SiC-AlN 系複合セラミックスのヤング率および破壊靱性値

山田 葉子[†] 川崎 亮^{*} 李 敬 鋒^{††}
田谷 稔^{†††} 渡辺 龍三^{*}

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 9 (1992), pp. 1078-1086

Young's Modulus and Fracture Toughness of SiC-AlN Composite

Yoko Yamada, Akira Kawasaki, Jing-Feng Li,
Minoru Taya and Ryuzo Watanabe

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

The Young's modulus and fracture toughness of sintered ceramic composites of the SiC-AlN system, which has a limited composition range of solid solution, were evaluated by a micromechanical analysis based on a microstructural modeling which took into account the microstructural features and solid solutioning.

The Young's modulus of the composite, which depends on the volume fraction of dispersoids, Young's moduli and Poisson's ratios of the matrix and the dispersoids, was evaluated by Eshelby's method; a micromechanical approach to solve three-dimensional elasticity problems in which spherical dispersoids are embedded in an infinite elastic matrix. The fracture toughness of the composite was estimated by the Evans' formula which considered the thermal residual stress introduced during cooling from a sintering temperature, due to the difference in coefficient of thermal expansion (CTE) between the matrix and dispersoids. The thermal residual stresses of both for the dispersoids and the matrix were analyzed by Eshelby's method using the volume fraction of dispersoids, and Young's moduli and Poisson's ratios of the matrix and dispersoids. It was predicted that the thermal residual stress around dispersoids, which was introduced during processing, remarkably enhance the fracture toughness. Both of the predicted Young's modulus and the fracture toughness of the composite, particularly in the SiC-rich composition range, were in good agreement with the experimental values.

(Received December 9, 1991)

Keywords: SiC-AlN, Eshelby's method, micromechanics, Young's modulus, fracture toughness, ceramic composite, ceramic alloying

I. 緒 言

SiC セラミックスは 1773 K 以上の高温環境においても高強度を保ちしかも低密度であることから、軽量高温材料として最も期待される材料の一つである⁽¹⁾。しかし、実用化の観点から見て、靱性や室温強度が未だに不十分であることが課題として残っている⁽¹⁾⁽²⁾。著者ら⁽³⁾⁻⁽⁵⁾は、AlN と SiC が相互に固溶すること⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、また、AlN が SiC の焼結を促進すること⁽⁸⁾に着目し、固溶化によるマトリックス強化および混合複合化による靱性改善を指向して、高強度、高靱性 SiC-AlN 系複合セラミックスの開発研究を進めてきた。本系においては、液相生成を伴う合成反応を適切に制御すると 0~25 mol% AlN の組成範囲で単相固溶体粉末が得られ、それを HIP 焼結することにより高強度の

固溶体セラミックスが得られる⁽⁵⁾。一方、両粉末を機械的に混合して固相焼結するいわゆる素粉末混合焼結法では、両者間の固溶化は完全には進まず、マトリックスと分散物とが互いにある程度固溶化⁽⁴⁾した 2 相混合複合セラミックスとなる。

本セラミックス複合系における組織は、SiC に富む組成では、SiC に AlN が固溶したマトリックスと AlN に SiC が固溶した分散相からなる一種の分散組織を呈する。一方、AlN に富む組成では逆にマトリックスは AlN に富む固溶体で、分散粒子は SiC に富む固溶体となり、マトリックスと分散相がちょうど逆転したような分散組織を呈する。本系における 2 相複合化による高靱性化は、マトリックスの固溶強化と分散複合強化の 2 つの効果によるものと考えられる⁽⁴⁾⁽⁷⁾。

本研究では、本複合セラミックスについての組織観察結

* 東北大学工学部材料加工学科

† 東北大学大学院生

†† 東北大学大学院生、現在：東北大学工学部材料加工学科

††† 東北大学工学部、現在：Department of Mechanical Engineering, University of Washington

果を基にして、SiC-AlN 系 2 相複合体のマイクロ組織の特徴を、特に SiC 側および AlN 側の分散組織について幾何学的に単純化したモデルを仮定し、マイクロメカニクス (Micromechanics) の立場から SiC-AlN 系複合セラミックスの高靱性化機構を解析した。さらにヤング率と破壊靱性値の理論計算値と実測値との比較を行ない、この種のセラミックス複合材料の強度設計の可能性を検討した。

II. SiC-AlN 系複合セラミックスの物性および組織観察

1. SiC-AlN 固溶体と 2 相混合複合体の物性

Table 1 に熱間等圧成形法 (以下 HIP と略する) で作製した SiC と AlN 単体, SiC-AlN 固溶体および素粉末混合複合体の物性値⁽⁶⁾を示す。SiC 焼結体には緻密化助剤として B_4C が 0.5 mass% 含まれているが, AlN 焼結体には助剤は含まれていない。SiC-AlN 固溶体は反応合成と HIP 焼結により作製され, 素粉末混合複合体は SiC と AlN の素粉末を機械的に混合したものを HIP 焼結して作製されたものである (Appendix A を参照)。

