

氏 名	は せ がわ ひで お 長 谷 川 英 雄
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 7 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 42 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	ジルコニア基セラミックスの表面加工相に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 及川 洪 東北大学教授 小幡 充男

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

本章では、ジルコニア基セラミックスの工業材料としての発展経過を概観し、機械構造用材料への応用に関する現状とその検討課題について指摘し、本研究の目的と意義を述べている。

ジルコニア基セラミックスの強靱性発現が正方晶（T相）から単斜晶（M相）への応力誘起相変態と深く関係していることが指摘されて以来、焼結体内部での応力下における組織ならびに構造変化には多くの関心が集まり、機械的特性が主にこの観点から検討されてきた。これに対して、焼結体表面での応力作用による構造変化については明らかにされていなかった。ジルコニア基セラミックスの摺動機械部品を初めとする多くの製品への適用化が進んでいる現状において、加工表面層の性状解明は重要な研究課題になっている。

本研究は、このような背景のもとに、先ず応力を受けたジルコニア基セラミックスの表面に生じる加工相およびその機械的特性への影響を明らかにすることを目的として実施された。

第 2 章 窒素イオン注入による安定化ジルコニア多結晶体表面での加工相生成

ジルコニア基セラミックス表面に機械加工またはイオン注入を手段として応力を作用させると、表面に新しい結晶相（表面加工相）が生成することが本研究で初めて見いだされた。本章では、その相の結晶構造を先ず明らかにするため、初めに、イオン注入法によって生成した結晶性の優れた加工相について解析した。ジルコニア基セラミックスとしては、立方晶（C相）のみからなる最も

解析の容易な F S Z (Fully Stabilized Zirconia, 安定化ジルコニア) 多結晶体を選び、注入イオン種としては最も結晶性の良い加工相を生成した窒素イオンを用いた。X線回折法によって結晶構造を調べた結果、イオン注入表面層に生成した加工相は、図1に示すように、菱面体晶構造を有する結晶相 (R相) であることがわかった。加工によるR相の生成はこれまでに報告されていなかったため、本研究では格子定数のみならず格子面間隔ならびに回折線相対強度を計算によって求め、R相ジルコニアに関する結晶学的データ明らかにした。その結果は、J C P D S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card No.37-1307に登録されている。

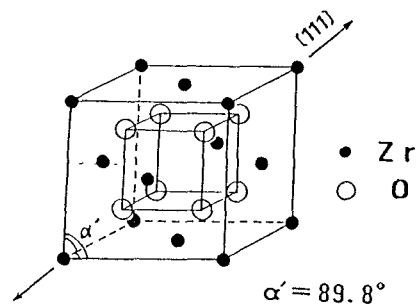


図1 R相ジルコニアの結晶構造

本章では、さらにイオン注入によるR相の生成が照射損傷導入に基づく歪応力に起因した応力誘起相変態によるものであることを述べ、これがC相ジルコニアの著しい弾性異方性から生じていることを指摘した。さらに、このR相は応力を受けた表面でのみ存在 (深さ約 $1\ \mu\text{m}$ 以内) し、応力緩和を伴うような熱処理を施すと元のC相に逆変態して消滅することから、応力存在のもとでのみ存在し得る準安定相であることを明らかにした。

第3章 窒素イオン注入による安定化ジルコニア単結晶表面での加工相生成

本章では第2章で指摘したR相生成に及ぼす照射損傷に基づく歪応力の影響を明らかにするため、F S Z 単結晶を用いて、単結晶にのみ特有のチャネリング効果を利用して測定できるラザフォード後方散乱・チャネリングスペクトルの解析から注入表面層の結晶性の程度を評価した。すなわち、窒素イオンの注入量を変えることによって、注入表面層の照射損傷の程度を変え、R相生成と照射損傷との関係から、R相生成のための臨界の損傷レベルを明らかにした。その結果、R相生成のための臨界の変位原子濃度比は約 1.4×10^{-3} (400keVN*イオン, 約110kの場合)、R相生成層の最大厚さは注入イオンの平均飛程の約3倍ならびに臨界損傷レベルを越える層の厚さの約2倍に相当する約 $1.2\ \mu\text{m}$ に達していることを明らかにした。また、注入表面層には圧縮残留応力が生じていることを板状試料へのイオン注入に伴うたわみ量測定から実験的に確認し、これによって硬さは約30%、破壊靱性値は約40%、曲げ強度は約60%増大することを明らかにし、表面層でのR相生成がジルコニア基セラミックスの機械的特性を向上させ、イオン注入が表面強化のための有効な手段のひとつであることを示した。

