高酸素欠陥濃度をもつイットリア安定化ジルコニアの内部摩擦[†]

小澤正邦* 土屋憲治**

The Internal Friction of Yttria Stabilized Zirconia with Large Amount of Oxygen Vacancy

by

Masakuni OZAWA* and Kenji TSUCHIYA**

We examined the internal friction (IF) behavior of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 with a large amount of oxygen vacancy by using forced torsion method in the temperature range of 25–420°C. In the polycrystalline $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x = 0.3$ and 0.5), a single and broad IF peak was observed at around 150–350°C. The analysis of IF peak suggested that the internal friction was induced by the relaxation of oxygen vacancy in the local structure. Also, the formation of locally immobile coordination of vacancy was suggested by the IF amplitude for heavily defective cubic zirconia.

Key words : Zirconia, Yttria, Oxygen relaxation, Ionic conduction, Internal friction

1 緒言

イットリア安定化ジルコニアセラミックスはイオン伝導性が高く、高温でも化学的に安定である性質を活かして、酸素センサーとして広く実用に利用されるほか、高温用固体酸化燃料電池 (SOFC) の材料としての開発が進んでいる。イオン伝導度は、結晶欠陥濃度を高めることにより増加するが、 ZrO_2 - Y_2O_3 系では、8mol% 付近を最大としてそれ以上添加するとイオン伝導度が低下する。¹⁾内部摩擦は、欠陥をもつ結晶でおこる等価なサイト間の原子 (イオン) の緩和を検出できる数少ない手法であり、与えた微小な力学的なエネルギーは結晶内で原子の緩和のため消費される。²⁾結晶欠陥を含む結晶として上記 ZrO_2 - Y_2O_3 系は実用性が高いが、主としてイオン伝導性の応用が研究され、欠陥の移動や局所構造とイオンの移動度の関係など基礎研究は十分でない。また、複雑な挙動を示すこのセラミックスの力学的な緩和についての理解もまだ不十分である。著者らは最近、酸素欠陥をもつジルコニアセリア系において比較的低い酸素欠陥濃度における内部摩擦を研究した。³⁾欠陥濃度が低いと孤立した欠陥の緩和が観測できるので、原子 (イオン) — 欠陥の緩和現象を単純なデバイ型緩和モデルで理解できる。一方、単結晶を用いて 4% 程度の欠陥濃度でもすでに内部摩擦は単一緩和を示さず構造 (欠陥を含む配位構造) に分布があることを示唆した。^{4), 5)} ZrO_2 - Y_2O_3 系セラミックスの内部摩擦による研究は、内部摩擦法の有効な対象としていくつかの研究が報告されている。^{3)~12)} ZrO_2 - Y_2O_3 系には、立方晶の広い固溶領域があるが、¹³⁾欠陥濃度の高い組成の弾性物性は研究されていない。本研究ではこれまでまったく報告のない高い欠陥濃度の ZrO_2 - Y_2O_3 系組成を対象にして酸素欠陥緩和による内部摩擦を観測して、

その強度、活性化エネルギーを検討することを目的とした。本研究では、立方晶内で欠陥濃度を大幅に増加させても内部摩擦強度は小さくなり緩和が起こりにくくなることを見出した。それにより酸素欠陥の結晶内移動の測定方法としての内部摩擦の可能性を見出したと考えるのでここに報告する。

2 実験方法

2・1 試料の作製

試料組成は $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ において、 $x = 0.04, 0.2, 0.3$ および 0.5 とした。これらはジルコニア基固溶体でイットリア含量が増加する、すなわち欠陥濃度が増加する一連の組成となっている。まず中和共沈法により各組成の原料粉末を作製した。オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウムの特級試薬 (和光純薬工業株) を所定量秤量し、金属成分濃度合計 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液に対して、過剰のアンモニア水を加えて沈殿させた。ろ過後蒸留水で洗浄し 120°C で乾燥後に 600°C で仮焼した。これを粉碎しさらに 900°C で 3 時間焼成し粉碎した粉末を $75\mu\text{m}$ のふるい下で分級し焼結原料粉末とした。焼結助剤を用いず粉末に対してワックスをトルエンに溶かし少量加え、加圧プレス成形し、600°C で 3 時間脱脂後、1650°C で 5 時間焼結した。焼結体を $3 \times 0.7 \times 30\text{mm}$ に加工した。

