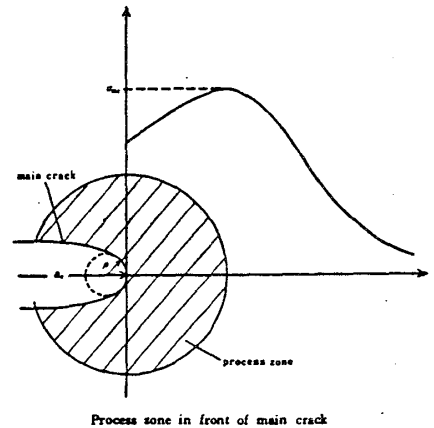


ジルコニア・セラミックス ($Y_2O_3-ZrO_2$) における マルテンサイト変態の等温的伝播

甲南大・理 中西典彦 重松利彦
甲南大・大学院 杉村俊和

1. はじめに

純ジルコニアにおける同素変態は古くから知られていたが⁽¹⁾、近年になって MgO, CaO, Y_2O_3 などに加え、この変態を利用して強靱なセラミックス材料を作る試みが行われ、実際 Y_2O_3 を数 mol% 加えた部分安定化ジルコニア、あるいは正方晶ジルコニア多結晶などと呼ばれる $Y_2O_3-ZrO_2$ セラミックスが出現した。これらジルコニア・セラミックスの強度、 K_{Ic} の改善機構は、図1に示すようにクラック先端で応力誘起されたマルテンサイト変態(正方晶→単斜晶)に伴う体積膨張(~5%)のために、変態領域がエネルギーを吸収し、クラックの伝播を妨げり役



Process zone in front of main crack

図1 クラック先端の変態ゾーン

目をすると説明され⁽²⁾、これが材料の靱性を向上させるといふ。しかし $Y_2O_3-ZrO_2$ セラミックスで高温焼結(1773~1873K)後の曲げ強度が低温(473~573K)保持中に時間と共に低下する現象が認められ、この原因もマルテンサイト変態に伴うクラックの発生とその伝播様式に依存することが報告されている⁽³⁾。図2(a)(b)には一例を示すが、前者は 2.2 mol% Y_2O_3 を含むもので、1873K-10.8Ks 焼結後、523K-2.7Ks 時効させると主として粒界で割れている。後者は 5.0 mol% Y_2O_3 で同じく焼結後、523K-356.4Ks 時効後のものである。大きい粒は立方晶でその周囲にある小さい正方晶粒が単斜晶へと変態し、その歪を受けて立方晶粒のまん中にクラックが走っている。以上を示したように、 $Y_2O_3-ZrO_2$ セラミックスでは、マルテンサイト変態に伴う体積膨張がセラミックスの靱性を向上させることにも、逆に低下させることにも重要な役割を演じていることがわかる。本実験では、2.2, 5.0 mol

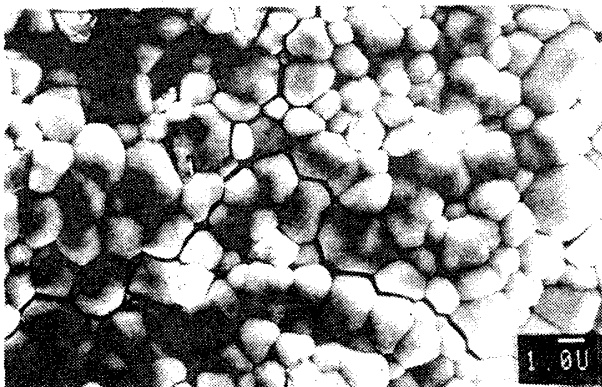


図2(a) 2.2mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 焼結体のクラック伝播(523K-2.7Ks 時効)

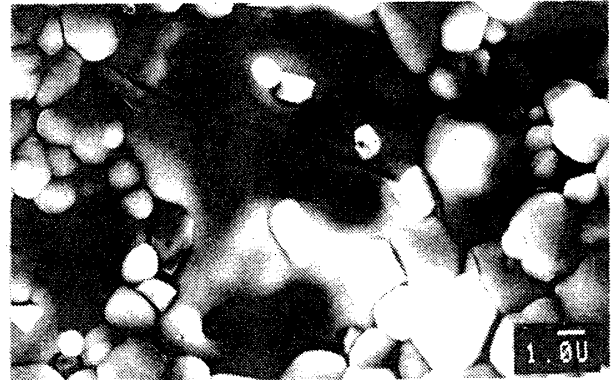


図2(b) 5.0mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 焼結体のクラック伝播(523K-356.4Ks 時効)

