ZrO₂/Ni 複合材料の変形・破壊挙動に及ぼす分散状態の影響†

東 藤 貢* 新 川 和 夫* 高 橋 清*
武 部 博 倫** 森 永 健 次**

Effect of Dispersiveness on the Deformation and Fracture Behaviors of ZrO₂/Ni Composite Materials

by

Mitsugu TODO*, Kazuo ARAKAWA*, Kiyoshi TAKAHASHI*,
Hiromichi TAKEBE** and Kenji MORINAGA**

Six different types of ZrO₂/Ni composite materials were fabricated by means of the slip casting method to study the effects of composition and dispersiveness on their deformation and fracture properties. The result of three-point bend testing indicated that the composition had significant influence on the bend strength and absorbed fracture energy with sufficient dispersiveness, whereas there was little effect on these properties with insufficient dispersiveness. The result of mode I fracture testing also exhibited that the critical mode I energy release rate, G_{Ic} , depended upon the composition, and the sufficient dispersiveness resulted in better G_{Ic} than the insufficient dispersiveness. The microstructures and fracture behaviors of the composites were examined using a laser microscope, an optical microscope with an image analysis technique and a scanning electron microscope (SEM). The result of the image analysis showed that the compositions of the sintered materials were different from those of the compacts. The SEM observation also exhibited that in the materials with insufficient dispersiveness, cracks tended to propagate along the interfaces of Ni aggregations, resulting in the degradation of the fracture properties.

Key words: Metal matrix composite, Critical strain energy release rate, Bend strength, Image analysis

1 緒 言

高じん性を有する金属材料中に耐熱性に優れるセラミックス粒子を分散させた複合材料が開発され、特に高温での使用を考慮した実用化が進んでいる。^{1)~7)}この種の材料は分散させる粒子やマトリックスとして種々の選択が可能のため、単一材料では得られない機能を持つ材料を創製することも可能である。しかし、その変形・破壊挙動は分散粒子とマトリックスの各々の性質に加え、粒子の形状・サイズ、粒子/マトリックス界面の状態なども影響を及ぼすため、その挙動は複雑であり、今だ未知の部分が多いのが現状である。

我々の研究グループは、ニッケル (Ni) 粉末とジルコニア (ZrO₂) 粉末を原料として、スリップキャスト法により ZrO₂/Ni 複合材料を作製し、力学的特性に関する研究を進めている。前報⁵⁾においては、十分にかく拌を行うことで Ni と ZrO₂ の分散性が良好な複合材料を作製し、高温下での力学的特性について調べた結果について報告した。しかし、かく拌手順を変えることによる分散性の変化、およびそれにもなう変形・破壊特性の変化については、今だ十分に理解されていない。複合材料の構成要素の分散性は、材料の力学的特性に加へ熱伝導特性等の機能性にも影響を及ぼすことが考えられ、分散性と各種特性の関係を把握しておくことは重要である。

本研究では、3種類の組成と2種類の分散性からなる合計6種類のZrO₂/Ni複合材料を作製し、レーザー顕微鏡観察と画像処理の手法を用いて微視構造解析を行った。また、曲げ試験ならびにモードI破壊試験を行い、曲げ強度、ヤング率、吸収破壊エネルギー、臨界ひずみエネルギー解放率等を測定した。さらに、破壊後の試験片のSEM観察結果と構造解析結果を参考にし、変形・破壊特性に及ぼす組成と分散性の影響について考察した。

2 実験方法

2.1 材料と試験片

ZrO₂/Ni 複合材料の原料は、部分安定化 ZrO₂ 粉末 (東ソー: TZ3Y3) と Ni 粉末 (住友金属鉱山: SNP-120) であり、スリップキャスト法により成形体を作製した。^{5), 8)} 分散媒として蒸留水を用いて、体積比で ZrO₂/Ni = 20/80, 35/65, 50/50 の3種類の割合で粉末を混合し、消泡剤 (第一工業製薬: アンチフロス F-130) を数滴およびかく拌補助として直径 10mm のテフロンボールを3個加えスリップを調整した。2種類の分散状態はスリップのかく拌手順を変えることで得られる。均一な分散状態を得るために KM 式万能シェーカーで2時間、続けてボールミルで3日間かく拌を行った。また、シェーカーによる10分間のみのかく拌により分散状態が不均一な材料を作製した。かく拌後のスリップを石こうの型枠に

