研 究

泥しょう鑄込み法により作製した $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{ mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 成形体のマイクロ波焼結

佐野 三郎^{☆1}, 小田 喜一^{☆1}, 芝崎 靖雄^{☆1}, 小泉 憲一^{☆2}
又吉 智也^{☆3}, 節原 裕一^{☆4}, 三宅 正司^{☆4}

^{☆1} 名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1. ^{☆2} セラミックス水可塑成形技術研究組合, 〒462 名古屋市北区平手町1-1. ^{☆3} 大阪大学大学院, 〒567 茨木市美穂ヶ丘11-1. ^{☆4} 大阪大学溶接工学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘11-1.

Microwave Sintering of Slip Cast Formed $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{ mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ Green Body

Saburo Sano^{☆1}, Kiichi Oda^{☆1}, Yasuo Shibasaki^{☆1}, Kenichi Koizumi^{☆2}
Tomoya Matayoshi^{☆3}, Yuichi Setsuhara^{☆4}, Shoji Miyake^{☆4}

^{☆1} National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462. ^{☆2} Wet Forming of Ceramics Technology Research Association, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462. ^{☆3} Graduate School, Osaka Univ., 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567. ^{☆4} Welding Research Institute, Osaka Univ. 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received January 6, 1995

SYNOPSIS

Microwave sintering of $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ green bodies formed by slip casting was studied using a 2.45GHz microwave in a cylindrical cavity. The onion-shape crack was observed after microwave sintering without SiC plate, but crack free sintering bodies have been obtained by microwave sintering with SiC plates. Final density was about $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ (relative density: about 90%) in the sintering temperature range of 1150–1450 °C. By SEM observation, it was seen that the sintered body had pore free structure near surface, but there were many pores in inner part. A reason of low final density is that many pores remained in inner part since the shrinkage of surface part proceeded at the first stage of microwave sintering.

KEY WORDS

microwave sintering, $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$, slip casting, density

1 緒 言

マイクロ波焼結は、セラミックスにマイクロ波を吸収させセラミックス内部から発熱させて焼結を行う方法であり、内部加熱であるためエネルギー効率が高い、急速加熱が可能であるなどの特徴を有している。この方法によりアルミナ、ジルコニア、SiC、ZnO、フェライトなど各種セラミックスの焼結が試みられている^{1, 2)}。ジルコニアのマイクロ波焼結については、急速加熱を目的としてシングルモードのマイクロ波により焼結を行った結果³⁾、燃料電池用の材料の作製を目的としたもの⁴⁾、原料粉体中に不純物として残留するClに着目し、焼結特性に及

ぼすClの影響について検討した結果⁵⁾などが報告されている。

本研究では、泥しょう鑄込み法により作製した $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 成形体に対して、マルチモードの円筒型キャビティー中で2.45GHzのマイクロ波による焼結を行い、加熱特性、焼結特性などについて検討した。

2 試料および実験方法

原料粉体として3mol%の Y_2O_3 を添加した部分安定化ジルコニア(東ソー株式会社製; TZ-3Y)を用いた。本実験では、比較的高密度な成形体を得られる分散剤無添加で水分量

30mass% の条件⁶⁾で泥しょうを調製し、樹脂製多孔質型を用いた真空ろ過成形によりペレット状(直径 20mm, 高さ 5mm)および板状(22 × 50mm, 厚さ 4mm)の成形体を作製した。成形体を十分に乾燥した後マイクロ波焼結実験に供した。成形体は分散剤無添加で作製したので、脱脂処理のための仮焼は行わなかった。成形体の相対密度は約 50% であった。

Fig.1 に、本実験に用いたマイクロ波焼結装置の模式図を示す。マイクロ波発振器は 2.45GHz, 最大出力 5kW のマグネトロンである。Fig.1 に示したように、試料を SiC 板(30 × 40mm, 厚さ 4mm)で挟み、断熱のためにその周りをアルミナファイバーでくるんだものをアルミナ容器に入れ、マルチモードの円筒型キャビティー内に設置した。比較のために、SiC 板を使用しない場合および断熱を行わない場合についても実験を行った。雰囲気は大気圧の Ar とし、温度制御はマイクロ波の出力を変化させることにより行った。温度および時間を変化させて焼結を行い、試料の温度変化をステンレス鋼シースの JIS-K 熱電対または Mo シースの W 熱電対により測定した。焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。

3 実験結果および考察

Fig.2 に、キャビティー中央部にステンレス管で支持した $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 成形体を設置し、試料の回りを断熱せずに加熱した場合の試料の温度変化の測定結果を示す。マイクロ波の出力を大きくすると共に昇温速度は速くなり、試料の温度はマイクロ波出力 1kW では約 90℃, 2kW で約 130℃, 3kW で約 180℃に達した。しかしながら、断熱を行わない場合の試料の温度は非常に低く、ち密化は認められなかった。

アルミナファイバーによる断熱を行うと試料温度は短時間で 1000℃ 以上まで上昇したが、試料を SiC 板で挟まなかった場合には試料にタマネギ状の割れが発生した。1300℃ で 300s 保持して作製した板状焼結体の外観を Photo.1 に示す。同様の割れは、ランナウェーを起こした場合に観察されており、キャビティー内でのマイクロ波の電界強度の不均一による試料の不均一加熱が原因であると考えられている⁴⁾。

Fig.1 Schematic illustration of microwave sintering apparatus.

