



## 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成 30 年度秀でた利用成果 ジルコニアセラミックスの力学特性劣化機構の解明

東ソ-株式会社・松井 光二,物質・材料研究機構・吉田 英弘,東京大学・斉藤 光浩 東京大学 押川 浩之,熊本 明仁,幾原 雄一



(左から)東京大学 斉藤 光浩,物質・材料研究機構 吉田 英弘,東京大学 熊本 明仁, 東ソー株式会社 松井 光二,東京大学 押川 浩之



力学特性(強度・靭性)に優れるジルコニアセラミッ クスは、高温大気や熱水中の厳しい環境下に長時間曝さ れると、結晶相変態に起因する力学特性劣化のため室温 使用に用途が制限されていた.この本質的な弱点を克服 するため、特性劣化の仮説を立案して、その改良に取り 組み、従来の概念を覆す超高耐久性を特長とする新型ジ ルコニアの開発に成功した.今回、ナノテクノロジープ ラットフォーム事業を利用して、この仮説の妥当性を検 証すると共に力学特性劣化の仕組みを解明したことによ り、理論に裏打ちされた超高耐久性ジルコニアを産学連 携で提案することができた.本稿では、その成果につい て紹介する.

## 2.新型ジルコニアの開発経緯

ジルコニアセラミックスは、1975年に Garvie らの変 態強化の報告 [1] がきっかけとなり、80年代に入って から構造用部材等で実用化された.この中でも  $Y_2O_3$ を 安定化剤とする正方晶  $ZrO_2$  多結晶体 ( $Y_2O_3$ -stabilized tetragonal  $ZrO_2$  polycrystal: Y-TZP) が最も幅広く使用さ れており、光接続部品、精密機械部品、歯科材料等で商 品化されている、Y-TZP の優れた力学特性は、応力下で 発生する約4%の体積膨張を伴う正方晶(T) →単斜晶(M) 相変態が破壊時のクラック進展を抑制する強化機構で理 解されている [2].一方で、150~400℃の大気や100℃ 以上の熱水中の厳しい環境下に Y-TZP を長時間放置す ると、応力が作用しなくてもT→M 相変態が自発的に 進行するため、体積膨張で発生する亀裂の進展により力 学特性が低下する [3]. この低温劣化(Low temperature degradation: LTD)現象は Y-TZP の本質的な弱点であるため、用途が室温で使用される部材や部品に限られていた. 用途を制限している LTD を克服することは、工業材料としての信頼性を高め、厳しい環境下での用途開拓に繋がるだけでなく、実は Garvie 以来のジルコニア研究者や技術者の夢でもあった.

本質的な弱点であるが故に克服困難とされている LTD を解決するには、Y-TZP の微細組織を究明することが近道 と考え、まずはその知識を獲得する取り組みから始めた [4][5]. 1500℃焼結で高密度となる従来品 3mol% Y-TZP (3Y) 粉末の焼結時の微構造変化を追跡すると、1200℃ では Y<sup>3+</sup> 濃度の均一な T 単相組織であり, 1300℃で Y<sup>3+</sup> が偏析している粒界を起点に T→立方晶(C) 相変態が起 こり, 粒界に隣接した結晶粒内に高 Y<sup>3+</sup> 濃度の C 相領域 が形成して T-C 二相組織となることを発見した. 我々は, この粒界から起こる新しい拡散相変態現象に、粒界偏析 誘起相変態(Grain boundary segregation-induced phase transformation: GBSIPT) と名付けた. GBSIPT の発見が きっかけとなり,LTD 克服は GBSIPT が起こる前の Y<sup>3+</sup> 濃 度の均一な T 単相組織が鍵になると閃き, "Y<sup>3+</sup> 濃度の不 均一性がT→M相変態を促進させる"とのLTD 仮説に 到達した. 言い換えると, "Y<sup>3+</sup> 濃度の均一性を高めると, LTD 耐性が向上する"ということである. Y<sup>3+</sup> 濃度の均一 なT単相組織を実現するには、上記のとおり、1200℃ で焼結する粉末が必要である. そこで, 低温焼結性を特 徴とする新粉末開発に取り組み, 東ソー株式会社の粉末 製造技術 [6] と微量添加物効果を応用して,1250℃で焼 結可能な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.3mol% 添加した 3Y(東ソー製,TZ-PX-172;以下,3Y-A と表記)粉末を開発し,これに GeO<sub>2</sub> を 0.3mol% 添加して 1200℃の常圧焼結で高密度となる 粉末 (3Y-AG) をラボで試作して結晶粒径 150nm のナノ 微細粒焼結体の作製に成功した(図 1).

