

# 表面改質した複合セラミックス粒子による超塑性材料の開発研究

群馬大学 工学部 機械システム工学科

助教授 斉藤勝男

(平成3年度研究開発助成 AF-91020)

## 1. 緒言

セラミックスはその優れた特性（耐熱性、高硬度、耐薬品性）のために高温材料として重要視されているが加工性に劣るため超塑性化が、かつその温度低減化が求められている。セラミックスに超塑性現象が現れることが発見されたのは比較的最近であり、その方法は数ミクロンのセラミックス粒子をガラス相で覆うことを基本としている（例えば  $ZrO_2$  に対する  $Y_2O_3$ ）。しかし、この方法ではガラス相の形成温度が高いため、また焼結後の不均質が関連するため加工温度の低下には直接結びつかない。

本研究では新しい方法によるセラミックスの超塑性化を最終目的としている。即ち、表面改質したサブミクロン微粒子を焼結することにより、より均質なセラミックス（固溶体化）が可能となり、金属で認められているような微細粒超塑性が従来の出現温度以下で現れることが十分に予想されるためである。

セラミックスの製造方法には幾つかの方法があるが、本研究では噴霧熱分解法<sup>(1-6)</sup>を採用した。この方法は製造の過程が連続であるため、製造に対する制限が無く、大量に高純度で微細な粉末、また、安定化剤の均一な分布を比較的容易に得ることが出来る方法である。さらに、作製した粉末を表面改質剤と混合し、再び噴霧熱分解することにより表面と内部が異なったセラミックスを作製することが可能である。しかし、噴霧熱分解によって生成された粉末の特性に及ぼす作成時の諸条件の影響については未だ不明の点がある。このため本研究では先ず  $ZrO_2$  粉末を噴霧熱分解法で作製し、その熱的特性を明らかにすることを目的とした。また、安定化剤を多量に添加した立方晶  $ZrO_2$  を作製し、その焼結特性を調べることも目的とした。これはセラミックスの高強度化、高靱性化の方向とは別に易変形性が単相で現れることを期待しているためである。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置

実験で用いた噴霧熱分解装置の概略を Fig. 1 に示す。原料は2流体スプレーによって噴霧化（空気圧  $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 、流量  $2\text{cc}/\text{min}$ ）され炉内へ導かれるが、急速に加熱されるのを防ぐため2段階加熱方式とした。噴霧はNo.1炉で加熱さ

れた後、No.2炉でさらに加熱される。生成した  $ZrO_2$  粒子はバグフィルターで捕集される。

### 2.2 製造原料

$ZrO_2$  粒子の製造原料には、オキシ塩化ジルコニウム8水塩 ( $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ 、和光純薬(株))を用いた。安定化剤としては  $CaO$  ( $CaCl_2$ )、 $MgO$  ( $MgCl_2$ )、 $CeO_2$  ( $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ )、 $Al_2O_3$  ( $AlCl_3$ ) および  $Y_2O_3$  ( $YCl_3$ ) を選んだ。酸化物状態での安定化剤の濃度は  $Y_2O_3$  以外は  $5\text{mol}\%$  に、 $Y_2O_3$  では  $20\text{mol}\%$  (立方晶) になるようにした。 $CeO_2$  添加では立方晶  $ZrO_2$  のために  $25\text{mol}\%$  添加の粉末も作製した。

### 2.3 熱分析

製造した粉末の熱的特性評価には示差熱 (DTA) 分析および熱機械的分析 (TMA) 装置 (リガク、TAS-100) を用いた。雰囲気はいずれも大気とし、空気流量  $50\text{cc}/\text{min}$  で行った。TMA用の試料には  $800^\circ\text{C}$  で1時間乾燥させた約  $0.3\text{g}$  の粉末を直径  $5\text{mm}$  のダイスに入れ  $30\text{MPa}$  の圧力で加圧成形したもの、およびこのグリーン体にさらに  $300\text{MPa}$  の静水圧で2分間の冷間等方加圧 (CIP) 成形したものを用いた。

