ジルコニアセラミックスの水中アニールによる相転移

大道信勝・神岡邦和・植田邦義・松井光二・大貝理治

東ソー(株), 746-8501 山口県新南陽市開成町 4560

Phase Transformation of Zirconia Ceramics by Annealing in Hot Water

Nobukatsu OHMACHI, Kunikazu KAMIOKA, Kuniyoshi UEDA, Koji MATSUI and Michiharu OHGAI

Tosoh Corporation, 4560, Kaisei-cho, Shin-nanyo-shi, Yamaguchi 746-8501

The tetragonal-to-monoclinic phase transformation of Y_2O_3 -doped tetragonal ZrO_2 polycrystals (Y-TZP) was investigated by annealing at $140^\circ C$ in hot water. Sintered bodies of Y-TZP were prepared by sintering at temperatures ranging between 1300 and $1500^\circ C$, using a 3 mol% Y-TZP fine powder, synthesized by means of the hydrolysis method, as a starting powder. X-ray diffraction measurements on the sample surfaces and Rietveld analyses revealed that the amount of cubic phase increased and the Y_2O_3 concentration within the tetragonal phase decreased as the sintering temperature increased. Scanning electron microscopy measurements also showed that the grain size on the sample surfaces increased as the sintering temperature increased. When the sintered bodies were subjected to annealing in hot water, the phase-transformation rate on their surfaces increased as the sintering temperature increased. This behavior can be explained by both the decrease in the Y_2O_3 concentration within the tetragonal phase and the increase in the grain size.

[Received May 14, 1998; Accepted December 3, 1998]

Key-words : Zirconia, Phase transformation, Hydrothermal degradation

1. 緒 言

イットリアを安定化剤に用いた tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) は、高強度及び高靱性を発現するので構造材料として注目されている。主に精密機械部品、粉砕機用部材、光ファイバー用接続部品等の商品として実用化されているが、一方で用途の拡大に伴い使用環境が厳しくなっている。

Y-TZP は、空气中、 $200\sim 300^\circ C$ の温度で長時間アニールすると劣化することが指摘されており^{1),2)}、特に熱水中では、その劣化が短時間で進行することが報告されている^{3)~5)}。熱水中での劣化現象については、水の OH^- イオンが関与しており、Y-TZP の結晶粒子の構造が正方相から単斜相へ変化するために、劣化が生じることが明らかにされている⁶⁾。Sato と Shimada は、 $1400\sim 1600^\circ C$ の焼成温度で作製した Y-TZP (Y_2O_3 濃度 3 mol%) の結晶粒径と水中アニール処理後の相転移挙動を調べており、正方相から単斜相への転移速度は、結晶粒径の増加とともに増大していくことを報告している³⁾。Y-TZP の水中アニール処理による相変化挙動については、焼結体の微細構造(結晶相、結晶粒径、 Y_2O_3 の均一性)に支配されていると推察されるが、それらの影響因子とアニール処理後の相変化との関係を詳細に研究した例はこれまでに報告されていない。

本研究では、 Y_2O_3 濃度 3 mol% のジルコニア粉末をプレス成形し、 $1300\sim 1500^\circ C$ の温度で焼成して得られた焼結体について、焼成温度の上昇に伴う結晶相、結晶粒径及び正方相中の Y_2O_3 濃度の変化を調べた。次に、これらの焼結体に $140^\circ C$ の温度で水中アニール処理を行い、正方相から単斜相への相変化挙動について比較した。得られた結果をもとにして、Y-TZP の微細構造と低温アニール処理による相転移との関係について考察した。

2. 実 験

2.1 焼結体の作製

出発原料として、加水分解法で製造された Y_2O_3 濃度 3 mol% のジルコニア粉末(東ソー製、TZ-3Y, $16.3\text{ m}^2/\text{g}$)を用いた。ジルコニア粉末を 70 MPa の成形圧でプレス成形して、

得られた成形体を $1300\sim 1500^\circ C$ の温度で、大気中、2h 焼成することによって焼結体を作製した。

2.2 水中アニール試験

水中アニール試験は、ステンレス製耐圧容器に焼結体と蒸留水とを入れて、 $140^\circ C$ の温度で 3~48h の範囲で行った。

2.3 焼結体の解析

2.3.1 X 線回折の測定

X 線回折 (XRD) は、マック・サイエンス製 MXP³ 及びリガク製 4012A1 を用いて、Cu K α 線をそれぞれ 40 kV-30 mA, 35 kV-20 mA で励起して測定した。Rietveld 法による解析を行う試料については、MXP³ を用いて、ステップスキャン法で $2\theta = 20\sim 90^\circ$ 、ステップ幅 0.04° 、各ステップでの測定時間 20 s の条件で精密測定を行った。

