Y₂O₃ 添加部分安定化ジルコニアの安定性に及ぼす焼結時間の影響

須藤 一* 李 敬鋒**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 8 (1987), pp. 769-773

Effect of Sintering Time on the Stability of Y₂O₃ Partially Stabilized Zirconia

Hajime Suto* and Jing-feng Li**

It is well-known that 2 to 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ has high toughness because of the stress-induced transformation from the tetragonal to the monoclinic phase. In the present investigation on the mechanical properties of 2 and 3 mol% Y₂O₃ bearing partially stabilized ZrO₂ (Y-PSZ) prepared with coprecipitation powders, it was found that the maximum toughness was obtained by sintering for several hundred ks at 1573 K. In order to understand this, structural analysis was performed by means of TEM-EDS and XRD. Results obtained are as follows: (a) In the specimen sintered at 1573 K for 3.6 ks, each grain consisted of an almost average composition of the specimen. (b) After prolonged sintering, the grain size was kept under 1 μm, but the composition of each grain began to change continuously toward the equilibrium values of the tetragonal or cubic phase alternatively. This type of phase separation in ultra-fine polycrystals is considered to be spinodal decomposition without modulated structure. (c) With the decrease of Y₂O₃ content in the tetragonal phase, the stability of Y-PSZ decreased and consequently the toughness changed.

(Received March 18, 1987)

Keywords: ceramics, fracture toughness, partially stabilized zirconia, phase diagram, martensitic transformation, spinodal decomposition, sintering, yttria, zirconia

I. 緒 言

Y₂O₃ 添加部分安定化ジルコニア (Y-PSZ) は多量の準安定正方晶(t)を含み、破壊のさいに単斜晶(m)への変態が誘発され、このさいの体積膨張のために高い靱性を示す⁽¹⁾。すなわち t 相の安定性と PSZ の靱性とが密接に関係している。そして結晶粒径もまた t 相の安定性⁽²⁾、ひいては靱性に影響を及ぼすことが知られている。

Y-PSZ に関する状態図、組織の成因に関しては未だ議論が多いが、Fig. 1 は著者らによる状態図である⁽³⁾⁽⁴⁾。この状態図の特徴を著者らの見解に基づいて列記すると次のとおりである。(イ)高温における立方晶(c)-正方晶変態は常弾性-強弾性 2 次相転移であり、O²⁻ イオンの振動中心の規則的変位によって c → t 無拡散変態が起る。これはいわゆる displacive (変位) 変態である。(ロ)過冷 t 相の格子定数は Y₂O₃ 濃度と共に直線的に変化し、約 8 mol% で c 相のそれに連続する。つまり状態図中の (c+t) 2 相域は固溶体系における 2 相分離域と考えることができる。このため、過冷 t 相を焼なますとスピノーダル分解が起る。

(ハ) t ⇌ m 変態はマルテンサイト的に起る。

強靱な Y₂O₃ 添加 PSZ は 2~3 mol% Y₂O₃ を含む共沈

粉末を 1573~1673 K で焼結して得られる。この組成は Fig. 1 によれば (t+c) 2 相域で焼結されるが、得られた焼

Fig. 1 Phase diagram of ZrO₂-Y₂O₃ system.

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

結体の各結晶粒の組成が平衡組成に到達しているか否かを直接調べた研究の報告はない。各粒の組成は状態図の $t \rightleftharpoons m$ 変態点の延長破線が示すように、 t 相の安定性を決定する重要な因子であり、たとえば 3 mol% Y_2O_3 t 相は粉碎という強加工を行っても m 相に変態することはない⁽⁵⁾。

今回はとくに各結晶粒の組成に注目し、共沈法で得られた 2 mol% および 3 mol% ZrO_2 粉末を用いたときの焼結時間と結晶粒の組成および機械的性質の関係を調べた。