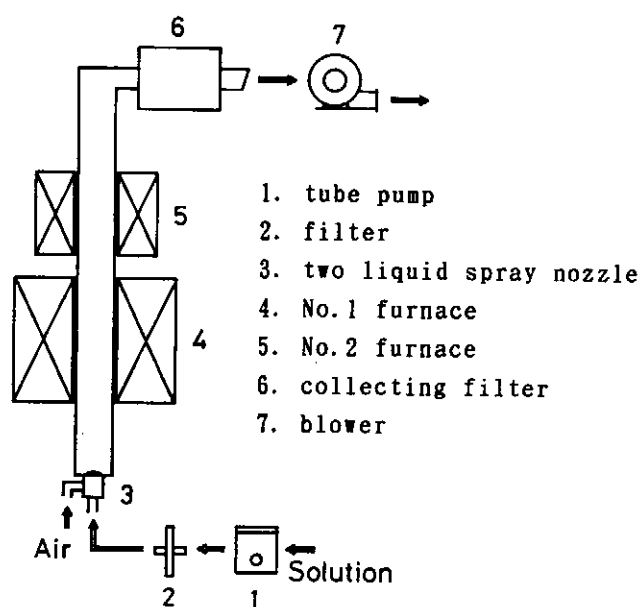


Fig. 1 装置概略図

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 溶液濃度および炉温度が粒子形態に及ぼす影響

粒子形態に及ぼす溶液濃度の影響を調べるため、炉温を

同一条件（下部500℃、上部1000℃）で製造した。この代表例としてPure-ZrO<sub>2</sub>粒子の写真をFig. 2に、その粒径分布をFig. 3に示す。

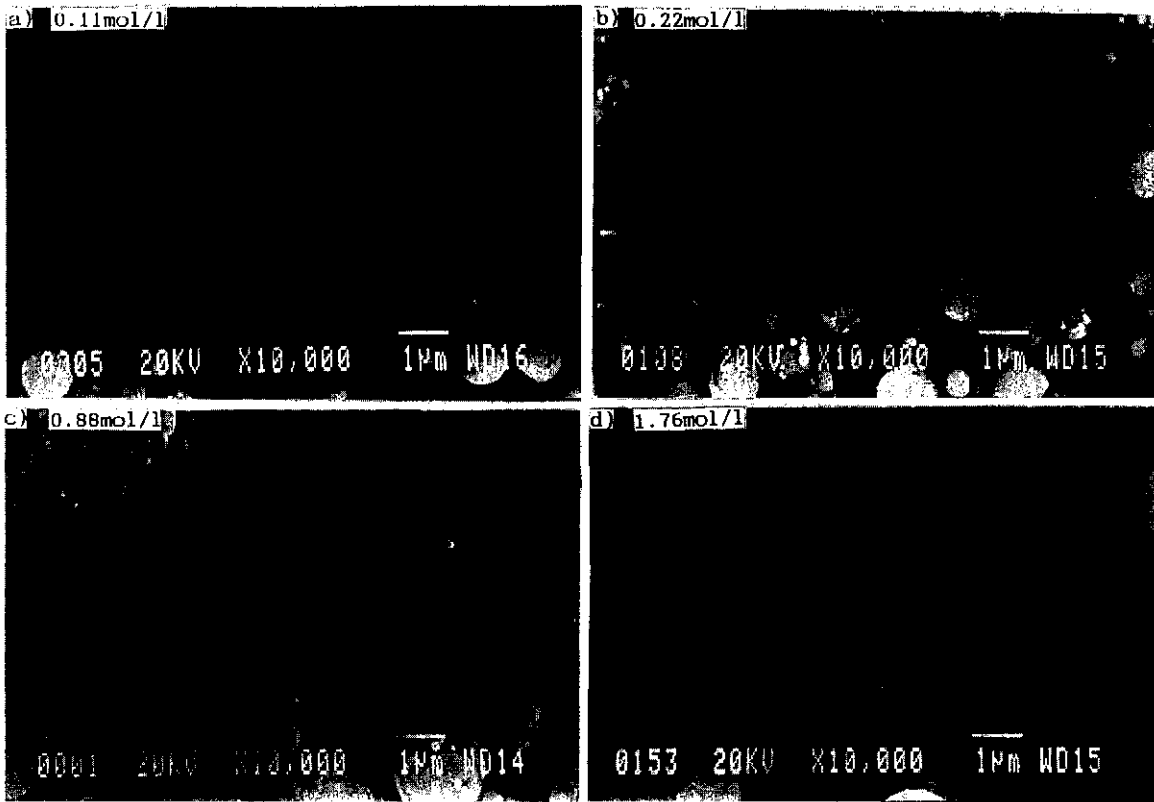


Fig. 2 Pure-ZrO<sub>2</sub>粉末のSEM写真. (a) 0.11mol/l, (b) 0.22mol/l, (c) 0.88mol/l, (d) 1.76mol/l.

