ジルコニアのマルテンサイト変態機構について

中西典彦* 重松利彦**

1. はじめに

ジルコニア(ZrO_2)が高温域 $\sim 1440\text{ K}$ でマルテンサイト(M)変態(正方晶(t) $\leftrightarrow$ 単斜晶(m))を起こすことは 1963 年に報告されている⁽¹⁾。金属材料ではどうも考えにくい高温での原子あるいはイオンの shear による変態の機構には、ひょっとすると酸素イオンの拡散あるいはマッシー的な要素が含まれているかも知れないという疑いが生じる。しかし ZrO_2 の融点(2955 K)と比較して、 1440 K という温度はそれ程高温ではないともいえる。それでは M 変態にペイナイト的な様相は観察されていないのか? との疑問も生じる。イオンの変位による転移で有名な強誘電体の BaTiO_3 ⁽²⁾ と比べると、 ZrO_2 の場合は、変位量も大きく、転移に伴う体積変化も大きい($5\sim 6\%$ といわれる)。

最近、靱性の高いセラミックスとして $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系が台頭し、その機構としてマイクロ・クラック先端で誘起される M 変態に伴う体積増加が重要な役割を演じると説明されている⁽³⁾。つまりこの変態によって歪みエネルギーが緩和され、同時に体積変化による圧縮応力の発生がクラックの進展を防ぐように働くのである。他方微粒子結晶では M 変態開始温度が著しく低下することが昔から実験的に知られており、ジルコニアの焼結体でもこの効果が材料の劣化防止として利用されている⁽⁴⁾。

この小文では、最初に純ジルコニア(ZrO_2)の M 変態機構に関する問題点を取り上げ、これの微粒子効果などに触れ、ついで部分安定化ジルコニア(PSZ)や正方ジルコニア多結晶(TZP)の M 変態の等温的伝播機構などに言及したい。したがって「最近の研究」の始めに少し「解説」が入るがお許し願いたい。

* 甲南大学教授; 理学部

** 甲南大学助教授; 理学部

Mechanism of Martensitic Transformation in Zirconia; N. Nakanishi, T. Shigematsu (Faculty of Sci., Konan Univ., Kobe)

Keywords; martensitic transformation, zirconia, toughness, isothermal martensite, micro-crack, fine-particle, degradation

1987 年 12 月 4 日受理

2. 高温立方晶(CaF_2 型)より正方晶への変態

図 1 には $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の状態図を示すが⁽⁵⁾、ここでは純 ZrO_2 の変態、特に $\sim 2640\text{ K}$ に存在する立方晶(c) $\rightarrow$ 正方晶(t)を取り上げてみる。高温 C 相は CaF_2 型構造で、図 2 (a)に示すように酸素イオン 2 組の 4 面体を作っており、また Zr イオンを中心として 8 配位となっている。他方図 2 (b)の正方格子では、酸素イオンの 4 面体が歪み、立方格子では等価な Zr イオンも Zr_1 と Zr_2 に分かれる。c $\rightarrow$ t 変態は最初 Smith と Cline⁽⁶⁾により高温 X 線を使って見出され、転移温度は 2643 K と報告された。また Cohen と Schaner ら⁽⁷⁾は、これがマルテンサイト型であることを示唆した。なにしろ $\sim 2643\text{ K}$ の高温では酸素イオンと空孔子点の頻繁な交換移動

図 1 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の平衡状態図⁽⁵⁾(低温領域は不確定)。

図 2 (a) 立方晶単位格子中の酸素による 4 面体。(b) 正方晶格子中の 4 面体で、一方は c 軸方向に縮み、一方は伸びた状態となる。

(拡散)も当然考慮せねばならないことから、正確な転移点を期待することはむづかしい。最近の研究⁽⁸⁾より、立方晶よりの急冷に伴い形成される正方晶(t' 相)の変態の機構に対して、現在2つの立場がある。その中の1つは Heuer ら⁽⁹⁾によるもので、彼らは4~13 mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 - Y_2O_3 を用いて、この $c \rightarrow t'$ 変位型あるいは無拡散型の変態の性格を明らかにした。すなわち、変態した t' 相がちょうど合金の規則相に見られる逆位相境界のような組織を示すこと、また個々の t' 相の結晶粒が{101}双晶を作り、その内部にドメイン構造が見られることなどから、この変態はMタイプではなく、逆位相境界の存在から t' 相の形成がランダムな核の形成と成長過程によることを暗示している。したがって、マルテンサイトのように見える双晶構造は、変形双晶の形成機構によるものであり、In-Tl合金のマルテンサイトで見られる非常によく似た双晶構造とは、双晶の発生機構が全く異なると考えている。換言すれば、 t' - ZrO_2 の双晶は、変態により生じた正方歪みと小さい体積歪みを緩和するために形成されるもので、変態機構そのものは“核形成と成長”あるいは“マッシュ機構”によるもので、“Mタイプ”ではないという。

