

ZrO₂/25mol%Al₂O₃ 固溶体セラミックスの高圧 (1 GPa) 焼結

同志社大学 ○廣田 健, 佐藤 英行, 加藤 将樹

Sintering of ZrO₂/25mol%Al₂O₃ solid solution ceramics at 1 GPa

Ken HIROTA, Hideyuki SATO and Masaki KATO

1 緒 言

Garvi¹⁾によるジルコニアの応力誘起相転移に基づく強靱性機構の発見から、セラミックスの破壊靱性向上のための研究が多くなされてきた。特に部分安定化ジルコニアに注目が集まり、HIP 焼結によるイットリア部分安定化 ZrO₂-Al₂O₃ コンポジットの強靱性・高強度化が明らかになった。他方、ZrO₂-Al₂O₃ 系固溶体はあまり注目されていなかったが、Alper²⁾による 7mol% Al₂O₃-ZrO₂ 固溶体生成の発表に端を発し、現在ではゾル-ゲル法を用いた粉体調製と HIP(196MPa) 焼結により ZrO₂-25mol%Al₂O₃ 固溶体セラミックスで破壊靱性値 K_{IC} が 23 MPam^{1/2} と報告³⁾がある。ただ、曲げ強度については 570 MPa に留まっている。そこで本研究では強度と破壊靱性値の向上を目的とし、ゾル-ゲル法によりナノ粉体を調製、高圧(1 GPa)により低温での焼結を促進させて緻密化し、緻密な準安定相 ZrO₂-Al₂O₃ 固溶体セラミックスを作製し、特性を評価した。

2 実験方法

2.1 ZrO₂-Al₂O₃ 固溶体セラミックスの作製

Zr(O-*i*-C₃H₇)₄ (純度 99.99%), Al(O-*i*-C₃H₇)₃ (純度 99.999%) を出発原料とし、2-プロパノールに溶解し、各々の原料溶液を調整した。これらの原料溶液を所定のモル比 ZrO₂:Al₂O₃=75:25 になるよう秤量し、3 h 還流混合を行った。次に、室温においてこの混合溶液に塩基性触媒として 28 mass%アンモニア水を 60 ml 添加後、合成反応を完結させるため 78°C で 24 h 還流加熱した。

得られた加水分解生成物を遠心分離機(KUBOTA KN-70, 4000 rpm, 10 min)により懸濁液から分離し、温水で洗浄後、120°C の減圧下で乾燥、前駆体を得た。次に、前駆体を大気中 900, 1000, 1100°C, 1 h の条件で仮焼させ、得られた仮焼粉をメッシュ(200 μm)で整粒後、金型で一軸加圧成形(98 MPa), ついで静水圧プレス (CIP) 245 MPa で加圧処理し、ピストンシリンダー型高圧発生装置により 850, 900, 950°C, 1 GPa, 1 h の条件下で焼結させ、焼結体を作製した。

2.2 ZrO₂-Al₂O₃ 固溶体セラミックスの特性評価

・結晶相と格子定数は X 線回折装置(XRD:リガク, RINT 2200), 粉体の形状は走査型電子顕微鏡(FE-SEM:日本電子, JSM7500FD), 透過型電子顕微鏡(FE-TEM:日本電子, JEM2100F), 密度測定にはアルキメデス法, 機械的特性は強度試験として三点曲げ強度(σ_b)測定装置(MARUTO, MZ-603), 硬度試験としてビッカース硬さ試験機(MATSUZAWA, VMT-X), 破壊靱性値には IF 法, ヤング率測定には超音波法, また, 仮焼粉, 焼結体の非化学量論性は酸素・窒素分析装置(堀場製作

所, EMG-620W/C)を用いて評価した。

3 結果と考察

焼結条件を Table 1 に示す。X 線回折の結果,すべての焼結体において不純物相のない部分安定化 ZrO₂ の正方晶相 *t*-ZrO₂ の生成を確認した(Fig. 1)。

Table1 Sintering conditions for ZrO₂-Al₂O₃ ss ceramics

| Sample | Calcination temp. (°C) 1 h in air | Crystalline phase | temp. (°C) | time (min.) |
|--------|---|----------------------|---------------|----------------|
| a | | | 850 | |
| b | 900 | Cubic | 900 | 60 |
| c | | | 950 | |
| d | | | 850 | 10 |
| e | 1000 | Tetra. | 850 | 60 |
| f | | | 900 | 30 |
| g | | | | 10 |
| h | 1100 | Tetra. | 850 | 30 |
| i | | | | 60 |

