

TiO₂ 置換型 Y-TZP の合成と評価

京都工芸繊維大学[院] ○佐々木誠 塩野剛司 岡本泰則

Synthesis and Evaluation of Y-TZP Partially Stabilized by TiO₂

Makoto SASAKI, Takeshi SHIONO and Yasunori OKAMOTO

1 緒 言

ジルコニア (ZrO₂) は単斜晶、正方晶、立方晶の三つの異なった結晶構造をもち、約 1170 °C において単斜晶 (m-ZrO₂) から正方晶 (t-ZrO₂) へと相転移する。¹⁾ この相転移は体積変化を伴い、例えば t-ZrO₂ が m-ZrO₂ へと相転移する際、約 4% の体積膨張が生じる。そのため、ZrO₂ のみでは緻密な焼結体を作製することができない。これを防ぐために Y₂O₃ や MgO 等の安定化剤が用いられている。¹⁾ Y₂O₃ を安定化剤とした ZrO₂ は正方晶ジルコニア多結晶 (Y-TZP) と呼ばれ、高強度、耐摩耗性、高加工性という特徴から、インプラントや、光ファイバーのコネクタであるフェルール、ボールミルの粉砕用ボール等に広く使用されている。しかし、Y₂O₃ 等のレアアースは高価であるとともに、中国が世界の産出量の 95% 以上を占め、日本は世界需要の約半分を占めていることから、供給が不安定であり近年深刻な問題となっている。そこで、Y-TZP においても Y₂O₃ の削減が課題となるが、Y₂O₃ の添加量を減らすと、安定性の低下に起因し、低温熱劣化、強度低下等の問題が生じる。通常、Y-TZP は結晶相の安定性を考慮し、3 mol% の Y₂O₃ が添加されている場合が多い。本研究では、Y₂O₃ の添加量を 2 mol% に減らした 2Y-TZP に注目し、t-ZrO₂ の安定性を TiO₂ 添加の観点から検討した。

2 実験方法

2.1 試料作製 t-ZrO₂ 焼結体の作製には、2 mol% の Y₂O₃ で安定化させている ZrO₂ (東ソー : TZ-2Y) および TiO₂ (テイカ : AMT-100) を用いた。ZrO₂ に TiO₂ を外割で 0~20 mol% 添加した粉末をボールミルで 24 h 湿式混合し、ロータリーエバポレーターにより乾燥後、100 °C で 24 h 乾燥させ、焼結用の混合粉末を得た。この混合粉末を 20 MPa で一軸加圧成型し、200 MPa で CIP 成形後、昇温速度 5 K/min、焼成温度 1300~1500 °C、焼成時間 2 h の条件で焼成を行った。結晶相の安定性を調べるための加速劣化試験用に、得られた焼結体を鏡面研磨し、1150 °C で熱処理した。三点曲げ強度試験を行うために、得られた焼結体を機械加工し、3 mm × 4 mm × 30 mm の試料を作製した。

2.2 評価 本研究では、焼結体の X 線回折 (XRD) 分析による結晶構造の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細組織の観察を行い、インターセプト法により平均粒子径を求めた。また、ISO / DIS 13356.2 に基づいて、焼結体の加速劣化試験²⁾、JIS R1601 に基づいて三点曲げ強度試験³⁾を行った。加速劣化試験は、150 cm³ の密閉容器内にアルミナボールと焼結体を入れ、0.16 g の水を加え、水蒸気雰囲気下、2 bar、134 °C の条件で 2~15 時間行った。三点曲げ強度試験は、板状に加工した焼結体を Instron (8562 型) を使用して、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で行った。

