部分安定化ジルコニアの疲労特性に及ぼすアニールの影響

吉川 晃^{*1}, 池田 清彦^{*2}, 越智 秀^{*3}, 小堀 修身^{*1}

Effect of annealing on fatigue behavior of partially stabilized zirconia

Akira YOSHIKAWA^{*1}, Kiyohiko IKEDA^{*2}, Hiizu OCHI^{*3} and Osami KOBORI^{*1}^{*1}Department of Mechanical Engineering, Osaka Sangyo University
3-1-1 Nakagaito Daito-shi, Osaka 574-8530, Japan^{*2}Department of Mechanical Systems Engineering, University of Miyazaki
1-1 Gakuen Kibanadai-nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-2192, Japan^{*3}Research Center, Osaka Institute of Technology
5-16-1 Omiya Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka 535-8585, Japan

Received: 7 September 2016; Revised: 5 December 2016; Accepted: 21 March 2017

Abstract

Interest in applications of stabilized zirconia (PSZ) as dental material has recently increased. In a corrosive environment such as a living body, PSZ is subjected to a cyclic load and needs higher fatigue strength. In our previous paper, appreciable degradation occurred in the fatigue lifetime of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (TZP). In this study, PSZ specimens were annealed for 100 h at temperatures of 200, 400 and 600°C in a low vacuum atmosphere to improve the fatigue resistance. Both static and cyclic fatigue tests were conducted on the annealed specimens under static four-point bending and under cyclic reversed plane bending, respectively. As a comparison, specimens without annealing were tested in the same way. The test results indicated that the lifetime appreciably increases in cycling fatigue under a low applied load in specimens annealed at the low temperatures of 200 and 400°C from that of specimens without annealing. It was supposed that the occurrence of fine microcracks accompanied by the phase transformation from tetragonal to monoclinic caused enlargement of the process zone in the wake field of a crack in cyclic loading and contributed to the increase of crack resistance.

Key words : Tetragonal zirconia polycrystals, Anneal, Fatigue, Slow crack growth, Process zone

1. 緒 言

近年、部分安定化ジルコニアは強靱性のみならず優れた生体親和性から医療用としての注目が高まってきている。そこでは、生体という腐食されやすい環境下で、常時繰返し負荷が加わることが考えられ、耐疲労特性が要求される。著者らは前報(吉川他, 2014)において、本材料はセラミックスの中でも特に高強度、高靱性を有するにも関わらず顕著な SCG (Slow Crack Growth) 特性を有すると共に、応力繰返しによる疲労寿命の低下が大きいことを見出した。そのことから、低応力下で繰返し負荷が加わる場合の使用における注意を喚起すると共に、繰返し負荷における疲労寿命低下抑制を考慮した材料の改善が必要であることを提言した。ここで用いた部分安定化ジルコニアはイットリアを 3mol% 添加して特殊な熱処理を施すことにより、高温安定相の正方晶になるように調整した正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals) と呼ばれるものである。したがって低温では準安定相であり、低温でアニール(焼鈍)処理を施すと準安定相の正方晶から低温安定相の単斜晶への相変態が起こり組織の安定化が期待される。一方では、200°C 付近の低温アニールでは著しく強度が劣化し、その強度劣化はアニール中に大気中に含まれる H₂O 分子が相変態を著しく促進させることによって表面き裂が発生することに起因することが言われている(佐藤, 島田, 1989)。そのような観点から、本研究では繰返し疲労寿

No.16-00411 [DOI:10.1299/transjsme.16-00411], J-STAGE Advance Publication date: 10 April, 2017

^{*1} 正員, 大阪産業大学 工学部 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1)^{*2} 正員, 宮崎大学 名誉教授 (〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1)^{*3} 大阪工業大学 (〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮 5-16-1)

E-mail of corresponding author: yosikawa@mech.osaka-sandai.ac.jp

命低下抑制対策の一つの試みとして、真空中でアニール処理を施し、負荷が加わる前に正方晶の一部を予め単斜晶に相変態させ、負荷が作用した際に応力誘起変態によって形成されるプロセスゾーンの領域を拡大させることにより、き裂進展抵抗を増大させることを考えた。具体的には、上記アニール処理試験片について静疲労及び繰返し疲労試験を行い、疲労特性に及ぼすアニールの影響について調べると共に、繰返し疲労寿命低下抑制の立場から最適なアニール条件を検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材および試験片

供試材は 3 mol % の Y_2O_3 を添加し 1500 °C、1 時間常圧焼結させた市販の部分安定化ジルコニア ((株) エムケーセラ製) であり、その大部分は結晶粒径 0.3 μm ~1 μm の正方晶 ZrO_2 粒子から成る (吉川他, 2014)。化学組成及び機械的性質を表 1 及び表 2 に示す。供試材は図 1 のように 3×4×40mm の矩形の試験片をダイヤモンド砥石で切断し、側面には研磨加工を施した後、面精度を出すためにラップ処理を行った。研磨処理を施した試験片は、電気炉を用いて真空雰囲気中で熱処理を行った。熱処理条件を Y_2O_3 - ZrO_2 平衡状態図 (Claussen,1984) と共に説明したものを図 2 に示す。本材料は 3mol% のイットリアを添加することにより室温でも焼結時の結晶組織である正方晶を維持するように調整したものである。したがって、アニール処理を施すことにより、単斜晶が析出し始めることが考えられる。ここでは、予め単斜晶を析出させることを目的として試験片を炉内で設定温度 (200°C, 400°C, 600°C の 3 段階) に昇温し、100h 一定温度を保持した後、炉冷することによりアニール処理を施した。その際、上記の低温でのアニールにおける強度劣化を避けるため、アニール中、ロータリーポンプを作動し炉内が低真空状態を維持するようにした。

以上のようなアニール処理を施した曲げ試験片の引張応力側表面の中央にビッカース圧子を 98N の荷重で 30s 押し込み、表面長さ 290 μm 、深さ 120 μm 、アスペクト比約 0.83 の半楕円状予き裂を導入した。

Table 1 Chemical compositions of partially stabilized zirconia (mass %).

Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Ig. loss
5.3	0.255	0.002	0.002	0.012	3.39

Table 2 Mechanical properties of partially stabilized zirconia .

Density	Young`s modulus	Fracture toughness	Hardness	Fracture strength	Thermal expansion coefficient	Thermal conductivity	Thermal shock resistance	Electrical resistivity
[g/cm ³]	[GPa]	[MPa·m ^{1/2}]	[Hv]	[MPa]	[×10 ⁻⁶ /°C]	[cal/cm/s °C]	[°C]	[Ω·cm]
6.05	200	4.72	1300	1200	9	0.007	330	10 ¹²

Fig. 1 Shape and dimensions of the specimen. The upper and lower surfaces (3mm×40 mm), and both side faces (4mm×40 mm) of the specimen were polished and mirror finished by wrapping. The edges were planed off using a chamfering machine.

Fig. 2 Phase diagram of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system and annealing condition. The materials were annealed for 100 h at the temperatures of 200, 400, and 600°C to improve the decreases in the fatigue resistance. These temperatures are lower than the temperature in which the monoclinic phase precipitates from the tetragonal phase.

2・2 即時破壊強度試験

圧子押し込み荷重 98N で予き裂を導入した試験片について、10 mm/min のクロスヘッドスピードで定負荷速度下で外部スパン 30 mm, 内部スパン 10 mm の四点曲げ負荷を加え、同一アニール温度について各 5 本の試験片を破壊した。

2・3 静疲労及び繰返し疲労試験

静疲労試験においては外部スパン 26 mm, 内部スパン 9 mm の四点曲げ負荷治具に圧子押し込み荷重 98 N で予き裂を導入した試験片を取り付け、上部から重りを静かに載せて試験片に外力一定の死荷重を加え、破断までの時間を疲労寿命とした。なお、静疲労及び繰返し疲労における打ち切り時間はいずれも 278 h とした。繰返し疲労試験においては東京衡機製作所製のシェンク式平面曲げ疲労試験機 (PWOGL 型) を用い、上記と同様な試験片を片持ちばり曲げ負荷治具に取り付け、偏心円板とクランクにより、周波数 10 Hz, 応力比 $R=-1$ の正弦波形による両振り繰返し負荷を加え、破断までの繰返し数を破断時間に換算したものを疲労寿命とした。いずれも室温、大気中、相対湿度 60~85% の環境下で行った。なお、予き裂はビッカース圧子によって導入したものであり、試験片の厚さに比較してき裂深さが小さいので、試験片表面に生ずる最大応力を曲げ応力と定義した。

2・4 XRD 回折及び超音波試験

アニールによる相変態の程度を検証するために、XRD 回折と超音波試験を併用した。XRD 回折においては疲労試験前及び疲労試験後の両方の引張側表面に X 線回折装置 (RINT2200, Rigaku, Cu 管球使用) により X 線を入射し、回折強度を測定した。なお、X 線照射位置については試験片引張側表面を照射面にして同一熱処理及び同一負荷処理のものを数本束にして両面テープで接着した後、試験片長手方向より、引張応力面ビッカース圧子導入部をめがけて X 線を照射した。超音波試験は音弾性法 (小堀, 岩清水, 1988), (岩清水, 2004) を用いた。すなわち, 図 3 に示すように超音波試験用に用意した幅 20 mm, 長さ 40 mm, 厚さ 6 mm の矩形の試験片の底面 (X_2X_3

面)を支持台に接着し、 X_1 方向に単軸圧縮応力を加えながら、上面(X_1X_2 面)中央部から厚さ方向(X_3 方向)に超音波を入射し、 X_3 方向への波の伝ばを測定する。このとき応力に垂直な方向(X_3 軸)に伝ばする縦波の音速を V_L 、応力に平行な方向(X_1 軸)及び垂直な方向(X_2 軸)に振動しながら伝ばする横波の音速を V_1 及び V_2 とする。各方向の音速変化と単軸圧縮応力との間には近似的に線形関係があり、次式が成り立つ。

$$\frac{\Delta V_i}{V_0} = K_i \sigma_a \quad (i = L, 1, 2) \quad (1)$$

$$K_L = \frac{\mu(\lambda + \nu_1 + 2\nu_2) - \lambda(2\lambda + 5\mu + 2\nu_2 + 4\nu_3)}{2\mu(\lambda + 2\mu)(3\lambda + 2\mu)} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{\mu\nu_2 + (\lambda + 2\mu)(\mu + \nu_3)}{2\mu^2(3\lambda + 2\mu)} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{\mu\nu_2 + 2\lambda(\mu + \nu_3)}{2\mu^2(3\lambda + 2\mu)} \quad (4)$$

ここで、 V_0 は各波の初速、添字 i は縦波で L 、横波で $1, 2$ を表し、比例定数 K_i ($i=L, 1, 2$) は音弾性定数と呼ばれている。また、 λ と μ はラーメの定数(二次の弾性定数)、 ν_1 , ν_2 , ν_3 は三次の弾性定数と呼ばれているものである。したがって、音弾性測定によって得られた音弾性定数 K_L , K_1 及び K_2 とラーメの定数 λ と μ を式(2)~(4)に代入することによって三次の弾性定数 ν_1 , ν_2 , ν_3 を算出することができる。

Fig.3 Measurements of third-order elastic constants. The elastic constants were determined by measuring their ultrasonic velocities under uniaxial compressive stress. The longitudinal and transverse waves polarized parallel or perpendicular to the uniaxial stress axis propagating to the X_3 direction. (a) Axial stress and wave propagation. (b) Longitudinal velocity V_L , and transverse velocities V_1 and V_2 .

