

準安定相を利用したセラミックスの作製法

キーワード： ジルコニア、アルミナ、ゾル-ゲル法、HIP、放電プラズマ焼結

緒言

ジルコニアは、添加する安定化剤の種類と組成によって、高強度材料、耐磨耗材料や固体電解質材料等、種々の方面に利用される。Alper¹⁾らによると 7mol%までのみ Al₂O₃ (アルミナ) がジルコニアに固溶すると報告されているが、我々は、ゾル-ゲル法を用いてさらに固溶域を拡大させた。高強度部品材料を狙った材料としては、ジルコニア-アルミナ系固溶体を出発原料として、HIP (熱間等方加圧) 法を用いて微粒子組織を維持しつつ緻密な焼結体を作製した。また、センサー、触媒等への応用を狙った多孔質材料としては、放電プラズマ焼結法を用いて、空隙を維持しつつ焼結を図った。同一の出発原料を用いて、作製法の違いにより緻密材料から多孔質材料までを得る方法として紹介する。

ジルコニア-アルミナ系緻密焼結体

試料はゾル-ゲル法により作製した。アルコキシドの加水分解²⁾でも作製できるが、ここでは、コスト面から塩化物系の方法を記述する。ZrOCl₂・8H₂O と AlCl₃ を水溶液として混合し、アンモニアで加水分解して生成したゲル状共沈物を熟成後乾燥させて前駆体とした。結晶化のため 400℃~900℃での熱処理を行って、立方晶ジルコニアを得た。X線回折による格子定数の検討結果より 40mol%まで固溶可能であることが判明した。緻密な焼結体を作製する場合は、500~1000℃で仮焼後、Ar ガス 196MPa で 900~1100℃にてHIP 焼成を行った。これにより図1の電子顕微鏡写真に示すような 10~50nm 程度の微粒

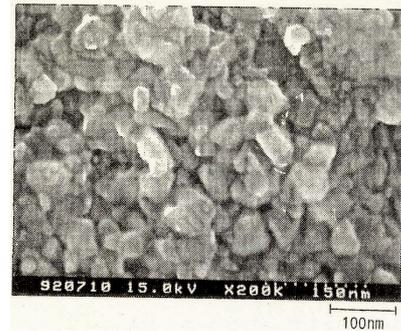


図1 微粒子焼結体の走査電子顕微鏡写真

子からなる緻密焼結体を得られた。粒子同士が隙間なく接合している。IF (Indentation fracture) 法による破壊靱性値は 20MPa・m^{1/2} 以上の高靱性であることが推定された。透過電子顕微鏡観察によると次のことが推察できた。熱処理により、固溶した Al₂O₃ 成分は粒界に向かって移動を始め、一部は粒界に析出して粒成長を抑制するので、微粒子のまま焼結体となり、そのため靱性が高いと考えられる。

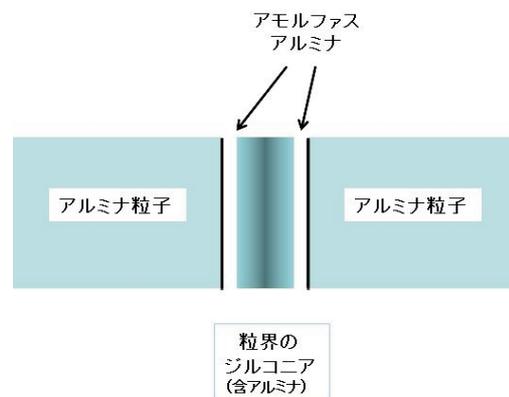


図2 粒界のジルコニアにおけるアルミナ組成の分布

アルミナとの複合化による高強度化

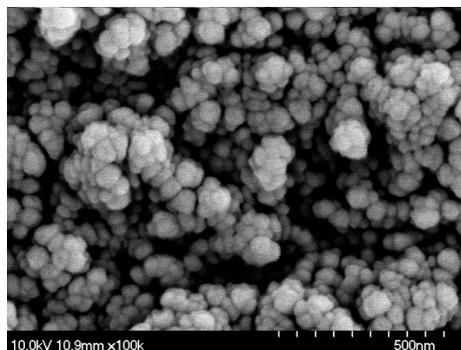
アルミナ焼結体の粒界に上述のジルコニア-アルミナ系固溶体を導入することにより、焼結体の強度向上を図った。

図2に示すように、左右のアルミナ粒子に挟まれた粒界に存在するジルコニア-アルミナ系固溶体は、適度な熱処理によってアルミナの析出が始まり、固溶体中でアルミナ成分は、アルミナ粒子に近いほど多く、遠い部分、図の中央部分ほど少なくなる。アルミナ粒子と接する部分は100%アルミナのため結合力が高く、中央のジルコニア成分の高い部分はジルコニアの高靱性を発揮し、すなわち不均質組成のジルコニアがアルミナ粒子を強固に結びつけるバインダーの役割を果たすことにより、高強度のアルミナ複合材料となりうるという狙いである。均質な厚さの粒界ジルコニアが形成できれば、相当高強度が期待されるが、現実には三重点への集中も多かった。それでもHIPを用いた例では1.3GPaの抗折強度が得られ強度は大幅に向上した。この技術は、粉砕機の内張の耐摩耗材料として実用化された。組織制御を検討して粒界に均質にジルコニア系固溶体を導入できれば、まだまだ強度が向上する余地はあると期待される。

ジルコニア-アルミナ系多孔体

2で示したゲル状共沈物を熟成後乾燥させて作製した前駆体を400℃～700℃で結晶化させた後、放電プラズマ法で一軸プレス圧をかけた大電流での短時間焼結(5～10分)により成形体を作製した。図3に走査電子顕微鏡写真を示す。構成粒子は20～50nm程度の球に近い形状を持ち粒子同士は小さな面積で接しており、焼結があまり進んでいないことを示している。密度は2.76g/ccで、これは空隙率が50%以上であることを示している。比表面積が大きく、センサーや触媒等に適した、

ガスとの接触面積が稼げる形状となっている。また、低温短時間焼結なので組成の均質性が高いと考えられる。



100nm

図3. 多孔体の走査電子顕微鏡写真

ジルコニア：アルミナ=95：5 (mol%)

結言

従来できないとされていたジルコニア-アルミナ系固溶体をゾルーゲル法を用いることにより作製でき、これを出発原料として、焼結方法を選択することにより、緻密焼結材料から多孔質材料まで作製することができた。HIP法を用いたガス圧による高圧焼成により緻密焼結材料が、放電プラズマ焼結法を用いた一軸プレス圧下での短時間焼結では多孔質材料が得られた。これにより、強度が必要な部品材料から、センサーや触媒への応用に有利な多孔質材料まで広範囲の種類材料を得ることが可能となった。

参考文献

- 1) A.M.Alper, in "Science of Ceramics (vol.3)", (Academic Press, London, 1967) p.339.
- 2) S.Inamura et al, J. Mater. Sci., 29, 4913-17 (1994).