長繊維強化セラミック基複合材料の強化・高靱化設計

伊藤義康・亀田常治・須山章子・永田晃則

(株)東芝電力産業システム技術開発センター, 230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2-3

Material Design for High Strength and Toughness of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites

Yoshiyasu ITOH, Tsuneji KAMEDA, Shoko SUYAMA and Kohsoku NAGATA

Power & Industrial Systems Research & Development Center, Toshiba Co., 2-3, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230-0045

Crack growth behaviors in continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites have been analyzed in terms of stress intensity factors using the finite-element method. Namely, the effects of Young's modulus ratio, E_m/E_f , and fiber volume fraction, V_f , on the stress intensity factors have been investigated. As a result, it was confirmed that the stress intensity factor increased with increasing the Young's modulus ratio and decreasing the fiber volume fraction. Also, the results showed that a matrix with a low Young's modulus and a low thermal expansion coefficient is effective for preventing crack growth from the matrix through the fiber.

[Received March 26, 1998; Accepted September 11, 1998]

Key-words : Continuous fiber-reinforced ceramic matrix composite, Stress intensity factor, Finite-element method, Crack growth, Young's modulus ratio, Fiber volume fraction

1. 緒 言

21世紀に向けて、発電効率の向上を目指した高温ガスタービン・プラントの開発はますます加速される傾向にあり、耐熱材料の開発も更にその重要性を増している。最近のセラミックスの開発に関しても、靱性向上などの急速な進歩が見られるとともに、研究開発の主体がモノリシックセラミックスから、セラミック基複合材料 (Ceramic matrix composites: CMC) の開発に重点が移りつつある^{1)~3)}。これはセラミックス本来の耐熱性に加えて、高強度セラミック繊維との複合化により、見掛けの破壊靱性値の向上が望めるからである。セラミック基複合材料がガスタービン高温部品へ適用された場合には高い信頼性が確保できると期待されている。

ところで、CMCの材料設計はマトリックスと強化繊維の材料選択、マトリックスと強化繊維の適合設計、複合化プロセスの選択から構成される。従来から、複合材料の織り構造、織り形状などの構造設計に関しては比較的多くの研究が行われてきたが、これらの材料設計に関しては必ずしも明確な方法が示されているとは言えない。これはCMCの材料設計事象における素過程が複雑で全体像が把握しにくいこと、き裂のブリッジングによる靱性発現効果に多くの興味が集中したことなどのためと考えられる。これからはCMCの多様な破壊現象を分析し、分類することにより、材料設計の体系化を推し進める必要がある^{4),5)}。著者らは、このような観点からCMCの最終強度を規定するセラミック繊維自体の機械的特性、特に界面制御用の窒化ホウ素 (BN) コーティングが強化繊維の引張強度に及ぼす影響について報告した⁶⁾。

一方、図1には、著者らが反応焼結プロセス⁷⁾により創製した炭化ケイ素 (SiC) 長繊維強化 SiC 基複合材料の、常温における引張試験結果の一例を示す。図中に示すように一方向に30 vol%のSiC長繊維を含有するSiC基複合材料が、強化繊維方向に引張応力を受ける場合の実験結果である。負荷応力レベルが170 MPa以上でマトリックスにき裂が発生し、負荷応力の増大に伴いマトリックス中のき裂は多発する傾向を示した。負荷応力レベルが約400 MPaに達すると急激にひずみが増大し、繊維の引き抜けが顕著となり、556 MPaで最高荷重点を

示した後に、若干の荷重低下を示して急速破断に至った。このような破壊過程の中でマトリックス中のき裂発生・進展特性はCMCの許容限界応力を規定する意味から重要であるとともに、強度や靱性発現のための材料設計指針を与えるものと考えられる。

以上より、本研究ではセラミック基複合材料のマトリックスにおけるき裂発生特性に及ぼす繊維含有率、マトリックスと繊維とのヤング率比の影響について、破壊力学手法に基づいて解析的検討を加えることを目的とする。また、得られた結果を基にマトリックスと強化繊維の材料選択について考察を加える。

