(Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 複合体の HIP 処理と機械的強度及び水熱条件下の安定性

平野正典・松山辰夫・稲田 博・鈴木一孝*・吉田晴男*・町田充秀*

(株)ノリタケカンパニーリミテド, 451名古屋市区則武新町3-1-36

*名古屋工業技術試験所, 462名古屋市区平手町1-1

Stability under Hydrothermal Conditions and Fracture Strength of Yttria- and Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites Fabricated by HIPping

Masanori HIRANO, Tatsuo MATSUYAMA, Hiroshi INADA, Kazutaka SUZUKI*, Haruo YOSHIDA* and Michihide MACHIDA*

Noritake Co., Limited, 3-1-36, Noritake, Nishi-ku, Nagoya-shi 451

*Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received July 2, 1990; Accepted October 26, 1990]

Yttria- and ceria-doped tetragonal zirconia ((Y, Ce)-TZP)/ Al_2O_3 composites were fabricated by HIPping at 1400° to 1600°C and 147 MPa for 0.5 h in Ar, and their bending strength, microstructure and stability under hydrothermal conditions at 180°C and 1 MPa were studied. The bending strength of (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites HIPped at 1400°C was 1600 MPa. The thermal stability of (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 composites increased with decreasing HIP temperature, since it depends on the HIP temperature. (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites HIPped at 1400°C showed improved stability under hydrothermal conditions at 180°C and 1 MPa. The composites treated at 1600°C showed marked grain growth as compared with 3Y-TZP/ Al_2O_3 composites, and their bending strength was greatly reduced to less than that of normal sintered bodies. HIPping below 1500°C in Ar was useful to densify the composites and to improve the fracture strength.

Key-words : Hot isostatic pressing, Bending strength, Microstructure, Hydrothermal aging, Phase transformation, (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 composites

1. 緒 言

正方晶を室温で準安定のまま保持したジルコニア焼結体は、相転移強化により著しい高強度、高靱性を示す。中でも Y_2O_3 を固溶した正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP^{1),2)} は1000 MPa を越える強度³⁾ を発現し、また低温焼結が可能で構造物の一つとして広く応用が進められている。一方ホットプレスや HIP のような加圧焼結は残留空孔の除去と低温焼結による結晶粒子成長の抑制に有効である。そこで高強度化を目的にジルコニアセラミックスの HIP 処理が行われ、3Y-TZP で1800~1900 MPaの曲げ強度が報告されている^{4),5)}。Y-TZP と Al_2O_3 の複合体では HIP 処理により2000 MPa を越える強度が得られている^{6),7)}。しかしながらこれら Y_2O_3 を安定化剤とする正方晶ジルコニアは、空气中200°~400°Cの低温度で長時間保持すると正方晶から単斜晶への相転移が生じ強度が劣化す

る^{8),9)}。この相転移は水蒸気あるいは水の存在下では著しく促進される^{9)~12)}。この現象を改善するために種々の検討が行われている¹³⁾。 CeO_2 - ZrO_2 系は状態図より Y_2O_3 - ZrO_2 系に比較し幅広い高温正方晶領域を有していることから Ce-TZP についての検討が行われている¹⁴⁾。また Y-TZP に CeO_2 を添加した (Y, Ce)-TZP についての検討も行われ、熱的に安定な TZP が報告されている^{15)~17)}。これらの TZP は十分な熱安定性を有しているが、Y-TZP に比較すると機械的強度が劣っている。これに対し (Y, Ce)-TZP とアルミナからなる複合体は、Y-TZP に劣らぬ曲げ強度と十分な熱安定性及び水熱条件下の安定性を示すことが確認されている¹⁸⁾。

本研究では焼結体の高強度化と熱的安定性の向上を目的に、安定化剤として Y_2O_3 と CeO_2 を含むジルコニアとアルミナからなる (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 複合体の HIP 処理を行った。特に予備焼結条件、HIP 処理温度と焼結体の強度、水熱条件下における正方晶の安定性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

加水分解法によって得られた Y_2O_3 あるいは Y_2O_3 と CeO_2 を安定化剤として含む表 1 に示す組成のジルコニア粉末と α -アルミナ (大明化学, TM-D, 純度99.99%) を表 1 に示す割合で加え湿式混合した。得られた粉末を 19.6 MPa の圧力で予備成形後、196 MPa の圧力で静水圧成形した。成形体は大気中1350°~1600°Cの温度で2時間焼結し予備焼結体とした。

Table 1. Composition of specimens.

