

部分安定化ジルコニアの熱間静水圧加圧

津久間 孝次
塩見 光生
月 館 隆 明

Hot Isostatic Pressing of Partially Stabilized Zirconia

Kohji TSUKUMA
Mitsuo SHIOMI
Takaaki TSUKIDATE

Strength enhancement of partially stabilized zirconia composites (Y-PSZ and Y-PSZ/ Al_2O_3) has been achieved by hot isostatic pressing (HIP). Results of fractographic observations suggest that HIP leads to the elimination of large Pores in pre-sintered body with simultaneous strength enhancement.

1. はじめに

セラミックスの分野においても、HIP の応用は広く浸透しつつある。構造材料セラミックスの場合、その使

用目的は破壊源となる欠陥の除去にある。代表的な構造用セラミックスの1つであるジルコニアの強度については、多くの研究がなされており、焼結体の強度を左右するのは製造プロセスの間のできる欠陥であることがわかっている^{1),2)}。通常の焼結プロセスを改善することにより完全に欠陥をなくすことは不可能と云ってよい。そのためホットプレスや HIP を用いて欠陥の少ない焼結体を作ることが行われている^{3),4),5)}。

今回は Y_2O_3 -部分安定化ジルコニア (以下 Y-PSZ), Y-PSZ/ Al_2O_3 複合体に HIP 処理して、その強度が向上した例を紹介する^{4),5)}。

2. ジルコニアの強化について

純粋な ZrO_2 は高温で立方晶であり、これを冷却していくと 2300°C 以下で正方晶、更に 1200°C 以下では単斜晶へ転移する。 ZrO_2 に Y_2O_3 , MgO , CaO 等を添加

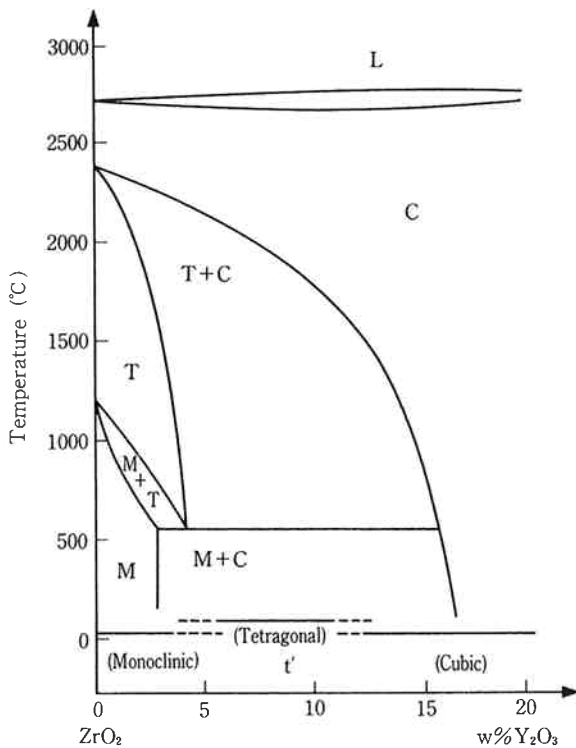


図1. ZrO_2 - Y_2O_3 系状態図⁶⁾

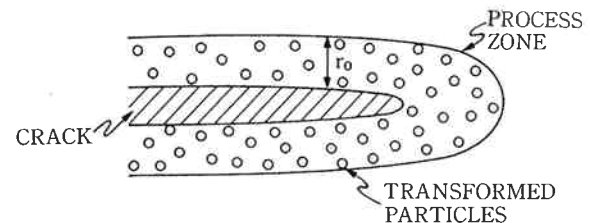


図2. クラック進展に伴う粒子の転移⁷⁾

することにより、立方晶や正方晶の高温相が室温まで安定に存在するようになる(→図1.)⁶⁾。正方晶⇄単斜晶の転移はマルテンサイト変態により非常に素早く行われる。正方晶相の粒子を含むジルコニア焼結体は、破壊時の応力場によりクラック先端で正方晶→単斜晶の転移を起こす(→図2.)⁷⁾。クラック進展のエネルギーの一部は、転移に要するエネルギーとして消費され正方晶ジルコニアを含むセラミックスは高靱性、高強度となる。

