ジルコニア系セラミックスの マルテンサイト変態と強靱化

早川 元造* 岡 宗雄*

1. はじめに

ジルコニアのマルテンサイト変態がセラミックスの強靱化に利用できることが Garvie ら⁽¹⁾によって初めて示されてから20年が経過する。その間、開発当初の析出型の「部分安定化ジルコニア」に加えて、単相型の「正方晶ジルコニア多結晶体」やアルミナ等にジルコニア粒子を分散させた「ジルコニア靱化セラミックス」等の新しい形態の材料が開発されてきたし、個々の材料についても出発原料や製法の吟味・改良により高品質化されてきている。しかしながら、この一連の材料は使用温度が常温近辺に限られることや400~600 Kの保持で劣化すること等の欠点もあり、全体としてのコスト/パフォーマンスの点から利用は限られたものになっている。

一方、これらの材料の強靱性はジルコニアのマルテンサイト変態に起因しているため、ジルコニアのマルテンサイト変態挙動に関する研究も精力的に行われてきている。変態挙動自身が学術的に興味深い研究対象であるが、その成果はこの材料のさらなる改良や、理論的に可能な強靱化の上限を見通すのに有用である。マルテンサイト変態の研究分野は多岐にわたるが、ここではマルテンサイト変態による靱化機構について述べた後、マルテンサイト変態の中心的課題である変態の結晶学と変態挙動の結晶粒径依存に関して著者らの研究結果を中心に紹介する。

2. マルテンサイト変態による靱化機構

Griffith によると完全弾性体の破壊強度は次式で与えられる。

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}} \quad (1)$$

ここで E はヤング率、 γ は比表面エネルギー、 c はき裂長さである。 σ_i はき裂長さ c に依存するが、もしき裂が全く存在しなければ、破壊強度は式(1)ではなく式(2)の理想破壊強度式が適用される。

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{\gamma E}{r_0}} \quad (2)$$

ここで r_0 は劈開面の原子面間距離である。式(1)と式(2)が等しくなる c は $0.64r_0$ で、この程度のき裂や欠陥はどのような材料にも存在するので、結局完全弾性体については式(1)のみを考えればよいことになる。

式(1)を見て、 γ および E は構造鈍感な材料定数であるので、破壊強度を上げるにはき裂長さを小さくする以外に方法が無いように見えるが必ずしもそうではない。 γ は単位面積当たりのき裂に対する表面エネルギーであるので、破面を複雑にしたり、き裂の進展に伴って余分なエネルギーを消費させることにより見かけの表面エネルギーを増加させることができる。この過剰表面エネルギーを γ_p と置くと式(1)は式(3)のように表せる。

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{2E(\gamma + \gamma_p)}{\pi c}} \quad (3)$$

一方、き裂先端の応力場は平均負荷応力 σ とき裂長さ c に

* 鳥取大学教授；工学部機械工学科(〒680 鳥取市湖山町南4-101)

Martensitic Transformation and Toughening of Zirconia Ceramics; Motozo Hayakawa, Muneko Oka (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Tottori University, Tottori)

Keywords: zirconia, partially stabilized zirconia, tetragonal zirconia polycrystal, martensitic transformation, transformation toughening, crystallographic mechanism, grain size dependence

1994年9月1日受理

よって次式で与えられる。

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c} \quad (4)$$

これを応力拡大係数と呼ぶが、これがある臨界値に達したときにき裂が進展する。この臨界値を破壊靱性値と呼び K_{Ic} で表すが、式(3)を考慮すると次式が得られる。

$$K_{Ic} = \sigma_f \sqrt{\pi c} = \sqrt{2E(\gamma + \gamma_p)} \quad (5)$$

あるいは、

$$\sigma_f = K_{Ic} / \sqrt{\pi c} \quad (6)$$

すなわち、脆性材料の破壊靱性値は γ_p を付加することにより上昇し、それに伴い破壊強度も上昇する。ジルコニアの変態靱化はこの材料のマartenサイト変態を利用して γ_p を上昇させることであるが、式(6)の破壊強度と破壊靱性値の比例関係には限度があり、それを越えて靱化を図ろうとすると破壊強度は逆に低下する。これについては後で述べる。

