

合成反応熱を利用した部分安定化ジルコニア粉末の熱間衝撃圧縮

千葉 昂*, 友重竜一**, 鹿子木陽二郎*, 原 浩一*
今村喜八郎*, 孟 昭*, 松下 徹**

チタンと活性炭素による合成反応熱を利用して、部分安定化ジルコニア粉末の熱間衝撃圧縮を行い、得られた試料の機械的性質及び微細構造観察を行った。その結果、約2~3GPaの衝撃圧力で熱間衝撃圧縮することでマクロな割れ等のない良好な試料が得られた。圧縮体の硬度は熱間衝撃圧縮の効果により、常温で衝撃圧縮したものよりも著しく高くなった。この試料を1473K以上の温度で焼結した場合、硬度値は市販材にはほぼ匹敵する値(約12.7GPa)を示した。また、1873Kで焼結した熱間衝撃圧縮材の破壊靱性値は $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の高い値を示した。TEM観察の結果から、その結晶粒は変態の臨界粒径である $1\mu\text{m}$ 前後に成長していることから、ジルコニアの正方晶から単斜晶への変態が自発的に生じ、靱性が向上したものと考えられる。以上のことより、本熱間衝撃圧縮法はセラミックス材料の衝撃圧縮において有効な方法であることが示された。

1. 緒言

我々はこれまで、爆薬の爆発に伴い発生する衝撃波を圧力媒体である水に伝播し、水中衝撃波を発生させ、擬静水圧的に各種粉末を衝撃圧縮する技術を開発し、Ti³⁺, Zn-Al, Ni-Ti合金および難成形性粉末である急冷凝固TiAl金属間化合物粉末¹⁾やSi₃N₄等のセラミックス粉末の衝撃圧縮^{2, 4)}を試みてきた。その結果、セラミックス粉末等の難成形性粉末の圧縮には高い衝撃圧力が必要であるが、高圧力になるほど、衝撃波の反射や希薄波の干渉により、クラックが発生し易くなることが明らかになった。

そこで、Tiと活性炭素の合成反応熱を利用して、試料粉末を加熱し、高温下で衝撃圧縮を行うことにより、割れの発生を抑えると共に、強い粉末粒子間結合が得られ、良好な圧縮体が作製できると期待される。

本研究では部分安定化ジルコニア(PSZ)粉末を用いて、焼結助剤無添加で熱間衝撃圧縮を試み、その圧縮材およびその後熱処理を施した焼結材について、

各種機械的性質および電子顕微鏡観察を行った。

2. 実験方法

2.1 使用粉末と衝撃圧縮成形装置

本実験で用いた粉末は5.09wt%のY₂O₃を含む部分安定化ジルコニア(東ソー(株)製:TZ-3Y)である。図1に原料粉末の透過型電子顕微鏡(TEM)写真および表1に原料粉末の化学組成と諸特性を示す。図1より粉末はほぼ球状であることが分かる。また、図2に示すX線回折の結果から、この粉末が正方晶(t-ZrO₂)と少量の単斜晶(m-ZrO₂)から構成されていることが分かる。

熱間衝撃圧縮装置は本研究者が開発した水中衝撃波を利用した衝撃圧縮装置を改良したもので、装置の概要を図3に示す。本装置の特徴は外径12mm、内径10

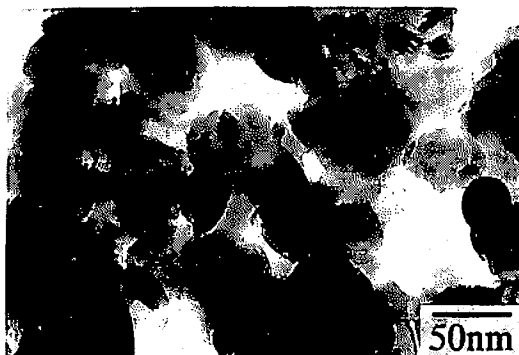


Fig. 1 TEM micrograph of PSZ powder

1994年9月14日受理

*熊本大学工学部材料開発工学科

〒860 熊本市黒髪2-39-1

TEL 096-342-3718

FAX 096-342-3710

**熊本工業大学工学部工業化学科

〒860 熊本市池田4-22-1

TEL 096-326-3111 (内2134)

FAX 096-326-3000

Table 1 Chemical composition of PSZ powder.

