論文・Paper

ぜい性材料の応力腐食特性を評価するための一方法

西田 俊彦・植田 邦義・林 国郎・西川 友三

(京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科)

ぜい性材料についての応力拡大係数 (K_I) とクラック速度 (v) との関係を求めるための簡単な方法についてのべた。頂角 120° のシェブロンノッチを導入したパイレックスガラス試片をスパン 90 mm の3点曲げで破壊した。破壊試験は $0.2 \sim 0.001$ mm/min の間の一定変位速度の条件で、大気中とトルエン中の室温で行った。 K_I は安定破壊の荷重-変位曲線をコンプライアンス解析することによって求め、これと対応する v はズームアップレンズを取り付けたビデオカメラを使って測定した。得られた K_I と v の両対数プロットは大気中では領域 I の挙動を示し、トルエン中では領域 I から領域 II への変化を示した。この試験法の特徴としては、(1) 試片の形状が単純である、(2) 試片が小さくても良い、(3) 安定破壊をさせやすい、(4) 荷重方式が単純であり、高温における測定にも適する、(5) ふん囲気の制御がしやすい、などの利点が考えられた。それゆえセラミック材料の高温での応力腐食や劣化の問題を取り扱っていくうえで、この方法が従来の方法よりも実驗技術的にはより簡単な方法となるであろうと考えられた。

(1981 年 4 月 9 日受付)

A Method for Evaluating the Stress Corrosion Characteristics of Brittle Materials

Toshihiko NISHIDA, Kuniyoshi UEDA, Kunio HAYASHI and Tomozo NISHIKAWA

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)
(Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

A simple method for measuring the relation of stress intensity factor (K_I) - crack velocity (v) of the brittle materials was studied. Pyrex glass specimens with chevron notch angle of 120° were fractured by three-point bending technique with test span of 90 mm. The fracture tests were carried out under a constant cross-head speed from 0.2 to 0.001 mm/min. in air with relative humidity of 50~58% or in toluene at room temperature. K_I were calculated from the compliance analysis of the load-time curves of the stable fracture, and the corresponding v were measured by using a video camera with zoom up lens. The plot for $\log K_I$ vs. $\log v$ in air showed the behavior of the region I that the crack growth was attributable to a stress-enhanced chemical reaction between water and glass. On the other hand, the plot in toluene showed a transition from the regions I to II that the crack growth was controlled by the rate of transport of water to the crack tip. This method has the following advantages to measure K_I - v relation by three-point bending technique of ceramic samples with chevron notch: (1) the simplicity of specimen geometry, (2) small, inexpensive test specimens, (3) no precracking required for stable fracture, (4) easy measurement at high temperature because of simple compressive loading, and (5) easy environmental control. This should be, therefore, an easier method to obtain K_I - v relation than Double-Torsion method etc. and serve to consider the stress corrosion and fatigue problem for ceramics at elevated temperature.

[Received April 9, 1981]

Key-words : Stress corrosion, Stress intensity factor, Crack velocity, Pyrex glass, Chevron notch, Compliance analysis, Stable fracture

1. 緒 言

固体材料が臨界未満のある力学的環境下にある時、そ

の材料中に存在するクラック先端での応力拡大係数 (K) とクラック進展速度 (v) との関係を求めることが、[劣

化機構の解明や寿命の予測に関して重要である¹⁾。そしてこの関係を求めるために Double torsion 法, Double cantilever beam 法などが考案され、ガラス^{2),3)}、セラミックス^{4),5)} などへの適用が試みられてきた。しかしこれらの試験法は、方法の複雑さ、試験片に要求されるデザインと寸法、試験に必要な治具の入手のしにくさ、などに種々の問題点もあって、例えば近年急速に発展してきた高温構造材料としての共有結合性セラミックスの高温での応力腐食の問題など、1000°C 以上の温度範囲における測定を要求される場合には、必ずしも最適な方法とは思われない。測定雰囲気制御のしやすさ、高温域での測定のしやすさ、試料の作りやすさなどの要求を考慮すると、より小さい試片による例えば3点曲げ法のような単純な形式の試験方法の開発が必要とされてきている⁶⁾。

