

# アルミナ系セラミックスの作製と応用

## *Preparation and application of alumina ceramics*

宮本 大樹\* 西川 義人\*\* 久米 秀樹\*  
*Hiroki Miyamoto Yoshito Nishikawa Hideki Kume*

宮本 敬\*\* 稲村 偉\*\* S.D.De la Torre\*\*\*  
*Kei Miyamoto Suguru Inamura*

(1999年9月10日 受理)

キーワード：アルミナ，ナノコンポジット，アルミナ-炭化珪素，アルミナ-ジルコニア  
 セラミックベアリング

### 1. はじめに

1980年代初頭にセラミックス材料を自動車エンジンなどの機械部品に応用しようとする機運が高まった。それまでセラミックス材料は主にICパッケージ、フェライト、コンデンサなどの電子材料として使われてきていた。セラミックスの電子材料への応用は、従来の粘土や陶石などの天然原料に代わって、精製された人工原料を用いることによって可能であった。セラミックスの電子材料への応用の過程でセラミックスの特性を支配する粒径、粒界等の微細組織の制御方法が開発された。陶器のような従来のセラミックスの組織には数十ミクロンの粒径の粒子が含まれていたが電子セラミックスではおおむねミクロンレベルの均一な微細組織が得られていた。このような微細組織では粒子境界の残留応力を低減し、応力の集中を防止することができ、高い機械的強度を実現出来ると期待された。しかし、当時代表的なセラミックス材料であるアルミナの三点曲げ強度は300MPa程度であり、窒化珪素においても500MPaに過ぎなかった。構造材料としての特性を満足するにはさらに高い強度が必要であり、高純度化、微粒子化、無欠陥成型法、HIPなどの高圧力焼結などが試みられ、窒化珪素の強度は約2倍に向上し、ターボチャージャーローター等に利用されている。しかし、きたるべき21世紀の資源、環境、エネルギー問題を考

えるとき、ニューセラミックス材料に期待される役割はきわめて大きく、その機械的特性の大幅な向上が望まれている。

最近になって、組織制御のレベルをミクロンからナノのレベルにまで微細化したナノ制御材料がセラミックスの強度や靱性を大きく向上させうるものとして注目されるようになってきている。筆者らの研究グループではこの数年、府下企業や大学の協力を得て、地域産学官共同研究（中小企業庁補助事業）や地域コンソーシアム研究開発事業（新エネルギー・産業技術研究開発機構(NEDO)補助事業）を実施し、ナノ制御材料の原料作製技術、成形・焼結技術、強度・靱性・組織等の評価技術について研究を行ってきた。本報告ではこれらの研究結果を中心に、アルミナ系ナノ制御セラミックスとしてアルミナ-炭化珪素セラミックス、アルミナ-ジルコニアセラミックスの材料作製と応用について述べる。

### 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系ナノコンポジットセラミックス

新原らはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC(5vol%)セラミックスを通常の粉末混合とホットプレス焼結によって作製した。分散したSiCの平均粒径は0.3μmである。SiCを分散させないモノリシックAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の曲げ強度は350MPaであるのにたいし、SiCを分散させたものでは1GPaに向上し、さらに、1300℃、2時間の熱処理で1.5GPaにまで向上することを示した<sup>1)~4)</sup>。この実験結果はナノコンポジットセラミックスによるセラミックスの機械的強度の改善の魅力的な示唆を与え、多くの研究がその後報

\* 材料技術部 ファインセラミックスグループ

\*\* 材料技術部 機能性無機材料グループ

\*\*\* NEDO 産業技術研究員 (OSTECより当所に派遣)

告されることとなった。しかし、この強度向上のメカニズムについては新原らの発表後 10 年を経過した今日もいくつかの見解があり、なお未解明である。J.Zhao らは同様な試料をホットプレス焼結によって作製し、0.5N~300N の微細なマイクロピッカース圧痕を付けた曲げ試験試料で強度を測定した。その結果、 $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットでは欠陥サイズは小さくなり強度は向上するが、破壊靱性値 ( $K_{Ic}$ ) の向上は表面加工による残留応力の結果であり SiC 分散粒子の効果ではない、 $K_{Ic}$  も  $3.6MPam^{1/2}$  と新原らの  $4.7MPam^{1/2}$  より小さい、ことを示した<sup>5)</sup>。また、熱処理の効果はその雰囲気が大きく影響を受け、空气中熱処理が強度の向上に効果的であり、SiC の酸化によって生じる  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  からなるガラス相の発生がクラックサイズを減少させることを示した<sup>6)</sup>。I. Levin らはナノコンポジットの破断面が SiC 粒子の分散によって粒内破壊の割合が増加することから表面残留応力のみでは機械的特性の向上は説明できないとして、SiC 分散粒子による内部残留応力を解析し、マトリックスの弱化とグレインバウンダリーの強化モデルを提案した<sup>7)</sup>。M. Sternitzke らは試料作製のプロセスによって強度が大きく異なる結果を示し、研究者によって実験結果の異なる事実を説明すると共に、ナノコンポジットにおける欠陥サイズの減少が SiC 粒子によるグレインバウンダリーの強化によっている可能性を示唆している<sup>8)</sup>。最近、新原らは SiC 粒子と  $Al_2O_3$  マトリックスの界面には強固な結合があり、これによって、クラックブリッジング機構が作用し、粒子サイズレベルで  $K_{Ic}$  が急速に立ち上がる R 曲線挙動が強度向上の原因であると説明している<sup>9)</sup>。

