

セラミックスの相変態による
高靱化機構に関する研究

向後保雄

①

セラミックスの相変態による高靱化機構に関する研究

向後保雄

目次	
1. 緒言	1
2. 実験的	2
2.1. 試料の調製	2
2.2. 試験による強度、靱性、相変態の測定	3
2.3. 試験によるX線回折による相変態の測定	4
2.4. 試験による熱分析による相変態の測定	5
2.5. 試験による電子顕微鏡による相変態の測定	6
3. 結果と考察	7
3.1. 強度、靱性の増加	7
3.2. 相変態による強度、靱性の増加	8
3.3. 相変態によるX線回折による相変態の測定	9
3.4. 相変態による熱分析による相変態の測定	10
3.5. 相変態による電子顕微鏡による相変態の測定	11
4. 結論	12
参考文献	13
謝辞	14
著者略歴	15

目 次

第1章 序 論

1.1	緒 言	1
1.2	セラミックスの高靱化機構	2
1.3	ZrO ₂ の相変態による高靱化機構	5
	1.3.1 ZrO ₂ の分類	
	1.3.2 実験によるZrO ₂ の高靱化機構の研究	
	1.3.3 理論によるZrO ₂ の高靱化機構の研究	
	1.3.4 相変態による高靱化挙動解明における課題	
1.4	本研究の目的および概要	11
	参考文献	

第2章 CeO₂安定化ZrO₂のR曲線挙動とレーザーコースティックス法による亀裂先端での応力拡大係数の測定

2.1	緒 言	23
2.2	実験方法	24
	2.2.1 材料および試験方法	
	2.2.2 初期亀裂の導入および前処理	
	2.2.3 レーザーコースティックス法	
	2.2.4 亀裂進展状況および破面の観察	
2.3	実験結果	27
	2.3.1 CS試験による亀裂進展挙動	
	2.3.2 CS試験におけるコースティックス像の観察	
	2.3.3 試験片表面および破面の観察	
2.4	考 察	30
	2.4.1 安定亀裂成長に対する応力腐食の影響	
	2.4.2 コースティックス法の妥当性の検討	
	2.4.3 CeO ₂ -ZrO ₂ のR曲線挙動	
	2.4.4 ZrO ₂ の相変態による高靱化理論との対応	

2.5	結 言	35
	参考文献	
	付録2.1	
第3章	Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の混合モード下での破壊挙動	
3.1	緒 言	51
3.2	実験方法	51
3.3	実験結果	54
	3.3.1 ヌーブ圧痕の導入	
	3.3.2 破壊靱性試験	
	3.3.3 破面観察	
3.4	考 察	58
	3.4.1 モードI破壊靱性値への残留応力の影響	
	3.4.2 モードI, モードII混合モード下での破壊靱性	
3.5	結 言	62
	参考文献	
第4章	CeO_2 安定化 ZrO_2 の混合モード下における破壊挙動および破壊靱性	
4.1	緒 言	78
4.2	実験方法	78
	4.2.1 材料および試験方法	
	4.2.2 非対称四点曲げ(AS4PB)試験	
4.3	実験結果	82
	4.3.1 混合モード下での破壊靱性試験	
	4.3.2 破面観察	
	4.3.3 破面のX線回折	
4.4	考 察	85
4.5	結 言	90
	参考文献	
第5章	$SiC_w/ZrO_2/Al_2O_3$ 系複合材料中における ZrO_2 の相変態による高靱化	
5.1	緒 言	106
5.2	実験方法	107
5.3	実験結果	108

5.3.1	モードIおよびモードIIにおける破壊挙動	
5.3.2	破面観察	
5.4	考 察	110
5.4.1	モードIにおける高靱化挙動	
5.4.2	モードIIにおける ZrO_2 添加効果	
5.5	結 言	116
	参考文献	
	付録1	
	付録2	

第6章 異方性複合材料中における ZrO_2 粒子の相変態による高靱化

6.1	緒 言	130
6.2	ZrO_2 による高靱化機構の解析手法	131
6.3	異方性の重み付け関数の導出	133
6.4	考 察	136
6.4.1	異方性体に対する重み付け関数の評価	
6.4.2	数値解析	
6.4	結 言	140
	参考文献	
	付録1	
	付録2	

第7章	結 論	152
-----	-----	-----

第1章 序 論

1.1 緒 言

構造用セラミックスは弾性率や強度に優れた材料であり、金属材料に不足している耐熱特性や化学的安定性を兼ね備えていることから、近い将来の工業用材料としての用途拡大が期待されている。一方、セラミックスは一般に破壊靱性が小さいことから、構造材料として考えた場合には信頼性に乏しいという大きな欠点を合わせ持っている。このため、これまで製造プロセスの改良によってセラミックス中の欠陥を除去し、結晶粒を緻密化することにより機械的特性を改善する試みがなされてきた。また、セラミックスの中でも ZrO_2 は相変態強化という独特の強化機構を有し、他のセラミックスに比べ高強度・高靱性を示すことから注目を集め実験的・理論的研究が行われている⁽¹⁾。一方、靱性向上に対するもう一つのアプローチとして、セラミックス中に SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 などのセラミックス繊維やセラミックスウイスカなどの第二相を複合化することによる高靱化も検討されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

以下では、まずセラミックスの高靱化機構に関するこれまでの報告を概観する。次いでこれらの中から ZrO_2 の相変態に伴う高靱化機構に関する研究に注目し、その現状と問題点について論ずる。最後に、本論文の目的と構成について述べる。

1.2 セラミックスの高靱化機構

これまでの研究によれば、セラミックスを高靱化する機構は応力遮蔽効果を伴うものと応力遮蔽効果を伴わないものに大別される⁽⁵⁾。応力遮蔽効果とは、亀裂周囲の力学的環境が亀裂の進展に伴って変化し、亀裂先端での応力集中を緩和する効果をもたらすものである。一方、応力遮蔽効果を伴わない高靱化機構は、亀裂の進展経路が変化したり、亀裂進展の妨げとなる第二相などの存在により靱性が向上する機構である。

応力遮蔽効果を伴う高靱化機構としては、Fig. 1.1 (a)に示すように、セラミックスの結晶粒が亀裂をブリッジングする場合^{(6)・(8)}や、セラミックス複合材料においては、Fig. 1.1 (b)に示すように、繊維やウイスカがブリッジングする場合^{(9)・(12)}があげられる。これらは、ブリッジングした結晶粒、繊維およびウイスカなどが外力によって開口しようとする亀裂面の変位を拘束し、亀裂先端での応力拡大係数を低下させる機構である。また、詳細は次節で述べるが、Fig. 1.1 (c)に示す ZrO_2 の相変態⁽¹⁾や微視亀裂（マイクロクラック）^{(3)・(14)}などのように、亀裂周囲に膨張歪みを伴う領域を生ずる場合には、周囲の膨張歪みが発生していない領域からの拘束を受け、この拘束によって亀裂面を圧縮する力が作用することにより、亀裂先端での応力拡大係数を低下させる。

一方、応力遮蔽効果を伴わない高靱化の機構としては、Fig. 1.2 (a)に示すような亀裂の偏向（ディフレクション）による効果^{(5)・(16)}があげられる。すなわち、亀裂が偏向することによりマクロ的にはモードIの負荷状態

にある亀裂が、ミクロ的には混合モード状態となるため実際に有効な応力拡大係数 (K_{eff}) が低くなる効果である。これは、応力遮蔽効果の場合のように外力を妨げるような力が発生する効果ではなく、亀裂形状によって外力による応力拡大係数の実効値が低下する効果である。また、Fig. 1.2 (b) に示した亀裂の湾曲 (ボウイング) ⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ では、第二相が存在することにより亀裂先端の形状が直線から曲線に変化するため、亀裂先端が直線の場合に比べ亀裂進展の抵抗が増加する機構である。したがって、応力遮蔽効果を伴わない高靱化機構は亀裂先端における応力拡大係数 (K_{tip}) の臨界値が増加する機構である。

応力遮蔽効果による高靱化機構が作用した場合、その特徴的な挙動として亀裂進展抵抗が増加するR曲線挙動 (Resistance curve behavior) が認められる。R曲線挙動においては、亀裂の進展量 (Δa) の変化と外力と亀裂長さより求められる応力拡大係数 (K_{∞}) の関係が、

$$K_{\infty} \propto (\Delta a)^n \quad (1.1)$$

なる関係で近似される ⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。ここで、 n はR曲線の形状に関与する定数である。このため、セラミックスの高靱化挙動の研究においては、R曲線挙動を測定することにより材料の高靱化挙動が論じられている ⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。ここで測定される K_{∞} は亀裂先端における応力拡大係数 (K_{tip}) と高靱化機構による応力拡大係数への寄与分 (ΔK) を用いて、

$$K_{\infty} = K_{ip} + \Delta K \quad (1.2)$$

と示すことができる⁽⁵⁾。

(1.1)式に示されるようなR曲線挙動を示す材料の破壊靱性試験を行った場合、実験より求められる破壊靱性値はR曲線挙動の形状に依存することになる。これはFig.1.3に模式的に示すように、亀裂が安定成長から不安定成長に遷移する亀裂長さが、(1.1)式と、

$$K_{\infty} = Y \sigma_{\infty} \sqrt{\pi (a_0 + \Delta a)} \quad (1.3)$$

の接点として求められることより定性的に理解される⁽²⁵⁾。ここで、Yは亀裂の形状係数、 σ_{∞} は負荷された応力、 a_0 は初期亀裂長さ、 Δa は亀裂進展長さである。

R曲線が存在した場合の実験より求められる最大応力(σ_f)は、不安定破壊に遷移する亀裂進展長さ(Δa_f)を用いて、

$$(\sigma_f)^2 = \frac{(K_{\infty})^2}{Y^2 \pi (a_0 + \Delta a)} \quad (1.4)$$

と示すことができる。ここで、Fig.1.3に示したようにA, B 2種類のR曲線が存在した場合、初期亀裂長さ(a_0)と最大応力(σ_f)を用いて求められる破壊靱性値は図中に示したように異なる値となる。したがって、R曲線を取る材料においては、実験より求められる破壊靱性値は亀裂進展開始の応力拡大係数を意味するものではなく、高靱化機構に対応したR曲線挙動および試験片形状に依存するR曲線挙動をパラメータとして含

む値である。

1.3 ZrO₂の相変態による高韌化機構

1.3.1 ZrO₂の分類

Grave⁽²⁶⁾らによって初めて報告されたように、ZrO₂は相変態による高韌化機構を有することから、セラミックス単体としては優れた力学的特性を示す。このため、多くの研究者によって実験的・理論的研究が行われ、Fig.1.4に示すような系で検討されてきた⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

(a)、(b)および(e)に示した部分安定化ZrO₂(PSZ: Partially Stabilized Zirconia)はMgO、CaO、Y₂O₃などの添加により、立方晶中に正方晶が整合析出しているものである。(a)と(b)の差は、結晶粒径であり(a)では数十 μm であるのに対し、(b)においては原料およびプロセス制御により、およそ10 μm 以下の平均結晶粒径となっている。強度レベルは(a)に比べ(b)の方が高い。また、(e)に示した単結晶PSZは、構成相は同一であるが結晶粒界のない構造であり、その特性は多結晶の場合と類似の挙動を示す。

(c)に示した正方晶ジルコニア多結晶体(TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystal)では、Y₂O₃、CeO₂などにより安定化したサブミクロンの粒径の正方晶ZrO₂からなっている。安定化剤の調整により、高強度または高韌性を得ることができる。

(f)はPSZを過剰に熱処理することにより正方晶の一部が単斜晶に変態したものである。

ここで示した各種ZrO₂の機械的特性には、ZrO₂の相変態が重要な役割をはたしている。

1.3.2 実験による ZrO_2 の高靱化機構の研究

Porter と Heuer⁽²⁹⁾ の透過型電子顕微鏡による観察によれば、 ZrO_2 の相変態による高靱化は準安定相である正方晶から本来の安定相である単斜晶にマルテンサイト変態することに起因しているものと言われ、以下のようなメカニズムによるものと考えられている。

ZrO_2 中を亀裂が進展する際、亀裂先端における応力集中により、 ZrO_2 の相変態を誘起する。この変態に伴い ZrO_2 はおよそ4%の体積膨張を生ずることから⁽³⁰⁾、亀裂周囲の変態を生じた領域（変態領域）には膨張歪が残留する。一方、変態領域周囲にある ZrO_2 の変態を生じない領域（未変態領域）は、変態領域の膨張を拘束し、その結果として亀裂面に圧縮応力を作用する。この圧縮応力により、亀裂先端における応力拡大係数が低下し（応力遮蔽効果）、高靱化が達成されるものと考えられている。

これまでの報告によれば、例えば CeO_2 - ZrO_2 において最大 $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上の大きな破壊靱性値を示すと言われている⁽³¹⁾。また、 ZrO_2 単体ばかりでなく、 ZrO_2 を他のセラミックス中に分散した場合にも ZrO_2 の相変態に伴う高靱化機構は有効であることが明かとなった⁽³²⁾。さらに、 ZrO_2 とウイスカを同時に添加することにより、 ZrO_2 のみによる高靱化に比べより高い靱性が得られており⁽³³⁾、複数の機構による高靱化についての研究が注目されている⁽³⁴⁾。

ZrO_2 の相変態に伴う高靱化機構を実験的に定量化する場合、前述のように主に R 曲線挙動の測定がなされている^{(22)・(24)}。Fig.1.3 は R 曲線挙動を取り扱った報告⁽²²⁾ の

一例を示している。この報告では、 CeO_2 安定化 ZrO_2 (CeO_2 - ZrO_2)のDCB (Double cantilever beam)試験片を用いて亀裂を安定成長させ、亀裂進展長さ(Δa)と外力と試験片形状より求められる応力拡大係数(K_{∞})の関係を求めている。実験結果より、亀裂の進展と共に K_{∞} が増加しており、 CeO_2 - ZrO_2 の高靱化をこのR曲線挙動をもとに論じている。

1.3.3 理論による ZrO_2 の高靱化機構の研究

前項に示した実験的研究とあわせて、 ZrO_2 の高靱化機構を理論的に取り扱う研究も活発に行われてきた。

Lange⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾はGriffithのエネルギー論を拡張し、熱力学的な平衡から高靱化挙動の説明を試みた。しかし、この理論では ZrO_2 の特徴的な挙動であるR曲線挙動をうまく説明できない。また、理論の根拠となる熱力学的な平衡による解釈は誤りであり、動力学的な核生成理論によって説明されるものと考えられている⁽³⁷⁾⁻⁽³⁹⁾。このため、現在ではこの理論によって ZrO_2 の高靱化を解析することは行われていない。

現在、 ZrO_2 の相変態に伴う高靱化機構の理論として代表的なものは、McMeekingらによる応力論⁽⁴⁰⁾とBudianskyらのエネルギー論⁽⁴¹⁾である。McMeekingらの応力論のモデルでは、Fig.1.6(a)に示すように亀裂先端への応力集中によって亀裂先端に相変態を生ずる領域(フロントルプロセスゾーン)を形成する。この領域は、亀裂の進展に伴って亀裂面周囲に残留し、相変態を生じた層(プロセスゾーンウエイク)を形成する。フロントルプロセスゾーンおよびプロセスゾーンウエイクには体積膨張が残留し周囲の拘束を受けることから、Fig.1.6(b)に示すように、力学的にはフロントルプロセスゾーンお

よびウエイクと未変態領域の境界面に面力 (T) が作用している環境となっている。

McMeeking ら⁽⁴⁰⁾ は (1.2) 式の ΔK に相当する相変態による応力拡大係数への寄与分を、Bueckner の示した重み付け関数法 (Weight function method)⁽⁴²⁾ を用いて、

$$\Delta K = \int_{\partial S} T h ds \quad (1.3)$$

と示した。ここで、 ∂S は変態領域境界面に沿って積分することを意味している。また、(1.3) 式中、T は変態領域境界面に発生した面力であり、h は Bueckner が定義した重み付け関数 (Weight function) である。

上記解析手法によって、フロントルプロセスゾーンのみが存在する場合には相変態が亀裂先端における応力拡大係数を低下させる効果として寄与しないことを示した。また、亀裂の進展に伴いプロセスゾーンウエイクが形成され、これに伴って Fig.1.7 に示すように ΔK が上昇する R 曲線挙動を取ることを解析的に示した。なお、Fig.1.7 中、応力拡大係数の変化分 (ΔK) は、材料のヤング率 (E)、 ZrO_2 の変態により生ずる膨張歪 (e^T)、変態した ZrO_2 の体積率 (V_f) および相変態領域の幅 (H) を用いて規格化されている。

Budiansky⁽⁴¹⁾ らのエネルギー論では、Fig.1.8 (a) に示した体積膨張を伴う材料の応力歪み関係に基礎を置く。Fig.1.8 (b) に示すように亀裂の進展によってウエイクが十分発達した状態を考えた場合、図中に示す A および B の経路によって J 積分を行うことができる。それぞれの経路に対して J 積分を行うと、A および B のそれぞれ

の経路に対して J_A および J_B が求められ、

$$J_A = \frac{(1-\nu^2)}{E} K_{ip}^2 \quad (1.4)$$

$$J_B = \frac{1-\nu^2}{E} K^2 - 2 \int_0^H U(y) dy \quad (1.5)$$

と示すことができる。(1.4) および (1.5) 式中、 K_∞ は外力と試験片形状より求められる応力拡大係数であり、 K_{ip} は亀裂先端での応力拡大係数である。また、 E および E' は変態前後のヤング率、 ν はポアソン比であり、 $U(y)$ は歪みエネルギー密度を示している。

ここで、 J 積分が積分経路によらないことから、 J_A と J_B を等しいと置くことができる。これより、

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} K_{ip}^2 = \frac{1-\nu^2}{E} K^2 - 2 \int_0^H U(y) dy \quad (1.6)$$

と示される。式中の $U(y)$ は Fig.1.8 (a) の U_I , U_{II} , U_{III} より求めることができる。

本解析手法によれば、ウエイクが発達していない場合の応力拡大係数は、

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} K_{ip}^2 = \frac{1-\nu^2}{E} K^2 \quad (1.7)$$

のように示され、弾性率の変化分のみが応力拡大係数の上昇に寄与することとなる。また、亀裂の進展長さに対して $U(y)$ を求めることにより、 R 曲線挙動を求めることができる。

1.3.4 相変態による高靱化挙動解明における課題

これまでの報告では、相変態による高靱化挙動を定量的に評価する手法としてR曲線挙動を測定し、その上昇量を求めることによって(1.2)式に示した ΔK を測定しているものと考えている。しかし、(1.2)式中には K_{∞} 、 K_{ip} および ΔK の3つのパラメータが存在することから、 ΔK を議論するためには K_{∞} および K_{ip} をそれぞれ独立に求めて議論すべきである。また、高靱化挙動に関する報告は主にモードIの荷重条件下での挙動について取り扱ったものであるが、 ZrO_2 を実際に構造材料として用いるという立場から考えた場合、純粋なモードIの負荷様式は少なく、多くの場合モードII、モードIIIあるいはこれらのモードを含んだ混合モード状態となることが予想される。従って、実用構造材料として ZrO_2 を適用するためにはモードI以外の負荷モード下での挙動およびこれらの混合モード下での挙動を明かとすることが重要である。

さらに相変態による高靱化機構を多相系において利用することはより高靱性なセラミックスを得るという観点から極めて重要である。しかし、現在のところ多相系における相変態による高靱化挙動は十分検討されているとは言い難い。特に理論面においては、前述の応力論およびエネルギー論のいずれの場合にも ZrO_2 単体について解析が行われており、その取扱は等方性媒体を仮定している。このため、複合材料のように弾性率の異なる材料を複合化した媒体中や、異方性を示す材料中における ZrO_2 の高靱化挙動を見積ることができない欠点がある。

1.4 本研究の目的および概要

本研究は、セラミックスおよびセラミックス系複合材料における、 ZrO_2 の相変態による高靱化について検討したものであり、高靱化機構における力学的挙動を中心に検討することを目的としている。

まず、第1章においては、セラミックスおよびセラミックス系複合材料の高靱化の機構を概観し、その中で ZrO_2 の相変態による高靱化機構に注目してその現状と課題を述べ、本研究の目的を明かとする。

第2章では、レーザーコースティックス法を用いて CeO_2 - ZrO_2 の亀裂進展過程における K_{∞} と K_{ip} をそれぞれ独立の測定方法によって求め、 ZrO_2 の相変態による高靱化機構を実験的に検証する。

第3章では、試験片表面にスラブ圧痕を導入した試験片の四点曲げ試験を行うことにより、モードIおよびモードIIにおける挙動を実験的に検討する。

第4章では、SEN (Single-edge notched) 試験片を用いてモードI, モードIIおよびこれらの混合モード荷重負荷条件下における破壊挙動を定量的に評価し、破壊条件について検討する。

第5章では、体積率20%の SiC_w により強化した Al_2O_3 複合材料中に体積率を変化させた ZrO_2 粒子を分散させた材料を用いて、多相系における ZrO_2 の相変態による高靱化の寄与について検討する。また、合わせてモードII荷重負荷条件下における挙動を検討する。

第6章では、 ZrO_2 の相変態による高靱化機構に対する解析手法を整理し、その解析手法を異方性複合媒体に適用できるように拡張する。

第7章では、以上の結果を総括する。

参考文献

- (1) A.G.Evans and R.M.Cannon : *Acta Metall.*, **34** (1986), 761.
- (2) P.F.Becher and G.C.Wei : *J.Am.Ceram.Soc.*, **67** (1984), C-267.
- (3) P.D.shalek, J.J.Petrovic, G.F.Hurley and F.D.Gac : *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **65** (1986), 351
- (4) M.Bengisu, O.T.Inal and O.Tosyali : *Acta Metall.*, **39** (1991), 2509.
- (5) 香川 豊, 八田博志 : 「セラミックス基複合材料」, アグネ承風社, (1990),120.
- (6) P.L.Swanson, C.J.Fairbanks, B.R.Lawn, Y.-W. Mai and B.J.Hockey : *J.Am.Ceram. Soc.*, **70** (1987), 279.
- (7) Y.-W. Mai and B.R.Lawn : *ibid.*, **70** (1987), 289.
- (8) S.J.Bennison and B.R.Lawn : *Acta Metall.*, **37** (1989), 2659.
- (9) J.Aveston, G.A.Cooper and A.Kelly : in " *The Properties of Fiber Composites* ", Conf. Proc., National Phys.Lab., IPC Science & Technology Press, Surrey, England, (1971),15.
- (10) D.B.Marshall, B.N.Cox and A.G.Evans : *ibid.*, **33** (1985), 2013.
- (11) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and A.G.Evans : *J.Mech.Phys.Solids*, **34** (1986),167.
- (12) P.F.Becher, C.-H. Hsueh, P.Angelini and T.N.Tiegs : *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** (1988), 1050.
- (13) A.G.Evans and K.T.Faber : *ibid.*, **67** (1984), 255.
- (14) J.W.Hutchinson : *Acta Metall.*, **35** (1987), 1605.
- (15) K.T.Faber and A.G.Evans : *ibid.*, **31**(1983), 565.
- (16) K.T.Faber and A.G.Evans : *ibid.*, **31**(1983), 577.
- (17) F.F.Lange : *Phil. Mag.*, **22** (1970), 983.
- (18) A.G.Evans : *ibid.*, **26** (1972), 1327.

- (19) R.F.Krasuse, Jr. : *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** (1988), 338.
- (20) R.F.Krause, Jr., E.R.Fuller, Jr., and J.F.Rhodes : *ibid.*, **73** (1990), 559.
- (21) J.Homeny and W.L.Vaughn : *ibid.*, **73** (1990), 2060.
- (22) L.R.F.Rose and M.V.Swain : *J.Am.Ceram.Soc.*, **69** (1986), 203.
- (23) M.V.Swain : *J.Mater.Sci.Lett.*, **5** (1986), 1313.
- (24) D.B.Marshall and M.V.Swain : *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** (1988), 399.
- (25) A.H.Heuer : *J.Am.Ceram.Soc.*, **70** (1987), 689.
- (26) R.C.Gravie, R.H.J.Hannink and R.T.Pascoe : *Nature (London)*, **258** (1975), 703.
- (27) N.Claussen : in *Advances in Ceramics, vol.12, "Science and Technology of Zirconia II"*, Edited by N.Claussen, M.Rühle and A.H.Heuer, The American Ceramic Society (1984), 325.
- (28) 堀 三郎 : 「強靱ジルコニア = タフなセラミックス =」, 内田老鶴圃, (1990), 57.
- (29) D.L.Porter and A.H.Heuer : *J.Am.Ceram.Soc.*, **60** (1977), 183.
- (30) W.M.Kriven, W.L.Fraser and S.W.Kennedy : *Adv.Ceram.*, **3** (1981), 81.
- (31) K.Tsukuma and T.Takahata : in *MRS Symposia Proceeding 78, "Advanced Structural Ceramics"*, Edited by P.F.Becher, M.V.Swain and S.Somiya, Material Research Society (1978), 123.
- (32) F.F.Lange : *J.Mat.Sci.*, **17** (1982), 247.
- (33) P.F.Becher and T.N.Tiegs : *J.Am.Ceram.Soc.*, **70** (1987), 651.
- (34) K.Ikeda and T.Kishi : *Eng.Fract.Mech.*, **40** (1991), 801.
- (35) F.F.Lange : *J.Mat.Sci.*, **17** (1982), 225.
- (36) F.F.Lange : *ibid.*, **17** (1982), 235.
- (37) A.H.Heuer, N.Claussen, W.M.Kriven and M.Rühle : *J.Am.Ceram.Soc.*, **65** (1982), 642.
- (38) I.W.Chen and Y.H.Chiao : *Acta Metall.*, **33** (1985), 1827.
- (39) I.W.Chen, Y.H.Chiao and K.Tsuzaki, *ibid.*, **33** (1985), 1847.
- (40) R.M.McMeeking and A.G.Evans : *J.Am.Ceram.Soc.*, **65** (1982), 242.

- (41) B.Budiansky, J.W.Hutchinson and J.C.Lambropoulos : *Int. J. Solids Structures*,
19 (1983), 394.
- (42) H.F.Bueckner : *Z.Angew.Math.Mech.*, **50** (1970), 529.

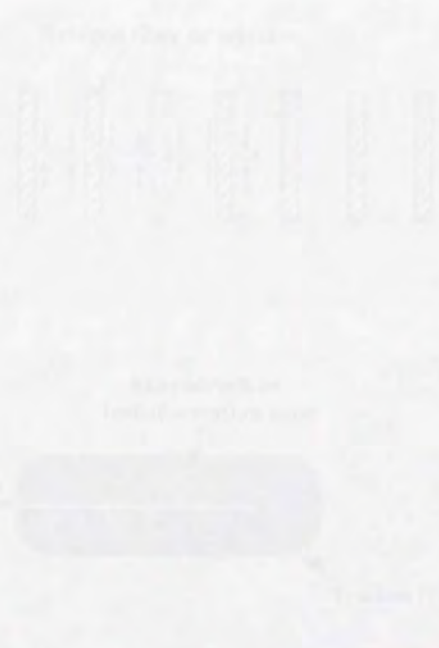


Fig. 1. Crack interaction by shielding effect.
 (a) Central crack
 (b) Fillet or side crack
 (c) Microcracking or thermal expansion

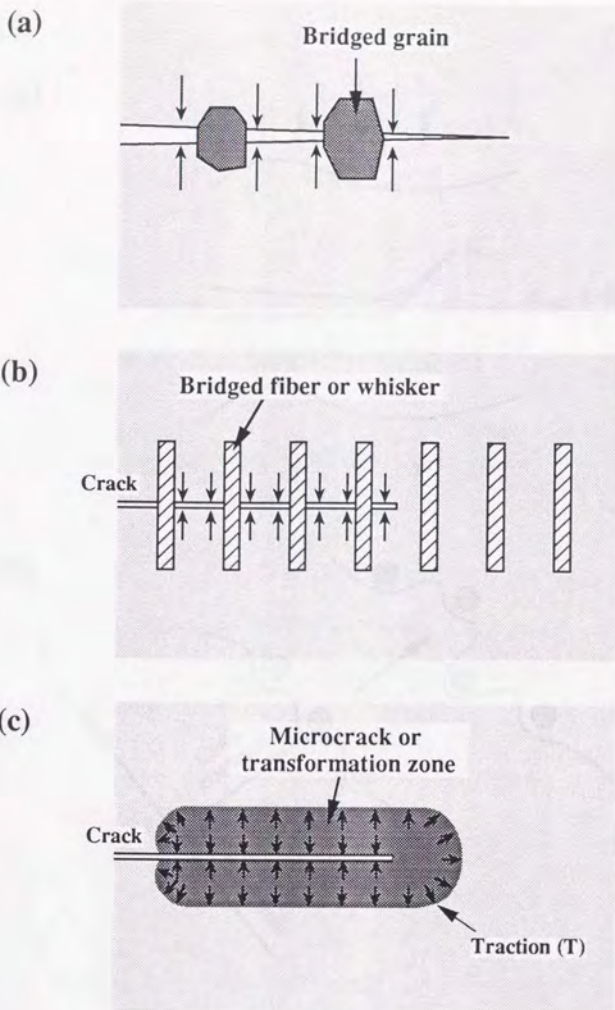


Fig.1.1 Toughening mechanisms by the shielding effect.

- (a) Grain bridging,
- (b) Fiber or whisker bridging,
- (c) Microcracking or transformation.

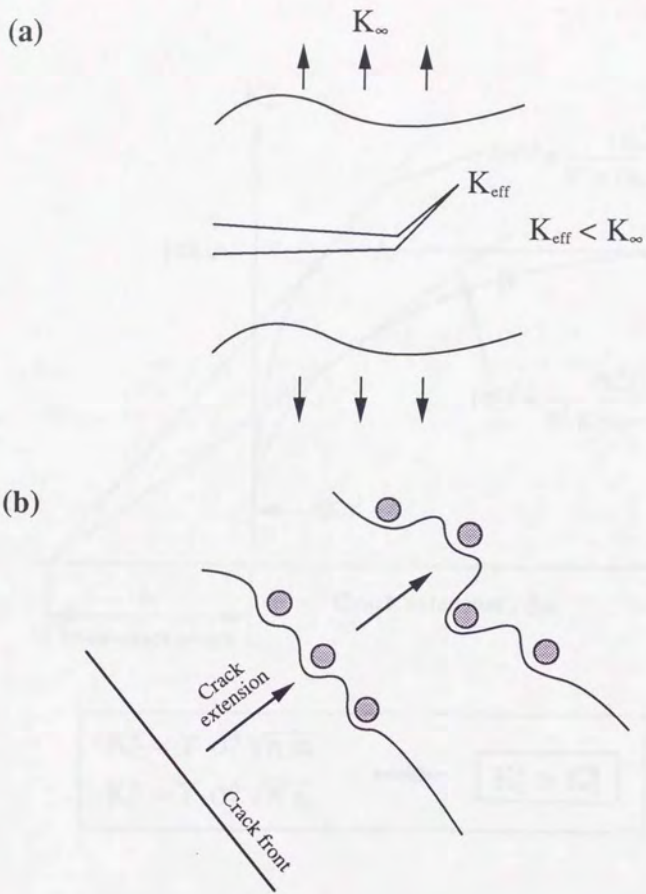
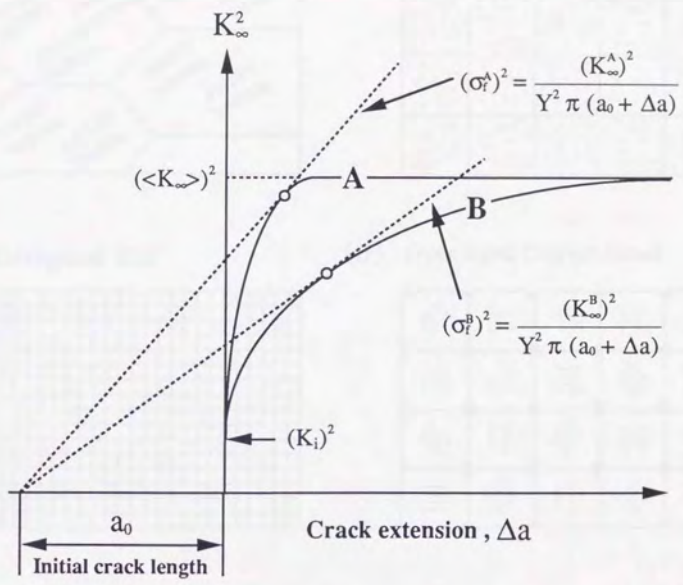


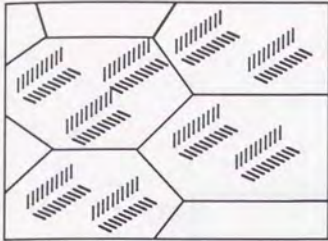
Fig.1.2 Toughening mechanisms without the shielding effect.
 (a) Crack deflection, (b) Crack bowing.



