

イットリア安定化ジルコニアの焼結メカニズム： イットリウムイオン(III)の粒界偏析効果

松 井 光 二*1

Sintering mechanism in yttria-stabilized zirconia : grain-boundary-segregation effect of yttrium (III) ions

Koji MATSUI

Microstructural developments during sintering in 2 and 3 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (2Y- and 3Y-TZPs) and 8 mol% Y_2O_3 -stabilized cubic stabilized ZrO_2 (8Y-CSZ) were systematically investigated in the sintering temperature range of 1100–1500°C. In particular, grain-boundary segregation and grain-interior distribution of Y^{3+} ions were examined by high-resolution transmission electron microscopy- and scanning transmission electron microscopy-nanoprobe X-ray energy dispersive spectroscopy techniques. Above 1200°C, grain growth during sintering in 8Y-CSZ was much faster than that in 2Y- and 3Y-TZPs. In the grain-boundary faces in these specimens, no amorphous or second phase is present, but Y^{3+} ions segregated at the grain boundaries over a width of about 10 nm. The amount of segregated Y^{3+} ions in 8Y-CSZ was significantly less than in 2Y- and 3Y-TZPs. This indicates that the amount of segregated Y^{3+} ions is related to grain-growth behavior; i.e., an increase in segregated Y^{3+} ions retards grain growth. Therefore, grain-growth behavior during sintering can be reasonably explained by the solute-drag mechanism of Y^{3+} ions segregating along the grain boundary. The segregation of Y^{3+} ions, which directly affects grain growth, is closely related to the driving force for grain boundary segregation-induced phase transformation.

1. 緒 言

Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体 (Y-TZP: Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) は、常温力学特性に優れており、光ファイバー用接続部品、粉碎ボール、歯科材料、産業機器材料等で実用化されている。一方、 Y_2O_3 安定化立方晶 ZrO_2 (Y-CSZ: Yttria-Stabilized Cubic Stabilized Zirconia) は、優れた酸素イオン伝導性を発現するために燃料電池の固体電解質の候補材料として研究されている。これらの特性は、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia) の微細組織と相安定性に強く依存しており、YSZ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。

これまで、YSZの焼結過程での微細組織の形成メカ

ニズムは、広範囲に渡って研究されてきている¹⁾⁻¹⁷⁾。例えば、Y-TZPの結晶粒子の成長は、溶質ドラッグとZenerのピン止め効果で説明されている。LeeとChenは、8 mol% Y-CSZに比べて2mol% Y-TZPの粒成長が遅いことを報告しており、その要因は粒界アモルファス相が直接関与する溶質ドラッグ効果で考察している²⁾。しかしながら、彼らは、粒界アモルファス相の実験的証拠は示していない²⁾。Zenerのピン止めモデルは、Lange³⁾、佐久間と吉澤^{4),5)}によって提案されている。佐久間と吉澤は、平衡分配によって形成される正方晶(T)及び立方晶(C)の結晶粒子からなる二相混合組織モデル (Fig. 1 (a)) をベースに粒成長挙動を速度論的に解析しており、Y-TZPの粒成長がY-CSZよりも遅くなる要因を、マイナー相のC相粒子が粒界移動をピン止めすることによって引き起こしていると説明している^{4),5)}。

*1 東京研究所

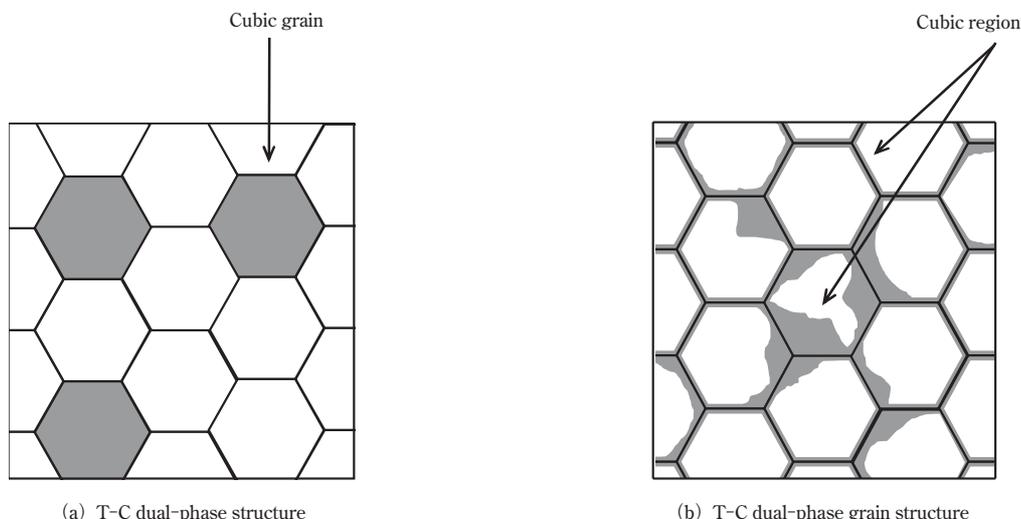


Fig. 1 Microstructure models in Y-TZP^{15),16)}. (a) is the T-C dual-phase structure; The white and gray grains represent the tetragonal and cubic phases, respectively. (b) is the T-C dual-phase grain structure; The gray parts of the grain-boundary indicate segregation of Y^{3+} ions, and the white and gray regions of grain interior represent the tetragonal and cubic phases, respectively.

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形成メカニズムを解明するためのキーとなる。YSZの粒界構造は、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)法により数多くの結果が報告されている⁶⁾⁻¹³⁾。幾原らは、HRTEM-ナノプローブエネルギー分散X線分光(EDS)法で2.5 mol% Y-TZPの粒界構造を詳細に調べ、粒界にはアモルファス相は存在せず、 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¹²⁾。この事実は、粒界アモルファス相をベースにした粒成長仮説を見直す必要があることを意味する。一方、Y-CSZの粒界構造に関しては、TekeliとDaviesが報告しており、8 mol% Y-CSZの粒界では Y_2O_3 の偏析はなく、粒界近傍の Y_2O_3 濃度は、3 mol% Y-TZPよりも大幅に低いことを示している¹³⁾。

既報で、著者は、HRTEM-及び走査型透過電子顕微鏡(STEM)-ナノプローブEDS法を用いて焼結過程で形成される3 mol% Y-TZPの微細組織を詳細に調べ、C相生成メカニズムとして粒界偏析誘起相変態(GBSIPT: Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation)を提案した¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。GBSIPTメカニズムによれば、C相領域は、 Y^{3+} が偏析している粒界及び/又は三重点を起点に粒界に隣接した粒子内部に形成される(Fig. 1(b))。このようなT-C二相粒子構造からなる微細組織が形成されると、二相混合組織モデルをベースとしたZenerのピン止め効果で粒成長メカニズムを合理的に理解することはできない。

