論文・Paper

高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性

松野外男・若井史博・岡田正見*・奥田 博

(名古屋工業技術試験所)
(* 高丘工業(株))

ノッチドビーム (SENB) の曲げ試験によって、各種高強度セラミックス材料の破壊靱性を求め、また2次元光弾性実験によってノッチドビーム内の応力分布を調べて、試験条件の影響を検討した。

その結果試験条件の中でノッチの幅の効果が最も大きく、ノッチ深さの影響がこれに次ぎ、炭化ケイ素などでは試験スパンの効果が認められた。

また超音波パルスエコー法によってこれらの材料の弾性定数を求め、これと K_{Ic} の測定値からエネルギー解放率 g_{Ic} を算出した。その結果では σ_b 及び K_{Ic} の最も大きい HPSN が g_{Ic} も大きく、HPSiC は最小であり破壊しやすさの程度が示された。

K_{Ic} の値は、ノッチ幅が広くスパンが小さい場合及びノッチの深い場合に破壊荷重の増大に伴って大きくなり、 5×5 mm 断面の試験片で最も小さい K_{Ic} が各材料ともに得られたのは、ノッチの幅が小さく、その深さはビーム高さの $1/4$ で、スパンについては 40 mm の大きい場合であった。 K_{Ic} の増大しやすい材料はヤング率と曲げ強さの比が大きいものが多い。(1981年6月23日受付)

Fracture Toughness of High Strength Ceramics by Notched Beam Test

Yosoo MATSUNO, Fumihiko WAKAI, Masami OKADA* and Hiroshi OKUDA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462
(* Takaoka Kogyo Co., Ltd.)

Ceramics are typical brittle materials, and fracture occurs owing to crack initiation caused by stress. Therefore, it is very important to measure the fracture toughness for evaluating the mechanical properties of ceramics. In this work, the fracture toughness of various kinds of ceramics were measured by the bending fracture of notched beams, and also the effect of testing conditions were examined from the stress-distribution of two dimensional photoelasticity experiment with epoxy-resin models. As a result, the notch depth was an effective factor on the K_{Ic} value, and the notch width was the most effective one. The effect of testing span was also recognized in the test of silicon carbide. And energy release ratio g_{Ic} is calculated from the obtained K_{Ic} value and experimental elastic constant of ceramics which was measured by means of ultrasonic pulse echo method. HPSN shows the biggest value of g_{Ic} from 160 to 220 J/m² whereas the g_{Ic} of HPSiC was the smallest value 33 J/m², and this result indicates that the latter material fracture easily. In general, the K_{Ic} values of ceramics increase as the width of notch become larger, the testing span smaller, and the depth of notch larger. It is because these factors mentioned above increase the fracture load relatively. In the three-point bending test, the smallest value of K_{Ic} for ceramics was obtained from the testing condition in the notch width and depth of 0.3 and 1.25 mm, the testing span of 40 mm, and specimen size of $5 \times 5 \times 60$ mm long, in this study. The ceramic materials, the K_{Ic} values of which are liable to increase, have larger values of E/σ_b , and this result showed that the elastic properties gave the effect on the measurement of K_{Ic} values for ceramics.

[Received June 23, 1981]

Key-words : Fracture toughness, Notched beam test, Energy release ratio, Ceramics, Silicon nitride, Silicon carbide, Alumina

1. 緒 言

構造材料として注目される各種高強度セラミックス材料は、その材料力学的強度だけではなくぜい性破壊に対する抵抗性が大いことが要求され、破壊靱性値の大きさが重視される。したがってセラミック材料の評価においても、破壊靱性の測定が破壊力学的手法として必須の条件であり、種々の材料及び方法について報告がある。

ノッチドビーム (SENB) 法による破壊靱性の測定は、各種のダイヤモンド圧子の圧入による微小き裂法に対して、大型き裂による測定法の一つであるが、曲げ強さ試験の手法を用いて行うことができること、均質な鏡面が得られず微小き裂法による測定が困難な材料にも適用できるなどの利点がある。この報告ではノッチドビーム法によって、3点曲げ試験に対する各種高強度セラミックス材料の破壊靱性を測定するとともに、試験条件による応力分布の変化等を2次元光弾性実験などから検討して、最適条件について考察した。

