



ジルコニアの化学

岩 本 信 也*

厳しい環境下一中性子・イオン照射下の元での核融合炉、高温・耐腐食性を要求される高速エンジン、耐スラグ腐食と高温電気伝導性を求める MHD 発電などに適合する機能材料の開発が、現在急テンポで行われている。而し乍ら、大気中を含め、酸素が存在する条件下で使用できる高温材料としては、酸化物を主体として、窒酸化物、窒化物に限定されることとなる。本稿では、最近脚光を浴びている ZrO_2 に就いて述べてみたい。

1. ZrO_2 の工業的利用

(i)発熱体、(ii)高温劣化防止用膜、(iii)Fe, Al, Zr など熔融金属型膜、(iv)摩耗防止膜、(v)耐薬品性、(vi)汙過膜、(vii)溶湯挿入パイプ、(viii)連続ノズルの溶湯付着防止、(ix)バーナータイルの熱劣化防止、(x)熱交換器の硫酸腐食防止、(xi)プラント類の防食、(xii)測定工具・治工具、(xiii)イオン伝導体、(xiv)湿度センサ、(xv)バイオセラミック、この他にもエネルギー開発部門における有力な候補材料となっている。

2. ZrO_2 の特性

(i)高破壊靱性 ($>9 \text{ MN/m}^{3/2}$)、(ii)高強度 ($>110 \text{ kgf/mm}^2$)、(iii)低弾性率 ($2 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$)、(iv)高熱膨脹率 ($>9.2 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)、(v)低熱伝導率 ($0.008 \text{ cal/cm, sec. k}$)、(vi)金属との濡れ性の悪さ、(vii)焼結時の小結晶粒界、(viii)良耐熱衝撃性、(ix)耐食性・耐薬品性、(x)高温伝導性などの、優れた物理的・化学的・機械的特性を有している。

3. ZrO_2 資源

(i)ジルコンサンド ($ZrSiO_4$) として $\approx 65 \text{ wt} \% ZrO_2$ 、(ii)Baddeleyit として、 $70 \sim 90 \text{ wt} \% ZrO_2$ 、(iii)純 ZrO_2 として、 $<1 \%$ の不純物 (但し、 2% HfO_2 を含む)、のように豊富な資源

があると考えて良い。

4. ZrO_2 の結晶変態

ZrO_2 は室温では、単斜晶構造をとるが、 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 近傍では正方晶構造をとる。さらに、約 2370°C には立方晶構造をとる。正方晶—単斜晶の結晶系変換はマルテンサイト変態による。

5. 工業的取扱いにおける ZrO_2 結晶問題

正方晶—単斜晶変態に際して、数%の容積膨脹を生ずることから、成品が崩壊し易い。このことから、1970年以前には、 Zr^{4+} イオンに類似のイオン半径をもつ2価また3価のカチオンを添加し、螢石型面心立方晶を形成することができる添加剤の検討が行われ、CaO, MgO, Y_2O_3 , CeO の添加が有効であることが確認された。アメリカでは原子炉燃料としての UO_2 の添加効果も十分に検討された。その間に得られた成果としては、最適添加量の確認、熱衝撃試験から完全立方晶あるいは面心立方晶をとることが、かえって性質を劣化させるため、 $30 \sim 40\%$ の単斜晶を含ませることが望ましいという定性的結果を得るにとどまった。その結果を利用したものに部分定化 ZrO_2 を名称として用いているが、後述するマルテンサイト変態を利用して強靱化を計る部分安定化 ZrO_2 と異なり、複合材料的な2相混合系を使用してきた。

6. 状態図作成の努力

上記添加成分以外の酸化物として、 CeO_2 , ThO_2 , SrO, La_2O_3 , Sc_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , が選ばれる一方、複合添加として $TiO_2 + VO$, あるいは $TiO_2 +$ 金属 (遷移金属: V と VI 族), $WO_2 + WO_3$, また金属単体の添加が試みられたが ZrO_2 溶融温度が高いことから高温領域に関しては推定に留まっていた。その後、大陽熱を利用しての溶融点決定や、各種高温炉 (誘導加

