

部分安定化ジルコニアの超塑性変形 —二価元素添加による結晶粒の微細化—

鳥取大学工学部 機械工学科

教授 早川元造, 助手 音田哲彦

(平成7年度研究開発助成AF-95010)

1. 研究の目的と背景

セラミックスは耐熱性・化学的安定性・高強度等優れた性質を持ち、機械材料として大いに期待されている材料であるが、未だその利用は特殊部品に限られている。その原因の一つとして製品コストが高いことが挙げられる。とくに寸法精度を要求される部品においては、ダイヤモンドによる切断・研削が必要であり、加工に費やされる費用が製品コストの大半を占める。このような状況下において、近年セラミックスにおいても超塑性現象がおこることが明らかにされ⁽¹⁾、セラミックスの新しいNSS(ニアネットシェイプ)成形・加工法として注目されている。

超塑性現象は基本的に結晶粒界すべりによって起こるので、超塑性による変形能や変形速度には結晶粒や粒界構造が重要な因子となる。一般に結晶粒径は微細なほど変形能は大きく、粒界における非晶質相や液相の存在はひずみ速度を速めることが期待できる。結晶粒径の微細化には、(i) 微細で易焼結性の初期粉末を用いること、(ii) HIPやホットプレスによる焼結温度の低下、(iii) 微量添加元素による焼結時の粒成長抑制等が考えられる。これらの内、異種元素添加による粒成長抑制は最も適用性が広く簡便な方法である。

Chen ら⁽²⁾はジルコニアに対する広範な添加元素の影響を調べた結果、Zrより価数が低いほど、また同じ価数ではイオン半径が大きいほど粒成長抑制に効果的であることを報告している。彼らは二価の添加元素としてMgOとCaOのみについてしか実験をしてい

いが、二価の元素としてはMg, Ca以外に更にイオン半径が大きなSrやBaが存在する(表1参照)。これらはChen らの結論を演繹すれば、更に大きな粒成長抑制効果が期待できるが、固溶限の問題もあり実質的な効果は不明である。また、既往の研究では粒成長抑制効果を見るために、比較的結晶粒の大きいCe-TZPが用いられているが、元来結晶粒径が微細なY-TZPに対する影響は測定されていない。本研究の目的は二価の添加元素(Mg, Ca, Sr., Ba)がCe-TZPおよびY-TZPの焼結時における粒成長に及ぼす影響を調べることである。なお、このような手段により微細化されたTZPの超塑性変形挙動に関しては、今後の研究課題としたい。

2. 実験方法

本実験に使用したTZPの原料粉末は12mol%CeO₂-ZrO₂及び3mol%Y₂O₃-ZrO₂(共に第一稀元素化学工業)であり表2に分析表を示す。粒成長抑制剤としては、MgO(和光純薬工業)、CaO(和光純薬工業)、SrO(添川理化学)及びBaO(添川理化学)の4種類の二価元素酸化物を用いた。これらの酸化物をCe-TZPおよびY-TZPに対して陽イオン比で0.5, 1.0および2.0mol%となるよう秤量し、遠心型ボールミルでエタノールと共に3h混合した後、ロータリーエヴァポレータで乾燥した。乾燥粉末は組織観察及び密度測定用試料としてそれぞれφ8及びφ19mmのダイスで80MPaの単軸圧縮成型後1450°C×2hの大気中焼結

表1: 各種イオンの8配位状態における半径(Å)

Zr ⁺⁴	Ce ⁺⁴	Y ⁺³	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Sr ⁺²	Ba ⁺²
0.84	1.143	1.019	0.89	1.12	1.26	1.42

表2: 原料粉末の組成分析値(mass%)と平均粒子径(μm)

Sample	ZrO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Ig.loss	a.p.s.
12Ce-TZP	82.9	15.8				1.1	0.4
3Y-TZP	94.09		5.38	0.01	0.01	0.19	0.41

