水溶液中でのジルコニア固溶体超微結晶の合成と ゾルゲル薄膜への応用

加藤 悦朗・江 副 正 信・大 門 啓 志・近 藤 正 保

(名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町)

Synthesis of ZrO_2 Solid Solution Ultrafine Crystal by Aqueous Reaction and Application to Preparation of Sol-Gel Film

Etsuro KATO, Masanobu EZOE, Keiji DAIMON and Masayasu KONDO

(Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

Highly dispersed tetragonal or cubic zirconia solid solution hydrosols composed of ultrafine particles were prepared by aging coprecipitated hydroxides both of Zr-Y and Zr-Ca below 200°C for a long duration. In ZrO_2 - Y_2O_3 system, 10-30 mol% Y_2O_3 solid solutions crystallized easily at 97°C for 5 days. The solid solution particles with cubic shape of 60-120 Å formed, when 10 mol% Y_2O_3 was added. The solid solutions in the ZrO_2 -CaO system were also obtained at 150°C for 3 days. When the coprecipitated hydroxides containing 0-20 mol% CaO was washed by saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution before aging, the produced solid solution contained 15.3-18.8 mol% CaO and they were composed of spherical particles of 30-60 Å. Translucent thin films of cubic zirconia, both of ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 -CaO solid solutions, were obtained and they were composed of grains of 1-4 μm after firing at 1350°C for 30 min.

[Received August 6, 1987; Accepted September 17, 1987]

Key-words : Cubic zirconia, ZrO_2 -CaO, ZrO_2 - Y_2O_3 , Ultrafine particle, Sol-gel film

1. 緒 言

ジルコニウム塩の水溶液は 200°C 程度までの低温の加熱によって加水分解し、水和ジルコニアの超微粒子を生成する^{1)~3)}。この超微粒子は単斜ジルコニアの特徴である凝集粒子であることが知られており⁴⁾、水溶液中で直接結晶化するため孤立化した粉末となり焼結性に優れるので、工業的にもファインセラミックス原料粉末の製造に応用されている^{5), 6)}。しかしながら、酸素センサーなどの導電性セラミックスや刃物等の強靱性セラミックスとして知られるすべてのセラミックスは安定化又は部分安定化ジルコニア、すなわち、Y, Ca, あるいは Mg などの酸化物を含有する正方又は立方型固溶体セラミックスであるにもかかわらず、水溶液中で直接固溶体微結晶を生成してこれを焼結体用に応用する研究は必ずしも十分に行われていない。

安定化剤のない環境下での水溶液における正方又は立方型ジルコニアの生成については、無定形水和 ZrO_2 を H_2O 中 98 MPa, 215°~245°C, 10 min-22 h の条件下で正方晶が結晶化すること⁷⁾、また、NaOH 溶液中では~120°C で立方晶微粒子が最初に結晶化し、300°C で突然単斜晶に変化すること⁸⁾が知られ、更に KF, LiCl, KBr などの水溶液中では 100 MPa, 200°~600°C, 24 h の処理で正方晶微粒子の生成領域が明らかにされている⁹⁾。一方、安定化剤の共存下での結晶生成について、

Burkin ら¹⁰⁾は Zr と Y の共沈水酸化物を 190°C, 1 h オートクレーブ処理して、粒径 $1500 \pm 35 \text{ Å}$ の固溶体微結晶を初めて水溶液中に結晶化させた。また、Nishizawa ら¹¹⁾は無定形水和ジルコニアを 0.01~1.0 mol/l の酢酸 Ca や酢酸 Mn (II) の水溶液中で 50°~350°C に加熱し、平均粒径 10 nm の立方晶ジルコニア固溶体超微粒子が 270°C で結晶化することを見だし、条件により CaO の含有量 1.5~11.8 mol% となるが、200°C 以下では Ca の取り込みも結晶化も起こらないことを報告している。

本研究では、Zr と Y 又は Ca との共沈水酸化物を低温長時間熟成処理することにより、ジルコニア固溶体微結晶が 150°C 以下で、Y については 100°C 以下ですら、生成することを見だし、これをゲル化し、ゾルゲルプロセスによるセラミックス化を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

