研 究

ジルコニア-イットリア系セラミックスのT-M変態に対するアルミナ添加の影響

田中 貴章^{☆1}, 井上 智博^{☆2}, 井上 博史^{☆3}, 椿野 晴繁^{☆4}^{☆1} 姫路工業大学大学院, 〒671-2201 姫路市書写 2167.^{☆2} 姫路工業大学工学部材料工学科, 〒671-2201 姫路市書写 2167.^{☆3} 大阪府立大学大学院工学研究科, 〒599-8531 堺市学園町 1-1.^{☆4} 兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒671-2201 姫路市書写 2167.

Effect of Alumina Addition on T-M Transformation in Zirconia-Yttria System

Takaaki Tanaka^{☆1}, Tomohiro Inoue^{☆2}, Hirofumi Inoue^{☆3} and Harushige Tsubakino^{☆4}^{☆1} Graduate Student, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.^{☆2} Undergraduate Student, Materials Science and Engineering, School of Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.^{☆3} Department of Metallurgy and Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 599-8531.^{☆4} Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.

Received Marh 18, 2004

SYNOPSIS

Effect of 5~30 mol% alumina addition on the tetragonal(T)-to-monoclinic(M) (Martensitic) phase transformation in zirconia-2 and 3 mol% yttria ceramics was investigated. Powders were compressed at 100 MPa, and sintered at 1923 K for 54 ks. The sintered specimens were aged at 573 K. Mean grain sizes were increased by alumina addition. The amount of expansion and contraction during heating and cooling accompanied with transformation were increased by the addition of alumina. The amount of transformation increased with aging time as a sigmoidal curve and the curve sifted to shorter aging time by the addition of alumina. In higher alumina, long time was required for saturation in transformation, although the transformation started occurred earlier. Aged 2Y specimen has a texture of $(11\bar{1})_M$, while in the alumina added specimen such tendency became to be weak. AFM observations show that, after aging in 3Y-5A specimen, the transformation accompanied by aging time developed in the various directions with many branch compared with those in 3Y.

KEY WORDS

Zirconia, Yttria, Alumina, T-M Martensitic Transformation

1 緒 言

ZrO₂-Y₂O₃系セラミックスは高強度, 高靱性などの優れた機械的・熱的特性を有している。これらの中でも低Y₂O₃添加量のジルコニアセラミックスを部分安定化ジルコニア(PSZ)と呼び, 特に優れたそれらの性質を有する。

この優れた特性は, 正方晶(T)→単斜晶(M)相変態(マルテンサイト変態)に関係することが明らかにされている¹⁾。しかし低Y₂O₃量では割れが発生しやすく劣化の原因となる。Al₂O₃添加によりこの割れの発生を抑制することができ, これまでAl₂O₃添加による機械的性質の向上に関しては多く報告がある²⁻⁵⁾。Tsubakinoら⁶⁾はAl₂O₃を少量添加することにより, Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂に富んだ非晶質の粒界相を生成し, 自発的なT→M

変態を抑制し, 機械的性質が向上すること⁷⁾, 等温時効における表面起伏は無添加のものに比べ多方向に分岐して進展することなどを報告している⁸⁾。しかしT-M変態に対するAl₂O₃添加の影響についてはまだあまり報告されていない。

そこで本研究では走査型電子顕微鏡(SEM), 原子間力顕微鏡(AFM), 示差走査熱量計(DSC), 示差熱膨張計(DTD), X線回折(XRD)などを用いて, ZrO₂-Y₂O₃系セラミックスにおけるT-M変態に及ぼすAl₂O₃添加の影響を明らかにすることを目的とする。

2 試料および実験方法

原料粉末に, 中和共沈法により得られたZrO₂-0~3 mol%

Y₂O₃ (0~3Y) を用い, それらに高純度 Al₂O₃ 粉末を混合し, Al₂O₃ 添加試料(-5 A, 30 A) を作製した. 原料粉末の化学組成を Table 1 に示す.

この原料粉末を超合金金製の金型を用いて, 単動式圧縮成形機によって一軸加圧約 100 MPa で常温圧粉し, 得られた圧粉体を大気中, 温度 1623 K, 1923 K, 保持時間 18 ks, 54 ks で焼結後, 強制空冷により試料を作製した. 得られた焼結体を用い, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察, X 線回折 (XRD), 示差熱膨張 (DTD), 示差走査熱量 (DSC) 測定を行った.

SEM, AFM 観察には, 試料をエメリー紙 (1G → #2000) とダイヤモンドペースト (3 μm) で鏡面研磨したのち, サーマルエッチング (1773 K, 0.6 ks) を施し行った.

XRD の回折ピークの強度比から, 以下に示す Garvie と Nicolson の式 (1) を用いて単斜晶 (M) 相の割合 (%) を求めた. また, 回折ピークにおける変態過程での結晶配向性も調べた.

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

ここで, それぞれ $I(11\bar{1})_M$, $I(111)_M$ は単斜晶 (M) 相, $I(111)_T$ は正方晶 (T) 相, $I(111)_C$ は立方晶 (C) 相の回折強度である.