ヤング率はひずみゲージを張り付けた曲げ試験片 (長さ 23 mm × 幅 3.5 mm × 厚さ 1 mm) を用い, 4 点曲げによる変位とひずみの関係より求められた。平均熱膨張係数は, ディラトメータにより測定された室温から 1073 K までの平均値である。4 点曲げ試験は上スパンが 10 mm, 下スパンが 20 mm, クロスヘッド速度が 0.05 mm/min の条件下で行った。破壊靱性値はビッカース圧子圧入により予亀裂を導入した曲げ試験片を用い, 4 点曲げ試験 (いわゆる CSF 法) により測定された。この場合は, 長さ 23 mm × 幅 2 mm × 厚さ 1.5 mm の曲げ試験片を作製し, 試料中心にビッカース圧子により 49 N の荷重で予亀裂を導入した。その予亀裂の寸法, 形状および予亀裂が導入された試

料の破壊荷重から破壊靱性値を求めた⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。なお, 圧痕による残留応力を取り除くため, 予亀裂を導入した試料面を 6 μm のダイヤモンドペーストで厚さ約 30 μm 除去した。曲げ試験は既述のヤング率測定の場合と同様である。また, 硬度値はビッカース硬度計により 5 N の負荷荷重下で測定されたものである。なお, ここでの理論計算に必要なポアソン比は線形複合則による計算値を用いた。

反応合成と HIP 焼結により作製した SiC-AlN 系固溶体は, 少なくとも AlN 含有率 0~25 mol% 範囲で均一な固溶体を形成している。この場合, ヤング率は AlN 5~25 vol% の範囲でほぼ直線的に変化しており, この変化の傾きは線形複合則の傾きとほぼ一致している。また, 破壊靱性値は SiC に富む範囲では AlN 含有量増加に伴い急増している。しかし, AlN 含有量が 5 vol% 以上になると破壊靱性値は減少し始め, 10 vol% 以上ではほぼ一定となる。

一方, SiC-AlN 素粉末混合複合体については, ヤング率は AlN 含有率 0~35 vol% 範囲では, 反応合成と HIP 焼結で作製した焼結体の測定値はほぼ等しく直線的に減少している。しかし, AlN 含有率 50 vol% 以上になるとこの直線から下にずれ, 低い値をとるようになる。熱膨張係数は全組成にわたり線形複合則に近い値をとっている。破壊靱性値は AlN 含有率 0~10 vol% 範囲で急激に増加し, AlN 10 vol% 組成においてマトリックスである SiC の破壊靱性値に対して 60% 高い値となった。さらに, AlN 含有量が増加すると破壊靱性値は低下し始め AlN 50 vol% 付近で若干高くなるものの, 90 vol% AlN 付近で極小値を示している。

2. SiC-AlN 系混合複合体の組織

Fig. 1 (A) および (B) に, それぞれ SiC と AlN を反応合成し HIP 焼結により作製した焼結体の微視組織および SiC+AlN 素粉末混合体を HIP 焼結した SiC-25 mol% AlN 焼結体の微視組織を示す。Fig. 1 (A) より, 反応合成と HIP 焼結で作製した焼結体は均一粒径で原料粉末とほぼ同じ粒径を持ち, 単相に近い固溶体を形成していることがわかる。これに対して, Fig. 1 (B) の SiC+AlN 素粉末混合焼結体の微視組織は, 微細粒のマトリックスとやや粗粒の分散相からなる複雑な複合組織となっている。そして, SiC-AlN 間で一部固溶化が進んでいるものの, 固溶体形成は不完全である。

つぎに, 素粉末混合と HIP 焼結により作製した複合体の組織における相の分散状態を調べるため, 光学顕微鏡観察を行った。**Fig. 2** は SiC-5, 10, 25, 35, 50, 70 mol% AlN 組成の素粉末混合焼結体試料の研磨面の光学顕微鏡写真である。光学顕微鏡写真の色の濃い部分は AlN に富む相, 薄い部分は SiC に富む相である。AlN 含有率が 5~35 mol% の複合体は, SiC に富む相をマトリックスとして AlN に富む相が分散している粒子分散複合体組織になっているが, AlN 含有率が 50 mol% 付近では AlN に富む分

Table 1 Material properties of SiC, AlN and SiC-AlN solid solutions and composites.