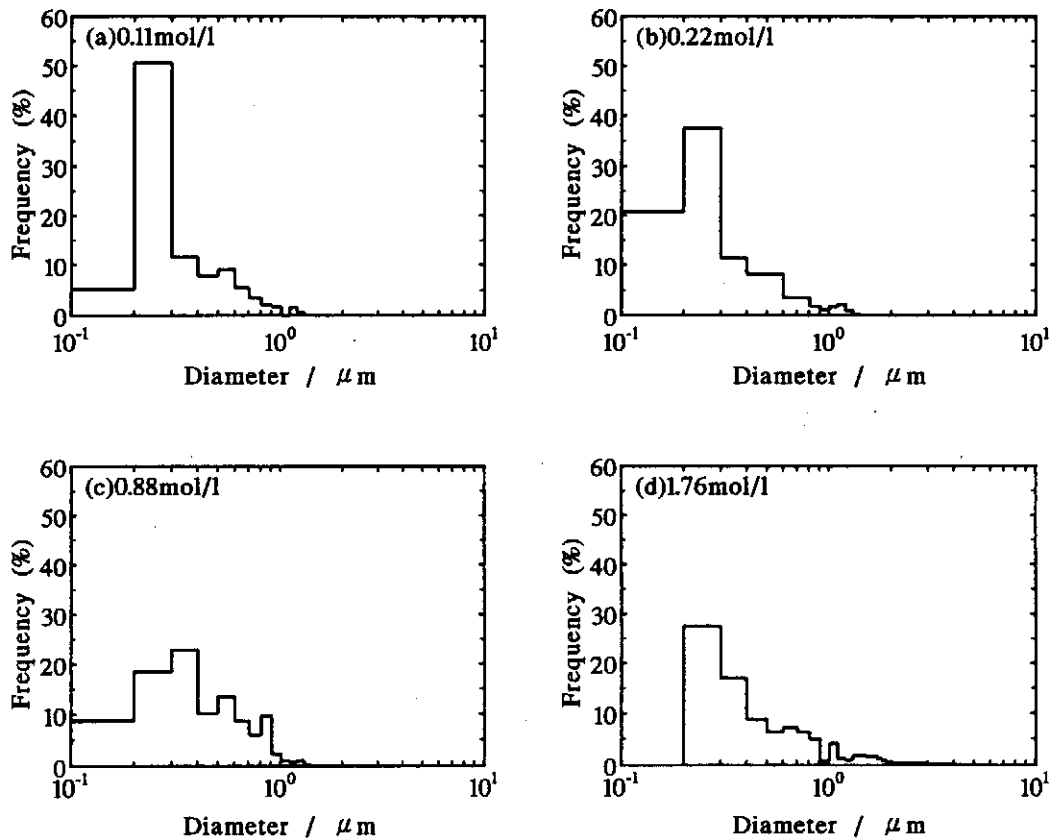


Fig. 3 Pure-ZrO<sub>2</sub>粉末の粒径分布. (a) 0.11mol/l, (b) 0.22mol/l, (c) 0.88mol/l, (d) 1.76mol/l.

