

ハイブリッド化による機械的高機能セラミックスの開発

安藤敏夫 松原秀樹
光松正人 田中正洋

Strengthening and Toughening of Ceramics by Partial Impregnation Process
By

Toshio ANDO, Hideki MATSUBARA, Masato MITSUMATSU and Masahiro TANAKA

基材として主にアルミナを取り上げ、ジルコニア溶液の含浸によるハイブリッド化を行った。含浸条件や界面状態の観察から、含浸条件と曲げ強さや靱性との関係を検討し、次の結果を得た。

- (1) ジルコニアの平均粒径は約 $0.6\mu\text{m}$ 、アルミナの粒界や三重点に存在している。
- (2) アルミナの粒径は1から $2\mu\text{m}$ と非常に細かいことから、焼結体表面には、 $t\text{-ZrO}_2$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ が存在するが、焼結体内部では、 $t\text{-ZrO}_2$ のみを検出した。
- (3) アルミナにジルコニウムプロポキシド溶液を含浸させることにより、曲げ強さは、370MPaから510MPaへ約40%向上した。
- (4) 靱性も含浸処理により、 $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ から $8\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ へと2倍に向上した。
- (5) ジルコニアはマグネシア同様、焼結助剤としての役割も果たしており、基材としてのアルミナの強度に及ぼす影響は大きい。

1. 緒言

アルミナは、セラミックスの中でも耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れた材料として知られている。そこで、脆性材料であるという弱点を克服し、その応用範囲を拡大するために複合化等の様々な検討がなされている。本研究では、ジルコニア分散粒子の応力誘起相変態に注目し、高純度アルミナをマトリックスとした $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZrO_2 粒子分散強化 Al_2O_3 : ZTA)系で、粒子分散技術と含浸法を用いて、均一な焼結体を作製することにより、機械的強度を向上させたり、更には、高靱性を効率的に実現するよう試みた。

2. 実験方法

ジルコニアをアルミナに組み入れるために、加水分解済みのアルコキシド溶液やオキシ塩化ジルコニウム溶液を用い、予備焼結をした多孔質アルミナに含浸させるプロセスについて研究開発を行った。プロセスは、図1のとおり(1)基礎性状の把握、(2)基材の作成(一次焼成)、(3)含浸溶液の作成、(4)含浸、(5)ハイブリッドセラミックスの作成(二次焼成)の5つの要素から成っており、この技術により、ジルコニアを表面だけに組み入れたり(部分含浸)、アルミナ全体に組み入れたりすること(完全含浸)が可能になった。

ここでは、特に、部分含浸する手法を用いることによって、従来から行われてきたように、アルミナの中にジルコニア成分を均一に混合、複合化する方法によるのではなく、アルミナの表面層にジルコニアを第二の層として取り入れることにより、アルミナ本来の特性を維持しながら、曲げ強さや靱性などの機械的特性を高めることを目的としている。

2.1 使用原料及び薬剤

- (1) アルミナ: 易焼結性アルミナ(アルコア製、

A-16SG)

- (2) 鋳込用成形助剤
解こう剤

ポリカルボン酸アンモニウム塩(サンノプロ製、SN-EX5468)

増粘剤

アクリル酸ソーダ共重合体(東亜合成製、AS-7503)

- (3) 含浸溶液

ジルコニウムプロポキシド(アルドリッチ製)
オキシ塩化ジルコニウム(ナカライテスク製)

- (4) その他

加水分解速度調整薬剤
10種

2.2 基剤作成

解こう剤、粘性調整剤、潤滑剤をアルミナに対し、それぞれ、0.02%、0.25%、7.5%添加し、それに水分を13.5%添加した後、ポットミルで一晩攪拌、混合したものを脱泡後、泥漿とした。流動性、排泥性ともに良好であった。着肉性は、最初の5分で約1.2mm、15分で約3mm程度である。試料寸法は $10\times 10\times 80\text{mm}$ 、

