研究速報

ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系における準安定正方晶ジルコニア*

吉村 昌弘**, 岡野 知水**, 宗宮 重行**

Masahiro Yoshimura, Yoshio Okano and Shigeyuki Sōmiya: Metastable Tetragonal Zirconia in the ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} System.

In the pseudo binary system ZrO₂-YOF included in the ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} ternary system, samples of 3.0~7.7 mol% YOF within the region of tetragonal single phase at 1300°C were isostatically hot-pressed at 1200°, 1300° and 1450°C under 200 MPa for 3 h after encapsulating into Pt capsule to avoid compositional changes. Only for ZrO₂-7.7 mol% YOF, metastable tetragonal zirconia single phase was obtained as a sintered body. For the other samples (<7.7 mol% YOF) whole or most of the tetragonal phase transformed diffusionlessly to monoclinic phase during cooling. X-ray study showed that the unit cell of the tetragonal phase has larger axial ratio (*c/a*), and that of the monoclinic phase was more distorted (larger β) than that in the ZrO₂-YO_{1.5} system. According to the measurement by DTA on encapsulated specimens, the tetragonal phase in the ZrO₂-YOF system transformed at higher temperatures than that in the ZrO₂-YO_{1.5} system. This seems to be caused by more distorted cells of the tetragonal and the monoclinic phases as the result of F⁻ doping. Stress induced transformation was confirmed for the metastable tetragonal phase of this YOF doped zirconia.

(Received July 29, 1987)

1 緒 言

準安定正方晶ジルコニアセラミックスは、正方晶 ZrO₂ 固溶体 (t-ZrO₂ss) から単斜晶 ZrO₂ 固溶体 (m-ZrO₂ss) への応力誘起相変態により高靱性を示す材料の一つである。この準安定 t-ZrO₂ss は、通常、ZrO₂ に MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂ などの酸化物を添加し陽イオンを置換した系に生成するので、これらの系については多数の報告がある¹⁾。しかし非酸化物を添加した系における準安定 t-ZrO₂ss についてはほとんど報告されていない。

我々は ZrO₂-YO_{1.5} 系を ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系に拡張することにより、F イオンの固溶に伴う陰イオン欠陥構造の変化に着目し、同三元系の相関係を決定した^{2,3)}。t-ZrO₂ss から無拡散的に相変態した m-ZrO₂ss の格子定

数を検討することにより、t-ZrO₂ss の YF₃ 側の固溶限は ZrO₂ と YOF を結ぶ直線付近にあり (Fig. 1), ここでは ZrO₂-YO_{1.5} 系で導入される化学量論的な陰イオン空孔は存在しないと考えられる。

本研究では、ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 三元系のうち見掛上の擬二元系 ZrO₂-YOF 系に属し、t-ZrO₂ss に相当する組成域について、HIP 処理を行い準安定 t-ZrO₂ss から成る焼結体の作製を試みた。これにより得られた t-ZrO₂ss, 及びそれが無拡散的に相変態した m-ZrO₂ss の格子定数, 更に DTA により測定した t-ZrO₂ss ⇌ m-ZrO₂ss 変態温度を ZrO₂-YO_{1.5} 系と比較し、F イオン固溶による影響を調べた。

II 実験方法

ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系混合試料の調製は既報³⁾と同様に、ZrO₂-YO_{1.5} 系共沈試料に YF₃ を 3.0, 4.5, 6.1, 7.7 mol% YOF 組成となるように所定量添加し、湿式および乾式で合計 1 h 粉砕混合を行った。

混合試料を成形加圧した後、フッ化物の酸化及び昇華を防止するため²⁾白金カプセルに封入し、内熱式高温高温装置 (神戸製鋼所製) を用いて、圧力 200 MPa, 加熱温度 1200, 1300, 1450°C の各条件で 3 h HIP 処理を施した。処理後、冷却速度約 15°C/min で炉冷した。

HIP 処理した試片の研磨面 (3 μm ダイヤモンドペーストによる), あるいは焼結体を乾式で 5 min 粉砕した粉末について X 線回折 (理学電機製 RU-200) により生

Fig. 1 Phase relations for the system ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} at 1300°C^{2,3)}.

* 昭和62年6月本協会春季大会にて発表, 昭和62年7月29日受理。

** 東京工業大学工業材料研究所, 〒227 横浜市緑区長津田町4259。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of HIPed specimens in the ZrO_2 -YOF system.

成相を同定し, 更にその格子定数を測定した. 格子定数の測定は内部標準法により, $\text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ では低温型石英 ($a_0=4.913\text{\AA}$, $c_0=5.405\text{\AA}$) の (101) 回折線で校正した (011), (110), (11 $\bar{1}$) および (111) 回折線を用い, $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ では $\text{Si}(a_0=5.4301\text{\AA})$ の (331) 回折線で校正した (400) および (004) 回折線を用いた. また, 焼結体の破断面において SEM (日本電子製 JSM-T 200) により微構造を観察した.

