気孔を含んだアルミナセラミックスの熱衝撃破壊挙動

芦塚正博・石田英一*

九州工業大学大学院生命体工学研究科生体機能専攻, 804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1
*九州工業大学工学部物質工学科, 804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1

Thermal Shock Fracture Behavior of Alumina Ceramics Containing Pores

Masahiro ASHIZUKA and Eiichi ISHIDA*

Department of Biological Function and Engineering, Graduate School of Life Science and System Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804-8550

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804-8550

Thermal shock fracture behavior of alumina ceramics containing pores was studied by measuring strength after water-quenching. The thermal shock fracture behavior was evaluated by a critical temperature difference (ΔT_c) and a survival strength (σ_r) after water-quenching test. The critical temperature difference increased with increasing porosity. On the other hand, an influence of pore size could not be recognized. From the comparison between measured and estimated values, it was suggested that an increase in critical temperature difference was originated from the adiabatic effect by air bubbles generating at surface pores. The survival strength after water-quenching test increased with increasing pore size, but increase became smaller in pore sizes over $10\ \mu\text{m}$. The reciprocal of squared survival strength could be related with the elastic strain energy stored up to fracture.

[Received May 30, 2002; Accepted August 9, 2002]

Key-words: Thermal shock behavior, Porous material, Porosity, Pore size, Alumina, Critical temperature difference, Thermal stress resistance, Thermal damage resistance

1. 緒 言

多孔質材料は、軽量性、断熱性、選択的透過性といったさまざまな機能を有している。多孔質材料の選択的透過性及びセラミックスの耐熱性を利用して、多孔質セラミックスを高温集塵フィルターあるいは耐火断熱材として使用が可能である。そのような、高温領域での利用に際しては、急激な加熱あるいは冷却の過程を伴う場合がしばしば生じるため、熱衝撃破壊挙動を明らかにすることが重要である。

セラミックスの熱衝撃破壊挙動に関してはこれまでも種々の方面からの研究がなされている。緻密なアルミナセラミックスの熱衝撃破壊挙動については多くの報告があるが^{1)~5)}、多孔質材料の熱衝撃破壊に関する研究は少ない^{6)~10)}。

著者ら¹¹⁾は気孔を含んだ焼結セラミックスの弾性率、強度及び破壊靱性値を測定し、それらの機械的特性に気孔率のみならず、気孔径も影響することを既に報告した。本報告では、気孔を含んだセラミックスの熱衝撃破壊挙動を測定し、気孔率及び気孔径の影響を検討した。

セラミックスへ熱衝撃を与える方法には、一般に水中急冷法がとられている。水中急冷法では急冷の際に試料表面で気泡が発生し、熱伝達係数 h へ大きく影響すると推測され、熱衝撃破壊挙動の解析を複雑にしている。気泡の発生を避けるために、冷却媒体としてセラミックス微粉末の流動層を使用する方法¹²⁾、低融点金属 (Na: 融点 97.8°C , Sn: 融点 231.9°C)^{13)~15)} を利用することが考えられる。また、気泡発生の影響を最小にするために試験片の先端部を円錐にすることも試みられている¹⁵⁾。しかし、これらの方法は実験上の多くの困難を伴う。一方、水中急冷法は多くの熱衝撃破壊の研究で採用されており、データの比較ができる可能性があることより、また、気泡発生熱伝達係数 h に対する影響は、同一形状、同一寸法の試料を用いることにより一定とでき、相対比較が可能であると考えている。また、実験上の簡便さ等も考え併せ、本研究では

水中急冷法を採用した¹⁶⁾。

2. 実験方法

アルミナ粉末と黒鉛粉末をエタノールを溶媒としてボールミルで混合し、乾燥させて混合原料粉末とした。その混合原料粉末を金型で予備成形した後、CIPで本成形 (プレス圧 $150\ \text{MPa}$) し、 1550°C で2h焼成して気孔率が一定 (10及び20%) で気孔径の異なる試料を作製した。気孔率及び気孔径は粒径の異なる黒鉛粉末を使用することにより制御した。本研究で使用了試料は緻密試料 (N0) と気孔率が10%で最大気孔径が $8.5\ \mu\text{m}$ (A10), $19\ \mu\text{m}$ (B10) 及び $34\ \mu\text{m}$ (C10) の試料及び気孔率が20%で最大気孔径が $12\ \mu\text{m}$ (A20), $21\ \mu\text{m}$ (B20) 及び $44\ \mu\text{m}$ (C20) の試料の7種である。これらの試料の最大気孔径としては鏡面にした試料表面の気孔を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して楕円近似し、長軸と短軸の長さの平均値より求めた気孔径の中で最大のものをを用いた。これらの試料は機械的性質の測定に使用したのと同じ方法で作製したので、その微細構造、気孔径分布等の詳細は省略し、本研究で関係する物性値等のみを表1に示した¹¹⁾。

