

### ジルコニア多結晶体の焼結メカニズム: 粒界偏析誘起相 変態及び粒成長に及ぼす等温焼結の効果

# 松井光二\*1

# Sintering Mechanism in Polycrystalline Zirconia: Effects of Isothermal Sintering on Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation and Grain Growth

#### Koji MATSUI

Microstructure development during sintering in 3 mol%  $Y_2O_3$ -stabilizesd tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystal (Y-TZP) was investigated to clarify the isothermal sintering effect on tetragonal-to-cubic phase transformation and grain growth. In the Y-TZP sintered at 1300 °C for 2 h, the Y<sup>3+</sup> ion distribution of grain interiors was nearly uniform, but Y<sup>3+</sup> ions segregated at the grain boundaries. At 1300°C for 50 h, although the average grain size hardly increased, the cubicphase areas with high Y<sup>3+</sup> ion concentrations were formed in the grain interiors adjacent to the grain boundaries. The present result shows that the cubic-phase areas were formed without grain growth, which can be interpreted by the mechanism of *grain boundary segregation-induced phase transformation (GBSIPT)*. In the Y-TZP sintered at 1500°C for 2h, the cubic-phase areas were already formed, and the cubic-phase area and grain size both increased with increasing sintering-holding time. This grain-growth rate can be explained by the third-power growth low derived based on a solute-drag theory.

#### 1. 緒 言

 $Y_2O_3$ 安定化正方晶 ZrO<sub>2</sub> 多結晶体 ( $Y_2O_3$ -Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystal:Y-TZP) は、優れた機 械的特性により光接続部品,粉砕ボール及び精密部品 等に使用されている。このY-TZPの機械的特性は、 焼結体の相安定性と結晶粒径に強く依存している。こ のため、焼結過程での正方晶 (T) →立方晶 (C) 相変態 と粒成長メカニズムを解明することは、ジルコニアセ ラミックスの機械的特性を向上させるために重要であ る。

これまで、Y-TZPにおける焼結時の微構造発達過 程は、多くの研究者によって調べられている<sup>1-19)</sup>。特 に、T→C相変態と粒成長挙動については、T相とC 相の結晶粒で構成されているT-C二相混合組織モデ ルをベースに考察されており、焼結時のT→C相変 態で生成するC相の結晶粒が粒成長を抑制するピン 止めとして作用すると結論づけられている<sup>3).6).10)</sup>。 このように結論づけられているにもかかわらず、T-C二相混合組織モデルの妥当性については詳細に議論 されていなかった。そこで、このモデルの妥当性を 検証するために、高分解能透過型電子顕微鏡(High - Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM)-,及び走査型透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)- ナ ノ プローブ・エネルギー分散X線分光(X-ray energy dispersive spectroscopy: EDS)法を用いて、種々の 温度で2時間保持して焼結させたY-TZPの微構造を 系統的に調べ、以下の点を明らかにした<sup>20)-23)</sup>。

① 微構造:Y-TZPはT相とC相の結晶粒からなる T-C二相混合組織ではなく、結晶粒内の一部の領 域がC相へ変態したT-C二相の結晶粒から構成さ

<sup>\*1</sup> 無機材料研究所 セラミックスグループ

れている。

- ② T→C相変態:C相領域は、Y<sup>3+</sup>が偏析して いる粒界や三重点からT→C相変態によって形 成し始め、粒界に隣接する結晶粒内に形成され る。この相変態メカニズムは、粒界偏析誘起相変 態(Grain Boundary Segregation - Induced Phase Transformation:GBSIPT)モデルで合理的に解釈 される。
- ③ 粒成長:粒成長速度は、粒界に偏析したY<sup>3+</sup>の濃度で制御されており、相変態により生成したC相 領域は、粒成長を抑制するピン止めとして効果的に 作用しない。

