

## 高靱性ジルコニアの合成に関する研究

### — $Y_2O_3$ 添加正方晶ジルコニア多結晶体の合成 —

橋 本 八 郎\* ・ 奥 野 正 充\*\* ・ 福 浦 雄 飛\*

## Study on Preparation of Toughened Zirconia Polycrystals

### — Preparation of $Y_2O_3$ Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals —

Hachiro Hashimoto, Masamitsu Okuno and Isamu Fukuura

Tetragonal phase zirconia polycrystal (TZP) ceramics shows high fracture toughness and flexure strength. The character of ceramics highly depends on the properties of the starting powder and the preparation processes.

Fine zirconia powder containing 3mol% of  $Y_2O_3$  (3Y-TZP) was prepared by a neutralization coprecipitation method using  $ZrOCl_2$  and  $YCl_3$ , and subsequent calcination of the zirconia precursor at relatively low temperature. The characteristics of the powder such as grain size, surface area and sinterabilities were investigated. The effects of MgO as sintering aids on sintering were studied.

3Y-TZP powder had very fine, large surface area and narrow size distribution. The powder compact were able to sinter to almost full density with small grain size. Addition of small amount of MgO was very effective for densification of 3Y-TZP at relatively low temperature.

#### 1 序論

ジルコニアは融点が高く化学的・熱的に安定なセラミックスであり、高強度、高靱性や高硬度など優れた機械的性質を示すため広く利用されつつあるセラミックスの一つである。

特にイットリア ( $Y_2O_3$ ) などで部分安定化されたジルコニアは高い破壊強度と破壊靱性、優れた耐摩耗性を有する。このジルコニアは正方晶 (t 相) から単斜晶 (m 相) へのマルテンサイト型変態を利用することにより、優れた靱性を実現させた材料、高靱性ジルコニア<sup>1,3)</sup>であり、この変態強化はセラミックスの脆さを克服する一つの方法として注目されている。純粋なジルコニアは約 1170°C 以下では m 相、それ以上では t 相が安定相であり、イットリアやセリア ( $CeO_2$ ) 等の希土類酸化物 (安定化剤) を添加したり、結晶粒子径を小さくすることにより t 相を室温まで安定にすることができる。特に、3mol% の  $Y_2O_3$  を固溶させたジルコニアは高い強度・靱性を示し、微細な正方晶粒子からできている。この正方晶ジルコニア多結晶体 (Tetragonal Zirconia Polycrystal: TZP) を作るには、高純度で微細かつ粒径のそろった易焼結性の原料粉体が必要である。このような原料粉体はゾルゲル法のような液相法<sup>3,5)</sup>により、比較的低い温度で合成することができる。

また、この正方晶ジルコニアはムライト<sup>6)</sup>やアルミナ<sup>7)</sup>など他のセラミックス母材中に分散させることによりセラミックスの強度・靱性の向上が図られているなど優れた物質として注目されている。本研究は物性の優れた正方晶ジルコニア多結晶微粉体を合成し、焼結性など粉体特性を明らかにすると共に、これを用い

\* 応用理化学科 \*\* 大学院応用理化学専攻修了〔現(株)美鈴工業〕

でセラミックスの機械的、熱的性質など特性改善に役立たせるために行ったものである。

本報告ではまず中和共沈法を用い、3mol%イットリア固溶ジルコニア (3Y - TZP) 原料粉体をできるだけ低温 (500℃) で仮焼することで合成し、それらを用いて焼結体を作成した。この焼結体の密度、収縮率、結晶相、微構造の解析から焼結性について検討すると共に、焼結助剤として MgO の焼結性に対する影響について調べた結果について報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 共沈法による 3mol%イットリア固溶ジルコニア正方晶ジルコニア多結晶体 (3Y - TZP) の原料粉体の合成と焼結体の作製

