

部分安定化ジルコニアのHIP処理

HIP Treatment of Partially-Stabilized Zirconia

稲村 偉* 宮本 大樹* 内田 和仁**
Suguru Inamura Hiroki Miyamoto Kazuhito Uchida

氏家 秀夫** 有田 重彦**
Hideo Ujue Shigehiko Arita

Yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals were fabricated by sintering at temperatures from 1400 to 1550°C in air after formed by cold isostatic pressing (CIP), followed by hot isostatic pressing (HIP) at 1400 and 1500°C under the Ar pressure of 2000kgf/cm². HIP was useful to densify the sintered zirconia bodies to more than 99.9% and to greatly improve the fracture strength to about 200kgf/mm², but the hardness and the fracture toughness were scarcely improved. These results were caused by the reduction of critical flaw size during postsintering HIP.

1. はじめに

イットリア (Y₂O₃) で安定化させた Y-TZP (正方晶ジルコニア型多結晶) は応力誘起相変態によって亀裂先端の応力が緩和されるためセラミックスのなかでは高い破壊靱性値を示す¹⁾。このため、機械構造部品や工業用スリッター等の新しい用途開発がなされ、新素材としての地位を確立しつつある²⁾。一方、アルミナやアハタイトはその優れた生体適合性を利用して骨代替生体材料として広く実用化されている³⁾。筆者らは部分安定化ジルコニアの高靱性および高強度という特徴を生かして関節部分の骨頭等への応用を検討している。このような応用においては高い強度と信頼性が要求されるため、焼結体の微構造を精密に制御し、欠陥を含まない完全性の高い焼結体を作製することが求められる。一般に鑄造製品や超硬合金においては熱間等方加圧 (HIP) 処理によって強度が大きく向上することが知られている。セラミックスのHIP処理では粒成長が促進されるため必ずしも強度が向上するとは言いえないが適切な条件を選べば微細組織を保ちつつ欠陥を除去することが可能である。そこで、本研究においてはイットリアを 3 mol% 含むジルコニア粉末の CIP (冷間等方加圧) 成形体を作製し、この成形体の一次焼結温度と HIP 処理温度を変化させて焼結体を作製した。これらの焼結体の強度等を測定するとともに、組織観察を

行い、焼結条件、HIP 処理条件と機械的性質の間の関係を調べた。

2. 実験方法

出発原料粉末には 3 mol% のイットリアを固溶したトソー(株)製のジルコニア粉末を用いた。平均粒径は 0.3 μm で、スプレードライアによって造粒されている。この粉末を内径 20mm、長さ 80mm のゴム型に充填し、2000kgf/cm² で CIP 成形した。得られた成形体を 500°C で 3 時間加熱し脱バインダー処理を行った後、1400、1450、1500、1550°C の温度で 2 時間大気中で常圧焼結した。さらに、これらの焼結体をアルゴンガス 2000kgf/cm² で加圧しつつ 1400 および 1500°C で 2 時間 HIP 処理を行った。このようにして得られた合計 12 種類の焼結体から 3 mm × 4 mm × 40 mm の試験片をそれぞれ 25 個ずつ切り出して三点曲げ試験を行った。試験片は #400 のダイヤモンド砥石を使用し、平面研削機で加工した。焼結体の密度はアルキメデス法で測定した。硬度はピッカース圧子を 30kgf の荷重で押し込み測定した。また、破壊靱性値はピッカース圧痕の対角線に沿って生じる微少破壊の亀裂長さから、IM 法⁴⁾によって測定した。破断面の組織を走査型電顕 (SEM) により観察するとともに焼結体中の生成相は X 線回折により同定した。

3. 結果および考察

常圧焼結および HIP 処理試料のアルキメデス法による密度測定の結果を図 1 に示す。1400°C の常圧焼結体では相

* 材料技術部 無機新素材研究室

** ヤンマーディーゼル(株) 技術研究所

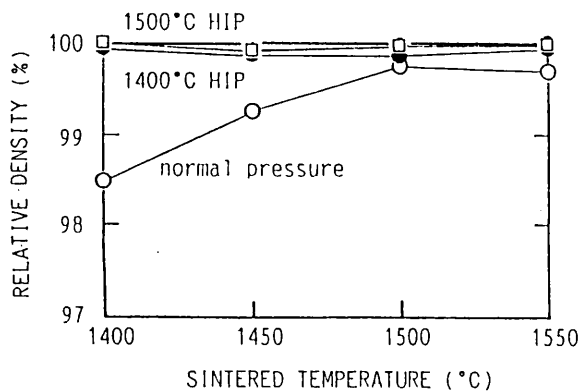


図1 常圧焼結体およびHIP処理試料の相対密度
Relative density of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

