SiC ウィスカーおよび板状粒子により 複合強化したアルミナにおける マルチタフニング機構[†]

池田 浩治^{††} 岸 輝雄

東京大学先端科学技術研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 9 (1993), pp. 1018-1026

Multitoughening Mechanism in Al₂O₃ Multi-Reinforced with SiC-Whisker and SiC-Platelet

Koji Ikeda and Teruo Kishi

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Tokyo

This study was carried out to investigate multitoughening effect by reinforcements of μm size. Five different SiC-reinforced Al₂O₃-matrix composites were fabricated in the same procedure as model materials, which were reinforced with SiC-whisker and SiC-platelet. Those reinforcements were expected as the bridging generator and the crack-deflection generator, respectively. Bending strength and fracture toughness were measured, as the mechanical properties. These experimental data were discussed in comparison with theoretical toughening mechanisms. The experimental results showed that the bending strength for the whisker reinforced composites has no strong dependence on the matrix grain size. On the other hand, the platelet reinforced composites showed very low strength, which was concluded as the intergranular fracture of the coarse matrix and the interfacial glass layer. Fracture toughness was enhanced to $7.1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ by cooperation of SiC-whisker and SiC-platelet from $3.8 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ for monolithic Al₂O₃. This enhancement was concluded as the results of effective cooperation between crack deflection and bridging.

(Received March 24, 1993)

Keywords: multitoughening, whisker, platelet, deflection, bridging

I. 緒 言

高温安定性に優れるセラミックスを構造用材料として利用する場合、問題となるのは低靱性である。この点を克服するため、各種靱性向上機構の検討がなされてきた。理論解析としては、第二相分散粒子によるピンニング効果⁽¹⁾やき裂の偏向効果⁽²⁾、マイクロクラックや相変態による弾性率効果や主き裂との相互作用効果⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、繊維による架橋効果⁽⁶⁾、などに関する報告がある。これら複合材料に関する理論解析では、単一の強化機構だけが作用すると仮定している。この仮定は、解析を単純化し、理想的に機能した場合の寄与を与えるという点で重要である。しかし、現実の材料では、明らかに複数の機構が作用していると考えられる破面観察結果が得られることが多く、また、複数の強化機構が同時に作用して、力学的特性が各機構からの単純和よりも向上していると考えられるマルチタフニング効果やハイブリッド効果に関する測定結果も見られる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。したがって、どの強化機構が支配的に作用しているかを検討する必要

があると考えられるが、現在のところ、この点について明確な根拠を与えて議論している報告は存在しない。

一方、セラミック複合材料では、強化素材の形状や添加量が、マトリックスの微細組織や残留応力といった微視的な環境に大きく影響することが一般に知られている。セラミック単体の研究において、これら微視的環境がマクロに測定される力学的特性に強く反映されることがかなり初期の研究から報告されていること⁽⁹⁾を考慮すると、複合材料化した効果は、強化素材による直接的な強化効果と複数の向上機構間の相互作用効果、および、マトリックス変化の効果として検討する必要があると考えられる。ところが、過去に報告されたセラミック複合材料に関する研究では、緻密化を最優先事項とし、材料ごとに焼結条件を変えているため、特定のセラミック複合材料に限定しても、実験データの相互比較が困難となっている。

以上のように、マトリックスの微視的变化をも含めた意味で、マルチタフニング効果やハイブリッド効果を評価し、どの強化機構が支配的であるか、また、どのような競合関係にあるかを明示することは、セラミック複合材料の破壊を理解するうえで重要な要素であり、より優れた特性を持つセラミック複合材料の開発を目的とした研究において、重要であると考えられ

[†] 1992年10月日本金属学会秋期大会において発表

^{††} 現在：英国 Birmingham 大学

る。そこで、本研究では、架橋効果が期待できる SiC-whisker と、き裂偏向効果が期待できる SiC-platelet を強化素材とし、SiC 複合強化 Al_2O_3 を作製し、マルチタフニングという観点から、SiC の形状や添加量が強度や靱性に及ぼす効果を検討した。このとき、マトリックスの微視的環境をできるだけ統一するために、助剤無添加の高純度 Al_2O_3 と SiC のみを用いて、混合粉体の調製から焼結手順まですべて同一の過程により複合材料を作製した。得られた複合材料に対して、室温大気中で四点曲げ強度試験と破壊靱性試験を行い、従来の靱性向上機構に関する理論解析結果をもとに検討し、SiC-platelet による架橋効果とき裂偏向効果が、微細な Al_2O_3 マトリックスにおいて、いかに有効に機能するかを考察しようとするものである。

