高温における $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の立方晶/正方晶平衡

吉川 昇* 江田浩之** 須藤 一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 1 (1986), pp. 113-118

On the Cubic/Tetragonal Phase Equilibrium of the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System

Noboru Yoshikawa*, Hiroyuki Eda** and Hajime Suto*

In order to re-examine the phase diagram of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system, well-prepared $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ co-precipitation powders were sintered, annealed at 1600°C (1873 K), 1700°C (1973 K) and 1800°C (2073 K), and then the conjugate compositions of tetragonal (t) and cubic (c) phase grains were analysed by means of EPMA. The present data of t-phase coincided with those by dilatometry reported in our previous paper. These data do not contradict X-ray data by Ruh *et al.*, but it is considered that the solubility line of t-phase should be drawn in a different way from them. The anomalous shape of solubility line is discussed from the viewpoint of tetragonality and the abnormal t-c transformation of ZrO_2 .

(Received July 11, 1985)

Keywords : ceramics, fine ceramics, martensitic transformation, partially stabilized zirconia, phase diagram, precipitation, spinodal decomposition, transformation, yttria, zirconia

I. 緒 言

部分安定化ジルコニア (PSZ) は、不安定オーステナイト鋼にみられる加工誘起変態超塑性と類似な現象、つまり応力誘起変態によって優れた靱性を示すことが知られて以来、多くの研究が行われてきた⁽¹⁾。著者らもまた前報⁽²⁾において、 Y_2O_3 含有 PSZ の正方晶 (t) ⇌ 単斜晶 (m) 変態挙動に関して、主に熱膨張測定の結果を示した。そしてそのさいに、変態挙動を考察する場合の基本となる $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

系状態図を再検討する必要があることを指摘した。本報では新たに組織観察、X線解析、マイクロアナリシス (EPMA) で実験を追加して、 $\text{ZrO}_2\text{-(0~10 mol\%)} \text{Y}_2\text{O}_3$ 状態図を再検討した結果を述べる。

II. 試料および実験方法

原料粉末は東洋ソーダ(株)製共沈粉末であり、その組成を Table 1 に示す。これは顆粒状であるため、めのう乳

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

Table 1 Chemical composition of samples.

Sample	Chemical composition (mass%)					
	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	HfO ₂
2Y (1.9 mol%Y ₂ O ₃)	3.5	0.02	0.015	0.006	0.006	1.5
2.5Y (2.5 mol%Y ₂ O ₃)	4.4	0.02	0.018	0.007	0.008	1.5
3Y (3.0 mol%Y ₂ O ₃)	5.7	0.02	0.010	0.006	0.007	1.5
4Y (4.0 mol%Y ₂ O ₃)	7.0	0.02	0.016	0.007	0.007	1.5
6Y (5.7 mol%Y ₂ O ₃)	10.3	0.02	0.017	0.008	0.006	1.5

鉢ですりつぶしてからプレス形成し、焼結した。熱処理のための加熱炉として、1400°C (1673 K) 以下は SiC 系発熱体、1800°C (2073 K) 以下は La₂O₃-Cr₂O₃ 系発熱体使用のもの、さらに高温の場合は C₃H₈-O₂ ガス炉を使用した。これとは別に、1100°C (1373 K) で仮焼結したものを 5×10⁴ Pa の Ar 雰囲気中でアーク溶解したボタン状試料も用いた。この場合、試料は黒色を呈しており、1000°C (1273 K) で空气中で加熱すると白色となり、0.1~0.3% の重量増加がみられた。

所定の温度における平衡組成に到達させるための加熱時間は、拡散距離 x ($\approx \sqrt{Dt}$, D : 拡散係数, t : 時間) が 6 μm になるように定めた。ただし D の値としては CaO 安定化ジルコニア中の Zr の拡散係数 (D_0 : $3.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, Q : 387 kJ/mol)⁽³⁾を用いた。すなわち、1800°C (2073 K) では 10 h (36 ks), 1700°C (1973 K) では 32 h (115.2 ks), 1600°C (1873 K) では 108 h (388.8 ks) を目安として加熱を行った。

III. 実験結果および考察

前報⁽²⁾で示したように供試粉末はおおよそ 20~30 nm の粒が顆粒状に凝集したものであるが、その X 線回折線を Fig.1 に示す。これから 0Y 試料 (純 ZrO₂) は m 相のみ

Fig.1 X-ray diffraction line profiles for powders as-received.