2. 解析方法とモデル

著者らはCMC材料設計法の確立を目指し、CMCのメゾスコピック領域での破壊メカニズムについて注目し、力学的検討を加えてきた⁸⁾。図2にはセラミック基複合材料が強化繊維の方向に一樣引張応力を受ける場合の、単繊維に注目した破壊過程をモデル化して示す。マトリックスと強化繊維の材料選択、マトリックスと強化繊維の適合設計においては、このような一方向単繊維モデルの設定が材料設計のための一般的な考え方を明らかにするためには有効である^{8),9)}。図1からセラミック基複合材料の破壊は、マトリックスのき裂発生・進展過程、マトリックス/繊維界面のはく離による引き抜け過程、強化繊維自体の破壊過程の3ステップから構成される。本研究では、マトリックスのき裂発生・進展過程、特にき裂発生に注目して解析的検討を加える^{10)~12)}。

本研究では応力解析モデルとして図3に示す半径 r_f 、長さ $20 \times r_f$ の円柱状繊維の表面に、厚さ t のマトリックスが形成されている単繊維を対象とした。解析には汎用の弾性有限要素法プログラム (四角形軸対象要素) を用い、対称性から図中の灰色部分を要素分割し、解析を行った。繊維の軸方向に一樣引張応力を負荷し、マトリックスに生じたき裂が応力軸に直角方向に、外表面から繊維に向かって進展する場合について解析を行った^{13),14)}。

また、応力拡大係数解析は有限要素法により得られたき裂先端近傍の開口変位の結果を、応力拡大係数が既知の基準問題に

Fig. 1. Stress-strain curve of SiC_f/SiC composite due to uniform tension.

Fig. 2. Schematic failure mode of ceramic matrix composite.

より補正を行う比例外挿法¹⁴⁾を用いた。有限要素法解析は繊維半径を $r_f = 7 \mu\text{m}$ とし、マトリックスの厚さを $t = 4.2, 5.6, 8.75 \mu\text{m}$ と変えることにより行った。これは次式により算定される繊維含有率が $V_f = 20, 30, 40\%$ に対応する。

$$V_f = r_f^2 / (r_f + t)^2 \quad (1)$$

また、マトリックスと繊維のヤング率の比が $E_m/E_f = 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0$ の場合について解析を実施した。ただし、ポアソン比はマトリックス、繊維ともに $\nu_m = \nu_f = 0.25$ とした。き裂先端近傍の応力値を用いた比例外挿法でも応力拡大係数を算定したが、き裂先端近傍の開口変位を用いた場合の結果と最大4%の誤差の範囲内で一致することが確認できた。

3. 有限要素法解析結果

3.1 マトリックスき裂近傍の応力分布

図4には、繊維含有率が $V_f = 30\%$ の場合において、マトリックス厚さの60%の深さまで外周円環状き裂が生じたときのき裂近傍の応力分布をまとめて示す。また、図4は、図3に示す斜線領域の引張軸方向応力 σ_a 、半径方向応力 σ_r 、円周方向応力 σ_t 、せん断応力 τ_{ra} の各応力成分の分布図であり、き裂先端を図中に矢印で示す。各図はマトリックスと繊維のヤング率の比が (a) $E_m/E_f = 0.75$, (b) $E_m/E_f = 1.0$, (c) $E_m/E_f = 1.5$ の結果であり、各応力成分は一樣引張応力 σ_g で無次元化した値を示す。いずれの結果から、き裂先端に高い応力集中が生じることが分かる。マトリックスと繊維のヤング率が同じ ($E_m/E_f = 1.0$) 場合と比較すると、 $E_m/E_f = 0.75, 1.5$ いずれの場合も、引張軸方向応力 σ_a 、円周方向応力 σ_t に関しては、マトリックスと繊維の界面で不連続分布となることが分かる。特に、初期欠陥からのき裂発生特性に大きな影響を及ぼす σ_a 応力成分に注目すると、強化繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合 ($E_m/E_f = 0.75$) には、き裂先端近傍の応力値は低くなる傾向を示すことが分かる。一方、繊維に比べてマト

Fig. 3. Analysis model of finite element method for matrix cracking.

