

合成ジルコンとアルミナの in-situ reaction を利用したムライト-ジルコニア-アルミナ系複合焼結体の微構造変化と高温強度特性

窪田吉孝・山本茂美・森 利之・山村 博・三田村 孝*

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

*埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

Changes of Microstructure and High-Temperature Strength of Ceramic Composite in the Mullite-ZrO₂-Al₂O₃ System Using an In-Situ Reaction between Synthetic Zircon and Al₂O₃

Yoshitaka KUBOTA, Shigemi YAMAMOTO, Toshiyuki MORI,
Hiroshi YAMAMURA and Takashi MITAMURA*

Tsukuba Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received August 26, 1993; Accepted November 16, 1993]

Ceramic composite was synthesized using an in-situ reaction between synthetic zircon and Al₂O₃. High-temperature strength did not decrease up to 1500°C for the sample having only mullite for matrix. While, the strength decreased above 1300°C for others. With increase of the Al₂O₃ precipitated in the mullite matrix phase, the mullite grains became isotropic and small, which may occur the creep deformation. On the contrary, the ceramic composite used in the in-situ reaction revealed excellent high-temperature strength. It was found that ZrO₂ and Al₂O₃ particles dispersed in the grains of mullite matrix, contributed to increase the room temperature strength, and to improve effectively the high-temperature strength. Remarkable difference of the microstructure was not observed in the composite obtained from the natural zircon instead of the synthetic zircon at same composition. However, high-temperature strength decreased markedly due to the increase of impurity content in the natural zircon. High-temperature strength of the ceramic composite obtained from synthetic mullite, ZrO₂ and Al₂O₃ powders by the mixing method, decreased significantly at 1300°C. This behavior can be explained by the shape and size of the mullite in matrix, or the quantities of ZrO₂ and Al₂O₃ precipitated at the grain boundary.

Key-words : Composite, High-temperature strength, In-situ reaction, Zircon, ZrO₂, Al₂O₃

1. 緒 言

合成ムライトセラミックス^{1)~3)}は、クリープ特性^{4),5)}, 耐熱衝撃性などの点で優れた特徴を有することから、高温構造材料としての実用化が試みられているが、その強度や破壊靱性が正方晶ジルコニアセラミックスやアルミナセラミックス等より劣るため、広く利用されるには至っていない。そこで、合成ムライトセラミックスの強度や破壊靱性の向上を図るために、ムライト粉末とジルコニア粉末の直接混合法⁶⁾や共沈法⁷⁾などを用いてムライト焼結体中に正

方晶ジルコニア粒子を分散させる^{7),8)}こと、あるいは高温でのジルコンとアルミナの反応からムライトとジルコニアが生成する (in-situ reaction) ことを利用した複合焼結体^{9),10)}の作製が試みられている。

著者らも前報¹¹⁾で、ゾル-ゲル法を用いて合成したジルコンとアルミナの in-situ reaction を利用して作製したムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体のマトリックス中の Al₂O₃/SiO₂ 組成比に基づいた微構造と室温における機械的特性について調査した。その結果、室温強度及び破壊靱性は Al₂O₃/SiO₂ 組成比 (wt%) = 70/30 から 90/10 の範囲において、Al₂O₃ 含有量の増加とともに増大し、特に室温での平均強度は 90/10 組成比 (wt%) 付近で 650 MPa を示した。複合焼結体の結晶相及び微構造は Al₂O₃/SiO₂ 組成比により決定されており、複合焼結体の機械的特性に大きく影響していることが分かった。そして、複合焼結体の機械的特性向上に作用している強化機構として次の 3 種類を考えた。(1) アルミナ相の分散によるムライトマトリックスの粒径減少、(2) ムライト粒子内にアルミナ及びジルコニア粒子の分散したナノ構造、及び(3) マトリックスより熱膨張係数の大きなアルミナあるいはジルコニア結晶相の分散効果。これらは、ムライト相とアルミナ相の体積がほぼ等しくなる Al₂O₃/SiO₂ 組成比 (wt%) = 90/10 付近で最も効果的に作用していた。

