## 第12回 セラミックスの高靱化機構

## 4. き裂先端の遮蔽作用

本節では、き裂をある程度進展させた時に発 現する高靭化メカニズムについて説明する.

(1) 応力誘起相変態強化 (stress-induced transformation toughening)

1975年に Garvie らが部分安定化ジルコニア (PSZ)の相変態強化を報告したことがきっか けになって、セラミックスの世界でジルコニア が、一時期、大流行とした. Garvie らは、準安 定相として存在する正方晶ジルコニアが、主き 裂先端近傍の局所応力場の影響を受けて、単斜 晶ジルコニアに相変態することにより、破壊靱 性が増加すると考えた. この高靭化メカニズム を 応 力 誘 起 相 変 態 強 化 (stress-induced transformation toughening)という. 図19にジル コニア/カルシア系の平衡状態図を示す.

1978 年には、Gupta らは Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を安定化剤として 少量添加し、正方晶の単相領域で焼結し、その粒径 を 0.5 μ m 以下に保持した正方晶ジルコニア多結晶 体 (TZP) を作製し、1 GPa を越える高強度ジルコ ニアが実現した.

応力誘起相変態強化に関する理論解析は、1982 年 に McMeeking と Evans が t/m 変態に伴う体積膨張歪 (約4%)のみを考慮した理論解析(応力論)を行 っている.その結果、図20に示したように、き裂 進展前の状態では、応力誘起相変態がフロンタル・ プロセスゾーンに限られるため、高靭化の効果はほ とんどないが、き裂が進展すると、図21に示した ように、プロセスゾーン・ウェイクが発達し、き裂 面を圧縮することによって、主き裂先端の応力拡大 係数が減少し、見かけ上、破壊靱性が増加するとい うと言うことを示した.プロセスゾーン・ウェイク が十分発達した場合の破壊靱性は、次式で表される.

材料工学専攻 准教授 安田公一







## 図20 フロンタル・プロセスゾ ーンでの応力誘起相変態



図21 プロセスゾーン・ウェイ クでの応力誘起相変態

$$K_{IC} = K_{IC}^{0} + \frac{\eta E f e^{T} \sqrt{h}}{1 - \nu}$$
(36)

ここで、K<sub>IC<sup>0</sup></sub>はプロセスゾーン・ウェイクが発達する前の破壊靱性、ηは定数、f は 準安定な正方晶ジルコニアの体積分率、e<sup>T</sup>は体積膨張ひずみ、h はプロセスゾーン・ ウェイクの厚さである.また、準安定な正方晶ジルコニアが単斜晶に変わるための臨 界応力が、粒径が大きくなるほど、小さくなることも示し、この臨界応力の大きさが

プロセスゾーン・ウェイクの厚さhを決定することを明らかにした.なお、彼らは、このようなメカニズムでは、き裂進展と共に、図22に示すように、破壊靱性が増加する上昇型Rカーブ(き裂進展抵抗曲線)が発現することを指摘している.

以上が,応力誘起相変態強化に関する代表的な 理論解析であるが,いずれも,プロセスゾーン・ ウェイクについて多くの仮定がなされているので, そういう意味では,理論としての改良の余地が残 されている

(2) 応力誘起マイクロクラック強化 (stress-induced microcrack toughening)

1976年に Claussen は安定化していない正方 晶ジルコニア粒子を分散したアルミナの破壊 靱性が 10MPa√m に達すると報告し(図24), 自発的な相変態時に発生するマイクロクラッ クによる高靭化メカニズムを提案した. この 考え方は拡張されて,現在では,非安定化ジ ルコニア粒子の相変態だけでなく,熱膨張係 数の異方性を有する単相セラミックス,ある いはマトリックスと熱膨張係数の異なる分散 粒子を含む複合材料なども含めて,これら粒 子近傍の残留応力場が主き裂による局所応力 場と相互作用することによって,応力誘起マ イクロクラック (stress-induced microcrack toughening)が発生したことによる高靱化メカ ニズムとして位置づけられている.

応力誘起マイクロクラック強化は、応力誘 起相変態強化におけるジルコニア粒子の体積 膨張の替わりに、マイクロクラックが開口し、 それが可逆的に閉口しないことを想定したも ので、理論的な取り扱いは、応力誘起相変態





図24 非安定化ジルコニア粒子分散 強化アルミナの強度と破壊靱性

強化と全く同じになる.

1981 年に Evans と Faber が環状マイクロクラックが生成する場合について、フロン タル・プロセスゾーンのみを考慮した計算を行っている. その後, Evans と Fu が Budiansky のエネルギー論を応力誘起マイクロクラック強化に応用して、同様な解析 結果を得ている. ただし、応力誘起マイクロクラック強化では、フロンタル・プロセ スゾーンにマイクロクラックが生成すると、むしろ、見かけの靱性が10%程度減少 するという点が応力誘起相変態強化と異なる点である.