なお、音速の測定には図4に示すようなシングアラウンド測定(福岡, 1994)を採用した。すなわち試験片を台座に固定して表面から超音波を入射させる。超音波の送受信には圧電セラミックを用いた。パルス発生器で電圧パルスを発生し、試験片中へ立ち上がりの鋭い波数の少ないパルス波を試験片上面に取り付けた探触子から送信する。送信パルスは試験片内厚さ方向を伝ばして試験片底面で反射し、反射波が同じ探触子に受信される。反射波は受信アンプで一定の振幅に増幅し、試験片内の超音波の残響が消滅するまで一定の遅延時間 T_e 待った後、再び送信パルスを出す。この操作を繰返してシングアラウンドさせ、この周期をカウンターで読む。繰返しの周期は試験片の伝ば時間 T_a と遅延時間 T_e との和になっているので、任意の二つの反射波に対する周期 $T_{e1}(=T_{a1}+T_e)$ と $T_{e2}(=T_{a2}+T_{e1})$ を測定すれば、試験片上面、下面間の往復距離 $2t$ (t : 試験片の厚さ) をそれらの周期の差($T_{e2}-T_{e1}$)で除すことにより次式のように求めることができる。

$$V = 2t / (T_{e2} - T_{e1}) \quad (5)$$

Fig.4 Schematic diagram explaining Sing-Around method. A transmitted pulse is sent to the specimen from an acoustic transducer attached to the upper plate of the specimen. The wave reflected through the specimen is received by the same transducer. After a definite delay time, T_e , the next transmitted pulse is sent to the specimen. This operation is repeated with a specified period. The first reflected wave pulse period, T_{e1} , is obtained by adding T_e to the time required for the first transmitted pulse to propagate through the specimen, T_{a1} . The second reflected wave pulse period, T_{e2} , is obtained by adding T_e to the time required for the second transmitted pulse to propagate through the specimen, T_{a2} . Thus, the velocity, V , can be obtained as $V = 2t/(T_{e2} - T_{e1})$, where t is the thickness of the specimen.

3. 実験結果及び考察

3・1 即時破壊強度

表3は各温度でアニール処理を施した予き裂導入試験片及び平滑試験片の破壊強度を示したものである。いずれもSCGを避けるために約455 MPa/sの高い応力速度で破壊した。SCGとは応力腐食割れによるゆっくりとしたき裂成長のことである。なお、ここでは破壊時における曲げ応力 $\sigma_b = M_b/Z$ (M_b : 曲げモーメント, Z : 断面係数)を破壊強度と定義した。比較のためにアニール処理を施していない場合の破壊強度も記している。予き裂導入試験片については破壊強度の平均値がアニール処理を施すことによりわずかながら破壊強度は増加する傾向があった。アニール処理を施さなかった場合と各アニール温度によるアニール処理を施した場合の破壊強度の平均値の差に有意さがあるかどうかを判定するためにt-検定を行った。表中のP (Probability) 値は比較する母集団の間に有意差がない確率を意味しており、その値が5%以上では有意差がないと判断することができる。表3に示すようにアニール温度200℃の場合45.2%であったのに対して、アニール温度400℃及び600℃の場合はそれぞれ0.8%, 2.4%であったことより、200℃のアニール温度ではアニールによる破壊強度への影響はなく、400℃及び600℃のアニール温度では破壊強度はわずかに増加する。平滑材の破壊強度については、200℃のアニール温度による破壊強度の平均値はアニールを施したものが施さなかったものよりわずかに下回っているものの、t-検定でのP値は大気中33.1%, 真空中21.9%と基準値の5%を大きく上回っており、その有意差はないものとみなすことができる。したがって、本材料においては予き裂導入試験片及び平滑試験片のいずれもアニール温度200℃による破壊強度の低下はなく、アニールを施さない場合とほぼ同一である。

破壊靱性値 K_{IC} については高い応力速度で得られた上記破壊強度を不活性強度とみなし、CSF(Controlled Surface Flaw)法を適用して求めた。すなわち、Newman-Raju (Newman and Raju, 1981)は有限板に半楕円状き裂を有する応力拡大係数 K_I として次式を提案している。

$$K_1 = \sigma_b H \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} F(a/t, a/c, c/b, \varphi) \quad (6)$$

$$Q = 1 + 1.464 \left(\frac{a}{c} \right)^{1.65} \left(\frac{a}{c} \leq 1 \right) \quad (7)$$

ここで、 σ_b は曲げ応力、 H 及び F は曲げに関する境界補正係数、 Q はき裂形状の半楕円状き裂に関する第二種の完全楕円積分を近似式で表したものである。また、 a 、 c 、 b 、及び t は図5(a)(b)に示すようなき裂及び試験片の寸法及び形状であり、 φ は半楕円状き裂の位置を表す離心角である。

式(6)及び式(7)において、曲げ応力 σ_b を曲げ試験で得られた破壊強度に置き換え、き裂寸法($c=145\mu\text{m}$, $a=120\mu\text{m}$)、試験片寸法($t=4\text{mm}$, $b=1.5\text{mm}$)を代入し、離心角 $\varphi=\pi/2$ とおくことにより表4に示すような破壊靱性値 K_{IC} を求めることができる。破壊靱性値 K_{IC} も 400°C 及び 600°C のアニール温度ではわずかではあるが増加する傾向にある。

Table 3 Fracture strength obtained using both pre-cracked and smooth specimens. The P-value in the t-test indicates the probability that there is no significant difference between the mean fracture strength of the specimen without annealing and that with annealing.

