

低熱膨張・高強度複合セラミックスの製造

Fabrication of Ceramic Composites  
with Low Thermal Expansion  
and High Strength

学位論文：博士(工学) 甲 66

1997

島 田 忠

論文題名：

## 低熱膨張・高強度複合セラミックスの製造 Fabrication of Ceramic Composites with Low Thermal Expansion and High Strength

### 要旨

低熱膨張セラミックスのうち、セラミックス母体内部に微細亀裂を持ちそれによって低熱膨張を示す材料はその微細亀裂ゆえに低強度である。低熱膨張であると同時に強度も高い材料を製造することが可能か、そしてそのための製造工程にはどのような工程因子が重要かが解明できれば、より機能性の高いファインセラミックスの製造材料の工業的応用範囲を広げるのに有意義である。

本研究では第1章において、母体内に微細亀裂を有し、これが低膨張の原因となっているような素材における熱膨張係数の低熱膨張化および強度の向上に関する理論的背景についてのべている。そして、Hasselmanの理論から出発して、耐熱衝撃温度差 $\Delta T$ は工程因子の変化により亀裂総体積に比例して変化し、大矢らの理論と一致することを示した。また、耐熱衝撃性は亀裂総体積以外に、最終亀裂長、亀裂生成前後における平均の熱膨張係数の比、粒径、加熱処理温度と亀裂発生温度との温度差などの影響を受けることを指摘した。

第2章では微細亀裂を含む系ではそれが見掛け上破壊表面エネルギーを大きくする働きをしており、破壊力学にもとづく定量的関係を満足していることを示した。ついで第3～5章においては部分安定化ジルコニアあるいはムライトをマトリックスとし、 $\beta$ -ユークリプタイトあるいは、チタン酸アルミニウムを低熱膨張化材とする複合セラミックスの製造を試み、熱膨張率および強度を同時に向上させるための製造工程因子との関係を研究した。

第3章においては部分安定化ジルコニアをマトリックスとし、 $\beta$ -ユークリプタイトを低熱膨張化材料とした複合セラミックスを、混合比率、粉体原料の粉碎および混合時間、加熱温度を工程因子として製造方法について検討した。その結果、熱膨張率 $1 \times 10^{-6}/K$ 以下、強度200 MPaの低膨張・高強度複合セラミックスを実現した。また、微細構造上のマトリックスと低熱膨張化材の粒(grain)の比率を支配する混合比率と粒径を制御しているミリング時間が工程上の重要因子であることを明らかにした。また、本系では用いた $\beta$ -ユークリプタイトの安定

性を保持することが必要であった。

第4章では同じく部分安定化ジルコニアをマトリックスとしチタン酸アルミニウムを低熱膨張化材とする複合セラミックスの製造を検討した。本系では部分安定化ジルコニアおよびチタン酸アルミニウムの混合比率ならびに加熱温度が製造上の最も重要な工程因子で、また、加熱の際生成するチタン酸ジルコニウムなる副生成物が製造条件に多大な影響をすることを明らかにし、熱膨張率 $2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、強度400MPaの複合材料とすることが可能であった。

第5章ではマトリックスをムライト、チタン酸アルミニウムを低熱膨張化材とした複合系について目的の複合材料の製造を試みた。ジルコニアーチタン酸アルミニウム系同様ムライトとチタン酸アルミニウムの混合比率および加熱温度が重要工程因子であることを明らかにし、熱膨張率 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、強度100MPaを達成した。

第6章では第2～5章で得られた低熱膨張、かつ高強度な複合セラミックスを得た製造工程因子と系内に生じた微細亀裂の総体積を支配している微細亀裂の数 $N$ と亀裂の大きさ $L$ の関係を考察し、より重要な因子として亀裂の数 $N$ を工程因子と関係づける必要があることを指摘した。

## 目 次

はじめに	1
第 1 章 微細亀裂を含む複合材料の熱膨張に関する理論的背景	16
1.1 微細亀裂の生成と耐熱衝撃性	16
1.2 大矢理論による微細亀裂の総体積と低熱膨張の関係	18
1.3 大矢模型、Hasselman 模型の統合と耐熱衝撃性を支配する亀裂総体積とそれ以外の要因	20
1.4 参考文献	24
第 2 章 微細亀裂が $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 焼結体の強度に及ぼす影響	33
概要	33
2.1 緒言	33
2.2 実験方法	35
2.2.1 試料の調製	35
2.2.2 X線回折	35
2.2.3 微小圧子押込法による破壊靱性値の測定方法	36
2.2.4 弾性率の測定	36
2.2.5 内部摩擦の測定	36
2.2.6 微細構造の観察	36
2.3 実験結果及び考察	37
2.3.1 組成の異なる $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 焼結体の破壊靱性	37
2.3.2 曲げ強度測定後の破面の顕微鏡観察	39
2.3.3 破壊靱性値と曲げ強度および弾性率との相関	39

