

# Si-C-O繊維／アルミナ基複合材料の破壊挙動

素材開発部 神野好孝, 平田好洋\*, 袖山研一, 浜石和人

## Fracture Behavior of Si-C-O Fibers/Alumina Matrix Composites

Yoshitaka KAMINO, Yoshihiro HIRATA\*, Kenichi SODEYAMA and Kazuto HAMAISHI

相対密度60～99%のSi-C-O繊維／アルミナ基複合材料を真空焼結またはホットプレスにより作製した。その複合材料の応力-ひずみ曲線およびヤング率を測定し、さらに破壊表面を観察することにより破壊挙動を研究した。応力-歪曲線の非線形挙動は基本的に次の3つのステージにより説明できた。第1ステージは繊維とマトリックス間の強固な界面に基づく弾性的な変形（ひずみ～0.1%）であり、第2ステージはマトリックスの破壊と繊維の架橋および引き抜けにより応力の増強をともなう非線形の変形（ひずみ0.2%）であり、最終ステージはひずみ（ひずみ1%以上）の増加に伴って応力が減少する繊維の引き抜けによる変形である。

### 1. 緒言

連続繊維で強化したセラミックス基複合材料は、高温における高い靱性と延性に基づく高い信頼性が達成できるため、近年集中的に研究されている。多くの長繊維の中でSi-C-O繊維やSi-Ti-C-O繊維はリチウム・アルミノシリケートガラス<sup>1)・2)</sup>やムライト<sup>3)</sup>、炭化けい素<sup>4)・5)</sup>または窒化けい素<sup>6)・7)</sup>をマトリックスとする系に複合されている。この研究では真空焼結またはホットプレスにより作製したSi-C-O繊維／アルミナ基複合材料の密度、微構造と破壊挙動の関係について報告する。応力-歪曲線で非線形が発現する要因は、繊維とマトリックス間の界面の強度と、緻密化により繊維とマトリックスに発生したマイクロクラックの発生に依存することが判った。

### 2. 実験

住友アルミ精錬製の高純度アルミナ粉体（平均粒径 0.5 μm, 密度 3.98g/cm<sup>3</sup>, 99.95mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05mass%MgO, BET比表面積7.2m<sup>2</sup>/g）を蒸留水とともに3時間ボールミルで粉碎し、48.7vol%のサスペンションを作製した。このサスペンション作製時には、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム（共和産業製、固形分40mass%）を0.6mass%、結合剤としてアクリル系エマルジョン（三井東圧化学製、固形分42mass%）を1.6mass%、アルミナ粉体比で加えた。そのサスペンションのpHは9.1であった。強化に用いた長繊維は日本カーボン製の非晶質Si-C-O繊維（直径15 μm, 500ファイバ/ヤーン, 57.6mass%Si, 30.1mass%C, 11.8mass%O, 0.3mass%H, 引張強度2.74GPa, 引張弾性率176GPa, 伸び率1.6%, 密度2.30g/cm<sup>3</sup>, 熱膨張係数3.1×10<sup>-6</sup>/K）である。ポリプロピレン製のシートを長さ115mm, 幅75mmに切り取り、

