Cu/Si₃N₄ 傾斜機能材料の静的強度評価*荒井 正行^{*1}, 緒方 隆志^{*1}, 佐久間 俊雄^{*1}Evaluation of Static Strength of Cu/Si₃N₄ Functionally Gradient Materials

Masayuki ARAI, Takashi OGATA and Toshio SAKUMA

In order to ensure reliability of the thermoelectric module, we had applied a FGM layer with composition of Cu and Si₃N₄ to the bonding parts in the module and decided the functionally graded compositional profile based on numerical analysis. In this study, Cu/Si₃N₄ functionally gradient material and Cu/Si₃N₄ composite materials were fabricated by hot press (HP) and static strength at room temperature was evaluated. As a result, it was found by observation with an optical microscope that neither FGM nor the composite materials produced by HP had internal defects. Static strength of composite materials obtained by the 4-point bending test exhibited a lower value as compared with those based on the rule of linear mixture. Finite element analysis for the FGM was performed. It was shown that fractured stress and initiation site of cracks could be predicted by using the fracture criterion for the bending strength of the composite materials.

Key Words: Hot Press, Mechanical Properties, 4-Point Bending, Functionally Gradient Material, Composite Material, Finite Element Method

1. 結 言

各種高温機器においては、高熱負荷に対する耐熱性と冷却特性の両面に優れた新しい材料の開発が望まれている。このような要求に対して、単一の材料を改良するだけではなく、数種類にわたる材料のハイブリット化は重要な方法として位置付けられ、これまでに種々のセラミックス基、金属基複合材料等に関して材料の作製とその強度特性の把握が試みられてきた。また、最近では内部組織が連続的に変化するよう組成配分を調整した傾斜機能材料(FGM)⁽¹⁾が提案されるに至っている。FGMに関するこれまでの研究においては、材料作製の比較的容易な組合せであるPSZとSUS 304とのハイブリット化が精力的に行われているものの⁽²⁾、熱的、機械的性質の大きく異なる組成を組み合わせたFGM材については西田ら⁽³⁾のCu/Mo FGM材に関する研究以外に報告された例が少なく、その強度特性の把握と解析による強度評価はあまり行われていない。

一方、著者らは、これまでに熱電変換素子の伝熱特性の向上、接合部での熱応力緩和および絶縁性向上を

目的として熱電変換モジュールの接合部にCu/Si₃N₄ FGM材を適用し、その組成配分率について解析的に検討を行ってきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

本研究では、CuとSi₃N₄との組合せを対象とし、Cu/Si₃N₄ FGM材の試作と同材の室温下での静的強度を評価することを目的とする。具体的には、強度評価を容易にするために三層の階段状組織を有するFGM材ならびに5種類の複合材をホットプレスにて試作した。その後、複合材の四点曲げ試験により得られた曲げ強さから、有限要素解析によりFGM材の変形挙動、ならびに曲げ強さを推定することを試みる。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材の作製 表1に本研究で用いたSi₃N₄粉末(宇部興産製)とCu粉末(日本アトマイズ加工製)の粉末特性を示す。Cu/Si₃N₄混合粉末は、焼結助剤(5% Al₂O₃, 5% Y₂O₃)とSi₃N₄粉末をエタノール中で分散したものをボールミルにて10時間かくはんし、得られたスラリーにCu粉末を添加して超音波かくはんを1時間行い、乾燥炉にて393 K, 24時間で乾燥させて調整した。Si₃N₄とCu粉末の混合比率は、0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 vol%の5種類とした。この混合粉末を表2に示す焼結条件でホット

* 原稿受付 1995年12月20日

^{*1} 正員、(財)電力中央研究所(● 201 狛江市岩戸北2-11-1)。

プレスした。なお、FGM の組成はモールド内で混合粉末を1層ずつ重ねた階段状の組成分布とし、その分布はCu 50%, 75%, 100%, 75%, 50%からなる階段状対称分布で、対称形状となるようにした。

2・2 機械的特性と静的強度試験方法 機械的特性については、硬さ、ヤング率、密度を測定した。ビッカース硬さの測定は、島津製作所微小硬度装置を用い、ヤング率については後述の静的強度試験から得られた応力-ひずみ曲線から求め、密度は水中法(アルキメデス法)により測定した。

