(3-5 $\mu$ m)が観測され粒成長が進んでいることが確認された。SiC粒子が複合化された試料の破面形態は、マトリックスの窒化珪素に比べてほとんど変わらず、この破壊形態では破壊靱性値を向上させることはできなかった。

TEMによる観察では図7-4に示したように窒化珪素-Aでは、 $\beta$ 窒化珪素粒子が部分的に発達し、その粒子径にばらつきがあり、ガラス相とともに観測された。窒化珪素-Cでは $\beta$ 窒化珪素粒子はよく発達しているものばら



つきが更に大きくなっている事が判った。複合材-Bでは常圧焼結窒化珪素と同様の微構造で、粒界に $\beta$ SiC粒子が存在している様子がよく判る。一方、複合材-Dでは上記3種とは異なる微構造で、一部の微小SiC粒子がよく発達した $\beta$ 窒化珪素粒子の中に捉えられ、他は $\beta$ 窒化珪素の粒界に存在しており、SiC粒子と $\beta$ 窒化珪素粒子とガラス相による微構造となっている。SiC粒子は常圧焼結時の窒化珪素の異常粒成長を抑制しHIP焼結で均一に粒成長を起こす働きをする。

この結果からは、 $\beta$ 窒化珪素の粒子が十分発達し気孔の少ない微構造であるHIP焼結による複合材-Dでは曲げ強度が高く、ワイブル係数も高いので破壊起点が小さく破壊のための臨界クラック径もそろっていることが確認された。しかし、若干ポラスな複合材-Bでは破壊起点のサイズが大きいため強度が低く、窒化珪素-A、窒化珪素-Cでは $\beta$ 窒化珪素粒子のサイズにばらつきがありワイブル係数は低くなる。しかし複合材-Dのような微構造は強度が高いものの硬度が低く、局所的な応力で変形し易い微構造である。局所的な変形や破壊ではヤング率と硬度が重要な働きをするため、このような微構造の特徴をふまえて、4種の材料の粒子衝突損傷やクラック発生挙動を調べることにした。

### 7. 3. 2 粒子衝突による損傷と強度低下

図7-5では表面における損傷形態を4種のセラミックスについて表わしたものである。衝突速度は各々の臨界速度より上で約300-340 m/sであった。この図の中では窒化珪素-A、複合材-B、窒化珪素-Cではすべてクレーターとその周囲に発生しているリングクラック、とジルコニア粒子の破片であり、反発形態は、明らかに弾性挙動であった。リングクラックは表面での引っ張り応力がラジアルとなり形成されるものである。しかしながら複合材-Dではクレーター、リングクラック、とクレーター内部より延びるラジアルクラックが観測され最も損傷が激しい。このラジアルクラックはクレーター内部ではリングクラックと結合し衝撃地点での複雑な応力履歴が予想される。この材料では初期の応答は弾性的で張力がラジアル方向でリングクラックを生じ、球の潜り込みに応じて応力状態は塑性的に変わりラジアル方向の張力は緩和される。球が反発もしくは圧壊するときに応力状態は弾性回復でラジアルから直交方向に変わりラジアルクラックを生じるものである[9-10]。

文献の報告では、リングクラックは弾性反発の結果でありヘルツクラックを内部に生じるもので[11-13]、それに対しラジアルクラックは弾塑性反発

でメディアンクラックを生じることが報告されている[14-15]。この結果からは窒化珪素-A、窒化珪素-C、複合材-Bではリングクラックが観測されていることから内部にヘルツクラックが形成されていることが予想される。複合材-Dでは比較的大きなラジアルクラックが観測されていることから弾塑性反発挙動でメディアンクラックの発生が予想される。この素材については、静水圧成形で作製したものでホットプレス成形による構造状のラミネーションや針状粒子の配向はなく挙動は等方的であると推定している。よって構造状ラミネーションによる表面に於ける反発挙動の変化は起きないと考えられる。

表7. 2 複合材の損傷形態と反発挙動

セラミックス	表面損傷形態	挙動	内部クラック形態
窒化珪素-A	クレーター、リングクラック	弾性	ヘルツクラック
複合材-B	↑	↑	↑
窒化珪素-C	↑	↑	↑
複合材-D	クレーター、リング、ラジアルクラック	弾塑性	メディアンクラック

表面損傷だけでは内部のクラック形態を特定できないので衝撃地点を起点にした破壊試験を行い破面観察を行なった。図7-6では衝撃後の残留強度を示したものである。強度低下の形態は一段階で起きる形態で、窒化珪素-Aでは衝撃速度が260 m/sまでは強度が低下せず、260 m/sでヘルツクラック発生により強度が低下したものである。窒化珪素-Cではこの速度は270 m/sで若干向上する。複合材-Bでは270 m/sとなり明確な向上を示さないが、複合材-Dでは320 m/sとなり音速に近づく。これらの速度は固有欠陥長を超えるクラックが発生する臨界破壊速度( $V_c$ )で定義された速度である。これらの素材では表面に発生したリングクラックでは強度低下を引き起こさないで固有欠陥長よりも短いと推定される。

強度低下は発生クラックサイズが固有欠陥値を超える時に起こるものであるから、破壊面を注意深く観察することでクラックを確認できるものである。図7-20には衝撃速度が $V_c$ 以上である場合の破面観察結果を示している。ここではすべてヘルツクラックが発生しており予想と異なる結果が含まれている。低



速域では表面にリングクラックが発生しているが内部には進展しておらず、衝撃速度が大きくなり  $V_c$  を超えると発生クラックはヘルツクラックを形成し、素材内部に進展する。そのため、発生クラックが固有欠陥サイズを越え強度低下をもたらす。ここではヘルツクラックの発生は強度低下と一致している。低速の衝撃を受けた試験片の強度試験では破面からは微小クラックは観測されず、表面のリングクラックは曲げ強度測定時の起点にならないことが判る。 $V_c$  は窒化珪素に SiC 粒を添加し HIP プロセスによる焼結体で明確に向上した。そのことは焼結体微構造がヘルツクラック発生に抵抗になっていることを示しているが特性値上の差異は硬度以外では明確ではない。

表現されている  $V_c$  については Wiederhorn と Lawn [13] により解析されていて、そこではヘルツクラック発生荷重から  $V_c$  と特性値との関係を推定している。その式では  $V_c$  は  $E^{(1/7/6)} K_{Ic}^{(5/3)}$  に比例し、ここで  $V_c$  はヤング率と破壊靱性値との関数で表わされる。本研究では  $V_c$  とヤング率や  $V_c$  と破壊靱性値の関係が見いだされなかった。例えばこの式ではヤング率が高いと  $V_c$  は低下するが複合材-Dのようにヤング率が高いのにも関わらず最も高い  $V_c$  を示したり、破壊靱性値の高い窒化珪素-Aでは  $V_c$  が最も低かったりで実験値と全くあわず従来のモノリスセラミックスで得られていた整合性がみられない。この理由は衝突時の荷重転送や球と素材の摩擦に関するファクターが式の中に入っていないためと高速域で球が圧壊してしまうことであると推定している。

