

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響
Title(English)	
著者(和文)	安田公一
Author(English)	KOUICHI YASUDA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2549号, 授与年月日:1993年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2549号, Conferred date:1993/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文  
平成5年度

複合系セラミックスの破壊靱性に  
及ぼす微細組織の影響

安田公一

東京工業大学  
無機材料工学

# 目次

第1章	緒論	[1-40]
1.1	緒言	1
1.2	高温構造用セラミックスに関する既往の研究	2
1.3	本論文の目的と意義	17
1.4	本論文の構成	18
	参考文献	19
	図表	30
第2章	粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響に関する理論解析	[41-60]
2.1	緒言	41
2.2	マトリックスとヤング率が異なる不均一介在物群を含む物体の破壊靱性	41
2.3	マトリックスと熱膨張係数が異なる介在物群を含む物体の破壊靱性	47
2.4	考察	50
2.5	結言	51
	参考文献	51
	図表	53
第3章	粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響	[61-109]
3.1	緒言	61
3.2	多結晶チタニアの破壊靱性に及ぼすき裂の影響	61
3.3	多結晶黒鉛の破壊靱性に及ぼす気孔形状の影響	66
3.4	多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす気孔率の影響	73
3.5	結言	76
	参考文献	76
	図表	78

第4章	粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性の影響	[110-156]
4.1	緒言	110
4.2	多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす熱膨張係数の大きな介在物の影響	110
4.3	多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼす熱膨張係数の小さな介在物の影響	114
4.4	結言	122
	参考文献	123
	図表	124
第5章	粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響	[157-186]
5.1	緒言	157
5.2	多結晶アルミナの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響	157
5.3	多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響	161
5.4	結言	166
	参考文献	167
	図表	168
第6章	繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法の検討	- [187-222]
6.1	緒言	187
6.2	複数の破壊原因が共存する場合の単繊維の欠陥寸法分布関数の導出	187
6.3	炭素繊維の欠陥寸法分布の推定	193
6.4	実破壊エネルギーによる繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法の検討	196
6.5	結言	201
	参考文献	202
	図表	204

第7章	クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックス の材料設計 -----	[223-237]
7.1	緒言 -----	223
7.2	複合系セラミックスの破壊靱性に関する総合考察 -----	223
7.3	クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックス の材料設計手法 -----	226
7.4	結言 -----	228
	参考文献 -----	228
	図表 -----	231
第8章	結論 -----	[238-240]
	本論文に関連した発表論文一覧 -----	[241-244]
	謝辞 -----	[245-246]

# 第1章 緒論

## 1.1 緒言

人類が石器を使用し始めたのは約200万年前の旧石器時代からと推定され、また、火を使用して土器を作るようになったのは紀元前8000年頃からと考えられている。すなわち、人類が初めて手にした道具はセラミックスであり、これを使いこなすことによって、自然の中から有用な道具を意図的に作り出せることを覚えていったのである。その後、紀元前3000年頃から4大文明が起り、青銅器あるいは鉄器時代に移行していった。この間、セラミックスはしばらく道具としての主役の座を金属に譲り、装飾品や食器などに利用されるに留まった。しかし、1700年代に高炉製鉄技術が開発されると、セラミックスは耐火物として再認識されるようになり、1900年代には近代化学工業での耐食部品や電気通信産業での絶縁部品などにも応用された。現在では、自動車用点火プラグ、光ファイバー、IC基板など、セラミックスの応用範囲も多岐にわたっている。このように、セラミックスは近代産業と共に復活し着実に進歩してきたが、それは高温安定性、耐食性、絶縁性などのセラミックス本来の特徴をうまく利用してきたからであった。

しかし、1973年のオイル・ショックを契機にエネルギーの有効利用が社会的要請となり、セラミックスに対する従来の考え方に変更が迫られるようになった。それは、金属が使用できない極限環境下での構造材料として、セラミックスを使用するという新しい考え方であった。例えば、化石燃料の有効利用を目的として、多種燃料適合性・高効率という特徴を持つガスタービンエンジンの開発が国家プロジェクトとして実施され、セラミックス製のタービン・ローターなどが現在試作されている。また、発電衛星による太陽エネルギーの地上送電を目的として、これに関わる宇宙往還機の開発も進められているが、これにも2000°Cの超高温下で使用できるセラミックスが必要とされている。その他、トカマク型核融合炉の第1壁材料には、低 $\alpha$ 性が着目されて炭素系セラミックスが候補材料として挙げられている。このように、従来、破壊応力のばらつきが大きく、脆性破壊することから、構造材料には使用できないと考えられていたセラミックスを、むしろ積極的に制御して、これまでの概念では捉えきれない新しい材料として再生させる時代に、現在、突入しているのである。すなわち、これはセラミックスに課せられた歴史的必然であろう。なぜならば、火の使用、高炉製鉄技術、近代化学工業、電気通信産業など、これまでなされた画期的な技術革新の裏には常に新しい概念のセラミックスが存在し、これらがその時代その時代の極限状態を制御することによって、初めて技術革新が達成されてきたという歴史的経緯があるからである。したがって、エネルギー・環境問題での不安を現実のものとして受け止め始めた人類にとって、高温構造用セラミックスの開発は人類の将来を左右する重要課題であり、また、この新しい道具を手に入れることによって、快適で

豊かな社会が実現できるのである。このような視点に立つ時、100年後の社会に高温構造用セラミックスが一般の材料として使われているようになるためには、今、何を研究すべきなのか、このことを明確にしておく必要がある。そこで次節では、高温構造用セラミックスに関する既往の研究について整理し、現状の問題点を明かにしたい。

## 1.2 高温構造用セラミックスに関する既往の研究

高温構造用セラミックスに関する研究は、Fig.1-1に示すように主に3つの期間に区分することができる。まず、第1期はGriffith, Irwin, Weibullなどが線形弾性脆性固体の破壊現象に関する古典論を構築した1920年代から1950年代までの期間である。第2期はこれら古典論が高温構造用セラミックスの研究に導入される以前の1950年代から1970年代前半までの期間である。そして、第3期は粒子分散あるいは繊維強化による複合化と線形弾性破壊力学による評価が導入された1970年代後半から現在までの期間である。ただし、1970年代を中心とする第2期と第3期の間には、多結晶セラミックスの破壊エネルギーが重点的に検討された移行期が存在すると考えられる。以下に、各々の期間における既往の研究について整理する。

### (1) 線形弾性脆性固体の破壊に関する古典論 (第1期)

1920年にGriffith<sup>1)</sup>は線形弾性脆性固体の破壊現象を理解するための画期的な考え方を提案した。彼はFig.1-2に示すような無限遠で均一な外部応力 $\sigma_{33}^0$ が作用する物体に長さ $2a_1$ のまき裂(2次元貫通き裂)が存在する場合を考え、そのGibbs自由エネルギー変化の停留値からまき裂の進展条件を次式のように定式化した。

$$\frac{\partial}{\partial a_1} \left[ 4a_1 \gamma - \frac{\pi(1-\nu)(a_1)^2(\sigma_{33}^0)^2}{2\mu} \right] = 0 \quad (1-1)$$

ここで、 $\gamma$ は物体の表面エネルギー、 $\mu$ は剛性率、 $\nu$ はポアソン比である。すなわち、大括弧内の第1項はまき裂の存在による表面エネルギーの変化分であり、第2項はまき裂の存在による力学的ポテンシャルエネルギーの変化分である。これより、外部応力の臨界値 $(\sigma_{33}^0)_c$ は次式のように表すことができ、ガラスなどの線形弾性脆性固体の破壊現象をうまく説明することができた。

$$(\sigma_{33}^0)_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)a_1}} \quad (1-2)$$

1950年代になると、Irwin<sup>2-4)</sup>がGriffith理論を再評価し、新たに線形弾性破壊力学を構築した。まず、Griffith理論におけるまき裂の微小進展による力学

的ポテンシャルエネルギー変化をエネルギー解放率  $G_I$  と解釈し直し、次式のように表した。

$$G_I = \frac{\partial}{\partial a_1} \left[ \frac{\pi (1-\nu) (a_1)^2 (\sigma_{33}^0)^2}{2\mu} \right]$$

$$= \frac{\pi (1-\nu) a_1 (\sigma_{33}^0)^2}{\mu} \quad (1-3)$$

これと主き裂先端近傍の局所応力場との関係から、新たに応力拡大係数  $K_I$  を次式のように定義した。

$$K_I = (\sigma_{33}^0) \sqrt{\pi a_1} \quad (1-4)$$

さらに、エネルギー解放率や応力拡大係数が物質固有の臨界値（臨界エネルギー解放率  $G_{Ic}$  や臨界応力拡大係数  $K_{Ic}$ ）に達することを破壊の必要条件とし、これら臨界値を総称して破壊靱性（fracture toughness）と呼んだ。その後、この線形弾性破壊力学はOrwan<sup>5)</sup> やIrwin<sup>6)</sup> の塑性域補正の考え方を取り入れて、炭素鋼の脆性破壊をうまく説明し、大型構造部材の設計手法として確立していったのである。その他、線形弾性体以外への破壊力学の適用も検討され、非線形弾性体に対してはRice<sup>7)</sup> のJ積分、弾塑性体に対してはKishimotoら<sup>8)</sup> のJ積分、混合モード問題に対しては渡辺<sup>9)</sup> のき裂エネルギー密度などが、これまでに破壊靱性パラメータとして各々提唱されている。

このような破壊のクライテリアの他に、線形弾性脆性固体の破壊現象を理解するための、もう1つ重要な考え方がWeibull<sup>10, 11)</sup> によって1939年に提案された。彼はFig.1-3(a)に示すような最弱リンク説に基づいて、線形弾性脆性固体の破壊応力分布が次式の単一モードワイブル分布で表せることを示した。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (1-5)$$

ここで、 $F(\sigma)$  は応力  $\sigma$  における破壊確率である。また、 $m$ 、 $\sigma_0$ 、 $\sigma_u$  はワイブル分布の形状母数、尺度母数、位置母数である。これより、 $\ln \sigma$  に対して  $\ln \ln [1 / \{1 - F(\sigma)\}]$  をプロットすると、Fig.1-3(b)に示した直線関係が得られ、その傾きがワイブル分布の形状母数  $m$  を示している。その後、Kao<sup>12)</sup> による混合モードワイブル分布や、Bolotin<sup>13)</sup>、松尾ら<sup>14-16)</sup>、Johnson<sup>17)</sup> による競合モードワイブル分布も定式化され、これまでに、いくつかのセラミックスに適用されてきた。また、多軸応力状態に適用できる分布関数についても、松尾ら<sup>15, 16)</sup>、Batdorf<sup>18)</sup>、Evans<sup>19)</sup> などの研究があり、タービン・ローターな

どの複雑形状部品の多軸保証試験の理論解析に応用されている<sup>20, 21)</sup>。その他、松尾ら<sup>22-25)</sup>はOhとFinnieの破壊位置の確率論<sup>26)</sup>を競合モードに拡張し、欠陥寸法分布やその配向分布についても理論解析を行っている。

## (2) 組織制御による多結晶セラミックスの高強度化 (第2期)

1950年代以降、線形弾性破壊力学は金属の脆性破壊を中心に発達し、セラミックスには1970年代後半になってから本格的に導入されることになった。このため1970年代前半までは、破壊応力のみでセラミックスは評価され、粒径・気孔率・添加物・熱処理など、組織制御による高強度化が主に検討されてきた。

多結晶セラミックスの破壊応力 $\sigma_f$ に及ぼす粒径 $d$ の影響は、まず、金属で展開されたOrowanの式あるいはPetchの式を用いて検討されている。1933年にOrowan<sup>27, 28)</sup>は線形弾性脆性固体中の欠陥が粒径と同程度の大きさであると仮定し、Griffithの導出した(1-2)式の主き裂長さ $2a_1$ を粒径 $d$ に置換することにより次式を導出した。

$$\sigma_f = K d^{-1/2} \quad (1-6)$$

ここで、 $K$ は比例定数である。一方、1953年にPetch<sup>29)</sup>は粒内のすべり面を移動してきた転位が粒界に集積して欠陥を生成すると仮定して、次式を導出した。

$$\sigma_f = \sigma_0 + K' d^{-1/2} \quad (1-7)$$

ここで、 $\sigma_0$ は転位がすべり面を移動する時の摩擦応力、 $K'$ は比例定数である。これより、Orowanの式およびPetchの式は共に破壊応力 $\sigma_f$ が粒径 $d$ の $-1/2$ 乗に比例することがわかる。1959年には、Knudsen<sup>30)</sup>がセラミックスを含むいくつかの脆性材料に上式を適用し、むしろ、次式で整理する方が妥当であると報告した。

$$\sigma_f = K'' d^{-a} \quad (1-8)$$

ここで、 $a$ は破壊応力の粒径依存性を表すパラメータ、 $K''$ は比例定数である。その後、Spriggsら<sup>30-32)</sup>、あるいはEvansとDavidge<sup>33)</sup>により多結晶マグネシアや多結晶アルミナについて詳細に検討され、破壊応力の粒径依存性は試験片の表面状態に大きく依存していることが明かにされた。また、1965年にはCarniglia<sup>35)</sup>が2branch挙動を提案し、さらに1972年には物理的根拠が明確でないKnudsenの式は用いずに、Orowan/Petchの式による2branch挙動で解釈すべきだと再び主張している<sup>36)</sup>。その他、KirchnerとGruver<sup>37)</sup>は多結晶チタニアの破壊応力の粒径依存性を検討し、結晶異方性との関連についても考察している。

多結晶セラミックスの破壊応力 $\sigma_f$ に及ぼす気孔率 $P$ の影響については、1953年にRyshkewitch<sup>38)</sup>あるいはDuckworth<sup>39)</sup>が提案した次式によって整理されることが多い。

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (1-9)$$

ここで、 $\sigma_0$ は気孔率が0の時の破壊応力、 $b$ は破壊応力の気孔率依存性を表すパラメータで、通常、3から11の範囲の値となる。これより、 $P$ に対して $\ln \sigma_f$ をプロットすると直線関係が得られ、その傾きが $-b$ となることがわかる。1959年にはKnudsen<sup>30)</sup>が球状粒子の充填モデルを仮定し、破壊応力が粒子間の接触面積に比例するならば、気孔率が約10%までは(1-9)式が成立している。ただし、気孔率依存性のパラメータ $b$ の物理的意味は現時点でも明かではなく、やはり(1-9)式は経験式と考える方が妥当であろう。この他に、Bal'shin<sup>40)</sup>の式やEudier<sup>41)</sup>の式なども提案されているが、これらはあまり使われていない。

多結晶セラミックスの破壊応力に及ぼす添加物や熱処理の影響については、まず、単結晶の流動応力に及ぼす固溶強化・析出強化に関する研究から始まった。1964年にGrovesとFine<sup>42)</sup>はマグネシア単結晶にFeを添加し、圧子圧入により生成したすべり帯長さを検討した。その結果、 $Fe^{2+}$ で存在する場合にはすべり帯長さは高純度マグネシア単結晶と同じであるが、 $Fe^{3+}$ の形で固溶するとすべり帯長さが短くなり、固溶強化が起こることを示した。また、焼鈍して $MgFe_2O_4$ 粒子を析出させると、さらにすべり帯長さが短くなって、析出強化も起こることを示した。同様の傾向をDavidge<sup>43)</sup>、GrabmaierとFalckenberg<sup>44)</sup>、SrinivasanとStoebe<sup>45)</sup>、KruseとFine<sup>46)</sup>も報告している。

これに伴って、多結晶セラミックスの破壊応力に及ぼす添加物や熱処理の影響も多岐にわたって検討されるようになった。例えば多結晶スピネルに関しては、1965年にGalkinaとPolil'skii<sup>47)</sup>がスピネル-マグネシア系の、1969年にBaileyとRussell<sup>48)</sup>がスピネル-アルミナ系の破壊応力と組成の関係について検討した。その後、神崎ら<sup>49, 50)</sup>はマグネシア-スピネル-アルミナ系を系統的に調べ、1980年にアルミナ過剰多結晶スピネルにおける析出強化についても報告した。多結晶マグネシアに関しては、1972年にRice<sup>51)</sup>がLiF, CaO,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ を添加した場合を検討し、試料のキャラクタリゼーションを明かにはしていないが、LiF以外の添加物により破壊応力が減少すると結論した。多結晶アルミナに関しては、1975年にFunkenbuschとSmith<sup>52, 53)</sup>がMgOとCaOを同時に添加すると粒界にCa原子のみが偏析し、Caの存在量の増加と共に多結晶アルミナの破壊靱性が減少することを報告した。しかし、CaOのみを添加して検討したDewithとHattu<sup>54)</sup>はCaOは多結晶アルミナの破壊靱性に影響を及ぼさないと結論している。

さらに、1970年代に入ると難焼結性とされていた炭化ケイ素や窒化ケイ素の焼結法が再検討され、焼結助剤の種類と量を中心にして焼結条件と破壊応力の関係について広範囲に検討されるようになった。例えば多結晶炭化ケイ素に関しては、1973年にProchazkaとCharles<sup>55, 56)</sup>が焼結助剤としてBだけでなく、Cも添加することにより、異常粒成長が抑制されて破壊応力が増加することを報告した。多結晶窒化ケイ素に関しては、1974年にTsugeら<sup>57-59)</sup>が $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系焼結助剤を用いて、粒界相の結晶化処理により、高温下の破壊応力が増加することを示した。また、Richerson<sup>60)</sup>、あるいはIskoeら<sup>61)</sup>は多結晶窒化ケイ素の助剤添加量が少ない方が、高温下での破壊応力が大きいことを報告した。これは1980年代のガス圧焼結法やHIP焼結法の開発へと継続していく考え方である。また、このような難焼結性セラミックスの作製法に関する研究の延長線上には、福長らによるダイヤモンドやc-BNの超高压合成<sup>62-64)</sup>、あるいは井関ら<sup>65-67)</sup>によるセラミックス/金属接合なども位置付けることができる。

以上述べたように、組織制御による多結晶セラミックスの高強度化については、多岐にわたって検討されている。しかし、微細組織の変化に伴う高強度化が、破壊靱性の変化に起因するものなのか、あるいは欠陥寸法の変化に起因するものなのかについては、これらの研究では明確に意識されていないことがわかる。また、現象論的記述に留まっていたり、試料のキャラクタリゼーションが不十分であったり、あるいは矛盾した報告なども少なくない。このような状況において、線形弾性破壊力学が高温構造用セラミックスに1970年代後半から本格的に導入され、破壊靱性による評価に重点が移っていくのである。この移行期に活発に議論された破壊エネルギーに関する研究を次項では整理したい。

### (3) 多結晶セラミックスの破壊エネルギーの評価 (第2期から第3期への移行期)

破壊エネルギーは、単位面積だけ破面が新たに生成するのに必要な仕事として一般に定義されている。したがって、き裂進展に伴う力学的ポテンシャルエネルギー変化がき裂の表面エネルギーに全て変換されるならば、ここで言う破壊エネルギーは物体の表面エネルギーに等しいと考えられる。このような観点に立って1930年代から1960年代にかけて、Obreimov<sup>68)</sup>、Bailey<sup>69)</sup>、Gilman<sup>70)</sup>は固体の表面エネルギーの評価法として破壊エネルギーの測定を行った。具体的には、DCB (double cantilever beam) 法で臨界応力拡大係数 $K_{Ic}$ を測定し、これを次式 (Irwinの式) で換算して破壊エネルギー $\gamma$ を求めるという方法 ( $K_{Ic}$ 換算法) である。

$$\gamma = \frac{K_{Ic}^2 (1 - \nu^2)}{2E} \quad (1-10)$$

ここでEはヤング率、 $\nu$ はポアソン比である。したがって、この方法による破壊

エネルギーは、破面間の相互作用のない状況で測定されれば、き裂進展開始時の破壊靱性と同じ物理的意味を有している。なお、SENB (single-edge notch ed beam) 法やDT (double torsion) 法で測定した破壊靱性を破壊エネルギーに換算した場合も、この方法に含めて考えてよい。

一方、1964年にNakayama<sup>71,72)</sup>はシェブロンノッチを導入した試験片を安定破壊させ、次式から破壊エネルギー $\gamma$ を求めるWOF (work of fracture) 法を提案した。

$$\gamma = \frac{W}{2A} \quad (1-11)$$

ここで、Wは最終破断に至るまでの全仕事、Aはノッチリガメント部の投影断面積である。したがって、この方法による破壊エネルギーは破断の全過程における平均的な値を示し、一般的には $K_{Ic}$ 換算法で求めた破壊エネルギーとは一致しない。

これらの報告を契機にして、1970年代を中心にしてセラミックスの破壊エネルギーが広範囲に検討されるようになった。1966年には、Clarke<sup>73)</sup>がWOF法により多結晶マグネシアの破壊エネルギーを測定し、熱力学的表面エネルギーより1桁大きいことを示した。1968年には、DavidgeとTappin<sup>74)</sup>がSENB試験片を用いて、 $K_{Ic}$ 換算法およびWOF法による破壊エネルギーを比較した。その結果、多結晶アルミナでは両者の値は一致したが、多結晶黒鉛ではWOF法がかなり大きな値となることを報告した。1972年には、CoppolaとBradt<sup>75)</sup>が多結晶炭化ケイ素の破壊エネルギーが微細組織によって大きく異なることを示した。1973年には、Simpson<sup>76-78)</sup>が多結晶アルミナの破壊エネルギーについて検討し、測定方法によって破壊エネルギーの値が異なり、特にSENB試験片ではノッチ底のマイクロクラックの影響を考慮しなければならないと報告した。1981年には、Rice<sup>79)</sup>がこれまでの報告を測定方法の違いを区別せずに整理して、破壊エネルギーの粒径依存性と熱膨張異方性の関係について議論した。その結果、Fig.1-4に示すように熱膨張異方性のない多結晶セラミックスでは、破壊エネルギー $\gamma$ が粒径dに依存しないが、熱膨張異方性のある多結晶セラミックスでは、ある粒径で破壊エネルギーが極大値を示すと結論した。このように1970年代においては、測定された破壊エネルギーの物理的意味をあまり明確に意識しないままに、材料や微細組織の違いを議論していた時期であった。このため、線形弾性破壊力学の考え方や評価法も一部導入されているが、敢えてこの時期を第2期から第3期への移行期と著者は位置付けたのである。その後、1980年代に入ると、西田<sup>80-83)</sup>がWOF法を利用したSCG (slow crack growth) の評価法を、Nakayama<sup>84)</sup>、あるいはSakaiとInagaki<sup>85,86)</sup>がき裂進展の安定性に関する理論解析を報告している。

この他、熱膨張異方性によるspontaneous microcrackingについても、この時期に関心が持たれ、いくつかの理論解析が報告されている。1964年には、Clarke<sup>87)</sup>が1粒界モデルにGriffithの考え方を適用して、spontaneous microcrackingの起こる臨界粒径を定式化した。このモデルは1981年にDavidge<sup>88)</sup>により再検討され、粒径分布や配向分布の影響についても議論されている。1978年には、Evans<sup>89)</sup>が等方性マトリックス中に4個の結晶粒を埋め込んだモデルを用い、粒界き裂先端の応力拡大係数から臨界粒径  $d_{critical}$  を次式のように求めた。

$$d_{critical} = \frac{5.2 (1 + \nu)^2 \gamma_{gb}}{\langle E \rangle (\Delta \alpha \Delta T)^2} \quad (1-12)$$

ここで、 $\langle E \rangle$  はヤング率の平均値、 $\Delta \alpha$  は熱膨張係数差、 $\Delta T$  は温度差、 $\nu$  はポアソン比、 $\gamma_{gb}$  は粒界の破壊エネルギーである。さらに、1982年には、FuとEvans<sup>90)</sup>が同様のモデルで stress-induced microcrackingの起こる臨界粒径も定式化した。その結果、stress-induced microcrackingの起こる臨界粒径は(1-12)式のspontaneous microcrackingの起こる臨界粒径の約半分となった。そこで彼らは、Fig.1-4(b)の破壊エネルギーが増加し始める粒径がstress-induced microcrackingの起こる粒径に、破壊エネルギーが極大値を示す粒径がspontaneous microcrackingの起こる粒径に対応すると考察した。この考え方は1981年にRiceとFreiman<sup>91)</sup>が報告した現象論モデルによる解釈とほぼ同様である。この他、1973年にはBradtら<sup>92,93)</sup>が1つの結晶粒に蓄積する弾性エネルギーと粒界の表面エネルギーの釣合いから臨界粒径を求めているが、彼らは全エネルギーを粒径で偏微分しているので、主き裂を想定した線形弾性破壊力学的な理論解析にはなっていない。また、1983年には、Krstic<sup>94-96)</sup>が粒界き裂と結晶粒の寸法比をパラメータとする一連の理論解析を行い、臨界粒径を定式化すると共に破壊応力の粒径依存性が本来、曲線となることを報告している。

このような熱膨張異方性を持つ多結晶セラミックスの他に、分散粒子を含む複合系セラミックスの臨界粒径についても、理論解析が行われた。1968年には、DavidgeとGreen<sup>97)</sup>が全エネルギーを分散粒子の粒径で偏微分して臨界粒径を導出しているが、この理論解析もBradtら<sup>92,93)</sup>と同様に主き裂を想定した線形弾性破壊力学的な理論解析にはなっていない。このモデルは1974年にLange<sup>98)</sup>によって主き裂長さで偏微分するという形式に修正され、さらに1981年にItoら<sup>99)</sup>によって分散粒子よりも熱膨張係数の小さなマトリックスの場合についての臨界粒径が求められている。この他に、1981年にGreen<sup>100)</sup>が、1983年にKrsticとValajic<sup>101)</sup>が界面き裂の応力拡大係数の議論から、球状粒子分散型複合系セラミックスの臨界粒径を導出している。

以上述べたように、破壊エネルギーの評価は1970年代を中心にして高温構造用セラミックスの主要な研究分野となり、また、これを通じて線形弾性破壊力学の考え方や評価法が広く普及していく結果となった。しかし、Griffith理論に

準拠しないで臨界粒径に関する理論解析が行われたり、あるいは、得られた破壊エネルギーの物理的意味を明確にしないまま、熱膨張異方性との関連が議論されてしまう時期でもあった。このような移行期を経て、1970年代後半から始まる第3期では、粒子分散あるいは繊維強化による複合化と線形弾性破壊力学による評価が本格的に導入され、複合系セラミックスの高靱化という新しい観点で活発に研究されることになった。丁度この時期は、オイル・ショックによって高温構造用セラミックスに対する社会的重要性の高まった時期にも対応している。

(4) 粒子分散あるいは繊維強化による複合系セラミックスの高靱化 (第3期)

1970年代後半から、粒子分散あるいは繊維強化による複合系セラミックスの高靱化に注目が集まるようになり、さらに1980年代中頃の新素材ブームを契機にして、他の分野の研究者をも巻き込んだ複合系セラミックスの開発競争が1990年代初めまで続くことになった。この間に、膨大な数の研究がなされているが、大別すると、ガラスやアルミナをマトリックスとする粒子分散型複合系セラミックスに関する研究、ジルコニア系セラミックスに関する研究、そして炭素繊維やSiCウイスキーを用いた繊維強化型複合系セラミックスに関する研究に分けることができ、ほぼ、この順番で研究の中心が推移していった。

(4.1) ガラスやアルミナをマトリックスとする粒子分散型複合系セラミックスに関する研究

この分野の研究は、まず、分散粒子による応力集中問題について検討された。1933年にGoodier<sup>102)</sup>はマトリックスと異なるヤング率を有する円柱状不均一介在物の場合を理論解析した。その結果、半径  $a$  の円柱状不均一介在物を含む物体に、円柱軸と垂直方向に1軸引張り外部応力  $\sigma^0$  を負荷した場合、距離  $r$  ( $> a$ )、角度  $\theta$  (外部応力軸方向を  $0^\circ$  とする) の位置における半径方向と周方向の応力  $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$  は各々次式のように導出された。

$$\sigma_{rr} = \frac{\sigma^0}{2} (1 + \cos 2\theta) + 2\sigma^0 \left[ -A \left(\frac{a}{r}\right)^2 + B \left\{ 3 \left(\frac{a}{r}\right)^4 - 4 \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right\} \cos 2\theta \right] \quad (1-13)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\sigma^0}{2} (1 - \cos 2\theta) + 2\sigma^0 \left[ A \left(\frac{a}{r}\right)^2 - 3B \left(\frac{a}{r}\right)^4 \right] \cos 2\theta \quad (1-14)$$

$$A = \frac{(1-2\nu_p)\mu_m - (1-2\nu_m)\mu_p}{4 \{ (1-2\nu_p)\mu_m + \mu_p \}} \quad (1-15)$$

$$B = \frac{\mu_m - \mu_p}{4 \{ \mu_m + (3-4\nu_m)\mu_p \}} \quad (1-16)$$

ここで $\mu$ は剛性率,  $\nu$ はポアソン比を表し, また, 下付き添字の $m$ と $p$ は各々マトリックスと円柱状不均一介在物を表している. 1981年にMiyataとJinno<sup>103)</sup>はこの結果を用いて数値計算を行った. その結果, Fig.1-5(a)に示すようなマトリックスよりも剛性率の大きな不均一介在物では, 介在物内および外部応力軸方向のマトリックスに応力集中が発生し, Fig.1-5(b)に示すようなマトリックスよりも剛性率の小さな不均一介在物では, 外部応力軸に垂直方向のマトリックスに応力集中が発生することを示した.

一方, 1961年にSelsing<sup>104)</sup>はマトリックスと異なる熱膨張係数を有する球状介在物の場合を理論解析した. その結果, 半径 $a$ の球状介在物を含む物体が, 内部応力の発生していない温度 $T_0$ から任意の温度 $T$  ( $< T_0$ )まで変化した場合, 距離 $r$  ( $> a$ )の位置における半径方向と周方向の応力 $\sigma_{rr}$ ,  $\sigma_{\theta\theta}$ は各々次式のように導出された.

$$\sigma_{rr} = -\beta \left(\frac{a}{r}\right)^3 \quad (1-17)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\beta}{2} \left(\frac{a}{r}\right)^3 \quad (1-18)$$

$$\beta = \frac{(\alpha_p - \alpha_m)(T - T_0)}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (1-19)$$

ここで $\alpha$ は熱膨張係数,  $E$ はヤング率,  $\nu$ はポアソン比を表し, また, 下付き添字の $m$ と $p$ は各々マトリックスと球状介在物を表している. これより, Fig.1-6(a)に示すようなマトリックスよりも熱膨張係数の大きな介在物の場合には, マトリックスの半径方向に引張り応力, 周方向に圧縮応力が発生し, き裂は介在物を迂回して進展すると考えられる. また, Fig.1-6(b)に示すようなマトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物の場合には, マトリックスの半径方向に圧縮応力, 周方向には引張り応力が発生し, き裂は介在物に向かって進展すると考えられる. この考え方に基づいて, Swearingenら<sup>105)</sup>, Miyataら<sup>106, 107)</sup>は粒子分散型複合系ガラスのき裂進展経路について議論している.

また, 1966年にHasselmanとFulrath<sup>108)</sup>は粒子分散型複合系ガラスの破壊応力の増加は, 分散粒子によって欠陥寸法が減少するためであると報告した. これに対して, Lange<sup>109)</sup>は1971年に彼らと同じ試料の破壊エネルギーを測定し, 粒子分散型複合系ガラスの破壊応力の増加は破壊エネルギーに起因すると結論した. また, この研究の過程で, Lange<sup>110)</sup>はFig.1-7に示すような半円状にき裂が湾曲することによる高靱化メカニズムを理論解析し, 1970年に次式を導出した.

$$G_{ic} = G_{ic}^0 + \frac{2T}{d} \quad (1-20)$$

ここで、 $G_{ic}$ はき裂湾曲の起こる粒子分散型複合系セラミックスの臨界エネルギー解放率、 $G_{ic}^0$ はマトリックスの臨界エネルギー解放率、 $T$ はき裂先端の単位長さ当りの線張力、 $d$ は分散粒子間距離である。その後、1972年にはEvans<sup>111</sup>が半楕円状にき裂が湾曲する場合を解析し、さらに、1979年にはGreenら<sup>112</sup>がピン止め効果の少ない分散粒子の場合を解析した。しかしどの理論解析でも、き裂の湾曲形状が理論的に導出されたものでなく、先験的に与えられ、また、転位論からの類推で導入された線張力も物理的に意味があるのかどうか疑わしいという問題点がある。

さらに、1983年にはFaberとEvans<sup>113-115</sup>がFig.1-8に示すようなき裂の偏向による高靱化メカニズムを理論解析し、アスペクト比の大きい分散粒子の方がき裂偏向による高靱化の効果が大きいことを報告した。その後、1989年にLiuら<sup>116</sup>は2次元モデルで再検討し、SiCウイスキー強化型複合系セラミックスの高靱化についても議論している。しかし、き裂偏向に関する理論解析でも、き裂の偏向経路が先験的に与えられ、単に、偏向に伴うモードIの応力拡大係数の減少分を評価しただけというのがその実体である。したがって、主き裂と分散粒子の相互作用を考慮して、主き裂がどのように進展するかを理論的に導出した物理モデルにはなっていないのである。このため、アスペクト比の大きな分散粒子を用いても、理論解析で予測する程の高靱化が実現しないことが現在では明かにされている。それでもなお、この高靱化メカニズムは、EvansとCharles<sup>117</sup>が提案したIM (indentation microfracture) 法による破壊靱性評価法と共に1980年代に大流行し、粒子分散型やウイスキー強化型複合系セラミックスの研究開発の常套手段となった。

このような高靱化メカニズムに関する研究以外に、粒子分散型複合系セラミックスの作製と評価も活発に行われ、ガラス<sup>118-120</sup>、アルミナ<sup>121-123</sup>、ムライト<sup>124-127</sup>、窒化ケイ素<sup>128-132</sup>、炭化ケイ素<sup>133-135</sup>などをマトリックスとする試料がこれまでに検討されている。また、1980年代後半には、新原ら<sup>136, 137</sup>がナノメータオーダの分散粒子を用いたナノコンポジットを開発し、数GPaの破壊応力を示すSiC粒子分散多結晶アルミナなどを作製している。また、破壊靱性評価法についても、前述のIM法の他に、Petrovicら<sup>138, 139</sup>によるCSF (controlled surface flaw) 法、Muntzら<sup>140, 141</sup>によるCN (chevron-notched beam) 法、Noseら<sup>142</sup>によるSEPB (single edge-precracked beam) 法、武藤ら<sup>143, 144</sup>によるFP (fatigue precracking) 法などが提案されている。1990年には、ファイブセラミックスの破壊靱性試験方法としてIM法とSEPB法がJIS1607に採用されたが、IM法は理論的根拠の乏しい経験的方法であり、SEPB法についても武藤ら<sup>144, 145</sup>、あるいは西田ら<sup>146-149</sup>が測定上の問題点を指摘している。また、どちらの方法もき裂長さの読み

取りに個人差の影響が入りやすいので、ノッチ形状と最大荷重から破壊靱性が求められるCN法やSENB法の可能性を再検討する必要があるだろう。このように粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法についても、今後、さらに検討していく必要がある。

#### (4.2) ジルコニア系セラミックスに関する研究

この分野の研究は、1975年にGarvieら<sup>150)</sup>が部分安定化多結晶ジルコニア (partially stabilized zirconia : PSZ) の相変態強化を報告した時から始まった。彼らは準安定相として存在する正方晶ジルコニアが、主き裂先端近傍の局所応力場の作用を受けて単斜晶ジルコニアに相変態することで、破壊靱性が増加すると報告した。また、1976年にはClaussen<sup>151, 152)</sup>が正方晶ジルコニア粒子分散多結晶アルミナの破壊靱性が10 MPa√mに達することを報告し、相変態時に発生するマイクロクラックによる高靱化メカニズムを提案した。この考え方は若干修正されて、現在では、相変態したジルコニア粒子近傍の残留応力場が主き裂による局所応力場と相互作用することによって、応力誘起マイクロクラック (stress-induced microcrack) が発生し、このため、破壊靱性が増加すると考えられている<sup>153)</sup>。さらに1978年には、Guptaら<sup>154)</sup>が正方晶ジルコニア多結晶 (tetragonal zirconia polycrystals : TZP) を作製し、1980年代前半にはジルコニア系セラミックスが集中的に研究されるようになった。その結果、正方晶ジルコニア多結晶に関しては、イットリアを安定化剤とした試料で破壊応力が2.5 GPaに達するものが、あるいはセリアを安定化剤とした試料で破壊靱性が15 MPa√mに達するものが作製されている<sup>155-158)</sup>。また、正方晶ジルコニア粒子分散型複合系セラミックスに関しては、アルミナ<sup>159-160)</sup>、ムライト<sup>161-162)</sup>、窒化ケイ素<sup>157)</sup>、ホウ化チタン<sup>163)</sup>などをマトリックスとする試料がこれまでに検討されている。しかし、高温下ではジルコニア系セラミックスの高靱化メカニズムが発現しないこと、あるいは200°Cから400°Cの温度領域で起こる低温劣化現象<sup>164-166)</sup>などを理由にして、最近では、ジルコニア系セラミックスに関する研究はあまり報告されていない。

一方、ジルコニア系セラミックスの高靱化メカニズムに関する理論解析は、1980年代前半に盛んに検討されている。まず、相変態強化に関しては、1982年にMcMeekingとEvans<sup>167)</sup>が正方晶/単斜晶変態に伴う体積膨張による残留応力のみを考慮した理論解析を行っている。その結果、Fig.1-9(a)に示したフロントル・プロセスゾーンによる高靱化はほとんど無視することができ、Fig.1-9(b)に示したプロセスゾーン・ウェイクが十分発達した場合の破壊靱性 $K_{Ic}$ を次式のように導出した。

$$K_{Ic} = K_{Ic}^0 + \frac{\eta}{(1-\nu)} \cdot E V_f e^{\sqrt{h}} \quad (1-21)$$

ここで、 $K_{Ic}^0$ はプロセスゾーン・ウェイクが発達する前の破壊靱性、 $\eta$ は定数、

Eはヤング率， $\nu$ はポアソン比， $V_f$ は相変態する正方晶ジルコニアの体積分率， $e^+$ は相変態に伴う体積膨張， $h$ はプロセスゾーン・ウェイクの厚さである．この結果から，彼らはFig.1-9(c)に示した上昇型き裂進展抵抗曲線について議論している．また，同じ年にLange<sup>168,169)</sup>が熱力学的平衡に基づくエネルギー論的解析を行っているが，具体的な解析式を得るまでには至っていない．さらに1983年には，Budianskyら<sup>170)</sup>が相変態に伴うエネルギー散逸をも考慮した理論解析を行っている．その結果，プロセスゾーン・ウェイクが十分発達した場合の破壊靱性 $K_{Ic}$ を次式のように導出した．

$$\frac{(1-\nu)}{E}(K_{Ic})^2 = \frac{(1-\nu)}{E}(K_{Ic}^0)^2 + 2 \int_0^h U(x_2) dx_2 \quad (1-22)$$

ここで， $K_{Ic}^0$ はプロセスゾーン・ウェイクが発達する前の破壊靱性， $E$ はヤング率， $\nu$ はポアソン比， $U(x_2)$ はプロセスゾーン・ウェイクにおける残留エネルギー密度， $h$ はプロセスゾーン・ウェイクの厚さである．この結果からも，同様に上昇型き裂進展抵抗曲線が議論されている．しかし，どの理論解析においても，プロセスゾーン・ウェイクに関して多くの仮定が設定され，また，対象とする物体の大部分を占める弾性変形領域における弾性不均一性や熱膨張不均一性も考慮されていないなどの問題点が挙げられる．

応力誘起マイクロクラック強化に関しては，1981年にEvansとFaber<sup>171)</sup>が環状マイクロクラックのできる場合について，フロントル・プロセスゾーンのみを考慮した理論解析を行い，分散粒子の粒径分布の重要性について考察している．その後，1985年にEvansとFu<sup>172,173)</sup>がBudianskyら<sup>170)</sup>のエネルギー論を応力誘起マイクロクラック強化に応用して，相変態強化の場合とほぼ同様な解析結果を得ている．現在でも，この解析は応力誘起マイクロクラック強化の標準理論と見なされているが，Budianskyらの理論と同じ問題点を内在していることは言うまでもない．その後，Rose<sup>174)</sup>，Hutchinson<sup>175)</sup>，CharalambidesとMcMeeking<sup>176)</sup>も同様の理論解析を行っている．その他，1986年にVirkarら<sup>177)</sup>がセリアを安定化剤とする正方晶ジルコニア多結晶体において，正方晶のドメイン構造が応力下で強弾性的に配向するドメイン・スイッチング強化を提唱している．この高靱化メカニズムは，現在，Liら<sup>178)</sup>，JueとVirkar<sup>179)</sup>，Heuerら<sup>180)</sup>によって検討されている．

#### (4.3) 炭素繊維やSiCウイスキーを用いた繊維強化型複合系セラミックスに関する研究

この分野の研究は，1970年代に炭素繊維が工業的に生産された時から始まった．1972年には，Sambellら<sup>181,182)</sup>およびPhillipsら<sup>183,184)</sup>が炭素繊維強化ガラスの破壊エネルギーを測定し，ガラス単味の約1000倍の値を示すことを報告した．1978年には，YasudaとSchlichting<sup>185)</sup>が炭素繊維強化多結晶アルミナを作製し，破壊靱性が10MPa $\sqrt{m}$ まで増加することを明らかにした．

1982年には、Guaら<sup>186)</sup>が炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素を作製し、繊維の引き抜きによる破壊エネルギーの増加を報告している。1980年代前半になると、炭素繊維の高温酸化が問題点となり、SiC繊維強化型複合系セラミックスに研究の重点が一時移った。例えば、1980年には、PrewoとBrennan<sup>187)</sup>がSiC繊維強化ガラスを作製し、炭素繊維強化ガラスよりも高温特性が優れていることを示している。また、彼ら<sup>188)</sup>は1982年にSiC繊維強化結晶化ガラスについても検討し、1000°Cでの破壊靱性が $24 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ にも達することを報告している。しかし、SiC繊維も1200°C付近から結晶化して破壊応力が減少するので<sup>189-192)</sup>、結局、アルミナや窒化ケイ素をマトリックスとするSiC繊維強化型複合系セラミックスを開発することはできなかった。このため、1980年代後半にはSiC繊維強化に関する研究はほとんど報告されなくなり、現在では、炭素繊維強化型複合系セラミックスに重点が戻り、後述する高靱化メカニズムを検討するためのモデル材料として取り上げられている。

この他、炭素繊維強化多結晶炭素（すなわち、C/Cコンポジット）については、木村ら<sup>193-206)</sup>、あるいはFitzerら<sup>207-212)</sup>が系統的な研究を行い、破壊応力や破壊靱性に及ぼすマトリックス組織、繊維/マトリックス界面の影響を明かにしている。例えば、1975年に木村ら<sup>196)</sup>がフラン樹脂をマトリックス前駆体とするC/Cコンポジットを熱処理し、マトリックス炭素の黒鉛組織の発達を検討した。その結果、炭素繊維と共存することによる黒鉛化の促進は、炭素繊維とフラン樹脂の収縮率の差による内部応力に起因すると報告している。1980年には安田ら<sup>198)</sup>が、黒鉛組織の発達と共にフラン樹脂系C/Cコンポジットの破壊応力と破壊靱性が増加することを報告している。また、同じ年にFitzerら<sup>209)</sup>が表面を硝酸酸化した高強度炭素繊維を用いたC/Cコンポジットを作製し、過度な界面結合が形成されるとC/Cコンポジットが脆性破壊挙動となることを報告した。さらに1987年には、木村ら<sup>203)</sup>がピッチをマトリックス前駆体とするC/Cコンポジットのマトリックス組織と破壊挙動の関係についても検討している。

一方、1980年代前半にSiCウイスキーの工業的生産が始まり、ウイスキー強化型複合系セラミックスに関する研究も行われるようになった。1983年には、上野と樋端<sup>213)</sup>がSiCウイスキー強化多結晶窒化ケイ素を作製し、高温特性の向上について報告した。1984年には、BecherとWei<sup>214)</sup>がSiCウイスキー強化多結晶アルミナを作製し、破壊靱性が $8.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ まで増加することを明かにした。その後、1980年代後半には、ガラス<sup>215, 216)</sup>、アルミナ<sup>217-224)</sup>、ムライト<sup>225-227)</sup>、窒化ケイ素<sup>228-231)</sup>などをマトリックスとするSiCウイスキー強化型複合系セラミックスが重点的に検討されている。特に、安田ら<sup>221-224)</sup>はSiCウイスキー強化多結晶アルミナに関する系統的な研究を行い、破壊靱性に及ぼすウイスキーの形状や配向性、あるいはウイスキー/マトリックス界面の影響を明かにしている。しかし1990年代に入ると、FaberとEvans<sup>113-115)</sup>のき裂偏向理論で期待される程の高靱化がウイスキー強化では得られないこと、あるいはウイスキーに発ガン性があることなどの理由から、SiCウイス

カー強化型複合系セラミックスに関する研究はあまり行われなくなった。

繊維強化型複合系セラミックスの高靱化メカニズムに関する理論解析は、1980年代後半から報告されるようになり、現在では、Fig.1-10に示すように、マトリックスき裂の発生、界面剥離、繊維架橋、繊維引き抜きの4種のメカニズムに分けて考えられている。Fig.1-10(a)に示したマトリックスき裂の発生に関しては、1985年にMarshallら<sup>230)</sup>が、繊維強化型複合系セラミックスとマトリックスの応力拡大係数が各々のヤング率に比例すると仮定して、次式を導出している。

$$K_{Ic}^c = \frac{E^c}{E^m} K_{Ic}^m \quad (1-23)$$

ここで、 $K_{Ic}^c$ は繊維強化型複合系セラミックスのマトリックスき裂発生時の応力拡大係数、 $K_{Ic}^m$ はマトリックスの破壊靱性、 $E^c$ と $E^m$ は繊維強化型複合系セラミックスとマトリックスのヤング率である。また、1987年にはMcCartney<sup>231)</sup>がAvestonら<sup>232-234)</sup>の理論解析に基づいて次式を導出した。

$$K_{Ic}^c = \left( \frac{E^c V_m}{E^m} \right)^{1/2} K_{Ic}^m \quad (1-24)$$

ここで、 $V_m$ はマトリックスの体積分率である。1991年には、Sakai<sup>235)</sup>が両者を比較検討し、Marshallら<sup>230)</sup>の理論解析には繊維の破断に伴う弾性エネルギーの寄与が含まれているという問題点を指摘した。また、彼はMcCartney<sup>231)</sup>の式に界面剥離による応力遮閉効果の係数を掛けると、実験結果をうまく説明できることを示した。

Fig.1-10(b),(c)に示した界面剥離と繊維架橋に関しては、1971年にAvestonら<sup>232-234)</sup>が界面滑りが起こる場合をエネルギー論的に解析し、繊維架橋を伴ってマトリックスき裂が発生する歪 $\varepsilon_{fc}$ を次式のように導出した。

$$\varepsilon_{fc} = \left\{ \frac{6 (V_f)^2 E_f \tau}{V_m E_m E_c} \right\}^{1/3} \left\{ \frac{G_{Ic}^m}{a E_m} \right\}^{1/3} \quad (1-25)$$

ここで、 $G_{Ic}^m$ はマトリックスの臨界エネルギー解放率、 $\tau$ は界面摩擦応力、 $a$ は繊維半径である。また、 $E_c$ 、 $E_f$ 、 $E_m$ は繊維強化型複合系セラミックス、繊維、マトリックスのヤング率であり、 $V_f$ 、 $V_m$ は繊維、マトリックスの体積分率である。すなわち、マトリックスの破断歪 $\varepsilon_{fm}$ よりも(1-25)式が大きくなれば、繊維架橋の効果が発現していることになる。1985年には、Marshallら<sup>230)</sup>が同じモデルを応力拡大係数を用いて解析し、同様の結果を得ている。さらに、1986年にはBudianskyら<sup>236)</sup>がこの問題をより一般的に解析し、例えば、界面剥離のない場合のマトリックスき裂が発生する歪 $\varepsilon_{fc}$ を次式のように導出した。

$$\varepsilon_{rc} = B \left\{ \frac{6 (V_f)^2 E_f}{(V_m)^2 E_c (1 + \nu_m)} \right\}^{1/4} \left\{ \frac{G_{1c}^m}{a E_m} \right\}^{1/3} \quad (1-26)$$

$$B = \left\{ \frac{2V_m}{-6 \log V_f - 3V_m (3 - V_f)} \right\}^{1/4} \quad (1-27)$$

ここで、 $\nu_m$ はマトリックスのポアソン比である。その他、界面に弱い化学結合がある場合や熱膨張係数差による残留応力がある場合についても理論解析を行っている。

Fig.1-10(d)に示した繊維引き抜きに関しては、1988年にSutcu<sup>237)</sup>が繊維の破壊応力の分布を考慮して、単位面積当りの繊維引き抜きの全エネルギー $W_p$ を次式のように導出した。

$$W_p = \frac{\beta V_f a^{(m-3)/(m+1)} \sigma_0^{2m/(m+1)}}{4 \tau^{(m-1)/(m+1)}} \quad (1-28)$$

$$\beta = \frac{\Gamma [(m+3)/(m+1)]}{(m+2)^2 \{2\pi / (m+1)\}^{2/(m+1)}} \quad (1-29)$$

ここで、 $V_f$ は繊維の体積分率、 $a$ は繊維半径、 $\tau$ は界面摩擦応力である。また、 $m$ と $\sigma_0$ は繊維の破壊応力をワイブル分布で表した場合の形状母数と尺度母数である。 $\Gamma [x]$ はガンマ関数である。この他に、ウイスキー強化型複合系セラミックスの繊維架橋や繊維引き抜きに関しても、Becherら<sup>220, 238-240)</sup>、Nair<sup>241)</sup>、安田ら<sup>221, 224)</sup>の理論解析が報告されている。このように、繊維強化型複合系セラミックスの高靱化メカニズムに関するモデルも各種提案されているが、それらの妥当性については、現在、モデル材料を用いて検討されている。ただし、炭素繊維強化型複合系セラミックスのように、破損の進行に伴って破壊メカニズムが複雑に遷移する材料の評価法は未だ確立していない。

以上述べたように、粒子分散あるいは繊維強化による複合化と線形弾性破壊力学による評価が1970年代後半から高温構造用セラミックスの研究に導入され、多くの報告がなされてきた。しかし、高靱化メカニズムに関する理論解析では、主き裂先端近傍の微小領域のみに第2相介在物を導入したモデルが検討され、Griffith理論に準拠した物体全体のGibbs自由エネルギー変化は考察されていない。また、これらの解析では、き裂の進展経路やプロセスゾーンの形状が先験的に与えられ、高靱化メカニズムの素過程から導出した物理モデルにはなっていない。一方、複合系セラミックスに関する実験では、主に理論解析で説明できる材料が検討され、それ以外の材料を含めた系統的な研究が少ないことがわかる。したがって、複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響に関する一般論が構築できるような基礎資料も十分集積されていない。さらに、破壊靱性評価法に関しても、粒子分散型複合系セラミックスを対象としたJIS1607には問題

点が指摘され、繊維強化型複合系セラミックスのように破壊メカニズムが複雑に遷移する材料の評価法も未だ確立していない。このような点が、高温構造用セラミックスの研究に関する現状の問題点である。

### 1.3 本論文の目的と意義

前節では、高温構造用セラミックスに関する既往の研究を整理した。その結果を要約すると次のようになる。1920年代から1950年代までの第1期では、Griffith, Irwin, Weibullなどにより線形弾性脆性固体の破壊現象に関する古典論が構築され、現在、我々が高温構造用セラミックスの破壊現象を理解するための物理的基礎が与えられた。しかし、1960年代から1970年代前半までの第2期には、これらの古典論は用いられず、組織制御による多結晶セラミックスの高強度化が研究の主流となっていた。このため、個々の材料については、粒径・気孔率・添加物・熱処理などの観点からかなり詳細に検討されているが、微細組織の変化に伴う高強度化が、破壊靱性の変化に起因するものなのか、あるいは欠陥寸法の変化に起因するものなのかについては明確にされていなかった。一方、1970年代になると多結晶セラミックスの破壊エネルギーが着目されるようになり、この研究を通じて、第1期の古典論が高温構造用セラミックスの研究に広く普及していった。さらに、1970年代後半から現在までの第3期では、粒子分散あるいは繊維強化による複合化と線形弾性破壊力学による評価が導入され、複合系セラミックスの開発競争が始まった。ここでは、開発のターゲットが明確になっているだけに、高強度高靱性セラミックスとしての可能性のみが着目され、4, 5年周期で注目されている材料が次々に変わっていった。このため、第2期のような個々の材料を詳細に検討して、セラミックスの微細組織と力学的性質の関係を体系化していくような研究は少なくなった。また、理論解析についても、見かけ上、線形弾性破壊力学に基づく計算が多数行われているが、Griffith理論に準拠して、物体全体のGibbs自由エネルギー変化を考察するような物理モデルでの解析はあまり行われていない。このように、第3期では複合系セラミックスの破壊現象を理解する上での基礎となる考え方が、むしろ不明瞭となっていると共に、微細組織の影響に関する一般論を構築するための系統的な研究も少なくなっていることがわかる。これらの問題点は、100年後の社会で高温構造用セラミックスが一般の材料として使われているようになるためには、いずれも早急に解決しておかなければならない重要課題である。そこで、本論文では、次の3点を検討することにより、複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響を理解するための基礎理論と評価法を構築し、その中から新たな材料設計手法を提案することを目的とした。

(1) 主き裂を含む物体中に、ヤング率あるいは熱膨張係数の異なる第2相介在物が均一に分散したモデルを考え、外部応力を負荷した時のGibbs自由エネルギー変化を等価介在物法により算出する。この停留値から破壊靱性を求め、Griffith

理論を拡張した複合系セラミックスの破壊靱性に関する基礎理論を構築する。これにより、複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性や熱膨張不均一性などの微細組織の影響を理論的に考察することができる。

(2) 各種の粒子分散型複合系セラミックスを試料として、その破壊靱性に及ぼす第2相介在物の弾性不均一性や熱膨張不均一性の影響を実験的に検討し、複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響に関する系統的な基礎資料を得る。これにより、前項の理論解析の妥当性を総合的に検証することができる。

(3) 複合系セラミックスの破壊靱性評価法について検討する。粒子分散型複合系セラミックスについては、き裂長さの読み取りによる個人差の影響を受けにくいCN法を各種の粒子分散型複合系セラミックスに適用し、その有効性について検討する。また、繊維強化型複合系セラミックスについては、破損の進行に伴う破壊メカニズムの遷移を定量的に評価できる方法を確立することを目的として、BET吸着法による全表面積の変化(破壊表面積)を測定し、これで規格化した実破壊エネルギー(actual fracture energy)の有効性について検討する。これにより、簡便かつ汎用性の高い複合系セラミックスの破壊靱性評価法を提案することができる。

#### 1.4 本論文の構成

本論文は8章から構成され、各章の相関関係をFig.1-11に示した。以下に各章の概要を述べる。

『第1章 緒論』では、高温構造用セラミックスに関する既往の研究を整理し、その問題点を明確にした。また、この問題点を受けて、本研究の目的と意義について述べた。

『第2章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響に関する理論解析』では、マトリックスとヤング率あるいは熱膨張係数が異なる介在物の存在によるGibbs自由エネルギー変化を、等価介在物法を用いて計算し、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性および熱膨張不均一性の影響について理論解析を行った。

『第3章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響』では、多結晶チタニア、多結晶黒鉛、多結晶ムライトを試料にして、CN法(一部CT法)で測定した破壊靱性に及ぼすき裂、気孔形状、気孔率の影響について検討し、第2章の理論解析の妥当性について考察した。

『第4章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性

の影響』では、粒子分散多結晶ムライト、粒子分散多結晶マグネシアを試料にして、CN法で測定した破壊靱性に及ぼす介在物の熱膨張係数の影響について検討し、第2章の理論解析の妥当性について考察した。

『第5章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響』では、多結晶アルミナおよび多結晶マグネシアの粒径を変化させ、き裂が粒内あるいは粒界を進展する場合の破壊靱性を比較検討し、第2章の理論解析で考慮しなかったき裂進展経路の影響について考察した。また、CN法で測定した破壊靱性を物理的意味の明確なCSF法による値と比較し、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法としての、CN法の可能性について検討した。

『第6章 繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法の検討』では、まず、繊維強化型複合系セラミックスの破壊挙動に影響を及ぼす強化繊維の破壊応力分布について理論解析を行い、その妥当性を2種の炭素繊維を試料にして検証した。次に、炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素の破損に伴う全表面積の変化（破壊表面積）をBET吸着法で測定した。この破壊表面積で規格化した実破壊エネルギー（actual fracture energy）が、複数の破壊メカニズムの関与する複合系セラミックスの破壊靱性評価法として有効であることを検討した。

『第7章 クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計』では、これまで個別に議論してきた内容を横断的に眺め、複合系セラミックスの破壊靱性評価法と微細組織依存性に関する総合考察を行い、今後の展望について整理した。また、この議論の帰結として得られた、クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計手法を新たに提案し、具体例を示して、その可能性を検討した。

『第8章 結論』では、第1章から第7章までを総括し、本研究をまとめた。

## 参考文献

- 1) A.A.Griffith, Phil.Trans.Roy.Soc.Lond., 221, 163-198 (1920).
- 2) G.R.Irwin and J.A.Kies, Weld.J., 31, 95-100 (1952).
- 3) G.R.Irwin, J.Appl.Mech., 24, 361-364 (1957).
- 4) G.R.Irwin, "Handbuch der Physik", vol.6, Springer-Verlag, 551-590 (1958).
- 5) E.Orowan, Reports on Progr. in Physics, 12, 185-232 (1949).
- 6) G.R.Irwin, Fracturing of Metals, ASM, 152 (1948).

- 7) J.R.Rice, Trans. ASME, J.Appl.Mech., 90, 379-386 (1968).
- 8) K.Kishimoto, S.Aoki and M.Sakata, Eng.Fract.Mech., 13, 841-850 (1980).
- 9) 渡辺勝彦, 日本機械学会論文集A, 47, 406-415 (1980).
- 10) W.Weibull, Proc.Eng.Vetenskapsakad.Akad., 151, 1-45 (1939).
- 11) W.Weibull, J.Appl.Mech., 18, 293-297 (1951).
- 12) J.H.K.Kao, Technometrics, 1, 389-407 (1959).
- 13) V.V.Bolotin, "Statistical Method in Structural Mechanics", Holden-Day, (1969).
- 14) 松尾陽太郎, 佐藤秀幸, 日本機械学会論文集A, 45, 171-178 (1979).
- 15) 松尾陽太郎, 日本機械学会論文集A, 46, 605-612 (1980).
- 16) 松尾陽太郎, 日本機械学会論文集A, 46, 1203-1212 (1980).
- 17) C.A.Johnson, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.5, Eds.by R.C.Bradt, D.P.H.Hasselman and F.F.Lange, Plenum Press, 365-386 (1983).
- 18) S.B.Batdorf, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.3, Eds.by R.C.Bradt, D.P.H.Hasselman and F.F.Lange, Plenum Press, 1-30 (1978).
- 19) A.G.Evans, J.Am.Ceram.Soc., 61, 302-308 (1978).
- 20) 浜中順一, 中村義隆, 林誠二郎, 酒井啓一, 武正文夫, 日本機械学会論文集A, 53, 1638-1644 (1987).
- 21) 浜中順一, 江積弘泰, 鈴木章彦, 杉山茂勝, 日本機械学会論文集A, 56, 462-468 (1990).
- 22) 松尾陽太郎, 北上浩一, 日本機械学会論文集A, 51, 2575-2582 (1985).
- 23) 松尾陽太郎, 北上浩一, 窯業協会誌, 93, 757-761 (1985).
- 24) Y.Matsuo, K.Kitakami and S.Kimura, Yogyo-Kyokai-Shi, 94, 711-715 (1986).
- 25) 松尾陽太郎, 北上浩一, 木村脩七, 日本機械学会論文集A, 55, 1-5 (1989).
- 26) H.L.Oh and I.Finnie, Int.J.Fract.Mech., 6, 287-300 (1970).
- 27) E.Orowan, Z.Physik, 86, 195-213 (1933).
- 28) E.Orowan, Repts.Progr. in Phys., 12, 185-232 (1949).
- 29) N.J.Petch, J.Iron Steel Inst., 174, Part I, 25-28 (1953).
- 30) F.P.Knudsen, J.Am.Ceram.Soc., 42, 376-387 (1959).
- 31) R.M.Spriggs and T.Vasilos, J.Am.Ceram.Soc., 46, 224-228 (1963).

- 32) T.Vasilos, J.B.Mitchell and R.M.Spriggs, J.Am.Ceram.Soc., 47, 606-610 (1964).
- 33) E.M.Passmore, R.M.Spriggs and T.Vasilos, J.Am.Ceram.Soc., 48, 1-6 (1965).
- 34) A.G.Evans and R.W.Davidge, Phil.Mag., 20, 373-388 (1969).
- 35) S.C.Carniglia, J.Am.Ceram.Soc., 48, 580-583 (1965).
- 36) S.C.Carniglia, J.Am.Ceram.Soc., 55, 243-249 (1972).
- 37) H.P.Kirchner and R.M.Gruver, J.Am.Ceram.Soc., 53, 232-236 (1970).
- 38) E.Ryshkewitch, J.Am.Ceram.Soc., 36, 65-68 (1953).
- 39) W.Duckworth, J.Am.Ceram.Soc., 36, 68 (1953).
- 40) M.Y.Bal'shin, Doklady Akad.Sci. U.S.S.R., 67, 831-834 (1949).
- 41) M.Eudier, Powder Met., 9, 278-290 (1962).
- 42) G.W.Groves and M.E.Fine, J.Appl.Phys., 35, 3587-3593 (1964).
- 43) R.W.Davidge, J.Mater.Sci., 2, 339-346 (1967).
- 44) J.G.Gabmaier and H.R.Falckenberg, J.Am.Ceram.Soc., 52, 648-650 (1969).
- 45) M.Srinivasan and T.G.Stoebe, J.Appl.Phys., 41, 3726-3730 (1970).
- 46) E.W.Kruse III and M.E.Fine, J.Am.Ceram.Soc., 55, 32-37 (1972).
- 47) I.P.Galkina and R.Y.Polil'skii, Refractories, 5/6, 299-306 (1965).
- 48) J.T.Bailey and R.Russell, Jr, Trans.Brit.Ceram.Soc., 68, 159-164 (1969).
- 49) 神崎修三, 中川善兵衛, 浜野健也, 斉藤勝一, 窯業協会誌, 87, 230-237 (1979).
- 50) 神崎修三, 中川善兵衛, 浜野健也, 斉藤勝一, 窯業協会誌, 88, 411-417 (1980).
- 51) R.W.Rice, Proc.Brit.Ceram.Soc., 20, 329-363 (1972).
- 52) A.W.Funkenbusch and D.W.Smith, Metallurgical Transaction, 6A, 2299-2301 (1975).
- 53) R.S.Jupp, D.F.Stein and D.W.Smith, J.Mater.Sci., 15, 96-102 (1980).
- 54) G.Dewith and N.Hattu, J.Mater.Sci., 16, 841-844 (1981).
- 55) S.Prochazka and R.J.Charles, Am.Ceram.Bull., 52, 885-891 (1973).
- 56) S.Prochazka, "Ceramics for High Performance Applications", Eds.by J.J.Burke, A.E.Gorum and R.N.Katz, Brook Hill Pub. Co., 253 (1974).
- 57) A.Tsuge, H.Kudo and K.Komeya, J.Am.Ceram.Soc., 57, 269-270 (1974).
- 58) A.Tsuge, K.Nishida and M.Komatsu, J.Am.Ceram.Soc., 58, 323-326 (1975).
- 59) A.Tsuge and K.Nishida, Am.Ceram.Soc.Bull., 57, 424-426 (1978).
- 60) D.W.Richerson, Am.Ceram.Soc.Bull., 52, 560-562 (1973).
- 61) J.L.Iskoe, F.F.Lange and E.S.Diaz, J.Mater.Sci., 11, 908-912 (1976).

- 62) S.M.Hong, M.Akashi, H.Kanda, T.Ohsawa, S.Yamaoka and O.Fukunaga, *J.Mater.Sci*, 23, 3821-3826 (1989).
- 63) X.Yan, H.Kanda, T.Ohsawa, S.Yamaoka and O.Fukunaga, *J.Mater.Sci.*, 25, 1585-1589 (1990).
- 64) S.Nakano, H.Ikawa and O.Fukunaga, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, 240-243 (1992).
- 65) T.Yano, S.Kato, H.Suematsu and T.Iseki, *Mater.Res.Soc.Proc.*, 221, 105-110 (1991).
- 66) Y.S.Chung and T.Iseki, *Eng.Fract.Mech.*, 40, 941-949 (1991).
- 67) T.Yano, S.Kato and T.Iseki, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, 580-586 (1992).
- 68) J.W.Obreimov, *Proc.Roy.Soc.Lond.*, A127, 290-297 (1930).
- 69) A.I.Bailey, *Second Int.Cong.Surf.Act.*, 3, 406 (1957).
- 70) J.J.Gilman, *J.Appl.Phys.*, 31, 2208-2218 (1960).
- 71) J.Nakayama, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 3, 422-423 (1964).
- 72) J.Nakayama, *J.Am.Ceram.Soc.*, 48, 583-587 (1965).
- 73) F.J.P.Clarke, H.G.Tattersall and G.Tappin, *Proc.Brit.Ceram.Soc.*, 6, 163-172 (1966).
- 74) R.W.Davidge and G.Tappin, *J.Mater.Sci.*, 3, 165-173 (1968).
- 75) J.A.Coppola and R.C.Bradt, *J.Am.Ceram.Soc.*, 55, 455-460 (1972).
- 76) L.A.Simpson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 56, 7-11 (1973).
- 77) L.A.Simpson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 56, 610-611 (1973).
- 78) L.A.Simpson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 57, 151-154 (1974).
- 79) R.W.Rice, S.W.Freiman and P.F.Becher, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, 345-350 (1981).
- 80) 西田俊彦, 西川友三, 窯業協会誌, 89, 544-550 (1981).
- 81) 西田俊彦, 植田邦義, 林國郎, 西川友三, 窯業協会誌, 90, 14-19 (1982).
- 82) 西田俊彦, 武井喜樹, 西川友三, 窯業協会誌, 90, 254-261 (1982).
- 83) 西田俊彦, 西川友三, 窯業協会誌, 90, 282-283 (1982).
- 84) J.Nakayama, H.Abe and R.C.Bradt, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, 671-675 (1981).
- 85) M.Sakai and M.Inagaki, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 388-394 (1989).
- 86) 逆井基次, 材料, 38, 20-25 (1989).
- 87) F.J.P.Clarke, *Acta Metall.*, 12, 139-143 (1964).
- 88) R.W.Davidge, *Acta Metall.*, 29, 1695-1702 (1981).
- 89) A.G.Evans, *Acta Metall.*, 26, 1845-1853 (1978).
- 90) Y.Fu and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 30, 1619-1625 (1982).
- 91) R.W.Rice and S.W.Freiman, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, 350-354 (1981).
- 92) J.A.Kuszyk and R.C.Bradt, *J.Am.Ceram.Soc.*, 56, 420-423 (1973).

- 93) J.J.Cleaveland and R.C.Bradt, *J.Am.Ceram.Soc.*, 61, 478-481 (1978).
- 94) V.D.Krstic, *J.Am.Ceram.Soc.*, 66, 729-729 (1983).
- 95) V.D.Krstic, *J.Am.Ceram.Soc.*, 67, 589-593 (1984).
- 96) V.D.Krstic, *J.Mater.Sci.*, 23, 259-266 (1988).
- 97) R.W.Davidge and T.J.Green, *J.Mater.Sci.*, 3, 629-634 (1968).
- 98) F.F.Lange, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.2, Eds.by R.C.Bradt, D.P.H.Hasselmann and F.F.Lange, Plenum Press, 599-609 (1974).
- 99) Y.M.Ito, M.Rosenblatt, L.Y.Ching, F.F.Lange and A.G.Evans, *Int.J.Fracture*, 17, 483-491 (1981).
- 100) D.J.Green, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, 138-141 (1981).
- 101) V.D.Krstic and M.D.Valajic, *Acta Metall.*, 31, 139-144 (1983).
- 102) J.N.Goodier, *J.Appl.Mech.*, 1, 39-44 (1933).
- 103) N.Miyata and H.Jinno, *J.Mater.Sci.*, 16, 2205-2217 (1981).
- 104) J.Selsing, *J.Am.Ceram.Soc.*, 44, 419 (1961).
- 105) J.C.Swearengen, E.K.Beauchamp and R.J.Eagan, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.4, Eds.by R.C.Bradt, D.P.H.Hasselmann and F.F.Lange, Plenum Press, 973-987 (1978).
- 106) N.Miyata, K.Tanigawa and H.Jinno, "Fracture Mechanics of Ceramics" vol.5, Eds.by R.C.Bradt, D.P.H.Hasselmann and F.F.Lange, Plenum Press, 609-623 (1983).
- 107) N.Miyata, S.Ichikawa, H.Monji and H.Jinno, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.7, Eds.by R.C.Bradt, A.G.Evans and D.P.H.Hasselmann, Plenum Press, 87-101 (1986).
- 108) D.P.H.Hasselmann and R.M.Fulrath, *J.Am.Ceram.Soc.*, 49, 68-72 (1966).
- 109) F.F.Lange, *J.Am.Ceram.Soc.*, 54, 614-620 (1971).
- 110) F.F.Lange, *Phil.Mag.*, 22, 983-992 (1970).
- 111) A.G.Evans, *Phil.Mag.*, 26, 1327-1344 (1972).
- 112) D.J.Green, P.S.Nicholson and J.D.Embury, *J.Mater.Sci.*, 14, 1657-1661 (1979).
- 113) K.T.Faber and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 31, 565-576 (1983).
- 114) K.T.Faber and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 31, 577-584 (1983).
- 115) K.T.Faber and A.G.Evans, *J.Am.Ceram.Soc.*, 66, C94-C96 (1983).
- 116) H.Liu, K.L.Weisskopf and G.Petzow, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 559-563 (1989).
- 117) A.G.Evans and E.A.Charles, *J.Am.Ceram.Soc.*, 59, 371-372 (1976).
- 118) D.B.Binns, "Science of Ceramics", vol.1, Ed.by G.H.Stewart, 315-334 (1962).

- 119) T.A.Michalske and J.R.Hellmann, J.Am.Ceram.Soc., 71, 725-731 (1988).
- 120) 宇野智子, 春日敏宏, 中山伸, J.Ceram.Soc.Jpn, 100, 315-319 (1992).
- 121) 中平敦, 新原皓一, 平井敏雄, 窯業協会誌, 94, 797-772 (1986).
- 122) T.Zambetakis, J.L.Guille, B.Willer and M.Daire, J.Mater.Sci., 22, 1135-1140 (1987).
- 123) J.D.French, H.M.Chan, M.P.Harmer and G.A.Miller, J.Am.Ceram.Soc., 75, 418-423 (1992).
- 124) 井川博行, 渡部俊也, 浦部和順, 宇田川重和, 窯業協会誌, 93, 762-767 (1985).
- 125) 矢野豊彦, 永井伸明, 清原正勝, 齊藤勝一, 大津賀望, 窯業協会誌, 94, 970-976 (1986).
- 126) 矢野豊彦, 清原正勝, 大津賀望, 窯業協会誌, 94, 1190-1192 (1986).
- 127) T.Yano, M.Kiyohara and N.Otsuka, J.Ceram.Soc.Jpn., 100, 482-487 (1992).
- 128) F.F.Lange, J.Am.Ceram.Soc., 56, 445-450 (1973).
- 129) 岩佐美喜男, 垣内千一, 窯業協会誌, 93, 661-665 (1985).
- 130) 岩佐美喜男, 永井康之, 窯業協会誌, 93, 1202-1206 (1987).
- 131) 中村浩, 梅林正気, 岸和司, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 1517-1520 (1989).
- 132) E.H.Lutz and M.V.Swain, J.Am.Ceram.Soc., 75, 67-70 (1992).
- 133) G.C.Wei and P.F.Becher, J.Am.Ceram.Soc., 67, 571-574 (1984).
- 134) T.Tani and S.Wada, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujuutu Ronbunshi, 97, 1195-1198 (1989).
- 135) B.W.Lin, T.Yano and T.Iseki, J.Ceram.Soc.Jpn., 100, 509-513 (1992).
- 136) K.Niihara and A.Nakahira, MRS Int'l.Mtg.on Adv.Mats., vol.5, Eds.by Y.Hamano, O.Kamigaito, T.Kishi and M.Sakai, Materials Research Society, 129-134 (1989).
- 137) K.Niihara, J.Ceram.Soc.Jpn., 99, 974-982 (1991).
- 138) J.J.Petrovic, L.A.Jacobson, P.K.Talty and A.K.Vasudevan, J.Am.Ceram.Soc., 58, 113-116 (1975).
- 139) J.J.Petrovic and M.G.Mendiratta, "Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials", Ed.by S.W.Freiman, ASTM STP678, 83-102 (1979).
- 140) D.Munz, R.T.Bubsey and J.E.Srawley, Int.J.Fracture, 16, 359-374 (1980).

- 141) D.Munz, R.T.Bubsey and J.L.Shannon, Jr., J. Am. Ceram. Soc., 63, 300-305 (1980).
- 142) T.Nose and T.Fujii, J. Am. Ceram. Soc., 71, 328-333 (1988).
- 143) 武藤睦治, 田中紘一, 宮原伸幸, 日本機械学会論文集A, 55, 2144-2150 (1989).
- 144) 宮原伸幸, 武藤睦治, 田中紘一, 高橋学, 日本機械学会論文集A, 57, 1326-1333 (1991).
- 145) 西田友久, 武藤睦治, 材料, 39, 1556-1562 (1990).
- 146) 西田俊彦, 塩野剛司, 長井淳夫, 西川友三, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 608-612 (1988).
- 147) 西田俊彦, 塩野剛司, 長井淳夫, 西川友三, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 712-720 (1989).
- 148) 西田俊彦, 塩野剛司, 長井淳夫, 西川友三, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 396-403 (1990).
- 149) 西田俊彦, 亀山一郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 276-281 (1991).
- 150) R.C.Garvie, R.H.J.Hannink and R.T.Pascoe, Nature, 258, 703-704 (1975).
- 151) N.Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 59, 49-51 (1976).
- 152) N.Claussen, J.Steeb and R.F.Pabst, Am. Ceram. Soc. Bull., 56, 559-562 (1977).
- 153) M.Rühle, N.Claussen and A.H.Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 69, 195-197 (1986).
- 154) T.K.Gupta, F.F.Lange and J.H.Bechtold, J. Mater. Sci., 13, 1464-1470 (1978).
- 155) K.Tsukuma, K.Ueda and M.Shimada, J. Am. Ceram. Soc., 68, C4-C5 (1985).
- 156) K.Tsukuma and M.Shimada, J. Mater. Sci., 20, 1178-1184 (1985).
- 157) N.Claussen, Mater. Sci. and Eng., 71, 23-38 (1985).
- 158) 吉村昌弘, 宗宮重行, セラミックス, 21, 126-134 (1986).
- 159) T.Kosmac, J.S.Wallace and N.Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 65, C66-C67 (1982).
- 160) M.V.Swain and N.Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 66, C27-C29 (1983).
- 161) Q.Y.Yuan and Z.G.Jin, J. Am. Ceram. Soc., 69, 265-267 (1986).
- 162) J.M.Rincon, T.R.Dinger and G.Thomas, Acta Metall., 35, 1175-1179 (1987).
- 163) M.V.Swain, Materials Forum, 11, 202-209 (1988).
- 164) K.Kobayashi, H.Kuwajima and T.Masaki, Solid State Ionics, 3/4, 489-493 (1981).

- 165) T.Sato and M.Shimada, J.Am.Ceram.Soc., 67, C212-C213 (1984).
- 166) T.Sato and M.Shimada, J.Am.Ceram.Soc., 68, 356-359 (1985).
- 167) R.M.McMeeking and A.G.Evans, J.Am.Ceram.Soc., 65, 242-246 (1982).
- 168) F.F.Lange, J.Mater.Sci., 17, 225-234 (1982).
- 169) F.F.Lange, J.Mater.Sci., 17, 235-239 (1982).
- 170) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and J.C.Lambropoulos,  
Int.J.Solids Structures, 19, 337-355 (1983).
- 171) A.G.Evans and K.T.Faber, J.Am.Ceram.Soc., 64, 394-398 (1981).
- 172) Y.Fu and A.G.Evans, Acta Metall., 33, 1515-1523 (1985).
- 173) A.G.Evans and Y.Fu, Acta Metall., 33, 1525-1531 (1985).
- 174) L.R.F.Rose, J.Am.Ceram.Soc., 69, 212-214 (1986).
- 175) J.W.Hutchinson, Acta Metall., 35, 1605-1619 (1987).
- 176) P.G.Charalambides and R.M.McMeeking, J.Am.Ceram.Soc., 71, 465-472  
(1988).
- 177) A.V.Virkar and R.L.K.Matsumoto, J.Am.Ceram.Soc., 69, C224-C226  
(1986).
- 178) B.S.Li, J.S.Cherng, K.J.Bowman and I.W.Chen, J.Am.Ceram.Soc., 71,  
C362-C364 (1988).
- 179) J.F.Jue and A.V.Virkar, J.Am.Ceram.Soc., 73, 3650-3657 (1990).
- 180) A.H.Heuer, M.Ruhle and D.B.Marshall, J.Am.Ceram.Soc., 73,  
1084-1093 (1990).
- 181) R.A.J.Sambell, D.H.Bowen and D.C.Phillips, J.Mater.Sci., 7,  
663-675 (1972).
- 182) R.A.J.Sambell, A.Briggs, D.C.Phillips and D.H.Bowen, J.Mater.Sci.,  
7, 676-681 (1972).
- 183) D.C.Phillips, J.Mater.Sci., 7, 1175-1191 (1972).
- 184) D.C.Phillips, R.A.J.Sambell and D.H.Bowen, J.Mater.Sci., 7,  
1454-1464 (1972).
- 185) E.Yasuda and J.Z.Shlichting, Werkstofftech, 9, 310 (1978).
- 186) J.K.Guo, Z.Q.Mao, C.D.Bao, R.H.Wang and D.S.Yan; J.Mater.Sci., 17,  
3611-3616 (1982).
- 187) K.M.Prewo and J.J.Brennan, J.Mater.Sci., 15, 463-468 (1980).
- 188) J.J.Brennan and K.M.Prewo, J.Mater.Sci., 17, 2371-2383 (1982).
- 189) S.Yajima, K.Okamura, T.Matsuzawa, Y.Hasegawa and T.Shishido,  
Nature, 279, 706-707 (1979).
- 190) Y.Hasegawa and K.Okamura, J.Mater.Sci., 18, 3633-3648 (1983).
- 191) G.Simon and A.R.Bunsell, J.Mater.Sci., 19, 3649-3657 (1984).
- 192) T.Mah, N.L.Hecht, D.E.McCullum, J.R.Hoenigman, H.M.Kim, A.P.Katz  
and H.A.Lipsitt, J.Mater.Sci., 19, 1191-1201 (1984).

- 193) K.Hamano, S.Udagawa, K.Miyasaka, S.Kimura, E.Yasuda, H.Ikawa, Y.Akiyama, H.Tanaka and H.Tagai, Bull. Tokyo Inst. Tech., No.117, 99-120 (1973).
- 194) H.Tagai, S.Kimura, E.Yasuda and H.Tanaka, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 50, 240-244 (1973).
- 195) Y.Hishiyama, M.Inagaki, S.Kimura and S.Yamada, Carbon, 12, 249-258 (1974).
- 196) 木村脩七, 安田栄一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯業協会誌, 83, 122-127 (1975).
- 197) 田中英彦, 木村脩七, 玉田興史, 稲垣道夫, 炭素, No.91, 136-137 (1977).
- 198) 安田栄一, 田中英彦, 木村脩七, 炭素, 100, 3-6 (1980).
- 199) S.Kimura, E.Yasuda, N.Takase and S.Kasuya, High Temp.- High Press. 13, 193-199 (1981).
- 200) 木村脩七, 田辺靖博, 高瀬進行, 安田栄一, 日本化学会誌, 9, 1474-1480 (1981).
- 201) 木村脩七, 安田栄一, 田辺靖博, 窯業協会誌, 93, 89-95 (1985).
- 202) 木村脩七, 安田公一, 安田栄一, 田辺靖博, 川村和郎, 稲垣道夫, 炭素, No.125, 62-68 (1986).
- 203) 木村脩七, 安田公一, 安田栄一, 田辺靖博, 炭素, No.128, 30-37 (1987).
- 204) E.Yasuda, Y.Tanabe, L.M.Manocha and S.Kimura, Carbon, 26, 225-227 (1988).
- 205) L.M.Manocha, E.Yasuda, Y.Tanabe and S.Kimura, Carbon, 26, 333-337 (1988).
- 206) 木村脩七, 堀田あいら, 大沢栄也, 安田公一, 松尾陽太郎, 炭素, No.155, 288-294 (1992).
- 207) E.Fitzer and B.Terwiesch, Carbon, 10, 383-390 (1972).
- 208) E.Fitzer and B.Terwiesch, Carbon, 11, 570-574 (1973).
- 209) E.Fitzer, K.H.Geigl and W.Hüttner, Carbon, 18, 265-270 (1980).
- 210) E.Fitzer, W.Hüttner and L.M.Manocha, Carbon, 18, 291-295 (1980).
- 211) E.Fitzer and W.Hüttner, J.Phys.D, 14, 347-371 (1981).
- 212) E.Fitzer, Carbon, 25, 163-190 (1987).
- 213) 上野和夫, 樋端保夫, 窯業協会誌, 91, 491-497 (1983).
- 214) P.F.Becher and G.C.Wei, J.Am.Ceram.Soc., 67, C267-C269 (1984).
- 215) K.P.Gadkaree and K.Chyung, Am.Ceram.Soc.Bull., 65, 370-376 (1986).
- 216) R.Chaim, L.Baum and D.G.Brandon, J.Am.Ceram.Soc., 72, 1632-1642 (1989).

