

## 一軸圧縮応力下でのジルコニア仮焼結体の緻密化と変形

山名一男・山本之子・中村静夫・北川和夫\*・  
吉村卓二\*\*・真野稔正\*\*・新谷良智\*\*

( 石川県工業試験場, 920-02 金沢市戸水町ロ-1 )  
\* 金沢大学工学部, 920 金沢市小立野 2-40-20  
\*\* 鐘紡(株), 534 大阪市都島区友洲町 1-5-90

## Densification and Deformation of Partially Sintered Zirconia-Preform under Uniaxial Compressive Stress

Kazuo YAMANA, Yukiko YAMAMOTO, Shizuo NAKAMURA, Kazuo KITAGAWA\*,  
Takuji YOSHIMURA\*\*, Toshimasa MANO\*\* and Yoshitomo SHINTANI\*\*

( Industrial Research Institute of Ishikawa Prefecture, Ro-1, Tomizu-machi, Kanazawa-shi 920-02 )  
\* Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University,  
2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi 920  
\*\* Kanebo, Ltd., 1-5-90, Tomobuchi-cho, Miyakojima-ku, Osaka-shi 534

The uniaxial compression was applied with a hot press apparatus for the partially sintered preforms with three chemical compositions, 3 mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  (TZ-3 Y), 6 mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  (TZ-6 Y), and 8 mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  (TZ-8 Y). The change in size was measured after pressing. Obviously, the densification occurred below  $1350^\circ C$  and superplastic deformation appeared mainly over  $1350^\circ C$ . The grain size at  $1500^\circ C$  was  $2 \mu m$  in TZ-8 Y in comparison with  $0.4 \mu m$  in TZ-3 Y. TZ-6 Y and TZ-8 Y had a porosity of 5-15 % because of the rapid grain growth. Consequently, small bending strengths in the range of 20-30 kgf/mm<sup>2</sup> were obtained. In TZ-3 Y, the compressive deformation gave a rapid increase in strength up to 140 kgf/mm<sup>2</sup>. But the strength decreased above  $1450^\circ C$ , due to the formation of R-phase, by Kitano et al. (1987).

[Received December 9, 1988; Accepted April 14, 1989]

**Key-words** :  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ , Compressive deformation, Superplastic deformation

### 1. 緒 言

ジルコニアは、高強度、高靱性、イオン伝導性などの種々の性質を示すため、構造材料や機能材料として利用されている。一般にセラミックスは、難加工材として知られているが、最近では新たに超塑性現象が認められ<sup>1)</sup>、セラミックスにおいても、超塑性加工の可能性が見いだされた。

若井ら<sup>2)</sup>は、ジルコニアの圧縮変形においても超塑性を確認しており、これによりプレス加工の応用が可能となった。この超塑性現象は、温度が高く、粒径が小さい方が起こりやすい。しかし、高温にさらされると、ジルコニアは粒成長を生じ、結果的に超塑性加工を行い難くする。そこで、本研究では、低温で焼成した仮焼結体を用いた。これは高温で焼成した常圧結晶体に比べ、粒子径が小さいので、超塑性が生じやすいと推定される。また、Venkatachari と Raj<sup>3)</sup> によって報告されているように、仮焼結体であっても圧縮変形により緻密化が可能であり、強度の向上が期待できる。

セラミックスを仮焼結することは、一般に原料に含まれる水分やバインダー等の有機物を除くことであるが、

強度は低く、気孔も多く残存している。しかし、この仮焼結体は、一定形状を保つことができるため、旋盤や、ボール盤で切削加工することで種々の形状を作製できるという特徴をもつ。

本研究では、この仮焼結体に圧縮変形を施し、その際の緻密化とその変形について検討したので、これを報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 仮焼結体試料の作製

原料は  $Y_2O_3$  を 3 mol % (TZ-3 Y), 6 mol % (TZ-6 Y), 8 mol % (TZ-8 Y) 含む共沈法により得られたジルコニア原料(東ソー)を用いた。電子顕微鏡観察の結果、平均粒径は  $0.056 \mu m$  であった。