試料の大きさは $3\times 3\times 40\ \text{mm}$ である。試料は大気中、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、所定の温度に20min加熱した後、 20°C に保持した水中へ落下することにより急冷して熱衝撃を与えた。急冷後の試料を染色浸透液へ漬け、目視で最大亀裂を探し、最大亀裂を含む面を引張り面として4点曲げで残留強度を求めた。

3. 結果及び考察

緻密試料の測定結果を図1に示す。横軸は試料加熱温度と冷却媒体である水の温度の差で、急冷温度差 ΔT と呼ばれるものである。縦軸は急冷した後に測定した曲げ強度である。測定結果は、一般に報告されている結果とほとんど同じ傾向を示

Table 1. Symbol, Porosity, Grain Sizes, Pore Sizes and Young's Modulus

Symbol	Porosity / %	Grain size / μm	Maximum pore size / μm	Young's modulus / GPa
N0	0.9 $\pm$ 0.3	1.20 $\pm$ 0.35	1.6	363 $\pm$ 1
A10	11.8 $\pm$ 0.4	1.19 $\pm$ 0.30	8.5	270 $\pm$ 3
B10	11.7 $\pm$ 0.4	1.09 $\pm$ 0.23	19	274 $\pm$ 5
C10	10.9 $\pm$ 0.3	1.23 $\pm$ 0.27	34	281 $\pm$ 3
A20	19.7 $\pm$ 0.4	-	12	203 $\pm$ 6
B20	19.4 $\pm$ 0.3	-	21	206 $\pm$ 7
C20	19.4 $\pm$ 0.3	-	44	212 $\pm$ 3

Fig. 1. Room-temperature strength of dense alumina as a function of quenching temperature difference.

し、220°Cから235°Cの間で急激に強度低下を示した。急激に強度低下を示す温度が臨界温度差 ΔT_c である。

図2は気孔率が10%と20%で、気孔径が小、中及び大の試料についての結果であるが、全体的な傾向は、気孔率が10%の試料も20%の試料も緻密試料に類似した傾向を示した。これらの傾向は臨界温度差 ΔT_c と、熱衝撃破壊したあとの残存強度 σ_t で特徴づけることができる。本研究では、臨界温度差 ΔT_c としては急激に強度低下を開始する温度と、急激な強度低下が終わった温度を5°C間隔で読みとり、それらの温度の中間値を臨界温度差とした。

図3は気孔率が10%及び20%の試料について、臨界温度差と最大気孔径の関係で整理したものです。緻密試料と10%気孔率の試料での臨界温度差 ΔT_c は緻密試料の ΔT_c より僅かに増加した。気孔率が10%から20%へと増加すると臨界温度差は更に高くなった。しかし、気孔率が10%から20%の試料共に気孔径の影響は認められなかった。

一般に、臨界温度差 ΔT_c と材料強度 σ 、膨張係数 α 、ヤング率 E の間には次のような関係がある。

$$\Delta T_c(\text{estimated}) = \frac{\sigma}{\alpha E} \quad (1)$$

(1)式を用いて測定結果を整理したのが図4である。なお、

Fig. 2. Room-temperature strength fracture of alumina containing pores as a function of quenching temperature.

Fig. 3. Relation of critical quenching temperature difference ΔT_c and the greatest pore size d_m .

(1)式で定量的な計算をする場合には σ の値として引張強度を使用しなければならない。引張強度 σ_t と4点曲げ強度 σ_{4P} の間には次のような関係がある。

$$\frac{\sigma_{4P}}{\sigma_t} = \left\{ \frac{6(m+1)^2}{m+3} \right\}^{1/m} \quad (2)$$

ワイブル係数 m は明らかでないが、 m が一定であると引張強度 σ_t と4点曲げ強度 σ_{4P} の間には一定の関係がある。本研究の場合、測定値 ΔT_c (measured) と(1)式から推測した ΔT_c (estimated) の対応性を明らかにすることが目的であるため、 σ の値には $m=10$ と仮定して求めた推測引張強度を使用した。

Fig. 4. Comparison of observed and estimated values for critical quenching temperature difference ΔT_c of alumina containing pores.