基礎性状の把握

基材の化学分析・粒度分析
鋳込み特性の把握

基材の作成

気孔制御

基材を鋳込み成形
1000~1600℃で一次焼成
気孔率の異なった基材を作成

相対密度 VS 焼成温度
見掛け気孔率

含浸溶液の作成

含浸溶液の安定化

ジルコニウム安定化の必要性

結晶変態の観察
電子顕微鏡、X線分析による
結晶形の観察

含浸

含浸条件の検討

多孔質の基材にジルコニウム溶液を含浸

含浸溶液の濃度
含浸時間の検討

ハイブリッドセラミックスの開発

ハイブリッド化

得られた結果を基に二次焼成温度など最終的なハイブリッドセラミックス作成条件の検討

結晶形及びその変態の様子、その過程をX線分析などにより観察、また、硬度、破壊靱性、曲げ強さなどの機械的特性を把握

図1 研究フロー

3本取型を4個使用し、高さ1mからの簡易圧力鋳込成形¹⁾を行った。乾燥収縮率は約0.6%、焼成収縮率は約11.3%であった。

気孔率の制御は、焼成温度（一次焼成）により行い、それぞれ1000、1200、1400、1500、1600°Cで焼成した。

2.3 含浸溶液

含浸溶液は、アルコキシド法を用いた場合²⁾、表1のとおりとし、水溶液法を用いた場合は、ジルコニウムの濃度が2.8mol/lとなるようオキシ塩化ジルコニウムを蒸留水で溶解した。また、アルコキシド法を用いた場合は、ジルコニウムプロポキシドに水を添加すると局所的な反応を起こし、瞬時に白色沈澱を生じる。このため、透明で均一

表1 含浸溶液の調合

原料名	添加量
ジルコニウムプロポキシド	0.44mol
アセチルアセトン	0.44mol
n-ブタノール	9.82mol
イオン交換水	1.75mol

な溶液を調製するため10種の加水分解速度調整薬剤を検討した。また、含浸は、真空中で10分間、それぞれの溶液と置換し、30分間の風乾の後、80°Cの乾燥器で乾燥30分処理、その後30分の冷却を1サイクルとして、10回含浸のものは、10サイクル、5回含浸のものは、5サイクルこれを繰り返した。