Chemical composition (wt%)					Particle size (μm)	Bulk density (g / cm^3)
Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	0.3	6.05
5.09	<0.005	<0.002	0.002	0.018		

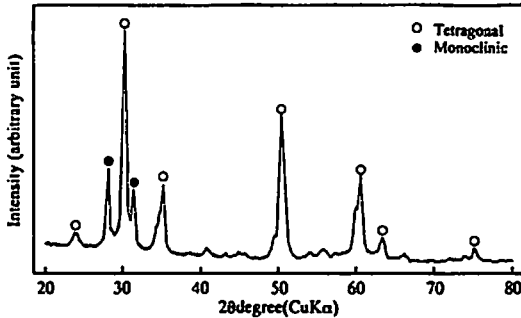


Fig. 2 XRD analysis of PSZ powder

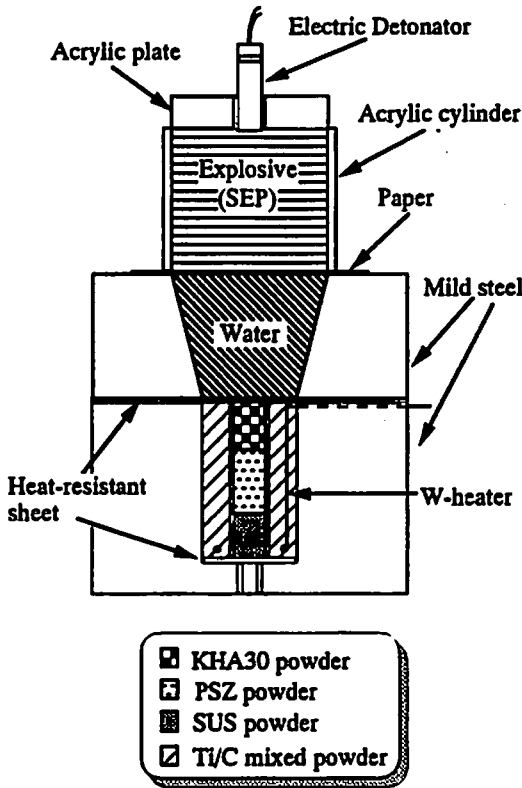


Fig. 3 A schematic illustration of hot-shock-compression assembly

mmの軟鋼製パイプに、下部から順にモーメントトラップ用のSUS304Lステンレス鋼粉末(福田金属箔粉(株)製:平均粒度 ~ 100 mesh)、試料のZrO₂粉末、試料粉末飛散防止用プラグとして用いた高速度鋼(KHA)

粉末(神戸製鋼(株)製:平均粒径約 $100\mu\text{m}$)を充填し、試料カプセルとした。このカプセルを直径30mm、深さ50mmの粉末充填容器の中心に固定し、カプセルを加熱するための熱源として、周囲にチタンと活性炭素を種々の割合で混合した粉末を配置した。この混合粉末中には予め、タングステンのワイヤー(ニラコ(株)製0.5mm径)で作製したヒーターを埋設しておき、衝撃圧縮を行う直前にヒーターに10V、18Aの電流を通电して、混合粉末に着火し、Ti+C \rightarrow TiCの合成反応による高い反応熱を発生させた。粉末充填部の上部には直径50mm、高さ50mmの円柱状に成形した、硝酸エステルを主成分とする、爆轟速度約6500m/sのSEP爆薬(旭化成(株)製)をセットした。試料が十分熱せられた後、電気雷管で爆薬を起爆し衝撃圧縮を行った。