粉末 X 線回折装置 rint 2000 (株リガク) を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線、40kV ~ 40mA の測定条件で測定を行い各試料の生成相を調べた。

2・2 内部摩擦測定

試料の内部摩擦を強制ねじり振動法装置 (レオロジー社製 MR500) を用いて測定した。平板試料のねじり角を一定として、各周波数のねじり角 (ひずみ) とトルク (応力) 変化のデータを時間に対して得てその位相差を測

[†] 原稿受理 平成 22 年 5 月 11 日 Received May 11, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 名古屋工業大学大学院未来材料創成工学専攻・セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramic Res. Laboratory, Graduate school, Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

** 元名古屋工業大学大学院物質工学専攻 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Graduate school, Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

定し内部摩擦を求めた。周波数は 0.32 から 9Hz で、一定温度で 3 分間保持する間に測定を行い、温度は室温 (25℃) から 420℃の間で変化させた。

$$\tan\delta = \delta_s \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \tau^2\omega^2} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (2)$$

式 (1) は、内部摩擦 $\tan\delta$ と角周波数 ω ($= 2\pi f$, f は測定周波数)、緩和時間 τ 、緩和強度 δ_s の関係である。式 (2) で τ_0 は緩和時間のプレエクスポネンシャル項、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。ここでは、活性化エネルギーをピーク温度と測定周波数によるアレニウスプロットから測定した。さらに、上記式 (1)(2) を用いた理想的な単一緩和を仮定した活性化エネルギーも算出し議論した。

3 結果と考察

3・1 内部摩擦ピーク形状の組成依存性

試料はいずれも焼結助剤を用いずに作製しており、ガラス相や結晶性副次相はなく、結晶相としては $x = 0.04$ では正方晶のみ、 $x = 0.2, 0.3$, および 0.5 では立方晶蛍石相のみであった。ZrO₂-Y₂O₃ 系相図では $x = 0.2 \sim 0.5$ の組成はいずれも 1650℃の焼成温度において立方晶固溶体の安定領域となり¹³⁾本研究で作製した試料もこれに一致した。

Fig. 1 に、3.2Hz で測定した Zr_{1-x}Y_xO_{1-x/2} ($x = 0.04 \sim 0.5$) の内部摩擦の温度依存性を示す。 $x = 0.04$ ではピークはほぼ一つで 100℃以下の低温にある。 $x = 0.2$ ではピークが 2 つの重畳となりピークの全体の内部摩擦強度が大きい。 $x = 0.3$ ではピークは高温にシフトして強度は小さくなる。 $x = 0.5$ では、ピークはさらに高温にシフトして強度は $x = 0.3$ と同程度である。

イットリア添加ジルコニアの内部摩擦については比較的少ないイットリア添加量域でいくつかの研究がある。Lakki らによる立方晶ジルコニアの研究⁹⁾では結晶粒界のすべりによる内部摩擦が 1000℃以上で観測されてい

る。本研究における一連の内部摩擦はすべて室温から 400℃で見られており、粒界のすべりが原因であると考えにくい。Weller ら^{7), 11)}Kondoh ら^{8), 10)}および著者ら^{4), 5)}はこの系の内部摩擦を測定し点欠陥のサイト間移動を議論している。いずれの研究でも、2 から 3mol% 添加の正方晶と 8 から 10% 程度の立方晶イットリア添加ジルコニアの内部摩擦を点欠陥の緩和に起因するとしている。また、著者らは酸素欠陥がなく内部摩擦を示さないセリアジルコニアを還元して欠陥を生成させた場合新たな内部摩擦の出現を確認しており³⁾この温度域での内部摩擦ピークはさまざまな環境における酸素欠陥の移動が関与すると考えられる。 $x = 0.04$ の内部摩擦測定において観測された単一ピークの結果は、上記の既往文献や著者らによる別の作製試料での結果と同様な結果を示している。今回作製のどの試料でも内部摩擦ピークを点欠陥の緩和モデルをベースにして議論できると考えている。

