

部分安定化ジルコニアの耐食性

稲垣 欣哉
奥村 フサ子
榊 孝

Corrosion Resistance of Partially Stabilized Zirconia (PSZ)

Kinya INAGAKI
Fusako OKUMURA
Takashi SAKAKI

Recently, partially stabilized zirconia (PSZ) is of great growth as the engineering material because of its high strength, high fracture toughness and excellent wear resistance. In order to make clear the chemical properties of Y_2O_3 -PSZ system, testing of the corrosion resistance to acid, alkali, water and air has been performed at temperature ranges between 50 and 100°C. The experimental results revealed that the corrosion rate of Y_2O_3 -PSZ was very small but the t→m phase transformation occurred under all test conditions. The tendency of t→m phase transformation of PSZ showed great dependence on the impurities, grain sizes of Y_2O_3 -ZrO₂ powder and sintering bodies, and kinds of stabilizer employed.

1. はじめに

セラミックスは一般に、金属と比較して、耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れており、多くの分野で金属に代る機械構造材料としての応用が期待されている。しかしながら、セラミックスには脆性的性質があり、衝撃を与えると破壊に至りやすい欠点を有していることから高韌化の研究が盛んに行われてきた¹⁾²⁾。中でも1975年、Garvieらによって発見されたジルコニアセラミックスは、高温安定相である正方晶 ZrO_2 を室温まで準安定保持することにより、高強度、高韌性を付与した、通称、部分安定化ジルコニア (PSZ) と呼ばれるものである。

高強度、高韌性を示す理由としては、クラック伝播に際してクラック先端で正方晶粒子が室温安定相である単斜晶にマルテンサイト変態することにより、破壊エネルギーを吸収するためと考えられている³⁾。

現在までに開発されている主な PSZ の組成としては、

CaO-ZrO₂ 系、MgO-ZrO₂ 系、CeO₂-ZrO₂ 系、 Y_2O_3 -ZrO₂ 系が挙げられるが、中でも Y_2O_3 -ZrO₂ 系は高強度、高韌性に富み、さらに Al_2O_3 を添加したジルコニアセラミックスは最高の強度と韌性に優れた焼結体と言われている⁴⁾⁵⁾。

このようにジルコニアセラミックスの分野では機械的強度の向上を主体とした改良、開発がこれまでに進められてきたが、耐食性に関してはあまり知られていないのが現状である。

本報告では、 Y_2O_3 -PSZ の各種薬液中、主に H_2SO_4 中における耐食性を評価し、耐食性に及ぼす諸因子の影響を明らかにすると共に、耐食性向上のための指針について考察した。

2. 実験方法

本研究に用いた Y_2O_3 -ZrO₂ 粉末は、ZrO Cl₂ と YCl₃ の混合溶液を加水分解させた (Zr, Y) (OH)₄ ゴル粉を仮

焼処理したものである。こうして得られた粉末を金型プレス (1 t/cm²) し、さらにラバープレス (2 t/cm²) で成型した後、1300~1550°C で2時間焼結し、焼結体表面をダイヤモンド砥石#200で湿式研磨したものを使用した。なお、粉末の化学組成等については実験毎に異なるため、それぞれの実験結果の中で示す。

耐食性試験は静的浸漬条件下で行った。評価法としては、主として試験後の外観観察、試験前後の重量変化量測定による腐食速度の算出、およびX線回折法による相転移率 (単斜晶量) の測定である。単斜晶量は次式(1)を用いて算出した。

$$\text{単斜晶量 (\%)} = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_{i,c}(111)} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 $I_m(11\bar{1})$: 単斜晶の $11\bar{1}$ 面のX線強度、 $I_m(111)$: 単斜晶の 111 面のX線強度、 $I_{i,c}(111)$: 正方晶および立方晶の 111 面のX線強度である。

3. 結果および考察

(1) 各種薬液に対する耐食性

2.5Y-PSZ 焼結体について各種薬液中における浸漬試験を行った。用いた Y_2O_3 - ZrO_2 粉末の化学組成ならびに耐食試験結果をそれぞれ Table 1 および Table 2 に