そこで本研究では、上述した(1)~(3)の強化機構を発現させた結晶相及び微構造の変化が複合焼結体の高温強度にどのように作用しているか、そのメカニズムについて検討した。具体的には、合成したジルコンとアルミナの in-situ reaction を、合成ジルコンの代わりに天然産ジルコンを、また in-situ reaction を利用せずに合成ムライト²⁾, アルミナ及びジルコニアの混合粉末をそれぞれ使用して作製した複合焼結体の高温強度特性と結晶相及び微構造を比較・検討した。

2. 実験方法

ジルコン粉末は、市販のジルコニアゾル（日産化学工業製，NZS-20A）とシリカゾル（日産化学工業製，スノーテックス0）を出発原料とした森ら¹²⁾の方法によって合成した．合成したジルコン粉末は比表面積 $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ であった．また，アルミナ粉末（大明化学工業製，タイミクロン，TM-10，純度99.99%）及びジルコニア粉末（東ソー製，TZ-0Y）はそれぞれ平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ と $0.3 \mu\text{m}$ のものを使用した．合成ムライト ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比 (wt%)=75/25) 粉末は，硝酸アルミニウム（和光純薬工業製，試薬1級）とシリカゾルを使用したゾルゲル法により合成した²⁾．実験に使用した合成ジルコン，天然産ジルコン（オーストラリア産）及び合成ムライトの各粉末中の不純物量を表1に示す．

各複合焼結体の作製方法を以下に示す．表2に示す組成になるように秤量した各原料粉末をエタノールを溶媒に用いたボールミルで24h 湿式混合した後，ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去して乾燥した．この乾燥混合粉末を金型を用いて約50 MPa で1次成形し，更に約200 MPa でCIP成形した．この成形体を大気中で 1450°C ，2h 予備焼結した後， 1650°C で1h 焼結して in-situ reaction によりムライト化させ，ムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体を作製した．また，天然産ジルコンを用いた場合には合成ジルコンの場合と同様な方法及び条件で，合成ムライト粉末を用いた場合には予備焼結を行わずに，それぞれ複合焼結体を作製した．ムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体 (No. 1~4)，天然産ジルコンを用いた複合焼結体 (No. 5) 及び in-situ reaction を利用せずに合成ムライトを用いた混合法で作製した複合焼結体 (No. 6) の化学組成及び作製した複合焼結体中の各結晶相分率の計算値を表2中にまとめて示した．

作製した複合焼結体の機械的特性は以下の方法を用いて

評価した．室温強度の測定には3点曲げ法 (JIS R1601) を用い，試料数6本の平均強度とした．また，高温での強度測定には合成ムライト製の治具を使用し3点曲げ法 (JIS R1601) を用いた．なお，測定は昇温速度 $1000^\circ\text{C}/\text{h}$ ，保持時間15分で行った．各複合焼結体の微構造は，破断面を観察する場合を除き，試料表面を鏡面に研磨した後，大気中で 1550°C ，1h 熱エッチングした面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察して評価した．

3. 実験結果

3.1 各複合焼結体の高温強度特性

合成ジルコンを使用して作製した各組成の複合焼結体 (表2中の試料No. 1~4) の強度に対する室温から 1500°C までの温度依存性を図1に示す．室温強度の最も大きかった $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%)=90/10の複合焼結体 (No. 3) は 500°C までにいったん強度の低下を示すが， 500°C 以上では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%)=94/6の複合焼結体 (No. 4) とほぼ同じ強度を示した．各組成の複合焼結体の強度は 1300°C 以上で温度依存性を示し，マトリックスの

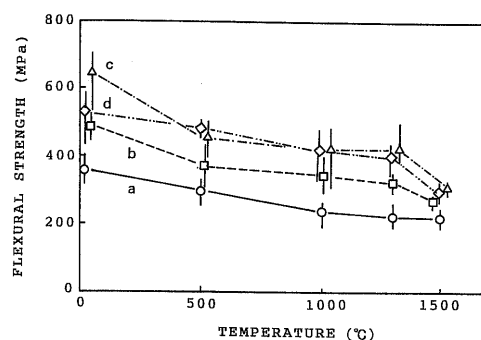


Fig. 1. Dependence of flexural strength on Al_2O_3 fraction of composites. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%)=74/26, (b) 84/16, (c) 90/10 and (d) 94/6.

