セラミックス系複合材料の最近の動向

粒子分散セラミックスの強度と靱性

榎

学*

1. はじめに

セラミックスを構造材料として用いようとしたとき、その本質的な脆性が問題となり、種々の複合化の手法を用いた複合材料が開発された。その中でも、他のセラミックス粒子を分散したセラミックス複合材料については、粉体からの製造プロセスを変更せずに作製が可能となるため様々な試みが行われ、またその高靱化の機構も明らかとなっている。一方、ガラスにおいても高強度を実現するためにセラミックス粒子により複合化した材料が開発された。本稿では、まず粒子分散により複合化した脆性複合材料の力学特性向上の機構について簡単に述べた。さらに、複合化により強度特性が著しいガラス基複合材料についての結果とその要因について述べ、さらにこれら材料において力学特性向上のシミュレーションを行った例を紹介する。

2. 強靱化機構

セラミックス粒子による高強度、高靱化の原理について、これまでの研究をまとめると以下のようになる⁽¹⁾。

(1) 荷重転移

最も支配的なのは、弾性率の増加に伴う強度、靱性の上昇であり、荷重転移 (Load Transfer) または、荷重分担 (Load Sharing) などと呼ばれる。これは概念的には、より高弾性、高靱性のセラミックス粒子の分散により、セラミックス粒子

に荷重を負担させ、マトリックスにかかる応力を低減するものと理解できる。また、経験的にも巨視的弾性率の増加に正比例して、強度、靱性が増加することも明らかとなっている⁽²⁾。しかし、微視的な材料中の応力分布を考慮すると、弾性率、熱膨張係数のミスマッチや近接粒子間の相互作用などが関与するため、非常に複雑な応力分布になっていると考えられ、これらが破壊過程になんらかの影響を及ぼすものと考えられる。これについては、マイクロメカニクスを用いた解析が数多くなされており⁽³⁾⁽⁴⁾、セラミックス基複合材料について、熱膨張係数のミスマッチが破壊靱性などに及ぼす影響が明らかにされている。一方、弾性率のミスマッチによって微視破壊過程の変化も生じるものと考えられるものの、さらに複雑なため解析例は少ない。実験データから判断すると、前述したような巨視的弾性率の増加による高強度、高靱化が支配的と考えられる。

(2) き裂の偏向、湾曲

ガラスの破壊靱性は $0.3 \sim 0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度であるのに対して、アルミナなどの高強度セラミックスの破壊靱性は $2 \sim 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度であり、大きな差がある。そのためセラミックス粒子分散ガラス基複合材料中では、き裂は均一に進展することはない。また、マトリックスとセラミックス粒子の熱膨張率、弾性率のミスマッチによる内部応力の発生もき裂の進展経路に影響を与える。き裂の進展経路の変化としてはき裂の偏向と湾曲が考えられる。き裂の偏向が生じると、き裂進展のエネルギー解放率が増加するため、き裂進展抵抗の増加につながる。これについては、Faber らが解析を行っ

* 東京大学助教授；先端科学技術研究センター (〒153-8904 東京都目黒区駒場4-6-1)
Strength and Toughness of Particle Dispersed Ceramics; Manabu Enoki (Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: ceramic matrix composites, glass matrix composites, strength, toughness, fracture mechanism
1999年3月12日受理

ており⁽⁵⁾、き裂の偏向によるき裂先端の応力拡大係数の変化を導出している。また、金らは、アルミナにおけるき裂の偏向による高靱化の数値解析を行い、適度に弱い界面によりき裂の偏向を促進させることにより、破壊靱性が上昇することを明らかにしている⁽⁶⁾。

き裂の湾曲は、き裂前縁が強固な粒子などでピン止めされることにより、生じるもので、これによりき裂の突出部の応力集中が緩和される。湾曲が大きいほど、突出部の応力集中の緩和は大きくなり、見かけの破壊靱性も上昇するが、ピン止め部の応力集中は逆に増加するため、ピン止めしている粒子の破壊靱性を越えることはない⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。

(3) き裂のブリッジング、引き抜け

セラミックス粒子によりマトリックス中のき裂に湾曲が生じた場合、その湾曲がさらに進むと、ピン止めされたき裂は粒子の背後に回り込む。その結果き裂を粒子がブリッジングするようになる。このようなブリッジングは本来繊維を複合した場合に認められる現象であり、連続繊維強化ガラス基複合材料における高靱化機構として数多くの研究がなされている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。このようなブリッジングによる高靱化は、界面の強度が重要な因子となり、適度に弱い界面は、界面の剥離、繊維の引き抜けを引き起こし、大きな靱性上昇につながる。しかし、繊維と比較して粒子によりブリッジングを生じさせるのは難しい。なぜならば、き裂が粒子にぶつかってもピン止めされずに界面に沿って進む場合が多く、粒子の引き抜けが生じて、その引き抜け長さは繊維と比較して短いと考えられるからである。セラミックスにおいて、粒子によるブリッジングも観察されているが、粒径が大きな場合に限定されており、数 μm オーダーの粒子を分散した複合材料では、効果は少ないものと考えられる。