2.3.4	3YZあるいは未安定 $\text{ZrO}_2$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 焼結体における破壊源となった亀裂の大きさ、および破壊表面エネルギーの計算値の比較	40
2.4	結論	42
2.5	参考文献	43
第3章	高強度、低熱膨張を併せ持つユークリプタイトーイットリア部分安定化ジルコニア複合体の製造概要	53
3.1	緒言	53
3.2	実験方法	55
3.2.1	使用原料	55
3.2.2	成形及び焼成	55
3.2.3	機械的性質の測定及び微構造観察	55
3.2.4	化学分析	56
3.3	結果と考察	56
3.3.1	使用原料の検討	56
3.3.2	組成及び混合時間の最適化による粒径の低減と分散の改善	57
3.3.3	強度に対する混合時間の影響	58
3.4	結論	59
3.5	参考文献	59
第4章	低膨張、高強度チタン酸アルミニウムー正方晶ジルコニア複合体概要	72
4.1	緒言	72
4.2	実験方法	73
4.2.1	使用原料	73
4.2.2	混合物の調製	73
4.2.3	熱膨張測定と微構造観察	74

4.3	結果及び考察	74
4.3.1	複合体の強度に対するミリング時間および組成の影響	74
4.3.2	X線回折	75
4.3.3	加熱、冷却過程での熱膨張曲線とヒステリシス	75
4.3.4	微細構造	77
4.4	結論	78
4.5	参考文献	78
第 5 章	チタン酸アルミニウム-ムライト系複合セラミックス	89
	概要	89
5.1	緒言	89
5.2	実験方法	90
5.2.1	使用原料	90
5.2.2	チタン酸アルミニウムの合成と粉砕	90
5.2.3	混合物の調製	90
5.2.4	試料作製	91
5.2.5	曲げ強度、熱膨張測定と微構造観察	91
5.3	結果及び考察	91
5.3.1	アトライター処理したチタン酸アルミニウムを用いた場合	91
5.3.2	水簸処理で粒径調整をしたチタン酸アルミニウムを用いた場合	92
5.4	結論	93
5.5	参考文献	93
第 6 章	微細亀裂を含む低熱膨張・高強度複合セラミック材料の評価と製造工程因子	98
6.1	亀裂総体積(crack volume)による線熱膨張, 耐熱衝撃性の評価	98

6.2	TA-3YZ系およびTA-ムライト系における低熱膨張性および耐熱衝撃損傷抵抗を支配する工程因子の考察	100
6.3	亀裂総体積以外に耐熱衝撃性に影響する因子—粒径, その他の影響	101
6.4	亀裂の形状について	102
6.5	低熱膨張・高強度を満足する複合材料製造の工程因子の探索とそれらの要因をつなぐミクロなレベルにおける支配因子	104
6.6	参考文献	105
	まとめ	119
	論文リスト	122
	参考論文リスト	123
	謝辞	124

## 論文中で使用した記号の一覧

$R_n$	熱衝撃破壊抵抗係数
$R_p$	熱衝撃損傷抵抗係数
$\sigma$	強度
$\sigma_c$	臨界応力
$\nu$	ポアソン比
$E$	弾性率
$E_0$	亀裂導入前の弾性率
$E_{\text{eff}}$	亀裂が導入された時の見掛けの有効弾性率
CTE	熱膨張係数
$\alpha$	熱膨張係数
$\beta$	亀裂の無い材料における内部歪みの原因となる熱膨張係数差
$LE$	線熱膨張率
$\Gamma$	破壊表面エネルギー
$\Gamma_{\text{eff}}$	有効破壊表面エネルギー
$Q^1$	内部摩擦
$T_f$	バルク形成時の焼成温度
$T_m$	熱膨張係数測定時の温度
$T_G$	亀裂体積が無くなる時の温度
$\Delta T$	耐熱衝撃性, 温度差



$\Delta T_c$	亀裂が入る時の臨界温度差
$\Delta T_s$	$T_G$ と室温の温度差
$\Delta T_0$	$T_f$ と室温の温度差
$L$	微細亀裂長さ
$L_c$	亀裂発生時の亀裂長さ
$L_f$	亀裂の最終(到達)長さ
$N$	単位面積当りの亀裂の数
$N_0$	亀裂発生時の単位面積当りの亀裂の数
$N_c$	亀裂発生時の単位面積当たりの亀裂の数
$CV$	亀裂総体積
$G$	粒子径
$\Delta T\beta G$	亀裂の開口幅
3YZ	3mol%のイットリアで部分安定化したジルコニア
3YZS	鋳込み用の 3mol%のイットリアで部分安定化したジルコニア微粉末
TA	チタン酸アルミニウム
Mu	ムライト
$\rho$	密度
$g$	熱膨張係数 $\beta'$ を持つ粒境界の統計分布関数
$h$	微細亀裂間の距離

## はじめに

セラミックスの特性に耐熱性がある。古くから耐火煉瓦等にこの特性が利用されてきた。近年、耐熱性で、かつ、高強度のセラミックスが自動車エンジン部材等の構造材として利用できるのではと夢を抱かせた。しかし成形、焼成、研削等の加工を含む工程管理の困難さや製品の脆性破壊に対する機械的性質の信頼性の欠如から、製品化の実例は当初期待されたほどでない。

このような状況の中で、耐熱性と共に低熱膨張であるコーディエライトハニカムセラミックスが、自動車の排ガス処理の触媒担体として開発され一躍脚光を浴びるに至った。この製品は耐熱性、耐熱衝撃性に優れ、コーディエライトの低熱膨張性を最大限に利用したものになっている。しかし、この材料も強度に課題を残し、ハニカム製品は外側にバックアップを施された形で用いられている。