II. 試料および実験方法

Table 1 に実験に供した 2 mol% Y_2O_3 , 3 mol% Y_2O_3 粉末(以下 2Y, 3Y と略記する)の組成と粒径を示す。

共沈スラリーを乾燥するさいに造粒されたが、これは焼結のさいに団塊(agglomerate)形成の原因になりうる⁽⁶⁾ので、乳鉢で手粉碎してから 25 MPa の応力で金型プレスを行い、120 MPa の静水圧でラバープレスを行った。その後、1273 K で 3.6 ks 仮焼結を行ってから 1573 K で所定時間本焼結を行い、空冷した。これを 3 mm×4 mm×40 mm に荒研削後、抗折試験のさいに下面となる一面だけを粒径 1 μm のダイヤモンドペーストで研磨した。抗折試験は 3 点曲げで 30 mm のスパンで、2.5 $\mu m/s$ (0.15 mm/min) のクロスヘッド速度で行った。

破壊靱性試験はビッカース硬さ計による圧子圧入法で行い、Niihara の式⁽⁷⁾で K_{IC} を計算した。このさいに用いたヤング率としては $cZrO_2$ の値、220 GPa を用いた。加えた荷重は特別な場合を除き、2Y 試料には 50 kgf, 3Y 試料には 30 kgf (1 kgf=9.807 N) で行った。この方法とは別に参考のため、次の方法でも K_{IC} を求めた。すなわち、仮焼結後安全カミソリ薄刃で約 1 mm の深さの切欠きを抗折試験片の中央に入れてから本焼結を行い、3 点曲げ試験を行った。

分析電子顕微鏡(TEM-EDS)と X 線回折(XRD)で組成分析を行った。

Table 1 Chemical composition and particle size of powders used.

Sample	Chemical composition (mass%)						Particle size (nm)
	Y_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	HfO_2	
2Y	3.5	0.02	0.015	0.006	0.006	1.5	22
2.5Y	4.4	0.02	0.018	0.007	0.008	1.5	23

III. 実験結果および考察

Fig. 2 に 1573 K での焼結時間と機械的性質の関係を示す。2Y, 3Y 試料とも硬さは焼結時間とともに僅かに減少する。抗折力は、2Y 試料の場合 36 ks (10 h) 焼結を行ったとき、3Y 試料の場合 360 ks (100 h) 焼結を行ったときに最高値を示し、それ以上の長時間焼結では強度が低下す

Fig. 2 Change of mechanical properties with sintering time at 1573 K.

る。圧子圧入法による K_{IC} の場合、2Y 試料では 360 ks, 3Y 試料では 1575 ks で最高値が得られ、後者では更に高い値が得られるかも知れない。今回得られた K_{IC} 値の最高は 14 $Pa \cdot m^{1/2}$ という極めて高い値である。

Table 2 に圧子圧入法と切欠き曲げ法による K_{IC} 値を比較して示した。 K_{IC} 値が 5 $MPa \cdot m^{1/2}$ 程度のときは両者の値が大体一致するけれども、それ以上になると圧子圧入法のほうが著しく高い値となる。この理由として圧子圧入法がもともと便宜的な試験法であることがまず考えられるが、切欠き曲げ法がき裂伝播特性試験法であるのに対して、圧子圧入法がき裂停止特性試験であるという基本的な相違も考えられる。ちなみに抗折試験はき裂の発生特性試験である。

Table 2 Comparison between K_{IC} -values obtained by indentation method and notch-bending test.

Specimen		2Y			3Y	
Holding time (ks)		36	360	540	36	360
K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	Indent. method	9.7	15.0	14.9	4.3	5.1
	Notch-bend test	5.3	7.4	7.9	4.4	5.1

このような問題があるにもかかわらず、焼結時間が適度に長い場合に靱性が高くなることは注目に値する。

セラミックスの機械的性質にはボイドや結晶粒径が大きな影響を及ぼす。本実験の場合もこれらの効果を無視して得ないであろう。本実験で使用した粉末は焼結性が良好のため、1573 K, 3.6 ks の焼結でもよく焼結する。このために焼結時間とボイドの関係は明らかでなかった。結晶粒径は Fig. 3 に示したように、2Y 試料の場合、7.2 ks の焼結試料の平均粒径は 0.46 μm である。これが 1260 ks の焼結によって 0.70 μm まで成長するが、なお著しく微細である。そしてその変化は単調増加であって、抗折力や K_{IC} 値が極大値を示す傾向とは異なる。

Fig. 4 は 2Y 試料の圧痕周辺の状況を示す。焼結時間が

Fig.3 Fractography of 2Y-specimens sintered at 1573 K for various times, showing grain growth.

