ZrO₂-SiO₂-CeO₂-Y₂O₃ 系アモルファスセラミックス 粉末の創製と加圧焼結による緻密化

熊谷 達夫

防衛大学校 システム工学群 機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 769-774
© 2005 The Japan Institute of Metals

Production of Mechanically Alloyed Amorphous Ceramic Powder in ZrO₂-SiO₂-CeO₂-Y₂O₃ System and Its Consolidation by Pressured Sintering

Tatsuo Kumagai

National Defense Academy, School of Systems Engineering, Department of Mechanical Engineering, Yokosuka 239-8686

Mechanically alloyed amorphous ceramic powders with a chemical composition of (ZrO₂-3 mol%Y₂O₃)-26.2 mol%SiO₂-3.4 mol%CeO₂ have been prepared by a planetary ball mill. Thermal differential analysis (DTA) experiments show that the onset temperature of crystallization increases from 1071 to 1105 K as the heating rate increases from 5 to 50 K/min. These amorphous powders have been consolidated at the heating rate of 480 K/min under the applied stress of 150 MPa in a chamber evacuated to 10 Pa, using an electrical discharge consolidation system. After the formation of tetragonal zirconia solid solution, marked increase in the relative density occurs in the narrow temperature range from 1178 to 1315 K. The fully dense bulk sample sintered at 1315 K consists of tetragonal (or tetragonal + cubic) zirconia solid solution together with amorphous silica. The average crystallite size increases from 10 to 15 nm as the consolidation temperature increases from 1223 to 1315 K. Moreover, the isothermal consolidation treatment for about 700 s causes further increase in the crystallite size by a factor of two, regardless of the consolidation temperature. These results indicate that the crystallite size can be widely changed (10~30 nm) by controlling the consolidation temperature and the isothermal consolidation period of time.

(Received February 17, 2005; Accepted June 8, 2005)

Keywords: ball milling, mechanical alloying, solid state amorphization, amorphous powder, electrical discharge consolidation, ZrO₂-SiO₂-CeO₂-Y₂O₃ system, zirconia solid solution, nanostructure

1. 緒 言

純粋なジルコニアは低温で安定な斜方晶(m), 高温で安定な立方晶(c), 両者の間で安定な正方晶(t)と, 加熱・冷却時に体積変化およびせん断歪みを伴った相変態を起こすため, Y₂O₃, CeO₂などを安定化剤として固溶させ, c-ZrO₂マトリクス中に靱性に優れた t-ZrO₂を部分的に安定化させた部分安定化ジルコニア(PSZ)¹⁾,あるいはさらに少ない固溶量で, 結晶粒微細化により m-ZrO₂形成を抑制し, t-ZrO₂を安定化させた正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)²⁾とすることで利用される. 安定化剤の中でも, 特に高強度を必要とする場合は Y₂O₃添加, 靱性を必要とする場合は CeO₂添加が有効であるが, 最近, 強度と靱性を兼ね備えた TZPとして, Y₂O₃と CeO₂を複合添加した正方晶ジルコニア多結晶体(Ce-Y-TZP)が注目されている^{3,4)}. この Ce-Y-TZPは, Y₂O₃添加した Y-TZPの欠点である低温(373~573 K)高湿度下での脆化原因とされる t→m 変態抑制に効果的であるとの報告^{5,6)}もなされている.

一方, 従来のセラミックス材料にはない高い強度や靱性, 高速超塑鍛造特性を示すものとして微細組織のナノ構造化が

注目されている. 著者は今までに, 安定化剤として 3 mol% Y₂O₃を固溶させたジルコニア(3Y-ZrO₂)に強度向上のため Al₂O₃を添加した(3Y-ZrO₂)-20 mol%Al₂O₃において, 乾式ボールミルにより創製したアモルファス粉末を用いてパルス放電焼結を行い, ナノメートルサイズの高結晶組織からなるバルク材の創製を行ってきた⁷⁾. しかし, 結晶化開始温度(T_x)以下の低温で明瞭なガラス遷移温度(T_g)は観察されず, 酸化物ガラスの経験則(T_g/T_m≒2/3)⁸⁾から予測される T_gも T_xよりかなり高温にあるため, 金属アモルファス粉末の固化の場合と異なり, 粘性流動を利用した緻密化やバルクアモルファスの創製は困難であった.

