ジルコニアの強弾性ドメインスイッチングに及ぼす希土類イオン半径の影響

木口賢紀・佐伯 淳・篠崎和夫・寺山清志*・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*富山大学工学部物質工学科機能性材料工学科, 930 富山県富山市五福 3190

Effect of Radius of Rare Earth Ions of Ferroelastic Domain Switching of Zirconia

Takanori KIGUCHI, Atsushi SAIKI, Kazuo SHINOZAKI, Kiyoshi TERAYAMA* and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930

Pseudo-single crystals of 3 mol% R_2O_3 - ZrO_2 ($R=Yb, Y, Dy, Gd, Eu$ and Sm) were unidirectionally compressed in the range of 100 to 1000 MPa at 700°C to examine the effect of additive cation on ferroelastic domain switching. The critical stress linearly increased with increasing radius of additive cation. The crystal lattice that solutionized larger additive cation dilated extensively, and was compressed heavily by adjacent lattices. This lattice compression seemed to prevent domain switching. On the other hand, as the critical stress was proportional to the elastic strain energy stored in the crystal lattice, this implies that the activation energy of domain switching increased by the elastic strain energy.

[Received February 3, 1997; Accepted June 6, 1997]

Key-words: Ferroelastic domain switching, Partially stabilized zirconia, Critical stress, Oxygen ion, Lattice strain, Elastic strain energy

1. 緒 言

正方晶ジルコニアは、 c 軸方向に酸素イオンが互い違いに変位して歪んだ螢石型構造で、相津の記号によると種 $m3mF4/mmm$ に属する強弾性体である^{1)~7)}。外部応力により原子(イオン)がわずかに変位して、正方格子の a 軸と c 軸が入れ替わる強弾性ドメインスイッチングという現象を起こすことが知られている^{8)~20)}。ジルコニアでは主に酸素イオンの変位により、見掛け上ドメインウォールが移動してドメインスイッチングが起こる。既報²¹⁾では酸素空孔がドメインウォールをピン止めするために、酸素空孔が多いほどスイッチング量が減少することを報告した。ところが酸素イオンの拡散挙動に見られるように、酸素イオンの変位は、酸素空孔だけではなく酸素イオンを取り囲んでいる添加物陽イオンによる結晶格子の歪みによっても影響される。結果的には酸素空孔と添加物陽イオンの両方が、ドメインスイッチングに影響を及ぼしていると考えられる。そこで本報では、種々の3価希土類系酸化物を3 mol%固溶した R_2O_3 - ZrO_2 固溶体擬単結晶 ($R=Yb, Y, Dy, Gd, Eu, Sm$) をFZ法により育成し、添加物陽イオンの大きさがドメインスイッチングを起こすために必要な応力(以下では臨界応力と表現する)に及ぼす影響について調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 結晶育成

本研究で用いた部分安定化ジルコニア擬単結晶は、アーキイメージフローティングゾーン(FZ)法で育成した²²⁾。安定化剤にはいずれも仕込み組成において3 mol%の Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 を用いた。このうち Nd_2O_3 系を除く結晶は直径約2.3~2.5 mmφの円柱形であった。一方、 Nd_2O_3 系結晶は冷却中に多数のクラックやはく離が生じ、結晶育成が困難であった。結晶の育成方向は背面反射ラウエ法によって[100]方向であることを確認した。育成した結晶を育成方向と垂直に、約3 mm ずつ輪切りにし、その切断面を#1200, #3000のダイヤモンドディスクで鏡面研磨して、

ドメインスイッチング用の試料とした。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

育成結晶の組成はICP発光分析装置(セイコー電子工業製, SPS1500VR)を用いて求めた。

格子定数は、育成結晶を粉碎して得られた粉末に内部標準Si(99.9%, 高純度化学工業製)を混合し、粉末X線回折装置(PW-1700, Philips社製)によって測定した各回折ピークをプログラム(profile fit, Philips社製)によって分離し、格子定数計算プログラムRSLC-3(Sakurai)²³⁾を用いて計算した。

2.3 高温一軸圧縮

既報の装置²⁴⁾を使用し、700°Cで一軸圧縮を行い印加応力を測定した。

2.4 極点図形による c 軸配向度の測定

既報²¹⁾と同様に、ドメインスイッチングを定量的に表すために c 軸配向度 F 値 ($F=I_{(002)}/[I_{(002)}+I_{(200)}]$) を用いた。また、 F 値が減少開始する応力を臨界応力とした。