Y-TZPの微構造発達メカニズムを更に理解するた めには、焼結過程でのT→C相変態と粒成長の因果 関係を解明することが重要である。上記のとおり、C 相領域は粒界や三重点を起点に形成され始めるが、前 報の焼結条件では焼結温度の増加と共にC相領域と 結晶粒径が同時に増大するため、その因果関係を明ら かにすることができなかった<sup>20)-23)</sup>。一方、等温焼結 は、C相の形成と粒成長を分離する実験法として有利 であり、粒成長を伴わないC相の生成挙動を、焼結 温度を選択することで調べることができる。故に、等 温焼結による微構造解析は、焼結過程でのY-TZPの T→C相変態と粒成長メカニズムを定量的に理解する ために必要である。

本研究では、1300℃~1500℃の等温条件下で焼結 させた3 mol% Y-TZP の微構造を調べ、得られた結 果を基に Y-TZP の焼結過程での T→C 相変態と粒成 長メカニズムについて考察した。なお、本技術の開発 目的は、ジルコニアセラミックスの微細組織制御技術 を確立することであり、本技術の応用により革新的な 高信頼性ジルコニア材料を創出することで社会貢献す ることを目指す。

### 2. 実験方法

### [1] 試料調製

加水分解法で製造された 3 mol% Y-TZP 粉末 (BET 比表面積 15m<sup>2</sup>/g)(東ソー製, TZ-3Y グレード)を 出発粉末に用いた。この粉末を 70 MPa の成形圧でプ レス成形して、得られた成形体を、大気中、1300 ~ 1500℃の温度で 0 ~ 50 h 焼成して 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、電界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 $\mu m$ 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、プラニメトリック法で見積った<sup>24)</sup>。

#### [3] XRD 測定

X線回折 (X-ray diffraction: XRD; マックサイエ ンス社製, MXP<sup>3</sup>) 測定は、CuK  $\alpha$ 線を 40 kV-30 mA 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 ( $f_i$ ) 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 らの方法と同様の条件で行った<sup>16)</sup>。

#### [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 (Transmission Electron Microscopy:TEM; ト プ コ ン社製,002BF)を用いて観察した。TEM 測定用試 料は、約0.1 mmの厚みになるまで機械研磨を行い、 ディンプラーを用いて試料中央部の厚みを約10 μm 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。HRTEM 観察は、粒界構造を調べるため に、0.17 nm 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、0.5 nmの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<sup>3+</sup> の偏析を定量的に調べるために行った。1 試 料に対して、4~5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、1 nm Ø のプローブ径 で結晶粒内での Y<sup>3+</sup> 分布を調べるために行った。

#### 3. 結果及び考察

# [1] 緻密化, 粒成長及び結晶構造解析

**Fig. 1** に、1300 ~ 1500℃で焼結させた Y-TZP の相 対密度と保持時間の関係を示す。焼結温度の上昇と共 に緻密化速度は増大していることが分かる。1300℃の 焼結温度では、相対密度が保持時間の増加と共に増大 して 50h で 95%に到達した。1500℃では、相対密度 が 0h で 99%に到達し、それ以降で保持時間の増加と 共に僅かに増大した。**Fig. 2** に、1300℃-(a)2h 及び -(b)50h、1500℃-(c)2h 及び-(d)50h で焼結させた Y



Fig. 1 Plots of relative density in Y-TZPs as a function of holding time for sintering temperatures of 1300°C-1500°C. (○), (□), (△), (△), and (○) indicate 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, and 1500°C, respectively.



Fig. 2 SEM images in Y-TZPs sintered at 1300°C for (a) 2h and (b) 50h and at 1500°C for (c) 2h and (d) 50h.

-TZP の SEM 像を示す。 1300 ℃では 2h と 50h の保 持時間で結晶粒径はほぼ同等、1500 ℃では保持時間 が 2 → 50h に増加すると結晶粒径は急激に増大した。 Fig. 3 に、 $1300 \sim 1500$  ℃で焼結した Y-TZP の平均粒 径と保持時間の関係を示す。 1300 ℃では、最初の 5h で平均粒径が僅かに増加し、それ以降ではほぼ一定の  $0.2\mum$  であった。焼結温度の上昇と共に粒成長速度は 増大していき、1500 ℃-50h で平均粒径は  $0.96\mum$  に到 達した。