SiO₂はジルコニア系セラミックスでは塑性変形能改善に有効な添加元素であることが知られている⁹⁾. また, 多量の SiO₂添加はもちろんのこと, 少量(2 mol%)の SiO₂添加によって t-ZrO₂が安定化し, 結晶粒成長も抑制されることが報告されている¹⁰⁻¹²⁾. SiO₂を含んだジルコニア系アモルファス粉末を創製し, 急速加熱により加圧焼結を行うことで, 今までよりも更に微細なナノ構造を有する多結晶体,あるいはバルクアモルファスの創製が期待できる. 本研究の目的はボールミルにより CeO₂および SiO₂を含んだジルコニア系セラミックスアモルファス粉末を作製し, 加圧焼結による相

変態ならびに緻密化挙動について調査し、ナノ構造制御ならびにバルクアモルファス創製の指針を得ることである。

2. 実験方法

3 mol% の Y_2O_3 を固溶した少量の m 相を含む t 相からなるジルコニア粉末 ($3Y-ZrO_2$, 純度 98%, 高純度化学研究所) と c 相からなる CeO_2 粉末 (純度 99.9%, 高純度化学研究所) を V 型ブレンダーにより Ar 雰囲気下, 回転数 0.5 s^{-1} で $7.2 \times 10^3\text{ s}$ 混合した後, 二連式遊星型ボールミル (Pulverisette7, Fritsch) を用いて乾式ミリングを行った。ミリング条件は, 回転数 10 s^{-1} でメノウ製ポットと直径 5 mm の $3Y-ZrO_2$ 製ボールを用い, Ar 雰囲気下, ボール重量/粉末重量 = 10/1 で行った。

得られたアモルファス粉末の固化成形はパルス放電加圧焼結装置を用い, 10 Pa の真空中, 150 または 500 MPa の一軸応力下, 短矩形パルス (波長 30 ms) を 30 s 印加した後, 直流電流を通電する高速加熱方式で行った。粉末重量は 2 g とし, 150 MPa の応力条件ではグラファイト (C) 製の円筒ダイ (内径 10 mm, 外径 45 mm, 高さ 40 mm) とパンチ, 500 MPa では 6%Co-WC (WC) 製の円筒ダイ (内径 10 mm, 外形 30 mm, 高さ 30 mm) とパンチを用いた。焼結体の温度は, ダイ表面から深さ 7.5 mm での熱電対温度を, 実験的に導出したダイ温度分布式を用いて補正することで求めた。C 製ダイを用いた焼結では, 目標温度まで昇温後, 等温保持することなく冷却する方法と, 所定の時間, 等温保持する方法の 2 種類の焼結を行った。後者では昇温時間と等温保持時間の合計を 900 s 一定とした。また焼結体の相対密度は, 光学顕微鏡ならびに走査電子顕微鏡で空隙の認められない 1481 K での焼結体の重量を円柱体積で除算したものを基準として求めた。

ミリング粉末の熱分析は示差熱分析装置 (DTA; DTA-30, 島津製作所), ミリング粉末および焼結体の構造解析は X 線回折装置 (XRD; M03XHF22, マックサイエンス) により $CuK\alpha$ を用いて行った。平均結晶子径は, Si 単結晶により補正された回折ピークの半価幅から Scherrer 法により算出した。焼結体の組織観察はノマルスキー型光学顕微鏡ならびに電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; S-4500, hitachi) を用いて行った。焼結体の組成分析は FE-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EMAX; 5770W, horiba) を用いて行った。なお FE-SEM 観察では試料のチャージアップを防ぐためカーボン蒸着処理を施した。

3. 実験結果および考察

3.1 アモルファス粉末の特性

($3Y-ZrO_2$)-5 mol% CeO_2 混合粉末のボールミリングによる XRD パターン変化を Fig. 1 に示す。図中比較のため, ミリング前の XRD パターンも示す。ミリング前の混合粉末ではモル比に対応し, c 相の CeO_2 ピークに比べ少量の m 相を含む t 相の $3Y-ZrO_2$ ピークが非常に大きいことがわかる。ミリングによる $3Y-ZrO_2$ ピーク強度の減少は CeO_2 より大

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns from ($3Y-ZrO_2$)-5 mol% CeO_2 powders mechanically alloyed for various periods of time, together with XRD patterns from powders of $3Y-ZrO_2$, pure CeO_2 and mixture of them.

