加水分解—均一沈殿法による $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系正方晶ジルコニア焼結体の調製と相安定性

平野正典・加藤悦朗

愛知工業大学応用化学科, 470-03 愛知県豊田市八草町八千草 1247

Preparation of Tetragonal Zirconia Ceramics in $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ System by Hydrolysis and Homogeneous Precipitation and Their Phase Stability

Masanori HIRANO and Etsuro KATO

Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi 470-03

Fine zirconia powders doped with 3 to 6 mol% Sc_2O_3 have been prepared by the urea-based homogeneous precipitation method using monoclinic zirconia sols previously formed by the hydrolysis of ZrOCl_2 solution. Highly dense Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia ceramics, Sc-TZP (>99%) with a homogeneous microstructure were obtained by sintering these powders at 1300°C or 1400°C for 1h and their phase stability was investigated. The average grain size and the crystal phase of ZrO_2 (+ Sc_2O_3) materials were observed to depend on the Sc_2O_3 contents. Addition of 3.5 mol% Sc_2O_3 was necessary to fabricate zirconia bodies consisting of fully tetragonal phase by sintering at 1300°C. This value corresponds to nearly 1.5 times the content of Y_2O_3 in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system. The average grain size of the 4 mol% Sc-TZP sintered at 1400°C was <0.5 μm . Although the grain size is depending on the sintering temperature, it increased gradually with increases in Sc_2O_3 content from 3 to 6 mol% and in the content of the cubic phase. The monoclinic zirconia contents transformed from the tetragonal phase in the surface of the 4 to 6 mol% Sc-TZP under hydrothermal conditions at 180°C for 50h were about 93 to 70%.

[Received April 3, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words: Zirconia powder, Hydrolysis, Homogeneous precipitation, Scandia, Tetragonal zirconia ceramics

1. 緒 言

ジルコニアセラミックスは耐火物、あるいは酸素センサー・燃料電池等の固体電解質として利用され、またその優れた機械的特性を利用し構造材として多方面に応用されている。ジルコニアの安定化剤成分としては MgO ^{1),2)}, CaO ^{3),4)}, Y_2O_3 ⁵⁾⁻⁷⁾, CeO_2 ^{8),9)}等が代表的であり多くの研究例がある。このほか種々の希土類元素酸化物が用いられる。 Sc_2O_3 を8~12 mol%添加した焼結体は、高い酸素イオン伝導性を有することから固体電解質燃料電池への応用が検討され、いくつかの報告がなされている¹⁰⁾⁻¹³⁾。 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系の状態図については、新しいものでは Sheu ら¹⁴⁾の研究報告がある。しかしながら添加量8 mol%以下の $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系焼結体についての基礎的研究は少なく、その性質も詳細については明らかでない。

一般に、ジルコニア焼結体の性質は焼結体の微細組織に大きく依存し、これらは化学組成や原料粉末、焼成方法等の製造プロセスにより左右される。ジルコニア原料粉末の製造方法としてはアルコキシドの加水分解法¹⁵⁾、水熱法¹⁶⁾、熱分解法¹⁷⁾等多くの方法があるが、 ZrOCl_2 水溶液の加熱加水分解により得られる微粉末は焼結性に優れる¹⁸⁾。また中和共沈法¹⁹⁾、ジルコニウム塩の加水分解法^{20),21)}がその工業的な代表的手法である。

正方晶ジルコニア特に Y_2O_3 を安定化剤とする焼結体 (Y-TZP) は、大気中200~300°Cにおいて正方晶から単斜晶への相転移に起因²²⁾する経時劣化を生じる。経時劣化現象あるいは改善方法等については種々の検討²³⁾⁻³⁸⁾がなされている。 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系焼結体については、8 mol%以上の Sc_2O_3 を含む主として立方晶からなる焼結体を固体電解質として800°C付近で使用した場合に構造及び導電率等の経時変化³⁹⁾が生じ、この現象が β 相 ($\text{Sc}_2\text{ZrO}_{17}$) の生成によることが明らかにされている⁴⁰⁾。しかしながら $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系正方晶ジルコ