Materials	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	CTE (10^{-6} K^{-1})	Fracture toughness ($\text{MPa m}^{1/2}$)
SiC	440	0.16	5.15	2.9
AlN	300	0.26	6.80	3.8
SiC-5AlN S.S.	412		(5.46)	3.9
SiC-10AlN S.S.	407		(5.52)	3.4
SiC-25AlN S.S.	380			3.4
SiC-5AlN C.C.	414		5.00	3.9
SiC-10AlN C.C.	407			4.4
SiC-25AlN C.C.	384		5.43	3.6
SiC-35AlN C.C.	360			3.8
SiC-50AlN C.C.	322		5.81	3.9
SiC-70AlN C.C.	307		6.27	3.7
SiC-90AlN C.C.	290			3.2

* S.S.: Solid Solution, C.C.: Ceramic Composite, CTE: Coefficient of Thermal Expansion, (): Values calculated by rule of mixture

Fig. 1 Transmission electron micrographs of the HIP-sintered SiC-AlN alloy (A), and SiC+AlN mixture (B) with composition of 25 mol%AlN. Figures represent the AlN contents at their sites in mole percentage as evaluated by STEM.

散粒子が一部連結したネットワーク構造となっている。さらに、AlN 含有率が 70 mol%AlN 以上になると、逆に AlN に富む相をマトリックスとしてその中に SiC に富む粒子が分散した組織となる。以上の組織観察結果に基づいて、本複合セラミックスの組織を Fig. 3 のように模式化した。

3. 組織の定量測定とモデル化

SiC-AlN 素粉末混合体を焼結した際に、相互固溶により分散粒子の体積分率がどの程度変化しているか調べるため組織の定量測定を行った。測定は Fig. 2 に示す光学顕微鏡写真を用いて行い、写真上で濃淡の差から識別できる SiC に富む相と AlN に富む相の面積比を各組成について 10 点以上測定し、平均値を求めた。その結果、全組成範囲において AlN に富む相が減少し、SiC に富む相が増加していることから見掛け上、AlN の SiC への固溶が多く起こっていると考えられた。そこで、素粉末 SiC+AlN 混合体が焼結する際、AlN に富む相がどの程度減少するか調べるため、初期 AlN 添加量に対する焼結後の AlN に富む相の割合 $R(\%)$ を求めた。 R を求める式を次に示す。

Fig. 2 Optical micrographs of SiC+AlN powder mixtures with compositions of SiC-5 mol%~70 mol% AlN.

Fig. 3 Relation between components and microstructure of SiC-AlN ceramics.

$$R = \frac{\text{焼結後の AlN に富む相の量}}{\text{初期 AlN 添加量}} \times 100(\%) \quad (1)$$

Fig. 4 に測定結果を示す。式(1)より、 $R=100$ のときは全 AlN 量に対して焼結後の AlN に富む相の量が変化しないことを示し、見掛け上 SiC-AlN 間の相互固溶は起こっていないことになる。 $R>100$ の場合は、焼結後に AlN に富む相の割合が増加していることになり、SiC から AlN への固溶が多く進んでいることを示す。また、 $R<100$ の場合には、AlN に富む相の割合が減少していることになり、AlN から SiC への固溶が多く起こっていることを示す。本プロセスにおいて作製した SiC+AlN 素粉末混合焼結体について、測定した R と組成の関係を Fig. 4 に示す。測定結果にバラツキが大きい、全組成において R の平均値が 100 以下であることから本焼結条件では AlN の

Fig. 4 Change in the ratio of AlN rich phase to total AlN content, showing the dissolution of AlN into SiC.

SiC への固溶が多く起こっていることがわかる。各組成についてみると、AlN 含有量 0~25 vol% 組成範囲では AlN に富む相が 55~65% に減少しているのに対し、35~100 vol% AlN 組成範囲では AlN に富む相は 80% 以上残留している。したがって、0~25 vol% AlN 組成範囲では AlN 粒子から SiC マトリックスへの固溶が十分に進んでいるが、さらに AlN 含有量が増加しても (25~35 vol% AlN 以上)、SiC への固溶はそれ以上進まないことがわかる。この結果は、本焼結条件 (2123 K, 7.2 ks, 200 MPa) において、25~35 vol% AlN 付近に AlN の SiC への固溶限が存在し、AlN 含有量が 35 vol% 以上では、AlN 量が増加しても SiC への固溶は限界に達していることを示唆している。

以上より、モデルを考案するにあたり、AlN 含有量が多い組成では AlN マトリックス中に AlN-SiC 固溶体が分散しているような組織を、また、AlN 含有量が少ない組成では SiC-AlN 固溶体マトリックス中に AlN 粒子が分散する組織を仮定する。Fig. 5 に上記考案に基づいて考案

Fig. 5 Microstructural model for a micromechanical analysis of SiC-AlN composites.

