セラミックス系複合材料の最近の動向

不連続繊維強化セラミックスの
高靱化機構

向 後 保 雄*

1. はじめに

構造用セラミックスは弾性率や強度に優れた材料であり、金属材料に不足している耐熱特性や化学的安定性を兼ね備えていることから、近い将来の工業用材料としての用途拡大が期待されている。一方、セラミックスは一般に破壊靱性が小さいことから、構造材料として考えた場合には信頼性に乏しいという大きな欠点を合わせ持っている。このため、これまで製造プロセスの改良によってセラミックス中の欠陥を除去し、結晶粒を緻密化することにより機械的特性を改善する試みがなされてきた。一方、靱性向上に対するもう一つのアプローチとして、セラミックス中に SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 などのセラミックス繊維やセラミックスウイスカなどの第二相を複合化したセラミックス系複合材料が検討されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

セラミックス系複合材料は連続繊維で強化する場合(以下、連続繊維系)と、粒子、短繊維、ウイスカ等の不連続な第二相により強化したもの(以下、不連続系)がある。一般に連続繊維で強化した場合の方が高強度ならびに高靱性な材料を得られるが、強化材ならびに製造プロセスのコストが高い。一方、不連続系の場合、従来のモノリシックなセラミックスと同種の製造プロセスをとることも可能であるため、連続繊維系に比べ低コストでの製造が可能である。また、材料特性の異方性が小さいことから、部材を製造するに当たっては従来の手法が流用できる点も大きな利点の一つである。このため、これまで不連続系のセラミックス系複合材料においても靱性を向上するための実験的・理論的研究が多数行われてきた。以下ではこれらの研究成果をもとに不連続系における高靱化機構について述べる。

2. 高靱化機構の分類

セラミックスを高靱化する機構は大別すると応力遮蔽効果を伴うものと応力遮蔽効果を伴わないものがある⁽⁴⁾。応力遮蔽効果とは、き裂周囲の力学的環境がき裂の進展に伴って変化し、き裂先端での応力集中を緩和する効果をもたらすものである。一方、応力遮蔽効果を伴わない機構は、き裂の進展経路が変化したり、き裂進展の妨げとなる第二相などの存在により靱性が向上する機構である。

(1) 応力遮蔽効果による高靱化

応力遮蔽効果を伴う高靱化機構としては、図1(a)に示すように、セラミックスの結晶粒がき裂をブリッジングする場合⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾や、図1(b)に示すように、第二相として添加した繊維やウイスカがブリッジングする場合⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾があげられる。これらは、外力によって開口しようとするき裂面の変位をブリッジングした結晶粒、繊維およびウイスカなどが拘束し、き裂先端での応力拡大係数を低下させる機構である。また、図1(c)に示す微視き裂(マイクロクラック)⁽¹²⁾⁽¹³⁾のように、き裂周囲に膨張歪みを伴う領域を生ずる場合には、周囲の膨張歪みが発生していない領域からの拘束を受け、この拘束力がき裂面を圧縮する力として作用することによりき裂先端での応力拡大係数を低下させる。

マイクロクラックと同様の機構は ZrO_2 の相変態による高靱化においても発現される。この機構では材料中をき裂が進展する際、き裂先端における応力集中により ZrO_2 の正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態を誘起する(応力誘起相変態)。この変態に伴い ZrO_2 はおよそ4%の体積膨張を生ず

* 東京理科大学助教授；基礎工学部材料工学科(〒278-8510 野田市山崎2641)

Toughening Mechanisms of Discontinuous Fiber Reinforced Ceramics; Yasuo Kogo(Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda)

Keywords: *toughness, ceramic matrix composites, bridging, microcracking, transformation, deflection, bowing*

1999年2月3日受理

図1 応力遮蔽効果による高靱化機構。
(a) 結晶粒によるブリッジング, (b) ファイバー
又はウイスキーによるブリッジング, (c) マイク
ロクラック。

ることから⁽¹⁴⁾, き裂周囲の変態を生じた領域(変態領域)には膨張歪みが残留する。この膨張歪みがマイクロクラックの場合同様周囲からの拘束を受け, き裂が開くのを拘束する。これは応力遮蔽効果の一種ではあるが, き裂の進展に伴って材料自身が変化する点において独特の機構である。この機構の特徴は, ZrO_2 単体の場合はもちろんのこと, ZrO_2 を他のマトリクス中に分散した場合にも有効であるため, 不連続系のセラミックス系複合材料の第二相として利用することができる点にある。