であり、2Y および 3Y 試料 (それぞれ 1.94 mol%, 3.0 mol%Y₂O₃) は t 相と立方晶 (c) と m 相の 3 相の混合である。4Y 試料 (4.0 mol%Y₂O₃) と 6Y 試料 (5.7 mol%Y₂O₃) は t 相と c 相の混合である。400 タイプの回折線の 2 θ は Y₂O₃ 濃度によって明らかに変化し、004_t と 400_t, 040_t が次第に接近することから、t 相の tetragonality (c/a) が Y₂O₃ 濃度とともに 1 に近づくことを示している。このことについては本報の最後で再び触れる。

Fig.2 は 1400°C (1673 K) で 4 h (14.4 ks) 加熱した 3Y 焼結体の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真とその暗視野像である。これから粒径は約 0.4 μm であること、そして各粒は

Fig.2 (A) Bright and (B) dark field TEM images of "3Y" samples annealed at 1400°C (1673 K) for 4 h (14.4 ks).

Fig.3 EPMA chart for "4Y" specimens annealed at 1400°C (1673 K) and 1700°C (1973 K) for 4 h (14.4 ks).

t 相か、さもなくば c 相であることが分かる。1400°C (1673 K) で 4 h (14.4 ks) 加熱した 4Y 試料の EPMA 測定の結果を Fig. 3 に示すが、各結晶粒の粒径が電子プローブの直径より小さいので、 Y_2O_3 が一様に分散しているように見える。この試料を 1700°C (1973 K) に加熱して粗粒化させると、t 相粒と c 相からなる粒とが明確に識別され、それぞれの組成を知ることができる。なお、アーク溶解したままの試料でも Y_2O_3 の偏析はほとんど認められなかった。

アーク溶解試料は化学量論的に酸素不足となり、黒色を呈している。このような ZrO_{2-x} の c 相は安定化し、 $t \rightleftharpoons c$ 変態点が低下する⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。しかし $t \rightleftharpoons m$ 変態点についての報告はない。そこで前報⁽²⁾で示した熱膨張計を一部改良して、 H_2 気流中で変態点を調べた。この結果を Fig. 4 に示すが、還元状態でも酸化状態でも変態点は殆んど変らなかった。以下の実験ではすべて酸化状態の試料を用いた。

Fig. 5 は、焼結試料を 1900°C (2173 K) で 10 min (0.6 ks) 間保持後、(A) 急冷、および (B) 徐冷したもの X 線 113 タイプ回折線のプロフィールを示す。急冷した 4Y, 6Y 試

Fig.4 Total dilatation curves for arc-melted "0.5 Y", "1Y" and "1.5Y" specimens and those oxidized at 1000°C (1273 K).

Fig.5 X-ray diffraction charts for "2Y", "3Y", "4Y" and "6Y" specimens. (A) Quenched and (B) slowly cooled from 1900°C (2173 K).

料のピークは鋭く、これから 1900°C (2173 K) ではほとんど c 相単相であったことが分かる。3Y, 2Y 試料は明らかに (c+t) 2 相域に入っている。1900°C (2173 K) から徐冷すれば 4Y 試料のピーク幅が広がり、t 相も折出が示唆される。6Y 試料は c 相単相のように見えるが、実はこれでも c 相の分解が起り始めていることを後で述べる。

Fig. 6 は 1900°C (2173 K) から急冷した 3Y 試料の TEM 写真であり、それぞれ c 相および t 相からなる結晶粒を示す。別の視野では冷却途中でマルテンサイト変態により形成されたと思われる斜状の t 相が存在していた。

Fig. 7 は 1900°C (2173 K) から徐冷した 3Y 試料の TEM 写真である。左上部の複雑な組織は冷却途中でマルテンサイト変態により生成したと思われる t 相である。中央部の平坦な結晶粒からの ED 写真を挿入したが、これにも 112_t 反射がみられることから、この内部には、t 相が析出している可能性がある。Fig. 8 に 4Y および 6Y 試料を 1800°C (2073 K) まで加熱し、ここで 10 h (36 ks) 保持後徐冷した組織を示す。前報⁽⁷⁾でアーク溶解試料を時効すると、変調構造組織が得られることを述べたが、Fig. 8 に示したように、焼結試料でも同様の組織が得られた。このことから、1800°C (2073 K) で 4Y, 6Y 試料とも c 単相であるが、冷却中に過飽和となって (c+t) 2 相に分解し、6Y のほうが 4Y よりも分解温度が低いので、変調構造がより微細になったものと思われる。

Fig.6 TEM photographs of a "3Y" specimen quenched from 1900°C (2173 K) showing (A) c- and (B) t-phases.

Fig.7 TEM and ED photographs of a "3Y" specimen slowly cooled from 1900°C (2173 K) showing the precipitation of t-ZrO₂.

