

# 高強度・高靱性ジルコニア

## High Strength and Toughened Zirconia

大 貝 理 治\*

Michiharu Ohgai

### 1. はじめに

ジルコニア ( $ZrO_2$ ) は、熱に強く、熔融した金属にも侵されないという優れた性質を持っているため、古くから耐火物として広く用いられてきた。

ジルコニアの純度を上げた高純度ジルコニアは、ファインセラミックスとして、さらにその用途を広げてきた。構造材料用ファインセラミックスとして着目されているのは、高強度・高靱性ジルコニアである。使用量の比率はジルコニア全体からみればまだ少ないが、着実に増加し、様々な商品が実用化されている。

ここでは、高強度・高靱性ジルコニア、特に、 $Y_2O_3$ 部分安定化ジルコニアの特徴、用途、およびその原料粉末の製造法について述べる。

### 2. 材料開発の歴史

ジルコニアの天然鉱物であるパデライトは、単斜晶ジルコニアであり、1892年に発見されている。ジルコニア単体では高温で正方晶、低温で単斜晶をとり、温度変化に伴う体積膨張・収縮のため破壊が生じる。これを抑えるためにCaOを添加すると安定化されることが見出され、セラミックスとして利用されるようになった。こうして、ジルコニアは、CaO、MgO等の安定化剤の固溶により耐火物として利用されてきた。

1975年のGarvieらによる変態強化の発見が、構造材料としてのジルコニアの幕開けとなる。その後、正方晶から単斜晶への変態強化機構の解明が、活発に検討された。'81年に、東レ(株)、日本ガイシ(株)が高強度ジルコニア焼結体を発表し、強度が、アルミナの3倍の $150kg/mm^2$ 程度に高くなることが分かり、本格的な“ジルコニアブーム”が始まった。'85年には、東ソー(株)により、アルミナとの複合体で、最高の強度

$250kg/mm^2$ が達成された。

名古屋工業技術試験所の高木らが、ジルコニアの研究を開始したのは、Garvieらの発見より早く、'74年には、「高密度安定化ジルコニア焼結体の製造方法」を特許出願している。'80年に、高木らのジルコニア粉末製造法の特許を基に、名工試、(株)ニッカトールと東ソー(株)の共同開発が開始し、高強度・高靱性ジルコニア焼結体およびその原料粉末製造法が確立された。その後、東ソー(株)では、ベンチプラントからスタートし、'88年の量産プラント建設、'95、'96年の能力増強というように、ジルコニア市場の拡大に合わせ、高強度・高靱性ジルコニア用粉末の供給量を増やしてきた。

### 3. ジルコニアの特徴

高強度・高靱性ジルコニア用粉末は、安定化剤として $Y_2O_3$  (高強度・高靱性)、MgO (高温用途)、 $CeO_2$  (高靱性)を添加したものが販売されている。なかでも用途開発が進んでいるのは $Y_2O_3$ 系である。

高強度・高靱性ジルコニアは、他のファインセラミックスと比較して、次のように特徴づけられる。

- ①大気焼結が可能 (製造コストが安価) である
- ②比重が大きい
- ③熱膨張率が高い (金属に近い)
- ④熱伝導率が低い (断熱効果)
- ⑤硬度が低い (加工が容易)
- ⑥ヤング率が低い
- ⑦高強度・高靱性は室温領域でのみ発揮される
- ⑧ $200\sim 300^\circ C$ で劣化する

このような特徴から、アルミナや、高温用途の窒化珪素、炭化珪素とは異なり、「常温で金属に近い」セラミックスとしての用途が開発されている。

### 4. ジルコニアの用途

ジルコニア粉末の現在の市場は、約8000トン/年であり、低純度品と高純度品の二つに分類されている。

\* 東ソー(株)化成部品第二製造部ジルコニア課長  
〒746 山口県新南陽市開成町4560

表1 ジルコニア粉末の用途<sup>1)</sup>

	用 途	主として用いられる粉末
1. 研磨・研削剤 2. 耐火物 3. 顔料	電鍍ジルコニアレンガ, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 系電鍍レンガ, ジルコニアルツボ, 鉄鋼用ノズル ジルコン系顔料	乾式法粉末
4. 溶射用	耐食, サーマルバリアーコーティング	溶射用電融粉末
5. ガラス添加剤 6. 電子材料用 7. 固体電解質	耐アルカリガラス, 結晶化ガラス PZT, PLZT圧電素子, ソナー, セラミックコンデンサー 酸素センサー, 燃料電池, サーマスター	湿式法高純度粉末
8. 機械構造材 9. その他	切断・切削工具, 押出・線引ダイス, 粉碎メディア, メカニカルシール, ノズル, フェルール 宝石, 発熱体, 赤外線ランプ	湿式法高純度粉末 (易焼結性粉末)

