論文・Paper

イットリア部分安定化ジルコニアの疲労

芦塚正博・清原秀樹・石田英一・桑原 誠*・窪田吉孝**・月舘隆明**

(九州工業大学 金属加工学科
 *九州工業大学 自然科学教室
 **東洋曹達工業(株) 新材料研究所)

平均粒径が $0.4\ \mu\text{m}$ (Z 3 Y-I) と $1.0\ \mu\text{m}$ (Z 3 Y-II) の 3 mol% イットリアを含む部分安定化ジルコニアの疲労を測定した。20°C での動的疲労の測定より得られた Z 3 Y-I と Z 3 Y-II のき裂進展のパラメーター N は 40.8, 250°C での Z 3 Y-I の N 値は 50.5 となった。一方, Z 3 Y-II の 250°C での N 値は 10.2 となり疲労現象が顕著であることが明らかになった。動的疲労のデータから平坂寿命を推測したところ, 室温では 600 MPa 以下の応力で, また 250°C で Z 3 Y-I の場合 500 MPa 以下の応力で長時間の使用が可能であることが分かった。Z 3 Y-II の場合, 250°C での静的疲労により実測した平均寿命は動的疲労の結果より推定した平均寿命より 4~6 倍長寿命であった。応力負荷速度が $0.301\ \text{MPa/s}$ と低い場合の動的疲労の測定で得られた Z 3 Y-II の破面には破壊起点近傍に疲労破面が観察された。静的疲労による 250°C での Z 3 Y-II の破面の引張り表向候には凹凸の激しい疲労破面が観察され, その領域は破断するまでの時間が長いほど広くなった。

(1985 年 7 月 15 日受付)

Fatigue Behavior of Y_2O_3 -Partially Stabilized Zirconia

Masahiro ASHIZUKA, Hideki KIYOHARA, Eiichi ISHIDA,
 Makoto KUWABARA, Yoshitaka KUBOTA* and Takaaki TSUKIDATE*

(Kyushu Institute of Technology
 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804)
 *Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

The fatigue behavior of 3 mol% Y_2O_3 -partially stabilized zirconia with average grain size of $0.4\ \mu\text{m}$ (Z 3 Y-I) and $1.0\ \mu\text{m}$ (Z 3 Y-II) was studied by measuring their strength as a function of stressing rate (dynamic fatigue) and time to failure under constant stress (static fatigue). The crack growth parameter (N) measured by the dynamic fatigue technique at 20°C was 40.8 and there was no difference between the fracture stress-stressing rate relationship of Z 3 Y-I and that of Z 3 Y-II. The N value of Z 3 Y-I at 250°C was 50.5 and the fracture stress-stressing rate relationship was similar to that of Z 3 Y-I and Z 3 Y-II at ambient temperature. On the other hand, the N value of Z 3 Y-II at 250°C was 10.2 and it was found that the fatigue resistance of Z 3 Y-II decreased markedly at 250°C in comparison with that at ambient temperature. Average lifetime of Z 3 Y-I and Z 3 Y-II predicted from dynamic fatigue data at 20°C was about 12 years at the applied stress of 600 MPa and about 20,000 years at 500 MPa, and lifetime of Z 3 Y-I at 250°C was 114 days at 600 MPa and 3,000 years at 500 MPa. It was found that it is possible to use Z 3 Y-I and Z 3 Y-II below the applied stress of 600 MPa at 20°C and Z 3 Y-I below 500 MPa at 250°C over a long period of time. On the other hand, the lifetime of Z 3 Y-II at 250°C was about 8 minutes at 500 MPa, and even if applied stress was lowered to 200 MPa, the lifetime merely extended to 4.7 months. The average lifetime of Z 3 Y-II measured by the static fatigue technique at 250°C was 4 to 6 times the lifetime predicted from dynamic fatigue data, and the N value obtained from static fatigue data was 10.7 and it was considered that its value is the same as that from dynamic fatigue. The fracture surface of Z 3 Y-I and Z 3 Y-II tested by dynamic fatigue technique at 20°C and that of Z 3 Y-I at 250°C showed a smooth region near the fracture origin and was followed by a rougher area being spread in a radial manner from the fracture origin. Their fracture surface features were similar to those of the typical fracture surface observed in many ceramics. The fracture surface of Z 3 Y-II tested at a higher stressing rate at 250°C was similar to that in ambient temperature,

too. However, if the stressing rate was lowered to 0.301 MPa/s, fatigue fracture surface was observed at the fracture origin, and it was followed by a smooth region and rougher area. The fracture surface of Z 3 Y- II tested by the static fatigue technique at 250°C showed fatigue fracture surface near tensile surface and its zone size increased with decreasing applied stress and increasing time to failure.