枠を作った。この枠の窓の部分に長さ85mmに切断したヤーンを73本, 等間隔に平行に接着して一軸配向シートを作製した。Si-C-O繊維シートをアルミナサスペンションに浸し, 真空ポンプで吸引脱泡して(1kPa)繊維間にサスペンションを充填した。アルミナサスペンションを含浸したSi-C-O繊維シートを9枚積層し, 200N(17kPa)で加圧して余分なサスペンションを流出させ, 室温で固化させた。その後, 110℃で乾燥し成形体を作製した。サスペンション成形体に加えた分散剤, 結合剤を除去するために加熱を行った。アルミナ製のさやにアルミナ粉末を敷き, 試料を入れてアルミナ粉末で覆った。急速加熱昇温電気炉（アドバンテック東洋, KSH-2）を用い, 大気雰囲気中, 2℃/minで500℃まで昇温し, この温度に1時間保持し, その後放冷した。焼結は真空中(0.01Pa), 5℃/minで昇温し, 1000～1400℃の各温度に1時間保持した（日本ヘイズ製真空焼結炉VCH-161616, カーボンヒーター）。また減圧雰囲気下(26.7Pa), 1200℃～1500℃で39MPaの圧力を1時間加え加圧焼結を行った（富士電波工業製, 高周波誘導雰囲気ホットプレスFVHP-5）。加圧には黒鉛ダイスを用いた。焼成体の密度はケロシンを用いたアルキメデス法により測定した。繊維体積分率は繊維重量と焼結体の密度から計算により求めた。強度測定用試料は3mm×4mm×38mmに切り出し, #600のSiC研磨紙で仕上げた。強度測定はスパン間距離30mm, クロスヘッド速度0.05mm/minの3点曲げ法で繊維と垂直に荷重をかけ, 曲げ強度を測定した（島津製作所製, AG10TA）。3本以上の試験片の強度から平均値を算出した。応力-変位曲線を記録し, 以下の式を用いて最大応力より曲げ強度を算出した<sup>8)</sup>。

$$\sigma_f = 3PL/2wt^2 \quad (1)$$

ここで,  $\sigma_f$ : 3点曲げ強度[Pa], P: 破壊荷重[N], L:

スパン[mm], w : 試験片の幅[mm], t : 試験片の厚さ[mm]である。破壊エネルギーの測定は直接測定法(ワーク・オブ・フラクチャー法)に準じた方法で行った。一般的には試験料を安定破壊させるためにノッチ等を導入して破壊させているが、今回は便宜的にノッチを導入せずに試験料の荷重P-変位u曲線が変位軸と囲む面積に相当する仕事量Uを積算し、試験料の断面積A(ノギスによる測定)の2倍で除して次式で算出した。

$$\Gamma = U/2A \quad (2)$$

試験料の切断面及び破断面は金を蒸着したのち、走査電子顕微鏡(日本電子製, JSM-840)を用いて観察した。

### 3. 結果と考察

図1(a)は焼結したアルミナの相対密度と曲げ強度の関係を示す。曲げ強度は相対密度88%までは相対密度の増加に比例して増加した。相対密度99%の緻密なアルミナの曲げ強度は相対密度90%以下の線形関係から外挿した値より低くなった。このことは、緻密なアルミナの強度は表面欠陥に支配されることを示唆している。確かに、99%相対密度の破壊源は表面に観察された(図2)。相対密度61~99%のアルミナ単体は応力-ひずみ曲線において線形の関係で破壊した。それらの見かけのヤング率を図1(b)に示す。

図3はSi-C-O繊維/アルミナ基複合材料とアルミナ単体の相対密度を焼結温度の関数として示す。加圧焼結は真空焼結より高い焼結性を示し、焼結温度1400~1500°Cでは理論密度に近い複合材料が合成できた。図3に見られるよう

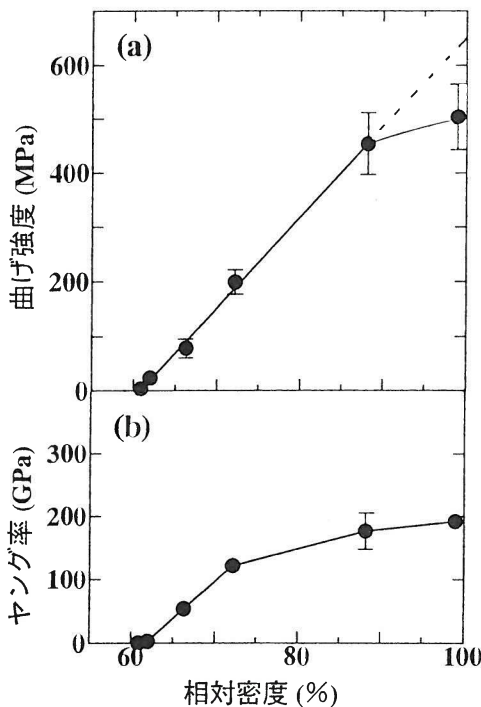


図1 アルミナの相対密度と曲げ強度(a), ヤング率(b)