Material	Specimen	Composition		
		Co-precipitated zirconia powder		Al_2O_3 (wt%)
		Composition (mol%)	(wt%)	
Y-TZP	Y	3Y ₂ O ₃ 97ZrO ₂	100	0
Y-TZP/ Al_2O_3	Y25A	3Y ₂ O ₃ 97ZrO ₂	75	25
(Y,Ce)-TZP/ Al_2O_3	C25A	4YO _{1.5} 4CeO ₂ 92ZrO ₂	75	25

2.2 HIP 処理

予備焼結体はグラファイト製のるつばに入れ、グラファイトヒーターを使用した研究用小型 HIP 装置を用い HIP 処理した。圧力媒体としては高純度 Ar ガスを使用し、1400°, 1500°, 1600°C で 30 分間の HIP 処理を行った。昇温スケジュールは、1200°C までは 30°C/min の加熱速度とし、1200°C から 1400°, 1500°, 1600°C の保持温度までは 10°C/min とした。本実験の HIP 処理スケジュールを図 1 に示す。

2.3 測定

密度測定はアルキメデス法によった。機械的強度は #140 のダイヤモンド砥石で研削仕上げした $3 \times 4 \times 40$ mm の試験片を用い、スパン幅 30 mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min で 3 点曲げ強度を JISR1601 に準じて測定した。焼結体の破断面の微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立 S450) により観察した。水熱条件下の安定性は、#140 のダイヤモンド砥石で研削仕上げした試料を用い、180°C, 1 MPa のオートクレーブ中で 1 回の保持時間を 5 時間とする図 2 に示すスケジュールの処理を繰り返し行い、X 線回折により Garvie ら¹⁹⁾の方法を用いて表面相の同定及び単斜晶相を定量し評価した。なおオートクレーブ処

理時間は、180°C, 1 MPa 条件での保持時間の合計とした。

3. 結果及び考察

3.1 密度変化

図 3 に HIP 処理前後の焼結体の密度変化を示す。なお焼結体の相対密度は、TZP とアルミナの混合組成より、3Y-TZP の真密度を 6.10 g/cm^3 , (4Y, 4Ce)-TZP の真密度を 6.12 g/cm^3 , アルミナの真密度を 3.98 g/cm^3 として計算した。相対密度が 95% 未満の予備焼結体では焼結体に開気孔が残存しているため、HIP 処理によって完全には緻密にならなかった。予備焼結体の密度が 95% 以上の場合には、HIP 処理によりほぼ理論密度付近まで緻密化した。

図 4 に 25 wt% のアルミナを含む Y-TZP/ Al_2O_3 と (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 について HIP 処理温度と密度の関係を示す。HIP 処理前の予備焼結体は、Y-TZP/ Al_2O_3 が 96.2%, (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 が 98.5% の相対密度であり、いずれも 1400°C の HIP 処理によってほぼ理論密度まで緻密化した。また 1400°C よりも 1500°C における HIP 処理の

Fig. 1. HIP treating schedule.

Fig. 2. Autoclave cycle.

Fig. 3. Density before and after HIPping.

Fig. 4. Bulk density of TZP/ Al_2O_3 composites presintered at 1400°C for 2 h, then HIPped at various temperatures for 0.5 h.

方がやや密度は高くなった。Y-TZP/ Al_2O_3 の HIP 処理体の密度は、1400°~1600°C の処理温度範囲で温度に大きく依存しなかった。これに対して (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 では、処理温度を1600°Cとした場合に処理前よりも密度が低下した。X線回折の結果、1600°Cで処理した (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 では単斜晶ジルコニアの生成が認められた。この結果から、1600°Cで HIP 処理した (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の密度低下は単斜晶ジルコニアの生成が原因と考えられる。

3.2 機械的強度及び微細組織

25 wt% のアルミナを含有する (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の HIP 処理温度と焼結体の曲げ強度の関係を図 5 に示す。1500°C の大気中で焼結を行った複合体の平均曲げ強度は1050 MPaであった。これに対し1400°C の HIP 処理体は1600 MPa の平均強度を示し、HIP 処理による高強度化が達成された。しかしながら1500°C の HIP 処理体では1500 MPa、1600°C の HIP 処理体では試料表面に微小なクラックが観察され、600 MPa と一段と低い強度になった。このように (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 では処理温度が高くなると急激に強度が低下した。Y-TZP/ Al_2O_3 では処理温度に対するこのような急激な強度低下現象は見られなかった。

