4 mol% イットリア添加正方晶ジルコニアの疲労

芦塚正博・本田武史*・窪田吉孝**

九州工業大学工学部物質工学科, 804北九州市戸畑区仙水町1-1

*九州工業大学大学院, 804北九州市戸畑区仙水町1-1

**東ソー(株)新材料研究所, 252神奈川県綾瀬市早川2743-1

Fatigue Behavior of Tetragonal Zirconia Polycrystals Containing 4 mol% Y₂O₃

Masahiro ASHIZUKA, Takeshi HONDA* and Yoshitaka KUBOTA**

Kyushu Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804

*Kyushu Institute of Technology, Graduate School, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804

**Tosoh Co., Advanced Materials Research Laboratory, 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252

[Received May 7, 1990; Accepted October 26, 1990]

Fracture stress (σ_f) of tetragonal zirconia ceramics containing 4 mol% Y₂O₃ was measured as a function of stressing rate ($\dot{\sigma}$) (dynamic fatigue). Linear relationships were obtained between $\log \sigma_f$ and $\log \dot{\sigma}$ at room temperature. Crack growth parameters N obtained from the slopes of the linear relationships were 32 for grain size of 0.47 μm (Z4Y-I a), 33 for 0.62 μm (Z4Y-I c) and 46 for 1.34 μm (Z4Y-II). A linear relationship was observed between $\log \sigma_f$ and $\log \dot{\sigma}$ for Z4Y-I c at 250°C, and the N value was 41. $\log \sigma_f$ for Z4Y-II at 250°C was constant at stressing rates above 30.2 MPa/s. The N value obtained for stressing rates below 3.02 MPa/s was 8.7. The time to failure t_f under several applied stresses σ 's measured for the specimen with a grain size of 1.34 μm (Z4Y-II) at 250°C (static fatigue) was similar to the life time predicted from dynamic fatigue data. A linear relationship was observed between $\log t_f$ and $\log \sigma$, and the N value obtained from the slope was 7.3.

Key-words : Zirconia, TZP, Tetragonal zirconia polycrystals, Fatigue, Dynamic fatigue, Static fatigue, Fracture stress

1. 緒 言

イットリア添加正方晶ジルコニア (Y-TZP) はセラミックスの中でも最も高い強度及び靱性を持った材料であることが知られている。しかし、その強度はクロスヘッドスピードが 0.5 mm/min 程度の短時間強度での測定であり、応力負荷状態が長時間続くような場合にも、その強度を維持できる保証はない。多くのセラミックスについて材料強度値として報告されている応力より低い応力でも、長時間負荷し続けるとゆっくりした亀裂の成長による強度劣化、すなわち、疲労が起こることが知られている。

著者らは、これまでに 2, 3 及び 4 mol% Y₂O₃ 添加正方晶ジルコニアの室温及び 250°C での疲労を測定し、Y-TZP の疲労には Y₂O₃ 含量と同時に、結晶粒径の影響が大きいことを明らかにした^{1)~5)}。また、破面での単斜晶率は、粒径が同じ場合には Y₂O₃ 含量の減少とともに、また Y₂O₃ 含量が一定の場合には粒径が小さくなるとともに少なくな

り、4 mol% Y₂O₃-TZP の場合には粒径が 0.5 μm 近傍で零になることを明らかにした³⁾。前 2 報の場合、4 mol% Y₂O₃-TZP の測定は粒径が 2 μm 近傍の試料については室温と 250°C で、粒径が 0.5 μm 近傍の試料では 250°C のみであった^{2), 3)}。本研究では、4 mol% Y₂O₃-TZP の動的疲労挙動に対する粒径及び相変態の影響を検討するために、前 2 報で測定していなかった粒径が 1 μm 近傍の試料の室温及び 250°C での疲労を測定した。また、0.5 μm 近傍の粒径の試料については、どの程度粒径が大きくなると破断時に相変態が起こるかを調べることに、その相変態が疲労にどのように影響するかを検討するために、0.5 μm 前後の粒径をもつ 2 種類の試料を作製して動的疲労の測定を行った。本研究で得られた結果と、既に報告している結果と併せて Y-TZP の疲労機構を考察した。また、一部の試料については静的疲労を測定し、動的疲労の測定結果からの推測寿命と比較した。