Fig.2 Temperature change of specimen during microwave heating with neither SiC plate nor fiber insulation.

Photo.1 Appearance of microwave sintered $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ plate sintered at 1300℃ for 300s without SiC plate.

試料を SiC 板で挟むことにより、割れ発生の無い焼結体を作製することができた。Fig.3 は、SiC 板で挟んでマイクロ波焼結を行った場合の

Fig.3 Typical temperature curve during microwave sintering with SiC plates.

試料の温度変化の一例を示しており、昇温速度は約 $250^\circ\text{C}/\text{min}$ と急速に加熱が行われていることが分かる。このように急速に加熱した場合にも、試料を SiC 板で挟むことにより割れ発生のほとんど無い焼結体を作製することができた。

Fig.4 に、試料を SiC 板で挟んでマイクロ波焼結した場合の焼結温度と焼結体密度との関係を、大気中、電気炉で焼結した場合の結果と比較して示す。マイクロ波焼結は所定の温度に達するまでマイクロ波出力を 1kW とし、所定の温度に到達後マイクロ波出力を調節して 300s 保持することにより行った。この図から、通常の焼結を行った場合に比べて、マイクロ波焼結した場合にはより低温で密化が進んでいることが認められる。しかし、焼結温度 1150°C 以上では焼結体の密度は約 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ (相対密度: 約 90%) で一定となり、焼結温度による密度の変化はほとんど認められなかった。

Fig.5 に、焼結温度を 1150°C と一定にし、焼結時間を変化させて焼結した場合の密度と保持時間との関係を示す。焼結温度を変化させた場合と同様に、保持時間を長くしても焼結体の密度は約 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ で一定であり、保持時間による密度の変化はほとんど認められなかった。

Photo.2 に、 1350°C 、300s の条件でマイクロ波焼結した試料断面の SEM 観察結果を示す。写真右端が焼結体表面であり、表面から約 $150\mu\text{m}$ までは比較的小さな気孔が分散しているが、それより内部では気孔の数が多くなり大きな気孔の存在も認められる。表面近傍を詳細に

Fig.4 Final density as a function of sintering temperature compared with the result from conventional sintering.

Fig.5 Final density as a function of hold time.

Photo.2 SEM photograph of cross-section of $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ microwave sintered at 1350°C for 300s.

観察すると、焼結体表面から幅約 $10 \mu\text{m}$ のほとんど気孔の無い部分が認められた。アルキメデス法による焼結体密度の測定の際に、乾燥重量と含水重量がほとんど同じであったことから、焼結体表面近傍には気孔はほとんど存在していないと考えられる。

本実験に用いた $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 原料粉体には、製法上かなりの量の Cl が不純物として残留しており、この残留 Cl が焼結体の密度に大きく影響することが報告されている⁵⁾。また、本実験では大気圧の Ar 雰囲気中でマイクロ波焼結を行っているが、安定化ジルコニアの焼結では N_2 雰囲気でのマイクロ波焼結と比較して大気中で焼結した方が密度が高くなることが報告されている²⁾。本実験では、成形体を SiC 板で挟んだ状態でマイクロ波焼結を行っており、加熱初期に SiC が選択的に加熱され、試料の表面のち密化が優先的に進んだために内部に気孔が残ったことも、焼結体密度が高くならなかった原因の一つと考えられる。原料粉体中の残留 Cl および焼結雰囲気の影響についてはさらに検討が必要である。

ジルコニアセラミックス内部に気孔が存在すると熱伝導度は低くなり、断熱材として使用するには有利となる。本実験で得られたような、焼結体表面がち密で内部に気孔を有する構造は、ガスタイトでかつ断熱性が良く、断熱材としての利用価値があると考えられる。

4 ま と め

泥しょう鑄込み法により $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 成形体を作製し、マルチモードの円筒型キャビテ

ィー中で 2.45GHz のマイクロ波により焼結を行い、加熱特性、焼結特性などについて検討した。その結果、通常の大気中焼結の場合と比較して、マイクロ波焼結では急速加熱が可能であり、より低温でち密化が進行することが分かった。本研究で得られた焼結体の最高密度は約 5.5g/cm^3 (理論密度の約 90%) であった。SEM 観察から、焼結体は表面近傍がち密で内部に気孔を有する構造であることが確認された。焼結体密度が高くならなかった原因の一つとして、焼結初期に表面でのち密化が優先的に進行したために、焼結体内部に気孔が残留したことが考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、大阪大学溶接工学研究所共同研究員制度により実施した。記して謝意を表します。

文 献

- 1) W.H.Sutton: Am. Ceram. Soc. Bull., 68 (1989) 376
- 2) 福島: 越島他編 マイクロ波加熱技術集成 NTS, (1994) 124
- 3) J.Willson and S.H.Kunz: J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) C40
- 4) M.A.Janney, C.L.Calhoun and H.D.Kimery: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 341
- 5) D.H.Kim and C.H.Kim: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 716
- 6) 小泉, 前田, 佐野, 小田, 芝崎: 粉体粉末冶金協会平成六年秋季大会講演概要集, (1994) 115