3. Y-PSZ の HIP

前章で述べたように、ジルコニアの靱性が非常に高いのはジルコニアが応力誘起相変態を起こすからである。しかしジルコニアといえども脆性物質であることに変わりなく、他のセラミックス同様内在する欠陥が強度に大きな影響を与える。そこでまず、現在高強度ジルコニアとして最もポピュラーな Y-PSZ の強度と欠陥について、また Y-PSZ への HIP の効果について概説する。

3-1. 焼結体への HIP 処理

今回の HIP 手法はいわゆる無カプセル法である。共沈法によって得られた Y_2O_3 を 1.75~6 mol% 含むジルコニア粉末を出発物質とした。これらの粉末はすべて 40 MPa で一軸プレスし、その後 300 MPa でラバープレスして 5×40×50 mm の成形体とした。成形体は空气中 1250~1600°C で2時間焼結した。予備焼結したサンプルは Ar 雰囲気中で、100及び 150 MPa, 1400~1600°C, 30 min HIP 処理を行った。

3-2. 焼結体の特性

2, 3 mol% Y_2O_3 -PSZ の予備焼結体は 1250°C で相

対密度95.5%になる(→図3.)。そして 1300°C で98.5%, 1400°C 以上 1600°C 以下では99.5%であった。しかし 4 mol% Y_2O_3 -PSZ の密度は少し低く、1300°C で94.9%, 1400で98.5%, 1500, 1600°C では99.5%であった。1300°Cで予備焼結した 4 mol% Y_2O_3 -PSZ を除いて、焼結体の密度は HIP 処理により理論値に達した。つまり予備焼結体の相対密度が95%を越えていれば、焼

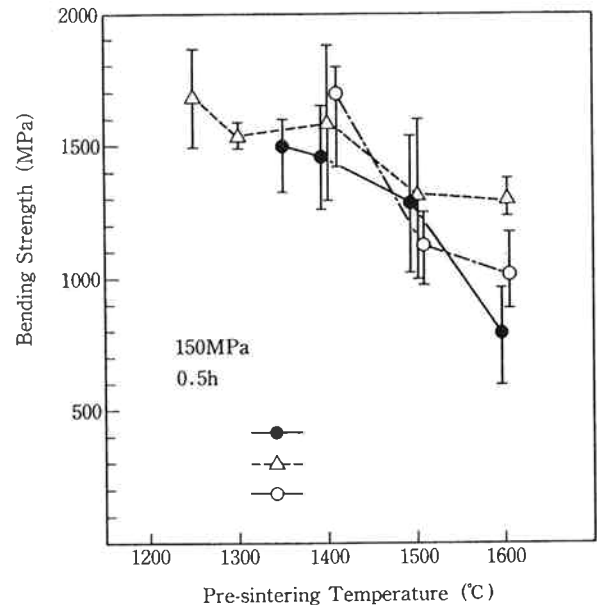


図4. HIP 処理 Y-PSZ の予備焼結温度と曲げ強度の関係
HIP 温度 ; ● : 1400°C, △ : 1500°C, ○ : 1600°C

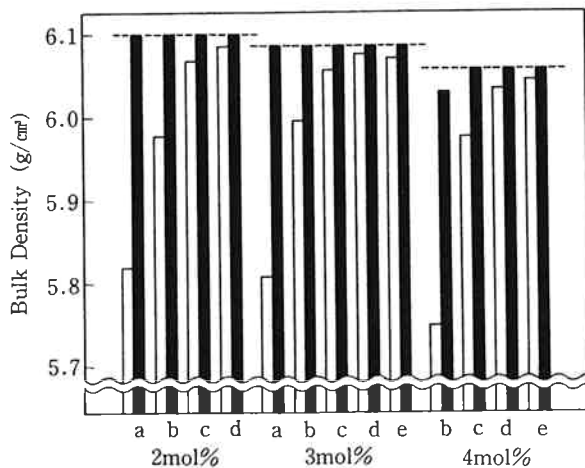


図3. HIP 処理前後の PSZ の嵩密度
白 : HIP 前, 黒 : HIP 後 ; 焼結温度 ; a : 1250°C, b : 1300°C, c : 1400°C, d : 1500°C, e : 1600°C

