研 究

AFM 観察によるジルコニア-イットリアセラミックスの等温マルテンサイト変態に対するアルミナ添加の影響

椿野 晴繁^{☆1}, 黒田 幸秀^{☆2}, 田中 典一^{☆2}, 新部 正人^{☆3}^{☆1} 姫路工業大学工学部材料工学科, 〒671-2201 姫路市書写 2167.^{☆2} 姫路工業大学大学院, 〒671-2201 姫路市書写 2167.^{☆3} 姫路工業大学高度産業科学技術研究所, 〒671-2201 姫路市書写 2167.

Effect of Alumina Addition on the Isothermal Martensite in Zirconia-Yttria Ceramics by an Atomic Force Microscopy

Harushige Tsubakino^{☆1}, Yoshihide Kuroda^{☆2}, Norihito Tanaka^{☆2} and Masato Niiibe^{☆3}^{☆1} Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.^{☆2} Graduate School, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.^{☆3} Laboratory of Advanced Science & Technology for Industry, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.

Received June 6, 2001

SYNOPSIS

Surface relief associated with isothermal tetragonal-to-monoclinic phase transformation, i.e., martensitic transformation, in zirconia-3mol yttria (PSZ) with and without alumina addition, which occurred during aging at 130° and 200°C in air or vacuum environment was observed by an atomic force microscopy. The surface relief occurred from grain boundaries into grain interiors as the aging time increased and then spread successively into the surrounding grains with further aging. However, alumina particles and cubic phase particles in PSZ containing alumina acted as obstacles for the advance of transformation, which would be the major reason for the improved mechanical properties of PSZ by the addition of alumina.

KEY WORDS

isothermal martensite, surface relief, PSZ, alumina, AFM

1 緒 言

部分安定化ジルコニア (PSZ) は, 優れた機械的性質を有するセラミックスとしてよく知られている。さらにこの優れた性質は, 正方晶相 (T) から単斜晶相 (M) へのマルテンサイト変態に密接に関係していることも知られている¹⁾。

最近, アサーマル変態以外に等温的にもこの変態が進行することが明らかにされつつある²⁻⁵⁾。約 150°~300°C の温度で等温保持すると, 保持時間と共に M 変態量が増加し, しかもその T→M 変態速度は高温ほど速いなどが明らかにされてきた。しかし, 等温変態の進展形態などについては何ら研究発表がなく, 不明である。

本研究では, 比較的大きい T 結晶粒を持つ PSZ およびそれにアルミナを添加した焼結体について, 等温変態に伴う表面起伏を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し, 変態の進展の形態を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

高純度の共沈粉末であるジルコニア-3mol% イットリア (PSZ) およびそれに高純度アルミナを 1.5 または 5 mass% 機械的に混合したものを出発粉末とした。それらの化学組成を Table 1 に示す。約 100MPa で圧粉後, 1550-1650°C で 5h 焼結した。その冷却中, 変態による割れ発生を阻止するため強

Table 1 Chemical compositions (mol%) of high-purity powders.

powder	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
PSZ	2.89	0.016	0.013	—	—	—	—	0.039
Al ₂ O ₃	—	bal.	0.0001	—	—	0.00006	—	0.0047

制空冷を行った。焼結体をエメリー研磨およびダイヤモンドペースト(1 μ m)でバフ研磨して鏡面仕上げした後、1500°Cで20minの熱腐食を施した。この処理により、粒界溝を形成させた。いずれの試料もマルテンサイト変態は起こっていないことをX線回折で確認した。その後、130–200°Cで大気中または真空(6.5mPa)中で等温時効を施した。

原子間力顕微鏡(AFM)観察は、Digital Instruments社のNanoscope IIIaを用いタッピングモードで行った。M変態量はX線回折によって次式から求めた⁹⁾。

$$M\% = \frac{\{(111)_M + (11\bar{1})_M\}}{\{(111)_T + (111)_C + (111)_M + (11\bar{1})_M\}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、(111)_M, (111)_T, (111)_Cは各々、単斜晶、正方晶、立方晶の(111)回折強度を示す。

Fig.1 Relationship between the amount of monoclinic phase and aging time at 200°C in air and vacuum environments (Sintering: 1650°C×5h).

