炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料の破損過程での破壊表面積及び実破壊エネルギーの変化

大沢栄也・安田公一・松尾陽太郎・木村脩七

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Changes in Fracture Surface Area and Actual Fracture Energy of a Carbon Fiber-Reinforced Silicon Nitride Composite during Failure

Shigenari OHSAWA, Kouichi YASUDA, Yohtaro MATSUO and Shiushichi KIMURA

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

[Received November 2, 1992; Accepted April 5, 1993]

The change in total surface area, namely fracture surface area, of a carbon fiber-reinforced silicon nitride composite (unnotched specimens) was measured by the BET adsorption technique during loading/unloading tests in three-point bending. The actual fracture energy of unnotched specimens, which had been defined as the ratio of the work done during one cycle of loading/unloading to the fracture surface area, was compared with that of notched specimens reported previously. Changes in fracture surface area and actual fracture energy corresponded to the transition of fracture mechanism during failure, and obviously reflected the difference in the damage process of the specimens with and without notch. The actual fracture energy had a physical meanings close to the effective fracture energy ordinary reported when the main fracture mechanism was the macroscopic crack extension. It was considered that the evaluation of fracture surface area and actual fracture energy was an effective method to investigate fracture behavior of fiber-reinforced ceramic composites.

Key-words: Fracture surface area, Actual fracture energy, Composite, BET adsorption technique

1. はじめに

繊維強化セラミックスの破壊挙動については、これまでに多くの研究がなされている。初期の研究では、主に繊維強化セラミックスの有効破壊エネルギー¹⁾や応力/歪線図に基づく巨視的破壊挙動^{2)~5)}が報告されてきた。最近では、繊維強化セラミックス特有の破壊メカニズム^{6)~15)}や上昇型き裂進展抵抗曲線^{14)~17)}などが盛んに検討されている。これらの研究から、繊維強化セラミックスのき裂先端近傍では、繊維/マトリックス界面の剝離により、き裂の分岐やき裂面間の架橋などの複雑な破壊現象が起きていることが、現在、明らかにされつつある。このことから、繊維強化セラミックスにおける主き裂は厳密に定義することが難しく、破壊力学的手法だけでこのような材料の破壊挙動を評価するのは危険であることが分かる。すなわち、材

料の損傷の程度を表すマイクロクラックの発生分布や破壊表面積などによる評価も、併せて検討することが必要であると考えられる。

この点に着目して、著者らは繊維強化セラミックスの破壊表面積の測定を試み、その結果を前報¹⁸⁾で報告した。試料には、シェブロンノッチを導入した炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料(ノッチ材)を用い、3点曲げによる負荷/除荷繰返し試験を行って、各負荷/除荷サイクル前後の全表面積の変化(破壊表面積)をBET吸着法によって測定した。また、この破壊表面積に対する負荷/除荷試験中になされた仕事の比を算出し、これを新たに実破壊エネルギー(actual fracture energy)と定義した。その結果、破壊表面積や実破壊エネルギーの変化はノッチ材の巨視的破壊挙動とよく対応することが分かった。そこで本論文では、シェブロンノッチを導入していない試料(平滑材)についても同様の検討を行い、ノッチ材の結果と比較することを目的とした。これにより、ノッチ導入が繊維強化セラミックスの破壊挙動に及ぼす影響を破壊表面積の変化から検討した。また、得られた実破壊エネルギーの物理的意味についても考察した。

2. 実験方法

2.1 試験片(平滑材)

試料には前報¹⁸⁾と同じ炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料(ノリタケカンパニーリミテド試作品)^{19),20)}を用いた。この試料は炭素繊維の体積分率が約60%の一方方向強化材で、マトリックスの主結晶相は α -Si₃N₄, Si₂N₂Oである²¹⁾。また、試料のかさ密度は2.55 g/cm³、開気孔率は約3%である²¹⁾。これからJIS R1601に準拠して、幅4 mm、厚さ3 mm、長さ40 mmの直方体状試験片(平滑材)を切り出した。

2.2 Krを用いたBET吸着法による全表面積の測定

Brunauerら²²⁾はLangmuir²³⁾の単分子層吸着理論を拡張し、多分子層吸着理論を導出した。これによると、一定温度での平衡圧Pでの全吸着量vは次式で関係づけられる。