またこれらの材料のヤング率及びポアソン比を測定して、破壊靱性の測定値からエネルギー解放率を求めて、各材料の特性を比較した。

2. 実 験

2.1 2次元光弾性実験

ノッチドビームの曲げ試験による破壊靱性測定の際に、試験片内部に生ずる応力の大きさと分布状態を求め、試験片の高さ、ノッチの幅及び深さ、荷重点及び支持点の曲率半径、試験スパン、及び3点負荷、4点負荷等の試験条件の影響を調べるために、エポキシ樹脂模型による光弾性実験を行った。セラミックス材料は破壊に至るまでほとんど塑性変形が無く、弾性体として取り扱うことができるから、エポキシ樹脂の弾性体模型に置き換えて応力分布を求める。

光弾性モデルの大きさは、破壊靱性測定用試験片の4倍とし、使用したエポキシ樹脂板の厚さ (d) は6及び10 mmで、幅 (b) 20 mm、長さ (L_T) 約200 mmに切り出し、機械加工及び手加工によって残留応力が残らないように注意して加工し、先端半径0.8及び1.6 mmのノッチを施した後に、電気炉で120°Cまで加熱し、3 h保持してから2.5°C/hで40°Cまで徐冷して以後放冷した。

使用したエポキシ樹脂板の光弾性感度は、圧縮試験によって検定し、板の厚さが t mm、幅が d mmで、等色線の縞次数 N 、荷重 P kgfで、応力 σ kgf/mm² のとき、 $\alpha = N/\sigma \cdot t = d \cdot N/P$ (mm/kgf) として求めた。

3点及び4点曲げ試験はインストロン材料試験機を用いて行い、曲げ試験器具の前後に簡易偏光装置の偏光板を置き、光弾性モデルに発生する引っ張り応力による等色縞の次数とその時の荷重から、先に検定した光弾性感

度を用いて曲げ応力との関係を求めた。等色線図の撮影は、一眼レフ 35 mmカメラに接写レンズと拡大ファインダーを組み合わせ、観察しつつ行い、単色フィルターとしては $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ の濃緑色のものを使用した。

2.2 ノッチドビーム法による破壊靱性の測定

この実験に用いたセラミックス材料は、焼結アルミナ (SAI_2O_3)、反応焼結窒化ケイ素 (RBSN)、常圧焼結窒化ケイ素 (SSN)、及びホットプレス窒化ケイ素 (HPSN) と、反応焼結炭化ケイ素 (RBSiC) 及びホットプレス炭化ケイ素 (HPSiC) でいずれも市販品である。

試験片の寸法は、実用的な大きさを考慮して試験片の高さ (d)、幅 (b)、長さ (L_T) は $5 \times 5 \times 30 \text{ mm}$ 及び $5 \times 5 \times 60 \text{ mm}$ とし、支点間距離 (L) が20及び40 mmのときに L/d が4及び8になるようにした。

試験片の加工はアルミナ以外の材料は難削材であるため、まず素材から厚さ約0.5 mmのダイヤモンドソーによって、マイクロクラックが発生しないように、切り込み量1~2 mm、切断速度20 mm/min程度で切り出し、その両面を #80, #200, #400 のダイヤモンド砥石によって平面研削仕上げを行った。粗研削及び仕上げ研削の切り込み量は8 μm 及び3 μm である。この加工の繰り返しによって得られた試験片に、先端半径約0.15及び0.4 mmのダイヤモンドソーを用いてノッチ加工を行った。ノッチ深さは試験片の高さの1/10, 1/4及び1/2の3段階とした。加工に用いたダイヤモンドソーの先端はGC砥石を用いて半円形になるように修整し、試験片のノッチ先端の形状は投影機によって調べた。

図1に SENB 曲げ試験の概要と試験条件に対する記号を示した。3点曲げ試験はインストロン試験機を用いて行い、荷重点及び支持点には半径2 mmの焼入れ鋼のローラーを用い、試験スパンは20及び40 mmの2段階とした。クロスヘッド速度0.05 mm/minで荷重を加えたが、これは試験片の高さが5 mmで試験スパンが20及び40 mmのときに、ひずみ速度が 6.25 及び $1.56 \times 10^{-6} \text{ strain/s}$ に相当する。

破壊靱性は Brown と Srawley¹⁾ が示した係数 Y に

Fig. 1. Schematic diagram of SENB 3-point bending test.