したヤング率および破壊靱性値解析のためのモデルを示す。

III. 理論解析方法

本研究ではヤング率と破壊靱性値の理論計算を行うために、無限弾性体中に弾性定数の異なる領域が存在する場合の問題 (不均質問題) を、弾性定数は等しいが、応力状態の異なる領域が存在する場合の問題 (介在物問題) に置き換えることによって解析する 3 次元弾性解析法を提案した Eshelby 法⁽¹²⁾⁽¹³⁾を用いて解析を行った。若島⁽¹⁴⁾はこの Eshelby 法を応用して複合体の巨視的弾性係数を解析する方法について報告している。また、破壊靱性値については田谷ら⁽¹⁵⁾の報告を基にして解析した。

1. ヤング率の計算⁽¹⁴⁾

均質等方無限弾性体中に球形粒子が分散している複合体のヤング率は、Eshelby 法によるとひずみエネルギーの等価性を表す式⁽¹⁶⁾を用いて次式のように変形できる。

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1 + \frac{E_m}{\sigma_0} V_f e_{33}^*} \quad (2)$$

ここで E_m , E_c はマトリックスと複合体のヤング率, σ_0 は外部応力, V_f は粒子の体積分率, e_{33} は 33 方向の eigen ひずみである。本複合体は均質等方なので、あらゆる方向に存在するひずみは等しいことから、 $e_{11}^* = e_{22}^* = e_{33}^*$ である。均質等方無限弾性体中に球形粒子が分散している場合、33 方向の eigen ひずみは次式で表される。

$$e_{33}^* = B \frac{\sigma_0}{E_m} \quad (3)$$

ここで B は比例定数である (Appendix B を参照)。式 (3) を式 (2) に代入すると、Fig. 5 に示すような球形粒子分散型複合体のヤング率 E_c を求めることができる。

2. 破壊靱性値の計算⁽¹⁵⁾

複合体の破壊靱性値を計算するには 2 つの段階がある。第一段階として Eshelby のモデル⁽¹³⁾を用いて、無限に広がる均質等方弾性体中に粒子が無限に分散している場合⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾のマトリックスと粒子内の平均熱残留応力を求める。この熱残留応力は試料を焼結温度 T_P から室温 T_R に冷却する際に、マトリックスと粒子の熱膨張係数の差により発生する。第二段階は、第一段階で求めたマトリックスと粒子の平均熱残留応力の計算結果を基にして、モード I の応力拡大係数 K_{Ic} を計算する。このモデルにおいて、クラックは引張領域から最も近い引張領域へ伝播するものとする。ここでは、まず Eshelby 法を用いた熱残留応力の計算方法について説明し、次に、複合体内部の応力状態から複合体の破壊靱性値の計算方法について説明する。

(1) 熱残留応力の計算

複合材料を焼結させた後、焼結温度 T_P から室温 T_R まで冷却する際に発生する熱残留応力は、マトリックスと粒子の界面が完全に密着していると仮定した場合、Eshelby モデルを用いて次のように表すことができる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

$$\frac{\langle \sigma \rangle_i}{E_m} = \frac{-2(1-V_f)\beta\alpha^*}{A} \quad (4)$$

$$\frac{\langle \sigma \rangle_m}{E_m} = \frac{2V_f\beta\alpha^*}{A} \quad (5)$$

ただし

$$A = (1-V_f)(\beta+2)(1+\nu_m) + 3\beta V_f(1-\nu_m) \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1+\nu_m}{1-2V_f} \frac{E_f}{E_m} \quad (7)$$

$$\alpha^* = \int_{T_P}^{T_R} (\alpha_f - \alpha_m) \delta T \quad (8)$$

ここで、 $\langle \sigma \rangle_k$ は平均残留応力、 E_k はヤング率、 ν_k はポアソン比、 α_k は粒子の熱膨張係数、 δ はクロネッカのデルタで、 $i=j$ のとき 1、 $i \neq j$ のとき 0 である。ここで、 $k=m$ のときはマトリックス、 $k=f$ のときは粒子の物性値を意味する。式(5)は、マトリックス中に発生する熱残留応力が、マトリックス、粒子のヤング率、ポアソン比、熱膨張係数、また、粒子の体積分率に依存していることを示している。

本研究で用いた SiC-AlN 系粒子分散型複合材料において、熱膨張係数は $\text{AlN} > \text{SiC}$ なので、ある温度 T_P で焼結した複合体を室温 T_R まで冷却すると、 $(\alpha_{\text{AlN}} - \alpha_{\text{SiC}}) \cdot \Delta T < 0$ となり(ここで $\Delta T = T_R - T_P$)、AlN に富む相および SiC に富む相中の平均熱残留応力は、Fig. 6 に示すようにそれぞれ引張応力および圧縮応力となることがわかる。

(2) 破壊靱性値の計算

破壊靱性値を解析するために、Fig. 6(A) に示した 3 次元複合体に半無限クラックが存在する場合を考える (Fig. 7)。このときマトリックス内部に存在する残留応力は、粒子からの距離により異なるが、平均することによりあらゆる位置で均一な圧縮残留応力が存在するものと仮定