このように3 mol% Y-TZPの焼結過程で形成される微細組織は、GBSIPTメカニズムで理解できることを明らかにしたが、 Y_2O_3 濃度の異なる2 mol% Y-TZPと8

mol% Y-CSZの焼結過程での微細組織変化については研究されていない。YSZの焼結過程でのT→C拡散相変態と粒成長メカニズムを系統的に理解するためには、 Y_2O_3 の広い組成領域での微細組織変化を明らかにすることが必要である。

本研究では、YSZの焼結過程での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、1100~1500°Cで焼結させた2 mol% Y-TZP, 3 mol% Y-TZP及び8mol% Y-CSZの結晶粒界と結晶粒子内部の微細組織をHRTEM-及び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、2~8 mol% YSZの焼結過程でのT→C拡散相変態と粒成長メカニズムについて考察した。

2. 実験方法

[1] 焼結体の作製

加水分解法で製造された2mol% Y-TZP, 3 mol% Y-TZP及び8 mol% Y-CSZ粉末(東ソー製, TZ-2Y, TZ-3Y及びTZ-8Yグレード)を出発粉末に用いた。これらの粉末を70 MPaの成形圧でプレス成形して、得られた成形体を1100~1500°Cの温度で、大気中、2h焼成することによって焼結体を作製した。以後、TZ-2Y, TZ-3Y及びTZ-8Yグレード粉末から得られた各々の焼結体は、それぞれ2Y, 3Y及び8Yと表記する。

[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、 $3\mu\text{m}$ 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°C 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¹⁸⁾。 1100°C 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; マックサイエンス社製, MXP³) 測定は、Cu $K\alpha$ 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)、T相 (f_T)、単斜晶 (M; f_M) 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¹⁷⁾の計算方法と同様の条件で行った。

[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 $10\mu\text{m}$ 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。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 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箇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 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. 2 に、 $1100\sim 1500^\circ\text{C}$ で焼結させた2Y, 3Y及び8Yの相対密度と焼結温度の関係を示す。2Y及び3Yの相対密度は、 1300°C 以下の温度でほぼ同様の挙動を示したが、 1300°C を超えると、3Yの密度は2Yよりも高くなった。8Yの相対密度は、 1250°C 以下では2Y及び3Yよりも低く、 1250°C を超えると高くなった。Fig. 3

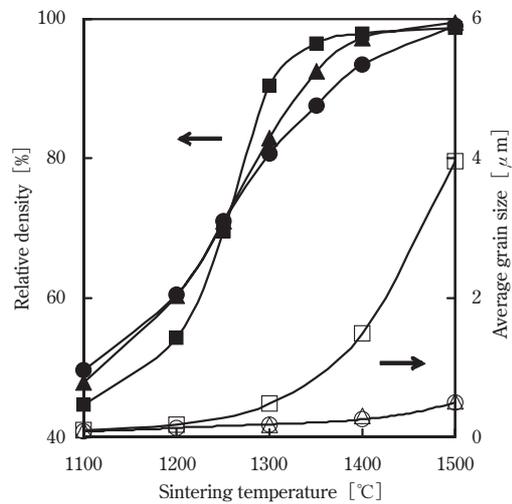


Fig. 2 Temperature dependence of relative density and average grain size for 2Ys, 3Ys, and 8Ys: (●), (▲), and (■) relative densities of 2Y, 3Y, and 8Y; (○), (△), and (□) average grain sizes of 2Y, 3Y, and 8Y.

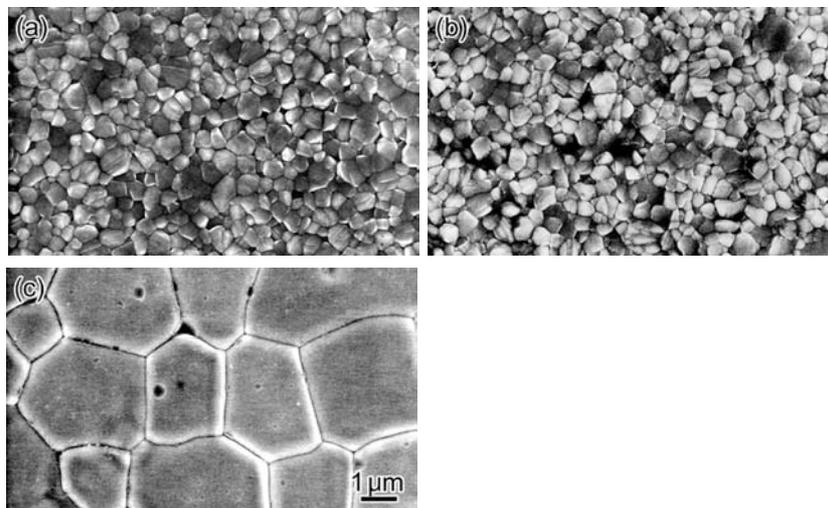


Fig. 3 SEM images in (a) 2Y, (b) 3Y, and (c) 8Y sintered at 1500°C .

に、1500°Cで焼結させた2Y, 3Y及び8YのSEM像を示す。8Yの結晶粒径は、2Y及び3Yよりも著しく大きくなっていることが分かる。2Y, 3Y及び8Yの結晶粒径と焼結温度の関係を定量的に調べるために、2Y, 3Y及び8Yの平均結晶粒径を求めた (Fig. 2)。2Y及び3Yの平均結晶粒径は、焼結温度の増加に伴ってほぼ同様の挙動で増大し、一方、8Yの平均結晶粒径は1200°Cを超えると2Y及び3Yよりも急激に大きくなることが分かった。

次に、2Y, 3Y及び8Yの結晶相と焼結温度の関係を調べるために、XRD測定とリートベルト解析を行った。Fig. 4に、1300~1500°Cで焼結させた2Y, 3Y及び8Yの f_C , f_T 及び f_M の値と焼結温度の関係を示す。2YのC相は、1300°Cで生成しており、その値は $f_C=6.8$ mass%であった。 f_C は、この温度範囲でほぼ一定であり、焼結温度はC相の生成メカニズムに影響を及ぼさないことが分かった。一方、2Yの f_T は、C相の挙動とは異なり焼結温度の増加に伴って減少した。2Yの f_M は、焼結温度の増加に伴って増大しており、この挙動は、M相の生成が f_T の減少に関与していることを示している。ZrO₂-Y₂O₃系の状態図¹⁹⁾によれば、2mol% Y-TZPの結晶相は、本実験の温度範囲でT-C二相として存在する。故に、観測されたM相は、焼結プロファイルの冷却段階でT→M無拡散相変態によって形成されたものであると結論される。この結論は、焼結時の高温領域に存在する2Yの結晶相は、T-C二相であることを示唆している。3Yについては、この温度範囲でM相は観測されなかった。3YのC相は、1300°Cで $f_C=10.4$ mass%であり、2Yの f_C (=6.8 mass%) よりも大きくなった。3Yの f_C は、焼結温度の増加に伴って増大し、1500°Cで $f_C=17.0$ mass%に到達した。一方、3Yの f_T は、焼結温度の増加に伴って減少しており、このC相の生成挙動は、T→C拡散相変態によって形成されたC相と

