

ジルコニア強化セラミックスの合成に関する研究 — 正方晶ジルコニア強化ムライトの合成 —

橋 本 八 郎*・奥 野 正 充**

Study on Zirconia Toughened Ceramics — Preparation of Tetragonal Zirconia Toughened Mullite —

Hachiro Hashimoto and Masamitsu Okuno

High purity mullite has become a promising oxide due to its high strength, creep resistance and thermal stability at high temperature. But fracture toughness of mullite is lower than other engineering ceramics as Al_2O_3 .

We have investigated high purity fine and uniform mullite powder based on the hydration of alkoxides mixture, and also tetragonal phase zirconia polycrystal fine powder prepared by a neutralization coprecipitation method

To consolidate into fully dense and achieve high fracture toughness for mullite ceramics, mullite-25 vol% tetragonal zirconia composite were prepared by ball mill mixing the both fine powder. The characteristics of the powder such as grain size, and its sinterabilities were studied.

The powder had very fine, large surface area and narrow size distribution. The zirconia promoted densification of the mullite ceramics. Addition of small of MgO was very effective for densification at relatively lower temperature.

1. 緒言

近年ゾルーゲル法など様々な粉体合成法が開発され、高純度、微細粒子でかつ組成の制御されたムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、高純度ムライトが人工的に合成されるようになり、その本来の特性が明らかにされて高純度ムライトが化学的熱的安定性、高温強度やクリープ抵抗性に優れるため、酸化物系エンジニアリングセラミックス候補材料として注目されるようになってきた。^{1)~4)}

しかし、高純度ムライトは化学量論組成の単一相の完全に緻密な焼結体を作るのが難しく、また靱性が低いため有用性を著しく狭くしている。これらを改善するために高純度ムライトにジルコニア等のセラミックスを複合させ易焼結化、高靱性化や高強度化を計ろうとする試みが

*応用理化学科 **大学院応用理化学専攻修了 [現(株)美鈴工業]

なされている。ジルコニアは融点が高く高強度、高靱性や高硬度など優れた機械的性質を示すため広く利用されつつあるセラミックスの一つである。特に正方晶ジルコニアは正方晶（t相）から単斜晶（m相）へのマルテンサイト型応力誘起変態を利用することによる高靱性、高強度を示す材料として、また t 相ジルコニアを他のセラミックス母材中に分散して、セラミックスを高靱性化させる材料としても知られている。^{4~6)}

本研究は、高純度ムライトセラミックスの優れた特性を生かし、正方晶ジルコニアを複合させて高純度ムライトに易焼結性と共に高靱性を付与しエンジニアリング材料、特に構造材料としての活用を計るために行ったムライトー正方晶ジルコニア複合材料の合成実験である。

まず（1）アルコキシドの加水分解法を用いて高純度ムライト（PM）を合成、（2）中和共沈法による 3mol%Y₂O₃ 固溶の正方晶ジルコニア多結晶体（3Y-TZP）の合成を行い、（3）この両者を用いて正方晶ジルコニア強化ムライトを複合合成した。そして、それぞれの合成粉体特性や焼結性について市販の高純度ムライト【秩父セメント製 MP40】と正方晶ジルコニア【東ソ製 TZ-3Y】及びこれらから複合合成したジルコニア強化ムライトと特性や焼結性並びに焼結助剤の影響を比較検討した。

2. 実験方法

2.1 高純度ムライト(PM)の合成

化学量論組成のムライト（3Al₂O₃・2SiO₂）になるように出発原料として、Al(OC₃H₇)₃【ナカライテスク（株）試薬一級】Si(OC₂H₅)₄【ナカライテスク（株）試薬一級】を秤量し、それぞれのベンゼン混合溶液を混合攪拌し、これを 25%アンモニア水：メタノール=1：1500（アルカリ条件 pH10）で加水分解を行った。この溶液を乾燥器中 80℃で 24 時間乾燥させ、解砕して得られたムライト前駆体を 1300℃～1400℃で 1 時間仮焼結晶化した後、高純度アルミナ製ボールミルで 24 時間粉碎してサブミクロン級のムライト微粉体を作成した。PM の製造プロセスを図 2-1 に示す。