0.11mol/Lおよび0.22mol/Lの濃度で製造された粒子は直径 $2\mu\text{m}$ 以下の球形粒子が主であり、平均粒径は $0.4\mu\text{m}$ であった。これらの粒子の特徴は表面が殻状に欠落した粒子と、欠落したと思われる殻を含んでいることである。

0.88mol/Lの濃度で製造した粒子の平均径は $0.5\mu\text{m}$ であった。この場合には低濃度で見られたような殻状の特徴は認められなかった。

1.76mol/Lの濃度では不規則形状の粒子（内部が中空であることが多い）、および表面に多くの凹凸を持つ粒子が見られた。この濃度以下で作製した粒子に比べて $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の占める割合が大きかった（平均粒径として $0.7$

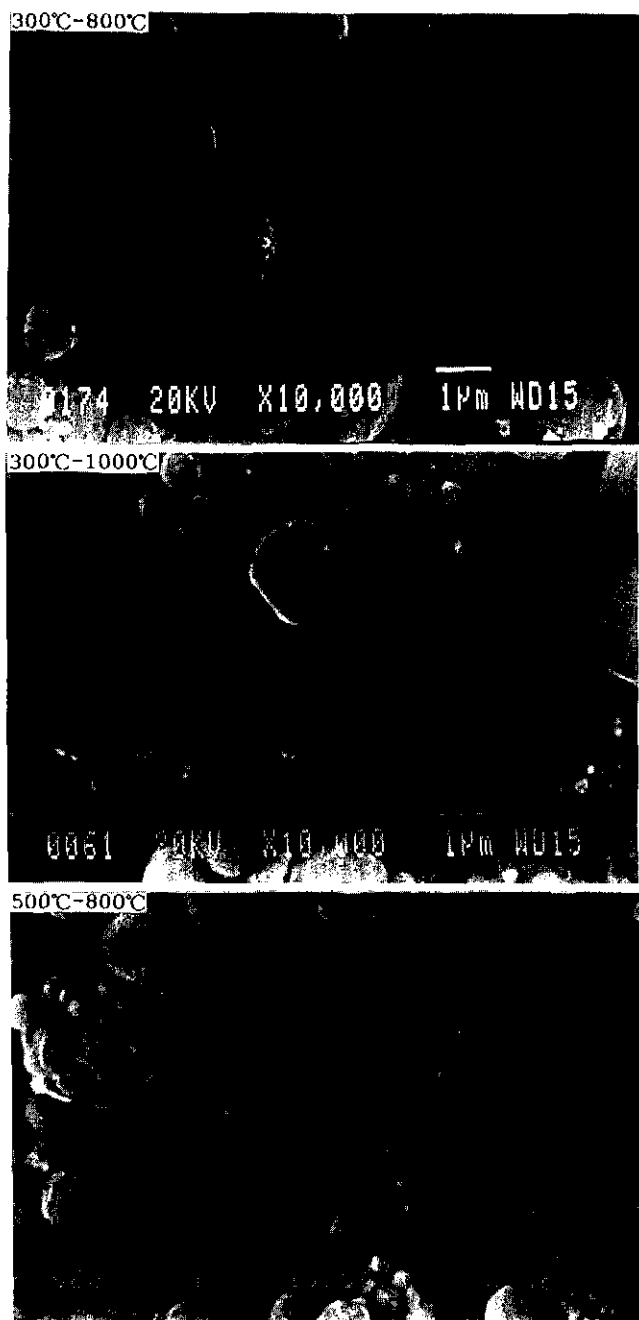


Fig. 4 濃度0.88mol/lでのPure-ZrO<sub>2</sub>粉末のSEM写真  
 (a) 300-800°C, (b) 300-1000°C,  
 (c) 500-800°C.

$\mu\text{m}$ ).

粒子形態に及ぼす炉温の影響をみるため、溶液濃度一定の条件 (0.88mol/L) でPure-ZrO<sub>2</sub>を製造した。粒子の写真を見 Fig. 4に粒径分布を見 Fig. 5に示す。これらから炉温が粒子形態および粒径分布に及ぼす影響は少ない。このことは炉温条件の変化に伴う噴霧の蒸発速度の変化は粒子形態と粒径分布に影響を及ぼさないと考えられる。

