固体の表面構造と相転移の研究

重松 利彦

甲南大学理学部, 〒658 神戸市東灘区岡本8-9-1.

Studies on the Surface Structure and Phase Transformation of Solids

Toshihiko Shigematsu

Faculty of Science, Konan University, 8-9-1 Okamoto Higashinada-ku, Kobe 658.

Received August 18, 1997

SYNOPSIS

The author shows two examples of phase transformation in some oxide ceramics, which is caused by the reaction of oxide ceramics and a vapor phase. The first example is a tetragonal-to-monoclinic transformation in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics which takes place isothermally during low temperature aging in air, accompanying an weight increase. An absorption band at 3340 cm^{-1} appears in FT-IR DRIFT spectrum in association with the appearance of monoclinic phase in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics. The reaction between $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics and H_2O in air, and the diffusion of OH^- ions in the powders must be essential for this phase transformation to take place. The second case is an oxidation and reduction of powdered ceramic superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. In the case of isothermal reduction using orthorhombic powders, the reduction is controlled by the removing rate of oxygen from the particle surface. On the other hand, in a case of isothermal oxidation of tetragonal powders, the orthorhombic phase exists as a skin surrounding the unreacted core of the tetragonal phase. The oxidation is recognized to be controlled by the moving rate of the interface between the tetragonal and orthorhombic phases.

KEY WORDS

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics, bainite-like transformation, ceramic superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, unreacted core model.

1 緒 言

一般に、固体の相転移は結晶構造の変化のみならず、濃度の変化を伴っている。このため、固体の表面や界面は固体の相転移に影響を及ぼす。特に酸化物の相転移の場合には、気相中の酸素や水蒸気をも考慮にいれなければならないので、表面や界面の重要性はますます。我々は、このように酸化物と気相中の酸素や水蒸気との反応、さらには、この反応により生成した水酸化イオンや酸化物イオンの酸化物中への拡散が相転移に重要な役割を果たすような系に興味を持ち、検討してきた。本論文では、我々がこれまで検討してきた、気相との反応が関与する酸化物の構造相転移に関して得られた結果をレビューする。

正方晶系ジルコニアセラミックス (TZP) での正方晶系-単斜晶系相変態は、この高強度・高靱性発現や劣化と関係があり興味を持たれ盛んに研究されてきた。しかし、この変態挙動は正方晶系を安定化させるために添加した酸化物の種類や濃度によって大きく変化する。純ジルコニアでは、試料の冷却にともない900℃付近で正方晶系から単斜晶系に相変態し、この変態はマルテンサイト型であると考えられている¹⁾。ところが、2mol%以上イットリウムを添加したTZP (2Y-TZP) での正方晶系-単斜晶系相変態は、試料の冷却のみでは変態が起こらなくなる。この系での正方晶系-単斜晶系相変態は、空气中100~300℃で熱処理した

さいに等温ペイナイト的におこる²⁾。しかもこの変態には水の存在が必要であり、相変態や強度・靱性の低下は水の存在下で著しく加速される^{3,4)}。そこで、本研究ではY-TZP粉末を試料として、空気中低温に保持したさいに起こる正方晶系-単斜晶系相変態挙動を検討し、Y-TZP粉末の相変態機構におよぼす水の役割を明らかにすることを試みた。これに対し、セリアを添加した系では変態温度幅が2 Kと非常に狭く、変態はアサーマルというよりバースト的になる⁵⁾。またこの系で等温ペイナイトの変態が存在するかどうかについては議論のわかれるところであり^{2,6)}、今後さらなる検討が必要である。この部分については、今回のレビューでは触れないことにする。

酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ はFig.1に示した三層ペロブスカイト構造をとる不定比化合物であり、酸素量 y は6.00から6.92まで変化する⁷⁾。この不定比性はCu(1)面の酸化物イオンがになっており、酸素量と酸化物イオンの配列は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導特性および結晶構造変化をもたらす^{8,9)}。この酸素量の変化にともない起こる構造相転移は、還元による斜方晶系相から正方晶系相への変態と、酸化にともなう正方晶系相から斜方晶系相への変態とでは異なった進行具合を示す。たとえば、Cavaら¹⁰⁾はZrフォイルを酸素ゲッターとして、520℃以下の低温で、 y が6.3から6.9の広い範囲で斜方晶系相を得ている。一般にこの還元反応は、試料表面からの酸素の脱離が律速するため、粒子内の酸素の拡散が充分に行われているので、粒子内では酸素の濃度勾配がないと考えられている。一方、正方晶系相を酸化する場合、斜方晶系相を還元する場合と異なり、正方晶系相と斜方晶系相の二相共存で酸化が進行することが報告されている^{11,12)}。ただし、これらの研究は焼結体試料によるものであり、酸化・還元にとまなう相変態機構の差を解明するためには、粒子内部での酸素の拡散に関する情報が必要となってくる。そこで平均粒径約 $3\mu\text{m}$ の粉末試料を用いて酸化・還元の反応機構の違いを検討した。

