焼結 SiC 繊維強化 SiO₂-ムライト複合材料のマトリックス亀裂発生ひずみと破壊挙動に及ぼす残留応力の影響^{*1}

永久堅也^{1,*2} 岩本一輝^{1,*3} 篠崎賢二¹
佐々木 元¹ 榎 学² 吉田 誠¹

¹広島大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

²東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 172-180

© 2004 The Japan Institute of Metals

Effect of Thermal Residual Stress on Matrix Cracking Strain and Fracture Behavior of the Sintered SiC Fiber Reinforced SiO₂-Mullite Composites

Kenya Nagahisa^{1,*2}, Kazuteru Iwamoto^{1,*3}, Kenji Shinozaki¹,
Gen Sasaki¹, Manabu Enoki² and Makoto Yoshida¹

¹Department of Mechanical System, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi Hiroshima 739-8527

²Department of Materials Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

The sintered SiC fiber reinforced SiO₂-mullite composites with matrix compositions, *i.e.*, SiO₂-3.7, 30, and 50 mol% Al₂O₃, had already been developed. In these composites, the thermal residual stress field changed with an increase in the coefficient of thermal expansion of the matrix accompanied by an increasing Al₂O₃ content (mullite volume fraction) in the matrices. A three-point flexural test was conducted for the composites at room temperature. The strain gauge method and AE monitoring were used to detect the matrix cracking strain during the test. The effect of the thermal residual stress on the matrix cracking strain and fracture behavior were investigated. The results are as follows.

The matrix cracking strain observed in the composites with a higher tensile thermal residual stress in the matrix region parallel to the fiber axis was well predicted by the BHE theory. For the SiC fiber/SiO₂-50 mol% Al₂O₃ composite, the first acoustic emission signal was detected just after the initial proportional limit of the stress-strain curve. For the other composites, the signals were detected below this limit. When the residual stress in the matrix region parallel to the fiber axis was compressive, the linear fracture behavior was found. On the contrary, the bi-linear fracture behavior was enhanced by the tensile residual stress in the matrix. This tendency agreed with the prediction method by Luh and Evans. The magnitude of the fracture energy obtained in each composite was qualitatively explained by the conventional theoretical formula.

(Received September 24, 2003; Accepted December 19, 2003)

Keywords: ceramic matrix composite (CMC), thermal residual stress, matrix cracking, fracture behavior, acoustic emission (AE)

1. 緒 言

SiC 繊維で強化したセラミックス複合材料 (Ceramic Matrix Composites, 以下, CMCs) は, 強靱な耐熱構造材料の候補として開発が進められてきた¹⁾. セラミックス複合材料の損傷許容性はマトリックス亀裂や確率論的な繊維破断からなる応力再分配機構により発現し, 繊維とマトリックス界面に存在する薄く脆弱な界面相によることが知られている²⁻⁵⁾. それらの界面相にはカーボンまたは窒化ホウ素が使

われるのが一般的である⁵⁾. カーボンは大気中 773 K 以上で酸化が顕著となるため, マトリックス部は界面層および繊維の酸化を防止するため亀裂を含まない方が望ましく, 実際に使用される際の負荷応力範囲もマトリックス亀裂応力を超えないように制限される^{6,7)}. 繊維と界面相を酸素から隔離する手段の一つとして酸化物セラミックス中に包埋することが考えられ, 著者らは焼結 SiC 繊維強化 SiO₂-ムライトマトリックス複合材料の作製を行った⁸⁾. 作製した複合材料は 3 種類であり, 各マトリックス組成は SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃, SiO₂-30 mol% Al₂O₃, SiO₂-50 mol% Al₂O₃ である.

焼結 SiC 繊維は優れた相安定性を有し不活性雰囲気中で 2173 K 以上まで強度低下を示さず, CMCs の強化繊維として有望視されている⁹⁾. また, SiO₂ は酸化物セラミックスの中でも酸素の透過性が低いことが知られており, ムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) は優れた耐熱衝撃性と耐クリープ性から有

^{*1} 日本金属学会 2001 年秋期 (第 129 回) 大会, 2002 年秋期 (第 131 回) 大会で一部発表

^{*2} 広島大学大学院生 (Graduate Student, Hiroshima University)

^{*3} 広島大学大学院生, 現在: ヤマハ発動機株式会社 (Graduate Student, Hiroshima University, Present address: Yamaha Motor Co., Ltd.)

望な高温構造材料と考えられている^{7,10,11}). SiO₂-ムライト系を熔融・半熔融状態から冷却すると、平衡凝固せず SiO₂ ガラスとムライトからなる組織が得られることが分かっている。また、ムライト初晶の体積率はマトリックス中のアルミナ含有量が高いほど大きくなることも確認されている^{8,12}). SiO₂ ガラスとムライトの CTE はそれぞれ $0.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である^{13,14}). 各マトリックス酸化物と繊維の CTE の大小関係は複合則より $\text{SiO}_2\text{-}3.7 \text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2\text{-}30 \text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 < \text{繊維} < \text{SiO}_2\text{-}50 \text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ となることが予想され、実際にこのような大小関係になることが X 線残留応力測定等により確認されている⁸).