II. 材 料

原料粉末は、住友化学社製の高純度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKP-50) と、American Matrix 社製の $\alpha\text{-SiC-platelet}$ と $\beta\text{-SiC-whisker}$ である。各素材の寸法と純度を Table 1 に、SiC-platelet と SiC-whisker の SEM 像を Fig. 1 に示した。これらの素材を用いて、以下のような手順で 5 種類の SiC 強化 Al_2O_3 をホットプレスにより作製した。SiC の含有量は、10 mass% whisker, 20 mass% whisker, 10 mass% platelet, 20 mass% platelet, および (10 mass% whisker + 10 mass% platelet) である。

上記の素材を混合粉に調製する手順は以下の通りである。各素材は、それぞれイオン交換水中に分散させた後、両スラリーを混合した。ただし、SiC を含むスラリーは、ステンレス製羽

Table 1 Specification of raw materials used for model materials.

	Al_2O_3	SiC	
		Platelet	Whisker
Product company	Sumitomo chemical Co. Ltd.	American matrix	
Phase	α	α	β
Diameter	0.1-0.3 μm	30-300 μm	1-3 μm
Thickness	—	1-25 μm	30-200 μm
Purity	>99.99%	99.5%	99.5%
Major impurities	Si 8 ppm Na 2 ppm Mg 2 ppm	Ca < 500 ppm Cr < 100 ppm Fe < 50 ppm	Ca < 1000 ppm Cr < 110 ppm Fe < 50 ppm

Fig. 1 SEM images of reinforcements.

根による攪拌を行った。これは、作製した複合材料の破壊挙動に対して SiC 形状が及ぼす効果を明らかにするために、混合粉調製中における SiC の損傷をできるだけ軽減することを目的としたものである。通常、超音波攪拌やボールミル攪拌が行われるが、超音波攪拌の場合、SiC 同士が接触して SiC の表面損傷が発生しやすく、また、ボールミル攪拌の場合、とくに SiC-whisker が折れやすいとの報告されている⁽¹⁰⁾ので、今回の調製には用いなかった。得られた混合粉スラリーを乾燥させた後、乳鉢を用いて粉碎し、#500メッシュの篩いを通過した粉体を焼結用混合粉とした。

焼結体の作製は、カーボンダイスに離型材として BN をあらかじめ表面に塗布し、上述の焼結用混合粉を充填した後、ホットプレス装置(富士電波工業株式会社、ハイマルチ5000)内に収めて行った。ホットプレスを Ar 雰囲気 (1.0×10^5 Pa) で行うため、ホットプレス装置に収めたダイスは、真空引きしたまま ($\leq 6.7 \times 10^{-2}$ Pa)、ほぼ 12 h 放置した後、Ar 雰囲気とした。

ホットプレスにおける温度プログラムと加圧プログラムは、文献⁽¹¹⁾に基づいて Fig. 2 に示す通りであり、どの複合材料も同一のプログラムとした。

得られた焼結体は、表面から約 2 mm 分を除去した後、JIS-R1601 に準じた曲げ試験片 (3 mm × 4 mm × 40 mm) に切り出した。これは、得られた焼結体の表面と内部の組織を比較したところ、表面から 2 mm 程度の深さにわたり、粗大な Al_2O_3 組織が発達している場合が多かったからである。なお、得られた焼結体は、IV.1.で述べるように強化相の配向に異方性が認められたので、ホットプレス軸に対して、き裂進展方向が垂直、き裂面が平行となるように試験片を切り出した。得られた試験片は、引張面と側面を研磨し、最終的に 1 μm のダイヤモンドペーストで仕上げるとともに、面取りを施した。

III. 実験方法

1. SiC の配向観察、密度測定、 Al_2O_3 粒径測定

各材料における SiC の配向観察は、試験片の研磨面に対して光学顕微鏡を用いて行った。

各材料の密度は、アルキメデス法により測定した。測定に先立ち、各試験片は、アセトンで洗浄した後、恒温槽で 110°C-

Fig. 2 Sintering pattern used for fabrication of model materials.