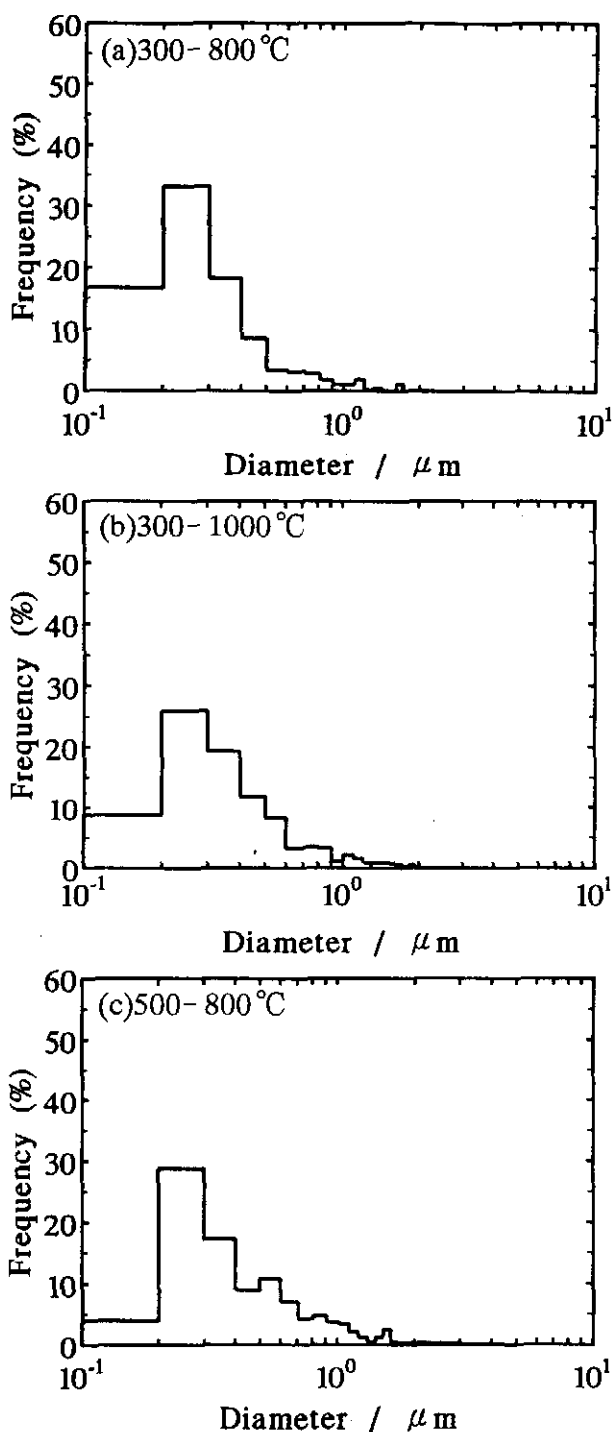


Fig. 5 濃度0.88mol/lでのPure-ZrO<sub>2</sub>粉末のSEM写真  
 (a) 300-800°C, (b) 300-1000°C,  
 (c) 500-800°C.

噴霧熱分解による殻状粒子の生成は溶液濃度とその分解過程の立場から論議されており<sup>(1-3)</sup>、中実粒子の作製には適切な溶液濃度が必要であり、本実験はそれと一致する結果である。

### 3.2 ZrO<sub>2</sub> 粒子の結晶構造

#### a) Pure-ZrO<sub>2</sub>

Pure-ZrO<sub>2</sub>のX線回折による結果をFig. 6に示す。回折結果の同定より、噴霧熱分解により製造された粉末はそのままの状態では正方晶であることが判明した。1300℃に加熱（加熱、冷却速度10℃/min）し、冷却すると単斜晶に転移していることがわかった。このことからこの粉末は製造過程での温度が正方晶への転移温度（1100~1200℃）以下であるにもかかわらず正方晶であり、室温域までその構造を保っている。1300℃への加熱により単斜晶へ転移することからこの正方晶は準安定状態であると考えられる。

準安定正方晶が存在する例は幾つか報告されており、その原因は転移エネルギーあるいは表面エネルギーによるとされているが、現段階では不明である。

#### b) 安定化剤添加ZrO<sub>2</sub>

安定化剤添加したZrO<sub>2</sub>粉末のX線回折による同定結果をTable 1に示す。MgO、CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したもので