Table 1 Chemical analysis of 2.5 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 powder

Sample	Chemical analysis (wt%)				
	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO ₂
2.5Y	4.45	0.072	0.004	0.002	0.024

Table 2 Corrosion behavior of 2.5Y-PSZ in various environments

Environment	Corrosion rate (mm/year)	Amount of m- ZrO_2 * (%)
100°C, 98% H_2SO_4	0.001	17 (7)
100°C, 30% H_2SO_4	0.002	26 (7)
100°C, 60% HNO_3	0.001	29 (7)
50°C, 35% HCl	<0.001	8 (7)
100°C, 48% NaOH	0.012	67 (7)
100°C, Water	<0.001	17 (7)
100°C, Air	<0.001	26 (7)

* after 30 days

() initial amount of m- ZrO_2

示す。48% NaOH を除く他の環境での腐食速度は極めて小さい。しかし、全ての環境で単斜晶量の増加がみられ、試料表面では $t \rightarrow m$ 相転移が起きている。

$t \rightarrow m$ 相転移は約4%の体積膨張を伴い、この時、焼結体表面にクラックを発生させると言われている。従って相転移が時間と共に内部に進展していくと、やがて崩壊に至る。Table 2 の 48% NaOH 中における 2.5Y-PSZ の腐食速度が他の薬液中に比べて大きな値を示したのは、このクラック発生による表面積増大が一要因として挙げられる。

これらの結果から、 Y_2O_3 -PSZ の耐食性は $t \rightarrow m$ 相転移の起こり易さで決まると言える。そこで以下、耐食性の評価では相転移量を中心にそれらに及ぼす諸因子の影響を調査した。

(2) 耐食性におよぼす諸因子の影響

(1) 不純物の影響

Y_2O_3 -PSZ は、構成成分である Y_2O_3 , ZrO_2 以外に不純物として SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 等が含まれている。中でも Al_2O_3 は多く含まれるため、 Al_2O_3 含有量と耐食性との関係を調査した。Fig. 1 に 30% H_2SO_4 中に浸漬した後の単斜晶生成量と Al_2O_3 含有量との関係を示す。相転移により生じた単斜晶量は、 Al_2O_3 量が少ないほど多く、特に 0.05 wt% より少ないとその増加の度合いが大きい。しかし、 Al_2O_3 量が 0.05 wt% 以上になると単斜晶の生成は少なく、相転移は抑制されることが分る。

次に、 Al_2O_3 を含む焼結体の物性測定 (焼結体密度、焼結体粒径) を行った。Fig. 2 に焼結体密度と Al_2O_3 量との関係を示すが、 Al_2O_3 量が 0.1 wt% 含まれると低温で焼結しても十分な焼結密度を有する焼結体を得ることが出来る。従って、結果的に Al_2O_3 を含む焼結体は緻密で空孔欠陥の少ないものとなる。また、Fig. 3 には、焼結体粒径と Al_2O_3 量との関係を示すが、焼結温度が一定の場合、 Al_2O_3 量の増加と共に焼結体粒径は小さくなっていく。このように Al_2O_3 が含まれると低温焼結性、粒成長抑制作用等がみられる。

以上の2つの効果の他、相転移抑制機構として Al_2O_3 を添加すると ZrO_2 粒子界面に ZrO_2/Al_2O_3 セラミック複合体を生成し、ヤング率を増加させること等が報告されており⁶⁾、これらの相乗効果によって Al_2O_3 を含んだ Y_2O_3 -PSZ の相転移は抑制されたものと考えられる。

次に Al_2O_3 , SiO_2 が共存する場合の耐食性を評価した。供した Y_2O_3 - ZrO_2 粉末の化学組成と、これより作製した焼結体の 30% H_2SO_4 中における単斜晶生成量を

