

ピストン・シリンダー型高圧装置を用いた 準安定単斜晶ジルコニア高密度セラミックスの作製[†]

高岡 勝哉* 廣田 健** 加藤 将樹**
山口 修*** 大高 理****

Fabrication of Meta-Stable Monoclinic Zirconia Ceramics with a High Density Using a Piston-Cylinder Type High-Pressure Apparatus

by

Katsuya TAKAOKA *, Ken HIROTA **, Masaki KATO **,
Osamu YAMAGUCHI *** and Satoshi OHTAKA ****

Single phase *m*-ZrO₂ ceramics (~ 13mm^φ and 3–5mm^h) have been fabricated using a piston-cylinder type high-pressure apparatus under 1GPa at 1023-1173K, in which a newly developed high-pressure cell has been utilized to introduce pseudo-isostatic pressure. Starting material, meta-stable *m*-ZrO₂ powder prepared via a sol-gel method, was characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), and transmission electron microscopy (TEM). Dense ceramics sintered at 1123K, free from macro-cracks, showed a high relative density of ~ 99.5% and homogeneous microstructures consisting of fine grains (~ 1μm). In-situ XRD analysis under high pressures and temperatures revealed that *m*- to *t*-ZrO₂ transition took place around 1123K under 1GPa. Mechanical properties of *m*-ZrO₂ ceramics have been evaluated; the maximum values of bending strength ($\sigma_b = 520\text{MPa}$), Vickers hardness ($H_v = 9.8\text{GPa}$), and fracture toughness ($K_{IC} = 3.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) were achieved at the samples fabricated at 1123K.

Key words: High-pressure sintering, Zirconia (Zirconium oxide), Pseudo-isostatic pressure, in-situ XRD analysis, mechanical properties

1 緒 言

ジルコニア (ZrO₂) は優れた耐火性、耐食性、機械的特性と小さな熱膨張係数、イオン伝導性を兼ね備えたセラミックスであり、長年にわたって多くの研究がなされてきた。常圧においては単斜晶 (monoclinic: *m*)、正方晶 (tetragonal: *t*)、立方晶 (cubic: *c*) の三種類の多形が存在する。¹⁾ 低温安定相である *m*-ZrO₂ は約 1373K で *t*-ZrO₂ に、2643K 以上で蛍石型構造の *c*-ZrO₂ に相転移し、この相転移は可逆的で、高温からの冷却時 *t* → *m*-ZrO₂ に相転移する際約 4.9% の体積変化を伴う。²⁾ そこで、約 1373K 以上の高温で粉体を焼結し、室温まで冷却するにはイットリア (Y₂O₃)、カルシア (CaO)、セリア (CeO₂) などに加え、*t*-ZrO₂ または *c*-ZrO₂ 相を安定化する必要がある。低温相である *m*-ZrO₂ の無添加焼結体としてこれまで得られているのは Eichel³⁾ によって報告されている相対密度が 92.2% のセラミックスのみであり、それ以上緻密な焼結体は作製されていない。

一般に低温相の焼結体を作製するには、添加物を加え

ることにより転移温度を上昇させるか、もしくは、加圧焼結などにより低温で焼結を可能にする必要がある。

近年、高圧発生技術は、焼結時に 5 ~ 10GPa の圧力を加えることができるまでに発展し、超硬材料や高熱伝導材料として注目されるダイヤモンドや立方晶 BN 焼結体の製造に利用されている。これら高圧発生装置には、アンビル型、ベルト型、ガードル型、ドリッカマーセル型、ピストン・シリンダー型など多くの種類が開発されている。しかし全ての高圧発生装置に共通して、高い圧力を発生させようとするときに伴い試料の大きさは小さいものとなる。

セラミックスの製造においては、通常、熱間静水圧プレス (HIP) 装置で使用される ~ 200MPa までの圧力が利用されている。また、3000MPa 以上の超高压下での新規物質の合成や物性に関する研究も活発に行われているが、200 ~ 2000MPa の領域での研究はほとんど行われておらず、いわば空白の圧力領域が残されている。

一方、高压下での物性研究の手法の一つとして、X線

† 原稿受理 平成 17 年 6 月 13 日 Received June 13, 2005

* 同志社大学工学部機能分子工学科 (現在 日本特殊陶業株) 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷, Dept. of Mole. Sci. & Tech., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

** 正 会 員 同志社大学工学部機能分子工学科 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷, Dept. of Mole. Sci. & Tech., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