[Received July 15, 1985]

Key-words : Partially stabilized zirconia, Zirconia, Fatigue, Strength, Fractography

1. 緒 言

近年セラミックスの製造技術の向上により、種々の高強度材料が開発されてきている。しかし、それらの強度値はクロスヘッドスピードが 0.5 mm/min 程度の短時間強度の測定値であり、応力負荷の状態が長時間続くような場合にも、その強度値を維持できる保証はない。金属と同様に、多くのセラミックスでも応力負荷状態で強度劣化を起こす疲労現象が存在することが知られている^{1)~9)}。

そのため、セラミックスを機械材料、構造材料として利用する場合には、疲労現象を考慮した設計を行う必要がある。

本研究の目的は、第 1 にイットリア部分安定化ジルコニアの劣化の問題を動的疲労の手法を使って測定し、疲労現象を支配している因子は何か、すなわち疲労の小さい材料を開発するにはどのような因子をコントロールするとよいかなどを明らかにすることである。第 2 に動的疲労の結果より部分安定化ジルコニアセラミックスの平均寿命を予測し、機械材料、構造材料として利用する場合の設計の基礎データを提供することである。

本論文では、まず動的疲労の手法を使って粒径の異なる 2 種類のイットリア部分安定化ジルコニアの疲労を 20°C と 250°C で測定し、それらのデータより平均寿命の予測を行った。また、2 種類の試料の中で疲労現象が顕著な粒径の大きい試料について 250°C で静的疲労より平均寿命を実測し、動的疲労の結果から推定した平均寿命と比較した。更に、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察も行った。

2. 実験方法

実験に使用した試料は 3 mol% Y_2O_3 を含んだジルコニア粉末 (東洋曹達工業製) を金型で予備成形、ラバープレスで本成形した後、大気中 1450°C 及び 1600°C で 2 時間焼成したものである。1450°C 焼成体 (Z 3 Y-I と略す) は平均粒径が 0.4 μm 、1600°C 焼成体 (Z 3 Y-II と略す) は平均粒径が 1 μm である。試験片寸法は 3 × 4 × 40 mm で、表面研削は長さ方向へ #200 のダイヤモンド砥石で行った。

動的疲労の測定にはスパン 30 mm の 3 点曲げ装置を利用した。クロスヘッドスピードとして 20°C では 0.005, 0.05, 0.5, 5, 50 及び 500 mm/min の 6 種を選

んだ。これらを応力負荷速度に直すと 3.32×10^{-1} , 3.38 , 3.38×10 , 3.38×10^2 , 3.37×10^3 及び 3.37×10^4 MPa/s に対応する。250°C でのクロスヘッドスピードは 0.005, 0.05, 0.5, 5, 50 及び 400 mm/min で、これらを応力負荷速度で表現すると、それぞれ 3.01×10^{-1} , 3.02 , 3.02×10 , 3.01×10^2 , 3.02×10^3 及び 2.41×10^4 MPa/s に対応する。各々の負荷速度について 7 個の試料の強度を測定した。なお、クロスヘッドスピードが 50 mm/min 以上では記録計の速度が追従できないため、まずデジタルメモリーに記憶させ、後で記録計に打ち出す方法をとった。

静的疲労の測定にはテコを利用して一定の応力 (326 ~ 659 MPa) を負荷し、破断するまでの時間は負荷でスイッチが入り、破断時に切れるように製作したタイマーを利用して測定した。

強度測定中の湿度は 20°C での測定の場合で 50 ~ 55%, 250°C での測定中は 55 ~ 65%, 静的疲労の測定に際しては 60 ~ 70% であった。

3. 実験結果及び考察

3.1 疲 労

セラミックスの疲労現象を表現する方法には、静的疲労、動的疲労及び繰り返し疲労の 3 種がある。セラミックスの疲労の基本原因は Slow crack growth (SCG と略す) と考えられており、これらの 3 種類の疲労は破壊力学を基礎にして相互に変換が可能である^{10)~14)}。