Table 1. Impurity Contents of Synthetic Zircon, Zircon Sand and Synthetic Mullite

	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	NiO	MnO ₂	V ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ig. L
Synthetic Zircon	66.2	31.8	<0.01	<0.008	<0.007	<0.003	0.005	0.002	0.004	0.031	0.23	2.0
Zircon Sand	66.0	32.9	0.14	0.12	<0.007	<0.003	-	0.002	<0.002	-	0.49	0.7
Synthetic Mullite	69.9	24.0	0.018	0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	0.04	-	0.5

Table 2. Chemical Compositions and Crystalline Phase of Composites Sintered at 1650°C for 15 min

Specimen No.	Powder	Chemical composition of specimens (wt%)		Calculated volume fraction in sintered bodies (vol%)	
		ZrSiO ₄ / Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Mullite / Al ₂ O ₃ / ZrO ₂	Mullite / Al ₂ O ₃
1	S.Z.	51.7 / 48.3	74 / 26	77.6 / 0 / 22.4	100 / 0
2	S.Z.	36.8 / 63.7	84 / 16	57.8 / 26.1 / 16.0	68.9 / 31.1
3	S.Z.	25.3 / 74.7	90 / 10	40.3 / 48.6 / 11.1	45.3 / 54.7
4	S.Z.	16.3 / 83.7	94 / 6	26.2 / 66.6 / 7.2	28.2 / 71.8
5	N.Z.	25.3 / 74.7	90 / 10	40.3 / 48.6 / 11.1	45.3 / 54.7
6	S.M.	25.3 / 74.7	90 / 10	40.3 / 48.6 / 11.1	45.3 / 54.7

S.Z.: Synthetic Zircon, N.Z.: Natural Zircon, S.M.: Synthetic Mullite

組成がムライト単相となる $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 74/26 (No. 1) では、1000~1500°Cの温度範囲での強度はほぼ一定であったが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) 中のアルミナ成分が84/16, 90/10及び94/6と増加するとともに、1300°Cを境に高温側で各複合焼結体の強度低下は大きくなった。

次に、作製した複合焼結体の高温強度特性に及ぼす作製方法の違いや不純物の影響を調べるために、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 90/10と固定して、合成ジルコンの代わりに天然産ジルコンを使用した複合焼結体 (No. 5) と合成ムライト、ジルコニア及びアルミナの混合粉末より作製した複合焼結体 (No. 6) の高温強度を測定し、合成ジルコンを用いた場合の複合焼結体 (No. 3) と比較した。その結果を図2に示す。天然産ジルコン及び合成ムライトを使用した複合焼結体の強度は室温から1000°Cまでほとんど低下しなかったが、1300°C以上では顕著に低下した。

更に、1500°Cでの各複合焼結体の強度低下の差異を明確にするため、1500°Cでの強度試験時の試料のたわみ量 (cross head 移動距離) と荷重の変化を図3に示す。合成ジルコンを使用した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 74/26の複合焼結体は直線的なたわみ量-荷重曲線を示し、脆性的な破壊をしていた。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) を84/16, 90/10及び94/6と増加させると、たわみ量-荷重関係の直線からのずれが少しずつ増加し、94/6の複合焼結体では明確な降伏挙動を示した。これに対して、天然産ジルコン

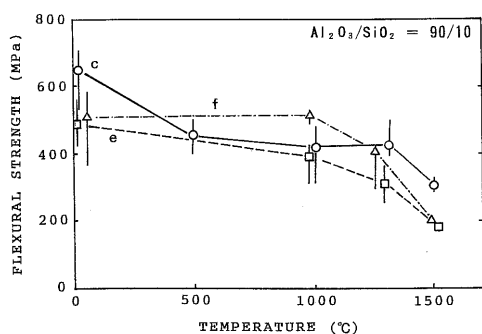


Fig. 2. Temperature dependence of flexural strength, in specimens of composites ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%) = 90/10), using various types of starting powders. (c) synthetic zircon, (e) natural zircon and (f) synthetic mullite.