対密度は98.5%であるが焼結温度が1500°Cになると99.7%まで向上する。1500°C以上では一定となる。これに対し、HIP処理を行った試料では1400~1550°Cのどの試料も99.9%以上にち密化することが明らかとなった。

1550°Cで常圧焼結した試料とこれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブル分布を図2に示す。常圧焼結体では平均強度は108kgf/mm²であるのに対し、1500°CのHIP処理により平均強度は189kgf/mm²まで向上する。また、ワイブル係数も7.4から12.8まで大きく向上する。同様に1400°Cで常圧焼結した試料とそれを1400°CでHIP処理した試料、および1500°Cで常圧焼結した試料とそれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブル分布を図3および図4にそれぞれ示す。1400°C常圧焼

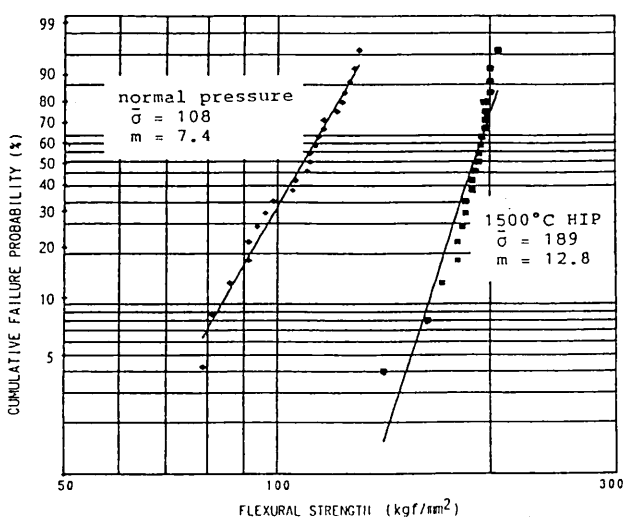


図2 1550°C常圧焼結体とこれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブルプロット

Weibull plots of three point flexural strength of specimen sintered at 1550°C and specimen post-HIP'ed at 1500°C

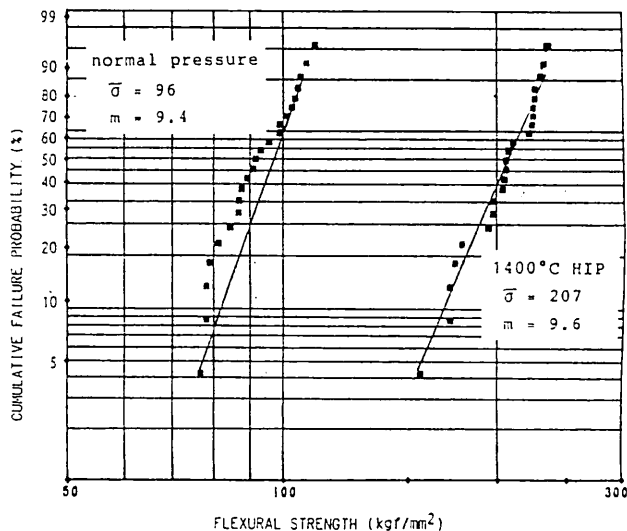


図3 1400°C常圧焼結体とこれを1400°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブルプロット

Weibull plots of three point flexural strength of specimen sintered at 1400°C and specimen post-HIP'ed specimen at 1400°C

