SiC 粒子分散 Al₂O₃ 複合材料における安定き裂成長

金 炳男・勝川由美子*・榎 学・岸 輝雄

東京大学先端科学技術研究センター, 153 東京都目黒区駒場 4-6-1

*東京大学大学院生, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

The Stable Crack Growth in SiC Particle-Dispersed Al₂O₃ Composites

Byung-Nam KIM, Yumiko KATSUKAWA*, Manabu ENOKI and Teruo KISHI

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153

*Graduate Student, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The stable crack growth in Al₂O₃ monolithic and Al₂O₃ matrix composites dispersed with 10-30 vol% SiC particles is examined in strength tests in both air and vacuum using Knoop-indented specimens. The crack growth exponent n , 33 for the Al₂O₃, increases with the volume fraction of SiC particles to 88 for the 30 vol% SiC composite. The increase of n -value with the addition of SiC particles is concluded to result from the increased tendency of transgranular fracture. Due to the thermal expansion mismatch between SiC particles and Al₂O₃ matrix, the residual tensile stress in the matrix is generated in the circumferential direction around the particles, resulting in the particles which attract the crack. The residual stress-induced deviation of the crack path within the polycrystalline Al₂O₃ matrix increases the percentage of transgranular fracture and the n -value. The relation between the n -value and the R -curve is also discussed qualitatively. When the Knoop-indented specimen is broken under vacuum, a stable crack growth region is found on the fracture surface for the Al₂O₃-SiC composites, but not for the Al₂O₃ monolithic. It is expected that the n -value has a strong correlation to the rising R -curve behavior.

[Received May 10, 1996; Accepted July 17, 1996]

Key-words : Stable crack growth, Alumina, Silicon carbide, Composite, n -value, R -curve, Knoop, Strength, Transgranular fracture

1. 序 論

応力腐食などによるき裂の安定成長挙動は一般的に次のような式を用いて表すことができる¹⁾。

$$\frac{da}{dt} = v_0 \left(\frac{K}{K_c} \right)^n \quad (1)$$

ここで、 a はき裂長さ、 t は時間、 K は応力拡大係数、 K_c は破壊靱性、そして、 n と v_0 はき裂の安定成長挙動を特徴づける定数である。き裂の安定成長指数 n 値を評価する手法は多く提案されているが、代表的なものは破壊強度と負荷速度の両対数プロットから n 値を求める手法であろう^{2),3)}。一定応力に対するライフタイムから n 値を評価する手法も広く用いられているが^{4),5)}、長時間を必要とするので、負荷速度を変化させて得た破壊強度から求める方がより簡便であると言える。すなわち、 K は、負荷応力 σ 、き裂の形状係数 Y と

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2)$$

の関係があるから、(1)式を変形すると、

$$\sigma_f^{n+1} = B\sigma_0^{n-2}\dot{\sigma} \quad (3)$$

が得られる。ここで、 $\dot{\sigma}$ は一定の負荷速度、 σ_f は安定成長が起こった場合の破壊強度、 σ_0 は安定成長が起こらない場合の破壊強度、 B は定数である。(3)式は、負荷速度の異なる σ_f の比較から n 値が求められることを意味している。

本研究では、Al₂O₃ マトリックスに SiC 粒子を分散させた複合材料に対する n 値を(3)式を用いて評価し、SiC 粒子の添加と n 値の関係について調べる。SiC 粒子は Al₂O₃ マトリックスより低い熱膨張係数を持っていることから、半径方向に発生する圧縮の残留応力がき裂の安定成長挙動に何らかの影響を及ぼすと考えられ、この残留応力の影響を中心に n 値に関する考察を行う。

2. 実 験

用いた材料は SiC 粒子分散 Al₂O₃ マトリックス複合材料で

ある。10~30 vol% の SiC と Al₂O₃ の混合粉末を 1 気圧の Ar 雰囲気中で 40 MPa、1h ホットプレスすることによりこれら複合材料を作製した。 β -SiC 粒子 (イビデン製) と α -Al₂O₃ 粉末 (大明化学工業製, TM-DAR) の粒径はおおの 0.27 μ m と 0.2 μ m である。焼結は precoarsening 処理を施すことにより行った⁶⁾。表 1 に最終焼結温度及び得られた焼結体の特性を示す。図 1 には 10 及び 20 vol% SiC 分散複合材料の微視組織を示すが、30 vol% SiC 添加の場合は Al₂O₃ マトリックスの粒径が非常に小さいため (0.5 μ m 以下)、微視組織がうまく観察できなかった。