静的強度試験は、四点曲げ試験とした。用いた試験片形状を図1に示す。本試験片は、JIS R 1601 規格に準ずるものであり、ホットプレスにて得られた焼結体のほぼ中心部から所定の大きさに切り出した後、その表面を研磨して試験に供した。四点曲げ試験は、島津製作所製万能試験機オートグラフ(AG-10 TA)にて試験を行った。JIS 規格に準じ、下部支点間距離が30 mm, 上部支点間距離が10 mm となる曲げジグを使用して、クロスヘッド速度0.5 mm/min のもとで試験を実施した。ひずみの計測は、Cu 0%材のみ荷重点の裏面中心部にひずみゲージを装着し、これにより計測されたひずみとクロスヘッド移動度との校正曲線をあらかじめ作成し、他の材料についてはこの曲線に基づいてクロスヘッド移動量からひずみを算出した。

2・3 応用解析方法 汎用有限要素解析プログラム MARC を用いて、FGM 材の弾塑性解析を実施した。応力-ひずみ関係は、Cu 50%材, 75%材, 100%材の四点曲げ試験から得られたものを用い、Cu 100%材のみ降伏応力を17.1 MPa の弾完全塑性体とし、その他は弾性体と仮定した。また、ポアソン比については

すべて0.25 とした。要素分割には8 節点アイソパラメトリック要素を用い、平面ひずみ状態を想定した。用いた解析モデルを図2に示す。モデルは対称性を考慮し、また界面近傍では要素分割を細かくした。本モデルに対して要素数は1273, 節点数は3999 である。負荷条件は変位制御とし、その増分量は1 ステップにつき0.01 mm とした。

3. 結果 および 考察

3・1 組織観察および機械的特性 図3に単一材と複合材の組織観察結果を示す。単一材料、複合材料ともに内部にき裂、空孔といった比較的大きな欠陥は生じておらず、ほぼ健全な材料が作製できていることがわかる。複合材料について詳細に観察すると、Cu 50%材, Cu 25%材は、Si₃N₄ をマトリックスとしてCu が分散している組織となっているが、Cu 75%材においてはSi₃N₄ がCu のバインダとなって組織が形成されている。なお、X 線回折から金属間化合物、粒界析出物は確認されなかった。

次にビッカース硬さ、ヤング率、密度のSi₃N₄ 体積率依存性を図4に示す。ビッカース硬さはSi₃N₄ 体積率が75%までは大きな変化が認められない。また、ヤング率についても同様の変化を示している。体積率が

Table 1 Powder characteristics

	Purity[%]	Particle size [μm]
Si ₃ N ₄	>99.5	0.4
Cu	>99.0	10.0
Al ₂ O ₃	>99.0	3.0
Y ₂ O ₃	>99.9	3.0

Table 2 Hot press conditions

composition (Si ₃ N ₄ /Cu(vol%))	temperature[K]	pressure[MPa]	hold time[s]	density[kg/m ³]
0/100	1323	30	3.6	8400
25/75	1323	30	3.6	5800
50/50	1323	40	3.6	3900
75/25	1473	40	3.6	2600
100/0	2023	40	3.6	3200
FGM	1323	20	3.6	—

(a) Composite materials

(b) FGM material

Fig. 1 Specimen geometries

Fig. 2 Model for FEM analysis

Fig. 3 Optical micrograph of a cross section of Si₃N₄/Cu composite materials Fig. 4 Effect of Si₃N₄ composition on mechanical properties

Fig. 6 Vickers hardness distribution in FGM material

Fig. 5 Optical micrograph of a cross section of FGM material (×200)

Fig. 7 Effect of Si₃N₄ composition on the flexural strength

0%~75%の領域のみについて注目すると、0%から増加したヤング率は50%から低下する傾向が認められるが、大きな変化はない。線形混合則の予測からは、Si₃N₄ 体積率が増加するにつれて線形的にヤング率が増加するものと考えられるが、本複合材についてはこの法則が当てはまらない。一方、密度変化は体積率の増加とともに低下することがわかる。

図5にFGM材の接合界面近傍での組織観察結果を示す。Cu 100%/75%界面においてはCuの結晶粒からCu粒分散へと組織が変化していることが確認できる。また、Cu 75%/50%においても界面で粒径が変化している様子が観察される。

