Y-TZP の低温熱処理による熱劣化深さ[†]

四方良一* 山本泰次*
塩野剛司** 西川友三**

The Degradation Depth of Y-TZP Specimens
by Aging at Low Temperatures

by

Ryoichi SHIKATA*, Taiji YAMAMOTO*, Takeshi SHIONO**
and Tomozo NISHIKAWA**

The mechanical properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) are known to be degraded by aging at 100~300°C in air due to tetragonal to monoclinic phase transformation. In the present study, hot-water aging tests were done for several Y-TZP specimens having different grain size which were made from raw powders with different specific surface area. The tetragonal to monoclinic phase transformation zone depth from the surface after the hot-water aging was measured by a thin film X-ray diffraction method, by which the small amount of transformed monoclinic phase existing very close to the surface can be detected.

Y-TZP with the small grain size of 0.15 μm , made by firing at 1300°C for 3 hours using zirconia raw powder with specific surface area of 30 m^2/g , showed only a small amount of transformed monoclinic phase even by 200°C hot-water aging for 100 hours. Furthermore, its phase transformation depth was only 2.3 μm and the depth did not increase even after a more prolonged aging time.

Key words: Zirconia, Degradation, Degradation layer thickness, Y-TZP, Thin film X-ray diffraction, Raw powder

1 はじめに

正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) は、高強度かつ高じん性を有する材料である。なかでも、 Y_2O_3 を固溶した Y-TZP は、優れた機械的性質を有するとともに焼結も比較的しやすいという利点をもち、実用の機械材料として最も期待されている材料の一つである。TZP の機械的性質の優秀さは、製造過程で高温安定相である正方晶ジルコニアが室温まで準安定の状態で保持され、破壊に際してこの正方晶ジルコニアがクラック先端の応力場において単斜晶へマルテンサイト型変態をすることによって考えられている。しかし、このように室温では高強度かつ高じん性をしめす TZP も、100~300°C の比較的低い温度領域で、準安定状態にある正方晶がより安定な単斜晶へ相転移を起こし、その結果強度が低下するという現象^{(1)~(4)} (以下熱劣化という) があり、その実用的用途開発の大きな障害となっている。この TZP の熱劣化にたいしては、ジルコニア焼結体中の正方晶粒子の粒径、安定化剤の種類と量、焼結体の密度や微細構造等が影響するものと考えられている^{(3)~(6)}。また、その熱劣化は、水の存在が

ZrO_2 と H_2O との化学反応による Zr-O-Zr 結合の切断や Y(OH)_3 の生成等を引き起こし、正方晶から単斜晶への相転移を促進させると報告されている。しかし、この熱劣化が、焼結体表面からどのように焼結体内部に進展するかについての報告はほとんどなされていない。ジルコニアの正方晶から単斜晶への相転移深さは、X 線回折によって推定する方法が提案されているが、ここでは、主として薄膜 X 線回折装置を用いて、Y-TZP の極く表面に近い部分における、熱劣化深さの推定を試みた。同時に、Y-TZP の熱劣化を改善するための基礎的知見を得るために、ジルコニア焼結体の製造条件と、それによって決まる微構造特に焼結体の結晶粒径が、熱劣化深さに及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

2・1 ジルコニア原料粉末の作製

ジルコニア原料粉末の作成の方法は、基本的には著者らの既報⁽¹³⁾と同一であった。すなわち、試薬特級酸塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) と NH_4OH から生成した水酸化ジルコニウム (Zr(OH)_4) に、酸塩化ジ