いずれの機構においても, 応力遮蔽効果はき裂先端における応力拡大係数(K_{tip})の臨界条件を変化させるものではなく, き裂への外力の影響を軽減する(遮蔽する)効果である。

(2) 応力遮蔽効果以外の高靱化

一方, 応力遮蔽効果を伴わない高靱化の機構としては, 図2(a)に示すようなき裂の偏向(ディフレクション)による効果⁽¹⁶⁾があげられる。すなわち, き裂が偏向することによりマクロ的にはモードIの負荷状態にあるき裂が, ミクロ的には混合モード状態となるため実際に有効な応力拡大係数(K_{eff})が低くなる効果である。これは, 応力遮蔽効果の場合のように外力を妨げるような力が発生する効果ではなく, き

図2 応力遮蔽効果を伴わない高靱化機構。
(a) クラック・ディフレクション, (b) クラック
・ボウイング。

裂形状によって外力による応力拡大係数の実効値が低下する効果である。また, 図2(b)に示したき裂の湾曲(ボウイング)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾では, 第二相が存在することによりき裂先端の形状が直線から曲線に変化するため, き裂先端が直線の場合に比べき裂進展の抵抗が増加する機構である。したがって, 応力遮蔽効果を伴わない高靱化機構はマクロ的に見た場合, き裂先端における応力拡大係数(K_{tip})の臨界値が増加する機構である。

(3) マルチタフニング

一般にセラミックスの高靱化では上記に示した機構が単独で作用するわけではなく, いくつかの機構が同時に作用して靱性の向上が達成されており, マルチタフニングと呼ばれている。実際には意図的にマルチタフニングを制御する場合よりも, 結果としてマルチタフニングになっている場合の方が多いようである。マルチタフニングを積極的に利用している代表例として, ZrO_2 とウイスキーを同時に添加することが試みられ, 靱性の制御が可能であることが示されている。ウイスキーのみによる高靱化に比べ ZrO_2 を添加することにより高い靱性が得られており⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾, 理論的にもマルチタフニングが可能であることが示されている⁽²¹⁾。

3. 高靱化理論

セラミックスの高靱化理論の研究は, 不連続系のCMCへもほぼそのまま適用でき, 応力遮蔽効果の有無でそれぞれの理論が適用されている。以下では, 紙面の都合から, 主に応力遮蔽効果がある場合についてまとめた。

(1) R 曲線挙動

応力遮蔽効果による高靱化機構が作用した場合、その特徴的な挙動としてき裂進展抵抗が増加する R 曲線挙動(Resistance curve behavior)が認められる。R 曲線挙動においては、き裂の進展量(Δa)の変化と、外力とき裂長さより求められる応力拡大係数(K)の関係が、

$$K^\infty \propto (\Delta a)^n \quad (1)$$

なる関係で近似される⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。ここで、 n は R 曲線の形状に關与する定数である。このため、セラミックスの高靱化挙動の研究においては、R 曲線挙動を測定することにより材料の高靱化挙動が論じられている⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾。ここで測定される K^∞ はき裂先端における応力拡大係数(K_{tip})と高靱化機構による応力拡大係数への寄与分(ΔK)を用いて、

$$K^\infty = K_{tip} + \Delta K \quad (2)$$

と示すことができる⁽⁴⁾。

式(1)に示されるような R 曲線挙動を示す材料の破壊靱性試験を行った場合、実験より求められる破壊靱性値は R 曲線挙動の形状に依存することになる。これは図3に模式的に示すように、き裂が安定成長から不安定成長に遷移するき裂長さが、式(1)と、

$$K_\infty = Y\sigma\sqrt{\pi(a_0 + \Delta a)} \quad (3)$$

の接点として求められることより定性的に理解される⁽²⁸⁾。ここで、 Y はき裂の形状係数、 σ^∞ は負荷された応力、 a_0 は初期き裂長さ、 Δa はき裂進展長さである。