ここで、予備実験として、リン酸処理、塩酸処理及び未処理の各種活性炭素粉末を用いて、純チタン粉末と活性炭素粉末の混合割合(体積比)を変化させ、カプセルの加熱温度を測定した。その結果を図4に示す。Ti:Cの割合において、Cの量が少ないものは最高到達温度が低く、Ti:C=7:3および8:2では炭素粉末の処理条件に関わらず、400℃以下の低い温度であった。しかし、炭素の割合が増大するにつれて、最高到達温度は上昇し、チタン粉末と塩酸処理炭素粉末を6:4で混合したものをを用いた場合に、通电開始から3分で約800℃の最高温度に達し、その後10秒間保持されることが知られた。これらの結果より、以下の実験では塩酸処理を行った活性炭素を用い、Ti:C=6:4の比率で混合したものをを用いた。

また、比較のため、常温での衝撃圧縮も試みた。常温での衝撃圧縮装置は既報の通り^{2,3)}で、本熱間衝撃圧縮装置から加熱部分を除いたものである。

2.3 圧縮材の焼結処理

衝撃圧縮後、カプセル内から回収した試料について、さらに緻密化させ、衝撃圧縮時に導入されたひずみを除去するために焼結処理を行った。焼結はアルミナるつぼ中に充填した圧縮材と同一組成のZrO₂粉末中に圧縮材を埋め込み、電気炉中で1473, 1673, 1873Kの各温度で5時間行った。

2.4 機械的性質と組織観察

密度は媒体として水を用い、アルキメデス法で測定した。硬度測定は試料表面を粗研磨後、ダイヤモンド

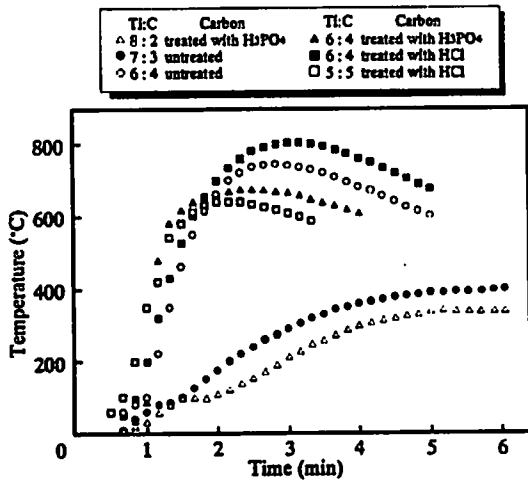


Fig. 4 Variation of exothermic reaction temperature as a function of time in the various ratio Ti:C

ペースト（粒度 $3\mu\text{m}$ ）で仕上げ、荷重 4.9N 、負荷時間 15秒 の条件で行った。破壊靱性試験はJIS-R1607のビッカース圧子圧入法（IF法）に基づいて行い、試験条件は押込荷重 98N 、負荷時間 15秒 とした。なお、破壊靱性値を求める際、弾性率の値として、東ソー製のTZ-3Yの弾性率（ 201GPa ）⁵⁾を採用した。圧縮材および焼結材の破面のSEM観察は日本電子製JSM-6100を用い、TEM観察には日本電子製JEM-2000FXを用いた。また、各試料の相同定のためにX線回折実験（CuK α 線）も併せて行った。

3. 結果および考察

3.1 衝撃圧力の見積り

熱間衝撃圧縮時の衝撃速度を友重らが行った方法⁴⁾と同様にイオンギャップ法により測定した。得られた衝撃波の速度は、表2に示すようにおよそ $3000\sim 3200\text{ m/s}$ であった。衝撃圧力はCole⁵⁾による水の衝撃圧力と密度の関係式(1)、とRankine-Hugoniotの式(2)より算出した。

