

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イットリア部分安定化ジルコニア結晶の析出相形態に及ぼす外部応力の影響
Title(English)	
著者(和文)	佐伯淳
Author(English)	ATSUSHI SAIKI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第2013号, 授与年月日:1989年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第2013号, Conferred date:1989/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

イットリア部分安定化ジルコニア結晶の
析出相形態に及ぼす外部応力の影響

昭和63年度 博士論文

指導教官

加藤誠軌教授

水谷惟恭教授

無機材料工学専攻

D6035

佐伯 淳

論文題目

『イットリア部分安定化ジルコニア結晶の析出相形態に及ぼす外部応力の影響』

目次	頁
第1章 緒言	1
1-1 研究の背景	1
1-2 ジルコニアに関する既往の研究	2
1-2-1 ジルコニアの多形	2
1-2-2 部分安定化ジルコニア	4
1-2-3 ジルコニア単結晶育成法	7
1-3 本研究の目的と研究計画	9
表、図	12
参考文献	20
第2章 部分安定化ジルコニア結晶の育成と組織観察	23
2-1 はじめに	23
2-2 アークイメージFZ法による結晶の育成	23
2-2-1 結晶の育成方法	23
2-2-2 X線回折による結晶方位の決定と相の同定	24
2-3 育成方向の制御法	25
2-4 育成結晶の外見観察	26
2-5 正方晶析出相の組織観察	28
2-5-1 観察試料の作製	28
2-5-2 イットリア濃度と析出相の形態の関係	30
2-5-3 熱処理条件と析出相の形態の関係	32
2-6 析出相の内外におけるイットリア濃度の変化	33
2-7 まとめ	34
表、図	35
参考文献	52

第3章 正方晶析出相の双晶構造と形態の解析	53
3-1 はじめに	53
3-2 正方晶析出相に現れる双晶の方位関係	54
3-3 正方晶析出相の三種類の形態の特徴	57
3-4 正方晶バリエーションの方位関係	59
3-5 正方晶析出相の結晶中における三次元的形態	60
3-6 まとめ	61
図	62
参考文献	73
第4章 高温圧縮応力下における正方晶析出相の形態変化	74
4-1 はじめに	74
4-2 熱処理装置と実験条件	75
4-2-1 熱処理装置の特徴	75
4-2-2 応力の印加と熱処理	76
4-2-3 ジルコニア結晶の放射率の測定	77
4-2-4 ジルコニア結晶の電流温度特性	77
4-3 正方晶相析出時における圧縮応力の影響	78
4-4 SEMで観察される析出相の方位関係	83
4-5 圧縮応力を印加しながら熱処理した試料の組織観察	84
4-6 熱処理に伴って出現する表面組織の形態	86
4-7 高温圧縮によるジルコニア結晶の塑性変形	87
4-8 まとめ	88
図	89
参考文献	101
第5章 ビッカース圧痕近傍における応力誘起変態の組織観察	102
5-1 はじめに	102
5-2 ビッカース圧子圧入法による局所的な応力の印加	102
5-3 応力誘起変態による針状組織の出現	103
5-3-1 正方晶析出相の変化	103
5-3-2 圧痕近傍における針状組織の分布	105

5-4 圧痕近傍における偏光顕微鏡観察	107
5-4-1 偏光顕微鏡の原理	107
5-4-2 実験方法および解析方法	109
5-4-3 偏光顕微鏡による観察結果	110
5-5 まとめ	111
図	112
参考文献	119
第6章 研摩処理による表面層の変化	120
6-1 はじめに	120
6-2 ジルコニア試料作製	121
6-3 研摩処理による正方晶相格子の軸変換	121
6-4 研摩処理による結晶表面の組織変化	123
6-5 まとめ	125
表、図	126
参考文献	131
第7章 総括	132
7-1 本研究で得られた結論	132
7-2 今後の研究課題	134
謝辞	136

第 1 章 緒言

1-1 研究の背景

1897年にNernst¹⁾は安定化ジルコニア(FSZ:Fully Stabilized Zirconia)が高温の酸素雰囲気中で酸素イオンによる導電性を示すことを発見した。それ以来、ジルコニアは固体電解質として注目され、KiukkolaとWagner²⁾は、固体電解質を用いた固体電池の起電力についての包括的な理論とその検証を提出し、固体電気化学の基礎理論を確立した。その後固体電池を用いた高温下での熱力学数値の測定が盛んに行なわれるようになった。これらの発展は酸素イオン以外のイオン種からなる数々の固体素子の開発や実用化に貢献した。一方、1975年にGarvieら³⁾は、部分安定化ジルコニア(PSZ:Partially Stabilized Zirconia)が高靱性で高強度な構造材料として有用であることを指摘し、窒化硅素や炭化硅素などと同様に構造用セラミックスとして多くの研究が進められてきている。

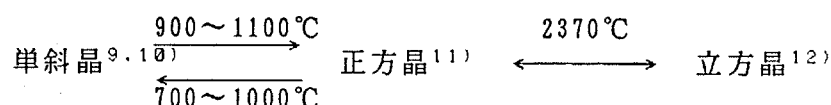
純粋なジルコニアは1000℃付近で正方晶から単斜晶へと相変化し、大きな体積変化を伴うので、このままでは実用材料として使用する事はできない。このジルコニアに Y_2O_3 、CaO、MgOなどの安定化剤を少量添加すると、広範囲の温度領域において安定相の立方晶をとるようになりFSZとして実用化されている。これに対してPSZでは安定化剤が完全に安定化するのに必要な量よりは少なめにしか添加されておらず、立方晶、正方晶、単斜晶の混合相からなる。イオン伝導性はFSZに劣るが、機械的性質は優れている。このPSZの微構造は多相で非常に複雑である。またジルコニアは融点が非常に高く単結晶育成が困難なためにジルコニアに関する研究の多くは焼結体を用いて行なわれている。しかし焼結体では出発原料、粒径、組成、焼成条件などの微妙な違いが、得られる組織や特性に大きく影響を与えるので、焼結体を用いて組織が関与する高靱性や高強度の機構を解明するには困難が大きい。最近スカルメルト法^{4,5)}やアークイメージフローティングゾーン法⁶⁾によりある程度の大きさの粒界や気孔の存在しないPSZの単結晶育成が可能になった。これらの結晶を高温で熱処理すると複雑な析出相を伴う組織が現れ、この組織が機械的性質等に大きな影響を与えていることが分かった。これらの熱処理によって生じる組織と種々の性質との関係が分かれば焼結体の性質を理解するのに重要な知見を与えると考えられる。そこで本研究ではイットリアを添加した安定化及び部分安

定化ジルコニア(YSZ:Yttria Stabilized Zirconia)単結晶を再現性よく育成し、これを熱処理して生成する析出相の分布や形態と機械的性質との関連を説明することを目的として行なった。

1-2 ジルコニアに関する既往の研究

1-2-1 ジルコニアの多形

ジルコニアは常圧で3つの異なる結晶形を持ち、温度と共に次のように転移する^{7,8)}。



$P_{21/c}$
 $a=5.169$
 $b=5.232$
 $c=5.341$
 $\beta=99^\circ 15'$

$P_{42/nmc}$
 $a=3.64$
 $c=5.27$

$a=5.12$
 $c=5.25$

F_{m3m}
 $a=5.09$

(JCPDS 13-307) (JCPDS 24-1164) (JCPDS 17-923) (JCPDS 27-997)

立方晶のジルコニアは、ジルコニウム原子が面心立方格子を作り、その格子の四面体位置に酸素が配位した螢石型構造^{7,13)}をとる。他の正方晶相¹¹⁾や単斜晶相⁹⁾は、この螢石型構造を少し歪ませた構造をとっている。これらの結晶構造¹⁴⁾を図1-1及び表1-1に示す。又、正方晶についての格子のとり方が二通りあり両者の関係を図1-2¹⁵⁾に示す。各格子定数や理論密度を表1-2にまとめた。また粉末X線では正方晶の回折線は立方晶の回折線と表1-3の関係があるのでこれを利用すると分かりやすい。すなわち $h = k = 1$ の面指数を持つ回折線は正方晶でも単一ピークであるが、それ以外の面指数の立方晶回折線は正方晶で、強度比 1 : 2 の2本の回折線に分裂する。したがって正方晶と立方晶の区別はできるだけ高角度の (400) ピークなどが単一ピークかどうかで判断する。また単斜晶では立方晶及び正方晶の (111) ピークが

($\bar{1}11$) と (111) ピークに大きく分裂し、この回折線の強度比から多形の含有量が定量できる。またこれ以外にも安定化剤を十分に含んでいながら正方晶の構造を取り、しかも単斜晶には転移しないT'相^{16,17)}や圧縮応力下で存在する常圧相とは異なる正方晶 (Tetragonal I^{18,19)}、 Tetragonal II²⁰⁾) や斜方晶²¹⁾、それに研磨したりイオン注入によって生じる菱面体晶²²⁾等が報告されている。この様に多くの多形の存在やこれら相互の結晶転移が温度だけでなく添加物や、印加された応力によって起こることがジルコニアの組織を複雑にしている一方、機械的強度を飛躍的に高める原因にもなっている。これらの諸性質について多くの研究が成されてきたが、まだ十分に解明されてはいない。1929年にRuffとEbentは高温XRDを用いて単斜晶-正方晶の転移を見いだした²³⁾。1963年にWoltonはこの正方晶から単斜晶への転移がマルテンサイト転移であることを最初に示唆した²⁴⁾。マルテンサイト転移²⁵⁻³⁰⁾は始めオーステナイトを急冷した時に発見された現象で、無拡散で発熱、吸熱がなく外形に変化が起こる転移である。更に1964年にBaileyはジルコニアの単斜晶-正方晶の転移が無拡散の転移である事を確認した³¹⁾。Bansal, Heuer²⁹⁾はジルコニアにおける単斜晶から正方晶の転移の場合も、オーステナイトの場合と同様に正方晶の針状組織ができると報告した。又、この転移にはヒステリシス³²⁾があり昇温時の単斜晶から正方晶の転移は900°Cから1100°Cのあいだで連続的に起こり、降温時の転移は1000°Cから700°Cの間で連続的に起こる (図1-3)²⁴⁾。これらの転移の温度域は研究者によってかなり異なっている³³⁾。FehrenbacherとJacobsonは多結晶ジルコニアを加熱し、単斜晶から正方晶へ転移する途中でplateletが成長する事を金属顕微鏡を用いて観察した³⁴⁾。更にこの転移がせん断機構をもち、転移の途中で一定温度で保持しても転移の進行しないathermal²⁴⁾な無拡散転移である事を確認している。この転移では体積が3.2%増加し⁷⁾、複雑な双晶を形成し、内部に歪エネルギーが蓄えられるのでその大きな成形体は加熱、冷却により破壊してしまう (図1-4)。単斜晶 (m) と正方晶 (t) の方位関係についてはWolten³⁵⁾が

$$[010]_m // [010]_{f.c.t.}, (010)_m // (010)_{f.c.t.} \quad (1-1)$$

であると述べている。ここで正方晶を面心立方格子 (f.c.t.; face centered tetragonal) で指数付けしていることを示している。又、Baileyは³⁶⁾

$$[001]_m // [001]_{f.c.t.}, (100)_m // (100)_{f.c.t.} \quad (1-2)$$

であるとした。SmithとNewkirk⁹⁾は体心正方格子 (b. c. t; body centered tetragonal) で方位関係を表し

$$[010]_m // [001]_{b.c.t.}, (100)_m // (110)_{b.c.t.} \quad (1-3)$$

としている。これは面心立方格子に書き直すとBaileyの関係に一致する。

BansalとHeuerは³⁰⁾

1000°C以上

$$[010]_m // [001]_{f.c.t.}, (100)_m // (100)_{f.c.t.}$$

1000°C以下

$$[001]_m // [001], (100)_m // \sim (100) \quad (1-4)$$

としている。宇田川らは³⁷⁾、高温ワイセンベルクカメラにより単斜晶—正方晶の転移を調べ

$$\begin{array}{ccc} a'_m // a_t & b_t // a_t & c_m // c_t \\ a_m // a'_t & b_t // c_t & c_m // a_t \end{array} \quad (1-5)$$

が主であるとした。

1-2-2 部分安定化ジルコニア

純粋なジルコニアは室温では単斜晶の単相で、この単斜晶は高温相の正方晶、立方晶の相に比べて強度、電気伝導度が劣り、熱サイクルに対して破壊を起こしてしまう。そのため大きな成形体を作る事は難しく実用の面では用いられる事は少ない。安定で安価である Y_2O_3 , CaO , MgO 等の2価や3価の金属酸化物、或は Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 等の希土類酸化物を純粋なジルコニアに添加、固溶させることにより、室温で正方晶や立方晶を安定相にすることができる。又、最近ではジルコニア中の酸素の一部を窒素で置換することによって陽イオンを置換したときと同じように安定化できることも報告されている^{38,39)}。このような添加物は安定化剤と呼ばれる。安定化剤の添加、例えば Y_2O_3 添加では

$Zr_{1-x}Y_xO_{2-0.5x}$ となり、この空孔によりイオン伝導度が増加する。

図1-5に ZrO_2-MgO 系⁴⁰⁾、図1-6に ZrO_2-CeO_2 系⁴¹⁾、図1-7に $ZrO_2-Y_2O_3$ 系⁴²⁾の状態図を示す。どの状態図も低温においては拡散が遅く準安定相が室温まで存在しやすいなどの問題により現在のところ確定したものではない。図1-8には低イットリア領域における $ZrO_2-Y_2O_3$ 系状態図⁴³⁾を示す。 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系は ZrO_2-MgO 系などと比較して立方晶螢石型構造の一相領域が広く、しかもかなり低温まで安定に存在している。これは Y_2O_3 が螢石型構造から酸素イオンの25%を規則的に除いたC型希土類酸化物の構造をとり、これ自体が ZrO_2 の構造と類似していることや、 Y^{3+} と Zr^{4+} のイオン半径が、それぞれ、0.92Å, 0.82Åで互いに近接していることが原因であろう。

Ruffらは安定化剤に関して次のような原則を提案している²³⁾。

- 1) 固溶する陽イオンの大きさは Zr^{4+} の大きさと類似していること。
- 2) 固溶する酸化物は立方晶系であること。

Ruffらの提案する酸化物は、その結合がイオン結合性の強いものばかりで、対称の低い単斜晶を対称の高い立方晶の結晶構造にするには、 Zr^{4+} のイオン結合性より高いイオン結合性を持つイオンを ZrO_2 に固溶すれば良いと主張している。

物質のイオン結合性の割合はポーリングによる電気陰性度の値を用いて次式より算出される

$$P_{AB} = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (x_A - x_B)^2 \right] \quad (1-6)$$

ここで x_A , x_B は二種類の元素A, Bの電気陰性度である。

$Zr-O$, $Mg-O$, $Ca-O$, $Y-O$ についてPの値を求めると、59%, 73%, 79%, 73%で Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} のイオン結合性は Zr^{4+} のそれより大きく、従ってこれらの酸化物を ZrO_2 に固溶させると結合間のイオン結合性が増大する。また、固溶する陽イオンの大きさが Zr^{4+} のと類似していなければならないことは結晶格子の幾何学的安定性のために必要である。

1975年Garvieら³⁾によって、部分安定化ジルコニア(P S Z)の機械的性質が検討され、この系の正方晶-単斜晶のマルテンサイト的変態が破壊エネルギーの吸収に利用されて以来、Stress-Induced-Phase-Transformation(応力誘起変態; S I P T)によるP S Zの高靱性の発現が注目され始めた。Garvieの $CaO-P S Z$ に対してGuptaら⁴⁴⁾は $Y_2O_3-P S Z$ でも同様の効果を確認し、さ

らに小林らがこの系で各種のセラミックス中の最高曲げ強度を実現し⁴⁵⁾、P S Zは機械構造用セラミックスとして極めて有望視されるようになった。また Claussenら⁴⁶⁾は、 ZrO_2 の正方晶-単斜晶変態を利用した Inclusion-Induced-Micro-Fracture (I I M F) による $ZrO_2-Al_2O_3$ セラミックスの靱性改善を報告している。

P S Zの組織観察の結果、焼結体の場合は粒界近くに正方晶粒子の析出が多くみられる。融液から成長させた結晶体では均一に分布した正方晶の析出相がみられる。また、焼結体試料の表面付近は内部に比べて単斜晶が多く、切断や研磨によってさらに表面に存在する単斜晶の量は多くなる。正方晶から単斜晶への転移が強度や靱性を高める機構として提案されている事項を挙げると次のようになる⁴⁷⁻⁵⁰⁾。

1. 正方晶から単斜晶への相転移によるエネルギー吸収。
2. 正方晶から単斜晶への相転移に伴う体積増加によってクラックの進展を妨げる。
3. 正方晶から単斜晶への体積膨張を伴う相転移により単斜晶の周囲に発生したマイクロクラックが、破壊応力の集中を回避させる。マイクロクラックは破壊時に限らず、製造時に既に存在していることもある。ジルコニアとアルミナの複合体などのように両者の熱膨張係数に大きな差がある場合には、主にこの機構が働いているといわれている。
4. マトリックス中に分散した第二相の正方晶粒子の周囲には局部的に残留応力場が存在し、この応力場で破壊クラックの進行が迂回させられエネルギーが吸収される。

上述の何れの現象も観察されるものであり、どれが支配的機構かはよく分かっていない。このほかに、試料の表面加工あるいは研磨時に変態が誘起され、表面にできた残留圧縮応力層が強化に寄与している。

初期には強度と靱性値の増大は準安定正方晶の変態によって同時に起こるものと考えられていた。しかし最近では最高強度を示す材料と最大靱性を示す材料とは必ずしも同一でないことが見いだされ(図1-9)、これは傷支配強度から変態支配強度への遷移が起こるためだと説明されている⁵¹⁾。この説明によれば、微構造を改良して破壊源となる傷を小さくしなければ、より高強度が期待できないことになる。一方高強度を示しながら正方晶の転移がほとんど認められていないことがある。この場合は正方晶相が相転移するのではなく、正方晶相の長軸の位置が外部応力によって入れ換わることでエネルギーを吸収し、

靱性の強化が達成されると考えられている⁵²⁻⁵⁴⁾。

1-2-3 ジルコニア単結晶育成法

純粋なジルコニアの単結晶は低温相の単斜晶に限られている。表1-4に単結晶を作る方法の一例を示す。水熱法とフラックス法での育成では大きいものでも数mm程度で大きな単結晶を作る事は難しい。安定化ジルコニアもフラックス法や水熱法で育成されるが、融点が高く融解が困難で大きな単結晶は得られない。

現在、安定化および部分安定化ジルコニアの単結晶の育成は主にスカルメルト法とアークイメージフローティングゾーン法である。

スカルメルト法は、ソ連のAleksandrovら⁴⁾のStockbarger法を改良した方法(1968年)である。この方法では ZrO_2 、安定化剤そして少量の金属ジルコニウムを水冷した金属るつぼにつめ、まず高周波誘導加熱で金属ジルコニウムを融解する。その後周辺の $Y_2O_3-ZrO_2$ 粉末も加熱されて伝導性を増すために更に加熱されて全体が融解する。十分に融解したらるつぼを引き下げることによって融液を下部から冷却して結晶化させ、柱状の結晶を成長させる方法である(図1-10)。この際、るつぼの内壁近くの試料は融解せずに壁の役目を果たすので融液とるつぼは直接接触しない。従って、るつぼ自体の材質が ZrO_2 の融液の温度($>2800^{\circ}C$)に耐える必要がなく、るつぼからの不純物の混入も起こらない。得られる結晶は大きなクラックや気泡の入った塊で、30cmのるつぼから直径2~3cm、長さ5~10cm程度の単結晶が得られる。比較的大型の単結晶を安価に育成できるが、組成が不均一になりやすく、結晶方位や形状などを精密に制御しながら育成する事が困難である。

これに対し、アークイメージフローティングゾーン法では結晶の方位の制御が比較的容易で、汚染の少ない良質な結晶を得ることができるが、直径数mm、長さ100mm程度の大きさしか育成できない。フローティングゾーン法(Floating Zone Method)は最初はるつぼの壁からの汚染をなくしたSiの無転移結晶を作ることを目的として1953年にKeckとGolayら⁵⁵⁾によって開発された単結晶育成方法である。この方法では、熔融部分を原料棒と結晶棒との間にその表面張力で保持し、熔融部分をゆっくり移動して融解、凝固を連続的に行い結晶化を行う(図1-11)。熔融物は容器なしで気相に浮遊(floating)しているので、

るつぼからの不純物の汚染の心配がなく良質の結晶が得られる。又、定常状態では原料と育成結晶の添加剤の濃度が等しくなるので組成の制御が比較的容易である。フローティングゾーン法では溶融体は融液の表面張力で保持するので、溶融体の安定性が問題となる。あまり試料の広い範囲を加熱して長い溶融体を形成すると重力によって融液が落下する。Heywangは1956年に溶融体の表面張力によって液相の表面に働く力と重力による釣合の関係から溶融体の最大の長さ L_{max} を次式で表した⁵⁶⁾。

$$L_{max} = 2.8 \times \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1-7)$$

γ : 液相の表面張力

ρ : 密度

g : 重力加速度

この L_{max} を越えない範囲で融液を形成するような集中加熱方式が必要とされ多くの手段が考案された。その例として (1) 高温抵抗発熱体を密に巻いて集中的に加熱する方法⁵⁷⁾、(2) 高周波誘導加熱方式⁵⁷⁾、(3) 電子ビームによる放電加熱方式⁵⁸⁾、(4) 融液内にヒーターを直接挿入する方式⁵⁸⁾、(5) レーザービームによる加熱方法⁵⁹⁾、(6) カーボンアークを光源とする方法⁶⁰⁾、(7) 赤外線 of 集中加熱方法^{61, 62)}、(8) プラズマ放電による加熱方法⁶³⁾ などがある。ここで (6)、(7) などのような集光加熱は、赤外線を吸収する物質であれば絶縁体でも適用でき、雰囲気制御も容易であるのでよく用いられている。光源には最近キセノンランプ⁵⁾ が用いられ、3000°C (4.5kW) まで比較的安定に加熱できる。図1-12に装置の模式図を示す。回転楕円鏡の二つの焦点の一方に光源が有り、もう一つの方には溶融部が位置する。ランプから出た光は金メッキ鏡によって全て原料に集光し、アークの形状に起因した温度分布を示す。アークイメージフローティングゾーン法による結晶育成では溶融体の移動速度が結晶の育成速度となる。又この方法では狭い範囲を集中的に加熱しているために温度勾配が非常に大きく育成速度を大きくしすぎると育成結晶にクラックが入りやすい。図1-13にK. Kitazawaらが測定した温度分布⁶⁾を基にしてY-P-S-Z (融点~2800°C) を育成する時に予想される温度分布を示す。育成用の原料棒は目的とする結晶の粉末、又は原料粉末の混合物を直径5~8mm、長さ100mm程度の円柱状に成形し、所定の温度で焼成して作成する。種結晶は原料棒と同じものでも予め方位のわかった結晶でもよい。結晶の育成

速度は物質によって異なるが、一般に1~10mm/hr⁶⁴⁻⁶⁶⁾で、CaS、SrS⁶⁷⁾では50~70mm/hrである。良い結晶を得るには2mm/hr以下⁶⁸⁾が望ましい。Y₂O₃-ZrO₂系の単結晶の育成例では30~50mm/hr⁶⁹⁾である。一般に、融液の攪はんのために上下のシャフトは30~50 rpmで互いに逆方向に回転させる⁷⁰⁾。ジルコニアの場合、安定化剤の種類によっては下シャフトの回転に対応した渦状の組成変動が起き⁷¹⁾、下シャフトの回転をとめて育成を行なうと、この組成変動が観察されなくなるという報告もある⁷²⁾。

1-3 本研究の目的と研究計画

部分安定化ジルコニアにおける高強度、高靱性が見いだされて以来、構造材料としての用途も格段に広がってきた。しかしジルコニアの複雑な転移や二次相析出機構や低温での劣化現象は十分に理解されていない。この様にジルコニアの組織を複雑にし、また一方では強度を飛躍的に高める働きのある正方晶析出相の構造や、結晶中での安定性と外部から加えられた応力や熱との関係を明らかにすることは学問的にも工業的にも重要である。本研究ではイットリア部分安定化ジルコニア結晶を育成し、これを用いて熱処理によって析出する正方晶相の結晶学的または形態学的な解明を行った。さらに外部応力の印加により析出相がどの様に変化するかを調べた。

本研究では次に述べることを具体的な研究方針にして実験を進めた。

第2章ではアークイメージFZ法によりYSZ結晶を再現性よく育成する方法を検討する。また、育成した結晶を種結晶として用い、種結晶傾斜法により育成方位の制御を試みた。さらに析出相の成長を促進するために育成結晶に熱処理を施し、分析電子顕微鏡を用いて微細構造を観察し、微細構造とイットリアの添加量および単結晶の熱処理条件との相関関係を調べる。

第3章では育成した結晶中に熱処理によって析出する正方晶の構造の解析を行う。正方晶析出相はc₊軸の取り方の異なるバリエーションの組み合わせからなる双晶を形成する。ここでは微細な正方晶析出相と母相や析出相間の方位関係を調べる。また析出相の形は非常に複雑であるために、観察する面により異なる

る形態が現れる。特定の形態は特定の面にのみ現れることに注目し、析出相の形態を三方向から独立に観察して析出相全体の三次元的な形状を推測し、電子線回折像に対して新しい統一的な解釈を与える。

第4章では正方晶の析出に対する外部応力の影響について調べる。結晶の細かな部分での均一性を保つだけでなく結晶全体に渡る組織的な均一性を得る必要がある。また正方晶だけからなる単結晶を作るとは現在無理であるが、立方晶から析出する正方晶の方位を制御できればより単結晶的な性質を示すと考えられ、正方晶としての異方性もはっきりしてくると考えられる。析出する正方晶は立方晶に比べれば構造的に異方的である。そこで正方晶の格子軸に配向性を持たせ、析出や成長過程における制御を試みる。そのためにY-P-S-Z結晶に直接電流を流し、自己発熱を誘発することによって特別な熱処理を行い、さらに熱処理中に圧縮応力を印加して析出する正方晶相の形態変化を観察する。

第5章ではジルコニアの代表的な強化機構である応力誘起変態について調べる。そのためにY-P-S-Z結晶にピッカース圧子を圧入する事によって局所的に応力誘起変態を誘起し結晶に弾性的な異方性がみられることを明らかにする。また結晶中のすべり系の異方性と四角錐状の圧子の向きが主に関連してこれら表面における形態上の変化を生み出していることを示す。また結晶表面に現れる組織変化と偏光顕微鏡像との対応からせん断歪の異方性についても考える。

第6章ではジルコニアの特別な変態挙動について検討した。ジルコニアにおける靱性強化の代表的な機構に転移強化や分散強化などが主に考えられてきた。しかしこれらの強化機構の働くことのできない温度領域においても、または、これらの現象が観察されない場合においても十分な強度を発揮する場合があります。別の機構が存在している可能性がある。その機構の一つとしてドメインスイッチング現象が挙げられる。これは過度に印加された応力により正方晶の軸が再配向を起こすというものである。本研究ではまず正方晶の結晶粒からなる焼結体(TZP)の表面を研磨処理することによってドメインスイッチングが生じていることを確認する。さらに立方晶と正方晶が共存するY-P-S-Z結晶についても調べ、熱処理後の組織の変化と考え併せてその現象の存在を検討する。

第7章では本研究で得られた結果と知見をまとめ、残された問題点を整理する。そして本研究の今後の展望を述べる。

表 1 - 1 ジルコニアの結晶構造

結晶群 空間群	原子	原子座標		
単斜晶 $P_{2_1/c}$ (C_{2h}^2)	Zr (4e)	0.2757,	0.0404,	0.2089
	O ₁ (4e)	0.069,	0.342,	0.345
	O ₂ (4e)	0.451,	0.758,	0.479
正方晶 $P_{4_2/nmc}$ (D_{2h}^{19})	Zr (2a)	0, 0, 0;	1/2, 1/2,	1/2
	O (4d)	0, 1/2, z;	1/2, 0,	\bar{z}
		0, 1/2, 1/2+z;	1/2, 0,	1/2-z (z=0.185)
立方晶 $F_{m\bar{3}m}$ (O_h^F)	Zr (4a)	0, 0, 0		
	O (8c)	1/4, 1/4, 1/4;	3/4, 3/4,	3/4

(ファインセラミックス事典、技報堂出版 1987)

表 1 - 2 ジルコニアの格子定数

結晶相	格子定数(A)	単位胞体積(A ³)	理論密度(g/cm ³)
単斜晶	a=5.169, b=5.232, c=5.341, $\beta=99^\circ 15'$	142.6	5.740
	5.1415 5.2056 5.3128 $99^\circ 50'$	140.3	5.831
	5.155 5.205 5.319 $99^\circ 17'$	140.8	5.810
	5.1477 5.2030 5.3156 $99^\circ 23'$	140.5	5.825
正方晶	a=3.64 c=5.27 (at 1250°C)	139.6	5.860
	5.12 5.25 (at 1020°C)	137.6	5.946
立方晶	a=5.09	131.9	6.206
	5.256 (at 2330°C)	145.2	5.636
安定化ジルコニア			
Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85}	a=5.135	135.4	5.550
Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.93}	a=5.139	135.7	5.954
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	a=5.349	153.0	6.938

(ファインセラミックス事典、技報堂出版 1987)

表1-3 ジルコニアの多形におけるX線回折線の分裂と面指数の関係

面心立方		面心正方	体心正方
1 1 1		1 1 1	1 0 1
2 0 0	強度比 対	1 { 0 0 2	0 0 2
---		2 { 2 0 0	1 1 0
---		1 1 2	1 0 2
2 2 0	対	2 { 2 0 2	1 1 2
		1 { 2 2 0	2 0 0
1 1 3	対	1 { 1 1 3	1 0 3
		2 { 3 1 1	2 1 1
2 2 2		2 2 2	2 0 2
4 0 0	対	1 { 0 0 4	0 0 4
		2 { 4 0 0	2 2 0
螢石単位格子		歪んだ螢石単位格子	
a~5.2 Å		a~5.2 Å、c~5.3 Å	a~3.7 Å、c~5.3 Å

(ファインセラミックス事典、技報堂出版 1987)

表1-4 単斜晶ジルコニア単結晶育成法

方法	溶液	熱的条件	結晶
水熱法	{ NH ₄ F (2-10%) HF (2.5-5%)	500-550 °C 800-1000 atm	板状 0.4-0.7×0.3-0.5
フラックス法	{ PbF ₂ (93mol%) Na ₂ B ₄ O ₇ (19.8mol%) B ₂ O ₃ (18.4mol%) V ₂ O ₅ +ZrO ₂ , KF	1050-1000°C 1010-970°C 2°C/hr 300-500hr	塊 5×5×2 -3×2×1
	V ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	1030-1340°C 10-72hr 5°C/hr	黄色 透明 針状 4×0.3×0.3
フラックス-加水分解法	ZrF ₄ -LiF-NaF (ZrF ₄ +2H ₂ O= ZrO ₂ +HF)	650-800°C 1day-3weeks	黄色、板状 プリズム状 最大3mm

(ジルコニアセラミックス 2、内田老鶴圃 1984)

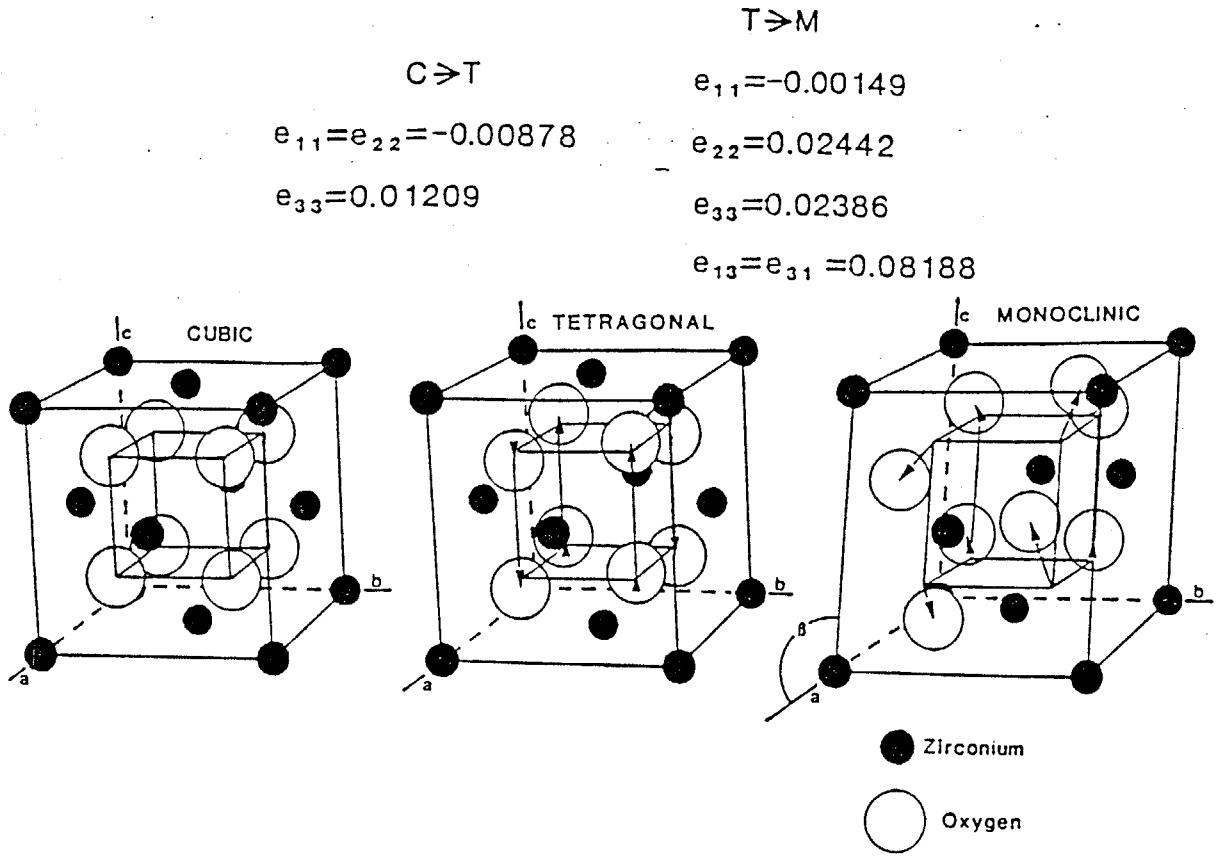


図 1 - 1 ジルコニアの結晶構造
(A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc, 1987)

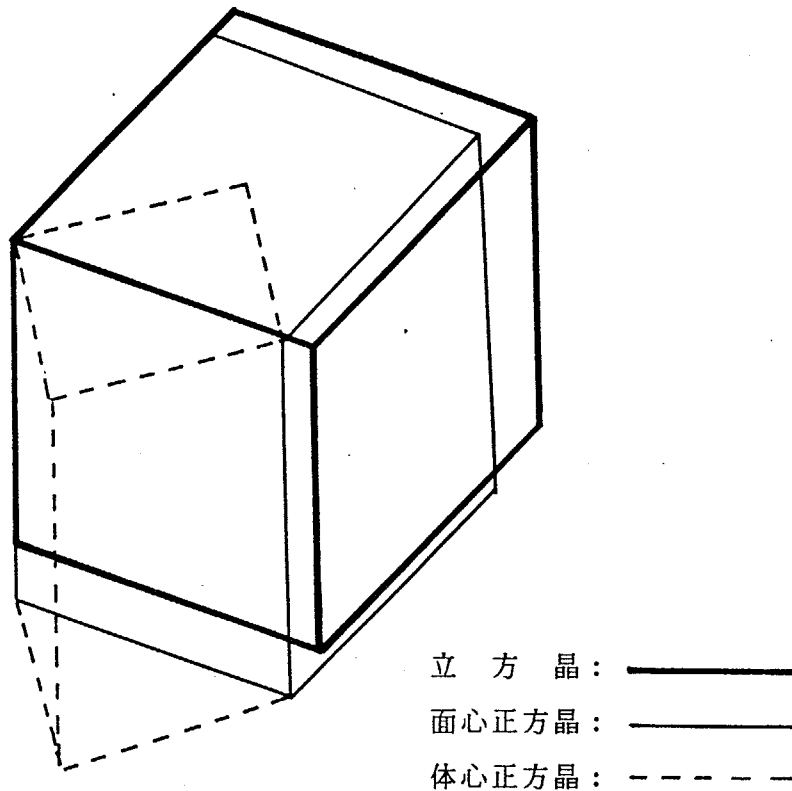


図 1 - 2 立方晶 ZrO_2 と面心正方晶、
体心正方晶 ZrO_2 との関係

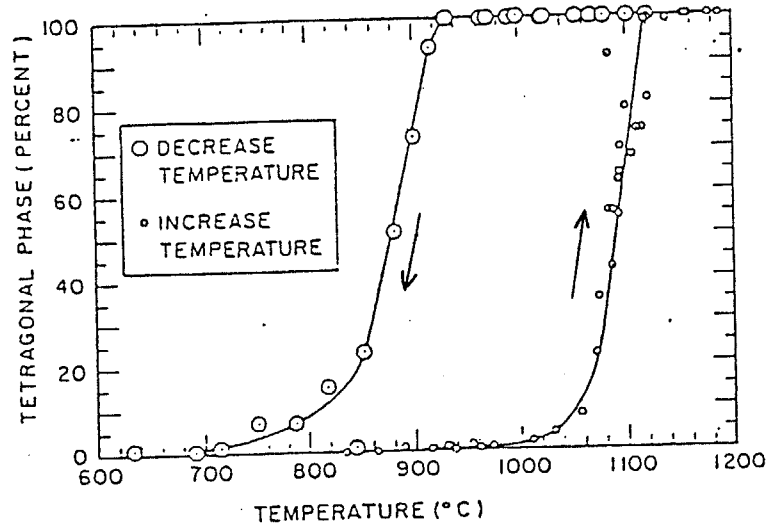


図 1 - 3 正方晶 - 単斜晶転移における温度と相分率の関係

(G.M. Wolten, J. Am. Ceram. Soc, 1963)

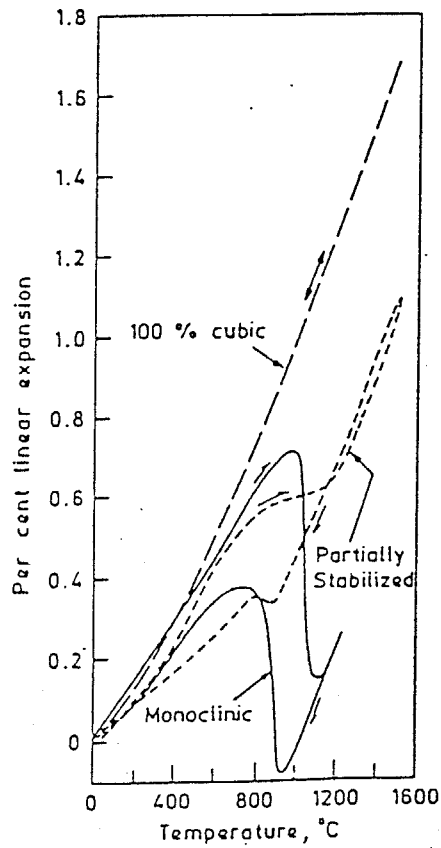


図 1 - 4 安定化及び部分安定化ジルコニアの熱膨張

(E. C. Sabbarow, "Advances in Ceramics vol. 3"
The American Ceramic Society 1981)

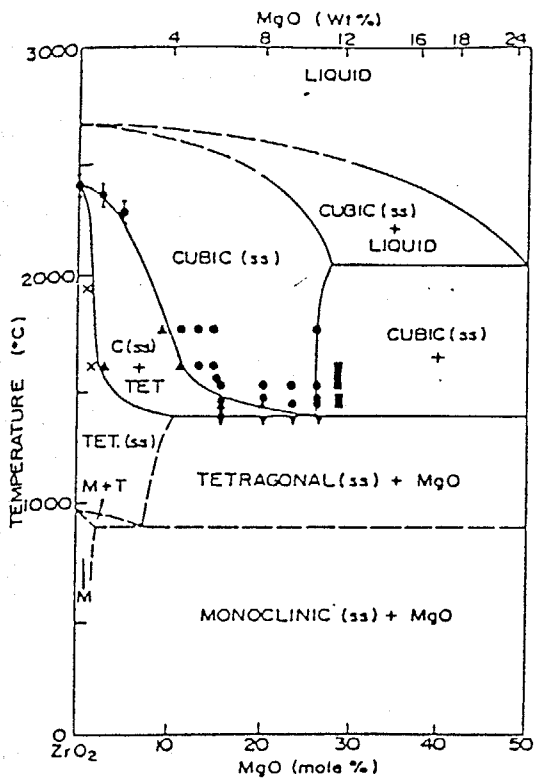


図 1 - 5 ZrO_2 - MgO 系状態図
(Viechnicki and Stubican)

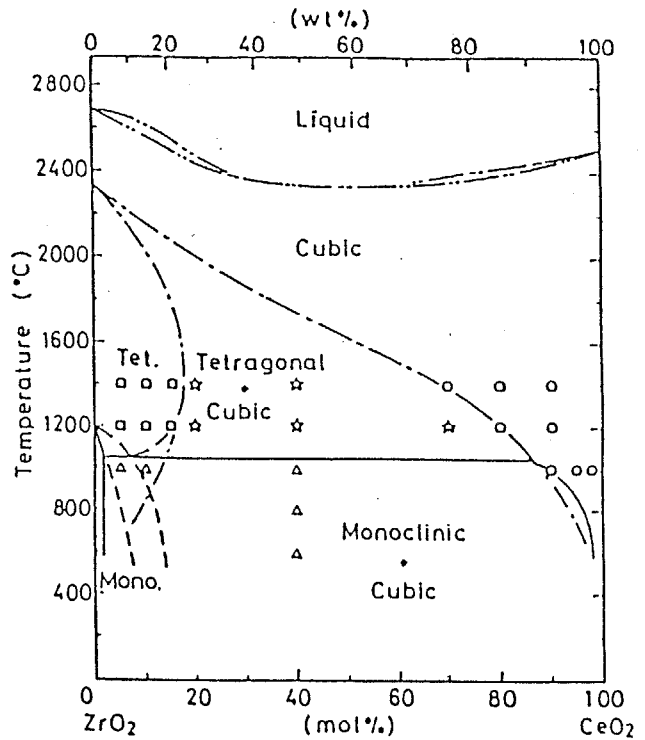


図 1 - 6 ZrO_2 - CeO_2 系状態図
(Tani et al)

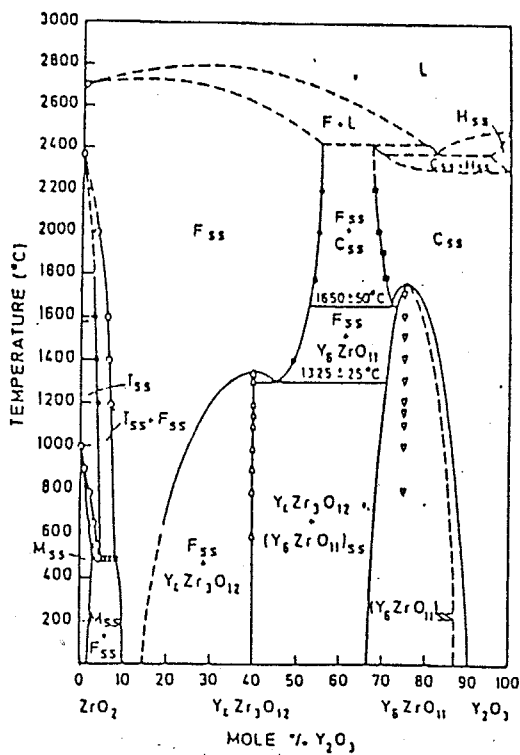


図 1 - 7 ZrO_2 - Y_2O_3 系状態図
(Pascual and Duran)

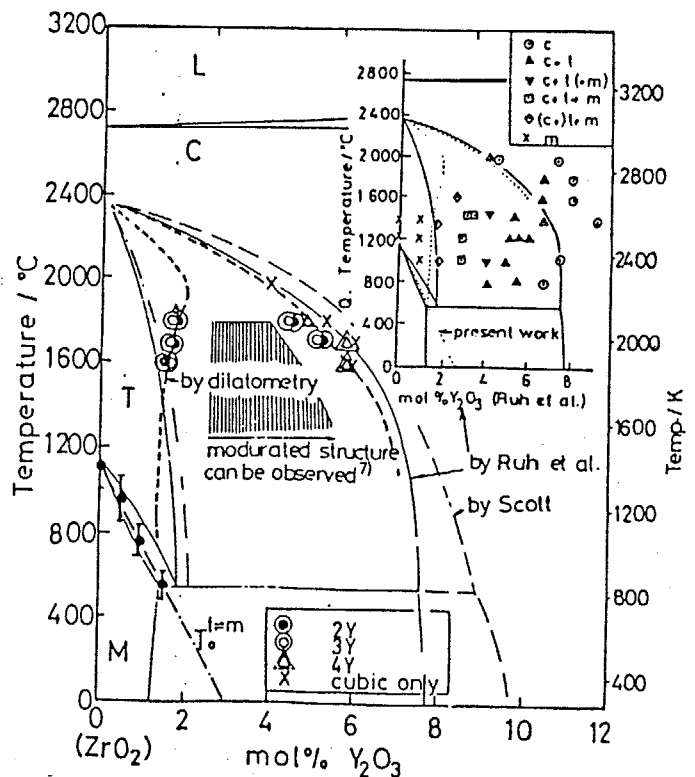


図 1 - 8 低 Y_2O_3 濃度における
 ZrO_2 - Y_2O_3 系状態図

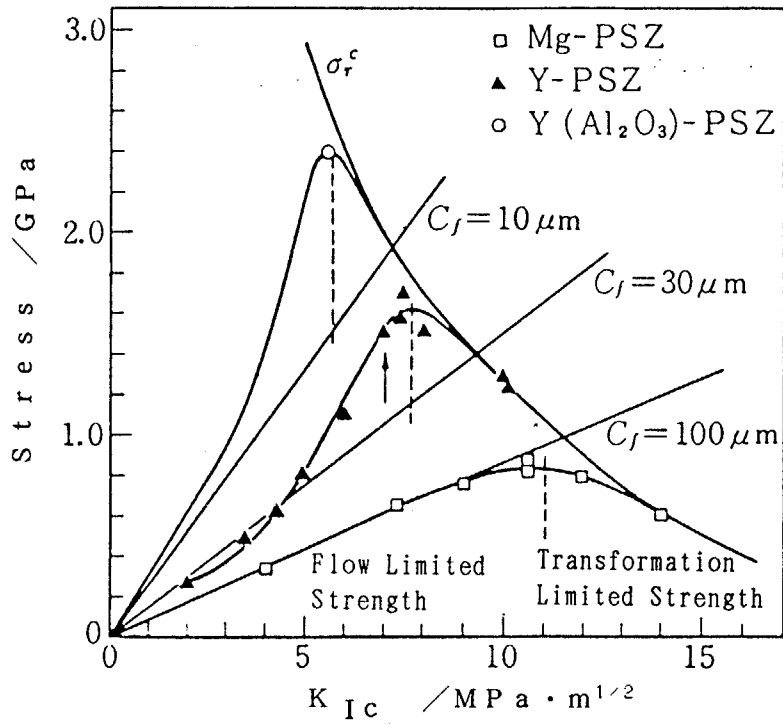


図1-9 種々のPSZにおける強度と靱性の実測値
 σ_c はPSZの変態開始に要する臨界応力
 原点からの直線は臨界傷の大きさ (C_f)
 に対する予想強度

(M. V. Swain, Acta Metall. 1985)

