

ジルコニア分散アルミナセラミックスの強度のジルコニア量依存性について

Dependence on the Zirconia Quantity for the Strength of Zirconia-Dispersed Alumina Ceramics

西川 義人* 久米 秀樹** 稲村 偉*
Yoshito Nishikawa Hideki Kume Suguru Inamura

宮本 大樹** S.D. De la Torre***
Hiroki Miyamoto

(2001年7月16日 受理)

Al_2O_3 - ZrO_2 composite powders have been prepared by the coprecipitation technique. Al_2O_3 particles in the powders were surrounded by ZrO_2 particles whose sizes were about 50nm. The bending strength of Al_2O_3 - ZrO_2 composite ceramics made from these powders was higher than that of Al_2O_3 ceramics and Al_2O_3 - ZrO_2 composite ceramics made from mixed Al_2O_3 and ZrO_2 powders. Al_2O_3 -20mass% ZrO_2 ceramics made from Al_2O_3 - ZrO_2 composite powders using hot isostatic pressing (HIP) showed a mean bending strength of about 1.1GPa. Transmission electron microscopy (TEM) was used for analyzing the microstructure of the composites. The existence of fine ZrO_2 particles at the grain boundaries of Al_2O_3 matrix might strengthen the binding of Al_2O_3 - Al_2O_3 grains.

キーワード：アルミナ，ジルコニア，曲げ強度，共沈法，粒界結合力

1. はじめに

(1) セラミックスの用途

セラミックスは食器や花瓶などの身近なところからガラス溶解用の坩堝や焼却炉の壁材など産業用の用途，さらには大気圏再突入の際スペースシャトル本体を熱から守る耐熱タイルにいたるまで，様々なところで使用されている。これらはセラミックスの硬い，腐食しない，熱に強いなどの性質を利用したものである。

古代では人類は土器を焼いて生活に利用してきた。文明の進化と共にセラミックスの製作技術は向上していった。粘土などの天然原料ではなく人工的に原料を調整・精製したものを原料に用い，温度制御された条件下で焼成を行うことにより，以前までのセラミックスとは異なった焼き物が作製できるようになった。ニューセラミックスまたはファインセラミックスと呼ばれるものである。この技術の確立によりセラミックスは経験に頼っていたものから材料科学の対象となり，今ではナノ構造制御テクノロジーを用いて材料設計がなされようとしている。

(2) アルミナセラミックスの現状

代表的なファインセラミックスの一つとしてアルミナセラミックスが挙げられる。アルミナセラミックスはICパッケージに代表される電気・電子材料や光学

* 材料技術部 機能性無機材料グループ
 ** 材料技術部 ファインセラミックスグループ
 *** NEDO産業技術研究員(OSTECより当所に派遣)，現メキシコ合衆国Advanced Materials Research Center CIMAV

材料としていろいろな場面で使用されている。また耐食性、耐薬品性、耐磨耗性に優れているため、構造用セラミックスとして使用されている。しかし工業的に生産されているアルミナセラミックスの曲げ強度は350MPa程度であり、同じ構造用セラミックスの仲間である窒化珪素の約800MPaに遠く及ばないため使用範囲は限られているのが現状である。一方、窒化珪素は優れた機械的特性を有するが、材料の製造コストが高いために、過酷な条件で使用されるベアリング用ボールのような用途でさえも腐食性ガス雰囲気のような厳しい環境下での使用に限られている。工業用の純度2Nアルミナの原料粉末は1kgあたり数百円で供給されており低価格である。アルミナを主体とするセラミックスの強度を窒化珪素程度あるいはそれ以上に向上させることができれば、ベアリング用ボールやいろいろな機械部材への利用が可能となる。

(3) アルミナセラミックスの高強度化を目指して

アルミナセラミックスの高強度化の手段としてジルコニア粒子を分散させる方法がよく研究されてきた。アルミナの結晶粒界に存在するジルコニア粒子により、焼結過程においてアルミナの結晶粒成長が抑えられ、結晶粒微細化によりアルミナセラミックスの強度が向上する。あるいは、応力が働いたとき、分散しているジルコニア粒子の正方晶から単斜晶へ相変態に伴う体積変化によって強度および破壊靱性値が向上することなどが報告されている¹⁾⁻⁴⁾。