次に、東京大学が所有する透過型電子顕微鏡/走査透 過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy / scanning transmission electron microscopy: TEM/STEM) 装置群を活用し,高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM) 及び STEM と組み合わせたエネルギー分散型 X 線分光法 (STEM-EDS) により、1200℃で焼結させた 3Y-AG の微 細組織を解析した.その結果,狙いどおりの結晶粒内の Y<sup>3+</sup>分布が均一なT相粒からなる均一微細組織が形成され ていた (図 2). 更に, 粒界には Y<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup> がナノオー ダーの幅で共偏析しており,その中で Al<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup> が焼結 性を著しく高め、GBSIPT 前の高密度化を達成させた要因 であるも特定した. T 単相組織の LTD 耐性を調べるため, 3Y(1500℃焼結), 3Y-A(1250℃焼結)及び 3Y-AG(1200℃ 焼結)を熱水 140℃の条件で LTD 評価した. LTD 進展の 状況は、X線回折(XRD)測定によりT→M相変態に伴 う M 相の生成率(fm)として求めた、その結果、3Y は 1日で劣化が進行したことに対し(fm=70%), 3Y-A及び 3Y-AG は 1500 日(4 年超)を経ても fm がそれぞれ 3%, 2%とほとんど劣化せず、従来のジルコニアの概念を覆す 驚異的な LTD 耐性を示すことを確認した(図3)[7].



図1 3Y, 3Y-A 及び 3Y-AG 粉末の焼結緻密化挙動と焼結体の SEM 像



図 2 1200℃で焼結させた 3Y-AG の微細組織: (a) STEM 像とそれに対応する元素マッピング像,
 (b) 粒界近傍での HRTEM 像, (c) 粒界近傍での Y, AI 及び Ge 濃度プロファイル



図 3 LTD 評価(熱水 140℃): (a) 3Y-AG (1200℃焼結), 3Y-A (1250℃焼結) 及び 3Y (1500℃焼結)の M 相の生成率と水熱処理時間の関係, (b) 水熱 1500 日後の 3Y-AG (1200℃焼結)の外観



産学連携で新型ジルコニアを提案して,厳しい環境下 で使用可能な材料として普及させるには,開発過程で立 案した LTD 仮説の裏付けが必ず求められるはずである. そのためには,LTD 初期で起こる T→M 相変態が最表 面粒内のどの位置で生じているのか,それは何が起因し ているのか,これまでに解明されていない LTD の起源を 特定しておく必要がある.従来の Y-TZP の LTD 研究で は,XRD 法によるバルク解析が主流であるが,結晶粒内 部で起こる T→M 相変態を微視的視点で詳細に調べるに は、この方法では原理的に不可能である.このため高性 能な TEM/STEM 装置群を配備した東京大学微細構造解析 プラットフォームの共用設備を利用して、ナノ領域の解 析を得意とする TEM/STEM 法で LTD の起源を調べるこ とにした.