低純度品は全体の約80%を占め、耐火物、研磨・研削用、窯業顔料用などに用いられ、乾式法で製造されている。一方、高純度品は残りの約20%を占め、電子用、ガラス用、機械構造材料用などに用いられ、湿式法で製造されている。ジルコニア粉末は、表1<sup>1)</sup>に示すように、様々な商品に用いられている。

高純度品である湿式法のジルコニア粉末の用途別割合を図-1<sup>2)</sup>に示す。出典は古いですが、この間に、セラミックスメーカーの歩留り向上や景気後退による需要低減等があり、粉末量および割合に大きな変化はないと想定している。高純度ジルコニア粉末の用途の中で、最も多いのは、電子材料用であり、全体の50%を占めている。なかでも、ジルコン酸鉛-チタン酸鉛PZTやジルコン酸バリウム等として、圧電体用、セラミックスコンデンサー用が多い。

機械構造材料用のジルコニア粉末は、用途開発が活発であり、将来の市場規模の拡大が期待されている。ジルコニア粉末の具体的な用途を列記すると、刃物類(調理用、非磁性用、産業用)、治工具類(各種ダイス、

ローラー、ノズル、各種治具、工具)、機械部品(軸受け、ポンプ部品、メカニカルシール、粉碎メディア)、スポーツ用品(スパイク、クラブヘッド)、医療分野などである。主な用途について説明する。

(1) 粉碎メディア (図-2)

粉碎機に使うボールであり、ペイント、顔料、電子

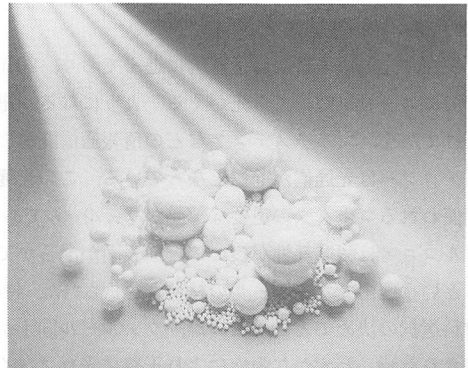


図-2 粉碎メディアの写真

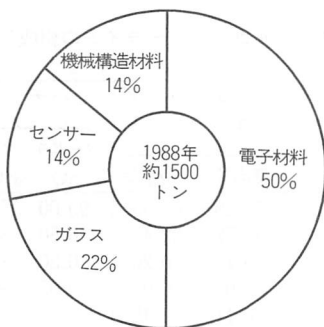


図-1 湿式法ジルコニア粉末の用途<sup>2)</sup>

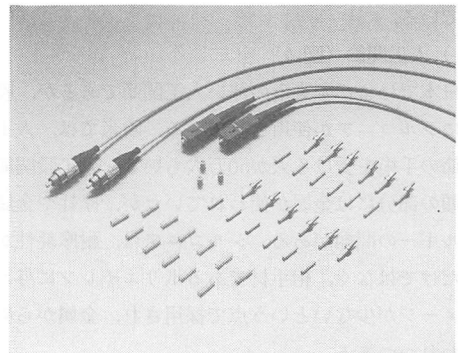
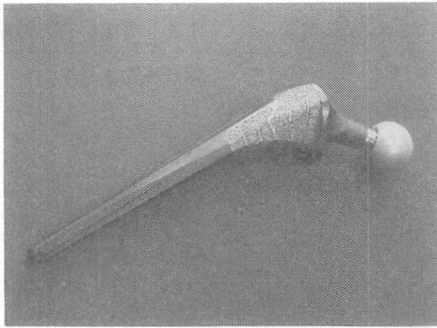


