超塑性接合したジルコニア，ジルコニア/アルミナ複合材料の引張り及び曲げ試験における強度の関係

永野孝幸・若井史博*

スズキ(株)開発第二部，432-91 静岡県浜松市高塚町 300

*名古屋工業技術研究所構造プロセス部，462 名古屋市北区平手町 1-1

Relationship between Tensile and Bending Strength in Superplastic Diffusion Bonded Bodies between ZrO_2 and ZrO_2/Al_2O_3 Composite

Takayuki NAGANO and Fumihiko WAKAI*

Development Division II, Suzuki Motor Corporation, 300, Takatsuka-cho, Hamamatsu-shi 432-91

*Structure Formation Process Department, National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received April 28, 1994; Accepted July 21, 1994]

Fracture strength and fracture behavior using tensile and bending specimens machined from superplastic diffusion bonded bodies between ZrO_2 and ZrO_2/Al_2O_3 composite were compared and examined. The difference in fracture behavior by testing methods was not observed for all kinds of specimens. The strength ratio calculated by effective volume, effective area and Weibull modulus was influenced by fracture behavior. If we estimate the fracture strength of bonded material from those in different testing methods, fracture behavior of bonded material must be considered.

Key-words : Superplasticity, Bonding, Tension, Bending, Weibull modulus, ZrO_2 , Al_2O_3

1. 序 論

難加工材料であるセラミックスを実用化するためには，セラミックスの接合は重要な技術の一つである。著者らは微細結晶粒セラミックスを用いて拡散接合を行い，適切な条件下では接合面の組織は超塑性流動によって完全に密着化し，接合部の強度は母材強度とほぼ等しくなることを示した^{1),2)}。

一般に接合部の評価は3点曲げ試験，4点曲げ試験，引張り試験，せん断試験等が用いられている。接合体は接合強度のばらつきが母材強度のばらつきと比べて大きいうえに，その値が試験片寸法，形状，負荷状態に大きく依存するため，各評価法によって得られる数値はそれぞれ異なり，試験片レベルにおける特性から部材強度や寿命を推定することは非常に困難である。したがって，難加工材料の実用化を促進するために接合体の信頼性評価手法を確立させることが必要である。セラミックスの場合，接合部の評価はその難加工特性から試験片加工の容易な曲げ試験で行われることが多い。しかしながら，接合部の評価においては内部欠陥に敏感な引張り試験の方が望ましい。また，破断後の接合界面の破面観察では，セラミックス特有のミラー，ミス，ハックルが観察されるとは限らないため，二次元断面から接合部の破壊挙動を類推するのは必ずしも

十分な方法ではないと考えられる。

そこで，本研究では超塑性接合した同一試験片から，引張り試験片，曲げ試験片を作製して接合強度試験を行い，比較，検討した。

2. 実験方法

接合用試料は市販の3 mol% Y_2O_3 添加正方晶ジルコニア多結晶 (TZP, Tosoh Co., Ltd., 商品名 ZYS)，ジルコニア/アルミナ複合材料 (3Y20A, Tosoh Co., Ltd., 商品名 Super-Z) を使用した。ジルコニア及びジルコニア/アルミナ複合材料はそれぞれ TZP, 3Y20A と略記する。主な物性を表 1 に示した。ただし，3Y20A は熱処理によって大幅に強度が減少するので²⁾，母材と接合体を同じ強度レベルで比較するため，試験片加工前にあらかじめ接合温度で接合時間と同一時間，大気中で熱処理した。したがって，表中の曲げ強度は熱処理後の JIS R1601 に基づく 4 点曲げ強度値である。接合用試料は #400 のダイヤモンドホイールで平面研削して，最終形状を $20 \times 15 \times 39$ mm とした。接合面の表面粗さは $R_{max} < 3 \mu m$ であった。接合には高温万能材料試験機 (Instron model 1186) を用いた。SiC 圧縮治具上に試料をセットし，1475°C まで昇温した後，クロスヘッド速度 0.05 mm/min で加圧した。圧力が 12.5 MPa に達した時点で荷重制御に切り換え，一定の圧力を保持しながら，歪量が 10% に達した時点でクロスヘッドを停止し，そのまま 30 分間保持した後，炉冷した。得られた接合体をダイヤモンドカッターで切り出し，#400 のダイヤモンドホイールで平面研削することによって JIS R1601 に基づく $3 \times 4 \times 40$ mm の曲げ試験片を作製し，また微い研削することによって図 1 に示すような引張り試験片を作製した。引張り試験片のゲージ部以外の厚さは 4 mm である。円筒研削によって作製された引張り試験片では引張りによる負荷が加工によるクラック面に垂直に加わり，強度値に影響を与えるので，引張り軸に垂直な加工傷を除去するために引張り試験片のゲージ部分は粒径 $2 \mu m$ のダイヤモンドペーストでゲージの長手方向に鏡面研磨した。曲げ試験片の面取りは #600 のダイヤモンド