材料作製時に繊維とマトリックス間の熱弾性的ミスマッチから生じる残留応力は、複合材料の強度やせん断強度等の界面特性に影響を及ぼすことが知られている^{5,15,16}). 本論では、繊維とマトリックスの間に生じる残留応力場をコントロールする目的で作製した異なるマトリックス組成をもつ 3 種類の複合材料において、ひずみゲージ法ならびに AE 解析を併用した 3 点曲げ試験を行い、マトリックス亀裂発生ひずみおよび破壊挙動に及ぼす残留応力の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

強化材には、CVD 法(東洋炭素製、パイログラフ)により厚さ約 0.8 μm のカーボンコーティングを施した焼結 SiC 繊維(宇部興産製、チラノ SA 繊維、平均半径 r_f : 3.75 μm , 熱膨張係数 CTE: $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 1600 フィラメント/ヤーン)を用いた。マトリックスには、SiO₂-Al₂O₃ 系において、SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃, SiO₂-30 mol% Al₂O₃, SiO₂-50 mol% Al₂O₃ の 3 組成を選択し、ホットプレス法を用いて複合化した。以下、各組成の酸化物をマトリックスとする複合材料を 3.7 モル複合材料, 30 モル複合材料, 50 モル複合材料と記す。ホットプレスは真空中($4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$), 1923 K において 30 MPa の圧力を 3.6 ks 加えることによって行った。得られた各複合材料の寸法はいずれも幅 20 mm × 長さ 80 mm × 厚さ約 5 mm で、長手方向が繊維軸方向に対応している。繊維体積率は 3.7 モル複合材料で 40.0%, 30 モル複合材料で 32.5%, 50 モル複合材料で 25.7% であり、材料作製方法の詳細とともに別に報告している⁸).

次に、弾性率測定用試料として、SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃ 組成, SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 組成, SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 組成の酸化物バルクを作製した。これらの組成は 1860 K 以上でいずれも組織中に液相を含有するため、液相を生成する前にプリフォームを整形する目的で、5 K/min の昇温過程における 1623 K から 1773 K の温度域で 10 MPa の圧力を加えた。さらに、複合材料と温度履歴を同一とするため、1923 K まで昇温し 3.6 ks 保持した後、1773 K まで降温し 30 MPa で 3.6 ks 加圧してバルクを得た。また、SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 組成酸化物については、曲げ強度測定用として複合材料と同じ作製条件で加圧焼結体を作製した。

2.2 弾性率測定

2.1 で作成した各複合材料のマトリックスと同じ組成をもつ 3 種類のバルクについて、超音波を用いて弾性率を測定した。試験片寸法は幅 4 mm × 高さ 3 mm × 長さ 20 mm である。超音波探傷装置(Panametrics 製, MODEL5900PR)からの出力を接触型探触子超音波パルス(20 MHz)に変換し、室温中での縦波および横波の音速を測定した。ただし、SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃ 酸化物については減衰が大きかったため 5 MHz を使用した。次の式(1)から弾性率 E は算出した。

$$E = \rho(3v_t^2 V_f^2 - 4v_l^4)/(v_l^4 - v_t^2) \quad (1)$$

ここで、 ρ は密度、 v_t, v_l はそれぞれ材料中の横波および縦波の音速の測定値を用いた。

2.3 繊維およびマトリックス中に作用する残留応力と引張応力の計算

材料作製後の冷却過程で材料中に生じる残留応力を円筒シラッグモデルにより計算した³).

$$p = E_m V_m \varepsilon_T / 2\lambda_1 (1 - v_m) \quad (2)$$

$$\sigma_f^T = -\rho_f^T V_m / V_f \quad (3)$$

$$\rho_m^T = \lambda_2 E_f V_f \varepsilon_T / \lambda_1 E_c (1 - v_m) \quad (4)$$

$$\lambda_1 = \{1 - (1 - E_c/E_f)(1 - v_f)/2 + (v_m - v_f) V_m / 2 - (E_c/E_f)[v_f + (v_m - v_f) V_f E_f/E_c]^2\} / \{(1 - v_m)[1 + v_f + (v_m - v_f) V_f E_f/E_c]\} \quad (5)$$

$$\lambda_2 = \{1 - (1 - E_c/E_f)/2(1 + v_f) + (1 + V_f)(v_m - v_f)/2\} / [1 + v_f + (v_m - v_f) V_f E_f/E_c] \quad (6)$$

$$\varepsilon_T = (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T \quad (7)$$

ここで、 p, ρ_m^T はそれぞれ繊維表面において繊維半径方向およびマトリックス中において繊維軸方向に作用する残留応力である。また、 σ_f^T は繊維中に繊維軸方向に作用する残留応力、 v はポアソン比、 V は体積率、 ε_T は残留ひずみ、 ΔT は温度変化を示しており、下付の m, f, c はそれぞれマトリックス, 繊維, 複合材料を表している。計算に使用した材料構成要素の物性を Table 1 に示す。SiC 繊維の物性値はメーカーカタログ値、マトリックスの弾性率は 2.2 で超音波法により実測した値を用いた。マトリックスの CTE とポアソン比については、各マトリックス中のムライト体積率と文献から引用した SiO₂ およびムライトの物性値をもとに複合則にて算出した^{8,13,14,17,18}). これら全ての物性値については温度

Table 1 Thermo-elastic parameters.

Elements	Fiber	SiO ₂ -x mol% Al ₂ O ₃		
		3.7	30	50
Elastic modulus, E/GPa	404 [§]	51 [†]	121 [†]	183 [†]
Mullite fraction in matrix, $V_{\text{mul}}/\text{vol}\%$	—	9 [†]	53 [†]	86 [†]
CTE, $\alpha/\times 10^{-6}/\text{K}$	4.5 [§]	1.4 [§]	4.1 [§]	5.3 [§]
Poisson's ratio, ν	0.24 [§]	0.18 [§]	0.21 [§]	0.24 [§]
Matrix energy release rate, $\gamma/\text{J}/\text{m}^2$	—	7.9 [§]	12.1 [§]	15.3 [§]
Matrix stress-intensity factor, $K/\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	—	0.8 [§]	1.5 [§]	2.0 [§]