- 217) G.C.Wei and P.F.Becher, Am.Ceram.Soc.Bull., 64, 298-304 (1984).
- 218) T.N.Tiegs and P.F.Becher, Am.Ceram.Soc.Bull., 66, 339-342 (1987).
- 219) P.F.Becher and T.N.Tiegs, J.Am.Ceram.Soc., 70, 651-654 (1987).
- 220) P.F.Becher, J.Am.Ceram.Soc., 74, 255-269 (1991).
- 221) 安田榮一, 赤津隆, 田辺靖博, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 52-58 (1991).
- 222) 赤津隆, 田辺靖博, 松浦新, 石井元, 宗像光博, 山田素行, 安田榮一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 431-433 (1991).
- 223) E.Yasuda, Y.Q.Wang, T.Akatsu and Y.Tanabe, Adv.Composite Mater., 2, 195-205 (1992).
- 224) T.Akatsu, Y.Tanabe, Y.Matsuo and E.Yasuda, J.Ceram.Soc.Jpn., 100, 1297-1303 (1992).
- 225) G.C.Wei and P.F.Becher, J.Am.Ceram.Soc., 64, 298-304 (1985).
- 226) R.Ruh, K.S.Mazdizyasni, M.G.Mendiratta, J.Am.Ceram.Soc., 71, 503-512 (1988).
- 227) 熊沢猛, 太田滋俊, 田端英世, 神崎修三, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 895-902 (1989).
- 228) 上野和夫, 袖岡賢, 窯業協会誌, 94, 981-985 (1986).
- 229) P.D.Shalek, J.J.Petrovic, G.F.Hurley and F.D.Gac, Am.Ceram.Soc. Bull., 65, 351-356 (1986).
- 230) R.Lundberg, L.Kahlman, R.Pompe, R.Carlsson and R.Warren, Am.Ceram. Soc.Bull., 66, 330-333 (1987).
- 231) K.Akimune, Y.Katano and K.Matoba, J.Am.Ceram.Soc., 72, 791-798 (1989).
- 230) D.B.Marshall, B.N.Cox and A.G.Evans, Acta Metall., 33, 2013-2021 (1985).
- 231) L.N.McCartney, Proc.Roy.Soc.Lond., A409, 329-350 (1987).
- 232) J.Aveston, G.A.Cooper and A.Kelly, "The Properties of Fiber Composites", Conf.Proc., National Physical Laboratory, IPC Sci. and Tech., 15-26 (1971).
- 233) J.Aveston and A.Kelly, J.Mater.Sci., 8, 352-362 (1973).
- 234) J.Aveston and A.Kelly, Phil.Trans.R.Soc.Lond., A294, 519-534 (1980).
- 235) M.Sakai, J.Ceram.Soc.Jpn., 99, 983-992 (1991).
- 236) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and A.G.Evans, J.Mech.Phys.Solids, 34, 167-189 (1986).
- 237) M.Sutcu, J.Mater.Sci., 23, 928-933 (1988).
- 238) C.H.Hsueh, P.F.Becher and P.Angelini, J.Am.Ceram.Soc., 71, 929-933 (1988).

- 239) P.F.Becher, C.H.Hsueh, P.Angelini and T.N.Tiegs, J.Am.Ceram.Soc.,  
71, 1050-1061 (1988).
- 240) P.F.Becher, E.R.Fuller,Jr. and P.Angelini, J.Am.Ceram.Soc., 74,  
2131-2135 (1991).
- 241) S.V.Nair, J.Am.Ceram.Soc., 73, 2839-2847 (1990).

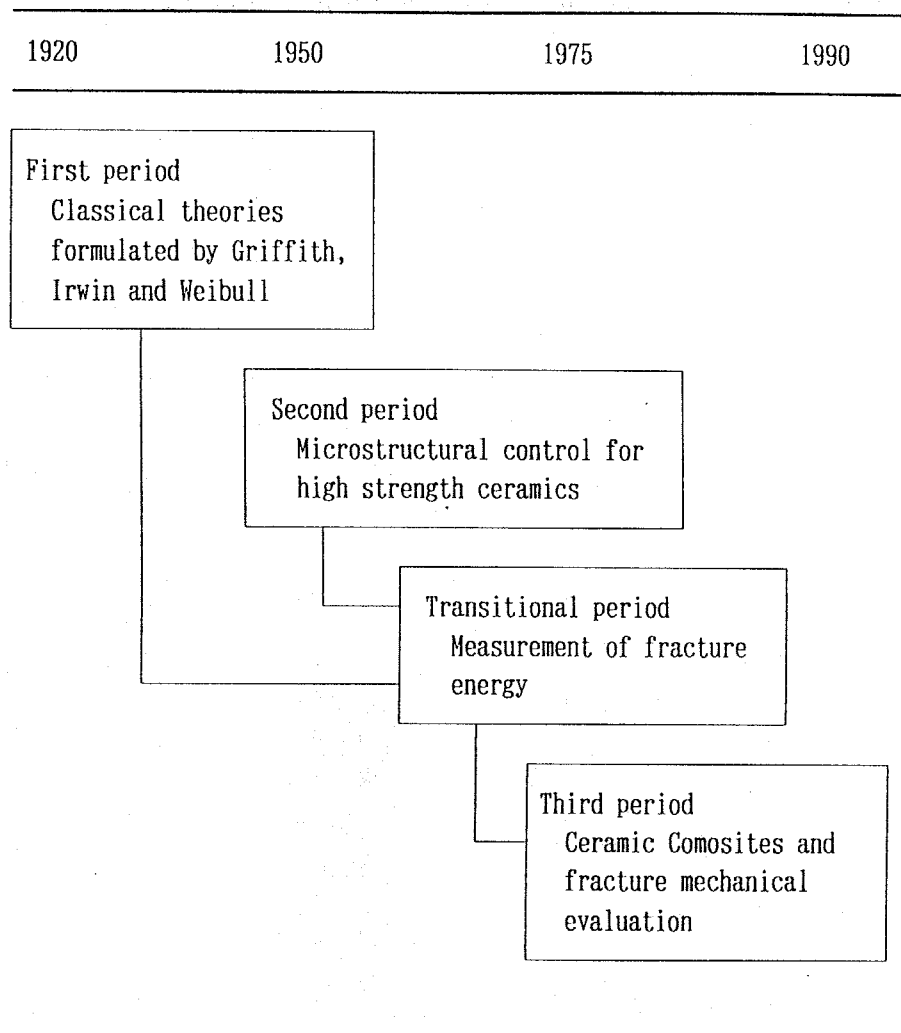


Fig.1-1 The history of research and development for structural ceramics.

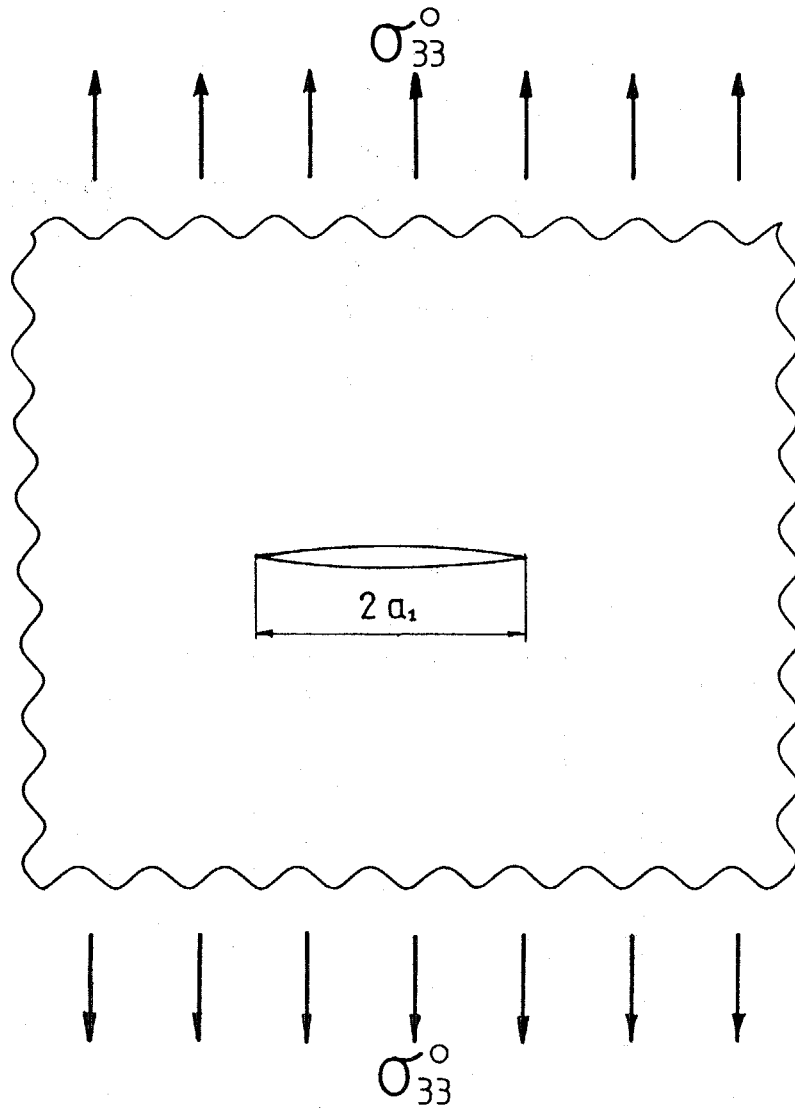
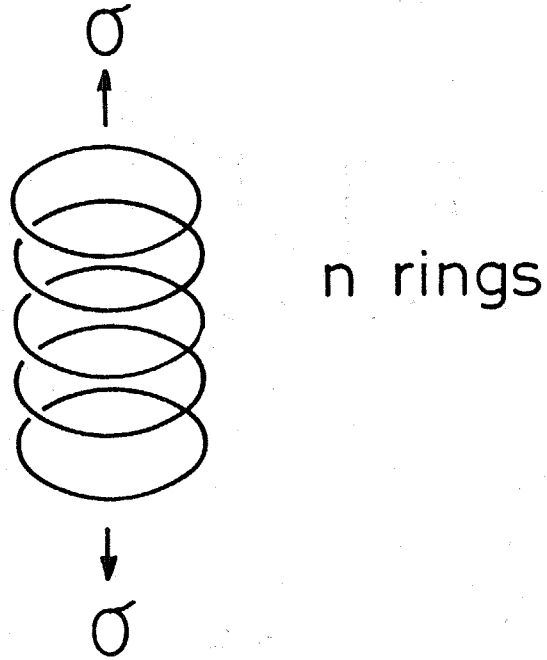


Fig.1-2 An infinite body containing a main crack, is subjected to a uniform applied stress  $\sigma_{33}^0$  (Griffith model).

(a)



(b)

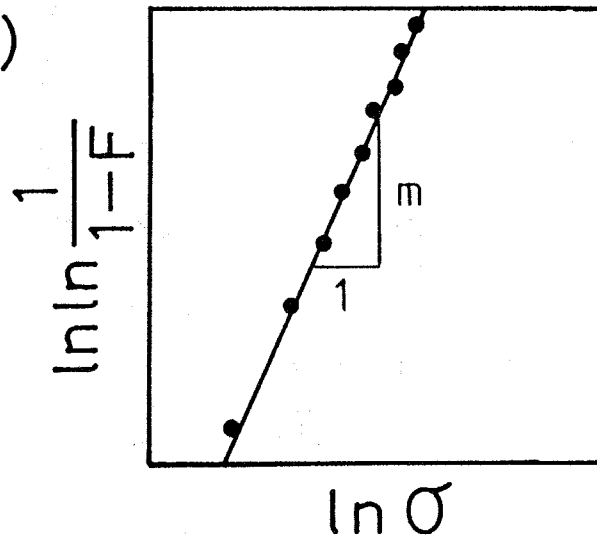


Fig.1-3 Schematic explanation of Weibull distribution.

(a) the weakest link model

(b) Weibull plot

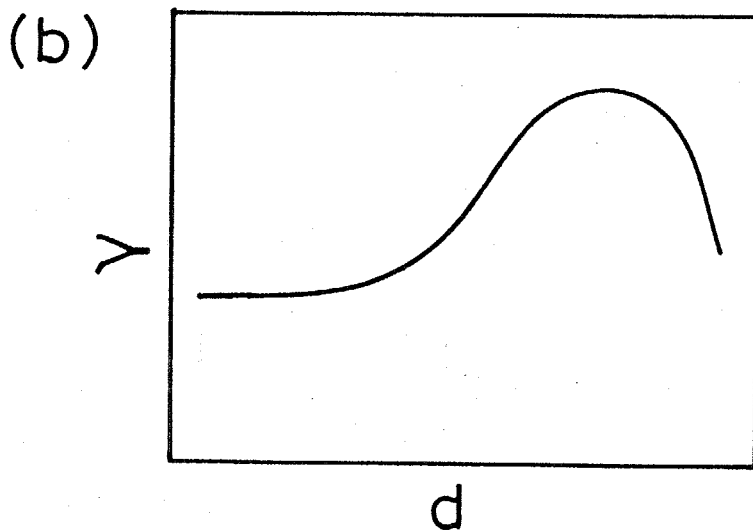
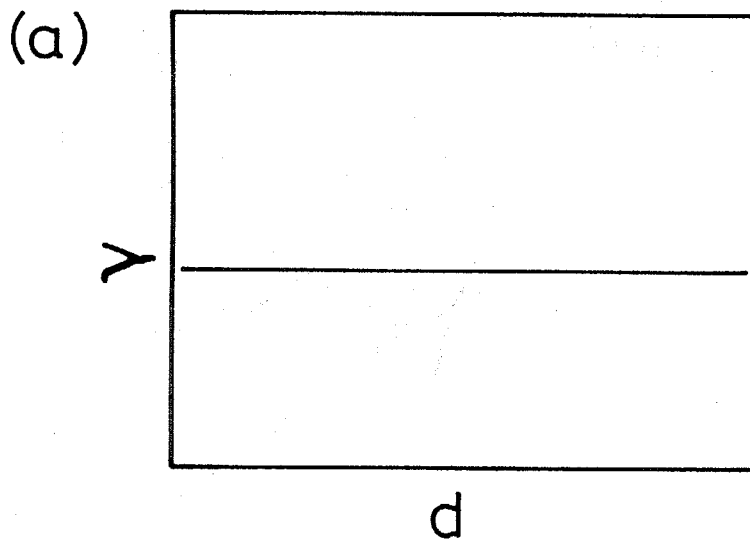


Fig.1-4 Grain-size dependence of fracture energy of polycrystalline ceramics proposed by Rice, Freiman and Becher<sup>79)</sup>.

(a) isotropic material in the term of thermal expansion

(b) anisotropic material in the term of thermal expansion

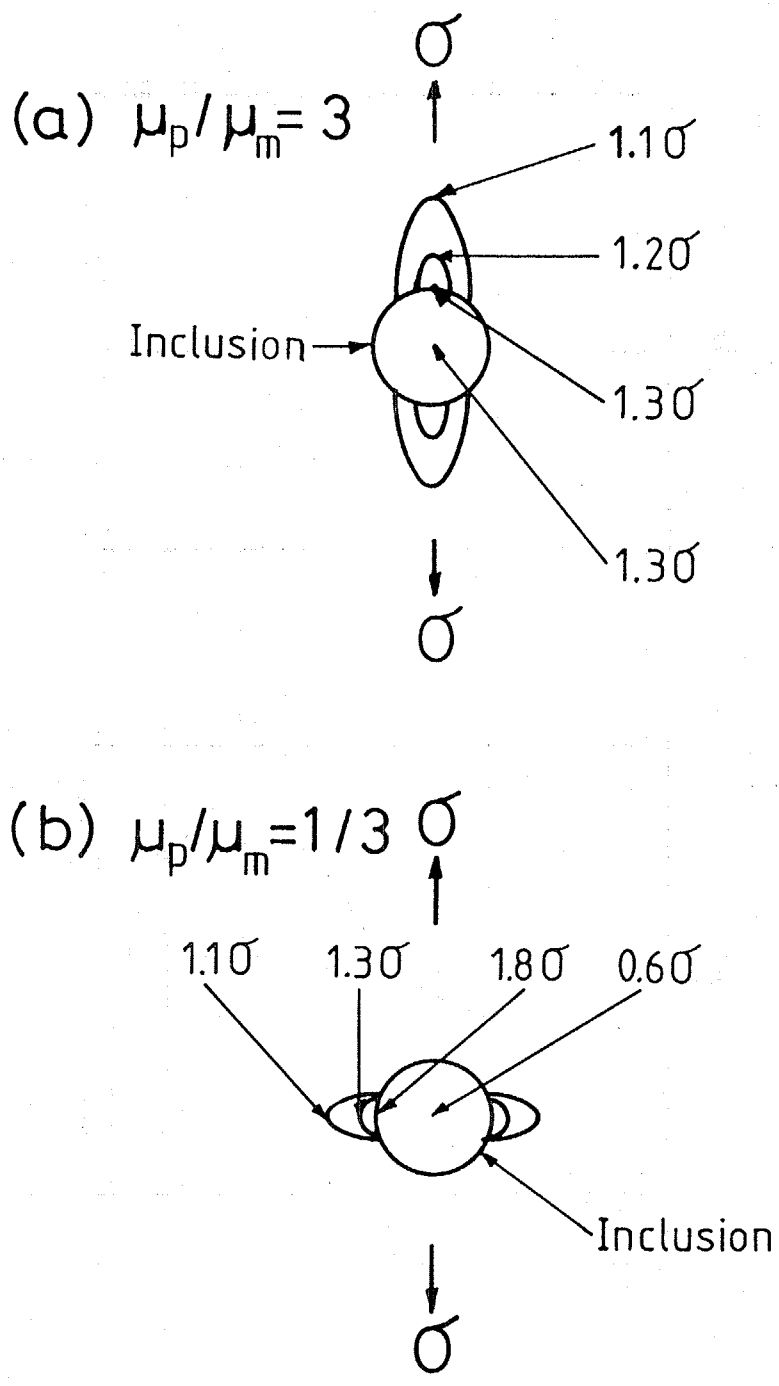


Fig.1-5 Schematic explanation of stress concentration generated around a cylindrical inclusion with modulus of rigidity different from that of a matrix.

(a)  $\alpha_p > \alpha_m$



(b)  $\alpha_p < \alpha_m$



Fig.1-6 Schematic explanation of residual stress generated around a spherical inclusion with thermal expansion coefficient different from that of a matrix.

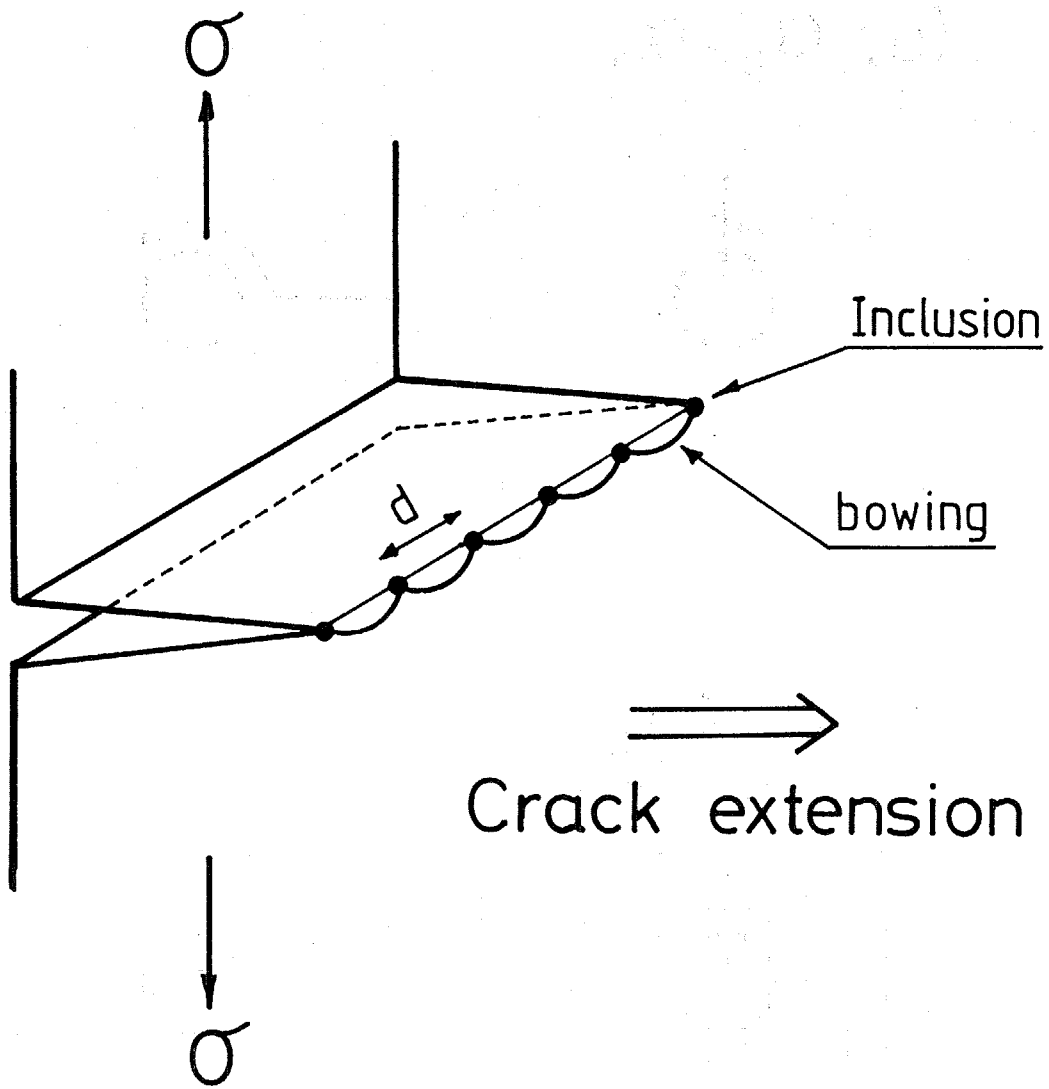


Fig.1-7 The toughening model of crack bowing proposed by Lange<sup>[10]</sup>.

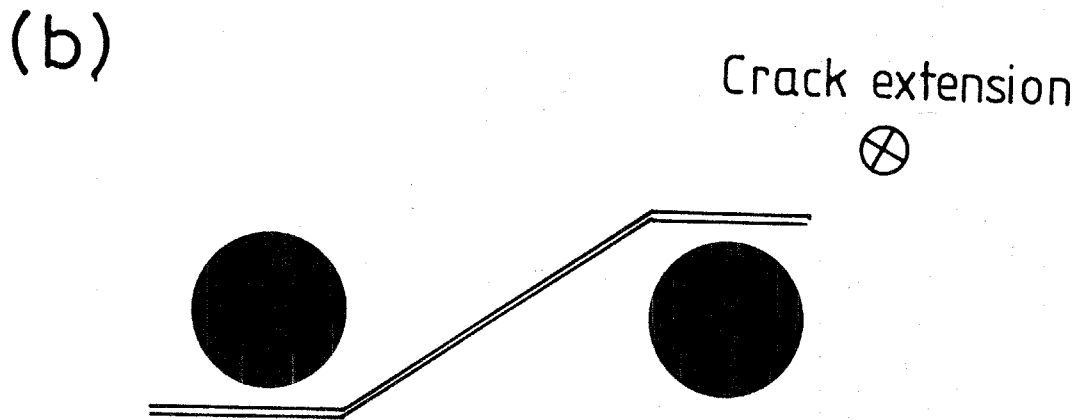
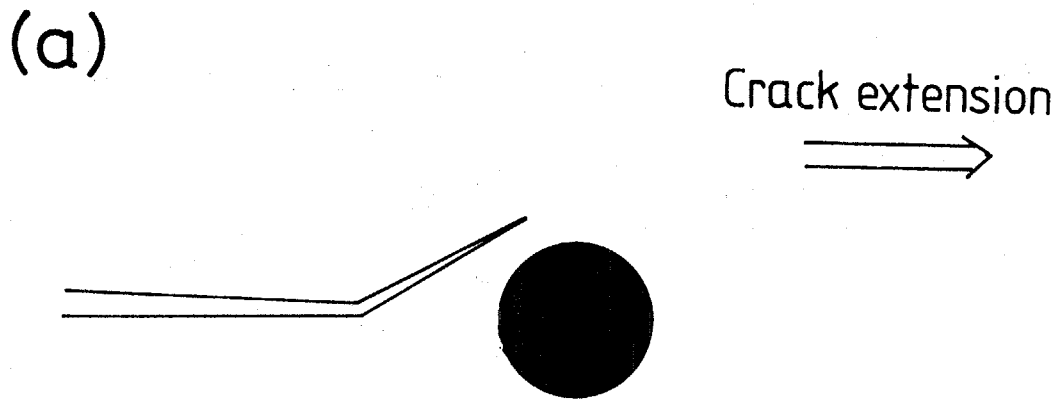


Fig.1-8 The toughening model of crack deflection proposed by Faber and Evans<sup>113-115</sup>.

(a) a tilt crack

(b) a twist crack

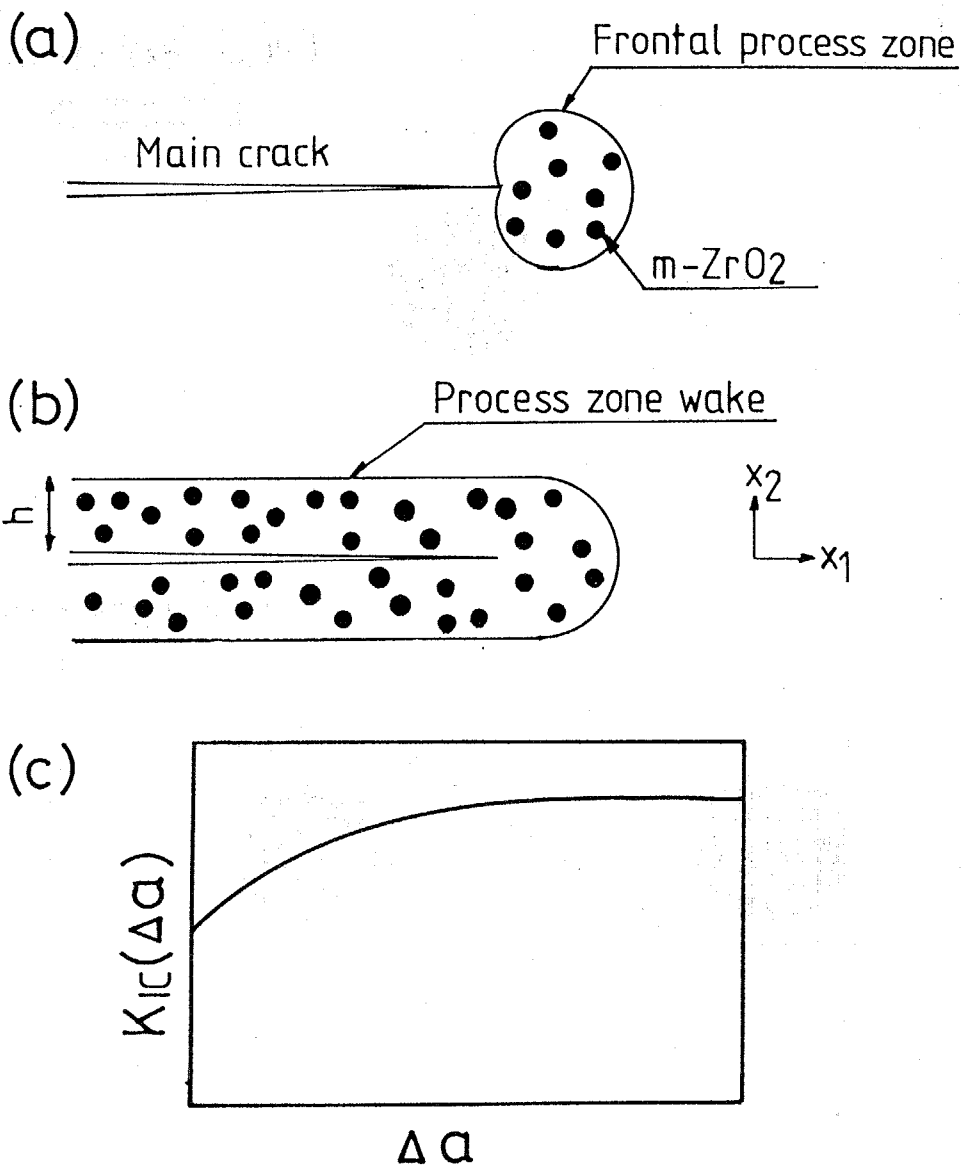


Fig.1-9 The toughening model of stress-induced transformation proposed by McMeeking and Evans<sup>167)</sup>.

- (a) a frontal process zone
- (b) a process zone wake
- (c) a crack-growth resistance curve

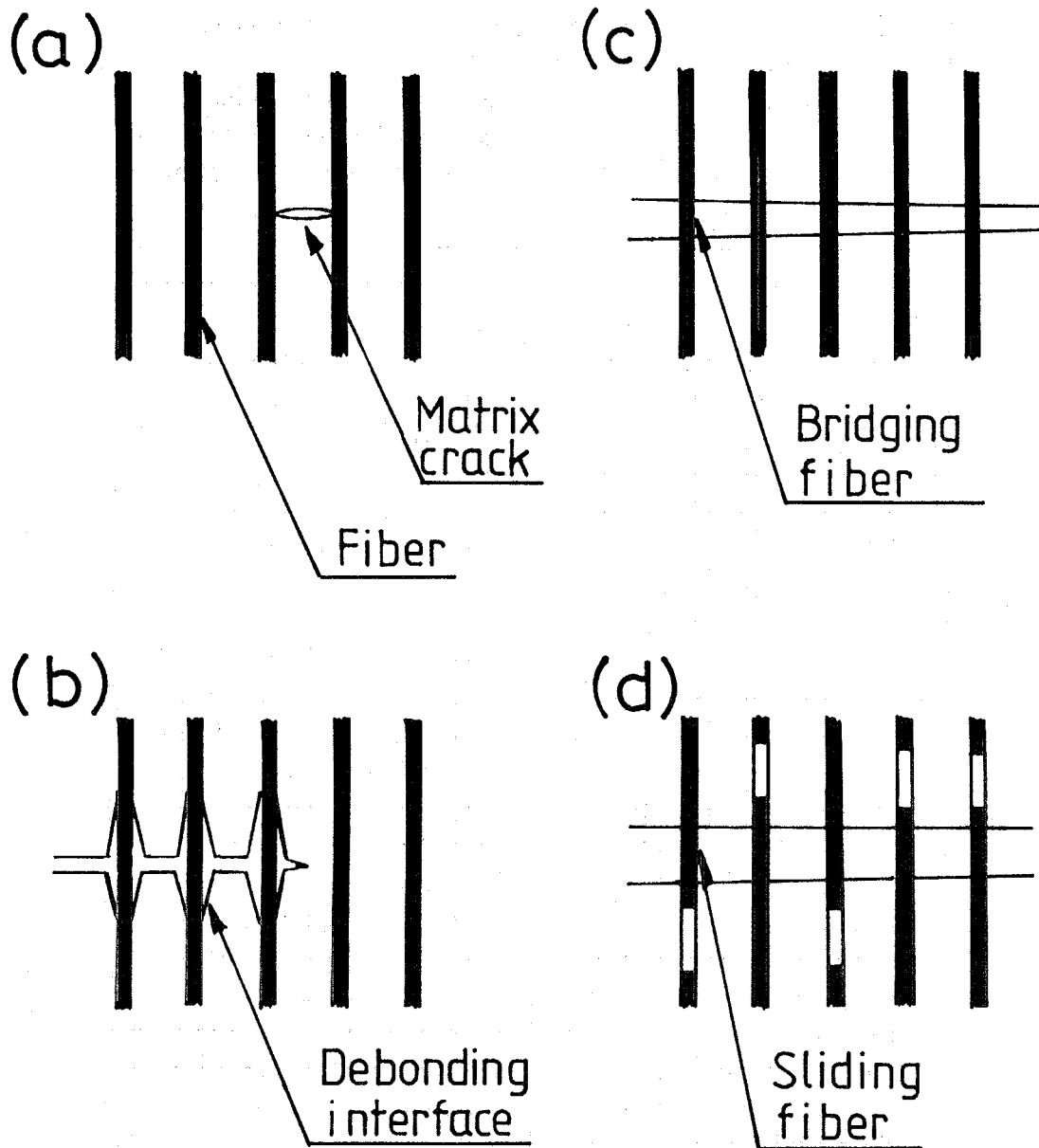


Fig.1-10 Typical fracture mechanisms of fiber-reinforced ceramic composites.

- (a) matrix cracking
- (b) interfacial debonding
- (c) fiber bridging
- (d) fiber pullout

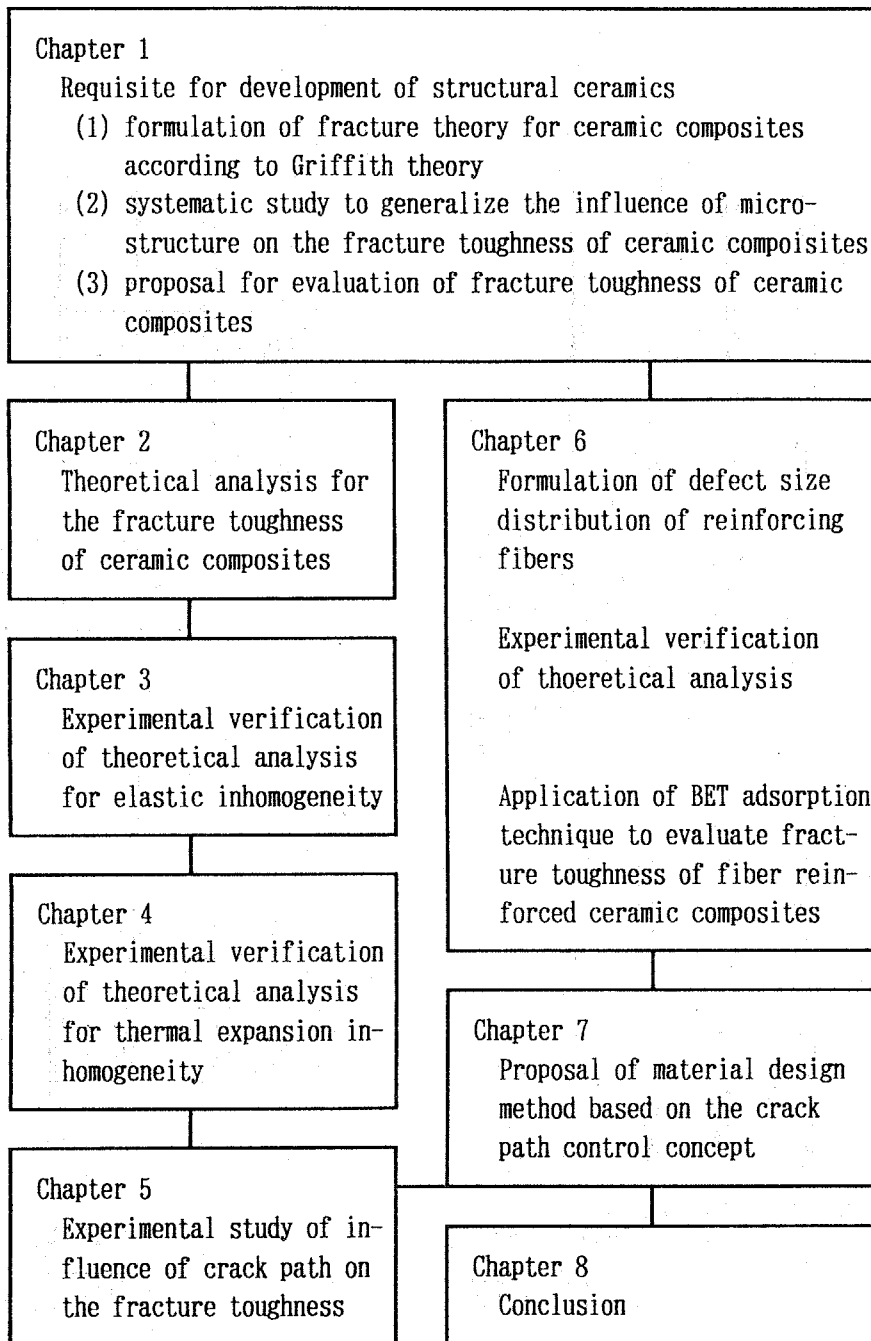


Fig.1-11 The flow chart in this study.

## 第2章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響に関する理論解析

### 2.1 緒言

前章で述べたように、Griffith<sup>1)</sup>は均一物体中に主き裂のみが存在する場合の物体全体のGibbs自由エネルギー変化を算出し、その停留値から主き裂の進展条件を導出した。すなわち、主き裂の微小進展によって系全体から解放される力学的ポテンシャルエネルギーが物質固有の臨界値に達することが、破壊の必要条件であるとしている。したがって、Griffith理論では、主き裂先端近傍の非弾性領域の影響は十分小さく、主き裂の存在によるGibbs自由エネルギー変化は、主に物体の大部分を占める弾性領域が寄与していると考えている。

一方、複合系セラミックスの高靱化メカニズムに関する理論解析については、1970年代後半から1980年代にかけてLange, Evansなどを中心にして提案されてきた<sup>2-12)</sup>。しかし、これらの理論解析では主き裂先端近傍の微小領域のみに気孔・き裂・第2相粒子などを導入し、この領域における介在物と主き裂との相互作用のみを解析している。したがって、物体の大部分を占める弾性領域に介在物が存在することによる影響については、これらの理論解析では考慮されていないことになる。そこで本章では、物体中に主き裂と多数の介在物が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化を等価介在物法<sup>13-16)</sup>によって算出し、Griffith理論に準拠して破壊靱性に及ぼす介在物の影響を定式化することを目的とした。なお、具体的な解析は、マトリックスとヤング率が異なる不均一介在物 (inhomogeneity) の場合と、マトリックスと熱膨張係数が異なる介在物 (inclusion) の場合について行った。

### 2.2 マトリックスとヤング率が異なる不均一介在物群を含む物体の破壊靱性

#### 2.2.1 マトリックスとヤング率が異なる不均一介在物群を含む物体

ここではFig.2-1に示すように、1辺の長さ $2L$ の十分大きな物体 $D$ 中に長さ $2a_1$ の主き裂(2次元貫通き裂)と半径 $a_0$ の球状不均一介在物群が存在する場合を考える。これら球状不均一介在物群は物体中に均一に分散し、その体積分率を $f$ とする。マトリックスのヤング率、剛性率を $E, \mu$ 、球状不均一介在物のヤング率、剛性率を $E', \mu'$ とし、ポアソン比 $\nu$ は両者とも同じであるとする。また、均一な外部応力 $\sigma_{33}^0$ がこの物体に負荷されているとする。ただし、球状不均一介在物の半径 $a_0$ は主き裂(2次元貫通き裂)の半長 $a_1$ に比べて十分小さく、また、球状不均一介在物群の体積分率 $f$ は1に比べて十分小さいと仮定する。ま

た、不均一介在物を導入したことにより、主き裂の進展経路は変化しないと仮定する。

### 2.2.2 主き裂およびマトリックスとヤング率が異なる球状不均一介在物群が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化

主き裂（2次元貫通き裂）は次式の楕円体領域 $\Omega$ で $a_2$ を無限大に、 $a_3$ を無限小に極限を取ることににより表せる。

$$\Omega : \left(\frac{x_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{x_3}{a_3}\right)^2 \leq 1 \quad (2-1)$$

Eshelby<sup>13,14)</sup>はマトリックスと弾性定数の異なる楕円体領域（不均一介在物）が無限体中に存在し、これに外部応力が作用する場合を解析した。その結果、この楕円体領域による応力場の乱れはマトリックスと同じ弾性定数を持つ楕円体領域に、均一な等価eigen歪 $\varepsilon_{ij}^*$ が発生した時の応力場で再現できることを示した。したがって、外部応力 $\sigma_{33}^0$ が作用する十分大きな物体D中の主き裂（2次元貫通き裂）による応力場の乱れを再現する等価eigen歪 $\varepsilon_{ij}^*$ は、 $\varepsilon_{33}^*$ のみを考えればよく、それは次式で表される。

$$\varepsilon_{33}^* = \frac{(1-\nu) a_1 \sigma_{33}^0}{\mu a_3} \quad (2-2)$$

このような不均一介在物（ $\Omega$ ）によって応力場 $\sigma_{ij}$ が乱される場合には、一般に、その物体のGibbs自由エネルギーも変化する。その変化分 $\Delta W$ は、乱される前の応力 $\sigma_{ij}$ と等価eigen歪 $\varepsilon_{ij}^*$ を用いて次式で表される<sup>15-18)</sup>。

$$\Delta W = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^* dV \quad (2-3)$$

したがって、主き裂の存在によるGibbs自由エネルギー変化 $\Delta W_{\text{main crack}}$ は外部応力 $\sigma_{33}^0$ と（2-2）式の等価eigen歪 $\varepsilon_{33}^*$ を（2-3）式に代入して、次式のように表される。

$$\Delta W_{\text{main crack}} = \frac{-\pi (1-\nu) (a_1)^2 (\sigma_{33}^0)^2}{2\mu} \quad (2-4)$$

また、この主き裂の存在により発生した局所応力場 $\sigma_{ij}^{\text{local}}(r, \theta)$ は、き裂先端からの距離を $r$ 、き裂面からの角度を $\theta$ とすると近似的に次式で表される<sup>19)</sup>。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11}^{\text{local}} \\ \sigma_{33}^{\text{local}} \\ \sigma_{13}^{\text{local}} \end{bmatrix} = \frac{\sigma_{33}^0 \sqrt{\pi a_1}}{\sqrt{2\pi r}} \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) \{1 - \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2)\} \\ \cos(\theta/2) \{1 + \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2)\} \\ \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \cos(3\theta/2) \end{bmatrix} \quad (2-5)$$

ここで、(2-5)式は主き裂先端近傍 ( $r/a_1 \leq 0.1$ ) の局所応力場のみを表すものであるが、本章の理論解析では、この式を主き裂先端から離れた遠方領域 ( $r/a_1 > 0.1$ ) での局所応力場の当てはめ関数としても用いることにする。

次に、半径  $a_0$  の球状不均一介在物は次式の楕円体領域  $\Omega_0$  で表すことができる。

$$\Omega_0 : \left(\frac{x_1}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{x_3}{a_0}\right)^2 \leq 1 \quad (2-6)$$

この球状不均一介在物が主き裂先端から距離  $r$ 、角度  $\theta$  の位置に1個ある場合を考える。2.2.1節で述べたように球状不均一介在物は主き裂よりも十分小さいので、球状不均一介在物には均一な局所応力  $\sigma_{ij}^{local}(r, \theta)$  が作用していると思なすことができる。この球状不均一介在物の存在により局所応力場  $\sigma_{ij}^{local}(r, \theta)$  が乱されるので、この乱れを再現する等価eigen歪  $\varepsilon_{ij}^*$  は次式で表される。

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^* \\ \varepsilon_{22}^* \\ \varepsilon_{33}^* \\ \varepsilon_{13}^* \end{bmatrix} = \frac{3(1-\nu)(1 - \frac{\mu'}{\mu}) \left( \frac{\sigma_{33}^0 \sqrt{a_1}}{\sqrt{2r}} \right)}{2 [2(1-2\nu)\mu + (1+\nu)\mu'] [(7-5\nu)\mu + 2(4-5\nu)\mu']} \begin{bmatrix} [2(1-2\nu)(4-5\nu)\mu + (1-2\nu)(7-5\nu)\mu'] \cos(\theta/2) \\ - [10(1-2\nu)\mu + 5(1+\nu)\mu'] \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2) \\ 2(1-2\nu)(5\nu-1)(\mu-\mu') \cos(\theta/2) \\ [2(1-2\nu)(4-5\nu)\mu + (1-2\nu)(7-5\nu)\mu'] \cos(\theta/2) \\ + [10(1-2\nu)\mu + 5(1+\nu)\mu'] \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2) \\ [10(1-2\nu)\mu + 5(1+\nu)\mu'] \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \cos(3\theta/2) \end{bmatrix} \quad (2-7)$$

ここでは、物体Dを  $x_2$  軸方向にも十分大きいと考えたので平面歪条件を適用した。これより球状不均一介在物1個が主き裂先端からの距離  $r$ 、角度  $\theta$  の位置に存在する場合のGibbs自由エネルギー変化  $\Delta W_{inhomogeneity}(r, \theta)$  は、(2-3)式の  $\sigma_{ij}$  に(2-5)式を、 $\varepsilon_{ij}^*$  に(2-7)式を代入して次式のように表わせる。

$$\begin{aligned} & \Delta W_{inhomogeneity}(r, \theta) \\ &= \frac{-\pi(1-\nu)(a_0)^3 a_1 (\sigma_{33}^0)^2 \left(1 - \frac{\mu'}{\mu}\right)}{2 \left[\mu + \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)}\mu'\right] [(7-5\nu)\mu + 2(4-5\nu)\mu']} \cdot \frac{H(\theta)}{r} \end{aligned} \quad (2-8)$$

ただし  $H(\theta)$  は角度  $\theta$  のみの関数で次式で表せる。

$$H(\theta) = [(10\nu^2 - 12\nu + 8)\mu + (7 - 10\nu)(1 + \nu)\mu'] \cos^2(\theta/2) + 10 \left[ \mu + \frac{1 + \nu}{2(1 - 2\nu)} \mu' \right] \cos^2(\theta/2) \sin^2(\theta/2) \quad (2-9)$$

次に、主き裂を含む物体 D 中に多数の球状不均一介在物群が存在する場合の Gibbs 自由エネルギー変化を算出する。球状不均一介在物群がランダムに分布していると考え、 $x_2$  軸方向の単位厚さ当りの Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta W_{inhomogeneities}$  は次式のように表わされる。

$\Delta W_{inhomogeneities}$

$$= -\frac{1}{2} \int_0^L dr \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \int_{\Omega_\theta} \sigma_{ij}^{local} \varepsilon_{ij} dv \frac{3fr}{4\pi(a_0)^3} \times 2 \quad (2-10)$$

ここで  $L$  は十分大きな物体 D の代表寸法であり、被積分項を 2 倍しているのは主き裂の両端を考慮した結果である。また、角度  $\theta$  を  $-\pi/2$  から  $\pi/2$  の範囲で積分しているため、 $\Delta W_{inhomogeneities}$  は Fig. 2-2(a) の斜線の領域を対象としたものである。すなわち、(2-10) 式は不均一介在物群が存在する場合の Gibbs 自由エネルギー変化を過小評価していることになる。そこで、Fig. 2-2(b) に示すように、主き裂の各々のき裂先端に対して  $-\pi$  から  $\pi$  まで角度項を積分し、両者を足し合わせて Gibbs 自由エネルギー変化を過大評価してみた。その結果、この場合の Gibbs 自由エネルギー変化は (2-10) 式の 2 倍となることがわかった。したがって、不均一介在物群が破壊靱性に及ぼす実際の影響は (2-10) 式よりも大きくなると思われるが、それでも 2 倍は変わらないことになる。そこで、モデル的に理解しやすい Fig. 2-2(a) の考え方で、本章の理論解析を行うことにした。

(2-5)、(2-7) 式を用いて (2-10) 式を計算すると、 $\Delta W_{inhomogeneities}$  は次式として求まる。

$\Delta W_{inhomogeneities}$

$$= \frac{-\pi(1-\nu)}{\mu} \cdot \frac{3(\mu - \mu') \left[ (20\nu^2 - 24\nu + 21)\mu + \frac{2(1+\nu)(5\nu^2 - 6\nu + 3)}{1-2\nu} \mu' \right]}{16 \left[ \mu + \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)} \mu' \right] \left[ (7-5\nu)\mu + 2(4-5\nu)\mu' \right]} \cdot f a_1 (\sigma_{33}^0)^2 \quad (2-11)$$

ここでは、球状不均一介在物群の体積分率  $f$  が 1 に比べて十分小さいと考えたので、球状不均一介在物間の相互作用および球状不均一介在物群のみが物体 D 中に

存在する場合のGibbs自由エネルギー変化は無視した。すなわち(2-11)式は主き裂と球状不均一介在物群の相互作用エネルギーである。

### 2.2.3 マトリックスとヤング率が異なる球状不均一介在物群を含む物体の破壊靱性

2.2.2節の(2-4)式と(2-11)式を用いることにより、物体D中に体積分率fの球状不均一介在物群と主き裂が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化 $\Delta W_{total}$ は次式となる。

$$\begin{aligned} \Delta W_{total} &= 4a_1 \gamma - \frac{\pi(1-\nu)(a_1)^2(\sigma_{33}^0)^2}{2\mu} - \frac{3\pi f \gamma' L^2}{a_0} \\ &\quad - \frac{\pi(1-\nu)}{\mu} \cdot \frac{3(\mu-\mu')[(20\nu^2-24\nu+21)\mu + \frac{2(1+\nu)(5\nu^2-6\nu+3)}{1-2\nu}\mu']}{16[\mu + \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)}\mu'][(7-5\nu)\mu + 2(4-5\nu)\mu']} \\ &\quad \cdot fa_1(\sigma_{33}^0)^2 \end{aligned} \quad (2-12)$$

ここで $\gamma$ はマトリックスの表面エネルギー、 $\gamma'$ は不均一介在物/マトリックス界面エネルギーである。上式にGriffithの破壊条件<sup>1)</sup>を適用すると、主き裂が進展する外部応力の臨界値 $(\sigma_{33}^0)_c$ は次式で表される。

$$(\sigma_{33}^0)_c = \frac{(\sigma_{33}^0)_c^0}{\sqrt{1 + \left(\frac{S}{16}\right)\left(\frac{L}{a_1}\right)f}} \quad (2-13)$$

ここで $(\sigma_{33}^0)_c^0$ は球状不均一介在物群が存在しない場合(均一体)の外部応力の臨界値であり、次式で表される。

$$(\sigma_{33}^0)_c^0 = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)a_1}} \quad (2-14)$$

また、Sは球状不均一介在物群の体積分率依存性のパラメータであり、次式で表される。

$$S = \frac{3(E-E') [(20\nu^2-24\nu+21)E + \frac{2(1+\nu)(5\nu^2-6\nu+3)}{1-2\nu}E']}{[E + \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)}E'] [(7-5\nu)E + 2(4-5\nu)E']} \quad (2-15)$$

次に、この外部応力の臨界値  $(\sigma_{33}^0)_c$  を用いて、球状不均一介在物群を含む物体の臨界応力拡大係数  $K_{1c}$  を求めると次式となる。

$$\begin{aligned} K_{1c} &\equiv (\sigma_{33}^0)_c \sqrt{\pi a_1} \\ &= \frac{K_{1c}^0}{\sqrt{1 + \left(\frac{S}{16}\right) \left(\frac{L}{a_1}\right) f}} \end{aligned} \quad (2-16)$$

ただし、 $K_{1c}^0 (= \sqrt{2E\gamma / (1-\nu^2)})$  は球状不均一介在物群が存在しない場合（均一体）の臨界応力拡大係数である。（2-16）式より、ポアソン比に関する項は全て正数であるから、球状不均一介在物群を含む物体の破壊靱性  $K_{1c}$  は、 $E' > E$  の場合には球状不均一介在物群の体積分率  $f$  の増加と共に増加し、 $E' < E$  の場合には体積分率  $f$  の増加と共に減少することがわかる。

なお、Fig.2-3に示した円盤状不均一介在物（直径  $2a_0$ 、厚さ  $2a_3$ ）群を含む物体の破壊靱性についても、同様に理論解析ができ、その結果だけを示すと次式で表される。

$$K_{1c} = \frac{K_{1c}^0}{\sqrt{1 + \left[ \frac{1}{16} \cdot \frac{(18+32\nu^2)P+4Q+2R}{3} \right] \left(\frac{L}{a_1}\right) f}} \quad (2-17)$$

$$P = \frac{E - E'}{\left[ \pi \frac{a_3}{a_0} \right] E + \left[ \frac{4(1-\nu)}{1-2\nu} - \pi \frac{a_3}{a_0} \right] E'} \quad (2-18)$$

$$Q = \frac{E - E'}{\left[ (2-\nu) \pi \frac{a_3}{a_0} \right] E + \left[ 4(1-\nu) - (2-\nu) \pi \frac{a_3}{a_0} \right] E'} \quad (2-19)$$

$$R = \frac{E - E'}{\left[ 4(1-\nu) - \frac{7-8\nu}{4} \pi \frac{a_3}{a_0} \right] E + \left[ \frac{7-8\nu}{4} \pi \frac{a_3}{a_0} \right] E'} \quad (2-20)$$

ただし、ここでは取扱いを簡単にするため、Fig.2-4に示すように円盤面法線が  $x_1$  軸に平行なもの（ $\Omega_1$ ）、 $x_2$  軸に平行なもの（ $\Omega_2$ ）、そして  $x_3$  軸に平行なもの（ $\Omega_3$ ）が、それぞれ全体の  $1/3$  ずつ存在していると仮定した。P は  $\Omega_1$  の、Q

は $\Omega_2$ の、 $R$ は $\Omega_3$ の寄与を表している。この場合も、円盤状不均一介在物群を含む物体の破壊靱性 $K_{Ic}$ は、 $E' > E$ の場合には円盤状不均一介在物群の体積分率 $f$ の増加と共に増加し、 $E' < E$ の場合には体積分率 $f$ の増加と共に減少することがわかる。

## 2.3 マトリックスと熱膨張係数が異なる介在物群を含む物体の破壊靱性

### 2.3.1 マトリックスと熱膨張係数が異なる介在物群を含む物体

ここではFig.2-5に示すように、1辺の長さ $2L$ の十分大きな物体 $D$ 中に長さ $2a_1$ の主き裂（2次元貫通き裂）と半径 $a_0$ の球状介在物群が存在する場合を考える。マトリックスの熱膨張係数を $\alpha$ 、球状介在物の熱膨張係数を $\alpha'$ で表す。弾性定数（ヤング率・ポアソン比）は両者とも同じであるとする。この物体中に内部応力が発生していない温度 $T_0$ から任意の温度 $T$  ( $< T_0$ )まで変化し、その後、均一な外部応力 $\sigma_{33}^0$ が負荷されたとする。ただし、球状介在物の半径 $a_0$ は主き裂（2次元貫通き裂）の半長 $a_1$ に比べて十分小さく、また、球状介在物群の体積分率 $f$ は1に比べて十分小さいと仮定する。また、介在物を導入したことにより、主き裂の進展経路は変化しないと仮定する。

### 2.3.2 主き裂およびマトリックスと熱膨張係数が異なる球状介在物群が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化

この物体の温度が $T_0$ から $T$ まで変化した時に、介在物/マトリックス界面の剥離がなければ、熱膨張係数の差による内部応力が発生している。これは温度 $T$ の物体中で球状介在物の領域のみに次式で示す熱的eigen歪 $\varepsilon_{11}^T$  ( $= \varepsilon_{22}^T = \varepsilon_{33}^T$ )が発生している場合と等価である。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^T &= (\alpha' - \alpha) (T - T_0) \\ &= \Delta\alpha \Delta T \end{aligned} \quad (2-21)$$

ただし、ここでは球状介在物およびマトリックスが共に熱膨張に関して等方性であると仮定した。

次にこの物体に均一な外部応力 $\sigma_{33}^0$ が作用すると、主き裂（2次元貫通き裂）の存在により（2-5）式で表される局所応力場 $\sigma_{ij}^{local}(r, \theta)$ が発生する。ここで、主き裂の先端から距離 $r$ 、角度 $\theta$ の位置に球状介在物が1個ある場合を考える。2.3.1節で述べたように球状介在物は主き裂に比べて十分小さいので、球状介在物には均一な局所応力 $\sigma_{ij}^{local}(r, \theta)$ が作用していると思なすことができる。これより球状介在物1個が主き裂先端から距離 $r$ 、角度 $\theta$ の位置に存在する場合のGibbs自由エネルギー変化 $\Delta W_{inclusion}(r, \theta)$ は、（2-3）式の $\sigma_{ij}$ に（2-5）式を、 $\varepsilon_{ij}^*$ に（2-21）式を代入して次式のように表せ

る。

$$\begin{aligned} \Delta W_{\text{inclusion}}(r, \theta) \\ = - \frac{4\pi (a_0)^3 \sigma_{33}^0 \sqrt{a_1} \Delta \alpha \Delta T}{3\sqrt{2r}} \cdot H(\theta) \end{aligned} \quad (2-22)$$

ただし、 $H(\theta)$  は角度  $\theta$  のみの関数で次式で表せる。

$$\begin{aligned} H(\theta) = & (1+\nu) \cos(\theta/2) \\ & + \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \cos(3\theta/2) \end{aligned} \quad (2-23)$$

次に、主き裂を含む物体 D 中に多数の球状介在物が存在する場合の Gibbs 自由エネルギー変化を算出する。球状介在物群がランダムに分布していると考え、 $x_2$  軸方向の単位厚さ当りの Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta W_{\text{inclusions}}$  は次式のように表せる。

$$\begin{aligned} \Delta W_{\text{inclusions}} \\ = - \frac{1}{2} \int_0^L dr \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \int_{\Omega_\theta} \sigma_{ij}^{\text{local}} \varepsilon_{ij}^T dv \frac{3fr}{4\pi (a_0)^3} \times 2 \end{aligned} \quad (2-24)$$

(2-5)、(2-21) 式を用いて (2-24) 式を計算すると、 $\Delta W_{\text{inclusions}}$  は次式として求まる。

$$\Delta W_{\text{inclusions}} = - \frac{8(1+\nu) \Delta \alpha \Delta T f \sigma_{33}^0 \sqrt{a_1} L^{3/2}}{3} \quad (2-25)$$

ここでは、球状介在物群の体積分率  $f$  が 1 に比べて十分小さいと考えたので、球状介在物間の相互作用および球状介在物群のみが物体 D 中に存在する場合の Gibbs 自由エネルギー変化は無視した。すなわち (2-25) 式は主き裂と球状介在物群の相互作用エネルギーである。

### 2.3.3 マトリックスと熱膨張係数が異なる球状介在物群を含む物体の破壊靱性

物体 D 中に体積分率  $f$  の球状介在物群と主き裂が存在する場合の Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta W_{\text{total}}$  は次式となる。

$\Delta W_{total}$

$$= 4a_1 \gamma - \frac{\pi(1-\nu)(a_1)^2(\sigma_{33}^0)^2}{2\mu} - \frac{3\pi f \gamma' L^2}{a_1} - \frac{8(1+\nu)\Delta\alpha\Delta T f \sigma_{33}^0 \sqrt{a_1} L^{3/2}}{3} \quad (2-26)$$

ここで $\gamma$ はマトリックスの表面エネルギー、 $\gamma'$ は介在物/マトリックス界面エネルギーである。上式にGriffithの破壊条件<sup>1)</sup>を適用すると、主き裂が進展する外部応力の臨界値 $(\sigma_{33}^0)_c$ は次式で表される。

$$(\sigma_{33}^0)_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)} + \left\{ \frac{(1+\nu)E\Delta\alpha\Delta T f L^{3/2}}{3\pi(1-\nu^2)(a_1)^{3/2}} \right\}^2} - \frac{(1+\nu)E\Delta\alpha\Delta T f L^{3/2}}{3\pi(1-\nu^2)(a_1)^{3/2}} \quad (2-27)$$

ここで $E$ はマトリックスのヤング率である。この外部応力の臨界値 $(\sigma_{33}^0)_c$ を用いて、球状介在物群を含む物体の臨界応力拡大係数 $K_{Ic}$ を求めると次式となる。

$$K_{Ic} \equiv (\sigma_{33}^0)_c \sqrt{\pi a_1} = \sqrt{(K_{Ic}^0)^2 + \left\{ \frac{(1+\nu)E\Delta\alpha\Delta T f L^{3/2}}{3\sqrt{\pi}(1-\nu^2)a_1} \right\}^2} - \frac{(1+\nu)E\Delta\alpha\Delta T f L^{3/2}}{3\sqrt{\pi}(1-\nu^2)a_1} \quad (2-28)$$

ただし、 $K_{Ic}^0 (= \sqrt{2E\gamma/(1-\nu^2)})$ は球状介在物群が存在しない場合(均一体)の臨界応力拡大係数である。また、 $E\Delta\alpha\Delta T$ の絶対値は残留熱応力の大きさを表す量である。(2-28)式より球状介在物群を含む物体の破壊靱性 $K_{Ic}$ は、 $E\Delta\alpha\Delta T > 0$ の場合には球状介在物群の体積分率 $f$ の増加と共に減少し、 $E\Delta\alpha\Delta T < 0$ の場合には体積分率 $f$ の増加と共に増加することがわかる。また、(2-28)式より残留熱応力の効果は $E\Delta\alpha\Delta T$ の正負に関与しない部分(平方根内の第2項)と正負に関与する部分(第2項)に分けられることもわかる。これは $\Delta\alpha\Delta T$ が十分な大きな正数になっても、 $K_{Ic}$ が負数にならないことを意味している。なお、ここでは球状介在物について理論解析してきたが、介在物およびマトリックスが共に等方性であるならば、(2-28)式は任意の形状の楕円体介在物についても適用することができる。

## 2.4 考察

### 2.4.1 Griffith理論（均一体の破壊力学）との対応

2.2節および2.3節の理論解析の結果とGriffith理論との対応について以下検討する。まず、(2-16)式および(2-29)式において、物体Dの代表寸法Lを一定に保ちながら介在物群の体積分率fを0に極限を取ると、いずれの場合も次式となる。

$$K_{Ic} = K_{Ic}^0 \quad (2-29)$$

すなわち、この場合の物体Dの破壊靱性 $K_{Ic}$ は均一体の破壊靱性 $K_{Ic}^0$ に等しくなり、本章で定式化した理論解析がGriffith理論を包含していることがわかる。

次に、介在物群の体積分率を一定に保ちながら、物体Dの代表寸法Lを無限大に極限を取ると（無限体）、物体Dの破壊靱性 $K_{Ic}$ は0に収束していくことがわかる。これは一見奇異な結果のように思えるが、本章の理論解析の前提を認めれば、当然得られる帰結である。すなわちGriffith理論では、弾性不均一体として主き裂（2次元貫通き裂）のみが物体に存在する場合を考えている。したがって、無限体中であっても主き裂の自己エネルギーのみで破壊靱性を導出することができた。しかし、2.2節および2.3節の理論解析では物体Dに多数の介在物を導入し、その1つ1つが主き裂との相互作用エネルギーを持つ場合を考えている。したがって、介在物群の存在領域が大きくなるほど相互作用エネルギーも大きくなり、無限小の外部応力で物体が破壊することになる。そこで本論文では、無限体の場合を除外して、考察の範囲を有限体に限定することにより、実際の材料の破壊靱性を検討する考え方を取ることにした。

### 2.4.2 マトリックスとヤング率が異なる不均一介在物群が破壊靱性に及ぼす影響

Fig.2-6に球状不均一介在物群に関する理論解析の数値計算例（2-16式、 $\nu = 0.3$ ,  $L/a_1 = 1$ ）を示す。縦軸に無次元臨界応力拡大係数 $K_{Ic}/K_{Ic}^0$ を、横軸に球状不均一介在物群の体積分率fを取った。図中の実線はマトリックスのヤング率Eを200GPaと一定とし、球状不均一介在物のヤング率E'を0GPaから2000GPaまで変えた時の無次元臨界応力拡大係数の変化である。これより球状不均一介在物のヤング率がマトリックスのヤング率とかなり異なっても、無次元臨界応力拡大係数の変化は10%以下であることがわかる。

Fig.2-7には円盤状不均一介在物群に関する理論解析の数値計算例（2-17式、 $\nu = 0.3$ ,  $L/a_1 = 1$ ）を示す。 $a_0/a_2$ 比が100よりも大きい場合には、計算結果に大きな差はなかったため、ここでは $a_0/a_2$ 比が100の場合を示した。この場合も、円盤状不均一介在物のヤング率がマトリックスのヤング率とかなり異なっても、無次元臨界応力拡大係数の変化は10%以下であることがわかる（ただし、E'が0GPaの場合を除く）。なお、この解析結果はマトリ

ックスとヤング率が異なる不均一介在物群を導入しても、複合系セラミックスのき裂進展経路が変化しないことを前提としている。

#### 2.4.3 マトリックスと熱膨張係数が異なる介在物群が破壊靱性に及ぼす影響

Fig.2-8にはマトリックスと熱膨張係数が異なる介在物群に関する理論解析の数値計算例(2-29式,  $E = 200 \text{ GPa}$ ,  $\nu = 0.3$ ,  $L = a_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$ ,  $\Delta T = -1500 \text{ K}$ ,  $K_{Ic}^0 = 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ )を示す。縦軸には無次元臨界応力拡大係数  $K_{Ic}/K_{Ic}^0$  を、横軸には介在物群の体積分率  $f$  を取った。図中の実線はマトリックスの熱膨張係数  $\alpha$  を  $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  と一定とし、介在物の熱膨張係数  $\alpha'$  を  $0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  から  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  まで変えた時の無次元臨界応力拡大係数の変化である。これより介在物の熱膨張係数がマトリックスの熱膨張係数よりも大きい場合には破壊靱性が約2~4倍に増加すること、逆に、小さい場合には約1/2に減少することがわかる。また、このことからヤング率の違いよりも、熱膨張係数の違いの方が破壊靱性に及ぼす影響が大きいこともわかった。なお、この解析結果はマトリックスと熱膨張係数が異なる介在物群を導入しても、複合系セラミックスのき裂進展経路が変化しないことを前提としている。

#### 2.5 結言

本章では粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響について検討した。等価介在物法を用いて、十分大きな物体中にマトリックスとヤング率あるいは熱膨張係数が異なる介在物群、および主き裂(2次元貫通き裂)が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化を算出した。このモデルにGriffithの破壊条件を適用して、介在物群が存在することによる破壊靱性の変化を理論的に導出した。マトリックスよりもヤング率(あるいは熱膨張係数)の大きな介在物群が存在する場合には、介在物群の体積分率の増加と共に破壊靱性は増加した。逆に、マトリックスよりもヤング率(あるいは熱膨張係数)の小さな介在物群が存在する場合には、介在物群の体積分率の増加と共に破壊靱性は減少した。また、ヤング率の違いよりも熱膨張係数の違いの方が、破壊靱性に及ぼす影響が大きいことがわかった。

#### 参考文献

- 1) A.A.Griffith, Phil.Trans.Roy.Soc.Lond, A221, 163-198 (1920).
- 2) F.F.Lange, Phil.Mag., 22, 983-992 (1970).
- 3) A.G.Evans, Phil.Mag., 26, 1327-1344 (1972).

- 4) D.J.Green, P.S.Nicholson and J.D.Embury, *J.Mater.Sci.*, 14, 1657-1661 (1979).
- 5) A.G.Evans and K.T.Faber, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, 394-398 (1981).
- 6) F.F.Lange, *J.Mater.Sci.*, 17, 225-234 (1982).
- 7) F.F.Lange, *J.Mater.Sci.*, 17, 235-239 (1982).
- 8) R.M.McMeeking and A.G.Evans, *J.Am.Ceram.Soc.*, 65, 242-246 (1982).
- 9) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and J.C.Lambropoulos, *Int.J.Solids Structures*, 19, 337-355 (1983).
- 10) K.T.Faber and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 31, 565-576 (1983).
- 11) Y.Fu and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 33, 1515-1523 (1985).
- 12) A.G.Evans and Y.Fu, *Acta Metall.*, 33, 1525-1531 (1985).
- 13) J.D.Eshelby, *Proc.Roy.Soc.Lond*, A241, 376-396 (1957).
- 14) J.D.Eshelby, *Proc.Roy.Soc.Lond*, A252, 561-569 (1959).
- 15) J.D.Eshelby, "Solid State Physics", vol.3, Eds.by F.Seitz and D.Turnbull, Academic Press, 79-144 (1956).
- 16) J.D.Eshelby, "Progress in Solid Mechanics", vol.2, Eds.by I.N.Sneddon and R.Hill, North-Holland Pub.Co., 89-140 (1961).
- 17) T.Mura, "Micromechanics of defects in solids, 2nd ed.", Martinus Nijhoff Pub., chap.2 and 4, (1982).
- 18) 村外志夫, 森勉, 『マイクロメカニックス』, 培風館, 第5章 (1976).
- 19) 岡村弘之, 『線形破壊力学入門』, 培風館, 第2章 (1976).

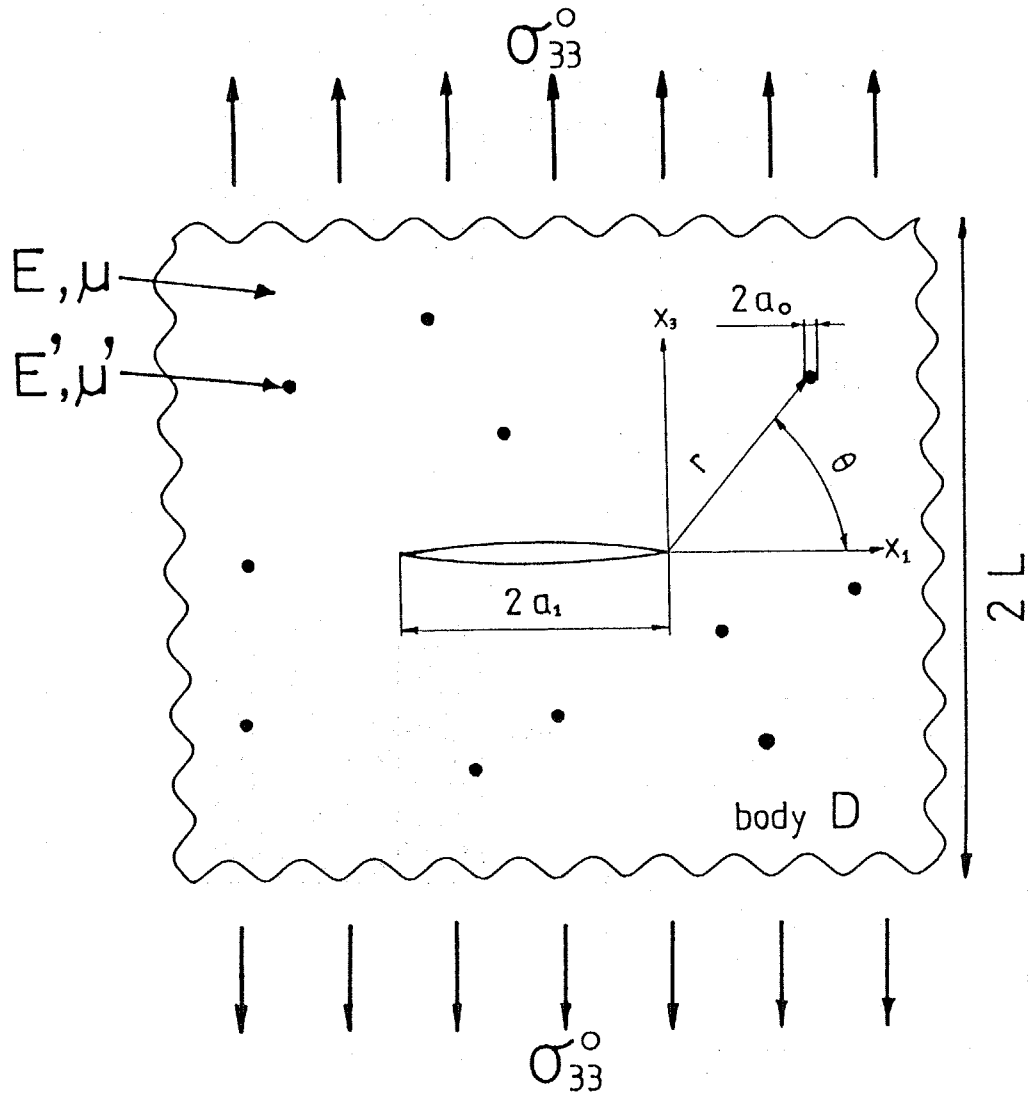


Fig.2-1 A relatively large body D containing a main crack and many spherical inhomogeneities, is subjected to a uniform applied stress  $\sigma_{33}^0$ .

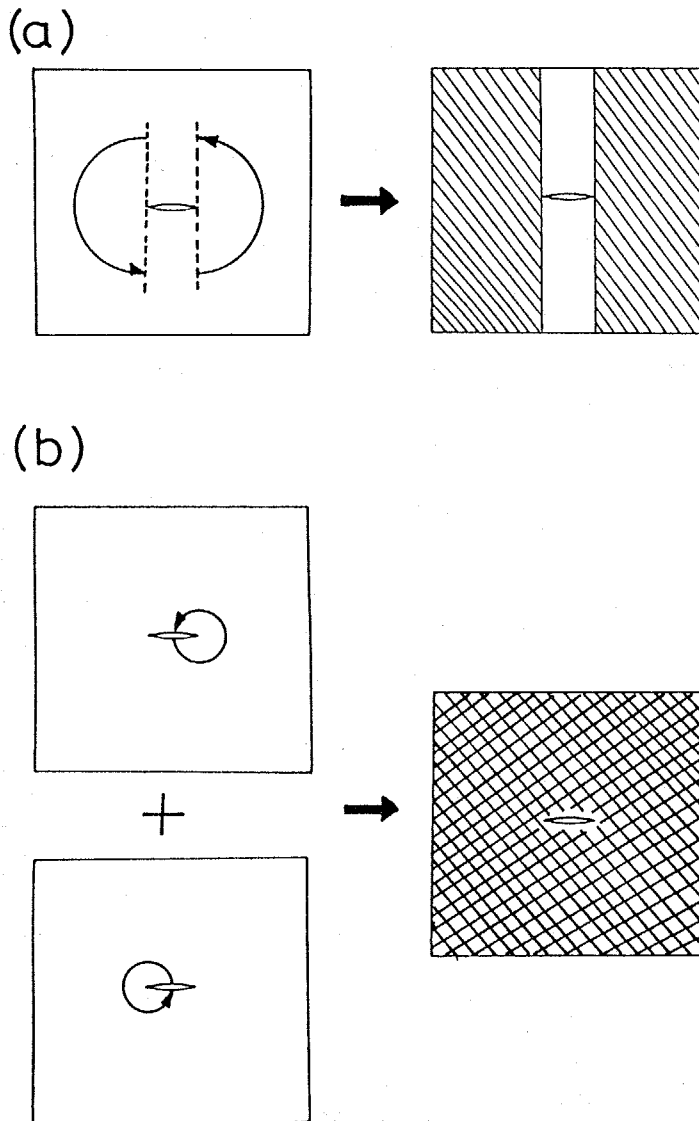


Fig.2-2 Explanation of integral domains with respect to  $\theta$ .  
 (a) the integral domain of the integral in Eq.(2-10)  
 (b) overestimation of an integral domain with respect to  $\theta$

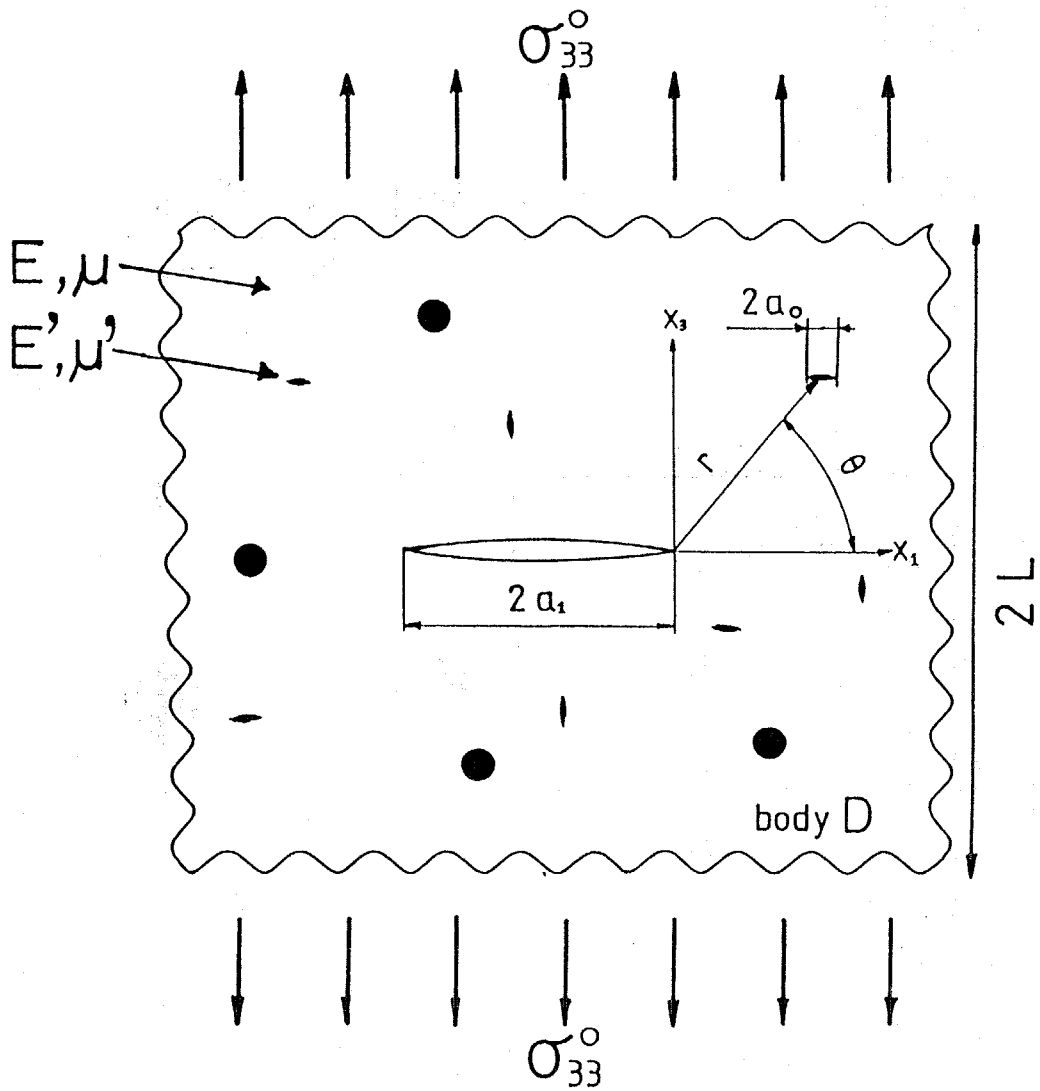


Fig.2-3 A relatively large body D containing a main crack and many disk-shaped inhomogeneities, is subjected to a uniform applied stress  $\sigma_{33}^0$ .

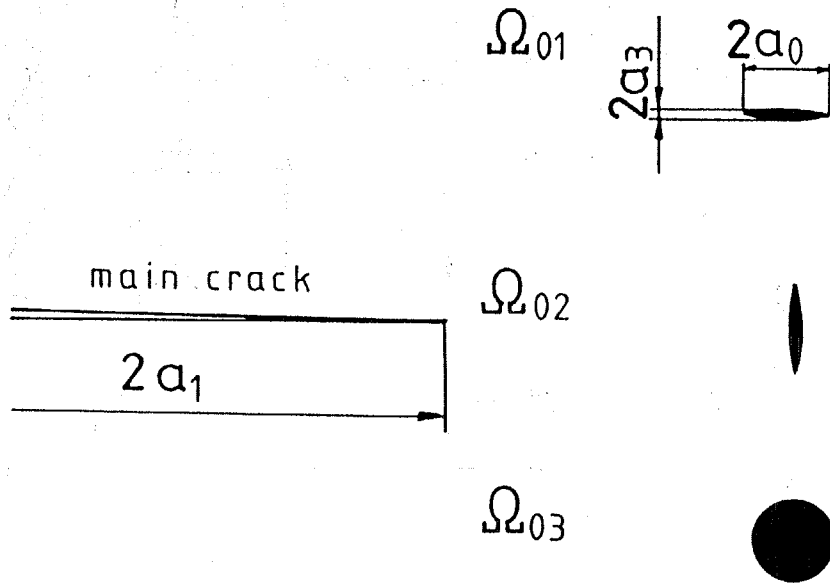


Fig.2-4 Disk-shaped inhomogeneities are divided into three groups ( $\Omega_{01}$ ,  $\Omega_{02}$ ,  $\Omega_{03}$ ) according to their orientations.

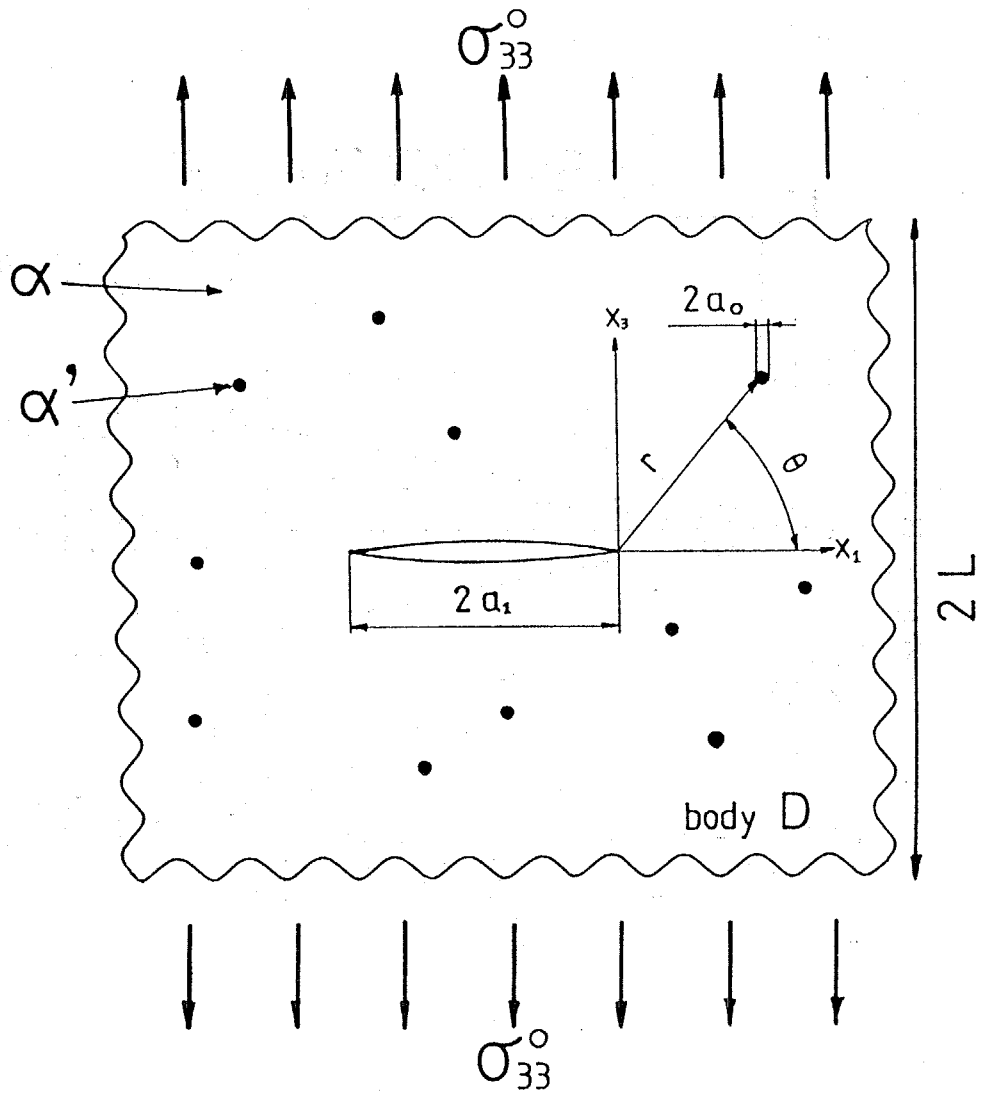


Fig.2-5 A relatively large body D containing a main crack and many spherical inclusions with thermal eigenstrains  $\varepsilon_{ij}^T$ , is subjected to a uniform applied stress  $\sigma_{33}^0$ .