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Materials

Material	ZrO ₂ mass%	Al ₂ O ₃ mass%	Density 10 ³ kg m ⁻³	Bending strength MPa	Weibull modulus	Grain size μm	Young's modulus GPa	Thermal expansion 10 ⁻⁶ K ⁻¹
TZP	99.7		6.05	790	18	0.59	200	12.0
3Y20A	79.9	20.0	5.50	1320	7.5	0.77	250	11.2

Fig. 1. Shape and dimension of tensile specimen.

ディスクで行った。また、比較のため、母材において同一形状の引張り試験片、曲げ試験片を作製し、接合試験片と同様に引張り試験、曲げ試験を行った。試験片本数はそれぞれ引張り試験片が各7本、曲げ試験片が各10本である。曲げ試験はJIS R1601に基づくスパン10～30 mmの4点曲げ試験で、クロスヘッド速度は0.5 mm/minとした。引張り試験はクロスヘッド速度0.05 mm/minで行った。4点曲げ試験、引張り試験後のすべての試験片の破断面は走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察した。

3. 結果及び考察

表2に4点曲げ試験、引張り試験の結果及び4点曲げ試験、引張り試験において平均強度及び単一モード2母数ワイブル分布を仮定した場合の実測ワイブル係数、実測ワイブル係数を用いて計算した有効体積、有効表面積を示した。ただし、累積破壊確率の算出にはメディアン・ランク法を使用した。また、引張り試験片における有効体積、

有効表面積は平行部のみの値である。接合試験片の場合、強度試験における破断箇所は接合界面と母材に明確に分けられる。そのため、接合強度をワイブル統計理論に基づいて解析する場合、母材で破壊した場合と接合界面で破壊した場合のデータを区別して、多重モードワイブル分布を適用しなければならない。しかしながら、本実験で用いた各材料の試験片の本数はそれぞれ引張り試験片が7本、曲げ試験片が10本と試験片数が少なく、多重モードワイブル分布によるパラメーターの推定精度は非常に低い。そこで、本実験では単一モードワイブル分布を適用した。単一モードワイブルプロットを行った場合の直線近似における相関係数はいずれの場合も0.9以上の良好な値を示した。

すべての材料において試験方法の違いによる破断箇所の割合の変化は認められなかった。TZP-TZP接合体は両試験方法で約50%の試験片が母材で破断し、接合界面で破断した試験片の曲げ強度は母材強度の約95%であった。3Y20A-3Y20A接合体は両試験方法で約10%の試験片が母材で破断し、接合界面で破断した試験片の曲げ強度は母材強度の約75%であった。3Y20A-3Y20A接合体の母材強度に対する接合界面の強度の割合がTZP-TZP接合体と比べて低いのは3Y20AがTZPと比べて塑性変形抵抗が高く、接合界面の密着性が劣るためと考えられる。TZP-3Y20A接合体は両試験においてすべての試験片が接合界面ではなく、TZP側で破壊した。これはTZP中の残留引張り応力によるものである。通常、接合体に残留引張り応力が存在する場合、接合強度はその残留応力だけ低

Table 2. Results of Strength Tests

	Strength (MPa)		Effective volume (mm ³)		Effective area (mm ²)		Weibull modulus	
	bend.	tens.	bend.	tens.	bend.	tens.	bend.	tens.
TZP	790	660	3.53	177	44.4	236	18	20
3Y20A	1320	930	8.21	177	49.0	236	8.0	9.0
TZP-TZP	760	630	5.62	177	46.3	236	11	8.6
3Y20A-3Y20A	1030	840	5.12	177	45.9	236	13	9.0
TZP-3Y20A	940	670	10.6	177	51.0	236	6.2	7.8

