

共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末 の放電プラズマ焼結

Spark Plasma Sintering of Alumina-Zirconia Composite Powder Prepared by Coprecipitation Technique

西川 義人* 久米 秀樹**

Yoshito Nisihikawa Hideki Kume

宮本 大樹** Sebastián Díaz de la Torre***

Hiroki Miyamoto

(2004年7月5日 受理)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite powder ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)=80/20\text{mass}\%$) was prepared by coprecipitation technique. Al_2O_3 particles in the powders were surrounded by ZrO_2 particles whose sizes were about 50 nm. Spark plasma sintering (SPS) technique, which enables to decrease sintering temperature compared with pressure-less sintering method, was used to improve the strength of ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics. The bending strength of ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics sintered at 1400°C by SPS was 1300 MPa, higher than that sintered by pressure-less sintering method. Al_2O_3 particles in the sintered body prepared by SPS at 1400°C were less than $1\mu\text{m}$. SPS technique was effective for prevention of grain growth of Al_2O_3 particles in the ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics and for improved strength of the ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics.

キーワード：アルミナ，ジルコニア，放電プラズマ焼結，曲げ強度，粒成長抑制

1. はじめに

アルミナセラミックスは耐食性，耐薬品性，耐摩耗性に優れているため，構造用セラミックスとして使用されている．通常工業的に生産されているアルミナセラミックスの曲げ強度は350MPa程度であり，同じ構造用セラミックスである窒化ケイ素の約800MPaより低い値であるため，使用範囲は限られているのが現状である．一方，窒化ケイ素は優れた機械的特性を有するが，窒素雰囲気での焼成が必要であり，材料の製造コストが高くなるため，例えばベアリング用ポー

ルの用途では，腐食性ガス雰囲気のような厳しい環境下での使用に限られている．工業用の純度99%アルミナの原料粉末は1kgあたり数百円で供給されており低価格である．アルミナを主体とするセラミックスの強度を安価な方法により，窒化ケイ素程度あるいはそれ以上に向上させることができれば，いろいろな機械部材への利用が可能となる．

アルミナセラミックスの高強度化の手段としてジルコニア粒子を分散させる方法が研究されているが，我々は共沈法を用いることにより高強度ジルコニア分散アルミナセラミックスの作製を目指して研究を行ってきた．アルミニウムとジルコニウムの水酸化物の混合沈殿を水溶液から化学反応により生成させることにより，アルミナとジルコニアの複合粉末を作製し，これを原料粉末として焼結体を作製すると，ジルコニアがアルミナのマトリックス中に分散した焼結体を得る

* 化学環境部 化学材料系

** ニュー・エコ・マテリアル (株)

*** メキシコ合衆国 Technology & Innovation Research Center, CIITEC

ことができる。ジルコニア量を3.5mass%とした焼結体の強度は、720MPaの曲げ強度を¹⁾、また、ジルコニア量を20mass%としたアルミナ-ジルコニア複合粉末を出発原料として常圧焼成後熱間等方圧加圧(Hot Isostatic Pressing, 以後HIPと呼ぶ)処理により焼結体を作製した場合、平均曲げ強度は1000MPaを超え、窒化珪素をしのぐまでの曲げ強度を有することを明らかにした^{2,3)}。

一方、加圧焼結法的手段として、放電プラズマ焼結^{*1)}(Spark Plasma Sintering, 以下SPSと呼ぶ)法が近年開発された。このSPS法は、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、数分で室温より1000~2000℃への高速昇温が可能であり、一軸加圧下で昇温・保持時間を含め概ね5~20分程度の短時間での焼結を可能とする特色をもった技術である⁴⁾。

この短時間焼結を特徴とするSPS法を用いることによって、アルミナ結晶粒子を大きく粒成長させることなく緻密なジルコニア分散アルミナセラミックスを作製できることが考えられる。アルミナの結晶粒子の粒成長をできるだけ抑制した状態で、緻密な焼結体が得られれば、さらに強度の向上が期待できる。そこでSPSにより、アルミナ-ジルコニア複合粉末を原料粉末として焼結体を作製し、曲げ強度を調べた。

