

部分安定化ジルコニアの疲労寿命に及ぼす 低温アニールの影響

吉川 晃[†], 池田 清彦^{††}, 越智 秀^{†††}

Effect of Low Temperature Annealing on Fatigue Lifetime
in Partially Stabilized Zirconia

YOSHIKAWA Akira[†], IKEDA Kiyohiko^{††}, OCHI Hiizu^{†††}

Abstract

It is known that the fracture strength was degraded by annealing at low temperature in the neighborhood of 200°C in yttria doped tetragonal zirconia polycrystals (TZP) and the degradation is caused by the formation of microcracks accompanied with the tetragonal to monoclinic phase transformation. On the other hand, it is expected that the fatigue life-time would increase by the occurrences of microcracks in the neighborhood of main crack. In this study we take a notice of the effect on fatigue life-time of low temperature annealing. Firstly, the degree of tetragonal-to-monoclinic phase transformation were examined by X-ray diffraction for the specimens annealed with various aging times of 20 h to 80 h at respective temperatures of 200°C and 300°C. Next, the life-times in the cyclic fatigue with a low cyclic load were examined for the specimens annealed by the above method. As the result, it was found that the maximum in the amount of the phase transformation occurred at aging times 40 h in both annealing temperatures and the fatigue life-time somewhat increased with the amount of the phase transformation in the case of 200°C annealing.

Key Words: Fatigue Life, Partially Stabilized Zirconia, Phase Transformation,
Low Temperature Annealing

キーワード：疲労寿命，部分安定化ジルコニア，相変態，低温アニール

[†] 大阪産業大学 工学部 機械工学科 非常勤講師

^{††} 宮崎大学 工学部 機械システム工学科 名誉教授

^{†††} 大阪工業大学 インキュベーションセンター 研究員

草稿提出日 10月4日

最終原稿提出日 11月24日

1. 緒 論

結晶組織が準安定相である正方晶からなる部分安定化ジルコニアは熱誘起によって正方晶から単斜晶への相変態が起り、これによって変態強化が期待される。一方、200℃付近の低温でアニールすると著しく強度劣化すること、またその強度劣化は相変態による体積膨張に伴うマイクロクラックの発生が応力腐食を促進したことに起因することが知られている^{(1)~(5)}。一方、マイクロクラックの発生はひずみエネルギーを吸収し破壊靱性を高める効果があることが言われている^{(1), (6)}。特に、主き裂がゆっくりと進展する低応力下での繰返し疲労においては、マイクロクラック強化による疲労寿命増大効果が期待される⁽⁷⁾。

本研究では低温アニールの疲労寿命への影響を相変態による単斜晶の生成と関連させて調べる。具体的には、まず正方晶ジルコニア多結晶 (TZP) に200℃及び300℃の各低温アニールで20hから80hまでエージング時間を変えて熱処理した試験片にX線回折を行い相変態による単斜晶の生成状況を調べた。次に、種々の低温アニール処理を施した試験片について最大応力93 MPaの繰返し疲労試験を行い、アニール条件と疲労寿命分布を比較・検討を行った。なお、ここでは一部の試験片についてアニール処理を行う前に高温熱処理を施し、仕上げ加工の際に生ずる応力誘起変態による表面強化層の影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験片

供試材は5.2mass%の Y_2O_3 及び0.1~0.4mass%の Al_2O_3 を添加した東ソー製の原料粉末TZ-3YSB-Eを1300℃~1500℃で常圧焼結させたエムケーセラ製 (型番: ZM) の部分安定化ジルコニアであり、その大部分は結晶粒径 $0.3\mu m \sim 1\mu m$ の正方晶 ZrO_2 粒子から成る。供試材から $3 \times 4 \times 40mm$ の矩形状の試験片をダイヤモンド砥石で切断し、側面には研磨加工を施した後、面精度を出すためにラップ処理を行った。繰返し試験用試験片には試験片表面中央にビッカース圧子を98Nの荷重で30s押し込み、表面長さ $2c=290\mu m$ 、深さ $a=120\mu m$ 、アスペクト比約0.83の半楕円状予き裂を導入した。