出発原料として特級試薬オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) を用いた。 ZrOCl_2 水溶液に所定量の塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 又は塩化イットリウム ($\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (いずれも特級試薬) を加え、 CaCl_2 の場合には 3 N KOH 水溶液に、 YCl_3 のときには、3 N NH_4OH 水溶液に混合して、共沈水酸化物とした。以下、

それぞれ, Ca 共沈物, Y 共沈物と記し, Y_2O_3 , CaO に換算した共沈物への添加量を mol% で表示する. 各共沈物は $Ca(OH)_2$, $Y(OH)_3$ 飽和水溶液で洗浄後, 0.3 mol/l となるように希釈し, 97°C ~ 200°C で熟成した. 加熱処理温度が 97°C の場合には, 水溶液をビーカーに入れ, プラスチックシートで密封し, 100°C 以上の場合には, ステンレス製耐圧容器に収納されたテフロン容器(内容積 25 ml) 中にいれ, 所定温度に保持した恒温槽内に静置した. 加熱処理の後, 既報¹²⁾と同様の方法によりゾルを調製した.

2.2 測定

加水分解生成物及び生成物の加熱処理物は粉末 X 線回折 (CuK α , Ni-filter, Geigerflex-Rad 1 B, 理学電機) により, 相の同定を行った. 単斜晶及び正方晶の割合は, Garvie ら¹³⁾, Bailly ら¹⁴⁾の方法を用いて求めたが, 本実験で得られる ZrO_2 は生成段階では極めて微細であるため正方晶と立方晶の判別は困難である. したがって, 特に詳しく記述しないかぎり正方晶と立方晶を区別せず立方晶と記すことにする. 格子定数の測定には内部標準として Si を添加し, $2\theta = 80^\circ \sim 120^\circ$ の回折ピークを用いた.

生成粒子の形態は, 生成物中の共存イオンを洗浄により取り除いた後, 蒸留水で希釈, 分散させ, 銅製の試料メッシュに取り, 乾燥して透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-200 CX, 日本電子) を用いて観察した.

Ca 共沈物の 150°C 熟成物については, 化学分析により ZrO_2 中の CaO 固溶量を求めた. 固溶体を再び分解するため, 2 N HCl とともにゲル化物を熟成処理同様圧力容器にて 200°C , 48 時間加熱処理し, 濾過した後, キレート滴定により濾液中の CaO 量を定量した.

3. 結果と考察

3.1 ZrO_2 - Y_2O_3 系

共沈水酸化物は調製したときには糊状である. 熟成処理によってもこの状態に見掛け上変化はないが, 糊状物を水洗した後, Y 共沈物からの生成物の場合には, 大量の水を加え, かくはんしながら塩酸を徐々に加えていくと透明性の高いゾル (pH 2~3) となる. その後, 単斜晶 ZrO_2 ゾルの場合¹²⁾と同様に陰イオン交換樹脂にて pH 5~6 に調整した.

生成物の TEM 写真の一例を図 1 (a) に示す. 97°C , 5 日間熟成処理物から得られたゾルは一辺の長さが $60 \sim 120 \text{ \AA}$ の立方体状の極めて微細な粒子からなっている. このゾルを乾燥することによって透明性の高いゲル状物が得られる.

Y 共沈物の 97°C , 5 日間熟成物の粉末 X 線回折を図 2 に示す. 生成物はいずれも結晶性が低く, Y_2O_3 添加量 0 mol% では非晶質であるが, Y_2O_3 添加量の増大に

Fig. 1. TEM photographs of cubic ZrO_2 solid solutions obtained by aging (a) coprecipitated hydroxide corresponding to 10 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 composition at 97°C for 5 d and (b) coprecipitated hydroxide corresponding to 10 mol% CaO - ZrO_2 composition at 150°C for 3 d.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of coprecipitated hydroxide in Y_2O_3 - ZrO_2 system after aging at 97°C for 5 d. Amounts of the additive (corresponding to Y_2O_3 mol%) are (a) 0, (b) 2, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 20, (g) 30, respectively.

伴って, 立方晶の回折強度及び見掛けの結晶子径が増大し, 20 mol% では $D_{111} = 95 \text{ \AA}$ となった. しかしながら, それ以上の Y_2O_3 添加量では回折強度, 見掛けの結晶子径共に減少する傾向がみられた. また, 10 mol% 以上において, 各回折線の低角へのシフトが見られた. これらの生成物を 1200°C , 1 時間加熱処理すると, 図 3 に示すように, 0 mol% では単斜晶のみとなるが, Y_2O_3

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products same as in Fig. 2 after heating at 1200°C for 1 h.

