解説

HIP を用いて作製した ZrO_2 -基セラミックスの 微細構造, 機械的性質, イオン伝導

Microstructure, Mechanical Properties, and Ionic Conductivity of ZrO_2 -based Ceramics Fabricated by Hot Isostatic Pressing

山口 修* 廣田 健* 稲村 偉** 宮本 大樹**

Yamaguchi, Osamu Hirota, Ken Inamura, Suguru Miyamoto, Hiroki

Special attention has been given to ZrO_2 -based ceramics, such as partially stabilized ZrO_2 (PSZ), tetragonal ZrO_2 polycrystal (TZP), and ZrO_2 -toughened Al_2O_3 (ZTA), to improve the mechanical properties of ceramic materials. Hot isostatic pressing (HIP) is applied to fabricate dense ZrO_2 -based ceramics from solid solution powders developed by sol-gel techniques. This paper reviews recent research trends and progresses related to the solid solution and composite ceramics focussing on the microstructures, strength and fracture toughness, and ionic conductivity.

[HIP, CIP, solid solution ceramics, composite ceramics]

1. はじめに

ジルコニア (ZrO_2) には、常圧において単斜晶 (monoclinic)、正方晶 (tetragonal)、立方晶 (cubic) の三つの多形が存在する [1]。低温安定相である $m\text{-ZrO}_2$ は約 1000℃ で $t\text{-ZrO}_2$ [2] に、さらに約 2370℃ 以上で螢石 (CaF_2) 型構造の $c\text{-ZrO}_2$ に相転移する [3]。これらの相転移は可逆であるため、高温相は室温において維持することができない。しかしながらイットリア (Y_2O_3)、セリア (CeO_2)、カルシア (CaO) 等の酸化物 [4]、窒化アルミニウム (AlN)、窒化マグネシウム (Mg_3N_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 等の窒化物 [5] を少量添加すると ZrO_2 を安定化させることができ、 $t\text{-ZrO}_2$ や $c\text{-ZrO}_2$ を室温で得ることが可能である。 $t\text{-ZrO}_2$ は外部応力等により容易に $m\text{-ZrO}_2$ に相転移し [6]、その際に破壊エネルギーを吸収し強靱化 (変態強靱化) することが 1975 年に Garvie 等 [7] によって見いだされた。この変態強靱化の発見以後、セラミック

スの機械的特性の向上を目的として、 $t\text{-ZrO}_2$ を主成分、あるいは構成要素の一部とするセラミックスを作製する多くの試みがなされてきた。それと同時に各種の強靱化メカニズムが提案されたが、その中で主要なものは上述した $t\text{-ZrO}_2$ 粒子による変態強靱化 [8, 9] と $m\text{-ZrO}_2$ 粒子によるマイクロクラック強靱化 [10, 11] である。注目すべき研究成果としては、Gupta 等 [12] が Y_2O_3 を添加して $t\text{-ZrO}_2$ だけからなる焼結体 (TZP) の作製に成功したこと、Claussen [13] が Al_2O_3 などのマトリックス中に ZrO_2 を分散したセラミックス (ZTA) でも強靱化が生じると報告したこと、そして従来のセラミックスの常識では考えられないような高強度 1.5 GPa を Masaki [14] が $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系セラミックスで達成したこと、さらには Tsukuma 等 [15] による $t\text{-ZrO}_2$ と Al_2O_3 のコンポジットセラミックス (TZP- Al_2O_3) において驚異的な 2.4 GPa の曲げ強度が達成されたこと等が挙げられる。また、この分野と密接に関係している超塑性現象がセラミックスとして初めて高温で

*〒610-03 京都府綴喜郡田辺町 同志社大学工学部

Faculty of Engineering, Doshisha University, Tanabe, Kyoto 610-03

**〒559-02 大阪府和泉市あゆみ野2-7-1 大阪府立産業技術研究所

Osaka Prefectural Institute of Industrial Technology, Ayumino 2-7-1, Izumi, Osaka 559-02

における ZrO_2 において見出されている [16]。しかしながら、高靱性 ($>20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)・高強度 ($>3000 \text{ MPa}$) を同時に兼ね備えた ZrO_2 セラミックスは現在のところ実現されておらず、この点をブレークスルーする必要がある。この事に関しては後で考察することにした。