きく, $3.5 \times 10^5\text{ s}$ のミリングにより $3Y-ZrO_2$ のピークは消滅し, CeO_2 のピークがわずかに認められるようになる。 $6.9 \times 10^5\text{ s}$ のミリングにより CeO_2 のピークも消滅し, 典型的なアモルファス粉末のブロードな XRD パターンが得られる。 $6.9 \times 10^5\text{ s}$ までのミリング処理中, $3Y-ZrO_2$ と CeO_2 以外の結晶性ピークは認められない。得られたアモルファス粉末を焼結した後, EMAX で定性・定量分析を行った結果, ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 に加えてメノウ製ポットからの混入による SiO_2 が認められ, ミリング粉末の組成は ($(ZrO_2-3.0\text{ mol}\% Y_2O_3)-4.6\text{ mol}\% CeO_2$)-26.2 mol% SiO_2 となっていることが分かった (以後, ($3Y-ZrO_2$)-26.2 mol% SiO_2 -3.4 mol% CeO_2 と表記する)。尚, 定性分析では他の元素の存在は認められなかった。

Fig. 2 はアモルファス ($3Y-ZrO_2$)-26.2 mol% SiO_2 -3.4 mol% CeO_2 粉末を用い, 加熱速度 (R_h) を変化させて DTA 測定を行った結果である。 R_h の増加に伴い, 結晶化開始温度 (T_x), ピーク温度 (T_p), 終了温度 (T_f) は高温側にシフトし, T_x と T_f の間隔も狭くなり, 明らかに加熱速度依存性を示す。これらの結果を時間と温度で整理したのが Fig. 3 である。今までに, ジルコニア系アモルファス粉末において, T_x に及ぼす R_h の影響について系統的な研究を行った報告例はない。セラミックス材料とは異なるが, 乾式ボールミルで作製されたアモルファス TiAl 粉末において, R_h が 5 K/min から 40 K/min に増加すると T_x が 930 K から 953 K まで 23 K 増加することが報告されている¹³⁾。 Fig. 3 に示されるようにアモルファス ($3Y-ZrO_2$)-26.2 mol% SiO_2 -3.4 mol% CeO_2 粉末の場合, 結晶化温度の値そのものは TiAl より約 140 K も高温側にあるが, R_h が 5 K/min から 50 K/min に増加すると T_x は 1071 K から 1105 K まで 34 K も上昇して

Fig. 2 DTA curves for mechanically alloyed amorphous (3Y-ZrO₂)-26.2 mol% SiO₂-3.4 mol% CeO₂ powders measured at constant heating rates of 5, 20 and 50 K/min (“T_x”, “T_p” and “T_f” stand for starting, peak and finishing temperatures of crystallization, respectively).

Fig. 3 Effect of heating rate on crystallization in mechanically alloyed amorphous (3Y-ZrO₂)-26.2 mol% SiO₂-3.4 mol% CeO₂ powders.

Fig. 4 Change in onset temperature of crystallization (T_x) as a function of initial CeO₂ content for amorphous (3Y-ZrO₂)-SiO₂-CeO₂ powders mechanically alloyed for various period of time (t_m).

おり、アモルファス TiAl 粉末と同程度の加熱速度依存性を有することが分かる。Fig. 4 はミリング前の混合粉末中の CeO₂ 添加量と T_x の関係を示したものである。1~10 mol% CeO₂ の範囲では T_x と CeO₂ 添加量の間に相関関係はなく、ミリング時間の増加 (SiO₂ 含有量の増加) とともに T_x が上昇していることがわかる。以上のことから、SiO₂ 添加は T_x 上昇に効果的であり、SiO₂ を含むアモルファス粉末を急速に

