Y-TZP の欠陥及び強度特性に及ぼす HIP 処理の効果

金 鎮映[†]・内田 希・植松敬三

長岡技術科学大学材料開発工学科, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Effect of HIPing on Defect and Strength Characteristics in Y-TZP

Jin-Young KIM[†], Nozomu UCHIDA and Keizo UEMATSU

Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

[Received September 17, 1991; Accepted November 21, 1991]

The effects of HIPing on the defect size distribution and the mechanical properties of ceramics were examined. Specimens of Y-TZP were HIPed under several conditions. Microstructures of the specimens were observed by SEM. The defect size and number were directly measured by transmission optical microscopy. The fracture toughness was measured by SEPB method. In all specimens, larger number of defects exist in the range of smaller defect size. Total number of defects and the largest defect size were reduced by HIPing. However, even in HIPed specimens, there are a few defects having several tens micrometers long. The fracture origin appeared to change from the bulk defects to the surface ones with reduction of the total defect number and the largest defect size by HIPing.

Key-words: Y-TZP, HIPing, Defect size distribution, Strength characteristics, Fracture origin

1. 緒 言

セラミックスの破壊強度は Griffith の破壊理論¹⁾に従い、欠陥寸法により支配されることが知られている。この意味する重要な点は、セラミックス材料の破壊強度が統計的なものであり、ある応力における破壊確率はその応力で破壊源となる欠陥の存在確率に依存するということである²⁾。したがって、セラミックス材料内の欠陥サイズ分布を厳密に評価することは、セラミックスの強度及び信頼性を正確に理解するうえで、非常に重要な課題である。

一方、欠陥の除去や組織の均一化を通じて高強度化や高信頼性を達成するという観点から、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素等の構造用セラミックス材料に対して HIP 技術を用いた応用研究が活発に行われている^{3)~8)}。試料中の欠陥と強度特性に及ぼす HIP 処理の効果についての研究はこれまでに多数報告されている^{9)~11)}が、HIP 処理による試料中の欠陥サイズ分布を定量的に評価し、その欠陥サイズ分布が強度に及ぼす影響を系統的に調べた研究はほとんどないのが現状である。

近年、著者は構造用セラミックスを対象に、欠陥と強度

特性との関係を明らかにすることを目標に研究を進めている。これまでの研究において、種々の条件で作製した透光性アルミナの試料内部を透過型光学顕微鏡を用いて直接観察することにより、試料中に存在する欠陥のサイズ分布について定量的な評価を行い、試料作製条件が欠陥サイズ分布に及ぼす影響について系統的に調べている¹²⁾。また、高密度 Y-TZP セラミックスの薄片が透光性を持つことに着目し、薄片試料内部を透過型光学顕微鏡を用い、直接観察することにより、焼結体中に存在する 1 ミクロン以上の欠陥サイズ分布について定量的な評価を行い、その欠陥サイズ分布から強度特性の予測が可能であることを示している¹³⁾。

本研究では、Y-TZP 予備焼結体を HIP 焼結する際、試料中の欠陥サイズ分布及び強度特性に及ぼす HIP 処理の効果についての検討を行う。欠陥の評価は、前回と同様¹³⁾、薄片試料内部を透過型光学顕微鏡で直接観察することにより行う。

2. 実 験

試料原料としては、市販の Y-TZP 顆粒粉末（東ソー、TZ-3YA）を用いた。これらの粉体を圧力 5 MPa で一軸加圧を行って棒状（60 mm×15 mm×10 mm）に成形した後、圧力 300 MPa で静水圧プレスを行って成形体を作製した。バインダーを除去するため、これらを空气中で昇温速度 1°C/min で加熱し、800°C で 2 時間保持後、室温まで冷却した。脱脂後の成形体は空气中、昇温速度 3°C/min で 1500°C まで加熱し、その温度で 2 時間焼成することにより予備焼結体とした。予備焼結体は、市販 HIP 装置（NKK-ASEA MINI-HIPPER QIH-9）により、1300°~1500°C、100 MPa、2 時間の条件で HIP 処理を行った。これらの HIP 処理では、加熱加圧を同時に行う同時昇圧昇温型スケジュールにより、最終処理温度まで昇温した。所定の温度及び圧力に到達した時点をもって HIP 開始時刻とした。試料の密度はアルキメデス法によって求めた。また試料を鏡面研磨し、サーマルエッチングを行い、走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子、JSM-T100）により微構造を評価した。平均粒径は SEM 写真からインターセプト法¹⁴⁾によって求めた。内部欠陥観察用の試料は、棒状の試料より長手方向に直角に薄片を切り出し、両面を

[†] 現在：雙龍中央研究所，大韓民国忠南大田中区新城洞
Present address: Ssangyong Cement Industrial Co., Ltd.,
Research Center, P.O.Box 12, Yuseong (Chung Nam), Republic of KOREA