文献ではセラミックスに SiC-whisker や粒子を添加することで破壊靱性値を向上出来ることが示されており [3]、一方、添加粒子の熱膨張係数 ( $\alpha$ ) がマトリックスよりも高くないと添加効果が発現できないことを示している例もあった。しかし、近年の研究では SiC-whisker/窒化珪素系では破壊靱性値が向上できることを示した [3]。しかし、本研究では  $\alpha_n$  ( $3.1 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ) が  $\alpha_{SiC}$  ( $3.8 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ) より小さいので効果が発揮できないことが予想されたうえ、破壊靱性試験においても殆ど破壊靱性値の向上がみられなかったことから熱膨張係数差による影響があるものと考えられる。SiC 添加と焼結-HIP プロセスで高強度すなわち破壊欠陥サイズも小さくできることから微構造を詳細に調べた。

図 7-8 では複合材-D の  $\beta$  窒化珪素内の SiC 粒子近傍をとらえたものである。図 7-8 では図 7-4 と同様に SiC 粒子が  $\beta$  窒化珪素粒子の粒界のガラス相に補足されたり  $\beta$  窒化珪素粒子内に取り込まれたりしている。 $\beta$  窒化珪素粒子内の SiC 粒子では両者の熱膨張係数差に応じた引っ張り応力を受け、

粒内にクラックが生じた窒化珪素粒子が観測された。ここでは明確に観測されなかったがものの、SiC 粒子と窒化珪素粒子の両者の間に存在されると考えられるガラス層は SiC 粒子を覆っていた SiO<sub>2</sub> からなるもので、引っ張り応力下でも  $\beta$  窒化珪素粒子と SiC とを結びつけてもいると推定される。このように HIP プロセスは SiC 粒周囲に粗大クラックの発生と進展を抑える事ができるが SiC 粒子周囲に若干の微小クラックを形成しており [17]、衝撃による応力を緩和する働きをすることが予想される。しかし、マトリックスの  $\beta$  窒化珪素粒子の微構造が支配的であり、クラックとの相互作用にはあまり影響がなく破壊靱性値は変わらないものと考えられる。

SiC 粒子を粒界や粒子内に含む  $\beta$  窒化珪素粒子からなる微構造は低い硬度を示した。これは複合材-D は熱膨張係数に違いがある粒子を含みその周囲に残留応力を生じ微小クラックを発生もしくは発生し易くしていることから、圧子による局所的応力や衝撃による応力で変形し易い素材となっていることを示している。 $\beta$  窒化珪素中の SiC 粒子は残留引っ張り応力ゾーンの影響で、圧力により粒界にある SiC よりも簡単にクラックを発生する。この理由から接触域では圧子の応力や衝撃による微小クラック形成や塑性変形が簡単に起こるが、塑性変形は衝撃時に球の持っているエネルギーを消失しリングクラックやそれに続くヘルツクラックの形成を阻止する。反発応答が弾性から弾塑性に変わり、ラディアルクラックは弾塑性変形により発生する。高速域での塑性変形は小さく弾性応答が素材の応答挙動を支配するためヘルツクラックが生じるものである。表面観察で観測されたラディアルクラックは、粒子速度が高い時に生じ高速での衝突で起きる弾性回復時の応力変化で発生するものと考えられ、ヘルツクラックと併せて強度を破局的に低下させるものである。

硬度は弾塑性パラメーターとして衝撃時にターゲットと球の反発挙動を決定する。これまでの研究では弾性反発を起こす範囲は硬度とヤング率そして素材と球の硬度比 ( $H_t/H_p$ ) [10] でほぼ決まっていた。この場合も  $H_t/H_p$  比は 1.16 から 1.38 の間で弾性変形をしヘルツクラックを生じている。ヤング率は 28.9 から 30.3 GPa で弾性変形域であるが硬度が 14.5 GPa で境界線上にある。これらの特性値は反発挙動はほぼ従来の特性値範囲にあり、弾性変形をしヘルツクラックを生じるものである。

#### 7. 4 第 VII 章のまとめ

この研究では、窒化珪素の粒子衝撃耐性を更に向上させることを目的



として、セラミックスの粒子衝突耐性に必要な機械的特性値や微構造についての知見とSiC-whiskerやPlateを複合化した窒化珪素の衝撃損傷の解析から、比較的大きめの $\beta$ 窒化珪素粒子からなるマトリックスが必要であることや、粒内破壊を抑える働きをする複合化が重要であることが解明された。そのため、窒化珪素の粒内強化を図るために $\beta$ 窒化珪素粒に $\beta$ -SiCに微粒を複合化した窒化珪素素材を開発しその特性値や微構造を把握して、粒子衝突損傷への耐性やクラック伝播への耐性を調べ効果を確認した。

用いた素材は常圧焼結の窒化珪素とそれに10Vol%のSiC粒子を複合化した窒化珪素を製造し、熱間静水圧プレスを用いて高温高窒素雰囲気下で焼結し、窒化珪素とSiC粒子複合化窒化珪素を製造した。SiC粒子複合化とHIPプロセスを同時に実施することで緻密な焼結体で高強度、ヤング率が高いが破壊靱性が同じで若干硬度が低い材料ができる。

粒子衝突による損傷と強度低下に関しては焼結-HIPプロセスによるSiC粒子窒化珪素複合材は、高いヘルツクラック発生抵抗と伝播抵抗を示す。これは変形能が高くかつ球の侵入をある程度に押さえさらに弾性的反発挙動をするためである。これはSiC粒子が $\beta$ 窒化珪素内に取り込まれているためと粒界のガラス相の内部にあり、熱膨張係数差による引っ張り応力ゾーンにあるからで、言い替えると極在化した変形や微小クラック発生で衝撃吸収を抑えるものである。

#### 参考文献

- [1] F. F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56[9]445-50(1973).
- [2] D. J. Green, "Fracture Toughness Predictions for Crack Bowing in Brittle Particulate Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[1]c4-c5(1983).
- [3] S. T. Buljan, J. G. Baldoni, and M. L. Huckabee, "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[2]347-52(1987).
- [4] H. Yeh, H. Fang, and K. Teng, "Process Improvement for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Heat Engine Application," *Ceramic Eng. Sci. Proc.*, 9[9-10]1333-42(1988).
- [5] P. Greil, G. Petzow, and H. Tanaka, "Sintering and HIPing of Silicon

Nitride-Silicon Carbide Composite Materials," *Ceramics International*, 13,19-25(1987).

- [6] K. Nickel M. J. Hoffmann, P. Greil, and G. Petzow, "Thermodynamic Calculation of SiC-Whisker-Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics," *Advanced Ceramic Materials*, 3[6]557-62(1988).
- [7] W. Weibull, "A Statistical Distribution Function of Wide Application," *J. Appl. Mech.*, 18,293-97(1951).
- [8] B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, 10,2016(1975).
- [9] 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.*
- [10] 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).
- [11] H. R. Hertz, *Hertz's Miscellaneous Papers*, Chs 5 and 6, Macmillan, London, England, 1986.
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 63[9-10]574-581(1980).
- [15] C. M. Perrott, "Elastic-Plastic Indentation: Hardness and Fracture," *Wear*, 45, 293-309(1977).
- [16] 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).
- [17] Z. Li and R. C. Bradt, "Micromechanical Stresses in SiC-Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[1]70-77(1988).



