受賞記念講演

新しい相互ナノ複合化コンセプトの構築と強靱性ジルコニア系複合焼結体の設計

名和 正弘^{☆1}, 山崎 圭一^{☆1}, 関野 徹^{☆2}, 新原 皓一^{☆2}^{☆1} 松下電工(株)中央研究所, 〒571 門真市大字門真 1048. ^{☆2} 大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘 8-1.

Development of a Tough and Strong Zirconia based Composite through designing a New Concept for Interpenetrated Intragranular Nanostructure

Masahiro Nawa^{☆1}, Keiichi Yamazaki^{☆1}, Tohru Sekino^{☆2} and Koichi Niihara^{☆2}^{☆1} Central Research Laboratory, Matsushita Electric Works, Ltd., 1048 Kadoma 571. ^{☆2} ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received September 3, 1997

SYNOPSIS

To develop a new attractive ceramic material in which both high strength and high toughness might be achieved, we have established the new concept of an interpenetrated intragranular nanostructure based on the general design of the nanocomposites. The composite system designed according to the above concept possesses a novel microstructural feature. That is, for the composite composing of A and B phases, either nanometer sized A particles or equivalent sized B particles locate within the micron sized B grains or A grains, respectively. By applying the above material design, we succeeded to achieve a simultaneous improvements in strength and toughness for both Y-TZP and Ce-TZP based composite systems. This progress breaks through the strength-toughness tradeoff relation essentially existing in transformation toughened zirconia and its composite materials. In this paper, realized interpenetrated intragranular nanostructure along with forming process and mechanical properties will be described.

KEY WORDS

nanocomposite, interpenetrated intragranular nanostructure, tetragonal zirconia polycrystal (TZP), mechanical propertie

1 緒 言

イットリア (Y_2O_3) あるいはセリア (CeO_2) を安定化剤として用いた正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP, Ce-TZP), および双方の TZP セラミックスをベースに第 2 相としてアルミナ (Al_2O_3) 等のセラミックス粒子を分散させた複合材料が広範に研究され, それぞれ高強度あるいは高靱性を示すことが報告されている¹⁻⁶⁾. しかし, Swain⁷⁾ らは変態強化ジルコニアの問題点として, 強度-靱性のトレードオフが必然的に存在する可能性を指摘している. 一般に Griffith の理論から予想されるように, 一定のき裂長さに対しては, 靱性の増加とともに強度は単調に増加する. ここで, 変態強化材料の場合, 最大強度は正方晶から単斜晶に応力誘起相転移する臨界応力に大きく支配される. しかし, この臨界応力はマルテンサイト変態に由来する R カーブ挙動により, 靱性の増加とともに減少する傾向を示す. この概念によれば, 強度-靱性を同時に改善することは極めて困難であることが予想される.

近年, ナノメートルサイズの微細なセラミックス粒子を, 焼結過程でセラミックマトリックスの結晶粒子内に分散させたナノ複合材料が研究され, その特徴ある微細構造により, 飛躍的な高強度化, 及び著しい高温特性の改善が可能であることが見出されている^{8,9)}. しかし, 靱性の向上はマイクロ複合材料に比較して小さく, 現在マイクロとナノのハイブリッド等により, さらなる特性改善をはかる試みがなされている.

我々はこれまでのナノ複合化による材料設計を更に進め, 新しい「相互ナノ複合化」(A と B の 2 相から構成される複合材料において, ミクロンサイズの A 結晶粒子内にナノサイズの B 粒子を, また同時に, ミクロンサイズの B 結晶粒子内にナノサイズの A 粒子を分散させる) コンセプトとを構築するとともに, この材料設計を Y_2O_3 あるいは CeO_2 で安定化した 2 種類の正方晶ジルコニアに展開し, 従来の複合化では困難であった Y_2O_3 系ジルコニアの高靱性化, および CeO_2 系ジルコニアの高強度化を可能にし, それぞれの系において強度-靱性のトレ

ドオフを克服した新規なジルコニア系複合焼結体の開発に成功した¹⁰⁻¹⁷⁾。本報では、上記2種類の正方晶ジルコニア系ナノ複合材料において具現化した相互ナノ複合化組織、およびその形成過程、ならびに機械的特性について報告する。

