

ナノ複合化セラミックスの強靱性メカニズム

High-toughness Mechanism of Nano-composite Ceramic Material

栗副 直樹* ・ 山田 清高** ・ 末廣 康彦* ・ 中西 秀雄* ・ 名和 正弘**
Naoki Kurizoe Kiyotaka Yamada Yasuhiko Suehiro Hideo Nakanishi Masahiro Nawa

セリア系ジルコニア粒子とアルミナ粒子のナノ複合化セラミックスは、イットリア系ジルコニアセラミックスと比較して約2倍の強靱性と、水熱環境下でも劣化しない優れた特性を有することを SEVNB法で確認した。さらに、マイクロ XRD とラマン分光分析により靱性試験片の破断面を結晶構造解析した結果、正方晶から単斜晶へ著しく応力誘起変態しており、この結晶構造変化が強靱性に寄与していることを解明した。

このセラミックスは、各結晶粒内で相互にナノサイズの粒子を分散させた双方向ナノ複合化したもの（製品名「NANOZR」）である。従来のセラミックス材料はもろくて構造強度が要求される用途への使用は限定されるが、「NANOZR」は優れた靱性を活用して各種摺動部材などの産業機械部品や、歯科材料および人工関節等の生体材料への適用が期待される。

By the SEVNB method, it is confirmed that nano-composite ceramics consisting of zirconia/alumina nanocomposite are approx. twice as tough as yttria stabilized zirconia ceramics and has excellent characteristics that no deterioration after autoclaving at 134°C and 0.2 MPa for 5h. In addition, a crystalline structure analysis of the toughness-test-fractured surface using micro-XRD and Raman spectrometry has shown a substantial transformation caused by stress, from a tetragonal to a monoclinic system, which indicates that the changed crystalline structure contributes to the improved toughness.

This ceramic material has an interpenetrated intragranular nanocomposite in which nano-sized grain are dispersed in each crystal (Product name: "NANOZR"). Although conventional ceramic materials are brittle, which limits their use in applications requiring structural strength, NANOZR can be used in a wide range of applications, including sliding components for industrial machines and biomaterials such as dental materials and artificial joints.

1. ま え が き

ジルコニア系セラミックスは、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの優れた特徴から、電子部品や粉碎用メディア、メカニカルシール、刃物などの材料として応用が進むとともに、高精度な光コネクタ用フェルル等の光学材料、医療用途における人工関節等の生体材料、省エネルギーや環境負荷低減への要請を背景としたエネルギー変換材料、自動車の排ガスを浄化する触媒単体などの環境浄化材料へと多面的な展開をみせている。しかし、幅広い分野で汎用的に使用されている金属材料と比較してセラミックスは脆性材料であるため、耐衝撃性が求められる部材としての使用には適さず、限定環境下において使用されているのが現状である。

脆性を評価するパラメータとして破壊靱性があり、セラミックス材料のなかでもっとも破壊靱性が高いものの一つとしてイットリアを安定化材として用いた正方晶ジルコニア（以下、Y-TZP と記す）が挙げられる^{1), 2)}。Y-TZP の靱性値が高い理由は、破壊の原因となる亀裂などが生じるとその部分の結晶構造が正方晶から単斜晶へと応力誘起相変態し^{3), 4)}、この結晶構造の変化に伴って4%の体積膨張が生じることが亀裂の進行を妨げているものと考えられる（図1）。しかし、Y-TZP はセラミックス材料として一般的な化学的耐久性を示すが、水熱環境下では表面の結晶構造が正方晶から単斜晶へと相変態するため低温劣化してしまうことも知られており、この相変態は強度の劣化を引き起こす原因の一つとして考えられている。

