論文

HIP における実効の酸素分圧

渡辺 明男・羽田 肇・菱田 俊一・守吉 佑介・白崎 信一・山村 博*

(無機材質研究所, 305 茨城県つくば市並木 1-1
* 東ソー (株) 新材料研究所, 252 神奈川県綾瀬市早川 2743-1)

Effective Oxygen Partial Pressure during HIP

Akio WATANABE, Hajime HANEDA, Shun-ichi HISHITA, Yusuke MORIYOSHI, Shin-ichi SHIRASAKI
and Hiroshi YAMAMURA*(National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305
* TOSOH Co., Advanced Material Research Laboratories, 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi, Kanagawa 252)

SrTiO₃ ceramics were reduced both by HIP and by Ar-O₂ mixed gas at 1300°C. The degree of reduction of the specimens was characterized by optical transmittance and electric conductivity. The degree of reduction of the HIPed specimens were depended on the HIP pressure. The degree of reduction was low at high pressure, but high at low pressure. The degree of reduction of the specimens HIPed under 100 MPa was equivalent to the specimen reduced under the atmospheric pressure in which oxygen partial pressure was 10¹ Pa. This result was explained by the concentration of oxygen included in Ar used as a pressure medium.

[Received November 4, 1989; Accepted February 13, 1990]

Key-words: HIP, SrTiO₃, Optical transmittance, Electric conductivity, Oxygen partial pressure

1. 緒 言

HIP はセラミックスの緻密化に有効な方法として良く知られている¹⁾. 特に相対密度 93~94% 以上の開気孔のない焼結体を加圧処理するポスト HIP 法はカプセルの封入, 除去等の工程が不要であり, かつ微細構造を制御した緻密な焼結体を得られることから近年積極的に利用が進められている. しかしながら試料表面が直接圧力媒体ガスと接触するため Ar ガスを使用して HIP 処理をすると ZrO₂ 等の酸化物の多くは試料が還元されて黒色となることが知られている²⁾. このような還元によるダメージを避けるためには炉内の酸素分圧を測定し所望の酸素分圧にコントロールすることが必要である. しかしながら, HIP 炉中の酸素分圧を直接測定することは高圧ガス中での測定となるので難しく, 間接的に測定することが必要である.

本研究においては間接的な方法として, 比較的還元されやすく, しかも酸素分圧に依存して還元状態が変化することが知られている SrTiO₃³⁾ について HIP 処理と並行して 1 気圧下で還元処理を行い, その両者の還元状態を比較することにより HIP 処理による実効の酸素分圧を調べた.

2. 実験方法

試料の HIP 処理は Ar 雰囲気中で 1300°C, 2 時間行った. 加熱速度は 400°C/h, 冷却速度は 600°C/h とした.

また, 試料の還元処理は 1 気圧下で Ar-O₂ の混合ガスにより酸素分圧を変化させて 1300°C, 2 時間行った. 還元条件を等しくするように加熱速度は 400°C/h, 冷却速度は 600°C/h とした.

還元の程度の評価には光透過率と電気伝導度の測定の 2 種類の方法で行った.

光透過率による方法では試料には HIP (1300°C, 2 時間, 120 MPa) により得られた SrTiO₃ の透明焼結体 (直径 10 mm, 厚さ 1 mm)⁴⁾ を再酸化して繰り返し使用した. この試料を 5~200 MPa の各圧力で HIP 処理した後, 光透過率を測定した. また, 1 気圧下で Ar-O₂ の混合ガスにより酸素分圧を変化させて還元し, 光透過率を測定した.

電気伝導度による方法では試料には HIP (1300°C, 2 時間, 120 MPa) 処理した SrTiO₃ の焼結体と, 還元されやすくするために Nb₂O₅ を添加し³⁾, 酸素気流中で焼結 (1300°C, 2 時間) した 0.5 mol% Nb₂O₅-SrTiO₃ 焼結体を 2.5 mm × 2.5 mm × 10 mm の短冊状に加工して使用した. この試料を 5~200 MPa の各圧力で HIP 処理した後, 直流四端子法により室温で電気伝導度を測定した. また, 1 気圧下で Ar-O₂ の混合ガスにより酸素分圧を変化させて還元し, 電気伝導度を測定した.