図 6 に Y-TZP/ Al_2O_3 と (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の1400°、1600°C 各 HIP 処理体の破断面の SEM 写真を示す。いずれも予備焼結温度は1400°C である。1400°C の処理体では、(Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の方が Y-TZP/ Al_2O_3 よりもわずかにジルコニア粒子の粒径が大きい、いずれも約0.5 μm 以下の微細な粒子からなっていた。1600°C の処理体では著しい粒成長が見られた。特に (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 における粒成長は Y-TZP/ Al_2O_3 に比べて顕著であった。

図 7 に HIP 処理した (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の曲げ強度と予備焼結温度の関係を示す。HIP 処理温度が1400°C の場合、予備焼結温度が1400°C の試料では強度のばらつきが大きく、1450°~1500°C の試料が最も高い強度を示した。

Fig. 5. Relation between bending strength and sintering temperature of (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites. (a) normally sintered in air and (b) presintered at 1450°C for 2 h, then HIPped for 0.5 h.

Fig. 6. SEM photographs of the fracture surface of TZP/ Al_2O_3 composites.

(a) (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites HIPped at 1400°C, (b) (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites HIPped at 1600°C, (c) 3Y-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites HIPped at 1400°C, (d) 3Y-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites HIPped at 1600°C.

Fig. 7. Relation between bending strength and presintering temperature of (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites fabricated by HIPping at (a) 1400°C, (b) 1500°C and (c) 1600°C.

HIP 処理温度が1400°、1500°Cでは、予備焼結温度が HIP 処理温度より高い場合であっても約1500 MPa の平均曲げ強度を示し、高強度な複合体が得られた。このように HIP 処理温度が1500°C以下においては、焼結体の強度は約1500 MPa であり、1400°~1600°C の範囲で予備焼結温度に大きく依存しないことが分かる。HIP 処理温度が1600°C の場合は、いずれも予備焼結温度の影響をあまり受けず約600 MPa と低強度であった。

また、実験で得られた HIP 処理体は、いずれも大気中での常圧焼結体と異なる色を呈していた。すなわち Y-TZP/ Al_2O_3 の場合は、常圧焼結体が白色であるのに対し HIP 処理体は灰色であった。(Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の場合は、常圧焼結体が黄色味を帯びた白色であるのに対し

HIP 処理体は茶褐色であった．正木²⁰⁾はグラファイトヒーターを使用した Y-TZP の HIP 処理に関し，HIP 処理体が微量なカーボンを含むため，1000℃付近の高温にて長時間エージングを行うと含有カーボンが酸化し，強度が劣化する現象を報告している．本実験で得られた HIP 処理体も同様に，グラファイト製のつば及びヒーターを使用した Ar 雰囲気中での処理であるため，着色原因の一つとして (CO+Ar) 雰囲気下の HIP 処理による微量なカーボンの侵入が考えられる．また CeO_2 を安定化剤として用いた TZP は，非酸化性雰囲気下の高温熱処理によって TZP に固溶している CeO_2 が徐々に Ce_2O_3 へ還元される²¹⁾ことから，(Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の着色は，微量カーボンの侵入のほか，(CO+Ar) 雰囲気下で CeO_2 が Ce_2O_3 へ還元されたことが原因と考えられる．なお (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の HIP 処理による着色については，高温で HIP 処理した焼結体の方が低温で HIP 処理した焼結体よりも濃い色を呈していた．着色度合いから推察すると，(Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 に含有される CeO_2 の還元は，1400℃よりも1600℃付近の高温下の処理において急速に進展するものと考えられる．

以上の実験結果を総合すると，図5及び図7に見られる HIP 処理温度の上昇に伴う (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 の密度及び強度低下は，次のような原因によると考えられる．グラファイトヒーターを使用した (CO+Ar) 雰囲気下における1600℃という高温 HIP 処理により，(1) TZP の安定化剤である CeO_2 が一部 Ce_2O_3 へ還元された．(2) CeO_2 の還元及び粒成長により，正方晶から単斜晶へのジルコニアの相転移が進展し，焼結体中に微小なクラックが発生した．このような原因により密度及び強度低下が生じたと考えられる．