ジルコニアの変態靱化機構について述べる前に、変態靱化セラミックスの3つの代表的な形態について述べておく。まず最初に Garvie ら⁽¹⁾によって開発されたものは、安定c相中に準安定なt相粒子を析出反応により分散させたものであり、通常、部分安定化ジルコニア(PSZ)といえはこの型を指す。安定化剤としてはカルシアとマグネシアが一般的である。次に Gupta ら⁽²⁾によって開発されたものは微細な準安定t相粒のみから構成されるもので正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)と呼ばれている。安定化剤としてはイットリアが一般的であるが、セリアや他の希土類酸化物を用いても同様のものが得られる。三番目はアルミナ等のセラミックス中にジルコニアの微細なt相を準安定状態で分散させたものであり、ジルコニア靱化セラミックス(ZTC)の一般名で呼ばれている⁽³⁾。このように変態靱化セラミックスはすべて準安定なt相を含むが、この相の存在がどのように靱化に寄与するかを次に示す。

ジルコニアは常圧において高温側より立方晶相(c相)、正方晶相(t相)および、単斜晶相(m相)の3相が存在する。このうちt→m変態はマartenサイト的に起こる。この変態は1200 K付近で起こり、数%の体積膨張を伴うので高温からの冷却中にき裂を生じ、材料は破壊してしまう。このため、純ジルコニアの緻密な焼結体は高温構造用材料として使用することができない。

ジルコニアにカルシア、マグネシア、イットリア、セリア等の酸化物を固溶させると、c相やt相の存在領域が低温側にシフトする。すなわち高温相が安定化される。図1に例としてジルコニア-イットリア系の状態図⁽⁴⁾を示すが、他の酸化物でも類似の状態図となる。ジルコニア系では1600 K以下の領域は高温側のデータの外挿および想像によって描かれている。実際にはt相からm相の析出反応やt→m+cの共析反応は起こらず、斜線で示した温度範囲でm相にマartenサイト変態するか、準安定状態で室温までもち来されるかのいずれかとなる。ちなみにc相領域から冷却したとき室温で

図1 ジルコニア-イットリア系状態図⁽⁴⁾。

存在する相の種類が状態図の下部に示してある。

準安定なt相はt-m相間の平衡温度 T_0 からの過冷や応力負荷によって自由エネルギー差 ($\Delta G = G_m - G_t$) が、ある臨界値に達したときにマartenサイト変態する。実用化されている部分安定化ジルコニアはこの ΔG が極めて大きく、液体窒素温度に冷却しても変態しないのが普通であるが、き裂先端の高応力場では局所的な変態が起こる。このような応力誘起変態はエネルギー消費過程であり、式(3)あるいは式(5)の γ_p の上昇をもたらすので、破壊強度あるいは破壊靱性の向上をもたらす。この過程による単位面積当たりのき裂に対するエネルギー消費の目安は次式で与えられる⁽⁵⁾。

$$\Delta G_c = 2Ve^T \sigma_m^c h \quad (7)$$

ここで、 V は変態領域中に含まれる変態相の体積分率、 e^T は変態歪(アイゲン歪)で双晶や自己調整機構によって剪断歪は緩和されていると仮定している。 σ_m^c は臨界変態誘起応力、 h は変態領域の厚さである。 h は次式で σ_m^c に関係づけられている⁽⁵⁾。

$$h = \frac{\sqrt{3}(1+\nu)^2}{12\pi} \left[\frac{K_I}{\sigma_m^c} \right]^2 \quad (8)$$

式(7)および(8)より、 σ_m^c が低いほど h が大きくなり、かつ ΔG_c が高くなることが分かる。応力拡大係数を用いた考え方によっても同様の式が導かれるが、詳細は文献(5)に譲る。