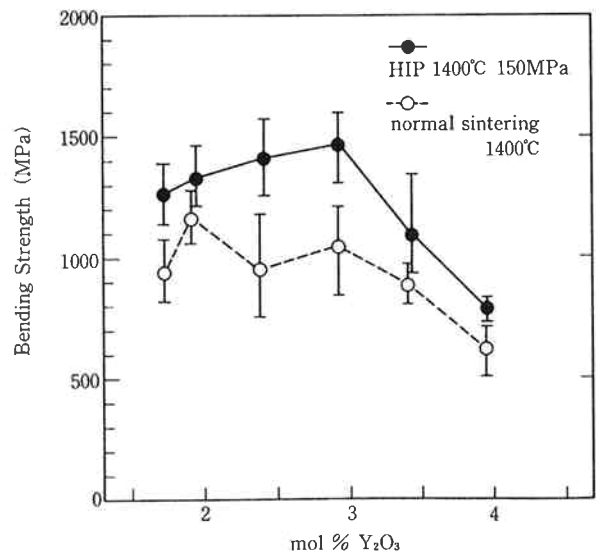


図5. Y-PSZ の Y_2O_3 組成と曲げ強度

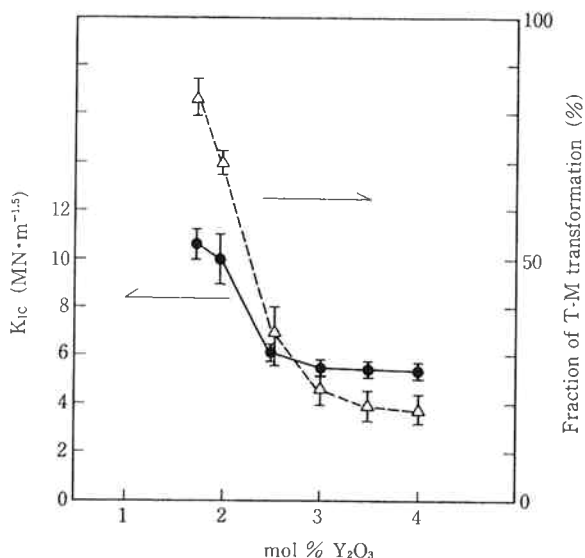


図6. Y-PSZ の Y₂O₃ 組成と破壊靱性, 及び相転移によって生成した単斜晶相の量

結体の密度は HIP で理論密度まで持っていけることになる。

HIP 処理した焼結体の強度は予備焼成温度に大きく依存する (→図4.)。1250~1400°C で予備焼結した試

料は 1400~1500°C, 150 MPa で HIP することにより, その強度は 1700 MPa に達する。これに対して, 1600°C で予備焼結した試料は 1400°C, 150 MPa で HIP しても強度は上がらなかった。これらの結果から予備焼結の最造温度は HIP 温度と同じか, それよりも低い温度の 1250~1400°C であることがわかる。

図5. に示したように, 通常焼結体, HIP 処理体ともに強度は Y₂O₃ 含有量依存性がある。通常焼結体では Y₂O₃ 3.5 mol% 以下で強度はほぼ一定となっているが, HIP 処理体では 3 mol% 付近で最大値を示す。

HIP した Y-PSZ の K_{IC} は Y₂O₃ 1.75 mol% で 10 MN/m^{1.5} となり, Y₂O₃ が増加するのに伴い減少した (→図6.)。Y₂O₃ 3 mol% 以上では約 6 MN/m^{1.5} で一定となった。また応力誘起相変態により正方晶から転移してできた単斜晶相の量は, Y₂O₃ 2 mol% から 3 mol% にかけて急激に減少し, 3 mol% 以上でほとんど変化しなかった。この結果は, Lange⁸⁾ によって提唱された応力誘起相変態の考え方に添うものである。