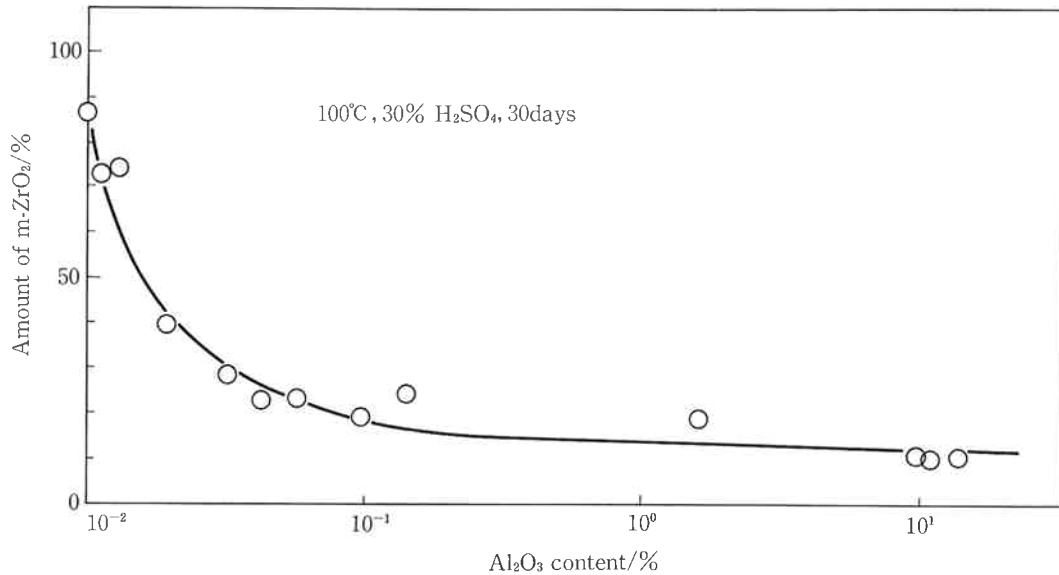


Fig. 1 Relation between Al_2O_3 content in 3Y-PSZ and the amount of m- ZrO_2 formed by phase transformation after test immersed in 30% H_2SO_4 solution at 100°C for 30 days

