

イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体の相変態メカニズム：粒界偏析誘起相変態の発見

松 井 光 二*¹

Phase-transformation mechanism in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal: discovery of grain boundary segregation-induced phase transformation

Koji MATSUI

Microstructure development during sintering in 3 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystal (Y-TZP) was systematically investigated in the sintering-temperature range of 1100-1650°C. The density and grain size in Y-TZP increased with the increasing sintering temperature. The cubic phase appeared at 1300°C and its mass fraction increased with the increasing sintering temperature. Scanning transmission electron microscopy and nanoprobe X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) measurements revealed that the Y^{3+} ion distribution of grain interiors in Y-TZP was nearly homogeneous up to 1300°C, i.e., most of grains were the tetragonal phase, but cubic-phase regions with high Y^{3+} ion concentration were clearly formed in grain interiors adjacent to the grain boundaries at 1500°C. High-resolution transmission electron microscopy and nanoprobe EDS measurements revealed that no amorphous or second phase is present along the grain-boundary faces, and Y^{3+} ions segregated not only along the tetragonal-tetragonal phase boundaries but also along tetragonal-cubic phase boundaries within a width of about 10 nm. These results indicate that the cubic-phase regions are formed from the grain boundaries and/or the multiple junctions in which Y^{3+} ions segregated. The author has named such a new diffusive phase-transformation phenomenon that occurs from a grain boundary as “*grain boundary segregation-induced phase transformation*”. The grain-growth behavior is probably controlled by the solute-drag effect of Y^{3+} ions segregating along the grain boundary.

1. 緒 言

安定化剤として Y_2O_3 を固溶させた正方晶 ZrO_2 多結晶体 (Y-TZP; Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) は、高強度・高韌性セラミックスとして知られており、光ファイバー用接続部品、粉碎ボール、歯科材料、産業機器材料、生活・日用品等で実用化されている。当社では、加水分解法をベースに Y_2O_3 を ZrO_2 粒子に固溶させたY-TZP粉末を製造しており (Fig. 1)¹⁾、粉末と焼結体の特性を決定づける加水分解反応メカニズム²⁾⁻⁸⁾と安定化剤の固溶挙動^{9), 10)}を解明したことで、粒子構造を精密に制御したY-TZP

粉末の安定生産を実現している¹¹⁾。Yの均一性については、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM)-ナノプローブエネルギー分散X線分光 (EDS) 法で解析されており、Y-TZP粒子の内部にYが均一に固溶していることが報告されている¹²⁾。

Y-TZPの特性 (強度・韌性, 耐劣化性等) は、結晶相の安定性と結晶粒径に強く依存しており、Y-TZPの特性を向上させるためには、焼結過程での微細組織の制御が重要となる。 ZrO_2 - Y_2O_3 系の状態図によれば¹³⁾、焼結温度の領域では、Y-TZPの結晶相は Y_2O_3 濃度の低い正方晶 (T) と Y_2O_3 濃度の高い立方晶 (C) に二相分離するので、Y-TZP粉末を成形して焼結させると二相分離の進行したT-C相からなる微細組織が形成され

*1 東京研究所

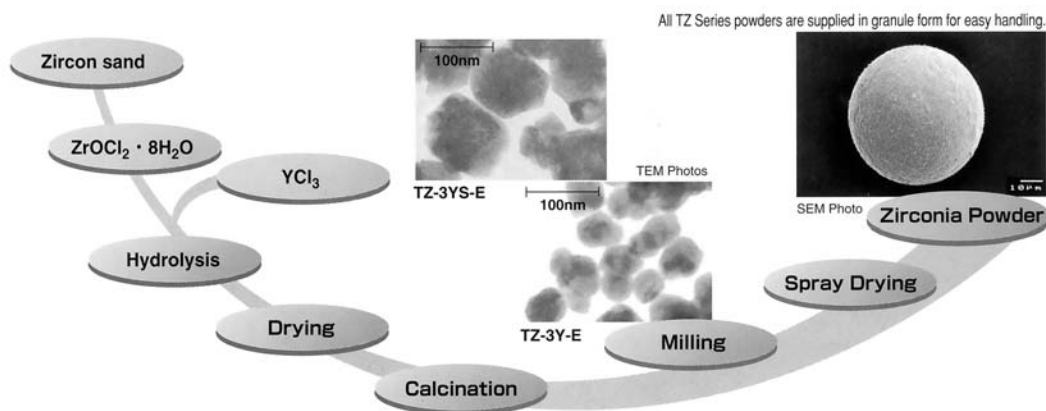


Fig. 1 Tosoh zirconia process.¹⁾

る。当社のY-TZP粉末は、Yが ZrO_2 に均一に固溶している¹²⁾、焼結の初期過程ではT相単相となり、焼結温度の増加に伴ってT→C相変態が起こり、結晶相がT相単相からT-C二相へ分離していくと考えられる。故に、Y-TZPの微細組織を自在に制御するためには、焼結過程でのT→C拡散相変態と粒成長メカニズムを明らかにする必要がある。

これまでに、Y-TZPに関する研究は広範囲にわたって行われており、焼結過程での微細組織発達メカニズムについては、いくつかの仮説が報告されている^{14) -20)}。Y-TZPの微細組織については、1986年にLangeが提唱しており、T相粒子とC相粒子から構成される二相混合組織 (Fig. 2) として理解されている¹⁴⁾。この組織では、焼結過程での粒成長は、C相粒子のピン止め効果によってT相粒子の成長が抑制されると解釈されている¹⁵⁾。佐久間と吉澤は、二相混合組織でのT→C拡散相変態挙動を考察しており、結晶粒子の間での Y_2O_3

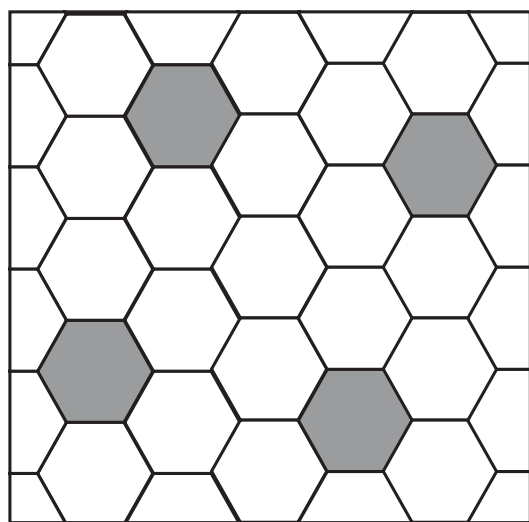


Fig. 2 Model of the T-C dual-phase structure in Y-TZP. The white and gray grains represent the tetragonal and cubic phases, respectively.