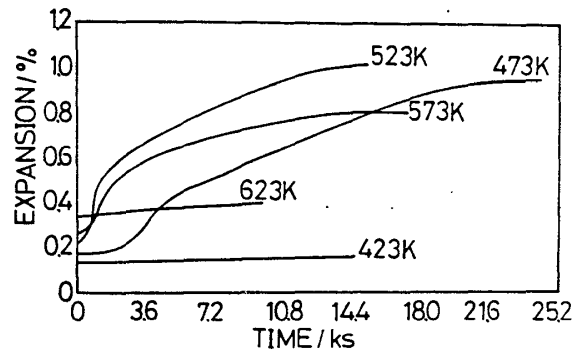
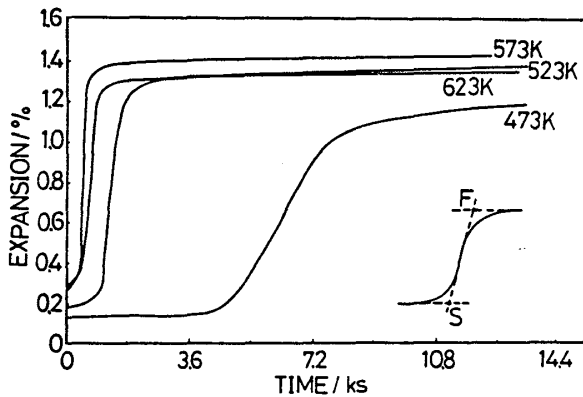


図3 2.2 mol% Y_2O_3 試料の473-623K 時効時間と線膨張の関係

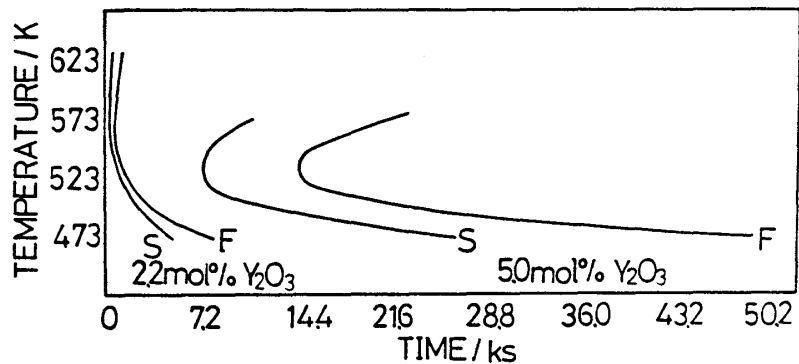
図4 5.0 mol% Y_2O_3 試料の423-623K 時効時間と線膨張の関係

% Y_2O_3 を含むジルコニアセラミックス焼結体を用いて低温時効および線返し処理を行い、この時に発生するマルテンサイト変態の伝播機構につき検討した。その結果、マルテンサイトは試料の表面部分から発生、これが時効時間と共に次第に内部へ向って伝播することが明らかとなった。したがってT-T-T曲線を求めるとC-型の挙動を示した。以下に概略を述べ、さらにこの等温的変態とクラックの伝播様式についても簡単に考察する。

2 実験方法

本実験では2.2 および5.0 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ セラミックスを試料とした。純 ZrO_2 と10mol%

% Y_2O_3 の混合粉を1773Kで7.2ks 焼結し、アルミナボールで粉砕した。この粉砕された粉末を純 ZrO_2 と再混合して目的の組成とし、造粒後100MPaでプレスした。最終的には1873K (一部1673K) で10.8ks 焼結した。相の同定にはX線

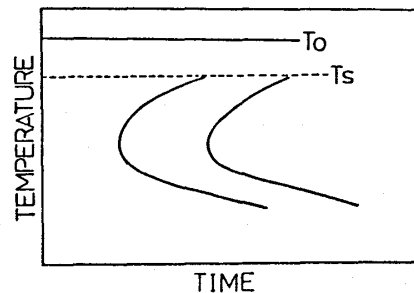


回折とSEMを用い、2.2mol % Y_2O_3 試料は正方晶(平均粒径

図5 2.2mol, 5.0mol% Y_2O_3 セラミックスのT-T-Tダイヤグラム(1873K-10.8ks 焼結)