はPure-ZrO<sub>2</sub>と同様に高温相である正方晶が室温域で準安定に存在していたが加熱冷却により状態図から予想される安定相を形成した。

### 3.3 熱分析

製造した粉末がどのような熱的特性を持っているかを示差熱分析で調べた。初めにジルコニウム8水塩の熱分解挙動をFig. 7に示す。60~150℃および350~500℃でTGおよびDTAの両方に変化が認められた。重量減少と熱量変化が同一温度範囲で生じていることから初めの温度域で脱水分解が、後の温度域でZrO<sub>2</sub>への熱分解が生じていると考えられる。

噴霧熱分解により作製したPure-ZrO<sub>2</sub>の示差熱分析結果をFig. 8に示す。加熱の段階では温度ピークは現れておら

Table 1 各種粉末の結晶構造

試料	未処理	加熱冷却処理後 (10℃/min)
Pure-ZrO <sub>2</sub>	正方晶	単斜晶
ZrO <sub>2</sub> -CaO	正方晶	正方晶
ZrO <sub>2</sub> -MgO	正方晶+単斜晶+MgO立方晶	単斜晶
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	正方晶	単斜晶
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	正方晶	単斜晶
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	正方晶	立方晶

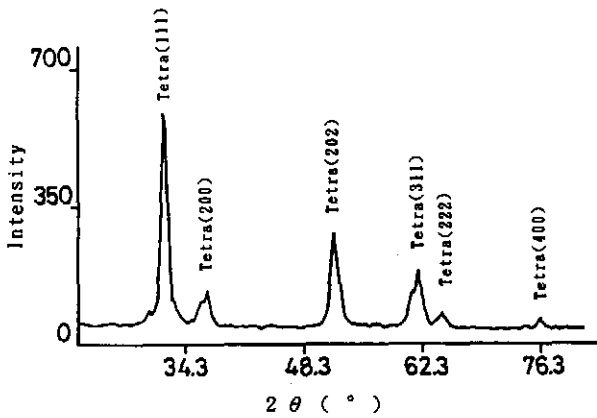


Fig. 6 Pure-ZrO<sub>2</sub>のX線回折

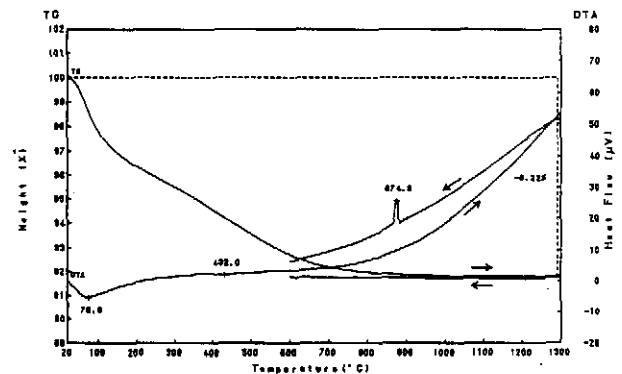


Fig. 8 Pure-ZrO<sub>2</sub>粉末の示差熱分析 (1回目)

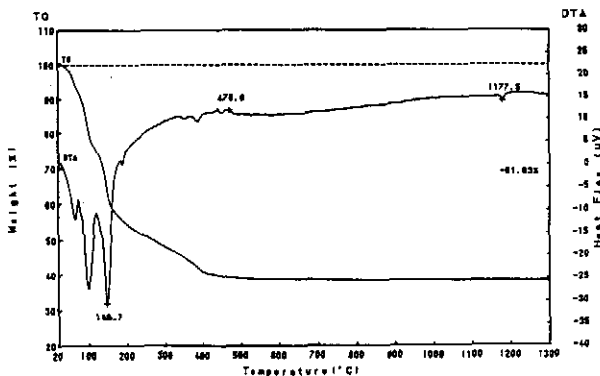


Fig. 7 オキシ塩化ジルコニウム8水塩の加熱分解挙動

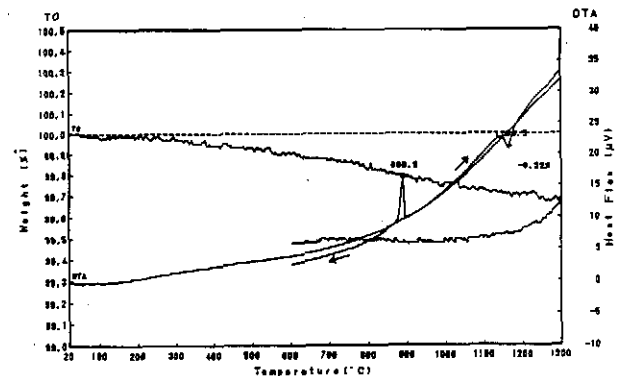


Fig. 9 Pure-ZrO<sub>2</sub>粉末の示差熱分析 (2回目)

