

科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年5月29日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560666
 研究課題名（和文） ジルコニアのマルテンサイト変態における結晶学および核生成に関する研究
 研究課題名（英文） On the Crystallography and Nucleation of the Martensitic Transformation in Yttria doped Zirconia
 研究代表者
 早川 元造 (HAYAKAWA MOTOZO)
 鳥取大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号 60093621

研究成果の概要：本研究ではジルコニアのマルテンサイト変態における結晶学および核生成に関する問題を扱った。結晶学に関する研究は現在進行中である。核生成に関する問題の内、核生成サイトの分布密度に関する研究は既に論文（5. 発表論文を参照）が出版されているので、ここでは核生成に及ぼす粒間応力および一軸不可応力の影響に関して述べる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：イットリア添加ジルコニア，マルテンサイト変態，変態温度，結晶粒径依存性，粒界応力，負荷応力

1. 研究開始当初の背景

ジルコニアにおける正方晶相（t相）から単斜晶相（m相）への変態はマルテンサイト変態であり、この変態の応力誘起特性はジルコニア系セラミックスの強靱化に利用されている有用な相変態である。このマルテンサイト変態を有効に利用するには変態に対する相安定性を適切に制御する必要がある。安定性に対する要因として、①安定化添加剤の種類と量、②焼結体の結晶粒径、③試料サイズがあげられる。これらのうち①については安定化剤が母相とマルテンサイト相間の自由エネルギー差を変化させるために起こるものであり、自由エネルギーの測定あるいは第一原理的な計算により理解できる。②に関しては、結晶粒径粗大化に伴い、(1)母相の平均強度が低下するためマルテンサイトの核形成が容易化するという説、(2)核生成の起点となる欠陥サイ

ズがより大きくなるため核生成が容易化するという説、(3)熱膨張係数の結晶方位異方性による内部応力の増加のため核生成が容易化する説等が提唱されているが、いずれについても実験的に十分検証されているわけではない。③に関しては、試料サイズの増大とともに核生成の起点となる欠陥サイズが平均的に増加するためという説が有力であるが、どのような欠陥が核生成の起点となるかについてはいまだ不明である。②および③は共にマルテンサイト変態の核生成機構にかかわるものであり、これらの依存性の原因を解明することにより核生成機構を明らかにできると考えられる。

2. 研究の目的

ジルコニア系セラミックスにおいてマルテンサイト変態開始温度は結晶粒径の粗大化と

もに顕著に上昇することが知られているが、この現象は、結晶粒径粗大化とともに熱膨張係数の異方性による粒界応力が大きくなるためという説が有力である。この説を検証するために、粒界応力の変化のみによる変態温度の変化および一軸圧縮応力負荷による変態温度の変化を測定し、応力が変態に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 熱膨張係数異方性に起因する結晶粒界応力がマルテンサイト変態温度に及ぼす影響の測定

熱膨張係数の異方性による粒間応力は高温状態から徐冷するとその間の拡散クリープにより部分的に緩和される。この現象を利用すれば平均結晶粒径を同一に保ちながら粒間応力が異なる試料を作製することができる。具体的には 1.7mol%Y₂O₃ 含有 ZrO₂ 粉末から直径 700 μ の球状試料を 1450°C×2 h の焼結で多数準備した後、その一部を 1650°C で 0.5 h 保持した後 1000°C まで 40 h 或いは 52 h 掛けて徐冷した後 1000°C から室温まで急冷した試料（徐冷試料）を作製した。また、他の一部は 1650°C で適当時間保持して結晶粒径を調整した後この温度から室温まで急冷した（急冷試料）。なお、1650°C での保持時間は結晶粒径が前述の応力緩和試料の結晶粒径とほぼ等しくなるように複数時間選んだ。

このようにして得られた試料の粒間応力は、Blennedell & Coble (1982) の方法と Swaroop et al. (2005) によるジルコニアの拡散データを用いて計算した結果、室温では徐冷試料では 510MPa、急冷試料では 665MPa と見積もられ、応力差は 150MPa と見積もられた。これらの応力は熱膨張係数の差が最も大きい結晶界面に生じる応力であり、種々の方位を持つ結晶粒からなる現実の多結晶体内では複雑な応力分布が予測される。また、特定の応力成分がマルテンサイト変態誘起を助けるが、多数のマルテンサイト核が存在するので巨視的には最も高い応力が変態温度の上昇に反映されると考える。従って急冷試料の方が徐冷試料よりも変態温度が高くなることが予測される。