して理解される。3Yの場合、T相のY₂O₃濃度^{14),17)}は2Yよりも高く、2Yよりも安定なT相となるので、焼結の冷却段階でT→M無拡散相変態が起こらなかったものと考えられる。8Yの結晶相については、1300~1500°Cの範囲でC相単相 ($f_C=100$ mass%) であった。

[2] 結晶粒内の解析

T→C拡散相変態と粒成長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、2Y, 3Y及び8Yの結晶粒子の内部でのY³⁺分布を調べた。Fig. 5に、1300 (a, c, e) 及び1500°C (b, d, f) で焼結させた2Y, 3Y及び8Y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。1300°Cで焼結させた2YのY-K α マップ (a) では、結晶粒内のY³⁺分布はほぼ均一である。1500°C (Y-K α マップ (b)) では、高Y³⁺濃度の極狭い領域が粒界及び三重点近傍で観察されたものの、全体的に、結晶粒内のY³⁺分布はほぼ均一であった。Zr-K α マップ (a, b) も、Zr⁴⁺が均一に分布しており、上記のY-K α マップの結果と一致する。故に、2Yの結晶粒子のほとんどは、焼結中、T相で存在していると考えられる。

1300°Cで焼結させた3Y (Y-K α マップ (c)) では、結晶粒内のY³⁺分布はほぼ均一であり、ほとんどの結晶粒子はT相である。1500°C (Y-K α マップ (d)) では、Y³⁺濃度の高い領域が粒界に隣接した結晶粒子の内部に観察された。 f_C は、焼結温度の増加とともに増大するので (Fig. 4)、結晶粒内でのY³⁺濃度の高い領域は、T→C拡散相変態によって形成されたC相である。このようにSTEM-ナノプローブEDSマップは、結晶粒内に形成されたY³⁺濃度の高い領域がT→C拡散相変態していることを示しており、この考察から類推すると、2YのY-K α マップ (b) で観察された粒界や三重点近傍の極狭い高Y³⁺濃度領域もC相であると推定され

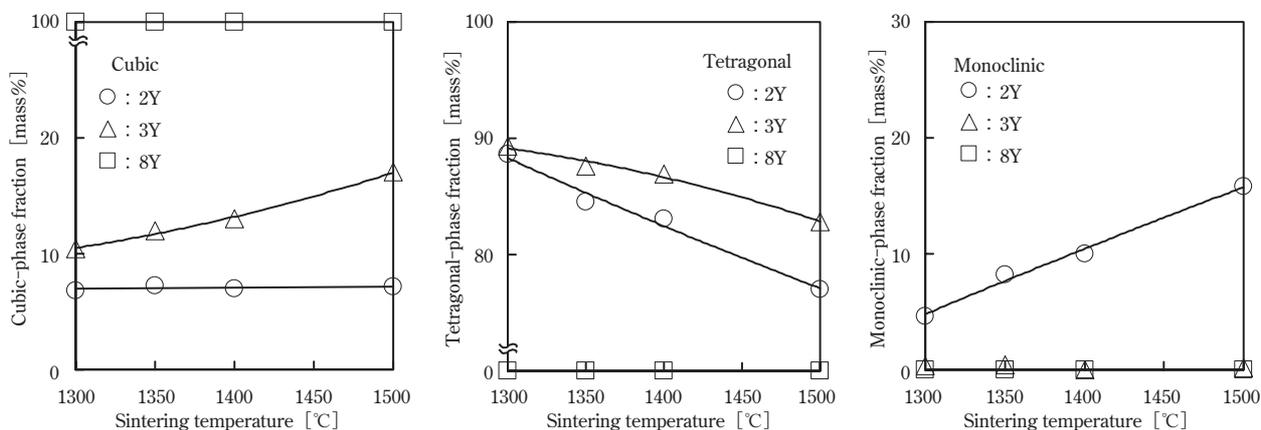


Fig. 4 Dependence of the fractions of cubic, tetragonal, and monoclinic phases in 2Y, 3Y, and 8Y with sintering temperature.