*岩本信也 (Nobuya IWAMOTO), 大阪大学, 溶接工学研究所, 化学反応部門, 教授, 工博, 工学研究科冶金学

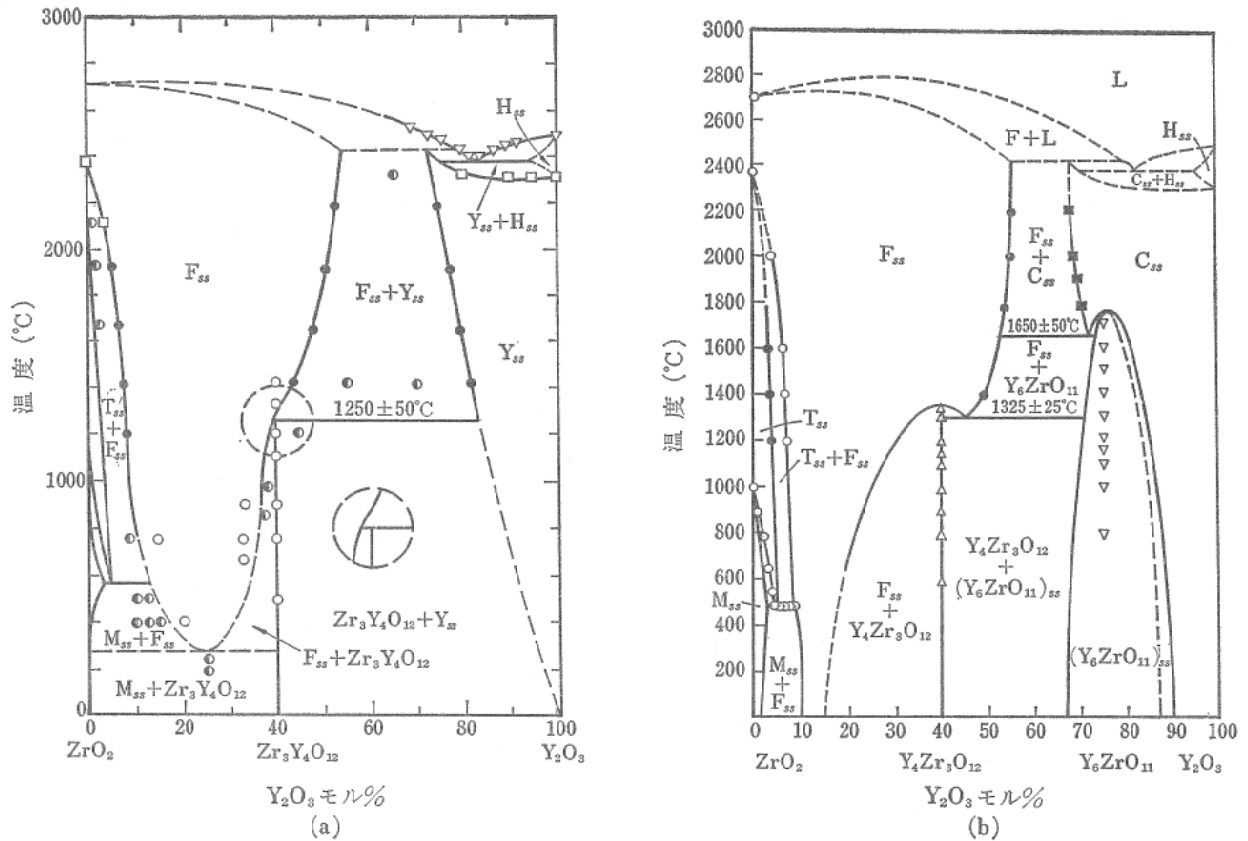


図1 ErO₂-Y₂O₃ 状態図の変遷
(a): 1978年, (b): 1983年

熱, 抵抗加熱, プラズマ酸素炉など) を用いて過去に提出された状態図を修正することが続けられている. 1例として第1図に ZrO₂-Y₂O₃ 系状態図が比較されて与えられている. 問題点としては, Y₆ZrO₁₁ 相の決定ならびに, 拡散が困難である低温領域 (<1400°C) における析出・共析・分解挙動・規則化を詳しく調査している.

