

沈澱法による Al₂O₃-ZrO₂ 複合粉末の作製と焼結

Sintering of Alumina/Zirconia Composite Powders Prepared by the Precipitation Method

久米 秀樹* 西川 義人** 稲村 偉**
Hideki Kume Yoshito Nishikawa Suguru Inamura

宮本 大樹* 加藤 泰三*** 前田 岳志****
Hiroki Miyamoto Taizo Kato Takeshi Maeda

(1998年10月30日 受理)

Al₂O₃/ZrO₂ (99-90)/(1-10) (wt%) composite powders have been prepared by the coprecipitation technique. Both normal sintering and capsule-free HIP sintering have been performed and the bending strength of the composites is examined. The content of ZrO₂ influences the strengthening of the composites. Although 1.0 wt% of ZrO₂ can not enhance the bending strength of the composites high enough, a mean bending strength of 757 MPa is achieved by the addition of 5.0 wt% of ZrO₂ via the normal sintering at 1873K. On the other hand, HIP sintering at 1723K enhances the average strength of the composites including 5.0 wt% ZrO₂ to 958 MPa. The strengthening effect observed from the addition of 5.0 wt% and 10.0 wt% ZrO₂ is similar, so that the addition of 5.0 wt% ZrO₂ is enough to improve the properties of the composites. The bending strength increase of the composites is discussed in connection with the ZrO₂ content and their microstructures.

キーワード : Al₂O₃, ZrO₂, 沈澱法, 曲げ強さ, HIP 焼結, 結晶粒径

1. 緒言

構造用セラミックスにおいて、窒化珪素やジルコニア等は優れた機械的特性を有する材料として、セラミックスエンジン部材、ベアリングボール材、その他機械部材等に用いられているが、高い材料コストのためにその応用範囲は限られている。一方、パイヤー法などで製造される純度 2N 以下のアルミナ基セラミックスは、信頼性は窒化珪素やジルコニア等に劣るものの、それらと比較して低価格で供給されているため、広い範囲で機械部材等に利用されている。そこで、アルミナ基セラミックスが、低コストを維持して窒化珪素やジルコニア並の強度や信頼性を得ることができれば、構造用セラミックス全体の機械部材等への応用範囲は一層広がるものと考え

られる。

アルミナを強化する方法として、ジルコニア粒子を分散させる方法はよく知られている¹⁾⁴⁾。アルミナ粒界に存在するジルコニア粒子によって、焼結過程のアルミナの粒成長が抑制され、結晶粒微細化によりアルミナの強化が図られる。あるいは、分散している部分安定化ジルコニア自身の応力誘起変態機構により、破壊靱性値が向上することなどが報告されている。しかし、それらの顕著な効果を得るためには、通常 10wt%以上のジルコニアを分散させる必要がある。そのため、アルミナと比較して高価なジルコニアを多く必要とし、かつ、ジルコニア分散の製造工程が増えるため、全体的な材料コストは高くなり、これまで、工業的に広く普及されていないのが現状である。

ところが、沈澱法を用いた複合粉末の作製法が提案され⁵⁾、少量(5wt%)のジルコニアをアルミナに分散させた複合粉末より焼結体を作製した結果、平均曲げ強度は窒化珪素に匹敵する 700MPa が得られた。また、さらに適切な HIP 処理を施すことにより、最大強度は 1GPa

* 材料技術部 ファインセラミックスグループ

** 材料技術部 機能性無機材料グループ

*** (株) 奥村坩堝製造所

**** 京セラ (株)

を越えた⁶⁾⁷⁾。この沈澱法による複合粉末の作製は、製造プロセスが比較的簡単で、かつ、少量のジルコニア量でアルミナの機械的特性を大きく改善できるので、工業的にも有望な手法であるといえる。しかし、本方法により作製した焼結体のジルコニア量と強度の関係については、これまで詳細には調べられていなかった。そこで、本研究では、1.0~10.0wt%の範囲のジルコニア分散量で焼結体を作製し、ジルコニア量に対する焼結体の曲げ強度の変化を調べることを目的とした。さらに、焼結体の微細組織を調べ、その高強度化機構について考察した。