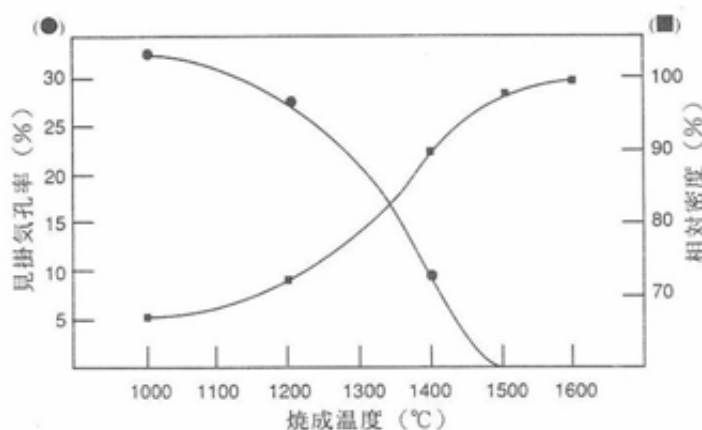


図2 焼成温度と見掛気孔率、相対密度

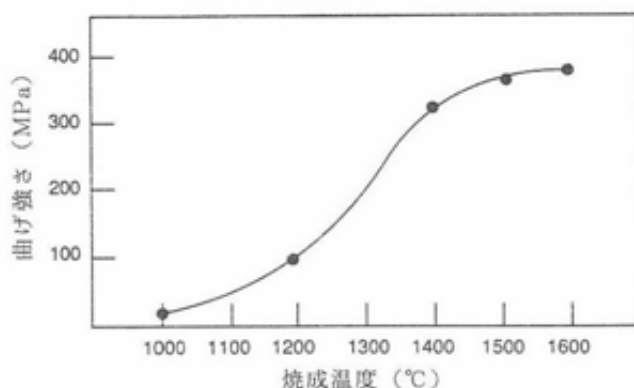


図3 焼成温度と曲げ強さ

2.4 測定法

焼結体のかさ密度は、アルキメデス法で求め、焼結体の相対密度は、アルミナの理論密度3.97 g/cm³を用いた。

アルミナ表面より、ZrO₂が内部へ浸透した距離（含浸距離）は、含浸試料を二つに切断し、光学顕微鏡、電子顕微鏡で測定した。

二次焼結体の微構造は、表面を鏡面研磨した後サーマルエッチングをし、電子顕微鏡（日立製作所製、S-2360N）を用いて観察した。分析は、電子顕微鏡とエネルギー分散型元素分析装置（堀場製作所製、EMAX-5770）の組み合わせで行った。測定条件は、プローブ電流を3×10⁻¹⁰ A、測定対象範囲を60×60 μmとした。

靱性の測定（SEPB法）は、JIS R 1607により規定されており、試料形状は断面が3×4 mm、長さが28 mm以上、アンビルは適当な長さの予亀裂が得られるように4 mm幅のものをを用い、予き裂発生点の導入にはピッカース圧こんによった。破壊靱性の算出にあたって破壊最大荷重は、クロスヘッド速度0.5 mm/min、支点間距離16 mmで測定した。

また、表面硬さはマイクロピッカースを用い、荷重を1 kgf、加圧時間を15秒として測定した。

3. 結果及び考察

3.1 基材の気孔率

図2に示すように、見掛け気孔率は、1400°Cまで徐々に減少し、1500°C以上では“0”となり、32.4%から0%の間で自由に設定が可能であることが分かった。相対密度も1400°Cまで徐々に上昇し、1500°Cで97.5%、1600°Cで99.2%となった。含浸する前の基材の曲げ強さは、図3に示す

表2 GCAの制御効果

GCA	最小必要量 (ミリモル)	GCA/アルコキシド (モル比)
ジェチレングリコール	16.8	1.5
酢酸	33.7	3.0
アセチルアセトン	2.8	0.25

- 水/アルコキシド=4（モル比）で、安定な溶液を調整するのに必要なGCAの最低量。安定性の目安は、8時間ゲル化しないものとした。
- 反応液中のZr(OPr)₄含有量=11.2ミリモル

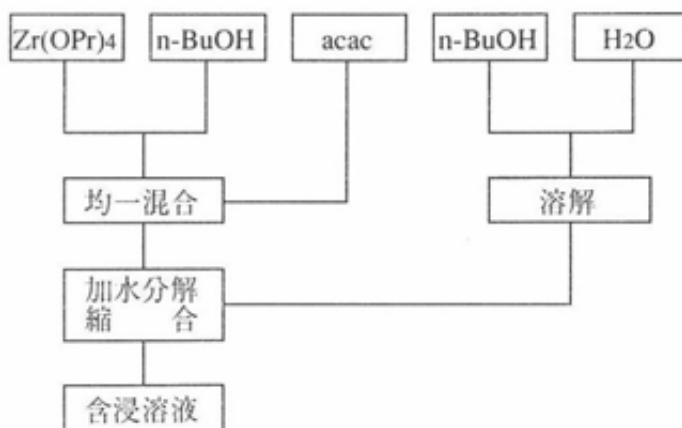


図4 アルコキシド溶液作製フロー

ように、1400℃まで徐々に強度は上昇し、1500℃で373 MPa、1600℃では375MPaとなった。

3. 2 含浸溶液

アルコキシド溶液の場合、加水分解速度調整剤 (G C A) としての機能を持っているものは、酢酸、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類及びアセチルアセトン (acac) であった。更に、この中で最も少量の添加で加水分解を制御でき、かつ、溶液の保存安定性、ゲル (溶媒で膨潤した状態) の透明性ともに良好な結果を与えたのは、表2に示すようにアセチルアセトンであった。また、図4には、溶液作成のフローを示した。

ゲルの加熱変化を調べるために、所定温度で2時間加熱処理を行ったゲルについて、粉末X線回折により結晶相の同定を行った。450℃で正方晶 (t) が晶出し始め、800℃では、正方晶と少量の単斜晶 (m) となり、1150℃では単斜晶の単一相となった。

