α -アルミナ単結晶と多結晶の K_I - v 特性について†

塩 野 剛 司* 大 田 陸 夫** 曾 我 直 弘**

 K_I - v Diagram for Single- and Poly-Crystalline α -Alumina

by

Takeshi SHIONO, Rikuo OTA and Naohiro SOGA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Although the relation between stress intensity factor (K_I) and crack velocity (v) in polycrystalline materials is to be affected by their microstructures such as grain size, porosity, grain boundary and so on, the dependence of subcritical crack growth on microstructures has rarely been investigated. Therefore, in this study, the K_I - v relations for single- and poly-crystalline α -alumina were examined in order to obtain the information about such dependence and to study the stress corrosion mechanism in α -alumina.

The specimens with a Chevron notch were fractured by the 4-points bending technique. The tests were carried out under a constant crosshead speed of 0.005 mm/min. in air (20°C, 67% rh) and distilled water. The K_I - v relations were obtained by the compliance analysis of load-deflection curves of stable fracture. Also the effective fracture energy (γ_{eff}) was measured by using the work-of-fracture technique.

The values of γ_{eff} for two polycrystalline bodies were 35.30 J/m² and 15.74 J/m² in air, which were larger than that of single crystal (3.50 J/m²). The positions of the curves in K_I - v diagram for three materials corresponded to the magnitude of γ_{eff} . The difference in γ_{eff} between two polycrystalline bodies was explained on the basis of grain size. The n -values in $v = AK_I^n$ measured in air and distilled water were nearly equal, and they were 65, 50, and 27 for single-, large grain and small grain poly-crystalline bodies, respectively. This difference may be attributable to the purity of alumina in the bodies. Stress corrosion was hardly observed in single crystal. For the polycrystalline bodies, the stress corrosion resistance was better in a higher purity alumina body. Consequently, it seems that the stress corrosion resistance of polycrystalline bodies depends largely on that of glassy phases in grainboundaries.

(Received Feb. 14, 1983)

キー・ワード： α -アルミナ，応力腐食，コンプライアンス法

1 緒 言

近年，セラミック材料の多様化につれて環境の影響を受けて起る強度低下が重要な課題となってきた。この強度低下は，クラック先端で化学反応を伴った応力腐食が起り，クラックを成長させることによると考えられている。応力拡大係数 (K_I) とクラック速度 (v) の関係を求めることは，このような臨界応力以下でのゆっくりとしたクラック成長を調べるうえで重要である。ガラスの応力腐食については種々の観点から研究が行われており，水の存在下でクラックの成長は特に著しい。しかしながら，多結晶体の応力腐食に

ついては，Evans⁵⁾ の α -アルミナに関する報告や松井らの碍子に関する報告などが行われているものの，まだ充分な知見が得られたとはいえない。

著者らは，以前に α -アルミナ多結晶体の水による応力腐食反応において，その反応次数がほぼ1であることを報告したが，これが α -アルミナ結晶粒子の本質的な性質によるものか，粒界に存在するガラス相などのような多結晶体であるために現れるものかについては明らかにすることができなかった。また，多結晶体における K_I - v の関係は他の力学的パラメータと同様に，粒子径や気孔の形状や量，粒界相に含まれる不純物などといった微細構造に大きく依存していると考えられるが，このような微細構造が K_I - v 曲線で示されるゆっくりとしたクラック成長にどのような影響を

† 原稿受理 昭和58年2月14日

* 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

及ぼすかについてはほとんど調べられていない。そこで本研究では、まず K_{I-V} の関係を α-アルミナ単結晶および多結晶について求め、α-アルミナ結晶粒子自体の応力腐食性を調べるとともに、多結晶体の破壊機構を検討した。また同時に有効破壊エネルギー (γ_{eff}) の算出も行った。