コーディエライトのような低熱膨張セラミックスは、家庭用土鍋、セラミックス製造時の窯道具など多様な場所で利用されている。しかし何れも強度が低く、棚板や匣鉢は、セラミックス製造工程中の自動搬送過程で縁欠け等の破損が生じ易く、問題視されている。したがって、低熱膨張セラミックスの強度を増すことはセラミックスの製造において重要な課題である。

Orowan<sup>1)</sup>によれば材料の理想強度  $\sigma_{th}$ (化学結合力)は次式で表わされ、弾性率  $E$  により決まり、弾性率の高いものは化学結合力(理想強度  $\sigma_{th}$ )が強い。

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E \Gamma}{r_0}} \quad (0-1)$$

$\Gamma$ : 表面エネルギー

$r_0$ : 原子間距離

二原子間のポテンシャルエネルギーは、原子間距離の変化に対して Fig. 1 のような極小を持つ曲線を描く<sup>2)</sup>。原子間結合の強さはそのポテンシャルエネルギー曲線の極小における谷の深さ、すなわち結

合エネルギーであらわすことができる。結合エネルギーの大きさの変わる指標として融点を用いることもできる(Figs. 2,3)<sup>3)</sup>。しかし材料中に亀裂等の欠陥を含む一般の材料では、結合が切断される以前に亀裂に対する応力集中により破壊する。このとき強度は亀裂の大きさ  $C$  に依存する。Griffithの応力集中による破壊理論<sup>4)</sup>によれば亀裂を含む弾性率  $E$  の材料の強度は亀裂の大きさ  $C$  に、次のように依存する。

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{2 \Gamma E}{\pi C}} \quad (0-2)$$

すなわち、強度  $\sigma$  は弾性率  $E$  の平方根に比例し、亀裂の大きさの平方根に逆比例する。ここで  $\Gamma$  は破壊表面エネルギーである。

熱膨張係数は温度上昇に伴う平均結合距離の変化で、ポテンシャルエネルギー曲線の非対称性によっている。一般に、結合が強くてポテンシャルの谷が深いものは対称性が良いので熱膨張係数は小さく、逆に結合が弱く、ポテンシャルの谷が浅いものは曲線の対称性が悪いので熱膨張係数が大きくなる。Table 1 に主たるセラミックスの熱膨張係数、曲げ強度およびヤング率を示す<sup>5)</sup>。一般的に、セラミックスを熱膨張係数で以下のように分類している<sup>6)</sup>。

	熱膨張係数
低熱膨張セラミックス	$2 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下
中熱膨張セラミックス	2 から $8 \times 10^{-6} / \text{K}$ の間
高熱膨張セラミックス	$8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上

しかし、低熱膨張で、かつ、高強度のセラミックスでも、緻密に焼結した構造材料は熱衝撃に弱い。したがって、セラミックスの熱的性質の評価には耐熱性の他に耐熱衝撃性の評価も必要である。熱衝撃に対する強さを表すのに二つの指標が提示されている。一つは、熱歪みによる亀裂の発生によって破壊がおこらないような材料の選択指標で熱衝撃破壊抵抗係数  $R_n$  (Thermal Shock Fracture Resistance Parameter) と呼ばれるもので次式で示される<sup>7)</sup>。

$$R_n = \Delta T_{\max} = \sigma (1 - \nu) / E \alpha \quad (0-3)$$

$\sigma$ : 強度

$\nu$ : ポアソン比

$E$ : 弾性率

$\alpha$ : 熱膨張係数.

$\Delta T_{\max}$ : 発生熱応力値が部材の破壊強度  $\sigma$  に等しいとして算出される臨界の最大温度差

あるいは、強度を考えずに熱衝撃のみを吸収緩和するのに都合の良い素材を選択する指標として、次式で表される熱衝撃損傷抵抗係数  $R_p$  (Thermal Shock Damage Resistance Parameter) が使われている<sup>8)</sup>.  $R_p$  は、いったん発生した亀裂が材料を破壊せずにどの程度まで成長して内部歪みを緩和できるかを評価できる.

$$R_p = E \Gamma_{\text{eff}} / \sigma^2 (1 - \nu) \quad (0-4)$$

$\Gamma_{\text{eff}}$ : 有効破壊表面エネルギー

$R_n$  と  $R_p$  では  $E$ ,  $\nu$ ,  $\sigma$  の効きかたが逆になっている. 後述するが、これら微細亀裂の発生を伴う材料の二つの意味における耐熱衝撃性について、内部熱歪みとして蓄積される弾性エネルギーと亀裂の発生と成長で緩和されるエネルギーのバランスを考慮した Hasselman の理論が提唱されている.

低熱膨張性の発現には、次の三つのタイプが知られている<sup>9)</sup>.

- (1) 原子間結合力が強いので弾性率が高く、その結果熱膨張率が小さい材料.
- (2) 結晶の構造的な変形により、熱歪みを吸収緩和する低熱膨張な材料.
- (3) 材料中に微細亀裂が多数存在し、材料の熱歪みを微細亀裂の体積で吸収緩和する低熱膨張な材料.