3. 実験結果

3.1 育成結晶中の組成

育成した結晶の組成分析の結果、 Yb^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} についてそれぞれ3.1, 3.0, 2.8, 3.0, 2.9, 2.9 mol%の組成で、仕込み量3.0 mol%に対して±0.2 mol%の誤差であった。

3.2 格子定数

図1に格子定数の測定結果を示す。添加した陽イオンのイオン半径²⁵⁾の増加とともに、 a , c 両軸とも格子定数は直線的に増加し、軸比を陽イオン半径によらず約1.014に保ったまま格子が膨張しており、Yashimaらの報告と同様の傾向を示した²⁶⁾。3価の希土類陽イオン(Yb^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+})は酸素イオンに対して8配位していると報告されているので²⁷⁾、本報では文献²⁵⁾のうち3価, 8配位の値を用いた。つまり Yb^{3+} : 0.0985 nm, Y^{3+} : 0.1019 nm, Dy^{3+} : 0.1027 nm, Gd^{3+} : 0.1053 nm, Eu^{3+} : 0.1066 nm, Sm^{3+} : 0.1079 nm である。また Zr^{4+} は、正方晶においても酸素イオンに対し7配位

Fig. 1. Relation between lattice parameter, axial ratio and additive cation radius. Both lattice parameters (*c*-axis and *a*-axis) increased linearly with additive cation radius. Axial ratio (*c/a*) is constant with additive cation radius (about 1.014).

をとる傾向があるので²⁷⁾、文献²⁵⁾のうち3価、7配位の値、0.079 nmを用いた。

3.3 *c* 軸配向度 (*F* 値) と印加応力の関係

印加応力に対する *F* 値の変化を図2に示す。初期の *F* 値はいずれの固溶体でも0.6前後であった。1000 MPaまでの印加では、*F* 値は段階的に減少し、イオン半径の小さい順に Yb と Y 系の結晶では3段階、Dy と Gd 系の結晶では2段階、Eu と Sm 系の結晶では1段階の減少が起こった。第一段階目の *F* 値の減少開始応力をドメインスイッチングの臨界応力と考えた。図3に添加物陽イオンに対する臨界応力の変化を示す。臨界応力は Yb : 100 MPa, Y : 200 MPa, Dy : 320 MPa, Gd : 400

Fig. 2. Applied stress dependence of *F*-value. *F*-value means the ratio of *c*-axis orientation, defined as $F = I_{(002)} / [I_{(002)} + I_{(200)}]$. *F*-value decreased stepwise by stress. Stress at the start point of decrement of *F*-value is critical stress, which shows the stress need for occurring ferroelastic domain switching (arrow). The critical stress was increased with the additive cation radius increasing; Yb : 100 MPa, Y : 200 MPa, Dy : 320 MPa, Gd : 400 MPa, Eu : 560 MPa, Sm : 700 MPa.

Fig. 3. Relation between critical stress and additive cation radius. Critical stress increased with additive cation radius. This shows that the size of additive cation had a strong relation to the occurrence of ferroelastic domain switching.

MPa, Eu : 560 MPa, Sm : 700 MPa というように、添加物イオン半径の増大に伴って顕著に増加した。この結果から、添加物陽イオンの大きさが、ドメインスイッチングの発生に強く関与していることが分かる。

また第一段階後の *F* 値は、Yb~Gd 系の固溶体では0.2~0.3程度であったのに対し、Eu と Sm 系の固溶体では0.4程度であることを考えると、ドメインスイッチングが後者よりも前者の方が多く起こったことを示している。この点については、各段階で起こっている現象と併せて別に報告する予定である。