の分配が要因となって結晶粒子の単位で相変態が起こるメカニズムを提案している¹⁶⁾。更に、彼らは、二相混合組織にピン止め効果を適用して粒成長挙動を速度論的に解析して¹⁷⁾、¹⁸⁾、Y-TZPの粒成長挙動は粒界拡散律速で説明できることを示している¹⁷⁾。

一方、LeeとChenは、1988年に、Y-TZPと Y_2O_3 安定化立方晶 ZrO_2 (Y-CSZ) の焼結過程での粒成長挙動を速度論的に解析しており、Y-TZPの粒成長速度の活性化エネルギーはY-CSZよりも高く、そのために粒成長速度がY-CSZよりも遅くなることを報告している¹⁹⁾。彼らは、Y-TZPの活性化エネルギーが高くなる要因として、粒界での溶質偏析 (アモルファス層) の影響を挙げているが、溶質偏析の実験的な証拠を示してはいない。Winnubstらは、Y-TZPの粒界に偏析している不純物又はY原子のアモルファス層が粒成長を抑制させている要因であると推測している²⁰⁾。

結晶粒界のキャラクタリゼーションは、焼結過程での微細組織発達メカニズムを解明するためのキーとなる。Y-TZPの粒界構造は、HRTEM法により数多くの結果が報告されており、粒界には Y_2O_3 や微量不純物のアモルファス層が存在していると結論づけられていた^{21) -26)}。しかしながら、幾原らは、1997年に、HRTEM-ナノプローブEDS法でY-TZPの微細組織解析を行い、Y-TZPの粒界にはアモルファス層は存在せず、 Y^{3+} が4~6nmの幅で粒界に固溶偏析していることを明らかにした²⁷⁾。故に、粒界アモルファス層をベースにした粒成長メカニズムは、その仮説を見直す必要がある。

大道らは、1999年に、Y-TZPの結晶相解析にリートベルト法を導入して焼結過程でのT-C相分離挙動を調べて、焼結温度の増加に伴ってC相は増大し、それとは逆にT相量とT相中の Y_2O_3 濃度は減少していくことを報告している²⁸⁾。

以上のように、粒界アモルファス層をベースにした粒成長メカニズムは、幾原らの粒界構造の解析結果によって見直しが必要とされ、Y-TZPの焼結過程での微細組織発達メカニズムは、二相混合組織をベースにしたT→C拡散相変態（結晶粒子の間での Y_2O_3 分配によるC相粒子の生成）と粒成長メカニズム（C相粒子のピン止め効果）で結論づけられている。しかしながら、二相混合組織モデルを裏付ける実証データはこれまでに報告されておらず、そのモデルの妥当性についても厳密に考察されていない。

本研究では、Y-TZPの二相混合組織モデルの検証と焼結過程でのT→C拡散相変態及び粒成長メカニズムを明らかにするため、1100～1650℃で焼結させたY-TZPの結晶粒界及び結晶粒子内部の微細組織をHRTEM-及び走査型透過電子顕微鏡（STEM）-ナノプローブEDS法を用いて系統的に調べた。得られた結果をもとに、Y-TZPの焼結過程でのT→C拡散相変態と粒成長メカニズムを考察した。

2. 実験方法

[1] 焼結体の作製

加水分解法で製造された3mol% Y-TZP粉末（東ソー製、TZ-3Yグレード）を出発粉末に用いた。この粉末を70MPaの成形圧でプレス成形して、得られた成形体を1100～1650℃の温度で、大気中、2h焼成することによってY-TZPの焼結体を作製した。

[2] 密度と結晶粒径の測定

焼結体の密度は、アルキメデス法で求めた。相対密度が80%以下の場合には、焼結体の重量と体積を測定して密度を算出した。焼結体の結晶粒子の平均粒径は、電解放射型走査電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-4500）を用いて測定した。SEM測定用試料は、3 μ mのダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、焼結温度よりも50℃低い温度で1h熱エッチング処理したものを用いた。結晶粒子の平均粒径は、プランメトリック法で見積った²⁹⁾。1100℃で焼結させた試料は、ポーラスであり、多くの気孔が観察されたため、平均粒径は各々の粒子の直径を測定することにより求めた。

[3] XRD測定

X線回折（XRD；マックスサイエンス社製、MXP³）測定は、Cu K α 線を40kV-30mAで励起させ、スリット幅1°の条件で、室温で測定した。焼結体のC相（ f_c ）とT相（ f_t ）の分率（mass%）は、リートベルト法で

求めた。リートベルト計算は、大道らの計算方法と同様の条件で行った²⁸⁾。

[4] TEM-ナノプローブEDS測定

焼結体の微細組織は、電界放射型透過電子顕微鏡（TEM；トプコン社製、002BF）を用いて観察した。TEM測定用試料は、約0.1mmの厚みになるまで機械研磨を行い、ディンプレーを用いて試料中央部の厚みを約10 μ mとし、次いでイオンミリング法で薄片化処理したものを用いた。1100及び1200℃で焼結させた試料は、ポーラスであり強度が弱く、そのままでは薄片化することができないので、試料にエポキシ樹脂を浸透させて補強した後に薄片化処理を行った。HRTEM観察は、粒界構造を調べるために、0.17nmの点分解能を有するTEM（トプコン社製、002BF）を用いて行った。ナノプローブEDS測定は、0.5nm ϕ のプローブ径を有するTEMのNoran Voyagerシステム（Noran Instruments社製）を用いて、粒界での Y^{3+} の偏析を定量的に調べるために行った。1試料に対して、3～5ヶ所の粒界を測定した。STEM-ナノプローブEDS元素マッピング測定は、TEMのNoran Voyagerシステムを用い、1nm ϕ のプローブ径で結晶粒子の内部での Y^{3+} 分布を調べるために行った。

3. 結果

[1] 緻密化、粒成長及び結晶相の解析

Fig. 3に、1100～1650℃で焼結させたY-TZPの相対密度と焼結温度の関係を示す。Y-TZPの相対密度は、

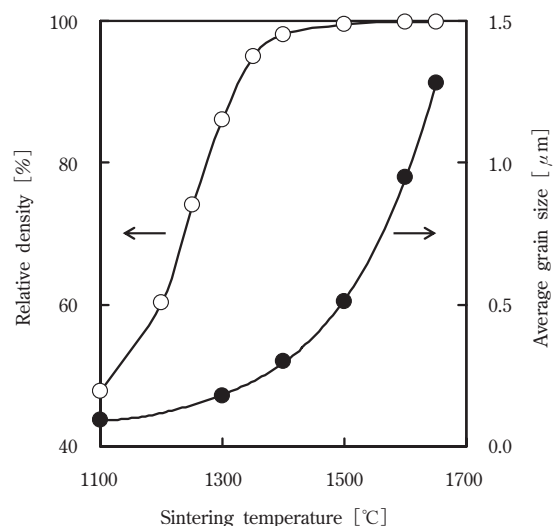


Fig. 3 Temperature dependence of relative density and average grain size in Y-TZPs: (○) relative density; (●) average grain size.

焼結温度の増加に伴って増大し、1650°Cで99.7%に到達した。Fig. 4に、1100, 1300, 1500及び1650°Cで焼結させたY-TZPのSEM像を示す。Y-TZPの結晶粒径は、焼結温度の増加に伴って増大した。結晶粒径と焼結温度の関係を定量的に調べるためにY-TZPの平均結晶粒径を求めると (Fig. 3)、1300°Cまでは、平均結晶粒径は焼結温度の増加に伴って緩やかに増大し、1500°C以上で急激に大きくなることが分かった。

次に、Y-TZPの結晶相を調べるために、XRD測定とリートベルト解析を行った。Fig. 5に、1100~1650°Cで焼結させたY-TZPの f_c 及び f_t の値と焼結温度の関係を示す。Y-TZPの結晶相は、1200°CまではT相単相 (即ち、 $f_c=100\text{mass}\%$)、1300°CでC相が現れ、その値は $f_c=10.4\text{mass}\%$ であった。 f_c は、焼結温度の増加に伴って増大し、1650°Cで $f_c=18.5\text{mass}\%$ に到達した。一方、 f_t は、焼結温度の増加に伴って減少した。大道らは、T→C拡散相変態によって生成するC相の量は、 f_t とT相中の Y_2O_3 濃度の両方の減少によって増大することを報告している²⁸⁾。故に、この結果は、大道らの結果と同様のC相生成挙動で解釈することができる。

[2] 焼結体の組織観察

Fig. 6に、(a)1100, (b)1200, (c)1300, (d)1500及び (e)1650°Cで焼結させたY-TZPのTEM像を示す。1100°Cで焼結させたY-TZPでは、出発粒子同士のネック部を介して結合している網状組織の構造が観察された。1200°Cでは、網状組織を構成している粒子のサイズが大きくなった。1300°Cになると、個々の出発粒子