図-3 フェルールの写真



Metoxit社製“Zirconia BIO-HIP®”写真提供Metoxit社

図-4 人工股関節の写真

材料などの粉末を粉碎・分散する時に用いる。

ジルコニアは、耐摩耗性が良い（擦り減りにくい）ため粉碎物への異物の混入を低減できることと、比重が大きく粉碎効率が良いことで、ガラス、アルミナ等に替るメディアとして市場が拡大している。電子材料の需要増大もジルコニアの伸びの一因である。

最近では、サイズの微小化が進み、径100 $\mu$ mの真球状のビーズも開発されている。

#### (2) フェルール (図-3)

現在、光通信の普及は世界的に進んでおり、2010年までには一般家庭にも“光がくる”ようになる。電話だけでなく、マルチメディアなどの情報通信関連のテクノロジーは光通信が前提となっている。この光通信で使われるコネクタの重要な部品がフェルールである。ジルコニアは耐摩耗性が良いことや表面が滑らかであるという理由でフェルールの材料に選択された。特に、材料選択の決めてとなったのが、フェルール同士が接続された時、わずかな弾性により正確に光ロスなく接続できるという、ヤング率の低さであった。また、同じ光コネクタ部品であるスリーブもジルコニア化が進んでいる。

#### (3) 人工関節 (図-4)

日本ではまだ馴染みの薄い人工関節であるが、股関節にジルコニアが使用されている。欧米では、人工股関節の手術を受ける人が50万人もいる。人工股関節の頭の部分には金属が使われていたが、摩耗や金属アレルギーの問題がある。ジルコニアは、耐摩耗性が良いだけでなく、相手材であるポリエチレンに与えるダメージが少ないという点で採用され、金属から置き換わりつつある。

#### (4) 時計部品、宝飾品

高純度ジルコニアは、鏡面研磨すると、真珠のような光沢を有することから宝飾品として使用されている。特に、キュービックジルコニアは、ダイヤモンドに似た宝石として使用されている。

また、傷がつかない美しい材料であることから、腕時計のフレームやバンドのコマに使われている。微量金属の添加により着色するため、種々の色を楽しむことができ、一過性のファッションでなく、一定の市場となっている。

### 5. ジルコニア粉末製造に用いる原料

ジルコニウムは、地殻中では、150ppmと比較的豊富に存在している。単独で鉱床を形成することは非常に希である。鉱物としては、ジルコン ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ )、バデライト (天然の単斜晶ジルコニア) が重要である。ジルコンは、砂鉱床から、バデライトは、カーボナタイト鉱床からともに副産する。ジルコニウム (Zr) とハフニウム (Hf) は、天然において必ず一緒に産出するため、これらジルコニウム鉱物には、0.5~3.0%のハフニア ( $HfO_2$ ) を含む。二つの元素は原子半径、イオン半径が非常によく類似しているため、化学的に分離するのは困難である。ハフニアの分離には、イオン交換法や溶媒抽出法が適している。ジルコニア中のハフニアは、原子炉用材料等特殊用途を除き、一般的には、分離せずにジルコニア純分として扱われている。

ジルコン、バデライトの組成を表2<sup>3)</sup>に例示する。工業的に最も多く使用されているのは、オーストラリア産のジルコン、南アフリカ産のバデライトである。

高純度ジルコニアは、一般的に鉱物から抽出・製造されたオキシ塩化ジルコニウム ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) を出発原料としている。鉱物からジルコニアの原料であるオキシ塩化ジルコニウムを製造するには、塩素化

表2 ジルコン、バデライトの組成<sup>3)</sup>

	(wt%)			
	オーストラリア ジルコンサンド		バデライト	
	東海岸	西海岸	パラボラ SQ	フォスコア BC99SEF
$ZrO_2 + HfO_2$	66.68	66.55	99.00	>99.00
$SiO_2$	37.72	32.45	0.50	< 0.50
$TiO_2$	0.14	0.20	0.30	< 0.30
$Fe_2O_3$	0.02	0.05	0.05	< 0.05
$Al_2O_3$	0.11	0.45	—	—
$V_2O_5$	—	—	0.05	< 0.03
$ThO_2$	—	—	0.10	< 0.07