を使用した複合焼結体 (No. 5) と合成ムライトを使用した複合焼結体 (No. 6) のたわみ量-荷重曲線は、合成ジルコンを使用した複合焼結体の場合と全く異なり、試料は破断せずに大きなクリープ変形を示した。

3.2 各複合焼結体の微構造

ムライト-アルミナ-ジルコニア複合焼結体は組成、作製方法及び出発原料の組み合わせにより、1300°C以上での高温強度に大きな相違が認められた。この理由を明確にするため、SEMによる各組成の複合焼結体の微構造観察を行った。

既に前報¹¹⁾で報告したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 74/26, 84/16, 90/10及び94/6の各複合焼結体は、アルミナ含有量の増加とともに、主にムライト相の粒内に析出していた過剰のアルミナ粒子とジルコニア粒子が徐々に粒内から粒界に析出するようになり、同時にムライトマトリックスの粒径も減少していた。そして、アルミナ含有量が94/6まで増加すると、粒内に存在する粒子は若干のジルコニア粒子を除き、ほとんど観察されなかった。

また、複合焼結体の作製方法及び出発原料の相違による微構造への影響を明らかにするために、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) を90/10として作製した合成ジルコン (No. 3,

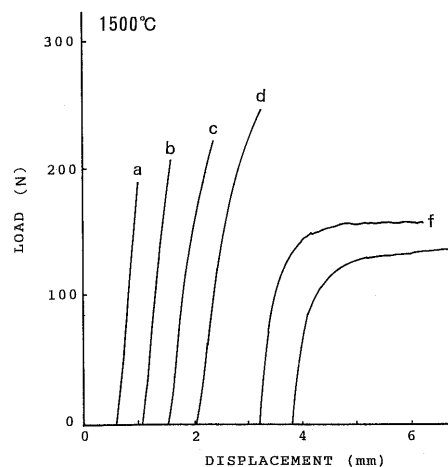


Fig. 3. Comparison of load-displacement curves of composites at 1500°C. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%) = 74/26, (b) 84/16, (c) 90/10, (d) 94/6, (e) 90/10, natural zircon and (f) 90/10, synthetic mullite.

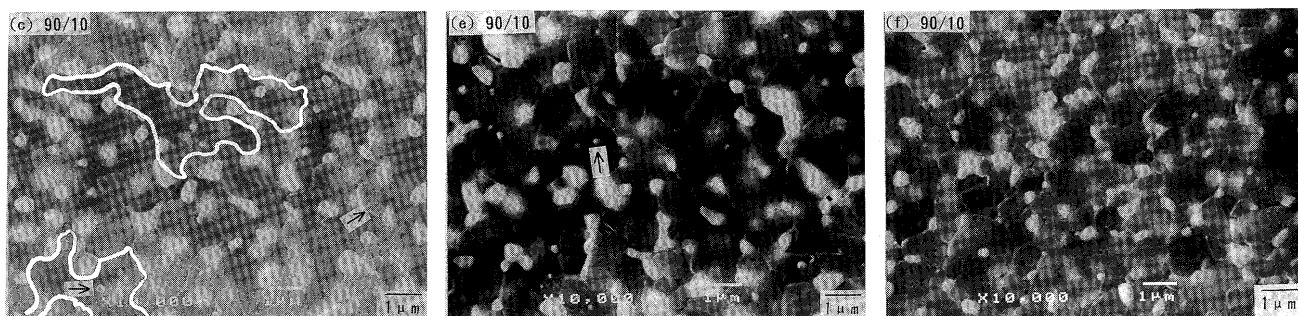


Fig. 4. Scanning electron micrographs of sintered composites. (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%) = 90/10, synthetic zircon (e) 90/10, natural zircon and (f) 90/10, synthetic mullite.

