金属アルコキシドのゾル・ゲル法で作った $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系 結晶化ガラスの ZrO_2 転移

野上 正行

(大阪工業技術試験所)

ZrO_2 Transformation of Glass-Ceramics in the System $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides

Masayuki NOGAMI

(Government Industrial Research Institute, Osaka)
(8-31, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

Crystal growth of ZrO_2 and crystallite size dependence of tetragonal to monoclinic ZrO_2 transformation were investigated in relation to the fracture toughness of glass-ceramics. Glasses of $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ in molar ratio, prepared by the sol-gel process from metal alkoxides, were heat-treated to precipitate tetragonal (*t*-) ZrO_2 crystals. Tetragonal- ZrO_2 crystals grew in proportion to the cube-root of heat-treatment time, and the growth rate increased with increasing ZrO_2 content. Crystals of *t*- ZrO_2 larger than a critical size transformed into monoclinic (*m*-) ZrO_2 during cooling. Transmission electron microscopy revealed that the *m*- ZrO_2 particles showed twinning associated with *t*- to *m*- ZrO_2 transformation. Tetragonal to *m*- ZrO_2 transformation temperature was found proportional to the reciprocal ZrO_2 crystal size, which was consistent with Garvie's transformation equation. The critical sizes corresponding to the transformation temperature of 273 K were estimated to be 90, 56 and 40 nm for $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics, respectively. The interfacial and strain energies for the transformation calculated from Garvie's equation increased with decreasing ZrO_2 content. The fracture toughness (K_{Ic}) of these glass-ceramics increased in proportion to the cube of *t*- ZrO_2 crystal size. From the critical crystal size of *t*- ZrO_2 in the glass-ceramics, the maximum K_{Ic} was estimated to be 4.7, 4.7 and 5.0 $\text{MN/m}^{3/2}$ for $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$, respectively. After reaching the maximum, K_{Ic} decreased abruptly on further heating, which was attributed to the occurrence of *m*- ZrO_2 crystals in the glass-ceramics.

[Received June 30, 1986]

Key-words : Glass-ceramics, Sol-gel, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, ZrO_2 transformation, Fracture toughness

1. 緒 言

ZrO_2 の正方晶から単斜晶への転移はマルテンサイト型であり、正方晶 ZrO_2 を析出させたり、 Al_2O_3 などのマトリックス中に分散させたセラミックスは高強度で高靱性な材料として開発が進められている¹⁾。

一方、ガラス製品にも ZrO_2 はよく使用されている。例えば、結晶化ガラスを作る際の結晶核形成剤として、また光学ガラスや耐アルカリ性ガラス繊維の原料にも用いられている。しかしながら、 ZrO_2 の融点が高いために、ガラスの溶融が容易でなく、ガラス中の含有量は数モル % 以下に制限されている。

著者はこれまで金属アルコキシドを原料にしたゾル・ゲル法によって多量の ZrO_2 を含むガラスの作製について検討してきた。 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系で ZrO_2 を 60 mol % まで含んだ組成で透明で気孔のないガラスを作り、ガラスの性質と ZrO_2 量との関係を明らかにした²⁾。また耐アルカリ性に優れた多孔質ガラス³⁾や靱性の高い結晶化ガラス⁴⁾の作製についても報告した。特に正方晶 ZrO_2 を

析出させた $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の結晶化ガラスについては正方晶 ZrO_2 の成長とともに破壊靱性値が高くなり、約 5.0 $\text{MN/m}^{3/2}$ に達することを示した。このような結晶化ガラスの高靱性化は正方晶 ZrO_2 の応力誘起による単斜晶 ZrO_2 への転移によるものと考えられた。しかし、大きな正方晶 ZrO_2 は熱処理中に単斜晶 ZrO_2 に転移し、結果的に破壊靱性値の低いものになってしまった。靱性のより高い結晶化ガラスを作るためには、正方晶 ZrO_2 の成長と正方晶→単斜晶の相転移の機構を把握することが重要である。

本研究では、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラス中の正方晶 ZrO_2 の結晶径と正方晶→単斜晶転移温度との関係を調べ、それによらず SiO_2 ガラスマトリックスの影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製及び破壊靱性値と結晶子径の測定