24 h 保持して乾燥させた。測定には、密度測定器(島津製作所, Libror AEL-200)を用い、イオン交換水を浸潤媒体とした。測定誤差を小さくするため、連続した2回の測定結果の差が、相対理論密度において0.1%の範囲内におさまるまで、測定を繰り返した。また、アルキメデス法による測定は、乾燥質量と水中質量の差が直接測定密度に影響するため、いったんイオン交換水中に浸潤した試料は、再び恒温槽で乾燥させてから次の密度測定を行った。

マトリックスの粒径測定は、以下の手順で行った。各材料は、研磨した試料を、Ar 雰囲気(1.0×10⁵ Pa)で1500°C・1 h の条件で、あらかじめサーマルエッチングした。サーマルエッチングを受けた研磨面に対して、まずSEM像を撮影した後、同じ領域に対するSi-Kα線EDAX像を先のSEM写真上に二重露光した。この二重露光写真上に直線を引き、その直線上で、Si-Kα線によりマッピングされていない部分(Al₂O₃領域)の粒界から粒界までの長さを、Al₂O₃結晶粒の粒径として評価した。その際、各材料とも、粒数は100とし、粒径の分布と平均値を求めた。

2. 強度試験

強度試験は、ユニバーサル試験機(島津製作所, AG-10TC)を用いた四点曲げにより行った。試験条件は、JIS-R1601に準じて、内スパン10 mm, 外スパン30 mm, クロスヘッド速度10 μm/min, 室温大気中とした。曲げ強度試験中の荷重とひずみは、ロードセルと試料引張面中央部に張り付けたひずみゲージにより検出・記録した。強度試験終了後、破面をSEMにより観察し、破壊形態の観察と、破面の偏向角度測定を行った。

3. 破壊靱性試験

破壊靱性試験は、ビッカース硬さ試験機(AKASHI, AVK-A II)を用いたIF法により行った。試験条件は、室温大気中で、Vickers 圧痕導入時の負荷時間は15 sである。各材料に対し、圧痕により誘起されたき裂形状の判定を目的として、4水準の荷重(49・98・196・294 N, または、98・196・294・490 N)を、各5回負荷し、計20点の計測を行った。これは、以下の理由によるものである。JIS-R1607では、破壊靱性の算出において、圧痕により誘起されたき裂がmedian crackであることを仮定している。実際には、palmqvist crackが発生する場合もあり、両者においてそれぞれ評価式が異なることから、IF

法による破壊靱性評価では、どちらの形状のき裂が誘起されたかを判定する必要がある。ここで、 a は圧痕の対角半長、 c は誘起されたき裂半長とすると、各き裂形状に対する破壊靱性は

$$K_{IC} = 0.026 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.4} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right) = 0.036 E^{0.4} P^{0.6} \frac{1}{a^{0.7}} \left(\frac{a}{c} \right)^{1.5} \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.012 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.4} \left(\frac{HP}{c-a} \right)^{1.5} = 0.011 E^{0.4} P^{0.6} \frac{1}{a^{0.7}} \left(\frac{a}{c-a} \right)^{0.5} \quad (2)$$

で与えられる。式(1)および(2)で、破壊靱性値(K_{IC})、弾性率(E)、および硬度(H)がすべて材料固有の定数であるとすれば、median crackの場合 $P \propto c^{1.5}$ 、palmqvist crackの場合 $P \propto c-a$ と解釈される。したがって、これらの関係に基づけば、圧痕の断面を直接観察しなくとも、荷重とき裂長さの関係から、き裂形状の判定が可能であると考えられる。各材料ごとに得られた計20点のデータは、荷重に対するき裂長さの指数を求めるため、最小二乗法によりフィッティングを行い、上述の指数と比較して、き裂形状の判定を行った。

IV. 実験結果

1. SiCの配向、密度、Al₂O₃粒径

Whisker強化材では加圧軸に対して垂直な面内で二次元ランダムに配向し、platelet強化材では三次元ランダムに配向していた。複合強化材中では、whiskerとplateletはそれぞれ独立に配向していた。また、platelet強化材では、表面欠陥が多数観察されたが、これらの欠陥の形状から判断すると、Janssenら⁽¹²⁾が報告しているように、研磨中にplatelet粒子が脱落して生じたものと考えられる。

密度は、Table 2に示すように、20 mass%platelet強化材以外はかなり緻密な焼結体が得られていた。20 mass%platelet強化材は98%程度であるが、細かい表面欠陥が多数観察される点を考慮すると、密度が高めに評価されたと考えられる。

Fig. 3に平均粒径分布を示した。この平均粒径測定に用いた面は、焼結時の加圧軸に垂直な面である。この粒径分布と、組織観察によるSiCの空間分布結果を比較すると、各材料において、Al₂O₃結晶粒の粒成長はSiCにより阻止されたことがわかる。

Table 2 properties of sintered materials.

Type and fraction of reinforcement	Relative density (%)	Average size of matrix grain (d/μm)	Bending strength (σ _B /MPa)	Fracture toughness (K _{IC} /MPa·m ^{1/2})
none	99.7	7.3	270	3.8
10 mass% whisker	100	3.6	352	5.3
20 mass% whisker	100	2.7	307	5.8
10 mass% platelet	99.5	15.6	109	(1.9)
20 mass% platelet	98.4	5.7	135	(2.7)
Multitoughening	99.5	3.7	313	7.1

Fig. 3 Grain-size distributions of Al_2O_3 -matrix in sintered materials.

