正方晶ジルコニアの破壊挙動について

尾形知彦・木原正浩・中村耕治・小林啓佑

(東レ(株), 520 大津市園山 3-3-6)

Fracture Behavior of Y_2O_3 Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals

Tomohiko OGATA, Masahiro KIHARA, Kouji NAKAMURA and Keisuke KOBAYASHI

(Toray Industries Inc., 3-3-6, Sonoyama, Otsu-shi 520)

In of ceramics like zirconia, in which nonlinear type fracture is brought about by stress induced transformation, the mechanical properties are affected by the process zone around the stress field in front of crack. Recently, some reports on this point studied by XRD analysis and Raman technique have been published. This paper discusses the relationships between some mechanical properties and fracture behavior in Y-TZP. Test specimens of Y-TZP were prepared by sintering powder produced by the solution technique, and their mechanical properties were measured, and stress induced transformation on the fracture surface was analysed by Raman spectroscopy. The monoclinic phase ratio on the fracture surface was correlated with bending strength but not with critical stress intensity factor. A distinct difference was observed in the morphology of fracture surface between specimens with strengths higher and lower than 80 kg/mm².

[Received October 21, 1987; Accepted December 15, 1987]

Key-words : Y-TZP, Stress induced transformation, Critical stress intensity factor, Raman spectroscopy, Morphology of fracture surface

1. 緒 言

Gupta ら^{1),2)}が結晶粒の微細化により ZrO_2 - Y_2O_3 系の正方晶ジルコニア(以下 Y-TZP と称する)の安定化に成功して以来, Y-TZP 焼結体の機械的性質については Mg-PSZ 同様, 応力誘起マルテンサイト変態を中心とした靱性発現機構に関連して数多くの研究が報告されている³⁾⁻⁵⁾。またこの系は, 曲げ強度について常圧焼結法で 100 kg/mm², 加圧焼結法で 150 kg/mm² あるいはそれ以上, といった構造用セラミックスとしては極めて優れた機械的強度を有し, 注目されている。そして, それらの多くの場合は, 原料粉末の調製に際して粒子の微細化を図り, 低温焼結性を高め, 高密度, 微細結晶の焼結体を得ることにより高強度体を得ている。

一般に正方晶を含むジルコニアの靱性発現機構は, 破壊時のプロセスゾーンにおける正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態によるエネルギー吸収であることが明らかとなった。したがって, ジルコニアの破壊挙動については, Gupta ら以降, X線等による破面の結晶変態が確認され, この系の破壊は単なる表面エネルギーの増大だけでなく, 変態等の状態変化も考慮されるようになった^{6),7)}。

したがって, 正方晶ジルコニアを含むセラミックスの靱性について論じる場合, 破壊靱性に臨界応力拡大係数(K_{IC})を指標として採り上げ, これとプロセスゾーンにおける正方晶から単斜晶への変態量について検討した

報告が多い³⁾⁻⁷⁾。そしてこれらの報告に共通することは, 変態してできた単斜晶量は素材に固有の定数として扱われており, また破壊靱性の指標である K_{IC} の値も材料によって定まる定数であるとして, 両者は密接な関係を持つものとして論じられている。

一般に, ジルコニア焼結体は合成から焼結にいたる製造工程の中で, サンプルは種々の工程因子の影響を受け, 強度において大きなばらつきが見られることはよく知られているが, 本実験では強度のみならず, 破壊靱性においてもばらつきが見られた。このことは, 破壊靱性も強度と同様に, 工程因子によって変化する一種の状態変数であろうとの推測が成り立つ。

本報告は 2.5 Y_2O_3 -TZP について曲げ試験後, 割れの発生起点及び破面形態の観察をするとともに, プロセスゾーンの正方晶の変態量をラマン分光によって解析し, 曲げ強度と変態量の間の関連について興味ある結果を得たので報告する。

2. 実験方法

飽和 $ZrOCl_2$ -sol. に YCl_3 -sol. を加えた混合溶液を急速加熱し, 乾固したのち, 1000°C にて 2 h, 大気中で酸化し 2.5 mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 粉末を調製した。

調製した 2.5 Y- ZrO_2 粉末に水を加え, 2.5 Y- ZrO_2 を 1 kg/2 l を含むスラリーとし, ジルコニアボールを用いたボールミル(容量 5 l)で 23 h 粉碎し, ポリビニルア

ルコール（以下 PVA と示す）1% をバインダーとして加え、スプレードライヤーで造粒、金型を用いてプレス成形（成形圧 1 t/cm^2 ）により $5.5 \times 4.2 \times 48 \text{ mm}$ の曲げ試験片用のグリーン成形体を作製した。