結晶化ガラスの組成は $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$,

及び $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (モル比) である。原料には $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_7)_4$ を用い、前報⁴⁾と同じ手順で部分的に加水分解した $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ に $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_7)_4$ を反応させて均一な金属アルコキシド溶液を作った。テフロン製容器に移し、空气中に放置してゲル体にした後、100% RH 雰囲気中で 100°C まで加熱して乾燥ゲルを得た。空气中、約 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で 800°C まで加熱してガラスにした後、結晶化処理は 1200°C で行った。

一方、 ZrO_2 の作製には 0.1 モルの $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_7)_4$ を 10 モルの $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ で希釈した後、0.05 モルの H_2O と 10 モルの $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の混合溶液に攪拌しながら加えて加水分解させた。限外ろ過後、 150°C で乾燥し、 $300\text{ kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形したものを 1200°C で焼成して ZrO_2 とした。

破壊靱性値や析出した ZrO_2 結晶子径は前報⁴⁾と同じ方法で求めた。

2.2 ラマンスペクトルの測定

ラマンスペクトルの測定には日本電子製レーザーラマン分光器 JRS-400D を用いた。装置試料部にアルミナチューブ (直径; 20 mm, 長さ; 50 mm) の外側に白金線を巻いて作った電気炉を取り付け、その中央部に Pt-Pt-Rh 13% 熱電対で厚み 1~2 mm の薄板状試料を固定した。電気炉の下部から照射したレーザー光 (Ar レーザー、波長; $5145\text{ \AA}$, 出力; 500 mW) に対して 90° 度方向に散乱したラマン光を電気炉の水平方向に設けた穴から分光器に入れ、そのスペクトルを測定した。

2.3 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) での観察のために、試料の破断面を 5% HF 水溶液で 2 分間エッチングした後、Pt-Pd 合金を薄く蒸着した。観察には日立製作所製 SEM S-700 を用いた。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察には、調合した金属アルコキシド溶液をスチレンのシャーレに 30~50 μm の厚さに塗布し、乾燥時にはがれたものを加熱して結晶化させた。イオンシニングで更に薄くした後、カーボン膜を蒸着した。観察には日立製作所製 TEM (加速電圧; 175 kV) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 破壊靱性値の結晶径依存性

前報⁴⁾で $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の結晶化ガラスの破壊靱性値 (K_{Ic}) は正方晶 (t-) ZrO_2 結晶の成長とともに高くなるが、約 $5.0\text{ MN}/\text{m}^{3/2}$ の最大値に達した後、逆に低下することを述べた。他の組成についても同じ傾向がみられた。 1200°C で加熱した試料について K_{Ic} と t- ZrO_2 結晶子径との関係を図 1 にまとめて示す。 K_{Ic} は結晶子径の 3 乗に比例して高くなり、また ZrO_2 量の多い組成ほど小さい結晶子径でも高い K_{Ic} を示した。

結晶化ガラスを高温で長時間加熱すれば、t- ZrO_2 はより大きくなるが、熱処理中に単斜晶 (m-) ZrO_2 に転移し、それに応じて K_{Ic} も急激に低下したことから、本系の結晶化ガラスの K_{Ic} は t- ZrO_2 結晶子の大きさと ZrO_2 の正方晶から単斜晶への転移の影響を強く受けることが予想された。

3.2 ZrO_2 の結晶成長

図 2 に 1200°C で加熱した試料の ZrO_2 結晶子径と加熱時間との関係を示す。結晶子径は熱処理後、室温で測定した値である。結晶子径は時間の 1/3 乗に比例して大きくなる^{4),5)}。短時間の加熱では析出結晶は t- ZrO_2 のみであるが、 $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ では 5 時間の加熱で t- ZrO_2 の他に少量の m- ZrO_2 もみられ、8 時間では全て m- ZrO_2 であった。そして m- ZrO_2 結晶子径は t- ZrO_2 のそれよりかなり小さくなっており、転移の際に微細化したものと思われる。他の組成についても同様の結果が得られたが、 ZrO_2 量の減少とともに、t $\rightarrow$ m- ZrO_2 転移には長時間の加熱が必要であった。

XRD パターンのピークの半価幅から Scherrer の式を

Fig. 1. Relation between the fracture toughness and the cube of radius of t- ZrO_2 crystallite precipitated in glass-ceramics.