2. 4点曲げ強度

Fig. 4 に各焼結体の引張面における表面ひずみと応力の関係を示した。この結果から明らかなように、platelet 強化材では大きな非線形挙動が見られたが、他の焼結体ではほとんど線形的な応答のみを示して最終破断を生じている。また、破断強度は、Table 2 に示すように、 Al_2O_3 単体と比較すると、platelet 強化材において50%程度の低下が見られ、他の複合材料では、若干の向上が見られた。

3. 破壊靱性試験

4水準の荷重を用いた圧子圧入の結果、 Al_2O_3 単体と whisker 強化材は median crack、マルチタフニング材では

Fig. 4 Stress-strain curves obtained during the four-point bending test.

palmqvist crack が生じていると推定された。それぞれに対してⅢ.3.で示した評価式により破壊靱性を算出した結果を、Table 2 に示した。なお、platelet 強化材では、圧痕周辺が剝離するとともに、多数のき裂分岐が生じたため、IF 法の適用は不可能であったが、参考のため、SENB 法により得られた破壊靱性を示してある。これらの結果より、 Al_2O_3 単体と比較すると、whisker の添加量が多いほど靱性が向上し、SiC の添加量が同じであれば、whisker 単体による強化よりもマルチタフニングの方がより有効であることが示唆された。

4. 破面観察

SEM による破面観察によると、各試料の破壊源は明確に特定できず、複数の破壊起点がほぼ同時に成長していると考えられた。Fig. 5 に破面の SEM 観察像を示す。マトリックスの破壊様式は、platelet 強化材では明らかに粒界破壊が支配的であるが、他の複合材料ではほぼ粒内破壊であった。また、強化素材の破壊形態は、whisker と platelet で以下のように異なっていた。whisker は、破面に対して浅い角度の場合界面に沿った破壊を起こしているが、破面に対して深い角度の場合ブリッジングして破断したと思われる痕跡が見られた。一方、platelet は、界面で割れている場合が多く、TEM 観察によると、界面に2nm程度の厚みのガラス相の存在が確認された。このガラス相は、EDAX を用いた分析によると、mullite であると結論付けられた。また、破壊試験前の platelet 強化材を TEM により観察したところ、この界面に沿ったマイクロクラックが確認されたので、この界面に存在するガラス相が破壊源となりやすかったと考えられる。しかし、マルチタフニング化すると界面で割れているような platelet がほとんど観察されず、whisker 同様ブリッジングを起こしていたと考えられた。また、マルチタフニング材では、platelet 強化材で見られたようなガラス相

Fig. 5 Fracture surfaces of sintered materials.

は確認されなかった。

破面を側面から観察すると、Fig. 6 に示すように、き裂偏向の様子が各材料で大きく異なった。platelet 強化材では、粒界破壊主体であることと、マトリックス粒径が大きいことから、ほぼ粒界形状を反映したき裂偏向を示している。Al₂O₃ 単体・whisker 強化材・マルチタフニング材では、マトリックスの破壊形態がほぼ同じであるが、破壊靱性に大きな差が見られたので、き裂偏向の差異を定量化することを目的として、試験片の側面から破面を観察したときの偏向角と、試験片の引張面から破面を観察したときの偏向角の頻度分布を測定した。その結果が、Fig. 7 に示す累積確率分布である。これらは、V.2.(2)で用いている破面の真の偏向角ではなく、見かけの偏向角である。見かけの Tilt 角は、どの材料もほぼ同様の偏向角分布

を示したが、見かけの Twist 角は、Al₂O₃ 単体、whisker 強化材、マルチタフニング材の順に高角度のき裂偏向がより多く生じていた。

V. 考 察

1. 強度とマトリックス粒径

文献(11)の1500°C焼結 Al₂O₃ ($d=1.8\text{ }\mu\text{m}$)と合わせて、今回作製した焼結体の曲げ強度とマトリックス粒径の関係を Fig. 8 に示した。著しい曲げ強度の低下を示した platelet 強化材を除けば、他の焼結体の曲げ強度とマトリックスの平均粒径の関係は、最小二乗法により、

$$\sigma_B = 404d^{-0.19} \quad (3)$$

Fig. 6 Side views of fracture surfaces.

Fig. 7 Cumulative frequency of apparent deflected angle obtained from bending specimen (Mono; monolithic type, W10; 10 mass% whisker type, W20; 20 mass% whisker type, Multi; multitoughening type).

