

圧電セラミックスにおける変形および破壊の  
微視機構に関する研究

白木原香織

圧電セラミックスにおける変形および破壊の  
微視機構に関する研究

2003 年

白木原香織

名古屋大学図書



11441345

# 目 次

<b>第 1 章</b>	<b>緒 論</b>	<b>1</b>
1.1	圧電セラミックス使用の現状 .....	1
1.2	圧電セラミックスの機能特性 .....	2
1.3	圧電セラミックスの強度評価 .....	9
1.4	本論文の概要 .....	10
	参考文献 .....	11
	本論文で使用する主な記号 .....	18
<b>第 2 章</b>	<b>正方晶 PZT の格子ひずみおよびドメイン スイッチングの X 線的评价</b>	<b>23</b>
2.1	緒 言 .....	24
2.2	実験方法 .....	24
2.2.1	材料および試験片 .....	24
2.2.2	格子ひずみの X 線測定 .....	25
2.2.3	負荷時の X 線ひずみ測定 .....	26
2.2.4	X 線回折強度と回折線幅の測定 .....	26
2.3	実験結果および考察 .....	27
2.3.1	分極材における結晶配向性 .....	27
2.3.2	分極処理による格子ひずみの導入 .....	32
2.3.3	格子ひずみにおよぼす負荷の影響 .....	34
2.3.4	回折線の半価幅 .....	44
2.4	結 言 .....	45
	参考文献 .....	45
<b>第 3 章</b>	<b>圧電セラミックスの変形および破壊に 及ぼす分極の影響</b>	<b>47</b>
3.1	緒 言 .....	47

3.2	実験方法	48
3.2.1	材料および試験片	48
3.2.2	4点曲げ破断試験	48
3.2.3	モーメントーひずみ関係の非線形解析	49
3.2.4	破壊強度のワイブル分布	51
3.2.5	破壊じん性試験法 (IF 法)	52
3.3	実験結果および考察	52
3.3.1	4点曲げ破壊試験における荷重ーひずみ曲線	52
3.3.2	応力ーひずみ関係	52
3.3.3	破壊強さ	55
3.3.4	破面観察	58
3.3.5	IF 法による破壊じん性値評価	60
3.4	結 言	62
	参考文献	62

## 第4章 圧電セラミックスの繰返し荷重下での き裂進展挙動 65

4.1	緒 言	65
4.2	実験方法	66
4.2.1	材料および試験片	66
4.2.2	4点曲げ疲労試験	67
4.2.2.1	機械的荷重負荷	67
4.2.2.2	電界重畳負荷	68
4.2.3	疲労き裂の検出	68
4.2.4	電子顕微鏡による観察	70
4.3	実験結果および考察	70
4.3.1	荷重ーひずみ関係	70
4.3.2	PL 材における機械的負荷によるき裂進展	70
4.3.2.1	き裂進展挙動	70
4.3.2.2	き裂進展速度	75
4.3.3	PL 材における直流電界のき裂進展への影響	75
4.3.3.1	き裂進展挙動	75
4.3.3.2	き裂進展速度	78
4.3.4	分極方向がき裂進展挙動に及ぼす影響	80
4.3.4.1	き裂進展挙動	80
4.3.4.2	き裂進展速度	84



---

# 第1章

## 緒 論

### 1.1 圧電セラミックス使用の現状

戦後の電子技術の発達にともない、さまざまなエレクトロニクス製品が発現している。これまでのエレクトロニクスは通信などの分野で発展をとげてきたが、近年における半導体技術とコンピュータ技術の進歩、マイクロプロセッサの普及によりその応用分野が急速に拡大している[1]。特に、各種センサを内蔵したマイクロコンピュータを知能としたエレクトロニクスと、機械的動作を融合させたメカトロニクスの更なる進歩が注目されている。これらの構造体には、電気的エネルギーと機械的エネルギーを可逆的に変換出来る点から圧電体が多用されており、圧電体には機能特性のみならず、高強度・耐食性・耐熱性等の高い機械特性も求められるため圧電特性を有するセラミックスが機械構造物に多く組み込まれている。

圧電セラミックスは、民生用、産業用を問わず電子機器に広く利用されており、最近ではノート型パーソナルコンピュータの液晶バックライト用トランスやインクジェットプリンタ用ヘッド部品材料として使用されるなど、電子機器の小型化や高性能化に多大な貢献をしている[2-4]。また、従来よりセンサやアクチュエータ使用されているが、更なる高出力の発現、長寿命化による省エネ化への対応、経時変化における圧電特性の劣化対策など今後に期待される所も大きい。さらに、セラミックスは、結晶粒子、結晶の接合界面（粒界）、空間と結晶の界面、気孔などから構成される構造的特徴を

もっている。セラミックスは焼結条件を制御することにより、緻密体のものから多孔質のものまで製造が可能で、この微構造は、セラミックスの持っている各種の機能や特性に大きく影響する[5]。この特性のために、セラミックスではセラミックス固有のバルク特性を使用するものと、微視構造や表面構造を利用するものに大別ができる。圧電セラミックスにおいても、薄膜およびバルク材の双方が機能性セラミックスとして実用化されており、使用目的は振動子とトランスデューサに分類できる。前者は、電気入力－機械振動－電気出力の機構を用いており、後者は、電気入力－機械出力もしくは機械入力－電気出力の機構を有し、現代では一般的であるライタに組み込まれている圧着着火素子もここに含まれる[6]。これまでに実用されている応用分野の一例を図1-1に示す[7]。

圧電セラミックスの開発初期においては、単体で優れた圧電特性を有するBaTiO<sub>3</sub>が多く使用されてきたが[8]、0℃付近の正方晶－斜方晶遷移領域において、急激な弾性的、圧電的、誘電的特性が変化が生じるため、実用面から考察すると、使用温度範囲内で変態点のない材料が望まれていた。ジルコン酸鉛(PbZrO<sub>3</sub>)とチタン酸鉛(PbTiO<sub>3</sub>)の固溶体であるPZT系セラミックスは、圧電特性消失点であるキューリ点が300℃以上であり、-55～300℃の範囲内に変態点がなく、かつ圧電定数がBaTiO<sub>3</sub>の倍近くあるところから、急速に実用化が進んでいる。しかしながら、PZT材料は使用条件により材料特性が劣化することが知られており、使用環境の苛酷化にともない、割れ・変位性能低下が問題となると予測され[9]、複合的使用条件がPZT材料の特性に与える影響を把握することが重要である。

## 1.2 圧電セラミックスの機能特性

前項に示したように、圧電セラミックスは電氣的エネルギーと機械的エネルギーを変換する電気－機械相互作用を有する機能性セラミックスである。具体的には「圧電効果：力を加えると電気を発生する」と「逆圧電効果：電気を加えるとひずみが生じる」の圧電特性を示す。全32結晶群のうち対称中心をもたない20晶族のうち電氣的に導電でないものが圧電性特性を示すが、特に対称性の低い10晶族においては電界も応力も加えていない状態で、はじめから電氣的偏り（分極）が生じている[10,11]。このような分極を自発分極

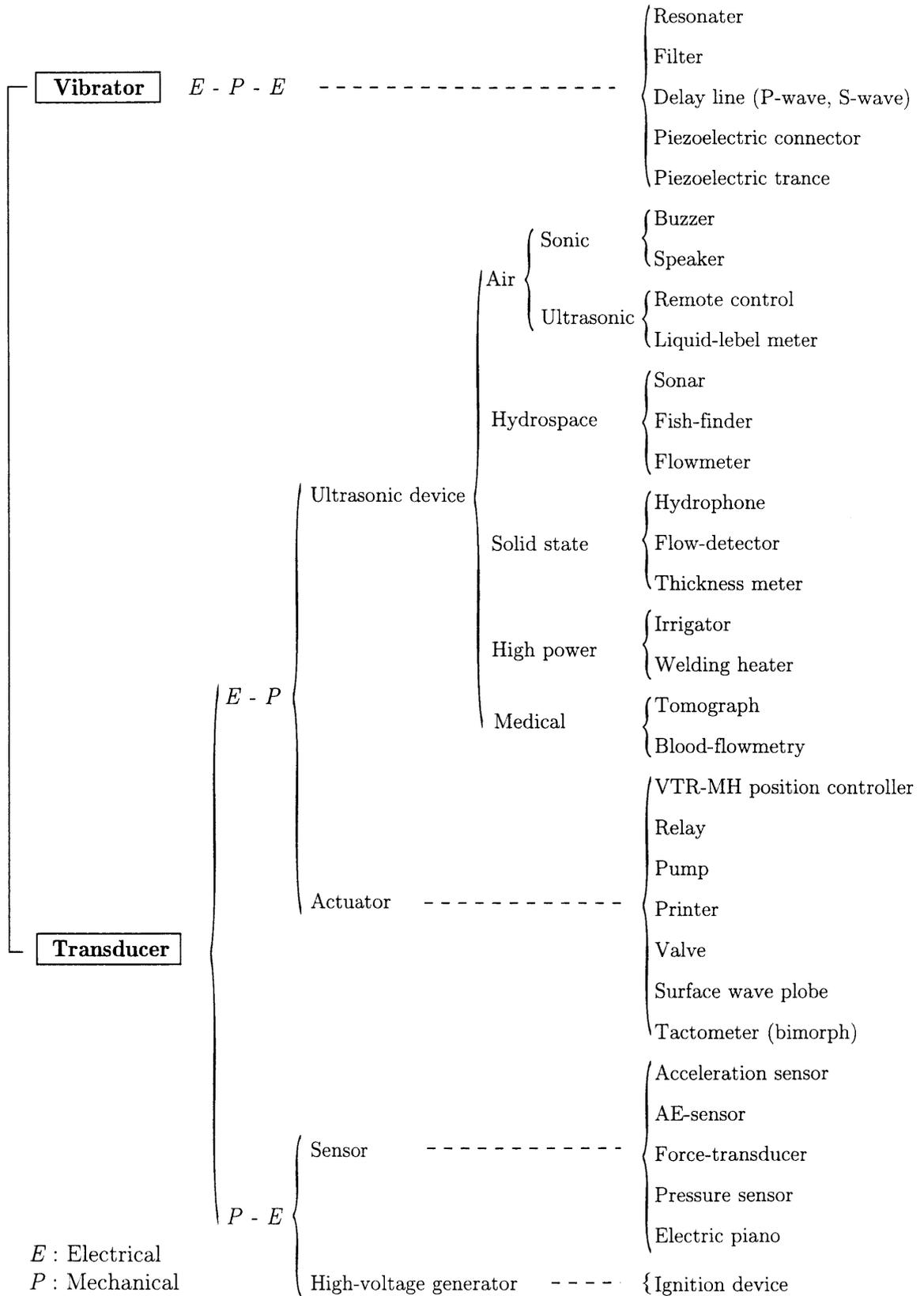


Fig. 1-1. Application items of ferroelectric ceramics.

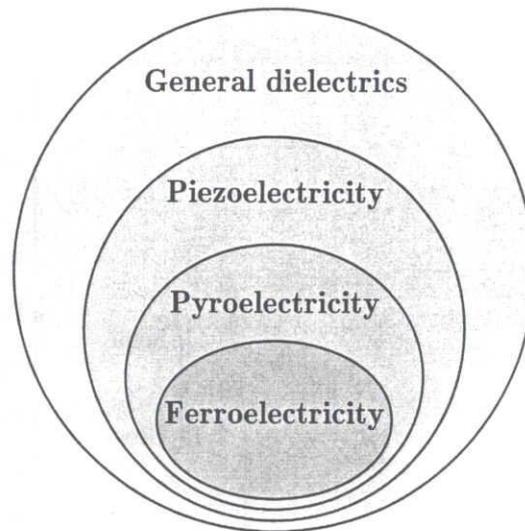


Fig. 1-2. Relation among piezoelectricity, pyroelectricity and ferroelectricity.

(Spontaneous polarization) といひ、温度変化によって結晶表面に現れ、電位差を発生する。この現象を焦電性 (pyroelectricity) といふ。焦電性材料は応力を加えると分極状態が変化するため、圧電性に含まれる。また、外部電界によって自発分極の向きを反転させることができる性質を強誘電性 (ferroelectricity) といふ。特性の関係を図1-2に示す[12]。

本論文ではチタン酸ジルコン酸PZT:  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ を対象とするが、このPZTは圧電セラミックスの中でも最も広く使用されている材料である。PZTは強誘電体であるが、反誘電体である $\text{PbZrO}_3$  (斜方晶) と強誘電体である $\text{PbTiO}_3$  (正方晶) の固溶体で、図1-3に示すようにZr:Ti=55:45に成分を境にして正方晶系の相と菱面体晶系の相に分けられる[13]。このように成分によって相が遷移する境界をM.P.B. (Morphotropic phase boundary) と言ひ、この近傍での圧電特性が最も優れていると報告されている[14-17]。

通常のセラミックスでは一つの粒子内での方位は一つに定まるが、PZTの結晶は自発分極の揃ったいくつかの領域 (分域: Domain) によって形成されている。この分域構造は、単位格子よりも大きく結晶粒径より小さいので、メゾスコピック構造であるといえる[18]。結晶面のエッチング速度の差を利用することにより得られる分域構造を図1-4に示す[19-21]。一つの粒子がいくつかのドメインによって構成されており、ドメインの中には結晶面を表わす等間隔の凹凸が観察できる。

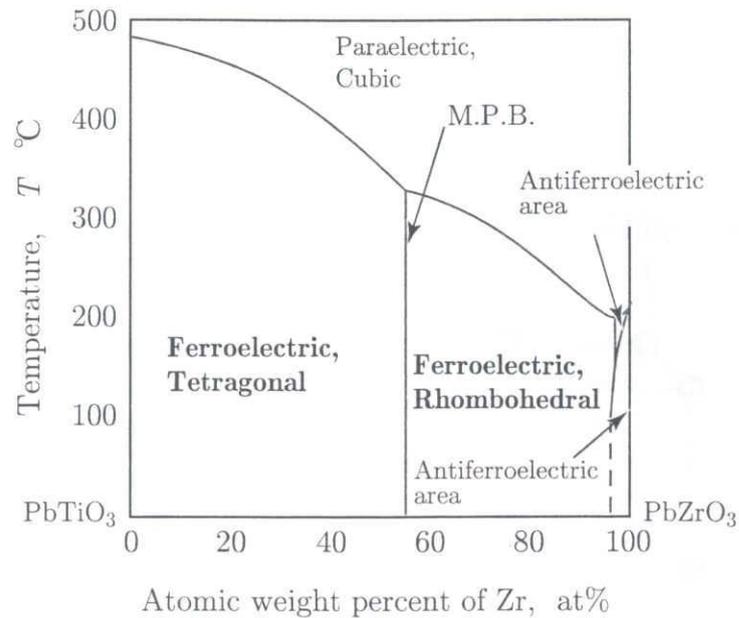


Fig. 1-3. Phase diagram of  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbZrO}_3$  solid solution.

粒子内でのドメインの方位の相対関係は自発分極方向に支配されており、正方晶系では $90^{\circ}$ もしくは $180^{\circ}$ 、菱面体晶系では $71^{\circ}$ 、 $108^{\circ}$ もしくは $180^{\circ}$ の結晶方位が分域壁を挟んで隣り合うドメインである[22]. これらの粒子に一方向の電界を加えると分域境界が移動し、一方の分域が他の分域を侵してゆくことにより分域反転 (Domain switching) が進行する[23, 24]. このように外部電界によって、結晶に電氣的配向性を与えることを分極処理という. 分域反転は外部からの電界負荷のみならず、機械的負荷によっても生じる現象である.

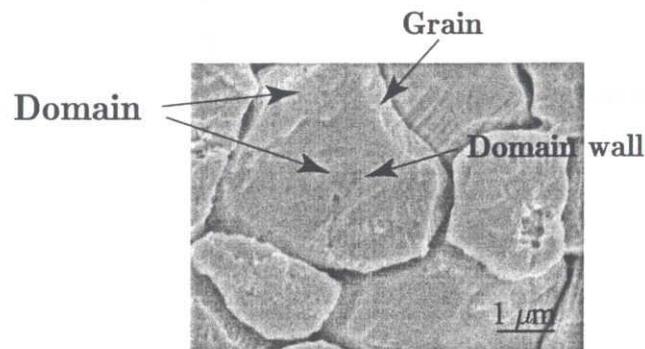


Fig. 1-4. A typical etch pattern observed in PZT.

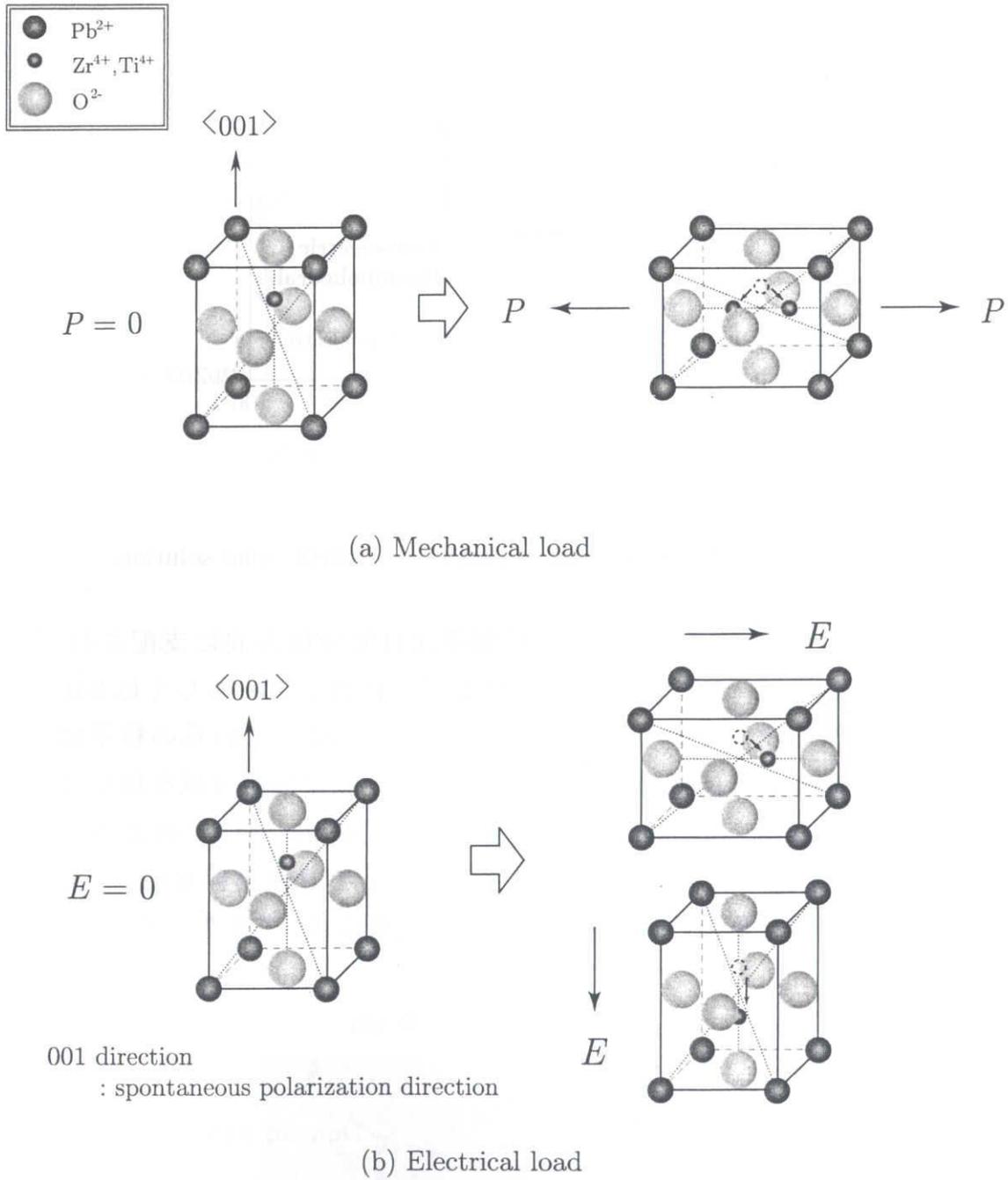


Fig. 1-5. Change of polarization with mechanical and electrical load for tetragonal PZT.

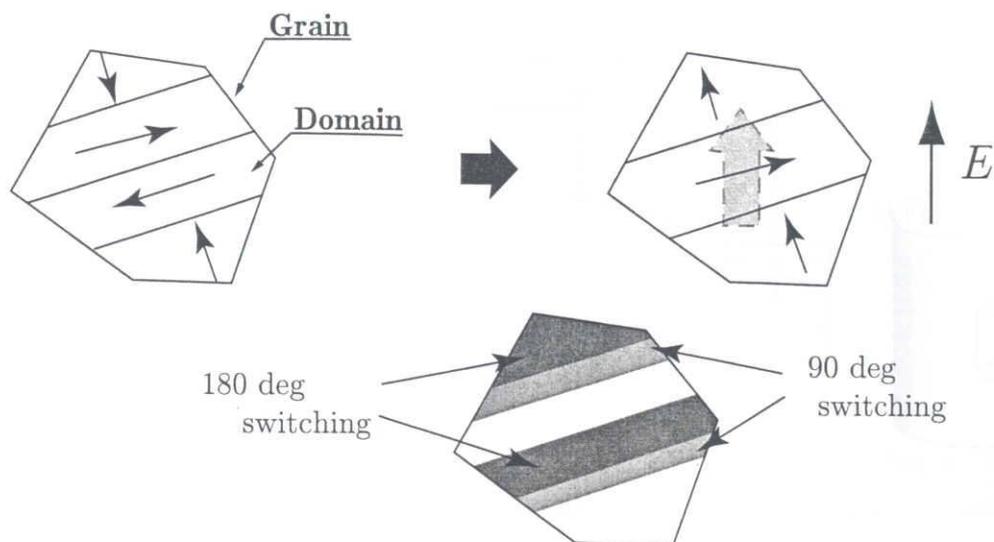


Fig. 1-6. Poling treatment of piezoelectric ceramics.

単位格子では図1-5で示す変形であり，粒子およびバルクとしては図1-6, 1-7のような変形を生じる．図1-5(a)に示すように，機械的負荷によっては90°スイッチングの方向は一つに定まらない．しかしながら，(b)に示す電氣的負荷では90°および180°スイッチングは一方向に決まり配向性の程度は高くなる．図1-6は，図1-4の一つの粒子を取り出した模式図である．焼結終了時には，図に示すようにドメインが存在しており電界を印加すると90°，180°スイッチングを起こして，粒内の電気特性が一方向に強くなり，さらに電界を加えると粒内の結晶方位は単一となる．図1-7(a)に示すような分極材に(b)のような圧縮荷重 $F$ を加えると正の電界が生じ，逆に引張荷重を加えると負の電界が生じる．また，(c)のように分極電圧と同一方向に外部電界を印加した場合には試験片は伸張し，反対方向に印加した場合には短縮する．

図1-5には正方晶系について示したが，菱面体晶系においても同様に説明できる．しかしながら，正方晶は自発分極方向が $[001]$ であるため，等価な分極軸が6個であるが，菱面体晶の自発分極軸は $[111]$ であるため等価な分極軸が8個存在し，分極反転が生じやすい[25-27]．

このように分極処理を施したPZTは電気を加えると一定量のひずみを生じる機能性を有する材料となり，図1-8で示すようなバタフライパターンと呼ばれる変位挙動を示す[28-30]．負の電氣的負荷でほぼ $E = -1.0 \text{ kV/mm}$ で急

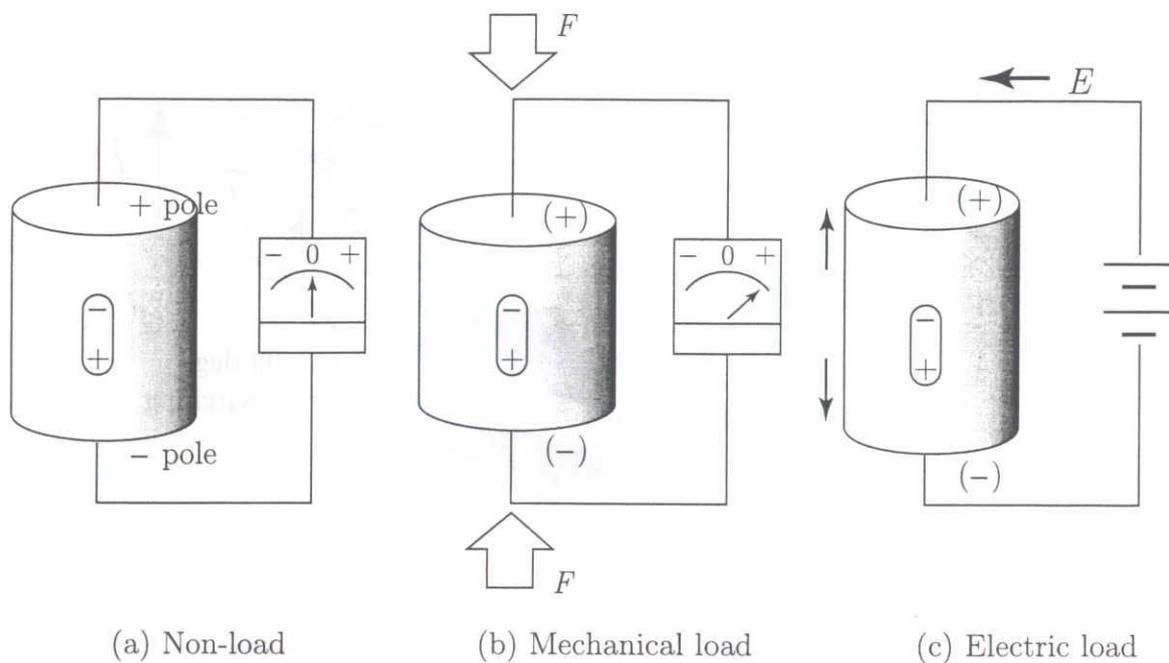


Fig. 1-7. Basic operation of poled PZT.

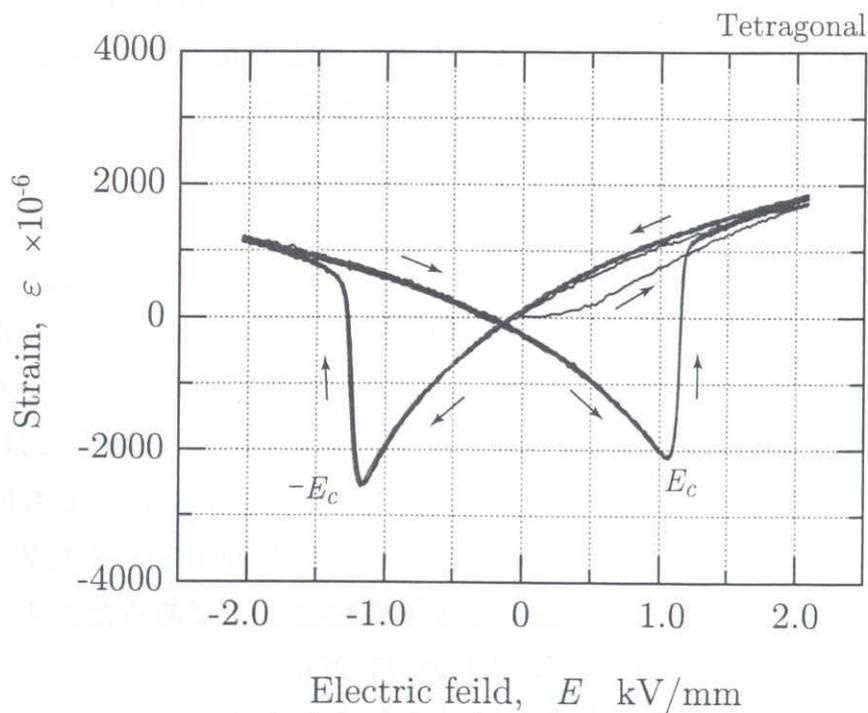


Fig. 1-8. Biasing field characteristics of electrostriction for poled PZT.

激なひずみ上昇が存在するが、これは、 $180^\circ$ スイッチングによる圧縮ひずみの解放であり、更なる引張ひずみの増加は正方向の電界負荷で考えることが出来る。

以上に示すような機械－電気エネルギー相互変換機構を電子部品に多用している。

### 1.3 圧電セラミックスの強度評価

圧電セラミックの破壊強度を考えるうえでは、材料の組成に関わる材料特性の向上とともに使用条件における環境効果についても検討する必要がある。構造体を実装する前にPZTには分極処理が行なわれるが、この電氣的な処理によって材料中にミスマッチが生じマイクロクラックおよび内部応力が発生することが報告されており、分極処理による機械的強度の低下が生じる[31-32]。

PZTでは機械的および電氣的な外的負荷による破壊が生じ、一般的なセラミックでみられるような弾性的な変形のみではなくドメインスイッチングの影響による非線形挙動を示すことが知られている[34-36]。一方向に電界を負荷した材料には異方性を生じており、き裂の進展抵抗が異なるためこれまでに様々な手法で実験およびシミュレーションがされたきた[37-42]。き裂先端でのエネルギー解放率による検討が多くなされているが、未だ明確な解答が得られていないのが現状である[43-46]。

静的強度においては、電界負荷方向と外的荷重負荷方向が同一方向であると、電界負荷によって生じる格子ひずみが外的荷重負荷によるひずみに重畳するため、機械的強度の低下が生じ、電界負荷方向を逆にすると格子ひずみを抑制する方向に働くため高強度化につながる[47,48]。

また、分極方向と外的負荷方向が破壊に与える影響も興味深い。ドメインスイッチングによるき裂先端での破壊靱性値を向上がき裂進展抑制効果の一因と考えられ、き裂先端部での応力集中によるスイッチング領域の形成範囲の特定などが盛んに行なわれている[49]。シミュレーションにいたっては、機械的負荷によって生じるドメインスイッチングの検討が多くなされているが、実験においては電氣的特性の劣化における研究がほとんどであり、これまでにあまり機械的特性についての検討はあまりなされてこなかった。

センサやアクチュエータなど繰返し荷重条件で使用されているにも関わらず、疲労強度に関する報告は少なく、いくつか電気的および機械的繰返し負荷による圧電特性の劣化の報告があるが[50-52]、き裂の進展に関する研究はほとんどなされていない。数少ない報告からではあるが、繰返し電気的負荷のみによってはき裂の発生は起きないが、既存のき裂においては電界負荷のみでのき裂の進展が観察されている[53,54]。また、逆電界におけるスイッチング領域の形成については、Zhuら[55]がき裂先端での応力拡大係数についての検討を行なっている。しかしながら、機械的負荷による疲労強度の検討は極わずかであり、き裂進展量の報告は皆無に等しい。

以上のように使用目的から考えて疲労特性が重要であるにも関わらず研究は少なく、疲労特性向上のための材料設計への提案がなされていない。

#### 1.4 本論文の概要

本論文では、圧電セラミックスの中で最も汎用されているPZT,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ を供試材として用い、静的破壊および疲労破壊における微視構造変化についての検討を行なった。分極方向と破壊抵抗の検討を行なうため、試験片長さ方向、幅方向、高さ方向に分極処理を行なった試験片と、分極を処理をしていない試験片についての検討した。

第2章[56,57]では、非破壊検査法としてX線回折法を用いて様々な検討を行なった。まず、分極処理によって材料中に導入されるひずみの測定を行ない、格子ひずみとドメインスイッチングによって誘発されたひずみの分離を行った結果、ドメインスイッチングによる変形が試験片の寸法変化に与える影響が大ききことを示した。さらに、負荷ひずみに対するドメインスイッチングの程度についての検討を行った。

第3章[58-60]では、試験片各方向に分極処理を行った試験片において、4点曲げ試験を行い、応力-ひずみの非線形解析を行った。解析より得られた真応力を用いて破断強さを算出し、分極処理が材料強度に与える影響について検討した。また、破壊靱性値についての比較を行った。

第4章[61]では、分極材および非分極材において4点曲げ疲労試験を行った。き裂進展量の検出法としてコンプライアンス法の提案を行い、き裂の進展挙動を明らかにした。機械的負荷のみ、および機械的負荷と電気的負荷を重

畳させた場合、分極方向の差異によるき裂進展挙動違いについての比較を行った。

第5章[62]では、疲労き裂近傍で生じている微構造変化の観察を行った。X線回折法によるドメインスイッチングの検出、およびAFMを用いた表面形状の変化により、疲労き裂進展先端部での分極方向の違いによるき裂進展抑制効果について考察した。

第6章には、本論文で得られた主な結論をまとめた。

### 参考文献

- [1] 板野久夫, “ニューセラミックス-材料・製法から応用まで-”, (1984), 77-93, パワー社.
- [2] 布田良明, LCDバックライトインバータ用圧電トランス, マテリアルインテグレーション, **14** (2001), 37-40.
- [3] 芦沢隆利, 製品紹介:超音波アクチュエータニコン, 超音波Techno (1999) 54-55.
- [4] 島田 昭, ラウスの安定判別法の簡易証明と物理的意味付け, 日本電気学会論文誌, **117** (1997) 847-850.
- [5] 一ノ瀬昇・鈴木由郎, “セラミックインダストリー” (1995), 4-8, 大日本図書.
- [6] 藤島 啓, “ピエゾセラミックスーハイテク時代の影の立役者ー” (1993), 95-102, 裳華房.
- [7] 富士セラミックス, “圧電セラミックスーテクニカル・ハンドブック”, 38, 富士セラミックス.
- [8] 高木 豊・田中哲郎, “驚異のチタバリ” (1990), 丸善
- [9] 岡崎 清, 圧電セラミックスの疲労と信頼性, 日本機械学会シンポジウム講演論文集 (1991), 67-68.
- [10] 池田拓郎, “圧電セラミックスの基礎ー第3章結晶の対称と物理定数ー” (1984), 25-36, オーム社.

- [11] 久保亮五・長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋, “理化学辞典-第4版-” (1987), 1449-1451, 岩波出版.
- [12] 岡崎 清, “セラミックス誘電体工学” (1997), 6, 学献社.
- [13] L. E. Cross, Ferroelectric Materials for Electromechanical Transducer Application, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995), 2525-2532.
- [14] D. Viehland, Jie-Fang Li, X. Dai and Z. Xu, Structure and Property Studies of High Zr-Content Lead Zirconate Titanate, *J. Phys. Chem. Solids*, **57-10** (1996), 1545-1554.
- [15] 山口 喬・柳田博明・一ノ瀬昇・塩崎 忠, “セラミックスサイエンスシリーズ2: エレクトロセラミックス” (1984), 138, 技報堂出版.
- [16] A. Garg, D. C. Agrawal, Effect of Net PbO Content on Mechanical and Electromechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Mater. Sci. Eng.*, **B56** (1999), 46-50.
- [17] 桜井良文, “通信用セラミックス” (1985), 100, 電子通信学会.
- [18] 畑中達也, PZTセラミックスの特性と分域構造, 豊田中央研究所R&Dレビュー, **29-1** (1994), 73.
- [19] M. J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss and D. C. Lupascu, Correlation Between Microstructure, Strain Behavior, and Acoustic Emission of Soft PZT Ceramics, *Acta Mater.*, **49** (2001), 1301-1310.
- [20] T. Hatanaka and H. Hasegawa, Observation of Domain Structure in Tetragonal  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Single Crystals by Etching Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3245-3248.
- [21] R. Gerson, Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Modifications, *J. Appl. Phys.*, **31-1** (1960), 188-194.
- [22] T. Yamamoto, K. Kawano, M. Saito and S. Omiya, Surface and Domain Structure of Pure  $\text{PbTiO}_3$ , Mn-doped  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}\text{O}_3$  Single Crystals by Atomic Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 6145-6149.

- [23] H.-L. Hu and L.-Q. Chen, Three-Dimensional Computer Simulation of Ferroelectric Domain Formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81-3** (1998), 492-500.
- [24] E. A. Little, Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate, *Phys. Rev.*, **98-4** (1955), 978-984.
- [25] N. Uchida, A Calculation of Electrostriction and Polarization in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics, *Review of the Electrical Communication Laboratory*, **16** (1968), 403-417.
- [26] N. Uchida and T. Ikeda, Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics, *Jan. J. Appl. Phys.*, **6** (1967), 1079-1088.
- [27] N. Uchida and T. Ikeda, Temperature and Bias Characteristics of  $\text{Pb}(\text{Zr} - \text{Ti})\text{O}_3$  Families Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4** (1965), 867-880.
- [28] T. Tsurumi, Y. Kumano, N. Ohashi, T. Takenaka and O. Fukunaga, 90° Domain Reorientation and Electric-Induced Strain of Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 5970-5975.
- [29] S. C. Hwang and R. M. McMeeking, A Finite Element Model of Ferroelastic Polycrystals, *J. Appl. Phys.*, **84-3** (1998), 1530-1540.
- [30] Th. Steinkopff, Finite-element Modeling of Ferroic Domain Switching in Piezoelectric Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (1999), 1247-1249.
- [31] J. Cheng, B. Wang and S. Du, A Statistical Model for Predicting Effective Properties of Crystalline Ferroelectric Ceramics with Aligned Defect, *International Journal of Solids and Structures*, **37** (2000), 4763-4781.
- [32] Y. Fotinichi and G. P. Carman, Stresses in Piezoceramics Undergoing Polarization Switchings, *J. Appl. Phys.*, **88-11** (2000), 6715-6725.
- [33] J. Cheng, B. Wang and S. Du, A Statistical Model Prediction of Effective Electroelastic Properties of Polycrystalline Ferroelectric Ceramics with Randomly Oriented Defects, *Mech. Mater.*, **34** (2002), 643-655.

- [34] T. Tanimoto, K. Yamamoto and T. Morii, Nonlinear Stress-Strain Behavior of  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  under Various Temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 5341-5344.
- [35] H. Cao and A. G. Evans, Nonlinear Deformation of Ferroelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76-4** (1993), 890-896.
- [36] J. Fan, W. A. Stoll and C. S. Lynch, Nonlinear Constitutive Behavior of Soft and Hard PZT: Experiments and Modeling, *Acta Mater.*, **47-17** (1999), 4415-4425.
- [37] R. K. N. D. Rajapakse and X. Zeng, Toughening of Conduction Crack due to Domain Swithing, *Acta Mater.*, **49** (2001), 877-885.
- [38] S. X. Mao, X. Li and X. Han, Toughening of Ferroelectric Ceramics under Polarization Switching, *Mater. Sci. Eng.*, **A292** (2000), 66-73.
- [39] G. C. Sih and J. Z. Zuo, Multiscale Behavior of Crack Initiation and Growth in Piezoelectric Ceramics, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **34** (2000), 123-141.
- [40] X. L. Xu and R. K. N. D. Rajapakse, A Theoretical Study of Branched Cracks in Piezoelectric, *Acta Mater.*, **48** (2000), 1865-1882.
- [41] T. C. Wang, Analysis of Strip Electric Saturation Model od Crack Problem in Piezoelectric Materials, *International Journal of Solids and Structures*, **37** (2000), 6031-6049.
- [42] F. Fang and W. Yang, Poling-Enhanced Fracture Resistance of Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramics, *Materials Letters*, **46** (2000), 131-135.
- [43] H. Gao, T.-Y. Zhang and P. Tong, Local and Global Energy Release Rates for an Electrically Yielded Crack in a Piezoelectric Ceramics, *J. Mech. Phys. Solids*, **45-4** (1997), 491-510.
- [44] R. M. McMeeking, Crack Tip Energy Release Rate for a Piezoelectric Compact Tention Specimen, *Eng. Frac. Mech.*, **64** (1999), 217-244.

- [45] S. Shen and T. Nishioka, Fracture of Piezoelectric Materials: Energy Density Criterion, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **33** (2000), 57-65.
- [46] S. B. Park and C. T. Sun, Effect of Electric Field on Fracture of Piezoelectric Ceramics, *Int. J. Frac.*, **70** (1995), 203-216.
- [47] H. Makino and N. Kamiya, Effects of DC Electric Field on Mechanical Properties of Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 5323-5327.
- [48] M. Zheng, Y. J. Su and G. Zhou, Damage Model for Flexural Strength Variation of Ferroelectric Materials Induced by Electric Field, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **32** (1999), 137-145.
- [49] S. Hackemann and W. Pfeiffer, Domain Switching in Process Zones of PZT: Characterization by Microdiffraction and Fracture Mechanical Methods, *Journal of the European Ceramic Society*, **23** (2003), 141-151.
- [50] T. Sakai, M. Ishikiriya and R. Shimazaki, Durability of Piezoelectric Ceramics for an Actuator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3051-3054.
- [51] T. Sakai and H. Kawamoto, Durability Properties of Piezoelectric Stack Actuator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 5338-5341.
- [52] T. Sakai, Improvement in Durability of Piezoelectric Stack Actuator, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** (1999), 403-407.
- [53] S. Park and C.-T. Sun, Fracture Criteria for Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78-6** (1995), 1475-1480.
- [54] G. S. White, A. S. Raynes, M. D. Vaudin and S. W. Freiman, Fracture Behavior of Cyclically Loaded PZT, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77-10** (1994), 2603-2608.
- [55] Thing Zhu and Wei Yang, Fatigue Crack Growth in Ferroelectrics Driven by Electric Loading, *Mech. Phys. Solids*, **47** (1999), 81-97.
- [56] 田中啓介・白木原香織・秋庭義明・坂井田喜久・向井寛克, 菱面体晶PZTにおける格子ひずみとドメインスイッチングのX線的研究, *材料*, **50-12** (2001), 1364-1369.

- [57] K. Shirakihara, K. Tanaka, Y. Akiniwa, Y. Sakaida and H. Mukai, X-Ray Study on Lattice Strain and Domain Switching Induced in Rhombohedral PZT by Poling and External Loading, *Mater. Sci. Res. Int.*, **8-1** (2001), 26-31.
- [58] 白木原香織・田中啓介・秋庭義明・水野賢一, 圧電セラミックスの変形および破壊に及ぼす分極の影響, *材料*, **51-7** (2001), 736-742.
- [59] K. Shirakihara, K. Tanaka, Y. Akiniwa and Y. Sakaida, Deformation and Fracture of Piezoelectric Ceramics, Proceeding of APCFS & ATEM '01 (2001), 1051-1056.
- [60] K. Shirakihara, K. Tanaka and Y. Akiniwa, Effect of Polarization on Deformation and Fracture of Tetragonal PZT, *Mater. Sci. Res. Int.*, **8-4** (2002), 213-218.
- [61] 白木原香織・鈴木康悦・田中啓介・秋庭義明・向井寛克, 圧電セラミックス(PZT)における疲労き裂伝ぱ挙動, 日本材料学会第51期学術講演会論文集 (2002), 91-92.
- [62] 白木原香織・田中啓介・秋庭義明・水野賢一, 圧電セラミックスの変形および破壊に及ぼす分極の影響, 第38回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集 (2002), 111-116.