上述の(1)のような低熱膨張材料は弾性率  $E$  が大きいものほど熱膨張係数が小さい. しかし、式(0-3)から判るように耐熱衝撃性を高めるために弾性率  $E$  を小さくすると、強度が小さくなるという矛盾が存在する. 小さな熱膨張の材料を選んでも、逆に弾性率が高く熱衝撃破壊抵抗係数は小さくなる.

(2)のタイプの材料として、Table 1 に示した珪酸塩化合物があげら

れる。これらの材料でも、低熱膨張といわれる材料の弾性率は高く、したがって弾性率を十分に低下させない限り(1)や(2)のタイプの低熱膨張材料で耐熱衝撃性の高い材料を得るのは困難である。Table 1 に示したように、熱膨張率は高膨張から低膨張材料への変化を比較しても高々一桁の違いである。これに比して弾性率は材料により桁で大きく変化する可能性がある。これらのことは、熱衝撃破壊抵抗を高めるための第一条件は熱膨張率よりも弾性率の低下である。

熱衝撃損傷抵抗の大きな素材は、セラミック材料の中に気孔や微細亀裂を導入して弾性率を下げた(3)のタイプが一般的である。耐火煉瓦等の耐熱部材は基本的に緻密体ではなく、バルクの中に気孔を導入することで熱衝撃による一瞬の破壊を防止している<sup>7)</sup>。焼結体内に気孔や微細亀裂を導入することにより熱膨張係数を低く抑え、熱衝撃損傷抵抗を増すことは可能である。しかし、一般的に微細亀裂によって発現する低熱膨張セラミックスは、その微細亀裂のために強度が著しく低く、曲げ強度で 100MPa 以下、チタン酸アルミニウムにいたっては 60MPa を達成することすら困難である(Table 1)。このようにモノリシックセラミックスで高強度と低熱膨張の両特性を満足する耐熱衝撃損傷抵抗係数の大きな材料を得ることは、現時点では困難である。

熱膨張係数は結晶の方向により値が異なる。しかし一般に多結晶セラミックスでは、個々の粒子が異方性を持っていても、構成粒子の配向が無秩序なので平均化され、熱膨張は等方性である。ところが異方性が強ければ多結晶でも粒の成長にともなう異方性の発現から内部歪みが蓄積され、これが原因で微細亀裂を生じる。このような微細亀裂の発生により低膨張となる材料がある。β-ユークリプタイト、チタン酸アルミニウム等の熱衝撃損傷抵抗の大きい材料はこのようなタイプの材料である。

## 微細亀裂を含む低熱膨張・高強度な材料の製造法の提案

本論文では、微細亀裂を多く含み、熱による内部歪みを亀裂の生成および成長により緩和して低熱膨張性を発現する(3)のタイプの複合材料を製造する。そしてそれらの熱衝撃損傷抵抗の大きい低膨

張性複合材料について、微細亀裂のために低い強度を高めるための製造工程因子の制御を議論する。微細亀裂によって低膨張を発現する材料の強度を向上させるためにはモノリシックな材料では実現困難なのでつぎのような方法が有望である<sup>10)</sup>。第一に、微細亀裂の新たな発生を防ぐ。第二に複合化によってすでにある微細亀裂の成長、進展を遅らせるため、破壊表面エネルギーの大きな材料をマトリックスとする。すなわち、複合化によって熱衝撃破壊抵抗の高い高強度を保ちつつ、一方複合化によって、熱膨張損傷抵抗を高め、強靱性面向上を図る必要がある。

そこで以下の事項を考慮して複合化を試みることにした。

#### (1) 熱膨張の平均化による低熱膨張の具体化

低熱膨張化に関しては、複合材料の熱膨張係数の加成性を利用する。熱膨張係数が正、負の材料を微構造的に制御・複合化すれば見掛け上ゼロに近い値が得られる(Fig. 4)<sup>10)</sup>。この場合、負の熱膨張係数を示すセラミックスとしてユークリプタイトやチタン酸アルミニウム(TA)が存在するので、これらを本研究の主たる材料として用いる。この提案は、多結晶体である複合セラミックスの構成材料が、熱に対して個々に特性を発揮するならば、正負の熱膨張係数が構成セラミックスの量比に対応した加成性を示し、バルクを構成する粒の熱膨張の方向性も平均化されると仮定してなされた。

#### (2) 適切な微構造の調整

複合の際、低熱膨張セラミックスの方がマトリックスで連続的に繋がる微構造では、微細亀裂が発生、成長し、高強度機能が発現しにくい。そこで調合比率や粉碎混合条件を調整して、正の熱膨張係数を持つ高強度セラミックスをマトリックスとし、負の熱膨張係数のセラミックスがその中に均一に分散した微構造を具体化する(Fig. 5)。この提案は、セラミックス中、室温下で最高の曲げ強度を示す 3mol% のイットリアで部分安定化した、超微粉で正の熱膨張係数を持つ部分安定化ジルコニア(3YZ)の存在によってなされた。すなわち、マトリックス側が量的に少なくとも、微粉体であれば低熱膨張粒子を少量で容易に囲むことができ、従来の低熱膨張セラミックスの強度を向上させることが可能と仮定している。この時、高強度を保つためにはマトリックスが連続しないと、不連続の部位に低強度の部分が存在するこ

