

部分安定化ジルコニアの真空焼成試験

仁 平 敬 治*

1. 緒 言

これまでに、透光性アルミナをはじめとして、各種の透光性セラミックスが開発されてきた。ジルコニアについては、高強度、高靱性ジルコニアが発見され、近年新しいエンジニアリング用セラミックスとして、脚光を浴びている。このジルコニアの登場により、ジルコニアの合成、物性研究は一挙に活発化している。従来、ジルコニアの高透光性焼結体を作成することは困難であったが、チタニアをドーピングするという新製法によって、それを可能とすることができる。この透光性焼結体は作成が容易であり、優れた耐熱性、赤外線透過性、高い屈折率などの特徴を有しているので、将来、光学部品としての利用が考えられる。透光性ジルコニアの製造法についてはすでに報告されており、これらの報告書を参考に、チタニアを添加したイットリア系ジルコニア焼結体の試験を行った。

2. 試験方法

2.1 ジルコニア粉末の調製

東ソー(株)製安定化ジルコニア (TZ-8Y) 及び部分安定化ジルコニア (TZ-3Y) にチタニア (TiO_2 , 99.9%) を 0~20mol% 添加し、アルミナ乳鉢で混合した (No.1~10)。また陶磁器用薬用酸化チタン (純度 97%) 添加の試験も同時に行った (No.11~18)。配合表を表 1 に示す。

No	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (mol%) (TZ-8Y)	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ (mol%)	No	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (mol%) (TZ-3Y)	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ (mol%)
1	8/92	0/100	6	3/97	0/100
2(11)	"	9/95	7(15)	"	9/95
3(12)	"	10/90	8(16)	"	10/90
4(13)	"	15/85	9(17)	"	15/85
5(14)	"	20/80	10(18)	"	20/80

表 1 配合表

2.2 試験体の作成

20mm 径 3.5mm 厚 (Wt:1.5g) の試験体を簡易型油圧プレスを用いてまず仮成形し、つぎにラバープレスで強固 ($2.5\text{ton}/\text{cm}^2$) に成形した。

2.3 焼 成

仮焼成 1000°C

本焼成 1600°C 1hr keep (1000~1600°C 2hr) 真空

1600°C 1hr keep (1000~1600°C 4hr)

//

1600°C 1hr keep (1000~1600°C 4hr) 酸化

No	収縮率(%)	密度(g/cm^3)	No	収縮率(%)	密度(g/cm^3)
1	19.6	5.15	11	18.6	5.47
2	19.2	5.45	12	22.4	5.84
3	21.5	5.78	13	22.5	5.77
4	21.7	5.75	14	22.4	5.70
5	21.3	5.70	15	22.3	5.99
6	17.8	5.24	16	22.4	5.92
7	22.2	5.99	17	22.9	5.82
8	22.0	5.91	18	21.9	5.74
9	21.8	5.81			
10	21.6	5.76			(水中重量法)

表 2 ジルコニア焼結体の材質

真空焼成の試験体はチタンにより黒色となるので、1200°C で再度酸化焼成した。真空度は $1\sim 2\times 10^{-5}\text{torr}$ 。

2.4 材質試験結果

1600°C 真空焼成 4hr keep, 1200°C 再酸化焼成した試験体の収縮率、密度を表 2 に示す。

3. 結果及び考察

試験の結果、透光性は TZ-8Y (8mol% Y_2O_3) にチタニアを 10, 15mol% ドープしたもの (No.3, 4) を 1600°C 真空焼成したものが良好であった。酸化焼成のものには全く透光性はない。収縮率は 20% 前後であり、チタニアをドープしたものの方が大きい傾向にある。密度はチタンドープのもので 5.7~5.9 で、ほぼ理論密度に焼結している。チタン無添加のものは、5.15, 5.24 と完全に焼結していない。理由としては、真空焼成による影響 (結晶相の転移) のようである。

ジルコニアには、単斜晶 (m), 正方晶 (t), 立方晶 (c) の 3 つの結晶多形が存在する。t→m 転移には約 4vol% の体積膨張が伴う。 ZrO_2 単成分では、この転移に伴う異常体積膨張のために、緻密な焼結体は得られない。そこで、従来、CaO, MgO, Y_2O_3 などの安定化剤を固溶させ、m 相への転移温度を下げ、高温相を室温付近まで安定化することが行われてきた。 TiO_2 - ZrO_2 系状態図によれば、 TiO_2 は高温において ZrO_2 によく固溶し、正方晶ジルコニア構造中に置換される。また、 TiO_2 添加により顕著な粒成長 (100 μm) が起こり、同時に空孔の数も減少し、これらの事が透光性の原因となっているものと推定される。

*窯業指導所