

繊維強化セラミックスの高靱化機構

Toughening Mechanism of Fiber-Reinforced Ceramics

香 川 豊*
Yutaka KAGAWA

繊維強化セラミックスの破壊挙動ならびに破壊靱性についての基本となる考え方を紹介し、繊維を複合化することの効果を考える。ついで、繊維による複合効果に及ぼす繊維-マトリックス間の界面力学特性の影響を説明する。また、界面の力学特性を支配する力学パラメータについても若干の説明を加える。

1. ま え が き

最近セラミックスの弱点の一つである“脆さ”を克服するためにセラミックス中にセラミックス繊維を人工的に複合化してセラミックスの高靱化を試みる事が盛んに行われるようになり、この種の材料は繊維強化セラミックス (Fiber-Reinforced Ceramics) と呼ばれている¹⁾。繊維強化セラミックスを構成する材料はもともと脆いマトリックスと脆いセラミックス系の繊維であり、複合化した材料も本質的には脆いはずである。例えば、マトリックス、繊維の破壊エネルギーをそれぞれ G_m , G_f とし、繊維の体積率を f とすれば複合材料の破壊エネルギー G_c は繊維、マトリックスがともに同一平面内で界面の剝離等のエネルギー散漫機構がなく破壊すると仮定すると、

$$G_c = G_f f + G_m (1 - f) \quad (1)$$

で表される。式(1)を見ると、いかに弾性率が大きく、強度も大きな繊維を複合化したところで、繊維、マトリックスがセラミックスである限り破壊エネルギーの飛躍的な増加は不可能なことが容易に推測される²⁾。

ところが、複合化した材料の破壊靱性を測定してみるとアルミニウム合金や鋳鉄にも匹敵する値が得られることが確かめられている。例えば、SiC(PCS)繊維³⁾強化ガラスセラミックスではSiC(PCS)繊維の破壊エネルギーは4-8J/m²でありマトリックス(LAS)の破壊エネルギーは40J/m²である。しかし、図1に示したような複合材料³⁾を最適な繊維配向を持つ構造にしたものでは図2のように複合材料のマトリックスは脆いガラスセラミックスであるにもかかわらず釘やネジを木材と同様に打つことが可能になっている⁴⁾。

ここでは、なぜ、脆い材料に脆い材料を複合するとなぜ割れにくくなり、また、高靱化が行われるのかを考

えてみよう。まず、繊維を複合化した材料の引っ張り破壊挙動を考えることにより繊維による複合効果をあきらかにし、連続繊維強化セラミックスの力学特性中で最も

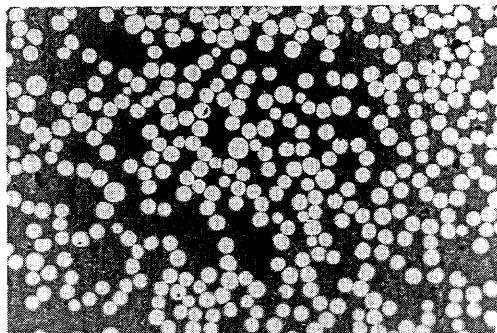


図1 SiC(PCS)繊維強化ガラスセラミック(LAS)の繊維軸に垂直な方向の研磨面の光学顕微鏡写真(繊維直径はおよそ15μm)

