

錯体重合法による超塑性加工用 高純度セラミックス微粉末の合成

東京工業大学 応用セラミックス研究所

助手 八島正知

(平成6年度奨励研究助成 AF-94040)

1. 研究の背景・目的

セラミックスは硬く、耐熱性、耐食性等の特性で従来の金属材料を凌駕しているにも拘らず世に普及しない最大の理由は金属材料のような塑性加工が困難であり、加工費が高価なためである。そのため近年セラミックス材料を高温で塑性加工しようとする試みが為されてきている^(1,2)。セラミックスを塑性加工するための最大のポイントは0.4ミクロン以下の微細粒からなる焼結体を用いることにある。したがって塑性加工が可能な焼結体作製用、微細粉末原料の開発が必要である。さらにセラミックスはその特性を発揮するために一般に2~10成分という多種多様な金属酸化物を添加することにより作製されることが多い。また、セラミックスは安定相ばかりでなく準安定相を利用することも多い。均一な準安定相を得るためには図1に示すように均一な前駆体が必要である。多成分の金属元素を均一に固溶させたセラミックス粉末を得るために様々な合成法が研究されてきた。セラミックスの伝統的な製法では各成分の粉末を高温で焼結する固相法が用いられるが、固相法と粉碎により作製した粉末の均一性は不十分であるうえに粒径が粗大になり特性が低くなる場合がある。そこで現在では各成分元素が溶解した混合溶液にアンモニア等を加えることによって共沈して得られた粉末が用いられる場合が多い。しかしながらこの共沈法では各成分元素が沈殿するpHが異なるので必ずしも多成分系が均一にはならない。このことを改善するために各種金属元素を原子レベルで混合、複合化するゾルーゲル法が発展してきたが、原料となるZrのイソプロポキシドが高価なうえ水蒸気と反応するために取り扱いが難しいこと、金属イオンの組み合わせの種類および割合が限定されているなどの問題点がある^(3,4)。

本研究は共沈法、固相法やゾルーゲル法などの従来法を(1)微粒子を合成するのが容易、(2)金属イオンの組み合わせが多種多様、(3)原料が比較的安価、(4)雰囲気制御の必要が無いなどの汎用性で凌駕している「錯体重合法」⁽⁴⁻⁶⁾を発展的に応用し、準安定相を巧みにデザインすることによりセラミックス原料粉末を開発するものである。

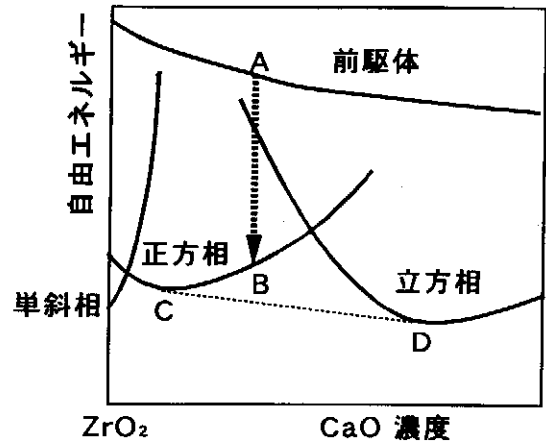


図1 均一な準安定相(t': 図のBに相当)を作製するためには均一な前駆体Aを合成したのち、相分離が生じないような低温で熱処理を行う事が重要である

2. 研究方法・実験方法

本研究では靱性が高いセラミックスが得られるジルコニア-カルシア (ZrO₂-CaO) 系を選んだ。3種類の合成法を用いて前駆体を合成し、同様な熱処理を行ってジルコニア-カルシア固溶体を作製した。