2.2 低温アニール

上記のように加工処理を施した試験片を炉内で設定温度200℃、300℃に昇温した後、各設定温度につき20h~80hの間で保持時間を変えて経過させた後、炉冷することによりアニール処理を行った。ここでは上記の低温保持時間をエージング時間と呼ぶことにする。なお、アニール中はロータリポンプを作動し炉内が低真空状態を維持するようにした。

2.3 表面強化層除去処理

試験片の仕上げ加工においては研磨に伴う応力に誘起されて表面近くの正方晶粒子が単斜晶に相変態し、その体積膨張による圧縮応力のために表面強化現象を起こす。ここでは、加工後低温アニール処理のみを行ったものと比較するために、一部の試験片について低温アニール処理を行う前に、炉内で1000℃で1h保持することによって表面強化層除去処理を行った。

2.4 繰返し疲労試験

繰返し疲労試験においては東京衡機製作所製のシェンク式平面曲げ疲労試験機(PWOG-L型)を用い、アニール処理を施した予き裂導入試験片を片持ちばり曲げ負荷治具に取り付け、偏心円板とクランクにより、周波数10Hz、応力比-1の正弦波形による両振り繰返し試験を行った。破断までの繰返し数を破断時間に換算したものを疲労寿命とした。いずれも室温、大気中、相対湿度50~85%の環境下で行い、打ち切り時間は 5×10^5 s以上とした。最大負荷応力は前回の実験結果⁽⁷⁾をもとに93MPaに設定し、各アニール処理条件下8~10本の試験片を用いて繰返し疲労試験を行った。

2.5 X線回折

TZPについて今回使用したアニール温度及びエージング時間により相変態がどの程度発生したかを検証するためにFig. 1に示すように同一条件下でアニール処理を施した試験片を5本接着し、表面中央に向けて各角度よりX線を照射することにより結晶相の定量分析を行った。測定領域はT(111)面のピークとM($\bar{1}11$)面のピークを含む 2θ の範囲すなわち $2\theta=26.5^\circ$ から $2\theta=32.5^\circ$ について高精度の測定条件(発散スリット0.5°, 散乱スリット0.5°, 受光スリット0.15mm, スキャンスピード0.5°/min)で測定を行った。

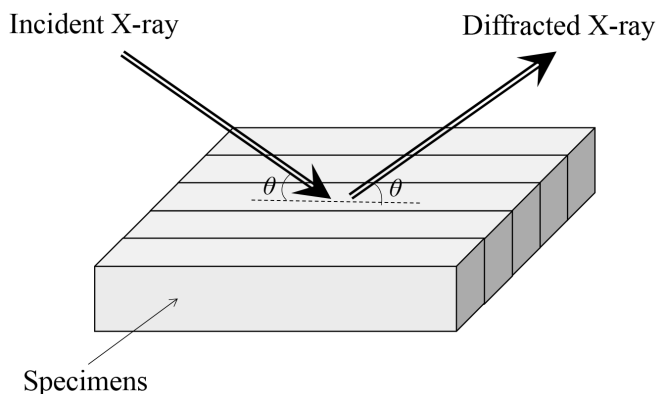


Fig. 1 Schematic diagrams for the methods to measure the degree of transformation by X-ray diffraction.

3. 実験結果及び考察

3.1 低温アニールにおけるエージング時間の影響

Fig.2 (a) ~ (c) は200℃及び300℃の低温でアニール処理を施した場合のX線回折結果をエージング時間毎に示したものである。比較のために研磨加工したままでアニール処理を施し