Fig.4 Indentation marks and their surrounding views of 2Y-specimens. The sintering times are shown in photographs.

長いほど圧痕周辺の盛り上がりが大きくなることは $t \rightarrow m$ 変態量の変化を示している。

Fig.5 は $\text{CuK}\alpha_1$ 線による 2Y 試料 X 線回折プロフィールを示す。7.2 ks 焼結体は t 単相であり、360 ks 焼結体には少量の c 相と m 相が存在するらしい。1260 ks 焼結体の場合はプロフィールを各相のピークに分解してみると図中に示したようになり、これには約 10% の c 相と約 20% の m 相が含まれている。3Y 試料の場合は、1260 ks 焼結体の回折線プロフィールの形が 2Y 試料・360 ks 焼結体のプロフィールと似ていた。

Fig.6 は 2Y・360 ks 焼結体の TEM-EDS 測定の結果の一例であるが、各結晶粒の組成は試料の平均組成に近い。

Fig.7 は 2Y・1260 ks 焼結試料の 2 視野の TEM-EDS 測定結果を示すが、両視野とも 6~8 mol% Y₂O₃ の結晶

Fig.5 X-ray diffraction profiles of 2Y-specimens sintered for 7.2, 360 and 1260 ks. Lattice parameters of t -phase are shown in figures.

粒が含まれている。これは c 相である。Y₂O₃ が 3 mol% 以下の粒は t 相、または冷却中、あるいは電子線照射によって $t \rightarrow m$ 変態した m 相であり、 m 相は多量の格子欠陥を含んでいる。

Fig.6 TEM-photograph and EDS data of a 2Y-specimen sintered at 1573 K for 360 ks.

Fig.7 TEM-photographs and EDS data of a 2Y-specimen sintered at 1573 K for 1260 ks.

Table 3 Chemical analysis of grains in 2Y-specimens by TEM-EDS.

Holding time at 1573 K(ks)	Y ₂ O ₃ content(mol%)		
3.6	1.69	1.9, 1.9, 2.0	
360	1.5, 1.6, 1.7, 1.7	1.9, 2.1×3	2.4, 3.0
1260	1.5, 1.8, 1.8	2.0, 2.3	5.8, 8.7, 8.8

Table 3 に TEM-EDS の結果をまとめて示した。3.6 ks 焼結では相分離がほとんど起らず、360 ks の焼結によって相分離が始まり、1260 ks の焼結によって相分離は大いに進んでいることが分かる。そして 1.5 mol% まで Y₂O₃ 濃度が低下した結晶粒は冷却中に t → m 変態を起してしまうので、有効な t 相の含有量が減少し、K_{IC} や抗折力が低下する。しかし逆に焼結時間が短かすぎると安定な t 相が多く、応力によって誘発される t → m 変態量が少ない

ために、十分高い靱性を示し得ないことになる。

Fig.8 は t 相の安定性を熱膨張測定によって調べた結果である。108 ks 以下の焼結を行ったものはいずれも 1000 K までの加熱・冷却によって m 相はほとんど形成されない。しかし 360 ks 焼結したものでは、0.62 K/min の昇温速度で加熱する間、約 530 K で t → m 変態による膨張が起る。この m 相は約 800 K で t 相に戻るが⁽⁸⁾、これを冷却すると約 530 K でさらに多量の m 相ができる。これは蓄積された内部ひずみとき裂発生による自由表面の増加のためと考えられる⁽⁸⁾。

吉沢の研究⁽¹⁰⁾によれば、アーク溶解した粗大結晶粒の 2.9 mol% Y₂O₃ t 相を 1673 K で時効処理すると変調構造ができる。今回の 3 mol% Y₂O₃ 焼結体も t 単相であるが、焼結時間の長短にかかわらずアーク溶解材にみられたような特徴的な変調構造は現れない。一方、Fig.6, Fig.7,

Fig.8 Dilatometry of 2Y-specimens sintered at 1573 K for 108 ks and 360 ks.

