ガラスセラミックスのき裂進展特性評価* (ダブルトーション法による検討)

池田 清彦^{*1}, 猪谷 崇明^{*2}, 海津 浩一^{*1}
井垣 久^{*3}, 木原 拓良^{*4}

Evaluation of Subcritical Crack Growth in Glass Ceramics (Examination by Double Torsion Technique)

Kiyohiko IKEDA, Takaaki INOTANI, Koichi KAIZU,
Hisashi IGAKI and Hiroyosi KIHARA

The lifetime prediction of ceramics has been discussed on the basis of the relationship between the stress intensity factor (K_I) and crack velocity (V). In the present work, the effect of environment on this relationship was studied for two kinds of glass ceramics with different grain sizes. The load relaxation method and controlled load method, which are double torsion (DT) techniques, were used for the determination of the K_I - V characteristics under different environments of air and ion-exchanged water. The controlled load method, which is simple and reliable, has been proposed by the authors. We also examined the possibility of failure prediction using acoustic emission (AE). As a result, it was found that at high K_I , V is enhanced by diffusion of corrosive species to crack tips and is also dependent on the amount of water. Crack growth resistance significantly increases with increasing grain size. Also, the AE event rate is quantitatively related to V .

Key Words: Fatigue, Crack Propagation, Stress Corrosion Cracking, Ceramics, Double Torsion, Acoustic Emission

1. 緒 言

従来から、生体用材料としてチタンやアルミナなどの生体不活性材料が用いられてきたが、近年、より天然骨との結合性および生体親和性に優れたガラスセラミックス(結晶化ガラス)の適用が試みられている。このようなガラスセラミックス等の脆性材料を機械・構造用部材あるいは生体用材料として使用する場合には腐食環境下で長時間にわたって負荷を受けることになる。そのような場合の強度設計には、負荷時間の経過とともに材料強度が劣化することを考慮した疲労設計の立場から材料の力学的特性を把握することが必要である。ガラスやセラミックスの疲労劣化特性を引き起こしているのは不安定破壊が生ずる臨界値以下の応力におけるゆっくりとしたき裂成長(Slow or Subcritical Crack Growth: SCG)であり、これは環境中に含まれる水分などの腐食種による応力腐食割れに起因している⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。この SCG を規定するものはき裂の

進展速度 V とき裂先端の応力場の強さである応力拡大係数 K_I との関係、すなわち K_I - V 特性である。この特性を正確に把握しておくことが材料の寿命予測の基礎的なデータとなる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

以上のような観点から、本研究の目的は、大気中とイオン交換水中の異なる環境下でのガラスセラミックスのき裂進展特性を明らかにすることである。そのため、き裂進展評価法として有用とされているダブルトーション(DT)法を結晶粒径の異なる2種類のガラスセラミックスに適用し、き裂進展特性に及ぼす水環境および微細組織の影響について詳細に検討した。DT試験は大きく分類すると数種の試験方法に分けることができるが、本研究では一般的に採用されている定変位法とともに新たに提案する荷重制御法を用いた。さらに、アコースティックエミッション(AE)計測を併用し、ガラスセラミックス材料のき裂進展特性評価に対する AE 計測の適用の可能性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片 供試材は表1に示す化学組成をもち、約75%結晶化させた結晶粒径約0.1 μm の市販のガラスセラミックス(商品名:ネオセラ

* 原稿受付 1996 年 5 月 27 日。

*¹ 正員、宮崎大学工学部 (☎ 889-21 宮崎市学園木花台西 1-1)。

*² 学生員、宮崎大学大学院 [現:日立金属(株)]。

*³ 正員、大阪産業大学工学部 (☎ 573 大阪市大東区中垣内 3-1)。

*⁴ 正員、宮崎大学教育学部。

ム N-0, 以下 N-0 材と呼ぶ)および N-0 材と同一の化学組成をもち、約 95% 結晶化させた結晶粒径約 1 μ m の市販のガラスセラミックス(商品名: ネオセラム N-11, 以下 N-11 材と呼ぶ)である。試験片の形状を図 1 に示す。試験片は長さ 100 mm, 幅 40 mm, 厚さ 3 mm の Double Torsion (DT) 試験片であり、試験片の中央部にき裂進展をガイドするための溝(板厚の約 1/2)と予き裂の導入を容易にするためのノッチを機械加工により導入した。

