YSZ 被覆 SiC 粒子の合成と焼結性

永島 聡子, 吉田 健
中村 浩之, 加藤 昭夫

九州大学工学部応用物質化学科, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.

Synthesis of YSZ-coated SiC Particles and Their Sintering Behaviour

Satoko Nagashima, Takeshi Yoshida
Hiroyuki Nakamura and Akio Kato

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.

Received June 14, 1993

Synthesis and sinterability of SiC-YSZ composite powders prepared by the homogeneous precipitation technique were studied. YSZ-coated SiC composite particles were obtained from the solutions consisting of $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2] = 0.092\text{M}$, $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3] = 0.016\text{M}$, $[\text{SiC}] = 0.067\text{--}1.9\text{M}$, $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 3.6\text{--}7.2\text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.18\text{M}$. When H_2SO_4 concentration was higher or urea concentration was lower than these conditions, YSZ precipitate deposited separately from SiC particles. Mixture of SiC-YSZ composite powders and YSZ commercial powder containing 5–20mol%SiC was sintered at 1500–1650°C. They showed a higher sinterability than the mechanical mixture of SiC powder and YSZ powder. When SiC-YSZ composite powder (95mol%SiC) was used as the raw material, sintered bodies with 96 (SiC:20mol%) – 99% (SiC:5mol%) of theoretical density was obtained by sintering at 1550°C for 1h.

1 緒 言

ジルコニアセラミックスは相転移による強化という強化機構により高強度, 高靱性を示すことが知られている。しかし, これらのジルコニアセラミックスは高温強度の低下, 低温アニールによる強度劣化等の問題を有している¹⁾。この問題を解決する方法として Al_2O_3 , SiCなどの高ヤング率をもつ物質の粒子やウィスカーとの複合化が考えられている²⁾が, このような複合セラミックスにおける成分の均一性はその焼結体の機械的特性等の物性に大きな影響を与える。そこで, 粒子分散の均一性を向上させるため

に, 粒子分散型複合セラミックスの製造において第1相粒子を第2相成分で被覆した原料を用いる方法が研究されている^{3)–4)}。

均一沈殿法の1種である尿素法は水溶液中で尿素を加水分解させて沈殿剤を生成させる方法で, その加水分解速度の制御が容易であることから, 生成粒子の大きさ, 形状の制御あるいは他の物質上の被覆形成が可能である^{5–9)}。

本研究ではSiC-YSZ複合系に着目し, 尿素法によりYSZ被覆SiC複合体を合成し, 合成条件が生成粉体の形状に及ぼす影響について調査し, 複合粉体の焼結

性および焼結体中のSiC粒子の分散について検討した。

2 実験方法

2.1 粉体の合成

図1に合成装置を示す。硝酸ジルコニル ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 和光純薬工業製, 試薬一級), 硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: レアメタリック製), 硫酸 (H_2SO_4 : 和光純薬工業製, 試薬特級) および尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: 和光純薬工業製, 試薬特級) を溶解させた水溶液を硝酸 (HNO_3 : 石津製薬製, 試薬特級) で $\text{pH}=1.0$ に調節した後, 細孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した。この反応溶液を三口フラスコに移しSiC粒子 (イビデン製, 平均粒径 $0.27\mu\text{m}$) を懸濁させ室温で30分間超音波分散を行い, 90°C のウォーターバスにつけ反応を開始し, $\text{pH}=6.5$ で反応を停止した。ジルコニア, イットリア成分が全部析出することをキレート滴定により確認した。得られた粉体は洗浄の後, 70°C で3時間, 減圧下で乾燥した。原料の硝酸イットリウムの水和水はキレート滴定の結果から計算し, $n=6.52$ とした。

2.2 焼結

空气中 800°C , 1時間で仮焼したYSZ-SiC複合粉体と市販YSZ粉体 (TZ8Y: 東ソー株式会社製) をエタノール中で30分間超音波分散して混合し乾燥の後, メノウ乳鉢で粉砕した。成形は一軸加圧 ($1.5\text{t}\cdot\text{cm}^{-2}$) と等方加圧 ($5\text{t}\cdot\text{cm}^{-2}$) で行い, 焼結は $1500\sim 1650^\circ\text{C}$, 1時間で行った。焼結雰囲気はジルコニアとSiCの反応を抑制するためにアルゴン-酸化炭素雰囲気と