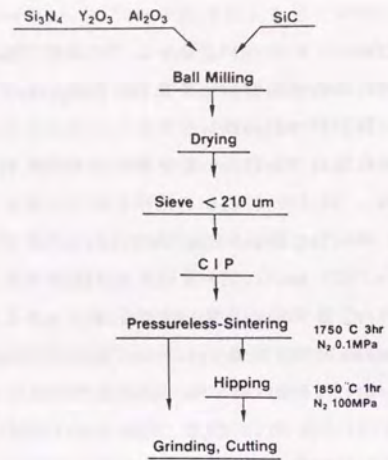


図7.1 SiC-粒/窒化珪素複合材の製造プロセス

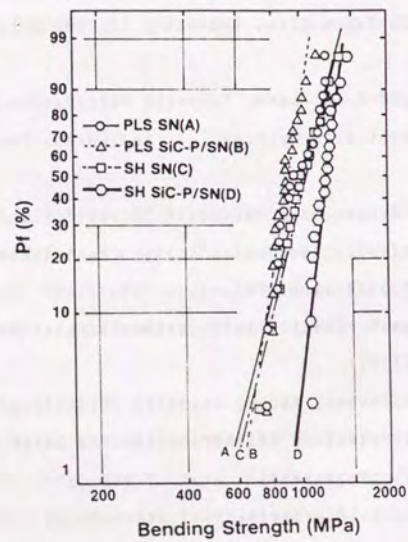


図7.2 曲げ強度のワイブルプロット

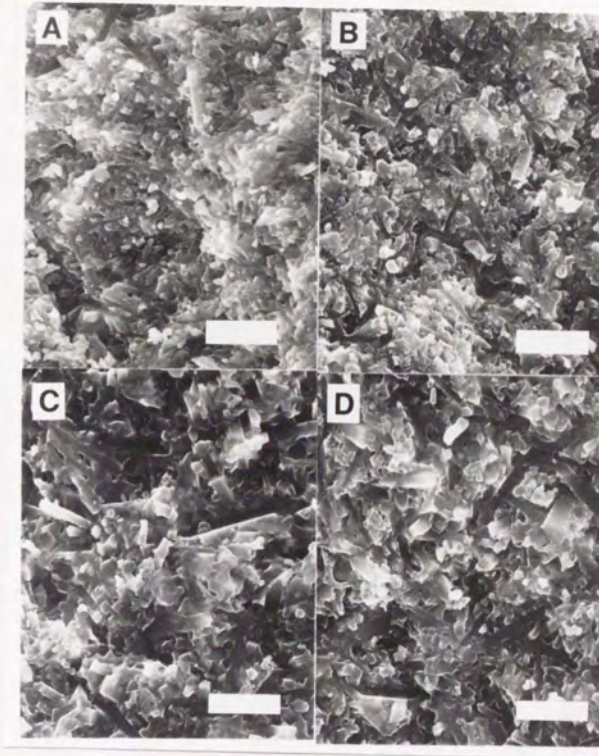


図7.3 SEMによる複合材の微構造(Bar=5μm) (A: PLS-SN(A), B: PLS-SiC-p/SN(B), C: SHSN(C), D: SHSiC-w/SN(D))



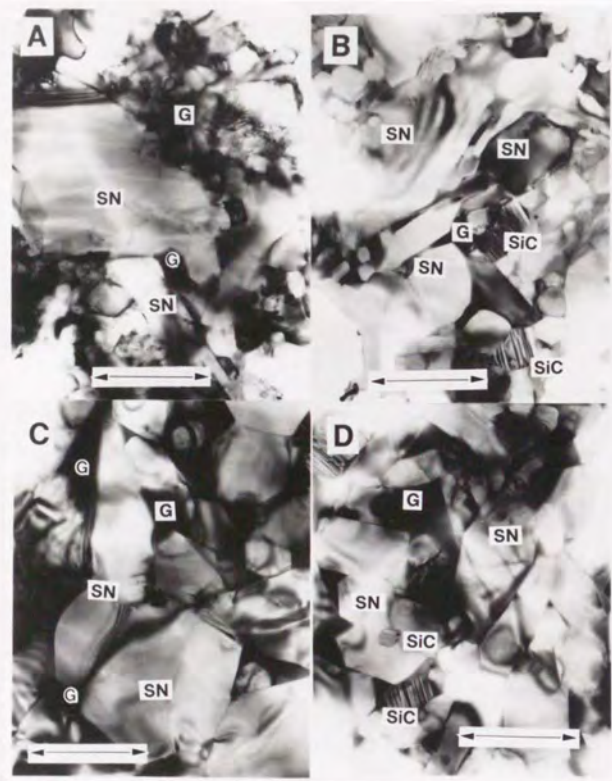


図7.4 TEMによる複合材の微構造 (Bar=1 $\mu$ m) (A: PLS-SN(A),  
B: PLS-SiC-p/SN(B), C: SHSN(C), D: SHSiC-w/SN(D))  
(SN:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SC:SiC, G:Glassy相)

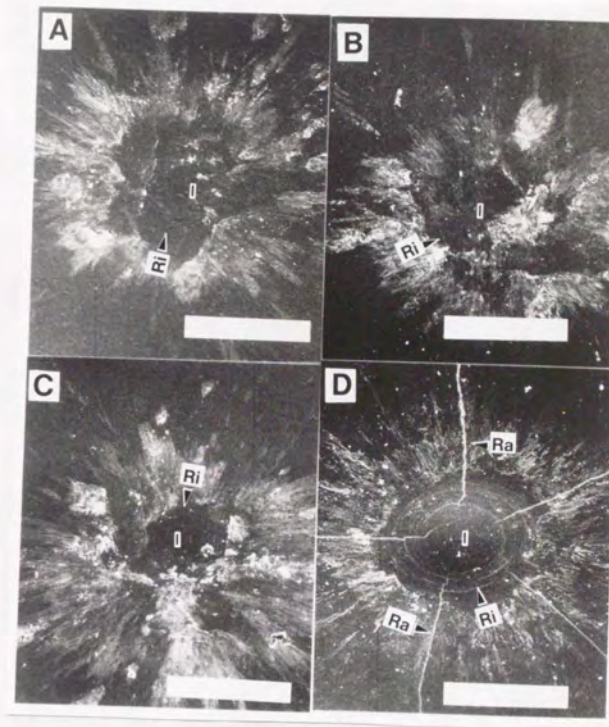


図7.5 SEMによる表面損傷の観察 (BAR=500 $\mu$ m)  
(A: PLS-SN(A) 320m/s, B: PLS-SiC-p/SN(B) 320m/s  
C: SHSN(C) 325m/s, D: SHSiC-w/SN(D) 340m/s)  
(Ri:リングクラック、Ra:ラディアルクラック、I: 圧痕)