[†] measured, [§] quoted and/or ROM

依存性を考慮していない。また、この計算モデルでは、実際に各複合材料の繊維/マトリックス界面に存在するカーボンの存在は考慮しておらず、その体積率は簡単のためにマトリックスに含めている。30 モル複合材料と 50 モル複合材料中の残留応力は、作製温度から室温までの冷却過程で生じると仮定して計算した。3.7 モル複合材料については、 SiO_2 ガラスのひずみ点 1343 K から室温への冷却過程で残留応力が生じると仮定した^{8,13)}。これは、マトリックスのほとんどを SiO_2 ガラスが占めており、別に報告しているように 1573 K における曲げ試験でも明らかなマトリックスの軟化が確認されているためである。繊維体積率は各複合材料中で実測した値を使用した⁸⁾。この計算結果で得られる繊維表面に作用する繊維半径方向の残留応力 p は、別に報告している単繊維プッシュアウト試験結果とあわせて検討した⁸⁾。また、繊維およびマトリックス中において繊維軸方向に作用する残留応力 σ_f^T, σ_m^T は、次に示す引張負荷を加えた場合の引張応力の計算結果とあわせて後述の曲げ試験と AE 解析の結果の考察に用いた。

次に、残留応力 σ_f^T, σ_m^T が作用している一方向強化複合材料について、繊維軸方向に引張負荷を加えた場合に、引張りひずみ ε の増加に従って変化する繊維およびマトリックス中の応力値 σ_f^L, σ_m^L を計算した。具体的には、繊維およびマトリックスの各弾性率にひずみを乗じて引張応力を算出するフックの法則を用い、先述の方法で算出した残留応力 σ_f^T, σ_m^T に単純加算した。

2.4 マトリックス亀裂発生ひずみの予測

本研究で用いた複合材料について、BHE 理論を用いてマトリックス亀裂発生ひずみ ε_{mc} を予想した^{3,19,20)}。この理論は、Budianski らによって提案されたもので、複合材料中のマトリックスに亀裂が発生するひずみレベルは、マトリックス単体に比べて増大する現象をエネルギー論的に説明するものである。具体的には、繊維がマトリックス亀裂をブリッジした定常的な亀裂進展状態のエネルギーバランスと複合材料中の残留応力を加味して ε_{mc} を導出するもので、式(8)、(9)で表される。

$$\varepsilon_{mc} = \sigma^*/E_c - \sigma_m^T/E_m \quad (8)$$

$$\sigma^* = (6V_f^2 E_c^2 E_f \tau_i \gamma_m / V_m E_m^2 r_f)^{1/3} \quad (9)$$

ここで、 γ_m はマトリックスのモード 1 エネルギー開放率である。 σ^*/E_c は γ_m に敏感であるため、各マトリックスの γ_m はムライト体積率と文献から引用した SiO_2 のエネルギー開放率 7.0 J/m^2 、およびムライトのエネルギー開放率をもとに複合則にて算出した値を用いた^{3,8)}。ムライトのエネルギー開放率は、ムライトの応力拡大係数 $2.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、弾性率 145 GPa 、ポアソン比 0.25 から Irwin の関係を用いて換算した値 31.3 J/m^2 を用いた^{14,18)}。 τ_i は単繊維プッシュアウト試験で測定した値を用いた。

2.5 破壊挙動の予測

CMCs の破壊挙動を予測する考え方を Luh と Evans が提案している^{19,21)}。これは、複合材料の破断応力 σ_c とマトリックス亀裂発生応力 σ_{mc} の大きさがほぼ同等で線形的な破壊

挙動をとる場合と、 $\sigma_{mc} < \sigma_c$ でマトリックス亀裂導入後に繊維ブリッジを伴う非線形破壊挙動をとる場合のどちらの破壊様式を選択するかを予想するものである。マトリックスと繊維が同時に破壊する条件 $\sigma_{mc} = \sigma_{fu} \times V_f$ を破壊挙動遷移の基準としている。この考え方に残留応力の影響を加味したものを式(10)~(11)に示す¹⁹⁾。

$$M = \{\sigma_{mc}/V_f(\sigma_{fu} - \sigma_f^T)\}^3 \quad (10)$$

$$\sigma_{mc} = \sigma^* - \sigma_m^T \quad (11)$$

ここで、 $\sigma_f^T, \sigma_m^T, \sigma^*$ はそれぞれ式(3)、(4)、(9)から得られる。 σ_{fu} は繊維単体の強度 2.8 GPa である⁹⁾。以降の計算においてはすべてこの値を繊維強度としている。 $M_0 = 0.1$ 程度にて破壊様式が遷移し、 $M > 0.1$ では線形的破壊、 $M < 0.1$ では繊維ブリッジを伴う様式をとるとしている。

2.6 曲げ試験と AE 解析

各複合材料について、幅 4 mm × 高さ 3 mm × 長さ 40 mm の曲げ試験片を 3 本ずつ作成した。3 点曲げ試験は、島津製作所製オートグラフ AG-5000G を用いて行った。下部支点間距離は 30 mm 、クロスヘッド変位速度は 0.5 mm/min とし、島津製作所製 50 kN のロードセルにより荷重を測定した。試験は JIS R1601 に定められた方法により行った。引張面の長手方向中央部において、繊維軸と平行になるようにひずみゲージ(ゲージ長さ 2 mm 、共和電業製、KFG-2-120-C1-11L3M2R)を接着剤(共和電業製、CC-33A)により貼り付けた(Fig. 1)。荷重とひずみのデータは、サンプリング速度 20 Hz でコンピュータに取り込んで応力-ひずみ曲線を得るとともに、ひずみデータ 50 点毎の変化量に対する応力の変化量($\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ 値)を算出し、ひずみに対してプロットした。