上記のことより、 σ_m^c が低いほど、すなわち、t相の安定

度が低く、比較的低い応力で容易に変態が誘起されるほど靱化には効果的である。しかしながら σ_m^c があまり低くなると、マルテンサイトがき裂先端ばかりではなく、より広範な領域で変態バンドが形成される。このような変態バンド中には変態歪のミスマッチによる微小き裂が生成し、これらが新たな破壊源となるため破壊強度は逆に低下する。このような状況を Evans と Cannon⁽⁶⁾ は図 2 のようにまとめている。 σ_m^c が高い領域ではき裂先端での応力誘起変態が靱化に寄与するので、 σ_m^c の低下とともに破壊強度は双曲線的に上昇する。 σ_m^c が低い領域では変態降伏が広範に起こるため σ_m^c に比例して破壊強度が低下する。最大の破壊強度はある特定の σ_m^c によって与えられるが、この最適値は既存の欠陥サイズに依存する。最近 Ce-TZP が Y-TZP を上回る破壊靱性を示すことより注目されているが、破壊強度は Y-TZP より劣る。これは σ_m^c が低すぎて変態降伏を起こすためである。このような理由で強度・靱性ともに上昇させるためには t 相の安定性を最適なものに調整する必要がある。

3. マルテンサイト変態の結晶学

マルテンサイト変態は無拡散的な一次相変態の 1 つであり、剪断歪を主成分とする格子変形によって起こる⁽⁷⁾。変態が起こるか否かは自由エネルギー変化によって議論できるが、マルテンサイト変態に伴う自由エネルギー変化は次式で表せる。

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \Delta G_{st} + \Delta G_s + \Delta G_d \quad (9)$$

ここで ΔG_{ch} はマルテンサイト相と母相の化学的自由エネルギーの差 ($G_m^c - G_m^l$) であり、 ΔG_{st} は形状変形によって生じる歪エネルギー、 ΔG_s は母相-マルテンサイト相界面や双晶界面等の界面エネルギー、 ΔG_d は変態時に発する衝撃波や熱等の不可逆的に散逸するエネルギーである。変態が自発的に起こるには ΔG が負でなければならないが、右辺の第 2

項以降はすべて正であるので、 ΔG_{ch} は必然的に負でなければならない。すなわち母相-マルテンサイト相間の熱力学的平衡温度 (T_0) よりある程度以上の過冷が必要であるが、その大きさは右辺第 2 項以降の大きさに依存する。また ΔG_d は正・逆変態何れの場合も正に働くので変態温度・逆変態温度には差が生じる。すなわちヒステリシスが存在する。

ΔG_{st} はマルテンサイト板の形状と形状歪によって決まるが、弾性論的解析より、板状の領域がその広い面の歪を 0 に保つ歪(不変面歪という)で変形した場合、全歪エネルギーを最小にすることができる。実際理想的に生成したマルテンサイト板の形状歪を測定すると不変面歪条件を満たしている。一方、母相からマルテンサイト相への変態に伴う格子歪は一般に不変面歪とはなり得ない。この一見矛盾する現象は補足歪の導入によって解消できる。すなわち、ある領域が格子歪により母相からマルテンサイト相に変態した後、マルテンサイト板中に細かいスケールで適量のすべりや双晶による変形が起こるとマルテンサイト全体としての歪は不変面歪となり得る。このようなすべりや双晶変形はマルテンサイト相の格子を変えないので格子不変歪と呼ばれる。実際このような補足歪が起こっていることは電顕観察より明らかにされている。

上記の変態機構を 3 行 3 列の行列を用いた数式で表すと次式のようになる⁽⁸⁾。

$$S = RPB \quad (10)$$

ここで B は格子歪、 P は格子不変歪、 R は剛体回転、 S はマルテンサイト板の形状歪であり不変面歪であることを前提としている(格子不変歪を母相中にとって、式(10)の代わりに $S = RBP$ とすることもある)。 B は母相とマルテンサイト相間の格子対応と格子定数より精度良く計算できる。 P に関しては電顕観察よりすべりであるか双晶であるかが判定でき、さらに剪断面や剪断方向も推定できる。電顕観察が可能でない場合でもマルテンサイト相の結晶構造より可能なすべり系や双晶系をある程度予測できる。すなわち P の剪断量は分からなくともその剪断系(面と方向)は推定できる。式(10)で注目すべき点は B および P の剪断系が分かれば、 S が不変面歪であるという条件のもとに式(10)を完全に解くことができることである。