---

## 本論文で使用する主な記号

### 第2章 正方晶PZTの格子ひずみおよびドメイン スイッチングのX線的评价

- $B_{50,F}$  : 集中ビーム法による半価幅  
 $B_{50,P}$  : 平行ビーム法による半価幅  
 $b$  : 4点曲げ試験片幅  
 $G_f$  : ガウス関数とローレンツ関数の合成関数におけるガウス分率  
 $h$  : 4点曲げ試験片高さ  
 $I_{002}/I_{200}$  : X線回折強度比 (配向性パラメータ)  
 $I_{NP}$  : NP材におけるX線回折強度  
 $I_{PL}$  : PL材におけるX線回折強度  
 $I_{PS}$  : PS材におけるX線回折強度  
 $I_{PT}$  : PT材におけるX線回折強度  
 $L$  : 4点曲げ試験での外スパン  
 $l$  : 4点曲げ試験での内スパン  
 $M$  :  $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾き  
 $P$  : 4点曲げ試験での負荷荷重  
 $\varepsilon$  : 結晶中の格子ひずみ  
 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  : 圧電セラミックスにおける主軸方向の格子ひずみ  
 $\varepsilon_A$  : 4点曲げ試験時の負荷ひずみ (ひずみゲージ出力)  
 $\varepsilon_D$  : ドメインスイッチングによって起こされるひずみ  
 $\varepsilon_T$  : 寸法変化によって表わすマクロなひずみ  
 $\varepsilon_X$  : X線回折法で検出される格子ひずみ  
 $(\varepsilon_X)_E$  : 格子ひずみ中で弾性変形によって起こされる成分  
 $(\varepsilon_X)_P$  : 格子ひずみ中で分極によって起こされる成分  
 $\varepsilon_\psi$  :  $\psi$ 方向の垂直ひずみ

$2\theta$	: X線回折角
$2\theta_0$	: 無ひずみ状態におけるX線回折角
$2\theta_{\psi=0^\circ}$	: $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図の切片
$\sigma_N$	: 引張側の公称応力
$\phi$	: 試験片長手方向からの回転角
$\psi$	: 試料法線と回折面法線がなす角度

### 第3章 圧電セラミックスの変形および破壊に 及ぼす分極の影響

$b$	: 4点曲げ試験片幅
$c$	: き裂長さの半長 (IF法)
$c_L$	: L方向のき裂長さの半長 (IF法)
$c_T$	: T方向のき裂長さの半長 (IF法)
$d$	: 圧こんを含んだき裂長さの半分 (IF法)
$E$	: ヤング率
$E_c$	: 圧縮側の真応力とひずみによって算出したヤング率
$E_{\text{mean}}$	: 圧縮側と引張側のヤング率の平均値
$E_t$	: 引張側の真応力とひずみによって算出したヤング率
$F_i$	: 累積破壊確率
$h$	: 4点曲げ試験片高さ
$K_C$	: 破壊靱性値 (IF法)
$K_{CL}$	: L方向の破壊靱性値 (IF法)
$K_{CT}$	: T方向の破壊靱性値 (IF法)
$L$	: 4点曲げ試験での外スパン
$l$	: 4点曲げ試験での内スパン
$M$	: 長方形断面における曲げモーメント
$m$	: ワイブル分布の形状母数
$P$	: 4点曲げ試験での負荷荷重
$\varepsilon_c$	: 圧縮側最表面のひずみ

$\varepsilon_t$	: 引張側最表面のひずみ
$\eta$	: 圧縮表面からの距離
$\eta_m$	: 圧縮表面から応力中立軸までの距離
$\theta$	: 梁のたわみ角
$\rho$	: 梁の中立軸における曲率半径
$\sigma_0$	: ワイブル分布の尺度母数
$\sigma_1$	: 梁の圧縮側の応力分布
$\sigma_2$	: 梁の引張側の応力分布
$\sigma_c$	: 圧縮側の真応力
$\sigma_N$	: 4点曲げ試験での公称応力
$\sigma_T$	: 破断時の引張側の真応力
$\sigma_t$	: 引張側の真応力

#### 第4章 圧電セラミックスの繰返し荷重下での き裂進展挙動

$a$	: き裂長さ
$a_f$	: 破断時の疲労き裂長さ
$b$	: 4点曲げ試験片幅
$da/dN$	: 疲労き裂進展速度
$F(a/h)$	: 応力拡大係数算出に用いる補正係数
$f$	: 疲労試験周波数
$h$	: 4点曲げ試験片高さ
$K$	: 応力拡大係数
$K_{\max}$	: 疲労試験開始時の最大応力拡大係数
$K_{\max,fc}$	: 不安定破壊に至った最大応力拡大係数
$L$	: 4点曲げ疲労試験での外スパン
$l$	: 4点曲げ疲労試験での内スパン
$N_f$	: 破断繰返し数
$N_i$	: 疲労き裂進展開始繰返し数
$P$	: 4点曲げ疲労試験での負荷荷重

$R$	: 疲労試験荷重比
$t$	: 切欠き深さ
$\Delta a$	: 疲労き裂進展量
$\lambda$	: 圧縮側コンプライアンス
$\lambda_0$	: 平滑材における圧縮側コンプライアンス
$\lambda_t$	: 切欠き深さ $t$ での圧縮側コンプライアンス
$\sigma_g$	: 総体曲げ応力

## 第5章 圧電セラミックスにおける疲労き裂近傍の 微視的観察

$a_f$	: 破断時の疲労き裂長さ
$d$	: 試験片表面からの深さ
$da/dN$	: 疲労き裂進展速度
$I$	: X線回折強度
$I_{004}/I_{400}$	: X線回折強度比
$K_{\max}$	: 疲労試験開始時の応力拡大係数
$K_{\max}^*$	: 試験終了時の応力拡大係数
$L$	: IPと試験片との距離
$N$	: 疲労試験繰返し数
$N_f$	: 破断繰返し数
$P_{\max}$	: 最大負荷荷重
$P_{\text{mean}}$	: 平均負荷荷重
$P_{\min}$	: 最小負荷荷重
$R$	: IPでの回折リング半径
$x$	: 切欠き底からの距離
$\Delta a$	: 疲労き裂進展量
$2\theta$	: X線回折角
$\lambda$	: X線ビーム波長
$\sigma_N$	: 4点曲げ試験での公称応力



---

## 第2章

# 正方晶PZTの格子ひずみおよびドメイン スイッチングのX線的評価

### 2.1 緒言

チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は、センサやアクチュエータとして最も汎用されている圧電セラミックスである。PZTをハイパワーのアクチュエータとして使用する際には、圧電特性とともに強度特性の保証が必要となるが、十分には検討されていない。また、この信頼性の保証のためには材料特性を非破壊的に評価する手法の開発が不可欠である。PZTの結晶構造はペロブスカイト構造で、ジルコニアとチタンの体積比率がほぼ等しいあたりで正方晶あるいは菱面体晶となり、この成分比近くにおいて圧電性能が最も高くなるため、両結晶構造が実用されている[1-3]。通常、PZTは分極処理して施した後に実用される。正方晶PZTの自発分極方向は[001]方向であり、ドメインスイッチング (DS: Domain switching) は90°および180°方向に生じる[4]。このドメインスイッチングは第1章に示したように、電氣的負荷および機械的負荷によって誘発される。分極処理によって材料中に異方性が発現し、また格子ひずみが発生する[5, 6]。その後機械的負荷によりさらにスイッチングおよび格子ひずみの導入が生じる。

そこで本章では、電氣的、機械的負荷によって生じるドメインスイッチングおよび格子ひずみの評価法としてX線回折法を適用し[7]、非破壊的評価

法の確立を目指す。ひずみ測定のためには $\sin^2\psi$ 法を採用し、一方ドメインスイッチング量の評価にはX線回折強度の変化を用いて検討を行なった。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 材料および試験片

本研究に使用した供試材は1503 Kで常圧焼結したPZT( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )であり、結晶構造はペロブスカイト構造を有している。材料における固溶比率はZrが53 at%、Tiが47 at%であり、結晶系は正方晶である。非分極材に対してX線を用いて格子定数精密測定を行った結果、 $a=0.40410$  nm,  $c=0.41087$  nmであった。

試験片形状は矩冊形であり、断面積 $3.5$  mm $\times$  $10.0$  mm, 長さ $40.0$  mm (L方向分極用)と断面積 $4.0$  mm $\times$  $10.0$  mm, 長さ $65.0$  mm (非分極用, T, S方向分極用)の二種類を用いた。試験片は# 800ダイヤモンド砥石で研削仕上げした後、加工ひずみ除去のために673 Kの空气中で10分間の焼鈍処理を行なった。

一部の試験片は373 Kのシリコンオイル中で10分間の分極処理を行った。図2-1は矩冊形試験片の長手方向L, 横方向T, 板厚方向Sの三つの方向を示しており、分極処理は各方向について行った。分極処理のために用いた直流電場はL軸方向に $1.2$  kV/mm, T軸, S軸方向には $1.9$  kV/mmである。L軸方向, T軸方向, S軸方向に分極処理を行った試験片はそれぞれPL材, PT材およびPS材と称する。これに対して非分極材をNP材とする。

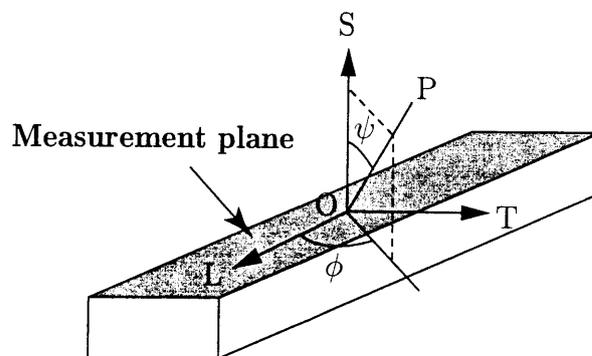


Fig. 2-1. Poling directions, L, T and S, of specimen.

## 2.2.2 格子ひずみのX線測定

格子ひずみの測定に用いたX線装置は、回転Cr陽極を有する強力X線発生装置（マックスサイエンス製 MXP-18）である。X線回折測定条件を表2-1に示す。ひずみ測定には、高角度を用いた方がより高精度で検出できるため222回折を用い、ピーク値の決定には半価幅中点法と採用した。またドメインスイッチング量の変化の測定には、自発分極方向である002回折の強度とそれに垂直な200回折の強度の比を用いた。これらは混合ピークであり、測定した回折プロファイルよりバックグラウンド回折および $K_{\alpha 2}$ 線回折を除去した後、波形分離を行った。波形分離処理にはガウス関数とローレンツ関数の合成関数を用い、ガウス分率 $G_f$  ( $G_f=1.0$ のときがガウス関数100%)を変化させて誤差が最小になるように収束計算を行った。分離後の各ピークの半価幅中点をもってピーク位置とした。光学系には平行ビーム並傾法を採用した。

格子ひずみ $\varepsilon$ は回折角の変化によって次式で与えられる。

$$\varepsilon = -\cot \theta_0(\theta - \theta_0) \quad (2-1)$$

図2-1のOP方向の垂直ひずみ $\varepsilon_\psi$ は次式で与えられる[8].

$$\varepsilon_\psi = (\varepsilon_1 \cos^2 \phi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi - \varepsilon_3) \sin^2 \psi + \varepsilon_3 \quad (2-2)$$

Table 2-1. X-ray conditions for tetragonal PZT.

Equipment	MXP-18		XD-D1
Method	Pararell beam method		Focusing beam method
Characteristic X-Ray	Cr-K $\alpha$	Cr-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$
Filter	Vanadium	Vanadium	Monochromater
Diffraction plane	222	002 200	222
Diffraction angle, deg	154.8	67.88 69.04	81.89
Tube viltage, kV	30	30	40
Tube current, mA	200	200	30
Scanning speed, deg/mm	1.0	0.5	0.5
Sampling interval, deg	0.05	0.05	0.02

$\phi = 0^\circ$  の場合次式となる.

$$\varepsilon_\psi = (\varepsilon_1 - \varepsilon_3) \sin^2 \psi + \varepsilon_3 \quad (2-3)$$

式 (2-1) を式 (2-3) に代入すると

$$2\theta = -2 \tan \theta_0 (\varepsilon_1 - \varepsilon_3) \sin^2 \psi - 2 \tan \theta_0 \varepsilon_3 + 2\theta_0 \quad (2-4)$$

となる. 同様に  $\phi = 90^\circ$  の場合は次式を得る.

$$2\theta = -2 \tan \theta_0 (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \sin^2 \psi - 2 \tan \theta_0 \varepsilon_3 + 2\theta_0 \quad (2-5)$$

上式より得られる  $2\theta$  と  $\sin^2 \psi$  間の線形関係の傾きから,  $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$  および  $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$  のひずみが求めることが出来る. また無ひずみ状態での回折角  $\theta_0$  が求まると,  $\varepsilon_3$  が次式によって決定でき, 3つの主ひずみの分離が可能である.

$$\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_0 = -2 \tan \theta_0 \varepsilon_3 \quad (2-6)$$

### 2.2.3 負荷時のX線ひずみ測定

試験片に4点曲げ応力負荷用の冶具を用いて長手方向にひずみを負荷し, そのときの格子ひずみの変化をX線回折法により測定した. このときの外スパンは36 mm, 内スパンは20 mmであり, 荷重負荷ピンにはムライトセラミックス製を使用した. ひずみは段階的に負荷した後, 除荷を行った.

ひずみ値は試験片の引張面上に貼付したひずみゲージによって測定し, 各負荷ひずみにおけるX線測定は, 応力緩和が生じるため負荷30分後に実施した. また, 荷重は4点曲げ冶具に設置したロードセルによって計測し, X線測定中の荷重とひずみの関係をX-Yレコーダで記録した.

### 2.2.4 X線回折強度と回折線幅の測定

正方晶PZTにおける分極処理あるいは外部からひずみによるドメインスイッチングの程度を, 自発分極方向の200回折強度とそれに垂直な角度を有する002回折強度の比の変化を測定することによって評価した. この強度比の測定に用いたX線装置, 回折面以外の測定条件はひずみ測定と同一であり, 波形分離を行った後のプロフィールに対して200回折と002回折の積分強度の比を求めた.

回折線幅のひろがりは、波形分離を行ったプロフィールにおけるピーク強度の1/2の高さでの回折線幅（半価幅）により評価した。また、より精度を高めるため、Cu-K $\alpha$ 線を用い、検出器側にモノクロメータを装着した集中ビーム法での測定も行った。使用したX線装置は封入管式X線回折装置（島津製作所製 XD-D1）である。測定条件は表2-1に併せて示す。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 分極材における結晶配向性

垂直反射（ $\psi = 0^\circ$ ）での002回折と200回折のプロフィールの図2-2~2-5に示す。プロフィールは無負荷、負荷時の回折である。図には回折プロフィールと共に、無負荷時での分離後のプロフィールを破線と一点鎖線で示すが、低角側のピーク（破線）が正方晶の自発分極方向である002方向に垂直な面からの回折で、高角側のピーク（一点鎖線）がその面と垂直な200回折である。002回折強度は、非分極材であるNP材と比較して、PL材では小さく、PS材では大きいことから、分極方向に002方向が配向していることが分かる。これらの配向性は外力負荷によっても変化する。

図2-6~2-9に負荷ひずみに対する回折積分強度比の変化について示す。ここで示す強度比は、NP材における垂直入射の際に得られる、積分強度比で無次元化した値である。いずれの場合においても、負荷ひずみの増加に伴い強度比は減少し、除荷のよって上昇はするが、完全除荷に至っても残留ひずみを有しており、強度比も初期の状態には戻らない。負荷ひずみに伴う回折強度比の変化は、PS材では大きく、PL材ではほとんど認められなかった。PS材は分極処理の方向と応力負荷の方向が垂直関係にあるため、ひずみを負荷した際にドメインスイッチが生じやすい。しかしながら、PL材は分極方向と応力負荷方向が一致しており、すでに分極処理によって002方向がL方向にスイッチングしているため、応力負荷による大きな変化は生じない。回折強度の変化が大きいほど、つまりドメインスイッチングの程度が大きかった試験片が特に大きな残留ひずみおよび残留ドメインスイッチングを示した。

また、PT材は分極方向と負荷ひずみ方向の関係よりスイッチングが生じていると推測できるものの、面内スイッチングであるため、本実験で評価している垂直反射による回折では変化を観察することは出来ない。NP材はこ

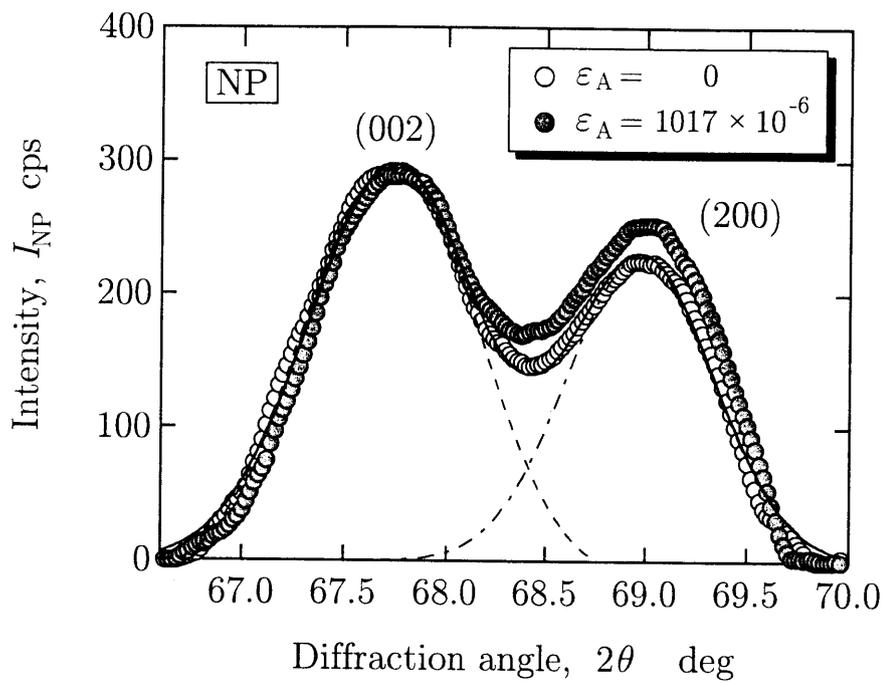


Fig. 2-2. X-ray diffraction profiles of NP specimen.

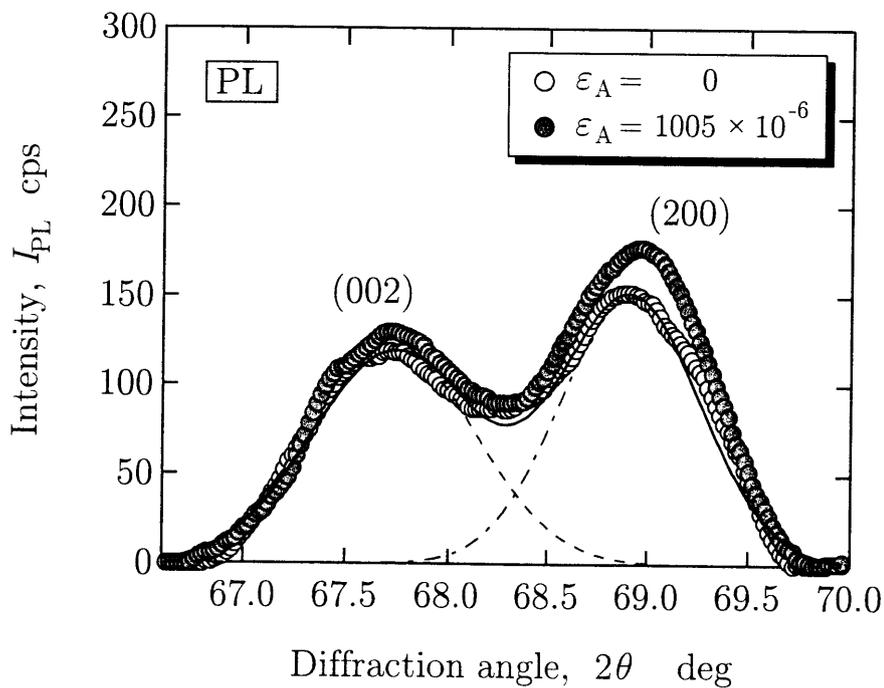


Fig. 2-3. X-ray diffraction profiles of PL specimen.

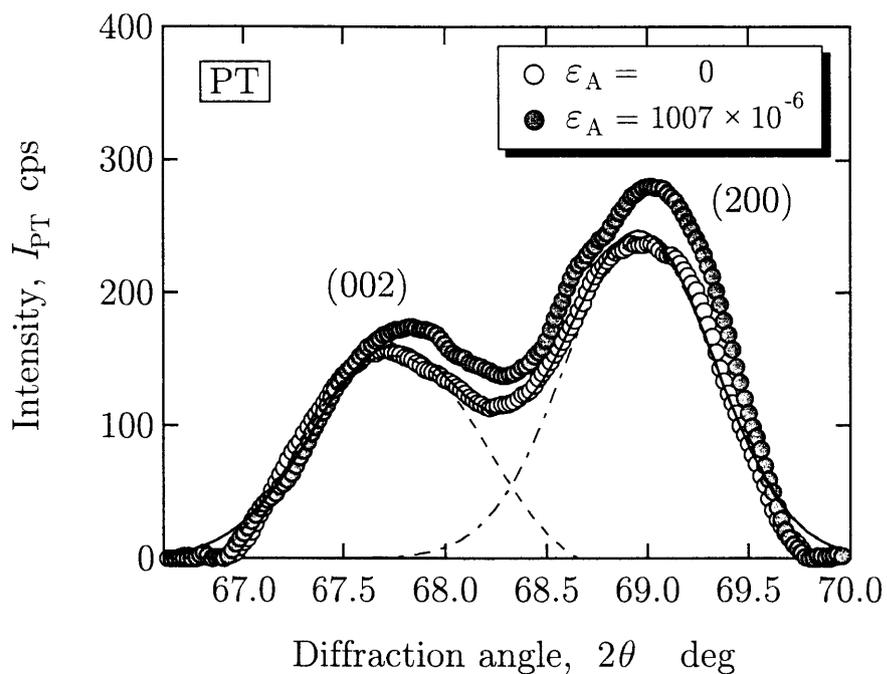


Fig. 2-4. X-ray diffraction profiles of PT specimen.

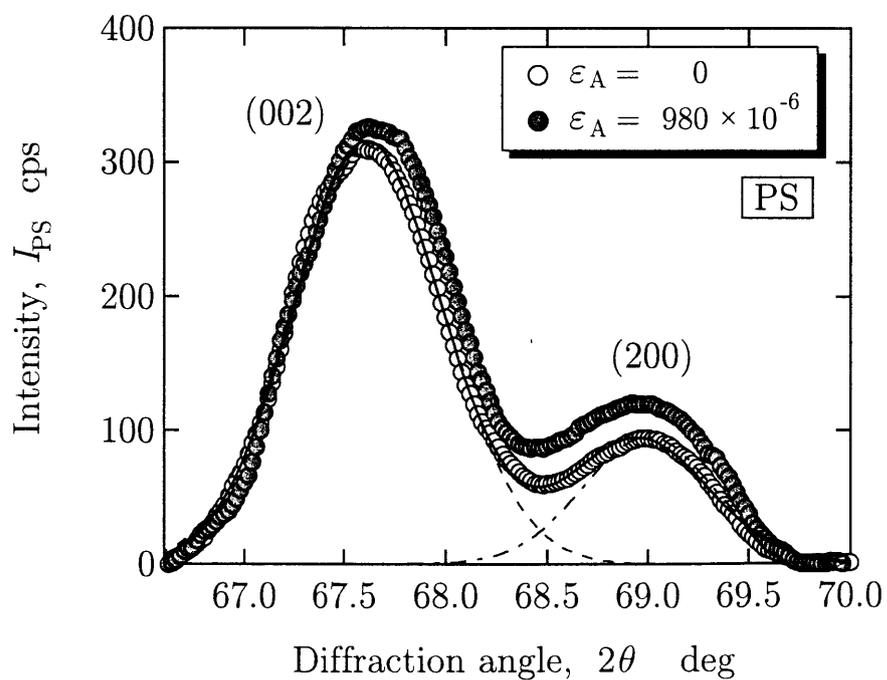


Fig. 2-5. X-ray diffraction profiles of PS specimen.

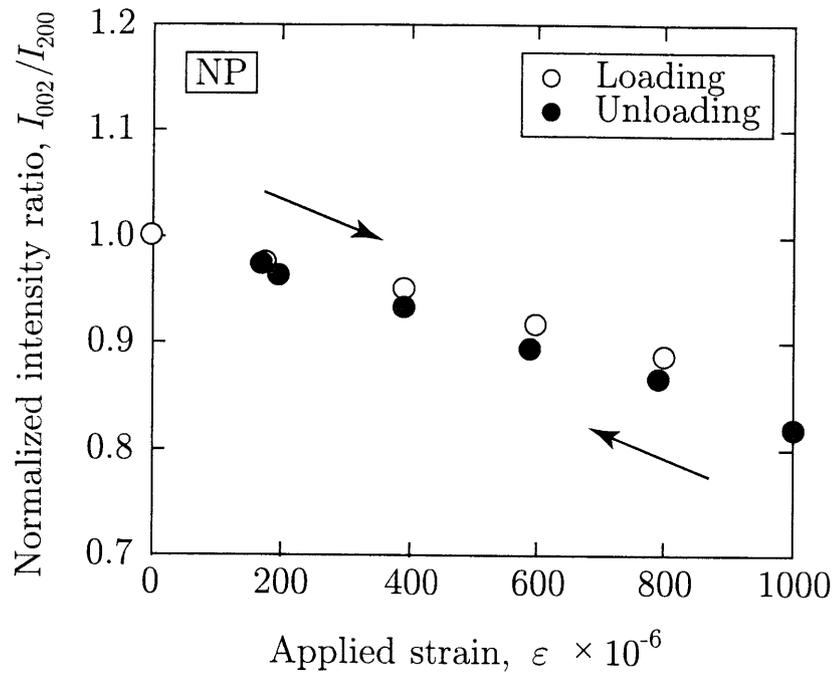


Fig. 2-6. Change of intensity ratio with applied strain for NP specimen.

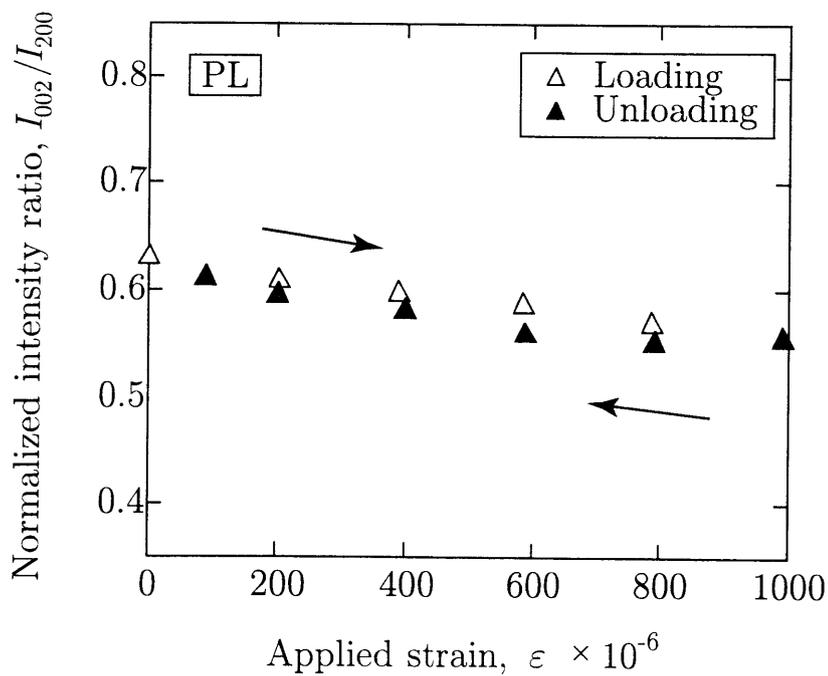


Fig. 2-7. Change of intensity ratio with applied strain for PL specimen.

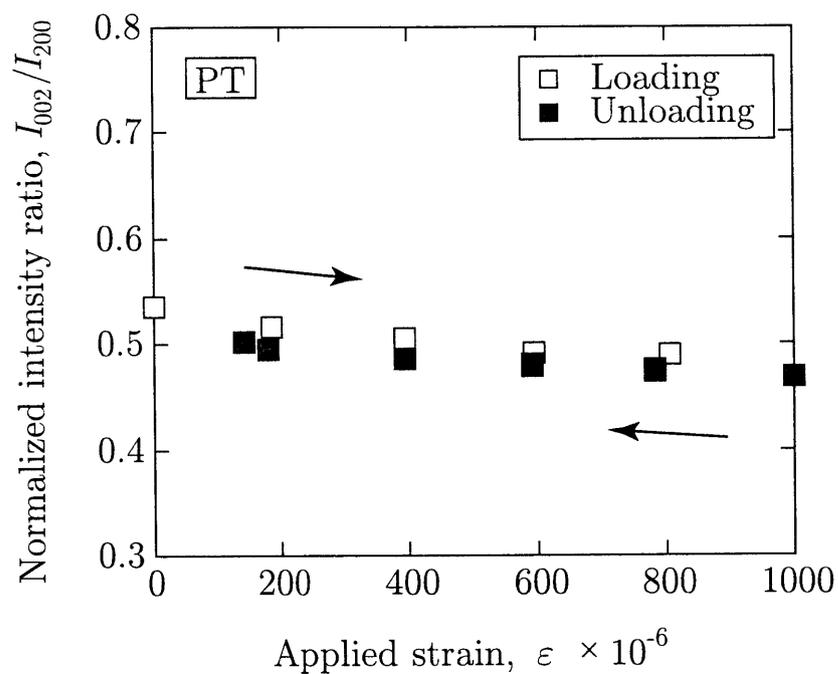


Fig. 2-8. Change of intensity ratio with applied strain for PT specimen.

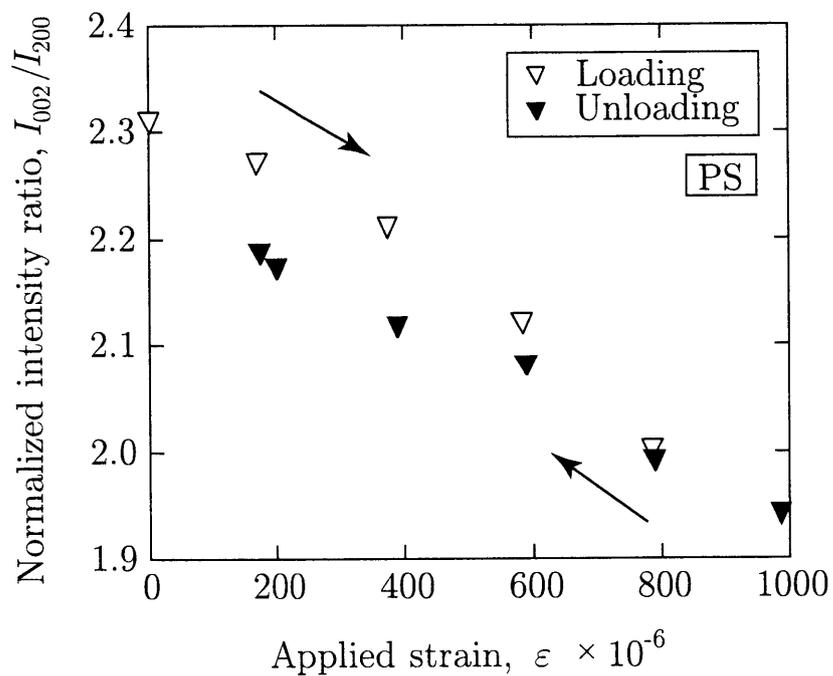


Fig. 2-9. Change of intensity ratio with applied strain for PS specimen.

れらの中間の変化を示した。以上のように，正方晶PZTに対する積分強度比 ( $I_{002}/I_{200}$ ) は電氣的負荷および外力負荷によって生じるドメインスイッチングの程度を評価することが可能である。

### 2.3.2 分極処理による格子ひずみの導入

図2-10に回折に対する非分極材(NP)と分極材(PL, PT, PS)における回折角  $2\theta$  と  $\sin^2\psi$  の関係を示す。傾き角  $\psi$  は，(a)の場合はL方向 ( $\phi = 0^\circ$ )，(b)の場合はT方向 ( $\phi = 90^\circ$ ) に倒したときのX線入射角度である。図に示すように， $2\theta - \sin^2\psi$  線図はよい直線性を示しており，直線近似したときの傾きは分極方向によって異っている。ここで，ひずみに方向性がないと考えられるNP材においても若干傾斜している。

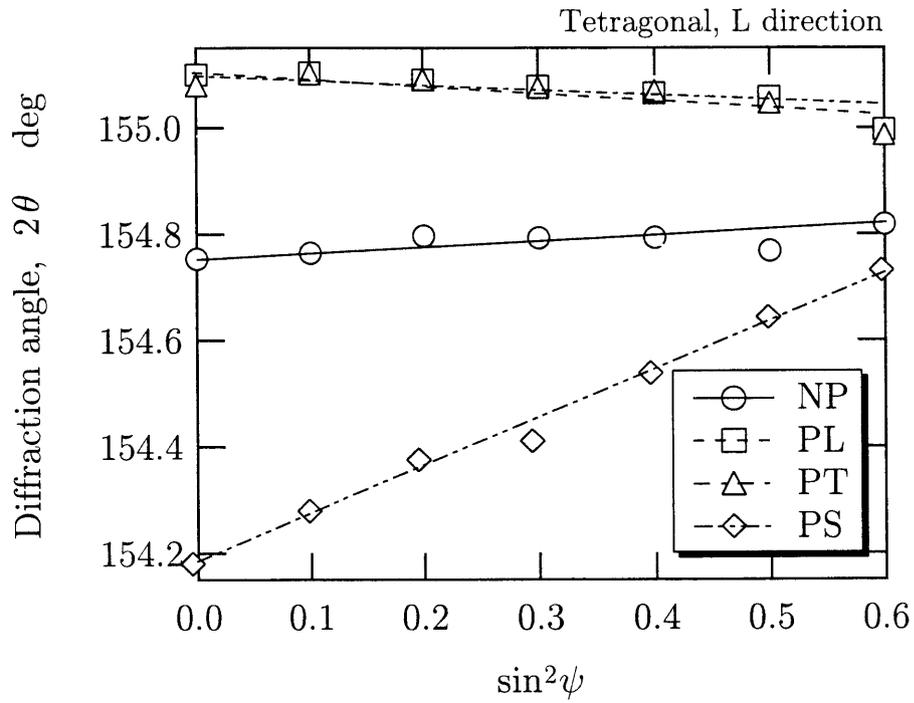
無ひずみでの回折角  $2\theta_0$  には，NP材のL方向およびT方向の測定における垂直入射時 ( $\sin^2\psi = 0$ ) の回折角の平均値を採用し， $2\theta_0 = 154.765^\circ$  得た。 $2\theta - \sin^2\psi$  線図の線形関係から傾きを算出し，その傾きを式 (2-4)，(2-5) に代入することにより  $\varepsilon_1$ ， $\varepsilon_2$ ， $\varepsilon_3$  をそれぞれ算出した。

表2-2にはX線ひずみ  $\varepsilon_X$  をまとめる。いずれ分極材も分極方向に引張りの格子ひずみを生じ，それに垂直方向は圧縮となっている。一方，試験片を分極すると試験片の寸法も変化する。この分極前後の試験片の寸法変化より求めたマクロなひずみ  $\varepsilon_T$  についても表中に示す。このひずみも分極方向に引張り，それに垂直方向に圧縮のひずみとなっている。マクロな寸法変化  $\varepsilon_T$  の一部は格子ひずみ  $\varepsilon_X$  によって引き起こされており，これらの差はDSにより [001] 方向が  $90^\circ$  反転を起こすことによるひずみと考えられる。つまりDSによるひずみを  $\varepsilon_D$  としたときは

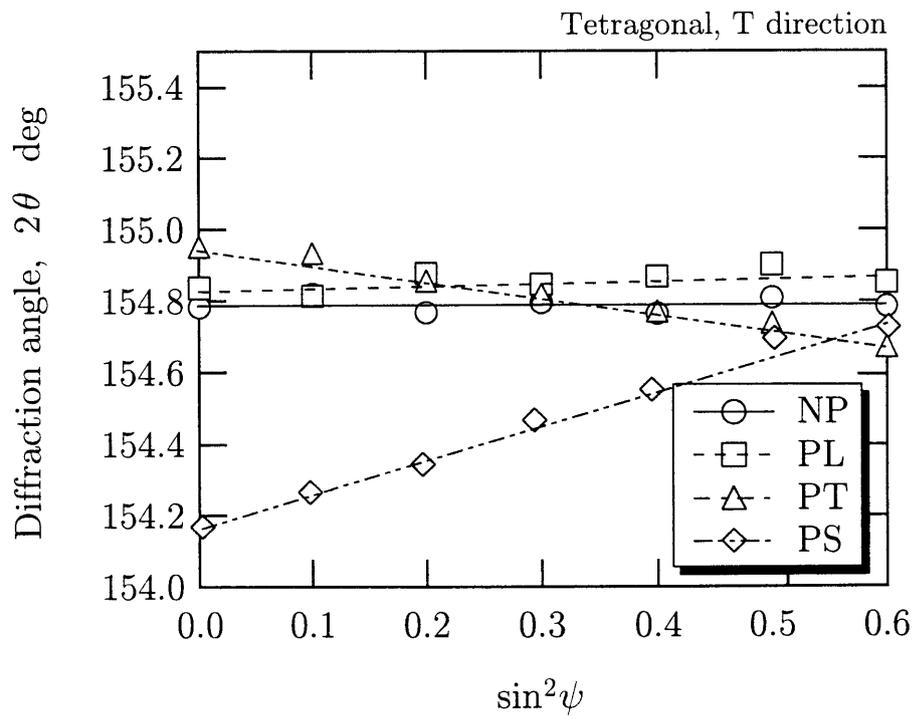
$$\varepsilon_D = \varepsilon_T - \varepsilon_X \quad (2-7)$$

であると定義できる。

表2-2に式 (2-7) より算出した  $\varepsilon_D$  を示す。表から  $\varepsilon_T$  中での  $\varepsilon_X$  の割合は小さく， $\varepsilon_D$  によるものが大きいことが分かる。各試験片に対して分極方向のひずみについて検討すると，PL材では  $\varepsilon_X$  の割合は8%と非常に低く，PT材，PS材では30%程度である。この差異は分極電圧の設定によるものと考えられ，すでに001配向した結晶にさらに電界を印加すると格子ひずみが誘発さ



(a) L direction



(b) T direction

Fig. 2-10. Relation between diffraction angle and  $\sin^2\psi$  for 222 diffraction.

Table 2-2. Strains in poled tetragonal PZT.

Material	PL			PT			PS		
	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$
Strain measured by dimensional change, $\varepsilon_T \times 10^{-6}$	2760	-1000	-1000	-1000	2030	-1000	-1400	-1400	3660
Strain measured by X-Ray for (222), $\varepsilon_X \times 10^{-6}$	230	-300	-170	-500	560	-290	-660	-710	1190
Strain due to domain switching, $\varepsilon_D \times 10^{-6}$	2530	-700	-830	-500	1490	-710	-740	-690	2470
$\varepsilon_D/\varepsilon_T$	0.92	0.70	0.83	0.50	0.73	0.71	0.53	0.49	0.67

れることに起因するものであるといえ、分極電圧の高いPT材、PS材の方が格子ひずみ割合が高くなったと考える。

一つの格子がスイッチングすることによって生じるひずみ量は次式で示すことができる。

$$\varepsilon = \frac{a-c}{a} \quad (2-8)$$

本章に使用した供試材においては $a=0.40410$  nm,  $c=0.41087$  nmであるので一格子のスイッチングによるひずみ量は1.67%であり、供試材がランダム配向であること、周囲の拘束があることを考慮しても、全体ひずみにおよぼす影響が大きいことは推察できる。

PZTのX線応力測定に関係して重要なことは、分極処理したPZTではマクロな外部応力や残留応力が加わっていない状態でも、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図は傾きを有しており、分極のみによって格子ひずみが生じている。

### 2.3.3 格子ひずみにおよぼす負荷の影響

負荷時のPL材の機械的応力-ひずみ曲線を図2-11に示す。図の縦軸は荷重から求まるモーメントを断面係数で割った材料力学公式より計算した公称応力である。

$$\sigma_N = \frac{3P(L-l)}{2bh^2} \quad (2-9)$$

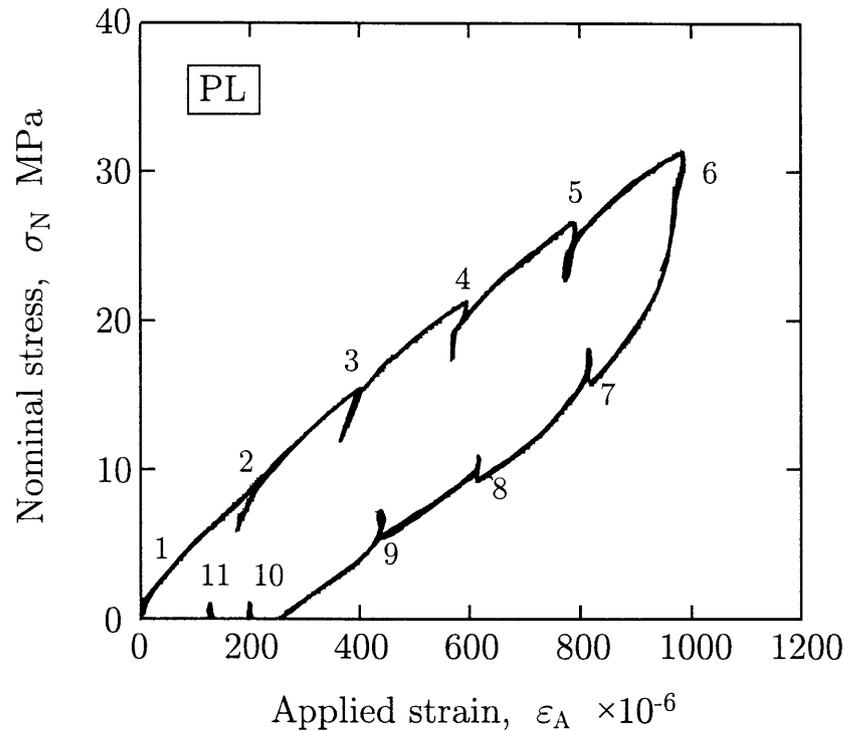


Fig. 2-11. Relation between nominal stress and applied strain for PL specimen.

ここで  $P$  が荷重,  $L$  は外スパン,  $l$  は内スパン,  $b$ ,  $h$  は試験片幅および厚さである. 実際においては, 荷重とひずみの関係が非線形であるため, 式 (2-9) より求めた応力が最表面に作用しているわけではないが, 板厚の異なる試験片を比較するため公称応力を採用した. 図中に示す番号はひずみ測定を行った点であり, 各点においてひずみ設定30分後にX線によるひずみ測定を開始した. いずれの場合も負荷ひずみが  $200 \times 10^{-6}$  位までは直線性を示したが, その後非線形になっており, 負荷時と徐荷時でループを描いた. また負荷時に一定ひずみで保持した場合, 時間経過と共に応力が減少した. これは, DSに時間遅れが存在するためである. すべての試験片において傾向はほぼ同様であったが, 保持中の応力低下の程度はPL材が最も小さく, NP材, PT材が同程度であり, PS材が最も大きかった.

ひずみゲージで測定した負荷ひずみ  $\varepsilon_A$  はマクロなひずみであるので, 式 (2-7) の  $\varepsilon_T$  に対応し, その一部はDSによって引き起こされる [9]. このことは, 2.2.1項で述べたX線強度比の結果よりも確認することができる.