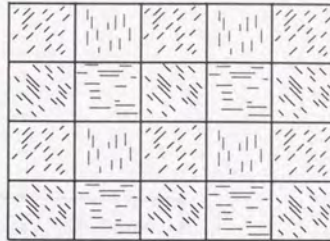
$$\begin{array}{l}
 K_C^A = Y \sigma_f^A \sqrt{\pi a_0} \\
 K_C^B = Y \sigma_f^B \sqrt{\pi a_0}
 \end{array}
 \Rightarrow
 \boxed{K_C^A > K_C^B}$$

Fig.1.3 Schematic illustration of relation between R-curve behavior and fracture toughness obtained from experimental results.

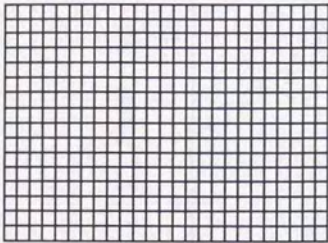
(a) Conventional PSZ



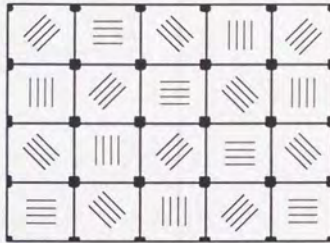
(b) Fine-Grained PSZ



(c) Tetragonal TZP



(d) Over aged Conventional



(e) Single Crystal PSZ

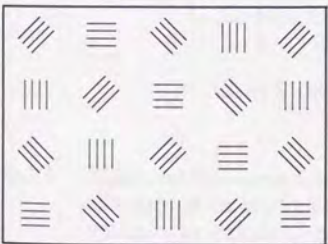


Fig.1.4 Schematic classification of ZrO_2 .

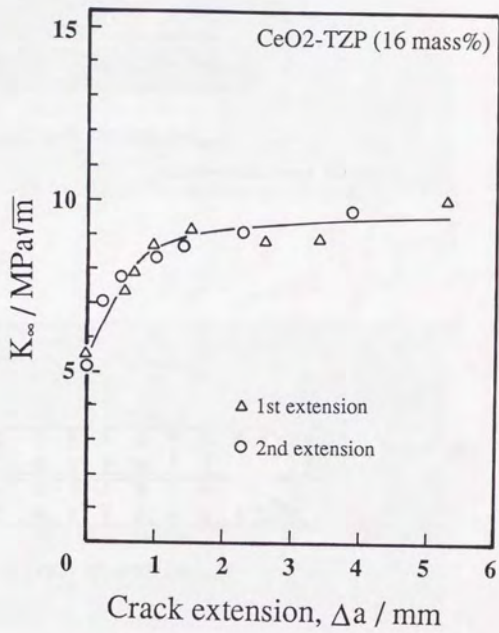


Fig.1.5 Measured K_{∞} curve for CeO₂-TZP using a DCB specimen stably extended in air at room temperature. Crack extension was monitored optically as well as by compliance measurements [19].

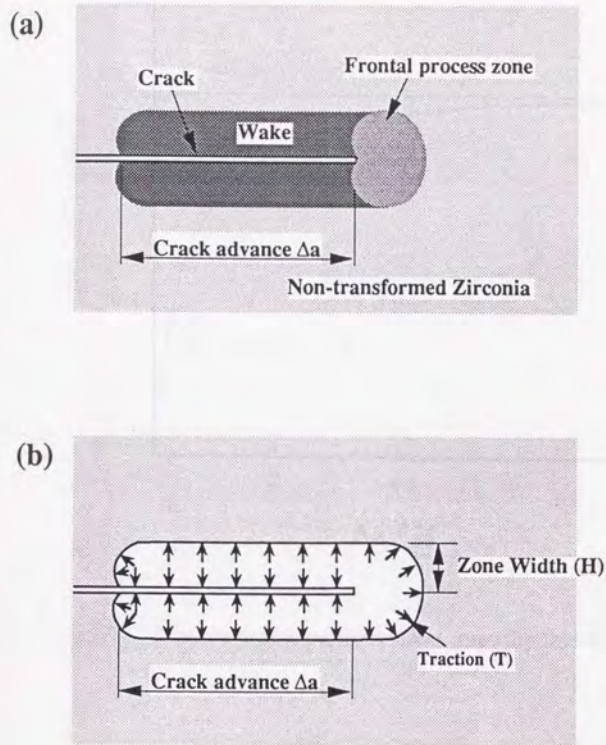


Fig.1.6 Schematic view of transformation toughening mechanism.
 (a) Behavior of the material, (b) Stress condition.

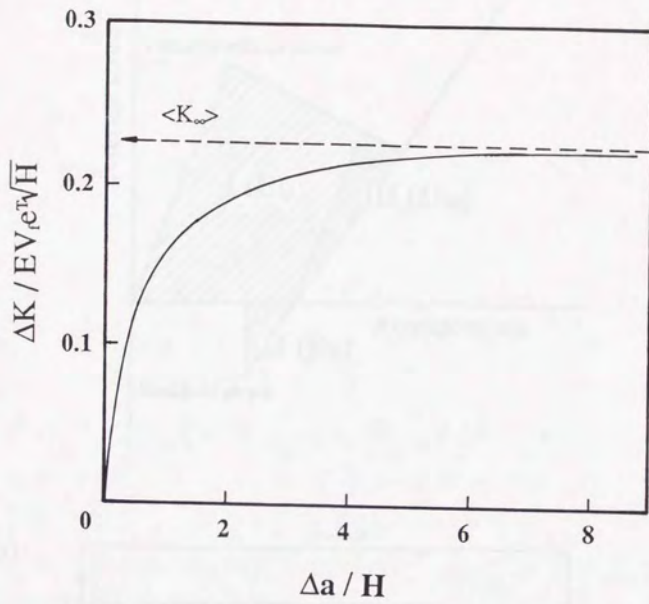


Fig.1.7 R curve predicted from stress intensity factor analysis [36].

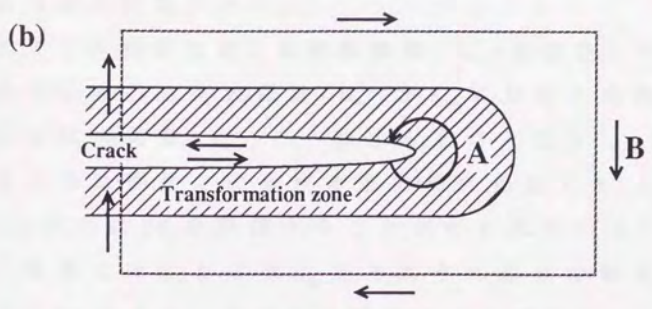
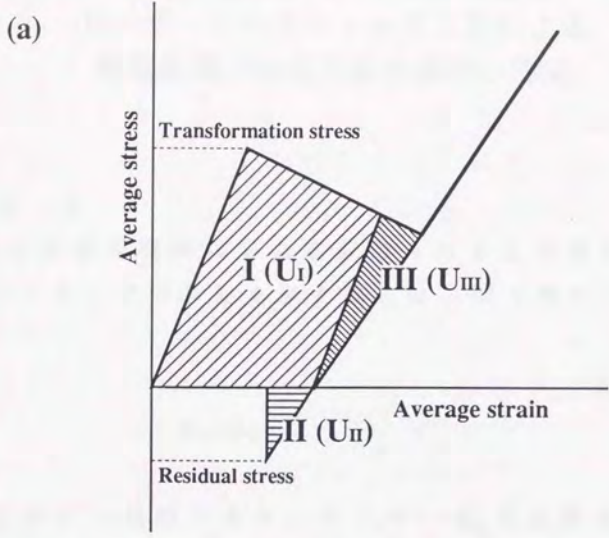


Fig.1.8 Analysis model of energy approach.

第2章 CeO₂安定化ZrO₂のR曲線挙動と レーザーコースティックス法による 亀裂先端での応力拡大係数の測定

2.1 緒言

ZrO₂の高靱化機構は応力遮蔽効果による高靱化機構であるといわれ、その挙動を表す際には、第1章で示したように、

$$K_{\infty} = K_{ip} + \Delta K \quad (1.2)$$

と示すのが一般的である。ここで、 K_{ip} は亀裂先端における応力拡大係数であり、 K_{∞} は外力と亀裂長さより求められる応力拡大係数である。

これまでの報告では、R曲線挙動(K_{∞})を測定した際の亀裂進展開始の応力拡大係数(K_{∞}^i)が K_{ip} における亀裂進展開始の応力拡大係数(K_{ip}^i)と一致するものと見なし、亀裂が進展後の各亀裂長さにおける応力拡大係数と K_{∞}^i との差より、(1.2)式中の ΔK を評価することが行われている^{(1)・(3)}。しかし、実際には K_{∞} および K_{ip} をそれぞれ独立に測定することにより ΔK を求め、高靱化を議論すべきである。

そこで本章では、DCB試験片に圧縮力を加える試験方法により亀裂を安定成長させ、R曲線挙動(K_{∞})の測定を行うと同時にレーザーコースティックス法により亀裂先端における応力拡大係数(K_{ip})を直接測定した。また、この結果をもとに K_{∞} と K_{ip} の関係を求め ΔK について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 材料および試験方法

実験に用いた材料は東ソー(株)製の CeO_2 (16 mass%) 安定化 ZrO_2 (以下 CeO_2 - ZrO_2 と示す) であり、CIP成形(200 MPa)後、1773 Kで常圧焼結したものである。焼結後の材料は、ダイヤモンドカッターを用いて $15 \times 5 \times 40$ mmの平板に加工し、 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより試験片表面の最終仕上げ研磨を行った。

R曲線挙動の測定には、Fig.2.1(a)に示すように、加工後の CeO_2 - ZrO_2 平板に予亀裂を導入したDCB試験片を用いた。試験片表面にはコースティックス測定時の反射効率を高めるため、Auのコーティング($\approx 300 \sim 500 \text{ \AA}$)を行い実験を行った。実験はFig.2.1(a)中に示したように、幅6mmの圧子を用いてDCB試験片の予亀裂上端をクロスヘッド速度 0.05 mm/min で圧縮した。この圧縮荷重はFig.2.1(b)に示すように試験片に導入された予亀裂を押し開くため、亀裂先端にモードIの荷重負加が行われる。本方法は、コンプレッション・スプリッティング・テスト(Compression Splitting Test)法^{(4)・(6)}と呼ばれており、以下ではCS試験と略記する。

CS試験により亀裂が進展した場合のエネルギー解放率(R)は、

$$R = \frac{F^2 e^2}{32 C} [2 - ka \tan(ka/2)] \sec^2(ka/2) \quad (2.1)$$

によって示すことができる⁽⁴⁾。ここで、Fは圧子により負加された荷重であり、aは亀裂長さである。また、定数e, Cおよびkは、試験片幅d, 試験片厚さb, 試験片に接する圧子の幅w, およびヤング率Eを用いて、

$$e = (d - w)/4 \quad (2.2)$$

$$C = E I b \quad (2.3)$$

$$k^2 = F / (2 E I) \quad (2.4)$$

で示される。ここで、 I は幅 $d/2$ 、厚さ b を持つ梁の断面二次モーメントであり、

$$I = b d^3 / 96 \quad (2.5)$$

である。

一方、応力拡大係数(K_I)とエネルギー解放率(R)の関係が、

$$K_I^2 = R E / (1 - \nu^2) \quad (2.6)$$

と示すことができることから⁽⁷⁾、(2.1)~(2.6)式を用いてCS試験を行った場合の応力拡大係数を求めることができる。

予亀裂からの亀裂進展長さ(Δa)は、試験片に一定荷重負加した後に除荷し、光学顕微鏡により測定を行った。したがって、負加荷重を増しながら負荷-除荷を繰り返し、荷重とこれに対応する亀裂進展長さの観察結果より R 曲線を求めた。

2.2.2 初期亀裂の導入および前処理

CS試験に先立ち試験片の予亀裂導入及び前処理を行った。予亀裂を導入する際には、ダイヤモンドカッターによりFig.2.1(c)に示すようなシェブロンノッチを導入したDCB試験片に、CS試験と同様の荷重方法により負荷を行った。

その際、試験片下部に適当な圧縮力を加えることにより、導入される予亀裂長さを制御した。

予亀裂導入後の試験片では予亀裂周囲の ZrO_2 が正方晶から単斜晶に相変態していることが予想される。そこで相変態の影響を除くために試験前に大気中、1573 Kで1 h保持し、予亀裂導入によって生じた単斜晶を正方晶に戻す処理を行った。

2.2.3 レーザーコースティックス法

CS試験を行う際、同時にレーザーコースティックス法^{(8)・(10)}により亀裂先端における応力拡大係数の直接測定を行った。

用いたレーザーコースティックス装置はFig.2.2(a)に示すように、3枚のレンズと1枚のミラーを組み合わせた表面反射型の測定系である。光源としては波長633 nm、出力1.0 mWのHe-Neレーザーを用いた。予亀裂先端部に当てられた収束光は試料表面において反射し、スクリーン上に像を形成する。像の形状は、試験片への負加応力に応じた亀裂先端近傍の変形によって決まり、負荷条件に応じてFig.2.2(b)に示すような形状のコースティックス像を形成する。亀裂先端における応力拡大係数 K_{ip} は、Fig.2.2(b)中の亀裂面と垂直な方向における直径(D_λ)を用いて、

$$K_{ip} = (1.67E/z_0bv) \times (1/\lambda^{3/2}) \times (D_\lambda/3.16)^{3/2} \quad (2.7)$$

より求めた⁽⁸⁾。本式は付録2.1に示すように試験片表面が平面応力状態にあり、かつ亀裂先端が $1/\sqrt{r}$ の特異性を持つことから導出される式である。(2.7)式中、 z_0 は試験片とスクリーンの距離、 b は試験片の厚さ、 E はヤング率、 v は

ポアソン比である。また、 λ は焦点と試験片の距離(z_1)と z_0 を用いて、以下のように示すことができる。

$$\lambda = (z_0 - z_1) / z_1 \quad (2.8)$$

本実験においては、 z_0 および z_1 をそれぞれ1.28 mおよび0.18 mとした。また、コースティックス像の測定は各荷重サイクルの最大荷重において行った。

以下では、コースティックス法により測定された亀裂先端での応力拡大係数を K_{up} とし、これに対して試験片形状と負加した荷重より求められる応力拡大係数を K_{∞} と記す。

2.2.4 亀裂進展状況および破面の観察

試験前後の試験片表面は、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡を用いて亀裂周辺の凹凸状況を観察した。また、顕微ラマン分光分析装置(日本電子製JRS-FT6500N+顕微ラマンユニット)を用いて試験片表面の観察を行い、亀裂進展に伴って生じた相変態の分布を観察した。ラマン分光分析に用いた光源はビーム直径 $20\mu\text{m}$ のNd:YAGレーザー(励起波長 $1.064\mu\text{m}$)であり、同一測定を100回繰り返した後その結果を積算した。

破面については、走査型電子顕微鏡を用いて観察すると共に、X線回折により変態量の測定を行った。X線回折にはCu-K α 線を用い、加速電圧40 kV, 加速電流100 mAの条件で測定した。

2.3 実験結果

2.3.1 CS試験による亀裂進展挙動

Fig. 2.3にCS試験を行った際の代表的な荷重-クロスヘッ

ド変位曲線を示す。荷重－クロスヘッド変位曲線は、いずれの荷重サイクルにおいても直線的な挙動を示し、その傾も負加した荷重による有意差は認められない。

Fig.2.4は、各荷重サイクルにおける最大荷重と、除荷後の亀裂進展長さ(Δa)の関係を示している。図より、亀裂はおよそ6kN付近から進展を開始し、負加荷重の増加と共にさらに進展した。また、亀裂の進展量は負加荷重に対して直線的ではなく、荷重の増加に伴い指数関数的に増加している。なお、CS試験における亀裂の進展は、Fig.2.5に示すようにマクロ的にはほぼ直線的である。

2.3.2 CS試験におけるコースティックス像の観察

Fig.2.6は、代表的なコースティックス像を示している。(a)に示した荷重負加前にはコースティックス像は観察されないのに対し、(b)に示した荷重時には、円状のコースティックス像を形成している。ここで、(2.7)式における D_λ には、(c)に示すように亀裂面に垂直な方向の最大直径を用いた。Fig.2.7は各荷重サイクルにおける D_λ と、負加した荷重との関係を示している。図より、負加荷重が変化しても D_λ はおよそ1.5~2.0mmの範囲で一定値であり、負加荷重によってほとんど変化しないことがわかる。

2.3.3 試験片表面および破面の観察

Fig.2.8およびFig.2.9は、CS試験前の予亀裂先端付近および試験後の亀裂先端付近の光学顕微鏡による観察結果を示す。試験前の予亀裂近傍の表面状態は、予亀裂から離れた部分と同じような表面状態に見える。これに対し、試験後の亀裂近傍では、亀裂の周辺に他の部分とは異なる細かな凹凸の領域が観察される。この領域はCS試験によって進展した亀裂に添って形成されていることから、亀裂進展に伴っ

て形成されたものと考えられる。その領域の幅にはばらつきがあるが、最も広い箇所で片側およそ7 μ m程度の幅をもって存在している。

試験前後の亀裂近傍における相変態の分布状況を観察するため、顕微ラマン分光分析装置を用いて試験片表面における単斜晶と正方晶の相対量の分布を測定した。Fig. 2.10はCS試験後の代表的なラマンスペクトルを示している。図中、458 cm^{-1} は正方晶(t)のピークであり、538 cm^{-1} が単斜晶(m)のピークである。これらの強度を用いて、

$$X = \frac{I_{538}}{I_{458} + I_{538}} \quad (2.9)$$

より相対的な変態量(X)を見積った。ここで I_{458} および I_{538} はそれぞれ正方晶および単斜晶によるスペクトルの強度を示している。

Fig. 2.11は試験前及び試験後の試料表面について、以上のように求められた変態量(X)の位置依存性を示している。測定は、図中に示すように、亀裂面近傍より亀裂に垂直な方向におよそ20 μ mステップで行った。図より、試験前の予亀裂近傍における変態量は、予亀裂から離れた部分と同等の変態量であり、およそ2.6%を示した。一方、CS試験後の試料では亀裂近傍における変態量が高く、他の領域とは明かに異なっている。また、亀裂面よりおよそ40 μ m離れた点ではすでに試験前の変態量と同等となっていることから、亀裂進展に伴い応力誘起相変態を生じた領域は、およそ20 μ m以下の領域であるものと推定される。

光学顕微鏡およびラマン分光分析による観察結果を考え合わせると、Fig. 2.9中の亀裂近傍に形成された幅およそ7 μ

mの細かな凹凸の領域が、相変態を生じた領域であるものと考えられる。

Fig.2.12は試験前の試験片および試験後の破面についてX線回折を行った結果を示している。(a)に示した試験前では正方晶の強いピークが観察されるが、単斜晶のピークは観察されない。これに対して、試験後の破面においては正方晶の強度が低下すると共に、単斜晶の(111), (111), (002), (020)面のピークが観察された。本結果をもとに、CS試験によって生じた相変態量 $X(m)$ を以下の式を用いて試算した⁽¹¹⁾。

$$X(m) = [I(111)_m + I(1\bar{1}\bar{1})_m] / [I(111)_m + I(1\bar{1}\bar{1})_m + I(111)_i] \quad (2.10)$$

ここで、式中の $I(h,k,l)$ はそれぞれの指数におけるX線回折強度(cps値)を示している。Fig.2.12の結果について計算を行うと、 $X(m) = 0.55$ と求めることができる。

Fig.2.13はCS試験後の破面をSEM観察したものである。図より破面には粒内および粒界破壊が混在し、図中矢印で示すようなマイクロクラックが観察される。

2.4 考 察

2.4.1 安定亀裂成長に対する応力腐食の影響

本実験のように亀裂を安定成長させた場合、 ZrO_2 においては応力腐食により靱性が低下することが知られている⁽¹²⁾。そこでまず、本実験より得られる靱性値と応力腐食の関係について検討する。

応力腐食の影響がある場合、一般に応力拡大係数と亀裂進展速度の関係はFig.2.14(a)のように示すことができる⁽¹³⁾。応力腐食を伴う場合には、その影響がない場合の破壊靱性

値 (K_{Ic}) に比べ低い応力拡大係数 (K_{Isc}) より安定亀裂成長を開始し、応力拡大係数の増加と共に亀裂進展速度が増加して破断に至る。一方、本実験の試験方法は Fig. 2.14 (b) に示すように、設定荷重 (P) まで徐々に荷重を増し、 P に到達後荷重を保持している。その際、亀裂はある荷重より亀裂進展を開始し、保持した荷重 P と平衡に達する亀裂長さにおいて亀裂進展は停止する。したがって、本実験においては荷重 P で平衡に達した亀裂長さを測定している。

以上のような亀裂進展過程 (Fig. 2.14 (b) 中の A ~ D) と応力腐食による亀裂進展の対応を考えた場合、本実験での亀裂進展は Fig. 2.14 (a) 中に示した A ~ D の経路をたどっているものと考えられる。すなわち、試験片に荷重が負加され徐々に応力拡大係数が増加し、 K_{Isc} に達した時点で亀裂進展を開始する (A → B)。さらに応力拡大係数が増加すると亀裂進展速度が増加する (B → C)。荷重を一定に保持することにより亀裂速度は徐々に低下し、平衡位置に達する (C → D)。本実験では D 点における亀裂進展長さを測定することから、応力腐食を考慮した場合には、 K_{Isc} を測定していることになる。ただし、各荷重サイクル共、それぞれの亀裂長さに対する K_{Isc} を測定しているため、本実験より求められた R 曲線挙動には応力腐食に起因する R 曲線 (K_{Isc} から K_{Ic} へ至る応力拡大係数の上昇) の影響は含まれず、試験片固有の R 曲線挙動であるということが出来る。

2.4.2 コースティックス法の妥当性の検討

コースティックス法は、実験方法でも述べたように、亀裂先端における応力集中による表面の変形を測定している。このため、 CeO_2-ZrO_2 のように相変態に伴い体積膨張を生ずる

材料においては、体積膨張による表面の膨張変形⁽¹⁴⁾がコースティックス像を形成するための表面の変形に影響を与えることが推測される。このため、ここでは相変態に伴う変形領域の幅とコースティックス像を形成する表面の変形の大小関係について考察する。

コースティックス像の形成に関与する材料表面の変形領域の半径 r_0 は、付録 2.1 にも示したように、

$$D_\lambda / r_0 = 3.16\lambda \quad (2.11)$$

で与えられる。本実験での測定条件と、Fig. 2.7 に示したコースティックス法により求められた応力拡大係数（およそ 1.5 ~ 2 mm）を用いて r_0 を求めると 80 ~ 100 μm となる。

光学顕微鏡観察およびラマン分光分析の結果より、相変態した領域はおおむね 7 μm 程度以下であり、コースティックス像形成に関与する表面変形に比べ十分小さいものと考えられる。したがって、レーザーコースティックス法による亀裂先端における応力拡大係数の測定においては、相変態による表面変形を無視しても問題ないものと考えられる。以上より、本実験においてレーザーコースティックス法を用いて測定した応力拡大係数は K_{tip} と見なすことができる。

2.4.3 CeO_2 - ZrO_2 の R 曲線挙動

Fig. 2.15 は CS 試験より求められた K_∞ および K_{tip} と亀裂進展長さ (Δa) の関係を示している。ここで、 K_∞ および K_{tip} は前述のようにそれぞれの亀裂長さに対応する亀裂進展開始の応力拡大係数である。

Fig. 2.15 より、 K_∞ ではおよそ 3 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ より亀裂進展が開始し、

亀裂の進展と共に K_{∞} が増加している。また、亀裂進展長さがおよそ 3 mm 付近において K_{∞} は飽和し、およそ 7 MPa \sqrt{m} の値を示した。これは、亀裂の進展と共に亀裂進展抵抗が増加するいわゆる R 曲線挙動 (Resistance curve behavior) を示している。これに対し、コースティックス法により求められた K_{ip} では、およそ 2 ~ 3 MPa \sqrt{m} の値ではほぼ一定値を示している。すなわち、 K_{∞} が増加しても亀裂先端における応力拡大係数 K_{ip} は増加しない。

これは、(1.2) 式を変形した、

$$\Delta K = K_{\infty} - K_{ip} \quad (1.2')$$

において、 K_{∞} は亀裂進展長さが増加するに従い上昇するが、 K_{ip} は亀裂進展長さが増加しても変化せず、その差である ΔK が応力遮蔽効果による高韌化への寄与であることを実験的に検証したものと考えられる。以上の結果より、実験より求められる応力遮蔽効果による高韌化への寄与分 (ΔK) の飽和値 ($\langle \Delta K \rangle$) はおよそ 4 MPa \sqrt{m} 程度である。また、亀裂先端における亀裂進展開始の応力拡大係数は亀裂進展長さに依存しないことから、本実験に用いた CeO₂-ZrO₂ の材料固有の亀裂進展開始の応力拡大係数はおよそ 2 ~ 3 MPa \sqrt{m} であると言える。この結果は、Dauskardt らが⁽¹⁵⁾、過時効処理を行った ZrO₂ における破壊韌性値がおよそ 3 MPa \sqrt{m} と報告していることとも一致しており、本実験において求めた K_{ip} が、応力遮蔽効果による高韌化機構の寄与を含まない、材料固有の破壊韌性値を示していることを裏付けるものと考えられる。

2.4.4 ZrO₂ の相変態による高韌化理論との対応

第1章で述べたように、代表的な相変態による高靱化の理論の一つとして、MacMeekingら⁽¹⁶⁾によって報告された応力論があげられる。これによれば、相変態に伴う高靱化に対する寄与 (ΔK) は、相変態に伴い変態領域と未変態の領域の境界面に作用する面力 (T) を用いて、

$$\Delta K = \int_{S_T} T \cdot h \, ds \quad (1.3)$$

と示すことができる。ここで、 h は Bueckner の定義した重み付け関数⁽¹⁷⁾であり、面力が亀裂先端での応力拡大係数に与える影響の程度を示す応答関数となっている。また面力 T は、 n を変態領域境界面の法線ベクトル、 C を弾性率テンソルとすると、

$$T = -n C e^* \quad (2.12)$$

で定義され、 n 、 C 、 e^* の内積として示すことができる。さらに、 e^* は ZrO_2 単体の場合には、 ZrO_2 の変態歪み (e^T) および変態した ZrO_2 の体積率 (V_{ZrO_2}) を用いて、

$$e^* = V_{ZrO_2} e^T \quad (2.13)$$

で示される。

本理論により計算を行うと、ノッチ先端からのクラック長さ a と測定される応力拡大係数の関係、すなわち R 曲線を求めることが可能となる。この手法により、 ZrO_2 のヤング率 (E)、ポアソン比 (ν) および相変態層の幅 (H) を用いて、 ΔK が飽和する値 ($\langle \Delta K \rangle$) として、

$$\langle \Delta K \rangle = -0.22 E e^* H^{1/2} / (1-\nu) \quad (2.14)$$

が求められている。

一方、本実験では破面に対するX線回折の結果より、変態領域における変態量がおよそ55%であり、変態領域の幅がおよそ3~7 μ mの範囲にあることから、(2.14)式を用いて $\langle \Delta K \rangle$ を見積ると1.7~3.5 MPa \sqrt{m} となる。これは、実験より求められた $\langle \Delta K \rangle \sim 4$ MPa \sqrt{m} に比べ0.5~2.3 MPa \sqrt{m} 程度低い値となっている。このように理論値と実験値に差を生じた原因としてはマイクロクラックの影響が考えられる。すなわち、Fig.2.13に示した破面観察において、マイクロクラックが観察されたことを考え合わせると、相変態による応力遮蔽効果ばかりでなく、マイクロクラックによる応力遮蔽効果も同時に作用したことによるものと推測される。

2.5 結 言

CS試験によりCeO₂-ZrO₂のR曲線挙動を測定すると同時に、レーザーコースティックス法を用いて亀裂先端における応力拡大係数を測定し、以下の結論を得た。

- (1) CeO₂-ZrO₂では、K_∞がおよそ3 MPa \sqrt{m} より亀裂進展を開始し、亀裂進展に伴い亀裂進展抵抗が増加するR曲線挙動を示した。その際、K_∞はおよそ7 MPa \sqrt{m} で飽和した。
- (2) コースティックス法により測定された亀裂先端での応力拡大係数は、亀裂が進展しても2~3 MPa \sqrt{m} の値でほぼ一定値を示し、外力より求められる応力拡大係数K_∞と亀裂先端での応力拡大係数K_{tip}の挙動が異なっていることが明らかとなった。これより、 $\Delta K = K_{\infty} - K_{tip}$ によって

示される ΔK が応力遮蔽効果による高靱化への寄与であることが実験的に検証された。

- (3) ZrO_2 の相変態の高靱化に対する理論より求められる ΔK と、本実験により得られた ΔK を比較すると、実験値は理論値に比べ低い値を示した。これより、 ZrO_2 の相変態による応力遮蔽効果ばかりでなく、マイクロクラックによる応力遮蔽効果も同時に作用しているものと推測された。

参考文献

- (1) L.R.F.Rose and M.V.Swain : *J.Am.Ceram.Soc.*, **69** (1986), 203.
- (2) M.V.Swain : *J. Mater.Sci.Lett.*, **5** (1986), 1313.
- (3) D.B.Marshall and M.V.Swain : *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** (1988), 399.
- (4) K.Kendall : *Proc.R.Soc.Lond.*, **A361** (1978), 245.
- (5) B.L.Karihaloo : *ibid.*, **A368** (1979), 483.
- (6) B.W.Guest, B.L.Karihaloo : *J.Mar.Sci.Lett.*, **4** (1985), 1285.
- (7) 岡村弘之 : 「線形破壊力学入門」, 培風館, (1976), 59.
- (8) P.S.Theocaris : *J.Appl.Mech.*, **37** (1970), 409.
- (9) P.S.Theocaris : *J.Strain Analysis*, **9** (1974), 197.
- (10) P.S.Theocaris and G.A.Papadopoulos : *Eng.Fract.Mech.*, **9** (1977), 781.
- (11) D.B.Marshall and R.M.James : *J.Am.Ceram.Soc.*, **69** (1986), 215.
- (12) T.Kishi : *Eng.Fract.Mech.*, **40** (1991), 785.
- (13) 西田俊彦, 安田栄一 : 「セラミックスの力学的特性評価」, (1986), 66.
- (14) K.T.Faber and A.G.Evans : *Acta metall.*, **31** (1983), 565.
- (15) R.H.Dauskardt, D.B.Marshall, and R.O.Ritchie : *J.Am.Ceram.Soc.*, **73** (1990), 893.
- (16) R.M.Mcmeeking and A.G.Evans : *ibid.*, **65** (1982), 242.
- (17) H.F.Bueckner : *Z.angew.Math.Mech.*, **50** (1970), 529.

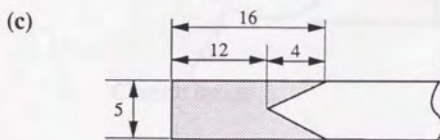
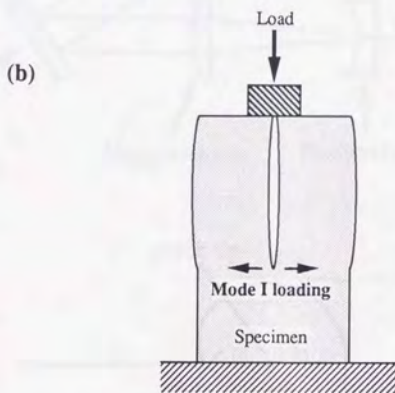
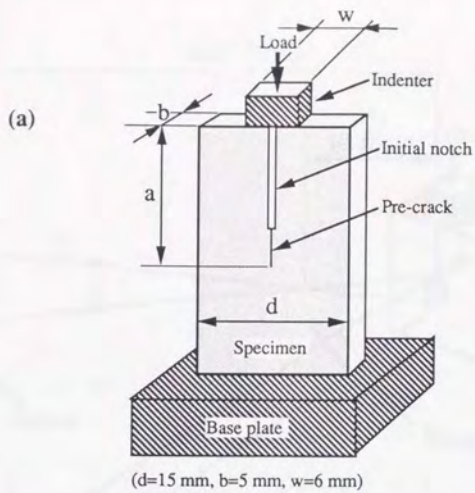


Fig. 2.1 Specimen and test configuration.
 (a) CS test configuration.
 (b) Loading condition of CS test.
 (c) Chevron notch used for introducing pre-crack.

