

# 黒色ジルコニア焼結体用粉末

南陽研究所 無機材料G 藤崎 浩之

## 1. はじめに

酸化イットリウムを安定化剤としたYSZ (Yttria Stabilized Zirconia) 焼結体は通常白色であるが、呈色元素の添加によりジルコニアを着色させた着色ジルコニアは古くから知られており、1980年代には着色ジルコニアに関する特許が出願されている。

近年では欧州のメーカーを中心に着色セラミックスを使用した腕時計をはじめとする装飾品が多種販売されており、着色セラミックスに対する関心が高まりつつある。

このような中、黒色ジルコニアは焼結時に割れやクラックを生じ易く、焼結体内部、及び焼結体表面にポアが発生する等の品質問題を抱えており、焼結体割れの防止や表面ポアの発生原因となる呈色元素の揮散を防止することが望まれていた。

そこで、これらの課題に加え、常圧焼結により十分な黒色色調を有するジルコニア焼結体を得られる粉末の開発を行った。尚、「十分な黒色色調」とはJIS Z 8729に定められた $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 表色系による $L^* < 10$ を目標値に定めた。

本報では、開発した黒色ジルコニア焼結体用粉末「TZ-Black」に使用される顔料の開発経緯とTZ-Blackの特性について紹介する。

## 2. ジルコニアに適した顔料の開発

黒色ジルコニア焼結体用粉末の開発にあたり、特許のトレースを行ったが十分な黒色色調が得られないか、焼結時に割れが発生する問題が確認された。

次に一般に市販されている顔料を用いた結果、特許のトレースに比べて焼結時に割れ難く、色調 $L^*$ が比較的低下する顔料が存在した。黒色の市販顔料や陶磁器用顔料は遷移金属元素の組み合わせによる複合酸化物、特にスピネル構造が一般的であり、Co, Crを中心にFe, Mn, Ni等が添加されている。Feは $Fe_2O_3$ では赤褐色であるが高温焼成により黒色の $Fe_3O_4$ となることから黒色の顔料として考えられるが、YSZ中では添加量に応じて黄色から茶色へと変化し、添加量が多くなると焼結時に割れが発生し易くなる。

これらのことから、焼結時の呈色元素の結晶構造変化、呈色元素とYSZ中の安定化剤であるYとの反応が焼結体割れの原因となっていることが考えられる。

顔料中の呈色元素はYSZの焼結性に影響することから、YSZの焼結性を損なわない呈色元素の選択と、それらの元素をスピネル構造とすることでYSZに適した、更には焼結時に起こる呈色元素の揮散を防止できる黒色着色剤の開発に至った。

## 3. 黒色ジルコニア焼結体の特性

一軸プレス成形により98MPaの圧力下にて成形体を作成し、常圧焼結により焼結体を得た。尚、焼結条件は昇温速度100 /hr, 降温速度200 /hr, 保持時間は1時間、または2時間である。

焼結体色調は表面を研削後、鏡面になるまで研磨した表面を色差計で測定した。

曲げ強さはJIS R1601に定められた3点曲げ強さにより測定した。

### [1] 焼結体密度、色調の焼結温度依存性

図1に市販の黒色顔料を用いた場合とTZ-Blackの焼結性の比較を示した。スピネル構造の市販顔料を用いた場合も1450 以上の焼結温度で十分緻密な焼結体を得られ、焼結温度1500 においても焼結体割れは発生しない。ここで、黒色焼結体の理論密度は添加する呈色元素の割合によって変化するため、複合則により算出した理論密度から相対密度を求めた。

図2に焼結温度に対する焼結体色調 $L^*$ を示した。市販の黒色顔料を用いた場合、目標の色調 $L^* < 10$ を得るには $1450 \pm 50$  の焼結温度で達成されるが、色調 $L^*$ の変化量が大きいいため焼結炉内の温度分布により色調が変化することが考えられる。

一方、TZ-Blackは焼結温度1350 ~ 1500 の広い焼結温度範囲で安定した焼結体密度が得られ(図1)それに伴い焼結体色調 $L^*$ も安定している(図2)。TZ-Blackは市販顔料を用いた場合と比較して、より低い焼結温度で安定した焼結体色調 $L^*$ が得られ、焼結性を改善したことにより焼結保持時間を短くすることが可能である。

