研究速報

添加物により超塑性を促進して作製した完全安定化ジルコニア基固相発泡体

橋田 由梨, 林 秀考, 岸本 昭

岡山大学大学院自然科学研究科機能分子科学専攻, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1.

Fabrication of Solid State Foams Based on Full Stabilized Zirconia Ceramics Facilitating the Superplasticity with Dispersoids

Yuri Hashida, Hidetaka Hayashi and Akira Kishimoto

Division of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan.

Received July 11, 2007

SYNOPSIS

Model ceramic foams were fabricated by expanding once-sintered dense shells utilizing the superplastic deformation of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) dispersed with silica, titania or alumina. Similar to the case without dispersoid, 8YSZ based ceramic foam could not be fabricated with any amount of alumina addition. By adding silica more than 20 mol%, ceramic mono-foam can successfully be fabricated. The porosity increased with the sintering time up to 24 h, then saturated at about 40%. The porosity also increased with the amount of silica addition. In the case of titania addition, porosity was smaller compared with the same amount of silica addition.

KEY WORDS

zirconia, ceramics, insulators, superplasticity, grain size

1 緒 言

我々は、セラミックスの超塑性を利用し、焼結後に固相の状態で発泡させることに成功している¹⁾。それまでの多孔体は、固相法では、成形圧を加減した部分焼結法²⁾や造孔剤導入法³⁾、液相法では前駆体溶液やゲルに気孔を導入後焼結させる前駆体気泡導入法⁴⁾が用いられていた。これらは、いずれも気孔導入後焼結させる点では一致しており、その焼結は不完全焼結にとどまっていた。焼結の際には気孔の排除を伴うため、高い気孔率を保つためには、焼結を早い段階で中断させる必要があるし、粒子間の結合を強固にしようすると気孔率を犠牲にする必要があるからである。つまり、気孔導入後に焼結させる従来の方法では、高い気孔率と強い粒子間結合を両立させることは出来なかった⁵⁾。

高分子や金属、ガラスの発泡体同様、一度セラミックスを熔融させ、気泡を導入すればバルクの結合力はある程度高まり、気孔率も高めることはできる。しかし、作製温度が著しく高くなるため、耐火物の様な高温断熱材の作製は実用上不可能であった。我々は、超塑性を利用し、発泡剤のガス圧により膨らませることにより、焼成温度付近という融点よりは

遙かに低い温度で、完全焼結体を固相のまま多孔化することに成功した¹⁾。

超塑性を利用した発泡体は完全焼結体を多孔化させたため、従来の不完全焼結による多孔体に比べ、ガス・熱・音などの遮断性に優れ、遙かに高い機械的信頼性が期待できる。また、熔融法に比べ、低温調製が可能という利点の他、多結晶化することによる靱性の向上、調製温度で気化した発泡剤の使用温度付近での固化による断熱性の向上も期待できる⁶⁾。

セラミックスの超塑性は、粒径が細かければ窒化珪素⁷⁾やYBCO⁸⁾など、多くの材料で実現可能とされる。我々は、既に、3 mol% イットリア部分安定化ジルコニア (3YSZ) マトリックス¹⁹⁾に引き続き、汎用性が高い酸化物であるアルミナについて3YSZ¹⁰⁾やMgO¹¹⁾を添加した系で、発泡体の作製に成功している。

本研究では、8 mol% イットリア完全安定化ジルコニアについて、既に超塑性発現するとされる添加物を加えて発泡体を作製したので報告する。

イットリア安定化ジルコニアには、8-10 mol% イットリアを添加し、室温まで立方晶を安定化させた完全安定化ジルコ

ニア(8YSZ等)が知られている。8YSZは3YSZに比べ室温強度に劣るものの、熱履歴に対する安定性に優れるほか、酸化物イオン伝導性などの優れた機能性を有している。

8YSZ単体では、超塑性変形は限られるが、シリカ¹²⁾、アルミナ¹³⁾、チタニア^{14,15)}などを添加することにより、超塑性変形量や変形速度を大幅に向上させることが、既に報告されている。そこで我々は、8YSZにこれら超塑性変形能を促進させる添加物を加え、3YSZやアルミナ同様の固相発泡体を作製することに成功したので報告する。