又, ZrO_2 -YOF 系一連の組成について $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}} \leftrightarrow \text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ 変態温度を DTA (理学電機製サーモフлекс TG-DTA 高温型) により測定した. 試料は予めカプセル封入下 1300°C で 4h 固相反応して固溶体としたものを用い, 粉碎後 200 MPa で 5min 等方圧加圧した圧粉体を白金カプセルに封入して DTA に供した. DTA における昇温, 降温速度は共に $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし, 変態温度は吸熱および発熱ピークの外挿開始点とした. 変態温度の再現性を確認するため, 昇温, 降温を 3 回以上繰り返し, 測定を行った.

III 結果及び考察

HIP 処理した試片のうち, $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨可能な程度に焼結したのは, $7.7\text{mol}\%\text{YOF}$ 試料を 1300°C で処理した試片のみであった. 一方, それ以外の条件による焼結体は見掛け上チョーク状あるいは圧粉体状を呈しており, 緻密な焼結体は得られなかった. これは後述するように, 高温で焼結していた $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ が冷却中に $\text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ に相変態してしまったためと考えられる. HIP 処理したにもかかわらず, 圧粉体状あるいはチョーク状の焼結体であったこれらの試片の結晶相は, 粉末 X 線回折によると $\text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ と $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ の 2 相または $\text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ のみと同定された (Fig. 2). 即ちこれらの焼結体では, 高温で生成していた $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ が一部あるいは全部 $\text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ に相変態してしまい, $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ 単一相を室温まで保持することができなかったことにな

る. これらの焼結体の破断面の微構造を SEM により観察すると, 粒界における剥離や亀裂及び粒内破壊が多数見られた (Fig. 3, a). この様な焼結体における破壊は, 冷却中に $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ から $\text{m-ZrO}_{2\text{ss}}$ への相変態が生じ, それに伴い体積膨張が起こったため発生したものと考えられる. その結果としてこれらの試料では緻密な焼結体が得られなかったと推測される.

一方, 1300°C での HIP 処理により $7.7\text{mol}\%\text{YOF}$ 組成で得られた緻密な焼結体の研磨面における X 線回折によると, この焼結体は $\text{t-ZrO}_{2\text{ss}}$ 単一相から成っていた (Fig. 2). すなわち, この焼結体でのみ高温におけ

Fig. 3 SEM micrographs of fracture surface of HIPed specimens. a) ZrO_2 -3.0 mol%YOF at 1450°C , b) ZrO_2 -7.7 mol%YOF at 1300°C .

る t-ZrO_{2ss} は冷却中相変態することなく室温まで保持され、準安定な t-ZrO_{2ss} が得られた。

7.7 mol% YOF を 1300°C で HIP 処理したときに限り準安定 t-ZrO_{2ss} が得られた原因として、先ず t-ZrO_{2ss} の変態に及ぼす粒径効果が挙げられる。焼結体破断面の SEM 写真から見ると (Fig. 3, b), この焼結体の粒径は約 1 μm であった。これに対し 1450°C で処理した 3.0 mol% YOF 組成の試料 (Fig. 3, a) では 3~5 μm と粒成長が著しい。又、その他の焼結体においても、YOF 組成が低く、処理温度が高いほど粒成長が促進される傾向があり、これらの試料では前述した通り t-ZrO_{2ss} は室温まで保持され難かった。このことから 1300°C で処理した 7.7 mol% YOF では粒成長が適度に抑制されたため、冷却中 m-ZrO_{2ss} へ相変態しない程度のエネルギー障壁 (核生成の難易) を持ち得たと考えられる。第二の原因として t-ZrO_{2ss} から m-ZrO_{2ss} への変態温度が YOF 組成に強く依存することが考えられる。DTA により測定したこの変態温度 (Fig. 4, ▼) は YOF 組成が増すに伴い低下し、一連の ZrO₂-YOF 系試料のうち 7.7 mol% YOF が最も低い値をとっている。即ち YOF 組成が増すとともに正方晶がより低温まで安定になると言える。この結果は Fig. 1 の X 線回折図に見られた YOF 組成が高いほど未変態の t-ZrO_{2ss} が増加する傾向と一致している。このように粒径効果と低い変態温度が重なったことにより、1300°C で処理した 7.7 mol% YOF 試料で準安定 t-ZrO_{2ss} が得られたと考えられる。

尚、1200°C で処理した 6.1, 7.7 mol% YOF 試料では、1300°C で処理したもの比べ粒成長は抑制されていたにもかかわらず、一部 m-ZrO_{2ss} に相変態していた (Fig. 2)。これは、1200°C では YOF の固溶が十分でないため、実質的に変態温度が高くなったためであると考

Fig. 4 t-m transformation temperature of solid solutions in the ZrO₂-YOF and ZrO₂-YO_{1.5} systems by DTA.