法、アルカリ熔融法がある。一般的にはアルカリ熔融法が採用されているが、金属ジルコニウムや四塩化チタン製造メーカーでは塩素化法を採用しているところもある。

塩素化法では、ジルコンをカーボンと混ぜ、アーク炉で炭化物に変え、破碎して塩素化装置へ入れ、加熱下で塩素ガスを供給して、四塩化ジルコニウムを生成し、さらに水に溶かしてオキシ塩化ジルコニウムを製造する。

アルカリ熔融法では、ジルコンにカセイソーダを加え、加熱反応させる。反応生成物からケイ酸ソーダおよび過剰のカセイソーダを水で洗浄後、塩酸に溶解し、シリカおよび未分解ジルコンを濾過分離し、濾液からオキシ塩化ジルコニウムを晶析する(図-5)<sup>4)</sup>。

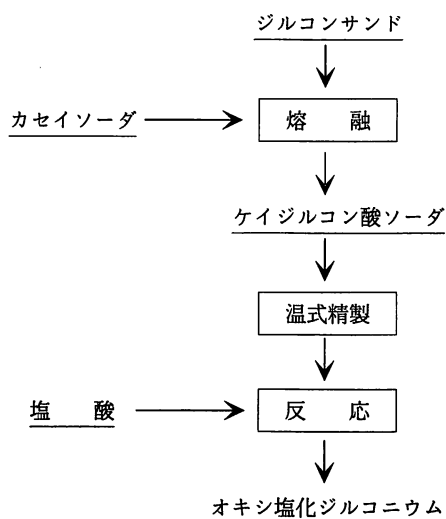


図-5 アルカリ熔融法オキシ塩化ジルコニウムの製造法

## 6. ジルコニア粉末の製造法

ファインセラミックス用原料としてのジルコニア粉末は、高純度、微粉末であり、全て湿式法で製造されている。工業的に採用されている製造方法は、中和法、加水分解法のいずれかの方法である。その他の多くの方法、例えば、アルコキシド法、噴霧熱分解法、気相法、水熱合成法などは、実験室または開発規模で使われている段階である。

最近の工業的製法のトピックスとしては、揮発性ジルコニア化合物を気相プラズマ中で熱分解する気相法<sup>5)</sup>がある。

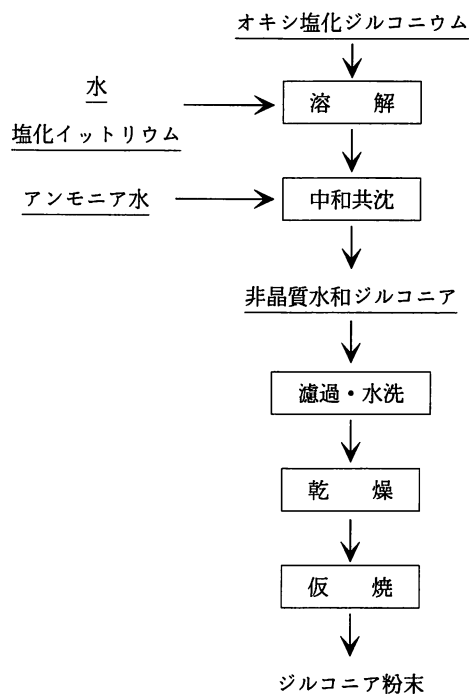


図-6 中和共沈法ジルコニア粉末の製造法<sup>4)</sup>

### 6.1 中和法

中和法は、ジルコニウム酸性塩（一般的には、オキシ塩化ジルコニウム）の水溶液に、アンモニア、カセイソーダ等のアルカリ水溶液を加えて、水酸化物の沈澱を得、これを仮焼して粉末を得る方法である。図-6<sup>4)</sup>に中和共沈法プロセスを示す。

水酸化物沈澱は、濾過操作により、溶液から分離されるので、濾過ししやすい沈澱を造ることが必要である。ジルコニウム水酸化物の溶解度は小さいので、沈澱の粒子径は小さく、アモルファスとなり易い、生成したばかりの水酸化物は、不安定で時間とともに凝集状態などが変化する。