DSC, DTD 測定を焼結直後, 時効熱処理を行った焼結体について, 昇温・降温熱サイクル速度 1.33 および 20 K/min で数回ずつ行った.

3 実験結果および考察

2Y, 3Y に Al₂O₃ を添加した試料(-5 A, -30 A) の焼結 (1923 K, 54 ks) 直後における試料の SEM 像を Fig.1 に示す. そこから得られた平均結晶粒径を Fig.2 に示す. Al₂O₃ 添加により平均結晶粒径は増大したが, -30 A に比べ -5 A の試料の粒径のほうが大きかった.

Table 1 Chemical composition of original powders (mol%).

Sample	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂
0Y	- - -	<0.0060	0.0187	<0.0015	0.0398	bal.
0.5Y	0.510	0.0061	0.0135	<0.0015	0.0399	bal.
1Y	1.230	0.0073	0.0189	<0.0016	0.0462	bal.
1.5Y	1.510	0.0098	0.0136	<0.0016	0.0464	bal.
2Y	2.028	<0.0061	0.0190	<0.0016	0.0363	bal.
3Y	2.890	<0.0062	0.0164	0.0032	0.0387	bal.
Al ₂ O ₃	- - -	bal.	0.0001	0.00006	0.0047	- - -

Fig.1 SEM micrographs of the polished specimens surface sintered at 1923 K for 54 ks. (a) 2Y, (b) 2Y-5A, (c) 2Y-30A, (d) 3Y, (e) 3Y-5A and (f) 3Y-30A.

Fig. 2 Relationships between mean grain size and yttria contents. Specimens sintered at 1923 K for 54 ks.

Fig. 3 DTD curves and DSC curves for 1.5Y sintered at 1623 K for 18 ks. Heating and cooling rate were 20 K/min; (a) dilatation curve, (b) differential of dilatation curve and (c) DSC curve.

1.5Y (1623 K, 54 ks) を用い、昇温・降温速度は 20 K/min で DTD および DSC 測定を行い、それぞれの曲線を比較した。このときの DTD 曲線を Fig. 3 (a) に、その温度微分曲線を Fig. 3 (b) に、DSC 曲線を Fig. 3 (c) にそれぞれ示す。DTD 曲線では T-M 変態の特徴である、昇温時の急激な膨張→収縮、降温時の急激な膨張が観察された。この曲線の最も傾きが急なポイント、つまり微分曲線のピーク温度が DSC 曲線の発熱、吸熱のピーク温度により一致を示している。このことより、DSC 曲線中の発熱・吸熱反応は T-M 変態による反応であると結論づけられる。

Fig. 4 DTD curves of specimens sintered at 1923 K for 54 ks; (a) 2Y, (b) 2Y-5A and (c) 2Y-30A.

Fig. 5 DTD curves of specimens sintered at 1923 K for 54 ks; (a) 3Y, (b) 3Y-5A and (c) 3Y-30A.

2Y, 2Y-5A, 2Y-30A, 3Y, 3Y-5A, 3Y-30A の焼結 (1923 K, 54 ks) 直後の試料における、DTD 曲線を Fig. 4 と 5 に示す。Al₂O₃ 添加により昇温時の膨張・収縮量、降温時の膨張量が増加したが、2Y-30A に比べ 2Y-5A のほうが昇温時の膨張、収縮量が大きくなった。

2Y (1923 K, 54 ks) を 573 K 時効を行った際の各時効時間における XRD パターンおよび DSC 曲線を Fig. 6 および 7 に示す。

Fig. 6 Low angle XRD patterns of 2Y sintered at 1923 K for 54 ks, aged at 573 K; (a) as sintered ($M=0\%$), aged at 573 K for (b) 1 ks ($M=73\%$) and (c) 100 ks ($M=95\%$).

Fig. 7 DSC curves of 2Y sintered at 1923 K for 54 ks and aged at 573 K. Aging time were 0, 0.1, 0.3, 0.9 and 89.4 ks.

時間の経過とともにM相量の増加, 熱量の増加が見られる。

2Y, 2Y-5A, 2Y-30A (1923 K, 54 ks) を 573 K で時効した場合の, XRD による M 相量および DSC による変態時の熱量を時効時間に対してそれぞれプロットしたものを Fig. 8 に示す。XRD によるシグモイダル曲線に比べ, DSC によるその曲線の方が長時間側へとシフトしていた。XRD によるシグモイダル曲線は 2Y と 2Y-5A に違いは見られず, 2Y-30A は立ち上がり短時間で, 飽和に達するまでは長時間かかった。DSC によるシグモイダル曲線では 2Y に比べ, 2Y-5A では短時間側へシフトした。2Y-30A では, 立ち上がりは早い飽和に達するまでは長時間かかった。

Fig. 8 Relationships between the amount of monoclinic phase, transformation enthalpy and aging time. Specimens sintered at 1923 K for 54 ks and aged at 573 K. (a) 2Y, (b) 2Y-5A and (c) 2Y-30A.

