研 究

コロイダルフィルトレーション成形法によるムライト
／ジルコニアセラミックスの調製と評価

名古屋大学 工学部応用化学科 平野 眞一, 林 卓, 加藤 千景

Shin-ichi Hirano, Takashi Hayashi and Chikage Kato : Preparation and Evaluation of Mullite/zirconia Ceramics by Colloidal Filtration Method.

Processing of mullite and mullite/ $4Y \cdot ZrO_2$ composites compacts was investigated through a colloidal filtration route to consolidation. The green compacts consolidated from a powder suspension by a colloidal filtration method did exhibit uniformly-packed microstructure with a smaller particle size and a narrower particle-size distribution, compared with those of the compacts fabricated by a uniaxially pressing technique. The dispersion states of powder suspensions were controlled by adjusting pH and/or by adding a surfactant. The filtration rate and strength of the colloidal-filtered compacts were improved by the addition of an optimum amount of the surfactant, which was determined by a zeta-potential technique. A higher sinterability and superior mechanical property of mullite/ $4Y \cdot ZrO_2$ composites can be achieved by using the colloidal filtration method relative to the uniaxial pressing technique, reflecting the uniformity of the green compact microstructure.

(Received December 22, 1989)

I. 緒言

ムライトセラミックスの破壊靱性を高める方法として ZrO_2 添加は有効であるが、従来の機械的混合では少量の ZrO_2 を均一に分散させることは難しく、また、凝集粒子の一軸金型成形では、成形体中のポア径及びポア分布を制御して、均一性を上げることは困難である。

著者らは、液中に高分散した球状シリカ粒子、またはムライト粒子表面上でイットリウムジルコニウム混合アルコキシドを優先的に加水分解させ、イットリウム含有ジルコニアで均一に表面をコーティングしたシリカ／イットリアージルコニア¹⁾、ムライト／イットリアージルコニア複合粒子²⁾のケミカルプロセッシングについて報告した。今回は、そのムライト／イットリアージルコニア複合粒子をコロイダルフィルトレーション (CF) により成形し、その成形体のポア分布、焼結性および機械的特性を評価し、一軸加圧成形体 (UP) との比較を行った。

II. 実験方法

酸化物組成で $4mol\%Y_2O_3-ZrO_2$ (以下、 $4Y \cdot ZrO_2$ と略) となるように $Zr(O^iPr)_4$ と $Y(O^iPr)_3$ を秤量し、 $i-PrOH$ 中に溶解した混合アルコキシド溶液と、自然沈降法により分級したムライト (平均粒径 $0.3\mu m$) を懸濁させた $i-PrOH$ 溶液を攪拌しながら混合、24時間還流し、ムライト粒子表面の水酸基とアルコキド基を反応させた。その後、10倍等量の水をゆっくり滴下し、完全に加水分解し、再び24時間

還流、熟成した。得られたムライト/イットリウム-ジルコニウム水和物複合粒子を水洗しながら限外濾過し、450℃で仮焼した。成形は、UP成形 (130 MPa) または、懸濁液を窒素圧下 (~ 0.4 MPa) で限外濾過するCF成形の二通りで行った。当研究室で作製したCF装置図を図1に示す。高分散状態に調製した懸濁液を攪拌下、窒素ガスで加圧することにより濾液が系外に排出され、複合微粒子がベースプレート上の濾過膜の上に充填し、CF成形体が形成する。また、この装置では成形部に一軸成形金型を用いており、CF成形後、そのままの状態で一軸加圧が可能であり、より密に充填した成形体を得ることができる。

CF成形に用いた懸濁液の調製は以下のように行った；

1) ムライト：pH4の蒸留水に懸濁し、超音波分散、2) ムライト/10vol%4Y-ジルコニア：pH9の蒸留水に分散した後、適切な量の陽イオン界面活性剤 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) を加え、超音波分散。ムライト/イットリア-ジルコニア複合系ではCFおよびUP成形後、CIP処理 (300 MPa) を行った。焼結は酸素雰囲気下、1600℃~1630℃で行い、焼結体の機械的性質の評価はIM法により行った。また、成形体のポア分布は水銀圧入法、微構造観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) により行った。

Ⅲ. 結果と考察

ムライト単味のUP成形体とCF成形体のポア分布を図2に示す。CF成形体はUP成形体よりポア分布が狭く、またその平均ポア径、総ポア体積はそれぞれ260Å、 $0.21\text{cm}^3/\text{g}$ であり、UP成形体の値 (390Å、 $0.37\text{cm}^3/\text{g}$) に比べ小さく、UP成形体中に存在している $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きなポアはCF成形体中では認められなかった。すなわち、CF成形では、 γ -電位制御による粒子同士の静電反発により、液中で粒子の凝集が解かれ高分散状態となった懸濁液を用い、そのまま低い圧力で成形するため密な均一充填になったと考えられる。図3にこれらのムライト成形体を1630℃で焼結した時の相対密度と焼結時間の関係を示す。UP成形体では緻密な焼結体を得るために10時間以上の焼結を要したが、CF成形体では焼結温度1630℃に達した瞬間に緻密化しており、高い焼結性を示した。また、ほぼ理論密度となったときのCF成形体の線収縮率は13%であり、UP成形体の場合に比べ小さかった。これは、CF成形体の小さいポア径と狭いポア分布を持つ均一な微構造に起因するものである。

次に緻密な成形体の調製に優れているこのCF成形法をムライト/ジルコニア複合系に応用した。ムライト/イットリウム-ジルコニウム水和物複合系はムライト単味の場合に比べ限外濾過速度が非常に遅く、またCF成形後、乾燥により重量減、収縮率が大きく、成形体表面にクラックが入りやすいため、陽イオン界面活性剤の添加を行った。添加は、複合粒子の γ -電位を濾液のpH調節により予

Fig.1 Cross section of colloidal filtration apparatus.