は $2.0\mu m$)のみ、また5.0mol% Y_2O_3 の方は、約40%の正方晶と60%の立方晶から成っており、それぞれ $\sim 2\mu m$ と $\sim 10\mu m$ の粒径であった。線膨張率は熱膨張計により求め、等温(423~623K)保持および線返し処理(273~1073Kまで昇温、冷却速度は $0.02K/s$)を行った。試料サイズは $2.0mm \times 2.0mm \times 10.0mm$ であった。

図6 $Y_2O_3-ZrO_2$ セラミックスに対して提案されたC曲線



3 実験結果と考察

図3には 2.2mol% Y_2O_3 試料につき、473-623Kでの時効時間と線膨張率の関係を示した。図からわかるように、573Kの場合は473Kに比べて、膨張の始まりと終りは非常に短時間側に等しい。そこで図中に示すように、この膨張の始まりを S 、終り時間を F としこれを一線と名付ける。各時効温度に対し S 、 F 点をプロットすると、図5に示すC曲線が得られる。同時に $5.0mol\% Y_2O_3$ 試料につき S 、 F 点を求め(図4参照)、これをプロットし同じく図5に示した。図4から423Kと623Kでは膨張の一線は現れず急激な膨張変化はこの1回の温度で現れ、523Kが最も短時間側に認められた。図3の2.2mol% Y_2O_3 と比べて一線変化は少し長時間等りに、また膨張量も小さかった。むしろ一線の終了点(F)以後の緩慢な膨張がさらに長時間側に継続していることが特徴である。そこで図5を見ると、それぞれ得られたC曲線の“ノーズ”は2.2mol% Y_2O_3 では約573Kに、5.0mol% Y_2O_3 では約523Kに認められ、 Y_2O_3 の含有量の少ない方が少し高温に“ノーズ”が見られ、C曲線は短時間側に等しい。以上の結果からマルテンサイト変態が等温的に起こっていることが明らかとなった(厳密には等温的に伝播していると言えきかも知れない)。しかし2.2mol% Y_2O_3 ではC曲線の S 、 F 曲線はほとんど接近しており、このことから Y_2O_3 含有量の低下と共に変態の性格が等温的から非等温的に移っているようにも解釈できる。また両者の“ノーズ”温度が異なるのは、やはり Y_2O_3 含有量と共に M_s 点が異なることと対応しているからであろう(Y_2O_3 の量と共に M_s 点は低下するが、微粒子凝結体では正確な M_s 点が実験的に求められないうが難点である)。一般に鉄系のマルテンサイトでは変態に伴う体積歪が数%にあふぶので、両相の自由エネルギーの差 $\Delta G_c = 0$ に相当する T_0 点では変態は起こらず、次式

$$\Delta W = \Delta G_c \cdot V + \Delta G_{el} \cdot V + \Delta G_s \cdot O + \Delta G_p \cdot \delta$$

に示す $\Delta W = 0$ で起こる。ここで ΔG_c 、 ΔG_{el} 、 ΔG_s および ΔG_p はそれぞれ化学自由エネルギー、弾性歪エネルギー、界面エネルギー、表面エネルギーの差、さらに変態に伴う塑性変形エネルギー(紅車)を示し、 V 、 O 、 δ は最初

のマルテンサイト核の体積、表面積、およびそれに伴うオベリオリはミクロ・クラックの起こる面積などがある。ジルコニアの場合も変態に伴う体積歪は数%であり、これらの項は重要な役割を占める。ただ本実験の場合、いっども変態は表面領域から内部へ向って進行している⁽⁴⁾ので、図5にこのことを念のため我々は図6に示すようなダイヤグラムを提案した。図で T_s 点は表面マルテンサイトの開始温度を示す。 T_0 点は $\Delta G_c = 0$ であるから試料にはすでに駆動力が蓄えられている。しかし実験的に T_0 点を定めることは困難であり、また極低温素温度へ急冷した試料ではマルテンサイ