Fig. 9 に 3Y および 3Y-5A を 1923 K, 18 ks で焼結し, 473 K で時効した試料の AFM 像をそれぞれ示す。どちらの像にも時効時間に伴って生成した M 相の特徴である表面起伏が進展していくことが見られる。3Y ではこの起伏が同心円状に, 隣の粒へと伝播して進展していくことが分かるが, 3Y-5A では途中で進展が止まり様々な方向へ進展していることを示す。これは独立 Al_2O_3 相により進展が妨げられ, 変態は違った方向へと進展することを示している。

2Y, 2Y-5A, 2Y-30A の焼結 (1923 K, 54 ks) 直後および 573 K, 100 ks 時効後の XRD の各ピークにおける極点図を Fig. 10 に示す。時効後の集合組織では $(111)_T$ では 2Y は中心部および外周部周辺に見られ, 2Y-5A は外周部のみ強く見られ, 2Y-30A では中心部のみ広い範囲に観察された。 $(11\bar{1})_M$ ではすべて中心部に見られ, Al_2O_3 添加により 2Y より弱く, 広い範囲に観察された。一方, $(111)_M$ ではすべて外周部周辺に見られ, 2Y に比べ 2Y-5A では強く, 2Y-30A では弱く観察された。

Fig.9 AFM images of specimens sintered at 1923 K at 54 ks. (a) 3Y aged at 473 K for 72 ks and (b) 3Y-5A aged at 473 K for 1.8 ks.

Fig.10 Pole figures of 2Y, 2Y-5A and 2Y-30A sintered at 1923 K for 54 ks. Aged at 573K for 100ks. (a) 2Y, (111)_M, (b) 2Y-30A, (111)_M, (c) 2Y, (111)_T and (d) 2Y-30A, (111)_T.

4 ま と め

ZrO₂-Y₂O₃系セラミックスのT-M変態に及ぼすAl₂O₃添加の影響は、

- (1) 平均結晶粒径が増大(2Y, 3Y とともに-5Aに比べ-30Aの方が増大)。
- (2) Al₂O₃添加により昇温時の膨張, 収縮量, 降温時の膨張量が増加。2Y-30Aに比べ2Y-5Aのほうが昇温時の膨張, 収縮量が大きくなった。
- (3) XRD, DSCによるシグモイダル曲線は, 2Yに比べ, 2Y-5Aは短時間側へシフトし, 2Y-30Aでは立ち上がりは早い飽和に達するまでは長時間かった。
- (4) 時効後の集合組織では(111)_Tでは2Yは中心部および外周部周辺に見られ, 2Y-5Aは外周部のみ強く見られ, 2Y-30Aでは中心部のみ広い範囲に観察された。一方(111)_Mではす

べて中心部に, Al₂O₃添加により2Yより弱く, 広い範囲に観察された。

- (5) AFM観察よりT-M変態は多方向に分岐して進展する。

以上より, Al₂O₃添加は, 変態時の配向性を抑制しT-M変態の進展を多方向に分岐させ, 変態を起こりやすくする。これらのことでAl₂O₃添加による機械的性質向上につながると考えられる。

文 献

- 1) D.J.Green, R.H.J.Hannink and M.V.Swain: Transformation Toughening of Ceramics, translated by S.Somiya et al. UCHIDA ROUKAKUHO PUBLISHING CO., LTD., (1990)87-117.
- 2) Y.J.He, A.J.A.Winnubst, A.J.Burggraaf and H.Verweij: "Sliding Wear of ZrO₂-Al₂O₃ Composite Ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 17(1997)1371-1380.
- 3) S.Nakayama and M.Sakamoto: "Improvement of Mechanical Properties of Y-TZP by the Addition of B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂", J. Mater. Sci. Lett., 17(1998)1431-33.
- 4) R.N.Viswana and S.Ramasamy: "Preparation and Study of YSTZ-Al₂O₃ Nanocomposites", J. Mater. Sci., 34(1999)2879-2886.
- 5) D.Y.Lee, D-J.Kim and Y-S.Song: "Chromaticity, Hydrothermal Stability, and Mechanical Properties of t-ZrO₂/Al₂O₃ Composites Doped with Yttrium, and Ferric Oxides", Mater. Sci. Eng. A., A289(2000)1-7.
- 6) H.Tsubakino, T.Fujiwara, K.Satani and S.Ioku: "Composition of Grain Boundary Phase Formed in Zirconia-3 mol% Ytria Containing Alumina", J. Mater. Sci. Lett., 16(1997)1472-1475.
- 7) H.Tsubakino, K.Satani, T.Fujiwara and S.Ioku: "Effect of Alumina Addition on the Mechanical Properties in Partially Stabilized Zirconia", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 48(2001)897-901.
- 8) H.Tsubakino, Y.Kuroda, N.Tanaka and M.Niibe: "Effect of Alumina Addition on the Isothermal Martensite in Zirconia-Ytria Ceramics by an Atomic Force Microscopy", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 48(2001)902-906.