† 原稿受理 平成 13 年 8 月 10 日 Received Aug. 10, 2001

* 正 会 員 九州大学応用力学研究所 〒816-8580 春日市春日公園, Res. Inst. App. Mech., Kyushu Univ., Kasuga-koen, Kasuga, 816-8580

** 九州大学総合理工学研究院 〒816-8580 春日市春日公園, Grad. School of Eng. Sci., Kyushu Univ., Kasuga-koen, Kasuga, 816-8580

注入し, 2日後型枠を取り外した後さらに1週間自然乾燥させ成形体を作製した. 乾燥後の成形体を電気炉を用いてアルゴン雰囲気中で1400°C, 2時間の条件で常圧焼結した. なお, Niの酸化を防ぐためにマグネシウムによる酸素の還元を行った. 作製した各試料について密度を測定し, NiとZrO₂の密度と混合比から得られる理論密度に対する相対密度を評価した.

得られた焼結体から低速切断機を用いて曲げ試験およびモードI破壊試験用の厚さ約3mmの板材を切り出した. モードI破壊試験片へのノッチの導入は厚さ0.15mmのダイヤモンド切断砥石を用いて低速切断機により行った. Fig. 1に試験片形状を示す. 曲げ試験片のサイズは, $L=35\text{mm}$, $H=3\text{mm}$, $W=4\text{mm}$ であり, スパンは $S=30\text{mm}$ である. また, モードI破壊試験片サイズは, $l=33\text{mm}$, $w=7\text{mm}$, $h=3\text{mm}$, $a=3\text{mm}$ であり, スパンは $s=28\text{mm}$ である. 以降, 粒子の分散が良好な試料をG, 不十分な試料をBで表し, 混合比と分散性が異なる6種類の試料を20/80-G, 20/80-B, 35/65-G, 35/65-B, 50/50-G, 50/50-Bと略記する.

2.2 微視構造の観察と解析

低速切断機を用いて各試料より一部分を切り出し, 表面を研磨後レーザー顕微鏡による微視構造の観察を行った. 光学顕微鏡とデジタルカメラを合わせた撮影システムを用いて, 上述の研磨面を倍率 $\times 200$ で撮影し, 実サイズで $250\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ の画像をPCに取り込んだ. 次に各画像より無作為に $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ の領域3ヶ所を抽出し, 画像処理ソフトウェアを用いて構造解析を行った. グレースケールで取り込まれた画像に対し2値化処理を施すことでZrO₂領域とNi領域を区別し, 面積比を求め試料作製時の混合比と比較した.

2.3 曲げ試験およびモードI破壊試験

曲げ試験およびモードI破壊試験は, Fig. 1に示した試験片を用いて油圧サーボ式試験機により負荷速度0.1mm/minで行い, 荷重とクロスヘッド移動量をデジタルレコーダで記録した. また, モードI破壊試験の場合は, き裂進展開始点を検出するためにノッチ先端近傍にひずみゲージを貼り付け, 荷重とクロスヘッド移動量に加えノッチ先端近傍のひずみの時間変化を記録した.