ニア焼結体 (Sc-TZP) の結晶相の安定性についての報告は、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と比べると少なくほとんど見当たらない。

本研究では、 ZrOCl_2 水溶液の加熱加水分解により得られた単斜晶ジルコニアゾルに対し、均一沈殿法を用いて安定化剤であるスカンジウム成分を添加したジルコニア微粒子を合成し、その生成結晶相について調べた。また合成微粒子から $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系正方晶ジルコニア焼結体を調製し、その微構造、結晶相の組成依存性及び焼結温度依存性と水熱条件下における正方晶の相安定性を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

0.1 mol/L のオキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 水溶液を170h 沸点で加熱保持し加水分解した。得られた単斜晶ジルコニアゾル溶液に対し、硝酸に所定量の酸化スカンジウム (Sc_2O_3 , 純度99.9%, 三津和化学薬品製) を溶解させた水溶液を加え、尿素 (試薬特級) を加えた後、かくはんしながら90°Cに保持し均一沈殿物を得た。沈殿物は、遠心分離、水洗、乾燥後、400~1200°Cで仮焼を行った。得られたジルコニア粉末は樹脂製ボットとジルコニア製ボールを用い、エタノールを媒体として粉碎、乾燥後、98 MPa の圧力で一軸加圧成形し、電気炉にて大気中1300~1600°Cで1h 焼成した。

2.2 測 定

加水分解により生成した単斜晶ジルコニア微粒子は透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM-200-2010, 加速電圧200 kV) により観察した。また合成粉末の比表面積は窒素ガスの吸着による B.E.T. 法 (Quantachrome 社製, QUANTASORB) により測定した。合成及び仮焼後のジルコニア粉末の結晶相は粉末 X 線回折 (Cu K α 線, 40 kV-100 mA) により同定し、測定した正方晶 (111) あるいは立方晶 (111) の回

折ピークと単斜晶(111), (11 $\bar{1}$)の回折ピークを分離し, Garvie と Nicholson⁴¹⁾の方法を用いて単斜晶の定量を行った. また粉碎によるジルコニア結晶相の変化の影響を避けるため, 焼結体の結晶相は試料(焼成後未処理)の表面について同様に X 線回折により測定した. 焼結体のかさ密度はアルキメデス法によって測定した. 焼結体の破断面及び微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) により, また鏡面研磨後, サーマルエッチングした試料表面を原子間力顕微鏡 (AFM, オリンパス光学工業製, NV2000) により観察した. 正方晶の相安定性は焼結体(焼成後未処理)をテフロン容器内の蒸留水中に入れた後, ステンレス製圧力容器にて水熱条件下180°Cで一定時間保持した後, X 線回折により試料表面の単斜晶量を定量することにより調べた.

3. 結果及び考察

3.1 Sc_2O_3 添加ジルコニア微粒子の合成

ZrOCl_2 水溶液を100°Cで加熱加水分解して得られた出発物質の単斜晶ジルコニア微粒子に対し, 5 mol%のスカンジウム成分を均一沈殿法により添加した試料の TEM 写真を図1に示す. 著者らは, ZrOCl_2 水溶液の加熱加水分解によって生成する単斜晶ジルコニア微粒子の大きさが出発水溶液の濃度や pH, 加水分解温度, 加水分解時間等の条件によって異なり, 4~20 nm の一次粒子からなる30~200 nm の二次粒子であることを報告した²¹⁾. X 線回折及び TEM 観察結果より, 本研究で用いた単斜晶ジルコニア微粒子はほぼ 4 nm の一次粒子からなる60~200 nm の二次粒子であった. 均一沈殿法により単斜晶ジルコニア微粒子表面に析出したスカンジウム成分は, 8 mol%添加の場合においても X 線的に該当する回折ピークは観察されず, Matijevic と Hsu⁴²⁾の一連のランタニド化合物の均一沈殿法による調製結果を考慮すると非晶質の塩基性炭酸塩として析出しているものと考えられる.

