ZrO₂(3Y)-Al₂O₃ 系微粒子粉体の HIP 焼結

稲村 偉, 宮本 敬
高橋 弓弦, 宮本 大樹

大阪府立産業技術総合研究所, 〒550 大阪市西区江之子島2-1-53.

HIP Sintering of the Fine Powder in the System ZrO₂(3Y)-Al₂O₃

Suguru Inamura, Kei Miyamoto
Yuzuru Takahashi and Hiroki Miyamoto

Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, 2-1-53 Enokojima Nishi-ku, Osaka 550.

Received September 22, 1992

The mixed powder of ZrO₂(3Y) and Al₂O₃ was ground by a bead milling method. The particle sizes of ZrO₂(3Y) and Al₂O₃ were reduced to 10 nm and 18 nm by milling for 377 hours, respectively. Open pores in the specimen sintered at 1300°C were diminished to less than 0.1% of total volume for fine mixed powder milled for 422 hr, while open pores in the specimen sintered at the same conditions using mixed powder milled for 1 hr showed more than 17%. Therefore, it was concluded that the reduction of particle size mentioned above greatly enhanced the sinterability of the mixed powder. The relative density reached more than 99.7% of theoretical density when the pre-sintered bodies free from open pores were HIP'ed at temperatures from 1300°C to 1500°C under Ar gas pressure of 196 MPa. The bending strength of the HIP'ed specimen was 1520 MPa although that of pre-sintered specimen was 800 MPa.

1 緒 言

粉体の混合粉砕法としてはセンチメートル単位の大さの玉石を用いたボールミル法が一般的であるが, この方法では粉体の粒径はミクロン単位までしか小さくならない. これに対してミリメートル単位の大さの玉石(ビーズ)を用いてスラリー状態の原料粉体を高速回転により激しく粉砕するビーズミル法では, サブミクロンまでの粉砕が短時間で可能となる.

ZrO₂とAl₂O₃の分散系での高強度・高靱性焼結体の製造は各種の方法で行われている^{1,2)}が, ビーズミル粉砕粉を用いた方法は未だ報告されていない. そこで, まず ZrO₂(3Y; 3mol% Y₂O₃を含む)と Al₂O₃の混合系において, 機械的粉砕法であるビーズミル粉砕により微粒子化を試みた. さらに, 得られた微粒子粉体を用いて, 粒成長を抑えることのできる比較的低温での焼結を熱間等方加圧(HIP)により検討した.

2 実験方法

原料 ZrO₂(3Y) (平均粒径 0.45 μm) と Al₂O₃ (平均粒径 0.6 μm) の混合系 (80/20, 20/80 wt%) に分散剤を加えてスラリー状にした。これを Fig.1 に示すように、直径 0.5~3mm の粒の揃った ZrO₂(3Y) ビーズと共に ミル容器内でモーター回転により数百時間粉碎した。得られた微粒子粉体を乾燥後、392MPa で冷間静水圧加圧 (CIP) 成形し、大気中で 1300~1500℃ で焼成した。さらに 1300~1500℃, 196MPa で HIP (神戸製鋼 SYSTEM-40) 処理した。

ビーズミル粉碎による粒子径の変化は遠心沈降式粒度分布測定装置 (堀場 CAPA-700) により検討した。粉末 X 線回折装置を用いて、結晶相の同定 (理学 RINT-1500), 結晶子サイズおよび歪率の測定 (マックスサイエンス MXP1[®]) を行った。ビーズミル粉碎粉の粒子形状を高分解能 SEM (走査電子顕微鏡; 日立 S-5000) により観察した。

焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。曲げ強度は 3 点曲げ試験により測定した。微細組織を形成することによる曲げ強度の向上に対する効果を評価するため、光学顕微鏡による破断面観察を行って、粉末作製時に混入した不純物粒子や凝集粒子による欠陥に起因した破壊源をもつサンプルはデータから除外した。SEM により破断面の微細組織を観察した。ピッカース硬度を測定し、破壊靱性 K_{1c} は微小圧子圧入破壊法³⁾により測定した。

Fig.1 Bead milling apparatus

3 結果および考察

遠心沈降式粒度分布測定により、ビーズミル粉碎による粒度分布の変化を検討した。仮の密度として、正方晶 ZrO₂ の 6.10g/cm³ を用いて粒度分布の変化を相対的に評価した。Fig.2 に示すように、3mm φ ビーズによる 1 時間粉碎の粒度分布は、原料 ZrO₂ 粉の平均粒径 0.45 μm に対応して 0.4 μm 付近にピーク

Fig.2 Particle size dependence of the mixed powder on milling time.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the mixed powder ground by the beads milling method.