3-3. 破壊源に関して

2 mol% Y₂O₃-PSZ について観察された破壊源を通常焼結体と HIP 処理体で比較した (→Table 1)。図7.(A) に見られるような 30~60 μm の大きなポアが通常焼結

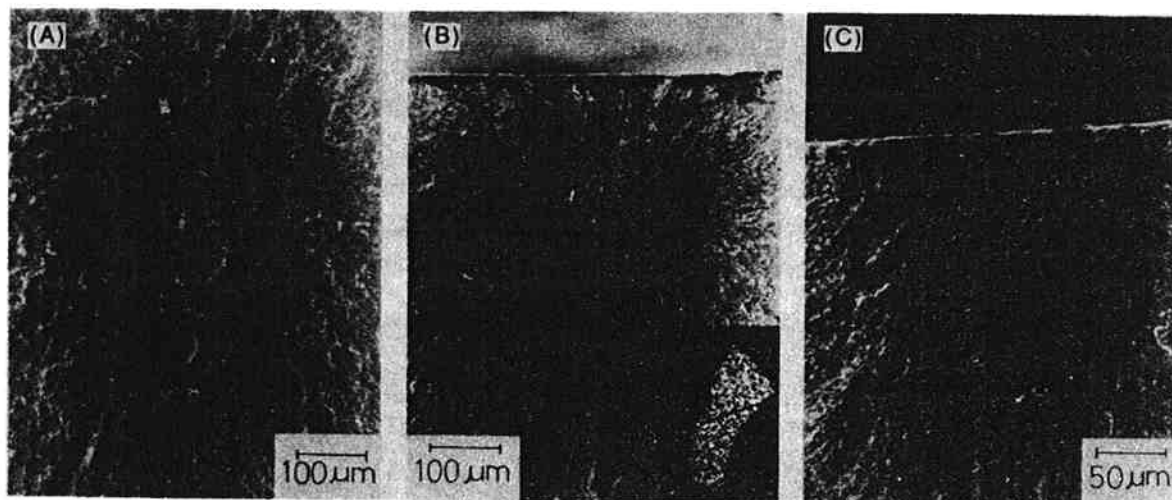


図7. 2 mol% Y₂O₃-PSZ の破壊源

(A): 通常焼結体中の粗大欠陥, (B): SiO₂ 不純物 (Si X線像), (c): HIP 処理体の破壊源

Table 1 Fracture origins observed on sintered and HIPed Y-PSZ.

Sample	Large pore (30-60 μm)		Small pore (≈10 μm) on surface	SiO ₂ inclusion	Surface flaw and others
	In bulk	On surface			
Sintered 2 mol% Y ₂ O ₃ -PSZ	3	2	5	1	5
Hot-isostatic pressed 2 mol% Y ₂ O ₃ -PSZ	0	0	5	1	12