2 Y-TZPの正方晶系-単斜晶系相変態

Fig.2に、種々の温度で熱処理した、イットリアを3mol%含むY-TZP(3Y-TZP)のFT-IR拡散反射スペクトルを示す。試料粉末を空気中1300℃以上で熱処理すると、吸着水に起因する 3300cm^{-1} 付近のブロードな吸収が観測されなくなった。そこで、3Y-TZPを空気中1300℃および1600℃でそれぞれ3時間焼成し、 3300cm^{-1} 付近

Fig.1 Schematic structural model of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

のブロードな吸収が見られなくなった粉末を試料として用いた。XRD測定の結果、これらの試料は正方晶系および少量の立方晶系相で構成されており、単斜晶系相が存在していないことが確認された。SEM観察の結果、1300℃および1600℃で焼成した3Y-TZPの平均粒径はそれぞれ $0.3\mu\text{m}$ および $0.8\mu\text{m}$ であった。

Fig.2 FT-IR DRIFT spectra of 3Y-TZP powders. a; calcined at 1100℃ for 3h in air, b; calcined at 1300℃ for 3h in air, c; calcined at 1600℃ for 3h in air.

Fig.3に、1600℃で焼成した3Y-TZPを、空气中150～315℃で種々の時間保持したさいに生成する単斜晶系相の割合が示してある。この温度範囲では、等温保持開始直後から単斜晶系相が生成しはじめた。単斜晶系相の割合は保持時間の増大にともない増加したが、長時間等温保持すると一定値をとるようになった。これらの値は等温保持温度によらず、60～70%とほぼ一定の値となった。これに対し、1600℃で焼成した3Y-TZPを空气中350℃以上、あるいは100℃以下の温度域に保持したさいには、単斜晶系相の生成は認められなかった。

Fig.3 The amount of monoclinic phase in 3Y-TZP (calcined at 1600℃) after aging at temperatures between 150～315℃. ×; 150℃, ●; 200℃, ○; 250℃, □; 300℃, ■; 315℃.

Fig.4に、1600℃で焼成した3Y-TZPの正方晶系—単斜晶系相変態のTime-Temperature-Transformation (T-T-T) diagramが示してある。ここでは、各保持温度での変態量(単斜晶系相の割合)が、その温度で長時間保持したさいの値の半分となる時間を、保持温度に対してプロットしてある。このT-T-T diagramは、300℃にノーズを持つC型の曲線となっており、これから、変態速度は、粉末を300℃に保持したさいに最も速く、保持温度が300℃以上、あるいはそれ以下になるに従い遅くなることがわかった。これに対し、1300℃で焼成した3Y-TZPを空气中150～315℃で50時間等温保持しても、単斜晶系相の生成は認められなかった。これは、Y-TZPの等温保持時の正方晶系—単斜晶系相変態には、限界粒子径が存在することを示唆している。

Fig.4 T-T-T diagram obtained after isothermal aging of 3Y-TZP (calcined at 1600℃).

Fig.5に、1600℃で焼成した3Y-TZPを空气中200℃で4および16時間保持した粉末のFT-IR拡散反射スペクトルが示してある。Fig.3より、空气中200℃で4および16時間等温保持した粉末中の単斜晶系相の割合は、それぞれ42%と68%である。Fig.5のスペクトルと、Fig.2cのスペクトルとの間に見られる最も顕著な差異は、単斜晶系相の出現したFig.5のスペクトルに認められる3340cm⁻¹の吸収である。この吸収はO-Hの伸縮振動に起因する吸収と帰属できるが、Fig.2aに見られるようなブロードな吸収ではなく、シャープな吸収である。これから、この吸収は吸着水のO-Hボンドに起因する吸収でなく、Me-O-Hボンドの形成にともな

Fig.5 FT-IR DRIFT spectra of 3Y-TZP (calcined at 1600℃) after aging at 200℃ in air. a; 4 h, b; 16 h.