2 実験方法

高温断熱材マトリックスには8mol%イットリア安定化ジルコニア(8YSZ)、発泡剤には、マトリックス緻密化後にガス発生を行うと考えられる炭化ケイ素を用いた。また、超塑性性能を向上させる添加剤としては、シリカ(コロイダルシリカ、スノーテックスO、日産化学、東京)、チタニア(99.99%粉末、高純度化学、埼玉)、アルミナ(微粒粉末、AKP-20、住友化学、東京)を用いた。8YSZに対し10、15、20、30mol%となるようにそれぞれ調製し、エタノール中で1h湿式混合しあと乾燥させた粉末を用いた。

単一気孔体(モノフォーム)の作製法は既報^{1,6,9-11)}のとおり行った。以下簡単に示す。まず0.1gの炭化ケイ素粉末(Grada-UF: β -炭化ケイ素、イピデン株式会社、愛知)を、 ϕ 10mmの成形器を用い20MPaで一軸加圧成形し、ペレットを作製した。次いで、 ϕ 20mm成形器中にYSZ粉末、炭化ケイ素成形体、YSZ粉末の順に入れ、30MPaで一軸加圧成形し、更に200MPaで1分間静水圧加圧を行い、複合圧密体を得た。この複合体を800°C/hで1600°Cまで昇温し、8時間保持後、8時間で降温させた。

得られた発泡体の外形をノギスで測定し、アルキメデス法にて外皮の密度および発泡体の密度を測定した。また、外皮の相対密度と発泡体の密度・量から発泡体の気孔率を求めた。破断面を鏡面研磨し、1500°C、30分の条件でのサーマルエッチ後SEMにより、外皮の微細構造を観察した。およそ100個の粒子についてコード法により粒径を求め、粒径分布を評価した。また、発泡体内壁、外壁のX線回折測定により生成相を評価した。

3 実験結果

3.1 8YSZのみでの発泡体作製

まず、8YSZ粉末のみをマトリックスとして、マトリックス量を4gとして実験を行った。しかし、ほとんど形を残さず破壊してしまい、発泡体は作製できなかった。そこで、ガス圧による耐荷重を増し破壊を抑制するために、母体量を5g、6gと増加させて同様の実験を行ってみたが、母体量の増加に伴い破壊の度合いは減少したものの孔構造を留めておく事はできなかった。8YSZのみの超塑性による最大歪みは4%とされる¹⁴⁾。このため内部ガス圧による応力に耐えられずに剥離が起こったように破壊していると考えられる。8YSZのみでの発泡体作製は困難と考えられたため、超塑性性能を向上させる

ため、いくつかの添加物を用いて実験を行った。

3.2 シリカ添加による発泡体作製

8YSZへの添加剤として、まずシリカゾルを用いた。10、15mol%シリカ添加では、発泡の増加は確認できたものの全て破壊しており、発泡体は作製できなかったが、添加量を20mol%において、破壊のない発泡体を作製することができ、平均気孔率は36.0%となった。30mol%添加においては20mol%添加に比べて気孔率は増加しており、平均気孔率45.4%となった。この時の試料の外観をFig.1に示す。30mol%添加試料の発泡体高さが高く、気孔率が大きいことがわかる。特に右写真では、ペレットとして成型した試料が焼結・発泡を経てほぼ球形に拡張している。焼結直後の円盤がそれと同じ半径： r の半球に拡張したと見なせるため、表面積は πr^2 から $4\pi r^2/2$ へと2倍になっている。このような巨大な伸びは超塑性によるものであることが強く示唆される。事実、拡張が起こった温度領域、対象物の粒径はこれまで報告されている値¹⁴⁾と類似している。

20、30mol%添加において焼成時間をかえ、発泡体を作製した。気孔率の焼成時間依存性をFig.2に示す。通常の多孔体では、焼成時間と共に気孔率は減少するが、シリカ発泡剤、8YSZマトリックス発泡体では、保持時間を長くすると気孔率が増加している。これは、3YSZやアルミナ基発泡体同様、一旦緻密化した外皮の内部での発泡剤のアクティブ酸化により内圧が増加し、外皮が超塑性変形することで、気孔が拡張したものと考えられる^{1,9,10)}。これまでの発泡体同様⁹⁾、緻密な気孔壁の中空体であることを切断により確認した。