Fig. 8 Grain-size-dependence of bending strength (Mono; monolithic type, W10; 10 mass% whisker type, W20; 20 mass% whisker type, P10; 10 mass% platelet type, P20; 20 mass% platelet type, Multi; multitoughening type).

と得られる。いわゆる Petch の関係式よりも指数が低く、強度がマトリックス粒径に対して敏感ではなくなっているのが特徴である。また、Fig. 8 において Al_2O_3 単体に対して得られる曲げ強度とマトリックス平均粒径の関係が式(3)とほぼ一致することから、今回のモデル材料作製条件は、 Al_2O_3 -SiC 間の熱残留応力による強度低下と SiC による強化が相殺し、見かけ上 SiC による強化が現れない条件であったと推定される。

一方、platelet 強化材のみが式(3)から大きくはずれている原因は、実験結果の項で述べたように、破壊形態が粒界破壊主体であることと、マトリックスと platelet の界面に存在するガラス相により界面に沿った破壊が生じやすくなったことの二点によるものと考えられる。この界面における微視破壊は、表面欠陥が表面の platelet 脱落により生じたとする解釈⁽¹²⁾が妥当であるとする根拠であるとともに、応力ひずみ線図に見られるような非線形挙動の原因であると結論付けられる。したがって、platelet 強化材では、platelet 表面の微視破壊を阻止することにより、強度の向上が期待される。実際、界

面ガラス相の観察されなかったマルチタフニング材では、platelet の脱落がほとんど生じておらず、強度低下も見られないことから、この点は支持される。マルチタフニング材で界面ガラス相が観察されなかった原因は明らかではないが、 Al_2O_3 マトリックス粒の微細化に伴って、一つの platelet 周囲の Al_2O_3 粒子数が増加し、その結果、粒界拡散経路数が増加して、platelet 表面でのガラス相偏析を抑制するからではないかと予想される。

以上より、platelet 強化材とマルチタフニング材の違いが、マトリックス粒径と platelet 界面のガラス相の有無にあらわれていることに注目すると、platelet 強化材の強度向上には、マトリックス粒を微細化することと platelet 界面のガラス相生成を抑制することが有効であると考えられる。ここで、細かいマトリックスの方が粒内破壊しやすいという実験結果⁽¹¹⁾と上述のマトリックス微細化によるガラス相偏析抑制に関する予想から、マトリックス粒の微細化が、今回の一連の複合材料を高強度化するために有効な手段であると推定される。具体的には、 Al_2O_3 粒成長が SiC により抑制されたことから、SiC 間隔を狭くすることを目的とした微細な SiC 粒子の添加が有望であると考えられる。

また、whisker 強化材とマルチタフニング材において、靱性向上と比較して、強度向上がほとんど見られない原因は、先に述べた強化相による強化と残留熱応力の効果がほぼ相殺したことに加え、実質的な破壊起点寸法の増大であるとするのが妥当であると推定される。破面観察の項で述べたように、複数の点からほぼ同時に最終破壊が進行したと考えられ、これは微細き裂が急速に連結するための臨界き裂密度が各材料ごとに存在することに対応するが、臨界き裂密度の支配因子は明らかでない。

2. 破壊靱性向上機構の分離

破面観察の結果、き裂の偏向と強化相のブリッジングが破壊靱性の向上に寄与していると考えられたので、測定された破壊靱性を次式のように分離することを試みた。

$$K_{\text{meas}} = K_{\text{int}} + (\Delta K_{\text{relax}}^{\text{defl}} + \Delta K_{\text{area}}^{\text{defl}}) + \Delta K_{\text{relax}}^{\text{brid}} \quad (4)$$

ここで、右辺の各項は、それぞれ、き裂が直進したときの材料固有の破壊靱性、き裂の偏向によりき裂先端の応力拡大係数が

Fig. 9 Measured fracture toughness and contributions of included toughening mechanism (Mono; monolithic type, W10; 10 mass% whisker type, W20; 20 mass% whisker type, Multi; multitoughening type).

緩和された効果, き裂の偏向により破壊面積が増大した効果, および, 強化相などの架橋によりき裂先端の応力拡大係数が緩和された効果とする. それぞれの項について, 以下のように検討した結果, 測定された破壊靱性が Fig. 9 のように分解されることが妥当であると考えられた. なお, 破面観察結果で述べたように, platelet 強化材は, マトリックス粒の破壊様式が他の焼結体と異なっていること, および, 破壊靱性の測定法が異なることから, 以下の解析からは除外した.