P : Load, d : Specimen height, b : Specimen width, L : Span length, a : Notch depth, w : Notch width

Table 1. Y Coefficient¹⁾.

$$Y = A_0 - A_1(a/d) + A_2(a/d)^2 - A_3(a/d)^3 + A_4(a/d)^4$$

	L/d	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Pure bending		1.99	2.47	12.97	23.17	24.80
3 pt. bending	8	1.96	2.75	13.66	23.98	25.22
	4	1.93	3.07	14.56	25.11	25.80

対する解を用いて、破壊荷重及びノッチ深さ a などの関係から次式によって求めた。

$$K_{Ic} = \sigma \cdot a^{1/2} \cdot Y = (3LP/2bd^2) \cdot a^{1/2} \cdot Y \quad (1)$$

Y については表 1 に示した。試験片の外形寸法はマグネスケールを用いて測定し、またノッチの深さはノッチ加工後に投影機によって測定した。

セラミックス材料の弾性定数の測定は、10 MHz の超音波によるパルスエコー法を用いて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 2 次元光弾性実験結果

実験に使用したエポキシ樹脂板の光弾性感度の検定値は、インストロン試験機による圧縮試験によって、9 次までの等色線に対応する荷重を測定した結果から、厚さ t が 6 mm 及び 10 mm のものについて、それぞれ 0.95 及び 1.06 mm/kg であった。

光弾性モデルの等色線は、荷重によって発生した二つの主応力 α_1 と α_2 の差が等しい点及びこれの整数倍の値になる点を示すもので、 $(\alpha_1 - \alpha_2) = at$ の関係で表される。しかし自由端では直接に一つの主応力の値を示し、その方向は等色線に垂直である。更に前述の光弾性感度と等色線の次数から引っ張り応力あるいは圧縮応力を定量的に求めることができる。光弾性実験モデルの寸法はセラミックス試験片の 4 倍で、試験スパンの 80 mm 及び 160 mm は、セラミックス材料試験では 20 mm 及び 40 mm に相当する。

光弾性実験による応力分布の観察からは、次のような結果が得られた。図 2 の等色線図はいずれも引っ張り応力によって 5 次の等色線が発生した時の状態を示すもので、試験条件として下方及び上方スパン L 及び l 、荷重点及び支持点のローラーの半径 r 、ノッチ幅 w 、及びノッチ深さ a と試験片の高さ d との比 a/d を付記した。 P/N は等色線次数 1 次当たりの荷重 kgf で、この値は一つの試験条件について、6 次線の発生するまでの測定を各 3 回繰り返して、測定値による 1 次の実験式から求めた。

図 2 (a) 及び図 2 (b) は L/d が 4 の場合における、3 点負荷及び 4 点負荷による曲げ試験の際の、試験片中での応力分布の状態を示す。いずれも中央の中立軸から上方に圧縮応力部分、下方には 1~5 次の引っ張り応力

部分が示されている。図 2 (a) の 3 点負荷の場合には、中立軸の応力の存在しない部分が不明瞭で、中央の小さい三角形の上方の二辺は圧縮応力、底辺は引っ張り応力の 1 次線である。これに対して 4 点負荷では図 2 (b) のように、圧縮及び引っ張り応力による等色線は、中央に明瞭に現れた中立軸に平行に順次配列する。この場合同じ引っ張り応力が発生するためには、3 点負荷の場合の 2 倍の荷重となるため、荷重点及び支持点での圧縮応力の次数が高い。3 点負荷の場合ではスパンを大きくした場合には、図 2 (g) に示したように引っ張り応力の分布は 4 点負荷の場合に近似している。