これらのメカニズムに関する報告は主として、ホットプレス焼結による試料を用いて行われてきた。しか

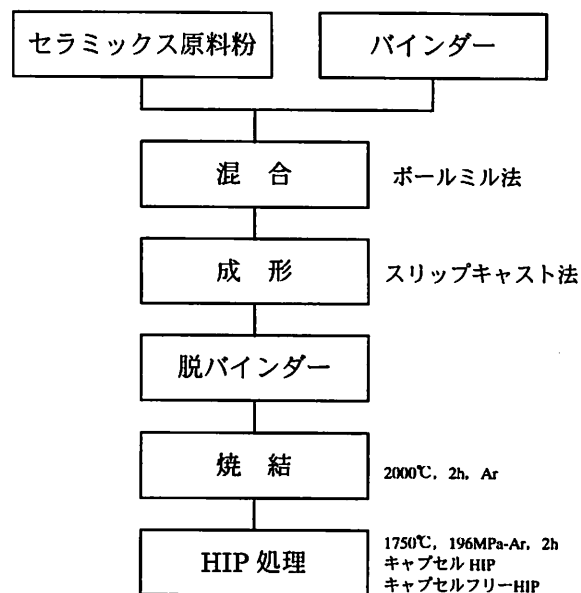


図 1  $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットの成形・焼結プロセス

し、強度の向上が期待できるナノコンポジットを複雑形状部品に適用するには常圧焼結、HIP 焼結などによって試料が作製される必要がある。このため、図 1 に示した原料粉末の混合、スリップキャスト成形、常圧焼結/HIP 焼結による焼結体試料の作製を試みた。使用した  $Al_2O_3$  粉末の平均粒径は  $0.2\mu m$ 、A-SiC 粉末の平均粒径は  $0.5\mu m$ 、B-SiC 粉末の平均粒径は  $0.062\mu m$  である。2000°C、2 時間、アルゴン雰囲気での常圧焼結によって、A 粉末では 6.6wt%まで、B 粉末では 20wt%まで、相対密度を 95%まで緻密化することが可能であった。これらの緻密化した試料をさらに 1750°C、2 時間、196MPa の Ar 雰囲気中で HIP 処理を行った。これらの試料の機械的性質の測定結果を表 1 に示す。 $Al_2O_3$  単独試料では 625MPa の強度であるのに対し、B 粉末 20wt%添加試料では常圧焼結で 741MPa、HIP

表 1  $Al_2O_3$ -SiC セラミックスの機械的性質

組成	3点曲げ強度 (MPa)		$K_{Ic}$ (MPam <sup>1/2</sup> )	
	常圧焼結 2000°C, 2h Ar	HIP 処理 1750°C, 2h 196MPa, Ar	常圧焼結 2000°C, 2h Ar	HIP 処理 1750°C, 2h 196MPa, Ar
$Al_2O_3$ -6.6wt%SiC(A)	500	619		6.2
$Al_2O_3$ -6.6wt%SiC(B)	477	599	6.0	5.4
$Al_2O_3$ -20wt%SiC(A)	496	591		5.0
$Al_2O_3$ -20wt%SiC(B)	741	820	6.2	6.9
$Al_2O_3$		625*		3.6*

\*常圧焼結 1550°C,2h ; HIP 処理 1400°C,196MPa-Ar,2h

処理により 820MPa まで強度が向上するとともに  $K_{Ic}$  値も  $3.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  から  $6.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  まで向上することがわかる。820MPa の強度を示す試料の破断面には図 2 に示すような多数のクラックの分岐が見られ、クラックの偏向、分岐が  $K_{Ic}$  値の上昇と関連していることが推察される。

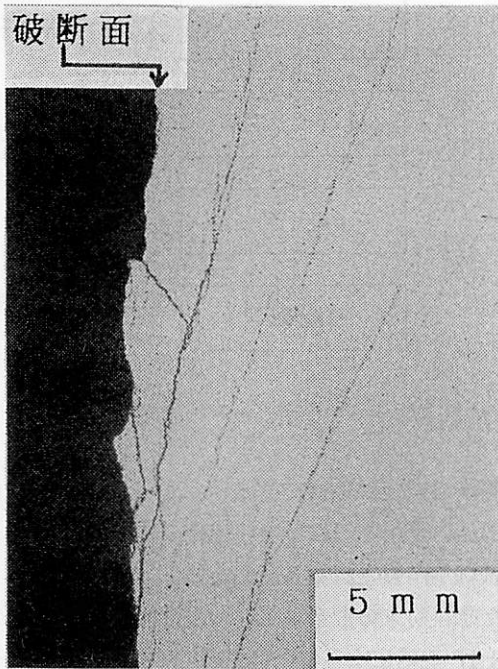


図 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20wt%SiC(B)HIP 処理試料の破断面の光学顕微鏡写真

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 系ナノコンポジットセラミックスを常圧焼結によって緻密化でき、機械的強度を向上できることが明らかとなったが、材料の実用化の観点からすると  $2000^\circ\text{C}$  の Ar 雰囲気での焼結はコスト上昇要因となる。また、ホットプレス焼結では焼結後の加工コストが高く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC ナノコンポジット材料は新原らの発表後 10 年が経過したが、これとは独自に開発された  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC ウィスカー複合体が切削工具として実用化された以外実用化例は未だ見るべきものがないのが現状である。