**Fig.** 4 に、1300 及び 1500℃で焼結させた Y-TZP の  $f_c$  と保持時間の関係を示す。1300℃では、保持時間 0h で C 相は生成しており、 $f_c = 11$  mass%であった。保 持時間の増加と共に $f_c$  は増大し、50h で 15 mass%に 到達した。この $f_c$ の増加挙動は、T → C 相変態で生成 した C 相で理解することができる。1500℃では、保 持時間 0h で $f_c = 15$  mass%であり、最初の 10h で $f_c$ は増加していき、それ以降でほぼ一定となった ( $f_c = 15$  mass%



Fig. 3 Plots of average grain size in Y-TZPs as a function of holding time for sintering temperatures of 1300°C-1500°C. (○), (□), (△), (◇), and (○) indicate 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, and 1500°C, respectively.



Fig. 4 Plots of cubic-phase fraction in Y-TZPs as a function of holding time for sintering temperatures of (○) 1300°C and (□) 1500°C.

19 mass%)。

#### [2] 粒界偏析解析

**Fig. 5**に、1300°C-(a) 2h 及び-(b) 50h、1500°C-(c) 2h 及び-(d)50h で焼結させた Y-TZP の TEM 像を示 す。全試料の粒界面で外見的には直線的であり、結 晶粒の角は角張っている。HRTEM 観察では、全ての 試料で粒界にアモルファス相又は第2相は観察され なかった。一例として、**Fig. 6**に 1300°C-(a)2h 及び-(b)50h で焼結させた Y-TZP の粒界近傍での HRTEM 像を示す。粒界構造を直接観察するため、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。 電子回折測定により、結晶粒が両方ともT相に帰属さ れたので、これらの粒界はT及びT相間に形成され ていることが分かった (T-T粒界)。

Fig. 7 に、1300℃- (a)2h 及び- (b)50h で焼結させた



Fig. 5 Conventional bright-field TEM images in Y-TZPs sintered at 1300°C for (a) 2h and (b) 50h and at 1500°C for (c) 2h and (d) 50h.



Fig. 6 HRTEM images of the grain-boundary faces in Y-TZPs sintered at 1300°C for (a) 2h and (b) 50h.

Y-TZPの粒界偏析プロファイルを示す。 $Y^{3+}$ の偏析は、 (a) と (b) の両方の粒界で明瞭に観察された。結晶粒 内の  $Y_2O_3$  濃度は、(a) 及び (b) とも  $1.7 \sim 2.4$ mol%の 範囲内であり T 相の濃度に対応する。故に、全ての T -T 粒界で  $Y^{3+}$  が約 10nm 以下の幅で粒界に偏析してい ることが分かった。この結果は、Fig. 6 の観察と一致 する。50h で焼結させた試料では、T-T 粒界と異なっ た  $Y^{3+}$ の偏析プロファイルも観察された (Fig. 7(c))。 この偏析プロファイルは、 $Y_2O_3$  濃度の高い結晶粒と 低い結晶粒の境界を反映しているため、この相界面 は C 及び T 相間に形成された粒界と帰属された (C-T 粒界)。1300℃では、 $f_c$  は保持時間の増加と共に増 大する (Fig. 4)。このことから 1300℃で保持時間を  $2 \rightarrow 50h \land 増加させると、T-T 粒界だけでなく C-T$ 粒界も形成されることが明らかになった。

**Fig. 8**に、1500°C-50hで焼結させた Y-TZP の粒界 近傍での Y 濃度プロファイルを示す。既報で、1500°C -2h で焼結させた Y-TZP には、T-T 及び C-T 粒界 が存在していることを報告した<sup>21),23)</sup>。保持時間が 2→50hへ増加すると、T-T(a) 及び C-T 粒界 (b) だ けでなく、これらの粒界とは異なった Y<sup>3+</sup>の偏析プロ ファイルを有する粒界 (c) も観察された。**Fig. 9**に、(c) に対応する HRTEM 像を示す。この偏析プロファイル は、高 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度からなる結晶粒間の境界を反映して いるので、C 及び C 相間の粒界に帰属された(C-C 粒界)。この C-C 粒界の Y<sup>3+</sup> 偏析量は T-T 粒界より もかなり少なく、既報で報告した 8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 立方晶 ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Cubic Stabilized ZrO<sub>2</sub>: Y-CSZ) とほぼ同じであった<sup>23)</sup>。