Fig. 4. Change of lattice parameter of cubic ZrO_2 solid solution with amount of Y_2O_3 additive.

○ : present work, : after C. Pascual et al¹⁵⁾.

添加量 2 mol% で 31% 単斜晶 + 69% 正方晶, 3 mol% で 16% 単斜晶 + 84% 正方晶と, Y_2O_3 添加量の増加とともに正方晶の割合が増え, 5 mol% では正方晶 + 立方晶, 10 mol% 以上では立方晶のみとなった. 以上の実験結果は Zr と Y の共沈水酸化物の 97°C という水の沸点以下の温度での長時間の熟成によって $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体が生成すること, Y_2O_3 5 mol% 以上の添加量で正方晶 ZrO_2 を安定化するのに十分な Y_2O_3 が固溶することを明らかに示している.

1200°C で加熱処理された Y_2O_3 添加量 10 mol% 以上の立方晶 ZrO_2 の格子定数の変化を Pascual ら¹⁵⁾ のデータと比較して図 4 に示す. ここで, Y_2O_3 の添加量に対する格子定数の変化は Pascual らの結果と比較すると少ない. 横軸の Y_2O_3 添加量は共沈水酸化物としての添加量を示し, その後共沈物の水洗及び熟成は $\text{Y}(\text{OH})_3$ の飽和溶液で行っているの, ZrO_2 の結晶化過程で Y_2O_3 の増加又は減少が起こるものと考えられる.

3.2 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系

Ca 共沈物の場合でも, 図 5 に示すように, 97°C での熟成により極めて結晶性の低い立方晶 ZrO_2 が生成する. しかしながら, この生成物は Y 共沈物の場合と異なり酸に極めて弱く, pH 2 以下では溶解するため, 塩酸添加によって解こうしてゾルとすることは困難であ

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of coprecipitated hydroxide corresponding to the composition of 10 mol% CaO-ZrO_2 after aging.

(a) at 97°C for 3 d, (b) at 120°C for 0.5 d, (c) at 120°C for 3 d, (d) at 150°C for 3 d, (e) at 200°C for 3 d

Fig. 6. Change of the intensity of X-ray diffraction for 111 reflection of cubic ZrO_2 with amount of CaO additive (mol %).

る. 熟成温度の上昇とともに生成 ZrO_2 相の結晶性は高くなり, 耐酸性も増す. CaO 10 mol% 添加試料での 150°C, 3 日間熟成によって生成した立方晶 ZrO_2 の結晶子径 D_{111} は 40 Å であるが, 本実験での酸処理では Ca 分の溶出が認められなかったの, 以後の実験にはこの条件を用い, ゾル調製における塩酸添加量は最小限とし, pH を 2~3 に調節した. 図 1 (b) はこの ZrO_2 粒子の TEM 写真である. 粒径は 97°C 熟成により生成した Y_2O_3 固溶体の約半分の 30~60 Å で, 形状は丸みを帯びている.

CaO 添加量 0~20 mol% の本実験範囲のいずれにおいても立方晶 ZrO_2 が生成した. 図 6 に正方晶又は立方晶 ZrO_2 の回折 (111 反射) 強度 (内部標準 Si 111 反射) の Ca 添加量に対する変化を示す. ここで, Y_2O_3 添加と異なって CaO 添加量 0 mol% でも立方晶 ZrO_2 が生成する. これは添加量 0 mol% が Y_2O_3 , CaO とも共沈物における添加量を示し, 水洗及び熟成ではそれぞれ $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和溶液を使用しているため,

その濃度及び pH は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の方が極めて高いことによると考えられる。CaO 添加量の増加とともに立方晶 ZrO_2 の回折強度は増加し、8 mol% で最大となった。以後回折強度は低下の傾向が認められた。