の形態と網状組織の構造は見られず、結晶粒子と大きな気孔が存在しており、この温度では出発粉末の粒子形態が消失していることが分かった。1500°Cでは、大きな気孔は観察されなかった。粒成長挙動については、Fig. 3に示された結果とその傾向が一致した。

これらの結果から、焼結過程で形成されるY-TZP焼結体の内部構造は、焼結温度の増加に伴って、①出発粒子間で結合している網状組織の形成 (\leq 約1200°C) →②出発粒子の形態消失と結晶粒子及び大きな気孔の形成 (約1300°C) →③気孔収縮に伴う粒成長 (\geq 約1500°C) の3段階に区別されることが分かった。

[3] 結晶粒内の解析

T→C拡散相変態に伴う微細組織の変化を詳細に調べるために、STEM-ナノプローブEDS元素マッピング法を用いて、Y-TZPの結晶粒子の内部での Y^{3+} 分布を調べた。Fig. 7に、(a)1100, (b)1200, (c)1300, (d)1500及び (e)1650°Cで焼結させたY-TZPのSTEM像とY-K α 及びZr-K α マッピング像をそれぞれ示す。Fig. 7 (a)~(e)のZr-K α 像では、同様の均一なパターンを示しているため、Zr $^{4+}$ の分布は、焼結温度に依存せずほぼ同じである。しかしながら、Fig. 7 (a)~(e)のY-K α 像を比較すると、焼結温度の増加に伴って、 Y^{3+} は不均一な分布へ大きく変化した。1300°Cで焼結させたY-TZP (Fig. 7 (a)~(c)のY-K α 像)では、 Y^{3+} の分布はほぼ均一であり、結晶粒子のほとんどはT相である。1500°C (Fig. 7 (d)のY-K α 像)では、 Y^{3+} 濃度の高い領域は粒界に隣接した結晶粒子

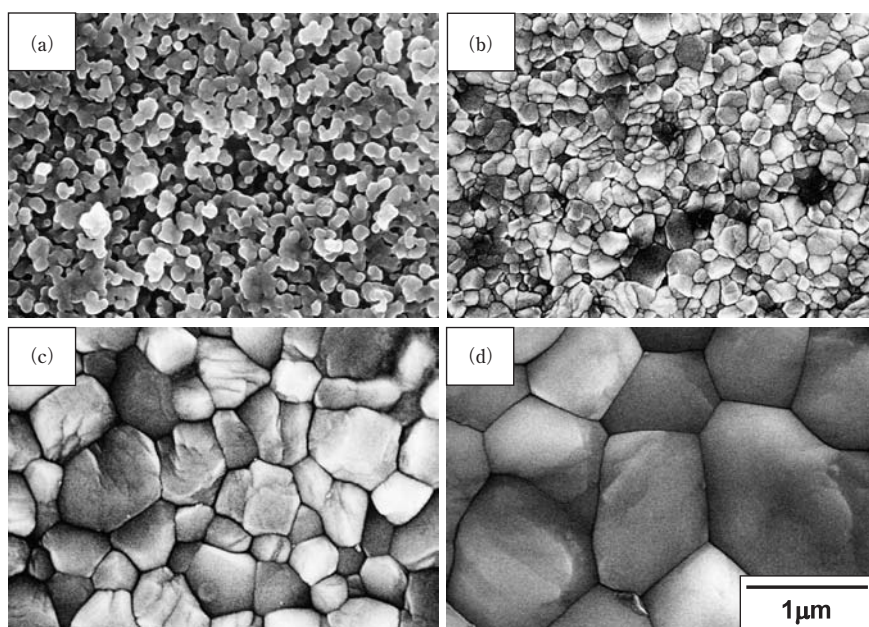


Fig. 4 SEM images in Y-TZPs sintered at (a) 1100°, (b) 1300°, (c) 1500°, and (d) 1650°C.

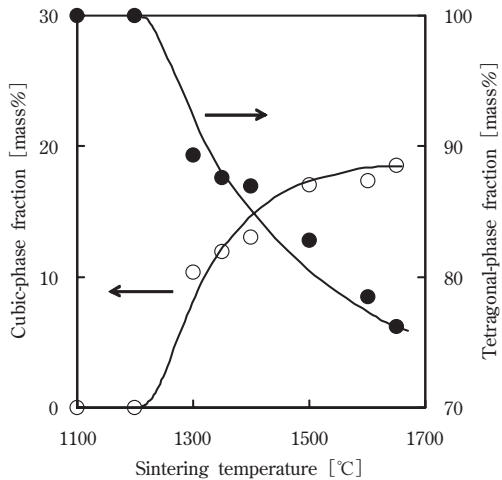


Fig. 5 Dependence of the fractions of cubic and tetragonal phases in Y-TZPs with sintering temperature: (○) cubic and (●) tetragonal phases.

の内部に形成されており、粒界及び/又は三重点から形成し始めていることが分かる。焼結温度が1650°Cになると、 Y^{3+} 濃度の高い領域は更に分配されて拡大した。

Fig. 5 に示されるように、 f_c は焼結温度の増加と

もに増大するので、 Y^{3+} 濃度の高い領域がC相であると仮定すると、本結果はFig. 5 の f_c の挙動と定性的に一致することが分かる。この事実は、結晶粒子の内部に形成されている Y^{3+} 濃度の高い領域がT相からC相へ変態し、焼結温度の増加に伴ってC相領域は分配されて拡大していくことを示している。このT→C拡散相変態は、結晶粒子の内部での Y^{3+} の再分配によって起こり、再分配の過程は、粒界が関与していると推定される。

[4] 結晶粒界の解析

T→C拡散相変態に及ぼす Y^{3+} の粒界偏析挙動を調べるために、局所領域を解析するのに極めて有効なHRTEM-ナノプローブEDS法を用いて、Y-TZPの粒界構造と粒界近傍での化学組成を測定した。Fig. 8 に、(a)1100, (b)1200, (c)1300, (d)1500及び (e)1650°Cで焼結させたY-TZPの粒界面のHRTEM像を示す。粒界構造を直接観察するために、粒界を電子線に対して平行に設定 (edge-on条件) して測定した。Fig. 8 (a)~(e)のHRTEM像では、粒界面にアモルファスや第2相は観察されず、これまでに報告されている結果^{30), 31)}と一致した。従って、HRTEM (→粒

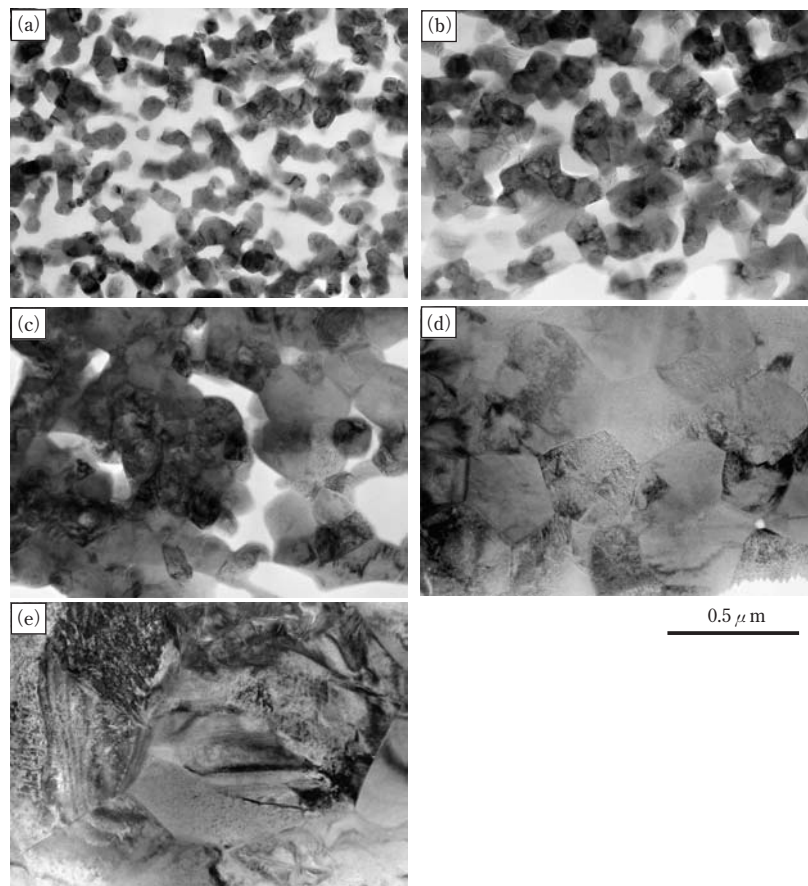


Fig. 6 Conventional bright-field TEM images in Y-TZPs sintered at (a) 1100°, (b) 1200°, (c) 1300°, (d) 1500°, and (e) 1650°C.