各々の原料を  $50 \text{ mm } \phi$  の黒鉛型に 50 g 入れ、 $250 \text{ kgf/cm}^2$  の一軸加圧を 5 分間加え、円板に成形した。それを高周波誘導真空ホットプレス炉(富士電波工業製, FVHP-5)に入れ、無加圧のまま、真空雰囲気にて加熱し、仮焼結体を作製した。昇温は室温から  $1100^\circ C$  までを  $20^\circ C/\text{分}$ 、 $1100^\circ C$  で 30 分保持した後、自然放冷し

た。仮焼結体試料の大きさは、厚さ約 9.5 mm、直径 46 mm  $\phi$  であった。

## 2.2 圧縮変形

圧縮変形は、ホットプレス炉を使用し、50 mm  $\phi$  の黒鉛型に仮焼結体を入れ、 $10^{-2}$  Torr の真空中で、油圧により上から加圧することで行った。昇温は 1200°C まで 20°C/分、1200°C から所定温度まで 15°C/分とした。最高温度に達した直後、圧縮変形を開始し、1 時間加圧後、圧力を解放し、自然放冷した。この圧縮変形後の加工体の寸法を測定し、縦ひずみ  $\epsilon_z$  と横ひずみ  $\epsilon_r$  を計算した。

$$\epsilon_z = (L_z - L_{z0}) / L_{z0} \quad (1)$$

$$\epsilon_r = (r - r_0) / r_0 \quad (2)$$

ここで、 $L_z$  は圧縮変形加工体の高さ、 $L_{z0}$  は仮焼結体の高さ、また  $r$  は圧縮変形加工体の半径、 $r_0$  は仮焼結体の半径とする。

次に、得られた加工体の体積と重量より、かさ密度  $\rho_b$  を算出した。また、津久間ら<sup>4)</sup> のデータより、理論密度 ( $\rho_t = 5.99 \sim 6.06$ ) を求め、更に気孔率  $P$  を計算した。

$$P = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} \quad (3)$$

## 2.3 粒子形状及び粒径測定

電子顕微鏡（日立製作所製 H-8010 型）で、ジルコニア焼結体の破断面を観察した。加速電圧 100 kV、ビーム電流 10~20  $\mu$ A の条件で、写真撮影を行った。粒子は近似的に球形をしており、粒界に沿って破壊した直径が最大となる試料を選び、その平均値を粒径とした。

## 2.4 X線回折分析

焼結体試料を 15×15×3 mm に切断し、アルミニウムプレートに粘土で固定し、測定用試料とした。測定は、粉末 X 線回折装置（理学電機製 RAD-rA）を用い、電圧 40 kV、電流 40 mA、CuK $\alpha$  線（モノクロメーター使用）にて行った。

## 2.5 曲げ強度測定

焼結体試料を研削、切断により、3×4×36 mm に加工し、曲げ試験片とした。曲げ強度は、万能材料試験機（島津製作所製 DSS-5000）により、クロスヘッド速度 0.5 mm/分で荷重を加え、4 点曲げ試験法（上部スパン 10 mm、下部スパン 30 mm）を用いた。測定は 10 点について行い、その平均値を計算した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 寸法変化率

圧縮変形において、各試料 ( $Y_2O_3$  添加量 3, 6, 8 mol %), 各最高焼結温度 (1200~1500°C), 荷重 4 t (50 mm  $\phi$  に対して) の条件が、寸法変化にどのような影響を与えるかを実験した。測定は、1100°C の仮焼結体を基準にして、縦（厚さ方向）ひずみと横（半径方

向）ひずみを求めた。その結果を図 1 に示す。

TZ-3Y では、最高 1500°C で厚さを仮焼結体の 1/2 まで、直径は 10% 大きくすることができた。また、加熱 1350°C で、縦ひずみが極大値、かつ横ひずみが極小値となった。つまり、1350°C までは、縦ひずみは温度とともに上昇し、横ひずみは焼結の進行に伴う緻密化により減少している。ところが、1350°C を境に同様に圧力を加えているにもかかわらず、縦ひずみは減少しはじめ、逆に圧力方向とは直角方向の横ひずみが大きくなります。これは、1350°C までは主に緻密化が進行しているのに対し、1350°C を超えると超塑性変形が生じるため、このような曲線を描いたものと推定される。