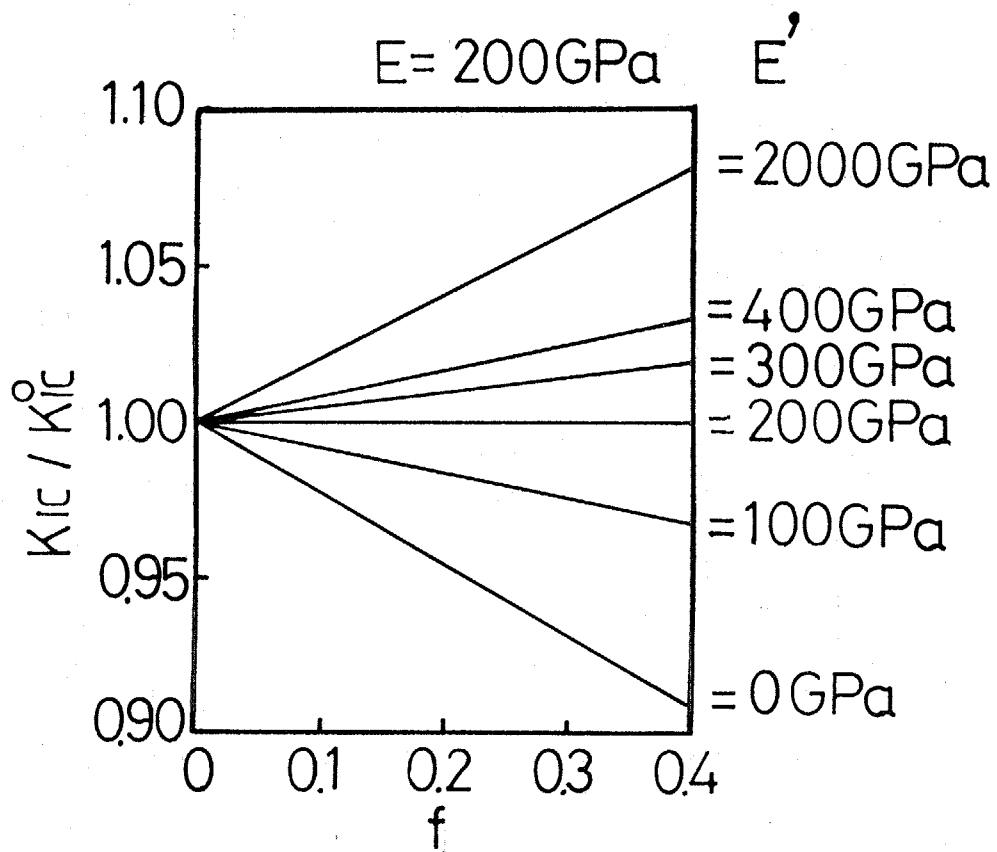


Fig.2-6 Influence of spherical inhomogeneities on fracture toughness estimated by Eq.(2-16).

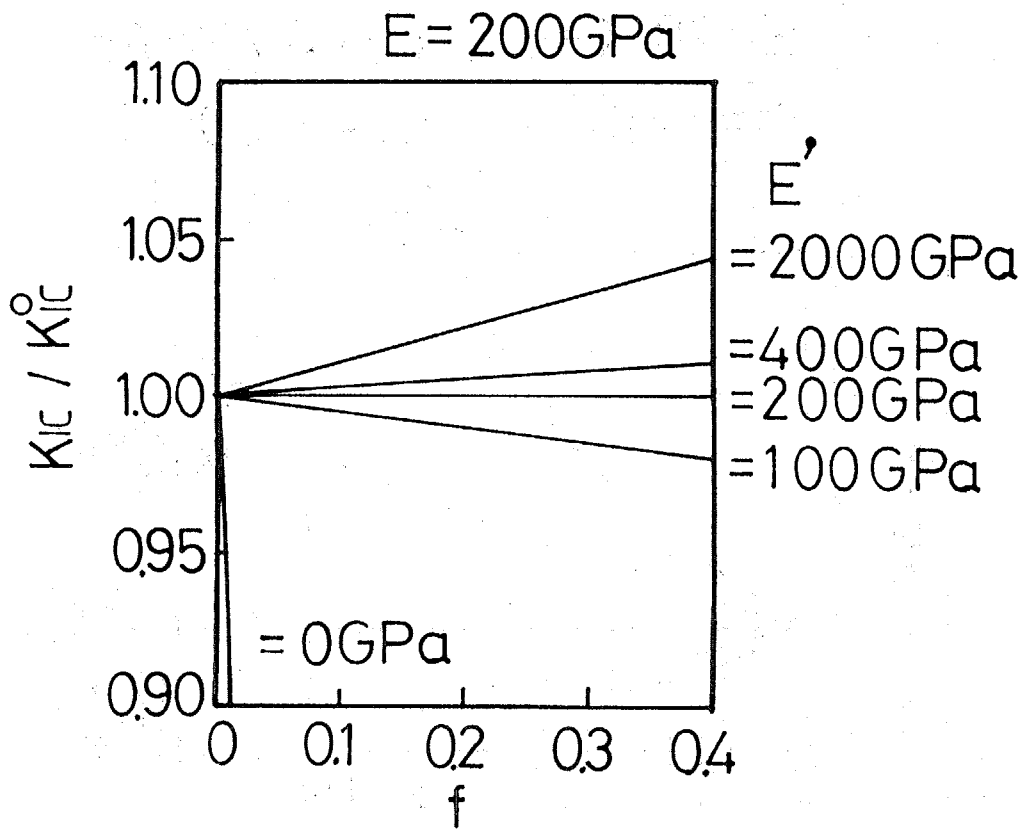


Fig.2-7 Influence of disk-shaped inhomogeneities on fracture toughness estimated by Eq. (2-17).

$$E = 200 \text{ GPa}, K_{Ic}^0 = 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$\alpha = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \Delta T = -1500 \text{ K}$$

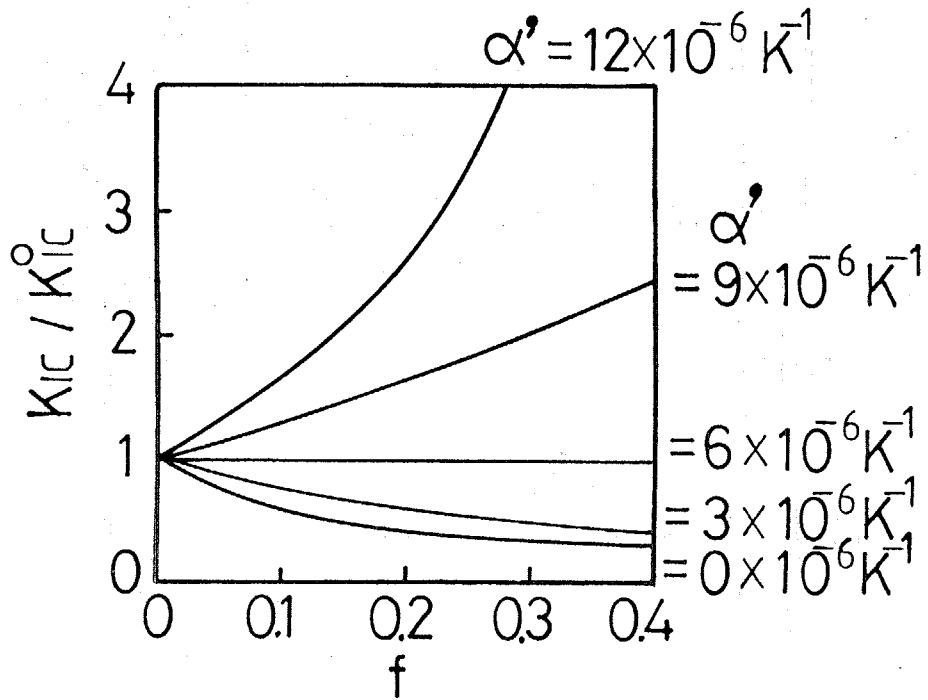


Fig.2-8 Influence of spherical inclusions with thermal eigenstrains  $\epsilon_{ij}^T$  on fracture toughness estimated by Eq.(2-28).

## 第3章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響

### 3.1 緒言

第2章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響に関して理論解析を行った。その結果、マトリックスよりもヤング率の大きな（あるいは小さな）介在物を導入した場合には、介在物の体積分率の増加と共に複合系セラミックスの破壊靱性が増加（あるいは減少）することが導出された。そこで本章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響について実験的に検討することを目的とした。なお、介在物として第2相を実際に導入すると、弾性不均一性の他に、熱膨張不均一性も関連してくるので、本章では多結晶チタニア・多結晶黒鉛・多結晶ムライトにき裂・気孔を導入した場合についてのみ検討した。

### 3.2 多結晶チタニアの破壊靱性に及ぼすき裂の影響

チタニアは熱膨張係数の結晶異方性が大きいので、多結晶チタニアの粒径が臨界粒径よりも大きくなるとマイクロクラックが発生することが知られている<sup>1)</sup>。本節では、これを利用して破壊靱性に及ぼすき裂の影響について検討した。

#### 3.2.1 実験方法

##### (1) マイクロクラックの発生した多結晶チタニアの作製

原料粉末には高純度チタニア粉末（東邦チタニウム）を用いた。この粉末の平均粒径は $0.94\ \mu\text{m}$ 、純度は $99.97\%$ である。主結晶相はルチル相である。不純物としては主にFe（ $0.0010\%$ ）、Al（ $0.001\%$ ）などを含んでいる。焼結体は常圧焼結法により作製した。まず、チタニア粉末に成形バインダとして $1\%$ 可溶性でんぷん溶液を外割りで $10\%$ 加え、アルミナ乳鉢中で十分混合した。これを金型を用いて圧力 $29.8\ \text{MPa}$ で予備成形した後、圧力 $98\ \text{MPa}$ でCIP成形を行った。焼結は大気雰囲気中、 $1400^\circ\text{C}$ 、3時間保持の条件で行った。昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度は $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。この焼結体から研削加工により直方体状試験片を作製した。

試験片にマイクロクラックを導入するため、大気中で焼鈍した。焼鈍条件は9水準で、焼鈍温度は $1100^\circ\text{C}$ から $1650^\circ\text{C}$ 、保持時間は1時間から24時間の範囲で変化させた。焼鈍における昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度は $1000^\circ\text{C}$ までは $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ から室温までは $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。焼鈍後の試験片は $6\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した後、面取り加工を行った。

## (2) 多結晶チタニアのキャラクタリゼーション

焼鈍後の多結晶チタニア表面を光学顕微鏡（ニコン：メタフォトVMD型）および走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-T200型）で組織観察を行った。また、試験片中に発生したマイクロクラックの体積分率を見積るために、幅5mm×厚さ3mm×長さ20mmの直方体状試験片の熱膨張測定（島津製作所：TMC-30型）を行った。測定温度は室温から1000℃の範囲で、標準試料には石英ガラスを用いた。マイクロクラック発生による熱膨張歪の減少分を3倍して、ここではマイクロクラックの体積分率とした。

次に、多結晶チタニアのヤング率Eを打音式ヤング率測定装置（J.W.Lemmens-Elektronika：Grindo-Sonic）を用いて測定した。試験片形状は幅4.5mm×厚さ3mm×長さ40mmの直方体である。得られた試験片の固有振動数fから次式<sup>2)</sup>を用いてヤング率Eを算出した。

$$E = 0.9465 \left( \frac{M f^2}{b} \right) \left( \frac{L}{t} \right)^3 \left\{ 1 + 6.59 \left( \frac{b}{L} \right)^2 \right\} \quad (3-1)$$

ただしMは試験片質量、Lは試験片長さ、bは試験片幅、tは試験片厚さである。また、多結晶チタニアの破壊応力 $\sigma_f$ とその分布を材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、上部スパン10mm、下部スパン30mm、クロスヘッド速度は0.2mm/minの4点曲げ試験により測定した。試験片形状は幅4mm×厚さ3mm×長さ50mmの直方体である。試験片の本数は各焼鈍条件で25本である。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>3)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f(L_2 - L_1)}{2bt^2} \quad (3-2)$$

ただし $L_2$ は下部スパン長さ、 $L_1$ は上部スパン長さ、bは試験片幅、tは試験片厚さである。

## (3) CN法による多結晶チタニアの破壊靱性の評価

多結晶チタニアの破壊靱性 $K_{Ic}$ をchevron-notched beam法で測定した。幅3mm×厚さ4mm×長さ20mmの直方体状試験片に厚さ0.2mmのダイヤモンドブレードで、Fig.3-1に示すような頂角60度のシェブロンノッチを切込み、下部スパン16mmの3点曲げ試験で測定した。クロスヘッド速度は0.005mm/minとした。試験片の本数は各焼鈍条件で4～5本とした。得られた安定破壊曲線から最大荷重 $P_{max}$ を読み取り、次式<sup>4)</sup>に代入して $K_{Ic}$ を算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} (2.91 + 4.97\alpha_0 + 11.64\alpha_0^2) \frac{L}{W} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad (3-3)$$

ただしLは下部スパン長さ, Bは試験片幅, Wは試験片厚さである. また,  $\alpha_0 (= a_0/W)$ ,  $\alpha_1 (= a_1/W)$  はノッチの形状パラメータで, 本実験では各々約0.20, 0.85とした. 本章および次章では, このCN法を各種の材料に適用して, 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法としての有効性を検討することにした. また, このCN法で測定した破壊靱性の物理的意味については, 第5章でCSF法による値と比較して, き裂進展抵抗曲線との関連から考察した.

### 3.2.2 実験結果および考察

#### (1) 多結晶チタニアの微細組織

Fig.3-2に光学顕微鏡による焼鈍後の試料表面を示す. 焼鈍条件を変えることにより多結晶チタニアの粒径が順次変化していることがわかる. インターセプト法により各焼鈍条件での平均粒径dを測定した結果, 本実験では10 $\mu$ mから59 $\mu$ mの範囲で平均粒径を変化させることができた. 見かけ密度から算出した相対密度は, どの粒径水準においても99%以上であった. X線回折法による各試料の主結晶相はルチル単相のみが観察された.

また, 粒径20 $\mu$ m以上の試料では, Fig.3-2(c),(d)に示すようにチタニアの熱膨張係数の結晶異方性によるマイクロクラックの発生が観察された. これより多結晶チタニアの臨界粒径が約20 $\mu$ mであることがわかる. (1-12)式に示したEvans<sup>5)</sup>の4結晶粒モデルから多結晶チタニアの臨界粒径を見積ると, 実験結果とほぼ対応する22 $\mu$ mという推定値が得られた.

#### (2) マイクロクラックの長さ・体積分率

Fig.3-3に試験片の外観を示す. この場合も, 臨界粒径未満の試験片 (Fig.3-3(a)) にはマイクロクラックの発生が見られない. これに対して, 臨界粒径以上の試験片 (Fig.3-3(b),(c)) には発生したマイクロクラックが網目状になっているのが観察される. この網目状マイクロクラックの長さは1~2mmの範囲に分布していたが, その平均長さは粒径に依らず, 1.5mm程度であった. また, Fig.3-4の走査型電子顕微鏡観察の結果から, 表面のき裂開口幅は約0.2 $\mu$ mであることがわかった.

次に, 熱膨張測定の結果をFig.3-5に示す. これより熱膨張特性は粒径20 $\mu$ mを境にして2つの曲線群に類別することができた. すなわち, 臨界粒径以上の試料 (黒丸) では, 臨界粒径未満の試料 (白丸) に比べて熱膨張歪 $\epsilon^T$ が小さいことがわかった. これは前者において熱膨張変位がマイクロクラックの閉口により吸収されたためと考えられる. 以上の結果から, マイクロクラックの体積分率fは粒径にはあまり依存せず, その値は熱膨張歪差 $\Delta \epsilon^T$ の3倍, すなわち $1.5 \times 10^{-3}$ 程度と見積られた.

#### (3) 多結晶チタニアのヤング率に及ぼすマイクロクラックの影響

多結晶チタニアのヤング率Eの粒径依存性をFig.3-6に示す. 粒径16 $\mu$ mまで

のヤング率は約290 GPaの一定値を示したが、粒径18および22 μmの試料ではヤング率の分布が他の粒径水準に比べて大きくなった。これは約290 GPaの値を示すものと約160 GPaの値を示すものの混合分布となったためである。また、粒径35 μm以上のヤング率は約140 GPaの一定値となった。粒径20 μm以上の試料におけるヤング率の減少は、Fig.3-2,3に示したマイクロクラックの発生に起因すると考えられる。また、粒径35 μm以上の試料のヤング率が一定値を示したことから、この領域でのマイクロクラックの体積分率や平均長さに大きな変化がないことが示唆された。

#### (4) 多結晶チタニアの破壊応力およびその分布に及ぼすマイクロクラックの影響

多結晶チタニアの破壊応力 $\sigma_r$ の粒径依存性をFig.3-7に示す。縦軸は破壊応力 $\sigma_r$ 、横軸は平均粒径 $d$ の $-1/2$ 乗を表している。図中の白点は各試験片の測定データである。粒径20 μm未満の試料では、破壊応力が粒径の $-1/2$ 乗に比例し、Orowan<sup>18,19)</sup>の式( $\sigma_r = k d^{-1/2}$ )で表せるが、粒径20 μm以上の試料では、破壊応力が粒径に依存せず、約40 MPaの一定値を示している。このことから粒径20 μm未満の領域では固有欠陥が破壊源となったが、粒径20 μm以上の領域ではマイクロクラックが破壊源になったものと考えられる。また、破壊応力が約40 MPaで一定となったことは、マイクロクラックの平均長さが粒径によらず、約1.5 μmと一定になったことと対応する。

Fig.3-8に多結晶チタニアの破壊応力のワイブルプロットを示す。図中の黒点は測定データを表し、得られた破壊応力 $\sigma$ に平均ランク法で破壊確率 $F(\sigma)$ を与えてプロットしたものである。Fig.3-8(a)に示した粒径が16 μm以下の試料では、固有欠陥が破壊源であるため、破壊応力の分布は次式の単一モードワイブル分布で近似することができる。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m d^V \right\} \quad (3-4)$$

ここで $m$ はワイブル分布の形状母数、 $\sigma_0$ は尺度母数である。この破壊応力データに最尤法を適用して形状母数 $m$ を推定すると、約20という値が得られた。また、Fig.3-8(c)に示した粒径が35 μm以上の試料では、マイクロクラックが破壊源であるため、この場合も(3-4)式の単一モードワイブル分布で近似することができる。この場合の形状母数を最尤法によって推定すると約10という値が得られた。すなわち、固有欠陥が破壊源である場合に比べて、マイクロクラックが破壊源である場合は、破壊応力が大きく分布することになる。これに対して、Fig.3-8(b)に示した両者の中間(平均粒径20 μm前後)の試料では、固有欠陥で破壊した試験片とマイクロクラックで破壊した試験片が混在するので、その破壊応力の分布は次式に示す混合モードワイブル分布で近似することができる。

$$F(\sigma) = \sum_{i=1}^2 p_i \left[ 1 - \exp \left\{ - \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_{0i}} \right)^{m_i} dV \right\} \right] \quad (3-5)$$

ここで  $p_i$  は各破壊原因の混合割合 ( $p_1 + p_2 = 1$ ) である。すなわち、平均粒径  $20 \mu\text{m}$  前後の試料では、固有欠陥が破壊原因である場合 ( $i = 1$ ) とマイクロクラックが破壊原因である場合 ( $i = 2$ ) とを独立に足し合わせた破壊応力分布となっている。

#### (5) 多結晶チタニアの破壊靱性に及ぼすマイクロクラックの影響

多結晶チタニアの破壊靱性  $K_{Ic}$  の粒径依存性を Fig. 3-9 に示す。臨界粒径未満の試料では  $K_{Ic}$  が約  $2.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の一定値を示し、顕著な変化が認められない。また、臨界粒径以上の試料では  $K_{Ic}$  が減少して、約  $1.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の一定値となっている。すなわち、マイクロクラックの発生によって  $K_{Ic}$  が、見かけ上、約 65% まで減少した。そこで、第 2 章の理論解析の結果を用いてこの破壊靱性の減少を定量的に評価した。

多結晶チタニアに発生した実際のマイクロクラックは単純な形状ではないが、ここでは直径  $2a_0$ 、厚さ  $2a_3$  の円盤状き裂と見なすことにする。(2-17) ~ (2-20) 式中の  $E'$  に 0 を代入して整理すると次式となる。

$$K_{Ic} = \frac{K_{Ic}^0}{\sqrt{1 + \frac{TL}{16a_1} f}} \quad (3-6)$$

$$T = \frac{18 + \frac{4}{2-\nu} + 32\nu^2}{3} \cdot \frac{a_0}{\pi a_3} + \frac{1}{3} \left[ \frac{40\nu^2 - 30\nu + 3}{8(1-\nu)} + 8 + \frac{16\nu^2 - 24\nu + 9}{2} + \frac{2}{4(1-\nu) - \frac{(7-8\nu) \cdot \pi a_3}{4 a_0}} \right] \quad (3-7)$$

ただし、(3-7) 式には (2-18) ~ (2-20) 式にない付加項が存在する。これは (2-17) 式を導出する時の近似をはずした厳密解を示しているためである。(3-6)、(3-7) 式中の各種パラメータに本節の実験で求めた以下の数値を代入した。 $L/a_1$  には試験片とノッチのおおよその長さ比から 1 を、 $2a_0/2a_3$  には実測した  $1500/0.2$  を用いた。また、サーマルクラックの体積分率  $f$  には実測した  $1.5 \times 10^{-3}$  を、ポアソン比  $\nu$  には  $0.28^5)$  を用いた。その結果、破壊靱性  $K_{Ic}$  の減少率は約 0.60 と算出された。これは実験で得られ

た0.65にほぼ対応する値である。これより、き裂の発生による多結晶チタニアの破壊靱性の変化を第2章の理論解析の結果で説明できることがわかった。

### 3.3 多結晶黒鉛の破壊靱性に及ぼす気孔形状の影響

多結晶黒鉛は用いたファイラーコークスの大きさ・形状に依存して、気孔形状が針状のものから矩形状のものまで種々製造されている<sup>6)</sup>。本節では、気孔形状の異なる2種の多結晶黒鉛を試料にし、破壊靱性に及ぼす気孔形状の影響について検討した。また、ピッチ含浸により気孔率を変化させた場合の破壊靱性の変化についても一部検討した。

#### 3.3.1 実験方法

##### (1) 試料

試料には気孔形状の異なる2種の多結晶黒鉛（東海カーボン）を用いた。以下、これらを試料A、Bと略記する。試料の気孔形状・気孔率については後述する。本節で用いた破壊靱性試験片は試料A、B各々1つのブロック（14cm×38cm×80cm）から同一方向に切り出して作製した。

##### (2) 試料ブロックの均一性の評価

幅20mm×厚さ20mm×長さ100mmの直方体状試験片を試料ブロックから各々72本切り出して、3点曲げ試験を行った。得られた破壊応力データを試験片採取位置によって類別し、試料ブロックの均一性を評価した。曲げ試験片の切り出し方向は破壊靱性試験片とき裂進展面が同一となるようにした。曲げ試験片の表面仕上げは粗さ1500番の研磨紙で行い、試験片長さ方向の平行度は±0.025mm以内に仕上げた。また、エッジ部は0.2mmの面取り加工を行った。曲げ試験は材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、クロスヘッド速度0.1mm/min、下部スパン80mmの3点曲げで行った。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>3)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f L}{2bt^2} \quad (3-8)$$

ただし、 $L$ は下部スパン長さ、 $b$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さである。

##### (3) ピッチ含浸

含浸用ピッチはコールタールピッチ（新日鉄化学）を用い、その性状をTable 3-1に示した。このピッチの軟化点は101℃で、フリーカーボンとイオウの含有量が少ないのが特徴である。常圧下 $N_2$ 気流中1000℃での炭素化収率は約41%で、流れ状組織のコークスを生成する。ピッチ含浸は減圧および2MPa程度

の加圧ができる含浸用オートクレーブ（坂下製作所）を用いて行った。このオートクレーブに粗粉碎したピッチと試験片を入れ、ピッチが十分流動できる温度（オートクレーブ外面温度約300℃）まで加熱した後、オートクレーブ内をロータリーポンプで20分間減圧状態に保持した。さらに0.5 MPaのN<sub>2</sub>ガスで20分間加圧した。その後、溶融ピッチ中から試験片を取り出し、室温まで放冷した。試験片の周りに付着している余剰のピッチは取り除いた。

#### （４） 炭素化・黒鉛化

外熱型の管状雰囲気炉を用い、常圧下N<sub>2</sub>気流中で試料を炭素化した。昇温速度は2℃/minで、最高温度1000℃、1時間保持した。このようにピッチ含浸／炭素化を1回行ったものと3回繰り返したものについて、産業用クリプトール炉を用いて約2800℃で黒鉛化した。

#### （５） 多結晶黒鉛のキャラクタリゼーション

試料A、B各々の未処理材および2種類の含浸処理材の光学顕微鏡（ニコン：メタフォトVMD型）による試料研磨面の組織観察を行った。また、撮影した組織写真を画像解析装置（旭化成試作品）を用いて、含浸回数に伴う気孔の数と長径分布の変化も検討した。

次に、試料A、B各々の未処理材および2種類の含浸処理材の破壊応力 $\sigma_r$ とヤング率Eを測定した。試験片形状は幅8mm×厚さ8mm×長さ50mmの直方体とし、粗さ1500番の研磨紙で表面を仕上げた。試験片長さ方向の平行度は±0.02mm以内に、エッジ部は0.2mmの面取り加工を行った。試験片本数は各々20本である。曲げ試験は材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、クロスヘッド速度0.1mm/min、下部スパン40mmの3点曲げで行った。得られた破壊荷重 $W_r$ から（3-8）式を用いて破壊応力 $\sigma_r$ を算出した。また、曲げ試験時の荷重／荷重点変位直線から次式<sup>2)</sup>を用いてヤング率Eを算出した。

$$E = \frac{L^3 \Delta P}{4 b t^3 \Delta u} \quad (3-9)$$

ただし、Lは下部スパン長さ、bは試験片幅、tは試験片厚さ、 $\Delta P$ は荷重差、 $\Delta u$ は $\Delta P$ に対応する荷重点変位差である。

#### （６） CT法による多結晶黒鉛の破壊靱性の評価

試料A、B各々の未処理材および2種類の含浸処理材の破壊靱性 $K_{Ic}$ はコンパクト・テンション法（CT法）を用いて測定した。CN法で測定しなかったのは、多結晶黒鉛の組織の粗さを考慮したためである。CT試験片はFig.3-10に示す最終試験片形状に1500番の研磨紙を用いて整形した。試験片高さは50mm、試験片厚さBは23mm、荷重点からの試験片幅Wは38mm、ピン穴直径は1

2.8 mm (ピン径 12.7 mm) である。ピン穴加工は NC フライス盤を用いて行った。ノッチ形状は 2 次元貫通ノッチで、荷重点からのノッチ長さを  $a$  とすると  $a/W$  比は約 0.5 とした。ノッチの加工は逆井らの方法<sup>7)</sup>に従って、厚さ 0.5 mm のダイヤモンドカッターでノッチを切り込んだ後、4000 番の SiC 砥粒とカミソリ刃を用いて、ノッチ先端半径が約 20  $\mu\text{m}$  になるようにした。コンパクト・テンション試験は油圧サーボ式材料試験機 (MTS: 810.12 型) を用いて行った。荷重点変位速度は 1.0  $\mu\text{m}/\text{sec}$  とし、荷重/荷重点変位曲線を測定した。試験片本数は各水準 4~6 本である。破壊靱性  $K_{Ic}$  は ASTM E 399-83 の基準に従って次式<sup>8)</sup>から算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P_0}{B\sqrt{W}} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3-10)$$

$$Y\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{(2 + \frac{a}{W}) \{0.886 + 4.46(\frac{a}{W}) - 13.32(\frac{a}{W})^2 + 14.72(\frac{a}{W})^3 - 5.6(\frac{a}{W})^4\}}{(1 - \frac{a}{W})^{3/2}} \quad (3-11)$$

ただし、 $P_0$  は最大荷重および荷重/荷重点変位曲線の 5% 減セカント線の位置関係によって決まる  $K_{Ic}$  決定荷重である。

### 3.3.2 実験結果および考察

#### (1) ピッチ含浸による多結晶黒鉛の微細組織の変化

Fig.3-11 に含浸回数  $N$  に伴う全気孔率  $f$  の変化を示す。全気孔率は各試料のかさ密度 (試料体積と質量から計算) と真密度 (ピクノメータ法: 試料 A 系列 2.14  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 試料 B 系列 2.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) との比から算出した。含浸回数が増加するにつれて全気孔率は単調に減少し、試料 A, B 共に未処理材で約 21% の全気孔率が、3 回含浸処理材では約 13% まで減少した。

Fig.3-12 に試料 A, B の未処理材 (A0, B0), 1 回含浸処理材 (A1, B1), 3 回含浸処理材 (A3, B3) の微細組織を示す。研磨時の粒子の脱落を防ぐため、これらは包埋用エポキシ樹脂を十分気孔に含浸させてから研磨したものである。図中の灰色の領域が包埋用樹脂が含浸した気孔の領域であり、黒色の領域は包埋用樹脂が含浸しなかった気孔の領域である。その他の白色の領域が黒鉛であるが、A1, A3 で他の黒鉛部分よりも白く光っている領域は含浸したピッチが黒鉛化した異方性領域で、流れ状組織を示していた。B1, B3 でも、高倍率下の観察では含浸ピッチが黒鉛化した異方性領域が見られたが、それは粗粒モザイク組織であった。得られた含浸ピッチ炭の微細組織が異なった理由は、溶解した含浸ピッチの流動状態が気孔形状によって変化したことなどが考えられる。

また、Fig.3-12 から試料 A の未処理材では、アスペクト比 5~10 程度の針状

気孔が複雑に連結した気孔構造であるのに対し、試料Bの未処理材では、アスペクト比2～5程度の矩形状気孔が均一に連結した気孔構造であることがわかる。また、試料A、B共に含浸回数が増加するとこれら気孔の数が減少するが、気孔形状には顕著な変化は認められない。なお、ここで述べた気孔構造は3次元的に連結している真の気孔構造を2次元的に観察したものであるが、このような2次元情報でも、真の気孔構造をある程度反映しているものと考えている。

次に、画像解析装置（旭化成試作品）を用いて、含浸回数に伴う気孔の数と長径分布の変化を調べた。まず、試料断面1mm<sup>2</sup>当りの気孔数の変化をTable 3-2に示した。この結果からも試料A、B共に、含浸回数の増加に伴って気孔の数が減少する傾向が得られた。次に各水準の気孔の長径分布の結果をFig.3-13に示す。これより試料A、B共にピッチ含浸を行うと、全気孔面積は減少していくものの、気孔長径の分布形に大きな変化が起きていないことがわかる。したがって、ピッチ含浸では特定の大きさの気孔が選択的に除去されるのではなく、その分布形を維持しながら全体的に気孔の数が減少していくものと考えられる。

## (2) 試料ブロックの均一性の評価

曲げ試験片の採取位置によって破壊応力が変化しないことで、試料ブロックの均一性を評価した。Fig.3-14に曲げ試験片の採取位置の類別法を示す。この実験では、厚さ20mmの平板4つを各々18等分して、合計72個の曲げ試験片を作製している。そこで、まず各平板ごとに類別し、これをサブグループ板1、板2、板3、板4とした。次に、採取位置に着目して全試験片をサブグループ上、中、下、右、左に類別した。各試料についてこれらサブグループの平均破壊応力を算出し、Table 3-3にまとめた。これより、試料A、B共にサブグループの平均破壊応力は各々ほぼ同一の値となっていることがわかる。したがって、本節で用いた試料ブロックはこの切り出し方向については均一であり、試験片の採取位置による差もないことがわかる。

## (3) 多結晶黒鉛の破壊応力と破壊位置の分布

試料ブロックの均一性評価において、未処理材の曲げ試験データが多数得られたので、本項では多結晶黒鉛の破壊応力と破壊位置の分布について検討した。今回の実験では、Fig.3-15に示した直方体状試験片（幅b、厚さh、長さL）の3点曲げ試験を行っている。破壊原因として内部欠陥、表面欠陥、エッジ欠陥が共存する場合を考えると、破壊応力の分布は一般に次式<sup>9)</sup>の競合モードワイブル分布F(σ)で表される。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} \quad (3-12)$$

$$B_1 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}}\right)^{m_1} \frac{bLt}{2(m_1+1)^2} \quad (3-13)$$

$$B_2 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}}\right)^{m_2} \frac{bL}{m_2 + 1} \quad (3-14)$$

$$B_3 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{03}}\right)^{m_3} \frac{2L}{m_3 + 1} \quad (3-15)$$

ここで、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ は各々内部欠陥、表面欠陥、エッジ欠陥の破壊の危険率である。松尾らはOhとFinnieの提唱した破壊位置の確率論<sup>10)</sup>と上式の競合リスク理論を結合し、破壊原因が複数ある場合の破壊位置の確率論を定式化した<sup>11-14)</sup>。その結果、Fig.3-15の原点Oから測定した破壊位置（破壊源の位置： $x$ 、 $y$ ）の分布関数 $F(x)$ 、 $F(y)$ は次式<sup>11,12)</sup>で表されることが示された。

$$\begin{aligned} F(x) &= \left(\frac{2x}{L}\right)^{m_1+1} \int_0^\infty \frac{dB_1}{d\sigma} \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} d\sigma \\ &+ \left(\frac{2x}{L}\right)^{m_2+1} \int_0^\infty \frac{dB_2}{d\sigma} \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} d\sigma \\ &+ \left(\frac{2x}{L}\right)^{m_3+1} \int_0^\infty \frac{dB_3}{d\sigma} \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} d\sigma \end{aligned} \quad (3-16)$$

$$\begin{aligned} F(y) &= \left(\frac{2y}{t}\right)^{m_1+1} \int_0^\infty \frac{dB_1}{d\sigma} \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} d\sigma \\ &+ \int_0^\infty \frac{dB_2}{d\sigma} \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} d\sigma \\ &+ \int_0^\infty \frac{dB_3}{d\sigma} \exp\{-B_1 - B_2 - B_3\} d\sigma \end{aligned} \quad (3-17)$$

そこで、今回の実験結果を破壊応力と破壊位置の分布という観点から整理することにした。ただし、試料A、B共に気孔率が約21%と高く、破壊源の同定が正確にできなかったため、ここでは破壊原因が表面欠陥のみの場合と仮定して、長さ方向の破壊位置の分布を検討した。この場合の破壊応力と破壊位置の分布関数は簡略化されて次式のように表される。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}}\right)^{m_2} \frac{bL}{m_2 + 1}\right\} \quad (3-18)$$

$$F(x) = \left(\frac{2x}{L}\right)^{m_2+1} \quad (3-19)$$

まず、Fig.3-16に試料A、Bの破壊応力のワイブルプロットを示す。図中の黒点が測定データを表し、得られた破壊応力 $\sigma$ に平均ランク法で破壊確率 $F(\sigma)$ を与えてプロットしたものである。試料A、B共に測定データの直線性は良好であり、単一モードワイブル分布で試料A、Bの破壊応力の分布が十分近似できることがわかる。そこで、最尤法により形状母数 $m_2$ を推定した。その結果をTable 3-4に示す。これより、試料A、B共に約1.9の値が得られ、微細組織の見かけ上の違いが形状母数の差として現れていないことがわかった。

次に、Fig.3-17に試料A、Bの破壊位置の分布を示す。図中の黒点が測定データを表し、得られた破壊位置 $x$ に平均ランク法で破壊確率 $F(x)$ を与えて両対数プロットしたものである。試料A、B共に測定データの直線性は良好であり、(3-19)式で試料A、Bの破壊位置の分布が十分近似できることがわかる。そこで、最小2乗法により形状母数 $m_2$ を推定した。その結果をTable 3-4に併せて示した。これより破壊位置データから求めた形状母数は破壊応力から求めたものと近い値が得られていることがわかる。しかし、両者の間に2程度の差異が存在するので、この差異が推定精度の範囲内にあるのか、あるいは有意差であるのかを簡単なコンピュータ・シミュレーションで検討した。

形状母数を20とした単一モードワイブル分布を仮定し、疑似乱数を用いてサンプルサイズ70の破壊応力データを500組発生させた。その各々の組に対して最尤法により形状母数 $m$ を推定し、その確率密度関数 $f(m)$ を調べた。その結果をFig.3-18に示す。形状母数の推定値は真の値20に対して $\pm 3$ の範囲に約95%が存在しているので、今回の実験結果においても $\pm 3$ 程度の誤差が含まれていると考えられる。したがって、破壊位置データから推定されたワイブル分布の形状母数は破壊応力データから求めた値と推定精度の範囲内で一致し、松尾らの理論解析は多結晶黒鉛においても有効であることがわかった。

#### (4) 多結晶黒鉛のヤング率および破壊応力に及ぼす気孔形状の影響

Fig.3-19に気孔率 $f$ に伴う多結晶黒鉛のヤング率 $E$ の変化を示す。本実験の気孔率の範囲では、試料A、B共に気孔率の減少に伴ってヤング率が線形的に増加する傾向が認められる。そこで次式に基づいて線形回帰を行い、その結果をTable 3-5に示した。

$$E = E^0 (1 - b_v f) \quad (3-20)$$

ただし $E^0$ は気孔率0の時のヤング率、 $b_v$ はヤング率の気孔率依存性を表すパラメータである。これより $E^0$ については、試料A、B共にほぼ同じ値を示し、それは約11.5 GPaとなった。この値がこれら多結晶黒鉛の気孔率が0の時のヤング率であると推定される。試料A、Bの微細組織は異なるが、共に巨視的には等方性と思わせるので、同じ $E^0$ の値を示したと思われる。また、 $b_v$ については試料Aで1.5、試料Bで0.46の値となった。これより矩形状気孔を有する試料Bに比べて、針状気孔を有する試料Aの方が気孔率に伴うヤング率の変化が

大きいことがわかる。これは同じ気孔率であっても、気孔形状が球状よりもき裂状に近いものほど、体積弾性率の減少が大きいという解析結果<sup>15)</sup>からも類推することができる。

Fig.3-20に気孔率  $f$  に伴う多結晶黒鉛の破壊応力  $\sigma_r$  の変化を示す。本実験の気孔率の範囲では、試料A, B共に気孔率の減少に伴って破壊応力が線形的に増加する傾向が認められる。そこで次式に基づいて線形回帰を行い、その結果をTable 3-5に示した。

$$\sigma_r = \sigma_r^0 (1 - b_s f) \quad (3-21)$$

ただし  $\sigma_r^0$  は気孔率0の時の破壊応力、 $b_s$  は破壊応力の気孔率依存性を表すパラメータである。これより  $\sigma_r^0$  については、試料Aで37 MPa、試料Bで61 MPaの値となった。両者の違いはこれら多結晶黒鉛材料の巨視的き裂進展を最終的に決定する最弱欠陥の大きさが異なるためと考えられる。また、 $b_s$  については、試料Aで2.1、試料Bで1.7の値となり、針状気孔を有する試料Aの方が、矩形状気孔を有する試料Bよりも若干大きな値になった。

#### (5) 多結晶黒鉛の破壊靱性に及ぼす気孔形状の影響

Fig.3-21に気孔率  $f$  に伴う多結晶黒鉛の破壊靱性  $K_{Ic}$  の変化を示す。本実験の気孔率の範囲では、試料A, B共に気孔率の減少に伴って破壊靱性が線形的に増加する傾向が認められる。そこで次式に基づいて線形回帰を行い、その結果をTable 3-5に示した。

$$K_{Ic} = K_{Ic}^0 (1 - b_t f) \quad (3-22)$$

ただし  $K_{Ic}^0$  は気孔率0の時の破壊靱性、 $b_t$  は破壊靱性の気孔率依存性を表すパラメータである。これより  $K_{Ic}^0$  については、試料A, B共にほぼ同じ値を示し、それは約  $1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  となった。この値がこれら多結晶黒鉛材料の気孔率が0の時の破壊靱性であると推定される。試料A, Bの微細組織は異なるが、共に巨視的には等方性と思なせるので、同じ  $K_{Ic}^0$  の値を示したものと思われる。また、 $b_t$  については試料Aで1.9、試料Bで1.4の値となり、破壊応力の気孔率依存性パラメータ  $b_s$  とほぼ同じ値が得られた。そこで、第2章の理論解析の結果を用いて本実験の結果を定量的に評価した。

多結晶黒鉛中の気孔は相互に連結しているが、ここでは独立気孔と見なすことにする。まず、(2-13)式と(2-16)式中のパラメータ  $S$  (球状介在物の場合) を(3-7)式のパラメータ  $T$  (円盤状気孔の場合) に置き換えて、さらに気孔の体積分率  $f$  の小さい範囲で近似すると次式となる。

$$(\sigma_{33}^0)_c = (\sigma_{33}^0)_c^0 \left(1 - \frac{TL}{32a_1} f\right) \quad (3-23)$$

$$K_{ic} = K_{ic}^0 \left(1 - \frac{TL}{32a_1} f\right) \quad (3-24)$$

これは(3-21)式、(3-22)式と同じ形式であり、また、気孔率依存性のパラメータ $b_s$ と $b_t$ が同じ値( $= TL/32a_1$ )になることを示している。このことは試料A、B共に $b_s$ と $b_t$ が各々近い値となった実験結果に対応するものである。

次に、試料A、Bの気孔のアスペクト比を各々10、5として、(3-24)式と(3-7)式から破壊靱性の気孔率依存性のパラメータ $b_t$ を算出した。その結果、試料Aでは0.8、試料Bでは0.4となり、実測値より若干小さな値が得られた。ここで、多結晶黒鉛中の実際の気孔が独立ではなく、相互に連結していることを考慮すると、第2章の理論解析に基づくこの推定値と本節の気孔形状に関する実験値とは、十分一致していると考えることができる。

### 3.4 多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす気孔率の影響

前節では、主として破壊靱性に及ぼす気孔形状の影響について検討した。本節では、気孔率の異なる多結晶ムライトを作製し、破壊靱性に及ぼす気孔率の影響について検討した。

#### 3.4.1 実験方法

##### (1) 気孔率の異なる多結晶ムライトの作製

原料粉末には高純度ムライト粉末(秩父セメント: MP40)を用いた。この粉末の平均粒径は $1.56 \mu\text{m}$ 、純度99.13%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ モル比は3/2で、化学量論組成のムライト粉末である。不純物としては、主に $\text{ZrO}_2$ (0.30%)、 $\text{TiO}_2$ (0.10%)、 $\text{Na}_2\text{O}$ (0.01%)などを含んでいる。この原料粉末を黒鉛型につめてホットプレス法(島津製作所: VHL-gr181151prs型)で焼結した。気孔率の異なる多結晶ムライトを作製するために、焼結温度を $1400^\circ\text{C}$ から $1650^\circ\text{C}$ の範囲で6水準変化させ、圧力30MPa、1時間保持の条件で行った。いずれも昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、真空雰囲気中( $10^{-2}\text{torr}$ 以下)である。この焼結体から研削加工により直方体状試験片を作製した。

研削損傷の影響を除去するために、これらの試験片を大気雰囲気中 $1200^\circ\text{C}$ 、1時間保持の条件で焼鈍した。この場合の昇降温速度も $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。最後に試験片表面を $9 \mu\text{m}$ および $4 \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨した後、面取り加工を行った。

##### (2) 多結晶ムライトのキャラクタリゼーション

多結晶ムライトのリン酸エッチング面を走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-5300LV型）で組織観察を行った。次に、多結晶ムライトの破壊応力 $\sigma_r$ とヤング率 $E$ を3点曲げ試験で測定した。試験片形状は幅4mm×厚さ3mm×長さ50mmの直方体で、試験片本数は各気孔率水準で8本である。曲げ試験は材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、クロスヘッド速度0.1mm/min、上部スパン10mm、下部スパン30mmとした。得られた破壊荷重 $W_r$ から次式<sup>3)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_r$ を算出した。

$$\sigma_r = \frac{3W_r(L_2 - L_1)}{2bt^2} \quad (3-25)$$

また、曲げ試験時の荷重/荷重点変位直線から次式<sup>2)</sup>を用いてヤング率 $E$ を算出した。

$$E = \frac{(L_2 - L_1)^2(2L_1 + L_2)\Delta P}{4bt^3\Delta u} \quad (3-26)$$

ここで $L_1$ は上部スパン長さ、 $L_2$ は下部スパン長さ、 $b$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さ、 $\Delta P$ は荷重差、 $\Delta u$ は $\Delta P$ に対応する荷重点変位差である。

### (3) CN法による多結晶ムライトの破壊靱性の評価

多結晶ムライトの破壊靱性 $K_{Ic}$ をchevron-notched beam法で測定した。幅3mm×厚さ4mm×長さ20mmの直方体状試験片に厚さ0.2mmのダイヤモンドブレードで、Fig.3-1に示すような頂角60度のシェブロンノッチを切込み、下部スパン16mmの3点曲げ試験で測定した。クロスヘッド速度は0.005mm/minとした。試験片の本数は各焼鈍条件で4～5本とした。得られた安定破壊曲線から最大荷重 $P_{max}$ を読み取り、次式<sup>4)</sup>に代入して $K_{Ic}$ を算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} (2.91 + 4.97\alpha_0 + 11.64\alpha_0^2) \frac{L}{W} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad (3-27)$$

ただし $L$ は下部スパン長さ、 $B$ は試験片幅、 $W$ は試験片厚さである。また、 $\alpha_0$  ( $=a_0/W$ )、 $\alpha_1$  ( $=a_1/W$ )はノッチの形状パラメータで、本実験では各々約0.20、0.85とした。

## 3.4.2 実験結果および考察

### (1) 多結晶ムライトの微細組織

Fig.3-22に多結晶ムライトのリン酸エッチング面（走査型電子顕微鏡像）を示す。焼結条件を変えることにより、各試料の気孔率が順次変化していることがわかる。かさ密度から各焼結条件での気孔率を算出した結果、本実験では0.6%か

ら33%の範囲で気孔率を変化させることができた。Fig.3-22(a),(b)に示した1400℃焼結試料(気孔率33%)および1450℃焼結試料(気孔率26%)では、相互に連結した気孔構造となっていた。Fig.3-22(c)に示した1500℃焼結試料(気孔率13%)ではアスペクト比3程度の円盤状気孔が多く観察された。Fig.3-22(d),(e),(f)に示した1550℃, 1600℃, 1650℃焼結試料では、気孔率が各々2.5%, 0.6%, 0.7%となり、ほぼ緻密な焼結体となっていた。インターセプト法で測定した平均粒径は1400℃~1600℃焼結試料で約1.1μmとほぼ一定であったが、1650℃焼結試料では約2.6μmまで粒成長していた。X線回折法による各試料の主結晶相はムライト单相のみが観察された。

### (2) 多結晶ムライトのヤング率および破壊応力に及ぼす気孔率の影響

Fig.3-23に多結晶ムライトのヤング率Eの気孔率依存性を示す。気孔率0.6%の試料におけるヤング率は約220GPaであったが、気孔率の増加と共に減少し、気孔率33%の試料では約40GPaとなった。Fig.3-24に多結晶ムライトの破壊応力 $\sigma_r$ の気孔率依存性を示す。気孔率0.6%の試料における破壊応力は約310MPaであったが、気孔率の増加と共に減少し、気孔率33%の試料では約80MPaとなった。このようなヤング率および破壊応力の気孔率依存性は、アルミナなどの多結晶セラミックスで一般に報告されている傾向<sup>16)</sup>と一致する。

### (3) 多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす気孔率の影響

Fig.3-25に多結晶ムライトの破壊靱性 $K_{Ic}$ の気孔率依存性を示す。気孔率0.6%の試料における破壊靱性は約2.3MPa√mであったが、気孔率の増加と共に減少し、気孔率33%の試料では約1.0MPa√mとなった。また、1600℃焼結試料(粒径1.1μm)と1650℃焼結試料(粒径2.6μm)の破壊靱性には、本実験の範囲では有意差は認められなかった。そこで、第2章の理論解析の結果を用いて、この破壊靱性の気孔率依存性を定量的に評価した。ただし、気孔率26%と33%の試料では気孔が相互に連結しているため、解析の対象から除外した。

円盤状気孔に関する(3-6)式を変形すると、次式が得られる。

$$\frac{1}{(K_{Ic})^2} = \frac{1}{(K_{Ic}^0)^2} + \frac{b_t}{(K_{Ic}^0)^2} \cdot f \quad (3-28)$$

ここで $K_{Ic}$ は円盤状気孔が気孔率fで存在する場合の破壊靱性、 $K_{Ic}^0$ は気孔率0の場合の破壊靱性である。また、 $b_t$ は破壊靱性の気孔率依存性のパラメータで、(3-7)式のTを用いて次式のように表される。

$$b_t = \frac{TL}{16a_1} \quad (3-29)$$

すなわち、気孔率fに対して $1/(K_{Ic})^2$ をプロットすると、直線関係が得られ

ることになる。そこで、実験データをこのプロットで整理した結果をFig.3-26に示す。これより、実験データには直線関係が認められ、気孔率に伴う多結晶ムライトの破壊靱性の変化を第2章の理論解析の結果で説明できることがわかった。

次に、この実験データを線形回帰してパラメータを求めてみると、 $K_{Ic}^0$ には2.38 MPa $\sqrt{m}$ 、 $b_t$ には6.3という値が得られた。ポアソン比に0.27<sup>17)</sup>、円盤状気孔のアスペクト比には実測値3.35、 $L/a_1$ には試験片とノッチのおおよその長さ比から1を代入して、 $b_t$ を(3-29)式から計算すると、0.72という値が得られた。これは実測値の約9分の1であるが、円盤状気孔のアスペクト比や配向性の分布を考慮すれば、(3-29)式による理論値はほぼ妥当な値であると考えられる。

### 3.5 結言

本章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響について実験的に検討した。まず、多結晶チタニアを焼鈍し、サーマルクラックを発生させて、その破壊靱性をCN法で測定した。サーマルクラックによる破壊靱性の減少は約65%であり、第2章の理論解析の結果に基づいて推定した60%という値とよく一致した。次に、気孔形状の異なる多結晶黒鉛にピッチ含浸で気孔率を変化させ、その破壊靱性をCT法で測定した。気孔のアスペクト比の大きな多結晶黒鉛の方が、気孔率の増加に伴う破壊靱性の減少が大きかった。この傾向は第2章の理論解析の結果と対応した。最後に、焼結条件を調整して気孔率の異なる多結晶ムライトを作製し、その破壊靱性をCN法で測定した。気孔率に伴う多結晶ムライトの破壊靱性の変化は、第2章の理論解析の結果によってほぼ説明することができた。以上の結果から、第2章の理論解析は粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響を評価するのに有効であることがわかった。

### 参考文献

- 1) H.P.Kirchner and R.M.Gruver, J. Am. Ceram. Soc., 53, 232-236 (1970).
- 2) JIS R1602-1986.
- 3) JIS R1601-1981.
- 4) 阪口修司, 村山宣光, 児玉泰治, 若井史博, 日本セラミックス協会 学術論文誌, 99, 47-51 (1991).
- 5) A.G.Evans, Acta Metall., 26, 1845-1855 (1978).
- 6) 各社カタログデータより.

- 7) M.Sakai, J.Yoshimura, Y.Goto and M.Inagaki, J.Am.Ceram.Soc., 71, 609-616 (1988).
- 8) ASTM E399-83.
- 9) 松尾陽太郎, セラミックス, 20, 19-25 (1985).
- 10) H.L.Oh and I.Finnie, Int.J.Fract.Mech., 6, 287-300 (1970).
- 11) 松尾陽太郎, 北上浩一, 日本機械学会論文集A, 51, 2575-2582 (1985).
- 12) 松尾陽太郎, 北上浩一, 窯業協会誌, 93, 757-761 (1985).
- 13) Y.Matsuo, K.Kitakami and S.Kimura, Yogyo-Kyokai-shi, 94, 711-715 (1986).
- 14) Y.Matsuo, K.Kitakami and S.Kimura, J.Mater.Sci., 22, 2253-2256 (1987).
- 15) N.Warren, J.Geophys.Res., 78, 352-362 (1973).
- 16) 日本セラミックス協会編, 『セラミック先端材料』, オーム社, 第11章 (1991).
- 17) 日本セラミックス協会編, 『セラミック工学ハンドブック』, 技報堂出版, 2010-2011 (1989).
- 18) E.Orowan, Z.Physik, 86, 195-213 (1933).
- 19) E.Orowan, Repts.Progr. in Phys., 12, 185-232 (1949).

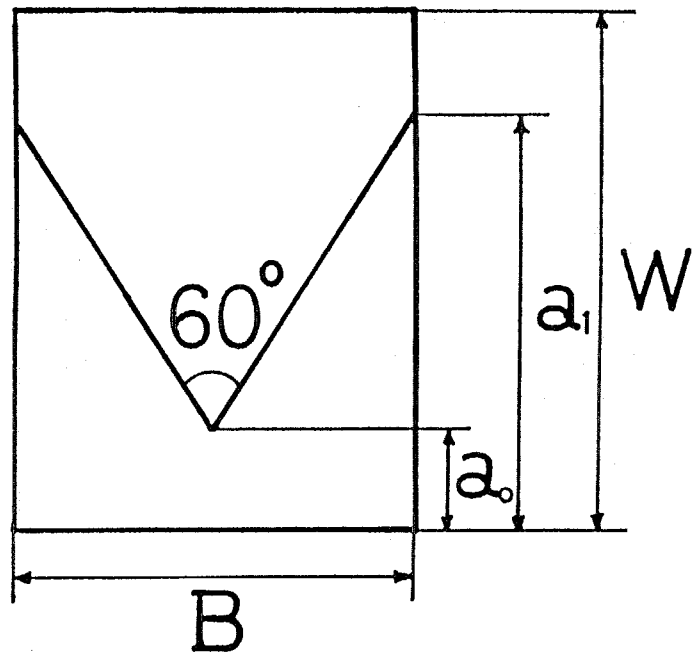
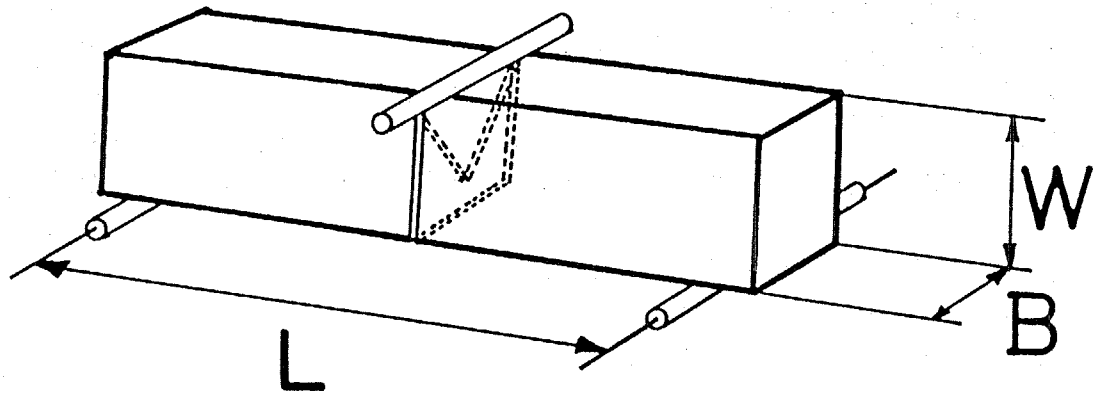


Fig.3-1 Specimen configuration for measuring fracture toughness by chevron-notched beam method.

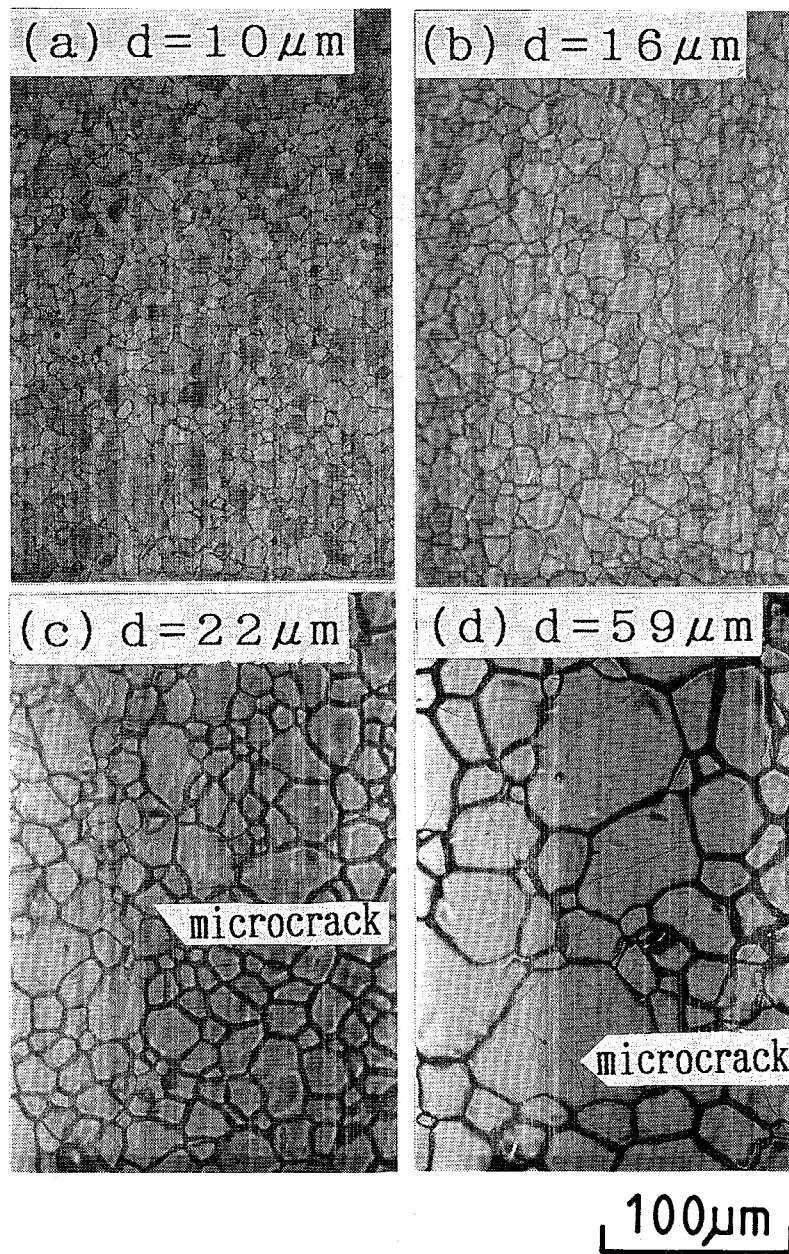


Fig.3-2 Microstructures of polycrystalline  $\text{TiO}_2$ .

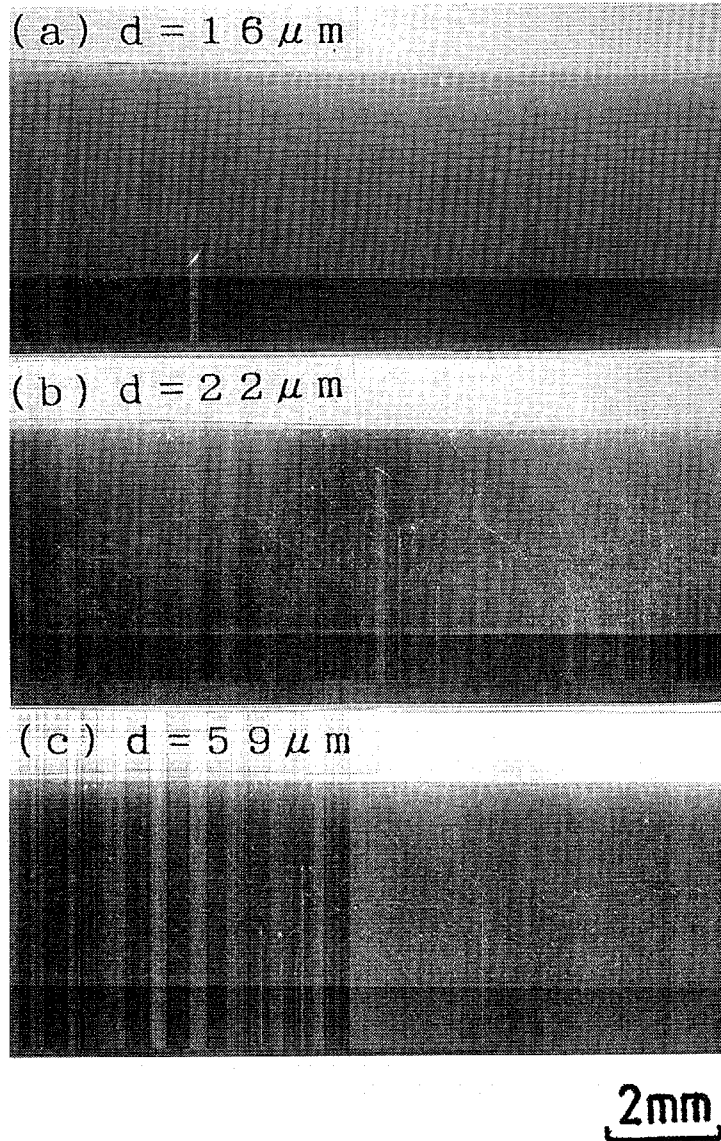


Fig.3-3 Appearance of specimens.

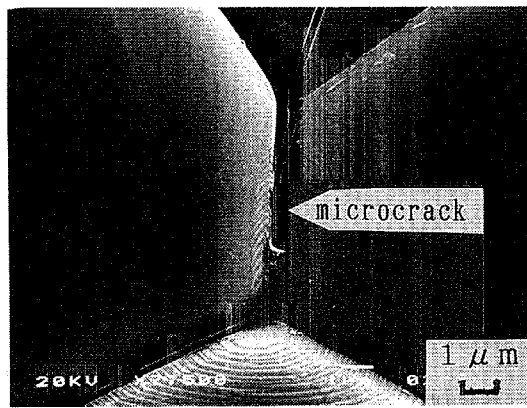


Fig.3-4 SEM observation of a thermally induced microcrack.

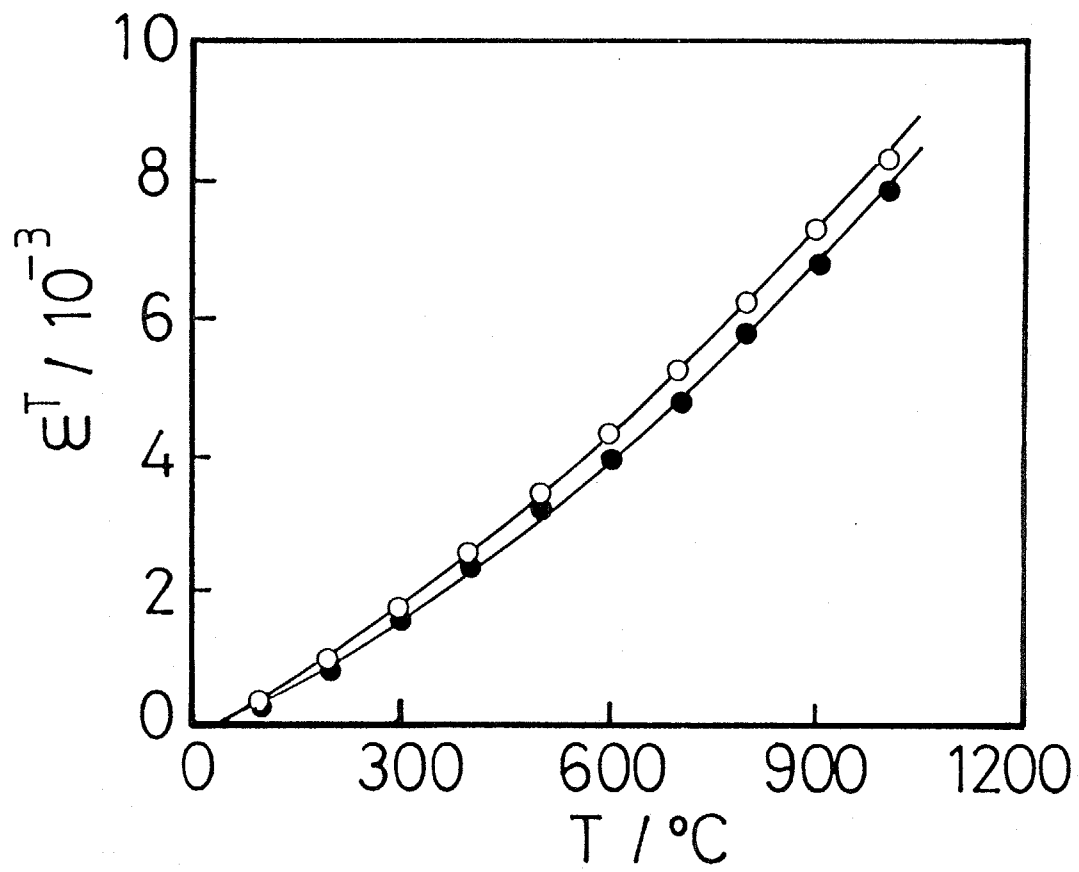


Fig.3-5 Thermal expansion behaviors of specimens. Open circles indicate thermal expansion strains of a microcrack-free specimen. Closed circles indicate thermal expansion strains of a spontaneous microcracked specimen.

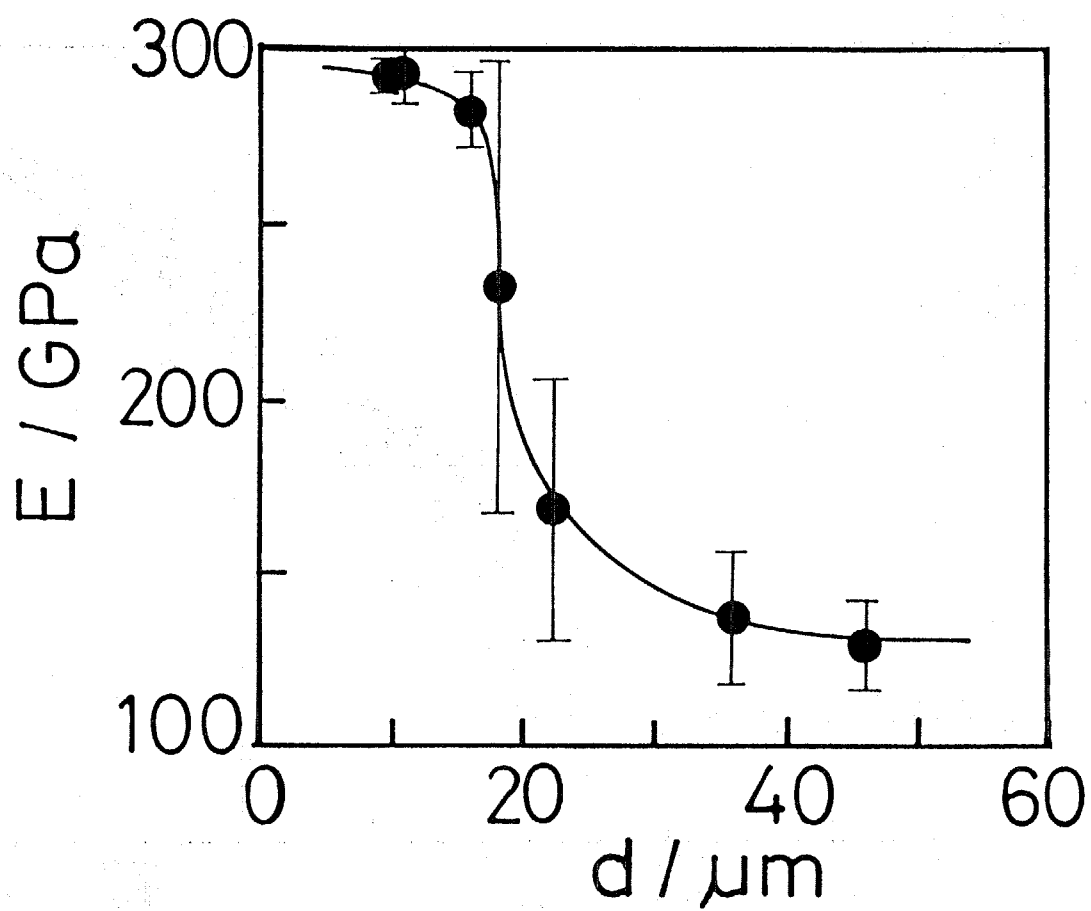


Fig.3-6 Grain-size dependence of Young's modulus of polycrystalline  $\text{TiO}_2$ .

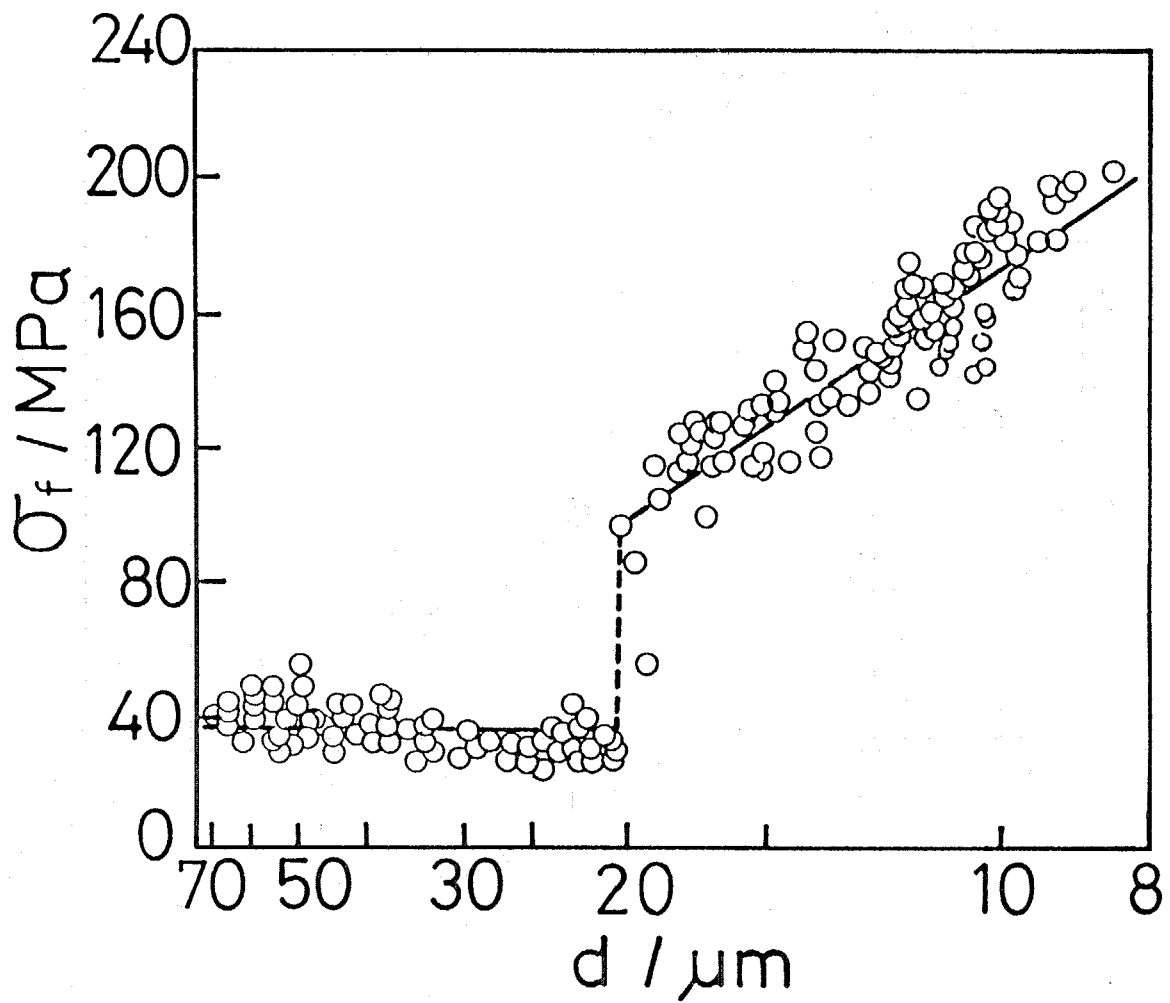


Fig.3-7 Grain-size dependence of fracture stress of polycrystalline  $\text{TiO}_2$ .

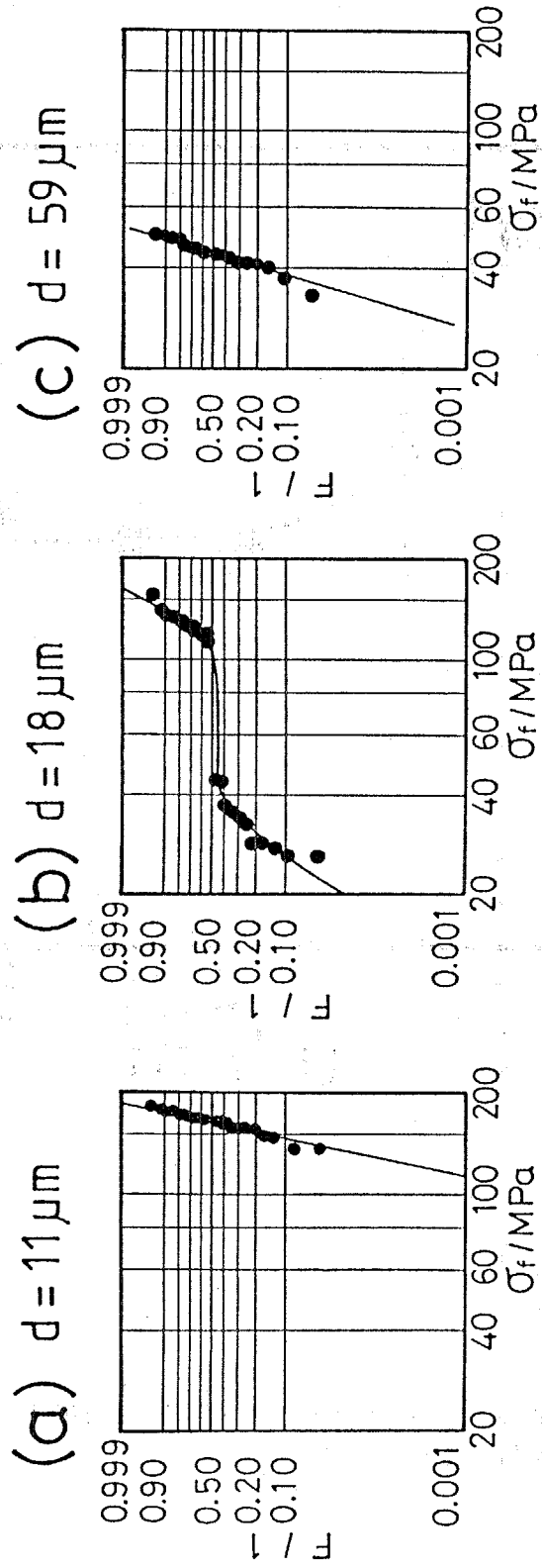


Fig.3-8 Weibull plots of fracture stress data of polycrystalline  $\text{TiO}_2$ .

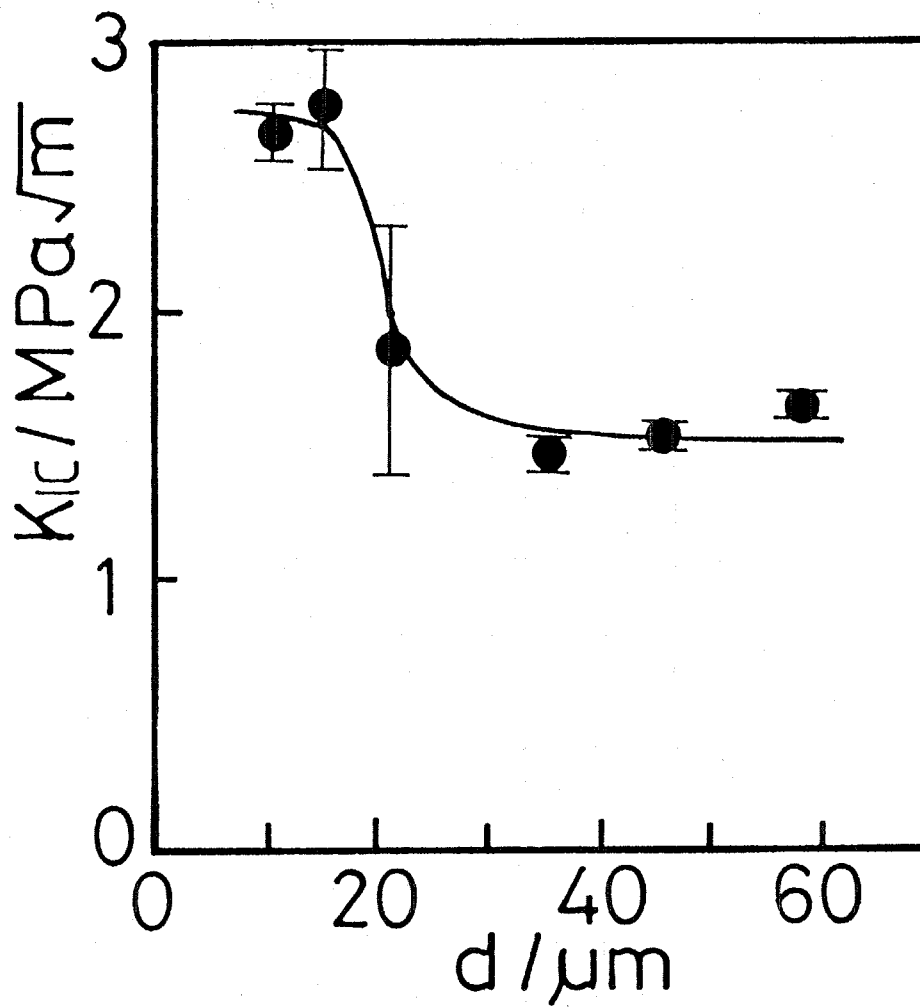


Fig.3-9 Grain-size dependence of fracture toughness of polycrystalline  $\text{TiO}_2$ .

Table 3-1 Characteristic parameters of a coal tar pitch.

softening point	101° C
fixed carbon	53.3%
toluene insoluble	14.6%
quinoline insoluble	0.59%
ash	0.02%
sulfur	0.50%

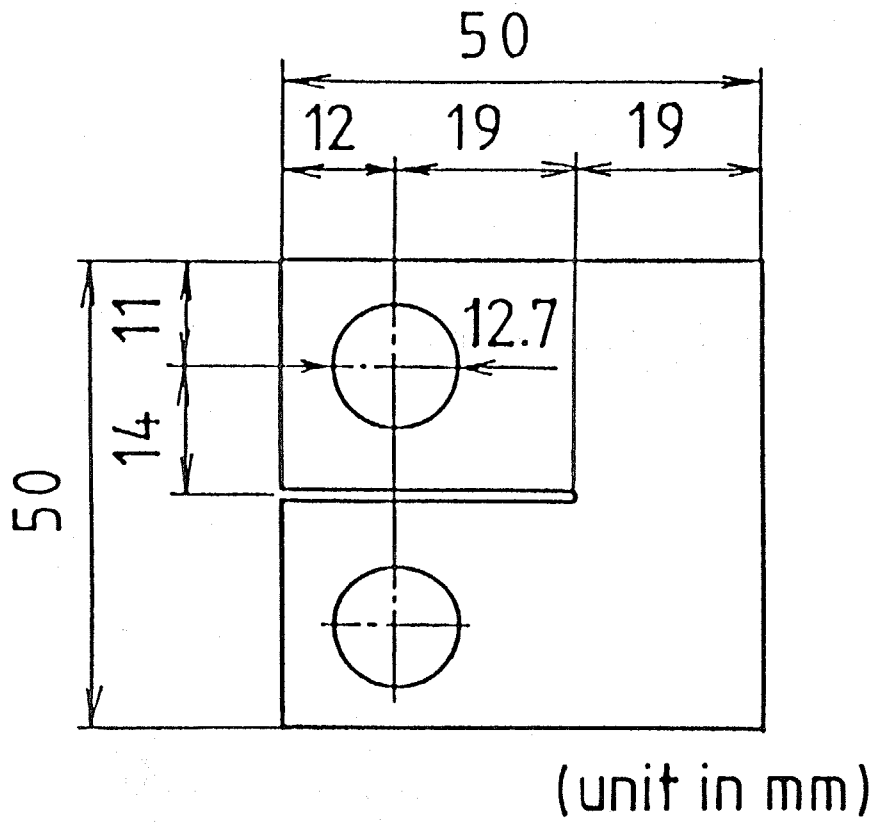


Fig.3-10 Dimensions of the compact tension specimen.

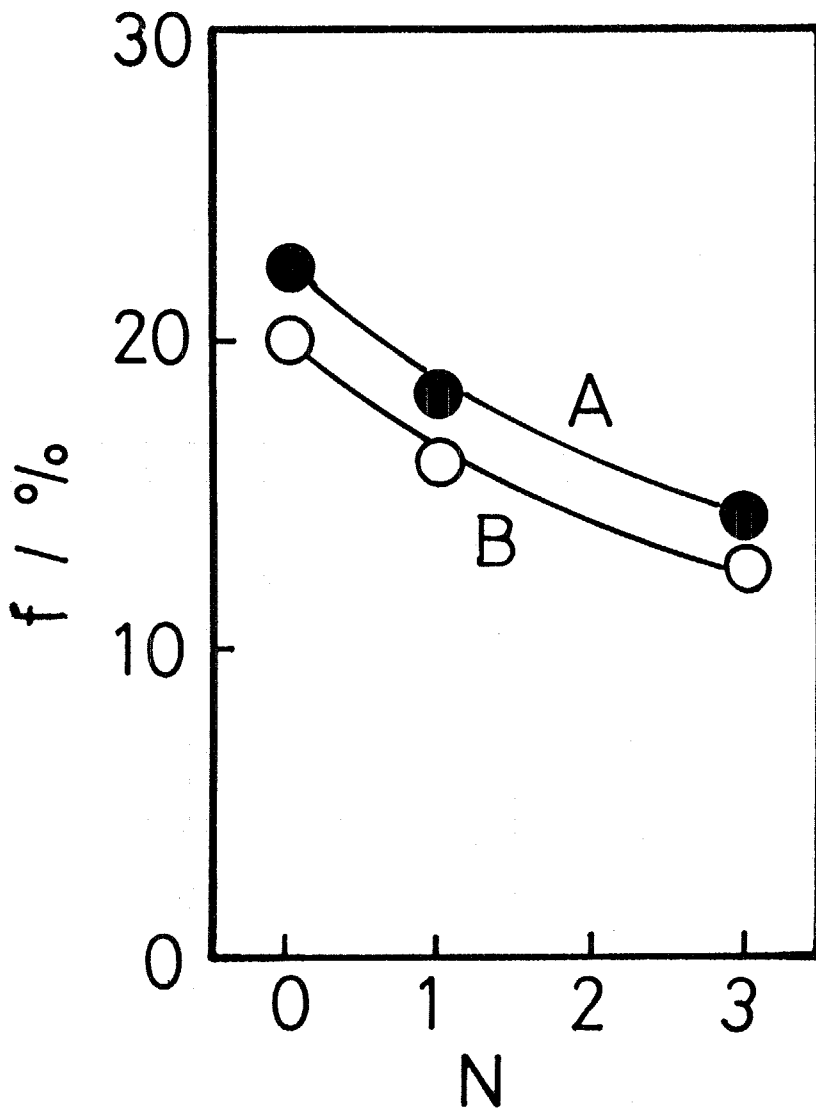


Fig.3-11 Changes in porosity with the increase in the impregnation cycles for two different types of polycrystalline graphites.