水溶液法の場合も、アルコキシドの場合と同様にして、加熱処理による結晶相の変化を調べた。450℃では、正方晶を晶出し始めるが、800℃以上では、そのほとんどが単斜晶に変化した。

3. 3 一次焼成温度と含浸の様子

水溶液法を用い、一次焼成温度が1000℃の焼結体を除いて、割れはなかった。1000℃で焼成したものは、軸飛びのように表面が欠け飛んだものや表面は割れていないように見えても内部に亀裂を生じているものがほとんどであった。

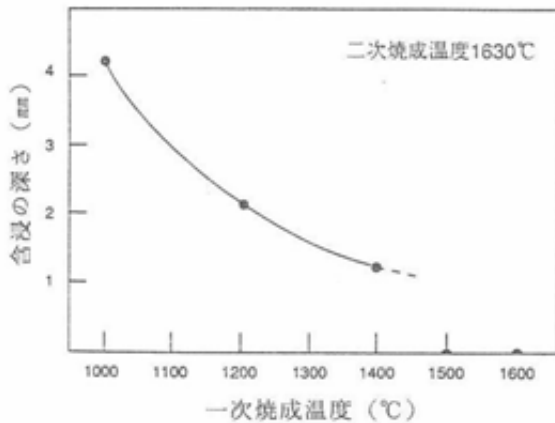


図5 一次焼成温度と含浸深さ

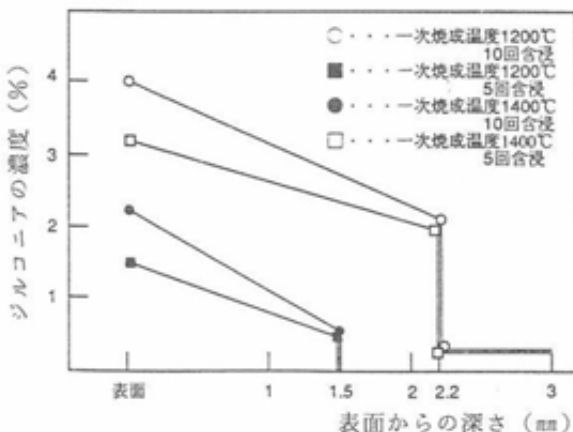


図6 含浸深さとジルコニアの濃度

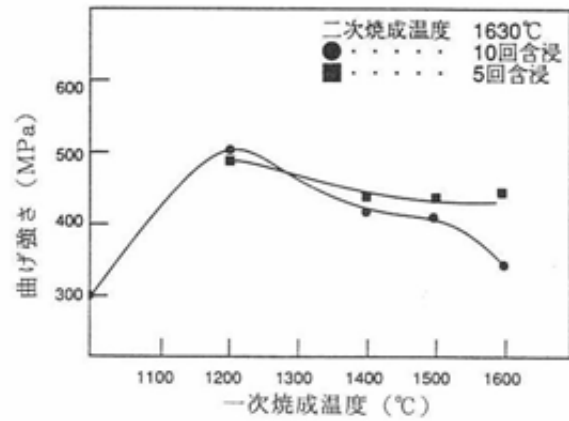


図7 一次焼成温度と含浸回数による曲げ強さ

含浸処理をした基材は、外見上ジルコニアが多く含浸された表面部分が白く変化し、その内側の中心部は、アイボリー色となっていた。当然のことながら、一次焼成温度が低いものほど気孔率も大きく、含浸の深さも深い。しかしながら、見掛気孔率が変化するにしたがって、含浸の深さは、徐々に変化するのではなく、図5に見るように、一次焼成温度が高くなるにつれて、1000℃で4 mm以上の全含浸であったものが、1200℃で2.2 mm、1400℃で1.5 mmと、徐々に減少しているにもかかわらず、一次焼成温度が1500℃からは、ほとんど“0”と急激に変化している。また、含浸回数別にその様子を見たものが図6である。ここで特徴的なことは、含浸回数を増やしても効果的に含浸できる深さはあまり変化していない。つまり、一次焼成温度によって含浸できる基本的な深さは決定され、回数が増す毎にその深さまでの領域で、ジルコニアの濃度が高まる

