

## 2 戦略プロジェクト研究開発事業

### (1) 金属・セラミックス傾斜・複合材料の開発 (第一報)

材料開発部 二宮 信治 吉浦 洋之

#### 要旨

傾斜構造を取り入れた新しい複合材料の開発研究の第一段階として、放電プラズマ焼結法により焼結温度を代えてセラミックス焼結体を作製した。その結果、ジルコニア (3 mol%  $Y_2O_3$ ) は1200℃で相対密度99%以上の焼結体が得られたが、ジルコニア (3 mol%  $Y_2O_3$ 、20wt%  $Al_2O_3$ ) は1300℃で約97%であった。アルミナは1250~1300℃の焼結温度でほぼ100%の焼結体が得られた。ジルコニア (3 mol%  $Y_2O_3$ ) 焼結体についてピッカース硬さ測定とSEM観察を行ったところ、相対密度の変化にはほぼ対応した挙動を示した。

#### 1. 緒言

スペースプレーン用耐熱材料として提案された傾斜機能材料<sup>1)</sup>は、その概念が各方面から注目され、幅広い分野で研究されている。これは傾斜させる要素を選択することにより、多様な新機能の発露、新材料の開発が期待される<sup>2)</sup>ためである。

傾斜機能材料の作製方法としては、CVD法、粉末冶金法、溶射法など多くの方法が試みられているが、近年普及しつつある「放電プラズマ焼結法」もそのひとつである。放電プラズマ焼結法は加圧焼結法の一種で、黒鉛型の中で充填した粉末に圧力をかけながらパルス状の大電流を流し、ジュール熱を発生させ焼結する。その特徴はON/OFFパルス通電により粉末粒子間に発生する放電プラズマが、粉体表面の活性化や拡散を促進することによる低温短時間焼結や難焼結性材料の焼結である<sup>3)</sup>。

異種材料を同時に焼結させる場合、焼結温度の違いが最大の問題となる。放電プラズマ焼結法の場合、黒鉛型内における粉末の位置や黒鉛型の形状を工夫することにより温度勾配を作り出すことができるため、傾斜機能材料の作製に適している<sup>4) 5)</sup>。

本研究では傾斜構造を取り入れた新しい複合材料の開発を目指しているが、その第一段階として放電プラズマ焼結法によりセラミックス焼結体を作製し、焼結温度の影響について検討したので報告する。

#### 2. 実験方法

使用した装置は、住友石炭鉱業(株)製放電プラズマ焼結

装置SPS-2050である。図1に装置の概略を示す。

使用した原材料粉末は、ジルコニア系が東ソー製のTZ-3Y (3 mol%  $Y_2O_3$ )、TZ-3Y20A (3 mol%  $Y_2O_3$ 、20wt%  $Al_2O_3$ ) の2種類、アルミナは大明化学工業(株)製でTM-D、TM-DAR (いずれも純度99.99%以上) の2種類である。

黒鉛型 (内径20mm、外径45mm、高さ40mm) に100%緻密化した場合厚さが3mmになるように粉末を充填し、焼結圧力49MPaで真空中で焼結した。

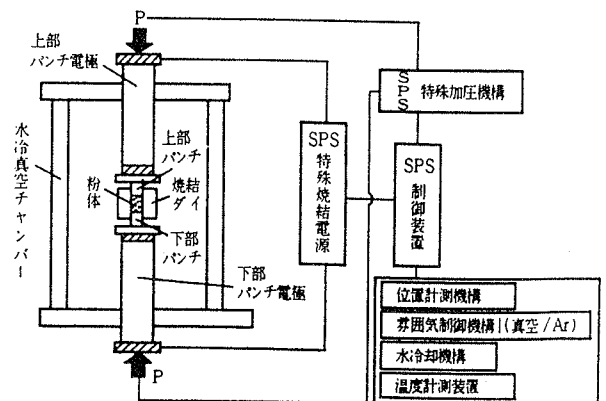


図1 放電プラズマ焼結装置の概略

室温から所定温度まで10分で昇温し、その温度に5分間保持した後直ちに圧力を除くと同時に真空中で放冷した。温度は放射温度計により、黒鉛型の表面温度を測定した。

得られた焼結体は洗浄した後、密度 (アルキメデス法) を測定した。またTZ-3Yについては、ピッカース硬さを測定し、SEM観察を行った。

### 3. 結果と考察

図2に、ジルコニア系2種類の焼結体の、焼結温度と相対密度との関係を示す。5分間という短い焼結ながら、TZ-3Yは1200℃で相対密度99%以上の緻密な焼結体が得られた。