3 実験結果及び考察

3.1 T→M 変態量

等温保持に伴うM変態量の変化の一例をFig.1に示す。いずれの試料も保持時間の増加に伴いシグモイダル曲線を描きM量は増加した。従って、本高純度ジルコニア-イットリア系セラミックスにおいても、T→M変態は等温的に進行することおよび真空中より大気中時効の曲線の方が短時間側へ移行し変態速度が速いことを確認した。このシグモイダル曲線の形状から、本等温マルテンサイト変態は典型的な核生成-成長機構で進行することが示唆される。アルミナ含有量の増加と共に、変態速度が速くなることおよび変態飽和値が小さくなることが示された。変態速度の増加は、前報⁷⁾で述べたように、アルミナ含有により正方晶相の粒径が大きくなること、さらに立方晶相が増加しその結果正方晶相中のイットリア量が減少することなどのためであろう。また飽和値がアルミナ添加量と共に減少するのは、立方晶相の量の増加に関係すると考えられる。

時効したPSZのAFM観察の一例をFig.2に示す。Fig.2(a)および(b)は同一視野を示す。粒界溝を乗り越えて白く輝く孤立した3箇所部分が、表面起伏部である。時効時間の増加で、その明るい表面起伏部はほぼ円い輪郭を保ちながら、放射状に増加し起伏部面積が増す(Fig.2(b))。さらに高倍率で表面起伏部を詳細に観察すると(Fig.3), 白い表面起伏は粒界から粒内へ向けて進展し(図中矢印), さらに隣接粒へと伝播することが判明した。Fig.4の表面起伏像(a)とその微分系であるフェイズ像(b)を比較すると、この表面起伏は、テント状の双晶から成っていることが判明した。それは、その場電子顕微鏡観察像で報告されている^{9,10)}アサーマル変態の双晶欠陥に本質的に類似している。従って、Fig.2-3の表面起伏は、明らかにマルテンサイト変態に伴う膨張によるものとみなすことができる。このような表面起伏の進展の様子は、大気中時効も真空中時効の場合も全く同様であった。

Fig.2 AFM micrographs showing the same surface area of PSZ aged in air at 200°C. Aged for (a) 9 ks and (b) 15 ks (Sintering: 1600°C×5h).

Fig.3 AFM micrographs in higher magnification of PSZ aged in air at 200°C for (a) 7.2 ks and (b) 11 ks (Sintering: 1600°C×5 h).

Fig.4 AFM micrographs showing twined martensite in PSZ aged in air at 200°C for 36 ks. (a) topography image and (b) phase image, (Sintering: 1650°C×5 h).

一方、アルミナ含有のPSZについてのAFM観察(Fig.5)によると、表面起伏の進展の大体の様子は、PSZのそれに似ていた。すなわち、アルミナ添加材の場合の表面起伏も、先ず粒界から粒内へと進展し、さらに時効時間の増加で隣接粒へ伝播するのである(Fig.5(a-c))。しかし、伝播の詳細はPSZの場合とは大分異なる。PSZの起伏領域は(Fig.2,3)、孤立した丸い形状を保ちながら放射状に広がったが、Al添加材では方向を変えて隣接粒へ伝播し、その結果、表面起伏部は多方向に分岐し、繋がる起伏部として観察された。アルミナ含有のPSZには孤立した立方晶相(図中C印)やアルミナ粒子が分散しており、それらがマルテンサイト変態の伝播を阻止する様子が示された。その結果、PSZのように円状に半径を増して進展するのとは異なり、アルミナ含有材の等温マルテンサイトは分岐して多方向に進展し、ネット状につながっているのである。このような現象は、焼結温度を変えた試料においても

同様であった(Fig.5(d))。これより、アルミナおよび立方晶相を更に微細に分散できれば、マルテンサイトの進展阻止に一層有効であろうことが推測される。

PSZの機械的性質とマルテンサイト変態は密接な関係があることはよく知られており、その機械的性質の向上にはマルテンサイト変態を制御することが肝要であることも知られている。PSZの場合の変態の進展過程にはほとんど妨げるものがなく、局在的な変態域は放射状に伝播し領域を増した。一方、アルミナ含有PSZの場合は、孤立したアルミナ粒子や立方晶相の存在のためマルテンサイト変態の伝播が抑制され、その結果、伝播方向が屈曲し、変態は分岐してかつ繋がって進展する。この変態進展過程の相違が、アルミナ含有材における機械的性質の向上に大きく関与していると考えられる。さらに、前報⁷⁾で示したアルミナ含有PSZにおける非晶質粒界相の形成は、粒間結合力を増しそのため内部クラックの発生が

Fig.5 AFM micrographs showing propagation behaviors of surface relief in PSZ containing 5 mass% Al_2O_3 of two sintering conditions. (a)-(c) Same area sintered at $1650^\circ\text{C} \times 5\text{h}$, (a) as-sintered, (b) aged at 200°C for 1.5 ks, (c) aged at 200°C for 3.9 ks; and (d) sintered at $1550^\circ\text{C} \times 5\text{h}$, aged at 130°C for 100 ks.