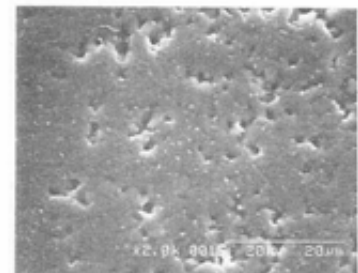


写真1-1 表面

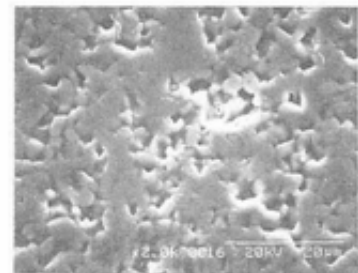


写真1-2 内部

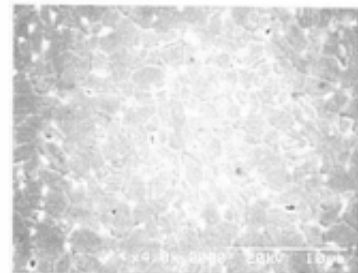


写真2-1 表面

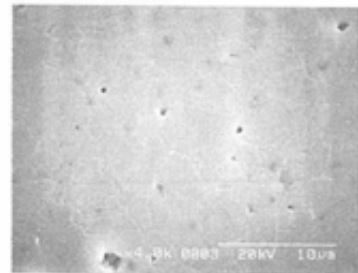


写真2-2 内部

ことが分かった。

3. 4 機械的強度

3. 4. 1 曲げ強度

図7は、10回、5回含浸したものを二次焼成温度1630℃で処理したものについて、曲げ強さを測定した結果である。☆は、未含浸の試料を同じ条件で焼成したもの、●実線が、5回含浸、■が10回含浸したものである。5回含浸をし、一次焼成温度1000℃の焼結体は、強度が300MPa余りで、含浸しなかった焼結体(☆)より強度が低くなっている。これは、表面(写真1-1)、内部(写真1-2)ともに十分焼き締まっていなかったことによると思われる。

つまり、焼成の早い段階で含浸したことにより、焼き締まることができなかったためである。一次焼成温度が1200℃で最も大きな強度を示し、曲げ強さは、10回含浸した焼結体が495MPa、5回含浸した試料では510MPaを得た(写真2-1、2)。10回含浸した焼結体が、5回含浸した試料に比べ強度が向上することなく、ほぼ同じか、やや低くなっている。このことについては、電顕写真から、表面から非常に浅い範囲で所々に粒の浮き上がりが見られるためと思われる。この原因の一つとしては、ジルコニアの $t \rightarrow m$ 転移による約5%の体積膨張が大きく影響しており、ただやみくもに多くを含浸させれば期待する結果が得られるのではないことを示している。