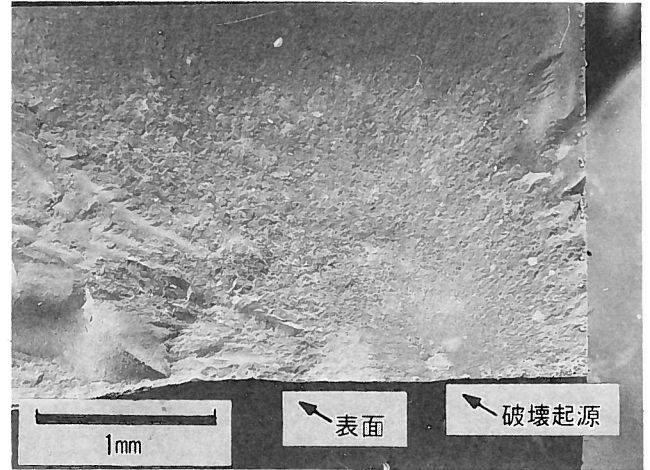


図2 相対密度99%のアルミナの破壊源

に、アルミナへのSi-C-O繊維の複合は真空焼結における物質移動を抑制した。図4はSi-C-O繊維/アルミナ基複合材料の曲げ強度の相対密度依存性を示す。曲げ強度は、真空焼結では相対密度70%のとき、加圧焼結では相対密度82~92%のとき最高強度300MPaに到達している。複合材料の強度が密度とともに上昇するのは、アルミナマトリックスの強度が増加するためと思われる(図1(a))。高密度の領域で強度が減少する原因は、後で述べるマトリックスと繊維中でのマイクロクラックの形成によるものと推察される。図5(a)は真空焼結1000~1400°Cで焼結したSi-C-O繊維(20 vol%) /アルミナ基複合材料の応力-ひずみ曲線を示す。1000~1100°Cで焼結した多孔質な複合材料はマトリックスが脆弱なため強度に対する繊維の複合化の効果が見られない。1200~1300°Cで焼結した複合材料は、0.75~1.0%ひずみまでは応力が線形に増加し、その後は非線形の応力-ひずみの関係で破壊した。1400°Cで焼結した試料では、最

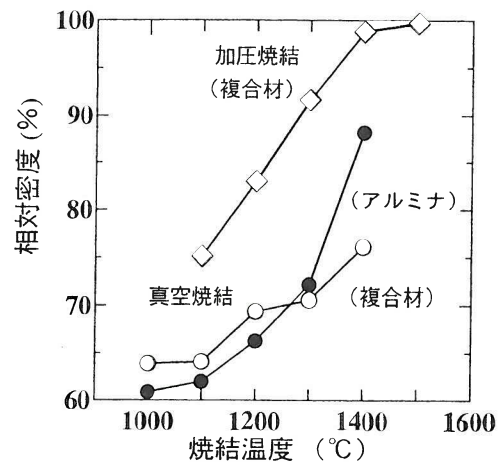


図3 Si-C-O繊維/アルミナ基複合材料, アルミナ単体の焼結温度と相対密度

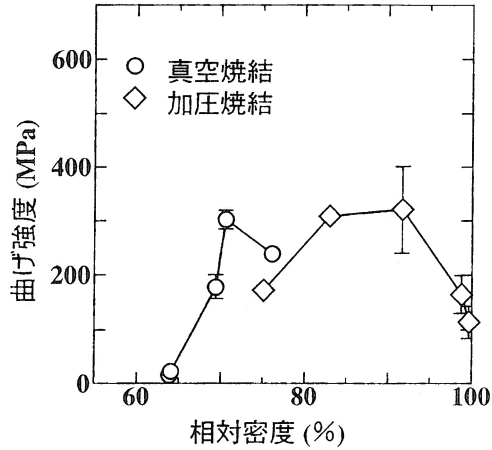


図4 Si-C-O繊維／アルミナ基複合材料の相対密度と曲げ強度

大応力の後で非線形破壊は観察されなかった。図5(b)に1300℃で焼結した複合材料のヤング率(32GPa)を示す。この値を次式のヤング率の並列複合則と比較して考察する<sup>9)</sup>。