2.2 応力拡大係数 DT 試験片の応力拡大係数 K_I は次式で与えられる⁽⁹⁾。

$$K_I = PW_m \sqrt{\frac{3(1+\nu)}{Wd^3d_n}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 P は負荷荷重 [N], W_m , W , d , d_n [m] は図 1 に示した試験片各部の寸法、 ν はポアソン比である。なお、式(1)からわかるように K_I はき裂長さに影響されないが、式(1)が成立する範囲は限られており、その範囲は Trantina⁽¹⁰⁾ によって明らかにされている。

2.3 DT 法 本研究で用いた DT 法は板状試験片の長手方向の両端下部を支持し、四点荷重法で試験片の端に荷重を加えて、試験片中央部の溝に沿ってき裂を進展させ、その成長速度を求める方法である。以下に示す実験では島津サーボパルサ 4880 形制御装置を使用し、試験環境は室温大気中(湿度 40~60%)および室温イオン交換水中で行った。

DT 法はき裂進展速度 V の求め方により一般的に三つの方法に分けることができ、それぞれ定荷重法、定変位法および定変位速度法と呼ばれている。この中で定変位法(Load Relaxation Method: RLX 法)は物性値とコンプライアンス計測が不要という利点があるうえ、一度の試験のみで広範囲の K_I - V 関係を求めることができる。しかしながら、この RLX 法は数度

の試験を行った結果にばらつきがみられることが指摘されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。そこで、本研究では従来の定荷重法を簡便にして物性値とコンプライアンス計測を用いずに進展速度を求める方法を考案し、これを荷重制御法(Controlled Load Method: CL 法)と呼び、RLX 法とともに併用した。CL 法は一度の試験で K_I - V 図上の一点が求まるのみで、広い範囲の K_I - V 関係を求めるには数十枚の試験片を用いるが、確実に精度よくデータを得ることができる。このため、本研究では K_I - V 特性評価には主として RLX 法を採用する。また CL 法の結果と比較し、CL 法の有効性も検討する。

CL 法におけるき裂進展速度 V は次式で表される。

$$V = \frac{a}{t} \times \phi \quad \dots\dots\dots (2)$$

CL 法は試験片に荷重制御で一定負荷を与え、 K_I を一定に保つ。このとき、 K_I が一定ならばき裂進展速度も一定速度であることからき裂進展距離 a [m] と負荷時間 t [s] を測定すればき裂進展速度を求めることができる。不透明材料では視覚的にき裂進展距離を確認することができないため、AE 計測を用いてき裂の位置を測定する。なお、 ϕ はき裂前縁の形状からなる補正項である⁽¹³⁾。

RLX 法におけるき裂進展速度 V は次式で表される⁽³⁾。

$$V = -\frac{a_f P_f}{P^2} \frac{dP}{dt} \times \phi \quad \dots\dots\dots (3)$$

RLX 法は試験片に変位制御で一定変位を与え、荷重緩和速度 dP/dt [N/s] を測定する。これと荷重緩和終了時のき裂長さ a_f [m], 荷重 P_f [N] および任意の緩和時刻の荷重 P [N] からき裂進展速度を求める方法である。

2.4 アコースティックエミッション(AE)法

ガラスやセラミックス中をき裂が進展するときには、AE の発生を伴うが、このときの AE 事象率 (dN/dt) は K_I に依存し、次式の関係が見い出されている⁽¹⁴⁾。

$$\frac{dN}{dt} = BK_I^m \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで N はカウント数、 t は時間、 B と m は定数である。また、き裂進展則は次式で表される。

$$V = AK_I^n \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 A と n は K_I - V 関係を両対数軸上にとった際の第 I 領域の切片と傾きであり、き裂進展パラメータと呼ばれる。

式(4)と式(5)から、 dN/dt と V との関係は次式となる。

$$\frac{dN}{dt} = \frac{B}{A^{(m/n)}} V^{(m/n)} = \alpha V^\beta \quad \dots\dots\dots (6)$$