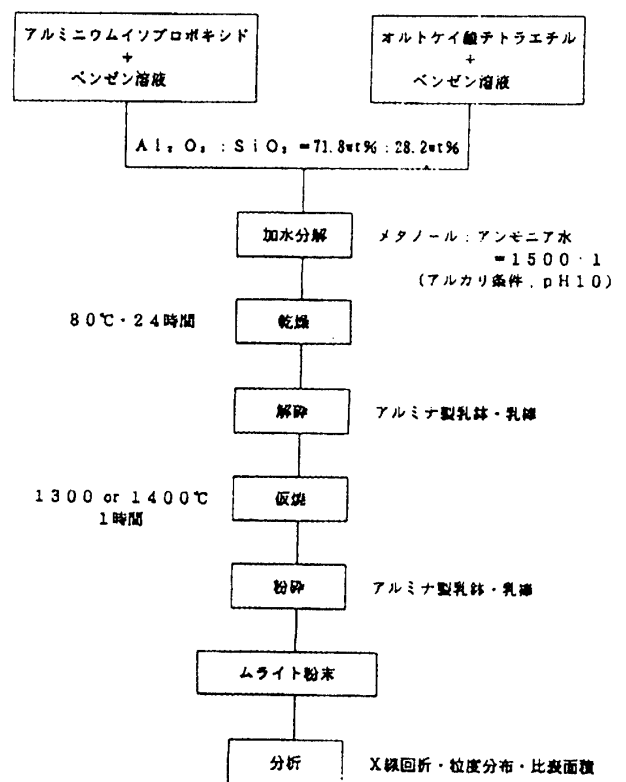


図 2-1. アルコキシド加水分解方法によるムライト粉体の製造プロセス

2.2 正方晶ジルコニア多結晶体（3Y-TZP）の合成

最終的な組成比が (ZrO₂)_{0.97} (Y₂O₃)_{0.03} になるように ZrCl₂O・8H₂O【関東化学(株)製、特級】と YCl₃・6H₂O【和光純薬工業(株)製、純度 99.9%】を秤量し、それぞれを 0.4 mol/l HCl 中へ攪拌しながら少しずつ溶解させた。その溶液中に 25%アンモニア水をビュレットにより

Cl⁻の除去を行った(AgNO₃ 水溶液によって確認)後、水分を除くため、エタノールにより、洗浄濾過し、沈殿物を 120℃ 15 時間乾燥して非晶質ゲルとした。なお一部はこれをジルコニア製乳鉢で解砕して粉体とし、空気中にて 500℃で 2 時間仮焼した。仮焼粉は、ジルコニア製ボールミルで 24 時間湿式粉碎(分散媒:エタノール)することでサブミクロン級の正方晶ジルコニア微粉体とした。⁵⁾

2.3 ジルコニア強化ムライト(ZTM)の複合合成

PM に 3Y-TZP として 25.3wt%(15vol%)となるように 3Y-TZP 非晶質ゲルを加え、ジルコニア製ボールミルで 24 時間湿式混合(分散媒:エタノール)し、混合ゲルを 120℃で乾燥させ、この粉体を 500℃、1 時間仮焼し ZTM 粉体とした。

2.4 合成粉の特性分析と焼結性の評価

各合成粉体について XRD[JDX-8030, 日本電子(株)製]、粒度分布測定装置[PRO-7000S, (株)セイシン企業製]、比表面積分析装置[SORPTY1750, CALRO ERBA 製]、蛍光 X 線装置[RIX3000, 理学電気工業製]により、それぞれ結晶相の確認、粒度分布および平均粒径、比表面積の測定および定量分析を行った。また、PM 粉には 0.2~0.4wt%、3Y-TZP 粉には 0.05~0.2wt%の MgO となるように、また ZTM 粉には、1.0~2.0wt%MgO、1.0~5.0wt%Y₂O₃ となる量の各硝酸塩をそれぞれ添加して 500℃で 2 時間仮焼し、MgO 添加の PM, 3Y-TZP, ZTM 各粉体とした。これらの粉体を厚さ 5mm になるよう 1 t/cm²で金型成形して、1350℃~1550℃の温度で 2 時間焼結し、嵩密度、収縮率を測定、XRD 及び SEM⁶⁾ 観測を行い、焼結性ならびに微構造について評価した。比較のために市販粉についても合成粉と同様の処理をして各ペレットを前記の合成粉体のペレットと同時焼結を行い、焼結体特性等を比較評価した。