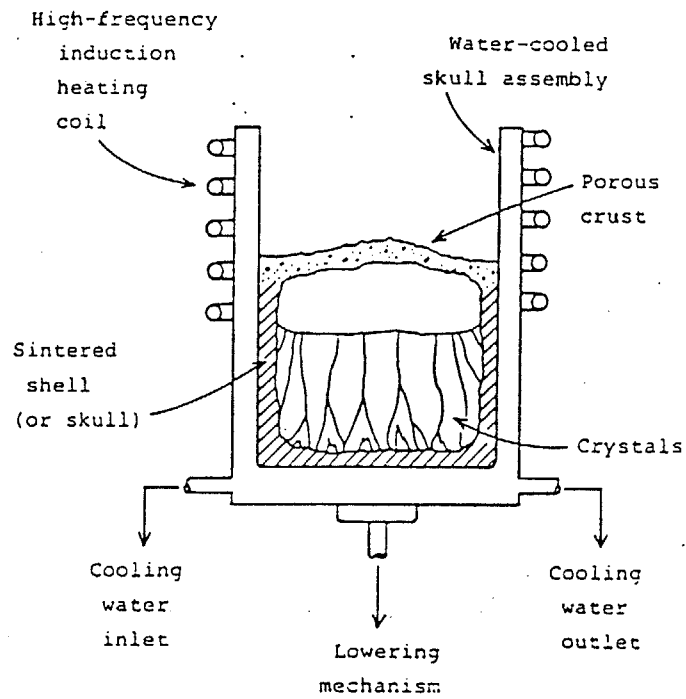


図 1-10 スカルメルト法

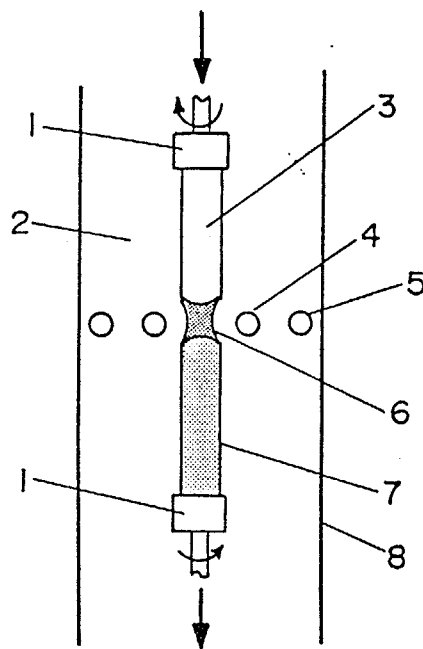


図 1-11 フローティングゾーン法

- (1 : チャック、2 : 種々の雰囲気
- 3 : 原料 (多結晶)、4 : サスセプター、5 : 熱源、6 : 熔融帯、7 :
- 結晶棒 (単結晶)、8 : 石英管)

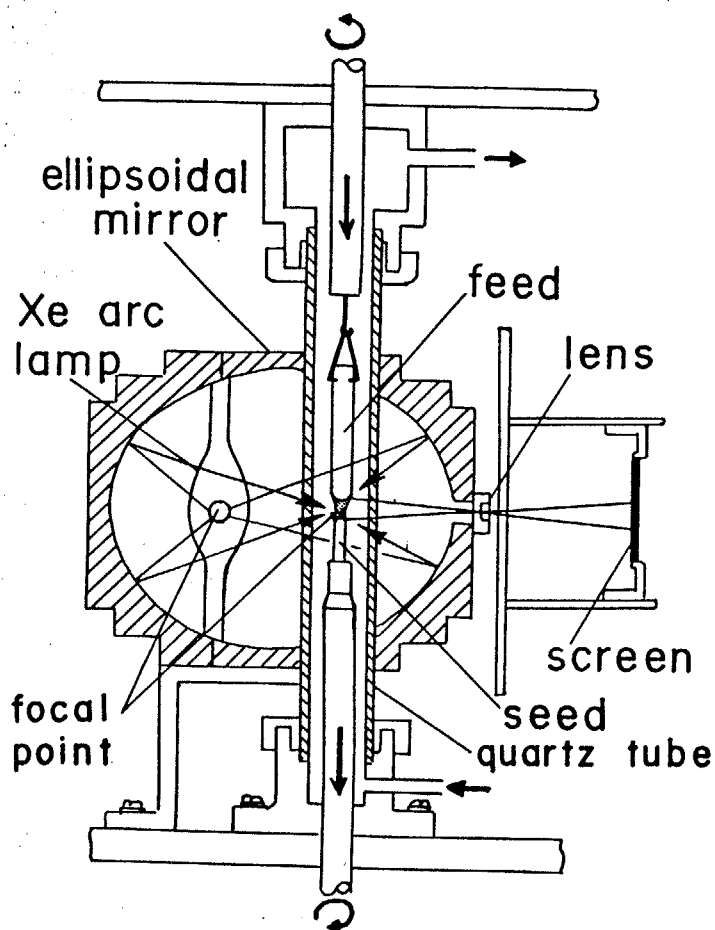


図 1 - 1 2 アークイメージ炉模式図

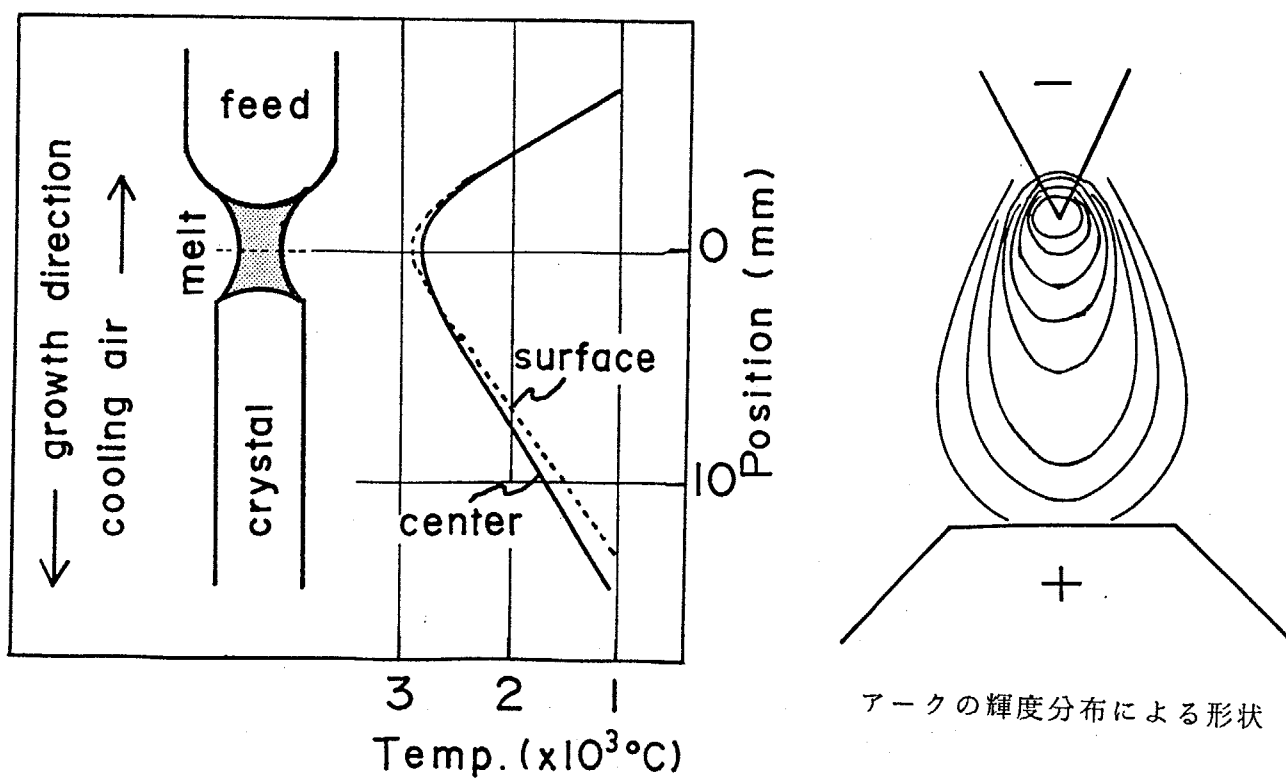


図 1 - 1 3 アーク形状とアークイメージ法によって
試料中に形成される温度分布模式図

参考文献

- 1) W.Nernst, German Patent 104872 (1897) Z. Elektrochem., **6**, 41 (1900)
- 2) K.Kiukkola, C.Wagner, Z. Elektrochem., **104**, 379 (1961)
- 3) R.C.Garvie, R.H.Hannink and R.T.Poscoe, Nature, **258**, 703 (1975)
- 4) V.I.Aleksandrov, V.V.Osikou, A.M.Pokrov and V.M.Tatarintsev, Russ.Chem.Rev., **47**, 213 (1978)
- 5) R.P.Ingel, R.W.Rice, D.Lewis, J.Am.Ceram.Soc., **65**, C-108-109 (1982)
- 6) K.Kitazawa, K.Nagashima, T.Mizutani, K.Fueki and T.Mukaibo, J.Cryst.Growth, **39**, 211 (1977)
- 7) Duwez and Odell, J.Am.Ceram.Soc., **33**, 274 (1950)
- 8) L.L.Fehrenbacher and L.A.Jacobson, J.Am.Ceram.Soc., **48**, 157 (1965)
- 9) J.D.McCullough and K.N.Trueblood, "Crystal Structure of Baddeleyite(mono ZrO_2)" Acta Cryst., **12**, 507 (1959)
- 10) D.K.Smith and H.W.Newkirk, Acta Cryst., **18**, 983 (1965)
- 11) G.Teufer, Acta Cryst., **15**, 1187 (1962)
- 12) D.K.Smith and C.F.Cline, "Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature", J.Am.Ceram.Soc., **45**, 249 (1962)
- 13) Katz, J.Am.Ceram.Soc., **54**, 531 (1971)
- 14) A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc., **70**, 689-98 (1987)
- 15) A.G.Evans and A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc., **63**, 241 (1980)
- 16) R.A.Miller, J.L.Smialek, R.G.Garlick, Advances in Ceramics vol.3, Science and Technology of Zirconia, pp241, A.H.Heuer, L.W.Hobbs Ed, The Am.Ceram.Soc., OHIO (1981)
- 17) T.Sakuma, Y.Yoshizawa, H.Suto, J.Mater.Sci., **20**, 2399 (1985)
- 18) G.Teufer, Acta Crystallogr., **15**, 1187 (1962)
- 19) F.W.Vahladiak, L.B.Robinson, C.T.Lynch, Science, **142**, 1059-60 (1963)
- 20) L.C.Ming, M.H.Manghani, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **22**, 81-84 (1984)
- 21) 壽山竜之、久米昭一、「ジルコニアセラミックス 5」, 宗宮重行編、内田老鶴圃、pp 65-73 (1985)
- 22) 長谷川英雄、日本金属学会誌、**50**, 1109-15 (1986)

- 23) O. Ruff and E. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **180**, 19 (1929)
- 24) G. M. Wolton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 418 (1963)
- 25) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read, *Trans. AIME* **197**, 1503 (1953)
- 26) E. C. Bain, *Trans. AIME* **70**, 25 (1924)
- 27) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie, *Acta Metall.*, **2**, 129 (1954)
- 29) J. K. Mackenzie and J. S. Bowles, *Acta Metall.*, **2**, 138 (1954)
- 30) G. K. Bansal and A. H. Heuer, *Acta Metall.*, **20**, 1281 (1972)
- 31) J. E. Bailey, *Proc. Roy. Soc. A*, **279**, 395 (1964)
- 32) G. M. Wolten, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 418 (1963)
- 33) P. Aldebert and J. P. Traverse, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 34 (1985)
- 34) L. L. Fehrenbacher and L. A. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 157 (1965)
- 35) G. M. Wolten, *Acta Cryst.*, **17**, 763 (1964)
- 36) J. E. Bailey, *Proc. R. Soc.*, **A279**, 395 (1964)
- 37) S. Udagawa et al., *J. Mater. Sci. Soc. Japan*, **11**, 245 (1974)
- 38) G. V. Tendeloo and G. Thomas, *Acta Metall.*, **31**, 1611 (1983)
- 39) 池田 修士論文 東京工業大学 (1986)
- 40) D. Viechnicki and V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 292 (1965)
- 41) E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 506 (1983)
- 42) C. Pascual and P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 33 (1983)
- 43) 吉川、須藤、日本金属学会誌 **56**, 108 (1986)
- 44) T. K. Gupta et al., *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464 (1978)
- 45) 小林、正木 窯業協会56年年会講演予稿集 2 (1981)
- 46) N. Clussen et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 559 (1979)
- 47) A. G. Evans, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 241 (1980)
- 48) D. L. Porter, A. G. Evans, A. H. Heuer, *Acta Metall.*, **27**, 1649 (1981)
- 49) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234 (1982)
- 50) 小林、正木、セラミックス、**17**, 427 (1982)
- 51) M. V. Swain, *Acta Metall.*, **33**, 2083-2088 (1985)
- 52) A. V. Virkar, R. L. K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** C224-C226 (1986)
- 53) B. S. Li, J. S. Chering, K. J. Bowman, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C362-C364 (1988)

- 54) Y. Kitano, Y. Mori and A. Ishitani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C382 (1988)
- 55) 北沢、立木、*固体物理*, **14**, 633 (1979)
- 56) 水谷、池田 *材料フォーラム* **2**, 13 (1985)
- 57) P. H. Keck and M. J. E. Golay, *Phys. Rev.*, **89**, 1297 (1953)
- 58) 武居、*応用物理* **47**, 1166 (1978)
- 59) K. Eickhoff and K. Gurs, *J. Cryst. Growth*, **6**, 21 (1969)
- 60) R. P. Poplawsky, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1616 (1962)
- 61) H. M. O' Bryan and P. B. O' Conner, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45**, 578 (1966)
- 62) 水谷 *セラミックス* **8**, 593 (1973)
- 63) R. N. Storey and R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth*, **6**, 261 (1970)
- 64) S. Kimura and I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **41**, 192 (1977)
- 65) S. Hosoya and H. Takei, *J. Cryst. Growth*, **57**, 343 (1982)
- 66) Z. K. Kun, W. E. Kramer and G. W. Roland, *J. Cryst. Growth*, **58**, 122 (1982)
- 67) 金子、森本、国府田、*応用物理* **50**, 289 (1981)
- 68) I. Shindo, et al, *Mater. Res. Bull.* **11**, **6**, 637 (1976)
- 69) 山川、修士論文、東京工業大学、(1984)
- 70) 小林、*応用物理* **51**, 1206 (1982)
- 71) 横谷 修士論文、東京工業大学、(1981)
- 72) 山川、卒業論文、東京工業大学、(1982)

第2章 部分安定化ジルコニア結晶の育成と組織観察

2-1 はじめに

焼結体中では個々の結晶粒がもっている結晶学的な異方性が平均化され、焼結体全体としては等方的な性質を示す。部分安定化ジルコニア中に析出する正方晶や単斜晶の結晶構造には異方性があり、これらが形成する組織と結晶方位に何らかの関係が存在していると考えられる。また、結晶学的には立方晶においても特定の面や方向にすべり系や双晶面が存在するなどの異方性がみられ、組織を解釈する上で結晶方位は重要な因子となっている。そのために方位がはっきり分かった結晶を用いると、焼結体を用いるよりも組織の解釈が容易になると考えられる。本研究ではまずアークイメージフローティングゾーン (FZ) 法により結晶を比較的容易に再現性よく育成する方法を確立し、さらに育成の段階での方向制御を試みた。そして育成したジルコニア結晶に熱処理を加えたときに出現する析出相の観察を行い、熱処理の条件と析出相の関係を考察した。

2-2 アークイメージFZ法による結晶の育成

2-2-1 結晶の育成方法

実験手順を図2-1に示す。原料は市販の酸化ジルコニウム粉末 (添川理化学、純度99.9%) および酸化イットリウム粉末 (三菱化成工業、純度99.99%) で、これを所定のモル比になるように化学天秤で秤量し、磁製乳鉢を用い、メタノールを加えて1~2時間湿式混合を行った。イットリアの添加量は1.0~11.1 mol%の範囲で行なった。x mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ の混合粉末をy g調製する場合の ZrO_2 (分子量 123.22g/mol) と Y_2O_3 (分子量 225.81 g/mol) の量はそれぞれ次式を用いて計算した。

$$Y_2O_3 \text{量} = \frac{225.81 \times (x/100)}{123.22 \times (1 - x/100) + 225.81 \times (x/100)} \times y \quad (2-1)$$

$$\text{ZrO}_2\text{量} = y - \text{Y}_2\text{O}_3\text{量}$$

得られた混合粉末を直径10mm長さ200mmのゴム袋につめて $1\text{t}/\text{cm}^2$ で静水圧プレスを行い、直径約8mmφ長さ約120mmの丸棒状に成形した。これを磁製ポートに入れマッフル炉で 1000°C 、24時間焼成した。焼成中に生じた棒の曲がりなどを#150の紙やすりで修正しながら約6mmφのまっすぐな丸棒に仕上げた。棒の一端に直径1mmφの穴を開け、パイロマックス線を用いてアークイメージ炉（ニチデン機械（株）製 SC-5型、光源：キセノンショートアークランプ、ワコム製作所（株）製 KXL-5000、又は、ウシオ電気（株）製 UXL-5400DX）の上シャフトに取り付け回転時に偏心しないように回転の中心と焼結棒の中心をあわせた（図1-12）。最初は種結晶に焼結棒を用い、以降は先に育成したジルコニアの単結晶を用いた。種結晶は背面ラウエ法により結晶の育成方向を調べた後、回転の中心をあわせて下シャフトに固定した（図2-2（a））。なお種結晶と原料棒の組成は必ずしも同じではないが互いに組成の近いものを使用した。焼結棒と種結晶を固定した後石英管をとりつけ、管内に冷却用の空気を下から上に $500\sim 600\text{cm}^3/\text{min}$ で流した。キセノンランプ（5kW）を点灯し、電流を少しずつ増加（ $\sim 5\text{A}/\text{min}$ ）させ、焼成棒の先端が溶け初めてから更に10A程余分に流した状態（ $\sim 130\text{A}$ 、4.9kW）で、原料棒と種結晶を熔融帯を介して接合した後、全体をゆっくり下方へ移動させ、定常育成を行った。原料棒や育成結晶の太さ、ランプ位置のずれ、石英管の失透度などにより多少異なるが、標準的な育成状態は、焼結棒6mmφ、上シャフト送り速度30mm/hr、上シャフト回転速度30rpm、下シャフト送り速度（結晶育成速度）50mm/hr、下シャフト回転速度0rpmである。

2-2-2 X線回折による結晶方位の決定と相の同定

結晶方位の決定には背面ラウエ法を、また相の同定には粉末X線回折法を用いた。

育成した結晶の先端部を切断し、研磨後背面ラウエカメラにセットし育成方向の解析を行った。撮影条件はMo管球を用いて30kV、16mAでフィルターは用いず、約40分の撮影を行った。ラウエ写真の解析にはマイクロコンピューター用プログラムLAUE¹⁾を用い、結晶の育成方向及び写真上の斑点の指数付けを行

った。これをもとに [100] 育成結晶においては主軸の一つである [010] 方向の結晶の一部を研磨することにより印を付けた。なおここで用いた指数は、母相である立方晶を基準にし、以後、育成した結晶の方位が [h k l] である場合、これを [h k l] 結晶と呼ぶことにする。育成方向が [h₀ k₀ l₀] のとき、[h₁ k₁ l₁] 方向を決定するのにその育成方向に垂直な切断面においてその軸が存在する方向はラウエ写真から、その軸と育成方向との間の角は次式により求めた。

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\frac{h_0 h_1 + k_0 k_1 + l_0 l_1}{\sqrt{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2} \sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} \right) \quad (2-2)$$

方位を決定した結晶はダイヤモンドカッターにより適当な長さに切断し熱処理を行った。

相の同定と定量は粉末 X 線解析によって行った。As-grown 及び、熱処理を行った育成結晶をタングステンカーバイト製乳鉢で粉碎し分析試料にした。分析に用いたピークは立方晶 (c) の (400) と正方晶 (t) の (400) および (004) で、定量には次式²⁾を用いた。

$$\frac{M_c}{M_t} = 0.88 \times \frac{I_c(400)}{I_t(400) + I_t(004)} \quad (2-3)$$

ここで I はピークの強度、M はそれぞれの相のモル分率である。

結晶断面におけるイットリア濃度の定量は EDX 分析により行った。分析装置は STEM に取り付けてあり、試料の SEM 観察と同時に分析を行った。なお定量を行う際にバルク試料であったので ZAF 補正を行った。

2-3 育成方向の制御法

種結晶の方位と育成しようとする方位が一致していない場合には所望の方位の結晶を育成するには工夫が必要である。まず第一にかなりの高温に接するためある程度の大きさの方位の分かった結晶が必要となるが、本実験で育成できる結晶の大きさは直径 3~4mm φ で長さが 10cm 程度のものであるので任意の

方向を削り出すのに十分な大きさではない。そこで本実験で育成した結晶を用いて既知の方位を持った種結晶を得るために埋め込み法（図2-3）と傾斜法（図2-2（b））を考案した。埋め込み法とは既知の方位の単結晶小片を種結晶側に位置する焼結体に埋め込み、その一部を熔融し育成を開始するというものである。これに対して傾斜法とは種結晶を傾斜して固定し種結晶の方位と傾斜角だけずれた結晶を育成しようとする方法である。問題点として埋め込み法では熔融して種結晶がなくなったり、ずれたり、周囲の焼結体との反応による多結晶化が起こる一方、傾斜法では種結晶の固定状態の不安定性、変更角の制限などが挙げられる。

本実験では傾斜法の方が成功率が高いことや手間がかなり省けることから傾斜法を採用した。図2-2（b）は鉛直方向に所定の面または方向が出るように傾けて種結晶を固定した場合の模式図である。この方法による鉛直方向からの傾斜角 θ の最大値は 20° 程度である。これは

- (1) 種結晶や固定用ピロマックス線がまわりの石英管に接触しないこと
- (2) 結晶育成中に結晶がしっかり固定されて中心位置が保てること

等の制限による。

焼結棒と種結晶を固定した後石英管をかぶせ、通常の結晶と同様にして結晶育成を行なった。

育成した結晶の熱処理はケラマックス縦型管状炉（ LaCrO_3 発熱体）を用い、空气中 1700°C で3~200時間おこなった。試料をアルミナ製のつぼに直接、又は Al_2O_3 粉末を下に敷いたものでは試料と Al_2O_3 との反応がみられたので、Pt板を敷いて試料をのせた。試料を入れたるつぼを炉心管入口（ $\sim 600^\circ\text{C}$ ）に10分おいた後、炉の中心（ 1700°C ）にゆっくりと移動する。移動開始後20分で 1600°C 、更に10分で 1700°C に達する。冷却時は逆に試料を炉の中心から端に向けて移動し10分後の試料温度は 1600°C 、更に20分で 600°C に達し以後空气中で室温まで放冷した。

2-4 育成結晶の外見観察

育成結晶の一例を図2-4に示す。 $8.7\text{mol}\%$ 以上の結晶は無色透明であるがイットリアの添加量が少なくなるにつれて白濁し乳白色になる。 $2.0\text{mol}\%$ では透

明感も無く白色でそりがある脆い結晶になる。

部分安定化ジルコニア結晶 (5.3mol%以下) は表面に光沢があり、しかも乳白色で半透明である。この領域の結晶では結晶の側面に育成方向に対して垂直にはほぼ等間隔の細かい筋がよくみられる。多くの場合回転を止めて育成したので波状模様がみられるが、育成結晶を回転させながら育成した場合にはほぼ平坦な模様であった。図2-5は一段レプリカ法により結晶を回転し表面の模様を樹脂に転写した例である。この筋は周期的になっており、その間隔は約0.03mmで原料棒が1回転する間に新たに成長する結晶の長さに対応していることが分かった。この波状模様は育成時の固液界面の形状を表わしている。この原因として鏡面での反射の乱れ、石英管の曇り、アーク放電電極の形状のゆがみなどによる焦点内の温度の不均一が考えられる。理想的には温度分布を均一にして固液界面が平坦になるように調整した方がよいが、装置的に困難であった。固液界面を平坦にする別の方法としては育成結晶を回転させながら育成すれば良いが、本装置では回転させると溶融帯が焦点からはずれることなどが起こった。

図2-6に4.2mol%の $[100]$ 結晶の断面の背面ラウエ像を、又、図2-7に各イットリア濃度の結晶の粉末X線回折図形を示す。なお、粉碎によって応力誘起変態が生じ、単斜晶が実際に結晶中に存在する量よりも多くなっている可能性がある。また図2-8には4.2mol%の相同定に用いた (400) ピーク近くの角度域の図形を示す。4.2mol%の試料では粉末X線回折図形から立方晶と正方晶の2相が共存している。透過型電子顕微鏡観察では母相と析出相からなる複雑な組織が見られるが図2-6の背面ラウエ写真をみると結晶全体では蛍石型の構造が示す対称性を持っていることが分かる。このことは母相と析出相との方位関係が非常に似ていることを示唆し、大まかな解析においては単結晶として取り扱ってもよいことが分かる。

傾斜法により育成した種結晶と育成結晶の関係を表2-1に、また結晶の外形を図2-9に示す。図2-9(a)は種結晶を用いずに焼結体から育成した結晶で、育成方向が $[310]$ であった。図2-9(b)および(c)は傾斜法により最終的に $[111]$ 方向の結晶の育成を目的として行った例である。まず(b)場合は二度の育成を行っている。一度目は種結晶を用いずに育成し $[210]$ 方向に育成した結晶を得た。この結晶の一部を種結晶として 19° 傾斜させて固定し、二度目の育成を行い $[311]$ 方向の育成を行った。種結晶との接合部と育成終了時付近の結晶方位は一致していた。これにより傾斜法が有効なことが分かる。さらに図2-9(c)では(b)で得られた結晶を種結

晶として用い、 10° の傾斜により $[211]$ 方向の結晶を育成した様子を示している。以降同様にして $[211]$ 結晶を種結晶として用いて 16° の傾斜により最終的に $[111]$ 結晶を得た。図 2-9 (d) はイットリア濃度の異なる種結晶からの育成状態を示した例である。ジルコニアの場合種結晶と育成しようとする結晶のイットリア濃度の差が 2mol% 程度ならば育成が可能であった。しかし差がそれよりも大きくなると接合部を中心にクラックが生じた。これはイットリア添加量の差に対応する格子定数の差が原因で歪が接合部に集中した結果だと考えられる。よって実際の結晶育成においてはこれらの歪の影響を少なくするために種結晶と育成結晶のイットリア濃度差を 0.5mol% 以下として育成を行った。

4.2mol% as-grown の結晶の育成方向に垂直な断面についての EDX 分析結果を図 2-10 に示す。これによると 4.2mol% の組成に対して、測定した組成は 3.6~3.9mol% を中心に分布している。単純平均は 3.74mol% となり、添加量よりも低めの値となった。又、グラフの右側では左側よりも 0.2mol% 低くわずかではあるが濃度分布が生じているものと考えられる。これは結晶育成時にシャフトの回転を止めて育成を行っているため、ランプの焦点からのずれによって温度分布に偏りができ、そのために生じたものであると考えられる。又、外周のすぐ内側では低くその近傍では少し高くなる傾向がある。これは育成中にそこだけが冷却用空気が当たって先に冷却固化するためであると考えられる。 Y_2O_3 の代わりに MgO を添加して部分安定化した Mg-PSZ も育成してみたがこの場合溶解帯生成時に MgO の蒸発が観察され、育成結晶中の MgO 量が大幅に減少していることが分かった³⁾。この様な結晶を育成する場合には圧力を高めるなど雰囲気調整が必要となる。

2-5 正方晶析出相の組織観察

2-5-1 観察試料の作製

熱処理を終えた試料はダイヤモンドカッターで、背面ラウエ法によって決定した方位に従って約 2mm の厚さに切りだした。これをレーキサイトセメントで 2cm × 2cm の大きさのガラス片に付け、#600 の研磨盤を用いて約 0.2mm の厚さまで粗けずりする。更に #600 および #3000 の研磨盤を用いて手研磨で最終的に

約 $20\mu\text{m}$ の厚さまで薄くした。手研磨を終えた試料は、適当な大きさに切断し $0.8\sim 1.2\text{mm}$ の銅製の単孔メッシュ2枚で挟み、マニユキアで固定した。これをイオンシニング装置（エドワーズ社製 IBT-200）に取り付け、Gun Voltage $6\sim 7\text{kV}$, Gun Current $0.6\sim 0.8\text{mA}$, Specimen Current $30\sim 40\text{mA}$ 、試料の傾斜角 30° で開始し、アルゴンイオンのビームで中央に穴が開き始めたころから傾斜角を 15° にし更に30分～1時間削った。なお試料のイオンシニング面は倍率80倍の実体顕微鏡で確かめながらシニングした。所要時間は最初の厚さ、試料の組成等により異なるが10～20時間である。 ZrO_2 は電子線によりチャージアップするのでメッシュの片面にカーボンを蒸着しチャージアップを防いだ。

イオンシニング装置により薄片化した試料について微小領域のTEM観察とEDX分析を行った。使用した装置は、加速電圧 25kV の走査型電子顕微鏡（JEOL製、JSM-T200）によるSEM観察、加速電圧 200kV の透過型電子顕微鏡（JEOL製、JEM-200CX）と二次電子、及び透過電子による走査像観察装置（JEOL製、EM-AS1D3D2）とEDX分析装置（PHILIPS製、PV9100/60）でEDX分析装置は、X線の検出器、スペクトルを表示するカラーディスプレイ、スペクトルの解析、保存を行うコンピューターから構成される。

EDX分析では測定に先立ち、X線スペクトルのピーク位置の正しい調整が必要である。この調整には、銅とアルミの箔を張り合わせた板を標準試料として用いた。この板を単孔メッシュで挟み、イオンシニングした。CuのK線（ 8.040keV ）とAlのK線（ 1.486keV ）を検出し、それらがそれぞれのエネルギー値の位置のピークとして検出されるようにソフトウェアでピーク位置の補正処理を行うか又は、検出器のプリアンプにより調整した。

EDXによる Y_2O_3 濃度の分析は以下の方法によった。先ずTEMにより析出相を探す。次に電子線のスポットを母相－析出相－母相と大きく移動したり、又は析出相の内側だけで移動して各点におけるX線スペクトルを収集して Y_2O_3 の濃度を求めた。 Y_2O_3 濃度の測定にはZr-K α 線とY-K α 線を用い、各測定点で200秒間計測を行った。この時電子線のスポットの照射位置は析出相と母相の界面より十分離れた位置を選んだ。また電子線の照射後にTEM観察により試料表面に残されたコンタミネーションの跡から分析点の位置を確認した。

2-5-2 イットリア濃度と析出相の形態の関係

図2-11(a)は1700°C、24時間熱処理した1.0mol%Y-P-S-Zの典型的な明視野像である。縞の間隔が異なる縞模様が視野全体に見られる。縞のコントラストは試料を傾斜させると容易に反転することからこれが回折コントラストによる明暗である事がわかる。各縞の間では結晶の方位が僅かにずれただけで一層おきに方位が揃っており、双晶を形成していることが分かる。この試料から得られる回折像は単斜晶の格子定数を用いて矛盾なく指数付けすることが出来た。粉末X線回折結果も単斜晶の単相である。これらの双晶はBischoff⁴⁾からも指摘するとおり正方晶から単斜晶の転移の際に生ずる体積膨張を効果的に緩和しようとして出来たものであり、それでも吸収しきれなかった歪みは結晶がそることによって吸収されたと考えられる。

図2-11(b)は2.0mol%の結晶で1.0mol%と同じような双晶組織もみられたが、クラックが多く、そのまわりには多くの黒い干渉縞が観察された。この縞模様は応力によって生じた干渉縞である。又、その回折像も1.0mol%と同様に単斜晶としての指数付けが出来ることが、粉末X線回折によれば正方晶のピークも見られるので一部転移せずに正方晶のまま残ったものがあると考えられる。

図2-11(c)は3.1mol%で観察される一例でここでもやはり縞模様が見られるが、(a)や(b)と比べると少し様子が異なる。すなわち縞として観察される帯状のものが組織全体に走っているのではなく、その両端が適当な所で終わっている。しかも何本かの帯が寄り集まって析出相を形成しているように見える組織が観察されることがある。この双晶からの回折像は正方晶として指数付けすると非常に良く一致する。しかし別の場所では帯の一辺の長さが4 μ mにわたる非常に大きい双晶が見られ、(b)等と同様な組織も見られる。XRDによる定性分析ではY₂O₃が3.6mol%の組成でも単斜晶が存在していることからその大きな双晶の部分は単斜晶によって作られた組織ではないかと考えられる。又、立方晶の電子線回折斑点は正方晶のそれにほぼ一致しているので、立方晶の存在が分かりにくい。しかし縞のない母相と析出相と考えられる縞の部分と同時に制限視野絞りにとりこみ、回折像を得ると高次の回折点に分裂が見られ、分裂の一方の斑点を正方晶として、他方を立方晶として指数をつけることが出来ることから立方晶も存在していると考えられる。

図2-11(d)は4.2mol%の明視野像である。このイットリア濃度では部分安定化ジルコニアである。細かい粒々のようにしか見えないような母相の中

に内部に細かい明暗の縞が存在するレンズ状又は長円形の析出相や内部に縞が無く細長い析出相など、様々な形態の析出相が観察された。これらの析出相についての詳しい解析は第3章で述べる。

図2-11(e)は4.7mol%の試料の明視野像である。これもやはり部分安定化ジルコニア領域で組織は4.2mol%のものとはほぼ同一なものが観察される。ただし、4.2mol%のものに比べて母相の部分の割合が増加し、立方晶が増えていることが分かる。これは状態図(図1-8)の1700°Cにおける $Y_2O_3-ZrO_2$ 組成や正方晶と立方晶の存在比から考えられる結果に対応し、母相が立方晶であることの例証であると考えられる。

図2-11(f)は5.3mol%の結晶の組織である。4.2mol%や4.7mol%と異なって析出相と母相の区別がはっきりしない組織で、非常に細かい組織が一面に存在している。しかし非常に希ではあるが試料中に析出相が確認できることもある。又、組織を詳しく観察すると互いに直交した2方向に並んだ模様が見られ、それぞれの模様の大さは長さが0.2~0.6 μm 、幅が0.05~0.1 μm 程度である。

図2-11(g)は6.4mol%の結晶の組織である。ここでは組織と認められるようなものは見られず、非常に細かい点が試料内部に分散している。この組織と状態図からはほぼ立方晶単相になっていると考えられる。

図2-11(h)は11.1mol%の結晶の組織である。この組成は状態図から、完全に安定化ジルコニアの領域であり析出相は見られない。エッジ付近にみられる黒い縞は試料の端が湾曲しているために生じた等傾角干渉図形である。

図2-12は1700°C、24時間熱処理した試料のイットリアの添加量の違いによる組織の違いを示したエッチングSEM像である。SEMでは突起している部分は明るく、へこんだ部分は暗く見えるのが普通である。立方晶と正方晶では組成が異なるので母相がエッチングされやすく⁵⁾、明るく見えている析出相部分は暗く見えている母相の部分よりも凸になっている。

図2-12(a)、(b)の1.0~2.0mol%の試料では正方晶から単斜晶への転移に伴う体積膨張が原因と考えられるマイクロクラックがかなり観察された。イットリア添加量が多くなると((c)~(h))TEMで観察されたのと同様に、母相と析出相の区別ができるようになり母相の割合が増加した。

7.0mol%以上になると図2-12(i)や(j)のように析出相が見られなくなり立方晶の単相になっていると考えられる。図2-12の各写真から点計数法により求めた析出相の体積分率を図2-13に示す。ここでは各組成一画面な

いし二画面（一画面約 $100\mu\text{m}^2$ ）の写真で、任意に選んだ500点のうち析出相内に存在する点の数を P_i とし、 $P_i/500$ を体積分率とした。統計的な誤差は総数500点の場合約5%以内であるが、試料傾斜 30° でSEM観察を行ったので析出相が立体的に見え実際よりも多めの分率となっている可能性がある。

2-5-3 熱処理条件と析出相の形態の関係

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系固溶体中におけるZr、Yの拡散係数は 1700°C においては $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ である。拡散距離 L は拡散係数 D と時間 t を用いて

$$L = \sqrt{Dt} \quad (\text{cm}) \quad (2-9)$$

と表せる。 1700°C で24時間熱処理を行った場合約 $30\sim 3\mu\text{m}$ 、200時間で $90\sim 9\mu\text{m}$ の原子移動がある。図2-14にSEM観察から得られた各組成のas-grownと24時間熱処理した試料中の析出相の長手方向の長さの平均値を測定した結果を示す。熱処理による主な組織変化は析出粒子の成長であり、4.2mol%の試料が著しかった。また、3.1mol%以下の試料ではas-grownの状態ですでに析出相が存在し、大きな変化はみられなかった。次に4.2mol%試料を 1700°C で（a）as-grown（0時間）（b）3時間（c）24時間（d）50時間（e）100時間（f）200時間と熱処理時間を変えた時の析出相の成長を図2-15に示した。育成方向に垂直な（100）面の観察結果である。（a）のas-grownの試料では析出相として分離できるものは見あたらないが、非常に細かい直交する模様があることが分かる。これは高温における立方晶がかなりの急速冷却のため（ $\sim 2^\circ\text{C}/\text{s}$ ）、正方晶析出相を形成せずに室温まで冷却されたためと考えられる。3時間の熱処理ではas-grownで見られた組織がそのまま大きくなっている。24時間以上熱処理を行った試料では、母相と析出相の分離がはっきりし母相中に長円状もしくはレンズ状の形をなし、その内部にはほぼ等間隔の縞（ $60\sim 80\text{nm}/\text{本}$ ）をもつ析出相が現れた。この段階ではオストワルド成長をしているものと考えられる。

さらに熱処理時間が長くなると析出相は大きくなり、析出相の外形はレンズ状から変化する。しかし内部に見られる縞の幅はほぼ一定であった。このことから熱処理は析出相内部に見られる縞の幅を変えずに成長を促進すると思われる。同様にしてSEMで熱処理時間に対する析出相の成長を観察すると（図2-16）、TEMで観察されたのと同様に、析出相が大きくなるこ

とが観察された。また析出相の各々伸長方向がそろって来ることも観察された。

図2-15の写真を用いて母相と析出相の占める割合を点計数法で調べてみると(図2-17)、24時間から200時間までの熱処理ではほとんど変化せず正方晶析出相の割合が約60%と一定である。また同一試料の粉末X線回折からは正方晶が約70%と計算された。他の組成のものについても同様な解析を行ったところ、析出相の現れる3.5~5.0mol%についてはこの4.2mol%と同様に熱処理時間によって析出相の成長がみられるが析出相の占める割合は変化しなかった。それ以外の組成では熱処理による組織の変化自体が見られなかった。一方、熱処理温度を低くすると、析出相と母相の区別がつかなくなる。図2-18は図2-15(e)と同じく4.2mol%の試料を1500°C、100時間の熱処理を行ったものである。ここでは母相に見られていた細かい模様がそのまま少し大きくなったような組織が全域に見られ、図2-15(b)と似た組織となる。これは熱処理の温度低下によってイットリアの拡散速度が低下し、転移や析出に時間がかかっているためと考えられる。

2-6 析出相内外におけるイットリア濃度の変化

図2-19(a)は4.2mol%、1700°C、200時間アニールを行った試料について析出相内部におけるイットリア濃度を析出相の伸長方向に沿ってEDX分析によって調べた結果である。この場合析出相内のイットリアの濃度の変動は小さく誤差範囲内で一致し1.9mol%である。図2-20に測定例を示す。黒い斑点は測定時についたコンタミネーションスポットである。図2-19(b)は析出相と母相の界面を横切るように測定をした時の結果で析出相内部と母相のイットリア濃度はそれぞれ1.9、及び4.7mol%であり、相の境界を境にして差が見られた。イットリア濃度は析出相内部ではほぼ一定で縞状の内部構造とは無関係と思われる。又、同様な析出相が見られる他の組成においてもほぼ同じような値が得られ、析出相と母相のイットリアの分配は原料粉を混合した時の組成にかかわらず一定であると考えられる。又、これらの組成は状態図とは多少のずれはあるが、1700°Cにおける2相共存領域の正方晶と立方晶の濃度であることがわかる。また今までに述べてきたイットリア濃度の変化と組織の対応などと併せて考えてみると析出相と母相はそれぞれ正方晶と立方晶であると考えられる。Scott⁶⁾によって報告された1700°Cにおけるイットリアの分配は正方晶で

1.0、立方晶で6.3mol%で、本実験での実測値はこの値に近いが正方晶ではこれより大きく立方晶では小さな値になっている。同様な傾向はRuhら⁷⁾によっても報告されている。なお吉川ら⁸⁾は新たな状態図を提案しているが上記の結果はその状態図にさらに良く一致する。図2-21は同一結晶中の多くの析出相および母相に対してEDX測定をして得られたイットリア濃度のヒストグラムである。析出相として測定した部分のイットリア濃度は平均値2.0mol%を中心に1~4mol%の間でやや広いひろがりを持つのに対し、母相部分の濃度分布はせまい。

2-8 まとめ

アーカイメージFZ法によりYSZ結晶を育成した。また、育成した結晶を種結晶として用い、種結晶の傾斜法により育成方向の制御を行った。育成結晶は熱処理して析出相を成長させてその組織観察を行った。イットリア添加量、熱処理温度、時間により析出相の形態、存在割合、大きさなどが変化した。1700℃では24時間より長時間の熱処理では析出相の量の変化は認められなかった。析出相内部と外部(母相)ではイットリア濃度に差がみられ、4.2mol%の試料では析出相内部で1.9mol%外部で4.7mol%であった。

表 2 - 1 Y S Z 結晶育成における方向制御

種結晶の組成と方位 (mol%Y ₂ O ₃)	種結晶の傾斜角 (deg)	原料棒の組成 (mol%Y ₂ O ₃)	結晶の育成方向
4.2Y[100]	0	3.1Y	[100]
4.2Y[100]	0	4.2Y	[100]
4.0Y[100]	0	5.5Y	[100]
4.7Y[100]	0	6.4Y	[100]
7.5Y[100]	0	8.7Y	[100]
4.2Y[210]	13	4.2Y	[410]
4.2Y[410]	14	4.2Y	[100]
4.2Y[210]	19	4.2Y	[311]
4.2Y[311]	10	4.2Y	[211]
4.2Y[211]	16	4.2Y	[111]