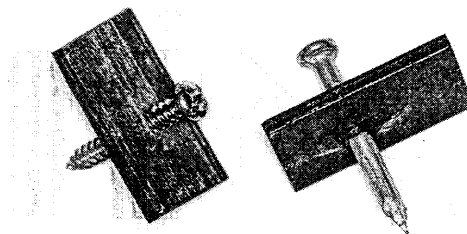


図2 高靱性SiC(PCS)繊維強化ガラスセラミック(LAS)に釘とネジを打ち込んだ写真

注1) 文章中でSiC(PCS)繊維はニカロン®の略称として用い、SiC(CVD)はTextron社(米国)によるSCS繊維の略称とする。

ホットな話題である高靱化の考え方や破壊靱性を考えよう。なお、限られた紙面の関係で説明が不十分なところは参考文献[1]で補って頂きたい。

2. 複合材料の破壊挙動の特徴

連続した繊維で強化した脆性マトリックス複合材料の大きな特徴の一つはセラミックス単体のようにカストロフィック(Catastrophic)な破壊を生じないということである。図3は繊維とマトリックス界面が理想的であり、界面での応力伝達が摩擦力により行われる場合について解析されたAveston-Cooper-Kelly⁹⁾により提案されたACK理論のもとに連続繊維強化セラミックスの応力-歪曲線を示したものである。また、同図中には繊維強化セラミックスに観察される代表的な破壊様式を示しておく。

ACK理論によると応力-歪の関係は3つのステージに分けることができる。すなわち、

- (1) マトリックスにクラックが生じるまでの領域 ($0 \leq \epsilon_c \leq \epsilon_{mu}$),
- (2) マトリックスのマルチプルフラクチャーが生じる領域 ($\epsilon_{mu} \leq \epsilon_c \leq \epsilon_{mc}$),
- (3) 繊維が荷重を負担し、破壊に至る領域 ($\epsilon_{mc} \leq \epsilon_c \leq \epsilon_{cu}$),

である。(1)の領域では繊維、マトリックスともに弾性変形を行い、マトリックスの歪が ϵ_{mu} に達して始めてマトリックス中にクラックが発生する。このときの応力 σ_{mu} はマトリックス単体とは異なり、

$$\sigma_{mu} = 6 \left[\frac{\tau (K_{IC}^m)^2 (1 - \nu^2) E_f f^2}{E_c r_f (1 - f)} \right]^{1/3} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 τ は界面せん断応力(滑りによるものと仮定)、 K_{IC}^m はマトリックス単体の臨界応力拡大係数、 E_f は繊維の軸方向のヤング率、 ν はマトリックスのポアソン比、 f は繊維の体積率、 r_f は繊維の半径、 E_c は複合

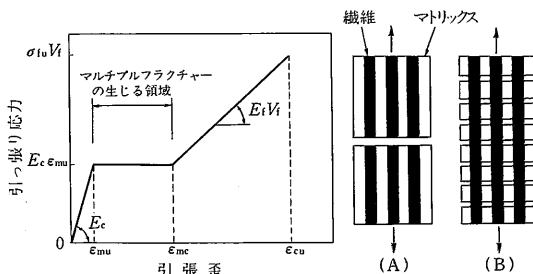


図3 ACK理論による連続繊維強化セラミックの引張応力-歪曲線(マルチプルフラクチャーを生じる場合)と破壊した複合材料の模式図((A):シングルフラクチャー;(B):マルチプルフラクチャー)

材料のヤング率であり、マトリックスのヤング率を E_m とすると、 $E_c = E_f f + E_m (1 - f)$ で与えられる。(2)の領域ではマトリックスが一定の間隔に破壊し、その最小間隔 x' は

$$x' = \frac{3}{4} \cdot \frac{r_f^2 (1 - f)^2 E_f (K_{IC}^m)^2 (1 - \nu^2)^{1/3}}{\tau^2 f E_c} \quad (3)$$

で与えられ、最大間隔は $2x'$ となる。また、ACK理論を進展させ統計的な取り扱いをしたもの⁷⁾では平均間隔 \bar{x} は $1.34x'$ になるといわれている。また、このマルチプルフラクチャーの平均間隔を用いると繊維とマトリックス間のせん断滑り強度 τ は

$$\tau = \frac{3}{4} \cdot \frac{(1 - \nu^2) (K_{IC}^m)^2 (1 - f)^2 r_f^2 E_f^{1/2}}{E_c f (x'/1.34)^3} \quad (4)$$

となることがわかる。

現実的な材料では繊維強度自体がバラツキを持っていることやマトリックスも強度にバラツキがあることなどから式(2)~(4)を厳密には満足しない^{8),9)}が連続繊維とセラミックスマトリックスの複合効果を定性的には説明することができる。