これに対して、佐久間ら⁽¹⁰⁾や杉山ら⁽¹¹⁾の立場は、 $c \rightarrow t'$ M変態を主張する。彼らも電顕観察においては全く同じ微細組織を見出している(図3参照)。もちろん逆位相境界らしきコントラストも観察している。しかし、7 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 試料でレンズ状に形成された t' 相と母相との間に組成のずれがないことや、図4に示すような大きいレンズ状 t' 相は立方晶からの急冷によるものであることなどから、典型的なマルテンサイト組織であると考えられる。しかし、同様なレンズ状の正方相はPSZの熱処理でも析出するが、急冷による t' 相とはサイズと分布状態が異なると指摘している。Heuer らと彼らとの見解の相違は次のようである。(i) Heuer らは“Homogeneous Massive”というが、 t' 相の微細構造

図3 ZrO_2 -4 mol% Y_2O_3 (急冷)のマトリックスの暗視野像(逆位相境界らしきコントラストが見える)。112 反射⁽¹⁰⁾。

図4 ZrO_2 -7 mol% Y_2O_3 の急冷組織(大きいレンズ状の t' 相)⁽¹⁰⁾。

はいわゆる合金で見られるマッシュとは異なっている。(ii)サイズが10 μm 以上もあるレンズ状 t' 相が、Heuer らの言う $\sim 0.1 \mu m$ 程度のドメイン構造の緩和機構として発生するとは考えられない。さらにこのドメイン構造がレンズ状 t' 相と同時に形成されたのか否かを確認することが重要である。(iii)たとえばTi-Ni-Fe合金では、プレ・マルテン相としてR相が出現するが、母相からR相への変態に伴い母相 $\rightarrow$ IC(Incommensurate)相 $\rightarrow$ R相の順序で相転移が起こり、母相 $\rightarrow$ IC相でやはり逆位相境界に似たドメイン構造が観察されている。 t' - ZrO_2 のM相にも同様にプレ・マルテンサイト相として、ドメイン構造が出現すると考えることもできる。僅かな酸素イオンの変位によって立方から正方対称へ移ることも可能であり、ドメイン構造は酸素イオンの規則配列に依存するとも考えられる。なお杉山らは、 t' ($c/a=1.006$)相はMタイプであり、 $[001]_{t'} \parallel [100]_p$ の方位関係を示した。以上2つの t' 相電顕観察はそれぞれ Y_2O_3 4~7 mol%- ZrO_2 アーク溶解試料⁽¹⁰⁾および5~6 mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 のゾル-ゲル法による微粒子を焼結した試料によるものである⁽¹¹⁾。

3. 正方晶より単斜晶($t \rightarrow m$)への変態

ジルコニアの $t \rightarrow m$ 変態については、最近の紹介⁽¹²⁾もあり、あまり詳しくは述べないが問題点を指摘したい。Wolton⁽¹⁾によって1963年に初めて無拡散型M変態であることが高温X線実験で明らかにされた。その後Bailey⁽¹³⁾やBansalとHeuerら⁽¹⁴⁾の電子顕微鏡による微細組織の観察がある。現在までに金属材料で出現するM変態と同様な特徴が明らかにされている。BansalとHeuerらは、 ZrO_2 単結晶を用いてM変態の実験結果と現象論⁽¹⁵⁾との対比を試みた。彼らの結果は1273 K以上では $(100)_m \parallel \sim (100)_t$ および $[010]_m \parallel \sim [001]_t$ の

† 杉山ら⁽¹¹⁾によれば、 t' 相は $c/a=1.006$ であり、一般の焼結体では $c/a=1.016$ の t 相が存在する。

関係, 1273 K 以下では $(100)_m \parallel \sim(100)_t$, $[001]_m \parallel \sim[001]_t$ を見出した(また表面付近に現われる板状晶は, $(100)_m$ と $(010)_m$ に近い晶へき面であることが, mid-rib のトレースからわかっている). 両者について現象論を適用すると, 表 1 に示すような関係が得られ, レンズ状晶のものは晶へき面として $(671)_m$ と $(761)_m$ が 2 面解析から求められ, これらは Bain の関係から, $(\bar{1}\bar{1}0)$ $[001]$ すべりが格子不変変形として, 後者板状晶では $(\bar{1}\bar{1}0)$ $[110]$ が同様のすべり変形となっていることがわかった.

さて, $t \rightarrow m$ 変態が M 変態であることは一応満足すべきであろうが, 実際の変態機構はやや複雑と考えられる. 図 5 (a)(b)には m 相の構造(a)は b 軸から見た $a \cdot c$ 面, (b)は c 軸から見た $a \sin \beta \cdot b$ 面)である. たとえば小丸③は 7 つの大丸に囲まれ ($1a \sim 1c$ と $11a \sim 11d$), ZrO_7 の 7 配位である. また酸素イオンを中心にとると, $1c$ の周りの 3 配位と $11d$ の周りの 4 配位である. この ZrO_7 は t 相の ZrO_8 (8 配位) から変態により形成されたものであるから, 酸素イオンの複雑な移動が shear に伴って起こっている可能性がある. 図 6 の(a)と(b)を比較して, t 相 (110) 面と m 相 (100) 面の関係を知ることができる. 図 5 および 6 より, 変態に伴って酸素(O_I)イオンの回転によって ZrO_8 の 8 配位から ZrO_7 の 7 配位へ変り得る. この回転と同時に Zr や O_{II} イオンも変位するはずであり, これらイオンの移動単位はイオン間距離より小さい. Subbarao らの報告⁽¹²⁾によれば, 高

表 1 両相間の方位関係(理論と実験値)⁽¹⁵⁾.