### 3. $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系ナノコンポジット

Al と Zr のアルコキシドの同時加水分解生成物は  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{Zr}^{4+}$  イオンが均一に混合した水酸化物であり、これを  $400^\circ\text{C}$  以下の低温で仮焼し、脱水すると均一なアモルファス粉末となる。この粉末は組成によって、 $600^\circ\text{C}$ ~ $900^\circ\text{C}$  で結晶化し、 $t$ -( $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 固溶体となる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限は 40mol% に及ぶことは既に報告した<sup>10)</sup>。 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系について、S. M. Lakiza らによって報告された状態図<sup>11)</sup>では  $\text{ZrO}_2$  に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限は  $1885^\circ\text{C}$  で約 7mol% である (図 3)。したがって溶液

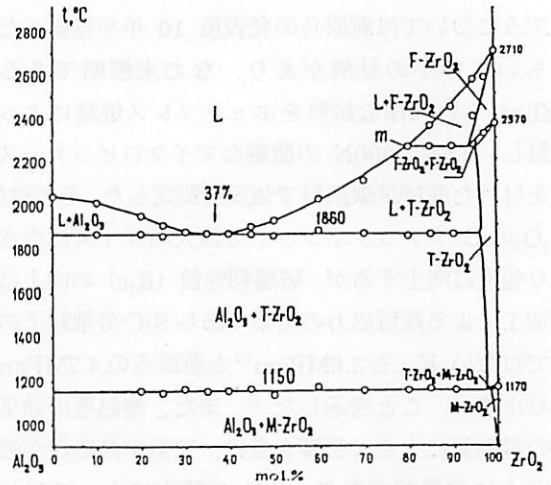


図 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  系の状態図

起源のこれらの固溶体は準安定状態と考えられる。このような  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系における準安定固溶体の存在は酢酸 Zr と硝酸 Al 混合液の噴霧焙焼法 (Spray Pyrolysis) によっても作製できることを M. L. Balmer らは報告している<sup>12)</sup>。この準安定固溶体粉末を  $1000^\circ\text{C}$ 、 $196\text{MPa}$ 、1 時間キャプセル HIP で焼結すると固溶している  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{ZrO}_2$  粒子を取り囲むように析出し、さらに  $\text{ZrO}_2$  粒子の 3 重点に析出するため  $\text{ZrO}_2$  の粒成長が著しく抑制される。この結果、 $50\text{nm}$  以下の超微粒子焼結体を得られる<sup>10)</sup>。焼結体を電界放射型透過電子顕微鏡で観察したところ、図 4 のような粒界構造が見られる。電子線を  $0.5\text{nm}$  まで絞込み、図中の○印に沿

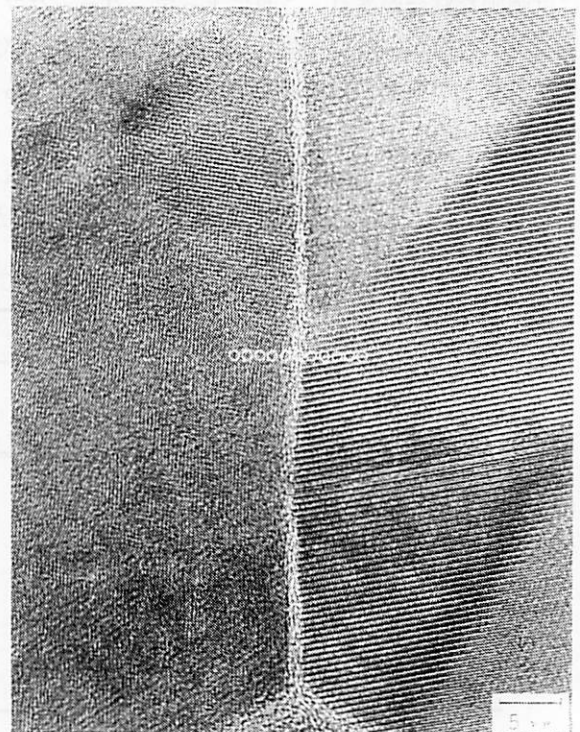


図 4  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系超微粒子焼結体粒界の TEM 写真

って Zr と Al の X 線分光分析を行った結果を図 5 に示す。粒界から離れたところでは Zr が多く観察され、粒界上では Al が多く、Zr は少ない。この  $ZrO_2-Al_2O_3$  系 ナノコンポジット超微粒子焼結体は強度も高く、特にピッカーズ圧痕法で測定した  $K_{Ic}$  値は  $23MPam^{1/2}$  に達する。このようなナノスケールのバルク状セラミックス焼結体が作製されたのはこれが始めてである。物性的には興味あるセラミックスといえるが工業的観点からすると高価なアルコキシド化合物を出発物質とする点、キャプセル HIP などの制限された焼結条件を必要とする点が応用上の難点といえよう。