$$E_c = V_f E_f + V_m E_m \quad (3)$$

ここで $E_c$ 、 $E_f$ (176GPa)、 $E_m$ (130GPa)は、それぞれ複合材料、Si-C-O繊維、アルミナマトリックスのヤング率であり、 $V_f$ (20%)と $V_m$ (80%)はそれぞれ繊維とアルミナマトリックスの体積分率である。計算による $E_c$ は139GPaであり、これは実

測の $E_c$ より大きい。対照として、式(3)は $V_m=0$ では35GPaとなる。この値は実測された $E_c$ に匹敵し、アルミナマトリックスが複合材料のヤング率にほとんど寄与していないことを示唆している。しかしこのように界面が弱いとひずみが1%以上になるような繊維の架橋と引き抜けが生じる。焼結温度が1400℃に上昇すると、繊維とマトリックス間の界面における相互作用による非線形性は減少した。これらのことより真空焼結した複合材料の最高強度は $V_m=0$ における次式(2)で推定できる。

$$\sigma_c = \varepsilon_c V_f E_f \quad (4)$$

ここで $\sigma_c$ は線形の応力-ひずみ曲線での最高強度における複合材料の強度であり、 $\varepsilon_c$ はひずみ(～1%)である。この計算では $\sigma_c$ は352MPaとなるが、これは実測した $\sigma_c$ (310MPa)に近い。以上のことより、相対密度71%の複合材料の最高強度は繊維の強度と体積分率に支配され、マトリックスは複合材料の強度にはほとんど寄与していない。

図6(a)は1200～1500℃で加圧焼結したSi-C-O繊維／アルミナ基複合材料の応力-ひずみ曲線を示す。図7に破壊エネルギーを示す。破壊エネルギーと最高強度を与えるひずみは加圧焼結の温度により影響を受けた。最高の破壊エネルギー6.5kJ/m<sup>2</sup>は1200℃の加圧焼結体で達成された。図6(b)は1300℃と1400℃の見かけヤング率を示す。1300℃で加圧焼結した複合材料の見かけのヤング率はひずみ0.1%で135GPaに上昇し、ひずみ0.7%では20GPaまで徐々に減少した。加圧焼結温度が1400℃まで上昇すると $E_c$ (20～50

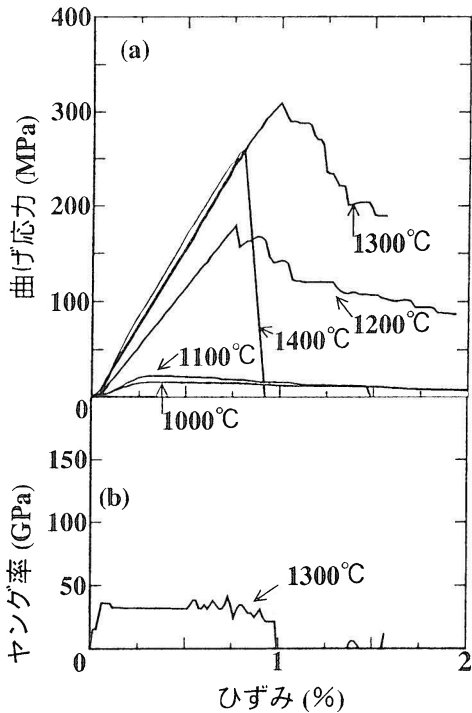


図5 1000-1400℃で真空焼結したSi-C-O繊維／アルミナ基複合材料の応力-ひずみ曲線(a)と1300℃で焼結した複合材料のヤング率(b)