加熱することで高い T_x が得られることが分かった。

3.2 加圧焼結

C 製ダイを用い、150 MPa の応力下でアモルファス (3Y-ZrO₂)-26.2 mol% SiO₂-3.4 mol% CeO₂ 粉末の焼結を行ったときの典型的な温度 (T)、変位 (Z)、電流 (I) の経時変化を Fig. 5 (a) および (b) に示す。(a) では目標温度に到達後、等温保持処理を行っているのに対し、(b) では等温保持することなく直ちに冷却処理を行っている。(a) の場合、オーバーシュート防止のため目標温度近傍で R_h を小さくする必要があることを除けば、(a)、(b) とともに $R_h = 480$ K/min といった大きな値を得た。また、 R_h より小さいものの冷却速度についても 900 K までに 200 K/min といった比較的大きな値が得られた。(a)、(b) とともに変位は 2 段階で推移し、700 K 近傍で一度、緻密化が緩やかになった後、1200 K 近傍から急速に緻密化が進行する。また (a) に示されるように、緻密化は昇温段階でほとんど完了しており、その後の等温保持処理中、変位にはほとんど変化は認められない。一方、WC 製ダイを用い、500 MPa の応力下で加圧焼結を行った結果を Fig. 5 (c) に示す。WC 製ダイが変形しないように配慮したため、C 製ダイのように急速に昇温することはできなかったが、700~1100 K で $R_h = 40$ K/min を得た。変位は 850 K 近傍までは温度とともに大きくなるが、その後温度が上昇しても変化は認められない。

得られた加圧焼結体の焼結温度と相対密度 (D_r) の関係を Fig. 6 に示す。C 製ダイを用い、150 MPa の応力下、等温保持処理なしに焼結した場合 (図中●)、1105 K から緻密化が始まり、1178 K 以上になると急激に緻密化が進行し、1315 K 近傍で完了する。等温保持による相対密度の増加 (同一温度での●と○の差に相当) は、1178~1223 K で温度と共に急速に増大し、1223~1263 K でほぼ一定となり、1263~1315 K で温度と共に急速に減少する。その結果、十分な緻密体を得られる温度は等温保持処理により約 50 K ほど低温側にシフトするが、緻密化が進行し始める温度はほとんど変化しない。Fig. 7 は等温保持なしに 1315 K で焼結を行った試料の光顕組織であるが、クラックやボイド等の欠陥は認められず、十分な緻密体となっていることが分かる。一方、WC 製ダイを用い、500 MPa の応力下で焼結した場合、C 製ダイに比べ緻密化が始まる前の相対密度は大きい、焼結温度を高くしても相対密度はそれほど増加しない。1101 K よりも高温側のデータは WC 製ダイの強度不足のため得られていないが、1101 K 以下のデータを基に外挿すると、緻密体を得られる温度は C 製ダイの場合とほとんど変わらないものと考えられる。このことから圧力効果は温度上昇とともに急速に低下し、緻密体を得るためには圧力よりも温度のほうが効果的であることがわかる。

C 製ダイを用い 150 MPa の応力下で作製した加圧焼結体の XRD 結果を Fig. 8, 9 に示す。Fig. 8 は等温保持処理を施した焼結体、Fig. 9 は等温保持処理を施していない焼結体である。Fig. 8 (c) に示されるように、ほとんど緻密化していない 1178 K ($D_r = 0.67$) の加圧焼結体において、既に Fig. 1 に示されるアモルファスのブロードなピークが消滅し、 t

Fig. 5 Change in temperature (T), displacement (Z) and current (I) as a function of time during pulse electro-discharge consolidation of amorphous $(3Y-ZrO_2)-26.2 \text{ mol}\% \text{SiO}_2-3.4 \text{ mol}\% \text{CeO}_2$ powders: (a) heated to 1410 K and held for about 700 s under the applied stress of 150 MPa; (b) heated to 1315 K and cooled immediately under the applied stress of 150 MPa; and (c) heated to 1103 K and held for about 90 s under the applied stress of 500 MPa.

Fig. 6 Relationship between relative density (D_r) and consolidation temperature (T) for amorphous $(3Y-ZrO_2)-26.2 \text{ mol}\% \text{SiO}_2-3.4 \text{ mol}\% \text{CeO}_2$ powders consolidated (●) under the applied stress of 150 MPa without IHT, (○) under the applied stress of 150 MPa with IHT, and (■) under the applied stress of 500 MPa with IHT, respectively (“IHT” stands for isothermal heat-treatment). The broken line refers to D_r - T line for amorphous $(3Y-ZrO_2)-20 \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ powders consolidated under the applied stress of 150 MPa⁷⁾. The allows are T_g measured at the heating rates of 50 K/min for amorphous $(3Y-ZrO_2)-26.2 \text{ mol}\% \text{SiO}_2-3.4 \text{ mol}\% \text{CeO}_2$ powder and 30 K/min for amorphous $(3Y-ZrO_2)-20 \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ powder⁷⁾, respectively.