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

ただし、 P_0 は吸着気体の飽和蒸気圧、 v_m は単分子層吸着量、 C は吸着熱に依存する定数である。したがって、 $P/v(P_0 - P)$ を相対圧 P/P_0 に対してプロットすると直線が得られ (BET プロット)、その切片 $1/v_m C$ と傾き $(C - 1)/v_m C$ から単分子層吸着量 v_m が求められる。この v_m を分子占有面積で補正することにより、試験片の全表面積が評価できる。

本研究では、3点曲げによる負荷/除荷繰り返し試験を行い、各負荷/除荷サイクル前後の全表面積を Orr 式表面積測定装置 (マイクロメリティックス社, 2100A 型) を用いて測定した。測定温度は 77.23 K、吸着ガスには微小面積の測定に適する Kr を用い、(1) 式が成立する相対圧 P/P_0 が 0.05 から 0.35 の範囲で 4, 5 点測定した。なお、計算に必要な飽和蒸気圧には 2.42 Torr、分子占有面積には 0.208 nm^2 を用いた。

2.3 3点曲げ破壊試験

試料のキャラクタリゼーションを目的として、試験片 (平滑材: 幅 4 mm, 厚さ 3 mm, 長さ 40 mm) を負荷速度 0.1 mm/min , スパン 30 mm の 3点曲げ破壊試験を行った。用いた試験片本数は 5 本である。得られた荷重/荷重点変位曲線から破壊応力 σ_f ²⁴⁾ とヤング率 E ²⁵⁾ を次式により算出した。

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bt^2} \quad (2)$$

$$E = \frac{L^3 \Delta P}{4bt^3 \Delta u} \quad (3)$$

ここで b は試験片幅、 t は試験片厚さ、 L はスパン長さ、 P_f は最大破壊荷重である。また、 ΔP 及び Δu は線形弾性変形挙動を示す領域での荷重差及びこれに対応するたわみ変位差である。

2.4 3点曲げによる負荷/除荷繰り返し試験

試験片 (平滑材: 幅 4 mm, 厚さ 3 mm, 長さ 40 mm) を負荷速度 0.1 mm/min , スパン 30 mm の 3点曲げで負荷/除荷繰り返し試験²⁶⁾を行った。用いた試験片本数は 2 本である。これと並行して行った BET 吸着法による全表面積の測定結果を用いて、次式により損傷過程での実破壊エネルギー (actual fracture energy) γ を算出した。

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (4)$$

ここで、 dW は負荷/除荷の 1 サイクル中に試験片になされた仕事、 dA は BET 吸着法によって測定された 1 サイクル前後の全表面積の変化分 (破壊表面積) である。すなわち、損傷過程において破壊表面積が単位面積だけ新たに増加するのに必要な正味の仕事として、実破壊エネルギーが定義されていることになる。本論文では BET 吸着法による破壊表面積の測定に加えて、このように損傷の程度で規格化した実破壊エネルギーによる評価も併せて検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料 (平滑材) の巨視的破壊挙動

図 1 に 3点曲げ破壊試験時の荷重/荷重点変位曲線を示す。これより、今回用いた試料の巨視的破壊挙動は非脆性的であり、繊維強化による高靱化が発現されていることが分かる。また、荷重/荷重点変位曲線から算出したヤング率及び破壊応力の平均値はおおの 267 GPa, 565 MPa となった。これらの値は岩田¹⁹⁾が同種の試料で報告している値よりも若干小さい。

図 2 に負荷/除荷繰り返し試験時の荷重/荷重点変位曲線を示す。これは図 1 の曲げ破壊試験時の荷重/荷重点変位曲線とほぼ同じ挙動を示している。このことから、巨視的破壊挙動には除荷過程があまり大きな影響を及ぼしていないことが分かる。

図 3 に 3点曲げ破壊試験後の試験片外観を示す。これより引張り破壊とせん断破壊 (3 カ所) が併発していることが分かる。3点曲げ破壊試験中に試験片の損傷過程を観察すると、荷重点変位が約 0.5 mm までは引張り破壊のみが見られたが、荷重点変位が 0.5 mm を超えるあたりからせん断破壊も認められるようになった。更に荷重点変位が増加すると、主にせん断剥離面での滑りによって試験片は徐々に破損していった。このように、本研究で用いた炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料 (平滑材) は、損傷の進行に伴って主たる破壊メカニズムが複雑に遷移する材料である。

Fig. 1. The load/deflection curve of an unnotched specimen during the three-point bending test.