し, CO 分圧は $\text{ZrC}+2\text{CO}=\text{ZrO}_2+3\text{C}$ の平衡 CO 圧よりも大きく, $\text{SiC}+2\text{CO}=\text{SiO}_2+3\text{C}$ の平衡 CO 圧よりも小さくした。

3 結果と考察

3.1 ジルコニア水合物およびイットリア水合物の析出

尿素法において反応溶液中に共存する陰イオンは, 生成する沈殿の形状に大きな影響を与える因子の一つである。ジルコニア水合物の析出においても硝酸ジルコニル水溶液では尿素法よりゲル状の沈殿物が生成するが, この反応溶液中に硫酸イオンが共存すると濾過の容易な球状の粒子が得られた。

写真1に尿素濃度と硫酸濃度を変えて合成したYSZ水合物の形状を示す。尿素濃度 $3.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で, 硫酸無添加の場合(a)にはゲル状の微粒子が得られ, 乾燥により写真に示したような塊状物になった。硫酸濃度 $0.18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合(c)には $3\mu\text{m}$ 程度の球状粒子が得られた。(c)の条件より尿素を減らすと写真1-bに示したような微粒子が生成し, 硫酸を増加させても写真1-dのように微粒子が生成した。生成粉体のX線回折ではYSZは非晶質であった。図2にこれら粉体の合成中のpH変化を示す。硫酸を添加しない場合(a), $\text{pH}=3.3$ で白濁が観察され, これは水酸化ジルコニウムが析出する pH ($3\sim 4$ 以上) とはほぼ同じであった。

Photo.1 YSZ hydrate powders.
Precipitation conditions;

	Concentration / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$				Temp. / $^\circ\text{C}$
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	H_2SO_4	
(a)	↑	↑	3.6	0	↑
(b)	0.092	0.016	1.8	0.18	90
(c)	↓	↓	3.6	0.18	↓
(d)	↓	↓	3.6	0.72	↓

Fig.1 Reaction apparatus using (a) magnetic stirrer and (b) mixer. 1. Condenser 2. temperature controller 3. thermocouple 4. heater 5. magnetic stirrer 6. thermometer 7. hot water bath 8. stirring bar 9. mixing wings 10. motor

硫酸を添加すると沈殿析出pHは低くなり(c)の条件で反応開始約8分後、pH=1.1で沈殿が認められた。(b)では尿素濃度が(c)の半分であるためpHの上昇速度が遅くなり、沈殿もpH=約1.25で生成した。硫酸濃度がさらに大きくなると沈殿が析出するpHが高くなり、(d)の条件でpH=3.5付近であった。このように沈殿の析出するpHが低いときにはミクロンオーダーの粒子が、高いときにはサブミクロンオーダーの微粒子が生成する傾向が認められた。これらの粒子形状、pH変化はジルコニウムのみときとほとんど同じで、イットリア水和物の析出はpH>6であることから、合成条件による粒子の析出pHと形状の変化はジルコニア水和物の析出挙動を示していると考えてよい。

ジルコニウム塩は酸性溶液中では $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{8+}$ のような多核錯体で存在し、このような多核錯体が水酸化物イオンによる中和の進行とともに縮合してジルコニア水和物が析出すると考えられている^{10,11)}。反応溶液中に硫酸イオンが存在する場合(c)、多核錯体に硫酸イオンが配位することによってジルコニウム錯体の電荷の中和が進み、そのためより低いpHでジルコニア水和物の析出が起こると考えられる。一方、硫酸イオンが多量に存在すると、硫酸イオンの配位量の増加によってジルコニウム錯体が安定し、沈殿が析出するには高いpHが必要になったと考えられる。このように高いpHでは過飽和度が大きいため急激に沈殿の析出が起こり、微粒子が析出したと思われる。図3にTG-DTA曲線を示す。硫酸添加量が増すと、500℃以上にみられる硫酸根脱離による重量減少量も大きくなっており、沈殿内の硫酸根量が増加したことがわかる。

一方、イットリア水和物は先に述べたようにpH>6で析出し、硝酸イットリウムだけの溶液から合成したところ $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]=1.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 温度90℃, 非晶質の塊状物が得られた。しかし、そのような物質は写真1には認められないことから、イットリア水和物はジルコニア水和物上に析出したものと考えられる。

3.2 被覆条件の検討

尿素と硫酸の濃度を変えて被覆条件の検討を行った。表1に被覆条件を示す。使用したSiC粒子と複合粉体のSEM写真を写真2に示す。尿素3.6~7.2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 硫酸0.18 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときの複合粉体は1.5 μm 程度の球状粒子の合体物で、XMA分析よりこの複合粉

Fig.2 Variation in pH of reacting solutions. Symbols for samples are the same as in Photo.1. Arrows indicate the points at which precipitations were observed to begin.