図4より明らかなように測定値 ΔT_c (measured) と(1)式から推測した ΔT_c (estimated) との間には相関性は認められなかった。多孔質材料の水中急冷の場合、試料表面で発生する気泡による断熱効果により急冷状態が穏やかになる。このような場合には(1)式を補正する必要がある。

$$\Delta T_c(\text{estimated}) = \frac{\sigma_i}{\alpha E} f(\beta) \quad (3)$$

$f(\beta)$ は熱衝撃の程度を表すもので、(4)式で表されるビオ係数 β の関数として(5)式が提案されている^{17)~19)}。

$$\beta = \frac{bh}{k} \quad (4)$$

$$f(\beta) = 1.5 + \frac{A}{\beta} - 0.5 \exp\left(-\frac{B}{\beta}\right) \quad (5)$$

ここで、 h は熱伝達係数、 k は試料の熱伝導度、 b は試料寸法因子である。また、(5)式中の A , B は試験片の形状により決まる定数である。本研究のように、水中急冷の場合にはビオ係数 β は非常に大きくなるため、(5)式は $f(\beta)$ と近似でき、(1)式が導かれる。一方、多孔質材料の急冷に水を使用する場合には、試料表面で気泡が発生することになる^{19),20)}。試料表面に気泡が発生すると、気泡による断熱効果のために熱伝達係数 h へ大きな影響を与えると推測される。気泡の断熱効果が顕著になり、急冷現象が緩和されるようになると(5)式は次のように近似できる。

$$f(\beta) = \frac{A}{\beta} = \frac{A}{b} \cdot \frac{k}{h} \quad (6)$$

本研究は同一試験片形状の試料での測定であるので、 b は一定と仮定でき、(6)式を(2)式に代入すると、次のようになる。

$$\Delta T_c(\text{estimated}) = \frac{\sigma}{\alpha E} \cdot \frac{A}{\beta} \propto \frac{\sigma}{\alpha E} \cdot \frac{k}{h} \quad (7)$$

急冷に際して発生する気泡の量が多いほど断熱効果が大きくなる。気孔率が10%の試料より20%の方が試料表面での気孔の占める割合が大きいため発生する気泡の量は多くなり、断熱効果が顕著になる。すなわち、気孔率が10%の試料より20%の方が熱伝達係数 h は小さくなると推測される。Becherら¹⁹⁾及びSinghら²⁰⁾は冷却媒体として水を使用した場合の熱伝達係数 h と試料と冷却媒体の温度差 ΔT の関係について考察している。図5はBecherら¹⁹⁾がまとめた熱伝達係数 h と急冷温

Fig. 5. Heat transfer coefficient h as a function of quenching temperature difference ΔT .

(a) Convection with nucleate boiling, (b) film formation, (c) radiation effects.

度差 ΔT の関係である。この結果は膜形成領域での熱伝達係数 h はわずかな気泡膜の増加でも一けた程度低下することを示している。一方、材料の熱伝導度 k と気孔率の関係については多く式が提案されている^{21),22)}。Kunii²³⁾及びSaegusaら²⁴⁾の結果を参考にすると、気孔率が10%増加すると、熱伝導率は13%程度低下すると推測される。現在のところ、気孔率が10%、20%と増加した場合の熱伝達係数の低下の程度が明らかでないが、図5から熱伝導度の低下の程度より大きいと推測している。すなわち、本研究で使用した多孔質材料の場合、(4)式で示したビオ係数 β には熱伝導度 k より、熱伝達係数 h の値の変化の影響が大きいと推測している。図4で測定値 ΔT_c (measured) と推測値 ΔT_c (estimated) の間に相関性が認められなかったのは、気孔率が10%から20%へと変化すると熱伝達係数 h の低下の影響が大きかったためビオ係数 β が小さくなり、(7)式の臨界温度差 ΔT_c (estimated) が大きくなったためと考えられる。

図6(a)は熱衝撃破壊後の残存強度を気孔径で整理したものである。10%及び20%気孔率の試料について、気孔径が大きくなるとともに残存強度は大きくなり、気孔径が20 μm 以上になると増加の程度が小さくなり一定の値を示す傾向があった。また、20%の試料より、10%の試料の残存強度が高くなっているが、緻密試料との関係が明瞭でない。