鏡面研磨したものを用いた。試料の厚さは、約0.15 mmであった。透過型光学顕微鏡を用い、その焦点位置を試料上面から下面まで徐々に移動させることにより、内部欠陥の観察を行った。曲げ強度試験は、JIS R1601に準じた3点曲げで行った。試験片の寸法は、長さ36 mm以上、幅 4.0 ± 0.1 mm、厚さ 3.0 ± 0.1 mmであった。実験装置には、精密万能試験機（島津製作所、AUTOGRAPH DSS-100）を用い、スパン距離30 mm、クロスヘッド速度0.5 mm/minの条件で行った。また、曲げ強度試験後の破断面について、SEMを用いて破壊源の調査を行った。破壊靱性試験は、予き裂導入破壊試験法（SEPB法：Single-Edge-Pre-cracked-Beam法）により行った。試験片の寸法は、長さ18 mm以上、幅 4.0 ± 0.1 mm、厚さ 3.0 ± 0.1 mmであった。ポップインクラックの発生源として、試験片一面の中央部にあらかじめビッカース圧子を圧入後、ポップインクラックを導入し、クロスヘッド速度0.5 mm/min、スパン距離16 mmの破壊試験を行った。破壊試験後の破面よりポップインクラック長さを読み取り、ASTM E399に準拠して K_{IC} の値を算出した。

3. 結 果

ここで示す結果のうち、予備焼結体の微構造及び特性については既に報告している¹³⁾が、HIP焼結体との比較のために改めて示す。

表1には種々の条件で作製した試料の相対密度、平均粒径及び破壊靱性値を示す。すべての試料は相対密度約100%であり、平均粒径はHIP処理により若干増加する。また、破壊靱性値は作製条件に関係なくほぼ一定である。

図1は種々の条件で作製した試料の微構造を示す。すべての試料はほぼ完全に緻密化している。粒径の分布は均一で、異常粒成長は認められない。

図2は種々の条件で作製した試料の内部構造についての透過型光学顕微鏡による直接観察の結果を示す。予備焼結体では、数ミクロンから数十ミクロンの欠陥が数多く存在するが、HIP処理により欠陥の数が著しく減少し、欠陥寸法も小さくなる。1300°C HIP焼結体では、数ミクロンから数十ミクロンの欠陥が多数残っているのに対し、より高温でHIP処理を行った試料では欠陥の数は大幅に減少している。

図3は種々の条件で作製した試料について、光学顕微鏡写真の解析で求めた内部欠陥サイズの分布を示す。ここで

Table 1. Relative density, grain size and fracture toughness of HIPed Y-TZP specimens.

HIPing Temperature (°C)	1300	1400	1500
Relative Density (%)	100	100	100
Grain Size (μm)	0.32	0.33	0.41
Fracture Toughness (MPa·m ^{0.5})	4.49	4.49	4.55

Fig. 1. Scanning electron micrographs of specimens of Y-TZP prepared under various conditions. HIPed at 100 MPa for 2h at a) 1300°C, b) 1400°C and c) 1500°C.

Fig. 2. Optical micrographs of internal structure of Y-TZP specimens prepared under various conditions. a) presintered at 1500°C for 2h and HIPed at 100 MPa for 2h at b) 1300°C, c) 1400°C and d) 1500°C.

縦軸には粒度分布の測定などで一般的に用いられる単位系を用いた。観察体積は各々の試料において、約15 mm³である。すべての試料において、欠陥の数はその欠陥サイズの減少とともに増加した。HIP処理により、欠陥の数は大幅に減少し、最大欠陥のサイズも小さくなった。この傾向はHIP温度の増加とともに著しくなった。なお、この図において1300°C HIP焼結体を例にとると、19~20 μm間の欠陥が1 mm³当たり1個存在することになる。

図4は種々の条件で作製した焼結体における曲げ強度のワイブル分布を示す。HIP処理により、すべての条件で

Fig. 3. Defect size distribution of Y-TZP specimens prepared under various conditions.

Fig. 4. Weibull curve of bending strength of Y-TZP specimens prepared under various conditions.

Table 2. Fracture origins of normal sintered and HIPed specimens.

	Number of fractured specimens					
	from bulk			from surface		
	Pore	Inclusion	Corner	Pore	Flaw and others	
						Fracture controlling defect
normal sintering	4	1	1	0	0	Bulk defect
1300°C	2	0	1	1	4	Surface, Bulk defect
HIPing 1400°C	0	1	1	0	5	Surface defect
1500°C	1	0	0	0	6	Surface defect

強度が増し、ワイブル係数も高くなる。また、強度は HIP 温度の増加とともに増すが、1400°、1500°C の HIP 焼結体ではほぼ同等である。

表 2 は強度試験後の破断面より SEM を用いて調べた破壊源の種類別の頻度を示す。破壊を支配する欠陥は、予備焼結体の場合には内部欠陥、1300°C の HIP 焼結体では内部欠陥及び表面傷とそのほか、1400°、1500°C の HIP 焼結体では表面傷とそのほかである。つまり、大きな欠陥の存在確率が小さくなるに従い、強度を支配する欠陥が内部欠陥から表面傷や、そのほかのものに変わる。