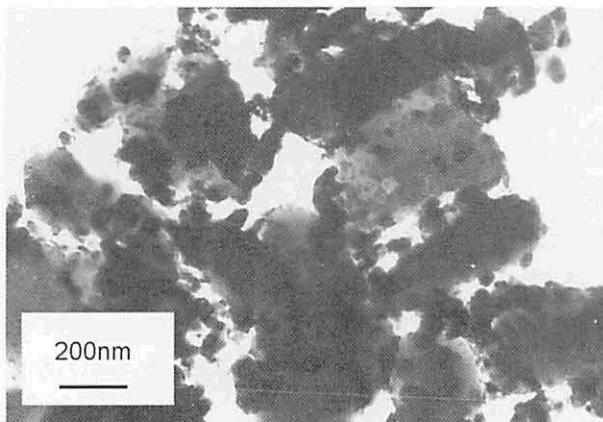


図1 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末のTEM写真
TEM photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite powder prepared by coprecipitation technique

*1) 一般に、セラミックスの場合、炉を用いて成形体から焼結体を作製することを「焼成」というが、放電プラズマ焼結 (SPS) により焼結体を作製する場合「焼成」ではなく「焼結」という

2. 実験方法

硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および市販のアルミナ粉末(昭和電工(株)製、純度99.6%、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$)を、共沈殿物からの生成物組成が ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (3mol% Y_2O_3) =40/60mol%)、焼結体中における組成が ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (3mol% Y_2O_3) =80/20mass%) となるように秤量し、上記硫酸塩および硝酸塩の混合水溶液とアルミナ粉末を混合・分散させた泥しょうに、水酸化ナトリウム $\text{Na}(\text{OH})$ 水溶液を加えて共沈させた。これによりアルミナ粒子表面に、ジルコニウムとアルミニウム水酸化物の混合沈殿物を付着させた。余分なイオンを取り除くためにイオン交換水にて洗浄を行った後の泥しょうを乾燥後、大気中600℃で仮焼して、アルミナ-ジルコニア複合粉末を作製した。共沈法により得られたアルミナ-ジルコニア複合粉末の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図1に示す。径50nm程度のジルコニア超微粒子がアルミナ粒子の表面に付着している様子が観察される。

水と分散剤を添加して泥しょうにし、アルミナ製のボールおよびポットを用いて24時間ボールミル粉碎を行い、スプレードライヤーによって噴霧乾燥し顆粒を得た。

得られた顆粒を内径20mmの黒鉛ダイス内に投入し黒鉛パンチで上下を挟んで、SPS装置(住友石炭鉱業(株)製SPS1020)にセットした。SPS装置の構成を図2に示す。最大電流値は2000Aで、30MPaの圧力をかけた状態で毎分100℃の速度で昇温させた。最高到達温度は1300, 1380, 1400, 1450, 1460および1500℃の6通りとし、保持時間は0分で、所定の各

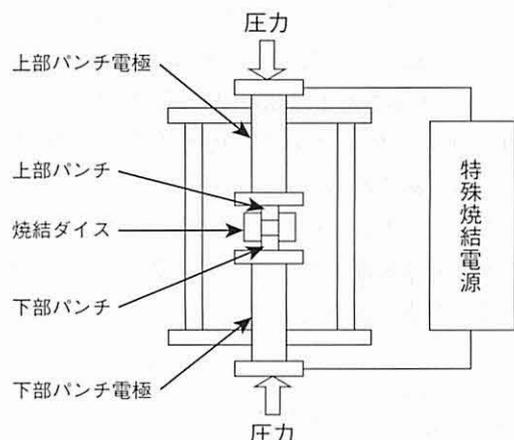


図2 放電プラズマ焼結装置の構成
Schematic of spark plasma sintering equipment

温度に達した時点で自然冷却した。なお温度は黒鉛ダイスの表面の温度を放射温度計により測定した。

SPS法と比較のため常圧焼成および常圧焼成後HIP処理により焼結体を作製し、各試験を行った。常圧焼成は、500℃までは毎時100℃の速度で、500℃以上は毎時300℃の速度で昇温させた。最高到達温度は1525、1550、1575および1600℃の4通りとし、保持時間は2時間とした。HIP処理は温度1450℃、アルゴンガス雰囲気、圧力196MPaにて1時間処理を行った。

焼結体は、かさ密度、3点曲げ強度により評価した。密度はアルキメデス法を用い、曲げ強度はJISのR1601に準じた方法により行った。JIS R 1601の規定では通常下部支点間距離は30mmと定められているが、SPSにより作製した試料は直径20mmのペレット状の焼結体であるため、本実験では11mmとした。常圧焼成および常圧焼成後HIP処理を行った試料についても、下部支点間距離を同一の11mmで試験を行った。