(1) き裂が直進したときの材料固有の破壊靱性 (K_{int})

靱性向上機構が全く作用していない場合, 複合材料中をき裂が直進したときの破壊靱性は, その材料固有の破壊靱性と考えられる. この値は, 複合材料を構成している第 i 相が, 複合材料の単位断面あたり S_i の断面を有するとき, 表面エネルギー γ_i を用いて,

$$\frac{(K_{int})^2}{E_{comp}} = \gamma_{comp} = \sum_i S_i \gamma_i \quad (5)$$

と表すことができる. ただし, E は弾性率, 添字の comp は複合材料を意味する. このとき, S_i の算出には, whisker と platelet の分散状態が異なることを考慮したが, 結果的には Appendix-B に示すように, 体積率=面積率の関係が適用できることを用いた. 構成相の表面エネルギーは, 単結晶における破壊靱性と弾性率の値⁽¹³⁾から計算した.

(2) き裂偏向効果 (ΔK_{relax}^{defl} と ΔK_{area}^{defl})

偏向したき裂の応力拡大係数は, き裂偏向長さが短ければ, 直進き裂がモード I 型の荷重環境にある場合のき裂回りの応力場を用いて近似することができる. Appendix に示すような tilt 角 θ と twist 角 φ を用いると, 偏向したき裂先端の各モード成分は,

$$\begin{cases} k_1 = \left(\cos^2 \varphi \cos^3 \frac{\theta}{2} + 2\nu \sin^2 \varphi \cos \frac{\theta}{2} \right) K_I \\ k_2 = \cos \varphi \sin \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2} K_I \\ k_3 = \sin \varphi \cos \varphi \cos \frac{\theta}{2} \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} - 2\nu \right) K_I \end{cases} \quad (6)$$

と表される. よって, 偏向したき裂先端でのエネルギー解放率 (γ_{tip}) は, き裂全縁で平均すると, 直進していると仮定した見

かけのき裂先端でのエネルギー解放率 (γ_{app}) と比べて,

$$\left\langle \frac{\gamma_{tip}}{\gamma_{app}} \right\rangle = \iint F(\theta, \varphi) P(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (7)$$

だけ緩和されていることになる. ここで, $P(\theta, \varphi)$ は tilt 角 θ と twist 角 φ である偏向面が生じる確率密度関数であり, また, $F(\theta, \varphi)$ は tilt 角 θ と twist 角 φ である偏向き裂における応力拡大係数緩和効果をエネルギー解放率に書き直して求めた緩和係数で,

$$F(\theta, \varphi) = \left(\frac{k_1}{K_I} \right)^2 + \frac{2(1-\nu)-\nu^2}{3(1-2\nu)} \left(\frac{k_2}{K_I} \right)^2 + \frac{1}{1-2\nu} \left(\frac{k_3}{K_I} \right)^2 \quad (8)$$

である⁽¹³⁾. 不安定破壊の臨界条件は, き裂先端のエネルギー解放率が, 材料固有の表面エネルギーに達することであると考えると, 不安定破壊が生じるときの見かけのエネルギー解放率 γ_{app-IC} は,

$$\gamma_{app-IC} = \left\langle \frac{\gamma_{tip}}{\gamma_{app}} \right\rangle^{-1} \gamma_{int} \quad (9)$$

となる. よって, 偏向き裂における応力拡大係数の緩和効果のため,

$$\frac{(K_{int} + \Delta K_{relax}^{defl})^2}{2E_{com}} = \left\langle \frac{\gamma_{tip}}{\gamma_{app}} \right\rangle^{-1} \frac{(K_{int})^2}{2E_{com}} \quad (10)$$

により与えられる ΔK_{relax}^{defl} だけ, 直進き裂の破壊靱性と比較して靱性が向上することになる.

一方, き裂偏向による破壊面積の増加率は, 幾何学的に

$$S_{area} = \iint \sqrt{1 + \tan^2 \theta} \sqrt{1 + \tan^2 \varphi} P(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (11)$$

と評価され, 見かけ上, 不安定破壊開始時の見かけ上のエネルギー解放率は,

$$\gamma_{app-IC} = S_{area} \gamma_{int} \quad (12)$$

となる. よって, 偏向き裂における破壊面積増大効果のため,

$$\frac{(K_{int} + \Delta K_{area}^{defl})^2}{2E_{com}} = S_{area} \frac{(K_{int})^2}{2E_{com}} \quad (13)$$

により与えられる ΔK_{area}^{defl} だけ, 直進き裂の破壊靱性と比較して靱性が向上することになる.