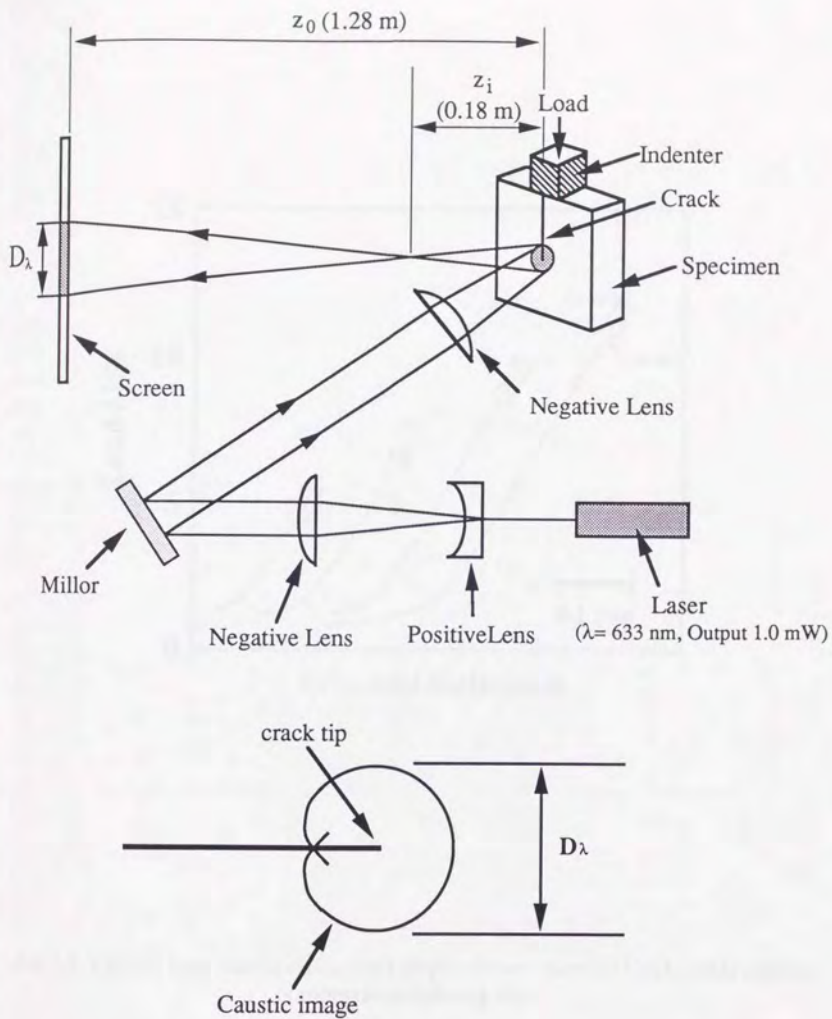


Fig.2.2 Schematic view of Caustics metod.
 (a) Apparatus set-up
 (b) Caustic image

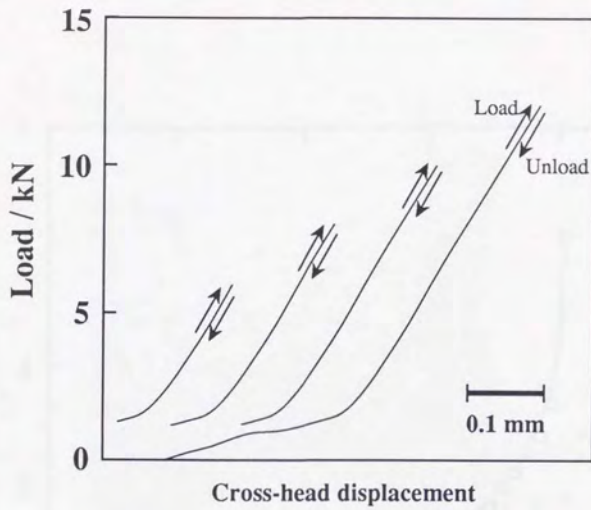


Fig.2.3 Typical load versus cross-head displacement curve of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ during compression splitting test.

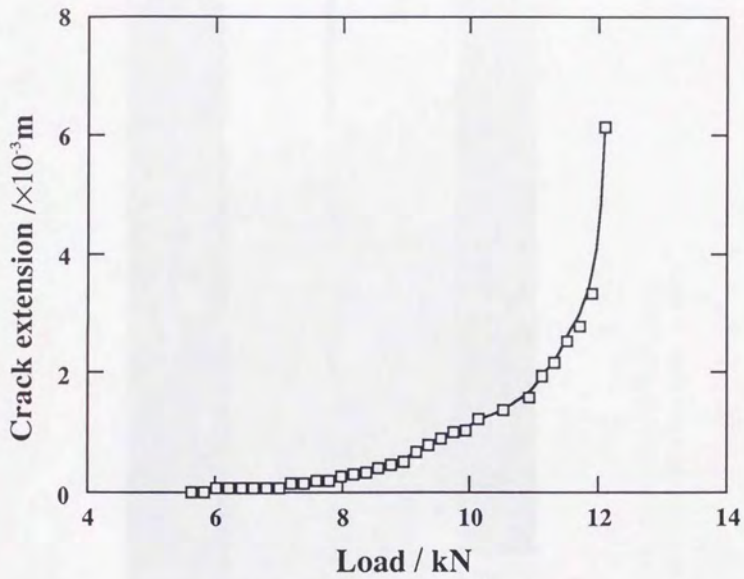


Fig.2.4 Crack extension under Compression Splitting Test.

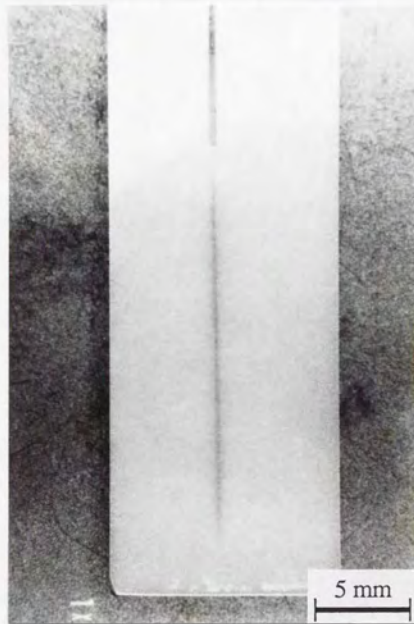


Fig.2.5 Crack extension after compression splitting test.

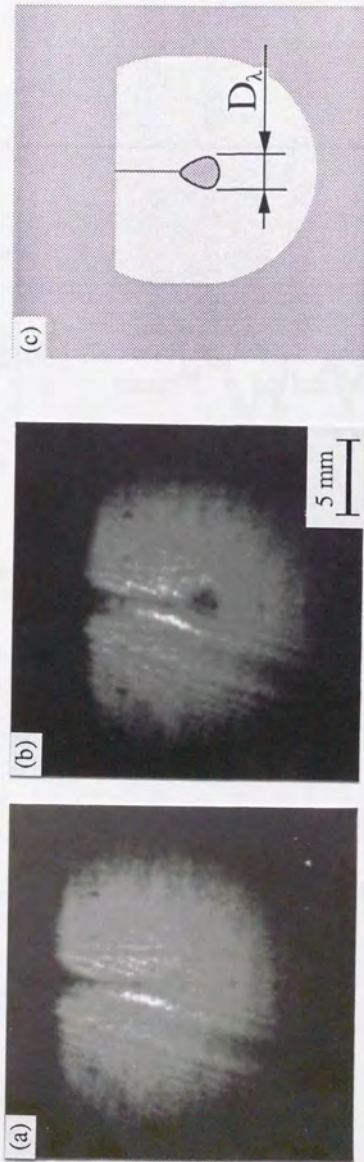


Fig.2.6 Typical example of reflected caustic.
 (a) Stress free, (b) Under compression loading (8 kN) .
 (c) Measuring of D_λ

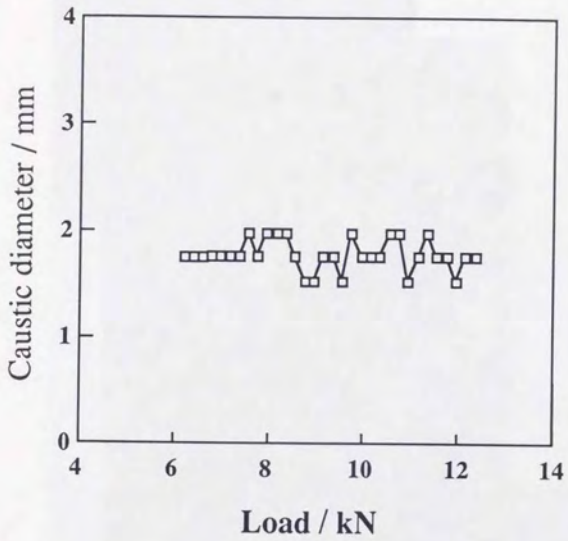


Fig.2.7 Caustic diameter during compression splitting test.

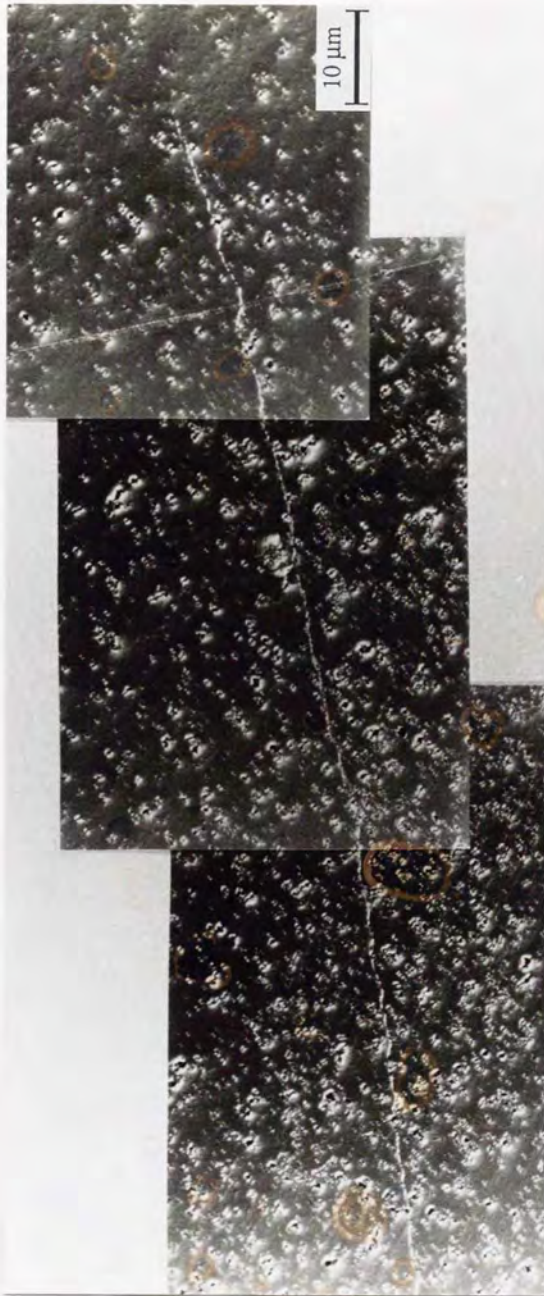


Fig.2.8 Typical surface of the specimen around pre-crack before compression splitting test.

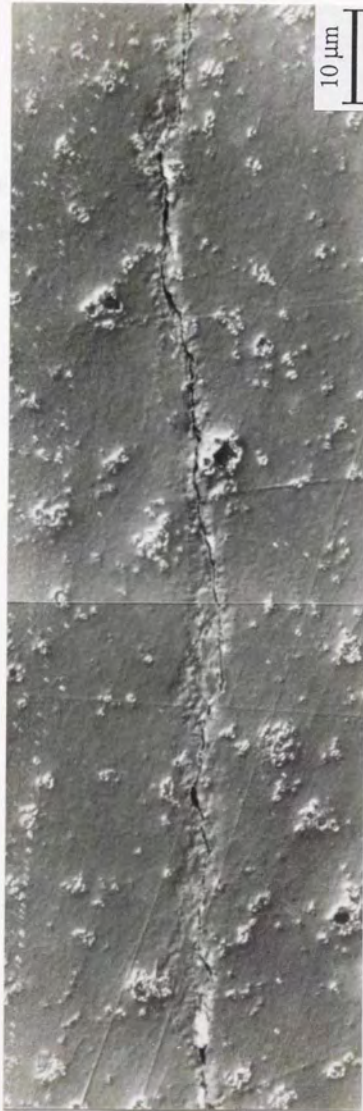


Fig.2.9 Typical surface of the specimen around extended crack after compression splitting test.

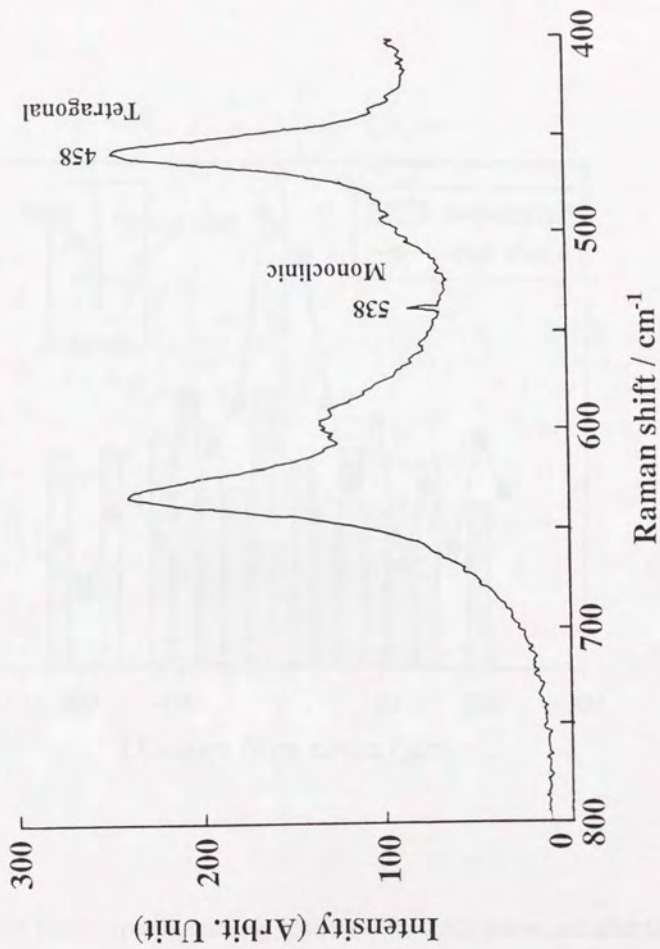


Fig.2.10 Typical raman spectra from CeO₂-ZrO₂ before and after Compression splitting test.

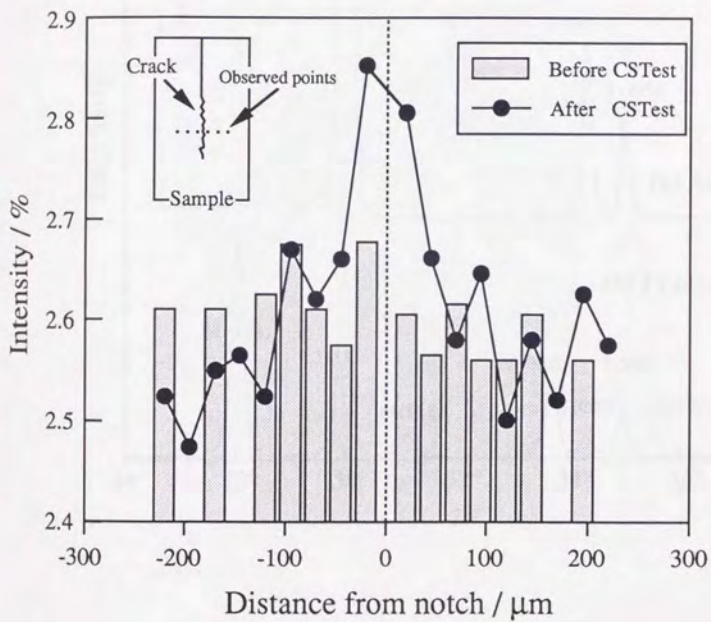


Fig.2.11 Relative Raman spectra Intensity of monoclinic ZrO_2 before and after CST.

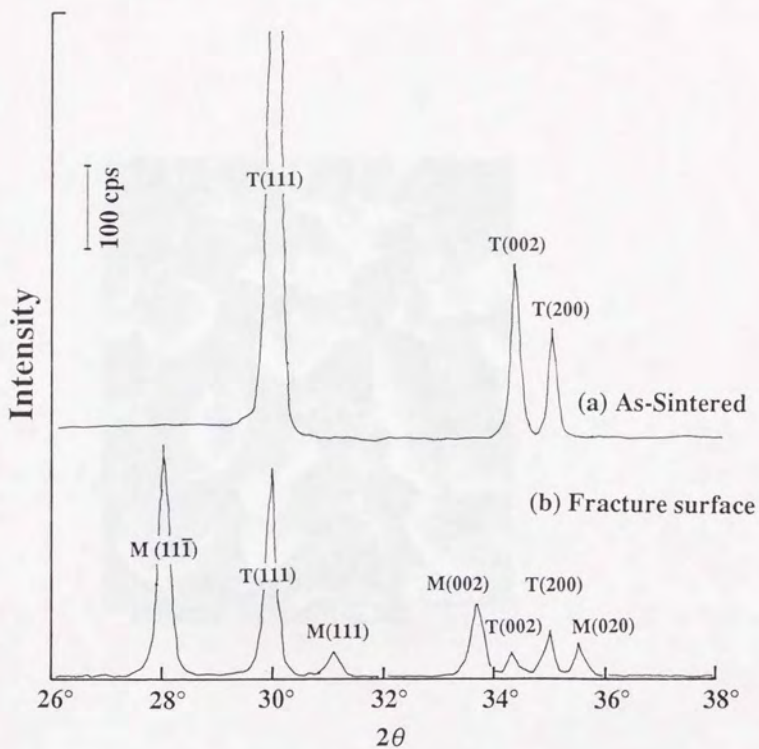


Fig.2.12 X-ray diffraction profile of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.
 (a) before CS Test, (b) fracture surface after CS Test.

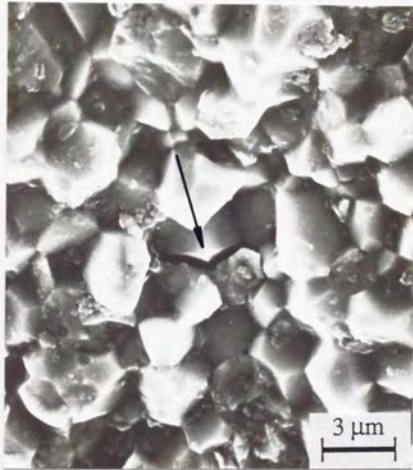


Fig.2.13 Scanning electron micrograph of fracture surface of CeO₂ - ZrO₂.

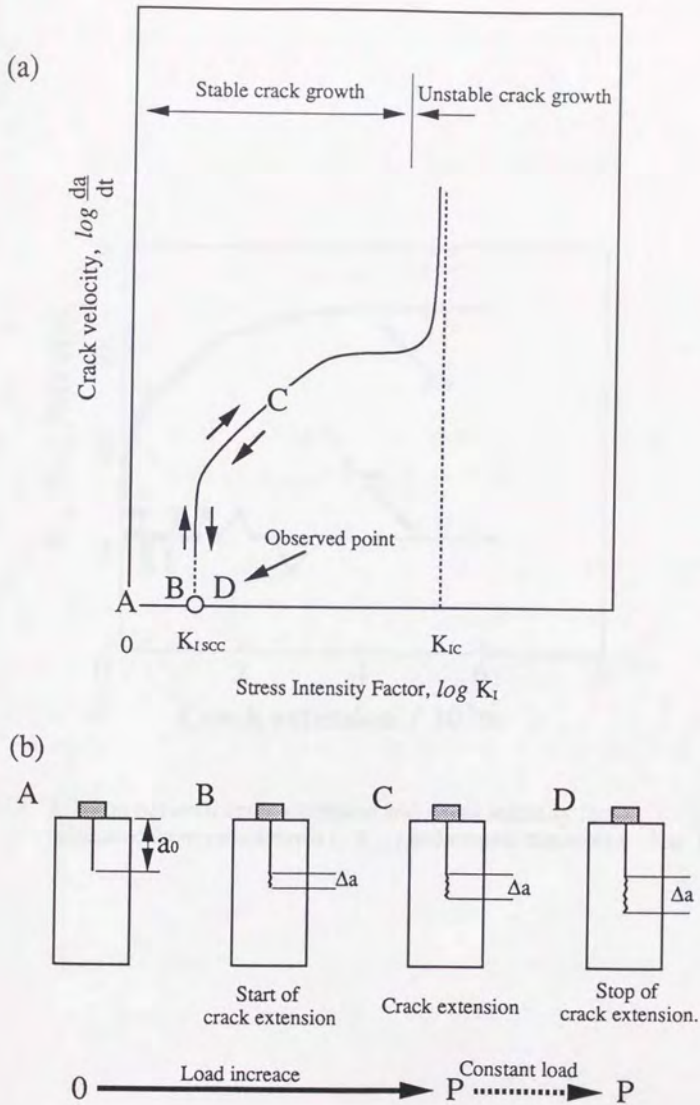


Fig.2.14 Effect of stress corrosion cracking on the CS test.
 (a) Schematic view of SCC,
 (b) Process of crack extension during CS test.

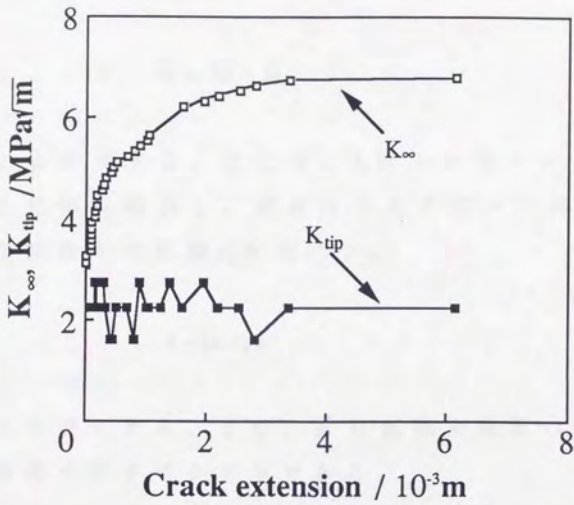


Fig.2.15 Relation between crack extension and stress intensity factor calculated from remot stress (K_{∞}) and caustic diameter (K_{tip}).

付録2.1 コースティックス法による応力拡大係数の測定

表面反射型のコースティックス法を考えた場合、Fig. A 2.1 に示すような光路をたどる。その際、試料表面のP点（位置ベクトル \vec{r} ）で反射した光は、スクリーン上の \vec{w} の位置に投影される。この時、 \vec{w} は \vec{r} を用いて、

$$\vec{w} = -\lambda\vec{r} + \vec{w} \quad (\text{A2.1})$$

と示すことができる。ここで、 λ はスクリーン上へ投影される際の倍率に相当し、試験片とスクリーン間距離 z_0 および焦点と試験片の距離 z_1 を用いて、

$$\lambda = (z_0 - z_1) / z_1 \quad (\text{A2.2})$$

と示すことができる。また、 \vec{w} は試験片表面の変形による光路の変化を示すベクトルである。

コースティックス像の形成に関与する試験片厚さ方向の歪 ϵ_z は、応力-歪関係より、

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (\text{A2.3})$$

と示すことができる。ここで、試験片表面が平面応力状態($\sigma_z = 0$)にある場合、(A2.3)式は、試験片厚さ b および表面の変位 Δb を用いて、

$$\Delta b = -\frac{1}{2} \frac{\nu}{E} b (\sigma_x + \sigma_y) \quad (\text{A2.4})$$

と示すことができる。ここで ν はポアソン比、 E はヤング

率である。また、亀裂先端近傍においては $1/\sqrt{r}$ の応力特異性が存在することから、

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (\text{A2.5})$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (\text{A2.6})$$

と示すことができる。(A2.5),(A2.6)式においては、亀裂先端を原点とする極座標を用いている。

一方、

$$\vec{\omega} = -2 z_0 \text{grad } \Delta b \quad (\text{A2.7})$$

と示すことができることから、(A2.2)~(A2.7)式を用いて、 \vec{W} を求めることができる。

コースティックス像を形成する包絡線は、

$$\frac{\partial \vec{W}}{\partial (r, \theta)} = 0 \quad (\text{A2.8})$$

なる条件を満足する反射光によって形成される。(A2.8)式を r について解くと、

$$r = \left(\frac{3}{2} C \frac{1}{\lambda} \right)^{2/3} \equiv r_0 \quad (\text{A2.9})$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} z_0 b \frac{\nu}{E} K_I \quad (\text{A2.10})$$

と求められ、このような r を r_0 とおく。 r_0 は初期曲線と呼ばれ、コースティックス像の包絡線に対応する試験片上の位置を示している。ここで、Fig.2.2 (b) に示したコースティ

ック像の直径 D_λ と r_0 の関係が、

$$D_\lambda / r_0 = 3.16 \lambda \quad (\text{A2.11})$$

であることから、

$$K_{ip} = (1.67E/z_0bv) \times (1/\lambda^{3/2}) \times (D_\lambda/3.16)^{3/2} \quad (\text{A2.12})$$

で示されるコースティック像と応力拡大係数の関係式を得る。



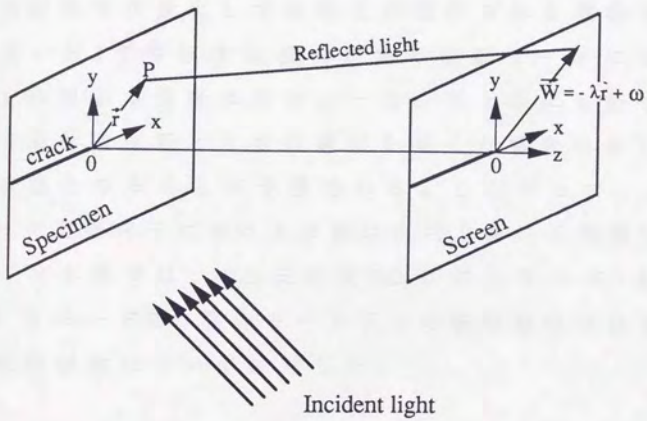


Fig.A2.1 Geometry of cracked specimen and relative position of specimen and screen.

第3章 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の 混合モード下での破壊挙動

3.1 緒言

第2章においては、モードI負荷条件下において応力遮蔽効果による高靱化を実験的に検証した。しかし、相変態に伴う高靱化のように、亀裂の進展に伴い亀裂周囲における力学的特性が変化して高靱化が達成される機構においては、モードIで寄与する機構が他の破壊モードにおいて必ずしも作用する保証はない。一方、第1章にも述べたように、実用構造材料としての適用を考えた場合には、複雑な荷重状態となることが予想される。したがって、モードI以外の荷重条件下における挙動は実用上極めて重要である。

そこで本章では、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 に対しモードIおよびモードIIとモードIIの混合モード下での破壊靱性試験を行い、その破壊挙動について検討した。

3.2 実験方法

実験に用いた材料は住友化学(株)製の Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (Y_2O_3 5.3 mass%, 以後、 $Y-ZrO_2$ とする)である。 $Y-ZrO_2$ の代表的な特性を Table 3.1 に示す。 $Y-ZrO_2$ を機械加工により $5 \times 5 \times 40$ mm の形状に切り出した後、表面研磨を行い $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより最終仕上研磨を行った。試料表面への亀裂導入には、インストロン型試験機にヌープ圧子(対稜角 $172^\circ 30'$ と 130° であり、横断面が菱形のダイヤモンド圧子)を取付け、クロスヘッドスピード(以下 CHS) 0.2 mm/min で室温 (297K)、大気中にて試験片表面へ押し込んだ。

破壊靱性の測定は、Fig.3.1(a)に示すようにヌープ圧子により初期亀裂を導入した面を最大引張応力面に配置し、四点曲げ試験を行った。なお、試験条件は、室温・大気中において内スパン10mm，外スパン30mm，CHS:0.1mm/min.とした。

混合モードの負荷を行うことを目的として、Fig.3.1(a)中に定義したように、曲げ試験片の引張応力方向に対し θ の角度を持つ圧痕を導入した（以後、 θ を初期亀裂導入角度と呼ぶ）。この試験片では、ヌープ圧子により導入した初期亀裂導入角度 θ に応じて引張およびせん断応力が同時に負荷され、モードIとモードIIの混合モード下での破壊靱性試験を行うことができる。また、 θ の角度を変化させることにより応力拡大係数の比を変化させることが可能である。

表面にヌープ圧痕を導入した試験片の四点曲げ試験を行った場合、以下の式を用いて、各モード（モードI，モードII，モードIII）に対応する応力拡大係数（ K_I ， K_{II} ， K_{III} ）を求めることができる。すなわち、 K_I ， K_{II} ， K_{III} はそれぞれ、

$$K_I = (2M/\pi^{1/2}) a^{1/2} \sigma \sin^2 \theta \quad (3.1)$$

$$K_{II} = [4/\pi(2-\nu)] a^{1/2} \sigma \sin \theta \cos \theta \sin \beta \quad (3.2)$$

$$K_{III} = [4(1-\nu)/\pi(2-\nu)] a^{1/2} \sigma \sin \theta \cos \theta \sin \beta \quad (3.3)$$

で与えられる⁽¹⁾⁽²⁾。

ここで、 a ， θ ， β は、Fig.3.1(b)に示したように初期亀裂の形状と位置に依存する値、 ν はポアソン比、 M は亀裂深さ (a) と試験片厚さ (t) の比 (a/t) および β の関数である。このとき、 $a/t \sim 0$ ， $\beta = 0^\circ$ では $M = 1.03$ ，また、 $\beta = 90^\circ$ では $M = 1.21$ になる⁽¹⁾。 σ は亀裂のない四点曲げ試験を行った場合の

最大引張応力であり、

$$\sigma = 3(L_0 - L_1)P / 4bW^2 \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで、 P は試験片に負荷された荷重、 L_0 および L_1 はそれぞれ四点曲げ試験時の外スパンおよび内スパン、 b 、 W はそれぞれ試験片の幅および厚さである。

なお、(3.1)式の導出には半無限体表面に楕円状亀裂が存在する場合を仮定しており⁽²⁾、亀裂長さが試験片の幅および厚さに対して無視できる大きさの場合に有効である。また、(3.2)、(3.3)式は、無限体中に楕円状の亀裂が存在する場合の解析解⁽¹⁾である。

本実験に用いた試験方法では四点曲げ試験を適用するため、試験片表面において最大引張応力を受ける。このため、圧子により導入された初期亀裂の表面部分 (Fig.3.1 (b)中のIで示す)より亀裂進展が開始することが報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。これより、破壊靱性値は(3.2)、(3.3)式において、亀裂先端の位置に対応するパラメータ β を $\beta = 0^\circ$ とするのが適当であるものと考えられる。なお以下では、四点曲げ試験の最大荷重より(3.4)式を用いて応力を算出し、これを(3.1)~(3.3)式に代入して求めた応力拡大係数を破壊靱性値とした。なお、 $\beta = 0^\circ$ とした場合には $K_{II} = 0$ となることから、本実験より求められる破壊靱性値はモードIとモードIIの混合モードにおける破壊靱性値となる。