Fig. 4. Effect of Young's modulus ratio on stress distribution near crack-tip.

- (a) Young's modulus ratio : $E_m/E_f=0.75$,
 (b) Young's modulus ratio : $E_m/E_f=1.0$,
 (c) Young's modulus ratio : $E_m/E_f=1.5$.

リックスのヤング率が高い場合 ($E_m/E_f=1.5$) には、き裂先端近傍の応力値は高くなる傾向を示す。同様の傾向は、そのほかの応力成分においても認められる。同じ一様引張応力が作用する場合には、繊維に比べてヤング率が高いマトリックスを選択すると、マトリックス中の初期欠陥からのき裂の発生は生じやすく、マトリックス強度が見掛け上低くなることが分かる。

3.2 マトリックス中き裂の応力拡大係数

マトリックス中の初期欠陥からのき裂発生特性を明らかにするためには、応力拡大係数を求めて破壊力学的検討を加える必要がある。本問題の応力拡大係数 K_I は、一様引張応力 σ_g とき裂深さ c の関数として次式で表される。ただし、 F_I は形状と材料の機械的性質の関数である。

$$K_I = \sigma_g \cdot \sqrt{\pi c} \cdot F_I \{ E_m/E_f, r/t, c/t, \dots \} \quad (2)$$

図 5 (a), (b), (c) には、それぞれ $V_f=20, 30, 40\%$ の場合について、 K_I/σ_g 値を計算した結果をまとめて示す。ただし、横軸には繊維中心を原点としたき裂先端の位置を示す。き裂先端位置がマトリックス/繊維界面に近づく、き裂が深くなり、応力拡大係数は急激に高くなる傾向を示す。図中に示す E_m/E_f

$=1.0$ の結果は、円周き裂を有する中実丸棒均質材の応力拡大係数と一致する。この結果と比較すると、繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合 ($E_m/E_f < 1.0$) には、応力拡大係数は低くなる傾向が認められる。また、この傾向はき裂が深いほど顕著となることが明らかである。このことは繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合には、マトリックスに許容される初期欠陥寸法は大きくなることを意味しており、マトリックスのき裂発生強度が高くなる可能性を示している。逆に、繊維に比べてマトリックスのヤング率が高い場合 ($E_m/E_f > 1.0$) には、応力拡大係数は均質材の場合よりも高くなる傾向が認められる。また、この傾向はき裂が深いほど顕著となることが明らかである。このようなき裂深さが応力拡大係数に及ぼす影響は、繊維含有率が変わっても基本的には同じ傾向を示す。一方、異種材料接合界面では、低ヤング率材料に生じたき裂が高ヤング率材料に向けて進展する場合、接合界面近傍で応力拡大係数の上昇鈍化、あるいは逆に低下する傾向を示す場合のあることが知られている¹³⁾。しかし、本解析の範囲内では接合界面の影響よりも、き裂深さが応力拡大係数に及ぼす影響

Fig. 5. Effect of Young's modulus ratio on stress intensity factor for matrix cracking: (a) fiber volume fraction: $V_f=20\%$, (b) fiber volume fraction: $V_f=30\%$, (c) fiber volume fraction: $V_f=40\%$.

が顕著であり、き裂深さとともに連続的に応力拡大係数が上昇する傾向を示した。

繊維含有率が応力拡大係数に及ぼす影響は、図5(a), (b), (c)を比較することにより明らかである。特に、図5(a)には $E_m/E_f=2.0$ の場合について繊維含有率の影響 $V_f=20, 30, 40\%$ の結果を比較して示す。同じき裂深さで比較すると、き裂深さが強化繊維間の距離に対して十分に小さい場合には、繊維含有率が応力拡大係数に及ぼす影響は顕著ではない。しかし、き裂深さが強化繊維間の距離に対して無視できない大きさの場合には、繊維含有率の高いほど、応力拡大係数は高い値を示す。これは比較的大きな初期欠陥が強化繊維の中間に存在する場合、繊維含有率の高いほど、マトリックスのき裂発生強度が低くなる可能性を示している。また、繊維含有率が低くなるほどマトリックス/繊維界面近傍では応力拡大係数は顕著に高い値を示す傾向が認められる。これから、繊維含有率が低いほど発生したき裂は大きく進展し、マトリックス/繊維界面に向けてき裂進展が加速される傾向にあることが分かる。き裂進展の加速傾向が強い場合には、マトリックスに生じたき裂は界面を通過して直接強化繊維に進展し、繊維の引き抜け効果を発現しない可能性が生じる。