(2) 外部付加応力がマルテンサイト変態温度に及ぼす影響の測定

Patel & Cohen (1953) にならって、外部一軸圧縮応力によりマルテンサイト変態温度がどのように変化するかを調べた。試料は 1.6mol%Y₂O₃ 含有 ZrO₂ の粉末の焼結体より切り出した 2×2×4mm の角柱であり、約 500N の死荷重を付加状態で試料温度を室温から液体窒素ガスにより徐々に冷却しながら変態温度を測定し、無付加状態での変態温度と比較した。なお、変態温度は試料に張り付けた熱

電対により変態時の発熱（thermal arrest）の瞬間をモニターすることにより行った

4. 研究成果

図 1 に 1650°C で種々の時間保持した後 1000°C まで急冷した試料と、1650°C から 1000°C まで徐冷した試料の結晶粒径を示す。

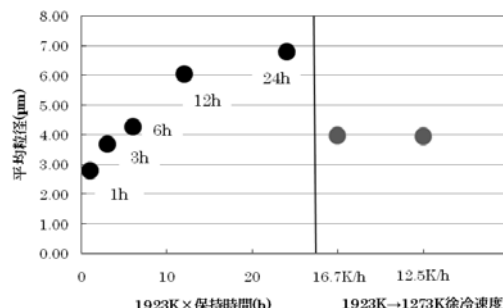


図 1 1650°C において種々の時間保持した後急冷した試料および 1650°C より徐冷した試料の結晶粒径

これより、1650°C で 6h 保持した後急冷した試料と 1650°C より徐冷した試料の結晶粒径はほぼ等しいことが分かる。

図 2 にこれらの試料について Ms 温度を測定した結果を示す。

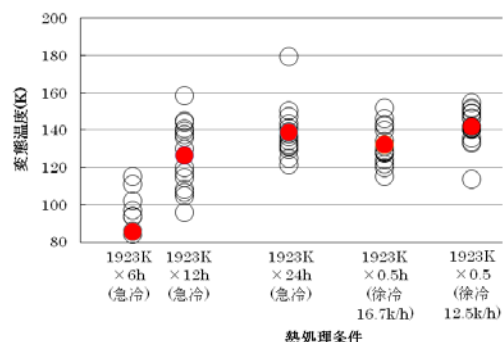


図 2 図 1 に示した急冷および徐冷した試料の Ms 温度

1650°C より急冷した試料において Ms 温度は顕著に結晶粒径に依存することがわかる。また、結晶粒径をほぼ等しく調整した試料において急冷試料と徐冷試料を比較すると、急冷試料の方が徐冷試料よりも明らかに Ms 温度が低いことが、急冷試料の方が徐冷試料よりも熱膨張係数の異方性による内部応力が 150MPa ほど高いにもかかわらず、Ms 温度が低く観察されたことは予想とは異なる結果である。

この原因を探る目的で試料の微小領域分析を行った。図 3-1 および図 3-2 に 1650°C×6h 加熱後急冷した試料と 1650°C から徐冷した試料の EPMA 分析結果を示す。1650°C から急冷試料では Y はほぼ均一に分布しているが、

1650°Cから徐冷した試料ではYが明らかに偏析していることが見られる。従って徐冷試料ではYの偏析によりYが低濃度化した領域が不安定化し、より高い温度でマルテンサイト変態を起こした結果と理解できる。即ち、偏析によるMsの上昇が150MPa程度の応力によるMsの上昇をはるかに凌駕すると考えられる。