*** 同志社大学工学部機能分子工学科 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷, Dept. of Mole. Sci. & Tech., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

**** 正 会 員 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 〒560-0043 豊中市待兼山町, Dept. of Earth and Space Sci., Graduate School of Sci., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-0043

回折法が注目されている。⁴⁾圧力が相転移圧力を越えると、低圧力下で維持されていた原子・イオンの配列に大きな変化が起こり、別の結晶構造に転移する。X線その場観察は、このときの結晶構造の変化がどのようなものであるかを知る有効な方法である。

本研究では、ピストン・シリンダー型高圧発生装置を用いてZrO₂の低温相の高密度焼結体の作製を試みた。その際、一軸性加圧下でも試料に割れや応力歪が入らないよう擬等方圧が発生する高圧セルを新たに開発し、得られた緻密な *m*-ZrO₂ セラミックスの微細構造、結晶相、機械的特性などを評価した。また、X線その場観察により1GPa近傍の圧力下での相転移を調べた。

2 実験方法

2・1 粉体調製と評価法

ZrO₂粉体は、出発原料にテトラ-*i*-プロポキシジルコニウム (Zr(O-*i*-C₃H₇)₄, 純度99.99%)を用いた金属アルコキシド法⁵⁾により調製した。まず、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウムを試薬特級の2-プロパノールに溶解(0.045mol/L)し、この溶液を還流しながら343Kで加熱攪拌をおこない、均質な混合溶液を調製した。アンモニア水を触媒として加水分解し、さらに343Kにて5h加熱攪拌した後冷却した。得られた沈殿物を温水にて洗浄し、393Kで20h乾燥させた後粉碎し、生成粉体とした。この粉体の示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TG)を、 α -Al₂O₃を標準物質として、大気中室温から1073Kまで昇温速度10K/minで行った。このDTAとTGの結果に基づいて、生成粉体から有機成分を除去するために大気中753Kで1h熱処理し、これを原料粉体とした。また、生成粉体、原料粉体の結晶相の同定を粉末X線回折(XRD)で、粒子の形状と粒径の観察を透過型電子顕微鏡(TEM)で行った。

2・2 ピストン・シリンダー型高圧装置と高圧セル

本研究では、シリンダーの内径34mm高さ70mmのピストン・シリンダー型高圧装置(TCP200/250:タンガロイ株)を使用した。本装置は機構が単純で、取り扱いが容易、さらに、円筒形で比較的大きな加圧室をもち、一軸性圧力ではあるが1~2GPaまでの圧力下で、機械的特性を評価できる大きさの試料を焼結することができる。

Fig. 1に今回開発した高圧セルを示す。主なセル構成部材は、タルク(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)、大気中熱処理(873K-10h)したパイロフィライト(Al₂Si₄O₁₀(OH)₂)、およびグラファイトヒーター(19.5 ϕ -18.0 ϕ -50mm)である。試料温度は熱電対(JIS Type-K, 0.5mm ϕ)を用いて測定した。前述のようにピストン・シリンダー型高圧装置は一軸性加圧であり、それゆえ試料部への応力の偏り、減圧時の応力開放によるラミネーションの発生があり、ク

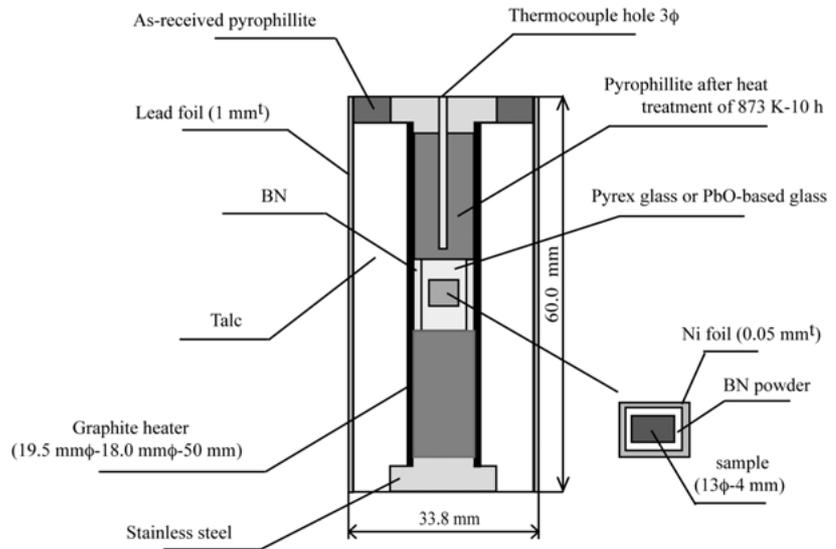


Fig. 1. Cross-sectional view of high-pressure cell.