起こり難くなるとみなされ、この因子も機械的性質の向上へ寄与したと考えられる。

しかし、Fig.1で示されたように、自由表面での変態はアルミナ含有材の方がむしろ速かった。この結果は、アルミナ含有材においては、一旦クラックが生じて自由表面が出現すれば、そこでは直ちに変態が起こることを意味する。これがアルミナ添加による機械的性質の大きな向上に寄与した別の因子と考えられる。

4 結 論

等温マルテンサイトに伴う表面起伏の詳細をAFMで観察した。その結果、次のような結論をえた。

(1) 表面起伏は、等温保持時間とともに、正方晶相の粒界から粒内へと進展し、ついで隣接粒へと伝播した。この進展の大体の様子はアルミナ含有の場合もほぼ同様であった。この表面起伏は双晶欠陥を含む等温マルテンサイト変態に伴

うものである。

- (2) PSZの変態域は孤立したほぼ丸い輪郭を保ち放射状に伝播し、時効時間の増加とともにその面積を増す。アルミナ含有の場合は、多方向に分岐して進展する。その結果、変態面積は分散して増加する。これは、分散したアルミナ粒子と立方晶相が $T \rightarrow M$ 変態の伝播を阻止するためである。
- (3) PSZとアルミナ含有PSZにおけるこのような変態伝播の違いが、機械的性質の向上と大いに関係があると考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(特定領域研究(A)「材料組織制御をめざした相変態の微視的機構の解明」)の基に行われた。

文 献

- 1) D.J.Green, R.H.J.Hannink and M.V.Swain: "Transformation Toughening of Ceramics" CRC Press, Florida, (1989)57-93.

- 2) N.Nakanishi and T.Shigematsu: "Bainite-like Transformation in Zirconia Ceramics", *Mater. Trans. JIM*, **32**(1991)778-784.
- 3) N.Nakanishi, T.Shigematsu, T.Sugimura and H.Okinaka: "Isothermal Propagation of Martensite in Y_2O_3 -Partially Stabilized Zirconia Ceramics", *粉体および粉末冶金*, **33**(1986) 356-360.
- 4) H.Tsubakino, M.Hamamoto and R.No zato: "Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation during Thermal Cycling and Isothermal Ageing in Yttria-Partially Stabilized Zirconia", *J. Mater. Sci.*, **26**(1991)5521-5526.
- 5) H.Tsubakino, F.Fujiwara, A.Yamamoto and S.Ioku: "Isothermal Transformation Behavior of Martensite in Zirconia-3mol% Yttria Containing Alumina", *Solid $\rightarrow$ Solid Phase Transformations*, ed. by W.C.Johnson et al, TMS, (1994)749-754.
- 6) R.C.Gavie and P.S.Nicholson: "Phase Analysis in Zirconia Systems", *Am. Ceram. Soc.*, **55**(1972)303-305.
- 7) 椿野晴繁, 佐谷和彦, 藤原徹, 井奥茂: "部分安定化ジルコニアの機械的性質に及ぼすアルミナ添加の影響", *粉体および粉末冶金*, **48**(2001)897-901.
- 8) H.Tsubakino, Y.Kuroda and M.Niibe: "Surface Relief Associated with Isothermal Martensite in Zirconia-3mol% Yttria Ceramics Observed by Atomic Force Microscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(1999)921-923.
- 9) R.-R.Lee and A.H.Heuer: "In Situ Martensitic Transformation in a Ternary MgO - Y_2O_3 - ZrO_2 Alloy: I, Transformation in Tetragonal ZrO_2 Grains", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988)694-700.
- 10) M.L.Mecartney and M.Ruhle: "In Situ Transmission Electron Microscopy Observations of the Monoclinic to Tetragonal Phase Transformation in Tetragonal ZrO_2 ", *Acta Metall.*, **37**(1989) 1859-1863.