曲げ試験より得られたGタイプの荷重-たわみ曲線の例をFig. 2に示す. このように荷重-たわみ関係は非線形性を示すため, 荷重-たわみ曲線を線形部分と非線形部分に分割し以下に述べる手順により第一次近似的に応力-ひずみ関係を評価した. 荷重-たわみ曲線初期の線形部分に対しては線形弾性関係を仮定し, 応力-ひずみ関係を求めた. 線形は理論より荷重 P とたわみ δ の関係は次式で与えられる.

$$P = \frac{4H^3WE}{S^3} \delta \quad (1)$$

ここで, E は曲げヤング率であり, H , W , S はFig. 1(a)に示すようにそれぞれ試験片厚さ, 幅, スパン長さである. 非線形部分に対しては応力 σ とひずみ ε の関係を

(a) Three-point bend test specimen

(b) Mode I fracture test specimen

Fig. 1. Test specimens.

$$\sigma = \begin{cases} E_0 \varepsilon^n, & \varepsilon \geq 0 \\ -E_0 (-\varepsilon)^n, & \varepsilon \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

と仮定することで弾性は理論より得られる荷重とたわみの関係式

$$P = \frac{2E_0 I_n}{(S/2)^{2n+1}} \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \delta^n \quad (3)$$

$$I_n = \frac{2B}{n+2} \left(\frac{H}{2} \right)^{n+2}$$

を適用して応力-ひずみ関係を評価した. ここで E_0 と n は式(3)と荷重-たわみ曲線の非線形部分を比較することで得られる定数である. 得られた応力-ひずみ関係の線形部分より, 曲げヤング率 E , 非線形部分の最大応力として曲げ強度を評価した. また, 荷重-たわみ曲線下の面積を試験片断面積で除した値を破壊エネルギーとして評価した.

モードI破壊試験より得られた荷重-変位曲線より, き裂進展開始点までの荷重-変位曲線下の面積 U を求

Fig. 2. Load-deflection curves of G-types.

め、次式より臨界ひずみエネルギー解放率 G_{lc} を評価した。

$$G_{lc} = \frac{U}{hw\phi(x)}, \quad x = a/w$$

$$\phi = \frac{A + 18.64}{dA/dx}$$

$$A = \frac{16x^2}{(1-x)^2} (8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5)$$
(4)

ここで、 a , h , w は Fig. 1 (b) に示すようにそれぞれ初期ノッチ長さ、試験片の厚さ、幅である。

3 結果と考察

3・1 微視構造と解析結果

20/80-G, 20/80-B, 50/50-G および 50/50-B の微視構造のレーザー顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。Fig. 3 で明るい部分が Ni であり、暗い部分が ZrO₂ である。G タイプは粒子の分散性が良好であり、ZrO₂ が網目状の複雑な構造を形成していることがわかる。一方、B タイプには Ni の凝集体が存在しており、分散状態が不十分であることがわかる。

20/80-G と 20/80-B の Ni の凝集体を含まない領域の微視構造の光学顕微鏡写真と対応する 2 値化像を Fig. 4 に示す。Fig. 4 で明るい部分が Ni であり、暗い部分が ZrO₂ である。これらの 2 値化像より得られた ZrO₂ と Ni の面積比は 20/80-G が 35 : 65 であり、試料作製時の粉末の混合比 20:80 とは異なっている。また、20/80-B における ZrO₂ と Ni の面積比は 43 : 57 であり Ni の凝集体

を含まない領域であるためその差は小さくなっている。各試料について 3 ヶ所ずつ画像解析を行い平均した結果を Table I に示す。G タイプについて得られた結果は全て試料作製時の粉末の混合比とは異なっている。得られた面積比が体積比にほぼ等しいと仮定すると、混合比と異なる原因としては、焼結した ZrO₂ の粒界に空隙等の欠陥が生じており、見かけ上体積が大きくなっていること等が考えられる。なお、3 ヶ所の測定値のばらつきは小さく、平均値との差は 1 ~ 4% 程度であった。Table II に相対密度の測定結果を示す。相対密度が 100% より小さいことは焼結体中に空隙等が存在し膨張していることを示唆している。G タイプ、B タイプ共に 35/65 が最も大きな相対密度を示し、50/50 の相対密度が最も小さいことがわかる。

Table I. Results of image analysis.