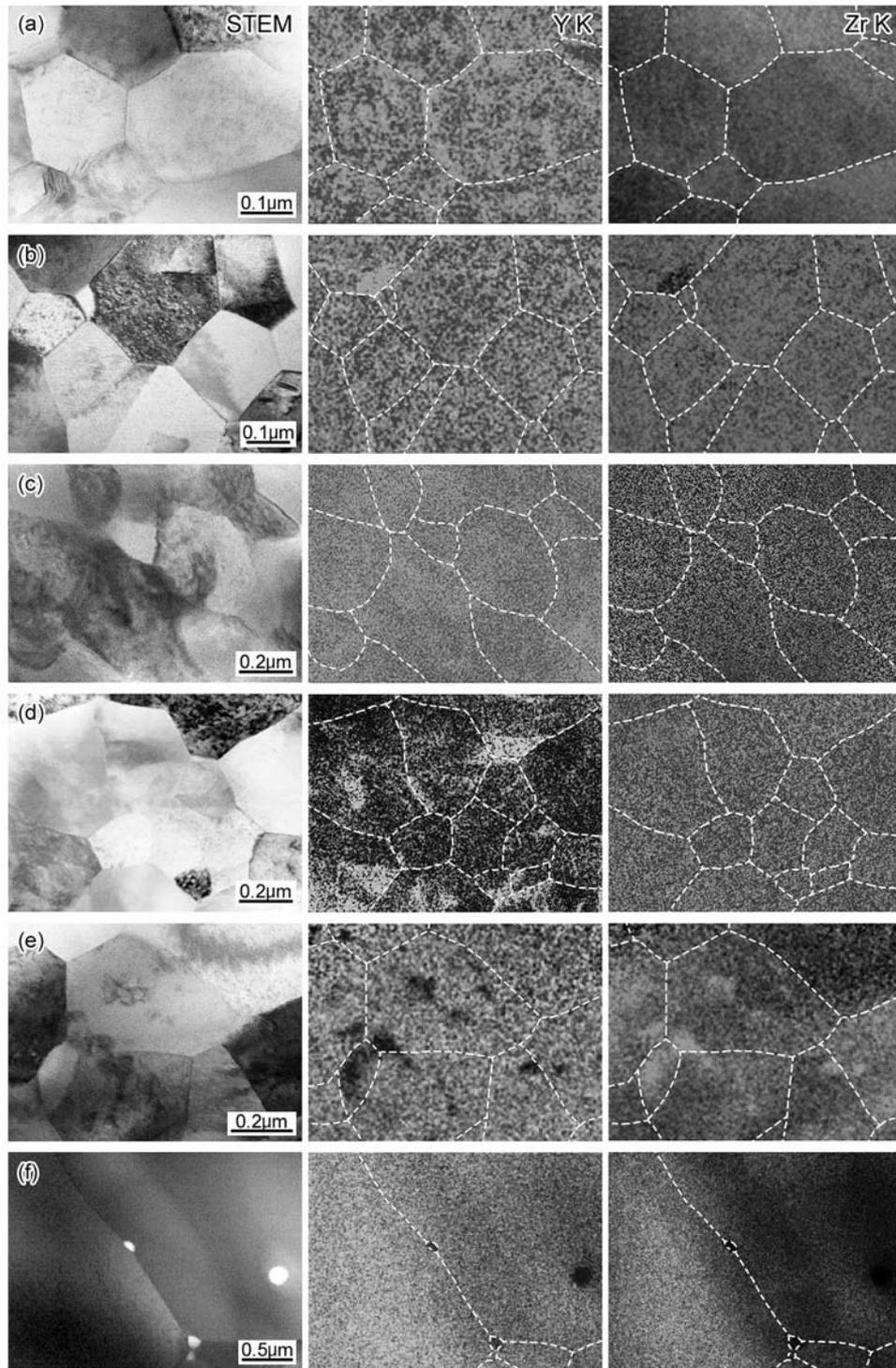


Fig. 5 STEM images, and Y- $K\alpha$ and Zr- $K\alpha$ mapping images by STEM-nanoprobe EDS method, in 2Ys, 3Ys, and 8Ys sintered at 1300° and 1500°C: (a) 2Y-1300°C, (b) 2Y-1500°C, (c) 3Y-1300°C, (d) 3Y-1500°C, (e) 8Y-1300°C, (f) 8Y-1500°C. The white broken lines in the mapping images indicate the grain boundaries. Bright parts in the Y- $K\alpha$ mapping images correspond to regions with high Y^{3+} ion concentrations.

る。

一方、1300 (e) 及び1500°C (f) で焼結させた8YのY- $K\alpha$ マップは、残留気孔を除いてZr⁴⁺分布 (e, f) と同様に均一なY³⁺分布を示した。この観察から8Yの結晶粒子はC相から構成されており、結晶粒内のY³⁺分布

は均一であることが分かった。

[3] 結晶粒界の解析

粒界近傍でのY³⁺分布を調べるために、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、2Y、3Y及び8Yの粒界構造と粒界近傍でのY濃度を測定した。Fig. 6に、1300 (a, c, e) 及び1500°C (b, d, f) で焼結させた2Y、3Y及び8YのTEM像を示す。全ての試料で、粒界面はストレートであり、結晶粒のコーナーは角張っている。Fig. 7に、1300 (a, c, e) 及び1500°C (b, d, f) で焼結させた2Y、3Y及び8Y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. 7 (a~f) 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^{12),15),16),20),21)}と一致した。

Fig. 8に、1300 (a, c, e) 及び1500°C (b, d, f) で焼結させた2Y、3Y及び8Yの粒界近傍でのY濃度プロファイルを示す。ナノプローブEDS測定は、0.5 nmのプローブ径で粒界近傍を1 nm間隔で行った。1300°Cで焼結させた2Yの粒界で、Y³⁺の偏析は明瞭に観測された。1500°Cで焼結させた2YのY³⁺偏析ピークは、1300°Cで焼結させたものよりも高くなった。1300及び1500°Cで焼結させた2Yの結晶粒内のY₂O₃濃度は1~3 mol%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。

2Yのリートベルト解析によれば、1300°CでC相はすでに生成しており (Fig. 4)、このC相は、Y³⁺が偏析している粒界近傍でのT→C相変態で形成されていると推定される。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、Y³⁺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^{15),16)}を用いてC相率 (f_c') を見積った。 f_c' の計算値は、(1)式で求めることができる^{15),16)}。

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

ここで、 ω は、Y³⁺の偏析幅である。(1)式に1300°Cでの平均結晶粒径 (Fig. 2より $D \cong 0.15 \mu\text{m}$ (150 nm)) と偏析幅 (Fig. 8 (a)より $\omega \cong 3 \text{ nm}$) の値を代入すると、 $f_c' \cong 5.9 \text{ mass}\%$ となり、この値はリートベルト解析で求めた f_c の値 (=6.8 mass%) とほぼ等しくなった。このことから、1300°Cでは、Y³⁺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

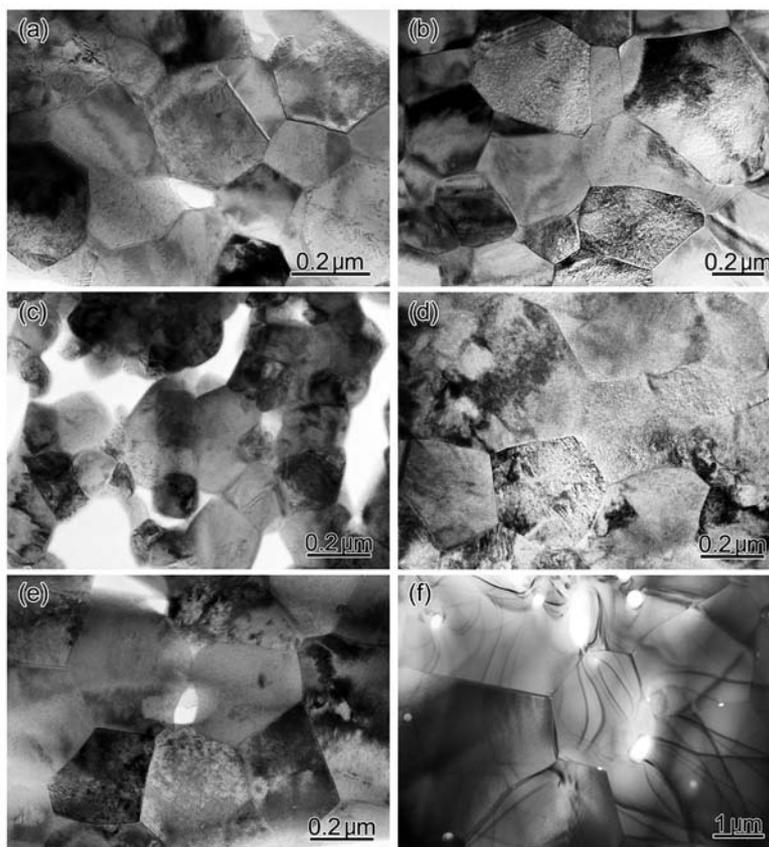


Fig. 6 Conventional bright-field TEM images in 2Ys, 3Ys and 8Ys sintered at 1300°C and 1500°C: (a) 2Y-1300°C, (b) 2Y-1500°C, (c) 3Y-1300°C, (d) 3Y-1500°C, (e) 8Y-1300°C, (f) 8Y-1500°C.