図2-12~2-15には各材料に関する各負荷時における $2\theta - \sin^2\psi$ 線図を示す。負荷ひずみの増加に伴って $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きが変化していることがわかる。ここでは最小二乗法による直線近似によって傾きおよび切片を求めた。ここで、傾きが変化することは、外力の負荷によって格子ひずみが導入されていることを示している。つまり、X線を用いて測定された格子ひずみ $\varepsilon_X$ は、分極によって引き起こされる成分 $(\varepsilon_X)_P$ と弾性変形によって引き起こされる成分 $(\varepsilon_X)_E$ とに分けることができる。

$$\varepsilon_X = (\varepsilon_X)_P + (\varepsilon_X)_E \quad (2-10)$$

各材料に対する $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きおよび切片の負荷ひずみに対する変化を図2-16~2-19に示す。ここでは負荷時の結果を白印で示し、除荷後の無負荷での結果を黒印で示す。(a)には傾きと負荷ひずみの関係を、(b)には切片と傾きの関係を示す。負荷ひずみの増加にともない回帰直線の傾きが大きくなり、切片の角度は増加する。いずれの試験片においても、荷重を除いた後も残留ひずみに相当する傾きや回折角が残留する。

式(2-5)より、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾き $M$ は $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$ に対応しており、 $\psi = 0^\circ$ における回折角 $2\theta_{\psi=0^\circ}$ は $\varepsilon_3$ に対応していることが分かる。負荷ひずみ $\varepsilon_A$ に対するこれらの変化率より、格子ひずみの $\varepsilon_A$ に対する変化率が求まる。

$$\frac{\partial(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)}{\partial\varepsilon_A} = -\frac{\cot\theta_0}{2} \left( \frac{\partial M}{\partial\varepsilon_A} \right) \quad (2-11)$$

$$\frac{\partial\varepsilon_3}{\partial\varepsilon_A} = -\frac{\cot\theta_0}{2} \left( \frac{\partial(2\theta_{\psi=0^\circ})}{\partial\varepsilon_A} \right) \quad (2-12)$$

図2-16~2-19に示すように、 $\partial M/\partial\varepsilon_A$ 、 $\partial(2\theta_{\psi=0^\circ})/\partial\varepsilon_A$ は負荷ひずみの範囲ではほぼ一定であり、式(2-11),(2-12)より $\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_A$ 、 $\partial\varepsilon_1/\partial\varepsilon_A$ を求めることが出来る。

負荷過程の結果を直線近似し、式(2-11),(2-12)を使って求めた結果を表2-3にまとめる。NP材における $\partial\varepsilon_1/\partial\varepsilon_A$ が0.534であったが、表2-2で示したPL材での $\varepsilon_X/\varepsilon_T$ は0.10以下であり、電気的負荷を加えた場合と機械的負荷を加えた場合によって構成されるひずみにおいて、ドメインスイッチングの影響の程度が異なることが分かった。 $\varepsilon_A$ に対する $\varepsilon_3$ の変化率 $\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_A$ は $2\theta_{\psi=0^\circ}$ の変化にのみ依存しているため、法線方向に222方向が向いている結晶のみの情報によって得られる結果である。法線方向に001方向が配向しているPS材で考察

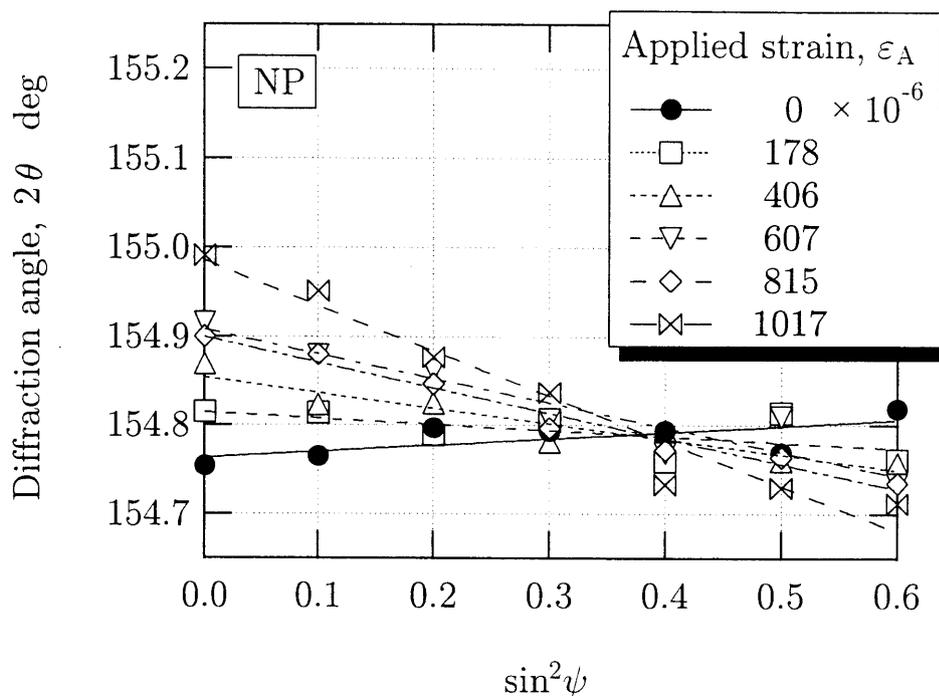


Fig. 2-12. Relation between diffraction angle and  $\sin^2 \psi$  for 222 diffraction angle of NP specimen.

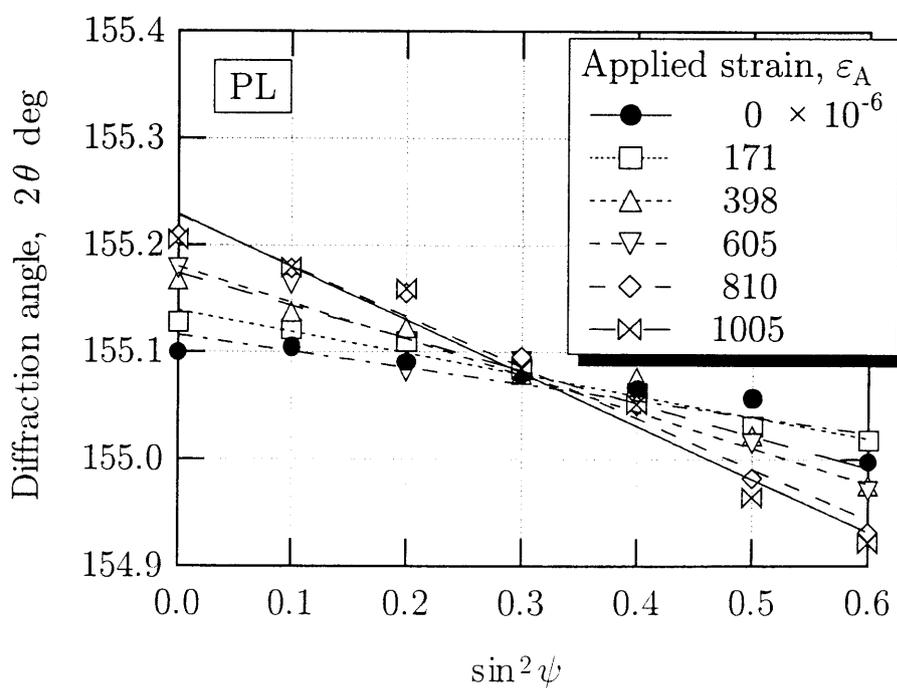


Fig. 2-13. Relation between diffraction angle and  $\sin^2 \psi$  for 222 diffraction angle of PL specimen.

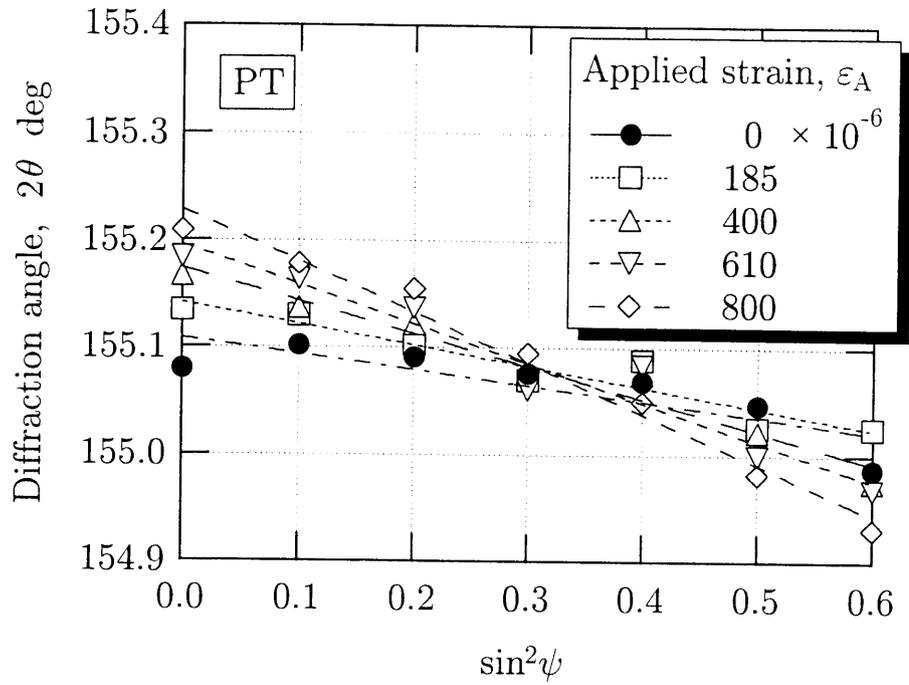


Fig. 2-14. Relation between diffraction angle and  $\sin^2\psi$  for 222 diffraction angle of PT specimen.

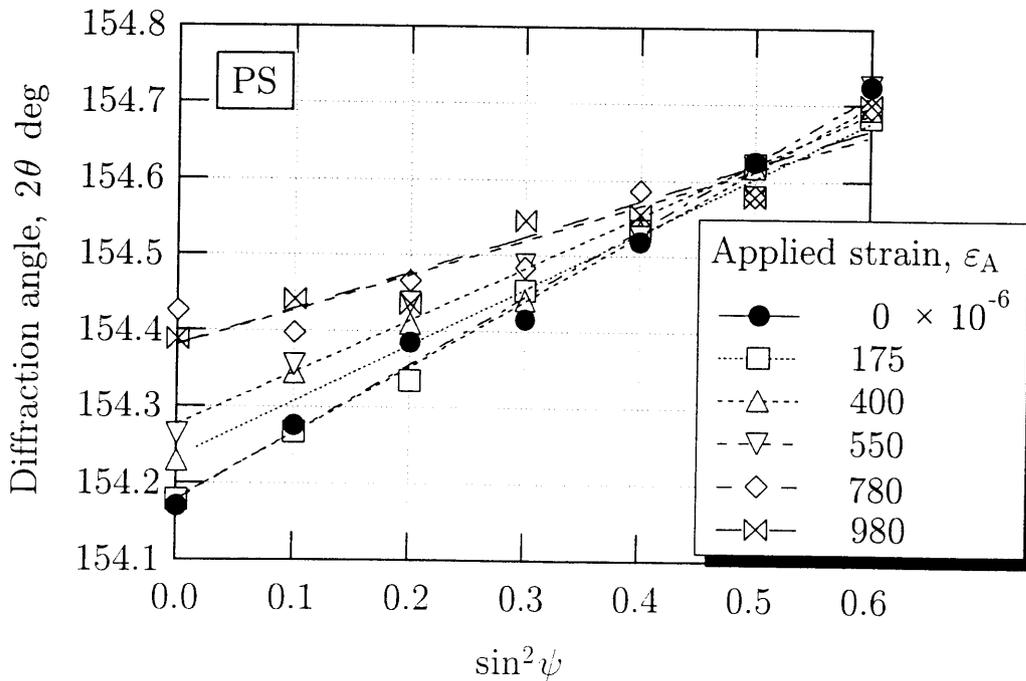


Fig. 2-15. Relation between diffraction angle and  $\sin^2\psi$  for 222 diffraction angle of PS specimen.

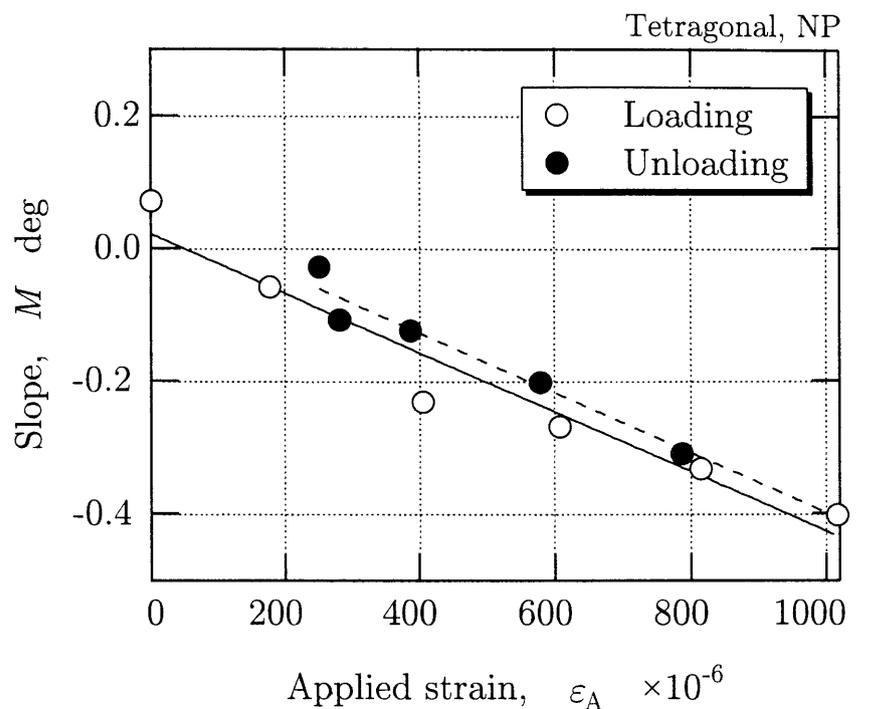
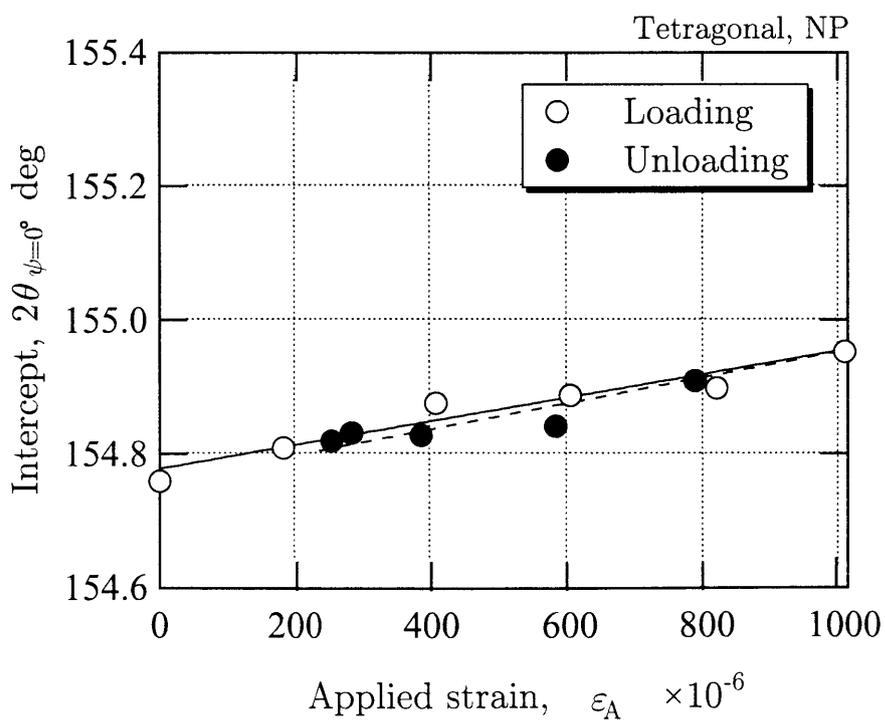
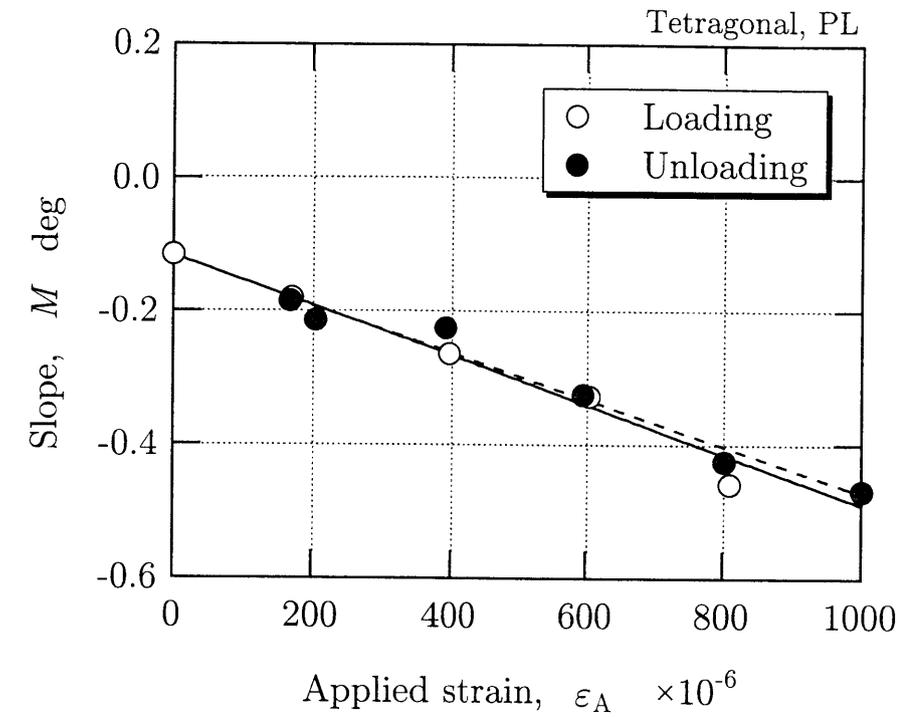
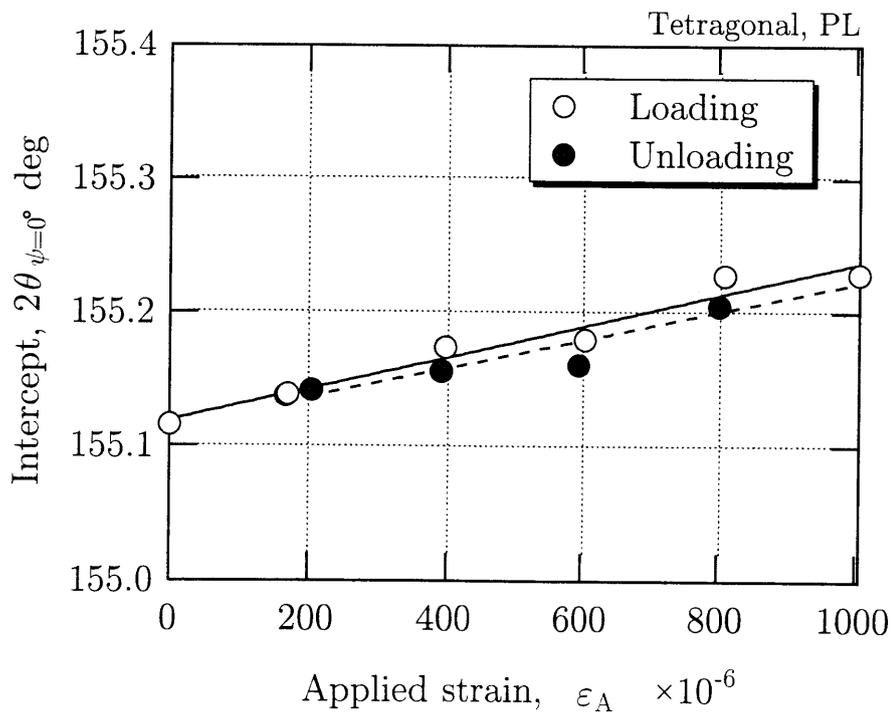
(a) Slope vs.  $\epsilon_A$ (b) Intercept vs.  $\epsilon_A$ 

Fig. 2-16. Change of slope and intercept with applied strain for 222 diffraction of NP specimen.



(a) Slope vs.  $\epsilon_A$



(b) Intercept vs.  $\epsilon_A$

Fig. 2-17. Change of slope and intercept with applied strain for 222 diffraction of PL specimen.

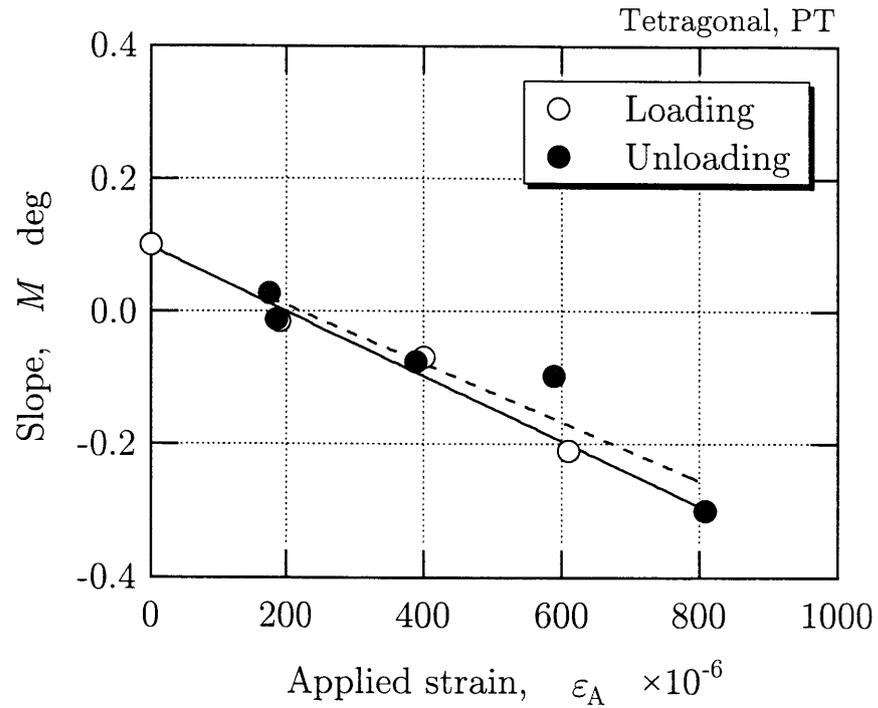
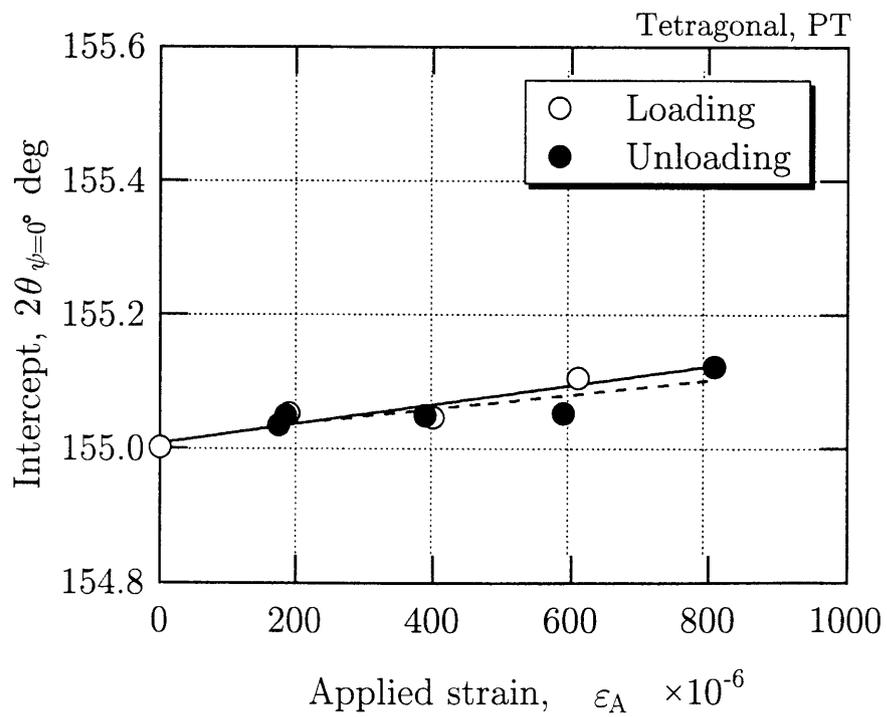
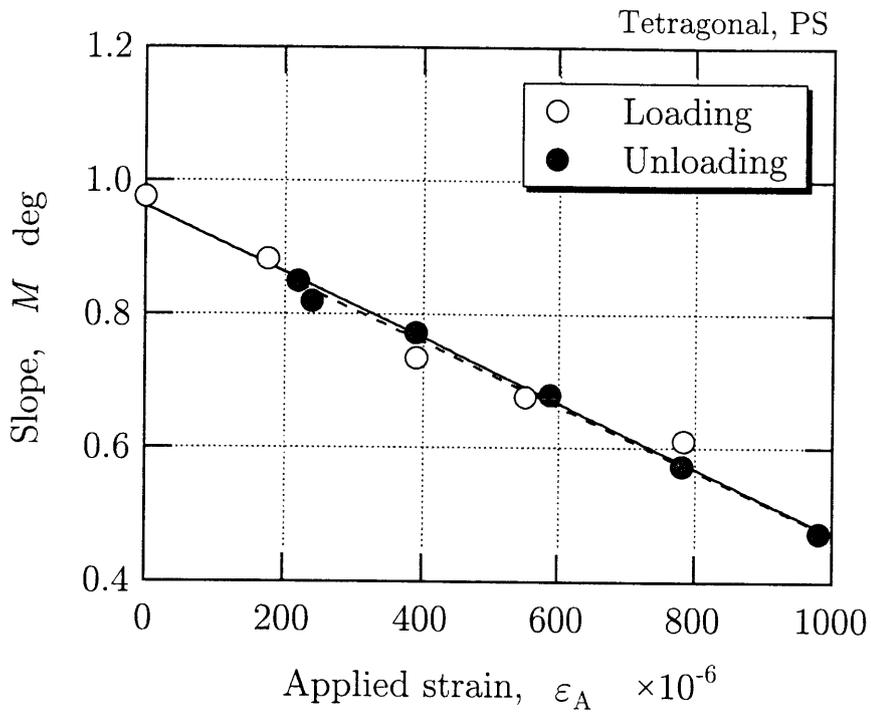
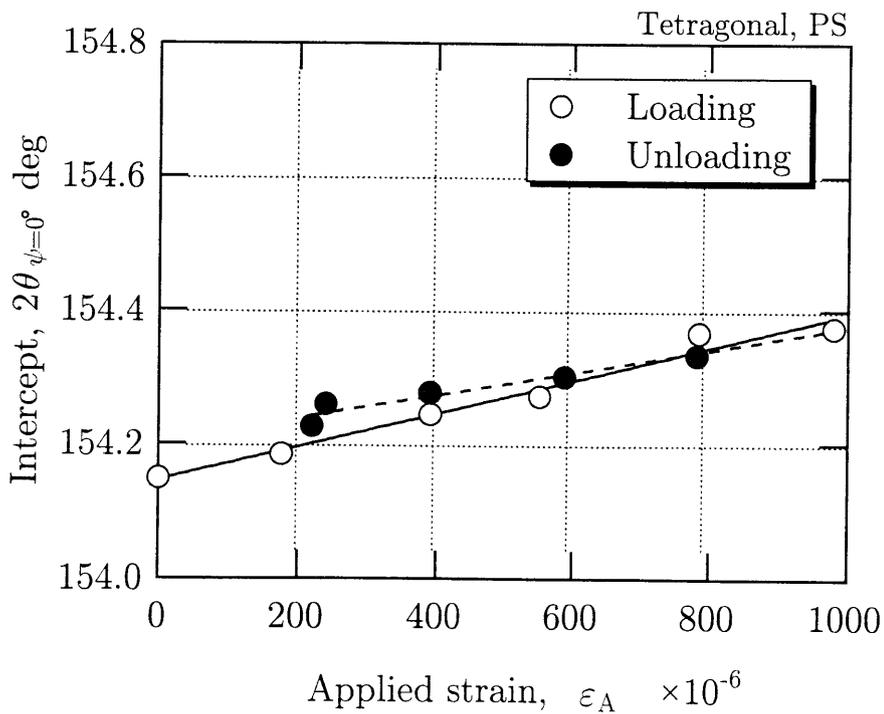
(a) Slope vs.  $\epsilon_A$ (b) Intercept vs.  $\epsilon_A$ 

Fig. 2-18. Change of slope and intercept with applied strain for 222 diffraction of PT specimen.



(a) Slope vs.  $\epsilon_A$



(b) Intercept vs.  $\epsilon_A$

Fig. 2-19. Change of slope and intercept with applied strain for 222 diffraction of PS specimen.

した場合、負荷ひずみ $\varepsilon_A$ を増加させることによりS方向からL方向への長軸であるc軸のスイッチングが生じる。このことにより、測定面である222面はL方向に配向するように働くため、試験片法線方向のS方向に存在する結晶中には、弾性変形のみで考えられる格子ひずみに比べて非常に大きな圧縮ひずみが導入される。このために、 $\partial(2\theta_{\psi=0^\circ})/\partial\varepsilon_A$ で表わされる変化率が大きな値となるため、 $\partial(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)/\partial\varepsilon_A$ における $\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_A$ の割合が大きくなる。また、PL材、PT材では法線方向におけるスイッチングによるひずみの導入がほとんどないと考えられ、弾性ひずみのみであるために $\varepsilon_3$ の変化は $\varepsilon_1$ に比べて非常に小さくなると推察できる。さらに、PL材ではいずれの方向においてもドメインスイッチングによる変形は少なく、ひずみの多くが弾性変形で支配されているが、他の材料では外力の直接的な負荷のみでなく、ドメインスイッチングによっても格子ひずみが誘発されるためされるために、 $\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_A$ が同程度であるPL材、PT材において $\partial\varepsilon_1/\partial\varepsilon_A$ にはかなりの差異が生じている。以上のように、配向性を有する試験片におけるX線回折面（222面）より得られる結果は、様々な因子によって導入される格子ひずみの情報を含んでいる。通常の脆性材料におけるポアソン比に相当する $-\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_1$ が、NP材、PL材、PT材が0.4~0.6程度であるのに対し、PS材ではほぼ1.0という大きな値を示した。これはS方向からL方向に[001]がスイッチングするため、スイッチング格子の周辺格子には外部負荷によるひずみにさらスイッチングによるひずみが導入されるため、他の試験材にくらべて、 $\varepsilon_A$ に対する $\varepsilon_3$ 方向の変形が大きくなるためだと考えると理解できる。

Table 2-3. Change of lattice strain due to applied strain.

Specimen	NP	PL	PT	PS
$\partial(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)/\partial\varepsilon_A$	0.875	0.730	0.956	0.961
$\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_A$	-0.340	-0.255	-0.281	-0.468
$\partial\varepsilon_1/\partial\varepsilon_A$	0.534	0.475	0.675	0.492
$-\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_1$	0.636	0.537	0.416	0.952

## 2.3.4 回折線の半価幅

回折線の幅ひろがりには、回折線のピークシフトとして測定される平均ひずみからのずれを示しており、微視的ひずみのばらつきに対応するパラメータである。負荷をしていない状態での垂直反射( $\psi = 0^\circ$ )の222回折の半価幅 $B_{50,P}$ の値を表2-4まとめる。集中ビーム法によって得られた $B_{50,F}$ の結果も表2-4にあわせて示す。

集中ビーム法による $B_{50,F}$ の方が平行ビーム法による $B_{50,P}$ より小さいのは、光学系の相違に起因する。材料間の比較を行うとPS材において明らかに回折線幅が一番広く、NP, PL, PT材は同程度である。つまり、分極を行った方向に対して垂直な面のひずみにおけるばらつきが大きいということになる。これは、分極前には各ドメインの[001]方向(自発分極の方向)はランダムな方向を向いているが、分極処理により $90^\circ$ ,  $180^\circ$ DSが生じる。 $180^\circ$ DSは寸法変化に影響をおよぼさないが、 $90^\circ$ DSを起こしたドメインは[001]方向が分極方向に向くため伸びるが、周囲の拘束のためそのドメインは圧縮ひずみ状態となる。これに対してDSを起こさないドメインは引張りひずみを受けた状態になる。このような周囲の拘束により、各ドメインごとの微視的なひずみのばらつきが大きくなるものと推察できる

また、負荷ひずみを加えた場合の半価幅の変化は、ほとんど検出できず、外部ひずみによるひずみのばらつき量の変化がさほど大きくないことを意味している。

現在、他の手法ではこの微視的ひずみを測定することは出来ず、しかも微視的格子ひずみが材料強度を支配する因子であることを考慮すると[10]、回折線半価幅が材料の重要な評価パラメータとなることを意味している。

Table 2-4. X-ray line broadening of (222) diffraction of tetragonal PZT.

Specimen		NP	PL	PT	PS
Parallel beam method, $B_{50,P}$	deg	1.324	1.303	1.241	1.480
Focusing beam method, $B_{50,F}$	deg	0.403	0.392	0.399	0.442

## 2.4 結 言

本章では，圧電セラミックスの信頼性確保の対する評価法としてのX線回折法を適用した．非分極材および各方向分極材におけるドメインスイッチングおよび格子ひずみの変化を評価パラメータとしての，回折波形ピークシフト，回折積分強度および半価幅の計測を行なった．主な結果を以下に示す．

(1) 正方晶PZTに，分極あるいは外部負荷ひずみによって生じるドメインスイッチング (DS) の程度は，200回折と002回折の強度比の変化によって評価することが可能である．特に，分極方向と外部負荷ひずみ方向の相対関係が垂直である場合には，材料中のドメインスイッチングが誘起されやすいことを確認した．

(2) 正方晶PZTを分極することによって， $2\theta - \sin^2\psi$ 線図に傾きが生じる．これから求められる格子ひずみは分極方向には正，垂直方向には負である．また，分極によるマクロなひずみにおける格子ひずみの割合は30%程度であり，ドメインスイッチングによるひずみの起因するところが大きい．

(3) 外力を負荷することにより生ずる格子ひずみは，負荷方向には正，垂直方向には負となるが，その値は負荷ひずみの50%であり，電氣的負荷を印加した場合より格子ひずみの影響が大きい．

(4) 回折線幅の広がり，分極方向に垂直な面からの回折で最も大きい．これは，スイッチングするドメインが周辺より受ける変形拘束により，分極方向の垂直ひずみではドメインごとのひずみばらつきが大きくなること，つまりマイクロ応力が大きいことに対応している．

## 参考文献

- [1] S. Baik, S. M. Lee and B. S. Min, R-curve Behavior of PZT Ceramics near Morphotropic Phase Boundary, *Fracture Mechanics of Ceramics*, **9** (1992), 371-385.
- [2] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamanura and S. Shirasaki, A Compositional Fluctuation and Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})_3$ , *Solid State Comm.*, **24** (1997), 769-772.
- [3] P. C. Pohanka, R. W. Rice and B. W. Walker, Effect of Internal Stress on the Strength of  $\text{BaTiO}_3$ , *J. Am. Ceram. Soci.*, **59** (1976), 71-74.

- 
- [4] N. Uchida and T. Ikeda, Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6** (1967), 1079-1088.
- [5] 内田研二, "圧電/電歪アクチュエータ" (1994), 35, 森北出版.
- [6] T. Tsurumi, Y. Kumano, N. Ohashi, T. Takenaka and O. Fulunaga, 90° Domain Reorientation and Electric-Field-Induced Strain of Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1997), 5970-5975.
- [7] Y. Saito, Hysteresis Curve of X-Ray Diffraction Peak Intensity in Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 5341-5344.
- [8] 田中啓介・秋庭義明・郁堅・坂井田喜久・向井寛克, 圧電セラミックス (PZT) の格子ひずみの X 線的研究, *材料*, **48** (1999), 678-685.
- [9] Jose M. Calderon-Moreno, Stress Induced Domain Switching of PZT in Compression Tests, *Mater. Sci. Eng.*, **A315** (2001), 227-230.
- [10] H. Makino, and N. Kamiya, Effects of DC Electric Field on Mechanical Properties of Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 5323-5327.

---

## 第3章

# 圧電セラミックスの変形および破壊に 及ぼす分極の影響

### 3.1 緒言

PZTは通常、分極処理を行なってから使用されている。PZTは第2章で示したように、外力の負荷によって分極の反転が (Domain switching) が生じ、このドメインスイッチングの程度は荷重負荷方向と分極処理方向の相対関係によって異なっている [1, 2]。このため、変形に非線形挙動の程度が異なり、破壊挙動に異方性が生じることが知られているが [3-5]、ドメインスイッチングと関係づけて検討したものは少ない。通常セラミックスに用いられる応力とひずみの線形解析による評価では、圧電セラミックスの特色であるドメインスイッチングは考慮されておらず、破壊機構の解明には至っていない [7]。

そこで本章では、第2章と同一の正方晶PZTを供試材とし、非分極材および3種類の方向に分極処置を施した試験片に対して4点曲げ試験を行い、変形および破壊に及ぼす分極処理の影響について検討した。実測した荷重-ひずみ関係を用いた非線形解析手法を使用し、真応力の算出を行なった。また、破壊した試験片に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察を行なった。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 材料および試験片

本項に使用した供試材は第2章と同一の1503 Kで常圧焼結した正方晶PZTである。非分極材に対してX線を用いて格子定数精密測定を行なった結果、 $a = 0.40401 \text{ nm}$ ,  $c = 0.41087 \text{ nm}$ であった。 $(c/a = 1.01675)$

4点曲げ破断試験には、断面積 $3.0 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm}$ 、長さ $39 \text{ mm}$ （非分極用，T，S方向分極材）のType Aと断面積 $3.0 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm}$ 、長さ $26 \text{ mm}$ （L方向分極用）のType Bとの2種類の短冊状試験片を用いた。試験片は# 800ダイヤモンド砥石で研削仕上げをした後、673 Kの空气中で10分間のひずみ取り焼鈍を行なった。一部の試験片は373 Kのシリコンオイル中で10分間の分極処理を行なった。図3-1に示した各方向に分極処理を施し、分極材3種類と非分極材の計4種類の分極条件の異なる試験片を準備した。分極処理に用いた直流電場はL軸方向に $1.2 \text{ kV/mm}$ ，T軸，S軸方向には $1.9 \text{ kV/mm}$ である。L軸方向，T軸方向およびS軸方向に分極処理を行なった試験片をそれぞれPL材，PT材，PS材と呼称する。これに対して非分極材をNP材とする。試験は各10本ずつ行なった。

### 3.2.2 4点曲げ破断試験

4点曲げ破断試験用試験片を用いて、外スパン $20 \text{ mm}$ ，内スパン $10 \text{ mm}$ で破断試験を行なった。試験機には島津製作所製のオートグラフ（AG-10TEロードセル $5 \text{ kN}$ ）を使用し、クロスヘッドスピードは $0.1 \text{ mm/min}$ とした。4点曲げ破断試験は高さ方向が $3 \text{ mm}$ 幅となるように試験片を設定し、試験中に荷

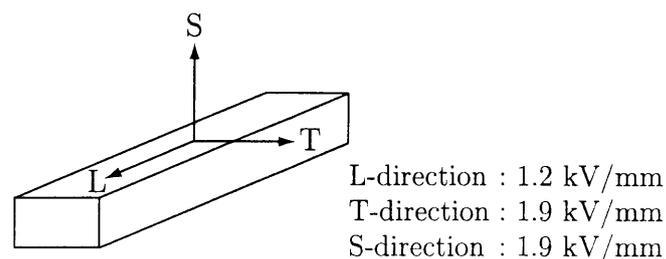


Fig. 3-1. Poling directions L, T and S.

重-ひずみ曲線を記録した。試験片の均一曲げ部の圧縮面および引張面にはひずみ測定用として、ひずみゲージ (KYOWA KFG-1-120-C1-11L1M2R) を速乾性ゲージセメント (CC-33A) で貼付した。ロードセルより得られる荷重およびひずみは、A/D変換ボードを介してパーソナルコンピュータに取り込んだ。

また、線形弾性を仮定した場合における破壊応力は、次式で算出する。

$$\sigma_N = \frac{3P(L-l)}{2bh^2} \quad (3-1)$$

ここで  $P$  は破壊荷重,  $L$  は外スパン,  $l$  は内スパン,  $b$  および  $h$  は試験片の幅と高さである。

### 3.2.3 モーメント-ひずみ関係の非線形解析

PZTは一般的な緻密体セラミックスとは異なり、曲げ試験において同一荷重下での引張面と圧縮面のひずみが一致しておらず、荷重とひずみの関係には非線形性が顕著に現れている。このような場合、式 (3-1) に示したような弾性解析では真の応力を算出することが出来ない。そこで、荷重負荷時におけるPZTの変形において、「梁の断面でのひずみは線形的に変化する」というベルヌーイの定理が成立していると仮定して、真応力-ひずみ関係の非線形性解析を行なった[8]。試験片断面におけるひずみおよび応力の分布の模式図を図3-2に示す。図3-2のように応力が非線形分布であっても、断面における応力は釣り合っているため以下の関係が成立する。

$$\int_A \sigma dA = 0 \quad (3-2)$$

$$-\int_0^{\eta_n} \sigma_1 d\eta + \int_{\eta_n}^h \sigma_2 d\eta = 0 \quad (3-3)$$

いま、中立軸における曲率半径を  $\rho$  とすると、圧縮側においては  $\eta_n - \eta = \rho\varepsilon$ 、引張側では  $\eta_n - \eta = -\rho\varepsilon$  が成立するため、式 (3-3) は式 (3-4) のように変換される。

$$\int_{\varepsilon_c}^0 \sigma_1 d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_t} \sigma_2 d\varepsilon = 0 \quad (3-4)$$

ただし、ここで示す $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\varepsilon_c$ および $\varepsilon_t$ はすべて絶対値を表している。圧縮表面のひずみ $\varepsilon_c$ , 引張表面のひずみ $\varepsilon_t$ は

$$\varepsilon_c = \frac{h - \eta_n}{\rho}, \quad \varepsilon_t = \frac{\eta_n}{\rho} \quad (3-5)$$

のように表すことができ、ひずみの差異は以下のようなになる。

$$\varepsilon_c + \varepsilon_t = \frac{h}{\rho} = \frac{h}{l} \theta \quad (3-6)$$

ここで $l$ は梁の長さであり、 $\theta$ はたわみ角である。また長方形断面におけるモーメント $M$ は、次式のようなになる。

$$M = b \left[ - \int_0^{\eta_n} \sigma_1 (\eta - \eta_n) d\eta + \int_{\eta_n}^h \sigma_2 (\eta - \eta_n) d\eta \right] \quad (3-7)$$

上式を中立軸での曲率半径 $\rho$ とひずみ $\varepsilon$ で整理すると次式のようなになり、

$$M = b\rho^2 \left[ \int_0^{\varepsilon_c} \sigma_1 \varepsilon d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_t} \sigma_2 \varepsilon d\varepsilon \right] \quad (3-8)$$

たわみ角 $\theta$ で整理すると次式のようなになる。

$$M\theta^2 = bl^2 \left[ \int_0^{\varepsilon_c} \sigma_1 \varepsilon d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_t} \sigma_2 \varepsilon d\varepsilon \right] \quad (3-9)$$

式(3-9)を微分して得られた関係式に、式(3-6)と $\sigma_c \Delta \varepsilon_c = \sigma_t \Delta \varepsilon_t$ を代入することにより次式を導くことができる。

$$\frac{d(M\theta^2)}{d\theta} = bl^2 \left( \sigma_c \varepsilon_c \frac{d\varepsilon_c}{d\theta} + \sigma_t \varepsilon_t \frac{d\varepsilon_t}{d\theta} \right) \quad (3-10)$$

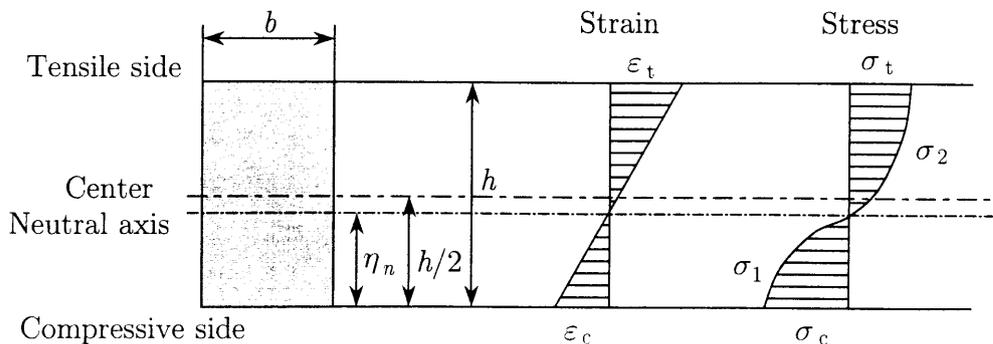


Fig. 3-2. Strain and stress distribution for bent beam.

$$\sigma_c \frac{d\varepsilon_c}{d\theta} = \sigma_t \frac{d\varepsilon_t}{d\theta} \quad (3-11)$$

これらを真応力 $\sigma_c$ および $\sigma_t$ について解くと,

$$\sigma_c = \frac{\frac{dM}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)}(\varepsilon_c + \varepsilon_t) + 2M}{bh^2 \left\{ \frac{d\varepsilon_c}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)} \right\}} \quad (3-12)$$

$$\sigma_t = \frac{\frac{dM}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)}(\varepsilon_c + \varepsilon_t) + 2M}{bh^2 \left\{ \frac{d\varepsilon_t}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)} \right\}} \quad (3-13)$$

が得られる. このとき,  $M$ は負荷荷重より求める曲げモーメント,  $\varepsilon_c$ および $\varepsilon_t$ は表面に貼付したひずみゲージより得られる表面ひずみであるので, 実験中に荷重と引張面および圧縮面の関係を取得すれば真応力とひずみの関係を導くことができる[9].

