一方向連続 SiC 繊維強化ガラス基複合材料の熱衝撃による微視損傷

香川 豊・垣澤英樹

東京大学生産技術研究所, 106 東京都港区六本木 7-22-1

Microdamage in SiC Fiber-Reinforced Glass Matrix Composite by Repeated Thermal Shocks

Yutaka KAGAWA and Hideki KAKISAWA

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

Continuous SiC fiber (NicalonTM) fiber-reinforced glass matrix composite was studied on microdamage evolution process by repeated thermal shocks at $\Delta T=700$ and 800 K. The composite was subjected to the shock up to five times. The multiple matrix crackings perpendicular to the fiber axis were observed at the surface and the number of crackings increased with the number of cycles, however, their depths were unchanged. The damage did not occurred at $\Delta T=700$ K while damage occurred at $\Delta T=800$ K and this temperature difference was about 400 K higher than the damage initiation temperature difference of a monolithic glass matrix. Cracks parallel to through the thickness direction were also observed and the number of cracks increased with the increase of N . The characteristics of damage evolution process of the composite were discussed based on a set of the experimental evidences. [Received August 15, 1996; Accepted January 22, 1997]

Key-words : Composite, Glass matrix, SiC fiber-reinforced glass, Thermal shock, Microdamage, Matrix cracking, Repeated thermal shocks

1. 緒 言

連続 SiC 繊維強化ガラスは、外部の負荷に対してガラス材料単体では持ち得ない大きな破壊抵抗を持つことが可能である¹⁾。この特徴は複合材料に熱衝撃が加わった場合にも発揮され、この材料が熱衝撃によりカタストロフィック (catastrophic) に破壊することはないことが報告されている^{2)~5)}。例えば、SiC 繊維強化ガラスの一回の熱衝撃による損傷は、複合材料表面のマトリックス中に生じるミクロな破壊であり、熱衝撃により表面から数十 μm の範囲内に複合材料の繊維軸方向の引張試験時に観察されるものと同様なマルチプルフラクチャー (multiple fracture) を生じることが確かめられている^{2),3)}。

複合材料の高温特性を利用した実際の使用に際しては、一度の熱衝撃が加わるのではなく、繰り返し熱衝撃が加わる条件が想定される。しかし、複合材料に何回もの熱衝撃が加わった場合の損傷機構についての報告は行われていない。本論文では、複合材料に生じるミクロな損傷機構、ミクロな損傷に対する臨界温度の存在、などについて観察結果をもとに調べた結果を報告する。

2. 実験方法

実験には繊維体積率0.4の一方向連続 SiC 繊維 (NicalonTM, 日本カーボン) 強化ホウケイ酸ガラス (CGW#7740, コーニング, 米国) を用いた。複合材料は日本カーボンにより製造されたものであり、繊維軸方向のヤング率は150 GPa, 繊維軸方向の引張破断応力は700 MPa 程度である⁵⁾。複合材料を図1に示す寸法・形状に機械的手法により加工後、すべての表面を1 μm のダイヤモンドペーストまで研磨した。ここで、以後の論文での記述に用いる X , Y , Z 座標軸と繊維配列の関係を図1のように定義する。熱衝撃試験は既に報告した装置³⁾と同様なものを用いて行った。実験装置の詳細内容は既に文献3)で報告されている。

複合材料及びガラスマトリックス単体の試験片をステンレス製のL字型ホルダー上に置き、赤外線加熱炉中で所定の温度 (T_s) まで加熱した。加熱時の昇温速さは50 K/min であり、

Fig. 1. Shape and dimensions of specimen and definition of coordinates.

温度が T_s に達した時点で試料中の温度を均一にするために30 min 保持し、273 K の水中に落下させた。温度 T_s から水中へ落下に要する時間は0.2 ms である。実験では熱衝撃温度差 $\Delta T=700$ K 及び800 K とした。

水中へ落下させた試験片は即座に水中より取り出し、水分を除去後、温風で十分に乾燥させた。このような熱衝撃プロセスを最大5回まで繰り返した。以後、熱衝撃の繰り返しを N と記述する。各繰り返し数ごとに異なる試験片を用い、乾燥後、表面の光学顕微鏡による観察を行った。また、得られた写真上の任意の断面で繊維軸方向に10 μm 間隔で直線を引きマトリックスのクラックと直線との交点からマトリックス中のクラック数を求め、それを1 mm 当たりのクラック数に変換した値をクラック密度と定義した。なお、同一マトリックスクラックが直線と二個以上の交点を持つ場合は、一つのクラックとして取り扱った。一部の試験片では、研磨面の観察を行い、クラックを明確に観察するために汎用画像解析ソフトウェア「NIH Image」を用いた画像処理を行った。

3. 結果及び考察

3.1 臨界熱衝撃温度差

図2は熱衝撃前の試料表面、図3は $\Delta T=700$ K, $N=5$ の場

Fig. 2. Surface appearances of original specimen.