とになり、その部分が破壊強度を決める。したがって、マトリックス部分は分散させた負の熱膨張係数を示すセラミックスを密に覆う必要がある。

以上の提案を基に、高強度・低熱膨張複合セラミックスを具体化するために、まず、アルミナー未安定ジルコニアおよびアルミナー部分安定化ジルコニア系において、亀裂を含む系と含まない系における複合材料系の微細亀裂と強度の関係を検討した。ついで、以下の三つの系について、微細亀裂による低熱膨張化とマトリックス材料の選定による強度向上のための複合化による上記提案の検討を行なった。

1. ユークリプタイト-3YZ 系
2. TA-3YZ 系
3. TA-ムライト(Mu)系

上記の仮定や設定目標値を満足させるために、複合セラミックス調製時の製造工程因子として、負の熱膨張係数を示すセラミックスの適切な粒径の発見と、これらのマトリックスへの均一分散を図るため第 1 に分散粒子の前処理として、TA の合成条件及びアトライター処理やミリングによる粒径調整を行った。第 2 に複合化するセラミックスの混合条件として、混合時間を変化させた。第 3 に調合比として、複合化させるセラミックスの量比を変化させた。第 4 に主としてマトリックス側の焼成温度を考慮して研究し、セラミックスとして使用に耐えうるバルクの実現をめざし、適切な製造条件の発見につとめた。なお、セラミックス製造時に重要な成形工程については、筆者が永年にわたり研究対象としてきた鋳込成形によった。

以下、上記提案にもとづく微細亀裂を含む複合セラミックスの製造について理論的背景、実験結果、低熱膨張化と耐熱衝撃性に関する考察の順で以下の 6 章にわたり詳述する。

## 第 1 章 微細亀裂を含む複合材料の熱膨張に関する理論的背景

微細亀裂の生成及び進展と耐熱衝撃性を関連づけた Hasselman 理論と、亀裂総体積と耐熱衝撃性の関係を述べた大矢理論を検証し、両理論の統合を図った。

## 第2章 アルミナー(部分安定化)ジルコニア系

アルミナー部分安定化ジルコニア, アルミナー未安定ジルコニア両系の強度, 弾性率, 内部摩擦等の力学的性質と微細構造観察を基に, 微細亀裂が強度にどのように影響したかを考察した.

## 第3章 ユークリプタイト-3YZ 系

ユークリプタイトは負の熱膨張係数を示す典型的なセラミックスであり, 3YZ は室温下の曲げ強度がセラミックス中最も高い. ユークリプタイトの曲げ強度が高々100MPa であることから, この2倍の200MPaの曲げ強度と $2 \times 10^{-6}$  /K以下の熱膨張係数を併せ持つ複合セラミックスの開発を目標とし, これを実現している.

## 第4章 TA-3YZ 系

熱膨張の異方性によって生じた内在する亀裂のため, TA 単独の曲げ強度は極めて低い. しかし, 小さな値であるが負の熱膨張係数を示すので研究対象とした. 従って, 低熱膨張を具体化するための3YZの使用量は少ないことが想定され, 曲げ強度の目標値を100MPaとした. 熱膨張係数については3章と同じ $2 \times 10^{-6}$  /K以下を目指し, これを実現した.

## 第5章 TA-ムライト系

TAの示す負の熱膨張係数が小さな値であるので, 中熱膨張係数領域にあるムライトとの複合化を目指した. ムライトの曲げ強度が3YZより低いため, マトリックス側の必要量が多いと判断されるので, 目標値を熱膨張係数については $3 \times 10^{-6}$  /K以下, 曲げ強度を100MPaと設定し, これを実現した.

## 第6章 微細亀裂を含む低熱膨張, 高強度複合セラミックスの評価と工程因子

第1章に述べた議論に基づき, 微細亀裂を含んだ複合セラミックスの亀裂総体積を通して強度と熱膨張係数がどのように関連しているのかを考察し, かつ, 目的の強度と熱膨張の範囲に入る複合セラミックスを製造するには製造工程因子をどのように設定すべきかについて議論した.