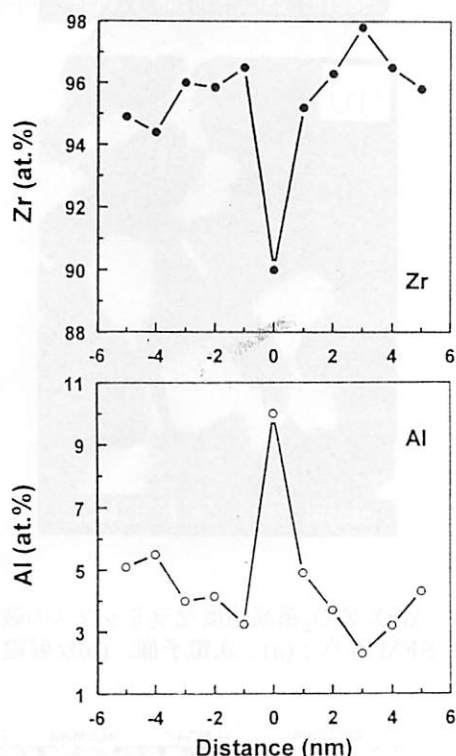


図 5  $ZrO_2-Al_2O_3$  系超微粒子焼結体粒界部のエネルギー分散型 X 線分光分析結果：電子ビームを 0.5nm に絞り、図 4 の○印に沿って分析

そこで、この特異な焼結挙動をもった  $ZrO_2-Al_2O_3$  系準安定固溶体粉末を  $Al_2O_3$  セラミックスの焼結に応用することを試みた。即ち、 $Al_2O_3$  粉末のまわりに共沈反応によって  $ZrO_2-Al_2O_3$  系超微粒子を析出させる。このようなコーティング粉末では  $Al_2O_3$  粒子が粒成長を抑制されると共に、 $ZrO_2$  粒子は固溶する  $Al_2O_3$  によってそれ自身が成長できないため、微細な状態で  $Al_2O_3$  の粒界に均一分散することが予想される。

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  および  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  を共沈用出発原料に用いた。高価なアルコキシド原料でなくとも沈澱条件によっては  $ZrO_2-Al_2O_3$  系準安定固溶体が得られるからである。 $YCl_3 \cdot 6H_2O$  を添加するのは焼結体中の  $ZrO_2$  を t- $ZrO_2$  とするためである。

$Al_2O_3$  原料粉末としては、工業的に最も普遍的に使用される原料のひとつである昭和電工(株)製の Al-160SG (純度 99.6%以上, 平均粒径 0.6 $\mu$ m) を用いた。これらのスラリーにアンモニア水を加えてビーズミル粉碎を行いつつ共沈させる。このようにして  $Al_2O_3$  粒子の表面に  $ZrO_2-Al_2O_3$  系超微粒子を均一にコーティングさせることができる。作製された焼結用原料粉末の電子顕微鏡写真を図 6 に示す。通常のヘンシェルミキサ



図 6 ビーズミル分散同時共沈によって作製した  $ZrO_2/Al_2O_3$  をコーティングした  $Al_2O_3$  粉末の仮焼後の TEM 写真

ー中でも粒子コーティングは可能であるが、ビーズミル粉碎と共沈を同時に行うことによって、より均一なコーティングができる<sup>13)</sup>。このような粉末の空气中常圧焼結体の 3 点曲げ強度の測定結果を図 7 に示す。ビーズミル共沈粉末では 1550 $^{\circ}$ C 焼結で平均強度 850MPa が得られる。最高強度は 1GPa に達する。 $Al_2O_3$  単独では 400MPa~460MPa であるので 2 倍以上の高強度化が達成できたことになる。通常のヘンシ

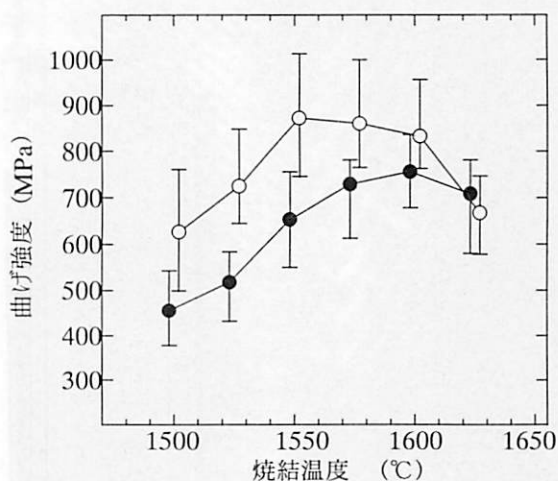


図 7  $Al_2O_3-5wt\%ZrO_2$  の曲げ強度の焼結温度依存性；○印はビーズミル粉碎同時共沈法、●印はヘンシェルミキサ混合法

エルミキサーによる共沈でも高強度化は可能であるが均一性の高いビーズミル共沈の方がその効果が顕著である。ZrO<sub>2</sub>の添加量を20wt%にし、HIP処理を行えば、平均強度が1.2GPaの高強度セラミックスを得ることも可能である。

この高強度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスは、安価な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>工業原料を使用する、添加される ZrO<sub>2</sub>量が3~20wt%と少量で十分効果がある、通常の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼成炉で焼結できる、キャプセルフリーのHIP処理が適用できる等の特徴がある。したがって、従来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスとコスト的には同程度で窒化珪素並みの強度が実現できていることになり、工業的な応用範囲は格段に広がると期待できる。

#### 4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高強度化と粒界結合強度

上に述べた高強度化された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスの破断面の走査電子顕微鏡の二次電子像と反射電子像を図8に示す。破壊は粒界に沿って生じていて、ZrO<sub>2</sub>は粒界の三重点とともに粒界面上に広がっていることがわかる。高強度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスの破壊靱性値はほとんど Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単独の値と変わらず、強度の向上は、主として欠陥サイズの減少によっていると考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>セラミックスの粒界を透過電子顕微鏡で観察した。粒界構造の観察例を図9に示す。粒界における原子配列を同図に見ることができる。