試験片に対するノッチの効果はその先端に応力を集中させるが、応力集中係数は Neuber の式の条件よりも切欠き深さが大きいために、 $a/d=1/4$ 付近が最大となる傾向が見られる²⁾。図 2 (c) 及び図 2 (d) は、細いノッチの効果を示すもので、図 2 (c) の 3 点負荷のときには、ノッチ先端から荷重点の間に比較的長いせん断応力 0 の黒色の部分が見られる。図 2 (d) の 4 点負荷の場合には、荷重点からノッチ先端に向かう短い中立軸の黒い部分と、複雑な応力こう配が認められる。いずれの場合にもノッチ先端に二つに枝分かれた形で、強い引っ張り応力が現れるのが特徴であり、荷重点等の圧縮応力も局部に集中している。ノッチ幅が広い場合は、引っ張り応力の等色線がノッチの先端を覆う形で順次発生し、図 2 (e) の 3 点負荷の拡大写真及び、図 2 (d) の 4 点負荷の等色線図のような応力分布が見られる。これらのノッチが深い条件では、ノッチ深さが $1/4$ の場合と異なって、引っ張り応力の 1 次線が底辺まで下らないで、圧縮応力の 1 次線と上方の中立軸部分で接合する。ノッチドビームにおいては、ノッチの先端付近から底辺に向かって広がる黒色の応力のない部分が見られ、スリット形のノッチでも V ノッチと同様の効果であることを示している。

試験スパンが長くなると図 2 (i) の 3 点負荷及び図 2 (h)、図 2 (j) の 4 点負荷の例に見られるように、いずれの場合も荷重点及びノッチ先端付近での急な応力こう配が緩和されて、力点間の距離が短くて拘束性の高い場合と比較して、良い試験条件であると考えられる。3 点負荷と 4 点負荷試験とを比較すると、3 点負荷では試験荷重が小さく、試験片内の圧縮及び引っ張り応力の分布が単純なことから、セッティングに起因する応力分布の異常が少ないことが認められた。

3.2 セラミックスの破壊靱性測定結果

K_{Ic} 測定試料については、その性質を知る目的で X 線回折による結晶の種類の同定、蛍光 X 線による微量元素の検出、かさ密度及びロックウェル硬さの測定を行った。また弾性定数は 10 MHz の超音波の縦波及び横波の試料中での速度を位相比較法によって求め、ヤング率、ポアソン比等を算出した。曲げ強さについては、破

破壊靱性の測定に用いた試験片と同じ寸法の、 $5 \times 5 \times 30$ mm 及び 60 mm のものを用いて、スパン 20 mm 及び 40 mm で 3 点曲げ試験によって測定した。これらの値の既略を表 2 に示した。

セラミックスの SENB 曲げ試験による破壊靱性の測定については、Srawley が解析について仮定したような体積 0 のき裂の条件と、ダイヤモンドソーによるノッチ先端の条件との差異について多くの議論があり、

(a) 3-pt. $L: 80, r: 4, a/d: 0, P/N: 3.44$

(b) 4-pt. $L: 80, l: 40, r: 4, a/d: 0, P/N: 7.13$

(c) 3-pt. $L: 80, r: 4, w: 1.2, a/d: 1/4, P/N: 1.13$

(d) 4-pt. $L: 80, l: 40, r: 4, w: 0.3, a/d: 1/4, P/N: 2.49$

(e) 3-pt. $L: 80, r: 4, w: 3.2, a/d: 1/2, P/N: 0.69$

(f) 4-pt. $L: 80, l: 40, r: 4, w: 3.2, a/d: 1/2, P/N: 1.40$

(g) 3-pt. $L: 160, r: 8, a/d: 0, P/N: 1.68$

(h) 4-pt. $L: 160, l: 80, r: 8, w: 3.2, a/d: 1/2, P/N: 0.82$

(i) 3-pt. $L: 160, r: 8, w: 3.2, a/d: 1/4, P/N: 0.59$

(j) 4-pt. $L: 160, l: 80, r: 8, w: 0.32, a/d: 1/4, P/N: 1.47$

Fig. 2. Stress distribution in specimens for various testing conditions: photoelastic photographs at 5th order.

L : Lower span length, l : Upper span length, r : Loading roll radius, P : Load, w : Notch width, a : Notch depth, d : Specimen height, mm, P/N : Load per one order of isochromatic lines, kgf

Table 2. Properties of high strength ceramics (experimental values).