この TZ-3Y に対し、TZ-6Y, TZ-8Y においては、温度の上昇に伴い直径は小さくなっている。しかし、単に温度に伴う焼結ならば、もっと小さくなるはずであり、荷重が横方向の収縮を抑えていると考えられる。また、TZ-3Y と異なり、温度上昇に伴う縦ひずみは徐々に大きくなっている。これは、高温になるほど粒成長が生じ、粒界すべりによる超塑性変形が起こり難くなったことを示している。

### 3.2 かさ密度変化及び気孔率変化

荷重 2 t と 4 t の圧縮変形によるかさ密度変化を、図 2 に示す。TZ-3Y, TZ-6Y, TZ-8Y のいずれの試料も、1100°C の仮焼結体のかさ密度が 3.2~3.4 g/cm<sup>3</sup> である

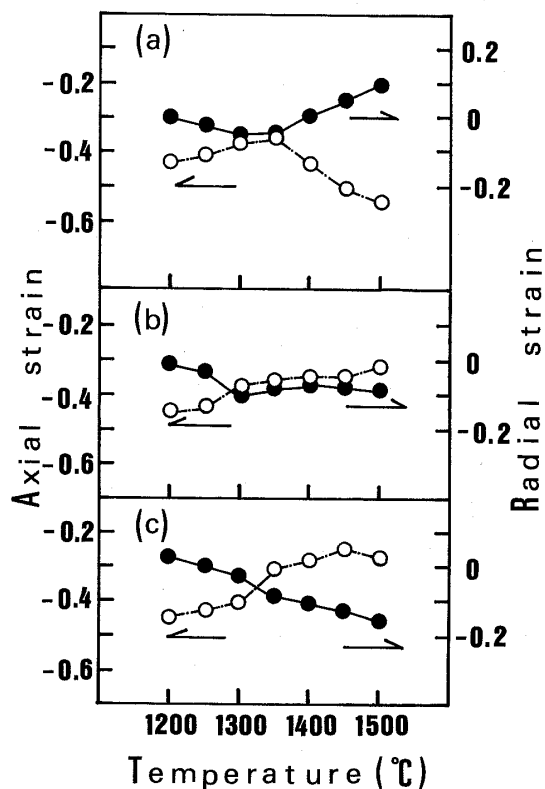


Fig. 1. Relation between temperature on compressive deformation and rate in size change for the load 4t.  
●: Radial strain, ○: Axial strain  
(a) TZ-3Y, (b) TZ-6Y, (c) TZ-8Y

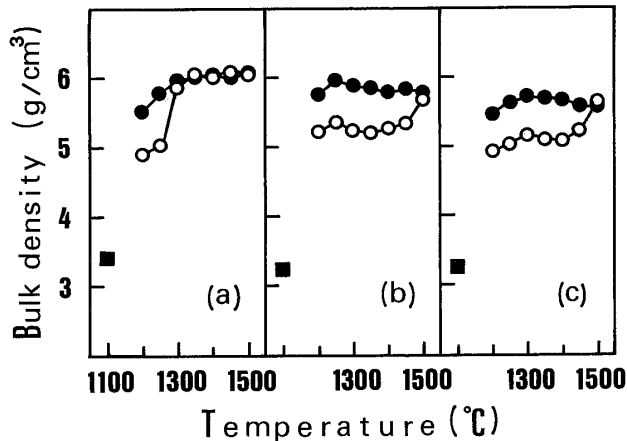


Fig. 2. Relation between temperature on compressive deformation and bulk density.