2. 実験方法

低ソーダ易焼結性アルミナ粉末(平均粒径 0.6 μm, 昭和電気(株)製 AL160SG-3), オキシ塩化ジルコニウム(8水和物)試薬(ZrOCl₂·8H₂O), 塩化アルミニウム(6水和物)試薬(AlCl₃·6H₂O), 塩化イットリウム(6水和物)試薬(YCl₃·6H₂O)を表1に示す最終組成となるよう秤量し、水溶液中で攪拌して十分に混合した。溶液にアンモニア水を加えて沈澱反応させ、沈澱物をイオン交換水により置換洗浄して未反応のアンモニア成分と残留塩素イオンを除去し、乾燥後、大気中で1173Kで3.6ks仮焼した。仮焼粉をアルミナ製のボール、ポットにより水溶媒中で86.4ksボールミル粉碎して、スラリーをスプレードライヤによって噴霧乾燥し、顆粒を得た。得られた顆粒を30×50×10mmの大きさに196MPaの圧力で一軸金型成形した後、392MPaで冷間等方加圧(CIP)処理した。成形体を大気中1873Kで7.2ks焼成して焼結体を得た。なお、一部の試料は1823Kで7.2ksの常圧焼成の後、196MPaのアルゴンガス媒体下でカプセルフリーによる1723K、3.6ksの熱間等方加圧(HIP)処理を施した。作製した常圧焼結体ならびにHIP焼結体のかさ密度をアルキメデス法により測定し、破壊強度をJIS R1601に基づき3点曲げ強度測定により評価した。また、焼結体の微細組織をSEMおよびTEMによって観察した。

表1 出発粉末の組成比

Chemical composition of the composite powders

出発粉末名	組成比
	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (1.5mol%Y ₂ O ₃) (wt%)
A*	100/0
B	99.0/1.0
C	96.5/3.5
D	95.0/5.0
E	90.0/10.0

*AL160SG-3のみ

3. 結果と考察

(1) 常圧焼結

図1に原料粉末D(Al₂O₃/ZrO₂=95.0/5.0wt%)より作製した常圧焼結体の焼成温度に対するかさ密度を示す。1773Kではかさ密度は3.746Mg/m³であったが、焼成温度が上がるにつれてかさ密度も増加し、1848Kで最高値4.028Mg/m³となり、それ以上の温度では密度はほぼ一定となった。この密度変化の傾向は、すべての原料粉末(A~E)より作製した焼結体について共通しており、1848K以上の温度では、理論密度に対する相対密度は約99%であった。

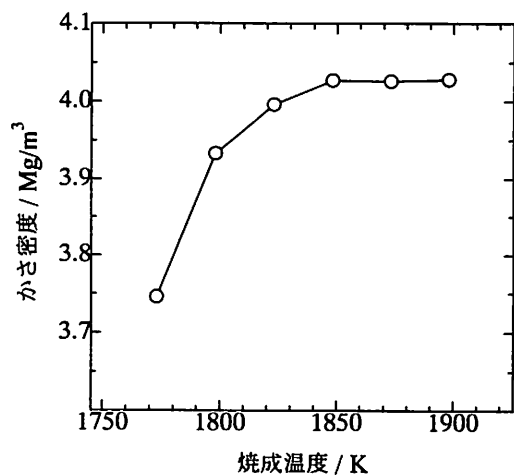


図1 粉末Dより作製した常圧焼結体の焼成温度に対するかさ密度の変化

Bulk density of normal-sintered samples prepared by using powder D as a function of the sintering temperature

図2に原料粉末Dより作製した常圧焼結体の焼成温度に対する曲げ強度を示す。少量のジルコニア量(5.0wt%)にもかかわらず、1873Kの焼成で800MPaを越える曲げ強度の最高値が得られた。1773Kでは、平均曲げ強度は456MPaであるが、焼成温度の上昇に伴い曲げ強度は高くなった。これは、図1の密度変化と対応した結果である。しかし、1873K以上の焼成温度では、高い相対密度にもかかわらず、曲げ強度が若干低下する傾向になった。これは、焼成温度が高くなったため、アルミナの結晶粒成長が促進されたためと考えられる。以上の結果より、高強度を得るのに適した焼成温度は1873Kであることがわかった。この傾向は、すべての原料粉末(A~E)についても同様であった。

図3に1873Kで焼成した焼結体のジルコニア分散量に対する曲げ強度を示す。いずれの試料も約99%の相対密度が得られた。ジルコニアを含まないアルミナモノリシック材の平均曲げ強度は442MPaであったが、ジル

コニア添加量の増加に伴い強度は大きくなり、5.0wt%で757MPaに達した。しかし、5.0wt%以上のジルコニア量では強度はほぼ一定となった。このことより、焼結体を強化するには5.0wt%のジルコニア量で十分であることがわかった。