図2は仮焼温度とジルコニア微粒子中の単斜晶量の関係を示したもので, 単斜晶(111)及び(11 $\bar{1}$)と正方晶(111)あるいは立方晶(111)の X 線回折ピークをもとにして求めた. 安定化剤を含有するジルコニア微粒子粉末の結晶相については, 室温では単斜晶以外に準安定な正方晶と準安定な立方晶の場合があるが,

Fig. 1. TEM photograph of monoclinic ZrO_2 particles containing 5 mol% Sc_2O_3 as hydroxycarbonate formed by hydrolysis of ZrOCl_2 solution and homogeneous precipitation.

(111)の回折ピークでは正方晶と立方晶の区別はできないので, ここでは両者を厳密に区別せず正方晶として記述する. 均一沈殿法によって得られた沈殿物の加熱処理後のジルコニアの結晶相は, 沈殿物中に残る塩化アンモニウム等により大きな影響を受けた. すなわち, 十分に洗浄した試料と比較し, 洗浄を行わない試料では600~1000°C仮焼後の正方晶ジルコニアの生成量は半減した. 600°Cの仮焼では6.0 mol%以上の Sc_2O_3 を含有するジルコニア微粒子の結晶相は正方晶のみとなったが, 図より4.5 mol% Sc_2O_3 では, 仮焼温度の上昇とともに単斜晶は減少し, 1200°Cの仮焼ではほぼ正方晶のみになる. しかし Sc_2O_3 が 3 mol%と少なくなった場合には, 800°C付近まではジルコニア結晶中に Sc_2O_3 の固溶が進み正方晶割合は増大するが, 仮焼温度が800°C以上になると逆に単斜晶は増大傾向を示し, 1200°Cでは単斜晶量は約70%に増大した. 図3に3 mol%の Sc_2O_3 を含有する合成ジルコニア粉末の仮焼温度に対する比表面積の変化を示す. 仮焼温度の上昇に伴う比表面積の減少に対応しジルコニアの粒子径は増大する.

ジルコニアの準安定正方晶の成因については熱力学的安定化説と動力学的生成説の二つの説があり, 「定量的に実験結果を説明できるか」, あるいは「すべての相変態現象を満足に説明できるか」という点において議論⁴³⁾のあるところである. Garvie^{44,45)}により非拘束系(粉体粒子)について提唱され,

Fig. 2. Dependence of the monoclinic phase contents in the zirconia powders on the calcining temperature and scandia contents.

Fig. 3. Variation in specific surface area with calcining temperature for 3 mol% Sc_2O_3 doped zirconia powder.

Lange⁴⁶⁾によって拘束系(焼結体)にまで拡張された熱力学的安定化説によれば、表面自由エネルギーあるいは歪みエネルギーの寄与により、また安定化剤の添加により変化する化学自由エネルギーの寄与によって、正方晶の方が単斜晶よりも熱力学的に安定になり、正方晶が生成するというものである。また拘束系について Y_2O_3 含有量と臨界粒子径の関係が示されている⁴⁶⁾が、非拘束系においても安定化剤含有量の減少とともにジルコニア粒子の臨界粒子径は減少する。安定化剤成分を均一沈殿法により添加したジルコニア微粒子の熱処理過程の結晶相変化は、主として二つの大きな因子の関係により説明される。すなわち(1) 仮焼温度の上昇により熱分解し生成した安定化剤成分がジルコニア結晶へ次第に拡散固溶し、準安定正方晶の生成にプラスとなる要因であり、(2) 仮焼温度の上昇によってジルコニア結晶粒子が粒成長し、表面自由エネルギーの減少により準安定正方晶の存在にはマイナスとなる要因である。図2の Sc_2O_3 4.5 mol% 添加試料では、(2)のマイナス要因よりも(1)のプラス要因の影響の方が大きいので、1200°Cまでの実験範囲内では仮焼温度の上昇とともに準安定正方晶量が増大、すなわち単斜晶量が減少したものと考えられる。一方 Sc_2O_3 量の少ない3 mol%添加の場合は、800°C付近までは(1)のプラス要因の影響の方が大きく準安定正方晶量が増大する。仮焼温度が高くなると安定化剤成分の不足のため次第に(2)のマイナス要因の作用の方が大きくなる。1200°C以上の仮焼では粒成長により3 mol%の Sc_2O_3 量を含む準安定正方晶粒子が室温で存在できる臨界粒子径を超え、冷却過程で相転移したものと考えられる。