図 4 (c)) と天然産ジルコン (No. 5, 図 4 (e)) 及び合成ムライト (No. 6, 図 4 (f)) を使用した場合の各複合焼結体の微構造を SEM 観察により調べた。その結果、以下のような特徴が認められた。

① 合成ムライトを用いて混合法で作製した複合焼結体 (No. 6) では、粒内に存在する粒子は観察されず、ジルコニア粒子及びアルミナ粒子はいずれも粒界に存在していた。

② 合成ジルコン (No. 3) と天然産ジルコン (No. 5) を使用した複合焼結体は類似した微構造を示し、若干のジルコニア及びアルミナと思われる粒子 (図 4 (c), (e) 中の矢印) が粒内に観察された。

4. 考 察

出発原料の組み合わせ及び作製方法により変化する各複

合焼結体の微構造が高温強度特性にどのように作用しているか、そのメカニズムについて検討した。

まず、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 74/26 と 90/10 の複合焼結体破断面の SEM 観察により破壊源を調べた。その結果を図 5, 図 6, 図 7 に示す。組成比 (wt%) = 74/26 (図 5) 及び 90/10 では 1000°C, 1300°C 及び 1500°C のいずれの温度においても、破壊源はアルミナとの反応が不十分であったジルコンの凝集体を起点にしていた。また、破壊源近傍の SEM 観察から、図 6 及び図 7 に示したように 1300°C では組成比 (wt%) = 74/26 及び 90/10 とも粒内破壊 (図 6 (a) 中の矢印) を示していた。一方、1500°C の場合には破壊起点の周囲に slow crack growth 領域が観察され、この領域では、クラックは 74/26 ではムライトとジルコニアの粒界 (図 6 (b) 中の矢印) を、90/10 ではムライト、アルミナ及びジルコニアの粒界 (図 7 (b) 中の矢印)

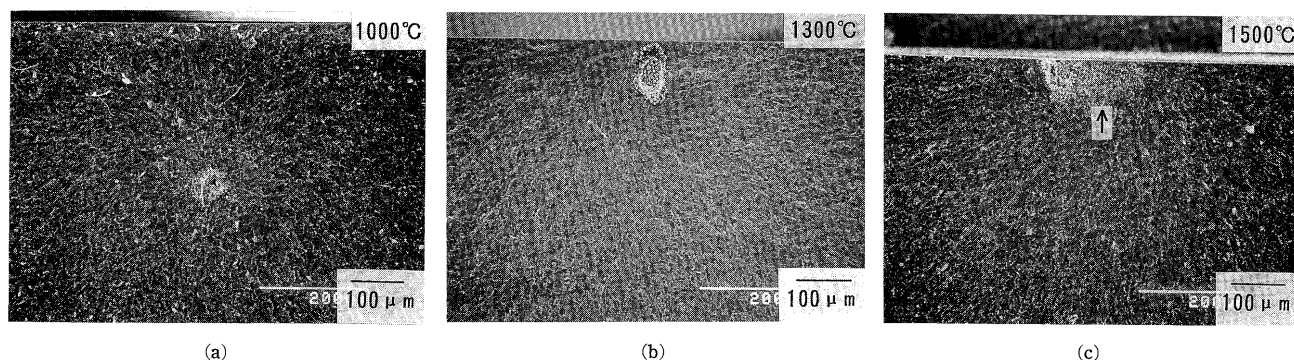


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the fracture surface of composite ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%) = 74/26) as a function of temperature.

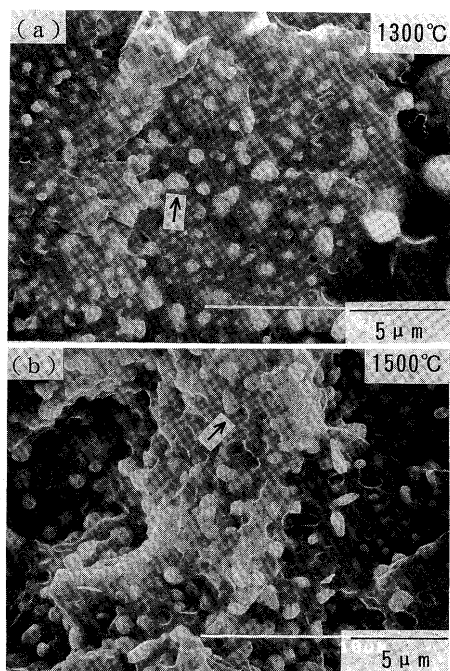


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the fracture surface near the fracture origin of a composite ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%) = 74/26) at 1300°C and 1500°C.

