

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 陽イオン添加 Y-TZP の超塑性特性に関する研究

氏名 永山 仁士

一般にセラミックスは金属材料に比べて硬度、耐熱性耐食性になどに優れる反面、きわめて脆性であり加工性に乏しいという欠点が材料の実用化を妨げている。これを解決する一つ的手段として、超塑性すなわち一定の条件下で多結晶体が巨大な延性を示す現象を利用した加工法の開発が挙げられる。イットリア添加正方晶ジルコニア (Y-TZP) は大きな超塑性特性を示すだけでなく、比較的高い強度および靱性を有する材料である。最近の報告ではこの TZP に適当な添加元素またはアモルファス相を粒界に導入することにより、温度 1400°C、歪速度  $1.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  の条件下で約 1000% の破断伸びを示すことがわかっている。しかしながら、実用化を視野に入れた場合、更なる延性の向上に加えて、より低温下および高歪速度での超塑性現象の発現が望まれる。本研究においては TZP 多結晶体における更なる超塑性特性の改善、特に延性の改善を目指すことと同時にそのメカニズムを明らかにすることを目的とし、不純物の制御による特性の改善という観点からアプローチすることにする。超塑性特性を改善するひとつの方法として、従来 Y-TZP に各種陽イオンをドーピングする試みがなされてきた。ドーパントは主に結晶粒内に固溶し、TZP 超塑性特性に影響を与えることが知られている。本研究では、添加した様々な陽イオンが TZP 超塑性特性に及ぼす影響について調べた。

#### 1. 陽イオン添加超塑性 Y-TZP における粒成長挙動

Y-TZP の超塑性特性は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$  などのドーパントを 1mol% 程度添加することにより著しく改善されることが報告されてきた。しかしながら、添加陽イオンが粒成長挙動に及ぼす影響と、その超塑性特性との相関については未だ明らかとなっていない。本章では、Y-TZP の粒成長挙動に与える種々の添加陽イオンの影響について調べると共に、粒成長挙動と超塑性変形挙動との関連について議論した。

各種ドーパントを 1mol% 添加することにより粒成長挙動も大きく変化し、特に  $\text{GeO}_2$  添加 Y-TZP では顕著な粒成長促進が認められた。これより超塑性応力を低下させるものほど、粒成長定数が大きな値をとることが分かっ

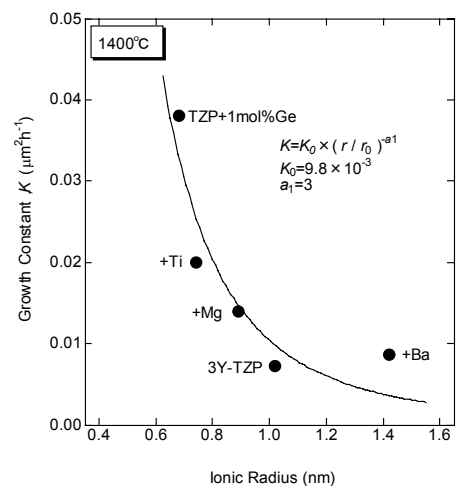


図1 陽イオン添加 3Y-TZP における静的粒成長係数 K と添加陽イオン半径との相関性

た。図 1 に、その粒成長定数と添加陽イオン半径との関係を示す。これより粒成長定数は、添加陽イオンのイオン半径で整理されることがわかり、イオン半径が小さいものほど粒成長速度定数  $K$  の値は大きくなり、拡散が促進されることが判明した。図 2 に活性化エネルギーと陽イオン半径との関係を示す。図より、添加陽イオンのイオン半径と超塑性変形の活性化エネルギーが非常によい相関性を持つことがわかる。活性化エネルギーの減少が超塑性変形の変形応力と密接な関係を有することから、このことは変形応力が陽イオンのイオン半径で整理できると一致する。以上のことより、陽イオン添加 3Y-TZP における超塑性変形挙動、特に超塑性変形応力は、活性化エネルギー及びそれに起因する拡散挙動を変化させる添加陽イオンのイオン半径と密接な関係を有することが言える。また、静的粒成長定数  $K$  は添加陽イオンのイオン半径及び超塑性特性における応力低下効果と高い相関性を示す事が分かった。このことからドーパント添加に伴う律速過程となる拡散係数の変化が、超塑性および粒成長挙動に反映しているものと考えられる。