図4は炭素繊維強化ガラスの引張り応力-ひずみ曲線を示したものである¹⁰⁾。図中の●印はマトリックス中にクラックが発生した応力を示している。この場合には図3に示したマルチプルフラクチャーの領域は明確には見られないが、図から明らかなように炭素繊維の体積率が増加するにつれてマトリックスにクラックが発生する応力レベルが向上していることが明らかである。また、いったんクラックが発生した後も複合構造は荷重を負担する能力を持っており、繊維の複合効果は明らかである。以上を再整理すると、セラミックス繊維をセラミックマトリックスと複合化するとセラミックスにクラック

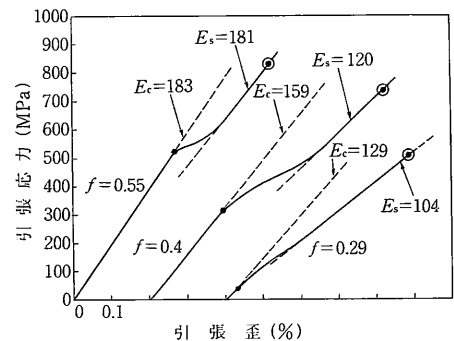


図4 炭素繊維強化ガラスの繊維軸方向の引張り応力-歪曲線、 E_c はマトリックスにクラックが生じる前の複合材料のヤング率、 E_s はマルチプルフラクチャー終了後の見掛けのヤング率(●から○の間で計算した値)

が生じる応力レベルを大きくすることが可能になり、しかも、式(2)から理解されるように複合化する素材の特性ならびに界面の特性に応じて変化させることが可能になるという特徴を有している。

オリジナルなACK理論が提案されてからAvestonとKelly¹¹⁾が界面が強固に接着している場合を解析している。また、Romualdiら¹²⁾、Hannant¹³⁾が異なるモデルを用いて同様な結果を得ている。また、ACK理論では $f=0$ の場合の取り扱いに難があるがMoorleyら¹⁴⁾は独自のモデルを用いて $f=0$ の場合を含む解析を行っている。最近では、ACK理論では界面での応力伝達が摩擦によることを仮定していたが実際の複合材料では界面の剝離(Debonding)が生じた後に界面が得ると考えられる場合が多い。

Budianskyら¹⁵⁾は界面に引っ張り応力が作用して界面の剝離を生じるような場合を解析している。ここでは、解析方法の詳細は材料中の内部熱応力を考慮する必要があり、これ以上は立ち入らないが、詳細は原著論文あるいは文献[1]を参考にして頂きたい。