## 参考文献

- 1) E. Orowan, "Fatigue and Fracture of Metals," MIT Press, p. 139 (1950).
- 2) 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎, "エンジニアリングセラミックス, セラミックスサイエンスシリーズ 5 (山口 喬, 柳田博明編)," 技法堂, p.131 (1984).
- 3) 中村哲朗, "セラミックスと熱, セラミックサイエンスシリーズ 6 (山口 喬, 柳田博明)," 技報堂, p. 49 (1985).
- 4) D. W. Richardson, "Modern Ceramic Engineering," Marcel Decker Inc., New Kork and Basel, p. 91-95 (1982).
- 5) a)井川博行, "温めると縮む石," セラミックス, **24** (2), 102-103 (1989).  
b)井川博行, "焼結体・単結晶の熱膨張率," セラミックス, **23** (11), 1082-1086 (1988).  
c)宇田川重和, 井川博行, "セラミックスの熱膨張特性, セラミックスの強度と破壊対策," 経営開発センター, p. 15-31 (1984).  
d)宇田川重和, 井川博行, "低膨張セラミックス, 熱膨張と結晶構造," セラミックス, **14** (11), 967-975 (1979).  
e)島田 忠, "ユークリプタイトを用いた低熱膨張セラミックスについて," 中部地域公設試験研究機関平成4年第1回研究成果発表会 (1992).  
f) Metals and Ceramics Information Center, "Engineering Property Data on Selected Ceramics, Volume III, Single Oxides," Battelle Columbus Laboratories, Ohio (1981).  
g)阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎, "エンジニアリングセラミックス, セラミックサイエンスシリーズ 5 (山口 喬, 柳田博明編)," 技法堂 (1984).
- 6) 素木洋一, "ファインセラミックス," 技報堂, p. 291-331 (1976).
- 7) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics, 2nd ed.," John Wiley & Sons, New York, p. 828 (1976).
- 8) 山井 巖, "耐熱衝撃性セラミックス," 名工大窯研年報, **10**, 21-34 (1983).
- 9) a)井川博行, "低熱膨張セラミックス, セラミックデータブック'88,"

- 工業製品技術協会, p. 249-255 (1988).
- b) 大津賀 望, “熱膨張の小さいセラミックス, ファインセラミックス  
ハンドブック(浜野健也編),” 朝倉書店, p. 614-626 (1984).
- 10) a) 松元邦治, 吉木文平, “ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系化合物の窯業的応  
用,” 旭硝子研報, **5(1)**, p.37-47 (1955).
- b) Rustum Roy, ”Synthesizing New Materials to Specification,”  
Solid State Ionics ,**32/33**, 3-22(1989).

Table 1 Physical data of crystals and polycrystals.

Material	CTE of crystal (x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )				Crystal System	CTE of Polycrystal (x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )		Strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Micro Crack
	α <sub>a</sub>	α <sub>b</sub>	α <sub>c</sub>							
[Low]	α < 2.0 x 10 <sup>-6</sup>									
TiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8	19.4	-2.6	(25~800°C)	Orthorhombic	0.2	(RT~1000°C)	10~40	5	Yes
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub>	2.5		-0.9	(25~600°C)	Hexagonal	2.5	(RT~600°C)	250	141	No
Li <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	6.1		-13.8	(25~600°C)	Hexagonal	-7.0	(RT~900°C)	30	80	Sometime
Li <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub>	-2.4		7.0	(25~600°C)	Tetragonal	1.9	(RT~1000°C)	150	80	Sometime
[Intermediate]	2.0 x 10 <sup>-6</sup> ≤ α ≤ 8.0 x 10 <sup>-6</sup>									
ZrSiO <sub>4</sub>	3.1		4.7	(25~600°C)	Tetragonal	4.1	(RT~1000°C)	100	140	No
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	3.0	5.7	5.0	(25~600°C)	Orthorhombic	4.0	(RT~1000°C)	300	147	No
[High]	8.0 x 10 <sup>-6</sup> < α									
ZrO <sub>2</sub> (3mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					Tetragonal	11	(RT~1000°C)	1200	200	No
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.8		9.6	(25~1200°C)	Hexagonal	8.5	(RT~1000°C)	500	400	No

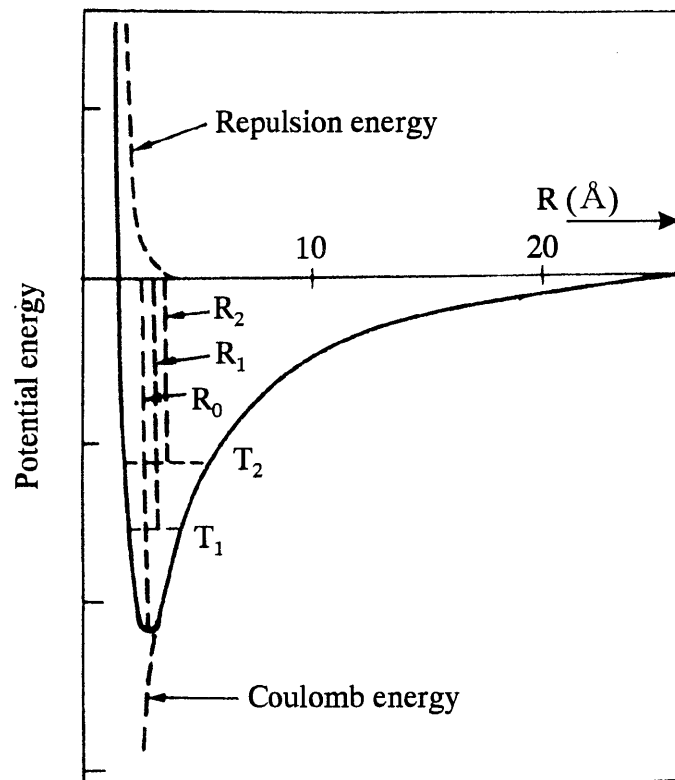


Fig. 1 Relationship between atomic separation and potential energy. Atomic separation  $R_0$  at 0K increases with the temperature elevation as  $R_0 \rightarrow R_1 \rightarrow R_2$ .