Table 1 Chemical composition [wt.%]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	LiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₃
67.0	23.0	4.0	3.0	2.0	1.0

Fig. 1 DT specimen geometry

もし、式(6)のようにき裂進展と AE 事象率との間に定量的な関係が成立していれば、AE 計測によるガラスセラミックスの非破壊検査や寿命予測が可能になる⁽¹⁵⁾。本研究では、RLX 法において AE 計測をき裂進展試験と併用することで破壊予測の可能性も検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 き裂進展特性に及ぼす環境の影響 図 2(a), (b)はそれぞれ N-0 材および N-11 材の大気中とイオン交換水中の異なる環境下におけるき裂進展速度 V と応力拡大係数 K_I の関係を両対数軸上で比較したものである。図中のプロットは CL 法での試験結果であり(□△印は大気中, ■▲印は水中を表す), このプロットの一点が一度の試験で得られたものである。一方、図中の直線は RLX 法で得られた試験結果であり(破線は大気中, 実線は水中を表す), この直線が一度の試験で得られている。この RLX 法は各環境下で 3 回ずつき裂進展試験を試みており、得られた試験結果の範囲を罫線(縦罫線は大気中, 横罫線は水中を表す)で示している。なお、図 2(a), (b)に示すいずれの材料においても CL 法および RLX 法で得られた K_I - V 関係はほぼ同一の関係を示していることから、CL 法の有効性を確認できる。

図 2(a)から、N-0 材において、大気中ではき裂進展速度 V が K_I の増加とともに加速度的に増加する第 I 領域と高い K_I 域で一時的に加速効果が抑制される第 II 領域からなっている。一方、水中では CL 法で第 I 領域と第 II 領域からなっており、RLX 法では第 I 領域のみが確認できた。この理由として、CL 法で

得られた K_I - V 関係が 10^{-8} から 10^{-2} [m/s] 付近までの広い速度領域が得られたのに対して RLX 法では 10^{-8} から 10^{-4} [m/s] 程度の狭い速度領域に限られたためと思われる。このように広い速度領域のデータを得ることができる点が CL 法の長所と考えられる。また、き裂進展に及ぼす水環境の影響に着目するならば、試験方法によらず同様な傾向が得られている。すなわち、第 I 領域で K_I に対するき裂進展速度 V に差がみられず、水環境による影響はほとんどないのに対し、第 II 領域ではその傾向に明かな差がみられており水中のほうが大気中よりき裂進展速度が大であった。これは高 K_I 領域において、水環境での水分の拡散効果がおもにき裂先端へ顕著に現れたものと考えられることができる。

図 2(b)から、N-11 材において、大気中では第 I 領域とともにき裂進展速度 V の K_I に対する依存度が低くなる領域が現れた。一方、水中においては環境に依らず第 I 領域のみが確認された。き裂進展に及ぼす水環境の影響に着目すれば CL 法、RLX 法の両方で第 I 領域から K_I に対するき裂進展速度 V に差がみられ、同一応力下では水環境のほうが大気中よりも明らかにき裂進展が大である傾向が得られた。このように材料の静疲労現象に実質的に関与している第 I 領域から水環境による効果が現れた理由として、N-11 材は N-0 材と比較して結晶粒径が約 $1\mu\text{m}$ と大きく、基底組織を約 95% 結晶化させたものであるために、き裂が粒界に沿ってう回しながら進展したことに起因する。すなわち、大気中のように水分の濃度が低い場合は、き裂進展経路がう回しているためき裂先端に十分水分が供給されるまでに時間を必要とするが、水環境

(a) Glass ceramics N-0

(b) Glass ceramics N-11

Fig. 2 K_I - V characteristics

中のように水分の濃度が高い場合はき裂先端につねに水分が満たされた状態になっているので、き裂進展速度は加速される。

上記の実験結果より得られたき裂進展パラメータを表2および表3に示す。ガラスセラミック材料の K_I - V 関係の第I領域は材料の静疲労現象に実質的に関与している部分である。ここで示すき裂進展パラメータはこの第I領域に対して、最小二乗法を用いて求めた回帰直線の傾き n と切片 A であり [式(5)参照]、RLX 法でのき裂進展パラメータは各環境下で3回ずつき裂進展試験を試みたものの平均値である。N-0