一方、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系において種々の方法により調製した複合粉体に関する研究は数多くあるが、固溶体の生成については、全く検討されてこなかった。この系の状態図において、Alper [17] は 1885°C で $\approx 7\text{mol}\%$ の Al_2O_3 が ZrO_2 に固溶すると報告している。しかし、ほぼ同時期に発表されたGevales [18] の論文では固溶体の生成については述べられていない。

本研究等々は、アルコキシド法によって調製した非晶質粉体を加熱することにより、 $\approx 40\text{mol}\%$ まで Al_2O_3 を含む ZrO_2 固溶体 ($\text{ZrO}_2(\text{ss})$) が生成し、 $\approx 1150^\circ\text{C}$ まで準安定相として存在することを見出した [19]。このことは、圧力下で焼結 (Hot Isostatic Pressing: HIP) を行うなら緻密な ZrO_2 固溶体セラミックスが得られる可能性を示唆している。そこで、TZP- Al_2O_3 系コンポジットセラミックス [15] における結果を参考にして、 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75/25\text{mol}\%$ 組成の $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ 粉体を合成し、固溶体が相分離する温度以下でHIP焼結したところ、焼結体は固溶体セラミックスであり優れた破壊靱性値 K_{IC} を示すことが明らかになった [20-22]。次いで Y_2O_3 を微量添加した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系において広範な組成領域で粉体を合成し、そのキャラクター化を検討した。さらに焼結体を作製し機械的特性を組成、微細構造、 $t/m\text{-ZrO}_2$ 比率等と関連づけて調べた [23-32]。これらのセラミックスの作製に際し、粉体合成法についても種々検討を行い、アセチルアセトネートを用いたゾルーゲル法 [24-26]、また実験操作が容易なヒドラジン法を新しく開発した [27-32]。

本稿では一連の研究成果のうち、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における ZrO_2 固溶体粉体の生成 [20]、 ZrO_2 固溶体セラミックス [21,22]、さらに Y_2O_3 を添加した ZrO_2 固溶体セラミックスとコンポジットセラミックス [24]、そして Al_2O_3 リッチ組成であるZTA [32] セラミックスの機械的特性について述べることにする。一方、TZPは Y_2O_3 を $\approx 8\text{mol}\%$ 添加した立方晶 ZrO_2 セラミックスほど高いイオン伝導性を示さないが、優れた機械的特性を有することから、イオン伝導材料への応用が検討されてきた。そこで緻密なTZPについて電気的特性を評価したところ、高温度

において優れたイオン伝導性を示したのでこれについても触れることにする [25,26]。

2. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックス

2.1 ZrO_2 固溶体粉体の生成 [20]

出発原料としてジルコニウムイソプロポキシド ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) とアルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) を用いて、組成が $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100/0 \sim 55/45 \text{ mol}\%$ の粉体を合成した。 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=55/45 \text{ mol}\%$ の粉体にジブサイト ($\text{Al}(\text{OH})_3$) のX線回折ラインが認められた以外、他は非晶質であった。粉体は凝集しており、一次粒子の粒径は $5\text{-}15 \text{ nm}$ であった。このようにアルコキシド法により合成された粉体は超微粒子であることが特徴である。DTAの結果は、 $535 \sim 890^\circ\text{C}$ で $\alpha\text{-ZrO}_2$ の結晶化に起因する鋭い発熱ピークを示した。ピークは Al_2O_3 の増加とともに高温度側へシフトし、さらにピークの高さは連続的に減少した。最大 $40\text{mol}\%$ の Al_2O_3 を含む組成まで $\alpha\text{-ZrO}_2$ 以外のX線回折ラインは認められず、準安定相 $c\text{-ZrO}_2$ 固溶体 (格子定数 a は 0.5095 nm から 0.5129 nm まで直線的に増加) であることがわかった。赤外線吸収スペクトルを測定したところ、吸収強度は Al_2O_3 の添加量が増加するにしたがって減少したが、スペクトルは全て 480 cm^{-1} に中心をもつ $650 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収バンドのみを示した。この結果は固溶体の生成を側面から支持している。次に $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75/25 \text{ mol}\%$ 組成の粉体を各温度で1h熱処理し冷却した試料について、温度の上昇にともなう相の連続性について調べたところ、 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ では $\alpha\text{-ZrO}_2$ 相、 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ では $t\text{-ZrO}_2$ 相、 1200°C で $m\text{-ZrO}_2$ 相が認められ、後の二つの相についても固溶体であると確認された。そして 1300°C にいたって固溶体が相分離し、 $m\text{-ZrO}_2$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合物が生成した。

