研究

部分安定化ジルコニア磁器の劣化現象(Ⅱ)*

宮 沢 俊 彦**, 満 田 宏 通**
鳥 井 秀 雄**, 沖 中 秀 行**

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

In a partially stabilized zirconia ceramic ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solution) sintered above 1600°C , a resistance to mechanical stress becomes small when it is kept at a certain low temperature, such as 200°C . The cause of the deterioration of the ceramic was found by bending strength measurement, SEM observation, x-ray analysis and thermal expansion measurement. The results are as follows:

- 1) The remarkable deterioration of the ceramic occurs especially between 200°C and 300°C .
- 2) The deterioration is due to the growth of cracks caused by the expansion of its volume, when a tetragonal phase which is metastable at room temperature transforms to a monoclinic phase.
- 3) The transformation occurs most intensely at about 250°C and progresses from surface to inside of the ceramic.

(Received May 1, 1984)

Ⅰ 緒 言

酸化イットリウムを含む部分安定化ジルコニア磁器を数 100°C でエージングすると発生する磁器劣化, すなわち, 機械的強度が低下する現象については, 共沈原料から作製された磁器を 300°C 保持した時の結果が報告されている¹⁾. 著者らは, 前報において, この現象が共沈原料, 酸化物原料のいずれを用いた磁器でも起こることを指摘し, さらにその原因として磁器中の正方晶相(T相)が単斜晶相(M相)にマルテンサイト型変態するときの大きな体積膨張によること, この変態の発生は同磁器中のT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に依存すると推論した.

本報では, 種々の温度における部分安定化ジルコニア磁器の結晶変態の様子や線膨張率変化から, 上述の磁器劣化の現象をさらに詳しく検討した結果について報告する.

Ⅱ 試料の作製および実験方法

本検討では, Y_2O_3 を 5 mol% 添加した 1600°C 焼成の部分安定化ジルコニア磁器を用いた. これは酸化物原料粉末を用いて前報²⁾と同様の工程を経て作製したものである. 磁器試料を所定温度に保持した恒温槽中で熱エージングし, 所定時間ごとにこれらの試料を室温中に取り出して試料表面の観察, 3点曲げ法による曲げ強度の測

定およびX線解析を行った. X線解析では, X線ディフラクト・メータ($\text{Cu-K}\alpha$)を用いて試料の表面と順次研磨して得られた試料内部の面の結晶相について検討した. また, $16\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ の形状の試料片を作製し, 高温X線回折法で加熱時の結晶相も調べた. この測定は, 同一の試料を室温から順次階段的(各所定温度では約40分間保持)に昇降温する方法と, 未エージングの試料を用いて室温から急熱して所定温度に定温保持する方法の二通りで行った. さらに熱機械分析装置により, 種々の温度で保持した場合の膨張率変化も検討した. この検討は, $2.0\text{ mm}\times 1.9\text{ mm}\times 10.0\text{ mm}$ の角柱状に焼成した試料片を用い, 室温から $2.5\text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温し, 所定温度に保持して線膨張率変化が停止するまで行った.

Ⅲ 実験結果および考察

Fig. 1 に, 200時間熱エージングした場合のエージング温度と曲げ強度の関係を示す. 200°C および 300°C 保持の試料は強度が著しく低下した. 他の温度では劣化はみられず, 特に 400°C および 500°C 保持の試料では室温(未エージング)のものよりもむしろ曲げ強度が向上した.

Fig. 2 に, 磁器劣化が激しく起こる温度の近傍でエー

* 昭和58年5月本協会春季大会, 同年11月本協会秋季大会にて発表, 昭和59年5月1日受理

** 松下電器産業(株)無線研究所, 〒571 門真市大字門真1006

Fig. 1 Relation between aging temperature and bending strength of the partially stabilized zirconia (PSZ) ceramics.

Fig. 2 Variation of bending strength of the PSZ ceramics by aging time.

ジングした場合のエージング時間と曲げ強度の関係を示す。エージング時間に対する曲げ強度の挙動はエージング温度によって異なっている。250°C でエージングした場合は強度が一度高くなり以後急激に低下するのに対し、150°C あるいは 350°C でエージングした場合は劣化は発生せず強度がエージング前よりも高くなった。

Photo. 1 に、エージング温度の異なる各試料の自由表面を示す。前報²⁾ で示したように、試料は立方晶相 (C 相) と考えられる大粒子と T 相あるいは M 相と考えられる小粒子から構成されており、いずれもエージングによ

Photo. 1 a) before aging b) 100°C aging
c) 200°C aging d) 400°C aging

Microstructure of the PSZ ceramics sintered at 1600°C after aging at various temperatures for 200 h.