2 試料および実験方法

最初に Y_2O_3 系正方晶ジルコニアナノ複合材料の製法について説明する。出発原料として、3 mol%の Y_2O_3 を含む比表面積 $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の ZrO_2 粉末(東ソー, TZ-3Y)、および第2相として、平均粒径 $0.65\text{ }\mu\text{m}$ のMo粉末(日本新金属, Mo-H-D)を用いた。なお、Mo粉末は約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ および $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 付近にそれぞれピークをもったバイモーダルな粒度分布を示していた。これらをMo添加量が、0–100 vol%の範囲で所定量配合したものを、アセトン溶媒中24時間湿式ボールミル混合した。その後、 ZrO_2 とMo粒子との分離を防ぐためすばやく乾燥させ、開口径 $250\text{ }\mu\text{m}$ のふるい通しを行い混合粉末を得た。これらの混合粉末を黒鉛製モールドを用い、 10^{-4} torr以上の高真空中、焼結温度 $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ 、保持時間1時間、プレス圧力30 MPaの条件下ホットプレス焼結し円盤状焼結体を得た。

次に CeO_2 系正方晶ジルコニアナノ複合材料の製法について説明する。出発原料として、12 mol%の CeO_2 を固溶した比表面積 $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の ZrO_2 粉末(東ソー, TZ-12CE)、第2相として比表面積 $270\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 粉末(大明化学, TM-300)を用いた系、および10, 11, 12 mol%の CeO_2 を固溶した比表面積 $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の ZrO_2 粉末(住友大阪セメント, OZC-10-12CE)、第2相として平均粒径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 粉末(大明化学, TM-DAR)を用いた2種類の系について検討した。さらに、Ce-TZP/ Al_2O_3 系において、比表面積 $25\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の TiO_2 粉末(大阪チタニウム, SP-01)を用い、高強度化に及ぼす影響を調べた。

Ce-TZP粉末に、30 vol%の Al_2O_3 粉末、ならびに0, 0.05, 0.2, 0.5 mol%の TiO_2 粉末を添加したものをアセトン溶媒中24時間湿式ボールミル混合した。その後、 TiO_2 を ZrO_2 に固溶させることを狙い 1000°C で1時間仮焼処理した後、湿式ボールミル混合、乾燥し混合粉末を得た。これらの混合粉末を10 MPaで一軸成形した後、150 MPaの条件下CIP処理し、大気中で2時間常圧焼結し円盤状焼結体を得た。

得られた複合焼結体から、 $4\times3\times40\text{ mm}$ の寸法に切断、研削加工した試料につき、曲げ共振法によるヤング率の測定を行った。ついで、角柱試料の面取りを施し、表面を最終 $3\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した試料につき、トルエン中アルキメデス法による密度測定、および室温におけるスパン30 mmでの3点曲げ強度試験を行った。その後、CuK α 線を用いてX線回折による反応相の同定、およびGavie & Nicholsonの解析法¹⁸⁾にもとづき正方晶–単斜晶–立方晶の同定、ならびにTorayaの式¹⁹⁾を用い単斜晶の定量を行った。また、CrK α 線を用いSi粉末を外部標準にした格子定数の測定、および、FeK α 線を用い $\sin^2\psi$ 法による残留応力の測定を行った。さらに、鏡面研磨面につき、ピッカース硬度、およびIF法による破壊靱性の測定を行った。なお、Y-TZP/Mo系複合焼結体においては、荷重196 Nの条件下、Marshall & Evansの式²⁰⁾を用い靱性値を算出した。また、Ce-TZP/ Al_2O_3 系複合焼結体においては、荷重490 Nの条件下、Palmqvist型クラックに対応したNiiharaの式²¹⁾を用いた。ここで、破壊靱性値に関しては別途SEVNB法²²⁾(Single edge V-notched beam method)による測定を行った。さらに、一部の試料については、ハイス鋼、超合金等の汎用材料との比較を行うため、SEPB法(Single edge precracked beam method)による測定も併せて行った。この際、JIS R1607に記載されているBIプリクラッカーで

Fig.1 SEM photographs of thermal-etched surfaces for 3Y-TZP/Mo composites hot-pressed at 1500°C containing 10 vol% (a), 20 vol% (b), 30 vol% (c), 40 vol% (d), 50 vol% (e), 60 vol% (f) Mo.