2.2 ZrO_2 固溶体セラミックス [21]

$25\text{mol}\%$ Al_2O_3 を含む ZrO_2 粉体を種々の温度で1h仮焼した後、金型成形しさらに 392 MPa の圧力でCIP成形した。固溶体が相分離する温度以下で緻密な焼結体を作製するため、成形体をパイレックスガラス管に真空封入し、 196 MPa の圧力下 $1000\text{-}1150^\circ\text{C}$ で1hカプセルHIP焼結した。焼結体には中間アルミナや $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は認められず、固溶体セラミックスを作製することができた。破壊靱性値 K_{IC} はセラミックス中における $m\text{-ZrO}_2$ 粒子の体積比率の増加とともに増加

し、45 vol %で最大 $23 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値が得られた。この極めて高い K_{IC} は、 $m\text{-ZrO}_2$ 粒子によるマイクロクラック強化と相転移が容易な $t\text{-ZrO}_2$ 粒子による変態強化によってもたらされたものである。微細構造を高分解能SEMで観察すると、ナノメートルオーダー ($\approx 50 \text{ nm}$) の結晶粒から構成された均一な組織であり (Fig. 1)、さらに K_{IC} を測定した試料表面の圧痕周辺に高さ数 μm の"盛り上り"が観察された (Fig. 2)。重要な結果として、従来高温でのみ観察された塑性変形が室温でも生じることが初めて示されたことである。このように25 mol %という多量の Al_2O_3 を固溶した微小結晶粒 (ナノメートルサイズ) から構成さ

Fig. 1. SEM photograph of ZrO_2 solid solution ceramics with the composition of $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75/25 \text{ mol } \%$.

れた ZrO_2 セラミックスは、非常に高い破壊靱性値や室温における塑性変形など特異な特性を示すことが明らかとなった。しかしながら、機械的特性として重要な曲げ強度 σ_b の最高値は700 MPaであり、高強度の一つの指標である1 GPaに達しなかった。

2.3 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックス [24]

安定化剤の種類と量、および焼結条件を変化させることにより微細構造を制御し、 $t\text{-ZrO}_2$ 粒子の相転移を抑制すると高い強度が得られることは良く知られている。そこで、前節の $\text{ZrO}_2(ss)$ セラミックスの曲げ強度 σ_b の改善を目的として、 ZrO_2 に微量の Y_2O_3 を添加した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三成分系のセラミックスについて検討した。この際アセチルアセトネートを用いる粉体合成を試みた。ジルコニウム、イットリウムおよびアルミニウムのアセチルアセトネートを出発原料とし、それらの混合アルコール溶液を同時加水分解して、各種組成 ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=(74.25\text{-}71.25)/(0.75\text{-}3.75)/25 \text{ mol } \%$) の非晶質粉体を合成した。1000 $^\circ\text{C}$ で1 h 仮焼して得られた $t\text{-ZrO}_2$ 粉体を196 MPaの圧力下1130 $^\circ\text{C}$ と1230 $^\circ\text{C}$ で1 h 焼結した。前者のセラミックスは Y_2O_3 の添加量が1.5 mol %以下では $t\text{-ZrO}_2$ と $m\text{-ZrO}_2$ の混合相であり、添加量が1.5-3.75 mol %では $t\text{-ZrO}_2$ 単一相の ZrO_2 固溶体セラミックスであった。1230 $^\circ\text{C}$ で作製した後者のセラミックスには固溶体から相分離した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が認められ、 Y_2O_3 を含む ZrO_2 固溶体と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ から構成されたコンポジットセラミックスであった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の析出量は Y_2O_3 の添加量の増加とともに減少した。この結果は焼結温度と Y_2O_3 の添加量によって、

Fig. 2. Electron probe surface analysis of solid solution ceramics with the composition of $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75/25 \text{ mol } \%$.