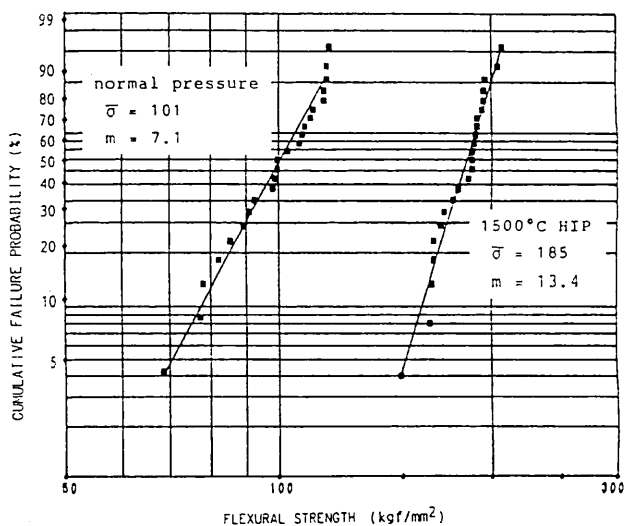


図4 1500°C常圧焼結体とこれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブルプロット

Weibull plots of three point flexural strength of specimen sintered at 1500°C and specimen post-HIP'ed at 1500°C

結のものでは平均強度は96kgf/mm²、ワイブル係数は9.4であるが、HIP処理により平均強度は207kgf/mm²まで大幅に向上する。しかしワイブル係数は9.6とそれほど大きくはならない。図4に見られるように1500°CHIP処理によっては平均強度は101kgf/mm²から185kgf/mm²まで向上するとともにワイブル係数も7.1から13.4まで向上する。このようにHIPによる平均強度の大幅な向上は他の試

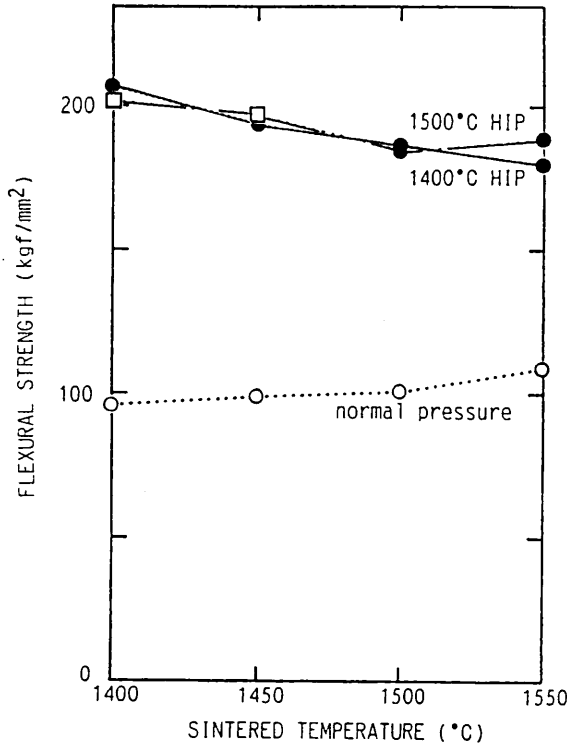


図5 常圧焼結体およびHIP処理試料の平均強度

Mean flexural strength of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

料でも同様に生じる。図5に常圧焼結およびHIP処理試料の平均強度を示す。常圧焼結では焼結温度の上昇に伴って、1400°Cの96kgf/mm²から1550°Cの108kgf/mm²まで強度は少しであるが向上する。これは密度の向上と対応するものである。一方、HIP処理によって三点曲げ強度は向上するが一次焼結温度が低いほうが強度の向上の度合が大きく、1400°C焼結、1400°CHIPで最高の平均強度207kgf/mm²を示す。HIP処理試料の強度は、常圧焼結の場合と反対に一次焼結温度の上昇に伴ってかえって減少する。この傾向は1500°CHIPの試料でも同じである。

常圧焼結およびHIP処理試料の曲げ試験後の破断面のSEM観察結果を図6にまとめて示す。1400°Cの常圧焼結体では焼結時の残留気孔が認められるが、他の試料では相対密度が99%以上と高いためSEM写真に残留気孔はほとんど観察されない。常圧焼結体では、1450°C以下の試料はほとんど粒界破壊によって破断しているが1500°C以上では粒内破壊の領域が焼結温度とともに増加するのがわかる。1400°CHIPの試料も破壊の様式は常圧焼結とほとんど同じである。しかし1500°CHIPの試料では何れの常圧焼結温度でも粒内破壊の比重が大きい。焼結温度が1450°C以下では粒界の結合力が粒自体の強度と比べ低いため、おもに粒界破壊を生じていると考えられる。1400°CのHIP処理を行ってもほとんどが粒内破壊であるので粒界の結