3mol% (5.36wt%) イットリア ( $Y_2O_3$ ) を固溶させたジルコニア粉体を合成するために、出発原料として最終的に ( $ZrO_2$ ) 0.97 ( $Y_2O_3$ ) 0.03 になるよう塩化酸化ジルコニウム八水和物 [ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、関東化学(株)製、特級、純度 99.0%] と塩化イットリウム六水和物 [ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 、和光純薬工業(株)製、純度 99.9%] を秤量し、それぞれ 0.4 mol/l HCl【和光純薬工業(株)製、容量分析用】中へ攪拌しながら少しずつ溶解させた。次に、この混合溶液を攪拌しながらその中に 25%アンモニア水をビュレットによりゆっくり滴下する。その際に、沈殿物が凝集しないようにスターラーで満遍なく攪拌させる。アンモニア水の滴下により、pH11 (pH 試験紙により確認) に達したら滴下するのをやめ、プフナーにより吸引濾過を行い沈殿ゲルを得た。ゲルは多量の蒸留水で洗浄・濾過を焼結時に有害となる Cl が硝酸銀 [0.1 mol/l  $AgNO_3$ 、和光純薬工業(株)製、容量分析用] によって検出されなくなるまで繰り返し、水分を取り除くためエタノールによる洗浄・濾過を行う。ゲルは乾燥機中にて 120℃で 15 時間乾燥することにより、非晶質の固体ゲルとし、ジルコニア製乳鉢で解砕して粉体とした。

この非晶質ゲルは示差熱分析装置【DTA-50、(株)島津製作所製】及び熱重量分析装置【TGA-50、(株)島津製作所製】を用いた熱分析で結晶化が約 450℃で起こることを確認し、仮焼温度をできるだけ低く設定した。非晶質ゲルは卓上型マッフル電気炉【NF-215F、山田電機(株)製】を使用して、500℃、2 時間仮焼することにより結晶質とした。

仮焼粉体はジルコニア製ボールミルで 24 時間湿式粉碎 (条件：直径 3mm のジルコニアボール、回転数：105~107r.p.m.、分散媒：エタノール) し、乾燥させてジルコニア製乳鉢で解砕した。

また、この正方晶ジルコニアはムライト<sup>6)</sup> やアルミナ<sup>7)</sup> など他のセラミックス母材中に分散させることによりセラミックスの強度・靱性の向上が図られているなど優れた物質として注目されている。本研究は物性の優れた正方晶ジルコニア多結晶微粉体を合成し、焼結性など粉体特性を明らかにすると共に、これを用いてセラミックスの機械的、熱的性質など特性改善に役立たせるために行ったものである。

なお、比較するために市販されている東ソー(株)製の 3Y - TZP 粉体 (TZ - 3Y) と前述の方法で TZ - 3Y に MgO を添加した粉体を用いた。それぞれ用意した粉体は焼結後に厚さが東ソー(株)製の 3Y -

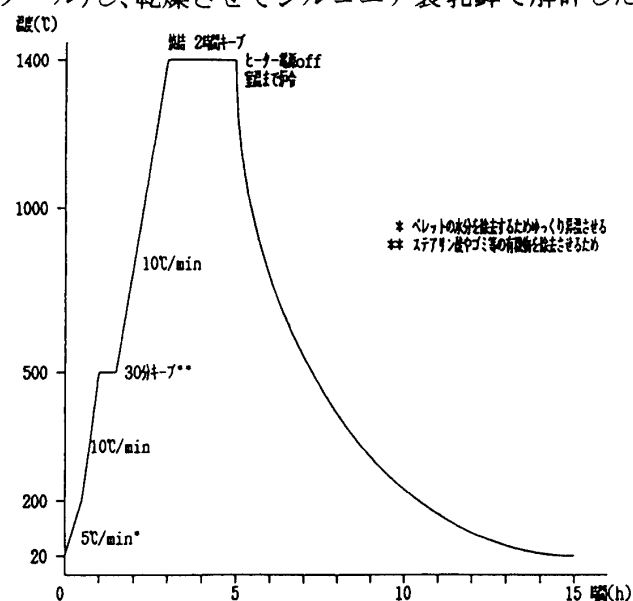


図 2-1 焼結温度 1400℃における超高速昇温炉の昇温スケジュール

TZP 粉体 (TZ - 3Y) と前述の方法で TZ - 3Y に MgO を添加した粉体を用いた。

それぞれ用意した粉体は焼結後に厚さが 3mm となるように、1 t/cm<sup>2</sup> で直径 15.13mm の金型一軸プレスでペレットを作製した(成形時に離型剤としてステアリン酸【和光純薬工業(株)製、試薬特級】を 2 - プロパノール【和光純薬工業(株)製、試薬特級】に溶かし、金型に塗布した)。そのペレットを各焼結温度 (1250、1300、1350、1400℃) で図 2 - 1 に示した昇温スケジュール (焼結温度 1400℃のスケジュールを例として挙げた) に従って、超高速昇温電気炉【SL-1415C, (株)モトヤマ製】で常圧焼結させて焼結体を作製した。