その後、一次焼成温度を上げることによって10回含浸し

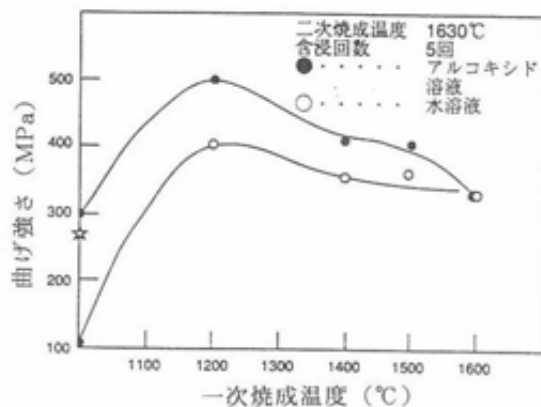


図8 一次焼成温度と含浸溶液による曲げ強さ

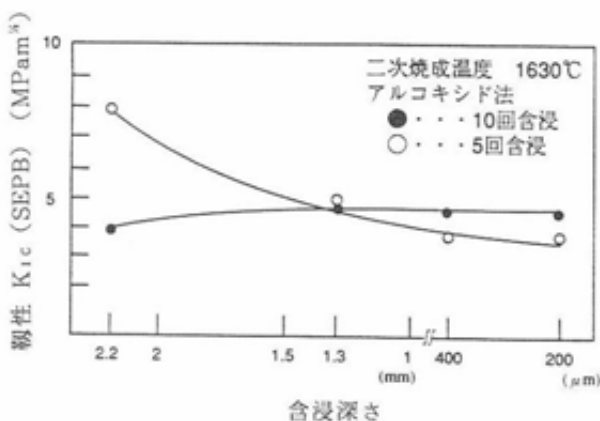


図9 含浸深さと靱性

た焼結体が、比較的安定した強度を保っているのとは対照的に、5回含浸した焼結体は、1400、1500℃で徐々に強度が減少し、1600℃では極端に強度が低下した。これは、1500、1600℃では、気孔率がほとんど“0”になるため、含浸が極めて容易でないことを示している。

次に、含浸溶液の種類を変えたときの曲げ強さの変化を調べた。図8において●は、アルコキシド溶液を5回含浸したもの、○は、ジルコニア水溶液を1回含浸したものである。いずれの試料も、1200℃で最大の曲げ強さを示しているが、水溶液法によって含浸を行ったものは、一次焼成温度1200℃で強度がやや向上したものの、それ以上の温度では、未含浸の基材強度とほとんど変化がなかった。このことは、それ以上の一次焼成温度では、アルミナの粒径、溶液が含浸されたときに析出するジルコニアの粒径サイズなどの関係から表面から内部に向かって適切な含浸を行うことが困難であることを示している。

以上のことから曲げ強さを向上させるには表面層に3%余りのジルコニアを含浸させることが最も効果的であり、未含浸の基材に対し約40%の強度向上が可能となった。

3. 4. 2 靱性

図9は、含浸の深さ・濃度(含浸回数)について靱性との関係を示している。○は5回含浸、●は10回含浸、☆は、未含浸の焼結体を示している。見掛けの含浸の深さが約2.2mmのとき、破壊靱性は、10回含浸を行った焼結体より、5回含浸を行った焼結体の方が勝っている。電子顕微鏡観察によれば、10回含浸した焼結体は、表面層全体では粒径が揃って良く密に焼結しているものの、一部に浮き上がりが観察されることや、内部まで微量のジルコニアが含浸され、焼結が進みすぎ、粒成長した大きな粒子が多く観察された。このことを考えれば、靱性を高めることができなかった要因は、焼結体の表面と内部の組成の違いによる圧縮応力だけでなく、内部のアルミナ自身の強度が低下したことも十分考えられる。つまり、10回含浸したアルミナ焼結体の内部は、ジルコニアの濃度は極めて低く、分析上は検出不可能であるものの、他の試料に比べ内部まで良く焼結していることを考えれば、微量なジルコニアは、焼結の過程で粒内に取り込まれ、アルミナの焼結に大きな影響を与えていることが分かる。

アルミナ単体で焼結した基材の靱性は約4 MPa $m^{1/2}$ を示し、靱性向上の目的でジルコニアを粉体として均一に混合・複合化する場合は、通常、10~15%程度のジルコニアを添加する。このことからいえば、アルミナ、ジルコニアの粒径が今回の場合、やや大きいといっても、3~4%程度³¹⁾のジルコニア含有量で焼結体そのものの靱性が向上するとは考え難く、2層構造に起因する圧縮応力によって見掛けの靱性が向上していると考えられる。したがって、今回のようなモデルの場合、このアルコキシド溶液を使って靱性を向上させるためには、焼結体の約半分以上の深さまで含浸することが効果的であることといえる。また、このとき靱性値8 MPa $m^{1/2}$ を示した焼結体の曲げ強さは、780 MPaとなった。

