イットリア安定化ジルコニアの高温安定性 High Temperature Stability of Yttria Stabilized Zirconia

小川光恵*
Mitsue Ogawa

イットリア安定化ジルコニアは熱物性に関する標準物質候補材料として研究が進められている。本研究では、ファインセラミックス共通試料であるリファセラム ZR1（ジルコニア）を用い、標準物質材料として使用する際に重要となる高温安定性の評価を行った。高温安定性は、200～1500℃の温度で熱処理を行ったときの、熱処理前後の熱拡散率の変化より評価した。900℃以下の熱処理では熱拡散率に変化がほとんど見られなかったが、1000℃以上で熱処理すると、結晶相の変化や相分離および粒界に発生した亀裂などによって熱拡散率に変化が生じることが明らかになった。これらの結果より、リファセラム ZR1 は 900℃以下であれば安定であり、標準物質として適用できると判断された。

Yttria stabilized zirconia (YSZ) has been studied as a candidate reference material for thermophysical properties. In this study, the high-temperature stability of thermal diffusivity has been evaluated using Referceram ZR1 which was originally developed as a reference material for mechanical testing of fine ceramics. Thermal diffusivity of specimens before and after heat-treatment at various temperatures between 200 and 1500℃ in air were measured by laser flash method. The heat-treatment at 900 °C effected little change in thermal diffusivity. However, after heat-treatment at 1000 °C or above, thermal diffusivity values were effected by phase separation, phase transportation, crack occurred in grain boundary, and so on. Therefore ZR1 should be used as a thermophysical reference material at temperatures below 900℃.

[Keywords : thermal diffusivity, zirconia, 3YSZ, high temperature stability, heat-treatment]

1. 緒言

ジルコニアは低熱伝導率、導電特性、高強度など多くの機能を有したセラミックスで、遮熱コーティングや燃料電池、生体材料など多方面での利用が期待されている。材料の実用化においては、物性の把握が必要であるが、特に高温部材として用いる場合には熱物性データが重要となるため、熱物性の精度よい評価が求められる。熱拡散率の標準物質としてはアルミナを用いた TD-AL[1-2]が（財）ファインセラミックスセンター（JFCC）より供給されている。しかし、ジルコニアはアルミナに比べて熱拡散率が 1/10 と小さいことや、開発材の熱拡散率を評価する上で、比較の基準となる材料も必要であることなどから、同じ材質のジルコニアでできた標準物質の開発が望まれている。熱伝導に

関する標準物質の供給は、これまで国際的には米国の国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)に主に依存してきているが、ジルコニアを用いた標準物質は供給されていない。リファセラムはファインセラミックスの共通試料として JFCC で開発されたものである[3]。リファセラムには、AL1（アルミナ）、SN1（窒化ケイ素）、ZR1（ジルコニア）の3種類がある。このうち、AL1については、すでに熱拡散率標準物質 TD-AL として JFCC より供給されている。また、ZR1 についても、熱拡散率標準物質の候補材料として均質性の検討が行われており、有望な材料であることが明らかにされている[4]。さらに、遮熱コーティングの熱物性計測用の標準物質として、ジルコニアをコーティング材とした材料の開発も進められている[5]。

標準物質においては、使用温度範囲内で試料寸法や物性が変化しないという安定性が不可欠である。熱拡散率標準物質 TD-AL の原材料であるリファセラム AL1 についても安定性の評価が行われている[6]。これによると、リファセラム AL1 は焼成温度である 1590℃より

* (財)ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 研究第二部 〒456-8587 愛知県名古屋市中熱田区六野 2-4-1.
Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi, 456-8587.
FAX : 052-871-3599 E-mail : mitsue@jfcc.or.jp

低い温度でも、長時間保持により粒成長し、熱拡散率
が変化するため、安定に使用できるのは 1200℃までで
あると報告されている。このようにセラミックスでは
高温で保持することにより物性に变化をきたすことが
あるため、安定性について十分に評価しておく必要が
ある。そこで、ジルコニアを用いた熱物性標準物質を
開発するため、リファセラム ZR1 について熱拡散率の
安定性を評価し、標準物質として適切に使用できる温
度範囲の検討を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本研究では、セラミックスの各種試験や加工等の共
通試料として開発されたリファセラムの中の ZR1 (ジル
コニア) を用いた。リファセラムは JFCC が関連機関と
共同で開発したものであり、厳密な品質管理のもとに
品質の安定性を保って製造されている[1]。