3. 結果と考察

3.1 高純度ムライト (PM)

アルコキシドの加水分解法により合成したムライト前駆体を 1300℃及び 1400℃で 1 時間仮焼結晶化してボールミル粉碎した合成粉体の X 線回折分析の結果を図 3-1 に示す。両仮焼温度共ムライト結晶相のみ同定され、特に 1400℃では結晶化が顕著であった。この 1400℃仮焼結晶化粉をボールミル粉碎した微粉体の粒度分布測定の結果は、図 3-2 に示すように平均粒子径が 0.74 μm で分布巾がややサブミクロン側に広がった微細粉であり、活性な PM 微粉体になっているものと考えられる。

3.2 正方晶ジルコニア (3Y-TZP)

中和共沈法により合成した 3Y-TZP 粉体の結晶相、粒子径及び粒度分布測定の結果は、既報と同様 t 相ジルコニアであり、平均粒子径 0.51 μm で粒子径の揃ったサブミクロンの微細な粒子から成る活性な微粉体であった。⁵⁾ 詳細は既報を参照されたい。

3.3 ジルコニア強化ムライト (ZTM)

2.3 で述べた方法で合成した ZTM 粉体の粒度分布を図 3-3 に示す。またその平均粒子径及び

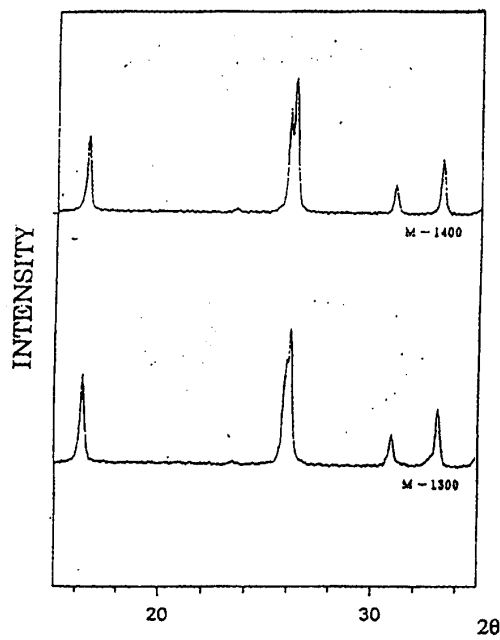


図3-1. 1300℃及び1400℃で仮焼した合成ムライト粉体のX線回折図

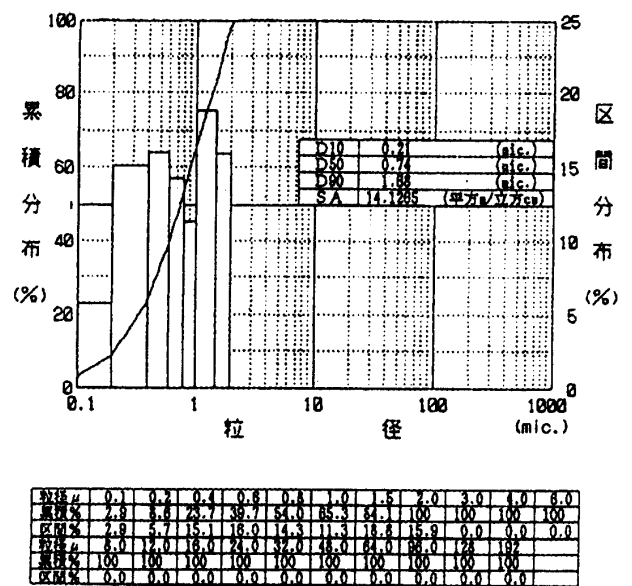


図3-2. 1400℃結晶化合成ムライト粉体の粒度分布

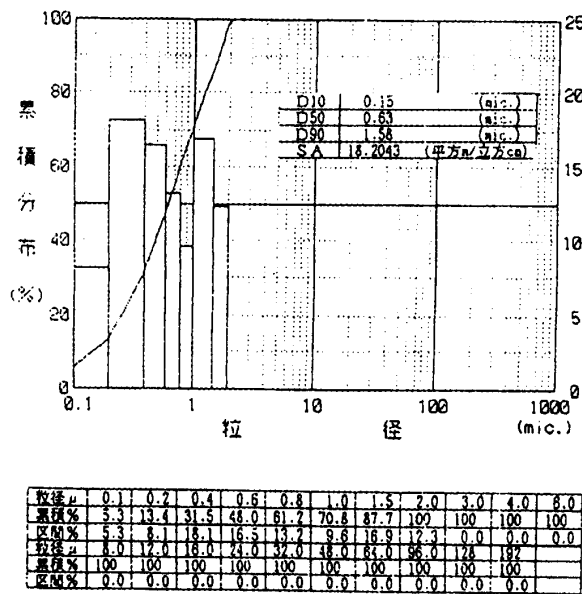


図3-3. ジルコニア強化ムライト(ZTM)粉体の粒度分布

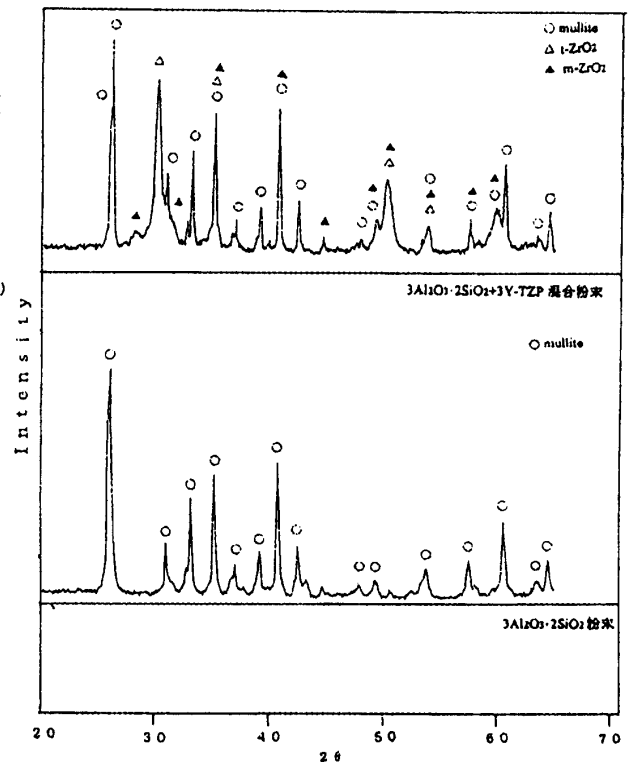


図3-4. 合成したZTM粉体及び合成PMのX線回折図

Table 1 Mean particle size and specific surface area of ceramic powders.

Sample	PM	MP-40	3Y-TZP	TZ-3Y	ZTM	ZMP
