研究速報

部分安定化ジルコニア磁器の劣化現象 (I)*

鳥井 秀雄**, 沖中 秀行**
宮沢 俊彦**, 満田 宏通**

Hideo Torii, Hideyuki Okinaka, Toshihiko Miyazawa and Hiromichi Mitsuda: Deterioration of Partially Stabilized Zirconia (I).

Though a partially stabilized zirconia ceramic shows high resistance to mechanical stress, it has a drawback that the resistance becomes remarkably small when it is held at 200–300°C.

As a result of our investigation for the deterioration mechanism of the ceramic, it was found that the deterioration is due to the great expansion of its volume, which is caused by the martensitic transformation of tetragonal phase to monoclinic symmetry, and it has become apparent that the sizes of tetragonal crystallites which exist in tetragonal grains in the ceramic and the degrees of their strains determine whether the deterioration occurs or not.

(Received October 18, 1983)

I 緒言

部分安定化ジルコニア磁器は、安定化剤として Y_2O_3 , CaO , あるいは MgO などを固溶させて状態図的に立方晶相と正方晶相の二相共存の領域で焼成して作られる磁器で、非酸化物である SiC や Si_3N_4 と同様に高い機械的強度をもつセラミック材料として、最近注目を集めている材料である。

しかしながら、この磁器は 200–300°C の低温で長時間保持すると磁器の強度が著しく低下する欠点があり、この改善が望まれていた。

著者らは、 ZrO_2 – Y_2O_3 系ジルコニア磁器が高濃度の負イオン空孔を持ち、かつ酸素イオンの拡散が容易におこる固体電解質であることに注目して、通常よりも低温で焼結可能な部分安定化ジルコニア磁器の作製法を開発した¹⁾。その開発過程で得られたジルコニア磁器を用いて磁器の微細構造と上述の劣化現象の関係について検討を加えた。

II 試料の作製および実験方法

本検討では、酸化物原料粉体(純度99.5%の市販粉体)を用いて作製した 5 mol% Y_2O_3 を添加した部分安定化ジルコニア磁器を用いた。作製方法を以下に示す。まず、 ZrO_2 と Y_2O_3 の原料粉体を Y_2O_3/ZrO_2 モル比が10/90の割合に混合し、1500°C で2時間仮焼した後アルミナ製ポットで粉碎し、10 mol% Y_2O_3 固溶の ZrO_2 粉体を

作製した。この粉体と出発原料として用いた ZrO_2 粉体とを Y_2O_3/ZrO_2 モル比が5/95になるように混合し、PVA 5%溶液を添加して造粒を行い、1000 kg·cm⁻² の圧力で種々の形状に成形した。得られた成形物を、それぞれ1400, 1500あるいは1600°C で大気中3時間焼成することによって各試料を作製した。

また、比較検討の目的で、共沈原料粉体 (5 mol% Y_2O_3 を含む ZrO_2 ; 東洋ソーダ(株)による磁器試料も作製した。

作製した各試料について、密度測定、磁器表面の観察、3点曲げ法での曲げ強度測定およびX線解析を行った。X線解析はX線ディフラクトメータ ($Cu-K\alpha$) を用い、磁器表面の結晶相を調べ、単結晶 Si 粉碎物のピーク位置およびブローディング幅を基準にして、各結晶相の格子定数および正方晶相の結晶子の大きさ²⁾を求めた。

それぞれの試料のエージング試験は、同一ロットで作製した試料を恒温槽中で 200°C に保持し一定時間ごとに試料を取り出して曲げ強度を測定した。なお、この試験は5000時間まで行った。

試料の線膨張率は、試料を 2.5 deg·min⁻¹ で昇温後 250°C で長時間保持して測定した。

* 昭和58年5月本協会春季大会にて発表，昭和58年10月18日受理

** 松下電器産業(株)無線研究所，〒571 門真市大字門真1006

Photo. 1 Microstructure of the partially stabilized zirconia ceramics sintered at various temperatures.

Table 1 Y_2O_3 concentrations of each grain of the partially stabilized zirconia ceramics measured by X-ray micro analyzer.

No.	sintering temp. (°C)	large grain		small grain	
		Y_2O_3 concn. (mol%)	grain size (μm)	Y_2O_3 concn. (mol%)	grain size (μm)
1	1600	7.0	≈10	2.9	≈2
2	1500	6.9	≈3	3.3	≈1
3	1400	7.0	1~2	3.3	≈0.3

Table 2 Y_2O_3 concentrations of each phase of the partially stabilized zirconia ceramics obtained from the lattice constant measurement.

No.	sintering temp. (°C)	cubic phase		tetragonal phase	
		Y_2O_3 concn. (mol%)	lattice const. (Å)	Y_2O_3 concn. (mol%)	lattice const. (Å)
1	1600	5	$a_0=5.127$	2~2.5	$a_0=5.097$ $c_0=5.184$
2	1400	7	$a_0=5.140$	2~2.5	$a_0=5.097$ $c_0=5.184$

Photo. 2 Microstructure of the partially stabilized zirconia ceramics sintered at 1500°C (a) or 1600°C (b) after aging at 200°C for 4 h.

および 1600°C 焼成の試料の磁器表面を示す。大グレインの表面は平滑であるが、小グレインには無数の縞文様が観察される。この縞文様は、エージングで発生した正方晶相の単斜晶相へのマルテンサイト型変態が原因で発生した起伏であると考えられる。

以上までは、磁器表面層について検討した結果を述べ

Fig. 3 Relationship between sintering temperature and linear expansion of the partially stabilized zirconia ceramics after aging at 250°C. The values of linear expansion were measured on the basis of each length of the samples at 25°C.

Table 3 Crystallite sizes* and grain sizes of each tetragonal grain of the partially stabilized zirconia ceramics.