ず、冷却の段階でピークが現れている。これは準安定正方晶が冷却段階で単斜晶に転移したことを表しており、前述のX線結果と対応している。粉末重量は加熱により減少していることから、製造した粉末には水分の付着あるいは未反応物質が含まれているものと考えられる。このため同一試料を再測定した。この結果をFig. 9に示す。再測定での加熱段階で約1170℃、冷却時で約890℃にピークが現れている。重量減少は1回目の測定に比して非常に少ない。このことから噴霧熱分解により製造した粉末は、加熱処理あるいは別な方法により未反応物質を除去する必要があると考えられる。加熱と冷却とでピークの出る温度にヒステリシスが存在するが、これは温度速度が大きいためと思われる。ここには示さないが多数回の測定を行ってもこのヒ

ステリシスが消えないこともこれを支持しているものと考えられる。

安定化剤を添加したZrO<sub>2</sub>粉末の示差熱分析の結果をTable 2にまとめて示しておく。それらの結果はX線回折の結果とも対応している。なお、ZrO<sub>2</sub>-MgOでは加熱時に非常にわずかではあるが1218℃にピークが現れたが、これは作製したままの粉末の一部に低温相が存在しているためである (Table 1)。

### 3.4 焼結挙動

#### (a) 収縮挙動

グリーン体の焼結挙動をTMAで測定した結果をFig. 10に示す。ZrO<sub>2</sub>-25mol%CeO<sub>2</sub>では約990℃から、またZrO<sub>2</sub>-20mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では約880℃から収縮し始めていることがか

Table 2 示差熱分析による変態温度

試料	測定回数	変態温度 (°C)	
		加熱	冷却
Pure-ZrO <sub>2</sub>	1	No	946
	2	1193	961
	3	1189	966
	4	1191	966
ZrO <sub>2</sub> -CaO	1	No	No
	2	No	No
ZrO <sub>2</sub> -MgO	1	(1218)	788
	2	1161	812
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	1	No	686
	2	1029	717
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	No	686
	2	1136	717
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	No	No
	2	No	No

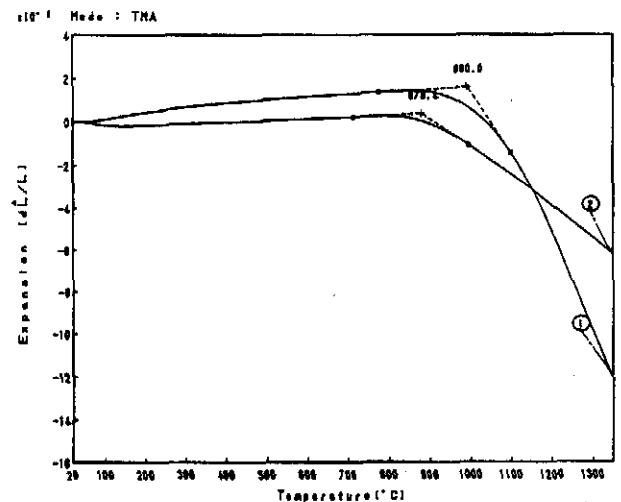


Fig. 10 CIP処理 (300MPa) を行ったグリーン体のTMAの測定結果。  
(1) ZrO<sub>2</sub>-25mol%CeO<sub>2</sub>,  
(2) ZrO<sub>2</sub>-20mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