純粋なジルコニアは室温から高温になるにつれて、
単斜晶、正方晶、立方晶へと結晶相が変化する。この
相転移に伴う体積変化は大きく、焼結時の冷却におい
て材料にき裂が生じてしまうため実質的に使えない。
そこで、イットリア (Y_2O_3) やマグネシア (MgO) 等の
安定化剤を微量添加することにより、高温域の結晶相
である立方晶や正方晶の安定領域が低温側にも広がり、
室温でも立方晶や正方晶が存在できるようになる。リ
ファセラム ZR1 は、安定化剤に 3 mol%のイットリアを
用いており、1550℃で大気中において焼結されたもの
である。室温での結晶相は正方晶である。リファセラ
ム ZR1 の化学組成を Table 1 に、室温における主な特
性値を Table 2 に示す。なお、原料粉体特性や製造プ
ロセス等はテクニカルレポート[7]として公開されて
いる。

試験加工用共通試料として供給される時の標準形状
は 80×50×5 mm の板状(標準板)であり、安定性評価用
の試料はこの標準板より切り出した。

2.2 測定方法

熱拡散率測定用に加工された試料を、所定の温度(大
気中)で熱処理し、熱処理による熱拡散率の変化から
安定性を評価した。熱処理前後の熱拡散率測定は室温
で行った。熱拡散率はレーザーフラッシュ法で測定し

Table 1 Chemical composition of Referceram ZR1.

Composition	contents (wt%)
ZrO_2+HfO_2	>94.0
Y_2O_3	<5.65
Al_2O_3	<0.30
SiO_2	<0.02
Fe_2O_3	<0.01
Na_2O	<0.04

Table 2 Physical properties of Referceram ZR1.

Bulk Density	6070 kg/m ³
Fracture Toughness	5.0 MPa·m ^{1/2}
Flexural Strength	1100 MPa
Hardness	1300 (HV 10)
Thermal Conductivity	3.1 W/(m·K)
Thermal Expansion Coefficient	11.1×10 ⁻⁶ /°C

た。試料形状はφ10×2 mm である。装置は京都電子工
業製の LFA-501 および LFA-502 である。試料表面には
AuPd を両面にコーティングした後、dgf (ドライグラフ
ァイトフィルム) を塗布し、測定を行った。熱拡散率
はカーブフィッティング法[8-9]を用いて求めた。

また、曲げ共振法による内部摩擦測定を行った。内
部摩擦は材料の相転移や粒子振動などを表すもので、
曲げ共振法による弾性率測定における周波数ピーク形
状より求めることができる。内部摩擦測定には 80×
10×2 mm の形状の試料を用いた。さらに、電子走査顕
微鏡 (SEM) による試料の微細構造観察、X 線回折によ
る結晶構造解析を行った。微構造観察、X 線回折は熱拡
散率を測定したφ10×2mm の試料を用いた。

3. 測定結果および考察

Fig. 1 に室温から 1400℃における内部摩擦測定結果
を示す。なお、測定した試料は熱処理を行っていない
ものである。内部摩擦は 200℃付近でピークをもち、さ

らに 1200℃を超えたあたりから急激な増大を示した。イットリア安定化ジルコニアは 200℃付近で立方晶から単斜晶へ相変態を生じ、粒径や強度が変化することが報告されている[10]。200℃付近のピークに関しては、この相変化に関係するものと考えられる。一方、1300℃を超えた温度域での内部摩擦の増大については、粒成長が関与しているものと推測される。

Fig.1 Internal friction of ZR1 before heat-treatment.

内部摩擦の結果より、比較的低温域においても相変態を起こす可能性があるため、熱処理温度を 100℃から 1500℃とし、100 時間熱処理を行った。このときの、熱処理温度に対する熱拡散率の変化を Fig. 2 に示す。なお、熱拡散率の変化は熱処理後の熱拡散率 α と熱処理前の熱拡散率 α_0 の差 $\Delta \alpha$ より、 $\Delta \alpha / \alpha_0 (\%)$ で表した。熱処理前の熱拡散率 α_0 は $1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。

Fig.2 The difference in thermal diffusivity before and after heat-treatment for 100h.

熱処理温度 1100℃までは熱拡散率に大きな変化は見られなかったが、1200℃以上で熱処理したものでは熱拡散率の増加が見られた。その変化は 1300℃までが増加で、1400℃以上では低下であった。

Fig. 3 に X 線回折結果を示す。1300℃以下で熱処理を行った試料の回折ピークは、熱処理を行う前と一致していた。これらのピーク形状より、結晶相は正方晶である。内部摩擦でピークが見られた 200℃での熱処理試料の回折ピークも、処理を行わないものと一致しており、リファセラム ZR1 は 200℃における 100 時間程度の熱処理では相変化を起こさないものと思われる。1400℃以上の温度で熱処理した試料の回折ピークには、熱処理前の試料には見られなかったピークが出現しており、その強度は熱処理温度が高いほど大きかった。これらのピークは単斜晶ジルコニアのピークと一致していた。高温で熱処理を行ったことにより、結晶相の変化を生じたものと考えられる。

Fig.3 XRD patterns of ZR1 before and after heat-treatment for 100 hr.