3. 繊維による高靱化のメカニズム

セラミックス中に連続した繊維を含むと、材料中に応力集中源がある場合にも破壊に対する抵抗を増加させることができる。セラミックス中にクラックがあり、さら

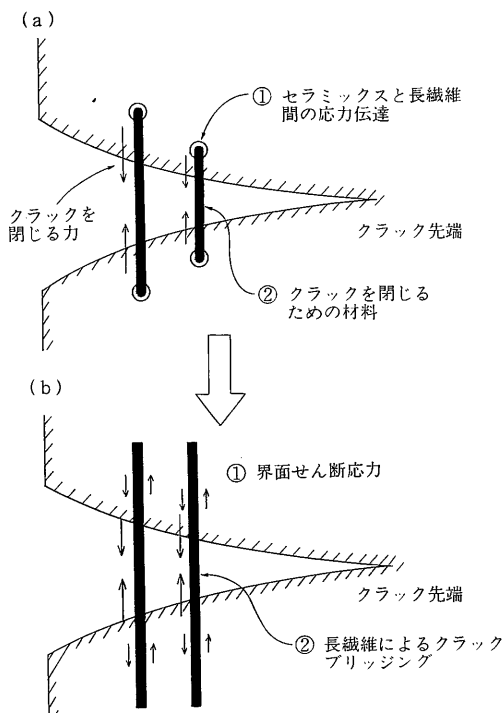


図5 クラックブリッジング機構の概念図(a), と現実的な機構(長繊維を用いた場合)(b)。

に、材料に外部から力が加わっている場合は良く知られているように外力が十分に大きくなりクラックは外力に対して自由に成長することができる。一方、図5(a)にモデルを示したようにクラックを閉じる働きを持つものを複合化したらどうなるであろうか? 容易に想像できるように複合化したものの働きによりクラックは閉じられ、その開口は妨げられることになる。図5(b)は(a)の機構を連続繊維により実現したときの様子を示したものである。図5(b)からわかるように複合化した連続繊維にクラックを閉じる力が発生すればクラックの開口が妨げられるので材料に与えられる外力が増加してもクラックの不安定な成長が行われにくくなる。

いま、複合材料中を進展するクラック先端の応力拡大係数を K^c 、複合化による高靱化の寄与を ΔK_c 、測定される応力拡大係数を K^∞ とすると、

$$K^c = K^\infty - \Delta K_c \quad (\Delta K_c \geq 0) \quad (5)$$

と記述される。 K^c は複合材料自体の応力拡大係数であり、クラックが進展するときには $K^c = K_{ic}^c$ であると考えている。ここで注意したいことは連続繊維強化セラミックスではクラック進展中は K^c すなわち、複合材料自体のクラックの進展に対する抵抗は一定であり、 ΔK_c の存在により始めて高靱化が行われていることである。言い換えれば、高靱化にはクラックの進展が必須であり、クラックが進展して始めて $\Delta K_c > 0$ となる条件がそろわなければならない。

なお、 K^c の値自体は複合材料を均質等方体とし、破壊はマトリックス中から始まるとすると、

$$\begin{aligned} K_{ic}^c &\approx \left(\frac{E_c}{E_m}\right) K_{ic}^m \\ &= \left[\frac{E_f f + E_m(1-f)}{E_m}\right] K_{ic}^m \end{aligned} \quad (6)$$

となる(モードIを仮定)。したがって、クラック先端から破壊が始まる抵抗を複合化により大きくしたい場合には、

- (1) マトリックス自体の K_{ic}^m を大きくする、
 - (2) E_f の大きな繊維を用い、 f を大きくする、
- ことの二点が重要なポイントとなる。

ΔK_c の値は繊維がクラックを閉じる力により大部分が決定される。例えば、クラックを閉じる力を図6で、座標 x の関数として $T_f(x)$ で表すと、クラック全体でクラックを閉じる応力の平均値 $\bar{T}_f(x)$ を用いて ΔK_c はストレートクラックの場合を例にとると、

$$\Delta K_c = 2 \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^a \frac{T_f(x)}{(a^2 - x^2)^{1/2}} dx \quad (7)$$

で表される¹¹⁾。ここに a は図6中でクラックを閉じる力が働いている部分の長さである。ACK理論の場合と同様に

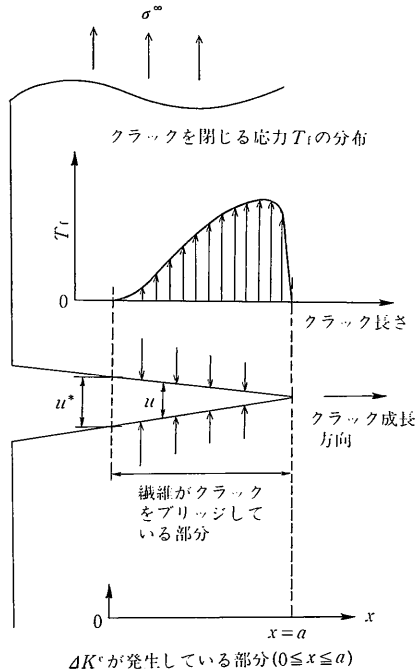


図6 繊維によるクラックブリッジングによるクラックを閉じる力 T_1 の発生と分布 U はクラック開口変位, U^* は U の最大値(繊維が破断する直前の U)