下する傾向がよくみられる。それにもかかわらず、TZP-3Y20A 接合体の接合強度が母材の TZP の強度より大きかったのは TZP の残留欠陥が接合時の超塑性変形により収縮あるいは消滅したためと考えられる²⁾。Venkatachari と Raj は Al_2O_3 の焼結鍛造後の強度増加を報告している³⁾。

表 2 では各材料において、試験方法の違いによる即時破壊強度、ワイブル係数の差が見られるが、材料の強度、ばらつきは材料中の潜在欠陥の寸法、潜在欠陥寸法のばらつきに依存するので、本質的に各材料の即時破壊強度、ワイブル係数はそれぞれ固有のものである。

表 2 において 4 点曲げ試験のワイブル係数が引張り試験のワイブル係数より高かったのは試験方法の違いによるものではなく、試験片本数の違いによるものである。しかしながら、TZP、3Y20A 及びすべての試験片が TZP で破壊する TZP-3Y20A 接合体の場合、ワイブル係数は 4 点曲げ試験より引張り試験の方が高い値を示した。今回の実験では引張り試験片のゲージ部分は鏡面加工されているため、曲げ試験片の表面粗さが引張り試験片より大きい。したがって、母材で破壊する材料 (TZP、3Y20A、TZP-3Y20A) のワイブル係数が 4 点曲げ試験より引張り試験において高い数値を示した原因として研削加工による曲げ試験片表面の加工変質層の発生等が考えられる。曾我と塩野は亀裂の分布状態が同じでも表面の亀裂が破壊に関与する確率が引張り試験よりも曲げ試験の方が高いことを計算機シミュレーションによって示している⁴⁾。過半数の試験片が接合界面で破壊する材料 (TZP-TZP、3Y20A-3Y20A) で試験片表面の表面粗さの影響を受けなかったのは、接合強度が接合界面の強度に依存しているためである。

一方、即時破壊強度は 4 点曲げ試験、引張り試験の間で強度レベルの差が明らかに認められるが、これは試験片の有効体積及び有効負荷時間の違いによるものである。前者はセラミックスの強度に対する最弱リンク説に基づくワイブル統計解析からよく知られている。また、後者は破壊強度の速度依存性に起因している。岡部らはセラミックスの破壊強度特性と統一的評価法に関する研究を行い、いかなる試験方法であろうと有効体積や有効負荷時間の相違を考慮することにより、強度を統一的に表すことができると

報告している⁵⁾。

ここで、接合試験片の接合強度を A、B 2 種類の試験方法で測定した場合を考える。接合強度の試験片ごとのばらつきが単一モード 2 母数ワイブル分布に従うと仮定するとそれぞれの試験方法において、同一の負荷方法で測定した接合強度 σ_A 、 σ_B の間には次式が成立する⁶⁾。

$$\sigma_B/\sigma_A = (V_A/V_B)^{1/m} \quad (1)$$

$$\sigma_B/\sigma_A = (S_A/S_B)^{1/m} \quad (2)$$

ここで、 V_A 、 V_B は試験方法 A、B におけるそれぞれの有効体積、 S_A 、 S_B は試験方法 A、B におけるそれぞれの有効表面積、 m はワイブル係数である。これらの式を用いれば接合強度が σ_A となる試験方法で測定した機械的特性は最大負荷応力を有効体積あるいは有効表面積で換算することにより接合強度が σ_B となる試験方法で測定した機械的特性と同一レベルで比較することが可能である。ただし、これらの式の適用にあたっては異なる試験方法においても破壊源となる欠陥が同じであること、尺度母数やワイブル係数が同じ値であることが必要である。本実験では引張り試験と曲げ試験によって得られたワイブル係数は実験条件の違いにより異なっていた。しかしながら、(1)、(2) 式に本実験から得られた表 2 の値を用いて、右辺を左辺で割った値を計算したところ、ワイブル係数のばらつきの範囲では (1)、(2) 式の比較に影響を及ぼさなかったため、その結果を表 3 に示した。また、比較のため、接合面の断面積 (BS) を用いて計算した結果も示した。ただし、表 3 の値はワイブル係数として 4 点曲げ試験と引張り試験の平均値を使用した場合のものである。5 種類の試験片のう