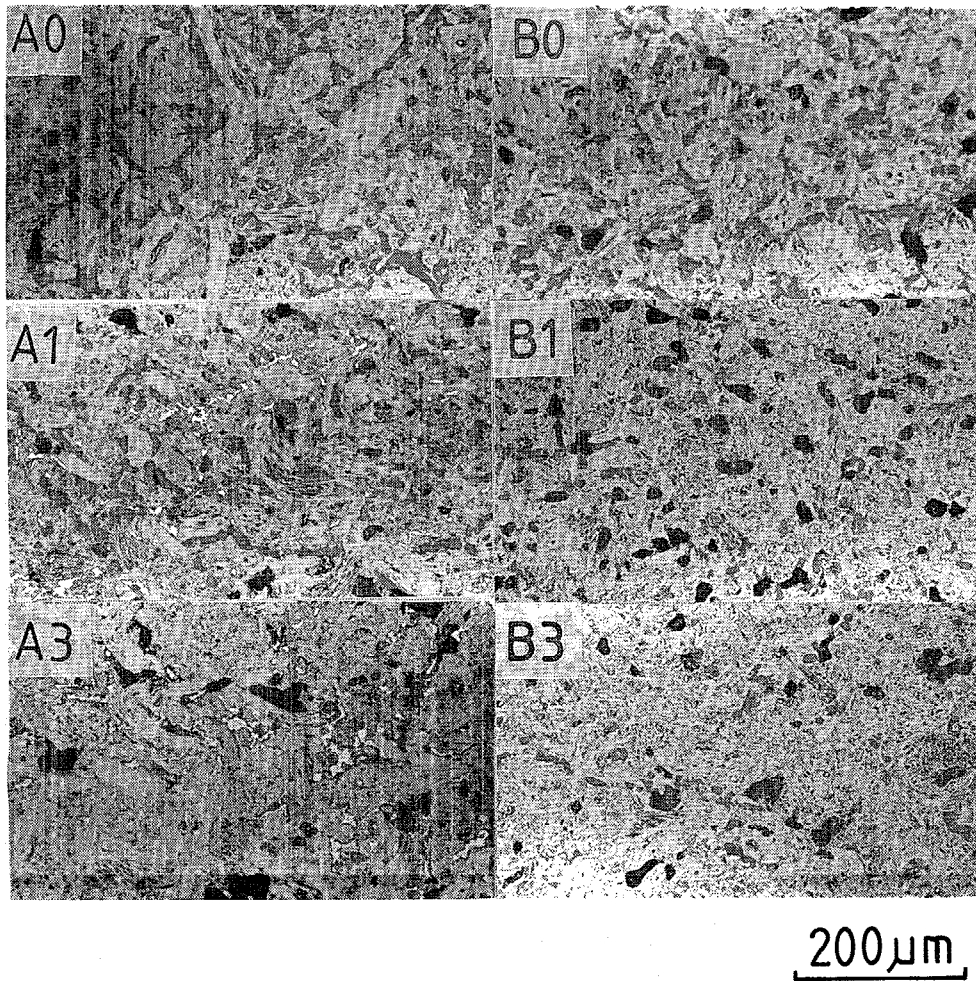


Fig.3-12 Microstructural changes with the impregnation cycles for two different types of polycrystalline graphites.

Table 3-2 Changes in number of pores per 1 mm<sup>2</sup> of polycrystalline graphites.

Samples	A0	A1	A3	B0	B1	B3
Number of pores per 1mm <sup>2</sup> (by image analysis)	570	554	412	707	613	502

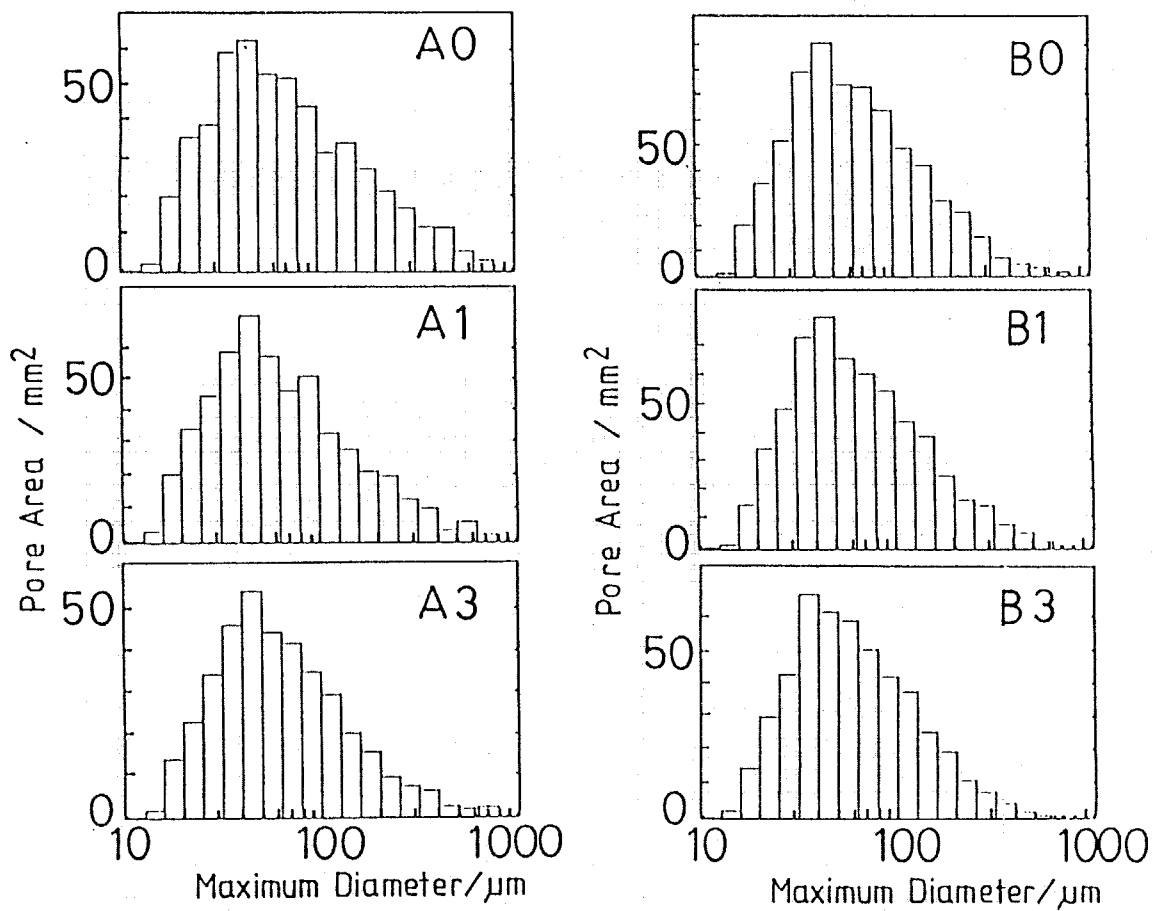


Fig.3-13 The distributions of maximum pore diameter detected by image analysis.

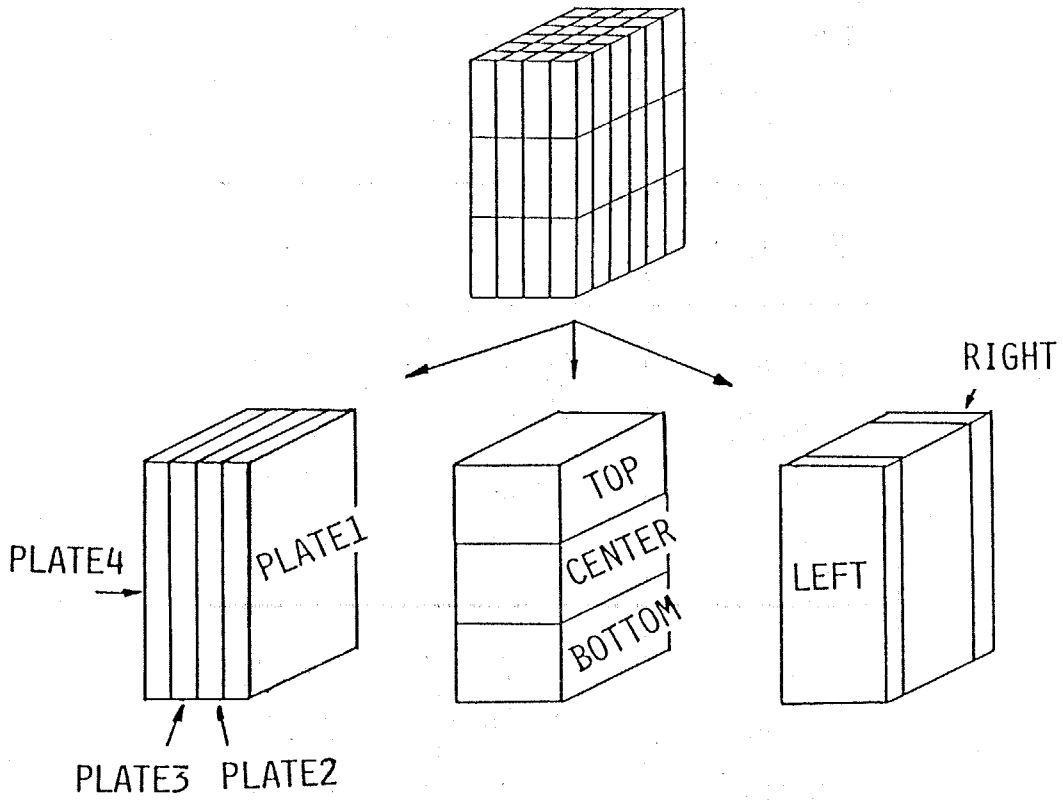


Fig.3-14 Classification of specimens according to their locations picked up.

Table 3-3 The average fracture stresses  
of subgroups.

Specimen	A	B
plate1	20.87	45.14
plate2	21.25	42.73
plate3	20.36	43.27
plate4	21.13	42.81
top	20.72	44.00
center	21.05	43.41
bottom	20.90	43.27
right	20.63	43.63
left	20.53	43.02
total	20.89	43.55

unit MPa

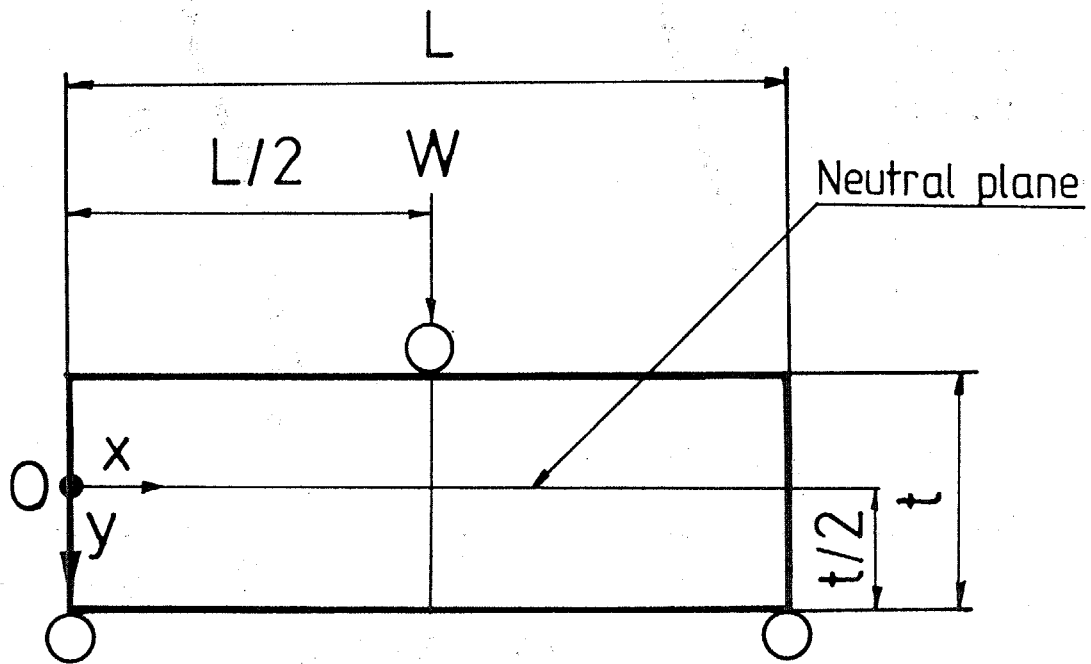


Fig.3-15 Square cross-sectioned beam subjected to three point bending load.

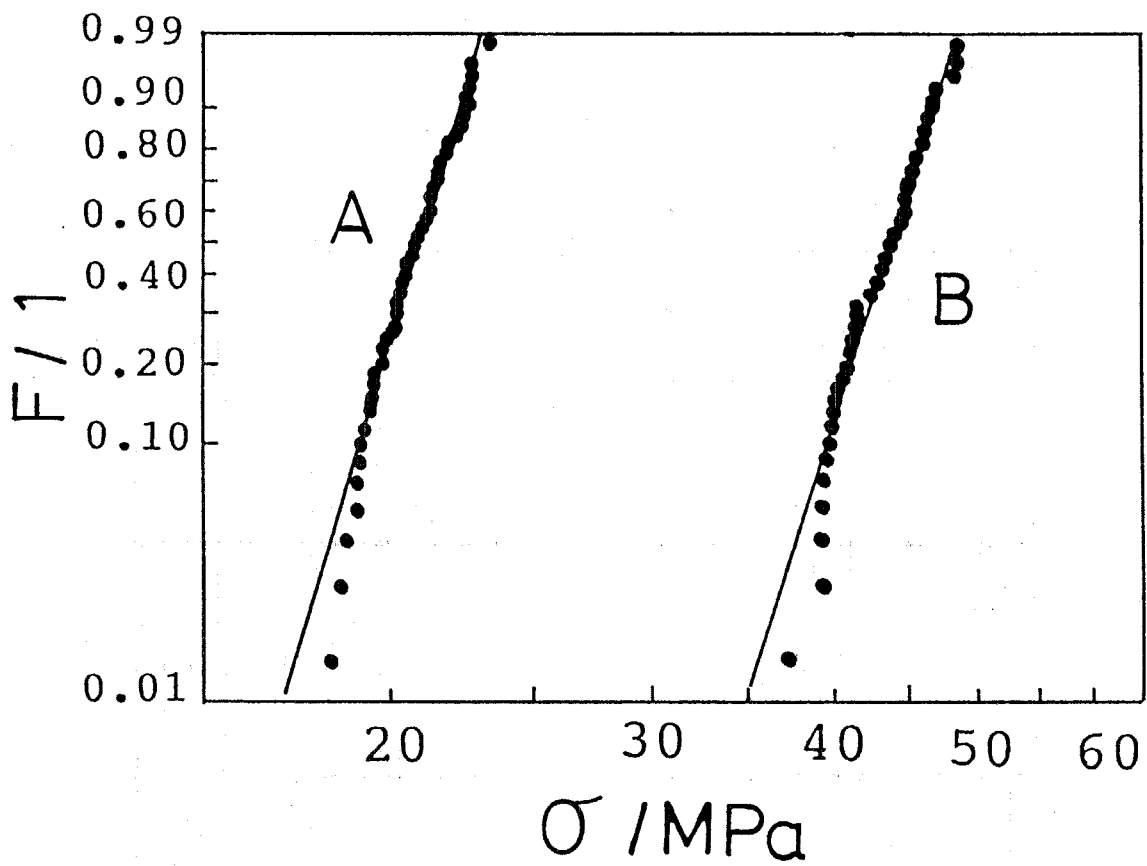


Fig.3-16 Weibull plots of fracture stress data of polycrystalline graphites.

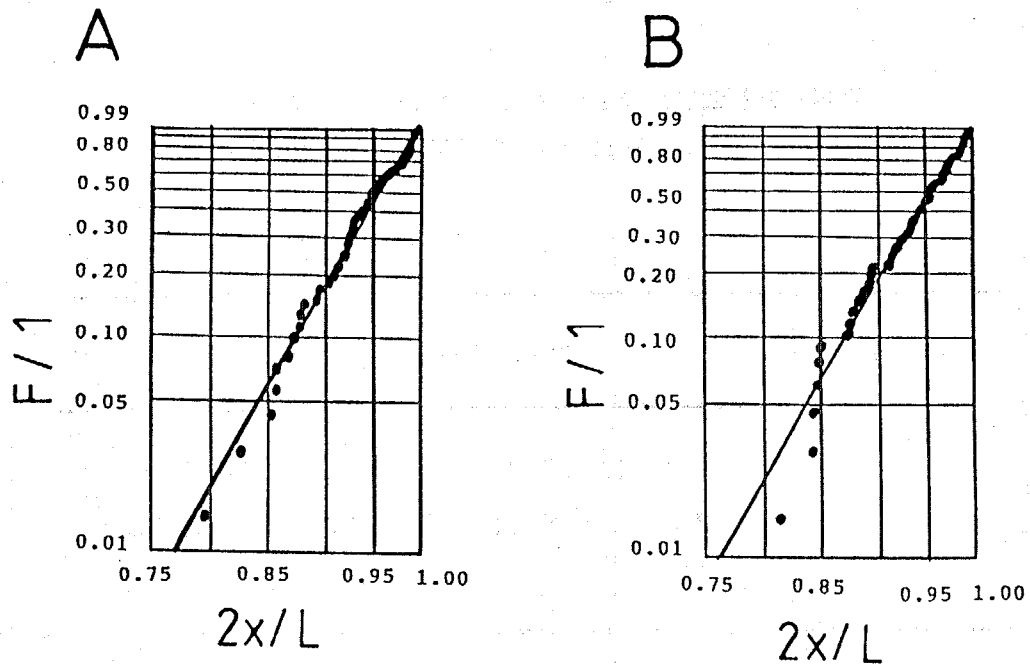


Fig.3-17 Log-log plots of fracture probability and fracture location of polycrystalline graphites.

Table 3-4 Estimated shape parameters in Weibull distribution of polycrystalline graphites.

Specimen	shape parameter m	
	estimated from fracture stress data	estimated from fracture location data
A	19.7	17.2
B	18.5	16.5

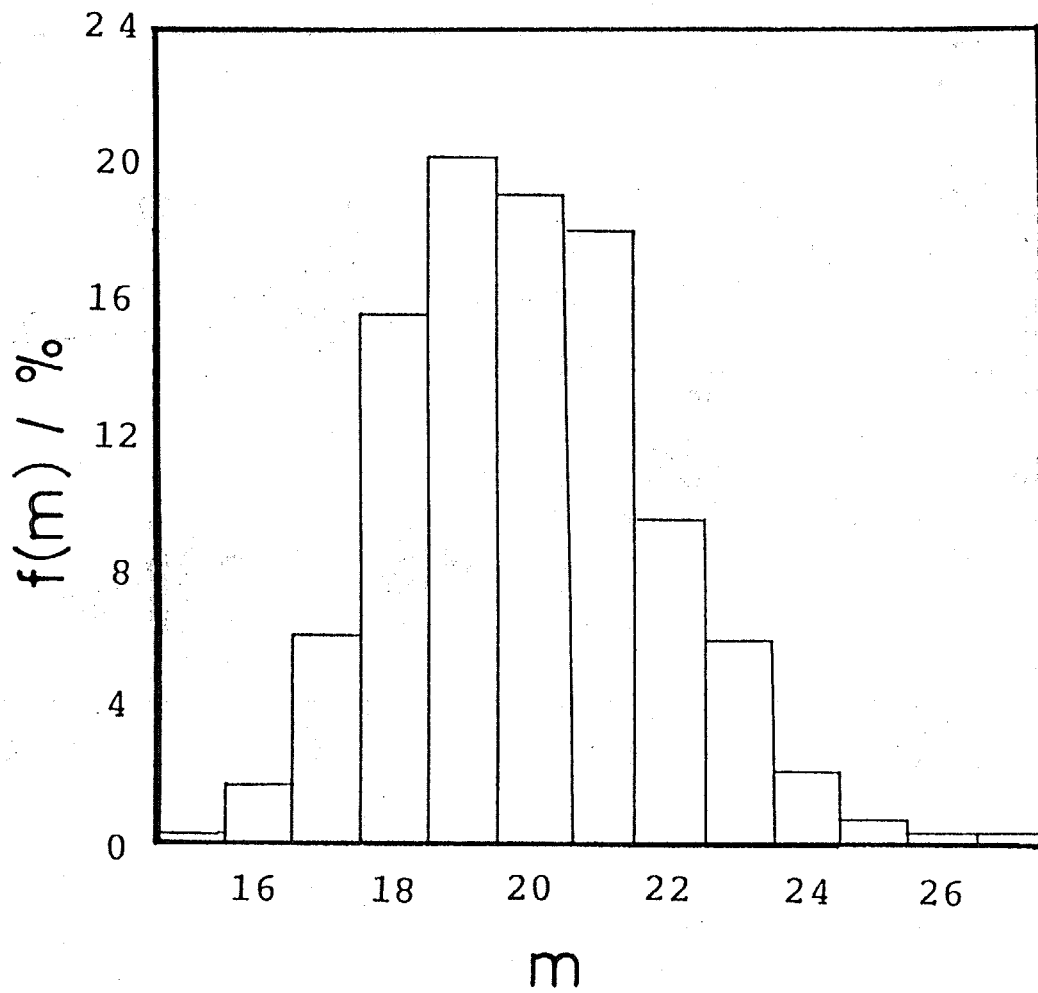


Fig.3-18 Probability density function of estimated shape parameter in Weibull distribution.

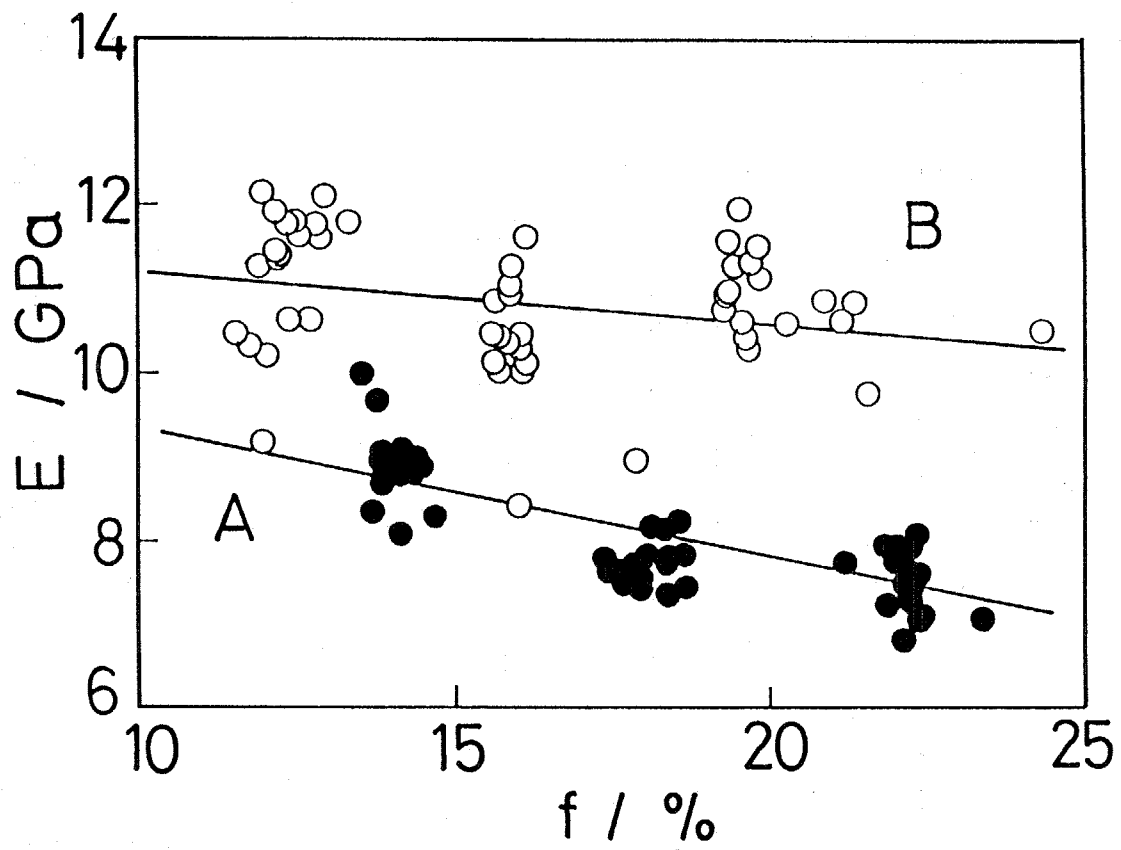


Fig.3-19 Porosity dependence of Young's modulus of polycrystalline graphites.

Table 3-5 Characteristics of polycrystalline graphites obtained from the linear regression of Young's modulus, fracture stress and fracture toughness data.

Samples	A	B
Estimated Young's modulus of full dense graphite $E^0 / \text{GPa}$	11.2	11.7
Estimated fracture stress of full dense graphite $\sigma_f^0 / \text{MPa}$	37	61
Estimated fracture toughness of full dense graphite $K_{Ic}^0 / \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	1.2	1.4
Porosity-parameter of Young's modulus $b_Y / 1$	1.5	0.46
Porosity-parameter of fracture stress $b_s / 1$	2.1	1.7
Porosity-parameter of fracture toughness $b_t / 1$	1.9	1.4

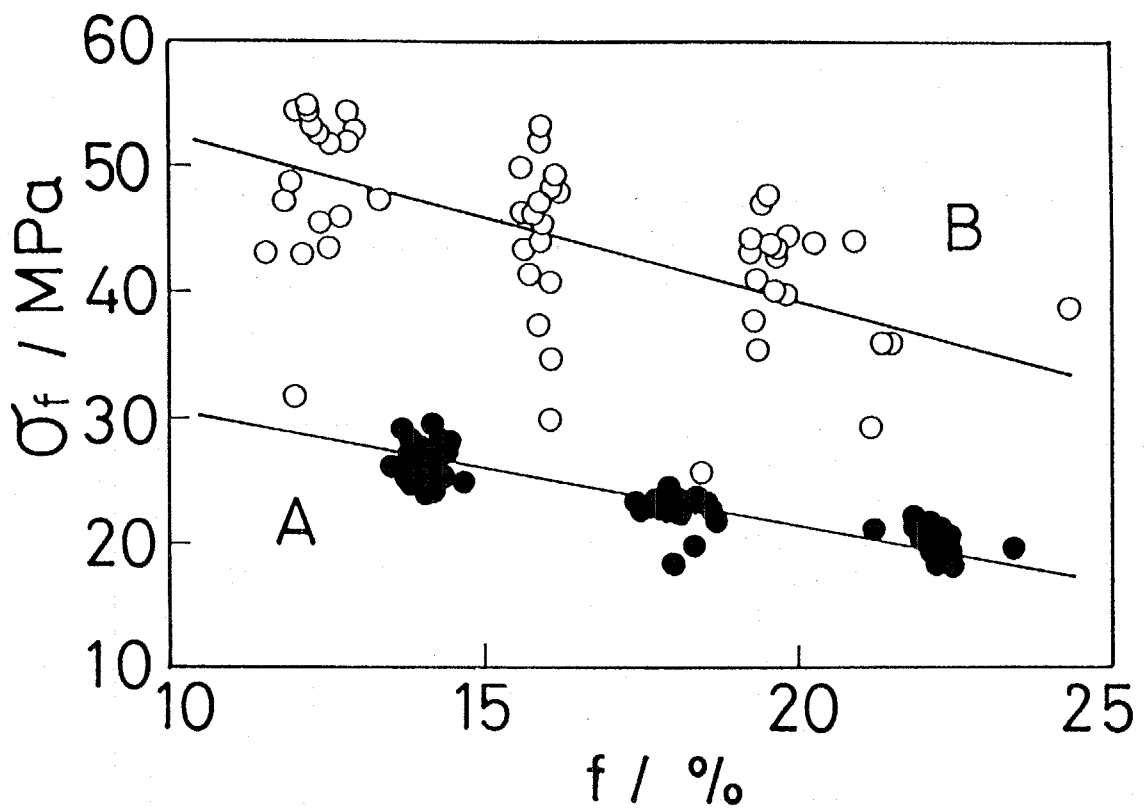


Fig.3-20 Porosity dependence of fracture stress of polycrystalline graphites.

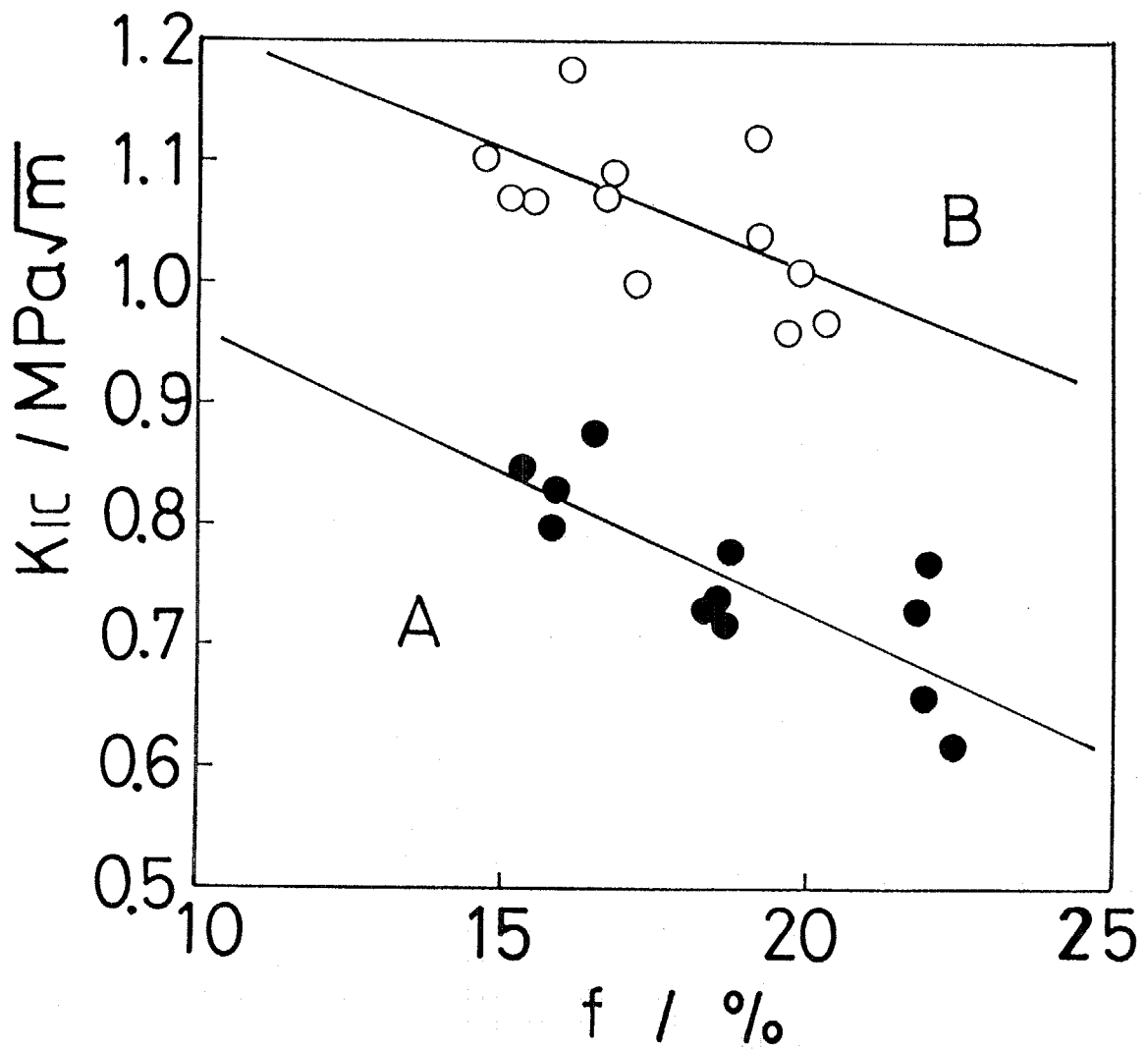


Fig.3-21 Porosity dependence of fracture toughness of polycrystalline graphites.

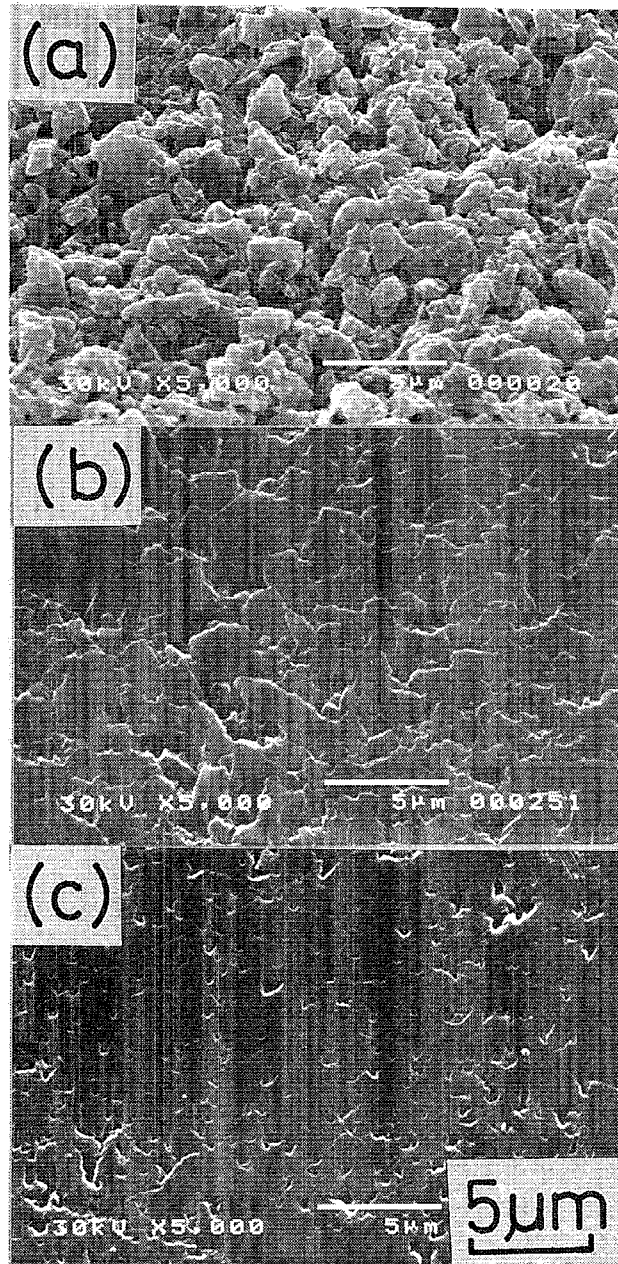


Fig.3-22 Microstructures of polycrystalline mullite.

(a) sintered at 1400°C ( porosity = 33% )

(b) sintered at 1450°C ( porosity = 26% )

(c) sintered at 1500°C ( porosity = 13% )

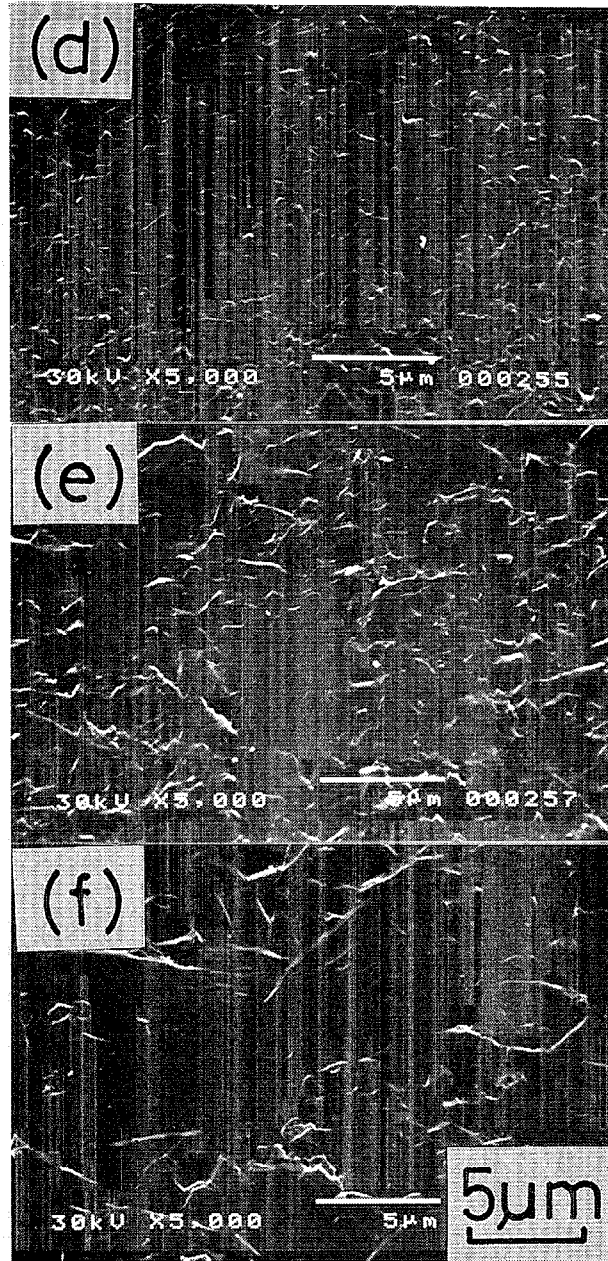


Fig.3-22 Microstructures of polycrystalline mullite.  
(d) sintered at 1550°C ( porosity = 2.4% )  
(e) sintered at 1600°C ( porosity = 0.6% )  
(f) sintered at 1650°C ( porosity = 0.7% )

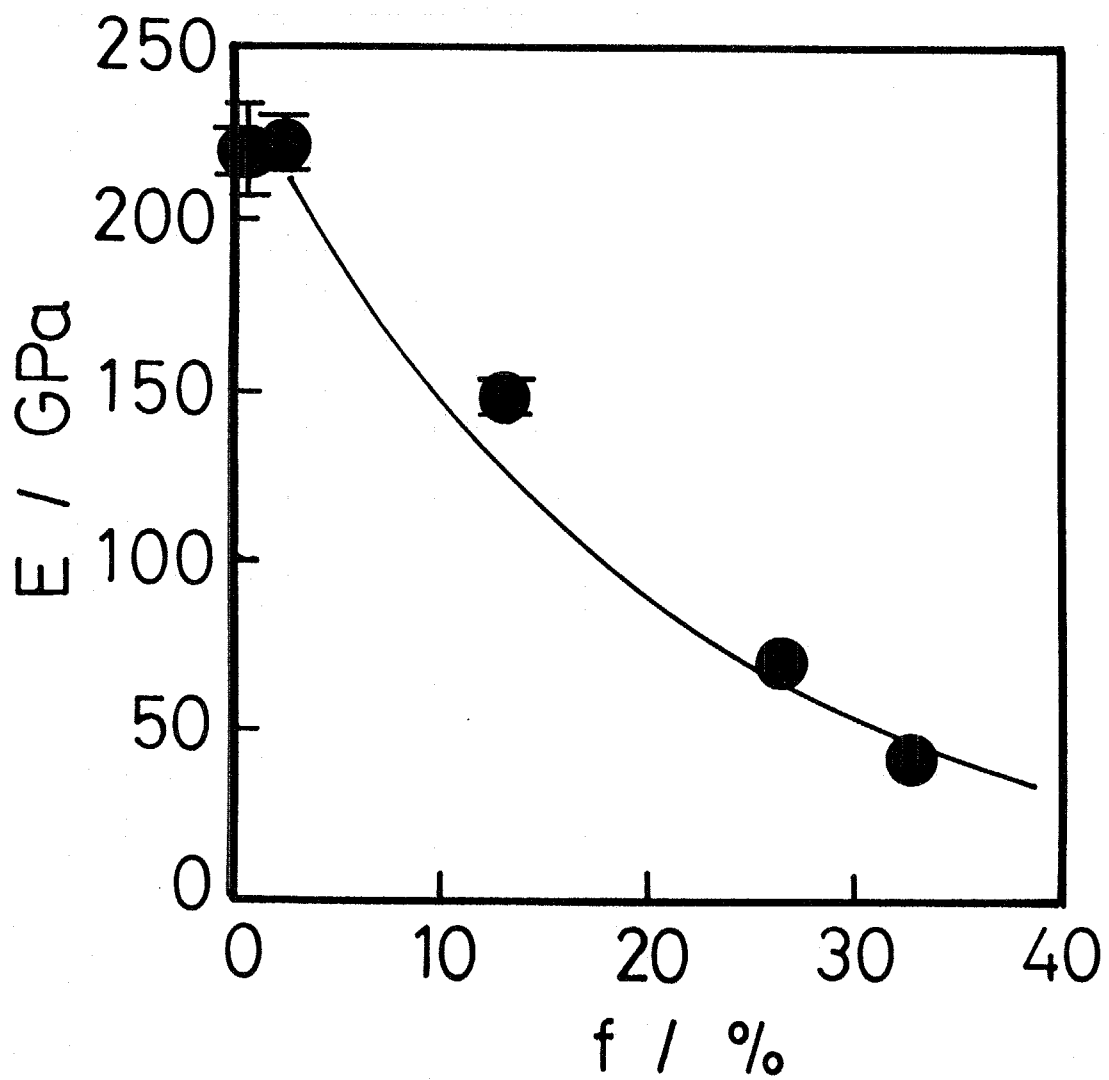


Fig.3-23 Porosity dependence of Young's modulus of polycrystalline mullite.

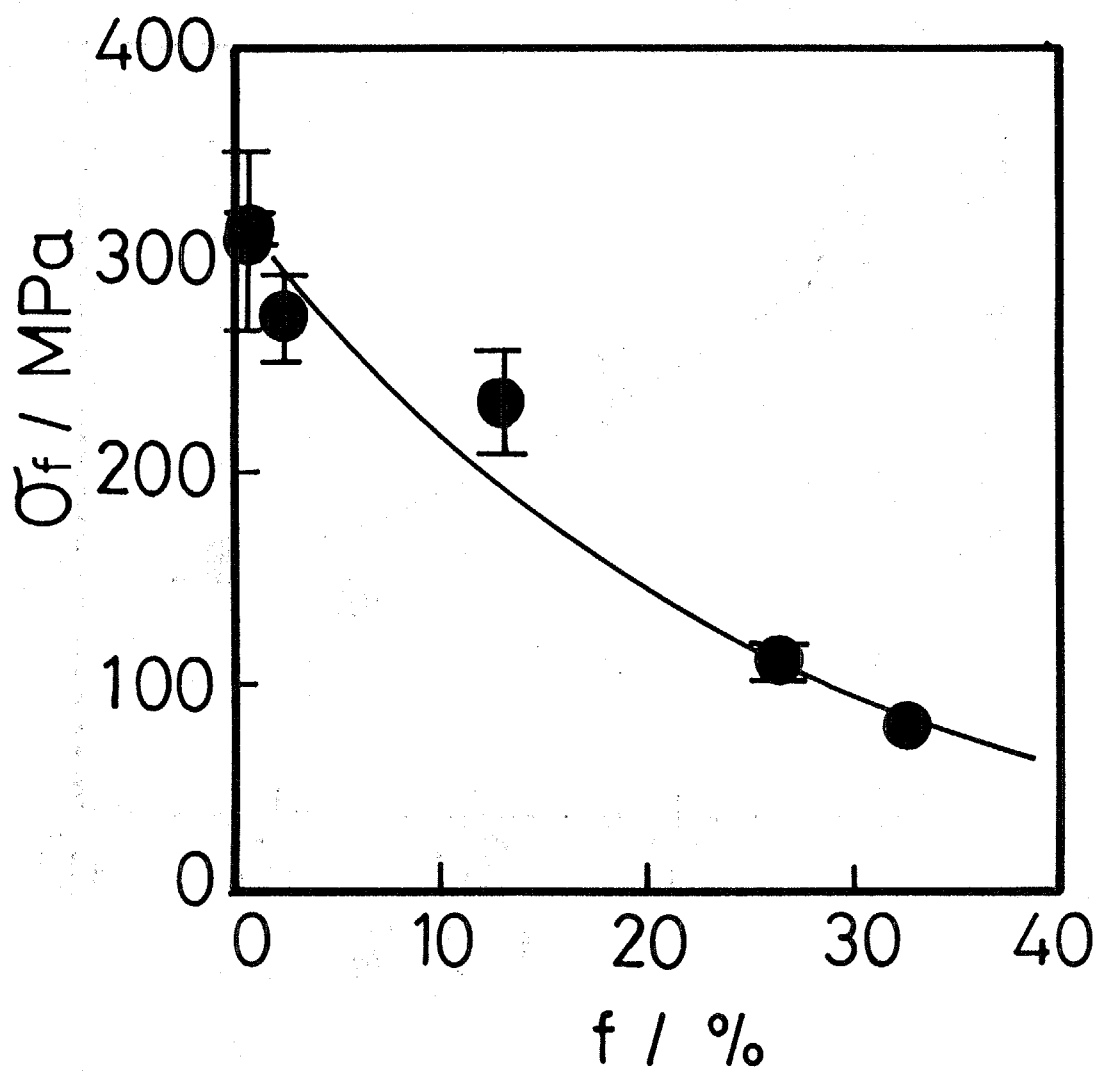


Fig.3-24 Porosity dependence of fracture stress of polycrystalline mullite.

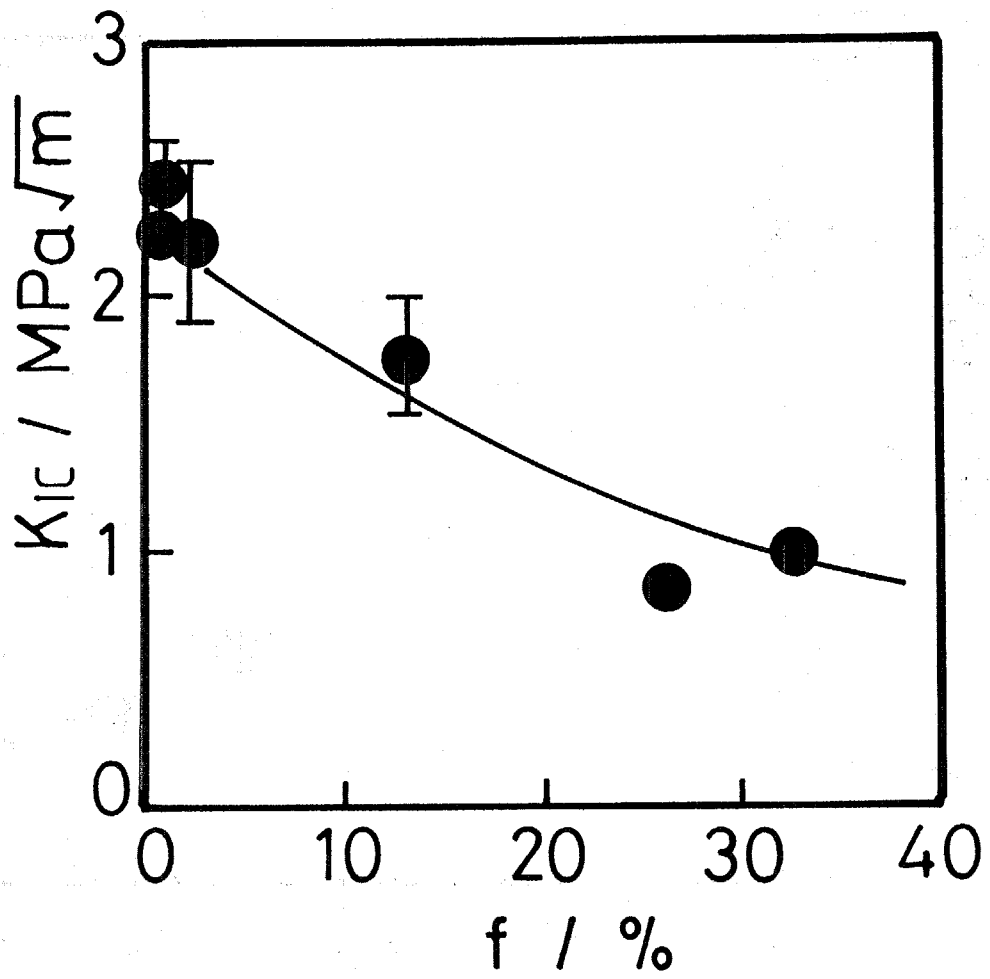


Fig.3-25 Porosity dependence of fracture toughness of polycrystalline mullite.

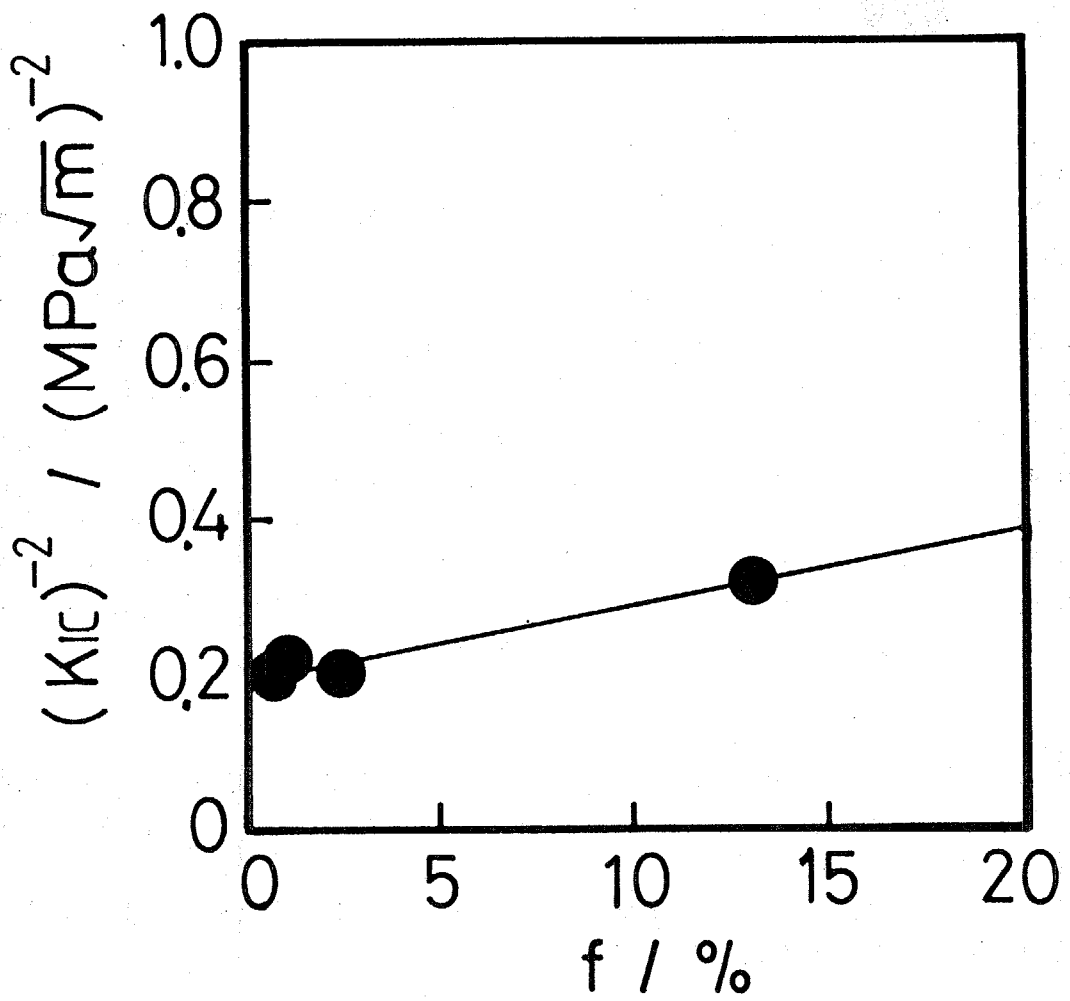


Fig.3-26 The relationship between inverse square of  $K_{1c}$  and porosity of polycrystalline mullite.

## 第4章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性の影響

### 4.1 緒言

第2章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響に関する理論解析を行った。その結果、マトリックスよりも熱膨張係数の大きな（あるいは小さな）介在物を導入した場合には、介在物の体積分率の増加と共に複合系セラミックスの破壊靱性が増加（あるいは減少）することを導出した。そこで本章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性の影響について実験的に検討することを目的とした。マトリックスよりも熱膨張係数の大きな介在物の場合として、多結晶ムライトに $Al_2O_3$ 粒子あるいは $c-ZrO_2$ 粒子を分散した系について検討した。また、マトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物の場合として、多結晶マグネシアに $MgAl_2O_4$ 粒子あるいは $MgFe_2O_4$ 粒子を分散した系について検討した。さらに、多結晶マグネシアに $CoO$ を固溶させた系についても併せて検討した。

### 4.2 多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす熱膨張係数の大きな介在物の影響

本節では、多結晶ムライト（熱膨張係数 $5.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ）<sup>1)</sup>に $Al_2O_3$ 粒子（熱膨張係数 $8.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ）<sup>1)</sup>あるいは $c-ZrO_2$ 粒子（ $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ ）<sup>1)</sup>を分散し、多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす熱膨張係数の大きな介在物の影響について検討した。

#### 4.2.1 実験方法

##### (1) 原料粉末の作製

マトリックスには第3章と同じ高純度ムライト粉末（秩父セメント：MP40）を用いた。この粉末の平均粒径は $1.56 \mu m$ 、純度99.13%である。 $Al_2O_3/SiO_2$ モル比は3/2で、化学量論組成のムライト粉末である。不純物として、主に $ZrO_2$ （0.30%）、 $TiO_2$ （0.10%）、 $Na_2O$ （0.01%）などを含んでいる。

分散させた $Al_2O_3$ 粒子には、Fig.4-1(a)に示した平均粒径 $1.8 \mu m$ の球状 $Al_2O_3$ 粒子（昭和電工：CB-A01）を用いた。この粒子には $SiO_2$ （0.03%）、 $Fe_2O_3$ （0.04%）、 $Na_2O$ （0.03%）などが主な不純物として含まれている。分散させた $c-ZrO_2$ 粒子には、Fig.4-1(b)に示した平均粒径 $0.57 \mu m$ の等軸状 $c-ZrO_2$ 粒子（秩父セメント：ZY80）を用いた。この粒子の化学組成は $ZrO_2$ 85.8%、 $Y_2O_3$ 14.1%であり、不純物として、

主に $Al_2O_3$  0.01%,  $SiO_2$  0.01%などが含まれている。

これら $Al_2O_3$ 粒子あるいは $c-ZrO_2$ 粒子をムライト粉末に対して10wt%および20wt%となるように秤量し、エタノールを分散媒としてボールミル（入江商会：V-1型）で48時間混合した。得られたスラリーからロータリーエバポレータ（ヤマト科学：RE-47型）でエタノールを除去し、32メッシュ以下に解砕して原料粉末を作製した。なお、ムライト、アルミナ、立方晶ジルコニアの密度を各々 $3.16\text{ g/cm}^3$ ,  $3.99\text{ g/cm}^3$ ,  $6.21\text{ g/cm}^3$ とすると<sup>2-4)</sup>、分散粒子の体積分率は $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトで8.1vol%と16.5vol%となり、 $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトで5.4vol%と11.3vol%となる。

## (2) 粒子分散多結晶ムライトの作製

これら原料粉末および比較のための高純度ムライト粉末単味を黒鉛型につめてホットプレス法（島津製作所：VHL-gr181151prs型）で焼結した。多結晶ムライト単味および $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトの焼結温度は $1600^\circ\text{C}$ 、 $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトの焼結温度は $1450^\circ\text{C}$ とし、圧力30MPa、1時間保持の条件で行った。いずれも昇降温速度は $5^\circ\text{C/min}$ 、Ar雰囲気中である。この焼結体から研削加工により直方体状試験片を作製した。

研削損傷の影響を除去するために、これらの試験片を大気雰囲気中 $1200^\circ\text{C}$ 、1時間保持の条件で焼鈍した。この場合の昇降温速度も $5^\circ\text{C/min}$ である。最後に試験片表面を $9\mu\text{m}$ および $4\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨した後、面取り加工を行った。

## (3) 粒子分散多結晶ムライトのキャラクタリゼーション

粒子分散多結晶ムライトのリン酸エッチング面を走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-5300LV型）を用いて組織観察を行った。また、エネルギー分散型X線分析装置（SEIKO・EG&G：STX-8600型）を用いて、試料中のAl原子およびZr原子の分布状態についても検討した。

次に、粒子分散多結晶ムライトの破壊応力 $\sigma_f$ を4点曲げ試験で測定した。試験片形状は幅 $4\text{ mm}$ ×厚さ $3\text{ mm}$ ×長さ $50\text{ mm}$ の直方体で、試験片本数は各水準で8本である。曲げ試験は材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、クロスヘッド速度 $0.1\text{ mm/min}$ 、上部スパン $10\text{ mm}$ 、下部スパン $30\text{ mm}$ とした。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>5)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f(L_2 - L_1)}{2bt^2} \quad (4-1)$$

ここで $L_1$ は上部スパン長さ、 $L_2$ は下部スパン長さ、 $b$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さである。

#### (4) CN法による粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性の評価

粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性 $K_{Ic}$ をchevron-notched beam法で測定した。幅3mm×厚さ4mm×長さ20mmの直方体状試験片に厚さ0.2mmのダイヤモンドブレードで、Fig.4-2に示すような頂角60度のシェブロンノッチを切込み、下部スパン16mmの3点曲げ試験で測定した。クロスヘッド速度は0.005mm/minとし、試験片の本数は各水準で4～5本である。得られた安定破壊曲線から最大荷重 $P_{max}$ を読み取り、次式<sup>6)</sup>に代入して $K_{Ic}$ を算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} (2.91+4.97\alpha_0+11.64\alpha_0^2) \frac{L}{W} \cdot \frac{\alpha_1-\alpha_0}{1-\alpha_0} \quad (4-2)$$

ただしLは下部スパン長さ、Bは試験片幅、Wは試験片厚さである。また、 $\alpha_0$  ( $=a_0/W$ )、 $\alpha_1$  ( $=a_1/W$ )はノッチの形状パラメータで、本実験ではそれぞれ約0.20、0.85とした。

#### 4.2.2 実験結果および考察

##### (1) 粒子分散多結晶ムライトの微細組織

Fig.4-3に粒子分散多結晶ムライトのリン酸エッチング面(走査型電子顕微鏡像)を示す。どの試料においても異常粒成長は認められず、均一な微細組織であった。インターセプト法により各試料での平均粒径を測定した結果、多結晶ムライト単味では約1.3 $\mu$ m、 $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトでは約1.5 $\mu$ m、 $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトでは約1.1 $\mu$ mであった。また、見かけ密度から算出した相対密度はどの試料においても98%以上であった。

##### (2) $Al_2O_3$ 粒子および $c-ZrO_2$ 粒子の存在状態

X線回折法により各試料の主結晶相を同定した。多結晶ムライト単味では化学量論組成のムライト単相のみが観察された。 $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトでは化学量論組成のムライト相とコランダム相が観察された。すなわち、アルミナを添加しても、アルミナ過剰ムライト相の生成は検出されなかった。 $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトでは化学量論組成のムライト相と立方晶ジルコニア相が観察された。すなわち、ジルコニアを添加しても、正方晶ジルコニア相や単斜晶ジルコニア相の生成は検出されなかった。なお、この試料ではジルコン相の弱い回折ピークが観察されているが、ジルコンの熱膨張係数( $5.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ )<sup>7)</sup>はムライトの値とほぼ同程度なので、本実験ではこのジルコン相の影響は少ないものとして無視した。

Fig.4-4に $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトのSi原子の分布状態を示す。黒く抜けている領域がコランダム相の存在領域である。Fig.4-5に $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトのZr原子の分布状態を示す。白い輝点の密集した領域が立方

晶ジルコニア相の存在領域である。これより、 $Al_2O_3$ 粒子および $c-ZrO_2$ 粒子は共に $1\sim 2\mu m$ 程度の大きさで、ムライトマトリックス中に均一に分散していることがわかる。

### (3) 粒子分散多結晶ムライトの破壊応力に及ぼす介在物の影響

Fig.4-6に粒子分散多結晶ムライトの破壊応力 $\sigma_f$ と介在物の体積分率 $f$ の関係を示す。図中の点線は多結晶ムライト単味の破壊応力のレベル(約 $330MPa$ )を示している。 $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトでは、破壊応力が約 $230MPa$ まで減少している。 $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトでは、破壊応力が約 $270MPa$ まで減少している。また、どちらの試料においても顕著な体積分率依存性は認められない。このような破壊応力の減少は分散粒子自体が破壊源となっていることを示唆するものである。なお、荷重/荷重点変位曲線から求めたヤング率は分散粒子の種類や量に依らず、約 $230GPa$ の値を示した。これは粒子分散によるヤング率の変化が、測定誤差の範囲内であったからである。

### (4) 粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす介在物の影響

Fig.4-7に粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性 $K_{Ic}$ と介在物の体積分率 $f$ の関係を示す。図中の○印は $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性を、●印は $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性を示す。多結晶ムライト単味の破壊靱性は約 $1.9MPa\sqrt{m}$ となった。 $Al_2O_3$ 粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性は $Al_2O_3$ 粒子の体積分率の増加と共に増加し、 $16.5vol\%$ 分散試料では約 $2.3MPa\sqrt{m}$ となった。 $c-ZrO_2$ 粒子分散多結晶ムライトにおいても同様の傾向となり、 $11.3vol\%$ 分散試料では約 $2.7MPa\sqrt{m}$ となった。すなわち、マトリックスよりも熱膨張係数差がより大きな介在物を導入する方が、高靱化の効果が大きいことがわかった。そこで、第2章の理論解析の結果を用いて、この破壊靱性の体積分率依存性を定量的に評価した。ただし、ここでは多結晶ムライト、 $Al_2O_3$ 粒子共に熱膨張係数に関して等方性であると仮定した。

マトリックスと異なる熱膨張係数を有する介在物の影響については、第2章の理論解析で(2-28)式が得られている。これを変形すると、次式となる。

$$\frac{(K_{Ic}^0)^2 - (K_{Ic})^2}{2K_{Ic}} = Af \quad (4-3)$$

ここで $K_{Ic}$ は介在物が体積分率 $f$ で存在する場合の破壊靱性、 $K_{Ic}^0$ は介在物の体積分率0の場合の破壊靱性である。また、 $A$ は破壊靱性に及ぼす介在物の体積分率依存性のパラメータで次式のように表される。

$$A = \frac{(1+\nu)E\Delta\alpha\Delta TL^{3/2}}{3\sqrt{\pi}(1-\nu^2)a_1} \quad (4-4)$$

ここで $\nu$ はポアソン比、 $E$ はヤング率、 $\Delta\alpha$ はマトリックスと介在物の熱膨張係

数差,  $\Delta T$ は熱応力のない無歪状態から破壊靱性測定時までの温度差,  $L$ は物体の代表寸法,  $a_1$ は主き裂長さの半長である. すなわち, 介在物の体積分率  $f$  に対して  $[(K_{Ic}^0)^2 - (K_{Ic})^2] / 2K_{Ic}$  をプロットすると, 直線関係が得られることになる. そこで, 実験データをこのプロットで整理した結果をFig.4-8に示す. 図中の○印は  $Al_2O_3$  粒子分散多結晶ムライトのデータ点を, ●印は  $c-ZrO_2$  粒子分散多結晶ムライトのデータ点を示す. これより, どちらの実験データも原点を通る直線関係が認められ, 介在物の体積分率に伴う粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性の変化を第2章の理論解析の結果で説明できることがわかった. 第2章の理論解析では主き裂の微小進展に際して, 介在物の存在によりき裂進展経路が変化しないことを前提として解析している. 本実験の破壊靱性試験片を破面観察したところ, 粒子分散多結晶ムライトは多結晶ムライト単味と同様の破面を示していた. このために, 本実験の結果と第2章の理論解析とはよく一致したのであろう.

次に, これらの実験データを線形回帰して, 体積分率依存性のパラメータ  $A$  を求めてみた. その結果,  $Al_2O_3$  粒子分散多結晶ムライトでは  $-2.1 \times 10^6$ ,  $c-ZrO_2$  粒子分散多結晶ムライトでは  $-5.7 \times 10^6$  という値が得られた. (4-4) 式のポアソン比に  $0.27^3$ , ヤング率に実測した  $226 \text{ GPa}$ ,  $L$  と  $a_1$  には試験片とノッチのおおよその長さから各々  $2 \text{ mm}$  を用いると,  $Al_2O_3$  粒子分散多結晶ムライト ( $\Delta\alpha = 3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = -1575 \text{ K}$ ) の  $A$  は  $-14.4 \times 10^6$ ,  $c-ZrO_2$  粒子分散多結晶ムライト ( $\Delta\alpha = 4.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta T = -1425 \text{ K}$ ) の  $A$  は  $-17.4 \times 10^6$  という値が得られた. これらの値は実測値の約5倍であるが, 高温域での応力緩和を考慮すると, (4-4) 式による理論値はほぼ妥当な値であると考えられる.

#### 4.3 多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼす熱膨張係数の小さな介在物の影響

本節では, 多結晶マグネシア (熱膨張係数  $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>1)</sup> に  $MgAl_2O_4$  粒子 (熱膨張係数  $7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>1)</sup> あるいは  $MgFe_2O_4$  粒子 (熱膨張係数  $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>3)</sup> を分散し, 多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼす熱膨張係数の小さな介在物の影響について検討した. また, 参考データとして  $CO$  固溶多結晶マグネシアの破壊靱性についても検討した.

##### 4.3.1 実験方法

###### (1) 原料粉末の作製

マトリックスには高純度マグネシア粉末 (宇部興産: 500A) を用いた. この粉末の平均粒径は  $0.053 \mu\text{m}$ , 純度  $99.98\%$  である. 不純物としては, 主に  $SiO_2$  ( $41 \text{ ppm}$ ),  $CaO$  ( $45 \text{ ppm}$ ) などを含んでいる. このマグネシア粉末に試薬特級の  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  をエタノール溶液として各々加え, ボールミル (入江商会: V-1型) で

3時間混合した。添加量は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 換算で各々1, 3, 5, 7, 10 wt%とした。すなわち、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ の密度を各々 $3.59\text{ g/cm}^3$ 、 $3.55\text{ g/cm}^3$ 、 $4.52\text{ g/cm}^3$ とすると<sup>9-11)</sup>、分散粒子の体積分率は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアでは1.4, 4.2, 7.0, 9.8, 14.1 vol%となり、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアでは1.0, 3.1, 5.1, 7.1, 10.2 vol%となる。また、 $\text{CoO}$ 固溶多結晶マグネシアにおける $\text{Co}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Co}^{2+})$ 比は0.6, 1.7, 2.8, 3.9, 5.6%となる。得られたスラリーからロータリーエバポレータ（ヤマト科学：RE-47型）でエタノールを除去した後、大気雰囲気中 $900^\circ\text{C}$ で仮焼した。これを32メッシュ以下に解砕して原料粉末を作製した。

## (2) 粒子分散多結晶マグネシアの作製

これら原料粉末および比較のための高純度マグネシア粉末単味を黒鉛型につめてホットプレス法（島津製作所：VHL-gr181151prs型）で焼結した。焼結温度は $1300^\circ\text{C}$ とし、圧力 $30\text{ MPa}$ 、1時間保持の条件で行った。昇降温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、真空雰囲気（ $10^{-2}\text{ torr}$ 以下）である。この焼結体から研削加工により直方体状試験片を作製した。

試験片の粒径を揃えるために、これらの試験片を大気雰囲気中で焼鈍した。焼鈍温度は $1400^\circ\text{C}$ から $1650^\circ\text{C}$ 、保持時間は10分から80時間の範囲である。この場合の昇降温速度も $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。最後に試験片表面を $9\mu\text{m}$ および $4\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨した後、面取り加工を行った。

## (3) 粒子分散多結晶マグネシアのキャラクタリゼーション

粒子分散多結晶マグネシアのリン酸エッチング面を光学顕微鏡（ニコン：VMD型）および走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-T200型）を用いて組織観察を行った。また、透過型電子顕微鏡（日立製作所：H-9000型）による介在物の組成分析も行った。

次に、粒子分散多結晶マグネシアの破壊応力 $\sigma_f$ を4点曲げ試験で測定した。試験片形状は幅 $4\text{ mm}$ ×厚さ $3\text{ mm}$ ×長さ $50\text{ mm}$ の直方体で、試験片本数は各水準で8本である。曲げ試験は材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、クロスヘッド速度 $0.1\text{ mm}/\text{min}$ 、上部スパン $10\text{ mm}$ 、下部スパン $30\text{ mm}$ とした。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>5)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f(L_2 - L_1)}{2bt^2} \quad (4-5)$$

ここで $L_1$ は上部スパン長さ、 $L_2$ は下部スパン長さ、 $b$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さである。

#### (4) CN法による粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性の評価

粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性 $K_{Ic}$ をchevron-notched beam法で測定した。幅3 mm×厚さ4 mm×長さ20 mmの直方体状試験片に厚さ0.2 mmのダイヤモンドブレードで、Fig.4-2に示すような頂角60度のシェブロンノッチを切込み、下部スパン16 mmの3点曲げ試験で測定した。クロスヘッド速度は0.005 mm/minとし、試験片の本数は各水準で4~5本である。得られた安定破壊曲線から最大荷重 $P_{max}$ を読み取り、次式<sup>6)</sup>に代入して $K_{Ic}$ を算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} (2.91 + 4.97\alpha_0 + 11.64\alpha_0^2) \frac{L}{W} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad (4-6)$$

ただしLは下部スパン長さ、Bは試験片幅、Wは試験片厚さである。また、 $\alpha_0$  ( $=a_0/W$ )、 $\alpha_1$  ( $=a_1/W$ )はノッチの形状パラメータで、本実験ではそれぞれ約0.20、0.85とした。

#### 4.3.2 実験結果および考察

##### (1) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子分散多結晶マグネシアの微細組織

Fig.4-9にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子分散多結晶マグネシアのリン酸エッチング面（光学顕微鏡像）を示す。また、多結晶マグネシア単味のリン酸エッチング面（光学顕微鏡像）も併せて示した。どの試料も、平均粒径が約25 μm（インターセプト法）となるように調製し、その微細組織は均一であった。見かけ密度から算出した相対密度 $d_r$ をFig.4-10に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の増加と共に相対密度が減少し、7 wt%以上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では約95%で一定となった。

X線回折法により各試料の主結晶相を同定した。多結晶マグネシア単味ではペリクレス単相（MgO）のみが観察された。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子分散多結晶マグネシアではペリクレス相（MgO）とスピネル相（MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）が観察され、コランダム相（ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は認められなかった。すなわち、添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は高温下でマグネシアと反応して、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に変化したと考えられる。次に、マグネシア中へのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶の程度を検討するために、各試料のマグネシアの格子定数を外部標準法（Phillips: PWD 1700, 0.02度, 4秒保持のステップスキャン法）で測定した。その結果をFig.4-11に示す。図中の黒点が測定データであり、点線はAlperら<sup>12)</sup>、毛利<sup>13)</sup>によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>飽和マグネシア固溶体（急冷法）の格子定数の変化である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料の格子定数は約4.211 Åで、多結晶マグネシア単味の格子定数（実測値: 4.212 Å）とほぼ一致している。したがって、添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はマグネシア中にほとんど固溶していないと考えられる。

Fig.4-12(a), (b)にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 wt%および10 wt%添加試料の透過型電子顕微鏡像を示す。どちらの試料でも、1 μm程度のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子が均一に分散

している。Fig.4-12(c)には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10wt%添加試料のAl原子の分布状態を示す。これより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10wt%添加試料には $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ が、 $1\mu\text{m}$ 程度の粒子のほかに、 $10\mu\text{m}$ 程度の粒子としても存在することがわかる。Alperら<sup>12)</sup>、毛利<sup>13)</sup>は $1650^\circ\text{C}$ でのマグネシア中への $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶量は約3%であると報告している。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 1wt%添加試料では、生成した $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ が焼鈍過程でマグネシア中に一度完全に固溶し、冷却過程で $1\mu\text{m}$ 程度の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 粒子として再析出したものと考えられる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10wt%添加試料では、約3wt%の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ が焼鈍過程でマグネシア中に固溶するが、残りの約7wt%の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は $10\mu\text{m}$ 程度の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 粒子のまま存在していると考えられる。

## (2) $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアの微細組織

Fig.4-13に $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアのリン酸エッチング面（光学顕微鏡像）を示す。どの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加試料も、平均粒径が約 $35\mu\text{m}$ （インターセプト法）となるように調製し、その微細組織は均一であった。見かけ密度から算出した相対密度は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加量に依らず、約98%以上であった。

X線回折法により各試料の主結晶相を同定した。 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアではペリクレーズ相（ $\text{MgO}$ ）とマグネシオフェライト相（ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ）が観察され、ヘマタイト相（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）は認められなかった。すなわち、添加した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は高温下でマグネシアと反応して、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ に変化したと考えられる。次に、マグネシア中への $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶の程度を検討するために、各試料のマグネシアの格子定数を外部標準法（Phillips: PWD1700,  $0.02^\circ$ 度, 4秒保持のステップスキャン法）で測定した。その結果をFig.4-14に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加試料の格子定数は約 $4.211\text{Å}$ で、多結晶マグネシア単味の格子定数（実測値： $4.212\text{Å}$ ）とほぼ一致している。したがって、添加した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はマグネシア中にほとんど固溶していないと考えられる。

Fig.4-15に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1wt%、5wt%および10wt%添加試料の走査型電子顕微鏡像を示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1wt%添加試料（Fig.4-15(a)）では、 $2\mu\text{m}$ 程度の析出粒子が分散していた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 5wt%添加試料（Fig.4-15(b)）では、析出粒子の他に粒界層も析出し始めていた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 10wt%添加試料（Fig.4-15(c)）では、析出粒子の数が増えると共に、粒界層の厚さも増加した。これら析出相の組成分析を行うために、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 10wt%添加試料の透過型電子顕微鏡観察を行った。その結果をFig.4-16に示す。点分析の結果、添加した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ として存在していることが確認できた。Phillipsら<sup>14)</sup>は $1650^\circ\text{C}$ でのマグネシア中への $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の固溶量は約64%であると報告している。したがって、どの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加試料でも、生成した $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ が焼鈍過程でマグネシア中に一度完全に固溶し、冷却過程で $2\mu\text{m}$ 程度の粒子あるいは粒界層として $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ が再析出したものと考えられる。

なお、Fe原子は還元雰囲気中で熱処理すると2価に、酸化雰囲気中で熱処理すると3価に変化することが知られている<sup>15,16)</sup>。そこで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 10wt%

添加試料のX線光電子分光分析 (Perkin-Elmer: Model5500MC型) を行った。Fig. 4-17に  $Fe 2p_{3/2}$  および  $Fe 2p_{1/2}$  のX線光電子スペクトルを示す。これより、 $Fe 2p_{3/2}$  は  $7.12 eV$  に、 $Fe 2p_{1/2}$  は  $7.25 eV$  にピークが存在し、 $Fe$  原子が主に3価であることがわかった。

### (3) $CoO$ 固溶多結晶マグネシアの微細組織

Fig. 4-18に  $CoO$  固溶多結晶マグネシアのリン酸エッチング面 (光学顕微鏡像) を示す。どの  $CoO$  添加試料でも、平均粒径が約  $50 \mu m$  (インターセプト法) となるように調製し、その微細組織は均一であった。見かけ密度から算出した相対密度は  $CoO$  添加量に依らず、約98%以上であった。

X線回折法により各試料の主結晶相を同定した。 $CoO$  固溶多結晶マグネシアではペリクレーズ単相 ( $MgO$ ) のみが観察され、酸化コバルト相 ( $CoO$ ) は認められなかった。これは添加した  $CoO$  が高温下でマグネシア中に固溶したことを示唆し、WartenbergとProphetの状態図の結果<sup>17)</sup>と一致する。次に、マグネシア中への  $CoO$  固溶の程度を検討するために、各試料のマグネシアの格子定数を外部標準法 (Phillips: PWD 1700, 0.02度, 4秒保持のステップスキャン法) で測定した。その結果をFig. 4-19に示す。これより、 $CoO$  添加量に比例してマグネシアの格子定数が増加していることがわかる。この変化は  $MgO$  ( $4.213 \text{ \AA}$ )<sup>18)</sup> と  $CoO$  ( $4.260 \text{ \AA}$ )<sup>19)</sup> の格子定数にVegard則を適用して、推定したものと一致した。すなわち、添加量に比例してマグネシア中に  $CoO$  が固溶していると考えられる。

Fig. 4-20に  $CoO 1 wt\%$  および  $10 wt\%$  添加試料の走査型電子顕微鏡像を示す。なお、図中の多角形状のくぼみはエッチピットである。どちらの試料でも均一な微細組織で、第2相の析出などが起きていない。また、このことは面分析でも確認された。さらに、 $CoO 10 wt\%$  添加試料の透過型電子顕微鏡観察も行った。その結果をFig. 4-21に示す。この観察においても、 $Al_2O_3$  添加試料や  $Fe_2O_3$  添加試料で見られたような介在物は認められず、また、点分析を行っても顕著な組成変動は検出できなかった。

なお、ある条件下では、 $Co$  原子は2価と3価の混合原子価状態となることが知られている<sup>20)</sup>。そこで、 $CoO 10 wt\%$  試料のX線光電子分光分析 (Perkin-Elmer: Model5500MC型) を行った。Fig. 4-22に  $Co 2p_{3/2}$  および  $Co 2p_{1/2}$  のX線光電子スペクトルを示す。これより、 $Co 2p_{3/2}$  は  $7.81 eV$  に、 $Co 2p_{1/2}$  は  $7.97 eV$  にピークが存在し、 $Co$  原子が主に2価であることがわかった。

### (4) 粒子分散多結晶マグネシアの熱膨張不均一性による残留応力

介在物による熱膨張不均一性をX線回折法により検討した。具体的には、マグネシアおよび介在物のX線回折ピーク (Phillips: PWD 1700, 0.01度, 5秒保持のステップスキャン法) の積分幅から、これらに作用している不均一残留歪を測定した。光学系のビームの拡がりにはNBS標準Si粉末のX線回折ピークを用いて補正した。

まず、3種の添加試料（各々10wt%添加）のMgO（200）面回折ピークについて、不均一残留歪の測定を試みた。その結果、どの添加試料の積分幅も光学系の拡がりとはほぼ同じ値となり、有意なデータを得ることができなかった。これは添加量が10wt%であるため、不均一残留歪が作用しているMgOの領域が少なく、X線回折ピークの形状に有意な変化を引き起こすに至らなかったためと考えられる。

次に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料（いずれも10wt%添加）のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（400）面あるいはMgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（511）面回折ピークについて、不均一残留歪の測定を試みた。その結果、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では上述と同様の理由で、MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に作用している不均一残留歪の有意なデータを得ることができなかった。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では結晶子サイズによるbroadeningの寄与を分離した形で、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に作用している不均一残留歪の測定ができ、その値は0.086%となった。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のヤング率を280GPa<sup>21)</sup>とすると、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に作用している残留応力は約240MPaと見積られる。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では少なくとも熱膨張係数差による残留応力が発生していることがわかった。なお、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料の熱膨張係数差（ $1.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ）<sup>16)</sup>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料（ $5.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ）<sup>16)</sup>の約4分の1であるため、第1近似としては、残留応力の大きさもほぼその比率に従って60MPa程度の値であると考えられる。このため、本実験の精度ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料の残留応力を検出することができなかったであろう。

#### (5) 粒子分散多結晶マグネシアの破壊応力に及ぼす介在物の影響

Fig.4-23にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子分散多結晶マグネシアの破壊応力 $\sigma_f$ とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の関係を示す。図中の点線は粒径25 $\mu\text{m}$ の多結晶マグネシア単味の破壊応力のレベル（約190MPa）を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1wt%添加試料では、破壊応力が約250MPaの値を示し、多結晶マグネシア単味よりも約30%大きな値となった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量が増加するにつれて、破壊応力は減少し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10wt%添加試料では約100MPaの値となった。この破壊応力の変化はFig.4-10の相対密度の変化とよく対応し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加による空孔生成がMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子分散多結晶マグネシアの破壊応力 $\sigma_f$ を支配していると考えられる。

Fig.4-24にMgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子分散多結晶マグネシアの破壊応力 $\sigma_f$ とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の関係を示す。図中の点線は粒径35 $\mu\text{m}$ の多結晶マグネシア単味の破壊応力のレベル（約180MPa）を示している。どのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料でも、多結晶マグネシア単味とはほぼ同じ値になっている。破壊応力が添加量に依存しなかったのは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加による破壊靱性の増加（後述）と、破壊源として作用するMgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒界層の増加が相殺したためと考えられる。

Fig.4-25にCoO固溶多結晶マグネシアの破壊応力 $\sigma_f$ とCoO添加量の関係を示す。図中の点線は粒径50 $\mu\text{m}$ の多結晶マグネシア単味の破壊応力のレベル（約170MPa）を示している。どのCoO添加試料でも、多結晶マグネシア単味とはほぼ同じ値になっている。破壊応力が添加量に依存しなかったのは、CoO

を添加しても破壊靱性や破壊源の大きさが変化しなかったためと考えられる。

なお、荷重／荷重点変位曲線から求めた $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加試料および $\text{CoO}$ 添加試料のヤング率は、添加物の種類や量に依らず約300GPaの値を示した。これに対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加試料では、相対密度の変化に対応して、添加量の増加と共に約300GPaから約220GPaまで減少した。

#### (6) 粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼす介在物の影響

Fig.4-26に $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性 $K_{Ic}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加量の関係を示す。図中の点線は粒径 $25\mu\text{m}$ の多結晶マグネシア単味の破壊靱性のレベル(約 $1.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )を示している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加試料の破壊靱性は添加量に依らず、約 $2.2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となった。これは多結晶マグネシア単味よりも約20%大きな値である。ただし、Fig.4-9に示したように、添加量の増加と共に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加試料の相対密度が減少しているため、相対密度を100%として破壊靱性を比較すると、添加量の増加と共に破壊靱性は若干増加するものと考えられる。

Fig.4-27に $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性 $K_{Ic}$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加量の関係を示す。図中の点線は粒径 $35\mu\text{m}$ の多結晶マグネシア単味の破壊靱性のレベル(約 $1.6\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )を示している。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1wt%添加試料では、多結晶マグネシア単味とほぼ同じ値になっている。添加量の増加と共に破壊靱性は増加し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 10wt%添加試料では約 $2.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の値となった。これは多結晶マグネシア単味よりも約50%大きな値である。さらに、同様に作製した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 20wt%添加試料(相対密度98.5%、破壊応力80MPa)の破壊靱性は $2.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となり、添加量が10wt%以上では破壊靱性の増加が飽和する傾向を示した。すなわち、マグネシアとの熱膨張係数差の小さい $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粒子を分散させる方が、熱膨張係数差の大きい $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 粒子を分散させるよりも、破壊靱性を飽和させるのにより多くの添加量が必要となることがわかる。この両者の違いは、介在物による熱膨張不均一性の程度に起因するものと考えられる。

Fig.4-28に $\text{CoO}$ 固溶多結晶マグネシアの破壊靱性 $K_{Ic}$ と $\text{CoO}$ 添加量の関係を示す。図中の点線は粒径 $50\mu\text{m}$ の多結晶マグネシア単味の破壊靱性のレベル(約 $1.9\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )を示している。 $\text{CoO}$ 添加試料の破壊靱性は添加量に依らず、多結晶マグネシア単味とほぼ同じ値になっている。これは、 $\text{CoO}$ と $\text{MgO}$ が同じ岩塩型の結晶構造を取り、かつ格子定数も比較的近い値を示しているため、両者の破壊靱性にはあまり大きな違いがないためであると考えられる。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加試料や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加試料において、本実験の検出限界以下の範囲で固溶体形成が仮に起きていても、その影響はほとんど無視できると考えられる。すなわち、Fig.4-26,27に示した粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性の変化は介在物の存在そのものに起因すると考えられる。そこで、第2章の理論解析の結果とこの破壊靱性の変化とを以下に比較検討する。

第2章のFig.2-8にはマトリックスと異なる熱膨張係数を有する介在物の影響に

ついて、その数値計算例を示している。この結果から、マトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物が存在する場合には、介在物の体積分率の増加と共に破壊靱性が減少することがわかる。しかし、 $MgAl_2O_4$ 粒子や $MgFe_2O_4$ 粒子を分散させた多結晶マグネシアの破壊靱性は添加量の増加と共に増加し、第2章の理論解析の結果とは一致していない。すなわち、マトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物の場合には、この理論解析は適用できないことがわかる。この理論解析では主き裂の微小進展に際して、介在物の存在によりき裂進展経路が変化しないことを前提として解析している。そこで、次節では粒子分散多結晶マグネシアの破面観察を行った。なお、本節では表記の単純化のため、添加量を横軸にして議論してきたが、体積分率に換算しても考察の内容に本質的な変更はない。

#### (7) 粒子分散多結晶マグネシアの破面観察

Fig.4-29に1wt%および5wt%  $Al_2O_3$ 添加試料の破面を示す。また、多結晶マグネシア単味の破面も併せて示した。多結晶マグネシア単味 (Fig.4-29(a)) では粒内破壊を一部含む粒界破壊であったが、 $Al_2O_3$ 添加試料 (Fig.4-29(b),(c)) では粒内破壊の割合が増加していた。特に、粒内のへき開面に沿ったステップ状破面が顕著となっている。このステップ状粒内破壊は $Al_2O_3$ 添加量に依らず、ほぼ一定であった。これは $MgAl_2O_4$ 粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性が添加量に依らず、多結晶マグネシア単味よりも高い値を示したことに対応している。

Fig.4-30に1wt%、5wt%および10wt%  $Fe_2O_3$ 添加試料の破面を示す。1wt%添加試料の破面は多結晶マグネシア単味と同様に、粒内破壊を一部含む粒界破壊であった。 $Fe_2O_3$ の添加量が増加すると、粒内のへき開面に沿ったステップ状破面の割合が増加した。これは $MgFe_2O_4$ 粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性が添加量に伴って増加したことに対応している。

Fig.4-31に1wt%および10wt%  $CoO$ 添加試料の破面を示す。 $CoO$ 添加試料では多結晶マグネシア単味と同様に、粒内破壊を一部含む粒界破壊を示していた。この破壊モードは $CoO$ 添加量に依らず、ほぼ一定であった。これは $CoO$ 固溶多結晶マグネシアの破壊靱性が添加量に依らず、多結晶マグネシア単味と同じ値を示したことに対応している。

以上の結果から、破壊靱性が増加した粒子分散多結晶マグネシアでは破壊モードが変化していることがわかった。これは、マトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物の場合には、Fig.1-6(b)に示したようにき裂は介在物に向かって進展する傾向があるからだと考えられる。このため、粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性は第2章の理論解析の結果と一致しなかったのであろう。

#### (8) 粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性と粒内破面率の関係

き裂進展経路が変化する場合の複合系セラミックスの破壊靱性を解析するために、粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性と粒内破面率の関係について定量的に検討した。粒内破面率は各添加試料の破壊靱性試験片の破面写真を5、6視野撮

影し、写真上の粒内破壊した領域の面積分率を算出して求めた。その結果をFig. 4-32に示す。縦軸は測定したヤング率Eと破壊靱性 $K_{Ic}$ から算出した臨界エネルギー解放率 $G_{Ic}$  ( $=K_{Ic}^2(1-\nu)/E$ ,  $\nu=0.18^{22}$ )であり、横軸は各添加試料の粒内破面率 $f_{trans}$ である。ここで、縦軸を臨界エネルギー解放率 $G_{Ic}$ に換算したのは、単位長さだけ主き裂が進展する時に解放される力学的ポテンシャルエネルギーが、粒内破壊エネルギーあるいは粒界破壊エネルギーとして各々の面積分率に応じて消費されると考えたからである。また、図中の○印は $Al_2O_3$ 添加試料、▲印は $Fe_2O_3$ 添加試料、□印は $CoO$ 添加試料のデータ点を、数字は添加量を示している。これより3種の添加試料のデータ点は、ほぼ同一の直線上にあり、粒内破面率 $f_{trans}$ の増加に伴って臨界エネルギー解放率 $G_{Ic}$ が線形的に増加する傾向が認められる。したがって、これら添加試料の破壊靱性の変化は破面率の変化で一意に説明することができる。

このような破壊モードによる破壊靱性の変化は、次のように考えれば理解できる。すなわち、多結晶マグネシアの主たる破壊モードは、元来、粒界破壊であり、これは粒内破壊エネルギーに比べて粒界破壊エネルギーが小さいことに起因する。これに対して粒子分散多結晶マグネシアでは、介在物の局所残留応力場によってき裂が粒内に引き込まれ、通常起こらない粒内破壊が起こる。このため、より大きなエネルギー吸収が可能となり、粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性は破壊モードの変化に対応して増加したと考えられる。

#### 4.4 結言

本章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性の影響について実験的に検討した。まず、マトリックスよりも熱膨張係数の大きな介在物の場合として、多結晶ムライトに $Al_2O_3$ 粒子あるいは $c-ZrO_2$ 粒子を分散し、その破壊靱性をCN法で測定した。粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性は介在物の体積分率の増加と共に増加した。また、熱膨張係数差がより大きな介在物を導入する方が、高靱化の効果が大きかった。この破壊靱性の変化は第2章の理論解析の結果によって説明することができた。次に、マトリックスよりも熱膨張係数が小さな介在物の場合として、多結晶マグネシアに $MgAl_2O_4$ 粒子あるいは $MgFe_2O_4$ 粒子を分散し、その破壊靱性をCN法で測定した。粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性は介在物の体積分率の増加と共に増加し、この場合には第2章の理論解析の結果では説明できなかった。これは粒子分散多結晶マグネシアのき裂進展経路が介在物の存在により変化したためである。この場合の破壊靱性は破面率の変化とよく対応した。

## 参考文献

- 1) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics, 2nd ed.", John Wiley & Sons, Inc., New York, 589-595 (1976).
- 2) 日本セラミックス協会編, 『セラミック工学ハンドブック』, 技報堂出版, 2004-2006 (1989).
- 3) 日本セラミックス協会編, 『セラミック工学ハンドブック』, 技報堂出版, 2010-2011 (1989).
- 4) ファインセラミックス事典編集委員会編, 『ファインセラミックス事典』, 技報堂出版, 207-235 (1987).
- 5) JIS R1601-1981.
- 6) 阪口修司, 村山宣光, 児玉秦治, 若井史博, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 47-51 (1991).
- 7) 吉木文平, 『鋳物工学』, 技報堂, 305-310 (1959).
- 8) F.S.ガラッソー著, 加藤誠軌・植松敬三訳, 『ファインセラミックスの結晶化学』, アグネ技術センター, 254 (1984).
- 9) 日本セラミックス協会編, 『セラミック工学ハンドブック』, 技報堂出版, 831-836 (1989).
- 10) 窯業協会編, 『セラミックス辞典』, 丸善, 219 (1986).
- 11) 窯業協会編, 『セラミックス辞典』, 丸善, 438 (1986).
- 12) A.M.Alper, R.N.McNally, P.H.Ribbe and R.C.Doman, J.Am.Ceram.Soc., 45, 263-268 (1962).
- 13) 毛利尚彦, 窯業協会誌, 90, 551-552 (1982).
- 14) B.Phillips, S.Somiya and A.Muan, J.Am.Ceram.Soc., 44, 167-169 (1961).
- 15) G.W.Groves and M.E.Fine, J.Appl.Phys., 35, 3587-3593 (1964).
- 16) R.W.Davidge, J.Mater.Sci., 2, 339-346 (1967).
- 17) H.v.Wartenberg and E.Prophet, Z.anrg.u.allgem.Chem., 208, 369-379 (1932).
- 18) JCPDSカード No.4-0829.
- 19) JCPDSカード No.9-402.
- 20) ファインセラミックス字典編集委員会編, 『ファインセラミックス事典』, 技報堂出版, 125-128 (1987).
- 21) 日本セラミックス協会編, 『セラミック先端材料』, オーム社, 25 (1991).
- 22) D.H.Chung, Phil.Mag., 8, 833-841 (1963).