焼結体は 3×4×40 mm³ に加工され、引張り面は 1 μ m のダイヤモンドスラリーにより仕上げた。強度試験はスパン 20 mm の 3 点曲げにより真空中 (0.1 Pa 以下) で行った。破壊靱性は、予き裂として 98 N でスリーブき裂を導入した controlled surface flaw (CSF) 法⁷⁾により測定した。スリーブき裂導入時の残留応力を除去するため 1300°C で 3h 焼鈍した後、3 点曲げにより破壊靱性試験を行った。破壊靱性値は Newman と Raju⁸⁾ の提案式によって計算された。測定された強度及び破壊靱性値 (おおの 10 本と 3 本の平均値) を表 1 に示す。表 1 で Al₂O₃ の曲げ強度が約 1 GPa になっているが、同 Al₂O₃ に対する大気中 30/10 mm スパンの 4 点曲げ強度が約 750 MPa である⁹⁾ことを考えると、真空中 20 mm スパンの 3 点曲げ強度が 1 GPa 程度になることは理解できる。

n 値測定用の試験片には引張り面に荷重 49 N でスリーブ圧子を室温大気中で 30 s 押し込み、これを 1300°C で 3h 焼鈍した後、真空中及び大気中で 3 点曲げ試験を行った。真空中では 0.5 mm/min、大気中では 0.5 mm/min と 0.005 mm/min のクロスヘッドスピード (CHS) で 3 点曲げ試験を行った。大気中の場合は 20°C で相対湿度 50% に調節されたチャンバー内で試験を行った。試験は各条件に対して 3 回行った。破断後の試験片はその破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

Table 1. Material Properties of the Specimens

Material	Sintering temperature / °C	Relative density / %	Grain size / μm	Bending strength / MPa	Fracture toughness / MPa√m
Al ₂ O ₃	1500	99.8	4	1033	5.1
Al ₂ O ₃ -10vol%SiC	1700	99.0	1	985	4.6
Al ₂ O ₃ -20vol%SiC	1750	98.6	<1	957	4.9
Al ₂ O ₃ -30vol%SiC	1750	98.2	<0.5	1220	5.3

Fig. 1. Microstructure of (a) Al₂O₃ monolithic, (b) Al₂O₃-10 vol%SiC composite and (c) Al₂O₃-20 vol%SiC composite.

3. 結果及び考察

ヌープき裂を導入した試験片に対する真空及び大気中での3点曲げ試験結果を図2に示す。ヌープき裂導入材の破壊強度はSiC粒子の体積率とともに上昇する傾向が見られる。また、予想どおりに、破壊強度は真空中、大気中 (CHS=0.5 mm/min), 大気中 (CHS=0.005 mm/min) の順になっている。真空中における破壊強度が最もばらついているが、おのおのの平均強度を表2に示す。

n 値は、表2の各試験条件における曲げ強度と(3)式から求めた。すなわち、異なる負荷速度における σ_f を比較すると、

Fig. 2. Fracture strength of Knoop-indented specimens under various conditions.

Table 2. Indented Fracture Strengths and n -Values

Material	σ_0 / MPa	$\sigma_{f,1}$ / MPa	$\sigma_{f,2}$ / MPa	n
Al ₂ O ₃	256	227	200	35
Al ₂ O ₃ -10vol%SiC	320	296	266	42
Al ₂ O ₃ -20vol%SiC	316	290	269	60
Al ₂ O ₃ -30vol%SiC	367	319	303	88

σ_0 , $\sigma_{f,1}$ and $\sigma_{f,2}$: indented fracture strength in vacuum, in air at CHS=0.5 mm/min, and in air at CHS=0.005 mm/min, respectively.

$$\frac{\dot{\sigma}_1}{\dot{\sigma}_2} = \left(\frac{\sigma_{f,1}}{\sigma_{f,2}} \right)^{n+1} \quad (4)$$