原料の混合溶液の調製は 2.5 Y-ZrO_2 粉末換算量として 18 kg を用い、一度に行ったが、酸化工程以降については 2.5 Y-ZrO_2 粉末換算 1 kg を 1 ロットとして酸化、粉碎、及び造粒を行い、総量で 18 kg を調製した。曲げ試験片の採取は 1 ロット当たり 10 試験片とし合計 180 試験片とした。

試料は電気炉で大気中、 $1500^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ にて、焼結後、 $400 \#$ のダイヤモンド砥石で $4 \times 3 \times 36 \text{ mm}$ にホーニング仕上げした後、曲げ試験を行った。曲げ試験機は米倉製作所 2 t 万能試験機を用い、3 点曲げにて試験を行った。このときクロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。

曲げ試験後、試験片の一部は更に

- (1) 走査型電子顕微鏡（以下 SEM と称する）による破面の形態観察、
- (2) マイクロラマン分光法による破面の構造観察、
- (3) ピッカース圧子圧入法（以下 MI 法と称する）による K_{IC} の測定、

を行い、強度、靱性、結晶変態の関係を検討した。

SEM は日立製作所 S-510 型加速電圧 25 kV を用い、ラマン分光はフランス Jobin-Yvon 製レーザーマイクロラマン分光分析機 Ramanor V-100 を、 K_{IC} の測定に用いた MI 法の圧痕の導入は明石製作所製ピッカース硬度計を用いて、荷重 20 kg 、保持時間 15 s で行い、圧痕及び亀裂長さの測定は 400 倍の光学顕微鏡を用いて行った。

3. 実験結果

調製した試料は造粒後、 600°C で PVA を酸化除去して得られた粉末の組成分析を行った。分析結果を表 1 に示す。一方、BET 法による原料粉末の比表面積値は $9 \sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、光透過式遠心沈降機（セイシン製）による Stokes 径（50%）は $0.8 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であった。

実験に供した焼結体の代表的な顕微鏡組織を図 1 に示す。試料は研磨後、沸騰濃硫酸中に数分投じてエッチング処理を行ったものを用いた。図 1 から明らかなように、微細な正方晶マトリックス中に、粗大な円形状の立方晶が混在した 2 相構造を有することがわかる。

3.1 曲げ強度と破面形態

本実験で用いた試験片 180 本の平均曲げ強度は 103.6 kg/mm^2 であり、ワイブル係数の値は 5.38 となった。曲げ試験の結果をワイ

ブル分布として図 2 に示す。

曲げ試験後の代表的な破面形態を SEM によって観察し、結果を曲げ試験値を付記して図 3 (a), (b) 及び (c) に示す。すなわち図 3 (b), (c) のように曲げ強度が 80 kg/mm^2 以下の低強度試料の破面は、割れの起点から全体的に平坦に割れが進行しており、破面に明瞭なハックルラインが認められ、その破壊起点には、空孔又は、介在物等の欠陥が観察された。

一方、図 3 (a) の高強度（ 140 kg/mm^2 レベル）のものは、明確な破壊起点が確認できず、曲げ試験片の引張り応力側の破壊起点に相当する部分には、低強度試料に比べかなり広範囲にわたって複雑な形状の起伏を呈した。

3.2 K_{IC} と曲げ強度

次に曲げ強度と K_{IC} の間の関連を検討するため、低強

Table 1. Chemical composition of Y-TZP powder in this work.

(w t %)								
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	HfO ₂	TiO ₂	CaO
92.4	4.54*	0.37	0.01	0.006	0.04	1.83	0.006	0.031

* N.B: $2.58 \text{ mol Y}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ exclude impurities and another additive.

Fig.1. SEM micrograph of Y-TZP material.

Fig.2. Weibull plot for various strength of Y-TZP.

Fig. 3. (a)~(c) Difference in fractograph for various strength of Y-TZP.

Fig. 4. Strength of Y-TZP versus measured stress intensity factor. Marked circles show the samples are measured monoclinic ratio by Raman spectroscopy.

度から高強度に渡って任意に選んだ破断後の試験片 18 個について MI 法による K_{Ic} を測定した。なお測定サンプルは、図 2 の●印に示したものを選んだ。 K_{Ic} の測定部位はサンプル中央部に約 2 mm 間隔で 7 点を選び、最

monoclinic ratio equation:

$$C_m = \frac{1/2 (I_m^{181} + I_m^{192})}{k \cdot I_t^{148} + 1/2 (I_m^{181} + I_m^{192})}$$

Fig. 5. Quantitative analysis of monoclinic phase by Raman spectroscopy.