Fig.3 に関しても述べたが、(c+t) 2相域に入る試料を共沈粉末の焼結でつくり、これを加熱すると、c相の結晶粒とt相の結晶粒が粒界近傍では互に平衡を保ちながら成長する。共軛組成が温度とともにあまり変わらないときは、両結晶粒はそれぞれ平衡状態に近い組成であろう。これに対してアーク溶解試料ではまずc固溶体として凝固を完了し、その冷却過程でマルテンサイト変態によってt相あるいは菱面体相ができる⁽⁷⁾。これを時効すれば溶質の拡散が起って互に平衡するt相とc相になるはずである。Fig.9はアーク溶解した3Y試料を1600°C (1873 K)で250 h (900 ks)加熱した後のTEM写真である。格子状に交叉する板状結晶は凝固後の冷却過程でマルテンサイト変態によって

Fig.8 (112)_t dark field images of TEM of "4Y" and "6Y" samples annealed at 1800°C (2073 K) for 10 h (36 ks) and slowly cooled.

形成されたt相であるが、 $\bar{1}32_t$ 回折線による暗視野像(C)から、時効後もt相であることが分かる。この試料と、1600°C (1873 K)で30 d (2.6 Ms)加熱した3Y試料の示差熱膨張曲線をFig.10(A)に示す。図中の数字は加熱・冷却のサイクルを示す。Fig.10(B)に1600°C (1873 K)で111.5 h (401.4 ks)および250 h (900 ks)加熱した3Y試料の熱膨張曲線を示したが、これと(A)を比較してみると、アーク溶解材のほうが $t \rightleftharpoons m$ 変態に伴う体積変化量が少なく、変態点が若干低い。すなわち、アーク溶解材のほうが平衡濃度に近づきがたく、また周囲の拘束により変態しがたいことが分かる。

Fig.11は1800°C (2073 K)で10 min (0.6 s)加熱した焼結2Y試料の $t \rightleftharpoons m$ 変態による粒界クラックを示す。クラックは応力解放に寄与し、変態が進行しやすくなる⁽⁸⁾。Fig.12はアーク溶解した3Y試料を1600°C (1873 K)で250 h (900 ks)加熱してからFig.10(A)の熱膨張実験を行った後のTEM写真(A)とm相からの回折線を用いた暗視野像(B)を示す。変態誘起ひずみのためか像が鮮明でない。焼結体を焼きなますと、結晶粒の成長が起こるが⁽⁹⁾、その過程において2つの相がそれぞれの結晶粒において平衡状態に近づいていく。この場合、Y原子は粒界拡散し、また粒成長のための駆動力が利用できると思われるが、アーク溶解材よりも平衡組成に到達しやすいことが明らかになったので、焼結体を1600°C (1873 K)、1700°C (1973 K)、1800°C (2073 K)に加熱して、t相結晶粒とc相結晶粒の混合組織としたもののEPMA測定を行い、それぞれの組成を定めた。Fig.3はその1例であるが、それらの結果をFig.13に示してある。

ZrO₂-Y₂O₃系状態図に関してこれまでいくつかの報告が

Fig.9 (A) Bright field TEM photograph, (B) ED and (C) $(\bar{1}32)_t$ dark field image of arc-melted "3Y" specimen annealed at 1600°C (1873 K) for 250 h (900 ks).

Fig.10 Differential dilatation curves for (A) arc-melted and (B) sintered "3Y" specimens annealed at 1600°C (1873 K).

Fig.11 A TEM photograph of "2Y" specimen annealed at 1800°C (2073 K) for 10 min (0.6 ks), showing micro-cracks at boundaries.

ある⁽¹⁰⁾⁻⁽²⁰⁾. このうちしばしば引用される Scott によるもの⁽¹⁴⁾と最近の Ruh らによるもの⁽²⁰⁾を記入してある. また, 前報⁽²⁾で示した熱膨張測定による $t \rightleftharpoons m$ 変態点 ($T_0^{t \rightleftharpoons m}$) および t 相中 Y_2O_3 固溶限も示した. また過飽和 c 相を時効したときに $(t+c)$ 変調構造ができる範囲⁽⁷⁾も示してある.

Fig.12 (A) Bright field and (B) dark field images of an arc-melted "3Y" specimen annealed at 1600°C (1823 K) for 250 h (900 ks).

$T_0^{t \rightleftharpoons m}$ 線は Ruh ら⁽²⁰⁾のそれに一致し, c 相中の ZrO_2 固溶限もまた Ruh ら⁽²⁰⁾のそれに近いが, t 相中の Y_2O_3 固溶限は従来の推定線と異なり, 1800°C (2073 K) での Y_2O_3 固溶限が 1600°C (1873 K) より確かに広がっている. この結果, 1800°C (2073 K) 以上の相境界線は点線で示したように異常な形とならざるを得ない. このことについて次に若干考察する.

Fig.13 中に挿入した図に示したように, 著者らの相境界線は X 線法による Ruh らのデータ⁽²⁰⁾と矛盾しない.

Fig.13 Proposed $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ phase diagram. Ruh *et al.* and Scott's diagrams are also shown.