Fig. 2. Time dependence of crystallite or crystal size precipitated by heating at 1200°C of $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\square$), $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ($\triangle$) and $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\circ$). Open and semi-open marks are crystallite size of t- and m- ZrO_2 calculated using Scherrer's equation, respectively. Closed marks are crystal size measured by SEM or TEM.

Fig. 3. Transmission (a, c and d) and scanning (b) electron micrographs of glass-ceramics (bar=100 nm).

用いて求めた結晶子の大きさを電子顕微鏡観察で測定した結晶の大きさと比較するために、いくつかの試料をSEMあるいはTEMで観察した。それらの結果を図3に示す。球状粒子は析出した ZrO_2 結晶で (a) と (c) は t-ZrO_2 , (b) と (d) は m-ZrO_2 である。写真から求めた結晶粒子の大きさも図2に黒印で示した。電子顕微鏡観察で求めた粒子径は t-ZrO_2 結晶子径の値や、結晶子径が時間の1/3乗に比例するとして外挿した値 (図2中の点線) に近く、 m-ZrO_2 結晶子径のそれとは一致しなかった。このことから結晶化ガラス中の ZrO_2 結晶の大きさはXRDパターンのピークの半価幅から t-ZrO_2 に対して求めた結晶子径によって表してよいことがわかったので、以下の検討では、この t-ZrO_2 結晶子径を ZrO_2 結晶の大きさとした。また図3 (d) に示したTEM写真から明らかなように、 m-ZrO_2 に転移した結晶粒子は双晶を形成していることがわかる。それ故、図2の m-ZrO_2 結晶子径の値は結晶粒子そのものではなく双晶化した m-ZrO_2 の値であると理解してよい。

3.3 ZrO_2 の正方晶から単斜晶への転移

長時間加熱した試料にみられた m-ZrO_2 は t-ZrO_2 が冷却中に転移したものであると考えられたので、その転移挙動をラマンスペクトルに基づいて検討した。1200°Cで加熱して結晶化させた後、冷却時とその後の加熱時のそれぞれの温度でラマンスペクトルを測定した。その一例として、図4に10時間加熱した $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ のラマンスペクトルを示す。スペクトルは試料温度を約10°C/minで変化させ、設定温度で10分間保持した後に測定したものである。冷却時の420°Cより高温側でのピークは全て t-ZrO_2 に帰属されているもの

であった^{6)~9)}。ただ温度が低下するとともに、ラマン線はシャープになり、かつ徐々に高波数側へシフトした。そして360°Cでのピークは m-ZrO_2 に帰属されているものであった^{6)~9)}。したがって420°C~360°Cの温度範囲で t-ZrO_2 から m-ZrO_2 への転移が起こっていることがわかる。一方、 m-ZrO_2 に転移した試料を加熱した場合には、1100°C~1200°Cで t-ZrO_2 に転移した。

ラマンスペクトルの強度比から t 及び m-ZrO_2 それぞれの割合を見積もることができる。145及び260 cm^{-1} と180及び190 cm^{-1} にピークを持つラマン線はそれぞれ t-ZrO_2 と m-ZrO_2 に特有のものであるので、それら

Fig. 4. Raman spectra of $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics heated at 1200°C for 10h, taken during cooling and then heating cycles.

Fig. 5. Percentage of t-ZrO₂ phase of 3ZrO₂·2SiO₂ glass-ceramics heated at 1200°C for 4, 5, 8 and 10h as a function of temperature during cooling. The data during heating are shown only for ones heated for 10h for clarity. The numbers shown in the figure are temperatures corresponding to 50% of t-ZrO₂ phase.

Table 1. Crystal size of t-ZrO₂ (*D*, nm) and t- to m-ZrO₂ transformation temperature (*T_m*, °C) of 2ZrO₂·3SiO₂, ZrO₂·SiO₂ and 3ZrO₂·2SiO₂ glass-ceramics.