は、予き裂の導入ができなかったため、 $4 \times 8 \times 40$ mm の試料を用意し、8 mm 幅方向に多数のビッカース圧痕を導入し繰り返し圧縮により疲労予き裂を導入、スパン 30 mm の 3 点曲げ試験により、破壊靱性値を求めた²³⁾。最後に、複合焼結体の微細組織、およびクラックの伝播状況を走査型電子顕微鏡 (SEM)、および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

3 実験結果および考察

3.1 Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 /Mo ナノ複合材料

3.1.1 焼結体の微構造

Mo を添加して種々の温度で焼結した複合材料の構成相は、 ZrO_2 および Mo からなり、他の反応生成物は認められなかった。また、 ZrO_2 の結晶相は主として正方晶、および微量の単斜晶 (7.5 vol% 以下) からなり、立方晶は認められなかった。Fig.1 に、複合焼結体の Mo 添加量による微構造変化を示す。Mo 添加量が 30 vol% までは、サブミクロンサイズの ZrO_2 および Mo 粒子が相互に分散した組織からなり、一部微細な Mo 粒子が ZrO_2 粒内に取り込まれたナノ構造が観察された。さらに、Mo が 40 vol% 以上になると、 ZrO_2 粒界に連続した Mo 相が形成され、60 vol% では Mo 相のネットワーク構造が認められた。

Mo を 40 vol% 添加した複合焼結体において具現化された“相互ナノ複合化組織”を Fig.2 に示す。 ZrO_2 粒内には数 10 nm サイズの微細な Mo 粒子が存在し、さらに Mo 粒内には、等価なサイズの ZrO_2 粒子がそれぞれ取り込まれた組織が認められ、それぞれ相互にナノ複合化している様子が観察された。この相互ナノ複合化組織の形成は、Fig.1 から明らかなよう

に、マトリックスである ZrO_2 の焼結段階で分散金属である Mo も同時に焼結に寄与するため、セラミックス粒内にナノメータサイズの金属粒子が取り込まれると同時に、金属粒内にも微細なセラミックス粒子が取り込まれることが可能になったものと考えられた。さらに、Fig.3 の高分解能 TEM に示すように、 ZrO_2 粒内には 10 nm 以下の超微細な Mo 粒子の存在も多く認められた。また、Fig.4 に示すように、Mo 添加量

Fig.3 High-resolution TEM image of the ultra fine Mo particles of less than 10 nm observed within the ZrO_2 grain.

Fig.2 TEM image of a typical interpenetrated intragranular nanostructure for 3Y-TZP/40 vol% Mo composite hot-pressed at 1600°C.

Fig.4 A similar microstructural feature associated with ultra fine Mo particles within the ZrO_2 grain for 3Y-TZP/70 vol% Mo composite hot-pressed at 1600°C.

が70 vol%の複合焼結体においても、同様な組織が観察された。しかし、この系では、 ZrO_2 粒内のMo粒子は、ある特定の方向に配向しているのが認められた。この配向は、 ZrO_2 粒内の結晶方位となんらかの整合性があるものと推察された。

一方、同一条件で焼結したMo単相の場合、Fig.5に示すTEM像からも明らかなように、Moの粒界、および粒内に白く見える第2相の存在が認められた。これらは、X線回折により MoO_2 相であることが確認された。この MoO_2 相は、出発原料であるMo粉末表面に吸着していたOH基により、Mo粒子が焼結過程で酸化され生成したものと想定された。しかし、単相で確認されたこれら MoO_2 相は、 ZrO_2 /Mo複合焼結体中では全く観察されなかった。これは、生成した酸化モリブデンが ZrO_2 中に固溶したためではないかと推察された。そこで、固溶の可能性を検証するため、Mo添加による正方晶ジルコニアの格子定数の変化を調べた。結果をTable 1に示す。Mo添加量の増大に伴い ZrO_2 の格子定数が減少する傾向が認められた。Moのイオン半径が Y^{3+} あるいは Zr^{4+} よりも小さいことから、Moイオンは ZrO_2 に固溶しているものと結論された。以

Fig.5 TEM image of the microstructure of the monolithic Mo hot-pressed at 1600°C.