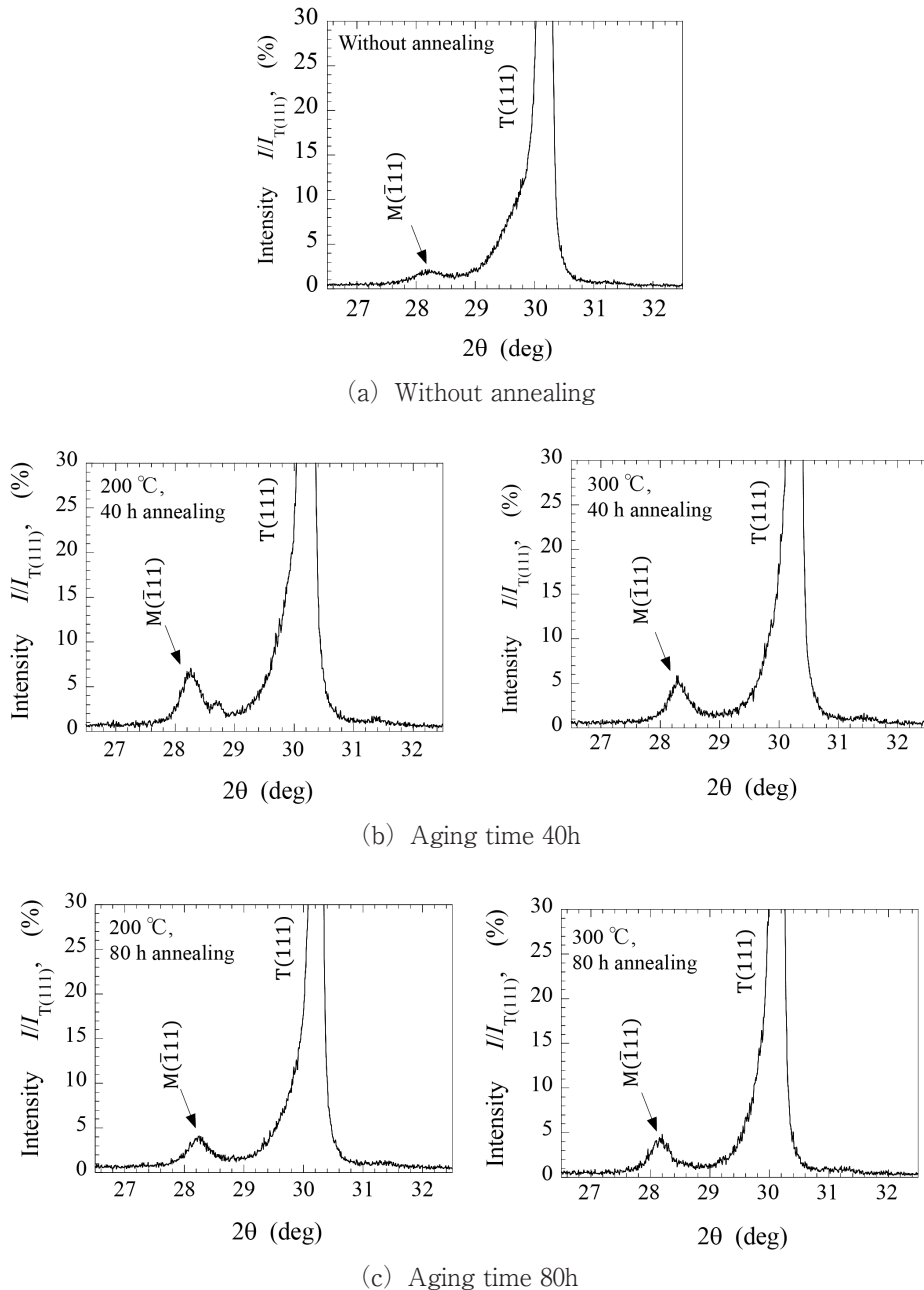


Fig.2 Variation of X-ray diffraction with annealing time in different annealing temperatures 200℃ and 300℃.

ていない試験片のX線回折結果もFig. 2 (a) に載せている. 図には単斜晶の回折ピークが現れる $2\theta = 26.5^\circ$ から $2\theta = 32.5^\circ$ の領域における回折パターンを示す. 縦軸は最大ピークが現れる $2\theta = 30.2^\circ$ 付近T (111) 面のX線強度を100%とした相対強度をとっている. ここでは単斜晶が生成する場合に回折ピークが現れる $2\theta = 28^\circ$ 付近に注目する. いずれも $2\theta = 28^\circ$ 付近で回折ピークがみられた. また低温アニール処理を施したものは施さなかった場合と比較して明らかに相対強度が増大しており単斜晶が生成したことを示している. また, その傾向はいずれのアニール温度においてもアニール時間が40hの場合に顕著に現れている.