図6(b)は、縦軸に熱衝撃破壊後の残存強度を熱衝撃前の材料強度で割った値をとって整理し直したものである。この場合の縦軸は熱衝撃を与えた後の残存強度の熱衝撃を与える前の材料強度に対する割合を示している。すなわち、縦軸の値が大きいほど、熱衝撃破壊後の強度低下の割合が少ないことを示している。このようなまとめ方をすることにより、緻密試料、10%気孔率、20%気孔率の試料が統一した傾向でまとめることができた。すなわち、緻密試料から気孔径が20 μm 程度までは気孔径が大きくなると気孔率には関係なく強度低下の割合が減少するが、気孔径が20 μm 以上では気孔率の高い試料の方が強度低下の割合が少なくなった。

Hasselmannの熱衝撃破壊統一理論(unified theory of thermal shock fracture)によれば、内在する亀裂の長さ l_0 が小さ

Fig. 6. Survival strength σ_r or degradation proportion of that to initial strength σ_0 as a function of the greatest pore size.

い試料での catastrophic な破壊をした後の亀裂長さ l_t は

$$l_t = \frac{1}{4\pi N l_0} \quad (8)$$

となる^{2),3)}.

一方、長さ $2l_0$ の亀裂を含む材料の破壊強度 σ_0 は

$$\sigma_0 = \left(\frac{2E\gamma}{\pi l_0} \right) \quad (9)$$

となる。(9)式の l_0 を(8)式へ代入すると

$$l_t = \frac{1}{4\pi N l_0} = \frac{\sigma_0^2}{8\pi\gamma E_0} = \left(\frac{1}{4\pi\gamma} \right) \left(\frac{\sigma_0^2}{2E_0} \right) \quad (10)$$

一方、catastrophic な破壊をした後の破壊強度 σ_r と破壊起点での亀裂長さ l_r の間には、次のような式が導かれる。

$$K_{IC} = Y\sigma_r\sqrt{l_r} \quad \therefore l_r = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}^2}{\sigma_r^2} \quad (11)$$

著者ら¹¹⁾は気孔を含んだアルミナセラミックスの機械的性質を測定し、破壊起点での亀裂の大きさ l_r は最大気孔径 d_m より気孔率10%の試料で10倍以上、気孔率20%の試料では13倍以上大きかったが、気孔径が大きくなると、更に増大することを明らかにした。すなわち、 l_r は熱衝撃破壊をした後の最終亀裂長さ l_t と気孔の寄与による項 d_p の和で与えられる。

$$l_r = l_t + d_p \quad (12)$$

(10)式及び(11)式を(12)に代入して整理すると

$$\frac{1}{\sigma_r^2} = \left(\frac{Y}{K_{IC}} \right) d_p + \left(\frac{Y}{4\pi} \right) \left(\frac{1}{\gamma K_{IC}} \right) \left(\frac{\sigma_0^2}{2E_0} \right) \quad (13)$$

となる。(13)式の右辺第2項中の $\sigma_0^2/2E_0$ は破壊する直前までに蓄えられた弾性歪みエネルギーに相当する。

図7は縦軸に残存強度の2乗の逆数 $1/\sigma_r^2$ を横軸に破壊するまでに蓄えられた弾性ひずみエネルギー $\sigma_0^2/2E_0$ をとって整理

Fig. 7. Relation between the reciprocal of squared survival strength and elastic strain energy stored up to thermal shock fracture. Values of μm in a figure are grain sizes.

したものである。残存強度と破壊起点での亀裂の大きさ l_r の間には、(11)式のような関係があるので、縦軸は熱衝撃破壊をした後の亀裂長さに対応する。すなわち、緻密試料、気孔率が10%及び20%試料について、残存強度の2乗の逆数と歪みエネルギーの間には一定の関係が得られた。(13)式の右辺第1項は気孔の存在に関連する部分で、 d_p は気孔率が10%より20%の方が大きくなるため、図7中の直線関係が緻密試料、気孔率10%更に20%となるに従って上方に移行したものと考えられる。

同図には緻密試料での Gupta の結果⁴⁾から推測した値もプロットした。Gupta の粒径10 μm の値は、本研究での緻密試料である粒径が1.2 μm の値の延長線上にある。しかし、Gupta の34, 40 μm 及び85 μm 粒径での値は、これらの傾向とは異なり、熱衝撃破壊までに蓄えられた弾性歪みエネルギーが変化しても、残存強度の2乗の逆数 $1/\sigma_r^2$ は一定の値を示した。