静的疲労とは、一定応力を長時間負荷し続けると材料強度が低下する現象と定義される。負荷応力を σ 、破断するまでの時間を t_f とすると、次のような関係がある。

$$t_f = B_1 \sigma^{-N} \quad (1)$$

ここで N はき裂進展のパラメーターである。(1) 式の t_f は一定応力 σ を負荷し続けた場合の平均寿命と読み直すことができる。

一方、動的疲労とは応力負荷速度の変化で材料の破断強度が変わる現象と定義される。応力負荷速度を $\dot{\sigma}$ 、破断強度を σ_f とすると、それらの間には、次のような関係がある。

$$\sigma_f = B_2 \dot{\sigma}^{\frac{1}{N+1}} \quad (2)$$

$$\therefore \log \sigma_f = \log B_2 + \frac{1}{N+1} \log \dot{\sigma} \quad (3)$$

(1) 式中の B_1 と (2) 式中の B_2 の間には

Fig. 1. Relation between fracture stress (σ_f) and stressing rate ($\dot{\sigma}$) for Y_2O_3 partially stabilized zirconia in ambient air at 45 to 55% r. h. at 20°C (dynamic fatigue). Z3Y-I: Grain size 0.4 μm , Z3Y-II: Grain size 1.0 μm

$$B_2^{N+1} = B_1(N+1) \quad (4)$$

の関係があるので、動的疲労に関する測定結果より平均寿命が予測できる。

20°Cでの応力負荷速度 $\dot{\sigma}$ と破断強度 σ_f の関係を図1に示す。Z3Y-IとZ3Y-IIの間にはほとんど差がなく、同一の関係でまとめることができる。 $\log \sigma_f$ と $\log \dot{\sigma}$ の関係を詳細にみると負荷速度が 3.37×10^3 MPa/sまでは $\log \dot{\sigma}$ の増加とともに $\log \sigma_f$ は直線的に増加しているが、 3.37×10^3 MPa/s以上では一定値を示す傾向があった。しかし、本研究では実験誤差を考え、全データを直線で近似し、図1中では実線で示している。直線のこう配よりき裂進展のパラメーター N を求めると40.8となった。なお破線は応力負荷速度が 3.37×10^3 MPa/sまでの5組のデータから求めた傾向である。破線のこう配より N を求めると34.3とやや小さめの値となった。

250°Cでの負荷速度 $\dot{\sigma}$ と破断強度 σ_f の関係を図2に示す。Z3Y-Iの傾向は20°CでのZ3Y-I及びIIでの

Fig. 2. Relation between fracture stress (σ_f) and stressing rate ($\dot{\sigma}$) for Y_2O_3 partially stabilized zirconia in ambient air at 55 to 65% r. h. at 250°C (dynamic fatigue).

傾向と類似しており、き裂進展のパラメーター N は50.5となった。一方、Z3Y-IIの傾向は大きく異なり応力負荷速度が30.2 MPa/s以下では直線で近似でき、そのこう配より得られた N は10.2と非常に小さくなった。負荷速度が30.2 MPa/s以上になると破断強度はほぼ一定値を示した。この一定値を示す現象は一見不活性強度を示しているかのようである^{2), 8), 9)}。しかし、これを不活性強度と断定するには雰囲気の影響及び、更に高速側での測定が必要と考えられる。

このように20°Cの場合、Z3Y-IとZ3Y-IIの間に顕著な差が認められなかったため両試料は 3.32×10^{-1} から 3.37×10^4 MPa/sの間の六つの負荷速度の全データを(2)式へ当てはめ、20°Cでの動的疲労のパラメーター N 及び $\log B_2$ を算出し、表1に示した。250°Cの場合、Z3Y-Iの方は六つの負荷速度で直線近似ができるため全データを使って N 及び $\log B_2$ を求めたが、Z3Y-IIの方は負荷速度が30.2 MPa/sを境にして傾向に大きな差があるため30.2 MPa/s以下の直線近似ができる領域のデータから N 及び $\log B_2$ を求め、表1に示した。寿命予測には表1に示している値を利用した。図1、図2及び表1より明らかなように、20°Cでは粒径の小さいZ3Y-Iも粒径の大きいY3Y-IIも、また250°Cでも粒径の小さいZ3Y-Iの方は応力負荷状態でも疲労は小さいことが分かった。

動的疲労の測定結果より推定した平均寿命を図3に示す。Z3Y-I及びZ3Y-IIの20°Cでの平均寿命は600 MPa (約61 kg/mm²)の曲げ応力下で約12年、500 MPa (約51 kg/mm²)では2万年、またZ3Y-Iの

Table 1. Dynamic fatigue parameters for Y_2O_3 partially stabilized zirconia.