## 2-2 合成粉体の特性分析と焼結体の評価

合成及び市販の粉体の粒度分布, 粒径を粒度分布測定装置【SK LASER MICRON SIZER、PRO-7000S、(株)セイシン企業製】で、比表面積を自動高速比表面分析計【SORPTY 1750、CALRO ERBA 社製】で測定し、結晶相の確認を粉末 X 線回折装置【XRD:X-RAY DIFFRAC-TOMETER SYSTEM, JDX-8030, 日本電子(株)製】で行った(条件: 電圧 40KV、電流 30mA、CuK $\alpha$  線)。蛍光 X 線回折装置【RIX3000, 理化学電気工業製】を使用し、試料をガラスビード法で調整し、検量線法により定量分析を行った。(条件: 電圧 50KV、電流 50mA)。

焼結体については、焼結前後の寸法をマイクロメーターで測り、収縮率を求め、アルキメデス法により嵩密度を測定した。結晶相を XRD により同定し、単斜晶(m 相)ジルコニアが確認できたら、Garvie-Nicholson<sup>8)</sup> の式を用いて、焼結体中の m 相ジルコニアの比率を計算した。

$$X_m (\text{mol} \%) = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_t(101) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})}$$

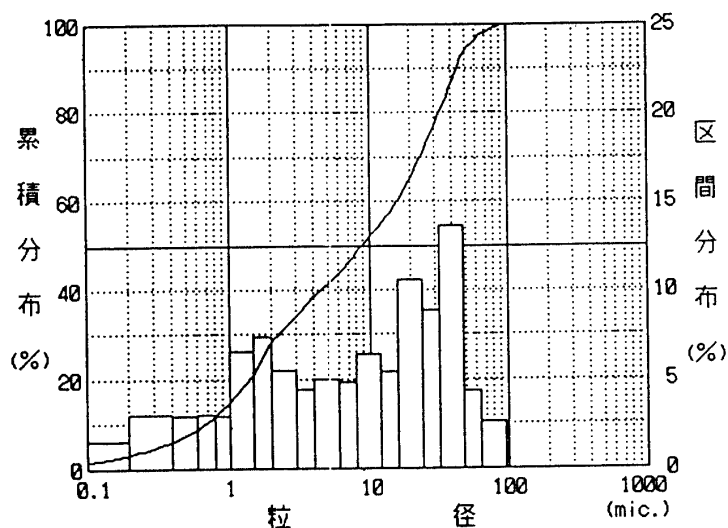
ここで  $X_m$  は m 相ジルコニアの割合であり、 $I_m(111)$ 、 $I_m(11\bar{1})$ 、 $I_t(101)$  は  $(111)_m$ 、 $(11\bar{1})_m$ 、 $(101)_t$  面の積分強度である。

焼結体の微細構造は、破断面をイオンスputtering装置【ION-SPUTTER, JFC-1100E, 日本電子製】を使用して Au コートし、走査型電子顕微鏡【SEM: SCANNING ELECTRON MICROSCOP, JSM-6100, 日本電子製】を用いて観察した(条件: 20KV)。

## 3 結果・考察

### 3-1 合成及び市販粉体の特性

焼結体を作製する際に、その原料である粉体の特性を知っておくことは重要である。そこで、合成した。



粒径μ	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0
累積%	0.1	2.9	5.9	8.8	11.8	14.7	21.2	28.6	34.1	38.5	43.5
区分%	0.1	1.5	3.0	2.9	3.0	2.9	6.5	7.4	5.5	4.4	5.0
粒径μ	8.0	12.0	16.0	24.0	32.0	48.0	64.0	96.0	128	192	
累積%	48.3	54.7	60.1	70.7	79.5	93.1	97.4	100	100	100	
区分%	4.8	6.4	5.4	10.6	8.8	13.6	4.3	2.6	0.0	0.0	