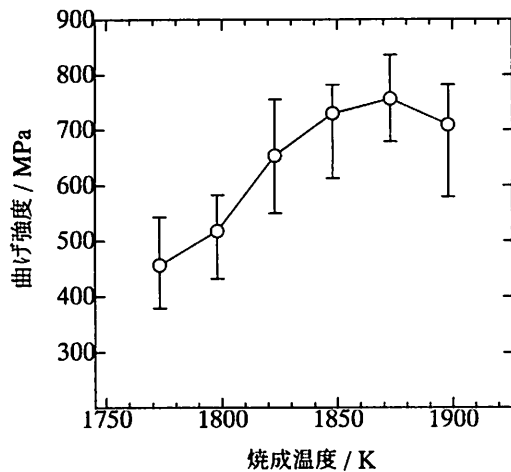


図2 粉末Dより作製した常圧焼結体の焼成温度に対する曲げ強度の変化

Bending strength of normal-sintered samples prepared by using powder D as a function of the sintering temperature

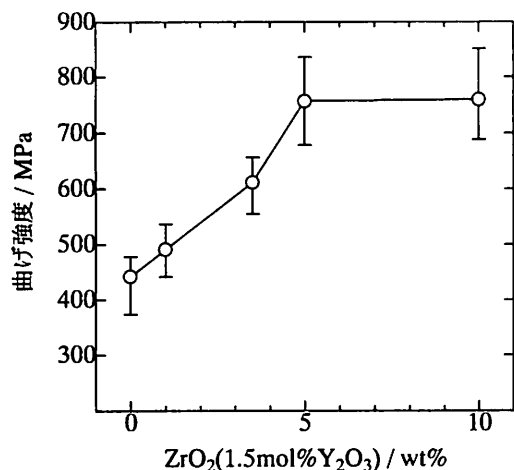


図3 1873Kで焼成した常圧焼結体のジルコニア分散量に対する曲げ強度の変化

Bending strength of samples normally-sintered at 1873 K as a function of ZrO₂ (1.5 mol% Y₂O₃) content

(2) HIP 焼結

このジルコニア分散アルミナ複合粉末を、1823Kの常圧焼結の後、1723KでカプセルフリーHIP処理を行った。図4にHIP焼結体のジルコニア分散量に対する曲げ強度を示す。HIP処理により、焼結体の密度が理論密度に近づいたことより常圧焼結体比べて強度がほ

ぼ200MPa向上した。特に、ジルコニア量が5.0wt%および10.0wt%のものは最大強度が1GPaを越えた。ジルコニア量に対する曲げ強度の変化は、常圧焼結体で得られた結果と同様で、ジルコニア量の増加とともに、曲げ強度も大きくなるが、5.0wt%以上のジルコニア量では、ほぼ一定の値となった。

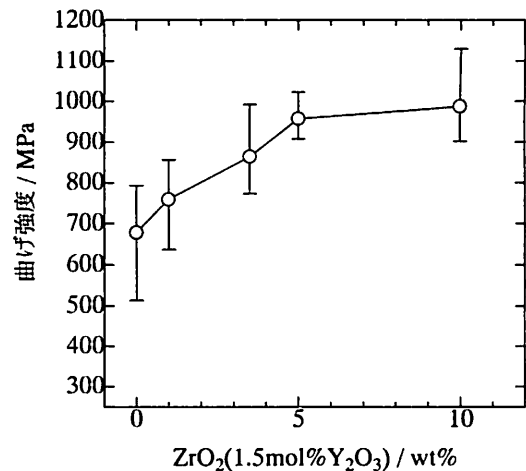


図4 1823Kで常圧焼成後、1723KでカプセルフリーHIP処理した焼結体のジルコニア分散量に対する曲げ強度の変化

Bending strength of samples capsule-free HIPed at 1723 K after normal sintering at 1823 K, as a function of ZrO₂ (1.5 mol% Y₂O₃) content

(3) アルミナマトリックスの結晶粒径

原料粉末A~Eを用いて1873Kで常圧焼成によって作製した焼結体の破断面のSEM写真を図5((a)~(e))に示す。また、写真より計測したアルミナマトリックスの粒子径を表2に示す。ジルコニア量が多くなるにしたがって、アルミナマトリックスの粒子サイズは減少しており、ジルコニア粒子により、アルミナの粒成長が抑制されたと考えられる。しかし、ジルコニア量が5.0wt%のものと10.0wt%のものでは、粒径はほぼ等しかった。

セラミックスの粒径と強度との間には、実験的に式(1)に示す関係が成り立つことが知られている⁸⁾。

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \sigma_1 D^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 σ は強度、 σ_{∞} と σ_1 は定数、 D は粒径を表す。そこで、粒径の平方根の逆数に対して曲げ強度をプロットしたものを図6に示す。両者の関係はアルミナ単体材を除き、一次関数で表現でき、式(1)を満足した。したがって、アルミナマトリックスの結晶粒微細化が焼結体の高強度化の一つの要因であると考えられる。特に、沈澱法を用いたジルコニアの分散方法では、ジルコニアによる粒成長抑制効果が、一般的な分散方法と比較して顕著に現れるため、少量のジルコニア量で、強度を大きく改善できたものと考えられる。