合力と粒自体の強度の大小関係は1400°CHIP処理でも変わらないものと考えられる。図6のSEM写真から平均粒径を求めると表1のようになる。常圧焼結では1400°Cの0.23μmから1550°Cの0.54μmまで焼結温度の上昇につれて粒径は大きくなる。1400°CHIPでも常圧焼結体の粒径と変わらないため1400°CHIPでは粒成長はほとんど起こっていないことがわかる。一方、1500°CHIPではかなりの粒成長が認められる。すなわち、1400°Cの常圧焼結体は1500°CHIPで0.23から0.50μmに、1550°Cの常圧焼結体は0.54から0.76μmまで粒成長する。このことは等方加圧であっても個々の粒子はせん断応力を受けるため粒成長促進の効果があることによると考えられる。

常圧焼結体では粒径が増大しても焼結温度とともに強度が高くなるのは粒径の効果より気孔率の減少の効果の方が強度に大きく寄与していることを示す。三点曲げ試験片の破断面をSEM観察することにより破壊源を特定することができる。図7に強度が80kgf/mm²であった1400°C常圧焼結体の試験片の破壊源を示す。これによれば凝集粒子によって生じたと考えられる約70μmの半月状亀裂の欠陥である。一般に材料の強度は

$$\sigma = (Z/Y) K_{Ic} / \sqrt{C} \quad \dots\dots (1)$$

で表される。ここにK_{Ic}は材料の破壊靱性値、Cは欠陥サイズ、Zは欠陥形状因子、Yは常数である。K_{Ic}は後に述べるように5.3MN/m^{3/2}であるので比例常数(Z/Y)は1.26となる。1400°C常圧焼結した後1400°CでHIPした試料の最高の強度は244kgf/mm²である。これから欠陥サイズを逆算すると7.5μmとなる。HIP処理により気孔率が減少するとともに破壊源となる欠陥が大幅に減少したため強度が飛躍的に向上したと解釈することができる。常圧焼結およびHIP処理試料の気孔率と強度の関係を図8に示す。一般に気孔率ρと強度の間には

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha\rho) \quad \dots\dots (2)$$

の関係があるとされている。αは亀裂の種類、形状による定数である。σ₀は気孔率がゼロのときの強度である。しかし図8によれば常圧焼結体とHIP処理試料のプロットを(2)式のみで統一的に説明することは不可能である。常圧焼結体の強度は気孔率と高い相関性を有することは明らかで気孔率の減少とともに強度は向上する。しかし、HIP焼結試料の値は常圧焼結体の外挿線上よりはるかに高い強度を示している。常圧焼結体において粒径が減少しても強度は向上していない事実からHIP焼結試料の強度が常圧焼結試料の強度の外挿線上より2倍近く高いという図8の結果を粒径の効果として説明することは不可能である。粒界の結合力がHIP処理によって向上する効果も原因と考えることができるがHIP処理によっても破壊モード