7. 熱サイクルに際しての, 添加剤としての CaO, MgO, Y₂O₃ の効果

ZrO₂ の安定化検証のために, 多くの種類の添加剤が検討されてきたが, 現実には, CaO, MgO, Y₂O₃ が主として使用されているに過ぎない.

NASA で高速エンジン被覆のために 16Ni-6Cr-0.6 Al-Y 合金をボンドコートとして, その上に各種の ZrO₂ をプラズマ溶射した場合の熱サイクル試験を実施した. その結果を第1表に示すが, Y₂O₃ で完全安定化した ZrO₂ に関しては, 数百回の熱サイクル試験に於ても安全であることが立証された. 而るに MgO で部分

表1 サイクル疲労テスト (溶射被膜)
(剥落するまでの所要サイクル数)

被膜	基板	ZrO ₂ -12Y ₂ O ₃	ZrO ₂ -3.4MgO	ZrO ₂ -5.4CaO	ZrO-5.4CaO
DSMAR-M-200+Hf		673*	460	255	78
MAR-M-200+Hf		650*	450	255	87
MAR-M-509		558*	450	196	76
B-1900+Hf		628*	438	226	—

*クラック認められず

安定化したものの方が CaO で部分安定化した ZrO₂ よりも良好な結果を示すことが判明したが, その原因に就いての考察が与えられてないし, 2種類の ZrO₂-5.4 CaO に就いても, 記載がない. 筆者の考察に従えば, ZrO₂ の熔融温度が高過ぎるため, 焼結時の反応を促進するために10%程度の SiO₂ が添加されることが一般化されている. そのために, ZrO₂ に固溶した CaO 或いは MgO が, 粒界に存在する SiO₂ に拡散し, 熱力学的に安定なセメント成分を形成するために, 部分的に安定化したマトリック

スから次第に安定剤を消失する結果、熱サイクルの進行に伴って、単斜晶 ZrO_2 が増加し、その変態温度の上昇降下に生ずる熱膨脹率の差が大きいことによる応力の発生と下地のポンドコートとの接着力の減少から剥落を起こすことになるものと考えている。その場合、 CaO の方が MgO よりも容易に珪酸塩を形成し易い結果、第1表に示すような結果になったものと解釈して良い。注意が必要なのは、被膜の気孔率の大小、 SiO_2 含有%の相違を考慮しなければならない。 Y_2O_3 の安定化作用は第1図の状態図からも判るように、完全に正方晶固溶体を形成していることと、 Y イオンの拡散挙動が迅速であることによる。

8. 放射率に及ぼす添加剤としての CaO , MgO , Y_2O_3 の効果

超音速ミサイルの製造において飛翔体の表面温度が、例えば高度1万フィートの場合、レーダドームがマッハ14で1万度以上に達することから、大問題となり、ドーム材から熱放射を行わせて、表面温度を $3273^{\circ}K$ 以下にすることが必要となった。第2図に ZrO_2 の放射率と温度の関係を示すが、温度上昇に伴って放射率が1.0に近づくことがわかる。NASA に於いて、 $0 \sim 16 \mu$ の波長に関して $350 \sim 1900^{\circ}K$ の範囲で各種 ZrO_2 溶射被膜の放射率を測定した。その結果次のような結論が得られている。

① 1μ の波長の場合、0.42の放射率を示すが、 $8 \sim 14.5 \mu$ の波長領域では、1.0の放射率を示し、数値は完全に一致しないが、溶射被膜でない単一酸化物に近い値を示した。

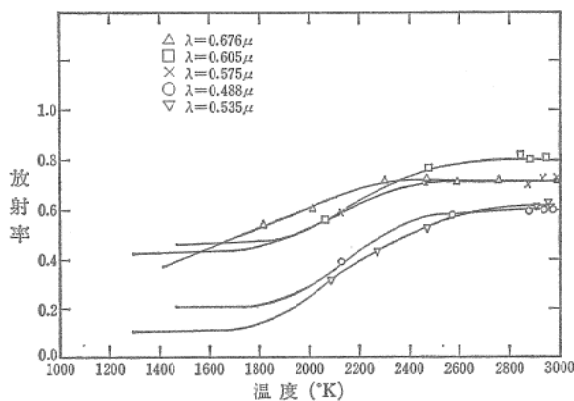


図2 ZrO_2 の温度一分光放射率の関係

② ZrO_2 安定化に用いた CaO , MgO , Y_2O_3 の添加による放射率に変化が認められなかった。

以上の結果から、非金属体の測定であること、溶射被膜のため多孔質であること、余り厚手の被膜作成が不可能なことなど問題があり、安定剤の相違に基づく放射率の変化を検知できなかったものと考えたい。