応力誘起相変態強化や応力誘起マイクロクラッキング強化のような高靭化メカニズムのことをゾーンシールディング(zone shielding)機構と総称している.

(3)弾性ブリッジング強化(elastic bridging)

ここで述べるブリッジング強化は、多くの教科書 では、繊維架橋(あるいは粒子架橋)という名称で、 繊維強化の一つのメカニズムとして扱われている、 しかし、後述するように、ブリッジング強化には、 弾性的相互作用のみで、実質的なエネルギー散逸が ない.したがって、次章で述べる繊維強化材で発現 する界面剥離に伴う摩擦エネルギーの散逸や繊維引 き抜けに伴う摩擦エネルギーの散逸とは、メカニズム 的に大きな違いがある.そこで、このブリッジング強 化は、き裂進展を伴うメカニズムのひとつとして本章 に分類した.

ブリッジング強化については、図27に示すように、 き裂が進展しても、強化相である繊維がそのまま荷重 分担することにより、き裂先端での応力拡大係数を低





減するというメカニズムである.しかし,図27のように,き裂が開口している場合 は、かならず,界面剥離が起こっていて,剥離部分の弾性変形で開口しているはずな ので,厳密な意味での弾性ブリッジングを図にすると,図28のようになるはずであ る.この場合は,強化相である繊維がより多くの応力を分担するため((6)式参照), 実質的にマトリックスの応力が低下する分だけ,見かけ上,破壊靱性が増加するとい うことになる.すなわち,応力論から考えれば(すなわち,変位がないので,エネル ギー論的には何の寄与もないことは明らかなので),

$$K_{IC} = \frac{fE_f + (1 - f)E_m}{(1 - f)E_m} K_{IC}^m$$
(38)

となる. ここで、 $K_{IC}^{m}$ は、マトリックスの破壊靱性、 $E_{f}$ と  $E_{m}$ は繊維とマトリックスのヤング率、fは繊維の体積分率である.

なお、安田らの理論解析によれば、弾性ブリッジングの場合、見かけのヤング率を 増加させることから、臨界応力拡大係数 K<sub>IC</sub>は増加させるが、弾性ブリッジング自体 にエネルギー散逸機構が内在しないため、エネルギー靱性である臨界エネルギー解放

率 G<sub>IC</sub>には,何の寄与も及ぼさないこ とを明らかにしている. また、これに 対し、次章で述べる界面剥離や繊維引 き抜きなどの場合は,実質的に摩擦散 逸という過程を内在しているので、臨 界応力拡大係数 K<sub>IC</sub>にも, 臨界エネル ギー解放率 G<sub>IC</sub> にも寄与することに なる.



5.9 5.4 Applied Stress Intensity, MPa√m

 $\Delta K^{\prime b} + \Delta K^{\rho}$ 

Mullite

20 SiC-whisker content (vol%)

図29 SiC 強化アルミナにおける粒子架橋

10

Composite fracture toughness (MPa·m<sup>1/2</sup>)

以上が繊維架橋 (fiber bridging)の基 本的な考え方であるが,弾性ブリッジング自体は, 図29に示すように、SiC ウィスカー強化セラミッ クスにおける粒子架橋 (grain bridging) として議論さ れることが多く、その中では、弾性ブリッジングだ けでなく、界面剥離や繊維引き抜きの部分も合わせ て議論されていた. 1991 年の Becker の総説によれ ば、粒子架橋のメカニズムを弾性ブリッジング、摩 擦ブリッジング、粒子の引き抜きに分けて考えてい る.ここで、摩擦ブリッジングとは、界面剥離に伴 う粒子/マトリックス界面のすべり摩擦によるエネ ルギー散 の高靭化

常散逸を表している. 彼の理論では、それぞれ  
化の寄与として、  

$$\sqrt{E_{composite}(G_{IC}^{matrix} + \Delta G_{IC})}$$
  
 $\Delta G_{IC}^{elastic bridging} + \Delta G_{IC}^{frictional bridging} + \Delta G_{IC}^{pullout}$ 
(40)  
 $\left\{ \Delta G_{IC}^{elastic bridging} = \frac{A^{elastic bridging}(\sigma_{f})^{2}}{2E} \cdot \ell_{debonding} \right\}$ 
(41)  
 $\left\{ \Delta G_{IC}^{frictinal bridging} = \frac{A^{frictional bridging}(\sigma_{f})^{2}}{2E} \cdot \ell_{debonding} \right\}$ 
(42)