2 実験方法

2.1 試験片および測定装置

多結晶試料としては普通焼成 α-アルミナ（鳴海製陶社製）を用いた。アルミナ純度は、96%と99.7%の2種類であり、以後、純度の高い方を試料A、低い方を試料Bと呼ぶ。試料A、Bの平均粒径はそれぞれ5μmと15μmであったが、特に試料Aは数μm～30μmとかなり広い粒子分布を示した。試料A、Bの各1ロットより5×5×100mmの直方体を切り出し、Fig.1に示すようなシェブロンノッチを導入し試験片とした。シェブロンノッチは三角形の頂点の角度(θ)が $\pi/2$ 、底辺が試験片の厚さ(B)になるように加工した。単結晶試料は引き上げ法によって作製された板状のもの（京セラ社製）を用いた。以後、この単結晶を試料Cと呼ぶ。試料Cより上記と同形状のものを作製し試験片とした。このとき、破面が(110)面、クラックの進展方向が[11-20]軸方向になるように加工した。

試験片の破壊実験は島津オートグラフ IS-5000を用い、四点曲げで行った。ナイフエッジは上部スパン長さ6.5mm、下部スパン長さ85mmで、高純度α-アルミナ焼結体を用いて作製した。クロスヘッド降下速度は、安定破壊を起させるために装置の最低速度で

ある0.005mm/minとした。荷重の測定には20kgロードセルを用い、ロードセル上部に直接水浴を有した容器を取り付け、その中で大気中（温度：20℃、相対湿度：67%）および蒸留水中での測定を行った。

2.2 解析方法

Bluhm⁸⁾は、シェブロンノッチを有した試験片について、クラック進展に対するコンプライアンス変化の理論計算を行っている。これは、Fig.1(b)に示すように試験片を等間隔(z)で n 個のスライス部分に分割し、それぞれのスライス部分のコンプライアンスを求めることにより、試験片全体のコンプライアンスを算出するという方法である。以下述べる計算式のパラメータをFig.1に示す。

いま、クラックの深さが a 、クラック先端の長さが b 、 b の中に含まれるスライス数が m 個の場合を考える。(Fig.1(b))このとき、 b に含まれる各スライスのコンプライアンス(λ_s)は、次式で与えられる。^{9,10)}

$$\lambda_s(\alpha) = \frac{2}{Ez} \int_0^a Y^2(\xi) d\xi + \lambda_s^* \quad (1)$$

残りの $n-m$ 個の部分については、シェブロンノッチは試験片の厚み方向と φ の角度をなしているが、近似的に厚み方向と平行、すなわち $\varphi=0$ と仮定すると、式(1)と同様に各スライスのコンプライアンス(λ_s)は、式(2)で与えられる。

$$\lambda_s(\xi) = \frac{2}{Ez} \int_0^\xi Y^2(\xi) d\xi + \lambda_s^* \quad (2)$$

ここで E はヤング率、 α と ξ は無次元クラック長さと言われるもので次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{a_0 + a}{W} \quad (3)$$

$$\xi = \frac{x}{W} \quad (4)$$

式(1)、(2)中の Y は、スパン長さ(S_1 , S_2)および試験片の形状によって決まる関数で、次式で与えられる。¹¹⁾

$$Y = \left(\frac{S_1 - S_2}{W} \right) \frac{3\Gamma_M \sqrt{x}}{2(1-x)^{3/2}} \quad (5)$$

ここで

$$\Gamma_M = 1.9887 - 1.326x - \frac{(3.49 - 0.68x + 1.35x^2)x(1-x)}{(1+x)^2} \quad (6)$$

また、 λ_s^* はノッチやクラックの入っていないときの各スライス部分のコンプライアンスで次式により与えられる。⁸⁾

$$\lambda_s^* = \frac{1}{Ez} \left(\frac{S_1 - S_2}{W} \right)^2 \left[\frac{S_1 + 2S_2}{4W} + \frac{W(1+\nu)}{2(S_1 - S_2)} \right] \quad (7)$$

ここで、 ν はポアソン比である。

試験片全体のコンプライアンス(λ)は、各スライス部分のコンプライアンスの並列和として示されるから

Fig. 1. 4-points bend bar specimen (a), and its notch cross-section (b).