水とクエン酸の重合を利用した改良型錯体重合法「クエン酸ゲル法」を利用することにより均一な前駆体粉末を合成した。ここではイソプロポキシドに比べて扱いが容易な硝酸ジルコニールとクエン酸を出発原料として実験を行った。図2に実験のフローチャートを示す。また、比較のためにゾルーゲル法の一つである「酢酸ゲル法」と「共沈法」も適用して作製された固溶体の均一性を比較した。均一性の評価にはX線粉末回折、ラマン散乱測定を用いた。X線回折(XRD)のデータから格子定数も計算した。また、各前駆体の熱安定性を観察するために熱分析測定を、焼結性を観察するために熱機械測定を行った。

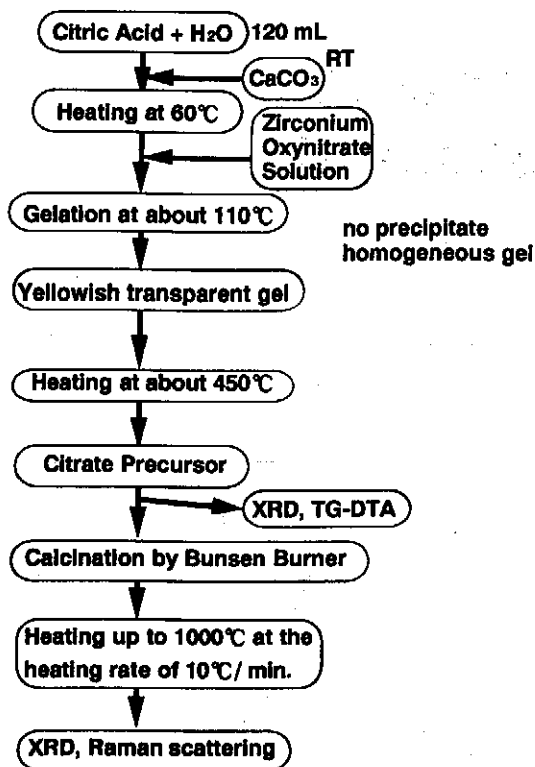


図2 改良型錯体重合法の実験フローチャート

3. 実験結果

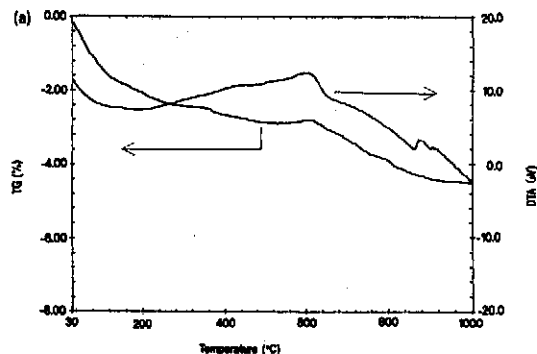
3.1 前駆体の合成

我々のグループでは世界に先駆けて錯体重合法をジルコニアの固溶体に応用して均一な試料を作製することに成功した^(5,6)。しかしながらこのプロセスはエチレングリコールを多量に使うので大量の有機物の燃焼を伴う、 $ZrO_2 - CaO$ 系⁽⁶⁾では沈殿が生じるなどの問題点があった。そこで本研究ではエチレングリコールを用いないでクエン酸水溶液のゲル化を利用することを試みた。まず、無水クエン酸を蒸留水に溶解させ、60℃まで攪拌させながら加熱した。この温度で硝酸ジルコニウムを所定量加えた。この混合水溶液は加熱濃縮すると粘性が上がり、色も透明から黄色くなり、さらに濃縮すると茶色のゲルが得られた。注目すべき事はこのプロセスの間中、沈殿物が観察されなかったことである。これは以前我々が報告した⁽⁶⁾、沈殿の生じるエチレングリコール-クエン酸-オキシ塩化ジルコニウム系とは全く異なる点であり、本研究で得られたゲルが均一であることを示唆するものである。得られたゲルを450℃に設定したマントルヒーターで仮焼して黒色の粉末を得た。これを以後、クエン酸前駆体と呼ぶ。