Mean particle size (μm)	0.74	1.07	0.51	0.59	0.63	0.93
Specific surface area (m ² /g)	14.1	8.42	23.8	16.2	18.2	10.5

比表面積を PM, 3Y-TZP 並びに市販品の高純度ムライト MP-40 (秩父セメント製)、ジルコニア TZ-3Y (東ソ・製) の結果と共に表・1 に示す。合成粉体はいずれも市販品に比べて平均粒子径が小さくて比表面積が大きく、粒度分布測定からほぼ均一でサブミクロンサイズの微粉体であった。X 線回折分析の結果 ZTM は 2θ が 30° 及び 50° 近傍に主な正方晶 (t 相) のピーク、そしてムライトの主なピークが強く認められたが、市販品と同様 2θ が 28° 及び 31° 近傍に単斜相 (m 相) の主強ピークも若干現れていた。ZTM の X 線回折図を合成した高純度ムライト (PM) の結果と共に図 3-4 に示す。

3.4 合成粉体の焼結性

焼結助剤として添加した MgO 添加量の異なる合成高純度ムライト (PM) 及び市販ムライト (MP-40) の各焼結体の嵩密度を図 3-5 に示す。MgO 添加量と焼結温度の上昇と共に緻密化が進行し、PM は 1400°C で相対密度約 97% まで焼結しており、MP-40 に比べ低温で緻密化した。また MgO 添加量の増加と共に緻密化が促進され PM では 0.4wt% 添加、 1450°C で約 99% まで緻密化した。

図 3-6 に合成した正方晶ジルコニア (3Y-TZP) 焼結における MgO 添加の影響を示す。3Y-TZP は、 1250°C で相対密度約 96% まで焼結しており、市販正方晶ジルコニア (TZ-3Y) に比べ低い温度で緻密化して、また 0.2wt% までの MgO 添加によりさらに焼結性が促進されていた。 1300°C で 0.2wt% MgO 添加の 3Y-TZP の相対密度は約 99% であるに対して、TZ-3Y では約 86% であった。

