

# ジルコニアセラミックスにおける結晶構造と水熱劣化現象との相関

山下 勲<sup>†1</sup> (6722), 津久間 孝次<sup>1</sup>, 東條 壮男<sup>2</sup>, 川路 均<sup>2</sup>(7385), 阿竹 徹<sup>2</sup>(8825)

<sup>1)</sup> 東ソー株式会社 東京研究所, 神奈川県綾瀬市早川 2743-1

<sup>2)</sup> 東京工業大学 応用セラミックス研究所, 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

## 1. はじめに

高強度, 高靱性 3 mol%  $Y_2O_3$  安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (3 mol%  $Y_2O_3$ -stabilized Tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystals, 3Y-TZP) では, 焼結体中の T 相 (T 相: 正方晶) に起因する T $\rightarrow$ M 相転移 (M 相: 単斜晶) が高靱性の起源であると考えられている. T $\rightarrow$ M 相転移は, マルテンサイト型相転移であり, 応力やグレインサイズ等の種々の要因により影響を受け, 特に  $H_2O$  雰囲気, 高温条件下では, 相転移が顕著に進行することが知られている[1]. この現象は Y-TZP の水熱劣化現象として知られており, 耐水熱劣化特性の向上が実用上重要な課題の一つである.

これまでに我々は焼結体中の結晶構造と水熱劣化特性との間に相関に着目して研究を進め, 両者に関連があることを見出してきた[2]. 熱力学平衡状態図によれば, 機械的特性に優れる 3Y-TZP は, 焼結温度付近では C 相 (C 相: 立方晶) + T 相の 2 相共存状態であり, 製造条件の違いによる, 相分離構造の違いが T $\rightarrow$ M 相転移挙動に重要な影響を与えると考えられる.

C 相と T 相の回折線は, ほぼ同位置に出現する為, 実験室系 XRD では, 両者の分離は非常に困難である. そこで本研究では, Y 濃度, 焼結温度を系統的に変化させた種々の Y-TZP について放射光を用いた精密構造解析を実施し, 焼結条件の違いによる焼結体の結晶構造 (相分離構造) および結晶構造と水熱劣化現象との相関を議論した.

## 2. 実験

$Y_2O_3$  を 2 mol%, 3 mol%, 4 mol% 固溶させた  $ZrO_2$  粉末 (TZ-2Y, TZ-3Y, TZ-4Y 東ソー製) を出発原料として用いた. 粉末を金型成型 (70 MPa) した後, 冷間静水圧加圧 (2 MPa) して成形体を作製した. 得られた成形体を 0.15 mm 以下に粉碎し, 焼結温

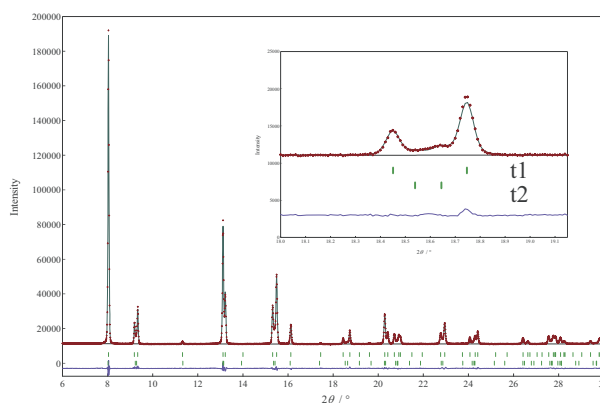


図1 3Y-TZP (焼結温度 1500°C) の Rietveld 解析結果.

度: 1100~1600 °C, 昇温時間:  $\pm 100^\circ C/h$ , 保持時間: 2 h の条件で焼結して微細焼結体とした.

水熱劣化試料には, 1500 °C 焼結体を 140 °C, 150 h の条件で水熱処理を実施したものを用いた. 作製した微細焼結体を 0.3 mm のガラスキャピラリーに充填して測定用試料とした. 実験は, SPring-8 BL02B2 において測定波長: 0.41 Å, 測定時間: 15 分, 測定温度: 室温の条件で実施した.

## 3. 結果

図1に3Y-TZP (焼結温度 1500 °C) の Rietveld 解析結果を示す. Rietveld 解析の結果, 平衡状態図に従った C 相+T 相モデルではプロファイルは再現できず, C 相もテトラゴナリティ (*c/a*) の小さい T 相としたテトラ 2 相モデル[2]によって解析できた. 最終的な R 因子は,  $R_{wp}=1.01\%$ ,  $R_t(t1)=1.09\%$ ,  $R_t(t2)=0.88\%$  であり, それぞれの分率は  $t1=77.3\%$ ,  $t2=22.7\%$  であった.