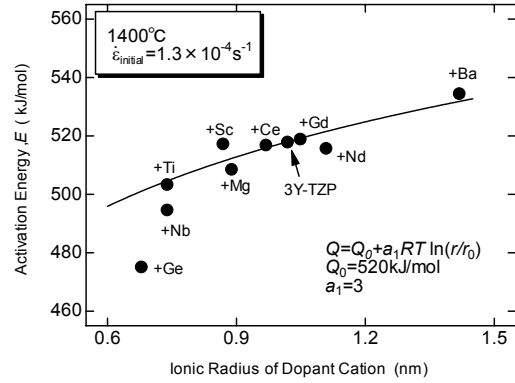


図2 陽イオン添加 3Y-TZP における活性化エネルギーと添加陽イオン半径との相関性

## 2. TZP 超塑性変形に及ぼす粒界偏析効果

TZP の超塑性変形は粒界すべりにより進行するとされており、その律速過程は通常、粒内拡散であると考えられている。しかし、粒界に固溶元素が多く存在する現象である粒界偏析が超塑性特性に影響を及ぼすことは以前に報告されてきたが、その起源について統一の見解は得られていない。そこで本研究では TZP に微量の金属陽イオンをドーパントとして添加し、TZP の超塑性変形特性に対する粒界偏析の効果について知見を得ることを目的とした。試料として 3Y-TZP (ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 及び 0.2mol%BaO, AlO<sub>1.5</sub>, SiO<sub>2</sub> を添加した 3Y-TZP を用いた。3Y-TZP に対する Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> の固溶限は非常に小さく、添加量の殆どが粒界偏析するものと予想される。また、これらの試料と比較するために、3Y-TZP に対して比較的大きな固溶限を持つ、NdO<sub>1.5</sub>, GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> を 0.2mol% 添加した試料も合わせて作成した。初期歪み速度  $1.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、1400°C における各試料の応力—歪み曲線図を図 3 に示す。この結果より、わずか 0.2mol% の微量の添加物によって Y-TZP の変形応力及び延性に大きく影響を与えることが示された。また TEM による微細構造観察により、粒界において第二相及びアモルファス相は観察されておらず、粒界直上においてのみ添加陽イオンが検出された。このことは、添加陽イオンの大部分が粒界に偏析することを示すものであり、ドーパントの粒界偏析が、図 3 に示すような超塑性変形特性の大幅な変化の起源になっていることを示すものである。また各試料の 10% 変形した際の応力と添加陽イオン半径との相関性を調べたところ、ドーパントの固溶限にかかわらず、変形応力はドーパントのイオン半径と良い相関性が

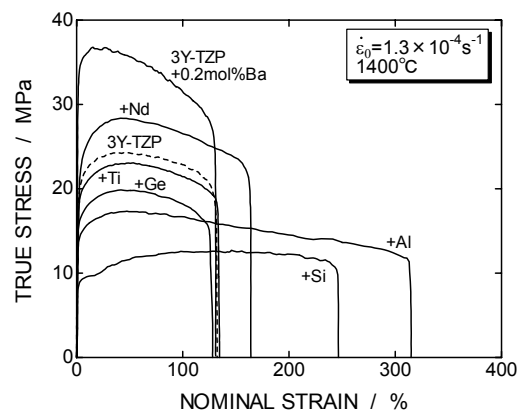


図3 微量陽イオン添加 3Y-TZP の初期歪み速度  $1.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  における 1400°C 応力歪み曲線

あることが判明した。以上より、0.2mol%と程度の微量のドーパントレベルにおいて、図3に示すような変形応力の変化は、粒界に偏析したドーパントによる効果を大きく反映したものであると考えられる。