No.	kinds of ceramics	sintering temp. (°C)	crystallite size (Å)	grain size (μm)	results of aging
1	our sample	1600	900	2.0	×
2		1500	580	1.0	○
3		1400	440	0.3	○
4	co-precipitation sample	1600	1330	1.2	××
5		1400	350	0.4	○

The symbols of (○), (×) and (××) indicate degrees of durability for aging at 200°C. The symbol (○) shows that the sample held the high resistance to mechanical stress after aging for 5000 h. The samples which resistances became remarkably small after aging for 5000 h are indicated by the symbols (×) and (××). The deterioration of the sample shown by (××) occurred more rapidly than that of the sample by (×).

*: values calculated from the degrees of the broadenings of X-ray diffraction peaks of tetragonal phases without consideration of strain in crystal structure.

てきた。しかしながら、磁器劣化の有無に関して各試料間でグレインサイズが異なること以外に大きな相違は発見できなかった。ところで、正方晶相から単斜晶相への

結晶変態においては、大きな体積膨張を伴うとされている^{4,5)}。この体積膨張を観察するために、1400°C および 1600°C 焼成の柱状試料を 250°C でエージングした際の線膨張率変化を測定した。その結果を Fig. 3 に示した。1600°C 焼成の試料はエージングによって徐々に膨張するのに対して 1400°C 焼成の試料は全く膨張を示さなかった。すなわち、前者では磁器全体において正方晶相部分が単斜晶相へ変態するのに対して、後者では表面層は正方晶相から単斜晶相への変態がおこるが、磁器内部のほとんどの部分は変態が発生せず、正方晶相のまま存在していると考えられる。この結果から、正方晶相から単斜晶相への結晶変態に伴う体積膨張が低温エージングにおける磁器劣化の原因となっていると考えられる。

磁器劣化の直接の原因と考えられる結晶変態の発生の有無と磁器の焼成温度および微細構造の関係について検討を加えた (Table 3)。

Table 3 には比較のために共沈原料を用いた試料の結果も示したが、1600°C 焼成以外の試料は原料粉体の種類に依存せず 200°C で5000時間のエージング試験に対して全く劣化を示さなかった。しかしながら、1600°C 焼成の試料は原料粉体の種類によって劣化のしやすさが異なり、酸化物原料の試料は約 500 時間で劣化したが、共沈原料の試料はさらに劣化しやすく約 200 時間で劣化した。

Table 3 に示すように、グレインサイズは焼成温度が高いほど大きくなる。1600°C 焼成の場合を見ると共沈原料の試料の方がグレインサイズはより小さいが、X線回折パターンの広がり幅から結晶の歪を無視して求めた結晶子の大きさは逆に酸化物原料の試料の方が共沈原料のものに比べて小さいことがわかる。Gupta らはグ

レインサイズと正方晶相の関係について検討を加えている⁶⁾が、上述の結果より、グレインサイズよりもむしろ1つのグレインの中に存在する結晶子の大きさや歪みの大きさが、磁器中の正方晶相が単斜晶相へ変態するかどうかを決定している大きな因子の一つであると考えられる。

IV 総 括

以上をまとめると次のようになる。

- (1) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系部分安定化ジルコニア磁器は 200~300°C の低温保持で強度が著しく低下するが、これは、磁器中の正方晶相部分が単斜晶相にマルテンサイト型変態し、その際に伴う大きな体積膨張が原因であると考えられる。
- (2) 同磁器中の正方晶相グレイン中に存在する結晶子の大きさおよびその歪みの大きさが上述の単斜晶相への変態の発生を決定する因子の一つであると考えられる。

文 献

- 1) 詳しい内容については、本誌に投稿予定。
- 2) B.D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1956); 松村源太郎訳: X線回折要論, アグネ, 東京 (1961), 263.
- 3) H. G. Scott: J. Mater. Sci., **10** (1975), 1527.
- 4) W. M. Kriven, L. Fraser and S. W. Kennedy: *Science and Technology of Zirconia, Advance in Ceramics, Vol. 3*, Ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus (1981), 82.
- 5) 小野晃: 金属・無機材料, 科学技術庁研究開発資料, 科学技術広報財団編, 東京 (1978), 608.
- 6) T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold: J. Mater. Sci., **13** (1978), 1464.

新 入 正 会 員

(昭和59年5月現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会員 番号	専 門	動 務 先	現 住 所
中 村 正 俊	大 阪 大	33	41105	機械設計	559 大阪市住之江区柴谷2丁目8-45 鋼索本鉄工所 住吉工場 06(681)1221	660 尼崎市建家町46 06(413)8636
木 村 定 彦	早稲田大	58	12062	鑄 造 学	792 新居浜市惣開町5-2 住友重機械工業㈱ 新居浜研究所 0897(37)1212	792 新居浜市前田町1-1 敬天寮 0897(37)1165
山 口 五 郎	大 阪 大	51	71112	無機材料	160 新宿区西新宿2-1-1 新宿三井ビル私書箱230 昭栄化学工業㈱ 03(344)6661	191-11 東京都西多摩郡羽村町 羽1925 光荘2-7 0425(55)5425
大田原 孝清	東京工大	40	05131		706 玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業㈱ 日比製煉所	706 玉野市日比2-5-17 0863(81)6027
木 部 茂	姫路工大	57	12063	金属材料	664 伊丹市奥畑4丁目1番地 金井重要工業㈱ 0727(81)0051	664 伊丹市奥畑3丁目1番 0727(81)0148
花 光 克 典			51079		640-11 和歌山県海草郡野上町 動木1452 ㈱ホタニ 0734(89)2375	640 和歌山市築港1丁目1番地 0734(31)2663