

学 位 論 文 題 名

Zirconia Ceramics Toughening Associated with Stress Induced Transformation and Introduction of Weak Interface

（応力誘起変態および弱界面接合層の導入による
ジルコニアセラミックスの強靱化）

学位論文内容の要旨

セラミックス材料の実用化にはその強靱化が不可欠である。強靱化にはセラミックス自体の特性向上と複合構造化の2つのアプローチがある。本研究でははじめにジルコニア系セラミックス材料の強靱化を目的とし、強靱化発現のもとであるマルテンサイト変態の詳細を解明するため、これまで明確になっていない形状記憶サイクル条件下、および高応力-高温条件下でのマルテンサイト変態挙動について研究した。次に高温での強靱化を目的とし、弱い接合界面相として CePO_4 相を導入したジルコニア系積層構造体の作成を行い、その最適特性を得るための作成手法、および導入した弱い接合界面層の複合体の機械特性に及ぼす影響について検討した。本論文は全7章で構成されている。

第1章は序論であり、ジルコニア系セラミックスの破壊と強靱化に関する基本概念、本研究の目的であるジルコニア系セラミックスの強靱化機構、特に本研究が目指すマルテンサイト変態を利用した強靱化機構、および高温での強靱化を目的とした弱い接合界面相の導入による複合構造化と強化機構について紹介した。

第2章では、12%CeO-TZPセラミックにおける正方晶（Tetragonal）と単斜晶（monoclinic）の変態特性に関して、応力誘起マルテンサイト変態に及ぼす温度の影響と、負荷サイクル数に伴って増加する残留単斜晶相が変態に及ぼす影響を明らかにするため、形状記憶サイクル下での熱-機械特性について研究した。

12Ce-TZPセラミックの塑性変形における降伏応力は正の温度依存性を示す。これは、高温ほどマルテンサイト変態に必要な応力が増大することに起因する。可逆変態サイクル数に対応して残留弾性エネルギーと欠陥蓄積が増大し、それにより逆変態温度 A_s は上昇するが降伏応力は減少する。また、ストローク制御下での熱機械試験において、大きな塑性変形が得られたが、これはセラミックス中の転位の発生によることを明らかにした。

第3章においては、これまで明確になっていない高応力-高温下でのジルコニアの変態挙動を検討するため、ジルコニアの摩擦、磨耗試験をおこないその特性の評価を行った。摩擦過程において、ジルコニアに大きな圧縮応力が生じているにもかかわらず、ジルコニアの滑走磨耗面で正方晶-単斜晶の変態は観察されなかった。こ

れは、摩擦過程で発生する高温のため、応力誘起マルテンサイト変態が阻害されたものと考えられた。このことは、高温での強靱化を目的とする場合、応力誘起マルテンサイト変態による高靱性化は期待できず、別の強化機構、例えば、複合化による強化などについて研究する必要があることを示唆している。

第4章では前章の結果に基づき、弱い接合界面相をセラミックス界面に導入して強化する方法を研究するため、まず、均一微細粒子径を持つ CePO_4 粉を合成する方法について検討を行った。硝酸セリウムと燐酸溶液との反応により、六方晶構造をもつコロイド状の水酸化 CePO_4 粒子が得られることを明らかにした。一方、アルカリ燐酸と $\text{Ce}(\text{O}i\text{Bu})_3$ の反応を用いるとアモルファス構造をもつ CePO_4 粉が得られた。加熱により六方晶構造の水酸化 CePO_4 粒子は形態の変化を伴いながら CePO_4 相(mozanite)へと変化した。一方、アモルファス構造の CePO_4 粉は中間相を経ることなく、直接mozanite相へと変化した。以上から、被覆プロセスおよび加熱条件を選択すれば、セラミック表面に適切な組織をもつ CePO_4 粒子を付着させ、目的とする弱い界面を形成可能であることが示された。

第5章では得られた CePO_4 粒子を Al_2O_3 短繊維表面に適切な接合特性をもつ界面相を効果的に被覆する方法について検討を行った。 Al_2O_3 表面をPAA-Naで化学的に前処理して付着性を改善し、これと不均一凝集法を組み合わせることにより、針状 Al_2O_3 繊維に CePO_4 をマクロ的にほぼ均一に被覆する手法を確立した。

第6章では弱い界面相として CePO_4 を導入したY-TZPおよびY-ZTP/ Al_2O_3 の積層セラミック複合材を作成し、4点曲げ試験を行った。Y-TZPとY-ZTP/ Al_2O_3 の積層セラミック複合材のいずれにおいても、高温において界面相は化学的に安定であった。 CePO_4 相からY-ZTPや Al_2O_3 母材へクラックが到達したとき、Y-ZTP/ CePO_4 および Al_2O_3 / CePO_4 界面において、 CePO_4 は適切な破断強度を持ち、セラミックス界面で破断剥離することによって破壊エネルギーを吸収する。その結果として、複合材の破断仕事や強靱度はそれぞれの単体セラミックスに比べて大きくなった。また、破壊は接合界面層での破壊と界面剥離により段階的に進行し、致命的な破断挙動は示さなかった。すなわち、接合層の破断と界面剥離により、セラミックス総体としての破壊靱性は向上することが期待される。さらに、薄い CePO_4 層を持つY-ZTP/ CePO_4 積層コンポジットにおいて、曲げ強度とヤング率は CePO_4 層の厚さが減少するにともない増加した。しかし、発生したクラックは母材を貫通し致命的な破断を生じた。これらの結果から、積層複合材では中間接合層の厚さが重要であり、その調節により適切な機械特性を得ることができることが示された。