式(10)が解けると、マルテンサイト板の晶癖面、形状歪、格子の方位関係等が計算できる。これらは測定によっても求められるので、計算結果と測定結果が一致すれば式(10)の B や P を得るための前提が正しかったと結論できる。一般に式(10)が解けたことをもってマルテンサイト変態の結晶学が明らかになったとする。このような手法をマルテンサイト変態の現象論と呼んでいるが、金属材料のマルテンサイト変態の解析に多大の貢献をしてきた。ジルコニアのマルテンサイト変態に対しても同様の解析法が適用できるが、解析例は限られている。

ジルコニアのマルテンサイト変態に初めて現象論的解析を

図 2 破壊強度と変態誘起応力との関係の模式図。

行ったのは Bansal と Heuer⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾である。ジルコニアの場合、 t 相と m 相の間には、 t 相の c 軸が m 相のいずれの軸に対応するかによって、わずかに異なる3種類の格子対応が存在する。また、格子不変歪に関しては全く未知の状態であったので、Bansal と Heuer は母相の低指数面・低指数方向のすべり系を仮定し、上述の3つの格子対応とのすべての組合せについて計算を行った。彼らは32個の解の内、 $(1\bar{1}0)[001]_t$ および $(1\bar{1}0)[110]_t$ すべりを格子不変歪とした解が、実測された $(671)_m$ および $(761)_m$ 晶癖面を説明することを示した。しかしながら、彼らの実験では純ジルコニアの m 相単結晶を初期試料として用いており、 t 相まで加熱後室温まで冷却した状態では完全に m 相に変態した状態であったので、実測された晶癖面が真に母相に対して無歪面であったか否かは明らかでない。また加熱による逆変態で t 相母相を得ているが、この逆変態が次に起こるマルテンサイト変態に何

らかの影響を及ぼしている可能性もある。また測定値との比較が晶癖面のみについて行われ、形状歪や格子不変歪系等に関しては実施されていない。これらのことより結果の正当性については定かでない。その後 Kriven ら⁽¹¹⁾や Choudhry と Crocker⁽¹²⁾によってさらに多くの格子不変歪を仮定した現象論の計算が行われたが、より多くの解が得られたのみで、上述の問題点を解決するには至っていない。

ジルコニアの変態の結晶学で最も困難な点は質の良い大きな t 相結晶を得ることである。安定化元素を固溶した比較的大きな t 相結晶はフラックス法や溶解法によって得ることが可能であるが、必ず t 相の c 軸が直交する3つのヴァリエントが混在するものとなる。溶解試料では $c \rightarrow t$ 変態を経由した t 相の粗大結晶粒が得られるが、この場合 $c \rightarrow t$ 変態が無拡散的に起こるため、図3(a)に示すような t 相ヴァリエントが規則正しく配列した、いわゆるヘリングボーン組織をも

図3 母相およびマルテンサイト組織の電顕写真(試料: 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 溶解試料)。(a) 正方晶母相のヘリングボーン組織、(b) 板状マルテンサイトおよびマルテンサイト中に見られる微細な筋状コントラスト(右下挿入図)、(c) 板状マルテンサイトが成長・合体したヘリングボーン状マルテンサイト、(d) 板状マルテンサイトからヘリングボーン状マルテンサイトへの成長過程の模式図。

つものとなる。この特異な構造は $c \rightarrow t$ 変態の歪緩和によって説明されている⁽¹³⁾。このように t 相ヴァリエントが規則正しく配列していると、単一の t 相ヴァリエントでなくとも、これを母相とする $t \rightarrow m$ 変態を現象論的に扱うことが可能となる。