[†] 原稿受理 平成元年11月17日 Received Nov. 17, 1989

* 大阪セメント(株) 大阪市大正区南恩加島, Osaka Cement Co. Ltd., Minamiokajima, Taisho-ku, Osaka

** 正会員 京都工芸繊維大学 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

ルコニウムをモル比7:3で加えてスラリー状とし、常圧沸騰下で5日間保持し水和ジルコニアを作った。この水和ジルコニア溶液に、試薬特級塩化イットリウム ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液を3モル% 加えて混合後、かく拌しながらアンモニア水を加えて共沈させ、ろ過・洗浄を繰り返した。この共沈物質から、種々の比表面積をもった Y-TZP 原料粉末を得るために、これを乾燥後、電気炉で 800°C、950°C、1100°C で仮焼し、解砕・粉砕して、それぞれ比表面積約 10, 20, 30 m^2/g をもつジルコニア原料粉末を作った。得られたジルコニア原料粉末の詳細な化学成分、比表面積、結晶子径は、既報¹³⁾に示した通りである。

2・2 試験片の作成

ジルコニア原料粉末を成形圧 39 MPa で金型によって予備成形した後、500 MPa で CIP 成形し、直径 65 mm、厚さ 4 mm の円板状の生成形体を作成した。比表面積の異なるジルコニア原料粉末から密度 6.0 g/cm^3 以上の焼結体を作成するために、既報¹³⁾の結果を参考にして、比表面積 30 m^2/g の原料粉末から作成した生成形体は 1300°C、20 m^2/g のものは 1400°C、10 m^2/g のものは 1500°C で、それぞれ3時間焼成した。

Table I. Bulk density of sintered bodies and conditions of firing temperature and raw powder.

Raw powder	Firing conditions	Bulk density of sintered body
10 m^2/g	1500°C, 3 hr	6.03 g/cm^3
20	1400, 3	6.05
30	1300, 3	6.02

Table I に、得られた焼結体の密度を示す。それぞれすべてが密度 6.0 g/cm^3 以上を示し、十分に焼き締まった焼結体が得られていることがわかる。これらの焼結体から試験片を作成するために、焼結体をダイヤモンドホイール (#200, #800) で研削し、ダイヤモンドペースト (10 μm , 0.25 μm) で十分にラッピング後、切断して縦 10 mm、横 10 mm、厚さ 3 mm の試験片とした。

2・3 熱劣化条件と熱劣化の評価

熱処理は、熱劣化が最も進展しやすく、かつ短時間で評価できると考えられる 200°C 熱水中で行なった¹⁴⁾。この条件で試験片を所定時間熱水処理し、正方晶から相転移して生成する単斜晶量によって、熱劣化を評価した。熱水処理で生成した単斜晶量は、X 線回折によって式 (1) より求めた¹⁵⁾。

$$V_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_s(111)} \quad (1)$$

V_m : 単斜晶量の体積分率

I : 各反射面の積分強度

添字 m , s : それぞれ単斜晶および正方晶

また、200°C 熱水処理前の試験片中には、単斜晶が含まれていないことをあらかじめ X 線回折によって確認しておいた。

2・4 熱劣化深さの推定

200°C 熱水中で、所定時間処理した後の試料表面からの熱劣化深さ (単斜晶への変化が起こった深さ) は、熱劣化層が 10 μm 以上の深い試料 (熱劣化の比較的前進した試料) に対してはダイヤモンドホイールによる研削法で、熱劣化層が 10 μm 以下の浅い試料 (熱劣化のあまり進んでいない試料) に対しては薄膜 X 線回折法により推定した。研削法と薄膜 X 線回折法による熱劣化深さの測定は、次に示す通りである。

2・4・1 研削法 試料表面をダイヤモンドホイールで研削しながら、それぞれの研削段階で X 線回折を行い、単斜晶が認められなくなるまでこれを繰り返し、単斜晶が認められなくなった研削量を熱劣化深さとした。ここでの研削条件は、ダイヤモンド砥粒 #800、切込み深さ 1 μm とし、あらかじめこの研削によっては正方晶から単斜晶への相転移が認められないことを確認しておいた。