α - Al_2O_3 の析出量をコントロールできることを示している。SEM写真 (Fig. 3(a)) からわかるように、固溶体セラミックスは平均結晶粒径 $\approx 0.1\ \mu\text{m}$ の $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ 粒子から構成されており、一方、コンポジットセラミックスでは、鏡面研磨し熱エッチングした試料の反射電子像から、マトリックスである $\approx 0.15\ \mu\text{m}$ の白い ZrO_2 粒子に $\approx 0.12\ \mu\text{m}$ の黒い α - Al_2O_3 粒子が均一に分散している微細構造を示している (Fig. 3(b))。

ZrO_2 系セラミックスにおいて、最高の σ_b と K_{IC} を示す組成が異なることは数多くの研究者によって報告されているが、25mol%の Al_2O_3 を固溶した $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ セラミックスでは、同一組成 (2.25mol% Y_2O_3 添加) で最高の σ_b (1045 MPa) と最高の K_{IC}

Fig. 3. SEM photographs of (a) secondary electron image of solid solution ceramics and (b) back-scattered electron image of composite ceramics fabricated from t - $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ powder with the composition of $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=73.12/1.88/25$ mol %. Black grains in the composite ceramics represent α - Al_2O_3 and white grains t - ZrO_2 (Y_2O_3).

(13.2 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$) が得られた。前節で述べた ZrO_2 - Al_2O_3 二元系 $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ セラミックスと比較して、 Y_2O_3 の添加により σ_b は大幅に改善されたが、 K_{IC} は23から13.2 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ へと低下した。変態強靱化をもたらす t - ZrO_2 粒子の相転移は、 t - ZrO_2 の臨界粒子径に依存しており、三元系セラミックスでは臨界粒子径以下の微細な t - $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ 粒子のために相転移が生じにくく、 K_{IC} が低下したと考えられる。

コンポジットセラミックスにおいては、1.5mol% Y_2O_3 添加組成で σ_b の最高値 1445 MPa が得られた。混合粉体を焼結したTZP- Al_2O_3 系コンポジットセラミックスにおける強度の向上は、破壊の起点となる欠陥を小さくすること、すなわち Al_2O_3 添加による t - ZrO_2 の粒成長抑制と t - ZrO_2 粒子の相転移の臨界応力を大きくするという二つの効果に基づいている。本研究におけるコンポジットセラミックスが固溶体セラミックスよりも高い σ_b を示したのは、両セラミックスの t - ZrO_2 粒子の結晶粒径にほとんど差が認められないことから、固溶体から析出した α - Al_2O_3 粒子がマトリックスの拘束力を大きくし、それによって相転移の臨界応力を大きくしたためと考えられる。TZP- Al_2O_3 系コンポジットセラミックスでは Al_2O_3 の添加量によって強度を調整できるので、強度を重視する場合はコンポジットセラミックスを、破壊靱性値を要求する場合には固溶体セラミックスというように選択することが可能である。

一般に粒子分散型のコンポジットセラミックスの機械的特性は、マトリックス中に分散させる第二相粒子の結晶相、粒径、およびその分布に依存する。今まで第二相粒子の均一な分散を達成するため、原料粉体の長時間のボールミル混合、共沈粉体の採用、水熱合成の利用等各種の方法が提案されてきたが、本研究で示された固溶体からの相分離・析出はその解答を与えるものである。

2.4 ZrO_2 - Y_2O_3 系における ZrO_2 固溶セラミックス[26]

高強度をもつTZPにおいて、 c - ZrO_2 セラミックスと同程度の高イオン伝導度を得られるならば、中・高温度で使用する酸素イオンセンサーへの応用が可能となる。しかしながら、同一製造履歴から作製したTZPについて機械的特性とイオン伝導度の両特性に関するデータはなく、本研究において初めて総合的にTZPの物性について調べられた。アセチルアセトネートを出発原料とし、 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = (98-40)/(2-60)$ mol%の各種組成の粉体を調製した。最初に Y_2O_3