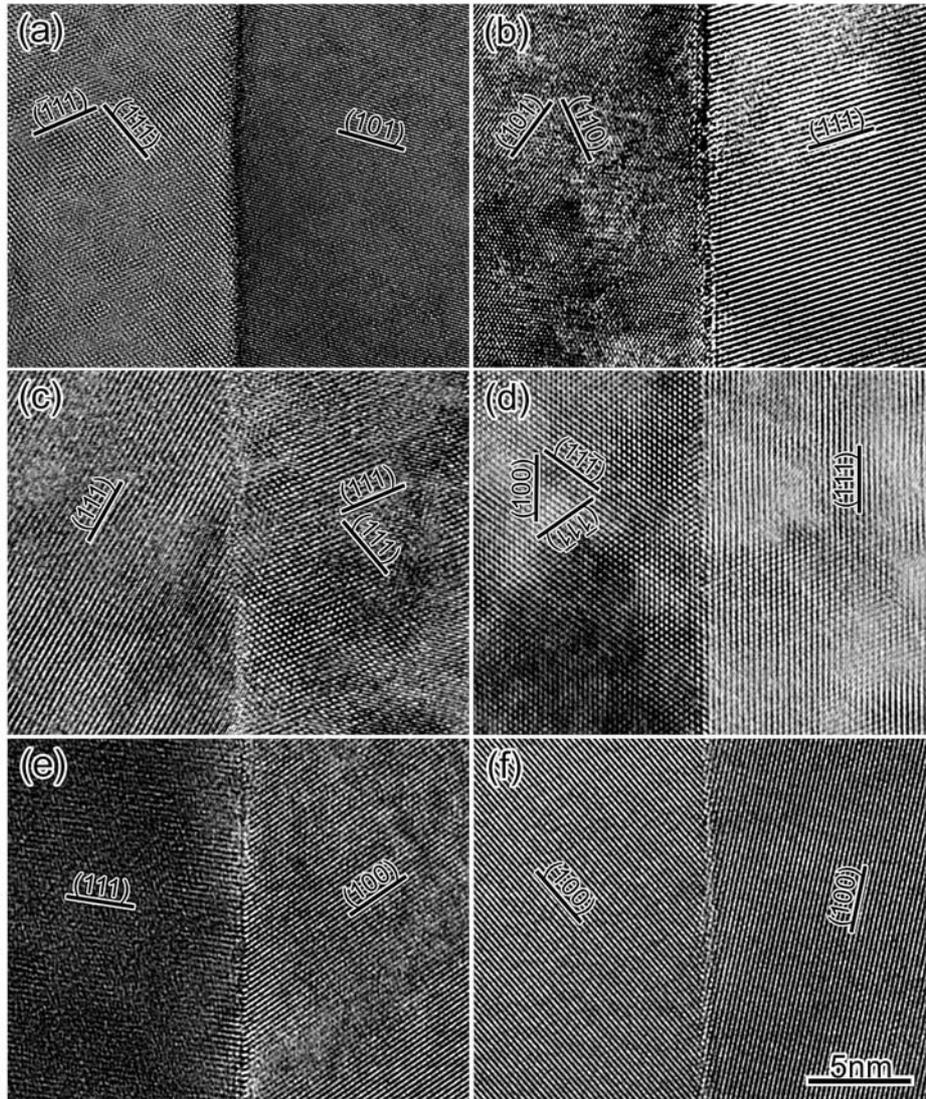


Fig. 7 HRTEM images of the grain-boundary faces in 2Ys, 3Ys and 8Ys sintered at 1300° and 1500°C: (a) 2Y-1300°C, (b) 2Y-1500°C, (c) 3Y-1300°C, (d) 3Y-1500°C, (e) 8Y-1300°C, (f) 8Y-1500°C.

かった。

1300及び1500°Cで焼結させた3Y (c, d) では、2Yの偏析挙動と同様に、 Y^{3+} の偏析ピークは1300°Cで明瞭に観測され、焼結温度の増加に伴ってシャープに成長していく傾向を示した。結晶粒内の Y_2O_3 濃度 (2~4 mol%) は、T相の Y_2O_3 濃度に対応するので、T相粒子間の全てのT-T粒界で、 Y^{3+} が約10nm以下の幅で偏析していることが確認された。3Yのリトベルト解析によれば、C相は1300°Cで生成しており、 $f_c=10.4$ mass%である (Fig. 4)。(1)式に、平均結晶粒径 (Fig. 2 より $D \cong 180$ nm) と偏析幅 (Fig. 8 (c) より $\omega \cong 6$ nm) の値を代入すると、 $f_c' \cong 9.7$ mass%が得られる。このことから、2Yと同様に、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。本結果を考慮すると、Fig. 5 (d) で観察された結晶粒内での Y^{3+} 濃度の高いC相領域

は、 Y^{3+} が偏析している粒界及び/又は三重点から形成され始めると結論される。

Fig. 5 (d) の結果によれば、T及びC相粒子間の界面も、1500°Cで焼結させた3Yのシングルドメイン内に形成される。Fig. 9 (a) 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1500°Cで観察された。(a) に対応するHRTEM像も Fig. 9 (b) に示す。左側の結晶粒子は Y_2O_3 濃度が約6 mol%なのでC相粒子、一方、右側の結晶粒子は Y_2O_3 濃度が約2 mol%なのでT相粒子である。このことから、Fig. 9 (b) の粒界は、T相粒子とC相粒子の間の粒界 (C-T粒界) であり、Fig. 5 (d) の結果によれば、このようなC-T粒界が形成されることは合理的である。1500°Cで焼結させた2Yでは、C-T粒界は観測されず、Fig. 5 (b) の結果と一致している。

