

ノート

CaZrO₃-ZrO₂(CaO)共晶組成アモルファスの結晶化

†上野俊吉*, 大島卓巳*, 古川裕貴*, 仙波友貴*, 趙 成訓**, 関野 徹**

Crystallization of Amorphs with CaZrO₃-ZrO₂(CaO) Eutectic Composition

by

†Shunkichi UENO*, Takumi OHSHIMA*, Yuki FURUKAWA*, Yuki SENBA*, SungHun CHO
and Tohru SEKINO

(Received Apr. 13, 2023; Accepted May 12, 2023)

Abstract

The crystallization of an amorphous phase with a CaZrO₃-ZrO₂(CaO) eutectic composition is discussed in this paper. By an heat treatment, the ZrO₂ and CaO crystalline phases were first crystallized. When the CaO solubility in the ZrO₂ phase exceeds the limit, the CaZrO₃ phase crystallizes. While forming a triclinic ZrO₂ phase that is partially stabilized by CaO was crystallized. Further heat treatment leads to phase separation of the CaZrO₃ phase to form a CaZrO₃ phase and a stabilized ZrO₂ phase with cubic symmetry. The final stable crystalline phases were achieved by solid solution of CaO and phase separation of CaZrO₃ phase.

Keywords: Sol-gel method, CaZrO₃-ZrO₂(CaO) eutectic, Phase separation

1. 緒言

CaO と ZrO₂ の 2 元状態図では、完全安定化ジルコニアと CaZrO₃ の共晶が存在する¹⁾²⁾。共晶温度は 2,250°C と高く、共晶の構成相はどちらも耐食性に優れることが知られている³⁾⁴⁾。完全安定化ジルコニア相は、その耐食性の高さから、遮熱コーティング材料など高温において高い耐食性が要求される材料として実用化されている³⁾。一方、CaZrO₃ 相も耐食性が高く耐摩耗性も高いことから、連続製造設備におけるノズル材料として応用されている⁴⁾。一方で、凝固で得

られる酸化物共晶構造では、2つの結晶が直接接触し、その界面近傍には、2相の熱膨張係数差に起因する大きな応力が付加されている⁵⁾。片方の相の表面に引張応力が印加された場合、もう片方の相の表面には圧縮応力が印加される。引張応力と圧縮応力がペアで界面近傍に現れるため、共晶組織が微細であれば、強化ガラスと同じ原理で、高硬度な材料となり得る。すなわち、CaZrO₃-ZrO₂(CaO)共晶凝固材料は、2,000°Cを超える高い温度で、過酷な腐食環境においても、耐摩耗性に優れる材料として期待される。

CaO と ZrO₂ の 2 元状態図にしたがうと、CaZrO₃-ZrO₂(CaO)共晶は、安定化ジルコニア相から Ca₆Zr₁₉O₄₄ の安定相が相分離により晶出することが予測される²⁾。単一相から多相へ相分離するため、組織の微細化が熱処理によって達成できることが期待される。

レーザーアシストの浮遊帯域熔融法により得られる CaZrO₃-ZrO₂(CaO)共晶組織はラメラ組織を示すことが報告されている⁶⁾⁷⁾。ラメラ組織の形成において、Ca の拡散が律速となるため、遅い速度で一方向凝固させても微細な組

令和 5 年 4 月 13 日受付

* 日本大学工学部：福島県郡山市田村町徳定字中河原 1
TEL 024-956-8806 FAX 024-956-8862
ueno.shunkichi@nihon-u.ac.jp
College of Engineering, Nihon University, Koriyama,
Fukushima 963-8642 Japan

** 大阪大学産業科学研究所：大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka
University, Ibaraki 567-0047, Japan

†：連絡先/Corresponding author