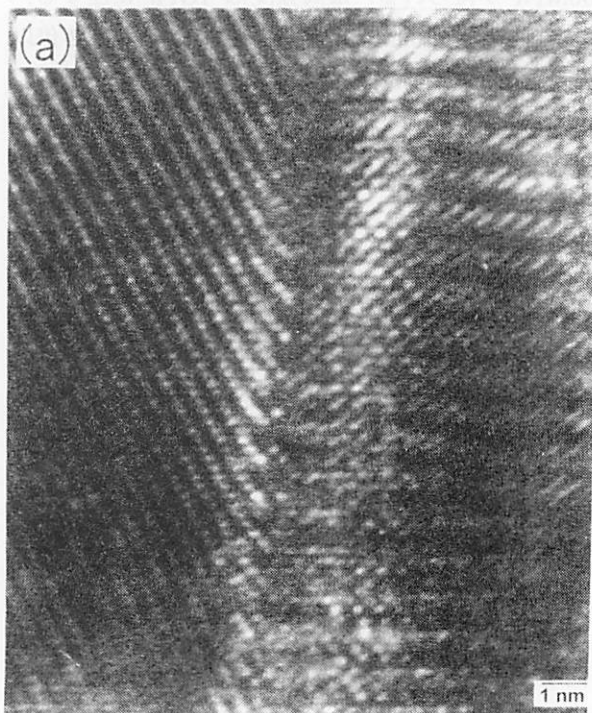


図8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系高強度セラミックスの破断面のSEM写真；(a)二次電子像、(b)反射電子像

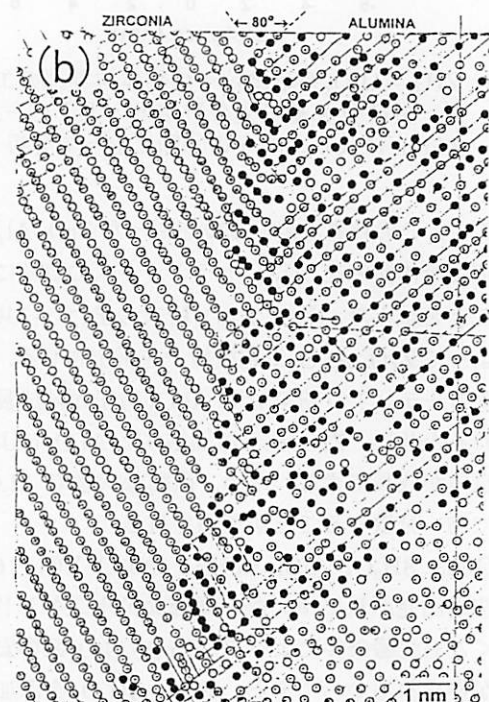


図9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>セラミックスの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>界面の高分解能TEM写真(a)とその原子面の模式図(b)

写真の粒界の左側は  $ZrO_2$  で右側は  $Al_2O_3$  である。粒界において  $ZrO_2$  の格子面が拡大し、 $Al_2O_3$  の格子面がその間に貫入したセミコヒーレント構造が生じていることがわかる。このセミコヒーレント構造によって両者は強く結合していると考えられる。事実、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  セラミックスを進展するクラックは多くの場合、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  の粒界ではなく  $ZrO_2$  の内部を貫通して進んでいる。このことは図 10 において見ることができる。

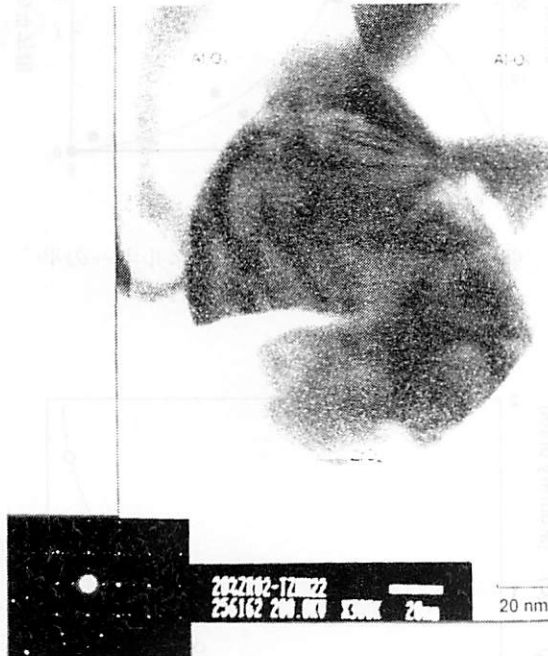


図 10  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  セラミックスにおけるクラックの進展挙動

クラックは  $ZrO_2$  粒内に入し、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  の界面を迂回していない。また、 $ZrO_2$  は t 相から m 相に相変態しクラックのまわりに応力が蓄積されている。こうして  $ZrO_2$  粒子は  $Al_2O_3$  粒子を結合し、クラックの進展に対する遮蔽効果をもつことがわかる。 $ZrO_2$  は  $Al_2O_3$  より大きな熱膨張係数を持つので、 $Al_2O_3$  には圧縮応力が、 $ZrO_2$  には引っ張り応力が作用する。したがってクラックは  $Al_2O_3$  粒内を通らない。これにたいし、 $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットにおいては粒内の SiC 粒子による残留応力のため  $Al_2O_3$  粒子自体が引っ張り応力を受ける。 $Al_2O_3$  粒子は強度劣化を起し、クラックは  $Al_2O_3$  粒内を進展する。 $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットにおいては SiC と  $Al_2O_3$  界面で原子面がコヒーレントに結合していることが透過電子顕微鏡観察により確認されている。この結果 SiC 粒子はクラックに対しブリッジング効果を示す<sup>9)</sup>。したがって、粒内の SiC は強度の低下をもたらすが粒界の SiC は強度の向上に寄与するであろう。このように粒界に存在する  $ZrO_2$  や SiC 粒子は  $Al_2O_3$  粒子間の弱い結合を強化する役目