Fig. 6 Thermal residual stress in a particle composite; (A) SiC-rich matrix, (B) AlN-rich matrix

Fig. 7 Semi-infinite crack advances through matrix region with compressive stress toward particle with tensile stress. (q : average compressive residual stress, λ : crack advanced length, d : particle diameter)

する。残留応力は破断面に沿って均一にかかっており、クラックはある引張領域から最近接引張領域まで伝播するものと仮定する。その結果、Fig. 7 に示したような応力状態の場合、クラックが伝播するとき、クラックは $\lambda-d$ の領域にわたって平均的に圧縮応力 q を受けているため、クラックの進展は妨げられていると考えられる。

Evans ら⁽²¹⁾や Cutler と Virkar ら⁽²²⁾により提案されたモデルによると、粒子分散型複合体内に Fig. 6 に示したような周期的な応力場が存在する場合、亀裂先端の応力拡大係数の変化 ΔK_I は次式のように表される。

$$\Delta K_I = 2q \sqrt{\frac{2(\lambda-d)}{\pi}} \quad (9)$$

ここで、マトリックス内部の平均圧縮残留応力 q は、式(5)より

$$q = -\langle \sigma \rangle_m = E_m \cdot \frac{2V_f\beta\alpha^*}{A} \quad (10)$$

で表すことができる。また、平均粒子間距離 λ は球形分散粒子に対して与えられた次式⁽²³⁾を用いた。

$$\lambda = \frac{2}{3} d \left(\frac{1}{V_f} - 1 \right) \quad (11)$$

ここで d は分散粒子の直径、 V_f は分散粒子の体積分率である。

よって、複合体全体の破壊靱性値は次式のように表される。

$$K_{IC} = K_{I0} + 2q \sqrt{\frac{2(\lambda-d)}{\pi}} \quad (12)$$

ここで、 K_{I0} はマトリックスの臨界応力拡大係数、 q は局所的圧縮残留応力である。この時、局所的残留応力がない場合、つまり、 $q=0$ の場合 $K_{I0} = K_{IC}$ となる。

以上示したモデルは Taya ら⁽¹⁵⁾の報告より、SiC マトリックス中に TiB_2 粒子が分散した粒子分散型複合材料についても有効であることが示されており、本研究でも分散組織の範囲内でこのモデルを適用した。

式(10)より複合体中のマトリックスの平均残留応力が圧縮の場合、 $q > 0$ なので $\Delta K_I > 0$ となり、複合体の破壊靱性値 K_{IC} はマトリックスの応力拡大係数 K_{I0} に対して増加することが期待される。また、マトリックスの平均残留応力が引張の場合には、複合体の K_{IC} はマトリックスの臨界応力拡大係数 K_{I0} に比べて減少し、逆にクラックは進展しやすくなると考えられる。

IV. 解 析

以上の方法を用いて SiC-AlN 系複合セラミックスのヤング率と破壊靱性値の理論解析を試みる。まず、マトリックスと分散相が反応しない、すなわち、固溶体形成を無視した場合について考察し、次いで固溶体形成を考慮した場合について解析を行う。以下、Ⅳ-1 で固溶体形成を無視した場合、Ⅳ-2 で固溶体形成を考慮した場合について解析を行い、実測値 (Table 1) ⁽⁵⁾ と比較しながら考察する。

1. 相互固溶を無視した場合

ヤング率と破壊靱性値解析のために必要な物性値はマトリックスと粒子のヤング率、ポアソン比、熱膨張係数、破壊靱性値、分散粒子の体積分率である。固溶体形成を考慮しない場合には、Table 1 に示す SiC, AlN 単体の実測値 ⁽⁵⁾ のみを用いて解析を行った。

Fig. 8 に式(2)を用いて計算したヤング率と初期混合組成との関係を示す。AlN 含有率が 5~25 vol% の範囲では、固溶を無視した理論計算結果と実験値の変化の傾向が一致しており、単純なモデルに基づいた計算によってもある程度の予測がたてられるようである。しかし、AlN 含有率が 25 vol% 以上になると素粉末混合複合体のヤング率は理論値とのずれが大きくなり、特に AlN 50~70 vol% 付近でその差は大きく開いている。

Fig. 8 Predicted Young's modulus as a function of AlN content. Prediction was made based on the pertaining properties of the pure SiC and AlN.

Fig. 9 Predicted fracture toughness as a function of AlN content. Prediction was made based on the pertaining properties of the pure SiC and AlN.