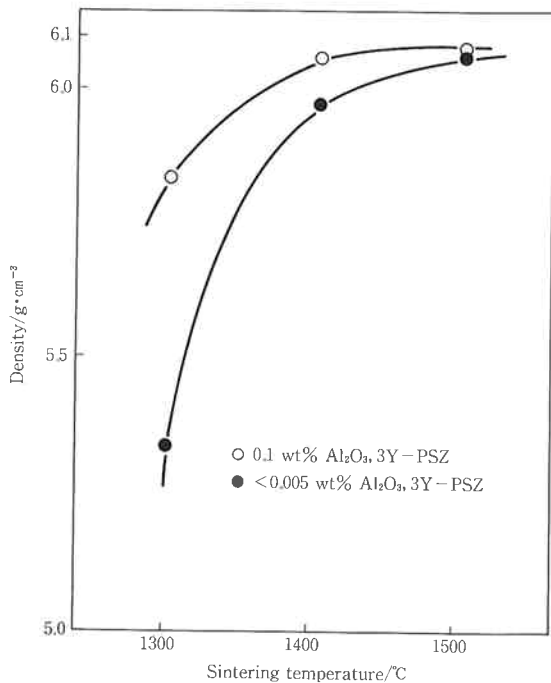


Fig. 2 Relation between the density and sintering temperature

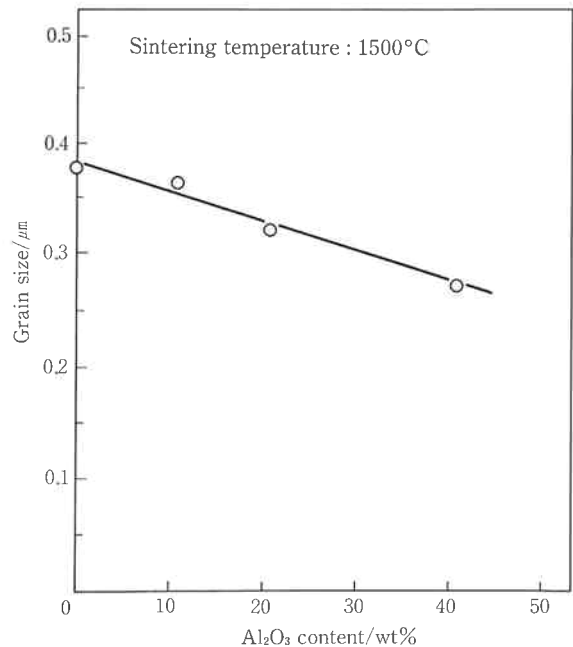


Fig. 3 Al_2O_3 content dependence on grain size of 3Y-PSZ/ Al_2O_3 compounds

Table 3 に示す。 Al_2O_3 , SiO_2 が共存すると相転移が激しく進むことが分る。 Al_2O_3 , SiO_2 共存下では ZrO_2 粒界にガラス相を形成し、安定化剤の Y_2O_3 を多量に取込むことが知られ⁷⁾、このため ZrO_2 粒内の安定化剤濃度が減少し、正方晶としての安定性が低下するため相転移し易くなると推定される。

この試料の粒界偏折物を調べるため TEM 観察を行ったが、微細なジルコニア結晶の粒界にガラス相を明瞭に認めることは出来なかった。これについては、新しい分析手法の確立が必要とされる。

(2) 粒径 (粉末粒径, 焼結体粒径) の影響

耐食性に及ぼす粉末粒径 (結晶子径) および焼結体粒径の影響を調査するため、Table 4 に示すような仮焼温度の異なる 4 種類の Y_2O_3 - ZrO_2 粉末、そしてそれぞれの粉末について焼結温度を 1300°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C および 1550°C の計 5 種類の条件で焼結成型した合計 20 種類の試料を作製した。各々の試料に対して 30% H_2SO_4 中での浸漬試験を実施し、得られた結果をまとめて Table 5 に示す。

単斜晶生成量に注目して見ると、仮焼温度 800°C~

Table 3 Characteristics of 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 powders and corrosion behavior of 3Y-PSZ

Sample	Chemical analysis (wt%)					Corrosion rate (mm/year)	Amount of m- ZrO_2 * (%)
	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2		
No. 1	5.16	0.10	0.008	0.003	—	0.003	22 (5)
No. 2	4.90	0.86	0.13	0.005	0.026	0.002	80 (7)

* after 30 days in 30% H_2SO_4 solution at 100°C() initial amount of m- ZrO_2 Table 4 Characteristics of 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 powders

Sample	Chemical analysis (wt%)					Calcination temperature (°C)	Particle size (Å)
	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2		
No. 1	4.95	0.003	0.002	0.002	0.006	800	174
No. 2	5.24	0.087	0.018	0.009	0.036	900	251
No. 3	5.13	0.059	0.015	0.008	0.039	1000	298
No. 4	5.20	0.022	0.012	0.001	0.040	1100	394

Table 5 Characteristics and corrosion behavior of 3Y-PSZ

Sample	Sintering temperature (°C)	Bulk density (g/cm ³)	Corrosion rate (mm/year)	Amount of m- ZrO_2 * (%)
No. 1	1300	5.84	0.016	21 (7)
	1400	5.93	0.050	91 (6)
	1450	—	—	—
	1500	5.97	0.015	86 (7)
	1550	5.92	cracking after 20 days	80 (7)
No. 2	1300	5.98	0.001	10 (6)
	1400	6.07	0.001	20 (4)
	1450	6.08	0.001	27 (5)
	1500	6.08	0.001	27 (5)
	1550	6.08	0.003	31 (6)
No. 3	1300	5.97	0.002	15 (6)
	1400	6.05	0.001	44 (5)
	1450	6.08	0.001	38 (5)
	1500	6.06	0.001	40 (6)
	1550	6.05	0.002	44 (7)
No. 4	1300	4.89	—	23 (24)
	1400	5.98	0.019	43 (5)
	1450	6.05	0.001	73 (5)
	1500	6.07	0.001	73 (6)
	1550	6.07	0.001	69 (6)