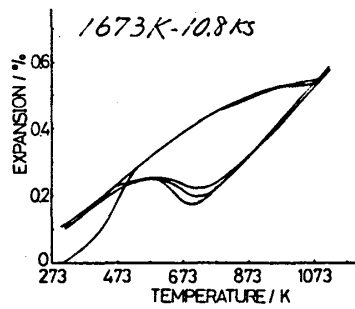


図7 5.0mol% Y_2O_3 試料の繰返し膨張曲線

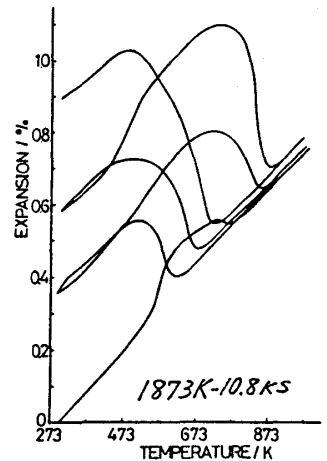


図8 5.0mol% Y_2O_3 試料の繰返し膨張曲線

トは認められなかったという報告⁽⁵⁾もあり、この意味からTsは仮想的な表面のルテンサイトのMs長とも考えられる。図から次のことがわかる。まず最も最初のルテンサイトは試料表面部分に形成される(Ts付近で)。そして彼等は局所的な存在と界面エネルギーを解放した方が内部へ伝播し、さらに変態によりクラックのために新しく形成された内部界面が新しい変態を起し、等温的に試料全体に広がる。このC曲線を現象論的に解析する手法として、ルテンサイトの核形成と成長(伝播)過程とに分ける。まず発生核の位置は、格子欠陥(線欠陥、面欠陥)としてすでに試料に存在しており、その頻度として $\exp(-\Delta G_n/RT)$ の形を考へる。しかし ΔG_n は $(T_0 - T)$ の関数でもある。一方伝播速度は、試料に蓄えられていた弾性歪のシア成分が働くことにより、等温的に緩和が起こると考へ、これも $\exp(-\Delta G_g/RT)$ の形を取る。したがって変態の伝播速度を律則としていえるものはこの緩和機構であるわけだ、この ΔG_g には酸素イオン O^{2-} の拡散も関与している可能性がある。クラックの伝播による劣化を考へる場合には、表面から変態が内部へ進行し、新しいクラックが形成されるとすれば、「表面から内部へ進行する様式をこの式のみに取り入れれば足りる」と考へる。図2(a)(b)で示したように、1873K-10.8Ks 焼後試料は473-573Kで等温保持中にクラックが伝播するので、我々は50mol% Y_2O_3 試料について焼結温度を1673Kと1873K(共に10.8Ks)の2種類のものを作り、常温-1073Kの温度区間で繰返し処理を行い、これに伴う膨張率の変化を測定した。図7, 8にそれらの結果を示す。非常に興味ある事実として、i) 両方共最初の加熱時の膨張は表面ルテンサイトの発生によるもので、前者では $\sim 223K$ より、後者では500K付近より顕著に現れている。ii) しかし、2回、3回と繰返しにすると、前者はほとんど同一ループを画くが、後者では膨張は回数毎に増加していき、iii) 逆変態による収縮温度は、前者ではあまり判りきりとしなく、後者では $\sim 700K$ より始まり873Kで終了していき。以上の比較より、1873K-10.8Ks 試料の場合、クラックが伝播して劣化する現象が図8に現れており、一方1673K-10.8Ks 試料では表面に最初ルテンサイトは形成されるが、これがクラックの伝播に結びつかなく、劣化しないことも図7から現象的には理解できる。しかし以下のような諸因子を考慮しなければ真の理解には到らなりのではないか。まず i) 両者の結晶程度の違い(1ヶタの相異がある)、ii) 結晶粒界の幅と組成の相異、iii) 表面部分と内部の焼結度が異なること。… 存ぞこから諸因子と関連して局所的な存在、界面エネルギーの緩和の機構も異なり、したがってクラックの伝播様式も異なる可能性がある。

参考文献

- (1) G. M. Wolten: J. Am. Cer. Soc., 46(1963), 418
- (2) N. Claussen and M. R.ühle: Science and Technology of Zirconia, Adv. in Ceramics, Vol. 3, The Am. Cer. Soc., Ohio (1981)
- (3) H. Torii et al.; J. Jap. Soc. Powder and Powder Met., 31(1984), 177
- (4) T. Sato et al.; J. Mater. Sci., 20(1985), 1466
- (5) K. Kuroda et al.; Jap. Inst. of Metals, Autumn Meeting (1985)