上の結果より、Figs.3-4に示した ZrO_2 粒内に認められた10 nmサイズの微細なMo粒子は、一旦 ZrO_2 中に固溶したMoが焼結後の冷却過程においてin-situに析出したものであると考えられた。

次に、焼結体内部の残留応力の存在を示唆する2種類の微細組織を示す。Fig.6は、比較的大きなMo粒子に隣接した ZrO_2 界面近傍の内部組織を示すが、正方晶から単斜晶への相変態(t-m変態)により生じたと思われるツインの形成が認められた。なお、ツイ内部には10 nmサイズの微細なMo粒子の存在が多く観察された。一方、 ZrO_2 粒内に存在する20–30 nmサイズのMo粒子近傍に形成されたdislocation lineをFig.7に示した。さらに、 ZrO_2 およびMo相のX線による残留応力測定結果をFig.8に示す。 ZrO_2 相の残留応力は引張応力側であり、概ねMo添加量の増加に伴い増大する傾向を示した。一

Fig.6 TEM image of the twins observed in the interface between ZrO_2 and Mo grain boundary for 3Y-TZP/40 vol% Mo composite.

Table 1 Lattice constant and axial ratio of tetragonal ZrO_2 for 3Y-TZP/Mo composites hot-pressed at 1500°C containing 0, 30 and 50 vol% Mo.

	a, b (Å)	c (Å)	c/√2a	volume (nm ³)
3Y-TZP	3.606 (±0.0007) ^{*)}	5.177 (±0.0015) ^{*)}	1.0152	67.318×10 ⁻³
3Y-TZP/30vol%Mo	3.603 (±0.0007)	5.174 (±0.0019)	1.0154	67.167×10 ⁻³
3Y-TZP/50vol%Mo	3.601 (±0.0007)	5.167 (±0.0019)	1.0238	67.002×10 ⁻³

^{*)} standard deviation within parentheses.

Fig.7. TEM image of the piled up dislocation lines observed around the nanometer sized Mo particle within the ZrO_2 grain.

方, Mo相は圧縮応力側であり, Mo添加量の増加により減少する傾向を示した. しかし, Mo添加量が30–50 vol%の範囲では, ZrO_2 , Mo相とも傾向が逆転する変局点が認められた. この変化は, ZrO_2 粒内に10 nmサイズの微細なMo粒子が析出した際, 何らかの応力緩和が生じたものと推察された. 以上の結果より, ZrO_2 粒内およびMo粒子周辺には, 熱膨張ミ

Fig.8 Variation of residual stress of both ZrO_2 and Mo phases with Mo content for 3Y-TZP/Mo composites.

Fig.9 Variation of fracture strength with Mo content for 3Y-TZP/0–100 vol% Mo composites.

スマッチに起因した局所的残留応力場が形成されていることが明らかになった.

3.1.2 機械的性質

Fig.9に, 3Y-TZP/0–100 vol%Mo 複合焼結体のMo添加量による3点曲げ強度の変化を示す. 強度はMoの添加とともに改善され, Mo添加量50 vol%までに一つのピーク (1795 MPa)を示し, その後70 vol%において最大強度2100 MPaを示した. これらの高強度化は, 主に2つの要因が考えられる. 一つは, "相互ナノ複合化組織"に関連した ZrO_2 , およびMo組織の微細化に起因したフローサイズの減少が挙げられる. 特に, Mo添加量が50 vol%以上での著しい強度の改善は, Mo粒子内に取り込まれた ZrO_2 ナノ粒子により, Mo結晶粒自体が大幅に強化されたものと考えられた. 二つめは, ZrO_2 とMoとの熱膨張差により焼結体内部に蓄積された局所的な内部残留応力の作用により, t-m変態を引き起こす臨界応力値が上昇し, 高強度化が達成されたものと想定された.

次に, IF法およびSEVNB法により評価した破壊靱性値のMo添加量による変化をFig.10に示す. 靱性値は, Moの添加により著しく改善され, IF法においては, 30 vol%以上で急激な上昇がみられ, 50 vol%添加時において最大 $18 \text{ MPa}^{1/2}$ という高い値を示した. なお, 50 vol%以上ではクラックが導入できず測定は不可能であった. ここで, IF法による測定はRカーブ挙動の影響を受けやすく, $10 \text{ MPa}^{1/2}$ を越える範囲では過大評価されることが懸念されるためSEVNB法による測定も併せて行った. SEVNB法においては, 70 vol%に至るまで単調に増加し, 最大 $11.4 \text{ MPa}^{1/2}$ を示した. しかし, 80 vol%

Fig.10 Variation of fracture toughness with Mo content, which were both evaluated by the IF and SEVNB method for 3Y-TZP/0-100 vol% Mo composites.