3 結果・考察

3.1 XRD 分析・SEM 観察 TiO₂ を添加せず、2 mol% Y₂O₃ のみで安定化された Y-TZP の t-ZrO₂ の安定性に及

ぼす焼成温度の影響を調べた結果を Fig.1 に示す。焼成温度 1350 °C 以上で m-ZrO₂ のピークが確認された。焼成温度の上昇と共に直線的に m-ZrO₂ の生成量が増加し、1500 °C の焼結体では約 14% の m-ZrO₂ が生成した。この増加は、焼成温度が高くなると粒成長が促進され、正方晶が不安定になった為だと考えられる。このことから 2 mol% Y₂O₃ のみでは 1350 °C 以上の焼成温度で m-ZrO₂ への相転移が起こることが明らかになった。一方、Y-TZP に 5 mol% の TiO₂ を添加することで、1500 °C で焼成しても正方晶単一相からなる ZrO₂ 焼結体を作製することができた。SEM で、1400 °C で焼成した TiO₂ 添加量 0 mol%、10 mol%、20 mol% の焼結体について観察を行った結果、平均粒子径はそれぞれ 0.35 μm、0.66 μm、1.1 μm であった。TiO₂ の添加量の増加に伴って粒子径が大きくなっていったことから、粒成長をしているにもかかわらず t-ZrO₂ 相が安定になることが分かった。

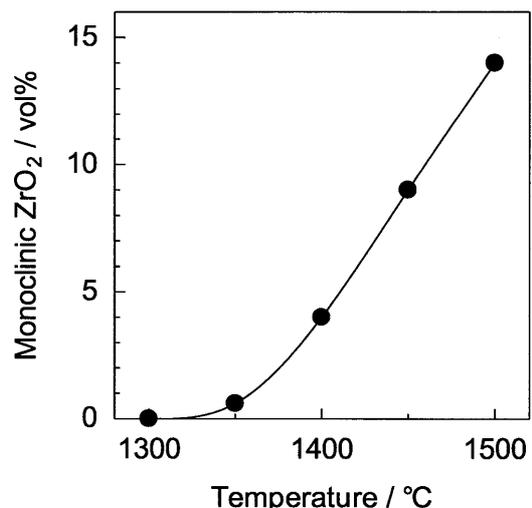


Fig.1 Effect of sintering temperature on amount of monoclinic phase for 2Y-TZP.

3.2 加速劣化試験 2 mol% Y₂O₃ を含む ZrO₂ 粉末に TiO₂ を外割で 0~20 mol% 添加した混合粉末を 1400 °C で焼成した焼結体について、加速劣化試験を 0~15 h 行った結果を Fig.2 に示す。TiO₂ を添加しなかった場合、初めの 2 h の誘起期間の後、急激に単斜晶への相転移が起こり、15 時間後にも焼結体は形を保っていたが、単斜晶量は 95 vol% に達した。TiO₂ を 5 mol%、10 mol% 添加した場合、15 h 後でも単斜晶量がそれぞれ 17 vol%、7 vol% にとどまり、相転移が抑制されていることが分かった。さらに、15 mol% 以上では単斜晶への相転移が認められなかった。ISO の規格では、5 h 後に単斜晶量が 15 vol% 以下であること²⁾と規定されているので、5 mol% でも十分に劣化が抑制できていると考えられる。以上のことから TiO₂ の添加は耐低温熱劣化性の向上に有効であることが明らかになった。

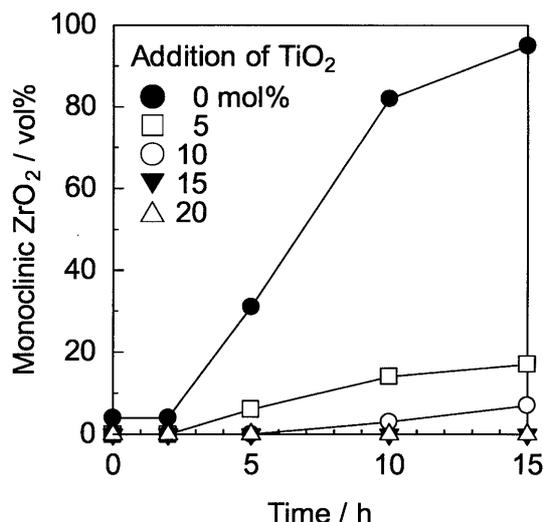


Fig.2 Tetragonal-to-monoclinic phase transformation of 2Y-TZP with different amount of TiO₂ by accelerated aging test in steam at 134 °C under a pressure of 2 bar for 0 ~ 15h.

