

ジルコニアセラミックスのき裂治癒挙動に関する基礎的研究

Study on Crack- Healing Behaviour of Zirconia Ceramics

北條 恵司
Keiji HOUJOU

Key Words: Ceramics, Zirconia, Heat Treatment, Crack healing.

1. 緒言

セラミックスは耐熱性、耐摩耗性、耐食性に優れ、金属材料では実現しえない特性を有している。そのためガスタービンや自動車用エンジンなどの熱サイクル機関へ応用することにより大幅な省エネルギー効果が期待されている。しかし、一般にセラミックスは破壊靱性値が低く、信頼性が乏しい。また加工性・保全性が悪く、製品化された例は極めて少ないのが現状である。靱性値の改善、信頼性向上のために、一般的にはウィスカー分散材料、金属との複合材料、傾斜機能材料などが提案されている。それに対して安藤らはセラミックス材料にき裂治癒能力を付与することにより、これらの問題を克服することを提案している。その代表例として、窒化ケイ素、ムライト、アルミナなどの開発が報告されている(1)–(3)。しかしジルコニアのき裂治癒に関する研究例は見当たらない。

ジルコニアは他のセラミックスに比べ、焼結が容易で靱性値が高く構造用材料に適した材料

である。したがってき裂治癒能力を付与することができれば、工業的に極めて有望な材料になると考えられる。しかし、過去の研究例で報告されているき裂治癒材料の最適治癒温度は1200℃または1300℃であり、ジルコニアは1000℃付近に変態点を有している。よってき裂治癒材としてはふさわしくないと考えられていた。そこで筆者の新しく開発したジルコニア/SiC分散セラミックスについて、そのき裂治癒能力および基本的特性を評価したので報告する。

2. 供試材および実験方法

2-1 供試材

焼結に使用した粉末は、東ソー(株)製ジルコニアパウダー-TZ -3YS ?E (安定化剤としてY₂O₃ 3mol%)である。それに対してスーペリアグラファイト社製SiCパウダー-HSC059Nを20vol%複合した。平均粒径はそれぞれ0.027および0.6 μmである。

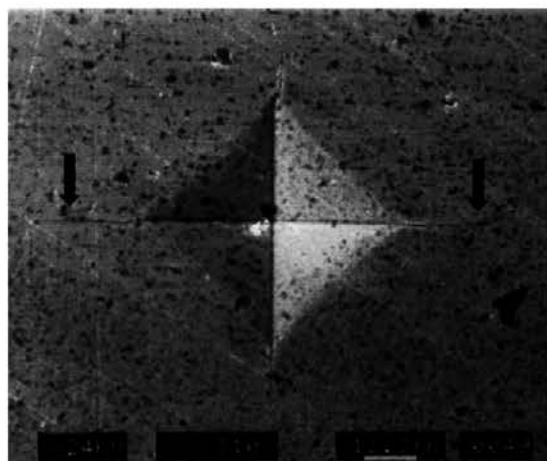


Fig. 1 SEM image of a Vickers indentation and cracks.

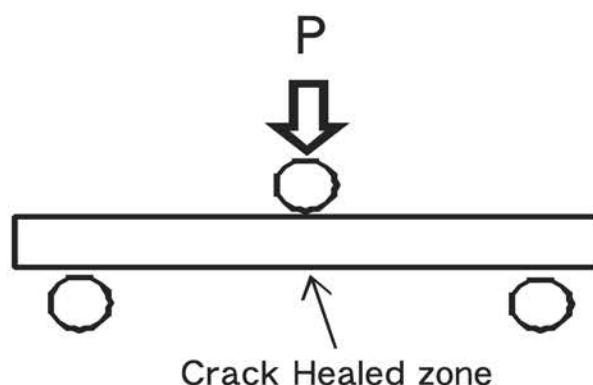


Fig. 2 Illustrations of bending test.