を行った。

組織観察は試料研磨後 1350°C で 15~30min の熱腐食を行い、SEM 観察を行った。結晶粒径の測定には 500 個以上の粒について線分析法で平均切片を求め係数 1.78 を乗じた値とした。密度測定は 10g 程度の焼結体について液体（純水）浸漬法を用いた。また、X 線回折法による格子定数測定には乾燥粉末を圧縮成型をせずに 1450°C × 2h の加熱を行い、粉碎後 1000°C × 30min の焼鈍を行ったのち、適量の Si 粉末を混合し内部標準法を用いた。

3. 実験結果

3.1 12Ce-TZP

添加元素により粒成長抑制を図る場合、添加元素が焼結の障害にならないことや相の安定性に影響を及ぼさないことが必要である。図 1 に 1450°C × 2h の焼結体の相対密度を示す。Ba 添加試料を除いて 98% 以上の密度が得られており、MgO については若干密度が上昇している。少なくとも Ba を除けばこれらの添加元素は焼結性に悪影響を及ぼさないことが分かる。Ba 添加試料では粒界三重点に空孔が観察されるが、生成原因に関しては不明である。また、X 線回折による相分析の結果、全ての試料は t 相（正方晶相）単相であった。但し、微量（~1% 以下）の未固溶物質や析出相は、存在していたとしても検出範囲外である。

図 2 に 12Ce-TZP 及び 2mol% の二価元素を添加した試料の組織写真を示す。よく知られているように無添加の 12Ce-TZP は 3 μm 程度の大きな結晶粒を示すが、二価元素を添加した試料ではいずれも結晶粒は無添加のものより微細になっている。図 3 に 4 種類の添加元素について添加量と平均結晶粒径の関係を示す。図に見られるように微細化の程度は添加元素の種類と添加量に依存するが、特に Ca が顕著な微細化を示している。Chen 等⁽²⁾は価数が同じであればイオン半径