* 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department

** 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

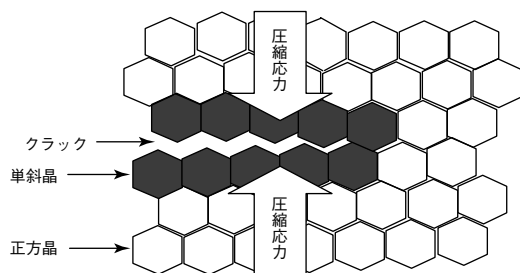


図1 結晶相転位によるクラック進行の抑制

図2に示すように、 ZrO_2 は亀裂先端において H_2O と加水分解反応が進行し、 Zr-O-Zr 結合が破壊されて亀裂が生じるため、水分存在下では低温でも相変態が進行すると報告されている^{5), 6)}。筆者らはこれまでの研究により、Y-TZPの低温劣化が焼結温度によって大きく影響されることを確認している。図3に各温度で2時間焼結したY-TZPの水熱試験の結果を示す。なお水熱試験の条件は、134℃で0.2 MPaの雰囲気とした。Y-TZPは焼成温度が1350℃以下では優れた水熱特性を示すが、これ以上の温度では大きな低温劣化を示すようになる。その理由として、高温になると粒子径が増大したり結晶構造が正方晶から立方晶に変化するため、正方晶中のイットリアの減少が影響していると推測しているが、不明な点が多く、結論を導くに至っていない。

一方、筆者らは、イットリア系ジルコニアの欠点を克服するため、水熱特性に優れたセリアを安定化材として用いたセリア系ジルコニア粒子（以下、Ce-TZPと記す）とアルミナ粒子の複合体の材料研究を進め、双方向ナノ複合体を構築し（図4）、ナノ複合化セラミックス（製品名「NANOZR」）を開発した。「NANOZR」の特性については、IF法評価での優れた靱性値およびY-TZPと同等の強度を有していることを報告している^{7), 8), 9)}。

本稿では「NANOZR」の表面構造観察、SEVNB法による水熱処理後の靱性値評価、および破断試験片の結晶構造解析から、その優れた靱性を発現するメカニズムを明らかにしたので報告する。なお比較サンプルとしては、1350℃、2時間の焼成で得られた水熱特性に優れるY-TZPを用いた。

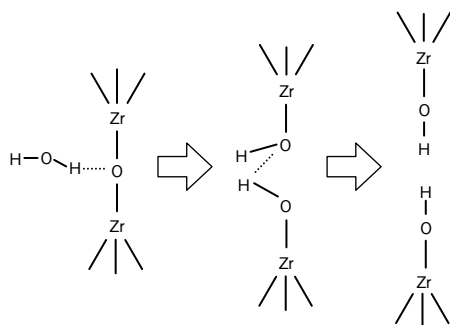


図2 亀裂先端でのジルコニアの加水分解模式図

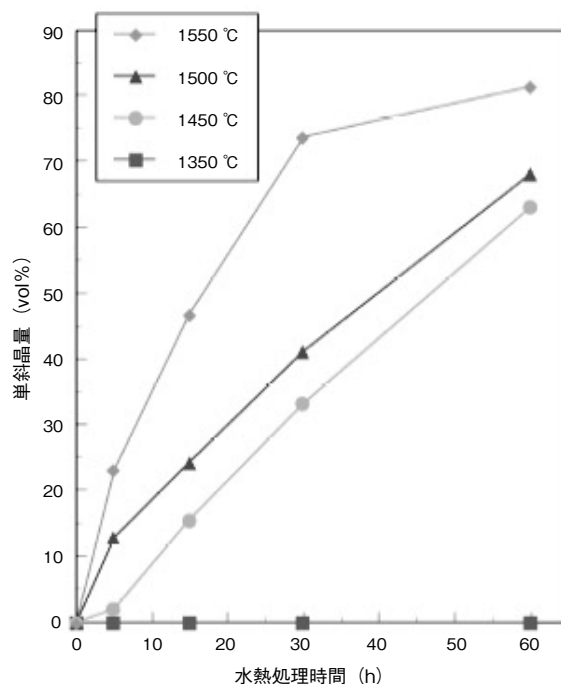


図3 水熱試験後の単斜晶率 (Y-TZP)