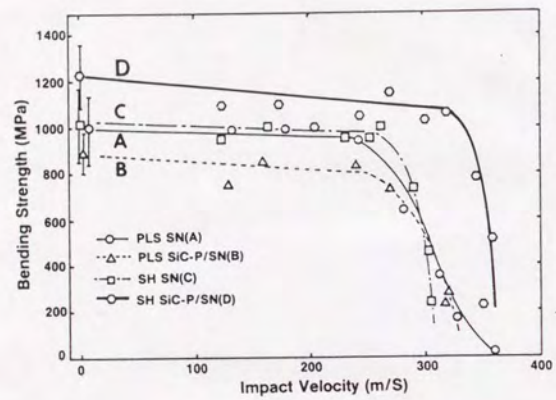


図7.6 粒子衝突後の曲げ強度

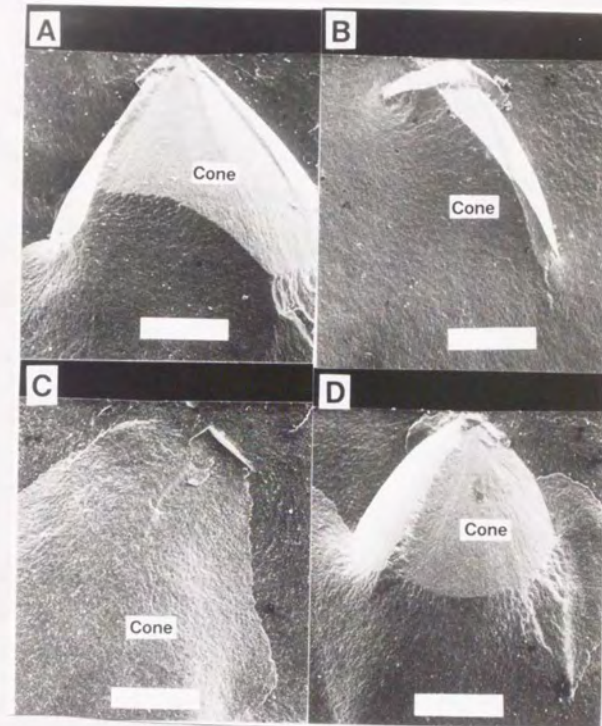


図7.7 SEMによる破面に発生したクラックの観察 (A: PLS-SN(A),  
B: PLS-SiC-p/SN(B), C: SHSN(C), D: SHSiC-w/SN(D))  
(Cone: ヘルツコーンクラック) (Bar=500 $\mu$ m)



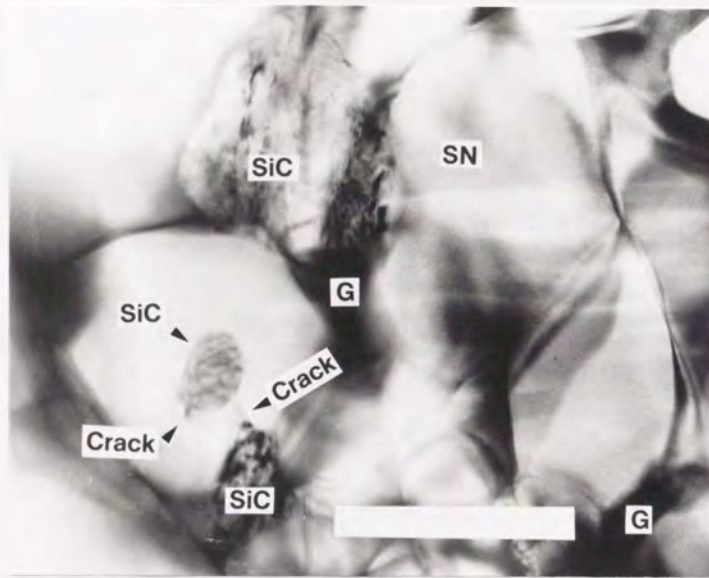


図7.8 TEMによる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒内に存在する $\text{SiC}$ 粒子とクラック  
(BAR=0.5 $\mu\text{m}$ )

## 第VIII章 総括

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

セラミックス材料は、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。セラミックスの特性を有効に活用し利用数の拡大を図る用途としては自動車用の熱機関が有力である。現在までにセラミックスの適用例として、自動車用部品に実用化されている構造部品と適用年度は表8.1に示したとおりである。セラミックスを利用した部品としてはターボチャージャーロータ、グロープラグ、やロッカーアームパッドなど数点であり、その材料はほとんどが窒化珪素となっている。

表8.1 実用化されたセラミックス

部品名	材料	実用化年度
グロープラグ	窒化珪素	1981年より
ホットプラグ	窒化珪素	1983年より
ロッカーアームパッド	窒化珪素	1984年より
ターボチャージャーローター	窒化珪素	1985年より
ボートライナー	フッ酸7%ニウム	1985年より

セラミックスを用いた構造用部品の開発を進めるに当たってはセラミックスの特性値をいかに有効に利用して、エンジンやタービンの動力性能を向上させるかにかかっている。表8.1で実用化された部品はその目的を達成した数少ない例でもある。セラミックスの使用される環境から、機械機能材料としてその特性値を十分に発揮できることが期待されているものの、利用部品点数は飛躍的には増加していない。セラミックスの利用拡大を阻んでいるものは取扱い中に発生する衝撃や接触荷重による損傷などによる破壊であり、セラミックスの信頼



性が確保されないことや単なる金属部品との代替ではエンジンそのものの特性向上が図られないことが理由である。将来のセラミックスの利用拡大を図る為には、セラミックスの破壊への耐性を高めること、言い換えると破壊靱性値の向上を図りセラミックスの特性を生かせる機械材料とすることがセラミックス材料開発の最重点課題となる。

将来の構造用セラミックスの利用状況を考えると、遮熱ディーゼルエンジン用部品（バルブ、ターボチャージャー、やピストン）やガスタービン用部品（動翼、静翼、や燃焼筒など）の開発が優先的に進められるべきである。これらの部品群は使用される環境から異物粒子の衝突や接触荷重による破壊の可能性が高いが、どんな環境下でも十分に耐えられる特性レベルの素材を開発し利用することが必要である。またこのような損傷過程やクラックの形態は複雑で既存の破壊力学では扱い得るか明かではないので注意深く検討していく事が重要である。

本研究ではこのような視点からセラミックスの特性値を考えていく。セラミックスの高強度や高硬度は結晶構造に由来するもので“脆さ”の表裏でもあるがまだ十分に研究されていない。そのため、セラミックスにおける硬度に関する機械的・物理的な意味を持たせることが必要である。本研究では圧力の単位で表わされる圧子法硬度が圧子直下での結晶のすべり系と密接に関係していることを解明し、さらにヤング率や降伏現象と関係付けることができた。圧子法硬度は圧子直下での変形現象を表わすことができるため、ヤング率とともに弾塑性パラメータとして破壊や接触問題で利用できる値となり得るものである。

破壊靱性値は $K_{Ic}$ で表現されるクラック先端の臨界応力拡大係数と定義され、破壊への抵抗性向上のため種々の方法でセラミックスの $K_{Ic}$ 向上の努力がはらわれている。本研究では転移強化機構を発揮できるジルコニアや窒化珪素にSiC-whiskerを添加し強化効果の検証を行ない、SiC-whiskerの複合化でマトリックスの破壊靱性値が向上できることを確認した（表8.2）。また、窒化珪素の強化に関する機構では、Becher他による添加SiC-whiskerが及ぼす $K_{Ic}$ への寄与を算出した計算式を用いた場合に実験値ともよく一致し（表8.3）ていることが確認された。そのため強化機構としてはブルアウトが見られないことから窒化珪素ではBecher他の提唱したDebondingによる強化機構やクラック偏向機構が主にはたっていることがわかった。

