

福井工業大学工学部 奥野正充 正〇橋本八郎

1 はじめに

ジルコニアは、正方晶 (*t* 相) から単斜晶 (*m* 相) へのマルテンサイト型変態を利用することにより高強度・高靱性を示す材料として知られている。*t* 相から *m* 相への変態のしやすさは粒子径に依存し、微細なほど安定である。微細かつ緻密なセラミックスを作るには、易焼結性の微細な原料粉が必要である。このような原料粉はゾルーゲル法のような液相法¹⁾により、低温で合成することができる。

また、*t* 相ジルコニアをセラミックス母材中に分散させることによりセラミックスの高靱性が図られている。志賀ら²⁾は、ゾルーゲル法を用い、ベーマイトゾルにコロイダルシリカを混合したものと、ムライト相に対しジルコニアが 15 vol% となるように調整した混合ゾルを 1400°C で仮焼し、1630°C で焼結している。しかし、1630°C で焼結したものは *m* 相の比率が多くなる。そこで、MgO²⁾ や Y₂O₃³⁾ を添加することで、焼結温度を下げ *t* 相の比率を上げる試みがなされている。

本研究では、市販粉ジルコニア【東ソー(株)製: TZ-3Y】と同じ中和沈殿法を用い、3 mol% イットリア固溶ジルコニア (3Y-TZP) 原料粉を低温仮焼により合成し、MgO の焼結性に対する影響について調べた。また、市販高純度ムライト【秩父セメント製: MP-40】に合成した 3Y-TZP 非晶質ゲルを湿式混合することにより、正方晶ジルコニア強化ムライトを合成し、その焼結性および MgO, Y₂O₃ 添加の影響について検討した。

2 実験方法

[3Y-TZP の合成]

最終的な組成比が (ZrO₂)_{0.97} (Y₂O₃)_{0.03} になるように ZrCl₂O · 8H₂O (塩化酸化ジルコニウム八水和物)【関東化学(株)製, 特級】と YCl₃ · 6H₂O (塩化イットリウム六水和物)【和光純薬工業(株)製, 99.9%】を秤量し、それぞれ 0.4 mol/l HCl 中へ攪拌しながら少しずつ溶解させた。その溶液中に 25% アンモニア水をビュレットにより pH11 に達するまで序々に加える。沈殿物は蒸留水による洗浄、濾過を繰り返すことにより Cl⁻ の除去を行った (AgNO₃ 水溶液によって確認) 後、水分を除くため、1 l のエタノールにより、3 回の洗浄を行った。ゲルは 120°C で 15 時間乾燥させジルコニア製乳鉢で解砕し粉末とし、空気中にて

500°C で 2 時間仮焼した。仮焼粉は、ジルコニア製ボールミルで 24 時間湿式粉碎 (分散媒: エタノール) することで原料粉を合成した。Mg(NO₃)₂ · 6H₂O を MgO 換算で合成粉に 0.05 ~ 0.3wt% になる量をエタノールに溶解させ、混合し、500°C で 1 時間の仮焼を行った。焼結後の厚さが 3mm になるよう 1t/cm² で金型成形し 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C で 2 時間焼結した。

[ジルコニア強化ムライトセラミックスの合成]

MP-40 に 3Y-TZP として 25.3 wt%(15vol%) となるように 3Y-TZP 非晶質ゲルを加え、ジルコニア製ボールミルで 24 時間湿式混合粉碎し、この混合ゲルを 120°C, 15 時間乾燥させ、この粉体を 500°C, 1 時間仮焼した。次に、この粉体に MgO を 1.0 ~ 2.0wt%, Y₂O₃ を 1.0 ~ 5.0wt% となる量の各硝酸塩をそれぞれ添加して、500°C, 2 時間仮焼した。焼結後の厚さが 3mm になるよう 1t/cm² で金型成形し 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C で 2 時間焼結した。

[合成粉の特性分析と焼結体の評価]

合成粉について XRD, 粒度分布測定装置, 比表面積分析装置, 蛍光 X 線装置によりそれぞれ結晶相の確認, 粒度分布および平均粒径, 比表面積の測定, 定量分析を行った。焼結体は、アルキメデス法で密度, マイクロメーターで収縮率を測定し、XRD および SEM 観測を行い、焼結性ならびに微構造について評価した。

3 結果と考察

合成した仮焼粉の平均粒径および比表面積を表 1 に示す。3Y-TZP の比表面積は、111.0m²/g と高い値を示し、仮焼の温度を 800°C とすると 38.1m²/g と減少することを確認した。粒度分布測定から仮焼粉は、均一でサブミクロンサイズの粒子であった。また XRD パターンは、TZ-3Y では *m* 相及び *t* 相のジルコニアのピークが認められたが、3Y-TZP では *t* 相のピークのみであった。ジルコニア強化ムライトの仮焼粉体では *t* 相ジルコニア及びムライトのピークのみであった。

図 1 に MgO 添加量の異なる 3Y-TZP 及び TZ-3Y の焼結体の嵩密度を示す。3Y-TZP は、1250°C で相対密度の約 96% まで焼結しており TZ-3Y に比べ低い温度で緻密化した。また、0.2wt% までの MgO 添加により焼結性を促進できた。

Table 1 Mean particle size and Specific surface area of calcined powders.

