

内巻21-33

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

ジルコニアセラミックスの擬弾性と
強靭化機構に関する研究
ANELASTICITY AND
STRENGTHENING-TOUGHENING
MECHANISMS IN ZIRCONIA CERAMICS

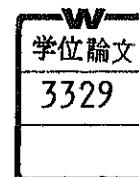
申請者

松澤 正人

MASAHIKO MATSUZAWA

環境資源及び材料理工学専攻 材料損傷破壊学研究

2001年12月



理 2673 (3329)

セラミックス材料は金属材料にはない様々な特性を有するにもかかわらず、実材料としての使用率が伸びない一因として、力学的特性の把握が不充分であることが挙げられる。ジルコニア系セラミックスは応力誘起相変態を始めとした様々な強靭化機構をもつたため、構造材料への応用が期待されている。中でも、 Y_2O_3 を添加したジルコニア多結晶体において最近見出された擬弾性挙動は時間依存で生じかつ回復可能なひずみを生じるために、最も有効な強靭化機構として注目すべき現象である。本研究ではこの擬弾性挙動に着目し、材料の機械的特性に及ぼす影響を調べ擬弾性の功罪を明らかにした。また、これまでに明らかにされていなかった擬弾性挙動の発現メカニズムの解明に向けてアプローチを進めた。

第1章では、ジルコニア系セラミックスにおいてこれまでに行われてきた研究の進捗状況を概略的に紹介し、様々な問題点を明らかにしている。特に擬弾性挙動は最も有効な強靭化機構であると考えられているにも拘わらず、研究の歴史は浅く未解明な点が多く残されている。本章の最後において擬弾性に関する本研究の重要性と目的を明確化している。

ジルコニアセラミックスにおいて生じる応力誘起相変態は体積膨張をともなうために、き裂を閉口させ、その結果として材料の韌性を大きく向上させることはよく知られている。本研究において着目している擬弾性挙動は時間依存かつ回復可能なひずみを発現するため、その応力緩和作用により、応力誘起相変態と同様にき裂の発生や進展挙動に対して影響を及ぼすものと推定される。そこで第2章では、顕著な擬弾性挙動を生じるY-TZPを用いることにより、き裂の発生と進展挙動に対する抵抗要因について調べた。セラミックスにおけるき裂発生挙動はこれまでにほとんど調べられておらず、本研究では様々な温度及び負荷条件にてインデンテーション試験を行うことにより評価を行った。き裂の発生挙動は温度及び負荷速度に依存し、擬弾性が効率よく発現すると思われる高温・低速負荷時において発生抵抗が高まることが確認された。このことから擬弾性はその応力緩和作用により高靭化材料に匹敵するほどの高いき裂発生臨界応力をもつことが判明した。しかしながらその一方、繰返しインデンテーションにより擬弾性挙動を故意的に枯渇させた条件では、き裂発生抵抗が低下することがわかった。き裂進展挙動の調査では、一方向負荷試験により負荷中におけるき裂進展挙動を調べた。一方向負荷試験は広範囲に及ぶ負荷速度(8×10^2 , 8×10^{-1} 及び 8×10^{-4} MPa/s)及び異なる温度条件(RT及び373K)下において行った。低応力速度及び高温度条件下において、き裂進展に対する高い抵抗が確認された。これは同条件下により活性化された擬弾性の応力緩和作用により引き起こされたものであり、特にき裂進展開始に対して強い抵抗力を示すものと推定された。

第3章では第2章に引き続き、Y-TZPにおいて一方向及び繰返し負荷試験を実施し、き裂進展挙動に及ぼす擬弾性の影響を調べた。一方向負荷による調査は、第2章による一方向負荷試験の結果に対し、き裂進展過程にともなう応力拡大係数Kを算出することによりさらなる詳細な解析を行った。擬弾性挙動が最も活性化する高温・低速負荷条件下において、き裂の進展が抑制され、その結果として応力拡大係数の増加が確認されるものの、き裂の進展開始後には急速に低下することが確認された。また、最終破断時の応力拡大係数 K_{IC} 値を測定したところ、低速になるほど、つまり擬弾性の枯渢度が高まるほど低下していく現象が確認された。繰返し疲労き裂進展速度の測定では、比較材としてY-FSZを用い、異なる周波数あるいは異なる荷重波形下において行った。擬弾性ひずみを効率よく発現するY-TZPのき裂進展速度は明白に荷重波形に依存することが明らかとなった。一方、破壊韌性値が低いために擬弾性の能力を十分に發揮できないY-FSZではこのような依存性は確認されなかった。この荷重波形依存性はき裂先端領域における擬弾性の枯渢と回復現象により合理的に説明された。これらの実験結果より、擬弾性はき裂進展に対する強い抵抗要因として有効に働くものの、擬弾性が飽和(枯渢)した状態においては脆化度が高まるために必ずしも有効ではないことが示された。