から n 値を求めることができる。一般的に(3)式を用いた n 値の評価は負荷速度と破壊強度の両対数プロットの直線近似から求められる。一方、(4)式はただ2点の傾きから求めることになり、 n 値の見積もり誤差は大きいと言える。しかし、両負荷速度の差が100倍と大きいので、簡便に n 値を調べるにはさほど問題ないと考えられる。(4)式より得られた n 値を表2に示す。 n 値はSiC粒子の体積率増加とともに上昇している。

(3)式から(4)式に至る過程で σ_0 は消去されるが、(3)式の誘導で用いた近似を使用しないと次式が得られる。

$$\sigma_{f,1}^{n+1} = B \dot{\sigma} (\sigma_0^{n-2} - \sigma_{f,1}^{n-2}) \quad (5)$$

(5)式を用いると(4)式に代わって

$$\frac{\sigma_{f,1}^{n+1}}{\sigma_{f,2}^{n+1}} = \frac{\dot{\sigma}_1 (\sigma_0^{n-2} - \sigma_{f,1}^{n-2})}{\dot{\sigma}_2 (\sigma_0^{n-2} - \sigma_{f,2}^{n-2})} \quad (6)$$

が得られ、 σ_0 を考慮した n 値の数値的評価ができる。しかし、これらの n 値は本試験の場合、(4)式による n 値とはほぼ同じであった。これは $\dot{\sigma}_2 < \dot{\sigma}_1$ と $(\sigma_{f,2}/\sigma_0)^{n-2} \ll 1$ の条件により、(6)式が(4)式に近似できたためである。

図3と図4はSEMによる破面写真である。半だ円ヌープき裂が安定成長を起こした後、不安定破壊につながる様子を示している。図3と図4ではおのおのAl₂O₃とAl₂O₃-20 vol%SiC複合材料の場合が示されている。安定成長領域の大きさを除いては、10 vol%と30 vol%SiCの場合も図4に示す20 vol%SiCの場合と大体同様の破面を呈している。

大気中におけるAl₂O₃の安定き裂成長挙動は著しく、図3(a)に示すように、CHS=0.005 mm/minの場合は元のヌープき裂のはぼ2倍近く成長している。ヌープき裂は大体粒内破壊を、安定成長では粒界破壊を、そして不安定破壊時には再び粒内破壊を起こすので、安定成長領域は、図3(a)と(b)に示すように、バンド状に現れる。この安定成長領域の大きさは負荷速度の増加とともに減少する。また、真空中では安定成長領域がほとんど観察されない。図3(c)に示すように、真空中で

Fig. 3. Fracture surfaces of Knoop-indented Al_2O_3 monolithic broken at (a) CHS=0.005 mm/min in air, (b) CHS=0.5 mm/min in air and (c) CHS=0.5 mm/min in vacuum.

Fig. 4. Fracture surfaces of Knoop-indented Al_2O_3 -20 vol% SiC composite broken at (a) CHS=0.005 mm/min in air, (b) CHS=0.5 mm/min in air and (c) CHS=0.5 mm/min in vacuum.

破断した場合は、ヌープき裂と不安定破壊領域の特定ができない。このことは、同 Al_2O_3 における内部焼結欠陥が、腐食環境と離れた場所に存在するため、安定成長なしに不安定破壊するという報告⁶⁾とも一致している。

応力腐食のない真空中でヌープき裂の安定成長を引き起こす要因としては、ヌープ圧痕導入時の残留応力、破壊靱性の R カーブ特性が考えられるが、図 3 (c) に示すように、真空中では安定成長領域がほとんど観察されなかった。したがって、この Al_2O_3 の破壊靱性はき裂長さに関係なくほぼ一定であることと、ヌープ圧痕導入時の残留応力が 1300°C における 3h 焼鈍によってほとんど除去されたと結論できよう。同 Al_2O_3 における破壊靱性がき裂長さに関係なくほぼ一定であることは既に報告されている⁹⁾。一方、真空中における安定き裂成長の要因として残留応力や R カーブ以外に、き裂先端における原子の熱振動^{10), 11)}も考えられるが、真空中で安定き裂成長がほとんど起こらないことから、原子の熱振動機構も本 Al_2O_3 では顕著でないことが分かる。