高値と最低値を除外して 5 点の平均値から求めた。なお K_{Ic} の計算には新原の Palmqvist 型破壊の場合の式⁸⁾を用いた。結果は図 4 に示すように破壊靱性値と強度との間に、Swain⁹⁾ の提唱するような密接な相関は認められ

Fig. 6. (a), (b) Typical Raman spectrum obtained from Y-TZP material.

なかった。

3.3 ラマン分光による解析

次に破壊時に応力誘起変態によって生じる単斜晶率を求めるため、高強度 (140 kg/mm² レベル)、中強度 (90 kg/mm² レベル) と低強度 (50 kg/mm² レベル) の試験片 (図 4 中に印をつけた試料) を選び、破面をマイクロラマンで観察し単斜晶 (周波数 181, 192 cm⁻¹) 及び正方晶 (148 cm⁻¹) のラマンバンドのピークの強度比から単斜晶率を求め、図 5 に単斜晶と正方晶の共存のラマンスペクトルの例を、図 6 (a) と (b) に実際の測定例を示した。単斜晶率の推定は (1) 式に従った。

$$C_m = \frac{1/2(I_m^{181} + I_m^{192})}{k \cdot I_t^{148} + 1/2(I_m^{181} + I_m^{192})} \quad (1)$$

(単斜晶率)

ここで、 I_m , I_t はそれぞれ単斜晶、正方晶の特定ピーク強度、 k は正方晶と単斜晶のラマンバンドの絶対強度の補正係数であり、組成が 2.0 mol% Y₂O₃, 2.5 mol% Y₂O₃, 4.0 mol% Y₂O₃ の試料について求めたところ、 $k=2.2 \pm 0.2$ となったため、本試料が 2.5 mol% Y₂O₃ であることから、ここでは $k=2.2$ とした。

代表的試験片のラマン分析から、破面の各部に発生した単斜晶の発生率分布例を図 7 (a)~(f) に示す。なお図 7 (c), (d) は参考のため特に引張り、圧縮側の端部の微小部についての解析を追加した。この結果から、単斜晶率は破壊の起点となり引張り側 (各図の下側の部分) で高いことが共通していることと、高強度のもの (図 7 (a), (b)) の方が全般に単斜晶率が高いことが知られる。図 7 (a) では、高強度の試料の特徴的破面であり、破壊時にクラックが大きく迂回して表面に著しい起伏が生じたため、圧縮応力側で焦点深度の問題からラマンによる

Fig. 7. Distribution of monoclinic phase ratio at the fracture surface measured by Raman spectroscopy. The upper side is under compression, the other side is tension.

測定が不可能となった。

4. 考 察

4.1 強度のばらつきについて

Y-TZP の曲げ強度のばらつきについての報告は、例えば、Tsukuma ら¹⁰⁾ によれば 2.5 ~ 3 mol% Y_2O_3 -ZrO₂ で 80 ~ 120 kg/mm² の強度分布、Matsui ら¹¹⁾ によれば約 100 kg/mm² の平均曲げ強度に対し、それぞれ標準偏差が約 10 kg/mm² と示されている。

本実験においてもやはり大きな曲げ強度のばらつきが見られ、この原因については低強度試料の SEM 観察の結果から次のことが推察される。

(1) PVA の分散が不均一であったこと、(2) 使用したスプレードライヤーの造粒条件が不適性であったこと、などの理由によって、造粒体が不均質となり、流動性の欠如から形成されたマクロな空孔が、焼結後数十 μm 以上に及ぶ大きな欠陥を形成したと推察される。

4.2 強度と破面形態の相関について

まず、低強度試料に着目し、破壊起点の観察からだ円近似によりもとめた介在物又は空孔等の欠陥の大きさ¹²⁾と曲げ強度の関係を図 8 に示した。このときの欠陥寸法 (S_D) は、欠陥の短軸長を a 、欠陥の長軸長を c として (2) 式により求めた。

$$S_D = \frac{\pi}{2} a \left\{ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{a^2}{c^2}\right) \sin^2 \theta} d\theta \right\}^{-2} \quad (2)$$

その結果、80 kg/mm² 以下の低強度試料については破面観察を行ったすべて (32 個) の試験片で、破壊の起点に介在物又は空孔等の欠陥が確認されており (図 3 (b), (c)), したがって平均強度 (103.6 kg/mm²) の低下に大きな影響を与えたのは、表面又は表面近傍に存在したこれらの粗大な欠陥であったと推察される。

次に、強度 140 kg/mm² レベルの高強度試料では、破面は対照的に複雑な起伏を示し、本実験に使用した SEM 観察の範囲では、破面から欠陥の存在も確認できなかった。