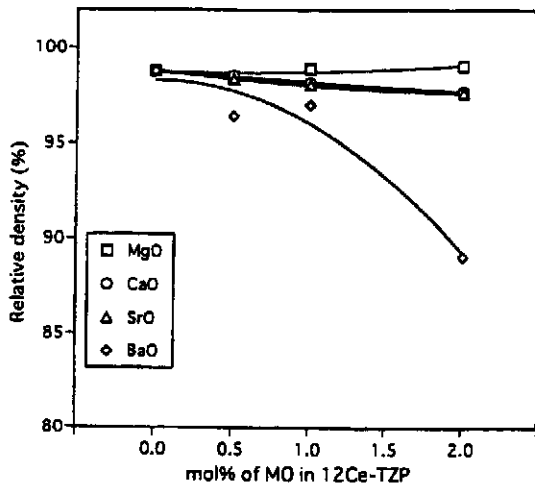


図 1. 12Ce-TZP 焼結体密度に対する添加元素の影響

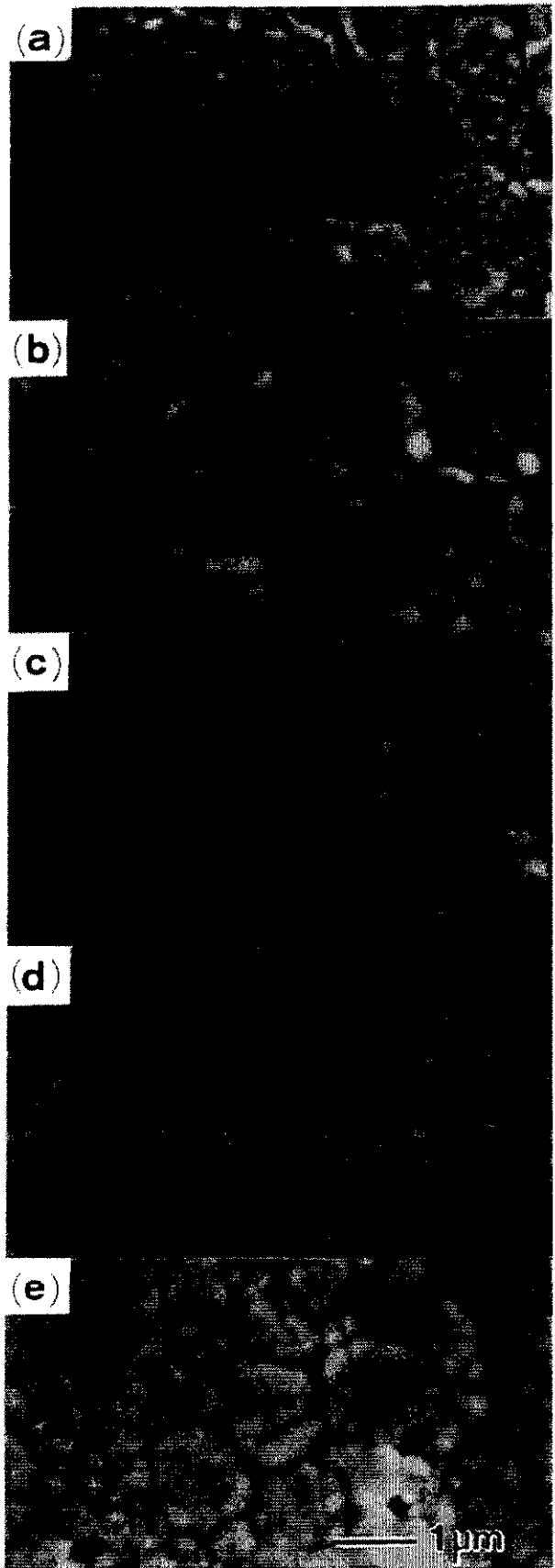


図 2. 12Ce-TZP の焼結体 (1450°C × 2h) SEM 組織写真, (a) 無添加, (b) 2mol% MgO, (c) 2mol% CaO, (d) 2mol% SrO, (e) 2mol% BaO

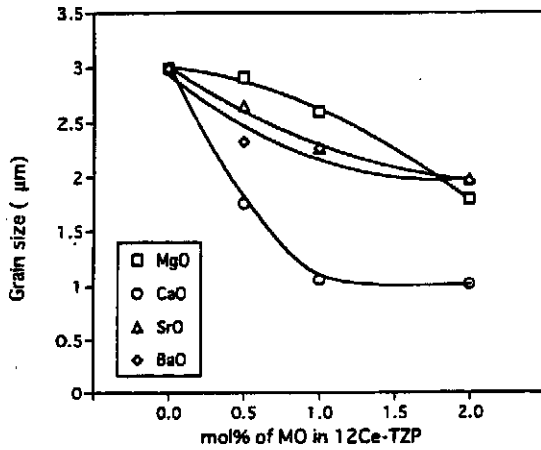


図3. 12Ce-TZP 焼結体結晶粒径に対する添加元素の影響

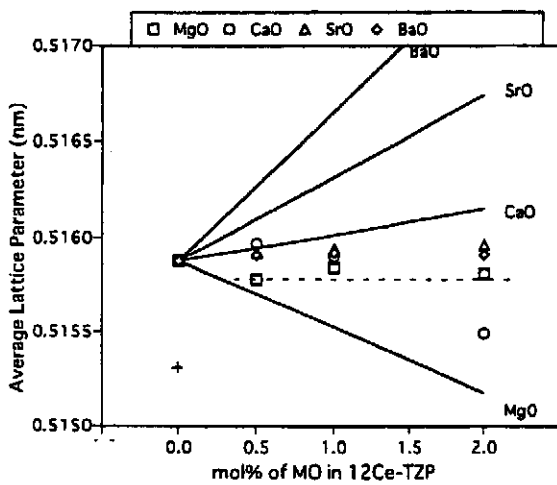


図4. 12Ce-TZP 焼結体格子定数に対する添加元素の影響

が大きいほど、微細化の程度は大きくなることを報告しているが、SrとBaはCaより大きいにも拘わらず、微細化効果はさほど大きくない。この原因としてジルコニアに対する固溶量が極めて小さいことが考えられる。