ラックのない緻密な試料の作製が困難である。これを軽減させるために、熱処理温度が1023K未満の場合は粉末ガラス(PbO系ガラス、軟化点:787K, 泉陽ガラス株)、1073K以上の場合はパイレックスガラス(軟化点:1073K)を用いて、擬等方的な加圧を行えるようにした。

2・3 X線その場観察

高エネルギー加速器研究機構(KEK)内のPF(Photon Factory)-BL-14Cに設置されたキュービックアンビル装置MAX-III(700tonプレス)に、先端15mmの超硬合金製(タングステンカーバイドWC)アンビルを取り付け、X線その場観察を行った。熱処理(973K-24h)したパイロフィライトを圧力媒体とし、グラファイトヒーター(5.5 ϕ -4.5 ϕ -9mm)を用いてその場観察用高圧セルを作製した。アンビルと高圧セルの接触面には銅箔(0.1mm ϕ)を挿入し、圧力マーカーとしてMgO粉体(粒子径:300nm)とh-BN焼結体、および熱電対(JIS Type-K, 0.1mm ϕ)を用いてセルを構成した。

2・4 焼結体の作製と評価

原料粉体を粉碎した後、開口径45 μ mのメッシュに通し整粒した。次に一軸成型(13mm ϕ , 98MPa)した後、冷間静水圧プレス(CIP, 298MPa)処理し均質な成形体(嵩密度:3.28Mg \cdot m⁻³, 相対密度:41%)を作製した。成形体をBN粉体とともにニッケル薄板(0.05mm ϕ)で包み、これを高圧セルの試料部に配置し1GPaの圧力下、温度範囲(1023~1473K)で焼結を行った。Fig. 2に示すように、昇温速度600K/hにて室温から1073Kまで加熱し、1073K以下では所定の温度に達した時点で速度2GPa/hで昇圧をおこなった。1073Kより高い温度の場合は1073Kで30min保持して、高圧セル内のパイレックスガラスを軟化させた後、1GPaに達するまで加圧を行い、所定の温度まで加熱した。温度到達後30min保持した後、600MPa/hで降圧を行い30MPaに達した後、300K/hで降圧を行いパイレックスガラスの軟化点1073Kで30min保持し、室温まで600K/hで降圧を行った。

焼結体の嵩密度はアルキメデス法により測定し、*m*-

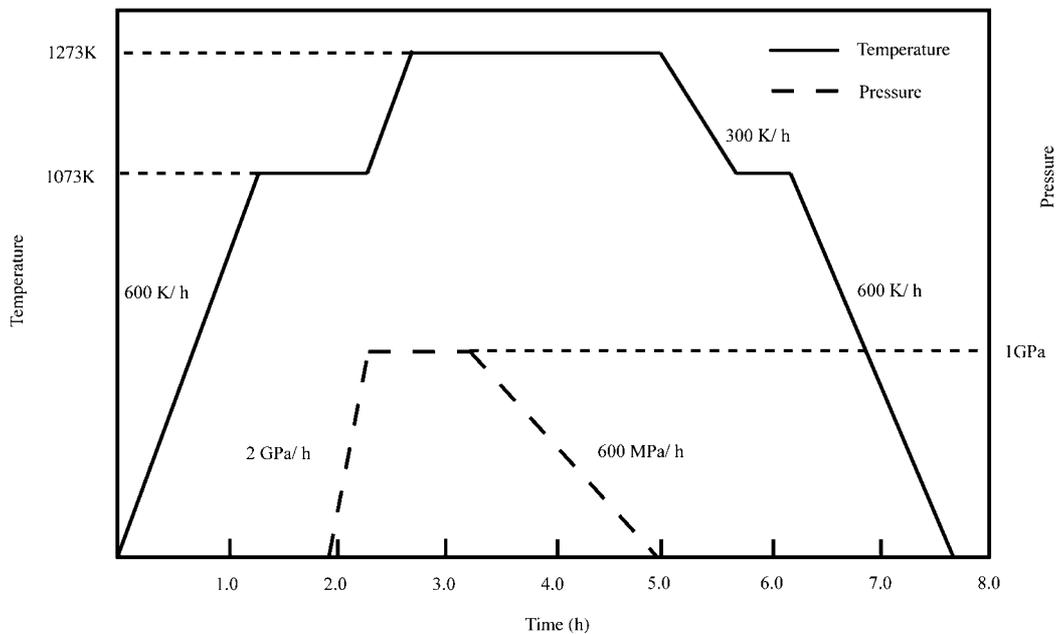


Fig. 2. Temperature and pressure patterns of high-pressure sintering of ZrO_2 .