の ZrO_2 への固溶限界を調べ、ついでTZPの物性について検討した。原料粉体は非晶質であり、加熱すると Y_2O_3 の添加量が8mol%以下では $t\text{-ZrO}_2$ 相、8mol%以上では $c\text{-ZrO}_2$ 相が結晶化した (Fig. 4)。固溶限界は約46mol%と決定され、多量の Y_2O_3 が準安定的に ZrO_2 に固溶することがわかった。46mol%以上の組成では $c\text{-ZrO}_2$ とともに Y_2O_3 の生成が認められた。2.5mol% Y_2O_3 を含む原料粉体を1000℃で1h仮焼し、196MPaの圧力下1230℃で1hHIP焼結した。TZPの結晶粒径は0.3 μm であり、相対密度は Y_2O_3 の添加量の増加とともに99.5から96.2%に減少した。強度は2.5mol%添加で1320 MPa、 K_{IC} は2mol%添加で12.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、優れた機械的特性を示した。インピーダンス法で測定したイオン伝導度の温度依存性をFig. 5に示す。イオン伝導度は Y_2O_3 の添加量の増加とともに増加し、800℃での値は2mol%添加の0.9 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ から5mol%添加の1.8 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ まで変化した。後者の値は今まで報告された中で最高の値であった。これらの結果は $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系のTZPを応用する際の基礎データを提供するものである。

2.5 ヒドラジン法による粉体合成とZTAの作製 [32]

2.2-2.4で紹介したセラミックスは、 ZrO_2 を主成分とし主として靱性の改良を目的としたものであったが、高硬度の Al_2O_3 を主成分とするセラミックスは、高強度材料という見地から数多くの研究がなされており、その中でも Al_2O_3 に ZrO_2 粒子を第二相として分散させたZTAは、曲げ強度 σ_b と破壊靱性値 K_{IC} を同時に向上させるという観点から興味もたれているセラミックスである。 Al_2O_3 に $t\text{-ZrO}_2$ または $m\text{-ZrO}_2$ のいずれを添加しても、一定限界量までZTAの機械的特性は改善されるが、 $t\text{-ZrO}_2$ を分散させたZTAの方が強度が高い。最近では TiO_2 で部分安定化し、 ZrO_2 の添加量を増やすことに研究の関心が集まっている [33]。この分野におけるもう一つの進展はTiC [34]やSiC [35]のような第三成分を粉体やウイスカーの形で添加して硬度、弾性率、熱伝導度、耐摩耗性を改良しようとする試みである。いずれにしても ZrO_2 の均一な分散が、良好な機械的特性の実現のために重要である。

2.2-2.4で述べたセラミックスの原料粉体は、アルコキンドやアセチルアセトネートを用いて合成したものであり、工業化されている共沈法による ZrO_2 系セラミックス用原料粉体と比較して割高であった。そこで新しくヒドラジン・一水和物 $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. Lattice parameters for t - and c - ZrO_2 phases as a function of composition.

Fig. 5. Temperature dependence of a.c. conductivity for materials with the compositions of $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = 97.5/2.5$ ($\circ$), $97/3$ ($\bullet$), $96/4$ ($\circ$), and $95/5$ mol% ($\bullet$).