Fig. 2. The load/deflection curve of an unnotched specimen during loading/unloading cycles.

Fig. 3. The appearance of an unnotched specimen after the three-point bending test.

(a) the bottom view (tensile plane),
(b) the side view.

3.2 炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料（平滑材）の破壊表面積の変化

図4に負荷/除荷繰り返し試験前の平滑材のKr吸着データ（BETプロット）を示す。これより、吸着データは(1)式の直線関係を満足していることが分かる。図4の回帰直線の切片と傾きから、この試験片の全表面積は 0.262 m^2 と算出された。

図5に損傷の進行に伴う平滑材の全表面積の変化を示す。縦軸は初期全表面積で規格化した相対表面積、横軸は各負荷/除荷サイクルでの最大荷重における荷重点変位を示している。ここで、相対表面積の値から1を減じたものが規格化した破壊表面積に相当する。図中の白丸が平滑材の測定データであり、黒丸は前報¹⁸⁾のノッチ材の結果である。前報¹⁸⁾ではノッチ材の相対表面積は滑らかに増加するものと考えたが、ここでは図中の点線のように考えて、ノッチ材の相対表面積の変化を更に詳細に検討することにした。以下に前報¹⁸⁾のノッチ材の結果も併せて、これら相対表面積の変化を巨視的破壊挙動の観察結果と対応させて考察する。

まず、ノッチ材については、荷重点変位が約1 mmまでは相対表面積がほとんど増加していない。これはノッチ面内にはほぼ限定された巨視的き裂進展が主たる破壊メカニズムであったことに対応している¹⁸⁾。これに対して、荷重点変位が1 mmを超えるあたりから相対表面積が急激に増加し始めている。これはき裂がノッチリガメント部をほぼ貫通するため、主たる破壊メカニズムが繊維の引き抜きに変化していったことに対応している¹⁸⁾。次に、平滑

Fig. 4. The BET plot of data measuring an unnotched specimen before the loading/unloading test.

Fig. 5. The change in normalized surface area during the bending test. Open circles are data of unnotched specimens, and closed circles are the results of chevron-notched specimens (in Ref. 18).

材においては、荷重点変位が約0.5 mmまでで相対表面積が急激に増加している。前節で述べたように、この領域での破壊メカニズムは主に引張り破壊による破面形成であった。したがって、ここでの相対表面積の変化は巨視的き裂進展に対応するものと考えられる。ただし、平滑材の相対表面積はノッチ材の3倍程度も増加しているので、平滑材の破面形成にはノッチ面内だけでなく、その周辺での微視的破壊の寄与も含まれている可能性が考えられる。これに対して、データのばらつきは大きいですが、荷重点変位が0.5 mmを超えるあたりから相対表面積の増加が緩やかになる傾向が認められる。前節で述べたように、この領域での破壊メカニズムは主にせん断破壊及びこれに伴うせん断剝離面での滑りであった。したがって、ここでの相対表面積の変化はせん断破壊に対応するものと考えられる。ただし、せん断破壊が3カ所で理想的に起きたとしても破壊表面積の増加分は高々 0.001 m^2 程度なので、この場合の破面形成はせん断剝離面内だけでなく、その周辺での微視的破壊の寄与も含まれている可能性が考えられる。また、図3に示すように、平滑材においても繊維の引き抜きは若干認められたが、相対表面積の増加にはノッチ材のような大きな寄与を及ぼしていないと思われる。

このように、今回用いた炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料においては、ノッチの有無によって巨視的破壊挙動がかなり異なり、破壊表面積というパラメータを用いることで、この破壊挙動の違いを定量的に議論できることが分

Fig. 6. The change in actual fracture energy of the composite during the bending test. Open circles are data of unnotched specimens, and closed circles are the results of chevron-notched specimens (in Ref. 18).