20、30mol%添加ともに、焼成時間が増加するにつれて気孔率も徐々に増加し、24hでほぼ飽和に達した(20mol%添加：気孔率39.9%)。次に、焼成時間を2h、4hと短くしたところ、20mol%添加では、2hで30.6%、4hで36.8%、30mol%添加では、2hで33.0%、4hで30.0%となり、データに多少ばらつきはあるもののシリカ添加の8YSZは変形速度が速く、比較的早い時間に気孔が大きく成長することがわかる。

Fig.1 Side view of macroscopic ceramic foams fabricated by foaming after sintering of 8YSZ based matrix dispersed with 20 mol% (left) and 30 mol% (right) of silica.

Fig.2 Heating time dependent total porosity of 8YSZ based ceramic foams dispersed with 20 mol% or 30 mol% of silica.

次に、焼成温度について検討した。焼成温度を1500℃、1550℃にして焼成時間8hで実験を行ったが、両温度とも多くは変形する前に破壊していた。多少膨らんでいたの、これらの温度でもガス自体は発生しているものと思われる。それぞれの温度での超塑性変形速度が遅いため、ガス生成による内圧上昇を緩和できず破壊したと考えられる。

3.3 チタニア添加による発泡体作製

10 mol% チタニア添加ではほとんどが変形する前に破壊しており、発泡体は作製できなかったが、15, 20, 30 mol% 添加では発泡体の作製に成功した。気孔率については焼成時間8hにおいて、15, 20, 30 mol% 添加でそれぞれ22.5%, 25.8%, 19.5%となった。

次に、シリカと同様に、焼成時間を8h増やし計16時間処理したところ、23.6%, 28.4%, 26.8%とそれぞれで気孔率の増加が見られた。シリカを用いた場合は、添加量増加に伴い気孔率が増加するという傾向が見られたが、チタニア添加にお

いては、20 mol%添加で気孔率が最大という結果となった。また、焼成時間16hでどの試料にも表面に小さな亀裂が生じてしまった。これより、シリカに比べチタニアの限界伸びは小さいと考えられ、気孔率を比較してみても、シリカの方が添加物としてより適していると考えられる。

3.4 アルミナ添加による発泡体作製

10, 15, 20, 30 mol% と添加量を変えて作製を試みた。発泡の痕跡は見られるものの、全て破壊してしまい、発泡体はまったく作製できず、発泡量もわずかであった。したがって、アルミナは今回の条件において、8YSZへの添加剤には適さないということがわかった。

3.5 平均粒径

大きく気孔が成長した、シリカ添加試料についてのSEM写真と、そこから求めた粒径分布をFig.3, Fig.4にそれぞれ示す。EDXによるとシリカの大部分は粒界付近に存在していた。20 mol% 添加, 30 mol% 添加での発泡体マトリックスの粒径は、1.69μmと1.46μmであり、無添加の1.85μmに比べると粒径はやや小さくなっている。また、添加量を多くすると、粒成長抑制の度合いは大きくなることがわかる。しかしこの変化は小さく、シリカ添加による気孔率の増加は、粒径が小さくなり粒界すべりが促進されたと言うよりも、粒界に存在するシリカ量増加によるものと考えられる。

3.6 8YSZと3YSZの比較

Fig.5に今回得られたシリカ添加系での8YSZ基超塑性発泡体の気孔率を3YSZ基超塑性発泡体と比較した。3YSZでは、無添加に置いても破壊せずに発泡体を作製することができ、気孔率は30.0%、シリカを10 mol% 添加することにより、気孔率は37.7%まで向上した。これに対し、8YSZは無添加および10 mol% シリカ添加では、気孔生成・拡張の形跡は認められるものの、降温後のとりだしで全て破壊してしまい安定した発泡体作製は困難であった。シリカ添加量を20 mol%に増やすことにより破壊せずに発泡体を形成することができた。8YSZシリカ添加発泡体の気孔率は、20 mol% シリカ添加で、36.0%、添加量を30 mol%にすると45.4%と大幅に向上することがわかった。

Fig.3 SEM surface photo of 8YSZ based mono-foams dispersed with (a) 20 mol% and (b) 30 mol% of silica.