Fig. 3. Surface appearances of thermal shocked specimen; $\Delta T=700$ K, $N=5$. Fig. 4. Change of surface appearances of thermal shocked specimen with N ; $\Delta T=800$ K.

合の熱衝撃後の試験片表面の光学顕微鏡写真を、観察したすべての面について示したものである。 $\Delta T=700$ K, $N=5$ の場合には試験片表面が若干汚れており、表面に数ミクロンのピット

Fig. 5. Change of appearances of polished section of thermal-shocked specimen with N , $\Delta T=800$ K.

が多数生じている。しかし、マトリックス、繊維中にクラックの発生は全く観察されなかった。一方、図4、図5に示した $\Delta T=800$ Kの場合の熱衝撃ではX-Y面、Y-Z、Z-X面ともに $N=1$ の場合からマトリックス中に既に報告されている^{2),3)}ように脆性マトリックス複合材料の引張試験時に観察されるマトリックスのマルチプルフラクチャー⁶⁾に類似した等間隔のクラックの発生が認められた。なお、 $N=4$ の場合は $N=3$ の場合と類似のものであったので省略した。同様の形状、寸法を持つマトリックスガラス単体を用いて熱衝撃試験を行ったところ $\Delta T=400$ Kの場合にクラックの発生が観察された。このことは、SiC繊維強化ガラスではガラスマトリックス中にクラックが発生し始める熱衝撃温度差が、マトリックス単体より300 K程度大きくなっていることを示している。

図4を詳しく見ると、X-Y面ではクラックはマトリックス中に生じており、写真中の $N=1$ の場合に見られる15~20 μm の白い部分(例を写真中に矢印で示した)は表面下での繊維-マトリックス界面のはく離と考えられる。Y-Z面でのマトリックス中のクラックは主に繊維の分布の不均一性によりマトリックスに富む部分で生じ、隣接した繊維-マトリックス界面にクラックが到達するとクラックの進展は停止しているように見える。また、Y-Z、Z-X面の結果から、複合材料に生じている損傷は表面近傍のみであることが分かる。

3.2 繰り返し熱衝撃による損傷

以降、熱衝撃損傷が観察された $\Delta T=800$ Kの場合について図4、図5を用いて述べる。なお、図4から明らかなようにY-Z、Z-X面に見られるマトリックスクラックの状態は N により大きく変化しなかったので以後の考察は著しい変化が観察されたX-Y面を中心に行うことにする。

$\Delta T=800$ Kの場合、 N が増加すると複合材料表面のガラスが軟化し、表面が最初の試料よりも荒れていることが認められる。同時に、 N が増えるにつれてマトリックス中に生じたクラックの密度が増加している。図6は $\Delta T=800$ Kの場合のマトリックスのクラック密度と N の関係を示したものであり、図7は $\Delta T=800$ Kの場合についてクラック間隔の頻度分布と N の関係、図8はクラック間隔の頻度分布の区間中央値を平均クラック間隔と定義し、その個数と N の関係を示したものである。熱衝撃回数 N の増加につれてマトリックス中のクラック密度は増加し、 N が多くなると間隔の小さなクラックが増える傾向にあることが分かる。

ここで、図4を見ると、 $\Delta T=800$ Kでは N の増加につれて繊維軸方向に垂直なクラックに加えて繊維軸方向のマトリックス

Fig. 6. Plots of matrix crack density versus N . Fig. 8. Plots of average crack spacing versus N , $\Delta T=800$ K.