Fig.1 で、 t 相の 400 タイプの回折角が Y_2O_3 の濃度が増すほど接近してくる。つまり tetragonality (c/a) が減少する。このことは既に Scott⁽¹⁴⁾ により指摘されており、 c 相側固溶限 (8.5 mol% Y_2O_3) 付近で $c/a=1$ となるという。すなわち Y_2O_3 を固溶することにより、 t 相と c 相の自由エネルギー差が減少するに違いなく、8.5 mol% 以上で c 相と t 相は区別できなくなる。

Aldebert ら⁽⁴⁾ は ZrO_2 の $t \rightleftharpoons c$ 変態挙動を調べたが、それによると $t\text{-ZrO}_2$ の c/a は、1800°C (2073 K) までは温度とともに微増するが、これ以上の温度で連続的に 1 に近づく。このような変態の前駆現象が 1800°C (2073 K) から 2350°C (2623 K) にわたって起ることが報じられている。このように 1800°C (2073 K) 以上の高温領域では、 c - t 相境界に異常がある他に結晶構造上の異常性もあることを示しておくが、これら両現象の間には関係がある可能性がある。4Y や 6Y の試料をアーク溶解し、これを 1500°C (1773 K) 以上で時効すると、過飽和の c 相や t 相は Fig.8 に示したような変調構造に分解する。この分解の機構はスピノーダル分解的であることを既に述べた⁽⁷⁾。このことも、 c 相と t 相が 1800°C (2073 K) 以上で構造的に、従ってエネルギー的にも接近するらしいことから、スピノーダル分解機構と考えることは無意味とは思われない。

IV. 結 言

ジルコニア・アロイの性質を考えるさいの基本となる状態図を再検討することを目的として、よく調製された共沈 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 粉末を焼結し、1600°C (1873 K), 1700°C (1973 K), 1800°C (2073 K) に加熱した試料中の t 相結晶粒と c 相結晶粒を EPMA 法で分析して、相境界線を定めた。この結果は前報で示した熱膨張法による結果と一致し、最近の Ruh らの X 線データとも矛盾しない。しかし、 t 相の固溶限曲線は従来大胆に引かれた推定線と異なり、異状な形をしている。このことは、 $t \rightleftharpoons c$ 変態が 2 次相変態の挙動をすることや、tetragonality が Y_2O_3 濃度とともに減少することから理解できる。

文 献

- (1) 須藤 一, 佐久間健人: 日本金属学会会報, **22** (1983), 887.
- (2) 吉川 昇, 須藤 一: 日本金属学会誌, **50** (1986), 108.
- (3) 大石行理, 安藤 健: 日本化学会編「固体の関与する無機化学反応」(1975), p.31; 金属学会セミナー「拡散の基礎と応用」(1984), p.50.
- (4) P. Aldebert and J.P. Traverse: J. Amer. Cer. Soc., **68** (1985), 34.
- (5) R.J. Ackermann, S.P. Garg and E.G. Rauh: J. Amer. Cer. Soc., **61** (1978), 275.
- (6) E.G. Rauh and S.P. Garg: J. Amer. Cer. Soc., **63** (1980), 239.
- (7) T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto: J. Materials Sci., **20** (1985), 1085.
- (8) N. Yoshikawa and H. Suto: Trans. JIM, **26** (1985), 280.
- (9) N. Yoshikawa and H. Suto: Trans. JIM, **26** (1985), 571.
- (10) P. Duwez, F.H. Brown Jr. and F. Odell: J. Electrochem. Soc., **98** (1951), 356.
- (11) F. Fan, A.K. Kuznetsov and E.K. Keller: Izv. Akad. Nauk SSSR, (1962), No.7, 1141.
- (12) D.K. Smith: J. Amer. Chem. Soc., **49** (1966), 625.
- (13) K.K. Srivastava, R.N. Datil, C.B. Chandhary, K.V. Gokhale and E.C. Subbarao: Trans. J. Br. Ceramic Soc., **73** (1974), 85.
- (14) H.G. Scott: J. Materials Sci., **10** (1975), 1527.
- (15) S.P. Ray and V.S. Stubican: Materials Res. Bull., **12** (1977), 549.
- (16) S.P. Ray, V.S. Stubican and D.E. Cox: Materials Res. Bull., **15** (1980), 1419.
- (17) H.G. Scott: Acta Crystallogr., **B33** (1977), 281.
- (18) V.S. Stubican, R.C. Hink and S.P. Ray: J. Amer. Cer. Soc., **61** (1978), 17.
- (19) C.P. Pascual and P. Duran: J. Amer. Cer. Soc., **66** (1983), 23.
- (20) R. Ruh, K.S. Mazdiyasn, P.G. Valentine and H.O. Bielstein: Communications of the Amer. Cer. Soc., (1984), Sep. C190.