図6にFGM層での硬さ分布を示す。図6中には、

比較のために複合材の硬さも示している。硬さ分布は物性が変化する界面を境界として著しい変化を示しており、その変化の程度は複合材の硬さとほぼ1対1に対応している。ただし、Cu 100%層においては、対応する複合材に比べてやや硬さが高く、Cu 50%層においてはやや低い。

3・2 複合材の静的強度特性と破面形態 四点曲げ試験により得られた荷重(上部支点反力)と変位(上部支点移動量)の関係は、Cu 100%材を除きすべて弾性的な変形により最大荷重に達した直後に荷重低下を生じて破壊に至った。また、Cu 100%材については最

Fig. 8 Scanning electron micrograph of fracture surface of Si₃N₄/Cu composite materials

(a) Case of Cu 100% composite materials

(b) Case of Cu 75% composite materials

(c) Case of Cu 50% composite materials

Fig. 9 Comparison between analytical and experimental load-displacement relations of composite materials

大荷重到達後変位の増加とともに荷重低下が生じていた。このため、本研究では単一材、複合材の両者に対して最大荷重を破壊荷重とした。

図7に複合材の四点曲げ強さのSi₃N₄体積率依存性を示す。曲げ強さは、Cu 0%材にCuが添加されることで数十%の強度低下を生じている。さらにSi₃N₄体積率が0%~75%の領域に注目すると、0%から25%までに増加した曲げ強さは、50%からやや低下する。

図8に試験後の代表的な破面のSEM観察結果を示す。なお、Cu 25%材の破面はCu 50%材と同様の形態であったため省略した。図8より単一材、複合材ともにすべて粒界破壊を生じており、先に示した縦断面観察結果とから複合材における破壊の微視的メカニズムはSi₃N₄相内をき裂が伝ばして破壊に至ったものと推測される。

次に、破面形態からCu 50%、25%の曲げ強さの低下の原因について考察する。従来、強度と粒径、気孔率の関係については、Knudsen⁽⁶⁾により、粒径が大きく、気孔率が高くなるにつれて、曲げ強さが低下することが知られている。本供試材については気孔率の測定までは行っていないが、Cu 50%、Cu 25%においてはCu 75%に比べて微細な粒の間に気孔が多数存在することによりCu 75%に比べて曲げ強さが低下したものと考えられる。

3.3 FGM材の強度評価 3.3節では、先の単一材ならびに複合材に対する四点曲げ試験結果に基づいて有限要素解析によりFGM材の変形挙動と曲げ強さを推定し、実験結果との比較を行う。

図9(a)~(c)にCu 100%材、75%材、50%材の有限要素解析により予測された荷重と変位の関係を示す。解析に用いたヤング率は、四点曲げ試験により得られたデータの平均から、Cu 100%を39.2 GPa、Cu 75%を55.0 GPa、Cu 50%を35.0 GPaとした。また、

図9(b), (c)に示される破壊時の変位は実験からの平均値を示している。図9よりすべての予測された荷重-変位関係は、実験により得られた値に比べてやや大きいものの、ほぼ良好な予測結果となっている。ただし、Cu 100材については最大荷重に到達してからの荷重の予測値が約16%高く、変位が増加しても一定値となっている。これは、解析においてCu 100%材を弾完全塑性体としていること、変形が進む過程でき裂が発生、伝ばしないことを仮定していることによるものと考えられる。

図10に解析により得られたFGM材の荷重-変位関係を示す。なお、図10中には比較のために複合材の結果も示してある。FGM材は、変形初期にはCu 100%材と同一の挙動を示すが、最大荷重到達直前にCu 50%材の影響を受けて100%材に比べて最大荷重が増加する。その後、変形が進むにつれてCu 100%材の荷重-変位関係に近づいていく。このことから、FGM材はCu 100%材に極めて近い荷重-変位関係を示すものと言える。

図11に荷重-変位関係に関するFGM材の解析結果

と実験値との比較を示す。図11より解析結果は実験値に比べて高く予測していることがわかる。これは、図11中に併記しているCu 100%の実験値が図9に示される解析結果に比べて低かったこと、表2に示されるホットプレス条件に依存してFGMの各層での機械的特性が複合材に比べて低下したことによりこのような相違が現れたものと考えられる。