本研究では、Zr_{1-x}Y_xO_{1-x/2} 系で $x = 0.3$ と 0.5 の内部摩擦データをはじめ測定している。 $x = 0.2$ から 0.5 の試料での結果は置換型固溶体で欠陥の多い立方晶蛍石型構造で、 x を増加させたときの変化を示している。内部摩擦の測定データは、その温度、強度、形状が大きく異なっており、とくに欠陥量の多い $x = 0.3$ から 0.5 の試料では、内部摩擦ピーク温度の上昇が観測された。一般に欠陥量が増加すれば欠陥と酸素のサイト間で移動できる酸素が増加すると考えられるが、この予想に反して内部摩擦ピーク強度は大きくはならず、さらに高温側にシフトを示すことから欠陥の移動が起こりにくくなる傾向を示唆している。これらの結果は、同じ立方晶内でも欠陥の移動のしやすさについては組成による違いが顕著であることを示している。

3・2 Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2} ($x = 0.3, 0.5$) の内部摩擦ピークの解析と活性化エネルギー

Fig. 2 に $x = 0.3$ の試料の内部摩擦を周波数 0.32, 3.2, 9Hz で測定したデータを示す。高い周波数においてピークは高温側にシフトする熱活性型の内部摩擦である。 $x =$

Fig. 1 Internal friction of Zr_{1-x}Y_xO_{1-x/2}; $x = 0.04$ (●), 0.2 (○), 0.3 (■), 0.5 (×).

Fig. 2 Internal friction of Zr_{0.7}Y_{0.3}O_{1.85} at 0.32Hz (▲), 3.2Hz (□) and 9Hz (×).

0.5 の試料の内部摩擦も同様に周波数上昇で高温側にシフトする傾向を示した。x = 0.3 と 0.5 の試料における内部摩擦を 1 つのピークとしてデバイ型でフィットしたのち、ピーク温度と角周波数の関係から活性化エネルギーを求めた。これらのピークの温度依存性データをアレニウスプロットした図を Fig. 3 に示す。

x = 0.3 と 0.5 の活性化エネルギーはそれぞれ $145 \pm 16 \text{ kJ/mol}$, $155 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ であった。これらの内部摩擦ピークの活性化エネルギーは、x = 0.04 のピークでの活性化エネルギー ($102 \pm 8 \text{ kJ/mol}$) や x = 0.2 の低温側ピーク ($120 \pm 16 \text{ kJ/mol}$) より高く、高温ピーク ($220 \pm 20 \text{ kJ/mol}$) よりも低くそれらの中間の値をもっているという特徴がある。³⁾

3・3 $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ (x = 0.3, 0.5) の内部摩擦と欠陥濃度

上記でのアレニウスプロットではピーク温度をいったん測定し角周波数依存性から求めたが、式 (1) (2) から直接、E を計算することができる。内部摩擦が真に単一緩和である場合にはピーク幅から活性化エネルギー E が求められるが、実際にはアレニウスプロットからの値より小さく観測されることが多い。これは、緩和は単一緩和でなく緩和に分布があることを示す。このような場合、アレニウスプロットからの E と単一緩和を仮定したピーク幅からの E との比較すれば、緩和を誘発する構造の分布を見積もることができる。すなわち、緩和を生じる酸

Fig. 3 Arrhenius plot between reciprocal IF peak temperature and frequency for $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$; x = 0.3 (●), 0.5 (■).