2・4・2 薄膜 X 線回折法 薄膜 X 線回折装置 (リガク TFD) を用いて、X 線入射角を 0.5~15° の範囲で変化させ回折を行ない、式 (1) より X 線入射角に対応した分析深さごとの単斜晶量を計算し、単斜晶が認められなくなる深さを求めて正方晶より単斜晶への相転移深さ、すなわち熱劣化深さとした。ここで使用した薄膜 X 線回折の条件は、管球 Cu、電圧 60 kV、電流 200 mA、DS 0.4 mm、走査速度 2°/min、サンプリング幅 0.02° であった。

薄膜 X 線回折法の概要を Fig. 1 に示す。この薄膜 X 線回折装置では、回転式対陰極を用いた X 線発生装置より、小さな入射角で試料表面に入射させ、X 線の侵入深さを極力浅くして、表面分析を可能としている。測定に際しては、X 線入射角と試料を固定し、検出器のみが試料中心に走査する。このとき回折に与する試料の有効厚さ (t) は、

Fig. 1. Schematic illustration of thin film X-ray diffractometer.

Table II. X-ray incident angle and effective penetration depth of X-ray at zirconia sintered body containing 3 mol % Y_2O_3 .

Incident angle of X-ray (°)	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	15.0
Effective penetration depth (μm)	0.6	1.2	2.3	5.1	8.1	9.1

$$R_t = \frac{\int_{t=0}^{t=t} dI_D}{\int_{t=0}^{t=\infty} dI_D}$$

$$= 1 - \exp\left[-\mu t \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta}\right)\right]$$

R_t : 十分厚い試料と厚さ t の薄膜から得られる回折強度比

I_D : 単位面積当りの回折強度

μ : 試料の線吸収係数

α : 試料表面と入射 X 線とのなす角

β : 試料表面と回折 X 線とのなす角 ($2\theta - \alpha$)

より,

$$t = -\frac{\sin\alpha \cdot \sin\beta \cdot l_n(1 - R_t)}{\mu(\sin\alpha + \sin\beta)} \quad (2)$$

と計算される。^{16), 17)} ここで μ は,

$$\mu/\rho = W_A \cdot (\mu/\rho)_A + W_B \cdot (\mu/\rho)_B \quad (3)$$

μ/ρ : 質量吸収係数¹⁸⁾

W : 元素の重量比

添字 A, B: 元素 A, B

である。上述の関係をもとに、本実験に用いた 3 モル % の Y_2O_3 を含む Y-TZP の線吸収係数 (μ) は、式 (3) より $0.0653 \mu m^{-1}$ となる。さらに、 μ は正方晶、単斜晶によらず一定、 $R_t = 0.99$, $2\theta = 30^\circ$ として、式 (2) を用いて X 線分析深さを計算した結果を、Table II に示す。

3 実験結果と考察

3.1 熱劣化による単斜晶量の経時変化

2.2 節で作った 3 種のジルコニア焼結体の、200°C 熱水処理による単斜晶量の増加の時間変化を Fig. 2 に示す。この場合の単斜晶量は、通常の X 線回折法によって 2θ を約 30° として測ったもので、Table II に示したように有効 X 線侵入深さは $9.1 \mu m$ とかなり深い部分までの分析結果である。また、200°C 熱水処理前には、これらのジルコニア焼結体の結晶相は正方晶のみで、単斜晶は認められていない。Fig. 2 から 3 種のジルコニア焼結体の間で、熱水処理による単斜晶量の増加すなわち熱劣化の進行に、大きな違いがあることがわかる。また Fig. 3 には、これら 3 種のジルコニア焼結体の平均結晶粒子径の大きさを示した。焼結体の平均結晶粒径は、試験片を沸騰リン酸中でエッチングし、SEM 写真での平均切片長さから求めた。¹⁹⁾ Fig. 2 と Fig. 3 の対比は、比表面積 $30 m^2/g$ のジルコニア

原料粉末を 1300°C で 3 時間焼成して得られた最も平均結晶粒径の小さい焼結体で、熱劣化がまったく起こっていないことを教えている。また、一般的に言って平均結晶粒径の小さい焼結体ほど、熱水処理による劣化が少ないということもこれらの図が示している。