本実験では HIP 装置として神戸製鋼所製の熱間静水圧加圧装置を使用した. また, この装置の熱源には Pt-Rh 線を, 耐火物にはアルミナ系の酸化物を使用し

Table 1. Impurities in Ar.

Ar	O ₂	N ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	dew point -65°C
99.999%	<2ppm	<6ppm	<1ppm	<3ppm	<3ppm	

ている。Ar ガスは鈴木商館製のスーパーアルゴンを使用した。その純度は表 1 に示すとおりであった。試料の光透過率の測定は日立製作所製のダブルビーム分光光度計 228 型を使用した。電気伝導度の測定は室温で直流四端子法により行った。

3. 結果と考察

3.1 光透過率

図 1 に代表的な光透過率の結果を示す。実線は HIP 前、点線は HIP 後 (50 MPa) を示している。HIP 後の試料では還元によりすべての波長で透過率が低下している。また、還元により低下した透過率はアニールにより容易に再酸化されて初期の値に回復する。HIP 処理を繰り返すことによって残留気孔の消滅が進行すると試

Fig. 1. Typical transmittance of the specimen before and after HIP (1300°C, 120 MPa) as a function of wavelength.

Fig. 2. Change of transmittance at 800 nm in SrTiO₃ ceramics reduced by HIP as a function of HIPed pressure: Dashed line shows the transmittance of the specimen before HIP.

料の透過率が向上することが予測されるが、本実験の範囲では再酸化後の透過率には変化がなく、HIP 処理・再酸化の繰り返しによる影響は無視できるものと考えられる。

図 2 に HIP 圧による 800 nm での透過率の変化を示す。点線はアニール後の試料の透過率 35% を表している。透過率は HIP 圧が高くなるほど上昇することが分かる。

図 3 に酸素分圧を変化させ還元処理したときの 800 nm での透過率の変化を示す。P_{O₂}=10² Pa という還元雰囲気としては比較的高い酸素分圧でもこの試料は容易に還元して透過率が低下する。透過率は還元雰囲気中の酸素分圧に依存して変化し、系の酸素分圧が高くなると試料の透過率も高くなる。このことは HIP においては処理圧力が高いほど系の酸素分圧が高くなることを示している。

図 2 と図 3 の結果を重ね合わせ図 4 に示す。本図から HIP 処理による還元作用は大気圧での還元処理にして

Fig. 3. Change of transmittance at 800 nm in SrTiO₃ ceramics reduced by mixed gas with Ar and O₂ as a function of oxygen partial pressure: Dashed line shows the transmittance of the specimen before reduction.

Fig. 4. Comparison of the change of transmittance in SrTiO₃ ceramics reduced by HIP and by mixed gas with Ar and O₂.

Fig. 5. Change of electronic conductivity of SrTiO_3 reduced by HIP.

Fig. 6. Change of electronic conductivity of 0.5 mol% Nb_2O_5 - SrTiO_3 reduced by HIP as a function of HIPed pressure.

$P_{\text{O}_2} = 10^1 \text{ Pa}$ に相当することが分かる。

3.2 電気伝導度

SrTiO_3 の電気伝導度は処理圧が 20 MPa 以下の場合には測定できたが 50 MPa 以上の場合には伝導度が低く測定できなかった。図 5 に HIP による伝導度の結果を示す。低圧ほど伝導度が高く、還元が進行していることが分かる。また、 Ar-O_2 混合ガスにより還元した試料では伝導度が低く測定できなかった。

図 6 に 0.5 mol% Nb_2O_5 - SrTiO_3 の処理圧による伝導度の変化を示す。 Nb_2O_5 を添加したことにより容易に還元され、 SrTiO_3 と比較すると 2 けた以上伝導度が高い。また、処理圧力が低いほど伝導度は高く、圧力が高いほど伝導度は低くなっている。

図 7 に酸素分圧による試料の電気伝導度の変化を示す。透過率の場合と同様に $P_{\text{O}_2} = 10^2 \text{ Pa}$ でこの試料は容易に還元して伝導度が上昇する。また、伝導度は還元雰囲気中の酸素分圧に依存して変化し、系の酸素分圧が高くなると試料の伝導度は低くなる。したがって HIP に

Fig. 7. Change of electronic conductivity of 0.5 mol% Nb_2O_5 - SrTiO_3 by mixed gas with Ar and O_2 .