試料表面の微細構造を SEM で観察した写真を Fig. 4 に示す。熱処理前の微構造に対し、1300℃で熱処理した試料の微構造はほとんど変化が見られていない。1400℃、1500℃で熱処理した試料では、粒子が大きくなっており、さらに 1500℃で熱処理した試料では粒界にき裂もみられた。AL1 (アルミナ) の場合、熱処理による熱拡散率の変化は、焼結が進み緻密化したことによるものであった。しかし、ZR1 においては、熱拡散率

Fig.4 Scanning electron micrographs of typical ZR1 microstructure before and after heat-treatment for 100h : (a)before heat-treatment, after heat-treatment at (b)800°C, (c)1000°C, (d)1300°C, (e)1400°C, and (f)1500°C.

に変化が見られた 1200°C や 1300°C での熱処理において微構造に変化が見られていないことから、熱拡散率の変化には、焼結による粒成長や緻密化だけでなく、別の現象も関与していることが予想される。また、XRD の結果より、1400°C と 1500°C で 100 時間熱処理した試料では単斜晶相を生じていることを確認したが、正方晶から単斜晶への相変化では体積膨張を伴うことが知られており、これにより結晶粒径が増大し、亀裂が発生した。1500°C の熱処理で熱拡散率が低下したのは、これにより生じたき裂が熱抵抗となったためと考えられる。

以上の結果より、リファセラム ZR1 は 1400°C 以上の温度で長時間保持すると、相変化により結晶粒が体積膨張し、さらに熱拡散率が変化することが明らかになった。また、結晶相や微構造に変化は現れないものの、1200°C 以上で熱処理を行うと熱拡散率が変化することがわかった。

Sakuma らは ZrO_2 リッチの $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Y_2O_3 が 2.0 ~ 6.3mol%) の相変化について研究しており [11]、2.9mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ において、1200 ~ 1800°C での熱処理によって、 Y_2O_3 の組成の連続的な変化が現れるとしている。これにより、材料内で Y_2O_3 リッチな部分と、 ZrO_2 リッ

チ部分への相分離が生じる。 Y_2O_3 の熱拡散率は ZrO_2 に比べて 6 倍ほど大きい [12]。このため、1200°C 以上の温度で熱処理した試料では、相分離によって Y_2O_3 リッチ相が出現し、これにより熱拡散率が上昇したと考えられる。

Sakuma らの研究では 2.9mol% $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ における 1200°C 以上の熱処理で相分離の生じることが報告されているが、1200°C 以下の温度による相分離の有無については報告されていない。100 時間の熱処理では 1100°C 以下において変化が見られなかったが、より長時間保持した場合、相分離を生じる可能性がある。そこで、安定に使用できる温度を見極めるため、900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C において 500 時間まで熱処理を行い、熱拡散率を測定した。さらに、内部摩擦がピークをもつ 200°C についても同様に 500 時間まで熱処理を行った。Fig. 5 に熱処理時間に対する熱拡散率の変化を示す。200°C および 900°C では熱拡散率の変化はほとんどみられないが、1000°C 以上では熱拡散率が増大した。その変化は、1200°C までについては熱処理温度が高いほど大きかった。1300°C での熱処理では、1200°C の場合と同程度の変化であった。

200°C および 1000 ~ 1300°C で 500 時間の熱処理を行

たときの XRD 回折結果を Fig. 6 に示す。1100℃で熱処理を行った試料については、熱処理前と回折パターンは変わっていない。しかし、1300℃で熱処理を行った試料では他とは大きく異なる回折パターンが観察された。同様の回折パターンは 1300℃で 250 時間熱処理した試料にもみられた。これらのピークは 1400℃と 1500℃で 100 時間熱処理を行ったときに現れたピークと同じで、単斜晶への相変化により生じたものである。一方、200℃と 1200℃で熱処理した試料の XRD パターン

Fig.5 The difference in thermal diffusivity before and after heat-treatment.

Fig.6 XRD patterns of ZR1 before and after heat-treatment for 500 hr.