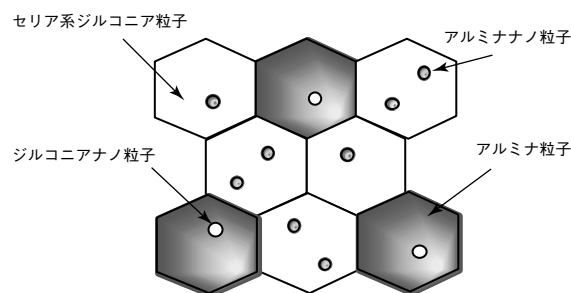


図4 ナノジルコニアの構造模式図

2. 複合化構造観察と物理的特性

2.1 FE-SEMによる表面構造の観察

図5にFE-SEMで撮影したY-TZPとナノジルコニアの表面構造の写真を示す。得られたSEM画像からlineal intercept method¹⁰⁾を用いて粒子径を算出した。Y-TZPは均一な粒子から成り、平均粒子径は $0.32 \pm 0.10 \mu\text{m}$ であった（図5(a)）。「NANOZR」は、マトリックスである CeO_2 安定化TZP（白い粒子）と、 Al_2O_3 （黒い粒子）から構成されており、Ce-TZPと Al_2O_3 の平均粒子径はそれぞれ $0.59 \pm 0.09 \mu\text{m}$ と $0.42 \pm 0.08 \mu\text{m}$ であった（図5(b)）。また「NANOZR」では、 ZrO_2 粒子内に Al_2O_3 粒子が取り込まれ、逆に Al_2O_3 粒子内に ZrO_2 粒子が取り込まれている様子が認められ（矢印はナノ粒子）、双方向ナノ複合化構造が確認できた。

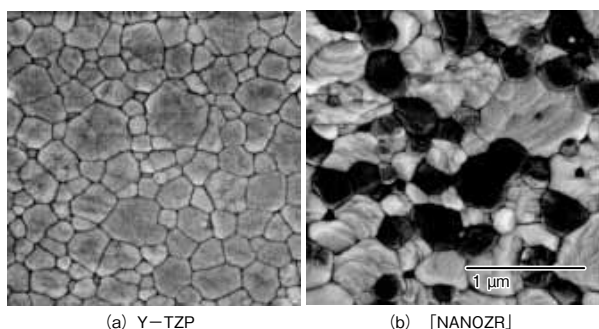


図5 Y-TZPとナノジルコニアのSEM写真

2.2 SEVNB法による靱性値評価結果

SEVNB 法による評価は、ISO6872¹¹⁾ に基づいて実施した。曲げ試験片は、 $3.0 \times 4.0 \times 40.0$ mm の試料を作製し、長手方向の中央で面に対して垂直に、深さ 1.5 mm、底半径 10 μm のノッチを設けたものを使用した (図 6)。図 7 に測定 の概略を示す。なお測定治具のクロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。また水熱試験の条件は、ISO13356¹²⁾ に基づき 134 $^{\circ}\text{C}$ 、0.2 MPa で 5 時間とした。破壊靱性値 (K_{IC}) は、以下に示す計算式を用いて 3 点曲げ試験の結果から算出した。

$$K_{\text{IC}} = \frac{F}{b\sqrt{w}} \cdot \frac{S}{w} \cdot \frac{3\sqrt{a}}{2(1-a)^{1.5}} Y \quad (1)$$

$$Y = 1.9472 - 5.0247a + 11.8954a^2 - 18.0635a^3 + 14.5986a^4 - 4.6896$$

F: 破壊加重 (MN)

S: 3 点曲げ試験支点間距離 (16.0 mm)

w: 試料厚み (4.0 mm)

a: 平均ノッチ深さ (1.5 mm)

α : 相対 V ノッチ深さ ($\alpha = a/w$)