Hayakawa ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は 3 mol% Y_2O_3 を含むジルコニアの溶解試料のヘリングボーン t 相中に生じるマルテンサイトについて結晶学的な解析と現象論的計算を行った。溶解後室温で観察される典型的なマルテンサイトを図 3(b) に示す。ヘリングボーン母相中に板状あるいはレンズ状に生成しており、通常のマルテンサイトと同様に不変面歪条件を満足するように生成していることが推察できる。また図 3(b) の右下に挿入したマルテンサイト中には細かい縞状のコントラストが観察される。この縞状コントラストのトレースは $\{101\}_m$ 面に一致するが、この面は m 相の可能なすべり面であることより、この面上の $\langle 101 \rangle_m$ および $\langle 010 \rangle_m$ 方向すべりを格子不変歪と仮定した。また、現象論的計算においても母相が t 相単一ヴァリエントではなく $(101)_t$ 双晶板の積層であることを考慮して、式 (10) の代わりに次式を仮定している。

$$S = RPBT^{-1} \quad (11)$$

図 4 に示すように、ヘリングボーン双晶 (b) から m 相格子 (c) への格子歪 U は一旦 t 相単一ヴァリエント (a) へ戻ってから m 相格子 (c) へ移る格子歪と算術上同じであるので、式 (10) の B の代わりに BT^{-1} を用いればよいことになる。

母相が双晶板であることより、可能な格子対応は 3 つではなく 6 つになるが、格子不変歪の系が特定できたので比較的少数の解に絞ることができた。合計 6 個の解が存在したが、このうち $\{101\}\langle 101 \rangle_m$ を格子不変歪とした 4 個の解が晶癖面の一面トレース解析結果とよい一致を示した。これら 4 個の解は格子対応が異なるが、格子歪は極めて近く実質上同等の解とみなすことができる。上記の解については方位関係に関しても実測値と一致することが示されている。

溶解試料を 400~600 K で時効すると上記のマルテンサイトは成長合体し局所的にはあるが完全に母相を埋め尽く

し、最終的には図 3(c) に示すような m 相のヘリングボーン組織になる⁽¹⁶⁾。この過程においてマルテンサイト板が長手方向に成長して t 相ヘリングボーンのパンド境界を横切るときに直進するものと屈曲するものがあるが、これも現象論的解より予測されるものである⁽¹⁵⁾。なお、図 3(d) に t 相ヘリングボーン組織中に板状の m 相マルテンサイトが生成し、これらが成長・合体して m 相のヘリングボーン組織になる過程を模式的に示す。当然のことながら m 相ヘリングボーン構造のヴァリエント境界面は対称性の高い低指数面となり、孤立したマルテンサイトの晶癖面とは異なる。したがってこのような形態のマルテンサイトに現象論を適用するのは不適當であり、むしろ全体としての剪断歪の緩和機構によって説明されるべきものである。 t 相および m 相、さらにスカンジウム添加ジルコニアでそれぞれ形態が異なるヘリングボーン構造が生成するが、いずれの場合も剪断歪の緩和機構によって説明可能である⁽¹⁷⁾。このように成長した m 相のマルテンサイトはヴァリエント間の接合面と晶癖面とは異なるが、個々のヴァリエントは最初孤立して生成したマルテンサイトが成長したものであるもので、形状歪あるいは表面起伏角は不変とみなすことができる。実際、走査トンネル顕微鏡で測定した m 相ヘリングボーンマルテンサイトの表面起伏角は現象論的解から予測されるものと良い一致を示した⁽¹⁸⁾。

このように溶解試料の t 相ヘリングボーン組織を母相として生成および成長するマルテンサイトに関しては現象論的にも整合性のある結晶学的な機構が提案されているが、まだ十分検証されていない部分も残されている。晶癖面の解析も一面解析では説得力に欠ける。またマルテンサイト板中の縞状コントラストを格子不変すべりと仮定しているが、なぜすべりによってこのようなコントラストが生じるかも明らかでない。また、一般的にジルコニアのマルテンサイト変態に格子不変歪が起こるか否かについても結論はでていない。より良質な単結晶試料を用いることによりこれらの点が明らかにできることが期待される。