図1及び図2から明らかな様に、相対密度が99.0%以上の焼結体であれば、色調L\* < 10の良好な色調安定性を有するジルコニア焼結体が得られる。

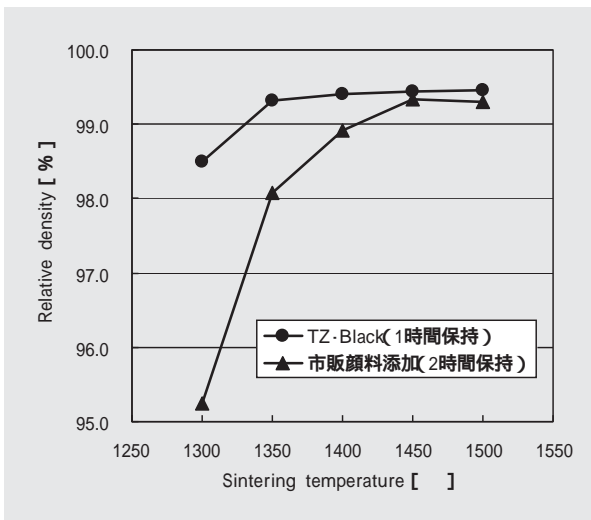


図1 TZ-Blackの焼結体密度安定性

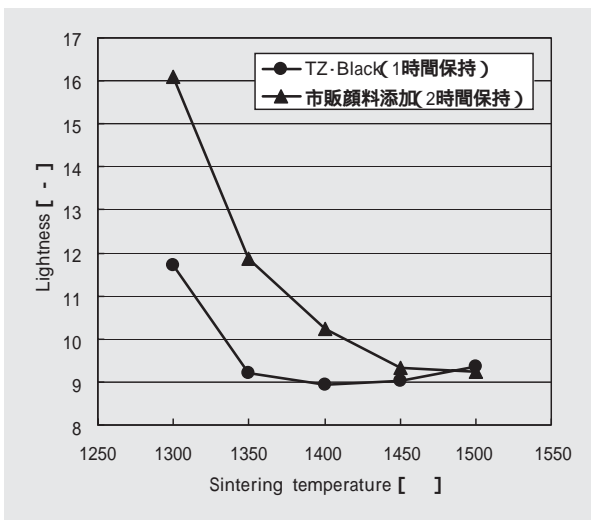


図2 TZ-Blackの焼結体色調L\*安定性

[2] 曲げ強度の安定性

図3に焼結温度に対する曲げ強度の比較を示した。TZ-Blackは焼結体密度の安定性から、広い焼結温度範囲で安定した曲げ強度を有しており、また、密度が十分に上がっていない1300 焼結体の曲げ強度が他の焼結条件の曲げ強度と同等であることからわかるように、品質問題となり得る焼結体内部のポアは存在しないことがわかる。

[3] 焼結後のポア抑制

図4は焼結体を鏡面研磨した後の表面の状態であ

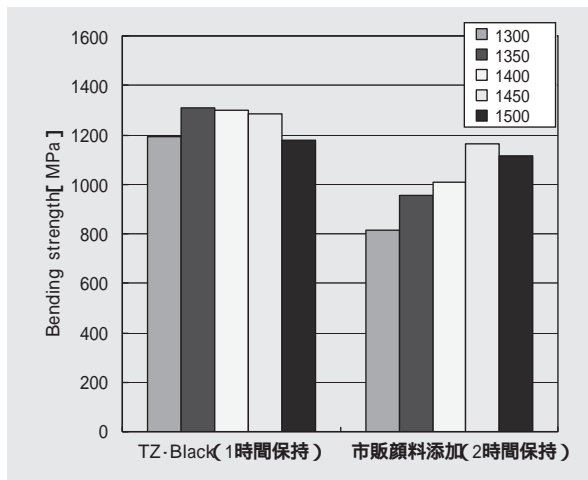


図3 TZ-Blackの曲げ強度安定性

り、黒い斑点が顔料である。図5はスピネル構造の市販顔料を用いた場合の焼結体表面の状態であり、白色の点が呈色元素の揮散により顔料が消失した跡である。尚、この断面を観察すると約20 μmの深さまで顔