Fig.11 Variation of volume fraction of the monoclinic phase with Mo content in both polished and fractured surfaces for 3Y-TZP/0-80 vol% Mo composites hot-pressed at 1600°C.

以上では逆に減少する傾向を示した。この靱性値の減少は、おそらくMo粒界、および粒内で観察された MoO_3 相等の酸化物の生成によるものと考えられた。

ここで、この複合系におけるトランスフォーメーションタフニングの寄与を明らかにするため、破断面での単斜晶の変化を調べたものをFig.11に示す。t-m変態により生じた単斜晶量は、概ねMoの増加とともに増大する傾向を示した。しかし、Mo添加量が10-30 vol%の範囲では逆に減少する傾向が認められた。この変化を解釈するためには、焼結体中の内部応力あるいは歪みの蓄積と、正方晶の相安定性を論じる必要があるものと思われる。Yoshimuraら²⁴⁾により、焼結体中に転位あるいはツインの等何らかのディフェクトが存在する場合、外部からの印加応力に対してストレスシンクを形成し、t-m変態を抑制する傾向を示すことが報告されている。本焼結体においても、Figs.6-7に示したように ZrO_2 粒内に転位あるいはツインの形成が認められたことから、この単斜晶量の減少は、上記概念によるものとするのが妥当であろうと判断された。一方、40 vol%以上における単斜晶量の増大は、 ZrO_2 の引張残留応力の増大に対応するものと考えられた。

Fig.12に、ビッカース圧痕により導入されたクラックの進展挙動を示す。Mo添加量が20 vol%以下では、比較的ストレートなクラック進展がみられたのに対し、40 vol%以上では、Mo連続相によるクラックデフレクションやブリッジング、さらには、矢印で示したようにクラックが粒界に存在するMo連続相内の一部を貫通して伝播している様子が認めら

Fig.12 SEM photographs of crack propagation behavior around the Vickers indentation for 3Y-TZP/Mo composites containing 20 vol% (a) and 40 vol% (b) Mo.

た。これらの観察結果より、金属相によるクラック先端近傍での応力緩和機構により飛躍的な高靱化が達成されたものと考えられた。

3.2 CeO₂ 安定化正方晶 ZrO₂/Al₂O₃ ナノ複合材料

3.2.1 焼結体の微構造

12 mol% の CeO₂ を含む Ce-TZP をマトリックスとし、第2相として γ -Al₂O₃ を 30 vol% 添加した複合焼結体において具現化された“相互ナノ複合化組織”を Fig.13 に示す。ZrO₂ 粒内には 100 nm サイズの Al₂O₃ 粒子が存在し、さらに Al₂O₃ 粒内には、数 10 nm サイズの ZrO₂ 粒子がそれぞれ取り込まれたナノ組織が観察され、この複合系においても相互ナノ複合化が具現化されているのが確認された。なお、相互ナノ複合化組織のうち、Al₂O₃ 粒内に微細な ZrO₂ 粒子が取り込まれた組織は、第2相として、 α -Al₂O₃ 粉末よりも γ -Al₂O₃ 粉末を用いた場合に頻繁に観察された。これは、ZrO₂ 粉末と混合後仮焼処理した段階で、 γ -Al₂O₃ の一部が α -Al₂O₃ に相転移する際、Al₂O₃ の粒成長過程で、すでに微細な ZrO₂ 粒子が Al₂O₃ の粒内に取り込まれた複合粉末が形成されていることが観察されており、この複合粉末の形成が、相互ナノ複合化に有効に作用したのと考えられた。

次に、10 mol% の CeO₂ を含む Ce-TZP をマトリックスとし、第2相として α -Al₂O₃ を 30 vol% 添加して作製した複合焼結体において、異なったサイズの Al₂O₃ 粒子が ZrO₂ 粒内に取り込まれた様子を Fig.14 に示す。数 10 nm サイズの Al₂O₃ 粒子は、通常報告されているように焼結初期の粒成長過程で ZrO₂ 粒内

Fig.13 TEM image of a realized interpenetrated intragranular nanostructure for 12Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composite sintered at 1600°C.