* " 4.2Y[100] " は4.2mol%Y₂O₃-ZrO₂ の組成で育成方向が[100]の結晶を表す

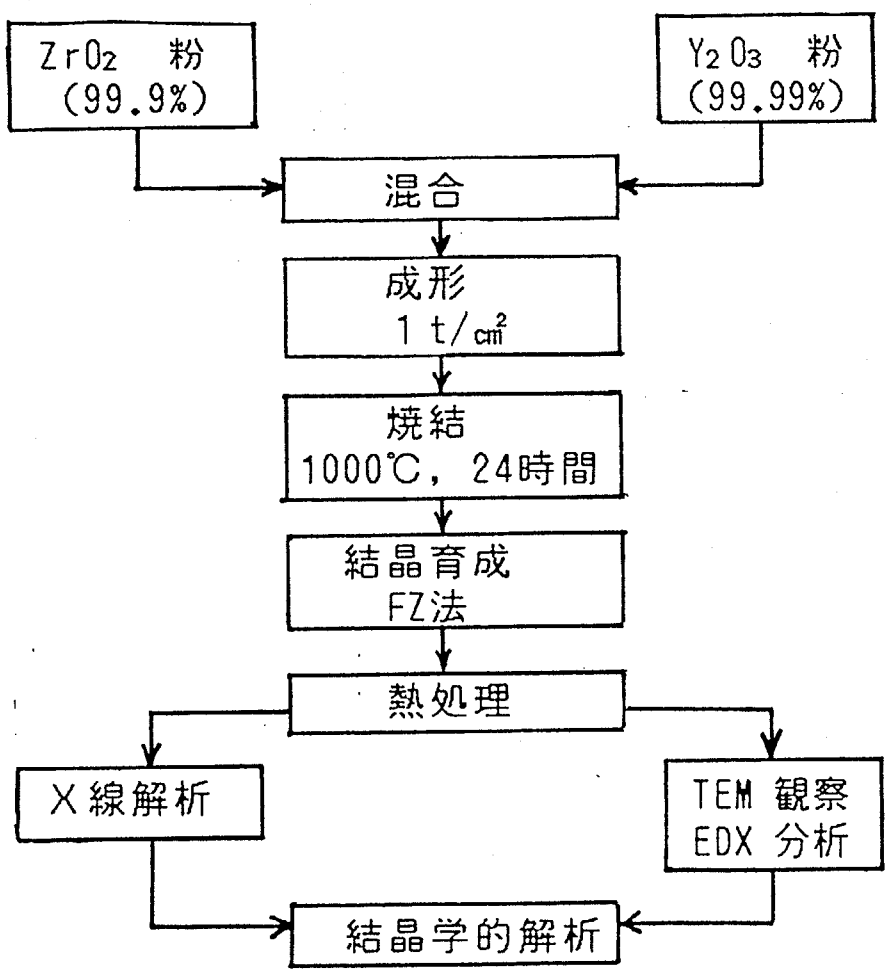


図 2 - 1 結晶育成

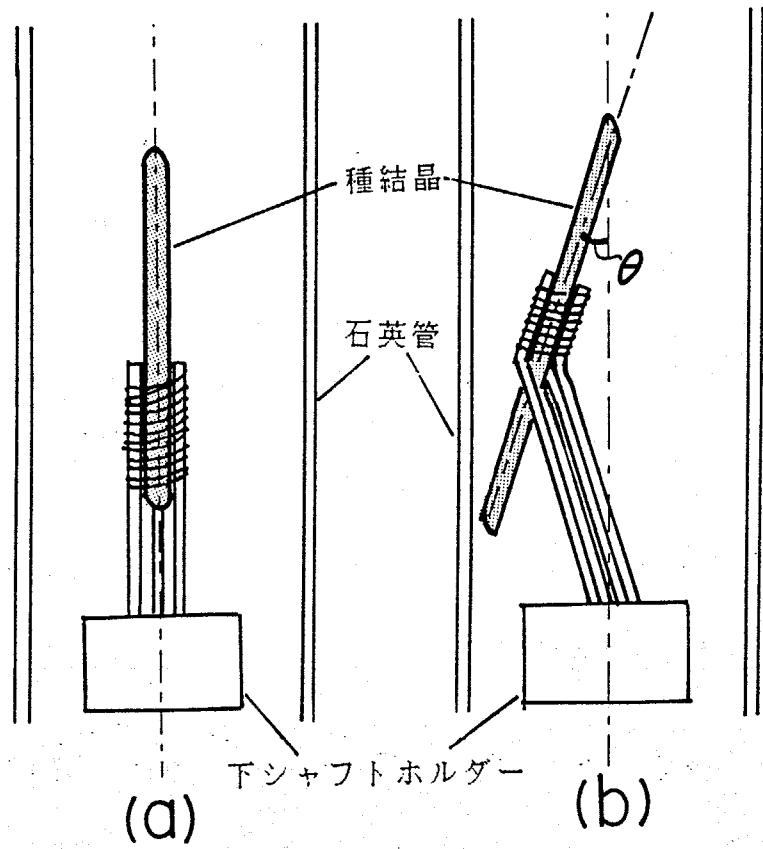


図 2 - 2 種結晶の固定方法

- (a) 焼結体棒または種結晶と育成しようとする結晶の方位が一致するとき、
- (b) 一致しないとき

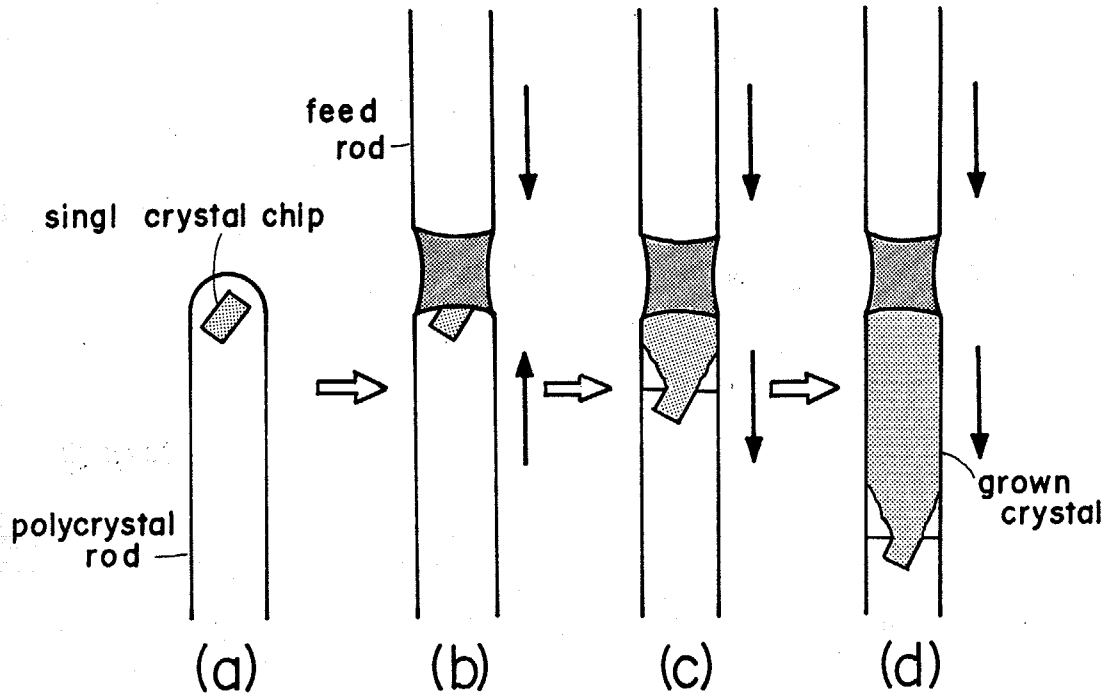


図 2 - 3 埋め込み法による結晶育成方向制御

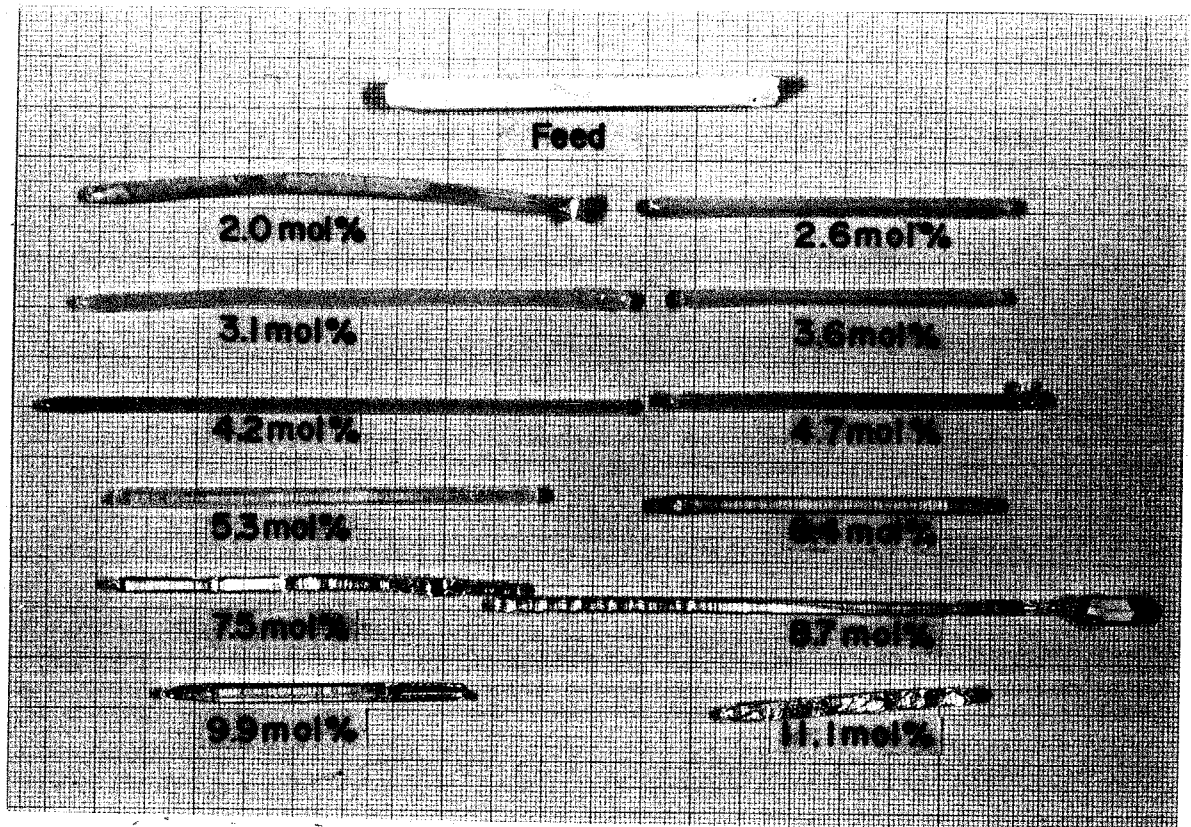
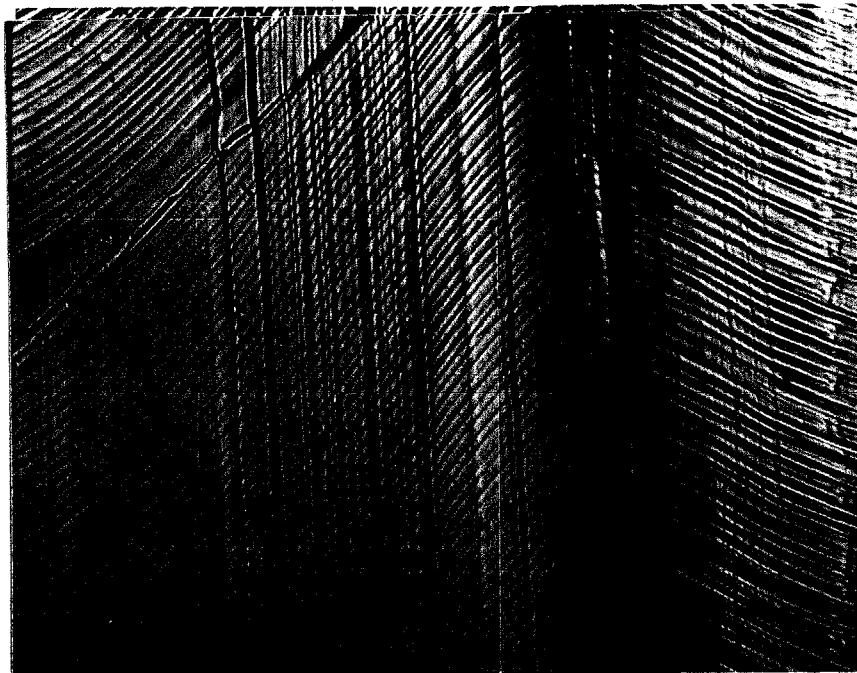


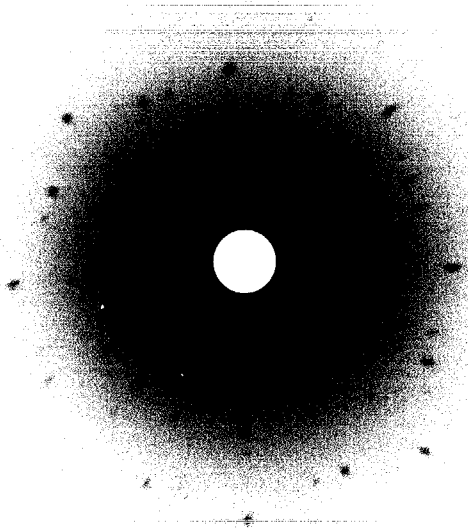
図 2 - 4 育成結晶一覽



0.5 mm

図 2 - 5 結晶表面の模様 (一段レプリカ法)

(a)



(b)

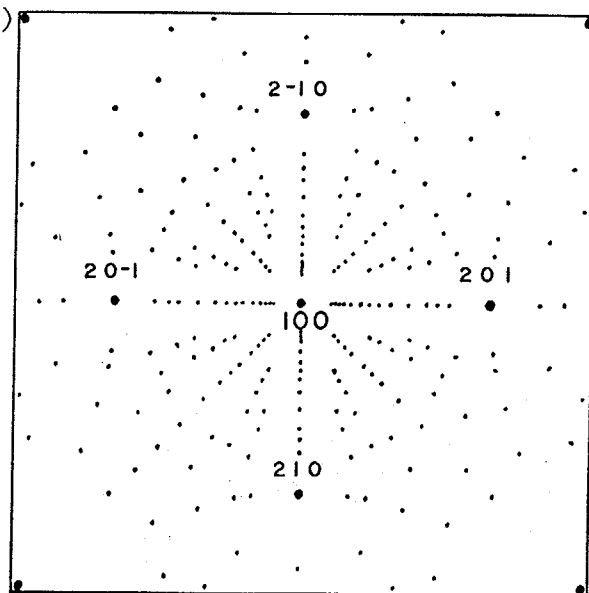


図 2 - 6 背面ラウエ像

(a) $[100]$ 結晶の育成方向に垂直な断面

(b) 計算により得られた (100) 面对応パターン

ZrO₂

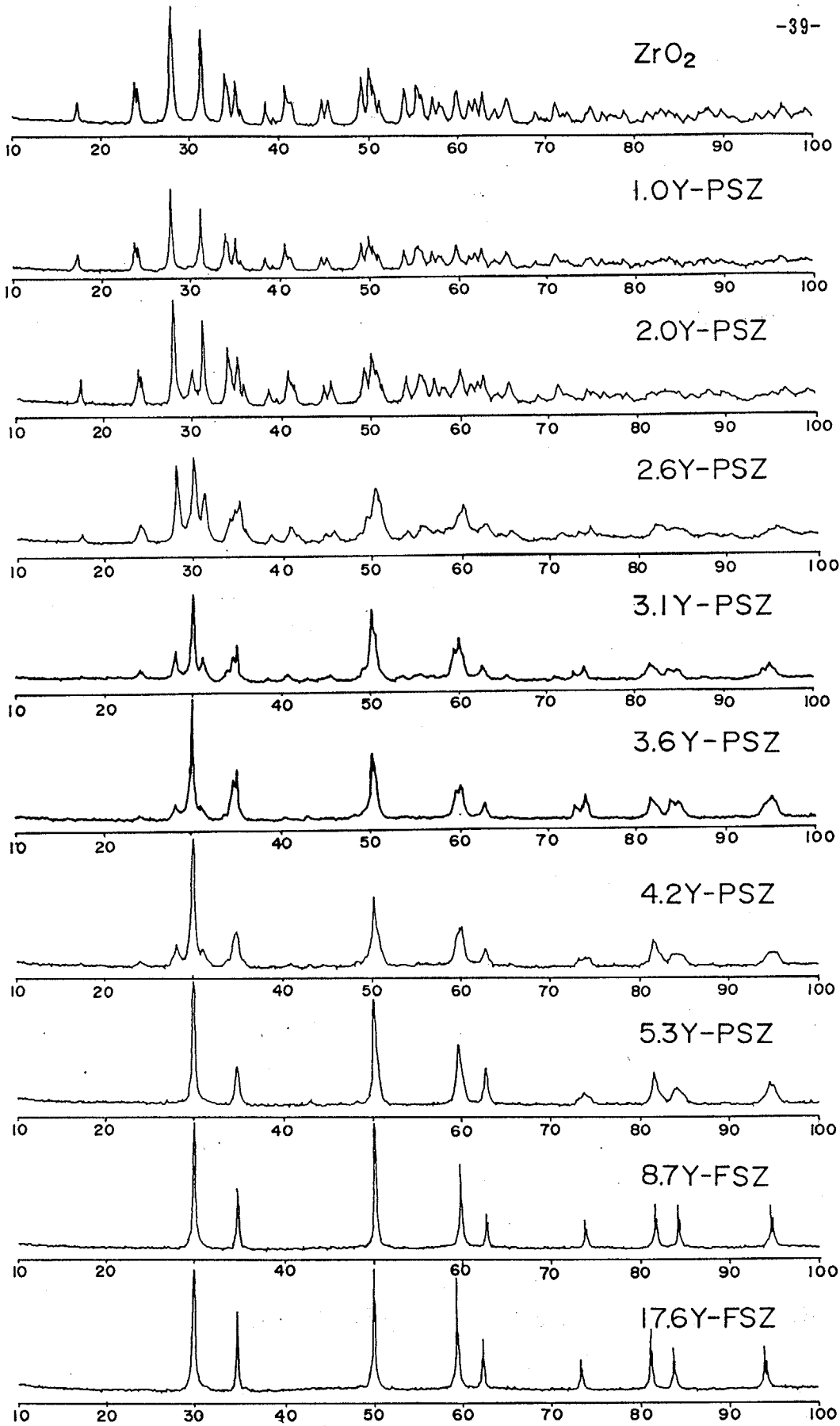


図 2-7 イットリア濃度の異なる試料の X 線回折図形

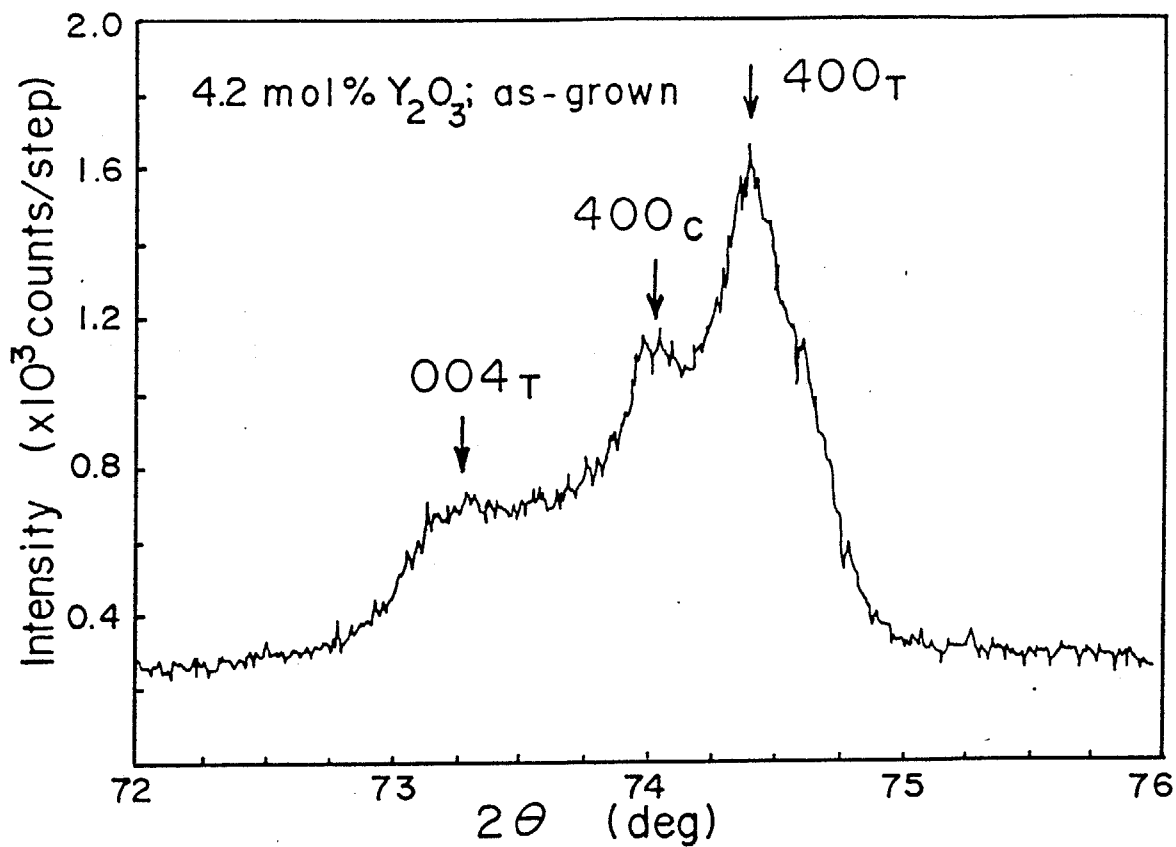


図 2 - 8 4.2mol% Y_2O_3 - ZrO_2 結晶の(400)回折線

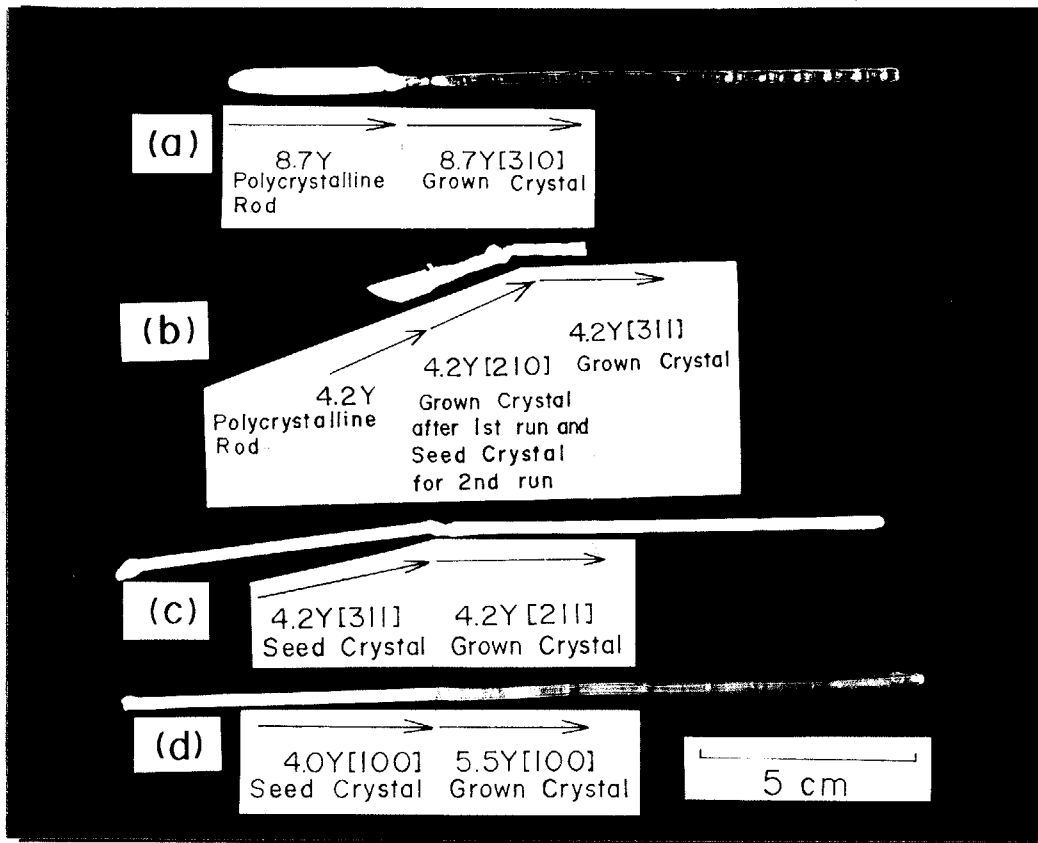


図 2 - 9 傾斜法による結晶育成

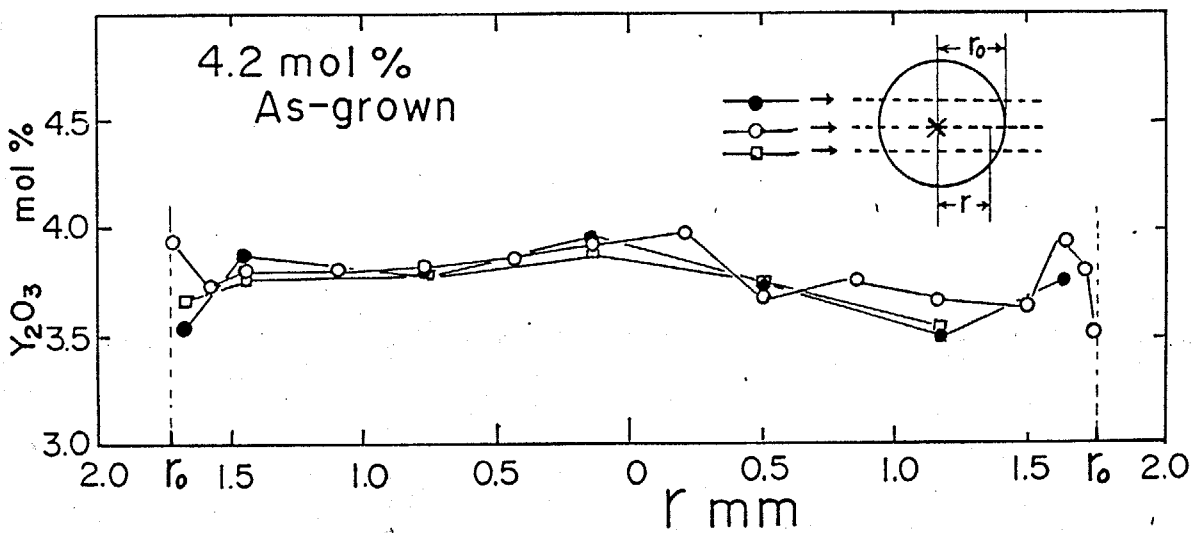


図 2 - 10 結晶断面の Y_2O_3 濃度分布



1 μ m

(a) 1.0 mol%



1 μ m

(b) 2.0 mol%



1 μ m

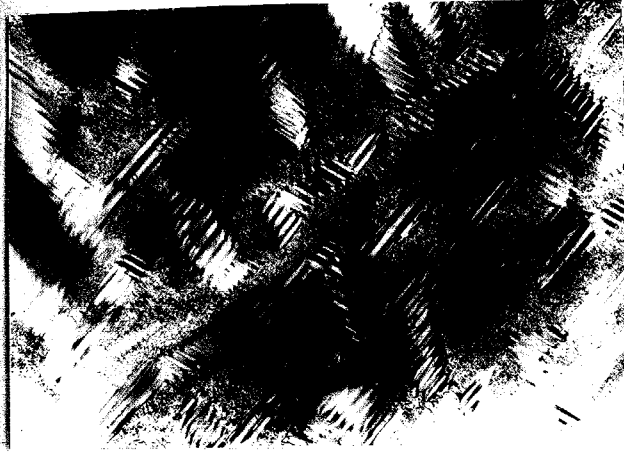
(c) 3.1 mol%



1 μ m

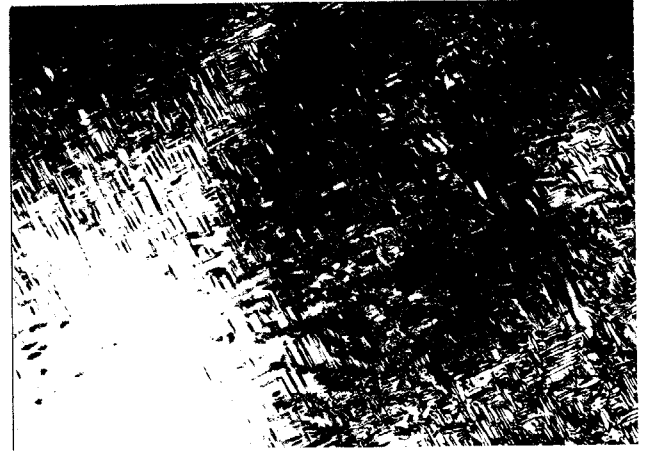
(d) 4.2 mol%

図 2-11 イットリア濃度の異なる試料のTEM観察組織
(1700°C、24hrs)



1 μ m

(e) 4.7 mol%



1 μ m

(f) 5.3 mol%



1 μ m

(g) 6.4 mol%



1 μ m

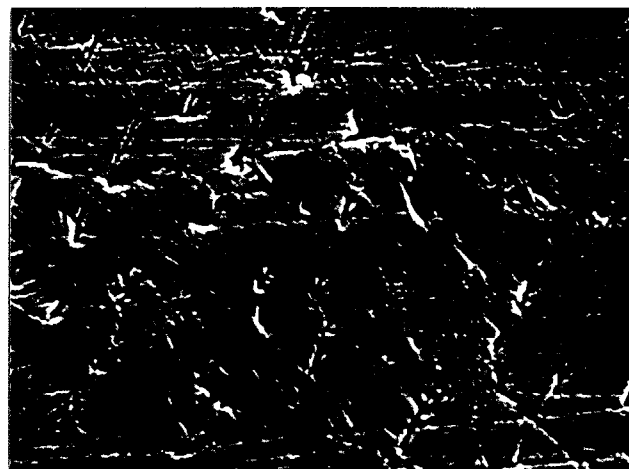
(h) 11.1 mol%

図 2-11 イットリア濃度の異なる試料のTEM観察組織
(1700°C、24hrs) (続き)



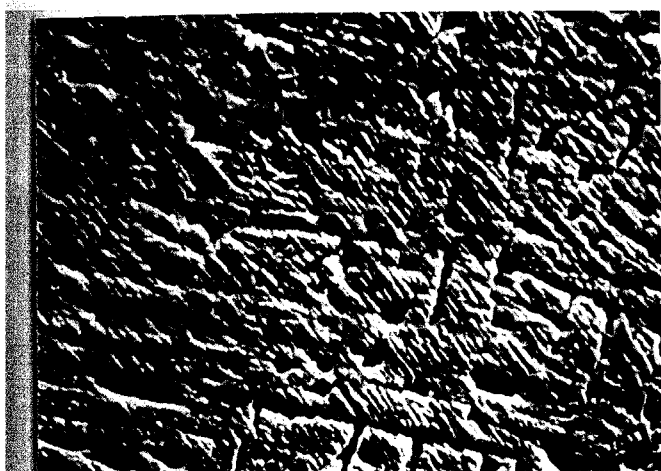
(a) 1.0 mol%

1 μ m



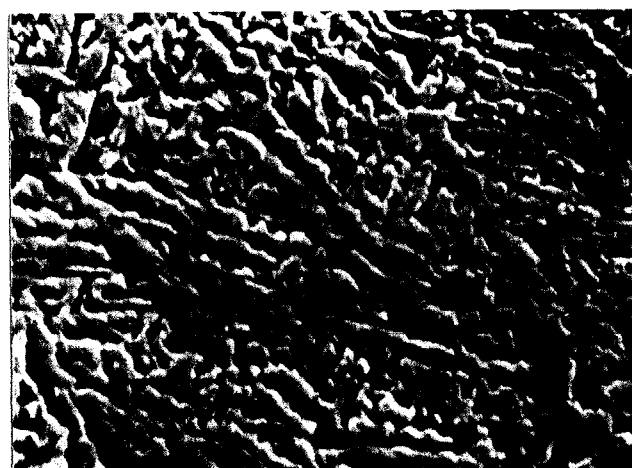
(b) 2.0 mol%

1 μ m



(c) 2.3 mol%

1 μ m



(d) 3.1 mol%

1 μ m



(e) 3.6 mol%

1 μ m



(f) 4.2 mol%

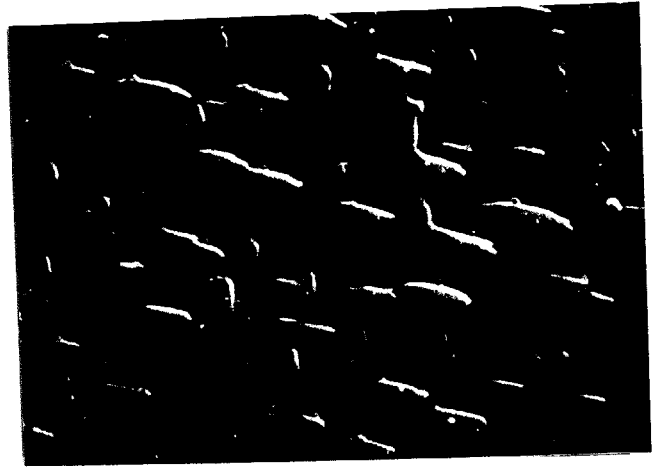
1 μ m

図 2-12 イットリア濃度の異なる試料のSEM観察組織
(1700°C、24hrs)



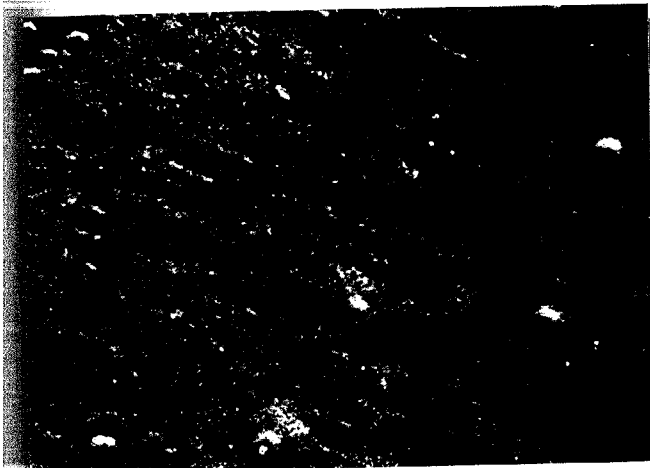
(g) 4.7 mol%

1 μ m



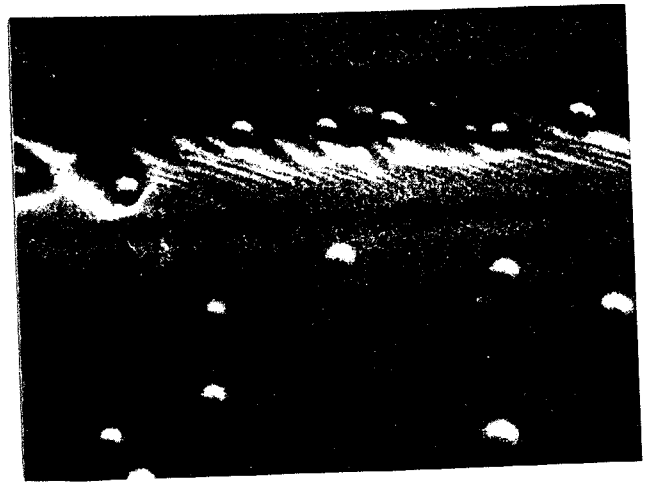
(h) 5.3 mol%

1 μ m



(i) 7.0 mol%

1 μ m



(j) 11.1 mol%

1 μ m

図 2-12 イットリア濃度の異なる試料のSEM観察組織
(1700°C、24hrs) (続き)

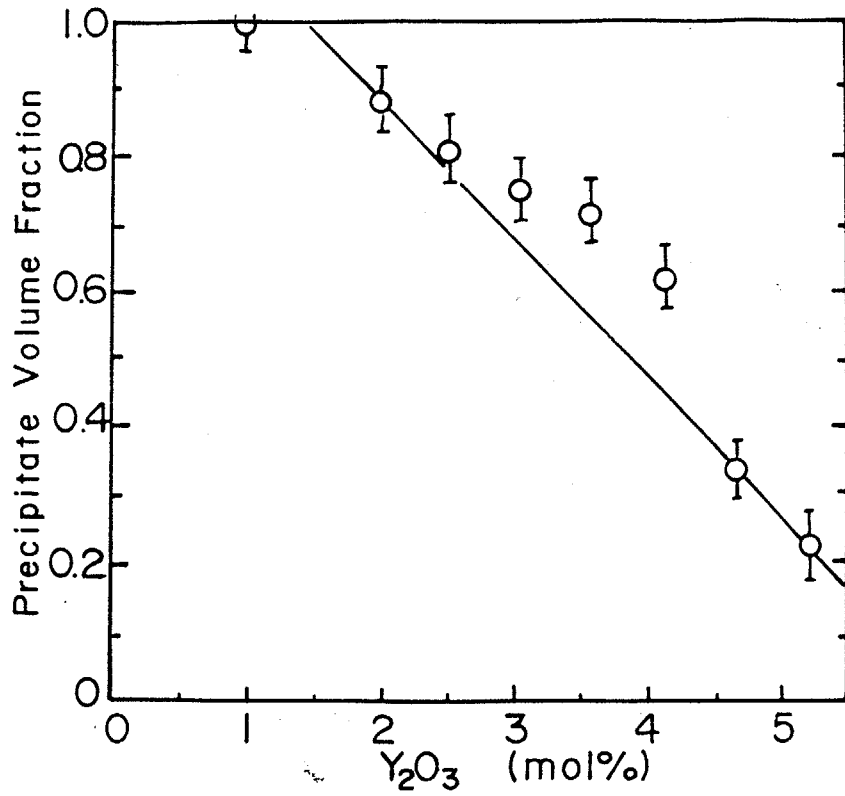


図 2 - 1 3 析出相の体積分率

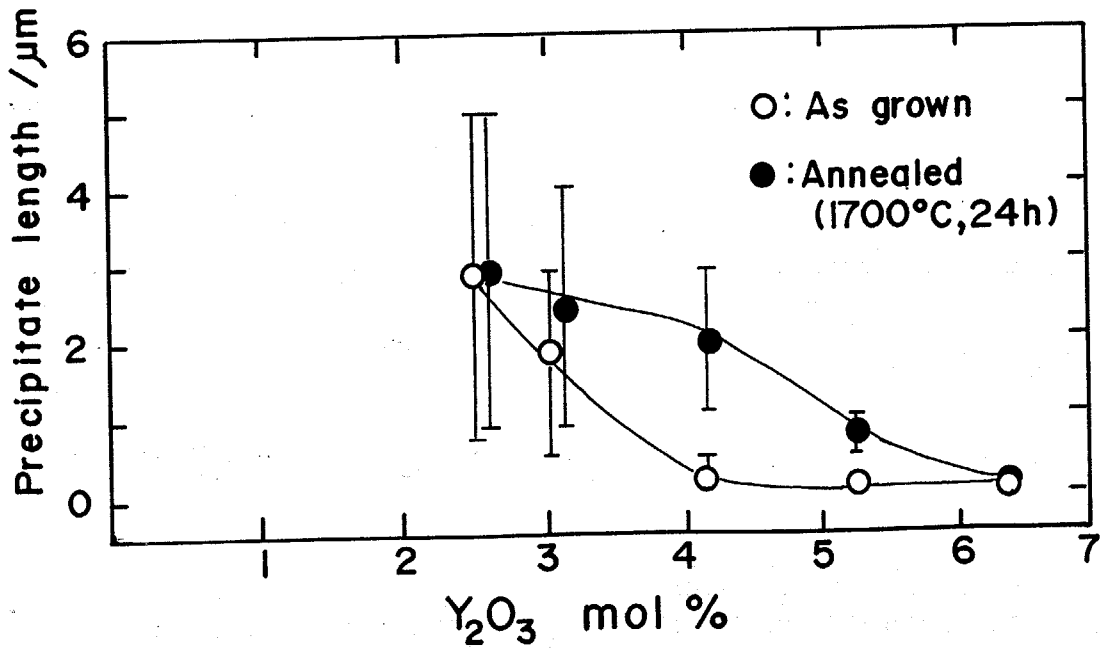
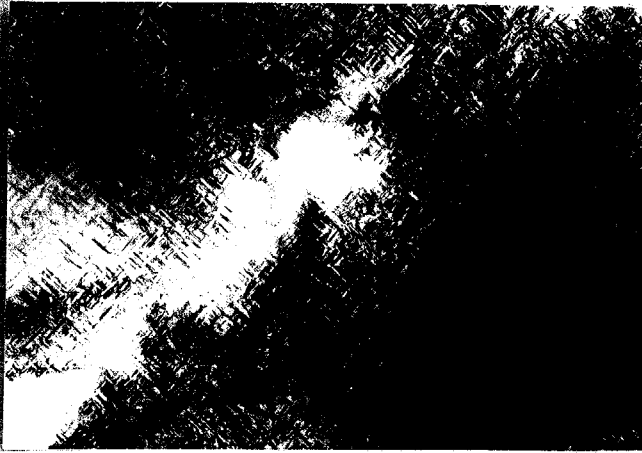
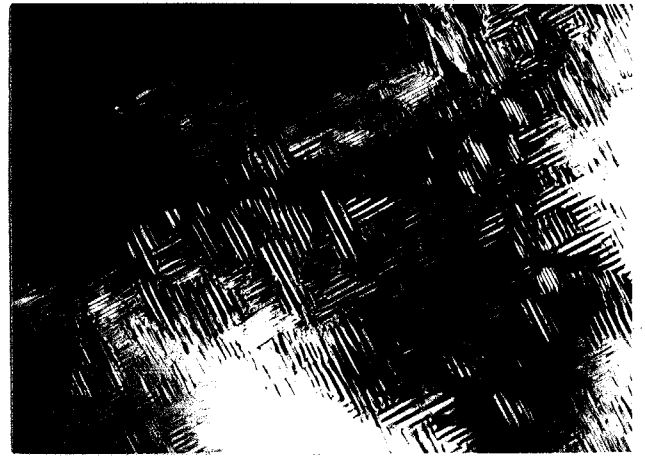


図 2 - 1 4 熱処理による析出相の成長 (SEM写真より測定)



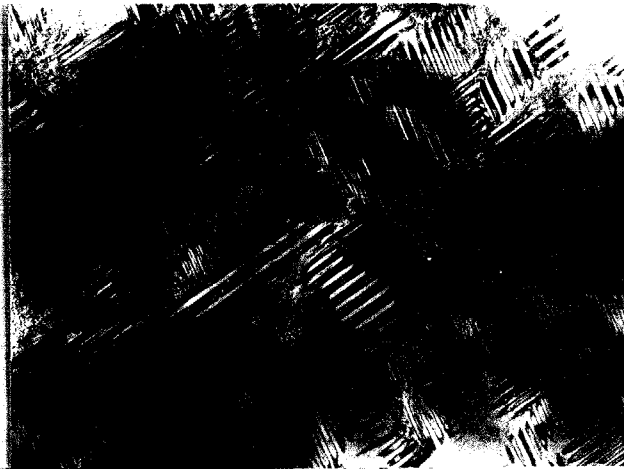
(a) as-grown

1 μ m



(b) 3 hrs

1 μ m



(c) 24 hrs

1 μ m



(d) 50 hrs

1 μ m



(e) 100 hrs

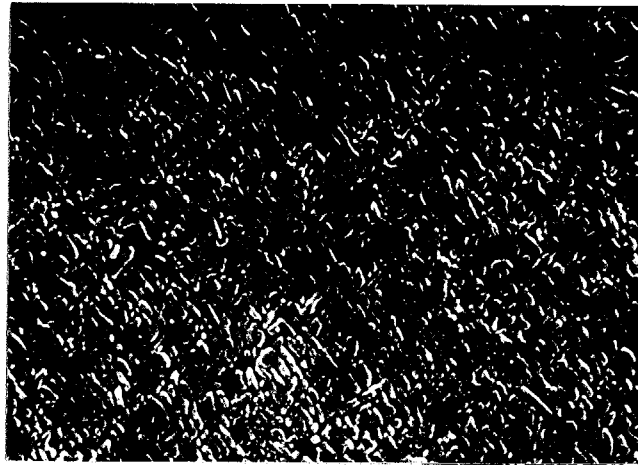
1 μ m



(f) 200 hrs

1 μ m

図 2 - 1 5 熱処理時間の異なる試料の TEM 観察組織
(4.2mol%, 1700°C)



(a) 3 hrs

2 μ m



(b) 24 hrs

2 μ m



(c) 230 hrs

2 μ m

図 2 - 1 6 熱処理時間の異なる試料のSEM観察組織
(4.5mol%, 1700°C)

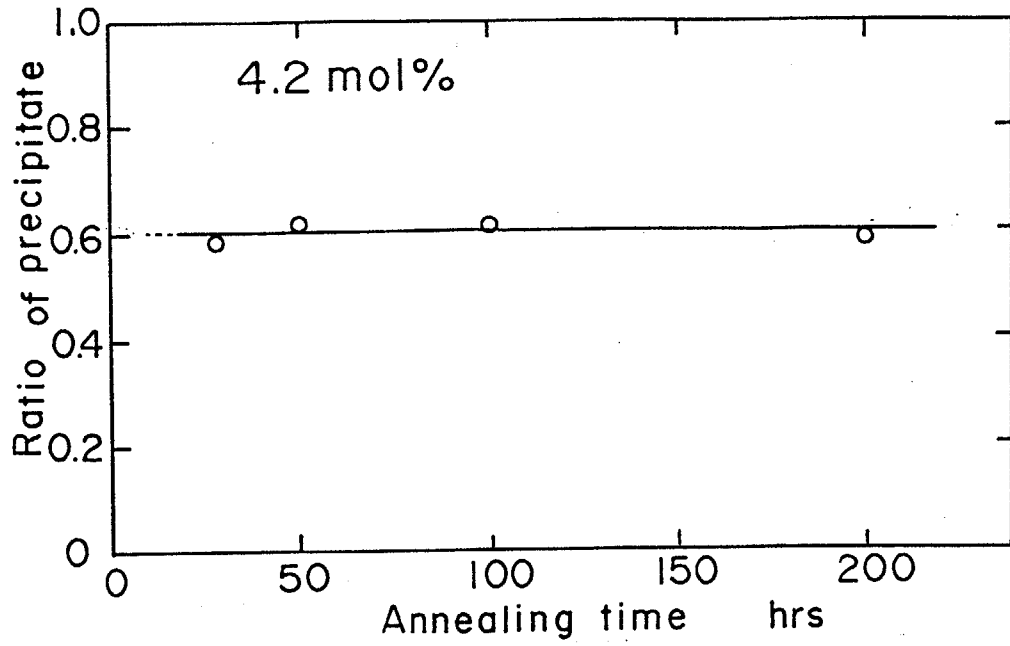
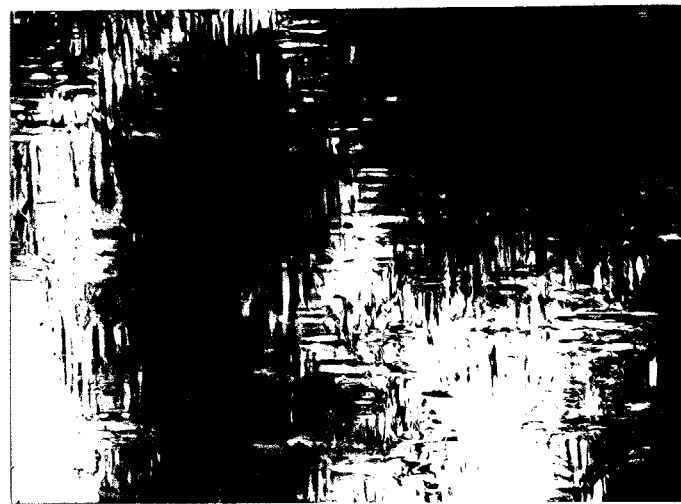


図 2 - 1 7 熱処理時間と析出相の体積分率 (点計数法)



1 μm

図 2 - 1 8 熱処理温度が低い場合の組織 (4.2mol%, 1500°C, 24hrs)