溶解試料を 400~600 K で時効したときに成長するマルテ

図 4 正方晶ヘリングボーン中に板状マルテンサイトが生成する場合の格子歪の概念図、(a) t : 正方晶 z ヴァリエント、(b) hbt : 正方晶ヘリングボーン中の双晶、(c) m : 格子歪後の単斜晶、(d) $mart.$: 格子歪 + 格子不変歪後の単斜晶(マルテンサイト)。

ンサイトには図3(c)に示したものと異なる形態のマ
ルテンサイトも見られる⁽¹⁹⁾。これは図5(a)に示すようにミ
リオーダの長さをもつ針状のマ
ルテンサイトである。2面解析
の結果この針状組織は $\{100\}_t$ 面に乗った板状の組織であるこ
とが分かった。電顕観察のためのイオンソ
ンニングではマト
リックスが優先的に研磨され、生成初期の内部構造(図5(b))
は明らかにすることはできなかったが、十分成長した段階で
は微小なマルテンサイト板の集合であることが分かった(図

5(c))。また、この針状組織は逆変態温度よりも数百度も高
い1473 Kまで加熱後室温で観察しても全く同一箇所に再生
することが分かった。これらの事実より $(100)_t$ 面上の欠陥
を核として生成すると考えられるが、現時点では溶解後冷却
過程での熱応力により t 相ヘリングボーン中の $(100)_t$ 面です
べりが起こり、これがヘリングボーン構造の $(101)_t$ 双晶と
交差したところで積層不整による歪が生じ、これを核生成場
所としてマルテンサイトが生じるためと解釈している⁽¹⁹⁾。

4. M_s 温度の粒径依存

一般にマルテンサイトは母相とマルテンサイト相の熱力学
的平衡温度(T_0)からの過冷、あるいは T_0 以下での応力負荷
によって、ある程度以上の駆動力を得て初めて変態が誘起さ
れる。変態誘起靱性を有効に得るためには使用温度(通常は
室温)は T_0 と M_s (変態開始温度)の間でなければならない。
 M_s 温度が使用温度に近い程、変態に要する駆動力は減少し
 σ_m^c が低下するので、式(7)、(8)より靱化には都合がよい
ことが分かる。しかしながら2節の終わりで述べたように、
 σ_m^c が低すぎると破壊強度が逆に低下するので、 M_s は
ある程度低く抑えることが必要である。実際、実用化されて
いる部分安定化ジルコニアは液体窒素温度に冷却しても
 $t \rightarrow m$ 変態が起こらないほど安定である。 M_s を下げる手段
として粒径を微細にすることが有効であることは部分安定化
ジルコニアの発見当初より知られており、専らこの性質を利用
して比較的安定度の高い準安定 t 相を得る努力がなされて
きた。このように M_s 温度の粒径依存性は実用的な観点から
重要であるばかりでなく、マルテンサイトの核生成機構を直
接反映した結果であると考えられるので学問的にも興味深い
現象である。

M_s 温度の粒径依存性は金属材料でも認められているし、
セラミックスの場合でも t 相の形態が微粉末、析出・分散粒
子、多結晶体のいずれの場合でも認められる。このように粒
径依存性は一般に認められる現象であるが、その原因は必ず
しも同じとは限らないし、複数の要因が同時に関与している
可能性が高い。このことが問題解決を難しくしていると考え
られる。

セリア添加ジルコニアは単相型の固溶体であり、高温加熱
によって結晶粒が成長しやすいので、粒径依存性を研究する
のに都合がよい。図6に12 mol%CeO₂添加ジルコニアにつ
いての M_s 温度の結晶粒径依存性を示す⁽²⁰⁾。粒径が8 μ m
以下では液体窒素温度までの冷却では変態しないが、それ以上
では M_s 温度は顕著な粒径依存性を示した。同様の結果が他
の研究者によっても報告されている。8 μ m以下の試料につ
いても相の安定性は結晶粒径に依存することが予想される
が、このことを確認するために種々の温度で曲げ試験を行っ
た。図7は曲げ強度の試験温度依存性を種々の結晶粒径をも
つ試料についてプロットしたものである。試験温度に対して