これらを、ボールミルを用いてエタノール中で22時間湿式混合した後、真空乾燥して得られた粉末を1450℃、1時間、真空雰囲気中、30MPaのホットプレスにより焼結体を得た。これより3×4×22mmの試験片を切り出し、表面粗さ $R_y = 0.05 \mu\text{m}$ まで鏡面研磨を施した。本供試材の基本特性は、破壊靱性値 $K_{IC} = 6.5 \sim 7 [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$ (IF法)、平均曲げ強度 $\sigma_B = 1040 [\text{MPa}]$ 、かさ密度 $\rho = 98.9 [\%]$ であった。予き裂はピッカース圧子により荷重29.4N、荷重保持時間20秒で、試験片の引張り面中央部に導入した。Fig.1 に試験片の表面に発生したき裂のSEM像を示す。写真にあるように、本治癒試験に供試した試験片のき裂長さは顕微鏡により判定し、表面で約 $100 \mu\text{m}$ であった。

2-2 実験方法

試験片に導入されたき裂は、電気炉を使用し大気雰囲気中で治癒を実施した。き裂治癒は温度600–1300℃、時間1–100hを組み合わせる数種類の条件で実施した。その後治癒部に最大応力を負荷するようJIS Z1601試験法に準じて3点曲げ試験で強度を測定した。曲げ試験の方法をfig.2に示す。治癒後のき裂開口状態を観察するためにSEMを使用した。

3. 試験結果および考察

3-1 き裂治癒挙動 Fig.3に表面き裂長さ $2C=100[\mu\text{m}]$ を導入した試験片を、600℃から1300℃で治癒したのちに曲げ強度を測定した結果を示す。比較のために受納材強度(○)およびき裂材強度(△)を左側に示してある。表面に長さ $100 \mu\text{m}$ のき裂を導入することにより、曲げ強度は約1040 MPaから300 MPaまで低下する。Fig.4 には曲げ試験の破壊の様子を示す。(a)は予き裂部外から破壊した様相を示しておりFig.3のグラフ内に(*)印で表している。(b)は予き裂部より破壊している写真である。このように顕微鏡観察で破壊の起点を調べることで、き裂治癒の重要な判断の一助とした。Fig.3からわかるように800℃以下の治癒温度では、強度が回復し破壊起点が治癒部以外であったことから完全にき裂は治癒したと言えるが、800℃以下では治癒温度の低下とともに曲げ強度も低下した。一方1000℃以上

の治癒温度では曲げ強度は回復しない傾向であった。以上の試験結果より、最適治癒条件は800℃×30hであった。

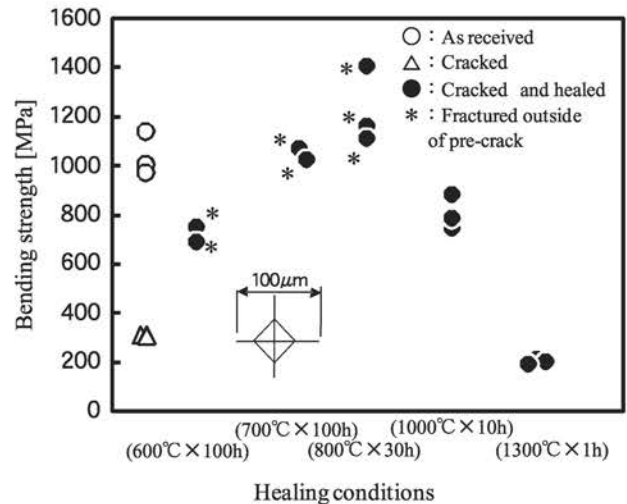


Fig. 3 Effect of crack -healing conditions on bending strength.