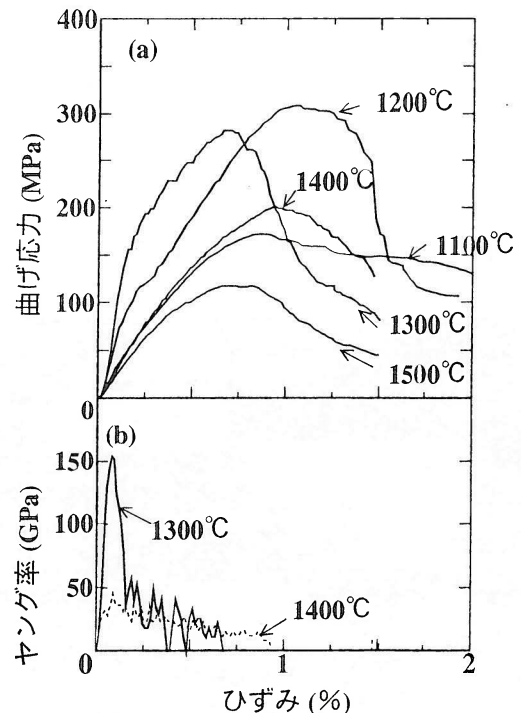


図6 1200-1500℃で加圧焼結したSi-C-O繊維／アルミナ基複合材料の応力-ひずみ曲線(a)と、1300℃及び1400℃焼結体のヤング率(b)

GPa)は減少した。1300°Cと1400°Cで加圧焼結した複合材料の変形の初期段階(〜0.1%ひずみ)で測定された $E_c$ 値は、式(3)で $V_m=80$ 及び0%とした値139GPa及び35GPaと比較できる。この結果は1300°Cで加圧焼結された複合材料の繊維とアルミナマトリックスの界面は強固に接着していることを示唆している。ひずみ0.1%以降の $E_c$ の減少は式(5)で説明される。

$$E_c = E_f V_f + (d\sigma/d\varepsilon)(1 - V_f) \quad (5)$$

ここで $(d\sigma/d\varepsilon)$ はあるひずみの時のマトリックスの応力-ひずみ曲線の傾きである。しかし、式(5)の第2項はアルミナマトリックスがひずみ0.2%で破壊するので結果的に0になる。すなわち、式(5)は $E_f V_f = 35\text{GPa}$ となり、これは測定値に近い。ひずみ0.2%から0.6%の範囲での応力の緩やかな上昇と $E_c$ の減少は、破壊したマトリックス中での繊維の架橋と引き抜き効果として説明できる。ひずみ0.7%以上での応力の緩やかな減少は繊維が引き抜けられるための効果と思われる。1400°Cで加圧焼結された複合材料の見かけのヤング率は応力に対してマトリックスの寄与が無いことを示している。1400〜1500°Cで加圧焼結されたこれらの複