(4) マイクロクラッキング

マトリックスとセラミックス粒子との弾性率、熱膨張率のミスマッチにより、セラミックス粒子分散複合材料中には内部応力が発生するが、これが微視割れの要因となる。Evansらは、主き裂周りに微視割れが発生することにより微視割れによるプロセスゾーン、ウェイクを形成し、それが主き裂先端の応力集中を緩和して見かけの破壊靱性が向上することを報告している⁽¹²⁾。しかし、過剰な微視割れの発生はむしろ強度、靱性の低下につながることも分かっており⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、適切な微視割れの発生量については検討が必要である。

3. 高弾性率粒子による強靱化

マトリックスよりも高弾性率な粒子を用いて強化することにより、複合材料としての弾性率を向上させることができる。前節で述べたように、破壊機構に大きな変化が生じない場合には、弾性率の上昇に比例して曲げ強度が向上する場合

図1 ボロシリケートガラス複合材料におけるヤング率と曲げ強度の関係。

図2 ボロシリケートガラス複合材料におけるヤング率と破壊靱性の関係。

が多い。セラミックス粒子をセラミックスの母相に分散させた場合は、一般的に母相と強化素材との弾性率差が少ないので、弾性率の大幅な向上は期待できない。よって強度に関しても著しい上昇は生じないことになる。しかし、もともと弾性率の低いガラスに弾性率の高いセラミックスを加えた場合は、複合材料としての弾性率上昇に比例して強度も向上することが期待できる。

図1に、ボロシリケートガラス($\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$)にアルミナ、コーディエライト、石英ガラス粒子を分散させた材料のヤング率と4点曲げ強度の関係を示す⁽¹⁵⁾。ただし、A: アルミナ質量率55%, C: コーディエライト質量率35%, CS: コーディエライト質量率20%+石英ガラス質量率15%, S: 石英ガラス質量率35%である。試験環境により強度が異なるものの、ほぼ巨視的な弾性率の増加により強度が支配されていることがわかる。

次に同じ材料の破壊靱性値とヤング率との関係を図2に示す。全体の傾向としては弾性率の上昇により破壊靱性値も向

上する傾向にあるが、試料CSとCを比べた場合傾向が逆転しており、この場合は前節で述べた高靱化機構が働いていると考えられる。この材料では曲げ試験において他の試料に比べて多数の微視割れが発生しており、マイクロクラッキングによる高靱化が生じていると考えられる。ただし、き裂の偏向や湾曲による効果とを定量的に分離して考察するのは必ずしも容易ではない。

4. 界面制御による強靱化

結晶化ガラスは、熱処理によりマトリックス中もしくは、粒子の界面からマトリックスよりも高弾性率、高強度の結晶を析出させるもので、界面の制御による高強度、高靱化が期待される。結晶化ガラスは、場合によっては結晶の形状、弾性率、強度の異方性が大きく、それが微視破壊過程に影響を及ぼしていると思われる。また、ガラス自体は応力腐食の影響を受けやすいので、結晶化により環境に対する応答が大きく異なることが予想される。

図3は、ガラスにアルミナ粒子を分散させ、さらにアノーサイト($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)を析出あるいは添加した際に、環境により強度がどのように変化するかを示したものである⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。試料A, Bは $\text{Pb-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス、C, Dは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスであり、アルミナを55質量%だけ加えてある。Aではアノーサイトは析出せず、B, Cではアノーサイトは界面に析出し、Dにおいては析出ではなくガラス中に分散している。アノーサイト量が増加するにつれて、真空中での強度は低下するが、逆に大気中、水中での強度は上昇している。真空中で強度が低下するのは、結晶化によりち密化が阻害され、初期欠陥が増大したためだと考えられる。それにもかかわらず界面に析出した場合に大気中、真空中での強度が上昇したのは、界面での結晶化により応力腐食によるき裂進展が抑制されたためだと考えられる。

図3 アノーサイト量と曲げ強度の関係。

5. き裂の偏向と湾曲による高靱化

上記のように粒子の微視的な界面での特性が、巨視的な力学特性に影響を与えることがわかる。き裂の偏向、湾曲を考慮して高靱化の効果について定量的な解析を行うためには、従来から提案されている解析式によるものだけでは不十分であるので、数値解析を行った例を示す⁽¹⁸⁾。ここでは、き裂の偏向による高靱化の式⁽⁵⁾とき裂の湾曲による高靱化の式⁽¹⁹⁾をもとにして、エネルギー解放率の破壊のクライテリオンを用いてき裂進展経路と高靱化についての数値解析を行っている。界面結晶の破壊靱性を考慮することにより、き裂湾曲による高靱化の計算結果と実験値との比較を図4に示す。ここでは、マトリックスの破壊靱性を粒子の破壊靱性の0.3倍、界面の破壊靱性は0.6倍であるとして計算を行っている。計算結果からは、界面結晶の析出により破壊靱性が向上することが予測され、それは大気中における実験値とも比較的良好に一致していることがわかる。このように、粒子界面での特性が高靱化に大きな影響を与えることが確かめられる。