(a) TZ-3 Y, (b) TZ-6 Y, (c) TZ-8 Y

● : Load 4 t, ○ : Load 2 t, ■ : Calcine-sintering

のに対し、圧縮変形を施すことにより、最高5.8~6.1 g/cm<sup>3</sup> (理論密度の96~100%) の緻密体となっている。

また、TZ-3 Yは、1350°C以下では、4tの方がかさ密度はかなり大きな値をとったが、1350°C以上では、荷重による違いがほとんど見られなかった。これは、1350°C以上においては、粒界すべりによる超塑性変形が生じ、2tと4tのどちらにおいても十分に空孔をつぶしているためと推定される。

TZ-6 Y, TZ-8 Yにおいては、荷重4tでは温度によるかさ密度の変化は認められないが、2tの場合は温度上昇に伴って値が大きくなっている。更に、荷重4tでは、各試料間のかさ密度差が比較的小さいのに対し、2tの場合は、正方晶ジルコニアのTZ-3 Yと安定化ジルコニアのTZ-6 Y, TZ-8 Yとの間で大きな差を生じた。

次に、かさ密度と理論密度により、各々の試料について気孔率を求めた。いずれの場合も1100°Cの仮焼結体で、気孔率45%程度と非常に大きい値となった。その仮焼結体に圧縮変形を施すと、TZ-3 Yは、1350°C以上で気孔率1%以下というかなり緻密な焼結体となっていた。しかし、高温の1500°Cの値を除いて、TZ-6 Yは2tで12%, 4tで5%, TZ-8 Yでは2tで15%, 4tで6%と、TZ-3 Yに比べ大きな値を示した。

### 3.3 粒径と粒子形状

仮焼結体作製と同様の方法で作る常圧焼結体について、1100~1500°Cの焼結温度の違いによる粒径の変化を電子顕微鏡写真で調べた結果を図3に示す。1100°Cでは、どの試料も粒径が0.1~0.15 μmと非常に小さい値となった。

TZ-3 Yでは、1500°Cにおいて粒径が0.4 μmと成長し、1100°Cに比べ4倍となったが、TZ-6 Y, TZ-8 Yでは、1500°Cにおいて粒径が約2 μmと非常に大きく、1100°Cの粒径の10倍以上に成長している。

次に、各々の試料について焼結温度の違いによる粒子

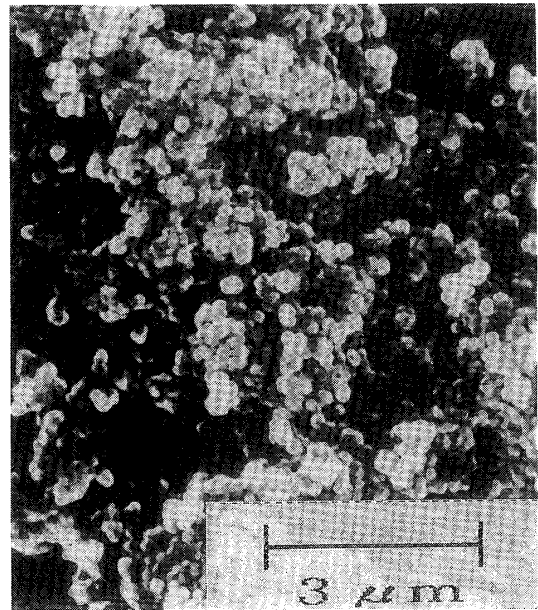


Fig. 3. Relation between sintering temperature and grain size for material sintered by no pressure.