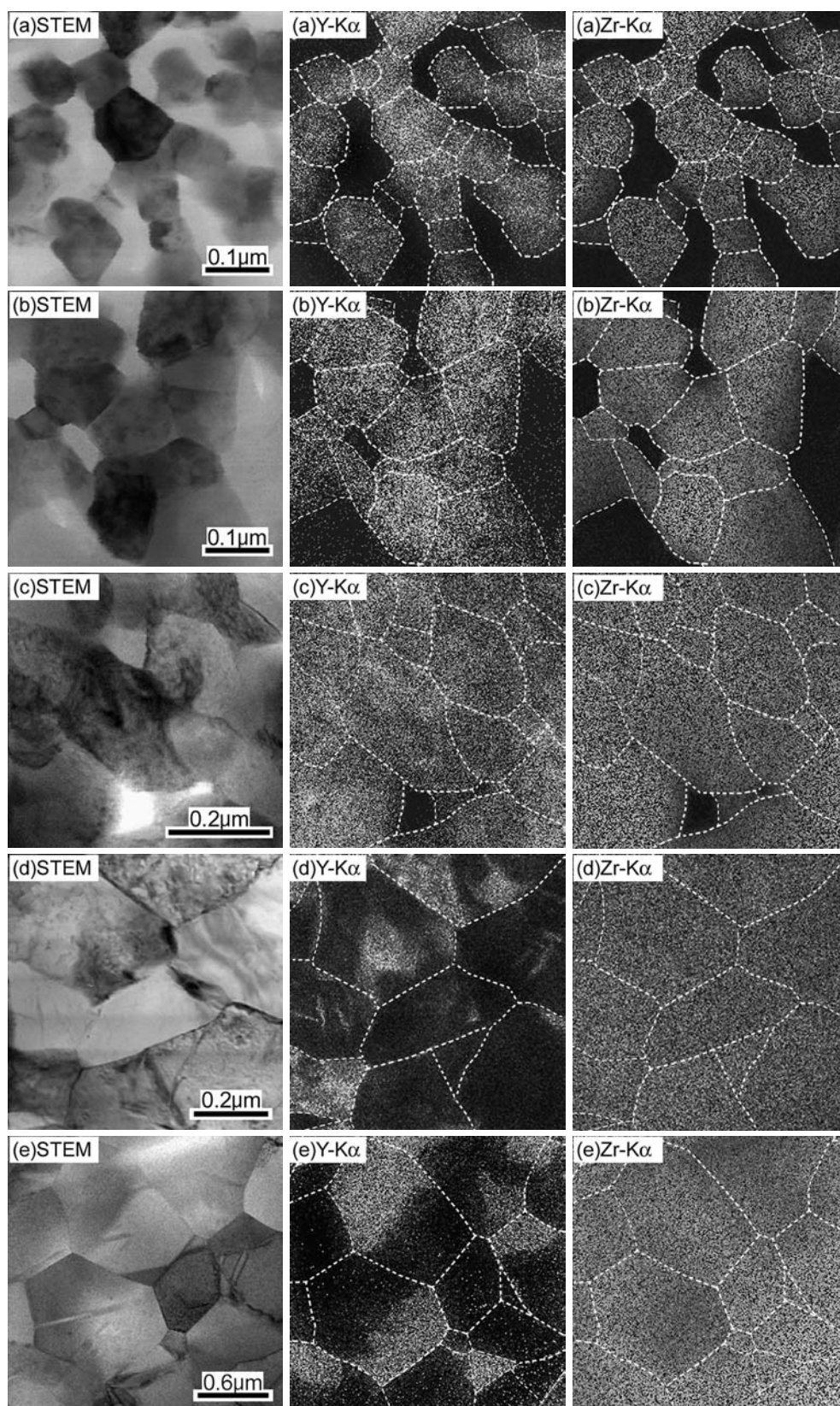


Fig. 7 STEM images, and Y-K α and Zr-K α mapping images by STEM-nanoprobe EDS method, in Y-TZPs sintered at (a) 1100°, (b) 1200°, (c) 1300°, (d) 1500°, and (e) 1650°C. The white dotted lines in the mapping images indicate the grain boundaries. The bright parts in the Y-K α mapping images correspond to regions with high Y³⁺ ion concentrations.