2. 実験方法

本研究に使用した試料は共沈法で作製した 4 mol% Y₂O₃ を含んだジルコニア粉末を金型で予備成形、冷間静水圧プレスによって 300 MPa の圧力で本成形した後、大気中、1400°~1600°C で焼成したものである (東ソー製)。それらの焼成体の粒径は 0.47 μm (Z4Y-Ia と略す)、0.62 μm (Z4Y-Ic と略す) 及び 1.34 μm (Z4Y-II と略す) の 3 種類である。試料寸法は 3×4×40 mm で、表面は #200 のダイヤモンド砥石で研削した。動的疲労はスパン 30 mm の 3 点曲げ治具を使用して応力負荷速度を変化した場合の破断応力の変化を測定することにより求めた。なお、各クロスヘッドスピードについて、8 本の試験片を使用した。

静的疲労は一定応力を負荷し、種々の負荷応力での破断するまでの時間を測定することにより求めた。破面の単斜晶率及び変態層の厚さは X 線法^{6), 7)}で測定した。

3. 実験結果及び考察

動的疲労では、応力負荷速度 $\dot{\sigma}$ と破断強度 σ_f の間に、

次のような関係がある^{8)~10)}.

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

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

一方、静的疲労では、負荷応力 σ と破断するまでの時間 t_f の間に、次のような関係がある.

$$t_f = B_1 \sigma^{-N} \quad (3)$$

(3)式の t_f は、一定応力 σ を負荷し続けた場合の材料寿命に相当する。ここで N は亀裂進展のパラメーターで、 N が大きいほど、疲労は小さくなる。(3)式中の B_1 と(1)式中の B_2 の間には

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

の関係があるので、動的疲労に関する測定結果より、一定応力下での材料寿命が推測できる。

3.1 動的疲労

粒径が $0.47 \mu\text{m}$, $0.62 \mu\text{m}$ 及び $1.34 \mu\text{m}$ の試料での動的疲労の結果を図1～図3に示す。なお、図1には、既に報告³⁾した粒径が $0.56 \mu\text{m}$ (Z4Y-Ib と略す) の 250°C での

Fig. 1. Relation between fracture stress (σ_f) and stressing rate ($\dot{\sigma}$) for tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 . Z4Y-Ia : Grain size of $0.47 \mu\text{m}$.

Fig. 2. Relation between fracture stress (σ_f) and stressing rate ($\dot{\sigma}$) for tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 . Z4Y-Ic : Grain size of $0.62 \mu\text{m}$.

Fig. 3. Relation between fracture stress (σ_f) and stressing rate ($\dot{\sigma}$) for tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 . Z4Y-II : Grain size of $1.34 \mu\text{m}$.

測定結果も比較のために示した。図1～図3より明らかのように、 30°C での $\log \sigma_f$ - $\log \dot{\sigma}$ 関係は直線的であった。その直線の勾配より得られた亀裂進展のパラメーター N は、Z4Y-Ia で32, Z4Y-Ic で33, Z4Y-IIで46となった。 250°C での $\log \sigma_f$ - $\log \dot{\sigma}$ 関係は Z4Y-Ib 及び Z4Y-Ic の場合には直線となり、直線の勾配より得られた N 値は、それぞれ、32及び41となった。一方、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上である Z4Y-II では応力負荷速度が 3.02 MPa/s (クロスヘッドスピードが 0.05 mm/min) までは、応力負荷速度が大きくなると、破断応力は増加したが、応力負荷速度が $30.2 \sim 3.02 \times 10^3 \text{ MPa/s}$ (クロスヘッドスピードが $0.5 \sim 50 \text{ mm/min}$) の間では、応力負荷速度が大きくなっても破断応力は一定値を示した。応力負荷速度が $0.302 \sim 3.02 \text{ MPa/s}$ (クロスヘッドスピードが $0.005 \sim 0.05 \text{ mm/min}$) での勾配より亀裂進展のパラメーター N 値を求めると、8.7となり、激しい疲労を起こすことが、明らかになった。