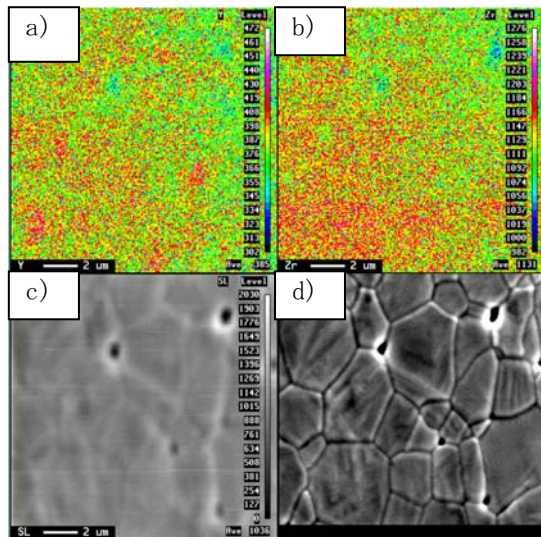


図 3-1 1923K×6h 試料における EPMA 分析結果(a)Y 濃度分布, (b)Zr 濃度分布, (c) 2次電子像, (d)SEM 像

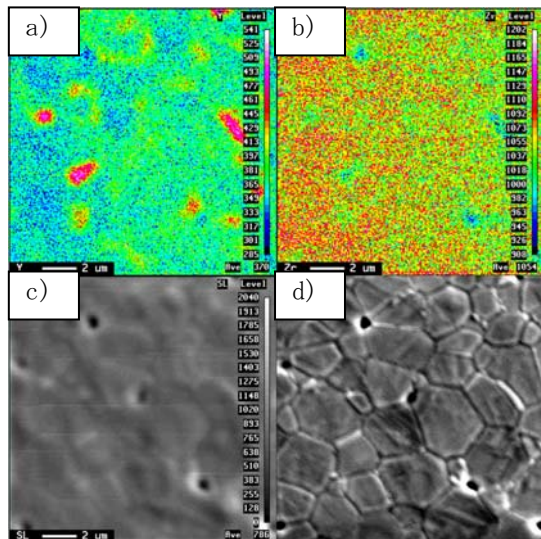


図 3-2 1923Kより16.7K/hで徐冷した試料における EPMA 分析結果(a)Y 濃度分布, (b)Zr 濃度分布, (c) 2次電子像, (d)SEM 像

つぎに、応力によりMs温度がどの程度影響を受けるか評価することとした。Patel & Cohen (1967)によると、Fe-Ni合金のマルテンサイト変態では、マルテンサイト板の変態ひずみはせん断歪み成分が体積膨張より遙かに大きいので一軸圧縮応力によっても変態が

促進することが報告されている。ジルコニアのマルテンサイト変態の歪みもFe-Ni合金とほぼ等しいので、一軸圧縮応力によりMsの上昇が期待できる。

図4に測定結果を示す。

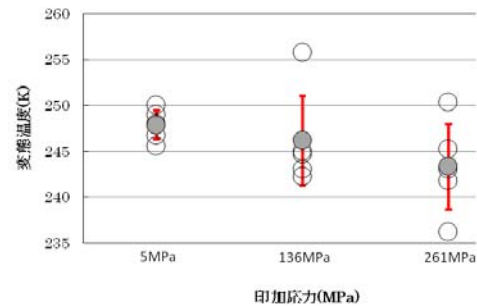


図 4 Ms 温度に対する一軸圧縮応力の影響

この結果より圧縮応力の増加とともにMs温度は減少し、その程度は5°C/250MPaであった。これは、Fe-Niの場合と逆の傾向であり、その変化の割合もFe-Niの場合より1桁小さい。

まとめ

ジルコニアのマルテンサイト変態に及ぼす応力の影響はFe-Niの場合と比較して1桁小さい。ジルコニアのマルテンサイト変態温度の結晶粒径依存性の原因として非等方的熱膨張係数による粒間応力があげられているが、この応力によるMsの変化は僅かであり、実際には粒成長とともに起こるイットリウム等の安定化元素の偏析によるものと考えられる。

参考文献

1. J.E. Blendell & R.L. Coble: J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 174-178.
2. S. Swaroop, M. Kilo, C. Argiririsus, G. Borcharbt, A. Chokshi: Acta Mater. 53 (2005) 4975-4985.
3. J.R. Patel & M. Cohen: Acta Metall. 1 (1953) 531-538.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ① M. Hyakawa, M. Tamaki, S. Hase: Desnity and Characteristics of the Martensite Embryos in Yttria Doped Zirconia, Proc. Martensitic Transformation 2008, Santa Fe, NM, USA (in press), 査読有

- ② Motozo Hayakawa and Masanori Tamaki:

Size-dependence of Martensite Transformation Temperature of Yttria-Doped Zirconia and the Distribution of Nucleation Sites, Materials Transactions, vol. 9, (2008) 1785-1790, 査読有

〔学会発表〕(計3件)

①音田哲彦, 岩垣周平, 早川元造: セリア添加ジルコニアマルテンサイトの組織と結晶方位, 日本金属学会, 2008年9月25日, 熊本大学(熊本)

②赤尾尚洋, 妹尾正輝, 江川雅之, 早川元造: Ce(III)を含む正方晶ジルコニア多結晶体の結晶構造と相安定度, 日本金属学会, 2008年9月25日, 熊本大学(熊本)

③長谷真一, 角高太郎, 早川元造: イットリア天下ジルコニアのマルテンサイト変態に及ぼす熱膨張異方性による応力の影響, 日本金属学会, 2008年8月7日, 高知工科大学(高知)

〔図書〕(計 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

なし

○取得状況(計 件)

なし

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川 元造 (HAYAKAWA MOTOZO)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60093621

(2) 研究分担者

音田哲彦 (ONDA TETSUHIKO)

鳥取大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 80273879

赤尾尚洋 (AKAO TAKAHIRO)

鳥取大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70335503

(3) 連携研究者

なし