Fig.2 Pore-size frequency distribution in uniaxial pressed and colloidal filtered compacts made of mullite powders.

め大きく負に調整した後、陽イオン界面活性剤を加え、粒子表面に吸着させる方法をとった。界面活性剤の添加によって濾過速度を速め、かつ成形体強度の向上が期待できるが、過剰に加えると焼結が難しくなるため、界面活性剤の適切な量を決定する必要がある。陽イオン界面活性剤としては不純物となるアルカリ金属を含まない

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ を用いた。図4にムライト/イットリウムジルコニウム水和物複合粒子の界面活性剤濃度に対する ζ -電位変化を示した。活性剤濃度が増加するに従い ζ -電位が負から等電点に近づき、さらに正に大きくなる。これは粒子表面に活性剤が吸着していくためである。本研究では、界面活性剤の濃度を $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ とした。この濃度では、複合粒子の ζ -電位の絶対値は小さく静電反発力が弱い。粒子表面をほぼ覆った界面活性剤による立体障害のため粒子を安定に高分散させることができた。この濃度の活性剤を含む懸濁液でCF成形を行うことによって成形体強度が高まり、クラックを導入することなく、濾過速度を三倍以上速くすることができた。

図5にムライト/イットリアージルコニア (10vol% $4\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$) 複合粒子のUP及びCF成形体を 1600°C で焼結したときの線収縮率と相対密度を示す。UP成形体は緻密化に7時間以上の焼結を必要とするが、CF成形体では 1600°C 、1時間の焼結でほぼ理論密度に緻密化した。ムライト単体の場合と同様にムライト/イットリアージルコニア複合粒子のCF成形体は緻密な充填をしており、UP成形体に比べ焼結性に優れていることがわかった。また、CF成形体の線収縮率は、UP成形体に比べ、大きくなった。

ムライト/10vol% $4\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ の 1600°C 焼結体の表面と中央部のエッチング面のSEM写真を図6に示す。焼結体各部でジルコニアの分布、ムライトの粒径、形状に顕著な差は認められず、限外濾過成形時における粒子の沈降速度の差による微構造の不均一性が生じていないことがわかった。また、焼結体中のジルコニアは平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の正方晶であり、ムライトマトリックス中に均一に分散していることがわかった。

表1にCF及びUP成形体より得られたムライト、及びムライト/10vol% $4\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体の機械的性質を示す。ムライト単体の場合、成形法の違いにより焼結体のビッカース硬度、破壊靱性値、共に大きな差異は認められない。一方、ムライト/10vol% $4\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 複合体では、CF焼結体の破壊靱性値は

Fig.3 Sintering behavior of mullite. (Relative density, ●:Uniaxial pressed compact, ○:colloidal filtered compact. Linear shrinkage, ▲:uniaxial pressed compact, △:colloidal filtered compact)

Fig.4 Plots of zeta potential against surfactant concentration for mullite/zirconia suspension.

Table 1 Mechanical properties of mullite and mullite/ 10vol% 4Y-ZrO₂ sintered bodies.

	Mullite		10vol%4Y-ZrO ₂ /Mullite	
Forming method *	U.P.	C.F.	U.P.	C.F.
Sintering condition	1630°C, 5h		1600°C, 5h	
Relative density(%)	100	100	94	100
Hv(GPa)	10.4	11.0	11.9	11.9
	(9.9 - 10.7)	(10.1 - 12.0)	(11.0 - 12.3)	(11.5 - 12.2)
Toughness(MPa·m ^{1/2})	2.7	2.9	3.7	4.2
	(2.2 - 3.0)	(2.6 - 3.4)	(3.1 - 4.3)	(3.6 - 4.7)

* U.P. : Uniaxial press, C.F. : Colloidal filtration

4.2 MPa·m^{1/2}であり、UP焼結体の値3.7 MPa·m^{1/2}よりも優れた値を示した。また、CF焼結体とUP焼結体のビッカース硬度の平均値は同じであるが、そのばらつき範囲はCF焼結体の方が狭かった。これは、CF法により得られた成形体がより均一に充填し、かつ均一組織の成形体であったことが焼結体に反映しているものであり、CF法が均質で緻密な複合セラミックスのプロセッシングに非常に有効であることがわかった。

IV. 結言

ムライト粒子、ムライト/イットリアージルコニア複合粒子をコロイダルフィルトレーション成形し、そのポア分布、焼結性、機械的性質を評価し、一軸加圧成形法との比較検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) ムライト粒子のコロイダルフィルトレーション成形体のポア分布は一軸成形体よりも狭く、平均ポア径も小さくなった。また、その成形体は、1630°Cの焼結でほぼ理論密度に緻密化した。
- (2) 適切な量の界面活性剤の添加は、コロイダルフィルトレーションの速度、及び成形体強度の向上に有効であった。
- (3) ムライト/10vol%4Y-ZrO₂複合粒子のコロイダルフィルトレーション成形法によって、一軸成形法よりも焼結体の機械的性質を向上させることが可能であった。

Fig.5 Sintering behavior of mullite/10vol%4Y-ZrO₂. (Relative density, ●: uniaxial pressed compact, ○: colloidal filtered compact. Linear shrinkage, ▲: uniaxial pressed compact, △: colloidal filtered compact)

Top

Middle

Fig.6 Microstructures at the top and middle of mullite/10vol%4Y·ZrO₂ sintering bodies. (1600°C, 5h)

文 献

- 1) S. Hirano, T. Hayashi and C. Kato: Ceramic Transactions, Cermic Powder Science, in Press
- 2) 平野、林、加藤: 材料学会誌、印刷中