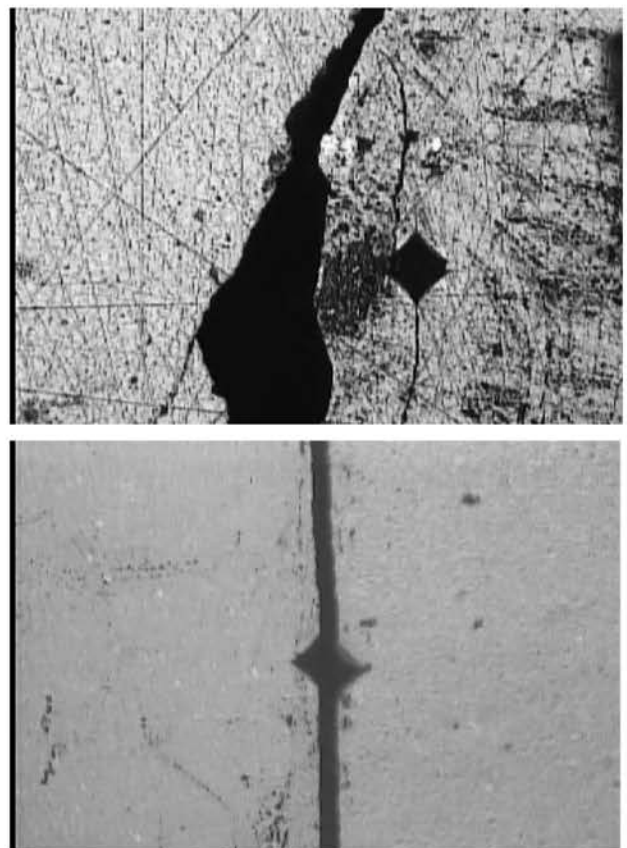


Fig.4 Fracture patterns of healed specimens. (a) Outside of pre-crack, (b) From pre-crack.

Fig.5 にき裂治癒処理後の試験片の写真を示す。(b) 800℃×30hの治癒処理を施した試験片を見ると、(a)受納材とほぼ変わらないように見える。

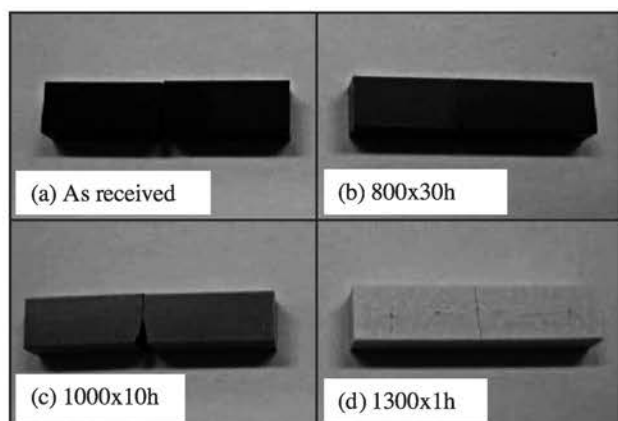


Fig.5 Photographs of healed specimens ; (a) As recieved, (b) 800°C × 30h, (c) 1000°C × 10h and (d) 1300°C × 1h.

一方(c)1000°Cおよび(d)1300°Cで治癒した試験片の場合は、酸化が激しく進行した様子が見える。表面が白色化し体積も膨張しており、この系の1000°C以上では異常酸化をおこすことがうかがわれる。

これらの結果より、本供試材は他の治癒能力を有するセラミックス材に比べ、低温側（800°C以下）でき裂治癒能力を発現することがわかった。

3.2 低温治癒の時間依存性 治癒温度800°Cおよび700°Cにおいて治癒時間が曲げ強度に及ぼす影響を、それぞれFig.6 (a)および(b)に示す。シンボルはFig.3と同様である。Fig.6 (a)を見ると、治癒温度が800°Cの場合、5 hから30 hまでいずれも受納材(○)以上に強度を回復し破壊起点もほとんどがき裂部外にあり、ほぼ完全に治癒していることがわかる。またFig.6 (b) 700°C治癒においても、治癒時間10 hから100 hのいずれの治癒部も受納材強度の90%程度まで強度を回復している。(a)800°C治癒はわずかであるが、治癒時間とともに曲げ強度が向上しているように見えるが、(b)700°C治癒では治癒時間が曲げ強度に与える影響は少ないように見える。

Fig.7に予き裂の(a)治癒処理前と(b)治癒処理(800°C × 10 h)後の写真を示す。(a)の治癒前の写真を見ると長さ約100 μmのき裂が明確に確認できるが、(b)治癒処理の後では、多数の研磨傷が残っているにもかかわらず、き裂が完全に消失しているのがわかる。

本研究により、ジルコニアは800°C以下でもき裂治癒が可能であることが判明した。これは窒

化ケイ素およびムライトの最低治癒温度が、それぞれ800°C × 70 hと1000°C × 70 hであることを考慮すると、極めて低温で治癒が可能であると言える。