焼結体の立方相の分率(以下、立方相率と記述する)は、解析プログラムとして RIETAN94⁷⁾ を用いて、Rietveld 法⁸⁾ により算出した。Rietveld 法は本来結晶構造の精密化を目的とした手法であるが、多成分系で結晶構造が既知の場合、精密化される尺度因子から質量分率を算出することが可能である⁹⁾。解析は正方相 ($P4_2/nmc$)、立方相 ($Fm3m$) の 2 相混合として扱い文献値¹⁰⁾ を初期値として行った。正方相と立方相のプロファイル関数は独立して取扱い、各元素ごとの温度パラメータは同一とした。また、X 線を用いた構造解析では Zr^{4+} と Y^{3+} を区別すること、及び O^{2-} の欠損を定量することは困難なため、 Y^{3+} 、 O^{2-} の席占有率はそれぞれ 0.06, 0.97 で固定した。尚、焼成温度の違いにより、各結晶相中の Y^{3+} 、 O^{2-} の席占有率が僅かに変化するが、本解析結果には影響しないことを確認している。また、 $1500^\circ C$ で焼成したものは、単斜相に帰属される弱い回折線も観測されたので、精密化は正方相、立方相及び単斜相の 3 相混合として行った。得られた結果を表 1 に示す。

正方相の Y_2O_3 濃度は、Ingel と Lewis¹¹⁾ によって報告されている Y_2O_3 濃度と格子定数との関係式 ((1) 式及び (2) 式) を用いて算出した。

$$d_a = 0.5080 + 0.000349X \quad (1)$$

Table 1. Crystal Data for As-Sintered Y-TZP Surface Obtained by Rietveld Refinement

Sintering temperature		1300°C	1350°C	1400°C	1500°C
Cubic phase ratio / %		10	12	13	17
Tetragonal phase					
Lattice constant	a / nm	0.36050(2)	0.3646(3)	0.36048(3)	0.36047(2)
	c / nm	0.51738(4)	0.51748(4)	0.51771(4)	0.51795(3)
Zr4+	g	0.94	0.94	0.94	0.94
	x	0.75	0.75	0.75	0.75
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	0.75	0.75	0.75	0.75
	B / nm ²	0.0052(6)	0.0047(7)	0.0112(7)	0.0124(3)
Y3+	g	0.06	0.06	0.06	0.06
	x	0.75	0.75	0.75	0.75
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	0.75	0.75	0.75	0.75
	B / nm ²	0.0052(6)	0.0047(7)	0.0112(7)	0.0124(3)
O2-	g	0.97	0.97	0.97	0.97
	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	0.458(3)	0.458(3)	0.457(3)	0.457(2)
	B / nm ²	0.007(2)	0.006(2)	0.009(2)	0.009(1)
R values	Rwp / %	5.25	5.95	6.15	6.79
	Rp / %	3.80	4.13	4.61	4.97
	Re / %	4.89	2.44	2.83	2.82
	S	2.168	2.440	2.176	2.404
Y2O3 concentration / mol%		3.0	2.9	2.7	2.5

$$d_c = 0.5195 - 0.000309X \quad (2)$$

ここで、 d_a 及び d_c は、それぞれ正方相の a, c 軸の格子定数 (nm) であり、 X は $YO_{1.5}$ の濃度 (mol%) を表す。 Y_2O_3 濃度の値は、(1) 式及び (2) 式から計算された値の平均値として示した。

アニール処理で生成する単斜相の分率 (以下、単斜相率と記述する) は、4012A1 で測定された X 線回折パターンについて単斜相の 11-1 及び 111 反射、正方相の 111 反射、立方相の 111 反射のピーク強度をそれぞれ求めて、(3) 式により算出した。

単斜相率 (%)

$$= \frac{I_m(111) + I_m(11-1)}{I_t(111) + I_c(111) + I_m(111) + I_m(11-1)} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 I は各反射の強度、添字の m, t 、及び c は、それぞれ単斜相、正方相、立方相を表す。

2.3.2 焼結体密度及び結晶粒径の測定

焼結体密度及び結晶粒径の測定は、それぞれアルキメデス法、プランメトリック法により行った¹²⁾。焼結体の組織観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-T220) を用い、加速電圧 15 kV の条件で行った。測定試料は、鏡面研磨した焼結体を焼成温度よりも 50°C 低い温度で熱エッチング処理したものをを用いた。

3. 結果及び考察

3.1 Y-TZP の微細構造

図 1 は、1300~1500°C の温度で焼成して得られた焼結体の密度と焼成温度との関係を示す。焼成温度の上昇とともに焼結

Fig. 1. Relative density and grain size of Y-TZP as a function of sintering temperature.

