

低温焼成用ジルコニア粉末の開発

松井 光 二*

1. 開発の背景

ファインセラミックスの一つとして、イットリア安定化ジルコニア (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 : YSZ) が知られている。その中でも強度・韌性に優れたイットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystal: Y-TZP) は、1975年、Garvie らの部分安定化ジルコニアによる変態強化の発表⁽¹⁾ がきっかけとなり、80年代に入って構造用部材等で実用化された。この Y-TZP は、当時の新素材ブームを牽引する材料として注目されたが、バブル崩壊とともに期待された市場規模の予測とは程遠い年間数百トンでブームは終焉した。しかしながら、90年代の新素材の冬の時期に、粘り強く開発が行われたことで、光接続部品、粉碎メディア、酸素センサー、歯科材料、産業機器材料、生活・日用品、環境・エネルギー製品等で実用化が進み、YSZ の市場規模は年間2000トン台⁽²⁾へ拡大した。

Y-TZP の高強度・高靱性化メカニズムは、応力下で発生する約 4 vol% の体積膨張を伴う正方晶→単斜晶 (t→m) 相変態が、破壊時のクラック進展を抑制することで説明されている⁽³⁾。一方、厳しい環境下である 150~400°C の高温大気や 100°C 以上の熱水中に Y-TZP を長時間放置すると、応力が作用しなくても t→m 相変態が自発的に起こるため、体積膨張で発生したクラックの進展によって強度・靱性が低下する⁽⁴⁾。この現象は、低温劣化 (Low temperature degradation: LTD) と呼ばれている。このため Y-TZP の用途開発では使用環境での信頼性が重要となり、LTD 加速試験による耐久性評価が必要となる。このように LTD は、Y-TZP の本質的な弱点であり、用途を制限する最大の要因であった。

当社は、YSZ 微細組織の知識⁽⁵⁾を基に粉末製造技術⁽⁶⁾を応用して、厳しい環境下で使用可能な超高耐久性を特長とする新型 Y-TZP⁽⁷⁾の粉末開発に成功した。本稿では、その開発経緯を紹介する。

2. LTD 克服の着想

LTD を克服するには、Y-TZP の微細組織を理解することが重要と考え、先ずはその知識を獲得する取り組みから始めた。 ZrO_2 - Y_2O_3 系の状態図によれば、1500°C で焼結させた従来品の 3 mol% Y-TZP (3Y) は低 Y^{3+} 濃度の正方晶 (t) と高 Y^{3+} 濃度の立方晶 (c) に相分離した二相組織であり、この微細構造は t と c の結晶粒子からなる二相混合組織⁽⁸⁾として提唱されていた。しかし、STEM-ナノプローブ EDS で 3Y 粉末 (東ソー製、TZ-3Y) の焼結時に形成される微細構造を調べると、低密度の 1300°C 以下では Y^{3+} 濃度の均一な t 単相組織、高密度となる 1500°C 以上では結晶粒内に高 Y^{3+} 濃度の c 相領域が形成される t-c 二相組織になることが判明した。この事実は、従来品の 3Y が定説として認められていた二相混合組織ではないことを示している。更に、HRTEM-ナノプローブ EDS で粒界近傍を解析すると、結晶粒が直接接合した粒界に nm オーダーで Y^{3+} が偏析しており、焼結温度の増加とともに偏析量が增大して、粒界から c 相が形成されることが分かった。このことから焼結時の 3Y の微細構造形成過程は、1200°C までは Y^{3+} 濃度の均一な t 単相組織、1300°C で Y^{3+} が偏析している粒界を起点に t→c 相変態が起こり、粒界に隣接した結晶粒内へ c 相領域が進展して t-c 二相組織となることを突き止め、この粒界から起こる新しい相変態現象に粒界偏析誘起相変態 (Grain boundary segregation-induced phase transformation: GBSIPT)⁽⁵⁾と名付けた。

次に、GBSIPT メカニズムを基に LTD を克服するための微細組織仮説を設定した。従来品 3Y の t-c 二相組織は、結晶粒内に高 Y^{3+} 濃度の c 相領域が形成されており、それに隣接する t 相領域の Y^{3+} 濃度は、c 相形成のために t 相の Y^{3+} が c 相領域へ拡散して低くなっている (図 1(a))。これが要因で t 相の安定性が低下して t→m 相変態し易くなると考えると、密度はかなり低いが、1200°C 焼結で得られる Y^{3+} 濃度の均一な t 単相の新組織が LTD 耐性に優れていることになる (図 1(b))。