う吸収であると考えられる。この 3340cm^{-1} の吸収は、空気中に等温保持し単斜晶系相の出現したY-TZP粉末には必ずみられる。これに対し、等温保持したさいに単斜晶系相が生成しなかった試料のスペクトル中には観測されなかった。

1600℃で焼成した3Y-TZPを、空気中等温保持時に単斜晶系相の出現する温度域で保持すると、重量の増加が観測された。これに対し、等温保持により単斜晶系相の出現しない温度域に粉末を保持したさいには、重量増加が観測されなかった。この等温保持時の重量増加挙動は、等温保持時の単斜晶系相の増加挙動と良く似ていた。長時間等温保持したさいの重量増加の割合は約0.2%であり、この値は保持温度によらなかった。空気中等温保持によりいったん単斜晶系相を生成させた粉末試料での、熱誘起単斜晶系—正方晶系相変態は500℃付近で重量減少をともしおこった。この粉末の昇温過程での重量減少は約0.2%であり、この値は、等温保持時の単斜晶系相生成にともなう重量増加の割合とほぼ等しかった。空気中500℃以上に加熱した後、急冷した粉末試料中には単斜晶系相は存在せず、また、FT-IR拡散反射スペクトル中にはMe-O-Hボンドの形成に起因する 3340cm^{-1} の吸収は観測されなかった。

Fig.6に、メノウの乳鉢を用い、空気中室温でストレス誘起正方晶系—単斜晶系相変態を起こさせた3Y-TZPのFT-IR拡散反射スペクトルが示してある。XRD測定より求めた単斜晶系相の割合は約40%であった。このスペクトル中には、Me-O-Hボンドの形成に起因する 3340cm^{-1} の吸収は観測されなかった。そのかわりに、水の吸着に起因する 3300cm^{-1} 付近のブロードな吸収が現われた。

Fig.6 FT-IR DRIFT spectrum of 3Y-TZP (calcined at 1600℃) after being ground in an agate mortar at room temperature.

以上の結果から、Y-TZP粉末の正方晶系—単斜晶系相変態は、その変態が応力誘起変態であるか、熱誘起変態であるかによって変態機構が異なっていると結論できる。相変態に気相中の水蒸気とY-TZPとの反応が関与するのは、Y-TZPを空気中250℃付近に保持したさいに相変態が起こる場合だけである。この相変態にはY-TZP表面での水との反応によるMe-O-Meボンドの切断と、Me-O-Hボンドの生成が重要な役割を果たしている。等温保持による単斜晶系相の生成にともなう約0.2%の重量増加が、すべてMe-O-Hボンドの形成によるとすると、Me-O-Meボンドの約1%が切断されたことになる。1600℃で焼成したY-TZP粒子の平均粒子径は $0.8\mu\text{m}$ であるので、Me-O-Hボンドは粉末表面だけに形成されたのではなく、粒子内部にも形成されたことになる。これから、Y-TZP粒子中へのOH-イオンの拡散速度は速く、単斜晶系相の生成は、粒子一個ごとに瞬時に起こり、単斜晶系の増加と、これにともなうMe-O-Hボンドの形成は単斜晶系相に変態した粒子数の増加によると結論できる。空気中で加熱したさいの単斜晶系—正方晶系相逆変態は、Me-O-Hボンドの消滅とこれにともなう H_2O の放出を行いながら進行する。

Y-TZP粉末を1250℃以下の温度域で焼成した試料には、吸着水に起因するブロードで強い吸収が 3300cm^{-1} 付近に存在する。このため、Y-TZPの等温保持時の正方晶系—単斜晶系相変態機構を検討するには適当でない。しかし、上に述べた一連の検討でY-TZPの等温保持時の相変態に及ぼす気相中の水の役割が明確となったので、2Y-TZP粉末を1100℃で焼成した粉末（平均粒子径約30nm）の正方晶系—単斜晶系相変態を検討した³⁾。これはY-TZPの等温保持時の相変態に限界粒子径の存在が示唆されるからである。この粉末試料では、予想に反して室温でも正方晶系—単斜晶系相変態をおこした。この試料を室温で24日保持しておくと単斜晶系相の割合が約30%（焼成直後は0%）となった。表面に吸着した水と、気相から供給される水分の役割を明確にするため、粉末試料の一部を空気中60～120℃に、他方を気相からの水分の供給をたつためガラスカプセル中に封入して60～120℃に保持した。両試料とも等温保持すると単斜晶系相が生成した。保持時間の増加にともない単斜系相の割合は増加したが、長時間保持すると一定値をとった。空気中に保持したさいに生成する単斜晶系相の割合は保持温度に依存せず約95%であった。これに対し、ガラスカプセル中で