また、試験片長手方向両端面にヘッドアンプ内蔵型アコースティックエミッション(AE)センサ(富士セラミックス製、M304A)を接着剤(東亜合成製、アロンアルファ)により貼り付け、曲げ試験中に発生する AE 信号を検出した(Fig. 1)。センサで検出された AE 信号はプリアンプ(富士セラミックス製、A1002)によって増幅され、解析装置(JT Tohshi 製、DINAMIC CRACK MONITOR)に取り込み、ソフトウェア(JT Tohshi 製、DCM120 ver. 1.31)によって解析した。キャリブレーションはシャープペンシル圧折法により、測定電圧範囲を $12.8 \text{ V} (\pm 6.4 \text{ V})$ とした²²⁾。測定した周波数範囲は本実験に用いた AE モニターシステムの測定可能範囲 $10 \text{ kHz} \sim 5 \text{ MHz}$ である。ひずみゲージ貼付箇所と AE 発生信号発生箇所の対応をとるため、試験片長手方向中心から $\pm 5 \text{ mm}$

Fig. 1 Attachment of the AE sensors and the strain gauge to the flexural specimen.

以内から発生した AE 信号のみをデータとして採用した。解析装置に信号を取り込むしきい値は設定せず、センサで検知されたすべての AE 信号を記録し、データ取得後に個々の波形を吟味することによりノイズを除去した。データとして採用する際のしきい値は、本システムにおいて設定可能な下限値の 0.062 V とした。応力-ひずみ曲線と AE 信号発生挙動を対応させるため、最終的に得られた AE 信号の累積発生数と各信号の強度を曲げ試験片引張面のひずみに対してプロットした。

応力-ひずみ挙動および AE 解析結果から得られたデータと複合材料中で発生する微視的破壊との相関を調査するため、各複合材料について曲げ試験片の引張面を 3 μm のダイヤモンド砥粒まで研磨した曲げ試験片を準備した。それぞれ 0.1, 0.25, 0.5% ひずみに相当する応力レベルまで荷重を加えた状態から除荷し、試験片の引張面を光学顕微鏡にて観察した。曲げ試験の結果は、試験片の引張面が局所的な単純引張状態になっているとの仮定の下で、3.1 の計算結果と比較することにより考察した。

また、複合材料と同様の方法で製造した SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 酸化物と、各マトリックス組織中に含まれる SiO₂ ガラスを模擬した市販の溶融石英ガラス(東ソー製, SiO₂ > 99.97%)について、複合材料と同様の試験片サイズと方法で常温曲げ強度を測定した。それらの強度と各マトリックス組成のムライト体積率から複合則にて各マトリックス酸化物単体の強度 σ_{mu} を推定した。

2.7 破壊エネルギー試験

各複合材料について、日本セラミックス協会規格 JCRS201 に定められた準静的破壊エネルギー試験を行った。試験片サイズは、幅 3 mm × 高さ 4 mm × 長さ 40 mm であり、長手方向中心部において繊維軸と垂直方向に Fig. 7 中に示すようなシェブロンノッチが導入されている。試験機は島津製作所製オートグラフ AG-50G を用い、島津製作所製 50 kN のロードセルにより荷重を測定した。クロスヘッド変位速度は 0.01 mm/min で、試験片本数は各材料で 4 本ずつとした。

3. 実験結果と考察

3.1 繊維およびマトリックス中に作用する残留応力と引張応力の計算

各複合材料について、式(2)から求めた繊維表面に作用する繊維半径方向の残留応力 p と、単繊維プッシュアウト試験により測定した各複合材料の平均界面せん断強度 τ_i を Table 2 に示す⁸⁾。マトリックス中に Al₂O₃ 含有量が多く、繊維よりもマトリックスの CTE が大きいほど、 p は圧縮方向に発達することが分かる。また、マトリックス中に Al₂O₃ 含有量が多い複合材料ほど、 τ_i も大きくなる結果が得られている。両者の結果は互いに整合するものであった。

ここで、市販の溶融石英ガラスと SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 酸化物の曲げ強度を Fig. 2 に示す。両者の平均強度とムライト体積率をもとに複合則から各マトリックス酸化物の強度

Table 2 Thermal residual stress normal to fiber/matrix interface (p) and interfacial shear stress (τ_i).

Composite	p , MPa	τ_i , MPa
3.7 mol% Al ₂ O ₃	101.8	22.4
30 mol% Al ₂ O ₃	43.6	24.7
50 mol% Al ₂ O ₃	-153.5	46.5

Fig. 2 Flexural strength of SiO₂ glass and SiO₂-50 mol% Al₂O₃ ($N=4$).

σ_{mu} を推定すると、SiO₂-3.7 mol% Al₂O₃ 酸化物で 110 MPa, SiO₂-30 mol% Al₂O₃ 酸化物で 157 MPa, SiO₂-50 mol% Al₂O₃ 酸化物では実測の 192 MPa が得られる。Fig. 3 に各複合材料に関して σ_{mu} に対応するひずみ ϵ_{mu} を黒色の太線で示す。また、同様に繊維強度の 2.8 GPa と対応するひずみ ϵ_{fu} を灰色の太線で示す。また、Fig. 3 には式(3), (4)から求めた繊維およびマトリックス中に繊維軸方向に作用する残留応力 σ_f^T , σ_m^T と、それらが作用する状態から複合材料全体に繊維軸方向の引張ひずみ ϵ を増加させた場合の繊維およびマトリックス中の応力 σ_f^L , σ_m^L を示している。図中において、 σ_f^T , σ_m^L はそれぞれ灰色と黒色の実線で示されており、 $\epsilon=0$ における応力値(切片)は σ_f^T と σ_m^T に対応している。また、黒色の点線は、式(8), (9)から算出される BHE 理論による ϵ_{mc} である。