これらの生成物を 1200°C で加熱処理したものの格子定数を図 7 に示す。このなかで CaO 添加量 0 mol% の場合のみ単斜晶が 3.2% 含まれ、他は立方晶である。CaO 添加量の増加とともに格子定数は $a = 5.132 \sim 5.139 \text{ \AA}$ とわずかに大きくなる。キレート滴定による CaO 含有量の分析結果を表 1 に示す。CaO 含有量は 15.3 mol% ~ 18.8 mol% まで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の増加とともに増えるが、CaO 添加量の変化に比べて、固溶体中の Ca 含有量の変化は非常に小さいことが注目される。これは、溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が高く、溶解析出機構が関与すること、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度の温度係数が負であり、室温で飽和状態であった $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が熟成温度では析出し、反応物として供給されるためと考えられる。本実験の結果は Hellmann¹⁶⁾ らの CaO 固溶量と格子定数の関係とほぼ一致しているが、加水分解処理条件、ゾル調製条件等が生成 ZrO_2 超微結晶に及ぼす影響についての検討が更に必要と考えられる。

3.3 水溶液中での正方又は立方晶 ZrO_2 超微粒子の生成

通常、室温付近の低温では ZrO_2 は MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 いずれとの固溶系においても単斜晶が安定であるとされている。しかしながら、超微粒子状態では主とし

Fig. 7. Change of the lattice parameter for cubic ZrO_2 solid solution heated at 1200°C for 1 h with the amount of CaO additive (mol%).

Table 1. Chemical and X-ray diffraction analyses of cubic ZrO_2 -CaO solid solutions obtained by aging at 150°C for 3 d.

	Amount of additive (CaO)		
	0 mol%	4 mol%	16 mol%
CaO content in ZrO_2			
Chemical analysis	15.3 mol%	16.4 mol%	18.8 mol%
Calc. from lattice parameter*	15.6	16.5	18.2
ZrO_2 phase			
Aged at 150°C	Cubic	Cubic	Cubic
fired at 1200°C	Cubic + Monoclinic	Cubic	Cubic

*using data from J.R.Hellmann et al.¹⁶⁾

て単斜晶と正方晶との表面自由エネルギーの差により、また、Y、Ca などのいわゆる安定化剤の固溶によって、正方晶 ZrO_2 が室温で存在することが知られている。村瀬らは単斜晶 ZrO_2 超微粒子を用いて、粒成長が抑制された状態では 500°C 以上の加熱処理で、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ と接触した状態では 400°C 以下の極めて低い温度で、単斜晶から正方晶への転移が起こることを見だし^{17), 18)}、後者について、表面自由エネルギーと安定化剤の固溶による化学自由エネルギー変化の相乗作用によるものと説明した。

水溶液反応では、 250°C 以下の熟成処理により、固溶成分の有無に必ずしも関係なく正方晶又は立方晶 ZrO_2 が生成することが知られている^{7), 8)}。むしろ 200°C 以下の低温熟成処理では、固溶成分としての Ca が結晶構造に取り込まれないとの報告もある¹¹⁾。

本実験においては、安定化剤の添加量の少ない試料において、 1200°C での加熱処理によって、粒成長に伴って単斜晶が出現した。安定化剤の添加量の多い試料については、加熱処理温度の上昇に伴って結晶性は高くなるが単斜晶への転移は認められなかった。また、化学分析（表 1）並びに 1200°C 加熱処理物の格子定数測定（図 4, 7）により Ca 及び Y の固溶が確認された。このように、従来の報告よりも低い熟成処理温度でも十分な時間をかければ、安定化剤が固溶した正方晶又は立方晶 ZrO_2 がほぼ平衡状態として生成することが明らかである。

3.4 ゾルゲル法による安定化立方 ZrO_2 薄膜の調製

本実験で得られた 10 mol% Y_2O_3 及び CaO 立方晶 ZrO_2 超微粒子を用いて、既報¹²⁾と同じ方法によりゾルゲル薄膜を調製した。PVA を含んだゲル膜は高い透光性を示す。昇温 ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) によりまず PVA が炭化し、膜は不透明になるが、 500°C までに炭素が燃焼して再び膜は透明になる。更に、約 900°C から粒成長の進行につれて不透明になるが、 1200°C から再び透光性が増す（図 8）。膜厚は乾燥ゲルのとき Y_2O_3 固溶体では $40 \mu\text{m}$ 、CaO 固溶体では $20 \mu\text{m}$ であったものが 1350°C 、30 分間焼成後それぞれ 25 、 $13 \mu\text{m}$ となった。また Y_2O_3 固溶体では約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、CaO 固溶体では約 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の粒子がち密な組織を構成しているのが分かる（図 9）。