ZrO_2 の理論密度を $5.817 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ として相対密度を算出した。機械的特性は焼結体を SiC 砥粒 (#400, #2000) により研磨後, ダイヤモンドカッターで切り出した短冊状試験片 ($3 \times 3 \times 11 \text{ mm}^3$) の4面を鏡面研磨 (ダイヤモンド砥粒: $1\text{--}3 \mu\text{m}^\phi$) し, 3点曲げ強度 (σ_b) 試験 (スパン 8mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min), ビッカース硬度 (H_v) 試験 (荷重 9.8N 保持時間 15s), および IF 法⁶⁾ による破壊靱性値 (K_{IC}) を測定した。また, 走査型電子顕微鏡 (SEM) により微細構造を観察し, 平均粒子径 (G_s) をインターセプト法⁷⁾により求めた。

3 実験結果

3.1 粉体特性

生成粉体は, TEM 観察から, 数 nm 以下の一次粒子 (粒子径 $P_s \sim$ 数 nm) が凝集した二次粒子 ($P_s \sim 10 \text{ nm}$) より構成されていることが確認され (Fig. 3 (a)), これらの粒子は DTA と XRD 分析の結果, 非晶質であることがわかった (Fig. 4 (a)). また, 生成粉体の DTA 曲線では, 低温領域で吸着水, 水和水, 有機物等の脱離に起因する吸熱ピークが, 693 K 付近に発熱ピークが観測された。これは後述するように $t\text{-ZrO}_2$ の結晶化に対応する。大気中, 753 K –1h の熱処理後の試料の XRD 分析 (Fig. 4 (b)) から発熱ピーク温度以上では $t\text{-ZrO}_2$ であることが確認された。 $t\text{-ZrO}_2$ は準安定相として存在し, 粉碎等の衝撃により容易に $m\text{-ZrO}_2$ へと転移した (Fig. 4 (c)). 熱処理後粉碎して得られた $m\text{-ZrO}_2$ 粉体の一次粒子の P_s は $\sim 20 \text{ nm}$ であった (Fig. 3 (b)).

3.2 焼結体の微細構造

圧力 1 GPa , 温度 $1023 \sim 1473 \text{ K}$ の条件下で作製されたセラミックスの結晶相は XRD 分析の結果, 全て $m\text{-ZrO}_2$ 単一相であった (Fig. 5). 相対密度 (D_{obs}/D_x) は 1073 K で 99.4% , 1123 K で同 99.5% , 1173 K で同 99.6% の値が得られたが, 1273 K 以上の温度では相転移の際に発生する

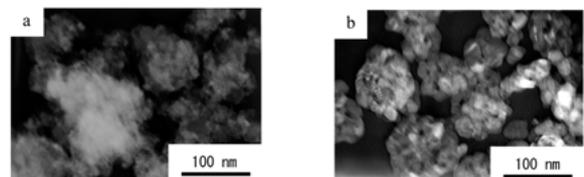


Fig. 3. TEM photographs of (a) as-prepared powder ($P_s = 10 \text{ nm}$) and (b) powder calcined for 1h at 753 K ($P_s = 20 \text{ nm}$).

マイクロクラックのため相対密度の若干の低下 ($-0.1\text{--}0.4\%$) が確認された。微細構造の SEM 写真では, $1073 \sim 1173 \text{ K}$ で作製された焼結体には粒界気孔が観察されたが (Fig. 6 (a)~(c)), 1273 K 以上の温度で得られた焼結体 ($D_{\text{obs}}/D_x = 99.4\%$ (1273 K), 99.3% (1373 K), 99.1% (1473 K)) では粒界気孔は少なく, マイクロクラックはあるものの均質な組織であった (Fig. 6 (d)~(f)). インターセプト法⁷⁾で求めた平均結晶粒径 G_s は, Fig. 7 に示すように焼結温度の上昇とともに増加し, さらに焼結温度領域毎に増加傾向の違いが確認された。