	1 SAI ₂ O ₃	2 RBSN	3 RBSN	4 SSN	5 SSN	6 HPSN	7 HPSN	8 HPSiC	9 RBSiC
Cry. structure	α -Al ₂ O ₃	α + β -Si ₃ N ₄	α + β -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	β + α -Si ₃ N ₄	β SN+SNYO	β + α -Si ₃ N ₄	α -SiC	α + β -SiC
Bulk density	3.90	2.62	2.71	3.16	3.01	3.25	3.35	3.15	3.09 (3.03)
Hardness (H_{RA})	91.6±0.2	85.5±0.2	84.3±0.9	92.1±0.2	84.6±0.7	92.2±0.1	91.7±0.1	95.6±0.1	92.3±0.4
Bend. strength σ_b (MN/m ²)									
d/L: 4 L:20mm	448±45	319±76	257±26	377±74	390±5.7	991±119	830±108	514±145	616±60
8 40mm	441±27	319±19	244±12	394±39	368±6.6	870±136	816±204	436±53	418±182
E* (GN/m ²)	368	179	206	275	213	309	270	425	(380)
ν *	0.238	0.222	0.216	0.266	0.245	0.275	0.254	0.147	(0.15)
K _{IC} (MN/m ^{3/2})	5.49	2.71	3.69	3.63	5.21	7.26	8.03	3.78	5.49
g _{IC} ** (J/m ²)	77.3	38.9	63.1	44.5	121	158	223	33.1	(77.0)
E/ σ_b	834	562	884	698	858	355	330	975	(915)

* Young's modulus and Poisson's ratio, measured at 10 MHz ultrasonic by phase comparison method

** energy release ratio, $(K_{IC}^2/E)(1-\nu^2)$ **Table 3.** The relation among equivalent crack length $\bar{a}$, notch depth a and crack radius ρ .

	equivalent crack length $\bar{a}$ (mm)		
notch depth a (mm)	0.5	0.075	0.133
	1.25	0.104	0.195
	2.5	0.145	0.205
		0.1	0.2
		crack radius ρ (mm)	
			0.4

Simpson⁸⁾ は、ノッチ先端に体積0、先端半径0の先端き裂を想定して、これらの全長を一つのき裂と見なす条件を求めたBowieの解析との比較をした。この条件については、ノッチ深さ a に対して先端き裂の長さ $\bar{a}$ がどの程度の大きさであれば $a+\bar{a}$ の長さのき裂と見なし得るか、 $\bar{a}$ の限界値として等価き裂長さを有限要素法で求めた本間らの解析がある。表3にその値を示した。

破壊靱性を各材料の固有の性質と考えると、どのような試験条件でも同じ値を示すはずであるが、破壊試験による測定では試験ごとにき裂の進展開始状況が異なり、値が変化する。SENBの曲げ試験においても、試験条件に対して各材料が異なった効果を示し、ノッチ先端での応力集中が緩和される条件では、破壊荷重が増大して見掛け上、破壊靱性が増大する。

理想的なき裂を、調節可能な方法でノッチ先端に一樣に作り、更にその長さを正確に知ることは困難であり、

また微小き裂が多数発生した作用域 (process zone) が破壊き裂の前面にあり、その状態が材料によって異なるものと仮定すれば⁹⁾、厳密に考えることは不要になる。したがってこの研究では、破壊靱性の測定値が各材料について安定して低い値で得られる試験条件の選定を一つの目的とした。

また実験の際には、HPSNのようにダイヤモンド砥粒に対しても難削性の材料について、ノッチ加工のときにき裂の発生するのを避けるために、経験上安全と考えられる切り込み深さ、送り速度とし、ダイヤモンドソーの刃先はGC砥石による修整及びドレッシングを繰り返して行った。これによってJonesらの述べたノッチ加工条件による K_{IC} の変化はあまり生じないものと考えられる⁹⁾。

各種セラミックス材料の、種々の試験条件に対する K_{IC} の測定値の関係を図3に示した。標準的なセラミックス材料であるSAI₂O₃では、図3(a)に示すように測定値のばらつきは少なく、ノッチ幅が大きい場合スパン20mmでは K_{IC} の増大が見られる。RBSNは窒化ケイ素材料のうちで σ_b とともに K_{IC} も低い。試験条件による K_{IC} 値の変化は少なく、ノッチ深さなどの効果は材料の種類によって異なる(図3(b), 図3(c))。SSNでは σ_b とともに K_{IC} も増大するが種類によって差がある(図3(d), 図3(e))。HPSNは試験したセラミックス材料中で σ_b 及び K_{IC} が最も高いが、測定値が分散する傾向がある。これは焼結助剤及び微構造等について高度に改良されているために、製造条件の変動によって微構造の変化や不均質を生じた場合に、破壊強度が著しく低下するためではないかと推定される(図3(f), 図

Fig. 3. Experimental fracture toughness of ceramics for various testing conditions.

