

<資料紹介>

ZTC (ZrO₂ Toughened Ceramics) —セラミック スティール—

水 野 修

1. はじめに

セラミックスの最大のデメリットである「脆さ」を克服しつつある材料の一つに、このジルコニアが候補にあげられている。ジルコニアは古くから、その耐熱性、断熱性、耐蝕性が優れていることは、既に認められており、ガラス溶解用及び製錬用の耐火物として利用されている。そのうえ最近になって、ジルコニアはさらに多種多様な応用の可能性をもっていることが判明して、注目されるようになった。

電気的な応用としては、そのイオン伝導性の特性を利用して、溶鉱中の酸素量の迅速測定、ボイラー用燃焼機器の酸素濃度、自動車エンジンの空燃比検知の酸素センサにと、また高温用の固体電解質として、燃料電池用部材の応用化が図られている。以上のように、公害防止、省エネルギー技術の向上にも寄与している。

しかし、純粋なジルコニアは、千度付近で結晶構造が変わり、このときの大きな膨脹歪みによって、亀裂が発生し極端に強度を弱められる。従ってこの対策技術として安定化剤の添加が研究された。

カルシウム、マグネシウム、イットリウムを数%ないし十数%を添加すると、直線的な熱膨脹を示すようになる。これらを安定化ジルコニア (FSZ) と呼んでいる。また、安定化剤を意図的に不足気味にした、部分安定化ジルコニア (PSZ) が開発され、これは、強度及び靱性がかなり高いものであることが判明した。

この部分安定化ジルコニアの構成結晶粒を非常に小さくして、正方晶形の結晶を多く析出させたジルコニアを、特に ZTC (ジルコニア強化セラミックス) とか、TTZ (結晶転移による強化ジルコニア) と呼ばれている。結晶転移云々というのは破壊が始まったとき、正方晶形が単斜晶形と呼ばれる結晶形に瞬時に変換 (転移) するためである。その時、破壊エネルギーが吸収されて高強度、高靱性を発揮する。これはセラミックスが最も必要としていた「脆さ」の克服につながっている。そこでこのジルコニアセラミックスには「セラミックスティール」の別名がある。鋼鉄のようなセラミックスという意味である。

この様な特性によって ZTC セラミックスはカッター刃、はさみを始めスプリング、自動車用エンジンの主要部品への応用も期待されている。

2. 資料の概要

ここに紹介するジルコニア製部品を組み込んだディーゼルエンジン及びジルコニア製スプリングはセラミックスの新たな特異な特性によって、可能性が追及されたものである。つまりその高強度・高靱性が注目された結果である。それに加えて、エンジン部材のような熱機関への適用に関しては、断熱性と鋼に近い熱膨脹率の点が有利であるとされている。

専門的なエンジンメカニックの話は別として、特にディーゼルエンジンについては、その出力時の燃料の燃焼速度がガソリンエンジンのそれよりも遅く、シリンダー及びピストン等の部分から冷却系への熱の移動分だけ熱効率や出力が小さくなる。したがって、熱効率や出力を理想的な

熱力学上の仕事サイクルに近づけるために、より断熱型にする必要がある。従って、断熱特性（熱伝導率が小さい）の高いジルコニアの利用は有益であるとされている。

究極的にはオールセラミックス製エンジンの実現が理想であるが、金属、セラミックスの各々の特性によって、最適部品の開発の方が現実的である。そこで、本資料のように、シリンダーライナー・ピストンキャップ・燃料の給排気系の渦流室・バルブガイド・ターボロータ・耐摩耗性、が必要なロッカムが試作され、試運転がなされている状況である。

3. 付記

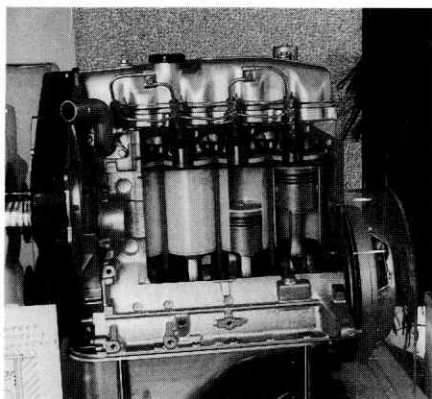
ジルコニアセラミックスはセラミックスの致（宿）命的な欠点であった靱性を克服した画期的な素材であることは事実であり、常温での強度も、曲げ強さの値にして 1.5 G Pa (150 kg/mm)（普通の磁器製品は 5~10 kg/mm）という驚異的な値が発表されている。しかし、この靱性も強度も、経時変化、温度変化によって、大きな影響を受けることが近年になって明らかになった。

従って、セラミックス製熱機関への応用には、ジルコニアよりも窒化珪素の方が有利という意見が多くなりつつある状況である。

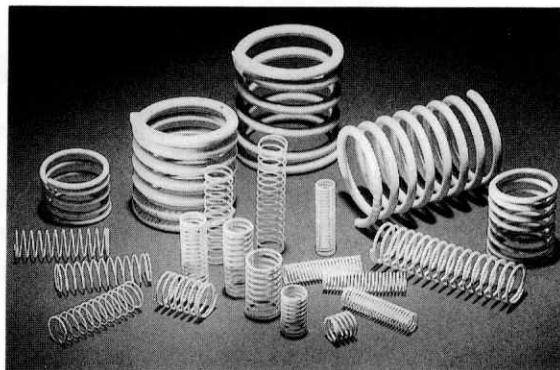
また、他にジルコニアとアルミナとの複合体 ZTA セラミックス (Zirconia Toughened Alumina) が 2.4 G Pa という従来のセラミックスの強度をはるかに凌ぐものとして開発されている。

表題の「セラミックステール」の呼称も含蓄のある意味をもっていると言える。無論、単純に「鋼鉄のような」でも充分であるが、もう少し理論的な意味が加わっている。

ジルコニア結晶の正方晶系から単斜晶系への変態が、金属鋼におけるオーステナイトからマルテンサイトへの変態と同形式の現象で、しかも体積膨脹をとめない強度・強靱化に有効である点で「セラミックステール」は格好の名称であると言える。ちなみに、このマルテンサイト変態は 10^{-7} sec 程度の変態速度でほとんど時間を要しない現象である。これは他の変態と異なり、原子拡散を伴うことなく、剪断による変化のためと説明されている。



断熱型ディーゼルエンジンモデル



セラミック製スプリング

参考文献

上垣外：セラミックエンジン（1987）丸善

奥田 他：構造材料セラミックス（1987）オーム社

堀：強靱ジルコニア（1990）内田老鶴園

拙稿：「酸化物系ファインセラミックの特性と品質について」研究紀要 8（1989）