第11回 セラミックスの高靱化メカニズム1

材料工学専攻

准教授 安田公一

1. はじめに

今回,破壊靱性パラメーターである K_{IC} や G_{IC} を向上させるための以下のセラミックスの高靭化メカニズムを紹介する.

- (1)弾性不均一性および熱膨張不均一性による内部応力
- (2) き裂先端の相互作用(フロンタル・プロセスゾーンでの現象)
 ①き裂の湾曲
 ②き裂の偏向
- (3) き裂先端の遮蔽作用(プロセスゾーン・ウェイクでの現象)
 ①応力誘起相変態強化
 ②応力誘起マイクロクラック強化
 ③弾性ブリッジング強化
- (4)界面すべりによるエネルギー散逸機構
 ①界面剥離による摩擦エネルギー散逸(摩擦ブリッジング強化)
 ②繊維引き抜きによる摩擦エネルギー散逸
- 2. 弾性不均一性および熱膨張不均一性による内部応力

セラミックスの単味材料(monolithic material) の破壊靱性も、組織制御することにより、若干、 変えることができるが、より実質的な高靭化を 実現するためには、粒子分散や繊維強化などの 複合材料(composite material)とする必要がある. 複合材料では、マトリックスと強化相のヤング 率が異なること(弾性不均一性)から、外部応 力を負荷すると、応力集中が起こり、局所応力 場に分布ができる.また、通常、セラミックス は高温で焼結してから、室温まで冷却されるの で、焼結時に無応力状態であっても、冷却過程 で、マトリックスと強化相の熱膨張係数が異な ること(熱膨張不均一性)による熱残留応力が



発生する.これらの弾性不均一性や熱膨張不均一性が,き裂入り試験片の主き裂先端 近傍の局所応力場に影響を及ぼして,見かけ上,破壊靱性を増減させることになる. ここでは,このような内部応力を見積もってみる.

(1)1次元モデル

まず,き裂がない場合について考える. 図1に示すように,体積分率fの強化相

1

と、それを取り囲むマトリックスからなる並列モデルを考える. 全断面積を S とし、 長さをlとする.

この複合材料に荷重 P を負荷したところ、全体として変位 Δl だけ伸びたとする. これより、強化相もマトリックスも、 $\Delta l/l = \epsilon$ というひずみ量だけ変形したことになる.

強化相のヤング率を E_f , マトリックスのヤング率を E_m とすると, 強化相とマトリックスにかかっている内部応力 σ_f と σ_m は,

 $\sigma_f = E_f \varepsilon \qquad (1)$ $\sigma_m = E_m \varepsilon \qquad (2)$

となる. この複合材料の全断面積は S なので,強化相の断面積は fS であり,マトリックスの断面積は(1-f)S となる. したがって,強化相とマトリックスが受け持つ荷重 $P_f \ge P_m$ は,

$$P_{f} = \sigma_{f} f S = f S E_{f} \varepsilon \qquad (3)$$
$$P_{m} = \sigma_{m} (1 - f) S = (1 - f) S E_{m} \varepsilon \qquad (4)$$

となる. この $P_f \ge P_m$ の和が外部荷重 P になるはずなので,

$$P = P_f + P_m$$

= $fSE_f\varepsilon + (1 - f)SE_m\varepsilon$ (5)

となる. これより、この複合材料全体の応力を σ_{c} 、ヤング率を E_{c} とすると、ひずみ は強化相もマトリックスも複合材料もいずれも ϵ になるので、

$$\sigma_c = \frac{P}{S} = fE_f \varepsilon + (1 - f)E_m \varepsilon$$
(6)
$$\therefore E_c = fE_f + (1 - f)E_m$$
(7)

となる.(6)式のσ。は外部応力を表しており(外部荷重を全断面積で除したものだか ら),(6)式の右辺第1項は強化相が分担する応力の大きさ,第2項はマトリックスが 分担する応力の大きさを表している.したがって,強化相の体積分率にもよるが,強 化相のヤング率が大きければ大きいほど,見かけ上の応力(すなわち,外部応力σ。) よりも小さな応力がマトリックスに負荷されることになる.すなわち,高強度でヤン グ率の大きい強化相を使うと,マトリックスに掛かる実質的な応力を低減することが できる(MMC や PMC の強化の考え方).逆に,気孔やクラックのようにマトリッ クスよりもヤング率の小さな領域が試験片に存在すると,その周囲のマトリックスに 見かけの応力σ。よりも大きな応力が負荷されることになる(応力集中).