図4にt相の平均格子定数 ($\sqrt[3]{a^2c}$) を添加元素量に対してプロットしたものを示す。添加量が2mol%以下と微量であるので、添加元素が固溶していれば格子定数は添加量とともに直線的に変化すること(ベガードの法則)が期待されるが、測定点は必ずしも明確な直線関係を示していない。Kim⁽⁴⁾らはジルコニアに種々の元素を添加した場合の格子定数は以下の実験式で与えられることを提案している。

$$a_{2r} = 0.5120 + \sum_k (0.00212\Delta r_k + 0.0023\Delta Z_k)m_k \quad (1)$$

ここで Δr_k は添加元素とジルコニウムのイオン半

径差、 ΔZ_k は添加元素とジルコニアの価数の差であり、 \sum_k は添加元素全てについての和を意味する。この式より予測される格子定数を図5に直線で示してある。但し、この式より12Ce-TZPについて求めた値は0.5153nm(図中+印)となり実測値0.5158nmと0.0005nm差が生じたので、全ての計算値はこの値だけ上方に平行移動させている。

MgOに関しては0.5~2.0mol%の範囲で変化がみられないが、無添加のものに比べて若干格子定数は減少している。添加試料の平均格子定数を水平破線とすると式(1)の直線との交点より溶解度は0.3mol%と見積もられる。Caについては式(1)からは添加量の増加と共に僅かな格子定数の増加が予測されるが、実測値は放物線的な挙動を示している。0.5mol%での極大値は式(1)と一致しているが、1.0mol%以上の添加で格子定数は減少している。CaがCeとともに化合物をつくり、母相からCeを奪い取ればt相の格子定数は低下するが、このようなことが実際に起こっているか否かは明らかでない。SrおよびBaについては格子定数の変化は式(1)と比較して殆ど無視できる程度である。従って、SrとBaは殆ど固溶していないと考えられる。

これらの結果を図3の結果と併せて見ると、ある程度固溶するMgOとCaOについては、Caの粒成長抑制効果は顕著であるがMgOの効果は弱い。この傾向は「イオン半径が大きいほど粒成長抑制効果は大きい」というChenらの結果と一致する。一方、SrとBaの粒成長抑制効果は余り大きくないが、これはこれらの元素が殆ど固溶していないのでChenらの予測は適用できない。しかしながら、添加酸化物は母相に固溶しなくてもある程度の粒成長抑制効果があることが分かる。

3.2 3Y-TZP

前節と同様の手順で3Y-TZPに対する二価添加元素の影響を調べた。図5は焼結体の密度に対する影響を示すが、無添加3Y-TZPの密度はCe-TZPのものより若干高くなっている。MgOは更に焼結密度を上昇させ、Baは密度を低下させる傾向があるが、BaはCe-TZPに対するほど密度を低下させない。CaO及びSrOは殆ど影響を及ぼさない。このような密度変化に対する傾向はCe-TZPに対する影響と定性的には同様である。

図6は3Y-TZPおよび3Y-TZPに2mol%の二価元素を添加した試料の組織写真を示す。3Y-TZPはそれ自身極めて微細な結晶粒よりなる。MgOおよびCaO添加試料には粗大粒が多数存在するが、SrOとBaOには見られない。粗大粒を除いた微細粒のみの粒径