Bain 対応	晶へき面	面と方向の並行関係	実測値	理論からの予測値
$\begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.620470 \\ -0.775527 \\ -0.115215 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} (100)_m \text{ and } (100)_t \\ [001]_m \text{ and } [001]_t \\ [010]_m \text{ and } [010]_t \end{pmatrix}$	$\sim 1^\circ$ $< 1^\circ$ $\sim 1^\circ$	0.88° 0.16° 0.85°
$\begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.996597 \\ -0.014290 \\ 0.081067 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} (100)_m \text{ and } (100)_t \\ [001]_m \text{ and } [001]_t \\ [010]_m \text{ and } [010]_t \end{pmatrix}$	$\sim 1^\circ$ $< 1^\circ$ $\sim 1^\circ$	0.95° 0.26° 0.91°

図 5 (a) 単斜晶格子の $a \cdot c$ 面(b 軸)に沿った結晶構造. 白丸(大)は酸素, 白丸(小)は Zr .

(b) (a) の結晶構造を c 軸から見た場合.

図 6 (a) 正方晶の ZrO_2 格子中の ZrO_8 グループ, (110) 面を示す. (Heuer ら⁽¹³⁾の結果からは, $(100)_t$ となる).

(b) 単斜晶中の ZrO_7 グループ, (100) 面を示す. 小さい矢印は(a)図の正方格子内での酸素位置への可能な移動方向を示す.

温から冷却した場合は, $t \rightarrow m$ 変態が急激に起こり狭い温度幅 ($1293 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$) で変態が完了する. 今後は逆に m 相から温度を上昇させて t 相へ変態させる場合, 高温 X 線回折より 2 つの温度域に分けられている. 前者は $1203 \text{ K} \sim 1373 \text{ K}$ 領域で m 相の X 線回折強度に異常が見られ, これはイオンの移動と関係があるらしい. あるいはプレ・マルテンサイトのソフトモード現象⁽¹⁶⁾かも知れないと考えられている. さらに後者の $1373 \text{ K} \sim 1493 \text{ K}$ 域では, $(t+m)$ 2 相共存域と考えられ, 温度の上昇と共に m 相内に小さい t 相のドメインが出現する. このドメインの境界は母相とコヒーレントである. Garvie ら⁽¹⁷⁾は, m 相の $(100)_m$ 面での酸素イオンの最大の振幅は 1339 K で $\sim 0.04 \text{ nm}$ であることを示した. したがって振動エネルギーのボルツマン分布から t 相のドメインを m 相内に形成する可能性もあると考えられる. また彼らは ZrO_2 と, HfO_2 を取り上げ, これら酸化物中の陽イオンの質量 (M) とソフトモード振動数 (f) との特殊な関係 ($f \propto 1/\sqrt{M}$) を仮定して, ソフトモードによる $t \rightarrow m$ 変態温度の陽イオン質量依存性(実際は $ZrO_2 \cdot (1-x) + HfO_2 \cdot x$ として)が実験結果とよく一致することを示している. 最近変位型強誘電体と類似の光学型ソフトモードによる相転移の機構を, ZrO_2 と $c \rightarrow t' \rightarrow m$ 変態に対して提案した報告もみられる⁽¹⁸⁾.

4. ジルコニアにおける微粒子、焼結体の相変態

(1) 純 ZrO_2 における $t \rightarrow m$ 変態の微粒子効果

上述したように、Geller と Yavorsky ら⁽¹⁹⁾に始まる $m \rightarrow t$ 変態の一連の研究から、この変態が“athermal”であり、さらに進行は新しい核の形成によるもので、既存のマルテンサイトの成長ではないことなどが確められた。一方、ごく少数の研究者⁽²⁰⁾によって、等温変態も認められていた。しかしこの変態は、結晶粒が $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、何かの欠陥が存在しこれが変態転位の動きの邪魔になるような場合と考えられていた。したがって不純物や欠陥が除去されるならば変態は“athermal”となるはずである。図 7 は粒子サイズと変態率の関係を示す。 $\sim 92.6 \text{ nm}$ ではほとんど変態は進行していない。また一般に結晶粒が小さい程、変態温度の幅は大きくなっている。