体密度は高くなり、1400°C で理論密度の 99% に到達した。これらの焼結体の組織を観察するために、焼結体表面の SEM 測定を行った (図 2)。結晶粒径測定を行った結果を図 1 に示すが、結晶粒径は 1400°C までは緩やかに増加し、それ以上の温度では急激に増大していくことが分かる。また、粒界に存在する粗大ポアの数も温度上昇とともに少なくなっており、1400°C の温度で緻密な焼結体を得られていることが分かった。

1300°C

—1 μm

1400°C

—1 μm

1500°C

—1 μm

Fig. 2. Scanning electron micrographs of Y-TZP sintered at 1300–1500°C.

図3及び図4は、1300～1500°Cの温度で焼成した焼結体について測定されたXRDパターンを示す。図3については全領域のプロファイルであり、図4はそれらと同じプロファイルの72～76°の領域を拡大して示したものである。1300°Cで焼成したものは、正方相に帰属される004及び200反射の回折線が73°及び74°付近に、立方相に帰属される400反射のブロードな回折線が73.5°付近に観測されており、正方相と立方相との混相であることが分かる。焼成温度の上昇とともにすべての回折線がシャープになり、1500°Cで焼成したものは、立方相に帰属される400反射の回折線が正方相の004及び200反射の間に明確に現われてきた。また、28°付近に単斜相に帰属される111反射の強度の弱い回折線も観測された。これらの回折強度の変

化は、焼成温度の上昇とともに結晶粒径が増大していくことに対応すると考えられる。

前記の各温度で得られた焼結体について、正方相と立方相との割合を定量的に調べるため、Rietveld法によるプロファイル解析を行い、各温度における立方相率と正方相の格子定数とを求めた(図3、表1)。立方相率は、焼成温度の上昇とともに増加していく傾向を示した。また、正方相の格子定数は、焼成温度の上昇とともに a 軸は減少し、 c 軸は増加していくことが分かった。これらの格子定数の値を用いて、正方相に存在する Y_2O_3 の濃度を算出すると、表1に示すように焼成温度の上昇とともに Y_2O_3 濃度が減少していくことが分かった。

以上のことから、焼成温度を高くすると、得られる焼結体の

Fig. 3. Rietveld analysis diagrams of as-sintered surface sintered at 1300–1500°C. The dots indicate the observed profile intensity, and the solid line is the profile intensity calculated by using Rietveld analyses.

Fig. 4. XRD patterns of as-sintered surface sintered at 1300–1500°C. The solid line indicates the observed profile intensity, and the dots are the profile intensity calculated by using powder-pattern-decomposition method.

立方相率が増加し、かつ、正方相に存在する Y_2O_3 の濃度が減少していくことが明らかになった。

3.2 水中アニール処理による相変化

図 5 は、1300～1500°C で焼成した焼結体について、140°C で水中アニール処理したときの焼結体表面の単斜相率とアニール時間との関係を示す。1300°C で焼成したものは、アニール処理を 48h 行っても単斜相は観測されなかったが、1350～1500

Fig. 5. Relation between amount of monoclinic ZrO_2 and annealing time as a function of various sintering temperatures.

℃で焼成したものはアニール処理により正方相から単斜相への相変化が観測された。単斜相への相変化速度は、焼成温度が高くなるほど増加していく傾向を示し、特に1400℃以上の温度になると著しく増大していくことが分かった。1500℃で焼成したものは、8hのアニール処理で83%の単斜相率に急速に到達し、それ以上の処理時間では単斜相率は増大しないことが分かった。また、1400℃で焼成したものは、24hのアニール処理で82%の単斜相率に到達し、それ以上の処理時間で緩やかに増加する傾向を示し、48hで88%に到達した。48h処理しても相変化しない結晶相の比率は、表1に示した立方相率の値にほぼ対応していることが分かった。

図6及び図7に、水中アニール処理24h後の単斜相率と結晶粒径、及び単斜相率と正方相中の Y_2O_3 濃度との関係を示す。結晶粒径の増大及び正方相の Y_2O_3 濃度の減少とともに、単斜相率は増大していくことが分かる。この結果から、正方相の Y_2O_3 濃度が3.1 mol%の場合、結晶粒径が0.25 μm 以下になると、本実験のアニール処理条件下では相変化が抑制されることが分かった。

Fig. 6. Relation between the grain size and amount of monoclinic ZrO_2 in those annealed at 140℃ in hot water for 24h.