これらの膜は単斜晶 ZrO_2 フィルムの場合¹²⁾に比較して、平面性が悪くなる。これは、単斜 ZrO_2 超微結晶が長方形であり、粒子相互が絡み合っているフィルムを保持するのに対し、本実験における立方 ZrO_2 超微結晶は立方体状又は球状に近い形状であるのに起因している。

また、単斜晶 ZrO_2 超微結晶ゾルに YCl_3 を添加して調製したゾルゲル薄膜が配向性を示した¹⁹⁾のに対して、本方法では薄膜の配向性は認められなかった。

しかしながら、立方晶 ZrO_2 は O^{2-} イオン導電体とし固相反応によって固溶体を生成させるよりも、本方法の

Fig. 8. Stabilized cubic ZrO_2 films prepared by sol-gel process using (a) ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution sol, and (b) ZrO_2 -CaO solid solution sol, respectively.

Fig. 9. SEM photographs of the sol-gel films for (a) ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution and (b) ZrO_2 -CaO solid solution fired at $1350^\circ C$ for 30 min.

て注目されており、高濃度の安定化剤が薄膜の各微小部分で均一に固溶していることが望ましい。したがって、ゾルに固溶成分を添加し、ゾルゲル薄膜を調製した後の

ような、低温長時間の熟成処理によって生成した固溶体微結晶の応用は極めて有用であると考えられる。

4. 総 括

Zr と Y 又は Ca との共沈水酸化物を低温長時間熟成処理して次の結果を得た。

(1) ZrO_2 - Y_2O_3 系では、 $97^\circ C$ という極めて低い温度で立方晶 ZrO_2 超微粒子が生成した。

(2) この超微粒子は、一辺の長さが $60 \sim 120 \text{ \AA}$ の立方体の形状を持ち、分散性の高いゾルとなる。

(3) この系では、 $10 \sim 30 \text{ mol\%}$ の固溶体が容易に生成する。

(4) ZrO_2 -CaO 系においても、 $97^\circ C$ 長時間の熟成によって立方晶 ZrO_2 が生成するが酸に極めて弱く、部分的な溶解なしにゾルに解膠することはできなかった。

(5) $150^\circ C$ 、3 日間熟成することにより Y 共沈物の $97^\circ C$ 熟成物よりも更に微細な粒子の立方晶 ZrO_2 が得られた。

(6) この CaO 固含量は $15.3 \sim 18.8 \text{ mol\%}$ であり、原料水酸化物への CaO 添加量による変化はわずかであった。

(7) 本実験で得られた ZrO_2 超微粒子ゾルを用いて、膜厚 $13 \sim 25 \text{ \mu m}$ の透明な立方晶 ZrO_2 薄膜が調製された。

文 献

- 1) A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **3**, 64-48 (1964).
- 2) 村瀬嘉夫, 松本秀夫, 加藤悦朗, 日化, 1972, 2329-36 (1972).
- 3) H. Saricimen, *Powder Tech.*, **27**, 23-28 (1980).
- 4) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 窯協, **84**, 478-81 (1976).
- 5) 月館隆明, 津久間孝次, セラミックス, **17**, 816-22 (1982).
- 6) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, **91**, 561-64 (1983).
- 7) T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 97-101 (1974).
- 8) H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoka and H. Mitsuhashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 343-46 (1982).
- 9) E. Tani, M. Yoshimura and S. Somya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 11-14 (1983).
- 10) A. R. Burkin, H. Saricimen and B. C. H. Steele, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **79**, 105-08 (1980).
- 11) H. Nishizawa, T. Tani and K. Matsuoka, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2921-26 (1984).
- 12) 江副正信, 村瀬嘉夫, 大門啓志, 加藤悦朗, 窯協, **94**, 823-26 (1986).
- 13) R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303 (1972).
- 14) J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant and L. J. Porter, *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.*, **71**, 25-32 (1972).
- 15) C. Pascual and P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 23-27 (1983).
- 16) J. R. Hellmann and V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 260-64 (1983).
- 17) Y. Murase, E. Kato and K. Daimon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 83-87 (1986).
- 18) 村瀬嘉夫, 西川文茂, 大門啓志, 加藤悦朗, 窯協, **95**, 423-28 (1987).
- 19) E. Kato, M. Ezoe, K. Daimon, The 3rd International Conference and Technology of Zirconia, in Print.