保存した場合には生成単斜晶系相の割合は約40%であり、この値も保持温度によらなかった。いずれの場合にも、XRD 回折ピークの半値幅より求めた正方晶系相、単斜晶系相の平均粒子径は約30nmと生成単斜晶系相の割合によらず一定であった。これは、Y-TZP 粒子中へのOH⁻イオンの拡散速度は速く、単斜晶系相の生成は、粒子一個ごとに瞬時に起こり、単斜晶相の増加は単斜晶系相に変態した粒子数の増加によるとした上での結論を支持している。

このように、単斜晶系相の出現した粉末試料のFT-IR 拡散反射スペクトル中には、ブロードな3300cm⁻¹付近の吸収にMe-O-Hボンドの形成に起因する3340cm⁻¹の吸収が重畳しており、変態機構そのものは1300℃以上で焼成した試料のそれと同じであると考えられる。室温に置いておいても単斜晶系相が生成するのは、表面吸着水の存在が大きいのと考えられるが、これがこの組成だけに見られる現象であるのか、それともY-TZPあるいはY-PSZに一般的に見られる現象であるのか、今後検討を行う必要がある。

3 酸化物超伝導体YBa₂Cu₃O_yの還元・酸化にともなう斜方晶系-正方晶系相変態

Fig.7に、y=6.92の斜方晶系相の試料を真空中330℃~440℃の各温度で熱処理したさいの酸素量と熱処理時間の関係を示す。時間の増加とともに酸素量は徐々に減少した。たとえば、440℃で還元したさいには6.89~6.12の試料を作製することができた。真空中380~440℃の温度範囲で熱処理して作製した、YBa₂Cu₃O_yの酸素量と格子定数の関係をFig.8に示す。このときの反応は、粒子表面での酸素脱離によって律速されており、粒子内部での酸素の拡散は充分に行われていた。したがって、格子定数は酸素量の変化に対応して連続的に変化した。酸素量の減少にともない、斜方晶系相のaおよびcは徐々に増加したが、bは減少した。y=6.3付近ではaとbは等しくなり、試料は斜方晶系から正方晶系へと変態した。この結果は、焼結体での実験結果とはほぼ同じであった¹⁴⁾。初速度法で求めた、温度範囲330~360℃での還元反応の活性化エネルギーは、59.1 kJ/molとなった。この値は、他の研究者によって求められた値に比してかなり小さいが^{15,16)}、これは脱酸素が表面反応律速であり、脱離に必要な活性化エネルギーが酸素分圧に依存するためと考えられる。

正方晶系の試料を酸化した場合の、酸素量の変化をFig.9に示した。これから、反応初期に酸素量は急激に

Fig.7 The oxygen content change during the isothermal reduction of orthorhombic YBa₂Cu₃O_{6.92} powders in vacuum at 330~440℃.

Fig.8 The change in the lattice parameters of YBa₂Cu₃O_y powders during isothermal reduction of the orthorhombic YBa₂Cu₃O_{6.92} powders.

Fig.9 The oxygen content change during the isothermal oxidation of tetragonal YBa₂Cu₃O_{6.00} powders at several temperatures, 240, 220, 200 and 180℃.

増加し、酸化時間が増加すると飽和に近づくことがわかる。XRD測定より、酸素量が6.3から6.7の範囲の試料は正方晶系と斜方晶系の二相共存であった。Fig.10に等温酸化過程での格子定数が示してある。酸素量が

Fig. 10 The changes in the a- and c/3-axis lattice constants of the tetragonal phase and in the a-, b- and c β -axis lattice constants of the orthorhombic phase during oxidation of the tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ powders as a function of the average oxygen content y .