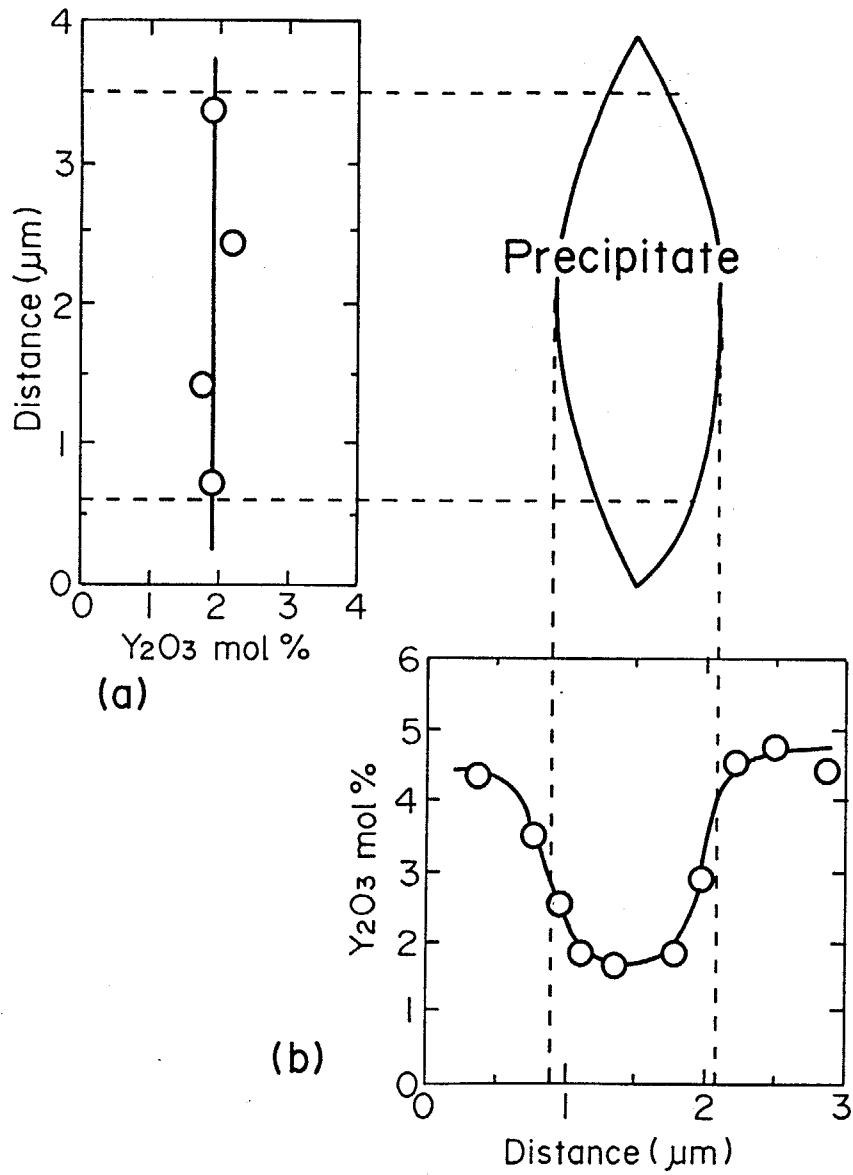
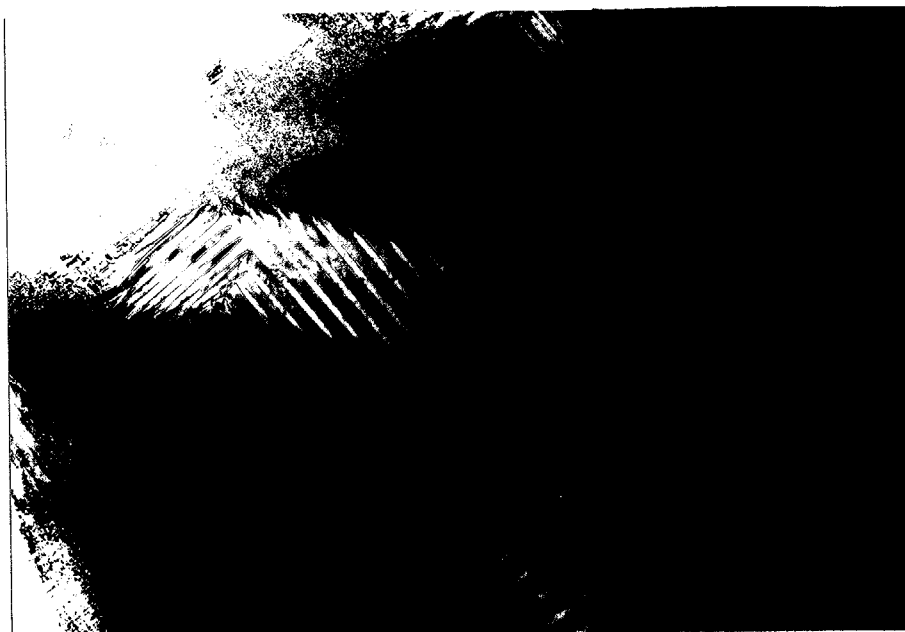


図 2-19 析出相内部と外部のイットリア濃度



1 μ m

図 2 - 2 0 E D X 分析した析出相の様子
黒い斑点は電子線が照射されたために
生じたコンタミネーション

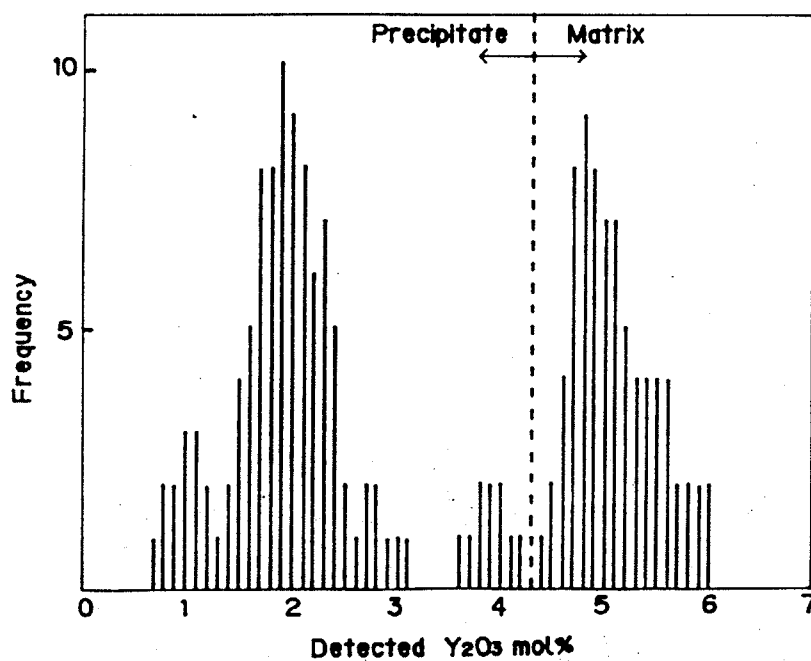


図 2 - 2 1 試料面におけるイットリア濃度の分布

参考文献

- 1) 照井良典、石沢伸夫、水谷惟恭、加藤誠軌、窯業協会誌、**94**, 1009 (1986)
- 2) R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlick, "Advances in Ceramics 3", Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1981) pp. 241-253
- 3) 瀬戸康博、学士論文、東京工業大学 (1988)
- 4) E. Bischoff and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 123 (1983)
- 5) 吉村昌弘、日向健裕、宗宮重行、「ジルコニアセラミックス 2」、p137-147 宗宮重行編、内田老鶴圃 (1983)
- 6) H. G. Scott, J. Mater. Sci., **10**, 1527 (1975)
- 7) R. Ruh, K. S. Mazdizyasni, P. G. Valentine and H. O. Bielstein, J. Am. Ceram. Soc., **67**, C190 (1984)
- 8) 吉川昇、江田浩之、須藤一、日本金属学会誌、**50**, 113-119 (1986)

第3章 正方晶析出相の双晶構造と 形態の解析

3-1 はじめに

PSZの組織は、安定化剤の添加量や試料の熱履歴によって大きく変わる。MgO, CaO, Y₂O₃, Sc₂O₃を添加したPSZをTEMにより観察すると立方晶の母相中に正方晶、もしくは単斜晶の島状やレンズ状の析出物がほぼ直交した2方向に配向して見える¹⁻⁸⁾。安定化剤の添加量が減少すると析出する正方晶相の量が増加する。この析出物の大きさは報告者により異なり幅が0.03~0.1μm、長さが0.1~6μmである。これとは別に明らかに双晶と思われる縞模様が観察されることもある⁹⁻¹³⁾。この縞の一本の長さや幅は報告者により異なるが長さが0.1~数μm、幅0.01~0.3μmある。島状、レンズ状の析出物は正方晶相で、縞模様は単斜晶の双晶と一般的に考えられているが、島状析出物は単斜晶であるという報告もある^{2,8)}。

単斜晶ZrO₂の双晶についても多くの報告がある。Buljan¹⁴⁾は単斜晶の光学顕微鏡観察により{110}双晶と(001)双晶を発見した。J.E. BaileyはTEMにより(100)双晶と{110}双晶を発見している¹⁵⁾。また、Bansalら¹⁶⁾はTEM観察や高温単結晶X線解析を行い、この転移は二つの異なったメカニズム、即ち(1)レンズ状単斜晶相の析出、(2)双晶の単斜晶相の析出、とが別のメカニズムで起こるとしている。またBischoffら⁹⁾は(100)双晶、{110}双晶、(001)双晶の他に{011}双晶を観察しこれらの双晶は転移によって生ずる歪みを最小にするために起こることを明らかにした。(100)双晶と{110}双晶とが主に観察され、{011}双晶と(001)双晶は希にしかみられない。析出相の立体的な形について触れたものはほとんど無く、Hannivkら¹⁷⁾がMg-PSZの析出相について提案したモデルがあるにすぎない。

良質なジルコニア単結晶を得るのはかなり困難なため、大部分の研究は焼結体についてである。最近スカルメルト法によって育成した大型のPSZ単結晶を用いた研究が進んでいる。IngelらやMichelら^{2,3,18)}は直交した迷路のような模様を観察している。Michelらはこの模様の伸長方向を(100)と(110)の2種であると報告している。Ingelはさらに双晶の単斜晶相を見いだしているが正方晶相との方位関係には触れていない。

最近分析電子顕微鏡を用いたP S Zの微細組織に関する研究¹⁹⁻²¹⁾も報告されている。機械研摩したY-P S Zの表面に菱面体晶が生成していることがX線回折により見いだされ、同様な菱面体晶が熔融状態から超急冷して作成したY-P S Zの結晶の内部にも観察されている。立方晶の母相中に生じた正方晶と新たに確認された菱面体晶の相の組成測定の結果 Y_2O_3 濃度が母相と等しいことが見いだされた。そしてこの正方晶と菱面体晶の相は超急冷中に立方晶の母相よりマルテンサイト転移により生じたものであると報告されている¹⁹⁾。 Y_2O_3 を添加したP S Zの焼結体に関する研究では焼結体中の立方晶の粒と単斜晶の粒の Y_2O_3 濃度が、状態図から予想される濃度と一致したと報告されている²⁰⁾。

このように部分安定化ジルコニアでは安定化剤や熱履歴の違いにより現れる組織が複雑なために、その解釈の仕方が研究者によって一致しない部分もある。本章ではまず育成したイットリア部分安定化ジルコニア結晶中に出現する双晶について方位関係を明らかにする。さらに析出相が複雑な形態をとる理由を考え、観察される各組織を総合的に考え、析出相の立体的な構造を明らかにすることを目的とした。

3-2 正方晶析出相に現れる双晶の方位関係

図3-1は4.2mol%の結晶を1700°Cで100時間熱処理した試料の明視野像と制限視野回折法により得た母相と析出相の回折像である。なお電子線の回折する領域は、析出相の大きさよりは小さいが、中にみられる縞の幅よりは大きい。母相の回折像(b)は螢石型の立方晶として指数付けができ、(a)では(100)面が現れている。これに対して、析出相の回折像(d)では高次の反射(0kkを除く全てのスポット)に分裂が見られる。又、この分裂する方向は明視野像にみられる縞に垂直な方向で(母相の逆格子で(011)方向)その大きさは(011)逆格子面からの距離に比例している。又、制限視野絞り内に母相と析出相を同時に取り入れるとスポットは3つに分離し母相(b)のスポットの左右に(d)の析出相に対応するスポットが現れる。そこでこれらのスポットに注目して母相の指数で $0\bar{4}4$ に相当するスポットA, Bからそれぞれ独立に暗視野像を得ると図3-2のようになる。(a)がスポットAから、(b)がスポットBから得た暗視野像である。ここでこれらのスポットを

利用したのはこれより000スポットに近いところではスポットの分離が十分でないことやこれより遠いスポットでは強度が弱いというに、光軸とのずれが大きいために像が歪みやすく暗視野像を得にくいためである。(a), (b)では縞の明暗が反転している。000スポットに対してこれらと同じ側にある別のスポット対を用いると、左からは(a)、右からは(b)と同じ縞の明暗が得られる。また、対のスポットのうち000スポットに関してAスポットと点対称の位置関係にあるスポットからも(a)と同じ縞の明暗が得られる。すなわちこのスポットと縞の明暗の関係は000スポットを中心とする点対称の関係になっている。000スポットとスポットA, Bが作る角は 1.9° である。これらのことから図3-1(d)の析出相の回折像は交互に積層した析出相の隣合う2つの分域からの寄与によるものと考えられる。この回折像を模式的に描くと図3-3のようになり、双晶関係にある黒丸だけ、および白丸だけで作る二つの逆格子が重なっていると解釈される。黒丸および白丸だけから出来た格子はそれぞれ正方晶として指数付けすることができる。なお、正方晶には歪んだ螢石型構造のものを採用し、この時の指数 $(h_F k_F l_F)$ と基本格子による指数 $(h_P k_P l_P)$ との間には

$$h_P = \frac{h_F + k_F}{2} \quad -k_P = \frac{h_F - k_F}{2} \quad l_P = l_F \quad (3-1)$$

の関係がある(図1-2)。又この螢石型構造の c/a 比は1.014でこの組成における正方晶の c_t/a_t 比にはほぼ一致する。白丸で作られる逆格子は黒丸の逆格子をも000から011_t方向に引いた直線に対して対称であり、図3-4のように黒丸でできた逆格子の双晶として指数付けすることができる。これら析出相に見られる縞は(011)面を双晶面かつ接合面として鏡面对称にある双晶であることが分かった。黒丸の逆格子で表される正方晶を t_1 、白丸で表される逆格子を t_2 とする。図3-2(c)の回折像はまず母相の立方晶の方位が(100)₀になるように試料を傾斜させ、そのままの状態を試料を動かし、制限視野絞り内に析出相がはいるようにして得られるものである。このことから母相の $[100]_0$ と析出相の $[100]_{t_1}$ は平行であることが分かる。以上をまとめると、

$$[100]_0 \quad // \quad [100]_{t_1} \quad // \quad [100]_{t_2}$$

$$(011) \parallel (011)_{t_1} \parallel (011)_{t_2} \quad (3-2)$$

という関係が導かれる。得られた関係を実格子に当てはめると図3-4のようになる。母相の立方晶の b 、 c 軸と正方晶(t_1)の b_{t_1} 、 c_{t_1} 軸は厳密には平行でなく、互いに約 0.5° 傾いている。双晶関係にある正方晶(t_2)は t_1 とは対称の軸関係をもつため、立方晶の b 、 c 軸と t_2 の c_{t_2} 、 b_{t_2} 軸が t_1 のものとは逆方向に 0.5° 傾いている。ここで双晶を形成する方位の異なる正方晶 t_1 、 t_2 の各々をバリエントと呼ぶことにすると、二つのバリエントの c_{t_1} 軸の成す角は 89.0° であると言える。この格子の回転は、転移時に生ずる析出相と母相の幾何学的不整合を双晶の形成によって緩和する際に起こる現象と考えられる。図3-5は母相、及び析出相の双晶関係を図3-4で得た関係を基に模式的に描いたものである。それぞれの升目が立方晶と正方晶の単位胞を表している。ここで正方晶の a_{t_1} 軸と c_{t_1} 軸の長さの違いをはっきりさせるために実際よりかなり大きく描いてある。この図では双晶面は (011) である。立方晶では (011) と $(01\bar{1})$ は等価であるので、図3-5に示した析出相と、これとはバリエントの向きが 90° ずれた析出相とが (100) 面上で等しい確率で現れることが予想される。実際、このような二種類の析出相が図3-6などに観察されている。 (100) 面上では特にこのような析出相形態が現れやすい。このことはその領域では正方晶の c_{t_1} 軸が全て (100) 面にのみ存在することを意味する。このようにアーキメーグFZ法で $[100]$ 方向に育成した結晶の中心付近では析出相の c_{t_1} 軸は、育成方向に垂直な面上にその大部分が集まり育成方向にはほとんど現れない。この理由は育成中の結晶の温度分布が関係していると考えられる。図1-13に示したように、育成結晶は、その表面に沿って育成方向とは逆方向に圧縮空気が吹き付けられ、強制的に冷却されている。図1-13の右側のグラフのように結晶にはかなりの温度分布があり結晶の外周で温度が低く、又内部で高くなっている。更に、アーキメーグFZ装置の性格上、育成方向にもかなり急な温度分布を生じている。このため結晶内には複雑な応力分布が存在すると予想される。ジルコニアでは、相転移によって生じた正方晶の c_{t_1} 軸は a_{t_1} 軸よりわずかに長く、しかも外部応力の無い場合には c_{t_1} 軸として母相の3つの主軸のうちの任意の一つを選択することができる。ところが実際には結晶内に応力分布が存在するため、各析出相における c_{t_1} 軸の選択は必ずしも自由ではなく、上記のような析出相の分布を示した考えられる。なおこれら外部応力と c_{t_1} 軸の配向性に関する考察については第4章

において取り扱う。TEM観察試料の作り方を考えてみると、機械的な研磨やイオンシニングによる薄片化の段階で結晶の中心付近が観察の対象となっていることが多い。そのためTEM写真の解析結果から考えると、立方晶-正方晶の相転移を起こす温度付近において結晶の中心付近では育成方向に平行な圧縮応力ないしは育成方向に垂直な引っ張り応力が働いているものと考えられる。逆に外周付近では中心とは異なる形態の析出相が観察されることが予想される。

3-3 正方晶析出相の三種類の形態の特徴

任意の方向に育成した結晶では一つの視野の中に幾種類もの外形や内部の双晶の状態が異なる析出相が観察されその解析が非常に困難であった。前節においてはFZ法により $[100]$ 方向に育成した結晶では正方晶析出相の c_t 軸のほとんどが (100) 。面内にあることを示した。この節ではこの方位の揃った析出相を他の方向から見ると、析出相がどの様に見えるかを調べた。

図3-6、-7、-8は4.2mol%の試料を 1700°C 、100時間熱処理を行った時の代表的な明視野像である。図3-6が育成方向に垂直な (100) 。面、図3-7が育成方向に平行な (010) 。面、図3-8がもう一つの育成方向に平行な (011) 。面である。なおここで面を表す指数は母相の立方晶のものを基準にしてある。図3-9にこれらの析出相の模式図および育成結晶と観察面の方位関係を示す。各面に見られる特徴を示すと次のようになる。

育成方向に垂直な断面の (100) 。面では、レンズ状またはそれに類する形の析出相が現れ、その内部には幅のほぼ揃った双晶のバリエーションがあり、種々の析出相のバリエーションの向きには直交する二方向がある。析出相間の境界は非常に明瞭で一本線であるが、試料を傾斜させると二重になったりぼけたものになる。この事実は双晶面が正確に (011) 。面に存在していることによる。

育成方向に平行な断面の一つ (010) 。面ではかなり析出相の形態が異なる。析出相の縦横比が非常に大きくなり、屈曲点や分岐点などが見られ、樹枝状に伸びた析出相となる。各バリエーションは平行四辺形の薄い板を斜めに積み重ねた形で、析出相の向きは一方向のみとなる。写真では途中で析出相が無くなっていたり、析出相間に隙間の多い状態の析出相も観察される。試料を傾斜させて回折条件を変えると、これらの析出相はつながって見えることからわずかに方位が異なっているバリエーションが存在していることがわかる。

育成方向に垂直なもう一つの断面(011)面では、(100)面と同じ形態ではあるが双晶面の方向が一方向のみしか見られない析出相と双晶分域を持たない形態の2種類が現れる。後者はこの面に特有な形態で幅が一定で細長く縦横比が4~5の析出相である。

各バリエーションの大きさの目安を示すために各面に見られるバリエーションの幅(w)及び長さ(l)を図3-10のように定める。バリエーションDにおいては育成方向[100]とバリエーションの長軸がなす角を θ とすれば次の関係が得られる。

$$w_1 = w_3 < w_2 \quad (3-3)$$

$$l_1 \approx \frac{l_4}{\cos \theta} \quad (3-4)$$

$$l_2 \approx l_3 \approx \frac{l_4}{\sin \theta} \quad (3-5)$$

$$\begin{aligned} w_1 &= 60 \sim 80 \text{ nm} \\ l_4 &= 0.3 \sim 0.6 \mu\text{m} \\ l_5 &= 2 \sim 4 \mu\text{m} \end{aligned}$$

これらの関係より析出相は(011)面の双晶分域を持たない正方晶のバリエーションが双晶関係を保ちながら積層したものであるということが分かった。(100)面ではバリエーションが紙面と平行な方向に積層している(双晶面は紙面に垂直)。(010)面ではこれらのバリエーションが斜め45°に切られている。したがって正確に(010)面で切られた試料では図3-10で示した関係は、

$$\sqrt{2} w_1 = w_2 \quad (3-6)$$

となる。試料作製時に正確に(010)面となるように切断、研磨するのは実際には困難であり、写真上における(3-6)式からのずれはかなり大きなものとなっている。(011)面ではバリエーションによっては(100)面と同様に双晶面が紙面に垂直なものになるが、別のものではバリエーションの双晶面が紙面と平行になるので、図3-9(c)に見られたようなバリエーションを平面に投影したような全体像が現れることになる。(100)面がでていない試料や、

(100)。面を観察していても電子線の入射方向が[100]。からずれているとバリエントの境界が図3-6に示したような明瞭な1本線でなく、図2-17(c)に見られるように何本かの筋が観察できる。これは次のようにして考えられる。析出相の双晶面が正確に電子線の入射方向と平行な場合(図3-11(a))は、電子線はバリエント t_1 および t_2 をそれぞれ別々に通過し、するので t_1 と t_2 は各々独立した像を与えるので、両者の境界ははっきり認められる。ところがバリエント面と電子線の入射方向が平行でない場合(図3-11(b))は、電子線は t_1 と t_2 の両方を連続して通過するので t_1 と t_2 の方位のわずかなずれから電子線は干渉し、干渉縞(モアレ像)を形成する。

3-4 正方晶バリエントの方位関係

前節で示した正方晶のバリエントは双晶を繰り返して複雑な方向に積層し一つの析出相を形成する。そこでバリエントの方位関係を調べた。一つの正方晶バリエントの形を前節の観察結果から細長い楕円の板状であると仮定して数枚積層させた模式図を図3-12に示す。この図で各バリエントは(011)。面に平行で、長軸の方向は結晶の育成方向[100]。に対して約 70° 傾いた[122]。の方向となる。析出相全体は(001)。面に平行で双晶の積層方向、又は析出相の伸長方向は[120]。方向である。母相の立方晶のa、b、c軸は本来等価であるが、3章2節で示した応力分布によりこの立方晶のbとc軸だけが等価となる。よって各バリエントは(011)。に平行なものほかに(01 $\bar{1}$)。に平行なものもは現れても(101)。に平行なものは現れにくい。同様に、析出相の伸長方向が[102]。や[120]。のものは得られても[201]。などの方向に伸長しているものは現れにくい。何故このような繰り返し双晶構造や方位関係を取るのかということは極めて興味深い問題である。金属組織学における弾性論的立場からは、このような微細組織の生成する原因として、相転移に伴う析出相の格子の変形によって生じた歪エネルギー、及び析出相と母相との間の界面エネルギーの極小化を考える場合が多い。

今回の育成結晶では、正方晶の c_t 軸が育成方向に垂直な面に現れる析出相の形態について考えた。得られた方位関係を内部応力の存在しない理想的な結晶に拡張して考えると次のようになる。

双晶関係	$\{011\}_o // \{011\}_t$	
	$\langle 100 \rangle_o // \langle 100 \rangle_t$	
バリエントの長軸の向き	$\langle 122 \rangle$	(3-7)
析出相の伸長方向	$\langle 120 \rangle$	

図3-13は任意の方向に育成した時に見られる析出相の例で $(100)_o$ 。面相当のものである。この写真では図3-9に示した $(100)_o$ 。面(a)と $(010)_o$ 。面(b)における析出相の両方の形態が同一の面上に現れているが、(3-7)の関係は保たれている。また $[100]$ 結晶においても周辺ではこの様な混合組織をとりやすい。

3-5 正方晶析出相の結晶中における三次元的形態

図3-14は図3-12で示したバリエントの数をさらに増やして析出相全体の形を示したものである。外枠は育成した結晶の外形を表している。紙面の上下が結晶の育成方向となる。図の上面には $(100)_o$ 。面、左手には $(010)_o$ 。面が見えるようにしてありそれぞれの面にはその面で観察される析出相の形の一例を示してある。灰色と白色で区別されたバリエントは交互に繰り返して堆積して双晶を形成し、その連続体が正方晶の析出相となる。アーキイメージFZ法で $[100]$ 方向に育成した結晶では正方晶析出相の c_t 軸は育成方向に垂直な $(100)_o$ 。面上に多く存在し、育成方向にはほとんどない。又、前節で示した様に幾つかの方向は等価であるので、所々でその等価な方向へ分岐したり屈曲したりして、結晶全体に広がる。この形態は今までに言われているように孤立した島状とは異なり、三次元的に至るところで枝分かれして結晶全体に樹枝状に広がっている。一般に任意の方向に育成した結晶では正方晶の c_t 軸は立方晶の三つの主軸を取り得ることになり、析出相の向きが更に増えているために、非常に複雑な微構造を持つことになる。このような立体構造についての報告は他にほとんど無い。従来断片的に報告された析出相の二次元的な形態、たとえば、レンズ状、島状、内部の縞の厚さとその変化、選択的な方位関係等は図3-14を用いてほぼ説明をすることができる。

図3-15は育成方向に垂直で互いに直交する二面を同時にSEMで観察

した例である。何れの面にも(010)パターンの形態の析出相が現れていることが分かる。しかも図3-14で示したように析出相は独立しておらず、樹枝状の網目構造を取り、連続的につながっていることが分かる。

3-6 まとめ

アーキメーシFZ法でイットリア部分安定化ジルコニアの結晶を育成し熱処理により正方晶析出相の成長を促進した。正方晶析出相は c_1 軸のとりかたの異なるバリエントが組み合わさって双晶を形成する。析出相の形に注目すると、観察面により異なる形態が観察された。特定の形態は特定の面にのみ現れることが分かった。このことに注目し、析出相の形態を三方向から独立に観察し、析出相全体の三次元的な形状を推測した。その結果析出相は独立した島状のものではなく樹枝状で結晶全体に網の目のように広がっていることが分かった。

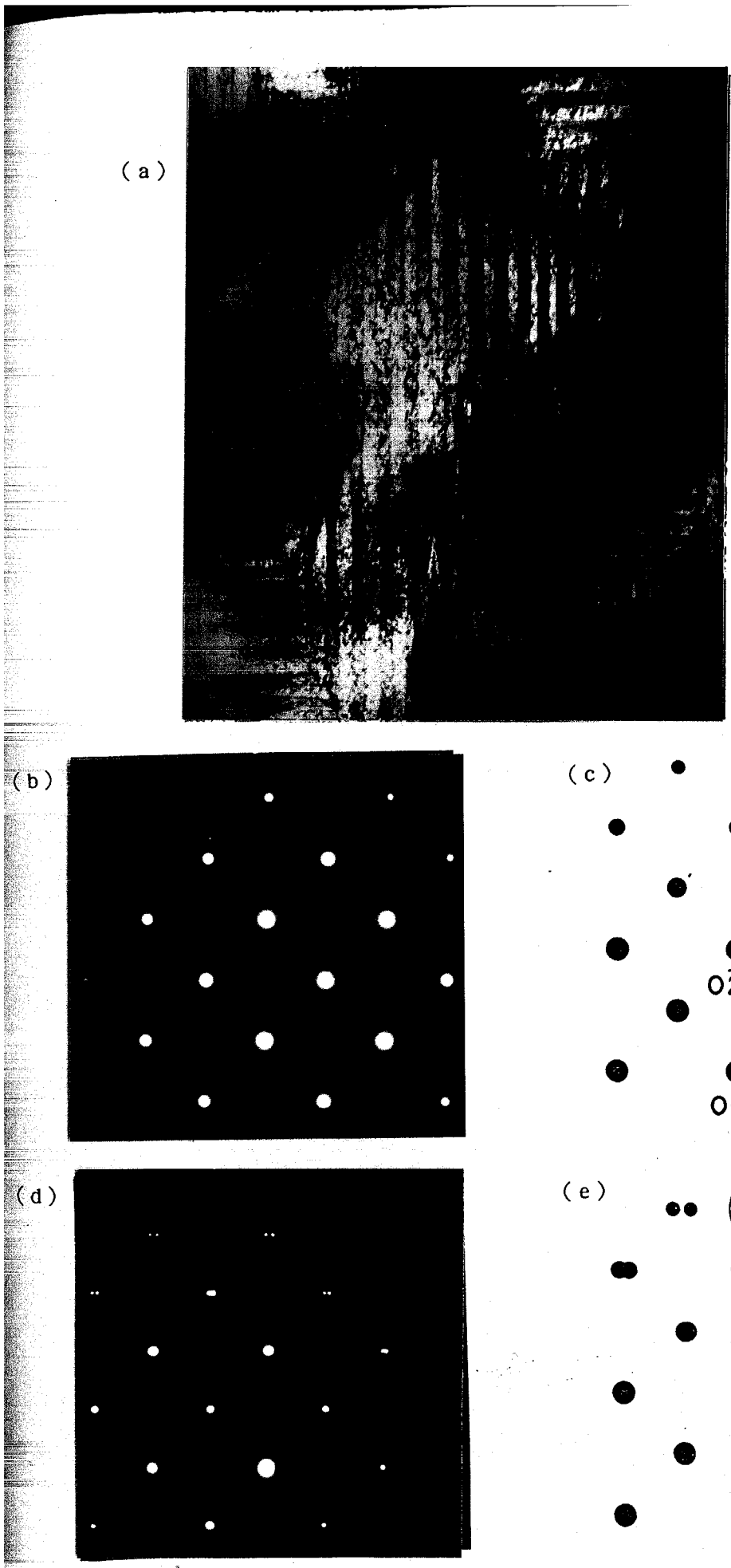


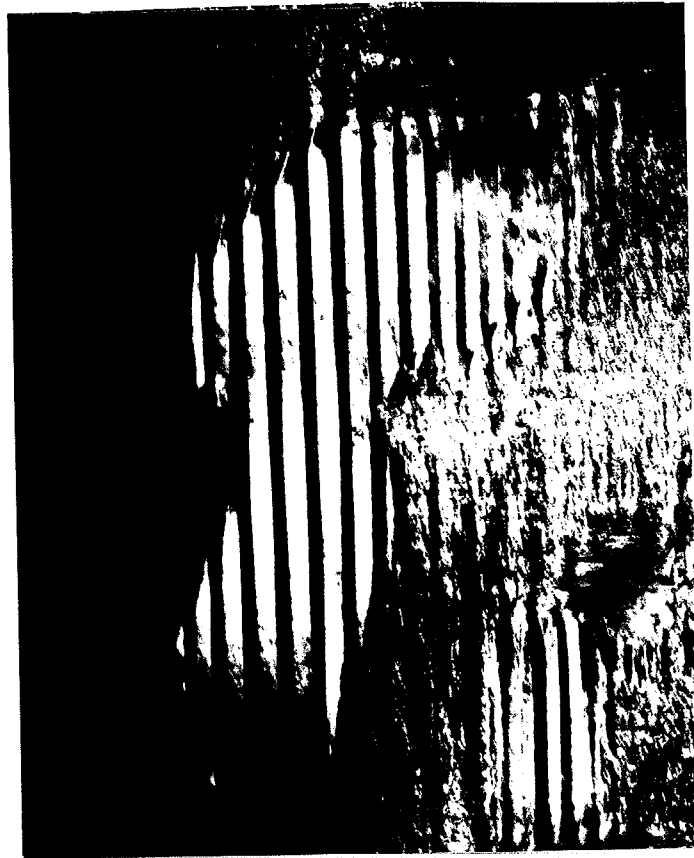
図 3 - 1 (100) 面における析出相のTEM写真

(4.2mol%、1700°C、100時間熱処理)

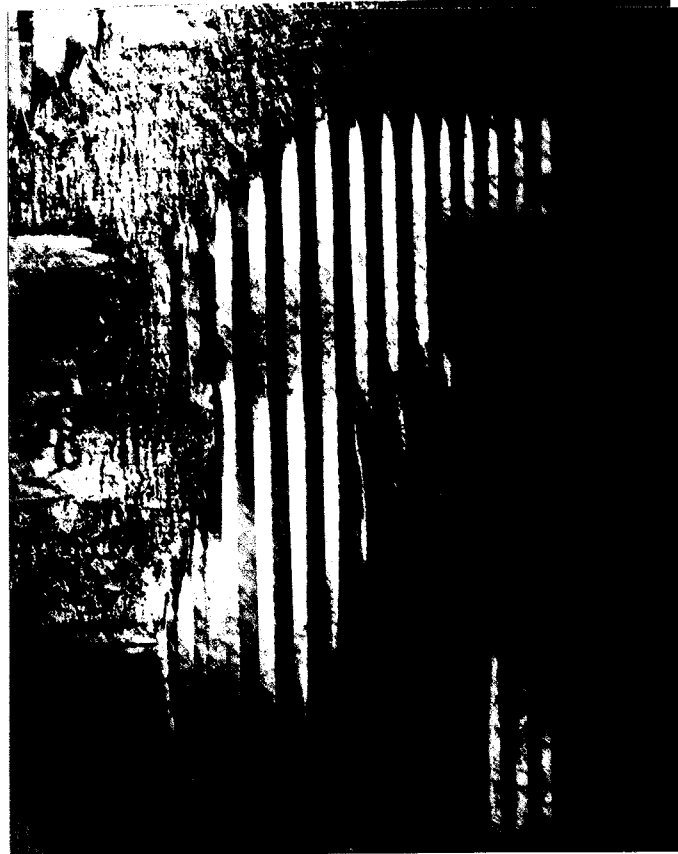
(a) 明視野像、 (b) 及び (c) 母相の制限視野回折像、

(d) 及び (e) 析出相の制限視野回折像

(a)



(b)



0.5 μm

図 3 - 2 析出相の暗視野像

(a) は図 3 - 1 (d) の回折斑点 A の結像

(b) は図 3 - 1 (d) の回折斑点 B の結像

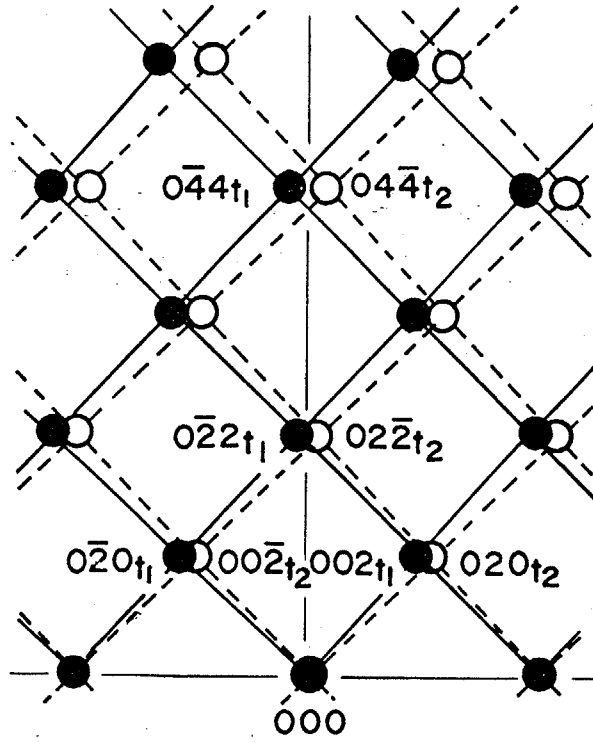


図 3 - 3 析出相の制限視野回折像の模式図

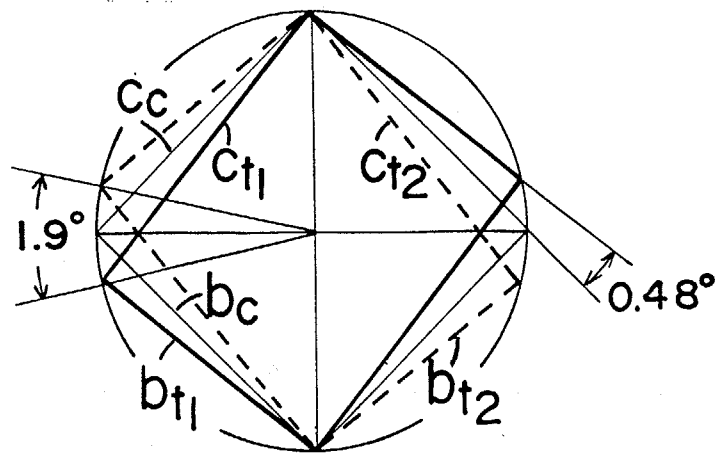


図 3 - 4 実格子における双晶関係

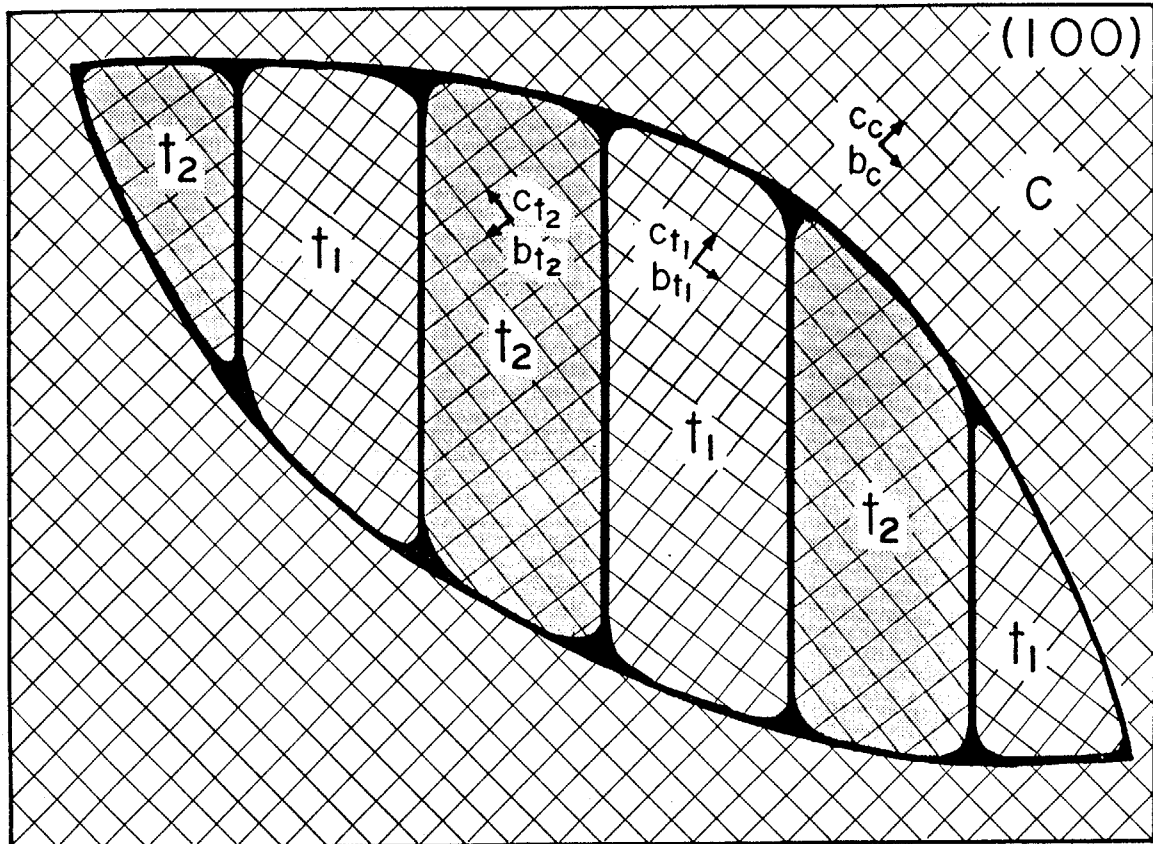


図 3 - 5 1700°Cで熱処理によりY-P S Z結晶中に析出した正方晶相の模式図
a, c軸比は分かりやすくするために誇張してある

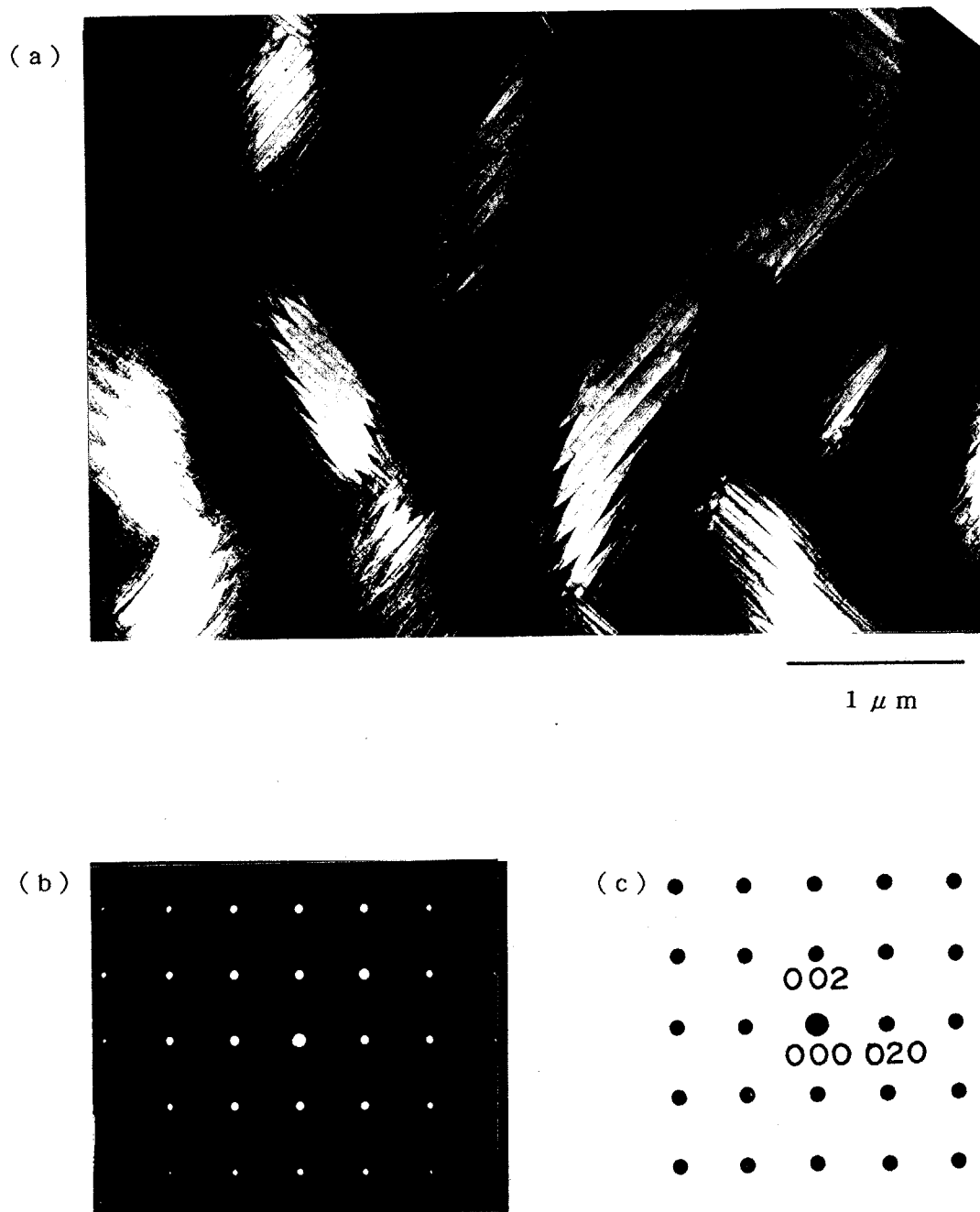


図 3 - 6 1700°Cで熱処理により析出した正方晶析出相の
(1 0 0) c面における形態
(a) 明視野像 (b) 制限視野回折像
(c) 制限視野回折像模式図



1 μm

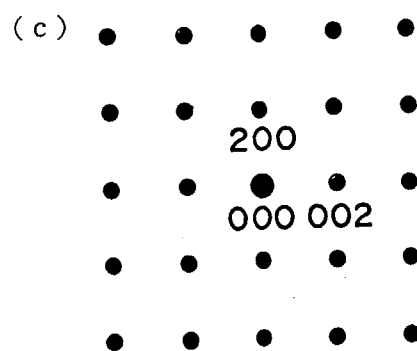
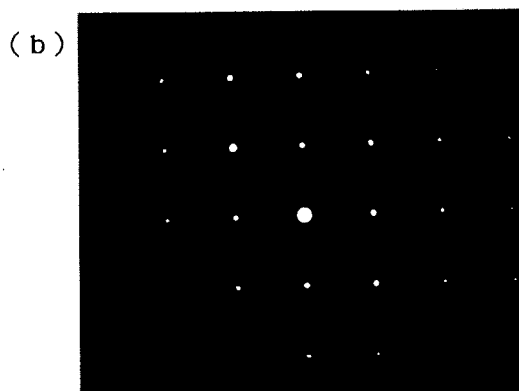