3.3 X線その場観察結果

粉碎した原料粉体 ($m\text{-ZrO}_2$) を成形した試料を加熱・加圧し, MgO と h-BN の格子定数の変化よりもとめた圧力が約 1 GPa , 試料温度が約 1123 K に達した時, $t\text{-ZrO}_2$ の X線回折ピークが検出された。この状態で更に加圧を続け, 約 2 GPa に達すると完全に $t\text{-ZrO}_2$ 単一相となった。高温高圧下での $m \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ への転移はある条件に達すると瞬間的に起こるのではなく, 時間の経過とともに徐々に転移していくことが確認された (Fig. 8). 圧力を 1 GPa に一定にし, 焼結温度を 1123 K 以上にすると, より容易に $m \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ へ転移することが予想される。これは電気伝導度の変化より結晶転移を報告した Whitney⁸⁾ の結果とほぼ一致する。以上の実験結果から, 常圧では

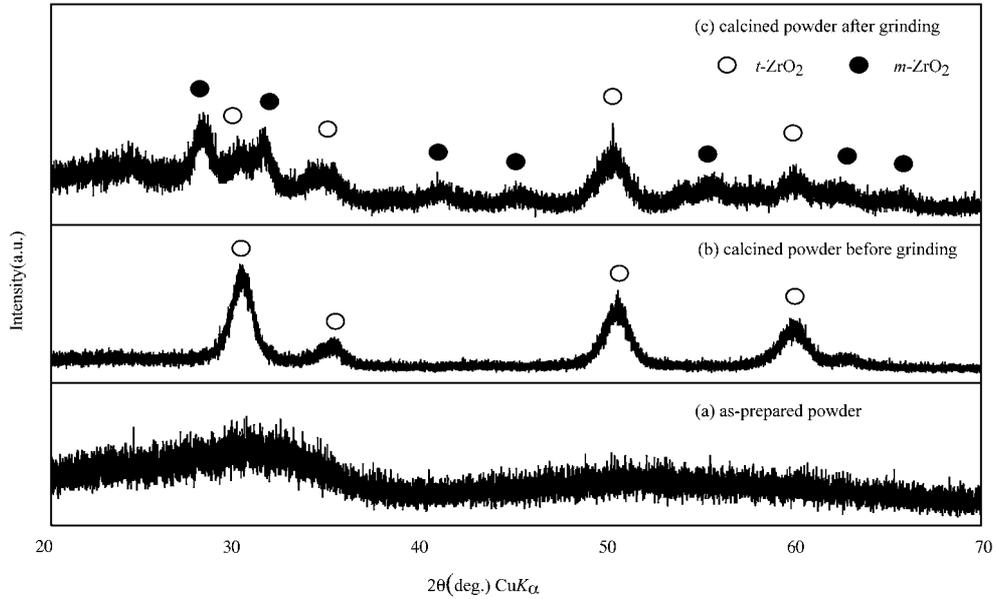


Fig. 4. XRD patterns of (a) as-prepared powder, (b) calcined powder before grinding and (c) calcined powder after grinding.