3.3 マトリックス/繊維界面はく離応力

図2で示すようにマトリックスに発生したき裂が進展しマトリックス/繊維界面に到達した時点で、き裂が界面に沿って進展することは、セラミック基複合材料における靱性発現のためには重要な現象である。すなわち、マトリックスに発生したき裂が直接強化繊維中に進展しないためには、マトリックス/繊維界面のはく離が必須条件となる。この界面はく離の条件については、マトリックスに発生したき裂の先端が界面に近づいてきたときの応力分布特性、すなわち半径方向応力 σ_r 、せん断応力 τ_{ra} の応力分布特性が大きな影響を及ぼすと考えられ

る^{10)~12)}。特に、き裂が界面に到達する以前に引張応力 σ_r により界面はく離を生じる場合が、Cook-Gordon の機構¹⁰⁾と呼ばれ、よく報告されている。

図6と図7には、それぞれマトリックス/繊維界面における σ_r , τ_{ra} 応力成分の最大値に及ぼす、繊維とマトリックスのヤング率比 ($0.5 \leq E_m/E_f \leq 2.0$)、ならびにマトリックス中のき裂先端位置の影響をまとめて示す。ただし、代表例として繊維含有率 $V_f=30\%$ の場合の解析結果を示す。図6中に示すように界面における σ_r 応力分布は、き裂の延長線上において最大値を示した。この σ_r 値はき裂先端位置が界面に近づくほど急激に高くなる傾向を示す。また、マトリックスと繊維のヤング率が同じ ($E_m/E_f=1.0$) 場合と比較すると、繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合 ($E_m/E_f < 1.0$) には、 σ_r 値は低くなる傾向を示す。逆に、繊維に比べてマトリックスのヤング率が高い場合 ($E_m/E_f > 1.0$) には、 σ_r 値は高くなる傾向を示し、繊維/マトリックス界面のはく離が生じやすいと考えられる。

一方、図7中に示すように繊維/マトリックス界面における τ_{ra} は、き裂先端から上下に30~45°の延長線上の界面で最大値を示す。この τ_{ra} 値についてもき裂先端位置が界面に近づくほど急激に高くなる傾向を示す。また、マトリックスと繊維のヤング率が同じ ($E_m/E_f=1.0$) 場合と比較すると、繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合 ($E_m/E_f < 1.0$) には τ_{ra} 値は低くなる傾向を示す。逆に、繊維に比べてマトリックスのヤング率が高い場合 ($E_m/E_f > 1.0$) には τ_{ra} 値は高くなる傾向を示す。また、 τ_{ra} 値と比較すると図6の σ_r 値は全体に4~7倍程度高めの値を示し、き裂先端位置が界面から離れている場合でも σ_r 値の方が高い値を示す傾向が見られる。マトリックス/繊維界面の密着強度特性にも依存するが、応力値の高さを比較すると界面はく離は主に σ_r 応力成分によって規定される

Fig. 6. Effect of Young's modulus ratio on maximum σ_r stress at interface.

Fig. 7. Effect of Young's modulus ratio on maximum τ_{ra} stress at interface.