結晶粒の大小が変態の機構に重要な役割をしていることは古くから知られている。 ZrO_2 においても、粒子サイズの影響があるがこれは作り方にも依存する。たとえば、アルカリ溶液からの析出によるとか、塩化物とか硝酸塩を低温で焼いて分解させるとか、あるいはアモルファス ZrO_2 を再結晶させるなどの方法によって得た微粒子は、通常の 1423 K 以上の t 相が室温でも存在する。このような準安定 t 相は、室温から $973 \sim 1073 \text{ K}$ へと加熱すると次第に m 相へ変わる⁽²¹⁾。また $(\text{OH})^-$ イオンや $(\text{SO}_4)^{2-}$ イオンの存在下では t 相が安定であるので、これを 1173 K 付近まで加熱すると $(\text{OH})^-$ イオンは水蒸気として消失し、同時に m 相が形成されたという報告⁽²²⁾もある。Mazdiyasi ら⁽²³⁾によれば、アルコキシドの熱分解から作った平均粒子径 5 nm の立方晶 ZrO_2 が室温で存在し得る。この粒子を $573 \sim 578 \text{ K}$ で焼鈍すると、 $c \rightarrow t$ 変態が起こる。さらに $t \rightarrow m$ 変態は $578 \sim 673 \text{ K}$ でゆっくりと起こると報告している。 ZrO_2 や HfO_2 の薄膜においても同様の変態過程がみられる。超微粒子や薄膜ではアモルファス $\rightarrow c \rightarrow t \rightarrow m$ への順序で温度の

上昇と共に相変化がみられるわけである。以上のような超微粒子 ($\sim$ 数 10 nm 以下) では、準安定相から安定相への変態は等温的に起こっていることが実験的に明らかである。特に興味があると思われることは、アモルファス相 (あるいは電子回折では立方晶) が室温で数ヶ月間準安定のままで存在し、 $573 \sim 623 \text{ K}$ で $c \rightarrow t$ 相変態のみが起こり、 m 相は X 線的に現われていない。 m 相が出現するのは 583 K 以上で 673 K になって、すべてが m 相に変っていることで (673 K を除き、すべて保持時間は各温度で 540 ks (150 h) である)、 m 相が安定であるべき温度領域においても、アモルファス $\rightarrow m$ 相への直接の変態は起こっていないことである。

最近の Chen ら⁽²⁴⁾ および Heuer ら⁽²⁵⁾ の論文によれば、臨界微粒子サイズ $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 以下になると、 ZrO_2 の結晶粒は核となるべき場所を含み得ないから、何らかの方法で外部から歪み場を導入してやる必要がある。微粒子個々が独立して存在する場合と、同じ粒子サイズでも焼結されている (周囲からの応力場を受けている) 場合とでは状況が異なるが、焼結体では結晶粒界、双晶境界、不純物と母相との界面、その他サブ結晶粒界などが核形成サイトとして考えられている。これらは応力の集中する場所として働くという意味である。また ZrO_2 微粒子の等温変態の場合、歪みにより誘起される核形成の可能性もある。極端な場合、微粒子の内部には欠陥が存在しなくても周囲から応力を加えてやれば核形成は可能であり、これは歪み場における Clapp⁽²⁶⁾ の局所的ソフトモードによる核形成の立場に近い考え方である。

次に筆者らの $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 焼結体において見出された等温マルテンサイトの伝播と結晶粒サイズの実験結果に基づいて紹介したい。

(2) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (PSZ and TZP) 焼結体における等温 M 変態の形成と粒径効果

上記の純 ZrO_2 における M 変態の微粒子効果をまとめると次のようになる。(i) 粒子サイズが 100 nm 以下になると athermal 性は発揮できなくなる。特に変態温度が比較的高い場合には、駆動力 ($T - M_s$) も小さく、格子振動のエントロピーの効果も加わり、純粋に M タイプではなくなる可能性がある。またこの程度の微粒子の内部には、本来的に転位のような欠陥は安定に存在しにくいため核形成も容易ではないと考えられる。(ii) 微粒子中にマルテンサイトが形成し、これが進展する方式は、いわゆる核が形成され、それらが時間と共に次第に成長するのではなく、成長はある単位の大きさまで瞬間的に伝播するやり方であり、換言すれば、次々と新しい核が形成されることによって進展するようである。この連続的に形成される単位マルテンサイトの大きさは粒子サイズに必ずしも一致していない。(iii) ZrO_2

図 7 ZrO_2 微粒子における $1423 \pm 10 \text{ K}$ での保持時間と単斜晶生成率 (粒子サイズの影響)⁽¹⁶⁾。

における M 変態は、いわゆる shear 機構によるものであろうが、同時に酸素イオンの回転を伴い、実際の機構は複雑と考えられる。高温領域の場合は、マッシブと呼ばれる結晶粒界の速い移動も変態に参与しているのかも知れない。

そこで、筆者らは純 ZrO_2 ではなく、 Y_2O_3 を数 mol% 含む PSZ あるいは TZP の焼結体を用いて、これらの粒径を変えながら、M 変態の等温的形成、進展状況をしらべた。なぜ Y_2O_3 を加えたかといえば、(i) 変態点を降下させること、(ii) Y^{3+} イオンは Zr^{4+} イオンと置換するために O^{2-} イオンの空格子点を作るから、 O^{2-} イオンの移動の効果も多少は顕著になる。(iii) この材料の 573 K 付近での劣化の機構にも深く M 変態が関与していると考えられている。(iv) 最近、2~3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 で高い靱性値が得られていること⁽²⁷⁾、...などの理由による。そこで、 Y_2O_3 含有量を 2.2, 3.3, 5.0 mol% と変えた焼結体を作成した(図 1 から、1873 K の焼結温度ではそれぞれ t 相, t+(c) 相, t+c 相)。これらの試料を 423~623 K で種々の時間等温保持した。それぞれの粒径は、前 2 者は 2~3 μm , 5 mol% Y_2O_3 では t 相は ~2 μm , c 相は ~10 μm であった⁽²⁸⁾。

図 8 (a) (b) には、2.2 mol% Y_2O_3 試料を選び、それぞれ等温保持時間に対する線膨張率と X 線による m 相の mol% を示した。(a) に示すマルテンサイトの等温的形成に伴う膨張から、特に 473 K の曲線より明らかに等温変態の進行が認められる。また (b) でも同様に

図 8 (a) ZrO_2 -2.2 mol% Y_2O_3 における熱膨張率と時効時間の関係(空气中で 1873 K-10.8 ks 焼結).
(b) 473 K および 573 K での単斜晶%と時効時間の関係((a)と同じ試料).