図 3-1 3Y-TZP 仮焼粉体(500℃、2 時間仮焼)の粒度分布

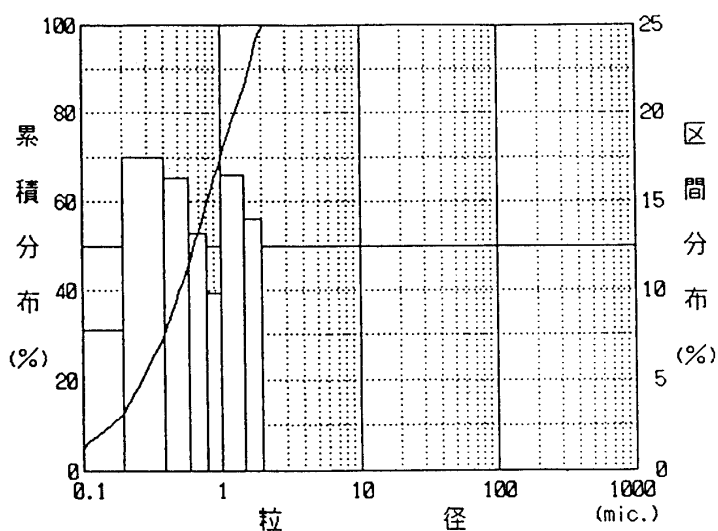


図 3-2 3Y-TZP 仮焼粉体(500°C、2 時間仮焼、24 時間ボールミル粉砕した後に解砕)の粒度分布

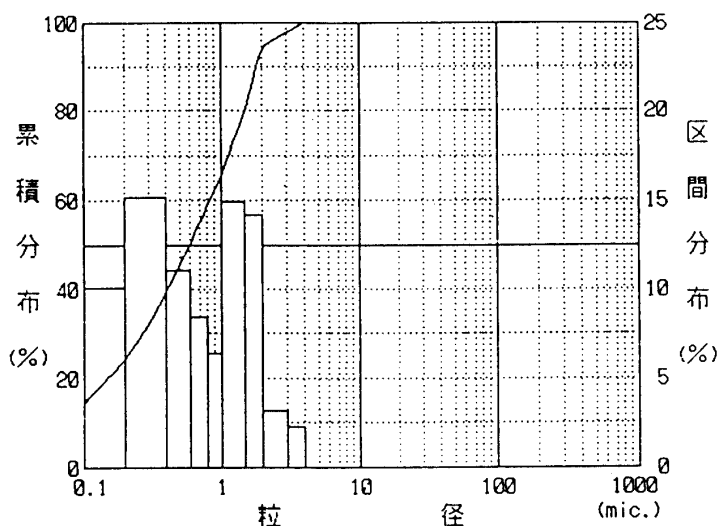


図 3-3 TZ-3Y の粒度分布

3Y-TZP の仮焼粉体と TZ-3Y 粉体の粒度分布, 平均粒径, 比表面積, XRD の各測定を行った。

図 3-1 に合成した 3Y-TZP の仮焼粉体(粉砕前)の粒度分布を示した。仮焼したままの粉体では, 粒径が相当荒く、粒径も不均一であった。そのため、ボールミルによる粉砕を行った(その粒度分布の結果を図 3-2 に示す)結果 TZ-3Y 粉体の粒度分布(図 3-3)のように、微細で粒径の分布が狭い均一な粒子であることがわかった。

比表面積の測定結果と平均粒径を表 3-1 に示した。500°C で仮焼した 3Y-TZP は、 $111.0\text{m}^2/\text{g}$  と TZ-3Y 及び、800°C 仮焼の 3Y-TZP に比べ、平均粒子径がサブミクロン級で比表面が非常に大きく、高活性な粉体であると言える。

XRD の測定結果(図 3-4)から、仮焼直後の 3Y-TZP 粉体は、t 相のみであるが、粉砕直後では、m 相のピークが見られた。これは、粉砕時の応力より、t 相から m 相に(応力誘起)変態したためである。さらに、蛍光 X 線分析で求めた含有成分の定量分析結果を表 3-2 に示した。

表 3-1 比表面積の測定結果と平均粒径

試料	3Y-TZP(仮焼温度500℃)	3Y-TZP(仮焼温度800℃)	TZ-3Y
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	111.0	38.1	16.2
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.65	—————	0.59

表 3-2 蛍光 X 線分析による定量分析の結果

試料	3Y-TZP	TZ-3Y
$\text{ZrO}_2$ *	91.2wt%	94.1
$\text{Y}_2\text{O}_3$	5.50.	5.24
$\text{SiO}_2$	0.0	0.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.0	0.0
Ig. Loss	3.18	0.60

\*:  $\text{ZrO}_2$  の定量データーは、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{HfO}_2$  の含量として計算してある。

上の表から、3Y-TZP 及び TZ-3Y 原料粉体に対する  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の割合は、5.5wt%(3.08mol%)、5.24wt%(2.93mol%)であり、理論値の 5.36 wt%(3mol%)とほぼ同様な値であった。