ところで、セラミックスの強度は材料中に存在する欠陥の大きさによって左右される。強度 σ と欠陥の大きさ C の関係を式で表すと、

$$\sigma = Y \cdot K_{Ic} / \sqrt{C}$$

ここで、 Y は試料の形状で決まる係数、 K_{Ic} は破壊靱性値である。この式より欠陥のサイズが小さいほど強度が高くなることがわかる。我々はすでに結晶粒界の結合力によりセラミックスの強度が支配されることを指摘した⁵⁾。加工傷や空孔などの欠陥が存在しないような理想的な状況を考えて場合、結合の弱い結晶粒界が連続するような個所は破壊の起点となる可能性がある。粒界の結合力を強化することができれば、セラミックスの強度を向上させることが可能となる。その一つの方法が、弱い結合の組み合わせ部を長くしないための結晶粒の微細化であり、もう一つの方法としては添加物などによる粒界自身の強化がある。ジルコニア粒子がアルミナの結晶粒界に、ナノメートルサイズの

厚さで板状に存在しアルミナの結晶粒子同士の粒界結合力を高めるような結晶構造になれば、ジルコニアによるアルミナの高強度化が実現できると考えられる。

水溶液からの沈澱によりナノメートルサイズの微粒子を作製することができる。そこでアルミナ-ジルコニア複合粉末の作製方法として、水溶液から化学反応により沈澱を生成させ複合化する方法を採用した。この共沈法を用いて5 mass%のジルコニアをアルミナに分散させた複合粉末より焼結体を作製すると、平均曲げ強度が約700MPaに達することがわかった^{6) 7)}。

本研究では、アルミナとジルコニアの複合焼結体について、共沈法を用いて作製したものとそれぞれの粉末同士を混合して作製したものの両者の曲げ強度を比較することにより、複合化方法の違いによる強度向上の効果の差を調べることにした。また共沈法を利用して作製した焼結体において、ジルコニア量の異なる試料を作製して曲げ強度を測定し、ジルコニア量が強度に及ぼす影響を調べた。またTEMによる観察を行い、強度が向上した理由を調べた。

2. 複合化方法の違いによる強度の差の検討

(1) 実験方法

低ソーダ易焼結性アルミナ粉末(純度99.6%, 平均粒径 $0.6\mu\text{m}$, 昭和電工(株)製 AL-160SG-3), オキシ塩化ジルコニウム(8水和物)試薬($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 塩化アルミニウム(6水和物)試薬($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 塩化イットリウム(6水和物)試薬($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を最終組成が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (3mol%)=80/20(mass%)となるように秤量し、水溶液中で攪拌して十分に混合した。溶液にアンモニア水を加えて沈澱反応させ、沈澱物をイオン交換水により洗浄し、乾燥後に大気中で 900°C にて2時間仮焼して原料粉末を得た。この仮焼粉に水と分散剤を添加してスラリーにし、アルミナ製のボールおよびポットを用いて24時間ボールミル粉碎を行い、スプレードライヤーによって噴霧乾燥し顆粒を得た。また比較用として、同じ低ソーダ易焼結性アルミナ粉末と市販の高純度ジルコニア粉末(平均粒径約 $0.45\mu\text{m}$, 大阪セメント(株)製 OZC-3YC, 3mol% イットリアをドープ)をそれぞれ80/20(mass%)の比率で混合し、共沈法を用いて作製した原料粉末と同様にして顆粒を得た。得られたそれぞれの顆粒を $30 \times 50 \times 10\text{mm}$ の形状に196MPaの圧力で一軸金型成形した後、392MPaの圧力で冷間等方圧加圧(CIP)処理した。成形体を大気中 1550°C , 1575°C および 1600°C に