* after 30 days in 30% H_2SO_4 solution at 100°C() initial amount of m- ZrO_2

1100°C の範囲においては 900°C の仮焼粉末を用いた焼結体が最も相転移を起こし難いことが分る。即ち、800°C の仮焼粉末を除けば Y_2O_3 - ZrO_2 粉末の結晶子径

が小さいほど、これを用いた焼結体の相転移は抑制され、耐食性は向上する。800°C の仮焼粉末を用いた焼結体の相転移が進むのは、仮焼不足、あるいは Al_2O_3 量が

0.003 wt% と少ないため焼結体密度が上がらなかったこと等の要因が挙げられる。

次に、同一仮焼粉末で比較した場合、焼結温度 1300°C~1550°C の範囲では、低温で焼結したものほど単斜晶生成量が少ない。ここで 900°C 仮焼粉末を用いた場合の 1300°C, 1400°C および 1500°C 焼結体粒径の測定結果を Fig. 4 に示す。焼結体粒径は焼結温度に大きく依存し、焼結温度が低いほど焼結体粒径は小さいことから、焼結体粒径と相転移とは、密接な関係にあると考えられる。Lange らは、 $t \rightarrow m$ 相転移に伴う自由エネルギー変化として、化学自由エネルギー変化 (ΔG_c)、ひずみ自由エネルギー変化 (ΔG_{se})、および表面自由エ

ネルギー変化 (ΔG_s) を考慮し、熱力学的考察を行っている。この中で焼結体粒径を小さくすると ΔG_s が増加し、 $t \rightarrow m$ 相転移が抑制されることを提唱している²⁾。

30% H₂SO₄ 中における単斜晶生成量と焼結体粒径との関係をまとめて Fig. 5 に示す。本環境においては焼結体粒径が 0.3 μm より大きくなると試料表面で相転移が進み、相転移を生じる限界粒径の存在が認められる。これは、Lange らが提唱する熱力学的考察とも定性的に一致している。