4. 考 察

HIP 焼結体といえども、寸法数十 μm の大きな欠陥が存在していることが明らかになった。これらの欠陥は主に気孔と介在物であると考えられるが、光学顕微鏡では欠陥のシルエットしか観察できないため、それらを区別することは困難である。しかし大きな欠陥が HIP 処理により大幅に減少することから、この欠陥のほとんどは気孔であると考えられる。大きな気孔の発生する原因として主に考えられるのは、粉末成形体中に存在するクラック状の空隙である。著者ら¹⁵⁾は、最近著者らが開発した浸液透光法を用いて本研究で用いた粉末成形体の内部にクラック状の欠陥が数多く存在することを見だし、報告している。大きな気孔は熱力学的に安定で、焼結時における収縮が期待できないため、いったん生成すると HIP 処理によってもその除去は難しいことが知られている¹⁶⁾。クラック状の欠陥を含まない粉末成形体を得ることは高性能セラミックスの実現において極めて重要であるが、加圧成形プロセスによりそれを達成することは非常に困難である。

HIP 処理により欠陥の数や最大欠陥の寸法が大幅に減少し、その傾向は HIP 温度の増加とともに著しくなる。この結果は、HIP 処理することにより破壊強度が増加しワイブル係数が高くなるという強度測定結果と定性的に一致している。しかし、焼結体中の大きな欠陥の存在確率が小さくなるに従い、強度を支配する欠陥が内部欠陥から表面欠陥あるいはそのほかのものに移行する。つまり、予備焼結体の場合、内部欠陥が強度を支配するが、HIP 焼結体の場合、加工等から生じる表面傷、あるいは加工と内部欠陥との相互作用により生成した表面欠陥等が強度を支配する主な欠陥であると考えられる。同様の結果は Shimada らによっても報告されている⁹⁾。HIP 焼結体の強度特性をさらに向上させるためには、加工工程の最適化あるいは、表面強化¹⁷⁾等が必要であると考えられる。

内部欠陥が強度を支配する予備焼結体では、試料中の欠陥サイズ分布から強度の定量的な予測が可能であることを既に報告している¹³⁾。しかし、HIP 焼結体の場合では、表面欠陥が強度を支配するため、試料中の欠陥サイズ分布から強度の定量的な予測が不可能である。今後、HIP 焼結体中の欠陥サイズ分布と強度特性との関係を定量的に取り扱うためには、加工法の改善等により破壊を表面欠陥から内部欠陥に移行させることが必要である。

5. 結 論

(1) すべての試料において、内部欠陥の数はその寸法の減少とともに増加する傾向がある。また、HIP 処理を行うことにより欠陥の数や最大欠陥の寸法が大幅に減少し、その傾向は HIP 温度の増加とともに著しくなった。この結果は、HIP 処理により破壊強度及びワイブル係数が増加することと定性的には一致するが、HIP 焼結体中にも長さ数十 μm の大きな欠陥が存在することも明らかとなった。

(2) 焼結体中の大きな欠陥の存在確率が小さくなるに

従い、強度を支配する欠陥が内部欠陥から表面欠陥あるいはそのほかのものに移行する傾向がある。これは予備焼結体では内部欠陥が強度を支配するが、HIP 焼結体では内部欠陥サイズが小さいため、加工等で生じた表面傷、あるいは加工時の応力と内部欠陥との相互作用で生成した表面欠陥が強度を支配するためであると考えられる。

文 献

- 1) A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **221**, 163-98 (1920).
- 2) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1976) Ch. 15, p. 787.
- 3) M. Fukura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 1384-87 (1983).
- 4) R. R. Willes and J. K. McCoy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C95-96 (1985).
- 5) T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 1225-28 (1981).
- 6) G. K. Watson, T. J. Moore and M. L. Millard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C208-10 (1984).
- 7) T. Masaki, *ibid.*, **69**, 638-40 (1986).
- 8) C. L. Hogg, R. K. Stringer and M. V. Swain, *ibid.*, **69**, 248-51 (1986).
- 9) K. Tsukuma and M. Shimada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 310-13 (1985).
- 10) B. J. Kellett and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 7-12 (1988).
- 11) K. Noguchi, Y. Matsuda, M. Oishi, T. Masaki, S. Nakayama and M. Mizushina, *ibid.*, **73**, 2667-76 (1990).
- 12) K. Uematsu, M. Sekiguchi, J.-Y. Kim, K. Saito, Y. Mutoh, M. Inoue, Y. Fujino and A. Miyamoto, submitted to *J. Mater. Sci.*
- 13) J.-Y. Kim, N. Uchida, Y. Mutoh, Y. Fujino and K. Uematsu, to be submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
- 14) R. L. Fullman, *Trans. Am. Inst. Min., Metall., Pet. Eng.*, **3**, 447-52 (1953).
- 15) J.-Y. Kim, M. Miyashita, M. Inoue, N. Uchida, K. Saito and K. Uematsu, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2215-18 (1991).
- 16) J. Sung and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 788-95 (1988).
- 17) J. T. Frasier, J. T. Jones, K. S. Raghavan, T. D. McGee and H. Bell, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 541-44 (1971).