かった。

3.3 炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料（平滑材）の実破壊エネルギーの変化

図6に損傷の進行に伴う平滑材の実破壊エネルギーの変化を示す。縦軸に実破壊エネルギー、横軸に各負荷/除荷サイクルでの最大荷重における荷重点変位を示している。図中の白丸が平滑材の測定データであり、黒丸は前報¹⁸⁾のノッチ材の結果である。以下に前報のノッチ材の結果¹⁸⁾も併せて、これら実破壊エネルギーの変化を巨視的破壊挙動の観察結果と対応させて考察する。

まず、ノッチ材については、荷重点変位が約1 mmまでは実破壊エネルギーが急激に増加して、最大で数十 J/m² 程度の値に達している。この領域での実破壊エネルギーは主に巨視的き裂進展による破面形成エネルギーに対応するものと考えられる¹⁸⁾。ただし、ここで言う巨視的き裂進展には、き裂先端後方の繊維架橋や繊維引き抜きの影響も本質的に含まれているという意味で理解する必要がある。すなわち、この場合の実破壊エネルギーは、繊維架橋や繊維引き抜きを伴いながら、き裂が巨視的に進展する場合の破面形成エネルギーを意味するものである。これに対して、荷重点変位が1 mmを超えるあたりから実破壊エネルギーは急激に減少して、数 J/m² 程度の値に漸近している。この領域ではき裂がノッチリガメント部をほぼ貫通しているので、この実破壊エネルギーは主に繊維の引き抜きによる摩擦散逸エネルギーに対応するものと考えられる¹⁸⁾。ここで、(4)式で算出される実破壊エネルギーは、損傷の進行に伴って破壊表面積が単位面積だけ新たに増加するのに必要な正味の仕事として定義されている。したがって、荷重点変位が約1 mmまでのノッチ材の実破壊エネルギーは、主き裂の進展を前提として従来から多結晶セラミックスに用いられてきた有効破壊エネルギーの概念に近い物理的意味を含んでいると考えることができる。これに対して、荷重点変位が1 mmを超えるあたりからの値は、主に繊維の引き抜きによる摩擦散逸エネルギーに関連した見掛けの値である。ただし、このときの破損が繊維の引き

抜きという単一の破壊メカニズムに主に支配されているのであれば、繊維の引き抜きによって、破壊表面積が単位面積だけ新たに増加するのに必要な正味の仕事という意味で、この実破壊エネルギーの値を理解することは可能であると思われる。この場合に、界面摩擦力や繊維の引き抜き長さなどが更に検討できるようになれば、この見掛けの値の物理的意味はより明確にできるであろう。

次に、平滑材については、荷重点変位が約0.5 mmまでは実破壊エネルギーがノッチ材と同様の変化を示している。この領域での実破壊エネルギーも主に巨視的き裂進展による破面形成エネルギーに対応するものと考えられる。すなわち、巨視的き裂進展による破面形成が起きていれば（この場合も繊維架橋や繊維の引き抜きを伴いながらのき裂進展という意味であるが）、そのときに得られる実破壊エネルギーは材料固有の微視的破壊過程を反映した値となり、ノッチの有無には依存しない結果となることが分かる。このことは実破壊エネルギーの定義に合致した結果であると言えよう。これに対して、荷重点変位が0.5 mmを超えるあたりからの実破壊エネルギーはノッチ材と異なる挙動を示し、単調に増加しながら数十 J/m² 程度の値に達している。この領域では、主にせん断剥離面での滑りが起きているので、この実破壊エネルギーにはノッチ材で見られた繊維の引き抜きだけでなく、せん断剥離面での滑りによる摩擦散逸エネルギーも含まれていると考えられる。すなわち、このときの値は繊維の引き抜きとせん断剥離面での滑りが同時に寄与した見掛けの値であり、この物理的意味を議論するには両者の寄与率を明らかにしていくことが必要である。この詳細については今後の検討課題であるが、平滑材の実破壊エネルギーがノッチ材よりも10倍程度大きいことから、せん断剥離面での滑りが実破壊エネルギーにかなりの影響を及ぼしていることだけは推察できる。

このように、実破壊エネルギーの変化には損傷の進行に伴う破壊メカニズムの遷移がよく反映されていることが分かった。すなわち、従来から用いられてきた有効破壊エネルギーによる評価では、破損の全過程における平均値的な議論しかできないが、実破壊エネルギーによる評価では、破損の各段階における破壊メカニズムを個別に議論できることになる。また、実破壊エネルギーによる評価はノッチを持たない平滑材にも適用可能であり、材料の損傷とそれに要したエネルギーを直接対応させられるという特徴もある。今後、主たる破壊メカニズムが巨視的き裂進展以外の場合についても、得られた値の物理的意味を明確にしていけば、実破壊エネルギーによる評価は繊維強化セラミックスの破壊挙動を理解する上で、将来有効な手段となるであろう。