ジルコニア(3Y)の加圧焼結(ホットプレス)では、99%以上の相対密度を得るためには1400℃以上が必要であると報告されており<sup>6) 7)</sup>、その際の焼結時間も0.5~2時間となっている。セラミックスの焼結特性は原料粉末の形態、メーカーなどによって大きく異なることがあるが、TZ-3Yにおいて1200℃、5分間という低温、短時間で99%以上の相対密度の焼結体が得られたことは、放電プラズマの効果によるものであると考えられる。

一方、TZ-3Y20Aでは、焼結温度の上昇に伴って相対密度も上昇しているが、1300℃でも98%に達していない。近藤ら<sup>8)</sup>は、TZ-3Yにアルミナウィスカを分散させ、放電プラズマ焼結を行っているが、99%以上の相対密度は1300℃以上で得られている。またアルミナにジルコニア(3Y)を配合すると焼結率が低下し、焼結温度の上昇が必要となる、ということも報告されて

いる<sup>9)</sup>。これらのことからTZ-3Y20Aでは、20wt%配合されたアルミナのために焼結性が低下しているものと思われる。

図3にアルミナ焼結体の焼結温度と相対密度との関係を示す。TM-D、TM-DARともに1250~1300℃で相対密度がほぼ100%に達している。

アルミナの放電プラズマ焼結は、斉藤ら<sup>10)</sup>によって詳しく検討されている。純度99.9%の原料粉末を用いた場合、放電プラズマ焼結法で1500℃3分間焼結したものは、1600℃で2時間HPあるいはHIPしたものと比較して良好な強度特性を示しており、放電プラズマ焼結の有効性を確認している。

今回、これよりも200℃以上低温で緻密な焼結体が得られているが、これは使用した原料粉末の純度の違いによるものと思われる。

今回使用した原料粉末はどつとも99.99%以上の高純度であるが、TM-DARはTM-Dをさらに高純度、単粒子化したものである。1250℃において、TM-DARはほぼ100%に緻密化しているのにTM-Dが99%に達していない原因は、このことによるものと思われる。