あるが、両者は定量的には少し開きがある(X 線では表面領域からの情報が得られている). 3.3 および 5.0 mol% Y_2O_3 試料についても等温変態の傾向は全く同じであった. 図(a)内部に示したように、変態の開始と終了点(SとF)を膨張曲線から求め、これらをプロットして T-T-T 曲線を求めたものが図 9 である. 図から Y_2O_3 含有量の増加と共に c 曲線も長時間側へずれており、ノーズも顕著となる. しかし 3 曲線共にノーズ温度は 523~573 K 付近に認められる. つまりこの等温 M 変態は 523~573 K で最も速く進行するわけで、この温度領域より高温でも勿論低温でも変態の進行はおそくなる. また S と F の幅も Y_2O_3 含有量と共に広がる傾向を示す. この図から推定すると、2~3 μm の粒径では Y_2O_3 が 2.2 mol% 以下になると、ほとんど非等温的、つまり正常な M 変態の様相を示すことがわかる. さらに粒径が小さくなれば変態の進行はどのようなものか、との疑問が出てくる. そこで 3.0 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 について、平均粒径を 0.9~1.9 μm に変え、同様に等温 M 変態の進行状況をしらべてみた⁽²⁹⁾. ただし今回は線膨張率、X 線および 3 点曲げテストの 3 種類の方法より、それぞれ t $\rightarrow$ m 相変態率を求めた. したがって 3 点曲げテストでは、表面での曲げ応力により誘起されたマルテンサイト(m 相)およびクラックの伝播による臨界曲げ応

図 9 2.2, 3.3, および 5.0 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 試料における等温保持より得られた T-T-T ダイアグラム.

図 10 X 線回折による粒子径 0.9 μm および 1.9 μm ZrO_2 -3.0 mol% Y_2O_3 の T-T-T ダイアグラム.

力への影響も考えねばならない．以下に代表的な実験結果を示す．

図 10 では X 線による結果を示し， $0.9\mu\text{m}$ と $1.9\mu\text{m}$ の比較をした(ただしこの場合は，S-F の中間点をプロットした)．期待通り c 曲線は粒径の大きい方が短時間へ寄っている．次に 3 点曲げテストでは図 11(a) に示す如く，523 K 時効では $0.9\mu\text{m}$ 試料の場合，曲げ強度はごく最初に少し上昇し，その後保持時間と共にほとんど一定となる．つまり，523 K で 540 ks 保持しても臨界曲げ強度は低下しないことを示している．しかし図(b)では $1.9\mu\text{m}$ 試料の場合であるが，523 および 573 K では 18 ks(5 h)以内に 650 MPa から 100 MPa へと臨界曲げ強

度は急に低下する．473 K 保持の場合はやや長く 43.2 ks(12 h)保持すればやはり臨界強度は低下する．図(c)には $1.7\mu\text{m}$ と $1.9\mu\text{m}$ の c 曲線の比較を示すが，この場合も粒径の大きい方が短時間側に寄っている．ただし，これらの c 曲線は，曲げテストでの急激な臨界曲げ強度低下の見られる保持時間をプロットしているから，破壊の原因であるクラック伝播と連繫していると考えられる．したがって図(a)の場合にむしろ強度低下は起こらず，逆にごく初期に増加していることは，表面層のごく一部分に M 変態による歪み硬化が現われているとも考えられる．最後に変態による体積変化を検出するための熱膨張率を測定した結果を示す．図 12(a)は $1.4\mu\text{m}$ 試料の 473 K および 523 K 等温保持であり，ほんの少しずつ時

図11 3点曲げ強度と c 曲線におよぼす粒子径の影響．
(a) 曲げ強度と時効時間(523 K, $0.9\mu\text{m}$)．
(b) 同上(473, 523, 573 K, $1.9\mu\text{m}$)．
(c) c 曲線の比較($1.7\mu\text{m}$ と $1.9\mu\text{m}$)．

図12 熱膨張変化と c 曲線におよぼす粒子径の影響．
(a) 線膨張率と時効時間(473 および 523 K, $1.4\mu\text{m}$)．
(b) 同上(473~590 K, $1.9\mu\text{m}$)．
(c) c 曲線の比較($1.7\mu\text{m}$ と $1.9\mu\text{m}$)．