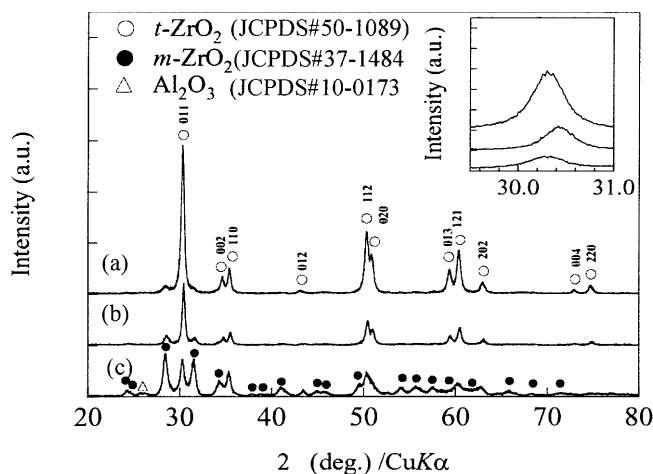


Fig. 1 XRD patterns for ZrO₂/25mol%Al₂O₃ solid solution (ss) ceramics fabricated using 900°C·1h calcined powders sintered under 1 GPa at (a) 850°C, (b) 900°C and (c) 950°C for 1 h.

これらの回折ピークは高角度側にシフトしており、格子定数は *a*, *c* 軸とも縮む傾向にあることが確認された。この二点より AlO_{1.5} が固溶していると考えられる。また、仮焼温度が低く、焼結温度が高いほど焼結体中の ZrO₂ 相の正方晶率(*t*-率)は減少することが確認された。これは仮焼により AlO_{1.5} を固溶させ、正方晶構造を安定化させるが、仮焼温度が低いほどその安定化度が低いために加圧下での高温焼結の際に安定化していない正方晶が単斜晶に変態すると考えられる。焼結体の *t*-ZrO₂ 固溶体の格子定数(*a*, *c*), 理論密度(D_x), 嵩密度(D_{obs}), 相対

密度(D_{obs}/D_x), TEM 観察から求めた結晶粒径(G_s) 等を Table 2 に示す. 以前の我々の研究³⁾では, 熱間静水圧プレス(HIP:1100°C/200 MPa/60min)を用いたので同一組成の固溶体セラミックスの嵩密度は約 5.26 Mg/m³(相対密度約 95-96%)であったが, 本実験では 1 GPa の高圧を用いたので, 相対密度は試料(g)を除きほぼ 98%以上となった. 各平均粒径は TEM 観察によりいずれも 100 nm 以下であり, 特に, 試料(f)は焼結性が良好で, 粒子が球状のまま粒成長していることが確認された(Table 2, Fig. 2).

Table 2 Microstructures of ZrO₂/25mol%Al₂O₃ (ss) ceramics sintered at 1 GPa under various conditions

| sample | <i>t</i> (%) | Lattice parameter for tetragonal phase | | Theoretical density D_{tet}^* for tetragonal phase (ss) (Mg/m ³) | Theoretical density D_{m}^{**} for monoclinic phase (Mg/m ³) | Theoretical density D_x^{***} (Mg/m ³) | Bulk density D_{obs} (Mg/m ³) | D_{obs}/D_x (%) | Grain size G_s (nm) |
|--------|-----------------|---|--------------------------|---|---|--|---|-----------------------------|-----------------------------|
| | | <i>a</i> =0.3598 (nm) | <i>c</i> =0.5152 (nm) | | | | | | |
| a | 92 | 0.3602 | 0.5189 | 6.080 | 5.796 | 5.489 | 5.42 | 98.7 | 32 |
| b | 69 | 0.3606 | 0.5201 | 6.050 | 5.767 | 5.451 | 5.37 | 98.5 | 63 |
| c | 62 | 0.3593 | 0.5201 | 6.093 | 5.809 | 5.440 | 5.33 | 98.0 | 100 |
| d | 83 | 0.3597 | 0.5194 | 6.090 | 5.806 | 5.474 | 5.30 | 96.8 | 25 |
| e | 84 | 0.3605 | 0.5197 | 6.060 | 5.777 | 5.476 | 5.41 | 98.8 | 32 |
| f | 93 | 0.3600 | 0.5198 | 6.075 | 5.791 | 5.491 | 5.45 | 99.3 | 52 |
| g | 61 | 0.3606 | 0.5185 | 6.070 | 5.786 | 5.438 | 4.94 | 90.8 | 55 |
| h | 75 | 0.3601 | 0.5188 | 6.084 | 5.800 | 5.461 | 5.29 | 96.9 | 45 |
| i | 71 | 0.3601 | 0.5194 | 6.075 | 5.791 | 5.455 | 5.33 | 97.7 | 52 |

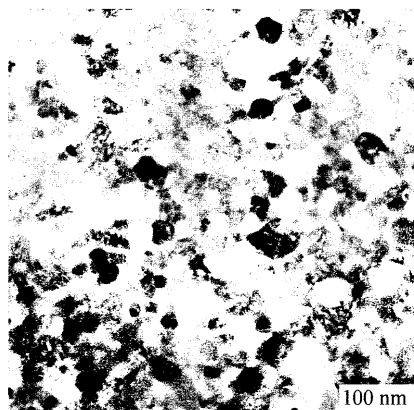


Fig. 2 TEM photograph of the polished surface of ZrO₂/25mol%Al₂O₃ ss ceramics (sample f) sintered at 900°C for 30 min under 1 GPa.