2ZrO ₂ ·3SiO ₂		ZrO ₂ ·SiO ₂		3ZrO ₂ ·2SiO ₂	
<i>D</i>	<i>T_m</i>	<i>D</i>	<i>T_m</i>	<i>D</i>	<i>T_m</i>
86	-79	66	150	43	110
92	25	72	250	46	150
108	220	76	315	54	320
				59	400

のピーク強度から t-ZrO₂ の割合は次式で計算できる^{10), 11)}.

$$F_t = \frac{f(I_{145} + I_{260})}{f(I_{145} + I_{260}) + (I_{180} + I_{190})}$$

ここで *I* は添字の波数でのラマン強度である。また *f* は XRD などの実験から得られる値との補正值で 1 に近い値をとる。ここでは *f*=1 とし 3ZrO₂·2SiO₂ を 1200°C で 4, 5, 8 及び 10 時間加熱した後の冷却時での t-ZrO₂ の割合を計算した。結果を図 5 に示す。t→m-ZrO₂ 転移はかなり狭い温度域で完了し、その転移温度も加熱時間が長くなる程、高温側へ移行している。一方、加熱時での m→t-ZrO₂ 転移は 1100°~1200°C で起きている。なお図 5 には、繁雑を避けるために 10 時間加熱したものについてのみ示したが、他のものも同じ結果であり加熱時間の影響を受けないことがわかった。

図 5 に示してあるように、*F_t*=0.5 に相当する温度を t→m-ZrO₂ 転移温度として、他の組成のものについても 1200°C で各時間加熱した時の *T_m* を決めた。このようにして求めた *T_m* と図 2 で得られた t-ZrO₂ 結晶径の関係を表 1 に示す。

3.4 転移温度と結晶径との関係

部分安定化ジルコニアや ZrO₂ 強化セラミックスのような高靱性セラミックスにおける ZrO₂ の t→m-ZrO₂ 転移については多くの報告がある。Garvie ら^{12)~15)} は t→m-ZrO₂ 転移を熱力学的に考察している。転移は純粋に

結晶化学的な転移エネルギーのほかに、結晶の大きさやマトリックスの存在に基づく界面エネルギーと歪みエネルギーの効果が大きいとし、転移温度と結晶粒径との関係式を導いた。しかし彼らの考えで説明できない現象も見つかっており、m-ZrO₂ 結晶の核生成とその成長の過程で説明できるとの報告もある^{16), 17)}。

本研究での ZrO₂-SiO₂ 系結晶化ガラスにおける ZrO₂ の t→m-ZrO₂ 転移については表 1 にまとめたように、転移温度は結晶径や組成すなわち SiO₂ マトリックスの影響を強く受けていることがわかった。析出する t-ZrO₂ 結晶の大きさは数十 nm と非常に小さく、また熱膨張係数の低い非晶質の SiO₂ マトリックスとの間の歪みエネルギーの効果も見のがせないと思われる。

Garvie らによると、ZrO₂ の正方晶から単斜晶への転移にともなう自由エネルギーの変化 (ΔG_{t-m}) は次式のように表される。

Fig. 6. Reciprocal crystal size dependence of t- to m-ZrO₂ transformation temperature. Dotted line is for free particle of ZrO₂¹⁸⁾.

Fig. 7. Interfacial and strain energy changes for t- to m-ZrO₂ transformation with ZrO₂ content in the ZrO₂·SiO₂ glass-ceramics.

$$\Delta G_{t-m} = \frac{\pi}{6} D^3 \Delta F_{ch} + \frac{\pi}{2} D^2 \sum \Delta \gamma + \frac{\pi}{6} D^3 \sum \Delta \epsilon$$

ここで D は $t\text{-ZrO}_2$ の結晶径である。また ΔF_{ch} は化学的なエネルギーで、拘束されていない自由粒子の転移温度を T_b (≈ 1448 K), 転移熱を q ($= 2.82$ J/m²) とすれば, $\Delta F_{ch} = -q(1 - T_m/T_b)$ と書ける。また, $\sum \Delta \gamma$ は粒子界面や双晶界面に生じる界面エネルギーで, $\sum \Delta \epsilon$ は転移に伴う体積変化やマトリックスとの間に入る応力による歪みエネルギーである。転移時には $\Delta G_{t-m} = 0$ であるので上式は

$$T_m/T_b = \frac{6 \sum \Delta \gamma}{q} \cdot 1/D + (q - \sum \Delta \epsilon)/q$$