Fig. 7 Optical micrograph around the Vickers indentation (9.8 N for 30 s) of fully dense $(3Y-ZrO_2)-26.2 \text{ mol}\% \text{SiO}_2-3.4 \text{ mol}\% \text{CeO}_2$ bulk sample ($D_r=1.0$) consolidated at 1315 K without IHT.

相の回折ピークが明瞭に観察される。焼結温度が上昇し、十分な緻密体を得られる温度範囲(1263~1613 K)になると Fig. 8(a), (b)に示されるように、 t 相のピークの低角側に c 相のピークが認められるようになり、 t 相のピーク・スプリットも顕著になる。一方、等温保持をしない場合、Fig. 9に示されるように 1178~1315 Kの焼結温度範囲では相対密度($D_r=0.66\sim 1.0$)の値に関係なく XRDに明瞭な相違は認められない。Fig. 9の各ピークの 2θ 値は、Fig. 8の t 相の 2θ 値によく一致しており、Fig. 8(a), (b)ほど明瞭ではないが Fig. 9(a), (b)ではピーク・スプリットも認められることから Fig. 9の各焼結体は t 相から形成されていることが分かる。今までに ZrO_2 - SiO_2 系セラミックスにおいて、 ZrO_2 は SiO_2 をほとんど固溶しないことが報告¹⁰⁻¹²⁾されているが、本研究でも(1) Fig. 8, 9に示された t 相の 2θ 値が、ミリング

Fig. 8 XRD patterns from (3Y-ZrO₂)-26.2 mol%SiO₂-3.4 mol% CeO₂ bulk samples consolidated at (a) 1613 K, (b) 1263 K and (c) 1178 K, with IHT under the applied stress of 150 MPa.

Fig. 9 XRD patterns from (3Y-ZrO₂)-26.2 mol%SiO₂-3.4 mol% CeO₂ bulk samples consolidated at (a) 1315 K, (b) 1277 K and (c) 1178 K, without IHT under the applied stress of 150 MPa.

前の t-ZrO₂ 固溶体 (3Y-ZrO₂) の 2θ 値 (Fig. 1) とよく一致する, (2) 本焼結実験において t あるいは c-ZrO₂ 固溶体以外の結晶性ピークは認められない, (3) 焼結体の XRD パターンには 20° 近傍にアモルファス相の存在を示すブロードなピークが認められる (Fig. 9), といったことを考慮すれば, SiO₂ は ZrO₂ にはほとんど固溶しておらず, 大部分がアモルファス相として残存しているものと考えられる. 以上のことから 1178~1315 K の焼結中の相変化は次のようになると考えられる. 焼結温度上昇によりアモルファス相から最初に t-ZrO₂ 固溶体が形成され (Fig. 8(c), 9(c)) 緻密化が始まる. その後, 急激な緻密化が進行している間は t-ZrO₂ 固溶体に大きな変化はなく (Fig. 9(a), (b)), 昇温後の等温保持中に t→c 変態が進行し, 最終的に少量の c-ZrO₂ 固溶体を含む t-ZrO₂ 固溶体とアモルファス SiO₂ 相の混在した緻密体が形成される (Fig. 8(b)).

次に WC 製ダイを用い 500 MPa の高応力下で作製した加圧焼結体の XRD 結果を Fig. 10 に示す. 1063 K の焼結では, わずかに t 相のピークが認められるが, 大部分はアモルファス相のままであるのに対し, 1101 K では結晶化が進行し, 明瞭に t 相のピークが観察される. Fig. 6 に示されるように 1101 K ($Dr=0.83$) の焼結で緻密化はほとんど進行しな

Fig. 10 XRD patterns from (3Y-ZrO₂)-26.2 mol%SiO₂-3.4 mol% CeO₂ bulk samples consolidated at 1101 and 1063 K with IHT under the applied stress of 500 MPa, together with XRD pattern from the as-milled amorphous powder.

いにもかかわらず, 結晶化が起こるということは, 500 MPa の応力では粘性流動によりアモルファスバルクを得ることは困難であることを示唆している.