R 曲線が存在した場合の実験より求められる最大応力(σ_f)は、不安定破壊に遷移するき裂進展長さ(Δa_f)を用いて、

$$(\sigma_f)^2 = \frac{(K_\infty)^2}{Y^2\pi(a_0 + \Delta a)} \quad (4)$$

と示すことができる。ここで、図3に示したように A, B 2 種類の R 曲線が存在した場合、初期き裂長さ(a_0)と最大応力(σ_f)を用いて求められる破壊靱性値は図中に示したように異なる値となる。したがって、R 曲線を取る材料においては、実験で得られる最大荷重より求めた破壊靱性値はき裂進展開始の応力拡大係数を意味するものではなく、高靱化機構に対応した R 曲線挙動および試験片形状に依存する R 曲線挙動をパラメータとして含む値である。

先に述べたように、R 曲線挙動をとる材料におけるき裂の進展開始条件は K_{tip} が臨界値(K_{tip}^C)に達することであり、マクロ的に観察される K^∞ によって決まるものではない。このような挙動は K^∞ と K_{tip} を独立に測定することにより実験的にも検証されている⁽²⁹⁾。図4は、外力とき裂長さから求められる K^∞ とは独立に、コースティック法によってき裂先端での K_{tip} を測定したものである。き裂の進展とともに K^∞ が増加するのに対し、 K_{tip} はき裂長さによらず一定値を示している。

(2) 応力論による R 曲線挙動の解析

R 曲線挙動を伴う場合の解析の中で、ブリッジングによる場合については、連続繊維強化セラミックスにおいて多数の研究がなされている。不連続系に特有な解析としては、 ZrO_2 の相変態やマイクロクラックの発生に伴いき裂周囲に

図3 実験より求められる破壊靱性値と R 曲線の関係。

図4 外力とき裂長さより求められる応力拡大係数(K_∞)とコースティック法によって求められるき裂先端での応力拡大係数(K_{tip})の関係。

膨張歪みが発生する場合についての解析である。それらの中で代表的なものは McMeeking らによる応力論⁽³⁰⁾と Budiansky らのエネルギー論⁽³¹⁾であり、両者が等価な解析であることも示されている。そこでここでは、応力論についてその概要を述べる。

McMeeking らの応力論のモデルは、当初 ZrO_2 の相変態による高靱化機構を解析するために提案された。しかし、この手法は ZrO_2 単体に限らず不連続系のセラミックス基複合材料への適用が可能である。

図1(c)で示したようにき裂先端への応力集中によってき裂先端に体積膨張を生ずる領域(フロントルプロセスゾーン)を形成する。この領域は、き裂の進展に伴ってき裂面周囲に残留し、体積膨張を生じた層(プロセスゾーンウエイク)を形成する。先に述べたように、これらの領域は残留する体積膨張のため、周囲からの拘束を受ける。力学的にはフロントルプロセスゾーンおよびウエイクとこれら以外の領域との境界面に面力(T)が作用している環境となっている。

McMeeking ら⁽³⁰⁾は式(2)の ΔK に相当する相変態によ

図5 解析より求められる R 曲線挙動.

る応力拡大係数への寄与分を, Bueckner の示した重み付け関数法 (Weight function method)⁽³²⁾を用いて,

$$\Delta K = \int_{as} Th ds \quad (5)$$

と示した. ここで, s は変態領域境界面に沿って積分することを意味している. また, 式(5)中, T は変態領域境界面に発生した面力であり, h は Bueckner が定義した重み付け関数 (Weight function) である.

上記手法によって, フロントプロセスゾーンのみが存在する場合には相変態がき裂先端における応力拡大係数を低下させる効果として寄与しないことを示した. また, き裂の進展に伴いプロセスゾーンウエイクが形成され, これに伴って図5に示すように ΔK が上昇する R 曲線挙動を取ることを示し, 応力遮蔽効果による高靱化機構の解析的な裏付けを与えた.

4. お わ り に

以上のように, 不連続系のセラミックス基複合材料の高靱化機構は理論的・実験的にある程度体系化されてきた. しかし, 実際の応用を前提とする場合には考慮しなければならないことが多数残されているように思われる.