実験により得られたFGM材の荷重-変位関係は、初期でCu 50%材に近く、最大荷重に達するとCu 100%材に漸近し、0.06 mmになるまで変位が増加した後、急激な荷重低下とともに破壊に至っている。このような破壊挙動をさらに検討するために、解析により得られた荷重点の裏面での応力、ひずみ分布を図12に示す。ここで、応力はMisesの相当応力、ひずみは x 方向のひずみ成分をおのおの表している。変位の増加に伴って下部支点間での応力分布は高くなる。各層内での応力分布に注目すると、0.03 mmの変位を支点に与えるとCu 100%層が降伏応力に達し、それ以上応力が上昇しない。Cu 50%層においては変位0.01 mmまではほぼCu 100%層と応力値が一致しているが、変位の増加に伴って応力の再分配が生じてCu 100%層に比べて応力が高くなる。一方、ひずみ分布については、変位の増加とともにCu 100%層のひずみが増

Fig. 10 Relationship between load and displacement obtained by FEM

Fig. 11 Comparison between analytical and experimental results of FGM materials

Fig. 12 Mises stress and strain at lower side obtained by FEM

Fig. 13 Comparison between predicted maximum stress and fracture stress obtained by experiments

加する。これは、Cu 100%層を弾完全塑性体と仮定したことによる。このことから、最大荷重に到達したFGM材は、荷重点裏面の応力がCu 50%材の破壊応力に達するまでは、Cu 100%層がひずみ増大を生じたために最大荷重到達直後で不安定な破壊を生じなかったものと考えられる。

図13に解析によって推定された破壊時の応力分布と実験により得られたFGM材の破壊応力とき裂の発生した位置を示す。ここで、図13に示される応力分布は実験によって得られた破壊時の平均変位0.06 mmを用いている。また、図13中には比較のために複合材より得られた破壊応力も示してある。複合材より得られた破壊応力と解析より得られた応力分布を比較すると、Cu 100%層あるいはCu 50%層内でき裂が発生することが予測されるが、Cu 100%層では先に述べたように降伏応力に達して変形のみが進行する状態となり、最大荷重到達後も伸びを生じていたことからこの層でのき裂の発生は生じにくくなる。一方、Cu 50%層においては、中心から約3.7 mm近傍で最大応力を示し、Cu 50%材から得られた曲げ強さを上回る。このことから、この部位からのき裂の発生が予想され、実験

結果はこの予想とよく一致している。ただし、予想された破壊応力は実験値に比べて高い。このため、正確な単一材、複合材の応力・ひずみ関係を用いることによってより精度の高い変形挙動と曲げ強さの予測が可能となるものと考えられる。

4. 結 言

本研究では、Cu/Si₃N₄ FGM材ならびにCu/Si₃N₄複合材の試作と同材の室温下での静的強度を評価した。

得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) 熱的、機械的性質の大きく異なるCuとSi₃N₄とを組み合わせたFGM材、複合材をホットプレスにて試作し、組織観察ならびにビッカース硬さ測定から健全な材料が作製できたことが確認された。
- (2) 複合材を四点曲げ試験した結果、Cu 0%材(Si₃N₄のみの材料)にCuが添加されることで、数十%の強度低下を生じる。また、Si₃N₄体積率が0%~75%においては、線形混合則に従わず0%~25%までに増加した曲げ強さは50%から低下する傾向を示した。
- (3) 単一材、複合材に対する四点曲げ試験結果から、有限要素解析によりFGM材の変形挙動と曲げ強さを推定した。この結果、複合材の曲げ強さを破壊のクライテリオンとすることで破壊応力と破壊位置を推定することが可能であることが確認された。また、本FGM材の破壊メカニズムは、Cu 100%層のひずみ増大を伴いながら変形が進み、その後にCu 50%層への応力再分配が生じることでCu 50%材の破壊応力に達し、不安定な破壊に至ることが明らかとなった。

文 献

- (1) 川崎亮・渡辺龍三, 日本金属学会誌, **51**-6 (1987), 525-529.
- (2) 川崎亮・ほか3名, 粉体および粉末冶金, **37** (1990), 922-258.
- (3) 西田新一・ほか3名, 機論, **61**-584, A (1995), 691-696.
- (4) 荒井正行・ほか3名, 機論, **62**-594, A (1996), 488-492.
- (5) 荒井正行・ほか3名, 機論, No. 95-4 (1995-11), 253-254.
- (6) Knudsen, F. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 376-380.