研 究

Y-TZP/SiC 複合体の焼結と機械的性質

東北大学 工学部 寺内 信哉, 佐藤 次雄,
遠藤 忠, 島田 昌彦

Shinya Terauchi, Tsugio Sato, Tadashi Endo and Masahiko Shimada: Sintering and Mechanical Properties of Y-TZP/SiC Composites.

Zirconia powders containing 3mol% Y_2O_3 were mixed with SiC powders or SiC whiskers by ball-milling and were uniaxially pressed at 10MPa prior to cold isostatic pressing at 200MPa. The green bodies were sintered at 1450 and 1500°C for 1~18 hours under a stream of 95vol%He-5vol%CO gas, and then were hot isostatically pressed at 1450°C and 150MPa for 1 hour in an Ar gas atmosphere. The density of HIPed bodies increased with increasing that of presintered bodies. The presintered bodies of Y-TZP/2.5vol%SiC particle composites with a relative density above 93% could be densified to almost fully theoretical density by HIPing. The bending strength of the Y-TZP/SiC(particle) and Y-TZP/SiC(whisker) composites increased by hot isostatic pressing, while the values of the Weibull modulus did not increase.

(Received August 1, 1990)

1 緒言

酸化物セラミックスに異種粒子やウィスカーを分散させたヘテロ分散複合体は、モノリシック焼結体には期待できない機械的、熱的諸特性の向上が可能であるという観点から、多くの研究がなされている^{1, 2)}。本研究では、Y-TZPマトリックスにSiC粒子およびSiCウィスカーを分散させた複合体について、機械的および熱的性質の向上の可能性を検討した。粒子やウィスカーを分散させた複合体は、常圧焼結では緻密質焼結体の作製が困難なため、常圧焼結後、HIP処理を行い、緻密化と破壊強度に対するHIP処理効果を検討した。

2 実験方法

出発原料には、東ソー製3mol% Y_2O_3 を固溶したZrO₂粉末(平均粒子径約0.02 μ m)、イビデン製SiC粉末(平均粒子径約0.2 μ m)および東海カーボン製SiCウィスカー(直径約1 μ m, 長さ約10~15 μ m)を用いた。これらを所定量秤量し、アンモニア水を溶媒として用いボールミルで湿式混合した後、ロータリーエバポレーターを用いて乾燥した。この混合粉末を10MPaで8 ϕ x 4 mm³または44 x 20 x 5 mm³の形状に金型成形し、200MPaでCIP成形した。ZrO₂とSiCの反応でZrNの生成を防止するために、成形体を95vol%He-5vol%COガス流通下、1450および1500°Cで1~18時間常圧焼結した後、Ar雰囲気温度1450°C, 圧力150MPaで1時間HIP処理を行なった。HIP処理前後の焼結体について、密度をアルキメデス法により測定し、焼結体の構成相をX線回折法により同定した。また、焼結体の引っ張り面を鏡面研磨し、室温曲げ強度を3点曲げ法(スパン長さ10

mm, クロスヘッドスピード0.5 mm/min)により測定し、ワイブル係数を求めた。Y-TZP/SiCウィスカー複合体については、水中急冷法による熱衝撃試験を行い、臨界急冷温度差を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 複合体の常圧焼結

Fig. 1に1450および1500°Cで常圧焼結したY-TZP/SiC粒子, Y-TZP/SiCウィスカー複合体の相対密度と焼結時間の関係を示す。

①Y-TZP/SiC粒子複合体の常圧焼結

相対密度は、焼結時間とともに増加したが、約15時間ではほぼ一定値になった。SiC粒子含有量の増加により複合体の緻密化は妨げられた。また、焼結温度を1450°Cから1500°Cに上昇しても密度の向上はあまり見られなかった。

②Y-TZP/SiCウィスカー複合体の常圧焼結

SiC粒子分散の場合と同様に、ウィスカーの含有量の増加と共に複合体の相対密度は低くなった。また、ウィスカー分散複合体の密度は粒子分散複合体よりも低い値となり、両試料の密度差は、ウィスカー含有量の増加と共に大きくなったことから、ウィスカーの相互接触により緻密化が妨げられたと考えられる。

3.2 予備焼結体のHIP処理

①Y-TZP/SiC粒子複合体のHIP処理

Fig. 2にY-TZP/SiC粒子複合体の予備焼結体およびHIP処理試料の相対密度を示す。2.5, 5 vol% SiC粒子分散複合体では、予備焼結体の相対密度の増加とともにHIP処理による密度の増加率は大きく

Fig.1 Time dependence of the relative density in Y-TZP/SiC(particle) and Y-TZP/SiC(whisker) composites. Sintering temperature—○□△◇:1450°C, ●■▲◆:1500°C SiC content—○●:2.5vol%, □■:5vol%, △▲:7.5vol%, ◇◆:10vol%

Fig.3 Weibull plots of bending strength for presintered and HIPed Y-TZP/SiC(particle) composites.