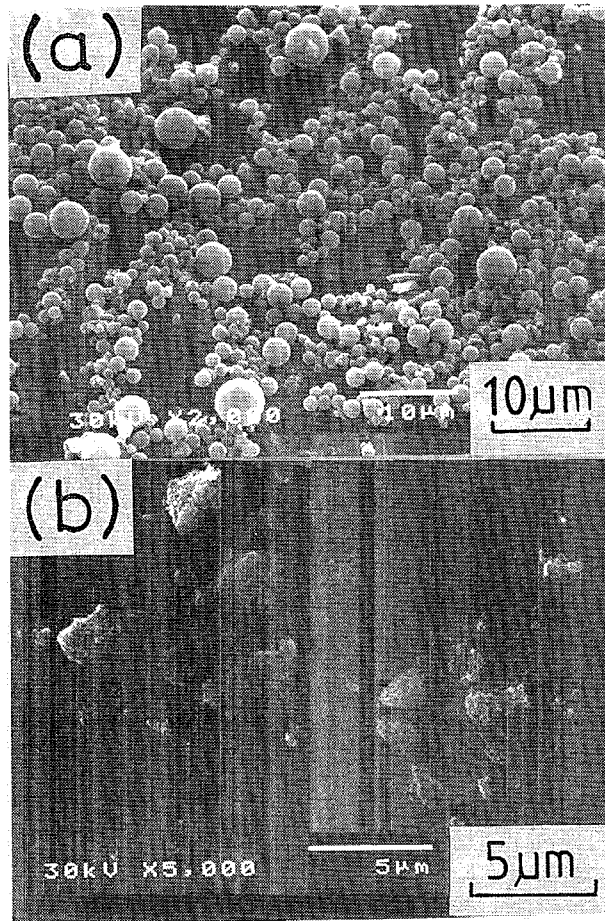


Fig.4-1 SEM observations of dispersed particles.  
(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles  
(b)  $\text{ZrO}_2$  particles

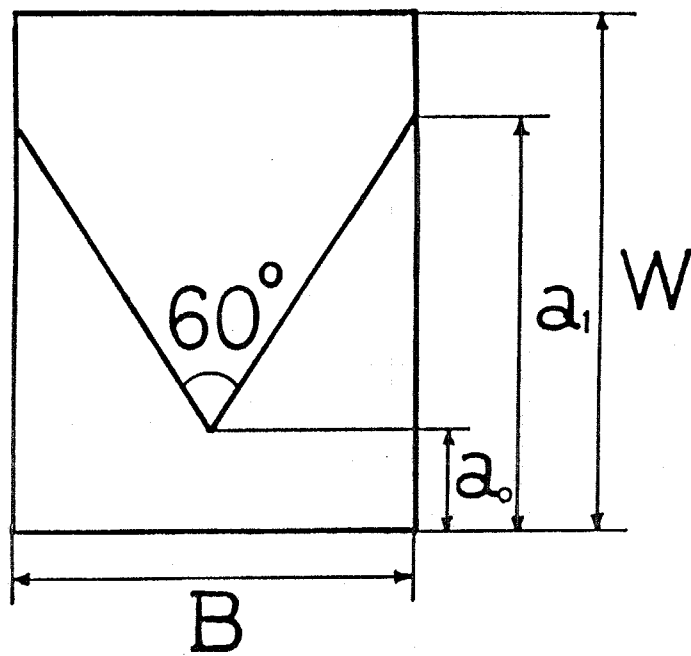
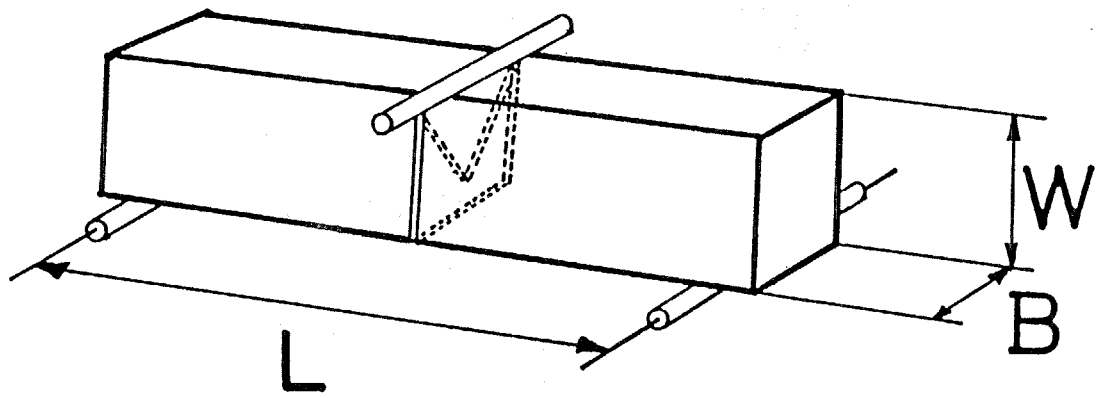


Fig.4-2 Specimen configuration for measuring fracture toughness by chevron-notched beam method.

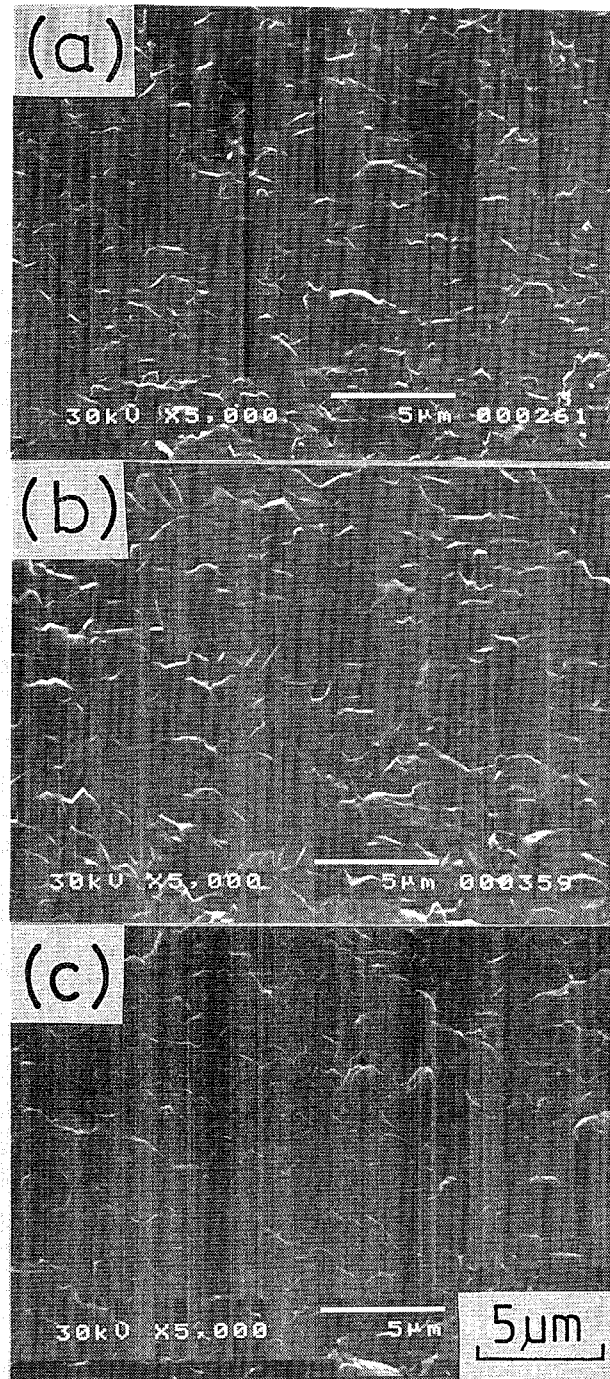


Fig.4-3 Microstructures of particle-dispersed polycrystalline mullite.

(a) polycrystalline mullite

(b) 10wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dispersed polycrystalline mullite

(c) 20wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dispersed polycrystalline mullite

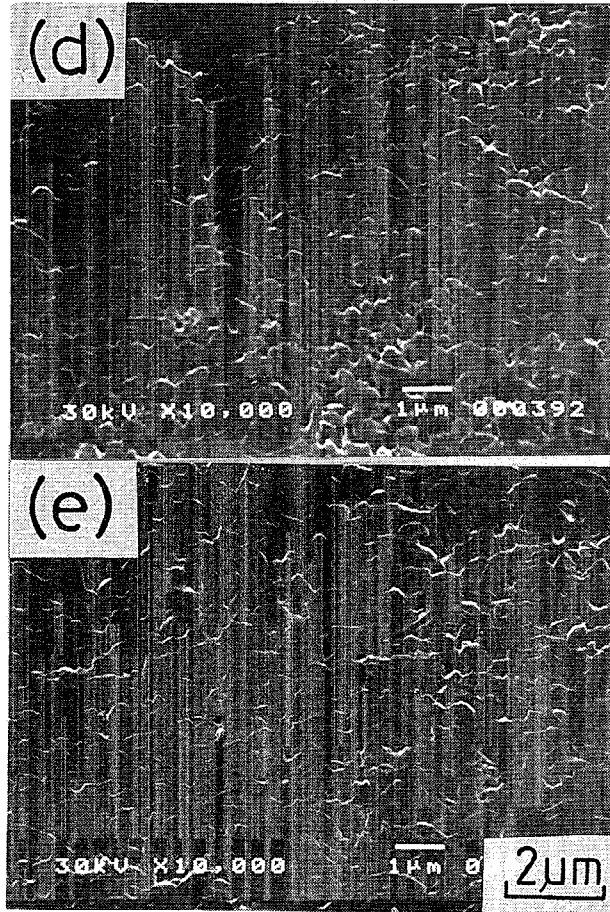


Fig.4-3 Microstructures of particle-dispersed polycrystalline mullite.  
(d) 10wt%  $ZrO_2$ -dispersed polycrystalline mullite  
(e) 20wt%  $ZrO_2$ -dispersed polycrystalline mullite

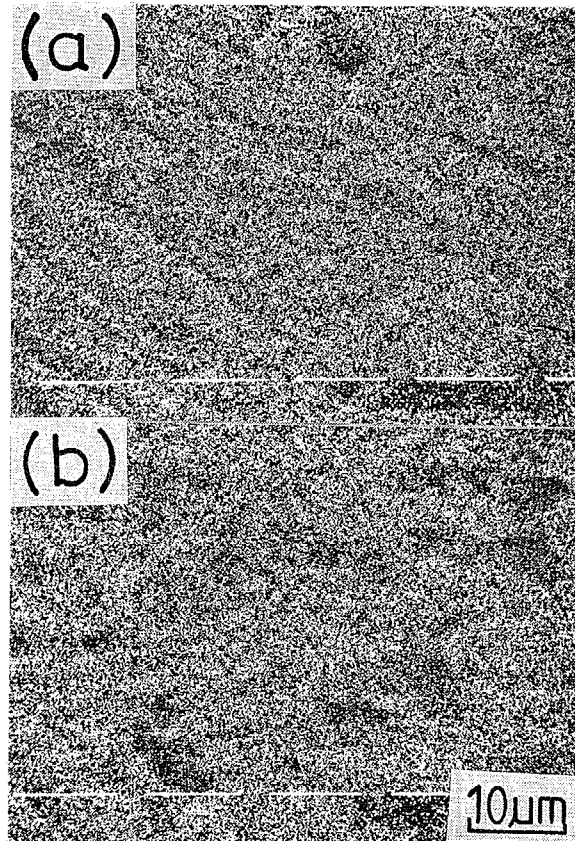


Fig.4-4 Distribution of Si atom in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dispersed polycrystalline mullite( dark area ).

(a) 10wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dispersed polycrystalline mullite

(b) 20wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dispersed polycrystalline mullite

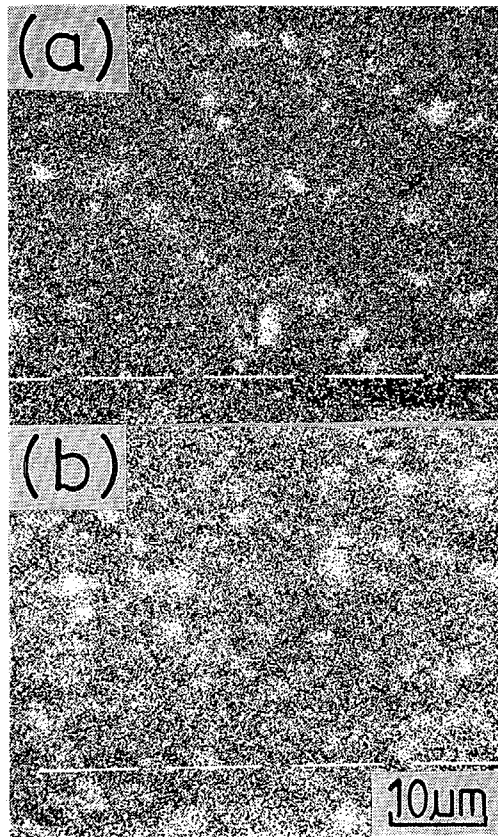


Fig.4-5 Distribution of Zr atom in  $ZrO_2$ -dispersed polycrystalline mullite( bright area ).

(a) 10wt%  $ZrO_2$ -dispersed polycrystalline mullite

(b) 20wt%  $ZrO_2$ -dispersed polycrystalline mullite

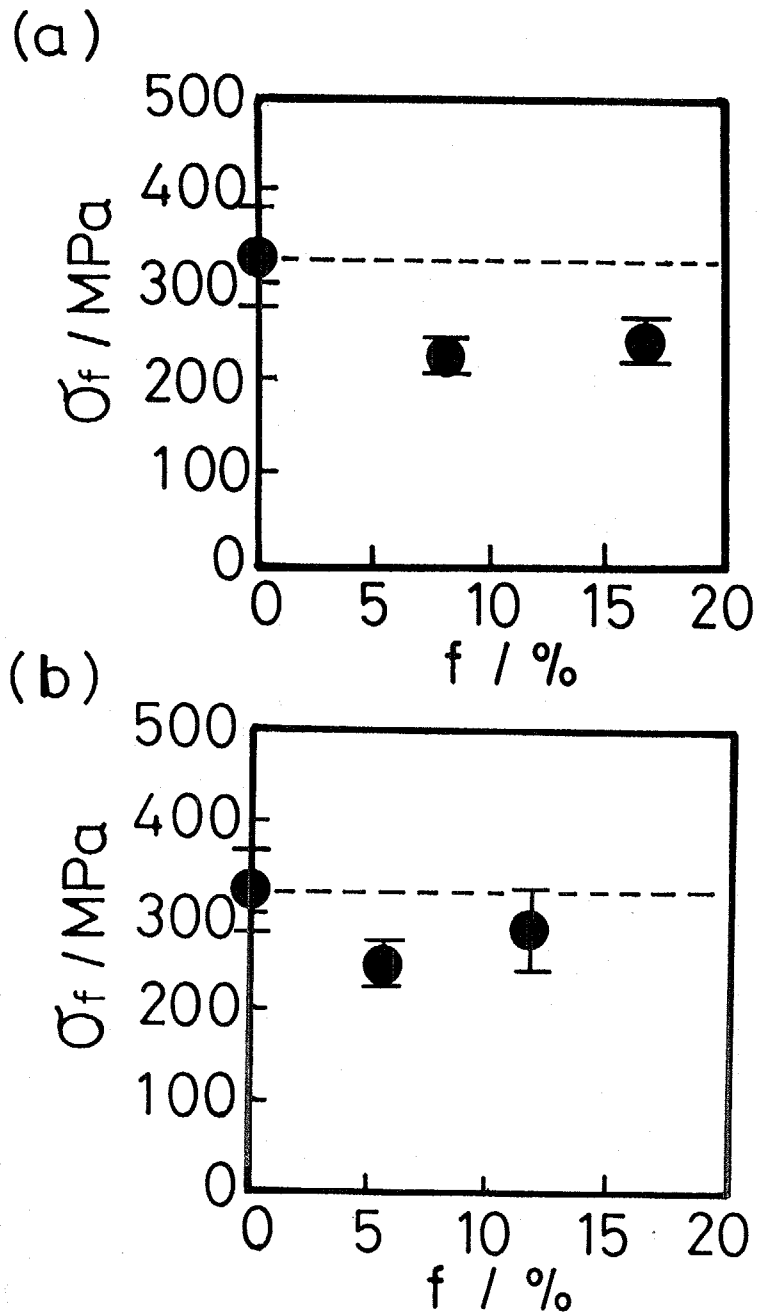


Fig.4-6 The relationship between fracture stress and volume fraction of inclusion in particle-dispersed polycrystalline mullite.

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dispersed polycrystalline mullite

(b)  $\text{ZrO}_2$ -dispersed polycrystalline mullite

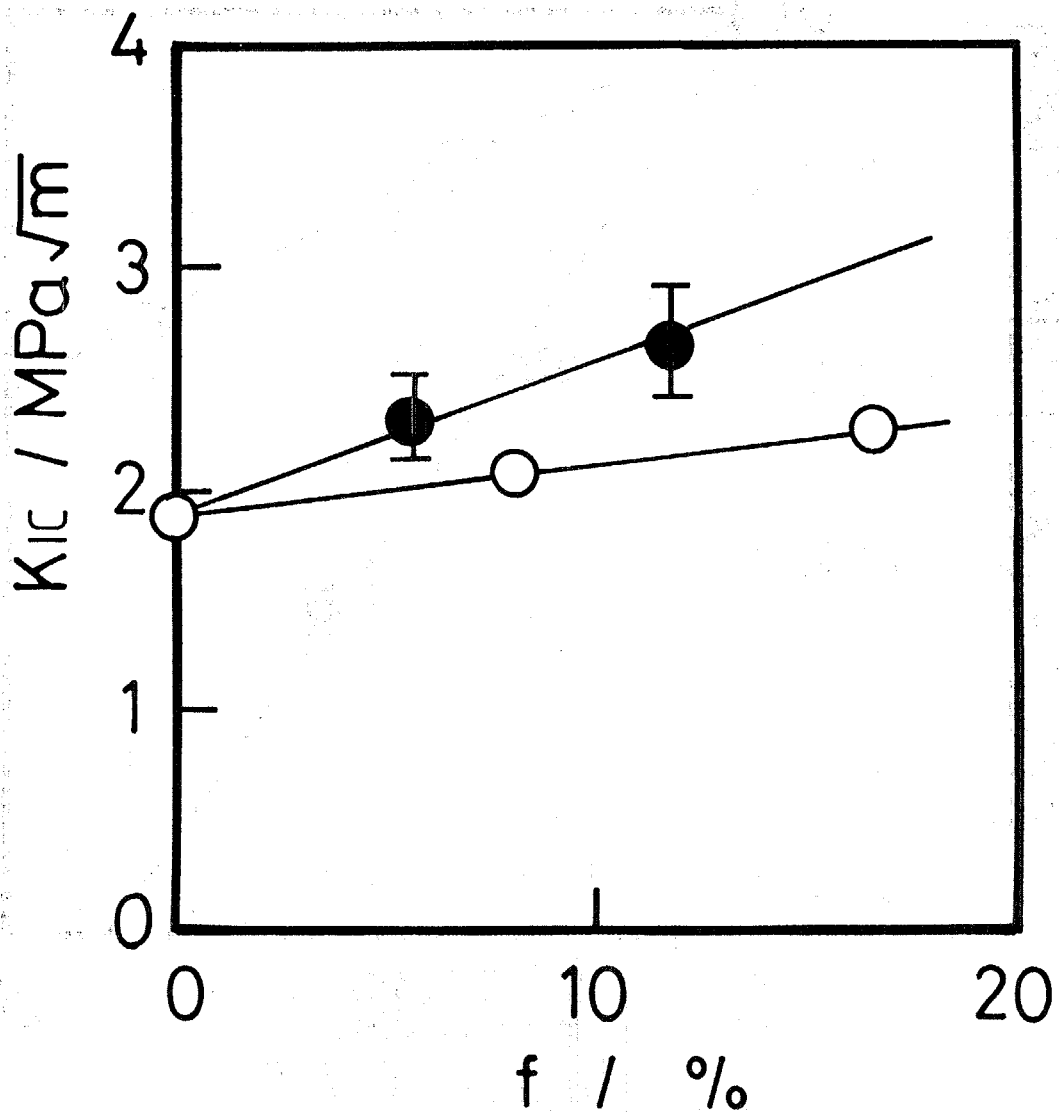


Fig.4-7 The relationship between fracture toughness and volume fraction of inclusion in particle-dispersed polycrystalline mullite.

○: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersed polycrystalline mullite

●: ZrO<sub>2</sub>-dispersed polycrystalline mullite

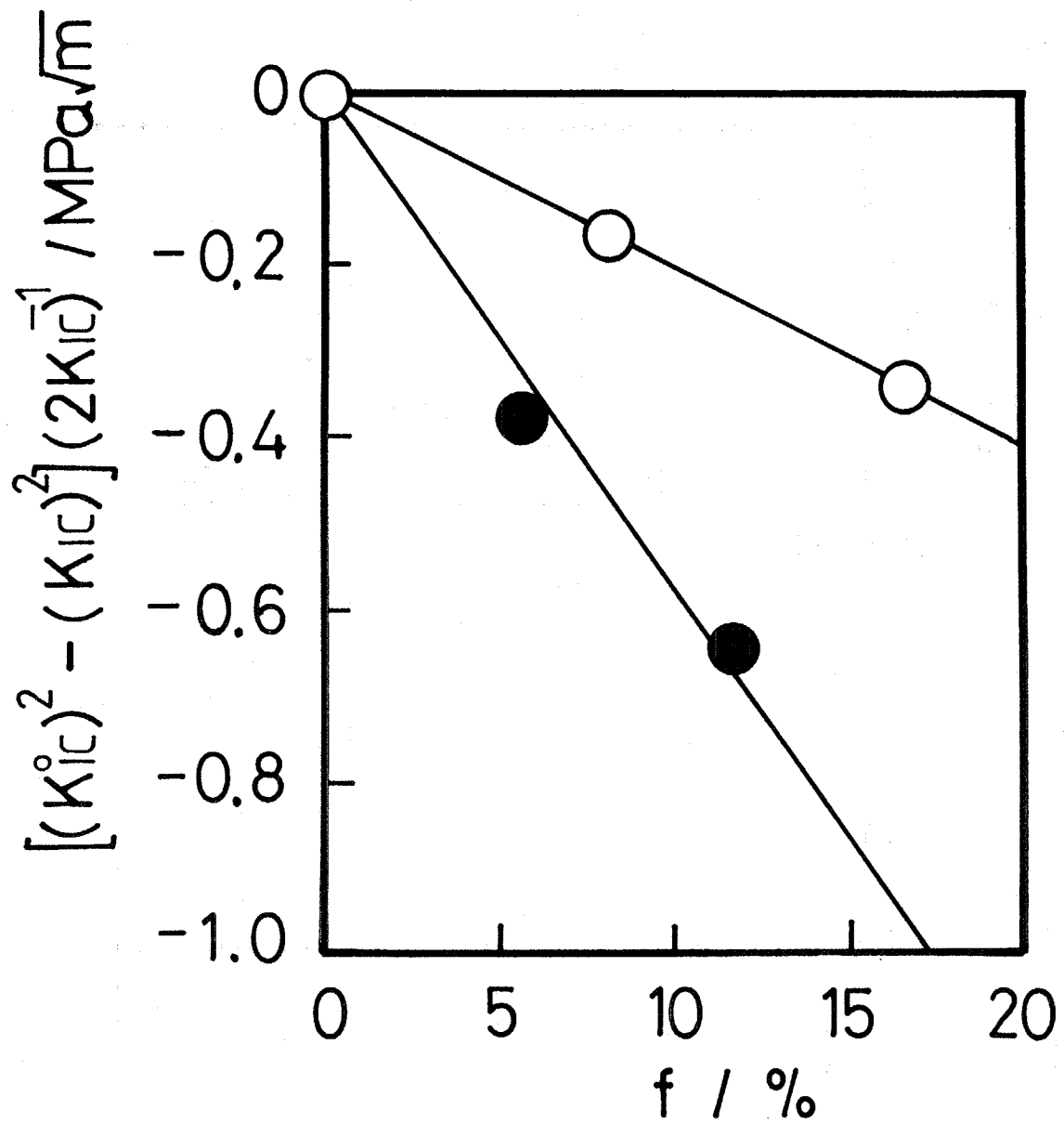


Fig.4-8 The relationship between  $[(K_{Ic}^0)^2 - (K_{Ic})^2] / 2K_{Ic}$  and volume fraction of inclusion in particle-dispersed polycrystalline mullite.

○: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersed polycrystalline mullite

●: ZrO<sub>2</sub>-dispersed polycrystalline mullite

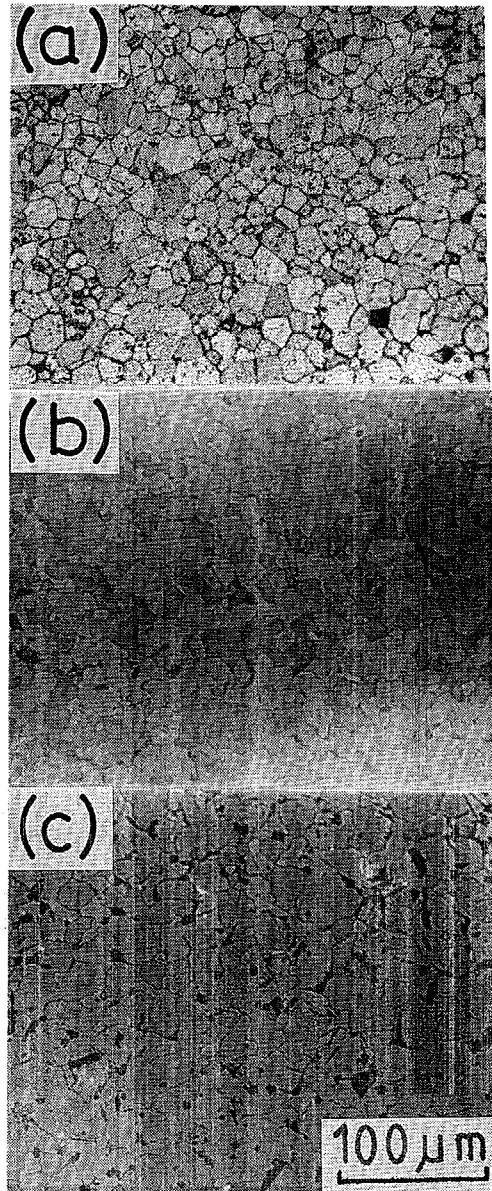


Fig.4-9 Microstructures of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-dispersed polycrystalline MgO.  
(a) polycrystalline MgO  
(b) 1wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO  
(c) 10wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO

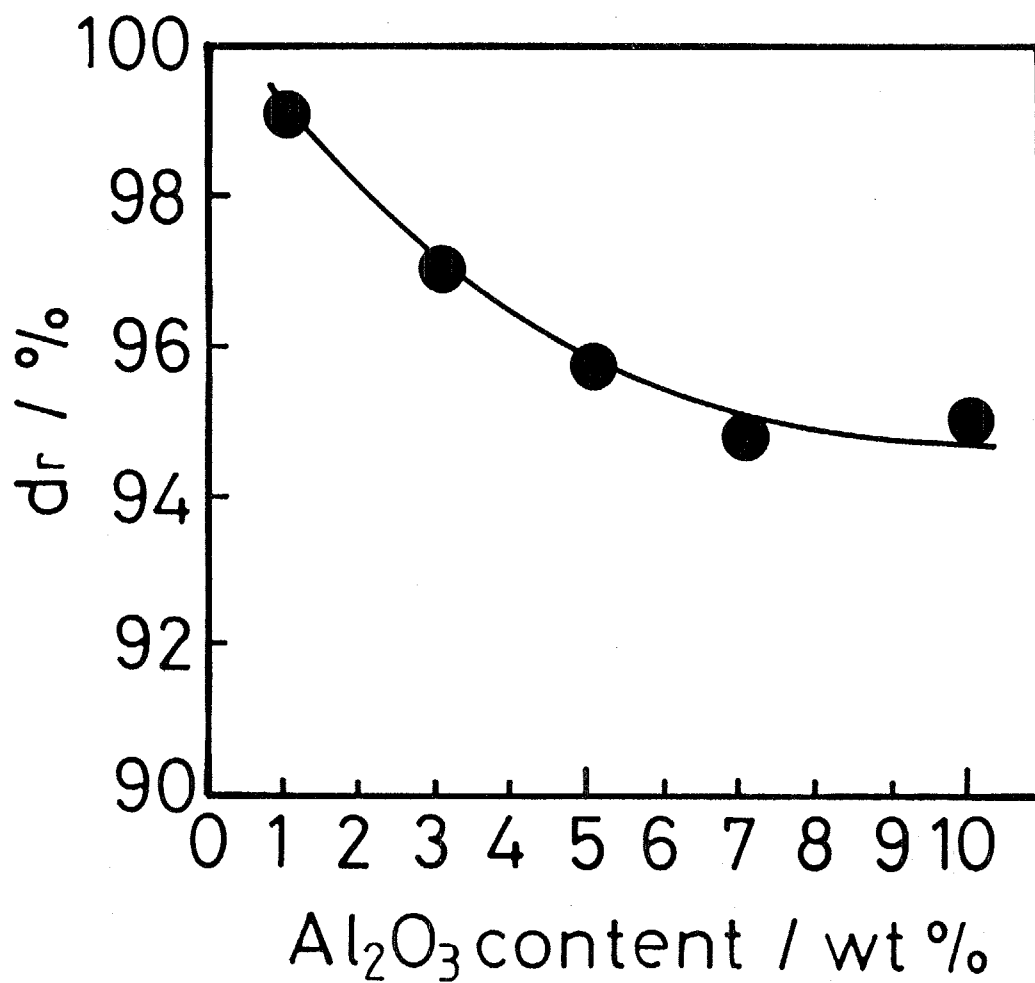


Fig.4-10 The relationship between relative density and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

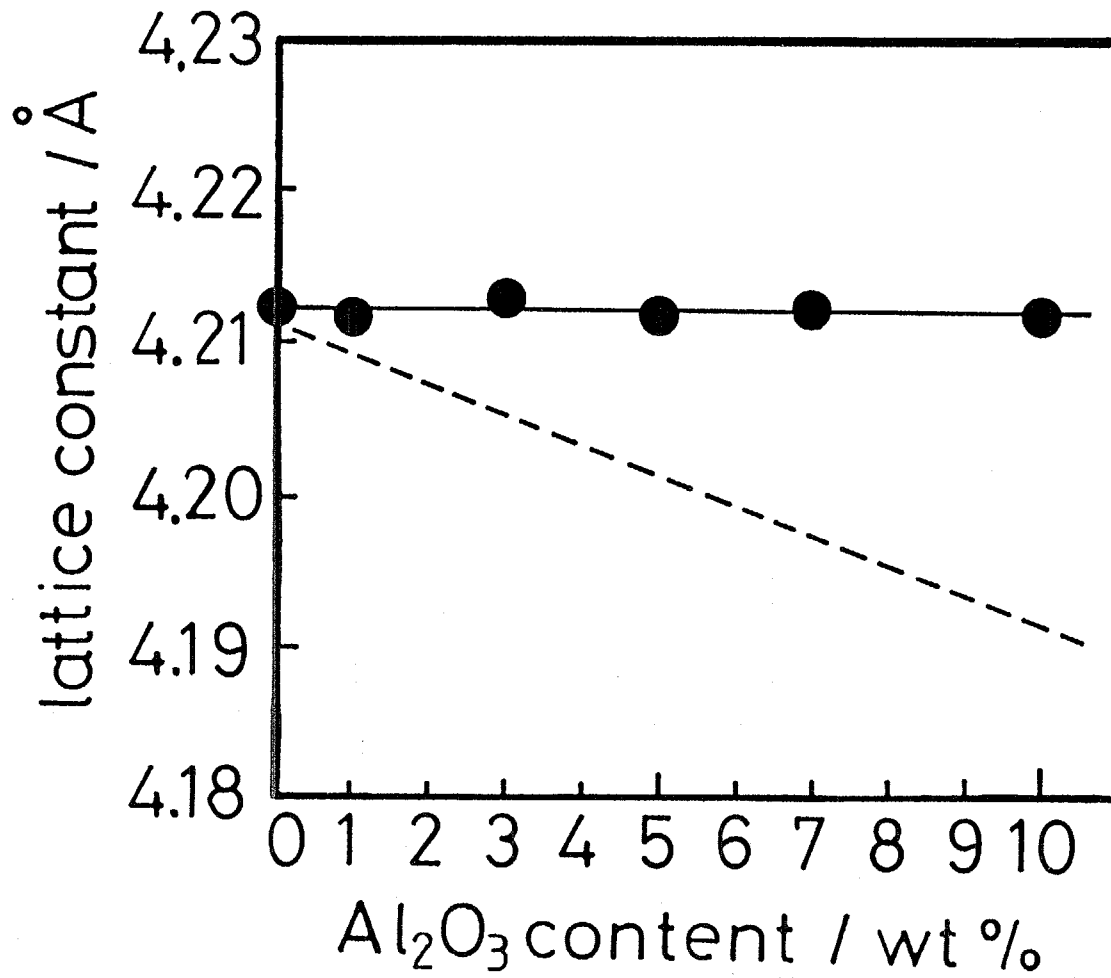


Fig.4-11 Lattice constant of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO. Closed circles are data in this study, and a dotted line is the results in refs.12 and 13.

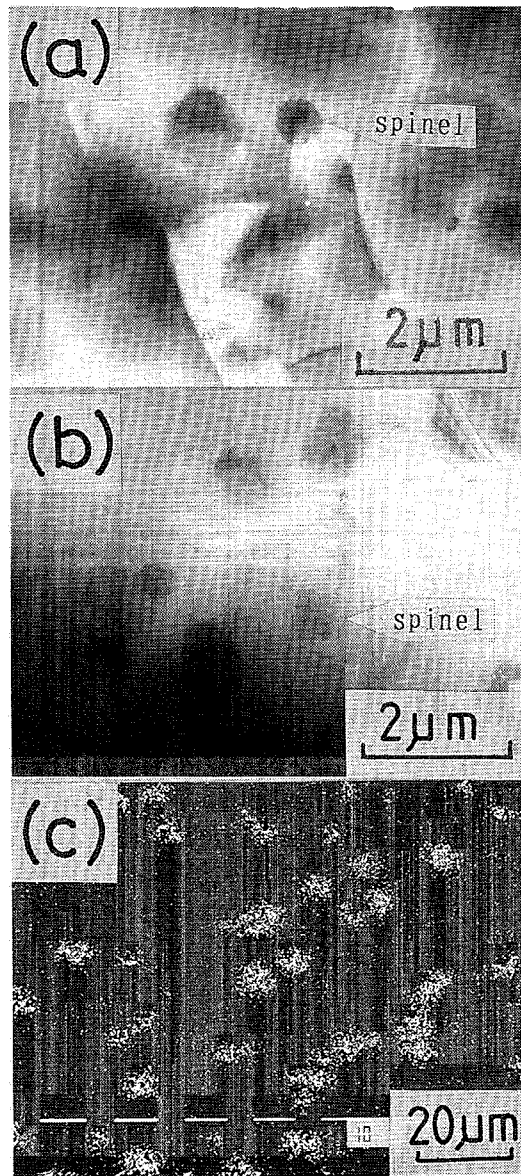


Fig.4-12 Distribution of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO.

- (a) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in 1wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO
- (b) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in 10wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO
- (c) distribution of Al atom in 10wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersed polycrystalline MgO ( bright area )

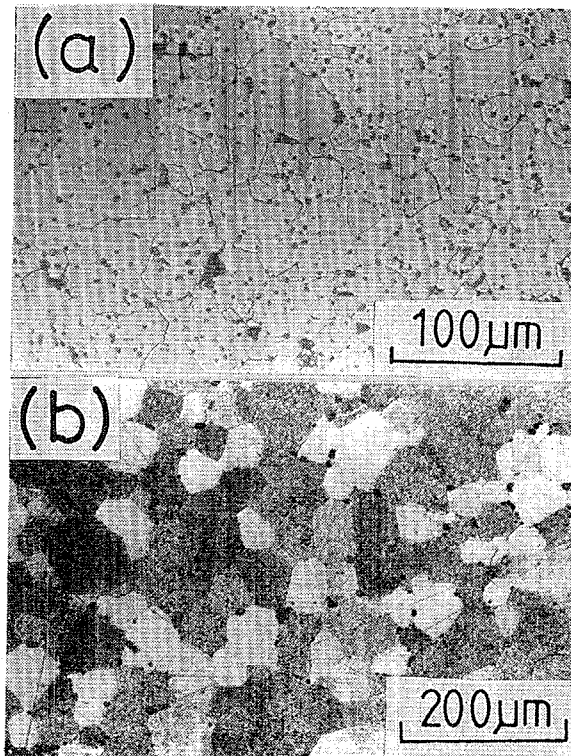


Fig.4-13 Microstructures of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ -dispersed polycrystalline  $\text{MgO}$ .

(a) 1wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$

(b) 10wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$

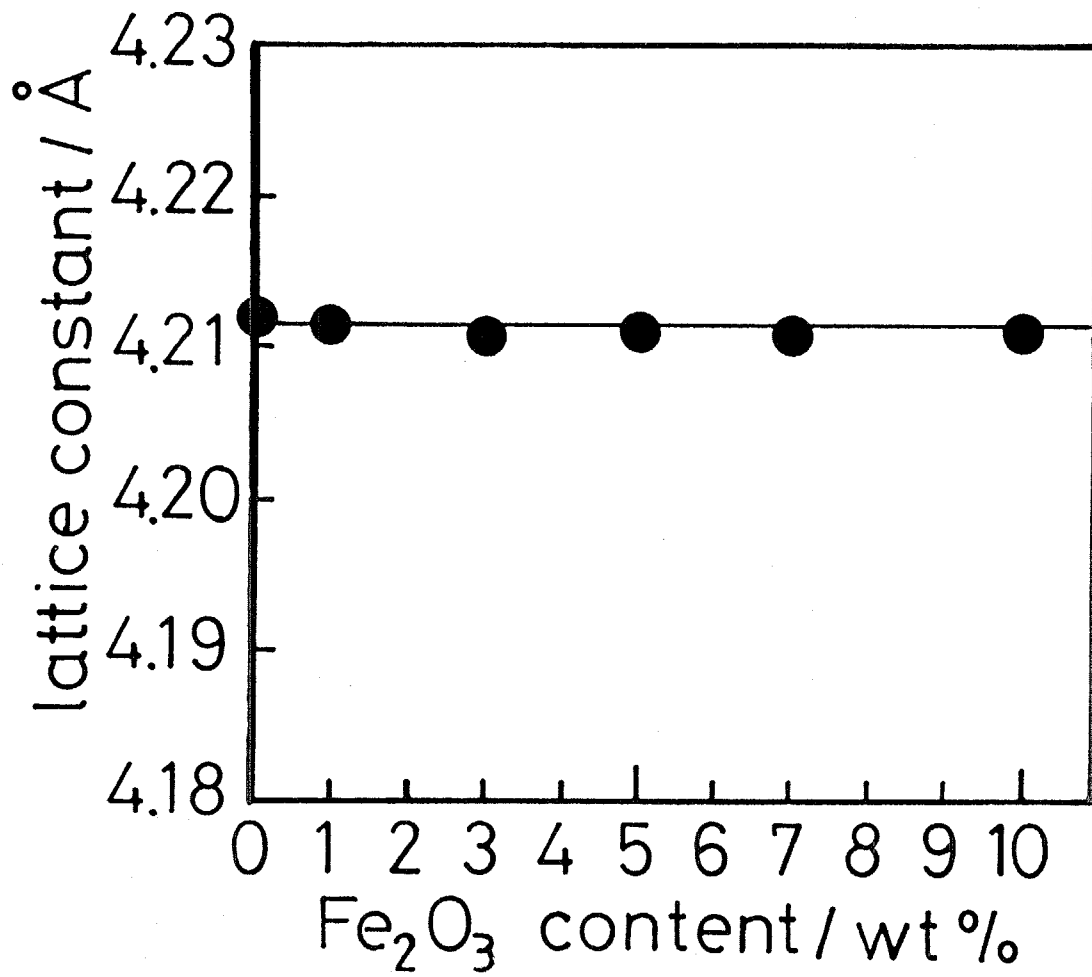


Fig.4-14 Lattice constant of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO.

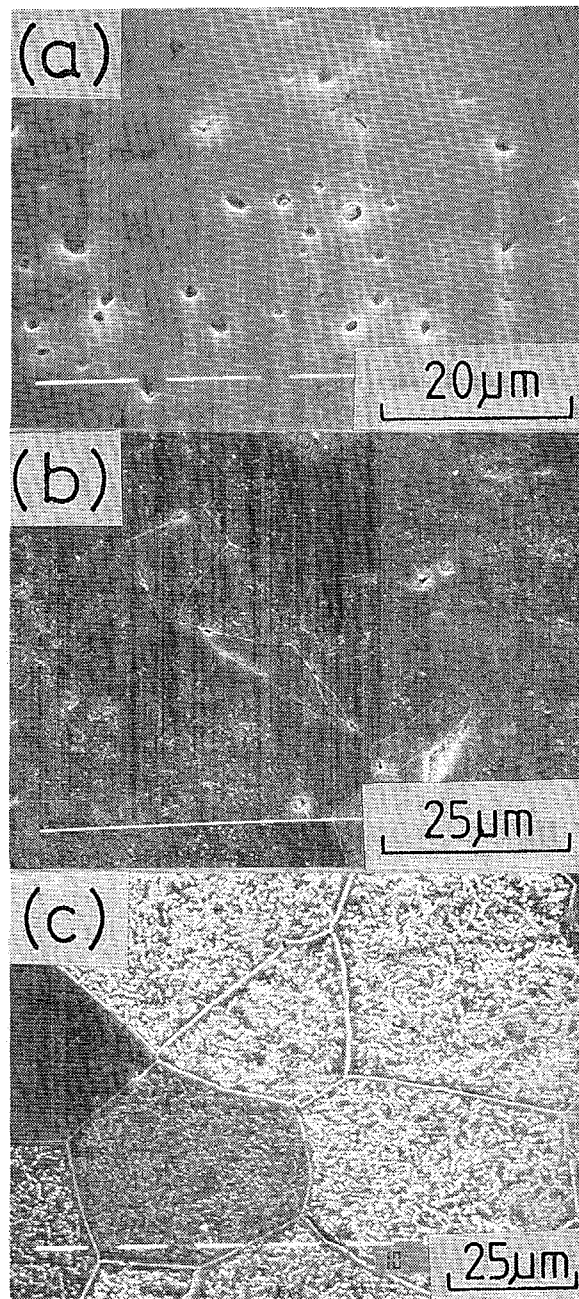


Fig.4-15 Distribution of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$ .

- (a)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  precipitates in 1wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$
- (b)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  precipitates in 5wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$
- (c)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  precipitates in 10wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$

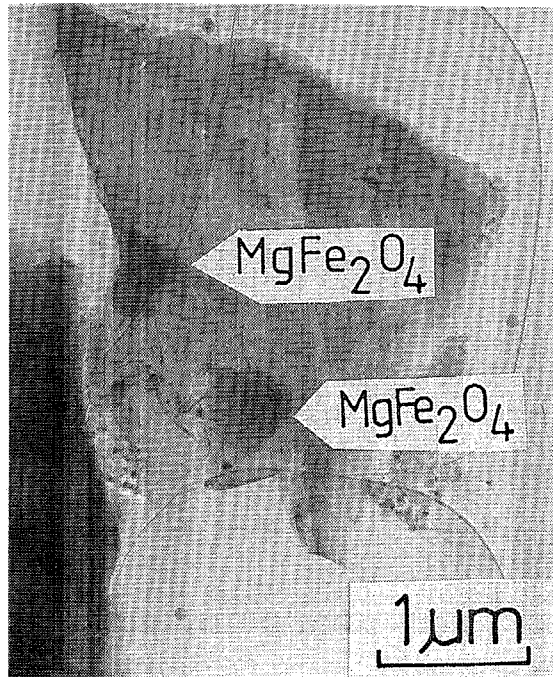


Fig.4-16 TEM observation of  $MgFe_2O_4$  precipitates in 10wt%  $Fe_2O_3$ -doped polycrystalline MgO.

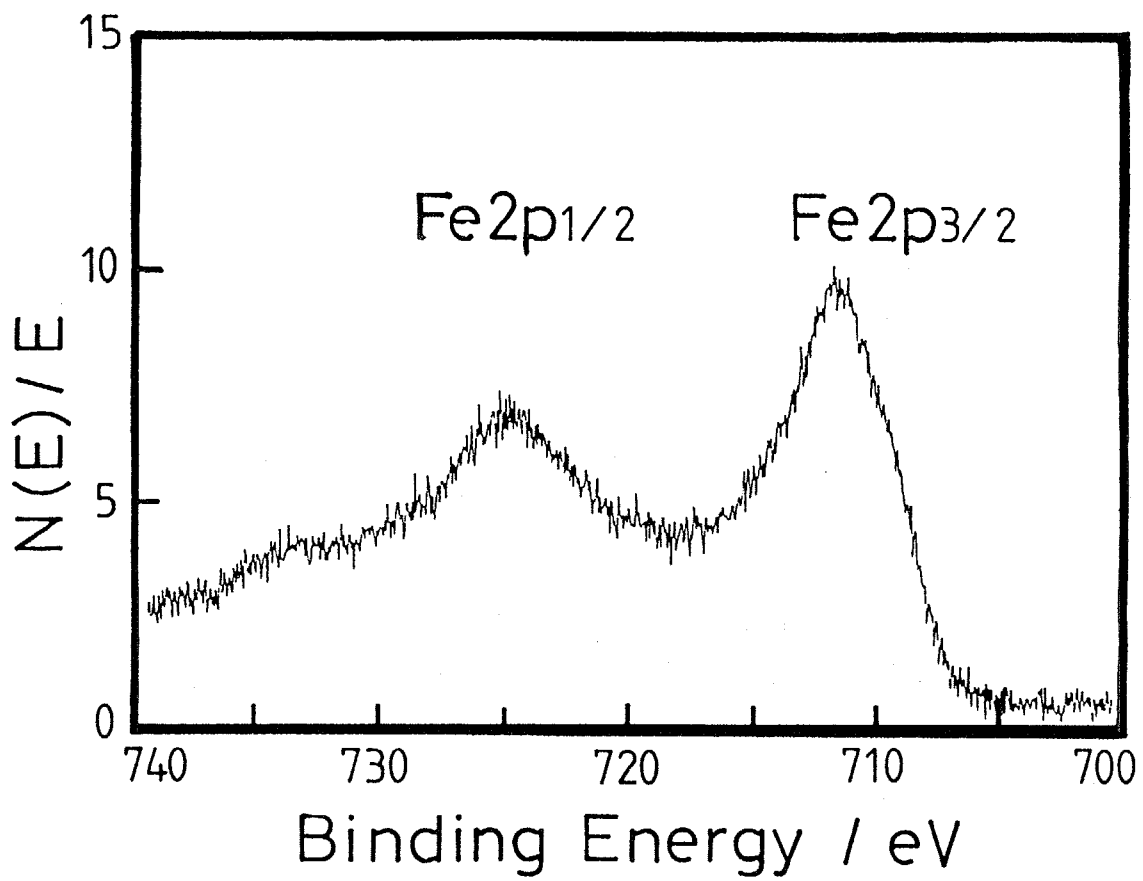


Fig.4-17 X-ray photoelectron spectrum of 10wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO.

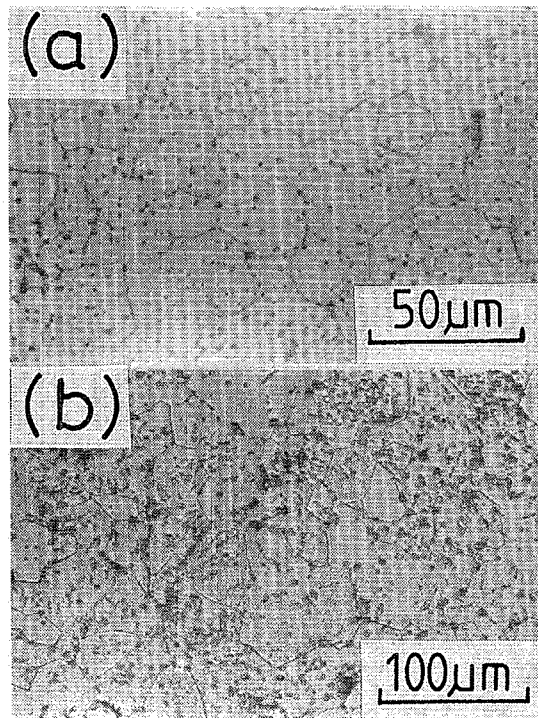


Fig.4-18 Microstructures of CoO-doped polycrystalline MgO.

(a) 1wt% CoO-doped polycrystalline MgO

(b) 10wt% CoO-doped polycrystalline MgO

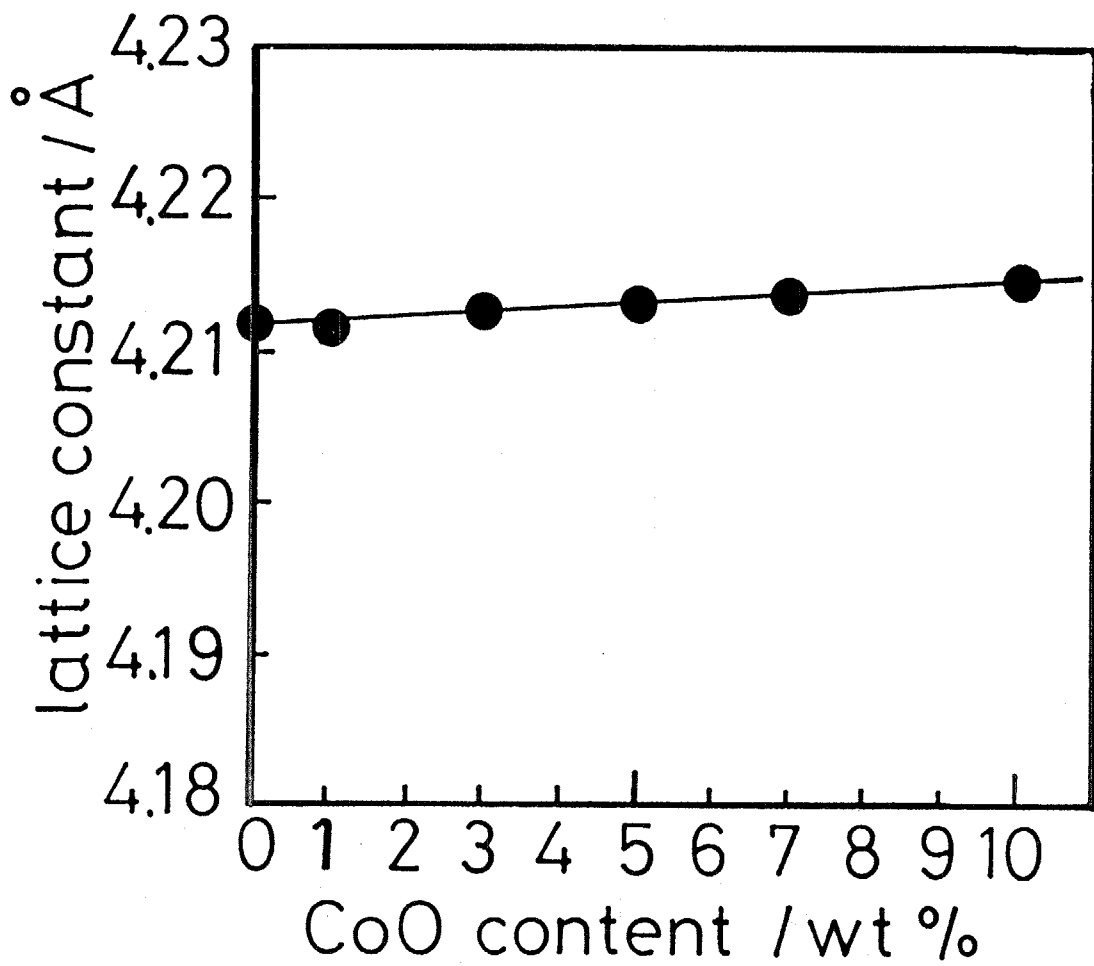


Fig.4-19 Lattice constant of CoO-doped polycrystalline MgO.

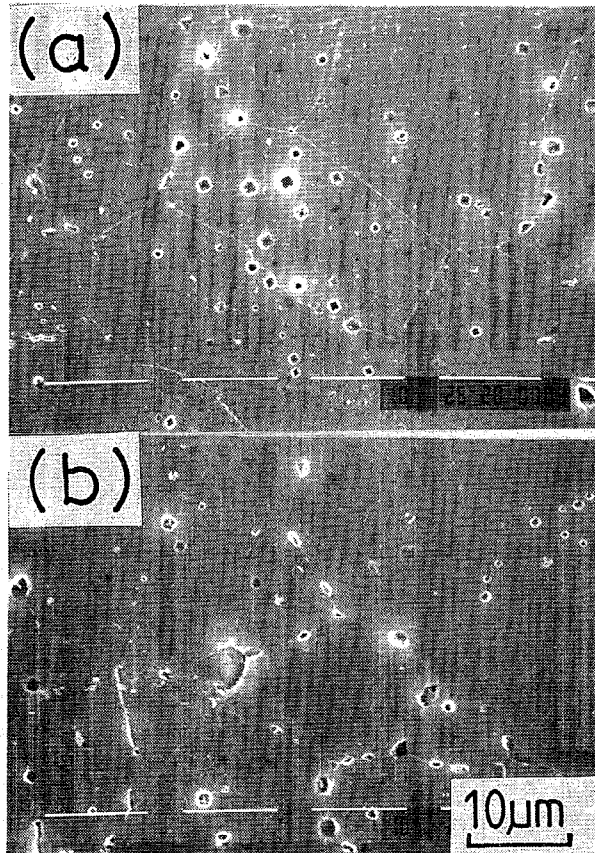


Fig.4-20 SEM observation of CoO-doped polycrystalline MgO.

(a) 1wt% CoO-doped polycrystalline MgO

(b) 10wt% CoO-doped polycrystalline MgO



Fig.4-21 TEM observation of 10wt% CoO-doped polycrystalline MgO.

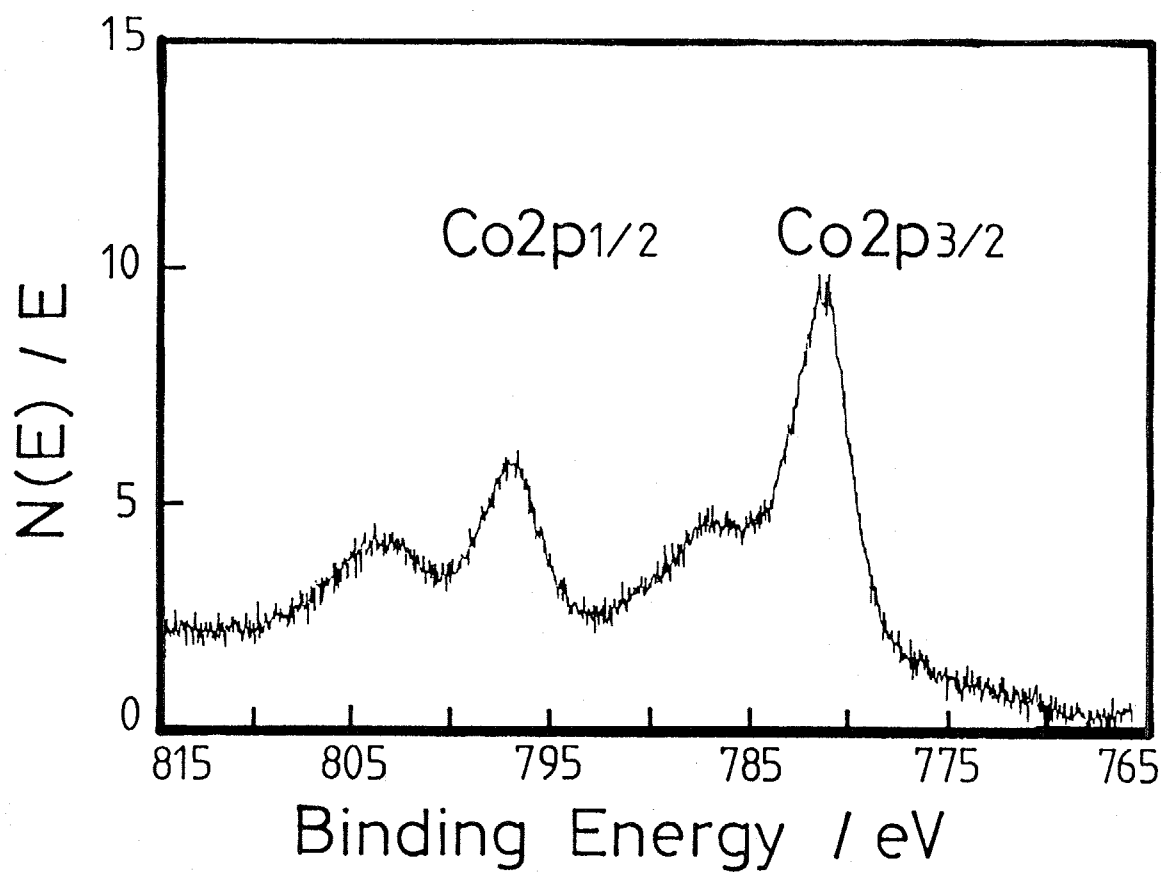


Fig.4-22 X-ray photoelectron spectrum of 10wt% CoO-doped polycrystalline MgO.

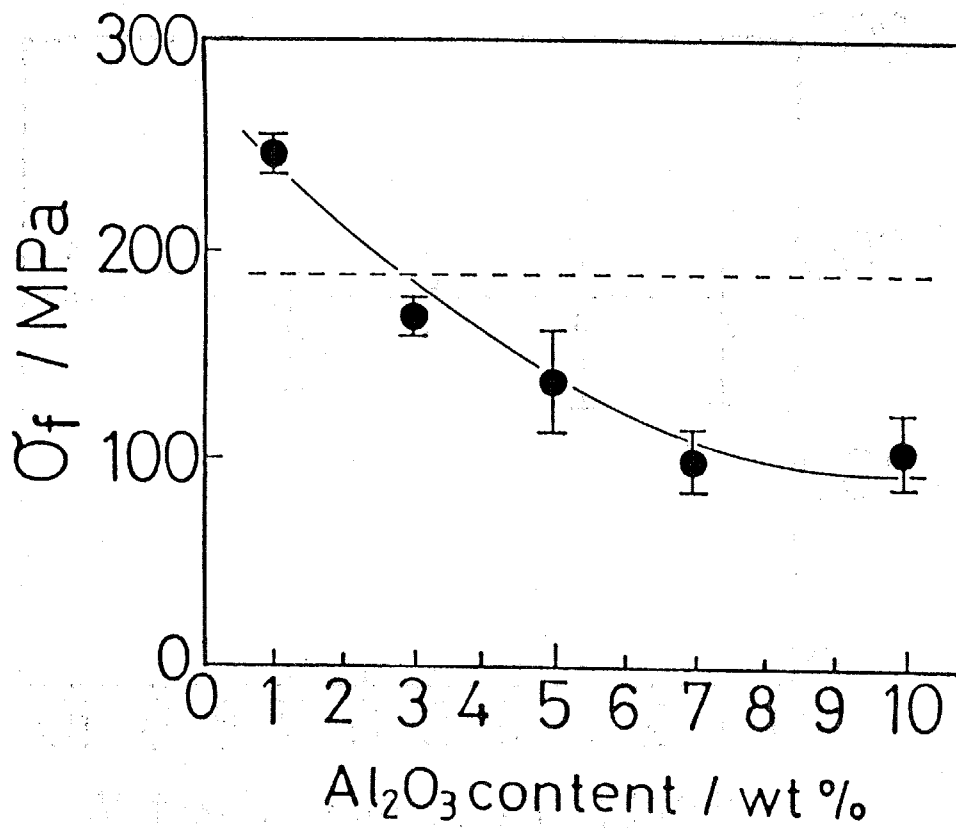


Fig.4-23 The relationship between fracture stress and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO. A dotted line indicates a level of the fracture stress of polycrystalline MgO.

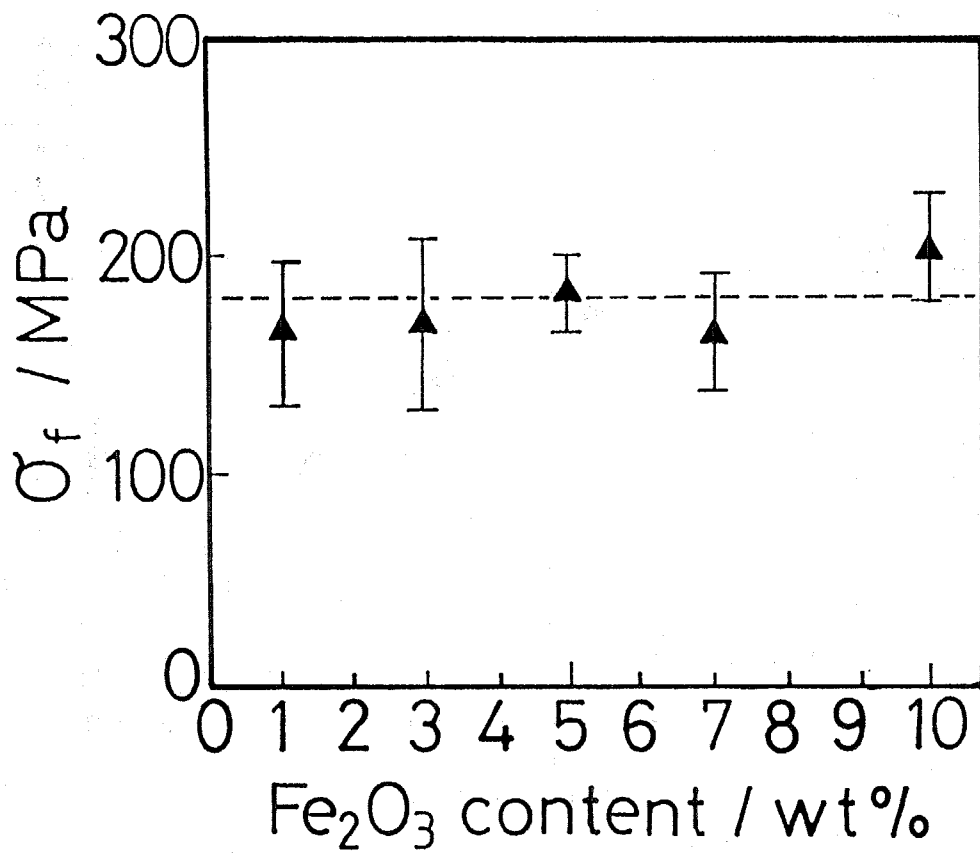


Fig.4-24 The relationship between fracture stress and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline  $\text{MgO}$ . A dotted line indicates a level of the fracture stress of polycrystalline  $\text{MgO}$ .

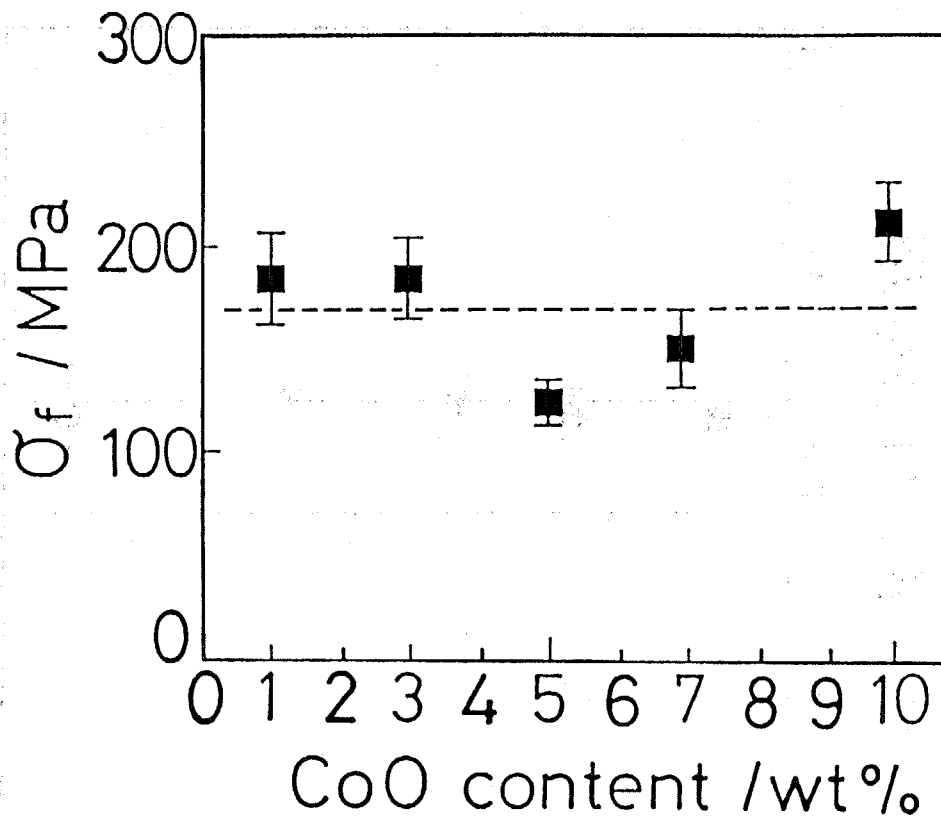


Fig.4-25 The relationship between fracture stress and CoO content in CoO-doped polycrystalline MgO. A dotted line indicates a level of the fracture stress of polycrystalline MgO.

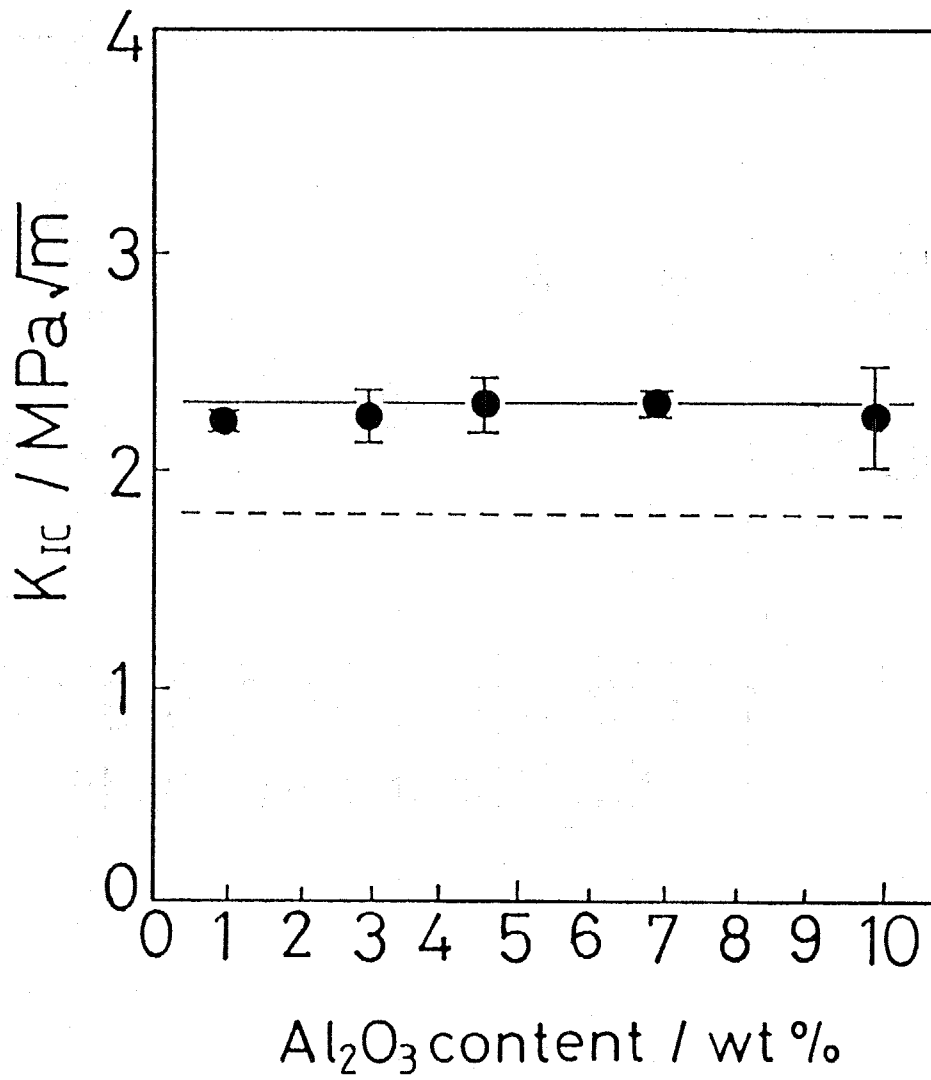


Fig.4-26 The relationship between fracture toughness and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO. A dotted line indicates a level of the fracture toughness of polycrystalline MgO.

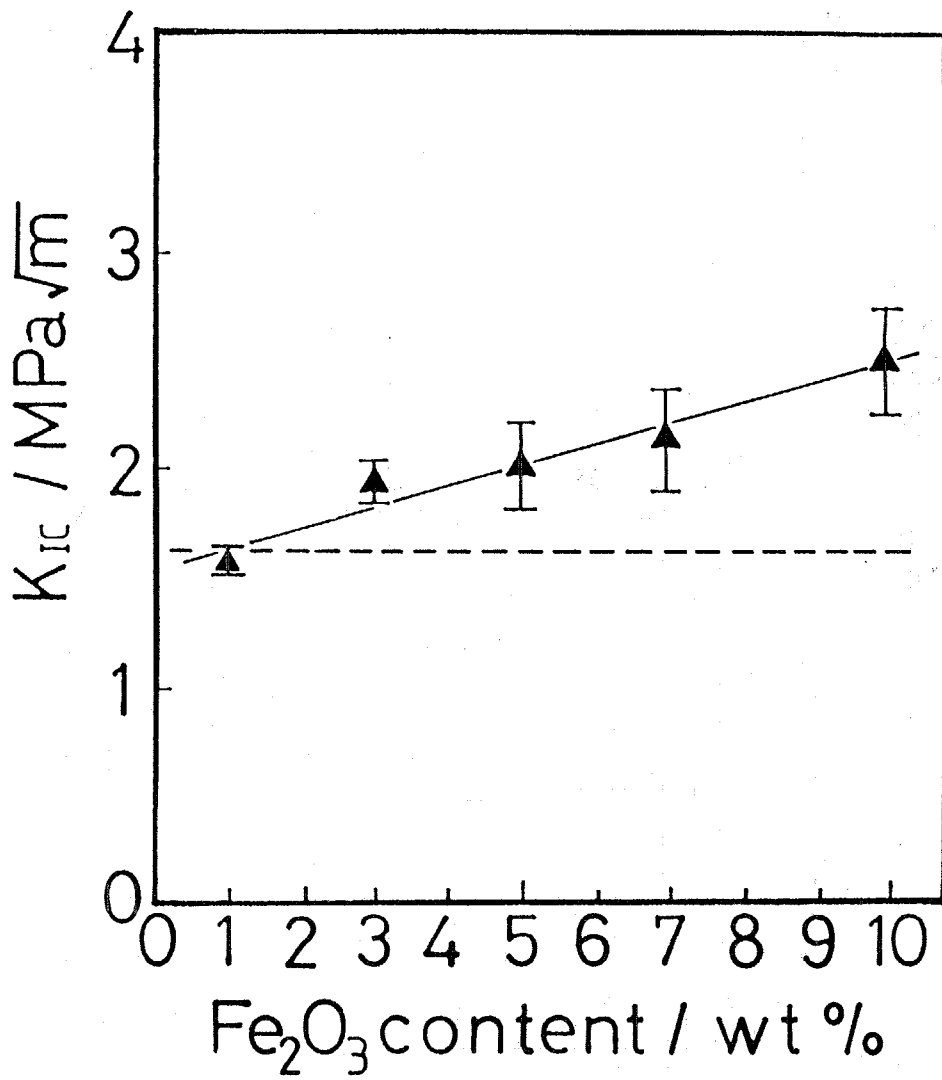


Fig.4-27 The relationship between fracture toughness and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO. A dotted line indicates a level of the fracture toughness of polycrystalline MgO.

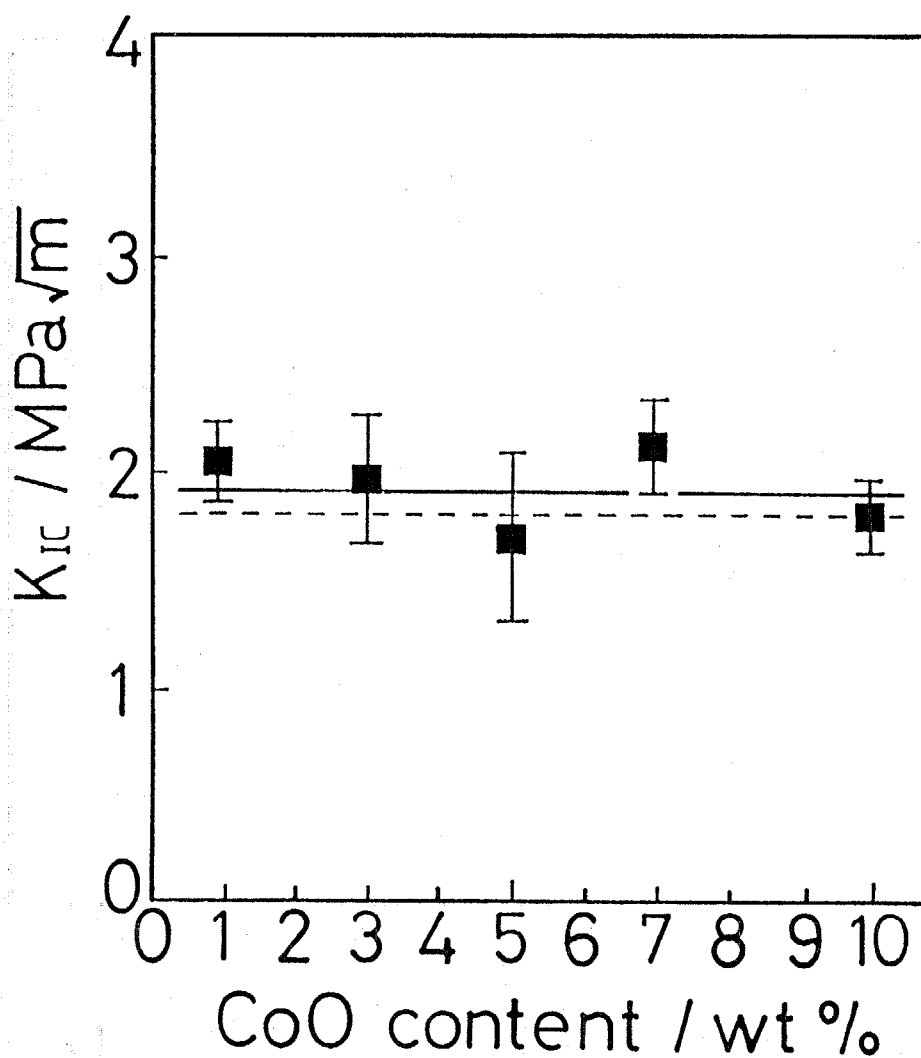


Fig.4-28 The relationship between fracture toughness and CoO content in CoO-doped polycrystalline MgO. A dotted line indicates a level of the fracture toughness of polycrystalline MgO.