素 (欠陥) 構造の分布は内部摩擦のピーク幅としてあらわれ、これを用いて各試料の構造の不均一性を議論する。

Table 1 に著者らの試料で得られた x = 0.04 の結果とともに x = 0.3, 0.5 のデータをまとめた。これをみると、ピーク自体の 1/T 軸による半値幅は x = 0.04, 0.3, 0.5 でほぼ同様であった。x = 0.04 は正方晶ジルコニアであり、緩和する酸素 (欠陥) の移動距離は近接サイトの a 軸と c 軸でわずかに異なるので、活性化エネルギーの分布はこの違いから生じていると考えられる。x = 0.3 と 0.5 では立方晶ジルコニアの固溶域にあり、その酸素 (欠陥) 周辺の配位の対称性は高いはずで x = 0.04 でのような違いは生じないと考えられる。しかし、x = 0.3 と 0.5 では半値幅を基準に比較すると x = 0.04 に比べ 1.5 倍程度活性化エネルギーの分布は大きくなり、立方晶にもかかわらず、緩和構造の分布は大きいと推察される。すなわち、欠陥濃度の増加に伴って緩和を起こす酸素 (欠陥) 周辺の構造について、みかけの平均的な高対称性からはずれて結晶内局所では正方晶内程度かそれ以上にその分布が生じていることが推定される。酸素の配位は、欠陥のない蛍石構造の 8 配位から、欠陥濃度の増加とともに減少するが、同時に第二近接を含む配位数は静的な緩和 (原子位置の変位) により増加する。希土類酸化物では蛍石型から誘導された高配位数を特徴とする一連の構造 (C 型構造など) があるが、欠陥の多い立方晶ジルコニアにおいても、平均構造としては高対称性を維持しながら、結晶内の原子変位の分布に依存した様々な局所の緩和構造が生じていると考えられる。

内部摩擦強度は x = 0.04 と x = 0.3, 0.5 でそれほどの差はなくまた半値幅も近い値を示した。この強度から換算される可動性酸素 (欠陥) 量はほぼ同様であると考えられる。しかし、欠陥量は全酸素量に対してそれぞれ 2%, 15%, 25% であるため、高欠陥濃度のジルコニアでは非常に多くの欠陥でその可動性が失われていることを示している。この場合、内部摩擦は近接サイト間の緩和に相当しているので、内部摩擦を示さない欠陥は酸素と交換できない状態で固定化されて存在することが定量的に示されている。立方晶内での欠陥の非可動化は単に結晶内の逆相境界などの点欠陥固定では説明できないほど多量なものである。結晶の平均構造の解析では特定位置の酸素の可動性や非可動性は区別できない。この実験データが示唆する可動酸素の量あるいは欠陥の可動性の割合は、内部摩擦測定によって始めて明らかになった物性値で

Table 1 Internal friction peak temperature and amplitude of $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ at 3.2Hz.

x	Peak temperature (K)	IF amplitude	Activation energy (kJ/mol)	Activation energy (by peak width) (kJ/mol)
0.04	348	0.02 ₃	102 ± 10	40
0.3	466	0.02 ₇	145 ± 16	44
0.5	504	0.02 ₁	155 ± 20	44

ある。本報で検討した高欠陥濃度のイットリア安定化ジルコニアで、酸素の非可動性が著しく増すという特徴が見出された。これは、局所的な対称性の低下により、酸素（欠陥）が安定化した構造内に存在し、内部摩擦としては検出されなくなったと考えられる。酸素が可動か非可能性かという動的な物性を区別することは、従来その検出手法がないために十分な研究例はない。本研究では、このように可動性の観点で見た場合に2種以上（可動、非可動およびその分布した状態）の酸素（欠陥）が存在することや、その量的な割合の目安ならびにその移動の活性化エネルギーのデータをはじめて提示して、これらの特異な性質について議論した。酸素欠陥をとりまく構造の違いが、マクロには対称性の高い同じ構造の中に局所的にあらわれ、動的な緩和に影響していることを明らかにした。