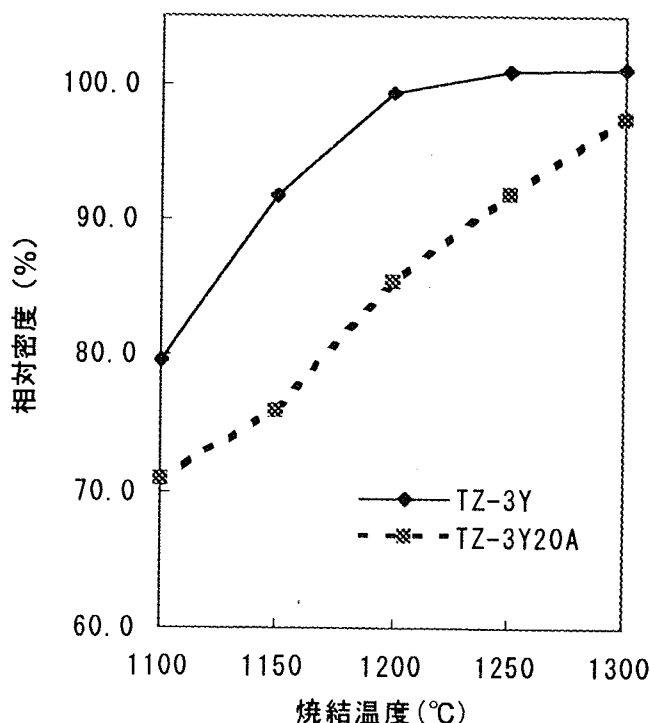


図2 ジルコニア焼結体の相対密度

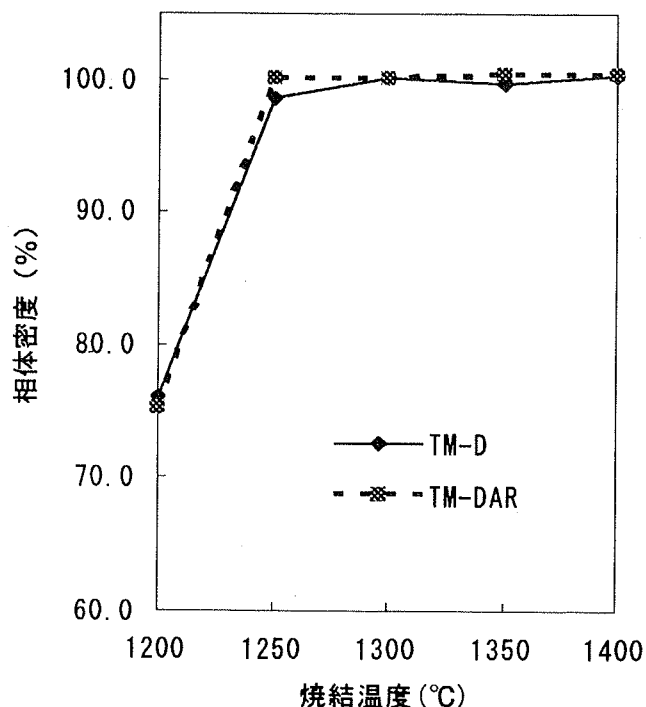


図3 アルミナ焼結体の相対密度

図4にTZ-3Y焼結体の焼結温度とビッカース硬さの関係を示す。通常の緻密なジルコニア(3Y)焼結体の硬さはHV1400程度と言われており、相対密度の変化にはほぼ対応した挙動を示している。

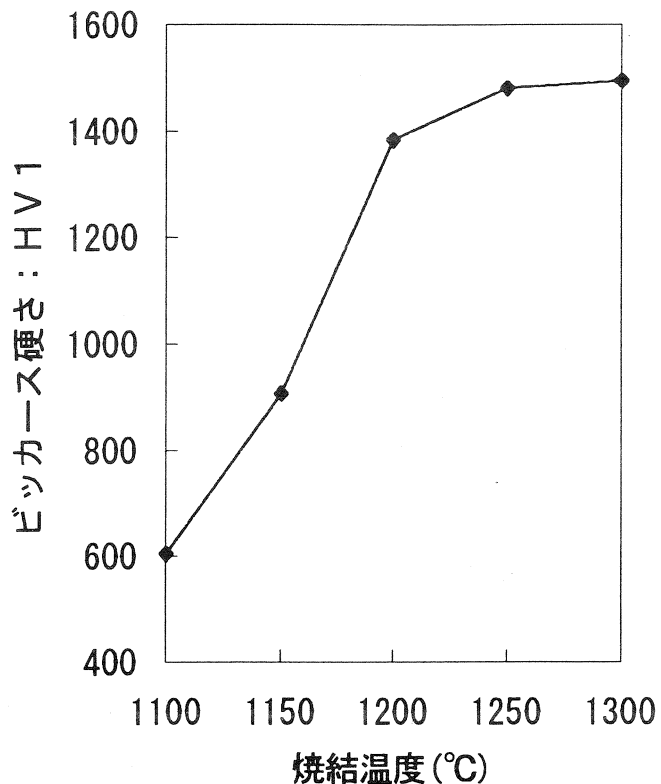


図4 TZ-3Y焼結体の硬さ

図5にTZ-3Y焼結体の切断面のSEM写真を示す。1150℃では、気孔あるいは切断の際の破壊、未焼結部分の欠落と思われる凹みが多数認められるが、その数は1200℃では大きく減少している。1250℃では切断の際の傷が見えるだけで凹みなどは認められず、十分に緻密化している。

#### 4. 結言

放電プラズマ焼結法により焼結温度を代えてジルコニア、アルミナの焼結体を作製し、焼結温度の影響を調べた。その結果は以下のとおりである。

- ①ジルコニア(3 mol%  $Y_2O_3$ )は1200℃、5分間の低温短時間焼結で相対密度99%以上の緻密な焼結体を得られたが、これは放電プラズマの効果であると考えられる。しかし、ジルコニア(3 mol%  $Y_2O_3$ 、20wt%  $Al_2O_3$ )は、1300℃でも相対密度98%に達しなかった。これはアルミナの添加により焼結性が低下したためと思われる。
- ②高純度アルミナは、1250~1300℃ではほぼ100%まで緻