また、合成した 3Y-TZP の原料粉体の Ig.Loss は 3.18wt% もあるが、これは、合成粉体の活性が高いために水分を吸着していたものと思われる。

### 3-2 焼結体の密度

表 3-3 と表 3-4 に 3Y-TZP と TZ-3Y 焼結体の密度と収縮率を示し、図 3-5 と図 3-6 に焼結体の嵩密度と焼結温度の関係を示した。

1250℃の焼結温度で、TZ-3 の高密度は、 $5.18\text{g}/\text{cm}^3$ (相対密度 86%)であるのに対し、3Y-TZP は、 $5.83\text{g}/\text{cm}^3$ (相対密度 96%)とかなり緻密化しており、優れた低温焼結性を示した。0.05～0.2wt%の MgO を添加した 3Y-TZP 及び TZ-3Y は、無添加に比べて、密度が増加しており、特に 1350℃で焼結したり 0.1wt%MgO 添加 3Y-TZP の密度は、5.99(相対密度 99%)と非常に高かった。

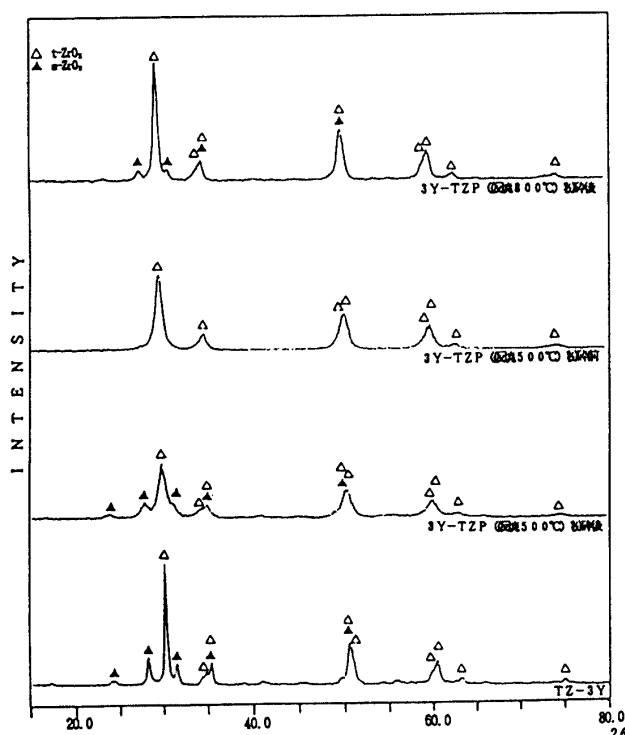


図 3-4 合成した 3Y-TZP 仮焼粉体および、TZ-3Y 粉体の XRD パターン

表3-3 3Y-TZPの密度・収縮率

	温度 (°C)	1250	1300	1350	1400
3Y-TZP	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.83	5.86	5.84	5.78
	収縮率 (%)				
	直径 厚さ 体積	31.0 28.6 66.0	30.8 28.5 66.0	31.3 28.7 66.3	31.1 28.2 65.9
0.05wt%MgO添加 3Y-TZP	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.86	5.91	5.92	5.91
	収縮率 (%)				
	直径 厚さ 体積	31.9 29.9 67.5	31.9 30.0 67.6	32.5 30.5 68.3	32.3 30.1 68.0
0.1wt%MgO添加 3Y-TZP	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.86	5.92	5.94	5.89
	収縮率 (%)				
	直径 厚さ 体積	30.1 28.2 64.9	31.6 29.9 67.1	31.5 29.3 67.0	31.6 29.9 67.2
0.2wt%MgO添加 3Y-TZP	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.97	5.99	5.91	5.90
	収縮率 (%)				
	直径 厚さ 体積	32.0 30.2 67.8	32.4 30.4 68.1	32.8 30.8 68.7	32.3 30.2 68.0
0.3wt%MgO添加 3Y-TZP	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.79	5.81	5.75	5.70
	収縮率 (%)				
	直径 厚さ 体積	30.7 28.8 65.8	31.1 28.9 66.3	31.4 29.3 66.7	30.8 28.6 65.8