沈澱を乾燥するときは、水の表面張力による凝集に注意を払う。水の表面張力は大きく、粒子を強固に凝集させてしまう。この凝集を避けるため、アルコール等の添加剤を用いることもある。

仮焼では、温度、時間、雰囲気などの条件を設定し、比表面積、結晶子径などの粒子特性を制御する。その後、必要に応じて粉碎処理を行い、製品粉末を製造している。

### 6.2 加水分解法

図-7<sup>6)</sup>に、加水分解法によるジルコニア粉末の製造プロセスを示す。加水分解法は、コロイド化学におけ

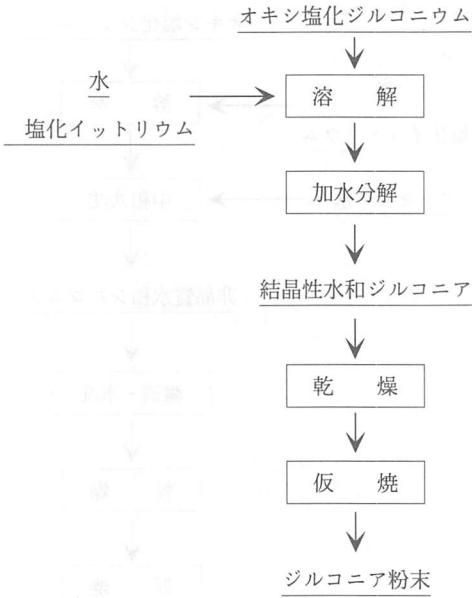


図-7 加水分解法ジルコニア粉末の製造法<sup>6)</sup>

るコロイドの調製法として古くから研究されてきた方法である。加水分解条件をコントロールすることによって、球形、層状、繊維状など、種々の微粒子を合成することができる<sup>7)</sup>。

反応生成物は一般に水和ジルコニアであるが、反応

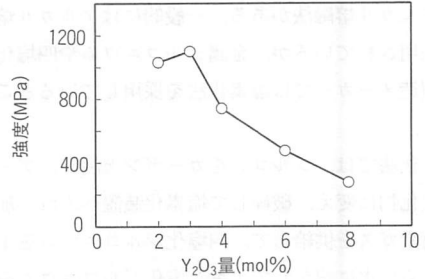


図-8 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量と焼結体強度の関係

液の初期濃度、pHなどによって反応生成物は大きく影響を受ける<sup>8)</sup>。水和ジルコニアは、10nm以下の小さな結晶子が密に集合し、100nm程度の凝集粒子を形成している。

中和法と比較して加水分解法が優れているのは、加水分解反応条件を設定することで、析出粒子の大きさを任意に選択できることである。もちろん、生産性から反応条件の選択を制限されることがあるが、製品粉末の成形性、用途に応じた粒子を設計できる強みが生かせる。

加水分解工程以外の工程は、中和共沈法のプロセスと同様であり、技術的なポイントも同じである。

### 6.3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量とジルコニア特性

ジルコニアは、添加されているY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量により特性

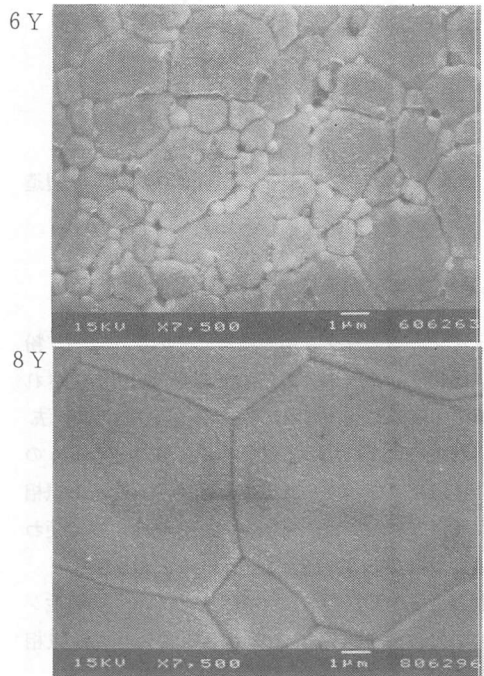
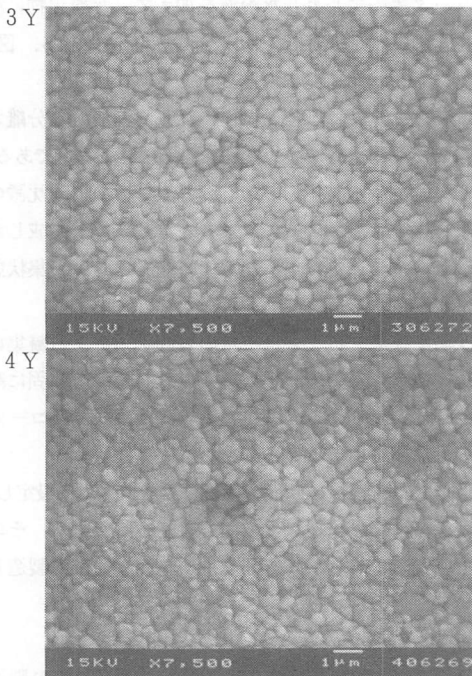