に取り込まれたものと考えられる。一方、数 100 nm サイズの Al₂O₃ 粒子の周囲には、消失過程にある ZrO₂ 粒界が認められた。これらの事実より、本複合系においては、比較的大きな Al₂O₃ 粒子も、焼結中期の粒界消失過程で最終的に ZrO₂ 粒内に取り込まれていくものと想定された。

3.2.2 機械的性質

3.2.2.1 CeO₂ 添加量の機械的性質に及ぼす影響

Fig.15 に、10–12 mol% Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ 複合焼結体の CeO₂ 添加量による 3 点曲げ強度の変化を示す。強度は、Al₂O₃

Fig.14 TEM images of the different sized Al₂O₃ particles trapped within the ZrO₂ grains for 10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composite sintered at 1500°C.

Fig.15 Variation of fracture strength with CeO₂ content for both monolithic 10–12 mol% Ce-TZP and 10–12 mol% Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composites sintered at various temperatures.

Fig.16 Variation of fracture toughness with CeO₂ content for both monolithic 10–12 mol% Ce-TZP and 10–12 mol% Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composites sintered at various temperatures.

の添加により大幅に改善され、それぞれ単相に対し約1.5倍の向上が認められた。また、強度はCeO₂添加量に依存し、CeO₂固溶量の増大に伴い上昇する傾向を示した。一方、1500℃で焼結した単相の平均粒径が、いずれのCeO₂添加量においてもほぼ1.5–2 μmの範囲であったのに対し、30 vol%のAl₂O₃を添加した焼結体のZrO₂マトリックスの平均粒径は、サブミクロンまで微細化されていた。従って、これらの高強度化は、主にAl₂O₃添加によるZrO₂粒径の微細化、および相互ナノ複合化に関連したZrO₂、およびAl₂O₃組織の微細化に起因したフローサイズの減少によるものと考えられた。

次に、IF法およびSEVNB法により評価した破壊靱性値のCeO₂添加量による変化をFig.16に示す。IF法においては、いずれのCeO₂添加量においても、Al₂O₃の添加により単相に対し、約2割程度程度の靱性値の減少傾向が認められた。しかし、靱性値はCeO₂添加量に大きく依存し、1550℃で焼結したCeO₂固溶量の少ない10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃複合焼結体は、複合後も18.8 MPa·m^{1/2}にも及ぶ高い靱性値を維持していた。一方、SEVNB法により測定した靱性値は、IF法のデータに比較し総じて低い値を示し、同焼結体の測定値は、9.2 MPa·m^{1/2}であった。ここで、IF法とSEVNB法による測定値に大きな差異が生じた要因としては、Ce-TZPが顕著な上昇型のRカーブ挙動を示すことに由来し、IF法ではピッカース圧痕からのき裂進展が、クラック先端近傍に形成された変態ゾーン^{25,26)}により阻害され、Rカーブ挙動の上限を反映した高い値を示したものと想定された。これに対し、SEVNB法はRカーブ挙動の影響

を受けにくいため、Rカーブの初期値を反映した低い値を示したものと推察された。

3.2.2.2 TiO₂添加の機械的性質に及ぼす影響

ここで、非常に高い靱性値を示した10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃複合焼結体において、更なる高強度化を狙い、0, 0.05, 0.2, 0.5 mol%の範囲でTiO₂の添加効果を調べた。ZrO₂-TiO₂系相図²⁷⁾において、TiO₂は正方晶ZrO₂に18 mol%まで固溶し、Y₂O₃やCeO₂と同じく正方晶の安定化剤として作用することが知られている。さらに、ZrO₂の粒成長を促進する効果を有することが報告されている²⁸⁾。従って、TiO₂の添加は、正方晶の安定化の観点、およびZrO₂マトリックスの粒成長促進効果により、より多くのAl₂O₃粒子がZrO₂粒内に取り込まれることが想定され、ナノ複合化の促進による高強度化が期待される。