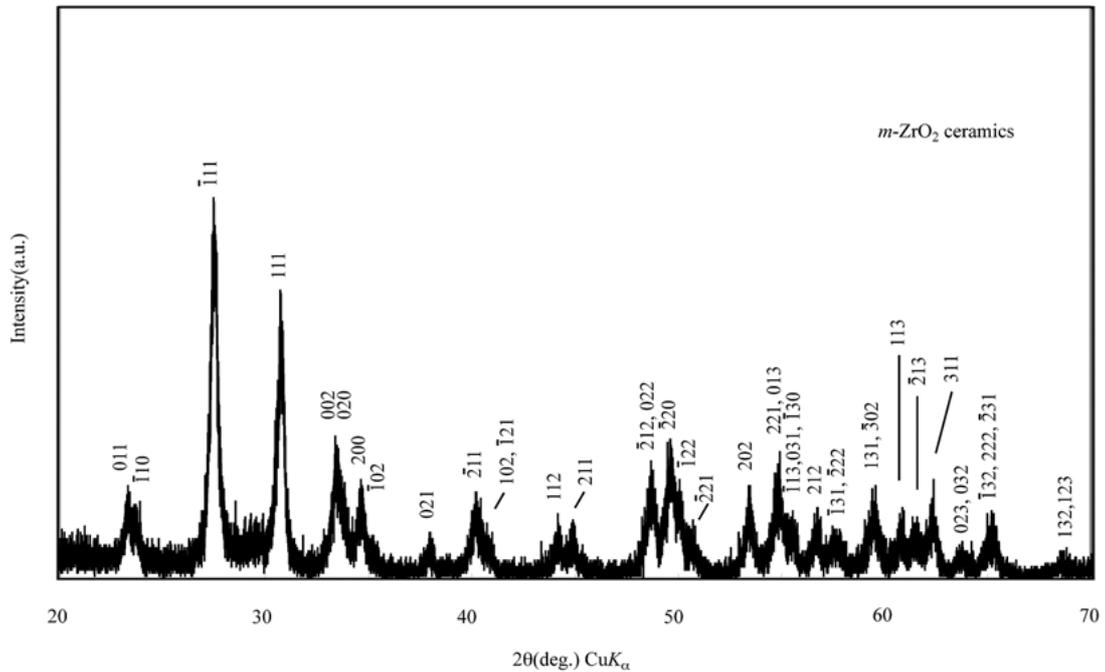


Fig. 5. XRD patterns of *m*-ZrO₂ ceramics obtained by high-pressure sintering at 1073K under 1GPa.

約 1373K で生じる *m* ↔ *t*-ZrO₂ への相転移が 1GPa の高圧下では約 250K 低い温度 (~ 1123K) で生じることがわかった。この結果は、Fig. 7 の Region II (1073 ~ 1173K) での急激な粒成長が、この温度領域で焼結する時に *m* → *t*-ZrO₂ の相転移が生じることを示唆し、その際 O²⁻ の再配列が起こると推定される。

3・4 機械的特性

各温度で焼結された *m*-ZrO₂ セラミックスの 3 点曲げ強度 σ_b 、ビッカース硬度 H_v 、および破壊靱性値 K_{IC} を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。データは測定試料数 5 個の平均値を示している。 σ_b は 1023K 焼結試料の ~ 180MPa

から、焼結温度の上昇とともに緩やかに増加し、1123K 焼結体で最高値 ~ 520MPa が得られた (Fig. 9)。ビッカース硬度 H_v については、1023K で焼結された試料はやや低い値 ($H_v \sim 8.9\text{GPa}$) を示し、1073K 以上で焼結した試料では殆ど変化しなかったが、相転移温度を超えた 1173K 以上で焼結すると緩やかな減少が見られ、 σ_b と同様、1123K で作製されたセラミックスにおいて最も高い値 (~ 9.8GPa) が得られた。IF 法⁶⁾で評価した K_{IC} の値は、1023K で焼結したセラミックスの $K_{IC} 2.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ から焼結温度の増加とともにほぼ直線的、かつ、緩やかに単調増加し、1123K で最も高い $3.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の値となった

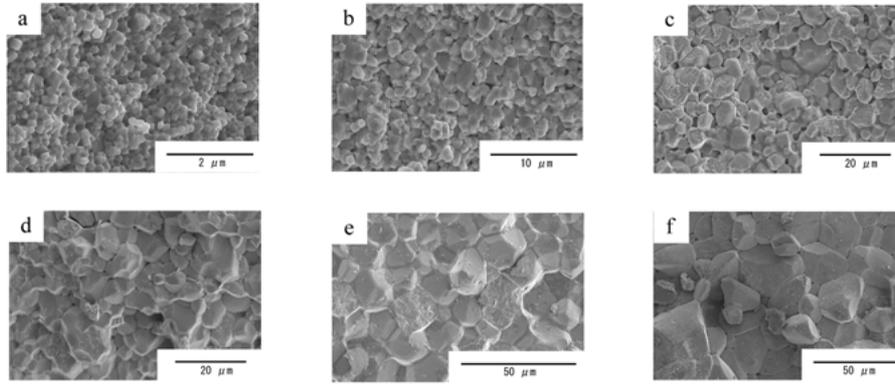


Fig. 6. SEM photographs for fracture surfaces of m -ZrO₂ ceramics fabricated by high-pressure sintering under 1GPa at (a) 1073K ($G_s \sim 0.18\mu\text{m}$), (b) 1123 ($G_s \sim 1.0\mu\text{m}$) (c) 1173K ($G_s \sim 3.1\mu\text{m}$), (d) 1273K ($G_s \sim 4.8\mu\text{m}$), (e) 1373K ($G_s \sim 11.2\mu\text{m}$) and (f) 1473K ($G_s \sim 15.2\mu\text{m}$).