第7章では本研究の総括を行った。本研究において脆性材料の機械特性を向上させるにはミクロ構造の調整が必要であり、特に積層構造体においては接合界面層の制御が重要であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 教 授 高 橋 平七郎

学 位 論 文 題 名

Zirconia Ceramics Toughening Associated with Stress Induced Transformation and Introduction of Weak Interface

(応力誘起変態および弱界面接合層の導入による
ジルコニアセラミックスの強靱化)

近年、ジルコニア系セラミックスの靱性を改善する研究が精力的に行われている。本論文では、その基礎として、応力誘起変態－加熱回復サイクル条件下や摩耗試験条件下におけるマルテンサイト変態挙動を明らかにした。さらに高温における靱性の強化をはかり、弱い接合界面相として CePO_4 相を導入した積層複合体を作製するための方法、および CePO_4 相の導入が複合体の機械特性に及ぼす影響について研究した。

本論文は7章から構成されており、その成果は以下のように要約できる。

第1章は序論であり、ジルコニア系セラミックスのマルテンサイト変態を利用した強靱化機構、および弱い接合界面相の導入による強靱化機構に関するこれまでの研究を概括し本研究の目的について述べた。

第2章では、12%CeO-正方晶型ジルコニア多結晶(TZP)セラミックスにおいて、形状記憶効果として知られる正方晶から単斜晶への応力誘起マルテンサイト変態とその加熱による逆変態現象に及ぼす負荷－回復サイクル数や加熱温度の影響について研究した結果について述べた。

12Ce-TZPセラミックスでは、高温ほどマルテンサイト変態に必要な応力が增大することから、降伏応力が正の温度依存性を示すことを明らかにした。さらに、負荷－加熱回復の可逆変態サイクル数が増加するに伴い、残留単斜晶量が増加して残留弾性エネルギーと欠陥蓄積が増大し、逆変態温度の上昇と降伏応力の減少を招くことを見いだした。また、ストローク制御下での熱機械試験において得られる大きな塑性変形が転位の発生に起因することを明らかにした。

第3章では、高応力-高温下におけるジルコニアセラミックスの変態挙動を検討するため、磨耗試験を行った結果について述べた。

磨耗過程において、ジルコニアセラミックス表面に大きな圧縮応力が働いている

にもかかわらず、滑走磨耗面で正方晶－単斜晶変態は観察されない事実を見いだした。これは、摩耗過程で発生する高温のため、応力誘起マルテンサイト変態が阻害されたものであり、高温での強靱化を目的とする場合、応力誘起マルテンサイト変態による効果は期待できないことを明確にした。

第4章では、高温においてジルコニアセラミックスを強靱化することを目的に、弱い接合界面相をセラミックス界面に形成するため、均一微細粒子径を持つ CePO_4 粉を合成する方法について研究した。

硝酸セリウムとリン酸溶液を反応させると、六方晶構造をもつコロイド状の水酸化 CePO_4 粒子が得られ、これを加熱すると中間層を経て CePO_4 相に変化した。一方、アルカリリン酸と $\text{Ce}(\text{O}i\text{Bu})_3$ の反応を用いるとアモルファス構造をもつ CePO_4 粉が得られ、加熱により直接 CePO_4 相へと変化した。以上から、目的とする弱い界面を形成するのに最適な CePO_4 粒子を合成する方法の開発に成功した。

第5章では、前章で得られた CePO_4 粒子からなる接合界面相を効果的に作製する方法について研究した結果を述べた。

Al_2O_3 短繊維の表面をPAA-Naで化学的に前処理して付着性を改善し、これと不均一凝集法を組み合わせることにより、 CePO_4 相を均一に被覆することに成功した。

第6章では、弱い接合界面相として CePO_4 相を導入したY-TZPおよびY-TZP/ Al_2O_3 の積層セラミックス複合材を作製し、機械的性質を研究した結果について述べた。

Y-TZP/ CePO_4 および Al_2O_3 / CePO_4 の両積層複合材とも、高温において接合界面相は化学的に安定であった。 CePO_4 相はY-TZPや Al_2O_3 母材に対し適切な破断強度を持ち、 CePO_4 相から母材へクラックが到達したとき、界面で破断剥離することによって破壊エネルギーを吸収する。その結果として、複合材の破断仕事や靱性はそれぞれの単体セラミックスに比べて大きく向上した。また、破壊は接合界面層の破壊と界面剥離が段階的に進行し、致命的な破断挙動は示さなかった。しかし、 CePO_4 相を薄くすると強度は増加するが、発生したクラックが母材を貫通して致命的な破断を生じた。これらより、適切な機械特性を得るにはセラミックスの接合界面相厚さを調整することが重要であることを明らかにした。

第7章は本研究の総括である。

これを要するに、著者は、ジルコニア系セラミックスを強靱化する方途について研究し、応力誘起変態の応用および弱い接合界面相導入の有効性を明らかにしたものであり、材料工学に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。