て2時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体を幅4mm、厚み3mm、長手方向の長さ約40mmの試験片に加工し、JIS R 1601に基づいた3点曲げ強度測定により評価を行った。

(2) 結果と考察

図1に共沈法を用いた原料粉末より作製した焼結体および粉末同士を混合した原料粉末より作製した焼結体の各焼成温度に対する3点曲げ強度の平均値を示す。参考のため低ソーダ易焼結性アルミナ粉末より作製したジルコニアを含まないアルミナの焼結体の3点曲げ強度の値も示す。■印は共沈法を用いたもの、●印は粉末混合によるもの、○印はジルコニアを含まないアルミナを表している。

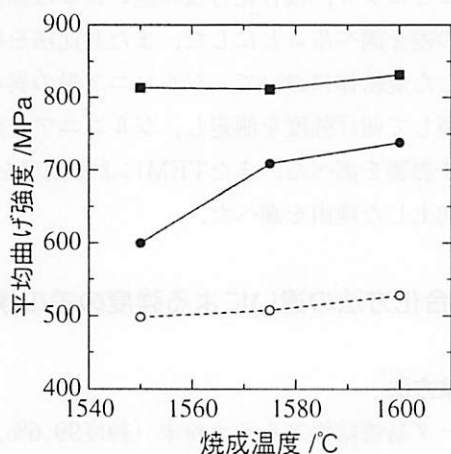


図1 Al₂O₃の焼結体および複合化方法を異にする2種類のAl₂O₃-20mass%ZrO₂複合焼結体の3点曲げ強度の焼成温度依存性

Bending strength of Al₂O₃ ceramics and Al₂O₃-20mass%ZrO₂ composite ceramics prepared by the coprecipitation technique and mixing process

共沈法を用いて複合化したものおよび粉末混合により複合化したものはどちらもジルコニアを含まないアルミナの焼結体と比べて強度は高くなったが、共沈法を用いたほうが同じジルコニア量であるにもかかわらず100MPa程度粉末混合のものに比べて強度が高いことがわかった。共沈法を用いた複合化のほうが高強度化の効率が高いことがわかった。

共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の仮焼後の電子顕微鏡写真を図2に示す。水溶液から沈澱により作製したジルコニア粒子は50nm程度の大きさであり、共沈法を用いることによりアルミナ結晶粒子の周囲にジルコニア粒子を均一にコーティン

グした原料粉末を作製することができる⁵⁾。一方、粉末同士の混合実験に使用したジルコニア粉末は平均粒径が約0.45μmであり水溶液由来のジルコニア粒子と比べて10倍程度の大きさであり、アルミナ結晶粒子の周囲を覆い尽くすことは難しい。このため共沈法によるアルミナとジルコニアの複合化のほうがより強度が高くなると考えられる。

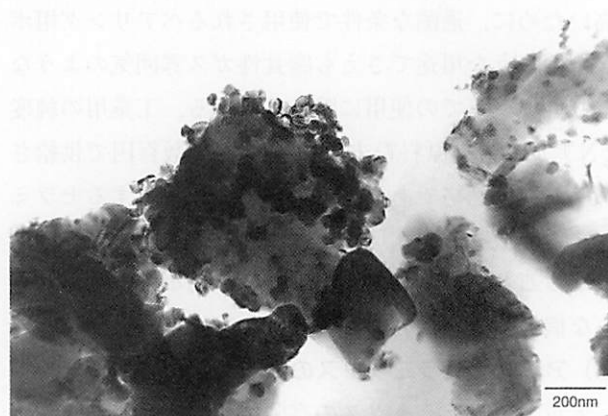


図2 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の電子顕微鏡写真

TEM photograph of Al₂O₃-ZrO₂ composite powder prepared by the coprecipitation technique