3. 5 表面硬さ

図10に示すように、ジルコニアの含浸量とともにアルミ

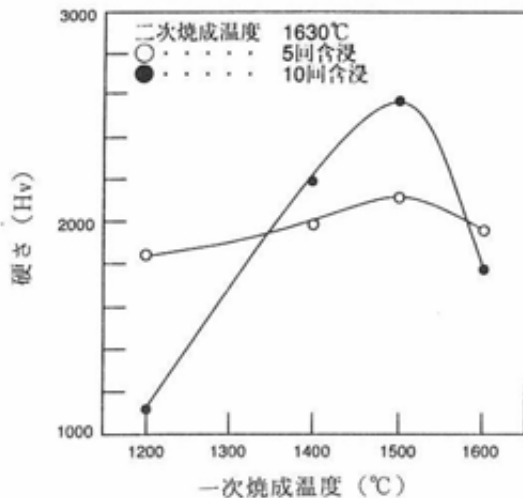


図10 一次焼成温度とビッカース硬度

ナ基体の表面は柔らかくなっている。5回含浸した焼結体も、10回含浸した焼結体いずれも一次焼成温度が1500°Cで表面は、最も硬くなっている。このことは焼結性だけを考えた場合、一次焼成温度が1500°Cのとき、つまり非常に微量のジルコニア（0.3%以下）を含浸させたとき最も焼結性が高まることを示しており、MgO同様焼結助剤的な役割も果たしている。

4. 結論

従来から行われてきたように、アルミナの中にジルコニア成分を均一に混合、複合化する方法によるのではなく、アルミナの表面層にジルコニアを第二の層として取り入れることによって、アルミナ本来の強度を維持しながら、靱性を高めたり、更には、その強度を向上させるなど、焼結体の機械的特性を高めることができた。この技術により、ジルコニウムを表面だけに組み入れたり（部分含浸）、アルミナ全体に組み入れたりすること（完全含浸）が可能となった。1630°Cまで毎分5°C、30分間保持で含浸体を焼成することにより、相対密度>99.9%の試験片ができ、X線回析により、表面からは、 $t\text{-ZrO}_2$ と $m\text{-ZrO}_2$ とアルミナが検出された。また、この時、ジルコニアの存在によりアルミナの粒成長は大きく制限されることも判明した。アルミナ焼結体は、約9×9×68mmの焼結体で、曲げ強

さ約510MPa、更に、4×3×28mmのサイズの含浸焼結体の表面を鏡面研磨したものは、曲げ強さ約780MPaを得ることができた。

一般にジルコニアの添加によって曲げ強さは、低下し、逆に靱性は向上するといわれている。しかしながら、例えば、アルミナやジルコニアの粒径が小さいとジルコニアの $t \rightarrow m$ 転移による靱性強化が起こり難くなったり、また、条件を整えば、 $t \rightarrow m$ 転移にすることによって靱性を向上させたりすることができる⁵⁾。また、ジルコニアを加えることによって、アルミナの焼結性にも大きな影響を受けることになる。事実、本実験においては、アルミナ焼結体の表面、内部において、焼結性は、大きく異なる。また、それらに起因する熱膨張の表面と内部の差によるプレストレス効果など、それらが機械的特性のアップと密接に影響しあっている。

(1) ジルコニアの平均粒径は約0.6 μm 、アルミナの粒界や三重点に存在している。

(2) アルミナの粒径は1から2 μm と非常に細かいことから、焼結体表面には、 $t\text{-ZrO}_2$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ が存在するが、焼結体内部では、 $t\text{-ZrO}_2$ のみを検出した。

(3) アルミナにジルコニウムプロボキシドを含浸させることにより、曲げ強さは、370MPaから510MPaへ約40%向上した。

(4) 靱性値も含浸処理により、4 MPa $\text{m}^{\frac{1}{2}}$ から8 MPa $\text{m}^{\frac{1}{2}}$ へと2倍に向上した。

(5) ジルコニアはMgO同様、焼結助剤としての役割も果たしており、基材としてのアルミナの強度に及ぼす影響は大きい。

文献

- 1) 田中正洋、後藤喜良、安藤敏夫、瀬戸窯業技術センター報告、20、17-32 (1985)
- 2) 高橋康隆、丹羽勝弘、小林啓佑、窯協誌、95、942-48 (1987)
- 3) 野上正行、守屋嘉郎、窯業協会誌、85、448-54 (1977)
- 4) 大門啓志、加藤悦朗、セラ協東海支部講演要旨集、(1988)pp.15-16
- 5) 小松正雄、藤田広志、セラ協会誌、96、41-46 (1988)