を果たしていると解釈される。

材料の強度と粒界結合力の関係をどのように考えることができるかをミュレーションによって検討する。問題を単純化するため、六角形の二次元粒子配列をもった構造を考える。粒界結合は強結合と結合力ゼロの弱結合との二種類のみと考える。六角粒子の各辺は異なる属性を持つとし、粒界の結合力はこの組み合わせによる。図 11 に強結合と弱結合が同数である場合の組み合わせを例示する。14x14 の粒子からなる配列についてシミュレーションを行った。弱結合が全体の 1/2 の場合の結果を図 12 に、1/6 の場合の結果を図 13 に示す。全体の 1/2 が弱結合の場合、弱結合が 6~11

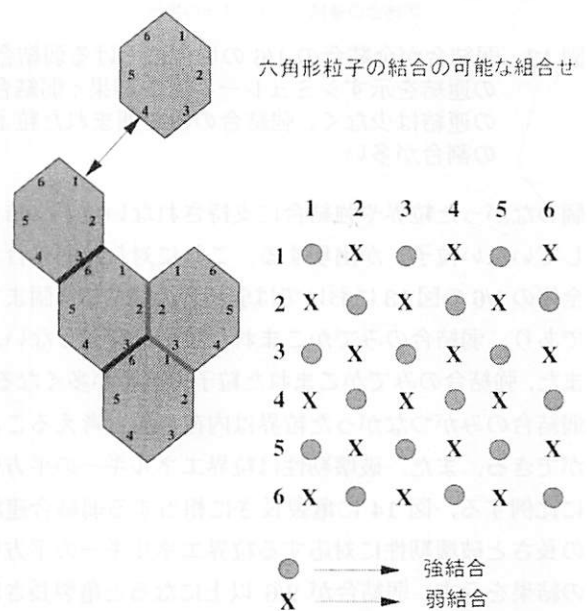


図 11 二次元六角粒子配列における強結合と弱結合の組み合わせ；強結合と弱結合が同数である場合を示す

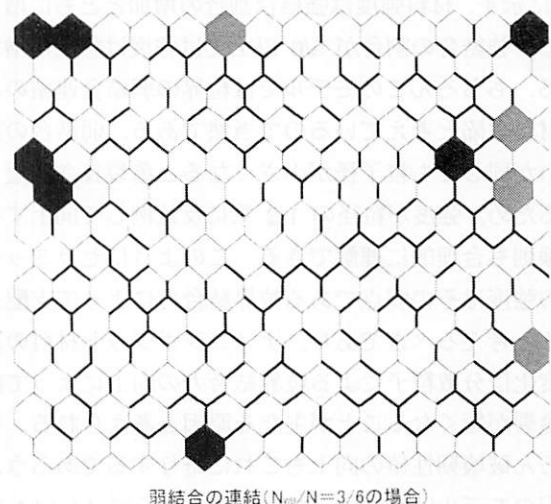


図 12 弱結合が全結合の 3/6 の場合における弱結合の連結を示すシミュレーション結果；弱結合の長い連結や弱結合のみで囲まれた粒子が出現している

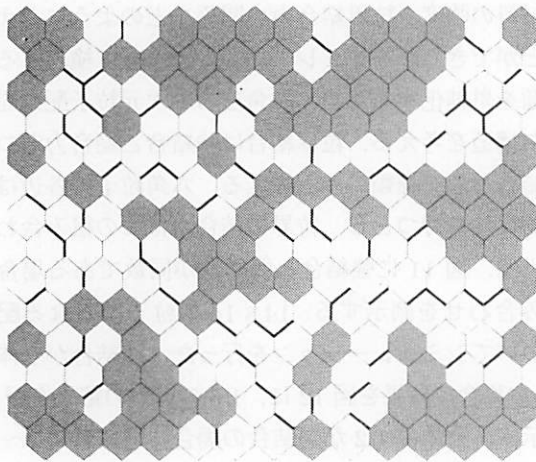
弱結合の連結 ( $N_{SB}/N=1/6$ の場合)