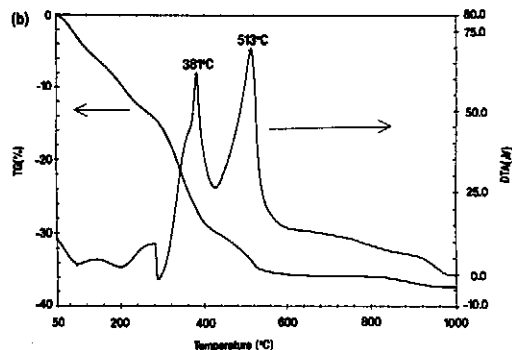
また、酢酸ジルコニウム水溶液に炭酸カルシウムを添加して得た透明水溶液を乾燥させることにより酢酸前駆体を得た。オキシ塩化ジルコニウム水溶液に炭酸カルシウムを溶解した水溶液をアンモニア水に投入して水和物前駆体を得た。

3.2 熱分析

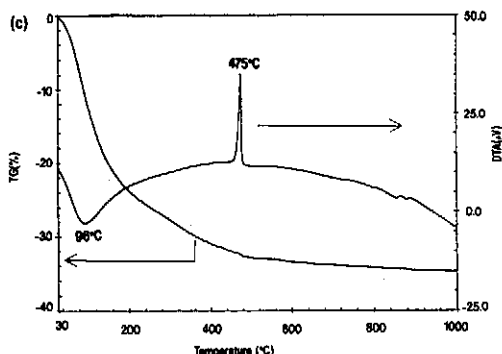
2.1に記した方法で作製した3種類の前駆体の熱安定性を熱重量・示差熱分析装置により研究した。図3に示すように、従来法である酢酸ゲル法で作製した酢酸前駆体および共沈法で作製した水和物前駆体ではそれぞれ約35%の重量減少が見出された。これに対してクエン酸前駆体ではわずかに4%程度の重量減少があるに過ぎないことが特徴の一つとなっている。



(a) クエン酸前駆体



(b) 酢酸前駆体



(c) 水和物前駆体

図3 各前駆体の熱分析曲線

3. 3 1000℃までの加熱による準安定正方相の生成と均一性の評価

図4にクエン酸前駆体を1000℃で熱処理したときに得られた生成相を示す。どの組成も殆ど均一な相になっていることが重要なポイントである。他のプロセス（酢酸ゲルプロセス、共沈法）で作製した場合もX線回折測定データはほぼ同様であった。実際、均一性の一つの指標となる格子定数はカルシアの濃度に対して直線的に変化している（図5）。しかしながら、ラマン散乱を用いると図6に示すように均一性の違いを明らかにできる。