(Fig. 10). 1273K 以上で焼結した試料に関しては、表面に発生するマイクロクラックのためピッカースの正4角錐圧痕の4隅から発生するクラックの伝播を確認することが出来なかった。このマイクロクラックは、この温度領域での $t \rightarrow m$ -ZrO₂ 相転移時の4.9%の体積膨張²⁾に起因する。以上の結果、1123Kで焼結された m -ZrO₂ セラミックスが最も高い特性、すなわち、強度 σ_b (~ 520 MPa)、硬度 H_v (~ 9.8 GPa) および靱性値 K_{IC} (~ 3.9 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$) を示すことが分かった。一般に、同一組成、同一結晶構造のセラミックスでは微小粒径で高密度焼結体ほど高強度を示す傾向がある。よって1123Kで作製された焼結体が高い機械的特性を示した理由は、比較的マイクロクラックが少なく、かつ結晶粒径が微小で高密度であったためと考えられる。これらの機械的特性は m -ZrO₂ セラミックスにおいて初めて測定された値である。

4 結 論

本研究では、擬等方性の圧力下で焼結を行うことが出来るピストン・シリンダー型高圧装置用のセルを設計し、これを採用することにより、従来緻密な焼結体の作製が困難であった単斜晶酸化ジルコニウム (m -ZrO₂) を1GPaの圧力下で1023～1473Kの温度領域で焼結し、ほぼ理論密度を持つ m -ZrO₂ セラミックスを作製した。その結果1123Kで作製した試料で曲げ強度 $\sigma_b \sim 520$ MPa、硬度 $H_v \sim 9.8$ GPa、破壊靱性値 $K_{IC} \sim 3.9$ MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ という機械的特性が得られた。また、X線その場観察により圧力1GPa下での $m \rightarrow t$ -ZrO₂ への転移、それに伴う粒成長が確認された。

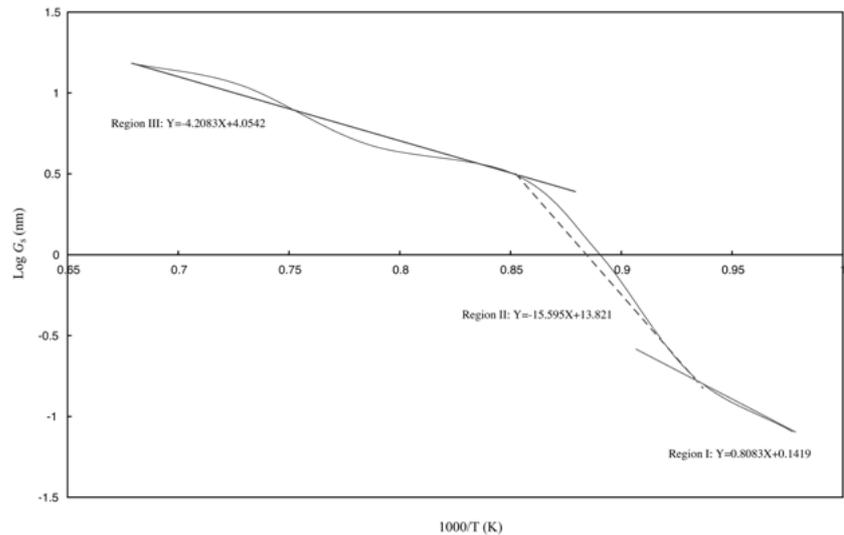


Fig. 7. Log G_s of m -ZrO₂ ceramics as a function of inverse of sintering temperature.

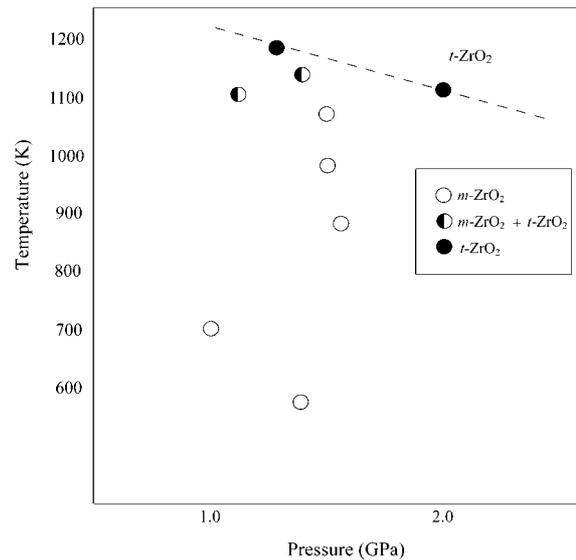


Fig. 8. Crystal phase of ZrO₂ by in-situ X-ray diffraction method.