本論文ではシェブロンノッチを導入したガラス試片について、変位速度一定条件下での3点曲げ破壊実験を行い、安定破壊した場合の荷重-時間(変位)曲線のコンプライアンス解析によって、試片のクラック先端の K_I 値と進展速度 (v) との関係求めた。その結果、この試験方法が高温における構造材料の K_I - v 関係を求めるうえで、前述のような測定上の問題点を解決していく一つの方法となり得るであろうと考えられたので、その方法と結果について報告する。

2. 実験方法

市販のパイレックスガラスから $10 \times 10 \times 100$ mm の直方体に切り出したものを曲げ破壊測定用の試料とした。ガラスは典型的な線形弾性体のモデル材料であり、しかも透明なのでクラックの進展を直接目で観察できる利点があった。試片は直方体各面の平行度を出すために平面研削盤で形を整えた後、図1(a)に示すように刃厚 0.3 mm のダイヤモンド刃で2度切りして、試片の長手方向

の中央部に図1(b)に示すように断面の1辺を底辺とし、頂角 120° の二等辺三角形が残るようにシェブロンノッチを入れた。

曲げ破壊試験はすべてスパン 90 mm の3点曲げ方式により行い、その場合のクロスヘッドスピードは 0.2~0.001 mm/min の間の変位速度一定の条件を採用した。 K_I の低い領域にわたっての測定を行うためには、変位速度を非常に遅くするか、あるいは測定中変位を止めて、その時のクラック進展に伴う試片のコンプライアンス変化を求めていく方法が望ましいと考えられる。しかし実際問題として高温測定では、測定系の熱的な定常化がむずかしく、温度の揺乱による治具や測定装置の熱膨張収縮の影響があって、変位をきちんと止める作業は事実上不可能であるので、ある程度のクロスヘッドスピードのもとで測定する技術を確立するほうが有用であろうと考えたからである。曲げ破壊中の荷重は、上部ナイフエッジに取り付けた容量 100 kg のロードセル(コンプライアンス: 2×10^{-8} m/N) で検出し、その時間変化をレコーダーに記録した。

曲げ破壊試験中に生ずるクラックの進展の様子を観察するために、本研究ではビデオテープレコーダーを使用した。すなわち曲げ破壊中、試片と水平で長手方向約 45° の位置にズームアップレンズを取り付けたビデオカメラを置いて、クラックの進展開始からノッチによって切り残された三角形部分を分断するまでの全部の記録を残した。図1(c)に示した試片の平面図中に上述のビデオカメラによる観察方向を矢印で記入した。また同図中に示されているように、観察方向と反対側の試片の側面はノッチを境にして白と黒に塗り分けてクラックの進行が観察しやすいように配慮した。

測定は 16~18°C の大気中(相対湿度 50~58%)、並びに金属ナトリウムで脱水した 12°C のトルエン中で行った。

3. 結果と考察

線形弾性体に変形をうけた場合、系全体に貯えられるポテンシャルエネルギー (π) は、変位 (u) とクラック面積 (A) の関数として表され、それは試片に貯えられたひずみエネルギー ($W(u, A)$) と装置に貯えられたひずみエネルギー ($W^*(u, A)$) との和として(1)式で表される。

$$\pi(u, A) = W(u, A) + W^*(u, A) \quad (1)$$

本実験のような曲げ試片のコンプライアンス ($\lambda(A)$) は装置のそれよりもずっと大きくなるので、簡単のため(1)式の右辺第2項を無視して考えると

$$\pi(u, A) = W(u, A) \quad (2)$$

モード I のクラックが単位面積だけ増加する際に解放されるポテンシャルエネルギー (g_I) は(3)式で定義

Fig. 1. Bend bar specimen with chevron notch.