そこで、この仮説を検証するために、低温焼成用粉末の開

* 東ソー株式会社 無機材料研究所; 主席研究員 (〒746-8501 周南市開成町4560)
Development of Zirconia Powder for Low Temperature Firing; Koji Mtsui (Tosoh corporation, Inorganic materials research laboratory, Shunan)
Keywords: ultra-degradation-resistant zirconia, powder development, low temperature sintering, grain-boundary segregation, phase transformation, low temperature degradation
2019年5月22日受理 [doi:10.2320/materia.58.458]

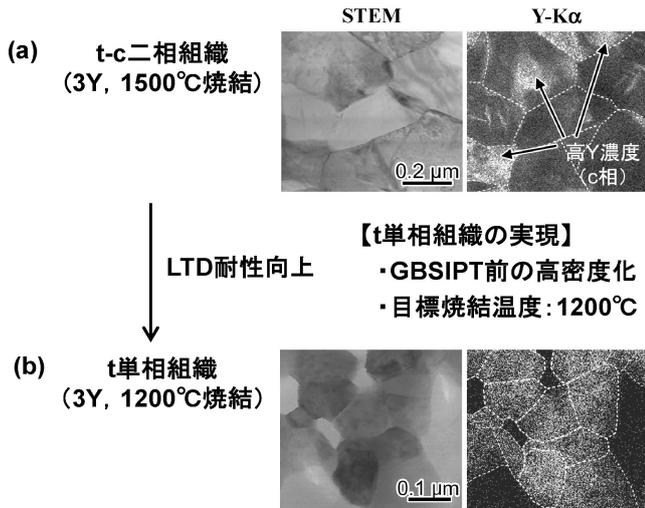


図1 LTD耐性向上の仮説：3YのSTEM像とY-K α 像（点線は粒界を示す）。

発に着手した。t単相組織の実現課題は、GBSIPT前の高密度化であり、目標の焼結温度は1200°Cである。

3. 低温焼成用粉末開発による超高耐久性の実現

当社粉末の3Yは1500°C焼結、3Y-E（東ソー製、TZ-3Y-E）は微量Al効果により1350°C焼結で高密度に到達するが（図2）、1200°C焼結を目指すには、より低温で焼結する粉末が必要である。そこで、当社の粉末製造技術⁽⁶⁾を応用して、1250°C焼結で高密度に到達する新粉末3Y-A（東ソー製、TZ-PX-172）を開発し、これに0.25 mass%のGeO₂を添加（3Y-AG）することで目標の1200°C焼結を達成した（図2）。表1に、3Y-Aの粉末規格値を示すが、3Y-Aの微細構造を精密に制御すると、3Y-Eと同じ規格値の範囲内でも焼結性を高めることが可能である。

この1200°Cで焼結させた3Y-AGは、従来品の3Yに比べて結晶粒径が150 nmと小さく（図2）、結晶粒内のY³⁺濃度が均一であり（図3(a)）、更にHRTEM-ナノプローブEDS解析により粒界・粒内ともt相であることが検証され、t単相組織であることを確認した。

微細組織仮説を検証するため、このt単相組織の3Y-AGについて熱水140°CでLTD加速試験を行った（図3(b)）。劣化進展の状況は、XRD測定によりt→m相変態に伴う単斜晶の生成率(f_m)として求めた。従来品の3Yは、15時間処理で $f_m=70\%$ 、一方、3Y-AGは1500日処理（4年超）しても $f_m=2\%$ と驚異的なLTD耐性を発現することが判明した。1500日後の焼結体外観も健全である（図3(c)）。1250°Cで焼結させた3Y-Aも1500日処理で $f_m=3\%$ であり（図3(b)）、3Y-A、3Y-AGとも熱水140°Cで1500日処理してもほとんど劣化しない、従来のY-TZPの概念を覆す注目すべき結果が得られた。

このように低温焼成用粉末の開発により、Y³⁺濃度の均

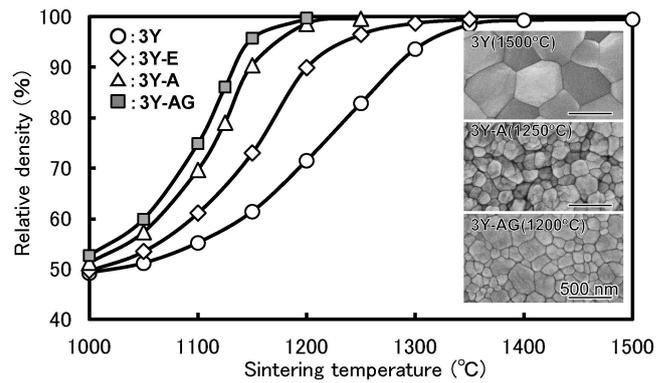


図2 3Y系粉末の焼結挙動と焼結体SEM像。

表1 3Y系粉末の規格値。

粉末名	Y ₂ O ₃ (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	BET (m ² /g)
3Y	5.2±0.5	—	16±3
3Y-E	5.2±0.5	0.1~0.4	16±3
3Y-A	5.2±0.5	0.1~0.4	16±3