試験後の破面は、光学顕微鏡によるマクロ観察および走査型電子顕微鏡によるミクロ観察を行い、破壊過程について検討した。

3.3 実験結果

3.3.1 ヌーブ圧痕の導入

試験片に導入される初期亀裂の亀裂形状およびその先端形状（曲率）により、得られる破壊靱性値が大きく異なることが予想されるため、破壊靱性試験に先立ち、ヌーブ圧痕により導入される初期亀裂について検討した。

Fig.3.2は、モードI ($\theta=90^\circ$) の亀裂を導入した試験片の四点曲げ試験において、ヌーブ圧痕導入荷重(P_N)を変化させた場合の破断応力 (σ_f)と P_N の関係を示す。ここで、 σ_f は切り欠きがないとした場合の破断時の最大引張応力であり、(3.4)式のPに破断荷重 P_f を代入して求められる値である。

Fig.3.2より、 P_N が0Nからおよそ150N ($\ln P_N=5$) の範囲においては、 σ_f は約250から660MPa ($\ln \sigma_f=5.5\sim 6.5$) の範囲にあり P_N 依存性を示さない。一方、 P_N がおよそ150N ($\ln P_N=5$) より大きい領域では、 σ_f が引き続き P_N 依存性を示さないグループと、 P_N に依存して σ_f が低下するグループに分離される。

Fig.3.3に σ_f が P_N 依存性を示さないグループと P_N に依存して σ_f が低下するグループにおける、初期亀裂導入時の代表的な荷重-クロスヘッド変位曲線を示す。図中(a)は、 σ_f が P_N 依存性を示さないグループであり、(b)は σ_f が P_N に依存する場合を示している。 σ_f が P_N 依存性を示さないグループの場合、荷重-クロスヘッド変位曲線は除荷時まで直線的に増加するのに対し、 P_N に依存して σ_f が低下するグループの場合には、始めは直線的な関係にあるが、600~800Nにおいて急激な荷重の低下が観察された後、除荷時まで再び直線的に荷重が増加した。

それぞれのグループの四点曲げ試験後の破面について、光学顕微鏡により観察を行った結果を Figs.3.4, 3.5 に示す。Fig.3.4 は、 σ_f が P_N 依存性を示さないグループに属する試験片について、試験前の圧痕の表面形状と圧痕近傍の破面の様子を示したものである。図中の破線は、試験前に試験片表面で観察されたヌーブ圧痕と、破面の対応を示すものである。試験片表面には、ヌーブ圧子に対応する菱形の圧痕(図中に A で示した部分：以後文章中の A, B, C 等は Figs. 3.4, 3.5 中に示した位置を示す)が導入されている。破面の様子は不明確であるが、ヌーブ圧痕と対応する領域には他の領域とは異なり、圧痕の先端と同様の形状(B)が観察された。これに対し、Fig.3.5 に示した σ_f が P_N に依存するグループでは、ヌーブ圧痕(A)先端近傍より成長した表面亀裂(C)が観察される。また、破面においても圧痕の先端と同様の形状(B)ばかりでなく、表面亀裂に対応した楕円上の領域(D)が明確に観察される。したがって、ヌーブ圧子により導入された初期亀裂は、破面の楕円上の部分であると考えることができる。この楕円状の初期亀裂は、荷重-クロスヘッド変位曲線において荷重の低下を示した時点で導入されたものと推測される。

以上の結果より、 σ_f が P_N に依存するグループではヌーブ圧痕より亀裂が成長しており、破壊靱性試験を行う場合に亀裂先端形状を無視してもよいものと考えられる。これに対し、 σ_f が P_N 依存性を示さないグループではヌーブ圧痕のみを初期亀裂とするため、亀裂先端形状を無視できないものと考えられる。したがって、本実験においては楕円状の初期亀裂が導入された σ_f が P_N に依存するグループの試験片を用いた試験が妥当な破壊靱性値を与えるものと考えられ、

以後、この条件のもののみを採用した。

3.2.2 破壊靱性試験

Fig.3.6は、破壊靱性試験において初期亀裂導入角度(θ)を変化させた場合の代表的な荷重(P)—クロスヘッド変位(δ)挙動を示したものである。いずれの θ においても P — δ 挙動は最大荷重まで直線的であり、その傾きは全ての θ においてほぼ同様の値を示している。しかし、破断荷重(P_f)は θ の減少と共に徐々に増加する傾向にある。モードIとモードIIの混合モード下での亀裂進展は、Fig.3.7に示すように、亀裂進展の初期段階では亀裂角度と同じ方向に進展するが、亀裂の進展と共に引張応力と垂直の方向に進展する傾向が認められた。

種々の θ の試験片より求めた P_f をもとに、(3.2)~(3.4)式を用いて、モードIとモードIIの混合モード下における破壊靱性値を求めた。その結果をFig.3.8に示す。

モードIにおいて得られた破壊靱性値(K_{Ic})は、およそ1.8 MPa \sqrt{m} であり、モードII成分の増加と共に減少する傾向にある。なお、本実験より求められる K_{Ic} は、同じY-ZrO₂にビッカース圧痕を導入して求めたIM法[†]による値⁽⁵⁾に比べ約1/2であり、試験法の差異を考慮しても低い値であった。

3.3.3 破面観察

Fig.3.9は、モードI破壊靱性試験後の破面を示す。Fig.3.9においても、Fig.3.5においてすでに述べたようにヌープ圧子

<脚注>

IM法による破壊靱性値は以下の式を用いて算出したものである。

$$K_{Ic} = 0.032 (\cot \phi)^{2/3} (E/H)^{1/2} P/C^{3/2}$$

ここで、 ϕ ：ビッカース圧子の対稜角の1/2の値、E：ヤング率、H：硬度、P：押し込み荷重、C：亀裂長さである。

と同様の形状の圧痕と、その周囲に発生した楕円状の初期亀裂(図中に半径 R_i で示す)が観察される。さらに、その周囲には約1~1.5 mmの深さを持つ楕円状の領域(図中に半径 R_s で示す)が明確に観察される。この大きな楕円状の領域は、破壊靱性試験時の安定亀裂進展により形成されたものと考えられる。

混合モードによる破壊靱性試験後の破面をFig.3.10に示す。この場合にも、図中の矢印で示すような領域が観察されるが、混合モードでは破面に見られる安定亀裂成長部分は楕円形状とはならず、左右から交差しているように観察される。

SEMにより楕円領域内および領域外の破面を観察した結果の代表例をFig.3.11(a)(b)に示す。ここで、(a)および(b)はそれぞれFig.3.9において安定亀裂進展により形成されたものと推測される領域、および不安定亀裂進展により形成されたものと推測される領域に対応している。このSEM写真を見ると、いずれの領域においても、結晶粒径程度の細かな凹凸が観察されており、粒界破壊が支配的なように観察される。また、両者の破面間には明確な有意差は認められなかった。

3.4 考 察

3.4.1 破壊靱性への残留応力の影響

本実験では、得られた破壊靱性値が従来の結果に比べ低い値を示した。この原因として、初期亀裂導入のためのヌープ圧痕導入時の残留応力の影響が予想される。そこで、ここではまずモードIの破壊靱性に対するヌープ圧子押し込み時の残留応力の影響を検討する。

ビッカースあるいはヌーブ圧子を用いて初期亀裂を導入した場合、亀裂導入に伴う残留応力の破壊靱性値におよぼす影響は、

$$K_r(a) = \chi P_N a^{-3/2} \quad (3.5)$$

により示される⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ここで、 χ はヤング率(E)、硬度(H)および圧子形状パラメータ(ξ)に依存する係数であり、

$$\chi = \xi (E/H)^{1/2} \quad (3.6)$$

で示される。

(3.5)式より、残留応力による応力拡大係数への寄与 K_r は、Fig.3.12に模式的に示すように亀裂の進展と共に減少することがわかる。また、安定な亀裂進展から不安定に亀裂が進展する点(F)における残留応力の寄与分 $K_r(a_c)$ は、(3.5)および(3.6)を用いて、

$$K_r(a_c) = \chi P_N a_c^{-3/2} \quad (3.7)$$

で与えられる。一方、ヌーブ圧子により表面にFig.3.5に示すような亀裂が生じ、そこからさらに a_c まで亀裂が進展したときのヌーブ圧痕導入による残留応力 $\sigma_r(a_c)$ は、(3.1)式を用いて、

$$\sigma_r(a_c) = K_r(a_c) / [(2M/\pi^{1/2}) a_c^{1/2}] \quad (3.8)$$

のように示すことができる。ここで、破壊靱性値を初期亀

裂長さと最大応力（不安定破壊に遷移した時点の応力）より求めるものとした場合、(3.8)式より求められる $\sigma_r(a_c)$ を考慮することにより、(3.1)式は、

$$K_{Ic} = (2M/\pi^{1/2}) a_0^{1/2} \sigma_r + K_r(a_c) (a_0/a_c)^{1/2} \quad (3.9)$$

と書き改めることができる。ここで、 a_0 はヌープ圧子により導入された初期亀裂長さ（Fig. 3.1 (b)中のa）である。

(3.9)式を用いて、Fig. 3.9に示した楕円領域が安定亀裂成長によるものとして計算を行うと、 $K_{Ic} \sim 3.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と見積られる。この値は従来の結果に比較して妥当な値と考えられることから、破面において観察された大きな楕円領域が亀裂の安定成長領域と考えることができる。

以上のように、本試験方法ではヌープ圧痕の導入に伴う残留応力によって全ての試験片にあらかじめ K_r が負荷された状態にある。したがって、混合モードにおいてもこの残留応力を考慮する必要がある。Fig. 3.13は K_r を考慮してFig. 3.8を書き改めたものである。図より、本実験における混合モード負荷は K_r の影響により、目的とした応力拡大係数比に比べモードI負荷が大きな領域を測定していることになる。

以上の結果より、Y-ZrO₂のモードIにおける亀裂進展ではR曲線挙動を伴うことが確認された。また、本試験法では、破面における楕円領域を観察することにより、亀裂の安定成長領域の推定が可能であることが明かとなった。

3.4.2 混合モード下での破壊靱性と残留応力の関係

破壊靱性試験後の破面観察の結果より、混合モードの試験を行った試験片においても初期亀裂に比較して大きな領域 (Fig. 3.10 中の矢印で示した領域) が観察される。これは、前述したモードIの場合と同様に、亀裂が安定成長したことによるものと考えられる。したがって、混合モード下での破壊時においても、亀裂の安定成長を伴いR曲線挙動をとるものと考えられる。

以上を考慮した混合モード下での応力拡大係数の変化を、Fig. 3.13 に模式的に示す。試験前の試験片にはモードIの残留応力による残留応力拡大係数 ($K_I(a_0)$) が存在するが、荷重が負荷されると亀裂導入角度 θ に対応して、

$$K_I/K_{II} = \tan \theta \quad (3.10)$$

より求められる応力拡大係数比 (破線Aで示す) で応力拡大係数が上昇する。一方、亀裂の進展と共に残留応力による残留の応力拡大係数 ($K_I(a)$) は減少することから、図中の実線で示すようにモードIの成分は徐々に減少することになり、残留応力拡大係数のない場合の応力拡大係数比 (破線Bで示す) に近づいていく。

ここで、安定亀裂成長したと考えられる領域 (Fig. 3.10 中の矢印で示した領域) は、亀裂の進展方向が初期亀裂導入角度 θ からモードI負荷方向 ($\theta=90^\circ$) に遷移した領域を含む大きさを有する。このため、初期亀裂の進展開始は混合モードであるにもかかわらず、不安定破壊時にはモードIに近い状態に遷移したことが考えられる。したがって、本実験で得られた値が、厳密な意味での混合モード下での破

壊靱性値とは異なるものと考えられる。

3.5 結 言

Y-ZrO₂のモードIおよびモードIとモードIIの混合モード下での破壊靱性について検討した。実験にはヌープ圧子を用いて初期亀裂を導入した試験片を用いて破壊靱性試験を行い、破壊挙動、破面観察の結果から混合モード下での破壊靱性を検討し、以下の結論を得た。

- 1) Y-ZrO₂に対して、ヌープ圧子を用いて初期亀裂を導入した試験片を用いて破壊靱性試験を行い破面観察を行うことにより、安定亀裂成長領域を見積ることが可能であり、R曲線の推定も可能である。
- 2) ヌープ圧痕を導入した試験片を用いて破壊靱性試験を行った場合、ヌープ圧痕を導入する際の残留応力を考慮することにより、試験方法に依存しない破壊靱性値を求めることが可能である。
- 3) モードIとモードIIの混合モード下においても、R曲線挙動を取ることが推測された。

参考文献

- (1) F.W.Smith, A.F.Emery, and A.S.Kobayashi : *J.Appl.Mech.*, 34 (1967) 953
- (2) M.K.Kassir and G.C.Sih : *ibid.*, 33 (1966) 601
- (3) J.J.Petrovic and M.G.Mendiratta : *J.Am.Ceram.Soc.*, 59 (1976),163
- (4) D.B.Marshall : *ibid.*, 67(1984),110
- (5) 香川 豊 : 未発表データ
- (6) G.R.Anstis, P.Chantikul, B.R.Lawn and D.B.Marshall : *J.Am.Ceram.Soc.*, 64 (1981), 533
- (7) D.B.Marshall : *ibid.*, 66 (1983),127

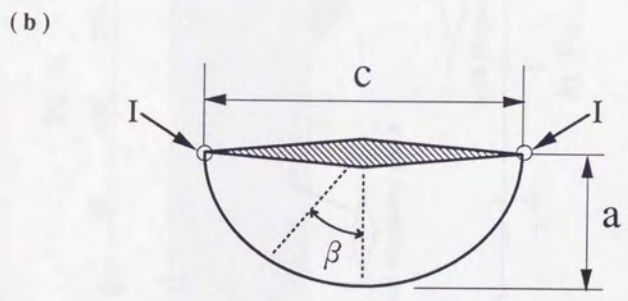
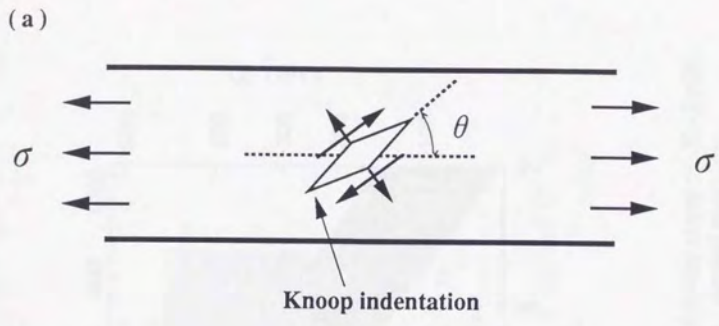


Fig.3.1 Schematic drawings of knoop indentaion.
 (a) Indented surface, (b) Side view

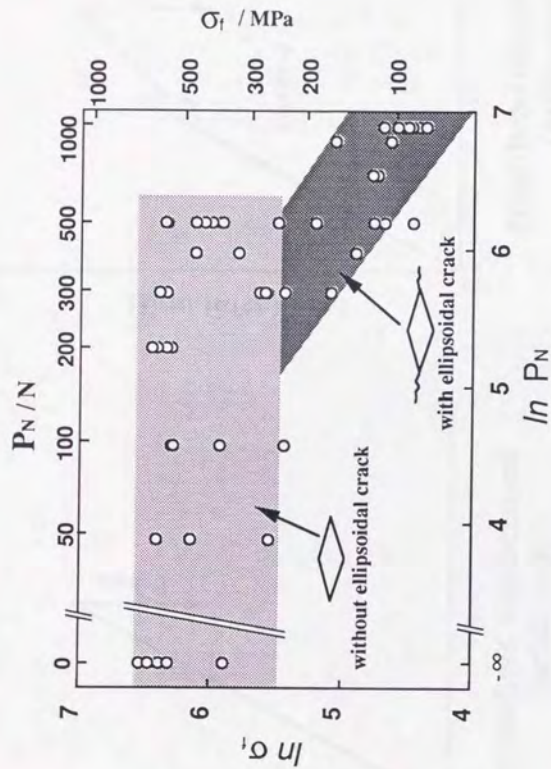


Fig. 3.2 Relation between knoop indenting load versus fracture stress of Y - ZrO₂ in mode I four - point bending test for the indented specimen.

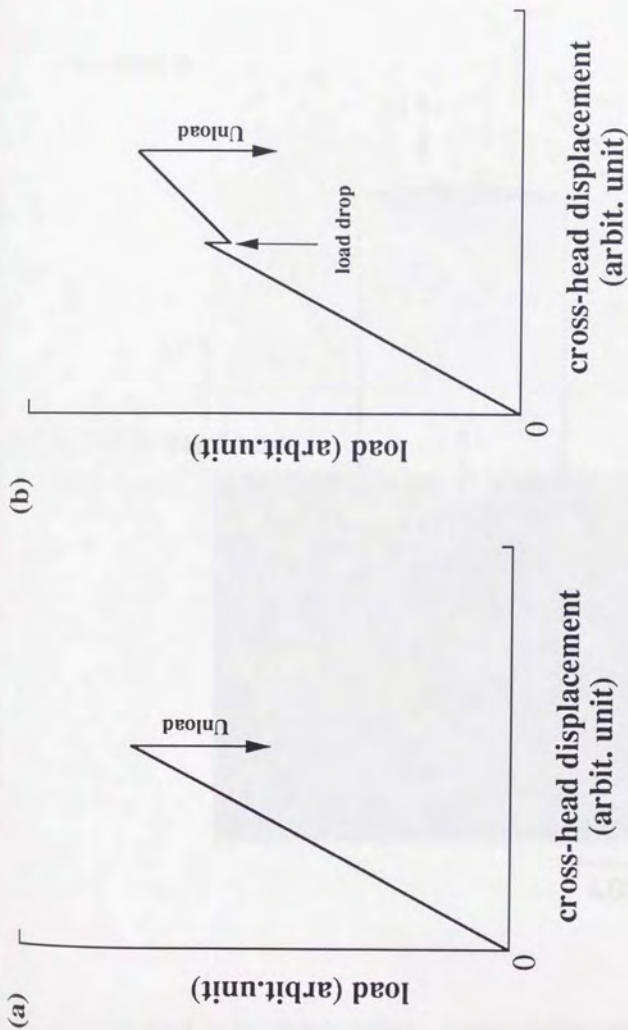


Fig.3.3 Schematic drawings of load versus cross-head displacement curves during knoop indentation.

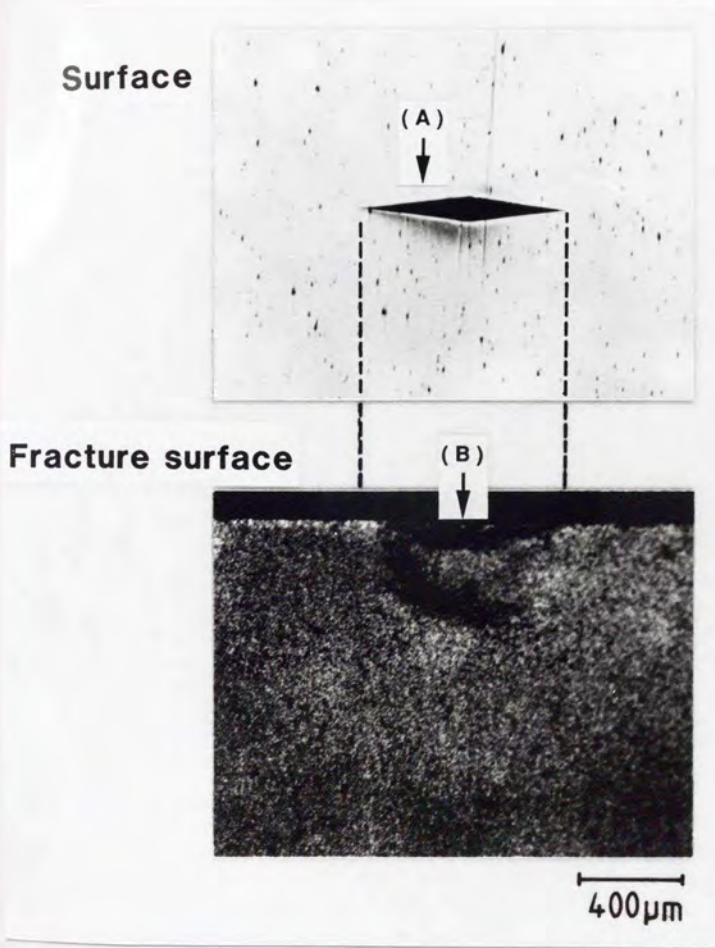


Fig. 3.4 Initial crack by knoop indentation. (Applied knoop load 490 N)

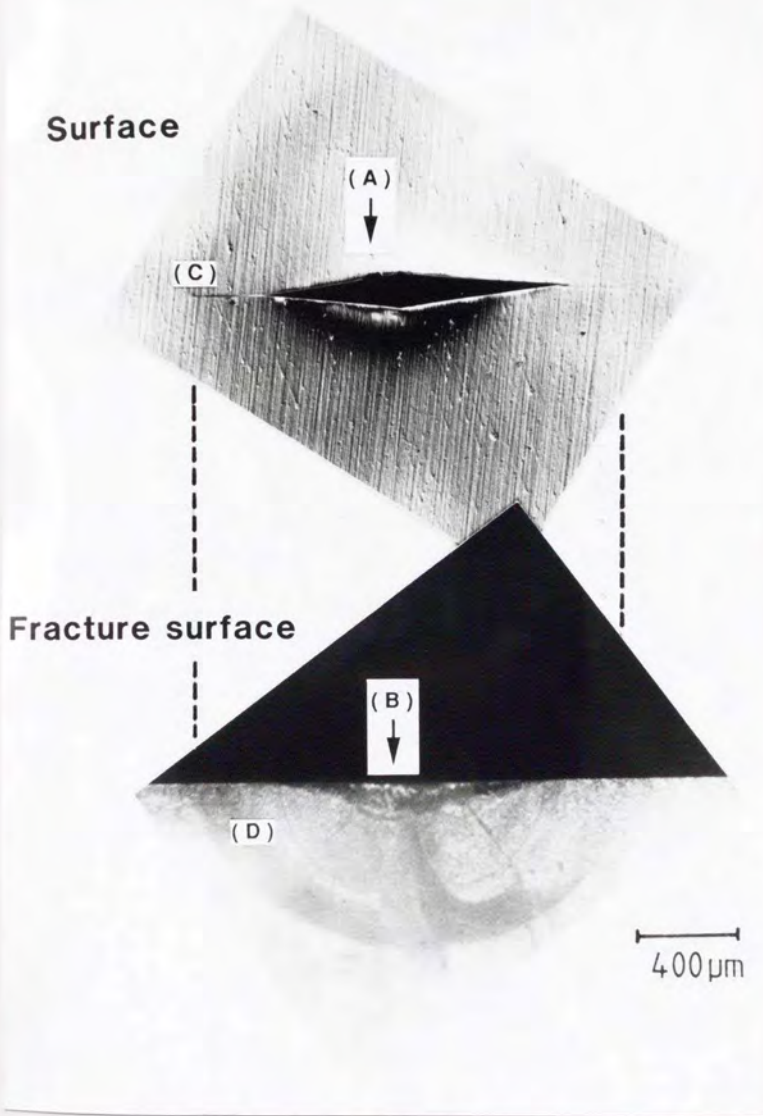


Fig. 3.5 Initial crack by knoop indentation. (Applied knoop load 980 N)

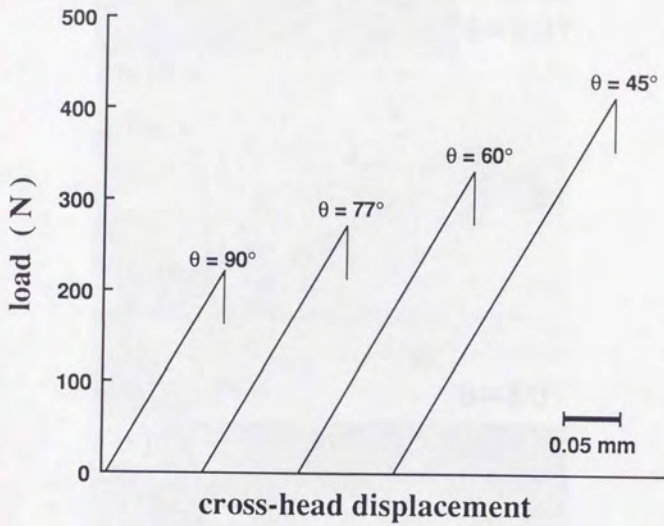


Fig.3.6 Typical load versus cross-head displacement curves of Y-ZrO₂ fracture toughness testing.

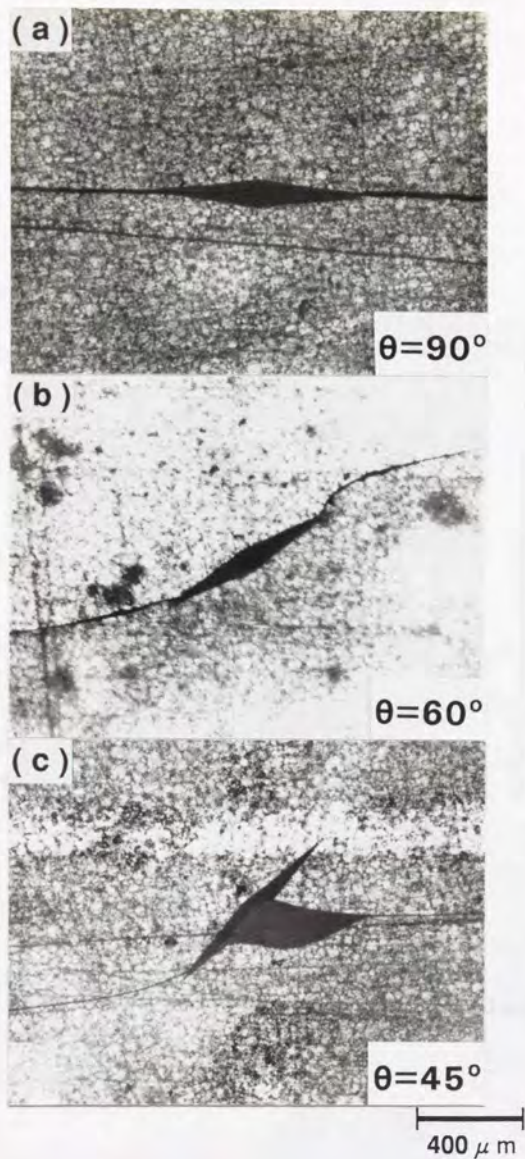


Fig.3.7 Mixed-mode fracture appearance of knoop indented surface.
(a) $\theta = 90^\circ$, (b) $\theta = 60^\circ$, (c) $\theta = 45^\circ$

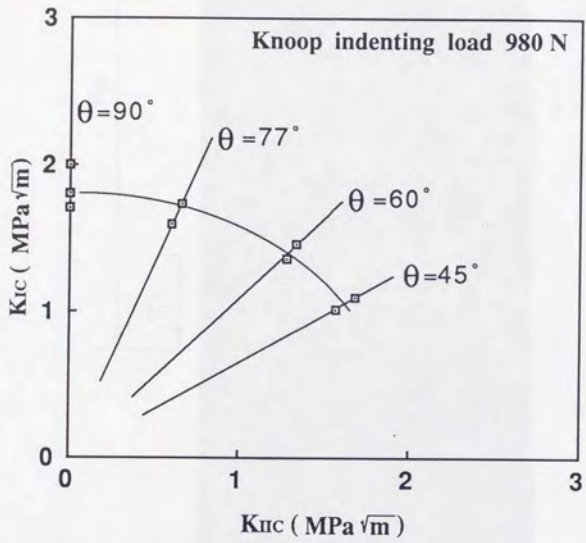


Fig. 3.8 K_{Ic} versus K_{IIc} calculated from observed initial crack length and maximum load.

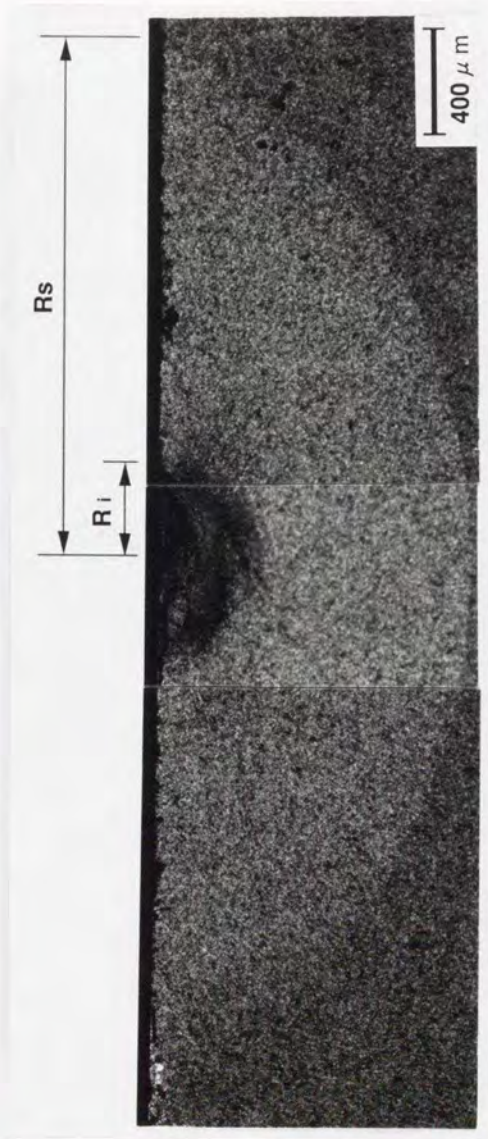


Fig. 3.9 Fracture surface of knoop - indented Y-ZrO₂ under mode I loading.

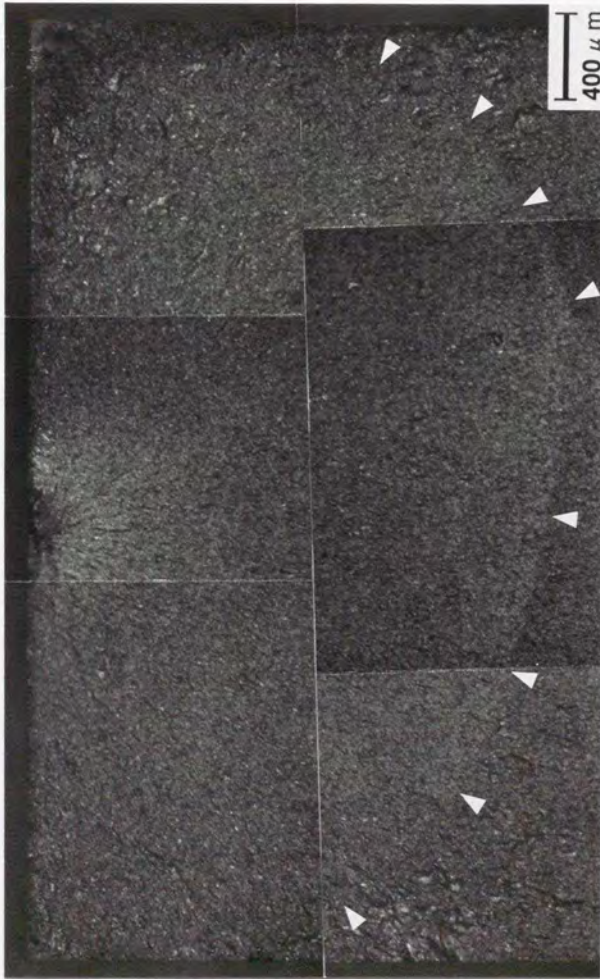


Fig. 3.10 Fracture surface of knoop - indented Y-ZrO₂ under mixed mode loading.

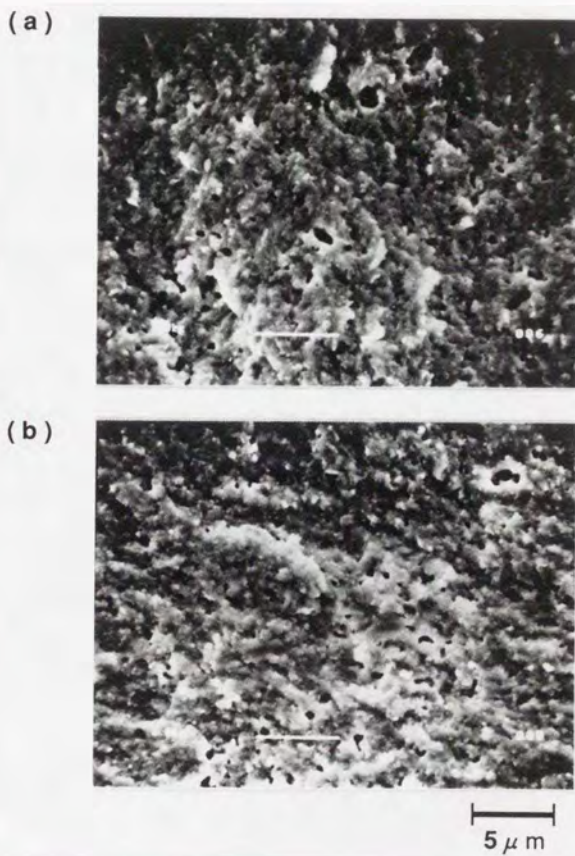


Fig. 3.11 Scanning electron micrograph of fracture surface.
(a) region C, (b) region D in Fig.3.9.