Table 3 によると, 結晶粒ごとに, ある結晶粒は次第に平衡組成である 1.5 mol% の t 相に向かい, またある相は次第に Y₂O₃ 濃度が高くなり, それとともに t 相の軸比 c/a , つまり “tetragonality” が小さくなって, 遂に c 相になる⁽⁴⁾⁽⁹⁾. つまり, 本焼結体が 1 μm 以下の微細粒であるために粒内の変調構造をつくることなく結晶粒ごとの濃度のゆらぎが連続的に大きくなっていき, 遂に互に平衡する組成の結晶粒となるように思われる. Table 3 には種々の中間組成の結晶粒があり, 上の考えを示唆している. Fig.1 の状態図では, 1573 K における平衡組成が t 相: 1.5 mol% Y₂O₃, c 相: 7.0 mol% Y₂O₃ となっているが, c 相の組成を約 8.5 mol% と改める必要がある. 誤りの原因には, 5~8.5 mol% の c 相結晶粒の混在が考えられる.

IV. 結 言

強靱性セラミックスとして知られている 2~3 mol% Y₂O₃ 添加部分安定化 ZrO₂ を 1573 K で種々の時間焼結したものの機械的性質と組織, とくに結晶粒径と各結晶の組成を調べ, 次の結果を得た.

(1) 靱性は適正な時間焼結を行ったときに極大値を示す. 2 mol% Y₂O₃ 試料に比べて 3 mol% Y₂O₃ 試料の場合により長時間の焼結が必要である.

(2) 高い靱性の確保には t → m 変態点が室温以上である準安定 t 相の量が多いことが必要である. 共沈粉末を 1573 K で短時間焼結した試料では, 平均組成の結晶粒が

大部分を占めている. 焼結時間の増加とともに, 結晶粒を単位とする相分離が起り, 各結晶粒は t, c 相の平衡組成に向かってその組成が連続的に変化する. その過程で適当に不安定となった t 相の量が増して靱性が極大を示すが, 過度の不安定化は冷却時に m 相の形成を招き, 靱性の低下をもたらす.

(3) 靱性の著しく高い PSZ の K_{IC} の測定法として圧子圧入法は問題を含んでいる. また Fig.1 に示した状態図の相境界線を訂正した.

文 献

- (1) 須藤 一, 佐久間健人: 日本金属学会会報, 22 (1983), 887.
- (2) N.Claussen and M.H.Rühle: *Adv. in Ceramics*, vol.3, Sci. and Tech. of Zirconia, Amer. Cer. Soc., (1981), 137.
- (3) 吉川 昇, 須藤 一: 日本金属学会誌, 50(1986), 1101.
- (4) H.Suto, T.Sakuma and N.Yoshikawa: *Trans. JIM* (to be published).
- (5) 江田浩之, 佐久間健人, 須藤 一: 日本金属学会誌 (投稿中).
- (6) F.F.Lange and B.I.Davis: *J. Amer. Cer. Soc.*, 66(1983), 407.
- (7) K.Niihara, R.Morena and D.P.Hasselman: *J. Mat. Sci. Letters*, 1(1982), 13.
- (8) 吉川 昇, 須藤 一: 日本金属学会誌, 50(1986), 108.
- (9) H.G.Scott: *J. Mat. Sci.*, 10(1975), 1527.
- (10) 吉沢友一: 東北大学工学部研究科昭和 60 年修士論文.