なお,(7)式で示されるヤング率は,並列モデルにおける複合材料のヤング率を示しており,(7)式のことをヤング率に関する複合則という.実際の計算は省略するが,直 列モデルにおける複合材料のヤング率は,次式で表される.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f}{E_f} + \frac{1-f}{E_m} \tag{8}$$

次に,図2に示すように, 熱膨張不均一性がある場合 について考えてみる.この場 合も,体積分率fの強化相と, それを取り囲むマトリック スからなる並列モデルを考 える. 全断面積をSとし, 長さをlとする.

この複合材料を高温で焼 結して作製し,その状態では 無応力状態であるとする.そ



図2 熱膨張不均一性の影響

して, 焼結温度 T_0 から室温 T まで温度変化 ΔT (=T-T₀<0)で冷却させると, 複合材 料全体で変位 $\Delta \ell$ (<0)だけ収縮したとする. これより, 強化相もマトリックスも, $\Delta \ell \ell = \epsilon$ (<0)というひずみ量だけ変形したことになる.

強化相のヤング率と熱膨張係数を $E_f \ge \alpha_f$, マトリックスのヤング率と熱膨張係数 を $E_m \ge \alpha_m \ge \sigma$ とすると、本来、この温度変化 ΔT で、強化相 $\ge \tau$ トリックスはそれぞれ 自由収縮するとすれば、それぞれ、強化相 $\ge \tau$ トリックスのひずみ $\varepsilon_f(<0) \ge \varepsilon_m(<0)$ は、

$$\varepsilon_f = \alpha_f \Delta T$$
 (9)
 $\varepsilon_m = \alpha_m \Delta T$ (10)

となる. $\alpha_{f} > \alpha_{m}$ だとすると, 図2のように, $|\varepsilon_{f}| > |\varepsilon_{m}|$ のような大小関係になり, 強化相は大きく収縮し, マトリックスはあまり収縮せず, 並列モデルはその中間の変 形量に収縮していることになる. このようになるのは, 強化相とマトリックスの界面 の結合力により, 強化相は引張られ, マトリックスは圧縮されて, 丁度, 並列モデル の変形量で釣り合っているからである. そこで, 強化相にかかる応力を σ_{f} , マトリッ クスにかかる応力を σ_{m} として, 力の釣り合い式を立てると,

$$fS\sigma_f + (1 - f)S\sigma_m = 0$$

$$\therefore f\sigma_f + (1 - f)\sigma_m = 0 \qquad (11)$$

また, 室温での平衡状態における複合材料全体のひずみ ε は,

$$\varepsilon = \frac{\sigma_f}{E_f} + \alpha_f \Delta T = \frac{\sigma_m}{E_m} + \alpha_m \Delta T$$
(12)

と表せる. (11)式を σ_f について解いて, (12)式に代入して, σ_m について解くと,

$$\frac{1}{E_f} \left[\frac{-(1-f)}{f} \sigma_m \right] + \alpha_f \Delta T = \frac{\sigma_m}{E_m} + \alpha_m \Delta T$$

$$\left[\frac{1}{E_m} + \frac{(1-f)}{E_f f} \right] \sigma_m = (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T$$

$$\left[\frac{E_f f + E_m (1-f)}{E_m E_f f} \right] \sigma_m = (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T$$

$$\therefore \sigma_m = \frac{E_m E_f f (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T}{E_f f + E_m (1-f)}$$
(13)

これを(11)式に代入して, σ_f について解くと,

$$\sigma_{f} = -\frac{1-f}{f}\sigma_{m}$$

$$= -\frac{1-f}{f} \cdot \frac{E_{m}E_{f}f(\alpha_{f} - \alpha_{m})\Delta T}{E_{f}f + E_{m}(1-f)}$$

$$= -\frac{E_{m}E_{f}(1-f)(\alpha_{f} - \alpha_{m})\Delta T}{E_{f}f + E_{m}(1-f)}$$
(14)