6. 残留応力によるき裂偏向

一方、マトリックスと粒子との間に熱膨張係数差がある場合は、作製時に分散粒子のまわりに熱残留応力が発生し、き裂進展経路に影響を与えることが予想される。球形粒子を分散させた複合材料中を複雑に偏向して進展経路を、体積力法⁽²⁰⁾を用いて計算した例を次に示す⁽²¹⁾⁽²²⁾。ここでは混合モードの応力状態にあるき裂に対する破壊のクライテリオンとして、エネルギー解放率によるものを用い、き裂はマトリックス中のみを進展するとし、マトリックスと粒子の弾性率差は無視している。SiCマトリックスに5%の Al_2O_3 粒子を加えた複合材料のき裂進展経路と見かけの破壊靱性を図5に

図4 アノーサイト体積率と破壊靱性比との関係。

図5 5% Al_2O_3 粒子分散 SiC におけるき裂進展経路と見かけの破壊靱性比。

図6 5%SiC 粒子分散 Al_2O_3 におけるき裂進展経路と見かけの破壊靱性比。

示した。また図6には逆に Al_2O_3 マトリックスに5%のSiC粒子を加えた複合材料での結果を示した。このように残留応力によりき裂進展経路が大きく変化することがわかる。また、マトリックスより熱膨張係数の低い粒子の添加により破壊靱性が向上することが予測できている。

7. おわりに

マトリックスに粒子を分散する手法は比較的容易な複合化の手法であり、様々な研究が行われてきた。その結果、力学特性向上の機構とその理論的な解析についてはかなり理解が深まった。今後の材料開発においては、複合的な特性を発現できる材料の重要性が増すと考えられる。すなわち、いわゆる機能性材料であっても力学特性にも優れることが要求されてきている。粒子分散という手法とこれまで得られた高靱化機構に関する成果が、そのような新しい材料設計にとっての指針となることが期待される。

文 献

- (1) “セラミックス複合材料”, 香川 豊, 八田博志, アグネ承風社, (1990), pp. 263-268.
- (2) J. C. Swearingen, E. K. Beauchamp and R. J. Eagan: *Fracture Mechanics of Ceramics vol. 4*, Plenum Press, New York, (1978), 973-984.
- (3) M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi and H. S. Yoon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), 1382-1391.
- (4) T. Nose and H. Kubo: *Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium*, (1993), 11-15.
- (5) K. T. Faber, A. G. Evans and M. D. Drory: *Fracture Mechanics of Ceramics vol. 6*, Plenum Press, New York, (1983), 77-91.
- (6) 金 炳男, 岸 輝雄: *日本金属学会誌*, **57**(1993), 998-1005.
- (7) A. G. Evans and L. J. Graham: *Acta Metall.*, **23**(1975), 1303-1312.
- (8) D. J. Green: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1983), C4-5.
- (9) B. N. Cox and W. L. Morris: *Eng. Fracture Mech.*, **31**(1988), 591-610.
- (10) 芦塚正博, 相本美德, 渡辺雅彦: *日本セラミックス協会学術論文誌*, **97**(1989), 795-802.
- (11) F. Erdogan and P. F. Joseph: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 262-270.
- (12) A. G. Evans and Y. Fu: *Acta Metall.*, **33**(1985), 1525-1531.
- (13) J. W. Hutchinson: *Acta Metall.*, **35**(1987), 1605-1619.
- (14) K. S. Chan and R. A. Page: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 1605-1613.
- (15) 蔭山健介, 榎 学, 岸 輝雄, 生稻一洋, 木村 光: *日本金属学会誌*, **59**(1995), 140-144.
- (16) 蔭山健介, 榎 学, 岸 輝雄, 生稻一洋, 木村 光: *日本金属学会誌*, **57**(1993), 756-760.
- (17) K. Kageyama, M. Enoki and T. Kishi: *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**(1995), 205-210.
- (18) 蔭山健介, 榎 学, 岸 輝雄: *日本セラミックス協会学術論文誌*, **103**(1995), 1251-1257.
- (19) B. N. Cox and W. L. Morris: *Eng. Fracture Mech.*, **31**(1988), 591-610.
- (20) 西谷弘信, 才本明秀, 野口博司: *日本機学会論文誌(A編)*, **56-580**(1990), 2123-2129.
- (21) 金 炳男, 渡辺 誠, 榎 学, 岸 輝雄: *日本機学会論文誌(A編)*, **63-605**(1997), 46-52.
- (22) B.-N. Kim, M. Watanabe, M. Enoki and T. Kishi: *Eng. Fracture Mech.*, **59**(1998), 289-303.