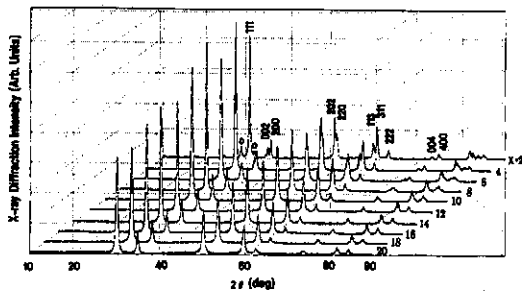


図4 クエン酸前駆体を1000℃で熱処理して作製したZrO₂-CaO固溶体のXRD回折図形

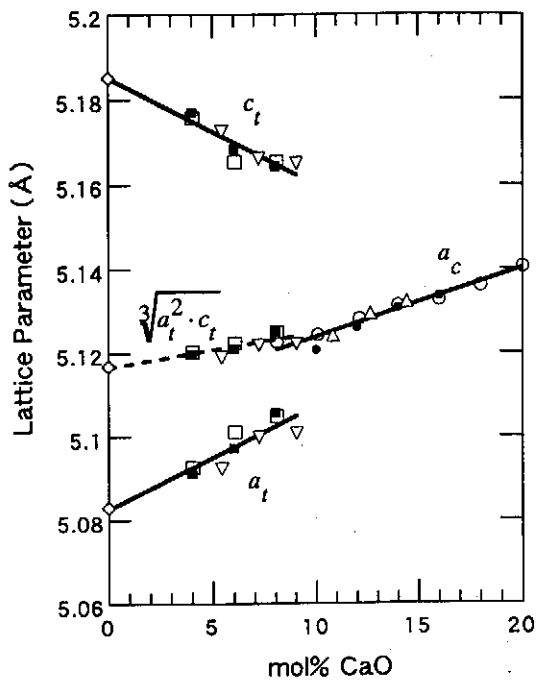
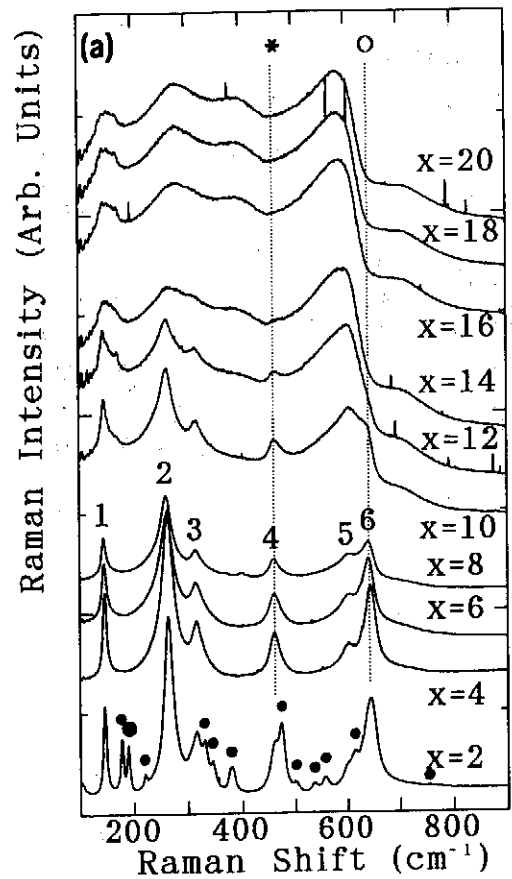
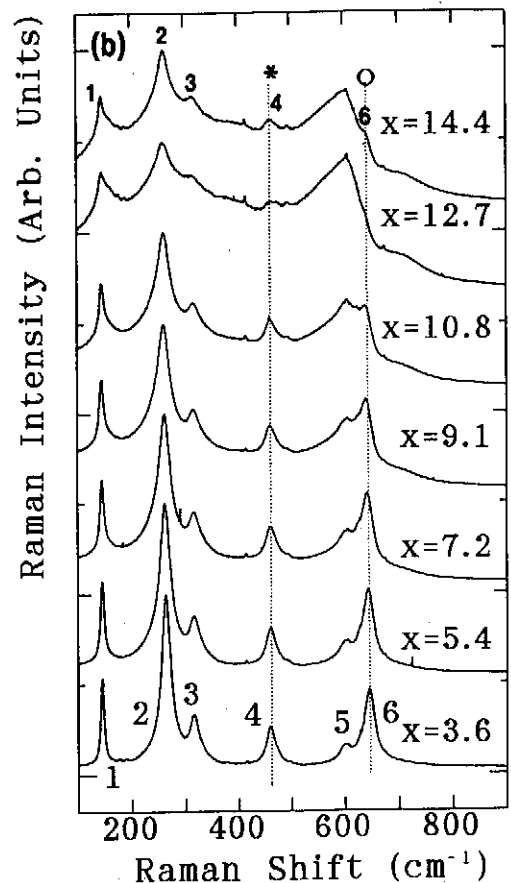