間と共に膨張している。これが図(b) (1.9 μm 試料)では、573 K で 36 ks(10 h)では顕著な膨張が現われている。473 K でも 72 ks(20 h)保持後から膨張が始まっている。図(c)では 1.7 μm と 1.9 μm を比較しているが、期待通りの c 曲線を示す。以上の 3 種類の実験結果を粒径の差として比較したものが図 13 である。この比較図から、(i) 0.9 μm は 1.7 および 1.9 μm に比べて、すべての c 曲線が長時間側に現われる。図では曲げテストおよび熱膨張率による c 曲線は 108 ks(30 h)までは出現しない。(ii) 短時間側から、X 線、曲げテスト、熱膨張の順に c 曲線は並んでおり、これはこの順序の示すように試料の表面層から内部へと変態が進行していることを物語っており、さらに粒径が大きくなる程、3 者の時間差は縮まる傾向にある。以上の結果から、たとえば $\sim 0.5 \mu\text{m}$ の粒径の試料の場合、523 $\sim$ 633 K ではごく表面層には一部マルテンサイトが形成されるが、ほとんど表面領域にのみ止まり、内部へ進行するには非常に長時間を要すると推定される。

Fe 系 M 変態においても athermal のみではなく、等温 M 変態が見出されているが⁽³⁰⁾、上記図 8 $\sim$ 13 に見られた $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の c 曲線について、Fe 系等温 M 変態と類似の取り扱いを適用してみよう。

いま、単位時間に単位体積中に生じる核の数は

$$\dot{N} = A \exp(-\Delta W/RT) \quad (1)$$

で表わされるとする。この ΔW はマルテンサイト核の発生の活性化エネルギーであり、これを核形成と伝播の活性化エネルギーとに分けると、

$$\dot{N} = \eta_v \cdot \nu \cdot \exp(-\Delta G_n/RT) \exp(-\Delta G_a/RT) \quad (2)$$

で表わされる。ここで η_v は単位体積中の核の生じる位置の総数、 ν は格子振動の周波数 (10^{13} s^{-1})、 ΔG_n をマルテンサイトの核形成の活性化エネルギー (温度の関数)、

ΔG_a をマルテンサイトが次々と伝播するための活性化エネルギーとする。

ΔG_n を求めるために、核としては簡単化して、半径 r 、厚さ c の円板 ($c \ll r$) を仮定すると、

$$\Delta G_n = \pi \gamma^2 c \Delta G_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r^2 c \left(\frac{c}{r} A \right) \quad (3)$$

が得られる。この右辺第 1 項は化学自由エネルギー、第 2 項は界面エネルギー、第 3 項は歪みエネルギーである (A は単位歪みエネルギー)。

そこで、安定な核を形成するために必要な最小自由エネルギーは、

$$\left(\frac{\partial \Delta G_n}{\partial r} \right)_c = \left(\frac{\partial \Delta G_n}{\partial c} \right)_r = 0 \quad (4)$$

の条件から、それぞれの臨界値は

$$r_c = \frac{16}{3} \frac{A\sigma}{\Delta G_c^2}$$

$$c_c = \frac{-r \Delta G_c}{2A}$$

$$\Delta G_n \cong 19 \frac{\pi A^2 \sigma^3}{\Delta G_c^4} \quad (5)$$

として得られる。ここで σ および A は温度変化しないと仮定すると、 ΔG_c は $(T_0 - T)$ 、つまり過冷度に比例することから、

$$\Delta G_n = \Delta G_n^\circ / (T_0 - T)^4 \quad (6)$$

とおくことができる。

実験結果から、5.0 mol% Y_2O_3 の c 曲線を用いると、 $T_0 \cong 1/2(M_s + A_s) = 723 \text{ K}$ †, T_N (ノーズ温度) = 543 K††が得られる。

ここで問題は ΔG_a の値をどうして求めるか、また実際にマルテンサイトの伝播を律則しているものは何か、を知ることである。筆者らは上述した t 相と m 相との結晶学的関係から、t 相の 8 配位が m 相では 7 配位に変わるためには、shear と共に酸素イオンの回転(移動)が起こることを考慮して、 ΔG_a として酸素イオンの拡散の活性化エネルギー、96.2 kJ/mol を用いた。しかし後述のように、試料表面の H_2O の吸着が変態開始に重要な役目をしていることも考えると、この ΔG_a の正体は今後のジルコニアにおける等温マルテンサイトの伝播機構に重要な問題を残すことになる。

したがって、5.0 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ セラミックス焼結体について

$$\dot{N} = \eta_v \cdot \nu \cdot I$$

$$(\because I = \exp(-\Delta G_n/RT) \exp(-\Delta G_a/RT)) \quad (7)$$

とおくと、

$$I = \exp \{ -4.184(23 + 21817 \times 10^5 / (723 - T)^4) / RT \} \quad (8)$$

図13 粒子径の違いによる c 曲線の比較。

† T_0 は 273–923 K 区間の繰り返し熱膨張曲線より求めた⁽³¹⁾。

†† T_N は $d(\ln I/dT) = 0$ の条件を満足する。

が得られる. この I の値として $I_{(T_N)}$ (ノーズ温度における値) に対する比率 $I_{(T)}/I_{(T_N)}$ と $\Delta W = (\Delta G_n + \Delta G_a)$ とを, それぞれ温度に対してプロットすると, 図 14(a) のようになる. 図からわかるように, ΔW が特に T_N より高温部で温度と共に大きく変化するのが特徴である. 比較のために Fe-Ni-Mn 合金の等温 M 変態について得られている活性化エネルギーと $\dot{N}$ の関係を図(b)に示した. ΔW は大きく変化し, 180 K から 80 K の間に約 1/2 に減少している. ただしこの場合は, $\dot{N}$ について, ΔW 以外の値を実験値から求め, 最終的に ΔW の温度変化を描いたものである. したがって ΔW の内容には触れていない. つまり等温的マルテンサイトが形成するためには, ΔW が急激な温度変化をする必要のあることを示している.