を持つ粒度分布が得られた。粉碎時間とともに粒度分布が低粒子径化し、422時間の粉碎では粒度分布のピークは 0.2 μm 付近まで減少した。0.5mm φ ビーズでは 48 時間程度で 0.2 μm 以下にピークを持つ粒度分布となっている。粉碎時間と粒度分布の変化を比較すると 0.5mm φ ビーズの場合は 3mm φ ビーズの 10 倍以上の粉碎速度を持つと考えられる。

粉末 X 線回折により粉碎粉の相同定を行った。一例として、混合粉体 ZrO₂(3Y) / Al₂O₃ = 20/80 wt% を 1mm φ ビーズで 1 時間および 377 時間粉碎した回折図を Fig.3 に示す。377 時間粉碎によって ZrO₂, Al₂O₃ のピークは いずれも位置のシフトは認められず、著しくブロード化した。特に ZrO₂(3Y) のブ

Fig.4 SEM photograph of the mixed powder ground by the bead milling method.

ロード化は顕著である。結晶子サイズは Al_2O_3 で18nm, $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ で10nmまで微粒子化したことを示している。歪率は1時間粉碎と比較して, Al_2O_3 で $4 \times 10^{-5} \rightarrow 2 \times 10^{-4}$, $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ で $5 \times 10^{-4} \rightarrow 2 \times 10^{-3}$ であり大きな機械的歪を受けている。以上の結果は, Al_2O_3 に比べて $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ は機械的歪を受けやすく微粒子化されやすいことを示唆している。

Fig.4は混合粉末 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})/\text{Al}_2\text{O}_3=80/20\text{wt}\%$ を0.5mmφビーズにより24時間粉碎した粉体の高分解能SEM写真である。100nm前後の2種類の粒子が見られる。一方は表面が比較的平滑な粒子であり、他方は、粒子表面の凹凸が激しく、表面に多数のマикроクラックが見える。さらに10nm程度の粒子が随所に見られる。機械的歪、結晶子サイズから判断して、表面の平滑な粒子が Al_2O_3 、表面の荒れた粒子が $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ だと推測される。

粉末X線回折、SEM観察の結果より、ビーズミル粉碎によって粒子が100nm以下に微粒子化され、さらに粒子表面が碎かれて機械的歪が入り、結晶子サイズは10nmオーダーに微細化されたものと推測される。

Fig.5に1300℃焼結体の粉碎時間(3mmφビーズによる)に対する密度の変化を示す。粉碎時間と共に、焼結体のかさ密度の増加が見られる。また、見かけ密度とかさ密度の差が小さくなり、開気孔が減少することを示している。422時間の粉碎により焼結体のかさ密度は $5.25\text{g}/\text{cm}^3$ となり、1時間粉碎で17%だった開気孔は0.1%以下まで減少し、ほぼ消滅することが明かとなった。ビーズミル粉碎によって混合粉末はnmサイズまで微粒子化され焼結性は大幅に向上し、低温焼結が可能となったことを示している。

HIPには、試料を金属、ガラスなどで包み込んで真空封入して行うカプセルHIPと、熱処理など

Fig.5 Density of the specimens fired at 1300°C on milling time.

Fig.6 Relative density of HIP'ed specimen.

- HIP'ed at 1500°C
- △ HIP'ed at 1400°C
- HIP'ed at 1300°C
- ◆ normal sintering

によって試料をち密化して気孔のうち開気孔を消滅させて閉気孔のみにしてから行うカプセルフリーHIPとの2種類の方法がある。1300℃以上の常圧焼結によって開気孔が消滅し閉気孔のみとなったことは、カプセルフリーHIPによるち密化が可能であることを示唆している。

$\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ と Al_2O_3 の混合粉末の焼結体の理論密度は $5.51\text{g}/\text{cm}^3$ である。HIP焼成体の密度は、焼成条件に関わりなく1300~1500℃のHIP処理によって、かさ密度が $5.70\text{g}/\text{cm}^3$ の-0.3%以内に値が集中していた。HIP温度の如何に関わらず一定のかさ密度に収束することは、相対密度100%に到達していることを示唆している。長時間のビーズミル粉碎で、ビーズの摩耗による混入のため、理論密度が $5.70\text{g}/\text{cm}^3$ まで増加したものと考えられる。そこで、この値は $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ が7%増加したことに相当するが、3mmφビーズで422時間粉碎したものの理論密度とみなした。

3mmφビーズで422時間粉碎した粉体を用いて作製した焼結体の、HIP焼結における密度の変化をFig.