各複合材料において、複合材料中のマトリックス破壊ひずみ ϵ_{mc} は、マトリックス単体の破壊ひずみ ϵ_{mu} よりも大きく、BHE 理論の示唆するとおり亀裂発生ひずみを高く見積もることが分かる。特に、3.7 モル複合材料では $\epsilon_{\text{fu}} < \epsilon_{\text{mc}}$ となるため、マトリックス亀裂の発生よりも低いひずみレベルにおいて繊維の破断が生じることが予想される。また、マトリックスの CTE が繊維より小さいほど、繊維軸方向においては繊維の破断ひずみが低下するとともに、マトリックスの破断ひずみが増大することが予測できる。一方、マトリックスの CTE が繊維よりも大きいほど、マトリックスの破断ひずみが低下し、繊維の破断ひずみは増大することが予測できる。

3.2 応力-ひずみ曲線と AE 発生挙動

Fig. 4 に AE 解析を併用した 3 点曲げ試験の結果を示す。この図は 2.6 に詳細に説明したように、応力-ひずみ曲線と AE 信号発生挙動を対応させることを目的としている。

Fig. 3 Calculated tensile stress in fiber and matrix region parallel to the fiber axis (σ_f^L , σ_m^L) and matrix cracking strain (ϵ_{mc}). (a) 3.7 mol% Al₂O₃ composite, (b) 30 mol% Al₂O₃ composite, and (c) 50 mol% Al₂O₃ composite.

3.2.1 3.7 モル複合材料

残留応力場がマトリックス亀裂発生ひずみおよび複合材料の破壊挙動に及ぼす影響を検討した。Fig. 4(a)より、応力は最終破断ひずみ付近まで線形的に増加し、 $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 値も約 200 GPa を保つことが分かる。よって、マトリックス亀裂と繊維破断はほぼ同じひずみレベルで発生したものと考えられる。応力-ひずみ曲線の線形限界は複合材料の最終破断ひずみに等しく、0.65%ひずみ付近と見られる。

AE 信号は応力-ひずみ曲線における初期線形領域内の 0.1%ひずみ未満から発生を開始しており、信号の発生率には 0.4%ひずみ付近を境にして傾きの変化が見られた。また、発生する信号の大きさも 0.4%未満のひずみでは 5 V 未満の信号が主体で、0.4%以降のひずみではそれらの信号に加えて 5 V 以上の信号も検知され、定性的に 2 種類に分類できた。Fig. 5(a)に示すように、0.1, 0.25%ひずみから除荷した組織では引張面にマトリックス亀裂や繊維破断は見られず、0.5%ひずみから除荷した組織には繊維の破断のみが観察された。3.1 の応力計算結果によると、マトリックス単体の強度で予想される亀裂発生ひずみは $\epsilon_{mu} = 0.56\%$ であり、BHE 理論によれば $\epsilon_{mc} = 0.75\%$ と予想される。これは、

Fig. 4 Stress-strain curves with $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ value and the evolution of the amplitude (H) and the cumulative number (N) of acoustic emission events during flexural testing. (a) 3.7 mol% Al₂O₃ composite, (b) 30 mol% Al₂O₃ composite, and (c) 50 mol% Al₂O₃ composite.

0.5%ひずみから除荷した組織でマトリックス亀裂が観察されなかったことと整合する。よって、0.4%ひずみ以降で発生していた 5 V 以上の AE 信号は、主に繊維破断に起因するものと考えられる。

Fig. 5 Optical microscope images of tensile-surface of the flexural specimen relaxed from 0.1, 0.25, 0.5% strain levels.

3.2.2 30 モル複合材料

Fig. 4(b)より、応力は0.3%ひずみ付近まで線形的に増加したが、その後は非線形的な挙動を示し、 $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 値の緩やかな低下を伴って最終破壊に至った。この材料における応力-ひずみ曲線の線形限界は0.3%ひずみ付近と見られる。

AE 信号は3.7 モル複合材料と同様に応力-ひずみ曲線の初期線形領域内で発生を開始していた。AE 信号発生率には0.3%ひずみ付近を境に傾きの変化が見られる。また、0.3%ひずみ以降では5 V以上の比較的大きなAE 信号の発生が顕著であった。3.1の応力計算結果によると、マトリックス単体の強度で予想される亀裂発生ひずみは $\epsilon_{mu}=0.18\%$ 以上であるが、BHE 理論によれば $\epsilon_{mc}=0.31\%$ である。Fig. 5(b)に示すように、0.25%ひずみから除荷した組織においてもマトリックス亀裂は確認されなかった。これは、BHE 理論が示唆するとおり、複合材料中のマトリックスに亀裂が発生するひずみレベルが、マトリックス単体に比べて増大したことを意味している。一方、0.5%ひずみから除荷した組織において、部分的な繊維の破断に加えて、複数本の繊維によってブリッジされたマトリックス亀裂が確認された。よって、0.3%ひずみ以降で発生していた5 V以上のAE 信号は、繊維の破断または複数の繊維にブリッジされたようなマトリックス亀裂に起因していると考えられる。また、そのような亀裂が発生し始めるひずみ範囲は0.3~0.5%ひずみ範囲と考えられ、BHE 理論と整合する。