これに対して、10 vol% 以上の SiC 粒子を分散させた場合は真空中で破断しても、図 4 (c) に示すように、ヌープき裂と不安定破壊領域の間に細いバンドができ、わずかではあるが、安定成長が生じていることが分かる。この安定成長は、ヌープ圧痕導入時の残留応力がないとすると、破壊靱性の R カーブ特性に起因すると考えられる。本実験における Al_2O_3 -10 vol% SiC の初期破壊靱性は $3.75 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であるが、1 mm のき裂進展に対して $5.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ に上昇する R カーブ挙動が報告されており⁹⁾、20 vol% SiC 及び 30 vol% SiC の複合材料においてもこのような R カーブ挙動はあると考えられる。この R カーブ挙動のため真空中におけるき裂の安定成長が生じたと推測される。図 4 (c) から観察される細い安定成長領域が、大気中で

ヌープ圧痕を導入した際の残留応力とこれによる応力腐食で生じるとも考えられるが、 Al_2O_3 ではこのことが観察されないことから、ピッカーズ圧痕の場合¹²⁾とは違ってヌープ圧痕からの安定成長はほとんど生じないものと考えられる。

Al_2O_3 -SiC 複合材料における安定成長領域も負荷速度の減少とともに大きくなるが、図 3 (a) と図 4 (a) から分かるように、大気中 0.005 mm/min の場合、 Al_2O_3 -20 vol% SiC の安定成長領域は Al_2O_3 に比べて約半分になっている。そして、 Al_2O_3 -30 vol% SiC では 20 vol% SiC の場合の約半分と、安定成長領域は SiC 粒子の添加に伴ってだんだん減少している。初期ヌープき裂長さが材料ごとに異なるので安定成長領域の絶対値同士の比較はできないが、初期ヌープき裂の寸法 (220~290 μm) が材料に関係なく、さほど大きくは変化しないことから、SiC 粒子の添加に伴う大気中 0.005 mm/min における安定成長領域の減少は n 値の増大を意味し、このような破面からの定性的予測は表 2 の結果とも一致している。

応力腐食などによるき裂の安定成長は主に粒界で起こり、安定成長領域では粒界破壊が支配的であることが知られている¹³⁾。これは粒内より粒界が応力腐食を受けやすい、すなわち、粒内より粒界の n 値が小さいことを意味し、き裂が粒内に進めば n 値はもっと大きくなる可能性があることを示唆している。図 5 は安定成長領域に対する SEM 観察写真であるが、 n 値の大きい Al_2O_3 -20 vol% SiC では Al_2O_3 の場合より粒内破壊率が高いことが分かる。SiC 粒子が 20 vol% も分散されているうえに、マトリックスの粒径も $1 \mu\text{m}$ 以下であるため、粒内破壊率の定量的な評価はできないが、 Al_2O_3 の安定成長領域がほぼ 100% 粒界破壊しているのに対して、 Al_2O_3 -20 vol% SiC の場合は粒内破壊している部分がかかなり観察される。

セラミックス単体においてき裂が粒界より粒内に進むために

Fig. 5. Fracture surfaces with stable crack growth in (a) Al₂O₃ and (b) Al₂O₃-20 vol%SiC composite. The crack propagated from top to bottom.

は粒界の破壊靱性を増大させる必要がある¹⁴⁾。粒界及び界面の制御が容易でない複合材料の場合は、き裂を引き寄せるような粒子の導入が効果的であると考えられる。Al₂O₃ マトリックスより小さい熱膨張係数を持つ SiC 粒子の導入は、マトリックスにおける円周方向の引張り残留応力を誘起し、これによりき裂を引き寄せる効果がある^{15),16)}。したがって、粒内に分散された SiC 粒子にき裂が引き寄せられることによりき裂の粒内進展率及び n 値は上昇できると考えられる。図 6 は Al₂O₃-

Fig. 6. Schematic crack propagation behavior during the stable growth in (a) Al₂O₃ and (b) Al₂O₃-SiC composites.