TiO₂添加によるZrO₂マトリックスの平均粒径の変化を調べた結果、0–1 mol%のTiO₂の添加により、0.6 μmから0.9 μmと僅かに増大する傾向を示し、TiO₂の粒成長効果が確認された。次に、ZrO₂へのTiO₂の固溶の有無を調べるため、格子定数を測定した結果をFig.17に示す。ZrO₂の格子定数および格子体積ともTiO₂の添加量の増加に伴い概ね減少する傾向を示した。これらの結果より、Ce⁴⁺あるいはZr⁴⁺よりも小さいイオン半径を有するTiイオンが、ZrO₂に固溶していることが示唆された。

Fig.18に、10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃複合焼結体のTiO₂添加量による3点曲げ強度の変化を示す。強度は、僅かのTiO₂の添加により大幅に改善され、0.05 mol%の添加において最大強度

Fig.17 Variation of lattice constant and lattice volume with TiO₂ content for 0–1 mol% TiO₂ doped 10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composite sintered at 1500°C.

950 MPaを示した。これは、TiO₂がZrO₂マトリックスの粒成長を促進する焼結助剤として作用した結果、ナノ複合化が促進されたことなどに起因し、高強度化が達成されたものと想定された。

次に、IF法およびSEVNB法により評価した破壊靱性値のTiO₂添加量による変化をFig.19に示す。一般に、TiO₂のZrO₂への固溶は、t-m変態を抑制することから靱性値が低下する

Fig.18 Variation of fracture strength with TiO₂ content for 0–1 mol% TiO₂ doped 10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composites.

Fig.19 Variation of fracture toughness with TiO₂ content, which was evaluated by the IF and SEVNB method, for 0–1 mol% TiO₂ doped 10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃ composites.

ことが予想される。事実、12 mol%のCeO₂を含むCe-TZPをマトリックスとし、第2相としてγ-Al₂O₃を30 vol%添加した複合焼結体に0–3 mol%のTiO₂を添加した系においては、t-m変態の抑制による著しい靱性値の低下が認められた¹⁶⁾。しかし、本系ではFig.19に示すように顕著な靱性値の低下は認められなかった。この要因として、本複合焼結体中には、10Ce-TZP原料粉末に微量に含有されていたMgOの作用によりマグネトプランバイト型の針状結晶(Ce³⁺Mg²⁺Al₁₁O₁₉)が生成していることが確認されている^{15,17)}。従って、本系ではこの針状結晶の作用によりクラックの進展が制御され、靱性値の低下が抑制されたものと考えられた。

最後に、最大の破壊靱性値を示した10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃複合焼結体につき、ハイス鋼(SKH57)超硬合金(日本タングステンG2)などの汎用材料、および3Y-TZPとの比較を行うため、SEPB法による破壊靱性値の測定を行った。結果を、Fig.20に示す。破壊靱性値K_{IC}の他に、弾塑性破壊靱性値J_{IC}の値も併せて示した。10Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃複合焼結体の靱性値は、10.2 MPa^{1/2}となり、3Y-TZPの3.4 MPa^{1/2}を大きく越える特性を示した。さらに、広範に使用されている汎用材料との比較においても、ハイス鋼の11.2 MPa^{1/2}には及ばなかったものの、超硬合金の8.1 MPa^{1/2}をはるかに越える値を示し、セラミック材料としては極めて高い靱性値を有していることが明らかになった。なお、SEPB法により測定した値が(10.2 MPa^{1/2})、SEVNB法による測定値(9.2 MPa^{1/2})より大きな値を示したのは、き裂を従来の4 mm幅から8 mm幅方向に進展させたため、き裂進展過程においてCe-TZPのもつ上昇型の

Fig.20 Relative comparison with fracture toughness of various samples evaluated by the SEPB method depended upon Toyohashi University of Technology.

Rカーブ挙動に由来する靱性値の上昇が現れたものと想定された。現状強度は、超硬合金に比べ十分に改善された状況とはいえないが、将来、更なる高強度化が達成されれば、高い強度-靱性を兼ね備え、かつY-TZPの致命的欠点である低温劣化を示さない新たな材料候補になり得るものと期待される。

4 ま と め

これまでのナノ複合化による材料設計を更に進め、新しい「相互ナノ複合化」コンセプトを構築するとともに、この材料設計を、Y₂O₃あるいはCeO₂で安定化した2種類の正方晶ジルコニアに展開し、その特徴ある“相互ナノ複合化組織”の具現化により、従来の複合化では困難であった