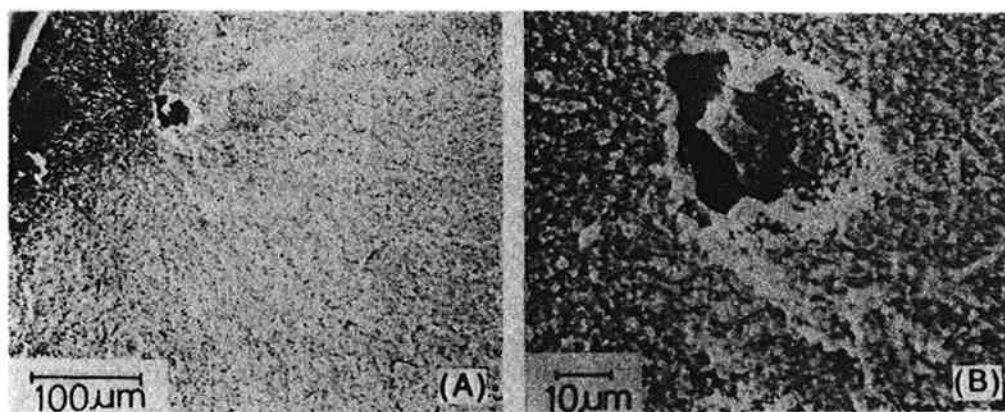


図8. 1600°Cで予備焼結後 HIP 処理したサンプルの粗大欠陥

体について観察された。これに対して HIP 処理体では大きなポアは見られず、最も多く見られたのは図7.(c)に見られるような表面の小さな傷やポアであった。図7.(b)のような SiO_2 の不純物は、HIP 処理の有無にかかわらず同様に観察された。

先に述べてきたように HIP 処理 PSZ の強度は、予備焼結温度によって大きく変化する。この原因を調べるために、1400~1600°C で焼成した予備焼結体のポア寸法と分布を SEM によって観察した。1600°C の予備焼結体は相対密度こそ99%以上となっているが、ポアが大きく成長していた。この予備焼結体に HIP 処理しても粗大ポアは消滅せず、図8. に示すように、これが破壊源となっていた。高い温度での予備焼結は、ポアの成長、ポア内部の異常粒成長を引き起こし、この粗大欠陥は HIP によっても取り除くことはできない。

2 mol% Y_2O_3 -PSZ の通常焼結体と HIP 体の強度のワイブル係数はそれぞれ10.6と14.1であった。粗大ポアの消滅によって平均強度が上昇すると同時にワイブル係数も高くなり、信頼性が増している。

4. Y-PSZ/ Al_2O_3 の HIP

前章で述べた通り、Y-PSZ では 3 mol% Y_2O_3 の組成で最高強度の焼結体を得られた。Y-PSZ は Y_2O_3 の組成によって、正方晶の他に少量の立方晶が含まれている。立方晶相は直接転移化に寄与することがない。このことから立方晶ジルコニアを他の酸化物で置き換えても、機械特性は保持されると考えられる。立方晶ジルコニアの代替酸化物としては、強度、硬度、弾性率、高温特性の優れている Al_2O_3 が考えられる。この章では Y-PSZ に Al_2O_3 を加えた複合体に HIP をほどこすと、

どのような特性が得られるかについて説明する。

4-1. 焼結体の特性

図9. はアルミナージルコニア複合体の SEM 写真である。写真に見られるように Al_2O_3 はベルコニアマトリックス中に均一に分散し、ジルコニアとアルミナの粒径はほとんど同じである。

HIP 処理した 2Y/ Al_2O_3 (2 mol% Y_2O_3 -PSZ/ Al_2O_3), 3Y/ Al_2O_3 の曲げ強度に及ぼす Al_2O_3 添加量の効果は図10. の通りである。Y-PSZ の強化に関し、 Al_2O_3 の添加効果は大きいと言える。2Y, 3Y の系とも Al_2O_3 の増加に伴い強度は向上し、 Al_2O_3 20 wt% で曲げ強度 2400 MPa の極大値を示した。