界面での応力伝達が滑りにより生じている場合, $T_1(x)$ は

$$T_1(x) = 2f \left[\frac{uE_f \tau (1 + \eta)}{\eta} \right]^{1/2} \quad (8)$$

で表される¹⁶⁾. ここで,

$$\eta = \frac{E_f f}{E_m (1 - f)},$$

u は x におけるクラックの開口変位である。この式からも繊維の特性と界面の特性により高靱化が支配されることが理解できる。

高靱化機構が働いているときに、マトリックスのみが破壊し、繊維は理想的にクラックをブリッジ (Bridge) するときを考えよう。このような場合、 K_{∞} とノッチ先端からのクラック進展長 Δa の間には図7に示したように Δa の増加につれて K_{∞} が増加するというR曲線挙動 (Resistance curve behavior) をとる。したがって、破壊に対する抵抗はクラック長さとともに増加し、繊維の破壊が始まって定常状態に達すると K_{∞} は一定値に集束する。このような場合には材料の破壊靱性として

- (1) クラックが成長し始める時点での破壊靱性, K_{ic} (あるいは図7で K_{ic});
- (2) クラックが安定に進展している時の破壊靱性, ΔK_c (あるいは図7で ΔK_R);

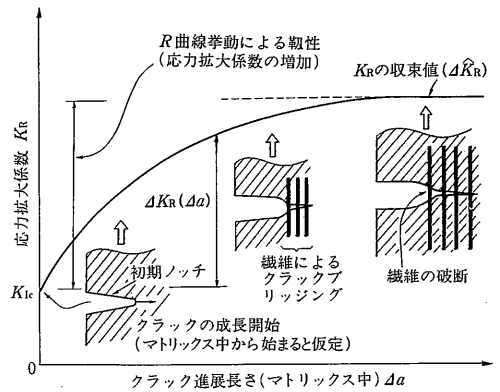
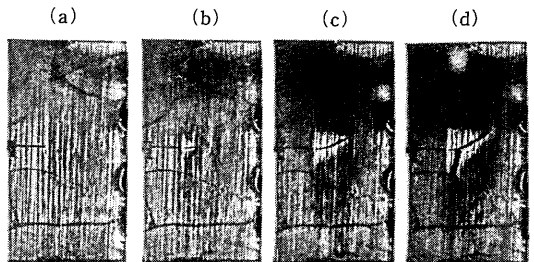


図7 連続繊維強化セラミックスのR曲線による高靱化機構 (理想的な界面を仮定している)

- (3) クラックの進展が安定から不安定に移行するときの破壊靱性、(負荷様式、材料形状で異なる); を明確に分離しておくことが必要となる。なお、図7中で、 ΔK_R は ΔK_c の飽和値である。

(1)のクラック進展開始時の応力拡大係数は式(6)からもわかるように繊維を複合化しないマトリックス単体の場合に比較して大幅な増加は期待できない。複合化による弾性率の向上による寄与のみであり、繊維とマトリックス間の弾性率がほぼ等しいセラミックス系複合材料ではマトリックス単体の値に近い。

(2)のクラックが安定に成長しているときの破壊抵抗は連続繊維強化セラミックスでは高靱化に最も効果的な機構であり、(1)のクラック進展開始時の破壊靱性(応力拡大係数)がガラス材料単体で $0.5\text{--}1.1\text{MPam}^{1/2}$ 、セラミックス材料単体で $1\text{--}10\text{MPam}^{1/2}$ 程度の値であり、複合材料の場合のみ精密に測定された値はほぼ同様な値であるのに対して、(2)の領域では料中をクラックが進展するときのR曲線挙動で高靱化が達成される。繊維強化セラミックスではこの部分での高靱化は応力拡大係数にして $10\text{--}30\text{MPam}^{1/2}$ にも達する¹⁷⁾。このように、材料中をク