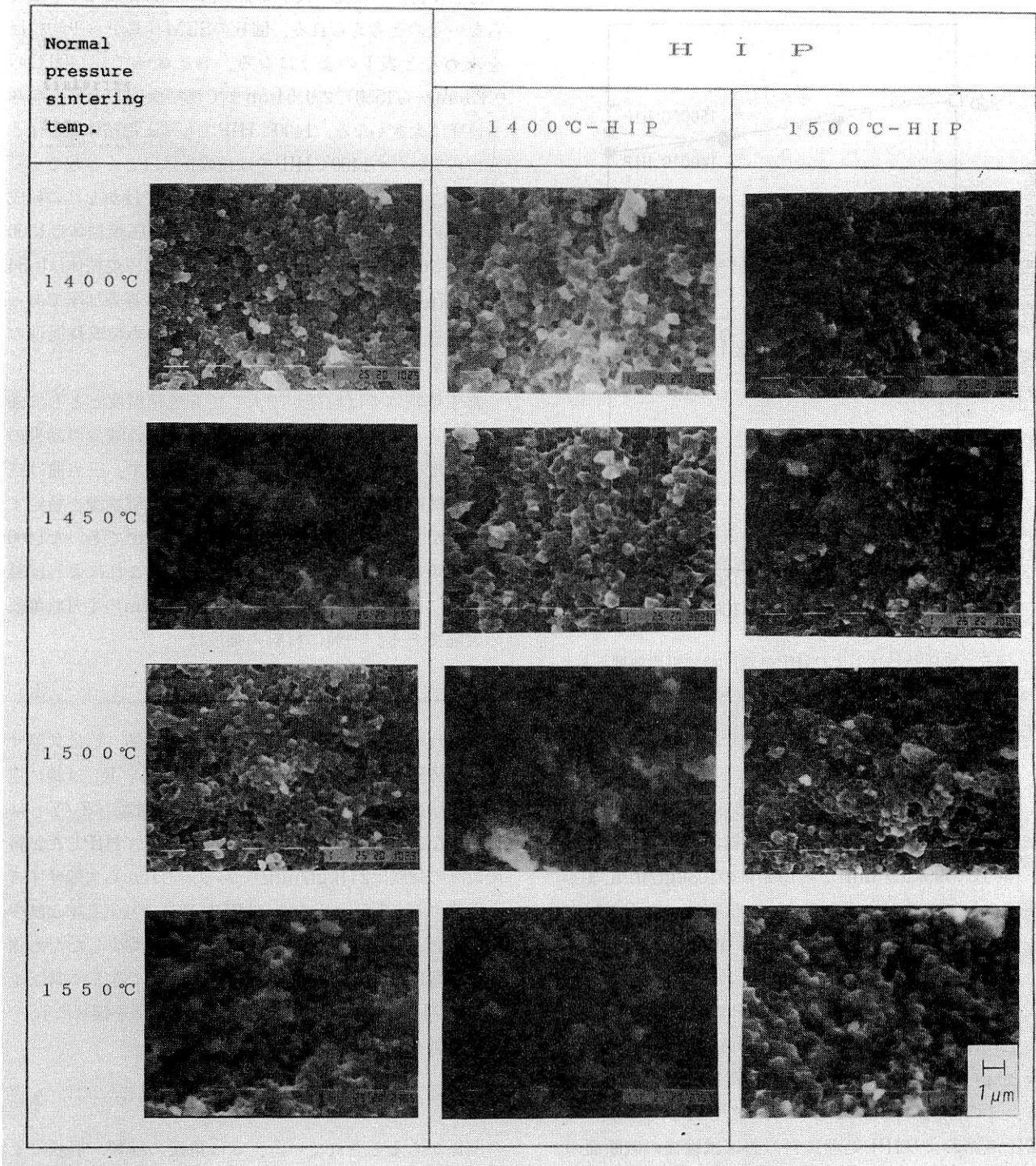


図6 破断面のSEM観察
SEM observation of fractured surface

表1 常圧焼結体およびHIP処理試料の粒径
Particle size of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

	1400°C	1450°C	1500°C	1550°C
Normal pressure	0.23 μm	0.30 μm	0.46 μm	0.54 μm
1400°C HIP	0.23 μm	0.30 μm	0.46 μm	0.54 μm
1500°C HIP	0.50 μm	0.50 μm	0.53 μm	0.76 μm

が粒界破壊から粒内破壊に変化していない事実から考えると上述の違いを粒界の結合力の向上と関係づけることは困難と言わざるを得ない。したがって、HIP処理による強度の大幅な向上は破壊源となる約20 μm 以上の空孔や凝集粒子に由来する亀裂等の欠陥がHIP処理によって効果的に減少させることができたことによると考えることができる。