L : Span length, w : Notch width, a : notch depth, d : Specimen height, mm.
Solid line: ●—●, L : 40 mm, Dotted line: ○---○, L : 20 mm

(a) $\text{S-Al}_2\text{O}_3$

(b) RBSN

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the fracture surface of ceramics by notched beam test. (a) $\text{S-Al}_2\text{O}_3$; Small grain : Intergranular fracture, Large grain : Transgranular fracture, Pores: At grain boundary, (b) RBSN; Flat fracture surface, large connected and flat pore.

3 (g)). HPSiC 及び RBSiC のいずれについても、ノッチ幅が大きく、スパンが小さくて拘束性の高い条件では K_{Ic} が増大する。これは小さいき裂に対して鋭敏な SiC の特徴を示している (図 3 (h), 図 3 (i))。これらの結果から各材料の K_{Ic} と試験条件の関係について、スパン L 、ノッチ幅 w 及びノッチ深さ a を変動要因として分散分析を行ったところ、検定では危険率 5% 及び 1% に対して、ノッチ幅については全試料に有意差が認められ、次いでノッチの深さが影響し、更に HPSiC などにはスパンの効果が認められた。

図 4 に SENB 曲げ試験の破面の例を示した。図 4 (a) は $\text{S-Al}_2\text{O}_3$ の破面で、破壊の中心と見られる $100\ \mu\text{m}$ 平方の部分である。上部の明るい部分がノッチ溝の先端部分で、数 μm 程度の気孔が相当多数存在する。破面には直径 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ の微結晶と、 $30\ \mu\text{m}$ 程度の板状結晶の破面が見られる。図 4 (b) は RBSN の破面であるが、 $33\ \mu\text{m}$ 平方の中に $1\ \mu\text{m}$ 以下の微気孔多数と、 $3\ \mu\text{m}$ 程度の扁平気孔が単独または連続して存在する状態を示している。

セラミックス材料では最も密な HPSN でも $2\ \mu\text{m}$ 程度の気孔が点在し、破壊き裂への影響が推測される。

更にこれらのセラミックス材料の弾性定数と得られた K_{Ic} の関係から、ひずみエネルギー解放率 g_{Ic} を求めて、破壊き裂の進展開始条件について検討した。平面ひずみ条件では g_{Ic} は次式で与えられる。

$$g_{Ic} = (K_{Ic}^2/E) (1-\nu^2) \quad (2)$$

K_{Ic} 、 E 及び ν の測定値から g_{Ic} を求めた結果を表 2 に示したが、HPSN では $160\sim 220\ \text{J/m}^2$ であるのに対して、HPSiC は $33\ \text{J/m}^2$ で、このことはき裂の進展開始によって、蓄えられたひずみエネルギーはあまり減少しないので破壊が進みやすいことを示すものと考えられる。

表 2 のヤング率と曲げ強さの比、 E/σ_b の値は HPSN

が最も低く、HPSiC が最高であるが、この値の高い材料は拘束性の高い試験条件では破壊応力が増大し、したがって K_{Ic} も大きくなる傾向が、この実験での観察結果から認められた。ヤング率が材料の密度と結合方式に依存するのに対して、曲げ強さは材料の微構造、特に不均質部分及び気孔等の欠陥や、結晶のへき開性等の影響を受けるものと考えられるが、 K_{Ic} の値に材料の弾性的性質が関係する可能性があり、例えば SiC はヤング率が表 2 に示す材料中で最も高いのに対して、そのポアソン比は他の材料と比較して極めて低く、ひずみエネルギーが集中しやすいものと推定される。図 5 は

各種セラミックス材料の g_{Ic} と E の関係を示したもので、おおむね材料の種類別に位置づけされる。

Fig. 5. Energy release ratio (g_{Ic}) and Young's moduli (E) of ceramics.