この仮説を検証するには,LTD 処理した焼結体の選定 が重要となる.新型 Y-TZP は,上記のとおり,劣化しな いため,従来品 3Y に着目して,GBSIPT によって Y<sup>3+</sup> 濃 度が不均一になり始めている 1350℃焼結体を選定した. 水熱処理条件については,XRD 測定の結果から LTD 初期 と見做せる 140℃× 15min に設定した.解析試料の作製 フローを図4(a) に示す.検証過程で困難を極め最も時 間を費やしたのは,以下に述べる断面 TEM 試料の作製技 術と高感度 EDS マッピングの測定技術を確立することで あった.



水熱 140℃× 15min 処理した LTD 初期では, 最表面の 結晶粒内でT→M相変態が起こっていると想定されるた め、TEM/STEM 観察でその箇所を特定するには断面試料 を作製する必要がある.作製時のポイントは、応力下で Y-TZP は T→M 相変態するので、応力が印加されない条 件で TEM 試料を作製することであった. そこで,支援担 当者は、図4(b)に示すように、i)解析試料の最表面を 保護して断面を切り出し, ii) 応力フリーによる薄膜化工 程を導入することにより、最表面粒の内部が観察できる 断面 TEM 試料を作製することに成功した. i) では,エポ キシ系樹脂を用いて解析試料とガラス板をはり合わせる ことで最表面を保護し、ダイヤモンドホイールカッター と研磨機で2.7mm幅×0.1mm厚の短冊状に切削加工し た. ii) では、クライオイオンスライサー(日本電子製) と PIPS (ガタン製) による Ar イオン研磨により薄膜化を 行い,研磨時には試料を液体窒素で冷却した. イオンス ライサーは、高出力で Ar イオンを照射できるので、応力 フリーで試料の厚みを 0.1mm → 30nm へ薄くすることが できる.更に、原子分解能組織観察に適する断面試料と するために、イオンスライサーで形成されたダメージ層 を PIPS の低加速 Ar イオン照射で除去した. この作製方 法の特長は,従来の機械研磨による応力誘起 T → M 相変 態の可能性を排除しているので,断面試料で観察された

M 相は LTD で生成したものとして見做せることである. 更に,このような一連の工程は,現在でもオートメーション化されていないため,重要なことは,切削加工や薄膜 化の条件設定,必要に応じて工程途中で TEM 観察を行う 等の支援担当者の粘り強いハンドリング技術が TEM 解析 のレベルを決定づけていることである.

図5(a)(b)(c)に、馬蹄形モリブデングリッドに貼 り付けた断面 TEM 試料の光学顕微鏡写真を示す.馬蹄 形グリッドの中央部に薄膜化された解析試料が貼り付け てあり(a),その試料を拡大すると解析試料断面の最表 面を保護しているガラス板が存在していることが分かる (b). 更に, 最表面部分を拡大するとガラス板消失側の領 域に光の干渉縞が現れているので、この最表面は STEM 観察に適していることが示唆される.しかしながら,光 学顕微鏡のみでエポキシ系樹脂で保護した最表面が残 存しているかを判断することは不可能である. そこで. TEM で最表面を観察すると、エポキシ系樹脂と解析試料 の界面が観察されており、最表面が Ar イオン研磨されず に残存していることが確認された(図5(d)). エポキシ 樹脂の残留は,最表面が Ar イオン研磨されずに残存して いる確証となる. このように支援担当者の精細なハンド リング技術によって, 原子分解能組織観察や高感度組成 分析に耐え得る断面 TEM 試料が完成する.

相変態組織を観察するには,TEM 装置内で断面試料を 傾斜調整して特定の結晶方位を選択して観察する必要が ある.そのためには,観察に適した結晶粒を最表面で見 つけるという極めて限定された領域で調べる必要があり, 一つの解析試料につき10個以上の断面試料を作製しなけ ればならなかった.このような地道な試料作製の取り組 みが,後述するように原子分解能組織観察でLTDの起点 (T-M 相領域)を捉えることに成功し,その領域から組成 マップを初めて手に入れることができた.