図 14 (a) ZrO_2 -5.0 mol% Y_2O_3 について, $I_{(T)}/I_{(T_N)}$ および活性化エネルギーの温度依存性.
(b) Fe-Ni-Mn 等温 M 変態に関する活性化エネルギーと核形成頻度の温度依存性.

5. 今後の課題

紙面がつきたので, 今後考えるべき問題点のみを指摘する.

(1) $t \rightarrow m$ 変態におよぼす水の役割

上述した $t \rightarrow m$ 変態が水の存在下で著しく加速され

るために, ジルコニア・セラミックスの強度靱性などがその影響を受けると報告されている⁽³²⁾. この機構はいまだ解明されていないが, H_2O が表面付近のマイクロ・クラック先端で $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ の結合を切断し, このために表面歪みエネルギーの解放, 変態の促進として働くと考えられる⁽³³⁾. あるいは, Y_2O_3 - ZrO_2 では表面に $\text{Y}(\text{OH})_3$ が生成すると Lange ら⁽³⁴⁾ は考えている. 著者らの実験からも, $t \rightarrow m$ 変態に対応して, m 相が存在する時には, $FT-IR$ で 3340 cm^{-1} に O-H ボンドの振動に起因する吸収が出現することを確認している⁽³³⁾.

(2) $t \rightarrow m$ 変態におよぼす雰囲気の影響

この問題も, 坂ら⁽³⁵⁾, 吉村ら⁽³⁶⁾ により指摘されているが, 前者は, 高真空下では $t \rightarrow m$ 変態がほとんど起こらない実験事実から, 微量酸素による変態の引き金としての影響を重視している. また後者では, $t \rightarrow m$ 変態に対して O^{2-} イオンの拡散の代りに OH^- イオンの格子内拡散のモデルを提案している.

いずれにしても, セラミックス材料に対する雰囲気の影響力は大きく, 特に微粒子や薄膜の相変態には十分に考慮すべき問題である.

最近の高 T_c 酸化物超伝導体(焼結体)においても, 試料の表面状況や, O_2 のみならず H_2O , CO_2 などの雰囲気ガスなどが, 超伝導特性にデリケートに影響すると指摘されている⁽³⁷⁾. これらは酸化物の相変態の問題としても, 今後の大きな宿題であろう.

文 献

- (1) G.M.Wolten: J. Amer. Ceram. Soc., 46(1963), 418.
- (2) たとえば川辺和夫: 強誘電体, 共立出版, (1971), 88.
- (3) D.L.Porter and A.H.Heuer: J. Amer. Ceram. Soc., 60(1977), 183.
- (4) 木村信夫, 林 幸夫, 岡村博道, 森下純一: ジルコニア セラミックス, 内田老鶴圃, 9(1987), 1.
- (5) H.G.Scott: J. Mater. Sci., 10(1975), 1527; V.S.Stubican, R.C.Hink and S.P.Ray: J. Amer. Ceram. Soc., 61(1978), 17.
- (6) D.K.Smith and C.F.Cline: J. Amer. Ceram. Soc., 45(1962), 249.
- (7) I.Cohen and B.E.Schaner: J. Nuclear. Mater., 9(1963), 18.
- (8) R.A.Miller, J.L.Smialek and T.G.Garlick: Advances in Ceramics, Amer. Ceram. Soc., 3(1981), 241.
- (9) A.H.Heuer, R.Chaim and V.Lanteri: Acta Met., 35(1987), 661.
- (10) T.Sakuma, H.Eda and H.Suto: Proc. Intern. Conf. Mart. Trans., (1986), 1149.
- (11) M.Sugiyama, T.Sato and H.Kubo: ibid., (1986), 1155.
- (12) たとえば須藤 一, 佐久間健人: 日本金属学会会報, 22(1983), 887; E. C. Subbarao, H. S. Maiti and K. K. Srivastava: Phys. Status Solidi, (a)21(1974), 9.
- (13) J.E.Bailey: Proc. Roy. Soc., 279A(1964), 395.
- (14) G.K.Bansal and A.H.Heuer: Acta Met., 20(1972), 1281.
- (15) G.K.Bansal and A.H.Heuer: Acta Met., 22(1974), 409.
- (16) C.Grain and R.Garvie: U. S. Bur. Mines Rept. Invest. R16619(1963), 19.
- (17) S.Burke and R.Garvie: J. Mater. Sci. Lett., 12(1977), 1487.