□ : $\text{S-Al}_2\text{O}_3$, ○ : RBSN, ○● : SSN, ● : HPSN, ▲ : HPSiC, △ : RBSiC

以上 K_{Ic} の測定結果とこれに関連する材料の性質について述べたが、この実験における $5\times 5\ \text{mm}$ 断面の試験片による SENB 曲げ試験結果では、ノッチ幅 $0.3\ \text{mm}$ 、ノッチ深さは試験片高さの $1/4$ で、スパンが $40\ \text{mm}$ の試験条件が、各材料ともにやや K_{Ic} 値が低くなる傾向を示し、妥当な測定条件に近いものと考えられる。

4. 総 括

高強度セラミックス材料の SENB による 3 点曲げ試験で破壊靱性を測定し、光弾性実験による応力分布及びエネルギー解放率等との関係について考察した。

(1) 2 次元光弾性実験による応力分布の観察結果からは、試験荷重が大きく、拘束性の高い曲げ試験条件では、荷重点及び支持点に大きな圧縮応力が発生し、応力こう配が大きくなることが認められて、不適当と考えられる。

(2) ノッチの幅、深さ及びスパンの大きさの効果で

破壊応力が増大する場合には、 K_{Ic} の値も見掛け上増大するが、この傾向は E/σ_b の値の大きい材料で高くなる。

(3) 断面 5×5 mm の試験片による SENB の曲げ試験においては、ノッチ幅が小さく、試験スパンがで、またノッチ深さが試験片高さの $1/4$ の場合に、 K_{Ic} 測定値が平均的に低く適当な条件と考えられる。

(4) ノッチドビームの曲げ試験による破壊靱性の測定法は、セラミックス材料の特性を知るために有用であり、また曲げ強さ試験法の延長上にある評価方法として便宜な手段と考えられる。

文 献

- 1) W.F. Brown and J.E. Srawley, *Am. Test. Mater. Soc. Publ.*, **410**, 1-129 (1966).
- 2) 西田正孝, “応力集中”, 森北出版 (1973) p. 573.
- 3) L.A. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**[4] 151-54 (1974).
- 4) 村上宏明, 本間恭二, 電気通信大学卒業論文, 1-33 (1980).
- 5) R.F. Pabst, J. Steeb and N. Clausen, “Fracture Mechanics of Ceramics” Vol. 4, Ed. by R.G. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press (1977) p. 821-33.
- 6) R.L. Jones and D.J. Rowcliffe, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 1195 (1975).
- 7) 松野外男, 若井史博, 昭和 55 年度窯業協会東海支部研究発表会前刷, 28-29 (1980).

論 文・Paper

ウルトラマリンに関連した反応の研究

(カオリンからのウルトラマリン合成過程の研究 (第 1 報))

石田 信 伍・藤村 義 和・藤 吉 加 一*・若 松 盈**

(中部工業大学 工業化学科
* 岐阜県陶磁器試験場
** 京都工芸繊維大学 無機材料工学科)

カオリン, 炭酸ナトリウム, 活性炭及び硫黄からウルトラマリンを合成する際の反応生成物をガスクロマトグラフや化学分析で調べて, 硫黄が存在すれば Na_2CO_3 は 450°C でも容易に分解すること, この結果生成した Na_2O がカオリンと $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ の比率で反応することが分った. Na_2O と H_2O から同時に生成した NaOH は次の反応式で硫黄と反応する.

500°C 以上では, Na_2SO_4 は活性炭によって Na_2S へ還元され, CO , COS 及び CO_2 が発生する.

カオリン及び Na_2O ・カオリンの表面積測定から, Na_2S_x は 7 層以上になっており, Na_2O ・カオリンの表面を広く覆っていることが推論された.

CS_2 や SO_2 を Na_2S_x と接触させると S_3^{2-} (青色発色団) が生成した. この事実はウルトラマリン・ブルーの合成の際に CS_2 や SO_2 が重要な役割をすることを示唆する.

(1981 年 7 月 13 日受付)

Studies of the Reactions Relating to Ultramarines

(The Synthetic Process of Ultramarine from Kaolin, Part I)

Shingo ISHIDA, Yoshikazu FUJIMURA, Kaichi FUJIYOSHI* and

Mitsuru WAKAMATSU**

(Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology
1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi 487
* Gifu Prefectural Ceramic Institute
** Department of Inorganic Materials, Kyoto Institute of Technology)