アモルファス (3Y-ZrO₂)-26.2 mol%SiO₂-3.4 mol%CeO₂ 粉末の焼結では, t-ZrO₂ 固溶体の結晶化の後に急激な緻密化が起こることが明らかになった. Fig. 6 に DTA で求めた T_x の値 ($R_h = 50$ K/min) を記したが, 加圧焼結では $R_h (=480$ K/min) が大きいことを考慮すれば, 焼結中の T_x は図中の T_x よりもさらに高温にあると考えられ, T_x と急激な緻密化が開始する温度は非常に近いことが分かる. 一方, アモルファス (3Y-ZrO₂)-20 mol%Al₂O₃ 粉末⁷⁾ の場合, Fig. 6 の破線で示されるように急激な緻密化が開始する温度は T_x ($R_h = 30$ K/min) よりも約 250 K 近く高温側にある. また, 図示していないが, アモルファス ZrO₂-20 mol%Al₂O₃ 粉末¹⁴⁾ の場合, 急激に緻密化が始まる温度は T_x ($R_h = 30$ K/min) よりも約 320 K 以上高温側にある. これらのことは, 緻密化が進行するまで結晶化や粒成長をできるだけ抑制するという点で, 本実験で得られたアモルファス (3Y-ZrO₂)-SiO₂-CeO₂ 粉末は非常に有効であることを示唆している.

急激な緻密化の進行と結晶相構造の関係について比較検討してみると次のような興味深いことが分かった. (3Y-ZrO₂)-SiO₂-CeO₂ 系では前述したようにアモルファス相中に t 相が形成された後, 急激な緻密化が起こる. 一方, (3Y-ZrO₂)-Al₂O₃ 系⁷⁾ では t 相ではなく c 相がアモルファス相中に形成されるが, 急激な緻密化が起こるのは c→t 変態により t 相が形成された直後である. ZrO₂-Al₂O₃ 系¹⁴⁾ については, 急激な緻密化が始まる直前の XRD データやアモルファス相中に形成される結晶相の構造についての記述はないが, 論文中の XRD データを解析すると, 緻密化前にアモルファス中に形成されるのは c 相であり, 緻密化後は少量の m 相を含む t 相となっている. 以上のことからジルコニア系セラミックスでは t 相が形成されると急速な緻密化が開始する傾向があることが分かった. (3Y-ZrO₂)-Al₂O₃ 系や ZrO₂-Al₂O₃ 系で結晶化から緻密化が始まるまでに温度差があるのは t 相の前に c 相が形成されるためであり, (3Y-ZrO₂)-SiO₂-CeO₂ 系セラミックスで結晶化後, 直ちに緻密

化が始まるのはアモルファス相中に t 相が直接結晶化するためと考えることができる。

しかし、 $(3Y-ZrO_2)-Al_2O_3$ 系や $ZrO_2-Al_2O_3$ 系と異なり、本研究で得られた $(3Y-ZrO_2)-SiO_2-CeO_2$ 系の焼結体には、 $t-ZrO_2$ 固溶体とアモルファス SiO_2 相が混在している。このアモルファス SiO_2 相のひずみ点が純粋なアモルファス SiO_2 の値 (1303~1373 K¹⁵⁾) であれば、Fig. 6 に示されるように急激な緻密化は 1303 K 以下で既に起こっており、アモルファス SiO_2 相の粘性流動が緻密化挙動に直接大きな影響を与えとは考え難い。しかし、OH 基やアルカリ金属イオンが含まれると、アモルファス SiO_2 の粘性係数は低下し、ひずみ点や徐冷点、軟化点が低温側にシフトする¹⁵⁾。従って、本研究におけるアモルファス SiO_2 相の粘性流動が緻密化に及ぼす影響について明らかにするためにはナノオーダーの分析が必要であり、今後の課題である。