図5 ジルコニア-カルシア固溶体の格子定数
○、□がクエン酸ゲルプロセスの立方、正方相、△、▽が酢酸ゲル法の立方、正方相、●、■が共沈法による立方、正方相である



(a) クエン酸ゲルプロセス



(b) 酢酸ゲルプロセス

図6 種々のプロセスで作製したジルコニア-xモル%カルシア固溶体のラマンスペクトル

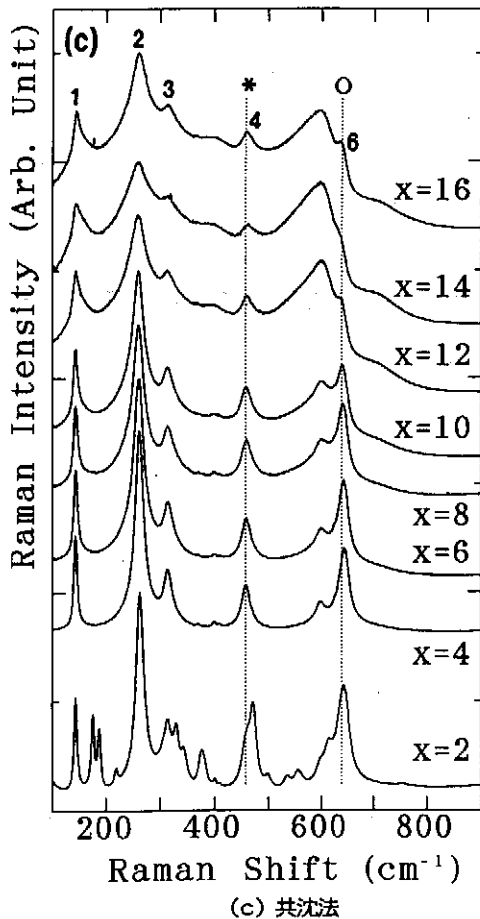


図6 種々のプロセスで作製したジルコニア-xモル%カルシア固溶体のラマンスペクトル

即ち、クエン酸ゲル法で得られた14%と16%の試料ではブロードなラマンバンドからなる立方相的なスペクトルが観察されるのに対し、酢酸ゲル法や共沈法で作製した試料のラマンスペクトルは図6の*やOで示される正方相特有な比較的シャープなバンドが見出された。これは試料の不均一性を明らかに示す物である。通常利用されているXRDではこの不均一性を検知できないのは、本研究のように微粉末を扱う場合、結晶の長周期性が無いのでXRDのピークがブロードになってしまうためである。一方、本研究では長周期構造が無い微結晶に対しても比較的シャープなピークを示すラマン散乱を応用したので従来法の不均一性を捉えることに成功した。

また、均一性の高いクエン酸ゲルプロセスにより作製した前駆体の圧粉体を10℃/分の加熱速度で昇温したときの緻密化を熱膨張測定装置により観察した。580℃付近から試料が収縮し始め、1230℃付近で焼結が完了した。

本研究によりCaO濃度が均一なZrO₂-CaO固溶体における正方-立方相境界がCaO濃度で8モル%付近であることが明らかとなった。Caは2価のドーパントであるが既往の研究における正方-立方相境界におけるドーパント濃度