図5 針状マルテンサイトの組織写真(試料:3
mol%Y₂O₃-ZrO₂ 溶解試料)。(a)表面起伏の光
顕写真(ノマルスキー干渉)、(b)生成初期状態
の電顕写真、(c)成長後の電顕写真。

図6 M_s , A_s および M_s^σ の結晶粒径依存性(試料: 12 mol%CeO₂-TZP).

図7 曲げ強さの温度および結晶粒径の依存性. 図中の G.S. および F.T. はそれぞれ結晶粒径(μm) および焼結・加熱温度(K)を示す(試料: 12 mol%CeO₂-TZP).

山形の曲線を描くが、低温側の正の勾配の温度依存性は低温程 σ_m^σ が低下することによる。したがって山の頂点を応力誘起変態が起こる温度の目安(M_s^σ)とすると、この温度は粒径の粗大化とともに高温側へ移ることより結晶粒が比較的小さい領域でも相安定性は粒径に依存することが分かる。図6には逆変態開始温度(A_s)もプロットしてあるが、わずかながらこれも粒径依存性を示す。しばしば T_0 温度は M_s と A_s の平均によって近似されるが、 T_0 温度はその定義より結晶

粒径に依存しないはずであるので、この試料ではこの近似は成り立たない。ついでながら図7より結晶粒の微細化は高強度化に極めて有効であることが分かる。

M_s 温度が結晶粒径に依存する要因は幾つか考えられる。Chen ら⁽²¹⁾は結晶粒の粗大化とともに、より大きなエンブリオが生成しやすくなるためとしている。かれらは粒界等に n 個の転位が堆積する確率は結晶粒の粗大化とともに大きくなることを統計論的に示している。しかしながらマルテンサイト核生成機構自身が十分明らかでないのでモデルの正当性を評価することは困難である。Heuer ら⁽²²⁾はアルミナ中に分散させたジルコニア粒子の相安定性を電子顕微鏡観察により詳細に調べた。ジルコニア粒子はアルミナの結晶粒界に存在するものと粒内に存在するものとがあるが、同程度の大きさの粒子であっても結晶粒界に位置するものは粒内に位置するものより明らかに不安定であった。このことより Heuer らは熱膨張係数の非等方性による粒界での残留応力が変態を促進すると考えた。計算によっても非当方的な熱膨張係数による粒界残留応力は結晶粒径の粗大化とともに大きくなること示されている⁽⁶⁾。単相型である正方晶ジルコニア多結晶においても正方晶は非等方的な熱膨張係数をもつので同様の機構で M_s 温度の粒径依存性に寄与していることが考えられる。

Hayakawa ら⁽²⁰⁾は粒径依存性に対してさらに別の要因を指摘している。図8は前述の試料について母相の硬さの粒径依存性を示す。粒径の粗大化とともに硬さが低下しているがこのような傾向はセラミックス材料においても一般的にみられる現象である。室温における硬さ測定は局所的な応力誘起変態の影響を受けている可能性があるが、 A_s 温度より十分高い773 Kでの硬さ値も室温での値と同様の粒径依存性を示していることより、応力誘起変態の影響は室温でも無視で

図8 ビッカース硬さの結晶粒径依存性(試料: 12 mol%CeO₂-TZP).