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_{i=1}^m \left[\frac{1}{\lambda_s(\alpha)} \right]_i + k \sum_{i=m+1}^n \left[\frac{1}{\lambda_s(\xi)} \right]_i \quad (8)$$

となる。ここで k は、Interlaminar shear factor と呼ばれるもので、式(2)の解析では $\varphi=0$ と仮定したが実際には、 $\varphi=\pi/4$ で実験を行っているため、この差を補正する係数である。 k はスパン長さや試料形状にも依存するが、ここでは $\varphi(\text{rad})$ の関数として表されている式(9)を用いた。

$$k = 1 + 2.263\varphi - 4.744\varphi^2 + 4.699\varphi^3 - 1.774\varphi^4 \quad (9)$$

$$(0 < \varphi < 1)$$

Bluhm のスライス法を用いて 試料B の理論コンプライアンス曲線を、シェブロンノッチの角度 (θ) を変化させた場合について計算した結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2. Notch angle (θ) dependence of the theoretical compliance curve calculated for sample B.

Fig. 3 に本実験から得られる典型的な荷重 (P)-時間 (t) 曲線を示す。本実験では、定変位速度の条件で測定を行ったので、Fig. 3 の横軸の時間を変位量 (u) と置き換えることができる。いま、この曲線上の任意の点 (u_i, P_i) までのクラックが進んだときのコンプライアンス (λ_i) は、原点とこの点を結んだ直線の傾きの逆数として与えられる。セラミックスのような線型弾性体として取り扱える試験片のコンプライアンスが λ_0 から λ_i まで変化するのは、クラックの進行に基づくものと考えられるので、実験より得られるコンプライアンスの経時変化を式(8)の理論コンプライアンス曲線にあてはめることにより、クラック長さの経時変化を求めることができる。試料Bで得られたクラック長さの経時変化を Fig. 4 に示したが、この曲線上の各点で数値微分を行うことにより任意の時間 (t_i) におけるクラック速度を求めることができる。

荷重緩和後の任意の時間 (t_i) における応力拡大係

Fig. 3. Typical load-time (deflection) curve.

数 (K_{Ii}) は、そのときのコンプライアンス (λ_i) と次のような関係がある。

$$K_{Ii} = \sqrt{\frac{E}{2} \frac{d\lambda_i}{dA} \cdot P_i} \quad (10)$$

ここで、 A はクラックの断面積であって、クラック長さとシェブロンノッチの形状から次式を用いて計算できる。

$$A = a^2 \tan \frac{\theta}{2} \quad (11)$$

Fig. 4 の各点を式(11)にあてはめ、そのときのコンプライアンスについてプロットしたものを Fig. 5 に示す。得られた曲線について数値微分することにより $d\lambda/dA$ は求まる。この値と P より式(10)を用いて K_I を算出できる。

また、本実験では Fig. 3 に示したような安定破壊をした $P-u$ 曲線を数値積分することによって、破壊に要した全エネルギー (U) を求め、さらに、それを破壊面の投影面積 (A) の 2 倍で割ることにより、有

Fig. 4. Crack length-time curve obtained from the compliance analysis for sample B.

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

有効破壊エネルギー (γ_{eff}) を算出した。(式(12))

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{U}{2A} \quad (12)$$

3 結果および考察

3・1 有効破壊エネルギー

Table I に各々試料に対する有効破壊エネルギー (γ_{eff}) を示す。試料Aは、試料Bに比べ相当に高い値を示しているが、これは微細構造に起因していると考えられる。

Table I. Comparison of effective fracture energy in each sample.

	Sample A	Sample B	Sample C
$\gamma_{\text{eff}}(\text{J/m}^2)$	35.30 ± 4.67	15.74 ± 1.17	3.50 ± 0.07

破壊エネルギーが、微細構造に大きく依存することは従来の実験でもよく認められている。^{13)~16)} 例えば、Freiman¹⁵⁾ らは、微細構造の異なった種々の α -アルミナ多結晶体の破壊エネルギーを算出しているが、それによると、アルミナ純度が85~99.9%においては、純度の差よりも粒径依存性が強く現れている。この破壊エネルギーの粒径依存性は、粒径の増加に伴い破壊様式が粒界割れから粒内割れへ移行するためと言われている。¹⁷⁾ しかしながら、走査型電子顕微鏡による破断面の観察によれば Fig.6 のように、試料AとBとでは粒径が異なっているにもかかわらず破壊様式の著しい変化は見られない。