一方、1300及び1500°Cで焼結させた8Y (e, f) では、

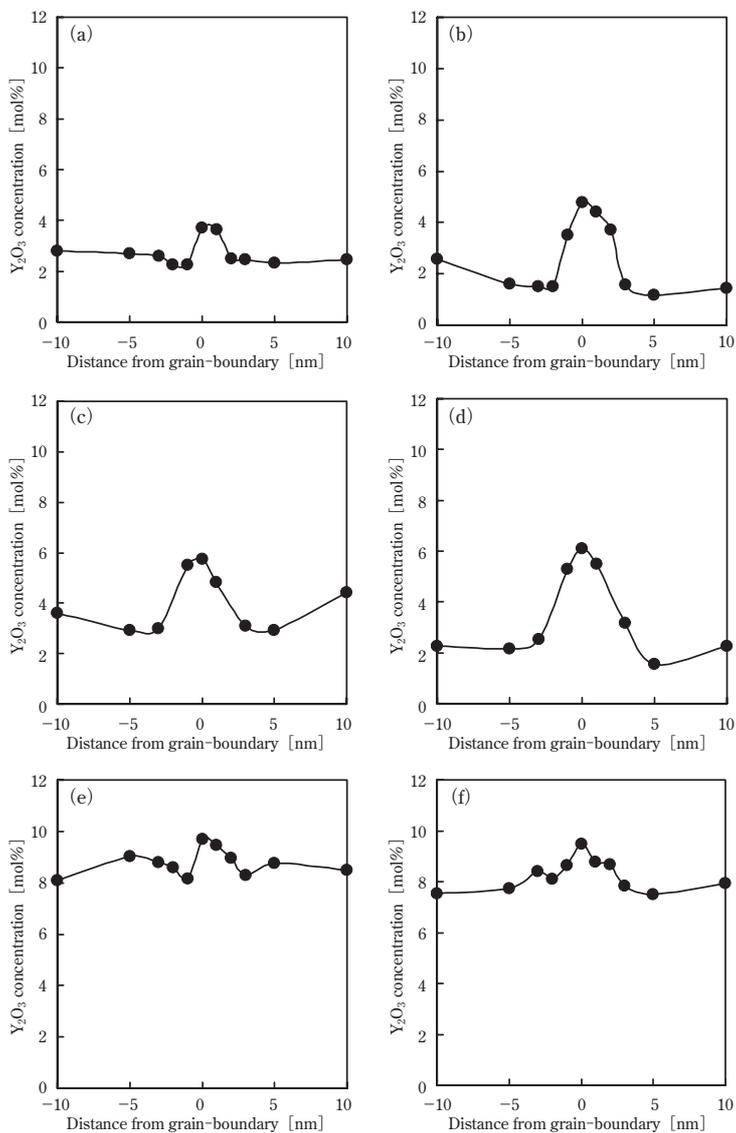


Fig. 8 Y-concentration profiles across the T-T grain boundaries in 2Ys, 3Ys, and 8Ys sintered at 1300° and 1500°C: (a) 2Y-1300°C, (b) 2Y-1500°C, (c) 3Y-1300°C, (d) 3Y-1500°C, (e) 8Y-1300°C, (f) 8Y-1500°C.

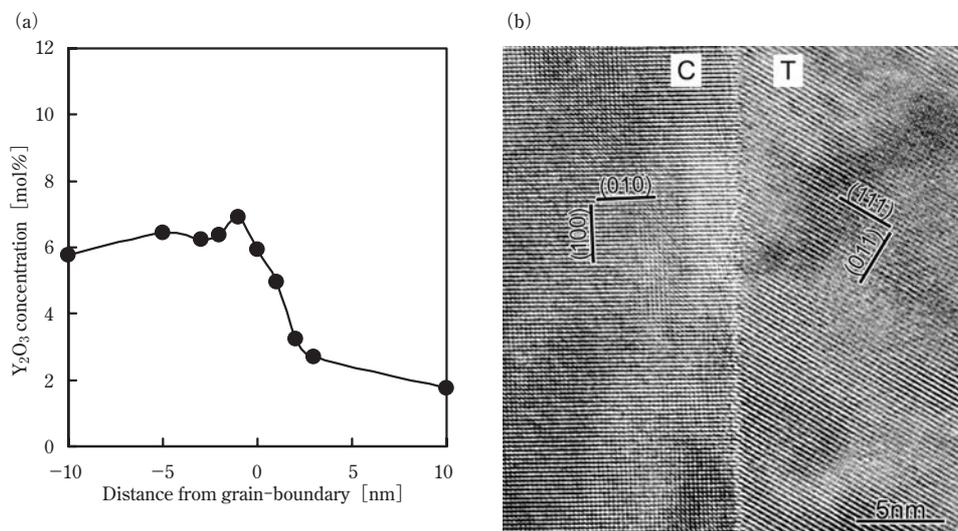


Fig. 9 C-T grain boundary in 3Y sintered at 1500°C: (a) Y-concentration profile and (b) HRTEM image.

Y^{3+} の偏析は両方の粒界で観測されたが、その偏析量は2Y及び3Yよりもかなり少ないことが分かった。結晶粒内の Y_2O_3 濃度 (7~9 mol%) は、C相の Y_2O_3 濃度に対応する。このことから、8Yの粒界では、C相粒子間の全ての粒界 (C-C粒界) で、 Y^{3+} が約10nm以下の幅で僅かに偏析しており、その偏析量は焼結温度に依存せず、ほとんど変化しないことが分かった。

4. 考 察

[1] Y-TZPのT→C拡散相変態

既報¹⁴⁾⁻¹⁶⁾で、著者は、Y-TZPのT→C拡散相変態メカニズムとしてGBSIPTモデルを提案しており、次のような相変態メカニズムを報告した。ZrO₂-Y₂O₃系の状態図¹⁹⁾によれば、Y-TZPのT-C二相構造は熱力学的に安定であり、温度の増加に伴ってC相の生成量は増大する。初期焼結過程では、Y-TZPの粒界には Y^{3+} が偏析しており、焼結温度の増加とともにC相が熱力学的に安定である温度に到達すると、 Y^{3+} が偏析している粒界からT→C拡散相変態は起こりC相が生成し始める。T-C相分離の進行とともに、C相領域は粒界に隣接した結晶粒子の内部に形成され、T-C二相粒子構造からなる微細組織が形成される。

本解析結果をもとに、3Yの立方晶生成メカニズムは、Fig.10に模式的に示されたモデル (b) を用いて次のようにまとめられる。1300°Cで焼結させた3Yでは、 Y^{3+} の粒界偏析は明瞭に観測されており、 Y^{3+} が偏析しているほとんどの粒界近傍では、T→C拡散相変態によりC相が形成されている。焼結温度が増加すると、 Y^{3+} の偏析幅は粒成長に伴って増大し、その結果として、 Y^{3+} 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る。ここで、C相領域の増大は、T相領域の Y^{3+} 濃度がC相領域への Y^{3+} の拡散によって減少することに対応する。1500°Cでは、 Y^{3+} の偏析ピークはシャープに成長し、Fig. 5 (d) に示されるように、 Y^{3+} 濃度の高いC相領域が、粒界及び/又は三重点を起点に結晶粒子の内部に形成される。このように、3YのC相生成メカニズムは、GBSIPTモデルで合理的に理解される。

Fig.10 (a) に、2YのC相生成メカニズムのスキームを示す。1300°Cで焼結させた2Yでは、3Yと同様に、 Y^{3+} が偏析しているほとんどの粒界近傍でT→C拡散相変態が起こり、C相が形成されている。焼結温度の増加に伴って、 Y^{3+} の偏析ピークはシャープに成長し、C相領域がGBSIPTメカニズムに従って粒界に隣接した結晶粒子の内部に形成される。ZrO₂-Y₂O₃系の状態