	Annealing condition		Specimen number	Mean fracture strength (MPa)	Standard deviation (MPa)	Variance (MPa^2)	P-value in t-test (%)
Precracked specimen	Without annealing		5	319	13.4	143	
	With annealing	200°C, 100 h in vacuum	5	326	15.4	189	45.2
		400°C, 100 h in vacuum	5	344	8.17	53.4	0.8
		600°C, 100 h in vacuum	5	341	12.2	119	2.4
Smooth specimen	Without annealing		5	1,270	172	23,600	
	With annealing	200°C, 100 h in vacuum	5	1,140	135	14,700	21.9
		200°C, 100 h in air	5	1,140	240	45,900	33.1

Fig.5 Schematic diagrams of a surface crack in a finite plate. (a) Crack depth: a , crack length: $2c$ and parametric angle of a semielliptical surface crack: φ . (b) Plate thickness: t , plate width: $2b$, and plate length: $2h$. In Eq. (6), the functions F and H are defined such that the boundary-correction factor for bending is obtained in terms of a/t , a/c , c/b and angular functions, φ .

Table 4 Fracture toughness values K_{IC} . These values were obtained by instituting the above fracture strength, shape and dimensions of the indentation flaw into the equation suggested by Newman and Raju (1981).

	Without annealing	Annealing temperature		
		200°C	400°C	600°C
K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	4.72	4.83	5.09	5.05

3・2 静疲労及び繰返し疲労試験

図6は98Nの圧子押込み荷重で予き裂を導入した試験片の静疲労寿命及び繰返し疲労寿命の実験結果を最大負荷応力と疲労寿命との関係で示したもので、横軸には等価破断時間をとっている。これは、応力が変動する場合の破断時間を、最大負荷応力が一定に作用すると仮定した場合の破断時間に換算したものであり、両振りによる繰返し負荷では破断時間を Evans ら (Evans and Fuller, 1974) によって提案された換算係数 $g^{-1} \cong (2\pi n)^{1/2} \{1 + 1/(4n) + 1/(32n^2) + \dots\}$ で除すことによって換算することができる。ここで、 n は SCG のき裂進展特性を表す経験式 $V = V_0(K_I/K_{IC})^n$ (V : き裂進展速度, K_I : 応力拡大係数) における定数 V_0 , n の一つであり、等価時間に換算する際には静疲労試験で得られた n を用いる。図中には静疲労、繰返し疲労のいずれも負荷応力の低下と共に単調に疲労寿命が増加しており、明確な疲労特性がみられる。静疲労寿命と繰返し疲労寿命を比較するならば、いずれの場合も同一の最大負荷応力で繰返し疲労寿命は静疲労寿命より小さく、負荷応力の低下による疲労寿命の増加の割合も繰返し疲労の方が小さいことより、疲労寿命への応力繰返し効果がみられる。ただし、これらの繰返し効果は $R=-1$ の両振り負荷によって行われたものであり、繰返し疲労破断時間を等価破断時間に換算する際に圧縮応力がき裂進展に寄与しないという仮定のもとで行っている。しかし、実際の材料にはき裂面に凹凸があり、き裂面同士の摺り合わせ等で応力遮蔽効果を解消し圧縮応力成分が疲労寿命の低下に寄与することが考えられる。したがって、本実験でみられた応力繰返し効果は過大に評価された可能性もある。疲労特性に及ぼすアニールの影響についてみるならば、静疲労の場合、ばらつきはあるものの、すべての負荷応力においてアニール温度と共に疲労寿命が増加する傾向にあり、即時破壊強度及び破壊靱性値の傾向に対応するものである。繰返し疲労の場合、高い負荷応力においてはアニールの影響はほとんどみられないが、低負荷応力側においては明確なアニールによる影響がみられる。そこで、繰返し疲労において最大負荷応力が 85MPa 以下の場合の疲労寿命に注目する。図7は繰返し疲労において最大負荷応力が 85MPa 以下の場合の実験結果を取り出して示したものであり、表5は最大負荷応力が 85MPa 以下の場合の繰返し疲労において各熱処理条件下での打ち切り時間内に破断したものと、未破断であったものの試験片本数をまとめたものである。200 °C, 400 °C の変態点以下の比較的低温でのアニールにおいては、試験片 12 本中 8 本のものが打ち切り時間以内に破壊せず未破断であったのに対して、アニール処理を施さなかったものは 7 本中 2 本、600 °C の高温でアニールしたものは 8 本中 1 本が未破断であった。これは低温でのアニール処理が繰返し疲労寿命を増大させる効果があったことを意味している。

Fig. 6 Static and cyclic fatigue lifetimes as a function of peak applied stress. For the comparison of slow crack growth in static and cyclic fatigue, times-to-failure measurements under cyclic loading were converted into equivalent times-to-failure to predict the time-to-failure under cyclic loading conditions from the static slow crack growth parameters on the assumption that no enhanced effect of cycling on the crack growth occurs. The regression curves are the least squares for the respective data of static and cyclic fatigue at different annealing temperatures. The apparent decrease of the equivalent times-to-failure in cyclic fatigue from the times-to-failure in static fatigue is shown, that is, an enhanced effect of cycling on crack growth occurred. A clear increase in lifetime is observed for heat treatments with annealing temperatures of 200 and 400°C in the case of cyclic fatigue with low applied stress.

Fig.7 Lifetime data extracted from cyclic fatigue data. The lifetime data in the cyclic loading with a peak applied stress of less than 85 MPa were extracted. There are more specimens not to be broken within the closed time for annealing temperatures of both 200°C and 400°C

Table 5 Number of specimens broken and not to be broken over the closed time within the specimens peak applied stress is below 85 MPa in cyclic fatigue test.