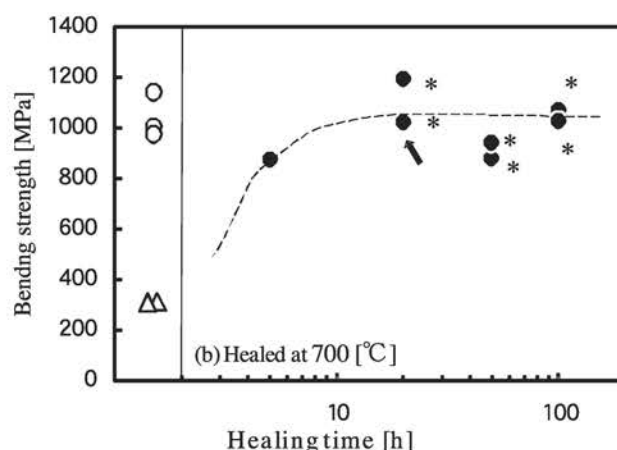
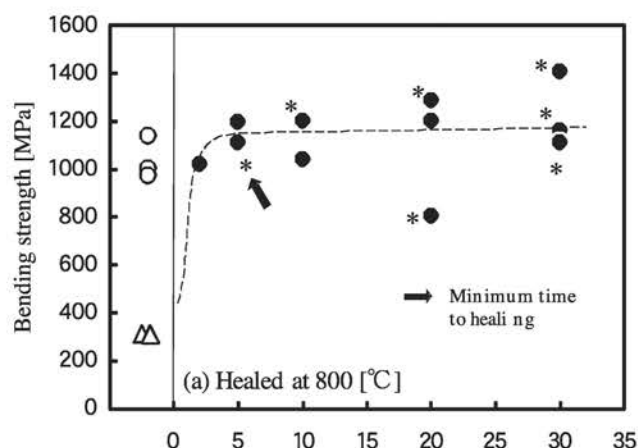


Fig.6 Effect of healing time on bending; healing temperature at (a) 800°C, (b) 700°C.

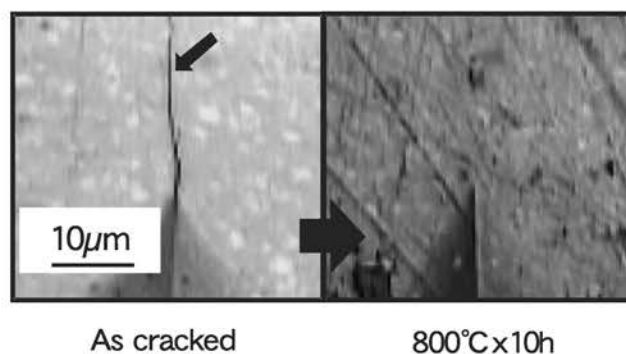


Fig. 7 Photographs crack-healing behaviour at 800°C.

4. 結 論

新しく開発したジルコニア/ Y_2O_3 /SiC系セラミックスについてき裂治癒試験を行ったところ、次の結果が得られた。

(1) ジルコニアセラミックスにもき裂治癒能力を付与することが可能で、本供試材の最適治癒条件は大気中で $800^\circ\text{C} \times 30$ 時間であった。

(2) さらに、本供試材は極めて低温である 600°C でのき裂治癒が可能であることがわかった。

(3) ジルコニア/ Y_2O_3 /SiC系セラミックスは、 1000°C 以上の酸化環境下で、異常酸化を起こすことがわかった。

文献

(1) K. Houjou, et al., Journal of the European Ceramic Society, 25-5 (2005) PP.2329-2338

(2) K. Houjou, K. Ando, S.P. Liu, S. Sato, Journal of the European Ceramic Society, 24(8), (2004) PP.559-567

(3) K. Ando, K. Houjou, et al., Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) PP.1339-1346

(小山高専, 機械工学科,

E-mail; houjou@oyama-ct.ac.jp)

Captions

Fig. 1 SEM image of a Vickers indentation and cracks.

Fig. 2 Illustrations of bending test.

Fig. 3 Effect of crack -healing conditions on bending strength.

Fig.4 Fracture patterns of healed specimens. (a) Outside of pre-crack, (b) From pre-crack.

Fig.5 Photographs of healed specimens ; (a) As received, (b) $800^\circ\text{C} \times 30\text{h}$, (c) $1000^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ and (d) $1300^\circ\text{C} \times 1\text{h}$.

Fig.6 Effect of healing time on bending strength; healing temperature at (a) 800°C , (b) 700°C .

Fig. 7 Photographs crack-healing behaviour at 800°C .

「受理年月日 2008年9月26日」