を用いる粉体合成法を開発した。この方法はヒドラジンが二座配位子として錯体を形成することがヒントになっている。そこで、ヒドラジン法により微量

の Y_2O_3 で安定化させた $t-ZrO_2$ 粒子を分散させたZTAを作製し、微細構造と機械的特性について調べた[32]。

無水塩化ジルコニウム($ZrCl_4$)、無水塩化アルミニウム($AlCl_3$)および塩化イットリウム($YCl_3 \cdot 6H_2O$)の混合水溶液を40℃に加熱した後、溶液のpHが8になるまでヒドラジン・一水和物($(NH_2)_2 \cdot H_2O$)をゆっくりと滴下した。滴下終了後、攪拌しつつ80℃まで加熱した。生成物をサスペンションから遠心分離し、洗浄、乾燥することにより ZrO_2 (3mol% Y_2O_3)を5~30mol%含む各種組成の粉体を調製した。原料粉体は(i) ZrO_2 が5-10mol%組成では $AlO(OH)$ ゲル固溶体、(ii) ZrO_2 が15-30mol%組成では $AlO(OH)$ ゲル固溶体と非晶質 ZrO_2 の混合物の二種類のグループに分類された。2.1で述べた ZrO_2 リッチ組成では約40mol%まで Al_2O_3 が ZrO_2 に固溶したが、 Al_2O_3 リッチ組成では約10mol%まで ZrO_2 が固溶することがわかった。そして、 $\approx 1100^\circ C$ 以上で $\gamma-Al_2O_3(ss)$ から $t-ZrO_2(3Y)$ が相分離・析出することが確認された。この相分離・析出を利用すれば、ZTAに $t-ZrO_2(3Y)$ 粒子を均一に分布させることができるので、機械的特性の向上が期待される。このようにヒドラジン法によって合成した粉体は(1)水溶性の金属塩を使用するので合成プロセスが簡単である、(2)均質な微粒子が得られる、(3)低温度で固溶体粉体が生成するという特徴を有している。(3)の固溶体が低温度で生成する理由は、原料粉体において、二座配位子として $Zr-NH_2-NH_2-Al$ 結合しており、 $\approx 330^\circ C$ 以上で加熱すると、結合している N_2H_4 は大気中の O_2 と反応して NH_3 と N_2 に分解し、 $Zr-O-Al$ の結合が生じるためである。固溶体粉体の低温度合成という観点からヒドラジン法はユニークで簡便な方法であり、かつ安価であるので、今後工業的に発展することが期待される。

$ZrO_2(3Y)$ を含む粉体を1350℃で1h加熱した試料は、 $\alpha-Al_2O_3$ と $t-ZrO_2$ の混合物であり、TEMにより透明な $\alpha-Al_2O_3$ 中に ≈ 35 nmの黒い $t-ZrO_2$ 粒子が観察され(Fig. 6)、 $\gamma-Al_2O_3(ss)$ から $t-ZrO_2(3Y)$ が相分離して均一に分散していることが確認された。1500℃でHIP焼結して得られたZTA(Fig. 7)は、 ZrO_2 の添加量の増加とともに相対密度は増加し、30mol%添加で99.9%に達した。この結果は、ヒドラジン法で合成した粉体は、易焼結性粉体であり、 ZrO_2 リッチから Al_2O_3 リッチまでの広範囲な組成において、アルコキシド法やアセチルアセトネート法で調製した粉体

Fig. 6. TEM photograph of composite powder with the composition of 75mol% $\alpha-Al_2O_3$ /25mol% $t-ZrO_2(3Y)$.

Fig. 7. SEM photograph for fracture surface of ZTA with the composition of $Al_2O_3/ZrO_2(3Y) = 70/30$ mol %.

と比較して焼結性に優れていることを示している。 K_{IC} は報告されている値($\approx 6-8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) [33,34] とほぼ同じであったが、 σ_b は1100 MPaに達した。これは高密度ZTAであり、マトリックスである $\alpha-Al_2O_3$ と均一に分布した $t-ZrO_2$ の微小粒径に起因している。ZTA [33-35]の σ_b は $\approx 800 \text{ MPa}$ であるとされていることから、いかに強度が改善されたかがわかる。さらに強度を向上させるには $t-ZrO_2$ 粒子を Al_2O_3 の粒界のみに分布させることが必要であり、また靱性を改善するためにTiC [34]やSiC [35]等のウイスカーを添加したコンポジットセラミックスの作製が試みられている。