第4章では、種々のジルコニアセラミックスを用いることにより、これまで難しいとされてきた平滑材の単軸引張破断試験を実現し、強度とひずみ速度の関係を調べた。試験は $1.5 \times 10^{-9}s^{-1}$ から $1.0 \times 10^{-1}s^{-1}$ の広範囲にわたるひずみ速度を行った。さらに、大気中及び真空中にて試験を行うことにより環境の影響を調査した。擬弾性挙動を示す3Y-TZP、Mg-PSZにおいて特異なひずみ速度依存性が確認された。高速から低速にかけて強度は低下するものの、極低速領域において強度低下の緩和あるいは僅かな強度の上昇が確認された。一方、擬弾性挙動を示さないCe-TZPにおいては依存性が見られなかった。また、真空中においても同様の依存性が現れたことから、この特異なひずみ速度依存挙動は環境の影響ではなく熱活性化過程である擬弾性の効果により生じたものと推定された。擬弾性を故意的に枯渢させ急速破断試験を行ったところ、強度と破壊ひずみの著しい増加が現れた。この著しい強度とひずみの増加は応力誘起相変態によるものと推定され、擬弾性の発現の程度に依存しながらジルコニアセラミックスの引張強度は決定されていることが理解された。

材料の表面に、局部的圧縮荷重が繰返し作用した際に生じる損傷をインデンテーション疲労と呼ぶ。このような損傷は次第に累積していき、圧入の際に生じたき裂の進展や表面剥離/チッピング(chipping)などの多大な損傷を招く。圧縮荷重に強いと言われているセラミックスにおいてこのような損傷が顕著に生じることから、工業的にも重要な問題である。そこで、第5章では、異なる強靭化機構をもつ4種類のジルコニアセラミックス(6Y-FSZ、3Y-TZP、Mg-PSZ、Ce-TZP)を用いてインデンテーション疲労試験を実施した。各材料はそれぞれ異なるインデンテーション疲労損傷形態を示した。脆性度の高い6Y-FSZでは繰返し初期において、広範囲に及ぶchippingを容易に生じやすい傾向にあったのに対し、擬弾

性挙動により靭化されている 3Y-TZPにおいては、chipping に対して非常に高い抵抗をもつことが明らかとなった。このことから、擬弾性特性はインデンテーション疲労損傷に対する抵抗要因として働き得る可能性があることがわかった。また、疲労損傷形態は粒内／粒界破壊といった破壊形態にも依存し、粒界破壊型材料においてはき裂分岐や粒子架橋効果により損傷が抑制されるものと推定された。Mg-PSZ 及び Ce-TZP は同じ応力誘起相変態を示す材料であるにも拘わらず損傷形態が異なり、Ce-TZP ではき裂が発生せず、一方 Mg-PSZ においては chipping を生じやすい傾向にあった。このことから、重要な強靭化機構である応力誘起相変態もまた疲労損傷を大幅に改善すると考えられるものの、この効果は相変態の程度 (transformability) やマイクロクラッキングの発生度により大きく依存することが明らかとなった。

第 6 章では、安定化助剤や結晶構造の異なる種々のジルコニアセラミックスにおける擬弾性挙動を詳細に調査し、擬弾性ひずみの発現効率及びその特性を調べた。これまで擬弾性挙動は Y_2O_3 を添加した TZP 材料 (Y-TZP) のみに生じると報告されていたが、本研究により、同じ助剤で結晶構造の異なる Y-FSZ 及び助剤・結晶構造の共に異なる Mg-PSZ においても擬弾性挙動が生じることが判明した。一方、Ce-TZP においては擬弾性挙動は確認されなかった。擬弾性の発現効率は $\text{Y-FSZ} > \text{Y-TZP} > \text{Mg-PSZ} > \text{Ce-TZP} \approx 0$ であることがわかった。以上の結果より、擬弾性挙動は結晶構造に関わりなく生じ、発現効率は助剤の種類により規定されることが明らかとなった。マトリックス中に含まれる酸素欠陥量は助剤の種類によりおおよそ決定されることがわかっており、 $\text{Mg-PSZ} > \text{Y-FSZ} > \text{Y-TZP} > \text{Ce-TZP} \approx 0$ であると推定される。同じ Y_2O_3 系材料では擬弾性の発現効率と酸素欠陥量の大小関係が一致しており、また酸素欠陥をほとんど含まない Ce-TZP には擬弾性挙動が見られなかったことから、擬弾性ひずみの発現効率は酸素欠陥量と深い関係があり、擬弾性ひずみは構成イオンの微小移動により生じるものと推定された。また、Mg-PSZ は酸素欠陥を多く含んでいるにも拘わらず擬弾性ひずみの発現効率が低いことから、擬弾性の発現メカニズムは単に酸素欠陥量でのみ規定されるのではなく、助剤のイオン半径や酸素欠陥の存在形態などが密接に関連しているものと考えられた。

第 7 章では総括とし、第 2 章から第 6 章までの成果をまとめて述べている。