- Schematic configuration
- Notch plane section
- Top view of the specimen and video camera angle

されている。

$$g_1 \left(= \frac{1}{E'} K_I^2 \right) = - \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta \pi}{\delta A} = - \frac{\partial \pi}{\partial A} \quad (3)$$

ここで E' はヤング率 (E) とポアソン比 (ν) を使って、平面応力状態では $E' = E$ 、平面ひずみ状態では $E' = E/(1-\nu^2)$ となる。(2), (3) 式と $W(u, A) = Pu/2$, $\lambda(A) = u/P$ という基本的な関係を組み合わせると

$$\begin{aligned} K_I^2 &= \frac{-\partial W(u, A) \cdot E'}{\partial A} = \frac{u^2 E'}{2} \frac{d}{dA} \left(\frac{1}{\lambda(A)} \right) \\ &= \frac{u^2 E'}{2 \lambda(A)^2} \left(\frac{d\lambda(A)}{dA} \right) = \frac{E'}{2} \left(\frac{d\lambda(A)}{dA} \right) \cdot P^2 \end{aligned} \quad (4)$$

と変形され、結局 K_I は (5) 式で表される^{7), 8)}。

$$K_I = \sqrt{\frac{E'}{2} \left(\frac{d\lambda(A)}{dA} \right)} \cdot P \quad (5)$$

(5) 式を用いて 曲げ破壊中のクラック先端の K_I 値を求めようとすると、曲げ破壊条件をうまく設定して、試片を安定破壊させることが必要となる。

一般的にセラミックスのようなぜい性材料を普通に曲げ変形していくと、その際に引っ張り応力を受ける側の表面近くに存在するクラック先端の K_I 値が K_{Ic} に達して破壊を開始する時には、試片と装置に貯えられた弾性エネルギーが焼結体を破壊するために要するエネルギーをはるかに上回ってしまっている。そしていったん破壊が進行し始めると、クラック先端の K_I 値は K_{Ic} を遥かに越えてしまうために、クラックの進展はますます加速され、同時に余分の弾性エネルギーが音の発生や試片の飛散を招くことになる¹⁾ (不安定破壊)。これに対して、本研究で採用したシェブロンノッチをもつ試片では、ノッチによって切り残された二等辺三角形部分の頂点に応力を集中させることができるので、低荷重でクラックの進展が開始し、しかもその場合のクラックは自然発生的な鋭いもの (zero volume crack) となる⁹⁾。このこと

は曲げ変形中の試片への弾性エネルギーの蓄積を防ぐための極めて重要な因子である。そしていったん破壊が始まると、クロスヘッドスピードを極端に速くしない限りは、試片の破断まで K_{Ic} 以下でのゆっくりした破壊を行わせることが可能となる (安定破壊)。実験方法のところで示した本実験のシェブロンノッチ角、クロスヘッドスピード、試片の寸法、並びに3点曲げエッジの下側スパン間距離などの測定条件は、上述のような安定破壊のための必要条件を考慮したうえで、種々の予備実験を行った結果決めたものである。

本実験で得たパイレックスガラス試料についての安定破壊の荷重-時間曲線の一例を図2に示す。測定は温度 17°C、相対湿度 55% の大気中で行ったものである。測定条件に関する詳細は図中に記入した。また図3は、図2の試片の破壊中におけるクラック進展状況をビデオに収録したものの中から、クラックの進展開始から破断完了直前までの順次写真に撮り直して並べたものである。先に図1(c)について説明したように、試片のビデオカ

Fig. 2. An example of load-time curve of pyrex glass.

Fig. 3. Photographs of crack propagation in the bend bar specimen shown in Fig. 2. White part is area to be broken, and black part is cracked area. a) is before crack initiation and the time after crack initiation of b)~h) are 1, 6, 10, 80, 120, 250 and 900 sec, respectively.

メラと反対側の側面がノッチを境にして白黒に塗り分けられているので、写真では破壊していない部分は白色、破壊した部分は黒色にみえる。クラックは必ずしもノッチによって切り残された二等辺三角形部分の頂点から開始するとは限らなかった。たとえば写真に示された例では頂点より少し左側へずれた部分に破壊の起点がみられる。これはノッチ加工の際のダイヤモンド刃によって導入される微細なきずの存在する部分で局部的に K_I 値が上昇するために生ずる現象である。しかしいずれの場合もクラックの進展とともにその先端が直線状となり、平面応力状態が満足されていくことが認められた。

このような破壊の進行をした場合のクラック長さ (a) は、二等辺三角形をしたクラック部分の頂点からクラック先端へ下した垂線の長さで与えられるから、テレビ画面より読み取った a と、破壊開始後の時間 (t_{k-i}) (図2の時間軸参照) を図4のようにプロットして曲線関係を求めておき、任意の時間 (t_k) における接線のこう配としてその時のクラック速度 (v_k) が得られる。一方、クラック先端の応力拡大係数 (K_{I_k}) は (5) 式を使って以下のようにして求められる。図2の荷重-時間曲線 (変位速度を一定としているので、時間軸は変位軸とし

Fig. 4. Crack length - time after crack initiation relationship obtained from the photographs as shown in Fig. 3.