(3) 安定化剤の影響

耐食性に及ぼす安定化剤 Y₂O₃ の分散の影響、濃度の

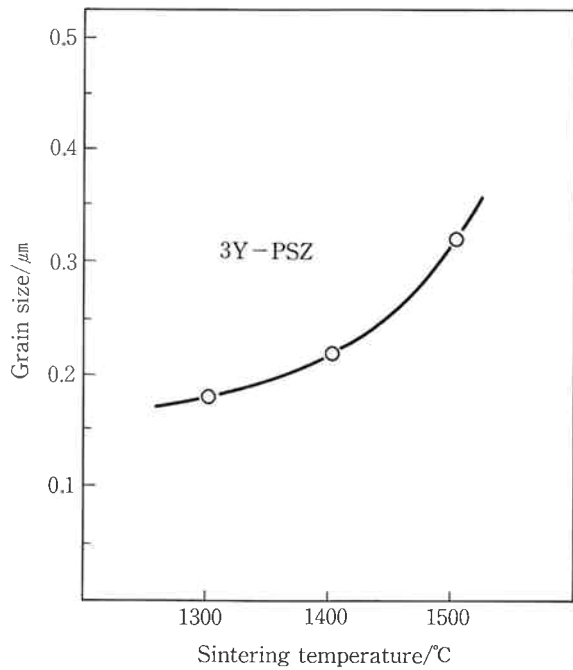


Fig. 4 Relation between grain size and sintering temperature

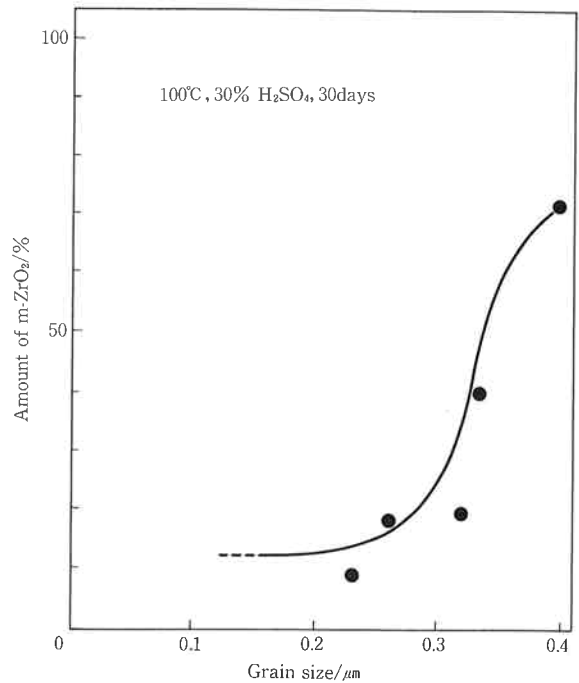


Fig. 5 Relation between grain size and the amount of m-ZrO₂ formed by phase transformation after test immersed in 30% H₂SO₄ solution at 100°C for 30 days

Table 6 Characteristics of Y₂O₃-ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂ powders

Sample	Chemical analysis (wt%)					Particle size (Å)
	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
No. 1 2.5Y	4.45	0.072	0.004	0.002	0.024	244
No. 2 3Y	5.15	0.23	0.009	0.003	0.003	234
No. 3 0Y	0.00	0.02	0.012	0.009	0.037	304
No. 4 3Y	5.17	<0.005	0.004	<0.002	0.010	281
No. 5 4Y	7.03	0.015	0.004	0.003	0.018	245
No. 6 6Y	10.3	0.005	0.003	0.002	0.014	216
No. 7 3Y	5.11	0.039	0.008	0.003	0.002	244
No. 8 12Ce	(16.1)	—	0.008	0.007	0.029	160

() CeO₂ content

Table 7 Corrosion behavior of 2.5Y-PSZ

Sample	Ratio No. 3/No. 2	Bulk density (g/cm ³)	Corrosion rate (mm/year)	Amount of m-ZrO ₂ * (%)
No. 1	—	6.05	0.002	26 (4)
Compound (0Y, 3Y)	1/5	6.10	0.001	44 (10)

* after 30 days in 30% H₂SO₄ solution at 100°C

() initial amount of m-ZrO₂

影響および安定化剤の種類の違いによる差異を調べるため、Table 6 に示すような種々の Y₂O₃-ZrO₂ 粉末および CeO₂-ZrO₂ 粉末を用いて焼結体を作製した。なお、Y₂O₃ 不均一分散モデルとしては、Table 6 に示す 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ 粉末 (No. 2) と 0 mol% Y₂O₃-ZrO₂ 粉末 (No. 3) を 5 : 1 の割合で混合、焼結し、試料とした。

その結果、Table 7 に示すように Y₂O₃ 不均一分散試料は、従来の方法で作製した 2.5Y-PSZ (No. 1) と比較して単斜晶量が多くなり、安定化剤の不均一分散は耐食性を低下させた。

次に Y₂O₃ 濃度を变化させた 3Y-PSZ (No. 4)、4Y-PSZ (No. 5)、6Y-PSZ (No. 6) の 30% H₂SO₄ 中における単斜晶量の経時変化を Fig. 6 に示す。3Y-PSZ は Al₂O₃ を含んでないため、時間と共に相転移が進み、単斜晶量が大きく増加する。しかし、Y₂O₃ 濃度を上げていくと単斜晶生成量は減少し、耐食性は向上する。