次に, 機械的特性を Fig. 3 に示す. 試料(f)において曲げ強度 σ_b , 破壊靱性値 K_{IC} , ヤング率 E が最高値を示し, それぞれ~1125 MPa, ~15.8 MPa·m^{1/2}, 260.2 GPa を示した. ヤング率については試料の気孔率(本研究では密度と酸素欠損量 $\Delta\delta$)に大きく依存するものである. 試料(f)が最高の機械的特性値を示した要因としては最も高密度であり, 仮焼後から超高压焼結後までの酸素含有量の変化を $\Delta\delta$ と表した酸素欠損量も比較的少ないことが挙げられる. また, 密度が同等(試料(a)と(e)を比較)では酸素欠損量の多い試料の E が低下することからも気孔率に起因することが考えられる. 曲げ強度についても同様のことが考えられる. セラミックス材料では機械的強度は E に比例することから, σ_b も焼結体の気孔率から影響を受

けていると考えられる. Fig. 3 から σ_b が E とほぼ同一傾向の変化を示している. また, 正方晶相の存在割合 t -vol%にも依存することが確認された. 破壊靱性値 K_{IC} については試料 (f) のみ 15.8 MPa·m^{1/2} という格段に優れた値を示した. この要因には $K_{\text{IC}} = (2 \gamma_i E)^{1/2}$ (γ_i :破壊表面エネルギー, E :ヤング率)で表されるので, E と $t \rightarrow m$ -ZrO₂ への相転移のし易さが挙げられる. E に関しては試料中において最高値を示している. また, そもそも ZrO₂ が他のセラミックスと比較しても優れた K_{IC} の値を示す理由は 4.4%の体積膨張を伴う変態強靱化である. したがって, その結晶相が変態し易いほどクラックの進展を防ぐことができる. 試料(f)においては変態可能な正方晶相が最も多く(t -vol%=93), 変態のし易さは焼結後からの過冷却により異なるため, 比較的高温の 900°C という焼結条件の(f)は変態し易いと考えられる. さらに, 酸素欠損量との関係も興味深い(Table 2). 酸素欠損量が大量の場合には正方晶の結晶構造が脆弱となり, E が低下し, K_{IC} も低くなる. 逆に $\Delta\delta$ が小さい場合には E が高く, K_{IC} も向上すると考えられる

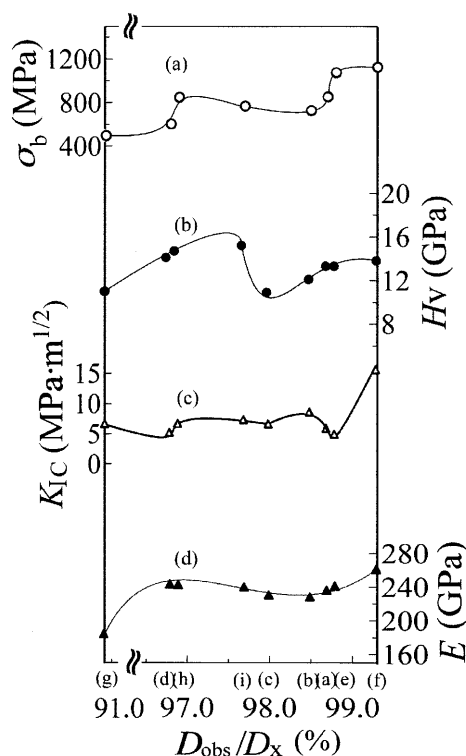


Fig. 3 Mechanical properties of ZrO₂/25mol% Al₂O₃ solid solution ceramics as a function of their relative densities D_{obs}/D_x (%): (a) bending strength σ_b (MPa), (b) Vickers hardness H_v (GPa), fracture toughness K_{IC} (MPa·m^{1/2}) and Young's modulus E (GPa).

参考文献

- 1.R.C. Garvie, P.H. Hannink and R.T. Pascoe, *Nature* (London), **258** (1975) 703.
- 2.A.M. Alper, in "Science of Ceramics (vol. 3)", edited by G.H. Stewart (Academic Press, London, 1967) p.339.
- 3.S. Inamura, M. Miyamoto, Y. Inaida, M. Takagawa, K.Hirota and O.Yamaguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1368-70 (1993).