1) Y₂O₃安定化正方晶ジルコニアの高靱性化

強度の低下をもたらすことなく、金属相による大幅な靱性の向上

2) CeO₂安定化正方晶ジルコニアの高強度化

その高い靱性値を損なうことなく、ナノ複合化による大幅な強度の向上

が可能であることを世界で初めて見出し、それぞれの系において強度-靱性のトレードオフを克服した新規なジルコニア系複合材料の開発に成功した。

この新しい相互ナノ複合化コンセプトに基づく材料設計思想は、ジルコニアセラミックスに限らず、多くのセラミック材料、金属材料、高分子材料にも適応可能であり、将来、新たな材料開発の指針となるものと期待している。

文 献

- 1) T.K.Gupta, F.F.Lange and J.H.Bechtold: J. Mater. Sci., 13(1978)1464.
- 2) K.Masaki: J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)638.

- 3) K.Tsukuma, K.Ueda and M.Shimada: J. Am. Ceram. Soc., 68(1985)C5.
- 4) 四方良一, 浦田佳孝, 塩野剛司, 西川友三: 粉体および粉末冶金, 37(1990)348.
- 5) K.Tsukuma and M.Shimada: J. Mater. Sci., 20(1985)1178.
- 6) K.Tsukuma, T.Takahata and M.Shioimi: pp.721-28 in Advances in Ceramics 24, Science and Technology of Zirconia III. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
- 7) M.V.Swain and L.R.F.Rose: J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)511.
- 8) K.Niihara, A.Nakahira, T.Uchiyama and T.Hirai: in "Fracture Mechanics of Ceramics 7", Edited by R.C.Bradt, A.G.Evans, D.P.H.Hasselmann and F.F.Lange (Plenum press, New York, 1986)p.103.
- 9) K.Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., 99(1991)974.
- 10) 名和正弘, 山崎圭一, 関野 徹, 新原皓一: 粉体および粉末冶金, 41(1994)1220.
- 11) M.Nawa, K.Yamazaki, T.Sekino and K.Niihara: Mater. Let., (1994)299.
- 12) M.Nawa, K.Yamazaki, T.Sekino and K.Niihara: Proc. of the 4th Japan Int. SAMPE Sympo., (Tokyo, Japan, 1995)pp.357.
- 13) M.Nawa, K.Yamazaki, T.Sekino and K.Niihara: J. Mater. Sci., 31(1996)2849.
- 14) 名和正弘, 中本彰一, 山崎圭一, 関野 徹, 新原皓一: 粉体および粉末冶金, 43(1996)415.
- 15) M.Nawa, S.Nakamoto, T.Sekino and K.Niihara: Proc. of PacRim2 Sympo., (Cairns, Australia, 1996) in print.
- 16) M.Nawa, N.Bamba, T.Sekino and K.Niihara: J. Europ. Ceram. Soc., in print.
- 17) M.Nawa, S.Nakamoto, T.Sekino and K.Niihara: Ceram. Int., in print.
- 18) R.C.Garvie and P.S.Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)303.
- 19) H.Toraya, M.Yoshimura and S.Somiya: J. Am. Ceram. Soc., 67(1984)C-119.
- 20) D.B.Marshall and A.G.Evans: J. Am. Ceram. Soc., 64(1981)C-182.
- 21) K.Niihara, R.Morena and D.P.H.Hasselmann: J. Am. Ceram. Soc., 65(1982)C-116.
- 22) H.Awaji, T.Watanabe, Y.Sakakida and H.Nakagawa: Ceram. Int., 18(1992)11.
- 23) 浅野道也, 小林俊郎, 名和正弘, 新原皓一: 日本金属学会誌, 60(1996)1222.
- 24) M.Yoshimura: Ceram. Bull., 67(1988)1950.
- 25) L.R.F.Rose and M.V.Swain: Acta metall., 36(1988)955.
- 26) C.S.Yu, D.K. Shetty, M.C.Shaw and D.B.Marshall: J. Am. Ceram. Soc., 75(1992)2991.
- 27) F.H. Brown and P.Duweze: J. Am. Ceram. Soc., 37(1954)129.
- 28) K.Tsukuma: pp.11-20 in "Zirconia Ceramic 8", Edited by S.Somia and M.Yoshimura, Uchida Rokakuho, Japan, 1986.