$$P = 2.94 [(\rho/\rho_0)^{1.25} - 1] \quad (1)$$

$$U = [(\rho/\rho_0)(P - P_0)/(\rho - \rho_0)]^{1/2} \quad (2)$$

ここで P_0 と P は大気圧と衝撃圧力、 ρ_0 と ρ は大気圧時と衝撃圧力負荷時の水の密度、 U は衝撃速度である。そ

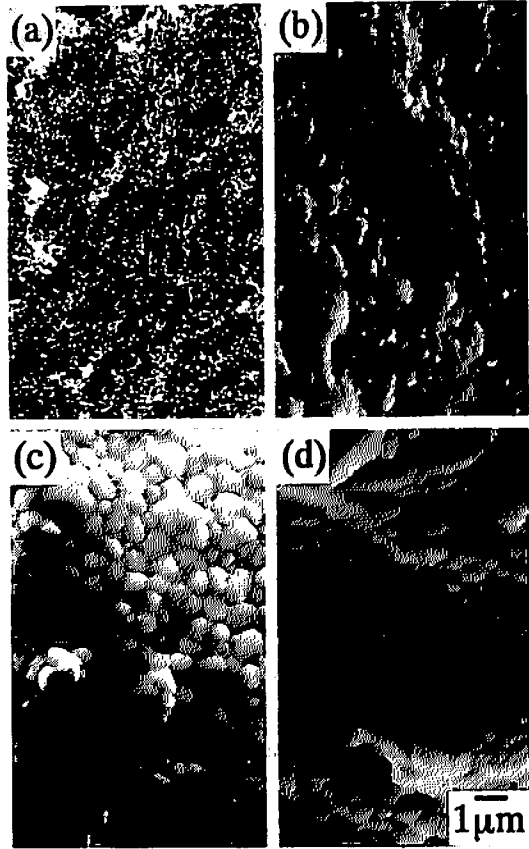


Fig. 5 Fracture surfaces of compacts, (a,c) as-hot-compacted, and (b,d) as-cold-compacted; as-compacted ZrO_2 specimens and (c,d) specimens heat-treated at 1873K

の結果、試料に入射する直前の水の衝撃圧力はおおよそ $2\sim 3\text{GPa}$ と見積られた。

3.2 衝撃圧縮材および熱処理材の組織観察

図5はそれぞれ (a)熱間衝撃圧縮材と (b)常温圧縮材およびそれらの 1873K での焼結材の破面 (c, d)のSEM像を示す。両圧縮材の破面を見ると、粉末は良好に圧縮され、マクロクラック等の欠陥は認められない。また、原料粉末と比較して粒子が微細になっていることが知られる。また、写真には示していないが、 1673K で焼結したものは、圧縮材の粒径とほとんど変

Table 2 Results for ion gap method

Pin No.	Distance between two pins (mm)	Duration for pass between two pins (ns)	Shock velocity (m/s)
1-2	5.130	1580	3240
2-3	4.740	1540	3050

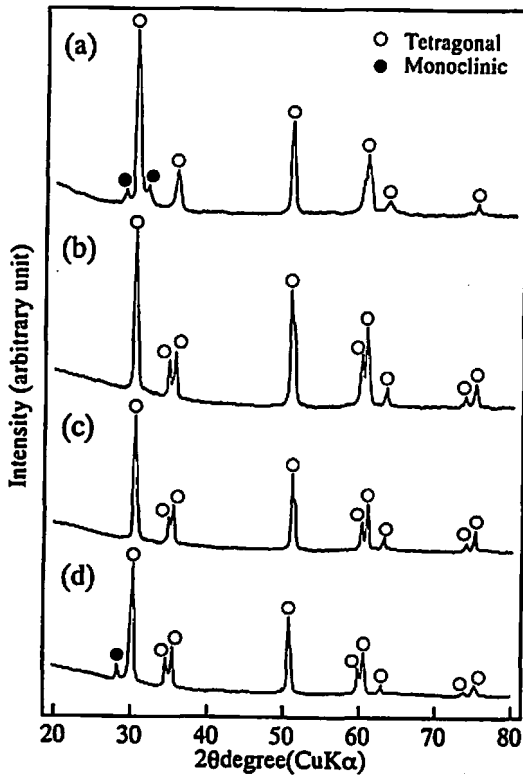


Fig. 6 XRD analysis of (a) as-hot-compacted, specimens (b) heat-treated at 1473K, (c) 1673K, and (d) 1873K

化なかったが、粒子間の緻密化が認められる。しかしながら、1873Kに焼結温度が上昇すると、図5 (c, d) の様に両試料の粒径はともに $1\mu\text{m}$ 前後に成長している。