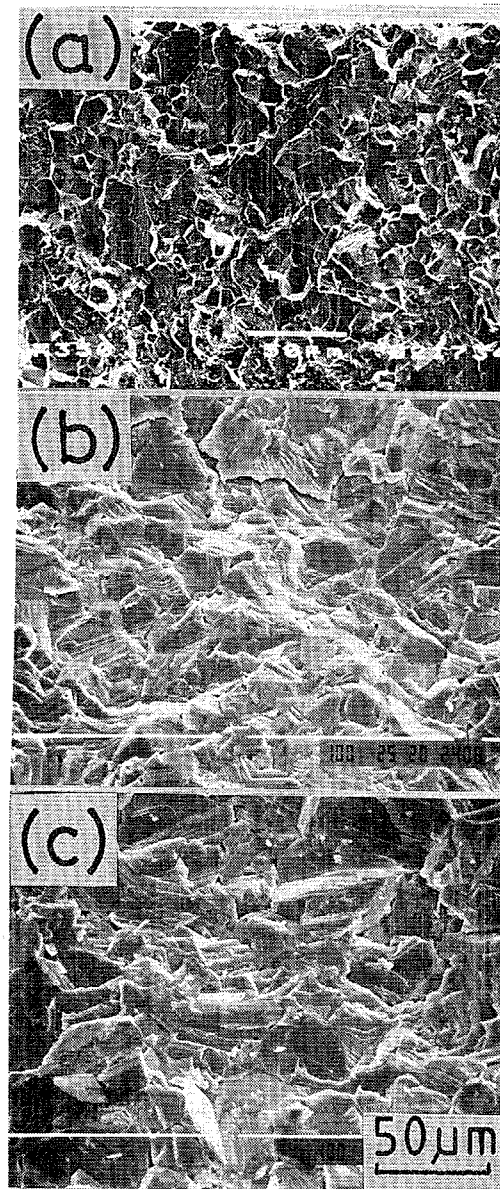


Fig.4-29 Fracture surfaces of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO.

(a) polycrystalline MgO

(b) 1wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO

(c) 5wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO

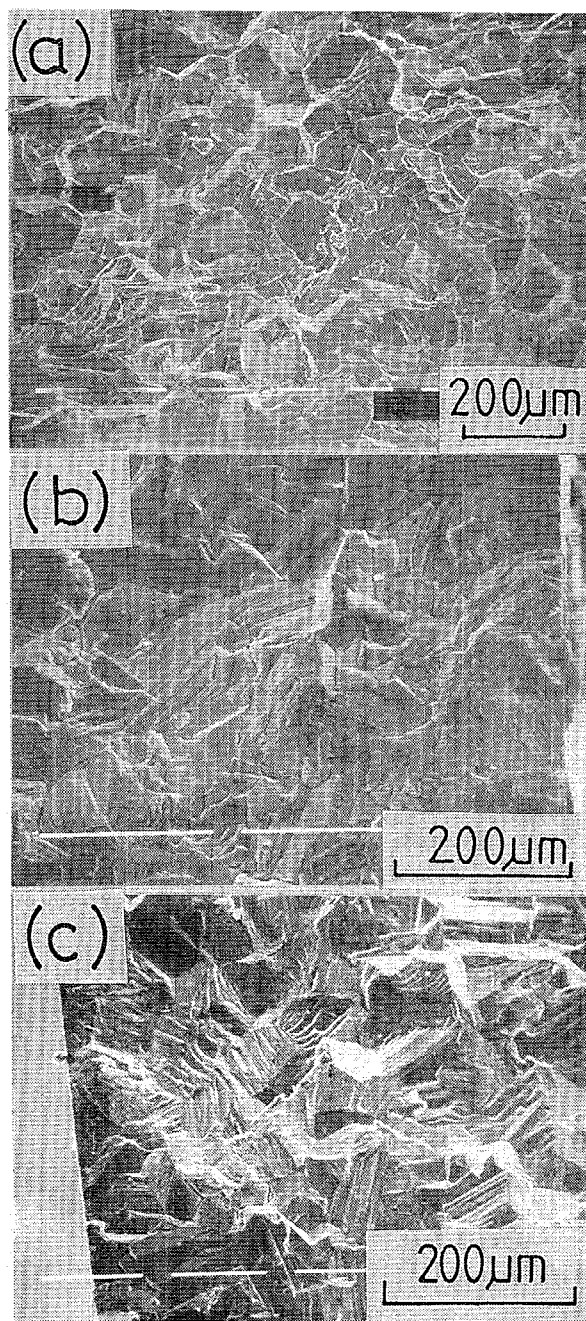


Fig.4-30 Fracture surfaces of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO.

- (a) 1wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO
- (b) 5wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO
- (c) 10wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped polycrystalline MgO

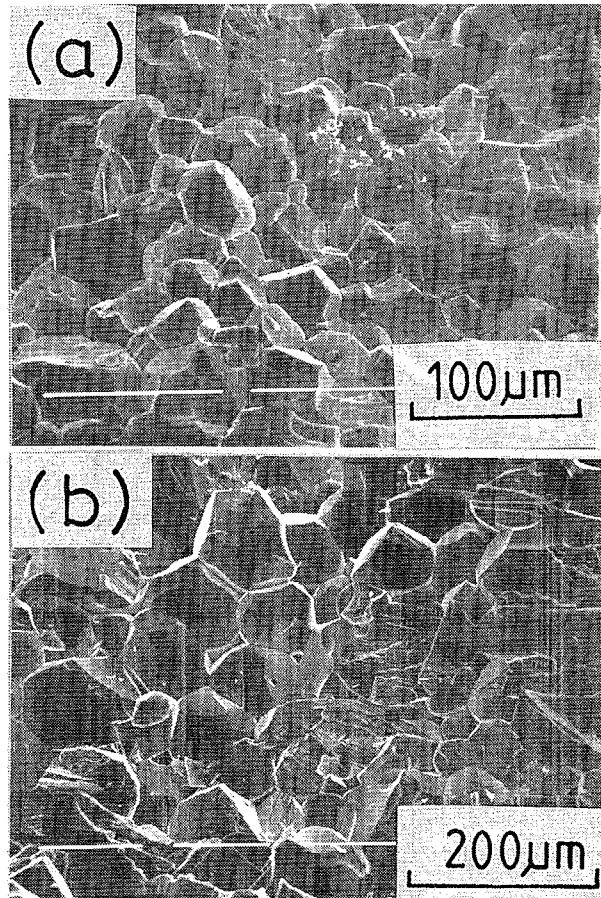


Fig.4-31 Fracture surfaces of CoO-doped polycrystalline MgO.

- (a) 1wt% CoO-doped polycrystalline MgO
- (b) 10wt% CoO-doped polycrystalline MgO

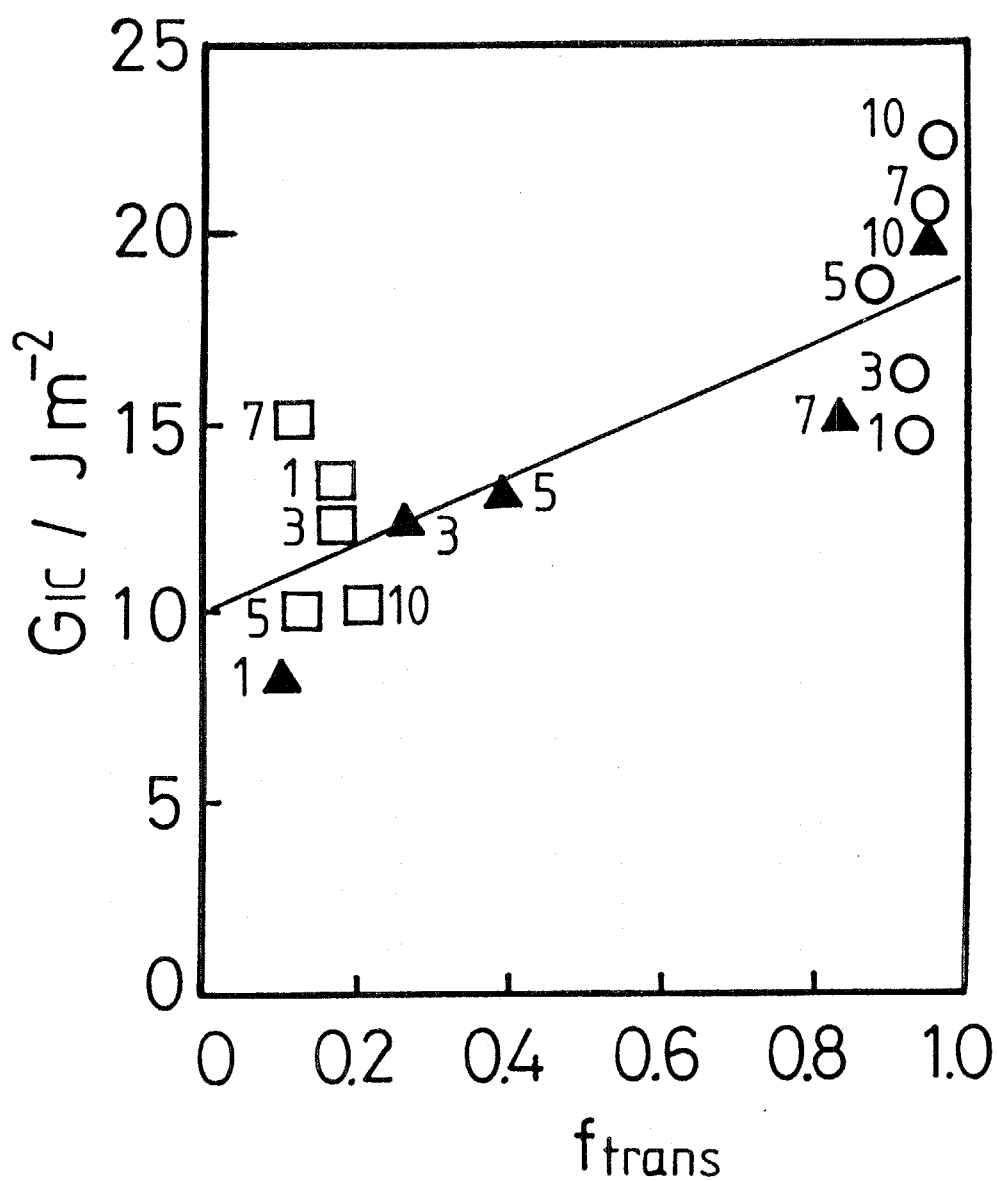


Fig.4-32 The relationship between fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and fraction of transgranular fracture on fracture surface in MgO-based composites. Numbers indicate amount of dopants.  
 ○ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO  
 ▲ : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped polycrystalline MgO  
 □ : CoO-doped polycrystalline MgO

## 5章 粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響

### 5.1 緒言

第4章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性の影響について実験的に検討した。その結果、マトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物の場合には、介在物の体積分率の増加と共に複合系セラミックスの破壊靱性が増加し、第2章の理論解析の結果と一致しなかった。これはマトリックスよりも熱膨張係数の小さな介在物が存在すると、き裂進展経路が変化するためであると考察した。そこで本章では、多結晶アルミナおよび多結晶マグネシアを用いて、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響について実験的に検討することを目的とした。また、これまで用いてきたCN法で測定した破壊靱性をCSF法による値と比較して、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法としての、CN法の可能性についても検討した。

### 5.2 多結晶アルミナの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響

本節では、多結晶アルミナの粒径を変化させて、き裂が粒内あるいは粒界を進展する場合の破壊靱性を比較検討した。この結果から、き裂進展経路が変化する場合の粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性について考察した。

#### 5.2.1 実験方法

##### (1) 粒径の異なる多結晶アルミナの作製

原料粉末には高純度アルミナ粉末(大明化学工業: TM-D)を用いた。この粉末の平均粒径は $0.24\mu\text{m}$ 、純度99.99%である。不純物としては、主にSi(12ppm)、Fe(10ppm)などを含んでいる。これを黒鉛型につめてホットプレス法(島津製作所: VHL-gr181151prs型)で焼結した。焼結温度は $1400^{\circ}\text{C}$ から $1750^{\circ}\text{C}$ とし、圧力30MPa、保持時間は1時間から6時間の範囲で行った。昇降温速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、Ar雰囲気中である。この焼結体から研削加工により直方体状試験片を作製した。

研削損傷の影響を除去するために、これら試験片を大気雰囲気中で焼鈍した。焼鈍温度は $1400^{\circ}\text{C}$ 、保持時間は1時間とした。この場合の昇降温速度も $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。最後に試験片表面を $9\mu\text{m}$ および $4\mu\text{m}$ ダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した後、面取り加工を行った。

##### (2) 多結晶アルミナのキャラクタリゼーション

多結晶アルミナのリン酸エッチング面を走査型電子顕微鏡(日本電子: JSM-5300LV型)を用いて組織観察を行った。また、多結晶アルミナの破壊応

力 $\sigma_f$ を4点曲げ試験で測定した。試験片形状は幅4mm×厚さ3mm×長さ50mmの直方体で、試験片本数は各水準で8本である。曲げ試験は材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用い、クロスヘッド速度0.1mm/min、上部スパン10mm、下部スパン30mmとした。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>1)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f(L_2 - L_1)}{2bt^2} \quad (5-1)$$

ここで $L_1$ は上部スパン長さ、 $L_2$ は下部スパン長さ、 $b$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さである。

### (3) CN法による多結晶アルミナの破壊靱性の評価

多結晶アルミナの破壊靱性 $K_{Ic}$ をchevron-notched beam法（CN法）で測定した。幅3mm×厚さ4mm×長さ20mmの直方体状試験片に厚さ0.2mmのダイヤモンドブレードで、Fig.5-1に示すような頂角60度のシェブロンノッチを切込み、下部スパン16mmの3点曲げ試験で測定した。クロスヘッド速度は0.005mm/minとし、試験片の本数は各水準で4～5本である。得られた安定破壊曲線から最大荷重 $P_{max}$ を読み取り、次式<sup>2)</sup>に代入して $K_{Ic}$ を算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} (2.91 + 4.97\alpha_0 + 11.64\alpha_0^2) \frac{L}{W} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad (5-2)$$

ただし $L$ は下部スパン長さ、 $B$ は試験片幅、 $W$ は試験片厚さである。また、 $\alpha_0$  ( $=a_0/W$ )、 $\alpha_1$  ( $=a_1/W$ )はノッチの形状パラメータで、本実験ではそれぞれ約0.20、0.85とした。

### (4) CSF法による多結晶アルミナの破壊靱性の評価

CN法で測定した破壊靱性に及ぼす上昇型き裂進展抵抗曲線の影響を検討するために、粒径1.8 $\mu$ mの試料の破壊靱性をcontrolled surface flaw法（CSF法）で測定した。Fig.5-2に示すように、幅4mm×厚さ3mm×長さ50mmの直方体状試験片表面（幅4mm×長さ50mmの鏡面研磨面）に圧入荷重5kgfでピッカーズ圧子を圧入し、試験片の長さ方向と垂直に半楕円状き裂を導入した。圧入後、圧痕近傍の残留応力を除去するために、4 $\mu$ mダイヤモンドスラリーでき裂導入面を研磨し、表面層を段階的に除去した。これを材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS型）を用いて、スパン30mmの3点曲げ試験を行った。クロスヘッド速度は0.2mm/minとし、試験片の本数は約10本とした。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>1)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f L}{2bt^2} \quad (5-3)$$

次に、破面を走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-5300LV）で観察し、き裂寸法（き裂深さ $a$ 、き裂長さ $c$ ）を測定した。見かけの破壊靱性 $K_{Ic}'$ は破壊応力 $\sigma_f$ とき裂寸法（ $a$ 、 $c$ ）を次式<sup>3)</sup>に代入して算出した。

$$K_{Ic} = \sigma_f Z \left( \frac{\pi a}{Q} \right)^{1/2} \quad (5-4)$$

$$Q = \Phi^2 - 0.212 \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_y} \right)^2 \quad (5-5)$$

$$\Phi = \int_0^{\pi/2} [\cos^2 \theta + \left( \frac{a}{c} \right)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} d\theta \quad (a \leq c) \quad (5-6)$$

ここで、 $Z$ は自由表面の効果を考慮した補正係数で、本実験では1.03を用いた。また、 $\sigma_y$ は引張り降伏応力、 $\Phi$ は第2種完全楕円積分（ $a \leq c$ ）である。一般に、セラミックスの引張り降伏応力 $\sigma_y$ は破壊応力 $\sigma_f$ より十分大きいので、ここでは $Q$ は $\Phi^2$ に等しいと仮定した。このようにして求めた見かけの破壊靱性 $K_{Ic}'$ を表面研磨量に対してプロットし、見かけの破壊靱性が一定となった領域での平均値を算出して、破壊靱性 $K_{Ic}$ とした。

### 5.2.2 実験結果および考察

#### (1) 粒径の異なる多結晶アルミナの微細組織

Fig.5-3に粒径の異なる多結晶アルミナのリン酸エッチング面（走査型電子顕微鏡像）を示す。どの試料においても異常粒成長は認められず、均一な微細組織であった。インターセプト法により各試料の平均粒径を測定した結果、多結晶アルミナの平均粒径を $1.8 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ の範囲で変化させることができた。また、見かけ密度から算出した相対密度はどの試料においても99%以上であった。X線回折法による各試料の結晶相にはコランダム単相のみが観察された。

#### (2) 多結晶アルミナの破壊応力に及ぼす粒径の影響

Fig.5-4に多結晶アルミナの破壊応力 $\sigma_f$ の粒径依存性を示す。縦軸は破壊応力 $\sigma_f$ 、横軸は平均粒径 $d$ の $-1/2$ 乗を表している。粒径 $1.8 \mu\text{m}$ の試料では破壊応力は約 $580 \text{MPa}$ であった。粒径の増加と共に破壊応力は減少して、粒径 $50 \mu\text{m}$ の試料では約 $150 \text{MPa}$ となった。このような破壊応力の粒径依存性は、多結晶アルミナで一般に報告されている傾向と一致している<sup>4)</sup>。なお、荷重/荷重点変位直線から求めたヤング率は粒径に依らず、約 $370 \text{GPa}$ で一定であった。

#### (3) 多結晶アルミナの破壊靱性に及ぼす粒径の影響

Fig.5-5にCN法による多結晶アルミナの破壊靱性 $K_{Ic}$ の粒径依存性を示す。図中の黒丸が測定データである。粒径 $1.8\mu\text{m}$ の試料では破壊靱性が約 $3.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。粒径の増加と共に破壊靱性は増加し、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の試料では約 $4.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で一定となった。

次に、粒径 $1.8\mu\text{m}$ の試料のCSF法による破壊靱性の測定結果について考察する。Fig.5-6(a)に圧入荷重 $5\text{kgf}$ で導入したき裂の形態を示す。き裂はメジアン/ラジアルき裂であり、き裂深さ $a$ およびき裂長さ $c$ は共に約 $130\mu\text{m}$ であった。すなわち、表面層を除去する前の導入き裂はほぼ半円形である。Fig.5-6(b)に曲げ試験後の破面を示す。導入き裂の形状は曲げ試験前の圧痕やき裂の大きさ、および表面研磨量を考慮して決定した。図中の $\Delta$ 印が導入き裂前縁を示している。Fig.5-7に見かけの破壊靱性 $K_{Ic}'$ と表面研磨量の関係を示す。見かけの破壊靱性は表面研磨量の増加と共に増加し、約 $30\mu\text{m}$ 以上で一定となった。そこで、 $30\mu\text{m}$ 以上研磨した試験片の値を平均し、粒径 $1.8\mu\text{m}$ の試料におけるCSF法による破壊靱性とした。その結果、Fig.5-5中の白丸で示したように約 $3.9\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ という値が得られ、CN法による値と測定精度の範囲内ではほぼ一致した。本実験の条件では、CSF法による破壊靱性は $100\mu\text{m}$ 程度のき裂進展量に対する値であり、また、阪口ら<sup>3)</sup>の解析によれば本実験のCN法による破壊靱性は $700\mu\text{m}$ 程度のき裂進展量に対する値である。したがって、このき裂進展量の範囲では、本実験の多結晶アルミナには、顕著な上昇型き裂進展抵抗曲線が存在していないと考えられる。すなわち、Fig.5-5に示した粒径に伴う多結晶アルミナの破壊靱性の変化は、き裂進展経路の変化にのみ依存していると考えられる。また、この実験結果から、簡便かつき裂長さの読み取りに個人差の影響が入らないCN法で、 $100\mu\text{m}$ 程度の微小き裂を用いたCSF法と同じ破壊靱性が得られることがわかった。したがって、これまで用いてきたCN法は粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として有効であると考えられる。

#### (4) 多結晶アルミナの破壊靱性と粒内破面率の関係

破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響を検討するために、CN試験片の破面観察( $P_{\text{max}}$ 時の主き裂先端付近)を行った。その結果をFig.5-8に示す。粒径 $1.8\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-8(a))では粒界破壊した領域が大部分であったが、粒径 $13\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-8(b))では粒内破壊した領域が一部認められた。さらに粒径 $50\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-8(c))では粒内破壊と粒界破壊の混合モードとなっていた。そこで、CN試験片の破面写真を5, 6視野撮影し、写真上の粒内破壊した領域の面積分率を算出して、粒内破面率 $f_{\text{trans}}$ を求めた。その結果をFig.5-9に示す。粒径 $1.8\mu\text{m}$ の試料では粒内破面率が約 $10\%$ であった。粒径の増加と共に粒内破面率は増加して、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上では約 $30\%$ で一定となった。この傾向はFig.5-5に示した破壊靱性の粒径依存性とよく対応する。そこで、多結晶アルミナの破壊靱性と粒内破面率の関係を定量的に検討することにした。

縦軸には測定したヤング率 $E$ と破壊靱性 $K_{Ic}$ から算出した臨界エネルギー解放率 $G_{Ic} (= K_{Ic}^2 (1 - \nu) / E, \nu = 0.22^5))$ を、横軸には粒内破面率 $f_{tr}$

ansをプロットして、Fig.5-10に示した。ここで、縦軸を臨界エネルギー解放率 $G_{ic}$ に換算したのは、単位長さだけき裂が進展する時に解放される力学的ポテンシャルエネルギーが、粒内破壊エネルギーあるいは粒界破壊エネルギーとして各々の面積分率に応じて消費されると考えたからである。この図より、データが多少ばらついているものの、多結晶アルミナの破壊靱性と粒内破面率には正の相関関係が認められる。そこで、次式を用いて粒内破壊および粒界破壊の臨界エネルギー解放率 ( $G_{ic}^{trans}$ および $G_{ic}^{inter}$ ) を推定した。

$$G_{ic} = f_{trans} G_{ic}^{trans} + (1 - f_{trans}) G_{ic}^{inter} \quad (5-7)$$

線形回帰の結果、粒内破壊の臨界エネルギー解放率 $G_{ic}^{trans}$ は $78 \text{ J/m}^2$ 、粒界破壊の臨界エネルギー解放率 $G_{ic}^{inter}$ は $36 \text{ J/m}^2$ となった。すなわち、粒界破壊の臨界エネルギー解放率は粒内破壊の約46%の値となり、多結晶アルミナではき裂が粒界に沿って進展しやすいことがわかった。

また、Fig.5-10からき裂がどこを進展するかによって多結晶アルミナの破壊靱性も変化することがわかる。これは粒内あるいは粒界など、き裂が進展可能な経路には固有の臨界エネルギー解放率が存在し、その中の極小値となっているき裂進展経路が現実には起こり得ることを考えれば理解することができる。すなわち、粒径の小さな多結晶アルミナでは、き裂が臨界エネルギー解放率の小さな粒界を選択的に進展するため、多結晶体としての破壊靱性は小さい。しかし、粒径の大きい多結晶アルミナでは、き裂の迂回する距離が長くなるので必ずしも粒界のみをき裂は進展できなくなり、臨界エネルギー解放率の大きな粒内も一部進展することになる。このため、多結晶体としての破壊靱性は粒内破面率の増加と共に増加すると考えられる。以上の考察は、き裂進展経路が変化する場合の粒子分散型複合系セラミックスにも適用でき、この場合の破壊靱性も破面率の変化で説明できるものと考えられる。

### 5.3 多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響

本節では、多結晶アルミナよりも結晶異方性の小さい、多結晶マグネシアの粒径を変化させて、き裂が粒内あるいは粒界を進展する場合の破壊靱性を比較検討した。この結果から、き裂進展経路が変化する場合の粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性について考察した。

#### 5.3.1 実験方法

##### (1) 粒径の異なる多結晶マグネシアの作製

原料粉末には第4章と同じ高純度マグネシア粉末(宇部興産: 500A)を用いた。この粉末の平均粒径は $0.053 \mu\text{m}$ 、純度99.98%である。不純物と

しては、主にSiO<sub>2</sub> (41 ppm), CaO (45 ppm) などを含んでいる。これを黒鉛型につめてホットプレス法 (島津製作所: VHL-gr181151 prs型) で焼結した。焼結温度は1300℃とし、圧力30MPa, 1時間保持の条件で行った。昇降温速度は5℃/min, 真空雰囲気 (10<sup>-2</sup> torr以下) である。この焼結体から研削加工により直方体状試験片を作製した。

試験片の粒径を変化させるために、これら試験片を大気雰囲気中で焼鈍した。焼鈍温度は1000℃から1650℃, 保持時間は1時間から100時間の範囲である。この場合の昇降温速度も5℃/minである。最後に試験片表面を9μmおよび4μmダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した後、面取り加工を行った。

## (2) 多結晶マグネシアのキャラクタリゼーション

多結晶マグネシアのリン酸エッチング面を光学顕微鏡 (ニコン: VMD型) を用いて組織観察を行った。また、多結晶マグネシアの破壊応力σ<sub>r</sub>を4点曲げ試験で測定した。試験片形状は幅4mm×厚さ3mm×長さ50mmの直方体で、試験片本数は各水準で8本である。曲げ試験は材料試験機 (島津製作所: DCS-R-10TS型) を用い、クロスヘッド速度0.2mm/min, 上部スパン10mm, 下部スパン30mmとした。得られた破壊荷重W<sub>r</sub>から次式<sup>1)</sup>を用いて破壊応力σ<sub>r</sub>を算出した。

$$\sigma_r = \frac{3W_r(L_2 - L_1)}{2bt^2} \quad (5-8)$$

ここでL<sub>1</sub>は上部スパン長さ, L<sub>2</sub>は下部スパン長さ, bは試験片幅, tは試験片厚さである。

## (3) CN法による多結晶マグネシアの破壊靱性の評価

多結晶マグネシアの破壊靱性K<sub>IC</sub>をchevron-notched beam法 (CN法) で測定した。幅3mm×厚さ4mm×長さ20mmの直方体状試験片に厚さ0.2mmのダイヤモンドブレードで、Fig.5-1に示すような頂角60度のシェブロンノッチを切込み、下部スパン16mmの3点曲げ試験で測定した。クロスヘッド速度は0.005mm/minとし、試験片の本数は各水準で4~5本である。得られた安定破壊曲線から最大荷重P<sub>max</sub>を読み取り、次式<sup>2)</sup>に代入してK<sub>IC</sub>を算出した。

$$K_{IC} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} (2.91 + 4.97\alpha_0 + 11.64\alpha_0^2) \frac{L}{W} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad (5-9)$$

ただしLは下部スパン長さ, Bは試験片幅, Wは試験片厚さである。また, α<sub>0</sub> (= a<sub>0</sub>/W), α<sub>1</sub> (= a<sub>1</sub>/W) はノッチの形状パラメータで、本実験ではそれぞれ約0.20, 0.85とした。

## (4) CSF法による多結晶マグネシアの破壊靱性の評価

C N法で測定した破壊靱性に及ぼす上昇型き裂進展抵抗曲線の影響を検討するために、各試料の破壊靱性をcontrolled surface flaw法 (CSF法) で測定した。Fig.5-2に示すように、幅4mm×厚さ3mm×長さ50mmの直方体状試験片表面 (幅4mm×長さ50mmの鏡面研磨面) に圧入荷重3kgfでピッカーズ圧子を圧入し、試験片の長さ方向と垂直に半楕円状き裂を導入した。圧入後、圧痕近傍の残留応力を除去するために、4μmダイヤモンドスラリーでき裂導入面を研磨し、表面層を段階的に除去した。これを材料試験機 (島津製作所: DCS-R-10TS型) を用いて、スパン30mmの3点曲げ試験を行った。クロスヘッド速度は0.2mm/minとし、試験片の本数は各水準約15本とした。得られた破壊荷重 $W_f$ から次式<sup>1)</sup>を用いて破壊応力 $\sigma_f$ を算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f L}{2bt^2} \quad (5-10)$$

次に、破面を走査型電子顕微鏡 (日本電子: JSM-T200) で観察し、き裂寸法 (き裂深さ $a$ 、き裂長さ $c$ ) を測定した。見かけの破壊靱性 $K_{Ic}'$ は破壊応力 $\sigma_f$ とき裂寸法 ( $a$ ,  $c$ ) を次式<sup>3)</sup>に代入して算出した。

$$K_{Ic}' = \sigma_f Z \left( \frac{\pi a}{Q} \right)^{1/2} \quad (5-11)$$

$$Q = \Phi^2 - 0.212 \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_y} \right)^2 \quad (5-12)$$

$$\Phi = \int_0^{\pi/2} \left[ \cos^2 \theta + \left( \frac{a}{c} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} d\theta \quad (a \leq c) \quad (5-13)$$

ここで、 $Z$ は自由表面の効果考慮した補正係数で、本実験では1.03を用いた。また、 $\sigma_y$ は引張り降伏応力、 $\Phi$ は第2種完全楕円積分 ( $a \leq c$ ) である。一般に、セラミックスの引張り降伏応力 $\sigma_y$ は破壊応力 $\sigma_f$ より十分大きいので、ここでは $Q$ は $\Phi^2$ に等しいと仮定した。このようにして求めた見かけの破壊靱性 $K_{Ic}'$ を表面研磨量に対してプロットし、見かけの破壊靱性が一定となった領域での平均値を算出して、破壊靱性 $K_{Ic}$ とした。

### 5.3.2 実験結果および考察

#### (1) 多結晶マグネシアの微細組織

Fig.5-11に粒径の異なる多結晶マグネシアのリン酸エッチング面 (光学顕微鏡像) を示す。どの試料においても異常粒成長は認められず、均一な微細組織であった。インターセプト法により各試料の平均粒径を測定した結果、多結晶マグネシアの平均粒径を12μmから270μmの範囲で変化させることができた。また、見かけ密度から算出した相対密度はどの試料においても99%以上であった。

X線回折法による各試料の主結晶相にはペリクレーズ単相のみが観察された。

### (2) 多結晶マグネシアの破壊応力に及ぼす粒径の影響

Fig.5-12に多結晶マグネシアの破壊応力 $\sigma_r$ の粒径依存性を示す。縦軸は破壊応力 $\sigma_r$ 、横軸は平均粒径 $d$ の $-1/2$ 乗を表している。粒径 $12\mu\text{m}$ の試料では破壊応力が約 $200\text{MPa}$ であった。粒径の増加と共に破壊応力は減少して、粒径 $230\mu\text{m}$ の試料では約 $150\text{MPa}$ となった。このような破壊応力の粒径依存性は、多結晶マグネシアで一般に報告されている傾向に一致している<sup>6,7</sup>。なお、荷重/荷重点変位直線から求めたヤング率は粒径に依らず、約 $300\text{GPa}$ で一定であった。

### (3) 多結晶マグネシアの破壊靱性に及ぼす粒径の影響

Fig.5-13にCN法による多結晶マグネシアの破壊靱性 $K_{Ic}$ の粒径依存性を示す。図中の黒丸が測定データである。粒径 $12\mu\text{m}$ の試料では破壊靱性が約 $1.9\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。粒径の増加と共に破壊靱性は減少し、粒径約 $60\mu\text{m}$ で極小値となった。その後、破壊靱性は再び増加し、粒径 $150\mu\text{m}$ 以上の試料では約 $1.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で一定となった。

次に、CSF法による各試料の破壊靱性の測定結果について考察する。Fig.5-14に圧入荷重 $3\text{kgf}$ で導入したき裂の形態を示す。粒径 $18\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-14(a))では、導入き裂が半径方向に網目状に拡がり、結晶粒が一部脱落している。粒径 $40\mu\text{m}$ および $70\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-14(b))では、き裂が主に粒界に沿って進展している。粒径 $120\mu\text{m}$ および $270\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-14(c))では、き裂が主にへき開面のみを進展している。これより多結晶マグネシアでは、多結晶アルミナのようにメディアン/ラジアルき裂が発生するのではなく、ラジアルき裂が粒界やへき開面と相互作用をしながら進展したことがわかる。Fig.5-15にき裂長さ $c$ (○)とき裂深さ $a$ (●)の粒径依存性を示す。き裂長さ $c$ については、粒径 $18\mu\text{m}$ の試料で約 $120\mu\text{m}$ であったが、粒径の増加と共に増加し、粒径 $70\mu\text{m}$ の試料では約 $310\mu\text{m}$ となった。しかし、粒径 $120\mu\text{m}$ および $270\mu\text{m}$ の試料ではき裂半径が若干減少し、いずれも約 $195\mu\text{m}$ となった。き裂深さ $a$ についても同様の粒径依存性を示したが、その大きさはき裂長さよりも若干小さな値となった。すなわち、表面層を除去する前の導入き裂はほぼ半円形である。

Fig.5-16に曲げ試験後の破面を示す。導入き裂の形状は曲げ試験前の圧痕やき裂の大きさ、および表面研磨量を参考にして決定した。図中の▲印は導入き裂前縁を示している。粒径 $18\mu\text{m}$ の試料では、Fig.5-16(a)に示すようにき裂進展開始時の破壊モードは主に粒内破壊であった。粒径 $40\mu\text{m}$ および $70\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-16(b))では粒界破壊に変化した。粒径 $120\mu\text{m}$ および $270\mu\text{m}$ の試料(Fig.5-16(c))では再び粒内破壊となっていた。このようにき裂進展開始時の破壊モードは、粒径の増加に伴って複雑に変化した。

Fig.5-17に見かけの破壊靱性 $K_{Ic}'$ と表面研磨量の関係を示す。どの試料でも見

かけの破壊靱性は表面研磨量に依存せず、ほぼ一定値を示している。これは前節の多結晶アルミナの結果と異なっている。すなわち、多結晶アルミナでは、圧痕直下の塑性変形領域により引張り残留応力がき裂先端に作用するため、表面を適当量除去しないと、破壊靱性が見かけ上小さく見積られると前節で考察した。これに対して本実験の多結晶マグネシアでは、多数のラジアルクラックが発生したことにより、この引張り残留応力が緩和された可能性が考えられる。そこで、各粒径水準の全データを平均し、各々の破壊靱性とした。その結果をFig.5-13中の白丸で示す。これより、測定方法が異なっているにもかかわらず、CN法とCSF法の測定結果はよく一致していることがわかる。本実験の条件では、CSF法による破壊靱性は200 $\mu$ m程度のき裂進展量に対する値であり、また、阪口ら<sup>3)</sup>の解析によれば本実験のCN法による破壊靱性は700 $\mu$ m程度のき裂進展量に対する値である。したがって、このき裂進展量の範囲では、本実験の多結晶マグネシアには、顕著な上昇型き裂進展抵抗曲線が存在していないと考えられる。すなわち、Fig.5-13に示した粒径に伴う多結晶マグネシアの破壊靱性の変化は、き裂進展経路の変化にのみ依存していると考えられる。また、この実験結果から、簡便かつき裂長さの読み取りに個人差の影響が入らないCN法で、200 $\mu$ m程度の微小き裂を用いたCSF法と同じ破壊靱性が得られることがわかった。したがって、これまで用いてきたCN法は粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として有効であると考えられる。

#### (4) 多結晶マグネシアの破壊靱性と粒内破面率の関係

破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響を検討するために、CSF試験片の粒内破面率 $f_{trans}$ の測定を行った。すなわち、CSF試験片の導入き裂前縁から100 $\mu$ m程度の領域の破面写真を5、6視野撮影し、写真上の粒内破壊した領域の面積分率を算出して求めた。その結果をFig.5-18に示す。粒径18 $\mu$ mの試料では粒内破面率が約90%であった。粒径の増加と共に粒内破面率は減少して、粒径40 $\mu$ mおよび70 $\mu$ mの試料では約10%となった。さらに粒径が増加すると、再び粒内破面率が増加して、粒径120 $\mu$ m以上の試料では約50%で一定となった。この傾向はFig.5-13に示した破壊靱性の粒径依存性と対応している。そこで、多結晶マグネシアの破壊靱性と粒内破面率の関係を定量的に検討することにした。

縦軸には測定したヤング率 $E$ と破壊靱性 $K_{Ic}$ から算出した臨界エネルギー解放率 $G_{Ic} (= K_{Ic}^2 (1 - \nu) / E, \nu = 0.18^3)$ を、横軸には粒内破面率 $f_{trans}$ をプロットして、Fig.5-19に示した。ここで、縦軸を臨界エネルギー解放率 $G_{Ic}$ に換算したのは、単位長さだけ主き裂が進展する時に解放される力学的ポテンシャルエネルギーが、粒内破壊エネルギーあるいは粒界破壊エネルギーとして各々の面積分率に応じて消費されると考えたからである。この図より、多結晶マグネシアの破壊靱性と粒内破面率には直線関係が認められる。そこで、次式を用いて粒内破壊および粒界破壊の臨界エネルギー解放率( $G_{Ic}^{trans}$ および $G_{Ic}^{inter}$ )を推定した。

$$G_{IC} = f_{trans} G_{IC}^{trans} + (1 - f_{trans}) G_{IC}^{inter} \quad (5-14)$$

線形回帰の結果、粒内破壊の臨界エネルギー解放率  $G_{IC}^{trans}$  は  $11 \text{ J/m}^2$ 、粒界破壊の臨界エネルギー解放率  $G_{IC}^{inter}$  は  $7.4 \text{ J/m}^2$  となった。すなわち、粒界破壊の臨界エネルギー解放率は粒内破壊の約 67% の値となり、多結晶アルミナよりもき裂が粒内を進展しやすいことがわかった。

また、Fig.5-19 からき裂がどこを進展するかによって多結晶マグネシアの破壊靱性も変化することがわかる。これも多結晶アルミナに関する考察と同様に、粒内あるいは粒界など、き裂が進展可能な経路には固有の臨界エネルギー解放率が存在し、その中で極小値を示すき裂進展経路が現実には起こり得ることを考えれば理解することができる。ただし、粒径の小さな多結晶マグネシアで粒内破面率が増加したのは、多結晶マグネシアの粒内破壊と粒界破壊の臨界エネルギー解放率がほとんど差がないことに関係していると考えられる。以上の考察は、き裂進展経路が変化する場合の粒子分散型複合系セラミックスにも適用でき、この場合の破壊靱性も破面率の変化で説明できるものと考えられる。

なお、Fig.4-32 と Fig.5-19 を比較すると、前章の粒子分散多結晶マグネシアに関する臨界エネルギー解放率の方が、多結晶マグネシアに関する値よりも全体的に若干大きいことがわかる。このことは、き裂が介在物を貫通する時のエネルギー吸収も粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性に影響を及ぼしていることを示唆するものである。

#### 5.4 結言

本章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響について実験的に検討した。すなわち、多結晶アルミナおよび多結晶マグネシアの粒径を変化させ、き裂が粒内あるいは粒界を進展する場合の破壊靱性を比較検討した。どちらの試料においても、CN法による破壊靱性とCSF法による破壊靱性は実験精度の範囲内で一致し、顕著なき裂進展抵抗曲線は認められなかった。これより、CN法は粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として有効であることがわかった。また、どちらの試料においても、粒内破面率の増加と共に破壊靱性が増加した。これは、どちらの試料でも粒界破壊よりも粒内破壊の方が臨界エネルギー解放率が大きく、粒内破壊の起こる頻度に対応して、多結晶体としての破壊靱性が増加するからである。したがって、き裂進展経路が変化する場合の粒子分散型複合系セラミックスにおいても、その破壊靱性は破面率の変化で説明できるものと考えられる。

## 参考文献

- 1) JIS R1601-1981.
- 2) 阪口修司, 村山宣光, 児玉泰治, 若井史博, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 47-51 (1991).
- 3) J.J.Petrovic and M.G.Mendiratta, "Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials", Ed.by S.W.Freiman, ASTM STP678, 83-102 (1979).
- 4) E.M.Passmore, R.M.Spriggs and T.Vasilos, J.Am.Ceram.Soc., 48, 1-6 (1965).
- 5) ファインセラミックス事典編集委員会編, 『ファインセラミックス事典』, 技報堂出版, 2-49 (1987).
- 6) A.G.Evans and R.W.Davidge, Phil.Mag., 20, 373-388 (1969).
- 7) R.M.Spriggs and T.Vasilos, J.Am.Ceram.Soc., 46, 224-228 (1963).
- 8) D.H.Chung, Phil.Mag., 8, 833-841 (1963).

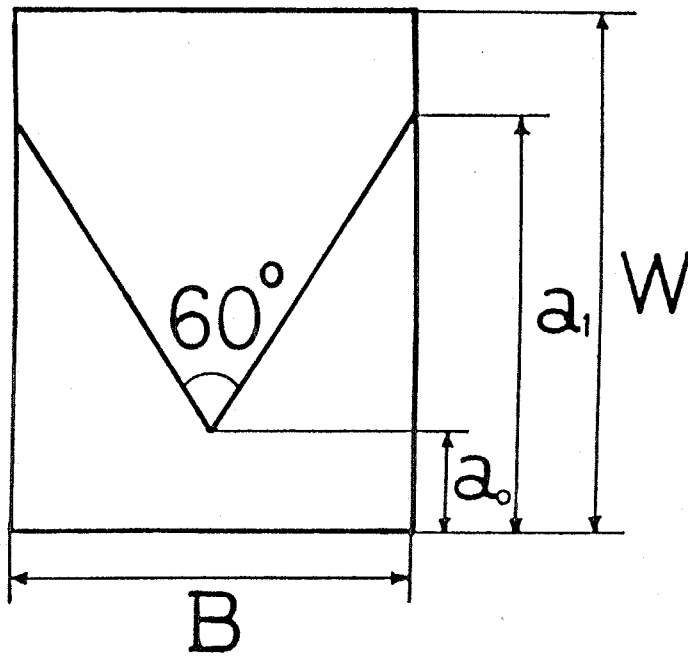
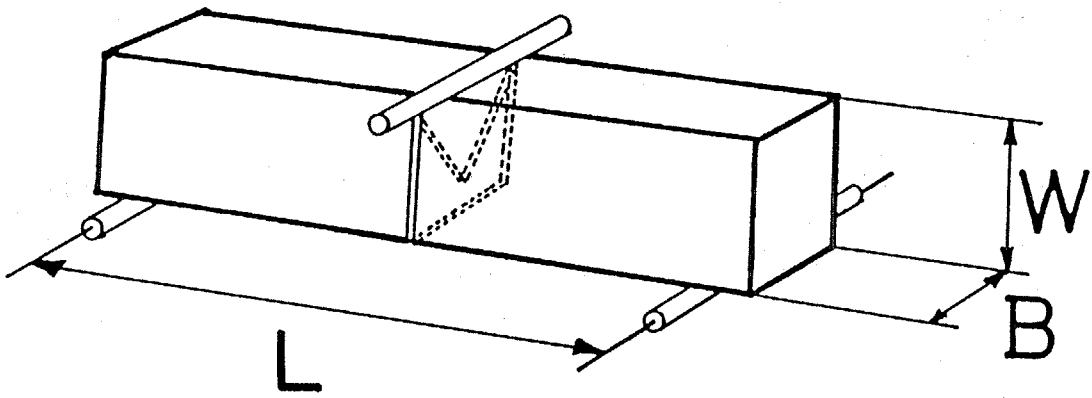


Fig.5-1 Specimen configuration for measuring fracture toughness by chevron-notched beam method.

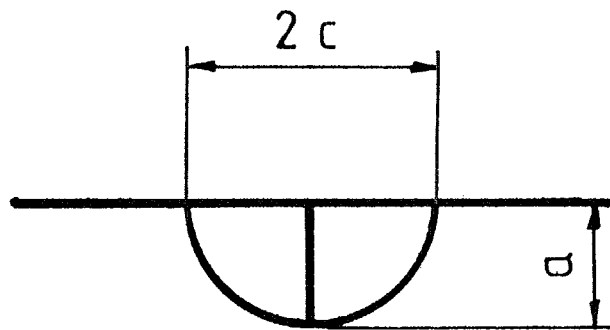
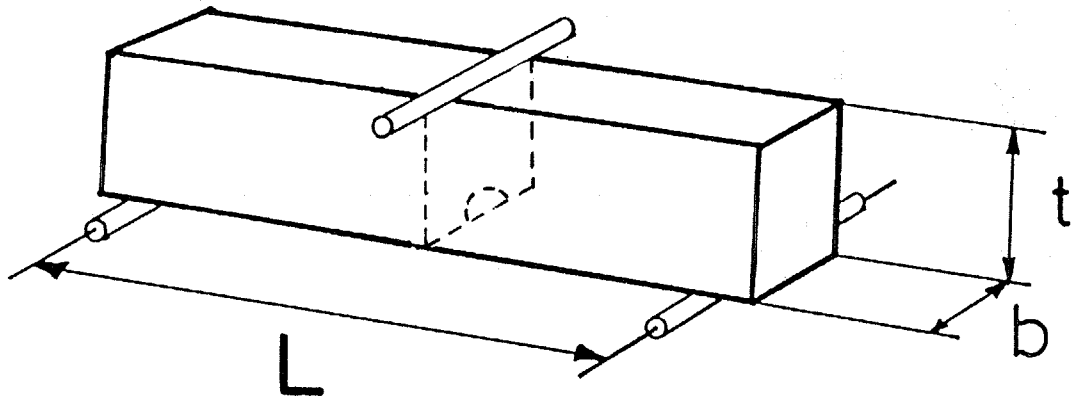


Fig.5-2 Specimen configuration for measuring fracture toughness by controlled surface flaw method.

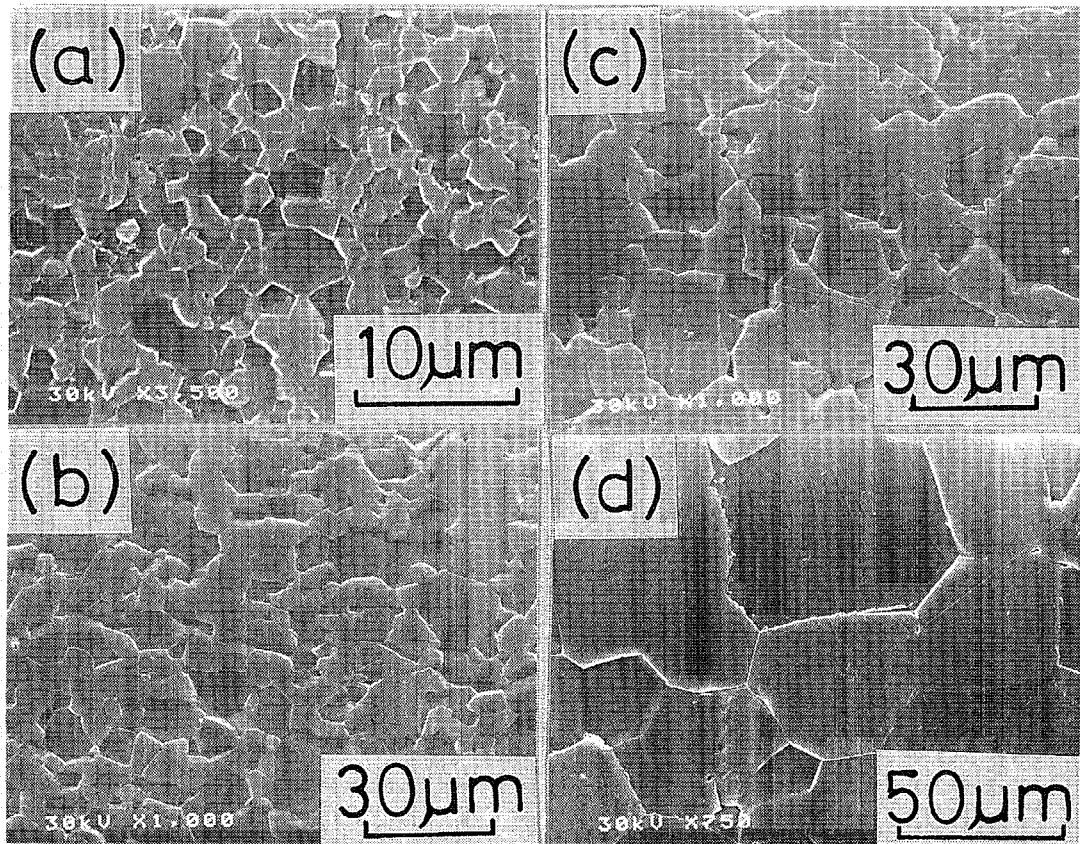


Fig.5-3 Microstructures of polycrystalline alumina with different grain size.

- (a) grain size =  $1.8\mu\text{m}$
- (b) grain size =  $13\mu\text{m}$
- (c) grain size =  $31\mu\text{m}$
- (d) grain size =  $50\mu\text{m}$

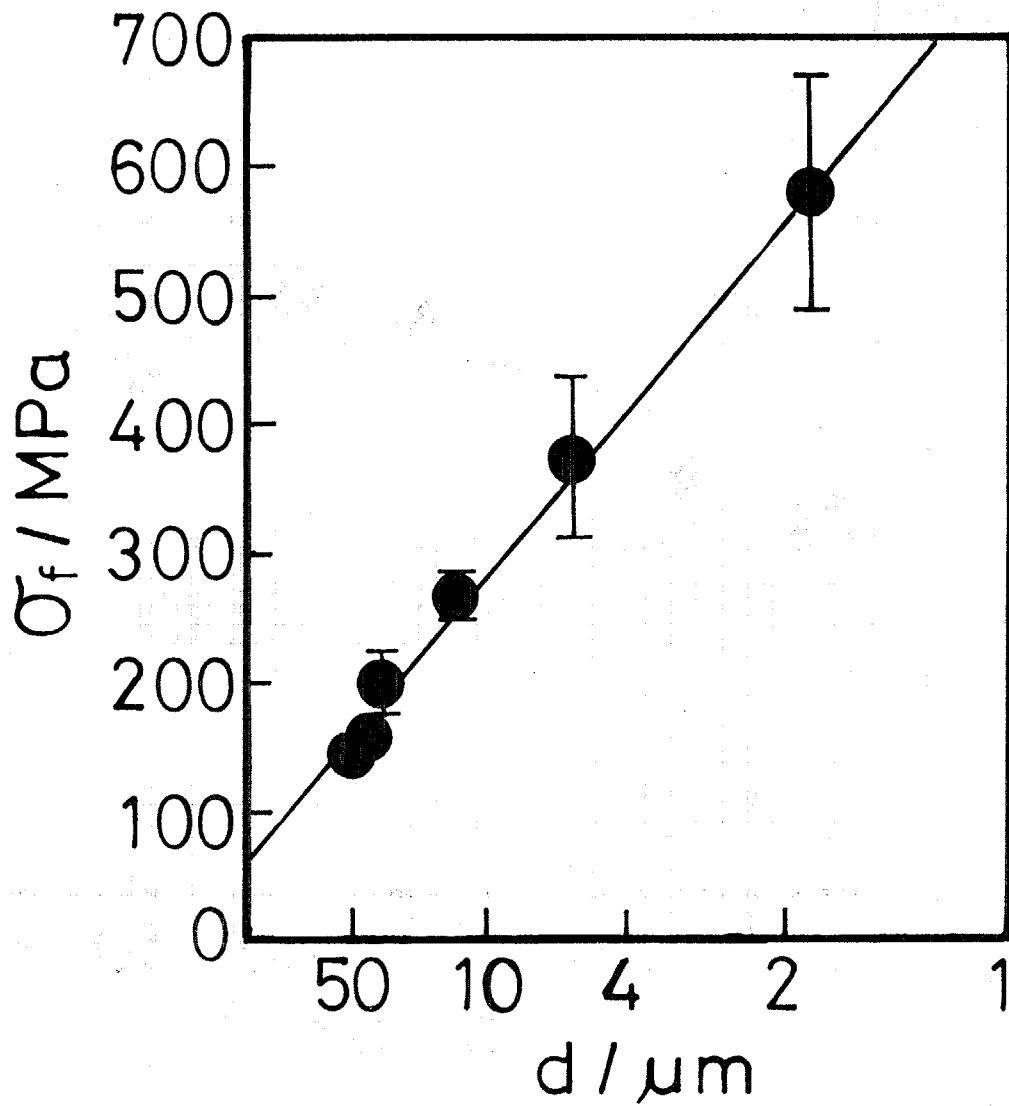


Fig.5-4 Grain-size dependence of fracture stress of polycrystalline alumina.

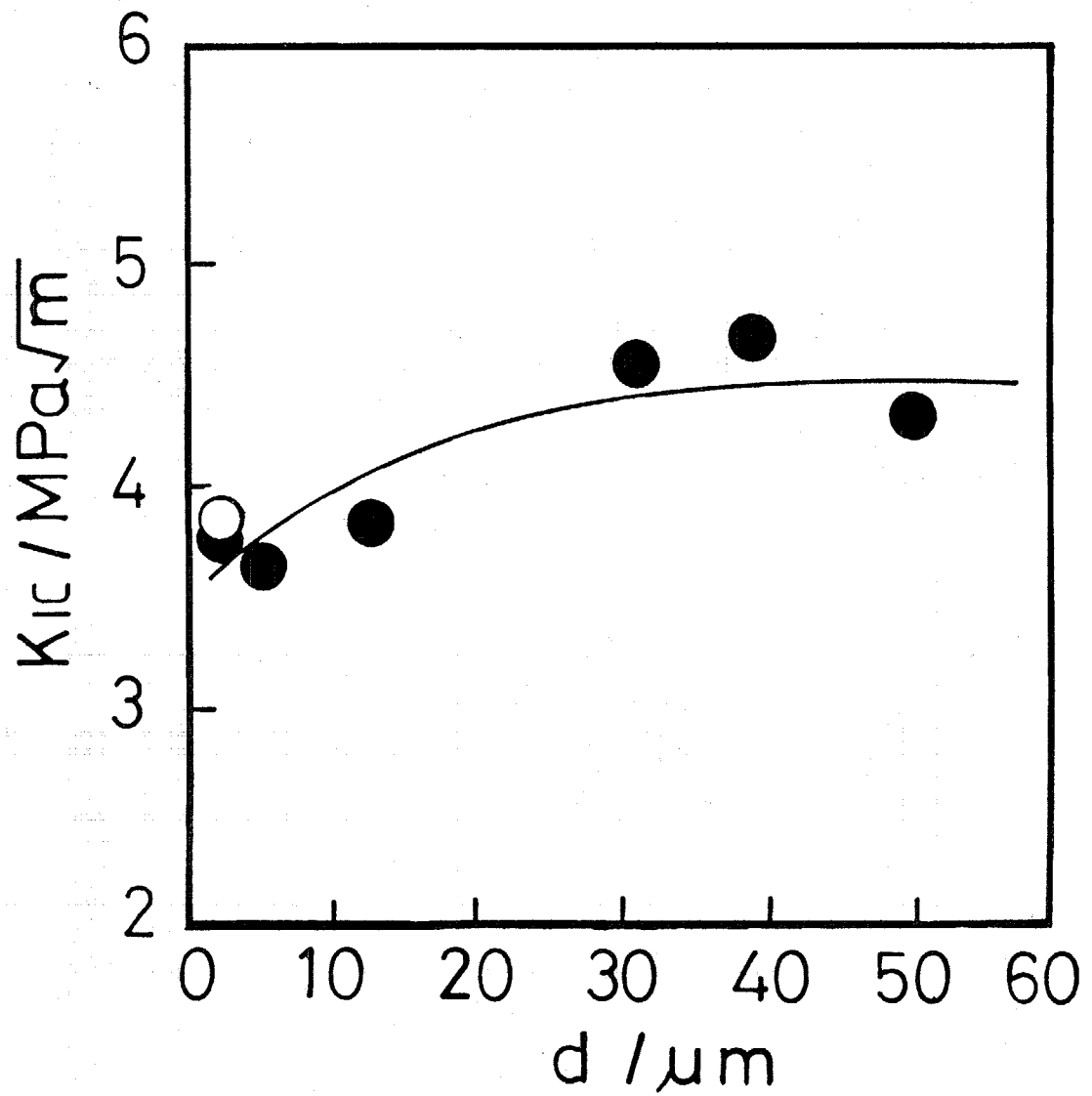


Fig.5-5 Grain-size dependence of fracture toughness of polycrystalline alumina.

- : chevron-notched beam method
- : controlled surface flaw method

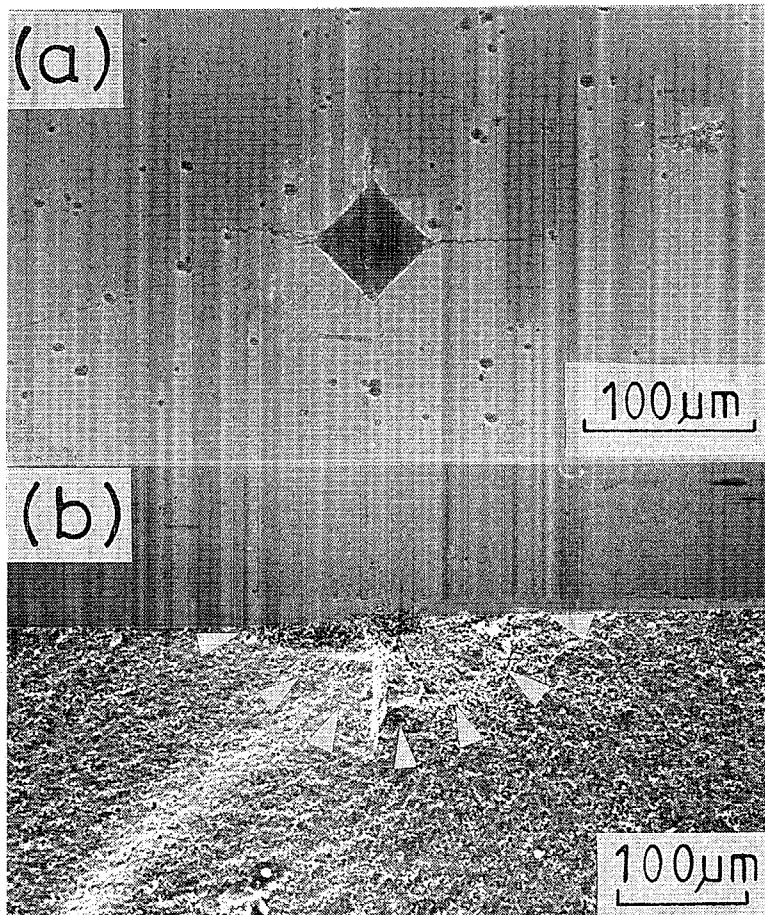


Fig.5-6 A controlled surface flaw of polycrystalline alumina.  
(a) a median/radial crack induced by Vickers indentation  
(b) a fracture surface of CSF specimen. White triangles indicate an initial crack tip.

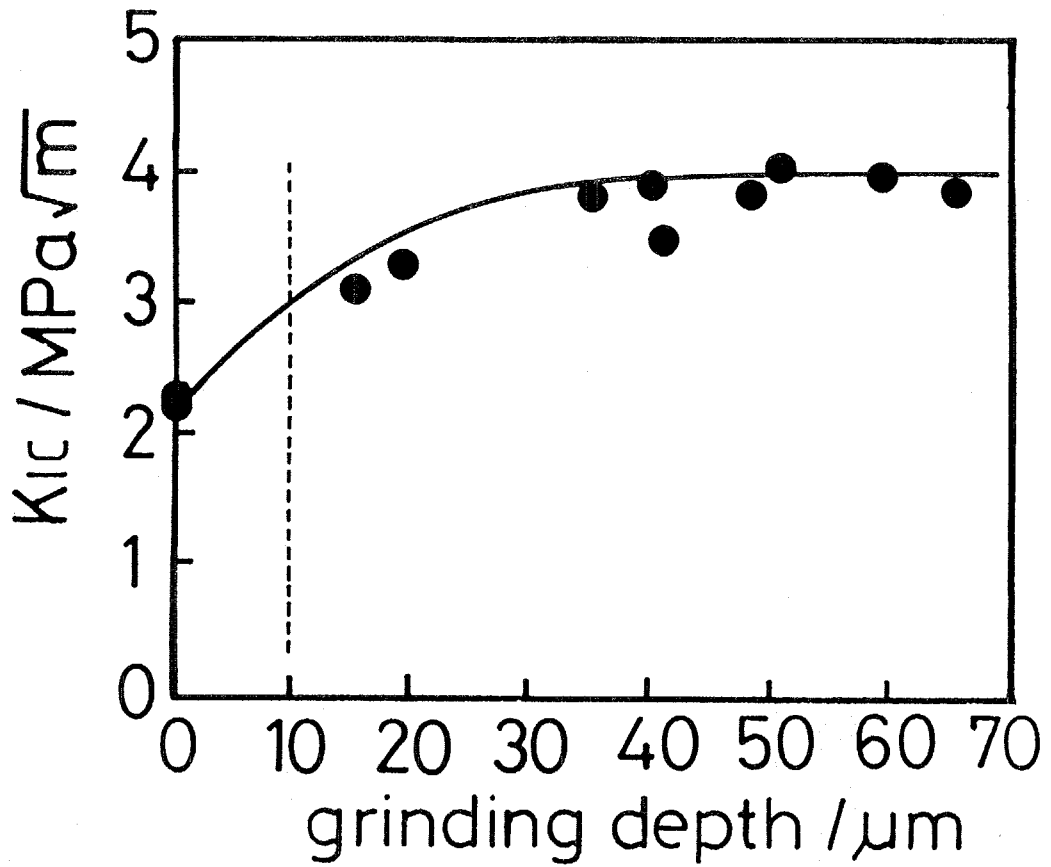


Fig.5-7 The relationship between apparent fracture toughness and grinding depth in polycrystalline alumina. The dotted line indicates the indentation depth.

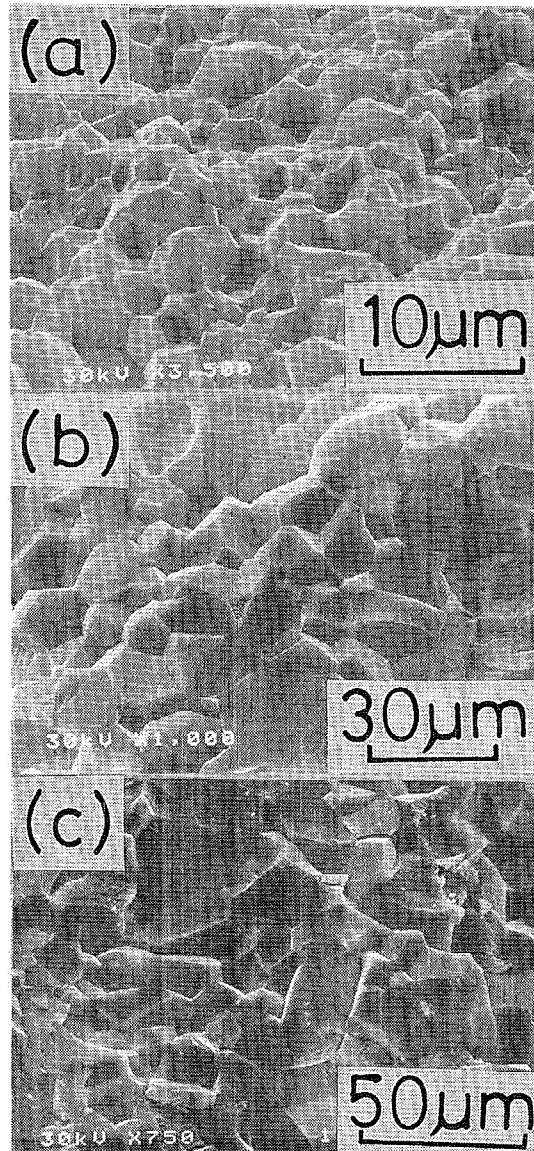


Fig.5-8 Fracture surfaces of polycrystalline alumina(CN specimens).

(a) grain size =  $1.8\mu\text{m}$

(b) grain size =  $13\mu\text{m}$

(c) grain size =  $50\mu\text{m}$

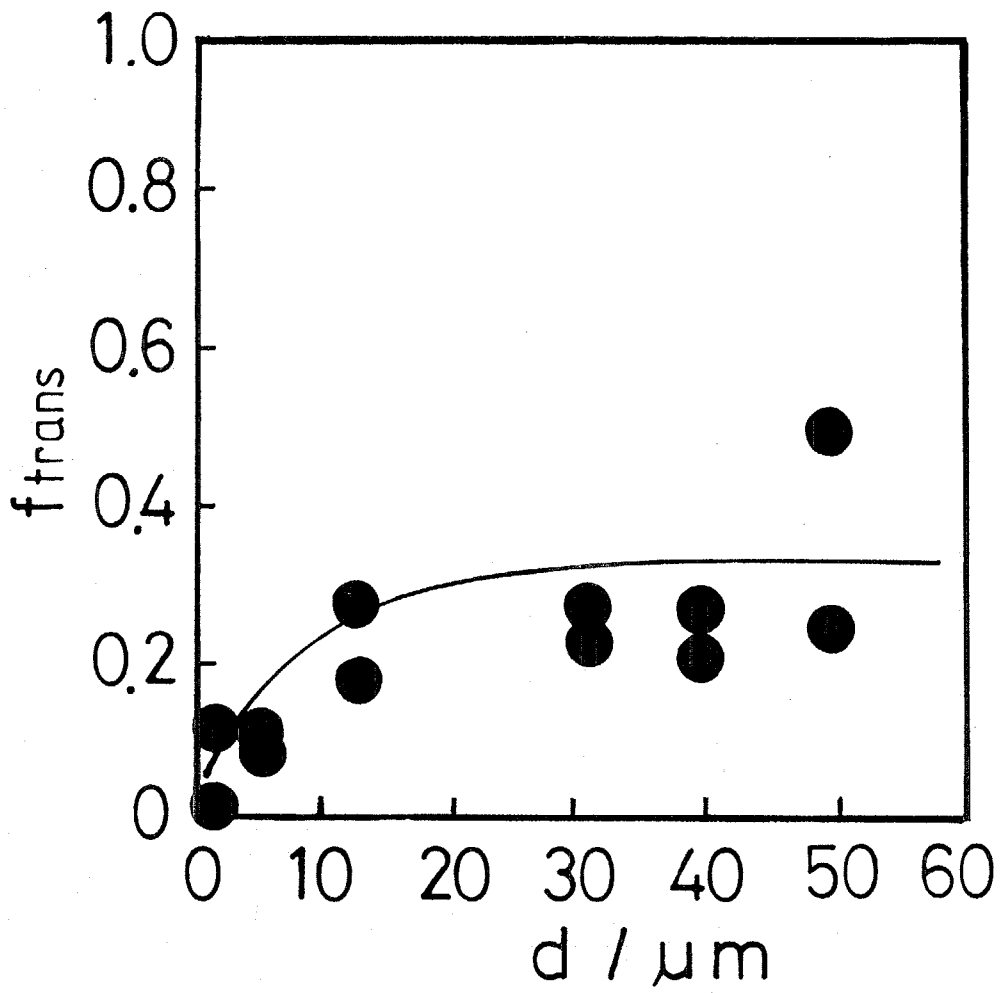


Fig.5-9 Grain-size dependence of fraction of transgranular fracture on fracture surface in polycrystalline alumina.

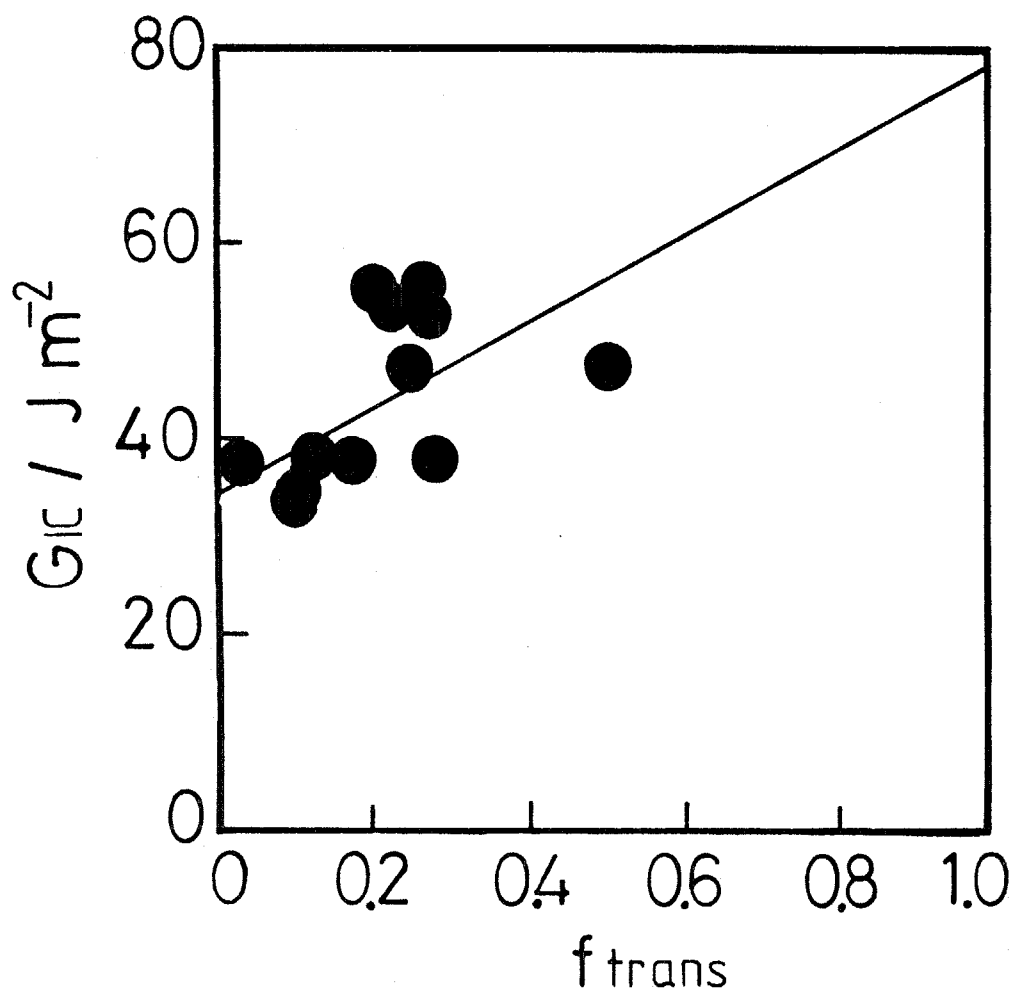


Fig.5-10 The relationship between fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and fraction of transgranular fracture on fracture surface in polycrystalline alumina with different grain size.

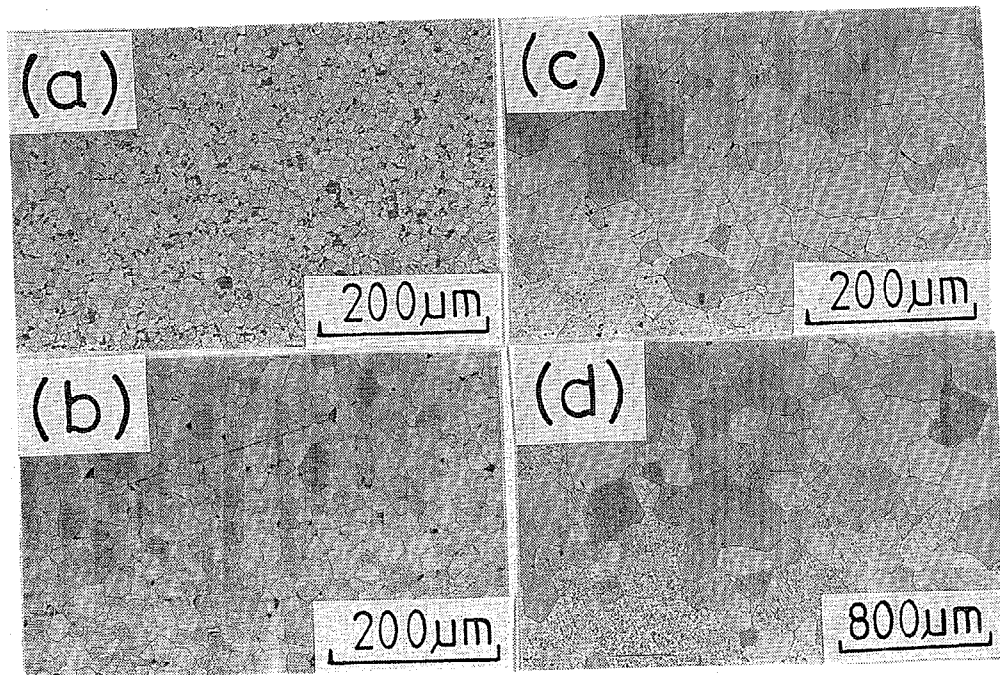


Fig.5-11 Microstructures of polycrystalline magnesia with different grain size.

- (a) grain size =  $18\mu\text{m}$
- (b) grain size =  $40\mu\text{m}$
- (c) grain size =  $120\mu\text{m}$
- (d) grain size =  $270\mu\text{m}$

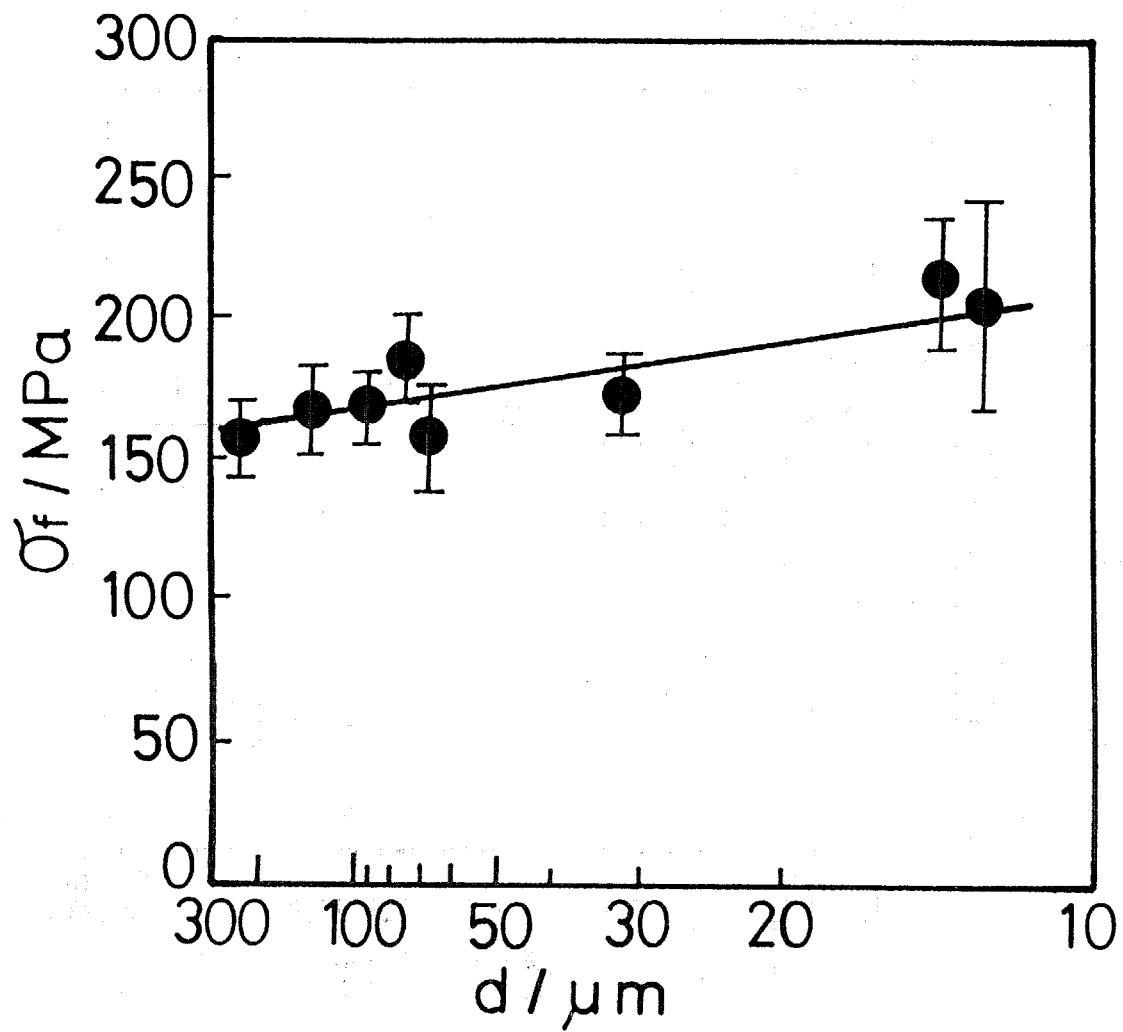


Fig.5-12 Grain-size dependence of fracture stress of polycrystalline magnesia.

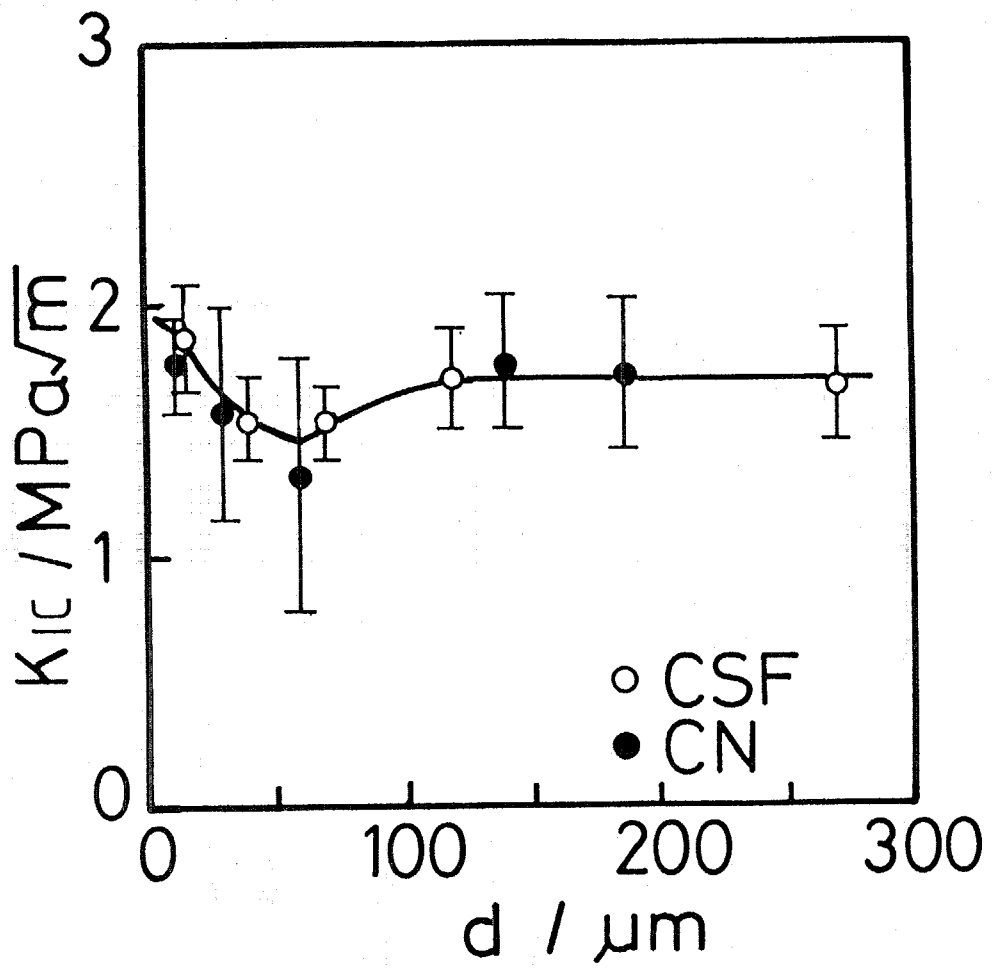


Fig.5-13 Grain-size dependence of fracture toughness of polycrystalline magnesia.

- : chevron-notched beam method
- : controlled surface flaw method

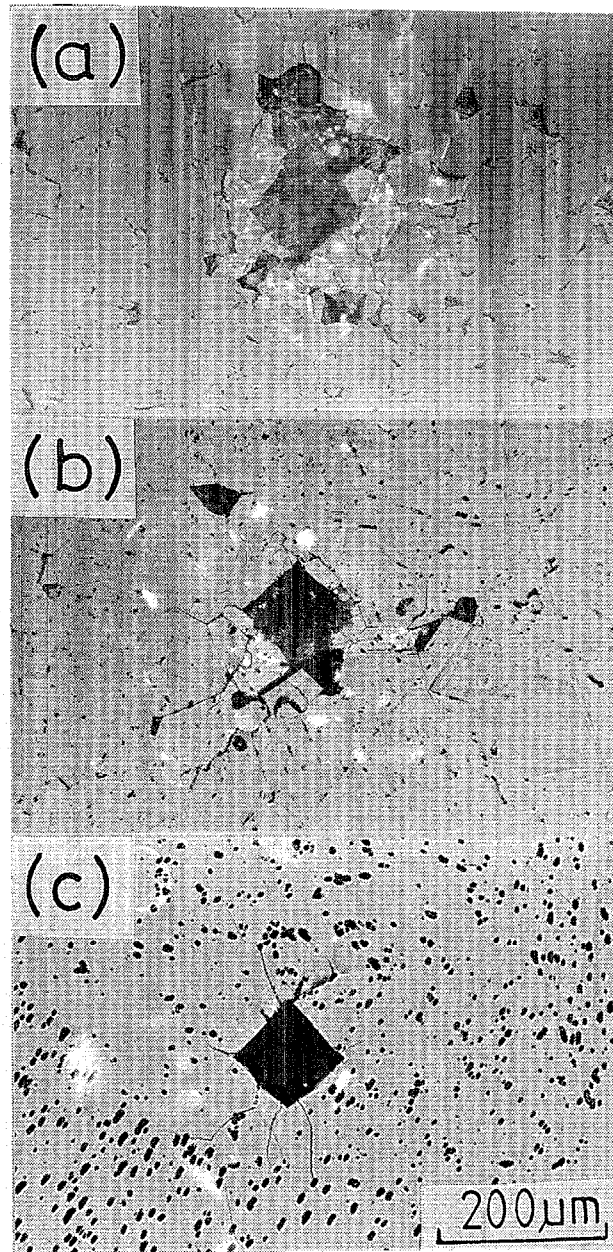


Fig.5-14 A controlled surface flaw of polycrystalline magnesia.