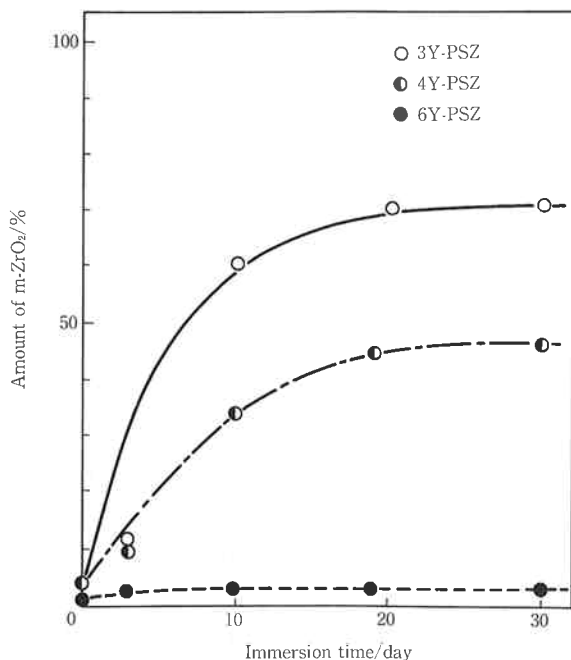


Fig. 6 Change of m-ZrO₂ in 3~6Y-PSZ with time by immersing in 30% H₂SO₄ solution at 100°C

Fig. 7 に各試料の X 線回折測定結果を示すが、4Y-PSZ になると立方晶が現れてきて、6Y-PSZ になると結晶相の大部分が正方晶にとって代る。Fig. 6 において 6Y-PSZ の相転移が生じなかったのは、結晶相が立方相となり、この立方晶は安定で相転移しないためである。

次に安定化剤の種類の影響を Fig. 8 に示す。12Ce-PSZ (No. 8) は 3Y-PSZ (No. 7) と比較して、ほとんど相転移しない。試験前の結晶相は Fig. 7 に示す X 線回折測定結果からも分るように 3Y-PSZ と同様、正方晶である。このように、同じ正方晶であっても、安定化剤が Y₂O₃ から CeO₂ になると *t*→*m* 相転移が抑制