表8.2 複合化による破壊靱性値の向上

マトリックス	添加相	$\Delta K_{Ic}$ (%)	強化機構
ジルコニア	SiC-whisker	3.6	転移強化 クラック偏向
窒化珪素	SiC-whisker	2.9	Debonding クラック偏向

表8.3 SiC-whisker添加による窒化珪素の高靱化

SiC-whisker 体積分率%	直径 $\mu m$	$\Delta K_{Ic}$ 計算 ( $MPa\sqrt{m}$ )	$\Delta K_{Ic}$ 実験	
タテホ化学	1.0	0.6	0.9	1.1
1-S	2.0	0.6	1.3	1.4
1-0.7S	1.0	0.78	0.7	0.3
7ミリカマトリックス	2.0	1.54	1.0	1.1

次に、セラミックス部品を熱機関やタービン材料として用いることを想定して異物粒子の衝撃によるセラミックスの損傷現象とセラミックスの特性値とを関連付ける研究を行った。衝撃損傷を受けた各種セラミックス表面の損傷や内部クラックの形態から反発挙動を特定し（図8.1）、固有欠陥より長いクラックが生じる速度（ $V_c$ ）と破壊靱性値との関係を求めた。各種セラミックスでは高弾性高硬度域で弾性反発を示し、低弾性低硬度域で弾塑性反発をする事が確認された。どちらの反発形態も破壊靱性値が大きいと $V_c$ が向上できることも確認できたが、高い衝撃抵抗を示すには弾性反発をする材料でかつ高い破壊靱性値を必要としていることがわかった（図8.2）。

粒子衝撃による発生クラック形態から破壊力学の標準式（ $\sigma = K_{Ic} / Y \cdot C^{1/2}$ ）を利用して強度とクラックサイズとの関係を求めた。その結果ではメディアンクラックを生じる常圧焼結窒化珪素やほぼ完全な弾性反発をする炭化珪素では理論式とよく一致するが、若干の弾塑性挙動が含まれるガス圧焼結窒化珪



素では破壊力学の標準式と一致しない事がわかった。

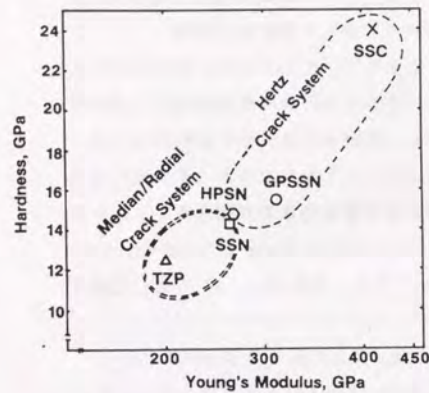


図8.1 特性値と反発挙動

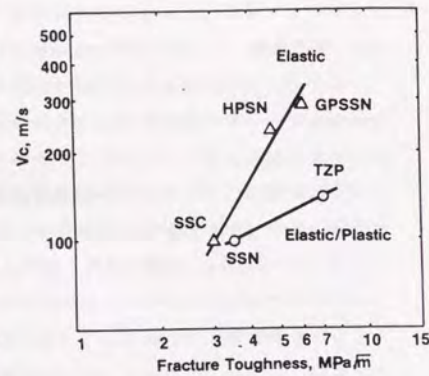


図8.2  $K_{Ic}$ と強度低下の臨界速度

表8.4 損傷を受けたセラミックスのクラック形態と強度式との関係

セラミックス	クラック形態	理論式との一致
常圧窒化珪素	メディアンクラック	一致
ガス圧窒化珪素	ヘルツクラック	不一致
炭化珪素	ヘルツクラック	一致

次に、SiC-whisker強化セラミックス複合材についても研究を進め、SiC-whisker/窒化珪素系複合材におけるセラミックス粒子の衝撃による発生クラックや反発挙動を把握した。Si窒化による窒化珪素粉末を用いた複合材では、ホットプレス焼結による反発挙動の変化とSiC-whisker添加による高靱化

でクラック発生の臨界速度 ( $V_c$ ) の向上が達成され、SiC-whiskerの添加効果を示された(表8.5)。一方、Si(NH)<sub>2</sub>の熱分解による窒化珪素粉末を用いた材料系では粒子衝撃地点直下に微小なコーンクラックが形成され強度低下現象が二段階に起きることが確認された。これはSiC-whisker添加による高靱化にもかかわらず微小な窒化珪素粒子により非常にリジッドな素材となったため表面にクラックが形成され易くなったものと推測された。

表8.5 SiC-whisker窒化珪素複合材の  $K_{Ic}$  と臨界速度 (Si窒化窒化珪素粉末使用)

セラミックス	クラック系	反発挙動	$K_{Ic}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	$V_c$ (m/s)
SSN	メディアン	弾塑性	4.7	150
HPSN	ヘルツ	弾性	4.7	200
SiC-w/SN	ヘルツ	弾性	6.1	260

粒子衝撃破壊に関しては、SiC-whiskerを添加した高靱化窒化珪素においてコーンクラックの表面観察からクラックは粒内を通過しており、粒子衝撃によるクラック形成は粒内破壊であることがわかった。しかし、SiC-whiskerを混合した窒化珪素ではホットプレス焼結が必要であるため肉厚のある部品造りに適していない。そこで本研究は粒子衝撃による窒化珪素の粒内破壊を防止することと、常圧焼結やHIP焼結の利用によりニアネットな焼結体を得ることを目的として、窒化珪素粒内に微細なSiC粒子を複合化したセラミックスの開発に取り組んだ。微細な $\beta$ 窒化珪素粒子によりマトリックスとなるSi(NH)<sub>2</sub>の熱分解による窒化珪素粉末とSiC粒子を用い、常圧焼結した後、高温高窒素ガス分圧下でHIP焼結により $\beta$ 窒化珪素粒子を成長させ、微小なSiC粒を窒化珪素粒子内に取り込ませる複合化方法でSiC-粒/窒化珪素複合材を創出した。

複合材の微構造を調べると、SiC粒子が $\beta$ 窒化珪素結晶粒内に取り込まれており、熱膨張係数差による極在化した変形により窒化珪素粒内に微小クラックが形成されている。複合材としてのヤング率や硬度は図8.1に示した弾性反発ゾーンに入っておりヘルツクラックの形成が予想された。複合材の粒子衝撃実験では、図8.3に図示したように高強度で格段に高い衝撃抵抗性を示し、



臨界速度以上ではヘルツクラックを形成することが確認された。これは複合材のクラック進展抵抗としての $K_{Ic}$ 値は余り高くないが(表6)、硬度が弾性反発を示す値の下限値に近い(図8.4)、点荷重への変形能が高く、球の衝撃エネルギーを吸収できることによる。ヤング率や硬度だけでなく新しい弾塑性パラメーターとしてヤング率と硬度の比( $H/E$ )値を用いて反発挙動の関係を調べた。 $H/E$ 値は大きいと剛性の高い挙動を示し低いとソフトな材料であることを示す。弾性反発挙動を示す材料系でみていくと、本研究で開発した複合材は $H/E$ 値も低く変形能が有る材料となっている事がわかった。(表8.6)