Y: 応力拡大係数

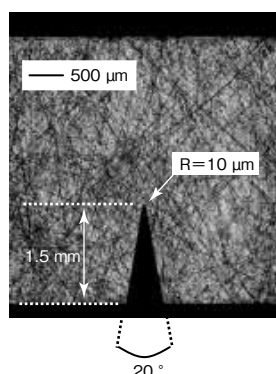


図6 SEVNB法サンプルのノッチ形状

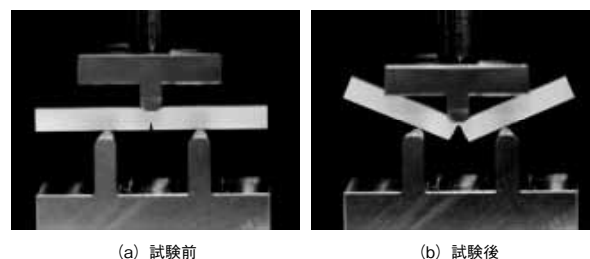


図7 SEVNB法の概略

図 8 に、水熱試験前後の破壊靱性値のワイブルプロットを示す。縦軸は破壊確率を示す。また表 1 に、破壊靱性値のワイブルプロットを示す。

「NANOZR」の靱性値は水熱試験前後でワイブル分布に目立った変化は認められないが、Y-TZP は水熱試験後にわずかに分布が低下している。その平均破壊靱性値は、6.31 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から 5.79 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ へと有意に低下している ($p < 0.01$)。一方、「NANOZR」の平均破壊靱性値は、11.03 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ のままで変化は認められない ($p > 0.1$)。「NANOZR」は Y-TZP と比較して破壊靱性値が 1.75 ~ 1.91 倍大きく、水熱環境下においても低温劣化を起こさないことが確認できる。

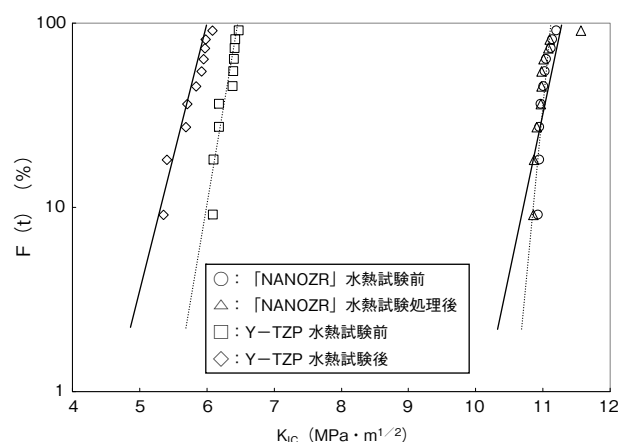


図8 破壊靱性値のワイブルプロット

表1 破壊靱性値のワイブル分析結果

材料	水熱試験	平均 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	ワイブル 係数	t (0.05) ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
Y-TZP	前	6.31	35.1	5.87
	後	5.79	23.1	5.20
「NANOZR」	前	11.03	86.5	10.70
	後	11.03	31.5	10.10

3. 結晶構造解析

3.1 マイクロXRDによる結晶構造解析

2.2 節での SEVNB 法による靱性値評価を行った試料の破断面と表面の結晶構造を、微小部 X 線回折分析装

置（XRD RINT-RAPID，リガク社製）を用いて測定分析した。分析箇所は，図9（a）に示す表面および破断面の300 μm 角の部位である。なお，単斜晶量は虎谷らの式¹³⁾から算出した。図10に，Y-TZPと「NANOZR」の表面と破断面のマイクロXRDパターンを示す。横軸はX線の入射角，縦軸はX線の回折強度を示す。○は正方晶，●は単斜晶のピークとして帰属している。