	Without annealing	Annealing temperature		
		200℃	400℃	600℃
No. of specimens broken	5	2	2	7
No. of specimens not to be broken	2	4	4	1

3・3 K_I - V 線図

図8は図6の疲労試験で得られた最大応力と疲労寿命との関係を、T.Fett と D.Munz (Fett and Munz, 1985) によって提案された次式を用いることにより初期応力拡大係数 K_{II} とき裂進展速度 $V(=da/dt)$ との関係に変換し、き裂進展特性を比較したものである。

$$V(K_{II}) = -\frac{2K_{II}^2}{Y^2 \sigma_{\max}^2 t_{eq}} \frac{d(\ln K_{II})}{d(\ln t_{eq})} \quad (8)$$

ここで、

$$K_{II} = Y \sigma_{\max} \sqrt{a_i} \quad (9)$$

ここで、 a_i は初期き裂深さ、 Y は Newman-Raju (Newman and Raju, 1981) の式より求めた形状係数である。

同一応力拡大係数 K_{II} に対するき裂進展速度 V は、繰返し疲労の場合のように動的負荷が加わった場合の方が、静疲労のような静的負荷が加わった場合よりも明らかに速く、この傾向は特に K_{II} 値の小さな領域で顕著であることがわかる。また、アニール温度の影響についてみるならば、静疲労の場合、ばらつきの範囲内でき裂進展速度へのアニール温度への影響がみられなかったのに対して、繰返し疲労の場合、 K_{II} 値の小さな領域で 200℃ 及び 400℃ で 100hr アニールした場合に明確なき裂進展速度の低下がみられる。これは変態点以下のアニール処理を施すことによって SCG によるき裂の進展が抑制されたことを示している。

Fig. 8 Plot of da/dt vs K_{Ii} evaluated from the lifetime measurements shown in Fig.6. The procedure for the evaluation of crack growth rates from life time measurements was proposed by T.Fett and D.Munz (Fett and Munz, 1985). Crack growth rate $V (=da/dt)$ can be obtained by using eq. (8) from the relation between peak applied stress, σ_{max} , and equivalent time-to-failure, t_{eq} . In any heat treatment the crack growth rate, da/dt , under cyclic loading is obviously larger than that under static loading at the same initial stress intensity factor, K_{Ii} , and the tendency is more remarkable at the low stress intensity factor. Furthermore, at the low stress intensity factor under cyclic loading, the crack growth rate of the specimen with heat treatment at the annealing temperatures of 200 or 400°C is clearly lower than that without annealing or that with heat treatment at the annealing temperature of 600°C.

3・4 X線回折法及び超音波による相変態の検討

3・4・1 X線回折結果

図9は各温度でアニール処理を施した場合のX線回折結果を示したものであり図9(a)~(d)は繰返し疲労試験前、図9(e)~(h)は繰返し疲労試験後に測定したものである。ここでは、単斜晶の回折ピークが現れる $2\theta=25^\circ$ から $2\theta=40^\circ$ の領域の回折パターンを示す。なお、縦軸は最大ピークが現れる $2\theta=30^\circ$ 付近（正方晶（111）面）のX線強度を100%とした相対強度をとっている。いずれも、 $2\theta=30^\circ$ および 35° 付近に正方晶/立方晶および正方晶のピークがみられる。単斜晶が析出した場合 $2\theta=28^\circ$ 付近に回折ピークが現れるのでそこに注目する。まず、疲労試験前の試験片において、図9(b)の 200°C のアニールを施した場合は図9(a)の熱処理を施さなかった場合と比較して明らかに明瞭なピークが現れてくることがわかる。図9(c)の 400°C のアニール温度ではそのピークはほぼその大きさを維持するが、図9(d)の 600°C のアニールでは大きく低下し、熱処理を施さなかった場合とほぼ同程度となる。これは、 200°C 、 400°C の低温でアニールした場合は正方晶から単斜晶への相変態が生じるが、 600°C の高温でアニールした場合は相変態を起こす割合が大きく減少することを意味している。図9(e)~(h)の繰返し疲労試験後においても繰返し疲労試験前とほぼ同様な傾向がみられた。定量的評価を行うため、単斜晶のピークが現れる $2\theta=28^\circ$ 付近の相対強度を比較したものを図10に示す。疲労試験前と疲労試験後に現れるピークの相対強度の大きさは同程度であり、いずれもアニール温度 200°C で相対強度は最大となり、 400°C 、 600°C の順に減少する傾向がみられる。これは応力誘起による相変態はき裂近傍に限られるため、本測定方法ではそれを検出することが困難であったことによるものと考えられる。

Fig. 9 X-ray powder diffraction results for specimens annealed at various temperatures (a) to (d) before cyclic fatigue testing and (e) to (h) after cyclic fatigue testing. There were no significant differences between XRD results obtained before cyclic fatigue testing and after the fatigue testing. For example, the peak intensities were mainly observed at $2\theta=30^\circ$, and before and after 35° corresponding to tetragonal and/or cubic phases and a tetragonal phase. The peak intensities at $2\theta=28^\circ$ corresponded to a monoclinic phase, which was clearly observed in the specimens annealed at both 200 and 400°C in a vacuum, although the peak was not clear in both the specimen without annealing and the specimen annealed 600°C for 100h in a vacuum. Therefore, we assume that phase transformation from tetragonal to monoclinic was caused by low-temperature annealing.

Fig.10 Monoclinic peak intensity before cyclic fatigue testing and after cyclic fatigue testing. There were no significant differences between their peak intensities before cyclic fatigue testing after cyclic fatigue testing.