試料A, Bについて得られた典型的な破面を Fig.7 に示すが、これから試料Bでは比較的平面的にクラックが進展しているのに対し、試料Aではかなり起伏のあることがわかる。このことは式(12)を用いて γ_{eff} を算出する際のクラックの断面積が適切でなかったこと

(a)

(b)

Fig. 6. SEM photographs in the center of fractured surface (a) sample A, (b) sample B.

(a)

(b)

Fig. 7. SEM photographs of fractured surface (a) sample A, (b) sample B.

を示している。すなわち、 r_{eff} を算出するときに一般に用いられる破面の断面積 (A) は、単に三角形部分の投影面積を用いているので実際に Fig. 7 で見られるような起伏を考慮に入れていない。したがって、試料Aのように起伏が大きくなると A を過小評価することになり r_{eff} が大きくなると考えられる。このような起伏が大きい場合にはマイクロクラックや主クラックの枝分れが起りやすく、このため r_{eff} が大きくなっていることも考えられる。例えば、Rice^{16,18)}らは熱膨張係数の異方性に起因した内部応力と外部応力とによるマイクロクラックの発生が、破壊エネルギーの増加をもたらすということを報告しており、実際に熱膨張係数の異方性を基にモデルをたて、実験値とかなりよい一致を見ている。

3・2 K_I - v 特性

大気中 (温度: 20℃, 相対湿度: 67%) で得られた各試料の応力拡大係数 (K_I) とクラック速度 (v) の関係を Fig. 8 に示す。試料A, B, Cの順で K_I - v 曲線の位置が低応力拡大係数側に移動している。この原因は上述の破壊エネルギー (γ) と大きな関係がある。すなわち、 K_I は γ とヤング率 (E) を用いると $K_I = \sqrt{2E\gamma}$ で表せるが、破壊開始後のすべりの点の K_I を γ に換算し、その平均をとると上述の破壊エネルギーが得られる。したがって、 K_I - v 曲線の位置についても粒径の差による破面の状態が大きな影響を与えることがわかる。

Fig. 8. Crack velocity-stress intensity factor curves for single- and two kinds of polycrystalline α -alumina in air.

各試料の K_I - v 曲線を比較すると、その傾きは試料B, A, Cの順で大きくなっている。この傾きはクラック速度の応力感感性を示すものであり、言い換えれば、傾きが大きくなるほどクラックの進展が化学的な要素よりもむしろ機械的な要素に支配されることを示している。すなわち、多結晶試料より単結晶試料の方が、また多結晶試料においては不純物の少ない方が応

力腐食反応を受けにくいと考えられる。

経験的に応力拡大係数 (K_I) とクラック速度 (v) の関係は、 $v = AK_I^n$ の形で表されることが多い。ここで A と n は定数であるが、 n は疲労現象と密接な関係をもち材料の寿命予測をするうえで重要なパラメータである。 α -アルミナ単結晶における K_I - v の関係については、Weiderhorn¹⁹⁾が Double cantilever beam 法を用いて (10 $\bar{1}2$) 面について測定を行っている以外には報告がないが、それによると n として 40~100 とかなり広い幅をもつ値が与えられている。本実験の K_I - v 曲線から求まる α -アルミナ単結晶の n 値は約 65 であり、破壊した結晶面は異なるが Weiderhorn の値と似た値が得られた。

これに対し多結晶試料A, Bの n 値はそれぞれ約 50 と 27 であり、不純物の少ない試料は単結晶の値に近い値を示した。試料Bに対する27という値は試料Aや単結晶試料に比べるとかなり低いので、 α -アルミナ粒子固有のものではないことが考えられる。Weiderhorn²⁰⁾らは種々の組成のガラスについて K_I - v の関係を調べているが、それによると酸化アルミニウムを 20 wt% 含むアルミノケイ酸塩ガラスの n 値は約 25 である。試料Bの値がこの値に近いことから、試料Bの疲労現象は粒界相に含まれるガラス相によって大きく支配されていると考えられる。