SiC 複合材料においてき裂が SiC 粒子に引き寄せられ、粒内に進展する様子を模式的に示す。SiC 粒子が粒界に分散されている場合は、粒内破壊率を減少させる効果と上昇させる効果の両方が同時に現れると考えられる。すなわち、き裂先端と SiC 粒子が同じ粒界 facet 上に存在するときは粒内破壊率が減少するが、SiC 粒子が別の粒界 facet 上に存在するときは、き裂が粒子に向かって進むようとする傾向が強くなり粒内破壊率は上昇する。

一方、 n 値は R カーブ挙動と関係しており、上昇型 R カーブ挙動の著しい材料ほど n 値は大きくなることが Si₃N₄ 及びその複合材料に対して最近報告された^{17),18)}。このことは、本 Al₂O₃-SiC 複合材料に対しても成り立つと考えられる。き裂進展に対する破壊抵抗 K_R が初期破壊靱性値を K_0 として $a^{0.5}$ に比例する、すなわち

$$K_R = K_0 + \sigma_r \sqrt{\pi a} \quad (7)$$

と仮定した場合、き裂遮蔽応力 σ_r は、本 Al₂O₃ では 1 MPa、Al₂O₃-10 vol%SiC では 25 MPa であることが報告されている⁹⁾。この事実は σ_r と n 値との間に強い相関が存在することを示している。20 vol%SiC と 30 vol%SiC を添加した場合の σ_r は更に大きくなることが予想される。 R カーブ挙動があると、き裂遮蔽効果により(1)式における K が実質的に低くなり、き裂進展速度が低下するため、見掛け上の n 値が大きく評価される。 R カーブ効果を考慮した真の n 値評価に関しては次の機会に譲る。

4. 結 論

Al₂O₃ 単体及び 10~30 vol% の SiC 粒子を分散させた Al₂O₃ マトリックス複合材料における安定き裂成長挙動を、スーパースリットを導入した試験片の強度試験から評価した。安定き裂成長指数 n 値は、Al₂O₃ 単体における 35 から Al₂O₃-30 vol%SiC 複合材料における 88 へと、SiC 粒子の体積率とともに大きくなった。このような n 値の増大が SiC 粒子の添加による粒内破壊率の増加に起因していることを破面解析から明らかにした。これは SiC 粒子と Al₂O₃ マトリックス間の熱膨張係数差によるものであり、SiC 粒子まわりにおけるマトリックス部円周方向の引張り残留応力がき裂を引き寄せ、粒内破壊率を増加させ、その結果として n 値が大きくなったと結論された。

文 献

- 1) A. G. Evans and S. M. Wiederhorn, *J. Mater. Sci.*, **9**, 270-78 (1974).
- 2) A. G. Evans, *Int. J. Fracture*, **10**, 251-59 (1974).
- 3) S. M. Wiederhorn, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, Ed. by R. C. Bradt et al., Plenum Press, New York (1974) pp. 613-46.
- 4) T. Fett and D. Munz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C213-17 (1985).
- 5) P. K. Gupta, D. Inniss, C. R. Kurkjian and D. L. Brownlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2445-49 (1994).
- 6) 金 炳男, 岸 輝雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 1154-58 (1994).
- 7) J. J. Petrovic, L. A. Jacobson, P. K. Talty and A. K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 113-16 (1975).
- 8) J. C. Newman and I. S. Raju, *Eng. Fract. Mech.*, **15**, 185-92 (1981).
- 9) 金 炳男, 勝川由美子, 安 炳旭, 榎 学, 岸 輝雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 872-76 (1996).
- 10) S. M. Wiederhorn, H. Johnson, A. M. Diness and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 336-41 (1974).
- 11) E. R. Fuller, Jr. and R. M. Thomson, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 4, Ed. by R. C. Bradt et al., Plenum Press, New York (1978) pp. 507-48.
- 12) K. Zeng, K. Breder and D. Rowcliffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**,

- 1673-80 (1993).
- 13) J. J. Mecholsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 563-66 (1981).
- 14) B.-N. Kim and T. Kishi, *Mater. Sci. Eng.*, **A176**, 371-78 (1994).
- 15) J. C. Swearingen, E. K. Beauchamp and R. J. Egan, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 4, Ed. by R. C. Bradt et al., Plenum Press, New York (1978) pp. 973-87.
- 16) 金 炳男, 渡辺 誠, 榎 学, 岸 輝雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 投稿中.
- 17) 小笠原俊夫, 広崎尚登, 秋宗淑雄, 安田栄一, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1063-68 (1995).
- 18) G. Pezzotti, K. Ota, T. Nishida and M. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 89-93 (1996).