3.2.3 50 モル複合材料

Fig. 4(c)より、応力-ひずみ曲線は0.1%ひずみ付近まで

応力が線形的に増加する初期線形領域を示し、その後0.1~0.3%ひずみ範囲において $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 値に大幅な低下を示している。よって、この複合材料においては応力-ひずみ曲線の線形限界は0.1%ひずみ付近と見られる。また、応力は0.3~0.75%ひずみ範囲で再び第2の線形的な増加を示していた(以降、第2線形領域と記す)。その間、 $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 値はごく緩やかに低下したものの、ほぼ一定値(約100 GPa)を示した。この値は繊維体積率に繊維の弾性率を乗じた値(105 GPa)に近い値となっていた。これは、試験片引張面において、0.3~0.75%ひずみ範囲では既にマトリックス亀裂は飽和し、繊維のみが荷重を負担していることを意味している。

AE 信号の発生数は、信号発生直後から最終破断まではほぼ単調に増加しているように見受けられるが、信号の強度に関しては、 $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 値が低下する領域、すなわち0.1~0.3%ひずみ範囲にて比較的に大きな信号が見られる。3.1の応力計算結果によると、マトリックス単体の強度で予想される亀裂発生ひずみは $\epsilon_{mu}=0.04\%$ 以上であり、BHE 理論によれば $\epsilon_{mc}=0.14\%$ である。Fig. 5(c)に示すように、0.1%ひずみから除荷した組織においてマトリックス亀裂は確認されなかった。これは、30 モル複合材料と同様に、複合材料中のマトリックスに亀裂が発生するひずみレベルが、マトリックス単体に比べて増大したことを意味している。また、0.25%ひずみから除荷した組織において、30 モル複合材料の0.5%ひずみからの除荷組織で観察されたような複数の繊維によってブリッジされたマトリックス亀裂が確認できる。以上から、 $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 値が低下し、かつ比較的大きなAE 信号が発生した

0.1~0.3%ひずみ範囲は、複数の繊維によってブリッジされたマトリックス亀裂の発生に起因していると考えられる。組織観察から、そのような亀裂が発生し始めるひずみ範囲は0.1~0.25%ひずみ範囲であり、この材料については初期亀裂発生ひずみとBHE理論値はほぼ一致した。

3.3 BHE理論の適合性

BHE理論から予想されるマトリックス亀裂発生ひずみ ε_{mc} は、マトリックス中に作用する繊維軸方向の引張残留応力が発達するほど線形限界に近づく。換言すれば、マトリックスの初期亀裂発生ひずみを良く予想していると考えられる。Caoらは、ほぼ同等の繊維体積率、弾性率、ポアソン比をもつ複数の複合材料の引張試験から得られた応力-ひずみ曲線において、初期線形限界をマトリックス亀裂の発生と見なし、BHE理論と比較しており、それらはよく一致すると報告している³⁾。これらの材料は、ともに本研究における50モル複合材料の応力-ひずみ曲線で見られた初期線形領域と第2線形領域を示す材料である。他の研究においても、マトリックス亀裂が材料を貫通するような破壊挙動をとる複合材料に関しては、このような破壊挙動を前提にモデリングをしているACK理論やBHE理論値に近くなることが報告されている¹⁶⁾。本研究では、3.7モル複合材料ではマトリックス破壊よりも繊維破壊が先行していたため、BHE理論の前提とは一致しない。30モル複合材料、特に50モル複合材料ではマトリックス中に引張残留応力が発達しており、繊維の破断よりもマトリックスの破壊が先行しやすくなることでマトリックスの貫通亀裂発生が促され、理論との一致が得られたものと考えられる。

3.4 残留応力が微視的破壊挙動に及ぼす影響

各複合材料の線形限界とAE信号の発生開始ひずみを比較する。マトリックス中において、繊維軸方向に圧縮残留応力が作用する3.7モル複合材料と30モル複合材料では、線形限界未満で多数のAE信号が見られる。これに対し、50モル複合材料では、AE信号の発生ひずみは線形限界とほぼ一致しており、線形限界以下ではAE信号は見られない。このことは、マトリックスに作用する引張残留応力が小さいほど線形限界は大きくなるが、光学顕微鏡レベルで観察可能な複数の繊維にブリッジされたマトリックス亀裂の発生または繊維の破断を伴わない微視的破壊が先行することを意味する。この破壊は、後述の界面剥離や界面すべりなどと考えられ、線形限界が高くても弾性限界は高くないことを示唆する。マトリックスの引張残留応力が大きい場合は線形限界が小さいものの、線形限界内では微視的な破壊が生じにくく、線形限界と弾性限界が近づく傾向にあると考えられる。

3.5 初期線形領域内のAE信号

3.7モル複合材料と30モル複合材料で確認された応力-ひずみ曲線の初期線形領域内における5V未満の比較的小さなAE信号の発生原因について考察する。組織観察では、これらの信号の発生による破壊の痕跡は確認できない。これらは、光学顕微鏡やSEMでは観察不可能な微小マトリックス

亀裂の発生や進展、もしくは作製段階で引張残留応力が作用していた繊維/マトリックス界面の剥離やすべりによる可能性が考えられる。KagawaとGotoは、一方向強化SiC fiber/ボロシリケートガラス複合材料で繊維軸方向に引張負荷を加えた場合に、マトリックス亀裂の発生はひずみゲージ法で得られる線形限界よりも低い応力レベルにおいてマトリックスの偏った領域で発生し、その周りに必ず存在する繊維の偏った部分で停止することを報告している^{13,23)}。このように、比較的低いひずみレベルで生じる小規模のマトリックス亀裂発生時に開放される弾性エネルギーは比較的小さいと考えられ、発生するAE信号の大きさも小さくなると考えられる。一度は進展を停止した亀裂が、引張負荷の増加とともに安定成長する場合にも弾性エネルギーの開放を伴うと考えられ、その場合も断続的に低レベルのAE信号の発生を伴うものと推察される。Bischoffらは、一方向強化SiC fiber/LAS複合材料において、製造時に材料中に生じる熱弾性ミスマッチに起因する残留応力のみによって界面が剥離する例を報告しており、Surgeonらは、2方向強化45/45°-SiC fiber/BMAS複合材料において、低レベルのAE信号の発生は界面剥離による可能性を示唆している^{24,25)}。