Fig. 5. Compliance - crack area relationship obtained from Fig. 2 and Fig. 4.

て読み代えることができる)の原点 (u, P, t ともに 0 とみなせる点) から曲線に対して任意に引いた直線との交点を $X(u_k, P_k)$ としたとき、 X 点における試片のコンプライアンス $\lambda(A_k)$ は原点からのこの配の逆数 (u_k/P_k) である。またその時、同時に観察しているビデオの画面から得られるクラック長さ (a_k) と、試片のノッチ角 (θ) の関数としてクラック面積 (A_k) が (6) 式で与えられる。

$$A_k = a_k^2 \tan \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

この両者の関係を破壊の開始から完了までの間に逐次求めて図5のようにプロットしておくと、(5) 式中の $d\lambda(A)/dA$ の値はこの曲線の A_k における接線のこう配として得られ、その時の P_k と、試片の E' (図2より分るように破壊が少し進行すると試片には平面応力状態が成立するので、 $E'=E$ としてパイレックスガラスに関する文献値¹⁰⁾ $E=7.15 \times 10^{10}$ N/m² を計算に使用した) を代入すると K_{I_k} が求められる。図4, 図5において接線のこう配を得る作業は、曲線上の約100点の座標を読み、その中の連続した7点を放物線回帰したのち

Fig. 6. Crack velocity - stress intensity factor relationship for pyrex glass at room temperature.

- ① Shetty et al.¹²⁾ measured by D.T. in water at 23°C
- ② Wiederhorn et al.¹¹⁾ measured by D.C.B. in water at 25°C
- ③ Shetty et al.¹²⁾ measured by D.C.B. in water at 23°C
- Present work in air with relative humidity of 50~58% at 16~18°C
- Present work in toluene at 12°C

中央の点で微分を取って行った。

図6にパイレックスガラスの大気中並びにトルエン中での K_I - v 関係を両対数プロットで示した。同図中には他の試験方法で得られてきた測定結果と比較できるように、パイレックスガラスに関してなるべく大気中の実験条件に近いと思われる報告値^{11), 12)}を選んで、参考のために記入した。曲げ試片のコンプライアンス解析によって得た値は幾分 K_I が大きく (あるいは v が小さく) 測定されている傾向がみられる。しかし他の方法による測定結果にも方法の違いによる差がかなりあることを考慮すると、現段階においては、試料、測定条件、測定方法、荷重方式などの差が集積された結果現れたものであろうと考えられる。また同図のプロットは大気中4本、トルエン中2本の試片についての測定結果を重ねて記してある (図の繁雑さを避けるためにプロットの数はいくつか省略した)。曲げ破壊の際の変位速度や試片を変えても測定の再現性は極めて良かった。変位速度を速く ($0.2 \sim 0.1$ mm/min) 選ぶと v は $10^{-8} \sim 10^{-5}$ m/s, 遅く ($0.05 \sim 0.001$ mm/min) 選ぶと $10^{-4} \sim 10^{-6}$ m/s の範囲の測定が行いやすかった。曲げ方式であるので、 v の遅い部分の測定を精密に行うためには破断寸前付近での a の変化を正確に読む必要があった。本研究では前述のビデオと併用して写真撮影も試みたが、クラック面に対して斜めの方向から観察する方式をとった関係もあってか、 v が 10^{-7} m/s オーダーの測定はできなかった。