SPECIMEN	TEMP. (°C)	N	LOG B_2
Z3Y-I Z3Y-II	20	40.8	2.96
Z3Y-I	250	50.5	2.89
Z3Y-II	250	10.2	2.82

Fig. 3. Lifetime prediction diagram for Y_2O_3 partially stabilized zirconia at 20°C and 250°C.

250°C では 600 MPa で 114 日, 500 MPa で 3 千年となり, 負荷応力が室温では 600 MPa 以下, 250°C でも粒径の小さい Z 3 Y-I の場合には 500 MPa 以下で長期間の使用が可能であると考えられる。一方, 粒径の大きい Z 3 Y-II の 250°C での疲労は激しく, 500 MPa の曲げ応力下での平均寿命は約 8 分, 負荷応力を 200 MPa (約 20 kg/mm²) まで下げても 4.7 か月まで伸びるにすぎなかった。

なお, これらの寿命予測は平均強度のみから計算したものである。図 1 及び図 2 に示すように実際の測定強度は平均強度のまわりで一定の幅がある。その幅の最小値と最大値の予測寿命への影響を検討してみると, 250°C での Z 3 Y-II の場合, 平均寿命の 1/2 と 2 倍程度の値になった。一方, 室温での Z 3 Y-I, 3 Y-II 及び 250°C での Z 3 Y-I の場合, N が大きいので強度のわずかな変動が寿命に大きく影響し, 平均寿命の 1/10 と 10 倍程度の結果が得られた。正確な寿命予測を行うには破壊確率の概念を入れる必要がある。現在, そのための基礎データを蓄積中である。

以上をまとめると, 粒径が 1 μm 程度のイットリア部分安定化ジルコニアを応力負荷条件下で 250°C に保持すると急速に強度劣化が生じる可能性がある。しかし, 粒径を 0.4 μm 程度に小さくすると応力負荷条件下で 250°C に長時間保持しても強度劣化は小さい。一方, 室温では粒径が 0.4 μm の Z 3 Y-I も, 1 μm の Z 3 Y-II もともに応力負荷条件下でも強度劣化の程度は小さいことが明らかになった。

図 4 は疲労の激しい Z 3 Y-II の 250°C での静的疲労の測定により実測した平均寿命である。直線は測定結果の平均値で, 動的疲労から推定された値 (破線) より 4~6 倍長寿命側へ移動している。直線のこう配よりき裂進展のパラメーター N を求めると 10.7 となり, 動的疲労から得られた $N=10.2$ と非常に近い値になった。静的疲労の結果より得られたパラメーター N 及び $\log B_1$

Table 2. Static fatigue parameters for Y_2O_3 partially stabilized zirconia at 250°C.

SPECIMEN	N	LOG B_1
Z3Y-II	10.7	32.7

を表 2 に示した。図 4 の静的疲労の結果を動的疲労の関係へ換算したものを図 2 中に破線で示した。動的疲労での実測値より 15~16% 高い強度を示した。

アルミナ及び窒化ケイ素では動的疲労又はき裂成長速度と応力拡大係数の関係 (K_I - V 曲線と略す) から推定された平均寿命と静的疲労による実測値とが良く一致していると報告されている^{3), 15)}。一方, 本研究で対象にした部分安定化ジルコニアの場合, 図 4 に示すように, 粒径 1 μm の Z 3 Y-II の 250°C での静的疲労により実測された平均寿命は動的疲労の結果より推定された平均寿命より 4~6 倍長寿命であった。現在のところ, 実測値と推測値の間にこのような大きな差がある理由は明らかでない。本研究で使用した材料は #200 の砥石で研削しているため, 表面は単斜晶に変態し, 圧縮層が形成され 10% 程度強度が高くなっている¹⁶⁾。このような加工変態による表面の圧縮層が疲労寿命へどのような影響を与えるのか, また, 動的疲労のように短時間応力負荷での破断の場合と, 静的疲労のように長時間応力が負荷された後で破断する場合とで正方晶から単斜晶への変態の強度へ与える影響が同じであるのか検討中である。