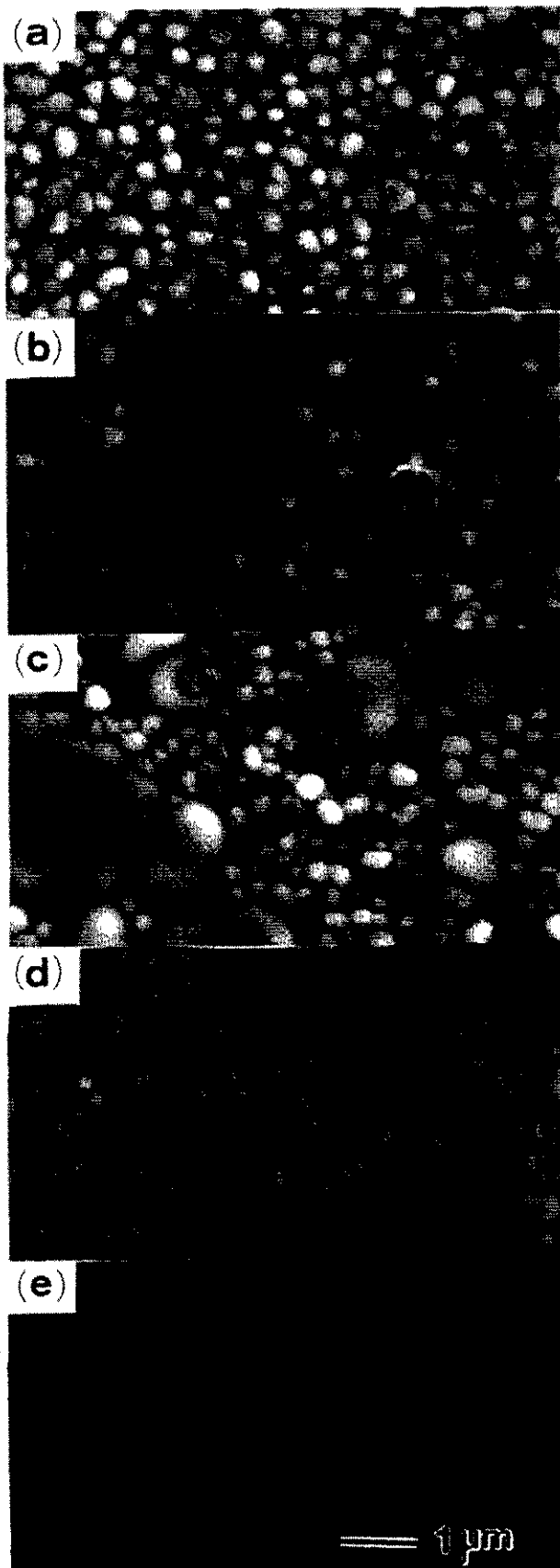


図 6. 3Y-TZP の焼結体 (1450°C × 2h) SEM 組織写真, (a) 無添加, (b) 2mol%MgO, (c) 2mol%CaO, (d) 2mol%SrO, (e) 2mol%BaO