3.6 残留応力が破壊ひずみに及ぼす影響

複合材料の破断ひずみ ε_c は、繊維に作用する軸方向の圧縮残留応力が最も大きかった50モル複合材料で最大になっており、その値は繊維単体の破壊ひずみ0.7%を上回っていた²⁶⁾。これは、3.1の応力計算で予想された結果(Fig. 3(c))と一致している。また、各複合材料の ε_c について、3.1で求めた繊維負担応力が繊維の平均強度に達するひずみ(ε_{fu})と比較すると、各複合材料において両者はほぼ一致していた。これらの結果より、複合材料の破壊ひずみは、マトリックスによらず繊維単体の破壊ひずみに残留応力の影響を加味した値により決定されていることが分かった。

3.7 破壊挙動の予測

複合材料の破壊挙動を定性的に予想するため、式(10)~(11)から M 値を計算した。3.7モル複合材料では0.92、30モル複合材料では0.35、50モル複合材料では0.17を得た。理論上、破壊挙動の遷移規準 $M_0=0.1$ を上回ると線型になるとされている。実験結果は、3.7モル複合材料では完全な線形破壊挙動、50モル複合材料では明らかな非線型破壊挙動を示し、30モル複合材料では両者の中間的な挙動を示した。このことから、当該研究で確認された遷移規準の絶対値自体は、0.1よりも若干大きいことになるが、LuhとEvansの遷移についての考え方は、定性的には実験事実と適合するものと考えられる。

3.8 破壊エネルギー試験

マトリックス組成が複合材料の破壊エネルギーに及ぼす影響を調査するため、各組成複合材料の準静的破壊エネルギー試験を行った。Fig. 6, 7にそれぞれ常温における準静的破壊エネルギー試験結果と各複合材料の典型的な荷重-変位曲線を示す。平均破壊エネルギーは3.7モル複合材料、30モ

Fig. 6 Quasi-static fracture energy of the composites.

Fig. 7 Load-displacement curves obtained from the fracture energy test.

ル複合材料, 50 モル複合材料でそれぞれ 17500, 14000, 7700 J/m² であった. 3.7 モル複合材料と 30 モル複合材料では, すべての試験片がモード 1 で安定破壊した. 50 モル複合材料では, 完全にモード 1 で破壊した試料は 1 本のみであり他の試料は最大荷重到達後にモード 1 に加えてモード 2 の層間せん断を伴う破壊挙動を示した. よって, 50 モル複合材料の破壊エネルギー値は他の材料と単純に比較することはできない.

ここで, 連続繊維強化複合材料の破壊エネルギー ζ は次式で与えられる²⁾.

$$\zeta \approx V_f d \{ \sigma_{fu}^2 / E_c - E_c (e_{ij}^T)^2 + 4\gamma_i / r_f (1 - V_f) \} + 2\tau V_f L^2 / r_f \quad (12)$$

d は剥離長さ, e_{ij}^T は主ひずみ, γ_i は界面の表面エネルギー, τ は界面すべり応力, L はプルアウト長さである. 第 1 項は, 繊維のブリッジによる成分を表しており, 音波として発散する繊維中の弾性ひずみエネルギーである. 第 2 項は, マトリックスひずみの消散や剥離によって失われる残留ひずみエネルギーであるが, この項は他の項に比べ小さく無視できるとされる. 第 3 項は, 剥離によって生じた新しい表面を形成するのに必要なエネルギーである. 第 4 項は, 界面での摩擦滑りによって発散するプルアウトを表した項である. ここで, 第 1 項と第 3 項に注目すると, 各複合材料の弾性率 (複合則) と繊維体積率 (実測値) においてそれぞれ $E_{c3.7} < E_{c30} < E_{c50}$, $V_{f3.7} > V_{f30} > V_{f50}$ の関係がある (下付の数字はマトリックス組成を示す). よって, 第 1, 3 項の大小関

Fig. 8 Stereoscope images around the chevron notch after the fracture energy test.

係はともに 3.7 モル複合材料 > 30 モル複合材料 > 50 モル複合材料となる. 次に第 4 項はプルアウト長さに大きく依存していることから, 各複合材料で第 4 項の大きさを比較するには各複合材料のプルアウト長さを比較する必要がある. このプルアウト長さは理論的に予想することが可能である. 破断時に繊維のプルアウトが観察される複合材料において, 繊維/マトリックス界面のすべり応力 τ は次式で表される¹²⁾.

$$\tau = \lambda(m) r_f \sigma_{fu} / 4L \quad (13)$$

ここで, λ は繊維の破断特性によって求まる無次元関数である. この式を L について変形して次式を得る.

$$L = \lambda(m) r_f \sigma_{fu} / 4\tau \quad (14)$$

本研究で用いた 3 組成の複合材料では強化繊維はすべて同一であることから, この式の分子は各複合材料において一定

となる．そのため，各複合材料の平均プルアウト長さは， τ のみに依存することになる．ここで，プッシュアウト試験にて測定した各複合材料の界面せん断強度の大小関係がプルアウト時の τ にも反映されると仮定すると，各複合材料の平均プルアウト長さの大小関係も $L_{3.7} > L_{30} > L_{50}$ になる．よって，式(12)の第4項は3.7モル組成 $>$ 30モル組成 $>$ 50モル組成の関係になる．このことはFig. 8に示す各複合材料試験片のノッチ部開口幅，すなわちプルアウト長さの大小関係と一致する．