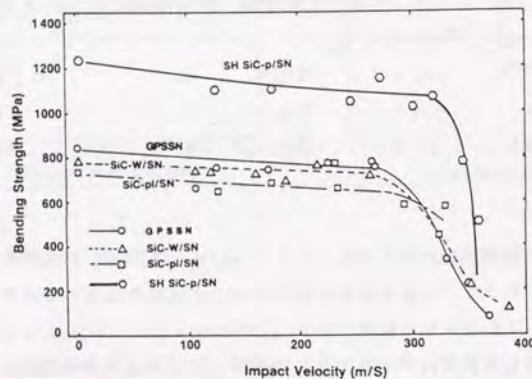


図8.3 衝撃速度と残留強度(開発品と各種セラミックスの比較)

表8.6 複合材の衝撃耐性と特性値

材料	クラック形態	$V_c$ (m/s)	$K_{Ic}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	$H_t/H_p$	$H/E$
常圧焼結窒化珪素	ヘルツクラック	260	5.7	1.29	0.056
常圧焼結複合材	ヘルツクラック	260	4.6	1.38	0.059
常圧+HIP窒化珪素	ヘルツクラック	260	5.7	1.31	0.055
常圧+HIP複合材	ヘルツクラック	320	5.4	1.16	0.048

このようにSiC粒子複合化窒化珪素では、窒化珪素粒子内にSiC粒子が複合化されているというユニークな微構造である。特性値では、曲げ強度が飛躍的に向上するばかりでなく、粒子衝撃によるクラック発生耐性が著しく向上し、エンジンやタービン用途のセラミックスとしての要求特性を備えており将来のエンジンやタービンへの利用を約束される材料である。

図8.4には、本研究で開発された数種のSiC複合化窒化珪素と市販のセラミックスに関して粒子衝撃による反発挙動をまとめてある。図8.1と同様に低ヤング率低硬度側でメディアンクラックによる弾塑性反発域と高ヤング率高硬度側でヘルツクラックを生じる弾性反発域が明確に示された。弾性反発域は素材硬度と衝撃球の硬度比でも表現でき $H_t/H_p=1.15$ が反発現象が変化する境界値である。

常圧窒化ケイ素に代表される弾塑性反発材料ではメディアンクラック理論により $V_c$ と特性値の関係を求めることができる。一方、完全弾性反発を示すSiCではヘルツ理論により $V_c$ と特性値を関係づけられる。ガス圧焼結窒化珪素やSiC複合窒化ケイ素などヘルツクラックを生じるがそのクラック形状に塑性域の影響を受ける材料系で $V_c$ と特性値の関係を求めていく。

粒子衝撃損傷の代表例である $V_c$ (強度低下発生の臨界速度)と各特性値の関係では、セラミックス全般は $V_c \propto K_{Ic}^m$ ( $m>0$ )として取り扱うことができるが、本研究で開発された複合材ではヘルツ応力場に加え塑性変形域の影響を考慮した取り扱いが必要である。ヘルツクラック発生に於て $V_c$ と各特性値(破壊靱性値; $K_{Ic}$ , 硬度; $H$ , ヤング率; $E$ ,  $H/E$ , 強度; $\sigma_f$ )について対数関係で特性値の寄与を求めると次のようになる。

$$V_c \propto K_{Ic}^{(7.52)} \quad (1)$$

$$V_c \propto \sigma_f^{(7.52)} \quad (2)$$

$$V_c \propto (H/E)^{(2.172)} \quad (3)$$

$$V_c \propto E^{(2.172)} \quad (4)$$

$$V_c \propto H^{(2.172)} \quad (5)$$

ここで各特性値の寄与度を考察すると( $K_{Ic}$ )では素材表面からクラックが伝播することへの抵抗を表わし係数はプラスである。 $(\sigma_f)$ は素材表面に発生する応力との比較で内在クラックの進展抵抗として働く。メカニズムと応力レベルについては定量的に扱う必要がある。 $(H/E)$ 値は素材の弾塑性係数であり表面に



おける塑性挙動を表わし大きいと剛性の高い素材となり、ここでは負の値となる。E、Hについても(H/E)値と同様である。これらの特性値を考慮しVcへの寄与をまとめると、

$$V_c \propto K_{Ic}^{2.722} \cdot \sigma_f^{2.722} \cdot (H/E)^{2.722} \quad (6)$$

となる。

図8.5では基本的にVcはK<sub>Ic</sub>のパワーファンクションで表わされクラック発生時の抵抗性として素材強度や弾塑性係数の寄与を説明したものである。本研究の実験結果から得た各特性値の寄与としては、まずK<sub>Ic</sub>値でありこの値の増加によりVcが向上することは前述の強化SiC-whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材で明らかになっている。そこでクラック伝播抵抗としてK<sub>Ic</sub>の寄与が大きいとして、K<sub>Ic</sub>にσ<sub>f</sub>と(H/E)値の寄与を含めたVc特性関係図を提案する。σ<sub>f</sub>の寄与はK<sub>Ic</sub>の向上と密接に関係するため明確に分離はできないが同じK<sub>Ic</sub>値を持つ素材に於て内在クラック進展抵抗として寄与するものと考えられる。焼結+HIPした材料系ではSiC粒子を窒化珪素粒子に複合材でヤング率と硬度が弾性反発域の下限に位置しヘルツクラックが生じる系であることと、素材強度の向上とH/E値の減少で直線の上方にシフトしていることにより高Vcが得られている。