Fig. 7 Bending strength of HIP'ed specimen.

- HIP'ed at 1500°C
- △ HIP'ed at 1400°C
- HIP'ed at 1300°C
- ◆ normal sintering
- normal sintering after 1hr milling

6に示す。常圧焼結体では、1300°Cで92.1%，焼結温度とともにかさ密度が増加し、1500°Cでは96.4%であった。1300～1500°CのHIP処理によって殆どの場合かさ密度99.7%以上になった。一般にかさ密度が95%以上のとき開気孔が殆ど消滅してカプセルフリーHIPが可能になると言われている。しかし、1300°C常圧焼結ではかさ密度92%であるが、前述(Fig. 5)したようにビーズミル粉碎による微粒子化の結果、開気孔がほぼ消滅するため、カプセルフリーHIPによるち密化が可能となったと考えられる。

各焼成条件における3点曲げ強度の測定結果をFig. 7に示す。粉末作製時に起因した欠陥によって破壊されたデータを除くと、破壊強度のバラ付きは±7%程度であった。本研究では曲げ強度の最大値をプロットしたが、傾向は平均強度のものと大差無い。粉碎時間1時間の常圧焼結体の強度も併せて載せた。常圧焼結温度1300°Cの場合、粉碎時間1時間では、密度83%と焼結性が悪く、曲げ強度260MPaである。422時間粉碎したものでは微粒子化されて焼結性が上がり(密度94%)、580MPaまで倍増する。これに1300°C HIP処理をすると、さらにち密化され(99.7%)、曲げ強度は950MPaまで向上する。1500°C HIP処理では曲げ強度1500MPaとなった。

粉碎時間1時間では、常圧1300°Cの焼成で曲げ強度260MPaが、常圧1400°Cの焼成で曲げ強度420MPaまで向上した。粉碎時間422時間では微粒子化により、それぞれほぼ倍増して580、770MPaとなった。粉碎422時間、焼成温度1300°Cの焼結体は、粉碎時間1時間、1400°C焼結体より曲げ強度は高い。

Fig. 8 SEM photograph of the specimen HIP'ed at 1500°C after pre-sintered at 1400°C.

HIP処理をすると、HIP温度とともに曲げ強度が増加する傾向がみられ、1300～1500°Cの常圧焼成体は1500°C HIP処理により1500～1520MPaまで向上した。HIP焼結体のビッカース硬度および破壊靱性 K_{Ic} は、それぞれ13～14GPaおよび5.0～6.5 MPa·m^{1/2}であった。

Fig. 8にHIP焼結体の破断面のSEM写真を示す。1400°C常圧焼結後、1500°C HIP処理したもので、粒界破壊と粒内破壊が見られる。ち密ではあるが、粒成長が抑えられて粒径が比較的小さく0.3～0.5 μm程度である。

4 結 言

- (1) ビーズミル粉碎により、ZrO₂(3Y)、Al₂O₃の混合粉体は大きな機械的歪を受けつつ微粒子化され、それぞれ10nm以下、18nm以下となった。
- (2) ビーズミルによる微粒子化により、422時間粉碎では1300°C焼結体の開気孔が消滅し、焼結性の向上が認められた。
- (3) HIP処理により焼結体の相対密度は99.7%以上となり、曲げ強度は最大1520MPaまで向上した。

謝 辞

ビーズミル装置の提供をいただきました株式会社アシザワ、高分解能SEM写真の撮影をしていただきました株式会社日立製作所、並びに粉末X線回折の測定をしていただきました株式会社マック・サイエンスの各社に心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985) C-4.
- 2) G. F. Tu, Z. T. Sui, Q. Huang and C. Z. Wang: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 1032.
- 3) 新原皓一: セラミックス, 20 (1985) 12.