Y_2O_3 含有量は複合体の曲げ強度に大きく影響する。 Y_2O_3 の量が増加すると複合体中の正方晶ジルコニアの

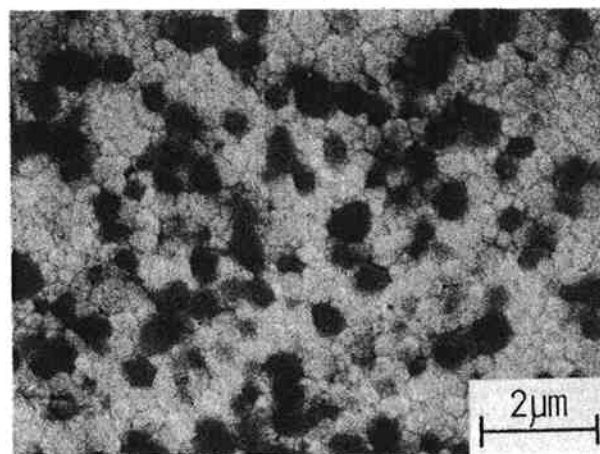


図9. (3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2)+20 wt% Al_2O_3 の組織

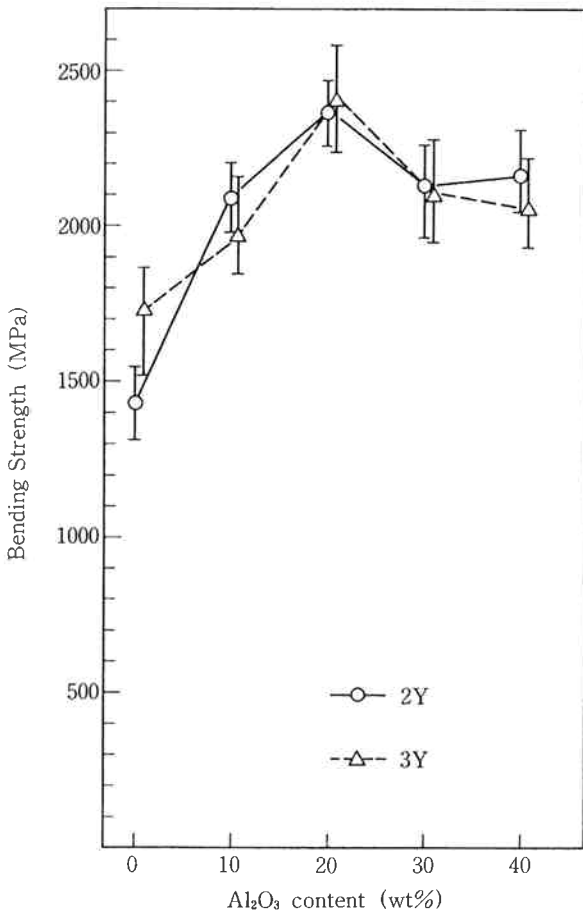


図10. 曲げ強度の Al₂O₃ 組成依存性

体積分率が減少するため、強度は若干低下した。

2Y-PSZ に比べ 2Y/Al₂O₃ 系の高温曲げ強度は優れていた。すべての試料の曲げ強度は 400°C まで急激に

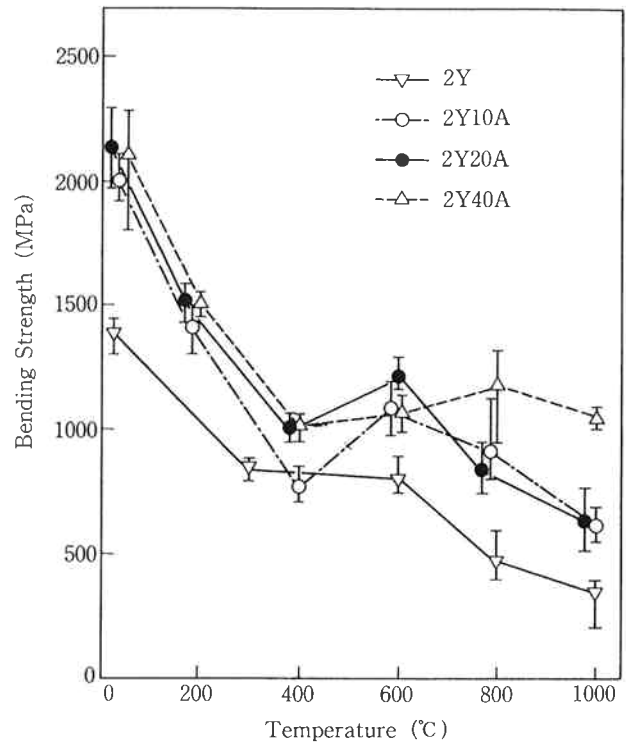


図11. 2Y-Al₂O₃ 系の各温度における曲げ強度

低下した。そして 600°C にかけて強度は若干高くなった。それ以上の温度では 2Y40A (2Y/40 wt% Al₂O₃) の組成を除いて、徐々に強度は低下した。しかし、2Y40A の場合強度はほとんど変化せず、1000°C においても 100 MPa を保持していた。