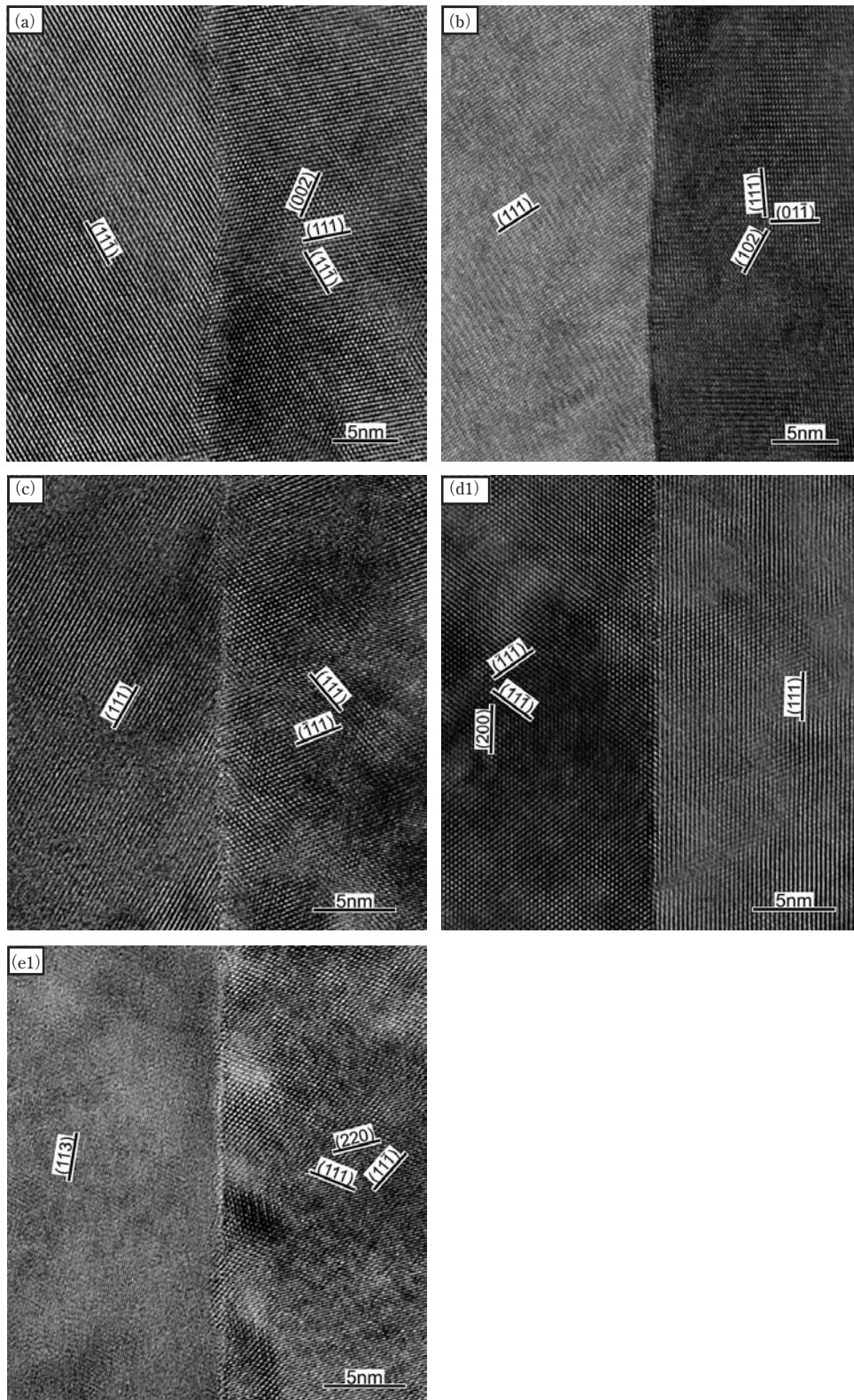


Fig. 8 HRTEM images of the grain-boundary faces in Y-TZP sintered at (a) 1100°, (b) 1200°, (c) 1300°, (d1) 1500°, and (e1) 1650°C.

界にアモルファスや第2相は存在せず), リートベルト (→T相单相) 及びSTEM-ナノプローブEDS解析 (→結晶粒子の内部での Y^{3+} 分布がほぼ均一) の結果から、1100及び1200°C焼結で観察されているY-TZPの網状構

造 (Fig. 6 (a, b)) は、T相单相の結晶粒子から構成されていると結論づけられる。

Fig. 9 に、(a)1100, (b)1200, (c)1300, (d1)1500 及び (e1)1650°Cで焼結させたY-TZPの粒界近傍での

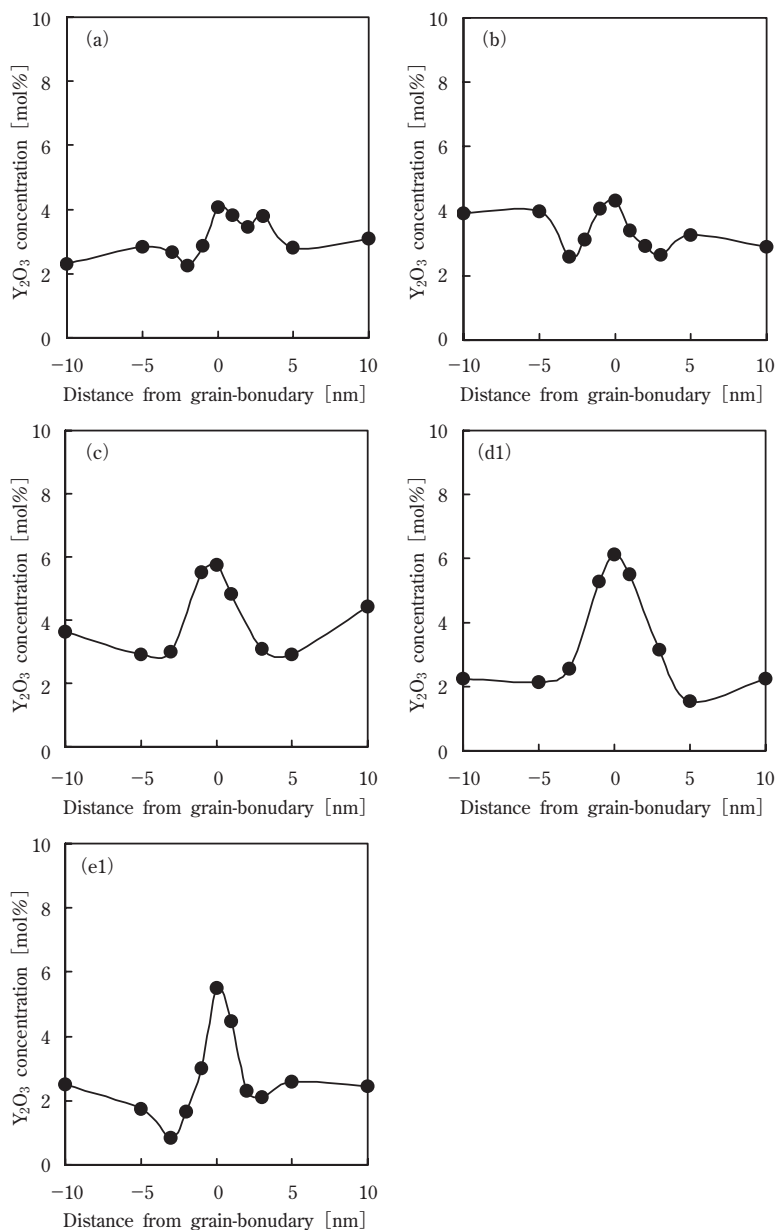


Fig. 9 Y-concentration profiles across the T-T grain boundaries in Y-TZP sintered at (a) 1100°, (b) 1200°, (c) 1300°, (d1) 1500° and (e1) 1650°C.

Y濃度プロファイルを示す。ナノプローブEDS測定は、0.5nm のプローブ径で粒界近傍を1nm間隔で行った。測定誤差は、±0.3mol% Y₂O₃である。1100°Cで焼結させたY-TZPでは、Y³⁺の偏析が粒界近傍で僅かに観測されており、この複雑な形状のプロファイルは、Y³⁺の偏析の初期段階を示していると考えられる。1200°Cでは、Y³⁺の偏析ピークが粒界に形成し始め、1300°Cで明瞭に現れた。更に、焼結温度が増加すると、Y³⁺の偏析ピークはシャープに成長していく傾向を示した。Fig. 9 (a)~(e1) のプロファイルでは、結晶粒子の内部でのY₂O₃濃度は2~4mol%の範囲内であり、この範囲はT相のY₂O₃濃度に対応する。このことから、T相粒子とT相粒子の間の全ての粒界 (T-T粒

界) で、Y³⁺が約10nm以下の幅で偏析していることが分かった。

1300°C以下で焼結させたY-TZPは、Y³⁺が偏析しているT-T粒界のみが観測されており、一方、1500°Cでは、Fig. 7 (d, e) に示されるように、Y³⁺濃度の高いC相領域が粒界に隣接した結晶粒子の内部に形成されている。この比較から、Y³⁺濃度の高いC相領域は、Y³⁺が偏析している粒界及び/又は三重点から生成し始め、焼結温度の増加とともにY³⁺の偏析幅が結晶粒子の内部に広がって形成されていると結論づけられる。

上記の結論から類推すると、1300°Cで明瞭に現れたY³⁺の偏析ピークの領域は、すでにT→C拡散相変態している可能性が考えられる。この可能性を調べるため

に、結晶粒子が直径 D の球であり、かつ、 Y^{3+} が偏析している粒界近傍の結晶構造をC相と仮定した結晶粒子モデル (Fig.10) を用いてC相率 (f_c') を見積った。 f_c' の値は、T相とC相の密度がほぼ等しいので³²⁾、(1)式で求めることができる。

$$f_c'(\text{mass}\%) \cong \frac{D^3 - (D - \lambda)^3}{D^3} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 λ は Y^{3+} の偏析幅である。(1)式に1300°Cで見積られた $D \cong 200$ nmと $\lambda \cong 6$ nmの値を代入すると、 $f_c' = 9$ mass%となり、この値はリートベルト解析で求めた f_c の値 (=10.4 mass%) とほぼ等しくなった。このことから、1300°Cでは Y^{3+} が偏析しているほとんどの粒界でT→C拡散相変態していることが分かった。