#### 3.2.4 破壊強度のワイブル分布

4点曲げ破断試験の結果における公称応力 $\sigma_N$ および真応力 $\sigma_T$ において2母数のワイブル分布で近似を行なった. ワイブル分布は次の分布関数で与えられる.

$$F(\sigma_N) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_N}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3-14)$$

$$F(\sigma_T) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_T}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3-15)$$

ここで,  $m$ は形状母数,  $\sigma_0$ は尺度母数である. また累積破壊確率 $F_i$ の計算には次式で与えられるのメジアンランク法を用いた.

$$F_i = \frac{i - 0.3}{n + 0.4} \quad (3-16)$$

ここで,  $n$ は各パラメータのデータ数,  $i$ は各パラメータを降順に並べたときの順位,  $F_i$ は $i$ 番目の累積破壊確率である.

### 3.2.5 破壊じん性試験法 (IF法)

破壊靱性値の決定には、IF法 (Indentation fracture method) を採用した。試験片表面を鏡面に仕上げ、ビッカース圧子を押し込むことによって生じる圧こんを含んだき裂長さによって破壊靱性値を算出した。破壊靱性値  $K_C$  は従来のセラミックスに用いられている次式により算出した [10]。

$$K_C = 0.026 \frac{E^{1/2} P^{1/2} d}{c^{3/2}} \quad (3-17)$$

ここで、 $E$  はヤング率 (Pa)， $P$  は押し込み荷重 (N)， $c$  はき裂の半長 (m)， $d$  は圧こんを含んだき裂の長さの半分 (m) である。

## 3.3 実験結果および考察

### 3.3.1 4点曲げ破壊試験における荷重－ひずみ曲線

曲げ試験によって得られた荷重と引張面および圧縮面での表面ひずみの関係を図3-3に示す。圧縮面でのひずみについては符号を反転して示す。すべての場合において、ひずみが約  $200 \times 10^{-6}$  付近から非線形性を示しており、PL材における非線形性の程度が最も小さい。また、同一荷重下における引張側と圧縮側でのひずみは異なっており、変形挙動が引張と圧縮では異なることを示している。PL材を除いた試験片では引張ひずみが圧縮ひずみの絶対値より大きな値を示した。また、破壊荷重は非分極材であるNP材がもっとも大きな値を示した。

### 3.3.2 応力－ひずみ関係

図3-4に式 (3-1) によって算出した公称応力とひずみの関係を、図3-5に荷重－ひずみの関係を用いて、式 (3-12)，(3-13) により算出した真応力とひずみとの関係を示す。

真応力の導出手順としては、まず初めに測定荷重より曲げモーメントを計算し、そのモーメントに対する引張と圧縮ひずみの和の関係を求める。この関係において4次関数によるフィッティングを行い、その関数より  $dM/d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)$  を算出する。同様な方法を用いて、ひずみの和  $\varepsilon_c + \varepsilon_t$  に対する  $\varepsilon_c$ ， $\varepsilon_t$  の変化率  $d\varepsilon_c/d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)$ ， $d\varepsilon_t/d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)$  をそれぞれ求める。真応力  $\sigma_c$ ， $\sigma_t$  はこれらの結果を式 (3-12)，(3-13) に代入して算出した。

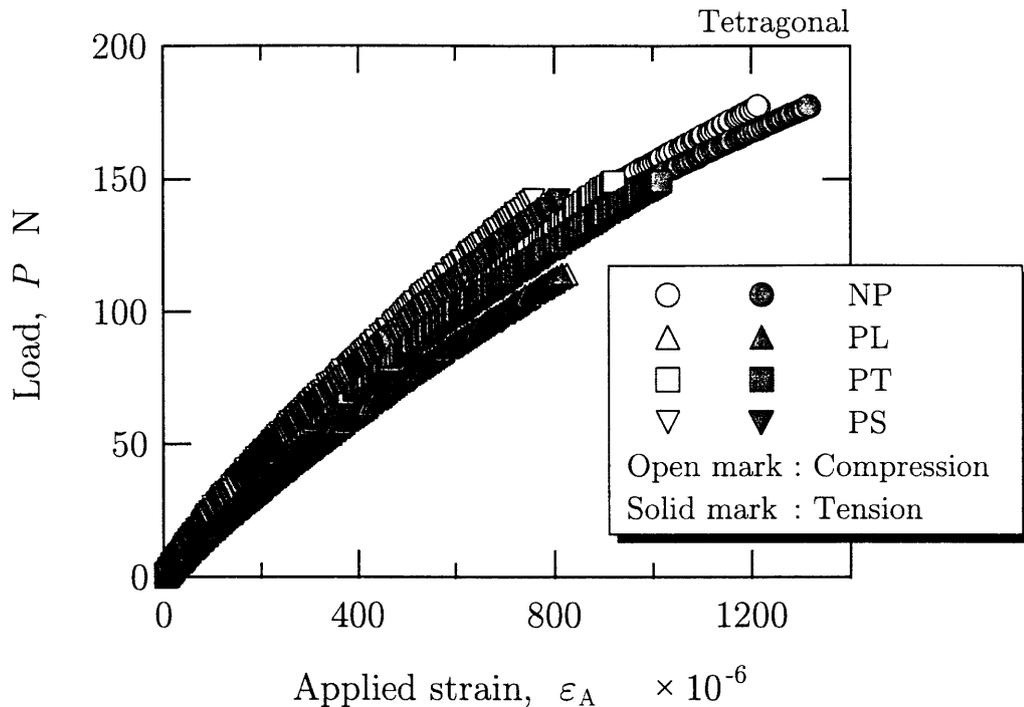


Fig. 3-3. Relation between external load and strain for PZT specimens.

真応力-ひずみ関係は公称応力-ひずみ関係に比べてより大きな非線形性を示している。この真応力-ひずみ関係における非線形性は外力負荷によって引き起こされるドメインスイッチングによって大きな影響を受けている。つまり、負荷したひずみは弾性ひずみである格子ひずみとドメインスイッチングによって引き起こされるひずみの和であるが、このうちドメインスイッチングひずみは応力を緩和するように生じるため、ドメインスイッチングが大きいほど応力が低下し非線形性が增大する。非線形性を生じていない約  $200 \times 10^{-6}$  までの領域において線形近似を行い、各材料におけるヤング率を算出した。引張面、圧縮面におけるそれぞれの結果を表3-1に示す。それぞれの試験片において、引張側と圧縮側ではそれほど大きな差異は見られなかった。非分極材であるNP材が最も大きなヤング率を示し、それとは逆にPL材は最も小さな値を示した。このように弾性域においても分極処理によって生じる結晶の配向を反映して異方性が生じている。

図3-5の真応力-ひずみ関係において、引張および圧縮ひずみを負荷した場合での、高ひずみ領域の非線形性の程度が異なっており、これは各材料お

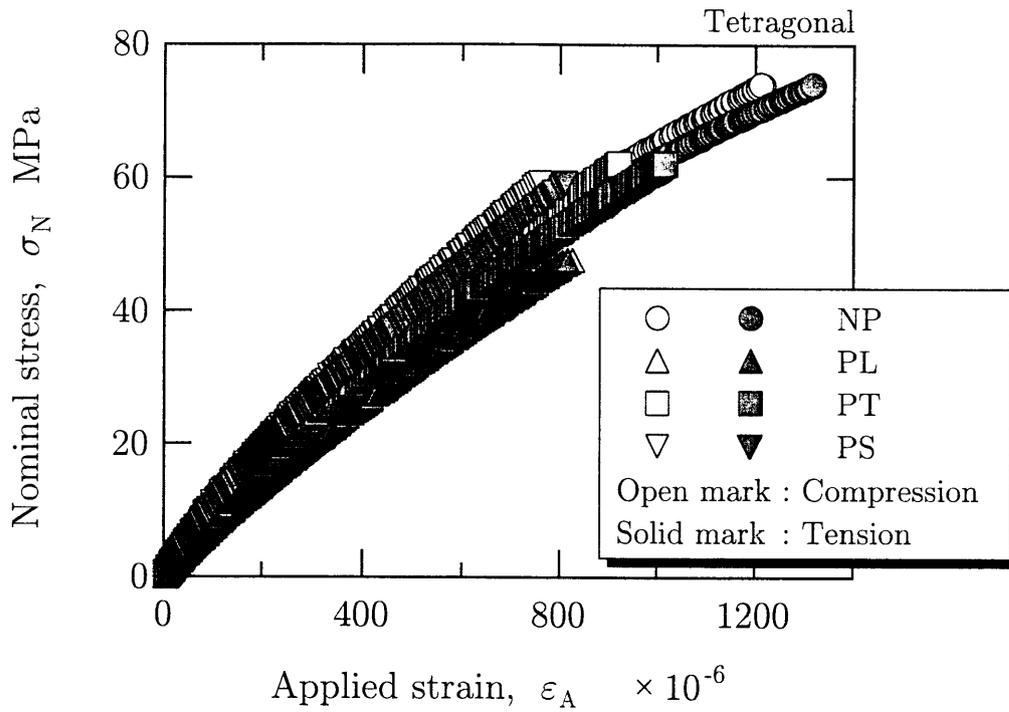


Fig. 3-4. Relation between nominal stress and strain for PZT specimens.

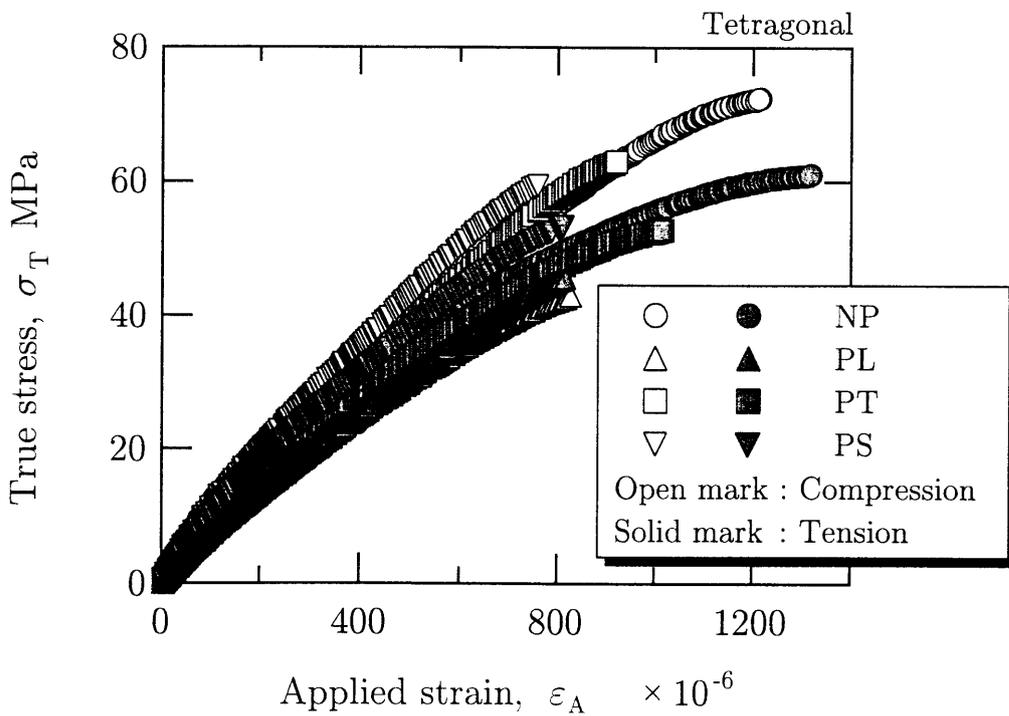


Fig. 3-5. Relation between true stress and strain for PZT specimens.

Table 3-1. Young's modulus for tetragonal PZT specimens.

Specimen	Compressive $E_c$ , GPa	Tensile $E_t$ , GPa	Mean $E_{\text{mean}}$ , GPa
NP	51.7	53.4	52.6
PL	39.5	39.5	39.5
PT	46.8	49.1	48.0
PS	50.6	51.4	51.0

ける外力負荷に対するドメインスイッチングの容易さに対応している。初期にはランダムな方位を有しているNP材において、引張ひずみの方が大きな非線形の程度を示したことから、同一配向状態では引張荷重を負荷した方がドメインスイッチングを引き起こしやすいと考えられる。PL材では、分極処理によってすでにL方向に自発分極方向である001軸が配向しているため、引張側においては負荷ひずみによるドメインスイッチングが生じにくく、それとは逆に圧縮側でこれらの方向が垂直関係となっているためスイッチングが生じやすい。一方、他の試験片では、圧縮側より引張側の方がドメインスイッチングしやすい結果を示した。これらのことは、ドメインスイッチングが生じにくいPL材の引張面およびPS材の圧縮面における非線形性が小さいこととも一致している。

### 3.3.3 破壊強さ

試験片における破壊強さは、公称応力および真応力における破断時の引張面の応力によって決定した。公称応力 $\sigma_N$ および真応力 $\sigma_T$ におけるワイブル分布を図3-6および3-7に示す。式(3-14)、(3-15)により得られたパラメータを表3-2にまとめる。

すべての試験片において、破断の際の公称応力は真応力より小さな値を示した。これは応力-ひずみ関係が非線形性を示すためである。これらの応力の差はNP材において最も大きく、PL材で最も小さい。破壊強度の平均値はNP材が最も大きく、PL材が小さい。NP材とPL材の強度差は公称応力よりも、真応力で比較すると小さくなるが、依然としてPL材が小さい。また、材料のばらつきを示す形状母数 $m$ はPT、PS材において18~22と大きな

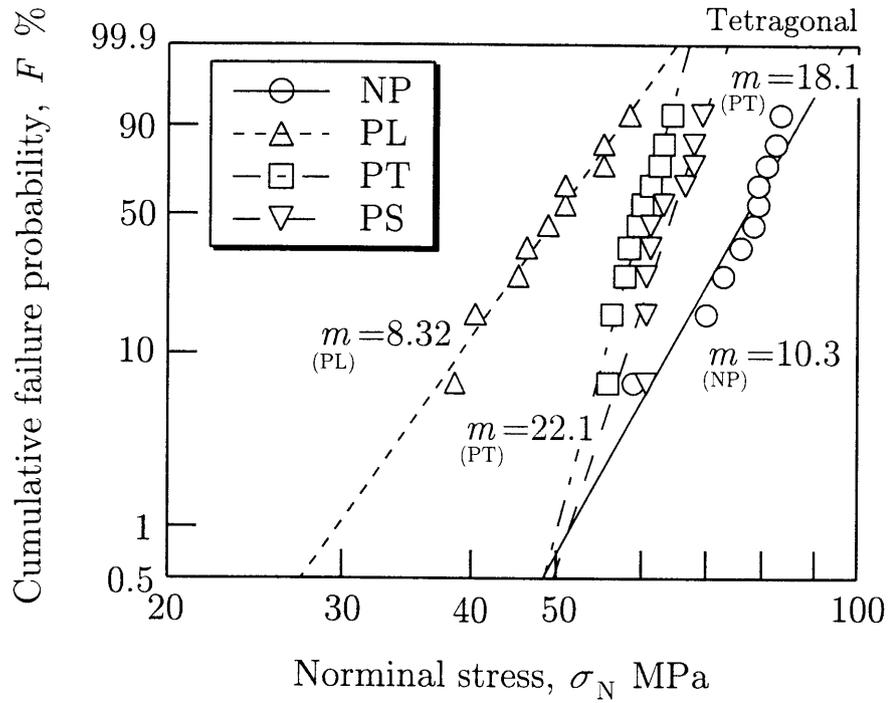


Fig. 3-6. Weibull distribution of nominal fracture stress for PZT specimens.

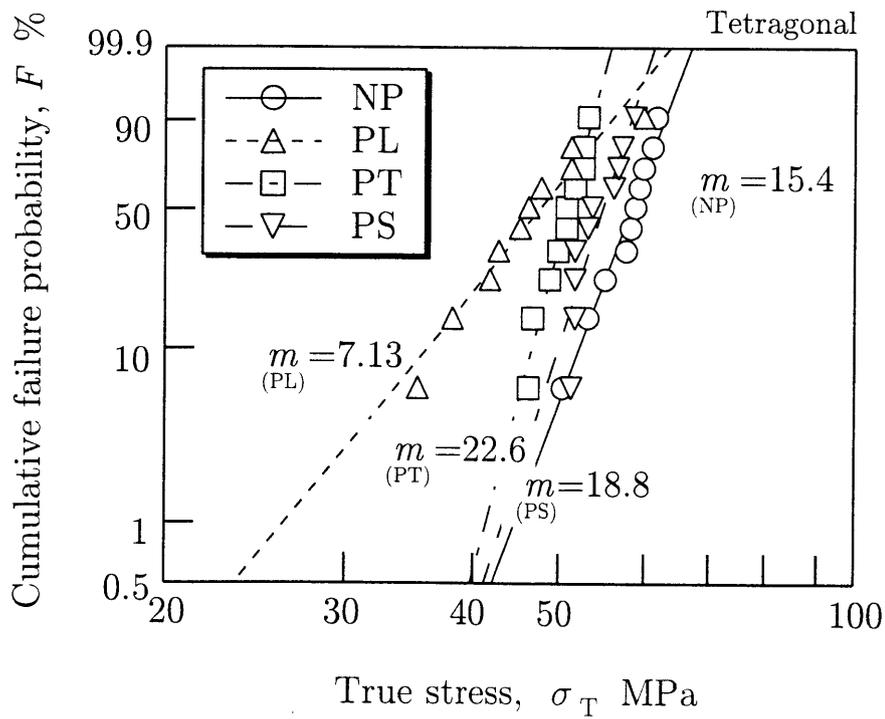


Fig. 3-7. Weibull distribution of true fracture stress for PZT specimens.

Table 3-2. Scale and shape parameters for fracture stress of PZT specimens.

(a) Nominal fracture stress			
Specimen	Scale parameter $\sigma_0$ , MPa	Shape parameter $m$	Mean nominal stress $\sigma_N$ , MPa
NP	79.9	10.3	75.9
PL	51.7	8.32	47.8
PT	53.2	22.1	51.9
PS	66.0	18.1	64.0

(b) True fracture stress			
Specimen	Scale parameter $\sigma_0$ , MPa	Shape parameter $m$	Mean true stress $\sigma_T$ , MPa
NP	60.1	15.4	58.1
PL	49.4	7.13	46.3
PT	49.1	22.6	47.9
PS	56.1	18.8	54.6

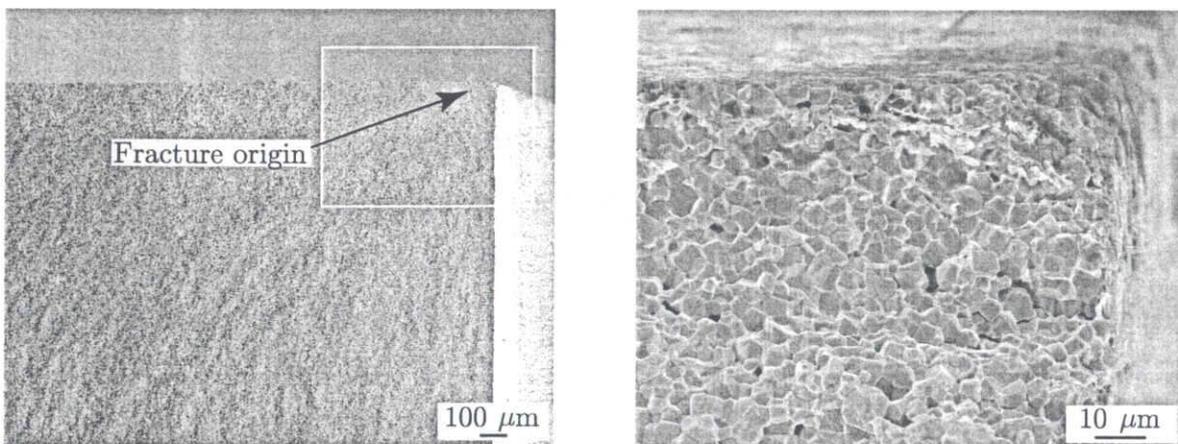
値を示しており、それとは逆にPL材では7~9と非常に小さな値を示した。これはPL材の破壊強度が他の材料に比べ、かなりのばらつきを有していることを示している。NP材はこれらの中間の値であった。

PL材では、分極処理によってすでに引張方向に001方向がそろっており、かつ微視的残留応力のばらつきも大きく局所的に大きな引張の微視的残留応力を有しているところから破壊が発生する。なお、分極方向に微視的残留応力が大きいことは、前章に述べたように分極方向に垂直な面からの回折の半価幅が他より大きいことから推察される。分極垂直方向へのき裂の進展に対する抵抗は後述のIF法でも分かるように小さい値を示す。このため、平均破壊強度が小さく、かつ形状母数も小さくばらつきが大きくなったものと考えられる。これに対して、NP材では微視的残留応力は小さく、かつき裂進展に対する抵抗も大きいため、高強度であった。他の分極材PS、PT材は、後述のようにき裂進展に対する抵抗は最も大きい、分極処理によって生じた微視的残留応力が存在するためき裂発生強度が低いものと考えられる。

### 3.3.4 破面観察

図3-8に非分極材, 図3-9~3-11に3種の分極材における破断面電子顕微鏡(SEM)像を示す。(a)は破壊起点の反射電子像であり, (b)は二次電子像である。破壊起点においてNP材では粒界破壊が支配的であったが, PL材では粒内破壊が多く観察された。PTおよびPS材での破壊起点は粒界であった。PL材では微視的応力の高い粒子から破壊が生じ, 粒内破壊となる。これとは異なり, NP材では変形中のドメインスイッチングによって粒内の応力集中が緩和され, 粒界破壊が支配的になるものと考えられる。

このように破壊起点で, NP材で粒界破壊, PL材で粒内破壊となることはTanimotoら[11]によっても報告されている。破壊起点から離れた周辺部において, NP材は粒界破壊が多く存在したが, 分極材の3種ではその割合は低く, PL材は, 破壊起点と同様に, 粒内破壊がほとんどであった。このようにPL材以外でもき裂発生点より離れると, 粒内破壊が多く存在するようになる。この理由は, 負荷によるドメインスイッチングの追従速度がき裂進展速度より遅いため外部負荷エネルギーがスイッチングに費やされることがなく, き裂進展の推進力になるためだと推察される。



(a) Backscattered electron micrograph

(b) Secondary electron micrograph

Fig. 3-8. SEM micrographs of fracture surface of NP specimen.

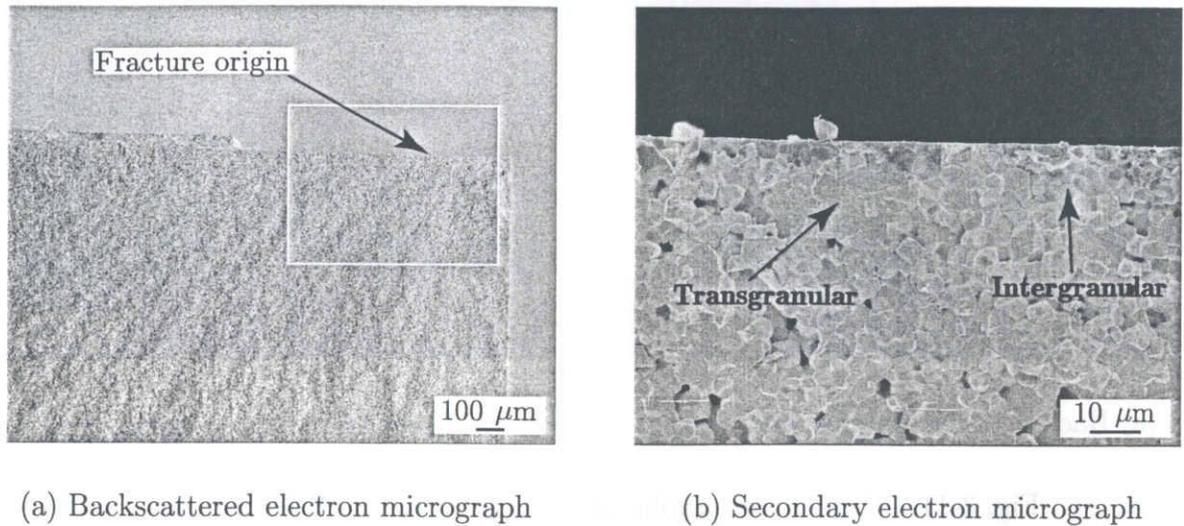


Fig. 3-9. SEM micrographs of fracture surface of PL specimen.

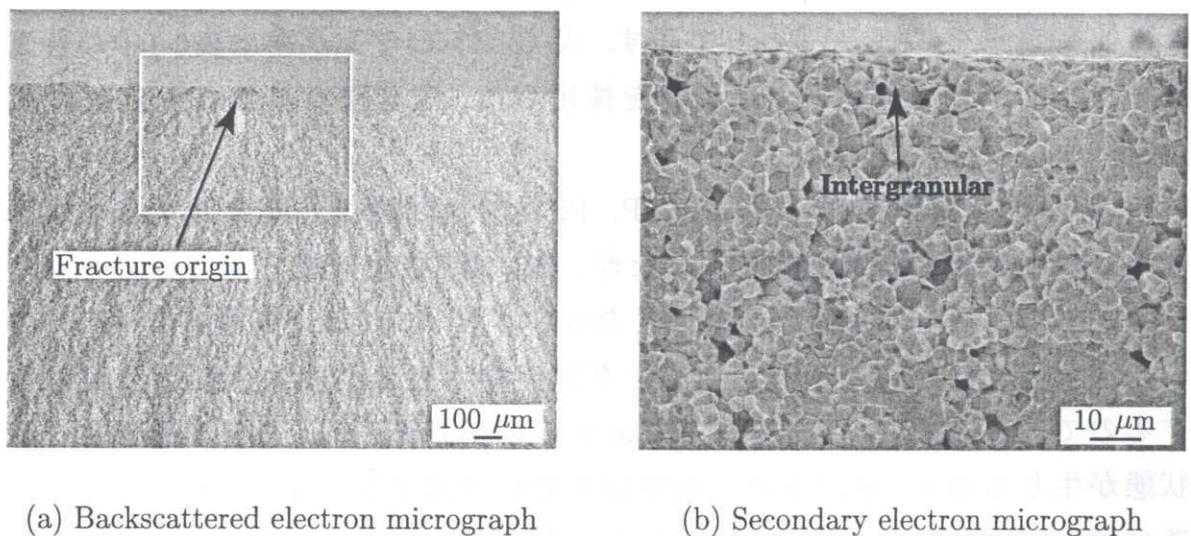


Fig. 3-10. SEM micrographs of fracture surface of PT specimen.

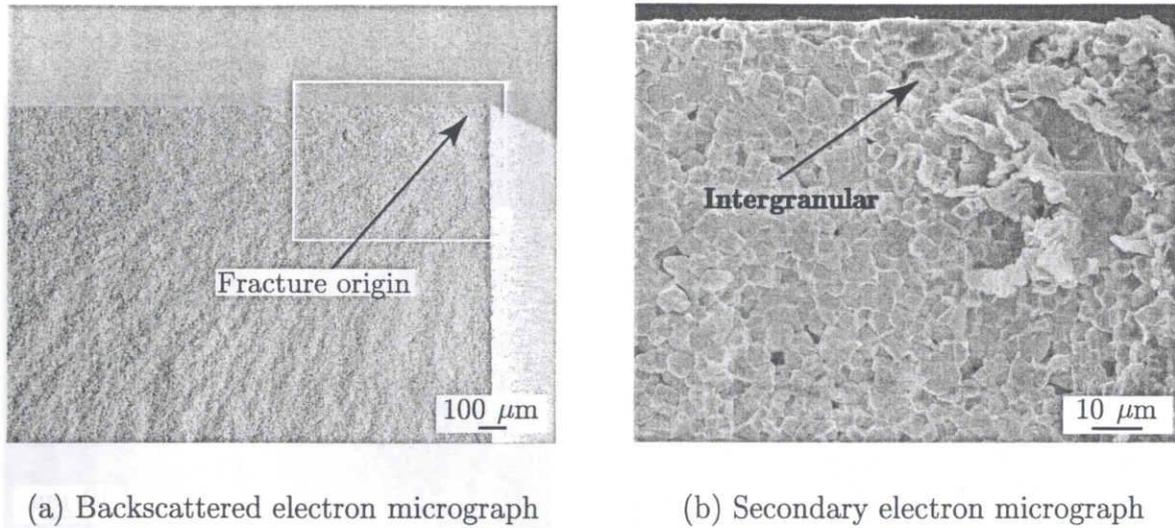


Fig. 3-11. SEM micrographs of fracture surface of PS specimen.

### 3.3.5 IF法による破壊じん性値評価

破壊靱性値の決定には、IF法を採用した。ここで、ビッカース圧子の押し込み荷重は1 kgfであり、分極処理による材料異方性を明確にするため、L, T方向に進展したき裂の長さをそれぞれ $c_L$ ,  $c_T$ とし、それらの測定値より求めた破壊靱性値を $K_{CL}$ ,  $K_{CT}$ として表す。式(3-17)のヤング率は表3-1中の各試験の引張および圧縮側の平均値を採用した。破壊靱性値の結果を表3-3に示す。

図3-12より明確であるように、NP, PS材では試験片方向に対するき裂長さの差異はほとんど見られなかったが、PL, PT材は分極方向に垂直方向のき裂長さが平行方向よりかなり長くなっていた。これは分極方向に平行方向のき裂先端ではドメインスイッチングが促進される方向に引張応力が作用するので、ドメインスイッチングにエネルギーが消費され、き裂が進展にくい状態が生じており、逆に垂直方向ではすでにドメインスイッチングが飽和状態に達しているため、もはやドメインスイッチングにエネルギーを散逸することができないため、き裂進展抵抗が小さいと考えることができる[12-14]。同様なIF法による破壊靱性値の異方性はPisarrenko[15]らおよびMehta[16]らによっても報告されている。

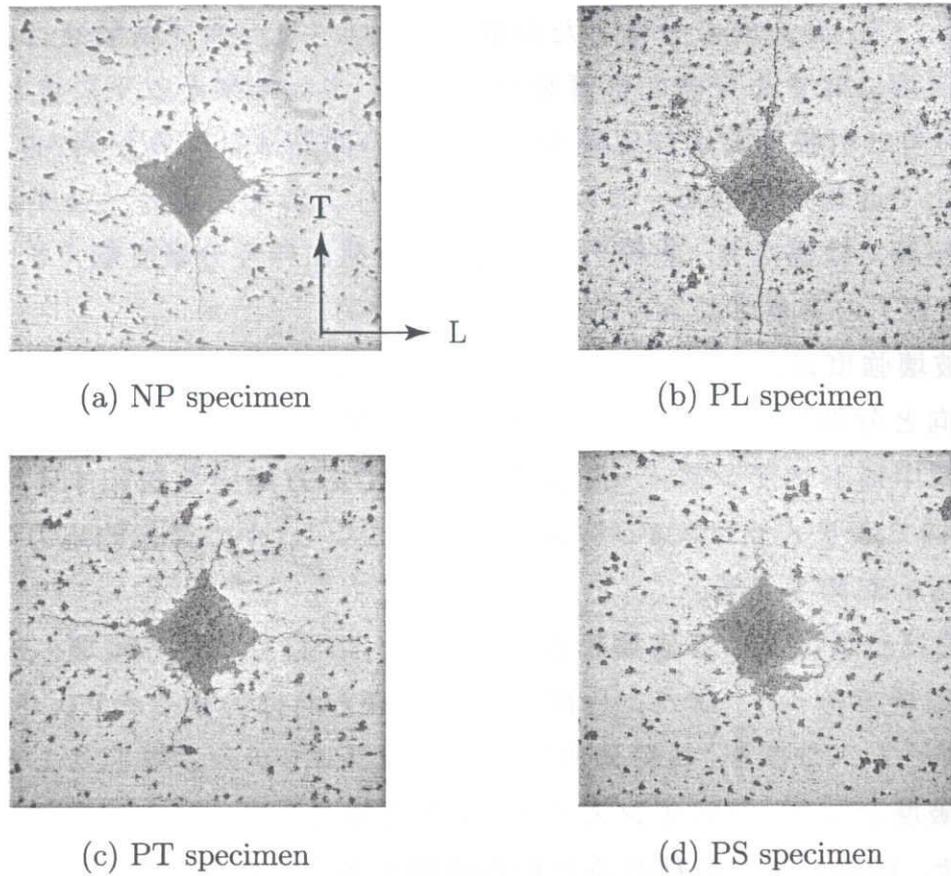


Fig. 3-12. Optical images of Vicker's indentation crack.

Table 3-3. Crack length and toughness measured by IF method.

Specimen	Indentation $2d, \mu\text{m}$	Crack length $2c_L, \mu\text{m}$	Crack length $2c_T, \mu\text{m}$	Fracture toughness $K_{CL}, \text{MPa}/\sqrt{\text{m}}$	Fracture toughness $K_{CT}, \text{MPa}/\sqrt{\text{m}}$
NP	83.86	207.00	212.25	0.74	0.72
PL	84.19	177.70	278.90	0.81	0.41
PT	87.54	281.48	184.90	0.46	0.88
PS	83.45	185.12	189.12	0.85	0.84

### 3.4 結 言

本章では、正方晶PZTの分極処理をしていない試験片 (NP) および3種類 (PL, PS, PT) の方向に分極した試験片に対して4点曲げ試験を行い、変形および破壊に対する分極の影響を検討した。主な結果を以下にまとめる。

(1) 荷重と引張面および圧縮面のひずみの関係はひずみが約 $200 \times 10^{-6}$ の領域以上で非線形となる。これらの関係より求めた真応力-ひずみ関係は引張と圧縮では異なり、非線形の程度は、負荷に伴う分極反転 (ドメインスイッチング) の容易さによって大きくなる。

(2) 破壊強度は、公称応力、真応力ともに非分極 (NP) 材で最も大きく、負荷方向と分極方向が一致しているPL材で最も低かった。これは、NP材では、負荷中にドメインスイッチングを生じて応力集中を緩和するのに対して、PL材ではドメインスイッチングは生じにくく、かつ微視的応力のばらつきが大きいためである。

(3) 曲げ試験における破壊起点近傍では、NP材では粒界破壊、PL分極材で粒内破壊であった。また、負荷方向と垂直方向に分極したPT, PS材では粒界であった。つまり、負荷過程にドメインスイッチングを起こしやすいとき粒界破壊となり、ドメインスイッチングを起こしにくいとき粒内破壊となる。また、破壊起点から離れると粒内破壊が多くなるが、これはき裂の進展が早くなるとドメインスイッチングが抑制されるためである。

(4) IF法において破壊靱性値を検討した結果、分極方向に垂直方向のき裂長さが平行方向に比べて長くなり、破壊時においてドメインスイッチングによるエネルギー消費が生じにくいためき裂進展の推進力が大きく、破壊靱性が小さくなるものと理解できる。

### 参考文献

- [1] W. Yang, F. Fang and M. Tao, Critical Role of Domain Switching on the Fracture Toughness of Poled Ferroelectrics, *Int. J. Solids and Structure*, **38** (2001), 2203-2211.
- [2] F. Fang and W. Yang, Poling-Enhanced Fracture Resistance of Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramics, *Materials Letters*, **46** (2000), 131-135.

- [3] H. Cao and A. G. Evans, Nonlinear Deformation of Ferroelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soci.*, **76** (1990), 567-574.
- [4] T. Fett, D. Munz and G. Thun, Nonsymmetric Deformation Behavior of Lead Zirconate Titanate Determined in Bending Tests, *J. Am. Ceram. Soci.*, **81** (1998), 269-272.
- [5] T. Fett, S. Müller, D. Munz and G. Thun, Nonsymmetry in the Deformation Behaviour of PZT, *J. Mater. Sci. Letters*, **17** (1998), 261-265.
- [6] T. Tanimoto, K. Yamamoto and T. Morii, Nonlinear Stress-Strain Behavior of  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  under Various Temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 5341-5344.
- [7] 岡村弘之, “線形破壊力学入門” (1990), 136, 培風館.
- [8] 平 修二, “現代塑性力学” (1976), 67-68, オーム社.
- [9] 田中啓介・秋庭義明・野村 隆・坂井田喜久, 多孔質炭化けい素セラミックスの平滑材および切欠材の曲げ強度, 日本機械学会論文集 (A編), **65** (1999), 2385-2390.
- [10] 日本工業規格, “ファインセラミックスの破壊靱性試験法”, JIS R 1610 (1991).
- [11] T. Tanimoto, K. Okazaki and K. Yamamoto, Tensile Stress-Strain Behavior of Piezoelectric Ceramics, *Jpn J. Appl. Phys.*, **32** (1993), 4233-4236.
- [12] C. C. Fuluton and H. Gao, Microstructural Modeling of Ferroelectric Fracture, *Acta Mater.*, **49** (2001), 2039-2054.
- [13] F. Guiu, B. S. Hahn, H. L. Lee and M. J. Reece, Growth of Indentation Cracks in Poled and Unpoled PZT, *Journl of the European Ceram Society*, **17**, (1997), 505-512.
- [14] J. M. Calderon-Moreno and M. Popa, Fracture Toughness an Isotropy by Indentation and SEVNB on Tetragonal PZT Polycrystals, *Materials Science and Engineering*, **A319-321** (2001), 692-696.

- 
- [15] G. G. Pisarenko, V. M. Chusko and S. P. Kovalev, Anisotropy of Fracture Toughness of Piezoelectric Ceramics *J. Am. Ceram. Soci.*, **68** (1985), 259-265.
- [16] K. Mehta and A. V. Virkar, Fracture Mechanisms Ferrelectric-Ferroelastics Lead Zirconate Titanate (Zr:Ti=0.54:0.46) Ceramics, *J. Am. Ceram. Soci.*, **73** (1990), 567-574.

---

## 第4章

# 圧電セラミックスの繰返し荷重下での き裂進展挙動

### 4.1 緒言

第2章と第3章では，単調負荷における強度について検討を行ってきたが，チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）はセンサやアクチュエータ等の繰返し負荷条件下において使用されることが多く，長期使用における健全性の保証のためには繰返し疲労に対する対策が不可欠となる．しかしながら，これまでの疲労に関する報告はPZTペレットの積層材のような構造体を対象としており[1-3]，材料単体の疲労特性評価に関する研究は極めて少ない．

実用部材として使用する際には，事前に分極処理を施すすが，この処理方向と荷重軸方向の相対関係により，疲労き裂伝ば抵抗の抑制など異なる傾向を示すことが予測できるが，明確な実験結果は報告されていない．また，実際には電界環境下で使用されるため，機械的負荷とともに電氣的負荷を重畳させた場合での疲労特性の知見を得ることは有益である．

本章では，分極処理を行ったPZTの切欠き材を使用し，機械的負荷のみ，および機械的負荷に直流電界を重畳させた場合において疲労試験を行い，負荷条件がき裂進展挙動に与える影響について検討した．ここで，き裂の進展量の算出方法としてコンプライアンス法を提案する．また，分極条件による疲労き裂挙動の違いについての検討を行う．

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 材料および試験片

使用した供試材は前章と同じ正方晶PZTである。試験片はまず、幅3.0 mm、高さ4.0 mm、長さ26.0 mmの短冊状に切り出し、加工ひずみ除去のために673 Kの空气中で10分間の焼鈍処理を行なった。

一部の試験片は分極処理を行なうため、試験片端面に銀電極を焼き付け、373 Kのシリコンオイル中で10分間の電界処理を行なった。処理電圧は、試験片長さ方向（PL方向）には1.2 kV/mm、幅方向（PS方向）と高さ方向（PT方向）はそれぞれ1.9 kV/mmとした。分極処理後、き裂観察面を鏡面に仕上げ、3.0×26.0 mmの面中央の高さ方向に深さ約1.0 mmのV型切り欠きを導入した。試験片形状および4点曲げのピン位置を図4-1に示す。図中には分極方向を示しており、長手方向に分極したものをPL材、高さ方向をPT材、また幅方向をPS材と称する。ここでPL材に関しては、電界重畳試験を行なうため、試験片両端部に銀電極を焼き付け、リード線を銀入りはんだで接合した。また、コンプライアンス検出用として圧縮面中央部にひずみゲージを添付した。

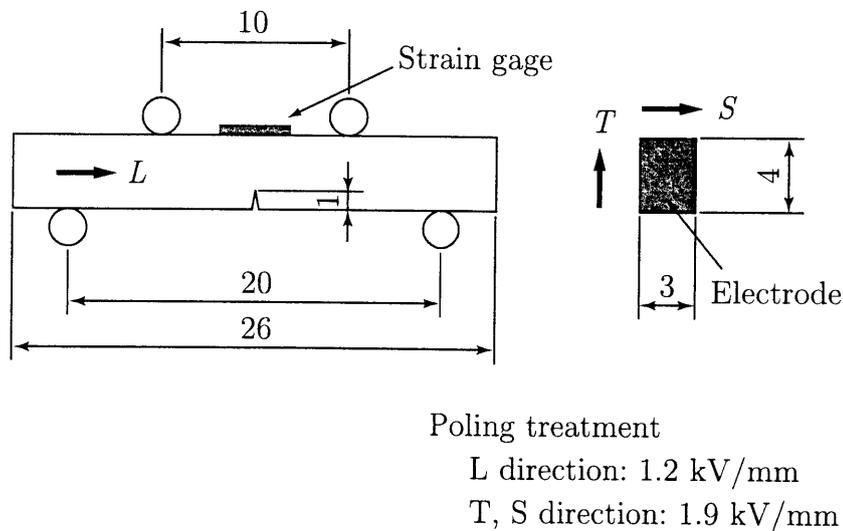


Fig. 4-1. Dimensions of specimen for cyclic fatigue test.

## 4.2.2 4点曲げ疲労試験

## 4.2.2.1 機械的荷重負荷

片側切り欠き材を用いて、4点曲げ疲労試験を行なった。内スパン10 mm、外スパン20 mmであり、ピンおよび負荷冶具はムライトセラミックス製である。冶具は2種類あり、そのうち1種は試験中に側面の観察を可能にした。試験には低荷重型動電式疲労試験機（島津製作所製、マイクロサーボMMT-100N10）を使用し、正弦波で荷重比 $R = 0.1$ 、周波数 $f = 30$  Hzで荷重制御にて行った。試験条件は、分極方向とひずみ負荷方向が同一方向となるPL材については、試験片両端面に接合したシード線を開放(Open)、および短絡(Short)にした状態、および次項に示す正負の電界を印加した状態である。また他の分極処理方向の試験片に関しては開放(Open)状態の機械的負荷疲労試験を行なった。

負荷荷重は実験初期における切欠き先端での応力拡大係数によって決定した。切欠き材における、切欠き底での正味応力 $\sigma_n$ は式(4-1)で表すことが出来る。

$$\sigma_n = \frac{3P(L-l)}{2b(h-t)^2} \quad (4-1)$$

ここで、 $L$ と $l$ は実験条件で与えている内スパンおよび外スパンであり、 $t$ は切欠き深さ、 $h$ 、 $b$ は試験片高さおよび幅である。また、応力拡大係数は次式で表される。

$$K = \sigma_g \sqrt{\pi a} F(a/h) \quad (4-2)$$

$$\sigma_g = \frac{3P(L-l)}{2bh^2} \quad (4-3)$$

ここで、 $\sigma_g$ は切欠きがない部分での応力として示される総体曲げ応力であり、 $a$ はき裂長さである。 $F(a/h)$ は補正係数で次に示すTadaらの式を採用した[4]。

$$F(a/h) = \sqrt{\frac{2h}{\pi a} \tan\left(\frac{\pi a}{2h}\right)} \times \frac{0.923 + 0.199 \left(1 - \sin\left(\frac{\pi a}{2h}\right)\right)^4}{\cos\left(\frac{\pi a}{2h}\right)} \quad (4-4)$$

負荷条件は全部で9条件であり、表4-1にまとめる。応力条件は最大応力拡大係数 $K_{\max}$ で示す。

Table 4-1. Conditions of cyclic fatigue test for tetragonal PZT.