6.3から6.7の二相共存領域で正方晶系、斜方晶系両相とも格子定数は一定であった。これら両相の格子定数の値から両相の酸素量を見積もると、正方晶系相は $y=6.00$ 、斜方晶系相では $y=6.92$ であった。この二相共存が、粒子間での組成の不均一によるのか、あるいは、粒子内での組成の不均一によるのかを確認するため、次の実験を行った。まず、 $y=6.00$ の正方晶系一相の粉末試料と $y=6.92$ の斜方晶系一相の粉末試料を混合し、平均酸素量 6.49 としたものを作製した。これと別に $y=6.00$ の粉末試料を 180°C で酸化し、 y の値を6.49としたものを作製した。これら両者をそれぞれ別の石英管中に真空封入し、 200°C で6日間熱処理した。いずれの試料でも、熱処理前後の平均酸素量は6.49と一定であった。出発試料および熱処理後の試料のXRDパターンをFig. 11に示す。正方晶系試料粉末と斜方晶系試料粉末の混合試料では、熱処理前後でXRDピーク強度、位置は変わらなかった。ところが、等温酸化で平均酸素量を6.49とした試料では、熱処理によってXRDピークは大きく変化し、もはや二相共存とは認められなくなった。このことは、粒子内で酸素拡散が起こったことを意味し、Fig. 10に示したような二相共存は粒子間でなく、粒子内での酸素濃度の不均一であることを物語る。

そこで、 $y=6.00$ の正方晶系粒子の等温酸化機構に未反応核モデルを適用した。この未反応核モデルでは試料粒径が充分小さい場合、濃度分布の時間的変化の速度が小さいことから、あたかも定常的な分布が成立すると仮定している。一般に、未反応核モデルは、ガス

Fig. 11 XRD patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ powders: (a) the mixture of the tetragonal particles with $y=6.00$ and the orthorhombic particles with $y=6.92$, (b) the mixture after heat-treatment at 200°C for 6 days, (c) the powders oxidized from the tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ powders up to the oxygen content $y=6.49$, (d) the oxidized powders after the heat-treatment at 200°C for 6 days. (See text for detailed explanation).

Fig. 12 A schematic diagram of the unreacted core model. Reaction proceeds at the interface between orthorhombic and tetragonal phases and the interface moves to the center of the particle with oxidation.

境膜内拡散モデル、生成物相内拡散モデル、および未反応核界面反応モデルの3つに分けられる。この3つ

のモデルのうち実験結果をもっともうまく説明できるのは、Fig.12 に模式的に示したような未反応核界面反応モデルであった。本実験の結果では、マクロ的に見て正方晶系相および斜方晶系相での酸素濃度の勾配はほとんど認められなかったので、未反応核界面、つまり正方晶系相と斜方晶系相との境界面の移動が、この酸化を律速しているといえる。この酸化反応の活性化エネルギーは51.3 kJ/molであり、この値は現在まで報告されている値^{17,18)} にかなり低い値である。

謝 辞

今回の受賞にさいし、長年にわたりご指導を賜った甲南大学理学部中西典彦名誉教授に厚くお礼申し上げます。また一連の研究を遂行するにあたり、ご協力いただいた町田信也講師をはじめ研究室の大学院、学部学生諸君に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) G.M.Wolten : J. Am. Ceram. Soc., **46** (1963) 418.
- 2) N.Nakanishi and T.Shigematsu : Mater. Trans. JIM, **32** (1991) 778.
- 3) T.Sato and M.Shimada : J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 356.
- 4) F.F.Lange, G.L.Dunlop and B.I.Davis : J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986) 237.
- 5) P.E.Reyes-Morel and I.W.Chen : J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988) 343.
- 6) T.Sato and M.Shimada : Amer. Ceram. Soc. Bull., **64** (1985) 1382.
- 7) K.Kishio, J.Shimoyama, T.Hasegawa, K.Kitazawa and K.Fueki : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) 1228.
- 8) J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang and M.S.Kleefisch : Phys. Rev. B, **36** (1987) 3608.
- 9) J.D.Jorgensen, B.W.Veal, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, A.Umezawa, L.J.Nowicki and A.P.Paulikas : Phys. Rev. B, **36** (1987) 5731.
- 10) R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.H.Zhu and D.Werder : Phys. Rev. B, **36** (1987) 5719.
- 11) D.Shi : Phys. Rev. B, **39** (1989) 4299.
- 12) N.Hudakova and P.Diko : Physica C, **167** (1990) 408.
- 13) 久保, 前田, 町田, 重松 : 投稿準備中.
- 14) 小菅, 上田 : 粉体および粉末冶金, **35** (1988) 821.
- 15) K.N.Tu, N.C.Yeh, S.I.Park and C.C.Tsuei : Phys. Rev. B, **39** (1989) 304.
- 16) T.B.Tang and W.Lo, Physica C : **174** (1991) 463.
- 17) T.Umemura, K.Egawa, M.Wakata and K.Yoshizaki : Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 1945.
- 18) C.N.Rao : "Chemistry of Oxide Superconductors", Blackwell Science Publications (1988), P.93.