Fig. 9 に、Table 1 に掲げた値を式(5)~(12)に適用して求めた破壊靱性値と初期混合組成との関係を示す。SiC がマトリックスになる範囲 (AlN 素粉末含有率が 0~30 vol% の範囲) では、マトリックス相が圧縮応力となるため分散粒子の増加に呼応して破壊靱性値も増加するが、AlN 含有率 20 vol% 付近を最大としてそれ以上 AlN 含有率が増加すると破壊靱性値は減少する。AlN 含有率が 0~20 vol% の範囲で破壊靱性値が増加するのは、式(10)からみて、分散粒子の増加に伴うマトリックス中の平均圧縮残留応力増加の影響が大きいためであり、一方、AlN 含有率が 20 vol% 以上で破壊靱性値が減少するのは、分散粒子増加による平均粒子間距離減少の影響の方が大きいためである。これに対し、AlN 相がマトリックスとなる範囲 (AlN 素粉末含有率が 70~100 vol% の範囲) では、マトリックスの残留応力は引張となるため、分散粒子の存在により複合体の破壊靱性値は減少する。そして、計算値における AlN 含有率 75 vol% 付近での破壊靱性値の増大傾向は、分散粒子増加に伴う平均粒子間距離の減少による影響がでていることによるものと考えられる。しかし、AlN 10 vol% 組成での破壊靱性値の鋭い極大値は、ここで述べた相互固溶を無視した計算ではうまく説明できないことがわかる。

2. 相互固溶を考慮した場合

Ⅱ-3 で説明したように、ヤング率や破壊靱性値の理論計算をする際、本焼結条件における SiC と AlN 間の固溶は、AlN 含有量が多い組成では AlN マトリックス中に AlN-SiC 固溶体が分散しているような組織を仮定し、AlN 含有量が少ない組成では SiC-AlN 固溶体マトリックス中に AlN 粒子が分散しているような組織を仮定した。その結果、光学顕微鏡写真より定量化した SiC に富む相中の AlN 含有率 (%) は、次式で表すことができる。

$$SS_{AIN} = \frac{T_{AIN} - P_{AIN}}{100 - P_{AIN}} \times 100 (\%) \quad (13)$$

ただし、 SS_{AIN} は SiC に富む固溶体中の AlN 含有率、 T_{AIN} は初期の AlN 添加率、 P_{AIN} は焼結後の AlN 相の割合である。

相互固溶を考慮する場合の AlN-SiC 系複合体の機械的性質を推定する際には、まず、初期 AlN 混合率に対応して変化する SiC に富む固溶体の組成をそれぞれ求める。そして、各固溶体の AlN 含有量に対応する物性値 (Table 1 における固溶体の実測値) をマトリックスおよび粒子の物性値として理論式に代入し、各混合組成に対応する複合体のヤング率、破壊靱性値を解析する。

(1) ヤング率

Fig. 10 に、相互固溶を考慮した場合のヤング率の計算結果を初期混合組成に対して示す。マトリックスおよび分散粒子のヤング率は実測値を用い、SiC に富む固溶体のポアソン比は、AlN 含有量に対する依存性が小さいので、単相 SiC 焼結体の値を用いた。粒子の体積分率は II-3 で示したように、光学顕微鏡写真の画像処理より求めた AlN 粒子の面積比をもって粒子の体積分率とした。

固溶体形成を無視した Fig. 8 の理論解析結果に比べ、固溶を考慮することにより実験値との差が小さくなることからわかる。特に、AlN 含有率 5~25 vol% の範囲では、計算値と実測値の間に良い一致が見られ、固溶体を考慮した効果が顕著に表れている。

AlN に富む組成では SiC 粒子の体積分率が少ないので AlN の SiC への固溶は本作製プロセスで得られる最大固溶組織 (25~35 vol% AlN) まで進んでいるものと考えられる。そこで、粒子の組成は最大固溶組成で一定であると仮定して解析した。計算結果は、低 AlN 組成については固溶体を無視した場合に比べて実験値に近い値を得ることができた。高 AlN 組成については、実験値と計算値の差はなお大きい。

Fig. 10 Young's modulus as a function of AlN content calculated with experimental data; matrix and particles are assumed to form solid solutions.

(2) 破壊靱性値

Fig. 11 に相互固溶を考慮した場合の破壊靱性値の計算結果を初期混合組成に対して示す。マトリックスおよび分散粒子のヤング率、熱膨張係数は各組成に対する実測値、ポアソン比は SiC、AlN 単相の値とそれらの線形複合則から算出した値、式 (12) の K_{I0} に相当するマトリックスの破壊靱性値はそれぞれの組成に対する実測値を用いた。Table 1 に掲げたこれらの値を式 (4)、(5) に代入し、マトリックス、粒子内の平均残留応力 $\langle \sigma \rangle_m$, $\langle \sigma \rangle_f$ を求める。その結果、固溶体形成を考慮した場合にも、SiC に富む相の残留応力は圧縮、AlN 相の残留応力は引張となり、Fig. 11 破線に示すように SiC に富む固溶体相をマトリックスとした場合に ΔK_I は正、AlN 相をマトリックスとした場合に ΔK_I は負となる。SiC に富む固溶体相マトリックスに AlN 粒子が分散する場合、 ΔK_I が正、すなわち破壊靱性値が増加することは、AlN 粒子の存在により複合体中の亀裂は伝播しにくくなっていることを意味する。