ガラスの応力腐食が水分によって促進されることに関しては Wiederhorn ら^{2), 11)}の詳細な研究によってすでに報告されており、腐食成分である水との反応が v を律速する領域 (I), 水のクラック先端への拡散が v を律速する領域 (II), 並びに K_{Ic} 近くで腐食と機械的な破壊が共合し、 v が水の存在量にあまり関係しない領域 (III) の存在することが確かめられてきた。図6の大気中のデータは腐食成分の水が多量に存在するために K_I の高いところまで領域 (I) が観察されたものと考えられる。ちなみにこの場合の両対数プロットのこう配 (N) は 30 で、パイレックスガラスについて他の方法で測定されてきた値^{11), 12)}と良く一致している。なお v が 10^{-6} m/s 付近におけるプロットが K_I の小さい方へ直線関係からずれる傾向にあるが、 a の測定精度の不足、あるいは試片の自重による P の過小評価などの影響が現れているものと考えられる。直線のこう配は測定精度を考慮して v が $10^{-8} \sim 10^{-5}$ m/s 付近のデータに重みを置いて求めたものである。一方、トルエン中のデータは水が少ないために $v = 10^{-5}$ m/s より少し下のところで領域 (I) から領域 (II) への移行が認められる。トルエンは使用前に一昼夜金属ナトリウムによる脱水処理を行った。トルエン中の水分量の定量は行わなかったが、測定中にも金属ナトリウムからの水素ガスの発生が続いてい

たことを考慮すると、ある程度の水分が存在していたと考えられる。更に本実験の結果からは領域 (II) から領域 (III) への明確な移行は認められず、 K_{Ic} あるいはそれ以上のところ (パイレックスガラスの K_{Ic} はせいぜい $0.8 \text{ MN/m}^{3/2}$ 程度であろう) でデータがばらつきながら v の速い不安定破壊に移行していくように思われる。曲げ破壊方式であるので、 K_{Ic} に近い範囲での測定は図3 (b) (c) のような応力状態の乱れた条件下で行われがちなことがあるいは原因しているのかも知れない。

以上、本研究ではガラスをモデル材料として曲げ破壊試験を行い、得られた安定破壊の荷重-時間 (変位) 曲線をコンプライアンス解析することによって K_I - v の関係を求めた。ガラスは透明材料なので a (または A) の時間的変化を直接読み取ることができた。一方、セラミックス材料の大部分は不透明材料であり、しかも高温測定になると本実験で行ったと同じ方法をそのまま適用できない。しかし解析に用いた試片のコンプライアンス (λ) は、 E' と試片及びクラックの形状に関する係数 (I) を用いて $\lambda = 1/E'I$ で表現される性質のものである。仮にガラスを使って、 I がセラミック材料とほとんど等しくなるような実験条件 (試片の形状、寸法、ノッチ角など) を設定することが可能とすれば、セラミックスの荷重-時間曲線と、ガラスであらかじめ求めておいた $dA-d\lambda(A)$ の関係を E' の差で補正した曲線、並びにガラスで求めた $a-t_{I-K}$ の関係を使って、 v と K_I の算出が可能になる。本論文で述べたと同じ方法で $4 \times 4 \times 50$ mm の窒化ケイ素焼結体を 42 mm のスパンで曲げ破壊し、再現性の良い荷重-時間曲線が得られることが著者らの研究室で既に分ってきている¹³⁾。試片を小さくできれば高温測定において、温度分布の均一化やふん囲気の制御は格段に容易になる。更に測定方法の単純さや一般に広く使用されている3点曲げ破壊用の試験機や治具をほぼそのまま流用できる利点などを考慮すれば、曲げ破壊曲線のコンプライアンス解析法は、セラミックスのようなぜい性材料の応力腐食や劣化の問題を取り扱うための一つの方法となる可能性をもつと考えられる。

4. 総 括

ぜい性材料の応力腐食や劣化の機構を推定するうえで重要とされているクラック先端での応力拡大係数 (K_I) とその時のクラック速度 (v) との関係を求めるためのより簡単な試験方法について述べた。パイレックスガラスをモデル材料として、頂角 120° のシェブロンノッチを導入した後、スパン 90 mm の3点曲げ方式で、 $0.2 \sim 0.001$ mm/min の範囲のクロスヘッドスピード一定の条件下でゆっくりと破壊させた。そしてビデオカメラで観

