研 究

ムライトセラミックスの曲げ強度に及ぼす欠陥の影響

吉田 秀人, 宮田 昇, 山岸 千丈

日本セメント(株)中央研究所, 〒135 江東区清澄1-2-23.

Influence of Defect on the Bending Strength of Mullite Ceramics

Hideto Yoshida, Noboru Miyata and Chitake Yamagishi

Central Research Laboratory, Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23 Koto-ku, Tokyo 135.

Received April 20, 1994

Relation between three point bending strength of mullite ceramics and their defects is studied. From SEM analysis of specimens after three point bending test, origin of fracture was mainly due to pores existing in specimens. Position of pores depended on specimens and shapes of pores were irregular shapes. Stresses loaded on defects are about 80 ~ 90% of bending strengths. Experimental equation of the relation between stress and defect is $\sigma = 1420/C^{1/2}$, while $\sigma = 1070/C^{1/2}$ is obtained by Griffith's theoretical equation in case of sphere defect. Maximum main stress is calculated by FEM on the assumption that shape of defect are oval (radius ratio: a/b). The maximum main stress of oval defect changed about $\pm 30\%$ in comparison with that of sphere defect in the range of $a/b = 0.5 \sim 2.0$.

1 緒言

SiC, Si₃N₄, ムライト等のセラミックスは, 耐酸化性, 耐熱性に優れるため, 1000℃以上で使用できる構造材料として多くの研究が進められている¹⁾.

材料の機械的特性の一つである破壊強度は, 引張試験や曲げ試験等で測定されるが, セラミックスの場合, 試料作製や測定が容易な, 曲げ試験で評価されることが多い. 一般にセラミックス材料の破壊強度は, 試験片ごとのバラツキが金属材料に比べて大きい. これは, セラミックスのような脆性材料では,

材料中にボア, 加工傷, 亀裂等の小さな欠陥が多数存在しており, これら欠陥近傍部での応力集中により, 材料の破壊強度が決まること, および試料ごとに欠陥の大きさが異なるためと考えられる. グリフィスは, ガラス等の脆性材料の破壊強度が亀裂長さの1/2乗に逆比例することを示した²⁾.

ところで, JISの3点曲げ試験で曲げ強度を測定する場合には, 破壊源となる欠陥が荷重直下部の最大引張応力の発生点に存在すると仮定して計算するので, 仮定と異なる位置に欠陥が存在すれば, 実

際に欠陥に働く応力は、小さくなる。従って、3点曲げ試験でセラミックスの曲げ強度を測定する場合には、予め曲げ強度と欠陥の位置に働く応力との関係を検討しておく必要がある。そこで、本研究では、高温構造材料として期待されるムライトセラミックスをとりあげ、その3点曲げ強度と欠陥に働く応力の関係、欠陥の大きさと欠陥に働く応力の関係及び欠陥形状の曲げ強度に及ぼす影響について検討した。

2 試料作製および特性評価

2.1 試料作製

平均粒径の異なる2種の高純度ムライト粉末(A:平均粒径 0.3 μm , B:平均粒径 0.17 μm 日本セメント製)を粉砕後、整粒しプレス成形(31MPa), CIP(196MPa)処理を行い、1630°C大気中で4時間焼成し、得られた焼結体を研削後、3×4×40 mmの試験片(A:38本, B:36本)に切断することにより試料A, Bを作製した。

2.2 特性評価

焼結体の相対密度と気孔率は、アルキメデス法による嵩密度の測定値とムライトの理論密度 3.15g/cm³より求めた。焼結体の曲げ強度(σ_{3P})は、3点曲げ試験(クロスヘッド速度 0.5mm/min)時に得られる最大荷重値を用いて、(1)式で求めた。

$$\sigma_{3P} = 3 \cdot P \cdot L / (2 \cdot w \cdot d^2) \quad (1)$$

P:最大荷重(N) L:スパン長さ(30mm)

w:試験片幅(mm) d:試験片厚さ(mm)

焼結体の破壊靱性は、IF法(ビッカース圧子荷重 5Kg)で測定した。曲げ試験後の試料の破壊位置及びその大きさは、走査型電子顕微鏡(SEM 日立製 S-405)を用いて測定し、破壊位置は、Fig.1に示す、荷重負荷直下部の引張り面を原点とし、横方向の変位をX座標、上方向をY座標として求めた。

Fig.1 Co-ordinates at bending test.