Fig. 8. Comparison of the change of electronic conductivity for 0.5 mol% Nb_2O_5 - SrTiO_3 reduced by HIP and mixed gas with Ar and O_2 .

おいては試料の伝導度が低くなる高圧側ほど系の酸素分圧が高いことを示している。

図 6 と図 7 の結果を重ね合わせ図 8 に示す。本図から HIP 処理による還元作用は大気圧での還元処理にして $P_{\text{O}_2} = 10^1 \text{ Pa}$ に相当することが分かる。この結果は光透過率による結果に一致している。

3.3 実効の酸素分圧

光透過率及び電気伝導度の結果は両者とも HIP においては処理圧が高いほど還元され難い、つまり処理圧が高いほど系の酸素分圧が高くなっていることを示している。この原因としては圧力媒体として使用している Ar ガス中の不純物酸素の影響が考えられる。微量な不純物でも全圧が 1000 倍になればそれに対応して分圧も 1000 倍になる。本実験に使用した Ar ガス中には 2 ppm 程度の O_2 が不純物として含まれている。これは大気圧では 10^{-1} Pa ということになるが、100 MPa では 10^2 Pa の分圧に相当する。また、この Ar ガスには不純物として H_2 , CH_4 等の還元性のガスもほぼ同レベルで含まれる

ことから実際には 10^2 Pa よりは還元側にズレているものと推定される。このことは本実験により得られた 100 MPa での HIP 処理の還元作用は大気圧下での還元処理にして $P_{O_2} = 10^1$ Pa 相当という結果と良く一致している。

本研究に使用した HIP 装置のように加熱源、耐火物に系の酸化還元には寄与しない材質を使用した場合は HIP 処理における実効の酸素分圧は圧力媒体ガスに含まれる不純物酸素の濃度に依存することを示している。

一方、高圧側では Ar ガスの不純物酸素量からの推定と良く一致するものの、低圧側では還元性が急速に増加する。このことは不純物酸素以外の寄与があることを示唆している。

この原因として HIP 装置の配管等に存在する有機成分の影響が考えられる。低圧では含まれる酸素量が少なく、油分等の有機成分により酸素が消費されると、系の酸素分圧が低下して、還元性が急速に増加する。また、高圧では含まれる酸素量が多くなるのでこの寄与は小さくなり、系の酸素分圧は主として不純物酸素の濃度に依存するものと推定される。

4. 総 括

SrTiO₃ 系焼結体について 1300°C で HIP 処理と大気圧下での強制還元処理を行って同じ還元の程度となる条件を調べた。還元の程度の評価は光透過率と電気伝導度により行った。HIP 処理による還元の程度は処理圧力に依存して変化し、高圧側では還元し難かった。100 MPa における HIP 処理の還元作用は大気圧下での還元処理における酸素分圧にして $P_{O_2} = 10^1$ Pa 相当であった。これは HIP 処理に使用した Ar ガス中の不純物酸素の濃度から計算される酸素分圧にほぼ等しかった。HIP 処理における実効の酸素分圧は主として圧力媒体ガスに含まれる不純物酸素の濃度に依存した。

文 献

- 1) H. Hardtl, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 201-07 (1975).
- 2) 島田昌彦, セラミックス, **22**, 483-88 (1987).
- 3) N. -H. Chan, R.K. Sharma, and D.M. Smyth, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1762-68 (1981).
- 4) A. Watanabe, H. Haneda, Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, M. Tanada and H. Yamamura, *Proceedings of 1st Japan International SAMPE Symposium* (1989) pp.330-34.