察したクラック進展長さ (a) と曲げ破壊の荷重-時間曲線を使ってコンプライアンス解析により K_{I-v} の関係を求めた。

パイレックスガラスについて K_{I-v} の関係を両対数プロットすると、大気中の測定値は水による化学反応が応力腐食を律速するといわれる領域 (I) の挙動がみられた。この場合の両対数プロットのこう配 (N) は 30 であった。いっぽうトルエン中では領域 (I) から水のクラック先端への拡散が律速となる領域 (II) への遷移が認められた。

シェブロンノッチを導入した試片の曲げ破壊試験では、1) 試片の形状が小形、単純で、しかも作りやすい、2) あらかじめクラックを導入しておかなくても安定破壊させやすい、3) 通常の曲げ破壊方式が適用できるので高温測定やふん囲気制御が簡単である、などの利点があげられる。それゆえこの方法はセラミック材料の高温での応力腐食や劣化の問題を取り扱ううえで有力な手段となる可能性をもつと考えられた。

謝 辞 本研究の考察をすすめるに当たって京都工芸繊維大学 工芸学部 生産機械工学科助教授藤憲司博士に熱心な御討論をいただいた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 窯業協会編集委員会講座小委員会編 “セラミックスの機械的性質” 技報堂 (1979), p. 49-57, p. 96-99, p. 155-62.
- 2) S.M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 407-14 (1967).
- 3) K. Schünert, H. Umhauer and W. Hlemm, “Fracture-1969” Ed. by P.L. Pratt, Chapman and Hall Ltd., London (1969), p. 476-82.
- 4) A.G. Evans, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1137-46 (1972).
- 5) R.K. Govila, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 319-26 (1980).
- 6) T.T. Shin and J. Opoku, *Eng. Fract. Mech.*, **12**, 479-98 (1979).
- 7) 岡村弘之, “線形破壊力学入門” 培風館 (1978), p. 49-64.
- 8) A.G. Evans, “Fracture Mechanics Determination” Ed. by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, “Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 1” Plenum Press (1974) p. 41-42.
- 9) D. Munz, R.T. Bubsey and J.L. Shannon Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 300-05 (1980).
- 10) S. Spinner, *ibid.*, **39**, 113-18 (1956).
- 11) S.M. Wiederhorn and L.H. Bolz, *ibid.*, **53**, 543-48 (1970).
- 12) D.K. Shetty, A.V. Virkar and M.B. Harward, *ibid.*, **62**, 307-09 (1979).
- 13) 武井喜樹, 京都工芸繊維大学卒業論文 (1981).

論 文・Paper

ニチタン酸カリウム繊維の水和と誘導体

藤 木 良 規・大 坂 俊 明

(無機材質研究所)

ニチタン酸カリウム ($K_2Ti_2O_5$) 繊維をメルト法により育成した。 K_2CO_3 と TiO_2 の化学量論比組成の混合物を $1100^\circ C$ で 30 分間熔融し、底を水冷している他の金属容器の中へ流し出して繊維状集合体としてすみやかに結晶化させた。繊維分離は結晶化体を水中に浸漬して行った。この水和反応はカリウムイオンの溶出を伴って水和相 $KHTi_2O_5 \cdot nH_2O$ を形成した。水和相は $900^\circ C$ 付近で熱処理すれば四チタン酸カリウム繊維に移行する。また、ニチタン酸カリウム繊維を温水及び沸騰水で処理後 $900^\circ C$ 付近で熱処理すれば六チタン酸カリウム繊維、酸水溶液で処理すれば結晶質チタン酸 ($TiO_2 \cdot nH_2O$) 繊維などの誘導体を合成することができる。(昭和 56 年 4 月 13 日受付)

Hydration and Derivatives of Potassium Dtitanate Fibers

Yoshinori FUJIKI and Toshiaki OHSAKA

(National Institute for Research in Inorganic Materials)
(1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

Potassium dititanate ($K_2Ti_2O_5$) fibers were grown by the melt method. A mixture of stoichiometric composition consisting of K_2CO_3 and TiO_2 was melted at $1100^\circ C$ for 30 min,