3.2 Sc_2O_3 添加ジルコニア焼結体及び結晶相

焼結体作製には600°Cで仮焼した粉末を使用した。図4に本研究の加水分解一均一沈殿法により合成された3~6 mol%の Sc_2O_3 を含むジルコニア粉末を仮焼後、1300~1600°Cで焼結した試料の密度を示した。相対密度は Sheu ら⁴⁷⁾が測定した正方晶の単位格子体積より求めた真密度の値 (3 mol% Sc_2O_3 = 5.99 g/cm³, 3.5 mol% Sc_2O_3 = 5.97 g/cm³, 4.5 mol% Sc_2O_3 = 5.93 g/cm³, 6 mol% Sc_2O_3 = 5.87 g/cm³) を用い正方晶と仮定して計算した。3~6 mol%の組成範囲では、1300°Cあるいは1400°Cの焼結温度においてはほぼ99%付近の相対密度にまで緻密化した。代表的な合成法によるジルコニア粉末の焼結性に関する報告に関しては、例えば Kimura ら⁴⁸⁾は共沈法に

Fig. 4. Relation between relative density and sintering temperature of Sc_2O_3 doped zirconia ceramics.

よって合成した Y_2O_3 添加ジルコニア原料に対する遷移金属元素の添加効果を調べる中で、遷移金属元素無添加の合成微粒子が1300~1400°C付近の焼成温度で約99%以上の相対密度に達することを示している。また津久間ら⁷⁾は2~6 mol%の Y_2O_3 含有量のジルコニア粉末を用いて1400~1600°Cの温度で焼結し、99%以上の相対密度を達成している。更に鈴木¹⁹⁾は2 mol%の Y_2O_3 を含むジルコニア粉末を1300~1500°Cにて焼結した引用例⁴⁹⁾より、低温焼結性の点で加水分解法の方が中和共沈法より優れていることを示している。本研究の方法で合成された微粉末は、いずれの組成の場合もCIP成形によらず98 MPaの一軸加圧成形によって1300°Cの比較的低い焼結温度で約99%の相対密度にまで緻密化している。上記報告例にある Y_2O_3 を含むジルコニア粉末と比較することによっても、本研究の加水分解一均一沈殿法により合成された Sc_2O_3 を含むジルコニア微粒子粉末は焼結性に優れていることが分かる。

図4より、相対密度は Sc_2O_3 含有量が3.5 mol%で最も高くなり、 Sc_2O_3 含有量が多くなるに従ってわずかながら低下する傾向を示す。1400°Cよりも焼結温度が高い場合には、 Sc_2O_3 含有量が比較的多い4.5 mol%あるいは6 mol%含有試料は焼結温度の上昇につれて徐々に密度が低下する傾向を示した。これに対し安定化剤の少ない3.5 mol%, 3 mol%含有試料では、1400°Cよりも焼結温度が高い場合に密度の大幅な低下を示した。安定化剤含有量の少ない試料ほど密度の低下傾向は著しく1600°Cでは密度は安定化剤の含有量の順になった。

次に図5に1500°C焼結体の結晶相についてX線回折パターンを示す。6 mol%, 5 mol%試料には単斜晶が含まれず正方晶あるいは立方晶からなるが、4.5 mol%以下では安定化剤含有量が少なくなるに従い単斜晶量が増大している。図6は Sc_2O_3 含有量と単斜晶量の関係について示したものである。1300°Cで焼結を行うことにより3.5 mol%含有試料でもほぼ正方晶からなる焼結体が得られた。また5 mol%以上の Sc_2O_3 を含む場合は、1600°Cの高温で焼結しても単斜晶が含まれないことが分かった。焼結温度が高くなるに従い、また Sc_2O_3 含有量が少なくなるに従い焼結体に含有される単斜晶量は増大した。

安定化剤が最も少ない3 mol% Sc_2O_3 の場合、1300~1400°Cでは密度の変化がほとんどなく1400°C以上で急激に密度低下しているのに対し、単斜晶量は1300~1400°Cで50%から88%近傍まで変化し、1400°C以上では変化が小さくなっている。

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for 3 to 6 mol% Sc_2O_3 doped zirconia ceramics sintered at 1500°C.