最後に、C 製ダイを用い 150 MPa の応力下で作製した加圧焼結体の結晶子径と焼結温度の関係を Fig. 11 に示す。図中●は等温保持処理なし、○は約 700 s の等温保持処理を行った場合の結晶子径である。結晶子径は t 相の 3 つのメインピーク 111_t, 202_t, 311_t の平均値を用いたが、111_t は c 相のピークである 111_c と、202_t は 220_t および 220_c と、311_t は 113_t および 113_c と各々重なり合うため Fig. 11 中に示すようにピーク分離を行った。等温保持処理の有無にかかわらず平均結晶子径は、温度とともに増加傾向を示す。図中 A, B は、Fig. 6 の A, B で示した緻密体 ($D_f=1.0$) の結晶子径である。A よりも B の方が 52 K ほど低い焼結温度であるにもかかわらず、B の方が約 2 倍大きい結晶子径となっている。このことは、約 700 s の等温保持中に粒成長が起きているこ

とを示唆している。等温保持時間や焼結温度を最適化すれば、10~30 nm レベルの非常に小さな結晶子径を有する緻密体が得られることが分かった。

4. 結 言

3 mol% の Y_2O_3 を固溶したジルコニア ($3Y-ZrO_2$) と CeO_2 の混合粉末に、メノウ製ポット内でボールミル処理を施すことで、 SiO_2 を含んだ良好な $(3Y-ZrO_2)-SiO_2-CeO_2$ 系アモルファス粉末を創製することができた。得られたアモルファス粉末の結晶化温度 (T_x) は加熱速度に依存し、加熱速度が 5 K/min から 50 K/min に増加すると、 T_x が 1071 K から 1105 K まで上昇することが分かった。

急速加熱式加圧焼結による固化実験と XRD 解析から、アモルファス相の結晶化により $t-ZrO_2$ 固溶体が形成された直後に、急激な緻密化が生じることが分かった。また、その温度は DTA で求めた T_x の値 (1105 K) に非常に近いことが分かった。 $(3Y-ZrO_2)-Al_2O_3$ 系アモルファス粉末との比較から、ジルコニア基セラミックス粉末の急速な緻密化は、 T_x よりもむしろ $t-ZrO_2$ 固溶体の形成温度に依存していることが示唆された。等温保持時間や焼結温度を変化させることで、10~30 nm レベルの非常に小さな結晶子径を有する $t(+c)-ZrO_2$ 固溶体と SiO_2 アモルファス相の混在した緻密体が得られることが分かった。

緻密化の詳細なメカニズムを知るためには $t-ZrO_2$ 固溶体、 $c-ZrO_2$ 固溶体およびアモルファス相の組成や真空下での拡散に関する基礎的なデータを得ることが必要であり、今後の課題である。

文 献

- 1) R. C. Gravie, H. J. Hannink and R. T. Pascoe: *Nature (London)* **258** (1975) 703-705.
- 2) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold: *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 1464-1470.
- 3) J.-D. Lin, J.-G. Duh: *Materials Chemistry and Physics* **78** (2002) 246-252.
- 4) J.-G. Duh and J. U. Wan: *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 6197-6203.
- 5) T. Sato and M. Shimada: *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** (1985) 1382-1384.
- 6) K. Tsukuma: *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986) 1386-1389.
- 7) T. Kumagai, K. Hongo and H. Kimura: *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 644-650.
- 8) S. Sakka and J. D. Mackenzie: *J. Non-Cryst. Solids* **6** (1971) 145-162.
- 9) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1235-1242.
- 10) T. Ono, M. Kagawa and Y. Syonon: *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 2483-2487.
- 11) V. S. Nagarajan and K. J. Rao: *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 2140-2146.
- 12) F. del Monte, W. Larsen and D. Mackenzie: *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 628-634.
- 13) H. Kimura, T. Kumagai and C. M. Aji: *Collected Abstracts of the 2000 Spring Meeting of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* (2000) p. 281 (in Japanese).
- 14) H. Kimura: *Proceedings of the 1999 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate materials (PM2 TEC '99)*, compiled by C. L. Rose and M. H. Thibodeau (Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ, 1999) Part 12 pp. 55-61.
- 15) The Ceramic Society of Japan: *Handbook of Ceramics* (2nd Edition), (Gihodoshuppan, 2002) pp. 402-500 (in Japanese).

Fig. 11 Change in crystallite size as a function of temperature for $(3Y-ZrO_2)-26.2 \text{ mol}\% SiO_2-3.4 \text{ mol}\% CeO_2$ bulk samples consolidated under the applied stress of 150 MPa (●) without IHT and (○) with IHT, respectively. The small figure indicates typical multiple reflection peaks, which are separated for estimating the crystallite size.