Fig. 11 の実線で示した破壊靱性値の計算結果は式 (12) からわかるように、破線に示した破壊靱性値の増加分 ΔK_I と Table 1 に掲げた各組成に対応する固溶体マトリックスの破壊靱性値 K_{I0} の和で表される。SiC に富む固溶体がマトリックスとなる組成範囲では、AlN 含有率が 10 vol% のときマトリックスの固溶体組成は約 5 vol% AlN であり、そこでマトリックスの破壊靱性値は最大である。また、マトリックス内部の平均残留応力の変化による破壊靱性値の変化をみると、式 (10) より分散粒子の増加によりマトリックス内部の平均残留応力が大きくなるため ΔK_I は増加するが、同時に平均粒子間距離が小さくなるため、 ΔK_I の増加は次第に飽和していく。 ΔK_I のこのような挙動とマトリックスの破壊靱性値の変化を合わせることで、実線に示すような複合体の破壊靱性値が予測され、実

Fig. 11 Experimental data and predicted fracture toughness of composite and ΔK_I as a function of AlN content; matrix and particles are assumed to form solid solutions and these material properties come from experimental data.

験値とよい一致がみられた。

AlN がマトリックスとなる組成範囲については、マトリックス内部の平均残留応力は引張になるため、複合体の破壊靱性値はマトリックスのみの場合に比べ一般に減少する。また、分散粒子の増加に伴うマトリックス内部の平均引張残留応力の増大と、同じく分散粒子の増加に伴う平均粒子間距離によりもたらされる引張残留応力の減少が競合して、下に凸の曲線になったものと考えられる。

本論文では、SiC と AlN 間の相互固溶は AlN から SiC へのみ起こっていると仮定しているの、AlN に富む相ではマトリックスの組成は常に 100% AlN として解析した。しかし実際には、SiC から AlN への固溶も起こっていると考えられ、さらに、SiC-AlN 界面では AlN から SiC への濃度移行範囲を持つことからマトリックスの組成を 100% AlN で近似するのは誤差を大きくする原因になると考えられる。しかし、このような近似が含まれても、マトリックスおよび分散粒子の固溶状態に対応した物性値を用いることにより、固溶体を形成する粒子分散複合材料の機械的性質の理論解析を容易に行えることがわかった。そして、この Eshelby 法を応用したモデルにより予測されたヤング率、破壊靱性値は、分散組織に限定すれば実験値と良い一致をみることができた。

V. 結 論

相互固溶度のある SiC-AlN 系複合セラミックスのヤング率と破壊靱性値について、特に分散組織を呈する高 SiC および高 AlN 組成側に対して Eshelby 法を応用した理論解析結果と実験結果を比較することにより、以下に示す結論を得た。

(1) SiC-AlN 系複合セラミックスの、ヤング率の Eshelby 法による推定において、とくに SiC に富む組成領域に対しては、SiC マトリックスへの AlN の固溶によるヤング率の変化を考慮することにより計算値と実験値との良い一致が見られた。

(2) SiC への AlN の固溶が著しい本系複合セラミックスの、SiC に富む組成領域における焼結合成時に発生する熱残留応力を、Eshelby 法により定量化することができた。また、固溶によるマトリックスの物性変化を考慮することにより、実測破壊靱性値を残留応力の効果を取り入れた Evans の理論により説明することができた。

(3) 微視組織モデルを用いて複合材料の機械的性質を推定する際には、実際の複合体の組織にできるだけ近いモデルを作ることが不可欠である。本研究における SiC-AlN 系複合セラミックスの場合は、焼結時に SiC-AlN 間で固溶が起こり固溶体を形成するため、全く反応が起こらない系に比べモデルを作るのに仮定が多く含まれた。とくに、プロセス上の SiC-AlN 系の固溶状態が明確でない点や、状態図が確定されてないことから、固溶体の形成状態を推

定するのが非常に困難であった。本研究では、光学顕微鏡観察と TEM により固溶体の成分推定を行ったが、SiC, AlN 両相の固溶状態の解明にまでは至らなかった。とくに、相互固溶度のある系の場合には界面で濃度分布を持つことが考えられるが、本系複合セラミックスの広い組成範囲にわたる材料複合化設計を可能にするためには、この点を含めて今後の研究に俟つところが多い。