Fig. 6. Change in the amount of monoclinic zirconia phase with Sc_2O_3 contents in the surface of the Sc_2O_3 doped zirconia ceramics sintered at 1300°C to 1600°C.

一方4.5 mol% Sc_2O_3 の場合は、1400~1600°Cでは密度は単調に減少しており、単斜晶量は1500°Cまでは0%で変化がなく1500~1600°Cにおいて50%近傍まで増大している。これらの結果では密度の変化と単斜晶量の変化は必ずしも一致していない。

準安定正方晶の存在量は安定化剤含有量、結晶粒径及び焼結体の相対密度、弾性率等の影響を受けるが、特に焼結体の結晶粒径及び相対密度は原料粉体の特性、焼成方法等プロセッシングに関係する。また準安定正方晶の臨界粒径は安定化剤含有量の増大とともに増大する。いま文献⁴⁶⁾の臨界粒径に従い単斜晶量が10%以上になる(臨界粒径を与える)焼成温度を“臨界焼成温度”と称すれば、図6より“臨界焼成温度”は3 mol% Sc_2O_3 の場合は1300°C以下であり、3.5 mol% Sc_2O_3 の場合は1300~1400°Cの間にあり、4.5 mol% Sc_2O_3 の場合は1500~1600°Cの間にあることが分かる。3 mol% Sc_2O_3 の場合、1400°C以上の焼成温度で生じる密度低下に先行し、より低い焼成温度(1300~1400°C)から単斜晶が増大している。1300~1400°Cの温度は“臨界焼成温度”(この場合1300°C以下)を超える温度域であるが、緻密化が継続している焼結過程でもあり、実際にこの温度域で最高到達密度に達している。この焼成温度域の焼結体は十分に緻密化しており、しかも低温(1300°C)焼結体であるので粒径は臨界粒径以上ではあるがかなり小さいと思われる。冷却過程で正方晶から単斜晶への相転移が生じる際には、焼結体表面の粒子は完全に拘束された焼結体内部の粒子と比べ相転移しやすい状況にあるので、焼結体内部の単斜晶量は表面のX線回折データから得られた値よりも少ない可能性がある。特に緻密な焼結体ではこの傾向が大きく、表面層の単斜晶量が多いにもかかわらず密度への影響が比較的小さいのではないかと考えられる。4.5 mol% Sc_2O_3 の場合、“臨界焼成温度”は1500~1600°Cの間にある。1300°C、1400°C焼結体と比較し1500°C焼結体の方が密度が低い原因については、低温での焼結体と異なり粒成長の影響が大きくなり緻密化が阻害された可能性があると考えられる。1600°C焼結体ではこの要因に加え単斜晶量の増大の影響も原因として考えられる。6 mol% Sc_2O_3 の場合は、1300~1600°Cの焼結温度範囲で単斜晶量は0%であるが、焼結温度の上昇に伴い密度が徐々に低下している。これは安定化剤含有量が多くなると粒成長しやすくなる

