

第 12 回 セラミックスの高靱化機構

材料工学専攻

准教授 安田公一

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靱化メカニズムについて説明する。

(1) 応力誘起相変態強化

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。この高靱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_2O_3 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 $0.5 \mu m$ 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トル・プロセスゾーンに限られるため、高靱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。

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

ここで、 K_{IC}^0 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^T 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。

(2) 応力誘起マイクロクラック強化

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 $10 MPa\sqrt{m}$ 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靱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代わりに、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、フロントル・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、フロントル・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靱化メカニズムのことをゾーンシールドイング(zone shielding)機構と総称している。

(3) 弾性ブリッジング強化

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)、

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

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.

以上が繊維架橋 (fiber bridging) の基本的な考え方であるが, 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逸を表しているように思われる. もし, そうならば, このように分類すること自体は正しいのであるが, 彼の計算の結果, それぞれの高靱化の寄与として,

$$K_{IC} = \sqrt{E_{\text{composite}} (G_{IC}^{\text{matrix}} + \Delta G_{IC})} \quad (39)$$

$$\Delta G_{IC} = \Delta G_{IC}^{\text{elastic bridging}} + \Delta G_{IC}^{\text{frictional bridging}} + \Delta G_{IC}^{\text{pullout}} \quad (40)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta G_{IC}^{\text{elastic bridging}} &= \frac{A^{\text{elastic bridging}} (\sigma_f)^2}{2E} \cdot \ell_{\text{debonding}} & (41) \\ \Delta G_{IC}^{\text{frictional bridging}} &= \frac{A^{\text{frictional bridging}} (\sigma_f)^2}{3E} \cdot \ell_{\text{debonding}} & (42) \\ \Delta G_{IC}^{\text{pullout}} &= A^{\text{pullout}} \tau_{\text{interface}} r \left(\frac{\ell_{\text{pullout}}}{r} \right)^2 & (43) \end{aligned} \right.$$

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, σ_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, $\ell_{\text{debonding}}$ は界面剥離長さ, ℓ_{pullout} 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, おかしな計算になっていることがわかる. しかし, 図 30 に示すように, SiC ウィスカーを分散すると, K_{IC} が $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 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のに十分役立つ形になった.

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 reinforcing) 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_3N_4 の原料粉末の中に, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 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_3N_4 が得られ, その破壊靱性は, 通常の Si_3N_4 よりも大きくなる.

ブリッジング強化のことを, コンタクトシールドイング (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

ここでは、繊維強化材の高靱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_{IC} には寄与するが、臨界エネルギー解放率 G_{IC} 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_{IC} にも、臨界エネルギー解放率 G_{IC} にも寄与する。

では、これらの繊維強化材の高靱化メカニズムであるが、1990 年代には、図 3 4 のように、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た。前述の議論からすると、界面剥離と繊維架橋が別々の扱いになっているので（あるいは、本来、摩擦ブリッジングの話に、弾性ブリッジングが混同されていることもあるようだが）、メカニズムの理解としては適切なものではないが、その当時は、このように考えられていた。

まず、図 3 4 (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。

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

これは、(38) 式と同じ式なので、Marshall の解析は弾性ブリッジングによるマトリックスき裂発生に関する応力拡大係数が増加することを示している。これに対し、1987 年に McCartney が Aveston ら（繊維強化ポリマーで有名な ACK 理論）の解析に基づいて、

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

と言う式を得ている。

図 3 4 (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 らが界面すべりが起こる場合をエネルギー論的に解析し、繊維架橋を伴ってマトリックスき裂が発生するひずみ $\varepsilon_f^{composite}$ を次式のように導出した。

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

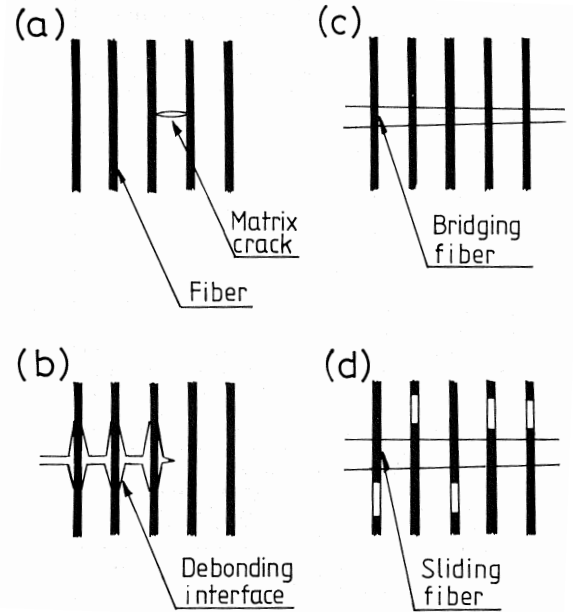


図 3 4 繊維強化材の古典的な強化メカニズム

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、 τ は界面摩擦応力である。すなわち、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 らが同じモデルを応力拡大係数を用いて解析し、同様の結果を得ている。

図 3 4 (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 3 5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_p を次式のように導出した。

$$W_p = \frac{\Gamma\left(\frac{m+3}{m+1}\right)}{(m+2)^2 \left\{ \frac{2\pi}{m+1} \right\}^{\frac{2}{m+1}}} \cdot \frac{V_f a^{\frac{m-3}{m+1}} \sigma_0^{\frac{2m}{m+1}}}{4\tau^{\frac{m-1}{m+1}}} \quad (48)$$

ここで、 a は繊維半径、 τ は界面摩擦応力、 m と σ_0 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。 $\Gamma(*)$ 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)式の係数が間違っていることが、後に安田によって指摘されている。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大きな間違いであった。

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一般理論を構築した。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 $W_{\text{debonding}}$ を求めると、次式となる。

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

ここで、 A と η 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_{pullout} を求めると、次式となる。

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

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 $W_{\text{debonding}}$ 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⁴⁾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○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り一致が認められ、安田の解析の有効性を示している。

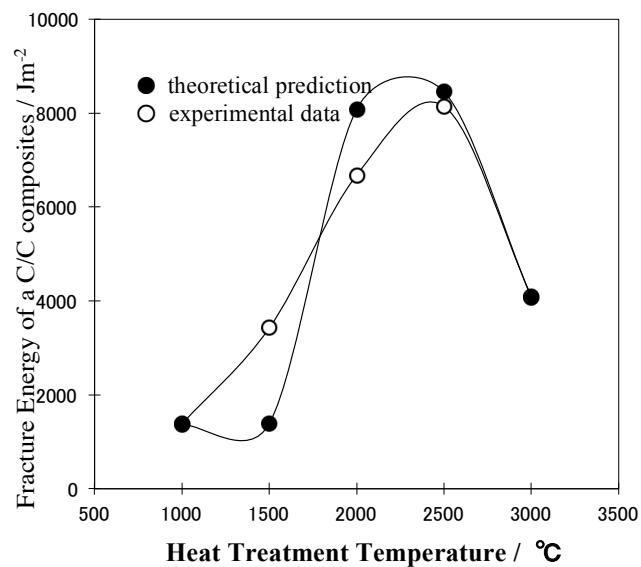


図37 理論値と実験値の対応