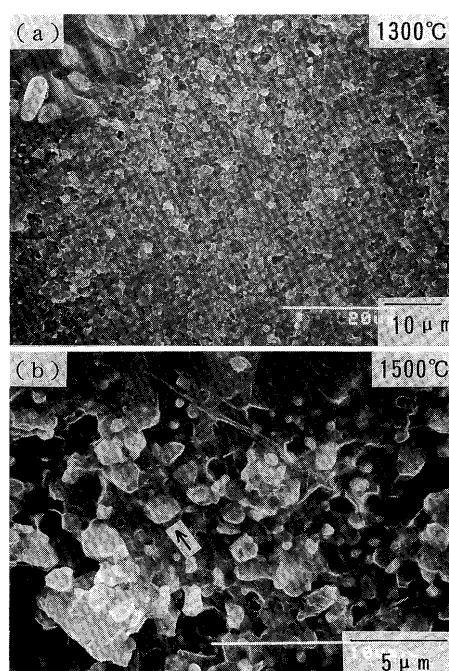


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the fracture surface near the fracture origin of a composite ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (wt%) = 90/10) at 1300°C and 1500°C.

をそれぞれ進展していた。

1000°C以上での各組成の複合焼結体の強度に対する温度依存性について考察すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 74/26 の試料 (No. 1) はマトリックスがムライト単相であり、ムライトの粒子径が大きく、粒界にジルコニア粒子も少ないためにクリープ変形を示さず、破断も脆性的であり、1500°Cでも強度は低下しなかった。この結果はムライト単相からなる合成ムライト焼結体の特性²⁾に対応していると考えられる。しかしながら、複合焼結体中のアルミナ含有量が増加すると、ムライトマトリックスの粒径が減少すること及び粒界に析出するアルミナ粒子が増加することにより徐々にクリープ変形が容易となるため、1500°Cでの強度低下は1300°Cの場合に比べて大きくなる。このような現象は、湿式法により合成したムライト及びムライト-ジルコニア複合焼結体のクリープ変形に対する組成及び粒子径の影響^{4),5)}と同様であり、ムライトの粒子径が減少するとクリープの変形速度は増加し、またムライトの粒界に析出したアルミナ及びジルコニア粒子は粒界滑りを促進させ、クリープ変形速度を加速することになる。図6(b)及び図7(b)に示した破壊源近傍のslow crack growth領域の観察からも、ムライトの粒子径が小さい $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 90/10 の試料 (No. 3) の方がクラックの偏向の幅が小さく、クラックが進展しやすいと思われる。

次に、合成ジルコンを用いたin-situ reactionにより作製した複合焼結体の組成変化に伴う微構造の変化が高温強度に及ぼす影響を明確にするために、合成ムライトを使用して混合法で作製した試料 (No. 6) の微構造と比較した。合成ムライトを使用した場合には、添加したジルコニア粒子及びアルミナ粒子はすべて粒界に存在し、かつムライト粒子も等方的な形状となるため、結果として非常に大きなクリープ変形を示した。これに対して、合成ジルコンを用いた試料では析出したアルミナ及びジルコニア粒子が粒内にも存在し、また図4(c)中に線で囲んで示したようにマトリックスのムライト粒子も不規則な形状で大きな粒子が存在するために、高温強度の低下は1300°Cでも認められなかった。