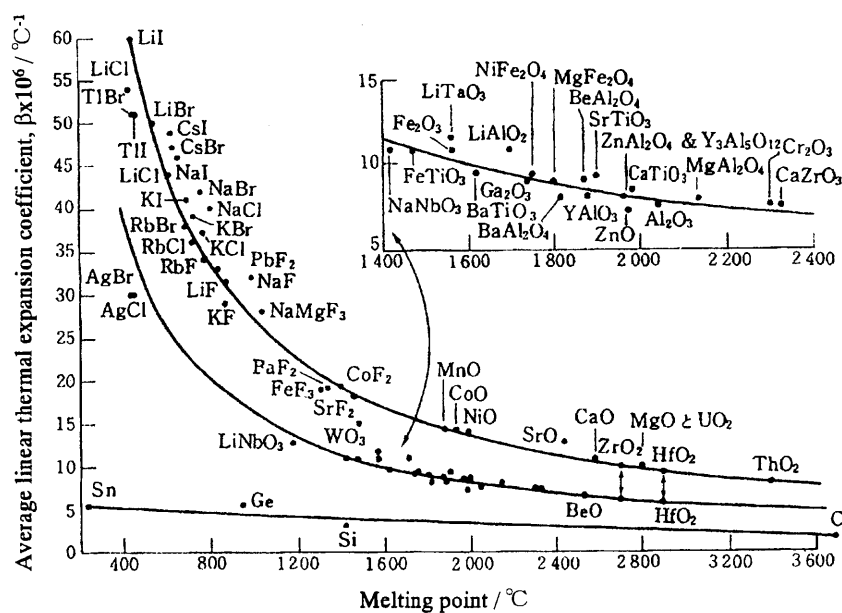


Fig. 2 Relationship between melting point and average linear thermal expansion coefficient of various compounds and elements at room temperature.

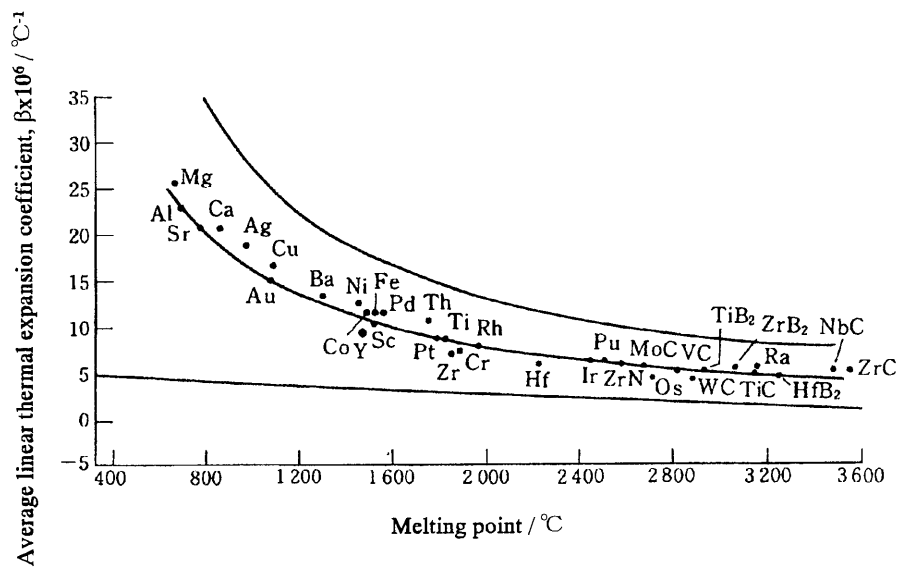


Fig. 3 Relationship between melting point and average linear thermal expansion coefficient of various metals and carbides.