3.2 研削法による熱劣化深さ

Fig. 2 に示したように、200°C 熱水処理によって焼結体表面の正方晶が 65% も単斜晶に変化した焼結体 (比表面積 $10 m^2/g$ のジルコニア原料粉末を、1500°C で 3 時間焼成して得られた焼結体) では、相転移はかなり内部まで進行していると考えられるため、2.4.1 項の研削法によって、表面からの相転移量の変化を調べた。その変化の状況を Fig. 4 に示す。200°C 熱水処理が 3 時間のものでは相転移は表面から約 $40 \mu m$ 深さまで進行し、200°C 熱水処理が 5 時間のものでは相転移は表面から約 $90 \mu m$ 深さまで進んでいることがわかる。相転移は、時間とともに内部まで進行するわけである。この相転移の内部への進行の過程は、表面の正方晶粒子が単斜晶に変態し、その変化に基づく体積膨張によって焼結体表面近くにクラックが発生し、そのクラックを通して熱水が内部に浸透して内部の正方晶を単斜晶に変態させていく。その過程を繰り返すものと考えられる。このような現象は、比表面積 10

Fig. 2. Change in the amount of monoclinic phase of zirconia sintered bodies obtained from different firing temperature and specific surface area of raw powder by aging in hot water of 200°C.

Fig. 3. Influences of specific surface area of raw powder and firing temperature on mean grain size in sintered body.

Fig. 4. Degradation depth of 1500°C sintered body obtained from the raw powder of specific surface area 10 m²/g by grinding method.

m²/g 粉末の 1500°C 焼結体において、正方晶粒子が大きく成長したことや、多くの粒子が同時に正方晶から単斜晶に相転移したことによって、促進されたものと考えられる。

3.3 薄膜 X 線回折法による熱劣化深さ

200°C 熱水処理による熱劣化が少ない、すなわち熱劣化層が X 線回折分析深さよりも浅いと考えられる焼結体(比表面積 20, 30 m²/g のジルコニア原料粉末を、それぞれ 1400, 1300 で 3 時間焼成して得られ

Fig. 5. Comparison between ordinary X-ray diffraction pattern and thin film X-ray diffraction pattern of 1300°C sintered body obtained from the raw powder of specific surface area 30 m²/g by aging in hot water of 200°C for 24 hours.

た焼結体)については、薄膜 X 線回折法によって低温熱劣化深さを推定した。薄膜 X 線回折法が熱劣化深さの浅いものに有効であることを示すために、Fig. 5 に通常の X 線回折による回折図形と薄膜 X 線回折による回折図形を比較して示した。測定試料は、比表面積 30 m²/g 粉末の 1300°C で焼結体を、200°C 熱水中で 24 時間熱処理したものである。通常の X 線回折では認められない単斜晶の (111) 面や (111) 面の回折ピークが、X 線入射角 0.5° の薄膜 X 線回折によってはっきり確認できる。

Fig. 6 には、比表面積 20 m²/g 粉末の 1400°C 焼結体、および比表面積 30 m²/g 粉末の 1300°C 焼結体について、200°C 熱水中で 5 ~ 100 時間処理した場合の表面単斜晶量の変化を、薄膜 X 線回折装置を用いて X 線入射角を変えて測定した結果を示す。これより、熱劣化深さを推定する一例として、比表面積 30 m²/g 粉末の 1300°C 焼結体を、200°C 熱水中で 100 時間処理した場合 (Fig. 6 上部 □ 印) について述べる。X 線入射角 0.5° での単斜晶量が 29.2% というのは、試料表面より 0.6 μm 深さまでは平均単斜晶量が 29.2% であることを意味し、X 線入射角 1.0° での単斜晶量が 23.2% というのは、試料表面より 1.2 μm 深さまでは平均単斜晶量が 23.2% であることを意味している。したがって、深さ 0.6 μm から 1.2 μm の部分における平均単斜晶量 (M%) は、

Fig. 6. Relation between incident angle of X-ray and the amount of monoclinic phase of 1300 and 1400°C sintered bodies obtained from the raw powders of specific surface area 30 and 20 m²/g respectively by aging in hot water of 200°C for 5~100 hours.