図3-7 1700°Cで熱処理により析出した正方晶析出相の
(010) c面における形態
(a) 明視野像 (b) 制限視野回折像
(c) 制限視野回折像模式図

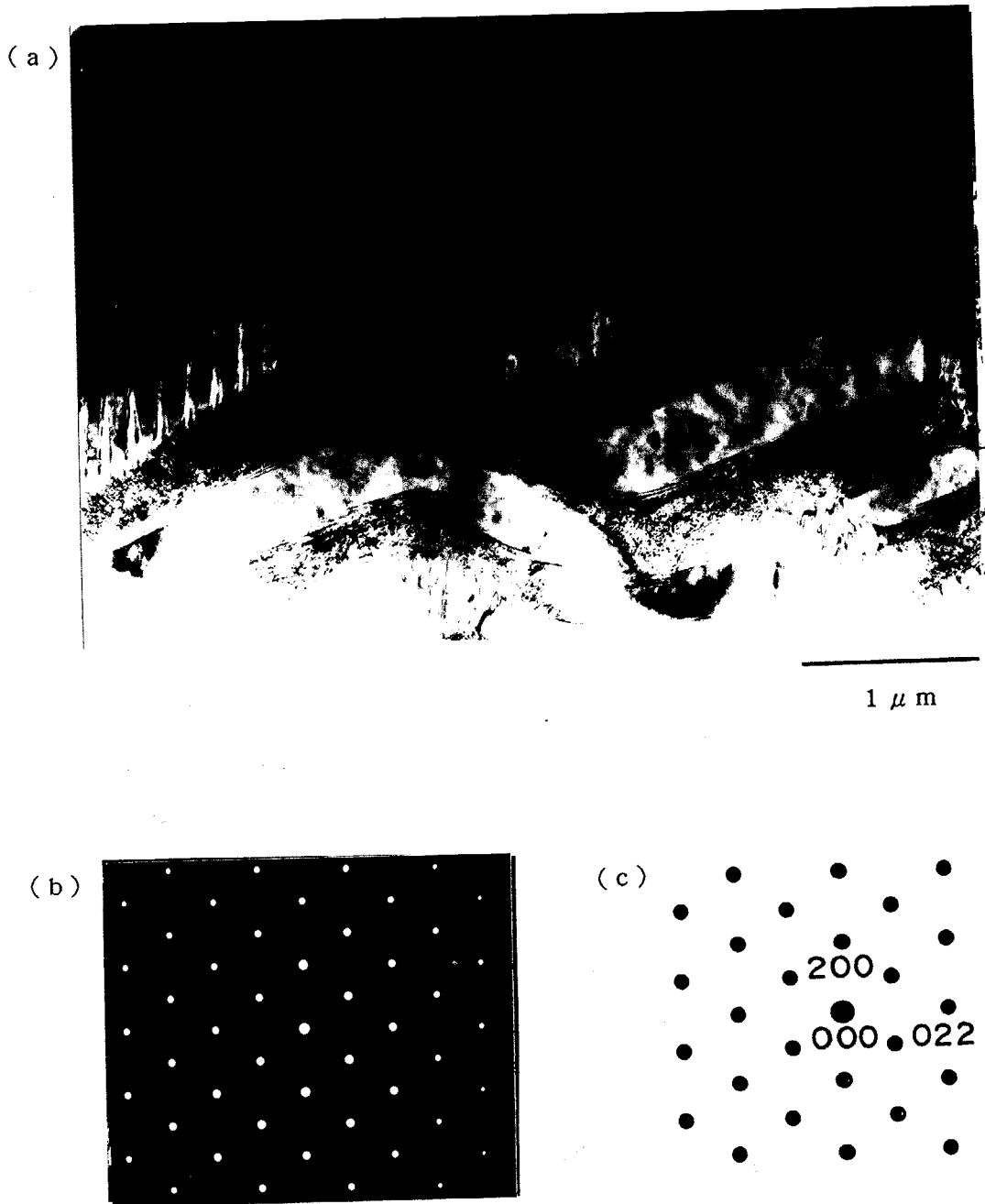


図 3 - 8 1700°Cで熱処理により析出した正方晶析出相の

(0 1 1) c面における形態

(a) 明視野像 (b) 制限視野回折像

(c) 制限視野回折像模式図

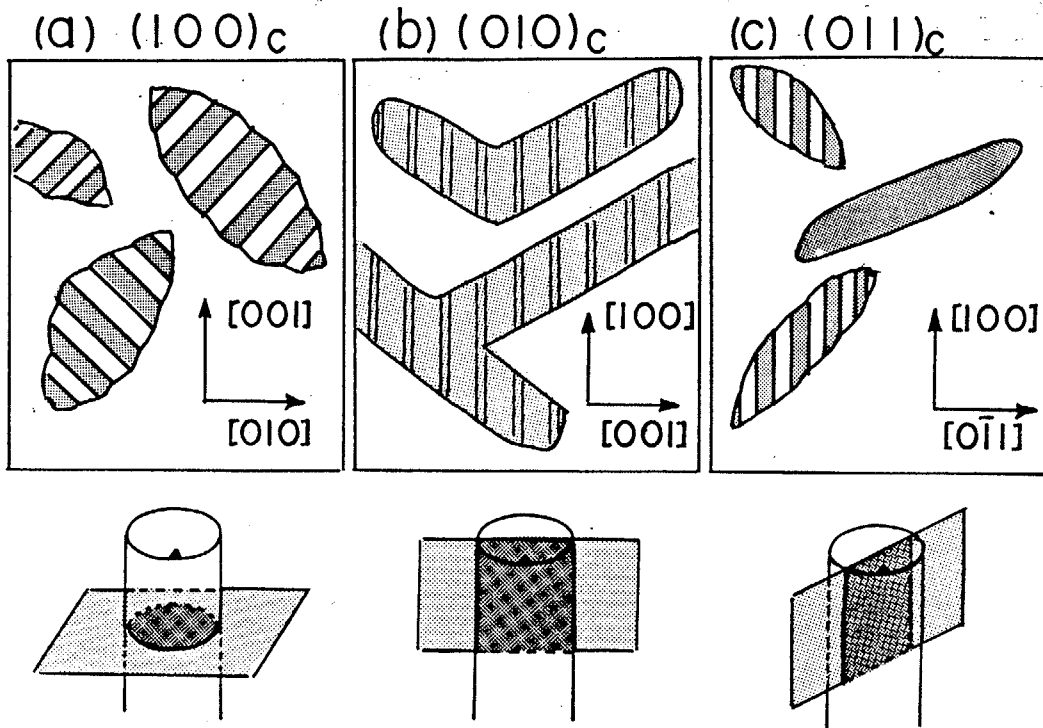


図 3 - 9 観察面によって異なる析出相の三つの形態の模式図

- (a) (100)c (b) (010)c
(c) (011)c

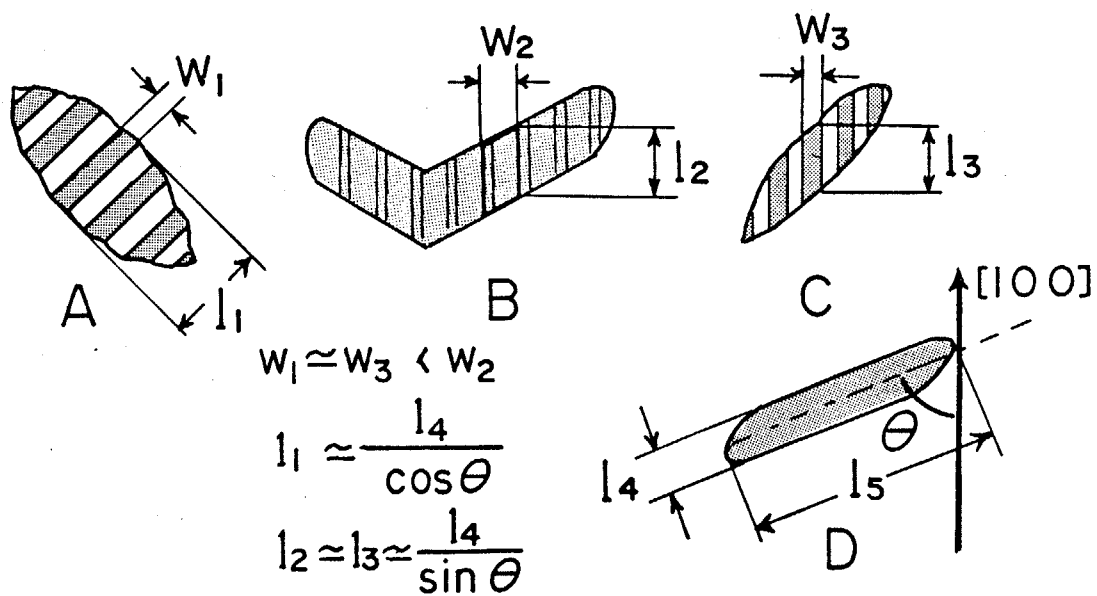


図 3 - 1 0 バリアントの形状と大きさの関係

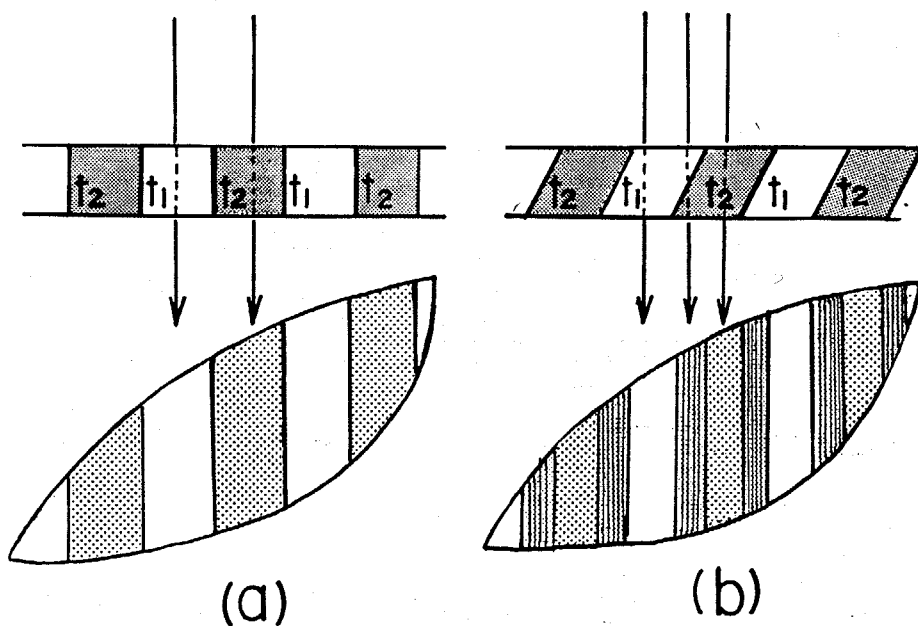


図 3 - 1 1 バリアント間のモアレ像

(a) 双晶面と入射電子が平行な時

(b) 双晶面と入射電子が平行でない時

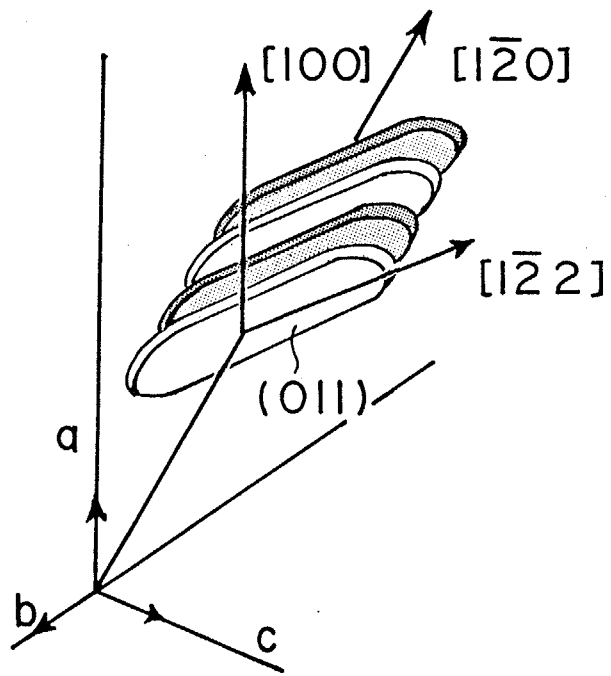


図 3 - 1 2 正方晶バリエントの積み重ねによる析出相の形成



図 3 - 1 3 (100) c面上の異なる形態の析出相が同時に存在する場合の組織

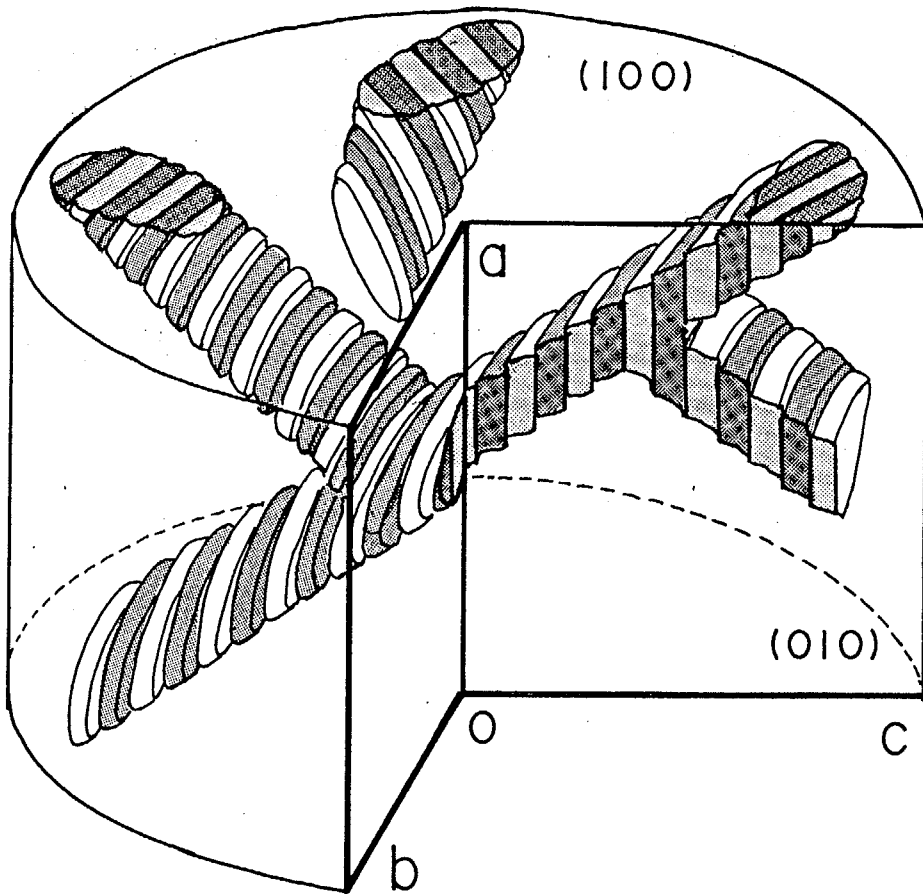


図 3 - 1 4 析出相の立体構造模式図

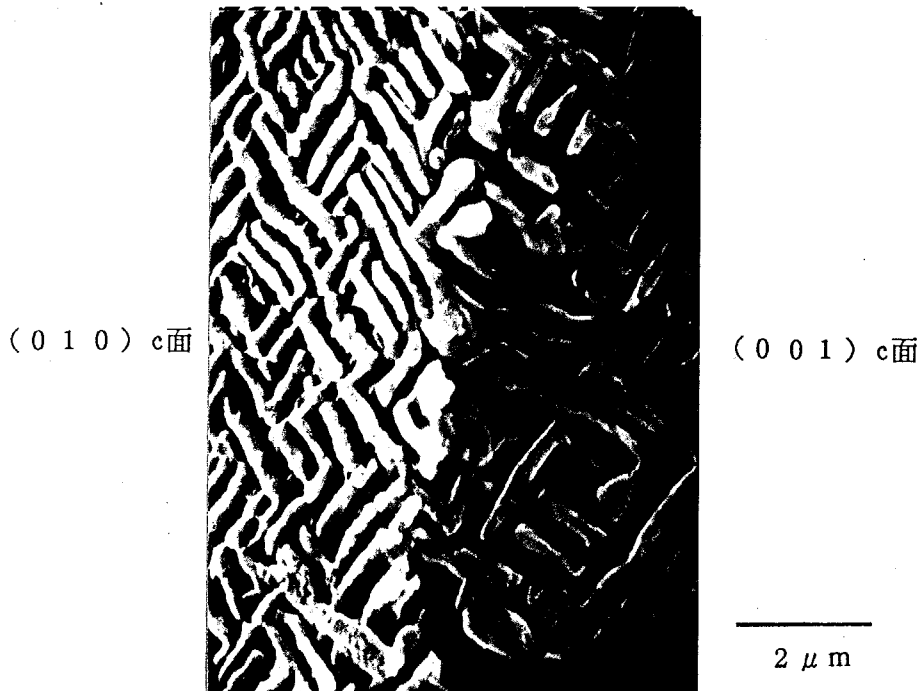


図 3 - 1 5 析出相のエッチング面SEM像

(010) c及び (001) c相当面を同時に観察
析出相は結晶内部で連続的な網目構造をとる

参考文献

- 1) A. G. Evans and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **63** (5-6), 241 (1980)
- 2) R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bender and R. W. Rice, Ceram. Eng. Sci. Proc., vol. **3**, 577 (1982)
- 3) D. Michel, L. Mazerolles and M. P. Y. Jorba, J. Mater. Sci., **18**, 2618 (1983)
- 4) D. L. Porter and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **62** (5-6), 298 (1979)
- 5) D. L. Porter and A. H. Heuer, *ibid.*, **60** (3-4), 183 (1977)
- 6) L. K. Lenz and A. H. Heuer, *ibid.*, **65**, C192 (1982)
- 7) R. H. Hannink, J. Mater. Sci., **13**, 2487 (1978)
- 8) A. H. Heuer, "Advances in Ceramics", vol. 3, p98, Ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., (1981)
- 9) E. Bischoff and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., **66** (2), 123 (1983)
- 10) F. K. Moghadam, T. Yamashita, R. Sincler and D. A. Stevenson, *ibid.*, **66** (3), 213 (1983)
- 11) A. G. Evans, N. Burlingame, M. Drory and W. M. Kriven, Acta Metall., **29**, 447 (1981)
- 12) H. Ruh and A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., **66** (5), 330 (1983)
- 13) G. K. Bansal and A. H. Heuer, *ibid.*, **58** (5-6), 235 (1975)
- 14) S. T. Buljan, H. A. McKinstry and V. S. Stubican, *ibid.*, **59**, 351 (1976)
- 15) J. E. Bailey, Proc. Roy. Soc., **A279**, 395 (1964)
- 16) G. K. Bansal and H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **22**, 409 (1974)
- 17) R. H. J. Hannivk, J. Mater. Sci., **13**, 2487 (1978)
- 18) R. P. Ingel, Dr. Thesis, CATHOLIC UNIV. Wasington. D. C., p220, (1982)
- 19) 佐久間、吉沢、須藤、「ジルコニアセラミックス 3」, p15 宗宮編、内田老鶴圃 (1984)
- 20) B. V. Narashima Rao and T. P. Schreiber, J. Am. Ceram. Soc., **65**, C44 (1982)
- 21) F. K. Moghadam, T. Yamashita, R. Sinclair and D. A. Stevenson., *ibid.*, **66**, 213 (1983)

第4章 高温圧縮応力下における正方晶析出相の形態変化

4-1 はじめに

ジルコニアの場合立方晶から正方晶における格子変形は立方晶の三つの等価な主軸 a_0 のうち二つが縮んで正方晶の短軸 a_t になり、残りの軸が伸び正方晶の長軸 c_t になる変態である。また変態した正方晶相は例えば MgO を添加したものでは独立に存在するが、 Y_2O_3 を添加したものではありません。長軸 c_t の取り方の異なるバリエーションと共に双晶を形成する。この様に部分安定化ジルコニアでは析出する正方晶に構造的な異方性がみられる。析出相と母相とは一般的に格子定数や結晶構造、または弾性係数が異なるために析出相やその周囲の母相には歪が生じることが知られている。析出によって生じる歪エネルギーを最低にするためにすべりや双晶変形、析出粒子の回転などが起こる。このことは逆に析出現象が外力や内部応力場の影響を受けることが十分考えられる。 Y_2O_3 を添加したジルコニア中の析出相は双晶形成でみられるように外部応力場によって格子の変形を起こしやすい物質であると考えられる。析出形態やその周囲に発生する歪と外部応力の関連性についてはいくつか議論¹⁻³⁾ されてはいるが、まだ全ての場合を説明できてはいない。芝田ら^{4,5)} はアーク溶融したジルコニア融液をハンマーアンビルを用いて超急冷し、同時に生じる圧縮応力のために析出する正方晶の長軸 c_t が配向性を示し、正方晶の析出に伴う応力の影響を扱っている。この時母相の立方晶自体は多結晶化している。正方晶相からなる焼結体 (TZP) では高温圧縮応力下で超塑性現象⁶⁾ や、形状記憶⁷⁾ の挙動が観察されているが、これらの現象では結晶粒間の粒界が果たす役割が非常に大きく、結晶粒内部の変化は十分には明らかにされていない。ジルコニア結晶の機械的性質や破壊挙動に関する研究は室温、もしくは低温劣下が問題となる数百度までの温度範囲で行っているのがほとんどで⁸⁻¹⁰⁾、主に応力印加による正方晶から単斜晶への応力誘起変態が論じられ、組織、特に析出相の形態変化についてはあまり触れていない。

本章では析出相の周囲の歪に注目し、アークイメージフローティングゾーン法により育成した Y-P-S-Z 結晶に一軸応力を加えながら熱処理し、析出相に与える応力の効果を調べた。

4-2 熱処理装置と実験条件

4-2-1 熱処理装置の特徴

熱処理及び応力印加に用いた装置の模式図及び外観を図4-1に示す。本装置はこの実験を行うために新たに作成した。大きな特徴としては、ジルコニア結晶自体に直接通電を行ない、自己発熱により融点近く（ $\sim 2700^{\circ}\text{C}$ ）の高温までの熱処理を空気中に行なえることである。装置の基本的構成は次の四つに分けられる。

- 1、外部加熱部
- 2、応力印加部
- 3、直接通電加熱部
- 4、発熱体（ジルコニア結晶）

以下に各々の役割を述べる。

1、外部加熱部 試料結晶に十分な電流が流れ出すまで試料結晶及び、治具を予備加熱するためのものである。また、直接通電開始後は外気と試料表面の温度差を軽減し試料表面と内部に極端な温度差が生じないようにするために補助加熱を平行して行なう。

2、応力印加部 下側の治具は固定、上側の治具は上下にスライドし、補助の錘により平衡がとってある。この治具に錘を乗せることにより、試料に応力を印加する。この方法により $0\sim 40\text{MPa}$ の応力印加が可能である。錘の代わりに油圧プレスを用いることにより $\sim 500\text{MPa}$ までの印加も可能である。大きな荷重では昇温降温時にクラックが入り破壊してしまうので応力の印加は主に 20MPa で行なった。また平衡用の錘の方に加重することにより圧縮応力だけでなく、引っ張り応力も印加することが可能である。しかし、結晶試料では十分な大きさの試料が得られず、また試料と治具の接合が上手く行かなかった。さらに引っ張りに対しては試料の加工時に入った応力集中の原因となる傷を完全に除くことが困難で、引っ張り状態を長時間安定に持続することが出来なかった。これらの理由により引っ張り試験はほとんど行なえなかった。

3、直接通電加熱部 試料を外部補助炉により約 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ まで加熱する。ここで試料に電圧を印加し、電流の流れを誘発する。電源として交流定電圧電

源を用い、加熱中の試料抵抗の変化に対する電流の変動を少なくするために抵抗が挿入してある。

4、発熱体 ここでは試料自体が発熱体の役割を果たしている。試料は4.5 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 の結晶で、これはアークイメージフローティングゾーン法により〔100〕方向に育成したものをを用いた。また比較のために市販されているジルコニア焼結体についても同様に試みたが、1600℃以上では変形が顕著に現れ、析出相形態の変化を調べるには至らなかった。育成した直径3~4mm、長さ80~100mmの棒状の結晶から育成方向に対して垂直に(100)面がでるように切り出して、上下底面を研磨し、直径3.5mmφ長さ5mmの円柱状に加工した。また、同様にしてアークイメージ炉で育成した結晶より作製した直径5mmφで厚さ2mmの単結晶のペレット状のパッドを試料結晶の上下に置き圧縮試験機のステンレス製治具にはさみ荷重をかけた。ステンレス製治具とパッドの間には電流の導通をよくするために銀ペーストを塗布した。また、試料とパッドの間には白金板をはさんだ。このことにより加熱中にクラックが入り破壊することが大幅に軽減された。パッドは初期のうちにはジルコニア焼結体(市販されているジルコニア製ミル用ボールを加工したもの等)を用いていた。しかし高温、特に試料中央の温度が1700℃以上になると焼結体製パッドがクリープ変形を起こしてしまい結晶試料を安定に保持せず、高温でも十分な強度を持つ材料の必要が生じた。そこでジルコニアの結晶育成の条件の変更を試みたところ試料結晶よりも太く(~6mmφ)パッドとしての役割を果たす結晶の育成が可能になり、2000℃以上の高温で応力を印加しながら熱処理することが可能になった。

4-2-2 応力の印加と熱処理

以下に実験の手順を示す。試料及びパッドを外部のヒーターにより加熱して試料を約800℃に加熱する。さらにパッドを介して試料に電圧をかけ自己発熱を誘発する。電流が十分に流れだし、試料が加熱してきたら徐々(~30℃/min)に昇温し所定温度で保持する。このときパッドは試料に圧力を加える高強度の圧子としての役割、電極としての役割をはたす。またパッド中でかなりの温度勾配を持たせる事ができるので試料を比較的均一に加熱することが出来る。直接通電中のジルコニア試料の様子とその試料中に生じる温度分布を図4-2に

示す。試料の両端は電極から冷却されているため温度測定を行なっている中央の部分のみを観察試料とした。なお温度測定には赤外線放射温度計（（株）チノー、IR-AH1S）を用いた。所定時間熱処理後、通電を停止し、そのまま炉冷した。

ダイヤモンドカッターにより適当な面を切り出し、#600及び#3000のダイヤモンドディスクにより研磨し、250°C熱リン酸で3分間エッチングした後、SEMにより組織を観察した。無応力での熱処理では外部加熱処理（ケラマックス炉）と同様な組織が観察された。

4-2-3 ジルコニア結晶の放射率の測定

本実験では直接試料に電流が流れていることおよび2000°C以上の温度の測定の必要性から、熱電対を用いずに赤外線放射温度計を用いた。放射率（ ϵ ）は、物質や組成、表面状態などにより変化するので、ジルコニア結晶についての値を決定するために次の事を行なった。

(1) ジルコニアの融点の測定

結晶が融け始めるまで昇温し各 ϵ の値に対する測定温度の変化を調べる。

(2) Al_2O_3 の融点の測定

ジルコニア結晶の一部に Al_2O_3 を後から機械的に埋め込んだ結晶を用いる。電流を流して昇温し、 Al_2O_3 が融ける温度がその融点（2050°C）になるような ϵ を選択する。

(3) 熱電対との比較 スーパーカンタル炉の中に結晶を置き外部から放射赤外線を測定し同時に挿入した熱電対による表示温度と比較する。

以上の操作を4.2mol%の試料を中心に行ない、 $\epsilon = 0.43$ を得た。組成の変化に対して放射率はあまり大きく変化しなかったが、結晶の透明度が高くなると ϵ の値は小さくなる傾向がみられた。

4-2-4 ジルコニア結晶の電流温度特性

電流を流すと温度が上昇し、抵抗が下がるため、結果的には試料にかかる

電圧はほぼ一定で安定していた。図4-3に流した電流に対する温度と比抵抗の変化を、また図4-4にはアレニウスプロットを示す。温度は電流値に対して直線的な変化を示す。1200°C以下では抵抗の変化が大きく温度が安定しにくかった。50時間程度の熱処理では大きな経時変化はみられなかった。これに対して発熱体として焼結体を用いた場合は電気伝導度が著しく変化し、粒成長などがさらに進んだものと考えられた。

4-3 正方晶相析出時における圧縮応力の影響

立方晶から正方晶変態における格子変形は3つの主軸のうち2軸方向に縮み、他の1軸方向に伸びるような変形である。主軸方向の歪を ε_a 、 ε_c とすると、

$$\varepsilon_a = \frac{a_t - a_c}{a_c}, \quad \varepsilon_c = \frac{c_t - a_c}{a_c} \quad (4-1)$$

と表わされる。また、

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} \quad (4-2)$$

は格子変形の勾配行列を表わす。ジルコニアの立方晶から正方晶変態においては $\varepsilon_a < 0$ 、 $\varepsilon_c > 0$ である ($\varepsilon_a \sim -0.00878$ 、 $\varepsilon_c \sim 0.01209$)¹⁾。このため個々の正方晶相の析出時に歪の状態を考えて引っ張り応力が働いている場合には c_t 軸が応力軸に平行に析出する方が有利であり、逆に圧縮応力ならば c_t 軸が応力に対して垂直な面に配向して析出した方が有利であると考えられる。この様に正方晶析出相が独立して存在できれば上記の事が起こると考えられ、実際にMgO添加の部分安定化ジルコニアではその傾向が認められている¹⁾。しかし、 Y_2O_3 添加の場合には、析出相は異なる方位を有するバリエントが組み合わされて双晶を形成する。次にこれらのバリエントが組み合わされて双晶を形成する場合を考えてみる。

正方晶の析出段階においてどの方向からも応力の印加がなく結晶が完全に自由な状態であれば、核生成、または成長する正方晶相の c_t 軸の方向は(母相

である立方晶の等価な三つの主軸と析出する正方晶の主軸の方向は歪を減少するために互いの軸が回転し、多少ずれを生じる。しかしこのずれは小さいので簡略化するために平行であるとする) 正方晶相におもに三つのバリエントが生じる。これらの格子変形の勾配行列は(4-2)式の対角成分を順番に入れ換えることにより作れる。また、ずれを考慮すると計12のバリエントが可能になる。

いま、正方晶析出相(バリエント)を方位の違いによって区別することを考える。このため母相の立方晶の三つの等価な主軸をそれぞれ a_{c1} 、 a_{c2} 、 a_{c3} と区別する。析出する正方晶の c_t 軸が

$$a_{c1} // c_t$$

となるバリエントを T_1 とし以下同様に T_2 、 T_3 を考える。また $[100]$ 方向に育成した結晶は $[100]$ 結晶と表わし、立方晶の a_{c1} 軸は育成方向の $[100]$ と一致するとする。以上の関係を図4-5に示す。 T_1 、 T_2 、 T_3 のバリエントの中から二つのバリエントを組み合わせることによって一種の双晶が形成される。例えば図4-6に示すように、 T_2 と T_3 によって作られる双晶は (011) または $(01\bar{1})$ 面を双晶面とする双晶を作ることになる。これらを $T_{(2,3)}$ 双晶と表わし、以下この双晶について考える。この時 a_{c1} に平行な a_t は両バリエントで共通になっている。 $T_{(2,3)}$ 双晶をTEMにより観察すると、第3章で示したように縞が白黒のコントラストで、島状に見える析出相が観察される。何れのバリエントが白となるかもしくは黒となるかはそのときの回折条件により異なる。ここでこの双晶に見られる各バリエントのうち、黒く見える方を仮にバリエント T_2 、白く見える方をバリエント T_3 とする。双晶部における制限視野回折像から、これらのバリエントは図3-5に示すように $(011) \langle 01\bar{1} \rangle$ の双晶を形成している。この双晶は母相の (011) とも共通になっている。各バリエントは母相の a_{c1} 軸の回りに、それぞれ逆方向に ϕ だけの回転をしている。ここで

$$\phi = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} \quad (4-3)$$

であり、各バリエントに対する格子変形及び回転を組み合わせた格子変形勾配行列は

$$\mathbf{V}_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_c + \cos\phi & -\sin\phi \\ 0 & \sin\phi & \varepsilon_a + \cos\phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_c & -\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} \\ 0 & \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} & \varepsilon_a \end{pmatrix} \quad (4-4)$$

同様に

$$\mathbf{V}_3 = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} \\ 0 & -\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} & \varepsilon_c \end{pmatrix} \quad (4-5)$$

と表わすことが出来る。ここで \mathbf{V}_2 および \mathbf{V}_3 はそれぞれバリエント T_2 および T_3 の格子変換行列である。さらにバリエント T_2 の体積分率を f と置き、正方晶全体における変形勾配行列 \mathbf{V} は(4-4)及び(4-5)式より、

$$\mathbf{V} = f \mathbf{V}_2 + (1-f) \mathbf{V}_3 = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a + f(\varepsilon_c - \varepsilon_a) & (1-2f)\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} \\ 0 & (2f-1)\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{2} & \varepsilon_c + f(\varepsilon_a - \varepsilon_c) \end{pmatrix} \quad (4-6)$$

と表わせる。Y-PSZの場合双晶中にみられる各バリエントの幅は第3章で示したようにほとんど同じで粒子間においても一定であり、常に交互に堆積していることが観察されていることから $f \sim 0.5$ であることが予想される。この場合(4-6)式は

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_a) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_a) \end{pmatrix} \quad (4-7)$$

となり、主軸方向の歪だけが残ることになる。

$$\varepsilon_a < 0 < \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_a) \quad (4-8)$$

であるので、このような $T_{(2,3)}$ 双晶構造は $[100]$ 軸方向に縮み、 $[010]$ と $[001]$ 方向に伸びる変形となる。ここで $T_{(2,3)}$ 双晶に関して相互作用エネルギーを考える。外部応力を σ_{ij} としたとき、外部応力と歪との相互作用エ

エネルギーは

$$F_{2,3} = -\sigma_{11}\varepsilon_{11} \quad (4-9)$$

で表される。具体的に任意の方向から印加された外部応力 σ とk軸とのなす角を θ_k とすると、

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \sigma \cos^2 \theta_1 \\ \sigma_{22} &= \sigma \cos^2 \theta_2 \\ \sigma_{33} &= \sigma \cos^2 \theta_3 \end{aligned} \quad (4-10)$$

と書ける。ここでは立方晶を想定して直交座標を考えているので

$$\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 = 1 \quad (4-11)$$

であるから(4-9)式は次のように展開できる。

$$\begin{aligned} F_{2,3} &= -\sigma \left\{ \varepsilon_a \cos^2 \theta_1 + \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_a) \cos^2 \theta_2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_a) \cos^2 \theta_3 \right\} \\ &= -\frac{1}{2}\sigma \left\{ (\varepsilon_a + \varepsilon_c) + (\varepsilon_a - \varepsilon_c) \cos^2 \theta_1 \right\} \end{aligned} \quad (4-12)$$

となる。圧縮応力の場合 $\sigma < 0$ であるので(4-12)式より $F_{2,3}$ は θ_1 の減少にもなって減少する。つまり $T_{(2,3)}$ 双晶は外部圧縮応力 $[100]$ 方向に近い向きで作用する時生じやすい双晶の形態のうちの一つと考えられる。これは $(01\bar{1})$ $[011]$ 双晶についても同じ結果が得られる。つまり (100) 面の観察で析出相の双晶面が観察面内で 90° 回転した析出相しか認められないとき、または (010) や (011) 面などにおいて双晶面が $[100]$ と平行な析出相しか観察されないときには析出における核生成および成長の段階において $[100]$ 方向の圧縮応力が有効に働いていたと考えられる。

ここでは析出相全体の回転は無視していることや、 $f=0.5$ としているために

(4-6)式のせん断変形の成分は消え、主軸方向の変形成分しか残っていない。実際の観察ではバリエントの幅に多少の違いもあることが観察され、せん断変形の成分も残り、せん断応力の影響も考慮しなくてはならない。しかし、主軸方向の変形に比べれば小さいと考えられる。また、圧縮応力を結晶の主軸方向に印加するように配置することで、せん断変形による効果を小さくすることができ、主軸方向の圧縮応力に対する変化を引き出せると考えられる。よってここでは主軸方向の変形に注目して解析を進めた。

析出相全体についてその周囲の歪について考えれば上記のようになる。次にこの考えを応用して析出相と母相の境界について考えてみる。

SEM観察では析出相の表面は比較的凹凸が少なく双晶もほとんど見られない。これに対してTEM観察では析出相と母相の境界はぎざぎざに入り組んでいることがよく観察され、析出相全体では蛇腹状になっていると推定される。この境界に注目しその母相の立方晶と析出相の正方晶バリエントの境界における模式図を図4-7に示す。析出相と母相の境界では双晶面を境にして境界面の勾配が非対称的に変化している。これも歪緩和の現れの一つだと考えられる。図4-7で示すように(011)双晶面の場合[010]に沿って母相-析出相-双晶面-析出相-母相を通るように線を引き、各境界をA、B、CとするとAB、BCの内どちらか一方が少し大きく

$$AB : BC \sim 3 : 2 \quad (4-13)$$

という関係を保ちながら析出相の境界が形成されていることが多くの場合観察された。また暗視野像の観察からAB側のバリエントは[001]方向に c_t 軸が存在する T_3 バリエント、またBC側は[010]方向に c_t 軸が存在する T_2 バリエントであることが分かった。

ここでAB間に $3n$ 個の単位格子が含まれていたとすると双晶の幅はどれもほぼ同じであることからBC間には(4-13)式により $2n$ 個の単位格子が含まれることになる。ところでAC間で生じる歪 ε を考えてみると

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{(3na_t + 2nc_t) - 5na_c}{5na_c} \\ &= \frac{1}{5} \left(3 \frac{a_t}{a_c} + 2 \frac{c_t}{a_c} - 5 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{5} \left(3 \frac{a_t - a_c}{a_c} + 2 \frac{c_t - a_c}{a_c} \right) \\
 &= \frac{1}{5} (3 \varepsilon_a + 2 \varepsilon_c) \qquad (4-13)
 \end{aligned}$$

と表せる。ところで、実際の格子歪の大きさは $\varepsilon_a \sim -0.00878$, $\varepsilon_c \sim 0.01209$ であるので(4-13)式に代入すると $\varepsilon \sim 0$ となりこの平面内では母相に対してほとんど歪を生じていないことが分かる。つまりひだを作ることは歪の発生を緩和するための現象の一つである。また逆にこのひだの形状を観察することにより双晶内で c_t 軸がどの方向に向いているかを知ることができる。

4-4 SEMで観察される析出相の方位関係

Y_2O_3 濃度が4.0から5.0mol%の範囲のジルコニア結晶を1700~2000°Cで熱処理した試料をエッチングしてSEMで調べると正方晶析出相が観察される。低 Y_2O_3 濃度では島状構造をとらずに観察面でも全体的に連結している。高 Y_2O_3 濃度では全体的に細かく分散している様に見える。析出相の大きさや析出量は Y_2O_3 濃度や熱処理の温度や時間によって変化する。一方as-grownの試料では、SEMでははっきりした形態を持った析出相は見あたらない。粉末X線回折では立方晶と正方晶のピークは観察される。(図2-7)。これは結晶育成直後の冷却段階で、正方晶の核生成が既に起こっているが、成長する前に冷却されるために独立した粒子として認められないためと考えられる。熱処理時間が長くなると析出した粒子は大きくなり、数は減少する。結晶全体についてみると、島状の組織が観察される程度に熱処理すると、それ以降は熱処理時間を変えても観察面の面積で占める割合の変化はみられない(図2-17)。つまり、熱処理の段階で、冷却段階で発生した多数の正方晶粒子のうち、一部の粒子が外の粒子を消費して成長していると考えられる。

第2章でも示した通り4.5mol%の試料のas-grownでは母相と析出相の区別がTEMによってもはっきりしない。熱処理した部分安定化ジルコニアでは一般

的に双晶構造を持つ正方晶がTEMにより観察される。またSEMでは迷路状の模様の組織が観察される。Y-PSZ中の正方晶析出相はTEM観察では各バリエーション間で格子の向きににわずかなずれが生じているために回折条件が異なり、バリエーションごとに明暗のコントラストが生じる。そのため正方晶内部では一定の幅を持つバリエーションが堆積した形で見られる。ただしバリエーション間ではエッチングされ易さにほとんど差がないために、SEM観察では析出相中の個々のバリエーションを明確に区別できないことが多い。

背面ラウエ法などで調べた結晶方位、析出相の外形の観察結果及びTEM像とを比較すると、図4-8に示すように析出相の伸びる方向が左右で対称になるように中心線を引くと、この線が立方晶の主軸 a_c と一致し、析出相や双晶面の方向を推察できることが分かった。また、この中心線は析出相の各バリエーションに共通な正方晶の単軸 a_t にも一致している。またこの中心線に垂直な平面上に c_t ともう一つの正方晶の短軸 a_t がバリエーション毎に異なる方向の組合せで存在している。またこの中心線に平行な方向からの観察では析出相が樹枝状に結晶中に広がっているためにほぼ同じ様な組織が観察されるが、この中心線方向から観察すると析出相が複雑に入り組んでいるためにはっきりした形態が分かりにくい組織となる。この様な組織はTEMによっても図3-7のような形で観察されている。それぞれの方向から観察した析出相を図4-9(a)、(b)に示す。また、析出相が同時に異なる二面で現れ立体構造が予想できる場合の例を図4-9(c)に示す。

4-5 圧縮応力を印加しながら熱処理した試料の組織観察

無荷重で熱処理した試料の(100)面のSEM像には主に図4-9(a)(b)で示した2種類の析出形態が観察される。ここでは全面的に正方晶が分布し、しかも各バリエーションの区別や母相と析出相の区別はつきにくくなる。これに対して[100]に平行な面では析出相の外形はTEM、SEMとも同様な組織が観察される。立方晶相から正方晶相が析出するときどの方向からも応力の印加を受けていない状態ならば、双晶の共通軸が均等に三つの方向に向き、各形態の組織が現れる確率は1/3となる。実際には三種の双晶形態が均等な割合で析出することは少ない。これはアーキイメージ炉中の育成時の温度勾配などのために、 c_t 軸の存在方向に偏りがある程度生じるからだと考えられる。

実際には(100)面では $T_{(2,3)}$ 双晶、の他に $T_{(3,1)}$ 双晶、 $T_{(1,2)}$ 双晶の各形態がみられる。この試料の場合 $T_{(2,3)}$ 双晶は断面のうち約60%面積を占めていた。 $T_{(3,1)}$ 双晶、 $T_{(1,2)}$ 双晶は(100)面上では 90° ずれただけ回転することにより一致させることが可能で組織的には区別がつかない。図4-10の中で $T_{(2,3)}$ 双晶、 $T_{(3,1)}$ 双晶、 $T_{(1,2)}$ 双晶に相当する領域をそれぞれ示す。

次に圧縮応力を印加しながら熱処理した試料では(100)面において $T_{(3,1)}$ 双晶や $T_{(1,2)}$ 双晶の形態を持つ正方晶析出相の割合は減少する。これに代わり $T_{(2,3)}$ 双晶の割合が増加する。同一結晶の試料の場合 $T_{(2,3)}$ の割合は断面で約70%の面積を占めていた。しかし 1800°C 、 40MPa 、24時間の条件下では完全に $T_{(2,3)}$ 双晶だけになることはなかった。このことは 40MPa では既に存在している正方晶相の格子軸の配置を変換するには不十分な応力であることを示唆している。高応力下または長時間の熱処理を行えば $T_{(2,3)}$ 双晶の割合は増加するであろう。 $T_{(2,3)}$ 双晶の割合が増えていることから a_{c1} 軸方向に c_t を持つ T_1 バリエントの成長自体は印加応力によって抑制されていると考えられる。逆に a_{c1} 軸と垂直な方向に c_t を持つ T_2 、 T_3 バリエントの成長は促進される。そのため一部の a_{c1} 軸方向に c_t 軸をもつ T_1 バリエントは吸収されて消滅し、それ以外のバリエントの成長が促進される。しかし、 T_1 バリエントは必ず外部応力に対してはより安定な T_2 または T_3 バリエントと組になって双晶を形成している。そのため T_1 バリエントの消滅は同時にそれと組の T_2 、 T_3 バリエントの消滅につながる。よってこのまま応力を増加させても効果的な配列は期待できないと考えられる。この様に核が既に生成している部分安定化ジルコニアに外部応力を印加して熱処理した場合、既に存在している析出粒子の成長が優先するために外部応力の効果が現れにくいことが分かった。

次に外部応力が正方晶の核生成に及ぼす影響を調べた。結晶を 2200°C で4時間加熱し、試料全体を立方晶単相にした後に 20MPa の応力をかけながら 1800°C まで降温することによって正方晶の核生成を、又、 1800°C でさらに24時間保持することによって正方晶析出相の成長を行なった。図4-11は $4.5\text{mol}\%$ の結晶を用いた場合で(a)に示すように(100)面において図4-9(a)で示される析出相が結晶全体にわたって存在し、均質な結晶が得られた。つまり $T_{(2,3)}$ 双晶の(100)面に占める割合が100%になった。また(b)で示すように(010)面においては図4-9(a)に示した形態の析出相だけがみら

れた。図4-12は4.0mol%の試料を用いた場合で、(a)は20MPaの圧縮応力を印加した場合、(b)は応力を印加せずに(0MPa)熱処理した場合の組織である。図4-12(a)では図4-11(a)と同様な組織であるが図4-12(b)では色々な方向の析出相が観察される。つまり正方晶の c_t 軸がいろいろな方向に向けて正方晶が析出していると推察できる。これを図4-12(a)と比較することによって20MPaの圧縮応力でも析出時の正方晶の c_t 軸、又は析出相形態が配向するには十分な効果が得られることが分かる。

この様にY-PSZでは析出する正方晶相は双晶の形を取りやすく、そのため形態上では析出相自体の異方性でなく双晶としての異方性が反映されている。応力の影響は粒の成長よりも核生成時に大きな影響を与えている。(温度が高いことによる拡散速度の違いなどの影響も考慮しなければならない)。どの程度の条件が臨界点となっているかはこれからの課題である。

同一の実験を $[110]$ c結晶についても行なってみた。この時圧縮方向は育成方向と平行なく $\langle 110 \rangle$ とした。圧縮応力を考えた場合圧縮方向に対して垂直なものは $[001]$ だけである。そのため歪状態を考えた場合 c_t が $[001]$ にのみ配向する T_3 バリエーションだけが安定な析出相となり、正方晶は双晶を形成せずにMg-PSZで観察される析出相のような形態で析出することが考えられる。しかし実際の実験では20MPa程度では c_t が $[001]$ にのみ揃うような事は観察されなかった。また、 $[100]$ 、 $[010]$ 方向ではせん断応力が最大になり逆に c_t の配向を助長している可能性も考えられる。Y-PSZでは双晶を形成しなければ析出相の周囲の歪や不整合性のはるかに大きく、エネルギー的に不利なためと考えられる。しかし $[100]$ 結晶では析出する正方晶の結晶方位の制御が可能であったことから適当な条件を選べば上記の様な構造または組織を持った結晶を得ることは可能であると考えられる。

4-6 熱処理に伴って出現する表面組織の形態

結晶の表面には内部と同じ形態の組織が現われることもあるが、多くの場合は異なる組織が現われた。2200℃まで昇温した後に1800℃で熱処理した試料では表面の組織が非常によく配列し直していることが分かった。結晶の表面には育成方向に対してほぼ垂直な向きに細かな凹凸があり筋として観察される

(図2-5)。この筋の間隔は約0.03mmで結晶育成時に原料焼結棒が1回転する間に育成する量に相当している。冷却固化したばかりの状態の1間隔に注目すると上側は浮融帯の融液に接し、下側は既に冷えて固まった結晶と接しているために冷却条件などが異なっていると見なせる。この筋に合わせて析出相の分布が周期的に変化していることがある。図4-13(a)はその例で、右斜め下の部分で析出相形態が多少変化している。応力下で熱処理したものではこの表面の凹凸は残るものの、析出相形態の上記のような周期性は消え、結晶の同一の方位に対しては同一の組織が現れた。このことにより育成時に生じていた核が一度消失し、冷却時に新たに核生成が行われていたこと、及びその核生成や成長の段階で印加応力が有効に作用していたことが分かる。図4-13

(b)、(c)では枝分かれの無い非常に縦横比が大きく、配向性の高い組織が観察できる。また、結晶方位の違いによる分布量や形態の違いも1800℃だけで熱処理した試料に比べて明瞭に分かれていた。これらの組織が観察されるのは表面から1~2 μ mまでであり、析出相の幅に相当する。これらの組織の大きさは内部に比べて数倍大きい。内部では一つの粒子(または枝)が大きくなると周囲の歪も大きくなる。表面では歪の一部は表面に向かって解放されているので内部ほど大きくならない。内部組織に比べて熱処理や応力の効果が顕著に現れた結果であると考えられる。なぜ一層分の組織しか現れないのかはまだよく分からない。