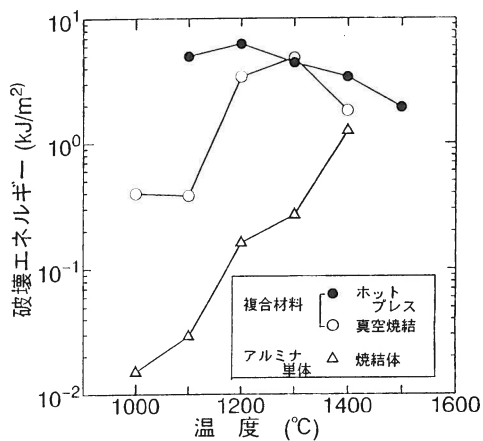


図7 複合材料の焼結温度と破壊エネルギー

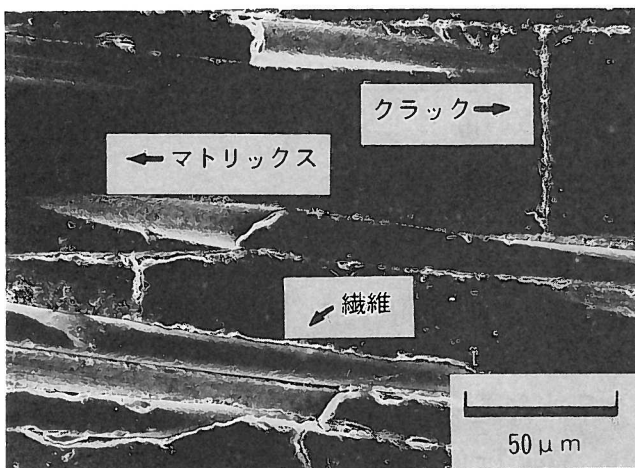


図8 1500°Cで加圧焼結したSi-C-O繊維/アルミナ基複合材料の研磨面

合材料ではマトリックスと繊維のヤング率及び熱膨張係数が大きく異なるために大きな内部応力が生じ、このため繊維とマトリックスに多くのマイクロクラックが生じた(図8)。マイクロクラックの形成により曲げ強度が100〜200MPaに減少したと思われる。これらの複合材料では、破壊の初期段階における弾性変形は観測されなかった。

#### 4. 結 言

相対密度60〜99%のSi-C-O長繊維/アルミナ基複合材料について応力-ひずみの非線形関係が3つのタイプで解析された。相対密度70%の複合材料はひずみ1%まで線形の応力の増加が見られ(ヤング率〜32GPa)、ひずみ1%以上で応力が非線形に減少し、破壊した。この複合材料の変形の初期段階のヤング率は、Si-C-O繊維の引張弾性率(176GPa)と体積分率(20vol%)の積にほとんど等しく、このことはアルミナマトリックスが多孔質なために複合材料の弾性変形と強度にほとんど寄与していないことを示唆している。相対密度70〜90%の範囲では、複合材料はひずみ0.1%まで弾性的な変形(ヤング率〜135MPa)を示し、ひずみ1%で最大強度(〜300MPa)を示した。この破壊挙動は以下により説明できる。

- (1)変形の初期における弾性変形はマトリックスと繊維間の比較的強固な界面の形成に基づく。
- (2)引き続き応力の増加はアルミナマトリックスの破壊と繊維の架橋と引き抜き効果(マルチプルフラクチャ)による。
- (3)最終段階における変形は破壊されたマトリックスからの繊維の引き抜きであると解釈できた。

相対密度90%以上に複合材料の密度を緻密化すると、マトリックスと繊維のヤング率と熱膨張率が異なるため大きな内部応力が生じ、繊維とマトリックスの間に多くのマイクロクラックが形成される。マイクロクラックの形成により強度は100-200MPaまで減少した。これらの複合材料においては変形の初期段階において弾性変形は観測されなかった。

この研究の一部は第6回東和大学国際シンポジウムにおいて発表した<sup>10)</sup>。

#### 参 考 文 献

- 1) J.J.Brennan and K.M.Prewo, *J.Mater.Sci.*, **17**, 2371 (1982)
- 2) K.M.Prewo and J.J.Brennan, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **65**, 305 (1986)
- 3) Y.Hirata and K.Takeshita, *Mater.Lett.*, **17**, 374 (1993)
- 4) E.Fitzer and R.Gadow, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **65**, 326 (1986)
- 5) A.J.Capute, D.P.Stinton, R.A.Lowden and T.M.Besmann, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **66**, 368 (1987)

- 6) J.W.Laughner and R.T.Bhatt, J.Am.Ceram.Soc., 72, 2017 (1989)
- 7) H.Bhatt, K.Y.Donaldson, D.P.H.Hasselman and R.T.Bhatt, J.Am.Ceram.Soc., 75, 334 (1992)
- 8) 西田俊彦, 安田榮一, セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社 (1991)p.25
- 9) T.H.Courtney, Mechanical Behavior of Materials, McGraw-Hill Publishing Company (1990) pp.220-228
- 10) Y.Kamino, Y.Hirata and S.Kamata, Proceedings of the 6th Tohwa University International Symposium, Frontier Nanostructured Ceramics (1996), pp.165-170.