Fig.3 TG-DTA curves of YSZ hydrate powders. Symbols for samples are the same as in Photo.1.

Table 1 Precipitation conditions of YSZ-coated SiC powders.

Run No.	Concentration / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$					Temp. / °C
	ZrO(NO ₃) ₂	Y(NO ₃) ₃	SiC	(NH ₂) ₂ CO	H ₂ SO ₄	
1	↑	↑	↑	0.9	0.18	↑
2	↑	↑	↑	1.8	0.18	↑
3	↑	↑	↑	3.6	0.18	↑
4	0.092	0.016	0.067	3.6	0.36	90
5	↑	↑	↑	3.6	0.72	↑
6	↑	↑	↑	5.4	0.18	↑
7	↑	↑	↑	7.2	0.18	↑

Photo.2 SiC commercial powder and YSZ-coated SiC powders (No.2-7). Symbols for samples are the same as in Table 1.

体中にSiC粉体は均一に分散しており、SiCはYSZ水和物に被覆されていると考えられる。このとき尿素濃度が大きいと粒子の形が真球状からやや形が崩れ、合体の程度も著しくなっている(No.7)。これより尿素濃度が低くなると被覆粒子以外のゲル状の粒子がSiC粒子と分離して析出した(No.2)。また、硫酸濃度が増加しても同様に微細なゲル状粒子がみられるようになった(No.5)。

これらの結果から3.1で述べたジルコニア水和物の析出において、ミクロンオーダーの粒子が析出する条件ではSiC粒子を核としてジルコニア水和物が析出するが、サブミクロンオーダーの微粒子はSiC粒子と分離して析出することがわかった。したがって、SiC粒子をYSZで被覆するには低いpH(約pH=1)からゆっくりとジルコニア水和物を析出させる必要がある。

また、粒径、形状が大きく異なっても(SiC粒子-平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ (住友セメント製), $1.1\mu\text{m}$, $5.7\mu\text{m}$ (昭和電工製), SiCウィスカー-平均直径 $1.2\mu\text{m}$, 平均長さ $40\mu\text{m}$ (東海カーボン製)), 表1, No.3の条件でYSZによるSiCの被覆を行うことができた。

これまでの複合粉体の合成では反応溶液を回転子を用いマグネティックスターラーで攪拌したが、粒子の合体が著しいため溶液の攪拌に攪拌翼を用いて攪拌速度を大きくして合成を行った。写真3に攪拌効果を比較した写真を示す。回転子を用いて攪拌し

たとき(～200rpm)に比べて攪拌翼を使用したとき(1700rpm)は合体を抑制できた。粒子の合体は被覆段階において、衝突した被覆粒子に沈殿が析出して生じると考えられる。合体が抑制されたのは攪拌速度が増加すると被覆粒子同士の強い衝突や流体のせん断応力などによって一度合体した被覆粒子が再び分離するためと考えられる。

Photo.3 Effect of stirring rate on morphology of YSZ-coated SiC powders obtained using (a)magnetic stirrer and (b)mixer.

Precipitation conditions;

$[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]=0.092\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $[\text{SiC}]=0.40\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]=3.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, temperature= 90°C .

3.3 焼結

焼結には、被覆厚の異なる3種類の複合粉体を用いた。被覆厚は反応溶液中のSiCの懸濁量を変化させて調節した。合成中の攪拌には攪拌翼を用い、粒子の合体をできるだけ抑制した。焼結に用いた複合粉体と市販YSZ粉体の形状を写真4に示す。反応溶液中のSiC懸濁量が多いほどSiC粒子1個当たりのYSZ量が少ないために複合粒子径は小さくなった。YSZ-SiC粉体の 800°C , 1h仮焼粉体のX線回折では β -SiC相と $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$ 相が確認できた。焼結は $1500\sim 1650^\circ\text{C}$ で行ったが、焼結温度による焼結密度の変化はほとんど見られなかった。図4に 1550°C , 1時間の焼結結果を示す。被覆量が少なく粒径の小さい複合粉体ほど焼結性に優れ、複合粉体Cを用いた場合には密度の高い焼結体が得られた。これは原料SiCと市販YSZ粉体を単純に混合して焼結した結果を上回った。単純にSiCを混合するよりも被覆粉体の方が、混合時のYSZ粉体との混合性が良くなること、またマトリックス-SiCとの界面での接合性が向上したことが焼結体密度の増加の原因と考えられる。被覆厚の大きい粒子を用いた場合に高密度焼結体を得られなかったのは、粒子が大きいのに加えて合体も著しいため市販YSZ粉体との粒径の差が大きく、成形体組織が不均一になったからと考えられる。