#### [3] 粒内微構造解析

**Fig. 10** に、1300 °C - (a)2h 及び - (b)50h と 1500 °C - (c)2h 及び (d)50h で焼結させた Y-TZP の STEM 像と それに対応する Y- $K_{\alpha}$  及び Zr- $K_{\alpha}$ マッピング像を示 す。1300 °C - 2h では、Y- $K_{\alpha}$ マップ (a) に示すように 結晶粒内の Y<sup>3+</sup> 分布はほぼ均一であった。Zr- $K_{\alpha}$ マッ プ (a) も Zr<sup>4+</sup> が均一に分布しており、Y- $K_{\alpha}$ マップ (a) の結果と一致した。**Fig. 7**(a) に示すように、結晶粒内 の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は T 相の範囲にあるので、この焼結条件 では、結晶粒の大部分は T 相である。 1300 °C - 50h (Y - $K_{\alpha}$ マップ (b)) では、高 Y<sup>3+</sup> 濃度領域が粒界に隣接 する結晶粒内に存在しており、粒界や三重点から形成



Fig. 7 Y-concentration profiles across the grain boundaries in Y-TZPs at 1300°C for (a) 2 h and (b, c) 50 h.



Fig. 8 Y-concentration profiles across the grain boundaries in Y-TZP at 1500°C for 50 h.



Fig. 9 HRTEM image of the C-C grain boundary in Y-TZP sintered at 1500°C for 50h.

され始めている。*f*<sub>c</sub>は保持時間の増加と共に増大して いるので(**Fig. 4**)、粒界に隣接する高 Y<sup>3+</sup> 濃度領域は、 T→C相変態によって形成されたC相である。Fig.
7(c)の結果によれば、このようなC相領域が粒界から形成されていることは妥当な結果である。平均粒径が2~50hでほぼ同等であることを考慮すると(Fig.
1)、この等温焼結条件では、C相領域は粒成長せずに形成されていることが明らかになった。

1500°C-2h (Y- $K_{\alpha}$ マップ (c))では、高 Y<sup>3+</sup> 濃度の C 相領域が粒界に隣接する結晶粒内で観察された。保 持時間が 2 → 50h に増加すると、C 相領域は更に増大 した (Y- $K_{\alpha}$ マップ (d))。この増加は、Fig. 4 の結果 に対応していることが分かる。Y- $K_{\alpha}$ マップ (d)では、 C-C 粒界も存在しており、本観察は Fig. 8(e)の結果 と一致する。



**Fig.10** STEM images, and Y-K $\alpha$  and Zr-K $\alpha$  mapping images by STEM-nanoprobe EDS method, in Y-TZPs sintered at 1300°C for (a) 2h and (b) 50h and at 1500°C for (c) 2h and (d) 50h. The white broken lines in the mapping images indicate the grain boundaries. Bright parts in the Y-K $\alpha$  mapping images correspond to regions with high Y<sup>3+</sup> ion concentrations.

これらの結果を考慮すると、Fig. 10(b, c, d)に示



Fig.11 Scheme of the cubic-formation mechanism in Y-TZP during isothermal sintering. The gray parts of the grain-boundary indicate segregation of Y<sup>3+</sup> ions. The gray parts of the grain-boundary indicate segregation of Y<sup>3+</sup> ions. The white and gray regions of grain interior represent the tetragonal and cubic phases, respectively. GB is grain boundary.