また、表面部にある破壊源を表面破壊、内部にある破壊源を内部破壊と定義した。なお、3点曲げ試

験時の破壊源のX方向の分布は、(2)式で得られる位置xでの破壊源の存在割合Pで整理した。

$$P(x) = S(x) / \int S(x) dx \quad (2)$$

$$S(x) = (m+1) \cdot (L-x)^m / (L)^{m+1}$$

m:ワイブル係数 L:スパン長さの半分

2.3 破壊位置での応力計算

曲げ試験後のSEM観察で、破壊源位置が判明した試料について、曲げ強度と破壊位置を用い、破壊部に発生する応力を、ミニコン(日本DEC製: μVAX 3600)を用いた有限要素法(日本マーク製: MARC)による応力解析で求め、得られた破壊源位置に作用する応力を破壊応力とした。なお、計算結果をグリフィスの式と比較するため、表面破壊の試料に対して、破壊源形状を半球と仮定し、(3)式のグリフィスの式で破壊源にかかる応力(σ_g)を計算した。(3)式の応力拡大係数には、破壊靱性値の実測値を用いた。

$$\sigma_g = K / (\pi \cdot c)^{1/2} \quad (3)$$

σ_g :破壊源にかかる応力(MPa) c:破壊源径(m)

K:応力拡大係数(MPam^{1/2})

3. 実験結果及び考察

3.1 ムライト焼結体の諸特性

Table 1に試料Aと試料Bの各気孔率、相対密度、常温3点曲げ強度、ワイブル係数および破壊靱性を、Fig. 1に試料A, Bの各ワイブルプロットを示す。Table 1より、試料A, Bとも、気孔が少なく相対

Table 1 Physical and mechanical properties of mullite A and mullite B.

Characteristics	A	B
Open Porosity (%)	0.54	0.07
Relative Density (%)	97	99
Bending Strength (MPa)	275	313
Weibul Modulus (-)	13	6
Fracture Toughness (MPam ^{1/2})	1.9	1.9

密度の大きな焼結体であり、平均粒径の小さい粉末で作製した試料Bの方がより緻密化していた。試料A, Bの機械的特性を比較すると、曲げ強度は、試

Fig. 2 Weibull Plot of Mullite A and Mullite B
 料Bに比べ試料Aの方が低かった。試料Bの曲げ強度が、試料Aの曲げ強度に較べて高かったのは、微細な原料粉末を使用したため、より緻密化したためと考えられる。但し、ワイブル係数は、試料Aの方が試料Bより小さく、曲げ強度のパラッキは、試料Aの方が大きかった。また、破壊靱性は、試料A、Bとも同じであり、原料粉末の破壊靱性に対する影響はなかった。次に、曲げ試験後の試料のSEM観察により、破壊原因を検討した。Photo. 1に、試料Aの表面部に見られる破壊源の例を、Table 2に、SEM観察により求めた破壊源の位置、表面破壊と内部破壊の区別、破壊源の大きさ（半径）ならびに

Photo. 1 SEM photographs of fracture origins of mullite ceramic A.

3点曲げ強度を示す。Photo.1では、試料中に散在するボアが破壊源になったと考えられ、その断面形状は、不定形であり、楕円形に近い形状である。試料Aでは、曲げ試験における破壊原因を特定できたものは、38の試験片のうち37試験片であり、すべての破壊原因は、Photo.1に示すようなボアであった。Table 2より、各試験片の破壊源位置は、曲げ試験時の引張面の表面部に24点存在し、表面より少し内部に入った部分で13点見いだされた。破壊源を表面破壊、内部破壊に分け、各破壊源別にワイブル係数、平均強度を求めてみると、どちらの値もほぼ同じであった。

Table 2 Pore Position, Pore size and Bending strength of Mullite A ceramics.

No.	Pore Position X (mm)	Y (mm)		Pore size (μ m)	Bending Strength (MPa)	Stress on the Pore (MPa)
1	0.8	0.35	i	47	226	180
2	1.2	0	s	55	226	204
3	1.3	0	s	48	229	204
4	0.4	0.4	i	30	238	181
5	0.7	0	s	66	243	225
6	1.8	0	s	48	246	211
7	0.4	0	s	33	248	233
8	2.9	0.006	i	39	248	195
9	0.4	0	s	36	256	241
10	0.3	0	s	42	256	242
11	0.6	0	s	51	256	239
12	0.3	0	s	51	260	245
13	1.5	0.005	i	15	260	229
14	0.1	0	s	30	261	247
15	0.7	0	s	45	262	243
16	1.2	0.002	i	12	262	236
17	0.8	0	s	30	267	247
18	0.9	0.003	i	24	267	246
19	0.3	0	s	-	268	-
20	1.0	0	s	60	269	246
21	0.8	0	s	42	270	250
22	1.7	0.02	i	33	271	235
23	3.7	0	s	69	273	195
24	5.0	0.006	i	51	273	175
25	1.1	0.01	i	44	276	243
26	2.4	0	s	39	277	226
27	1.1	0	s	34	278	252
28	1.0	0	s	45	278	254
29	1.3	0	s	45	282	253
30	2.2	0	s	36	283	231
31	0.8	0	s	30	287	265
32	2.7	0	s	42	291	231
33	3.1	0	s	60	292	221
34	0.1	0	s	34	297	281
35	1.2	0.003	i	19	302	272
36	0.0	0	s	30	309	292
37	2.6	0	s	51	316	254
38	1.6	0	s	23	323	282