Photo.4 Morphology of calcined YSZ-coated SiC powders and YSZ commercial powder. Calcination; 800°C, 1h. Precipitation conditions of YSZ-coated SiC powders;

	Concentration / mol·dm ⁻³					Temp. / °C
	ZrO(NO ₃) ₂	Y(NO ₃) ₃	SiC	(NH ₂) ₂ CO	H ₂ SO ₄	
A			0.067			
B	0.092	0.016	0.4	3.6	0.18	90
C			1.9

Fig.4 Relative density of sintered bodies of specimens sintered at 1550°C for 1h, calcined at 800°C for 1h.

- (a) A powder + YSZ commercial powder
- (b) B powder + YSZ commercial powder
- (c) C powder + YSZ commercial powder
- (d) SiC powder + YSZ commercial powder

焼結体中のSiC粒子の分散状態の評価は焼結体破断面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨してSEM観察により行った。写真5にSiCモル分率20mol%の焼結体研磨面のSEM写真を示す。YSZの被覆量が多い複合粉体を使用した場合には凝集したSiC粒子（写真中の黒い斑点）がみられるが、被覆量が少ないとSiC粒子がよく分散している。単純混合の場合には、SiC粒子の分散状態は複合粒子Cを使用したものと同程度と推定されるが、焼結体中に大きな気孔が残存し、緻密化

Photo.5 Polished faces of sintered bodies(YSZ-20mol%SiC). Symbols for samples are the same as in Fig.4.

が進んでいない。

4 まとめ

均一沈殿法によるSiC-YSZ複合粉体の合成および焼結性について検討を行い、以下の結果を得た。

(1) $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]=0.092\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{SiC}]=0.067\sim 1.9\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]=3.6\sim 7.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の条件でSiC粒子被覆YSZ複合粉体を得ることができた。この条件よりも硫酸濃度が高いか、または尿素濃度が低いと、YSZの析出pH域は高くなり、析出速度が増加してゲル状沈殿となりSiC粒子とYSZは分離した。形状の異なるSiC粒子およびSiCウィスカーへもYSZを被覆できた。また、複合粉体の合成時の攪拌速度の増加は粉体の合体抑制に効果があった。

(2) 得られたSiC-YSZ複合粉体と市販のYSZ粉体を混合し、5～20mol%SiCのSiC-YSZ焼結体を作成した。焼結温度1500°Cから1650°Cの範囲では焼結温度による焼結体密度の変化は小さかった。YSZ被覆厚が薄い原料粉体を使用して作成した焼結体ほど密度が高く、焼結体中のSiC粒子の分散状態も良好であった。単純にSiC粒子とYSZを混合した場合と比較すると、被覆粉体を使用した方が焼結性が向上した。

謝 辞

YSZ粉体を提供して頂いた東ソー株式会社、SiC粉体を提供して頂いた住友セメント株式会社、昭和電工株式会社に感謝いたします。

文 献

- 1) 佐藤次雄, 島田昌彦: セラミックス, 21 (1986) 613.
- 2) 佐藤次雄, 島田昌彦: 粉体および粉末冶金, 37 (1990) 155.
- 3) 加藤昭夫: セラミックス, 26 (1991) 187.
- 4) 北條純一: セラミックス, 23 (1988) 43.
- 5) 金 秉官, 安井 至: 窯業協会誌, 95 (1987) 442.
- 6) Byung-Kyan Kim, Itaru Yasui: J. Mater. Sci., 23 (1988) 637.
- 7) Ajay Garg, Egon Matijevic: J. Colloid and Interface Sci., 126 (1988) 243.
- 8) Hiroyuki Nakamura, Akio Kato: Ceramics International, 18 (1992) 201.
- 9) Ching-Li Hu, Mohamed N. Rahaman: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2066.
- 10) Huang Yue-xiang, Guo Cun-ji: Powder Technology, 72 (1992) 101.
- 11) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗: 日本化学会誌, 1976 (1976) 425.