Material	ZrO ₂ (%)	Ni (%)
20/80-G	35	65
20/80-B	42	58
35/65-G	53	47
35/65-B	74	26
50/50-G	68	32
50/50-B	78	22

Fig. 3. Microstructures of ZrO₂/Ni composites. The bright and dark regions represent Ni and ZrO₂, respectively.

Table II . Relative densities of sintered materials.

Material	Relative density (%)
20/80-G	95.9
20/80-B	96.9
35/65-G	96.5
35/65-B	97.5
50/50-G	93.2
50/50-B	94.8

3・2 変形・破壊特性

Fig. 5 に応力-ひずみ曲線を示す. G タイプは Ni の含有量の増加に伴い非線形性が増大する. また, Ni の含有量が増加すると強度は低下するが破断ひずみは増大することがわかる. 一方, B タイプでは非線形性, 強度, 破断ひずみに対する ZrO_2 と Ni の混合比の影響は小さい. Fig. 6 に曲げヤング率の測定結果を示す. 通常, 部分安定化 ZrO_2 と Ni のヤング率はともに 200GPa 程度であるため, ZrO_2 /Ni 複合材料のヤング率に及ぼす組成の影響は小さいと推測される. 実際, G タイプを見ると 35/65-

(a) Optical micrograph of 20/80-G

(b) Thresholding of (a)

(c) Optical micrograph of 20/80-B

(d) Thresholding of (c)

Fig. 4. Image analysis of the microstructures of 20/80 composites.

(a) G-types

(b) B-types

Fig. 5. Approximated stress-strain curves of ZrO_2 /Ni composites.

Fig. 6. Bending modulus of ZrO₂/Ni composites.

G が最も大きな曲げヤング率を示しており、このことは相対密度が最大すなわち空隙の含有率が最小であることと対応していると思われる。一方、B タイプにおいても 35/65-B が最大のヤング率を示したが、20/80-B との差は小さい。

Fig. 7 に曲げ強度の測定結果を示す。G タイプは ZrO₂ の含有率の増加に伴い強度も増加する。一方、B タイプは混合比の影響は小さい。Fig. 8 に吸収破壊エネルギーの測定結果を示す。G タイプは ZrO₂ の含有率の増加に伴い吸収破壊エネルギーは減少する。これは延性的な Ni が減少しぜい性的な ZrO₂ が増加することに対応している。B タイプの場合は混合比の影響はほとんど見られない。以上の結果より、B タイプの破壊特性は材料中に存在する Ni の凝集体の影響を強く受けることが予想される。

Fig. 9 に G_{Ic} の測定結果を示す。G タイプ、B タイプ共に 20/80 が最大であり、35/65 が最小である。また、

Fig. 7. Bending strength of ZrO₂/Ni composites. Fig. 8. Bending fracture energy of ZrO₂/Ni composites. Fig. 9. G_{Ic} of ZrO₂/Ni composites.

20/80 と 50/50 の差は小さい。Ni の含有率が最も高い 20/80 では、き裂先端周辺部での Ni の塑性変形によるエネルギー散逸が最大となると思われる。さらに次節で示すき裂周辺部での ZrO₂ 粒子界面のマイクロクラッキングによる高じん化も考えられる。一方、ZrO₂ の含有率が最も高い 50/50 では、ZrO₂ における高じん化機構である応力誘起相変態あるいは粒界でのマイクロクラッキング等の効果が最大となるであろう。35/65 では、これら高じん化の効果が最小となるため、 G_{Ic} は最小を示したと考えられるが、詳細については今後の検討課題としたい。なお、G タイプの方が B タイプより G_{Ic} は大きく、Ni の凝集体の存在が破壊じん性の低下に影響を及ぼしていることが推測される。

3・3 破壊の微視機構

Fig. 10 に 20/80-G と 50/50-G 中を進展したき裂周辺部の SEM 写真を示す。20/80-G では主き裂近傍の ZrO₂/

(a) 20/80-G

(b) 50/50-G

Fig. 10. Crack growth behavior in G-types.