図6は (a)熱間衝撃圧縮材および (b)1473K, (c) 1673Kおよび (d)1873Kでの焼結材のX線回折チャートを示す。圧縮材は原料粉末 (図2) と同様、 $t\text{-ZrO}_2$ とわずかな $m\text{-ZrO}_2$ のピークも観察される。しかし、その $m\text{-ZrO}_2$ のX線強度は原料粉末と比べ相対的に低いことより、衝撃付加時の圧力と熱の影響により、単斜晶の一部が正方晶へ変態したものと考えられる⁶⁾。一方、1473K, 1673Kで焼結を行った試料では単斜晶のピークは消失し、熱的に安定な $t\text{-ZrO}_2$ のみになるが、1873Kになると単斜晶のピークが再び認められるようになった。これは1873Kでの焼結により、結晶粒径が $t\text{-ZrO}_2$ から $m\text{-ZrO}_2$ へ自発的に変態する臨界粒径 (約 $1\mu\text{m}$) 近傍に成長したためと考えられる⁷⁾。

図7に圧縮材および焼結材の密度の変化を示す。熱間衝撃圧縮後の密度値は東ソー製の市販材 (6.05g/ml) の理論密度の65%で、また、常温圧縮の相対密度

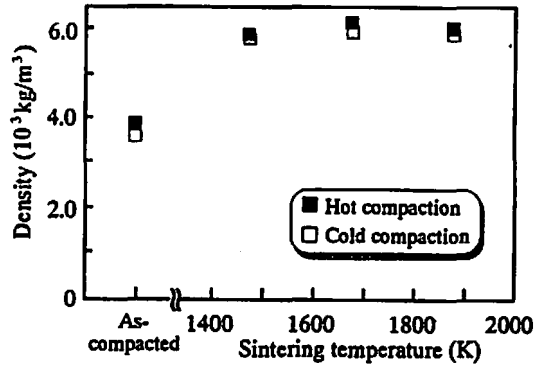


Fig. 7 Variation of relative density of as-compacted and heat-treated specimens

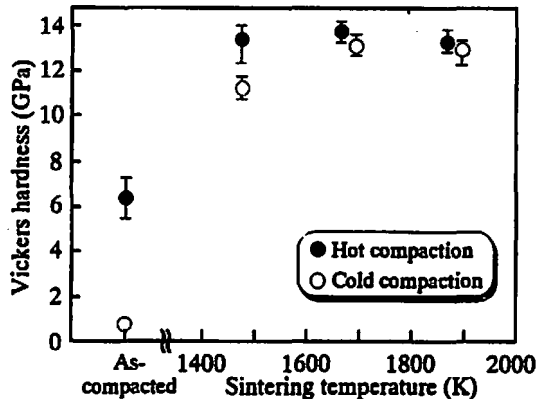


Fig. 8 Variation of hardness of as-compacted and heat-treated specimens

は58%である。その後の焼結で双方とも密度は上昇し、1673K以上ではほぼ真密度に達しており、熱間衝撃圧縮材は比較的低い焼結温度でも緻密化が進行し、かつ十分な結合力を持つことが分かった。このことは、友重ら³⁾が報告した窒化珪素衝撃圧縮材の低温における焼結促進の機構と同じと考えられる。

3.3 圧縮材および焼結材の機械的性質

図8に圧縮材と各温度の焼結材の硬度値を示す。常温圧縮材の硬度は約0.7GPaであるのに対し、熱間衝撃圧縮材は約6.5GPaと著しく高い値を示した。また、熱間圧縮材を1473K以上の温度で焼結したものは約12.7GPa~13.7GPaを示した。これらの値は同組成の市販材の硬度値 (12.7GPa) に匹敵している。一方、常温の衝撃圧縮材と、その焼結材の硬度はいずれも熱間で圧縮したものよりも低い値を示していることから、熱間での衝撃圧縮による効果が認められる。

IF法により測定した破壊靱性試験の結果を図9に示す。1473K, 1673Kの場合では、熱間圧縮材および常温圧縮材とも約 $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の値である。しかしなが