4-2. 破壊源に関して

2Y20A の破壊源は図12. のようであった。Y-PSZ の場合と同様に、通常焼結で得られた試料の破壊源は粗大

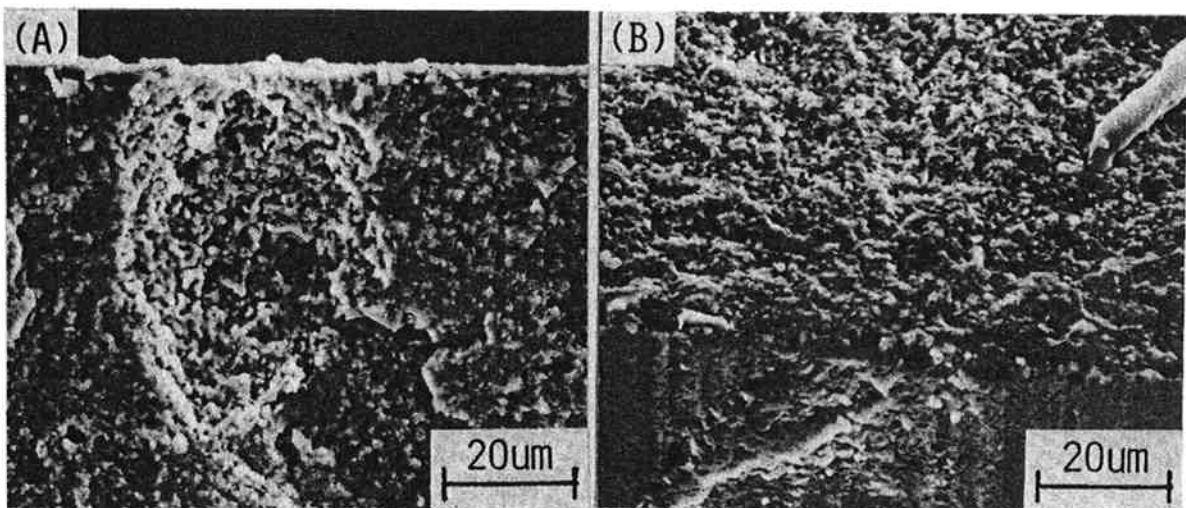


図12. 2Y20A の破壊源
(A): 通常焼結, (B): HIP 処理

なポアであり, HIP 処理したものでは微小ポアや表面加工傷であった。強度レベルの違いこそあれ, HIP 処理による強度の向上は, Y-PSZ, Y-PSZ/ Al_2O_3 ともに内部欠陥の縮小にあった。

5. おわりに

Y-PSZ, Y-PSZ/ Al_2O_3 に関し, HIP 前後の欠陥と強度の関係について観察した結果, HIP 処理は焼結体内部の欠陥を縮小し, 強度を高めるために有効であることがわかった。しかし無カプセル法の場合ただやみくもに HIP 処理をすれば良いというものでなく, 適切な予備焼結が必要であった。HIP によってセラミックスの特性を引き出すためには, 粉末合成から始まる製造プロセスの管理が重要である。

文 献

- 1) D. Lewis III, T. T. Huynh and J. S. Reed; Am. Ceram. Soc. Bull., **59**, 244 (1980).
- 2) F. F. Lange; J. Am. Ceram. Soc., **66**, 396 (1983).
- 3) 正木孝樹, 小林啓佑; 窯業協会昭和56年年会講演予稿集, **2** (1981).
- 4) K. Tsukuma and M. Shimada; Am. Ceram. Soc. Bull., **64**, 310 (1985).
- 5) 津久間孝次, 植田邦義, 月館隆明; 窯業協会昭和59年年会講演予稿集, **119** (1984).
- 6) H. J. Scott; J. Mater. Sci., **10**, 1527 (1975).
- 7) A. G. Evans; Advances in Ceramics. Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, edited by N. Cleausen, M. Ruhle and A. H. Hever, 193 (1984).
- 8) F. F. Lange; J. Mat. Sci., **17**, 225 (1982).