第4章 研削加工による安定化ジルコニアおよび部分安定化ジルコニア多結晶体表面での加工相生成

C単相からなるF S Zにイオン注入を介して応力を作用させると、ジルコニア基セラミックスで

は従来知られていなかったR相が表面に生成し、その際に発生する圧縮残留応力がF S Zの機械的特性を著しく向上させることを前章までに述べた。このC相からR相への変態が応力作用に基づくものであるならば、特に応力負荷手段を選ばなくても、それは広く認められるはずである。本章では、イオン注入以外の手段として、研削加工を利用した機械的な応力を手段とした場合についてのC相からR相への変態について検討した。試料には、第2章で用いたと同種類のF S ZならびにC相を主相としたP S Z (Partially Stabilized Zirconia, 部分安定化ジルコニア)の両焼結体を用い、表面にSiC研磨紙による手動研削加工を施した。その結果、結晶性の点ではイオン注入法によるものより劣るものの、加工表面層にはやはりR相が生成していることがX線回折から見い出され、R相生成が応力負荷手段の如何を問わず加工表面層で普遍的に見られる現象であることを明らかにした。なお、このR相もまた熱処理によって消滅すること、研削加工の際に生じた微粉からは検出されないことから、R相の生成ならびに維持には応力の存在が必要不可欠であり、イオン注入表面層に生成したR相と同様、応力存在のもとでのみ存在し得る準安定相であることを再確認した。なお、P S Zに手動研削加工を施した場合、曲げ強度は20%以上、見掛けの破壊靱性値は200~300%増大することを確認し、研削加工処理が表面強化の有効な手段であることを明らかにした。

第5章 研削加工による正方晶ジルコニア多結晶体表面での加工相生成

前章まではC相のみからなるF S ZおよびC相を主相としたP S Zを対象として、加工表面層に生じるC相からR相への変態について明らかにした。本章では、ジルコニア基セラミックスの中で最も機械的特性が優れ、現在、機械構造用材料として注目されているT Z P (Tetragonal Zirconia Polycrystals, 正方晶ジルコニア多結晶体)を対象として、研削加工を施した場合の加工表面層について解析した。その結果、表面ではやはりR相が生成することが見い出された。T相がC相の場合と同様、応力の作用でR相に変態するのは、結晶構造的にみてT相とC相が極めて類似しており、T相がC相の有する弾性異方性を引き継いで同様なR相生成機構が働くためであることを考察した。なお、T Z Pの場合には加工表面層にR相が生成するだけでなく、若干のM相の生成ならびにT相の $a \rightleftharpoons c$ 軸変換に基いた強弾性発現によるT相自身の結晶配向が同時に生じることを指摘した。特に後者に関しては、一軸方向研削加工によりT相の(001)面が研削加工面に対して単に平行に配向するだけでなく、[110]軸もまた研削加工方向に揃った(001)[110]集合組織が形成されることをX線極点図解析から明らかにし、T相ジルコニアの特異な弾性的性質ならびに原子間結合様式の観点から集合組織の形成機構を推察した。

第6章 表面改質によるジルコニア基セラミックスの強度向上

T Z Pの加工表面層にはR相ならびに若干のM相が生成することを前章で述べたが、これら両相はいずれも母相のT相に比べて大きな格子体積を有するため、加工表面層には圧縮残留応力が生じることが予想される。このような圧縮応力層の形成は、一般に引張強度に劣るセラミックスにとっては表面を改質し、機械的特性を向上させるものと期待される。そこで、本章では、前章で用いたと同様のT Z Pを用いて、手動研削加工だけでなく、工業的に重要な機械研削加工およびショット