される高 Y<sup>3+</sup> 濃度の C 相領域は、Y<sup>3+</sup> が偏析している 粒界や三重点から形成されていると結論付けるのが妥 当である。

### [4] T→C 相変態メカニズム

既報で、Y-TZPの焼結過程でのT→C相変態メカ ニズムとして、以下のようなGBSIPTモデルを提案し た<sup>20)-23)</sup>。Y-TZPのY<sup>3+</sup>偏析は、T-C二相分配の駆動 力によって主に引き起こされており、焼結温度の上昇 と共に拡散が促進してY<sup>3+</sup>の偏析量が増大し、T相の 一部が熱力学的に安定なC相となる。故に、焼結温 度がC相の安定な領域に到達すると、C相は結晶粒 内よりも偏析によりY<sup>3+</sup>濃度の高い粒界や三重点から T→C相変態によって形成され始める。

**Fig. 11** に、等温焼結過程でのC相生成スキームを 示す。1300℃-2h (**Fig. 11**(a))では、Y<sup>3+</sup>の偏析ピー クは明瞭に現れており、この粒界はT-T粒界に帰属 される。この焼結条件下では、Y<sup>3+</sup>が偏析している粒 界からT→C相変態する<sup>21)</sup>。保持時間が50hになる と(**Fig. 11**(b))、結晶粒の平均粒径はほとんど変化せ ず、結晶粒内のY<sup>3+</sup>がC相領域形成のため粒界や三重 点へ拡散していく。このY<sup>3+</sup>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。故に50hでは、 T-T粒界だけでなくC-T粒界も形成されることにな る。1500℃-2h (**Fig. 11**(c))では、T-C二相分配の 拡散が1300℃よりも大きいので、Y<sup>3+</sup>の粒界偏析ピー クは急激に成長すると共に、C相領域が粒界に隣接す る結晶粒内に形成されるためT-T及びC-Tの両方 の粒界が形成される。保持時間が50hになると(Fig. 11(d))、C相領域は粒成長と共に更に増大して、T-T 及びC-T粒界だけでなくC-C粒界も形成される。 このように、本結果もGBSIPTモデル<sup>20)-23)</sup>をベース に合理的に理解することができる。

#### [5] 粒成長メカニズム

これまでY-TZPの焼結過程での粒成長は、2乗(D<sup>2</sup>), 3乗(D<sup>3</sup>)及び4乗成長(D<sup>4</sup>)則で与えられる速度式 を用いて解析されてきた<sup>4),5),6),10),14)</sup>。これらの結果 は、粒界アモルファス相又はT-C二相混合組織をベー スに導出された速度式で考察されている。既報で、Y -TZPの粒成長速度は粒界に偏析した Y<sup>3+</sup>の濃度に制 御されており、Y<sup>3+</sup>の偏析量の増加と共に粒成長が抑 制されること;結晶粒内のC相領域は粒成長を抑制す るピン止めとして効果的に作用しないことを明らかに した<sup>23)</sup>。このことを考慮すると、本結果には単相組織 の溶質ドラッグ理論をベースに導出された粒成長速度 式が適用可能である。この速度式は、(1)式で与えられ る<sup>25)</sup>。

$$\frac{dD}{dt} \propto \frac{1}{D^2}$$
 (1)  
D:平均粒径,t:時間

(1)式は、粒成長速度が遅く、かつ、粒界近傍とバル ク間の溶質の分配係数が大きいと仮定して導出され おり、通常、このような速度式は後期焼結段階で適 用される。温度一定の下で、(1)式を $t = 0 \rightarrow t$ ,  $D = D_0 \rightarrow D$ の範囲で積分すると(2)式が得られる。