表3-4 TZ-3Yの密度・収縮率

	温度 (°C)	1250	1300	1350	1400	1450
TZ-3Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.18	5.76	5.91	5.94	5.98
	収縮率 (%)					
	直径 厚さ 体積	19.8 18.8 47.8	22.7 21.4 53.0	23.3 22.1 54.1	23.4 22.5 54.6	23.7 22.5 54.8
0.05wt%MgO添加 TZ-3Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.49	5.80	5.89	5.92	5.96
	収縮率 (%)					
	直径 厚さ 体積	21.6 20.2 50.9	23.1 21.9 53.8	23.7 22.1 54.6	23.7 22.8 54.4	23.8 22.8 55.2
0.1wt%MgO添加 TZ-3Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.61	5.86	5.92	5.96	5.98
	収縮率 (%)					
	直径 厚さ 体積	22.6 21.7 53.0	23.3 22.1 54.2	23.8 22.6 54.9	23.8 22.6 55.0	24.2 22.5 55.5
0.2wt%MgO添加 TZ-3Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.77	5.87	5.92	5.95	5.97
	収縮率 (%)					
	直径 厚さ 体積	23.1 22.1 53.9	23.6 22.0 54.5	23.8 22.6 55.1	23.9 22.6 55.2	24.0 22.7 55.3
0.3wt%MgO添加 TZ-3Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.71	5.86	5.87	5.90	5.94
	収縮率 (%)					
	直径 厚さ 体積	23.2 22.1 54.1	23.5 22.3 54.5	23.6 22.4 54.7	23.7 22.6 55.0	23.7 22.3 54.9

しかし、3Y-TZP 及び MgO 添加 3Y-TZP は、1350°C以上の焼結温度では密度が低下する結果となった。

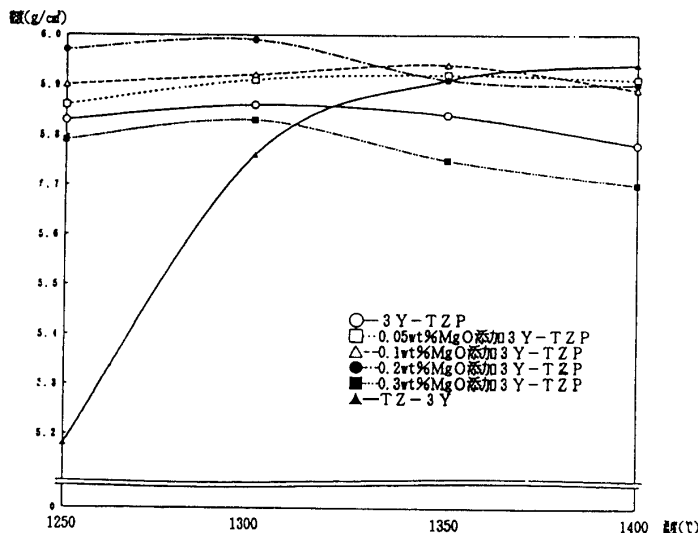


図3-5 焼結温度によるMgO添加3Y-TZPの高密度変化

### 3-3 XRD 及び SEM による焼結体解析

図3-7と図3-8に3Y-TZPとTZ-3Y焼結体の各結晶温度でのXRDパターンを示した。図から、温度によるXRDパターンの違いは見られず、どれもm相とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークは確認できなかった。これは、MgO添加の場合も同様であり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOはZrO<sub>2</sub>中に固溶したものである。SEMを用いて焼結体の破断面を観察した結果を図3-9に示す。3Y-TZP(a)とTZ-3Y(b)は共に1μm以下の微細の結晶粒子からなっているが、小さい気孔が多く見られた。