ピーニング加工を施した際に導入される圧縮残留応力をX線応力測定から求め、機械的特性に及ぼす影響について検討した。その結果、圧縮残留応力を用いる砥粒の大きさに依存し、砥粒が大きくなるほど一般に増大すること(最大約1 GPa)、また圧縮残留応力の増加に伴って機械的特性は向上し、曲げ強度は最大約30%、見掛けの破壊靱性値は200~300%増加することが明らかとなった。

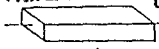
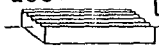
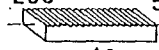
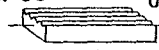

本章では、さらに、一軸方向に機械研削加工した場合には、圧縮残留応力ならびに曲げ強度に加工方向依存性が見られ、表1に一例(ダイヤモンド砥石研削加工; #200, 80)として示すように、加工平行方向よりも加工垂直方向に圧縮残留応力が1.5~2.5倍多く導入

され、これによって曲げ強度も影響を受け、曲げモーメント軸に対して垂直方向に加工して測定した強度の方が平行方向よりも上回ることを示した。これらの知見はジルコニア基セラミックの強度を考える場合、切り欠き効果による強度低下よりも、むしろ圧縮残留応力の寄与の方が大きいことを初めて示したものである。なお、本章では、加工表面層に圧縮残留応力導入を伴うR相の形成がジルコニア基セラミックの機械的特性の向上に重要な役割を演じ、表面機械加工処理が単なる加工手段としてだけでなく、イオン注入の場合と同様にこの相形成を目的とした有効な強化手段になり得ることを述べた。最後に、圧縮残留応力の加工方向依存性を利用することによるTZPのある特定方向の強化の可能性についてその考え方を提示した。

第7章 総括

本章では本研究で得られた主要な結果を要約して示した。

表1 圧縮残留応力 σ_r および曲げ強度 σ_b の加工方向依存性

表面粗さ R max (μm)	(MPa)	
	σ_r	σ_b
未加工 0.6 	15	846
#200 0.5 	161	968
#200 5.1 	387	1145
#80 0.7 	565	1050
#80 7.0 	894	1103

審査結果の要旨

セラミックスの機械的性質は表面状態に著しく依存することが知られている。曲げ強度および破壊靱性に優れたジルコニア基セラミックスの応用に際しても応力を受けた表面層の性状を解明することは重要な課題である。本論文はジルコニア基セラミックスの表面層では応力によって従来確認されていなかった菱面体晶（R相）が生成されることを見いだすとともに、そのR相と機械的性質との関係を検討したもので、全編7章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、安定化ジルコニア焼結体の表面層に窒素イオン注入法によって結晶性に優れたR相を生成させて、その結晶構造を同定することに成功している。さらにR相は応力拘束のもとでのみ存在し得る準安定相であることを明らかにしている。

第3章では、安定化ジルコニアの単結晶を用いて、R相の生成と窒素イオン注入量との関係を求め、R相の生成に及ぼす照射による応力の影響を明らかにしている。さらにR相の生成が格子膨張を伴うことから表面に圧縮残留応力が発生し、強靱性が向上することを見いだしている。

第4章では、研削加工を施した場合のR相の生成について、部分安定化ジルコニアの焼結体を用いて検討し、加工表面層におけるR相の生成を確認している。

第5章では、ジルコニア基セラミックスの中で最も機械的性質に優れている正方晶ジルコニア焼結体においても、研削加工によってR相が生成することを述べるとともに、一軸方向研削加工において正方晶の(001)[100]集合組織が形成することを見いだしている。

第6章では、正方晶ジルコニア焼結体の機械的性質は研削およびショットピーニング加工によって向上し、曲げ強度は約30%、破壊靱性値は約200%増加することを示し、強靱性の向上に及ぼすR相の生成による圧縮残留応力の効果が加工に伴う切り欠き効果による低下よりも大きいことを指摘している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、ジルコニア基セラミックスにおいて応力によって表面層にR相が生成することを見だし、R相によって形成される圧縮残留応力が本系セラミックスの強靱性を著しく向上させることを明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。