Fig. 3はFig. 2に示した $2\theta = 28^\circ$ 付近の回折ピークの相対強度のエージング時間による変化をアニール温度ごとにプロットしたものである. アニール温度 300°C においては20hでの測定値も付加している. いずれも単斜晶の生成によるピークはエージング時間が40hで最大となり, その時間を越えると低下する傾向がみられた.

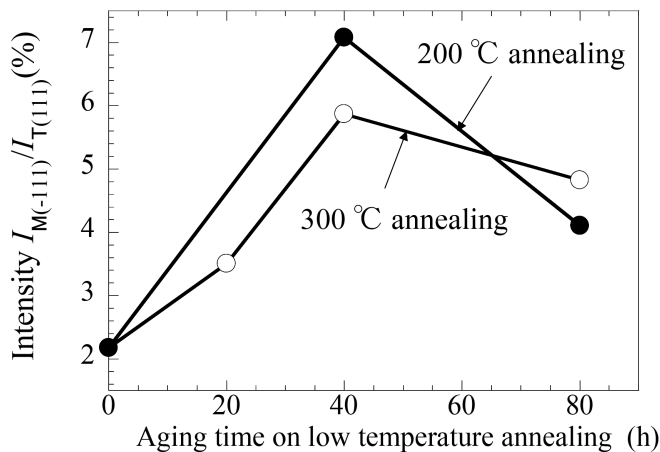


Fig. 3 Variation of monoclinic peak intensity on X-ray diffraction pattern of specimens with aging time in different annealing temperatures 200°C and 300°C .

上記の回折ピークの現象については次のように考える. 正方晶から単斜晶への相変態は原子の拡散を伴わないマルテンサイト型の変態であり, 原子の再配列の過程で変態生成物である単斜晶と基地組織である正方晶との間に大きなせん断変形を伴い界面近傍に格子ひずみが発生する⁽⁸⁾. 変態の核発生が40h付近であると仮定すると核発生時のせん断変形によるひずみエネルギーが次の核生成を容易にするため過度的に相変態量が増大したことが推察される. ただし, 上記の相変態は可逆的であり^{(8), (10)}, 一旦発生した変態の核はひずみエネルギーが減少するならば消滅することが考えられる. したがってエージング時間の増加によりマイクロクラック等のエネルギーを吸収する機構が発生するならば, 核の一部は消滅し, 生成した単斜晶の量も減少する. エージング時間80hでの単斜晶減少はエージング時間40hで過度的に発生した核の一部が逆変態により消失したことに起因するのではないかと考えた.

Fig. 4 (a), (b) は200℃及び300℃の低温でアニール処理を施した試験片に最大応力93 MPaの繰返し疲労試験を行い、得られた実験結果を疲労寿命の分布図として整理したものである。図中、矢印は打ち切り時間内に材料が破断しなかったものを表す。まず、アニール処理を施さなかった場合をみるならばOn-Off的であり疲労寿命に大きなばらつきがみられる。200℃の低温アニールをみるならば、エージング時間の増加と共にばらつきは明らかに減少しており、それらの下限値はアニール時間と共に増大する傾向がみられる。300℃の低温アニールの場合には20hのエージング時間において、一旦疲労寿命が低下するが、40hで疲労寿命は増加し、80hで再度低下する。上記のようにアニール温度300℃の場合は、アニール200℃の場合と比較して疲労寿命への影響が小さいが、エージング時間40 hにおいてばらつきの減少及び疲労寿命増大の傾向が伺われる。これについては、低温アニールで生成した単斜晶がき裂進展の際にピン止め効果を生じさせたこと、及び、き裂の進展と共に増大するプロセスゾーンがき裂進展抵抗の増大を引き起こしたことによると考える。なお、アニール温度300℃の場合に疲労寿命増大効果が200℃の場合より減少したのは生成した単結晶の量が減少したため、それに対応して上記ピン止め効果も減少したと考える。また、全体にアニールのみによる疲労寿命への影響がそれほど顕著に現れなかったのは、繰返し応力を作用させる際に応力誘起によって発生する単斜晶の量がアニール時に熱誘起によって発生する単斜晶の量と比較して大である⁽⁹⁾ことによると考える。