$$K_{IC} = \sqrt{E_{composite}} (G_{IC}^{matrix} + \Delta G_{IC})$$

$$\Delta G_{IC} = \Delta G_{IC}^{elastic \ bridging} + \Delta G_{IC}^{frictional \ bridging} + \Delta G_{IC}^{pullout}$$

$$\left[ \Delta G_{IC}^{elastic \ bridging} = \frac{A^{elastic \ bridging} (\sigma_f)^2}{2E} \cdot \ell_{debonding} \right]$$

$$(39)$$

$$\Delta G_{IC}^{\text{frictinal bridging}} = \frac{A^{\text{frictional bridging}} (\sigma_f)^2}{3E} \cdot \ell_{\text{debonding}}$$
(42)  
$$\Delta G_{IC}^{\text{pukkout}} = A^{\text{pullout}} \tau_{\text{int erface}} r \left(\frac{\ell_{\text{pullout}}}{r}\right)^2$$
(43)

と結論している.ここで,Aは粒子架橋の各メカニズムに関与できる粒子の面積分率,  $\sigma_{\rm f}$ は架橋粒子の強度, E は架橋粒子のヤング率, r は架橋粒子の半径,  $\ell_{\rm debonding}$ は界 面剥離長さ、lpullout は粒子引き抜き長さである.これを見ると、本来、エネルギー散 逸しないはずの弾性ブリッジングでエネルギー靱性の増加が結論されていて, 理論的 に理解できない部分も含まれている。しかし、図30に示すように、SiC ウィスカー を分散すると、K<sub>IC</sub>が10MPa√m近くまで増加することを示し、彼の実験データの妥 当性を示す理論的根拠になった.

ブリッジング強化の補足としては、延性ブリ ッジングと自己複合強化が挙げられる.延性ブリ ッジング(ductile bridging)は、図32に示すよ うに、金属粒子などを分散し、その塑性変形によ るエネルギー散逸を利用したものである.

また、自己複合強化(self reinforcement)は、図 33に示すように、材料組織の一部に板状晶を成 長させて、ウィスカー強化セラミックスと同じ効 果を持たせたものである。例えば、窒化ケイ素 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の原料粉末の中に、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の種結晶を分散 しておくと、この種結晶が核となって、図33に 示すような自己複合強化した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が得られ、そ の破壊靱性は、通常の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> よりも大きくなる。

ブリッジング強化のことを, コンタクトシール ディング (contact shielding) 機構と呼ぶこともある.

5. 界面すべりによるエネルギー散逸機構

(Frictional energy dissipation by interfacial debonding and pullout)

ここでは、繊維強化材の高靭化メカニズム について議論する.すでに、ブリッジング強 化のところで述べたように、弾性ブリッジン グでは臨界応力拡大係数 K<sub>IC</sub>には寄与するが、 臨界エネルギー解放率 G<sub>IC</sub>には寄与しない. これに対し、ここで述べる界面剥離に伴う界 面すべりと、繊維引き抜きに伴う界面すべり は、実質的な摩擦散逸過程であるから、臨界 応力拡大係数 K<sub>IC</sub>にも、臨界エネルギー解放 率 G<sub>IC</sub>にも寄与する.

では、これらの繊維強化材の高靭化メカニ ズムについては、図34にように、マトリッ クスき裂発生、界面剥離、繊維架橋、繊維の 引き抜きという4つの過程で考えられている.



図32 延性ブリッジング



図33 自己複合強化



図34 繊維強化材の古典的な強化メ カニズム

まず,図34(a)に示したマトリックスき裂の発生に関しては,1985年に Marshall らが繊維強化材とマトリックスの応力拡大係数がそれぞれのヤング率に比例するとして,次式を導出した.

$$K_{IC}^{composite} = \frac{E^{composite}}{E^{matrix}} K_{IC}^{matrix}$$
(44)

これは、(38)式と類似しているので、考え方としては弾性ブリッジングの寄与に着目 したものである.これに対し、1987年に McCartney がエネルギーバランスの考え方に 基づいて、次式を得ている.

$$K_{IC}^{composite} = \left(\frac{E^{composite}V^{matrix}}{E^{matrix}}\right)^{\frac{1}{2}} K_{IC}^{matrix}$$
(45)

図34(b)と(c)に示した界面剥離と繊維架橋に関しては, 1971 年に Aveston らが界 面剥離に伴って摩擦すべりが起こって,繊維架橋となる場合について,エネルギーバ ランスの考え方で解析し,このような場合のマトリックスき裂が発生するひずみ *ε* 

$$\varepsilon_f^{composite} = \left\{ \frac{6V_f^2 E_f \tau}{V_m E_m E_c} \right\}^{\frac{1}{3}} \left\{ \frac{G_{IC}^m}{a E_m} \right\}^{\frac{1}{3}}$$
(46)