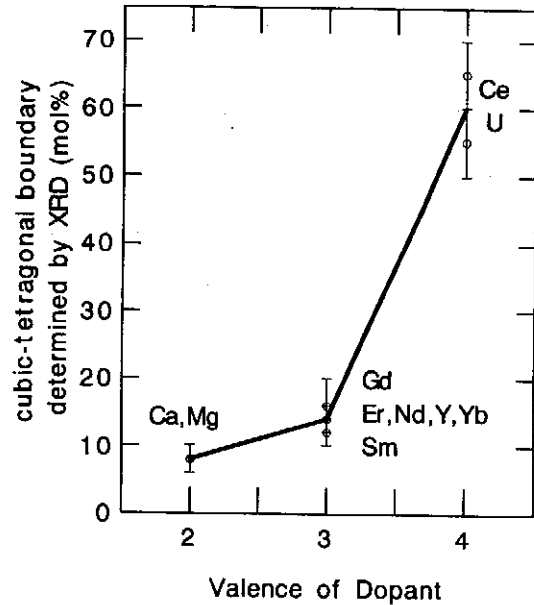


図7 種々の添加物を含むジルコニア固溶体における正方-立方相境界の添加物の陽イオンの価数依存性

とドーパントの価数の関係をまとめた。図7に示すように、ドーパントの価数の増加と共に正方-立方相境界濃度は増加する⁽⁷⁾。

4. 研究成果の総括

以上の様に、(1) ドーパント (ここではカルシア) の均一性、(2) 準安定相の生成の制御が可能、(3) 原料が比較的安価、(4) ハンドリングが容易、(5) 焼成時の重量減少が小さい等の点で従来法を凌駕しているクエン酸ゲルを利用した新規錯体重合プロセスの開発に成功したといえよう。クエン酸ゲル法により合成された粉末は1200-1300℃で焼結できるなど今後、ジルコニアセラミックスを作製するに当たって有効な新手法として注目できる。また、ドーパントの濃度の均一性を評価する新手法としてラマン散乱が有効であることを初めて示した。これは従来用いられてきたXRDでは検知する事が困難な結晶子径の小さい微結晶粉末の新しい評価法として大変意義深いと考えられる。

今後の課題としては次の事が挙げられるであろう。(1) 塑性加工性の検討。(2) 3成分以上のドーパントを含む多成分系への応用。(3) 他の種類のドーパントを添加したときの本法の有効性の検討等である。

5. 謝 辞

本研究の遂行にあたり(財)天田金属加工機械技術振興財団より奨励研究助成金をいただき、ご支援いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。また、研究にあたっては東京工業大学応用セラミックス研究所、吉村昌弘教授、垣花真人助教授、神奈川工科大学の伊熊泰郎教授と各研究室の皆様にお世話になりました。ここに感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 若井史博、「セラミックス超塑性の世界」、セラミックス、30 (7) 584 (1995).
- 2) 佐久間健人、「セラミックスの超塑性に及ぼす粒界ガラス相の役割」、セラミックス、30 (7) 590 (1995).
- 3) 作花済夫、「ゾル-ゲル法の科学」、アグネ承風社、(1988).
- 4) M.Kakihana, "Sol - Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides," J. Sol - Gel. Sci. Tech., 6 7 - 55 (1996).
- 5) M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Synthesis of Metastable Tetragonal (t') Zirconia - Ceria Solid Solution by the Polymerized Complex Method," J. Am. Ceram. Soc., 77 (10) 2773 (1994).
- 6) M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Zirconia - 13mol % Calcia Solid Solution Synthesis by the Polymerized Complex and Coprecipitation Routes", J. Mater. Sci. Letters, 13 (21) 1564 (1994).
- 7) M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma, and M. Yoshimura, "Syntheses of Metastable Tetragonal (t') Zirconia - Calcia Solid Solution by Pyrolysis of Organic Precursors and Coprecipitation Route," J. Mater. Res., 7, (6) in press (1996).

7. 本助成に関連する発表論文

- 1) M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma, and M. Yoshimura, "Syntheses of Metastable Tetragonal (t') Zirconia - Calcia Solid Solution by Pyrolysis of Organic Precursors and Coprecipitation Route," J. Mater. Res., 7, (6) in press (1996).
- 2) M. Yashima and M. Yoshimura, "Distribution of Tetragonal - Monoclinic Phase Transition Temperature in $ZrO_2 - YO_{1.5}$ Solid Solutions, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, (4) 388 (1995).
- 3) M. Yashima, T. Nagatome, T. Noma, N. Ishizawa, Y. Suzuki and M. Yoshimura, "Effect of Dopant Species of Arc - Melted $ZrO_2 - RO_{1.5}$ (R = Sm, Y, Er, and Sc) in Water at 200°C and 100 MPa Pressure, J. Am. Ceram. Soc., 78, (7) 2229 (1995).