

セリア添加正方晶ジルコニア多結晶体の応力誘起相変態における 粒径依存性

Dependence of stress-induced phase transformation on grain size in ceria-doped tetragonal zirconia polycrystal

松尾孟¹, 森岡真也¹, 池田賢一¹, 波多聰¹, 中島英治¹, 近浦吉則²

H. Matsuo¹, S. Morioka¹, K. Ikeda¹, S. Hata¹, H. Nakashima¹, Y. Chikaura²

¹九州大学, ²九州工業大学

¹Kyushu University, ²Kyushu Institute of Technology

本研究では、セリア添加正方晶ジルコニア多結晶体 (ceria-doped tetragonal zirconia : Ce-TZP) の応力誘起相変態に及ぼす結晶径の影響を明らかにするために、結晶粒径の異なる試料の破面近傍における透過配置 X 線回折測定を行った。その結果、変態相の種類、優先的に選択されるバリエーションに粒径依存性があることが明らかとなった。

キーワード：セリア添加正方晶ジルコニア多結晶体, 応力誘起相変態, 結晶粒径, X 線回折

【背景と研究目的】

セリア (CeO₂) 添加正方晶ジルコニア (ZrO₂) 多結晶体 (ceria-doped tetragonal zirconia polycrystal : Ce-TZP) は、破壊靱性 (亀裂進展開始時の応力拡大係数) が低いというセラミックス材料の最大の欠点を克服した材料である。その主な要因は、Ce-TZP の結晶構造が高応力下で変化するためである。これは、応力誘起相変態 (相変態) と呼ばれる強靱化機構であり、破壊靱性を向上させる。例えば、代表的なセラミックスである Al₂O₃ と 12mol%セリア添加正方晶ジルコニア多結晶体 (12CEZ) を比較すると、Al₂O₃ の破壊靱性が約 3 MPa・m^{1/2} であるのに対し、12CEZ の破壊靱性は約 6MPa・m^{1/2} に達する [1]。Ce-TZP では、相変態した領域が亀裂近傍に広範囲に存在するに伴って応力拡大係数は高くなる。この相変態した領域の広さは Ce-TZP の粒径に依存する [2]。これは、応力誘起相変態の挙動に粒径依存性があることを示している。これまで、亀裂近傍の変態相の幅は、変態に伴う表面起伏を観察することで求められてきた。さらに、相変態はせん断型無拡散変態であるため、母相と生成相の間に特定の関係がある。しかし、亀裂近傍での母相と生成相の結晶学的関係と粒径の相関に関する知見は得られていない。そこで、Ce-TZP の応力誘起相変態により生じた変態相の結晶構造の粒径依存性に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】

12mol%のセリアを添加したジルコニア粉末を金型に充填し、一軸加圧、静水圧加圧を行うことで予備成形体を作製した。その後、予備成形体を大気中、1325°C-1h, 1400°C-1h, 1425°C-1h 及び 450°C-1h の条件で作製した焼結体を 2.0mm×10mm×0.05mm に加工した。各試料に荷重を荷重することで破面を導入し、各試料の破面からの回折強度を透過配置の X 線回折装置 (BL19B2) を用いて測定した。X 線回折測定は、X 線照射領域 0.15mm×0.4~0.7mm, 波長 0.07nm, 回折角度 2θ=0~42°, 計数時間 80 min の条件で行った。また、一般的に熱処理温度を上げると粒径が大きくなることが

知られている。以下、1325°C-1h、1400°C-1h、1425°C-1h 及び 1450°C-1h の条件で作製した焼結体を試料 A、試料 B、試料 C 及び試料 D と記し、試料 A、試料 B、試料 C 及び試料 D の順に粒径が大きくなったとする。