Ni 界面で発生したマイクロクラックが観察されるが, 50/50-G ではそのようなマイクロクラックは見られない. この観察結果より, 20/80-G では延性的な Ni の破断によるエネルギー吸収に加え, マイクロクラック発生によるシールディング機構も高じん化に寄与していることが考えられる.⁹⁾ Fig. 11 に 35/65-B と 50/50-B におけるき裂進展部近傍の SEM 写真を示す. き裂は Ni 凝集体の界面に沿って伝ばしていることがわかる. このことは, 界面における異相あるいはボイドやマイクロクラック等の欠陥の存在, または, 凝集体周囲での局所的応力集中の影響を示唆している. 通常, Ni と部分安定化 ZrO₂ の弾性率の差は小さく (共に 200GPa 程度), したがって, Ni 凝集体と周囲の複合材料部分の弾性率の差も小さいと思われるため, 局所的応力集中よりむしろ異相あるいは欠陥の存在の影響が大きいことが予測される. 凝集体界面での異相あるいは欠陥の存在による界面強度の低下が, B タイプの曲げ強度や G_{Ic} が対応する同じ組成の G タイプに比べ低いことの原因になっていると考えられるが, 詳細については今後の検討課題としたい.

(a) 35/65-B

(b) 50/50-B

Fig. 11. Crack growth behavior in B-types.

4 結 言

3 種類の組成と 2 種類の分散性からなる 6 種類の ZrO₂/Ni 複合材料を作製し, 微視構造解析を行うとともに, 曲げ試験ならびにモード I 破壊試験を行い変形・破壊特性を評価した. 試験終了後の試験片の破面および側面の SEM 観察結果と構造解析結果を参考にし, 変形・破壊特性に及ぼす組成と分散性の影響について考察した. 得られた結果は以下の通りである.

(1) Ni と ZrO₂ の試料作製時の混合比と画像解析より得られた成形体における組成は異なっていた. その原因として空隙の存在による ZrO₂ 体積の膨張等が考えられる.

(2) 曲げヤング率に対しては組成と分散性の明確な影響は見られず, 35/65-G が最も高いヤング率を示し, 20/80-G が最も低いヤング率を示した.

(3) G タイプの曲げ強度と破壊エネルギーは組成に依存し, ZrO₂ の含有率が増加すると曲げ強度は増大し, 破壊エネルギーは減少する傾向にある.

(4) B タイプの曲げ強度と吸収破壊エネルギーの組成に対する依存性は小さい.

(5) G タイプ, B タイプ共に 20/80 が最大の G_{Ic} を示し, 35/65 が最低の G_{Ic} を示した. この原因として, 35/65 より 20/80 と 50/50 の方が高じん化機構の影響が大きかったことが考えられる. また, B タイプの G_{Ic} は対応する同じ組成の G タイプの G_{Ic} より低い値を示した.

参 考 文 献

- 1) 尾中 晋, 加藤雅治, 田中良平, 日本金属学会誌, **50**, 141 (1986).
- 2) 大谷隆一, 北村隆行, 三木秀樹, 材料, **40**, 1297 (1991).
- 3) 佐竹忠昭, 菅野幹男, 材料, **40**, 1485 (1991).
- 4) I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed and E. J. Lavernia, J. Mater. Sci., **26**, 1137 (1991).
- 5) 小川哲男, 新川和夫, 高橋 清, 武部博倫, 森永健次, 材料, **43**, 1463 (1994).
- 6) M. J. Hadianfard, J. Healy and Y.-W. Mai, J. Mater. Sci., **29**, 2321 (1994).
- 7) X. Ge and S. Schmauder, J. Mater. Sci., **30**, 173 (1995).
- 8) H. Takebe and K. Morinaga, Mater. Manufact. Processes, **9**, 721 (1994).
- 9) 香川 豊, 八田博志, “セラミックス基複合材料”, p.120 (1990) アグネ承風社.