という組成の影響⁵⁰⁾に加え、焼結温度の上昇につれて昇温過程も含めてかなりの粒成長が生じ、緻密化にはマイナスの要因となって作用したためではないかと推定される。

本研究の加水分解—均一沈殿法を用いて $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の微粒子を同様に合成しY-TZPを作製した結果、2~2.5 mol% Y_2O_3 において1300~1400°Cの焼成温度で相対密度99%以上の単斜晶を全く含有しない正方晶からなる焼結体を得られた。一般に Y_2O_3 を安定化剤として用いた場合、すなわち Y_2O_3 2~3 mol%含有試料では1400~1500°Cの焼結によりほぼ正方晶からなる焼結体を得られる⁷⁾。これらの結果より、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と比較すると $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系の場合は、同一温度ではほぼ正方晶単相からなる焼結体を得るためには Y_2O_3 よりも多くの安定化剤の添加が必要であることが分かった。1300°Cの焼結温度では3.5 mol%以上の Sc_2O_3 添加量が必要であり、これは $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系における Y_2O_3 添加量の約1.5倍程度の安定化剤量に相当する。この原因は主としてScがYよりもイオン半径が小さいことによると考えられる。図7に1400°Cで焼結した4~8 mol%の Sc_2O_3 を含有する焼結体の{400}付近のX線回折結果を示した。4 mol%の場合はほぼ正方晶単相からなる焼結体であるが、6 mol%の場合は立方晶の存在が確認でき、正方晶と立方晶が混在した焼結体である。

図8は1400°C及び1600°Cで焼結した4 mol%の Sc_2O_3 を含有する焼結体の破断面のSEM写真であるが、いずれもジルコニア焼結体に特有の等軸状の微細組織からなる。1400°Cで焼

Fig. 7. X-ray diffraction patterns for 4 to 8 mol% Sc_2O_3 doped zirconia ceramics sintered at 1400°C.

Fig. 8. SEM photographs of the fracture surfaces of 4 mol% Sc_2O_3 doped zirconia ceramics sintered at (a) 1400°C and (b) 1600°C.

結した場合の $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子からなる組織と比較すると 1600°C の試料では約3倍以上の大きさまでかなり粒成長しており、また粒界に気孔が残存している。図9は 1500°C で焼結した3 mol%と6 mol%の Sc_2O_3 を含有する焼結体（研磨エッチング表面）の微細組織を示す原子間力顕微鏡像である。 Sc_2O_3 含有量の違いにより焼結体組織、粒径が大きく異なる。図10に原子間力顕微鏡を用いて測定した 1500°C 焼結体の粒径を Sc_2O_3 添加量に対して示した。 Sc_2O_3 添加量の増大、すなわ

Fig. 9. AFM images of the polished and thermally etched surfaces of (a) 3 mol% and (b) 6 mol% Sc_2O_3 doped zirconia ceramics sintered at 1500°C .

Fig. 10. Average grain size vs Sc_2O_3 content measured for thermally etched surface of Sc_2O_3 doped zirconia ceramics sintered at 1500°C .

ちジルコニア結晶相が正方晶から正方晶と立方晶の2相になり立方晶量が徐々に増大するにつれて焼結体の粒径は大きくなった。Lange⁵⁰⁾は $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の 1400°C 焼結体について組成と焼結体粒径に関し報告している。Langeの結果と本研究の結果との比較により、 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系においてもジルコニア結晶相が正方晶から立方晶へ変化する組成領域において $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系とほぼ類似した傾向を示すことが明らかになった。

3.3 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系正方晶ジルコニア焼結体の相安定性

図11に 1400°C で焼結した4~6 mol%の Sc_2O_3 を含有する $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系正方晶ジルコニア焼結体の水熱条件下の相安定性を示した。6 mol%の Sc_2O_3 を含有する焼結体を除いていずれも短時間の間に単斜晶量が急激に増加し、 180°C 、約10~15hの水熱処理で単斜晶量は飽和し一定の値になった。試料表面の準安定正方晶量はほとんどすべて単斜晶へ相転移したものと考えられる。50h後の単斜晶量は安定化剤の含有量に対応し含有量の少ない順に多くなったが、4~5 mol% Sc_2O_3 の場合は約93~85%の範囲であり、 Sc_2O_3 含有量変化に伴う単斜晶量あるいは水熱処理時間に対する単斜晶量変化の顕著な差はない。しかし、更に1 mol% Sc_2O_3 含有量の多い6 mol% Sc_2O_3 の場合では、50hの水熱処理後の単斜晶量は約70%で、処理時間に対する単斜晶量の増大割合は対照的にかなり緩やかになっている。