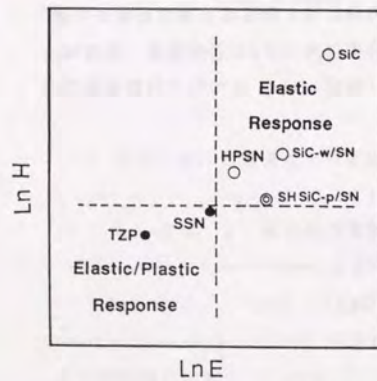


図8.4 弾塑性係数と反発挙動

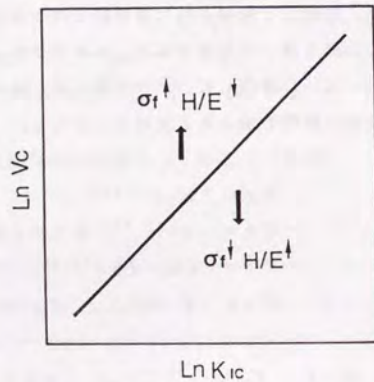


図8.5 臨界速度と特性値の関係マップ

クラック形態別(図8.6)にVcと特性値の関係をまとめると図8.7のごとくであり、本開発及び研究で得られた成果である。

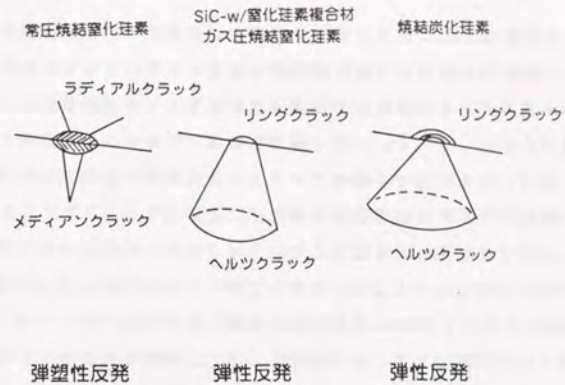


図8.6 材料別の衝撃による発生クラック形態

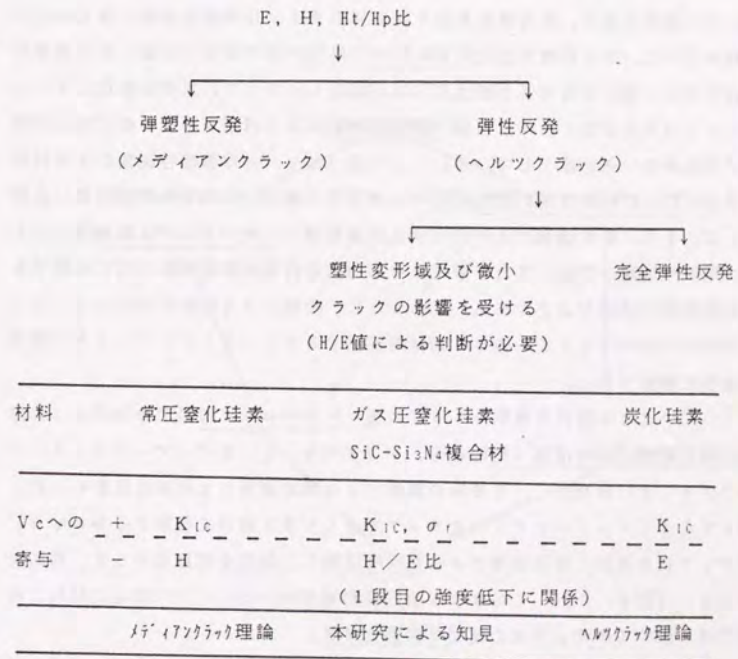


図8.7 クラック形態別Vcと特性値の関係



粒子衝撃による発生クラック形態と反発挙動の力学的取扱いに付いてまとめる。現在の線形破壊力学は、構造物を安全に利用できるようにする一つの方法であり内在している微小亀裂の伝播速度が $K$ か $\Delta K$ の関数であることを利用して破壊条件を記述している。一方の弾塑性破壊力学では大型構造物に対応できるようにJ積分の概念に基づくものでセラミックスでは線形破壊力学が適用できる範囲（小規模降伏）での破壊条件を満たすことが出来る。

本研究では図8. 8に示したようにタービン用素材の粒子衝撃損傷を評価し、必要な強度レベルと比較しながら材料に付与すべき許容特性値を求め材料開発を行ってきた。開発の過程で粒子衝撃による発生クラックをどの力学体系で取り扱うかが問題であることもわかってきた。発生したクラック形態から換算したクラック長を用いて破壊力学の標準式により考察した結果では、常圧焼結窒化珪素に発生するメディアンクラックや炭化珪素に発生するヘルツクラック（図8. 6）では破壊力学の標準式で近似できるがガス圧焼結窒化珪素に付いての取扱いは困難であり、反発挙動を取り扱い得るマクロな弾塑性係数の導入により解析を行った。ガス圧焼結窒化珪素に於ける破壊力学的取扱いの難しさは衝撃地点直下にごく僅かではあるが塑性変形域が存在しヘルツの応力場が変化しコーンクラックの角度が狭くヘルツ理論-弾性的挙動による破壊が再現されておらず破壊力学的取扱いを困難としている。ここで用いたマクロな弾塑性係数による材料評価ではなく材料の微視的塑性変形や破壊挙動に基づいた力学体系の整備が必要である。また、衝撃損傷により発生する損傷形態からセラミックス微構造による降伏現象や破壊の問題、また衝撃による応力波の作用の問題等総合的に解釈できる破壊機構の解明が必要である。このように、衝撃による塑性変形域やミリメートルサイズのクラックを内在する素材を評価するインパクトメカニックスの構築が重要な課題である。

ここで解析したセラミックス製タービンロータ材料では使用中に発生した粒子衝撃により損傷（塑性変形、リングクラック、ラディアルクラック、ヘルツクラック）が発生し、その時の負荷により即時破断したり即時破断にいたらなくてもミリメートルサイズのクラックを含んだまま続けて使用する事になる。クラックはその後の使用環境による負荷で進展し、強度を更に低下させ、破断にいたる。（図8. 9）このような塑性変形域や大クラックを内在した材料の疲労破壊に関する研究も今後の重要な課題となる。

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粒子やSiC-Whisker複合化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粒子衝撃による破壊機構を解析する事が出来た。更に本研究は、セラミックスの強靱化機構の解析や衝撃破壊の解析結果から示唆された耐衝撃性のある素材微構造を有する素材としてSiC-粒子複合窒化珪素を創出することができた。

新開発の素材は構造用セラミックス特にエンジンやタービン用途としての要求特性を備えており、製造プロセスも簡略化され複雑形状の部品にも適用できるためセラミックスの用途を拡大に大いに貢献できるものであり、特に自動車用セラミックスの利用拡大に貢献するものである。一方では、ますます多様化するセラミックス材料における用途を拡大するためにはその製造方法の研究は勿論、材料用途毎の破壊機構を力学的に評価解釈していく必要がある。複雑な物理現象であるセラミックスの動的な破壊を定量的に取り扱う力学的手法の確立がセラミックスにおける課題である。

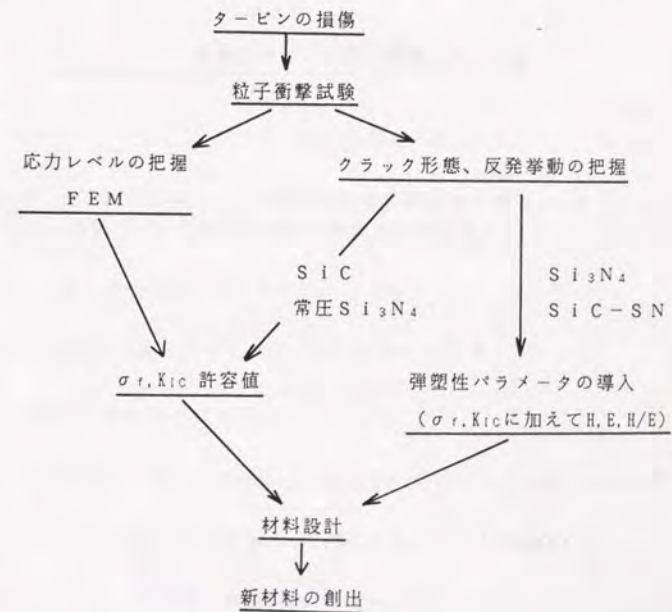


図8. 8 本研究開発のフロー図



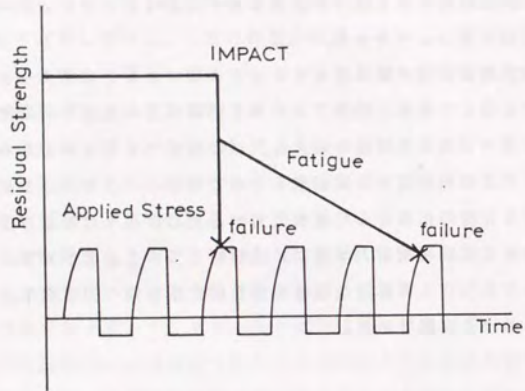


図 8. 9 衝撃を受けた材料の破壊

## Appendix

### A 1. D Y N A 3 D の特徴

D Y N A 3 D は Lawrence Livermore National Laboratory の Hallquist により開発された非線形衝撃応答解析プログラムであり次の特徴がある。