3. ジルコニア量が強度に及ぼす影響

(1) 実験方法

低ソーダ易焼結性アルミナ粉末(純度99.6%, 平均粒径0.6μm, 昭和電工(株)製 AL-160SG-3), オキシ塩化ジルコニウム(8水和物)試薬(ZrOCl₂·8H₂O), 塩化アルミニウム(6水和物)試薬(AlCl₃·6H₂O), 塩化イットリウム(6水和物)試薬(YCl₃·6H₂O)を表1に示す最終組成となるように秤量し, 水溶液中で攪拌して十分に混合した。沈澱反応, イオン交換水による洗浄, 乾燥, 噴霧乾燥, 成形は, 先に述べた共沈法を用いた複合化による方法と同じである。成形体を大気中1575℃にて2時間焼成し, 得られた焼結体のうちいくつかをアルゴンガス雰囲気中で温度1450℃にて1時間, カプセルフリーの熱間等方圧加圧(HIP)処理を行った。これは焼結体内部に存在する閉気孔をHIP処理によりなくし, できる限り欠陥を少なくして材料本来の強度に近づけるためである。得られた焼結体からの曲げ強度測定用試験片作製の手順は, すでに述べたとおりである。

表1 共沈法により作製した原料粉末の最終組成
Chemical composition of the composite powders

Al ₂ O ₃ (mass%)	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ を含めて) (mass%)
100	0
99	1
96.5	3.5
95	5
90	10
85	15
80	20

(2) 結果と考察

図3にジルコニア量を変化させたときの焼結体の3点曲げ強度の平均値を示す。●印は大気中1575℃で焼成した焼結体、○印は大気中1575℃で焼成した後HIP処理を施した焼結体を表す。

ジルコニア添加量が増加するほど曲げ強度が高くなることがわかった。ジルコニア量を増加させるとアルミナ結晶の周囲を覆うジルコニア粒子が増加すると考えられる。アルミナ結晶粒子の周囲を覆うジルコニア粒子が増えることにより、アルミナ結晶の粒界結合力が強まっていることが推測される。

またジルコニアを20mass%添加しHIP処理をした試料では曲げ強度の平均値が約1.1GPaとなり、窒化

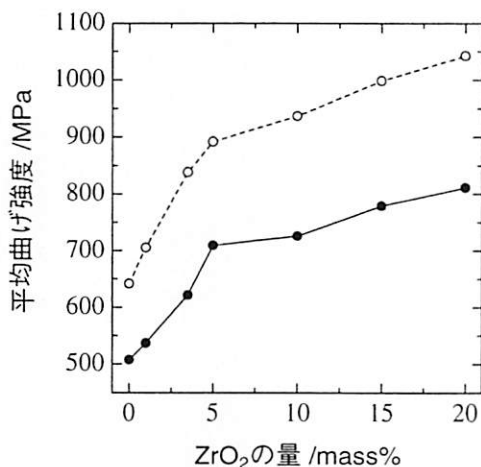


図3 焼結体中のジルコニア量を変化させたときの曲げ強度の変化

Bending strength of Al₂O₃-ZrO₂ composite ceramics as a function of the quantity of ZrO₂ in the sintering body

珪素を超える強度を持つものが得られた。この程度の強度であればセラミックベアリングに適用できると考えられる。

4. ジルコニア粒子によるアルミナセラミックスの強化機構

ジルコニア粒子がアルミナの結晶粒界に存在するとアルミナ系セラミックスの強度向上が認められた。その原因を調べるために、共沈法を用いて作製したアルミナ-ジルコニア複合焼結体の組織を透過型電子顕微鏡で観察した。アルミナ-ジルコニア複合セラミックス中のジルコニア粒子およびその周辺のアルミナ結晶粒子の電子顕微鏡写真を図4に示す。中央に存在する黒色の台形に近い形をしたものがアルミナの結晶粒界に存在するジルコニア粒子である。アルミナ結晶粒子に黒色の筋が入っているが、これは応力がアルミナ結晶粒子に働いていることを示している。