Fig. 7. Relation between the depth from surface and the amount of monoclinic phase of 1300°C sintered body obtained from the raw powder of specific surface area 30 m²/g by aging in hot water of 200°C for 100 hours.

$$\frac{(0.6-0)\mu\text{m}}{1.2\mu\text{m}} \times 29.2\% + \frac{(1.2-0.6)\mu\text{m}}{1.2\mu\text{m}} \times M\% \\ = 23.2\%$$

から計算され, 17.2% となる. 同様にして, 入射角 2.0° および入射角 5.0° での単斜晶量を用いて計算することにより, 深さ 1.2~2.3 μm の間の部分における

Fig. 8. Time dependence of degradation depth in zirconia sintered bodies obtained from different firing temperature and specific surface area of raw powder by aging in hot water of 200°C.

平均単斜晶量は 7.3%, 深さ 2.3~5.1 μm の間の部分における平均単斜晶量は 0% となる. このようにして得られた単斜晶量と表面からの深さの関係を Fig. 7 に示した. これより, 比表面積 30 m²/g の粉末を用いて 1300°C で焼成して得られた焼結体では, 200°C 熱水中で 100 時間処理しても, 正方晶から単斜晶への相転移は表面からわずかに 2.3 μm 深さまでしか起こっていないと考えられる.

このようにして, Fig. 6 で得られた X 線入射角と単斜晶量の関係から, 表面からの熱劣化深さを求め, 200°C 熱水処理時間との関係で示したのが, Fig. 8 である. なお, Fig. 8 には, 比表面積 10 m²/g 粉末の 1500°C 焼結体の熱劣化深さを, 前述の研削法によって求めた結果もあわせて示した. 200°C 熱水処理による劣化が少なかった比表面積 30 m²/g 粉末の 1300°C 焼結体は, 平均結晶粒径が 0.15 μm と小さいにもかかわらず, 表面から深さ約 2.3 μm のところまで熱劣化が進んでいた. すでに報告されている^{3),4)} これ以上結晶粒子が小さければ熱劣化が起こらないという, いわゆる臨界粒子径は 0.3~0.4 μm であり, ここの実験結果は, それより小さい結晶粒子であっても, 表面においては正方晶から単斜晶への相転移が起きていることを示している. これは, 正方晶粒径が臨界粒子径以下であっても, 表面での正方晶中の何らかの欠陥が核になり, 正方晶から単斜晶への相転移を引き起こしたものであると考えられる. しかし, この焼結体において正方晶粒子は小さく, かつマトリックスによる拘束効果も作用することから, 200°C 熱水中で 24~100 時間処理しても熱劣化は深さ方向に進展せず, 表面から極く

浅い部分にのみとどまるということになる。

比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末を 1400°C で焼成して得られた焼結体では、 200°C 熱水中での熱劣化深さは、比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末を 1300°C で焼成して得られた焼結体より、熱劣化深さはいくぶん深くなるとともに、 200°C 熱水処理 100 時間以降も熱劣化はさらに進展する可能性を示した。これは、Fig. 3 に示した焼結体の結晶粒径に関連しているものと考えられる。

以上、比表面積が大きく比較的低い温度で焼結可能なジルコニア粉末を用いて、 1300°C で焼成して得られたジルコニア焼結体は、 200°C 熱水中での加速熱劣化試験において、表面より深さ $2 \mu\text{m}$ 程度までのわずかな熱劣化を示すに過ぎず、しかも、その後の熱劣化の進展は見られないすぐれた耐熱劣化材料であると言えることができる。