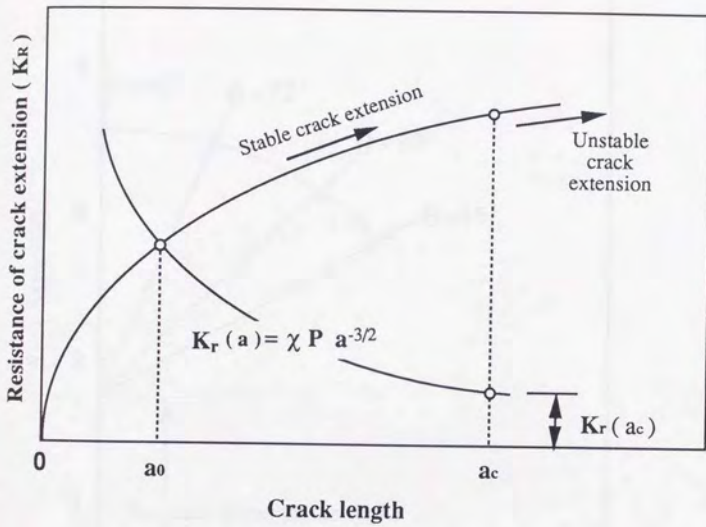


Fig. 3.12 Schematic drawing of crack resistance curve with residual stress intensity.

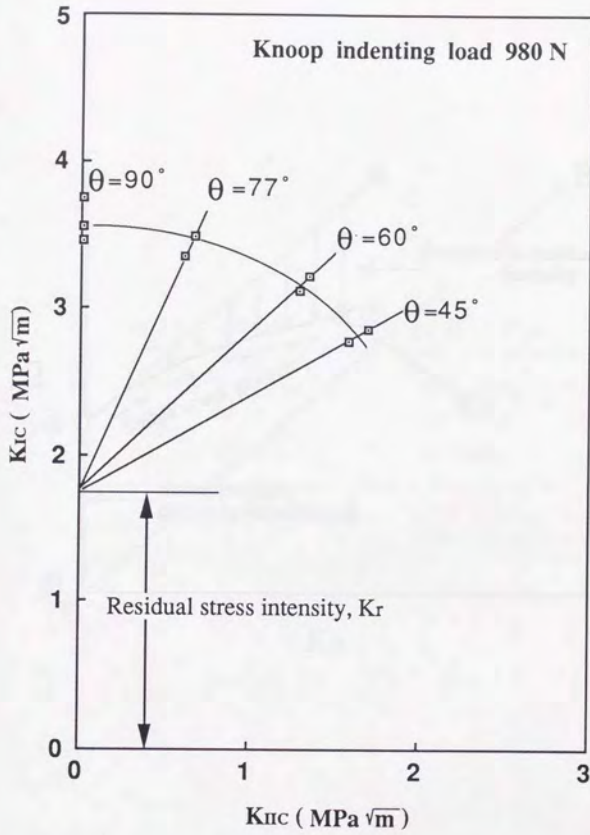


Fig. 3.13 Modified K_{Ic} versus K_{IIc} considering residual stress intensity.

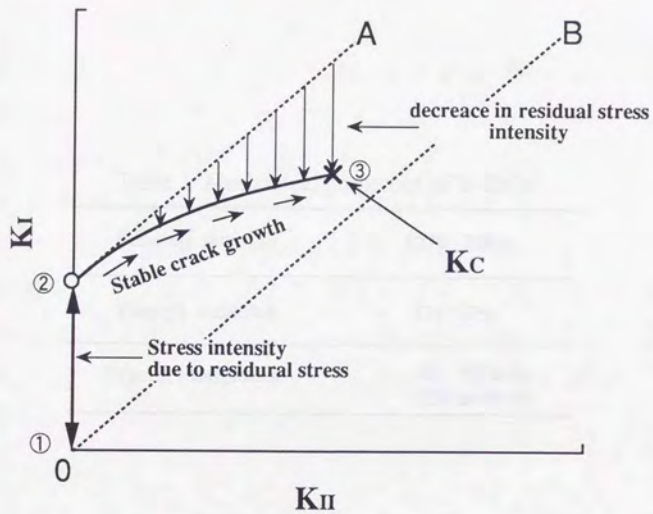


Fig.3.14 Schematic drawing of stress intensity change in mixed mode loading.

Table 1 Mechanical properties of Y-ZrO₂

Bending strength	1270 MPa
Young's modulus	176 GPa
Fracture toughness	4.1 MPa√m (IM method)

第4章 CeO_2 安定化 ZrO_2 の混合モード下における破壊挙動および破壊靱性

4.1 緒言

第3章においては、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 のモードIとモードIIの混合モード下での破壊挙動について検討を行い、混合モード下においても Y_2O_3 安定化 ZrO_2 がR曲線挙動を示すことを述べた。しかし、前章では破壊靱性値に関しては定性的な考察しか行っていなかった。

そこで本章では、相変態による高靱性を有する CeO_2 安定化 ZrO_2 の混合モード下における破壊靱性について定量的な検討を行った。実験には、 CeO_2 により安定化した ZrO_2 を用い、非対称四点曲げの手法により ZrO_2 のモードI、モードIIおよびこれらの混合モード下での破壊靱性を求め、相変態の影響についての考察を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 材料および試験方法

実験に用いた材料は東ソー(株)製の CeO_2 (16 mass%) 安定化 ZrO_2 (以下 CeO_2 - ZrO_2 と示す) であり、常圧焼結により製造されたものである。試験片にはFig. 4.1に示すように $5 \times 5 \times 50$ mmの角柱を切り出し、マイクロカッターによりノッチ深さ(a) 2.5 mm ($a/W=0.5$)、ノッチ先端半径およそ $150 \mu\text{m}$ のノッチを導入した。破壊靱性試験はモードI、モードIIおよびこれらの混合モード(モードI+モードII)で行った。

モードIの試験では、Fig. 4.2(a)に示すようなSENB (single-edge-notched bending) 試験を適用した。また、モードIとモードII

の混合モードおよびモードIIに関しては、Fig.4.2(b)に示す非対称四点曲げ(AS4PB: anti-symmetric four point bending)試験を適用した。以後、非対称四点曲げ(AS4PB)試験に対して、モードIの試験を対称四点曲げ(S4PB: symmetric four-point bending)試験と呼ぶことにする。

4.2.2 非対称四点曲げ(AS4PB)試験

Figure 4.2(b)に示したAS4PB試験では、荷重点に対するノッチの位置(S_0)を変化させることにより、異なる応力拡大係数比の負荷条件を得ることができる。モードIおよびモードIIの応力拡大係数(K_I および K_{II})はそれぞれ、

$$K_I = (M/BW^{3/2})Y_I \quad (4.1)$$

$$K_{II} = (Q/BW^{1/2})Y_{II} \quad (4.2)$$

で示される。ここで、 M および Q はそれぞれ試験片に負荷される曲げモーメントおよびせん断力、 B および W はFig.4.1中に示したように試験片の幅および厚さ、 Y_I および Y_{II} は用いた試験片のモードIおよびモードIIにおける形状係数である。なお、 Y_I および Y_{II} はWangら⁽¹⁾によって求められており、本実験に用いた $a/W=0.5$ では、 $Y_I=11.12$ 、 $Y_{II}=1.838$ である。

M および Q を負荷荷重(P)およびノッチ位置(S_0)を用いて表すと、 M および Q は、

$$M = S_0(P/3) \quad (4.3)$$

$$Q = P/3 \quad (4.4)$$

と示すことができる。なお、モードIの試験における応力

拡大係数は、(4.1)式において、

$$M=S(P/2) \quad (4.5)$$

とすることにより、求めることができる。ここで、 S は四点曲げ試験における外スパン長さの1/4の値である。

ここでは、初期亀裂長さと実験より求められる最大荷重を用いて(4.1)～(4.5)式より算出した値をそれぞれの負荷様式下での臨界応力拡大係数とした。なお、本実験においては初期亀裂長さとして試験片に導入したノッチ長さを用いた。以下では、モードIおよびモードIIでの臨界応力拡大係数を K_{IC} 、 K_{IIC} とした。また、混合モードの場合には、Fig.4.3に模式的に示すように、破断時の応力拡大係数のモードI成分を K_I^* 、モードII成分を K_{II}^* で示した。

希望する混合モードにおいて試験を行うためには、Fig.4.3中に示したように、 K_I - K_{II} 平面において目的とする応力拡大係数比と K_I 軸の成す角を β_{eq} と置くと、

$$K_{II}/K_I = \tan \beta_{eq} \quad (4.6)$$

を満たすことが必要である。ここで、(4.1)～(4.5)式を(4.6)式に代入すれば、目的の応力拡大係数比を得るためには、

$$S_0 = W(Y_{II}/Y_I) / \tan \beta_{eq} \quad (4.7)$$

より求められる S_0 が試験片のノッチ位置となるように配置すればよいことがわかる。なお、応力拡大係数比と K_I 軸の成す角 β_{eq} は、混合モードを表すパラメータとして有用で

あるため、以後はこの値を用いて実験結果を議論することにする。

Fig.4.4(a)(b)に本実験を行うために作製した、(a)S4PB試験および(b)AS4PB試験の荷重点加治具を示す。いずれの装置においても、荷重点の曲率は2mmとし、荷重点間距離を決めるパラメータ(S)を10mmとした。すなわち、S4PB試験では、内スパン長さ20mm、外スパン長さ40mm、AS4PB試験においては、上下スパン長さ共に30mmである。なお、AS4PB試験装置では、(4.7)式より求められる S_0 を精度良く決定するため、マイクロメータヘッドによる位置合わせ治具を用いた。

試験片への負荷は、インストロン試験機(最大容量5kN)を用いて行い、クロスヘッド速度を 0.83×10^{-6} m/sとして、室温(293K)、大気中にてすべての試験を行った。

試験後の破面は、走査型電子顕微鏡(以後SEMとする)により観察を行った。また、破壊靱性試験に伴う CeO_2 - ZrO_2 の相変態の量を見積るため、試験後の破面に対しX線回折を行った。X線回折にはCu-K α 線を用い、加速電圧40kV、加速電流100mAとした。また、破面のノッチ近傍からの回折X線を調べるために、鉛箔を用いて測定箇所以外を覆い測定を行った。

4.3 実験結果

4.3.1 混合モード下での破壊靱性試験

Fig.4.5にAS4PB試験において β_{eq} を変化させた場合の破断荷重(P_c)の変化を示す。 P_c は β_{eq} が 15° ($K_{II}/K_I=0.27$)以後、モードII成分の増加と共にほぼ単調に増加する。ただし、 β_{eq} が 0° (モードII)では β_{eq} が 75° ($K_{II}/K_I=3.7$)の場合に比べ、や

や低い値を示した。

Fig.4.5 および S4PB 試験の結果をもとに、(4.1)~(4.5)式を用いて臨界応力拡大係数の計算を行った結果を Fig.4.6 に示す。図中、○は混合モードにより破断した際の応力拡大係数のモード I 成分 (K_{I}^*) を示し、●はモード II 成分 (K_{II}^*) を示す。純粋なモード I ($\beta_{cq}=0^\circ$) における臨界応力拡大係数 (K_{Ic}) は、 $\sim 8.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、純粋なモード II ($\beta_{cq}=90^\circ$) における臨界応力拡大係数 (K_{IIc}) は、 $\sim 5.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。 β_{cq} を増加させると、モード I 成分は単調に減少し、モード II 成分はほぼ単調に増加する。ただし、 75° ($K_{II}/K_{I}=3.7$) から 90° (モード II) においてはモード II 成分はわずかに減少した。 β_{cq} が 75° 付近でのモード II 成分の減少は、Fig.4.5 に示した破断荷重の変化と対応したものである。

4.3.2 破面観察

試験後の破断状況の β_{cq} 依存性を Fig.4.7 に示す。モード I ($\beta_{cq}=0^\circ$) においては、ノッチ先端から成長した亀裂が、マクロ的にはノッチの方向に真っ直ぐ進展して破断しているのに対し、 β_{cq} を 0° よりも大きくすると、図より明らかのように、亀裂進展方向がノッチ方向に対して角度をもって進展するようになり、ノッチの方向からの亀裂の進展方向の偏向の程度は β_{cq} の増加 (モード II 成分の増加) と共に増加する傾向にあった。

Fig.4.8 はモード II により破断した試験片の破面の状態を場所別に観察したものである。すべての破面には粒界破壊と粒内破壊が同時に観察される。しかし、注意深く見ると (a) に示したノッチ近傍では粒界破壊の割合が多いのに比べて、ノッチ先端からおよそ 1.5 および 4.0 mm 程度離れた (b) および (c) に示した部分では、粒内破壊の割合が明らか

に多くなっている。このように、破面の状態が場所により異なるのは、(b)から(c)の領域における亀裂の伝播が、不安定に生じたことによるものと推測される。

Fig. 4.9は Fig. 4.8(a)に示したノッチ先端近傍をさらに詳細に観察したものである。図中(a)は粒界破壊のみの部分であり、(b)は粒界破壊と粒内破壊が生じている部分である。(b)には粒界にマイクロクラックが見られるが、これ以外にもノッチ近傍には無数のマイクロクラックが観察された。いずれのマイクロクラックも、観察面における長さは結晶粒径と同程度であった。これらのマイクロクラックはノッチ先端への応力集中の際、主亀裂の進展に先立って、ノッチ先端近傍の粒界に発生したものであると考えられる。

モードIにより破断した試験片についても同様の破面観察を行ったが、Fig. 4.10に示すように、モードIとモードIIの間には、顕著な破面の相違は認められなかった。また、マイクロクラックの発生状況についてもモードIとモードII間に有意差は認められなかった。

4.3.3 破面のX線回折

モードIとモードIIにおける破壊の差異を検討するため、ノッチ先端近傍のX線回折を行った。Fig. 4.11に同一条件下で測定した試験前の試験片およびモードI、モードIIによる試験後の破面のX線回折パターンを示す。図中T, Mはそれぞれ正方晶ジルコニア($t\text{-ZrO}_2$)および単斜晶ジルコニア($m\text{-ZrO}_2$)より得られたピークを示している。試験前の試験片では、 $t\text{-ZrO}_2$ の(111), (002), (200)面のピークが観察されると共に、 $m\text{-ZrO}_2$ の($11\bar{1}$)面のピークが観察された。モードIにより破断した破面では、 $t\text{-ZrO}_2$ のピークが減少すると共に、 $m\text{-ZrO}_2$ の($11\bar{1}$)のピーク強度が大きく増加した。また、試験

前の試験片ではほとんど測定されなかった $m\text{-ZrO}_2$ の (111), (002), (020) などのピークも観察された。一方、モード II により破断した試験片では、モード I の場合に比べ正方晶の (111) 面のピークの比率の著しい低下が認められた。

次に、X線回折の結果を用いて、試験前の材料に対する破壊靱性試験後の破面における $t\text{-ZrO}_2$ から $m\text{-ZrO}_2$ への相対的な変態量 X を、以下の式を用いて試算した⁽²⁾。 X は、

$$X = [I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m] / [I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m + I(111)_t] \quad (4.8)$$

で与えられ、式中の $I(h, k, l)$ はそれぞれの指数における X 線回折強度 (cps 値) を示している。その結果、試験前の試験片においては、 $X = 0.22$ であったのに対し、モード I およびモード II の破壊靱性試験を行った破面では、それぞれ 0.56 および 0.65 であり、いずれの場合も破壊過程において相変態を生じていることがわかる。また、モード I とモード II を比較した場合、モード II の方が $t\text{-ZrO}_2$ から $m\text{-ZrO}_2$ への変態量が多いことがわかる。

4.4 考 察

Fig. 4.12 はモード I、モード II およびその混合モード下での破壊靱性試験の結果 (Fig. 4.6) を K_I^*/K_{IC} と K_{II}^*/K_{IC} の関係で整理したものである。図中各軸 (K_I^*/K_{IC} , K_{II}^*/K_{IC}) は、モード I の試験より得られた臨界応力拡大係数 (K_{IC}) により規格化した値であることを意味している。この図より、臨界応力拡大係数のモード I 成分は、モード II 成分が増加するに従い減少し、純粋なモード II における臨界応力拡大係数 (K_{IIc}) では、 $K_{IIc}/K_{IC} \sim 0.6$ とモード I に比べ低い値になることがわか

る。

これまでに提案されている脆性材料の破壊基準は、主応力を基準とするもの、歪みエネルギー密度を基準とするもの、歪みエネルギー解放率を基準とするものに大別できる。

主応力を基準とするものとしては、最大主応力説 (The maximum principal stress criterion)⁽³⁾がある。最大主応力説では、亀裂は亀裂先端に生ずる最も大きな最大主応力に垂直に進展するものと仮定される。ノッチ先端での $r-\theta$ 座標においては、 σ_{11} が最大主応力となることから、 $\sigma_{\theta\theta}$ が最も大きくなる角度 (θ_m) に亀裂が進展することになる。これより、 θ_m を用いて K_I と K_{II} の関係を、

$$K_{IC} = K_I \cos^3(\theta_m/2) - 3K_{II} \cos^2(\theta_m/2) \sin(\theta_m/2) \quad (4.9)$$

と示すことができる。

歪みエネルギーを基準とするものとしては、歪エネルギー密度説 (The strain energy density criterion)⁽⁴⁾が代表的である。歪エネルギー密度説では、歪エネルギー密度 (dW/dV) が、

$$dW/dV = (a_{11}(\theta) K_I^2 + 2 a_{12}(\theta) K_I K_{II} + a_{22}(\theta) K_{II}^2) / r \quad (4.10)$$

$$a_{11}(\theta) = (1 + \cos\theta)(k - \cos\theta) / 16\mu \quad (4.11)$$

$$a_{12}(\theta) = \sin\theta (2\cos\theta - k + 1) / 16\mu \quad (4.12)$$

$$a_{22}(\theta) = [(k+1)(1 - \cos\theta) + (1 + \cos\theta)(3\cos\theta - 1)] / 16\mu \quad (4.13)$$

のように示されるとき、 dW/dV が最小となるような角度 (θ_m) に亀裂が進展するという説である。ここで、 r および θ はノッチ先端を原点とした $r-\theta$ 座標系 ($\theta=0^\circ$ がノッチ方向と一致) であり、 μ はせん断弾性率である。また k は、ポア

ッソ比(ν)を用いて、

$$k = 3 - 4\nu \quad (\text{平面歪}) \quad (4.14)$$

$$k = (3 - \nu) / (1 + \nu) \quad (\text{平面応力}) \quad (4.15)$$

で与えられる。このような式より求められる θ_m と実験より求められるモードIの臨界応力拡大係数 K_{IC} を用いて、

$$K_{IC} = [16\mu \{a_{11}(\theta_m) K_I^2 + 2a_{12}(\theta_m) K_I K_{II} + a_{22}(\theta_m) K_{II}^2\} / 2(k-1)]^{1/2} \quad (4.16)$$

で示される破壊条件により破壊時の K_I および K_{II} が決定されるという仮説が、歪エネルギー密度説である。

エネルギー解放率を基準とする破壊基準には、亀裂の進展方向が初期亀裂面と同じ平面上に進展する場合(Coplanar crack extension)⁽⁵⁾と、初期亀裂とは異なる面に亀裂が進展する場合(Non-coplanar crack extension)⁽⁶⁾⁽⁷⁾の基準がある。本実験の場合には、Fig.7より明らかなように、初期亀裂の面と進展した亀裂面とは異なることから、後者の基準を用いるのが適当である。初期亀裂と異なる面に亀裂が進展した場合の歪みエネルギー解放率説(The non-coplanar strain energy release rate criterion)では、歪みエネルギー解放率が最大となるような方向に亀裂が進展するものと仮定され、ある臨界の歪みエネルギーとなったときに亀裂進展を開始する。モードIおよびモードIIの混合モード下では、

$$K_{IC} = \{b_{11}(\theta_m) K_I^2 + b_{12}(\theta_m) K_I K_{II} + b_{22}(\theta_m) K_{II}^2\}^{1/2} \{(1 - \theta_m / \pi) / (1 + \theta_m / \pi)\}^{3m/\pi} \quad (4.17)$$

$$b_{11}(\theta_m) = 4(1 + 3\cos^2\theta_m) / (3 + \cos^2\theta_m)^2 \quad (4.18)$$

$$b_{12}(\theta_m) = 32 \sin\theta_m \cos\theta_m / (3 + \cos^2\theta_m)^2 \quad (4.19)$$

$$b_{22}(\theta_m) = 4(9 - 5\cos^2\theta_m)/(3 + \cos^2\theta_m)^2 \quad (4.20)$$

と示すことができる。

Fig.4.12中には、実験より得られた結果と共に上記3種類の破壊基準を示した。これらを実験値と比較すると、実験値は最大主応力説および歪みエネルギー解放率説と一致している。ただし、モードII成分が多い領域では最大主応力説による破壊曲線よりも低い値で破壊を生ずるようになり、モードIIでは $K_{IIc}/K_{Ic} \sim 0.6$ と顕著に低い値を示した。一方、歪みエネルギー解放率説では、すべての領域において実験結果とほぼ一致している。

Fig.4.13には Fig.4.7より測定した亀裂進展角度と、実験結果と一致した最大主応力説および歪みエネルギー解放率説より予想される亀裂進展角度を示した。図より、亀裂進展角度については、モードIが支配的な領域では最大主応力説より予想される亀裂進展角度と良く一致する。しかし、モードIIが支配的な領域では、実験より求められた亀裂進展角度はおよそ 53° であり、応力拡大係数比(K_I/K_{II})が変化してもほとんど変化しない。従って、モードIIが支配的な領域では、亀裂進展角度についても実験より求められた角度と最大主応力説より予想される角度が異なっている。この傾向は、歪みエネルギー解放率説の場合も同様である。

従来報告されている Si_3N_4 ⁽⁸⁾, Al_2O_3 ⁽⁹⁾, ガラス⁽¹⁰⁾などの相変態を伴わない脆性材料において K_{IIc}/K_{Ic} は $0.8 \sim 1.0$ であることを考え合わせると、本実験で得られた K_{IIc}/K_{Ic} はおよそ 0.6 であるので、相変態を伴わない脆性材料とは異なる挙動を示しているものと考えられる。このように、従来報告されたセラミックスの K_{IIc}/K_{Ic} 値に比べ、 CeO_2-ZrO_2 が低い K_{IIc}/K_{Ic} 値

を示した原因としては、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の高靱化機構と外力の負荷モードの関係が考えられる。モードIにおいて相変態を生ずると、Fig.4.14(a)に模式的に示すように、変態に伴う膨張歪みにより亀裂に対し圧縮応力が作用し、応力遮蔽効果による高靱化が期待できる⁽¹¹⁾。モードIIにおいても、X線回折の結果より明らかなように、モードIと同程度またはそれ以上に相変態を生じている。このため、モードIの場合同様、相変態に伴う膨張歪みによって亀裂面への圧縮応力が作用するものと考えられる。ところがモードIIの場合、外力によるせん断応力が亀裂面に対して作用する方向と、相変態に伴う圧縮応力が亀裂面に対して作用する方向が異なるため、モードIの場合のように外力を直接打ち消す方向に作用しない。このため、モードIIにおいてはモードIの場合ほど高靱化が期待できないことが予想される。

ノッチ先端近傍に多数観察されたマイクロクラックについても相変態による高靱化と同様の状況が考えられる。すなわち、マイクロクラックによる高靱化も、相変態同様、マイクロクラックの生成に伴う体積膨張による亀裂面への圧縮力が高靱化に寄与するものと考えられている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。従って、マイクロクラックの生成も、相変態同様、モードIIに対する高靱化はモードIに比べて小さいものと考えられる。

以上のように、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ において応力遮蔽効果が応力拡大係数のモードI成分において優位に作用すると仮定した場合、本実験の結果のように相変態を伴わない脆性材料に比べ、低い K_{IC}/K_{IC} 値を示すものと考えられる。すなわち、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ においてはモードIIの変形において相変態が高靱化に寄与しないか、またはその効果が少ないことになる

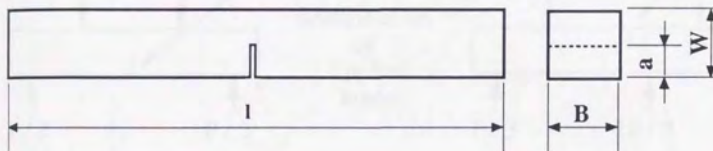
結論される。

4.5 結言

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ のモード I, モード II およびこれらの混合モードでの破壊靱性試験を行った。その結果、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の $K_I\text{-}K_{II}$ 平面上における破壊曲線は、歪みエネルギー解放率説および最大主応力説による破壊基準と一致した。ただし、モード II 成分が大きな領域では、最大主応力説による破壊基準よりも低い値を示した。さらに、モード II においては $K_{IIC}/K_{IIC} = 0.6$ であり、従来報告されているセラミックスの値に比較して低い値を示した。この原因としては、モード II においては相変態による高靱化への寄与が少ないことが推定された。

参考文献

- (1) K.J.Wang, C.L.Hsu and H.Gao : *Proc.4th Int.Conf.Fracture*, Waterloo, 4 (1977), 123
- (2) D.B.Marshall, M.R.James: *J.Am.Ceram.Soc.*, 69 (1986), 215
- (3) F.Erdogan and G.C.Sih : *J.Basic Engng.*, 85 (1963), 519
- (4) G.C.Sih : *Int. J. Fracture*, 10 (1974), 305
- (5) P.C.Paris and G.C.Sih: *in ASTM STP 381.*,
American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1956.
- (6) M.A.Hussain, S.L.Pu, and J.Underwood: *in Fracture analysis, ASTM STP 560.*,
American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1974.
- (7) M.Ichikawa and S.Tanaka: *Int.J.Fract.*, 18 (1982) 19
- (8) J.J.Petrovic : *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985), 348
- (9) S.Suresh, C.F.Shih, A.Morrone, and N.P.O'Dowd : *ibid.*, 73(1990), 1257
- (10) D.Singh and D.K.Shetty : *ibid.*, 73 (1990), 3597
- (11) R.McMeeking and A.G.Evans: *ibid.*, 65 (1982), 242
- (12) A.G.Evans and K.T.Faber: *ibid.*, 67 (1984), 255
- (13) J.W.Hutchinson: *Acta Metall.*, 35 (1987), 1605



$l = 50 \text{ mm}, W = 5 \text{ mm}, B = 5 \text{ mm}$

$a / W = 0.5 \text{ (} a = 2.5 \text{ mm)}$

Fig.4.1 Geometry and dimension of SEN (single - edge - notched) specimen.

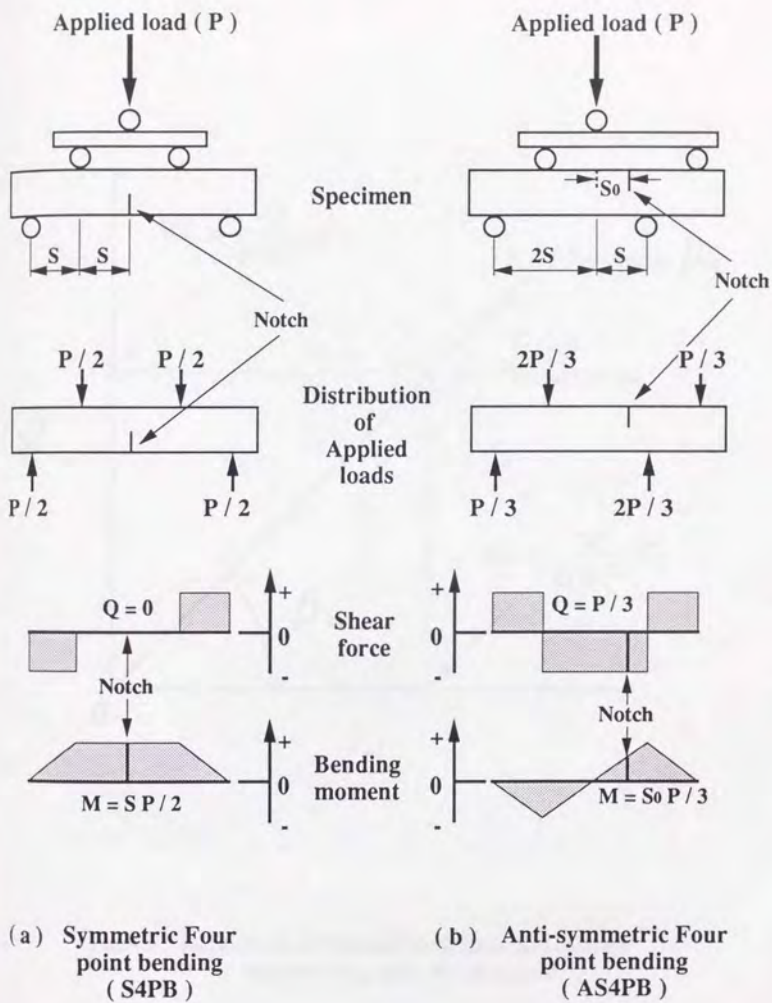


Fig. 4.2 Distribution of shear force and bending moment in the symmetric four point bending (S4PB) test and anti-symmetric four point bending (AS4PB) test.

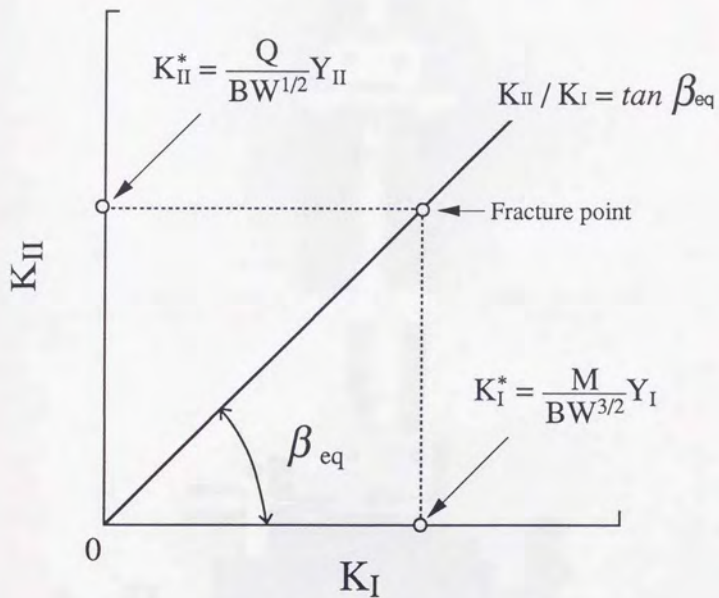


Fig.4.3 Definitions of fracture toughness and relation between β_{eq} and K_I - K_{II} ratio.

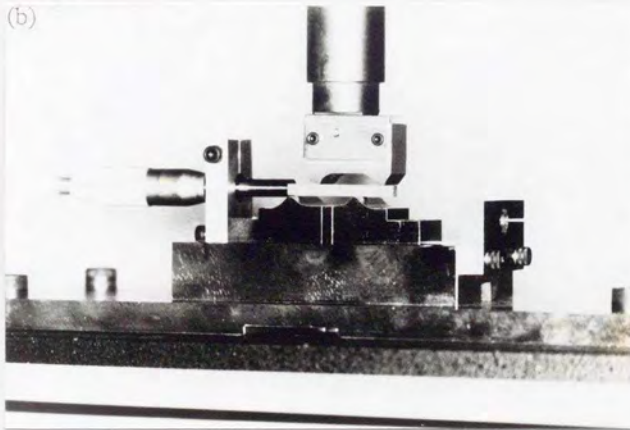
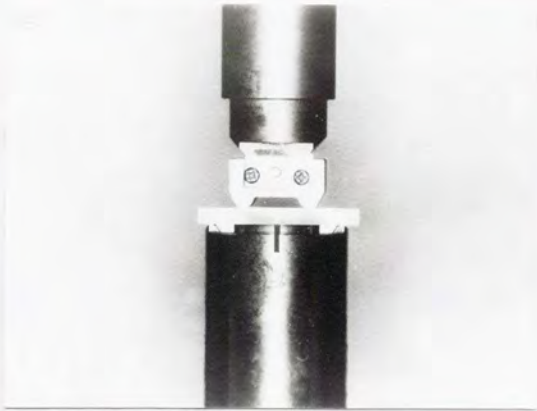


Figure 4.4 Photographs of testing apparatuses.