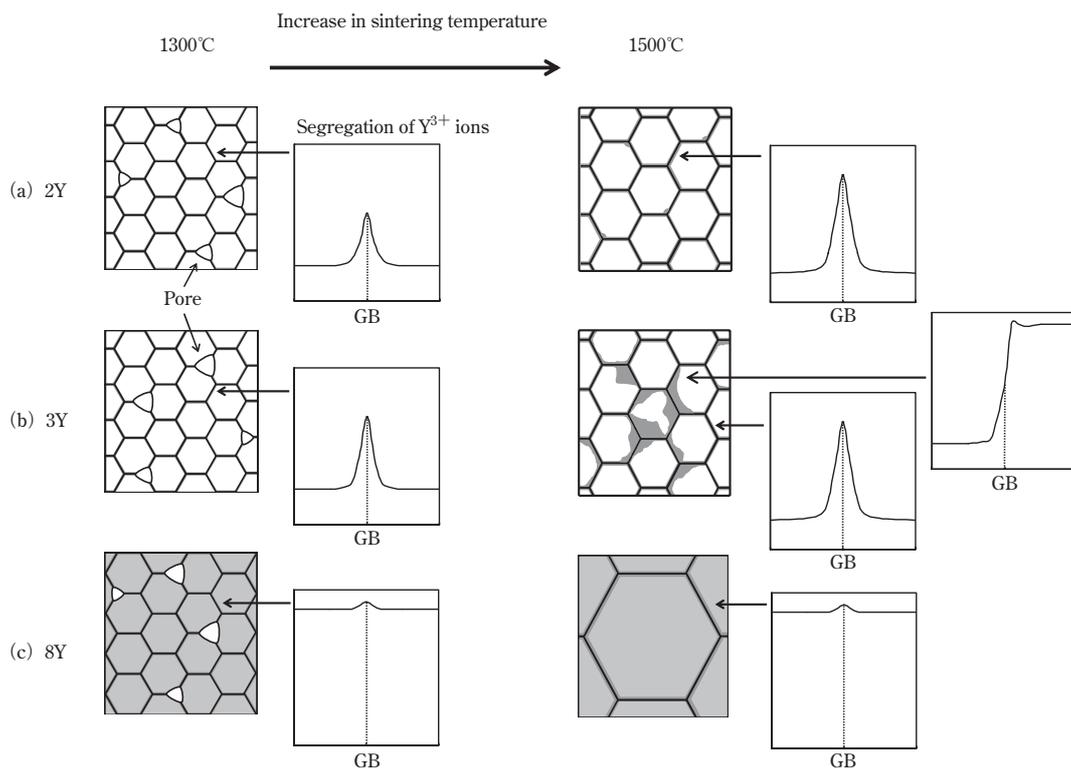


Fig.10 Scheme of the cubic-formation and grain-growth mechanisms in YSZ proposed on the basis of the present analytical results: (a) 2Y, (b) 3Y, (c) 8Y. The gray parts of the grain-boundary indicate segregation of Y^{3+} ions. The white and gray regions of grain interior represent the tetragonal and cubic phases, respectively. GB is grain boundary.

図¹⁹⁾によれば、2YのY₂O₃濃度では、C相は本実験の温度範囲で存在しており、その量は3Yのよりもかなり少ないことが示されている。実際、1500°Cで焼結させた2Y (Fig. 5 (b)) では、結晶粒内でのY³⁺濃度の高いC相領域は、粒界及び/又は三重点近傍に極狭く形成されており、その領域は3Y (Fig. 5 (d)) よりもかなり少ないことが分かる。この結果は、状態図から予測されるC相の生成挙動と一致しており、2YのC相生成メカニズムもGBSIPTモデルで合理的に説明することができる。

[2] YSZの粒成長

焼結過程での8Yの粒成長は、2Y及び3Yよりもかなり速く (Fig. 2)、これまでに2Y及び3Yの粒成長が遅い理由として、T-C二相混合組織モデル (Fig. 1) のマイナー相であるC相粒子のピン止め効果によって理解されている^{4),5)}。しかしながら、上記のセクション [1] で論じたように、2Y及び3Yの微細組織は、GBSIPTメカニズムによって形成されたT-C二相粒子構造であり、この構造を考慮すると、GBSIPTメカニズムが粒成長を支配していると考えられる。YSZの粒成長に及ぼすY³⁺の偏析挙動の影響を明らかにするために、1300及び1500°Cで焼結させた2Y、3Y及び8Yの微細組織の特徴をTable 1にまとめた。ここで、Y³⁺偏析の比率は $\alpha = C(\text{gb})/C(\text{l})$ として定義した。C(gb)とC(l)は、それぞれFig. 8に示された粒界でのピーク最大値とベースライン高さのY₂O₃濃度を表す。ベースラインは、粒界からの距離が約±5 nmである2点を直線的に結ぶことによって求めた。Table 1の α 値は、各試料で測定された3~5箇所の粒界から求められた値の平均値として示した。粒成長は、粒界に偏析しているY³⁺と結晶粒内に形成されたC相領域が抑制していると推定される。そこで、2Yと3Yの微細組織の特徴を

比較すると、結晶粒径と α は各焼結温度に対してほぼ等しいものの、3Yの f_c は2Yよりもかなり大きい値であることが分かった。この結果は、 α が粒成長メカニズムに直接作用しており、結晶粒内に形成されているC相領域はほとんど影響を及ぼしていないことを示している。一方、1300及び1500°Cで焼結させた8Yの α 値はほぼ等しく、2Y及び3Yよりもかなり小さいことが分かった。8Yの結晶粒径は、各々の焼結温度で2Y及び3Yよりも大きいので、 α の減少は粒成長を促進していると思われる。

溶質ドラッグ理論²²⁾によれば、粒界移動速度 (v) は下式によって与えられる。

$$v = \frac{1}{\Delta C} \left(\frac{D}{akT} \right) \cdot F_{\text{drag}} \quad (2)$$

ここで、 F_{drag} は全ドラッグ力、 D は溶質拡散定数、 ΔC は過剰溶質濃度、 a は粒界幅、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度である。 ΔC は、粒界に偏析している溶質原子 (又はイオン) の濃度になるので、本実験で見積られた α は、定性的には ΔC に対応することになる。(2)式によれば、 α (即ち、 ΔC) が一定の条件で増加すると v が減少するので、その結果として結晶粒径は小さくなる。この予測は、2Y、3Y及び8Yの結果と一致する。

Zenerのピン止めモデルによれば、粒界移動に対するマイナー相粒子のドラッグ力は、全粒界エネルギーの減少の結果として起こり、マイナー相粒子が粒界面を占有することによって生じる。マイナー相粒子のドラッグ力は、メジャー相の粒成長速度がマイナー相よりも速いときに作用する。Fig. 8及びFig. 9から分かるように、T-T粒界でのY³⁺偏析はC-T粒界よりもかなり多いので、T-T粒界の $v(\text{T-T})$ はC-T粒界の $v(\text{C-T})$ よりも小さくなる (即ち、 $v(\text{C-T}) > v(\text{T-T})$)。 $v(\text{T-T})$ はT相粒子 (メジャー相)、 $v(\text{C-T})$ はC相領域 (マイ

Table 1 f_c -Values, Y³⁺ ion Distributions in Grain Interiors, α -Values, and Average Grain Sizes of 2Ys, 3Ys, and 8Ys sintered at 1300° and 1500°C

Specimen	Sintering temperature (°C)	Cubic-phase fraction (mass%)	Y ³⁺ ion distribution in grain interiors	α	Average grain size (μm)
2Y	1300	6.8	Nearly homogeneous	2.1	0.2
2Y	1500	7.2	Nearly homogeneous	3.3	0.5
3Y	1300	10	Nearly homogeneous	1.9	0.2
3Y	1500	17	Heterogeneous	2.8	0.5
8Y	1300	100	Homogeneous	1.1	0.5
8Y	1500	100	Homogeneous	1.2	4