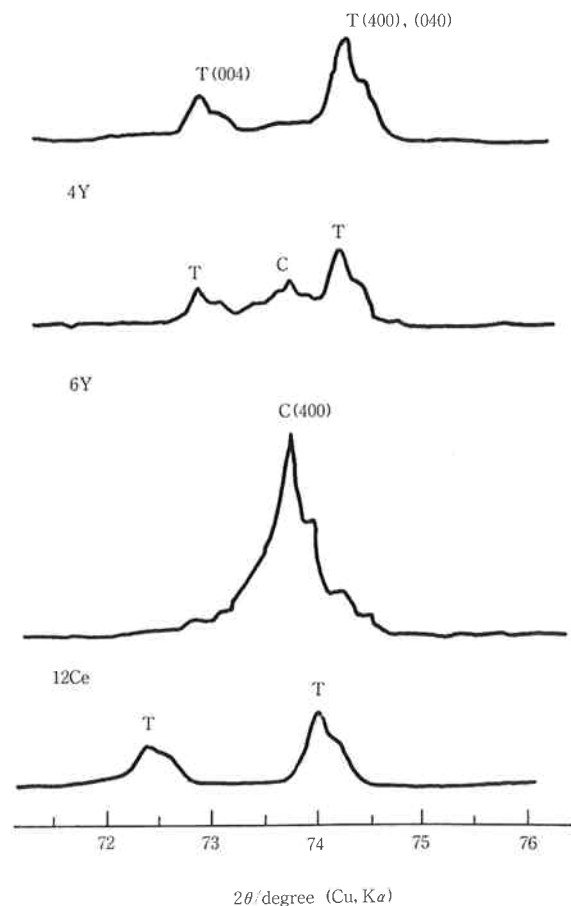


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of 3~6Y-PSZ and 12Ce-PSZ

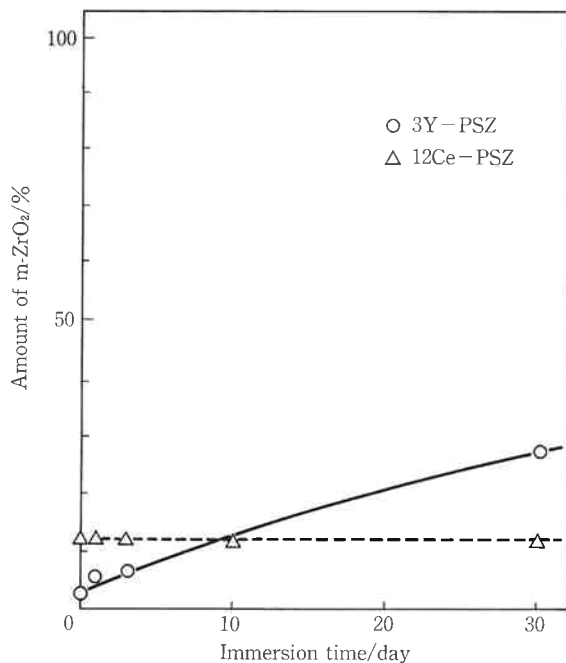


Fig. 8 Change of m-ZrO₂ in 3Y-PSZ and 12Ce-PSZ with time by immersing in 30% H₂SO₄ solution at 100°C

される理由としては次のことが考えられている。即ち、種々の安定化剤を用いた PSZ の中で、CeO₂ を用いた PSZ の正方晶が最も低温まで安定であり、Lange らが唱えている相転移に伴う自由エネルギー変化の中の化学自由エネルギー変化 (ΔG_c) が増加するためである。しかし、本試験に用いた試料では、PSZ の特徴である強度が 3Y-PSZ で 120 kgf/mm² (曲げ強度) と高強度であったのに対し、12Ce-PSZ では 50 kgf/mm² と低い値であったことから、単純に正方晶安定性を向上させるだけでは強度低下を招くことにも成り得る。

このように、強度向上と耐食性向上 (正方晶安定化) とは相反するところがあり、今後、両者を加味した最適 PSZ の開発が望まれる。

4. ま と め

Y₂O₃-PSZ の各種薬液中、主に 30% H₂SO₄ 中における耐食性を評価し、以下の結果を得た。

(1) 不純物の影響

Al₂O₃ 量の増加に従って耐食性は向上する。但し、Al₂O₃, SiO₂ が共存する場合にはガラス相を形成し易く、相内に Y₂O₃ を取込むため耐食性は逆に低下する。

(2) 粒径 (粉末粒径, 焼結体粒径) の影響

粉末粒径 (結晶子径) が小さいほど、また焼結体粒径が小さいほど耐食性は向上する。但し、十分な密度を有しない焼結体は内部へ薬液が侵入し、相転移が加速される。

(3) 安定化剤の影響

耐食性を向上させるには、安定化剤が均一に分散していることが重要であり、また濃度を上げることが効果的である。しかし、正方晶を保つ Y₂O₃ 濃度は 4 mol% 程度であり、これ以上になると結晶相の大部分が立方晶となる。

Y₂O₃-PSZ と CeO₂-PSZ を比較すると、CeO₂-PSZ の方が耐食性に優れている。

最後に、本研究において試料粉末の提供および成形、加工をして頂いた当社の機能材料、商品事業部セラミックス原料開発室ならびにセラミックス部の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. C. Garvie, R. H. J. Hannik, and R. T. Pascoe; *Nature*, **258**, 703 (1975)
- 2) F. F. Lange; *J. Mat. Sci.*, **17**, 225 (1982)
- 3) 須藤 一, 佐久間健人; “日本金属学会会報”, **22** (10), 887 (1983)
- 4) M. Shimada, K. Kato; International Symposium on Fine Ceramics ARITA '86 (1986)
- 5) K. Tukuma, K. Ueda, and M. Shimada; *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-4, C-5 (1985)
- 6) M. Shimada, K. Kato; FC Report, **5**, 5 (1987)
- 7) M. L. Mecartney; *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 54 (1987)

(著者については次頁)



著 者
氏名 稲垣 欣哉
Kinya INAGAKI
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室



著 者
氏名 奥村 フサ子
Fusako OKUMURA
入社 昭和34年3月10日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室



著 者
氏名 榎 孝
Takashi SAKAKI
入社 昭和49年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
主任研究員