- (18) K.Negita and K.Matoba: Abstracts of "Sintering'87", Tokyo, (1987), 576.
- (19) R.F.Geller and D.J.Yavorsky: J. Res. Nat. Bur. Standards, 35(1945), 87.
- (20) たとえば B. Y. Sukharevskii, B. G. Alapin and A. M. Garrish: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. neorg. Mater., 1 (1965), 1537.
- (21) J.Adam and B.Cox: J. Nuclear Energy (A), 11(1959), 31.
- (22) R.Cypres, R.Wollast and J.Rauch: Ber. Dtsch. Keram. Ges., 40(1963), 527.
- (23) K.S.Mazdiyasi, C.T.Lynch and J.S.Smith: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966), 286.
- (24) I-Wei Chen, Y-H. Chiao and K.Tsuzaki: Ata Met., 33 (1985), 1847.
- (25) A.H.Heuer and M.Rühle: Acta Met., 33(1985), 2101.
- (26) D.C.Clapp: Physica Status Solidi, B57(1973), 561.
- (27) たとえば Ext. Abstr. Zirconia '86, Tokyo.
- (28) 中西典彦, 重松利彦, 杉村俊和, 沖中秀行: 粉体および粉末冶金, 33(1986), 356.
- (29) 中西典彦, 重松利彦, 城田章義: 日本金属学会講演概要, (1987・4月), 77.
- (30) 西山善次: マルテンサイト変態, 丸善, (1971), 174.
- (31) 中西典彦, 重松利彦, 杉村俊和, 沖中秀行: ジルコニアセラミックス, 内田老鶴園, 8(1986), 71.
- (32) T.Sato and M.Shimada: J. Amer. Ceram. Soc., 68(1985), 356.
- (33) 重松利彦, 中西典彦: ジルコニアセラミックス, 内田老鶴園, 9(1987), 63.
- (34) F. F. Lange, G. L. Dunlop and B. I. Davis: J. Amer. Ceram. Soc., 69(1986), 237.
- (35) 坂 公恭, 黒田光太郎, 飯尾 聡, 渡辺正一, 井村 徹: ジルコニアセラミックス, 内田老鶴園, 8(1986), 63.
- (36) 吉村昌弘, 野間竜男, 川端勝一, 宗宮重行: 同上, 9(1987), 73.
- (37) たとえば粉体粉末冶金協会, 昭和 62 年秋季大会講演概要集 II, (酸化物超伝導体 I, II), 京都, (1987).

日本金属学会会報 第 27 巻 第 6 号予告

〔解説〕

組織制御加工プロセス……………鳥阪泰憲
表示材料——特にエレクトロクロミック表
示素子の最近の開発状況について……………馬場宣良

〔最近の研究〕

Al-Pb 系均質合金の製造と性質
……………池田徹之 西 成基

全反射——Seeman-Bohlin法による高温
超伝導薄膜の構造解析……………松原英一郎 早稲田嘉夫

〔技術資料〕

カルシアを用いた高純度金属・合金の溶製
技術……………出川 通

〔談話室〕

筑波研究学園都市……………森口康夫
材料保証学の提案……………小林俊郎

日本金属学会誌 第 52 巻 第 5 号目次

Y 系酸化物超伝導体の前処理と焼結挙動

木村一弘 松下明行 青木晴善 池田省三
上原 満 本多均一 松本武彦 小川恵一… 441

Ti-Ni 合金の曲げ形状記憶と回復力特性

古屋泰文 島田平八 松本 実 本間敏夫… 448

ガラス形成系(MO-TeO₂: M=Ba, Sr)の
状態図

中島邦彦 宮崎哲也 高木 健 森永健次… 454

ガラス形成系(MO-TeO₂: M=Pb, Cd)の
状態図

中島邦彦 宮崎哲也 高木 健 森永健次… 460

再結晶したアルミニウムの粒成長過程における
結晶粒度分布の変化

高山善匡 杜澤達美 加藤 一
加藤慎一 古城紀雄 堀 茂徳… 465

高濃度固溶体における刃状転位の溶質雰囲気

引きずり抵抗……………坂本正雄… 472

焼なました銅線の剛性

青山正義 大貫光明 三宅保彦 浦尾亮一… 477

深絞り・しごき加工により作製された Cu-

Zn-Al 形状記憶合金継手の特性
花木香司 池田一也 加藤健三… 485

サクシノニトリル-カンファー系の平衡状態図

妙中隆之 江阪久雄 溝口庄三 梶岡博幸… 491

SCr 420 鋼の制御ガス浸炭プロセスの開発

室賀 啓 新美 格 恒川好樹 奥宮正洋… 495

2-17 型 Sm-Co 磁石の 1-7 相の安定化におよぼす
ジルコニウムの効果

西尾孝幸 福井康二 岩間義郎… 502

廃熱回収装置用材料の溶融塩腐食

江原隆一郎 中嶋 宏 少前大作 山田 保… 508

Zn-22% Al 系超塑性合金を用いた金属複合
材料の製造

内山休男 里 慎也 羽坂雅之 古賀秀人… 517

マイカ・ガラスセラミックスの形状記憶現象と

応力緩和挙動……………伊東明俊 三輪敬之 井口信洋… 523