ナー相)の成長速度にそれぞれ対応するので、C相領域はピン止め点として有効に作用しないと結論される。この結論は、2Yと3Yの f_c の差(即ち、C相領域の差)が粒成長にほとんど影響を及ぼしていない結果と一致する。このことから、YSZの粒成長速度は、粒界に偏析された Y^{3+} の濃度によって制御されており、そのメカニズムは溶質ドラッグ効果によって合理的に理解できることが明らかになった。

上記の考察をもとに、Fig.10に、2Y、3Y及び8Yの Y^{3+} 粒界偏析及び粒成長挙動のスキームをまとめた。

[3] Y^{3+} の粒界偏析に対する駆動力

YSZの Y^{3+} 偏析の駆動力は、粒界での歪エネルギー緩和²¹⁾と静電気電荷補償²³⁾の観点から論じられている。本結果では、Fig. 8に示されているように、T-C二相からなる2Y及び3Yの Y^{3+} の偏析挙動は、C相単相からなる8Yの挙動と比較してかなり異なっている。この違いは、上記の二つの因子よりもT-C二相分配の駆動力が、2Y及び3Yでの Y^{3+} の偏析過程に大きく影響を及ぼしていると考えられる。C構造は、8Yの Y_2O_3 濃度及び本実験の焼結温度範囲で熱力学的に安定な相であり、C-C粒界での Y^{3+} の偏析量は少なく、その偏析挙動は焼結温度に依存しない。一方、2Y及び3Yとも、T-C二相領域でのC相のモル分率は、熱力学的に、平衡温度の増加に伴って増大するので¹⁹⁾、T-C二相分配の駆動力は焼結温度の増加に伴って増大することになる。 Y^{3+} の偏析は、焼結の初期段階で粒界に形成され始め^{15),16)}、偏析ピークは焼結温度の増加に伴って成長し、GBSIPTメカニズム(即ち、T-C二相分配の進行)に従ってC相領域が形成される。8Yの挙動と比較すると、2Y及び3Yでの Y^{3+} 偏析の発達段階は、歪エネルギー緩和及び/又は静電気電荷補償の因子よりもT-C二相分配の駆動力によって主に引き起こされていると結論づけられる。

5. 結 論

本研究では、YSZの焼結過程での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、1100～1500℃で焼結させた2Y、3Y及び8Yの結晶粒界と結晶粒子内部の微細組織をHRTEM-及びSTEM-ナノプローブEDS法を用いて系統的に調べた。得られた結果は、下記の通りである。

① 8Yの結晶粒径の増大挙動は、1200℃まで2Y及び3Yとほぼ同様であり、この温度を超えると2Y及び3Yよりも急激に増大した。2Y及び3Yの結晶構造は、焼

結過程ではT-C二相であり、焼結の冷却過程で2YのT相の一部がM相に変態した。8Yの結晶構造は、C相単相であった。

② 1300℃で焼結させた2Y及び3Yでは、結晶粒内の Y^{3+} 分布はほぼ均一であった。1500℃で焼結させると、2Yでは結晶粒子のほとんどがT相であったが、3Yでは Y^{3+} 濃度の高い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。しかしながら、1300及び1500℃で焼結させた8Yの結晶粒子は、 Y^{3+} が均一に分布しているC相の構造であった。

③ 2Y、3Y及び8Yの粒界面では、アモルファス相又は第二相は存在せず、 Y^{3+} が約10 nm以下の幅で粒界に偏析していた。2Y及び3Yでの Y^{3+} の偏析ピークは、焼結温度の増加に伴って成長した。一方、8Yの偏析量は、2Y及び3Yよりもかなり少なく、焼結温度に依存しないことが分かった。この違いは、 Y^{3+} の偏析過程にT-C二相分配の駆動力を導入することによって理解することができる。

④ C相の生成メカニズムは、GBSIPTモデルを用いて合理的に理解することができる。粒成長挙動については、 Y^{3+} の偏析量が減少すると、粒成長速度が増大することが明らかになった。故に、粒成長メカニズムは、粒界に偏析している Y^{3+} の溶質ドラッグ効果によって合理的に理解することができる。

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) *Advances in Ceramics, Vol.12 in Science and Technology of Zirconia II*. Ed. by Claussen, N., Rühle, M. and Heuer, A.H. The American Ceramic Society, OH, (1984).
- 2) 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.
- 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) Y.Yoshizawa and T.Sakuma, *ISIJ Int*, **29** (9), 746 (1989).
- 5) T.Sakuma and Y.Yoshizawa, *Mater.Sci.Forum*, **94-96**, 865 (1992).
- 6) T.Stoto, M.Nauer, and C.Carry, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** (10), 2615 (1991).
- 7) M.L.Mecartney, *J.Am.Ceram.Soc.*, **70** (1), 54 (1987).
- 8) T.G.Nieh, D.L.Yaney, and J.Wadsworth, *Scripta Metall.*, **23** (12), 2007 (1989).
- 9) 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.
- 10) M.M.R.Boutz, C.S.Chen, L.Winnubst, and A.J.Buggraaf, *J.Am.Ceram.Soc.*, **77** (10), 2632 (1994).
- 11) S.Primdahl, A.Tholen, and T.G.Langdon, *Acta Metall. Mater.*, **43** (3), 1211 (1995).
- 12) Y.Ikuhara, P.Thavorniti, and T.Sakuma, *Acta Mater.*, **45** (12), 5275 (1997).
- 13) S.Tekili and T.J.Davies, *Mater. Sci. Eng.*, **A 297**, 168 (2001).
- 14) K.Matsui, H.Horikoshi, N.Ohmichi, M. Ohgai, H.Yoshida, and Y.Ikuhara, *J.Am.Ceram.Soc.*, **86** (8), 1401 (2003).
- 15) K.Matsui, N.Ohmichi, M. Ohgai, H.Yoshida, and Y.Ikuhara, *J.Ceram.Soc.Jpn.* **114** (3), 230 (2006).
- 16) 松井光二、東ソー研究・技術報告、**54**、3-15 (2010).
- 17) 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).
- 18) 山口喬、セラミックス、**19** (6)、520 (1984).
- 19) H.G.Scott, *J.Mater.Sci.*, **10**, 1527 (1975).
- 20) J.Zhao, Y.Ikuhara, and T.Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (8), 2087 (1998).
- 21) P.Thavorniti, Y.Ikuhara, and T.Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (11), 2927 (1998).
- 22) D.J.Srolovitz, R.Eykholt, D.M.Barnett, and J. P. Hirth, *Phys. Rev.*, **B35** (12), 6107 (1987).
- 23) N.Shibata, F.Oba, T.Yamamoto, and Y.Ikuhara, *Phil. Mag.*, **84** (23), 2381 (2004).