3・4・2 超音波音弾性法

一般的に材料の弾性変形は近似的に線形とみなされ、単軸負荷を加えた場合の軸方向応力 σ_a と軸方向ひずみ ε_a との関係は $\sigma_a = E\varepsilon_a$ (E : ヤング率) のような一次関数で表すことができる。しかし厳密には極くわずかの非線形性が認められており、金属材料の場合、その非線形性は変形と共に発生する可動転位に起因することが知られており (金持他, 1976) (金持他, 1978), 第二相粒子等の材料の不均一性が非線形性の増大を引き起こすことが考えられる。本材料は微細な正方晶ジルコニア結晶粒からなる均一なセラミック材料であり、非線形性は小さいと考えられる。しかしながら、アニール処理を施すことにより各所に単斜晶が析出するならば、正方晶と単斜晶との境界領域に圧縮応力及びマイクロクラックが発生し、それらが弾性変形の非線形性を増大させることは十分考えられる。以上の観点から、超音波的手法により導出した高次の弾性定数により弾性変形を非線形表示し、非線形性とアニール温度との関係を調べることにより、アニールによる相変態発生の有無について検討する。

非線形弾性論によれば、単軸応力 σ_{11} と単軸ひずみ ε_{11} との間には近似的に次式の関係があることが知られている (福岡, 岩清水, 他, 1994)。

$$\sigma_{11} = (\lambda + 2\mu - 2\nu\lambda)\varepsilon_{11} + \frac{1}{2} \left\{ (2\nu - 1)^2 \nu_1 + 2(3 - 4\nu + 2\nu^2)\nu_2 + 8\nu_3 \right\} \varepsilon_{11}^2 \quad (10)$$

ここで λ 及び μ は二次の弾性定数 (ラーメの定数), ν_1 , ν_2 , 及び ν_3 は三次の弾性定数であり, ν はポアソン比である。式(10)において, ε_{11} の1次の項の係数を

$$\lambda + 2\mu - 2\nu\lambda = E \quad (11)$$

ε_{11} の2次の項の係数を

$$\frac{1}{2} \left\{ (2\nu - 1)^2 \nu_1 + 2(3 - 4\nu + 2\nu^2)\nu_2 + 8\nu_3 \right\} = E' \quad (12)$$

とおき, 単軸応力 $\sigma_{11} = -\sigma_a$ (σ_a : 軸方向圧縮応力), $\varepsilon_{11} = -\varepsilon_a$ (ε_a : 軸方向圧縮ひずみ) とおくと,

$$\sigma_a = E\varepsilon_a - E'\varepsilon_a^2 \quad (13)$$

として, ε_a に関する二次関数で表すことができる。また, 式(13)の第1項目は線形性, 第2項目は線形性からのずれであり, E' は非線形性を表すパラメータとみなすことができる。

表6に2・4節の音弾性法に求めた三次の弾性定数 ν_1 , ν_2 , ν_3 , それらを式(12)に代入することによって得られた E' を示す。表中には二次の弾性定数 λ , μ , ν を式(11)に代入することによって得られたヤング率 E も示してある。二次の弾性定数にはほとんど熱処理による影響がみられず, それから得られるヤング率 E およびポアソン比 ν もほぼ一定であるのに対して, 三次の弾性定数 ν_1 , ν_2 , ν_3 では明らかに差があり, 熱処理によって材料の弾

性変形に非線形性が生じることが伺われる。図 11 は非線形性の程度を表す E' のアニール温度の影響を示したものである。200 °C のアニール温度で E' は増加するが、400 °C , 600 °C とアニール温度が高くなるにつれて E' は減少する。これらの傾向は 200 °C および 400 °C の変態点以下の低温でアニールした場合に相変態が起り単斜晶が析出するが、600 °C の高温ではその析出が減少したことを示している。

Table 6 “Second-order” and “Third-order” elastic constants obtained from the method of stress analysis with ultrasonic waves. The “Third-order” elastic constants of the material were determined by measuring the change of ultrasonic velocities in elastic material with stress applied to materials.

Heat treatment	Second order elastic constant (GPa)				Third order elastic constant (GPa)			
	λ	μ	ν	E	ν_1	ν_2	ν_3	E'
without heat treatment	299	82	0.39	228	13900	-399	111.4	85
200°C×100h in vacuum	302	82	0.39	229	17600	-235	191	781
400°C×100h in vacuum	296	82	0.39	228	15500	-296	161.4	505
600°C×100h in vacuum	300	82	0.39	228	12500	-525	180.1	106

Fig.11 Variations in the second-order elastic constant, E , and the third-order elastic constant, E' , according to annealing temperature. Note that the E was constant throughout the range of annealing temperatures considered herein. On the other hand, for an annealing temperature of 200°C, E' is clearly higher than in the case without annealing. However, E' decreased from 200 to 600°C indicating that the non-linearity of the stress- strain curve for specimen annealed at both 200°C and 400°C was higher than that for the specimen without annealing.

3・5 SEM 観察

図 12(a)~(d)は熱処理を施さなかった場合と 200 °C , 100h のアニール処理を施した場合の試験片について繰返し疲労により破壊した破面の SEM を示したものである。いずれも全体に粒界割れの様相を示したが、熱処理を施さなかった場合の破面は平坦であるのに対して、アニール処理を施した場合は凹凸の程度が大きく、各所に結晶粒が抜け落ちたような痕跡が見られた。これは、アニールを施すことにより析出した単斜晶と基底組織との界面にマイクロクラックが多数発生し、そこが剥離しやすくなったため、それらの界面を迂回してき裂が進展したことによるものと考えられる。このようなき裂の迂回は R 曲線の上昇を示唆するものである。

Fig. 12 Scanning electron microscope fractograph of specimens fractured by cycle fatigue. (a) and (b) Specimens without annealing, and (c) and (d) Specimens annealed at 200°C for 100 h in a vacuum. In all specimens, the fracture mode was intergranular cracking, but the fracture surfaces of the specimen without annealed surfaces were flat. In contrast, the fracture surfaces of the specimens annealed at 200°C for 100 h in vacuum were rough and some grains appeared to be got rid of the surfaces. The fractograph shows that the crack propagates in a zig-zag fashion in the specimens annealed at 200°C