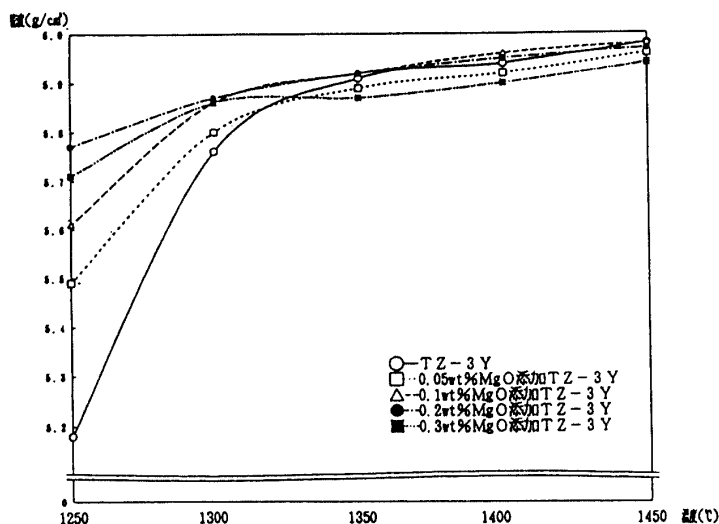


図 3-6 焼結温度による MgO 添加 TZ-3Y の嵩密度変化

焼結温度及び MgO 添加による大きな差は見られなかったが、0.3wt%MgO 添加物(c)(d)で亀裂のような跡が観測でき、この亀裂のために密度が低下したと思われる。しかし、XRD の結果から m 相は認められず、亀裂の原因を確かめることはできなかった。

#### 4 まとめ

本研究では、中和共沈法を用いて低温(500℃)で仮焼して 3mol% $Y_2O_3$  固溶  $ZrO_2$  の粉体を合成し、その特性及び焼

結性、MgO 添加による影響について調べ次のような結果が得られた。

(1)中和共沈法で合成したジルコニアの粉体は、粒子径の揃ったサブミクロンの微細な粒子から成り、仮焼温度を低くすることで非常に比表面積が大きい、活性で焼結性の優れたものであった。

(2)この合成粉は、市販粉に比べ約 50℃低い 1250℃で相対密度 96%まで焼結することができた。また、0.05~0.2wt%の MgO 添加では密度は向上し、MgO の焼結促進効果が確かめられた。