4 結 言

高欠陥濃度の $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系組成を対象に、広い組成範囲 ($\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1-x/2}$; $x = 0.04 \sim 0.5$) にわたる内部摩擦を比較した。酸素欠陥緩和による内部摩擦を観測しその強度や緩和構造の分布の可能性を検討し、以下の結論を得た。

(1) 欠陥濃度を大幅に増加させても $x = 0.2$ から 0.5 の範囲では内部摩擦強度は大きくならず、多量の欠陥を含む立方晶相において酸素の可動性は著しく減少することがわかった。

(2) $x = 0.3$ と 0.5 での内部摩擦について系統的な測定をはじめて行い熱活性型の緩和ピークを観測した。活性化エネルギーは 145kJ/mol と 155kJ/mol であった。

(3) 単一緩和に比べ $x = 0.3$ と 0.5 での内部摩擦ピークは幅広となり、立方晶内で移動できる酸素（欠陥）周辺の局所構造の分布があることが示唆された。

本研究の一部は、文部科学省（日本学術振興会）科学研究費 No.22655069 で実施した。

参 考 文 献

- 1) S. P. S. Badwal, "Zirconia-based solid electrolytes : microstructure, stability and ionic conductivity", *Solid State Ionics*, Vol.52, No.1-3, pp.23-32 (1992).
- 2) A. S. Nowick and B. S. Berry, "Anelastic relaxation in crystalline solids", Academic Press, New York, NY, 1972.
- 3) M. Ozawa, T. Itoh and T. Tsuchiya, "Internal friction of some ceria stabilized zirconia ceramics", *Journal of Society of Materials Science, Japan*, Vol.57, No.6, pp.548-551 (2008).
- 4) M. Ozawa and H. Hasegawa, "Mechanical relaxation of 4wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ crystal", *Journal of Materials Science*, Vol.29, No.2, pp.380-383 (1994).
- 5) M. Ozawa and H. Hasegawa, "Internal friction of 9.4 mol% yttria-zirconia cubic single crystal", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.12, No.20, pp.1625-1626 (1993).
- 6) M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, M. Koizumi, K. Tsukuma and T. Tsukidate, "Temperature dependence of Young's modulus and internal friction in alumina, silicon nitride, and partially stabilized zirconia ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* Vol.67, No.2, pp.C23-C24. (1984).
- 7) M. Weller and H. Schubert, "Internal friction, dielectric loss and ionic conductivity of tetragonal zirconia-3% yttria (Y-TZP)", *Journal of the American Ceramic Society* Vol.69, No.7, pp.573-577 (1986).
- 8) J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii and Y. Ito, "Effect of aging on yttria-stabilized zirconia -A study of the effect of local structures on conductivity", *Journal of the Electrochemical Society*. Vol.145, No.5, pp.1550-1560 (1998).
- 9) A. Lakki, R. Herzog, R. M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Gorke, M. Kilo and G. Borchardt, "Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of $\text{ZrO}_2\text{-8mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ polycrystals", *Journal of European Ceramic Society*, Vol.20, No.3, pp.285-296 (2000).
- 10) J. Kondoh and H. Shiota, "Frequency dispersion of the internal friction in tetragonal and cubic zirconia polycrystals stabilized with yttria", *Journal of Materials Science*, Vol.38, No.17, pp.3689-3694 (2003).
- 11) M. Weller, R. Herzog, K. Borchardt, S. Weber and S. Scherrer, "Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments", *Solid State Ionics* Vol.175, No.1-4, pp.409-413 (2004).
- 12) Y. Okada, M. Matsuzawa and S. Horibe, "Crystal orientation dependence of anelastic relaxation in 8Y-fully stabilized zirconia", *Journal of Materials Science* Vol.42, No.14, pp.5551-5555 (2007).
- 13) S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray, "Phase equilibria and ordering in the system zirconia-yttria", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.61, No.1-2, pp.17-21 (1978).