3・6 R 曲線による繰返し疲労寿命増加のメカニズム

ジルコニアの R 曲線にはき裂進展抵抗の増加が主に正方晶から単斜晶に変態するときの体積膨張による変態強化型とマイクロクラックの発生によるとするマイクロクラック型の二つのタイプがある (Swain and Hannink, 1984) (堀, 1990) が知られている. 本節では低温アニールによる低応力下での寿命増加のメカニズムを R 曲線を用いて説明する. 図 13 は縦軸に K_R^2 , 横軸にき裂進展長さ Δc をとって静疲労, 繰返し疲労におけるき裂進展の過程を模式的に示したものである. アニール処理を施していない試験片の静疲労の場合は①に示すようにき裂先端にプロセスゾーンを形成し変態強化型 R 曲線にそって進展するが, R 曲線の上昇勾配が大きいのでき裂の進展速度は緩慢であり, 応力拡大係数 K が K_{IR} を上回る時点で不安定破壊を起こす. 一方, アニール処理を施していない試験片の繰返し疲労の場合は②に示すように繰返し負荷によってき裂進展初期においてプロセスゾーンにマイクロクラックが発生し変態強化型からマイクロクラック強化型 R 曲線に遷移する. き裂はマイクロクラック強化

型 R 曲線にそってき裂は進展する。その際、主き裂とマイクロクラックとの連結・合体によりき裂進展量が増大すると共にき裂進展駆動力 K も増大する。一方き裂進展抵抗 K_R はマイクロクラック強化型になるため大きく低下する。それによりき裂進展速度が増大し、 Δc_2 のように大きくき裂が進展した後、 $K=K_{2R}$ を満足する点で不安定破壊する。200 °C あるいは 400 °C のアニール処理を施した場合はき裂進展後方に、より多数のマイクロクラックを有する厚いプロセスゾーンを形成し R 曲線が③に示すように上昇する。き裂長さ $c=c_0+\Delta c_2$ の時点ではまだ不安定点に到達しておらずさらに $c=c_0+\Delta c_3$ までき裂が進展したときに $K=K_{3R}$ となり不安定破壊する。 $c_0+\Delta c_2$ から $c_0+\Delta c_3$ までき裂が進展する際、き裂進展抵抗は K_{2R} から K_{3R} まで急激に増大するため、き裂の進展がそこで停留し長寿命化するものとする。なお、アニール処理を施した場合の R 曲線の上昇は前節の SEM 観察において、き裂が迂回して進展した痕跡があるという事実に対応するものである。

Fig.13 Schematic representation showing slow crack growth in static and cyclic fatigue. In static fatigue a crack grows along the transformation toughening type R -curve. The crack resistance increases quickly, and the crack growth rate decreases with crack extension, and fractures occur with small crack extension. On the other hand, in cyclic fatigue, a crack grows along the micro-cracking toughening type R -curve. The crack resistance decreases due to the change of the R -curve, and the crack growth rate increases with crack tension, and unstable fractures occur at $c=c_0+\Delta c_2$. Furthermore, by applying annealing, the process zone becomes enlarged and the R -curve is raised as shown. From point ② to unstable point ③ the crack resistance K_R increases abruptly from K_{2R} to K_{3R} , so the crack is arrested and the fatigue life time is extended.

4. 結 言

繰返し応力下での疲労寿命低下抑制対策として、真空中でアニール処理を施し、負荷が加わる前に正方晶の一部を予め単斜晶に相変態させ、負荷が作用した際に応力誘起変態によって形成されるプロセスゾーンの領域を拡大させることにより、き裂進展抵抗を増大させることを考えた。具体的には真空雰囲気中で設定温度 (200 °C, 400 °C, 600 °C の 3 段階) に昇温し、100 時間一定温度に保持することによりアニール処理を施した試験片に対して、静疲労及び繰返し疲労試験を行い、疲労特性に及ぼすアニールの影響について調べると共に、疲労寿命低下抑制の立場から最適なアニール条件を検討した。

- (1) 破壊靱性値 K_{IC} を CSF 法で求めたところ、アニール処理を施さない場合は $4.72\text{MPam}^{1/2}$ であったが、 400°C 及び 600°C のアニール温度でアニール処理を施すことにより $5.09\text{MPam}^{1/2}$ まで増加した。
- (2) 同一負荷応力において静疲労寿命と繰返し疲労寿命とを比較したところ、アニール処理を施した材料においても明確な応力繰返し効果すなわち繰返し応力による疲労寿命低下が認められた。
- (3) アニール処理による繰返し疲労での疲労寿命低下の割合を比較したところ、 200°C および 400°C でアニール処理を施した場合の方が、アニール処理を施さなかったものおよび 600°C でアニール処理を施したものよりもその低下の割合が小さいことがわかった。
- (4) 低応力下での繰返し疲労試験において打ち切り時間内に未破断であった試験片本数を比較したところ、 200°C および 400°C でアニール処理を施した場合の本数が、アニール処理を施さなかったものおよび 600°C でアニール処理を施したものよりも明らかに大であった。上記(3)の結果と合わせて、 200°C および 400°C でのアニール処理が繰返し応力による疲労寿命の低下を抑制するのに効果があることがわかった。
- (5) 繰返し疲労試験前及び繰返し疲労試験後の試験片に対して X 線回折を行い、アニール処理における温度の影響を調べたところ、いずれの場合もアニール処理を施さなかった場合には単斜晶の析出を表す回折ピークがほとんどみられなかったのに対して、 200°C では明瞭な回折ピークがみられた。しかし、 400°C 、 600°C と温度が上昇するにつれて回折ピークはしだいに減少した。
- (6) 繰返し疲労試験を行っていない試験片に対して超音波を用いた音弾性測定法により三次の弾性定数を求め、アニール処理による弾性変形の非線形性を調べたところ、 200°C でアニール処理を施したものはアニール処理を施さなかったものよりも明らかに非線形性が大きかった。しかし、 400°C 、 600°C と温度が上昇するにつれてその非線形性はしだいに減少した。
- (7) 上記 X 線回折及び超音波音弾性法により、真空中で 200°C あるいは 400°C の低温アニール処理を施すことによって、正方晶中に単斜晶が析出することを確認することができた。
- (8) アニール処理を施さない場合と 200°C のアニール処理をお施した場合について SEM による破面観察を行ったところ、いずれも全体に粒界割れの様相を示したが、熱処理を施さなかった場合の破面は平坦であるのに対して、アニール処理を施した場合は凹凸の程度が大きく、各所に結晶粒が抜け落ちたような痕跡が見られた。これは、アニールを施すことにより析出した単斜晶と基体組織との界面にマイクロクラックが多数発生し、そこが剥離しやすくなったため、それらの界面を迂回してき裂が進展したことによるものと考えた。
- (9) 低温アニール処理の繰返し疲労寿命低下抑制効果は熱誘起による相変態によって正方晶中に析出する単斜晶が、繰返し応力下でき裂の周囲で形成される多数のマイクロクラックを有するプロセスゾーンを拡大し、き裂の進展抵抗を増大させたためであると考えた。