なお, 以上の計算を実行するにあたり, 偏向角の分布には, Faber ら⁽²⁾の理論解析に見られる第二相を最大角度で連結するなどの破壊形態を仮定せず, 破面の直接観察から得られた偏向角度分布を用いた. また, 個々の偏向面は偏向角度を測定することが困難であるため, tilt 角 θ と twist 角 φ は相互に独立であると仮定して,

$$P(\theta, \varphi) = P_{tilt}(\theta) P_{twist}(\varphi) \quad (14)$$

の関係を用いた.

(3) 架橋効果 (ΔK_{relax}^{brid})

短繊維による架橋効果は, き裂面上の closure-force による応力緩和として, Becher ら⁽⁶⁾により解析が行われた結果,

$$\Delta K_{relax}^{brid} = \sigma_{fract}^{whisker} \sqrt{\frac{V_{whisker} r}{6(1-\nu^2)} \frac{E_{com}}{E_{whisker}} \frac{G_{matrix}}{G_{interface}}} \quad (15)$$

として得られている. ここで, whisker は直進き裂に対し垂直に配列し, whisker 形状が同一であると仮定されている. したがって, 本研究で用いられているような, 2次元ランダム配向材料では, 架橋による靱性向上への寄与を式(15)を直接用いることができない. さらに, エネルギー解放率について, マトリックスのエネルギー解放率と界面のエネルギー解放率の比が

あらかじめ求められていなければならない上、異なる形状の第二相に対してはなんらかの修正が必要である。しかし、whisker の配向角分布が体積率によらなければ、式(15)の形から、 $\Delta K_{\text{relax}}^{\text{brid}} \propto \sqrt{V_{\text{whisker}}}$ であると考えられる。また、マルチタフニング材では、破面観察の結果、whisker と platelet の両者による架橋効果の存在が示唆されたので、

$$\Delta K_{\text{relax}}^{\text{brid}} \propto \sqrt{V_{\text{whisker}}^2 \bar{r}_{\text{whisker}} + V_{\text{platelet}}^2 \bar{r}_{\text{platelet}}} \quad (16)$$

と評価することにした。ここで、架橋に有効に寄与したと考えられた platelet は、platelet 平面がき裂面に対して垂直に近い場合に限定され、破壊がせん断的であったことから、platelet と等価断面積をもつ短繊維として扱い、破断強度はせん断強度(引張強度の1/2)として考慮した。その結果、10 mass% whisker 強化材、20 mass% whisker 強化材、および、マルチタフニング材における架橋効果の相対比は、1:1.4:1.8の関係にあると予想された。

実際、測定値から、 $K_{\text{int}}, \Delta K_{\text{relax}}^{\text{def}},$ および、 $\Delta K_{\text{area}}^{\text{def}}$ を差し引いた部分は、この値と極めてよい一致を示し、各機構からの寄与の単純和として作用していると考えられた。また、 Al_2O_3 単体におけるブリッジング効果は、粒径の制御を助剤などの使用により行った実験結果解析⁽¹⁴⁾がほとんどで、今回の測定結果に直接適用できないが、上記の解析により、0.6 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 程度の結晶粒による架橋効果が存在したと推定された。

VI. 結 論

マルチタフニングのモデル材料として、SiC 複合強化 Al_2O_3 を作製し、以下の結論を得た。

(1) 10 mass% whisker 強化材、20 mass% whisker 強化材、(10 mass% whisker + 10 mass% platelet) 強化材、および、 Al_2O_3 単体を、1500°C 熱処理を含む同一の焼結パターンで作製した。これらの強度は、マトリックス粒径にほとんど依存せず、見かけ上 SiC による強化は見られなかった。

(2) 10 mass% platelet 強化材、および、20 mass% platelet 強化材を上述の焼結パターンで作製した結果、著しい強度低下が生じ、マトリックスの粗大化に伴う粒界破壊と界面ガラス相の偏析が原因であると考えられた。また、この粒界破壊が、表面からの platelet 脱落による表面欠陥の導入にかかわっており、さらに測定強度の低下を招いていると考えられる。

(3) 測定された破壊靱性は、既存の強化機構に関する解析結果を利用することにより、き裂偏向・ブリッジングからの寄与の分離が可能であった。

(4) 破壊靱性は、whisker の添加量とともに向上し、マルチタフニングによりさらに向上した。この原因は、破壊靱性の寄与の分離の結果、platelet の導入によるき裂偏向効果(応力緩和)と platelet の架橋効果が有効に作用したことであり、結論付けられた。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費(特別研究員)により行われたことを記し、謝意を表します。