○ : TZ-3 Y, △ : TZ-6 Y, □ : TZ-8 Y

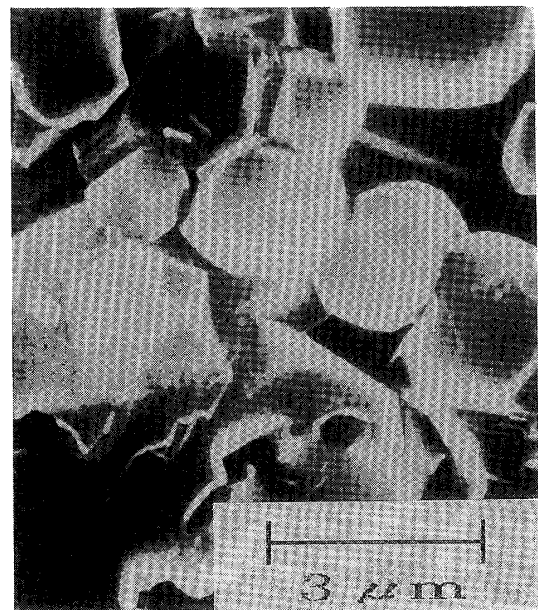


Fig. 4. SEM photograph of grain growth in TZ-6 Y for load 4 t at 1500°C.

形状を観察した。常圧焼結体の試料では、1100~1200°Cにおいて、粒子形状は球状で、1300°C以上になると多面体となった。焼結温度が低い場合は、粒子が球状で点結合しているため強度は低い。焼結温度が高くなると多面体となり、また、焼結が進むと緻密化が起こり、強度も増加する。

更に、圧縮成形体では、TZ-3 Yは同様に、1200°Cの低温域では球状で、1300°C以上の中高温域では多面体になっているのが観察された。しかし、TZ-6 YとTZ-8 Yでは、低温域においても既に多面体の粒子が見られ、中高温域では、図4に示すような大きな多面体のほか、

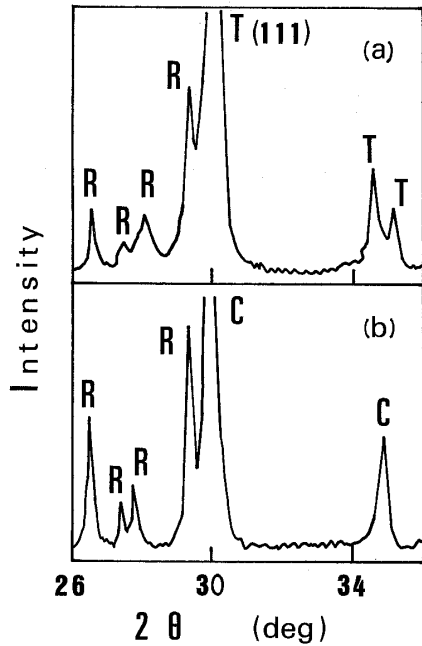


Fig. 5. X-ray diffraction pattern in compression-deformed material.  
(a) TZ-3 Y, (b) TZ-6 Y

結晶粒内での破壊による粒子破断面も観察された。

### 3.4 X線回折測定

1200°~1500°Cで焼成された各々の試料について、X線回折パターンを測定した。TZ-3 Yの原料粉体や常圧焼結体は、T相（正方晶系）及びM相（単斜晶系）からなっているが、圧縮変形すると図5(a)に示すように、T相の(111)反射のピークのすその $d$ 値=3.0付近に新しいピークが出現した。これは、北野ら<sup>5)</sup>の報告したR相（Rhombohedral相）と推定される。しかし、TZ-3 Yは基本的にT相であり、1250°C以下では微量のM相が認められるが、それ以上ではM相は存在せず、2t荷重の場合で1500°C、4tの場合は1400°C以上でR相が認められた。

TZ-6 Yにおいても基本的にはC相（立方晶系）ではあるが、R相を高温側で確認しており、特に図5(b)のように4t荷重において、顕著なR相の増加があった。また、TZ-8 Yにおいては同様にC相を基本としているが、理由は明らかではないが4t荷重で高温側だけに、2tではほぼ全温度領域においてR相が認められた。

### 3.5 曲げ強度

圧縮変形時の温度と強度の関係を図6に示す。どの場合も仮焼結体の強度は、3~6 kgf/mm<sup>2</sup>であった。図6(a)に示すようにTZ-3 Yでは、温度上昇とともに急激に強度が上がり、再び1450°C付近から急速な強度低下が見られる。この強度向上の理由として、かさ密度が上昇し緻密化が進むことなどが考えられる。また、強度低下の原因としては、T相の減少とR相の増加が考えられる。更に、4t荷重に比べ2tでの強度がかなり大きい値を