ここで、下付添字の f, m, c はそれぞれ繊維、マトリックス、コンポジットを表す. また、*a* は繊維半径、*t* は界面摩擦応力である. *E* と *V* はそれぞれヤング率、体積分 率を表し、 $G_{lc}^{m}$  はマトリックスの臨界エネルギー解放率である(なお、 $G_{lc}^{m} = 2\gamma_{m}$  なの で、 $\gamma_{m}$  を使った表記では、係数 6 が 12 になる). これより、マトリックスの破断ひ ずみより、(46)式のひずみが大きくなれば、繊維架橋の効果が現れていることになる. 1985 年に Marshall らが同じモデルに対して応力拡大係数を用いて解析し、同様の結 果を得ている.

図34(d)に示した繊維引き抜きに関しては, 1988年に Sutcu が繊維強度分布を考慮 して, 図35に示したモデルを用いて単位面積当 たりの繊維の引き抜きの全エネルギーW<sub>p</sub>を次式 のように導出した.

$$W_{p} = \frac{\Gamma\left(\frac{m+3}{m+1}\right)}{(m+2)^{2} \left\{\frac{2\pi}{m+1}\right\}^{\frac{2}{m+1}}} \cdot \frac{V_{f} a^{\frac{m-3}{m+1}} \sigma_{0}^{\frac{2m}{m+1}}}{4\tau^{\frac{m-1}{m+1}}}$$
(48)

ここで, *a* は繊維半径, *τ* は界面摩擦応力, m と σ<sub>0</sub> は繊維強度分布をワイブル分布で表した時の 形状母数と尺度母数である. Γ(\*)はガンマ関数で ある. 繊維引き抜き長さが繊維強度分布に依存す





ると言うのは、非常にすぐれた洞察であったが、 $W_p$ の計算で、平均操作を 2 回行っていることから、(48)式の係数が安田の理論解析の結果と異なっていることが報告されている.また、Sutcu は界面剥離に伴う散逸エネルギー $W_d$ をマトリックスの破壊エネルギー相当( $V_m \gamma_m$ )と見積もったこともエネルギー散逸を正しく見積もっていないものと思われる.

6

そこで,2003年に安田は、繊維強化材料の微視的破壊過程のエネルギー論と、破壊 位置の確率論を結合して、繊維強化材料の散逸エネルギーに関する理論解析を報告し た.その結果、界面剥離による単位断面積あたりの全散逸エネルギーW<sub>debonding</sub>を求め ると、次式となる.

$$W_{debonding} = A \cdot \left(\frac{r\sigma_0}{2\tau}\right)^3 \frac{\Gamma\left(\frac{m+4}{m+1}\right)}{(\eta\sigma_0)^{\frac{1}{m+1}}} - 3A \cdot \left(x^{\Delta}\right)^2 \left(\frac{r\sigma_0}{2\tau}\right) \frac{\Gamma\left(\frac{m+2}{m+1}\right)}{(\eta\sigma_0)^{\frac{1}{m+1}}} + 2A \cdot \left(x^{\Delta}\right)^3 \Gamma(1)$$
(52)

ここで、Aと $\eta$ は材料パラメーターに依存する定数である.また、 $\Gamma(*)$ はガンマ関数 である.

同様にして、繊維引き抜きによる単位断面積あたりの全散逸エネルギーW<sub>pullout</sub>を求めると、次式となる.

$$W_{pullout} = \frac{2B}{(m+1)(m+2)} \left(\frac{r\sigma_0}{2\tau}\right)^2 \frac{\Gamma\left(\frac{m+3}{m+1}\right)}{(\eta\sigma_0)^{\frac{2}{m+1}}}$$
(53)

ここで、Bも材料パラメーターに依存する定数である.

このようにして得られた  $W_{debonding}$  と  $W_{pullout}$  との和が、繊維強化セラミックス のエネルギー解放率  $G_{IC}$ になり、さらに、  $G_{IC}$  を2で除した値が破壊エネルギー (あるいは Work-of-fracture) となる、

図37には、フラン樹脂をマトリック ス前駆体とするC/Cコンポジットを 作製し、熱処理温度に伴う引張り破壊モ ード<sup>4)</sup>の破壊エネルギーを測定した安 田らの結果を示す.図中のOが実験値で、 ●が理論値である.これより、予測値と 実験値とによい一致が認められ、安田の 解析の有効性を示している.