文 献

- (1) F. F. Lange: *Phil. Mag.*, **22**(1970), 983.
- (2) K. T. Faber and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1983), C-64.
- (3) R. M. McMeeking and A. G. Evans: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 242.
- (4) B. Budiansky: *Int. J. Solids Struct.*, **19**(1983), 337.
- (5) M. Kachanov and E. Montagut: *Eng. Fract. Mech.*, **25**(1986), 625.
- (6) P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988), 1050.
- (7) 内山哲夫, 井上繁雄, 新原皓一: 炭化珪素セラミックス, 宗宮重行, 猪股吉三編, 内田老鶴舗, (1988).
- (8) 新原皓一, 中平 敦, 菅沼克昭: ニューセラミックス, **2**(1989), 65.
- (9) 林 國郎, 後藤健一, 西川友三: 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**(1991), 620.
- (10) S. T. Buljan, J. G. Baldoni and M. L. Huckabee: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(1987), 347.
- (11) 池田浩治, 岸 輝雄 (投稿中).
- (12) R. Janssen and N. Claussen: *Proc. of the 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics*, edited by S. Kimura and K. Niihara, Ceramic Society of Japan, (1991), 371.
- (13) B. N. Kim and T. Kishi (投稿中).
- (14) P. Chantikul, S. J. Bannison and B. R. Lawn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), 2419.
- (15) R. L. Fullman: *Transactions AIME (J. Metals)*, Mar. (1953), 447.

Appendix

[Appendix-A] 見かけの偏向角と真の偏向角について

モード I 型の負荷環境におけるき裂回りの応力場を用いて、偏向き裂の先端の応力拡大係数を求めることにする。この時、XZ 平面に対して、Fig. 10 に示すような回転によって得られる平面を、tilt 角 θ と twist 角 ϕ の偏向き裂面と呼ぶことにする。ところが、Fig. 11 に示すように、tilt 角 θ は、側面(XY 平面)と破面がなす角度と一致するが、twist 角 ϕ は、引張面(YZ 平面)が破面となす角度と一致しない。この見かけの twist 角 η を用いて、幾何学的に

$$\phi = \tan^{-1} (\cos \theta \tan \eta) \quad (\text{A-1})$$

であることが得られる。

Fig. 10 Definition of tilt angle and twist angle for the deflected plane (XZ-plane; non-deflected crack plane, final-XZ-plane; deflected crack plane of tilt angle θ and twist angle ϕ).

Fig. 11 Definition of apparent deflection angles.

Fig. 12 Geometry of model to calculate the average cross-section of second phase.

〔Appendix-B〕 第二相の平均切断面積率について

不透明なマトリックス中に第二相が分散している場合、任意の切断面における見かけの寸法から、真の寸法を推定することを目的として、Fullman⁽¹⁵⁾が解析を行っている。この解析では、第二相が均一の形状・寸法、第二相が空間的に均一分布、および、第二相の体積率＝面分率＝線分率を仮定している。しかし、本研究のように配向に異方性がある場合は、この仮定の妥当性が明らかではない。

そこで、均一分布を仮定して、第二相がちょうど1個含まれる単位胞(一辺の長さ $2L$ の立方体)を想定する。本来、第二相が任意の平面により切断される面積は、第二相と平面の位置関係で決定されるので、第二相を単位胞の中心に置き、第二相の傾角と切断面の位置をパラメータとして平均切断面積を求めることにする。簡単のため、Fig. 12のように第二相を回転楕円体(赤道半径を a)として、各パラメータを設定する。切断面が、 $Y=h$ である場合、切断面積は

$$\frac{\pi a^2 b (a^2 \sin^2 \varphi + b^2 \cos^2 \varphi - h^2)}{\sqrt{(a^2 \sin^2 \varphi + b^2 \cos^2 \varphi)^3}} \quad (\text{B-1})$$

となる。ここで、対称性を考慮すると、切断面が h から $h+dh$ の間に存在する確率が dh/L 、また、第二相が3次元ランダム配向であれば、 φ から $\varphi+d\varphi$ の間の方向を向いている確率が $\sin \varphi d\varphi$ であり、結局式(B-1)とこれらの確率の積を積分して得られる $2\pi a^2 b/3L$ が、ひとつの単位胞内での平均切断面積である。

さらに、単位面積内には、 $1/4L^2$ 個の単位胞が並んでいることから、複合材料の単位断面内における第二相の総切断面積は、 $\pi a^2 b/6L^3$ となる。これは、第二相の体積率を a, b 、および、 L で表現した結果と一致するので、3次元ランダム配向の場合は、体積率＝面分率となる。同様にして、whiskerのように破面に対して垂直な面内で2次元ランダム配向している場合は、 φ から $\varphi+d\varphi$ の間の方向を向いている確率が $2d\varphi/\pi$ であることを用いると、積分結果は3次元ランダム配向の場合と同じく、体積率＝面分率であることが得られる。