図-9 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量と焼結体結晶粒径の関係

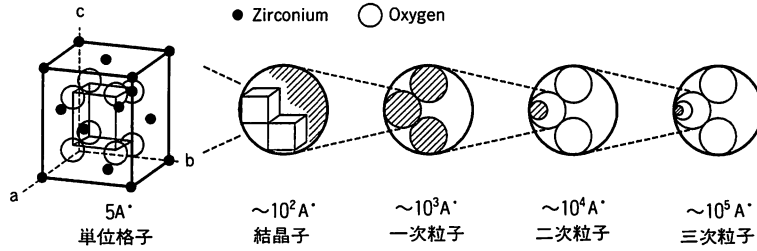


図-10 ジルコニア粉末の粒子構造モデル<sup>4)</sup>

が大きく変化する。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量と強度の関係を図-8に示す。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量 3 mol付近で最大の強度となり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が増えるに従い、強度が低下していく。

東ソーでは、高強度を要求する用途には、3Y (3 mol%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むジルコニア粉末)、イオン伝導性を要求される燃料電池用には、8Y (8 mol%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むジルコニア粉末) を供給している。強度、イオン伝導性の両方を要求される製品に対しては、4~6Y (4~6 mol%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むジルコニア粉末) が用いられている。

3Yの焼結体の結晶相はほぼ100%正方晶であり、さらにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が増えるに従い、立方晶が増し正方晶との混合相となり、8Yの焼結体では殆ど立方晶のみとなる。

東ソージルコニア粉末を用いて製造した焼結体を例に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量と焼結体結晶粒径の関係を図-9に示す。粒径は3Y焼結体では0.4μm程度の大きさであるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が増えるにつれ粒径は大きくなる。ほぼ100%正方晶から立方晶の割合が増すにつれ、粒子サイズのばらつきが大きくなり、8Y焼結体では大きな粒子のみとなる。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量と粒径の関係は、焼結体製造に用いた粉末の製造法の違いによっても異なる。

6.4 粉末の粒径制御

ファインセラミックス粉末とは、①高純度、②超微粒子、③制御された粒子・粉体特性の三要素を満たすものである。粉末の工業的な使用が定着してくると、ユーザーであるセラミックメーカーは、成形性、歩留まりの向上を強く要求するようになる。従って、製品ロット内およびロット間の特性ばらつきの無い、品質の安定した粉末を供給するため、製品の粉体特性制御が重要になる。

粉体粒子を構成しているのは、図-10<sup>5)</sup>に示すような階層粒子である。約0.5nmの正方晶ジルコニアの単位格子を基本とする結晶子が、強固に結び付き一次粒子を形成し、この一次粒子が凝集し二次粒子を形成し、