以上は応力負荷条件での強度劣化の問題であるが, 津久間ら¹⁷⁾は応力を負荷しない状態でも 230°C に長時間保持すると粒径の大きい部分安定化ジルコニアは強度劣化を起こすと報告している。それによれば粒径が 0.4 μm (本研究の Z 3 Y-I に対応) の試料は 1200 時間保持しても強度劣化はわずかであるが, 粒径が 1 μm (本研究の Z 3 Y-II に対応) の試料は大きな強度劣化を起こし, 400 時間保持すると室温強度が 500 MPa 近くまで低下している。

Scott の状態図¹⁸⁾から明らかなように, 3 mol% Y_2O_3

Fig. 4. Relation between failure time (t_f) and applied stress (σ) for Y_2O_3 partially stabilized zirconia (Z 3 Y-II) in ambient air at 60% to 70% r. h. at 250°C (static fatigue). Dotted lines represent theoretical prediction from dynamic fatigue data.

Fig. 5. Fracture surface of Y_2O_3 partially stabilized zirconia tested in three-point bending at stressing rate of 33.6 MPa/s at 20°C (dynamic fatigue).

Fig. 6. Fracture surface of Y_2O_3 partially stabilized zirconia tested in three-point bending at the lower stressing rate of 0.339 MPa/s at 250°C (dynamic fatigue). (a) : Z3Y-I, (b) : Z3Y-II

Fig. 7. Fracture surface of Y_2O_3 partially stabilized zirconia (grain size 1.0 μm) tested at constant stress at 250°C (static fatigue).
 A : Applied stress 541 MPa, failure time 1 h 13 min
 B : Applied stress 443 MPa, failure time 9 h 6 min
 C : Applied stress 325 MPa, failure time 6 day 8 h 7 min
 A, B and C correspond to ones in Fig. 4, respectively

を含んだジルコニアは室温では単斜晶が平衡相であるが、結晶粒径が小さくなると表面張力の影響で正方晶から単斜晶への変態が拘束され、高温での安定な相である正方晶を室温まで凍結できる¹⁹⁾。粒径が大きいものにほどに表面張力の影響が小さくなり、室温で正方晶を安定に存在させる拘束力が弱まる。また正方晶は内部に存在する場合より表面層に存在する場合が不安定である。これらのことより粒径が $1\mu\text{m}$ の試料を 230°C で400時間熱処理すると表面層が単斜晶へ変態し、そのときに生じた体積膨張によって表面層中にクラックが発生し、強度が低下するものと考えられている。

本研究のように 250°C に保持するのみならず、更に曲げ応力を負荷すると表面近傍に引っ張り応力が働いたため、非平衡相である正方晶を安定に存在させている拘束力が弱められる。粒径の大きいZ3 Y-IIの試料を 250°C に保持し、更に応力を負荷した場合、津久間らの研究で明らかになった表面層の相変態による強度劣化のみならず、表面近傍に生じた引っ張り応力により正方晶の単斜晶への変態を抑制している力が弱められるため正方晶から単斜晶への変態が促進され、激しい疲労現象が生じたものと考えられる。一方、粒径の小さいZ3 Y-Iの場合、正方晶から単斜晶への変態を抑制している表面張力の影響が大きいので、表面に生じた引っ張り応力による変態抑制力を弱める力が相対的に小さく、強度低下もわずかで室温での強度低下と類似した傾向を示したものと考えられる。

図3にはBecker²⁰⁾がDouble cantilever beam法で求めた Al_2O_3 -20 vol% ZrO_2 (1 mol% Y_2O_3 含有)での K_{I} - V 曲線から推測した平均寿命も同時に示した。このときのき裂進展のパラメーター N は27と小さいため、本研究の室温でのZ3 Y-I及びZ3 Y-IIの結果と比べてこう配が大きくなっている。一方、LiとPabst⁶⁾は正方晶量が35 vol% (曲げ強度448 MPa)及び5~10 vol% (曲げ強度280 MPa)の部分安定化ジルコニアの動的