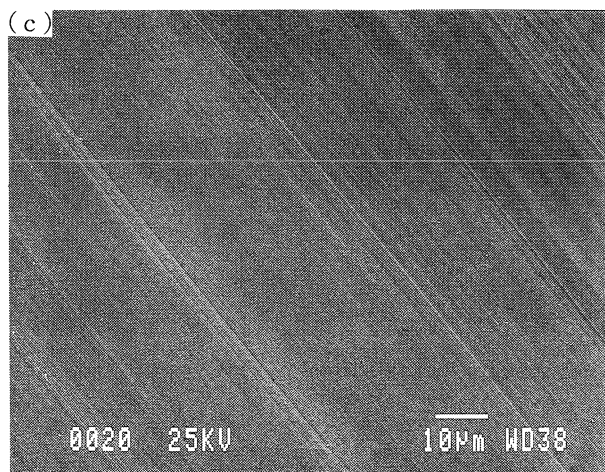
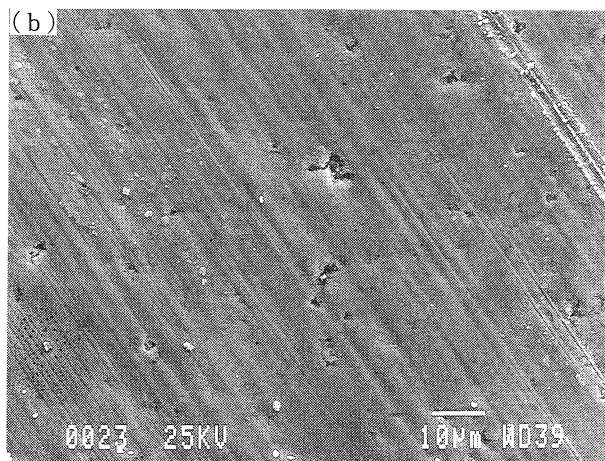
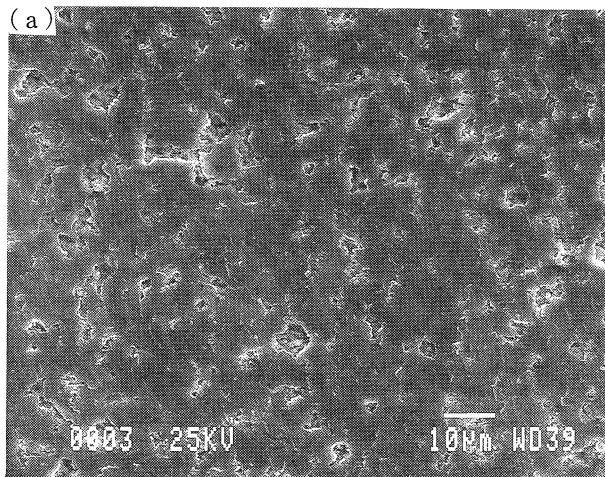


図5 TZ-3Y焼結体の切断面  
(a)1150℃ (b)1200℃ (c)1250℃

密化し、より高純度、単粒子化したものが良好な焼結性を示した。

- ③ジルコニア(3 mol%  $Y_2O_3$ )焼結体についてビッカース硬さ測定及びSEM観察を行なった。その結果、相対密度の変化にはほぼ対応した挙動が認められた。

参考文献

- 1) 傾斜機能材料研究会、未踏科学技術協会編「傾斜機能材料」、工業調査会(1993)
- 2) 「傾斜機能材料のニーズ調査」傾斜機能材料研究会、未踏科学技術協会(1991)
- 3) 鴫田正雄：粉体工学会誌、30(1993)790.
- 4) 木村博、小林信一：粉体および粉末冶金、39(1992)287
- 6) 大森守、川原正和、酒井広隆、大久保昭、平井敏雄：粉体および粉末冶金、41(1994)6490
- 6) 岩佐美喜男、金川雄行：大阪工業技術試験所季報、39(1988)1
- 7) 佐藤啓、二宮啓次、船山博、芦野邦夫：山形県工業技術センター報告、18(1986)21
- 8) 近藤功、田中隆裕、玉利信幸：J.Ceram.Soc.Japan、102(1994)505
- 9) 丸下清志、浜岡英雄、藤本宗之、高崎宗利、新田明、渡辺貞四郎：広島県立西部工業技術センター報告、36(1987)46
- 10) 斉藤雅弘、鈴木康夫、佐藤忠行、宍戸郁郎：ニューセラミックス、7(1994)63