Langeら⁵¹⁾は、Y-TZPの相安定性について、(1) Y_2O_3 含有量を増大させる、あるいは(2) 焼結体粒径を小さくすることにより単斜晶への相転移量を減少させることができることを図示している。本実験の焼結体は、 1400°C 、1hと比較的低温で焼結されているにもかかわらず、6 mol% Sc_2O_3 試料においても水熱処理時間に伴い単斜晶量が増大した。 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系の場合も $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と同様に、安定化剤含有量の増大により相転移する単斜晶量は減少する傾向にあるが、相安定性を一段と高めるには焼結体粒径をより小さくする必要があり、そのためには Sc_2O_3 量が比較的多い6 mol% Sc_2O_3 試料の場合でも、 1400°C よりも更に低温で緻密に焼結する必要がある。水熱処理により増大し、飽和した単斜晶量は、焼結体表面に含有されている準安定な正方晶量に対応していると考えられる。準安定正方晶量は3.2節に前述した各種の要因に関係し、一様に比較することはできない。しかし相安定性に関する文献によれば、水熱処理による $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系焼結体の正方晶から相転移した

Fig. 11. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation resulting from hydrothermal aging at 180°C for Sc-TZP sintered at 1400°C for 1h.

単斜晶量の飽和値は、焼結条件に依存するものの例えば $2 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ では 100% ⁵²⁾, $3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ では $約60\%$ ³⁵⁾, 70% ⁵²⁾, 及び 80% ⁵³⁾, $4 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ では $約50\%$ ⁵²⁾ と報告されている。準安定正方晶量はその系における焼成温度域の状態図にもよるが、図11の各 Sc_2O_3 量における飽和した単斜晶量の値から、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と同じ単斜晶飽和量（準安定正方晶量）を与えるのに必要とする安定化剤量は、 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系の場合は $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の約1.5倍以上であると推定される。このように相安定性の評価結果からも、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と比較し $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系は、同一の正方晶量の焼結体を作製するためには多くの安定化剤の添加が必要であることが確認された。

4. 総 括

ZrOCl_2 水溶液の加熱加水分解により生成した単斜晶ジルコニアゾルを用い、均一沈殿法によりスカンジウム成分を安定化剤として添加したジルコニア微粒子を合成し、熱処理に伴う微粒子の結晶相等の変化について調べた。また合成微粒子粉末より $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系正方晶ジルコニア焼結体を調製し、その微構造、結晶相と組成あるいは焼結温度との関係及び相安定性について調べた。知見を得た。

(1) 加水分解—均一沈殿法により合成された Sc_2O_3 を含有するジルコニア粉末は、 $3\sim6 \text{ mol}\%$ の組成範囲において、一軸加圧成形により 1300°C あるいは 1400°C の焼結温度において 99% 付近の相対密度にまで緻密化し優れた焼結性を示した。

(2) 1300°C の焼結により $3.5 \text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ 添加試料においてはほぼ正方晶からなる焼結体を得られた。これは $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系における Y_2O_3 添加量の約1.5倍程度の安定化剤量に相当した。また 1600°C の高温においても $5 \text{ mol}\%$ 以上の Sc_2O_3 を含有する場合は単斜晶を含有しない焼結体を得られた。

(3) 1400°C で焼結した $4 \text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ 含有正方晶ジルコニア焼結体は、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と同様な $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子からなる。また Sc_2O_3 添加量の増大に伴い、ジルコニア結晶相が正方晶から立方晶へ変化する組成領域では焼結体の粒径は徐々に大きくなり、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系とほぼ類似した傾向を示した。

(4) 1400°C で焼結した $4\sim6 \text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ 含有正方晶ジルコニア焼結体では、 180°C , 50 h の水熱処理により正方晶から相転移した単斜晶量は約 $93\sim70\%$ であり、 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系においては相安定性の評価結果からも $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と同一の正方晶量の焼結体を作製するためには多くの安定化剤の添加が必要であることが確認された。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、東邦ガス(株)総合技術研究所より奨学寄付金をいただき一部援助して頂いた。ここに記して感謝致します。