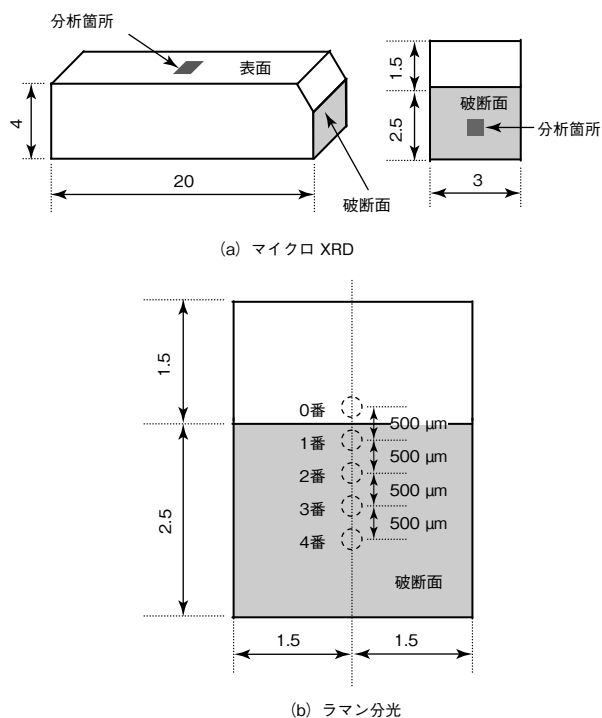


図9 測定分析箇所

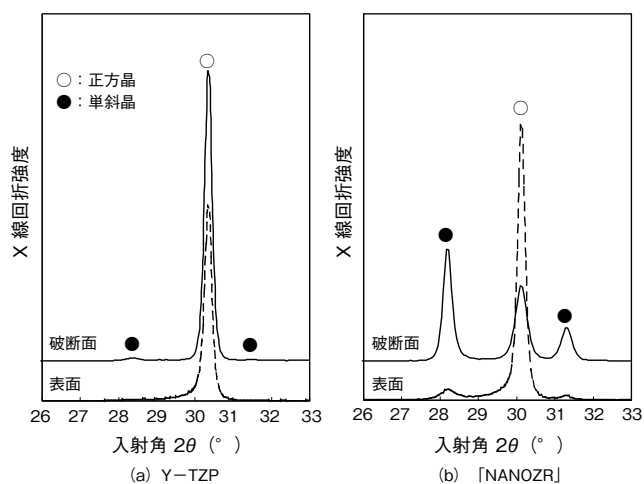


図10 マイクロXRDパターン

「NANOZR」の表面の単斜晶率は8.4%，破断面の単斜晶率は60.6%である。なお，表面における単斜晶は試験片作製時の研磨による加工応力によって発生し，また破断面における単斜晶は試験時の破壊応力による応力誘起変態によって発生したものと考えられる。一方のY-TZPの単

斜晶率は，表面が1.8%，破断面が2.0%であり，ほとんど応力誘起変態が発生していない。

3.2 ラマン分光分析による破断面の結晶構造解析

次に，破断面の応力誘起変態をより詳細に分析するため，分析範囲を1 μm まで絞ることが可能なラマン分光分析を行った。2.2節でのSEVNB法による靱性値評価を行った試料の破断面およびノッチ部分については，マイクロラマン分光分析装置（NRS-3100，JASCO日本分光社製）を用いて，図9（b）に示した直径1 μm スポット部位の結晶構造を解析した。各ジルコニアの結晶構造の解析には，正方晶は波数262 cm^{-1} ，320 cm^{-1} ，単斜晶は波数336 cm^{-1} ，380 cm^{-1} のピークの強度を用いて¹⁴⁾分析した。図11に，「NANOZR」とY-TZPの破断面とノッチ部分のラマンスペクトルを示す。「NANOZR」においては，ノッチ部位である0番では単斜晶は認められなかったが，破断面部位である2番から4番では単斜晶が存在していた。この結果から，応力誘起変態がクラック先端部分に多く発生して亀裂の進行を妨げるため，靱性値を高めているものと考えられる。一方Y-TZPでは，単斜晶のピークがほとんどの部位において認められなかった。これは，今回比較サンプルとして用いたY-TZPがジルコニアとしては低温である1350℃で焼成したものであり，応力誘起変態がほとんど発生しなかったためと考えられる。