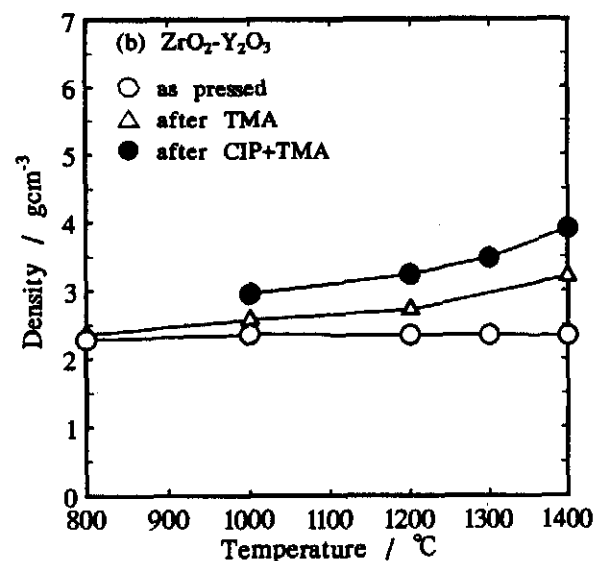
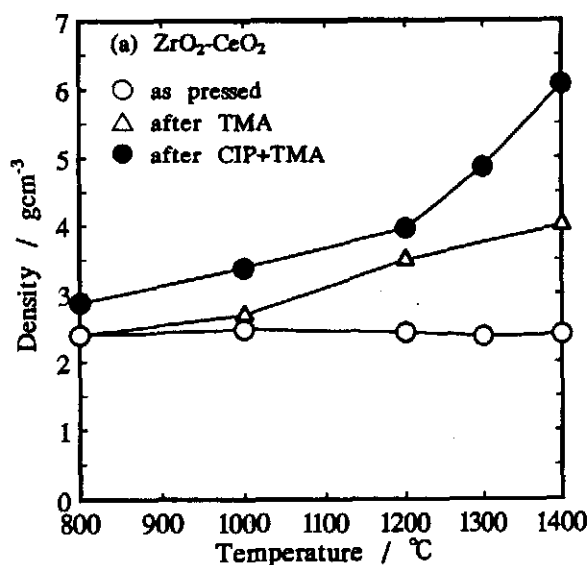


Fig. 11 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の密度変化

らこの温度から焼結が開始していると考えられる。両方の試料とも収縮し始めるまでは膨張する傾向にあるが、これは内部に気孔が存在するためである。

#### (b) 密度変化

機械的にプレス成形した試料およびCIP処理を行った試料のTMAの設定温度で2h保持した後の試料の密度変化をFig. 11に示す。各試料の理論密度は知られていないが、 $ZrO_2-CeO_2$ の1400℃ではほぼ理論密度に近い値になっていると思われる。また、CIP処理の効果が顕著に現れていることも図より分かる。これに対して $ZrO_2-Y_2O_3$ の密度は1400℃でも理論密度の約60%程度と思われ、 $ZrO-CeO_2$ よりも焼結しにくい結果となっている。

用いた粉末は粒径に分布を持っているため、分級を行い、より微細な粉末を用いることにより焼結温度の低下と成形体の密度向上が期待される。

#### 4. まとめ

- (1) 噴霧熱分解によって作製した $ZrO_2$ 系粒子は高温相である正方晶が室温で準安定に存在する。
- (2) 作製した粉末の低温相と高温相との変態温度にはヒステリシスが存在する。
- (3)  $ZrO_2-25mol\% CeO_2$ は1400℃、2hの処理で焼結す

る。噴霧熱分解によって作製した粉末の諸特性が判明したため、今後の研究の方向として、(1) 複合粒子の製造とその熱的、機械的特性の調査、(2) 立方晶単相での成形体の機械的特性の調査を予定している。

#### 謝 辞

本研究は(財)天田金属加工機械技術振興財団による研究開発助成を受けたものであり、記してここに謝意を表します。

#### 参考文献

- (1) 加藤昭夫、徳永文博：粉体および粉末冶金、24 (1977)、219
- (2) 加藤昭夫、石松広之、陶山容子：粉体および粉末冶金、26 (1979)、131.
- (3) 矢野豊彦、他：窯業協会誌、95 (1987)、111.
- (4) H. Ishizawa, O. Sakurai, H. Mizutani and M. Kato : Am. Ceram. Sic. Bull. , 65 (1986), 1399.
- (5) D. Vollath : J. Mater. Sci. , 25 (1990), 2227.
- (6) S - . C. Zhang and G. L. Messing : J. Am. Ceram. Soc. , 73 (1990), 61.