以上より，各複合材料の ζ の大小関係は3.7モル複合材料 $>$ 30モル複合材料 $>$ 50モル複合材料となることが予想され，これは本実験結果で測定された破壊エネルギーの大小関係と一致していた．

4. 結 論

繊維の熱膨張係数に対して，マトリックスの熱膨張係数を3種類変量させた焼結 SiC 繊維強化 SiO₂-ムライト複合材料が既に得られている．これらの複合材料では，マトリックス中のアルミナ含有量(ムライト体積率)が高いほど，繊維軸方向においてマトリックス中に作用する引張残留応力が発達することが分かっている．各複合材料について，ひずみゲージ法ならびに AE 解析を併用した3点曲げ試験，光学顕微鏡による破壊形態の観察を行い，残留応力場がマトリックス亀裂発生ひずみおよび複合材料の破壊挙動に及ぼす影響を検討した．その結果は，以下のようにまとめられる．

(1) BHE 理論は，複合材料中のマトリックス亀裂発生ひずみがマトリックス単体に比べて大きくなることを説明するものである．これを用いて各複合材料のマトリックス亀裂発生ひずみを計算した結果，理論が示唆するとおりマトリックス組成によらずマトリックス単体の破壊ひずみよりも大きな値となった．

(2) BHE 理論の計算値と，ひずみゲージ法，AE 解析，光学顕微鏡観察から検討したマトリックス亀裂発生ひずみを各材料について比較した．その結果，マトリックスに作用する繊維軸方向の引張残留応力が大きくなるほど，観測されたマトリックス亀裂発生ひずみは計算値に近づいた．最もアルミナ含有量が高い50モル複合材料では，計算値と観測値は一致した．

(3) マトリックスに作用する繊維軸方向の引張残留応力が大きいほど，BHE 理論の適用の前提となる破壊様式，すなわち繊維がブリッジしたマトリックス貫通亀裂の発生が促進された．結論(2)とあわせると，この前提条件を満たせば BHE 理論がマトリックス亀裂発生ひずみの予測に有効なこ

とが分かった．

(4) 複合材料の破壊ひずみは，マトリックス組成によらず繊維単体の破壊ひずみに繊維軸方向の残留ひずみを加味した繊維破壊ひずみで決定された．

本研究を行うにあたりご指導を賜りました宇部興産株式会社 石川敏弘博士，AE 解析においてご協力をいただきました東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 Pornthep CHIVAVIBUL 博士，西ノ入 聡氏に深く感謝申し上げます．

文 献

- 1) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku and T. Nagasawa: Science **282**(1998) 1295-1297.
- 2) A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **73**[2] (1990) 187-206.
- 3) H. C. Cao, E. Bischoff, O. Sbaizero, M. Rühle, A. G. Evans, D. B. Marshall and J. J. Brennan: J. Am. Ceram. Soc. **73**[6] (1990) 1691-1699.
- 4) T. J. Mackin, K. E. Perry, J. S. Epstein, C. Cady and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **79**[1] (1996) 65-73.
- 5) W. C. Tu, F. E. Lange and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **79**[2] (1996) 417-424.
- 6) P. Forio and J. Lamon: Proc. 13th Int. Conf. on Composite Materials, ed. by Yao Zhang (1999) ID1391.
- 7) C. G. Levi, J. Y. Yang, G. J. Dalglish, F. W. Zok and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **81**[8] (1998) 2077-2086.
- 8) K. Nagahisa, K. Iwamoto, K. Shinozaki, H. Fukunaga, G. Sasaki and M. Yoshida: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 162-171.
- 9) M. Sato: Journal of the Japan Society for Composite Materials **25**[1] (1999) 9-15.
- 10) K. L. Luthra: J. Am. Ceram. Soc. **80**[12] (1997) 3253-3257.
- 11) H. Ohira, M. G. M. U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba and S. Somiya: J. Eur. Ceram. Soc. **16**(1996) 225-229.
- 12) H. Nakae, S. Nakano and M. Yoshida: Mater. Trans., JIM **36**(1995) 1163-1169.
- 13) JSME Mechanical Engineers' Handbook B4, (The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1984) p. B4-158.
- 14) Handbook on continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites, ed. by R. L. Lehman, S. K. El-Rahaiy and J. B. Watchman, Jr., (Purdue research foundation, West Lafayette, 1995) p. 359.
- 15) S. Guo and Y. Kagawa: J. Eur. Ceram. Soc. **22**(2002) 2349-2356.
- 16) Y. Kagawa: Materia Japan **37**(1998) 238-242.
- 17) Tosoh quartz co. technical data.
- 18) Y. Kagawa and H. Hatta: Tailoring ceramic composites, (Agune shofusya, Tokyo, 1990) p. 21.
- 19) Y. Kagawa and H. Hatta: Tailoring ceramic composites, (Agune shofusya, Tokyo, 1990) pp. 205-210.
- 20) B. Budianski, J. H. Hutchinson and A. G. Evans: J. Mech. Phys. Solids **34**[2] (1986) 167-189.
- 21) E. Y. Luh and A. G. Evans: J. Am Ceram. Soc. **70**(1987) 466.
- 22) Fuji Ceramics Co. technical data.
- 23) Y. Kagawa and K. Goto: Ceram. Trans. **51**(1995) 247-251.
- 24) E. Bischoff, M. Rühle, O. Sbaizero and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **72**[5] (1989) 741-745.
- 25) M. Surgeon, E. Vanswijgenhoven, M. Wevers and O. Van Der Biest: Composites Part A **28**(1997) 473-480.
- 26) K. Okamura: Materia Japan **40**(2001) 117-121.