文 献

- Claussen, N., Science and technology of zirconia II, The American Ceramic Society in Advances in Ceramics Edited by Claussen, N., Ruhle, M. and Heuer, A.H. (1984), pp.325-351.
- Evans, A.G. and Fuller, O.R., Crack propagation in ceramic materials under cyclic loading conditions, Metallurgical Transactions, Vol.5(1974), pp.1-33.
- Fett, T. and Munz, D., Determination of $v\text{-}K_I$ curves by a modified evaluation of lifetime measurements in static bending tests, Journal of the American Ceramic Societies, Vol.68, No.8(1985), pp.C-213-C-215.
- 堀 三郎, 強靱ジルコニア タフなセラミックス(1990), pp.47-49, 内田老鶴圃.
- 福岡秀和, 音弾性 音弾性理論の基礎 (1994), pp.2-18, 日本非破壊検査協会.
- 岩清水幸夫, 超音波による材料内部の応力の評価—音弾性法による残留応力の非破壊評価—, 実験力学, Vol.4, No.4(2004), pp.284-291.
- 金持昭治, 赤星通次郎, 水野兼雄, アルミニウムおよび銅多結晶金属における超音波伝ば速度の応力依存性と 3 次弾性定数の測定, 材料, Vol.27, No.301(1978), pp.974-979.
- 金持昭治, 水野兼雄, 赤星通次郎, 超音波伝ば速度の応力依存性に関する実験的研究, 材料, Vol.26, No.289(1976), pp.982-987.
- 小堀修身, 岩清水幸夫, 超音波の音速に及ぼす応力と温度の効果, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.54, No.498(1988), pp.245-250.

- Newman, J.C. and Raju, I.S., An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack, Engineering Fracture Mechanics, Vol.15, No.1-2(1981), pp.185-192.
- 佐藤次雄, 島田昌彦, 部分安定化ジルコニアの熱安定性, 表面科学, Vol.10, No.1 (1989), pp.1-17
- Swain, M.V. and Hannink, R.H.J., R-Curve behavior in zirconia ceramics, in Advances in Ceramics, Edited by Claussen, N., Ruhle, M. and Heuer, A.H., The American Ceramic Society, Vol.12(1984), pp. 225-239.
- 吉川 晃, 池田清彦, 越智 秀, 小堀修身, 部分安定ジルコニアの R 曲線及び疲労き裂進展挙動, 日本機械学会論文集, Vol.80, No.820(2014), DOI:10.1299/transjsme.2014smm0351.

References

- Claussen, N., Science and technology of zirconia II, The American Ceramic Society in Advances in Ceramics Edited by Claussen, N., Ruhle, M. and Heuer, A.H. (1984), pp.325-351.
- Evans, A.G. and Fuller, O.R., Crack propagation in ceramic materials under cyclic loading conditions, Metallurgical Transactions, Vol.5(1974), pp.1-33.
- Fett, T. and Munz, D., Determination of v - K_I curves by a modified evaluation of lifetime measurements in static bending tests, Journal of the American Ceramic Societies, Vol.68, No.8(1985), pp.C-213-C-215.
- Hori, S., Strong zirconia –Tough ceramics-(1990), pp.47-49, Uchida Rokakuho(in Japanese).
- Hukuoka, H., Acoustoelasticity basis of acoustoelastic theory (1994), pp.2-18, The Japanese Society for Non-Destructive Inspection (in Japanese).
- Iwashimizu, Y., Evaluation of stresses in materials with ultrasonic waves –nondestructive evaluation of residual stresses by acoustoelasticity-, Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics, Vol.4, No.4(2004), pp.284-291(in Japanese).
- Kanemochi, S., Akaboshi, M. and Mizuno, K., Dependence of ultrasonic velocity to applied stress and third-order elastic constants of polycrystalline aluminum and copper, The Society of material Science, Japan, Vol.27, No.301(1978), pp.974-979(in Japanese).
- Kanemochi, S., Mizuno, K. and Akaboshi, M., Experimental studies of the stress dependence of ultrasonic velocities, The Society of material Science, Japan, Vol.26, No.289(1976), pp.982-987(in Japanese).
- Kobori, O. and Iwashimizu, Y., Effects of stress and temperature on ultrasonic velocities, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.54, No.498(1988), pp.245-250(in Japanese).
- Newman, J.C. and Raju, I.S., An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack, Engineering Fracture Mechanics, Vol.15, No.1-2(1981), pp.185-192.
- Sato, T. and Shimada, M., Thermal stability of partially stabilized zirconia, Journal of The Surface Science Society of Japan, Vol.10, No.1(1989), pp.1-17 (in Japanese).
- Swain, M.V. and Hannink, R.H.J., R-Curve behavior in zirconia ceramics, in Advances in Ceramics, Edited by Claussen, N., Ruhle, M. and Heuer, A.H., The American Ceramic Society, Vol.12(1984), pp. 225-239.
- Yoshikawa, A., Ikeda, K., Ochi, H. and Kobori, R-Curve and fatigue crack growth behavior in partially stabilized zirconia, Transactions of the JSME(in Japanese), Vol. 80 , No.820 (2014), DOI:10.1299/transjsme.2014smm0351.