-:not found s:surface pore i:inside pore.

これより、試料Aの破壊源は、表面破壊、内部破壊とも同一原因と考えられ、強度を支配するのは、破

壊源となるボアであり、試験片中に存在する位置により、破壊位置が表面か内部に分れたものと考えられる。一方、試料Bでは、破壊源を特定できたものは、半数の20試験片であり、曲げ強度が低いものが多かった。破壊源は、表面部に17点、表面より少し内部の部分で3点見いだされた。試料Bで破壊原因を発見できなかったものは、曲げ強度が高いものが多かった。また、Fig.1の試料Bのワイブルプロットによると、破壊源が2種存在することを示唆していた。これらのことから、試料Bでは、異なる2つの破壊原因が混在していると考えられる。

Fig. 3 Distribution of Defect.

ここで、試料Aおよび試料Bの破壊源位置の測定結果をFig.3に示す。試料Aおよび試料Bとも破壊源は、原点(荷重負荷直下部の引張り面)の表面近傍に多く存在するが、引張り面の広範囲な部分に存在し、原点から離れるにしたがって減少することがわかった。また、(2)式で求めた $P(X)$ と実測値は、よく対応しており、ワイブル係数が大きいほど原点から離れて破壊源が存在する確率が低くなった。従って、本結果の様に破壊源が原点以外に存在する場合は、破壊源に作用する応力は、原点に破壊源があるとして計算した3点曲げ強度より小さいはずである。そこで、Table 2の破壊位置の実測値を用い、2.3に示す応力計算により、曲げ強度(σ_{3P})を、破壊位置での応力値(σ_c)に換算した。試料A、試料Bについての計算結果をTable 2とFig. 4に示

す。なおFig. 4には、 $\sigma_{3P}/\sigma_c = 1.1, 1.2, 1.3$ の直線をあわせてのせた。試料A、試料Bの各試料とも破壊位置での応力値は、3点曲げ試験で得られた曲げ強度より10~20%程度低いものがほとんどであった。従って、今回作製した破壊源がムライト試料中に散在するボアである場合、ムライトセラミックスの破壊位置での応力値は、曲げ強度の測定値の約80~90%となることが分かった。

Fig. 4 Relation between Bending Strength and Stress on the defect.

3.2 曲げ強度と欠陥寸法

グリフィスによれば、ガラス等の脆性材料の強度は、欠陥寸法(C)の $1/2$ 乗に逆比例する。そこで、今回得られたムライトセラミックス試料A、試料Bについて、実測した破壊源の大きさ(C)の $1/2$ 乗と曲げ強度の関係及び $C^{1/2}$ と破壊位置での応力値との関係をFig.5に調べた。試料A、試料Bとも破壊靱性値は、 $1.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であるので、(3)のグリフィスの式から破壊応力を求めると、 $\sigma = 1070/C^{1/2}$ となる。一方、Fig.5より、曲げ強度と $C^{1/2}$ の間には、 $\sigma = 1710/C^{1/2}$ となる実験式が得られた。ただし、±20%程度のバラツキが認められる。両式を比較すると、実験式は、グリフィスの式同様、破壊強度は、欠陥寸法(C)の $1/2$ 乗に逆比例するが、同一欠陥寸法における破断強度がグリフィスの式から求まる破壊強度に比べ、大きい値となることが分かった。

一方、破壊源の応力換算値と $C^{1/2}$ の間には、 $\sigma = 1420/C^{1/2}$ となる実験式が得られ、曲げ強度を用いた場合に比べて、若干バラツキは小さくなった。曲げ強度および破壊源での応力換算値を用いた実験式とグリフィスの式とを比較すると、破壊源の応力換算値を用いた実験式の方が、よりグリフィスの式から得られる破壊強度に近かった。グリフィスの式は、欠陥寸法と破壊応力の関係を示しており、実験結果とグリフィスの式を比較する場合、破壊源の応力換算値を用いた方が望ましい。したがって、ムライトセラミックスの破壊源の応力換算値と破壊源の大きさの関係を示す実験式が、グリフィスの式に近くなった結果は、ムライトセラミックスの場合の破壊強度と欠陥寸法の間には、グリフィスの関係が成立す

Fig. 5 Effect of defect size on Bending Strength and Stress on the defect.