(a) Symmetric four point bending (S4PB) test,

(b) Anti-symmetric four point bending (AS4PB) test.

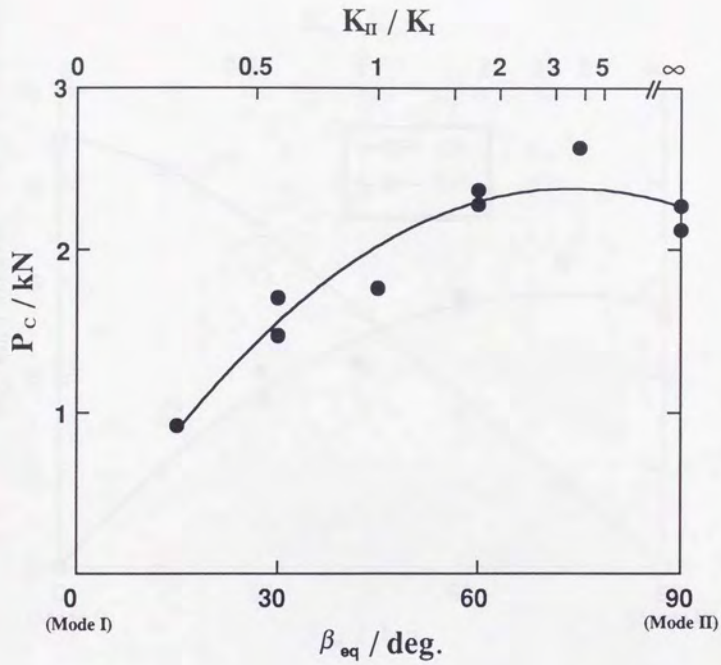


Fig.4.5 Effect of loading angle (β_{eq}) on failure load (P_c) in mixed mode (mode I + mode II) fracture toughness test.

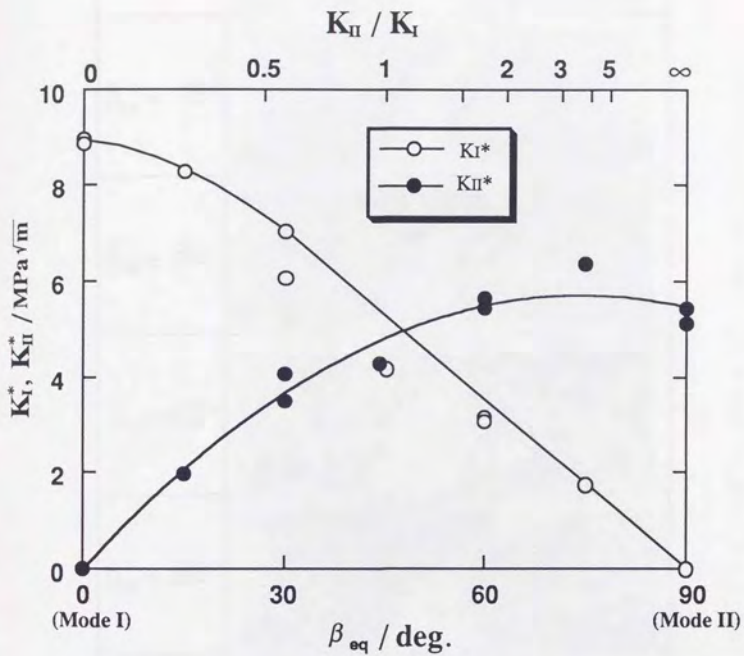
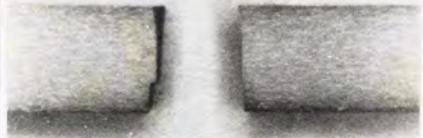

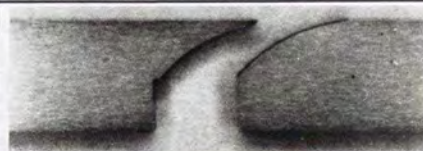
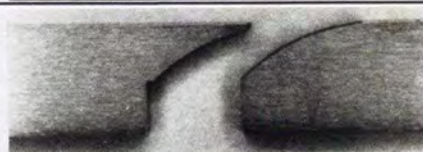

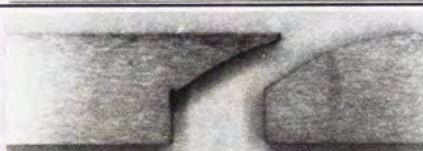



Fig.4.6 Effect of loading angle (β_{eq}) on mode I and mode II components (K_I^* and K_{II}^*) of fracture toughness for $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

β_{eq}	Fracture Appearance
$\beta_{eq} = 0^\circ$	
$\beta_{eq} = 15^\circ$	
$\beta_{eq} = 30^\circ$	
$\beta_{eq} = 45^\circ$	
$\beta_{eq} = 60^\circ$	
$\beta_{eq} = 75^\circ$	
$\beta_{eq} = 90^\circ$	

5 mm

Fig.4.7 Effect of loading angles (β_{eq}) on crack extension angles during S4PB and AS4PB test.

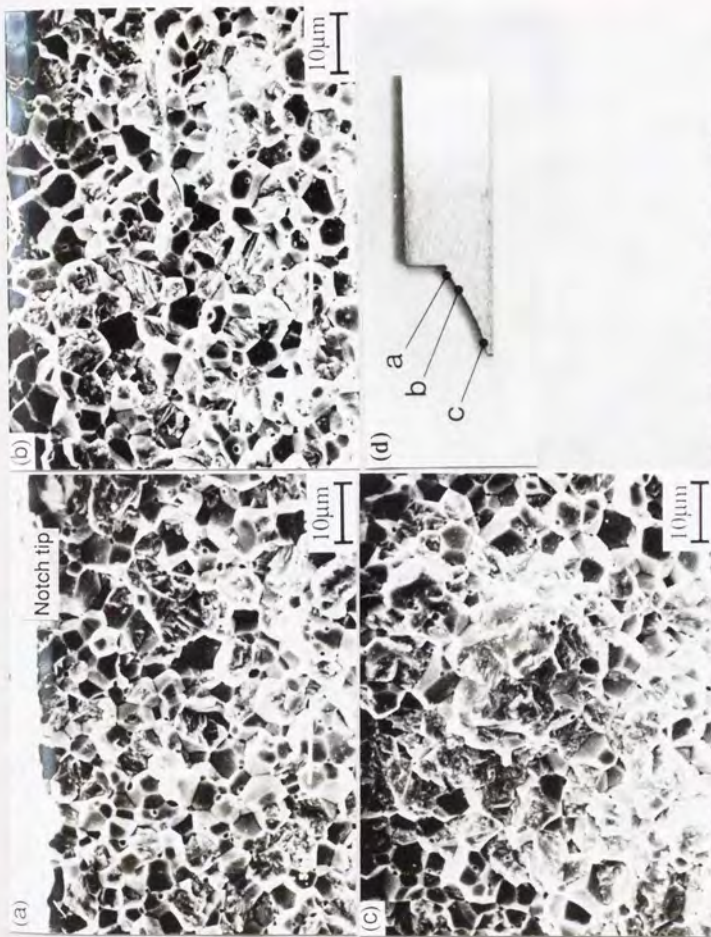


Fig.4.8 Fracture surface of CeO₂-ZrO₂ under mode II loading condition.

(a) Fracture surface corresponding to "a" in (d) (notch tip),

(b) Fracture surface corresponding to "b" in (d),

(c) Fracture surface corresponding to "c" in (d),

(d) Observed points.

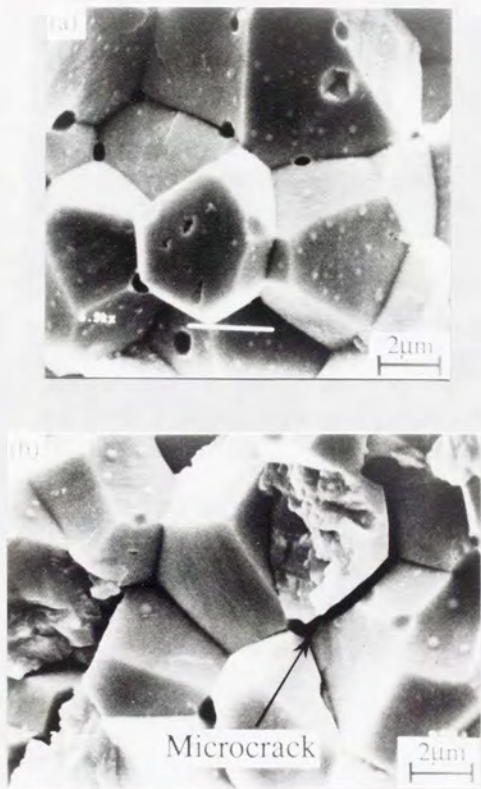


Fig.4.9 Fracture surface of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ around the notch tip under mode II loading condition.
(a) Intergranular failure,
(b) Transgranular and Intergranular failure with microcrack.

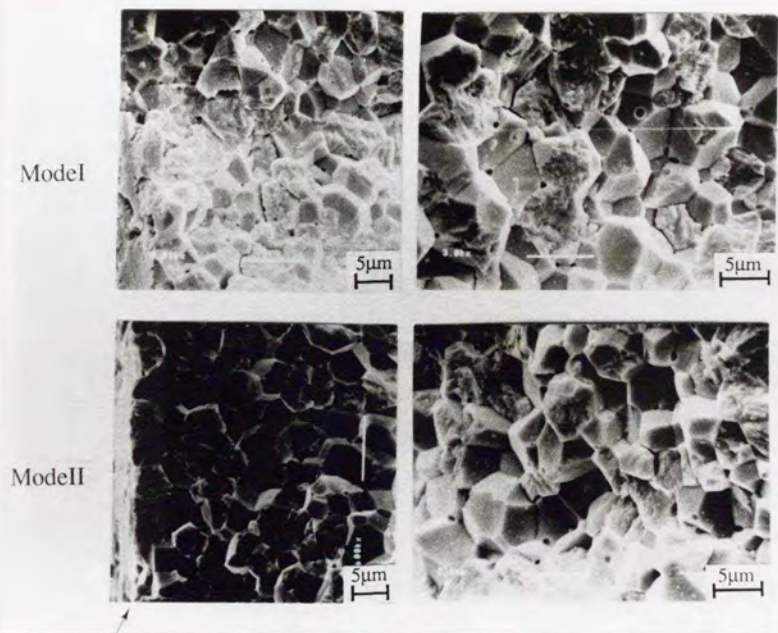


Fig.4.10 Comparison of fracture surface between under mode I and mode II loading conditions.

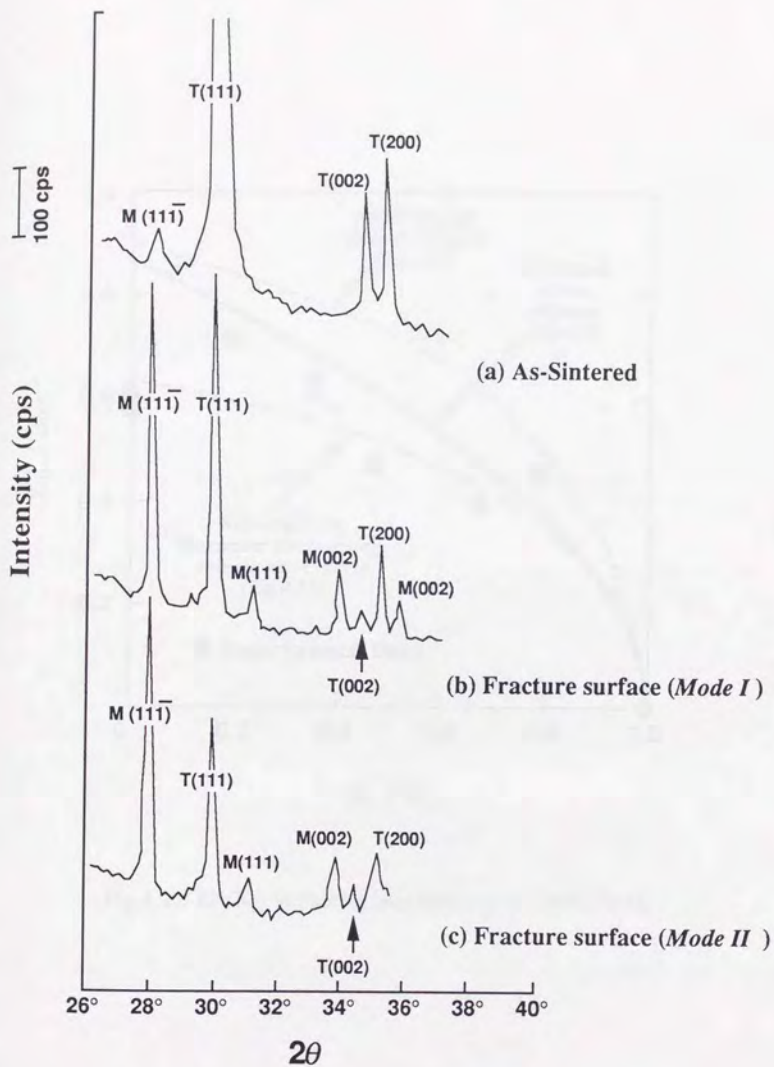


Fig.4.11 X-ray diffraction profile of fracture surface around the notch tip of CeO_2-ZrO_2 .

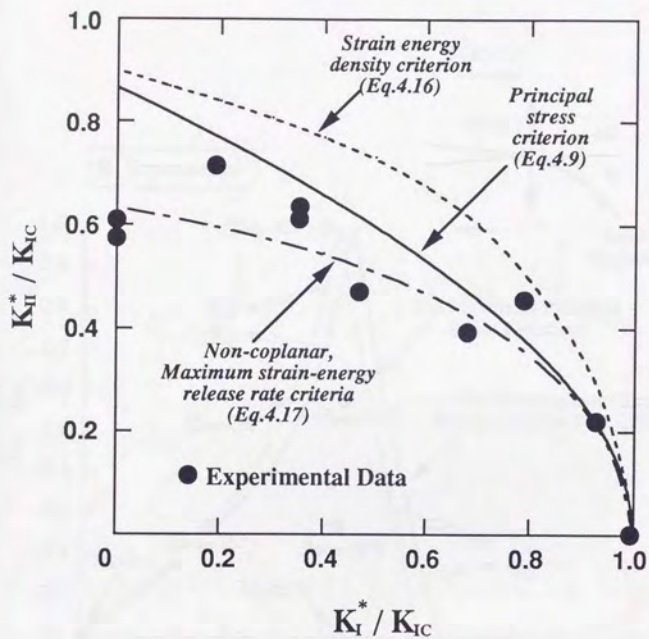


Fig.4.12 K_I^* / K_{IC} versus K_{II}^* / K_{IC} relation of CeO_2-ZrO_2 .

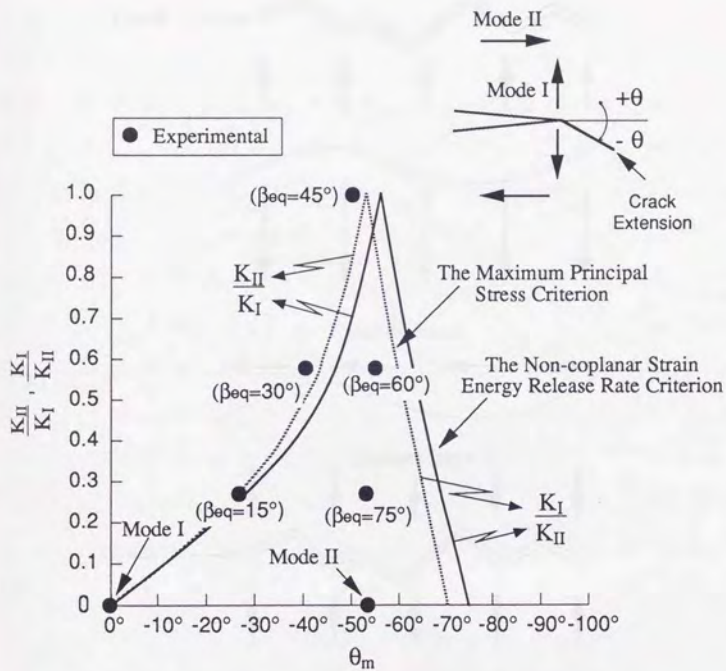


Fig.4.13 Fracture angle of CeO₂-ZrO₂ under mode I, mode II and mixed mode condition.

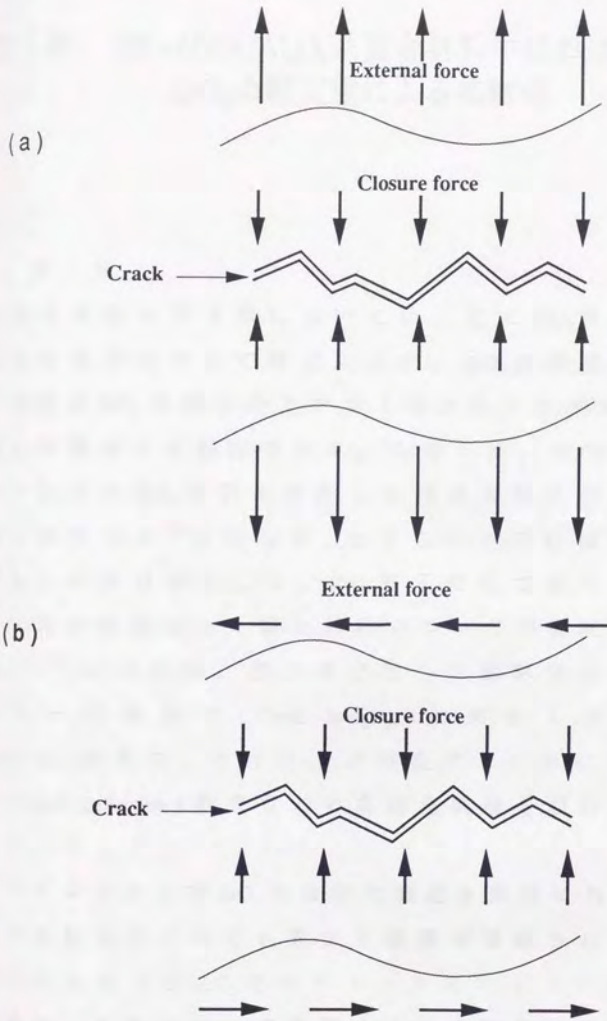


Fig. 4.14 Schematic drawings of effect of closure force.
 (a) mode I loading condition
 (b) mode II loading condition

第5章 SiC_w/ZrO₂/Al₂O₃系複合材料中における ZrO₂の相変態による高靱化

5.1 緒言

第2章から第4章においては、主にZrO₂単体における高靱化の機構について検討したが、ZrO₂の相変態による高靱化機構はZrO₂単体ばかりでなくセラミックス中にZrO₂粒子を分散した場合にも期待できる。このため、セラミックマトリックス中にZrO₂粒子を分散した複合材料についての研究も行われている⁽¹⁾。さらに、セラミックスの靱性をより高くすることを目的として、ZrO₂粒子だけでなくセラミックスウイスカを添加した複合材料についての研究も行われている^{(2) (3)}。これは、第1章で示した高靱化機構のうちウイスカーの橋架け(Crack bridging)効果およびプルアウト(Pull-out)効果や、ウイスカが存在することによる亀裂の偏向(Crack deflection)効果などの高靱化機構を期待するものである⁽⁴⁾。

ウイスカおよびZrO₂の高靱化機構を同時に利用する場合、その高靱化がそれぞれ異なる機構で達成される。しかし、ウイスカおよびZrO₂をセラミックスマトリックス中に同時に添加した場合の、相変態による高靱化の寄与に関する系統的な研究は少ない。そこで本章では、アルミナマトリックスを体積率20%のSiCウイスカー(SiC_w)により強化し、さらにZrO₂粒子を添加した複合材料(以後SiC_w/ZrO₂/Al₂O₃とする)についてその破壊挙動を検討した。その際、ZrO₂体積率を変化させることにより、多相系における応力誘起相変態の

高靱化への寄与について検討した。

さらに、第4章で述べたように、 ZrO_2 単体のモードII負荷条件下における破壊挙動は相変態による高靱化を伴わない材料とは異なることから、本章においてもモードIIの破壊靱性試験を行い、その挙動についても合わせて検討した。

5.2 実験方法

実験に用いた材料はリケン(株)製の $SiC_w/ZrO_2/Al_2O_3$ 複合材料であり、ホットプレス法により作製されたものである。 SiC_w は全ての試料において体積率20%であり、Fig.5.1に示すように(a)に示したホットプレスの加圧軸と垂直な面ではほぼランダムに配向している。一方、(b)に示した加圧軸と平行な方向では繊維状のウイスカはほとんど観察されない。これより、本実験に用いた複合材料中では SiC_w がほぼ2次元ランダムに配向していることがわかる。また、Fig.5.2は本複合材料において ZrO_2 の体積率が20%の場合の走査型電子顕微鏡による観察結果であり、図中白い部分が ZrO_2 である。図より、サブミクロンの粒径を持った ZrO_2 が均一に分散していることがわかる。

ホットプレス後のディスク状の材料より、ダイヤモンドカッターを用いて $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}$ の角柱を切り出した。その後、 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより最終研磨を行い、Fig.5.3に示すような幅およそ $150 \mu\text{m}$ のノッチを導入してSEN (Single-edge-notched) 試験片とした。なお、ノッチ導入方向はすべての試験片において、図中に示したように、ホットプレスの際の加圧軸に垂直な方向とし、ノッチ長さ(a)の厚さ(W)に対する比(a/W)は $a/W \sim 0.5$ で一定とした。

モードIおよびモードIIの破壊靱性は、第4章で用いた

方法と同様であり、それぞれ S4PB(SENB) 試験および AS4PB 試験¹を適用した。なお、本実験においても、ノッチ長さ²と試験時の最大荷重より求められる応力拡大係数を破壊靭性値として定義する。

5.3 実験結果

5.3.1 モード I およびモード II における破壊挙動

Fig. 5.4 には ZrO_2 の体積率を変化させた場合の、モード I およびモード II の破壊靭性試験における代表的な荷重-荷重点変位曲線を示す。(a) に示したモード I においては、 ZrO_2 の体積率によらず全ての試験片において線型弾性的な挙動を示し、そのまま最終破断に至っている。また、破断荷重は ZrO_2 の体積率が増加するに従い増加する傾向にあった。一方、(b) に示したモード II では、モード I の場合同様最終破断まで直線的に変化するが、 ZrO_2 の体積率が変化しても破断荷重に有意差は認められない。

試験後の試験片は、Fig. 5.5 (a) に示すように、モード I においてはノッチ先端からノッチの延長線上に亀裂が進展している。一方、Fig. 5.5 (b) に示したモード II により試験を行った場合には、マクロ的には亀裂はノッチ方向とおよそ 65° 程度の角度をもって進展している。

<脚注>

モード II において本試験方法を適用した場合、巨視的な亀裂は初期切り欠きの延長線上には進展しない。また、用いた材料は R 曲線挙動をとり、最大荷重以前でノッチ先端に損傷領域が形成されるものと考えられる。従って、本実験より求められるモード II における臨界応力拡大係数は、厳密には破壊力学で言うところの "モード II 平面歪み破壊靭性値 (K_{II0})" を与えるものではなく、切り欠き存在下においてモード II 負荷を行った場合の破壊挙動を検討するものである。

Fig. 5.6 はモード I およびモード II 破壊靱性試験の破断荷重をもとに、第4章において示した(4.1)～(4.5)式を用いて、それぞれのモードにおける破壊靱性値の ZrO_2 の体積率依存性を示したものである。また、図中のプロットは得られた破壊靱性値の平均値を示し、同時に示した誤差範囲は得られた値の最大値および最小値を示している。

モード I における破壊靱性値は、 ZrO_2 体積率の増加と共に直線的に増加し、 ZrO_2 の体積率が0%のものではおよそ $8.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であったものが、20%ではおよそ $10.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を示した。すなわち、体積率20%の ZrO_2 を添加することにより破壊靱性値は $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 向上している。これに対し、モード II における破壊靱性値は ZrO_2 体積率には無関係にほぼ一定値を示し、その値はおよそ $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。

5.3.2 破面観察

Figs. 5.7, 5.8 は、それぞれモード I およびモード II により試験を行った試料の破面をSEM観察した結果を示したものであり、図中の V_{ZrO_2} は ZrO_2 の体積率を示している。なお、観察はノッチ先端部より十数 μm 以内の破面について行った。

Fig. 5.7 に示したモード I により破断した試料では、 ZrO_2 の体積率によらず、 SiC_w のブルアウトが多く観察された。また ZrO_2 の体積率が変化しても、ブルアウトした SiC_w の量に有意差は認められない。一方、Fig. 5.8 に示したモード II により破断した試料では、ブルアウトしているウイスカはほとんど観察されない。これより、モード II では繊維がブルアウトせず破断しているものと推測される。また、モード II の破面では ZrO_2 の体積率によらず、モード I に比較してマトリックス部分の凹凸が小さい傾向にある。さらに、モード I およびモード II のいずれの場合においても、 ZrO_2 の体積

率の増加に伴い破面に見られる結晶粒単位の凹凸が小さくなっている。これは、 ZrO_2 の体積率の増加に伴い、マトリックスである Al_2O_3 の粒径が小さくなっているためと推測される。

5.4 考 察

本実験に用いた複合材料は、 SiC_w および ZrO_2 を分散した複合材料であり、それぞれ異なる機構により高韌化を達成するものと考えられている。

ウイスカを分散することにより生ずる高韌化機構として考えられているものとしては、前述のようにウイスカのブリッジング効果⁽⁵⁾⁽⁶⁾や、ブルアウト効果⁽⁵⁾などがある。また、マイクロクラックの生成により亀裂周囲に膨張歪が残留した領域を形成する場合、周囲からの拘束により亀裂面を閉じる力が作用する⁽⁷⁾。以上の機構は第1章にも述べたように応力遮蔽効果と呼ばれ、亀裂先端における応力拡大係数に対する外力の寄与を低下させる効果がある。一方、亀裂進展の抵抗となる効果として、亀裂の進展の障害物が存在した場合に亀裂先端が湾曲するクラックボウイング⁽⁸⁾や、亀裂の進展方向が偏向（ディフレクション）することにより破面の表面積の増加および荷重モードの変化に伴い高韌化される機構などが考えられる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。これらの高韌化機構の中で、ウイスカを分散した複合材料の場合の強化機構としては、ブルアウト、ブリッジングおよびディフレクションが主に作用していると言われている⁽⁴⁾。

本実験の場合、 SiC_w の体積率は一定で20%であること、および破面のSEM観察よりウイスカのブルアウト量に ZrO_2 の体積率依存性がなかったことから、 SiC_w が関与する高韌

化機構は ZrO_2 の体積率によらずほぼ同等であったものと考えられる。そこで以下では、主に ZrO_2 の相変態による高靱化への寄与について考察する。

5.4.1 モードIにおける高靱化挙動

第2章で述べたように、MacMeekingら⁽¹⁰⁾による相変態の高靱化理論によれば、相変態に伴う高靱化に対する寄与 (ΔK) の飽和値 ($\langle \Delta K \rangle$) として、

$$\langle \Delta K \rangle = -0.22 E e^* H^{1/2} / (1-\nu) \quad (2.13)$$

を与えている。ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 H は相変態層の幅である。また、 e^* は ZrO_2 単体の場合には、 ZrO_2 の変態歪み (e^T) および変態した ZrO_2 の体積率 (V_{ZrO_2}) を用いて、

$$e^* = V_{ZrO_2} e^T \quad (2.12)$$

のように示すことができる。ここでは、実験より求められる破壊靱性値と (2.13) 式より求められる $\langle \Delta K \rangle$ を用いて ZrO_2 の相変態に伴う高靱化への寄与を見積った。

ここで、第1章の Fig. 1.3 で述べたように R 曲線挙動を取る材料では実験より求められる破壊靱性値が R 曲線の形状に依存する。このため、(2.13) 式に示した飽和値と実験より求められる破壊靱性値は必ずしも一致しない。しかし、本実験に用いた複合材料では、前述のように SiC_w による高靱化への寄与が同等と見なせること、およびそれぞれの複合材料における破壊靱性値の差が ZrO_2 の相変態という同一の高靱化機構によることなどから、実験より求められる破壊

弱性値と $\langle \Delta K \rangle$ が対応するものと考え、(2.13)式を適用した。

MacMeckingらの解析においては ZrO_2 中における ZrO_2 の相変態であるため、(2.12)式のように e^* を見積ることが可能であったが、本実験の場合のように、 SiC_w 、 Al_2O_3 などのような弾性率の異なる媒体中に ZrO_2 粒子が分散している場合には、(2.12)式では正しい e^* を与えない。また、(2.13)式中で用いる E は複合材料としてのヤング率を用いることが必要である。そこで、ここでは e^* および E を求める方法として、Eshelby⁽¹²⁾の示した等価介在物法を適用した。なお、計算に際しては変態領域中に含まれる ZrO_2 粒子は全て相変態するものとして計算を行った。

Fig. 5.9は、実験より求められる ZrO_2 の添加に伴う破壊韌性値の向上 ΔK と、計算より求められる $\Delta K/\sqrt{H}$ を比較したものである。なお、実験より求められる ΔK は、モードI破壊韌性試験の結果を用いて、

$$\Delta K = K(V_{ZrO_2}) - K(V_{ZrO_2}=0) \quad (5.1)$$

より求めた。ここで、 $K(V_{ZrO_2})$ は ZrO_2 の体積率が V_{ZrO_2} の場合の破壊韌性値を示している。

図より実験値と計算値は直線関係にあり、強い相関が認められる。また、 H が材料によらず一定と仮定した場合[†]、変態領域の幅(H)を見積ると $H \sim 1 \mu m$ 程度であると推測される。

<脚注>

付録1に示すように、実際には変態領域の幅(H)はR曲線における亀裂進展開始の応力拡大係数に依存して変化する。このため、厳密には一定と見なすことはできず、実験と解析結果より見積った H は、亀裂進展開始の応力拡大係数の変化に対応した誤差を含んでいる。

5.4.2 モードIIにおけるZrO₂添加効果

モードIIにおいても、モードIの場合同様にZrO₂の相変態が高靱化に及ぼす影響の理論的解析を試みた。モードIIにおける高靱化を見積るためには、第1章で示した、

$$\Delta K = \int_{S_T} \mathbf{T} \cdot \mathbf{h} \, ds \quad (1.3)$$

における重み付け関数(h)⁽¹¹⁾を、モードIIに対して求めることが必要である。ここでは、Riceの示した方法⁽¹³⁾に従い付録2に示すようにモードIIに対する重み付け関数(h^{II})を求めた。その結果h^{II}は、以下のように示すことができる。

$$\begin{pmatrix} h_x^{\text{II}} \\ h_y^{\text{II}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi(1-\nu)}r} \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2}(2-2\nu+\cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}) \\ \cos \frac{\theta}{2}(1-2\nu+\sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}) \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

ここで、h_x^{II}およびh_y^{II}はh^{II}のxおよびy成分であり、νは媒体のポアソン比である。また、座標系は亀裂先端を原点とする極座標系(r,θ)を用いている。以下では、(5.2)式と(1.3)式を用いてモードII下での相変態による高靱化への寄与を見積った。

計算より、変態領域がモードIとモードIIで同様と仮定した場合[†]、Fig.5.10に示すように、モードIIでの相変態による高靱化は、モードIに比べ34%程度と小さいことが明

<脚注>

計算に際しては、モードII下での相変態領域は明かでないため、第一次近似としてモードIと同様の変態領域の存在を仮定して計算を行った。また、本解析では亀裂の進展は初期亀裂面と同一平面上としているため、必ずしも実験結果を模擬しているとは言い難い。しかし、モードII荷重条件下での実験結果は本解析の結果を挙動を反映するものと考えられる。

かとなった。実験結果においては、たとえば $V_{ZrO_2} = 20\%$ の場合にモードIにおける相変態に伴う破壊靱性値の増加が $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であったことから、解析結果を用いてモードIIにおける高靱化を見積るとおよそ $0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。一方、本実験において得られた、モードII下における破壊靱性値は、 $V_{ZrO_2} = 20\%$ においておよそ $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 程度のばらつきがある。従って、解析結果は実験結果のばらつきの範囲内にあり、実験結果と解析結果は一致していると考えることができる。

以上の結果より、 ZrO_2 の応力誘起相変態においては、モードIの荷重条件に比べモードII下での高靱化に対する寄与が小さいことが実験的・理論的に明かとなった。これは、前章において、 ZrO_2 単体の K_{IIc} / K_{Ic} の比が応力誘起相変態を伴わない脆性材料に比較して低い値を示した要因を、相変態による高靱化の外力負荷様式の違いによるものである、とした推論を裏付けるものと考えることができる。

5.5 結 言

SiC ウィスカおよび ZrO_2 粒子を分散した Al_2O_3 をマトリックスとする複合材料において、 ZrO_2 粒子の体積率を変化させた複合材料のモードIおよびモードII荷重条件下における破壊靱性試験を行うことにより、以下の結論を得た。

- (1) モードIの試験においては、 ZrO_2 の体積率が増加するに伴い破壊靱性値が増加し、体積率0%では $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であったものが、体積率20%においては $10.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を示し、 ZrO_2 の添加により約 $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 高靱化された。
- (2) 等価介在物法により複合材料中で相変態を生じた場合の膨張歪みを求め、これをもとにMcMeekingらの解析を適用した結果、実験結果と理論的解析結果にはよい相関

があった。その際、解析結果をもとに見積った相変態領域幅はおよそ $1\mu\text{m}$ であった。

- (3) Riceの方法に従い、モードII下での重み付け関数を求め、モードIの場合同様に理論的解析を行った結果、 ZrO_2 の相変態によるモードIIの高靱化への寄与はモードIに比べ小さく、モードIの34%程度である。
- (4) モードIIの解析結果とモードIの実験結果を用いて相変態のモードIIに対する寄与を見積ると、およそ $0.7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と小さな値であり、実験より求められたモードII下での挙動と一致する。

参考文献

- (1) N.Claussen : *J.Am.Ceram.Soc.*, **59** (1976) 49
- (2) P.F.Becher and T.N.Tiegs : *ibid.*, **70** (1987) 651
- (3) K.Ikeda and T.Kishi : *Eng.Fract.Mech.*, **40** (1991), 801.
- (4) M.Bengisu, O.T.Inal and O.Tosyali : *Acta metall.*, **39** (1991) 2509
- (5) P.F.Becher, C.-H.Hsueh, P.Angelini and T.N.Tiegs : *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** (1988) 1050
- (6) G.H.Campbell, M.Rühle, B.J.Dalgleish and A.G.Evans : *ibid.*, **73** (1990) 521
- (7) A.G.Evans and K.T.Faber : *ibid.*, **67** (1984) 255
- (8) K.T.Faber and A.G.Evans : *Acta metall.*, **31** (1983) 565
- (9) H.Liu, K.L.Weisskopf and G.Petzow : *J.Am.Ceram.Soc.*, **72** (1989) 559
- (10) R.M.McMeeking and A.G.Evans : *ibid.*, **65** (1982) 242
- (11) H.F.Bueckner : *Z.angew.Math.Mech.*, **50** (1970) 529
- (12) J.D.Eshelby : *Proc.R.Soc.London, Ser.A*, **241**(1957) 376
- (13) J.Rice : *Int.J.Solids Structures*, **8** (1972)751

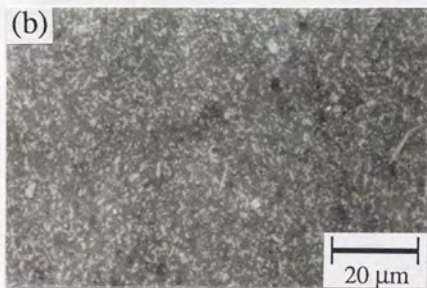


Fig.5.1 Optical micrograph of $\text{SiC}_w / \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ composite ($V_{\text{ZrO}_2} = 20\%$)
(a) perpendicular to hot-press direction, (b) parallel to hot-press direction.