【結果および考察】

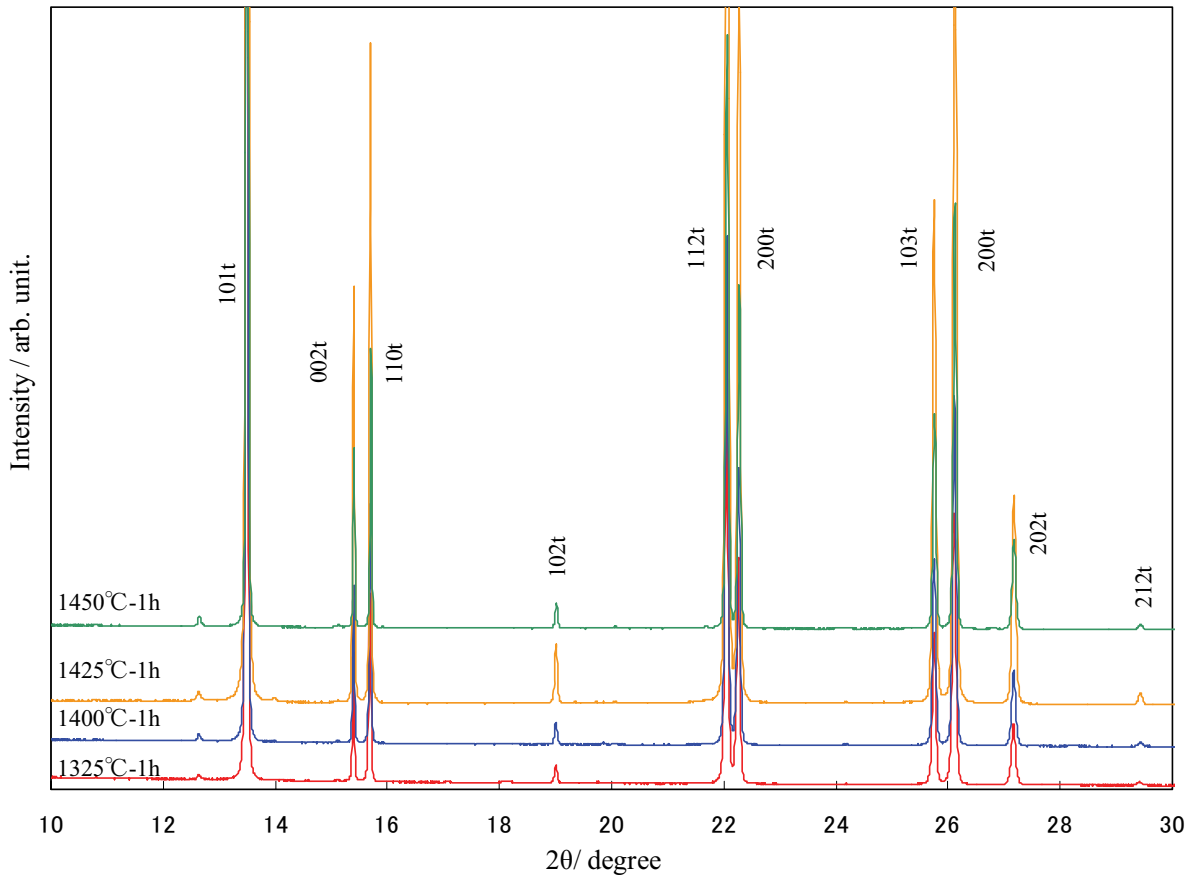


図 1. X 線回折図形 (2θ=10°~30°)。母相である正方晶 (tetragonal) 相のみに指数付けしている。

図 1 に 2θ=10°~30°の X 線回折結果を示す。熱処理が異なっても、母相である正方晶 (t) 相の回折ピーク位置に差はなかった。このことから、母相の格子定数は粒径に依存しないことが分かる。以下で議論する変態相のピーク変化は、粒径の違いにより生じたとみなす。

図 2 に 2θ=11°~15° (a), 2θ=16°~21° (b) の X 線回折図形の拡大図を示す。指数付けが可能であった変態相である単斜晶 (m) 相のみに指数付けを行っている。m 相では指数付けができない回折ピークを三角で示した。以下、三角で示した回折ピークを有する相を第三相と記す。

第三相と相変態に関して考察する。これまで、Mg 添加 TZP を急冷した場合に、t 相から m 相への変態だけでなく、t 相→orthorhombic (o) 相→m 相と o 相を経由して相変態が起こることが報告されている [3]。これは、Mg-TZP の場合、t→m 変態の変態ひずみが約 0.15 であるのに対して、t→o 変態の変態ひずみが約 0.02 と非常に低いことに起因する。第三相の回折ピークが t 相と m 相の中間の位置にピークがあることが分かる (図 2)。したがって、測定された第三相は o 相であると考えられる。また、第三相のピークは試料 A, B では確認されなかったが、試料 C, D では確認された。ここで、粒径が大きくなると共に、ある結晶粒は隣接する結晶粒からの拘束力が低くなる。このことから、試料 A, B の結晶粒に負荷された応力は、外力と隣接する結晶粒からの拘束力の足し合わせが試料 C, D より高いと考えられる。試料 A, B は隣接する結晶粒からの

拘束力の影響で、 $o \rightarrow m$ 変態に十分な応力が負荷されたため、 o 相の回折ピークが確認されなかったと考えられる。一方、試料 C, D は隣接する結晶粒からの拘束力が低いため、 $o \rightarrow m$ 変態に必要な応力が負荷されなかったため、 o 相の回折ピークが測定できたと推測される。つまり、 $t \rightarrow o \rightarrow m$ 変態に粒径が寄与していることを示唆している。