Fig.4 Grain size distributions of 8YSZ/silica mono-foams with 20 or 30 mol% of silica heat-treated at 1600 °C for 8 h.

4 ま と め

8YSZのみでの発泡体作製は困難なため、シリカ、チタニア、アルミナを添加剤として用いたが、シリカの場合、気孔率は最も高くなった。また、超塑性性能の顕著な3YSZと比較しても、添加剤なしではほとんど超塑性を示さない8YSZも、シリカを添加することによって3YSZと同程度の気孔率を得ることができるということがわかった。

文 献

- 1) A.Kishimoto, T.Higashiwada, H.Asaoka and H.Hayashi: "The exploitation of superplasticity in the successful foaming of ceramics following sintering", *Adv. Eng. Mater.*, **8**(8)(2006) 708-711.
- 2) A.Diaz, S.Hampshire, J.Yang, T.Ohji and S.Kanzaki: "Comparison of Mechanical Properties of Silicon Nitrides with Controlled Porosities Produced by Different Fabrication Routes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(2005)698-706.
- 3) R.Barea, M.I.Osendi, P.Miranzo and J.M.F.Ferreira: "Fabrication of Highly Porous Mullite Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(2005)777-779.
- 4) Y.Gu, X.Liu, G.Meng and D.Peng: "Porous YSZ ceramics by water-based gelcasting", *Ceram. Int.*, **25**(1999)705-709.
- 5) J.Saggio-Woyansky, C.E.Scott and W.P.Minnear: "Processing of porous ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(11)(1992) 1674-1682.
- 6) A.Kishimoto, T.Higashiwada, M.Takahara and H.Hayashi: "Solid state foaming and free-forming of closed pore utilizing the superplasticity of zirconia ceramics", *Mater. Sci. Forum*, **544-545**(2007)641-644.

Fig.5 Comparison of 8YSZ and 8YSZ based ceramic foams dispersed with various amount of silica.

- 7) R.Xie, M.Mitomo and G.Zhan: "Superplasticity in a fine-grained beta-silicon nitride ceramic containing a transient liquid", *Acta mater.*, **48**(2000)2049-2058.
- 8) J.M.Albuquerque, M.P.Harmer and Y.T.Chou: "Tensile superplastic deformation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high-TC superconductors", *Acta mater.*, **49**(2001)2277-2284.
- 9) T.Higashiwada, H.Asaoka, H.Hayashi and A.Kishimoto: "Effect of additives on the pore evolution of zirconia based ceramic foams after sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**(2007) 2217-2222.
- 10) A.Kishimoto, M.Obata and H.Hayashi: "Fabrication of alumina-based ceramic foams utilizing superplasticity", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**(2007)41-45.
- 11) A.Kishimoto, M.Obata and H.Hayashi: "Comparison of magnesia and magnesium alumina spinel on the alumina based superplasticity foam", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, (2007) submitted.
- 12) A.A.Sharif and M.L.Mecartney: "Superplasticity in cubic yttria-stabilized zirconia with intergranular silica", *Acta mater.*, **51**(2003)1633-1639.
- 13) A.A.Sharif and M.L.Mecartney: "Superplasticity in cubic yttria stabilized zirconia with 10wt.% alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**(2004)2041-2047.
- 14) H.Yoshida, A.Kubo, H.Ito, H.Nagayama and T.Sakuma: "Improvement of High temperature tensile ductility in Cubic ZrO_2 through TiO_2 addition", *Scr. Mater.*, **52**(2005)365-368.
- 15) S.Tekeli, T.Chen, H.Nagayama, T.Sakuma and M.L.Mecartney: "High-temperature deformation behaviour of TiO_2 -doped 8 mol.% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (8Y-CSZ) under tension and compression", *Ceram. Int.*, **33**(2007)869-874.