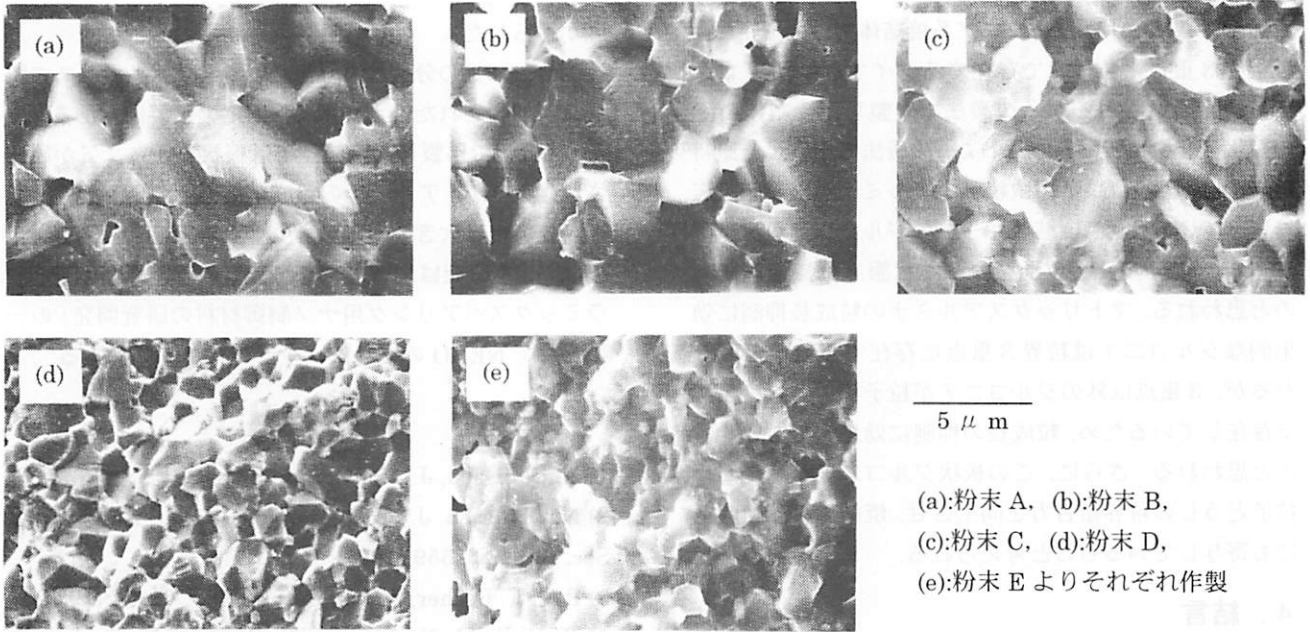


図5 1873K で焼成した常圧焼結体の破断面の SEM 写真
SEM micrographs of the fractured surface of the samples normally sintered at 1873 K

表2 1873K で焼成した常圧焼結体のマトリクスアルミナの平均粒径
Mean Al₂O₃ grain size of samples (from A~E) normally sintered at 1873 K

	出発粉末	マトリクス Al ₂ O ₃ の平均粒径 (μ m)
(a)	A*	2.22
(b)	B	2.17
(c)	C	1.64
(d)	D	1.25
(e)	E	1.20

*AL160SG-3 のみ

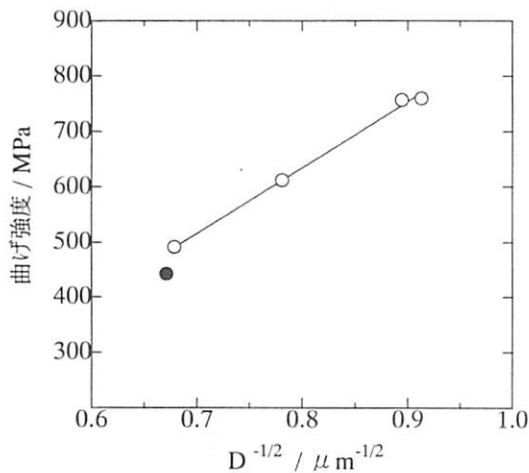


図6 1873K で焼成した常圧焼結体の平均結晶粒径と曲げ強度との関係 (●は粉末 A より作製)
Bending strength of samples normally-sintered at 1873 K as a function of $D^{-1/2}$ (D : grain size of Al₂O₃)