疲労を測定し、き裂進展のパラメーター N として、それぞれ61及び51と本研究での値より高めの値を報告している。

3.2 破面観察

図5は室温で応力負荷速度を33.6 MPa/sとしてZ3 Y-Iを破壊したときの破面の走査型電子顕微鏡(SEMと略す)での観察結果である。図より明らかなように、破壊起点近傍は比較的平坦な面であるが、それから離れるに従い放射状に広がった凹凸の激しい面となるセラミックスの典型的な破壊パターンを示している^{21)~24)}。同じ条件でZ3 Y-IIを破壊したときの破面も図5と同じ破壊パターンを示した。図6は応力負荷速度が0.332~0.301 MPa/sと非常に低い場合の 250°C でのZ3 Y-I及びZ3 Y-IIの動的疲労破面である。図6(a)のZ3 Y-Iの場合、疲労破面は観察できず室温での破面と類似している。一方、図6(b)のZ3 Y-IIの場合、破壊起点近傍にわずかであるが疲労破面が観察された。その疲労破面のまわりには比較的平坦な部分があり、破壊起点から離れるに従い放射状に広がった凹凸の激しい面となるセラミックスの典型的な破壊パターンが観察された。しかし、Z3 Y-IIでも応力負荷速度が大きくなり30.2 MPa/sとなると疲労破面は全く観察されなくなった。

図7は粒径の大きい、すなわち、疲労が顕著であるZ3 Y-IIの 250°C での静的疲労の測定後の破面である。A、B及びCは負荷応力を541、443及び325 MPaとしたときの破面で、これらの試料は図4中のA、B及びCに対応する。図7のA、B及びCより明らかなように、引っ張り表面近傍に凹凸の激しい疲労破面が現れ、破断前にSCGが生じたことが分かる。表面からある深さまでSCGが進行した後、カタストロフィックな破壊が生じる。このときの破面が平坦な部分に相当する。低応力を負荷し、破断までに要した時間が長いものほどSCGの領域が広がっている。

Fig. 8. SEM photograph of a processing defect in Z3 Y-II. This specimen corresponds to D in Fig. 4 and the lifetime decreased to about one-fifth of average lifetime. (b) is an SEM close up of the defect in (a).

Fig. 9. SEM photograph of the crack propagating at a depth of 10–15 μm along by specimen surface (Z3Y-II) during a lower constant stress at 250°C (static fatigue). This specimen corresponds to E in Fig. 4.

図8は図4中のD点の破面である。表面近傍に欠陥があり、破壊に関与したため破断するまでの時間が平均寿命の1/5程度まで短くなったものと考えられる。(b)はその欠陥の拡大写真である。製造時に発生した欠陥と考えられる。

図9は図4中のE点での破面である。表面から10～15 μm の深さのところまで試験片の表面に平行してはしっていたクラックのSEM写真である。このクラックは静的疲労の測定中に発生したものと推定される。

4. 結 言

平均粒径が0.4 μm (Z3Y-I)と1.0 μm (Z3Y-II)の3 mol% イットリアを含む部分安定化ジルコニアの疲労を測定し、以下のような結論を得た。

(1) 20°Cでの動的疲労の測定より得られたき裂進展のパラメーター N は40.8となり、Z3Y-IとZ3Y-IIの間には差が認められなかった。

(2) Z3Y-Iの場合、250°Cでの動的疲労の測定より得られた N は50.5となり、室温での $\log \sigma_r - \log \dot{\sigma}$ の関係と類似した傾向を示した。一方、Z3Y-IIの場合、250°Cで N は10.2となり、疲労現象が顕著であることが明らかになった。

(3) 動的疲労の結果より推定した平均寿命はZ3Y-I及びZ3Y-IIの20°Cの場合、600 MPaの曲げ応力で約12年、500 MPaでは2万年、また粒径の小さいZ3Y-Iの250°Cの場合、600 MPaで114日、500 MPaでは3千年となり、室温では600 MPa以下、250°Cでも粒径の小さいZ3Y-Iの場合、500 MPa以下では長期間の使用が可能であることが分かった。一方、粒径の大きいZ3Y-IIの250°Cでの疲労は激しく、500 MPaの曲げ応力下での平均寿命は約8分、負荷応力を200 MPaまで下げて4.7か月まで伸びるにすぎなかった。

(4) Z3Y-IIの試料について250°Cでの静的疲労

により実測した平均寿命は動的疲労の結果より推定した平均寿命より4～6倍長寿命であった。静的疲労の結果より得られたZ3Y-IIの250°Cでの N は10.7となり、動的疲労の測定で得られた $N=10.2$ と類似した値になった。