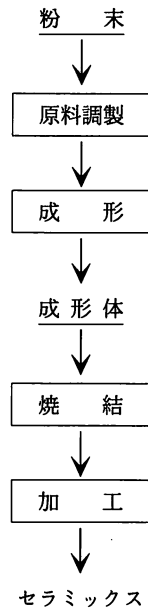


図-11 ジルコニアセラミックスの製造法

更に二次粒子が集合し三次粒子(粉末)を構成している。

粉体特性制御の例として、プレス成形用粉末を取上げる。この粉末は、三次粒子の流動性、充填性が最も重要な粉体特性であるため、粉末製造工程の最後に噴霧乾燥機を用いて、球状顆粒としている。三次粒子の制御で重要なのは、顆粒の硬さ(つぶれ性)である。顆粒の硬さは、焼結体の曲げ強度等に影響する<sup>9)</sup>。従って、混合、成形時の負荷圧力で十分に壊れる硬さとなるように、顆粒化操作を制御する必要がある。

7. ジルコニアセラミックスの製造法

セラミックスの製造法は、一般に、原料調製、成形、焼結の3つの段階からなっている。(図-11)

原料調製は、粉末と成形に必要な結合剤、溶媒などの混合工程である。成形は、三次元的形状の付与であ

るが、陶磁器の原料である粘土と異なり、微粉であることに基因する成形の難しさがある。焼結は、粉末粒子間の焼結を生じるような熱処理であり、一般に、1400~1500℃の高温で焼成される。ジルコニアは、微粉であるため、焼結助剤の助けがなくても、理論密度に近い高密度のセラミックスが得られる。ジルコニアは、高強度・高靱性セラミックスであり、その特徴を生かした小型、薄膜化には最適の材料である。

成形は、プレス、押し出し、テープ、射出、鋳込み、転動造粒等多数の方法が採用されている。比較的新しい技術である射出成形法は、ジルコニア粉末に熱可塑性樹脂を混ぜ、金型に打ち込むことで成形する。脱脂・焼成後得られる焼結体を研磨し、最終検査工程を経て、出荷される。他の方法に比べ、複雑な形状が精度良く量産できる特徴を有している。小型、高精度部品であるフェルールの生産に適した方法である。

## 8. おわりに

構造材料としてのジルコニアは、物性が他の構造用ファイナセラミックスとは異なるユニークな存在であ

るため、特殊な用途展開をしてきた。20年前に発見されたこの材料を更に発展させ、工業材料としての地位を築きあげていくには、セラミックス製造コストの低減と材質としての信頼性向上について、粉末メーカー、セラミックスメーカーが互いに協力し、更なる研究開発を続けていくことが重要である。

## 文 献

- 1) 月館隆明, 津久間孝次; ニューセラミック粉体ハンドブック, (1983), サイエンスフォーラム.
- 2) 東レリサーチセンター; アドバンスド・セラミックスの新展開, p80 (1990).
- 3) 酒井 醇; セラミックス, 17, (1982), 454.
- 4) 大貝理治; ニューセラミックス, 5 [1], (1992), 43.
- 5) 公告特許公報 平5-73712.
- 6) 月館隆明, 津久間孝次; セラミックス, 17[10], (1982) 816.
- 7) 公開特許公報 昭58-79818, 昭61-97134, 昭62-7629, 昭62-162624.
- 8) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗; 日誌, (1976), 425.
- 9) 片山尚武, 鈴木一; ジルコニアセラミックス 3, (1984) 内田老鶴園.

## 協賛行事ごあんない 「第6回微粒化シンポジウム」について

- |   |   |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 主催: 日本液体微粒化学会 (ILASS-Japan)<br/>日本エネルギー学会</li> <li>2. 開催日: 平成9年12月20日(土)~21日(日)</li> <li>3. 場所: 神戸大学工学部 [657 神戸市灘区六甲台町1]</li> <li>4. 講演申込: 講演申込期限 平成9年10月11日(出)</li> <li>5. 参加申込: 事前申込期限 平成9年12月8日(月)</li> <li>6. 参加費: 会員 6,000円 (事前申込 5,000円),<br/>非会員 9,000円 (事前申込 8,000円)</li> </ol> | <p>学生 2,000円</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>7. 連絡先: 日本液体微粒化学会 事務局<br/>〒223 横浜市港北区日吉3-14-1<br/>慶應義塾大学 理工学部 機械工学科<br/>徳岡研究室気付 担当 徳岡直静<br/>Tel. 045-563-1141 Ex. 3196<br/>Fax. 045-563-5943<br/>E-mail: tokuoka@mech.keio.ac.jp</li> </ol> |
|---|---|