アルミナおよびジルコニアの熱膨張係数はそれぞれ7.9×10⁻⁶/K、10×10⁻⁶/Kでありジルコニアのほうが大きい。そのため焼結後の冷却過程においてジルコニア粒子の体積変化はアルミナ粒子と比較して大きくなり、ジルコニア粒子には引っ張りの応力が、アルミナ粒子には圧縮の応力が働くことになる。その結果、クラックはアルミナの粒子の内部は通りにくくなり、その分ジルコニア粒子内を通る割合が増す。ジルコニア

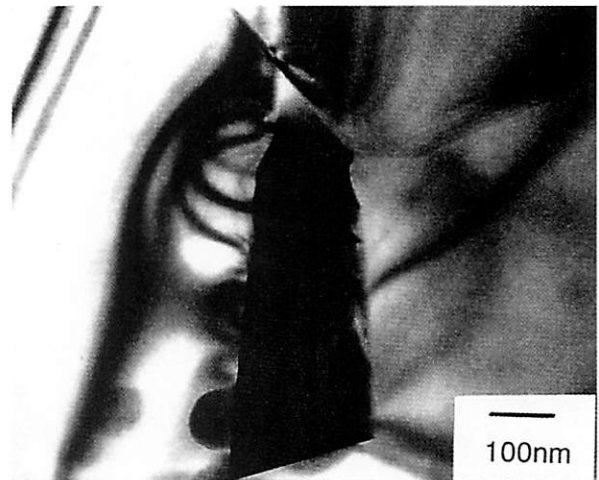


図4 アルミナ-ジルコニア複合セラミックス中の粒界に存在するジルコニア粒子および周辺のアルミナ結晶粒子のTEM写真

TEM photograph of ZrO₂ particle located at Al₂O₃ grain boundary and Al₂O₃ particles in the Al₂O₃-ZrO₂ composite ceramics

は正方晶から単斜晶への変態により大きな体積変化を伴うため、応力を吸収しクラックの進展を防御することができる。このような機構によりアルミナ-ジルコニア複合セラミックスの強度が向上すると考えられる。

5. まとめ

共沈法を用いてアルミナ-ジルコニア複合セラミックスを作製し、通常の粉末同士を混合する方法によって作製した試料との曲げ強度の比較を行った。共沈法により粒径の細かいジルコニア粒子をアルミナ結晶粒子にコーティングできるため、同じジルコニア量を添加した場合、粉末同士の混合により作製した試料と比べて強度向上の効率が良いことがわかった。

またジルコニア量が多いほど曲げ強度が向上し、ジルコニアを20mass%添加しHIP処理した試料については曲げ強度の平均値が約1.1GPaとなった。

共沈法を用いて作製したアルミナ-ジルコニア複合セラミックスの組織を電子顕微鏡で観察した結果、アルミナの結晶粒子には圧縮の応力が働いていることがわかった。このためにクラックがアルミナ結晶粒子の内部を通りにくくなりジルコニア粒子内を通る割合が増えることになるため、強度が向上することが推測された。

本研究は、中小企業庁補助事業 地域産学官共同研究事業「ナノ制御材料の開発による高機能部品産業の育成と環境保全・浄化産業への応用」およびNEDOから委託を受けた地域コンソーシアム研究開発事業「セラミックベアリング用ナノ制御材料の研究開発」により行われたものである。

参考文献

- 1) N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 49 (1976)
- 2) N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**, 559 (1977)
- 3) Paul F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 37 (1981)
- 4) S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya, R. Kurita, H. Kaji, J. Mat. Sci. Let., **4**, 413 (1985)
- 5) 宮本大樹, 西川義人, 久米秀樹, 宮本敬, 稲村偉, S. D. De la Torre 大阪府立産業技術総合研究所報告 No.13, 24 (1999)
- 6) 久米秀樹, 西川義人, 稲村偉, 宮本大樹, 山部邦宏, 前田岳志, ニューセラミックス, **10**, No.2, 7 (1997)
- 7) 久米秀樹, 西川義人, 稲村偉, 宮本大樹, 加藤泰三, 前田岳志 大阪府立産業技術総合研究所報告 No.12, 50 (1999)