4. 結 論

炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料（平滑材）の3点曲げによる負荷/除荷繰り返し試験を行い、各負荷/除荷サイクル前後の全表面積の変化（破壊表面積）をBET吸着法

で測定した。また、この破壊表面積に対する負荷/除荷試験中になされた仕事の比で実破壊エネルギーを定義し、得られた値を前報のノッチ材の結果と比較した。平滑材の破壊表面積及び実破壊エネルギーの変化は損傷の進行に伴う破壊メカニズムの遷移とよく対応した。平滑材とノッチ材との比較から、破壊表面積及び実破壊エネルギーの変化にはノッチの有無による損傷過程の違いが明確に反映されていた。巨視的き裂進展が主たる破壊メカニズムである場合には、得られた実破壊エネルギーは従来の有効破壊エネルギーに近い物理的意味を有していると考えられた。繊維の引き抜きやせん断剝離面の滑りなどが主たる破壊メカニズムである場合には、得られた実破壊エネルギーは見掛けの値となり、その物理的意味を現時点で明らかにすることはできなかった。この場合の実破壊エネルギーを材料固有の微視的破壊過程と対応させながら、厳密に解釈できるようになれば、複雑な破壊挙動を示す材料の破壊メカニズムの遷移についての本質的な議論が可能になると考えられた。

謝 辞 BET 吸着測定に関して東京工業大学無機材料工学科の大門正機教授に有益な御助言を頂き、ノリタケカンパニーリミテドには試料を提供して頂きました。記して感謝の意を表します。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金（奨励研究A, No. 03750573）の援助を受けて行いました。更に、本研究の一部は日本セラミックス協会破壊エネルギー標準化委員会の援助を受けて行いました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) D. C. Phillips, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1175-91 (1972).
- 2) T. Mah and M. G. Mendiratta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C27-30 (1985).
- 3) D. B. Marshall and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 225-31 (1985).
- 4) R. N. Singh and A. R. Graddipati, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C100-03 (1988).
- 5) H. Cao and M. D. Thouless, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2091-94 (1990).
- 6) D. C. Phillips, R. A. J. Sambell and D. H. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1454-64 (1972).
- 7) B. Budiansky, W. Hutchinson and A. G. Evans, *J. Mech. Phys. Solids*, **34**, 167-89 (1986).
- 8) E. Y. Luh and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 466-69 (1987).
- 9) 坂本広志, 児玉弘則, 三吉忠彦, 窯協, **95**, 869-74 (1987).
- 10) M. Sutcu, *J. Mater. Sci.*, **23**, 928-33 (1988).
- 11) T. A. Michalske and J. R. Hellmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 725-31 (1988).
- 12) M. D. Thouless and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **36**, 517-22 (1988).
- 13) A. G. Evans and D. B. Marshall, *Acta Metall.*, **37**, 2567-83 (1989).
- 14) 逆井基次, セラミックス, **26**, 1212-20 (1991).
- 15) M. Sakai, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 983-92 (1991).
- 16) M. Gomina, D. Themines, J. L. Chermant and F. Osterstock, *Intern. J. of Fracture*, **34**, 219-28 (1987).
- 17) F. Zok, O. Sbaizero, C. L. Hom and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 187-93 (1991).
- 18) K. Yasuda, S. Ohsawa, Y. Matsuo and S. Kimura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 577-80 (1992).
- 19) 岩田美佐男, 粉体および粉末冶金, **37**, 1108-12 (1990).
- 20) T. Akatsu, M. Iwata, N. Kamiya, Y. Matsuo, T. Nishida, M. Sakai, K. Ueno, S. Wada, S. Yamada, E. Yasuda and K. Yasuda, "Proc. 1st Intern. Sympo. Sci. Eng. Ceram.", Ed. by S. Kimura and K. Niihara, The Ceramic Society of Japan (1991) pp. 473-78.
- 21) 日本セラミックス協会破壊エネルギー標準化委員会資料 (1990).
- 22) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-19 (1938).
- 23) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-403 (1918).
- 24) JIS R1601-1981.
- 25) JIS R1602-1986.
- 26) M. Sakai, K. Urashima and M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 868-74 (1983).