きと考えられる。マルテンサイト変態が起こるには、まわりの母相が変態歪をある程度緩和する必要があるため、変態の容易さは母相強度に依存する。図8に示す強度は結晶自身の硬さではなく粒界の影響を含む平均的な硬さではあるが、金属材料の場合⁽²³⁾と同様に平均強度がマルテンサイト変態の容易さに影響を及ぼすことはあり得ると著者らは考えている。

このようにジルコニアの粒径依存については種々の要因が考えられているが、個々の要因の定量的な寄与の評価については今後の課題である。

5. あ と が き

ジルコニア系セラミックスのマルテンサイト変態に関して、その結晶学的機構と結晶粒径依存性について著者らの研究結果を中心に述べた。等温マルテンサイト変態もジルコニア系マルテンサイト変態の中心的課題の1つであるが、紙面の都合上割愛した。

マルテンサイト変態に関する研究は金属材料では長い歴史があるので、セラミックスのマルテンサイト変態に関して研究方針を立てるのは容易である。しかしながら、セラミックス材料で高品質のデータを得ることにについては困難がつきまとう。例えば、金属材料で一般に用いられる溶解と均一化焼鈍が通常セラミックスでは困難である。実用的セラミックス材料は殆ど焼結法で作られるが、結晶粒径が微細な上、その性質は出発原料の不純物や粒の状態、さらに焼結条件等によって変わる。そのため類似の試料であっても研究者間でデータの共用や比較が困難になる。これらの問題を解決するためには良好な試料の作成技術や材料のキャラクタライゼーション技術の発展を期待したい。

文 献

(1) R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe: Nature,

258(1975), 703.

- (2) T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Gadoff and B. R. Rossing: J. Mater. Sci., **12**(1977), 2421.
- (3) N. Claussen: Adv. Ceram., Vol. 12, *Science and Technology of Zirconia II*, Ed. N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer, (1983), 325.
- (4) H. G. Scott: J. Mater. Sci., **10**(1975), 1527.
- (5) D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain: *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, (1989), Chpt. 3.
- (6) A. G. Evans and R. M. Cannon: Acta Metall., **34**(1986), 761.
- (7) G. B. Olson: *Martensite*, Ed. G. B. Olson and W. S. Owen, ASM International, (1992), 1.
- (8) C. M. Wayman: *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations*, The MacMillan Co., New York, (1964).
- (9) G. K. Bansal and A. H. Heuer: Acta Metall., **20**(1972), 1281.
- (10) G. K. Bansal and A. H. Heuer: Acta Metall., **22**(1974), 409.
- (11) W. M. Kriven, W. L. Fraser and S. W. Kennedy: Adv. Ceram., Vol. 3, *Science and Technology of Zirconia*, Ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, (1981), 82.
- (12) M. A. Choudhry and A. G. Crocker: Adv. in Ceram., Vol. 12, *Science and Technology of Zirconia III*, Ed. N. Claussen and A. H. Heuer, (1983), 46.
- (13) M. Hayakawa, M. Tada, H. Okamoto and M. Oka: Trans. JIM, **27**(1986), 750.
- (14) M. Hayakawa, N. Kuntani and M. Oka: Acta Metall., **37**(1989), 2223.
- (15) M. Hayakawa and M. Oka: Acta Metall., **37**(1989), 2229.
- (16) M. Hayakawa, M. Adachi and M. Oka: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 1753.
- (17) M. Hayakawa and M. Oka: Mater. Sci. Forum, Vols. 56-58, *Martensitic Transformations I*, Ed. B. C. Muddle, Trans. Tech. Publications, (1990), 383.
- (18) M. Yamamoto, T. Fujisawa, T. Saburi, M. Hayakawa, M. Oka, M. Kurumizawa and K. Kusano: Ultramicroscopy, **42-44**(1992), 1422.
- (19) M. Hayakawa, Y. Onda and M. Oka: Proc. ICOMAT-92, (1993), 707.
- (20) M. Hayakawa, H. Shinmen and M. Oka: Proc. ICOMAT-92, (1993), 677.
- (21) I-W. Chen, Y-H. Chiao and K. Tsuzaki: Acta Metall., **33**(1985), 1847.
- (22) A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Rühle: J. Amer. Ceram. Soc., **65**(1982), 642.
- (23) S. Kajiwar: Metall. Trans. A, **17A**(1986), 1693.