得られた N 値を既に報告している N 値と併せて、粒径が $0.46 \sim 0.62 \mu\text{m}$ の試料を $0.5 \mu\text{m}$ のグループ、 $1.06 \sim 1.34 \mu\text{m}$ を $1 \mu\text{m}$ のグループ、 $2.08 \mu\text{m}$ を $2 \mu\text{m}$ のグループとしてグループ分けし、 Y_2O_3 含量を横軸にとって整理したものが図4である。室温では N 値に対する粒径の顕著な影響は認められず、 Y_2O_3 含量の増加とともに低下する傾向を示したが、すべての N 値は、32以上であった。一方、 250°C での疲労現象には粒径及び Y_2O_3 含量の影響が大きい。粒径が $0.5 \mu\text{m}$ のグループの場合、 $3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ では N 値が50程度で疲労は少ないが、 $4 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ では32～41まで、わずかではあるが低下の傾向を示した。 Y_2O_3 含量が $2 \text{ mol}\%$ と低下すると、 N 値は22程度まで小さくなり、疲労は顕著になる。粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上になると、 Y_2O_3 含量に関係なく、 N 値は10以下となり激しい疲労を起こすことが明らかになった。

図5は動的疲労測定後の破断面の単斜晶率である。図4の場合と同じように、 0.5 , 1 及び $2 \mu\text{m}$ の粒径にグルー

Fig. 4. Relation between N values and Y_2O_3 contents for grain size groups of 0.5, 1.0 and 2.0 μm . R. T.: Room temperature. G. S.: Grain size.

Fig. 5. Relation between monoclinic zirconia on the fracture surface and Y_2O_3 contents for grain size groups of 0.5, 1.0 and 2.0 μm . R. T.: Room temperature. G. S.: Grain size. The symbols in this figure are the same as those in Fig. 4.

ブ分けし、 Y_2O_3 含量で整理したものである。単斜晶率は、粒径が一定の場合には Y_2O_3 含量の増加とともに低下し、 Y_2O_3 含量が一定の場合には粒径の増加とともに大きくなった。破断面の単斜晶率がこのような傾向をとる理由については、既に報告した³⁾。

図 6 は、応力負荷速度が 0.302 MPa/s (クロスヘッドスピードが 0.005 mm/min) の時の破断応力 σ_f 及び亀裂進展のパラメーター N 値を破面の単斜晶率から計算で求めた変態層の厚さ h で整理したものである。図 6(a) から明らかなように室温での破断応力は $\sqrt{h}$ が大きくなると

Fig. 6. (a) Relation between fracture stress σ_f and transformation zone size (h) for grain size groups of 0.5, 1.0 and 2.0 μm . (b) Relation between N values and h for grain size groups of 0.5, 1.0 and 2.0 μm .

R. T.: Room temperature. G. S.: Grain size. The symbols in this figures are the same as those in Fig. 4.

ともに漸近的に増加し、その増加の程度は、粒径の小さい TZP の方が大きかった。250°C での破断応力 σ_f は、粒径が 0.5 μm と小さい場合には、 h が 0.063 μm (単斜晶率 4%) 近傍まではほとんど変化せず、それ以上に相変態量が多くなると次第に大きくなっていった。粒径が 1 μm グループの場合には、 h が大きくなっても増加傾向は示さず、変態層の厚さ h が 1 μm 以上で急激に低下した。次に図 6(b) に示した N 値の変態層の厚さ h による変化を見ると、室温では変態層の厚さが増すとともに、 N 値は大きくなる傾向を示した。

250°C で粒径が 0.5 μm のグループの試料では、変態層の厚さが 0.6 μm 程度までは室温の場合と類似した傾向を示し、変態層の厚さが増すとともに N 値は大きくなった。しかし、変態層の厚さ h が 0.6 μm 以上では h の厚さが厚くなるとともに N 値は急激に低下した。250°C で粒径が 0.5 μm グループの場合、 $h = 1.2 \mu\text{m}$ (Z2Y-I) での N 値が顕著に低下したのに対し、 σ_f の値は漸近的に増加しており、対応していないようにも見受けられる。しかし、Z2Y-I のデータを詳細に調べてみると、クロスヘッドスピードが 0.005 mm/min の破断応力は 0.5 mm/min あるいは 50 mm/min での値に比べ、大きく低下している。すなわち、Z2Y-I の試料では、既に、強度劣化が起こっていることになる。これらのことより、 $\sigma_f - \sqrt{h}$ プロットより、 $N - \sqrt{h}$ プロットの方が強度劣化に対する相変態の影響が