Fig. 7 (d) 及び (e) の結果によれば、T相とC相間の界面も1500°C以上で焼結させたY-TZPのシングルドメイン内に形成される。Fig.11に示されるように、T-T粒界とは異なった Y^{3+} の偏析プロファイルも、(d2- α) 1500及び(e2- α) 1650°Cで観察された。(d2- α) 及び(e2- α) に対応するHRTEM像もそれぞれFig.11の(d2- β) 及び(e2- β) に示す。左側の結晶粒子は Y_2O_3 濃度が約6mol%なのでC相粒子であり、一方、右側の結晶粒子は Y_2O_3 濃度が約2mol%なのでT相粒子であることが分かる。このことから(d2- β) 及び(e2- β) の粒界は、T相粒子とC相粒子の間の粒界(C-T粒界)であることを示しており、この観察はFig. 7 (d) 及び (e) の結果と一致する。C-T粒界では、粒界を中心にT相粒子側近傍で Y^{3+} が明らかに偏析しており、一方、C相粒子側近傍ではそれに比べて Y^{3+} の偏析は少ないことが分かった。

以上のことから、結晶粒子の内部に形成されたC相

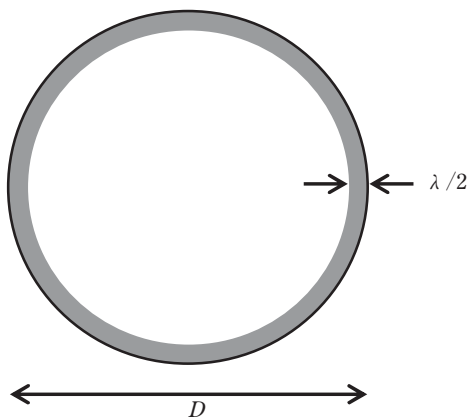


Fig.10 A schematic illustration of a spherical grain model. The gray part corresponding to the grain boundary indicates the region in which Y^{3+} ions segregate. D and λ indicate the grain size and the width of the segregation of Y^{3+} ions, respectively.

領域は、 Y^{3+} が偏析している粒界及び/又は三重点から生成し始め、焼結温度の増加に伴って分配されていくことが明らかになった。

4. 考 察

一般に、セラミックス原料粉末の焼結過程は、初期、中期及び後期の3段階に分けられている^{33), 34)}。焼結の初期過程では、ネック形成と成長が出発粒子の間で起こる。この段階での相対密度は約50~60%である。中期過程では、ネック成長の完了に伴い、チャンネル状に連続的に繋がっている隙間(開気孔)が形成され、粒成長が起こる。この段階では、相対密度は60~95%である。後期過程(相対密度>95%)では、開気孔は無く、閉気孔が粒界、三重点及び結晶粒子の内部に残存している。この段階では、閉気孔の収縮と粒成長が起こる。本実験の焼結条件で得られた相対密度と焼結温度の関係では、焼結の初期過程は1200°C未満、中期過程は1200°C以上1350°C未満、後期過程は1350°C以上の温度域に対応しており (Fig. 3)、Fig. 6に示されているY-TZP焼結体の内部構造の変化(①約1200°C以下→②約1300°C→③約1500°C以上)は、相対密度の範囲で分類されている焼結の初期、中期、後期過程に形成される組織に対応していることが分かる。Y-TZPの焼結過程では、上記で説明した内部構造の変化だけでなくT→C拡散相変態も起こる。ZrO₂-Y₂O₃系の状態図によれば¹³⁾、3mol%のY₂O₃濃度からなるY-TZPの結晶相は、約600~2100°Cの平衡温度の範囲でT-Cの二相に分離しており、平衡温度の増加に伴ってC相の生成量は増大する。このように、C相の生成挙動は熱力学的な安定性に依存しており、微視的な観点では、Zr⁴⁺よりも Y^{3+} の拡散がT→C拡散相変態及び粒成長挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

Fig.12に、焼結の初期から後期過程までの Y^{3+} の偏析挙動とC相生成メカニズムのスキームを示す。初期焼結過程に対応する1200°C未満の温度では、出発粒子間でネック形成と成長が起こる (Fig.12 (a))。個々の粒子はT相単相の単結晶粒子であり、粒子内部の Y^{3+} 分布はほぼ均一である。ネック部で形成されている粒界面には、アモルファスや第2相は存在せず、個々の粒子は直接接合している (Fig. 8 (a))。ネック成長に伴って粒界が形成され、粒界近傍に存在している Y^{3+} は粒界へ拡散し始める。この Y^{3+} の拡散は、T-C二相分配の駆動力によって引き起こされている。その結果、 Y^{3+} は粒界に僅かに偏析し始め、Fig. 9 (a)に示されるような複雑な偏析プロファイルが形成される。