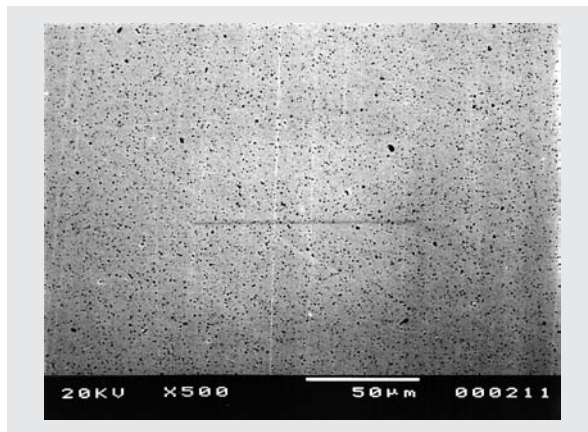


図4 黒色ジルコニア焼結体の鏡面研磨表面

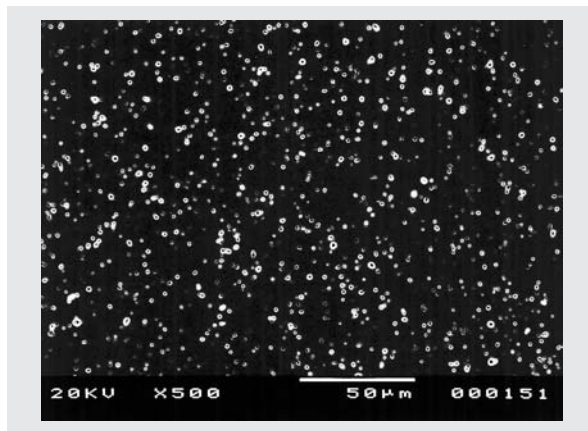


図5 市販顔料使用時の焼結体表面 (鏡面研磨後に熱エッチング)

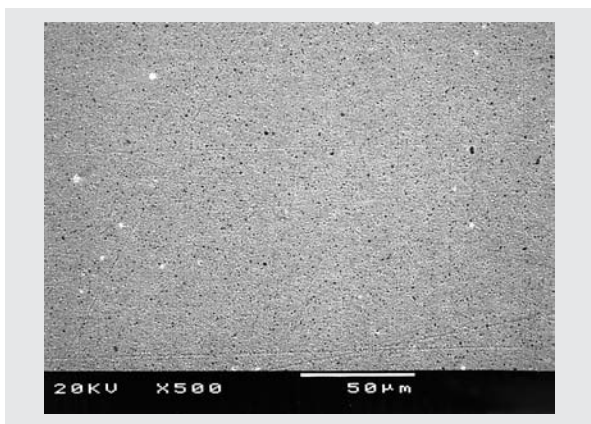


図6 TZ-Blackの焼結体表面  
(鏡面研磨後に熱エッチング)

料が消失していることが確認された。この呈色元素の揮散は焼結炉内部を呈色元素で汚染することになる。

図6にTZ-Black焼結体表面の状態を示した。焼結体表面に顔料が残存しており、焼結体表面のポアの発生がほとんど認められないことから、呈色元素の揮散が抑制されていることが比較できる。

#### 4. おわりに

本報で紹介したTZ-Blackは黒色色調、及び曲げ強度の焼結温度依存性がほとんど無く、広い温度範囲での焼結が可能である。また、これまでの着色ジルコニアでの品質問題となっていた焼結体内部のポアの生成も無く、焼結時に起こる呈色元素の揮散が抑制できるため表面ポアの生成もほとんど無い。このため、YSZに匹敵する高い曲げ強度を有する黒色ジルコニア焼結体が得られ、装飾用途のみならず構造物用途としての利用も期待される。

#### 参考文献

- Materials Integration , 13 ( 3 ) , 74-77 ( 2000 )  
丸善 実験科学講座(第4版)16 無機化合物、354-359 (1993)  
CMCテクニカルライブラリー 180 機能性顔料の技術(1998)  
社団法人 日本セラミックス協会 編、セラミック工学ハンドブック(1989)