また、走査型電子顕微鏡（フィリップス社製 XL-20）により曲げ試験後の試料の破断面を観察することにより、焼結体の組織を調べた。

3. 結果と考察

かさ密度の測定結果を図3に示す。●は放電プラズマ焼結（SPS）、□は常圧焼成、■は常圧焼成後HIP処理を行った試料のかさ密度を表す。常圧焼成に

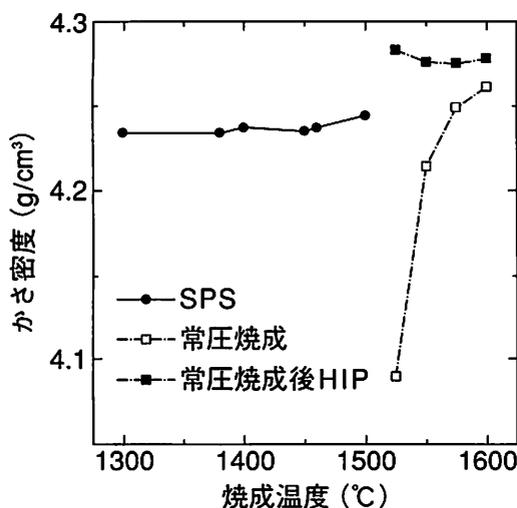


図3 放電プラズマ焼結、常圧焼成および常圧焼成後熱間等方圧加圧処理により作製した焼結体のかさ密度

Bulk densities of the sintered bodies prepared by SPS, pressure-less sintering and HIP treatment after pressure-less sintering

より作製した試料では焼成温度が高くなるほど、かさ密度は上昇する。常圧焼成後HIP処理を行った試料のかさ密度は、常圧焼成の温度に依らず、ほぼ理論密度(4.28g/cm³)に到達している。SPSの場合は温度にかかわらず、ほぼ一定のかさ密度値を示し、常圧焼成後HIP処理を行った試料に比べ、低温度、短時間での焼結でありながら相対密度は98%以上の緻密化が認められる。アルミナは黒鉛よりも熱膨張係数が大きいため、初期に設定した30MPaの圧力に加熱の進行とともに、熱膨張による圧縮力が黒鉛ダイス・パンチ内の複合粉末に加算されるため、より低い温度で緻密化が進行して、密度が上昇したものと考えられる。

作製した焼結体の曲げ強度を図4に示す。●はSPS、□は常圧焼成、■は常圧焼成後HIP処理を行った試料の曲げ強度である。常圧焼成により作製した試料では、かさ密度と同様の挙動を示し、1525℃の約670MPaから1600℃の約900MPaへと温度の増加に従って曲げ強度も増加する。一方、常圧焼成後HIP処理した試料においては、かさ密度はほぼ一定であったが、曲げ強度は常圧焼成時の温度が1575℃の試料で極大値約1100Paを示し、常圧焼成時の温度が1600℃と高くなると逆に約1000MPaと低下傾向を示す。SPSの場合も同様に、密度がほぼ一定であるにもかかわらず、1400℃焼結で1300MPaの極大値を示す。そして1400℃より以下であっても、また以上であっても強度の急激な低下がみられ、焼結温度1500℃の試料では750MPa程度にまで低下する。

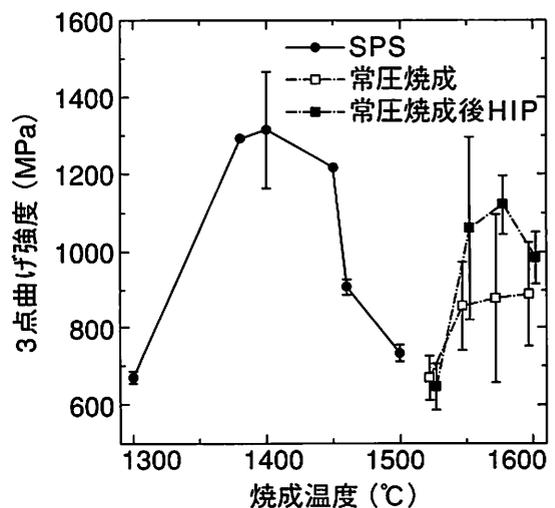


図4 放電プラズマ焼結、常圧焼成および常圧焼成後熱間等方圧加圧処理により作製した焼結体の曲げ強度

Bending strength of the sintered bodies prepared by SPS, pressure-less sintering and HIP treatment after pressure-less sintering