(a) grain size =  $18\mu\text{m}$

(b) grain size =  $70\mu\text{m}$

(c) grain size =  $120\mu\text{m}$

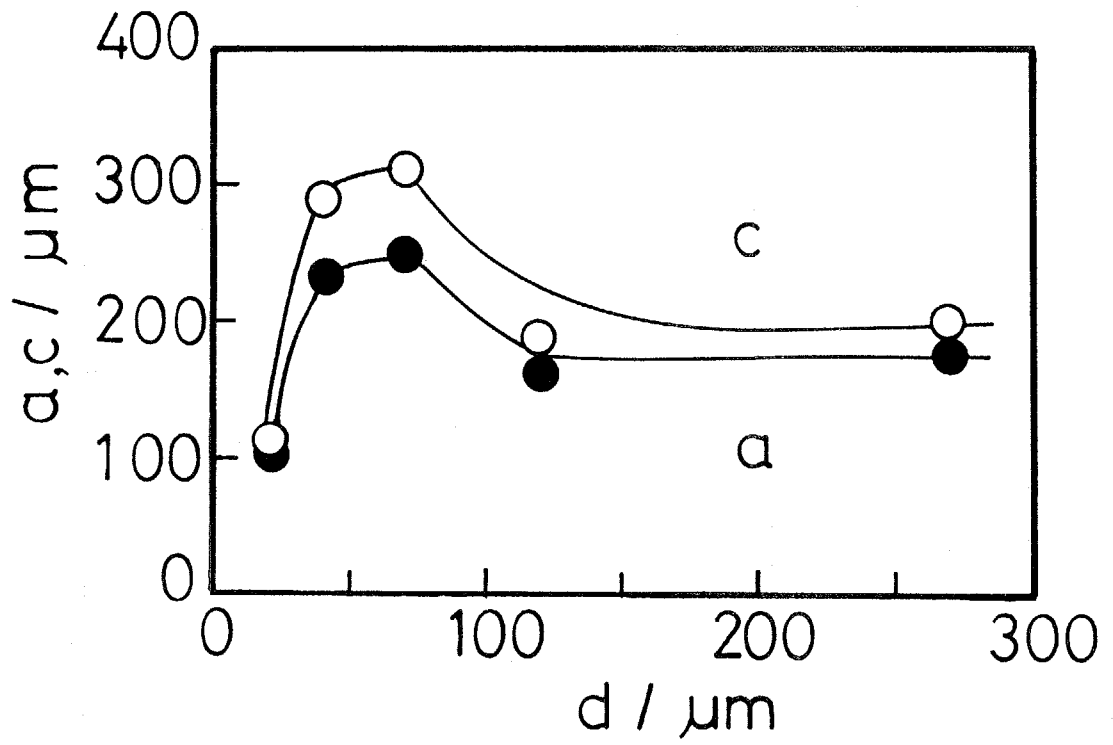


Fig.5-15 Grain-size dependence of crack length (c) and crack depth (a) of polycrystalline magnesia.

○: crack length

●: crack depth

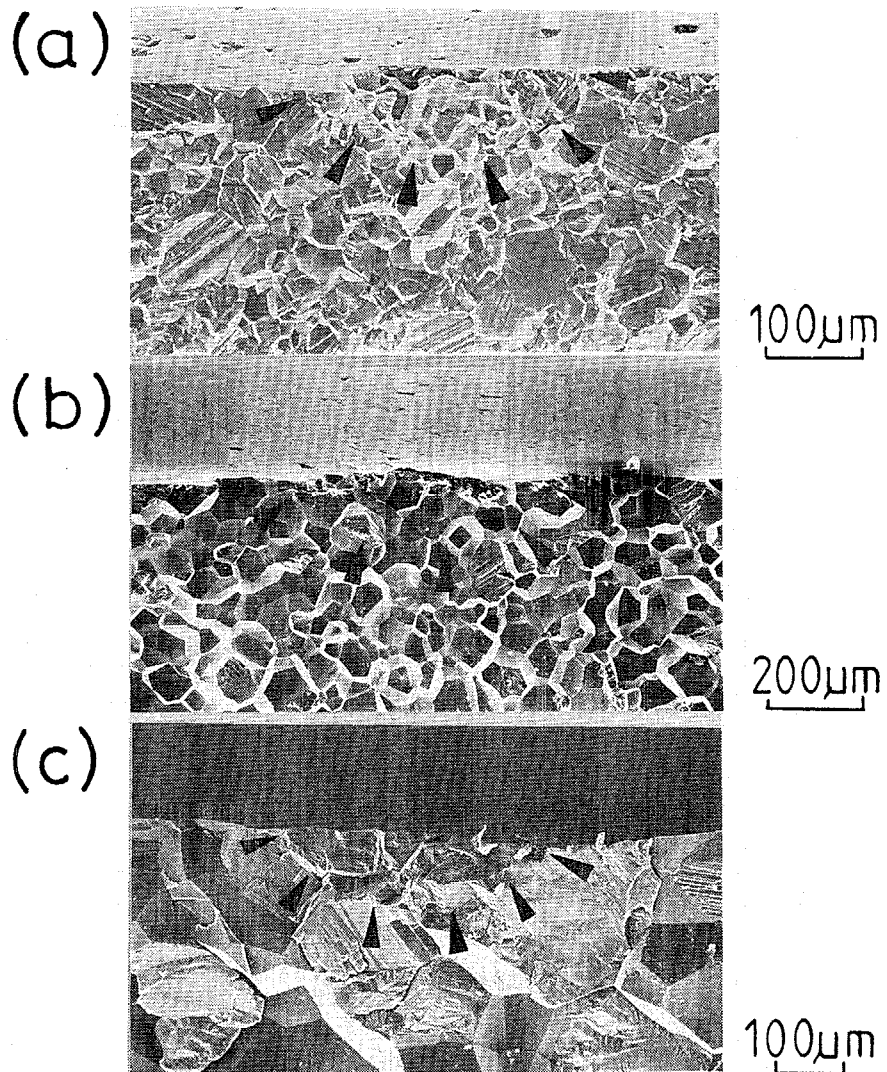


Fig.5-16 Fracture surfaces of polycrystalline magnesia(CSF specimens).  
Black triangles indicate an initial crack tip.  
(a) grain size =  $18\mu\text{m}$   
(b) grain size =  $70\mu\text{m}$   
(c) grain size =  $120\mu\text{m}$

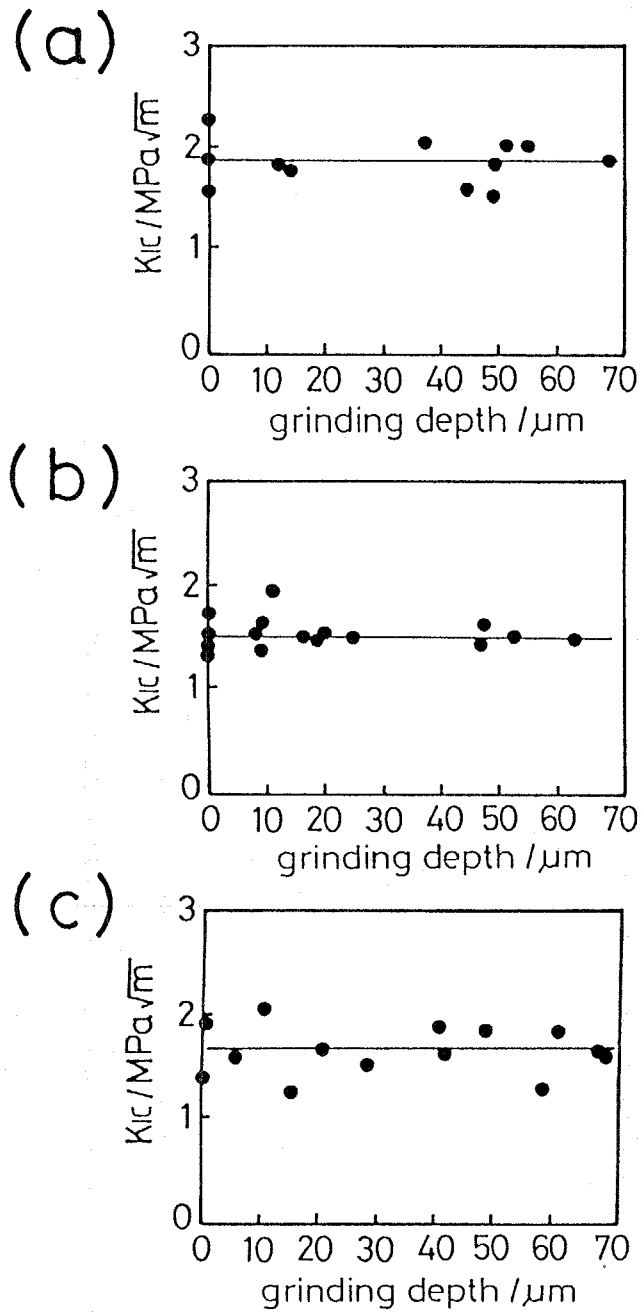


Fig.5-17 The relationship between apparent fracture toughness and grinding depth in polycrystalline magnesia. The dotted line indicates the indentation depth.

- (a) grain size =  $18\mu\text{m}$
- (b) grain size =  $70\mu\text{m}$
- (c) grain size =  $120\mu\text{m}$

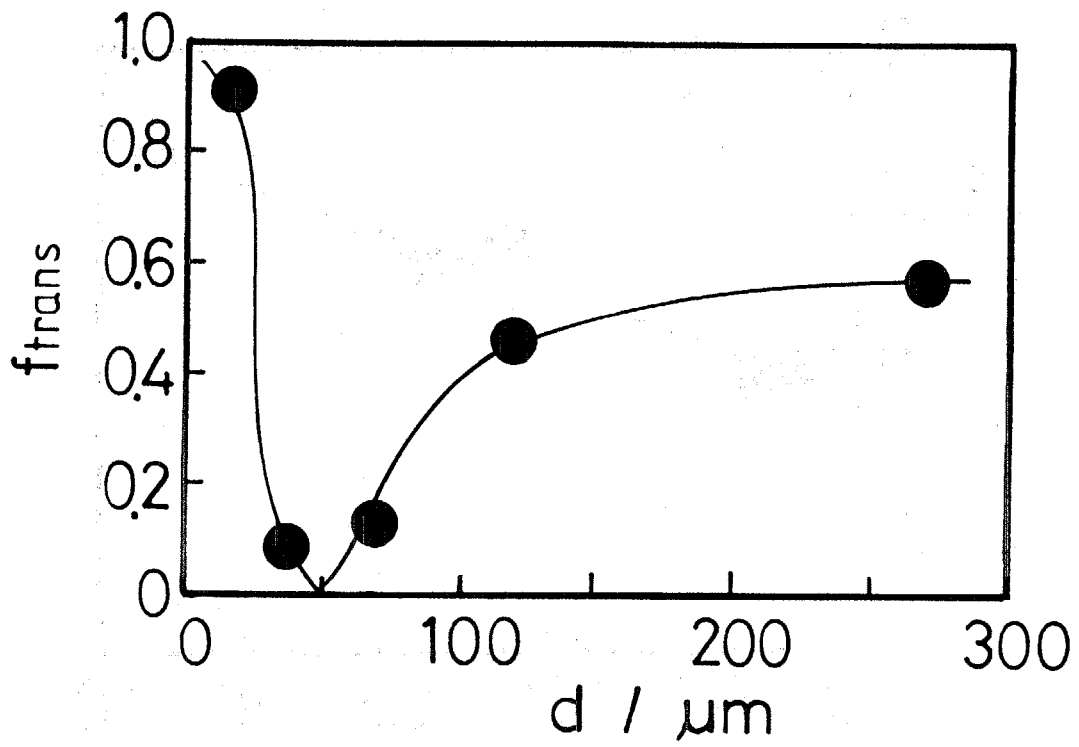


Fig.5-18 Grain-size dependence of fraction of transgranular fracture on fracture surface in polycrystalline magnesia.

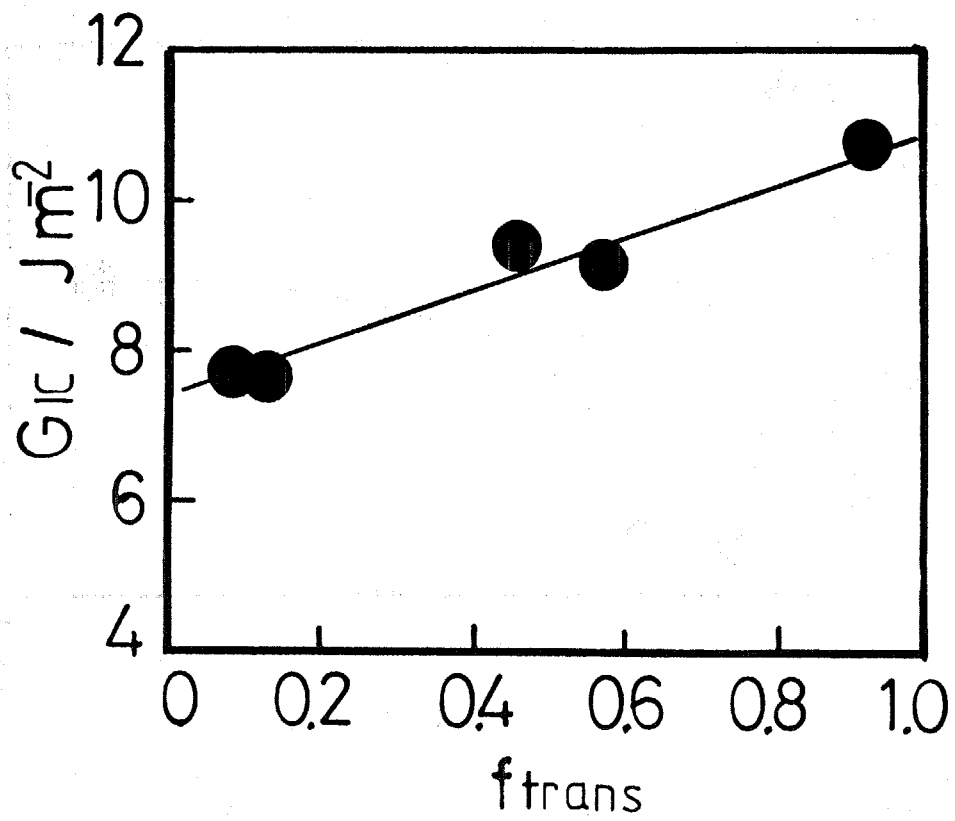


Fig.5-19 The relationship between fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and fraction of transgranular fracture on fracture surface in polycrystalline magnesia with different grain size.

## 第6章 繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法の検討

### 6.1 緒言

第2章から第5章までで、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響について検討してきた。その結果、介在物によってき裂進展経路が変化しない場合には、第2章の理論解析の結果を用いて、破壊靱性に及ぼす介在物の弾性不均一性や熱膨張不均一性の影響を説明することができた。また、介在物によってき裂進展経路が変化する場合には、破面率の変化を用いて、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性を説明することができた。そこで本章では、現時点、方法論が確立されていない繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法について検討することを目的とした。まず、繊維強化型複合系セラミックスの破壊エネルギーに大きな影響を及ぼす強化繊維の破壊応力分布を、欠陥寸法の観点から理論解析を行った。また、2種の炭素繊維の単繊維引張り試験を行い、この理論解析の有効性を実験的に検討した。次に、炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素の破損の進行に伴う全表面積の変化（破壊表面積）をBET吸着法で測定し、この破壊表面積で規格化した実破壊エネルギー（actual fracture energy）が繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として有効かどうかを実験的に検討した。

### 6.2 複数の破壊原因が共存する場合の単繊維の欠陥寸法分布関数の導出

繊維強化型複合系セラミックスの破壊エネルギーには、繊維の引き抜きによる摩擦散逸エネルギーが大きな影響を及ぼしていると考えられている<sup>1,2)</sup>。このような繊維の引き抜きが起こるには、単繊維の破壊応力が適度に分布し、単繊維が主き裂面だけでなく、それ以外の場所でも破断することが必要である<sup>3,4)</sup>。そこで本節では、単繊維の破壊応力分布を欠陥寸法の観点から理解することを目的として、複数の破壊原因が共存する場合の単繊維の破壊応力分布と欠陥寸法分布の関係について理論解析を行った。

#### 6.2.1 複数の破壊原因が共存する場合の欠陥寸法 $d_0$ と破壊位置 $\xi$ に関する結合確率密度関数 $f_A(d_0, \xi)$ の導出

##### (1) 破壊原因 $i$ が存在する場合の破壊応力 $\sigma_m$ と破壊位置 $\xi$ に関する結合確率密度関数 $f_{A_i}(\sigma_m, \xi)$

OhとFinnie<sup>5)</sup>によれば、基準応力（外部負荷により物体内に発生した応力のレベルを示す値で、通常、物体内の最大応力を用いる） $\sigma_m$ が $(\sigma_m, \sigma_m + d\sigma_m)$ の間にある物体が、破壊原因 $i$ により領域 $A_i$ 内の位置 $(\xi, \xi + d\xi)$ で破壊する確率は次式で表される。

$$f_{Ai}(\sigma_m, \xi) d\xi d\sigma_m = \exp(-B_i) \frac{\partial G_i}{\partial \sigma_m} d\xi d\sigma_m \quad (6-1)$$

ここで  $f_{Ai}(\sigma_m, \xi)$  は破壊原因  $i$  だけが存在する場合の破壊応力  $\sigma_m$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数であり、 $B_i$  は破壊原因  $i$  に関する破壊の危険率である。破壊応力  $\sigma_m$  の分布関数としてワイブルの 1 軸分布関数を用いると、 $B_i$  および  $G_i$  はそれぞれ次式で表される。

$$B_i = \int_{\xi_t} G_i d\xi \quad (6-2)$$

$$G_i = \left(\frac{\sigma - \sigma_{ui}}{\sigma_{\theta i}}\right)^{m_i} Y(\sigma, \sigma_{ui}) \left(\frac{dx_i}{d\xi}\right) \quad (6-3)$$

ここで  $\sigma$  は物体内の位置  $\xi$  での最大主応力であり、 $m_i$ 、 $\sigma_{\theta i}$ 、 $\sigma_{ui}$  は破壊原因  $i$  に関するワイブル分布の形状母数、尺度母数、位置母数である。 $dx_i$  は領域  $A_i$  に関する無次元の微小要素（破壊原因  $i$  の存在領域に応じて、体積要素、面積要素、線素のいずれかをとる）である。また、(6-2) 式中の積分範囲  $\xi_t$  は  $x_i$  の全領域  $A_i$  について計算することを意味し、 $Y(\sigma, \sigma_{ui})$  はヘビサイドのステップ関数である。

本節では単繊維の引張り試験を解析し、破壊原因  $i$  として内部欠陥と表面欠陥の 2 種類が共存する場合を考える。内部欠陥のモデルとして Fig.6-1(a) に示すような、き裂面が引張り軸に垂直な直径  $d$  の円盤状き裂を考える。また、表面欠陥のモデルとして Fig.6-1(b) に示すような、き裂面が引張り軸に垂直な直径  $d$  の半円盤状き裂を考える。(6-1) 式に (6-2) 式と (6-3) 式を代入すると、内部欠陥 ( $i=1$ ) あるいは表面欠陥 ( $i=2$ ) が存在する場合の破壊応力  $\sigma_m$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_{Ai}(\sigma_m, \xi)$  はそれぞれ具体的に次式のように表される。ただし、位置母数  $\sigma_{ui}$  ( $i=1, 2$ ) はいずれも 0 と仮定した。

$$f_{Ai}(\sigma_m, \xi) = \exp\left\{-A_{e,i} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{\theta i}}\right)^{m_i}\right\} \cdot m_i \sigma_m^{m_i-1} \left(\frac{1}{\sigma_{\theta i}}\right) \left(\frac{dx_i}{d\xi}\right) \quad (6-4)$$

ここで、 $A_{e,1}$  および  $A_{e,2}$  はそれぞれ内部欠陥および表面欠陥に関する無次元の有効体積、有効表面積であり、単繊維の半径を  $r$ 、試験片のゲージ長さを  $L$  とすると、次式で表される。

$$A_{e,1} = \pi r^2 L \quad (6-5)$$

$$A_{e,2} = 2\pi r L \quad (6-6)$$

(2) 内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の破壊応力  $\sigma_m$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_A(\sigma_m, \xi)$

内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の破壊応力  $\sigma_m$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_A(\sigma_m, \xi)$  は、競合リスクモデルを仮定すると次式で表される<sup>6)</sup>。

$$f_A(\sigma_m, \xi) = \prod_{i=1}^2 R_i(\sigma_m) \times \sum_{j=1}^2 \lambda_j(\sigma_m, \xi) \quad (6-7)$$

ここで  $R_i(\sigma_m)$  は破壊原因  $i$  に関する信頼度、 $\lambda_j(\sigma_m, \xi)$  は破壊原因  $j$  に関する故障率でそれぞれ次式で表される。

$$\begin{aligned} R_i(\sigma_m) &= 1 - \int_0^{\sigma_m} \int_{\xi_t} f_{A_i}(\sigma_m, \xi) d\xi d\sigma_m \\ &= \exp\left\{-A_{e_i} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{\theta i}}\right)^{m_i}\right\} \end{aligned} \quad (6-8)$$

$$\begin{aligned} \lambda_j(\sigma_m, \xi) &= \frac{f_{A_j}(\sigma_m, \xi)}{R_j(\sigma_m)} \\ &= m_j (\sigma_m)^{m_j-1} \left(\frac{1}{\sigma_{\theta j}}\right)^{m_j} \left(\frac{dx_j}{d\xi}\right) \end{aligned} \quad (6-9)$$

すなわち (6-7) 式の  $\prod_{i=1}^2 R_i(\sigma_m)$  は基準応力が 0 から  $\sigma_m$  までの間で、どの破壊原因でも破壊しない確率であり、 $\sum_{j=1}^2 \lambda_j(\sigma_m, \xi) d\sigma_m$  は基準応力が  $\sigma_m$  から  $\sigma_m + d\sigma_m$  となる間で、どれかの破壊原因で破壊する確率である。(6-8) 式と (6-9) 式を (6-7) 式に代入すると、複数の破壊原因が共存する場合の破壊応力  $\sigma_m$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_A(\sigma_m, \xi)$  が具体的に次式のように表せる。

$$\begin{aligned} f_A(\sigma_m, \xi) &= \prod_{i=1}^2 \exp\left\{-A_{e_i} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{\theta i}}\right)^{m_i}\right\} \\ &\quad \times \sum_{j=1}^2 m_j (\sigma_m)^{m_j-1} \left(\frac{1}{\sigma_{\theta j}}\right)^{m_j} \left(\frac{dx_j}{d\xi}\right) \end{aligned} \quad (6-10)$$

(3) 内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の欠陥寸法  $d_o$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_A(d_o, \xi)$  の導出

松尾と北上<sup>6)</sup>は単一モードの結合確率密度関数  $f_{A_i}(d_o, \xi)$  を破壊位置の確率論から導出したが、ここでは競合モードにおける欠陥寸法  $d_o$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_A(d_o, \xi)$  を新たに導出する。それには (6-10) 式

を破壊応力  $\sigma_m$  の関数から欠陥寸法  $d_c$  の関数に変数変換しなければならない。線形弾性破壊力学によれば、単繊維の破壊靱性を  $K_{Ic}$  とすると、破壊応力  $\sigma_m$  とき裂の直径  $d_c$  は一般に次式で関係づけられる<sup>7)</sup>。

$$K_{Ic} = Y_i \sigma_m \sqrt{\left(\frac{\pi}{2}\right) d_c} \quad (6-11)$$

$$|J_i| = \left| \frac{\partial \sigma_m}{\partial d_c} \right| = \frac{\partial}{\partial d_c} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_i^{-1} \right) \quad (6-12)$$

ここで  $Y_i$  ( $i = 1, 2$ ) はき裂の形状係数であり、欠陥寸法  $d_c$  と単繊維の直径  $2r$  との比の関数になっている。また、 $|J_i|$  は積分の変数変換に関するヤコビアンである。これを用いて変数変換すると、内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の欠陥寸法  $d_c$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_A(d_c, \xi)$  は次式となる。

$$\begin{aligned} f_A(d_c, \xi) &= \prod_{i=1}^2 \exp \left\{ -A_{e_i} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sigma_{\theta_i} \sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_i^{-1} \right)^{m_i} \right\} \\ &\times \sum_{j=1}^2 m_j \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_j^{-1} \right)^{m_j-1} \\ &\cdot \left( \frac{1}{\sigma_{\theta_j}} \right)^{m_j} \frac{\partial}{\partial d_c} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_j^{-1} \right) \left( \frac{dx_j}{d\xi} \right) \end{aligned} \quad (6-13)$$

一方、(6-4) 式の破壊原因  $i$  が存在する場合の破壊応力  $\sigma_m$  と破壊位置  $\xi$  に関する結合確率密度関数  $f_{A_i}(\sigma_m, \xi)$  も、同様に変数変換すると次式となる。

$$\begin{aligned} f_{A_i}(d_c, \xi) &= \exp \left\{ -A_{e_i} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sigma_{\theta_i} \sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_i^{-1} \right)^{m_i} \right\} \\ &\times m_i \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_i^{-1} \right)^{m_i-1} \\ &\cdot \left( \frac{1}{\sigma_{\theta_i}} \right)^{m_i} \frac{\partial}{\partial d_c} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_c^{-1/2} Y_i^{-1} \right) \left( \frac{dx_i}{d\xi} \right) \end{aligned} \quad (6-14)$$

(6-14) 式を用いて、破壊原因  $i$  に関する信頼度  $R_i(d_c)$  と破壊原因  $j$  に関する故障率  $\lambda_j(d_c, \xi)$  を計算すると次式となる。

$$\begin{aligned}
R_i(d_0) &= 1 - \int_{\infty}^{d_0} \int_{\xi_t} f_{Ai}(d_0, \xi) d\xi d(d_0) \\
&= \exp \left\{ -A_{0i} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sigma_{0i} \sqrt{\pi}} d_0^{-1/2} Y_i^{-1} \right)^{m_i} \right\} \quad (6-15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_j(d_0, \xi) &= \frac{f_{Aj}(d_0, \xi)}{R_j(d_0)} \\
&= m_j \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_0^{-1/2} Y_j^{-1} \right)^{m_j-1} \\
&\quad \cdot \left( \frac{1}{\sigma_{0j}} \right)^{m_j} \frac{\partial}{\partial d_0} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} d_0^{-1/2} Y_j^{-1} \right) \left( \frac{d x_j}{d \xi} \right) \quad (6-16)
\end{aligned}$$

上2式と(6-13)式とを比較すると、内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の欠陥寸法 $d_0$ と破壊位置 $\xi$ に関する結合確率密度関数 $f_A(d_0, \xi)$ は $R_i(d_0)$ 、 $\lambda_j(d_0, \xi)$ を用いて次式のように表せることがわかる。

$$f_A(d_0, \xi) = \prod_{i=1}^2 R_i(d_0) \times \sum_{j=1}^2 \lambda_j(d_0, \xi) \quad (6-17)$$

すなわち、競合リスクモデルに基づく結合確率密度関数 $f_A(\sigma_m, \xi)$ は、破壊応力 $\sigma_m$ から欠陥寸法 $d_0$ に変数変換しても、競合リスクモデル自身は保存されている。

### 6.2.2 内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の欠陥寸法分布関数 $F_A(d_0)$ の導出

(6-13)式を破壊位置 $\xi$ については全領域で積分し、欠陥寸法については無限大から $d_0$ まで積分することにより、欠陥寸法 $d_0$ に関する周辺分布 $F_A(d_0)$ は次式のように求められる。

$$\begin{aligned}
F_A(d_0) &= \int_{\infty}^{d_0} \int_{\xi_t} f_A(d_0, \xi) d\xi d(d_0) \\
&= 1 - \exp \left\{ -\sum_{i=1}^2 A_{0i} \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sigma_{0i} \sqrt{\pi}} d_0^{-1/2} Y_i^{-1} \right)^{m_i} \right\} \quad (6-18)
\end{aligned}$$

上式が内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の欠陥寸法分布関数であり、 $F_A(d_0)$ は欠陥寸法 $d_0$ における破壊確率を与えている。なお、(6-10)式の内部欠陥と表面欠陥が共存する場合の破壊応力 $\sigma_m$ と破壊位置 $\xi$ に関する結合確率密度関数

$f_A(\sigma_m, \xi)$  を用いると、破壊応力  $\sigma_m$  に関する周辺分布  $F_A(\sigma_m)$  も次式のように求められる。

$$\begin{aligned} F_A(\sigma_m) &= \int_0^{\sigma_m} \int_{\xi_t} f_A(\sigma_m, \xi) d\xi d\sigma_m \\ &= 1 - \exp\left\{-\sum_{i=1}^2 A_{e,i} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{0i}}\right)^{m_i}\right\} \end{aligned} \quad (6-19)$$

これは通常、競合モードワイブル分布としてよく知られているものである<sup>8)</sup>。(6-18)式と(6-19)式を比較すると、両者は形式の上では同じであり、単繊維の引張り試験における欠陥寸法分布も破壊応力に関する競合モードワイブル分布と類似の関数で表されることがわかる。このことは破壊応力としての基準応力  $\sigma_m$  が欠陥寸法  $d_0$  に1対1に対応するためであると考えられる。したがって、ある破壊原因による欠陥寸法データにとって、他の破壊原因による欠陥寸法データは打ち切りデータとして扱う必要がある。

このような破壊応力や欠陥寸法の部分データに対しては、単一モードワイブル分布および単一モード欠陥寸法分布が適用でき、それぞれ次式で表される。

$$F_{A,i}(\sigma_m) = 1 - \exp\left\{-A_{e,i} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{0i}}\right)^{m_i}\right\} \quad (6-20)$$

$$F_{A,i}(d_0) = 1 - \exp\left\{-A_{e,i} \left(\frac{K_{Ic}\sqrt{2}}{\sigma_{0i}\sqrt{\pi}} d_0^{-1/2} Y_i^{-1}\right)^{m_i}\right\} \quad (6-21)$$

ここで得られた単一モード欠陥寸法分布は、HuntとMcCartney<sup>9)</sup>が単軸引張り応力状態に対して導出した結果と一致している。

### 6.2.3 複数の破壊原因が共存する場合の単繊維の欠陥寸法分布の推定法

破面観察により、欠陥寸法データ個々の破壊原因が同定できる場合を考える。破壊原因別に分類した部分データに対しては、それぞれ(6-21)式で示した単一モードの欠陥寸法分布関数  $F_{A,i}(d_0)$  が適用できる。(6-21)式の2回対数をとって整理すると、次式となる。

$$\begin{aligned} &\ln \ln \left( \frac{1}{1 - F_{A,i}(d_0)} \right) \\ &= -\frac{m_i}{2} \ln(d_0 Y_i^{-2}) + \ln A_{e,i} \left( \frac{K_{Ic}\sqrt{2}}{\sigma_{0i}\sqrt{\pi}} \right)^{m_i} \end{aligned} \quad (6-22)$$

これより縦軸を  $\ln \ln \{1 / (1 - F_{A,i})\}$  に、横軸を  $\ln(d_0 Y_i^{-2})$  にとると、傾きが  $-m_i/2$  ( $i=1, 2$ ) の直線が得られることがわかる。したがって、

測定された各破壊原因別の欠陥寸法データを(6-22)式で整理すると、破壊原因別の形状母数 $m_i$ 、あるいは破壊靱性と尺度母数の比 $K_{Ic}/\sigma_{0i}$ が推定できる。ただし、各データの $F_{0i}$ には打ち切りデータを考慮した破壊確率を与えなければならない<sup>8)</sup>。なお、 $d_0 Y_i^{-1/2}$ は単繊維という有限体中での実際の欠陥寸法 $d_0$ を無限体中の内部欠陥あるいは半無限体中の表面欠陥の寸法に仮想的に換算した等価欠陥寸法と考えればよい。

一方、破壊原因別の形状母数、尺度母数および単繊維の破壊靱性が既知であれば、これらを(6-22)式に代入することにより、破壊原因別の欠陥寸法分布を推定できることがわかる。ワイブル分布の形状母数、尺度母数は、破壊原因別に分類した破壊応力データを(6-20)式の単一モードワイブル分布で解析することにより求められる。また、破壊靱性は(6-11)式を変形した次式から求められる。

$$\sigma_m = \left( \frac{K_{Ic} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \right) (d_0^{-1/2} Y_i^{-1}) \quad (6-23)$$

すなわち、縦軸に破壊応力 $\sigma_m$ を、横軸に $d_0^{-1/2} Y_i^{-1}$ をとってデータをプロットすれば、原点を通る直線が得られ、その傾きから破壊靱性 $K_{Ic}$ が求められる。

以上の解析では、破壊原因として内部欠陥と表面欠陥の2種類を考えたが、破壊原因が3つ以上に分類できる場合でも、同様な解析が可能である。また、本解析では欠陥の形状を円盤状あるいは半円盤状で一定と考えたが、いろいろな軸比を持つ楕円状あるいは半楕円状き裂が混在する場合でも、個々の欠陥形状に対応した形状係数を用いれば同様な議論ができる。

### 6.3 炭素繊維の欠陥寸法分布の推定

前節では単繊維の破壊応力分布と欠陥寸法分布の関係について理論解析を行い、単繊維の破壊応力分布のパラメータと破壊靱性から欠陥寸法分布が推定できることを示した。そこで本節では、2種のPAN系炭素繊維の単繊維引張り試験を行い、実験的に求めた破壊応力分布のパラメータと破壊靱性から炭素繊維の欠陥寸法分布を推定した。また、これを実際の欠陥寸法データと比較して、前節の理論解析の有効性を実験的に検討した。

#### 6.3.1 実験方法

##### (1) 試料

試料にはPAN系高強度炭素繊維A(東レ)とPAN系高弾性炭素繊維B(東レ)を用いた。両者ともにサイジング処理を行っていない繊維で、フィラメント数は3000本である。

## (2) 単繊維引張り試験

単繊維引張り試験は炭素繊維試験法<sup>10)</sup>に準拠して行った。まず、適当な長さに切り取った繊維束から損傷を与えないように単繊維を採取し、方眼紙で作った台紙に瞬間接着剤（アロンアルファ）で固定した。この台紙をスライドガラスに張り付け、合田ら<sup>11)</sup>の方法に従ってゼリー状パック液（コーサー：ジョリファム）で繊維の表面を包んだ。これは炭素繊維などの脆性繊維が破断した瞬間に細かい破片となって飛び散るのを防ぐためである。このようにすると1次破面の観察が可能となる。次に、この引張り試験片を治具に取り付けて、材料試験機（島津製作所：DCS-R-10TS）で引張り試験を行った。ゲージ長さLは25mm、クロスヘッド速度0.5mm/minとした。破壊荷重 $W_f$ は500gfロードセルで測定した。試験片本数は試料Aで48本、試料Bで32本である。それぞれの試験片について、次式から破壊応力 $\sigma_m$ を算出した。

$$\sigma_m = \frac{W_f}{A} \quad (6-24)$$

ここで、Aは各試験片の断面積であり、破面の走査型電子顕微鏡写真からプランメータで測定した。

## (3) 破面観察

塗布したゼリー状パック液を除去するために破断後の試験片を温水中で洗浄し、1次破面を有する試験片を得た。これを走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-T220）によって観察し、それぞれの試験片について破壊源の同定、繊維断面積Aおよび欠陥寸法d<sub>c</sub>の測定を行った。観察倍率は10000倍で、加速電圧は25kVを用いた。

### 6.3.2 実験結果および考察

#### (1) 欠陥の同定と欠陥寸法の測定

Table 6-1に試料A、Bの平均破壊応力 $\langle \sigma_m \rangle$ の実験結果を示す。カタログデータ<sup>12)</sup>によれば試料Aの平均破壊応力は $3.5 \times 10^3 \text{MPa}$ であり、試料Bの平均破壊応力は $2.8 \times 10^3 \text{MPa}$ である。これより、今回の破壊応力データはカタログデータにほぼ対応した結果であることがわかる。

Fig.6-2に各試料の代表的な破面を示す。試料Aでは48本中31本がFig.6-2(a)に示す表面欠陥で破壊した。残りの17本は破壊原因が不明のものであった。一方、試料BではFig.6-2(b)に示すように32本中20本が表面欠陥で破壊し、残りの12本は破壊原因が不明なものであった。そこで以下の考察では、表面欠陥で破壊した試験片に着目し、これ以外のデータは打ち切りデータとして競合モードで扱った。

なお、Fig.6-2から今回用いた炭素繊維の断面は円形ではなく、かなり不規則な

形状をしていることがわかる。このような場合には表面欠陥の寸法を半径方向の長さで測定することが非常に難しい。なぜならば、それぞれの試験片に対して欠陥が存在しない場合の断面形状を想定し、その外周から欠陥前縁までの長さを測らなければならないからである。そこで本実験では、欠陥が全て半円盤状き裂であると仮定し、周方向の長さを測定して、欠陥寸法  $d_0$  とした。このように測定した欠陥寸法データは、試料 A, B 共に  $0.3$  から  $2 \mu\text{m}$  の範囲に分布していた。

#### (2) 炭素繊維の破壊応力分布のパラメータ推定

前項で述べたように、試料 A, B 共に表面欠陥のデータのみを解析する。Fig. 6-3, 4 に試料 A, B の破壊応力のワイブルプロットを示す。図中の黒点が測定データを表し、得られた破壊応力  $\sigma_m$  に平均ランク法で破壊確率  $F_{A2}(\sigma_m)$  を与えてプロットしたものである。これより、測定データはほぼ直線関係を示し、試料 A, B 共に破壊応力の分布が 2 母数ワイブル分布で近似できることがわかる。最尤法により各試料の形状母数、尺度母数を推定した。その結果を Table 6-1 に示す。また、これらパラメータによる破壊応力の分布直線を Fig. 6-3, 4 中の実線で示した。試料 A の形状母数は  $4.6$ 、試料 B の形状母数は  $3.8$  となり、従来、報告されている PAN 系炭素繊維の形状母数と同程度の値を示した<sup>13-15)</sup>。したがって、本実験で推定した破壊応力分布のパラメータはほぼ妥当な値であると考えられる。

#### (3) 炭素繊維の破壊靱性の推定

試料 A, B の破壊靱性を推定するために、(6-23) 式に基づいて縦軸を破壊応力  $\sigma_m$ 、横軸を  $d_0^{-1/2} \cdot Y_2^{-1}$  にして測定データをプロットした。ここで形状係数の値は円柱状試験片中の半円盤状表面き裂に関する白鳥ら<sup>16)</sup>の数値解を用いた。その結果を Fig. 6-5, 6 に示す。ここで、横軸の目盛りはわかりやすいように  $d_0 \cdot Y_2^{-1}$  で示した。(6-23) 式によれば、このプロットは原点を通る直線となるが、試料 A, B 共に測定データのばらつきが大きく、明瞭な直線関係は認められない。ただし、どちらの試料でも正の相関関係だけは示しているので、推定精度の点で多少問題はあるが、ここでは原点を通る直線に関する最小 2 乗法を適用して、おおよその破壊靱性  $K_{Ic}$  を推定することにした。その結果を Table 6-1 に示す。また、最小 2 乗法による回帰直線を Fig. 6-5, 6 中の実線で示した。試料 A, B のいずれの場合にも、破壊靱性は 2 程度の値となった。通常報告されている多結晶黒鉛材料の破壊靱性は約 1 であり<sup>17)</sup>、本実験で推定した炭素繊維の破壊靱性はオーダーに関しては妥当な値であると考えられる。

#### (4) 炭素繊維の欠陥寸法分布の推定と実測データとの対応

前節の理論解析の妥当性を調べるために、(6-22) 式に基づいて縦軸を  $\ln \ln \{1 / (1 - F_{A2})\}$ 、横軸を  $\ln (d_0 \cdot Y_2^2)$  にして、測定した欠陥寸法データをプロットした。その結果を Fig. 6-7, 8 に示す。図中の黒点は測定データを表し、得られた等価欠陥寸法  $d_0 \cdot Y_2^2$  に平均ランク法で破壊確率  $F_{A2}(d_0 \cdot Y_2^2)$  を与えてプロットしたものである。これより、欠陥寸法データは理論解

析で示したようにほぼ負の勾配を持つ直線関係にあることがわかる。

一方、破壊応力分布データを整理して求めたワイブル分布の形状母数、尺度母数および破壊靱性の値を(6-22)式に代入して、欠陥寸法分布を理論的に推定した。その推定分布直線をFig.6-7,8中の実線で示した。これより、推定分布直線は実際の欠陥寸法データとほぼ一致していることがわかる。すなわち、破壊応力分布データを解析することにより、欠陥寸法を実際に測定しなくても、その分布を概略推定できることがわかる。また、破壊原因別の欠陥寸法分布を制御することができれば、(6-18)式に基づいて任意の破壊応力分布を有する強化繊維が作製できるようになり、繊維強化型複合系セラミックスの破壊エネルギーの高度な制御が可能になることがわかる。

#### 6.4 実破壊エネルギーによる繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法の検討

繊維強化型複合系セラミックスの破壊メカニズムは単一ではなく、また、破損の進行に伴って主たる破壊メカニズムが遷移すると考えられている。したがって、特定の破壊メカニズムにだけ限定して破壊靱性評価を行うことは危険であり、損傷に伴う破壊メカニズムの遷移を定量化できる破壊靱性評価法の確立が必要とされている。そこで本節では、炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素を試料とし、3点曲げによる負荷/除荷繰返し試験中の全表面積の変化(破壊表面積)をBET吸着法で測定した。この破壊表面積に対する負荷/除荷試験中になされた仕事の比を新たに実破壊エネルギー(actual fracture energy)と定義して、繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法としての有効性を実験的に検討した。

##### 6.4.1 実験方法

###### (1) 試料

試料には炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素(ノリタケカンパニーリミテド試作品)<sup>18,19)</sup>を用いた。この試料は炭素繊維の体積分率が約60%の1方向強化材で、マトリックスの主結晶相は $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ である<sup>20)</sup>。また、試料のかさ密度は $2.55\text{ g/cm}^3$ 、開気孔率は約3%である<sup>20)</sup>。これからJIS R1601に準拠して、幅4mm×厚さ3mm×長さ40mmの直方体状試験片を切り出した。このように作製した平滑材の他に、同一形状の試験片にFig.6-9に示した頂角120度のシェブロンノッチを導入したノッチ材も作製した。

###### (2) Krを用いたBET吸着法による全表面積の測定

Brunauerら<sup>21)</sup>はLangmuir<sup>22)</sup>の単分子層吸着理論を拡張し、多分子層吸着理論を導出した。これによると、一定温度での平衡圧Pでの全吸着量vは次式で関係づけられる。

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (6-25)$$

ただし、 $P_0$ は吸着気体の飽和蒸気圧、 $v_m$ は単分子層吸着量、 $C$ は吸着熱に依存する定数である。したがって、 $P/v(P_0 - P)$ を相対圧 $P/P_0$ に対してプロットすると直線が得られ(BETプロット)、その切片 $1/v_m C$ と傾き $(C - 1)/v_m C$ から単分子層吸着量 $v_m$ が求められる。この $v_m$ を分子占有面積で補正することにより、試験片の全表面積が評価できる。

本研究では、3点曲げによる負荷/除荷繰り返し試験を行い、各負荷/除荷サイクル前後の全表面積をORR式表面積測定装置(Micromeritics: 2100A)を用いて測定した。測定温度は77.23 K、吸着ガスには微小面積の測定に適するKrを用い、(6-25)式が成立する相対圧 $P/P_0$ が0.05から0.35の範囲で4、5点測定した。なお、計算に必要な飽和蒸気圧には2.42 torr、分子占有面積には0.208 nm<sup>2</sup>を用いた。

### (3) 3点曲げ破壊試験

試料のキャラクタリゼーションを目的として、平滑材およびノッチ材を負荷速度0.1 mm/min、スパン30 mmの3点曲げで破壊試験を行った。用いた試験片本数はそれぞれ5本および2本である。平滑材の荷重/荷重点変位曲線からは、破壊応力 $\sigma_f$ <sup>23)</sup>とヤング率 $E$ <sup>24)</sup>を次式により算出した。

$$\sigma_f = \frac{3W_f L}{2bt^2} \quad (6-26)$$

$$E = \frac{L^3 \Delta P}{4bt^3 \Delta u} \quad (6-27)$$

ここで $b$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さ、 $L$ はスパン長さ、 $W_f$ は最大破壊荷重である。また、 $\Delta P$ および $\Delta u$ は線形弾性変形挙動を示す領域での荷重差およびこれに対応するたわみ変位差である。

また、ノッチ材の荷重/荷重点変位曲線からは、従来の破壊エネルギー $\langle \gamma_{nominal} \rangle$ <sup>25)</sup>と後述する実破壊エネルギーの平均値 $\langle \gamma_{actual} \rangle$ を次式により算出した。

$$\langle \gamma_{nominal} \rangle = \frac{\Delta W}{\Delta A_{nominal}} \quad (6-28)$$

$$\langle \gamma_{actual} \rangle = \frac{\Delta W}{\Delta A_{actual}} \quad (6-29)$$

ここで、 $\Delta W$ は3点曲げ破壊試験中に試験片になされた全仕事、 $\Delta A_{nominal}$ はノッチリガメント部の面積を2倍にした公称破壊表面積である。また、 $\Delta A_{actual}$

はBET吸着法で測定した3点曲げ破壊試験前後の全表面積の変化（破壊表面積）である。

#### (4) 3点曲げによる負荷／除荷繰り返し試験

ノッチ材および平滑材を負荷速度 $0.1\text{ mm/min}$ 、スパン $30\text{ mm}$ の3点曲げで負荷／除荷繰り返し試験<sup>26)</sup>を行った。用いた試験片本数はそれぞれ2本である。これと並行して行ったBET吸着法による全表面積の測定結果を用いて、次式により損傷過程での実破壊エネルギー（actual fracture energy） $\gamma_{\text{actual}}$ を算出した。

$$\gamma_{\text{actual}} = \frac{dW}{dA_{\text{actual}}} \quad (6-30)$$

ここで、 $dW$ は負荷／除荷の1サイクル中に試験片になされた仕事、 $dA_{\text{actual}}$ はBET吸着法によって測定された1サイクル前後の全表面積の変化分（破壊表面積）である。すなわち、損傷過程において破壊表面積が単位面積だけ新たに増加するのに必要な正味の仕事として、実破壊エネルギーが定義されていることになる。

### 6.4.2 実験結果および考察

#### (1) BET吸着法による表面積測定の再現性

同じ試験片を2回測定することにより、BET吸着法による表面積測定の再現性について検討した。Fig.6-10に測定データのBETプロットを示す。図中の黒点が1回目の測定データ、白点が2回目の測定データである。これより、どちらのデータも直線関係を示し、(6-25)式が成り立っていることがわかる。また、これらのデータから表面積を計算すると、それぞれ $0.214\text{ m}^2$ 、 $0.213\text{ m}^2$ となり、測定の再現性を確認することができた。

#### (2) 平滑材の巨視的破壊挙動

Fig.6-11に3点曲げ破壊試験時の平滑材の荷重／荷重点変位曲線を示す。平滑材の巨視的破壊挙動は非脆性的であり、繊維強化による高靱化が発現されている。また、荷重／荷重点変位曲線から算出したヤング率および破壊応力の平均値は各々 $267\text{ GPa}$ 、 $565\text{ MPa}$ となった。これらの値は岩田<sup>18)</sup>が同種の試料で報告している値よりも若干小さい。

Fig.6-12に負荷／除荷繰り返し試験時の平滑材の荷重／荷重点変位曲線を示す。これはFig.6-11の曲げ破壊試験時の荷重／荷重点変位曲線とほぼ同じ挙動を示している。このことから、平滑材の巨視的破壊挙動には除荷過程があまり大きな影響を及ぼしていないことがわかる。

Fig.6-13に3点曲げ破壊試験後の平滑材の外観を示す。これより引張り破壊と

せん断破壊（3箇所）が併発していることがわかる。3点曲げ破壊試験中に試験片の損傷過程を観察すると、荷重点変位が約0.5 mmまでは引張り破壊のみが見られたが、荷重点変位が0.5 mmを越えるあたりからせん断破壊も認められるようになった。さらに荷重点変位が増加すると、主にせん断剥離面での滑りによって試験片は徐々に破損していった。このように、本実験で用いた炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素（平滑材）は、損傷の進行に伴って主たる破壊メカニズムが複雑に遷移する材料である。

### （3） ノッチ材の巨視的破壊挙動

Fig.6-14に3点曲げ破壊試験時のノッチ材の荷重／荷重点変位曲線を示す。これから、3点曲げ破壊試験中に試験片になされた全仕事 $\Delta W$ を計算すると約0.25 Jとなった。公称破壊表面積 $\Delta A_{\text{nominal}}$ は $5.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ なので、(6-28)式から従来の破壊エネルギー $\langle \gamma_{\text{nominal}} \rangle$ を算出すると、約42 kJ/m<sup>2</sup>となった。この値は岩田<sup>18)</sup>、Akatsuら<sup>19)</sup>が同種の試料で報告している値とほぼ一致している。これに対して、BET吸着法で測定した破壊表面積 $\Delta A_{\text{actual}}$ は0.016 m<sup>2</sup>となり、(6-29)式から実破壊エネルギーの平均値 $\langle \gamma_{\text{actual}} \rangle$ を算出すると、約16 J/m<sup>2</sup>となった。これは多結晶セラミックスの破壊エネルギーとして報告されている値とほぼ同程度の値である<sup>25-29)</sup>。すなわち、繊維強化型複合系セラミックスの微視的破壊過程も、平均的にみれば、多結晶セラミックスの微視的破壊過程と類似していると考えられる。

Fig.6-15に負荷／除荷繰り返し試験時のノッチ材の荷重／荷重点変位曲線を示す。これもFig.6-14の曲げ破壊試験時の荷重／荷重点変位曲線とほぼ同じ挙動を示している。このことから、ノッチ材の巨視的破壊挙動にも除荷過程があまり大きな影響を及ぼしていないことがわかる。

Fig.6-16に3点曲げ破壊試験後のノッチ材の外観を示す。これより繊維の引き抜きが起こっていることがわかる。3点曲げ破壊試験中に試験片の損傷過程を観察すると、荷重点変位が約1 mmまでは巨視的き裂進展による引張り破壊のみが見られたが、荷重点変位が1 mmを越えるあたりからき裂がノッチリガメント部をほぼ貫通し、主たる破壊メカニズムが繊維の引き抜きに変化していった。このように、ノッチ材でも損傷の進行に伴って主たる破壊メカニズムが複雑に遷移した。

### （4） 炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素（ノッチ材および平滑材）の破壊表面積の変化

Fig.6-17に損傷の進行に伴う炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素の全表面積の変化を示す。縦軸は初期全表面積で規格化した相対表面積、横軸は各負荷／除荷サイクルでの最大荷重における荷重点変位を示している。ここで、相対表面積の値から1を減じたものが規格化した破壊表面積に相当する。図中の黒点がノッチ材の測定データであり、白点は平滑材の測定データである。

まず、ノッチ材については、荷重点変位が約1 mmまでは相対表面積がほとん

ど増加していない。これはノッチ面内にほぼ限定された巨視的き裂進展が主たる破壊メカニズムであったことに対応している。さらに、荷重点変位が1 mmを越えるあたりから相対表面積が急激に増加し始めている。これはき裂がノッチリガメント部をほぼ貫通するため、主たる破壊メカニズムが繊維の引き抜きに変化していったことに対応している。平滑材においては、荷重点変位が約0.5 mmまでで相対表面積が急激に増加している。前節で述べたように、この領域での破壊メカニズムは主に引張り破壊による破面形成であり、相対表面積の変化は巨視的き裂進展に対応するものと考えられる。ただし、平滑材の相対表面積がノッチ材の3倍程度も増加しているのは、平滑材の破面形成にノッチ面内だけでなく、その周辺での微視的破壊の寄与も含まれている可能性が考えられる。これに対して、データのばらつきは大きいですが、荷重点変位が0.5 mmを越えるあたりから相対表面積の増加が緩やかになる傾向が認められる。(2)項で述べたように、この領域での破壊メカニズムは主にせん断破壊およびこれに伴うせん断剥離面での滑りであった。したがって、ここでの相対表面積の変化はせん断破壊に対応するものと考えられる。ただし、せん断破壊が3箇所でも理想的に起きたとしても破壊表面積の増加分は高々 $0.001 \text{ m}^2$ 程度なので、この場合の破面形成もせん断剥離面内だけでなく、その周辺での微視的破壊の寄与が含まれている可能性が考えられる。また、Fig.6-13に示すように、平滑材においても繊維の引き抜きは若干認められたが、相対表面積の増加にはノッチ材のような大きな寄与を及ぼしていないものと思われる。

このように、本実験で用いた炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素は、ノッチの有無によって巨視的破壊挙動がかなり異なり、破壊表面積というパラメータを用いることで、この破壊挙動の違いを定量的に議論できることがわかった。

#### (5) 炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素（ノッチ材および平滑材）の実破壊エネルギーの変化

Fig.6-18に損傷の進行に伴う炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素の実破壊エネルギーの変化を示す。縦軸に(6-30)式から算出した実破壊エネルギー、横軸に各負荷/除荷サイクルでの最大荷重における荷重点変位を示している。図中の黒点がノッチ材の測定データであり、白点は平滑材の測定データである。

まず、ノッチ材については、荷重点変位が約1 mmまでは実破壊エネルギーが急激に増加して、最大で数十 $\text{J}/\text{m}^2$ 程度の値に達している。この領域での実破壊エネルギーは主に巨視的き裂進展による破面形成エネルギーに対応するものと考えられる。これに対して、荷重点変位が1 mmを越えるあたりから実破壊エネルギーは急激に減少して、数 $\text{J}/\text{m}^2$ 程度の値に漸近している。この領域ではき裂がノッチリガメント部をほぼ貫通しているため、この実破壊エネルギーは主に繊維の引き抜きによる摩擦散逸エネルギーに対応するものと考えられる。ここで、(6-30)式で算出される実破壊エネルギーは、損傷の進行に伴って破壊表面積が単位面積だけ新たに増加するのに必要な正味の仕事として定義されている。したがって、荷重点変位が約1 mmまでのノッチ材の実破壊エネルギーは、主き裂

の進展を前提とした従来の破壊エネルギーとほぼ同じ物理的意味を持つと考えることができる。これに対して、荷重点変位が1 mmを越えるあたりからの値は、主に繊維の引き抜きによる摩擦散逸エネルギーに関連した見かけの値である。ただし、この時の破損が繊維の引き抜きという単一の破壊メカニズムに主に支配されているのであれば、繊維の引き抜きによって、破壊表面積が単位面積だけ新たに増加するのに必要な正味の仕事という意味で、この実破壊エネルギーの値を理解することは可能であると思われる。この場合に、界面摩擦力や繊維の引き抜き長さなどがさらに検討できるようになれば、この見かけの値の物理的意味はより明確にできるであろう。

次に、平滑材については、荷重点変位が約0.5 mmまでは実破壊エネルギーがノッチ材と同様の变化を示している。この領域での実破壊エネルギーも主に巨視的き裂進展による破面形成エネルギーに対応するものと考えられる。すなわち、巨視的き裂進展による破面形成が起きていれば、その時に得られる実破壊エネルギーは材料固有の微視的破壊過程を反映した値となり、ノッチの有無には依存しない結果となることがわかる。このことは実破壊エネルギーの定義に合致した結果であると言えよう。これに対して、荷重点変位が0.5 mmを越えるあたりからの実破壊エネルギーはノッチ材と異なる挙動を示し、単調に増加しながら数十J/m<sup>2</sup>程度の値に達している。この領域では、主にせん断剥離面での滑りが起きているので、この実破壊エネルギーにはノッチ材で見られた繊維の引き抜きだけでなく、せん断剥離面での滑りによる摩擦散逸エネルギーも含まれていると考えられる。すなわち、この時の値は繊維の引き抜きとせん断剥離面での滑りが同時に寄与した見かけの値であり、この物理的意味を議論するには両者の寄与率を明らかにしていくことが必要である。この詳細については今後の検討課題であるが、平滑材の実破壊エネルギーがノッチ材よりも10倍程度大きいことから、せん断剥離面での滑りが実破壊エネルギーにかなりの影響を及ぼしていることだけは推察できる。

このように、実破壊エネルギーの変化には損傷の進行に伴う破壊メカニズムの遷移がよく反映されていることがわかった。すなわち、従来から用いられてきた破壊エネルギーによる評価では、破損の全過程における平均値的な議論しかできないが、実破壊エネルギーによる評価では、破損の各段階における破壊メカニズムを個別に議論できることになる。また、実破壊エネルギーによる評価はノッチを持たない平滑材にも適用可能であり、材料の損傷とそれに要したエネルギーを直接対応させられるという特徴もある。今後、主たる破壊メカニズムが巨視的き裂進展以外の場合についても、得られた値の物理的意味を明確にしていけば、実破壊エネルギーによる評価は繊維強化型複合系セラミックスの破壊挙動を理解する上で、将来有効な手段となるであろう。

## 6.5 結言

本章では、現時点、方法論が確立されていない繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法について検討した。まず、繊維強化型複合系セラミックスの破

壊エネルギーに大きな影響を及ぼす強化繊維の破壊応力分布を、欠陥寸法の観点から理論解析を行った。また、2種の炭素繊維の単繊維引張り試験を行い、この理論解析の有効性を明かにした。次に、炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素の破損の進行に伴う全表面積の変化（破壊表面積）をBET吸着法で測定した。この破壊表面積で規格化した実破壊エネルギー（actual fracture energy）は、繊維強化型複合系セラミックスの複雑な破壊メカニズムの遷移を定量化することができ、破壊靱性評価法として有効であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 逆井基次, セラミックス, 26, 1212-1220 (1991).
- 2) M.Sakai, J.Ceram.Soc.Jpn., 99, 983-992 (1991).
- 3) M.Sutcu, J.Mater.Sci., 23, 928-933 (1988).
- 4) A.G.Evans and D.B.Marshall, Acta Metall., 37, 2567-2583 (1989).
- 5) H.L.Oh and I.Finnie, Int.J.Fract.Mech., 6, 287-300 (1970).
- 6) 松尾陽太郎, 北上浩一, 日本機械学会論文集A, 51, 2575-2582 (1985).
- 7) 岡村弘之, 『線形破壊力学入門』, 培風館, 第2章, (1976).
- 8) 松尾陽太郎, セラミックス, 20, 19-25 (1985).
- 9) R.A.Hunt and L.N.McCartney, Int.J.Fracture, 15, 365-375 (1979).
- 10) JIS R7601-1986.
- 11) 合田公一, 福永秀春, 東原昭仁, 日本機械学会論文集A, 52, 1848-1853 (1986).
- 12) 東レカタログデータより.
- 13) S.R.Rao, M.M.Bedekar, V.Gopinathan and P.Ramakrishnan, "Proc. Seminar and Workshop on Carbon Fibers and Their Applications", New Delhi, 71 (1986).
- 14) Y.Kasai and M.Saito, Fibre Sci. and Tech., 12, 21-29 (1979).
- 15) J.W.Hitchon and D.C.Phillips, Fibre Sci. and Tech., 12, 217-233 (1979).
- 16) 白鳥正樹, 三好俊郎, 酒井義明, 張光荣, 日本機械学会論文集A, 53, 779-785 (1987).
- 17) 逆井基次, 炭素, No.134, 211-223 (1988).
- 18) 岩田美佐男, 粉体および粉末冶金, 37, 1108-1112 (1990).

- 19) T.Akatsu et al., "Proc. 1st Intern.Sympo.Sci.Eng.Ceram.", Eds.by S.Kimura and K.Niihara, The Ceramic Society of Japan, 473-478 (1991).
- 20) 日本セラミックス協会, 破壊エネルギー標準化委員会資料 (1990).
- 21) S.Brunauer, P.H.Emmett and E.Teller, J.Am.Chem.Soc., 60, 309-319 (1938).
- 22) I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc., 40, 1361-1403 (1918).
- 23) JIS R1601-1981.
- 24) JIS R1602-1986.
- 25) J.Nakayama, Jpn.J.Appl.Phys., 3, 422-433 (1964).
- 26) M.Sakai, K.Urashima and M.Inagaki, J.Am.Ceram.Soc., 66, 868-874 (1983).
- 27) F.J.P.Clarke, H.G.Tattersall and G.Tappin, Proc.Brit.Ceram.Soc., 6, 163-172 (1966).
- 28) S.M.Widerhorn, A.M.Shorb and R.L.Moses, J.Appl.Phys., 39, 1569-1572 (1966).
- 29) R.W.Davidge and G.Tappin, J.Mater.Sci., 3, 165-173 (1968).

(a) INNER DEFECT

(b) SURFACE DEFECT

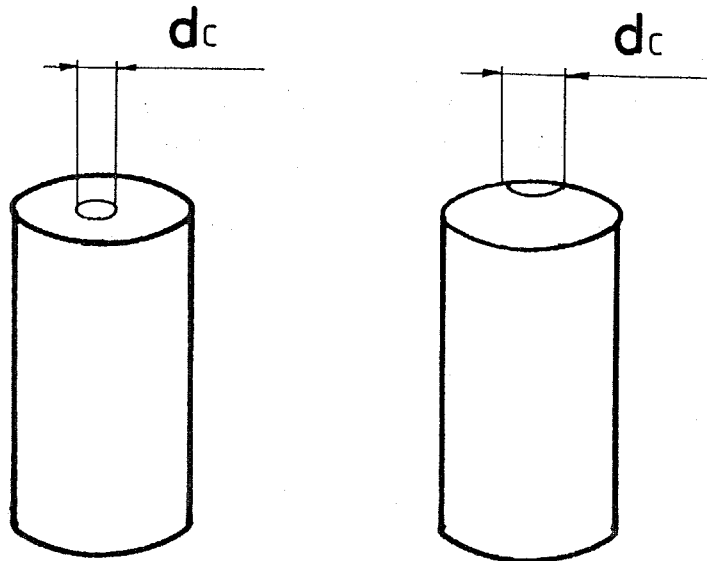


Fig.6-1 The model of defects in monofilament.

Table 6-1 Characteristic parameters of carbon fibers.

parameters	carbon fiber A	carbon fiber B
$\langle \sigma_m \rangle / \text{MPa}$	$2.9 \times 10^3$	$2.8 \times 10^3$
$m_2$	4.6	3.8
$\sigma_{\theta 2} / \text{MPa}$	$1.38 \times 10^2$	$6.8 \times 10$
$K_{Ic} / \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	2.3	2.2

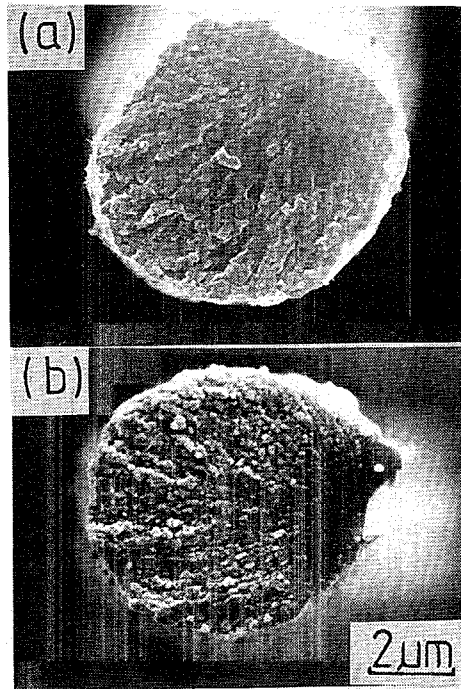


Fig.6-2 Fracture surfaces of carbon fibers.  
(a) a surface defect in a specimen A  
(b) a surface defect in a specimen B

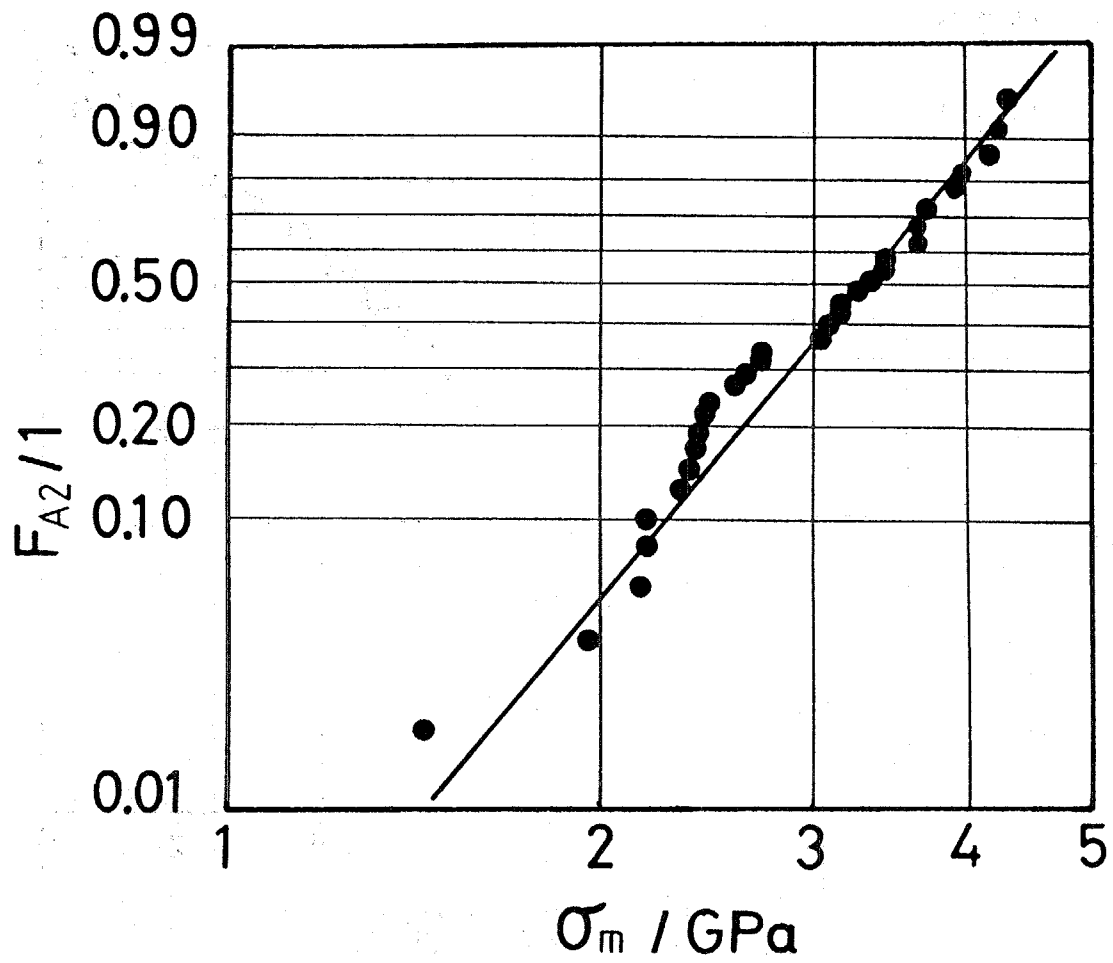


Fig.6-3 Weibull plot of fracture stress data of specimen A fractured by surface defect.

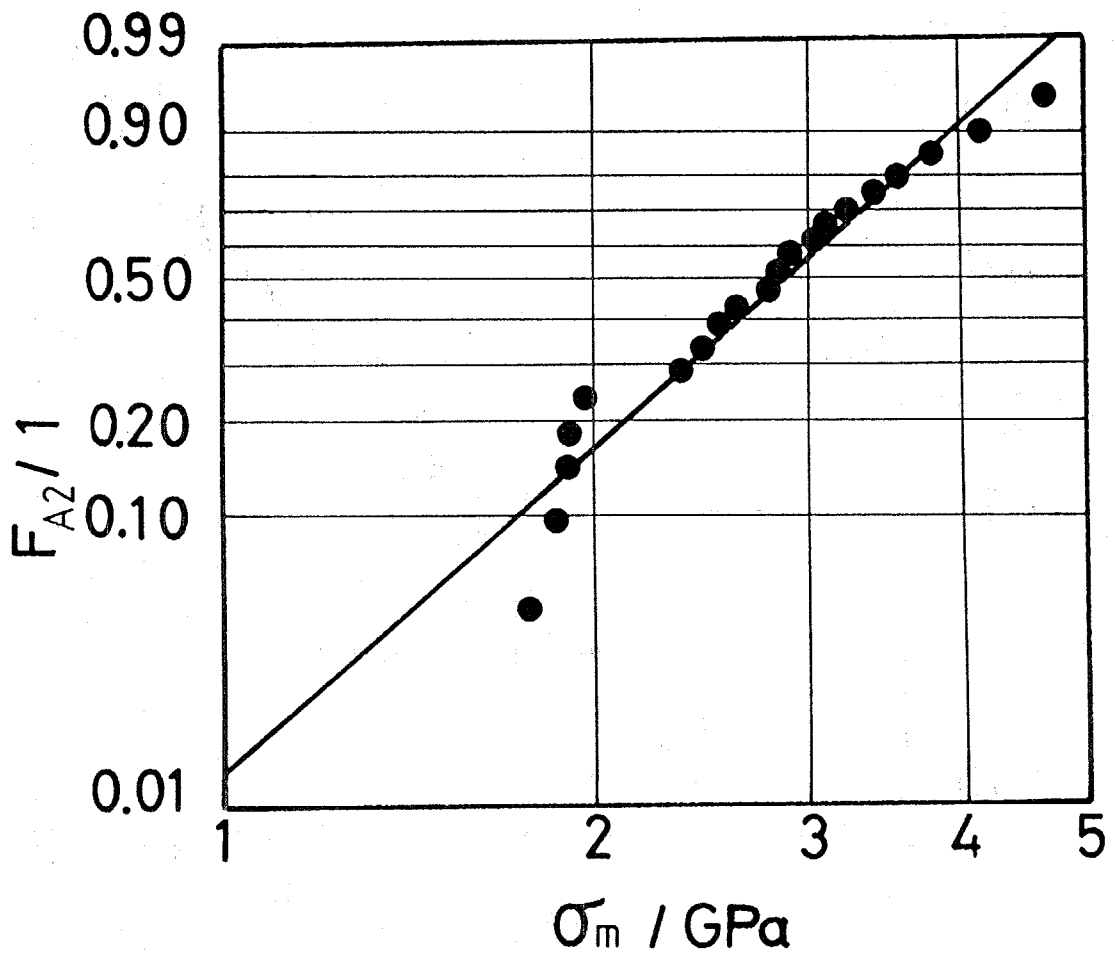


Fig.6-4 Weibull plot of fracture stress data of specimen B fractured by surface defect.

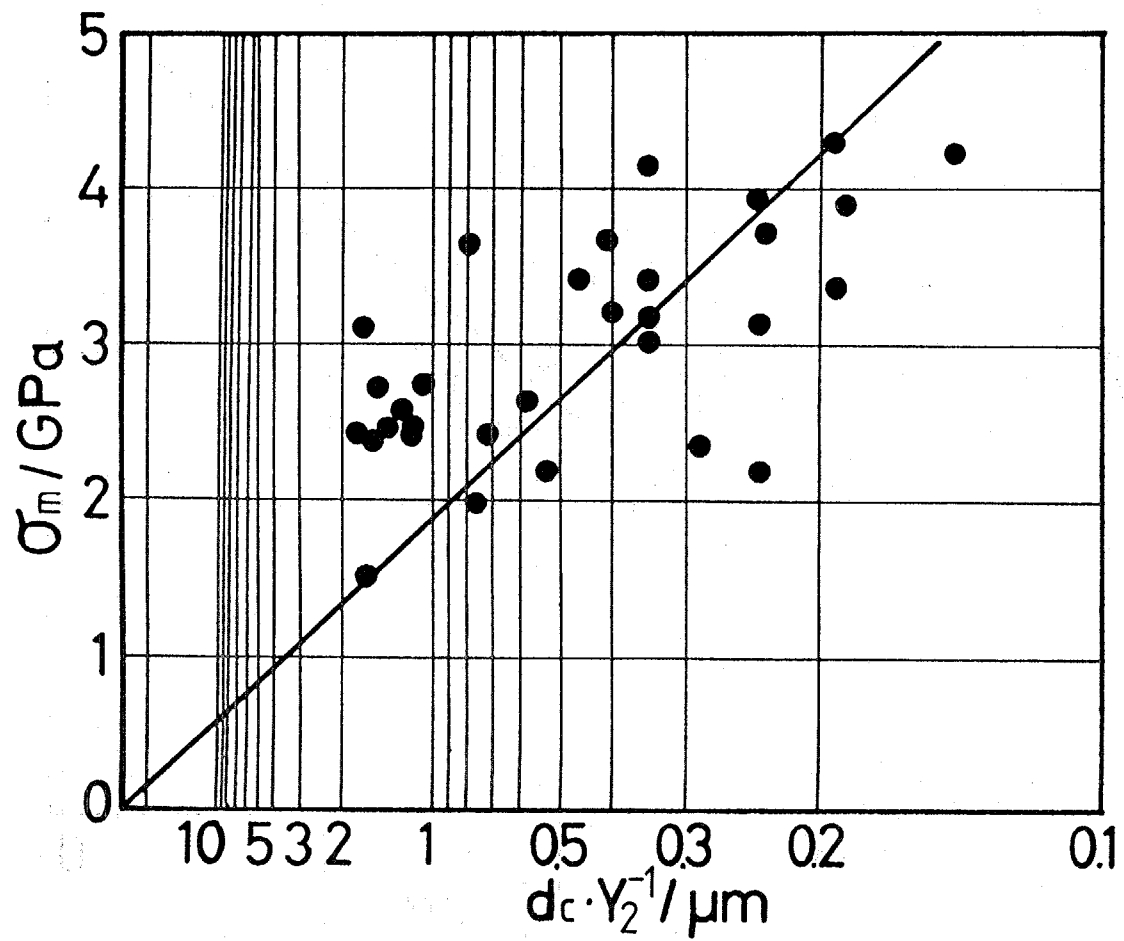


Fig.6-5 The relationship between fracture stress and reciprocal square root of equivalent defect size of specimen A.

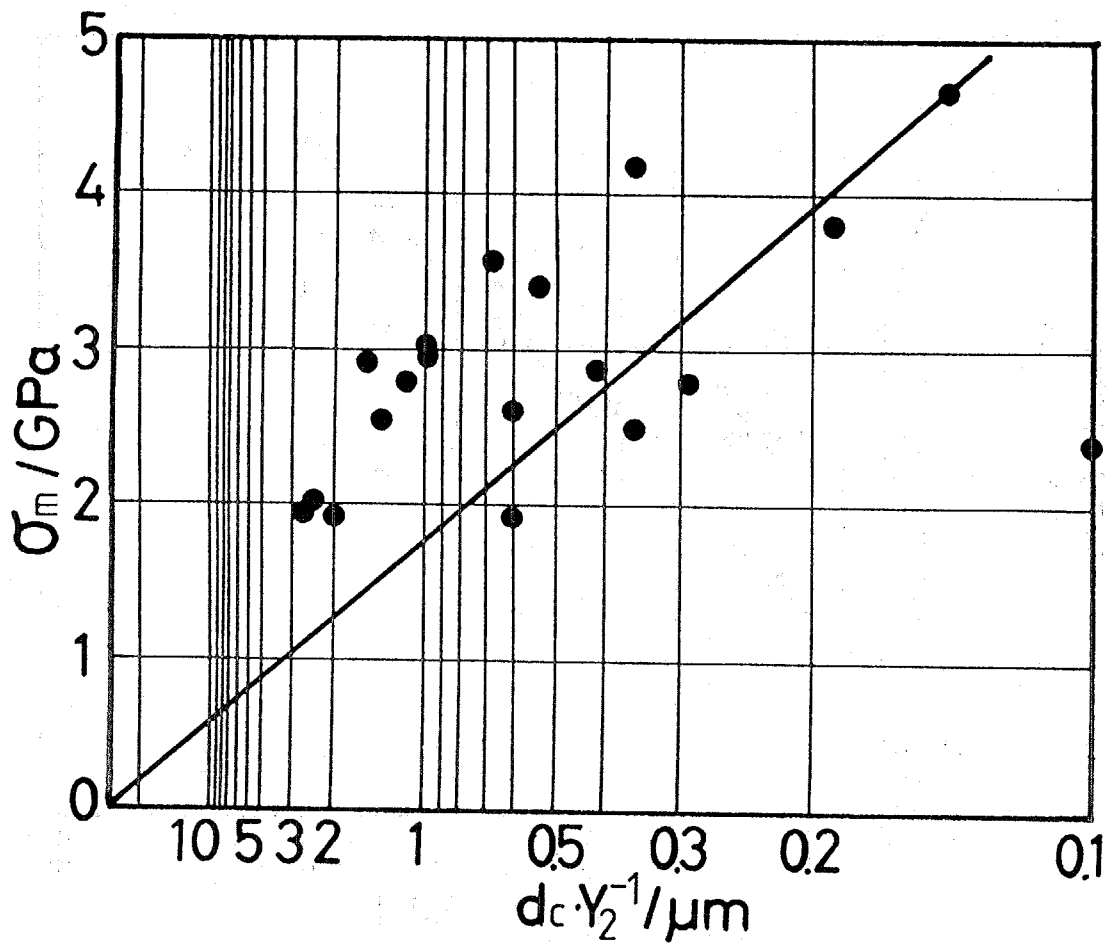


Fig.6-6 The relationship between fracture stress and reciprocal square root of equivalent defect size of specimen B.

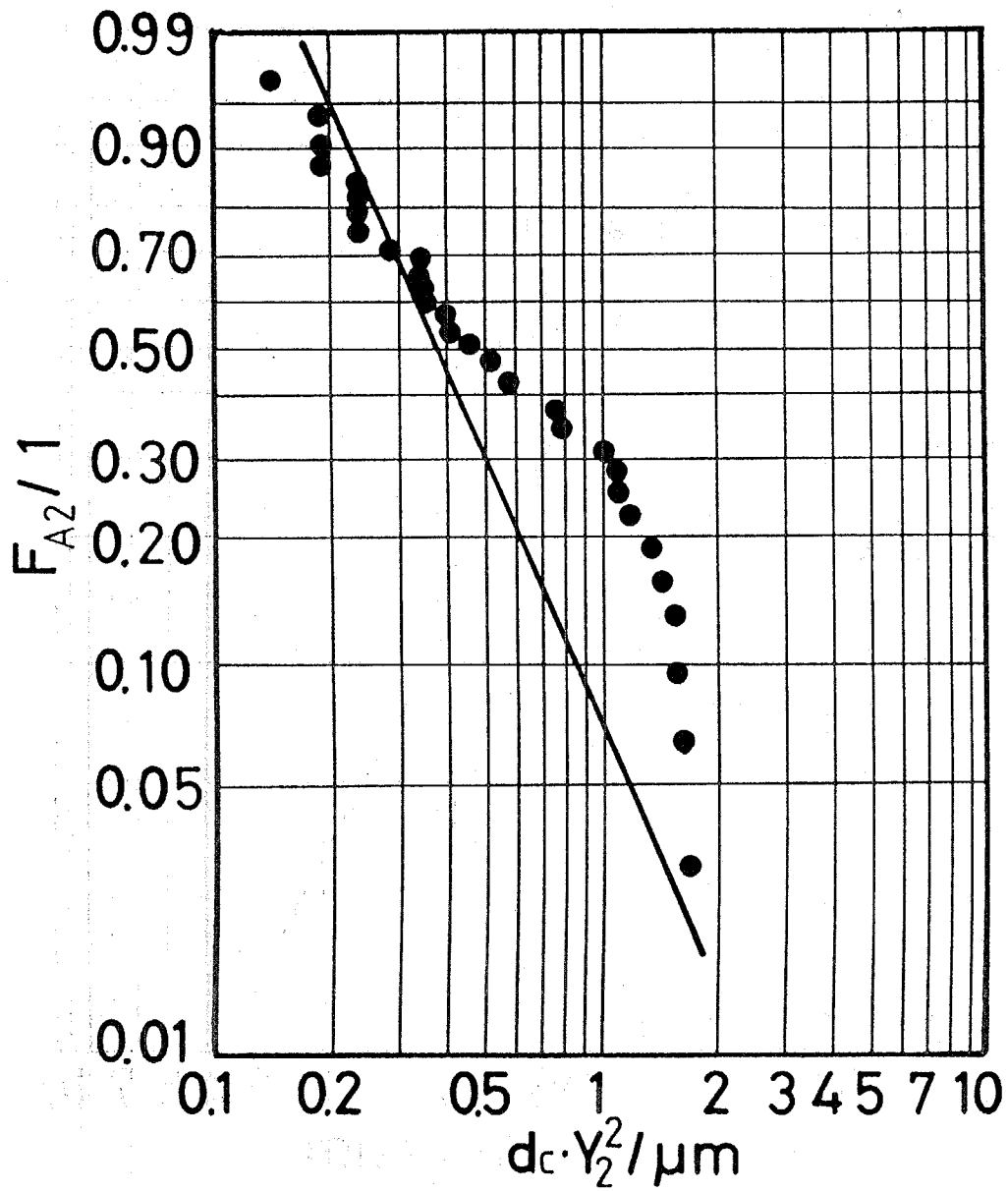


Fig.6-7 The experimental defect size data ( closed circles ) and the theoretically estimated distribution ( solid line ) of specimen A.

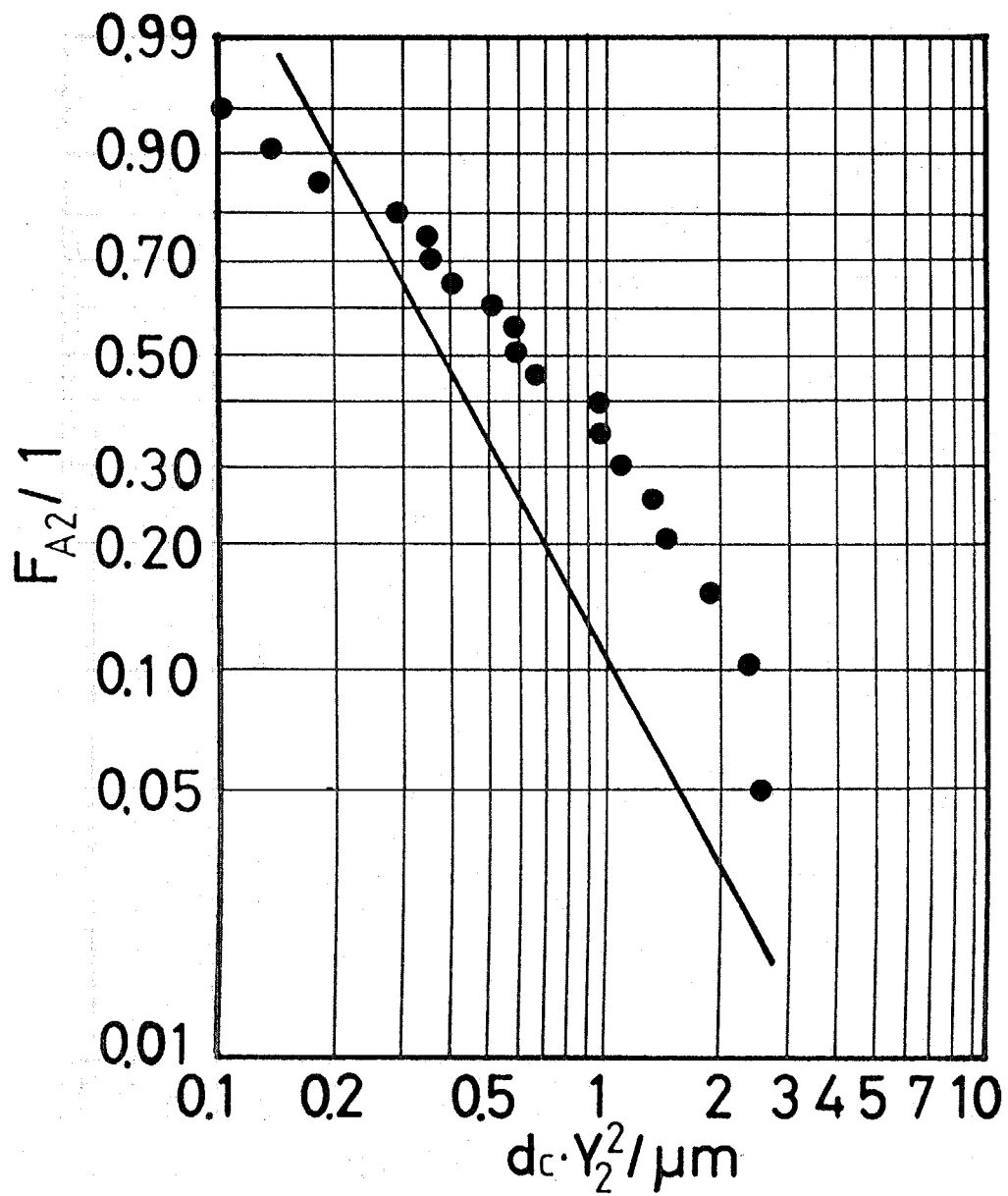


Fig.6-8 The experimental defect size data ( closed circles ) and the theoretically estimated distribution ( solid line ) of specimen B.