Table 3. Strength Ratio between Experimental Value and Calculated Value

Specimen	Calculation value		
	$(V_{4pt}/V_t)^{1/m}$	$(S_{4pt}/S_t)^{1/m}$	$(BS_{4pt}/BS_t)^{1/m}$
	σ_t/σ_{4pt}	σ_t/σ_{4pt}	σ_t/σ_{4pt}
TZP	0.97	1.09	—
3Y20A	0.99	1.18	—
TZP-TZP	0.84	1.02	1.27
3Y20A-3Y20A	0.88	1.05	1.29
TZP-3Y20A	0.94	1.13	1.51

Fig. 2. SEM micrographs of (a) fracture surface of 3Y20A, (b) fracture origin of 3Y20A and (c) fracture surface of 3Y20A-3Y20A.

ち、TZP, 3Y20A は非接合材であるため破壊形式は母材破断である。また、TZP-3Y20A 接合体は接合界面ではなく、TZP 側で100%破断する。計算値によるとこれら3種の材料は有効体積による換算が実験値とほぼ一致した。一方、TZP-TZP 接合体、3Y20A-3Y20A 接合体は試験片の過半数以上が接合界面で破断する。計算値によるとこれら2種の材料は有効表面積による換算が実験値とほぼ一致した。また、有効体積、有効表面積の代わりに接合面の断面積を用いて換算した場合、実験値とはかなり異なる数値を示した。

各試験片の破壊源の特定を行うために破断面をSEMで観察した。図2に引張り試験後の破断面の3Y20A, 3Y20A-3Y20A 接合体のSEM写真を示した。3Y20Aの破面には破壊源と思われるミラーがはっきりと確認され、破壊の進行方向に対して激しい凹凸が観察され、破壊源が内部欠陥であることがはっきりと確認された。母材破断するTZP, 3Y20A, TZP-3Y20A 接合体では、破壊源の76%が内部欠陥によるものであった。一方、接合界面で破断した3Y20A-3Y20A 接合体の破面には、接合前の研削痕が確認された。したがって、セラミックス特有のミラー、ミスト、ハックルが確認できず、破壊源を特定することは困難であった。この傾向は3Y20A-3Y20A 接合体と同様に接合界面で破壊したTZP-TZP 接合体も同じであった。母材で破断した曲げ試験片の場合、ほぼすべての試験片が表面（引張り応力側）から破壊していた。接合界面で破断した曲げ試験片の場合、接合界面で破断した引張り試験片

と同様に接合前の研削痕が確認され、破壊源の特定をすることは困難であった。

4. 結 論

ジルコニア、ジルコニア/アルミナ複合材料の超塑性拡散接合を行い、同一の接合体から引張り試験片、曲げ試験片を作製して、それぞれの破壊強度、破壊挙動を比較検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 接合体の引張り試験及び曲げ試験において、破壊挙動に差は認められなかった。

(2) 引張り強度、曲げ強度、有効体積、有効表面積、ワイブル係数を用いた異なる試験方法の強度比は破壊個所の違いによる影響を受けた。したがって、強度値とワイブル係数から破壊強度を予測する場合、接合体の破壊挙動を考慮することが必要である。

文 献

- 1) T. Nagano, H. Kato and F. Wakai, "Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 7, Superplasticity", Ed. by M. Kobayashi and F. Wakai, Mater. Res. Soc., Pittsburgh (1989) pp. 285-92.
- 2) T. Nagano, H. Kato and F. Wakai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3476-80 (1990).
- 3) K. R. Venkatachari and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 514-20 (1987).
- 4) 曾我直弘, 塩野剛史, 材料, **33**, 1378-83 (1984).
- 5) 岡部永年, 平田英之, 村松正光, 浜田晴一, 材料, **38**, 783-88 (1989).
- 6) D. G. S. Davies, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 429-52 (1973).