このようにして求めた σ_{f} あるいは σ_{m} を(12)式に代入すると、複合材料全体での室温におけるひずみ ϵ は、

$$\varepsilon = \frac{E_f f \alpha_f + E_m (1 - f) \alpha_m}{E_f f + E_m (1 - f)} \Delta T$$
(15)

となる. この ε は並列モデルにおける複合材料の熱膨張係数 α_{\circ} とすると, $\varepsilon = \alpha_{\circ} \Delta T$ の関係を満たすので, 複合材料の熱膨張係数 α_{\circ} は,

$$\alpha_c = \frac{E_f f \alpha_f + E_m (1 - f) \alpha_m}{E_f f + E_m (1 - f)}$$
(16)

となる.なお、各構成相の熱膨張ひずみは、それぞれ、 $\alpha_{f}\Delta T$ 、 $\alpha_{m}\Delta T$ で計算でき、 各構成相の内部応力による弾性ひずみは、それぞれ、 σ_{f}/E_{f} 、 σ_{m}/E_{m} で計算できる.

(2) 2次元・3次元モデル

分散粒子による応力集中問題については、1933年に Goodier がマトリックスと異な るヤング率を有する円柱状不均一介在物(2次元問題)の場合の理論解析を行った. その結果を図3に示す.これより、マトリックスよりも剛性率が大きい分散粒子の場 合は、分散粒子内および外部応力軸方向のマトリックスに応力集中が起こり、マトリ ックスよりも剛性率の小さい分散粒子の場合は、外部応力軸に垂直方向のマトリック スに応力集中が起こることがわかる.

これに対して、1961 年に Selsing はマトリックスと異なる熱膨張係数を有する球状 粒子が分散した場合の熱応力解析を報告した. その結果は、 図 4 に示しように、マ トリックスよりも熱膨張係数の大きな分散粒子の場合、マトリックスの半径方向に引 張り応力、周方向に圧縮応力が発生し、き裂は分散粒子を迂回して進展する傾向にあ ることがわかる. また、マトリックスよりも熱膨張係数の小さな分散粒子の場合、マ トリックスの半径方向に圧縮応力、周方向に引張り応力が発生し、き裂は分散粒子に 向かって進展する傾向にあることがわかる.

3. き裂先端の相互作用

前節では、分散粒子などの介在物が存在することによる内部応力の影響について議論したが、ここでは、主き裂が微小進展して、分散粒子と相互作用をする場合の高靭 化メカニズムについて紹介する、すなわち、フロンタル・プロセス・ゾーンにおける 介在物との相互作用に関する高靭化メカニズムである.

(1) き裂の湾曲

1966年に、Hasselman と Fulrath はガラスに球状アルミナ粒子を分散すると強度が 上がるという実験結果を示した. これに対し、Lange は 1970年にき裂の湾曲(crack bowing)と言うメカニズムを提案した. これは、分散粒子のところでき裂前縁がピン 止めされ、き裂が半円状に張り出すというメカニズムである. 実際には、図11のよ うなモデルを用い、き裂前縁にも、転位の線張力のような line tension T が作用するも のとして解析し、

$$G_{IC} = G_{IC}^0 + \frac{2T}{d}$$
(31)

と言う結果を得た.ここで, d は分散粒子の間隔である.

(2) き裂の偏向

1983 年に Faber と Evans は、き裂の偏向(crack deflection)という高靭化メカニズムを 提案した. 前節のき裂の湾曲(crack bowing)が主き裂面上での相互作用であったが、き 裂の偏向は主き裂面外での相互作用に相当する. また、き裂の偏向にも2つの種類が あり、図 12(a)に示すように tilted crack の場合と、図 1 2(b)に示すように twisted crack の場合である.

図14は、柱状粒子分散におけるアスペクト比の影響を示している.いずれの曲線 も、体積分率が10%を越えると飽和することと、アスペクト比が12の場合、臨界エ ネルギー解放率で3.5倍もの高靭化を達成することを予測している.しかし、実際に は、図15(き裂は上下に進展)に示すように、アスペクト比の大きな粒子を分散し ても、き裂が途中で分散粒子を横切ってしまうので、き裂偏向による高靭化も、K_{IC} で言うと、高々、数十%程度のレベルに留まる.