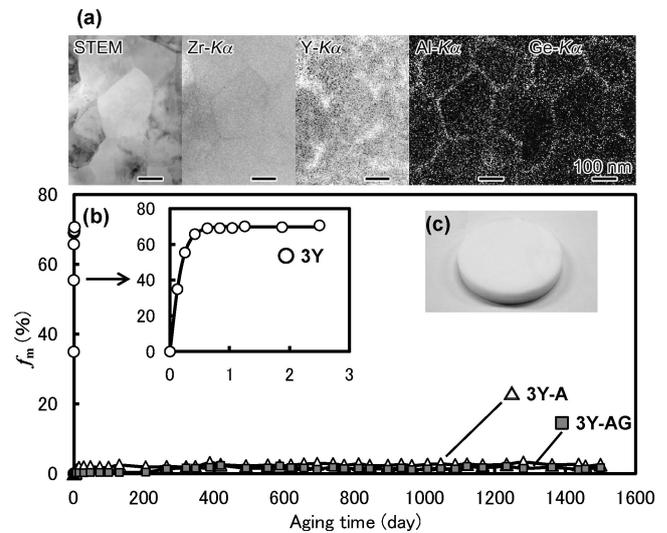


図3 (a) 3Y-AG (1200°C焼結体)のSTEM像と元素マッピング像、(b)LTD評価(熱水140°C)：3Y-AG (1200°C焼結体)、3Y-A (1250°C焼結体)及び3Y (1500°C焼結体)の比較、(c)水熱1500日後の3Y-AG (1200°C焼結体)の外観。

一なナノサイズのt単相組織を実現し、LTDを克服した超高耐久性を特長とする新型Y-TZPの創出に成功した。

4. 開発を振り返って

上記のように低温焼成用粉末を開発してきたが、実はその裏には、東京大学大学院工学研究科 幾原雄一教授、吉田英弘教授との出会いがあった。YSZの本質を理解したいとの

強い思いで両教授と共同研究を実施させて頂き、その成果としてYSZの焼結過程で形成される微細組織の全容を究明した⁽⁵⁾。この究明があったからこそ克服困難であったLTD解決の方向性が明確となり、産学連携による新型Y-TZPの提案へ繋がった⁽⁷⁾。本開発の取り組みからも明らかなように、産学連携は企業のニーズと大学での基礎研究の連携が大事である。更に、低温焼成用粉末の開発に成功したことがきっかけとなり、当社の技術・開発力が評価され、これまでに構築した粉末製造技術が大河内記念技術賞として認められる機会にも巡り合えた⁽⁶⁾。このように出会いは重要であり、今後も大切にしていきたいと思う。

新型Y-TZPがどのような用途に展開可能か、3Y-A粉末のサンプル提供を通してマーケティング中である。例えば、高温スラリーでの粉碎機用部材等が期待される。また、厳しい使用条件が求められる医療工学用部品も有望である。ナノ組織制御による技術展開では、低温超塑性やイオン伝導性の応用にも可能性がある。

低温焼成を特長とする新粉末の出現により、これまで制限

されていた厳しい環境下での用途開拓が進み、ジルコニアが更に普及することで産業発展に大きく貢献する材料へ成長していくことを期待したい。

文 献

- (1) R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe: *Nature*, **258** (1975), 703-704.
- (2) 神山 勤: *工業レアメタル*, **128**(2012), 40-41.
- (3) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold: *J. Mater. Sci.*, **13** (1978), 1464-1470.
- (4) K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki: *Solid State Ionics*, **3/4**(1981), 489-493.
- (5) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: *Int. Mater. Rev.*, **63** (2018), 375-406.
- (6) 松井光二, 大道信勝, 大貝理治, 川上隆昭, 植田邦義: 第65回(平成30年度)大河内賞受賞業績報告書, 公益財団法人 大河内記念会, (2019), 57-76.
- (7) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: *Sci. Rep.*, **4**(2014), 4758.
- (8) F. F. Lange: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1986), 240-242.