その一例としては, R 曲線挙動によって靱性が向上する材料をどのように利用するかという問題がある. R 曲線による靱性向上を利用することは, 材料中でき裂が進展開始した以後も荷重を負担することが前提となり, 従来の設計ではあり得ない考え方をを用いることになる. したがって, この種の材料を利用するための設計手法ならびに設計基準についても, 十分検討されなければならない.

また, 設計以前の問題として, R 曲線挙動による高靱化がすべての荷重状態で同等に作用するものではないという点がある. 実際の構造では, これまで多くの実験で検討されているような開口型の荷重状態になることはまれであり, 他のモ

ードも含んだ混合モードになることが一般的である. しかし, ここで示した高靱化機構には異方性があるため, 開口モードでの高靱化ほど他のモードでの高靱化が期待できない場合もあることが知られている⁽³²⁾.

これらを始めとする未解決の問題は, 実用化のための開発と平行して実験的・理論的に明らかにされるべき問題であり, 今後の発展が期待される.

文 献

- (1) P. F. Becher and G. C. Wei: J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), C-267.
- (2) P. D. Shalek, J. J. Petrovic, G. F. Hurley and F. D. Gac: Am. Ceram. Soc. Bull., **65**(1986), 351.
- (3) M. Bengisu, O. T. Inal and O. Tosyali: Acta Metall., **39**(1991), 2509.
- (4) 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), 120.
- (5) P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Y.-W. Mai and B. J. Hockey: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 279.
- (6) Y.-W. Mai and B. R. Lawn: ibid., **70**(1987), 289.
- (7) S. J. Bennisson and B. R. Lawn: Acta Metall., **37**(1989), 2659.
- (8) J. Aveston, G. A. Cooper and A. Kelly: in "The Properties of Fiber Composites", Conf. Proc., National Phys. Lab., IPC Science & Technology Press, Surrey, England, (1971), 15.
- (9) D. B. Marshall, B. N. Cox and A. G. Evans: ibid., **33**(1985), 2013.
- (10) B. Budiansky, J. W. Hutchinson and A. G. Evans: J. Mech. Phys. Solids, **34**(1986), 167.
- (11) P. F. Becher, C.-H. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs: J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988), 1050.
- (12) A. G. Evans and K. T. Faber: ibid., **67**(1984), 255.
- (13) J. W. Hutchinson: Acta Metall., **35**(1987), 1605.
- (14) W. M. Kriven, W. L. Fraser and S. W. Kennedy: Adv. Ceram., **3**(1981), 81.
- (15) K. T. Faber and A. G. Evans: ibid., **31**(1983), 565.
- (16) K. T. Faber and A. G. Evans: ibid., **31**(1983), 577.
- (17) F. F. Lange: Phil. Mag., **22**(1970), 983.
- (18) A. G. Evans: ibid., **26**(1972), 1327.
- (19) P. F. Becher and T. N. Tiegs: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 651.
- (20) K. Ikeda and T. Kishi: Eng. Fract. Mech., **40**(1991), 801.
- (21) 向後保雄, 香川 豊, 八田博志, 岸 輝雄: 日本金属学会誌, **58**(1994), 8.
- (22) R. F. Krasuse, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988), 338.
- (23) R. F. Krause, Jr., E. R. Fuller, Jr., and J. F. Rhodes: ibid., **73**(1990), 559.
- (24) J. Homeny and W. L. Vaughn: ibid., **73**(1990), 2060.
- (25) L. R. F. Rose and M. V. Swain: J. Am. Ceram. Soc., **69**(1986), 203.
- (26) M. V. Swain: J. Mater. Sci. Lett., **5**(1986), 1313.
- (27) D. B. Marshall and M. V. Swain: J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988), 399.
- (28) A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 689.
- (29) Y. Kogo, Y. Kagawa and H. Hatta: Materials Science and Engineering A, **176**(1994), 165.
- (30) R. M. McMeeking and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **65**(1982), 242.
- (31) B. Budiansky, J. W. Hutchinson and J. C. Lambropoulos: Int. J. Solids Structures, **19**(1983), 394.
- (32) 向後保雄, 香川 豊, 八田博志: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1280.