(5) 動的疲労の測定による20°CでのZ3Y-I、Z3Y-II及び250°CでのZ3Y-Iの破面は破壊起点近傍が比較的平坦で、それから離れるに従い放射状に広がった凹凸の激しい面となるセラミックスの典型的な破壊パターンを示した。

(6) 動的疲労による250°CでのZ3Y-IIの破面は応力負荷速度が速い場合、室温での破壊パターンと類似していたが、負荷速度が0.301 MPa/sと小さくなると破壊起点近傍に疲労破面が観察され、その周囲にセラミックスの典型的な破壊パターンが続いた。

(7) 静的疲労によるZ3Y-IIの250°Cでの破面の引っ張り表面側に凹凸の激しい疲労破面が観察され、疲労破面の幅は破断するまでの時間が長いほど大きくなった。

謝 辞 本研究は文部省科学研究費補助金(昭和58, 59年一般研究(B) 58470060)の援助を受けて行った。研究の遂行に当たり測定に協力された九州工業大学学生、下村芳樹、今村哲司、小川裕二、権藤正弥、松野 稔、の諸君に感謝致します。

文 献

- 1) R.F. Caldwell and R.C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 168-70 (1977).
- 2) H.C. Chandan, R.C. Bradt and G.E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 207-10 (1978).
- 3) J.E. Ritter and J.N. Humenik, *J. Mater. Sci.*, **14**, 626-32 (1979).
- 4) K. Jakus, T. Service and J.E. Ritter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 4-7 (1980).
- 5) J.N. Humenik and J.E. Ritter, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 1205-07, 11 (1980).
- 6) L.S. Li and R.F. Pabst, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2861-66 (1980).
- 7) K.D. McHenry and R.E. Tressler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 459-61 (1980).
- 8) K.K. Smith and M.B. Magida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 500-05 (1983).
- 9) 松尾陽太郎, 木村脩七, 安田栄一, 犬飼雄男, 窯協, **92**, 274-80 (1984).
- 10) J.E. Ritter, "Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 4", Ed. by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Pub., New York (1978) p. 667-86.
- 11) J.E. Ritter and J.A. Meisel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 478-81 (1976).
- 12) A.G. Evans, *Int. J. Fract.*, **10**, 251-59 (1974).
- 13) A.G. Evans and H. Johnson, *J. Mater. Sci.*, **10**, 214-22 (1975).
- 14) 窯業協会編集委員会講座小委員会, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会 (1979) p. 155-62.
- 15) M. Kawai, H. Abe and J. Nakayama, "Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 6", Ed. by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Pub. (1983) p. 587-601.
- 16) R.C. Garvie, R.R. Hughan and R.T. Pascoe, *Mater. Sci. Res.*, **11**, 263-74 (1978).

- 17) 津久間孝次, 窪田吉孝, 延谷宏治, 窯協, **92**, 233-41 (1984).
- 18) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527-35 (1975).
- 19) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-34 (1982).
- 20) P. F. Becker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 485-88 (1983).
- 21) J. J. Mecholsky and S. W. Freiman, "Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials, ASTM, STP 678", Ed. by S. W. Freiman, American Society for Testing and Materials (1979) p.136-50.
- 22) R. W. Rice, S. W. Freiman, J. J. Mecholsky, R. Ruh and Y. Harada, "Ceramics for High Performance Application-II", Ed. by J. J. Burke, E. N. Leno and R. N. Katz, Brook Hill Pub. (1978) p. 667-87.
- 23) 川合 実, 阿部 弘, 第 19 回窯業基礎討論会講演予稿集 (1979) p. 41.
- 24) 山口 喬, 柳田博明編, 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一朗著, "エンジニアリングセラミックス", 技報堂 (1984) p. 201.

訂 正

窯業協会誌 94 [1] 特集号 7-11 (1986) 掲載の, 二木昌次・白石勝造・清水忠義・吉田豊信 "ハイブリッドプラズマ法による窒化ケイ素超微粉の合成とその粉体特性" の本文中, p. 9 の Fig. 2 と Fig. 3 の図が替わっていますので, 下記のように訂正します。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ultrafine Si_3N_4 particles (about 300 Å). SiCl_4 : 8 g/min. Reactant gas (NH_3) (A) 20 l/min, (B) 25 l/min, (C) 30 l/min

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of heat treated Si_3N_4 particles. NH_3 : 30 l/min