となり, 転移温度と結晶径の逆数との間に直線関係がある。そして直線の勾配と切片から界面エネルギーと歪みエネルギーを見積もることができる。

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラス中の $t\text{-ZrO}_2$ についても上式が適用できるかどうかを調べた。その結果を図6に示す。なお図には Müller ら¹⁸⁾ が拘束を受けていない ZrO_2 自由粒子について求めた値も破線で示したが、本研究で求めた純粋な ZrO_2 に対する実験値とかなりよく一致している。 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスの $t\text{-ZrO}_2$ についてもよい直線関係がみられ、Garvie の式を用いることが妥当であると考えられる。しかし転移温度は結晶径だけで決まるのではなく、組成すなわち SiO_2 マトリックスの影響を強く受け、 SiO_2 量の増加とともに転移の起こる結晶径は大きくなる。

図6のそれぞれの直線の勾配や切片から、転移の際の界面エネルギーや歪みエネルギーを求めた。図7に結果を示す。どちらのエネルギーも、 ZrO_2 量が少なくなるとともに大きくなる傾向があった。図2や図3に示したように、 $t\text{-ZrO}_2$ は転移する際に双晶を形成するので、界面エネルギーが見掛け上、大きくなるものと考えられる。また ZrO_2 結晶と SiO_2 マトリックスとの熱膨張差に基づく歪みエネルギーも大きくなっていくと考えられる。

以上の結果から、本研究で作製した結晶化ガラスの K_{ic} の最大値を見積もることができる。転移が起こる

臨界結晶径 ($T_m = 273$ K とすると, $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 及び $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ に対し, それぞれ 90, 56 及び 40 nm となる) と K_{ic} の結晶径依存性 (図1で K_{ic} は結晶径の3乗に比例する) から, $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 及び $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶化ガラスに対し, 最高の K_{ic} はそれぞれ, 4.7, 4.7 及び 5.0 MN/m^{3/2} となった。

謝 辞 本研究を進める上で、示唆を与えていただいた Rensselaer Polytechnic Institute・友沢 稔教授、TEM 観察でお世話になった大阪大学・延谷宏治氏と大阪工業技術試験所・林 英雄氏の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) N. Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, Ed., "Advances in Ceramics", Vol. 12, Am. Ceram. Soc., Ohio (1984).
- 2) M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 415-23 (1985).
- 3) 野上正行, 窯協, **93**, 195-200 (1985).
- 4) M. Nogami and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 99-102 (1986).
- 5) M. Nogami, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3513-16 (1986).
- 6) V.G. Keramidas and W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 22-24 (1974).
- 7) M. Ishigame and T. Sakurai, *ibid.*, **60**, 367-69 (1977).
- 8) A. Feinberg and C.H. Perry, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 513-18 (1981).
- 9) C.H. Perry, D.W. Liu and R.P. Ingel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C184-87 (1985).
- 10) D.R. Clarke and F. Adar, *ibid.*, **65**, 284-88 (1982).
- 11) 岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹, 窯協, **93**, 281-88 (1985).
- 12) R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **82**, 218-24 (1978).
- 13) R.H.J. Hannink, K.A. Johnston, R.T. Pascoe and R.C. Garvie, "Advances in Ceramics", Vol. 3, Ed. by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Ohio (1981) p. 116-36.
- 14) R.C. Garvie and M.V. Swain, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1193-200 (1985).
- 15) R.C. Garvie and M.F. Goss, *ibid.*, **21**, 1253-57 (1986).
- 16) A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 642-50 (1982).
- 17) 堀 三郎, 吉村昌弘, 宗宮重行, "ジルコニアセラミックス, 3", 宗宮重行, 吉村昌弘編, 内田老鶴園 (1984) p. 61-73.
- 18) I. Müller and W. Müller, "Advances in Ceramics", Vol. 12, Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Ohio (1984) p. 443-54.