Table 2 Crack propagation parameters of glass ceramics N-0

	Testing Method	Atmosphere	Water
n	CL Method	33.5	33.6
	RLX Method	33.3	36.8
A	CL Method	7.76	17.7
	RLX Method	5.55	1.25×10^2

Table 3 Crack propagation parameters of glass ceramics N-11

	Testing Method	Atmosphere	Water
n	CL Method	30.7	40.1
	RLX Method	28.4	35.0
A	CL Method	1.18×10^{-2}	3.48
	RLX Method	1.61×10^{-3}	1.36

材のき裂進展パラメータ n 値の検討結果からは明確な環境による効果はないと考えられるのに対し、N-11 材はいずれの試験方法においても水中のほうが大気中よりも n 値が増大しており、第I領域から水環境による効果が現れたことを示している。

3・2 き裂進展特性に及ぼす微細組織の影響

3・1 節で述べた RLX 法の試験結果の中で代表的な K_I - V 関係を用いてき裂進展に及ぼす微細組織の影響を検討することにする。図3はき裂進展特性に及ぼす微細組織の影響を K_I - V 関係で比較したものである。

いずれの環境下においても、同一き裂進展速度を生じさせる応力拡大係数はN-11 材のほうがN-0 材よりも大となっており、基底組織中の結晶粒径および結

Fig. 3 Effect of microstructure on K_I - V characteristics

Fig. 4 SEM observation and schematic representation for crack propagation process of glass ceramics N-0

Fig. 5 SEM observation and schematic representation for crack propagation process of glass ceramics N-11

晶化率の増大とともにき裂進展抵抗が増加していることがわかる。

N-0 材および N-11 材の破面観察 SEM 写真をそれぞれ図 4(a)と図 5(a)に示す。さらに、ガラスセラミックスのき裂進展過程を考察するために破断後の試験片表面を図 6 の矢印方向から観察した SEM 写真を図 4(b)および図 5(b)に、またき裂進展過程の模式図をそれぞれ図 4(c)および図 5(c)に示している。いずれの観察も S-4100 形走査電子顕微鏡(日立製)を用いた。

図 4(b)の N-0 材の写真から、き裂進展過程が基本的にはき裂をガイドするための溝に沿って進展しているものの、わずかにき裂進展経路にうねりが観察できる。これは N-0 材が N-11 材と比較して結晶粒径約 $0.1\mu\text{m}$ と小さく、基底組織を 75%程度結晶化させたものであるために非晶質相にある溝がき裂進展方向を決定しているが、図 4(c)の模式図に示すとおり粒界による影響も少なからず受けていると考えられる。

図 5(b)の N-11 材の写真からは N-0 材に比べて進展経路に大きなうねりが観察できる。図 7 に高倍率で観察した N-11 材の粒界に沿ったき裂進展経路を示す。この N-11 材は基底組織を約 95%結晶化させたものであるため、微視的にはき裂が粒界に沿って伝ばし、巨視的には負荷している応力に従い溝部に沿って進展する。これは図 5(c)の模式図に示すように、粒界に働くせん断応力 τ の影響で粒界に沿ってき裂がう回しながら成長していく過程をとるものと考えられる。したがって、それによるき裂先端での凹凸が上下

Fig. 6 Direction of SEM observation

Fig. 7 Magnification for fractured surface of Glass Ceramics N-11

の破面間に強い相互作用を引き起こし、き裂進展抵抗が増大したものと考えられる⁽⁶⁾。

3・3 き裂進展における AE 特性 図 8(a)はき裂進展則 $V=AK_I^n$ と AE 特性式 $dN/dt=BK_I^m$ との関係を両対数軸上に同時に図示したものであり、大気中における N-11 材の場合を例示した。図中の破線は RLX 法の代表的な K_I - V 関係であり、○印のプロットを三次スプライン曲線で結んだ実線は RLX 試験時に併用した AE 計測から求めた K_I -(dN/dt) 関係を示している。これら二つの関係式は同様の傾向を示しており、ガラスセラミックスにおいても AE 計測からき裂進展パラメータ n 値の見積もりが可能であることがわかる。図 8(b)は AE 事象率とき裂進展速度との関係であり、○印のプロットに対して最小二乗法を用いて回帰直線を求めた。その回帰直線を表す式(6)の定数 α , β を図中に示す。この結果から、き裂速度の増加に伴い AE 事象率も増加しており、AE 事象率とき裂進展速度との間に定量的な対応関係を得ることができた。この対応関係は、すべての供試材および環境