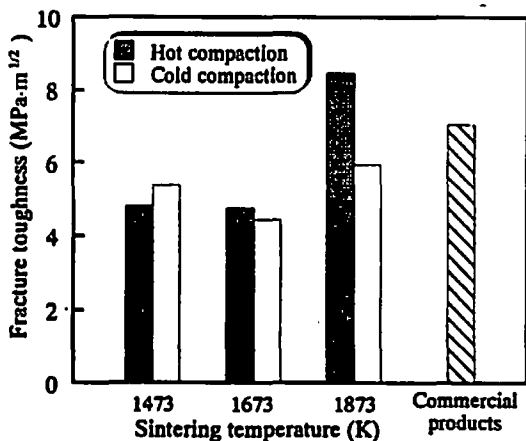


Fig. 9 Variation of fracture toughness test of heat-treated specimens

ら、1873Kで焼結処理した場合、破壊靱性値は上昇し、熱間圧縮材で $8.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値を得た。この値は同組成の市販材の破壊靱性値 ($7.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) に匹敵するものである。1873Kでの破壊靱性値の上昇は、図6のX線回折の結果でも述べたように結晶粒径が約 $1 \mu\text{m}$ と、変態の臨界粒径近傍にあるため、クラック先端での $t\text{-ZrO}_2$ から $m\text{-ZrO}_2$ への変態が容易になったことに起因するものと考えられる。

図10は熱間衝撃圧縮材を (a) 1673K、及び (b) と (c) は1873Kで5時間焼結した試料のTEM像である。1673Kおよび1873Kの試料とも粒同士が良好に結合している。図10 (a)において、1673Kで焼結したものの平均粒径は約 $0.3 \mu\text{m}$ であり、また、電子回折パターンから正方形であることが知られた。これに対して、1873Kでは (c)に見られるように、 $1 \mu\text{m}$ 前後に成長した $t\text{-ZrO}_2$ の粒内に、針状に生成した $m\text{-ZrO}_2$ が観察される。これもX線回折の結果で述べたように、1873Kのみに単結晶のピークが観察されたこととも一致している。

今後は圧縮材においてさらに高密度の材料を得るために、10GPa程度の超高圧下でホットコンパクションを行うような装置を開発することが必要である。

4. 結論

チタンと活性炭炭の合成反応熱を利用し、水中衝撃波により焼結助剤無添加の部分安定化ジルコニア粉末の熱間衝撃圧縮を行い、次の結論を得た。

- (1) 約2~3GPaの衝撃圧力で熱間衝撃圧縮することでマクロな割れ等のない良好な試料が得られた。
- (2) 硬度試験の結果、圧縮体では熱間衝撃圧縮が効果的に作用し、常温で衝撃圧縮したものよりも著しく高い硬度値を示した。これらの試料を

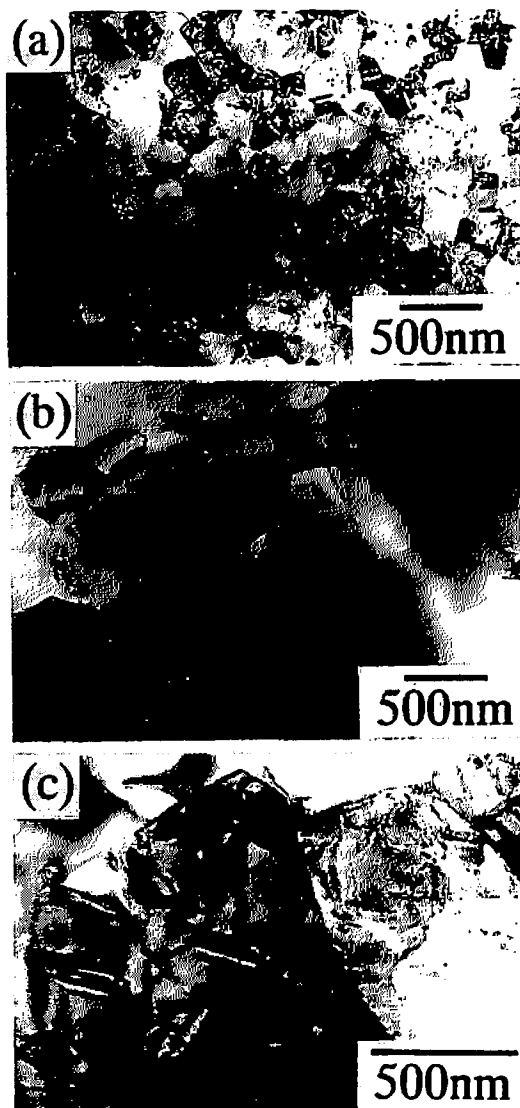


Fig. 10 TEM micrographs of specimens heat-treated at (a) 1673K, and (b,c) 1873 for 5h