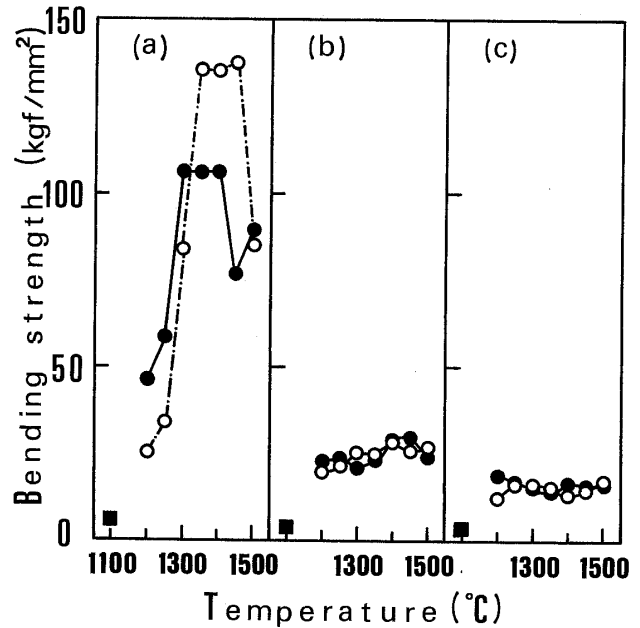


Fig. 6. Relation between temperature on compressive deformation and bending strength.  
(a) TZ-3Y, (b) TZ-6Y, (c) TZ-8Y  
● : Load 4 t, ○ : Load 2 t, ■ : Calcine-sintering

とったが、この原因は明瞭ではなく、今後、再検討したい。

TZ-6 Y及びTZ-8 Yについては、TZ-3 Yに比較し強度はかなり小さい値となり、温度変化に対しても大きな変化が見られなかった。これは、温度変化に対し、かさ密度がさほど増加しないためと推定できる。

## 4. 結 論

ジルコニア仮焼結体に、 $Y_2O_3$ 添加濃度、温度、荷重を変えて圧縮変形を行った結果を、以下に要約する。

(1) 添加物濃度が低いTZ-3 Yの正方晶多結晶体において、1350°Cまでは荷重差に応じた緻密化が生じ、1350°C以上では荷重差に関係なく、粒界すべりによる超塑性現象が支配的となり、更に緻密化を起こした。TZ-6 Y、TZ-8 Yの立方晶多結晶体においては、低温では緻密化が生じたが、1300°Cを超えると急激な粒成長があるため、超塑性現象による緻密化は認められなかった。

(2)  $Y_2O_3$ 添加量が多く、更に圧縮変形温度が高いほど、粒径や気孔径は大きくなった。また、1500°Cで、TZ-3 Yが0.4  $\mu$ m、TZ-8 Yでは2  $\mu$ mとなり、添加物量の違いで粒成長に大差を生じた。

(3) 圧縮変形後の曲げ強度は、 $Y_2O_3$ 添加量が低く、更に温度が高くなるほど大きくなるが、TZ-3 Yでは、最高140 kgf/mm<sup>2</sup>から、1450°Cを超えると急激に強度低下があった。

(4) TZ-3 Yにおいて、1450°Cを超えるとR相が多く生じ、強度低下の原因となった。常圧焼結体のTZ-

3 Y では確認されない R 相が, TZ-6 Y, TZ-8 Y では出現することがあった.

## 文 献

- 1) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, *Advanced Ceramic Materials*, 1, 259-63 (1986).
  - 2) 若井史博, 阪口修司, 加藤英純, 窯協, 94, 721-25 (1986).
  - 3) K.R. Venkatachari and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 514-20 (1987).
  - 4) 津久間孝次, 窪田吉孝, 月舘隆明, *FC Report*, 1, 8-14 (1983).
  - 5) 北野幸重, 森 由爾, 石谷 焯, 正木孝樹, 第 25 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1987).
-