図 2 (b) より、試料 A, B では 021m のピークが存在するが、試料 C, D では 021m のピークが確認されなかった。また、20-2m /112m の強度比を求めると、試料 A では 0.494, 試料 B では 0.699, 試料 C では 1.722, 試料 D では 2.364 と粒径が大きくなると共に 20-2m の強度比が高くなるのが分かった。同様の傾向が、21-1m と 102m においても見られる。つまり、粒径が大きくなると共に、20-2m と 21-1m の体積分率が高くなった。これは、バリエントの選択性に粒径依存性があると解釈される。

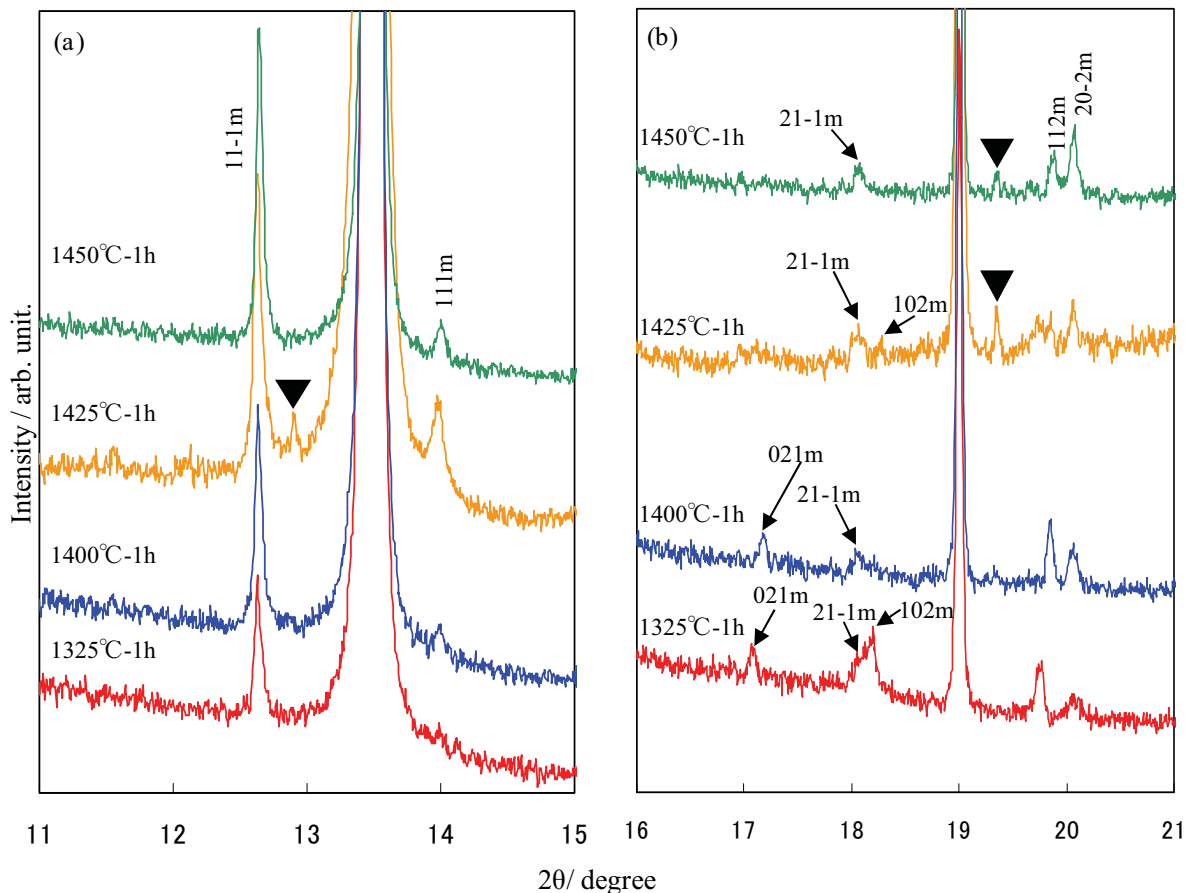


図 2. X 線回折図形 (a) $2\theta=11^{\circ}\sim 30^{\circ}$ (b) $16^{\circ}\sim 21^{\circ}$ 。主な変態相である単斜晶 (monoclinic) 相のみに指数付けしている。三角のピークは、 m 相では指数付けできない相変態相を示す。

【今後の課題】

Ce-TZP の破壊靱性値は、粒径だけでなくセリアの添加率にも依存する。今後は変態相の結晶構造のセリア添加率依存性を検討する予定である。

【参考文献】

- [1] H. El Attaoui, M. Saâdaui, J. Chevalier and G. Fantozzi, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 483-486
- [2] T. Liu, Y. W. Mai, M. V. Swain, J. Mater. Sci. 29 (1994) 835-843
- [3] P. M. Kelly, L. R. Francis Rose, Prog. Mater. Sci., 47 (2002) 463-557