Sample	3Y-TZP	TZ-3Y	ZrO ₂ -Mullite	MP-40
Mean particle size(μm)	0.65	0.59	0.98	1.20
Specific surface area(m^2/g)	111.0	16.2	37.8	5.5

図 2, 図 3 に各温度での MgO と Y₂O₃ の量の違いによる 15vol% 3Y-TZP 添加ムライト焼結体の密度を示した。ムライト単相の焼結温度は 1650°C であり、ジルコニアにより約 150°C 低減することができ、MgO 添加では更に顕著な効果が認められた。また SEM 像の観察から、ジルコニア粒子はムライト相中に均一に分散し、特に MgO 添加では、ジルコニア粒子がほぼ球状になっているのが見られた。XRD の解析からジルコニア添加のみは 1350°C、MgO 添加では 1400°C 以上で m 相ジルコニアの回折ピークが見られ、温度上昇に伴い変態量が増加していた。一方、Y₂O₃ 添加では焼結温度への効果は見られなかったが、m 相ジルコニアが検出されず t 相のみとすることができた。

MgO 添加によりジルコニア及び 15vol% 3Y-TZP 添加ムライトの焼結温度を低減したのは液相が生成し、これより焼結が促進したものである。またムライト中の m 相ジルコニアは、それぞれの熱膨張率の違いから焼結時にジルコニア粒子に応力が加わり応力誘起変態したためであり、Y₂O₃ を添加すると t 相ジルコニアの安定性が増し、t→m 変態を抑える効果が見られた。

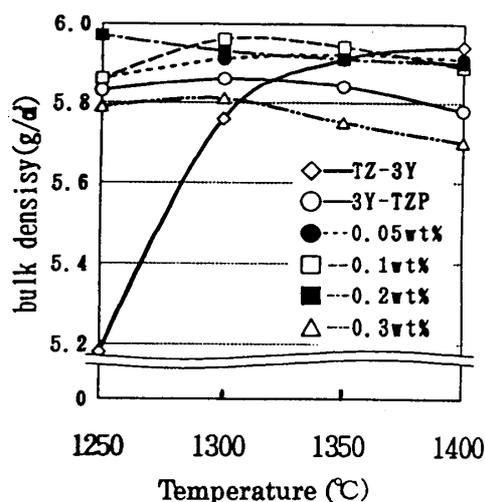


Fig. 1 Effects of MgO content and firing temperature on the bulk density of 3Y-TZP.

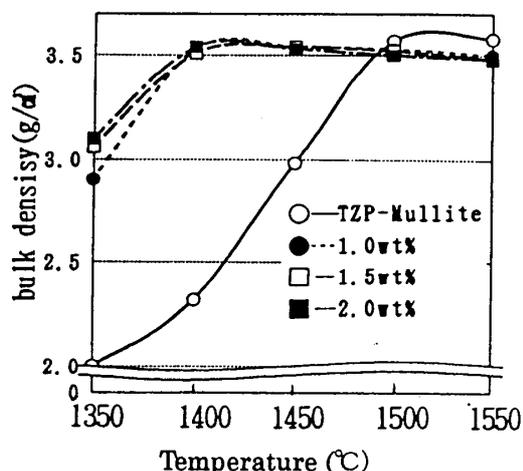


Fig. 2 Effects of MgO content and firing temperature on the bulk density of 3Y-TZP-mullite.

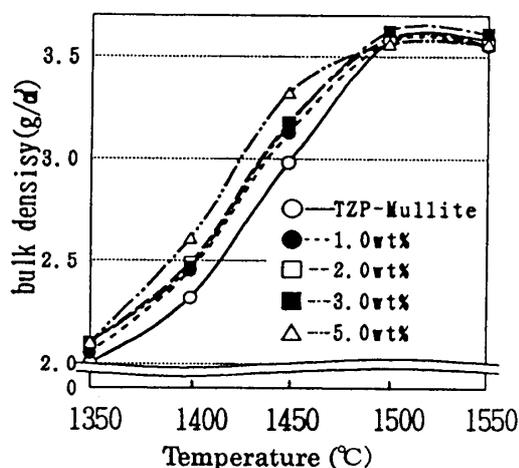


Fig. 3 Effects of Y₂O₃ content and firing temperature on the bulk density of 3Y-TZP-mullite.

参考文献

1. D. L. Bourell et al., J. Am. Ceram. Soc., 76, 705 (1993).
2. 志賀弘 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 798 (1991).
3. K. Roundgren et al., Ceramic Transactions, 6, 553 (1990).