4-7 高温圧縮によるジルコニア結晶の塑性変形

TZPでは特定の温度、荷重条件下で非常に大きな塑性変形を示す超塑性現象が知られている。その中では結晶粒の間に存在している粒界の果たす役割が大きく、粒そのものの変形ははっきりしていない。ここでは結晶粒による粒界の存在しない結晶の塑性変形について調べた。

図4-14は4.2mol%の試料の熱処理前後の形状変化を示した例である。3.2MPaの圧縮応力を印加し、融点よりも低い2700℃で24時間加熱したものである。ほとんどクラックの無いまま融点以下での変形が可能である事が分かった。圧縮端が自由でなかったために樽形に変形している。この試料の場合直径は最大の所で41%の増加となっている。上下底面は圧子との反応のためにはっきりしていないが約30%の減少がみられた。また、1580℃で4.3MPa、または2400℃

で7.2MPaの圧縮応力を印加して熱処理した結晶でも変形がみられた。

2400°C以上で熱処理し、応力を印加したまま電流を停止し炉冷した場合、立方晶単相領域からの急冷（～5分で室温）であるので正方晶の成長は充分でなくエッチングSEM像では大きな析出相は見あらず、as-grownと同様な組織を示す。また、TEM観察でも、圧縮応力を印加しなかった試料ではas-grownと同様な組織が得られた。しかし応力を印加した試料、特に塑性変形がみられた試料では多少異なる組織も観察された。図4-15に示す明視野像はその一例で、応力の印加により大きな塑性変形を起こした試料では、所々に組織が不連続になっているところが観察された。原子の拡散だけでなくすべりによる変形も多数生じていたと考えられる。

4-8 まとめ

アークイメージFZ法により育成したY-P-S-Z結晶に直接電流を流し、自己発熱による熱処理を行い、さらに熱処理中に圧縮応力を印加することにより析出する正方晶相の形態変化を調べた。応力を印加しないときには外部加熱による熱処理と同様な組織が観察された。Y-P-S-Zの場合他の安定化剤に比べて析出相は双晶を形成しやすく、析出及び成長時に双晶が単位となって一軸応力の影響を受け易い。またTEMで観察される双晶関係などからSEMで観察される析出相の外形にも方位関係があることが分かった。1800°Cで熱処理したものでは40MPaの荷重においても析出相の外形を初めとする組織に顕著な変化はみられなかった。2200°Cに一度昇温した後1800°Cまで冷却し、その温度で保持することによって熱処理した試料では20MPaの荷重で正方晶の配向性が非常に高くなっていることが観察された。内部と形態は異なるが結晶表面においても配向性の高い組織が得られた。

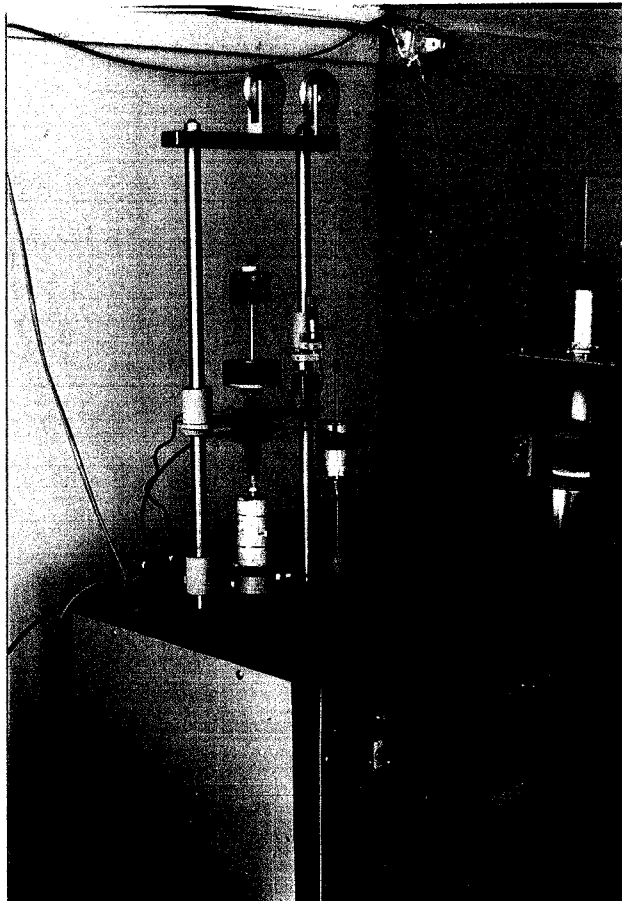
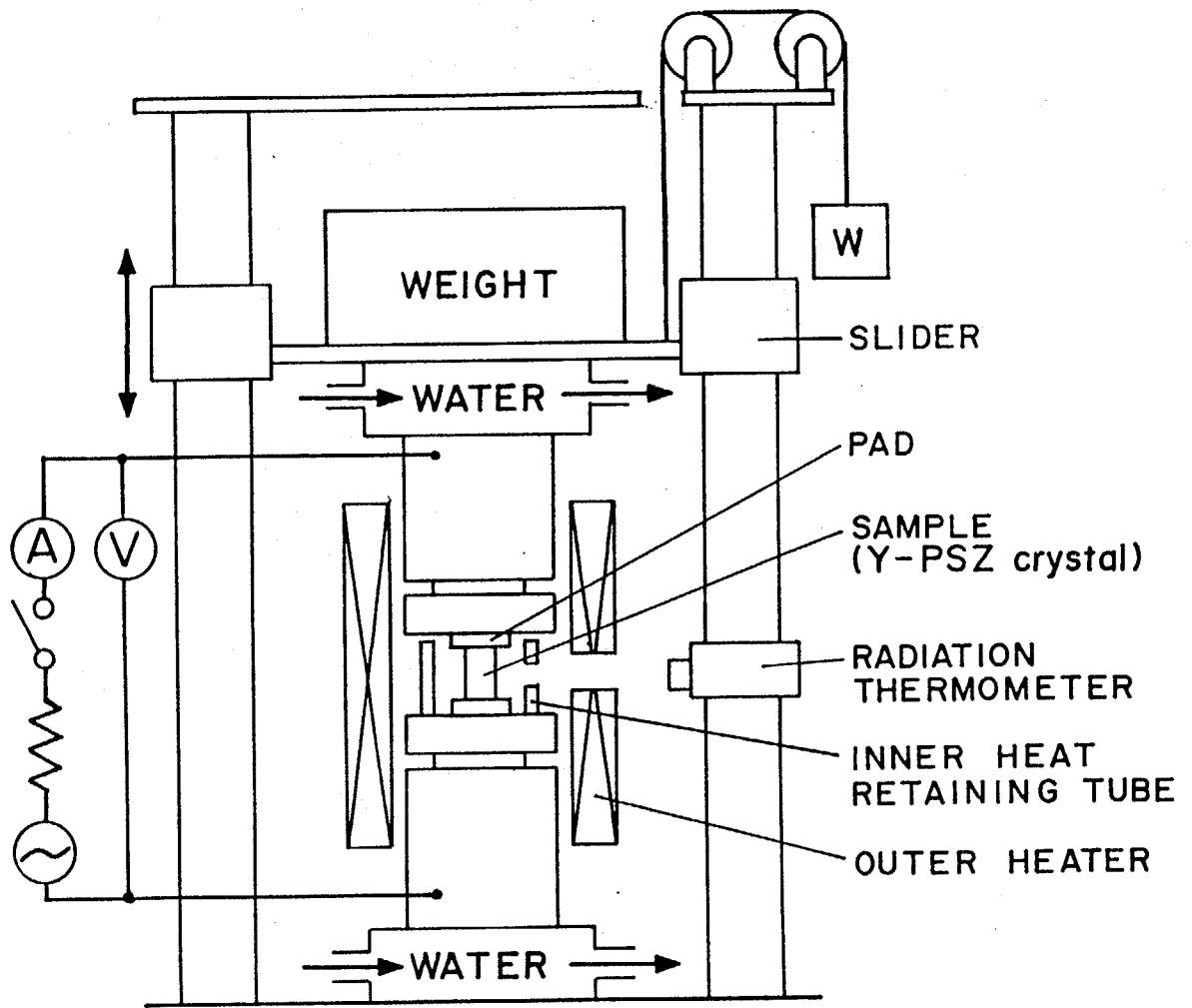


図 4 - 1 熱処理装置の模式図と外観

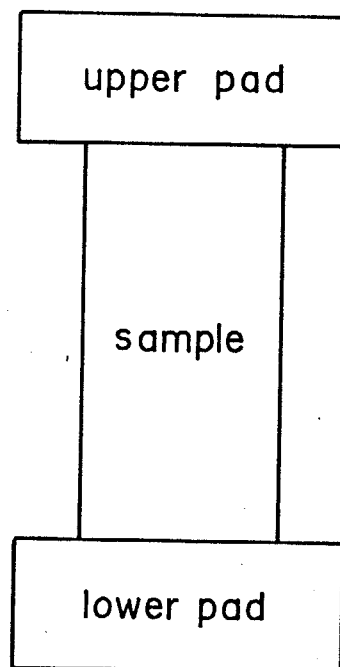
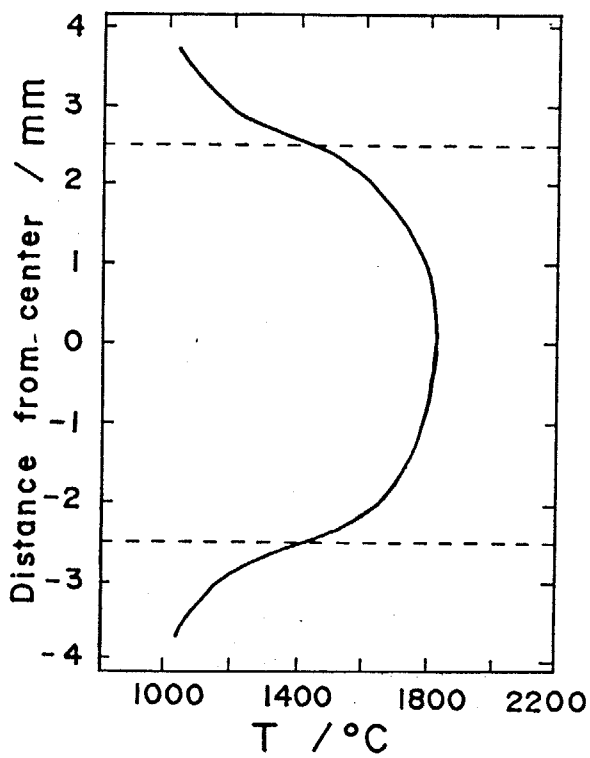
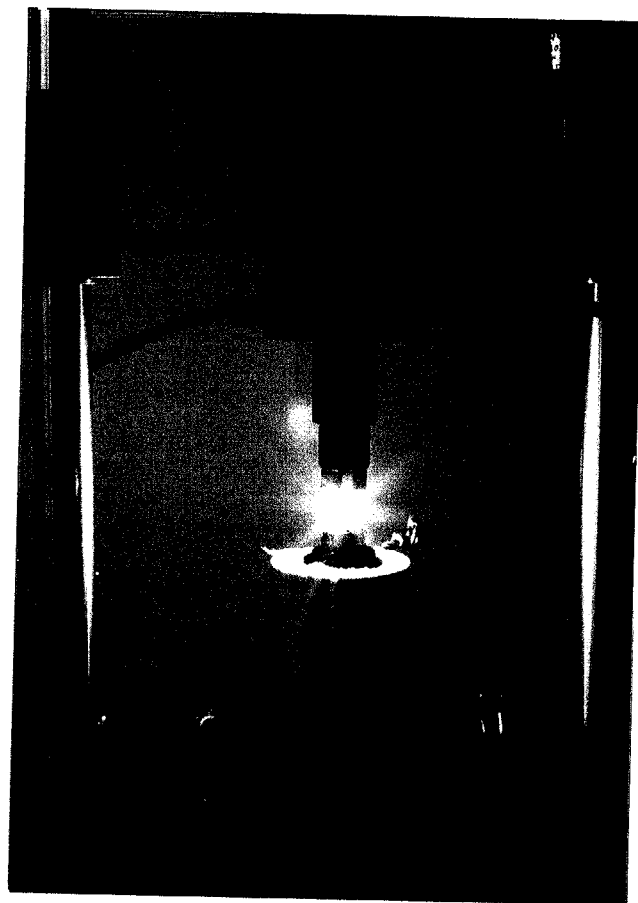


図 4 - 2 直接通電中のジルコニア結晶と結晶中に生じる温度分布
(撮影のため外部補助炉は位置をずらしてある)

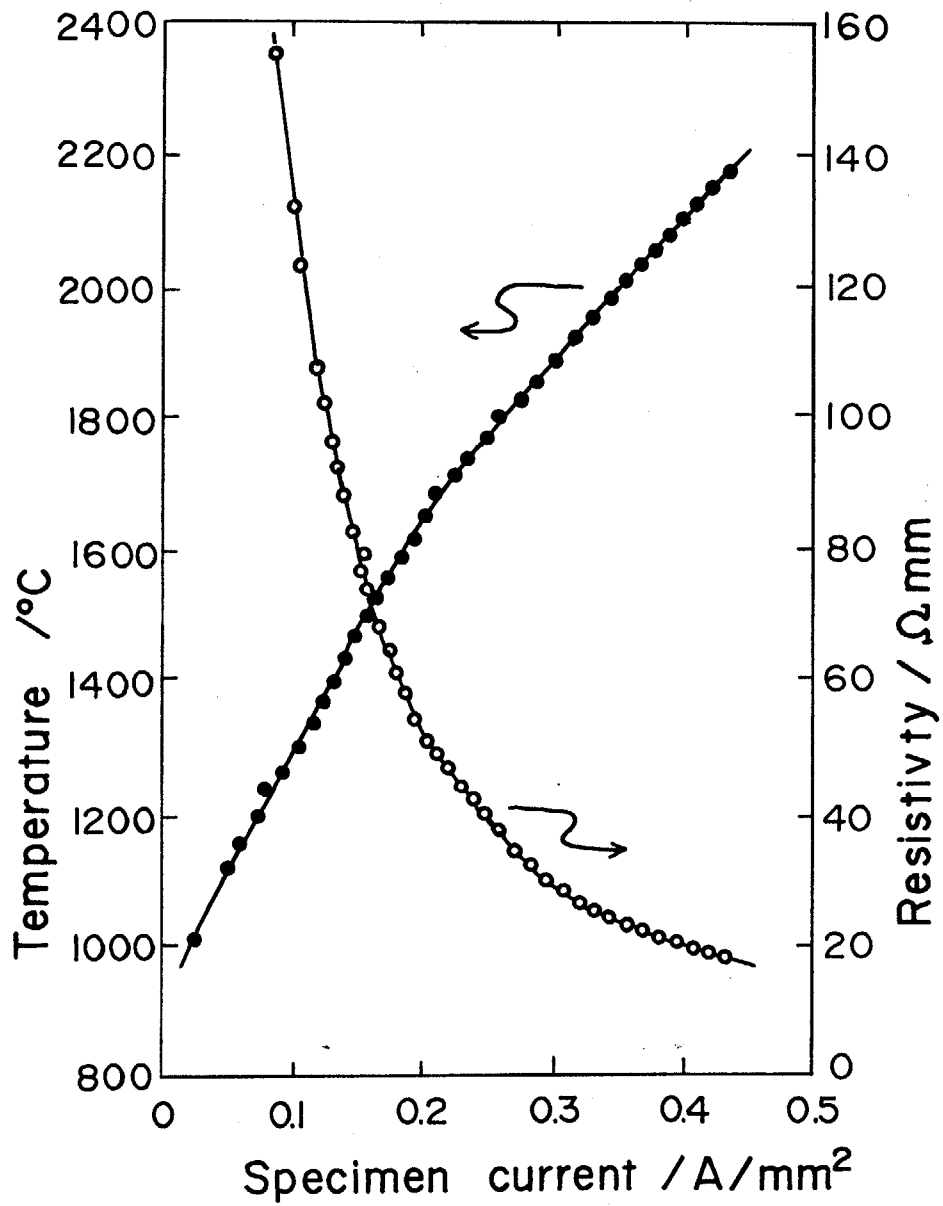


図 4 - 3 ジルコニア結晶中を流れる電流と
測定温度、比抵抗の関係

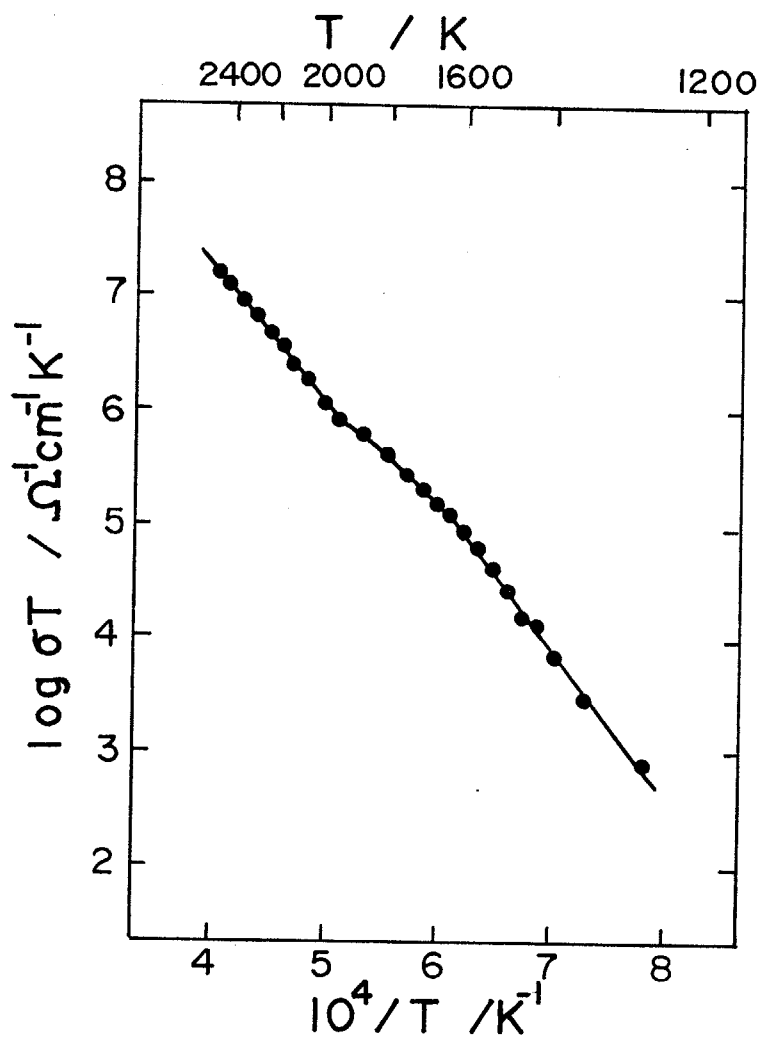


図 4 - 4 高温領域における $1/T$ と $\log \sigma T$ の関係

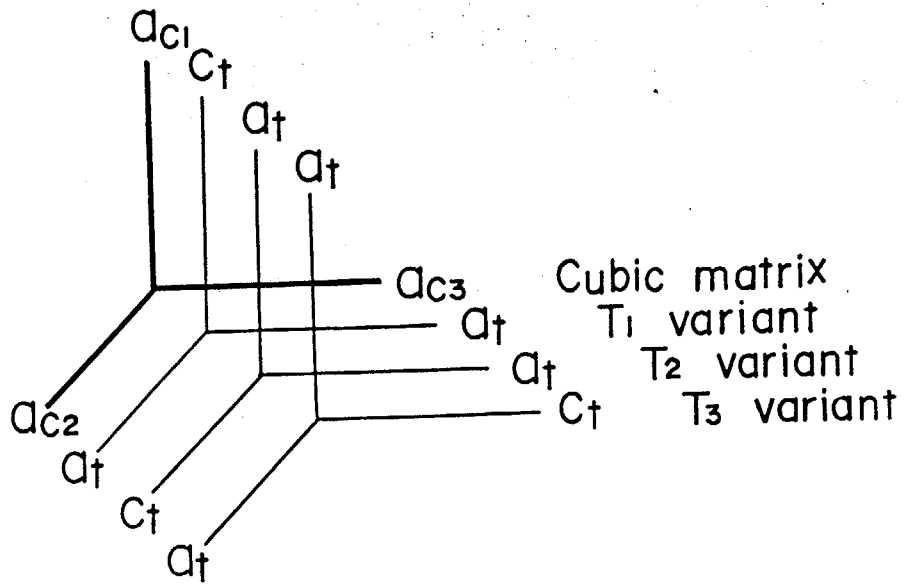


図 4 - 5 立方晶と正方晶バリエントの格子軸対応関係

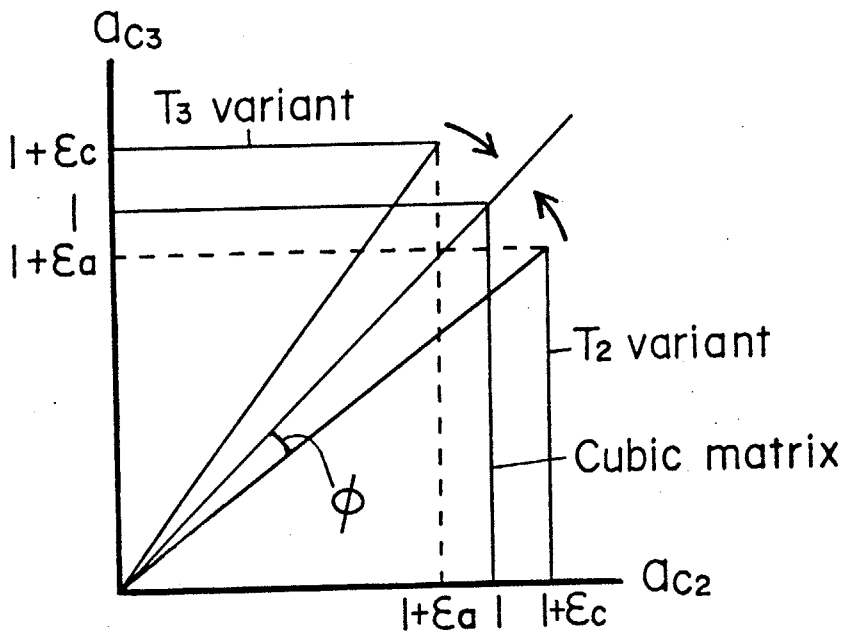


図 4 - 6 正方晶バリエントの回転による双晶形成

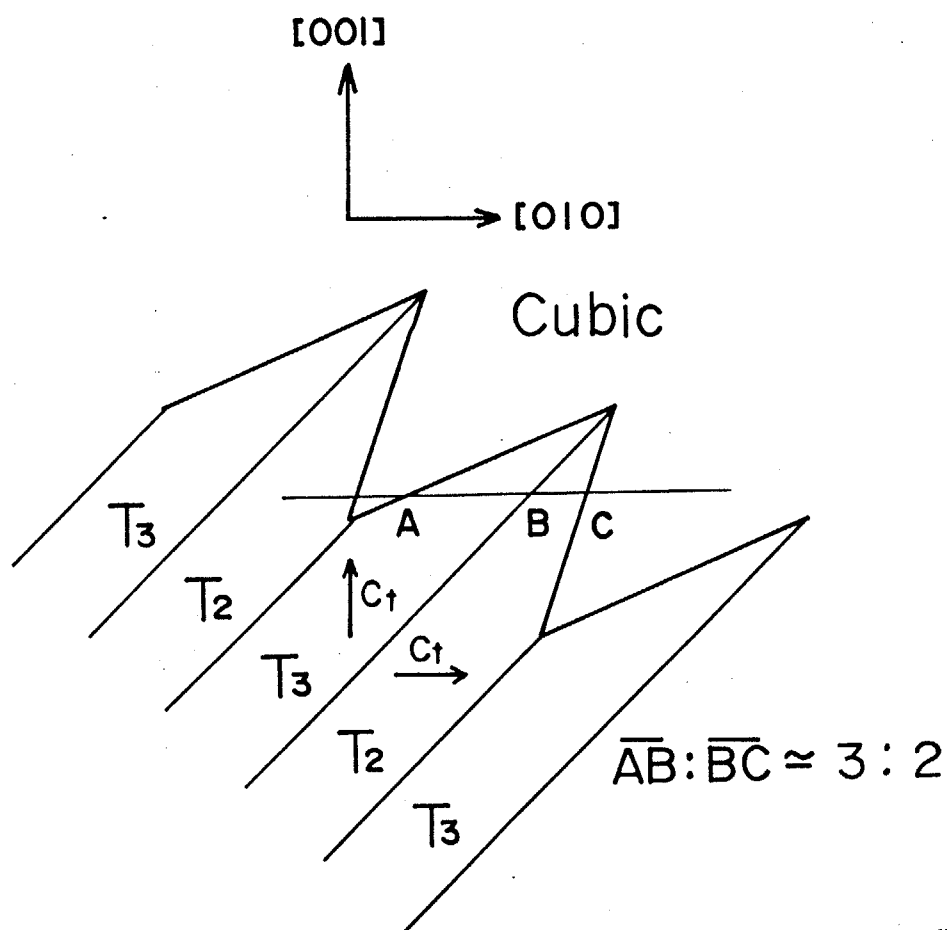


図4-7 立方晶マトリックス、正方晶バリエント境界における形状と歪緩和

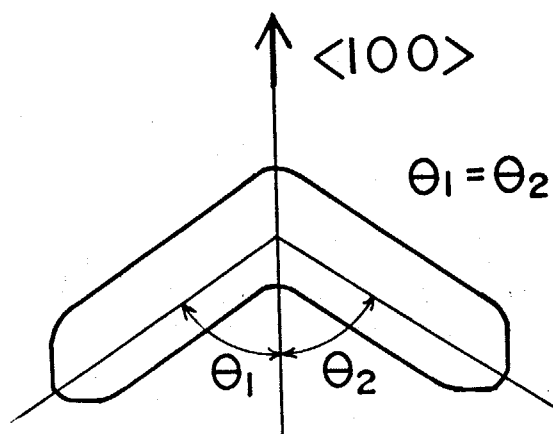


図4-8 SEMで観察される析出相外形と結晶方位との関係

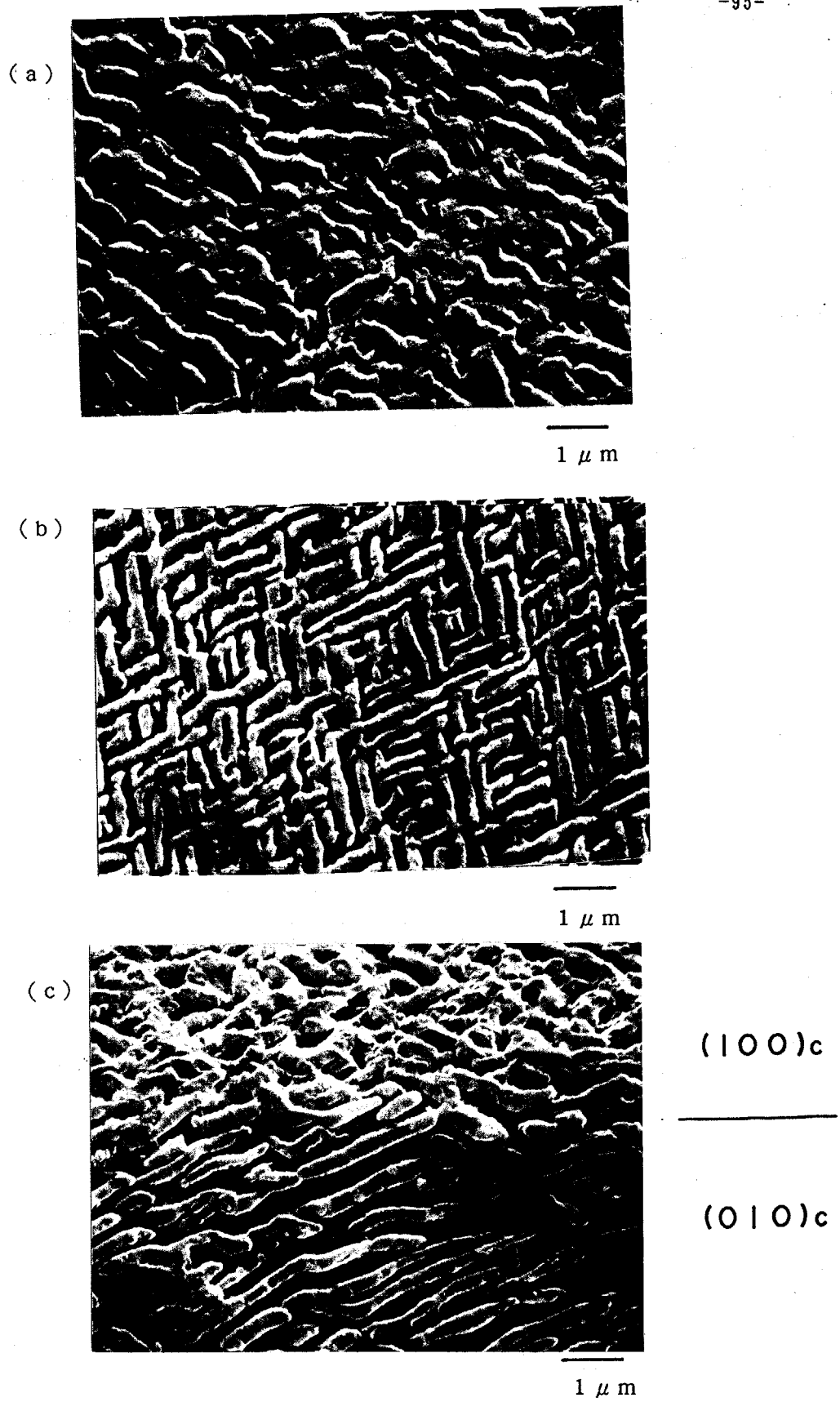


図4-9 析出相のSEM写真

(a) (100)c相当、(b) (010)c相当

(c) (100)c及び(010)cを同時に斜めから

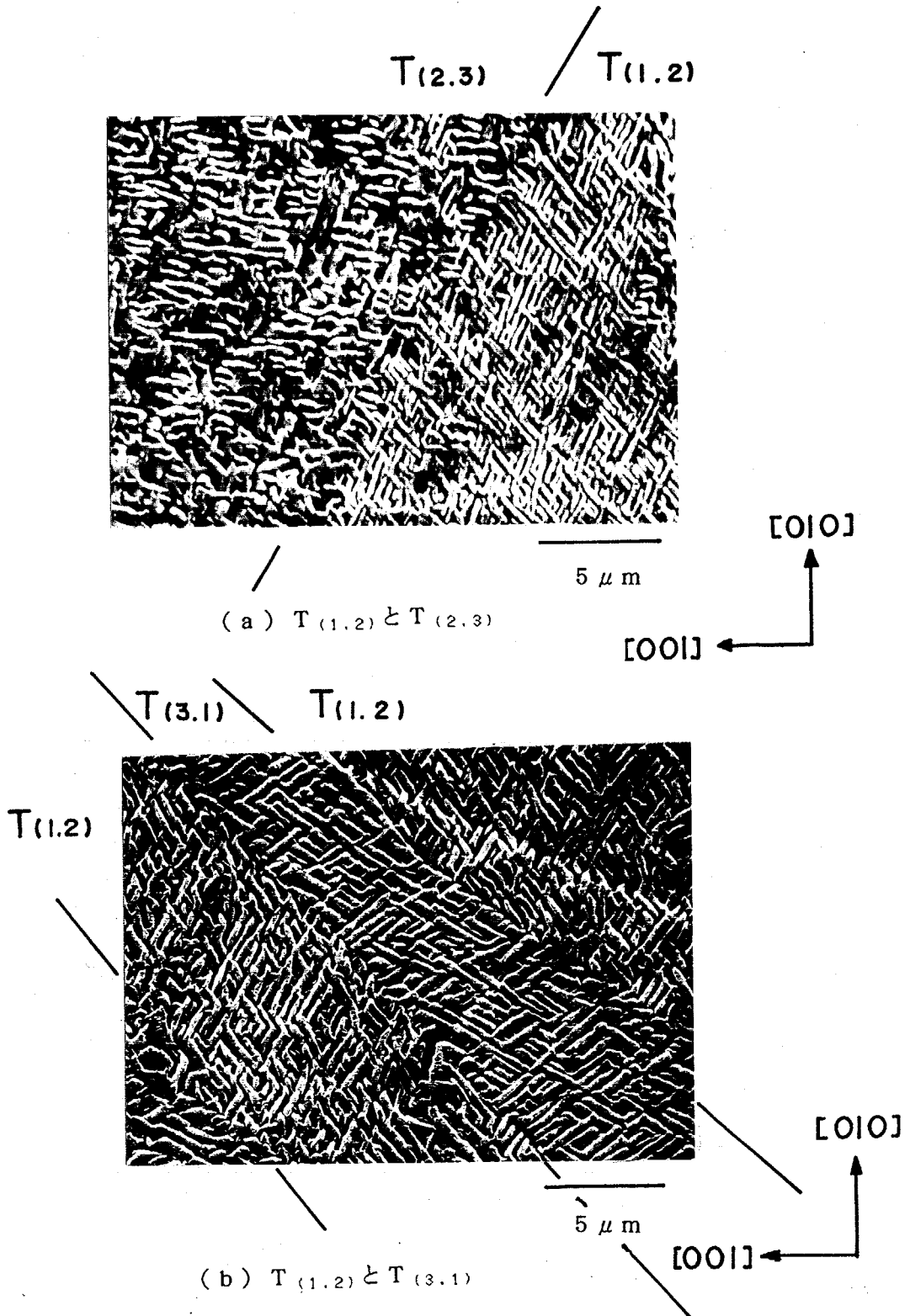
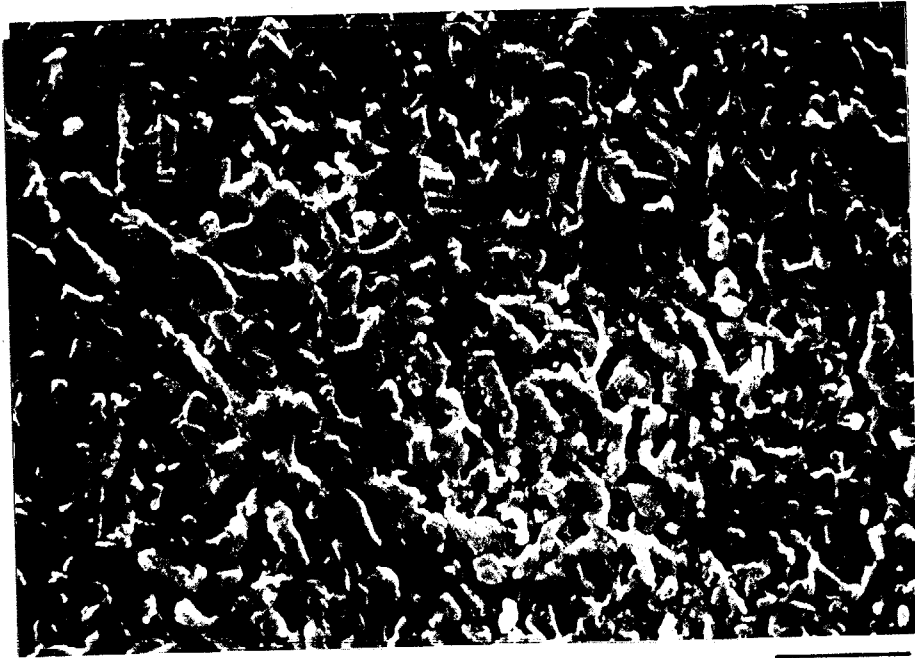
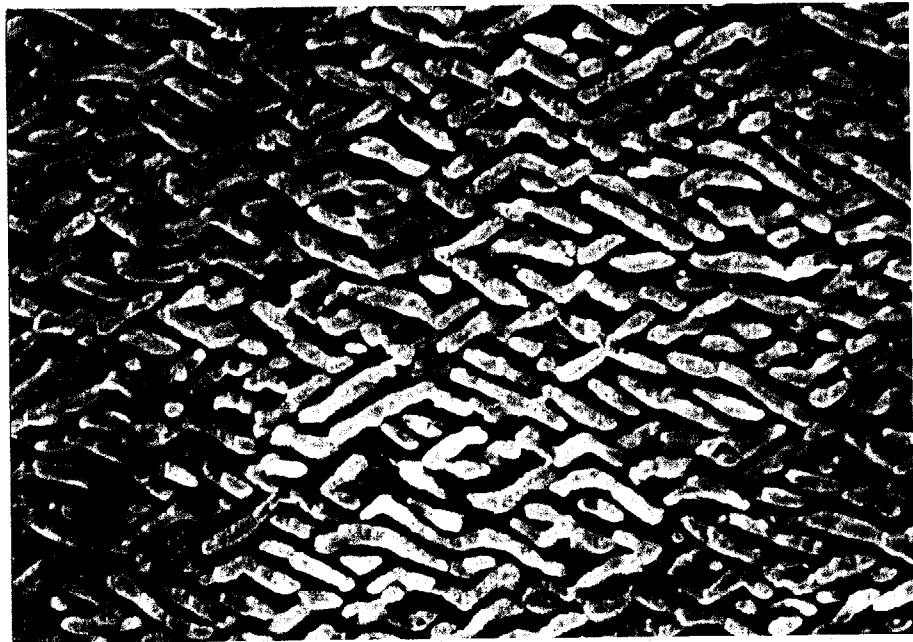


図4-10 異なる方位の双晶形態による分域構造



(a) 20MPa、(100)面

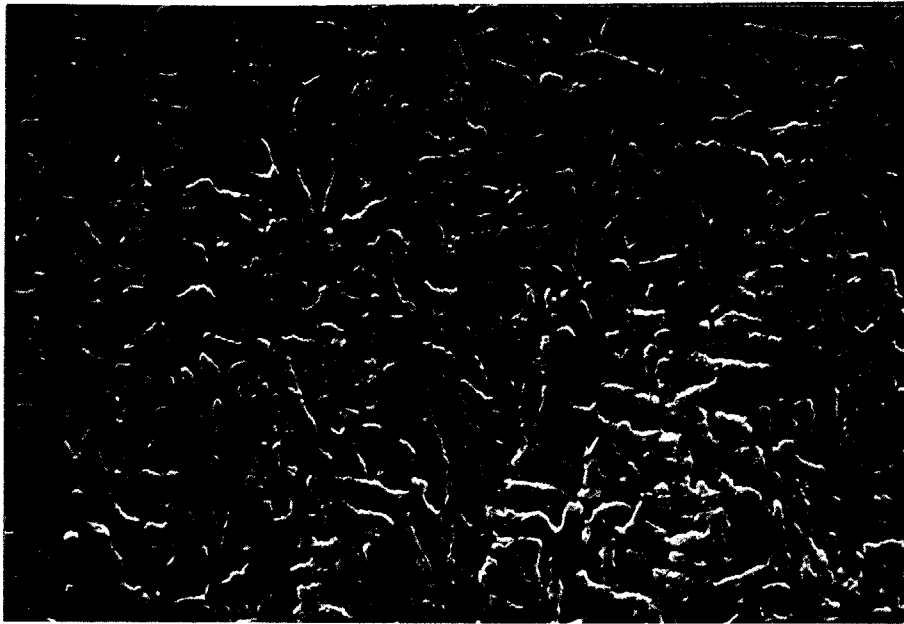
2 μm



(b) 20MPa、(010)面

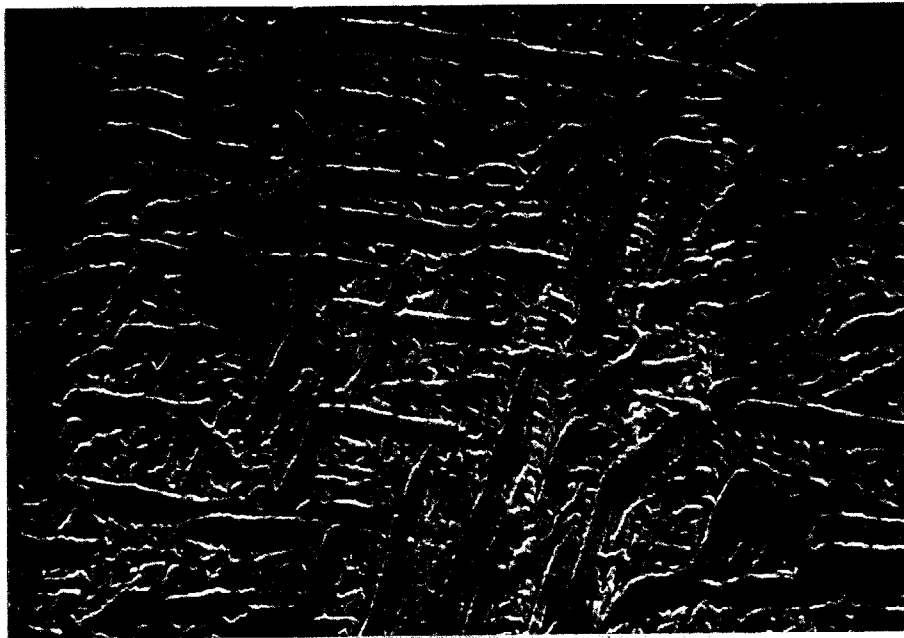
2 μm

図4-11 圧縮応力を印加して熱処理した時の析出相形態
(4.5mol%Y₂O₃, 2200°C4hrs + 1800°C24hrs)



(a) 20MPa、(100)面

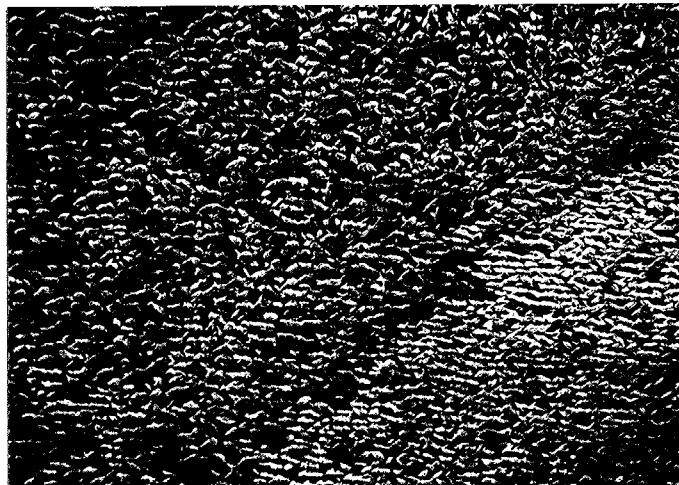
5 μ m



(b) 0MPa、(100)面

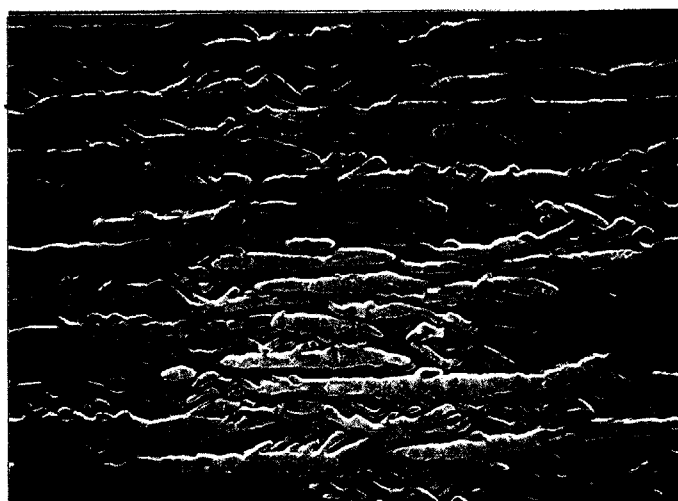
5 μ m

図4-12 熱処理中の圧縮応力印加に伴う析出相形態の変化
(4.0mol%Y₂O₃, 2200°C4hrs + 1800°C24hrs)



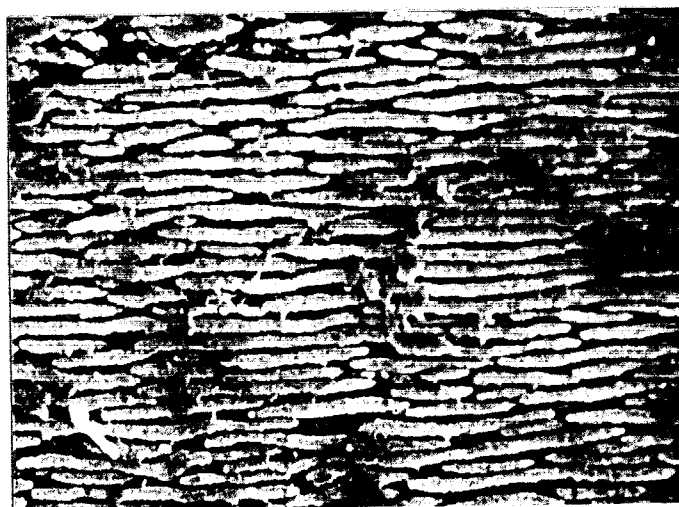
(a) 1800°C、24hrs

1 μ m



(b) 2200°C 4hrs + 1800°C 24hrs

5 μ m



(c) 2200°C 4hrs + 1800°C 24hrs

5 μ m

図 4-13, 結晶表面における析出相 (4.5mol%Y₂O₃)

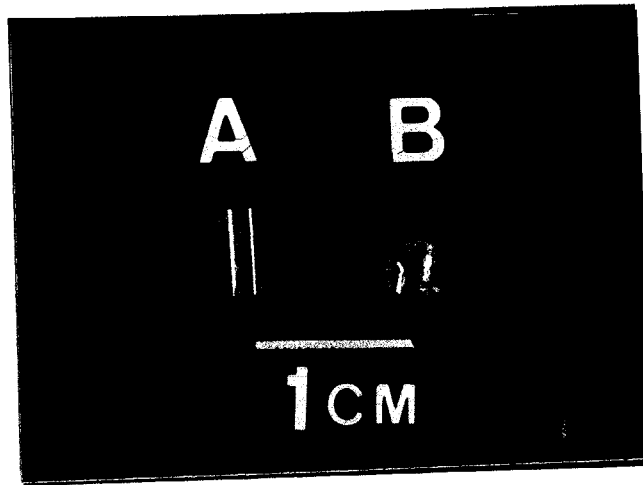


図 4 - 1 4 熱処理前後の試料形状
A : 熱処理前、B : 熱処理後
(4.2mol%, 3.2Mpa, 2700°C, 24hrs)



1 μ m

図 4 - 1 5 塑性変形した試料の明視野像
(4.2mol%, 4.3MPa, 2600°C, 24hrs)