Fig.2 Effect of hot isostatic pressing on relative density in Y-TZP/SiC(particle) composites. Presintered temperature—□:1450°C, ■:1500°C

Fig.4 Effect of hot isostatic pressing on relative density in Y-TZP/SiC(whisker) composites. Presintered temperature—□:1450°C, ■:1500°C

Fig.5 Weibull plots of bending strength for presintered and HIPed Y-TZP/SiC(whisker) composites.

なった。また、10 vol% SiC 粒子分散複合体では HIP 処理によっても、ほとんど緻密化は進行しなかった。これは予備焼結体に、大きな気孔あるいは開気孔が他に比べ多数存在していたためと思われる。Fig. 2 より、2.5 vol% SiC 粒子分散複合体では、今回のポスト HIP 処理条件で完全に緻密化するためには、予備焼結体が約 93% 以上の相対密度をもつことが必要であることがわかった。

Fig. 3 に 1450°C で 12 時間常圧焼結した Y-TZP/SiC 粒子分散複合体の予備焼結体と HIP 処理試料のワイブルプロットを示す。HIP 処理により、複合体の相対密度および平均曲げ強度は、それぞれ、87.1% から 89.9% および 347 MPa から 403 MPa に増加した。しかし、ワイブル係数 (m) は、9.8 および 9.5 であり、ほとんど変化がなかった。これは、破壊源となる大きな気孔が HIP 処理で除去できず、焼結体中でのその分布が不均質であるためと考えられる。

② Y-TZP/SiC ウィスカー複合体の HIP 処理

Fig. 4 に Y-TZP/SiC ウィスカー複合体の予備焼結体と HIP 処理試料の相対密度を示す。2.5 vol% SiC ウィスカーを分散させた複合体では、HIP 処理により 2~3% 程度密度が向上したが、5 vol% 以上 SiC ウィスカーを分散したものは、予備焼結体の密度が低いため、HIP 処理による密度の向上はほとんど認められなかった。また、SiC ウィスカー分散複合体と

SiC粒子分散複合体の結果を比べると、予備焼結体の相対密度が同程度である場合、HIP処理後の相対密度は粒子分散複合体の方が高い値を示した。これは、粒子とウィスカの形状に基づくものであり、ウィスカを分散させた場合の方がウィスカの相互接触などにより大きな気孔が生じているためと考えられる。

Fig. 5に1450℃で12時間常圧焼結したY-TZP/2.5vol%SiCウィスカ分散複合体のHIP処理前後のワイブルプロットを示す。HIP処理により複合体の相対密度および平均曲げ強度は、それぞれ、86.9%から90.3%および265MPaから320MPaに増加したが、ワイブル係数は10.2から5.7に低下した。これは、焼結体の微細構造においてHIP処理

により緻密化が進行した部分とほとんど欠陥除去ができなかった部分が存在することによると思われる。これより、ウィスカ分散複合体の予備焼結体には、粒子分散複合体以上に破壊源となる大きな気孔が不均質に分布していると考えられる。

3.3 Y-TZP/SiCウィスカ分散複合体の熱衝撃抵抗

Fig. 6に1450℃で10時間常圧焼結したY-TZPおよびY-TZP/SiCウィスカ分散複合体の水中急冷法による熱衝撃試験の結果を示す。Y-TZPは曲げ強度が1000MPaであり高強度を示したが、急冷温度差250℃で著しい強度劣化を生じた。一方、5vol%のSiCウィスカを添加すると、複合体の曲げ強度は低下したが、熱衝撃抵抗は改善され、臨界急冷温度差は320℃まで向上した。この複合体では、密度および曲げ強度が低下したことから、熱衝撃抵抗の改善は、熱膨張率の低下、熱伝導度の向上およびヤング率の低下によるものと考えられる。

4 まとめ

- ① Y-TZP/2.5vol%SiC粒子分散複合体において、相対密度93%以上の予備焼結体がHIP処理(1450℃, 150MPa, 1時間)によって完全に緻密化した。
- ② Y-TZP/2.5vol%SiC粒子分散複合体, Y-TZP/2.5vol%SiCウィスカ分散複合体では、HIP処理により平均曲げ強度の向上が見られたが、ワイブル係数の向上は認められなかった。

文献

- 1) N. Claussen, K. -L. Weisskopf and M. Rühle: J. Am. Ceram. Soc., 69(1986), 288
- 2) T. N. Tiegs and P. F. Becker: Am. Ceram. Soc. Bull., 66(1987)339

Fig. 6 Relationship between bending strength of Y-TZP and Y-TZP/SiC(whisker) composites and quenching temperature difference.