Fig. 3 Relation between intensity of x-ray diffraction in the PSZ ceramics and aging temperature for 200 h.

る粒成長は認められないが、200°C 近傍保持で磁器劣化の激しく起こった試料表面には粒界、粒内ともに多数のクラックが発見された。

Fig. 3 は、種々の温度で200時間エージングした試料の表層における M 相(11 $\bar{1}$)と T 相(002)の X 線回折強度を示したものである。M 相のピーク強度は、200°C 以上の温度の試料では増大し、特に 200~300°C の試料では著しく増大している。一方、T 相のピーク強度は、200~300°C の試料ではゼロとなり、さらに高い温度でエージングした試料では室温のものに比べて低い値を示した。なお、C 相のピーク強度についてはエージング温度が変わってもほぼ一定であった。以上より、磁器劣化の激しく起こる 200~300°C のエージングでは T 相から M 相への変態が著しく起こっていることが推察できる。

Fig. 4 に、同一の試料を段階的に昇降温した時の M 相(11 $\bar{1}$)のピーク強度の変化を示す。室温からの昇温では強度は、150°C から 250°C にかけて著しく増大し、以後 400°C までほぼ一定となるが、450°C 付近から減少傾向を示し、600°C でゼロとなった。次に、この状態から降温すると、昇温時とは異なり約 100°C 低い 500°C 以下において M 相が増え、室温付近で一定の値となった。これを再度昇温すると、強度は、400°C まで変化を生じないが、450°C 付近から最初の昇温時と一致した減少傾向を示した。これらの結果から、未エージングの状態

Fig. 4 Variation of intensity of monoclinic phase (11 $\bar{1}$) in the PSZ ceramic due to heating and cooling process.

Fig. 5 Relation between keeping temperature and intensity ratio of the PSZ ceramics measured at high temperature.

は高温安定相である T 相が非平衡状態のままで凍結されていること、T 相から M 相への変態の割合は熱履歴によって変化することがわかった。後者の結果から、試料を段階的に昇温すると昇温の方法によって変態の割合が異なると考えられる。そこで、未エージングの試料を室温から直ちに急熱し、種々の設定温度で保持して試料の変態の状態を調べた。各試料は X 線強度が一定になるまで (1~4 時間) 定温保持を続けた。このようにして得られた高温 X 線回折の結果を Fig. 5 に示す。各保持温度における強度比 (M 相(111)/C 相(200)) と強度比 (T 相(002)/C 相(200)) の変化は、T 相から M 相への変態量が 250°C 近傍で著しく大きいことを表わしている。この極大は、Fig. 4 の結果から考えて、高温度になるほど T 相から M 相への変態が促進されることと、高温度になるほど T 相の安定性が増してくることとの 2 つの兼ね合いから生じたものであると推定される。

これまでの X 線解析の結果は、すべて試料の表層におけるものである。試料を順次研磨して研磨面を X 線解析して得た試料の表層から内部に至る M 相の存在状況を Fig. 6 に示す。T 相から M 相への変態は機械的刺激によっても進行するとされており^{3,4)}、本実験においても試料の研磨面では同様の進行が一部起こっていると考えられる。しかしながら、Fig. 6 から、機械的刺激による変態を考慮しても熱エージングによって起こる T 相から M 相

Fig. 6 Intensity of monoclinic phase ((111)+(111)) in the PSZ ceramics as a function of distance from sample surface. (sample thickness ~1.5 mm)

への変態は、試料の表面から内部に向かって進行する傾向があり、劣化の激しい試料では変態が全体に及んでおり、その割合も非常に大きいことが明らかである。

T 相から M 相への変態は数%に及ぶ体積膨張を伴うことが知られている⁵⁾。Fig. 7 は、未エージングの試料を種々の温度でそれぞれ長時間定温保持した時の線膨張率の変化を保持温度に達した時点と示したものである。100°C と 400°C では長時間保持しても何ら変化がみられなかったが、他の保持温度では膨張が観測され、この膨張の現象は先の高温 X 線回折の結果と対比して T 相から M 相への変態によるものと考えられる。

高温 X 線回折の結果では、変態は 4 時間以内に平衡に達しているのに対し、線膨張の結果では、平衡に達するまでに 40~60 時間も要する。この相違は、Fig. 6 の結果から明らかとなったように、試料の表層に比べて内部では変態が遅れて進行するためであると考えられる。また、この内部での変態の遅れが Fig. 7 における初期の線膨張率変化の遅れの原因であると判断される。

Fig. 8 は、Fig. 7 の結果より保持温度をパラメータとし、定温保持直後の線膨張率の値および平衡に達した時の線膨張率の値をそれぞれ○および△で示したものである。○印を結ぶ線は変態がないとした時の温度上昇に伴う膨張を示している。一方、△印を結ぶ線はクラックの影響も一部重畳されていると考えられるが、T 相から M

Fig. 7 Relation between linear expansion of the PSZ ceramics after aging at various temperatures and keeping time.

