

内 97-19

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

ANELASTICITY, DEFORMATION AND
FRACTURE IN ZIRCONIA CERAMICS

ジルコニアセラミックスの擬弾性と
変形破壊挙動に関する研究

申請者
潘連勝

LIAN-SHENG PAN

資源及び材料工学専攻
材料損傷破壊学研究

1997年11月

本研究は、強靭ジルコニアセラミックス材料の相変態誘起の臨界応力を調べることから始め、常温で Y_2O_3 安定化正方晶ジルコニア多結晶体(Y-TZP)での特有な擬弾性挙動の発見に至り、この擬弾性挙動に着眼しながら、一方向負荷の場合と繰返し負荷の場合の違い、擬弾性挙動の温度依存性、変形破壊挙動の応力速度依存性などジルコニアセラミックスの力学物性における問題点の解明を系統的に行つたものである。

第1章では、ジルコニアセラミックスの研究背景と最近の進展状況を述べ、機械的性質に関する問題点を指摘し、本研究の目的と内容を概説している。

第2章では、3Y-TZPの相変態誘起の臨界応力について検討した。ジルコニアセラミックスでは、相変態の誘発が応力負荷過程のどの段階で生じているかを知ることが重要であるにも拘わらず、この点が不明であった。従来のジルコニアセラミックスの相分析は通常の測定装置で行われているため、応力負荷状態での相分析はできておらず、すべて除荷後に行われたものであった。したがって、除荷過程で逆変態が生じる場合には、正確な相変態誘起の臨界応力は求められないことになる。そこで、特別な負荷装置を設計し、ジルコニアセラミックス試験片に応力をかけたままのin-situ的X線回折を実施した。その結果、無負荷状態で100%正方晶(t)相である3Y-TZP材料は曲げ破断強度である800MPaに近いレベルまで負荷しても单斜晶(m)相は現れなかった。しかしながら、高応力を加えた際、t(002)/t(200)などpeakの回折強度比が上昇する傾向が見出された。これはFerroelastic Domain Switchingの発生によるものと考えられた。さらに高い応力を加えると、試験片は破断したが、破断面にはm相のpeakが現れた。したがって、3Y-TZP材料の相変態誘起の臨界応力はこの材料の破断強度に近いところにあると判定できた。これらの結果を基にして、3Y-TZPセラミックスにおける負荷応力増加に伴なって生ずる強靭化機構の変化を半定量的に呈示した。

第3章では、第2章で求めた相変態誘起の臨界応力以下のレベルで、3Y-TZPの一方向負荷条件下及び繰返し負荷条件下での変形破壊挙動を曲げ試験で調べた。セラミックス材料では外部応力の作用下で生ずるひずみの大部分は弾性的なものであり、非弾性ひずみは非常に少ない。しかしながらこの僅かな非弾性ひずみがセラミックスの変形破壊挙動の研究に非常に重要であり、弾性ひずみを取り除くことがセラミックスの変形破壊挙動を精確に解析する上で必要となる。したがって、一つの電子演算回路を設計し、非弾性ひずみを1マイクロひずみの精度で測定することを可能とした。

5 MPa/sの応力速度で100MPaまで負荷し除荷する実験を行ったところ、応力とひずみの関係図には負荷時と除荷時の経路の違いが認められ、また除荷直後に数マイクロのひずみが残った。しかしこのひずみは時間の経過に伴い、徐々に消失

した。このような時間依存型をもつ回復可能なひずみは擬弾性ひずみと認定できた。このような3Y-TZP材料における擬弾性挙動は申請者らによる初めての発見である。また、100MPaで応力をholdすると、擬弾性ひずみが増加するが、数十秒後に飽和する。除荷過程でこのひずみは徐々に消失する傾向が見られた。この擬弾性挙動は相変態誘起の臨界応力レベルよりはるかに低いことから、相変態によるものではないと推定された。また、マイクロクラッキングもその要因の一つとして考えられるが、マイクロクラッキングが発生する場合必ず回復できない残存ひずみを必要とするためこれも否定され、Ferroelastic Domain Switchingが擬弾性の最有力要因とされた。さらに CeO_2 、 MgO で部分安定化したジルコニアセラミックスなど、いろいろなセラミックス材料について擬弾性挙動の有無を調べ、 Y_2O_3 系ジルコニアのみが擬弾性挙動を示す事実を明らかにした。