には単斜晶のものと思われるピークが確認された (Fig. 6 中の●のピーク)。イットリア安定化ジルコニアを 200℃付近で熱処理した場合、表面において相転位が進行するが、内部では変化がきわめて遅い[13]。さらに、結晶粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以下であれば 200℃の熱処理において熱安定性が向上する[14]。Fig. 4(a)の微構造観察写真より求めたリファセラム ZR1 の平均粒径は $0.4\mu\text{m}$ であった。これらより、200℃で熱処理した ZR1 では、表面付近で単斜晶への相変化が生じたが、内部では相変化がほとんど生じておらず、その結果、熱拡散率に変化が現れなかった。また、熱処理温度 1200℃については、相変化によりピークが出現したといえる。

500 時間熱処理を行った試料の微細構造を SEM により観察した。観察写真を Fig. 7 に示す。900℃～1200℃で熱処理した試料の微細構造は温度によらず同様に、熱処理前のもの (Fig. 4(a)) と変化はみられなかった。相変化、相分離が生じたと予想される 1300℃で 500 時間熱処理した試料の微細構造 (Fig. 7(b)) は、熱処理

(a) heat-treatment at 1200℃

(b) heat-treatment at 1300℃

Fig.7 Scanning electron micrographs of typical ZR1 microstructure after heat-treatment for 500h : (a) 1200℃ and (b) 1300℃.

前のものと比べて粒子が大きくなっていた。これは、結晶相が正方晶から単斜晶へ変化したことによって生じる体積膨張、および粒成長によるものと考えられる。

以上の結果より、3mol%イットリア安定化ジルコニアを安定に使用できる温度は900℃以下であり、この温度であれば熱拡散率に変化がほとんどなく、標準物質として適用できることが明らかになった。安定性が確認された室温から900℃におけるZR1の熱拡散率をFig. 8に示す。これは、同一試料を2回測定した結果である。熱拡散率は、800℃までは温度の上昇とともに低下し、900℃でわずかに高くなった。

4. 結 論

3mol%イットリア安定化ジルコニア リファセラムZR1の熱拡散率に及ぼす高温熱処理の影響を評価した。900℃以下の熱処理では500時間保持しても熱物性や試料形状に変化が見られなかったが、1000℃以上で熱処理した場合は熱拡散率が変化することが明らかになった。これは、熱処理によって結晶相の変化や相分離が生じることによるもので、1000～1200℃では相分離による熱拡散率の上昇、1300℃以上では相分離と相変化による変化と推測された。これらの結果より、3mol%イットリア安定化ジルコニアは900℃以下であれば安定であり、標準物質として適用できると判断された。

Fig.8 Thermal diffusivity of ZR1.

〔謝辞〕

本研究は、科学技術振興調整費 知的基盤整備推進制度「機能材料の熱物性計測技術と標準物質」、および新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業 「ナノテクノロジープログラム ナノ計測基盤技術 熱物性の計測基盤の研究」として行われたものである。

NOMENCLATURE

- α : thermal diffusivity, m^2s^{-1}
 α_0 : thermal diffusivity before heat-treatment, m^2s^{-1}
 θ : incident angle of X-ray

参考文献

- [1] 小川光恵、馬場哲也、向井一夫、内藤牧男；熱物性、12 (1998), 114-119.
- [2] M.Ogawa, K.Mukai, T.Fukui, T.Baba; Measurement Science and Technology, 12 (2001), 2058-2063.
- [3] 平成4年度通商産業省無機新材料産業対策調査、「ファインセラミックス評価手法調査研究報告書」、ファインセラミックスセンター、(1993), 93.
- [4] 小川光恵、向井一夫、福井武久；第23回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(2002), 226-228.
- [5] 小川光恵、向井一夫、水野峰男、馬場哲也；第26回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(2005), 168-170.
- [6] 小川光恵、小川秋水、向井一夫；熱物性、17 (2003), 162-167.
- [7] (財) ファインセラミックスセンター；テクニカルレポート TR-AL1、(1994).
- [8] A.Cezairliyan, T.Baba, R. Taylor ; Inter. J. of Thermophysics, 15 (1994), 317-341.
- [9] 馬場哲也；第17回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(1996), 379-3.
- [10] K.Kobayashi, H.Kuwajima, T. Masaki ; Solid State Ion., (1981) 489-493.
- [11] T.Sakuma, Y.Yoshizawa, H.Suto ; J. Mater. Sci., 21 (1986) 1436-1440.
- [12] 日本熱物性学会；「熱物性ハンドブック」250 頁 (養賢堂、1990).
- [13] 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」(宗宮重行、吉村昌弘編), 75-85 頁 (内田老鶴圃、1985).
- [14] 河村利夫、大西宏司；「ジルコニアセラミックス 4」(宗宮重行、吉村昌弘編), 31-45 頁 (内田老鶴圃、1985).