Case	Poling designation	$K_{\max}$ , MPa $\sqrt{\text{m}}$	$P_{\max}$ , N	Electric condition
A	PL	0.4	21.5	Open
B	PL	0.5	25.6	Open
C	PL	0.5	26.4	Short
D	PL	0.5	26.4	DC +0.2 kV/mm
E	PL	0.5	26.6	DC -0.2 kV/mm
F	PT	0.5	24.9	Open
G	PS	0.5	24.9	Open
H	NP	0.5	27.1	Open
I	NP	0.7	38.1	Open

#### 4.2.2.2 電界重畳負荷

試験片形状および4点曲げ冶具は前項と同様で、PL材のみに直流電界を重畳させた。PL材において分極処理電界負荷方向を正とし、4点曲げ疲労試験中に正電界および負電界の直流電圧を重畳させて試験を行なった。電界負荷には安定型高圧電源（松定プレシジョン製、HEOP-10B2）を用い、PZTにおける180°反転を生じる抗電界が約1.0 kV/mmであるため、重畳電界は0.2 kV/mmに設定した。実験中における放電防止のため電極部にシリコンオイルを塗布した。電気的実験条件を表4-1に併せて示す。

#### 4.2.3 疲労き裂の検出

本研究では、き裂の検出にはき裂が進展することによって生じるコンプライアンスの変化に着目した。試験中には、設定繰返し数における荷重および背面ひずみデータの1サイクル分をパーソナルコンピュータによりサンプリングし、1サイクル分の全データを用いて、最小二乗近似を行いコンプライアンスを算出した。

繰返し荷重を加えることにより、切り欠き先端より一本の直線状のき裂が発生し、荷重軸に垂直方向に進展すると仮定する。また、荷重-ひずみ曲線より得られるコンプライアンスの変化はすべてき裂成長によってもたらされたものであるとして、き裂の進展量の算出を行なった。ここで、コンプライ

アンス $\lambda$ は荷重 $P$ と圧縮ひずみ $\varepsilon$ により次式で定義した.

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{P} \quad (4-5)$$

4点曲げ荷重を受ける試験片に対して、切欠きのみ、もしくは切欠きとき裂を有した場合におけるコンプライアンスを有限要素法により解析した. 有限要素法は汎用プログラムMARC Ver.7.2を使用し、二次元弾性問題の平面応力状態として解析を行なった. 解析結果より、き裂長さとコンプライアンスの関係を導き、9次式で近似することにより次式の関係を得た.

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{\lambda_0} = & 1.0000 + 0.02412 \left(\frac{a}{h}\right) + 7.3362 \left(\frac{a}{h}\right)^2 + 18.400 \left(\frac{a}{h}\right)^3 \\ & - 260.75 \left(\frac{a}{h}\right)^4 + 1420.7 \left(\frac{a}{h}\right)^5 - 4078.1 \left(\frac{a}{h}\right)^6 + 6732.7 \left(\frac{a}{h}\right)^7 \\ & - 5968.2 \left(\frac{a}{h}\right)^8 + 2251.0 \left(\frac{a}{h}\right)^9 \end{aligned} \quad (4-6)$$

ここで、 $a$ はき裂長さ、 $h$ は試験片高さ、 $\lambda_0$ は平滑材における圧縮側のコンプライアンスである.

セラミックスにおいては試験片による個体差が生じるため、平滑材であらかじめ測定した $\lambda_0$ を用いてき裂長さの算出を行なうと誤差が生じてしまう. したがって、本実験では、以下に示す式を用いてき裂長さの検討を行なった.

$$f\left(\frac{a}{h}\right) = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (4-7)$$

と表わすとすると

$$f\left(\frac{t}{h}\right) = \frac{\lambda_t}{\lambda_0} \quad (4-8)$$

と表わすことができる. ここで $\lambda$ はき裂長さが $a$ のときのコンプライアンス、 $\lambda_t$ は切欠き深さ $t$ における実験開始時のコンプライアンスである.

$$\frac{\lambda}{\lambda_t} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \times \frac{\lambda_0}{\lambda_t} = f\left(\frac{a}{h}\right) / f\left(\frac{t}{h}\right) \quad (4-9)$$

上記に示す $\lambda$ 、 $\lambda_t$ は測定値であり、切欠き深さは実験開始前にあらかじめ測定することが可能であるため、 $f(a/h)$ のみが未知数であり、ニュートン法を用いた収束計算によって $a$ を求めた.

#### 4.2.4 電子顕微鏡による観察

き裂進展速度とき裂進展経路との関係を検討するため、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM JOEL JSM-6330F) で疲労試験終了試験片の破断面観察を行った。試験片には蒸着等の処理は施さず、加速電圧を4 kVに設定して測定を行なった。一方、疲労試験中に試験を中断してレプリカを採取した場合には、レプリカに金蒸着を行った後に加速電圧5 kVで観察した。

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 荷重－ひずみ関係

PL試験片について、試験中に取得した荷重－ひずみ関係を図4-2に示す。測定ひずみが圧縮であるが、符号を反転して示す。(a)は $K_{\max} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ においてき裂が進展し、 $N_f = 3.00 \times 10^5$  cyclesで最終破断に至った試験片であり、(b)は $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で試験終了繰返し数である $1.00 \times 10^7$  cyclesに至っても破断しなかった試験片である。また、 $K_{\max} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ は後述のようにもう一本試験を行った (レプリカ採取用)。このときの破断繰返し数は $N_f = 1.22 \times 10^5$ である。双方とも、繰返し数の増加に伴いヒステリシスループが右側にシフトしており残留ひずみを有していることが分かる。しかしながら、(a) $K_{\max} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と(b) $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ では非線形の程度の違いとともに残留ひずみの程度がかなり異なっている。また、破断に至った試験片では破断前に急激にヒステリシスループの面積が増大しており、き裂の進展に伴うき裂先端での応力拡大係数の増加によりドメインスイッチングも促進されたと考えられる[5-6]。

#### 4.3.2 PL材における機械的負荷によるき裂進展

##### 4.3.2.1 き裂進展挙動

本項ではPL材について中心的に考察する。図4-2に示した荷重－ひずみ関係から得られたコンプライアンスによりき裂長さを算出した結果を図4-5に示す。すべての試験において、き裂長さは繰返し初期においては滑らかに増加しており、破断直前に急激に上昇する傾向を示した。同一応力拡大係数の開放状態と短絡状態では、破断繰返し数はかなり異なるものの、最終の疲労き裂長さに違いはさほど見られなかった。

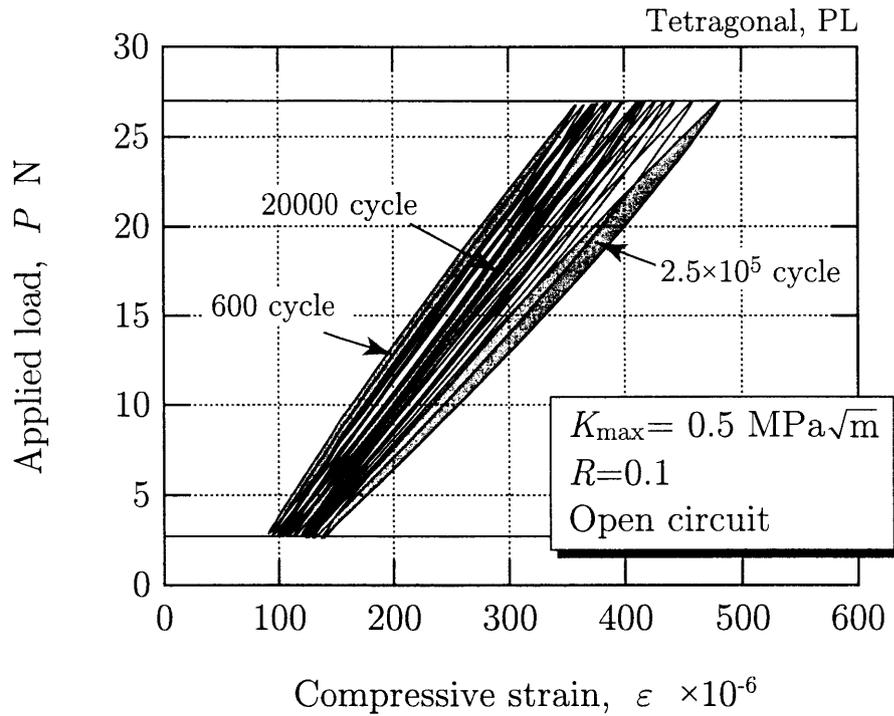
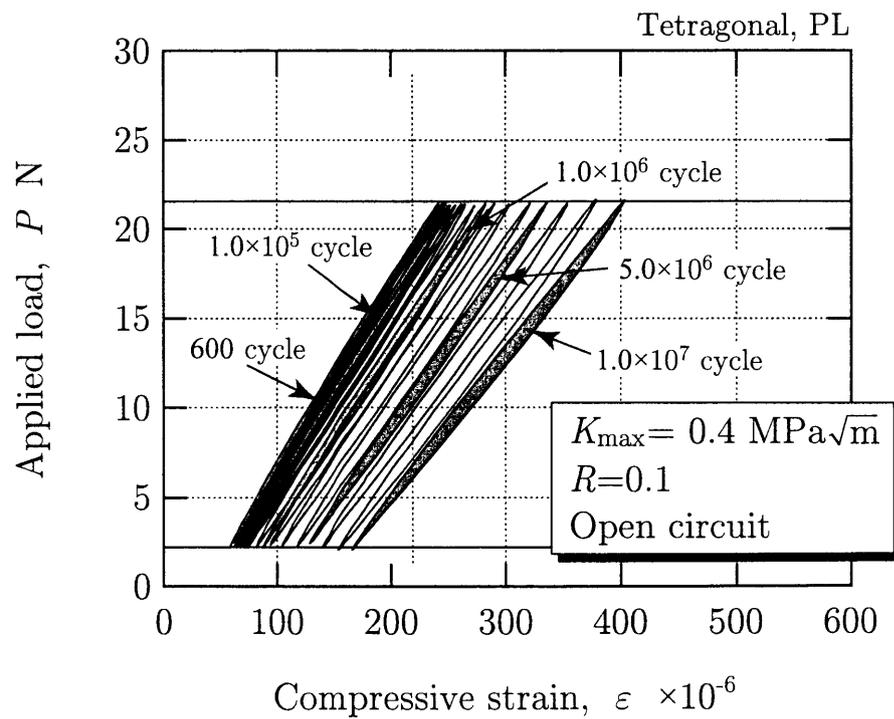
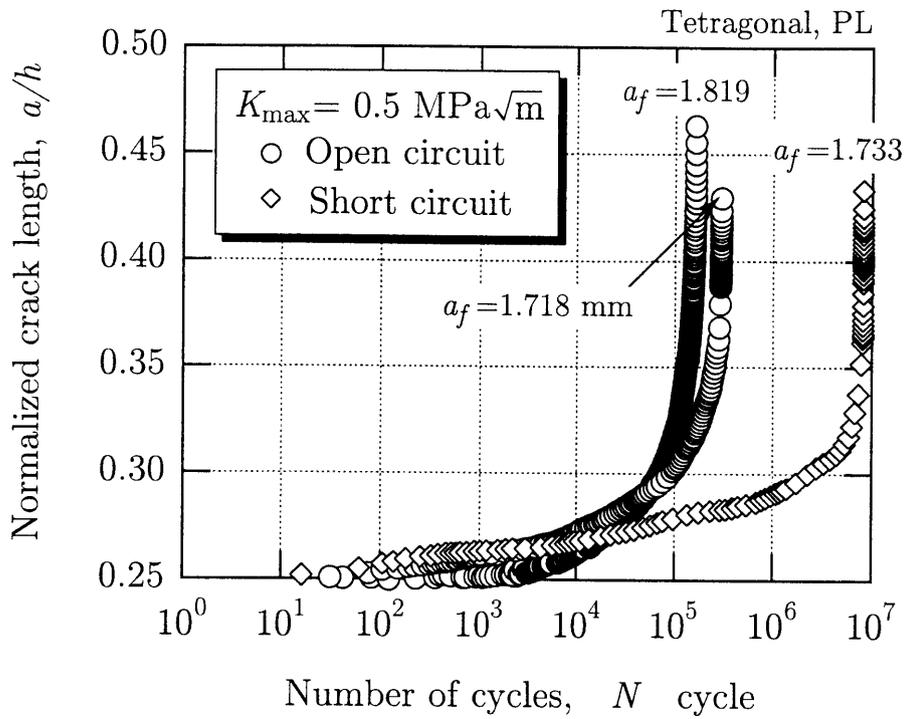
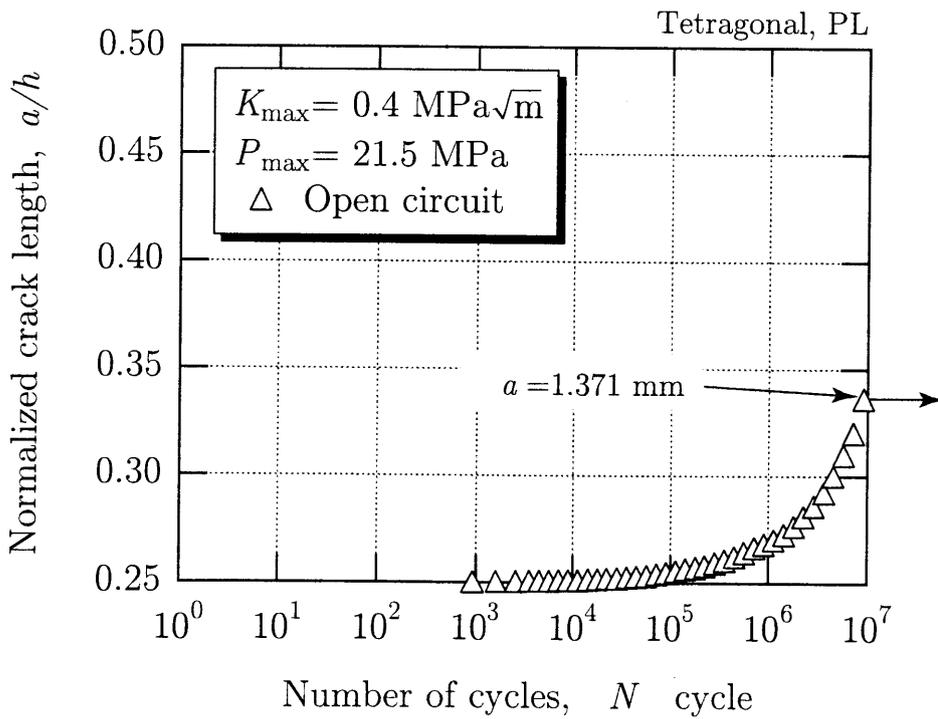
(a)  $K_{\max} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (b)  $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 

Fig. 4-2. Relation between applied load and compressive strain.

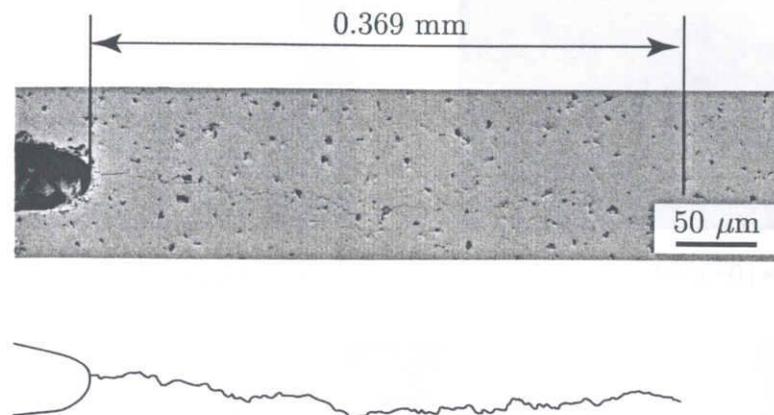


(a)  $K_{\max} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$



(b)  $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

Fig. 4-3. Change of normalized crack length with number of cycles.

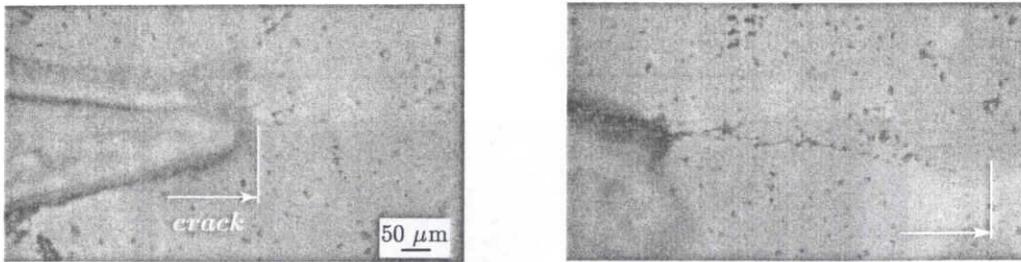


( $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $N = 1.00 \times 10^7$  cycles, PL)

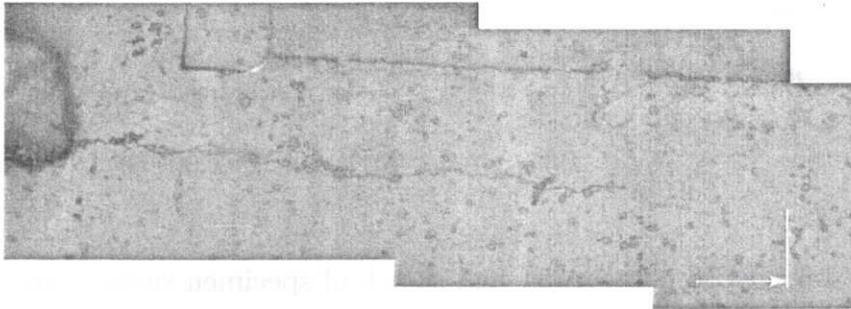
Fig. 4-4. SEM photograph and sketch of specimen surface after fatigue test.

また、 $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ における試験では、繰返し数が $1.00 \times 10^7$ に達しても試験片が破断しなかったが、コンプライアンス法の適用によりき裂が進展していることが示唆されたため、試験後に試験片側面の詳細観察を行なった。図4-4に示した疲労き裂の観察はSEMによって行い、き裂が0.369 mm進展していることが確認でき、コンプライアンス法で算出した0.389 mmと良い一致を示した。

次に、き裂発生時から破断に至るまでのき裂進展全域へのコンプライアンス法の適用の有効性を確認するために、試験を適宜中断し、レプリカ法を用いてき裂長さの観察を行なった。荷重を完全に除荷してしまうと、ドメインスイッチングのエージングのため、コンプライアンスの変化に影響が生じることから、治具に試験片を配置したまま平均荷重を負荷した状態でレプリカの採取を行なった。繰返し数の増加に伴うき裂進展の様子を図4-5に示す。このようにき裂はほぼ荷重軸に垂直に1本進展しており、大きな分岐き裂は確認されなかった。図4-6において、破断近くになるとコンプライアンス法によるき裂長さと表面観察によるき裂長さの間に若干の差異が見られる。これは、実際にはき裂は一直線に進展しておらず実経路長さは長くなるためと考えられる。以上のように、粒子数個程度の誤差であるコンプライアンス法は圧電セラミックスのき裂進展挙動を示す有効な手法であるといえる。



(a)  $N = 9.62 \times 10^2$  cycles,  $\Delta a = 15 \mu\text{m}$       (b)  $N = 4.51 \times 10^4$  cycles,  $\Delta a = 253 \mu\text{m}$



(c)  $N = 1.00 \times 10^5$  cycles,  $\Delta a = 572 \mu\text{m}$  (Notch depth :  $t = 989 \mu\text{m}$ )

Fig. 4-5. Replica image of specimen surface for fatigue test.

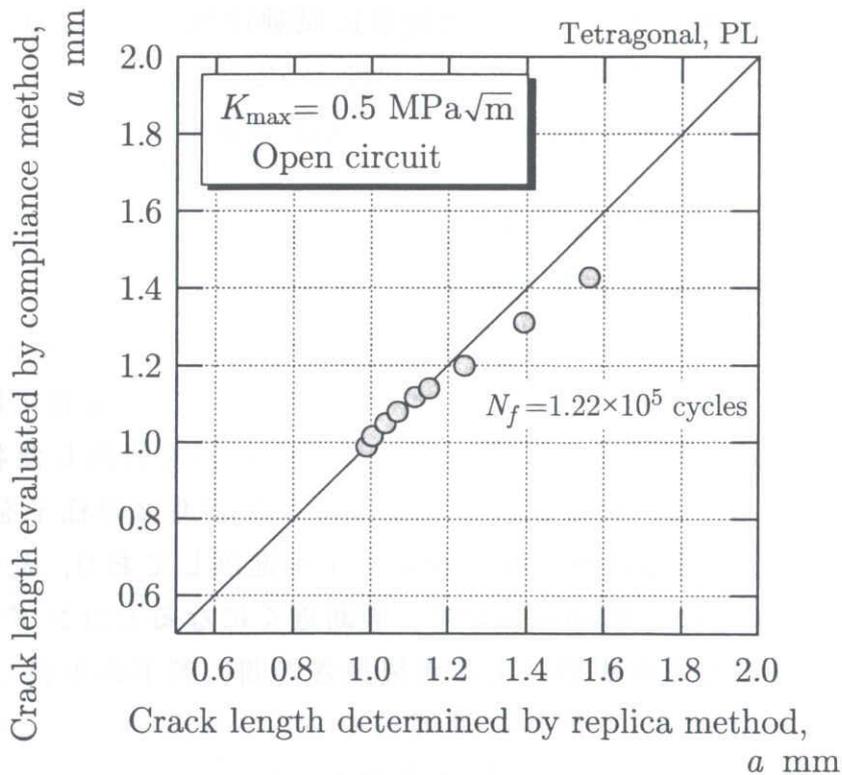


Fig. 4-6. Crack length by evaluated replica and compliance methods.

#### 4.3.2.2 き裂進展速度

き裂進展速度とき裂進展量の関係を図4-7に示す。(a)は破断に至って試験であり、(b)は $1.00 \times 10^7$ 回繰返しても破断しなかった試験である。破断した試験片においては、進展速度がき裂長さに対して減少する第I領域、進展速度が一定である第II領域、さらにき裂進展速度がき裂長さとともに上昇する第III領域に分けることができる。応力拡大係数範囲が同じである試験においては、開放および短絡の条件に関わらず、き裂進展量が $100 \mu\text{m}$ までが第I領域、 $100 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度が第II領域、 $400 \sim 7500 \mu\text{m}$ 程度が第III領域である。疲労寿命の長かった短絡条件下では、開放に比べ第II領域でのき裂進展速度が2オーダー程度が低くなっており、き裂進展が抑制されている。この理由として、短絡状態における試験中での分極に対する反電界が影響していることが考えられる[7, 8]。

破断に至らなかった試験片においても、第I領域から第II領域へ移行はしていたが第III領域には至っていなかった。しかしながら、第I領域が(a)と同じ $100 \mu\text{m}$ 程度であるため、試験と継続して行なえば第III領域への遷移することが予想される。

疲労寿命に対する第I～III領域の比率を検討するため、図4-8に示すように荷重繰返し数の無次元化を行い検討を行なった。これより、第I領域および第III領域は破断繰返し数に対して、それぞれ1割程度しか存在しておらず、き裂進展環境における大部分は一定の進展速度でき裂が成長する第II領域であることが分かる。つまり、疲労寿命は第II領域での進展速度に大きく影響を受けていると言える。

### 4.3.3 PL材における直流電界のき裂進展への影響

#### 4.3.3.1 き裂進展挙動

直流電界を印加した環境下において得られたき裂長さとし繰返し数の関係を図4-9に示す。直流電界 $0 \text{ kV/mm}$ に相当する短絡条件下での結果も合わせて示す。電界を重畳させた場合においても前項で述べた機械的負荷のみの疲労試験と同様、初期にはゆるやかにき裂が進展し、破断直前に急速に進展し破断に至っていることが分かる。正電界、負電界ともに短絡の場合と比較して寿命が短くなり、負電界の方が正電界より短寿命であった。

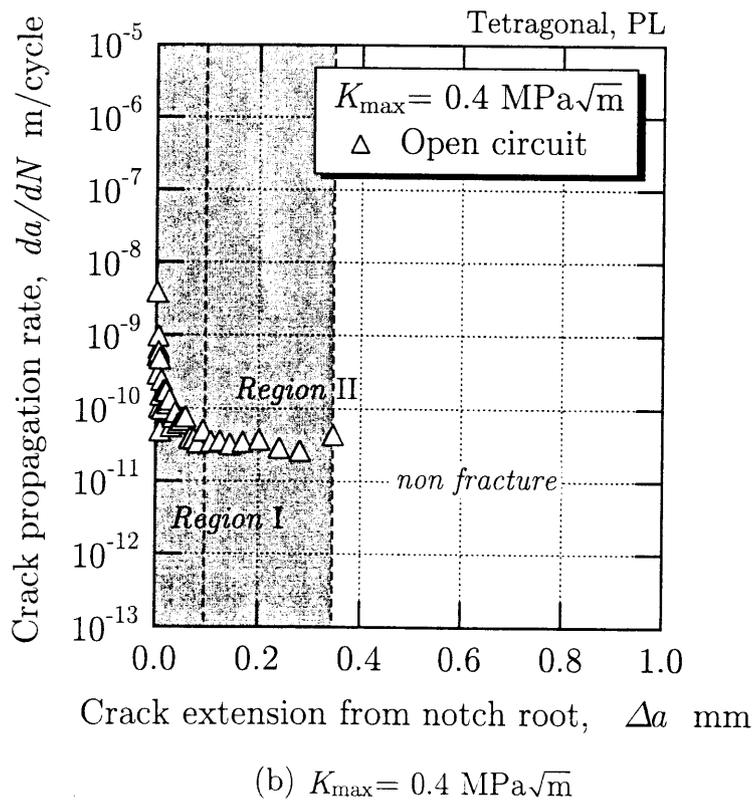
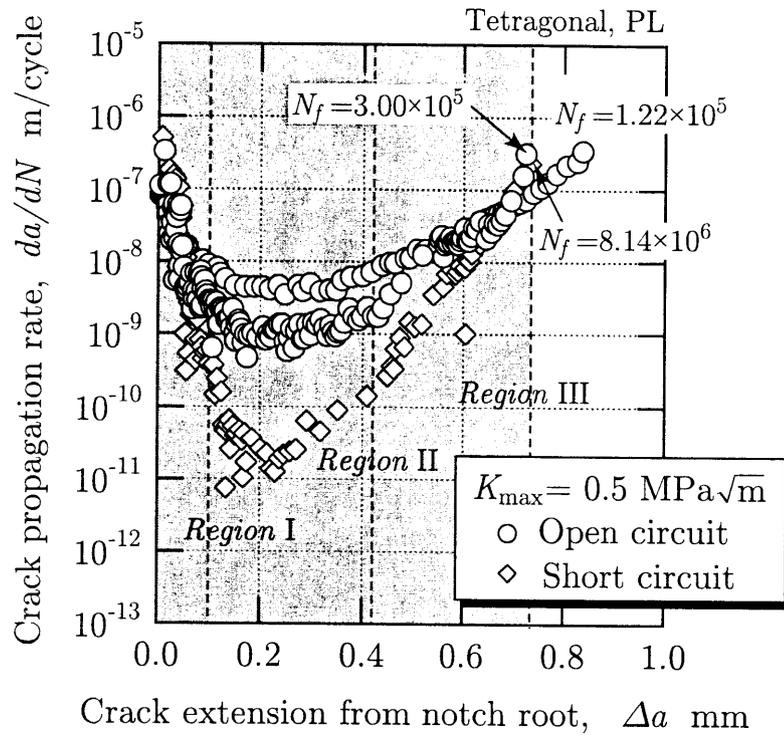


Fig. 4-7. Change of crack propagation rate with crack extension from notch root for PL specimen.

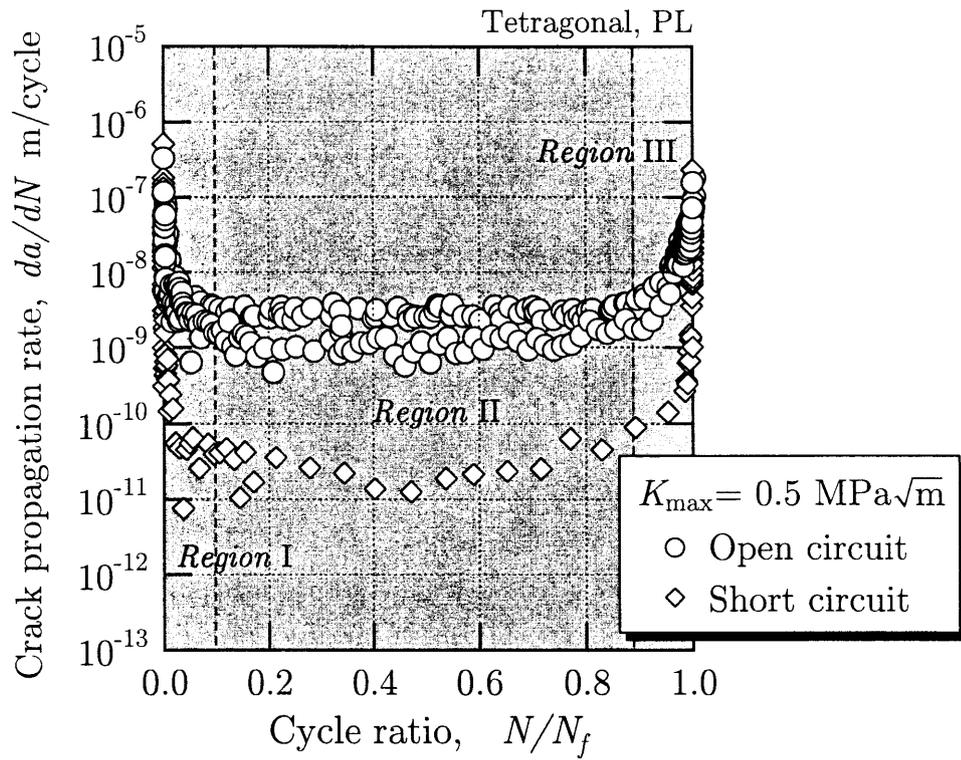


Fig. 4-8. Relation between crack propagation rate and cycle ratio for PL specimen.

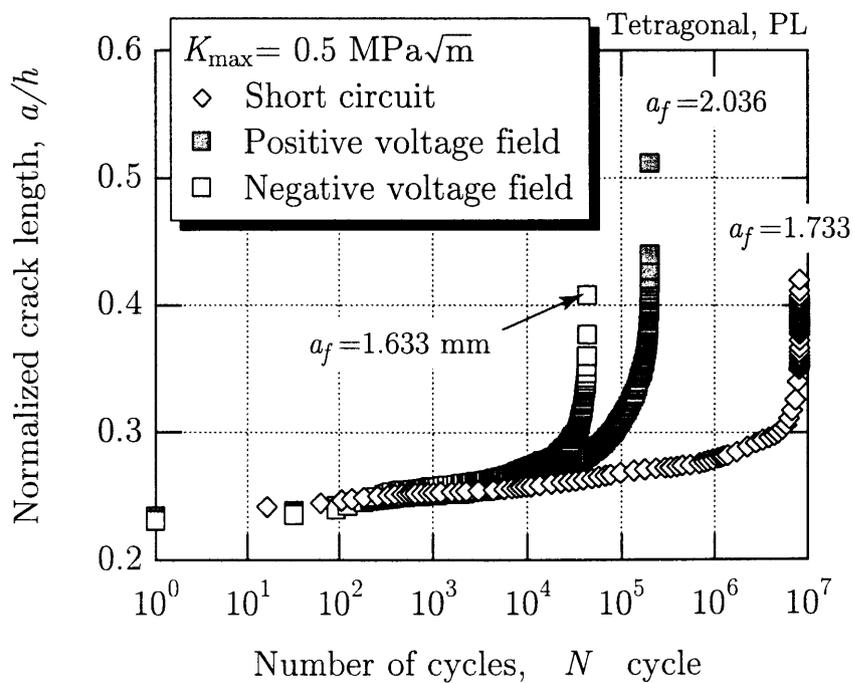


Fig. 4-9. Change of normalized crack length with number of cycles under electric field.

## 4.3.3.2 き裂進展速度

き裂進展量とき裂進展速度の関係を図4-10に示す。電界を重畳させた場合においても、機械的荷重のみを負荷したときと同様に、第I領域～第III領域に分類することができ、き裂進展速度が $10^{-7} \sim 10^{-6}$  m/cycleで、不安定破壊挙動を示した。

図4-11にき裂進展速度を疲労寿命で無次元化した繰返し数の関係を示す。電界重畳条件下においても、第I領域および第III領域の割合はそれぞれ1割程度であり、第II領域での進展速度が疲労寿命を決定していると考えられる。

また、き裂進展初期と破断直前での進展速度が同程度である。短絡状態と比較して、正電界の場合が短寿命側になるのは、分極方向にさらに電界を印加するため、機械的に荷重によるひずみに電氣的負荷のひずみが重複し、き裂進展を助長していると考えられることができるが、この考え方によると、負

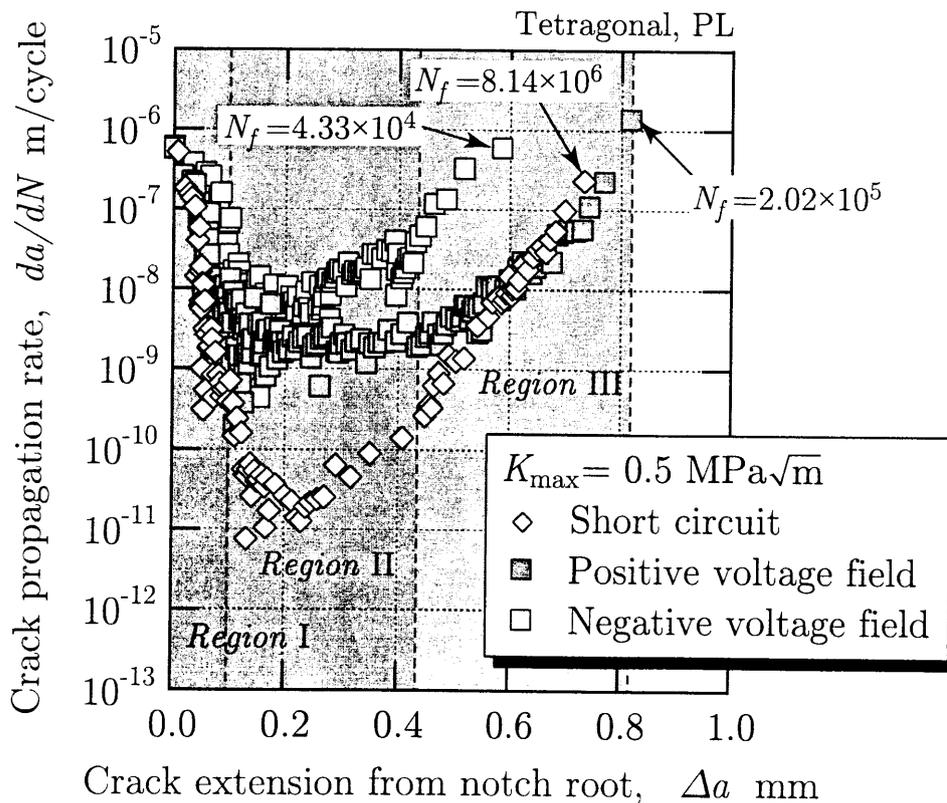


Fig. 4-10. Change of crack propagation rate with crack extension from notch root under direct electric field

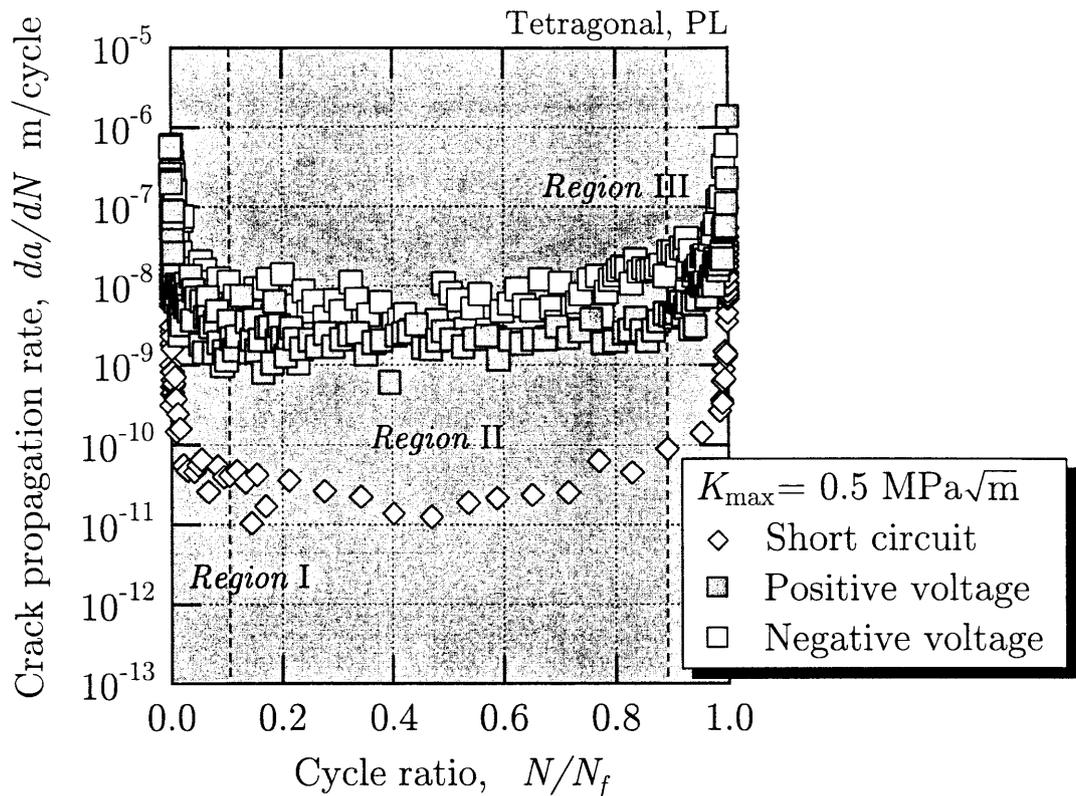


Fig. 4-11. Relation between crack propagation rate and normalized cycle under direct electric field.

電界はき裂進展抑制の効果を発揮しなければならない。実際、単調負荷条件下での破壊じん性試験においては正電界では低強度に、負電界では高強度になるという報告がされている[9-11]。しかしながら、本実験の疲労試験においては逆に加速されており、単調負荷条件下でのき裂進展とは異なる考察が必要である[12]。

試験片に負電界を印加した場合には、電界によるひずみは図4-12に示す $c$ の経路を通ることとなる。本試験では抗電界 $-E_c$ に達しない $E = -0.2$  kV/mmを設定してるため $180^\circ$ スイッチングは発生しないはずである。しかしながら、本実験対象材は片側切欠き材であり、図4-13の(a)に示すように切欠き先端部において電界集中が生じてしまう。領域Aにおける拡大図を(b)に示すが、切欠きごく先端では、切欠きにほぼ垂直方向に電力線が発生し $90^\circ$ スイッチングが発生し、その近傍においては印加電界が抗電界を超え、 $180^\circ$ スイッチングが生じる恐れがある[13, 14]。

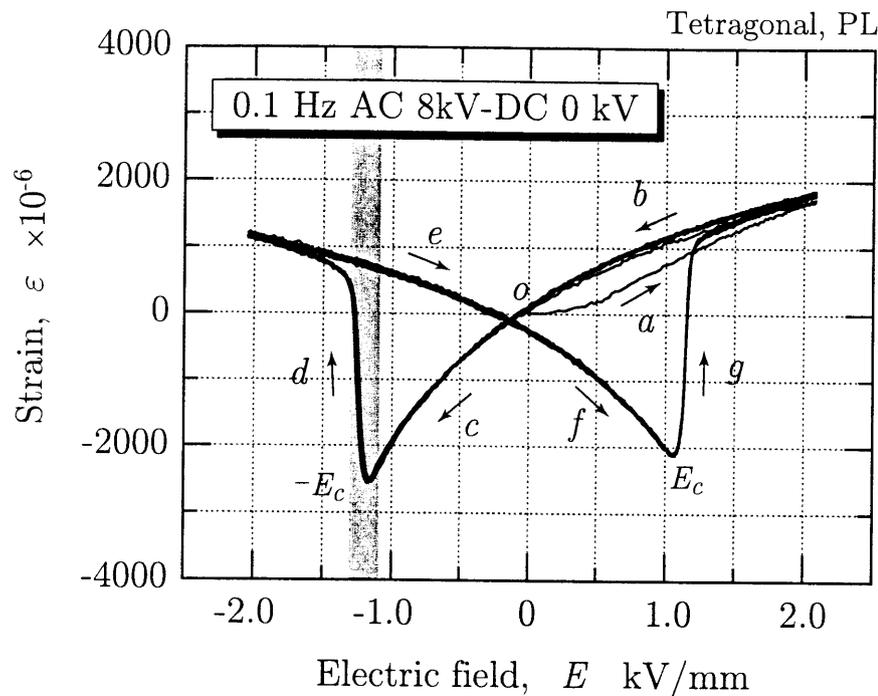


Fig. 4-12. Relation between longitudinal strain and applied electric field.

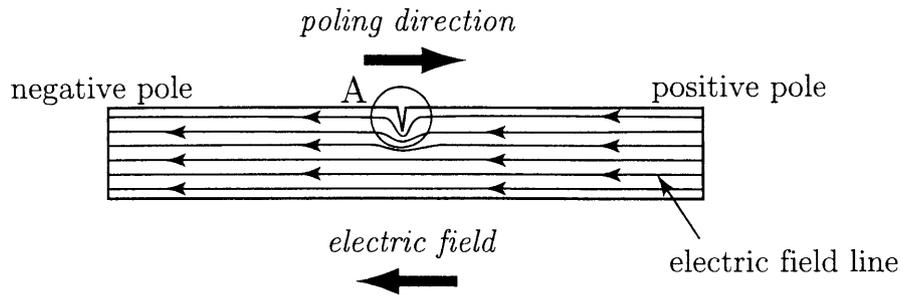
また、この180°スイッチングが生じる領域の境界Bにおいては、(c)に示すようなひずみのミスマッチが起きているが想像でき、負電界を負荷した場合における切欠き先端部は、様々な方向へのスイッチング誘発電界によるひずみの不整合性が高くなり、マクロクラックが発生により材料強度が低下し、き裂進展を促進させていると考えることができる。

#### 4.3.4 分極方向がき裂進展挙動に及ぼす影響

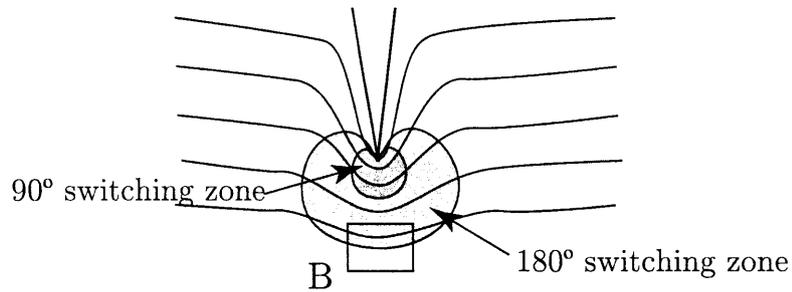
##### 4.3.4.1 き裂進展挙動

前項までは、分極処理方向と負荷ひずみ方向が一致しているPL材について述べたが、本項では分極方向と負荷ひずみ方向が垂直関係にあるPT材およびPS材と、分極していないNP材について検討する。

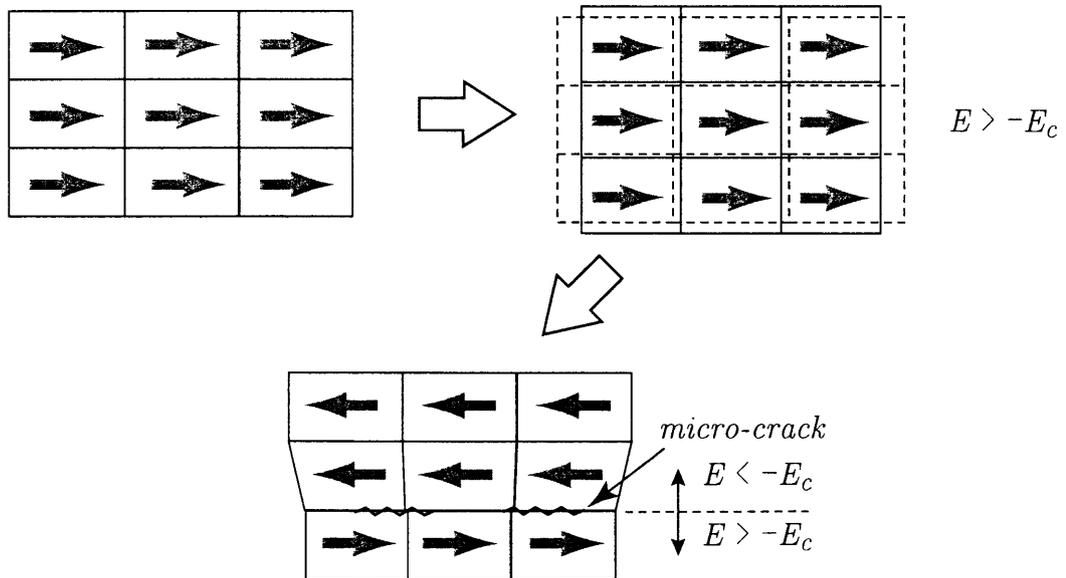
図4-14と4-15にPT材とPS材の繰返し数に対するコンプライアンスの変化について示す。この2種類の材料は、繰返し荷重を与えることによりコンプライアンス $\lambda$ がき裂進展前の初期コンプライアンスより低下を示した。試験を適宜中断し、レプリカ法によりき裂発生を観察した結果、コンプライアン



(a) Applied electric field



(b) Enlargement of A



(c) Enlargement of B

Fig. 4-13. Influence of negative electric field on domain switching in noched specimen.