Fig. 7. Relation between the Y_2O_3 content in tetragonal phase and amount of monoclinic ZrO_2 in those annealed at 140℃ in hot water for 24h.

図8にアニール処理48h後の焼結体切断面のSEM写真を示すが、1400℃及び1500℃で焼成したものは、焼結体の表面層側に組織変化が観察され、焼成温度の上昇とともに変化層も内部方向へ進行していくことが分かった。この組織変化は、結晶相が正方相から単斜相へ変化することによって引き起こされたものである。

一般に、 Y_2O_3 濃度が一定のもとで、結晶粒径が小さくなると、表面自由エネルギーの寄与が大きくなるために、正方相の安定性が增大することが明らかにされており、その正方相の安定性が高くなるほど、劣化が抑制されるものと考えられている。本結果では、焼成温度の上昇とともに結晶粒径が増大し、かつ、正方相中に存在する Y_2O_3 濃度が減少した焼結体を得られている。この Y_2O_3 濃度の減少は、正方相の安定性を減少させる方向に作用するので、高い焼成温度で作製した焼結体は、結晶粒径と Y_2O_3 濃度との影響が相乗的に作用して、相変化されやすい（劣化されやすい）ものになったと考えられる。このことから低温で焼結させた焼結体は、結晶粒径による表面エネルギーの効果だけでなく、正方相中に固溶している Y_2O_3 の濃度も減少していないために、相変化しにくいものになっていると考察される。

焼成温度の違いによる焼結体中の Y_2O_3 濃度変化については、結晶粒子の成長過程で起こる粒界移動の際に Y^{3+} が拡散することによって起こったものと推定される。また、イトリア-ジルコニア2元平衡状態図¹³⁾から3 mol%のイトリアを含有するジルコニアは、焼成条件（焼成温度、保持時間等）によっては立方相が共存するため、正方相中の Y_2O_3 濃度が変化すると考えられる。特に、焼成温度の上昇により、正方相と立方相の2相分離がより進む方向に向かい、正方相中の Y_2O_3 濃度が低下すると推定される。

これまでに報告されているY-TZPの水中アニール処理による相変化挙動については、焼結体の結晶粒径のみで議論されてきたが、本研究により、結晶粒径に加えて正方相に固溶している Y_2O_3 の濃度も考慮しなければならないことが明らかにされた。

4. 総括

本研究では、1300～1500℃の焼成温度で得られたY-TZP（ Y_2O_3 濃度3 mol%）について140℃の温度で水中アニール処理を行い、正方から単斜への相変化挙動について調べた。得られた結果は、以下のとおりである。

(1) 焼成温度が高くなると、得られる焼結体の結晶粒径は増加していく傾向を示した。また、焼成温度の上昇とともに、正方相中に存在する Y_2O_3 の濃度が減少し、立方相率が増加していくことが分かった。

(2) アニール処理を行うと、焼成温度が高いものほど、正方から単斜への相変化速度が増大していく傾向を示した。焼成温度が高くなるほど得られる焼結体の結晶粒径が増大し、かつ、正方相中に存在する Y_2O_3 の濃度が減少するので、結晶粒径と Y_2O_3 濃度との効果が相乗的に作用して、相変化されやすいものになったと考えられる。

文 献

- 1) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C212-13 (1984).
- 2) T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-70 (1985).
- 3) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C356-59 (1985).

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the cross section of Y-TZP annealed at 140°C in hot water for 24h.

- 4) T. Sato and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, 20, 3988-92 (1985).
- 5) T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C320-22 (1985).
- 6) 正木孝樹, 北野幸重, ニューセラミックス, 9[7], 53-61 (1996).
- 7) F. Izumi, "The Rietveld Method," Ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993) Chap. 13.
- 8) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65 (1969).
- 9) R. J. Hill, "The Rietveld Method," Ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993) Chap. 5.
- 10) C. J. Howard, R. J. Hill and B. E. Reichert, *Acta Cryst.*, B44, 116-20 (1988).
- 11) R. P. Ingel and D. Lewis III, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 325-32 (1986).
- 12) 山口 喬, セラミックス, 19, 520-29 (1984).
- 13) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527-35 (1975).