一般に、破壊靱性は欠陥の大きさと強度について、強度 (σ)、欠陥の大きさ (a) とすると (3) 式のように表される。

$$K_{Ic} = \sqrt{\pi a} \cdot \sigma \quad (\pi \text{ は形状係数}) \quad (3)$$

この式から推定されるように K_{Ic} がほぼ等しければ、欠陥の大きさによって強度が決定されるから、140 kg/mm² レベルの曲げ強度の試料の破壊起点にも、大きさ数 μm 程度の欠陥の存在を期待できたが、図 3 (a) に見られ、この原因については低強度試料の SEM 観察の

Fig. 8. Relationship between flaw size and fracture strength of low-strength Y-TZP specimen.

Fig. 9. SEM micrograph of fracture surface of high strength specimen.

見られるように 10 μm 以下の微小な欠陥の検出や破壊起点の確認は困難であった。ここで本 SEM は 0.3 μm 程度の結晶粒の識別は極めて容易であったにもかかわらず、高強度試料の破面にはこのレベルの欠陥が見つけれなかった。このことは高強度試料特有の複雑な破面形態によるもので、破壊時に解放されたエネルギーが大きかったため、破壊起点付近が破損されて複雑な表面起伏をつくり、破壊起点が観察されにくい結果となっている。

正方晶ジルコニアの場合、ある大きさ以下の微小欠陥に対しては曲げ強度が大きく、非鋭敏性と言える。この点は正方晶ジルコニアの機械加工時の表面の微細疵が窒化ケイ素や炭化ケイ素に比べて厳しく論じられていないことを裏付けているとも言える。また、80 kg/mm² 以上の高強度試料の表面や表面近傍の微細な欠陥の確認や、それらの影響について論じるためには、更に詳細な観察と検討が必要である。実際、図 9 に示したように高強度試料の破面には直接の破壊起点とならなかったが、2 ~ 5 μm 程度の球状ポアが存在が確認されている。本報告では、欠陥の形状については触れないが、例えば同じ大き

さのポアが存在した場合、破壊に寄与する形状の効果は当然考慮されるべきであり、SEM 観察のかぎりでは高強度試料の場合、ポアの大きさのみならず形状がだ円球形であることも破壊挙動に関連していると考えられる。

上述したように高強度と低強度試料において現れた破面形態の差異が、曲げ強度のワイブル分布においても明確な変化を呈示している。約 90 kg/mm^2 以上の強度とそれ以下の強度の集団でワイブルプロットの傾きに変化が認められる。このことは、低強度試料と高強度試料とでは破壊モードが異なり、およそ $80 \sim 100 \text{ kg/mm}^2$ の間にまたがって二つの異なる破壊モードが混在することを示唆している。また、図 4 から曲げ強度と K_{Ic} との関連が少ない。このことは、応力誘起変態の潜在能力が同じ正方晶ジルコニアであっても、ある大きさ以上の欠陥が存在するか、しないかによって破壊強度が異なり、結果として破面形態に差異が生じたことを示している。

4.3 破面の結晶構造について

図 7 に見られるように、低強度試料については割れの起点を除けば、割れの通過した面、すなわち破面全体にわたって正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態——応力誘起変態——が量的に少ない。これに対し、高強度試料では破壊起点に近い部分の単斜晶率が高いのみでなく、破壊起点からかなり離れた、すなわち破壊が開始される前には圧縮応力が作用する部分まで単斜晶率の高い領域が拡大している。高強度試料の単斜晶率の高い領域 (0.1 以上) は、亀裂の発生までに蓄えられたエネルギーの形成するプロセスゾーンのみならず、伝ばしている亀裂先端のプロセスゾーンの領域までも含むと考えるのが妥当である。正方晶ジルコニアの場合、外力の作用による破壊開始までは、変態によってエネルギーを消費しながら、プロセスゾーンを形成するが、一旦破壊が進行すると破壊エネルギーは亀裂の進行とともに創生する表面エネルギーのほかに、マルテンサイト変態によって吸収されることは Evans¹³⁾ によって報告されている。図 7 のラマン分光解析の結果より、破壊の起点から破面の広範囲にわたってぜい性的破壊を起こした低強度試料は、単斜晶率が少ないことからマルテンサイト変態量も少なく、破壊に消費されたエネルギーが小さかった (低強度であった) ことを裏付けている。反面、高負荷で破壊した試料は変態量が多く、破壊エネルギーも大きかった (高強度であった) ことが裏付けられる。