3.3 三点曲げ強度試験 機械的性質に及ぼす TiO₂ の添加の影響を調べるために、TiO₂ 添加量 0 ~ 20 mol% の焼結体について三点曲げ強度試験を行った結果を Fig.3 に示す。2Y-TZP に TiO₂ を添加することで強度は約 500 MPa に低下した。強度が低下した理由としては、粒成長による影響に加え、TiO₂ を添加することで t-ZrO₂ 相が安定化しすぎたために応力誘起変態があまり起こらなかったことなどが考えられる。そこで破断面の相転移の状態を調べた結果を Fig.4 に示す。TiO₂ 添加量増加に伴って破断面の相転移量が減少しており、TiO₂ 添加量 20 mol% では単斜晶量が 2 vol% とほとんど応力誘起変態を起こしていないことが明らかになった。5 mol% 以下では 2Y-TZP と同程度の相転移量が期待され、それに加えて、TiO₂ の添加量が少ないほど粒子径は小さくなるので、5 mol% 以下の微量の TiO₂ の添加が強度の維持に有効であると考えられる。

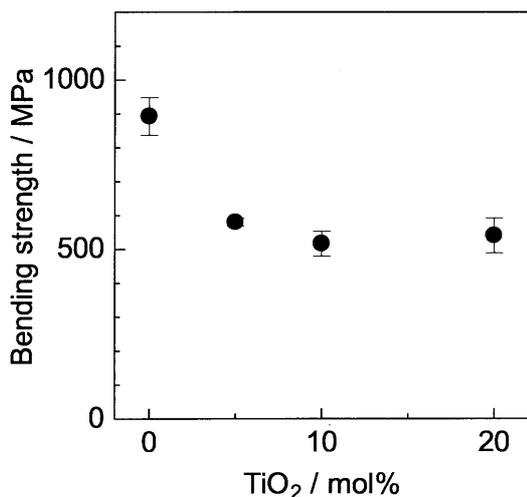


Fig.3 3-point-bending strength of 2Y-TZP with different amount of TiO₂.

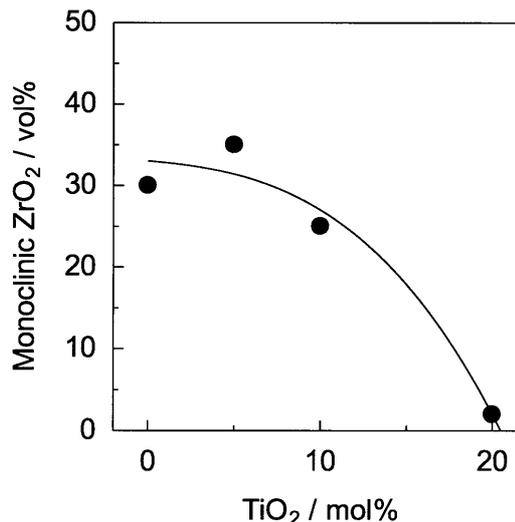


Fig.4 Effect of TiO₂ addition on tetragonal-to-monoclinic transformation of fracture surface.

4 結 論

2 mol% の Y₂O₃ を含む ZrO₂ 粉末に TiO₂ を外割で 0 ~ 20 mol% 添加した混合粉末を、1300 ~ 1500 °C で焼成した焼結体において、XRD 分析による結晶構造の同定、SEM による微細組織の観察を行い、さらに結晶相の安定性を調べるため加速劣化試験、機械的性質に及ぼす TiO₂ の添加の影響を調べるために三点曲げ強度試験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 2Y-TZP は、焼成温度 1350 °C 以上で m-ZrO₂ が確認され、焼成温度の上昇と共に直線的に m-ZrO₂ の生成量が増加した。
- (2) TiO₂ の添加量の増加に伴って粒子径が大きくなったにもかかわらず、耐低温熱劣化性を向上することができ、TiO₂ 添加量 5 mol% でも十分に劣化を抑制することができる。
- (3) 2Y-TZP に TiO₂ を添加することで強度は約 500 MPa に低下したが、TiO₂ の添加量を少なくすることによって粒子径は小さくなるので、5 mol% 以下の微量の TiO₂ の添加が強度の維持に有効であると考えられる。

参考文献

- 1) 堀三郎、“強靱ジルコニア-タフなセラミックス” 内田老鶴圃 (1990)
- 2) ISO / DIS 13356.2 Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)
- 3) JIS R1601 ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法