えられる。事実、これらの焼結体に生じた m-ZrO_{2ss} の単位格子体積は、1300°C および 1400°C で処理したものに比べると小さく、3.0 あるいは 4.5 mol% YOF に生じた m-ZrO_{2ss} の単位格子体積にむしろ近かった。

この様にして得られた ZrO₂-YOF 系の t-ZrO_{2ss} 及び高温における t-ZrO_{2ss} から無拡散的に相変態した m-ZrO_{2ss} の格子定数には ZrO₂-YO_{1.5} 系と比較すると次のような特徴が見い出された。

先ず、HIP 処理により得られた 7.7 mol% YOF 組成の t-ZrO_{2ss} の格子定数は、Y 組成が同じ ZrO₂-YO_{1.5} 系⁴⁾ の t-ZrO_{2ss} に比べ a 軸はほぼ等しいが、c 軸はかなり長いという著しい特徴を示した (Fig. 5)。すなわち正方晶性 (c/a 比) が ZrO₂-YOF 系の方が著しいことになる。

一方、m-ZrO_{2ss} の格子定数では a 軸、b 軸、c 軸の長さは、同じ Y 組成で ZrO₂-YOF 系と ZrO₂-YO_{1.5} 系とはほぼ一致した (Fig. 6)。しかし β では、ZrO₂-YOF 系、ZrO₂-YO_{1.5} 系共、Y 組成が増すに伴い 90° に近づく傾向を示したものの、同一 Y 組成で比較すると ZrO₂-YOF 系の m-ZrO_{2ss} がより大きな β 値をとっている (Fig. 7)。これは ZrO₂-YOF 系の m-ZrO_{2ss} の方がより格子が歪んでいることを示している。

これら ZrO₂-YOF 系と ZrO₂-YO_{1.5} 系との間に見られる結晶格子の形態の差異は、DTA により得られた変態温度の違いと対応しているように思われる。Fig. 4 に本研究により得られた ZrO₂-YOF 系と Ruh ら⁵⁾ の報告した ZrO₂-YO_{1.5} 系の変態温度を、Y 組成に対して示

Fig. 5 Lattice parameters of t-ZrO_{2ss} formed in ZrO₂-7.7 mol% YOF HIPed at 1300°C and rapidly quenched specimens in the ZrO₂-YO_{1.5} system⁴⁾.

Fig. 6 Lattice parameters of m-ZrO₂ss in the ZrO₂-YOF and ZrO₂-YO_{1.5} systems.

す。ZrO₂-YOF 系では m→t 変態(△)と t→m 変態(▼)でのヒステリシスが ZrO₂-YO_{1.5} 系よりもはるかに大きいものの Y 組成の増加とともに変態温度が低下し、より低温まで t-ZrO₂ss が安定になる傾向は ZrO₂-YO_{1.5} 系と同様である。しかし同一 Y 組成で比較すると ZrO₂-YOF 系の方が変態温度が高く、従って低温での t-ZrO₂ss の安定性が低いことが示唆される。このような両系での変態温度の違いは、添加物組成に依存する m-ZrO₂ss の β の違いと非常に良く対応した傾向を示している (Fig. 4, 7 参照)。又、ZrO₂-YO_{1.5} 系 t-ZrO₂ss の格子定数 (Fig. 5) と変態温度 (Fig. 4) との相関にも見られる通り、一般に t-ZrO₂ss は軸比 (c/a) が 1 に近づくほど安定であると考えられている。ところで ZrO₂-YOF 系の t-ZrO₂ss の軸比は前述した通り ZrO₂-YO_{1.5} 系に比べ増大しており、ZrO₂-YOF 系の t-ZrO₂ss の方が不安定であることを示唆している。そしてこれは ZrO₂-YOF 系の方が変態温度が高いことに対応していると考えられる。

更に、この F イオン固溶による格子の変化すなわち軸比 (c/a)、歪み (β) の増大は靱性強化に支離的な応力誘起相変態に対しても影響を及ぼすと推測され、これが機械的性質を支配するであろう。ZrO₂-YOF 系準安定 t-ZrO₂ss に対する粉碎の効果を Fig. 8 に示した。t-

Fig. 7 β of m-ZrO₂ss in the ZrO₂-YOF and ZrO₂-YO_{1.5} systems.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of ZrO₂-7.7 mol%YOF HIPed at 1300°C. a) polished surface, b) ground for 3 min.

ZrO₂ss が室温まで保持された 7.7 mol%YOF 焼結体を 5 min 乾式粉碎すると、約 70% の t-ZrO₂ss が m-ZrO₂ss に相変態した。従って ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系に生成する準安定 t-ZrO₂ss についても応力誘起相変態が起きることが確認され、フッ素を含む高靱性ジルコニアセラミックスの可能性が示唆された。

文 献

- 1) 吉村, 宗宮: ファインセラミックス事典, 技報堂, (1987), 207.
- 2) 吉村, 岡野, 宗宮: 窯業協会誌, 投稿中.
- 3) 吉村, 岡野, 宗宮: 第13回固体イオニクス討論会要旨集, (1986), 81.
- 4) T. Noma, M. Yoshimura, K. Kato, M. Shibata, H. Seto and S. Sōmiya: Proc. 3rd Intl. Conf. on the Sci. and Tech. of Zirconia, (1986), 28.
- 5) R. Ruh, K. S. Mazdiyasi, P. G. Valentine and H. O. Bielstein: J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984), c190.