更に、出発原料に天然産ジルコンを使用した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 組成比 (wt%) = 90/10 の試料 (No. 5) では、その微構造は合成ジルコンを使用した同一組成の試料と類似していたが、表1に示したジルコン粉末中に含まれる Fe_2O_3 、 TiO_2 の不純物量の違いがクリープ変形の程度に顕著な影響を与えていると考えられる。同様に天然ジルコンを使用したOrangeら¹⁰⁾の報告においても、やはり1000°C以上で急激な強度低下を示しており、1000°C付近でガラス相が軟化し始めるためであろうと述べている。また合成ムライト焼結体²⁾では、このガラス相の軟化は1300°C付近であり、これらの報告からも天然ジルコンとの差は、不純物量の違いによる影響と考えられる。

以上のことから、合成ジルコンとアルミナを使用したin-situ reactionを利用して作製した複合焼結体では、室温

強度の向上に寄与した粒内に分散した粒子が存在するという微構造の特徴が、その高温強度特性の向上にも大きく寄与していることが分かった。この事実は、同一の不純物レベルである合成ムライト、アルミナ及びジルコニアの混合法で作製した複合焼結体の微構造とその高温強度特性を比較したことで確認できた。

5. 総 括

高純度で微粉末な合成ジルコン及びアルミナを用い、in-situ reactionを利用してムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合セラミックスを合成し、その高温強度の組成依存性及び微構造との関係を検討した。更に、天然産ジルコンを使用した場合と合成ムライト、ジルコニア及びアルミナ粉末の混合法を使用した場合を比較し、作製した各複合焼結体の微構造と高温強度の関係も検討した。その結果、以下のようなことが明らかとなった。

(1) 合成ジルコンとアルミナのin-situ reactionを利用して作製した複合焼結体の高温強度は、マトリックス相がムライト単相の場合には1500°Cまで低下しなかった。しかし、ムライトマトリックス相に析出するアルミナ相の増加とともにムライト粒子は等方的な形状となり、かつ粒径も減少し、クリープ変形が容易となるために1300°Cを超えると強度は低下した。

(2) 高純度で微粉末な合成ジルコン及びアルミナを使用したin-situ reactionを利用して作製したムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体では、室温強度の向上に寄与した粒内に分散した粒子が存在するという微構造の特徴が、その高温強度特性の向上にも大きく寄与していた。

(3) 合成ジルコンの代わりに天然産ジルコンを使用した同一組成の複合焼結体の微構造に大きな違いは見られなかったが、その高温強度は粉末中の不純物含有量の差に起因して顕著に低下した。

(4) 合成ムライト、ジルコニア及びアルミナ粉末を用いて混合法により作製した複合焼結体は、合成ジルコンとアルミナのin-situ reactionを用いた複合焼結体と比較して、高温強度の著しい低下を示した。これは、ムライトマトリックスの形状及び大きさ、粒界に析出したアルミナ及びジルコニア粒子の含有量の違いによる微構造を反映したものである。

文 献

- 1) K. S. Mazdiyasn and L. M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 548-52 (1972).
- 2) Y. Kubota and H. Takagi, The Institute of Ceramics, British Ceramic Proceedings, 37, "Special Ceramics 8" (1986) pp. 179-88.
- 3) S. Kanzaki, H. Tabata and A. Kumazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-7 (1985).
- 4) 芦塚正博, 奥野 勉, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **97**, 662-68 (1989).
- 5) 芦塚正博, 本田武史, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **99**, 292-95 (1991).

- 6) S. Prochazka, J. S. Wallace, N. Claussen and J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C125-27 (1983).
- 7) Y. Kubota and H. Takagi, "Advances in Ceramics", Vol. 24B, Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc. (1988) pp. 999-1005.
- 8) J. S. Wallace, N. Claussen and S. Prochazka, "Proceeding of International Symposium on Ceramic Components for Engine", Ed. by S. Sōmiya, E. Kanai and K. Ando, KTK Scientific Publishers, Tokyo (1983) pp. 642-49.
- 9) N. Claussen and J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 228-29 (1980).
- 10) G. Orange, G. Frantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. R. Aaseau and A. Leriche, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2533-40 (1985).
- 11) 窪田吉孝, 山本茂美, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1292-96 (1993).
- 12) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **98**, 567-72 (1991).