以上の分析から，「NANOZR」の高靱性メカニズムには，クラック発生時の亀裂先端部分において，Y-TZPより多く発生する応力誘起変態が関与していることが明らかになった。

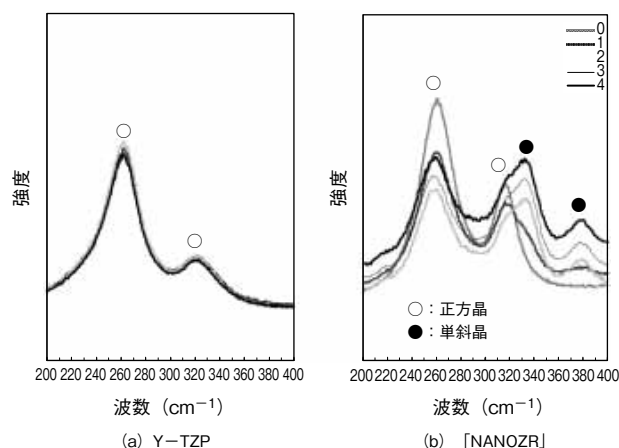


図11 ラマンスペクトル

4. あとがき

セリア系ジルコニア粒子とアルミナ粒子のナノ複合セラミックスは，イットリア系ジルコニアセラミックスと比較して約2倍の強靱性と，水熱環境下でも劣化しない優れた特性を有することをSEVNB法で確認した。さらに，マ

イクロ XRD とラマン分光分析により靱性試験片の破断面を結晶構造解析した結果、正方晶から単斜晶へ著しく応力誘起変態しており、この結晶構造変化が強靱性に寄与していることを解明した。

このセラミックスは、各結晶粒内で相互にナノサイズの粒子を分散させた双方向ナノ複合化したもの（製品名「NANOZR」）である。従来のセラミックス材料はもろくて構造強度が要求される用途への使用は限定されるが、「NANOZR」は優れた靱性を活用して各種摺動部材などの産業機械部品や、歯科材料および人工関節等の生体材料への適用が期待される。

* 参考文献

- 1) R. C. Garvie, R. A. Haack and R. T. Pascoe : Nature, Vol. 258, p. 703-704 (1975)
- 2) C. Piconi and G. Maccauro, Biomaterials : Vol. 20, p. 1-25 (1999)
- 3) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold : J. Mater. Sci., Vol. 13, p. 1464-1470 (1978)
- 4) M. V. Swain and L. R. F. Rose : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69, p. 511-518 (1986)
- 5) S. Ban, M. Nawa, Y. Suehiro and H. Nakanishi : Key Eng. Mater., Vol. 309-311, p. 1219-1222 (2006)
- 6) S. Ban, H. Sato, Y. Suehiro, H. Nakanishi and M. Nawa : J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., Vol. 87, p. 492-498 (2008)
- 7) M. Nawa, S. Nakamoto, T. Sekino and K. Niihara : Ceram. Int., Vol. 24, p. 497-506 (1998)
- 8) M. Nawa, N. Bamba, T. Sekino and K. Niihara : J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 18, p. 209-219 (1998)
- 9) 名和 正弘, 新原 皓一 : セラミックス 34, p. 393-396 (1999)
- 10) J. C. Wurst and J. A. Nelson : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 55, p. 109 (1972)
- 11) ISO6872 : 2008. Dentistry-Ceramic materials
- 12) ISO13356 : 2008. Implants for surgery -- Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)
- 13) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, p. C119-C121 (1984)
- 14) B. K. Kim, J. W. Hahn and K. R. Han, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 16, p. 669-671 (1997)

◆ 執筆者紹介



栗副 直樹

新規商品創出技術開発部



山田 清高

先行技術開発研究所
博士（工学）



末廣 康彦

新規商品創出技術開発部



中西 秀雄

新規商品創出技術開発部



名和 正弘

先行技術開発研究所
博士（工学）