4. 考 察

ジルコニアのドメインスイッチングは、酸素イオンの変位によって起こることが分かっている^{21), 24)}。したがって、酸素イオンの変位の起こりやすさとドメインスイッチングの臨界応力とは、密接な関係があると考えられる。図3のように添加物陽イオン半径の増大とともに臨界応力が増加したことから、添加物陽イオンが酸素イオンの集団的な変位を妨げる要因を作り出していると考えられる。ジルコニウムと酸素のイオン半径比は0.59であり、酸素イオンがジルコニウムイオンに対して8配位を保つためにはジルコニウムイオンが小さすぎ、ジルコニウムイオンの周囲の酸素イオンの占有体積が増大し過密状態になっている。一方、正方晶ジルコニアでは添加物陽イオンの固溶により、正方晶の *c* 軸方向に酸素イオンが互い違いに変位して、酸素イオンの過密状態を緩和している。図1から、*c/a* は添加物イオン種によらず約1.014と一定であることが分かっている。これらの結晶格子中でも、立方対称における酸素イオンサイト (1/4 1/4 1/4) からの酸素イオンの変位量がほぼ等しく、3 mol% R_2O_3 - ZrO_2 の安定化に必要な変位量であると考えられる。しかし本研究で用いた添加物陽イオン半径は、Yb から Sm にかけてジルコニウムイオンよりも約0.02~0.03 nm大きい。同一の酸素変位量であっても Yb から Sm になるにつれて、特に添加物イオンを中心として格子を大きく膨張させる必要がある。言い換えると大きな添加物陽イオンになるほど結晶格子は、固溶していない周囲の結晶格子からその膨張分だけ圧縮されていることになる。既報で述べたようにドメインスイッチングが起こるためには、酸素イオンが変位して結晶格子が正方対称から立方対称の活性化状態に変化して、この状態を乗り越える必要がある²¹⁾。この立方対称の状態は、正方対称のときと比較して格子中の酸素イオンが過密になっている。つまり添加物陽イオンを固溶した結晶格子が立方対称に変形しやすいほど、小さな応力でドメインスイッチングが起こると思

られる。したがって、添加物イオンの半径が Yb (0.0985 nm) から Sm (0.1079 nm) へ増加するにつれて、結晶格子が受ける拘束、つまり圧縮による格子歪みが強くなるので、立方対称の活性化状態に達するには、この格子歪みに逆らわなければならない。このことから、ジルコニウムイオンに比べて大きな添加物イオンの固溶によって生じる格子歪みが、ドメインスイッチングの起こりやすさを表す一つの指標になっていると考えられる。そこで格子歪みの観点から考察を行う。添加物イオンの固溶による格子の体積歪みは、

$$(V/V_0) - 1$$

で表される。ただし、 V_0 は固溶前の仮想的な正方晶 ZrO_2 の格子体積 (0.134 nm³)²⁶⁾、 V は固溶後の格子体積である。臨界応力を体積歪みに対してプロットしたのが図 4 である。格子歪みが 0 のとき、つまり添加物固溶前の仮想的な正方晶 ZrO_2 における臨界応力は正の値をとるはずである。ところで、3 価イオンの半径がちょうど 0.0948 nm であるとき、固溶によってジルコニアの格子体積は変化しない²⁸⁾。つまり、格子体積は固溶前の純粋な正方晶ジルコニアと同じ 0.134 nm³ となって、体積歪みは 0 である。図 4 から、これは Yb 系の体積歪みと比較すると十分に小さい値であることが分かる。したがって、臨界応力についても Yb 系の 100 MPa に比較して十分小さな値であると考えられるので、0 MPa であると仮定して 0 まで外挿した (点線部)。その結果、臨界応力は体積歪みの 2 乗に比例して増加することが分かった。そこで添加物イオンの固溶によって生じる弾性歪みエネルギーについて考える。置換型の固溶による格子歪みがもたらす単位体積当たりの弾性歪みエネルギー W は

$$W = 2/3G(V/V_0 - 1)^2$$

から計算される²⁸⁾。ただし G は剛性率 (60 GPa²⁹⁾) である。

臨界応力を、上式から計算した弾性歪みエネルギーに対してプロットしたのが図 5 である。直線は図 4 と同様に、体積歪み 0 まで外挿したところ、臨界応力は弾性歪みエネルギーに比例して増加した。この結果から、結晶格子に蓄えられた弾性歪みエネルギーの増加が、臨界応力を増加させたと考えられる。つまり、弾性歪みエネルギーがドメインスイッチングの活性化エネルギーを増加させていることを示唆している。