Fig. 9 に蒸留水中で測定した各試料の K_I - v 曲線を実線で示したが、破線で示した空気中の場合と同様、不純物が少なくなるにつれて水に対する影響が少なくなることがわかる。さらに、各試料において大気中および蒸留水中での K_I - v 曲線の傾きはほとんど変化は認められないが、このことは大気中および蒸留水中での応力腐食反応機構が同じであることを示しており大気中の疲労も空気中の水蒸気と反応が主体であると結論できる。

Fig. 9. Comparison of K_I - v relations measured in air and distilled water for each sample.

単結晶試料については、便宜上、蒸留水中の測定結果を大気中での結果より左側に描いているが、実際はほとんど差は見られなかった。このことから、 α -アルミナ単結晶ではほとんど応力腐食反応が存在しないと考えられる。

4 結 論

α -アルミナ単結晶および純度の異なる2種類の α -アルミナ多結晶体の K_{I-V} 特性を、大気中（温度：20℃，相対湿度：67%）および蒸留水中で、コンプライアンス法を用いて測定した。同時に有効破壊エネルギー (γ_{eff}) も算出した。

γ_{eff} の値および K_{I-V} 曲線の位置は互いに関係があり、いずれも粒径に大きく依存していた。水に対する応力腐食性は、単結晶 α -アルミナではほとんど見られなかった。多結晶 α -アルミナにおいては添加物の少ない方が耐応力腐食性にすぐれることがわかった。すなわち、 α -アルミナ多結晶体では粒界相の応力腐食反応が、多結晶体自身の耐応力腐食性に大きな影響を与えると結論できる。

本研究は文部省科学研究費(一般研究(A)58430014)の援助により行ったものである。なお本研究の遂行に当たり、試料を提供して頂いた鳴海製陶(株)是川公毅、坂本明の両氏に感謝の意を表します。

(昭和57年12月8日 第13回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) S. W. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., **50**, 407 (1967).
- 2) S. W. Wiederhorn and L. H. Bolz, *ibid.*, **53**, 543 (1970).
- 3) N. Soga, T. Okamoto, T. Hanada and M. Kunugi, *ibid.*, **62**, 309 (1979).
- 4) C. J. Simmons and S. W. Freiman, *ibid.*, **64**, 683 (1981).
- 5) A. G. Evans, J. Mater. Sci., **7**, 1137 (1972).
- 6) M. Matsui, T. Soma and I. Oda, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 4, edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. E. Lange, 711 (1978) Plenum Press, New York
- 7) 曾我直弘, 塩野剛司, 平尾一之, 昭和57年窯業協会窯業基礎討論会講演要旨集, A2-05 (1982).
- 8) J. I. Bluhm, Eng. Fract. Mech., **7**, 593 (1975).
- 9) D. Munz, R. T. Bubsey and J. L. Shannon, Jr., J. Am. Ceram. Soc., **63**, 300 (1980).
- 10) 西田俊彦, 武井喜樹, 西川友三, 窯業協会誌, **90**, 254 (1982).
- 11) J. E. Srawley and B. Cross, "Crack and Fracture", 559, ASTM (1976) Philadelphia Pa.
- 12) 岡村弘之, "線形破壊力学入門", 4章 (1976) 培風館
- 13) L. A. Simpson, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 7 (1973).
- 14) L. A. Simpson, *ibid.*, **56**, 610 (1973).
- 15) S. W. Freiman, K. R. McKinney and H. L. Smith, "Fracture Mechanics of Ceramics" Vol. 2 edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, 659 (1974) Plenum Press, New York
- 16) R. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 345 (1981).
- 17) P. L. Gutshall and G. E. Grass, Eng. Fract. Mech., **1**, 463 (1969).
- 18) R. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 354 (1981).
- 19) S. W. Wiederhorn, "Fracture Mechanics of Ceramics" Vol. 2 edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, 613 (1974) Plenum Press, New York