スクラックも観察されるようになる。このクラックは繊維-マトリックス界面にそって進んでいるように見える。更に、 $N=4$ あるいは $N=5$ では繊維軸に垂直あるいは平行な方向のクラックのみではなく、ランダムな方向にもクラックが発生している。このランダムなクラックの発生が図 8 に示した N の増加につれ、 $15\ \mu\text{m}$ の平均クラック間隔が増加することに寄与している。 $N=5$ の場合には X-Y 面の写真に円形の白い部分が数多く観察される。これは、表面直下でマトリックスクラックが X-Y 面に垂直に導入されたことを示している。このようなクラックの発生には熱衝撃試験時に表面に生じていたマトリックスクラック中に水分が入り、それが気化するときの大きな体積変化によりガラス中に新たなクラックを発生させたものと考えられる。

図 9 は Y-Z 面で観察されたマトリックスクラック深さと N の関係を示したものである。いずれの N の場合にも $5\ \mu\text{m}$ 程

Fig. 9. Histogram of the matrix crack depth versus N ; $\Delta T=800$ K.

Fig. 7. Distribution of crack spacing.

(a) N=1

(b) N=4

(c) N=5

Fig. 10. Typical appearance of change of matrix crack with N , $\Delta T=800$ K. The original images were processed using public domain "NIH Image" software.

度のばらつきがあるものの、 N によらず、ガラスマトリックス中に表面から $10\sim 20\ \mu\text{m}$ （繊維直径分程度）の深さ内にマトリックスクラックが生じるのみであり、熱衝撃の回数が増加してもガラスマトリックス中に生じるクラックは板厚方向には成長しないことが分かる。

3.3 複合材料内部の損傷

複合材料中の Y - Z 面には図10に代表例を示したように、板厚方向に垂直な方向に数個のクラックが生じていた（クラックを図中に矢印で示す）。このクラックは複合材料表面までは貫通していなかった。熱衝撃の回数の増加につれてクラックの長さは変化しないが、その数が増加した。複合材料表面のみではなく、材料内部にクラックが観察されたことから、熱衝撃時に複合材料中の繊維軸に垂直な方向（図1の Y 方向）で何らかの引張り応力が生じたものと考えられる。この現象に関して

は、複合材料自体に異方性があるために、熱衝撃による内部応力分布を考慮して更に詳細な考察が必要である。

4. 結 論

一方向連続 SiC 繊維強化ガラス複合材料の繰り返し熱衝撃試験を行い、以下の結論を得た。

(1) 複合材料には熱衝撃損傷が生じ始める臨界熱衝撃温度が存在する。本実験の場合には $\Delta T=800$ K であり、ガラスマトリックス単体の $\Delta T=400$ K よりもおおよそ300 K 向上した。

(2) 繰り返し熱衝撃による複合材料の損傷は表面近傍では、表面から深さ $20\ \mu\text{m}$ 以下のマトリックス中の繊維軸方向に垂直なマルチプルフラクチャーであり、熱衝撃の繰り返し数の増加とともにそのクラック間隔は小さくなった。複合材料内部では繊維軸に平行なクラックが観察された。このクラックは繰り返し数の増加につれて多くなった。

(3) 複合材料内部では繊維軸に垂直な板厚方向に表面まで貫通しないクラックを生じる。このクラック数は熱衝撃の繰り返し回数により増加する傾向にあった。

文 献

- 1) 例えば, D. C. Phillips, *J. Mater. Sci.*, 7, 1847-54, (1974); K. M. Prewo and J. J. Brennan, *J. Mater. Sci.*, 17, 1201-06 (1982); J. J. Brennan and K. M. Prewo, *J. Mater. Sci.*, 17, 2371-83 (1982) など。
- 2) Y. Kagawa, N. Kurosawa, T. Kishi, Y. Imai and T. Ichikawa, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10, 1327-36 (1989)。
- 3) Y. Kagawa, N. Kurosawa and T. Kishi, *J. Mater. Sci.*, 28, 735-41 (1993)。
- 4) D. -W. Shin, K. H. Auh and K. M. Knowles, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 533-40 (1995)。
- 5) Y. Kagawa, *Composite Science and Engineering*, 印刷中。
- 6) 例えば, J. Aveston, G. A. Cooper and A. Kelly, *Proc. the Properties of Fiber Composites, Conf. Proc. Nat. Physical Lab., IPC Science and Technology Press Ltd., Surrey, England* (1971) pp. 15-26; D. B. Marshall and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 225-32 (1985)。