文 献

- C. F. Grain, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 288-90 (1967).
- R. H. J. Hannink, *J. Mater. Sci.*, **18**, 457-70 (1983).
- V. S. Stubican and J. R. Hellman, "Advances in Ceramics", Vol. 3, Ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc. (1981) p. 25.
- R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 152-57 (1972).
- H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527-35 (1975).
- T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-70 (1978).
- 津久間孝次, 窪田吉孝, 月館孝明, 窯協, **92**, 11-19 (1984).
- T. W. Coyle, W. S. Coblenz and B. A. Bender, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 966 (1983).
- K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386-89 (1986).
- S. P. S. Badwall and J. Drennan, *Solid State Ionics*, **53-56**, 769-76 (1992).
- T. Ishii, T. Iwata and Y. Tajima, *Solid State Ionics*, **57**, 153-57 (1992).
- H. Kaneko, F. Jin, H. Taimatsu and H. Kusakabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 793-95 (1993).
- T. Yamashita, R. Sinclair and D. A. Stevenson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 213-16 (1983).
- T. S. Sheu, J. Xu and T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2027-32 (1993).
- K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 532-37 (1967).
- T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 97-101 (1974).
- P. H. Rieth and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 717-27 (1976).
- 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, **91**, 561-64 (1983).
- 鈴木敏久, セラミックス, **22**, 22-28 (1987).
- 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日化, **1976**, 425-30 (1976).
- 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, **92**, 64-70 (1984).
- K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, *Solid State Ionics*, **3/4**, 489-93 (1981).
- T. Masaki, *Int. J. High. Tech. Ceram.*, **2**, 85-98 (1986).
- T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 356-59 (1985).
- 鳥井秀雄, 沖中秀行, 宮沢俊彦, 満田宏通, 粉体および粉末冶金, **31**, 177-80 (1984).
- 宮沢俊彦, 満田宏通, 鳥井秀雄, 沖中秀行, 粉体および粉末冶金, **32**, 141-44 (1985).
- T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C212-13 (1984).
- T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-70 (1985).
- H. Y. Lu and S. Y. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 537-41 (1987).
- T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C320-22 (1987).
- T. T. Lepisto, P. V. Lintula and T. A. Mäntylä, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**, 1517-24 (1988).
- S. Y. Chen and H. Y. Lu, *J. Mater. Sci.*, **24**, 453-56 (1989).
- M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Sōmiya, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 465-67 (1987).
- 吉村昌弘, 野間竜男, 川端勝一, 宮宗重行, セラミックス論文誌, **96**, 265-70 (1988).
- M. Hirano and H. Inada, *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 214-17 (1990).
- 平野正典, 稲田 博, セラミックス論文誌, **99**, 124-30 (1991).
- M. Hirano and H. Inada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 606-11 (1991).
- M. Hirano, *Br. Ceram. Trans. J.*, **91**, 139-47 (1992).
- M. V. Inozemtsev, M. V. Perfilov and V. P. Corelov, *Sov. Electrochem.*, **12**, 1128-36 (1976).
- F. K. Moghadam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 213-16 (1983).
- R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303-05 (1972).
- E. Matijevic and W. P. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 506-23 (1987).
- 村上裕彦, 大野英雄, セラミックス論文誌, **99**, 1234-39 (1991).
- R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238-43 (1965).
- R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **82**, 218-24 (1978).
- F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-34 (1982).
- T. S. Sheu, T. Y. Tien and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1108-16 (1992).
- N. Kimura, S. Abe, Y. Hayashi, J. Morishita and H. Okamura, *Sprechsaal*, **122**, 341-43 (1989).
- V. Gross, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **22**, 7 (1986).
- F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 240-42 (1986).
- F. F. Lange, B. I. Davis and G. L. Dunlop, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 237-40 (1986).
- T. Sato and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 3988-92 (1985).
- M. T. Hernandez, J. R. Jurado, P. Duran and J. L. G. Fierro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1254-58 (1991).