4 ま と め

加水分解法によって、3 モル % の Y_2O_3 を含むジルコニア原料粉末を合成し、その比表面積と焼成温度を変えて、約 0.15, 0.3, $0.6 \mu\text{m}$ の結晶粒径を有する正方晶ジルコニア多結晶体を作製した。これらのジルコニア焼結体を 200°C 熱水中で処理して、正方晶から単斜晶への相転移深さを、X 線回折法および薄膜 X 線回折法等を用いて測定し、以下に示す結論を得た。

(1) 試料表面の熱劣化は、結晶粒径が $0.15 \sim 0.3 \mu\text{m}$ と小さい Y-TZP 焼結体では熱劣化層が浅く、通常の X 線回折法では十分に検出できない。そのような場合には、薄膜 X 線回折による分析は非常に有効であり、X 線入射角を変えながら単斜晶量を定量していくことによって、表面から極く浅い部分における熱劣化深さを推定できた。

(2) 熱劣化深さには、原料粉末の比表面積と焼成温度によって決まる焼結体の正方晶粒径が、大きな影響を及ぼしていた。

(3) 比表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ の原料粉末を 1300°C で 3 時間焼成して得られた焼結体においては、通常の X 線回折では、 200°C 熱水処理による熱劣化は、まったく認められなかった。一方、薄膜 X 線回折によると、表面から約 $2 \mu\text{m}$ 深さまでの熱劣化層の存在が認められたが、熱水処理時間を増やしてもそれ以上の熱劣化の進展は認められなかった。比表面積の大きい原料粉末 ($30 \text{ m}^2/\text{g}$) を比較的低い温度 (1300°C) で焼成することによって、Y-TZP の熱劣化が著しく改善され

ることがわかった。

(4) 比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の原料粉末を 1500°C で 3 時間焼成して得られた焼結体は、大きな結晶粒子で構成され、その熱劣化深さは 200°C 熱水処理時間に比例して進行し、100 時間で焼結体は崩壊した。

参 考 文 献

- 1) K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, *Solid State Ionics*, **3/4**, 489 (1981).
- 2) M. Matsui, T. Soma and I. Oda, *Advances in Ceramics*, **12**, 371 (1984).
- 3) M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, *Advances in Ceramics*, **12**, 391 (1984).
- 4) K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, *Advances in Ceramics*, **12**, 382 (1984).
- 5) T. Takahata and K. Tsukuma, "Zirconia Ceramics", **9**, 13 (1987) Uchida Rokakuho
- 6) T. Soma, "Zirconia Ceramics", **9**, 37 (1987) Uchida Rokakuho
- 7) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 6, 356 (1985).
- 8) M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Somiya, *Zirconia Ceramics*, **9**, 73 (1987) Uchida Rokakuho
- 9) F. Flange, G. L. Dunlop and B. I. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 3, 237 (1986).
- 10) K. Nakajima and T. Masaki, *Zirconia Ceramics*, **9**, 27 (1987) Uchida Rokakuho
- 11) T. Kosmac, R. Wagner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, c-72 (1981).
- 12) R. C. Garvie, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, *J. Mater. Sci. Letters*, **1**, 437 (1982).
- 13) 四方良一, 山本泰次, 西川友三, *材料*, **39**, 759 (1990).
- 14) T. Arai, T. Yamamoto and K. Tsuji, "Extended Abstract Zirconia '86 Tokyo", p. 338 (1986) The Ceramic Society of Japan
- 15) R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 6, 303 (1972).
- 16) *The Rigaku-Denki Journal*, **16**, 15 (1985) 理学電機
- 17) 片山道雄, 清水真人, 第23回 X 線分析討論会要旨集, p. 29 (1986).
- 18) B. D. Cullity (松村訳), "X 線回折要論", p. 472 (1985) アグネ
- 19) 山口 喬, 柳田博明, 水谷惟恭, 尾崎義治, 木村敏夫, "セラミックプロセッシング", p. 194 (1985) 技報堂出版