図7の整理のもとになった、(9)式は内在する亀裂の長さ l_0 が小さい試料について導かれたものである。緻密試料での内在する亀裂の大きさは結晶粒径に対応していると考えられる。すなわち、結晶粒径が34, 40, 85 μm と大きい試料の場合には内在する亀裂が大きくなり、図7のような整理をするもとになった(9)式を満足していないため、著者らの緻密試料及び Gupta の結晶粒径が10 μm の試料での値の傾向から外れたものと推測している。

4. 結 論

気孔を含んだアルミナセラミックスの熱衝撃破壊挙動を測定し、以下のような結果を得た。

- (1) 臨界温度差 ΔT_c は気孔率の大きい方が高くなったが、臨界温度差 ΔT_c に対する気孔径の影響は認められなかった。
- (2) 水中急冷法による熱衝撃破壊試験では気孔率の大きい試料の方が気孔の発生が多くなるため、断熱効果が顕著になり、 ΔT_c が上昇したものと推測される。
- (3) 熱衝撃破壊後の残存強度は気孔径が大きくなると増大したが、最大気孔径が20 μm 以上では増加の割合が小さくなった。
- (4) 熱衝撃破壊後の残存強度の低下割合は、最大気孔径が

20 μm 以上では気孔率の大きい試料の方が小さくなった。

(5) 気孔率が一定の試料では、熱衝撃破壊後の残存強度の逆数の2乗 ($1/\sigma_r^2$) と破壊するまでに蓄えられた弾性歪みエネルギー ($\sigma_0^2/2E_0$) の間には一定の関係が得られた。

文 献

- 1) Davidge, R. W. and Tappin, G., *Trans. Br. Soc.*, **66**, 405-22 (1967).
- 2) Hasselman, D. P. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 600-04 (1969).
- 3) Hasselman, D. P. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 490-95 (1970).
- 4) Gupta, T. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 249-53 (1972).
- 5) Ashizuka, M., Easler, T. E. and Bradt, R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 542-50 (1983).
- 6) Coble, R. L. and Kingery, W. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 33-37 (1955).
- 7) Katoh, S. and Ohkuda, H., *Reports of the National Industrial Research Institute of Nagoya*, **8**, 353-59 (1959) [in Japanese].
- 8) Smith, R. D., Anderson, H. U. and Moore, R. E., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 979-82 (1976).
- 9) Ziegler, G. and Heinrich, J., *Ceram. Int.*, **6**, 25-30 (1980).
- 10) Arato, T., Nakamura, K. and Sobue, M., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, **97**, 803-11 (1989) [in Japanese].
- 11) Ashizuka, M., Eiichi, I., Matsushita, T. and Hisanaga, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 554-59 (2002) [in Japanese].
- 12) Niihara, K., Singh, J. P. and Hasselman, D. P. H., *J. Mater. Sci.*, **17**, 2553-59 (1982).
- 13) King, C. Y. and Webb, W. W., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2386-95 (1971).
- 14) Oguma, M., Fairbanks, C. J. and Hasselman, D. P. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C2-3 (1987).
- 15) Sakuma, T., Iwata, U. and Takaku, H., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineering, Series B*, **57**, 2741-46 (1991) [in Japanese].
- 16) Japanese Industrial Standard, JIS R1648 (2002) [in Japanese].
- 17) Manson, S. S., *Machine Design*, **30**, 114-20 (1958).
- 18) Mai, Y. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 491-94 (1976).
- 19) Becker, P. F., Lewis, D., III, Carman, K. R. and Gonzalez, A. C., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 542-48 (1980).
- 20) Singh, J. P., Tree, Y. and Hasselman, D. P. H., *J. Mater. Sci.*, **16**, 2109-18 (1981).
- 21) "JSME Heat Transfer Handbook," Ed. by The Japan Society of Mechanical Engineering (1993) pp. 160-61 [in Japanese].
- 22) "Thermophysical Properties Handbook," Ed. by Japan Society of Thermophysical Properties, Yokendo (1990) pp. 176-77 [in Japanese].
- 23) Kunii, T., *Chem. Eng.*, **25**, 891-98 (1961) [in Japanese].
- 24) Saegusa, T., Kamata, K., Iida, Y. and Wakao, N., *Chem. Eng.*, **37**, 811-14 (1973) [in Japanese].