3. おわりに

Claussen [39] が $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系で提唱した破壊靱性値 $>20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ・ 曲げ強度 $>3000 \text{ MPa}$ という高靱性・高強度を持つセラミックスに関しては、現在のところ作製に成功したという報告はない。彼の考えているセラミックスは超微粒子の ZrO_2 粉体を低温度で焼結し、 $0.03 \mu\text{m}$ 以下の微細な $t\text{-ZrO}_2$ 粒子から構成された緻密な焼結体 (密度 $>99.9\%$) である。これを実現するには現在のHIP装置の圧力 (最高圧力 $\approx 200 \text{ MPa}$) よりも高い圧力 ($200\text{-}500 \text{ MPa}$) でセラミックスを作製する必要がある。 1000 MPa 以上の超高压下での材料の作製や物性に関する研究は活発になされているが、 $200\text{-}500 \text{ MPa}$ の領域は、いわば高压合成の空白領域であり、粉体の調製方法とともに、この領域での物性測定が可能な比較的大きな体積を有するセラミックスの作製が今後取り組まなければならない課題である。

参考文献

- [1] O. Ruff, F. Ebert: Z. Anorg. Allg. Chem., 180, 19-41(1929), "Ceramics of Highly Refractory Materials: I."
- [2] G. Teufer: Acta Crystallogr., 15, 1187(1962), "The Crystal Structure of Tetragonal ZrO_2 ."
- [3] D. K. Smith, C. F. Cline: J. Am. Ceram. Soc., 45, 249-250(1962), "Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature."
- [4] L. H. Schoenlein, L. W. Hobbs, A. H. Heuer: Acta Crystallogr., 13, 375-379(1980), "Precipitation and Ordering in Calcia- and Ytria-Stabilized Zirconia."
- [5] N. Claussen, R. Wagner, L. J. Gauckler, G. Petzor: J. Am. Ceram. Soc., 61, 369-370(1978), "Nitride-Stabilized Cubic Zirconia."
- [6] D. L. Porter, A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., 60, 183(1977), "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)."
- [7] R. C. Garvie, R. H. J. Hannink, R. T. Pascoe: Nature (London), 258, 703-704(1975), "Ceramic Steel?."
- [8] R. M. McMeeking, A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., 65, 242-247(1982), "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials."
- [9] M. Rühle, N. Claussen, A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., 69, 195-197(1986), "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ."
- [10] N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc., 59, 49-51(1976), "Fracture Toughness of Al_2O_3 with Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase."
- [11] A. G. Evans, K. T. Faber: J. Am. Ceram. Soc., 67, 255-260(1984), "Crack-growth Resistance of Microcracking Brittle Materials."
- [12] T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechtold: J. Mater. Sci., 13, 1464-1470(1978), "Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase."
- [13] N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc., 61, 85-86(1978), "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices."
- [14] T. Masaki: J. Am. Ceram. Soc., 69, 638-640(1986), "Mechanical Properties of Toughened $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Ceramics."
- [15] K. Tsukuma, K. Ueda, M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc., 68, C-4-C-5(1985), "Strength and Toughness of Hot Isostatically Pressed Y_2O_3 -Partially Stabilized $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composites."
- [16] I. W. Chen, P. E. R. Morel: J. Am. Ceram. Soc., 69, 181-194(1986), "Implications of Transformation Plasticity in ZrO_2 -Containing Ceramics: I, Shear and Dilatation Effects, II, Elastic-Plastic Indentation."
- [17] A. M. Alper: Fig. 2 in *Science of Ceramics*, vol. 3, ed. G. H. Stewart, Academic Press, London, U. K. 1967, pp. 339.
- [18] G. Gevaes: Ber. Dtsch. Keram. Ges., 45, 216-219(1968), "Phase-Equilibrium of Alumina-Zirconia and Examination of New Phase 99% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{ZrO}_2$ ($\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$)."
- [19] O. Yamaguchi, M. Shirai, M. Yoshinaka: J. Am. Ceram. Soc., 71, C-510-C-512(1988), "Formation and Transformation of Cubic ZrO_2 Solid Solution in the System $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$."
- [20] S. Inamura, H. Miyamoto, Y. Imaida, M. Takagawa, K. Hirota, O. Yamaguchi: J. Mater. Sci. Lett., 12, 1368-1370(1993), "High Fracture Toughness of ZrO_2 Solid-Solution Ceramics with Nanometre Grain Size in the System $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$."
- [21] S. Inamura, H. Miyamoto, Y. Imaida, M.