と考えられる

4. マトリックスと繊維の適合性に関する考察

線形破壊力学解析により、マトリックスの初期欠陥からのき裂発生特性は、マトリックスと繊維のヤング率比 (E_m/E_f) と、繊維含有率によって大きな影響を受けることが示された。特に、繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合には、マトリックスに許容される初期欠陥寸法は大きくなり、マトリックスのき裂発生強度が高くなる可能性のあることが明らかとなった。

一方、マトリックスのき裂発生特性には、マトリックスに作用する残留応力も大きな影響を及ぼすと考えられる。強化繊維に比べて熱膨張係数の低いマトリックスを選択すると、セラミック基複合材料の創製プロセスにより、マトリックスに繊維方向の圧縮残留応力を誘起させることが可能である¹¹⁾。マトリックスに圧縮残留応力が誘起されると、マトリックスのき裂発生を抑制することが可能となる。そこで、マトリックスの初期欠陥からのき裂発生特性を考察するにあたり、マトリックスと繊維のヤング率、熱膨張係数の関係を明確にすることが重要である。

図8には各種セラミック基複合材料に用いられているマトリックスと強化繊維について、ヤング率と熱膨張係数の関係をプロットする^{6), 15)~17)}。ただし、ヤング率は室温298 K、熱膨張係数は400~1200 Kの値である。以下では、このマップを用いてマトリックスの初期欠陥からのき裂発生特性から見た、マトリックスと強化繊維の適合性について考察を加える。一例として、ハイニカロン繊維 (Hi-Nicalon, 日本カーボン製) を強化繊維として選択した場合、マトリックス材料が4領域に分類できることを図8中に示す。領域III, IVは繊維に比べてマトリックスのヤング率が低い場合で、マトリックスに許容さ

Fig. 8. Relationship between Young's modulus and thermal expansion coefficient for various fiber and matrix materials.

れる初期欠陥寸法は大きくなり、マトリックスのき裂発生強度が高くなる領域である。このような観点からは、ハイニカロン繊維との適合性を考慮すると反応焼結窒化ケイ素 (RB-Si₃N₄) やガラスがマトリックスとして優れていることが分かる。一方、ハイニカロン繊維に比べて熱膨張係数の低いマトリックスは領域II, IIIに位置する材料であり、マトリックスに圧縮残留応力が誘起できる材料として各種窒化ケイ素、リチウムアル

ミノケイ酸塩 (LAS) ガラスなどの選択が有効である。以上の結果から、ハイニカロン繊維に比べてヤング率、熱膨張係数ともに低いマトリックスは領域 III に位置する材料であり、マトリックス破壊強度を高くできる材料として、反応焼結窒化ケイ素や LAS ガラスが有効であることが分かる。

以上に示したマトリックスのき裂発生応力と、マトリックス/繊維界面のはく離応力の状態を、残留応力と負荷応力について分かりやすく図示したものが図 9 である。ただし、マトリックス/繊維界面が直接結合した場合を対象としたものである。縦軸はマトリックスと繊維のヤング率比、横軸はマトリックスと繊維の熱膨張係数差である。領域 I のマトリックス材料には引張残留応力と高い負荷応力が作用しマトリックスのき裂発生強度は低下する。また、マトリックス/繊維界面には圧縮残留応力と高いはく離応力が作用し、両者のバランスで強化繊維の引き抜け特性が決定される。領域 II のマトリックス材料には圧縮残留応力と高い負荷応力が作用し、両者のバランスでマトリックスのき裂発生強度が決定される。マトリックス/繊維界面には引張残留応力と高いはく離応力が作用し、強化繊維の引き抜けは容易に生じると考えられる。領域 III のマトリックス材料には圧縮残留応力と低い負荷応力が作用し、両者のバランスでマトリックスき裂発生強度は決定される。マトリックス/繊維界面には引張残留応力と低いはく離応力が作用し、強化繊維の引き抜けも比較的容易に生じると考えられる。領域 IV のマトリックス材料には引張残留応力と低い負荷応力が作用し、マトリックス強度はやや低目となる。また、マトリックス/繊維界面には圧縮残留応力と低いはく離応力が作用し、両者のバランスで強化繊維の引き抜け特性が決定される。すなわち、マトリックスき裂発生強度を高く設計するためには、領域 III に位置するマトリックス材料の選択が有効なことを前述したが、セラミック基複合材料において重要な繊維の引き抜け効果をあわせて考慮すると、領域 II のマトリックス材料も有効