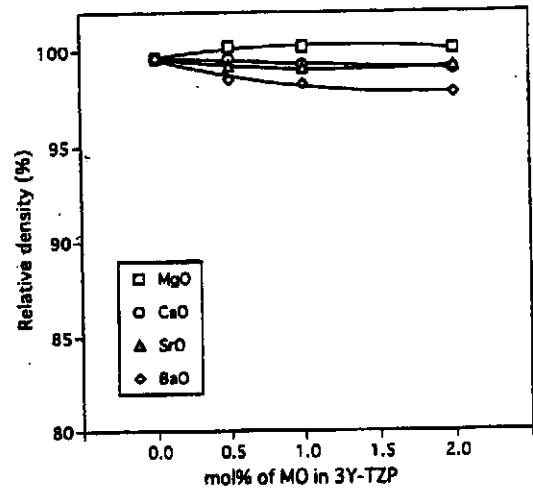


図 5. 3Y-TZP 焼結体密度に対する添加元素の影響

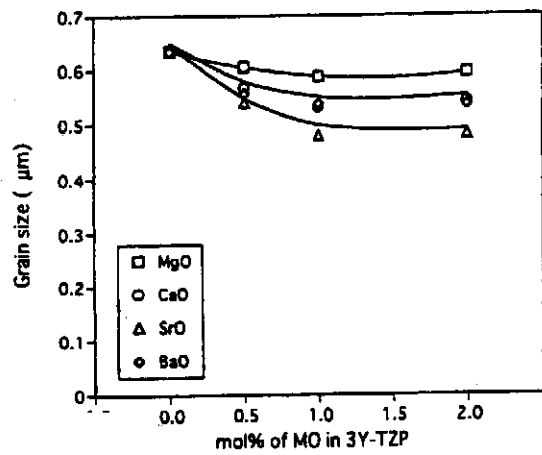


図 7. 3Y-TZP 焼結体結晶粒径に対する添加元素の影響

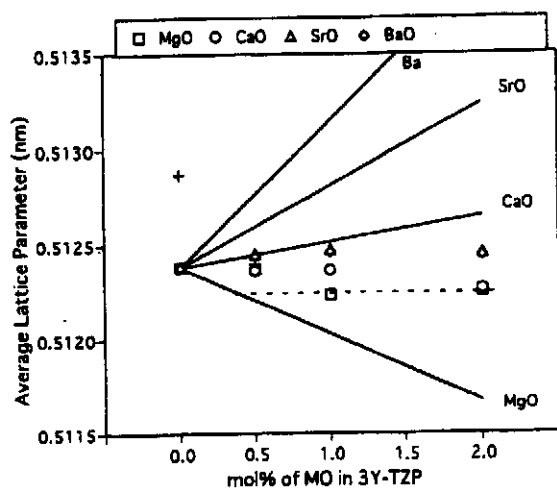


図 8. 3Y-TZP 焼結体格子定数に対する添加元素の影響

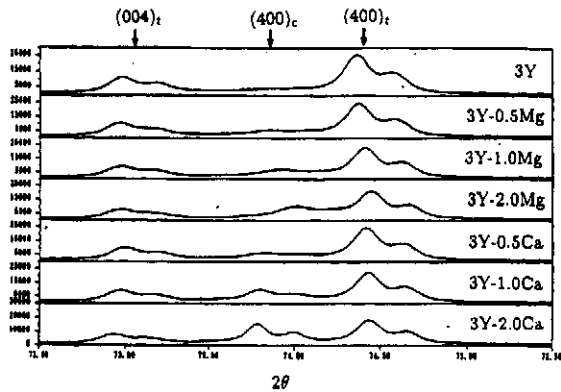


図9. 3Y-TZPにMgOおよびCaOを添加した場合のc相の出現

を図7に示す。微細化効果は $SrO > Ca=Ba > MaO$ の順であるが、その効果はCeOに対する場合と比較して極く僅かである。これはYによってすでに粒成長が抑制されているので、別の元素を添加しても顕著な効果が現れないことを意味する。図8には正方晶相の平均格子定数をプロットしたものであるが、図4と同様にKimらの実験式より予測される値も直線で示してある。MgOは12Ce-TZPの場合と同様にほぼ0.3mol%程度固溶していると見られるが、他の元素は殆ど固溶していないと考えられる。一方、図6のMgOおよびCaO添加試料に見られる粗大粒はX線回折よりc相(立方晶)であることが明らかである。図9に示すように、MgOおよびCaOの添加量の増加と共に(400)_cピークが顕著に増大している。3Y-TZPにおいてもt相とc相が共存する場合、c相粒子は粗大化することはよく知られている⁽⁵⁾。EPMAによる定性分析よりこれらのc相粗大粒にはMgやCaのみならずYも富化していることが観察された。このようにc相粗大粒が存在することは、超塑性変形に不利であるばかりでなく室温における変態硬化機構にも悪影響を及ぼすと考えられる。

4. 結論

12Ce-TZPおよび3Y-TZPの焼結時における粒成長抑制に対する二価添加元素の影響を調べた結果以下の点が明らかになった。

1. Ce-TZPに対しては少量の二価元素は結晶粒の微細化に有効である。特にCaおよびMgOが微細化に効果的であり、CaOを1mol%の添加により結晶粒径は1 μ m程度まで微細化でき、更にHIP等を併用すれば超塑性可能な程度まで微細化が可能である。
2. Ce-TZPに対してMgOおよびCaOはCe-TZPに0.3~0.5mol%固溶するが、SrおよびBaOは殆ど固溶しない。
3. Y-TZPは元もと結晶粒は微細であり、二価元素による微細化の程度は比較的小さい。
4. Y-TZPに対してMgO及びCaOは若干固溶するが、粗大c相粒子を生成するので有効でない。

5. 謝辞

本研究は(財)天田金属加工機械技術振興財団の助成により実施されたもので、支援を頂いた当財団に深く感謝致します。また実験に協力して頂いた岡崎公平君(鳥取大学大学院)に感謝いたします。

参考文献

- 1) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, Adv. Ceram. Mater., 1 (1986) 259-263
- 2) P-L. Chen and I-W. Chen, J. Amer. Ceram. Soc., 79[7] (1996) 1793-800
- 3) R. D. Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751-767
- 4) D-J. Kim, J. Amer. Ceram. Soc. 72[8] (1989) 1415-21
- 5) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, ISIJ Int., 29 (1989) 746-52