(a) Bending Strength (b) Stress on the defect

ることを示していると考えられる。

3.3 破壊源形状の影響

3.2より、ムライト試料の破壊源の応力値と破壊源寸法との間には、グリフィスの式に近い実験式が得られたが、両式には隔たりがあった。ここで、

(3)式は、破壊源を球形とした式であるが、実際の破壊源断面を観察すると、不定形であり、楕円形に近い。破壊源が卵型とすると、曲率半径の小さい部分に応力が集中し、破壊源が球のときより大きな応力が働くと考えられる。そこで、3点曲げ試験に

Fig. 6 Two oval types of defect.

において、Fig. 6に示す卵形の破壊源がFig. 1の原点に存在するとして、破壊源形状の破壊強度に及ぼす影響を試算した。ただし、破壊源を卵形とする場合、試験片に対して破壊源に2種の方向が考えられる。Fig. 6-(I)は、卵形破壊源の長径(2b)が引張表面部にある場合の例を短径(2a)を一定として長径の異なる例を示し、Fig. 6-(II)は、卵形破壊源の上半分が試験片の下面と垂直に存在する場合を短径(2a)を一定として、長径の異なる例を示した。ここで、Fig. 6-(I)あるいはFig. 6-(II)の楕円長径と短径の比 b/a 、 c/a を破壊源の形状係数とし、負荷荷重に対して発生する最大主応力の比(4)式を応力集中度と定義した。

$$\text{応力集中度} \equiv \text{最大主応力} / \text{負荷荷重} \quad (4)$$

なお、応力集中度は、破壊源の半径(a)と破壊源からの距離(r)の比 r/a に依存する量である。そこで、短径(2a)を一定とし、 $r/a = 0.1$ の位置での応力集中度を計算した。計算結果を、Fig. 7, Fig. 8に示す。Fig. 7は、Fig. 6-(b)の場合について、楕円短径(2a)を一定として、 c を

変化させた時の試験片中央部付近の応力分布を示したものである。Fig. 7では、応力分布は試験片の中央部より左右対称となるので左半分を図示した。Fig. 7より最大主応力は、卵形破壊源の先端部に発生し、 c/a が大きくなるにつれて増加した。Fig. 8に形状係数と応力集中度の関係を示す。Fig. 7より、応力集中度は、形状係数が増加するとともに増加したが、形状係数が0.5~2程度の変化では、形状係数が1の球の場合の応力集中度に対して、

Fig.7 Isotropic pressure diagram.

Fig.8 Relation between c/a and Stress concentration ratio.

-20~30%変化することがわかった。従って、今回使用したグリフィスの式は、欠陥の形状効果を考えていないので、グリフィスの式に形状効果として、-20~30%の破壊応力のバラツキを考慮する必要があると考える。本計算結果より、グリフィスの式に破壊源の形状の異方性を考慮すると今回得られたムライトセラミックスの破壊源における応力と欠陥寸法の間には、グリフィスの式に近い関係が得られたと考えられる。但し、今回の解析では、欠陥先端のプロセスゾーンの影響については考慮していないので、今後検討する必要があると考える。

4 結言

ムライトセラミックスの3点曲げ強度の原因となる主な欠陥は、試験片中に多数存在するボアであり、ボアの位置は、試験片ごとに異なり、形状は、不定形であった。曲げ強度を欠陥部に働く応力 σ に換算すると、その応力は、曲げ強度の80~90%程度となった。欠陥部に働く応力と欠陥寸法との間には、 $\sigma = 1420/C^{1/2}$ となる実験式が得られた。実験式の傾きは、球形欠陥を仮定してグリフィスの式で求めた $\sigma = 1070/C^{1/2}$ よりも大きく、同一応力での欠陥寸法は、実測の欠陥寸法の方がグリフィスの式から予測される欠陥寸法より小さくなった。破壊源形状を卵型とし、その長径/短径比 0.5~2の範囲における欠陥にかかる応力集中度は、球型欠陥にかかる応力集中度の±30%増減することがわかった。

文献

- 1) 鈴木弘茂編：高温セラミックス材料 日刊工業、(1985) 323.
- 2) 大橋一利：破壊のメカニズム 丸善、(1987) 93