### 3.Y-TZP 超塑性特性における陽イオン複合添加効果

3Y-TZP に対して複数種のドーパントを添加することによって変形挙動に大きな差が生じることは、今までの報告により明らかになっている。しかしながら、特に複数種のドーパント複合添加TZPにおけるドーパント効果については系統的なデータは未だ得られていない。また、TZP 超塑性特性におけるドーパント効果の起源を明らかにする上で、添加量依存性に関する知見は不可欠であると考えられる。そこで本研究では、単独添加でも超塑性特性を大幅に改善する Ge と Ti の添加量依存性を調べるとともに、それらの陽イオンを複合添加した Ge-Ti 複合添加 3Y-TZP において、その複合添加効果を、応力・延性の添加量依存性の知見をもとに理解を得ることを目的とした。高温引張り試験の結果より、添加量が増加するにつれて、変形応力が低下し、延性が改善されることが判明した。特に 2mol% の Ge と 2mol% の Ti を複合添加した試料は 1000% 近い大きな伸びを示した。これは Ge、及び Ti を 2mol% 単独添加した延性と比較すると、複合添加により延性が大幅に改善されたといえる。Ge と Ti の複合添加効果を詳細に解析するために、変形応力における添加量依存性を調べた結果を図4に示す。この図より、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  共に添加量増加に伴い超塑性変形における応力を低下させる傾向が見られるが、どちらの添加元素においても約 2mol% 以上添加すると応力低下効果が飽和する傾向にあることがわかった。また、 $\text{GeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  複合添加 TZP において、Ge 単独添加の応力低下挙動とほぼ一致することから Ge-Ti 複合添加における応力低下効果は Ge 添加が支配的であることが判明した。図5に変形応力と延性との関係を示す。これより、添加量の増加に伴い、変形応力が低下し延性が改善されていることがわかる。しかしながら、単独添加と複合添加のデータとを比較した時、同等の応力低下効果が得られているの対し、複合添加の方が大幅に延性が改善されていることが伺える。このことは、延性改善には、応力低下効果以外の何かが大きく寄与していることを示唆しているものと考えられ、その要因の一つに粒界偏析が挙げられる。TEM による微細構造観察により粒界直上に Y および Ge が偏析していることが確認されており、第一原理分子軌道計算の結果から、各種ドーパントの偏析が粒界の結合力に影響を及ぼすことが知見として得られている。このことより、超塑性変形において大きな延性を示