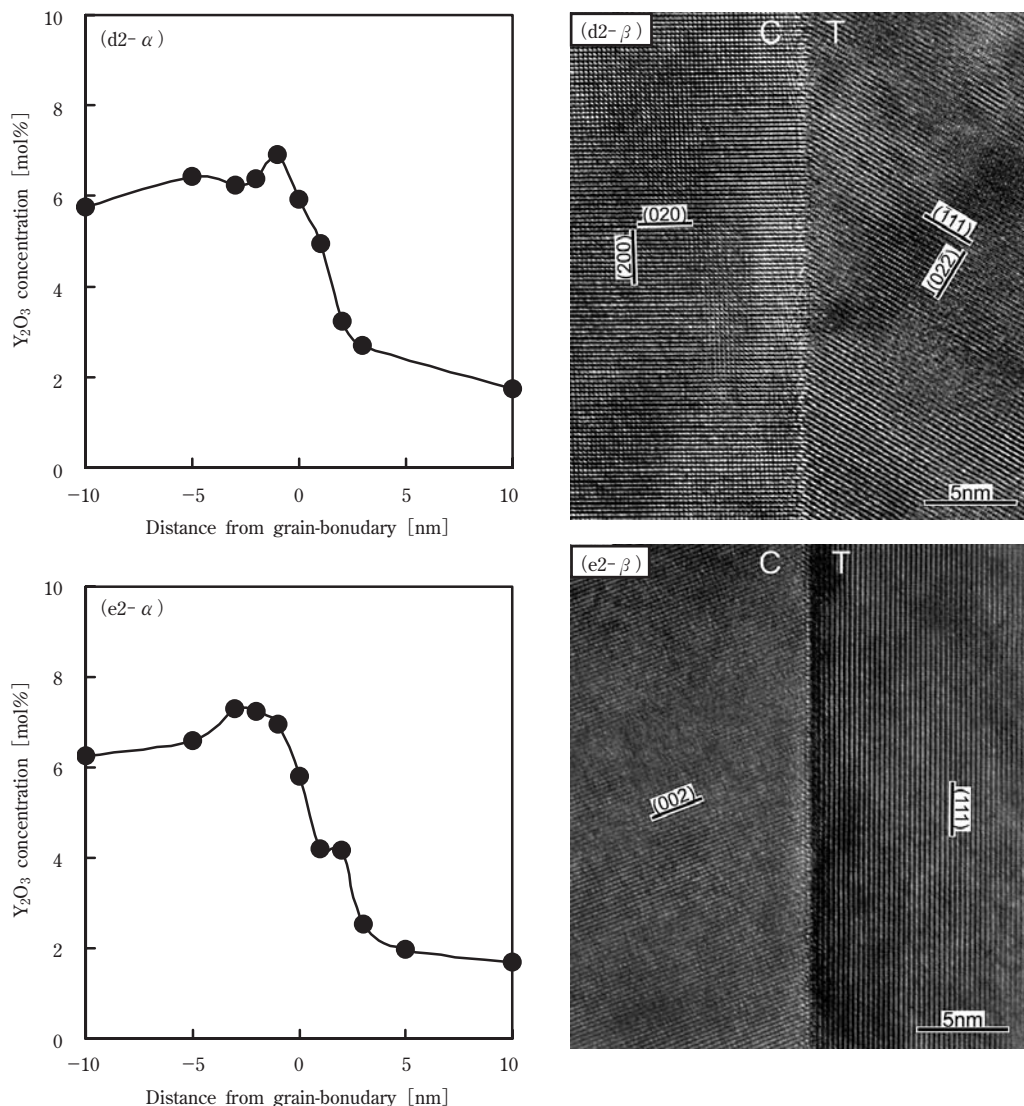


Fig.11 Y-concentration profiles across the C-T grain boundaries and HRTEM images of the C-T grain-boundary faces in Y-TZP sintered at 1500° and 1650°C. (d2- α) and (e2- α) are Y-concentration profiles sintered at 1500° and 1650°C, respectively. (d2- β) and (e2- β) are HRTEM images sintered at 1500° and 1650°C, respectively.

井らは、出発粒子（東ソー製，TZ-3Yグレード）の表面近傍では、1nm程度の幅で Y^{3+} が表面偏析していることを報告している¹²⁾。従って、この段階で観測されている偏析プロファイルの構造は、出発粉末の Y^{3+} の表面偏析が密接に関与していると考えられる。

中期過程に対応する1200~1350°Cの温度範囲では、出発粒子間のネック成長は完了し、結晶粒子の形成と成長が起こる。中期の初期段階である1200°Cでは、ネック成長はまだ進行しており、出発粒子の形態は保たれている。ネック成長の進行に伴って、T相単相粒子の結晶粒径は1100°Cよりも大きくなる（Fig. 6 (a)→(b)）。粒子内部での Y^{3+} 分布はほぼ均一であり（Fig. 7 (b)）、粒界に Y^{3+} の偏析ピークが形成し始める（Fig. 9 (b)）。焼結温度が1300°Cになると、ネック成

長は完了しており、出発粒子の形態とは異なる結晶粒子が形成される（Figs. 6 (b) 及び12 (b)）。結晶粒子の内部では Y^{3+} はほぼ均一に存在しているが（Fig. 7 (c)）、粒界近傍には Y^{3+} の偏析ピークが明瞭に形成される（Fig. 9 (c)）。

一方、焼結の中期から後期過程では、 Y^{3+} の粒界偏析だけでなくT→C拡散相変態も起こる。Y-TZPの結晶相の一部は、焼結温度の増加に伴って熱力学的に安定であるC相になる。 Y^{3+} が粒界偏析している領域では Y^{3+} 濃度が高いため、T→C拡散相変態が最も起こり易い場所であり、C相が熱力学的に安定である焼結温度に到達すると、 Y^{3+} 濃度の高い粒界及び/又は三重点からT→C拡散相変態は起こり、C相が生成し始める。この相変態メカニズムは、これまでに理解されている

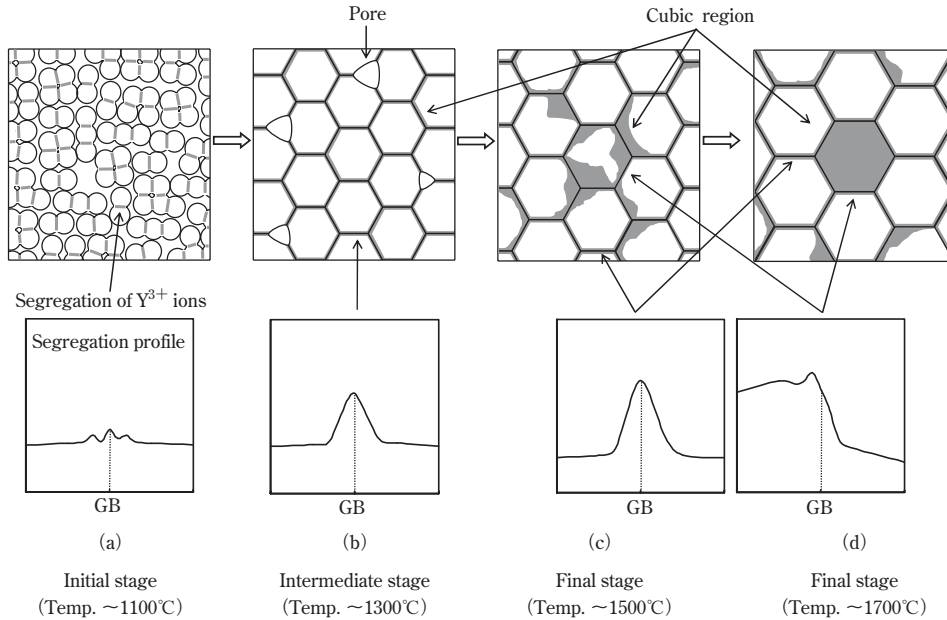


Fig.12 Scheme of the cubic-formation mechanism from the initial to final sintering stages in Y-TZP. The gray parts of the grain-boundary indicate segregation of Y^{3+} ions. The white and gray regions of grain interior represent the tetragonal and cubic phases, respectively. GB is grain boundary.

二相混合組織をベースにした結晶粒子単位で起こる相変態と明らかに異なっている。そこで、粒界及び/又は三重点から起こる、この新しい変態現象に粒界偏析誘起相変態 (GBSIPT: Grain boundary segregation-induced phase transformation) と名付けることにする。

このGBSIPTメカニズムは、中期過程での Y^{3+} の偏析ピークが明瞭に形成されている段階から適用可能となる。1300°Cでは、 Y^{3+} の偏析が明瞭に現れているので (Fig. 9 (c))、ほとんどの粒界はT→C相に変態している。このことは、結晶粒子モデルから計算された f_c^* とリートベルトから見積られた f_c の値がほぼ等しいことから妥当である。焼結温度が増加すると、粒界及び/又は三重点での Y^{3+} の偏析幅は粒成長を介して広がり、 Y^{3+} 濃度の高い領域は結晶粒子に隣接した粒子内部に形成され、T→C拡散相変態によってC相となり、T-Cの二相領域からなる結晶粒子が形成される (Fig. 7 (d) 及びFig.12 (b) → (c))。C相の領域は、T相からC相への Y^{3+} の拡散によって分配されて拡大していくので、C相領域の拡大はT相領域の Y^{3+} 濃度の減少に対応することになる。この段階になると、焼結温度は後期過程に対応する1350°C以上の温度域に到達している。更に、焼結温度が増加すると、T相粒子の内部にC相領域が拡大していき、T-C二相領域からなる結晶粒子以外に、C相単相粒子も形成される (Fig.12 (d))。このように、焼結過程でのY-TZPの微細組織発達は、(a) T相単相粒子からなる網状組織→ (b) Y^{3+} が偏析

しているC相粒界からなるT相粒子→ (c) T-C二相領域からなる結晶粒子→ (d) C相粒子の生成の4段階からなり、GBSIPTをベースにしたC相生成メカニズム (Fig.12) で合理的に解釈することができる。