顕著に反映されるものと考えられる。

前報³⁾では破断応力 σ_f と変態層の厚さ $\sqrt{h}$ の座標でこれまでの疲労測定の結果をプロットし、強度値が傷制限強度 (Flaw limited strength) 領域にある場合には、正方晶から単斜晶への変態 (以後 T→M 変態と略す) は疲労に対して抵抗として働き、強度値が変態制限強度 (Transformation limited strength) 領域にある場合には、T→M 変態は疲労を加速すると考えた。図 6 に示した結果を、このような前報³⁾での考えと対応させて考察すると、室温での結果はすべて傷制限強度領域にあるため、T→M 変態は疲労に対する抵抗として作用し、変態層の厚さが厚くなるとともに、すなわち、変態量が増加するとともに N 値は大きくなったものと考えられる。250°C で粒径が 0.5 μm グループの場合、変態層の厚さ h が約 0.6 μm 以下では傷制限強度領域にあるため、室温の場合と同様に変態層の厚さが増すとともに N 値は大きくなる傾向を示したと推測される。しかし、 h の厚さが約 0.6 μm 以上になると変態制限強度領域に入るため、それ以上に h の厚さが増すと N 値は小さくなる傾向をとったものと考えられる。破壊応力 σ_f と変態層の厚さ $\sqrt{h}$ の関係と、臨界変態応力 σ_c と $\sqrt{h}$ の関係の交点 (文献 3 中の図 7 の A 点) は室温よりも 250°C の方が、また温度が 250°C と一定の場合には粒径が大きい Y-TZP の方が図 6 の座標の原点側に移行するものと推測される。すなわち、図 6 では室温よりも 250°C の方が、また温度が 250°C と一定の場合には粒径が大きい方が変態制限強度領域が座標の原点側に拡大するものと推測される。図 6 中の 250°C で粒径が 1 μm 以上の Y-TZP はすべて変態制限強度領域にあったため N 値が小さくなったものと考えられる。

3.2 静的疲労

図 7 は Z4Y-II の 250°C での静的疲労の結果である。縦軸は負荷応力 σ 、横軸は破断するまでの時間 t_f をとっている。 $\log \sigma$ と $\log t_f$ の間には直接関係があり、その勾配より得られた亀裂進展のパラメーター N は 7.3 となり、動的

Fig. 7. Relation between failure time (t_f) and applied stress (σ) for tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 (Z4Y-II) (static fatigue). The broken line represents the value predicted from dynamic fatigue data.

疲労の測定から得られた N 値である 8.7 に近い値であった。また、動的疲労の測定結果から推測された材料寿命は、静的疲労測定での実測寿命と非常に近い値であった。

著者らは、既に、3 及び 2 mol% Y_2O_3 添加 TZP について動的疲労測定からの推測値と静的疲労測定での実測値を比較し、3 mol% TZP の場合は推測値より実測値の方が長寿命になったのに対し、2 mol% Y_2O_3 -TZP の場合は、逆に、実測値が短寿命になることを報告した^{1),4)}。3 mol% Y_2O_3 -TZP において静的疲労測定で得られた実測寿命が動的疲労測定から得られた推測寿命より長寿命であったのは静的疲労測定での相変態の寄与の割合が動的疲労測定での相変態の寄与の割合より大きかったためと考えられる。また、2 mol% Y_2O_3 -TZP では熱的劣化も重畳したことにより、3 mol% Y_2O_3 -TZP とは逆に実測寿命が推測寿命より短寿命になったものと推測される。一方、アルミナセラミックスの場合¹⁰⁾と同様に、本研究での動的疲労からの推測寿命と静的疲労からの実測寿命が近い値になったのは、図 5 に示したように、3 mol% Y_2O_3 -TZP の場合より正方晶から単斜晶への変態量が少ないため疲労に対する相変態の寄与の割合が減少し、アルミナセラミックス等での疲労の主要原因である応力腐食の寄与の割合が高くなったためと推測される。

3.3 破面観察

動的疲労測定後の破面を図 8 及び図 9 に示す。図 8 は Z4Y-Ia での室温での疲労測定後の破面である。既に報告した 3 mol% Y_2O_3 -TZP (Z3Y-I) の室温での疲労破面と類似しており、破壊起点近傍にミラー領域が観察された。図 9(a) は 250°C での Z4Y-Ic の疲労破面であるが、室温の場合と同様に破壊起点近傍にミラー領域が観察された。一方、図 9(b) は Z4Y-II の 250°C での疲労破面であるが破壊起点近傍でのミラー領域は明瞭でなかった。Y-TZP の疲労破面の大きさは相変態量と関係しており、相変態量が最も大きい 2 mol% Y_2O_3 -TZP (Z2Y-II)²⁾ の疲労破面が大きい

Fig. 8. Fracture surface of tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 (Z4Y-Ia) after dynamic fatigue test at 30°C. Stressing rate: 30.2 MPa/s (crosshead speed: 0.5 mm/min). The arrow mark shows the fracture origin.