曲げ強度のワイブル係数の変化を図9に示す。1400°C

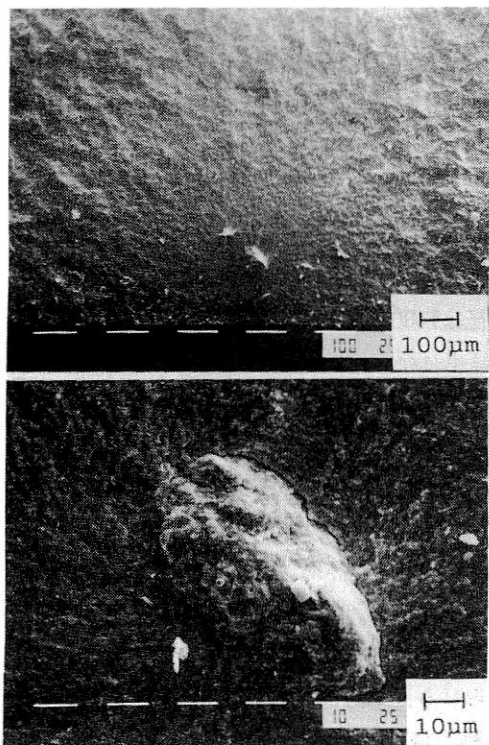


図7 1400°C常圧焼結体の破壊源
Fracture origin of test piece normally sintered at 1400°C

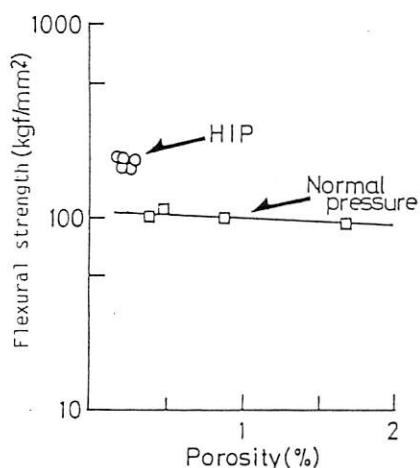


図8 常圧焼結体およびHIP試料の気孔率と強度の関係
Relationship between porosity and strength of the normally sintered specimen and HIP'ed specimen

焼結体では常圧焼結で9.4, HIP処理試料で9.0~9.6でありほとんど変わらない。これに対し1450°C以上の焼結体ではHIP処理によってワイブル係数は大きくなるのがわかる。1500°C焼結後, 1500°CHIP処理により7.1から13.4に, 1550°C焼結後, 1400°CHIP処理により7.4から14.0に向上した。

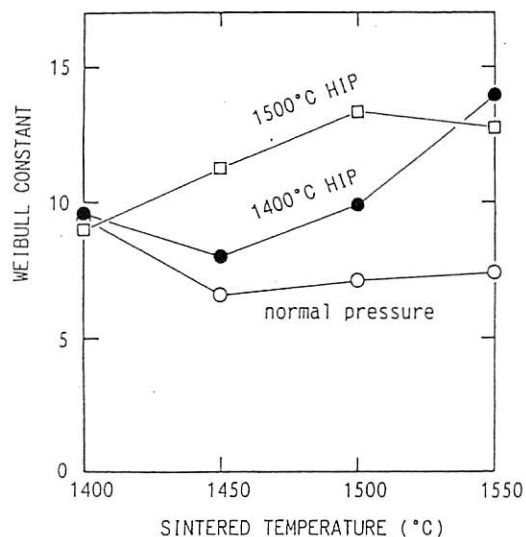


図9 常圧焼結体およびHIP処理試料のワイブル係数
Weibull constant of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

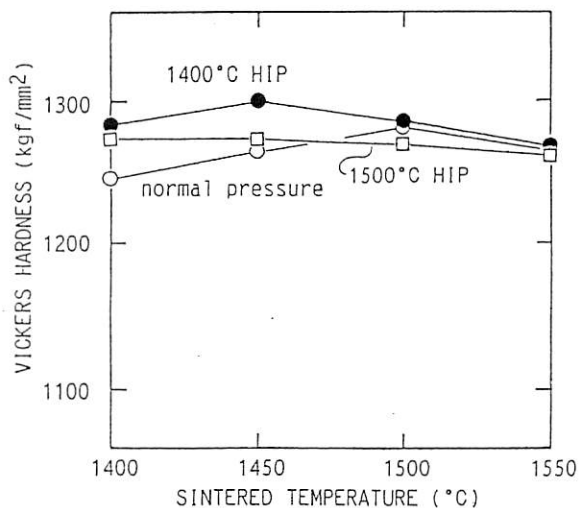


図10 常圧焼結体およびHIP処理試料のビッカース硬度
Vickers hardness of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