と考えられる。

5. 結 論

(1) 線形破壊力学解析により、マトリックスの初期欠陥からのき裂発生特性は、マトリックスと繊維のヤング率比と、繊維含有率によって大きな影響を受ける。特に、ヤング率比が低い ($E_m/E_f < 1.0$) ほど応力拡大係数は低くなる傾向を示し、マトリックスき裂発生強度を高くするために有効と考えられる。

(2) 同一き裂深さでは、き裂深さが繊維間距離に対して十分小さい場合、繊維含有率が応力拡大係数に及ぼす影響は顕著ではない。しかし、き裂深さが繊維間距離に対して無視できない場合、繊維含有率の高いほど応力拡大係数は高い値を示し、マトリックスき裂発生強度を低下させる。

(3) マトリックス/繊維界面における σ_r , τ_{ra} 応力成分は、き裂先端位置が界面に近づくほど、ヤング率比が高い場合 ($E_m/E_f > 1.0$) ほど高くなる傾向を示し、マトリックス/繊維界面のはく離を生じやすくするためには、ヤング率比が高い材料の組み合わせが有効である。

(4) マトリックスのき裂発生抑制の観点からは、強化繊維よりもヤング率の低いマトリックスの選択、マトリックスに圧縮残留応力を導入するため繊維よりも熱膨張係数の低いマトリックスの選択が有効であり、このような材料選択のためのマップを作成し考察を加えた。

(5) マトリックスのき裂発生を抑制するとともに、繊維の引き抜け効果を十分に発揮させる観点から、繊維に比べてヤング率の高いマトリックスの選択と、マトリックスに圧縮残留応力を導入するため繊維に比べて熱膨張係数の低いマトリックスを選択することが有効である。

文 献

- 1) G. S. Corman, J. T. Heinen and R. H. Goetze, ASME Paper, 95-GT-387 (1995).
- 2) M. H. Van de Voorde and M. R. Nedele, Ceram. Eng. Sci. Proc., 17-4, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1996) pp. 3-20.
- 3) J. Garnier, M. Headinger, K. Ueda and K. Hatton, Int. Gas Turbine Congr., Yokohama (1995) pp. I73-80.
- 4) 岡村清人, 日本複合材料学会誌, 20, 34-41 (1994).
- 5) 香川 豊, セラミックス, 31, 656-61 (1996).
- 6) 伊藤義康, 亀田常治, 西田勝利, 梅澤正信, 今井義一, 市川宏, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 830-34 (1998).
- 7) T. Kameda, S. Suyama, Y. Hayakawa, N. Amiji, M. Umezawa and H. Ichikawa, Proc. 4th Japan Int. SAMPE Symposium (1995) pp. 252-57.
- 8) 伊藤義康, 亀田常治, 池田 功, 須山章子, 日本材料学会高温強度部門委員会講演会資料, 46-3 (1997) pp. 1-7.
- 9) 長村光造, 落合庄治郎, 酒井 明, 材料, 43, 1065-75 (1994).
- 10) J. Cook and J. E. Gordon, Proc. Roy. Soc. Lond., A299 (1967) pp. 508-13.
- 11) K. Goto and Y. Kagawa, Mater. Sci. Eng., A176, 357-61 (1994).
- 12) Y. Kagawa and K. Goto, "Ceramic Transaction," Vol. 57, Am. Ceram. Soc. (1995) pp. 247-51.
- 13) 伊藤義康, 齊藤正弘, 宮崎松生, 日本機械学会論文集, A60-579, 2538-43 (1994).
- 14) Y. Itoh, Nucl. Eng. Des., 94, 249-55 (1986).
- 15) 香川 豊, 八田博志, "セラミック基複合材料", アグネ承風社 (1990) pp. 12-39.
- 16) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己, "構造材料セラミックス", オーム社 (1987) pp. 9-55.
- 17) 市川 宏, 放射線化学, 58, 21-29 (1994).

Fig. 9. Effect of Young's modulus ratio and difference of thermal expansion coefficient on crack growth and debonding.