(4) ジルコニアの分散

焼結体を TEM 観察した結果, 3 種類のジルコニア粒子の形態が存在することがわかった. すなわち, (a)アルミナ粒界 3 重点に存在する 500nm 程度の大きさのジルコニア粒子, (b)アルミナ粒内に取り込まれている 100nm 程度の大きさのジルコニア粒子, (c)アルミナ粒界に存在する厚さ 100nm 程度の板状ジルコニアが観察された. この内, タイプ(c)の板状ジルコニアとして, 原料粉末 C(Al₂O₃/ZrO₂=96.5/3.5wt%)より 1873K で常圧焼成にて作製した焼結体の TEM 写真を図7に示す.

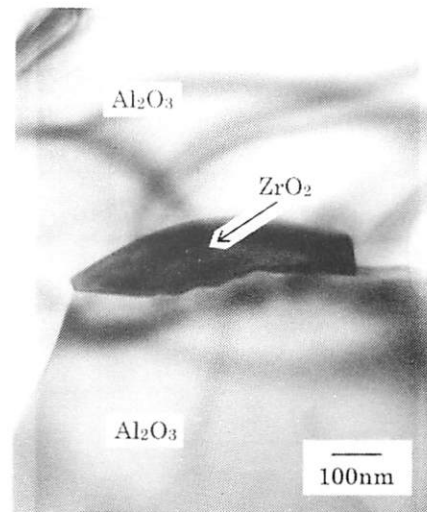


図7 粉末 C より 1873K で焼成した常圧焼結体の TEM 写真
TEM micrograph of the composite prepared from powder C normally-sintered at 1873 K

通常、アルミナ-ジルコニア系焼結体では、粒界および粒界3重点に粒子状で存在するタイプ(a)のジルコニア粒子が観察されるが、沈澱法で作製した焼結体に(c)の板状ジルコニアが観察された。沈澱法で作製した原料粉末では、ジルコニア超微粒子がアルミナ粉末周囲を広く覆っているため、焼結後も一部のジルコニアがタイプ(c)のようにアルミナ粒子を覆った状態で維持されたものと思われる。マトリックスアルミナの粒成長抑制に効果的なジルコニアは粒界3重点に存在する粒子といわれるが、3重点以外のジルコニアが粒子状ではなく板状で存在しているため、粒成長の抑制に効果的であったものと思われる。さらに、この板状ジルコニアがアルミナ粒子どうしの粒界結合力を向上させ、焼結体の高強度化にも寄与しているものと考えられる。

4. 結言

沈澱法を用いて作製したアルミナ-ジルコニア系複合粉末より焼結体を作製し、ジルコニア量に対する焼結体の強度変化を調べ、微細組織より焼結体の強化機構を検討した。得られた主な結果を以下に列記する。

- ①常圧焼成およびHIP処理の両方において、ジルコニア量の増加とともに焼結体の強度が向上し、5.0wt%で強度向上がほぼ飽和した。
- ②少量のジルコニア量(5.0wt%)にも関わらず、1873K常圧焼結体で757MPaの平均曲げ強度が得られた。さらに、HIP処理を施すことにより、1GPa以上の最大強

度が得られた。

③ジルコニアの分散により、アルミナマトリックスの粒成長が抑制されたことが、高強度化の主要因である。また、沈澱法で作製した焼結体には板状ジルコニアが観察され、これが、アルミナの粒成長抑制、つまり、焼結体の高強度化に大きく寄与したものと考えられる。

なお、本研究は地域コンソーシアム研究開発事業「セラミックスベアリング用ナノ制御材料の研究開発」の一環としてNEDOの委託により行われたものである。

参考文献

- 1) N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 49 (1976)
- 2) N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**, 559 (1977)
- 3) Paul F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 37 (1981)
- 4) S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya, R. Kurita, H. Kaji, J. Mat. Sci. Let., **4**, 413 (1985)
- 5) 久米秀樹, 西川義人, 稲村偉, 宮本大樹, 山部邦宏, 前田岳志 ニューセラミックス **10**, No.2, 7 (1997)
- 6) H. Kume, Y. Nishikawa, S. Inamura, H. Miyamoto, K. Yamabe, and T. Maeda, *The Review of High Pressure Science and Technology*, **7**, 1087 (1998)
- 7) H. Kume, Y. Nishikawa, S. Inamura, H. Miyamoto, K. Yamabe, and T. Maeda, *The Science of Engineering Ceramics II* 303 (1998)
- 8) S. C. Carniglia, J. Am. Ceram. Soc., **55**, 243 (1972)