3Y-TZP材料の擬弾性挙動には以下の特徴があることを明らかにした。まず、高応力ほど擬弾性挙動は顕著であり、応力速度や応力作用時間が擬弾性挙動に大きく影響している。また、圧縮応力の作用の場合、擬弾性ひずみの応答が速い傾向が見られた。さらに、種々の繰返し荷重下でも、3Y-TZP材料の応力-ひずみ関係を調べた。引張応力を繰返した場合、応力-非弾性ヒステリシスループを示し、第1サイクル後に最も大きな擬弾性ひずみを生じ、繰返しに伴いループは正ひずみ方向にシフトし、ループ幅は次第に減少していく傾向にあった。またこのシフトの程度も繰返しとともに徐々に減少していった。この結果から、荷重繰返しによって3Y-TZP材料の擬弾性挙動は徐々に涸渇する傾向を有するが明らかとなつた。この擬弾性ヒステリシスループの形状を解析したところ、ループは相変態型やマイクロクラッキング型のものとは異なることが判明した。繰返しがさらに進行すると、疲労軟化現象が認められた。すなわちこの段階ではヒステリシスループの幅はあまり変わらないものの、全体の傾きの減少が認められた。これはこの段階で擬弾性挙動の涸渇後のマイクロクラッキングの発生が関与していくものと推定された。圧縮応力の繰返しの場合には、応力作用下の擬弾性ひずみにおいて速い応答が観察され、引張応力と圧縮応力の作用の違いが存在することが明らかとなった。また圧縮応力の繰返しにも拘わらずヒステリシスループは正ひずみ方向へシフトし、これは相変態の発生に起因する体積膨張によることが判明した。引張-圧縮の両振り繰返しをした場合のヒステリシスループの形状はかなり複雑で、Ferroelastic Domain Switching、相変態、マイクロクラッキング3者の複合支配と考えられた。

第4章では、前章までの研究で3Y-TZPの擬弾性挙動がFerroelastic Domain Switchingと強く関連することが分かったため、これらの温度依存性(77-523K)について検討した。

その結果、高温ほど擬弾性挙動は顕著に現れ、その応答も速いことがわかった。一方77Kで擬弾性は完全に消失した。擬弾性が認められる温度条件下で繰返しを行うと、いずれの場合も軟化が観察されたが、これも高温でより顕著に認められた。また破断強度の温度依存性についても検討した。平滑材の破断強度は明らかに高温域より低温域で高いが、予き裂材で高温域での強度低下が抑制される事実が認められ、擬弾性による応力遮蔽効果として重要である点を指摘した。以上の3Y-TZPにおける擬弾性の温度依存性の結果から、擬弾性挙動の微視機構はFerroelastic Domain Switchingによるものであると考えられた。

第5章では、擬弾性挙動が Y_2O_3 系ジルコニアセラミックスの機械的特性、特に破壊強度にどのように影響しているかを明らかにするため、種々のセラミックス材料と比較しながら破壊強度の応力速度依存性を調べた。

供試材は、 Y_2O_3 系ジルコニアでは強い擬弾性挙動を示す2Y-TZPとやや弱い擬弾性挙動のある8Y-FSZ、そして擬弾性挙動のないMgO系ジルコニア9Mg-PSZを使用した。また比較材として窒化ケイ素を用いた。試験温度は常温及びよく低温劣化が指摘されている523Kとした。試験は種々の応力速度で以上4種類の材料の圧痕き裂材破断強度を測定することにより行った。窒化ケイ素は一般に知られている動疲労特性を示すが環境要因の影響によるSlow/Subcritical Crack Growth(SCG)の傾向は比較的小さく、また常温と523Kでほとんど差がないことが分かった。8Y-FSZの強度は明らかに環境要因の影響を強く受け低下した。しかし極低速負荷条件下で少し強度改善が見られ、これはこの材料のわずかな擬弾性挙動と関係があると推定された。9Mg-PSZの場合、同じ環境要因の影響で顕著なSCGが発生した。しかしながら低速領域では常温で少し強度上昇が認められ、また523Kでさらに顕著な強度改善が観察された。このような現象は応力誘起による相変態と高温保持による相変態が共にき裂伝播抑制に関与した結果として解釈された。2Y-TZP材料の強度はやはり環境要因の影響を強く受けて中速領域で低下したが、他の材料と違い、低速領域で常温ではわずかな強度上昇が、また523Kでは驚異的高強度が観察された。これはこの材料が高温で活発な擬弾性挙動を示し、き裂先端の応力集中を緩和し、き裂の伝播を抑制したためと考えられ、擬弾性挙動がき裂材の強度改善に有効であると結論づけられた。

第6章は結言であり、各章で得られた研究成果を要約している。すなわち、3Y-TZP材料においては常温で相変態誘起の臨界応力 σ_{ct} がこの材料の破断強度に近いところにあり、 σ_{ct} 以下でこの材料は特有的な擬弾性挙動を示すこと、またこの擬弾性挙動はFerroelastic Domain Switchingによるものと推定され、応力レベル、応力速度、そして温度に強く依存し、擬弾性はジルコニアセラミックス材料の強靭化に大きな寄与があることなどを指摘している。