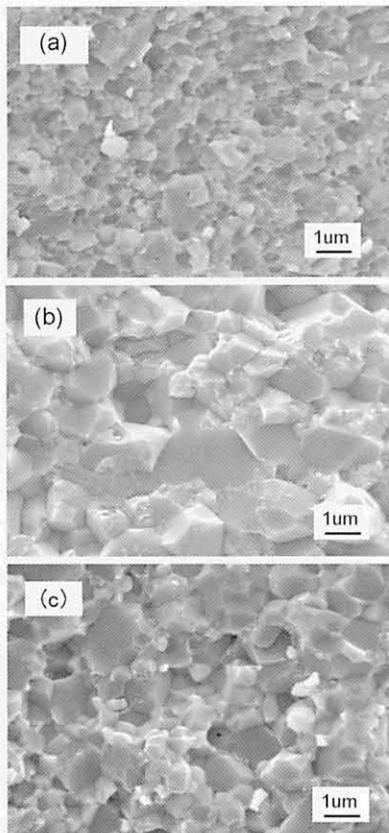


図5 焼結体の破断面のSEM写真

- (a) 1400°Cで放電プラズマ焼結により作製
 (b) 1500°Cで放電プラズマ焼結により作製
 (c) 1575°Cにて常圧焼成により作製

SEM photographs of fracture surface of sintered bodies

- (a) prepared by SPS at 1400°C (b) prepared by SPS at 1500°C (c) prepared by pressure-less sintering method at 1575°C

SPSにより1400°Cにて焼結させた試料は、1575°Cにて常圧焼成後HIP処理した試料と比較して、かさ密度が低いにもかかわらず、約100MPa高い曲げ強度を示すことは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ セラミックスの強度向上にSPSが極めて有効な手段であることを示している。

図5に曲げ試験後の焼結体の破断面のSEM写真を示す。(a)、(b)はそれぞれ1400°C、1500°CでSPSで作製した焼結体、(c)は比較のために1575°Cにて常圧焼成で作製した焼結体である。(a)、(b)、(c)いずれの場合も出発原料のアルミナの平均粒径約 $0.6\mu\text{m}$ と比べれば粒子径は増大しており、粒成長していることが認められるが、SPSにより1400°Cにて作製した(a)の場合、粒径は $1\mu\text{m}$ 以下に抑制されているのに対し、1500°Cにて作製した(b)の場合、粒径は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度であり、(a)と比較して大きく粒成長している様子が

観察される。また、1575°Cにて常圧焼成により作製した焼結体(c)では粒径が $1\mu\text{m}$ 以上のものが多く観察されており、図4に示した3点曲げ強度の値、(a)、(b)、(c)それぞれ、1300、750、900MPaと粒径との間に明確な相関関係が認められ、粒径が小さい程、曲げ強度が高くなる。SPSにより1400°Cにて焼結した試料では、粒成長が抑制され、結晶粒微細化効果が高強度化に寄与していることが考えられる。

また、常圧焼成1575°C、保持時間2時間の試料(c)とSPS 1500°C、保持時間0分の試料(b)のかさ密度値は、図3よりほぼ同等であることがわかる。しかし、両者の粒子の大きさを比べたとき、加熱温度が高く、保持時間の長い(c)の方が、(b)に比べ粒成長が抑制されていることについては、明らかにするには到らず、課題として今後解明していきたい。

4. まとめ

共沈法によりアルミナ-ジルコニア複合粉末を作製し、これを原料粉末として放電プラズマ焼結(SPS)により1300°Cから1500°Cの温度で焼結体を作製し、1525°Cから1600°Cにて常圧焼成により作製した焼結体、および常圧焼成後1450°C、196MPaにて熱間等方圧加圧(HIP)処理を行って作製した焼結体とかさ密度、曲げ強度、および焼結体の組織について比較を行った。

SPSにより作製した試料では、常圧焼成の場合と比較して低い焼結温度でも相対密度は99%近くに達し、緻密な焼結体が得られた。また、アルミナの粒成長を抑制でき、粒子径を $1\mu\text{m}$ 程度に抑制することができた焼結温度1400°Cにて最大で約1300MPaの曲げ強度を得ることができた。

原料粉末の合成にご協力いただきました戸田工業株式会社の片元勉様、西尾尊久様に感謝します。

参考文献

- 1) 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, 2 (1997) p.7
- 2) 宮本大樹, 西川義人, 久米秀樹, 宮本 敬, 稲村 偉, S. D. De la Torre: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.13 (1999) p.24
- 3) 西川義人, 久米秀樹, 稲村 偉, 宮本大樹, S. D. De la Torre: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.15 (2001) p.76
- 4) 鶴田正雄: ニューセラミックス, 10, 7 (1997) p.43