負荷前 COD=16 μm COD=31 μm COD=45 μm

図8 SiC(CVD)繊維強化ガラス中のクラックの進展挙動とクラックブリッジングによる繊維とマトリックス界面の滑り領域の広がり

ラックが成長しながら破壊抵抗を大きくするということが連続繊維強化セラミックスの最大の特徴である。

実際に数多くのセラミック繊維強化セラミックで破壊抵抗がR曲線で表されることが実験的に調べられている。図8はSiC(CVD)繊維強化ガラス(Pyrex)のモデル材料でクラックブリッジングの様子を調べたものである¹⁸⁾。クラック開口変位が増加するにつれてノッチ先端にマトリックスに生じたクラックを挟んで白い三角形の部分が広がっており、この部分では繊維とマトリックス界面で滑りが生じている。図9は滑りが生じた部分を測定することによりクラックをブリッジする繊維の負担している応力を求めたものである¹⁹⁾。また、図10は図9を基にして求めたR曲線挙動を示している¹⁸⁾。

この例のようにマトリックスが破壊した部分を繊維が

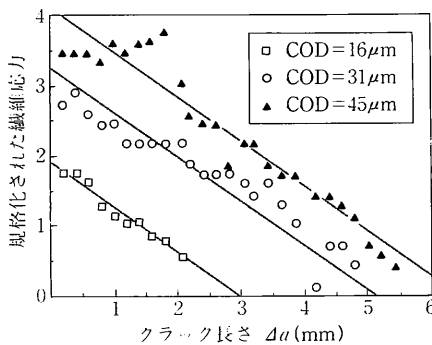


図9 SiC(CVD)繊維強化ガラスで測定された繊維によるクラックブリッジング時に測定された繊維応力のクラック開口変位とクラック長さによる変化

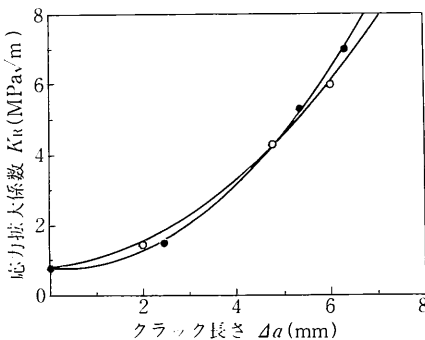


図10 SiC(CVD)繊維強化ガラスに見られるR曲線挙動例

注2) Dundur'sのパラメータ α は材料A, Bの界面を考えると、それぞれの剛性率を G_A, G_B , ポアソン比を ν_A, ν_B とすると、

$$\alpha = \frac{G_A(1-\nu_B) + G_B(1-\nu_A)}{2\{G_A(1-\nu_B) + G_B(1-\nu_A)\}}$$

で求められる。

ブリッジすれば外力に対してクラックを閉じる働きが得られ高靱化が達成できる。ただし、高靱化機構が働くのは材料が破壊を開始したあとであるということには留意しなければならない。クラック進展の始まりを大きくするためにはマトリックス自体の破壊靱性を大きくする必要があり、今後の繊維強化セラミックスの研究開発にはこの二点を分離して考えることが必要である。

4. 破壊様式と界面の力学特性

繊維強化セラミックスではノッチのない場合、ノッチのある場合にかかわらず界面特性が重要であり、界面の力学特性は破壊様式の変化をもたらす最も重要なパラメータであることが式(2), (8)からも明らかである。容易に想像できるように界面が強固に接着していればマトリックス中で最初に生じたクラックは繊維を破壊しながら進むであろうし、界面が弱ければ図11のように界面にクラックが到達しても界面が破壊するのみで繊維は破壊せずにクラックは繊維を残して進むことになる¹⁹⁾。マトリックス中のクラックが繊維の破壊を伴って進むか否かは界面の臨界エネルギー解放率 G_c^i と繊維の臨界エネルギー解放率 G_c^f ならびにDundur'sのパラメータ α ^[20)]を用いて求めることができる。図12は界面で剥離が生じる場合と繊維の破壊を生じる場合を前述のパラメータを用いて整理したものである²⁰⁾。この図から α の値によらず G_c^i/G_c^f が小さいと界面で剥離が生じやすいことがわかる。