1473K以上の温度で焼結したものは市販材にほぼ匹敵する値 (約 12.7 GPa)を示した。

- (3) 1873Kで焼結した熱間衝撃圧縮材の破壊靱性値は $8.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示し、TEM観察の結果から、その結晶粒は臨界粒径である $1 \mu\text{m}$ 前後に成長していることから、 $t \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ への自発的な変態を生じたために靱性が向上したものと考えられる。

- (4) 本熱間衝撃圧縮装置はセラミックス材料の衝撃圧縮において有効な方法であると考えられる。

本研究遂行に当たり、旭化成工業(株)より爆薬の提供を受けた。また、装置用鋼素材については、合同製

鉄(株)より提供を受けた。本研究の一部は文部省科学研究費衝撃波重点研究の補助を受けた。記して感謝申し上げる。TEM観察を行って頂いた熊本大学工学部材料開発工学科西田稔助教授に厚く御礼申し上げます。爆発衝撃圧縮実験は熊本大学工学部衝撃エネルギー実験所で行い、石谷助手にご協力頂いた。

文 献

- 1) M. Nishida, A. Chiba, K. Imamura, T. Yamaguchi and H. Minato, *Metall. Trans. A*, 20A, 2831 (1989)
- 2) 友重竜一, 千葉 昂, 西田 稔, 今村喜八郎, 小玉正雄, 松下徹, *火薬学会誌*, 55, 166 (1994)
- 3) 友重竜一, 千葉 昂, 西田 稔, 今村喜八郎, 藤田昌大, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100, 1230 (1992)
- 4) 友重竜一, 千葉 昂, 西田 稔, 今村喜八郎, 伊東 繁, 藤田昌大, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101, 445 (1993)
- 5) R. H. Cole, *Underwater Explosions*, Princeton University Press, 1 (1948)
- 6) S. Block, J. A. H. DA Jornada and G. J. Piermarini, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 497 (1985)
- 7) 日本セラミックス協会編集委員会, 日本セラミックス協会, 「構造用ファインセラミックス」, p. 159 (1987)

Hot shock compaction of partially-stabilized zirconia powder utilizing high temperature by exothermic reaction $Ti + C \rightarrow TiC$.

by Akira CHIBA*, Ryuichi TOMOSHIGE**, Youjiro KAKOKI*, Kouichi HARA*
Kihachiro IMAMURA*, Chao MOON* and Toru MATSUSHITA**

Hot compaction of partially-stabilized zirconia (PSZ) powder was performed utilizing synthesis reaction heat by titanium and carbon powders, and various mechanical properties and microstructures for the compact were evaluated. As the results, sound specimens without any macro cracks were obtained by this hot-compaction with the shock pressure of about 2 to 3 GPa. Hardness values of the specimens indicated remarkably higher values than a specimen shock-compacted under the room temperature, suggesting exothermic reaction heat to be effective for shock compaction. The hardness of the specimen post-sintered above 1473K is comparable to that of commercial products (about 12.7 GPa). The hot-compacted specimen sintered at 1873K showed $8.5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ in fracture toughness. TEM observation suggested that grain diameter in that specimen grew to $1 \mu\text{m}$, which is critical size on the spontaneous transformation of $t \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, and that its fracture toughness value increased since the transformation attributed to the grain growth occurred. It was evident that this method was effective on the shock compaction of ceramic material powder.

(*Department of Materials Science and Resource Engineering, Faculty of Engineering, Kumamoto University 39-1 Kurokami 2 chome, Kumamoto-shi, Kumamoto 860

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto Institute of Technology, 22-1 Ikeda 4 chome, Kumamoto-shi, Kumamoto 860)