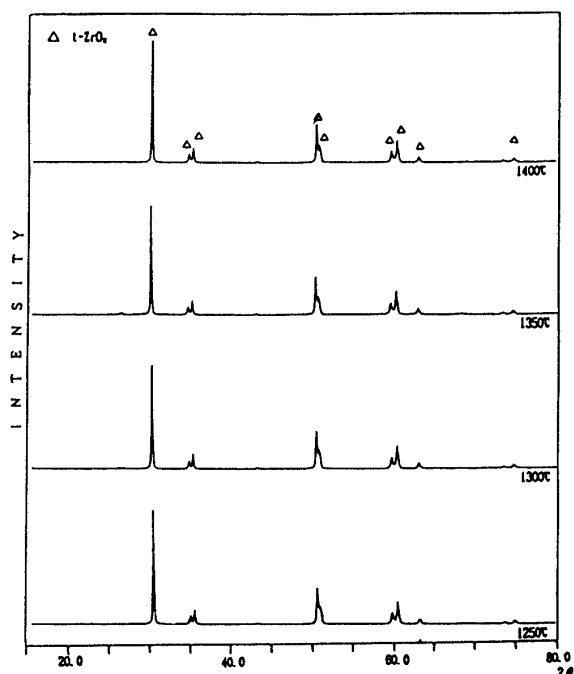


図 3-7 3Y-TZP の焼結温度別の XRD パターン

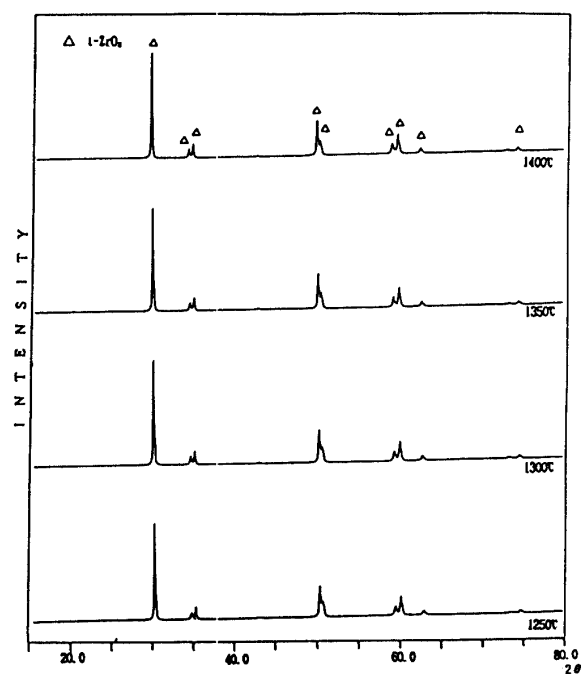


図 3-8 TZ-3Y の焼結温度別の XRD パターン

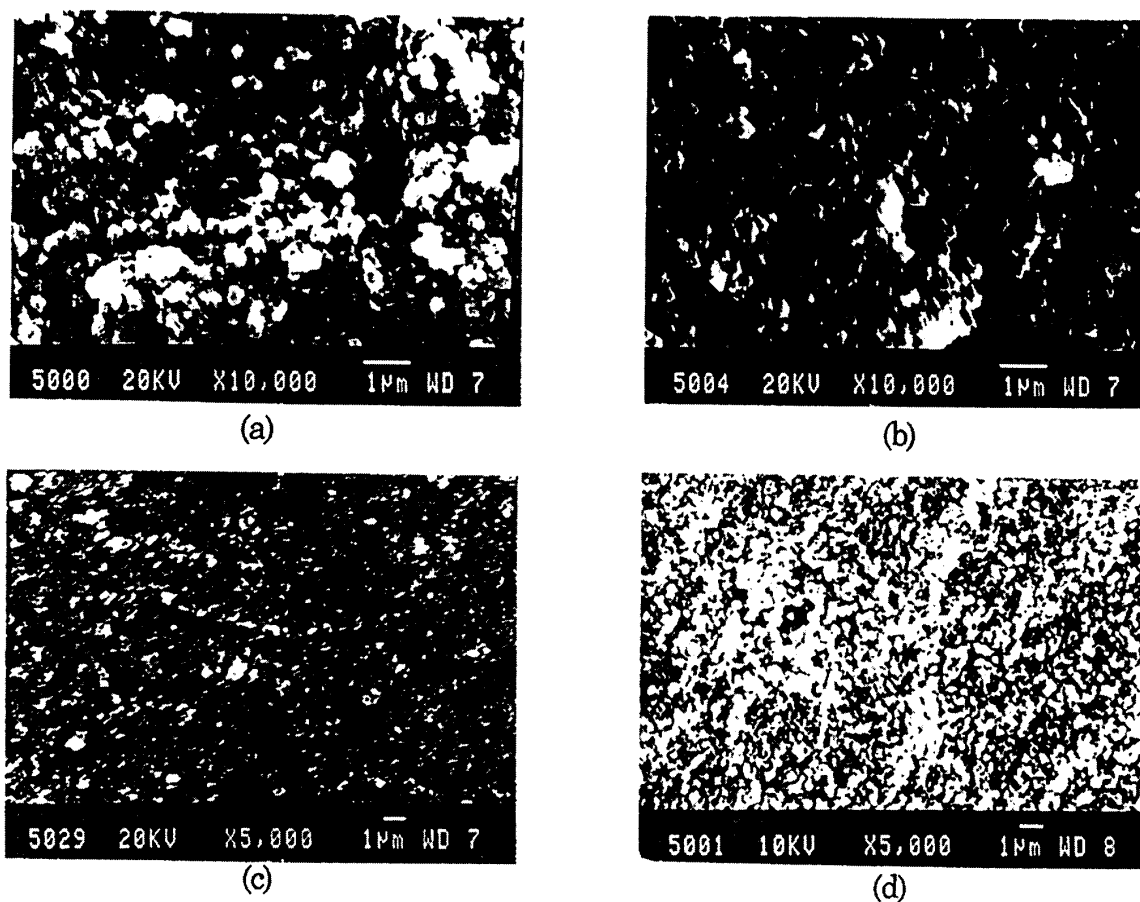


図 3-9 3Y-TZP 及び TZ-3Y の焼結体破断面の SEM 写真

(a) 3Y-TZP (焼結温度 1400°C)

(b) TZ-3Y(1450°C)

(c) 0.3wt%MgO 添加 3Y-TZP(1350°C)

(d) 0.3wt%MgO 添加 TZ-3Y(1350°C)

#### 参考文献

- 1) R.C. Garvie et, al., J. Am. Ceram. Soc., 55 [3]. 152 (1972)
- 2) T.K. Gupta et, al., J. Mater. sci., 13 [7]. 1464 (1978)
- 3) D.L. Bourell et, al., J. Am. Ceram. Soc., 76 [3]. 705-711 (1993)
- 4) T.L. Wen et, al., J. Mater. Sci., 26. 3787-3791 (1991)
- 5) 月館隆明, 津久間考次, セラミックス, 17 [10]. 816-822 (1982)
- 6) 志賀弘 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99 [9]. 798-802 (1991)
- 7) 四方良一 他, 粉体および粉末冶金, 37 [2]. 177-181 (1990)
- 8) R.C. Garvie, P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 55 [6]. 303 (1972)

(平成10年12月 7 日受理)