15vol% 正方晶ジルコニア (3Y-TZP) 添加ムライト (PM)、即ちジルコニア強化ムライト (ZTM) 焼結体の各焼結温度での MgO 添加量の違いによる焼結密度変化を図 3-7 に示す。ムライト単相の緻密化焼結温度は約 1650°C であり、ジルコニア添加により約 150°C も低温の 1500°C で緻密化さ

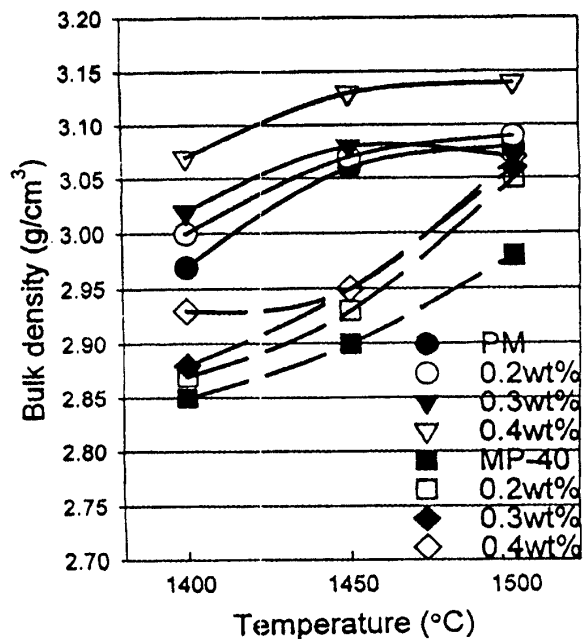


Fig.3-5 Effects of MgO content and firing temperature on the bulk density of PM.

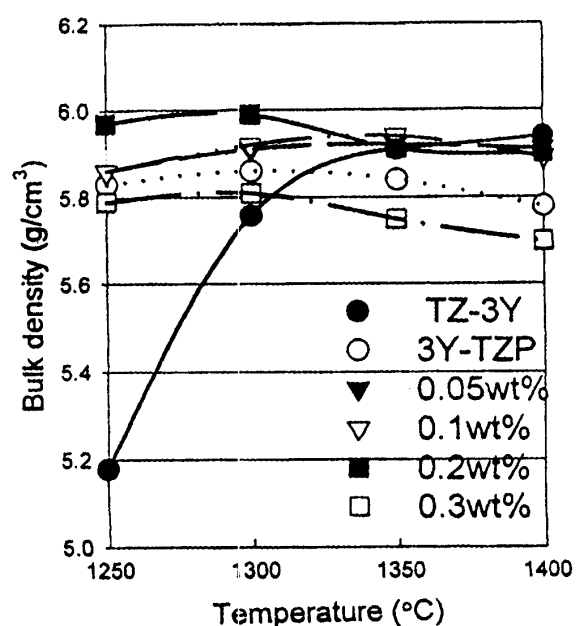


Fig.3-6 Effects of MgO content and firing temperature on the bulk density of 3Y-TZP.

れている。また、2.0wt%までの MgO 添加で顕著な緻密化効果が現れて、1400℃で最高密度に緻密焼結されていた。一方 Y₂O₃ 添加のジルコニア強化ムライトでは MgO 添加時に見られた低温領域での顕著な緻密化効果は現れず、無添加と同じく 1500℃で最高密度に到達する位であった。

SEM 像の観察から、ジルコニア粒子は、ムライト相中に均一に分散し、特に MgO 添加では、ジルコニア粒子がほぼ球状になっているのが見られた。XRD の解析からジルコニア添加のみは 1350℃、MgO 添加では、1400℃以上で m 相ジルコニアの回析ピークが見られ、温度上昇に伴い変態量が増加していた。一方、Y₂O₃ 添加では焼結温度への効果は見られなかったが、m 相ジルコニアが検出されず t 相のみとすることができた。