4Y においても同様にテトラ 2 相モデルによって解析が可能であった. 2Y については, 焼結冷却過程において T $\rightarrow$ M 転移が進行し, 数十%程度の M 相が出現した為, T 相+M 相モデルを仮定して

<sup>†</sup> 実験責任者

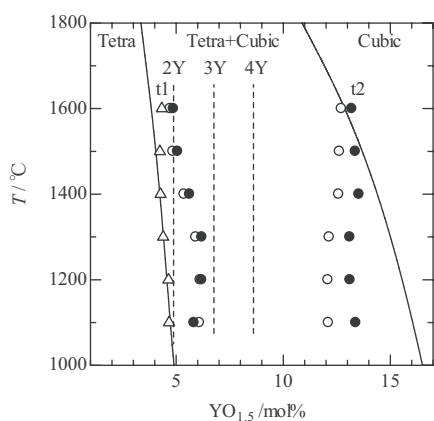


図2 Y-TZPにおけるT相のY濃度  
(△: 2Y, ○: 3Y, ●: 4Y).

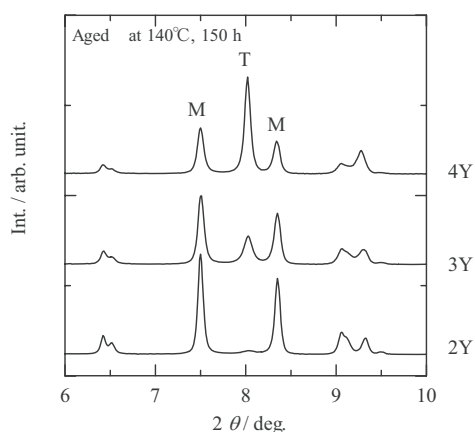


図3 水熱劣化 Y-TZP の放射光 XRD プロファイル.

Rietveld 解析を実施した。

解析によって得られた T 相のテトラゴナリティ ( $c/a$ ) から以下の関係式[3]を用いて、それぞれの T 相の Y 濃度を算出した。

$$YO_{1.5} \text{ mol}\% = \frac{1.0223 - \frac{c}{a}}{0.001319} \quad (1)$$

図2に2Y, 3Y, 4Y-TZPのT相Y濃度を焼結温度に対してプロットしたものを示す。また各々の出発原料のY組成を図中に破線で示してある。

ジルコニアにおいてはカチオンの移動度は十分低い為に、室温の焼結体構造は焼結条件における構造がクエンチされたものと考えられる。従って、図2の傾向は、焼結温度における相分離構造を反映しているものと考えられる。

テトラ2相モデルを用いて解析した結果、3Y, 4Y-TZPについては、Y濃度の低いT相(t1相)と高いT相(t2相)が共存する状態であることがわかった。いずれの組成においても焼結温度の上昇と共にT相のY濃度が変化する様子が観測された。2Y-TZPにおいては、焼結温度の上昇に伴ってY濃度は若干低下し、3Y, 4Y-TZPでは、焼結温度の上昇と共にt1相のY濃度は低下、t2相のY濃度は上昇する傾向が観測された。

これまで3Y, 4Y-TZPについては、C+T相の2相共存領域に存在することから、焼結体には、熱力学平衡状態を反映したC+T相が存在すると考えられていたが、今回の結果から、通常の焼結条件ではテトラゴナリティの異なる2種類のT相が共存する状態であることがわかった。Y濃度の高い

t1相が存在する理由としては、平衡状態に到達する前に凍結した非平衡凍結状態、準安定相であるt'相の出現[4]などが考えられる。

図3に2Y, 3Y, 4Y-TZPにおける水熱劣化試料のXRDプロファイルを示す。Y濃度の減少と共に水熱劣化現象が促進する傾向が観測された。最もY濃度が低い2Y-TZPでは、ほぼ100%がM相に相転移した。1500°Cで焼結した3Y-TZPでは水熱劣化によって転移可能なM相量は77%程度[2]であり、今回定量されたt1相の割合とよく一致することがわかった。従って、水熱劣化において転移可能な量は、相分離現象によって形成されたT相のY濃度と分率に強く影響していると考えられる。現在、相分離構造と水熱劣化現象との定量的な解析を実施中である。

## 謝辞

SPring-8での実験およびデータ解析においてサポートして頂いた広島大学理学部 黒岩芳弘 教授、森吉千佳子 助手、博士後期課程学生 寺戸良博氏に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. Yoshimura et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** [4], 465-467 (1987).
- 2) I. Yamashita et. al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** [8] 530-533 (2005).
- 3) Iain R. Gibson et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [3] 615-618 (2001).
- 4) M, Yashima., *Solid State Ionics*. **86-88**, [2], 1131-1149 (1996).