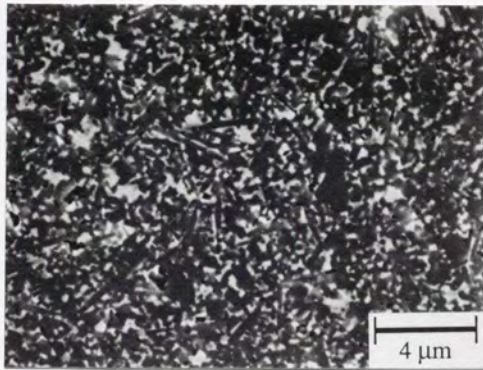


Fig.5.2 Scanning electron micrograph of
SiC_w / ZrO₂ / Al₂O₃ composite (V_{ZrO₂} = 20 %)

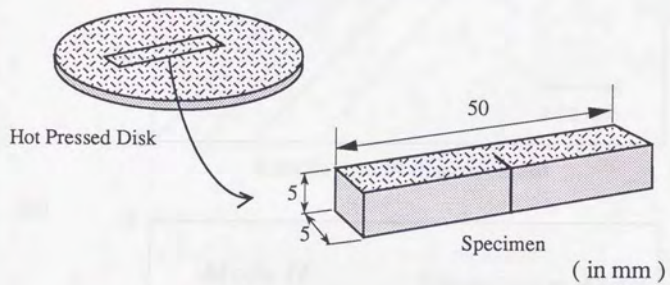


Fig.5.3 Single-edge-notched (SEN) Specimen

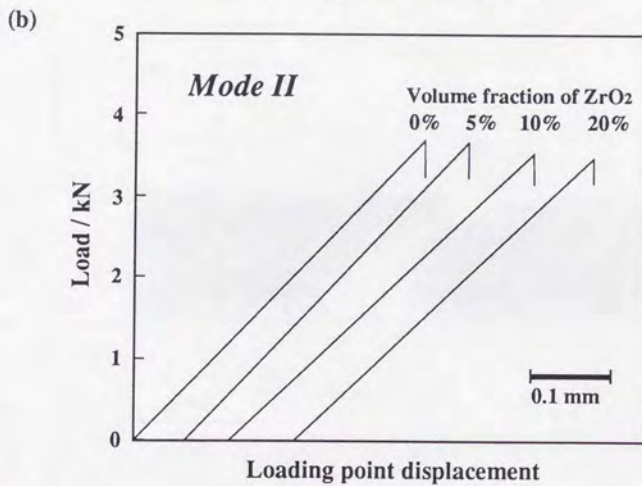
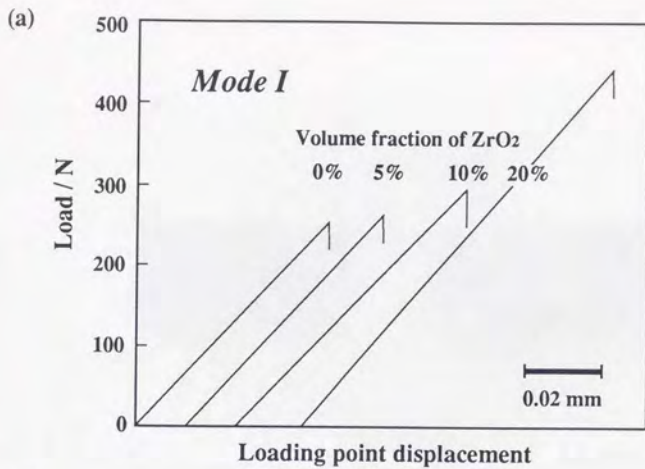


Fig.5.4 Typical load versus loading point displacement curve of $SiC_w / ZrO_2 / Al_2O_3$ composites

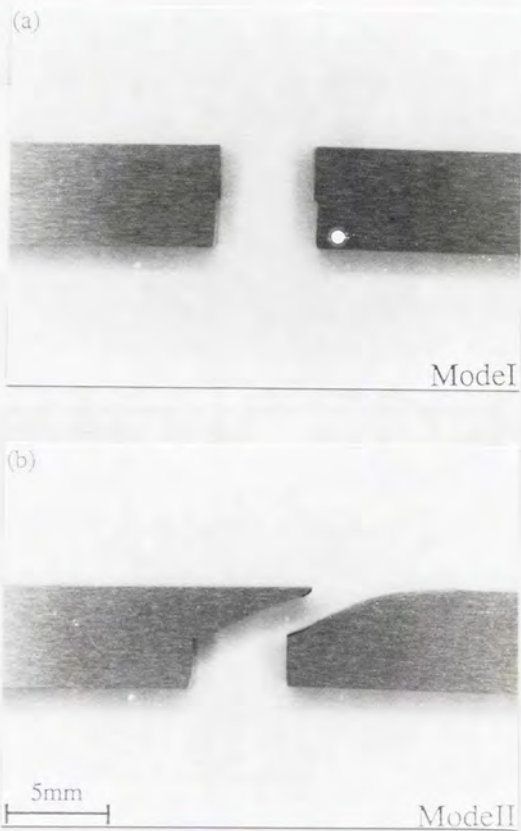


Fig.5.5 Typical fracture appearance.
(a) mode I fracture toughness test (SENB),
(b) mode II fracture toughness test (AS4PB).

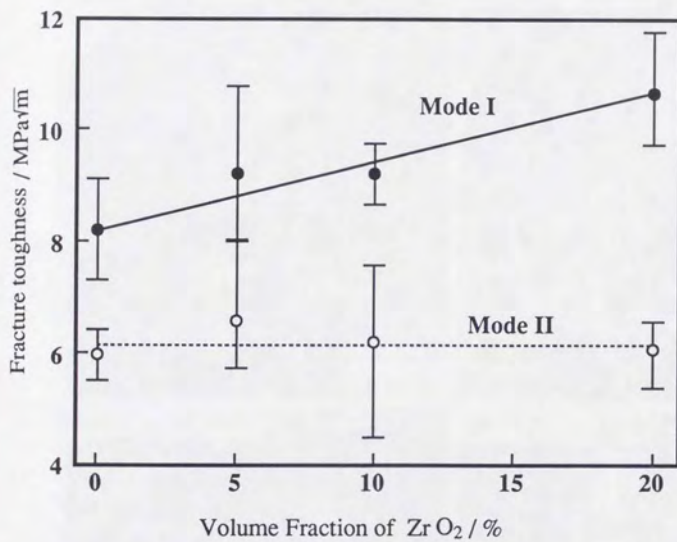


Fig.5.6 Fracture toughness of $\text{SiCw} / \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ composites under mode I and mode II loadings.

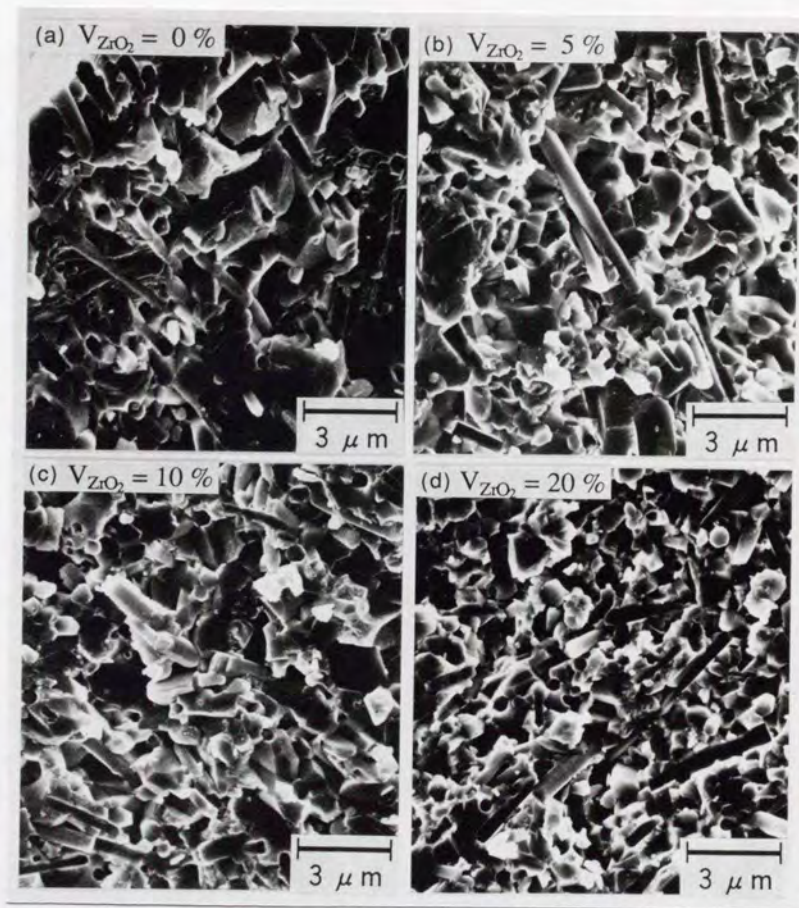


Fig.5.7 Fracture surface of SiCw / ZrO₂ / Al₂O₃ composite under mode I loading.

(a) V_{ZrO₂} = 0 %, (b) V_{ZrO₂} = 5 %, (c) V_{ZrO₂} = 10 %, (d) V_{ZrO₂} = 20 %

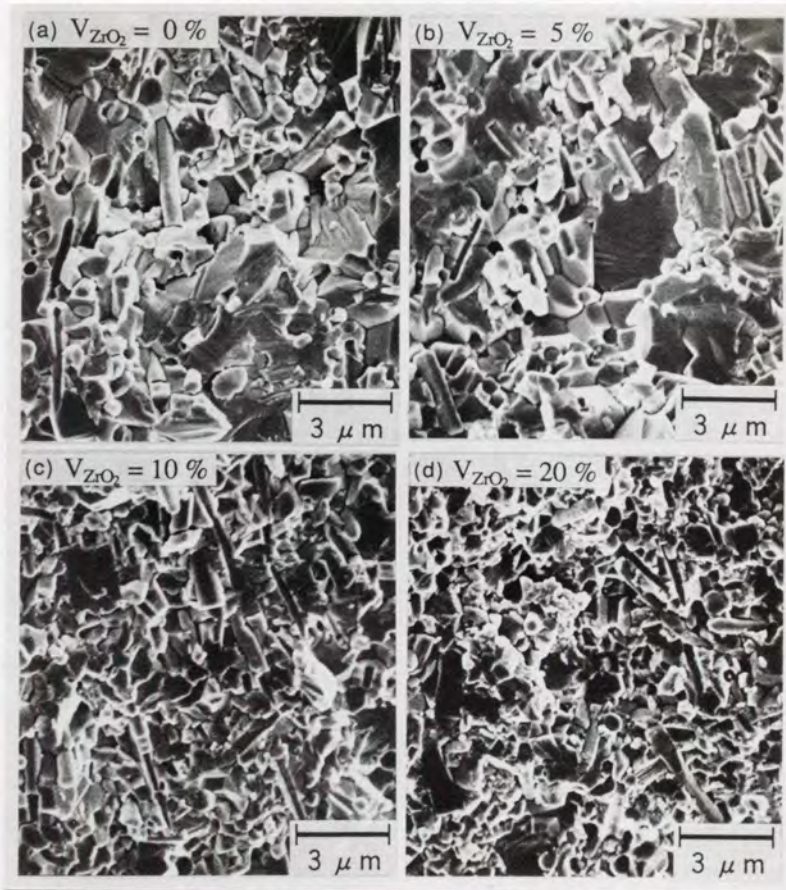


Fig.5.8 Fracture surface of SiCw / ZrO₂ / Al₂O₃ composite under mode II loading.

(a) V_{ZrO₂} = 0 %, (b) V_{ZrO₂} = 5 %, (c) V_{ZrO₂} = 10 %, (d) V_{ZrO₂} = 20 %

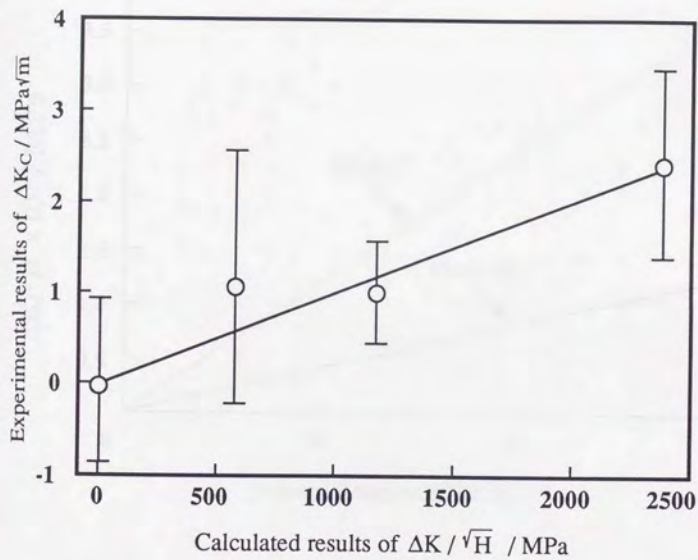


Fig.5.9 Comparison of experimental and calculated results of fracture toughness under mode I loading.

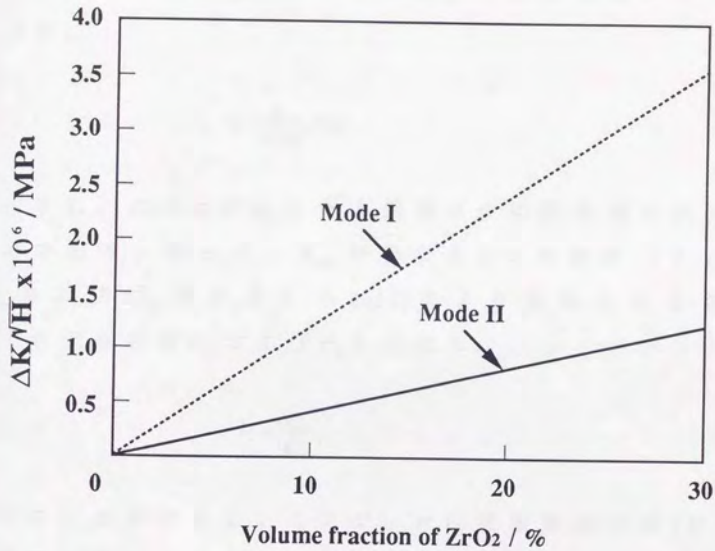


Fig.5.10 Calculated results of transformation toughening under mode I and mode II loading conditions.

付録5.1 変態領域幅と亀裂進展開始の応力拡大係数の関係

ZrO₂の相変態が一定応力(σ_c)で生ずるものとした場合、変態領域の幅(H)は亀裂進展開始の応力拡大係数により決まる。これは、亀裂先端での応力拡大係数が亀裂進展開始の応力拡大係数(K_{init})となった場合の亀裂先端における応力場が、

$$\sigma = \frac{K_{init}}{\sqrt{2\pi r}} f(\theta) \quad (A5.1)$$

で示され、このσがσ_cとなる距離r*が変態領域を規定するためである。従って、K_{init}が異なる2つの材料(それぞれK_{init}¹およびK_{init}²とする)の(A5.1)式より求められる距離r*(それぞれ距離r*₁およびr*₂)の比は、

$$\frac{r_2^*}{r_1^*} = \left(\frac{K_{init}^2}{K_{init}^1} \right)^2 \quad (A5.2)$$

と示すことができる。ここで、r*は変態領域の幅(H)と比例関係にあることから、(A5.2)式のr*の比はそのままHの比に置き換えることができる。

付録2 モードIIにおける重み付け関数の導出

Rice⁽¹³⁾によれば、(5)式に示した Bueckner による応力拡大係数の算出における重み付け関数(h)は、

$$h = \frac{H}{2K_r} \frac{\partial u_r}{\partial c} \quad (\text{A5.3})$$

と示すことができる。ここで、Hは弾性率であり、等方性体の平面歪みを仮定した場合には、ヤング率Eおよびポアソン比(ν)を用いて、

$$H = E / (1 - \nu^2) \quad (\text{A5.4})$$

で示される。また、 u_r および K_r は、荷重条件は異なるが同一形状のクラックを有する場合の既知の歪み場および応力拡大係数であり、これを参照することにより未知の荷重条件に対する重み付け関数を求めることができる。ここでは、以下に示すような、無限体におけるモードIIにおける歪み場をもとに、モードII下での重み付け関数を求めた。

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{K_{II}}{G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} (2 - 2\nu + \cos \frac{\theta}{2}) \\ -\cos \frac{\theta}{2} (1 - 2\nu - \sin \frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \quad (\text{A5.5})$$

ここで、 K_{II} は半無限クラックの応力拡大係数であり、Gはせん断弾性率である。また、座標系には亀裂先端を原点とする(r, θ)座標系を用いている。

第6章

異方性複合材料中における
相変態による高靱化

6.1 緒言

前章で述べた複合材料中における ZrO_2 の相変態に伴う高靱化では、亀裂の導入方向をウイスカが二次元ランダムに配向した方向としたため、二次元的解析においては等方性体としての取扱が可能であった。しかし、一般的には複合材料が異方性を示すことから、複合材料中での ZrO_2 の相変態に伴う高靱化の寄与に対しては異方性を考慮することが必要である。ところが、これまでの ZrO_2 の相変態に伴う高靱化の理論では、主に ZrO_2 単体の挙動としての取扱であるため、等方性媒体を仮定している。このため、複合材料のように異方性を示す材料中での高靱化を見積ることはできない。そこで本章では、複合材料のように異方性を示す材料中に ZrO_2 粒子が存在する場合の高靱化への寄与を見積る手法を確立することを目的とした。

相変態に伴う高靱化の解析手法としては、第1章に示したように、応力論的アプローチとエネルギー論的アプローチがあるが、ここでは、応力論に基づく解析を行った。これは、応力論によれば相変態に伴う応力拡大係数の変化ばかりでなく、亀裂先端近傍における歪場などの有益な情報を得ることが可能なためである。具体的な解析手法は、McMeekingら⁽¹⁾と同様、Buecknerの示した重み付け関数法 (Weight function method)⁽²⁾であり、本章においてはここで用いられる重み付け関数 (Weight function) を異方性に拡張することによ

り、異方性体における高靱化についての検討を可能にした。

なお、以下の解析では無限体中に存在する半無限亀裂を仮定し、二次元の平面歪問題として取扱った。また、異方性の取扱は二次元の直交異方性とした。

6.2 ZrO_2 による高靱化の解析手法

第1章で述べたように、 ZrO_2 による高靱化の力学的環境は、Fig. 1.1 (b) に示したようにモデル化され、相変態に伴い発生する力を変態層領域境界面に作用する面力 (T) として示すことができる。従って、この面力による亀裂先端での応力拡大係数の変化を見積ることにより、相変態に伴う高靱化を見積ることができる。

Bueckner⁽²⁾ は、亀裂周囲に作用する面力 (T) による亀裂先端での応力拡大係数の変化 (ΔK) を解析的に求め、第1章で示したように、

$$\Delta K = \int_{\partial S} T h ds \quad (1.3)$$

を与えている。ここで、 ∂S は面力が作用する面 (プロセスゾーンの境界面) に沿って積分することを意味している。

第2章において示したように、(1.3) 式中の T は変態領域境界面に発生した面力であり、Fig. 6.1 中に示すように面力を生じている面の法線ベクトル (\mathbf{n})、媒体の弾性率テンソル (C) および ZrO_2 の相変態に伴って変態領域に発生した平均的な膨張歪 (\mathbf{e}^*) を用いて、

$$\mathbf{T} = -\mathbf{n} C \mathbf{e}^* \quad (2.11)$$

で与えられる⁽¹⁾。また、 h は重み付け関数 (Weight function) と呼ばれ、面力が亀裂先端での応力拡大係数に与える影響の程度を示す応答関数である。

(1.3)式は等方性媒体に対して提案されたものであるが、原理的には異方性体に対しても適用可能である。すなわち、異方性複合材料中における ZrO_2 の相変態に伴う ΔK を見積る問題は、異方性複合材料における T および重み付け関数 (h^{max})を求める問題に帰着する。

第5章において述べたように、異方性複合媒体中においては、一般に異なる弾性率を有する材料を複合化することから、変態した ZrO_2 粒子周囲の弾性率も ZrO_2 単体の場合とは異なる。このため、変態領域に生ずる平均的な膨張歪 e^* も ZrO_2 単体の場合とは異なり、(2.12)式のように簡単な式にはならない。また、(2.11)式中に用いられる弾性テンソル C は異方性複合媒体としての値を用いることが必要である。そこでここでは第5章と同様に、等価介在物法⁽³⁾により3相系の複合材料の熱膨張係数を取り扱ったTakaoらの解析⁽⁴⁾をもとに異方性複合材料の e^* を導出した。この解析では、各構成相の材料定数を与えることにより、異方性複合材料の熱膨張係数テンソルを求めることができる。その際、 ZrO_2 の熱膨張係数の項として相変態に伴う膨張歪を与え、他の構成相が熱膨張係数しないものとして計算することにより、多相系における e^* を見積った。また、弾性率テンソル (C)についても等価介在物法を用いて計算を行った。

6.3 異方性の重み付け関数の導出

Buecknerの示した重み付け関数法における重み付け関数 (h)を求める方法として、Rice⁽⁵⁾は相反定理に基づき以下

のような手法を示した。すなわち、Fig. 6.2 (a), (b) に示したような2種類の荷重条件 (Loading system "1", Loading System "2") のうち、Fig. 6.2(a) に示した荷重条件 "1" の変位場 ($u^{(1)}$) および応力拡大係数 ($K^{(1)}$) は既知であるものとする。この時、Fig. 6.2 (b) に示すように同一形状の亀裂に異なる荷重条件 "2" が負荷された場合、荷重条件 "2" における重み付け関数 (h) は、

$$h = \frac{H}{2 K^{(1)}} \frac{\partial u^{(1)}}{\partial l} \quad (6.1)$$

なる関係で与えられる。ここで、 H は異方性の弾性率であり、

$$H^{-1} = \sqrt{\frac{b_{11} b_{22}}{2}} \left[\sqrt{\frac{b_{22}}{b_{11}} + \frac{2b_{12} + b_{66}}{2b_{11}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

で示される⁽⁶⁾。ここで用いた、 b_{ij} ($ij=1-6$) は、異方性体の弾性率に関係する定数であり、付録1に二次元の直交異方性体の場合について b_{ij} と弾性率の関係を示した。

本解析では、無限体中に存在する半無限亀裂を仮定していることから、半無限体に無限遠方より一様負荷が行われる荷重条件を既知の変位場とした。このような荷重条件においては、二次元の変位場 $u^{(1)}$ は次式で与えられる⁽⁶⁾。

$$u = \frac{K_I \sqrt{2\pi r}}{\pi} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} \left(\mu_1 p_2 \sqrt{\cos \theta + \mu_2 \sin \theta} - \mu_2 p_1 \sqrt{\cos \theta + \mu_1 \sin \theta} \right) \right] \quad (6.3)$$

$$v = \frac{K_I \sqrt{2\pi r}}{\pi} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} \left(\mu_1 q_2 \sqrt{\cos \theta + \mu_2 \sin \theta} - \mu_2 q_1 \sqrt{\cos \theta + \mu_1 \sin \theta} \right) \right] \quad (6.4)$$

ここで、 u 、 v は Fig. 6.3 に示した1および2座標軸方向の変位に対応し、亀裂先端を原点とする極座標系 (r, θ) を用いて

示している。

(6.3) および (6.4) 式において p_j, q_j ($j=1,2$) は、

$$p_j = a_{11}\mu_j^2 + a_{12} - a_{16}\mu_j \quad (6.5)$$

$$q_j = a_{12}\mu_j + \frac{a_{22}}{\mu_j} - a_{26} \quad (6.6)$$

で示される。ここに用いられる μ_j は、歪の適合条件式

$$\frac{\partial^2 \epsilon_{xy}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \epsilon_{yy}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_{xx}}{\partial y^2} \quad (6.7)$$

に应力歪関係

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= a_{11}\sigma_{xx} + a_{12}\sigma_{yy} + a_{16}\sigma_{xy} \\ \epsilon_{yy} &= a_{21}\sigma_{xx} + a_{22}\sigma_{yy} + a_{26}\sigma_{xy} \\ \epsilon_{xy} &= a_{61}\sigma_{xx} + a_{62}\sigma_{yy} + a_{66}\sigma_{xy} \end{aligned} \quad (6.8)$$

を代入して整理した、

$$a_{11}\mu^4 - 2a_{16}\mu^3 + (2a_{12} + a_{66})\mu^2 - 2a_{26}\mu + a_{22} = 0 \quad (6.9)$$

の解として与えられる。ここで、

$$\lambda^2 = \frac{a_{22}}{a_{11}} \quad (6.10)$$

$$\chi = \frac{2a_{12} + a_{66}}{2a_{11}} \quad (6.11)$$

と置いて、直交異方性体について (6.9) 式を解くと、 μ_j は $\chi > \lambda$ と $\chi < \lambda$ に場合分けされる。ここで $\chi \geq \lambda$ は、(6.10), (6.11) 式に付録 1 に示した弾性率を代入して整理すると、

$$G_{12} \geq \frac{\sqrt{E_{11} E_{22}}}{2(1 + \sqrt{\nu_{12} \nu_{21}})} \quad (6.12)$$

のように書き改めることができる。これより、 $\chi \geq \lambda$ は剛性率と各方向のヤング率およびポアソン比の大小関係で場合分けしていることになる。なお、等方性の場合には $\chi = \lambda$ であり、(6.12)式は、剛性率とヤング率の関係を示す、

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (6.13)$$

となる。

$\chi > \lambda$ および $\chi < \lambda$ のそれぞれについて(6.9)式を解くと、 $\chi > \lambda$ の場合、

$$\mu_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\chi + \lambda)^{1/2} + (\chi - \lambda)^{1/2}] \quad (6.14)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\chi + \lambda)^{1/2} - (\chi - \lambda)^{1/2}] \quad (6.15)$$

$\chi < \lambda$ の場合、

$$\mu_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [-(\lambda - \chi)^{1/2} + (\chi - \lambda)^{1/2}] \quad (6.16)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\lambda - \chi)^{1/2} + (\chi - \lambda)^{1/2}] \quad (6.17)$$

と示すことができる。

(6.2)～(6.17)式を(6.1)式に代入して計算を行うと、付録2に示すように $\chi > \lambda$ および $\chi < \lambda$ それぞれの場合について h_1^{mis} (h_1^{mis} , h_2^{mis})が求められ、いずれの場合にも以下のように示すことができる。

$$h_1^{\text{anis}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} \frac{H}{\sqrt{2(\chi - \lambda)}} [-f_1(\theta) \cos \theta + g_1(\theta) \sin \theta] \quad (6.18)$$

$$h_2^{\text{anis}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} \frac{H}{\sqrt{2(\chi - \lambda)}} [-f_2(\theta) \cos \theta + g_2(\theta) \sin \theta] \quad (6.19)$$

ただし、付録2中に示したように $\chi > \lambda$ および $\chi < \lambda$ の場合で $f_i(\theta)$ および $g_i(\theta)$ が異なってくる。

6.4 考察

6.4.1 異方性体に対する重み付け関数の評価

(6.19), (6.20) 式に示した、 h_1^{anis} および h_2^{anis} は r, θ に関して変数分離され、

$$h_1^{\text{anis}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} h_1(\theta) \quad (6.18')$$

$$h_2^{\text{anis}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} h_2(\theta) \quad (6.19')$$

と書き改めることができる。ここではまず最初に、亀裂先端からの距離 (r) が一定の場合に h_1^{anis} および h_2^{anis} がどのように変化するかについて検討した。

Fig.6.3 (a) (b) は (6.18') (6.19') 式中の $h_1(\theta)$ および $h_2(\theta)$ の角度依存性を示し、図中の θ は Fig.6.1 中に示した θ に相当する。また、異方性の程度は1軸方向 (Fig.6.1 参照) の縦弾性係数 (E_{11}) に対する2軸方向の縦弾性係数 (E_{22}) の比 (E_{22}/E_{11}) で示している。