参考文献

- 1) A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 689 (1987)
- 2) M. S. Yanagisawa, M. Kato, H. Seto, N. Ishizawa, N. Mizutani and K. Mato, *ibid.*, **70**, 503 (1987)
- 3) M. Ruhle, A. H. Heuer, "Advances in Ceramics" vol.12 p14, Am. Ceram. Soc., (1984)
- 4) 芝田めざめ、瀬戸浩志、加藤雅治、野間竜男、吉村昌弘、宗宮重行、
「ジルコニアセラミックス 8」、宗宮重行編、pp87, 内田老鶴圃
(1986)
- 5) 野間竜男、吉村昌弘、加藤雅治、芝田めざめ、瀬戸浩志、宗宮重行、
「ジルコニアセラミックス 6」、宗宮重行編、pp1 内田老鶴圃(1986)
- 6) 若井史博、坂口修司、松野外男、「ジルコニアセラミックス 6」、
宗宮重行編、pp79, 内田老鶴圃 (1986)
- 7) M. V. Swain, The 3rd International Conference on the Science and
Technology of Zirconia, p280, The Ceramic Society of Japan
(1986)
- 8) R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bender and R. W. Rice, J. Am. Ceram. Soc., **65**,
C150 (1982).
- 9) A. Dominguer-Rodriguez, V. Lanteri and A. H. Heuer, *ibid.*, **69**, 285
(1986)
- 10) Y. Kitano, Y. Mori and A. Ishitani, *ibid.*, **71**, C382 (1988)
- 11) V. Lanteri, T. M. Mitchell and A. H. Heuer, *ibid.*, **69**, 546 (1986)

第5章 ビッカース圧痕近傍における 応力誘起変態の組織観察

5-1 はじめに

応力負荷後の部分安定化ジルコニアセラミックス (PSZ) には、応力誘起によって生成した単斜晶相が負荷応力の分布に対応して分布している。T. K. Gupta¹⁾によれば、研削加工面にも同様な相変態による単斜晶相の生成が認められ、表面層に残留圧縮応力を形成する。これらの破断面やクラックの周辺における単斜晶相の存在は電子顕微鏡²⁾、X線分析³⁻⁵⁾、ラマンスペクトル分析⁶⁻⁸⁾等の方法で調べられている。硬さや破壊靱性を調べるのに使われるビッカース圧子圧入法は、試料表面に局所的に大きな応力を印加することができる。工藤ら⁶⁾はTZPに圧子圧入法で応力を負荷後、圧痕周辺の相変態領域を顕微ラマン分析法を用いて観察してラマンマップを作成した。この際平均粒径の十分小さい焼結体についての観察のために等方的な変形挙動を示し、測定された変態組織の分布パターンはガラス⁸⁾などに圧入した時と同様に、圧子の形状によって決まる応力分布に対応したものである。しかし焼結体では粒界が変形に影響を強く及ぼすので、各結晶粒内の変形挙動だけを取り出して明確に調べるのは難しい。そこで粒界のない結晶そのものの変形挙動を調べることによって、焼結体の変形における粒と粒界の役割を分けて理解することができると考えられる。

本章では融液から育成したY-PSZ結晶にビッカース圧子を圧入し、圧子の方向と結晶の方位の違いが圧痕周辺組織に及ぼす影響についてSEMや偏光顕微鏡を用いて調べた。

5-2 ビッカース圧子圧入法による局所的な応力の印加

実験に用いた結晶は組成が $2.3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ で、アークイメージフローティングゾーン法により $[100]$ 方向に育成したものである⁹⁻¹¹⁾。結晶方位の決定には背面ラウエ法を用いた。育成結晶の大きさは直径 $3.0\sim 4.0\text{mm}\phi$ 、長さ 100mm 前後である。育成結晶は高温では結晶全体が均一な立方晶単一相からなる結晶であるが冷却中に正方晶が析出するので、常温では半透明乳白色であった

9)。析出した正方晶は長さ、幅、厚さがそれぞれ7, 3, 0.6 μm 程度の板状のものが立体的に絡み合ったような形態をとる。その主軸は母相である立方晶の主軸とほぼ平行で、格子定数も似通っている¹⁰⁾。また、焼結体にみられるようないわゆる同一結晶相からなる粒界や気孔は含まない。そのため試料結晶中での析出相と母相の整合性は高く、焼結体よりも単結晶に近い性質を有している。試料は育成方向に対して垂直に(100)面を切り出した後、#600および#3000のダイヤモンドディスクにより研磨した。実験に用いた試料の大きさは直径3.5mm ϕ 、厚さ3mmである。50Nの荷重でピッカース圧子を圧入し、30秒保持後除荷した。次に圧子に対して試料を回転し、圧子の向きと結晶方位との関係を変え同一条件で圧子圧入を繰り返した。この様な方法によりこの結晶の[010]方向と圧子の対角線の一つが成す角 θ とし、これを5~10°きざみで変化させた。圧痕周辺の組織観察は、250°Cの熱リン酸で3分間エッチングし、立方晶相を選択的に除去した後、SEMにより行った。また、圧子を圧入した表面から30 μm の厚さまでが残るように裏面からのみ研磨し、薄片化したものを偏光顕微鏡用の試料とした。また、さらにこれをイオンシニングにより薄片化しTEMで観察した。研磨前後の組織を偏光顕微鏡で調べたが両者に相違は認められなかった。

5-3 応力誘起変態による針状組織の出現

5-3-1 正方晶析出相の変化

イットリア添加量が2.3mol%の場合、冷却時に立方晶相のかなりの部分が正方晶に転移し、正方晶が立方晶相中に立体的な網目構造を取り結晶全体を覆う⁹⁾。また網の隙間には転移しない立方晶が残る。室温における正方晶は準安定相であるために、外部応力の印加等により単斜晶へと変態する^{1, 5)}。図5-1は育成方向に垂直な(100)面上で圧子の対角線が[010]方向に対し $\theta = 45^\circ$ 回転して圧子を圧入したときの圧痕周辺の析出相の様子を示したSEM写真である。このとき圧痕の対角線の長さは約100 μm で、図中の右斜め下の部分が圧痕の一部である。圧痕の周辺の平行で密に並んだ針状組織は幅が0.17 μm 、長さが3 μm 程度で、矢印で示したように析出する場所により配向する方向が決まっている。また図中の黒くて入り組んだ溝は立方晶がエッチングによ

て除去された部分であり、元の正方晶析出相の外形が浮き彫りにされている。図中Tで示した部分は正方晶析出相の断面に相当し、幅は約 $0.6\mu\text{m}$ で複雑な形をしていることが分かる。針状組織はその正方晶析出相の内部に現われ、正方晶が変態したことが推定される。圧痕近傍をTEM観察すると圧子を圧入しなかった試料では見られない組織が観察された。また、制限視野回折像により圧痕近傍では単斜晶が特に多く存在していることが分かった。このことから針状組織が見られる部分は応力誘起変態によって生じた単斜晶が多く存在している領域と考えられる。研削加工面などで過大な応力が印加された場合、相変態により単斜晶だけでなく菱面体晶¹²⁾も生成するという報告がある。しかしその場合は立方晶が直接転移したものであり、本研究で見られるように正方晶の析出相が形態変化し針状組織となっているものとは異なる。これらの針状組織は圧子圧入後 1800°C で24時間熱処理すると、ほとんど見られなくなる。これは 1800°C で熱処理すると残留応力が解放され、さらに単斜晶がこの温度で安定な正方晶に再び転移するためと考えられる。

図5-1で2ヶ所の矢印で針状組織を示したが、組織はおもに二つの方向に配向している。これらの方向は圧子の回転によっても変化しないので、結晶格子に対して一定の角度を保っていることが分かった。このことはこの変態が結晶構造に強く依存していることを示唆している。一方、圧子が直接接触した圧痕の内側にも同じ様な針状組織が現れたが、こちらの方はその配向方向や存在する領域が試料によって一定していない。これは圧子の直下では塑性変形量が大きく、しかも圧子からの摩擦力の影響などの複雑な変化を受けたためであると考えられる。また、圧子の直下ではその周囲に比べて針状組織の量が少ないことが多い。これは圧子が直接接していた圧痕内部には大きな圧縮応力が発生しているため、体積膨張を伴う ZrO_2 の応力誘起変態が周囲に比べて抑制されたことによると考えられる。この様に圧痕直下で転移量が減少するという結果はラマンスペクトルによっても観察されている⁶⁾。ただし体積膨張を伴う変態の難易を、加えたエネルギーの強さから考えると引っ張り応力、無応力、圧縮応力の順に起こり難くなると予想される。しかし実際には圧痕から十分に離れた無応力状態よりも圧痕下の圧縮状態で転移が進むことが観察された。これは単斜晶の生成がその晶癖面に沿った正方晶のせん断変形によるため、圧縮応力が加わってもその応力がこのせん断変形を助長する方向であれば無応力の場合よりも相転移が容易に進行するからであると考えられる。

5-3-2 圧痕近傍における針状組織の分布

次に応力や歪状態に関係の深いと思われる圧痕の外側の針状組織の分布状態について調べた。図5-2の(a)、(b)、(c)、(d)は圧痕の対角線と結晶の $[010]$ 方向との成す角 θ が、それぞれ、 0° 、 15° 、 30° 、 45° の場合の圧痕近傍の電子顕微鏡写真である。圧痕の回りの白っぽく見える部分が針状組織が存在するところで、その分布は圧子の向きによって変化していることが分かる。この分布は大きく二つに分けられる。一つは図5-2(a)で見られるように圧痕の四隅から $\langle 011 \rangle$ 方向に広がる形態であり(これを 0° パターンとする)、もう一つは図5-2(d)で見られるように圧痕の中心から $\langle 010 \rangle$ 方向に引いた線上に頂点を持つ三角形の形状を成すものである(同様に 45° パターン)。 $\theta = 10 \sim 35^\circ$ の範囲では圧痕の辺の一端では 0° パターンが、また、他端近くで 45° パターンが現れ、両パターンを合成した形となっている。これは圧子を回転すると $\langle 010 \rangle$ 方向と $\langle 011 \rangle$ 方向に及ぼす応力の割合が変化し、それに応じて各パターンが生成する割合が変化した結果だと考えられる。この様子を図5-3に模式的に示す。図5-3にも示すように針状組織の配向する方向は各々のパターンで $\langle 010 \rangle$ 方向に対して 30° と一定であり、圧子の回転によって変化しない。またこの配向方向を調べることによりどちらのパターンの変形が進行したかを区別することが可能である。T. S. Liuら¹³⁾は ZrO_2 と同じ結晶構造をもつ BaF_2 にビッカース圧子を圧入し、その回りに発生するクラックと転位をエッチング法により観察している。そこでは圧子を回転しても圧子の回りに現れるエッチピットのパターンはほとんど変化しておらず、内部の転位の動きがほぼ同じであることが分かる。またそのパターンの特徴は本実験における 0° パターンと似ており同様なすべり系が活動したものと考えられる。一般に CaF_2 型結晶におけるすべり系には $\{001\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ が知られている。 ZrO_2 結晶は CaF_2 構造を少し歪ませた構造をとり、同様なすべり系が考えられる。また、正方晶や単斜晶でも立方晶と似た構造をとっているのですべり系も似ていると考えられる。正方晶では格子中の酸素原子のずれにより比較的結合力の弱いZr(Y)-O結合が (001) 面を切るように並ぶため、この面での破壊やすべりが生じやすくなっている¹⁴⁾。この図5-2(a)の場合表面に平行な (100) 面の $\langle 011 \rangle$ 方向のすべり系が有効に活動し、図5-4(a)に矢印で示すように圧痕の周辺では圧痕

の一辺から垂直方向に $\langle 011 \rangle$ 方向に転位が移動しすべりを生じる。また、図5-2(d)では $\{010\}$ 面上を表面から 45° の方向にすべりが一定の深さまで進行し、そこで方向を変えて表面に向かって歪が生じる。このため方向によって異なるパターンが表面に現われる。

正方晶ジルコニアの場合、外力によって破壊が始まるまでは変態によってエネルギーを消費しながらプロセスゾーンを形成するが、一旦破壊が進行するとエネルギーはマルテンサイト変態による吸収に加えて、亀裂の進行に伴う新表面の生成に費やされるエネルギーとしても吸収される¹⁵⁾。破面そのものだけでなくそこから離れた部分、すなわち破壊が開始される前に応力が作用している部分にも多くの単斜晶の生成⁷⁾が認められている。図5-2(a)の $\langle 011 \rangle$ 方向では圧子と直接接している部分でも針状組織はほとんど見あたらない。これは $\langle 011 \rangle$ 方向の圧痕周辺ではすべりが先行し相変態に必要な応力が十分にたまらず、変態が抑制されているためであると考えられる。また、針状組織はすべりが生じた領域と生じなかった領域の境界に現れ、両領域の間に生じたせん断応力が単斜晶への転移を引き起こし、結果的に 0° パターンで示される領域を生成したと考えられる。実際に上述したようなすべりが起こっていることを観察するために、意図的に研磨傷を多く残した試料表面に圧子を圧入した例を図5-5に示す。研磨による表面応力状態が異なるために針状組織の状態やその生成領域が多少異なっているが、図5-5のP、S、F各領域を同時に通過する研磨傷をみると、傷が矢印で示した各領域の境界点でずれているのが分かる。すなわちPの針状組織の現われた領域を通過するとき研磨傷が外側にふくらみ、すべりの生じているSの間ではFと平行であるが段差のついた状態になっている。つまり $\langle 011 \rangle$ 方向の表面近くではまとまった体積素片のすべりが生じていることを示している。

圧入荷重をさらに増加するとすべりが進展し表面にもクラックを生じるようになる。 $\theta = 0^\circ$ の場合では、図5-2の $\langle 011 \rangle$ 方向の領域がそのままの形状で剝離する場合があり、先に述べたすべりが生じていることが分かる。その様子を図5-6に示す。ここで圧子の形状を反映して階段状に見える断面になり、そのうち矢印で示した細かい析出相の少なく見える平面が (100) ですべり面に相当し、すべり面を横切るような形の針状組織の析出は少ないことが分かる。また、細かい析出相の多い部分はすべり系から外れているためにせん断応力が強く作用したために多量の針状組織が析出したものと考えられる。

5-4 圧痕近傍における偏光顕微鏡観察

5-4-1 偏光顕微鏡の原理

偏光顕微鏡には平面偏光と円偏光を利用した方式があるが、本研究では平面偏光を利用した。研究に用いた平面偏光の原理を図5-7に示す⁽¹⁷⁾。この平面偏光器の配置は、偏光子Pと検光子Aの主軸の方向を直交させておき、そのあいだに試験片を入れる。光源は単色光を考える。試験片がガラス、エポキシ樹脂や立方晶のような光学的等方体の場合、負荷や歪がないと偏光子Pと検光子Aが直交しているため、光は透過しない。しかし、偏光子Pによる偏光が、負荷や歪をもつ試験片に入射すると、複屈折現象を起こしその偏光は直交する二つの方向に別れて試験片を通過する。またその時それらの光は相対的光路差 δ を生じる。その光の一部は検光子Aを通過できる。光弾性法によればその透過する光の状態によって試験片内の応力状態を知ることが出来る。これとは別に正方晶のような光学的異方体に光が入射しても複屈折現象が起きる。入射平面偏光を $a \sin \omega t$ としてこの現象を説明すると次のようになる。まず光弾性法として応力が印加されている状態の光学的等方体について考えてみる。

偏光子Pの方向と主応力 σ_1 との角度を ϕ とすると、Pによる偏光が試験片を通過すると、

$$\begin{array}{ll} \sigma_1 \text{方向} & a \cos \phi \cdot \sin \omega t \\ \sigma_2 \text{方向} & a \sin \phi \cdot \sin(\omega t - \delta) \end{array} \quad (5-1)$$

ここで、遅れ δ と主応力差との関係は、

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d \cdot (n_1 - n_2) = \frac{2\pi C}{\lambda} \cdot d \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (5-2)$$

d : 試料の厚さ

λ : 使用した光の波長

n_1 : σ_1 方向に振動する光の屈折率

n_2 : σ_2 方向に振動する光の屈折率

C : 相対的光弾性係数

となる。検光子Aを通過したときの波を合成すると

$$a \sin 2\phi \cdot \sin(\delta/2) \cdot \cos(\omega t - \delta/2) \quad (5-3)$$

となる。従って、これらを通じたときに得られる光の強度 I は、次の式で与えられる。

$$I = a^2 \cdot \sin^2 2\phi \cdot \sin^2(\delta/2) \quad (5-4)$$

この式で、 $I=0$ となる場合は2つある。

(1) $\phi = 0, \pi/2$

これは、偏光子と検光子の方向が主応力の方向に一致したときに相当する。これらの暗線上の地点ではすべて主応力方向が等しい。そのためこの暗線は等傾線と呼ばれ、主応力線が図式的に得られる。

(2) $\delta = 2n\pi \quad (n=0, 1, 2, \dots)$

この暗線が現われるのは、主応力差のため位相差が 2π の倍数になるときである。得られた暗線は等色線と呼ばれ、主せん断応力すなわち $(\sigma_1 - \sigma_2)/2$ の等しい点を結んだ曲線になる。

暗線は、これらの2つのどちらかの理由で生じると考えられる。白色光を使用したとき等色線は色がつき、また偏光子および検光子の回転とともに等傾線は移動するが等色線は移動しないという特徴があるため、これらの暗線は容易に区別できる。

次に応力、歪の生じていない光学的異方体の結晶（一軸性結晶）中を光が通過する場合を考えてみる。この時光は結晶自体の複屈折現象のために振動方向が互いに直行する通常光と異常光に分かれて偏光波が結晶中を通過する。

偏光子 P の方向と通常光の振動方向との角度を θ とすると、 P による偏光が結晶片を通過すると、(5-1)~(5-4)式と全く同様にして

$$\begin{array}{ll} \text{通常光の振動方向} & a \cos \theta \cdot \sin \omega t \\ \text{異常光の振動方向} & a \sin \theta \cdot \sin(\omega t - \delta') \end{array} \quad (5-5)$$

ここで、遅れ δ' は、

$$\delta' = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d \cdot (n_3 - n_4) \quad (5-6)$$

n_3 : 通常光の振動方向の光の屈折率

n_4 : 異常光の振動方向の光の屈折率

となる。検光子 A を通過後の合成波は

$$a \sin 2\theta \cdot \sin(\delta'/2) \cdot \cos(\omega t - \delta'/2) \quad (5-7)$$

となる。従って、これらを通じたときに得られる光の強度 I' は、次の式で与えられる。

$$I' = a^2 \cdot \sin^2 2\theta \cdot \sin^2(\delta'/2) \quad (5-8)$$

ここで λ は単色光であるとする (5-4) 式の中の $\sin^2(\delta'/2)$ は一定であり明るさはステージの回転角度 θ によって支配される。(5-8) 式において

(3) $\theta = 0, \pi/2$ の時

これは、偏光子と検光子の方向が通常光と異常光の振動方向に一致したときに相当し、 $I' = 0$ で真暗となり、消光位と呼ばれる。

(4) $\theta = \frac{n}{2}\pi + \frac{\pi}{4}$ ($n=0, 1, 2, \dots$) の時

この時 I' は最大となりもっとも明るくなり、対角位と呼ばれる。

また、ステージの回転とは別に c 軸 (または光軸) が観察面に対してちょうど垂直になった場合、もしくは立方晶のような等方体の場合には $n_3 = n_4$ となるためやはり $I' = 0$ となり真暗となる。

この様に正方晶のような光学的異方体を偏光顕微鏡で観察する時、結晶そのものの複屈折による像と、応力や歪による複屈折による像を同時に観察することになり、どちらの効果によるものかを把握しておく必要がある。

5-4-2 実験方法および解析方法

まず、単結晶の (100) 面を切り出した。(100) 面の切り出しは精密結晶切断機で行なった。切り出した面は、表面が平滑になるように機械研磨を行なった。

つぎに、表面にピッカースを打ち込んだ。荷重はすべて 5Kg とした。圧入を行なった試料は裏面からのみの研磨を行ない、約 $30 \mu\text{m}$ まで薄くした後、偏光顕微鏡 (ニコン、POH) を用いて平面偏光の条件で観察した。光源には白色光を用いた。撮影は試料結晶を 5° ずつ動かして、自動露出顕微鏡写真装置 (ニコン、AFM) を用いて行なった。

5-4-3 偏光顕微鏡による観察結果

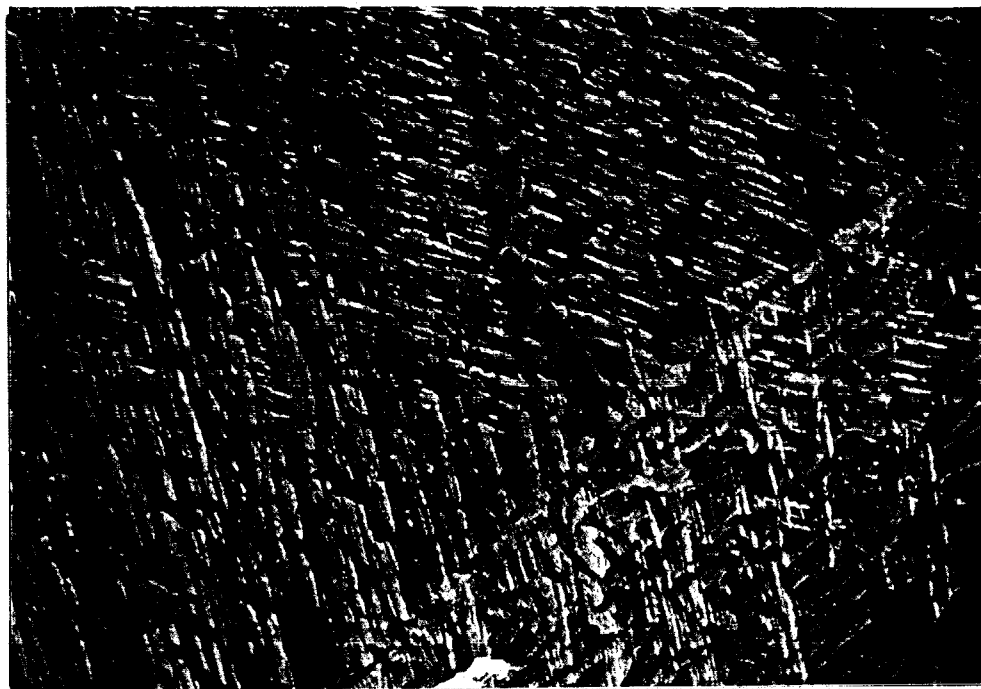
単結晶に圧子を圧入すると、圧子の向きによらず、結晶学的に一定の方向にクラックや転位が入ると報告されているものもあるが、本実験の偏光像ではコントラストもまた針状組織の分布状態と同じように圧子の方位の影響が認められた。これら試料について表面から約 $30\mu\text{m}$ までの厚さの試料を偏光顕微鏡で観察した結果を図5-8に示す。偏光顕微鏡では、表面の様子だけでなく内部の応力歪状態も知ることが出来る。図5-8は圧痕周辺の偏光顕微鏡写真で(a)、(c)はそれぞれ 0° パターンと 45° パターンにおける正方晶析出相に対する対角位における像、また(b)、(d)はその消光位における像である。圧痕から十分に離れたところでは均一な色相を示し、ステージの回転につれて視野全体の明暗が 45° おきに繰り返され、正方晶自体の複屈折現象が現れていると考えられる。部分的には対角位においても黒く見えるところが観察されるが、その部分は立方晶であるかもしくは正方晶の c_1 軸(光軸)が観察面に対して垂直になっているために $n_3=n_4$ となり(5-8)式で $I'=0$ となっていると考えられる。これに対して圧痕のごく近傍ではステージの回転により移動する暗線や、その回転によっては変化しない、色の等しい領域が観察される。その部分では残留応力や歪の様子を示す光弾性による複屈折現象が現れていると考えられる。これらはそれぞれ応力や歪が生じた時に光学的等方体における等傾線や等色線に対応するものと考えられるが結晶自体の複屈折の寄与をかなり含んでいるためこれから直接主応力や主応力差を分離し、求めるのは困難である。消光位の(b)、(d)で圧痕の回りの明るい部分は図5-2のSEM写真の析出領域と一致している。すなわちこの明るくなっている部分は相変態による結晶構造の変化や残留応力によって、特に光の屈折状態が異なっている部分と考えられる。一方、図5-8(a)、(c)の対角位の写真では、針状組織の現れなかった $\langle 011 \rangle$ 方向の部分でも光の屈折状態が圧子の影響の無いところと異なっている。図5-9(a)および(b)は偏光像から得られた 0° パターンおよび 45° パターンの暗線の動き、色の等しい領域および針状組織の様子を示したものである。また比較のためにスライドガラスに圧子を圧入した。ガラスに圧入した場合には主応力線は圧子の形状を反映してはいるものの、同心円に近い分布を示した。これに対してジルコニア結晶の場合には針状組織の現れた領域に等傾線に対応する暗線が集中して現れていることからこの領域で特に大きな応力が働き歪み、その歪やすべりに方向性が存在している

こと考えられる。また、等色線についてはガラスの場合圧痕の近くにごく薄く同心円状に色づいていたのに対して、ジルコニア結晶においては 0° パターン及び 45° パターン何れの場合においても $\langle 011 \rangle$ 方向に明瞭に色が異なる領域が観察された。これは内部では $\langle 011 \rangle$ 方向にせん断応力が等しく働いていることを示唆している。さらに針状組織の現れた領域が表面とすべりの生じた部分との境界に一致し、大きなせん断応力が働いていることが分かった。また、 $\langle 011 \rangle$ 方向ではすべりの方向が表面に平行であるため表面でせん断応力が働かないために圧痕近傍においても針状組織が出現しない領域が現れたと考えられる。 $\theta = 0^\circ$ の場合は偏光顕微鏡観察される圧痕近傍の組織はすべりの境界では暗線も集中しはっきりしていたのに対し、 $\theta = 45^\circ$ では $\langle 010 \rangle$ 方向の針状組織が多い部分で偏光顕微鏡の像や暗線が複雑に変化した。圧子の向きにより活動するすべり系が異なり歪の状態も異なるからだと考えられる。

光弾性は比較的感度の低い方法なので、大きく歪んでいる領域しか見えない可能性がある。また針状組織が出現するためにはある程度大きな歪が生じる必要があり、結果的にこれらの領域が一致することになったと考えられる。

5-5 まとめ

融液から育成した組成 $2.3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ の結晶にピッカース圧子を圧入し、まわりにも出現する組織の観察を行った。この時正方晶析出相は応力誘起変態によって単斜晶に転移し、その分布に対応して組織の変化が表面に現れた。正方晶析出相が単斜晶に変化する表面の領域は圧子の向きによって変化した。これは、圧子の向きにより圧痕下に生じる応力分布が異なり活動するすべり系が異なるためであると推察された。また、すべり系に沿って等しい大きさのせん断応力が働き、表面との境界で針状組織が出現する。針状組織が現われる領域では周辺に比べて歪が大きいため偏光顕微鏡で観察される消光位において明るくなる領域とほぼ一致した。



5 μm

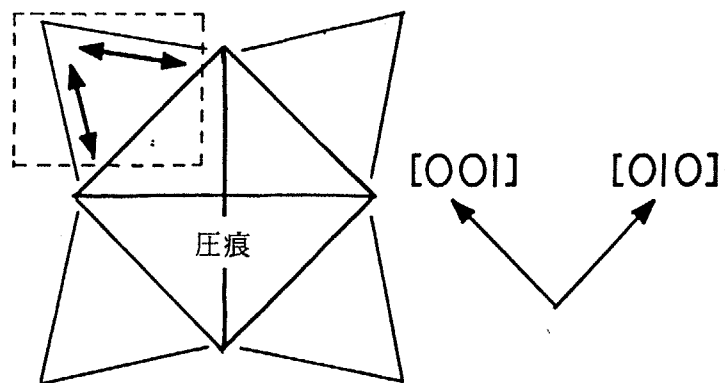
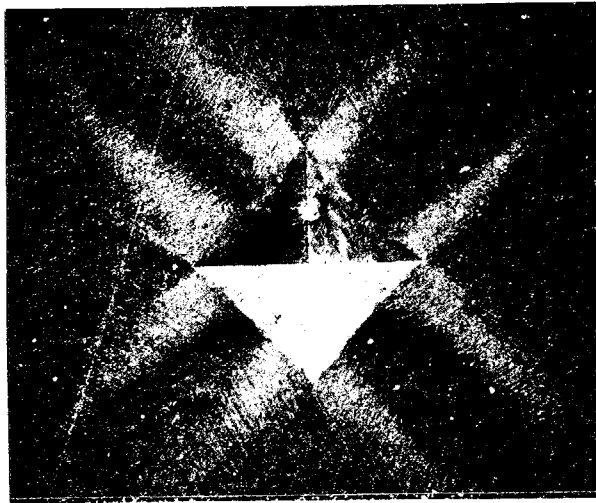
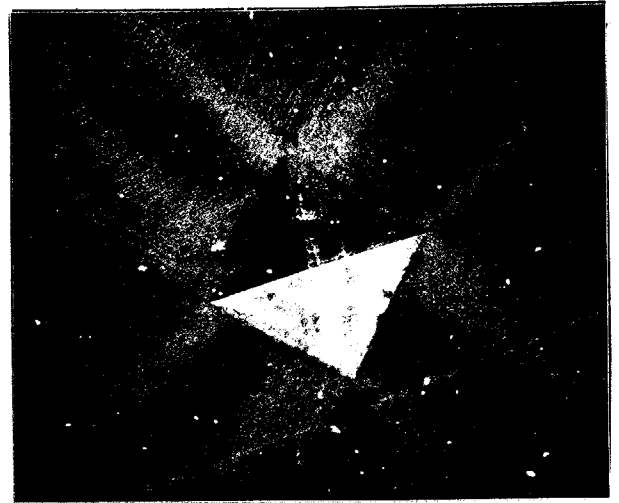


図 5 - 1 $\theta = 45^\circ$ の時の圧痕近傍の正方晶相および単斜晶相析出相写真の右下の部分の圧痕内部に相当する。矢印は針状組織の方向を示す。



(a) $\theta = 0^\circ$

50 μm



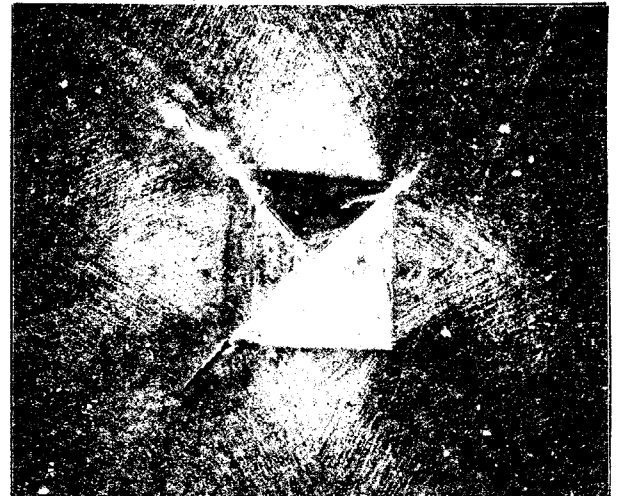
(b) $\theta = 15^\circ$

50 μm



(c) $\theta = 30^\circ$

50 μm



(d) $\theta = 45^\circ$

50 μm

[001]



[010]



図 5 - 2 2.3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 結晶のVickers圧痕近傍の組織
 θ は圧子の対角線と結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向がなす角

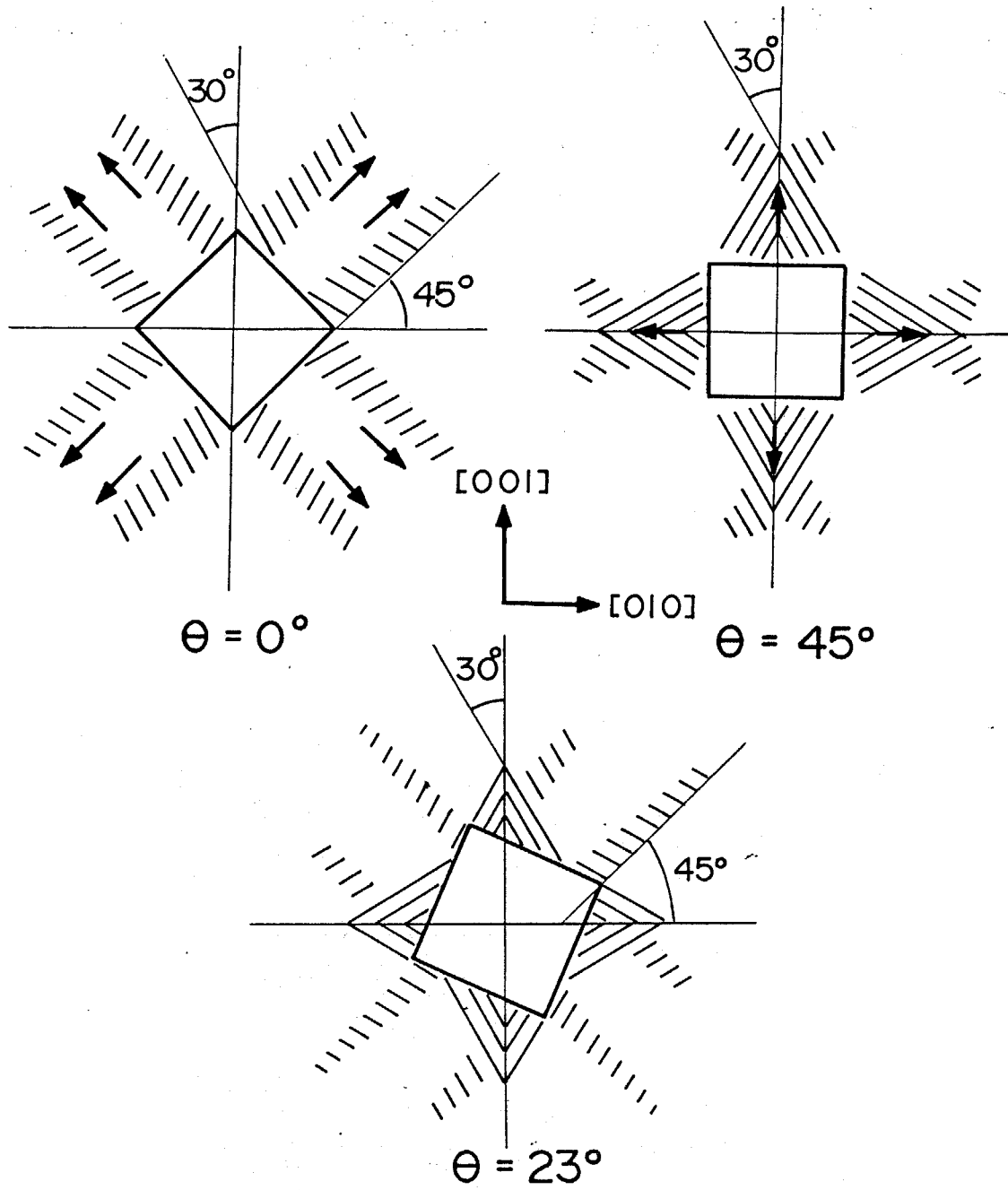


図 5 - 3 圧痕の周囲にみられる針状組織の模式図

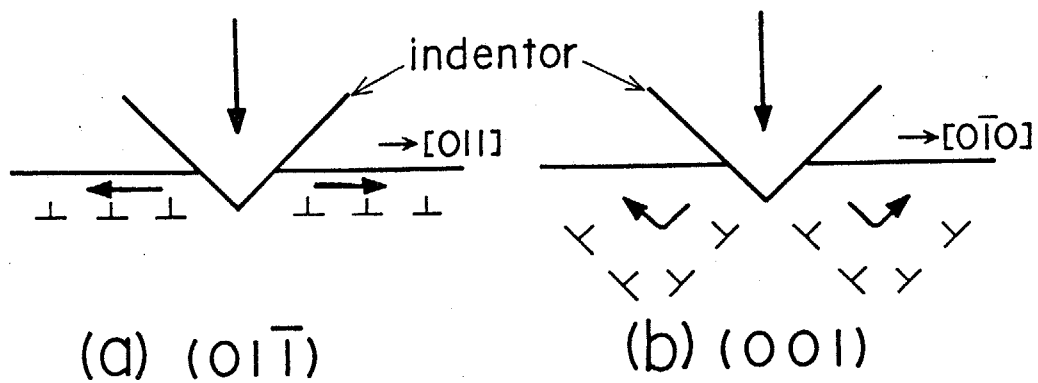


図5-4 圧子の直下における転位の動き

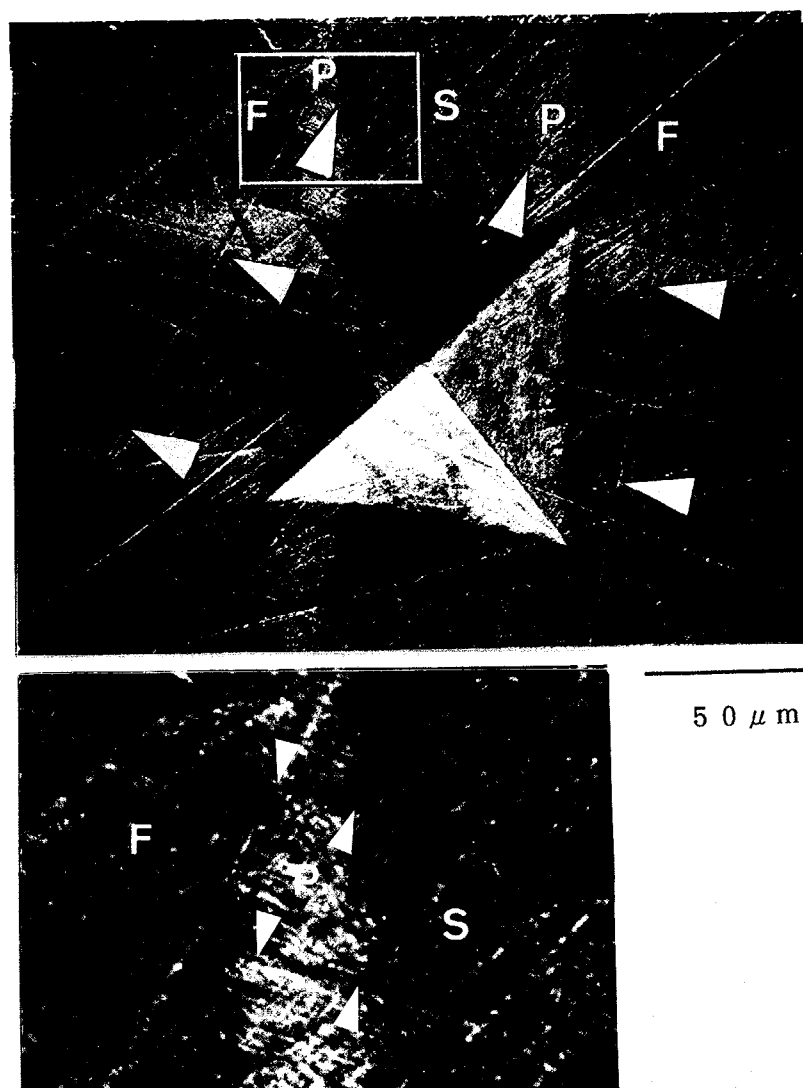


図5-5 圧痕近傍の研摩傷のずれ

P : せん断応力が働き針状組織が現れた領域、
 S : すべりが生じ針状組織が現れなかった領域、
 F : 固定領域

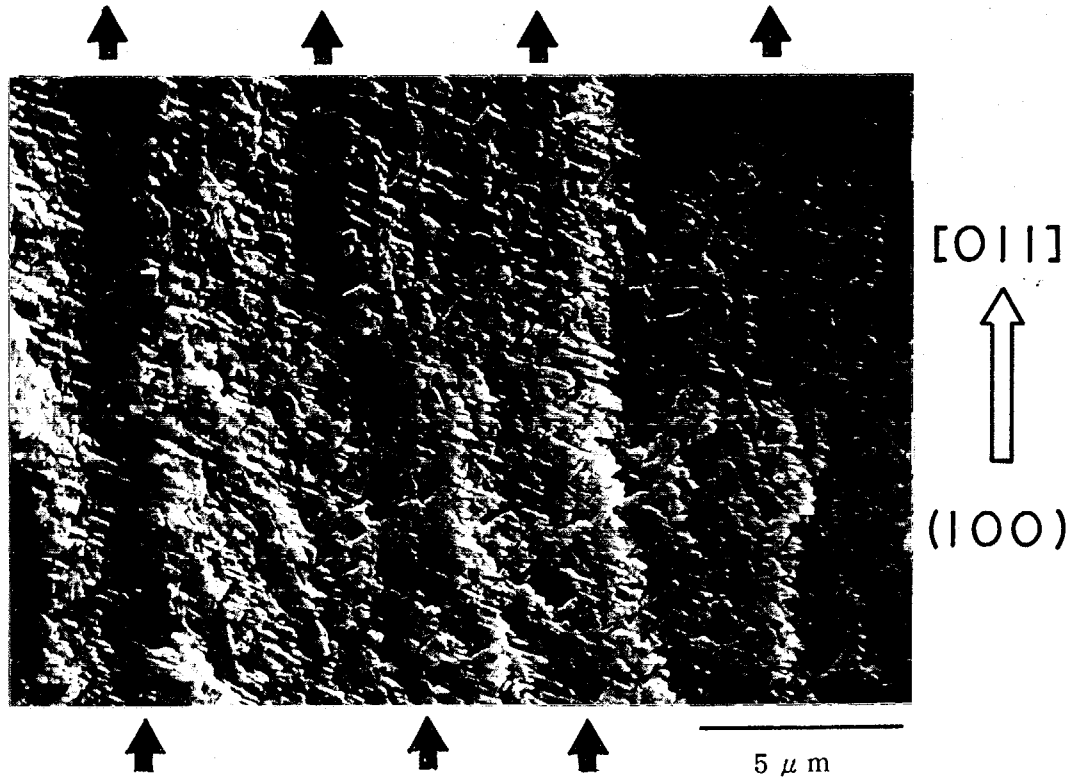


図5-6 圧子圧入による圧痕近傍の破断面
 矢印で示す平らな部分が(100) [011] すべりに相当する

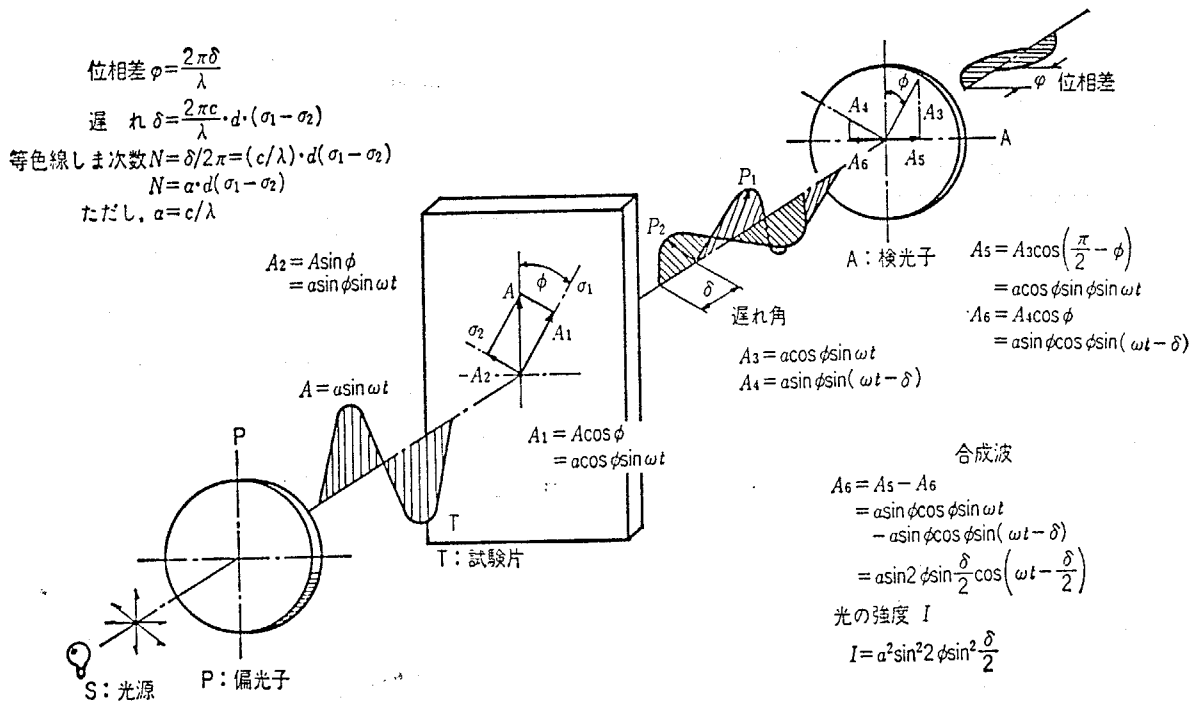
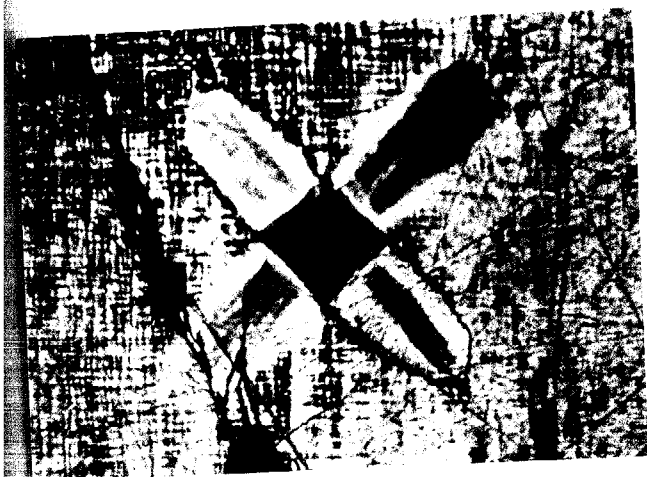
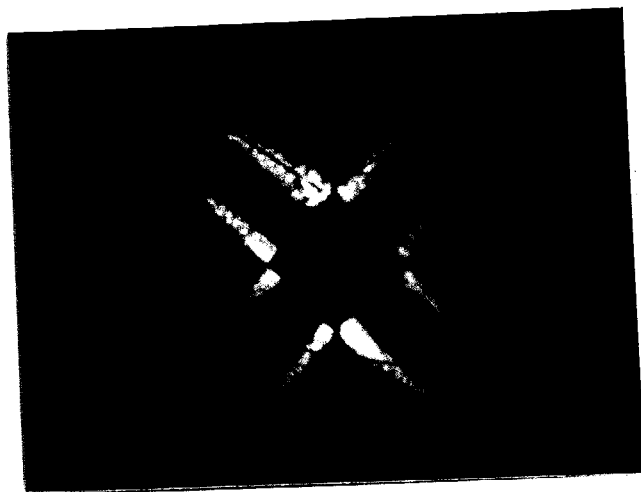