(a) Relationship between K_I - V characteristics and AE event rate

(b) Relationship between V and dN/dt

Fig. 8 K_I - V characteristics and characteristics of AE

下で得られており、AE 事象率を計測することによりき裂進展速度を知ることができるため、AE 計測によるガラスセラミックスの寿命予測が可能であることがわかった。

4. 結 言

本研究では、結晶粒径の異なる2種類のガラスセラミックスに対してDT法を適用することによって、き裂進展特性を求め、 K_I - V 関係に及ぼす環境の影響ならびに微細組織の影響を検討するとともに、ガラスセラミックスのき裂進展特性評価に対するAE計測の適用の可能性についても調べ、以下の結果を得た。

(1) CL法およびRLX法で得られた K_I - V 特性はほぼ同一の関係を示しており、新たに提案したCL法によるき裂進展評価方法の有効性を確認することができた。さらに、CL法はRLX法よりも広い速度領域に用いることができることもわかった。

(2) K_I - V 関係に及ぼす環境の影響について、いずれの材料においても大気中ではき裂進展速度 V が応力拡大係数 K_I の増加とともに加速度的に増加する第I領域と V の加速効果が一時的に抑制される第II領域が存在したのに対して、水中では第I領域のみしか存在せず、高 K_I 領域でも水分のき裂先端への供給が十分であったことを示している。

(3) 同一き裂進展速度を生じさせる応力拡大係数はN-0材よりもN-11材が大であり、基地組織中の結晶粒径および結晶化率が增大するほどき裂進展抵抗が増加することがわかった。

(4) SEMによる破面観察より、結晶粒径が大きなN-11材においてき裂進展の蛇行やうねりがみられ

た。このことから基地組織中の結晶粒径が増大するほどき裂進展抵抗が増加した上記(3)が検証できた。

(5) すべての供試材および環境下で、き裂進展速度とAE事象率との間に定量的な対応関係を得ることができ、ガラスセラミックスにおいてもAE計測からき裂進展パラメータ n 値の見積もりが可能であることがわかった。

文 献

- (1) Freiman, S. W., McKinney, K. R. and Smith, H. L., *Fract. Mech. Ceram.*, **2**(1974), 659-676, Plenum, New York.
- (2) Michalske, T. A., Varner, J. R. and Flechette, V. D., *Fract. Mech. Ceram.*, **4**(1978), 639-649, Plenum, New York.
- (3) Bruce, J. G., Gerbreich, W. W. and Koepke, B. G., *Fract. Mech. Ceram.*, **4**(1978), 687-709, Plenum, New York.
- (4) Matsui, M., Soma, T. and Oda, I., *Fract. Mech. Ceram.*, **4**(1978), 711-724, Plenum, New York.
- (5) Pletka, B. J. and Wiederhorn, S. M., *Fract. Mech. Ceram.*, **4**(1978), 745-759, Plenum, New York.
- (6) 菅原宏人・ほか3名, 材料, **40**-454, (1991), 914-920.
- (7) 宮田昇, セラミックス, **20**-1-1(1985), 3-11.
- (8) 西田俊彦・安田榮一, セラミックスの力学的評価, (1986), 187-189, 日刊工業新聞社.
- (9) Evans, A. G. and Wiederhorn, S. M., *J. Mater. Sci.*, **9**(1974), 270-278.
- (10) Trantina, G. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**-7-8(1977), 338-341.
- (11) 佐野修, 材料, **37**-413(1987), 152-158.
- (12) Wiederhorn, S. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**-8(1967), 407-414.
- (13) Evans, A. G., *J. Mater. Sci.*, **7**(1972), 1137-1146.
- (14) Evans, A. G., and Linzer, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**-11(1973), 575-581.
- (15) 若井史博・ほか3名, 材料, **35**-395(1985), 898-903.