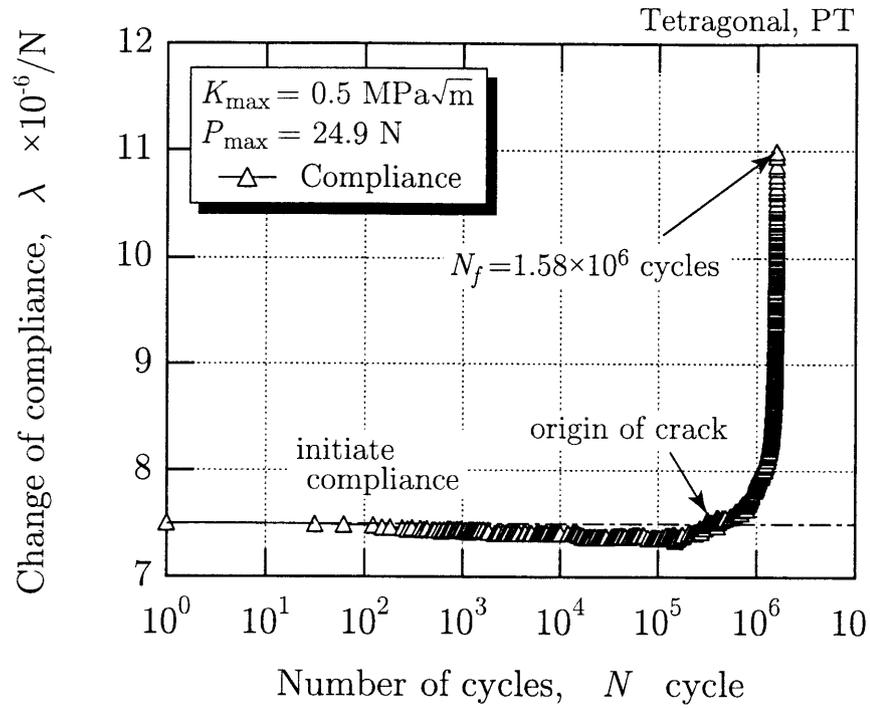


Fig. 4-14. Change of compliance with number of cycles for PT specimen(Open).

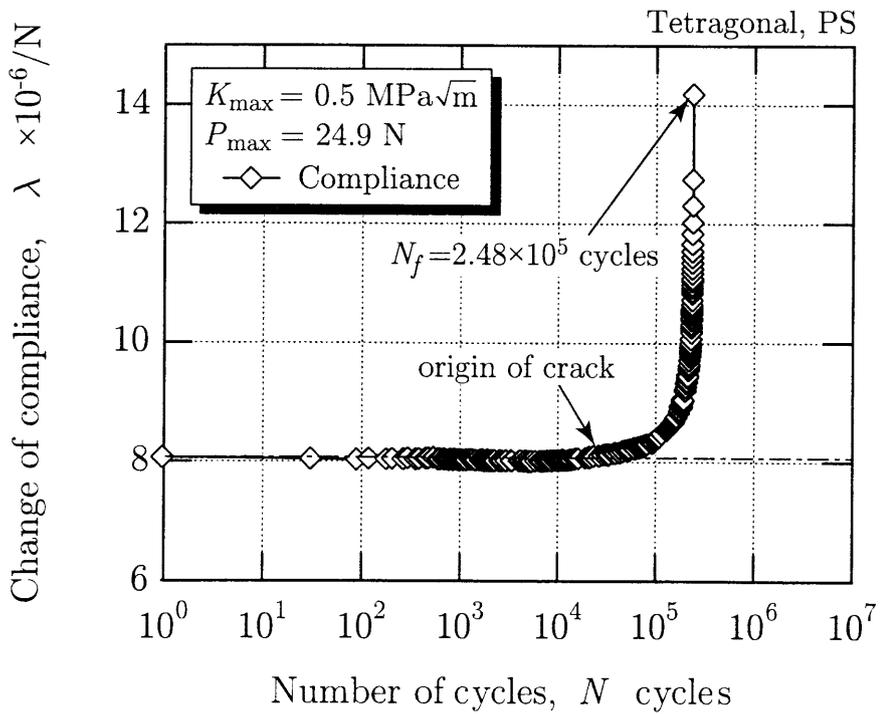


Fig. 4-15. Change of compliance with number of cycles for PS specimen(Open).

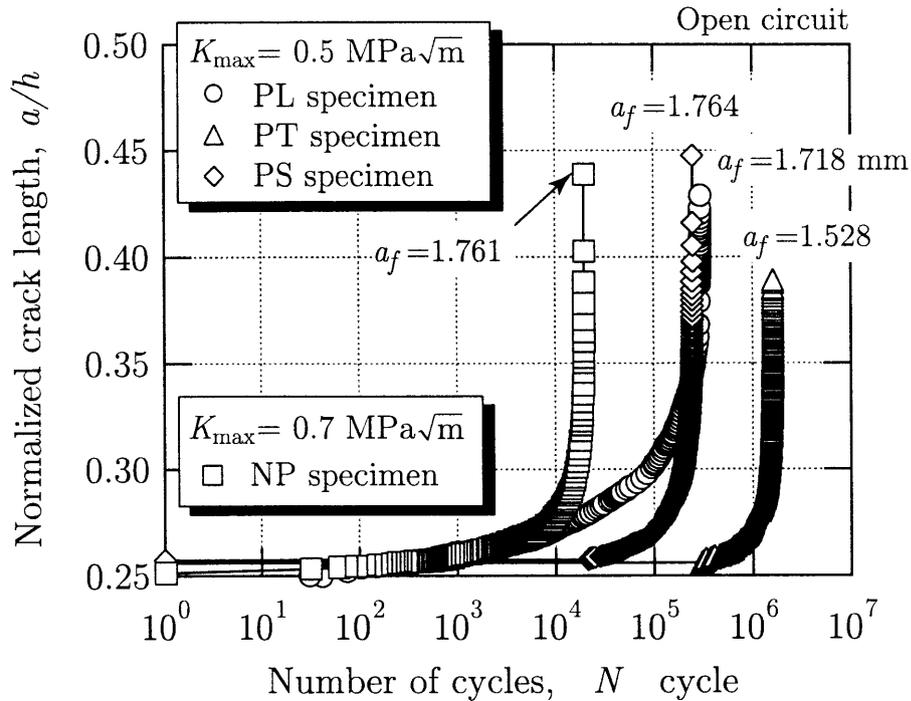


Fig. 4-16. Change of crack length with number of cycles for poled specimen.

スが切欠き材での初期コンプライアンスに達した際にき裂が発生することが分かった。NP材においてもこれらと同一条件である  $K_{\max} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  で2本の試験を行なった。1本は、繰返し数が  $1.0 \times 10^7$  回に至ってもコンプライアンスが切欠き材での初期コンプライアンスに達することがなく、試験終了後に試験片側面を観察してもき裂の発生は確認されなかった。しかし、もう一本では  $50 \mu\text{m}$  のき裂が見つかった。そこで、NP材で  $K_{\max} = 0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  で試験を行なった結果、コンプライアンスの低下はなく、増大して破断に至った。

破断に至った以上3種類の試験片におけるき裂長さと繰返し数の関係を図4-16に示す。また、前項で検討したPL材における開放状態での結果も併せて示す。PT材においては  $2.96 \times 10^5$  回、PS材においては  $2.14 \times 10^4$  回で疲労き裂が発生し、その後急速にき裂が進展し破断に至った。き裂発生以前におけるコンプライアンスの変化はドメインスイッチングによるものであり、引張側においてドメインスイッチングの起こり難いPL材においては繰返し初期よりき裂が進展したが、分極方向がひずみ負荷方向に垂直であるために  $90^\circ$  スイッチング生じ易いPT材、PS材においては負荷初期段階ではスイッチングにエネルギーが費やされ、その後き裂が発生したものと考えられる。疲労試験

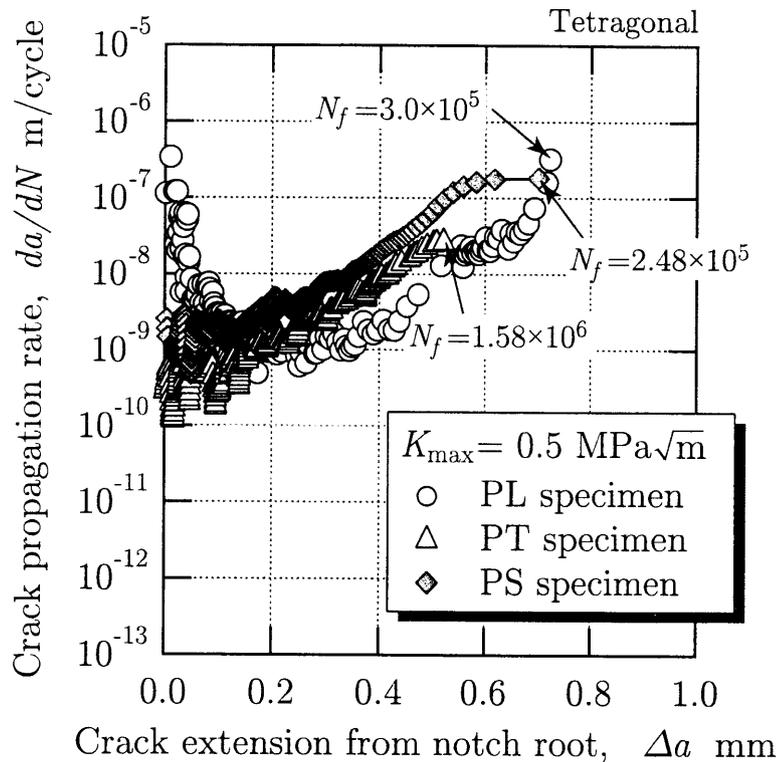


Fig. 4-17. Relation between crack propagation rate and crack extension from notch root for poled specimen.

の初期段階からき裂が進展しているPL材では、急速にき裂が進展する領域への遷移が緩やかであるのに対し、き裂発生が遅かったPT材およびPS材では急激な変化を示している。NP材は双方の要素を含んだ挙動を示した。

#### 4.3.4.2 き裂進展速度

図4-17に分極材、図4-18に非分極材におけるき裂進展速度とき裂進展量の関係を示す。PT材とPS材はほぼ同じ挙動を示している。これらは前述してきたPL材とは異なり、進展速度の減少する第I領域が明確でないが、き裂発生時における進展速度はかなり低速である。しかしながら、進展し始めると進展速度が変動しながらも急速に上昇しており最終破断に至る際のき裂進展速度は若干低速側である。一方、NP材では第I領域～第III領域すべてが存在しており、最終破断時での進展速度が $2.8 \times 10^{-6}$  m/cycleとかなり高速であり、粒子がランダム方向に向いているため変形におけるスイッチングの追従速度が早いために、高速度域においても不安定破壊に至らなかったと考える。

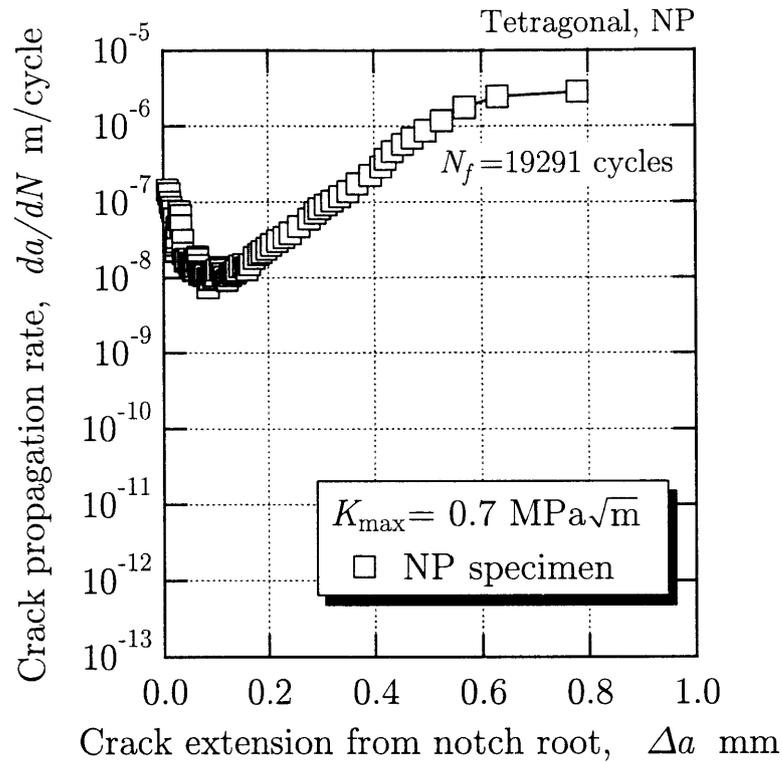


Fig. 4-18. Relation between crack propagation rate and crack extension from notch root for nonpoled specimen.

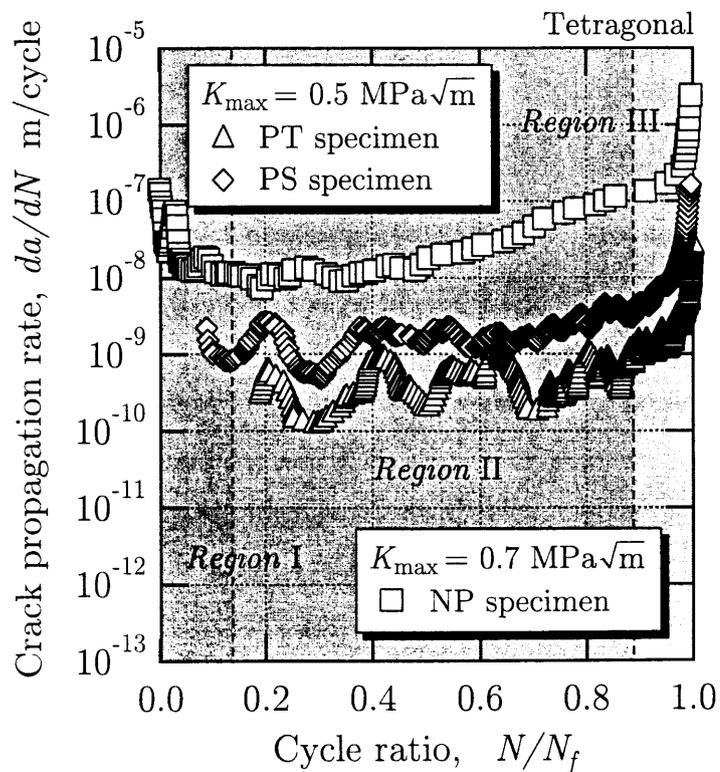


Fig. 4-19. Relation between crack propagation rate and cycle ratio for tetragonal PZT.

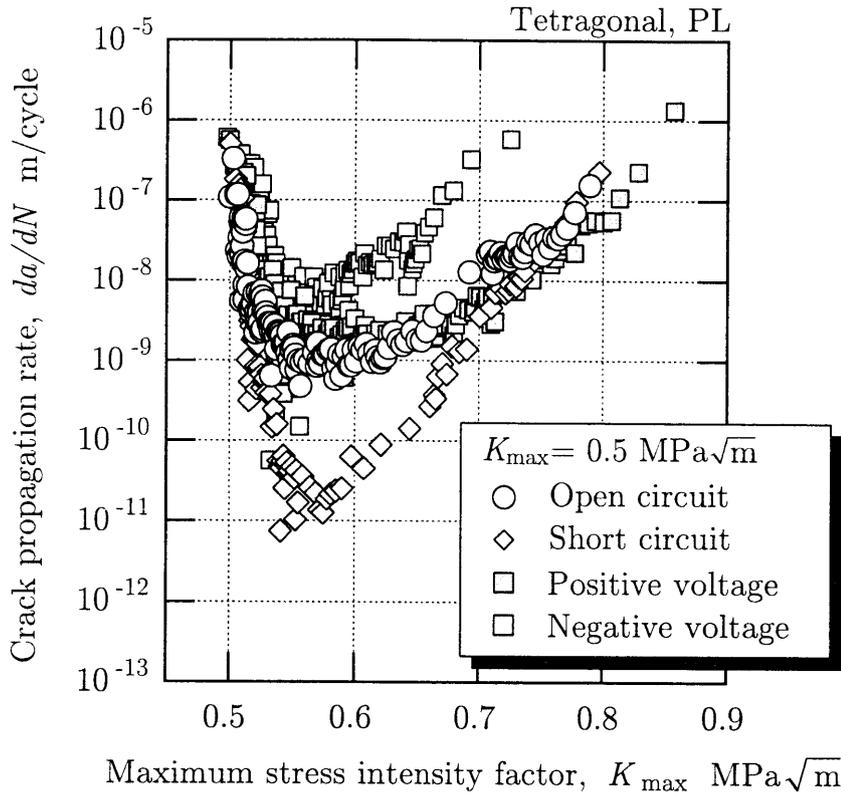


Fig. 4-20. Relation between crack propagation rate and maximum stress intensity factor for PL specimen.

これらの結果を疲労寿命で無次元化した結果を図4-19に示す。PT材とPS材での結果を3つの領域に分けると、PL材で示した進展速度の低下領域である第I領域が存在せず、疲労き裂未発生の領域がこの領域と良い対応を示す。このことから、ひずみ負荷方向に垂直方向の分極処理を行なった材料は、き裂進展抑制効果が高いと言うよりは、き裂発生阻止効果が優れていると言える。また、第II領域においては進展速度が変動している。これはき裂進展によりスイッチング領域が拡大し、スイッチングにエネルギーが費やされることにより進展速度が減少し、スイッチングが飽和状態に近くなるとエネルギーはき裂進展の推進力となり進展速度が増加する。このような現象を繰返しながらかき裂は進展していき、進展速度が高速になるとスイッチング速度が追従しなくなってくるため、き裂進展抑制機構が低下し進展速度の変動幅が減少し、急速にき裂が進展すると説明することができる。NP材は第II領域においても若干速度の上昇が見られるが、あらゆる方向の粒子がスイッチン

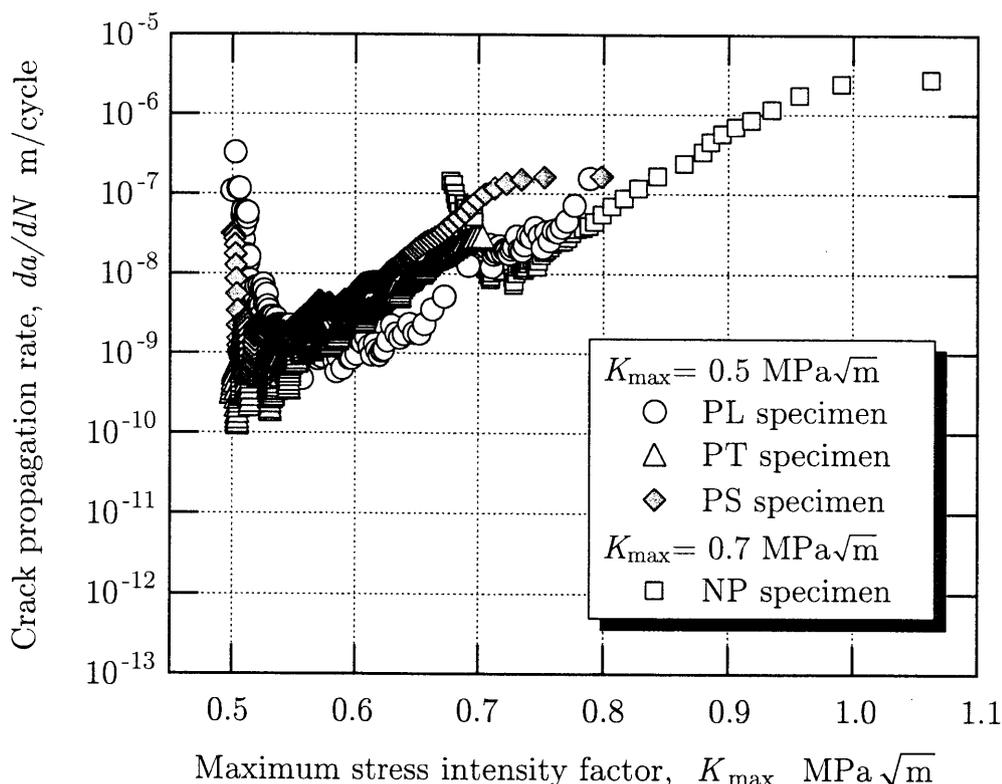


Fig. 4-21. Relation between crack propagation rate and maximum stress intensity factor for unpoled and poled specimens.

グを起こすため、き裂の進展を抑制しかなりの高速度域に達しても不安定に至っていない。

#### 4.3.5 き裂進展速度と応力拡大係数の関係

ここまでに行った試験条件における、き裂進展速度 $da/dN$ と最大応力拡大係数 $K_{max}$ の関係のうち、PL材での各条件における結果を図4-20に示す。PL材で機械的負荷のみの場合では、同程度の $K_{max}$ で最終破断しており、短絡、開放条件における破壊靱性値の変化はみられなかった。逆電界の場合には、小さな $K_{max}$ で破断しており、これは、電界によるひずみ導入によって機械的負荷による見かけ上の靱性値が低下したことによるものだと考えることが出来る。

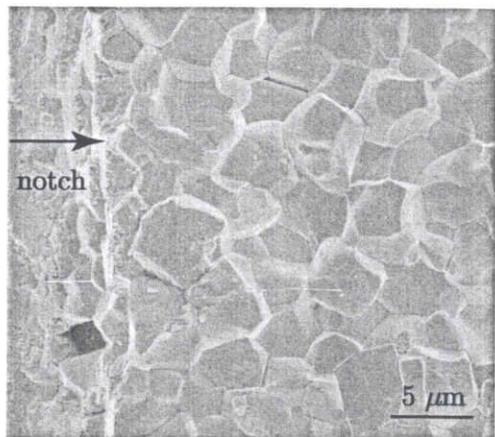
図4-21は分極方向の異なった場合の $da/dN$ と $K_{max}$ の関係である。分極方向における違いは明確ではなく、分極材であるか非分極材であるかによって不

安定破壊に至る，最大応力拡大係数に大きな差が生じていることが確認できる．分極処理を行うことによる破壊靱性の低下が顕著に現れているが，分極材のなかでPL材が凹状の2次曲線的な挙動と示しているのに対し，PT材およびPS材は，不安定破壊に至る直前にき裂進展抑制効果が働き，速度の低加速化が生じている．これ現象は，非分極材であるNP材で最も明確に現れており，疲労き裂進展における応力集中の増加によるドメインスイッチングの導入によって，進展抵抗が増大するためにき裂進展速度の加速が抑制されたのではないかと考える．このように，ドメインスイッチングはき裂発生抵抗の増大およびき裂進展抑制効果の拡大に多大な影響を与えている．

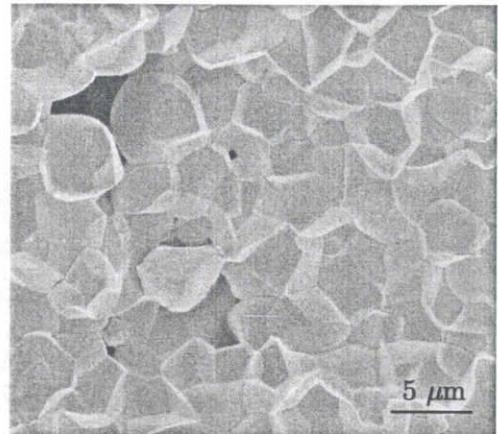
#### 4.3.6 破面観察

図4-22～4-25に疲労試験（Open）終了後のPL材，PT材，PS材およびNP材の破面SEM写真を示す．

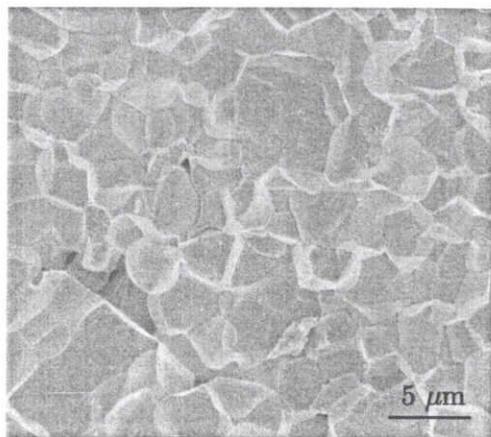
(a)は切欠き先端近傍，(b)は第II領域，(c)は最終疲労き裂長さ付近，(d)は不安定破壊領域である．また，き裂進展方向は左から右である．試験開始初期段階からき裂進展抵抗の低かったPL材では，疲労き裂進展領域全体において粒界破壊と粒内破壊が混在しており，特に第I領域では粒界破壊の割合が多く観察された．図4-22の(a)と(c)は進展速度がほぼ同じであるが，進展速度が上昇状態にある(c)のほうが粒内破壊が多く存在していた．また，不安定破壊の領域は粒内破壊が支配的であり，いくつかの粒子が連なって割れる現象を確認した．直流電界を重畳させた場合では，疲労き裂領域において粒内破壊はほとんど確認できない．き裂進展経路が粒界であったことは，電界負荷によって誘発されるドメインスイッチングがひずみのミスマッチを引起こし，マイクロクラックが発生したことによると考える．PT材とPS材は同様の破面形態を示した．切欠き先端部，第I領域は進展速度の低速度域が続いているため，粒内破壊が多く，図4-23, 4-24における(a)と(b)での差異は見られなかった．第III領域はPL材における第III領域とほぼ同程度の進展速度であったが，粒内破壊はほとんど存在しない．これは，PL材よりドメインスイッチングが生じやすいために，進展経路を増大させる粒界破壊が多くなったと考えることが出来る[15, 16]．不安定破壊領域においてはPL材と同様に粒内破壊が支配的であり，脆性破壊の特徴である粒内での線状模様が確認できる．



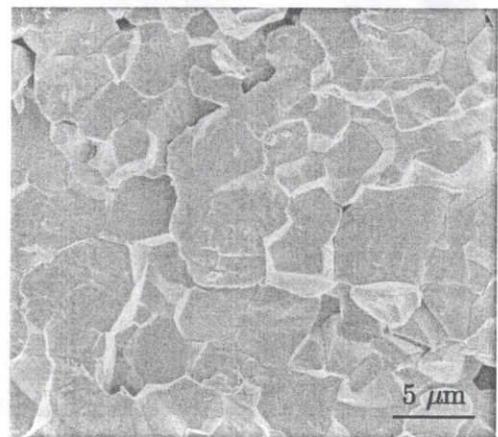
(a) Notch root (Region I)



(b) 200 μm from notch root (Region II)

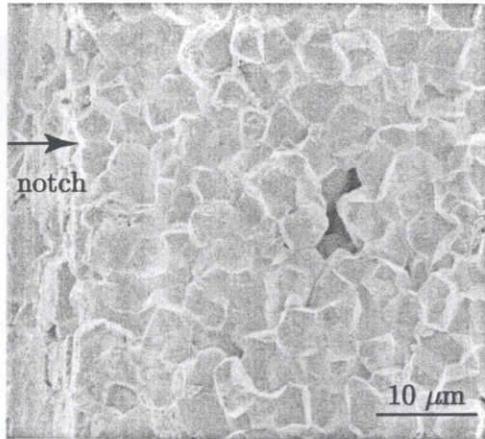


(c) 700 μm from notch root (Region III)

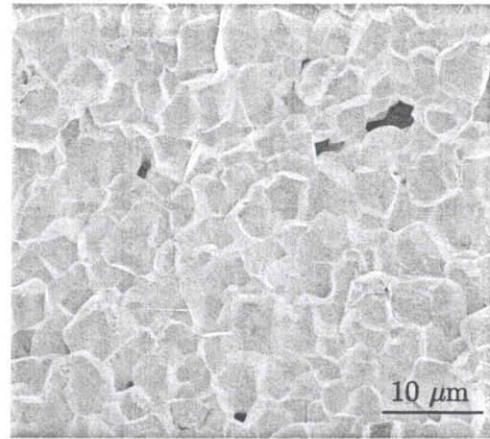


(d) 2500 μm from notch root

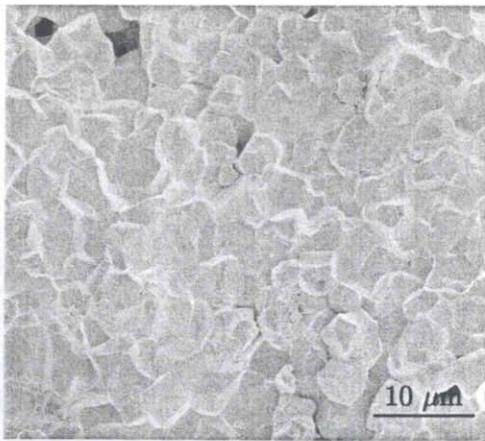
Fig. 4-22. SEM photographs of fracture surface of PL specimen.  
( $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , Open circuit)



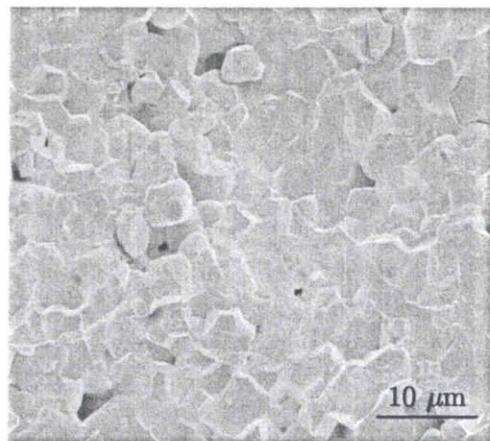
(a) Notch root (Region I)



(b) 100 μm from notch root (Region II)



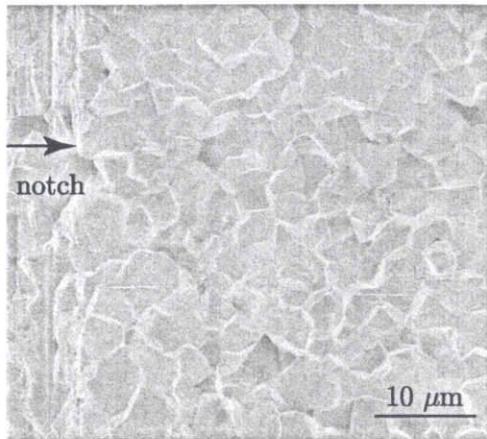
(c) 700 μm from notch root (Region III)



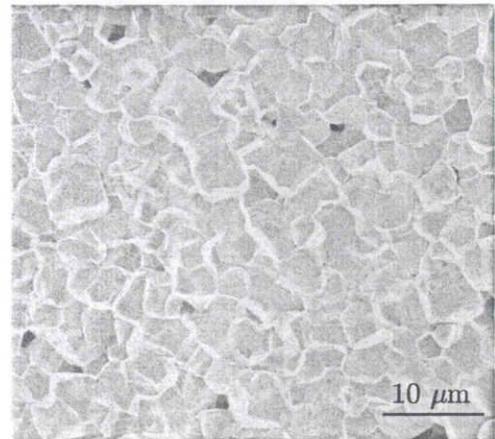
(d) 2500 μm from notch root

Fig. 4-23. SEM photographs of fracture surface of PT specimen.

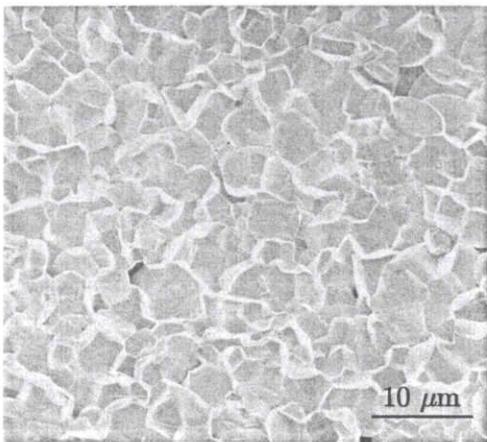
( $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , Open circuit)



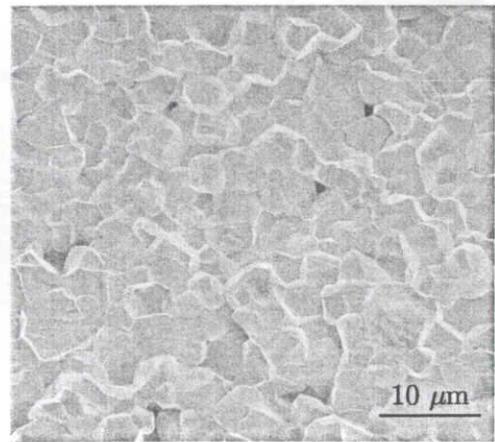
(a) Notch root (Region I)



(b) 100 μm from notch root (Region II)

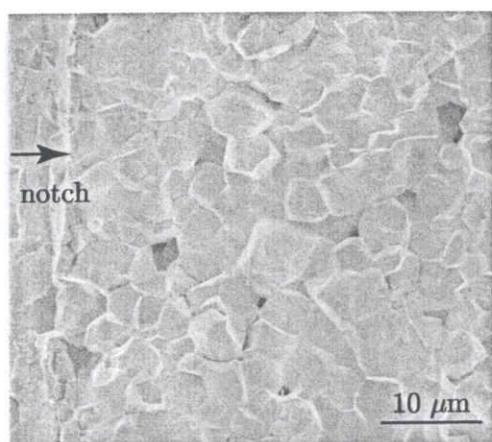


(c) 700 μm from notch root (Region III)

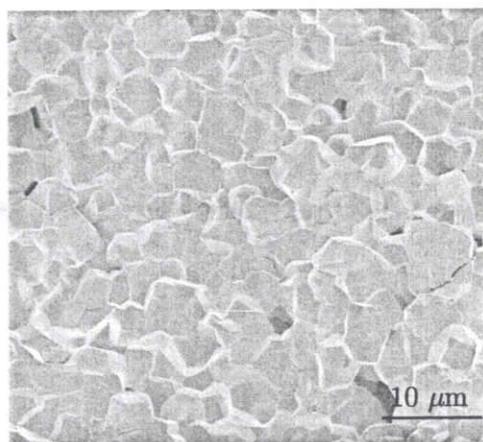


(d) 2500 μm from notch root

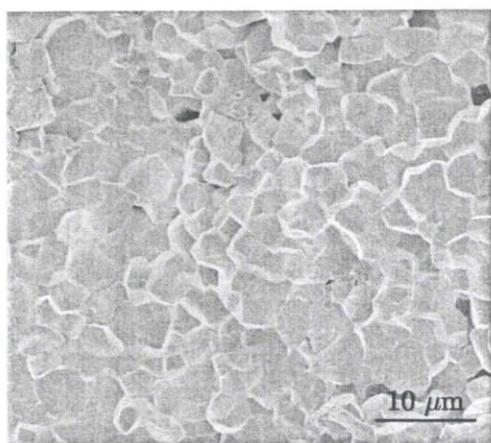
Fig. 4-24. SEM photographs of fracture surface of PS specimen.  
( $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , Open circuit)



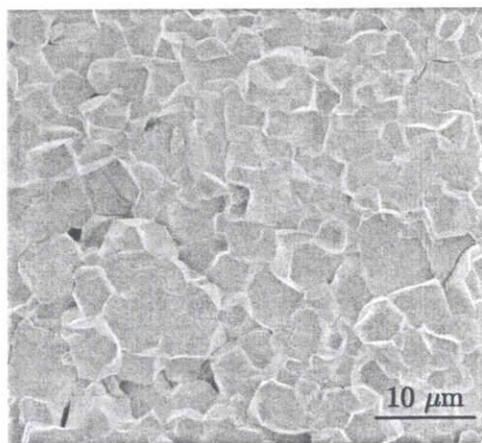
(a) Notch root (Region I)



(b) 100 μm from notch root (Region II)



(c) 800 μm from notch root (Region III)



(d) 2500 μm from notch root

Fig. 4-25. SEM photographs of fracture surface of NP specimen.

( $K_{\max}=0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , Open circuit)

最もき裂進展抵抗が高かったNP材の4-25においては、試験荷重条件が $K_{\max} = 0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、き裂進展がき裂進展全域において高速度側に分布しているため、他の試験材料より粒内破壊が多く観察された。切欠き先端部においては、粒内破壊破壊がかなり存在しているものの破面が平滑というわけではなく、大きなくぼみのような形状を見ることができ、進展経路は長いものと推測できる。第II領域においては、き裂進展速度が高速であるため粒内破壊と粒界破壊が混在しており、若干うねりのような様相と示している。第III領域は他の試験片と同様に粒内破壊の割合が増加しており、領域全体が大きな起伏を生じており、破面の自由表面がかなり広がっている。これは分岐き裂の発生により進展経路の拡大が生じたためだと考える。分極に比べて他の領域では粒内破壊の割合が大きかったにも関わらず、不安定破壊領域での粒内破壊の領域は狭く、結晶粒が連なって破壊している領域はほとんど存在していない。非分極材では、進展速度が高速度であるにも関わらずドメインスイッチングが追従するため、き裂の安定成長速度領域が高速度域にまでおよんだと推察できる。

#### 4.4 疲労寿命の比較

ここまで得られた結果を表4-2にまとめる。不安定破壊に達した時の最大応力拡大係数を $K_{\max,fc}$ で表わし、前項のPL材に関する結果も併記する。ただし、 $N_f > 1.00 \times 10^7$ は破壊前に疲労試験を中断したことを意味する。また、 $a_f$ は $N = 1.00 \times 10^7$ のときのき裂長さである。

PL材の結果では、必ずしも疲労寿命が長い試験片が不安定破壊にいたる最大応力拡大係数 $K_{\max,fc}$ が高いというわけではない。負電界を重畳させた試験では、他の試験と比較してかなり短寿命であったが、 $K_{\max,fc}$ は開放、短絡の状態と比較してさほど低下しておらず、材料の見かけ上の靱性の低下ではなくドメインスイッチングによるエネルギー損失が少ないために、外部負荷エネルギーの多くがき裂進展に対する推進力となり、進展速度が高速になったために短寿命になったと考えることができる。分極材であるCase B, F, Gを比較するとPL材では試験開始初期よりき裂が進展していたが、PT材では $N_i = 2.96 \times 10^5$ 、PS材では $N_i = 2.14 \times 10^4$ 回より進展が開始した。他の2種に比べてPT材の $K_{\max,fc}$ が小さな値を示しており、図4-16を見ると、PT材のみ

Table 4-2. Results of cyclic fatigue test for tetragonal PZT.

Case	Poling designation	$K_{\max}$ MPa $\sqrt{\text{m}}$	Electric condition	$N_f$ cycles	$N_i$ cycles	$a_f$ mm	$K_{\max,fc}$ MPa $\sqrt{\text{m}}$
A	PL	0.4	Open	$> 1.00 \times 10^7$	—	1.371	0.505*
B1	PL	0.5	Open	$3.00 \times 10^5$	—	1.718	0.760
B2	PL	0.5	Open	$1.22 \times 10^5$	—	1.919	0.794
C	PL	0.5	Short	$8.14 \times 10^6$	—	1.733	0.792
D	PL	0.5	DC +0.2 kV/mm	$2.02 \times 10^5$	—	2.036	0.992
E	PL	0.5	DC -0.2 kV/mm	$4.33 \times 10^4$	—	1.633	0.744
F	PT	0.5	Open	$1.58 \times 10^6$	$2.96 \times 10^5$	1.528	0.649
G	PS	0.5	Open	$2.48 \times 10^5$	$2.14 \times 10^4$	1.764	0.763
H1	NP	0.5	Open	$> 1.00 \times 10^7$	—	-	
H2	NP	0.5	Open	$> 1.00 \times 10^7$	—	1.054	0.520*
I	NP	0.7	Open	$1.93 \times 10^4$	-	1.761	1.165

\* Actuale maximum stress intensity facture

他の材料が示しているような最終き裂長さの急激な上昇を確認することができない。これは、データの収集が約200サイクルに一度であるため、破断直前の情報が得られておらず、最終疲労き裂長さを短く見積もってしまったために $K_{\max,fc}$ が小さな値を示した可能性も考えられる。ここで示した材料の疲労寿命 $N_f$ がPT>PL(B1)>PS>PL(B2)材の順になっているように、試験片によるばらつきが大きいことが予想できる。分極方向とき裂進展方向が垂直である場合には、き裂発生寿命が向上しているものの疲労寿命には大きな違いは生じないのではないかと考える。NP材は分極材と比較して、明らかに $K_{\max,fc}$ が大きな値であり、第3章で示した単純負荷試験において高強度であったNP材が、疲労特性の面においても良い結果を示した。

#### 4.5 結言

本章では、非分極材 (NP) および長手方向 (PL), 板厚方向 (PT), 幅方向 (PS) の3方向に分極した材料の切り欠き試験片を使用して4点曲げ疲労試験を行なった。き裂長さの測定法としてコンプライアンス法の提案を行い、

機械的負荷単独の場合および直流電界重畳においてき裂の進展挙動について検討を行なった。主な結果を以下にまとめる。

(1) 疲労試験後にSEMで確認した結果，コンプライアンス法での算出誤差は3%程度であり，PZTのき裂進展挙動を評価する方法として，コンプライアンス法が有効であることが明らかとなった。また，進展過程においても良い一致を示しており，き裂発生より破断に至るまですべての領域において適応が可能である。

(2) 曲げ応力方向に分極したPL材では，電界負荷の有無に関わらず，疲労き裂進展過程において進展速度が減少する第I領域と，速度停滞が生じる第II領域，促進される第III領域が存在した。

(3) PL材の場合，直流電界を重畳させると正負の方向に関係なく短寿命となるが，分極処理方向と逆に負荷した場合には著しく寿命低下した。これはき裂先端でのドメインスイッチングに起因するものと考えられる。

(4) 分極方向と負荷ひずみ方向が垂直関係にあるPT材とPS材では，第I領域が確認できず，き裂発生は遅くなったが，一度き裂が発生してしまうと進展抑制の効果はさほどなく，第III領域の初期には分極方向と負荷ひずみ方向が平行関係にある材料と同様の挙動を示した。しかしながら，第III領域後期にはPT材，PS材およびNP材ではき裂成長に伴うき裂先端の応力集中の増大によってドメインスイッチングが促進されるため，き裂進展抵抗が増加し進展速度の増加が抑制された。

(5) 疲労試験終了後に破面観察を行った結果，すべての試験片においてき裂進展速度が高速である領域では，粒内破壊の割合が増大していた。特にPL材では，き裂進展の第III領域で複数の粒子が連なって割れていた。一方，き裂進展抵抗の高かったNP材では，第III領域においても他の試験片に比べて粒内破壊の割合が小さく，結晶粒が連なって破壊している領域は存在していなかった。き裂進展速度とドメインスイッチング追従速度の相対関係によって破面形態が決定されていると推察できる。

## 参考文献

- [1] T. Sakai M. Ishikiriya and R. Shimazaki, Durability of Piezoelectric Ceramics for an Actuator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3051-3054.