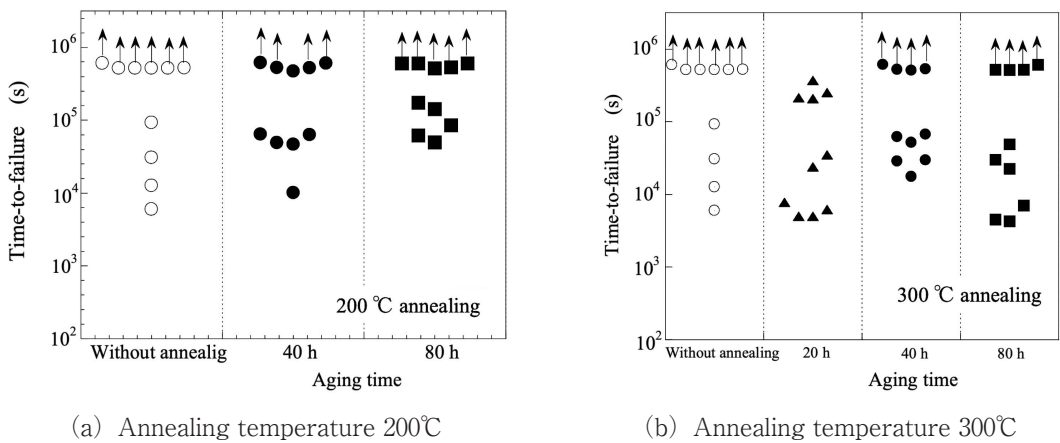
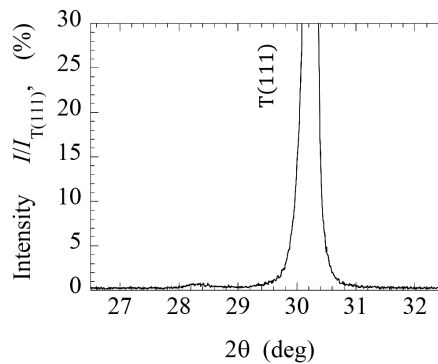


Fig. 4 Distribution time-to-failure for cycling loading with different annealing temperatures on low temperature annealing of 200°C and 300°C.

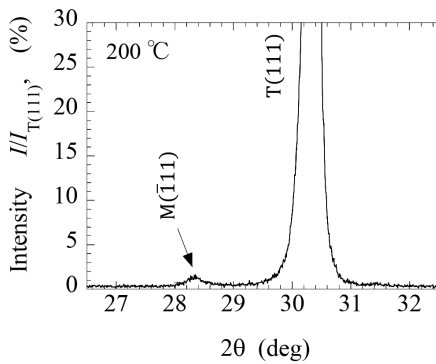
3.2 低温アニールにおける表面強化層の影響

ここでは、一部の試験片について炉内で1000℃、1h保持することによって研磨や研削加工の際にできた表面強化層を除去したものについても検討した。Fig.5 (a) ~ (c) 及びFig.6は

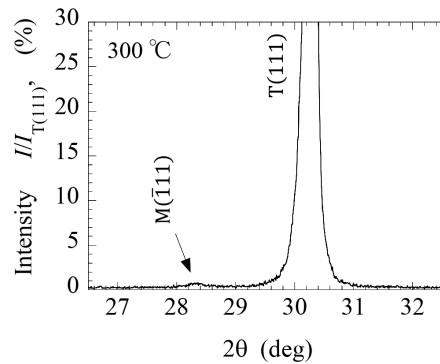
高温による表面強化層除去処理後200℃及び300℃の低温で100h保持してアニール処理した場合のX線回折結果及びそれらの繰返し疲労寿命分布を示す。Fig. 5 (a) にみるように加工の際に応力誘起変態によって生じた単斜晶は高温熱処理を施すことによって消滅したことが確認できた。しかしながら、低温アニールを施したものの相変態による単斜晶の量は小さく、200℃の場合にわずかに認められるだけである。これは高温処理の際に安定相である立方晶も発生したことによると考える。Fig. 6の高温による表面強化層除去処理のみを施したものは、Fig. 4のアニール処理を施さなかったものと比較して疲労寿命は明らかに減少しており、表面強化層が高温熱処理により除去されたことを確認することができた。低温アニールを施した場合の疲労寿命については200℃の場合にわずかに増大の傾向がみられたがアニールの影響は非常に小さかった。



(a) Heat treatment by Annealing temperature 1000℃ annealing



(b) 200℃ annealing after 1000℃ annealing



(c) 300℃ annealing after 1000℃ annealing

Fig. 5 X-ray diffraction pattern for specimens adding low temperature annealing after high temperature annealing.