ところで、Cahnの粒成長に関する不純物ドラッグ理論によれば³⁵⁾、不純物が粒界に偏析していると、不純物の偏析層を引きずりながら粒界移動するので粒成長は抑制される。本結果では、 Y^{3+} はT-T及びC-T粒界の両方に偏析しており、このことからT-T及びC-Tの粒界移動速度、即ち、粒成長速度は、粒界に偏析している Y^{3+} の溶質ドラッグ効果によって制御されていると考えられる。このようにT-T及びC-T粒界での Y^{3+} 偏析の事実は、Y-TZPの粒成長メカニズムが Y^{3+} の溶質ドラッグ効果で解釈できることを支持している。

以上、本研究により、Y-TZPはT-C二相混合組織ではなく、これまでに報告されていない、結晶粒子の内部でT-C二相分離している新しい微細組織であることが明らかとなった。更に、GBSIPTの発見により、焼結過程でのY-TZPの微細組織形成メカニズムを理論的に理解できるようになった。ジルコニアセラミックスは、組織制御による高性能化の可能性が秘められている材料である。Y-TZPの微細組織の解明とGBSIPTの発見により、ジルコニア材料の理解が一段と進み、組織制御された次世代のジルコニアセラミックスの創出が期待される。

5. 結 論

本研究では、Y-TZPの二相混合組織モデルの検証と焼結過程でのT→C拡散相変態及び粒成長メカニズムを明らかにするため、1100～1650℃で焼結させたY-TZPの結晶粒界及び結晶粒子内部の微細組織を調べた。得られた結果は、下記の通りである。

- ① Y-TZPの相対密度と結晶粒径は、焼結温度の増加に伴って増大した。1200℃までは結晶相はT相単相であり、1300℃でC相が形成され始め、焼結温度の増加に伴って τ は増大することが分かった。
- ② 1300℃以下では、結晶粒子の内部に Y^{3+} がほぼ均一に存在しており、1500℃でC相に対応する Y^{3+} 濃度の高い領域が粒界に隣接した結晶粒子の内部に形成された。C相領域は、焼結温度の増加に伴って分配されて拡大していくことが分かった。
- ③ 粒界面には、アモルファスや第2相は存在せず、 Y^{3+} が10nm以下の幅で偏析していることが分かった。T-T粒界での Y^{3+} の偏析ピークは、1300℃で明瞭に現れ、1500℃以上ではT-T粒界だけでなくC-T粒界に対応する偏析ピークも観測された。
- ④ T→C拡散相変態は、 Y^{3+} が偏析している粒界及び/又は三重点から粒界から起こり、その結果、C相領域は粒界に隣接した結晶粒子の内部に形成されていくことが明らかになった。このC相生成メカニズムは、GBSIPTモデルで合理的に説明することができる。粒成長挙動については、粒界に偏析している Y^{3+} の溶質ドラッグ効果で制御されていると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ジルコニア微細組織の測定と解析は、東京大学 幾原雄一教授、物質・材料研究機構 吉田英弘先生にご指導を賜りました。深く感謝し、御礼申し上げます。

文 献

- 1) 高強度・高靱性ジルコニア (YSZ) 総合カタログ、東ソー(株)、高機能材料事業部セラミックスBU
- 2) 松井光二、鈴木一、大貝理治、東ソー研究報告、**36** (1)、47 (1992)
- 3) K.Matsui, H.Suzuki, M.Ohgai, and H.Arashi, *J.Am.Ceram.Soc.*, **78** (1), 146 (1995)
- 4) K.Matsui and M.Ohgai, *J.Am.Ceram.Soc.*, **80** (8), 1949 (1997)
- 5) K.Matsui and M.Ohgai, *J.Am.Ceram.Soc.*, **83** (6), 1386 (2000)
- 6) 松井光二、大貝理治、東ソー研究報告、**44**、31 (2000)
- 7) K.Matsui and M.Ohgai, *J.Am.Ceram.Soc.*, **84** (10), 2303 (2001)
- 8) K.Matsui and M.Ohgai, *J.Am.Ceram.Soc.*, **85** (3), 545 (2002)
- 9) 松井光二、大貝理治、嵐治夫、日本セラミックス協会学術論文誌、**103** (6)、593 (1995)
- 10) K.Matsui and M.Ohgai, *J.Am.Ceram.Soc.*, **82** (11), 3017 (1999)
- 11) 松井光二、大道信勝、大貝理治、セラミックス、**45** (9)、758 (2010)
- 12) S.Ii, H.Yoshida, K.Matsui, N.Ohmichi, and Y.Ikuhara, *J.Am.Ceram.Soc.*, **89** (9), 2952 (2006)
- 13) H.G.Scott, *J.Mater.Sci.*, **10**, 1527 (1975)
- 14) F.F.Lange, *J.Am.Ceram.Soc.*, **69** (3), 240 (1986)
- 15) F.F.Lange, D.B.Marshall and J.R.Porter, pp.519-32 in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. Edited by J.D.Mackenzie and D.R.Ulrich. Wiley, New York, 1988.
- 16) 佐久間健人、吉澤友一、ジルコニアセラミックス **10**、宗宮重行、吉村昌弘編、(株)内田老鶴圃、pp.95-108、1989.
- 17) Y.Yoshizawa and T.Sakuma, *ISIJ Int*, **29** (9), 746 (1989)
- 18) T.Sakuma and Y.Yoshizawa, *Mater.Sci.Forum*, **94-96**, 865 (1992)
- 19) I.G.Lee and I-W.Chen, pp.340-45 in *Sintering '87*. Edited by S.Somiya, M.Shimada, M. Yoshimura, and R.Watanabe. Elsevier Applied Science, London, U.K., 1988.
- 20) A.J.A.Winnubst, G.S.A.M. Theunissen, W.F.M.Groot Zevort, and A.J.Burggraaf, pp.309-14 in *Science of Ceramics*, Vol.14. Edited by D.Taylor. Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, U.K., 1988.
- 21) T.Stoto, M.Nauer, and C.Carry, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** (10), 2615 (1991)
- 22) M.L.Mecartney, *J.Am.Ceram.Soc.*, **70** (1), 54 (1987)
- 23) T.G.Nieh, D.L.Yaney, and J.Wadsworth, *Scripta Metall.*, **23** (12), 2007 (1989)

-
- 24) T.Hermansson, H.Swan, and G.Dunlop, pp.329-33 in *Euro-Ceramic*, Vol.3. Edited by G.du With, R.A.Terpsta and R.Metselaar. Elsevier Applied Science, London, U.K., 1989.
 - 25) M.M.R.Boutz, C.S.Chen, L.Winnubst, and A.J.Buggraaf, *J.Am.Ceram.Soc.*, **77** (10), 2632 (1994)
 - 26) S.Primdahl, A.Tholen, and T.G.Langdon, *Acta Metall. Mater.*, **43** (3), 1211 (1995)
 - 27) Y.Ikuhara, P.Thavorniti, and T.Sakuma, *Acta Mater.*, **45** (12), 5275 (1997)
 - 28) 大道信勝、神岡邦和、植田邦義、松井光二、大貝理治、日本セラミックス協会学術論文誌、**107** (2)、128 (1999)
 - 29) 山口喬、セラミックス、**19** (6)、520 (1984)
 - 30) J.Zhao, Y.Ikuhara, and T.Sakuma, *J.Am.Ceram.Soc.*, **81** (8), 2087 (1998)
 - 31) P.Thavorniti, Y.Ikuhara, and T.Sakuma, *J.Am.Ceram.Soc.*, **81** (11), 2927 (1998)
 - 32) R.P.Ingel and D.Lewis III, *J.Am.Ceram.Soc.*, **69** (4), 325 (1986)
 - 33) 日本化学会編、化学総説 No.9 固体の関与する無機反応、学会出版センター、pp.242-51、1980.
 - 34) 柳田博明編、セラミックスの化学、丸善(株)、pp.151-53、1996.
 - 35) J.W.Cahn, *Acta Metallurgica*, **10** (9), 789 (1962)