- [2] T. Sakai and H. Kawamoto, Durability Properties of Piezoelectric Stack Actuator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 5338-5341.
- [3] T. Sakai, Improvement in Durability of Piezoelectric Stack Actuator, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** (1999), 403-407.
- [4] H. Tada, P. C. Paris and G. Irwin, "The Stress Analysis of Crack Hand Book" (1973), 2.13-2.14, Del Research Corporation Hellrtown Pennsylvania.
- [5] C. C. Fulton and H. Gao, Microstructural Modeling of Feroelectric Fracture, *Acta Mater.*, **49** (2001), 2039-2054.
- [6] M. J. Reece and F. Guiu, Estimation of Toughening Poduced by Ferroelectric/Ferroelastic Domain Switching, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2001), 1433-1436.
- [7] A. Yamada, T. Ogawa and Y.-K. Chung, Crystal Orientation of Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramic Surface and Its Aging Behavior, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 5958-5962.
- [8] 岡崎 清, "一第4版一セラミックス誘電体工学" (1992), 182, 学献社.
- [9] S. Park and C. Sun, Fracture Criteria for Piezoelectric Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78-6** (1995), 1475-1480.
- [10] H. Wang and R. N. Singh, Crack Propagation in Piezoelectric Ceramics: Effect of Applied Electric Field, *J. Appl. Phys.*, **81-11** (1997), 7471-7479.
- [11] R. Fu and T.-Y. Zhang, Infiences of Temperature and Electric Field on the Bending Strength of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Acta Mater.*, **48** (2000), 1729-1740.
- [12] H. Makino and N. Kamiya, Effects of DC Electric Field on Mechanical Properties of Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 5232-5237.
- [13] T. Zhu and W. Yang, Fatigue Crack Growth in Ferroelectrics Driven by Cyclic Electric Loading, *Mech. Phys. Solids*, **47** (1999), 81-97.

- 
- [14] Y. Fotinich and G. P. Carman, Stress in Piezoceramics Undergoing Polarization Switching, *J. Appl. Phys.*, **88**-11 (2000), 6715-6725.
- [15] T. C. Wang, Analysis of Strip Electric Saturation Model of Crack Problem in Piezoelectric Materials, *Int. J. Solids and Structures*, **37** (2000), 6031-3049.
- [16] A. Kolleck, G. A. Schneider and F. A. Meschke, R-curve Behavior of BaTiO<sub>3</sub> and PZT Ceramics under the Influence of an Electric Field Applied Parallel to the Crack Front, *Acta Mater.*, **48** (2000), 4099-4113.



---

## 第5章

# 圧電セラミックスにおける疲労き裂近傍の 微視的観察

### 5.1 緒言

圧電セラミックスを機能性材料としてセンサやアクチュエータに使用する際には、疲労破壊が破壊の重要なモードとなるが、その破壊機構の詳細は明らかになっていないのが現状である。

そのため、第4章では、負荷条件の違いおよび分極処理が疲労き裂進展に与える影響を検討した。電界負荷の有無や分極方向と荷重負荷方向の相対関係に関わらず、疲労き裂進展過程において、き裂進展速度が減少する第I領域、速度が停滞する第II領域、き裂進展が促進される第III領域の存在が明らかとなった。また、分極方向と負荷ひずみ方向が垂直関係にある場合は、荷重負荷によって90°ドメインスイッチングが生じやすいため、き裂発生抵抗は向上しているものの、疲労き裂が長くなった第III領域ではどの分極材の場合でも同様のき裂進展挙動を示した。しかしながら、実際に疲労き裂進展抵抗に影響しているき裂先端領域でのドメインスイッチングの程度等を定量的に評価するには至っていない。

そこで本章では、疲労き裂先端近傍および破壊破面の微視的観察を行なった。特にドメインスイッチングに着目し、第2章で用いたX線回折法を使用するとともに、表面凹凸のナノメートルレベルでの観察手法として、これま

では単結晶のドメイン観察に使用されてきた[1-3], 原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope : AFM) を多結晶体に応用した.

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 材料

使用した試験片は前章のき裂進展挙動の検討に用いたものである. 焼結ブロックより, 断面積 $3.0\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$ , 長さ $26.0\text{ mm}$ 短冊状に切り出し, 加工ひずみ除去のために焼鈍処理を行った後に, 一部の試験片は分極処理を行った. 分極処理は銀電極を焼き付け,  $373\text{ K}$ のシリコンオイル中で10分間の電界処理を施した. 処理電圧は, 試験片長さ方向には $1.2\text{ kV/mm}$  (PL方向), 幅方向 (PS方向) と高さ方向 (PT方向) はそれぞれ $1.9\text{ kV/mm}$ とした. 分極処理後, き裂観察面を鏡面に仕上げ,  $3.0\times 26.0\text{ mm}$ の面中央の高さ方向に深さ約 $1.0\text{ mm}$ のV型切り欠きを導入した片側切欠き材を用いた. これらの試験片は疲労試験を終了または中断したものである.

### 5.2.2 4点曲げ疲労試験片および曲げ試験片

4点曲げ疲労試験片は前章で用いた試験片である. 微視的観察に使用した疲労き裂導入試験片の試験条件を表5-1にまとめる. 表中には疲労試験開始時の $K_{\max}$  (Initial  $K_{\max}$ ) とともに, 試験を中断したときのき裂長さより求めた $K_{\max}$ の値 (Actual  $K_{\max}^*$ ) も示した. PL1とPS1は破断した試験片であり,  $\Delta a$  と $K_{\max}^*$ は不安定破壊に転じたときの値である. 表中のNP1, NP2, PL2, PL3の繰返し数は, 試験を中断したときの繰返し数であり, 他は破断繰返し数である. 最右欄は観察手法を示す. SEM, AFMはそれぞれSEMおよびAFMによる観察であり, X-ray1はき裂材表面観察, X-ray2は破面観察である.

疲労き裂先端での微視的観察用として, き裂進展抑制機構の低いPL材と, 最も抑制効果の高かったNP材を採用した. NP材は試験初期の応力拡大係数 $K_{\max}=0.5\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  (NP2), PL材は $K_{\max}=0.4\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ での試験材 (PL3) であり, 双方共に荷重繰返し数が $N = 1.0 \times 10^7$ となっても破断に至らなかった. 切欠き先端より成長した疲労き裂長さはそれぞれ $50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $369\text{ }\mu\text{m}$ であった.

また, 疲労き裂先端近傍における荷重負荷時の微構造変化観察用として, 疲労き裂を第II領域まで進展させたPL材およびNP材を準備した.

Table 5-1. Fatigue test conditions of specimens used for microscopic observation.

Specimen	Initial SIF	Number of cycles	Crack extension	Actual SIF	Observation
	$K_{\max}$ , MPa $\sqrt{\text{m}}$	$N$ , cycles	$\Delta a$ , $\mu\text{m}$	$K_{\max}^*$ , MPa $\sqrt{\text{m}}$	
NP1	0.7	$1.00 \times 10^4$	241	0.824	SEM, AFM
NP2	0.5	$1.00 \times 10^7$	50	0.519	X-Ray1
PL1	0.5	$*3.00 \times 10^5$	710	0.760	X-Ray2
PL2	0.5	$9.16 \times 10^5$	198	0.564	AFM
PL3	0.4	$1.00 \times 10^7$	369	0.505	SEM, X-Ray1
PS1	0.5	$*2.48 \times 10^5$	768	0.881	X-Ray2

\* Number of stress cycles at fracture.

SEM : SEM observation of side surface of fatigue test specimen

X-Ray1 : X-ray observation of side surface of fatigue test specimen

X-Ray2 : X-ray observation of fracture surface of fatigue test specimen

AFM : AFM observation of crack tip of fatigue test specimen

Table 5-2. Fracture test conditions of specimens used for X-ray observation of fracture surface.

Specimen	Fracture true stress		
	$\sigma_N$ , MPa	$\sigma_{f,\text{ten}}$ , MPa	$\sigma_{f,\text{comp}}$ , MPa
NP	74.3	60.7	— 72.1
PL	48.1	45.4	— 42.8
PT	60.0	52.5	— 62.7
PS	58.9	53.1	— 59.1

PL材(PL2)は $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $N = 9.16 \times 10^5$  cycleで疲労き裂進展量 $\Delta a=198 \mu\text{m}$ であり, NP材(NP1)は $K_{\max}=0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $N = 1.0 \times 10^4$  cycleで $\Delta a=241 \mu\text{m}$ である.

最後に, 破断面における微視的検討(X-ray2)を行なうため, PL材(PL1)およびPS材(PS1)を $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で試験を行ない, 破断に至ったものを準備した. それぞれの破断繰返し数はPLおよびPS材に対し,  $N_f = 3.0 \times 10^5$ ,  $N_f = 2.48 \times 10^5$ であった. ここでの試験はすべて開放(Open)条件で行なった.

また, 繰返し荷重による破壊と静的荷重における破壊の違いを考察する

ため、第3章で示した4点曲げ破壊試験で破断した試験片についてもX線観察を行った。試験片の破壊の条件は表5-2に示す。表中には破断時の公称応力と、荷重-ひずみの非線形解析を行って求めた引張側および圧縮側の真破断応力を示した。

### 5.2.3 SEMによる疲労き裂の観察

疲労き裂進展経路を観察するために、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM JOEL JSM-6330F) で疲労試験中断試験片の側面観察を行なった。後述の表面形状AFM観察用試験片と併用するため、蒸着等の処理は行なわず、加速電圧を4 kVに設定して観察を行なった。

### 5.2.4 疲労き裂近傍および破面のX線観察

疲労き裂近傍における残留ドメインスイッチングを測定するためにX線回折法を採用した。研究室レベルのX線回折装置では測定領域を100  $\mu\text{m}$ 程度まで絞ると十分な回折強度を得ることが出来ない。したがって、測定には高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (Photon factory : PF) のシンクロトロン放射光のビームラインBL-3Aを用いた。このビームラインは4-10 keVの単色X線を取り出すことができ、回折面に最適な任意のエネルギーレベルを選択して測定することが可能である。

本項では、イメージングプレート (Imaging plate : IP) を用いて回折リングを取得し、画像処理によって回折プロフィールを作成し、回折強度比によって残留ドメインスイッチングの検討を行なった。イメージングプレートを使用した測定環境の概要を図5-1に示す。放射光はイメージングプレートを中央に空けられた穴を通り、試験片に照射される。通常のX線回折と同様に、以下に示すブラッグの回折条件

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (5-1)$$

を満足する結晶より回折が得られる。ただし、 $\lambda$ はビーム波長、 $d$ は格子面間隔、 $\theta$ は回折角である。

本測定では、放射光入射が試験片に対して垂直入射であるため、試験片表面と $(90 - \theta)^\circ$ の角度を有する結晶面からの回折が記録される。このとき回折リング半径 $R$ は

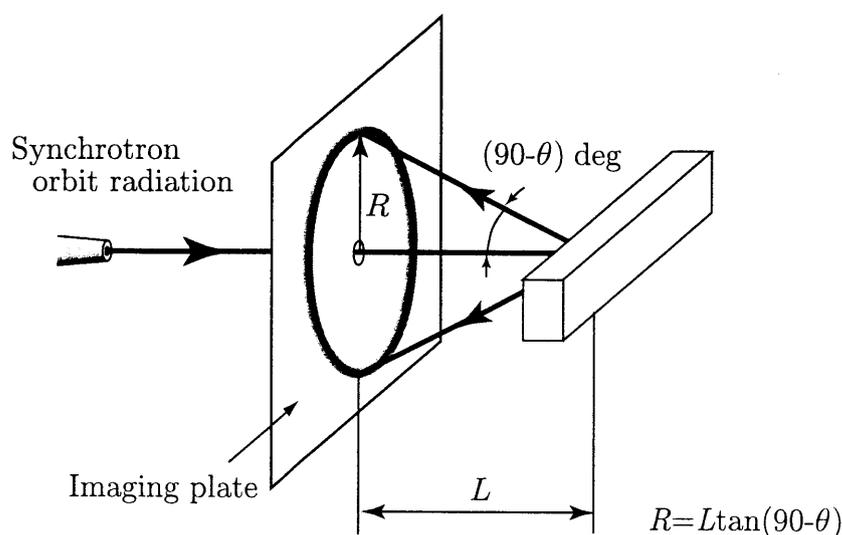


Fig. 5-1. Schematic of imaging plate method.

$$R = L \tan(90^\circ - \theta) \quad (5-2)$$

となる．加速器リングより得られる放射光を二つのミラーを用いて収束させ、直径 $100 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ のコリメータによって照射域を決定した．測定条件は波長 $\lambda = 0.2002 \text{ nm}$ 、IPと試験片との距離は $L = 80 \text{ mm}$ である．

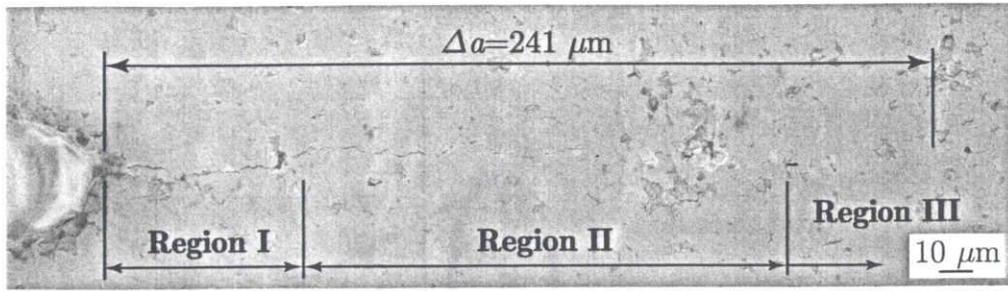
### 5.2.5 疲労き裂近傍でのAFM観察

疲労き裂進展過程においてき裂先端における微視的变化を観察するため、荷重負荷時におけるレプリカを採取した．採取は、最小負荷荷重 $P_{\min}$ 、平均負荷荷重 $P_{\text{mean}}$ 、最大負荷荷重 $P_{\max}$ およびこれらの中に2点ずつを負荷過程、除荷過程について行なった．採取したレプリカをAFM（Seinko Instruments製SPA300）を用いてき裂先端近傍を詳細に観察し、負荷サイクル過程における損傷の観察を行なった．

## 5.3 実験結果および考察

### 5.3.1 SEMによる疲労き裂の微視的検討

疲労き裂進展後に疲労試験を中止し、SEMで試験片の側面を直接観察した．最もき裂伝ば抵抗の高かったNP材(NP1)、および最もき裂伝ば抵抗の低



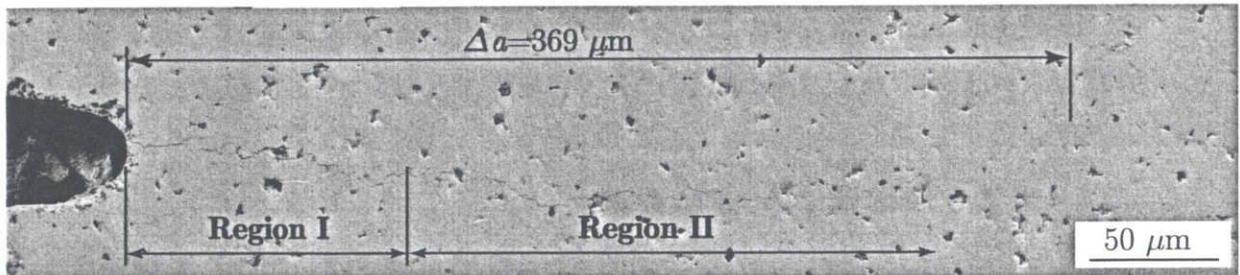
(a) SEM micrograph



(b) Sketch

Fig. 5-2. Fatigue crack propagation for NP specimens.

( $K_{\max} = 0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $N = 1.00 \times 10^4$  cycles)



(a) SEM micrograph



(b) Sketch

Fig. 5-3. Fatigue crack propagation for PL specimens.

( $K_{\max} = 0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $N = 1.00 \times 10^7$  cycles)

かったPL材 (PL3) での疲労き裂SEM写真とそのスケッチを, 図5-2と 5-3に示す. NP1は  $N = 1.00 \times 10^4$ , PL3N =  $1.00 \times 10^7$ での観察である. またNP材, PL材に対応するき裂進展曲線は前章の図4-3と図4-16である.

NP材においては進展挙動が各領域 (第I領域~第III領域) において異なっている. 第I領域では, 一本のき裂が直線的に進展している. この第I領域においても初期の領域では粒内を進展しているようであるが, 第I領域後期には粒界を進展しているような若干の屈曲を伴いながら進展している. 第II領域では粒界を進展しながらき裂が大きく屈曲しており, 直線距離に対する進展距離がかなり長くなっている. 領域後期に至っては, 分岐き裂が発生しており, 分岐き裂発生に伴って生じたと思われる粒子の脱落を観察した. このような進展経路拡大のためにき裂先端の進展推進力が増大したにも関わらず, き裂進展速度が増加しなかったものと考えられる. 第III領域では, 小さな屈曲を伴っており粒界を進展していると考えられるが, 第II領域後期に見られたような分岐き裂の発生は確認できず, 進展速度が増加している領域であるということが側面観察からも推察することができる.

一方PL材では, き裂進展全経路が全体的に湾曲を伴っているものの, 一本の疲労き裂が進展しており[4], 各領域おける差異は大きくなくき裂の分岐などは認められなかった. また, NP材で観察できたき裂進展に伴う粒子の脱落等の表面損傷も発生していなかった. つまり, PL材に加えられた外力負荷は分岐によるき裂先端遮蔽効果が小さいため, き裂進展速度が速くなり, 疲労寿命が短くなると考えることができる[5]. 全般的に, 分極処理の差異によって外部負荷エネルギーを消費する変形が異なるため, き裂の進展経路が異なり進展抵抗に影響を与えていると考えられる[6-9].

### 5.3.2 X線によるドメインスイッチングの評価

#### 5.3.2.1 X線回折図形の平均化

IP測定によって平滑材の4.0 × 26.0 mmの面 (L-T面) より得られる回折図形を図5-4に示す. (a)は非分極材であるNP材, (b)は長さ方向に分極処理を行なったPL材である. 3重の円が確認できるが, 一番外側は回折図形中心を特定するために使用す銀粉末 (Ag-powder) の回折環である. 一番内側が400回折, その外側が自発分極方向である004回折である. PL材での400回折が

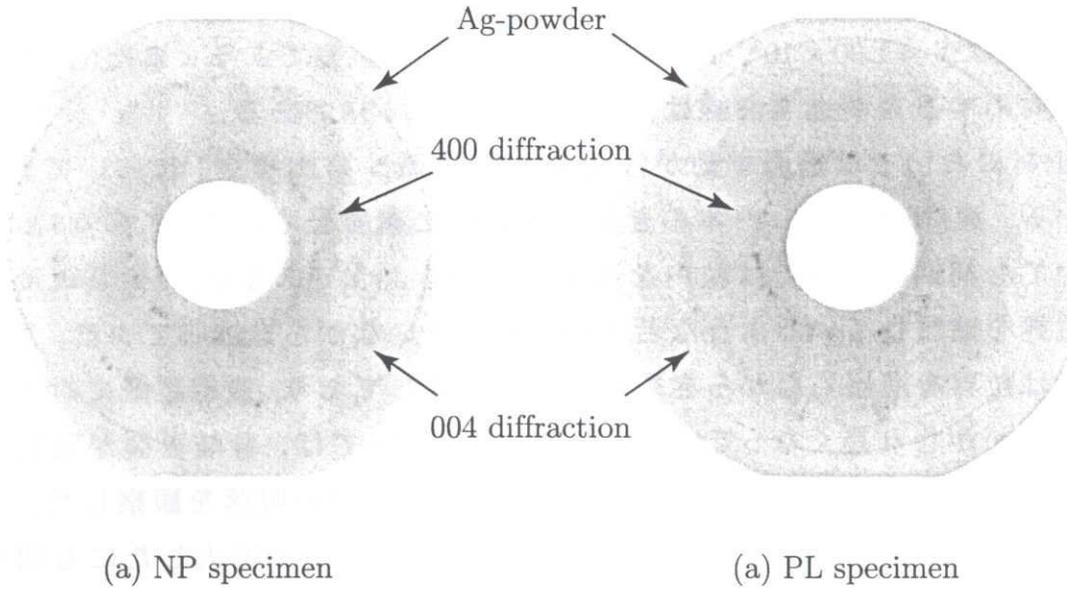


Fig. 5-4. Debye Scherrer ring obtained from smooth specimens.

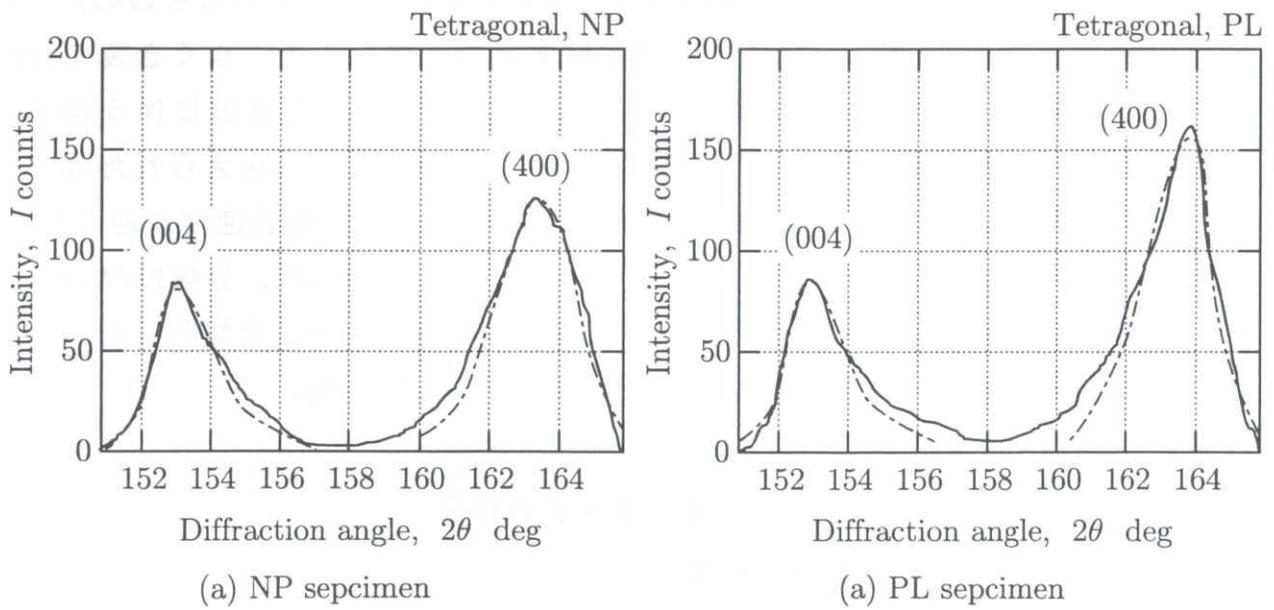


Fig. 5-5. Diffraction profiles of smooth specimen surface obtained by imaging plate method.

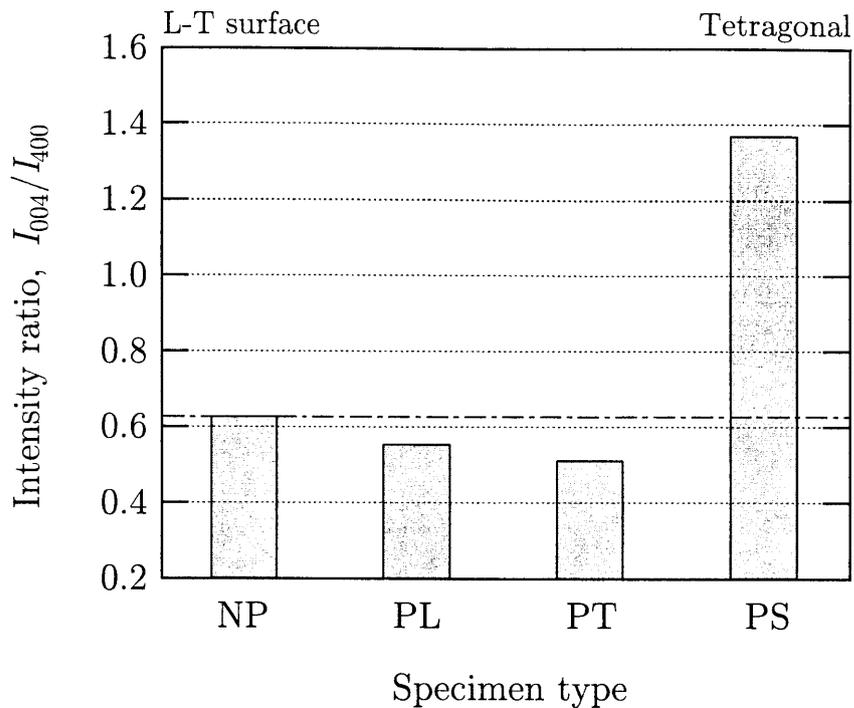


Fig. 5-6. Intensity ratio of poled specimen.

NP材に比べ、若干鮮明になっているように見られるが、画像として確認を行なっても違いを明確に知ることは困難である。そこで、まず鮮明な銀粉末の回折図形によって回折中心を定める。続いて、決定した中心よりある一定の半径で、画像によって得られる諧調を円周 $2\pi$ に渡って積分を行なう。このようにして、回折角と平均化された強度の関係を得た。

このようにして得られたX線回折図形の平均化プロフィールを図5-5に示す。PL材からのプロフィールは400回折のピーク強度が強く、試験片法線方向には自発分極方向の[001]方向に垂直な[100]方向が配向していることがわかる。つまり、分極方向の長手方向に[001]方向がスイッチングしていることを示している。これらのプロフィールより各ピークの積分強度を求め、ドメインスイッチングのパラメータである強度比 $I_{004}/I_{400}$ の算出を行なった。

図5-6に各分極方向の平滑試験片の強度比( $I_{004}/I_{400}$ )を示す。測定面はすべてL-T面(図2-1参照)である。NP材に対して、PS材は試験片法線方向に[001]方向が強く配向していることが分かる。一方、PT材とPL材は面内における違いしかないので、あまり差は認められなかったが分極電圧の高いPT材のほうが若干、配向性が良いようである。またPL, PTともにNPより小さな値

を示した。以上の回折図形の平均化手法により、ドメインスイッチングを評価することが可能であることが確認できた。そこで、この手法を用いて以下の検討を行った。

### 5.3.2.2 疲労き裂前方のX線観察

測定試験片はPL材 (PL3) で  $K_{\max}=0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  でき裂長さが  $369 \mu\text{m}$ , NP材 (NP2) で  $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  でき裂長さが  $50 \mu\text{m}$  のき裂材である。き裂前方において測定を行なったが、測定箇所は切欠き先端、疲労き裂先端、試験片中立面、試験片背面付近である。測定波長、試験片とIPとの距離および回折面は前項の平滑材での条件と同様であり、回折強度比  $I_{004}/I_{400}$  をドメインスイッチングを表わすX線パラメータとして求めた。測定領域は直径  $100 \mu\text{m}$  である。

図5-7にPL材での結果を、図5-8にNP材での結果を示す。図中には測定領域の大きさを| |で示す。両測定材料ともに、き裂先端から離れるにつれて強度比は増加している。PL材では最も小さい値を示したのは、切欠き先端ではなくき裂先端であった。また、試験前の強度比と比較して圧縮側での変化が大きくなっており、分極方向と負荷方向が垂直関係にあった場合にはドメインスイッチングが生じやすく、かつドメインスイッチングの残留が多くなるという第2章で示した結果と一致している。

また、NP材ではき裂の進展量が小さかったため切欠き先端部とき裂先端部の測定が同一箇所となったため、3点で測定を行なった。負荷前の状態に比べて引張り側であるき裂先端の方が強度比に大きな変化を生じており、試験中にき裂による応力集中によってスイッチングが促進されていたことが推察できる。

以上のように、IPを利用してプロフィルの平均化を行うと、 $100 \mu\text{m}$  領域のドメインスイッチングの状況が適切に捉えられる。

### 5.3.2.3 疲労破面のX線観察

破面の測定試験片は  $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  で  $N_f = 3.00 \times 10^5$  回で破断したPL材 (PL1) と、 $N_f = 2.48 \times 10^5$  回で破断したPS材 (PS1) であり、破断面より得られる回折プロフィルによって残留ドメインスイッチングについて検討を行なった。測定条件、回折面は前項と同一条件である。放射光照射領域は、前項と

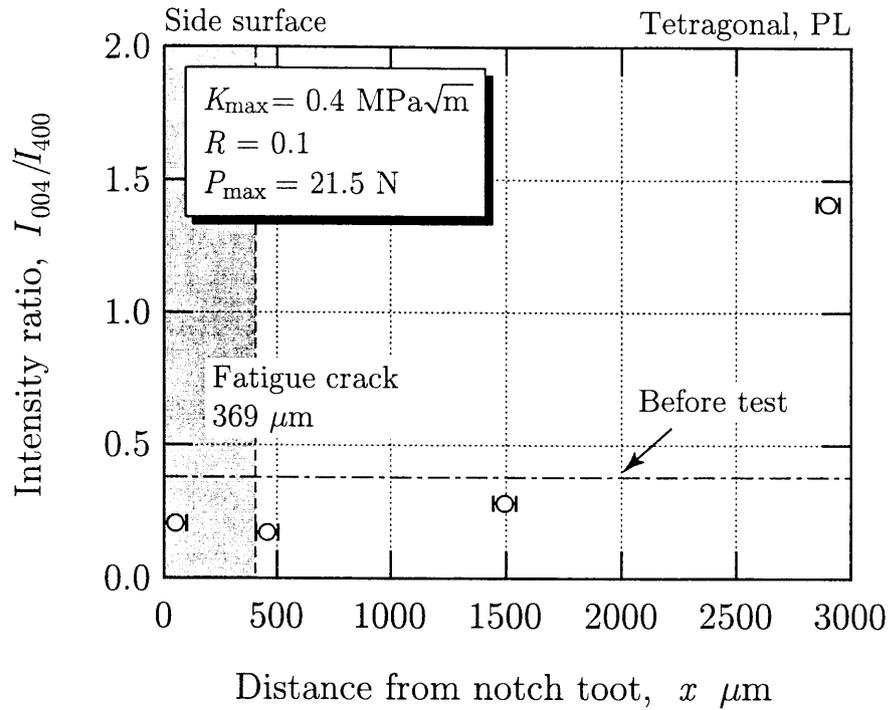


Fig. 5-7. Change of intensity ratio with distance from notch root for side surface of PL specimen(PL3).

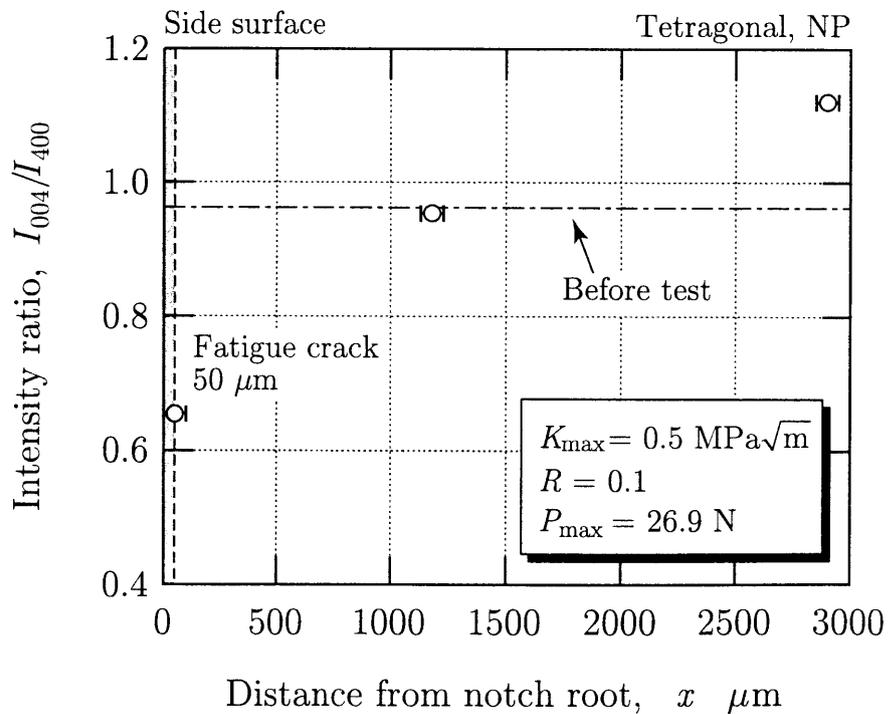


Fig. 5-8. Change of intensity ratio with distance from notch root for side surface of NP specimen(NP2).

同じ直径100  $\mu\text{m}$ で行なったところ，十分な回折強度が得られなかった．そのため，直径500  $\mu\text{m}$ で測定を行なった結果も合わせて示す．測定位置は，それぞれ第I領域，第II領域，第III領域および背面付近の計4箇所である．

図5-9にPL材の結果を示す．図中には照射域の大きさを|—|で示す．図5-9における照射領域直径100  $\mu\text{m}$ と500  $\mu\text{m}$ の結果を併せて検討すると，強度比の最大値は第II領域から第III領域にかけて存在していることが推察できる．第II領域はき裂進展速度が低速な領域であるために繰返し負荷によって，残留ドメインスイッチング蓄積されるれているため[10]，高速度域である第I領域よりも残留ドメインスイッチングの程度が大きくなったものと理解できる．また，未破断試験片における圧縮側ではかなりの残留スイッチングが測定されたが，破断面においては引張り側である切欠き先端部と比較して，それほど大きな違いは観測できなかった．これは，圧縮側であっても最終破断時には引張りひずみが生じることによって破断するため，疲労試験中に誘発されていたドメインスイッチングが最終破断時に解消されてしまったものと考えることが出来る．

図5-10にPS材の結果を示す．PS材での強度比の最大値は第II領域初期で存在すると推測できる．やはり，PL材と同様にき裂進展が遅い領域でのスイッチングの蓄積によると考えられるが，PL材との大きな違いは，PL材では第I領域と第III領域終了時での強度比がほぼ一致していたにも関わらず，PS材では第I領域での強度比がかなり大きな値を示した．これは，PS材はき裂発生までにかかなりのスイッチングが生じていることと，き裂発生時の進展速度が第III領域終了時と比較してかなり低速であることに起因していると思われる．不安定破断面での残留ドメインスイッチングはPL材と同様に最終破断時に解消されたと考える．

このように残留ドメインスイッチングはき裂進展過程において，き裂進展速度と密接な関係を示しており，第4章で示したドメインスイッチングがき裂進展抑制効果として働いていることと関連付けることができた．

#### 5.3.2.4 曲げ破面のX線観察

疲労破面との比較のため，第3章で行なった平滑材の曲げ試験における破断面を前項の疲労破面でのX線観察と同一条件で測定を行なった．非分極材

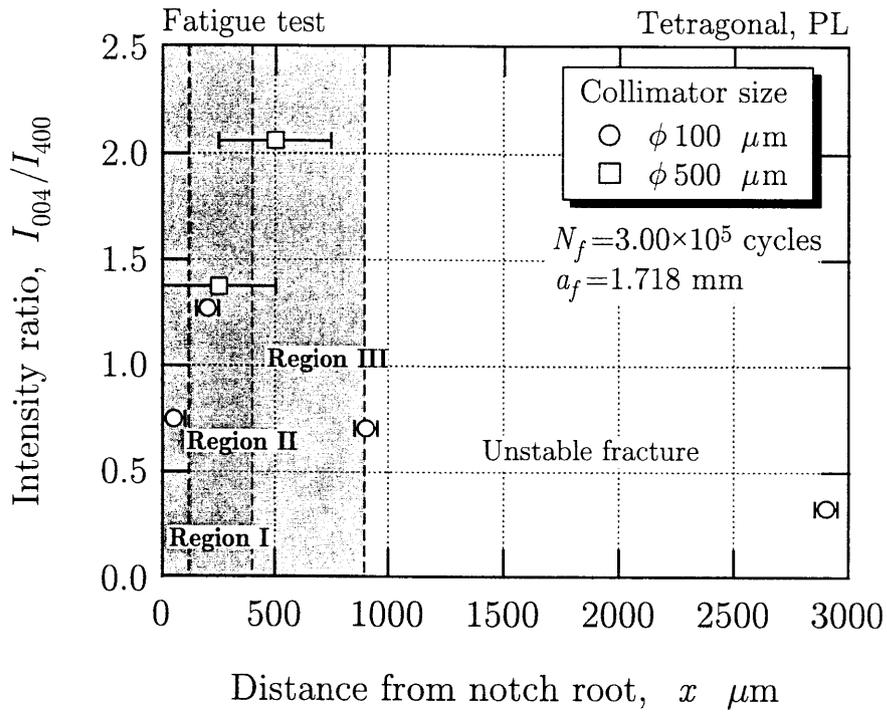


Fig. 5-9. Change of intensity ratio with distance from notch root on fracture surface of PL specimen(PL1).

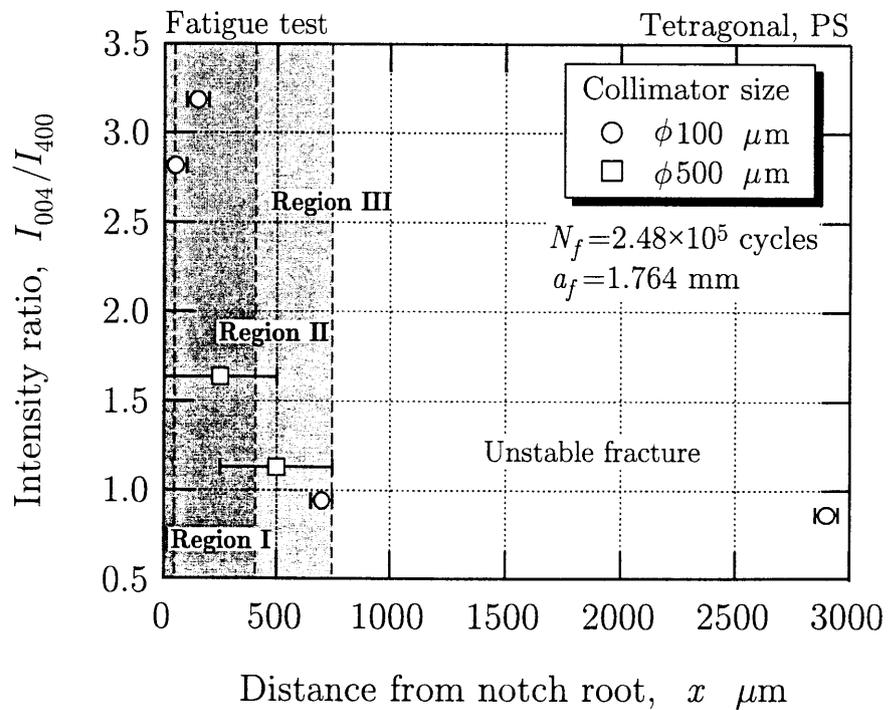


Fig. 5-10. Change of intensity ratio with distance from notch root on fracture surface of PS specimen(PS1).

(NP材) および分極材 (PL, PT, PS材) で圧縮側, 試験片中心部, 引張側の3箇所を観察した結果を図5-11~5-14に示す. 図中に示す $\sigma_{f,ten}$  および $\sigma_{f,com}$  は破断時における引張および圧縮最表面における真応力である. 測定領域が直径100  $\mu\text{m}$ では, 引張面から離れると回折強度比 ( $I_{004}/I_{400}$ ) がすべての試験片において減少しているのに対し, 直径500  $\mu\text{m}$ の領域測定では, NP材のみ異なる結果を示した.

NP材においても直径100  $\mu\text{m}$ の測定では圧縮側の強度比が引張側より小さな値を示しているため, 曲げ荷重を加えている際には他の試験片と同様に試験片幅方向に自発分極軸である[001]方向が配向しており, 破面観察で考察すると $I_{004}/I_{400}$ が小さな値になると予測が出来る. しかしながら, 破面を形成する際には必ず引張の荷重がかかるため長さ方向にスイッチングが生じようとする. 分極材より非線形性の程度が大きくドメインスイッチングが誘起されやすいNP材においては, き裂の進展速度とドメインスイッチング追従速度の相対関係より, 試験片の圧縮側の内部においてスイッチングが生じたため, 他の試験片と異なった傾向を示したのではないかと考えられ, 再測定によって詳細に検討する必要がある. PL材およびPS材を疲労試験での破断面と比較して, 引張軸, 中立面, 圧縮側における強度比は単調に減少している. これより, 疲労試験中にはき裂先端での応力集中によってスイッチングが引張側に集中していたが, 曲げ試験中では引張破面でもスイッチングの程度が小さい.

### 5.3.3 AFMによるき裂先端近傍の微視的観察

測定は最もき裂伝ぱ抵抗の最も低かったPL材 (PL2) と, 高かったNP材 (NP1) の開放(Open)状態で疲労き裂を第II領域まで進展させた試験片で行なった. PL材は $K_{\max}=0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で切欠き底からのき裂進展量は $\Delta a = 0.198 \text{ mm}$ , NP材は $K_{\max}=0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で $\Delta a = 0.241 \text{ mm}$ である.

まず, PL材について示すが図5-15のように十分に疲労き裂が進展した試験片において, 1サイクル分の荷重負荷過程において採取したレプリカを詳細にAFMで観察した.  $P_{\max} = 26.8 \text{ N}$ におけるAFM像を図5-16に示す. いま, き裂先端において白い領域があるが, これはき裂先端近傍で試験片にくぼみが生じていることを示している.  $P = P_{\min} = 2.68 \text{ N}$ で取得したレプリカを観察

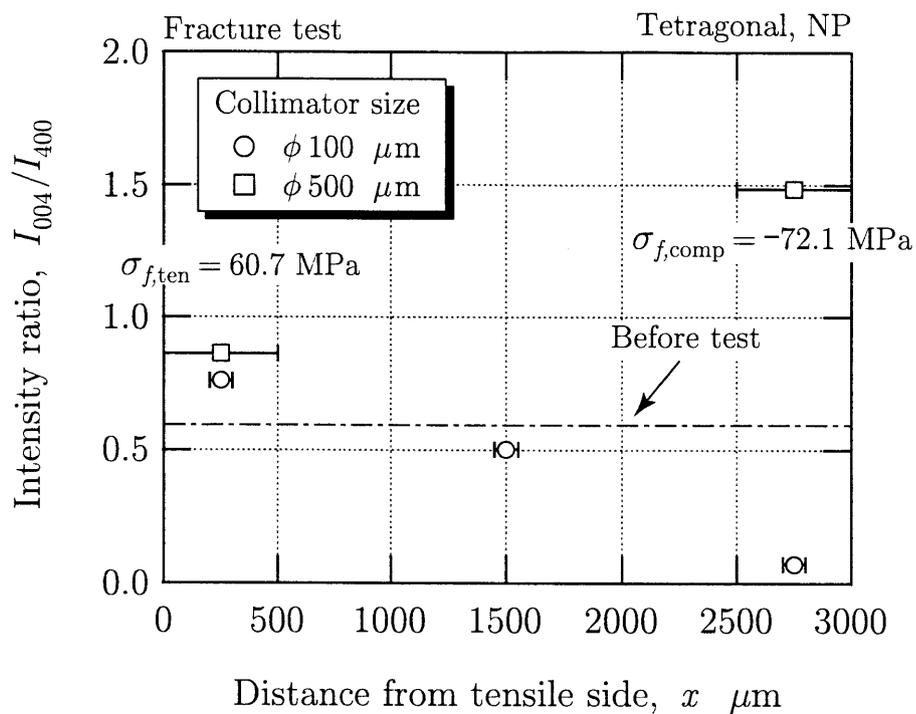


Fig. 5-11. Change of intensity ratio in fracture surface of NP specimen for bending test.