図4 (a)解析試料の作製フロー,(b)技術確立した断面 TEM 試料の作製プロセス



図 5 断面 TEM 試料(3Y-1350℃焼結,熱水 140℃×15min 処理)の光学顕微鏡像 ((a) 試料,(b) 応力フリー研磨部,(c) 表面近傍)と TEM 像((d) 最表面)



最表面結晶粒内での Y<sup>3+</sup> 濃度の不均一性と T → M 相変 態の関係を関連づけるには,局所領域での微小 Y<sup>3+</sup> 濃度 変化を可視化できる高感度の EDS マッピング技術を確立 する必要がある.数万点の EDS スペクトル収集が必要な 2 次元マッピング測定において,局所領域での Y<sup>3+</sup> 濃度の 僅かな差(3 ± 2mol%)を捉えるには,スペクトルの S/ N 比を高く保たなければならない.そこで,東京大学微 細構造解析プラットフォーム所有の環境対応型超高分解 能電子顕微鏡(JEM-ARM200F, STEM 用収差補正レンズ 及び大口径 100mm<sup>2</sup> シリコンドリフト検出器(SDD)二



図 6 東京大学微細構造解析プラットフォーム所有の電子顕微鏡: (a) 走査透過型電子顕微鏡(JEM-2800, 100mm<sup>2</sup> SDD 一機搭載), (b) 環境対応型超高分解能電子顕微鏡(JEM-ARM200F, STEM 用収差補正レンズ及び大口径 100mm<sup>2</sup> シリコンドリフト検出器(SDD)二機搭載) 機搭載)と走査透過型電子顕微鏡(JEM-2800, 100mm<sup>2</sup> SDD 一機搭載)を利用して(図6),断面 TEM 試料について STEM-EDS マッピングによる高感度測定を行った. 電子線照射によるダメージを防ぐために,弱電流電子線の高速スキャンによる多重積算型マッピングと10秒間隔のドリフト補正を組み合わせて,数百 nm 四方領域を7~11hかけて測定した.

## 6. 断面 TEM 解析による仮説検証

図7(a)(b)に、熱水140℃×15min処理した3Y(1350℃ 焼結)の最表面粒の断面 STEM 像とそれに対応する Y-K 線のマッピング像を示す. Y-K線の像に示されるように, 1350℃焼結では GBSIPT によって粒界に Y<sup>3+</sup> が偏析する と共に結晶粒内の Y<sup>3+</sup> 濃度が不均一になっていた. この結 果は、1350℃焼結された Y-TZP が T 相の Y<sup>3+</sup> 濃度に偏り を生じ始め,一部が T→C 相変態可能な高 Y<sup>3+</sup> 濃度の領 域を形成していることを示唆している.更に、局所領域 の結晶構造を調べるために、結晶粒の最表面、粒界及び 粒内の原子分解能 STEM 測定を行った (図 7 (c) (d) (e)). 最表面(c)では、M相への相変態を示唆する結晶格子の 不連続性が観察され、粒界近傍(d)では、粒界に隣接し た低 Y<sup>3+</sup> 濃度の領域で M 相の形成が確認された.更に, 結晶粒内で Y<sup>3+</sup> 濃度差が明瞭に現れている界面近傍(e) では,Y<sup>3+</sup> 濃度の低い領域が M 相,高い領域が T 相であっ た. これらの T-M 相領域は、最表面や粒界近傍でよく観 察されていることを考慮すると、最表面や粒界近傍の低 Y 濃度域から T→M 相変態が起こり、粒内の低 Y 濃度領 域へM相が拡大していくことが分かった.LTD は高温大



図 7 熱水 140℃× 15min 処理した 3Y(1350℃焼結)の最表面粒の断面 TEM 像: (a) STEM 像とそれに対応する(b) Y-K 線マッピング像, 原子分解能 STEM 像:(c) 最表面,(d) 粒界,(e) 粒内,(撮影者:斎藤 光浩氏)

気や熟水中の $H_2O$ が関与しており、焼結体表面に吸着した $H_2O$ からOHが生成することから始まる.故に、そのメカニズムは、OHが最表面や粒界から酸素空孔を介して結晶粒内に拡散侵入して、相安定性の低い低 $Y^{3+}$ 濃度領域から $T \rightarrow M$ 相変態させていると理解される.

