

一般にセラミックスは硬く、脆いため通常の機械加工などが極めて難しい材料である。ところが、結晶粒を微細化した正方晶ジルコニア多結晶 (TZP) が超塑性と呼ばれる巨大伸びを示すことが見出された。この現象はセラミックスの新しい加工法への応用が期待され、以来盛んに研究が行われてきている。しかしながらその変形機構などにはまだ不明な点が多く、今後セラミックスの超塑性を新しい加工法として実用化のためには超塑性変形機構の解明、最適条件の探索などが不可欠である。本論文はジルコニアセラミックスの組織を制御して高温における変形挙動を調べ、理解を深める事を目的としたものであり、全6章より成る。

第1章は序論であり、ジルコニアセラミックスの特徴およびその高温変形特性について述べている。特に TZP の微細結晶粒組織の安定性及および、超塑性変形に関するこれまでの研究結果を詳述するとともに本件究の目的を示している。

第2章はジルコニアの超塑性特性に及ぼすイットリア添加量依存性を調べた結果をまとめたものである。イットリア濃度 2.5、3、4、6 mol% の TZP の高温変形挙動を調べた結果イットリア濃度が高くなるほど 1450°C 以上で延性の低下が見られることを明らかにしている。この結果はイットリア濃度の高い TZP では高温で相分離が起こり粒成長が促進されるためであることを明らかにしている。TZP の高温延性は、変形応力とともに変形中の粒成長によって支配されると結論づけている。

第3章では正方晶ジルコニア( $t\text{-ZrO}_2$ )単相の 2.5 mol% Y-TZP(2.5Y-TZP)と純  $\text{ZrO}_2$  粉末と 6 mol% Y-TZP の粉末を混合して同一組成とした試料 (6Y0Y) の超塑性変形挙動を調べた結果を述べている。6Y0Y は 2.5Y-TZP より 50°C 低い焼結温度で十分緻密化し、微細な結晶粒組織となることが見出されている。また両者の高温変形挙動を調べた結果、6Y0Y の変形応力の粒径依存性は、結晶粒径がおおよそ 0.5 $\mu\text{m}$  以下では 2.5Y-TZP に比べて小さく、粒径がそれより大きくなると、2.5Y-TZP と同程度となる事を見出している。結晶粒径が小さい領域での両者の相違は、変形中に結晶粒間で生じるイットリウムイオンの分配が関与していることを実験的に見出している。

第4章は、3Y-TZP に  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  をコドープした結果である。本章で得られた最も重要な知見は、これらのドーパントを複合添加 (コドープ) すると、延性が著しく向上する場合のあることを見出した点にある。例えば  $\text{GeO}_2\text{-TiO}_2$  をコドープすることによって、約 1000% の巨大な延性を得ている。これはセラミックスに関する伸び値の最高値に近いものである。また、コドープした TZP ではしばしば変形後期に大きな加工硬化を生ずることを見出している。この場合には変形応力の粒径依存性が著しく大きくなることを明らかにしている。またこの加工硬化が変形中の動的粒成長に関与しているものであること、および立方晶ジルコニア( $c\text{-ZrO}_2$ )の生成に起因すると述べている。これは、変形中の組織変化による高温変形特性の変化を明瞭に捕らえた結果である。

第5章では 3Y-TZP の試験片に人工的に小さい穴を導入し、高温変形中のキャピティーの成長挙動を調べた結果を述べている。この試験方法はセラミックスにおいては初めての試みであり、圧粉成形時に直径 0.5mm のグラファイトの棒を粉末中に置いて焼結することによって得られたものである。焼結後、おおよそ 0.45mm の穴を有する引張試験片を得ている。さらに変形中のキャピティーの成長は 3Y-TZP と  $\text{GeO}_2$  および  $\text{TiO}_2$  をドープした 3Y-TZP(2Ge-2Ti) とでは著しく異なることを見出している。また両者のキャピティー成長は 3Y-TZP および 2Ge-2Ti の加工硬化挙動と良い相関性を有し、変形の不均一性が成長挙動に重要な役割を果たしていることを示している。

第6章は本論文の総括である。

以上要するに、本論文は、ジルコニアセラミックスの超塑性変形特性を微細結晶粒組織の安定性および変形中の相分離挙動と関連付けて解析するとともに変形能を向上させるドーパントの特性を明らかにしたものである。これらの結果は TZP の超塑性の理解を深めるとともに変形能向上のための重要な指針を与えたものであり材料工学の進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。