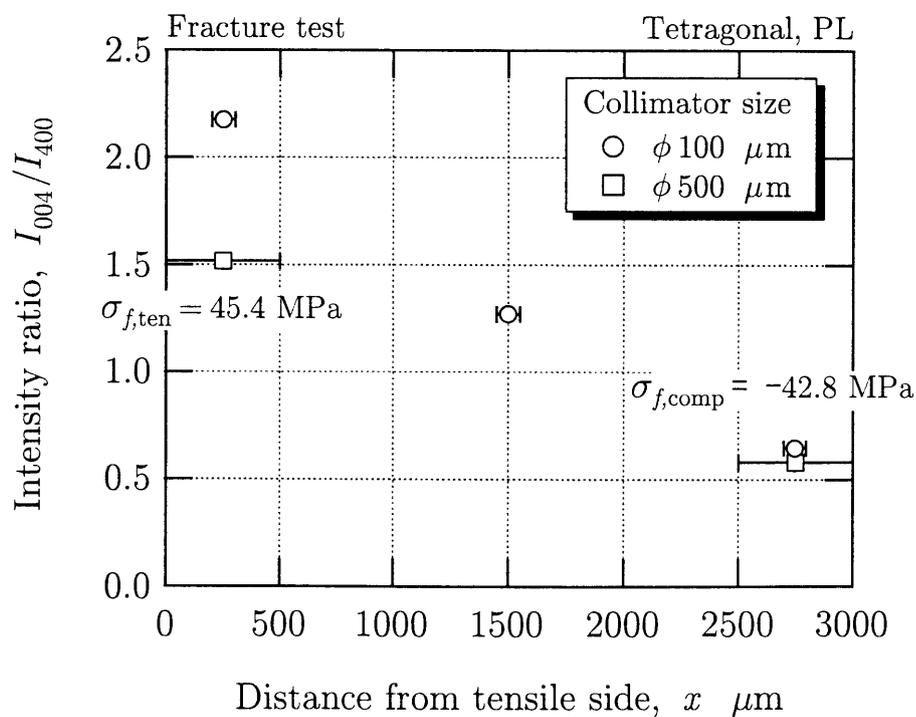


Fig. 5-12. Change of intensity ratio in fracture surface of PL specimen for bending test.

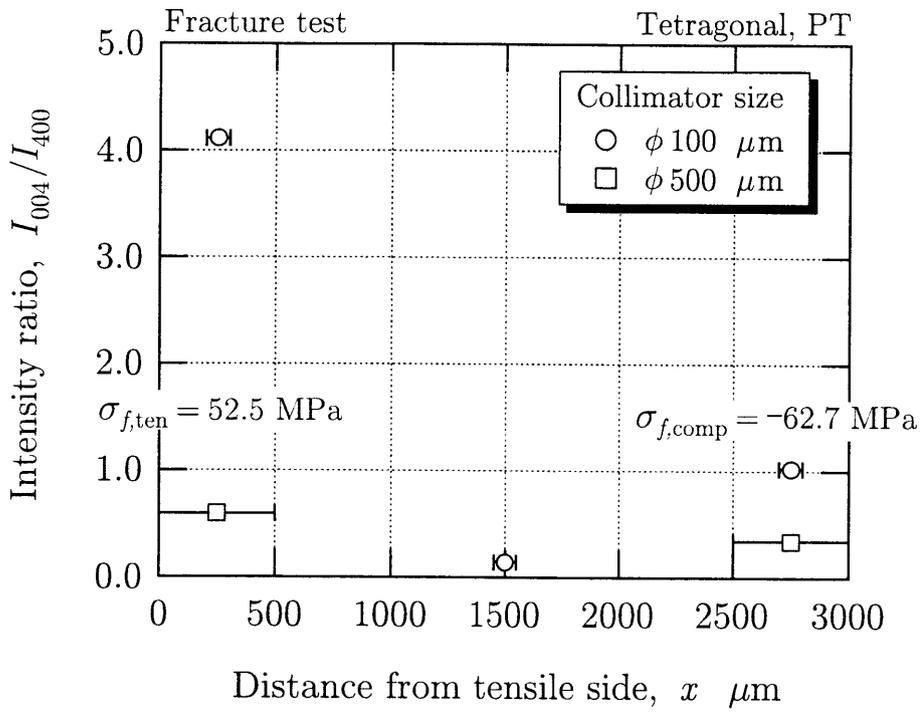


Fig. 5-13. Change of intensity ratio in fracture surface of PT specimen for bending test.

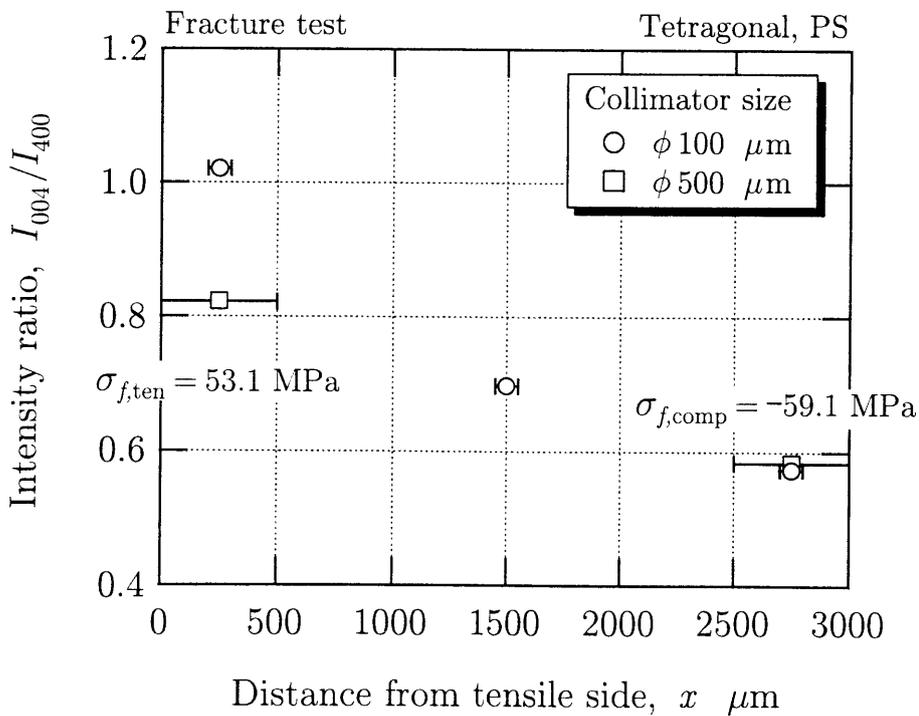


Fig. 5-14. Change of intensity ratio in fracture surface of PS specimen for bending test.

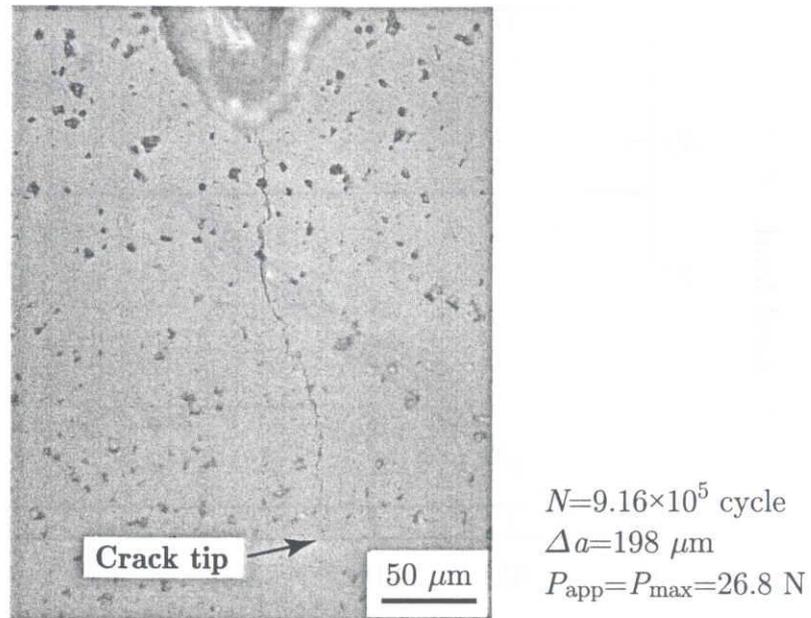


Fig. 5-15. Image of optical microscope for fatigue crack of PL specimen.

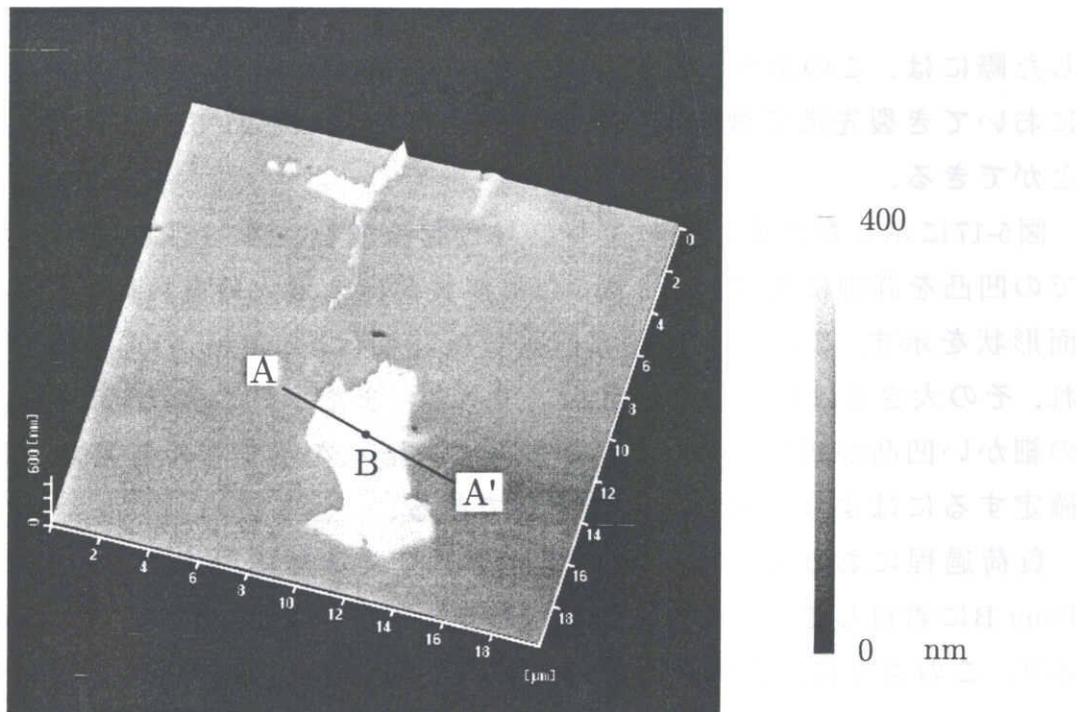


Fig. 5-16. AFM image near fatigue crack tip for PL specimen.

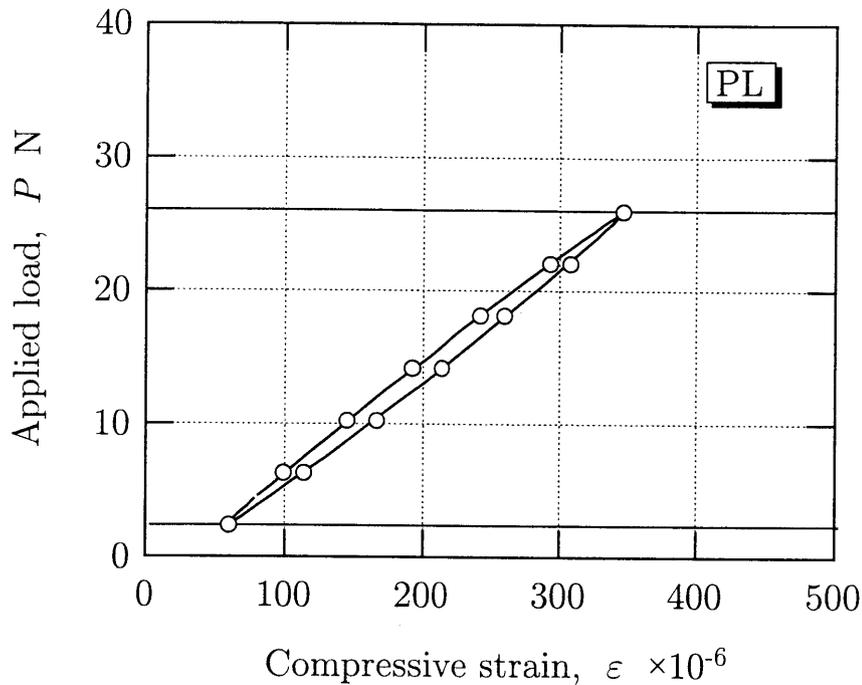


Fig. 5-17. Relation between applied load and compressive strain under cyclic test for PL specimen.

した際には、このようなくぼみは生じていなかった。したがって、負荷過程においてき裂先端で微視的な構造変化が引き起こされていると推察することができる。

図5-17に示した○印においてレプリカを採取し、図5-16におけるA-A'線状での凹凸を詳細に検討した。図5-18に無負荷時と最大荷重負荷時における断面形状を示す。このように最大荷重負荷時には約300 nmのくぼみが形成され、その大きさは粒子の大きさ相当である。また、くぼみの中に1  $\mu\text{m}$ オーダの細かい凹凸が観察され、これがドメイン形状を示すものと考えられるが、確定するにはより詳細な検討が必要である。

負荷過程における表面形状の変化をより詳細に検討するため、図5-16のPoint Bに着目して、荷重と表面形状の変化の関係をまとめたものを図5-19に示す。このように、負荷初期段階においては表面形状の変化は見られず、平均荷重  $P_{\text{mean}}$  を負荷したときに初めて大きな形状変化を示した。荷重初期段階において結晶中に弾性ひずみが生じていることが推測できるが[11]、本測定では各荷重下における試験片表面に基準点を設定しているため、試験片全

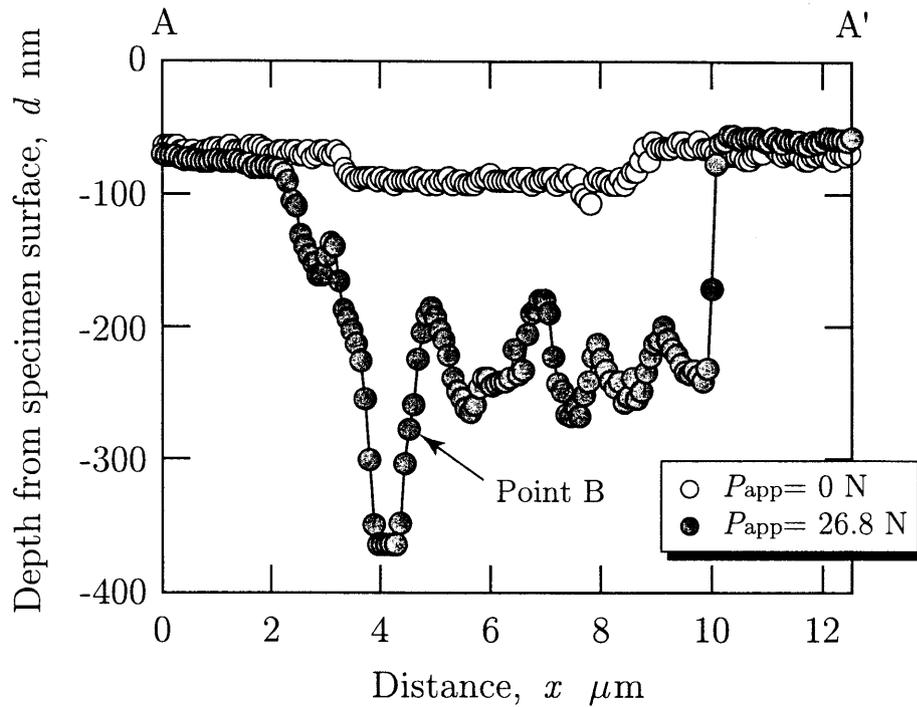


Fig. 5-18. Change of surface topography near crack tip of PL specimen with applied load.

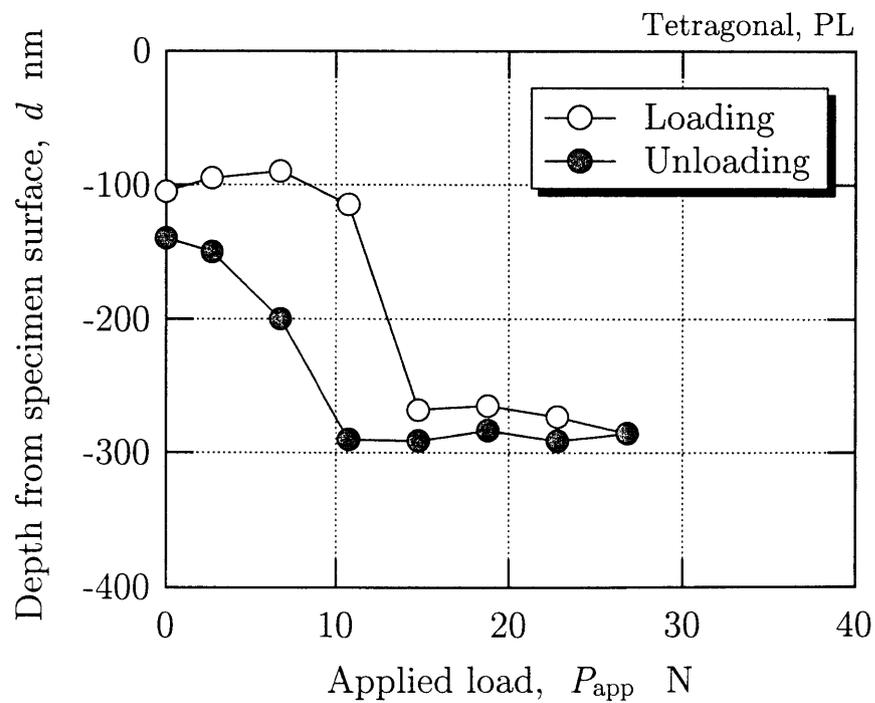
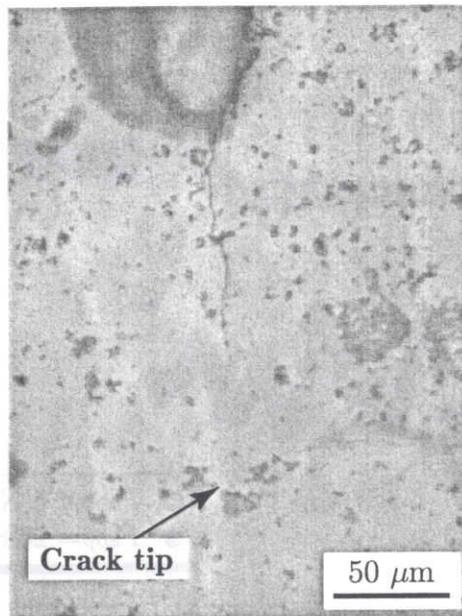


Fig. 5-19. Change of depth at point B in PL specimen with applied load.



$N=1.0 \times 10^4$  cycle  
 $\Delta a=241 \mu\text{m}$   
 $P_{\text{app}}=P_{\text{max}}=38.1 \text{ N}$

Fig. 5-20. Image of optical microscope for fatigue crack of NP specimen.

体に導入されるひずみを検出することはできないため、初期の形状変化を観察することが出来なかった。その後、さらに荷重を加えてもあまり変化は見られず最大荷重  $P_{\text{max}}$  に至った。除荷過程においても負荷過程と同様の荷重下において観察を行なった結果、負荷過程での形状変化を示した荷重より、少し小さな荷重になった際に、くぼみが小さくなった。しかしながら初期状態にまでは戻ることはなく、若干くぼみが大きくなった。最低荷重  $P_{\text{min}}$  を加える際に、すでに若干のくぼみがあったことから、繰返し荷重を加えることにより変形が蓄積されていくことが明確である。この荷重による形状変化は、き裂先端部の応力集中部のみで生じていることから、き裂先端の結晶粒が引張り荷重によって、単位格子において長軸である  $c$  軸が試験片長手方向にドメインスイッチングを起こしたためだと推察できる。この形状変化の様相は、単結晶における変化に酷似している。PL材ではすでに試験片長手方向に分極処理が施されているため、応力集中部の極小さな領域でしかこのような形状変化は観察できなかった。

続いて、NP材について同様の観察を行なった。観察領域は図5-20のき裂先端部であり、疲労き裂長さは  $\Delta a = 241 \mu\text{m}$  である。図5-21に  $P_{\text{max}} = 38.1 \text{ N}$  におけ

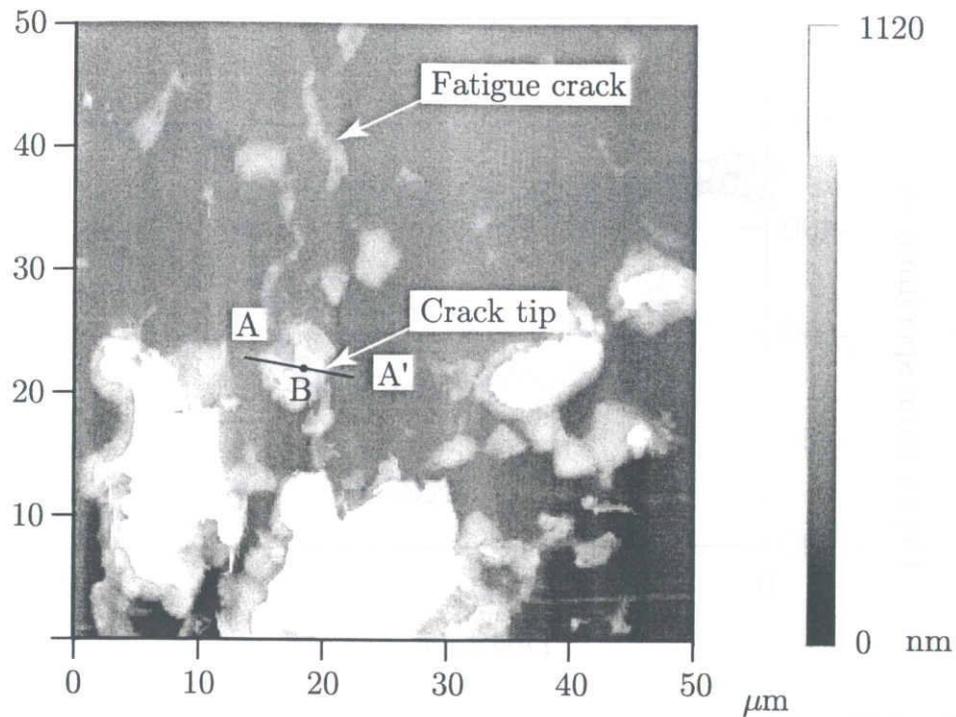


Fig. 5-21. AFM image near fatigue crack tip for NP specimen.

るAFM像を示す。PL材とは異なり、き裂先端部の広い領域においてかなりの凹凸が観察できる。起伏が大きいため平面図で示す。

図5-21のA-A'線状における凹凸形状を図5-22に示す。最大で約1000 nm変形しており、PL材よりドメインスイッチングが生じやすい試験片であることは表面形状よっても容易に理解することができる。また、き裂の近傍においても形状変化が生じているが、これらのくぼみは無負荷の状態でも少し存在しており、これまでの繰返し荷重によって蓄積された変形だと考えられる。試験前における観察では表面は平滑であったため、疲労試験中に生じた損傷であることは明確である。これは、NP材におけるドメインスイッチングが残留しやすいという点でX線回折法や放射光によって得られた結果と一致している。

ヒステリシスループおよび荷重に対するPoint Bでの形状変化を図5-23, 5-24に示す。このように、疲労き裂先端での損傷は最大負荷荷重の直前に発生した。これはPL材でのき裂先端粒子に比べてスイッチングに必要な駆動力

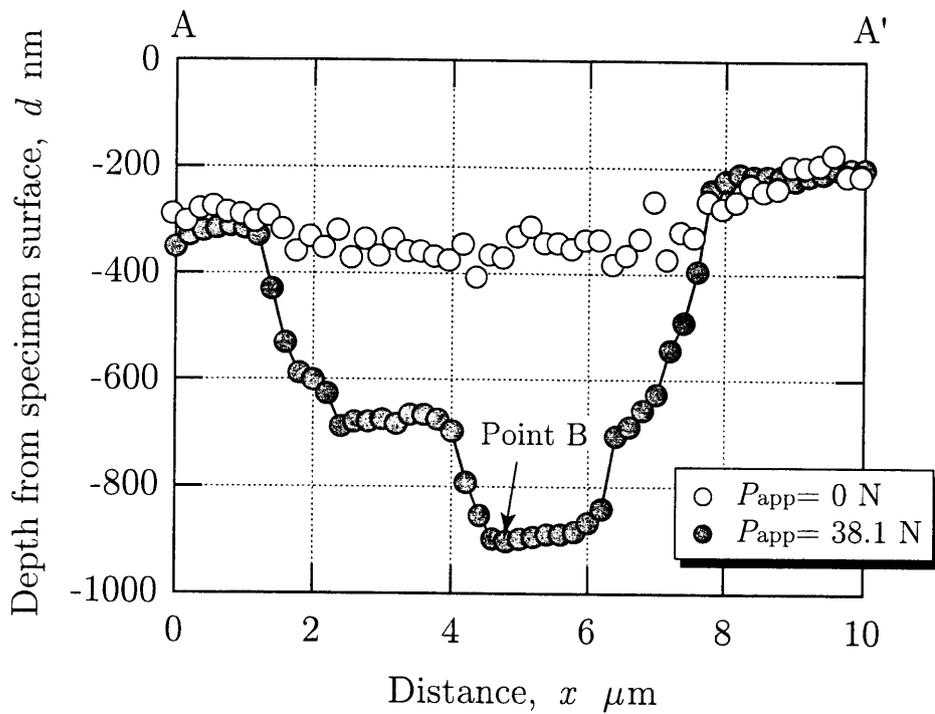


Fig. 5-22. Change of surface topography near crack tip of NP specimen with applied load.

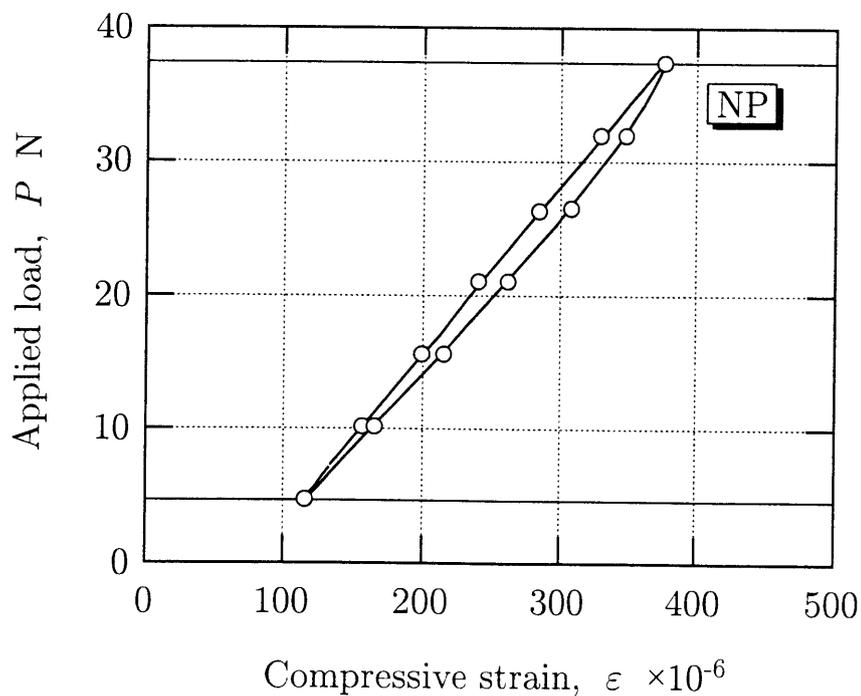


Fig. 5-23. Relation between applied load and compressive strain under cyclic test for NP specimen.

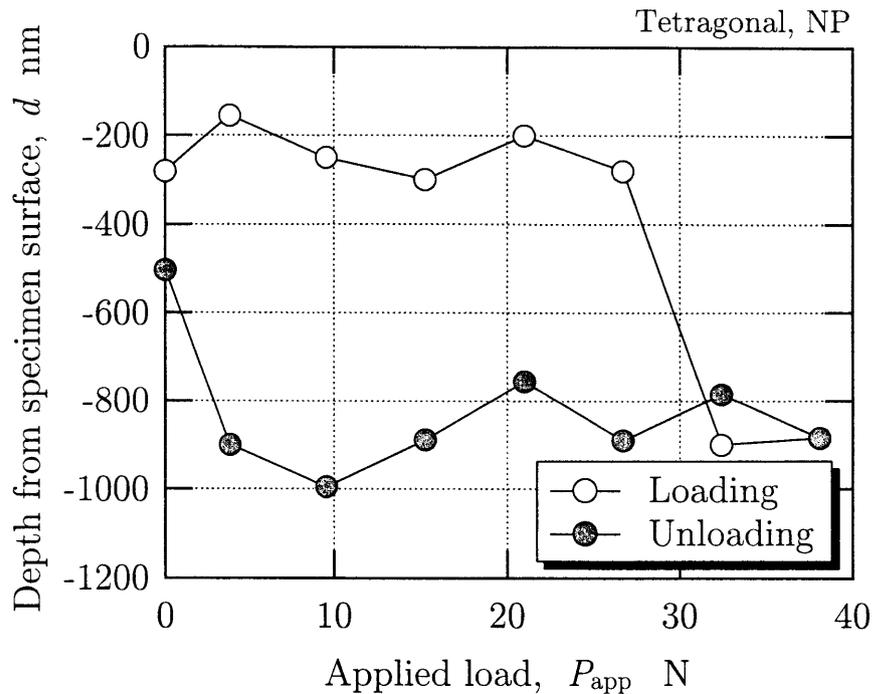


Fig. 5-24. Change of depth at point B in NP specimen with applied load.

が大きかったためだと考えることができる。このようにスイッチング駆動力が大きかったドメインが一度スイッチングを起こすとその状態で安定状態となるため、再び元の方位に戻すには同等の駆動力が必要となる。したがって、除荷過程で $P_{min}$ 付近まで荷重を低下させないと負荷過程と逆方向のスイッチングを起こすことができない。試験片では除荷という過程ではあるが、スイッチングして長手方向に単位格子の長軸が配向したドメインでは圧縮荷重が印加されていることに相当する。このために再び $90^\circ$ スイッチングを起こし初期の配向に戻るが、き裂面の破面接触、圧縮・引張り面のバランスによってき裂先端でのひずみ場が開放されず逆スイッチングを起こさなかったドメインが図5-21のように残留損傷として現れているものと考えられる。

以上のように、繰返し荷重での負荷・除荷過程において応力集中部である疲労き裂先端近傍ではひずみゲージで出力されているひずみ値よりかなり大きなひずみ振幅が生じており、疲労損傷が蓄積されていくことが予測できる。また、材料による違いは疲労進展抵抗が高い試験片ほどき裂先端での形状変化は大きく、ドメインスイッチングによってき裂進展を抑制している。しかしながら損傷の程度が大きいため一度進展速度が増大すると高速

度側で進展するものと考えられる。このようにAFMは、き裂先端でのドメインスイッチングの定量測定に非常に有力な手法であり、今後の疲労き裂進展挙動の解明に実験的手法として貢献することが期待できる。

#### 5.4 結 言

本章では、正方晶PZTの分極処理をしていない試験片 (NP) および 3 種類 (PL, PS, PT) の方向に分極した試験片での疲労き裂進展の様相、疲労き裂先端近傍の微小変形および曲げ試験破面の構造変化をSEM, X線およびAFMにより観察を行なった。主な結果を以下にまとめる。

(1) NP材の疲労き裂のSEM側面観察により、第II領域では、き裂進展したことによるき裂先端での進展推進力の増大するにも関わらず、分岐き裂の発生に伴うき裂進展分岐の拡大によって進展速度の上昇がなかったものと考えられる。また、分極方向と負荷ひずみ方向が同一なPL材では分岐き裂の存在はなく、き裂先端が遮蔽効果が小さいために進展速度の抑制機構が働かず、短寿命になったと考えることができる。

(2) 疲労き裂前方領域においてX線観察を行なった結果、負荷前の状態と比較して引張側であるき裂先端の方が圧縮側より回折強度比 ( $I_{004}/I_{400}$ ) の変化が大きく、試験中にき裂による応力集中によってドメインスイッチングが促進されていたことが推察された。

(3) 疲労試験で最終破断にした破面と疲労き裂材のX線観察の結果、き裂進展中に蓄積された圧縮側のドメインスイッチングは、最終破断時に加えられる引張ひずみによって解消されていることが分かった。PS材では第I領域での回折強度比 ( $I_{004}/I_{400}$ ) が大きな値を示し、き裂発生までにスイッチング蓄積されていたことが明確になった。

(4) 疲労き裂先端に着目してAFM観察した結果、荷重負荷過程においてき裂先端で、ドメインスイッチングが生じやすい領域が形成されることが明確に分かった。ドメインスイッチングの生じやすいNP材ではこの領域が広く、また除荷した際に負荷過程に生じた損傷がすべて解放されることはなく、き裂先端部に凹凸が残留していた。

## 参考文献

- [1] T. Yamamoto, K. Kawano, M. Saito and S. Omika, Surface and Domain Structure of Pure  $\text{PbTiO}_3$ , Mn-doped  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}\text{O}_3$  Single Crystals by Atomic Force Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 6145-6149.
- [2] C.-C. Chou and C.-S. Chen, Banded Structure and Domain Arrangements in  $\text{PbTiO}_3$  Single Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 5394-5396.
- [3] C. E. Zybilla, H. Boubekeur, P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, E. Hartmann, F. Koch, G. Groos, B. Rezek, R. Bruchhaus and W. Wersing, Direct Observation of Single Domains in Poled (111) PZT ( $\text{PbZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ ) Films, *Surface Science*, **440** (1999), 221-230.
- [4] G. C. Sih and J. Z. Zuo, Multiscale Behavior of Crack Initiation and Growth in Piezoelectric Ceramics, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **34** (2000), 123-141.
- [5] K. Miura and M. Tanaka, Origin of Fatigue in Ferroelectric Perovskite Oxides, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1999), 2719-2725.
- [6] S. X. Mao, X. Li and X. Han, Toughening of Ferroelectric Ceramic under Polarization Switching, *Mater. Sci. Eng.*, **A292** (2000), 66-73.
- [7] H. Gao, T.-Y. Zhang and P. Tong, Local and Global Energy Release Rates for an Electrically Yielded Crack in a Piezoelectric Ceramics, *J. Mech. Phys. Solids*, **45-4** (1997), 491-510.
- [8] J. Z. Zuo and G. C. Sih, Energy Density Theory Formation and Interpretation of Cracking Behavior for Piezoelectric Ceramics, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **34** (2000), 17-33.
- [9] T. C. Wang, Analysis of Strip Electric Saturation Model of Crack Problem in Piezoelectric Materials, *International Journal of Solids and Structures*, **37** (2000), 6031-6049.

- 
- [10] J. M. Calderon-Moreno, F. Guiu, M. Meredith, M. J. Reece, N. McN. Alford and S. J. Penn, Anisotropic and Cyclic Mechanical Properties of Piezoelectric-Compression Testing, *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (1999), 1321-1324.
- [11] J. M. Calderon-Moreno, Stress Induced Domain Switching of PZT in Compression Tests, *Mater. Sci. Eng.*, **A315** (2001), 227-230.

---

## 第6章

### 結 論

本論文では，圧電セラミックスの中で最も汎用されているチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT),  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  を実験材料として用い，静的破壊および疲労破壊における微視構造変化についての検討を行なった．分極方向と破壊抵抗の検討を行なうため，試験片長さ方向，幅方向，高さ方向に分極処理を行なった試験片と，分極を処理をしていない試験片についての検討した．まず，非破壊評価法としてX線回折法を採用し，電気的負荷および機械的負荷によって生じる，格子ひずみとドメインスイッチングによって誘発されたひずみの分離を行い，ドメインスイッチングが変形，破壊に与える影響について検討した．さらに，分極処理が疲労強度に与える影響を4点曲げ疲労試験を行って検討し，走査型電子顕微鏡SEMおよび原子間力顕微鏡AFMによる詳細観察により疲労き裂先端部での微視構造の変化について考察した．ここでは各章で得られた主な結果について述べる．

第2章では，正方晶PZTに分極処理をすることによって導入されるひずみをX線回折法で測定し，ドメインスイッチングによって長軸 ( $c$  軸) が分極方向に配向することによって導入されるひずみが，全体ひずみの大部分を支配していた．機械的負荷による変形においても，格子ひずみに比べてドメインスイッチングに起因するところは大きい，電界的負荷時における  $\varepsilon_X/\varepsilon_T$  が 0.1 以下であるのに対して， $\partial\varepsilon_1/\partial\varepsilon_A$  が 0.5 程度であった．電界-ひずみ関係，応力-ひずみ関係におけるドメインスイッチングの影響の程度が異なることを

示した。また、分極方向に垂直方向に機械的負荷を加えた場合は、ポアソン比に相当する  $-\partial\varepsilon_3/\partial\varepsilon_1$  が 1.0 という大きな値であった。これは、容易にスイッチングする格子が多いため、 $\varepsilon_A$  に対する  $\varepsilon_3$  方向への変形が大きくなったためである。

第3章では、第2章と同じ正方晶PZTにおいて、非分極材および3方向に分極処理を行った試験片に対して4点曲げ試験を行い、機械的負荷における変形の変形非線形挙動について検討を行った。梁の断面にベルヌーイの定理を仮定して、解析することにより圧縮側および引張側の真応力  $\sigma_c$  および真応力  $\sigma_t$  を以下の式で表わせることを示した。

$$\sigma_c = \frac{\frac{dM}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)}(\varepsilon_c + \varepsilon_t) + 2M}{bh^2 \left\{ \frac{d\varepsilon_c}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)} \right\}}$$

$$\sigma_t = \frac{\frac{dM}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)}(\varepsilon_c + \varepsilon_t) + 2M}{bh^2 \left\{ \frac{d\varepsilon_t}{d(\varepsilon_c + \varepsilon_t)} \right\}}$$

ここで、 $M$  は負荷荷重より求める曲げモーメント、 $\varepsilon_c$  および  $\varepsilon_t$  は試験片表面に貼付したひずみゲージによって得られる表面ひずみであり、 $b, h$  は試験片の幅および高さである。

非分極材がもっとも非線形の程度が大きく、分極処理方向と負荷ひずみ方向が平行の試験片がその程度が小さかった。非線形性を示した試験片ほど、高強度であり、ドメインスイッチングが応力緩和機構として働いていることが示唆された。

第4章では、分極材および非分極材において4点曲げ疲労試験を行い、ドメインスイッチングによる疲労き裂進展抑制効果について検討を行った。さらに、電界を重畳させた条件で試験をおこない比較検討を行った。FEMを用いて、4点曲げ試験の変形を二次元で弾性解析し、き裂進展量とコンプライアンスの関係を求め、き裂進展量の検出法としてコンプライアンス法の提案した。疲労き裂進展過程において、き裂進展速度が低下する第I領域、進展速度が一定になる第II領域、再び進展速度が増加する第III領域の存在が明確となり、き裂進展初期にはき裂先端での進展抑制効果働いていることを

示した。繰返し数を破断繰返し数で無次元化して検討を行った結果、き裂進展初期の10%程度が第I領域、進展後期の10%程度が第III領域であり、大部分の第II領域での進展速度が疲労寿命を決定していると言える。分極方向と負荷ひずみ方向が垂直である試験においては、第I領域においてき裂の発生が認められず、き裂進展速度が低下する領域は明確に現れなかったが、第II領域および第III領域は同様の挙動を示した。つまり、き裂発生抑制効果は向上したが、長いき裂に対する進展抵抗は分極方向にさほど影響されない。

第5章では、疲労き裂近傍においてX線回折法およびAFMを用いて観察を行い、き裂進展におよぼすドメインスイッチングの影響について検討した。疲労き裂先端部においては、き裂形状による応力集中部の形成によってドメインスイッチングが促進されており、荷重を除荷した状態においてもドメインスイッチングの残留が認められた。分極方向と垂直方向に負荷ひずみが加えられていた領域における残留の程度が大きく、疲労試験中にドメインスイッチングが生じ易いことを容易に推察できた。疲労特性が最も良かった非分極材のき裂先端部では、繰返し荷重過程でに損傷領域が形成されており、き裂進展抵抗の増大にドメインスイッチングによる変形が多大な影響を与えていることを示した。

以上のように本論文では、圧電セラミックスとして最も汎用されているPZTをもちいて、分極処理が機械的強度に与える影響、および疲労強度特性についての検討を行い、ドメインスイッチングによる応力緩和が見かけ上の材料靱性を上昇させ、強度特性を向上させていることを明らかにした。第2章および第5章で採用したX線回折法は非破壊的な評価方法であることから、構造体に組み込まれたPZTの機能評価および余寿命評価等への応用など、実部材における信頼性評価手法としての適用が期待できる。しかし、ドメインスイッチングの定量的評価、塑性ひずみと弾性ひずみの分離などが課題として残されている。近年における、構造物使用の低コスト化の要求にともない、部材の長期使用が求められているが、脆性部材での破損予測は困難であり、十分な残存寿命を持って部材交換等をしているのが現状であるが、第3章で提案したコンプライアンス法では、コンプライアンスの変化がき裂進展挙動と対応しているため、部材の信頼性確保をしめす評価基準として利用できると期待できる。ドメインスイッチングの導入の容易さが、セ

ラミックスの弱点である低靱性を軽減する働きがあることを示したが、ドメインスイッチングの残留により電気および変位特性の劣化の程度が大きくなることが予想されるため、機能性材料としての圧電特性と材料強度特性のバランスが材料設計において重要となってくる。

## 謝 辞

本論文は名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期過程在学中に行った研究をまとめたものである。本研究を遂行および本論文を作成するにあたり親切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学大学院工学研究科田中啓介教授に心から感謝の意を表します。田中教授には研究に対する姿勢の御教授、研究の計画、進行段階において適切な御指導を頂き、また先生の並々ならぬ材料科学に対する豊富なご見識を、材料強度学において薄識であった著者に基礎から丁寧に御教授くださり、重ねて御礼申し上げます。

本論文を完成するにあたり名古屋大学大学院工学研究科田中英一教授ならびに大野信忠教授には、ご多忙の中にも関わらず本論文を審査頂き、かつ有益な御助言を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科 秋庭義明 助教授には実験手法から解析にいたるまで、研究における多くの場面で、有益かつ適切な御助言ならびに御指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科御厨照明技官には、治具等の設計および製作に際し、多大な御尽力を賜りましたことを、ここに深く御礼申し上げます。

株式会社デンソーセラミックス技術部 向井寛克氏、長屋年厚氏には、材料のご提供、さらに分極処理等に関する御助言、御助力を賜りました。これらをなくしては本研究を遂行をすることはできませんでした。また、ご多忙の中、著者の質問等に迅速に御回答くださりましたこと、心より感謝申し上げます。

財団法人ファインセラミックスセンター材料技術研究所河本 洋所長代理には、試験片の加工をはじめ、セラミックスに関する数多くの有益なる御助言を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

静岡大学工学部坂井田喜久助教授には、著者がセラミックスの研究に携わり始めたときから現在に至るまで、適切な御指導ならびに御助言を賜りました。心から感謝申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科木村英彦助手には、研究のみならず多岐にわたって終始変わらぬ御指導と多くの御助言を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。また著者が本論文を作製するにあたり、御協力と御支援を頂きました連続体工学講座の皆様ならびに諸先輩方に深く感謝申し上げます。