3.3 水熱条件下の安定性

図8に180℃, 1 MPa の水熱条件下でオートクレープ処理を行い，各 HIP 処理体の水熱条件下の安定性について調べた結果を示す．1500℃で常圧焼結した Y-TZP に比較し，25 wt% のアルミナを含有する1400℃の HIP 処理体は，水熱条件下においてかなり安定で単斜晶の増大も少ない．Y-TZP/ Al_2O_3 と (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 を比較すると，(Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 がより安定で20時間処理後の正方晶から単斜晶への相転移量も10%以下であり，5時間処理後からの変化が少ない．Y-TZP は，5～10時間のオートクレープ処理で焼結体表面の正方晶はほぼすべて単斜晶へ相転移し，10時間以上のオートクレープ処理においては焼結体表面から内部へ徐々に劣化が進展しているものと考えられる．

図9に Y-TZP/ Al_2O_3 と (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 を比較し，HIP 処理温度と水熱条件下の安定性について調べた結果を示す．いずれも HIP 処理温度が低い1400℃処理体の方が劣化は少なく，また Y-TZP/ Al_2O_3 に比べ (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 は相対的に相転移量が少ないことが分かる．これらの結果から，1400℃付近の比較的低温で HIP 処理した (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 は高い熱安定性を有することが

Fig. 8. Results of hydrothermal aging at 180℃ and 1 MPa for (a) (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 and (b) 3Y-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites fabricated by HIPping at 1400℃ and (c) 3Y-TZP fabricated by normal sintering at 1500℃.

Fig. 9. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation resulting from hydrothermal aging at 180℃ and 1 MPa for 20 h for 3Y-TZP/25wt% Al_2O_3 and (4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 composites fabricated by HIPping at 1400℃ and 1500℃.

明らかとなった．

4. 総括

(4Y, 4Ce)-TZP/25 wt% Al_2O_3 複合体を1400～1600℃, 147 MPa, 0.5 h の条件で HIP 処理し，予備焼結条件，HIP 処理条件と得られた焼結体の機械的強度及び水熱条件下の安定性について検討し，次の知見を得た．

(1) HIP 処理により高強度の (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 複合体が得られ，その曲げ強度は1600 MPa であった．

(2) HIP 処理温度が1400℃の (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 は，1400℃の予備焼結条件では強度のばらつきが大きく，1450～1500℃において最も平均強度が高くなった．

(3) HIP 処理温度が低い焼結体では水熱条件下の安定性が高く，1400℃で処理した (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 は単斜晶への相転移をほとんど生じなかった．

(4) 1600℃の高温で HIP 処理した (Y, Ce)-TZP/ Al_2O_3 は，Y-TZP/ Al_2O_3 に比較し粒成長が著しく，曲げ強度は約600 MPa と低い値となった．

文 献

- 1) T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff and B. R. Rossing, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2421-26 (1977).
- 2) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-70 (1978).
- 3) 津久間孝次, 窪田吉孝, 月館隆明, 窯協, **92**, 11-19 (1984).
- 4) K. Tsukuma and M. Shimada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 310-13 (1985).
- 5) 立野常男, 本間克彦, “ジルコニアセラミックス, 5” 内田老鶴圃 (1985) pp. 27-30.
- 6) K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-5 (1985).
- 7) 四方良一, 浦田佳孝, 塩野剛司, 西川友三, 粉体および粉末冶金, **37**, 357-61 (1990).
- 8) K. Kobayashi, H. Kawajima and T. Masaki, *Solid State Ion.*, **3-4**, 489 (1981).
- 9) T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-70 (1985).
- 10) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 356-59 (1985).
- 11) 吉村昌弘, 野間竜男, 川端勝一, 宗宮重行, セラミックス論文誌, **96**, 265-70 (1988).
- 12) 重松利彦, 中西典彦, “ジルコニアセラミックス, 9”, 内田老鶴圃 (1987) pp. 63-71.
- 13) 佐藤次雄, 島田昌彦, 表面科学, **10**, 11-17 (1989).
- 14) K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386-89 (1986).
- 15) 渡辺俊也, 浦部和順, 井川博行, 宇田川重和, 昭和59年窯業協会年会講演予稿集 (1984) pp. 463-64.
- 16) 佐藤次雄, 大滝史郎, 遠藤 忠, 島田昌彦, “ジルコニアセラミックス, 5”, 内田老鶴圃 (1985) pp. 75-85.
- 17) 平野正典, 稲田 博, セラミックス論文誌, **99**, 23-29 (1991).
- 18) 平野正典, 稲田 博, セラミックス論文誌, **99**, 124-30 (1991).
- 19) R. C. Garvie and P. S. Nickolson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303 (1972).
- 20) T. Masaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 519-22 (1986).
- 21) K. H. Heussner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1044-46 (1989).