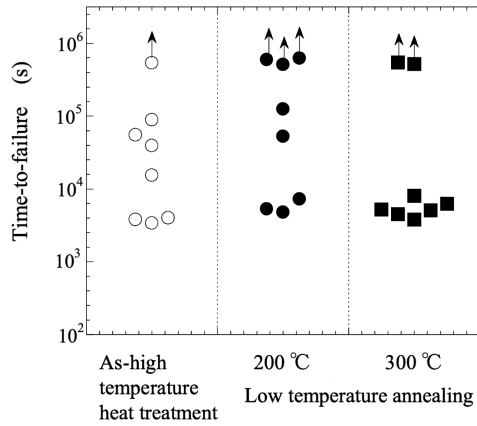
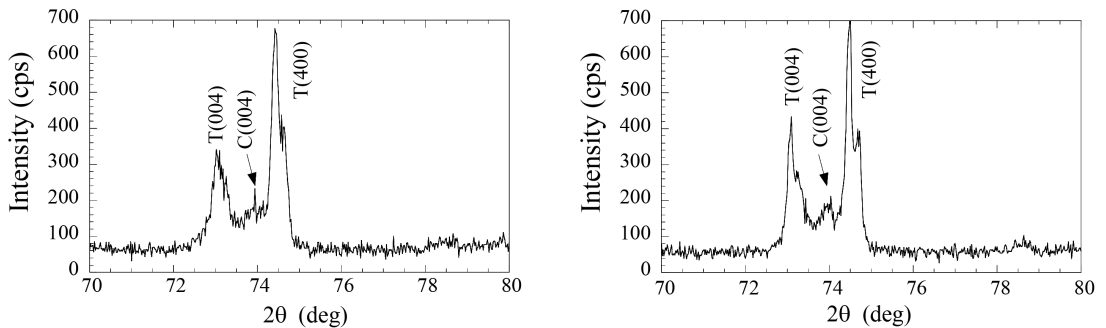


Fig. 6 Distribution time-to-failure for cycling loading with different annealing temperatures on low temperature annealing of 200°C and 300°C after high temperature annealing.

なお、高温アニールを施すことにより単斜晶が消滅したことの要因として立方晶の発生をあげたが、それを検証するために高温アニールを施した試験片についてX線回折を行った。Fig.7 (a), (b) は1000°C高温アニール処理を施した場合と施さなかった場合とを比較したものである。立方晶の回折ピークが発生する $2\theta = 74^\circ$ 近傍に着目するため $2\theta = 70^\circ$ から $2\theta = 80^\circ$ の領域について示している。いずれも $2\theta = 72^\circ$ 及び $2\theta = 75^\circ$ での二つの正方晶回折ピークの間明らかに立方晶の回折ピークがみられ、その発生割合は $2\theta = 74^\circ$ 近傍の積分強度を考慮するとわずかではあるが高温アニール処理を施した場合の方が熱処理を施していない場合より大であるとみなすことができる。一方、十分な高温で焼きなまして内部応力を除去すると正方晶相が安定化して正方晶—斜方晶の相変態が起こりにくくなるという事実が報告されている^{(11)~(13)}。上記より高温アニールによる単斜晶の減少は立方晶が発生したことに加えて、熱処理により正方晶が安定化したことの二つ要因によると考える。



(a) Without heat treatment

(b) Heat treatment by annealing temperature 1000°C

Fig. 7 Effect of high temperature annealing on X-ray diffraction pattern.