マトリックスが破壊すると繊維はクラックをブリッジする。すると、繊維とマトリックス間にせん断力が発生し、繊維がクラックを閉じようとするようになる。このとき、図13(a), (b)に示したように界面剥離のせん断応力 τ_d が界面滑りのせん断応力 τ_s よりも大きい場合には界面が滑って開口変位を閉じるためには τ_d に達するまでに繊維が破壊しないことが必要である。 τ_s と τ_d を区

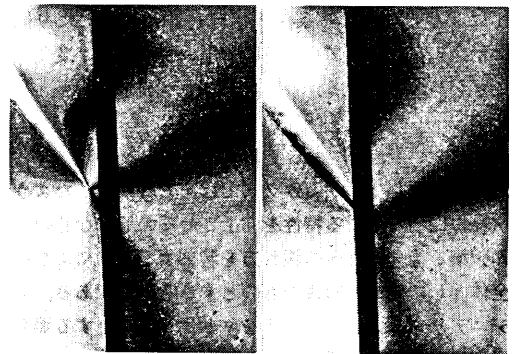


図11 SiC(CVD)繊維強化ガラス中のクラックの進展挙動と光弾性による応力場(G_c^i の小さな場合)(繊維直径は150 μ m)

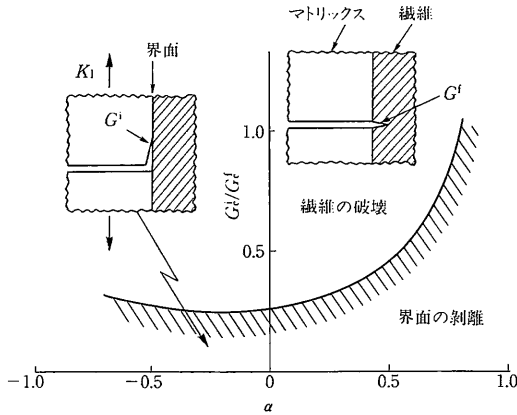


図12 界面剥離と繊維破壊様式に及ぼす G_c/G_c^* と Dundursパラメータ (α) の影響, G_c^* は界面の臨界エネルギー解放率, G_c は繊維の臨界エネルギー解放率

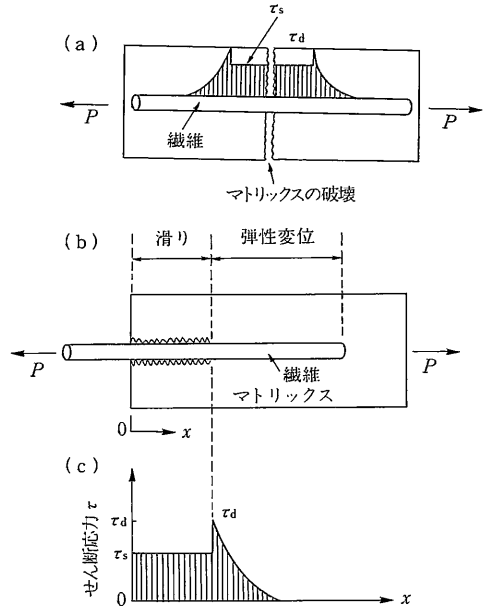


図13 セラミックス繊維をマトリックスから引き抜く場合の界面せん断応力の分布。(a)はマトリックスにクラックが生じた直後,(b)は(a)の片側モデルを示し,(c)は(b)のモデルによる界面せん断応力の分布(τ_d は界面剥離のせん断応力, τ_s は界面滑りのせん断応力, P は荷重を示す)