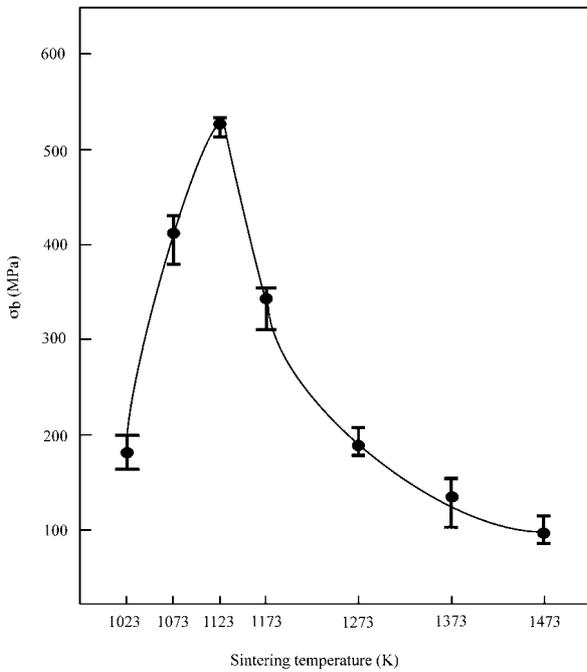


Fig. 9. Three-point bending strength σ_b of m -ZrO₂ ceramics fabricated by high-pressure sintering (1023–1473K, 1GPa).

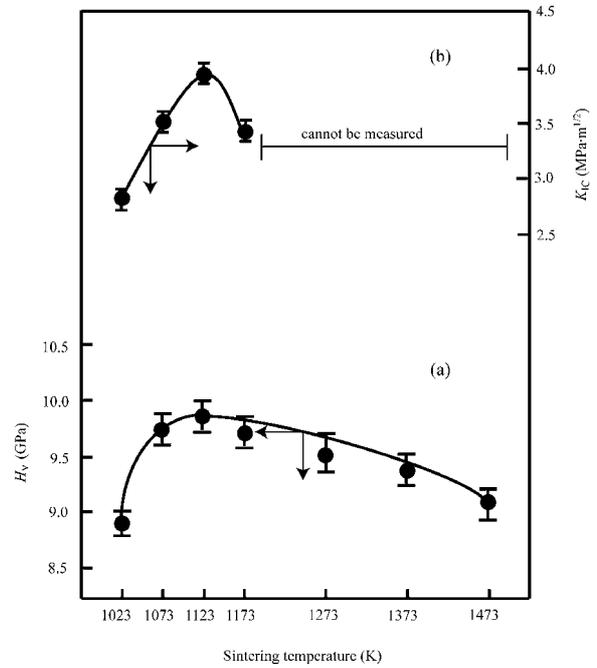


Fig. 10. (a) Vicker's hardness H_v and (b) fracture toughness K_{IC} of m -ZrO₂ ceramics fabricated by high-pressure sintering at 1023–1473K under 1GPa.

参考文献

- 1) S. Inamura, M. Miyamoto, Y. Imaida, M. Takagawa, K. Hirota and O. Yamaguchi, "High fracture toughness of ZrO₂ solid-solution ceramics with nanometre grain size in the system ZrO₂-Al₂O₃." J. Mater. Sci. Lett., **12**, 1368 (1993).
- 2) W. M. Kriven, "Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia : Crystallographic Aspects", J. Am. Ceram. Soc., **71**, 1021 (1988).
- 3) J. Eichler, J. Roedel and U. Eisele, "Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., **87**, 1401 (2004).
- 4) O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, N. Kawamura, O. Hamaya, K. Fukunaga, K. Aoki, S. Akimoto and S. Minomura (ed), "Solid State Physics under Pressure : recent advance with anvil devices", (1985) KTK Scientific Publishers, Tokyo.
- 5) M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martin-Aranda, A. J. Lopez-Peinado and de D. J. Lopez-Gonzalez, "ZrO₂ obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters of physical and structural characteristics", J. Mater. Sci., **29**, 3743 (1994).
- 6) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, "Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios", J. Mater. Sci. Lett., **1**, 13 (1982).
- 7) M. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **52**, 443 (1969).
- 8) E. D. Whitney, "Electrical Resistivity and Diffusionless Phase Transformations of Zirconia at High Temperatures and Ultrahigh Pressures", J. Electrochem. Soc., **112**, 91 (1965).