- \* Transient Dynamic Large Deformation Analysis
- \* Explicit Method
- \* 1 点積分
- \* 自動タイムステップ制御

#### A 1. 1 Explicit Integration Scheme

動的平衡に関する 2 次微分方程式を次のように設定する。m は質量、k はバネ定数、F ( t ) は外部応力である。

$$m ( d^2 x / d t^2 ) + k x = F ( t )$$

時間軸は

$$\begin{array}{ccccccc} & & \Delta t_n & & & & \\ & & t_{n-1/2} & & t_{n+1/2} & & \\ \hline t_{n-1} & & t_n & & t_{n+1} & & \text{time } t \\ & & \Delta t_{n+1/2} & & & & \end{array}$$

既知の量  $x_n$  と  $(dx/dt)_{n-1/2}$  とすると、知りたい量  $x_{n+1}$  と  $(dx/dt)_{n+1/2}$  である。時間  $t_n$  での動的平衡は次の式で表わされる。

$$m ( d^2 x / d t^2 )_n = F_n - k x_n$$

右の項はすべて既知であり、 $(d^2 x / d t^2)$  について解くと

$$a) (d^2 x / d t^2)_n = m^{-1} (F_n - k x_n)$$

$$b) (dx/dt)_{n+1/2} = (dx/dt)_{n-1/2} + \Delta t_n (d^2 x / d t^2)_n$$

$$c) x_{n+1} = x_n + \Delta t_{n+1/2} (dx/dt)_{n+1/2}$$

$$\text{ここで } \Delta t_n < \sqrt{(2m/k)}$$

m は格子点質量、k は格子点のスティフネスである。この式は“条件安定”と呼ばれる。



A 1. 2  $\Delta t$ の算出

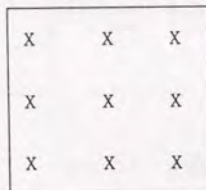
中心積分に基づく陽解法で内部で応力波の速度を計算し安全係数を入力し時間積分を決められる。Lminを最小格子長、Cを固体内部での応力伝播波の速度とする。

$$\Delta t < L_{min} / C$$

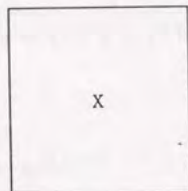
$$C = \sqrt{E / \rho}$$

A 1. 3 1点積分

ガウスの1点積分で要素内の積分を行ない、計算時間を短縮する。この低減積分は通常積分に比べて約2.5倍の計算速度が速い。



通常積分



低減積分

A 1. 4 スライディングインターフェイスの設定

スライディングインターフェイスを設定することで要素の貫通が防止できすべりや締結摩擦問題が処理できる。

$$(C_i * S) \cdot (C_i * C_{i+1}) > 0$$

$$(C_i * S) \cdot (S * C_{i+1}) > 0$$

(1) (2) 式を同時に満たすとき接点Nsは要素Ei上に存在する。

本研究に関する公表論文

欧文論文

1. Yoshio Akimune and Richard C. Bradt, "Knoop Microhardness Anisotropy of Single-Crystal Stoichiometric MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel," J. Am. Ceram. Soc., 70[4], c84-c86(1987).
2. Yoshio Akimune, Yasushi Katano, and Yushi Shichi, "Mechanical Properties and Microstructure of An Air-Annealed SiC-Whisker/Y-TZP Composite," Advanced Ceramic Materials, 3[2] 138-142(1988).
3. Yoshio Akimune, Yasushi Katano, and Kazuo Matoba, "Spherical-Impact Damage and Strength Degradation in SiC-whisker/Silicon Nitride Composites," J. Am. Ceram. Soc. 72[5]791-98(1989).
4. Yoshio Akimune, Yasushi Katano, and Kazuo Matoba, "Spherical-Impact Damage and Strength Degradation in Silicon Nitride for Automobile Turbocharger Rotors," J. Am. Ceram. Soc., 72[8]1422-28(1989).
5. Yoshio Akimune, "High Strength SiC-Particle/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite," 日本セラミックス協会学術論文誌 98[5]424-428(1990).
6. Yoshio Akimune, "Spherical-impact damage and strength degradation in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composite," J. of Materials Science. に採択されました。
7. Yoshio Akimune, "Hertzian Cone Crack in SiC by Spherical Particle Impact", J. of Materials Science. に採択されました。
8. Yoshio Akimune, "Oblique Impact Damage of Spherical Particle on Silicon Nitride," Am. Ceram. Soc. 論文誌に採択されました。
9. Yoshio Akimune, "Influence of Powder Characteristics on Impact Damage in SiC-whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites," J. European Ceramic Soc. 論文誌に投稿しました。
10. Yoshio Akimune, "Impact Damage and Strength Degradation in SiC-Particle/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite," Am. Ceram. Soc. 論文誌に投稿しました。



解説記事(和文)

1. 秋宗淑雄と岸輝雄、"構造用セラミックスの現状と将来、"工業材料  
12月増刊号, 31-36(1989).
2. 秋宗淑雄、"セラミックスにおける粒子衝撃破壊、"セラミックス、  
25[2]134-37(1990)。

論文集(欧文)

1. Yoshio Akimune and Richard C. Bradt, "Microhardness Anisotropy and Elastic Anisotropy of 15mol% Yttria Stabilized Single Crystal Cubic Zirconia," pp. 691-99 in *Advances in Ceramics* Vol. 24, edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida, The Am. Ceram. Soc., OH(1988).
2. Yoshio Akimune, Yasushi Katano, and Kazuo Matoba, "Microstructure and Mechanical Properties of SiC-w/Y-TZP Composite," pp. 1362-1367, in *Sintering'87* edited by S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura, and R. Watanabe, Elsevier Applied Science, Tokyo(1988).
3. Yoshio Akimune, Yasushi Katano, Kazuo Matoba, "Spherical Impact Damage and Strength Degradation in Ceramics for Automobile Turbocharger Rotors," pp. 1495-1507 in *Proceeding of the 3rd International Symposium of Ceramic Materials and Components for Engines*, The American Ceramic Soc., Ohio, 1989.

謝辞

本研究をまとめるに当たって、東京大学先端科学技術研究センター教授岸輝雄先生に多大な御指導御鞭撻を賜りました。心からお礼申し上げます。また本研究の審査をして頂きました東京大学生産技術研究所教授林宏爾先生、東京大学工学部材料工学科教授佐久間健人先生、東京大学生産技術研究所助教授香川豊先生、東京大学先端科学技術研究センター助教授武田展雄先生に厚く感謝致します。本研究に御指導御討論を頂きました現米国ネバダ大学マッケイ鉱業研究所長 Dr. Richard C. Bradt教授に深く感謝します。

本研究は米国ワシントン大学と日産自動車(株)中央研究所で行ったものです。研究をまとめる機会を与えて戴いた同所基礎研究所所長高尾洋氏に厚く感謝を表します。本研究に関し有益な御討論を戴いた同材料研究所主任研究員の場和夫氏、同動力機構研究所主管研究員伊藤高根工学博士に感謝の意を表します。本研究に関し有益な御討論を戴いた同動力機構研究所、材料研究所と基礎研究所の皆さまに感謝致します。