4. 結 論

TZPにおいて、200℃及び300℃の各低温下でエージング時間を変えてアニール処理した試験片及び、低温アニール処理の前に高温熱処理した試験片を用いて相変態による単斜晶の生成状況を調べると共に、それらを低応力下での繰返し疲労寿命の分布と比較することにより、低温アニールの疲労寿命への影響を検討した。

- (1) 低温アニールにより、相変態による単斜晶が生成することを確認した。またその量はエージング時間によって変化し、エージング時間が40hにおいてその量がピークとなり、その時間を越えると低下することがわかった。
- (2) 疲労寿命へのアニール効果については、200℃でアニールした場合はエージング時間と共に疲労寿命のばらつきは減少し、疲労寿命も増大する傾向がみられ、単斜晶生成による疲労特性改善の兆候がみられる。一方、300℃でアニールした場合は単斜晶の疲労寿命への影響は顕著に現れなかったが、エージング時間が40hにおいてのみわずかに疲労寿命が増大する傾向がみられた。
- (3) 低温アニールの前に高温熱処理を行うことにより、表面加工の際に発生する単斜晶を消失させることができた。しかしながら、低温アニールにより発生する単斜晶の量も少なく、200℃の低温アニールの場合にのみわずかに確認できた。また疲労寿命についても200℃の低温アニールの場合にわずかに増大の傾向がみられたがその影響は小さかった。

上記のように低温アニールにおける単斜晶の生成は、ある程度疲労寿命の結果と対応しており、アニール温度、エージング時間等のアニール条件によっては疲労特性の改善が期待できる。

参考文献

- 1) Hori, S.: Kyozin zirconia-tough ceramics (in Japanese), Uchida Roukakuho (1990), 106-112.
- 2) Nishida, T., Masaki, T. and Somiya, S.: Zirconia Ceramics 13,14 (in Japanese), Uchida Roukakuho (1998), 203-237.
- 3) Sato, T. and Shimada, M.: Thermal stability of partially stabilized zirconia (in Japanese), *Hyomen Kagaku*, **10-1** (1989), 11-17.
- 4) Yoshimura, M., Noma, T., Kawabata, K. and Somiya, S.: Zirconia Ceramics 9 (in Japanese), Uchida Roukakuho (1987), 73-79.
- 5) Sato, T. and Shimada, M.: Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68-6** (1985), 356-359.
- 6) Swain, M. V. and Hannink, R. H. J.: R-curve Behavior in zirconia ceramics, *Advances in Ceramics*, Vol. 12, "Science and Technology of Zirconia II" Edited by Claussen, M., Ruhle, M. and Heuer A. H., *The Am. Ceram. Soc.*, (1984), 1-13.
- 7) Yoshikawa, A., Ikeda, K. and Ochi, H.: Estimation of Prestress on Fatigue Life Effect in Partially Stabilized Zirconia (in Japanese), *J. JSEM*, **20-2** (2020), 123-130.
- 8) Green, D. J., Hannink, R. H. J. and Swain, M. V.: Transformation Toughening of Ceramics (in

- Japanese) , Trans. Somiya, Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd. (1992) , 35-57.
- 9) Yoshikawa, A., Ikeda, K., Ochi, H. and Kobori, O.: Effect of Pre-Loading Stresson Fatigue Behavior of Partially Stabilized Zirconia (in Japanese) , *J. JSEM*, **18-3** (2018) , 199-205.
 - 10) Nakanishi, N., and Shigematsu, T.: Zirconia Ceramics 9 (in Japanese) , Uchida Roukakuho(1987), 63-71.
 - 11) Yoshikawa, N. and Suto,: Transformation Behavior of ZrO_2 -2.5 mol% Y_2O_3 Compact during Cyclic Annealing, *Trans. JIM*, **26-4** (1985) , 280-287.
 - 12) Yoshikawa, N. and Suto, H.: Effect of Heterogeneities on the Microstructural and Phase Changes of ZrO_2 -2.5 mol% Y_2O_3 by Annealing, *Trans. JIM*, **26-8** (1985) , 571-577.
 - 13) Yoshikawa, N. and Suto, H.: Transformation Behavior of Effect of Y_2O_3 -PSZ Investigated by Thermal Dilatometry (in Japanese) , *J. JIM*, **50-1** (1986) , 108-113.