図5-7 平面偏光器と光の状態



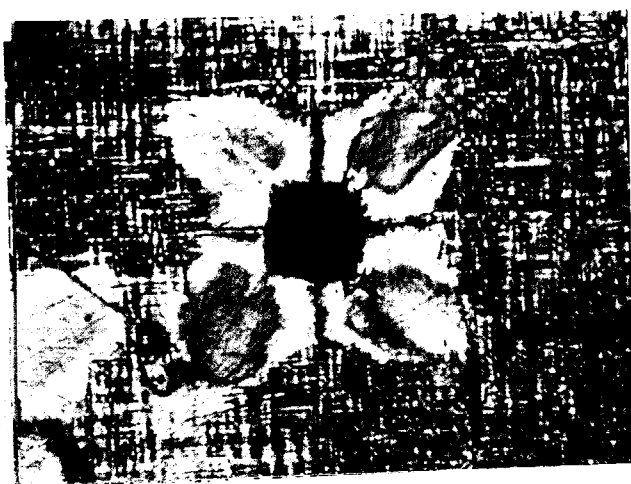
50 μm

(a) $\theta = 0^\circ$ 、対角位



50 μm

(b) $\theta = 0^\circ$ 、消光位

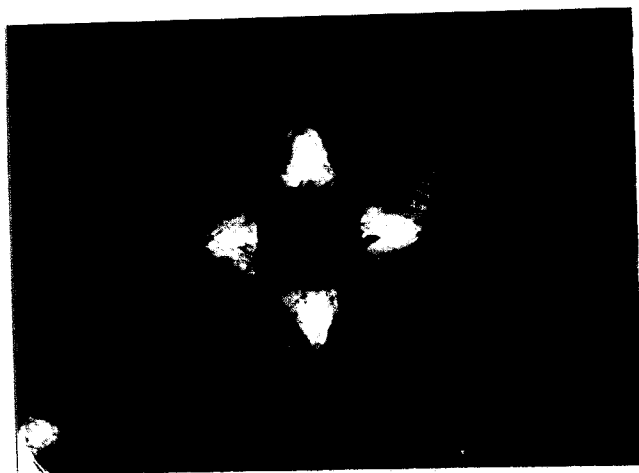


50 μm

(c) $\theta = 45^\circ$ 、対角位

[001]

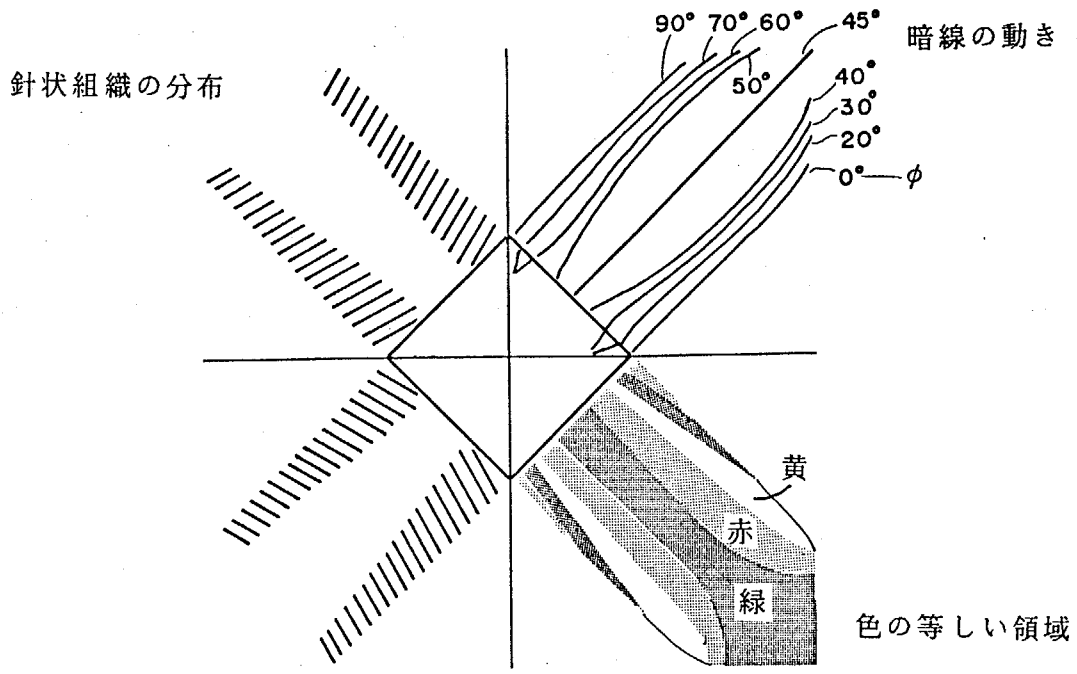
[010]



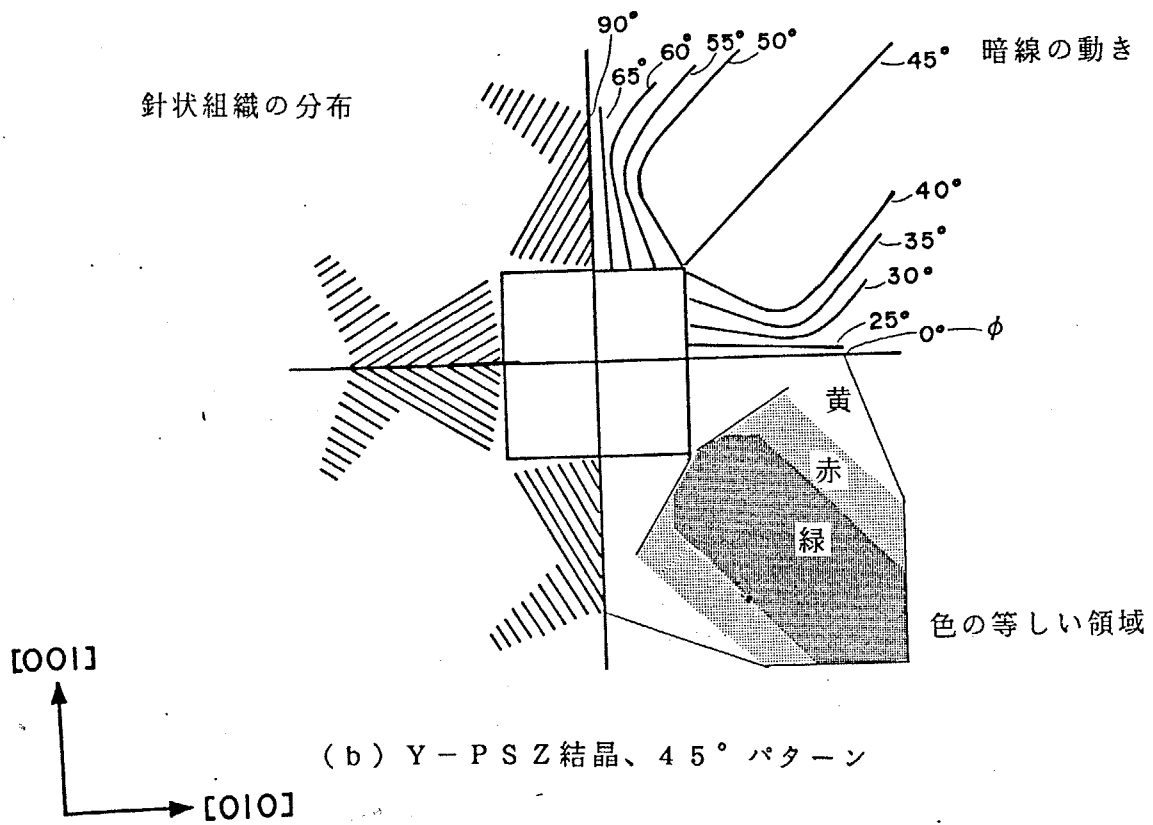
50 μm

(d) $\theta = 45^\circ$ 、消光位

図5-8 圧痕近傍の偏光顕微鏡写真



(a) Y-PSZ 結晶、0° パターン



(b) Y-PSZ 結晶、45° パターン

図 5-9 圧痕近傍の偏光顕微鏡像

(100) 面に圧子を圧入

参考文献

- 1) T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 117-117 (1980).
- 2) N. Claussen and M. Ruhle, "Advances in Ceramics 3", Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981) pp. 137-63.
- 3) 曾我直弘、塩野剛司、*材料*, **35**, 388, 59-65 (1986).
- 4) T. Kosmac, R. Wagner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C72-C73 (1981).
- 5) R. C. Garvie, R. H. Hannink and M. V. Swain, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 437-440 (1982).
- 6) 工藤成史、水野二郎、長谷川英雄、*窯業協会誌*, **94**, 737-741 (1986).
- 7) 尾形知彦、木原正浩、中村耕治、小林啓祐、*セラミックス論文誌*, **96**, 310-16 (1988).
- 8) J. T. Hagan, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2975-2980 (1979).
- 9) T. Yamakawa, N. Ishizawa, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *J. Cryst. Growth*, **75**, 623-629 (1986).
- 10) N. Ishizawa, A. Saiki, T. Yagi, N. Mizutani and M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C18-C20 (1986).
- 11) A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani and M. Kato, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 568-570 (1987).
- 12) H. Hasegawa, *ibid.*, **2**, 91-93 (1983).
- 13) T. S. Liu and C. H. Li, *J. Appl. Phys.*, **35**, 11, 3325-3330 (1964).
- 14) D. Michel, L. Mazerolles and M. P. Jorba, "Advances in Ceramics 12", Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984) pp. 131-138.
- 15) A. G. Evans, "Advances in Ceramics 12", Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984) pp. 193-212.
- 16) A. Pajares, F. Guiberteau, A. Dominguez-Rodriguez and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C332-C333 (1988)
- 17) 菅野 昭、高橋 賞、吉野利男、"応力ひずみ解析"、朝倉書店、(1986) pp. 82

第6章 研磨処理による表面層の変化

6-1 はじめに

ジルコニアにおける主たる強化機構が、多くの観察から転移強化であることは間違いないことであるが、これらの強化機構の働くことのできない高い温度領域や、正方晶から単斜晶への転移が観察されない場合でも十分な強度を発揮する試料があり、転移機構と異なる機構が存在している可能性がある。例えばTZPで $6\text{MPam}^{1/2}$ という高い強度を示した材料の破断面をX線分析しても単斜晶の存在をほとんど確認出来ない場合がある^{1,2)}。またEngelら^{3,4)}はY-PSZとY-FSZの強度を正方晶-単斜晶転移温度以上と以下で比較し、転移強化が転移温度以上での高強度の維持の原因にはならないとしている。Michelら^{1,2)}はこれらの結果を結晶中の多層構造によってクラックが直進できなくなったことによるとしているが、その強度を完全に説明しきれてはいない。他に考えられる強化機構の一つとして正方晶の格子軸の変換⁵⁻⁷⁾が挙げられる。これは過度に印加された応力により正方晶の軸が再配向を起こすというものである。Virkarら⁵⁾はジルコニアの応力歪挙動が強弾性的であることを示し、そのヒステリシスループから靱性値 ($7.1\text{MPam}^{1/2}$) における格子軸の変換における寄与を計算し、その寄与 ($5.3\text{MPam}^{1/2}$) が十分に高いことを示している。この現象とは別に立方晶相を研磨処理することによって強度の向上が見られるという報告がある^{8,9)}。この場合研磨処理によって立方晶が高圧相の菱面体晶に転移しそのときに生じる体積膨張によって表面に圧縮応力相が形成され、強度が向上したと考えられる^{10,11)}。また、この菱面体晶はイオンの注入によっても形成されると報告されている¹²⁾。

この様にジルコニア等においては以前から提案されている強化機構の他に新たな強化機構が発見されているがその詳細はまだ分かっていない。本章では応力印加時における正方晶の挙動を示し、転移強化とは異なる強化機構が存在することを示す。正方晶の結晶粒からなる焼結体 (TZP) の表面を研磨処理することによって正方晶格子の軸が変換する現象が生じていることを確認し、さらに立方晶と正方晶が共存するY-PSZ結晶についても表面を研磨処理してその現象を調べ、熱処理後の組織の変化と考え併せて格子軸の変換が生じているかどうかを検討した。

6-2 ジルコニア試料作製

焼結体試料の作製は、トソー製のTZ-3Y粉末を 1 t/cm^2 の静水圧プレスによりペレットに成形しこれを大気中 1400°C で10時間焼結した。as-fired及び、表面粗さの異なる研磨盤(#260, #600, #3000)を用いて約1kgの荷重をかけ一定時間研磨した研磨処理前後の試料の表面の結晶構造変化をX線回折法(Cuターゲットを使用)により調べた。特に立方晶相の(111)、(200)、(220)(311)、(400)回折線近傍のプロファイルの変化に注目して解析した。結晶試料には Y_2O_3 を4.5mol%含むY-P-S-Z結晶をアークイメージFZ法により[100]方向に育成したものを用いた。育成方向の決定には背面ラウエ法を用い、直径約 $3.5\text{mm}\phi$ の棒状結晶をそのまま使用するか、または焼結体と同様に表面粗さの異なる研磨盤を用いて研磨し、X線解析を行った。さらにこれを 1800°C で、24時間熱処理した。熱処理後表面をX線分析したのち、表面を熱リン酸でエッチングし、SEMにより組織の観察を行なった。

6-3 研磨処理による正方晶相格子の軸変換

焼結体を研磨処理するとX線プロファイルに主に二つの変化が現われる。一つの変化はピークのブロード化でもう一つは正方晶の(200)t、(002)t、及び(131)t、(113)tなどの二重線のピーク強度比の変化や強度の逆転である。前者は、研磨することにより格子が歪んだためだと考えられる。図6-1には表面を荒さの異なる研磨盤を用いて研磨処理した場合の(111)c回折線近傍のプロファイルを示した。#3000の研磨盤を使用した場合はas-firedのものと同様である。これよりも荒い研磨盤を使用すると低角側に裾をひいてブロードになるが、単斜晶の顕著な生成は認められない。更に粗い研磨盤を用いた場合や破断面には単斜晶のピークが現れた。このピークは正方晶が研磨や破壊時の応力誘起変態によって生じた単斜晶である。一方(200)cや(311)c回折線近傍では単なるピークのブロード化とは異なる現象が生じている。図6-2にその回折線図形を示す。この場合(002)t、(113)t等のピークが増大し、逆に(200)t、(131)t、等が減少する。この状態だけから考えると研磨した試料の表面付

近では、研磨面に垂直な方向に c_t 軸が配向している正方晶相が多く存在していることを示している。これは研磨面に垂直な方向に c_t 軸を持つ正方晶が選択的に残ったか、もしくは研磨面に平行であった c_t 軸は歪のために a_t 軸になり、その代わりに応力に対して解放されている垂直な方向の a_t 軸が c_t 軸に変換されたと考えることができる。(002) と (113) の多重度はそれぞれ (200)、(311) の半分で、構造因子はそれぞれほぼ同じである。それ故、as-firedの表面からの (002)、(113) ピーク強度は結晶粒がランダムで、配向していないとすると (200)、(311) ピーク強度の半分であると期待できる。 $I_{(002)}/I_{(200)}$ や $I_{(113)}/I_{(311)}$ 比は表6-1に示すようにas-firedのものではそれぞれ0.63、0.57となり、研磨したものでは使用した研磨盤の粗さにより変化し、#3000ではあまり変化しないが粗いものほど大きくなり、#260で研磨した場合には $I_{(002)}/I_{(200)}$ が3.50となる。これは研磨により生じた応力が正方晶の軸の変換を起こさせるのに必要な応力を越えていたことが分かる。回折パターンにはピークのブロード化がかなり起きている。#260の研磨盤で研磨した試料の歪をとるために1000°Cで熱処理した試料の回折線を図6-3に示す。熱処理後の試料はas-firedや#3000で研磨した試料の回折線と同程度の回折強度やプロファイルを示し、ピークの半価幅の変化は小さく、as-firedの試料よりは広がったままであった。また各二重線の回折強度比の逆転はそのままであり、 $I_{(002)}/I_{(200)}$ 比で3.70を示した。このブロード化や強度比の逆転が、熱処理によっては変化しない挙動であることを示している。

研磨によって生成した表面層を表面から $\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度イオンシニング処理やリン酸エッチングで取り除いた。図6-4に表面層除去後の表面の(111)回折強度の変化を示す。このピークの変化からイオンシニングでは研磨により生じた単斜晶が除去されたのに対して、リン酸エッチングでは逆に単斜晶が増加していることが分かる。これは250°Cでのエッチングのため正方晶が単斜晶に変態する低温劣下現象が起こったものと考えられる。

これらの表面をSEMで観察すると組織的にはイオンシニングでは平坦で粒界の部分が少しくぼんでいる様な表面であるが、リン酸エッチングの場合には一個一個の粒がハッキリと目だつようになっており、粒界部分で特にエッチングが進んでいることが分かる。#3000の研磨の試料の表面相を $\sim 0.5\mu\text{m}$ とると研磨の影響がほとんど見られなくなるが、#260研磨の試料の場合ではまだブロード化がみられ研磨の影響が数ミクロン以上に渡っていることが分かる。またSEM観察からas-firedの試料と研磨後エッチングした試料では粒径にほとんど

ど差がない。このことからブロード化の原因が粒そのものの微細化ではないと考えられる。研磨によって粒の内部で c_t 軸方向の異なるドメインが形成されることによる結晶子径の微細化が生じたためにX線回折図形のブロード化と強度の反転が生じた可能性がある。

c_t 軸が入れ換わるには大きな歪が必要で、大きなエネルギー吸収を伴う。また歪が大きければ残留する歪も大きく、表面では圧縮状態が形成され、亀裂の発生に対して抵抗となる。この様にして正方晶から単斜晶への転移が生じなくても靱性強化に貢献する機構が存在していることが分かる。

6-4 研磨処理による結晶表面の組織変化

つぎにY-P-S-Z結晶について焼結体と同様な操作を行った。測定対象が結晶であるために測定面は限られ、(100)面が表面に現れるように研磨し、X線分析により求めた(400)回折線を図6-5に示す。結晶でも焼結体の場合と同様にピーク強度の低下と二重線の強度比の変化がみられた。しかしY-P-S-Z結晶では焼結体と異なって格子軸の変換を起こす正方晶が含まれている他に母相である立方晶が共存しているなど複雑である。Y-P-S-Z結晶を研磨または破断したときに生じる可能性のある変態は、まず正方晶から単斜晶への変態、次に前節で述べた正方晶内の軸変換、さらに母相である立方晶のその高圧相である菱面体晶への転移が考えられ、場合によっては4相が同時に共存する可能性もある。一方格子軸の長さや結晶構造には大きな変化がなく回折角が似ているのでX線回折からだけでは軸変換が生じているかどうかは判断しにくい。

これらの結晶表面における正方晶の軸変換の現象を選択的に調べるために研磨処理した後に1800°Cで熱処理を行ない、さらにリン酸エッチングを行い析出相の形態をSEMにより調べた。研磨により生じていた単斜晶は1800°Cの温度領域では不安定なのでこの熱処理により再び正方晶に転移すると考えられる。また同様に菱面体晶も熱的に不安定であるので1000°C以上の熱処理においては容易に立方晶に再転移する。さらに表面に生じていた歪自体も解放される。研磨によって格子軸変換を起こしたと考えられる正方晶は熱的には前節で示した通り安定で、応力歪挙動は強弾性的であるために別の方向に再び大きな歪が生じない限り再変換するとは考えられない。結局熱処理の最初の段階で、格子軸

変換を受けた正方晶はそのままの方位を持って結晶表面に残ることになる。更に熱処理を続けると、正方晶が成長し、十分な大きさの析出相を形成する。前章で示した通り、正方晶は結晶中では異なる方位をもつバリエーションと対を成して双晶を形成している。更に双晶面の方位と析出相の外形には対応関係が存在している。そのため研磨によって正方晶の軸に変化が生じたとすると、熱処理した面に現れる析出相の外形は研磨していない面の析出相と比べて変化していると考えられる。これらの変化が生じたと考えられる析出相の様子を図6-6に示す。ここで比較的大きな析出相の回りに細かい粒子が付随し、しかも方向がばらばらになっている。研磨処理では歪や応力の大きさ及びその方向が一定していないので、応力に応じていろいろな方向に析出相の向きが変化したと考えられる。析出相の外形は未研磨試料とは大きな変化がない。このことは軸変換を受けた正方晶の割合が表面のごく一部であったことを示している。

このことにより正方晶単味の焼結体表面だけでなく、立方晶が同時に共存するY-P-S-Z結晶の表面においても研磨操作により格子軸変換が生じていたと考えられる。

熱処理には、直接通電法を用いたが、電流を流し始める段階において急激な温度変化のためにクラックが生じる場合がある。そのまま熱処理した場合、その破断面を観察すると多くの場合析出相が非常にきれいに配向しているのがみられる。これも破断にともない軸変換が生じた結果ではないかと考えられる。研磨では表面に働く応力の大きさや方向が一定でないのに対して、破断面においてはクラックの進展にともないその近傍で方向も大きさもかなり揃った応力歪場を形成しながらクラックが進展しているためではないかと考えられる。以上のことを明確にするためにはより厳密な実験が必要である。また結晶における熱処理以前の研磨の影響はイットリア濃度が低いほど大きい。これはイットリアが少ないほど正方晶の量が多くなること、及び、軸比が大きくなり組織の違いが分かりやすくなるためであると考えられる。

格子軸変換が生じるためには転移の場合と同様に大きな応力が印加され、十分な歪が生じる必要がある。またこのエネルギー吸収機構には相の変化をともなっていない。この様にTZPだけでなくY-P-S-Z結晶においても転移強化機構とは異なる強化機構が働いていると考えられる。これらの強化機構は、転移強化が起きる前段階に生じているとしてもなんら問題はない。いわゆる相の変化を伴わないために今まで見過ごされていた可能性が高い。またこの機構を考えると、正方晶-単斜晶転移温度以上での強化機構の理解がより分かりや

すくなるものと考えられる。

6-5 まとめ

本章ではまず正方晶の結晶粒からなる焼結体の表面を研摩処理することによって正方晶の格子軸の変換が生じていることを確認した。さらに立方晶と正方晶が共存するY-P-S-Z結晶についても同様に表面を研摩処理し、熱処理後の正方晶析出相の形態変化を観察することによって正方晶の格子軸が変換する現象が生じていることを確認した。

表 6 - 1 T Z P 表面の研摩処理と X 線回折線強度比の関係

表面処理	X 線回折線強度比	
	(002)t/(200)t	(113)t/(311)t
as-fired	0.63	0.57
研摩処理		
#3000	0.82	0.54
#600	1.19	0.62
#260	3.50	1.39
研摩後熱処理(1000°C、3hrs)		
#260	3.70	2.03
研摩後イオンシニング処理		
#3000	0.58	0.52
#260	2.67	1.03
研摩後リン酸エッチング処理		
#3000	0.55	0.54
#260	2.63	1.13

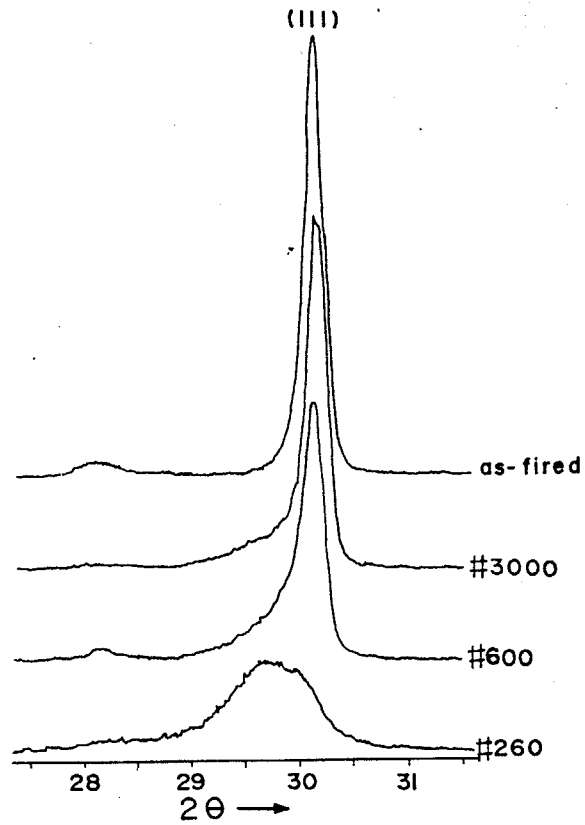


図6-1 研磨処理されたTZP表面の
(111) c 回折線強度の変化

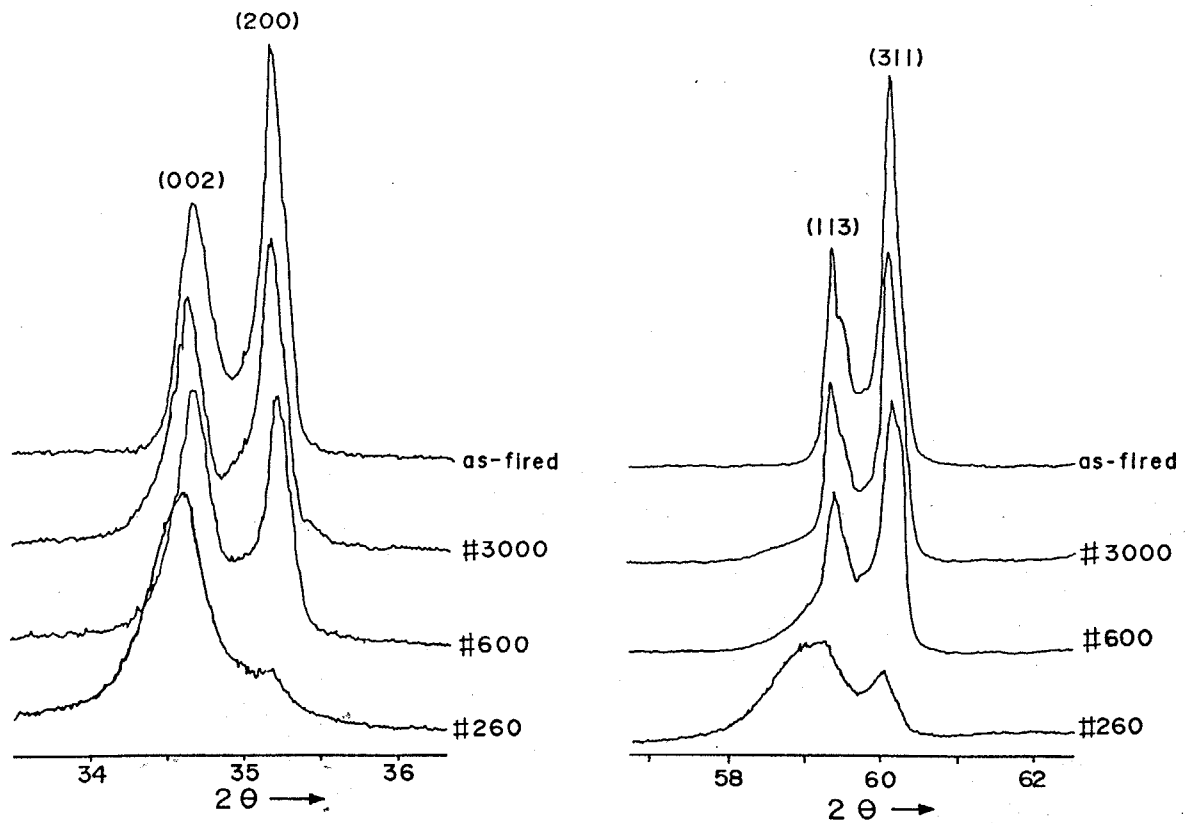


図6-2 研磨処理されたTZP表面の(200)、
(311) 回折線強度の変化

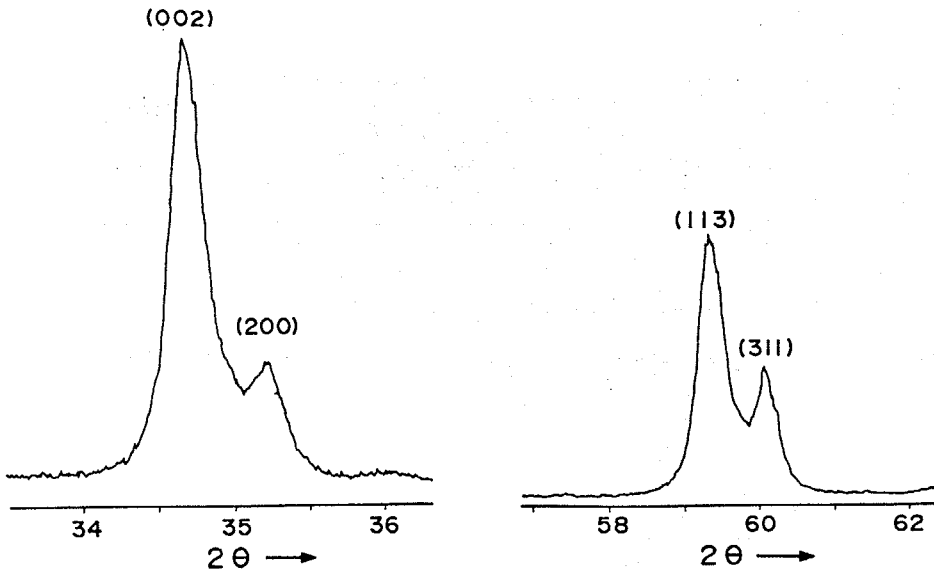


図 6 - 3 研摩処理後更に熱処理をしたTZP表面の回折線
(#260使用、1000°C3時間熱処理)

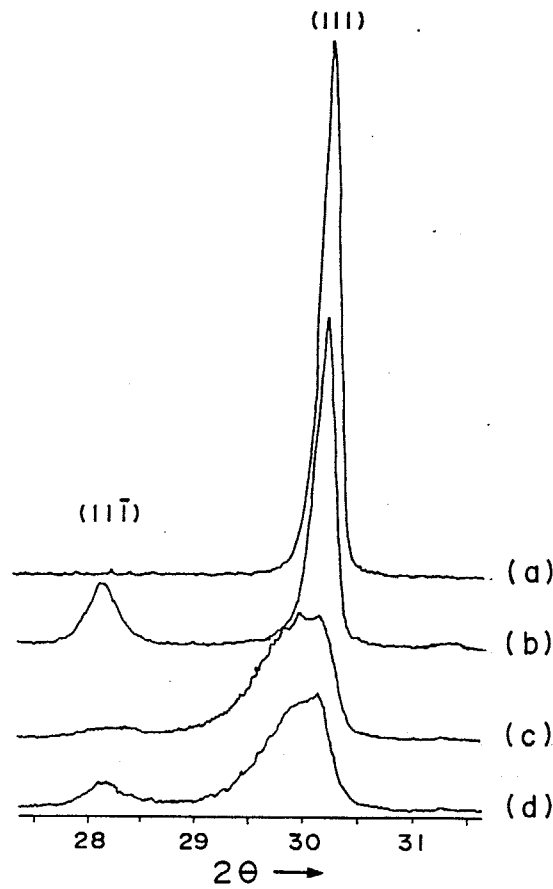
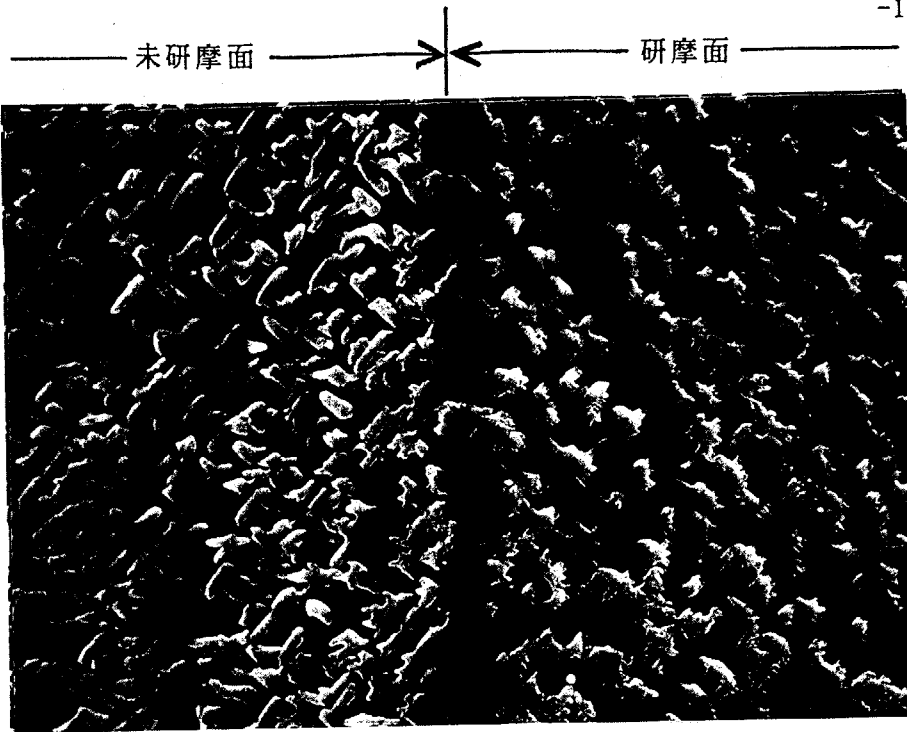
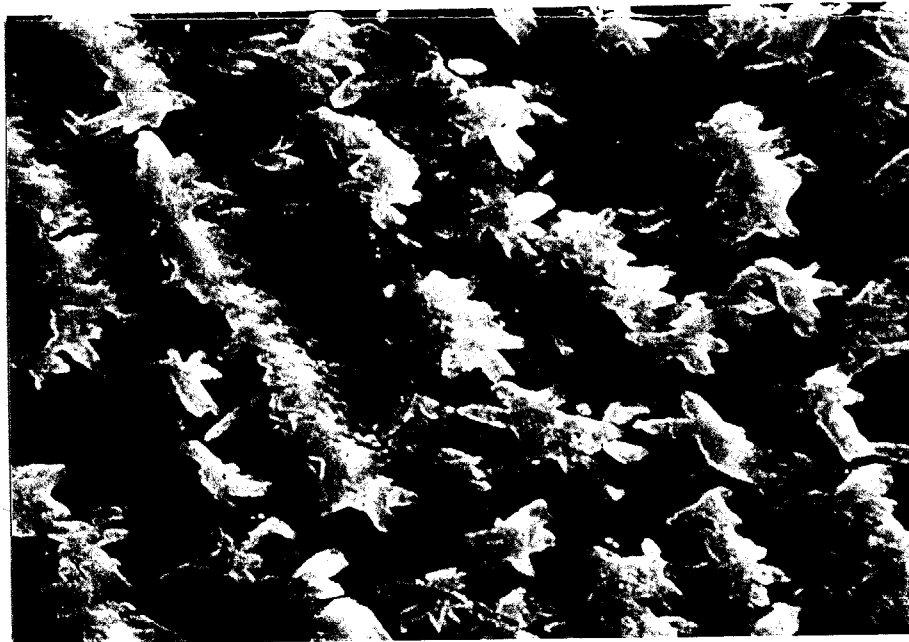


図 6 - 4 表面処理による回折線強度の変化
(a) #3000研摩盤、イオンシニング
(b) #3000研摩盤、リン酸エッチング
(c) #260研摩盤、イオンシニング
(d) #260研摩盤、リン酸エッチング



(a) 研磨面と未研磨面

10 μ m



(b) 研磨面の拡大

5 μ m

図6-6 粗い研磨後熱処理した時の結晶表面
における析出相の形態
(4.5mol%, 1800°C 24hrs)

参考文献

- 1) D. Michel, L. Mazerolles and M. P. Jorba, pp131-38 in "Advances in Ceramics" vol.2 Science and Technology of Zirconia II. Ed. by Claussen and A.H.Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984)
- 2) D. Michel, L. Mazerolles and M. P. Jorba, J. Mater. Sci., **18**, 2618-28 (1983)
- 3) R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bender and R. W. Rice, pp408-14 in "Advances in Ceramics" vol.2 Science and Technology of Zirconia II. Ed. by Claussen and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984)
- 4) R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bender and R. W. Rice, J. Am. Ceram. Soc., **65**, C150-C151 (1982)
- 5) D. L. Porter and A. H. Heuer, *ibid.*, **60**, 183-84 (1977)
- 6) A. H. Heuer and M. Ruhle, pp1-13 in "Advances in Ceramics" vol.2 Science and Technology of Zirconia II. Ed. by Claussen and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984)
- 7) Y. Kitano, Y. Mori and A. Ishitani, J. Am. Ceram. Soc., **71**, C382-C383 (1988)
- 8) A. V. Virkar and R. L. K. Matsumoto, *ibid.*, **69**, C224-C226 (1986)
- 9) B. S. Li, J. S. Chering, K. J. Bowman and I. W. Chen, *ibid.*, **71**, C362-C364 (1988)
- 10) 長谷川 秀雄、日本金属学会誌、**50**, 1109-1115 (1986)
- 11) H. Hasegawa, T. Hioki and O. Kamigaito, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 1092 (1985)
- 12) H. Hasegawa, J. Mater. Sci. Lett., **2**, 91 (1983)

第 7 章 総括

7-1 本研究で得られた結論

ジルコニアセラミックスは広い分野の応用が期待されているが、特に注目される性質として、高強度、高靱性が挙げられる。これらの性質は内部組織の性質を強く受ける。組織を変化させる因子は色々あるが、イットリア添加量、熱処理温度や時間そして外部応力の影響等が考えられる。本研究ではイットリア部分安定化ジルコニアについて、まず粒界や粒形などの微細構造による影響を取り除き、ジルコニア自身の性質を効率よく調べるために、ジルコニア結晶の育成を行った。次に結晶中に熱処理によって析出する正方晶相の結晶学的または形態学的な解明を行った。最後に外部応力の印加により析出相がどの様に変化するかを調べた。

第 1 章「緒言」では関連する既往の研究を通してジルコニアセラミックスの性質を概観するとともに析出相が強度、靱性の向上に果たす役割を考え、本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章「部分安定化ジルコニア結晶の育成と組織観察」では、まずアークイメージ FZ 法により YSZ 結晶を育成方向の制御も含め再現性よく育成する方法を確立した。育成結晶を熱処理して析出相の成長を促進し、イットリア添加量、熱処理温度や時間によって変化する組織の観察を行った。析出相内部と外部（母相）では状態図から予想される様にイットリア濃度に差があり、4.2 mol% Y_2O_3 を添加した試料では、析出相内部で 1.9mol%、外部で 4.7mol%であった。

第 3 章「正方晶析出相の双晶構造と形態の解析」では育成した結晶中に熱処理によって析出する正方晶の構造の解析を行った。まず正方晶の c_t 軸の取り方が異なるバリエーションからなる双晶の方位関係を明らかにした。析出相の形は非常に複雑であるが、特定の形態は特定の面に現れることに注目し、析出相の形態を三方向から独立に観察して析出相全体の三次元的な形状を推測した。その結果析出相は独立した島状のものではなく樹枝状で結晶全体に網の目のように広がっていることが分かった。

以下この第 3 章で得られた正方晶析出相の形態を基礎とし、それがいろいろな形の外部応力を印加することでどの様に変化するかを第 4 章以降で調べた。

第 4 章「高温圧縮応力下における正方晶析出相の形態変化」では Y -

P S Z 結晶に直接電流を流し、自己発熱による熱処理を行い、さらに熱処理中に圧縮応力を印加して析出する正方晶相の形態変化を調べた。SEMで観察される析出相の外形から正方晶の c_t 軸の方位関係を推察した。Y-P S Z の場合析出相は双晶を形成し、析出及び成長時に双晶が単位となって外部応力の影響を受け外形に変化が現れる。2200°C に一度昇温し立方晶単相にした後1800°C で熱処理した試料では20MPaの荷重で正方晶の配向性が非常に高くなっていることが観察された。これらの変化は正方晶の構造的な異方性によるもので、印加された応力に対し、歪がなるべく小さくなるような形態で析出した結果であることが分かった。この熱処理により結晶表面にも内部の組織形態とは異なるが、配向性の高い析出相が得られた。

第5章「ピッカース圧痕近傍における応力誘起変態の組織観察」ではY-P S Z 結晶に局部的に大きな応力を印加するためにピッカース圧子を圧入し、その時に生じる異方的な変形機構を表面組織の分析を基にして調べた。圧痕周辺に針状組織が現れ、これが応力誘起変態した単斜晶の分布に対応した。また、試料として結晶を用いているために、針状組織が一定の方向に配向して現れること、および、組織の分布状態が $\langle 010 \rangle$ 方向と $\langle 011 \rangle$ 方向では明らかに異なり、四角錐状の圧子の向きを変えると分布状態が変化することが分かった。結晶中のすべり系の異方性と四角錐状の圧子の向きが主に関連してこれら表面における形態上の変化を生み出したと考えられる。この針状組織はすべり系に沿って大きなせん断応力が働いていたところで出現した。針状組織が現われる領域では周りに比べて歪が大きいために、偏光顕微鏡でも観察できた。

第6章「研磨処理による表面層の変化」ではジルコニアの表面を研磨し、そのときに生じる結晶構造や組織の変化を調べた。正方晶ジルコニアに過度の応力を印加すると、印加応力の方向に応じて a_t 軸と c_t 軸が入れ替わる。この軸の変換が生じるには大きなエネルギー吸収をとめない、強化機構の一つと考えられているが、詳しいことは分かっていない。本研究ではまず正方晶の結晶粒からなる焼結体 (TZP) の表面を研磨処理することによって正方晶格子の c_t 軸が a_t 軸と変換し、 c_t 軸は研磨面に対して垂直になるように配向することが分かった。さらに立方晶と正方晶が共存するY-P S Z 結晶についても似た現象がみられ、後の熱処理によって析出相形態に変化が生じることが分かった。

この様に方位の分かった結晶を試料としているため、析出相にしても方位に関する知見が得やすく、結晶粒による粒界を挟まずに析出相に直接応力を作

用させることができた。外部から応力を印加されると、正方晶はその応力に応じて、析出相方位の変化、単斜晶への変態、正方晶内部での格子軸の変換、等が生じ、これに合わせて内部組織、または、析出相形態に大きな変化が現れることが分かった。

7-2 今後の研究課題

(1) 析出相形態が変化するのに必要な条件、範囲の決定

本研究により、イットリア部分安定化ジルコニア中では適当な応力の印加により正方晶析出相に変化が生じることが明かとなった。しかし、その変化がどのような条件下で生じるのか具体的な熱処理温度や時間、印加応力の大きさなどの範囲や臨界値がまだ完全に把握されていない。まずこれらの測定が挙げられる。

(2) 正方晶析出相が配向したときに現れる新たな性質

本研究ではイットリア部分安定化ジルコニア結晶中に現れる正方晶析出相の形態が明らかになった。この幾何学的な形態そのものがジルコニア特有の諸性質、特に強度に与える影響については不明な点が多く、明らかにしておく必要があると考えられる。また、本研究では外部応力印加に対する組織の変化を取り上げたが、その変化に対応して諸性質にも変化が現れるのではないかと考えられる。特に本研究により析出する正方晶の方位の制御が可能であることが分かったので、これを積極的に行い、得られた結晶について色々新たな性質を引き出すことが可能であると考えられる。

(3) 析出相の制御

結晶中に析出する正方晶相は構造的な異方性のために外部応力の影響を受けて配向することがわかった。本研究では一軸上の圧縮応力を印加することで正方晶析出相の制御を行った。しかし正方晶の構造を考えた場合、一軸上の引っ張り応力もしくは二軸上の圧縮応力の方がより効果的に析出相の制御が可能であると考えられる。この場合正方晶の長軸 c_t は結晶中に同じ方位を持って析出すると考えられる。正方晶相そのものでは大きな単結晶を作ることはできないとされている。しかし大きな立方晶の結晶中に正方晶を析出させることは可

能で、さらに析出する正方晶の方位をすべて同じにすることが可能ならば、焼結体ではみられなかった様な異方的な性質が結晶全体に現れるのではないかと考えられる。

(4) 焼結体への応用

現在においても焼結体を製造する場合、原料の粒の形や粒径分布、不純物、焼成条件などの制御は十分に行われている。ここでさらに本研究で得られた結果を応用して結晶粒、または析出する相の形態や方位の制御を加えることによりより強靱なセラミックス、または特異な性質を持つセラミックスの製造が可能であると考えられる。例えば破壊について考えた場合、まず格子軸の変換を生じさせ、その後に単斜晶への転移がクラック近傍の全ての粒内で生じるような方位に粒を配置するなどの構造設計を行うことである。

(5) 結晶育成に関して

本研究ではジルコニアの結晶を育成することから始めた。研究に使用する程度の大きさの結晶は、育成方向の制御を含め自由に育成できるようになった。しかし研究を更に進める上で、より大きな結晶の育成が望まれる。装置的な制約はあるものの、現在の装置でも育成速度や加熱条件を変えることにより通常育成しているジルコニア結晶の2倍近くの太さ(5~6mm ϕ)の結晶が育成できることが分かり、何度か育成に成功している。このように育成条件にもまだ改善の余地は残されている。

(6) 発熱体として

本研究ではジルコニア試料に直接電流を流し自己発熱により熱処理を行った。ジルコニアを発熱体として用いた場合高温でも安定であるために2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でも比較的容易に空気中での加熱が行える。ジルコニア結晶を発熱体として用いた炉の設計も可能ではないかと考えられる。

謝辞

この研究は加藤誠軌教授、水谷惟恭教授の御指導を頂いて行われました。入戸野修教授、松尾陽太郎助教授ならびに石澤伸夫助教授には論文を審査して頂きました。本学研究協力課電子顕微鏡室の大木六郎技官には電子顕微鏡の指導並びに利用に際して多大な御便宜を頂きました。石澤伸夫助教授には電子顕微鏡観察における解釈並びにX線解析について御指導頂きました。篠崎和夫助手ならびに木枝暢夫助手には測定や解析に関して御助言を頂きました。研究室の松山勝美技官並びに桜井修技官には測定や実験装置の作製に関して大変御世話になりました。ピッカーズ圧子圧入装置は木村松尾研究室の木村脩七教授ならびに大沢栄也技官に御便宜ならびに御指導頂きました。さらに加藤誠軌教授、水谷惟恭教授をはじめとする加藤・水谷研究室の博士課程の荻原隆氏、八木健氏、劉天泉氏、張玉娟さん、舟窪浩氏、呂宗昕氏、修士課程の小林幹雄氏、角野裕康氏、宮内昌明氏、西山伸氏、池田将基氏、神田肇氏、瀬戸康博氏、南條敦氏、学部4年の今下勝博氏、内山一郎氏、脇谷尚樹氏、岩男俊孝氏には普段の研究、ならびに論文をまとめるに当たって大変御世話になりました。

これらの皆様方に心から深く感謝します。

平成 元年 2月