$$D^3 = D_0^3 + kt \tag{2}$$

k:速度定数

ここで、kの温度依存性は(3)式で与えられる。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3}$$

k<sub>0</sub>:前指数項,Q:粒成長の活性化エネルギー R:気体定数,T:絶対温度

この(2)式は、D<sup>3</sup>則の速度式に対応する。

Fig. 12 に、1350 ~ 1500℃で焼結した Y-TZP の保 持時間に対する D<sup>3</sup> プロットを示す。ここで、平均粒 径データは、後期焼結段階を満足する値(相対密度> 93%<sup>26)</sup>)を使用した。各温度でのプロットは、直線関 係を示していることが分かる。各プロットの相関係数 (r) は、0.982~0.997の範囲であり、(2)式の適用は妥 当である。このことから本結果は、結晶粒内に存在す るC相領域は粒成長へ及ぼす影響が小さいことを示 している。(3)式を用いて粒成長のQを見積るために、 各直線の傾きからkを求めた。Fig. 13 に、1/T に対 する ln kのアレニウスプロットを示す。このプロッ トのrは-0.995 であり、直線関係を示した。直線の傾 きからQを求めると、Q = 618kJ/molが得られた。 Zhao らは、T-C 二相混合組織の体積拡散律速から導 出される粒成長速度式(D<sup>3</sup>則)を用いて、3mol% Y-TZP の 粒成長の Q が 584kJ/mol で あることを 報告し ている<sup>14)</sup>。一方、NiehとWadsworthは、粒界アモルファ



Fig.12 Plot of D<sup>3</sup> against holding time in Y-TZPs sintered at 1350°C-1500°C.(□), (△), (◇), and (○) indicate 1350°C, 1400°C, 1450°C, and 1500°C, respectively. Each straight line was fitted by the least square method.



Fig.13 Arrhenius plot of the growth constants in Y-TZP at the final sintering stage. (●) and (○) indicate the present data and the data reported by Zhao et al.,<sup>14</sup> respectively. The solid line indicates the straight line fitted by the least square method using the present data. The dotted line indicates the straight line that is extrapolated from the solid line in the present data.

ス相の液相焼結に適用される粒成長速度式(D<sup>3</sup>則) を用いて、Y-TZPの粒成長のQを580 kJ/molと見積っ ている<sup>5)</sup>。彼らが取り扱った微構造モデルは本解析と は異なっているが、いずれも D<sup>3</sup> 則であり、速度式の 形式が(2)式に対応する。彼らの報告値と比較すると、 本実験で求められたQは妥当である。更に、Zhao ら <sup>14)</sup> のデータを Fig. 13 に示すと、本結果の直線及び外 挿線上にプロットされることが分かった。このことは、 本プロットが単離気孔の存在する相対密度≥93%の 範囲で解析された値であることを考慮すると、粒成長 速度が単離気孔によるポア・ドラッグ効果よりも Y<sup>3+</sup> 偏析による溶質ドラッグ効果に依存していることを 示している。故に、後期焼結段階での粒成長速度は、 Y<sup>3+</sup>の粒界偏析によって制御されており、既報<sup>23)</sup>の結 論と一致する。このように、Y-TZPの粒成長挙動は、 溶質ドラッグ理論をベースに導出された D<sup>3</sup> 則の速度 式を用いて定量的に解析することができる。

一方、1300℃では相対密度が低く(Fig. 1)、粒成 長速度はかなり遅い。この温度での相対密度のほとん どが中期焼結段階<sup>26)</sup>の範囲にあるため、1300℃で得 られた粒径データの(2)式への適用は難しいことが分か る。確かに、1300℃でのD<sup>3</sup>プロットはr = 0.800と なり、直線関係と見做すことはできない。1300℃で粒 成長速度が遅くなる要因は、以下のように考察される。 既報で、1100 ~ 1500℃-2hで焼結させた 8mol% Y-CSZ の相対密度及び平均粒径の挙動は、焼結温度の上 昇と共にそれぞれ45 → 99%,0.1 → 4 $\mu$ m へ増大する ことを報告した<sup>23)</sup>。更に、1300℃-2h で焼結させた Y -CSZ では、相対密度は90%,平均粒径は0.5 $\mu$ m であ り、Y<sup>3+</sup>の偏析量は、Y-TZPよりY-CSZ がかなり少 なくなっている<sup>23)</sup>。Fig. 1 に示されるように、1300<sup>C</sup> - 10h で焼結させたY-TZP の相対密度は、既報<sup>23)</sup>の 1300<sup>C</sup>- 2h で焼結させたY-CSZ のものとほぼ等しい。 それにもかかわらず、Y-TZP の平均粒径(0.2 µm)は、 Y-CSZ の平均粒径(0.5 µm)よりもかなり小さい。 このことは、粒成長速度が粒界に偏析しているY<sup>3+</sup>の 作用によって抑制されていることを示している。この 温度条件では、相対密度が低いために連結気孔も存在 しており、この気孔が粒成長を更に抑制している。故 に、1300<sup>C</sup>での非常に遅い粒成長は、Y<sup>3+</sup>の溶質ドラッ グ効果と残留気孔の抑制効果によって引き起こされて いる。