ビッカース硬度および破壊靱性値の測定結果を図10と図11に示す。硬度は常圧焼結体の1400°Cの試料が1240 kgf/mm²と比較的低い値である。これは気孔率が大きいためと考えられる。破壊靱性値はHIP処理試料のほうが常圧焼結体に比べ少し高い値を示す。破壊モードが粒内破壊と粒界破壊である場合を比べると、粒内破壊を示す1500°C以上で焼結した試料の方が5.5~6.01MN/m^{3/2}であり、粒内破壊の5.2~5.39MN/m^{3/2}より高い値を示す。また、X線回折によって正方晶相と斜方晶相の割合を検討したがいずれの試料もほぼ正方晶単相であった。硬度および

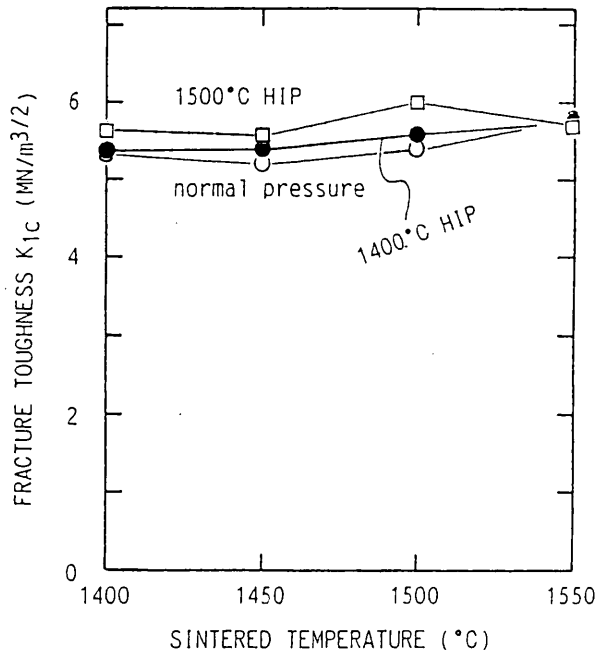


図11 常圧焼結体およびHIP処理試料の破壊靱性値
Fracture toughness of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

靱性値が試料作製条件によってそれほど変わらないのは本実験の範囲内では正方晶単相であることによると考えられる。

4. まとめ

イットリアを3 mol%固溶したジルコニア粉末をCIP成形した後、常圧焼結およびHIP処理を行った。この結果以下のことが明らかとなった。

(1) 常圧焼結体においては焼結温度が1400°Cから1550

°Cに上昇するにつれて密度は98.5%から99.7%まで向上する。これに伴って、平均強度は96から108kgf/mm²に向上した。また、焼結体の粒径は1400°Cの0.23μmから1550°Cの0.54μmまで粒成長が生じる。

(2) HIP処理によって密度は99.9%以上に、ち密化する。平均強度はHIP処理によって大幅に向上する。

1400°C焼結後1400°CでHIP処理を行なったものでは平均強度207kgf/mm²、最高の強度は247kgf/mm²に達した。粒径は1400°C HIPでは処理の前後で変化が見られず、粒成長は生じない。これに対し1500°C HIP処理では、1400°C焼結体で0.23から0.5μmに、1550°C焼結体では0.54から0.76μmに成長しており、かなりの粒成長がみられた。

(3) 常圧焼結体の試料の三点曲げ試験後の破断面をSEMにより観察したところ凝集粒子に起因すると考えられる半月状の亀裂が認められた。HIP処理によって強度が大きく向上するのはこのような数十ミクロンの破壊源となる欠陥を効果的に消滅させることができたためであると考えられる。三点曲げ強度のワイブル係数は1400°C焼結の試料ではHIP処理の前後でほとんど変化しないが1550°C焼結後、HIP処理により7.4から14.0に、1500°C焼結体では7.1が13.4に向上しており、強度とともに信頼性もHIP処理により向上することが明らかとなった。

(4) 硬度および靱性値はHIP処理を行なっても常圧焼結体の値とほぼ同じ値を示した。

参 考 文 献

- 1) Swain, M.V. and Rose, L.R.F. J. Am. Ceram. Soc. **69**, 511 (1986)
- 2) Fisher, G. Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, 1355 (1986)
- 3) 山室隆夫, ニューセラミックス, **1** (1), 71 (1988)
- 4) Niihara, K. Bull. Ceram. Soc. Japan, **20**, 12 (1985)