この検証により,焼結過程で形成される  $Y^{3*}$  濃度の不 均一性が T  $\rightarrow$  M 相変態を促進させているとの仮説が妥当 であることを示せたと共に,LTD 起源の観察に初めて成 功した.以上の結果から  $Y^{3*}$  濃度の均一な T 単相組織は, LTD 耐性に優れていることが実証された.



ナノテクノロジープラットフォーム事業を利用するこ とにより,新型ジルコニア開発時に立案した LTD 仮説を 検証すると共に LTD 起源の観察に初めて成功した. これ は,支援担当者の粘り強い取組みによる高度な解析技術 の構築が成功の鍵であった.

理論に裏打ちされた新型ジルコニアが、どのような用 途で展開可能か、開発品 3Y-A (東ソー製,TZ-PX-172) 粉末のサンプル提供を通してマーケティング中である. 例えば、高温スラリーでの粉砕機用部材や高温液でのセ ラミック膜としての使用が期待される.厳しい使用環境 条件が求められる医療工学用部品も有望である.更に、 ナノ組織制御による展開では、イオン伝導性や低温超塑 性の応用にも可能性の幅が広がる.超高耐久性を特長と するジルコニアを創出したことにより、これまで制限さ れていた厳しい環境下での用途開拓が進み,ジルコニア の応用分野が更に拡大することで,産業発展に大きく貢 献する材料へ成長していくことを期待したい.



本研究の一部は、ナノテクノロジープラットフォーム 事業(東京大学微細構造解析プラットフォーム)の支援 を受けて実施されました.この紙面をお借りして厚く御 礼申し上げます.



- Ronald C. Garvie ,Richared H. Hannink, and R. T. Pascoe, "Ceramic steel?", Nature vol.258, pp.703-704 (1975).
- [2] T. K. Gupta, F. F. Lange, and J. H. Bechtold, "Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase", J. Mater. Sci. vol. 13, 1464-1470 (1978)
- [3] Keisuke Kobayashi, H.Kuwajima and Takaki Masaki, "Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing", Solid State Ionics,vol.3/4, pp.489-493 (1981)
- [4] " <第 41 回>厳しい環境下で使用可能な " 超耐水熱劣

化性ジルコニア"の創出 ~基礎研究からの知見を 元に産学連携で世界最高性能のジルコニアを開発~" Nanotech Japan Bulletin, 企画特集 10<sup>-9</sup> INNOVATION の最先端, https://www.nanonet.go.jp/magazine/ feature/10-9-innovation/41.html (accessed Feb. 27, 2019).

- [5] Koji Matsui, Hidehiro Yoshida & Yuichi Ikuhara ,
  "Review: microstructure-development mechanism during sintering in polycrystalline zirconia" International Materials Reviews 2018, 63, 375-406, DOI: 10.1080/09506608.2017.1402424.
- [6] 松井 光二, 大道 信勝, 大貝 理治, 川上 隆昭, 植田 邦義,
   "高強度ジルコニアの工業化と市場確立", 第 65 回(平成 30 年度) 大河内賞受賞業績報告書, 公益財団法人 大河内記念会, pp.57-76 (2019)
- Koji Matsui, Hidehiro Yoshida and Yuichi Ikuhara, "Nanocrystalline, Ultra-Degradation-Resistant Zirconia: Its Grain Boundary Nanostructure and Nanochemistry", Scientific Reports vol.4, Article number 4758, DOI:10.1038/srep04758 (2014).

(東ソー株式会社 松井光二,東京大学 熊本明仁)