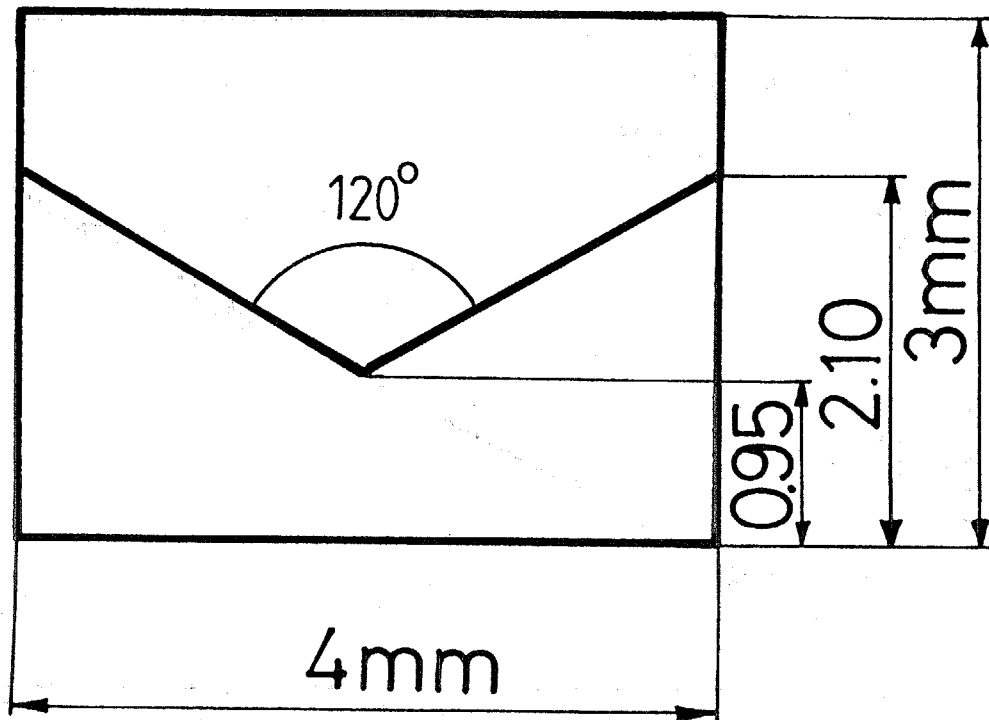


Fig.6-9 The configuration of a chevron-notch of a specimen.

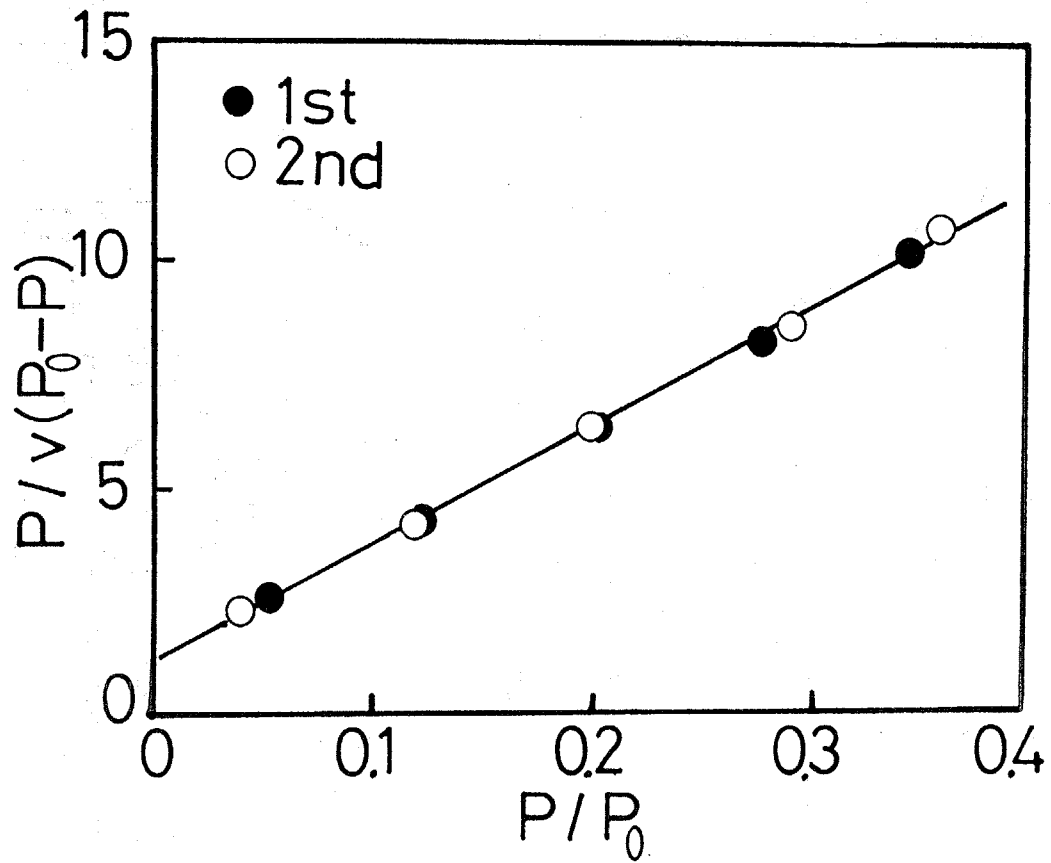


Fig.6-10 The BET plots of data measuring one specimen twice. Closed circles are data of the first measurement, and open circles are data of the second measurement.

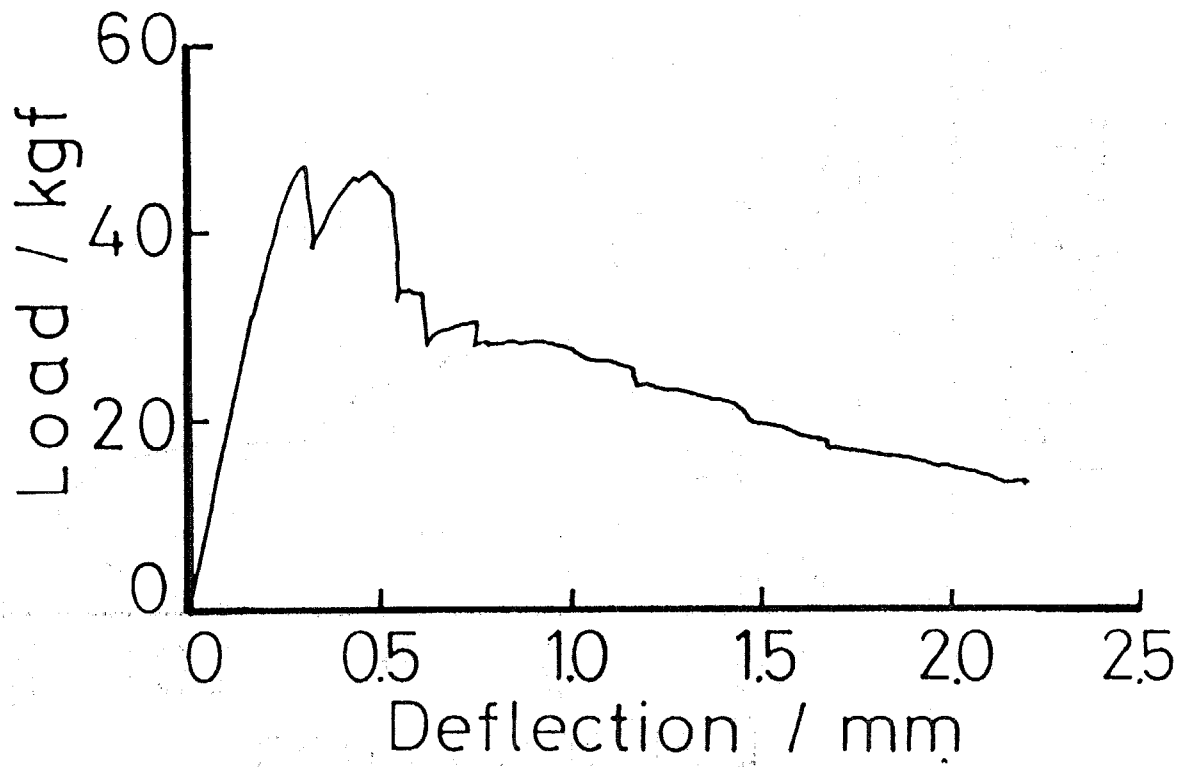


Fig.6-11 The load/deflection curve of an unnotched specimen during the three-point bending test.

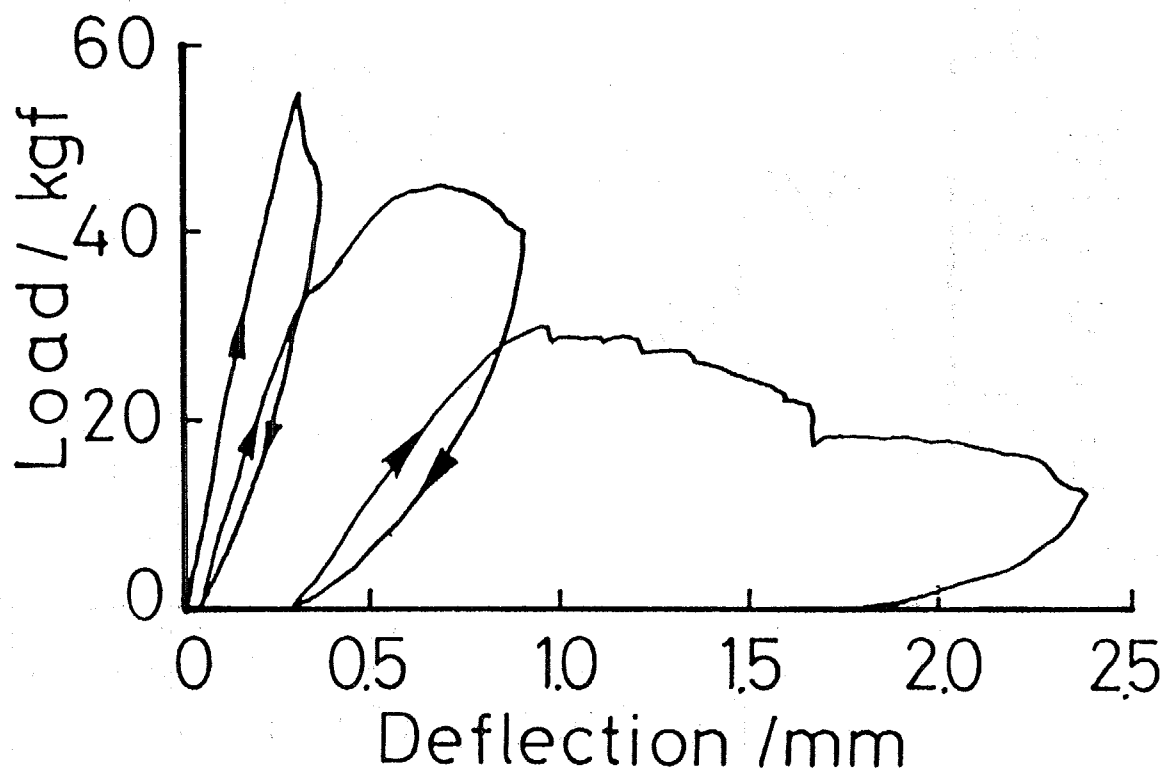


Fig.6-12 The load/deflection curve of an unnotched specimen during loading/unloading cycles.

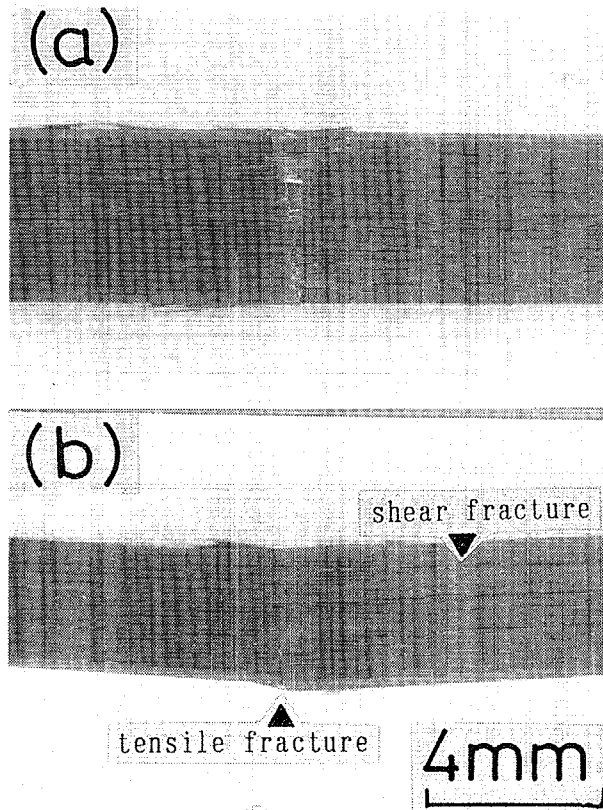


Fig.6-13 The appearance of an unnotched specimen after the three-point bending test.

(a) the bottom view ( tensile plane )

(b) the side view

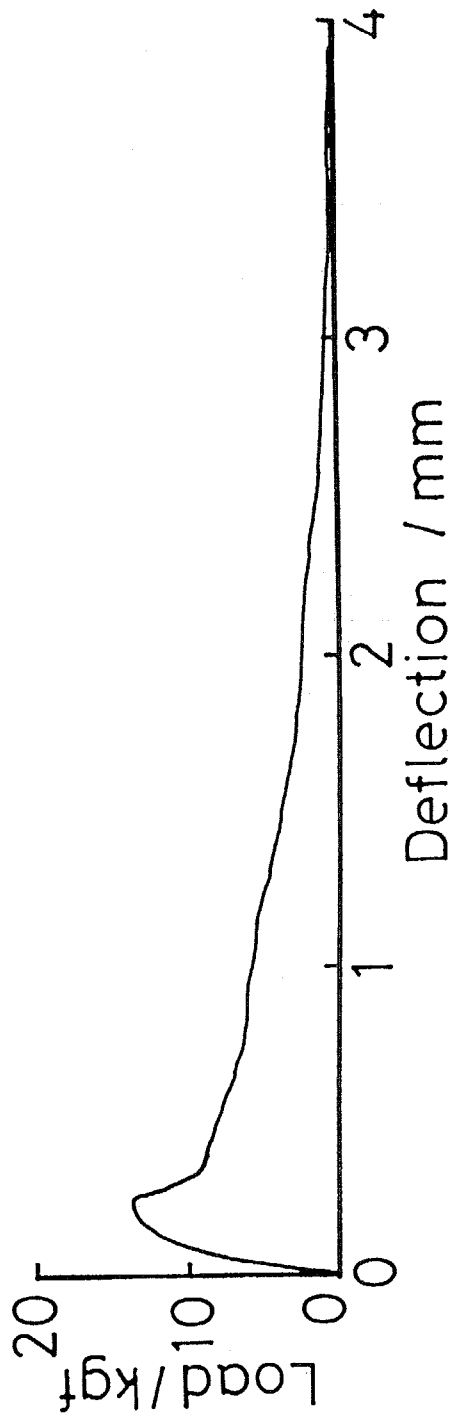


Fig. 6-14 The load/deflection curve of a chevron-notched specimen during the three-point bending test.

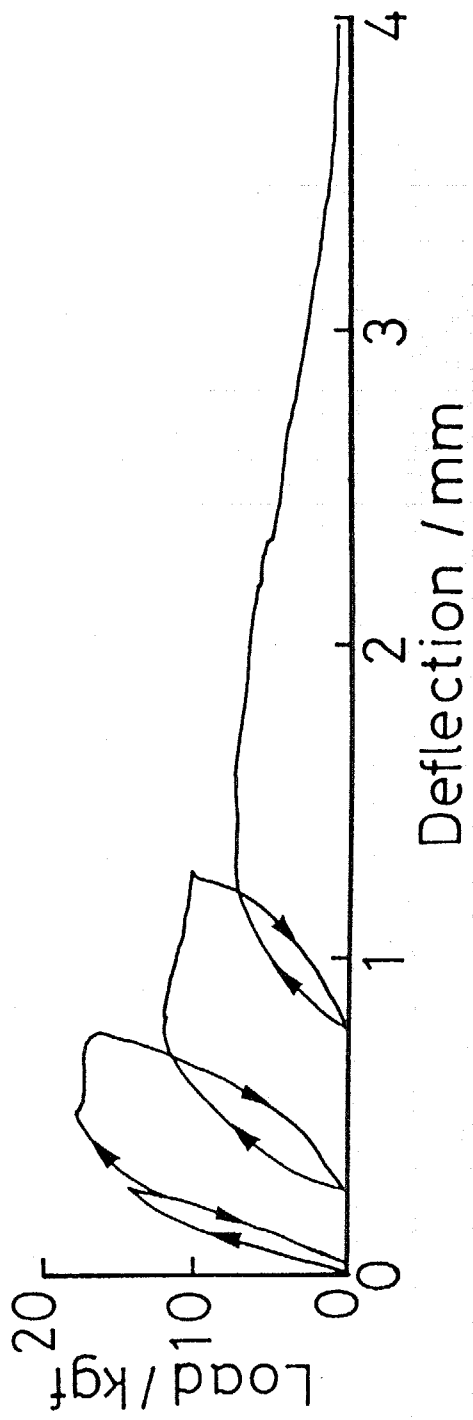


Fig.6-15 The load/deflection curve of a chevron-notched specimen during loading/unloading cycles.

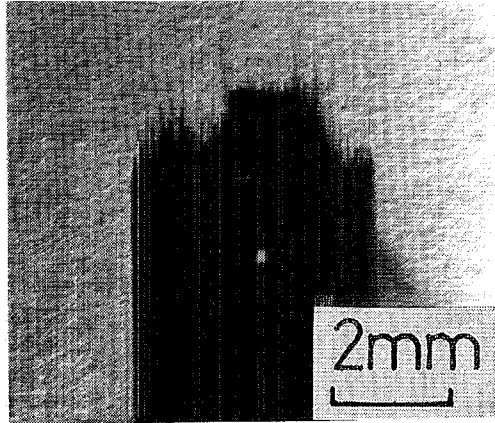


Fig.6-16 The appearance of a chevron-notched specimen after the three-point bending test.

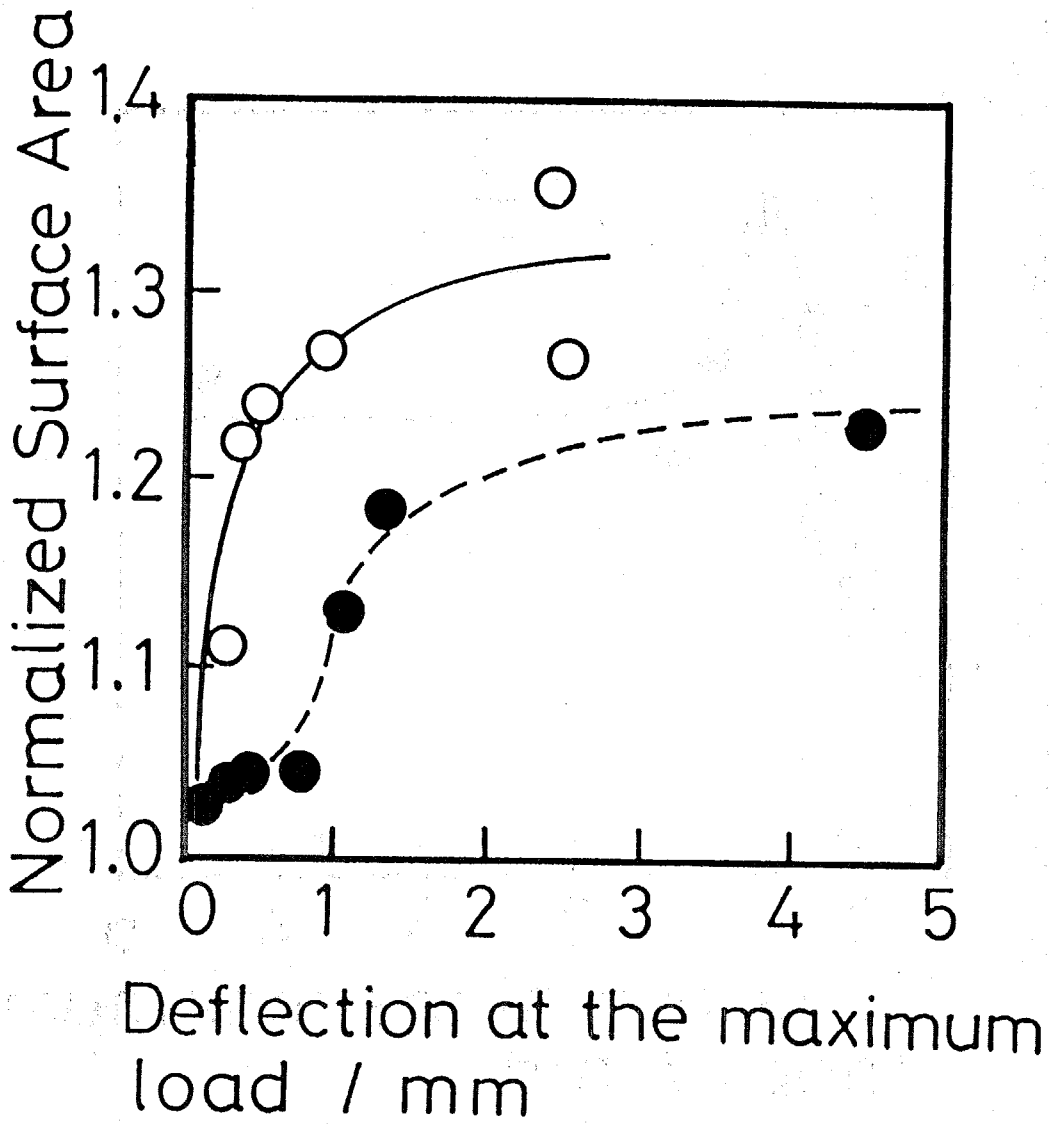


Fig.6-17 The change in normalized surface area of carbon-fiber reinforced polycrystalline silicon nitride during the bending test. Closed circles are data of chevron-notched specimens, and open circles are data of unnotched specimens.

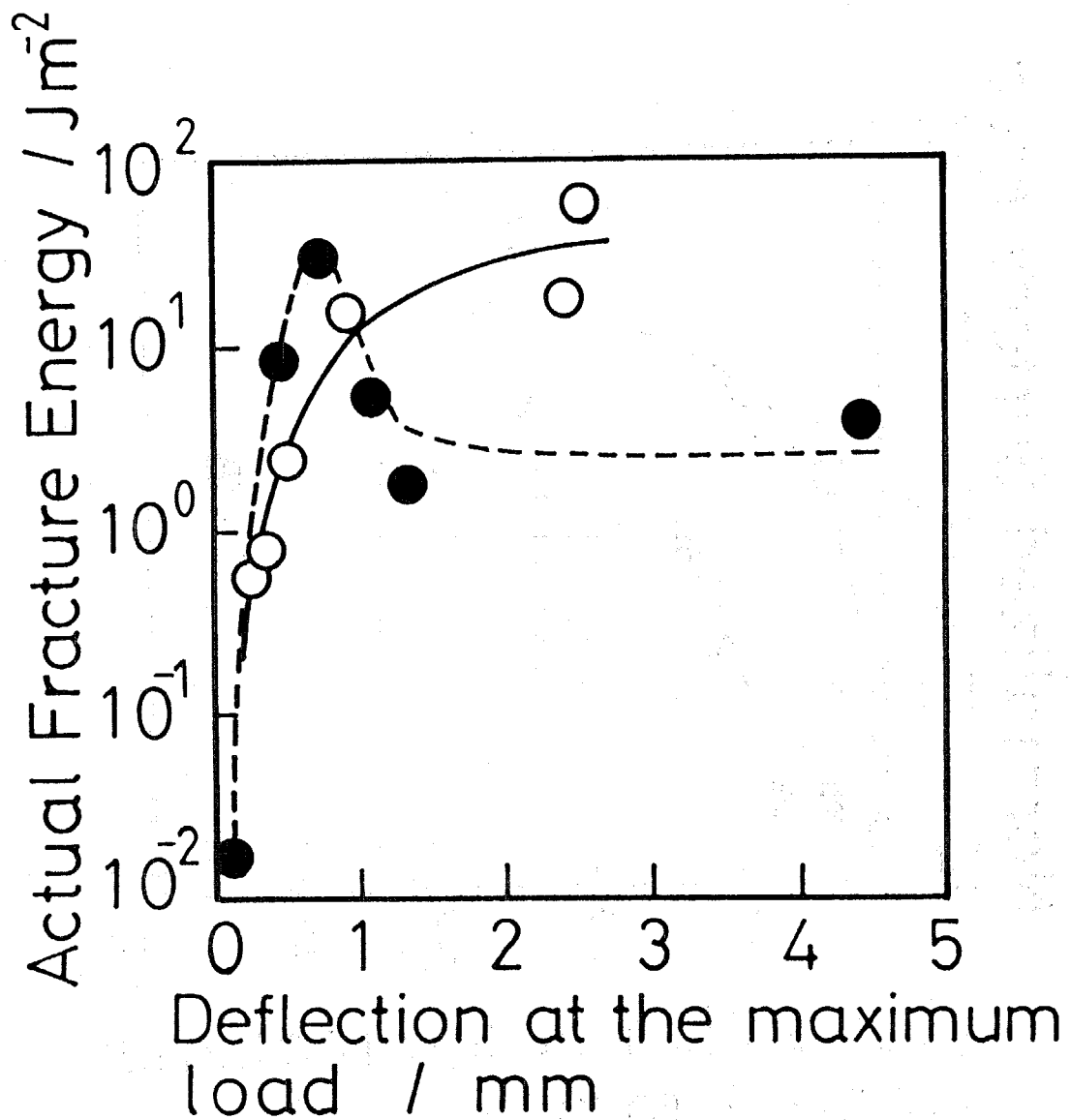


Fig.6-18 The change in actual fracture energy of carbon-fiber reinforced polycrystalline silicon nitride during the bending test. Closed circles are data of chevron-notched specimens, and open circles are data of unnotched specimens.

## 第7章 クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックス の材料設計

### 7.1 緒言

複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響について検討することを目的として、前章までで各種組織パラメータの影響を個別に考察してきた。すなわち、Fig. 7-1に示すように、第2章から第4章までで、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の弾性不均一性および熱膨張不均一性の影響について検討した。また、第5章では、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響について検討した。さらに、第6章では、繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法について検討した。そこで本章では、これまで個別に議論してきた内容を横断的に眺め、複合系セラミックスの破壊靱性に関する総合考察を行うと共に、クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計手法を新たに提案した。

### 7.2 複合系セラミックスの破壊靱性に関する総合考察

本節では、破壊靱性の評価法および微細組織依存性の2つの観点から、複合系セラミックスの破壊靱性に関する総合考察を行った。

#### (1) 複合系セラミックスの破壊靱性評価法

破壊靱性には、臨界応力拡大係数・臨界エネルギー解放率・J積分・破壊エネルギーなど、多くのパラメータが存在する。この中で、どのパラメータで評価するかは、対象とする材料の力学的挙動によって決めるべきだと考えられる。粒子分散型複合系セラミックスは、多くの場合、等方性であり、また、線形弾性脆性固体で近似できる。したがって、この場合には臨界応力拡大係数による評価でも十分であろう。しかし、繊維強化型複合系セラミックスでは、繊維の引き抜きなどの不可逆過程が関与するので、臨界応力拡大係数、臨界エネルギー解放率あるいはJ積分による評価は基本的に誤りであり、現状では破壊エネルギーによる評価が最も妥当であると考えられる。

まず、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性の具体的な評価法について考えることにする。Table 7-1にセラミックスの破壊靱性評価法として提案されているものを整理した<sup>1, 2)</sup>。これらは巨視的ノッチを用いる方法 (SENB法)、巨視的き裂を用いる方法 (DCB法, CT法, DT法, CN法, SEPB法)、微小き裂を用いる方法 (CSF法, IM法, ISB法) に大別できる。巨視的ノッチを用いるSENB法は、上昇型き裂進展抵抗曲線の影響を受けないが、ノッチ幅依存性を示すことが問題とされている<sup>1)</sup>。また、巨視的き裂を用いる方法では、

いずれも上昇型き裂進展抵抗曲線の影響を受け<sup>2)</sup>、特に、DCB法、CT法、SEPB法ではき裂長さの読み取りに個人差の影響が入りやすいという問題点もある。また、微小き裂を用いる方法では、理論的背景が明確なのはCSF法のみであり、経験的な方法であるIM法やISB法では絶対値の議論ができないという問題点がある<sup>1)</sup>。このように各種評価法を比較してみると、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として最も適しているのはCSF法であることがわかる。すなわち、CSF法は平滑材の先在欠陥と同程度の微小き裂を用いた方法なので、平滑材の破壊挙動を考える上では最も適した方法であり、また、破壊靱性に及ぼす微細組織の影響が直接評価できるという特徴もある。ただし、CSF法では圧痕による残留応力の影響を除去するために、表面を段階的に除去するなど、多くの労力と試験片が必要となる。したがって、他の評価法と組み合わせる相互補完させる考え方が必要となる。そこで、著者は本論文でCN法の可能性について検討した。前述したように、CN法は巨視的き裂を用いる方法であるが、実際にき裂長さを読み取る必要がないので、個人差の影響を受けにくい。また、赤津ら<sup>3)</sup>の考案した治具を用いれば、SENB法と同程度の労力で試験片が作製できる利点もある。したがって、JIS試験片程度の小型試験片を用いてき裂進展量を十分小さくすれば、上昇型き裂進展抵抗曲線の影響が仮にあっても、その影響を測定誤差の範囲内に収められるものと考えられる。この考え方を第5章で検討したところ、多結晶アルミナと多結晶マグネシアの破壊靱性はCN法とCSF法とでほぼ一致するという結果が得られた。これがどの材料にも成り立つとは考えられないが、少なくともこの考え方が成り立つ材料が存在することは事実である。今後、広範囲な材料でCSF法とCN法との比較を行うことにより、CN法の適用限界を実験的に明かにしていくことが重要であると考えられる。また、これと並行して、CN法で測定した破壊靱性に及ぼす上昇型き裂進展抵抗曲線の影響を解析的に見積り、CN法の適用範囲を理論的に示すことも重要であろう。

次に、繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性の具体的な評価法について考えることにする。Table 7-2に繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として提案されている方法を整理した。SENB法では、モードIの臨界応力拡大係数や臨界エネルギー解放率<sup>4-7)</sup>、あるいは破壊エネルギー<sup>8-11)</sup>が評価されている。また、ENF法によってモードIIの臨界応力拡大係数を評価することも一部行われている<sup>12)</sup>。前述したように、臨界応力拡大係数や臨界エネルギー解放率による評価は基本的に誤りであり、現状、残された方法は破壊エネルギーによる評価だけである。しかし、第6章で述べたように、繊維強化型複合系セラミックスの破壊メカニズムは、破損の進行に伴って複雑に遷移するので、従来の破壊エネルギーでは破壊の素過程を総和した値は得られるが、その物理的意味を解釈することはできていない。また、破壊メカニズムを1つに限定した形で破壊エネルギーを評価することも試みられているが<sup>9, 10, 13)</sup>、やはり、破損の進行に伴う破壊メカニズムの変化を定量的に把握することが一番重要であると考えられる。そこで第6章では、BET吸着法による破壊表面積の測定を行い、この破壊表面積で規格化した実破壊エネルギーで破壊メカニズムの遷移を定量的に把握できることを

示した。今後、広範囲な材料で実破壊エネルギーの評価を行うことにより、その有効性を実験的に検証していくことが重要であると考えられる。また、別途測定した引張り破壊応力・層間せん断破壊応力・圧縮破壊応力の大小関係と、実破壊エネルギーで評価した破壊メカニズムの遷移との対応について検討し、繊維強化型複合系セラミックスの破壊挙動が予測できる物理モデルを構築することも重要であろう。

## (2) 複合系セラミックスの破壊靱性の微細組織依存性

第1章で述べたように、従来の高靱化理論では第2相介在物を導入したモデルで解析されているにも関わらず、これら介在物による弾性不均一性や熱膨張不均一性の影響についてはほとんど考慮されていない。例えばマイクロクラック強化理論では<sup>14, 15)</sup>、熱膨張係数の違いによる局所残留応力が外部応力と重畳することでマイクロクラックが発生し、き裂先端の遮閉効果が発現すると考えられている。しかし、この理論ではマイクロクラックを発生させた局所残留応力が破壊靱性に及ぼす影響については考慮されていない。また、き裂偏向理論では<sup>16)</sup>、介在物の寸法や局所残留応力の大きさと、き裂の偏向との関係には言及されず、き裂が偏向したことを前提として解析されている。そこで第2章では、物体中に主き裂と多数の介在物が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化を等価介在物法によって算出し、Griffith理論に準拠して粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の弾性不均一性および熱膨張不均一性の影響を理論解析した。その結果、従来の高靱化理論で考慮されていなかった介在物の存在そのものに起因する効果を評価することができるようになった。例えば、相変態強化理論で説明されているZTA (zirconia toughened alumina) では<sup>17)</sup>、分散している正方晶ジルコニアの方がマトリックスのアルミナよりも熱膨張係数が大きいので、相変態強化に加えて、熱膨張不均一性の影響でも複合系セラミックスの破壊靱性が増加していると考えられる。また、これは今後の課題であるが、(2-8)式あるいは(2-22)式を用いて、き裂の微小進展に関するエネルギー変化の停留値を変分法で解くことにより、き裂湾曲理論やき裂偏向理論の前提となっているき裂進展経路を理論的に導出することもできると考えられる。このように、第2章の理論解析は複合系セラミックスの破壊靱性を考える上での理論的基礎を与えたと言うことで、その意義は重要である。

第3章および第4章では、第2章の理論解析の妥当性について検討した。その結果、理論解析の前提であるき裂進展経路が変化しない場合には、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性を第2章の理論解析の結果で十分説明することができた。しかし、マトリックスよりも介在物の熱膨張係数が小さい場合には、き裂の進展経路が変わり、破面率の変化に対応して破壊靱性も増加することがわかった。このように、き裂・気孔の場合を除外すれば、第2相介在物を分散させることは、基本的に複合系セラミックスの破壊靱性を増加させることになっている。したがって、今後、複合系セラミックスを材料設計するのに、マトリックスと第2相介在物の組合せに特別な制限を設ける必要のないことがわかった。

第5章では、多結晶アルミナおよび多結晶マグネシアの粒径を変化させ、き裂進展経路が変化する場合についてさらに検討した。その結果、粒径が増加すると、き裂進展経路が粒界から粒内に変わり、この粒内破面率に依存して破壊靱性も増加することがわかった。Rice<sup>18)</sup>は多結晶マグネシアの粒内破面率は粒径に依存すると指摘しているが、破壊エネルギーは粒径に依存しないと報告している。これは異なる方法で評価した破壊エネルギーを区別せずに比較したためであると考えられる。また、Simpson<sup>19)</sup>は多結晶アルミナの粒内破面率が粒径に依存しないと報告している。これは破面率を定量的に評価するなど、詳細に検討しなかったためであると考えられる。したがって、第5章のように、破壊靱性と粒内破面率に強い相関関係が存在することは、本論文で行った詳細な実験結果で初めて明かにされたと言えよう。また、この実験結果から、SiCウイスカー強化多結晶アルミナで報告されているようなき裂の偏向<sup>20)</sup>が、必ずしも高靱化には寄与しないということもわかった。今後とも、材料個々の破壊現象・破壊過程を詳細に検討していくことが重要であると考えられる。また、これと並行して、第5章で得られた粒内および粒界の破壊エネルギーの値から、逆に粒内破面率が推測できるようなき裂進展過程の物理モデルを構築することも重要であろう。

以上の考察から、複合系セラミックスの破壊靱性が介在物の弾性不均一性・熱膨張不均一性、あるいはき裂進展経路の変化に影響されていることを明らかにすることができた。特に、き裂進展経路の変化は破壊靱性に大きな影響を及ぼしているにも関わらず、これまでの研究ではあまり指摘されておらず、大きな盲点であった。しかし、微細組織の中には破壊エネルギーの大きな進展経路もあれば、小さな進展経路もあり、き裂がどの進展経路を選択するかによって、破壊靱性が変化すると考えれば、これは極めて当然の帰結である。この考察より、き裂進展経路を積極的に制御すること（クラック・パス・コントロール）で、複合系セラミックスの破壊靱性を任意に制御できる可能性が考えられ、次節で、このクラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの新しい材料設計手法を提案することにした。

### 7.3 クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計手法

第1章で述べたように、き裂湾曲・偏向強化<sup>16, 20-24)</sup>、相変態強化<sup>25-28)</sup>、マイクロクラック強化<sup>16, 15, 29-32)</sup>、繊維架橋<sup>33-37)</sup>、繊維引き抜き<sup>38)</sup>など、複合系セラミックスの材料設計手法が多数提案されている。しかし、これまでの手法では、導入した第2相介在物による特定の高靱化メカニズムのみに着目し、マトリックスは粒界を持たないガラスのようなものとして扱われてきた。そこで本節では、マトリックス中のき裂進展も含めて、トータルな意味でクラック・パスをコントロールするという概念を提唱することにした。そこで、Fig.7-2に示した複合系セラミックスの作製フローチャートに従って、この概念に基づく新しい材料設計手法の具体例を示すことにした。

### (1) 易焼結性原料粉末

複合系セラミックスでは、第2相介在物の存在により焼結体の緻密化が阻害される傾向にあるので、焼結性の良い原料粉末が要求される。なぜならば、仮に妥当な材料設計を行ったとしても、実際に緻密な複合系セラミックスが作製できなければ、クラック・パス・コントロール概念自体が無意味となるからである。また、第2相介在物とマトリックスとの物理的・化学的適合性の観点からも、焼結条件の選択幅の大きい、焼結性の良い原料粉末が必要であろう。

### (2) 界面制御プロセス

界面制御プロセスはクラック・パス・コントロールの第1の主要な方法である。例えば、Fig.7-3(a)に示すように、分散粒子の表面に界面剥離しやすいコーティング層を部分的に被覆する場合を考える。この分散粒子を用いた複合系セラミックスでは、先在き裂の進展の際にき裂先端を引張り軸の方に偏向させ、不活性なき裂に変化させることができる。また、Fig.7-3(b)に示すように、強化繊維の表面に強固な界面が形成されるようなコーティング層を部分的に被覆する場合を考える。この強化繊維を用いた複合系セラミックスでは、繊維の引き抜き長さを制御できると共に、層間せん断破壊に対する抵抗性も向上させることができる。その他、マトリックスの粒界相制御なども、界面制御プロセスに含めて考えることができる。

### (3) 複合化プロセス

複合化プロセスはクラック・パス・コントロールの第2の主要な方法である。例えば、Fig.7-4(a)に示すように、マトリックスよりも熱膨張係数の大きな分散粒子と小さな分散粒子を同時に複合化する場合を考える。熱膨張係数の小さな分散粒子により、マトリックス中のき裂進展経路を制御すると共に、熱膨張係数の大きな分散粒子でき裂先端に圧縮残留応力を作用させることができる。また、Fig.7-4(b)に示すように、高強度で強度分布の小さい強化繊維と、低強度で強度分布の大きな強化繊維を同時に複合化する場合を考える。前者で繊維架橋を制御し、後者で繊維引き抜きを制御すれば、任意の荷重/変位曲線を示す繊維強化型複合系セラミックスを作製することができる。その他、クラック・パスをコントロールするという意図で、従来の高靱化メカニズムをこの材料設計手法の中に取り入れるのも含めて考えることができる。

### (4) 成形プロセス

押し出し成形によって板状粒子を配向させるなどの方法はあるが、一般には成形プロセスによって積極的に組織制御できる段階には至っていない。むしろ、複合化によって先在欠陥の寸法が増加しないように、均一かつ緻密な成形体が得られるような成形プロセスの選択が要求される。

#### (5) 焼結プロセス

焼結プロセスはクラック・パス・コントロールの第3の主要な方法である。例えば、Fig.7-5(a)に示すように、固溶／析出あるいはスピノーダル分解を用いて、粒界層や分散粒子を制御することにより、き裂進展経路を変化させることができる。また、Fig.7-5(b)に示すように、焼結条件を最適化して一部の粒子だけを板状晶に成長させることによっても、き裂進展経路を変化させることができる。ただし、焼結プロセスにおいては、常に、第2相介在物とマトリックスの物理的・化学的適合性について配慮しておくことが要求される。

#### (6) 加工プロセス

加工プロセスによっても、一般に積極的な組織制御できる段階には至っていない。むしろ、加工による損傷や熱劣化を起こさないような加工プロセスの選択が要求される。

以上、複合系セラミックス作製のフローチャートに従って、クラック・パス・コントロール概念に基づく材料設計手法について述べた。この基本的な考え方は、ただ単に複合化させれば良いと言うのではなく、どこにき裂を進展させるべきかを常に意識して材料設計を行うということである。このように、破壊過程をトータルで考える材料設計手法により、例えば、繰り返し応力下でのき裂進展加速効果を示さない高靱性複合系セラミックスの作製も実現できるものと考えられる。

### 7.4 結言

本章では、これまで個別に議論してきた内容を横断的に眺め、複合系セラミックスの破壊靱性評価法と微細組織依存性に関して総合考察を行い、今後の展望について整理した。また、この議論の帰結として得られた、クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計手法を新たに提案し、具体例を示して、その可能性を検討した。

#### 参考文献

- 1) 西田俊彦, 安田榮一編, 『セラミックスの力学的特性評価』, 日刊工業新聞社, 第5章, (1986)。
- 2) 日本セラミックス協会編, 『セラミックス先端材料』, オーム社, 第3章, (1991)。
- 3) 赤津隆他, 投稿準備中。
- 4) E.Fitzer and J.Schlichting, High Temp.Sci., 13, 149-172 (1980)。

- 5) M.Gomina, D.Themines, J.L.Chermant and F.Osterstock, *Int.J.Fracture*, 219-228 (1987).
- 6) T.A.Michalske and J.R.Hellmann, *J.Am.Ceram.Soc.*, 71, 725-731 (1988).
- 7) K.Nakano, A.Kamiya, H.Ogawa and Y.Nishino, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 100, 472-475 (1992).
- 8) R.A.J.Sampbell, A.Briggs, D.C.Phillips and D.H.Bowen, *J.Mater.Sci.*, 7, 676-681 (1972).
- 9) D.C.Phillips, *J.Mater.Sci.*, 7, 1175-1191 (1972).
- 10) D.C.Phillips, *J.Mater.Sci.*, 9, 1847-1854 (1974).
- 11) T.Akatsu et al., "Proc. 1st Intern.Sympo.Sci.Eng.Ceram.", Eds.by S.Kimura and K.Niihara, The Ceramic Society of Japan, 473-478 (1991).
- 12) S.Mall, R.P.Vozzola and L.P.Zawada, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 1175-1178 (1989).
- 13) M.Sakai, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 99, 983-992 (1991).
- 14) Y.Fu and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 33, 1515-1523 (1985).
- 15) A.G.Evans and Y.Fu, *Acta Metall.*, 33, 1525-1531 (1985).
- 16) K.T.Faber and A.G.Evans, *Acta Metall.*, 565-576 (1983).
- 17) M.Rühle, N.Claussen and A.H.Heuer, *J.Am.Ceram.Soc.*, 69, 195-197 (1986).
- 18) R.W.Rice, *Proc.Brit.Ceram.Soc.*, 20, 329 (1972).
- 19) L.A.Simpson, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.2, Eds.by R.C.Bradt, D.H.P.Hasselmann and F.F.Lange, Plenum Press, 567-577 (1974).
- 20) K.T.Faber and A.G.Evans, *J.Am.Ceram.Soc.*, 66, C94-C96 (1983).
- 21) F.F.Lange, *Phil.Mag.*, 22, 983-992 (1970).
- 22) A.G.Evans, *Phil.Mag.*, 26, 1327-1344 (1972).
- 23) D.J.Green, P.S.Nicholson and J.D.Embury, *J.Mater.Sci.*, 14, 1657-1661 (1979).
- 24) H.Liu, K.L.Weisskopt and G.Petzow, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 559-563 (1989).
- 25) R.M.McMeeking and A.G.Evans, *J.Am.Ceram.Soc.*, 65, 242-246 (1982).
- 26) F.F.Lange, *J.Mater.Sci.*, 17, 225-234 (1982).
- 27) F.F.Lange, *J.Mater.Sci.*, 17, 234-239 (1982).
- 28) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and J.C.Lambropoulos, *Int.J.Solids Structures*, 19, 337-355 (1983).
- 29) A.G.Evans and K.T.Faber, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64, 394-398 (1981).
- 30) L.R.F.Rose, *J.Am.Ceram.Soc.*, 69, 212-214 (1986).
- 31) J.W.Hutchinson, *Acta Metall.*, 35, 1605-1619 (1987).

- 32) P.G.Charalambides and R.M.McMeeking, J.Am.Ceram.Soc., 71, 465-472 (1988).
- 33) J.Aveston, G.A.Cooper and A.Kelly, "The Properties of Fiber Composites", Conf.Proc., National Physical Laboratory, IPC Sci. and Tech., 15-26 (1971).
- 34) J.Aveston and A.Kelly, J.Mater.Sci., 8, 352-362 (1973).
- 35) J.Aveston and A.Kelly, Phil.Trans.R.Soc.Lond., A294, 519-534 (1980).
- 36) D.B.Marshall, B.N.Cox and A.G.Evans, Acta Metall., 33, 2013-2021 (1985).
- 37) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and A.G.Evans, J.Mech.Phys.Solids, 34, 167-189 (1986).
- 38) M.Sutcu, J.Mater.Sci., 23, 928-933 (1988).

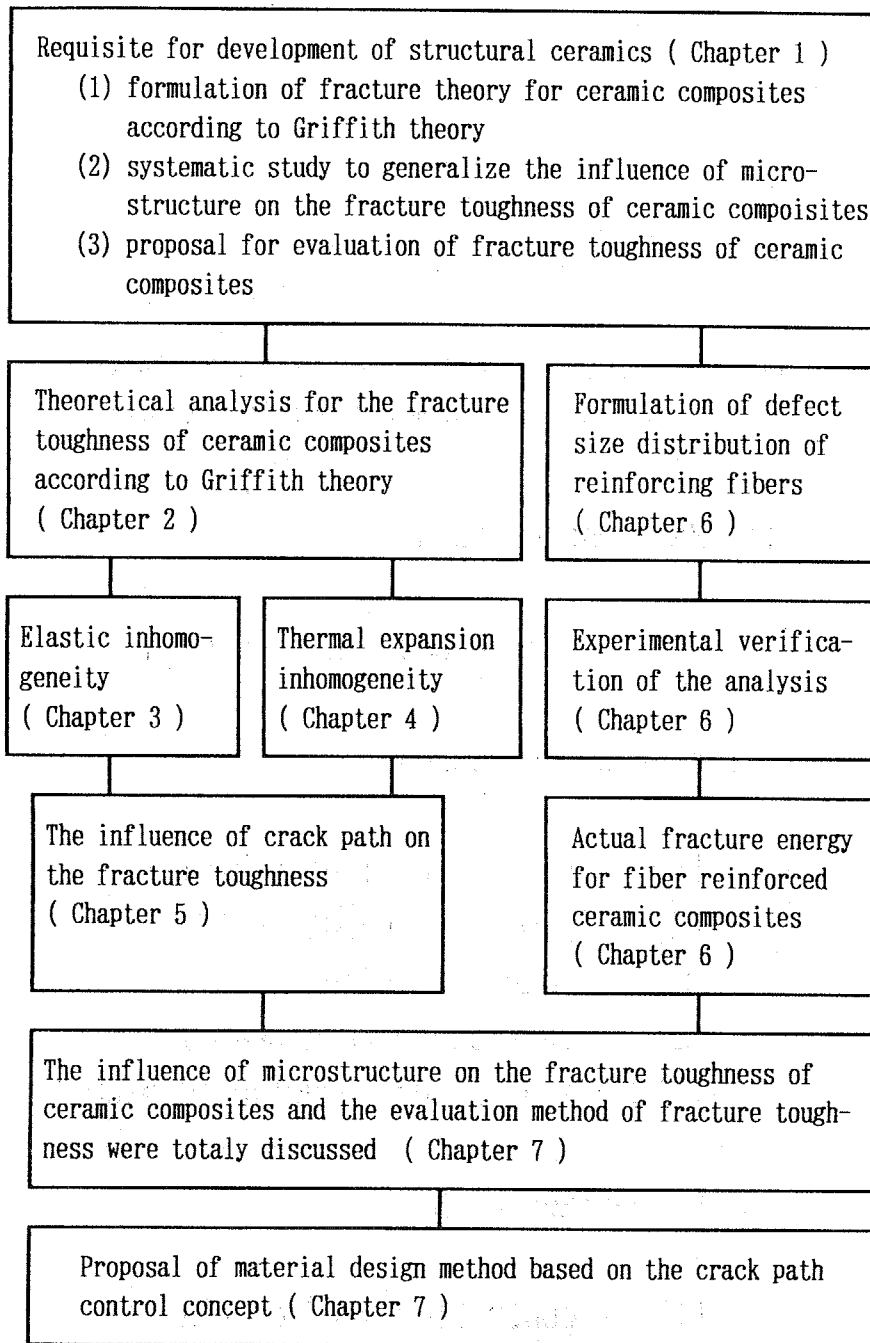


Fig.7-1 Schematic explanation of the logical structure in this study.

Table 7-1 The testing methods of fracture toughness  
for particle-dispersed ceramic composites.

(1) Macro-notch method

SENB ( single edge-notched beam )

(2) Macrocrack method

DCB ( double cantilever beam )

CT ( compact tension )

DT ( double torsion )

CN ( chevron-notched beam )

SEPB ( single edge-precracked beam )

(3) Microcrack method

CSF ( controlled surface flaw )

IM ( indentation microfracture )

ISB ( indentation strength-in-bending )

Table 7-2 The testing methods of fracture toughness  
for fiber-reinforced ceramic composites.

(1)  $K_{Ic}$ ,  $G_{Ic}$

SENB ( single edge-notched beam )

(2) fracture energy

SENB ( single edge-notched beam )

(3)  $K_{IIc}$

ENF ( end notch flexure )

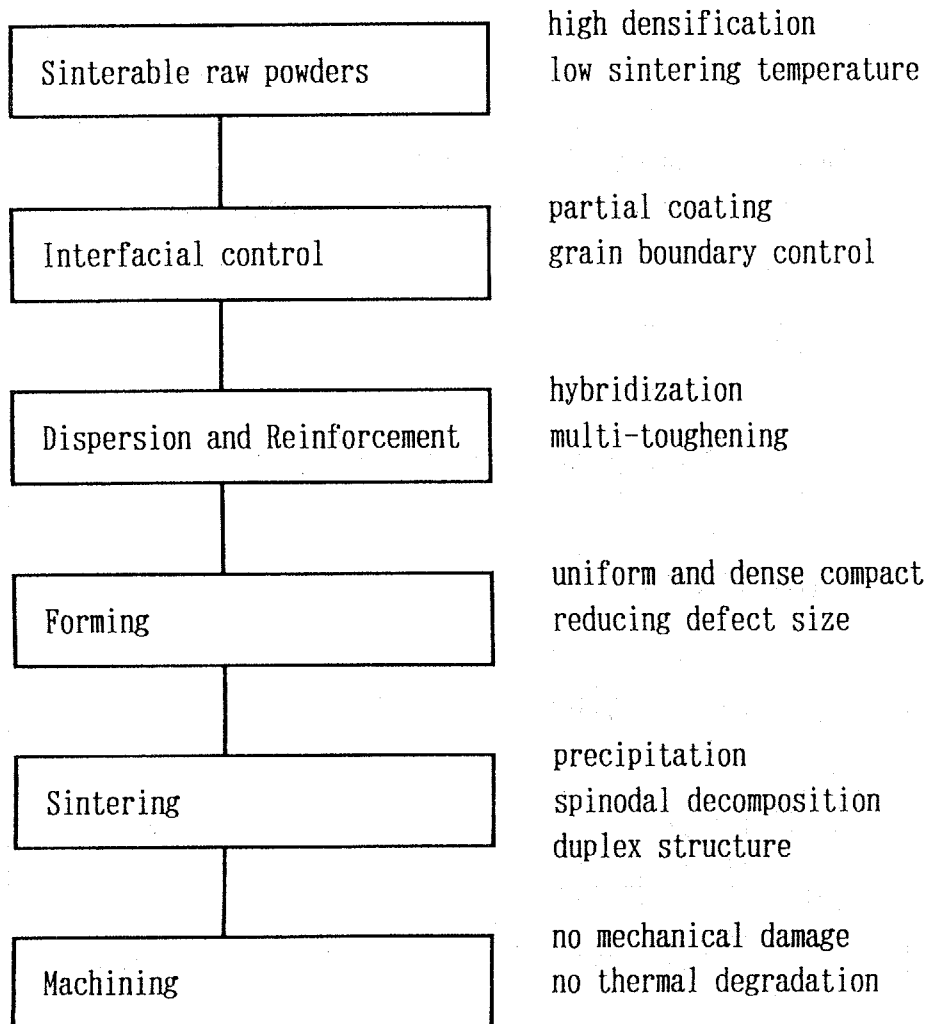


Fig.7-2 The total concept of the new material design for ceramic composites based on crack path control.

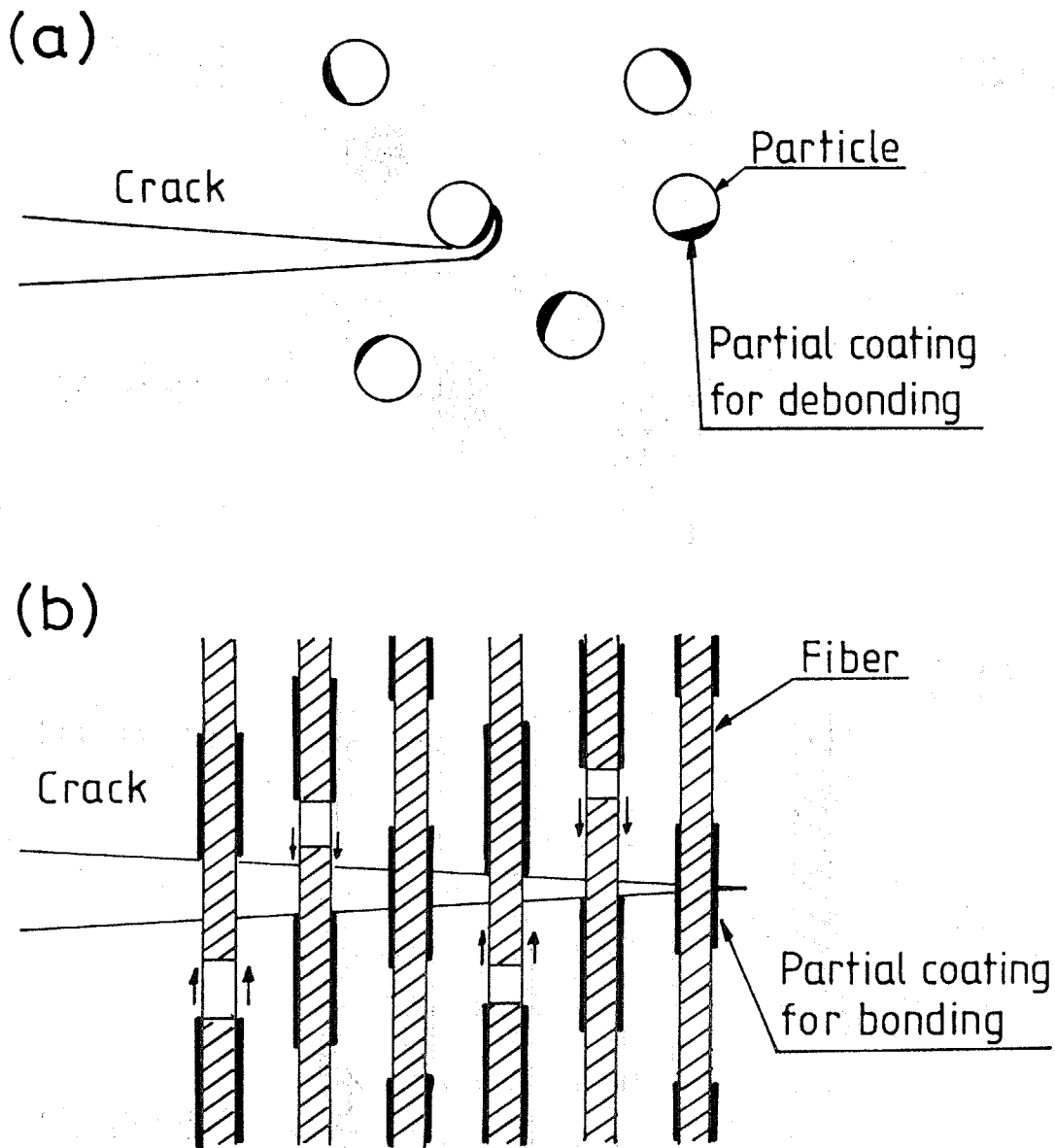


Fig.7-3 Crack path control in the interfacial control process.

(a) partial coating of particles for debonding

(b) partial coating of fibers for strong bonding

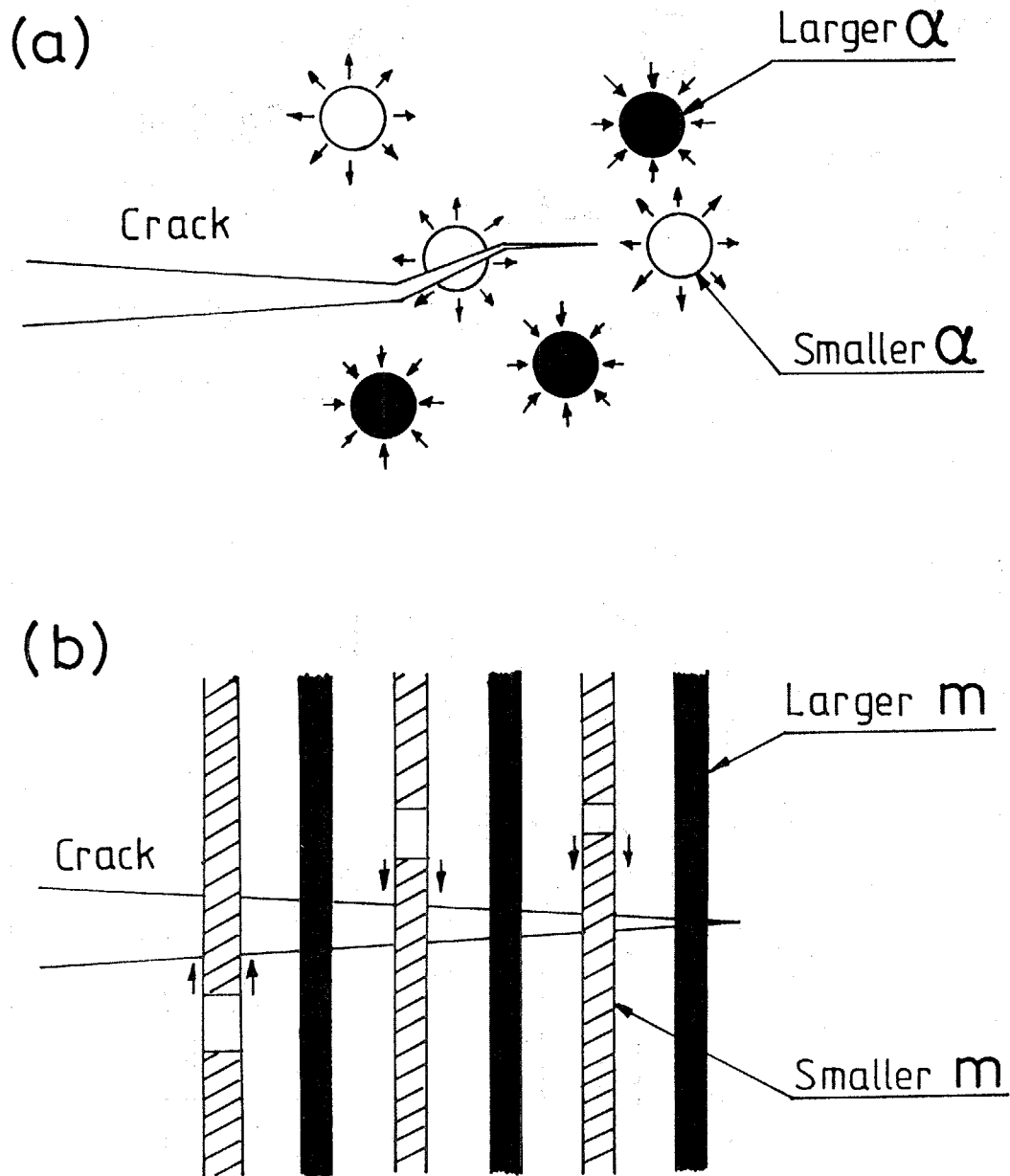


Fig.7-4 Crack path control in the dispersion and reinforcement process.  
 (a) hybridization of two types of particles with larger and smaller thermal expansion coefficients than a matrix  
 (b) hybridization of two types of fibers with larger and smaller shape parameters of Weibull distribution

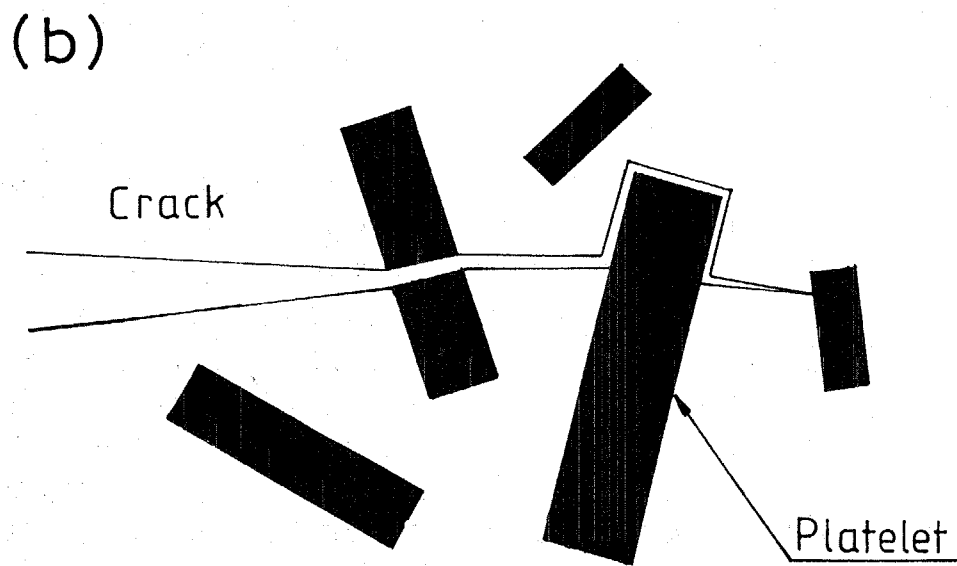
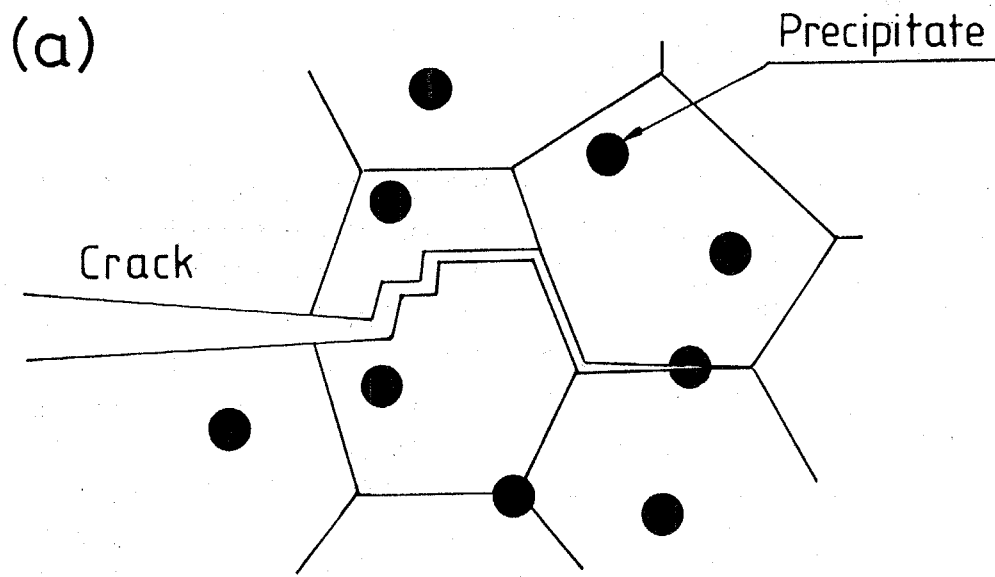


Fig.7-5 Crack path control in the sintering process.

(a) precipitation

(b) duplex structure

## 第8章 結論

本論文は、複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす微細組織の影響に関する総合的な研究を目的としたものである。このため、粒子分散型複合系セラミックスについては、破壊靱性に及ぼす介在物の弾性不均一性・熱膨張不均一性、あるいはき裂進展経路の影響に関して理論および実験の両面から検討した。また、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法としてCN法の可能性についても検討した。繊維強化型複合系セラミックスについては、これまで方法論の確立していない破壊靱性評価法に関して検討し、複雑な破壊メカニズムの遷移が実破壊エネルギー（actual fracture energy）による評価で定量化できることを示した。さらに、これらの研究の結果から、クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計手法を新たに提案した。以下に、各章で検討した内容を総括し、本論文の結論とした。

第1章『緒論』では、高温・構造用複合系セラミックスに関する既往の研究を整理して、現状の問題点を明かにした。また、この問題点を受けて、本研究の目的と意義について述べた。

第2章『粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす介在物の影響に関する理論解析』では、等価介在物法を用いて、十分大きな物体中にマトリックスと異なるヤング率あるいは熱膨張係数を持つ介在物群、および主き裂（2次元貫通き裂）が存在する場合のGibbs自由エネルギー変化を算出した。このモデルにGriffithの破壊条件を適用して、介在物群が存在することによる破壊靱性の変化を理論的に導出した。その結果、マトリックスよりもヤング率（あるいは熱膨張係数）の大きな介在物群が存在する場合には、介在物群の体積分率の増加と共に破壊靱性が増加した。逆に、マトリックスよりもヤング率（あるいは熱膨張係数）の小さな介在物群が存在する場合には、介在物群の体積分率の増加と共に破壊靱性は減少した。また、ヤング率の違いよりも熱膨張係数の違いの方が、破壊靱性に及ぼす影響が大きいことがわかった。

第3章『粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響』では、まず、多結晶チタニアを焼鈍し、マイクロクラックを発生させて、その破壊靱性をCN法で測定した。マイクロクラックによる破壊靱性の減少は約65%であり、第2章の理論解析に基づいて推定した60%という値とよく一致した。次に、気孔形状の異なる多結晶黒鉛にピッチ含浸で気孔率を変化させ、その破壊靱性をCT法で測定した。気孔のアスペクト比の大きな多結晶黒鉛の方が、気孔率の増加に伴う破壊靱性の減少が大きかった。この傾向は第2章の理論解析の結果と対応した。次に、焼結条件を調整して気孔率の異なる多結晶ムライトを

作製し、その破壊靱性をCN法で測定した。気孔率に伴う多結晶ムライトの破壊靱性の変化は、第2章の理論解析によってほぼ説明することができた。以上の結果から、第2章の理論解析は粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性の影響を評価するのに有効であることがわかった。

第4章『粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼす熱膨張不均一性の影響』では、まず、マトリックスよりも熱膨張係数の大きな介在物の場合として、多結晶ムライトに $Al_2O_3$ 粒子あるいは $zrO_2$ 粒子を分散し、その破壊靱性をCN法で測定した。粒子分散多結晶ムライトの破壊靱性は介在物の体積分率の増加と共に増加した。また、熱膨張係数差がより大きな介在物を導入する方が、高靱化の効果が大きかった。この破壊靱性の変化は第2章の理論解析によって説明することができた。次に、マトリックスよりも熱膨張係数が小さな介在物の場合として、多結晶マグネシアに $MgAl_2O_4$ 粒子あるいは $MgFe_2O_4$ 粒子を分散し、その破壊靱性をCN法で測定した。粒子分散多結晶マグネシアの破壊靱性は介在物の体積分率の増加と共に増加し、この場合には第2章の理論解析では説明できなかった。これは粒子分散多結晶マグネシアの破壊モードが介在物の存在により変化したためであると考察した。すなわち、粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性はき裂進展経路に影響されることがわかった。

第5章『粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響』では、多結晶アルミナおよび多結晶マグネシアの粒径を変化させ、き裂が粒内あるいは粒界を進展する場合の破壊靱性を比較検討した。どちらの試料においても、CN法による破壊靱性とCSF法による破壊靱性は実験精度の範囲内で一致し、顕著なき裂進展抵抗曲線は認められなかった。これより、CN法は粒子分散型複合系セラミックスの破壊靱性評価法として有効であることがわかった。また、どちらの試料においても粒内破壊の増加に対応して破壊靱性が増加した。これは、どちらの試料でも粒界破壊よりも粒内破壊の方が破壊エネルギーが大きく、粒内破壊の起こる頻度に対応して、多結晶体としての破壊靱性が増加するためである。すなわち、き裂進展経路が変化する場合の粒子分散型複合系セラミックスについては、破面率の変化で破壊靱性が説明できることがわかった。

第6章『繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法の検討』では、現時点、方法論が確立していない繊維強化型複合系セラミックスの破壊靱性評価法について検討した。まず、繊維強化型複合系セラミックスの破壊エネルギーに大きな影響を及ぼす強化繊維の破壊応力分布を、欠陥寸法の観点から理論解析を行った。また、2種の炭素繊維の単繊維引張り試験を行い、この理論解析の有効性を明かにした。次に、炭素繊維強化多結晶窒化ケイ素の破損の進行に伴う全表面積の変化（破壊表面積）をBET吸着法で測定した。この破壊表面積で規格化した実破壊エネルギー（actual fracture energy）は、繊維強化型複合系セラミックスの複雑な破壊メカニズムの遷移を定量化することができ、破壊靱性評価法と

して有効であることがわかった。

第7章『クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計』では、これまで個別に議論してきた内容を横断的に眺め、複合系セラミックスの破壊靱性評価法と微細組織依存性に関する総合考察を行い、今後の展望について整理した。また、この議論の帰結として得られた、クラック・パス・コントロール概念に基づく複合系セラミックスの材料設計手法を新たに提案し、具体例を示して、その可能性を検討した。

第8章『結論』では、第1章から第7章までを総括し、本研究をまとめた。

## 本論文に関連した発表論文一覧

- |  |             |
|--|-------------|
| ① 『多結晶黒鉛材料の破壊強度と破壊位置の分布』<br>安田公一, 松尾陽太郎, 王作明, 木村脩七<br>炭素, No.137, 81-87 (1989)   | 対応箇所<br>第3章 |
| ② 『複数の破壊原因を考慮した非線形弾性体における<br>破壊位置の分布関数の導出とその応用』<br>安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七<br>材料, 39, No.437, 138-143 (1990)   | 第3章         |
| ③ 『MgO焼結体の破壊靱性に及ぼす粒径と温度の影響』<br>安田公一, 金相東, 金道幸宏, 松尾陽太郎, 木村脩七<br>日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 1103-1108<br>(1990)  | 第4章<br>第5章  |
| ③' "Influence of Grain Size and Temperature on Fracture<br>Toughness of MgO Sintered Bodies"<br>K.Yasuda, S.D.Kim, Y.Kanemichi, Y.Matsuo and S.Kimura<br>J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 98, 1103-1115 (1990)   | 第4章<br>第5章  |
| ④ 『複数の破壊原因が共存する単繊維の欠陥寸法分布関数<br>の導出と炭素繊維への応用』<br>松尾陽太郎, 安田公一, 木村脩七<br>日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 389-395 (1990)   | 第6章         |
| ④' "Derivation of the Defect-Size Distribution Function of<br>the Monofilament in Case of the Coexistence of several<br>Types of Fracture Origins and an Application to Carbon<br>Fiber"<br>Y.Matsuo, K.Yasuda and S.Kimura<br>J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 98, 405-411 (1990) | 第6章         |
| ⑤ 『等価介在物法による破壊靱性の気孔率・気孔形状<br>依存性の解析』<br>安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七, 森勉<br>日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 737-744 (1991)   | 第2章         |

- ⑤' "Analysis of Dependence of Volume Fraction and Micropore Shape on Fracture Toughness by the Equivalent Inclusion Method" 第2章  
K.Yasuda, Y.Matsuo, S.Kimura and T.Mori  
J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 99, 720-727 (1991)
- ⑥ 『多結晶黒鉛材料の破壊靱性の気孔率依存性』 第3章  
木村脩七, 石崎雅人, 安田公一, 松尾陽太郎  
炭素, No.148, 134-141 (1991)
- ⑦ 『等価介在物法による破壊靱性に及ぼす弾性不均一性 および残留熱応力効果の解析』 第2章  
安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七  
J.Ceram.Soc.Jpn., 100, 1332-1337 (1992)
- ⑦' "Analysis of Effects of Elastic Inhomogeneity and Residual Thermal Stress on Fracture Toughness by the Equivalent Inclusion Method" 第2章  
K.Yasuda, Y.Matsuo and S.Kimura  
J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 100, 1311-1316 (1992)
- ⑧ 『TiO<sub>2</sub>の破壊靱性に及ぼすマイクロクラックの影響』 第3章  
安田公一, 大沢栄也, 松尾陽太郎, 木村脩七  
材料, 41, No.463, 482-487 (1992)
- ⑨ 『MgO焼結体の破壊靱性に及ぼす粒径及び第2相の影響 (第1報: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加系)』 第4章  
安田公一, 水流靖彦, 金道幸宏, 松尾陽太郎, 木村脩七  
J.Ceram.Soc.Jpn., 100, 797-802 (1992)
- ⑨' "The Influence of Grain Size and Secondary Phase on the Fracture Toughness of Sintered MgO Bodies ( Part I : Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )" 第4章  
K.Yasuda, Y.Tsuru, Y.Kanemichi, Y.Matsuo and S.Kimura  
J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 100, 790-795 (1992)

- ⑩ "The Evaluation of the Actual Fracture Energy of the Carbon Fiber Reinforced Silicon Nitride Composite by the Kr-BET Adsorption Technique" 第6章  
K.Yasuda, S.Ohsawa, Y.Matsuo and S.Kimura  
J.Ceram.Soc.Jpn., 100, 577-580 (1992)
- ⑪ 『MgO焼結体の破壊靱性に及ぼす粒径及び第2相の影響 (第2報: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加系)』 第4章  
水流靖彦, 安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七, 安田榮一  
J.Ceram.Soc.Jpn., 101, 169-173 (1993)
- ⑪' "The Influence of Grain Size and Secondary Phase on the Fracture Toughness of Sintered MgO Bodies ( Part II: Addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )" 第4章  
Y.Tsuru, K.Yasuda, Y.Matsuo, S.Kimura and E.Yasuda  
J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 101, 165-169 (1993)
- ⑫ 『MgO焼結体の破壊靱性に及ぼす粒径及び第2相の影響 (第3報: CoO添加系)』 第4章  
安田公一, 水流靖彦, 松尾陽太郎, 木村脩七, 矢野豊彦  
J.Ceram.Soc.Jpn., 101, 665-670 (1993)
- ⑫' "The Influence of Grain Size and Secondary Phase on the Fracture Toughness of Sintered MgO Bodies ( Part III: Addition of CoO )" 第4章  
K.Yasuda, Y.Tsuru, Y.Matsuo, S.Kimura and T.Yano  
J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 101, 648-653 (1993)
- ⑬ 『炭素繊維強化窒化ケイ素複合材料の破損過程での破壊表面積および実破壊エネルギーの変化』 第6章  
大沢栄也, 安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七  
J.Ceram.Soc.Jpn., 101, 752-756 (1993)
- ⑬' "Changes in Fracture Surface Area and Actual Fracture Energy of a Carbon Fiber-Reinforced Silicon Nitride Composites during Failure" 第6章  
S.Ohsawa, K.Yasuda, Y.Matsuo and S.Kimura  
J.Ceram.Soc.Jpn., Int.Ed., 101, 733-737 (1993)

- ⑭ "Influence of the Crack Path on the Fracture Toughness of Polycrystalline MgO" 第5章  
K.Yasuda, K.Asada, Y.Matsuo and S.Kimura  
The Proceedings of the Third IUMRS International  
Conference on Advanced Materials, vol.6, in printing
- ⑮ 『多結晶Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の破壊靱性に及ぼすき裂進展経路の影響』 第5章  
安田公一, 多々見純一, 麻田和敏, 松尾陽太郎, 木村脩七  
J.Ceram.Soc.Jpn., 印刷中
- ⑯ 『多結晶ムライトの破壊靱性に及ぼす弾性不均一性 第3章  
および熱膨張不均一性の影響』 第4章  
安田公一, 織田裕久, 松尾陽太郎, 木村脩七  
J.Ceram.Soc.Jpn., 投稿準備中

## 謝辞

本研究は、東京工業大学 工学部 無機材料工学科 木村・松尾研究室において行われたものであり、研究の全期間を通して終始適切な御指導を賜りました木村脩七教授、松尾陽太郎助教授に心から感謝致します。

本論文の審査にあたり、終始適切なる御助言を賜りました東京工業大学 工学部 無機材料工学科 福長脩教授、井関孝善教授、東京工業大学 工業材料研究所 安田榮一教授に心から感謝致します。

東京工業大学 無機材料工学科ならびに工業材料研究所の職員の方々には、平素より適切な御助言・御助力を賜りました。心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、有益な御助言を賜りました東京工業大学 名誉教授 鈴木弘茂先生、東京工業大学 材料科学専攻 森勉教授、豊橋技術科学大学 工学部 逆井基次教授、京都工芸繊維大学 工芸学部 西田俊彦助教授、京都大学 工学部 宮田昇講師、東京工業大学 工業材料研究所 中川善兵衛助教授、茨城大学 工学部 奥達雄教授、西東京科学大学 理工学部 山田恵彦教授に心から御礼申し上げます。

本研究の期間中に、貴重な御意見を賜りました通産省 工業技術院 名古屋工業技術研究所 阪口修司研究官、山内幸彦研究官、大司達樹研究官、宮島達也研究官、大阪大学 産業科学研究所 中平敦助手に心から御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、装置使用の便宜ならびに御指導を賜りました東京工業大学 工業材料研究所 田邊靖博助教授、赤津隆助手、榎本尚也助手、東京工業大学 原子炉工学研究所 矢野豊彦助教授、今井雅三技官、東京工業大学 研究協力部 佐伯淳助手、大木六郎技官、東京工業大学 工学部 宮崎広行助手に心から御礼申し上げます。

本研究に用いた実験装置の作製・改良に際し、適切な御助言・御助力を賜りました東京工業大学 工学部 無機材料工学科 松山勝美技官、東京工業大学 工学部 機械知能システム学科 中村孝助手、神保勝久技官、東京工業大学 工業材料研究所 石井元技官、宗像光博技官に心から御礼申し上げます。

東京工業大学 工学部 無機材料工学科 木村・松尾研究室の大沢栄也技官には、公私にわたり、御厚情あふれる御助言・御助力を賜りました。心から御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、実験や討論で苦楽を共にしてきた木村・松尾研究室の卒業生、学生あるいは元研究生である王作明氏（現 中国科学院金属研究所）、金相東氏（東京工業大学 博士課程在学中）、阿知波達雄氏（現 日本電気(株)）、石崎雅人氏（現 石川島播磨重工業(株)）、谷淳志氏（現 (株)市進）、金道幸宏氏（現 (株)日平トヤマ）、水流靖彦氏（現 三菱重工業(株)）、麻田和敏氏（現 ソニー(株)）、多々見純一氏（東京工業大学 修士課程在学中）、織田裕久氏（東京工業大学 修士課程在学中）には、多大なる御助力と貴重な御意見を賜りました。心から御礼申し上げます。

8年間にわたる研究生活において、木村・松尾研究室の卒業生、学生あるいは元研究生である清成俊之氏（現 大日本インキ(株)）、北上浩一氏（現 キヤノン(株)）、小笠原俊夫氏（現 日産自動車(株)）、北林徹夫氏（現 東陶機器(株)）、秋山勝徳氏（現 三菱重工業(株)）、萩原博之氏（現 日経BP社）、佐藤清氏（現 東燃(株)）、高澤敦朗氏（現 日本航空(株)）、田邊浩氏（現 日本電気(株)）、西村聡之氏（現 科学技術庁 無機材質研究所）、金秉益氏（現 韓国科学技術研究院）、大井田俊彦氏（現 宇宙開発事業団）、木村敦氏（現 東京電力(株)）、中野智志氏（現 科学技術庁 無機材質研究所）、南澤一右氏（現 日本セメント(株)）、李建興氏（現 ニチアス(株)）、中村博幸氏（現 日鉱共石(株)）、笛田和裕氏（現 宇部興産(株)）、矢澤武志氏（現 日商岩井(株)）、F.M.D'ujanga氏（現 マケレレ大学）、久保宏一郎氏（現 住友銀行）、志岐啓一郎氏（現 東京エレクトロン(株)）、鈴木善貴氏（現 東燃(株)）、村田裕茂氏（現 石川島播磨重工業(株)）、内田富大氏（現 三井金属工業(株)）、久保山且也氏（現 日鉱共石(株)）、湯本啓市氏（現 通産省）、畠洪祥氏（現 清華大学）、伊奈孝氏（東京工業大学 修士課程在学中）、西岡孝一郎氏（東京工業大学 修士課程在学中）、堀田あいら氏（東京工業大学 修士課程在学中）、加藤功氏（東京工業大学 修士課程在学中）、北村正氏（東京工業大学 修士課程在学中）、和田修氏（東京工業大学 修士課程在学中）、金田和巳氏（東京工業大学 学部在学中）、林博道氏（東京工業大学 学部在学中）には、温かい励ましの御言葉と多くの御援助を頂きました。心から御礼申し上げます。

著者が東京工業大学の学部学生の頃から現在に至るまで、公私にわたっていろいろと御世話になりました東京工業大学 名誉教授 濱野健也先生、北海道大学 工学部 稲垣道夫教授、東京工業大学 工学部 無機材料工学科 学生実験室の太田京一郎元助手、上西義介元技官、岐阜大学 工学部 大矢豊助教授、湘南工科大学 木枝暢夫助教授、東京農工大学 工学部 野間竜男講師、名取賢荘氏（(株)名取フリット研究所）、福田恭彬氏（三菱マテリアル(株)）、宮原薫氏（石川島播磨重工業(株)）、坂木民司氏（マツダ(株)）、竹内浩氏（(株)岡崎製作所）、的場和夫氏（日産自動車(株)）、岡田明氏（日産自動車(株)）、片野靖氏（日産自動車(株)）、新井幹郎氏（東燃(株)）に心から御礼申し上げます。

このように多くの方々の御厚情に支えられて、有意義かつ楽しい研究生活を過ごすことができました。今後は、皆様から教えて頂いたことを著者の貴重な財産とし、これからの人生に活かして行く所存です。今後とも、御指導・御鞭撻の程、宜しく御願ひ申し上げます。ありがとうございました。

1993年12月

安田公一