臨界応力と弾性歪みエネルギーとの比例関係については次のように考えられる。臨界応力に達するまでの応力と歪みはほとんど直線関係にある。したがって、ドメインスイッチングを起こすのに要する仕事は、近似的に臨界応力 σ_c と歪み $(c/a - 1)$ との積で表され、これが弾性歪みエネルギー W に比例する。つまり、

$$\sigma_c(c/a - 1) \propto W$$

となる。ところが、図 1 から、固溶元素によらず軸比、つまり tetragonality が一定である。したがって正方格子が活性化状態の立方格子に変形すると、いずれの固溶系においても

$$c/a - 1 = 0.014$$

の歪みが生ずる。したがって臨界応力と弾性歪みエネルギーとの間に直線関係が成立したと考えられる。

5. 結 論

本研究では、3 mol% $\text{R}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$) 擬単結晶に、700°C で一軸圧縮応力を 1000 MPa までの範囲で印加し、強弾性ドメインスイッチングについて調べ、以下の結論を得た。

(1) c 軸配向値 F 値は印加応力に対して段階的に減少し、Yb と Y 系の結晶では 3 段階、Dy と Gd 系では 2 段階、Eu と Sm 系では 1 段階の減少が起こった。

(2) 固溶した添加物イオン半径の増加に伴って、臨界応力は単調に増加した。大きな添加物陽イオンを固溶した結晶格子ほど大きく膨張し、周囲の格子から強く圧縮される。このような結晶格子の圧縮がドメインスイッチングを妨げているためと考えられる。

(3) 大きな添加物イオンを固溶した結晶ほど結晶の弾性歪みエネルギーが増加し、臨界応力は弾性歪みエネルギーに比例して増加した。両特性の比例関係は、添加物イオンの固溶による弾性歪みエネルギーがドメインスイッチングの活性化エネルギーを増加させていることを示唆している。

文 献

- 1) K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 387-96 (1969).
- 2) 相津敬一郎, 応用物理, **38**, 825-32 (1969).
- 3) K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 1287-301 (1972).
- 4) 相津敬一郎, 日本物理学会誌, **28**, 339-51 (1973).
- 5) K. Negita, *Acta Metall.*, **37**, 313-17 (1989).
- 6) D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez and Y. Jorba, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2618-28 (1983).
- 7) T. Log, R. A. Cutler, J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, **28**, 4503-09 (1993).
- 8) A. V. Virkar and R. L. K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C224-26 (1986).
- 9) K. Mehta and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 567-74 (1990).
- 10) J. F. Jue and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3650-57 (1990).
- 11) A. V. Virkar, J. F. Jue, P. Smith, K. Mehta and K. M. Prettyman, *Phase Transitions*, **35**, 27-46 (1991).
- 12) Z. Zhang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3363-68 (1995).

Fig. 4. Relation between critical stress and volume strain. Critical stress is proportional to square of volume strain. Dotted curve is extrapolated to 0 volume strain.

Fig. 5. Relation between critical stress and elastic strain energy.

- 13) C.-J. Chan, F. F. Lange, M. Rühle, J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 807-13 (1991).
- 14) K. M. Prettyman, J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, **27**, 4167-74 (1992).
- 15) G. V. Srinivasan, J.-F. Jue, S.-Y. Kuo and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2098-103 (1989).
- 16) M. G. Cain and M. H. Lewis, *Mater. Lett.*, **9**, 309-12 (1990).
- 17) M. G. Cain, S. M. Bennington, M. H. Lewis and S. Hull, *Phil. Mag.*, **69**, 499-507 (1994).
- 18) A. Foitzik, M. Statwald-Klenke and M. Rühle, *Z. Metallk.*, **84**, 397-404 (1993).
- 19) J. Martinez-Fernandez, M. Jimenez-Melendo and A. Dominguez-Rodriguez, *J. Mater. Res.*, **11**, 1972-78 (1996).
- 20) M. G. Cain, M. H. Lewis, M. Backshall, S. M. Bennington and S. Hull, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **376**, (1995) pp. 615-20.
- 21) 木口賢紀, 漆原 亘, 佐伯 淳, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 529-34 (1996).
- 22) N. Ishizawa, A. Saiki, N. Mizutani and M. Kato, "Advances in Ceramics, Vol. 24 A," Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1988) pp. 479-84.
- 23) T. Sakurai, Universal Program System for Crystallographic Computations, Cryst. Soc. Japan (1967).
- 24) 木口賢紀, 佐伯 淳, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 1106-11 (1996).
- 25) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-67 (1976).
- 26) M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma and S. Sōmiya, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2011-16 (1990).
- 27) P. Li, I.-W. Chen and J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 118-28 (1994).
- 28) D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1415-21 (1989).
- 29) R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bender and R. W. Rice, "Advances in Ceramics, Vol. 12," Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984) pp. 408-14.