### 5. 結 論

本研究では、焼結時の T → C 相変態及び粒成長メ カニズムを解明するために、1300 ~ 1500  $^{\circ}$  の等温条 件で焼結させた 3mol% Y-TZP の微構造を解析した。 得られた結論は、以下のとおりである。

- ① 1300℃-2h で焼結させた Y-TZP では、結晶粒内の Y<sup>3+</sup> 分布がほぼ均一であったが、Y<sup>3+</sup> が約 10nm 以下の幅で粒界に偏析していた。保持時間を 2h から 10h に増加させると、平均粒径はほとんど変化せず、高 Y<sup>3+</sup> 濃度の C 相領域が粒界に隣接した結晶粒内に明瞭に形成された。この挙動は、C 相領域が粒成長なしで形成されることを示しており、GBSIPT モデルで理解することができる。
- ② 1500℃-2hでは、C相領域が粒界に隣接した結晶 粒内にすでに形成されており、保持時間の増加に 伴ってC相領域及び平均粒径とも増大した。後期焼 結段階での粒成長速度は、粒界に偏析しているY<sup>3+</sup> が関与しており、この挙動は溶質ドラッグ理論を基 に導出されたD<sup>3</sup>則の速度式で合理的に解釈される。 このことは、結晶粒内に形成されたC相領域が粒 成長のピン止めとして作用していないことを示唆し ている。

## 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,吉田英弘教授 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

- Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- 2) M. L. Mecartney, J. Am. Ceram. Soc., 70, 54 (1987).
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) T. G. Nieh and J. Wadsworth, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1469 (1989).
- 6) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, *ISIJ Int*, 29, 746 (1989).
- 7) T. G. Nieh, D. L. Yaney, and J. Wadsworth, *Scr. Metall.*, 23, 2007 (1989).
- 8) 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.
- 9) T. Stoto, M. Nauer, and C. Carry, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2615 (1991).
- T. Sakuma and Y. Yoshizawa, *Mater. Sci. Forum*, 94-96, 865 (1992).
- M. M. R. Boutz, C. S. Chen, L. Winnubst, and A. J. Buggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2632 (1994).
- 12) S. Primdahl, A. Thölén, and T. G. Langdon, *Acta Metall. Mater.*, 43, 1211 (1995).
- Y. Ikuhara, P. Thavorniti, and T. Sakuma, *Acta Mater.*, 45, 5275 (1997).
- 14) J. Zhao, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, J. Am. Ceram. Soc., 81, 2087 (1998).
- 15) P. Thavorniti, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2927 (1998).
- N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui, and M. Ogai, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 107, 128 (1999).
- Y. Ikuhara, Y. Nagai, T. Yamamoto, and T. Sakuma, *Interface Sci.*, 7, 77 (1999).
- 18) Y. Ikuhara, T. Yamamoto, A. Kuwabara, H. Yoshida, and T. Sakuma, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2, 411 (2001).

- 19) R. Chaim, *Mater. Sci. Eng. A*, 486, 439 (2008).
- 20) K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohgai,
  H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1401 (2003).
- 21) K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ogai, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 114, 230 (2006).
- 22) K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ogai, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Mater. Res.*, 21, 2278 (2006).
- 23) K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *Acta Mater.*, 56, 1315 (2008).
- 24) 山口喬、セラミックス、19、520 (1984).
- 25) R. J. Brook, Scr. Metall., 2, 375 (1968).
- 26) S-J L. Kang, pp.37-40 in Sintering Densification, Grain growth & Microstructure. Elsevier Butterworth-Heinemann. Burlington, MA, 2005.