MgO 添加によりジルコニア及び 15vol%3Y-TZP 添加ムライトの焼結温度を低減したのは液相が生成し、これより焼結が促進したものと思われる。またムライト中の m 相ジルコニアは、それぞれの熱膨張率の違いから焼結時にジルコニア粒子に応力が加わり応力誘起変態したためであり、Y₂O₃ を添加すると t 相ジルコニアの安定性が増し、t→m 変態を抑える効果が見られた。

4. まとめ

本研究ではアルコキシドの加水分解法を用いて高純度ムライト (PM) 粉体を、中和共沈法により正方晶ジルコニア (TZP) 粉体を夫々合成して各粉体特性を調べると共に、PM 粉体と TZP 粉体を湿式混合して 15vol%ZrO₂ 添加ムライトである正方晶ジルコニア強化ムライト (ZTM) 粉体を合成し、それらの焼結性を評価して以下のような結果が得られた。

(1) PM 粉体は平均粒子径が 0.74 μm のサブミクロン級の活性な微細粉であり、市販ムライト粉に比べて焼結性に優れ約 50℃の低温で 1400℃で相対密度 97%まで焼結した。MgO を 0.4wt%添加することにより更に 99%まで緻密化した。

(2) 中和共沈法で合成した正方晶ジルコニア (TZP) 粉は、既報の通り粒子径の揃ったサブミクロン級の微細粉であり、市販粉に比べ 50℃低い 1250℃で相対密度 97%まで焼結した。

(3) 合成した ZTM 粉はムライトの緻密焼結温度より約 150℃低い 1500℃で焼結でき、更に MgO を 1.0wt%添加することで 1400℃での低温焼結が可能となった。

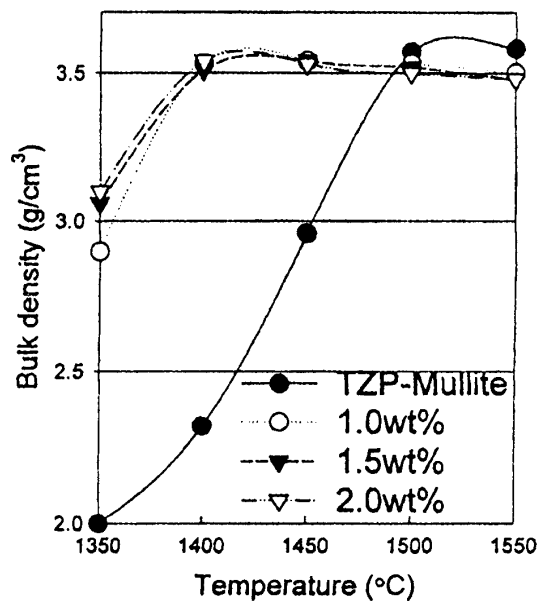


Fig.3:7 effects of MgO content and firing temperature on the bulk density of 3Y-TZP-mullite.

(4) XRD の結果から、無添加および MgO 添加 ZTM は高温焼結することにより m 相 ZrO_2 が認められ、 Y_2O_3 添加では m 相 ZrO_2 は存在しなかった。

(5) SEM による観察から ZTM の高温焼結ではムライトと ZrO_2 の粒成長が観察でき、安定性が低くなった t 相 ZrO_2 が冷却時にムライトと ZrO_2 の熱膨張の違いから生ずる応力によって m 相 ZrO_2 に変換するものと考えられる。一方 Y_2O_3 は t 相 ZrO_2 を安定として変態を押える効果があった。

参考文献

- 1) 宗宮重行、新素材シリーズ ムライト, 1-11 (1985)
- 2) S.Somiya, R.F.Davis, and J.A.Pask ed., Ceramic Transactions vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites, Am. Ceram. Soc., (1990)
- 3) H.Scheider, K.Okada, and T.A.Pask, Mullite and Mullite Ceramics, 199-232, John Wiley & Sons (1994)
- 4) 橋本、福浦、西田、広瀬、福井工業大学研究紀要 第 28 号, 第 1 部, 229-236 (1998)
- 5) 橋本、奥野、福浦、福井工業大学研究紀要 第 29 号, 第 1 部, 233-240 (1999)
- 6) S.Prochazka, J.S.Wallace, and N.Claussen, J.Am.Ceram. Soc., c-125-129 (1983)
- 7) M.G.M.U イスマイル、中井善治郎、新素材シリーズ ムライト 2, 69-80 (1987)

(平成 12 年 12 月 19 日受理)