Fig. 9. Fracture surface of tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 (Z4Y-I c and Z4Y-II) after dynamic fatigue test at 250°C.

Stressing rate : 0.302 MPa/s (crosshead speed: 0.005 mm/min).

Fig. 10. Fracture surface of tetragonal zirconia polycrystals containing 4 mol% Y_2O_3 (Z4Y-II) after static fatigue test at 250°C.

く、相変態量が減少した 3 mol% Y_2O_3 -TZP (Z3Y-II)¹⁾ の場合には破壊起点近傍にわずかに疲労破面が観察されるのみであった。すなわち、本研究のように 4 mol% Y_2O_3 -TZP (Z4Y-II) の場合には相変態量が更に少なくなるため、疲労破面が小さくなり観察できなかったものと推測される。

図10は Z4Y-II (平均粒径: 1.34 μm) の 250°C での静的疲労測定後の破面である。図 9(b) に示した動的疲労破面と類似しており、Z3Y-II (平均粒径: 1.06 μm) の 250°C での静的疲労の測定で観察されたような疲労破面¹⁾ は認められなかった。

4. 結 言

常圧焼結法で作製した 4 mol% Y_2O_3 添加 TZP の動的疲労及び静的疲労を測定し、以下のような結果を得た。

(1) 室温での $\log \sigma_f$ と $\log \dot{\sigma}$ の間には直線関係が得られた。その勾配より得られた亀裂進展のパラメーター N は、粒径が 0.47 μm , 0.62 μm 及び 1.34 μm の試料に対し、それぞれ、32, 33 及び 46 となった。

(2) 250°C での $\log \sigma_f$ と $\log \dot{\sigma}$ との関係は、粒径が 0.62 μm の場合には直線になり、亀裂進展のパラメーター N は 41 となった。粒径が 1.34 μm の試料では応力負荷速度が 0.302~3.02 MPa/s (クロスヘッドスピード 0.005~0.05 mm/min) の間では直線関係が得られたが、30.2 MPa/s (クロスヘッドスピード 0.5 mm/min) 以上では、応力負荷速度が増加しても破断応力は一定値をとる傾向を示した。応力負荷速度が 3.02 MPa/s 以下での直線の勾配より得られた亀裂進展のパラメーター N は 8.7 となった。

(3) 粒径が 1.34 μm の Y-TZP の 250°C での静的疲労測定で得られた実測寿命は、動的疲労の測定結果から得られた推測寿命と非常に近い値であった。負荷応力 σ と破断するまでの時間 t_f の関係、すなわち、 $\log \sigma$ と $\log t_f$ の関係は直線になり、その勾配より得られた亀裂進展のパラメーター N は 7.3 となり、動的疲労での N 値 8.7 に近い値であった。

謝 辞 本研究の遂行にあたり測定に協力された九州工業大学学生・堤 邦博、尾下 誠、伊藤秀生の諸君に感謝いたします。

文 献

- 1) 芦塚正博, 清原秀樹, 石田英一, 桑原 誠, 窪田吉孝, 月館隆明, 窯協, **94**, 432-39 (1986).
- 2) 芦塚正博, 清原秀樹, 権藤正弥, 窪田吉孝, 窯協, **95**, 387-93 (1987).
- 3) 芦塚正博, 清原秀樹, 奥野 勉, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **96**, 749-54 (1988).
- 4) 芦塚正博, 清原秀樹, 奥野 勉, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **96**, 820-24 (1988).
- 5) 芦塚正博, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **96**, 1186-91 (1988).
- 6) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-119 (1984).
- 7) T. Kosmac, R. Wagner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-72 (1981).
- 8) 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.
- 9) H. C. Chandan, R. C. Bradt and G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 207-10 (1978).
- 10) J. E. Ritter and J. N. Humenik, *J. Mater. Sci.*, **14**, 626-32 (1979).