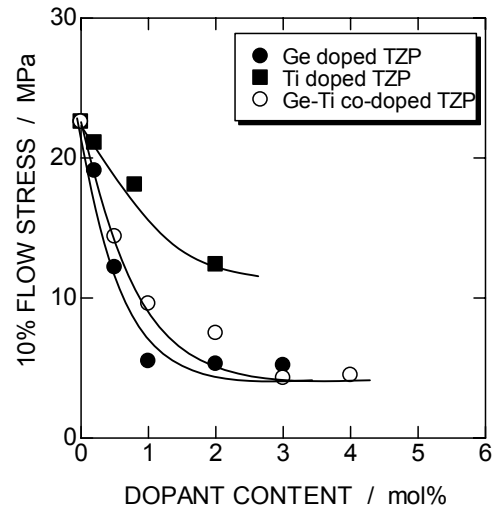


図4 陽イオン添加 3Y-TZP における応力低下効果の添加量依存性

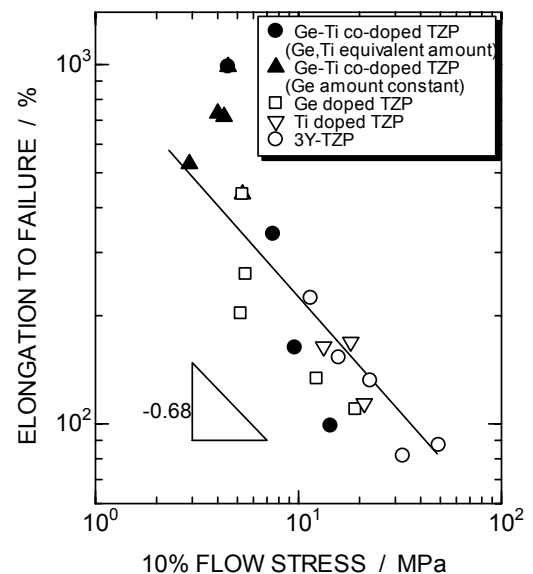


図5 陽イオン添加 3Y-TZP における真応力と破断歪との関係

していることがわかる。しかしながら、単独添加と複合添加のデータとを比較した時、同等の応力低下効果が得られているの対し、複合添加の方が大幅に延性が改善されていることが伺える。このことは、延性改善には、応力低下効果以外の何かが大きく寄与していることを示唆しているものと考えられ、その要因の一つに粒界偏析が挙げられる。TEM による微細構造観察により粒界直上に Y および Ge が偏析していることが確認されており、第一原理分子軌道計算の結果から、各種ドーパントの偏析が粒界の結合力に影響を及ぼすことが知見として得られている。このことより、超塑性変形において大きな延性を示

すためには、粒界面における結合力すなわち粒界強度が重要な因子の一つとなり得ることが確認された。

#### 4.陽イオン複合添加 Y-TZP における高温延性評価

TZP の超塑性特性は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$  等のドーパントを微量添加または複合添加することにより著しく改善されることが前章により分かっている。しかしながら、セラミックスの高温延性評価をする際、従来用いていたような解析手法では、複合添加 3Y-TZP にみられる超塑性延性の変化の要因を議論することは困難であると考えられる。本研究では、高温変形中の粒成長挙動と拡散による応力緩和過程とのつりあいをした Kondo モデルを用いることにより、陽イオン添加および複合添加 3Y-TZP における高温延性を破断粒径との相関性から評価および検討した。また、その現象論的解析から得られたデータと第一原理分子軌道計算方を用いた化学結合状態の解析結果との相関性を議論することにより、超塑性延性への陽イオン添加効果の知見を深めていくことも目的とした。

2mol%Ge-2mol%Ti 複合添加 3Y-TZP における破断粒径の温度依存性を調べた結果、温度の上昇に伴い破断粒径も増大することが伺え、Ge-Ti 複合添加 3Y-TZP における破断粒径は 3Y-TZP と比較して約 1.5 倍程度の大きな値を持つことがわかった。この結果を基に Kondo 式による破断粒径と破断ひずみの温度依存性における解析を行ってみたところ、実験値である破断粒径および破断ひずみの温度依存性を計算値がうまく表現できることが判明した。また、Kondo 式においてキャビティーおよび破断にいたる亀裂の進展を生じさせる臨界値として考えられる  $C$  値と第一原理分子軌道計算により得られた原子間の共有結合性の指標として解釈できる BOP との間に非常に良い相関得られることがわかった。(図 6 参照) 以上のことから、金属陽イオン添加ジルコニアセラミックスの高温延性は、 $C$  値の増大が共有結合性を増加させ、結果粒界破壊に対する抵抗力が増大し延性が改善されるものと解釈できる。

本研究により微量の陽イオンを添加することにより、Y-TZP の超塑性特性は著しく変化し、最適なドーパントとその添加量により改善されることが分かった。また、その添加陽イオンは、ジルコニアに固溶もしくは偏析することにより、超塑性変形中における拡散挙動に大きな影響を与えることが判明した。これらの結論はセラミックスの超塑性における新たな展開をもたらすことが期待される。

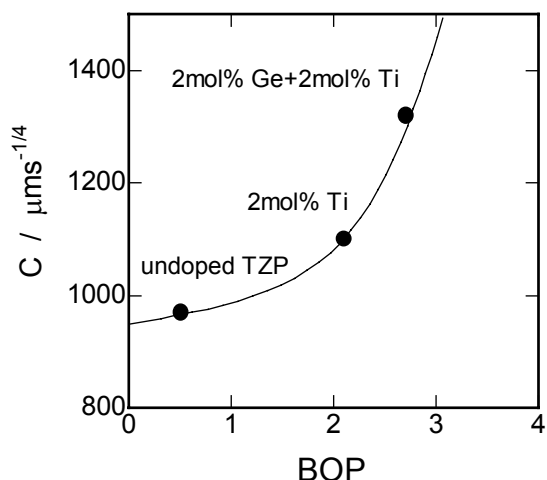


図 6 破断粒径臨界値  $C$  と共有結合性の指標である BOP 値との相関性