9. 強靱性 ZrO_2 に就いて

耐熱衝撃性を高める一方、高強度を目的とした部分安定化 ZrO_2 は、溶体温度の $2123^{\circ}K$ から $1573^{\circ}K$ まで急冷させることによって、粒界に正方晶 ZrO_2 が析出することを防ぐ一方、粒内に細かい ZrO_2 ($\approx 0.2 \mu m \phi$) の析出を起こさせる。促進化の処理として $1573^{\circ}K$ 以上の温度にて時効を起こさせる方法を用いている。

この様な混合組織をもたすことにより、クラック伝播のさいの応力によりマルテンサイト変態が誘起される結果、小さいクラックが形成され表面積を大きくすることにより大きいクラック進展に必要とされるエネルギーを吸収し破壊

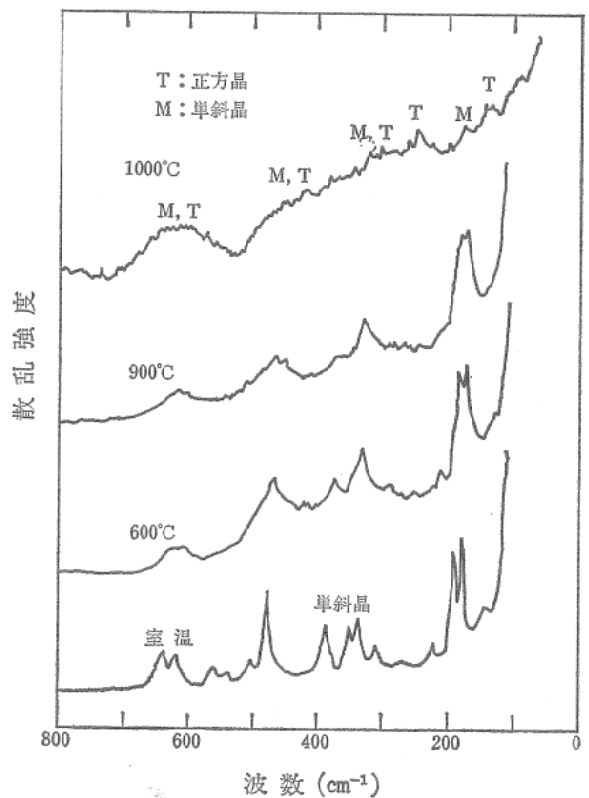


図3 ZrO_2 粉体の高温ラマン散乱による構造研究

靱性の向上をもたらす。

部分安定化のために、添加剤の CaO また MgO を 8.1 モル使用することが一般化されている。

10. ZrO_2 変態相の確認

立方晶，正方晶，単斜晶と多相の ZrO_2 が存在することから，その確認に X 線回折が用いられてきたが，回折線が重なることの難点もあり，ラマン散乱法を用いることにより，容易に識別が可能となる。第 3 図に私共の研究室で測定した高温ラマン散乱結果の 1 例を示す。

11. 部分安定化 ZrO_2 の興味ある応用

鉄，非鉄成品の高速引き抜き（100m 長ロッド，1523°K，20m/s 引き抜き速さ，引き抜き圧=1000 MPa）に際して，ダイスに工具鋼，WC，超合金が用いられて来たが使用中に激しい変形が生じていた。ケースを先ず加熱して置き，その内面に部分安定化 ZrO_2 をはめ込み，冷却すると，ケースの熱収縮が大きいので，ダイスに圧縮応力がかかる。その上，クリープに鈍感であり，表面研磨も容易で成品仕上げ面良好，さらに低熱伝導度のため，ケースやホルダーの寿命が延びるなど，20回の引き抜きも OK とのすばらしい結果を得ている。