文 献

- (1) F. Thümmeler: *Sintering Processes*, edited by G. C. Kuczynski, Materials Science Research Vol. 13, Plenum Press, New York and London, (1980), 247.
- (2) G. C. Wei and P. F. Becher: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1984), 571.
- (3) J.-F. Li and R. Watanabe: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 4813.
- (4) 李 敬 鋒, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 390.
- (5) 李 敬 鋒: 東北大学博士学位論文(1991).
- (6) I. B. Cutler, P. P. Miller, W. Rafaniello, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jark: *Nature*, **275**(1978), 434.
- (7) W. Rafaniello, K. Cho and A. V. Virker: *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 3479.
- (8) R. Ruh and A. Zangvil: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 260.
- (9) J. J. Petronic, L. A. Jacobson, P. K. Talty and A. K. Vosndevan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(1975), 113.
- (10) R. K. Govila: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1980), 319.
- (11) 西田俊彦, 安田榮一: セラミックスの力学特性評価, 日刊工業新聞社, (1986), 77.
- (12) J. D. Eshelby: *Proc. Roy. Soc., London*, **A252**(1959), 561.
- (13) J. D. Eshelby: *Proc. Roy. Soc., London*, **A241**(1957), 376.
- (14) 若島健司: 日本複合材料学会誌, **2**, 4(1976), 161.
- (15) M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayasi and H. S. Yoon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5) (1991), 1382.
- (16) M. Taya and R. J. Arsenault: *Metal Matrix Composites*, Pergamon Press, Oxford, England, (1989), 35.
- (17) M. Taya and R. J. Arsenault: *Metal Matrix Composites*, Pergamon Press, Oxford, England, (1989), Chap. 3.
- (18) T. Mori and K. Tanaka: *Acta Metall.*, **21**(1973), 571.
- (19) T. Mura: *Micromechanics of Defects in Solids*, 2nd edn, Martinis Nijhoff, Dordrecht, (1987), chap. 7.
- (20) Y. Takao and M. Taya: *J. Appl. Mech.*, **52**(1985), 806.
- (21) A. G. Evans, A. H. Heuer and D. L. Porter: *Proc. Int. Conf. Fract.*, 4th, **1**(1977), 529.
- (22) R. A. Cutler and A. V. Virkar: *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 3557.
- (23) W. S. Cremens and N. J. Grant: *American Soc. for Testing Materials*, No. 83 (1958).

Appendix A: Preparation flow chart for SiC-AlN ceramics

Appendix B

$$B = \frac{S_{31}C_a - S_{11}C_b}{S_{13}S_{31} - S_{11}S_{33}}$$

ここで

$$C_a = -(\lambda^f - \lambda^m)(1 - 2\nu^m) + 2(\mu^f - \mu^m)\nu^m$$

$$C_b = -(\lambda^f - \lambda^m)(1 - 2\nu^m) - 2(\mu^f - \mu^m)$$

$$S_{11} = (\lambda^f - \lambda^m)((1 - V_f)A_1 + 2V_f) + 2(\mu^f - \mu^m)((1 - V_f)B_1 + V_f) + 2(\lambda^m + \mu^m)$$

$$S_{13} = (\lambda^f - \lambda^m)((1 - V_f)A_3 + V_f) + 2(\mu^f - \mu^m)(1 - V_f)B_3 + \lambda^m$$

$$S_{31} = (\lambda^f - \lambda^m)((1 - V_f)A_1 + 2V_f) + 2(\mu^f - \mu^m)(1 - V_f)C_1 + 2\lambda^m$$

$$S_{33} = (\lambda^f - \lambda^m)((1 - V_f)A_3 + V_f) + 2(\mu^f - \mu^m)((1 - V_f)C_3 + V_f) + (\lambda^m + 2\mu^m)$$

$$A_1 = S_{1111} + S_{2211} + S_{3311} + S_{1122} + S_{2222} + S_{3322}$$

$$A_3 = S_{1133} + S_{2233} + S_{3333}$$

$$B_1 = S_{1111} + S_{1122}$$

$$B_3 = S_{1133}$$

$$C_1 = S_{3311} + S_{3322}$$

$$C_3 = S_{3333}$$

V_f は粒子の体積分率, λ^k, μ^k はラメの定数で, $k=m$ のときマトリックス, $k=f$ のとき粒子を意味する. ν^m はマトリックスのポアソン比, S_{ijkl} は Eshelby テンソルで, 介在物が球の場合 Eshelby テンソル S_{ijkl} は, 次式で与えられる.

$$S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} = \frac{7 - 5\nu^m}{15(1 - \nu^m)}$$

$$S_{1122} = S_{2233} = S_{3311} = S_{1133} = S_{2211} = S_{3322} = \frac{5\nu^m - 1}{15(1 - \nu^m)}$$

$$S_{1212} = S_{2323} = S_{3131} = \frac{4 - 5\nu^m}{15(1 - \nu^m)}$$