Fig.6.3 (a) に示した $h_1(\theta)$ では、 $E_{22}/E_{11} = 1$ の等方性の場合には全ての領域で負の値を示している。異方性が増して E_{22}/E_{11} が大きくなるとおよそ $-2\pi/3 < \theta < 2\pi/3$ の範囲で $h_1(\theta)$ が変化し、徐々に正の値を示す割合が多くなる傾向にある。負の $h_1(\theta)$ の効果を定性的に考えると、亀裂面前方で1軸方

向の引張力（正の面力）を加えるとポアソン比の効果で亀裂面を閉じる方向に変位を生ずるため、応力拡大係数を低下させる効果を生ずるものと考えられる。 E_{22}/E_{11} が大きいほどその効果が小さくなるのは、1軸方向に同じ面力を負荷した場合にも、2軸方向の弾性率(E_{22})が大きいほどポアソン比の効果で発生する2軸方向の変位量が小さくなるためと考えることができる。

$h_2(\theta)$ においては、 $\theta=0$ radを中心に $+\theta$ と $-\theta$ 側で正負が逆転した値を示している。このように、 $h_1(\theta)$ と $h_2(\theta)$ で対称性が異なるのは、Fig.6.4に示すように $+\theta$ および $-\theta$ における1軸方向の面力(T_1)は亀裂に対して等価な効果を与えるが、2軸方向の面力(T_2)は $+\theta$ と $-\theta$ で正負が逆転した効果を示すことによる。したがって、 $h_2(\theta)$ では亀裂面に対称な面力負荷が同等な効果を与えることになる。定性的には、亀裂面に対し圧縮力を作用する方向の力を与えた場合($+\theta$ においては負の面力であり、 $-\theta$ においては正の面力)、応力拡大係数を低下させる効果（高靱化に寄与する効果）があることがわかる。また、その効果の程度は、角度の増加と共に増加し、およそ $\theta=\pm\pi/2$ rad近傍において最大値を示す。 E_{22}/E_{11} が大きくなり、異方性が顕著となった場合、等方性の場合に比べ $\theta=\pm\pi/2$ rad以上の角度における効果が大きくなり、逆に $\theta=\pm\pi/2$ rad以下では E_{11}/E_{22} が大きくなるほど面力の影響が小さくなる傾向を示している。

6.4.2 数値解析

異方性に拡張した重み付け関数を用いて、数値解析を行った結果を示す。用いた解析モデルは、SiC ウィスカ (SiC_w) を分散したガラスマトリックス複合材料中に体積率 20% の ZrO_2 を分散したものであり、異方性の効果を検討するため

SiC_w が一方向に配列している場合について計算を行った。 SiC_w の配向は、亀裂面に対して垂直な場合 (Type 1) と平行な場合 (Type 2) について検討した。また、比較のため SiC_w が二次元ランダムに配列している場合 (Type 3) についても合わせて計算した。解析に用いた物性値を Table 6.1 に示す。ここで、異方性複合材料中における相変態層の形状は明かでないため、本解析においては等方性体と同様の変態層を生ずるものと仮定した。

本解析によれば、McMeekingらの解析結果⁽¹⁾と同様にR曲線を求めることができるが、 SiC_w の体積率の変化による効果を検討するため、ここではR曲線の飽和値 ($\langle \Delta K \rangle$) を用いて議論する。

Fig.6.5は解析の結果求められた $\langle \Delta K \rangle$ を、変態層の幅 (H) で規格化した値 ($\langle \Delta K \rangle / \sqrt{H}$) により示している。図中 SiC_w を含まない等方性の場合には、McMeekingらの解⁽³⁾に一致している。図より、 SiC_w の体積率が増加すると Type 1, Type 2 および Type 3 共 $\langle \Delta K \rangle / \sqrt{H}$ が大きくなっていることがわかる。すなわち、同じ相変態歪が発生してもそれを拘束するマトリックスの弾性率が大きなほうが大きな $\langle \Delta K \rangle / \sqrt{H}$ が得られるということができる。この結果には相変態の効果しか考慮されずウイスキーによるブリッジングやクラックディフレクションなどの効果は含まれていない。したがって、以上の結果は、相変態による高靱化機構ばかりでなく同時に SiC_w などを添加して高靱化をはかる、いわゆるマルチタフニングによる高靱化が十分期待できることを示している。

Type 1 および Type 2 の差を見ると、Type 1 の方が Type 2 に比べ高靱化への寄与が大きい。これは Fig.6.3 に示した重み付け関数において $h_1(\theta)$ に比べ $h_2(\theta)$ の値が大きいいため、2軸方向

での弾性率の変化の方が大きな影響を与えるものと考えられる。しかし、Type 1とType 2の差の絶対値は比較的小さく、例えば SiC_w の体積率が30%の場合にはおよそ10%程度の差であることがわかる。また、二次元ランダムに配向した場合(Type 3)はType 1とType 2の中間的な値を取り、妥当な傾向を示している。なお、ここに示した $\langle \Delta K \rangle / \sqrt{H}$ は変態層の幅で規格化されていることから、各体積率および繊維配向によってHが変化した場合、 $\langle \Delta K \rangle$ は \sqrt{H} に比例して変化することになる。

6.5 結 言

ZrO_2 の相変態による高靱化の解析手法を異方性複合材料に拡張することにより、以下の結論を得た。

- (1) 異方性の重み付け関数とEshelbyの等価介在物法の適用により、各種異方性複合材料中での ZrO_2 の相変態による高靱化を見積ることが可能となった。
- (2) モデル計算の結果、 SiC_w を添加することにより ZrO_2 の相変態による高靱化への寄与は増加し、マルチタフニングにおいても、高靱化が十分期待できることが明かとなった。これは、 SiC_w の添加により ZrO_2 の分散するマトリックスの弾性率が上昇することに起因する。
- (3) 一方向に SiC_w を分散したガラスマトリックス複合材料中に体積率20%の ZrO_2 を分散した場合、亀裂に対して SiC_w が平行な場合と垂直な場合における異方性による影響はおよそ10%程度であることが明かとなった。

参考文献

- (1) R.M.McMeeking and A.G.Evans : *J.Am.Ceram.Soc.*, 65 (1982), 242
- (2) H.F.Bueckner : *Z.Angew.Math.Mech.*, 50 (1970), 529
- (3) J.D.Eshelby : *Proc.Roy.Soc.London*, A241 (1957), 376
- (4) Y.Takao : *ASTM STP*, 864 (1985), 685
- (5) J.R.Rice : *Int.J.Solids Structures*, 8 (1972) 751
- (6) G.C.Sih, P.C.Paris and G.R.Irwin : *Int.J.Fracture Mech.*, 1 (1965) 189

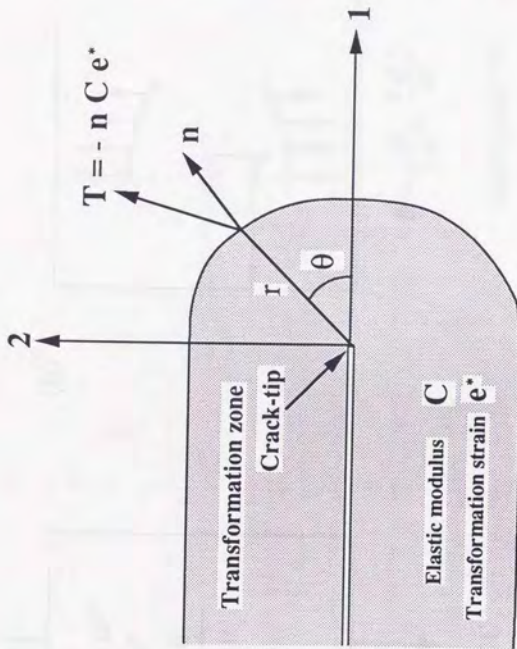


Fig.6.1 Co-ordinate system for calculation.

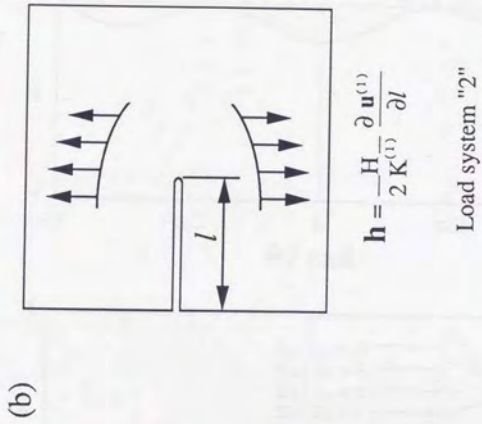
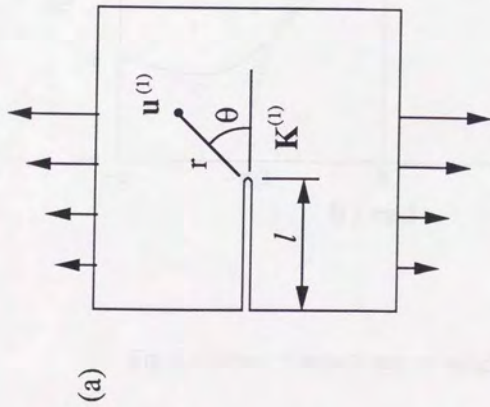


Fig.6.2 Model of Rice's analysis (after J.R. Rice⁶⁾)

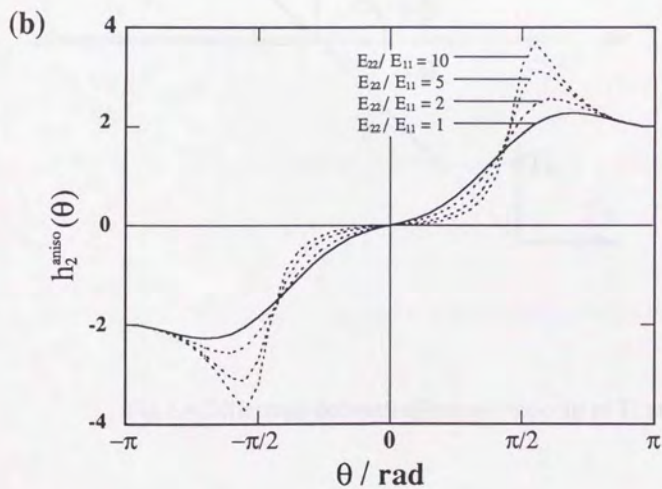
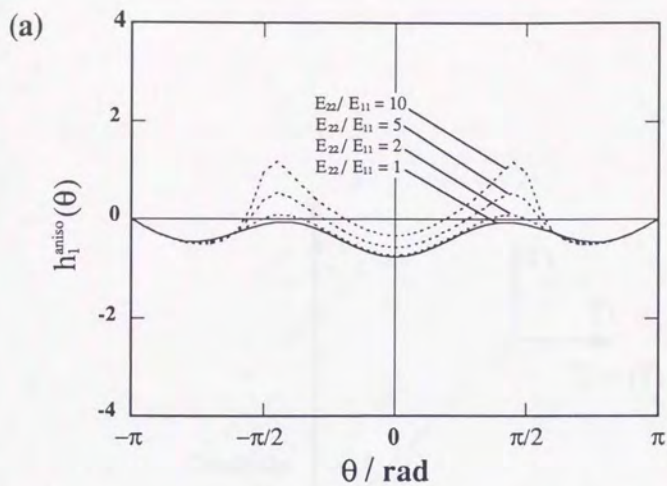


Fig.6.3 Effect of anisotropy on weight function.

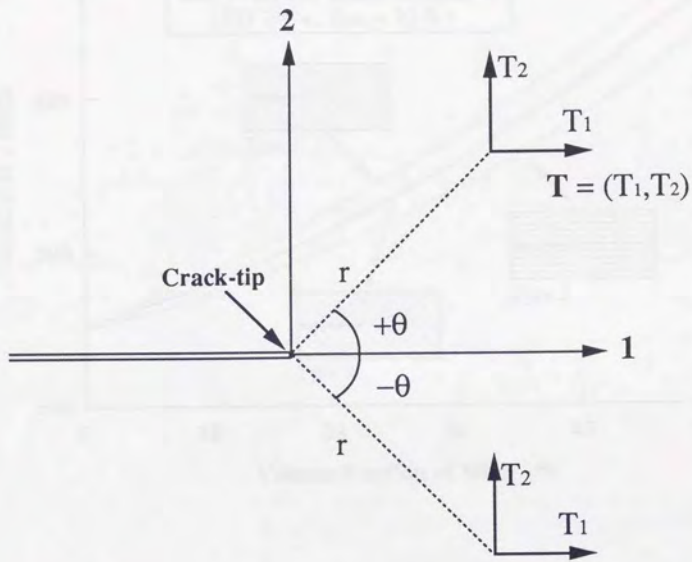


Fig.6.4 Difference between effect on crack-tip of T_1 and T_2 .

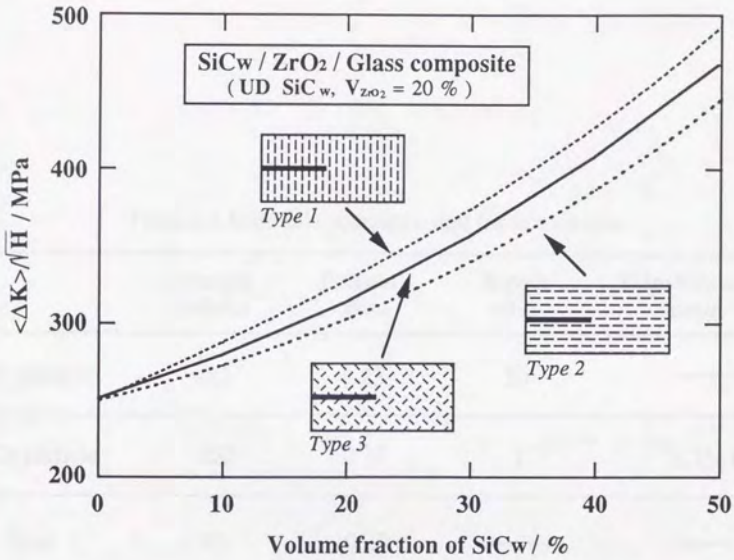


Fig.6.5 Effect of anisotropy on transformation toughening.

Table 6.1 Materials constants used for calculation.

	Young's modulus	Poisson's ratio	Aspect ratio	Transformation strain
SiC whisker	482	0.23	50	—
ZrO ₂ particle	200	0.23	1	* 1.33x10 ⁻²
Glass	70	0.22	—	—

* Bulk transformation strain was assumed to be 4 %.

付録1 b_{ij} と弾性率の関係

(6.2)式に用いた b_{ij} は二次元の直交異方性体におけるコンプライアンス a_{ij} を用いて、

$$b_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{22}a_{33}}{a_{33}} \quad (i, j = 1, 2, 6) \quad (\text{A6.1})$$

で示される。ここで a_{ij} は、

$$a_{11} = \frac{1}{E_{11}} \quad (\text{A6.2})$$

$$a_{22} = \frac{1}{E_{22}} \quad (\text{A6.3})$$

$$a_{66} = \frac{1}{G_{12}} \quad (\text{A6.4})$$

$$a_{12} = a_{21} = -\frac{\nu_{12}}{E_{11}} = -\frac{\nu_{21}}{E_{22}} \quad (\text{A6.5})$$

$$a_{16} = a_{61} = a_{26} = a_{62} = 0 \quad (\text{A6.6})$$

であり、 E_{ij} , G_{ij} , ν_{ij} は直交異方性体における縦弾性係数、剛性率およびポアソン比である。

付録2 異方性の重み付け関数の $f_i(\theta)$ および $g_i(\theta)$ の導出

i) $\chi > \lambda$ の場合

$$f_1(\theta) = \alpha_2 A_1 - \alpha_1 A_2 \quad (\text{A6.7})$$

$$g_1(\theta) = \gamma_2 A_1 - \gamma_1 A_2 \quad (\text{A6.8})$$

$$f_2(\theta) = \beta_2 B_1 - \beta_1 B_2 \quad (\text{A6.9})$$

$$g_2(\theta) = \eta_2 B_1 - \eta_1 B_2 \quad (\text{A6.10})$$

ここで、

$$\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\chi + \lambda)^{\frac{1}{2}} + (\chi - \lambda)^{\frac{1}{2}}] \quad (\text{A6.11})$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\chi + \lambda)^{\frac{1}{2}} - (\chi - \lambda)^{\frac{1}{2}}] \quad (\text{A6.12})$$

と置けば、

$$\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos \theta + \sqrt{\cos^2 \theta + \omega_i^2 \sin^2 \theta}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A6.13})$$

$$\beta_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\cos \theta + \sqrt{\cos^2 \theta + \omega_i^2 \sin^2 \theta}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A6.14})$$

$$\gamma_i = \frac{b_i \omega_i \cos \theta - a_i \sin \theta}{a_i^2 + b_i^2} \quad (\text{A6.15})$$

$$\eta_i = \frac{b_i \omega_i \cos \theta + a_i \sin \theta}{a_i^2 + b_i^2} \quad (\text{A6.16})$$

$$A_1 = -\omega_1 \omega_2^2 a_{11} + \omega_1 a_{12} \quad (\text{A6.17})$$

$$A_2 = -\omega_1^2 \omega_2 a_{11} + \omega_2 a_{12} \quad (\text{A6.18})$$

$$B_1 = -\omega_1 \omega_2 a_{12} + \frac{\omega_1}{\omega_2} a_{12} \quad (\text{A6.19})$$

$$B_2 = -\omega_1 \omega_2 a_{12} + \frac{\omega_2}{\omega_1} a_{12} \quad (\text{A6.20})$$

より求めることができる。なお、本文中に示したとうり、

$$\lambda^2 = \frac{a_{22}}{a_{11}}$$

$$\chi = \frac{2a_{12} + a_{66}}{2a_{11}}$$

で示される。

① $\chi < \lambda$ の場合

$$F_{11} = \cos \theta - \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (\text{A6.21})$$

$$F_{12} = \cos^2 \theta + \lambda \sin^2 \theta - \sqrt{2} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \theta \quad (\text{A6.22})$$

$$F_{21} = \cos \theta + \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (\text{A6.23})$$

$$F_{22} = \cos^2 \theta + \lambda \sin^2 \theta + \sqrt{2} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \theta \quad (\text{A6.24})$$

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} (a_{12} + \lambda a_{11}) \quad (\text{A6.25})$$

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} (a_{12} - \lambda a_{11}) \quad (\text{A6.26})$$

$$D_1 = \frac{\chi}{\lambda} a_{22} - \lambda a_{12} \quad (\text{A6.27})$$

$$D_2 = \frac{(\chi - \lambda)^{\frac{1}{2}} (\chi + \lambda)^{\frac{1}{2}}}{\lambda} a_{22} \quad (\text{A6.28})$$

および、

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} + (F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}}] \quad (\text{A6.29})$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(-F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} - (-F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}}] \quad (\text{A6.30})$$

$$\bar{\varphi}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} - (F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}}] \quad (\text{A6.31})$$

$$\bar{\varphi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(-F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} + (-F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}}] \quad (\text{A6.32})$$

と置けば、

$$f_1(\theta) = \varphi_1 C_1 - \varphi_2 C_2 \quad (\text{A6.33})$$

$$g_1(\theta) = \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} C_1 - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta} C_2 \quad (\text{A6.34})$$

$$f_2(\theta) = \bar{\varphi}_1 D_1 - \bar{\varphi}_2 D_2 \quad (\text{A6.35})$$

$$g_2(\theta) = \frac{\partial \bar{\varphi}_1}{\partial \theta} D_1 - \frac{\partial \bar{\varphi}_2}{\partial \theta} D_2 \quad (\text{A6.36})$$

と示すことができる。ここで、

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} = \frac{1}{2\sqrt{2}} [(F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial F_{11}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{12}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{12}}{\partial \theta} \right) + (F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial F_{21}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{22}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{22}}{\partial \theta} \right)] \quad (\text{A6.37})$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta} = \frac{1}{2\sqrt{2}} [(-F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{\partial F_{11}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{12}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{12}}{\partial \theta} \right) - (-F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{\partial F_{21}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{22}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{22}}{\partial \theta} \right)] \quad (\text{A6.38})$$

$$\frac{\partial \bar{\phi}_1}{\partial \theta} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[(F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial F_{11}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{12}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{12}}{\partial \theta} \right) - (F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial F_{21}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{22}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{22}}{\partial \theta} \right) \right] \quad (\text{A6.39})$$

$$\frac{\partial \bar{\phi}_2}{\partial \theta} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[(-F_{11} + \sqrt{F_{12}})^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{\partial F_{11}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{12}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{12}}{\partial \theta} \right) + (-F_{21} + \sqrt{F_{22}})^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{\partial F_{21}}{\partial \theta} + \frac{1}{2} F_{22}^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial F_{22}}{\partial \theta} \right) \right] \quad (\text{A6.40})$$

ただし、

$$\frac{\partial F_{11}}{\partial \theta} = -\sin \theta - \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \quad (\text{A6.41})$$

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial \theta} = 2(\lambda - 1) \sin 2\theta - \sqrt{2} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \cos 2\theta \quad (\text{A6.42})$$

$$\frac{\partial F_{21}}{\partial \theta} = -\sin \theta + \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \quad (\text{A6.43})$$

$$\frac{\partial F_{22}}{\partial \theta} = 2(\lambda - 1) \sin 2\theta + \sqrt{2} (\lambda - \chi)^{\frac{1}{2}} \cos 2\theta \quad (\text{A6.44})$$

である。

第7章 結 論

本研究ではセラミックスおよびセラミックス系複合材料を高靱化する有力な手法の一つである、 ZrO_2 の相変態による高靱化機構についてその力学的挙動を実験的・理論的に検討した。以下では、本研究によりえられた知見を総括する。

第1章においては、セラミックスの高靱化機構を整理し、特に本論文で注目した ZrO_2 の相変態による高靱化機構についてその現状と課題を述べた。

ZrO_2 の相変態による高靱化機構を有する材料においては、亀裂の進展に伴い亀裂周囲の力学的環境が変化することによって亀裂進展抵抗が上昇し、実験より求められる破壊靱性が向上する。この高靱化機構による寄与(ΔK)は、外力と亀裂長さより求められる応力拡大係数(K_{∞})と亀裂先端における応力拡大係数(K_{tip})を用いて、

$$K_{\infty} = K_{tip} + \Delta K \quad (1.2)$$

のように示される。

第2章においては、レーザーコースティック法を適用して、外力と亀裂長さより求められる応力拡大係数(K_{∞})と亀裂先端における応力拡大係数(K_{tip})をそれぞれ独立な方法により測定し、高靱化機構による寄与(ΔK)を、(1.2)式より直接求めることが可能となった。その結果、 K_{∞} では亀

裂進展量の増加と共に亀裂進展開始の K_{Ic} が上昇するにもかかわらず、 K_{Ic} においては亀裂進展長さによらず一定の K_{Ic} で亀裂進展を開始することが明かとなった。すなわち、相変態による高靱化機構では亀裂周囲の力学的環境が変化することにより亀裂進展抵抗は上昇するものの、材料自体の亀裂進展開始の応力拡大係数に寄与するものではないことが実験的に検証された。

モードI以外の負荷モードにおける破壊挙動は実際に構造材料として適用する上で重要な検討課題である。このような観点から第3章～第5章においては混合モード下における破壊挙動を検討した。その結果、相変態による高靱化への寄与はモードII荷重負荷条件下においてはモードIに比較して低く、高靱化の異方性が存在することが明かとなった。このように ZrO_2 の相変態による高靱化機構が異方性を示すのは、高靱化に寄与する亀裂面に対する圧縮力と外力による荷重負荷方向との関係によるものであることが推測された。すなわち定性的には、モードIにおいてはその圧縮力がモードIの荷重を直接打ち消すように作用するが、第4章で示したように圧縮力と負荷される荷重方向が異なるモードIIの荷重負荷条件下においては、モードIの場合ほど有効に作用しないことによるものと考えられた。その結果として、 ZrO_2 においては K_{IIc}/K_{Ic} が相変態を伴わない脆性材料に比較して低い値を示すことを明かとした。

第5章では、モードIの破壊靱性に対し相変態による高靱化が多相系においても有効であることを実験的に検証すると共に、相変態による高靱化機構の異方性が多相系においてより明確に現われることを示した。すなわち、 SiC_w/Al_2O_3 に ZrO_2 を添加した場合に、モードIの破壊靱性値は向上

するのに対し、モードIIにおいては相変態による高靱化機構が破壊靱性値に対してわずかに寄与するのみであることを実験的に検証した。また、この挙動はモードIIに対する理論的解析結果と一致することを示した。

第6章においては、相変態による高靱化機構に対する理論的解析を異方性複合材料に適用できるように拡張した。本解析により、マトリックス中に ZrO_2 だけでなく SiC_w を添加するとマトリックスの弾性率が向上し、これに伴って ZrO_2 の高靱化への寄与が増加することが明かとなった。この結果より、相変態による高靱化機構が他の高靱化機構とはほぼ独立に作用し、複数の機構による高靱化が可能であることが推測された。また、異方性を示す材料においては、高靱化への寄与は亀裂に平行な方向での弾性率(E_w)と垂直な方向における弾性率(E_l)によって変化し、定性的には E_l が大きい場合の方が大きい寄与があることが明かとなった。

本研究により得られた結果をもとに、セラミックスおよびセラミックス系複合材料における高靱化を考えてみる。

セラミックスおよびセラミックス系複合材料の靱性は、(1.2)式に示されるように ΔK および K_{tip} が破壊靱性値(K_{uc})を決定する要因となっている。相変態による高靱化機構は、このうち ΔK を向上する応力遮蔽効果であることが実験的に検証された。また、その効果はマトリックスの弾性率を向上することによりさらに増加する。したがって、 ZrO_2 だけでなく SiC_w などのマトリックスの弾性率を向上する相を添加することは高靱化において有効な手段である。また、 SiC_w などの添加はブリッジング効果やブルアウト効果等により ΔK を向上するだけでなく、亀裂の偏向および湾曲効

果により K_{tip} への寄与も期待できることから、亀裂先端における臨界応力拡大係数自体を向上し、より高い靱性が期待できる。また、実用上の問題を考えた場合においても SiC_w などの添加はモードI以外の靱性にも寄与するものと考えられるため、 ZrO_2 の相変態による高靱化の異方性を補う機構として重要な意味がある。

以上より、セラミックスの高靱化においては、複数の高靱化機構を作用させ、相補的に材料特性を向上する手法が有力な手段の一つであることが結論される。その際、本研究において示した複合異方性体に対する解析手法は、高靱化の程度をあらかじめ予測することが可能であることから、材料開発の助けとなるものと期待される。

謝 辞

本研究は私が三菱電機(株)材料研究所に在職中および、現在の宇宙科学研究所においてまとめたものです。その間、多くの方々に大変お世話になったことをここに感謝いたします。

文部省宇宙科学研究所の大蔵明光教授・八田博志助教授ならびに東京大学生産技術研究所の香川 豊助教授には、三菱電機(株)在職当時より、実験、解析、学会、論文と様々な面でご指導いただいたばかりでなく、私的な面においても多大なるご助力頂きましたことを深く感謝いたします。

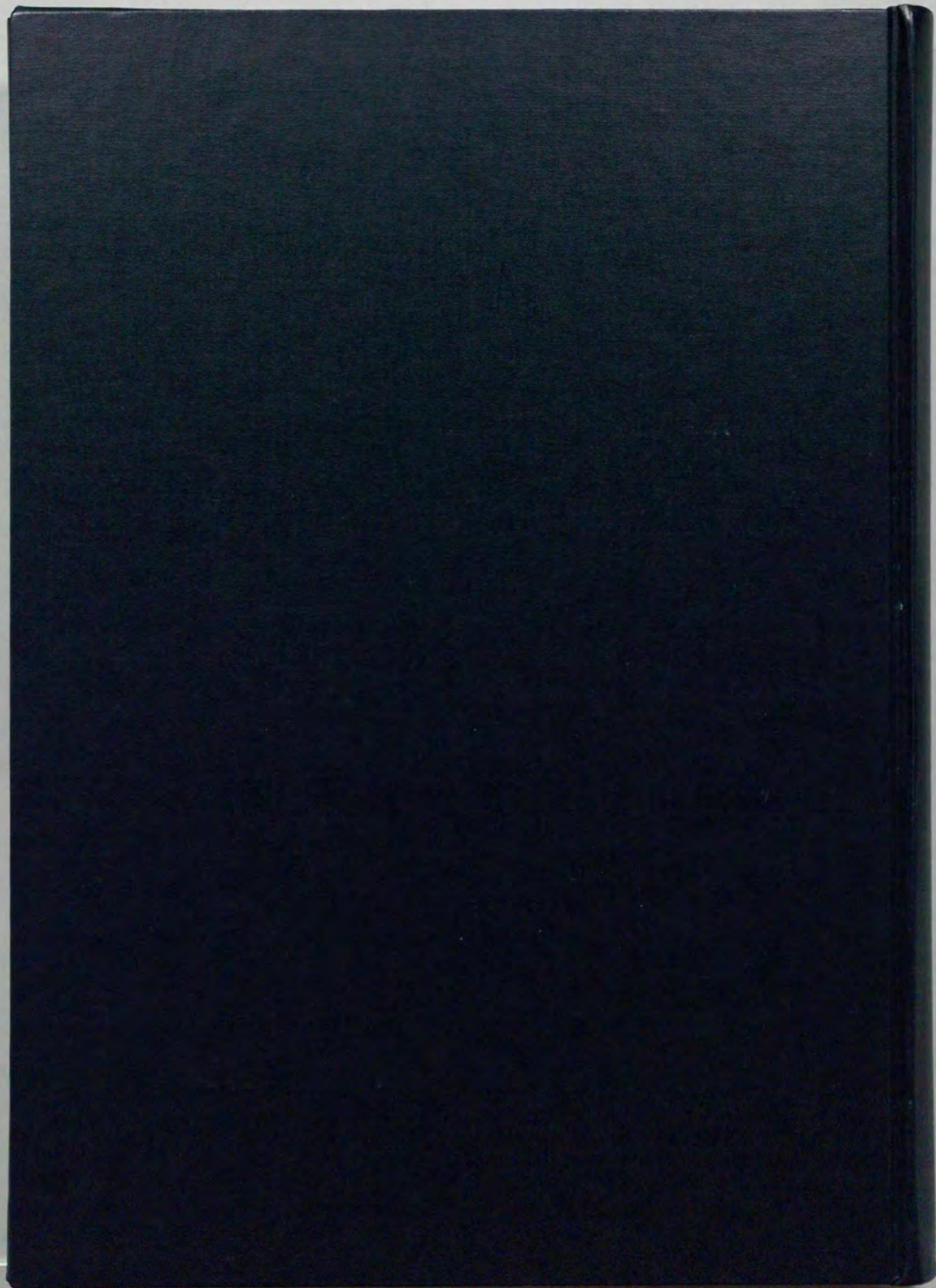
今後は、益々研究に励み少しでも恩返しができるよう努力したいと思っております。今後とも宜しくご指導お願いいたします。

本論文をまとめるにあたっては、東京大学先端科学技術センターの岸 輝雄教授をはじめ、東京大学工学部金属材料学科佐久間健人教授、東京大学生産技術研究所林 宏爾教授ならびに東京大学先端科学技術センター榎 学講師に、貴重なご指導・ご助言頂きました。ここに、深く感謝いたします。

昭和59年三菱電機(株)に入社当初より、平成4年の退職までの間、多くのご便宜をはかって頂きました材料研究所金属セラミックス材料技術部歴代部長の橋本康男氏、初山公男氏、佐藤 健氏には、深く感謝すると共に多大なるご迷惑おかけしたことをお詫びいたします。また、在職中直属の上司でありました宇都宮 真氏をはじめとする金属セ

ラミックス材料技術部の皆様には、研究・開発ばかりでなく、公私にわたる多くのご指導頂きましたことを深く感謝すると共に、今後共にご指導頂けますようお願いいたします。

私が大学在学中より今日に至るまで、おりに触れご心配頂きました東京工業大学梅川莊吉名誉教授，若鳥健司教授に深く感謝いたします。また、今後もご指導・ご鞭撻頂けますよう宜しくお願いいたします。



inches
1 2 3 4 5 6 7 8
cm
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]

Kodak Gray Scale

C **Y** **M**

© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