次に以上述べてきた変態量と応力状態との関連について考察する。

曲げ強度は破面の変態量と密接に関連するが、図 4 に見られるごとく MI 法による K_{Ic} は、関連は少なく、一方、破面形態や単斜晶率もこの実験の範囲内では K_{Ic} との関係は少なかった。

図 4 で K_{Ic} のばらつきが大きかった原因として次の要

因が考えられる。

(1) MI 法にて荷重 20 kg で測定を行ったため、荷重がやや小さく、測定値のばらつきの生じやすい条件であったと考えられる。

(2) 焼結工程で、試料間に温度差が生じ、このために個々の焼結体の物性値にばらつきが生じたのではないかと考えられる。特に著者らの研究¹⁴⁾における Al_2O_3 含有の Y-TZP 試料の場合、焼結温度 1500°C では、 K_{Ic} に Al_2O_3 の効果が顕著に現れ始めるところであって、個々のサンプル間において物性値にばらつきが生じやすいところであったことから、(2) の原因である可能性が高い。

亀裂の発生条件や応力の荷重状態が類似している場合 (欠陥の大きさは同一とする)、亀裂の進展挙動が類似し、逆に亀裂の発生条件が異なる場合は、亀裂の進展挙動に違いが見られ、プロセスゾーンの形跡が大きく異なることを示唆しているといえる。例えば、破壊起点に十分大きな欠陥が存在した場合は、小さい負荷でも亀裂が進展するため、大きなプロセスゾーンが形成されず、変態による亀裂進展の抑止効果が働かない。反対に小さな欠陥であれば、この欠陥が臨界の亀裂長さに成長するまで外部から負荷されるエネルギーが蓄積され、変態による大きなプロセスゾーンが形成されたことを示唆している。本考察では変態量に比例した深さで変態が発生したことを前提に推論しているが、破面直下における深さ方向の変態量については今後検討の課題である。

5. 総 括

組成 $2.5 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ の正方晶系多結晶焼結体を調製し曲げ試験を行い、次のような結論を得た。

(1) 焼結体の平均曲げ強度は 100 kg/mm^2 を示したが、同一組成、同一焼結条件でも曲げ強度は約 60 kg/mm^2 から 140 kg/mm^2 まで広範囲の差異を生じた。

特に 80 kg/mm^2 以下の曲げ強度を示したものは割れの起点に十数 μ 以上の介在物又は空孔等の欠陥が認められ、ぜい性的破面を呈した。一方、高強度、特に 100 kg/mm^2 を以上の試料については破壊起点を特定することは困難であった。

(2) 強度と破面の形態及び変態量には相関性が認められ、高負荷に耐えた場合、すなわち高い曲げ強度を示したものは破断後の破面は起伏が著しく、かつ多量の変態相が破壊起点側に認められた。

すなわち、破断荷重の大きい場合はプロセスゾーンが広がったことを示している。

(3) 破面の形態や変態量と MI 法による K_{Ic} との間には、密接な関係は得られなかった。

(4) 破断後の破面の変態量は均一でなく、材料固有の定数とみなすよりは、応力印加速度や欠陥の分布等因

力状態によって変化する状態量と見るほうが適切な考え方である。

謝 辞 本実験の遂行にあたり、ラマン分光法による測定及び有益な助言を頂いた東レリサーチセンター（株）に対し謝意を表します。

文 献

- 1) T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff and B.R. Rossing, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2421-26 (1977).
- 2) T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, *ibid.*, **13**, 1464-70 (1978).
- 3) K. Haberkorn and R. Pampuch, *Ceramics Int.*, **9**, 8-12 (1983).
- 4) F.F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-46 (1982).
- 5) A.H. Heuer, N. Claussen, W.H. Kriven and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 642-50 (1982).
- 6) R.M. McMeeking and A.G. Evans, *ibid.*, **65**, 242-46 (1982).
- 7) M.V. Swain, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1159-62 (1986).
- 8) K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, *ibid.*, **1**, 13-16 (1982).
- 9) M.V. Swain, *Acta Metall.*, **33**, 2083-88 (1985).
- 10) K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, in "Advances in Ceramics", Vol.12, Ed. N. Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984) pp.382-90.
- 11) M. Matsui, T. Soma and I. Oda, *ibid.*, (1984) pp.371-81.
- 12) 酒井幹雄, 尾谷敬造, 的場和夫, 第24回窯業基礎討論会講演要旨集, p.8 (1986).
- 13) A.G. Evans, in "Advances in Ceramics", Vol.12, Ed. Nils Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984) pp.193-212.
- 14) 木原正浩, 尾形知彦, 中村耕治, 小林啓佑, 昭和62年窯業協会年会講演予稿集, (1987) pp.223-24.