図 13 弱結合が全結合の 1/6 の場合における弱結合の連結を示すシミュレーション結果；弱結合の連結は少なく、強結合のみで囲まれた粒子の割合が多い

個つながった粒界や強結合に支持されない粒子（結合していない粒子）が出現する。これに対し、弱結合が全体の 1/6 の図 13 においては弱結合の連結は 4 個までであり、弱結合のみでかこまれた粒子は存在しない。また、強結合のみでかこまれた粒子の割合が多くなる。弱結合のみがつながった粒界は内在亀裂と考えることができる。また、破壊靱性は粒界エネルギーの平方根に比例する。図 14 に亀裂長さに相当する弱結合連結の長さ（最大値）と破壊靱性に対応する粒界エネルギーの平方根の結果を示す。弱結合が 2/6 以上になると亀裂長さは急激に増加する。破壊靱性は強結合割合の 1/2 乗で増加する。亀裂長さを  $C$  とすると、材料の強度は  $K_{Ic}/C^{1/2}$  に比例する。予想される強度のシミュレート結果を図 15 に示す。材料強度は強結合割合の増加とともに増加する。強結合の割合が 5/6 以上では強度は急激に増加する。もちろんこのモデルでは粒界の弱結合連結のみが材料欠陥と考えているので当然である。弱結合の割合が同じでも粒子径が小さくなると亀裂長さが短くなるため、強度が粒径の 1/2 乗に反比例して向上する経験則も合理的に理解できる。このようにセラミックスの強度はその弱点である粒界結合力によって支配されると考えるべきであり、ナノコンポジット材料の高強度化は分散粒子による粒界結合力の向上によって内在亀裂が短くなることによるものと考えられる。もちろん破壊靱性値の向上もこれに寄与するであろう。上記のモデルは取り扱った粒子が二次元で  $14 \times 14$  である、粒界結合力は 2 値に単純化しているなどの条件下のものであるがナノコンポジット材料の強度向上の本質的な特徴は表現していると考えられる。

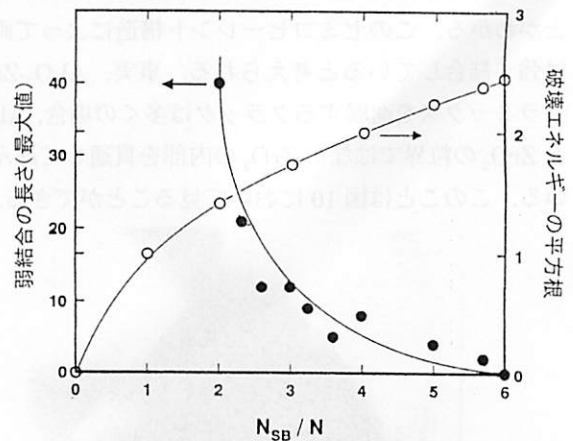


図 14 弱結合の連結数および粒界エネルギーの平方根の弱結合割合に対する依存性

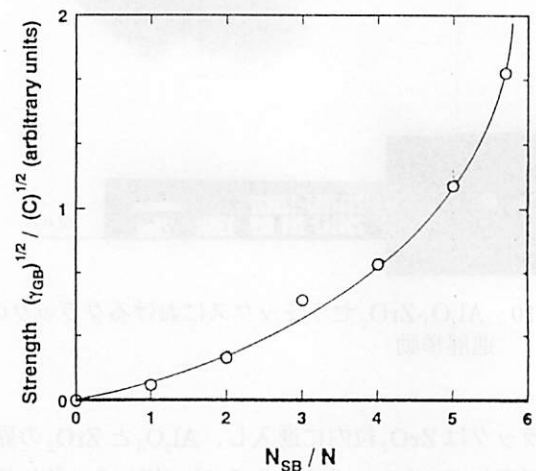


図 15 強結合割合による材料強度の変化

## 5. $Al_2O_3$ 系セラミックスの応用

$Al_2O_3$ -SiC 系セラミックスはホットプレス焼結などのネットシェイプ成形になじまない製造工程を余儀なくされるため、現在まで応用実績にみるべきものがないことは先に述べた。これに対し、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  系セラミックスは、従来のアルミナセラミックスや窒化珪素に比べてコスト/パフォーマンスが格段に向上していると考えられる。今後多くの応用製品が生まれると期待される。われわれは中小企業庁補助事業地域産学官共同研究事業においてセラミックスボールバルブへの応用を検討するとともに、現在 NEDO 補助事業である地域コンソーシアム研究開発事業においてセラミックスベアリングへの応用を検討している。セラミックスベアリングにおいては  $10^8$  回以上の高い繰り返し応力

に耐える高強度材料が求められる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスにおける高い強度が内在する欠陥サイズの減少によって実現されていることは前に述べた。セラミックスにおける疲労現象は未だ解明されていない部分も多い。しかし、疲労現象は即時破壊を起こすK<sub>1c</sub>以上の応力の集中でなくそれ以下の低い応力下でのクラックの進展に因っている。クラック進展速度は内在亀裂に集中するK<sub>I</sub>値の冪数(アルミナの場合、30乗)に比例する。したがって製造工程によって付随して導入される欠陥を除去できれば、粒界結合力を向上させ、内在亀裂を減少させたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスはベアリング材料として高い疲労強度を持つことが期待される。疲労寿命は図16の転がり疲労試験機によって評価した。セラミックスプレートの供資材の上にベアリ