Fig. 8 Relation between linear expansion of the PSZ ceramics and keeping temperature.

○: Value measured soon after reaching the temperature by heating rate 2.5 deg·min⁻¹.
△: Value saturated at the temperature.

相への変態によって生じた膨張を示しており, このことは Fig. 5 中のM相量の増加傾向と良く一致していることから明らかである。

IV 総 括

以上をまとめると次のようになる。

- (1) イットリウムを固溶した 1600°C 焼成の部分安定化ジルコニア磁器は, 200~300°C の熱エージングによって曲げ強度が低下するが, その原因は, 室温で非平衡状態のまま凍結された高温安定相の T 相が約 500°C 以下において安定相である M 相に徐々に変態する際の体積膨張に伴うクラックの発生によるものであることがわかった。
- (2) 上述の変態は, 磁器試料の表面から内部に向かって進行する。
- (3) T 相から M 相へのこの変態は 250°C 近傍で最も激

しく起こる。この現象は, 高温度になるほど T 相から M 相への変態が促進されることと, 高温度になるほど T 相の安定性が増してくることとの 2 つの兼ね合いから生じたものであると推定される。

文 献

- 1) 正木, 桑嶋, 小林: 窯業協会昭和56年年会講演予稿集, 3.
- 2) 鳥井, 沖中, 宮沢, 満田: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 177.
- 3) T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff and B. R. Rossing: J. Mater. Sci. **12** (1977), 2421.
- 4) 三橋: 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), 593.
- 5) 小野: 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.

新 入 特 別 会 員

(昭和60年1月14日現在)

団 体 数	口数	所 在 地	担 当 者 名	業 務 内 容
日 本 鋼 管(株)	1	100 千代田区丸の内1-1-2 03(212)7111	宮 本 明	鉄鋼, 重工, 造船, 合金鉄, その他
(株)本田技術研究所 和光研究所	1	351-01 和光市中央1-4-1 0484(61)2511	矢 澤 国 正	四輪車の研究, 開発
日本電気ホームエレクトロニクス(株)	1	108 港区芝5丁目37番8号 03(454)5111		電子, 電気機器の製造, 販売
松下電子部品(株)	1	571 門真市大字門真1006 06(908)1101	大 谷 凡 夫	各種電子部品製造: トランス, コイル, スピーカ, 電解コンデンサ, 固定抵抗器, 可変抵抗器, セラミック応用製品, T.V 用チューナ, スイッチ, 集積回路, 電子回路部品, プリント基板, 磁気テープ等
東 洋 紡 績(株) 総合研究所	1	520-02 大津市堅田2丁目1番1号 0775(73)2111	宮 川 善 明	繊維, プラスチックス, フィルム, 酵素, 省エネルギー関連機器
石川島播磨重工業(株)	1	135 江東市豊洲3-1-15 03(534)3636	利 岡 靖 継	造船, 電機機械
三菱瓦斯化学(株) 新潟研究所	1	950-31 新潟市太夫浜市新割182 0252(59)8211	鈴 木 喬	・無機および, 有機化学製品ならびに石油化学製品の開発研究 ・肥料, 農薬, 飼料および飼料添加物の開発研究 ・その他
金属表面化学(株)	1	104 中央区京橋1丁目10番3号 服部ビル 03(535)6381	猪 野 博	一般金属の表面処理業 (タタム加工, ニダックス加工, レクトロー加工)
鐘淵化学工業(株)	1	530 大阪市北区中之島3丁目2番4号 06(208)6462	青 石 英 二	合成樹脂, ソーダ食品, 医薬品, 電線, 電子材料, 及び合成繊維等
日 本 電 工(株)	1	104 中央区銀座2-11-8 03(542)3801	黒 沢 茂 樹	フェロアロイ, 金属製品, 工業薬品, ファインセラミック等の製造, 販売