- Takagawa, K. Hirota, O. Yamaguchi: J. Mater. Sci., 29, 4913-4917(1994), "Formation and Hot Isostatic Pressing of ZrO_2 Solid Solution in the System $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$."
- [22] 稲村 偉、久米秀樹、宮本大樹、今井田豊、廣田健、山口 修、塩川信明、辻 一弘: 粉体および粉末冶金、41, 955-958(1994), " $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における ZrO_2 固溶体の生成とHIP焼結".
- [23] Y. Matsumoto, K. Hirota, O. Yamaguchi: J. Am. Ceram. Soc., 76, 2677-2680(1993), "Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Prepared from Coprecipitated Powder."
- [24] H. Watanabe, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa, K. Tsuji: J. Mater. Sci., 29, 3719-3723(1994), "Hot Isostatic Pressing of Tetragonal ZrO_2 Solid-Solution Powders Prepared from Acetylacetonates in the System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$."
- [25] M. Shimazaki, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Fujii, M. Tamamaki, S. Inamura, H. Miyamoto, S. Kume: Mat. Res. Bull., 28, 877-884(1994), "Metastable Zirconia Phases Prepared from Zirconium Alkoxide and Yttrium Acetylacetonate Part 1: Formation and Characterization of Metastable Zirconia Solid Solutions."
- [26] M. Shimazaki, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa, K. Tsuji: Mat. Res. Bull., 29, 277-285(1994), "Metastable Zirconia Phases Prepared from Zirconium Alkoxide and Yttrium Acetylacetonate Part 2: Hot Isostatic Pressing of Tetragonal Zirconia Solid Solution Powders."
- [27] M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa, R. Shikata: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 93, 234-238(1994), "Characterisation and Sintering of Yttria Doped Zirconia Powders Prepared by Hydrazine Method."
- [28] K. Ishida, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto: J. Am. Ceram. Soc., 77, 1391-1395(1994), "Formation of Zirconia Solid Solution Containing Alumina Prepared by New Preparation Method."
- [29] M. Fukuya, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa, R. Shikata: Mat. Res. Bull., 29, 619-628(1994), "Sintering and Characterization of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia with Alumina Derived from Solid Solution."
- [30] S. Kimoto, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto: J. Am. Ceram. Soc., 77, 1694-1696(1994), "Formation and Sintering of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia with 50 mol% Alumina Prepared by the Hydrazine Method."
- [31] K. Yamakata, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto: J. Am. Ceram. Soc., 77, 2207-2208(1994), "Formation of Alumina/Zirconia (3 mol% Yttria) Composite Powders Prepared by the Hydrazine Method."
- [32] K. Yamakata, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 41, 1054-1060(1994), "Formation and Sintering of Zirconia (3 mol% Yttria)-Toughened Alumina Powders Prepared by the Hydrazine Method."
- [33] X. Ding, L. Liu, X. Ma, Z. Qi, Y. He: J. Mater. Sci. Lett., 13, 462-464(1994), "The Influence of Alumina Dopant on the Structural Transformation of Gel-Derived Nanometre Titania Powders."
- [34] A. Krell, P. Blank, *Advances in Ceramic-Matrix Composites, Ceramic Transactions vol. 38*, ed., N. P. Barsal, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1993, pp. 485-495, " Al_2O_3 and ZrO_2 Composites with High TiC Contents Fabricated by Tailoring Oxide Powder."
- [35] P. F. Becker, J. Am. Ceram. Soc., 74, 255-269 (1991), "Microstructural Design of Toughened Ceramics."
- [36] F. F. Lange: J. Mater. Sci., 17, 247-254(1982), "Transformation Toughening."
- [37] P. F. Becher: ジルコニアセラミックス, 1, 宗宮重行、吉村昌弘編、内田老鶴園、東京、1983, pp. 151-159, "The Mechanical Behavior of ZrO_2 Toughened Al_2O_3 ."
- [38] F. F. Lange: J. Am. Ceram. Soc., 66, 396-398 (1983), "Pressing-Related Fracture Origins: I, Observations in Sintered and Isostatically Hot-Pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites."
- [39] N. Claussen: *Advances in Ceramics, vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, eds., N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1984, pp. 325-351 "Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTA)."

[1996年7月4日受理]