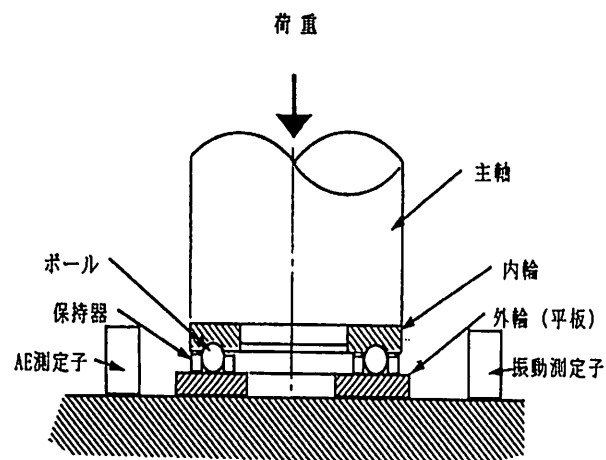
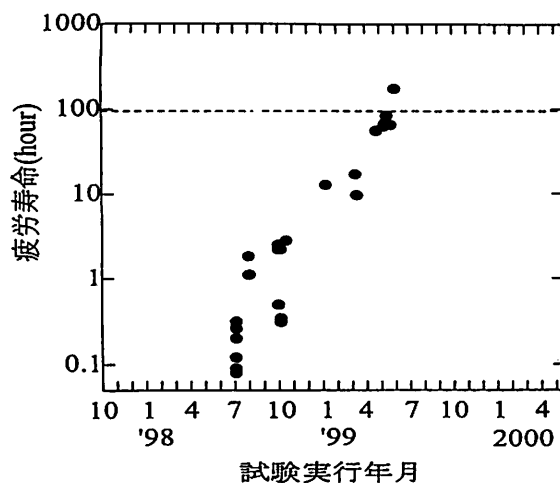


図16 セラミックスベアリングの疲労寿命の測定装置

ング鋼球3個を載せて、所定の荷重をかけ、毎分1600回転で回転させた。研究開発開始から約1年間における疲労寿命の向上結果を図17に示す。約5000倍の寿命の向上が達成された。研究開始当初の低い寿命は製造プロセスに依存する材料欠陥および加工欠陥に因るものである。現在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスはHIP処理によってほとんど無気孔となっている。これらの欠陥の除去が可能となったため、250kgf荷重でベアリング鋼の疲労寿命である100時間を超える170時間の高い疲労強度を達成している。現在セラミックスベアリングとしては窒化珪素製のものが使用されている。雰囲気焼結や高価な原料を用いなければならないためコスト低減には必ずから限界があると考えられている。欠陥サイズを格段に減少できるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ナノコンポジットセラミックスはベアリング材料として格好の材料となるであろう。



平板疲労寿命測定結果(荷重250kgf)

図17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスベアリング材料の疲労寿命の向上；疲労寿命測定を開始した時点から現在までの1年間に5000倍に向上

## 6. まとめ

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスの作製方法と強度向上のメカニズムについて検討した。また、セラミックスベアリングへの応用について言及した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系については主としてホットプレス焼結によるため強度向上の点で興味ある材料であるが工業的な利用は制限されざるを得ない。常圧焼結によっても作製可能であるが2000℃の高温下での雰囲気焼結が必要となる。

これに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスはZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>準安定固溶体超微粒子をコーティングしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を出発原料とすることにより、常圧、大気雰囲気中で緻密化できる。ZrO<sub>2</sub>粒子とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子のセミコヒーレント結合によって粒界結合力は向上する。この結果、曲げ強度が850MPa、HIP処理によっては1.2GPaまで向上する。ナノコンポジットセラミックスの強度は粒界結合力の向上による内在亀裂のサイズの減少に因っていることがシミュレーション結果から推察される。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスは高い疲労寿命を有し、セラミックスベアリングの材料として優れていることが明らかとなった。

## 謝辞

本研究は、中小企業庁補助事業およびNEDO地域コンソーシアム研究開発事業の一環として実施されたものである。また、透過型電子顕微鏡観察においては大



阪府立大学工学部の森井賢二教授、津田 大助手にご協力いただいた。関係のみなさんのご支援に感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) K. Niihara and A. Nakahira, pp.919-926 in Proceedings of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines. American Ceramic Society, Westerville, OH,1988.
- 2) K. Niihara, A. Nakahira, G. Sasaki and M. Hirabayashi, pp.124-134 in Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials, Vol. 4. Materials Research Society, Tokyo, Japan, 1989.
- 3) K. Niihara and A. Nakahira, pp. 637-664 in Advanced Structural Inorganic Composites. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing Co., Trieste, 1990
- 4) K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn.,99 [10] 974-982 (1991)
- 5) J. Zhao, L.C.Sterns, M.P.Harmer, H.M.Chan and G.A.Miller, J.Am.Ceram.Soc. 76 [2] 503-510 (1993)
- 6) I. A. Chou, H.M.Chan and M. P. Harmer, J.Am.Ceram.Soc., 81 [5] 1203-1208 (1998)
- 7) I. Levin, W.D. Kaplan and D. G. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., 78 [1] 254-256 (1995)
- 8) M. Sternitzke, B. Derby and R. J. Brook, J. Am. Ceram. Soc., 81 [1] 41-48 (1998)
- 9) T. Ohji, Y. K. Jeong, Y. H. Choa and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., 81 [6] 1453-1460
- 10) S. Inamura, H. Miyamoto, Y. Imaida, M. Tagawa, K. Hirota and O. Yamaguchi, J. Mat. Science, 29, 4913-4917 (1994)
- 11) S. M. Lakiza and L. M. Lopato, J. Am. Ceram. Soc., 80 [4] 893-902 (1997)
- 12) M. L. Balmer, F. F. Lange and C. G. Levi, J. Am. Ceram. Soc. 77 [8] 2069-2075 (1994)
- 13) H. Kume, Y. Nishikawa, S. Inamura, H. Miyamoto, T. Kato and T. Maeda, in Proceedings of American Ceramic Society 101st Annual Meeting , Indiana Convention Center & RCA Dome, Indianapolis (1999)