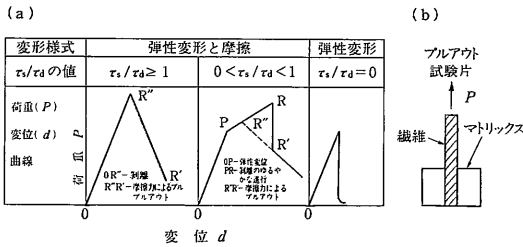


図14 プルアウト試験時の荷重-変位曲線の界面せん断剥離応力 (τ_d), せん断すべり応力 (τ_s) による変化(a)とプルアウト試験片(b)

別して測定する方法としていろいろな手法が開発されている²¹⁾が,最も古くから行われているプルアウト(Pull-out)法を薄いマトリックス材料に適用し,繊維が破断せずにプルアウトする条件下では τ_s と τ_d の値により図14に示すようにプルアウト時の荷重-変位曲線が変化することがわかっている。

5. ま と め

連続繊維強化セラミックスではすでに説明したように材料の破壊が始まる特性を向上させるのではなくいったん破壊が始まった後の壊れ方を制御することにより材料全体として優れた特性のものとする考え方である。エンジニアリングセラミックスをマトリックスとする場合成形に高温を要し,現状では,成形温度に耐えられ,かつ,高温での使用に長時間さらされても特性の変化しない繊維がないことが大きな問題となっている。また,これらと並んで材料設計の思想を活かすためには界面の力学特性を制御することも大切であり,界面力学特性の測定手

法の開発も必要になっている。

また,連続繊維強化セラミックスでは材料特性の異方性があり,セラミックス単体とは異なる使用技術を要求される。したがって,材料自体の異方性を出来る限り少なくするために連続繊維を立体的構造にしたり,逆に,異方性を活かした材料使用技術が将来的には必要になるものと考えられる。(1990年5月31日受理)

参 考 文 献

- 1) 香川 豊, 八田博志: セラミックス基複合材料, アグネ承風社, (1990).
- 2) 香川 豊: 複合材料(材料テクノロジー17), 東京大学出版会.
- 3) 香川 豊: 第33回材料強度と破壊総合シンポジウム論文集, Vol. 33, (1988), 57.
- 4) 香川 豊: 素形材, No.12, (1988), 1.
- 5) The Japan Economic Journal, Vol. 26, No. 1308, April 16, (1988).
- 6) J. Aveston, G.A. Cooper, and A. Kelly: Conf. Proc. NPL, IPC Sci. 8 Tech. Press, England, (1971), 15.
- 7) A.C. Kimber and J.G. Keer: J. Mater. Sci. Lett., 1, (1982), 353.
- 8) M. Sutcu: J. Mater. Sci, 23, (1988) 928.
- 9) M. Sutcu: Acta Met., 37, (1989), 651.
- 10) K.M. Prewo: 私信.
- 11) J. Aveston and A. Kelly: J. Mater. Sci., 8, (1973),

- 352.
- 12) J.P. Romualdi and G.B. Batson: Proc. ASCE, Vol. 89, (1963), 147.
 - 13) D.J. Hannant: Cements and Fiber Concretes, John Wiley & Sons, (1978).
 - 14) J.G. Morley: High-Performance Fiber Composites, Academic Press, (1987).
 - 15) B. Bundiansky, J.W. Hutchinson, and A.G. Evans: J. Mech. Phys. Solids, 34, (1986), 167.
 - 16) D.B. Marshall and A.G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., 17, (1985), 225.
 - 17) Y. Kagawa: To be contributed.
 - 18) M. Enoki, Y. Kagawa, and T. Kishi: Proc. ICCM-7, Vol. 1, (1989), 599.
 - 19) Y. Kagawa and T. Kishi: Proc. French-Japanese Seminar on Comp. Mater., in press.
 - 20) M.Y. Ye and J.W. Hutchinson: Harvard Univ. Rep. MECH-133, (1988).
 - 21) たとえば, R.J. Kerans, R.S. Hay, N.J. Pagano, and T.A. Parthasarathy: Ceram. Bull., 68, (1989), 429.