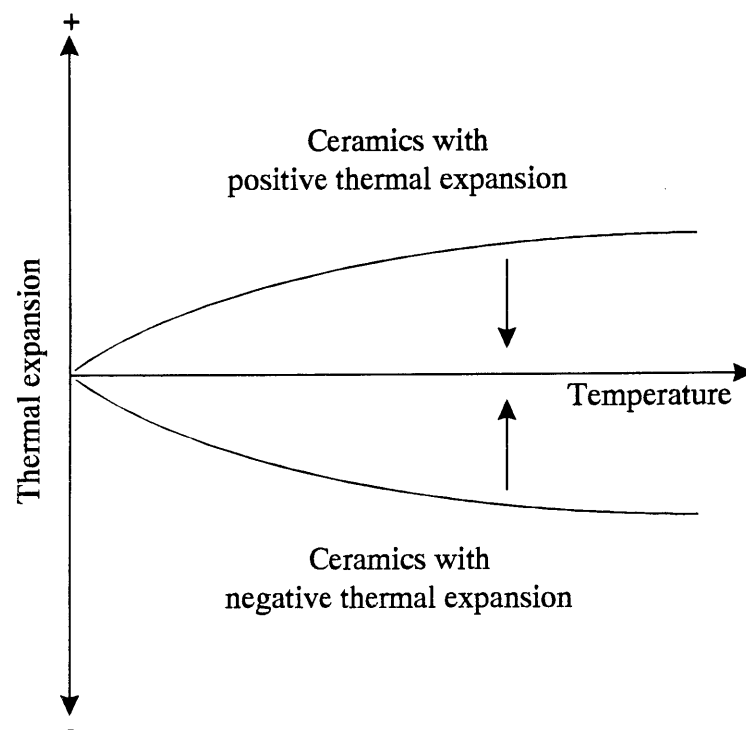
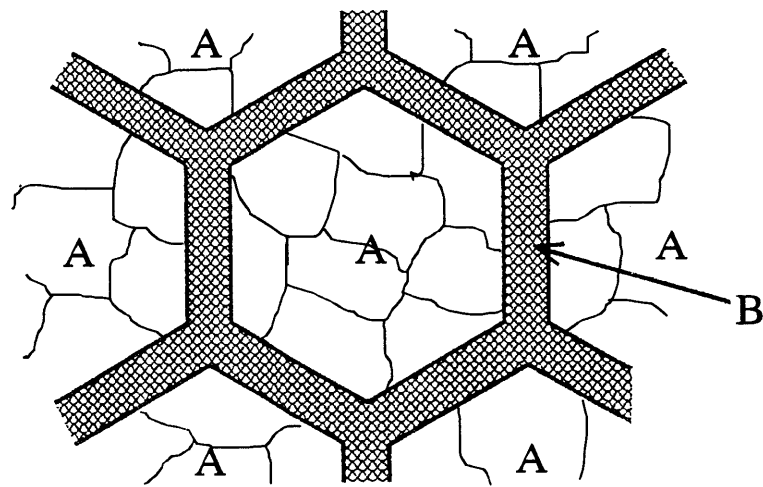


Fig. 4 Ideal thermal expansion curve of a composite containing both materials with positive and negative thermal expansion.



A: Grains with low thermal expansion  
B: Fine grains with high strength

Fig. 5 Scheme of a network formed from low thermal expansion grains embedded by fine grains with high strength.



# 第1章 微細亀裂を含む複合材料の熱膨張に関する 理論的背景

## 1.1 微細亀裂の生成と耐熱衝撃性

単位体積当り  $N$  個の Fig. 1 のような半径  $L$  の円板状の微細亀裂を含む物体内部に温度差  $\Delta T$  があるとき、熱歪みとして蓄えられる弾性エネルギーと亀裂の発生と成長に使われるエネルギーの総和  $W_t$  を考える. Hasselman<sup>1)</sup>は  $W_t$  をつぎのように表した.

$$W_t = \frac{3(\alpha\Delta T)^2 E_0}{2(1-2\nu)} \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)NL^3}{9(1-2\nu)} \right]^{-1} + 2\pi NL^2 \Gamma \quad (1-1-1)$$

ここで,

- $\alpha$ : 熱膨張係数
- $\Delta T$ : 温度差
- $\nu$ : ポアソン比
- $L$ : ミクロクラックの開口長さ
- $\Gamma$ : 破壊表面エネルギー
- $E_0$ : 亀裂導入前の弾性率

である.  $W_t$  は  $L$  に対して極小を持つ曲線を描く. Hasselman はこのエネルギーの極小条件  $\partial W_t / \partial L = 0$  から次式

$$\Delta T = \left[ \frac{\pi\Gamma(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha^2(1-\nu^2)} \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)NL^3}{9(1-2\nu)} \right] L^{-1/2} \quad (1-1-2)$$

を得ている. したがって、温度差  $\Delta T$  によって亀裂の数  $N$  や大きさ  $L$  が変わる. この式は小さな亀裂に対しては,

$$\Delta T = \left[ \pi\Gamma(1-2\nu)^2 / 2E_0\alpha^2(1-\nu^2)L \right]^{1/2} \quad (1-1-3)$$

大きな亀裂に対しては,

$$\Delta T = \left[ 128\pi\Gamma(1-\nu^2)N^2L^5 / 81\alpha^2E_0 \right]^{1/2} \quad (1-1-4)$$

で近似できる.

焼成温度から降温時にはじめて亀裂が発生するまでの温度差を  $\Delta T_c$  とする。温度差  $\Delta T_c$  による熱歪みを受けたとき発生する亀裂によって材料が破壊に至れば、 $\Delta T_c$  は熱衝撃破壊抵抗の意味における耐熱衝撃性の一つの指標である。そのとき  $\Delta T_c$  は(1-1-2)式からつぎのように計算される。

$$\Delta T_c = \left[ \frac{\pi \Gamma (1-2\nu)^2}{2E_0 \alpha^2 (1-\nu^2)} \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)N_c L_c^3}{9(1-2\nu)} \right] L_c^{-1/2} \quad (1-1-5)$$

ただし、この時発生する亀裂濃度は  $N_c$ 、penny crack の亀裂長さは  $L_c$  である。この場合も先の記述と同様に式は小さな亀裂に対しては、

$$\Delta T_c = \left[ \pi \Gamma (1-2\nu)^2 / 2E_0 \alpha^2 (1-\nu^2) L_c \right]^{1/2} \quad (1-1-6)$$

大きな亀裂に対しては、

$$\Delta T_c = \left[ 128\pi \Gamma (1-\nu^2) N_c^2 L_c^5 / 81\alpha^2 E_0 \right]^{1/2} \quad (1-1-7)$$

で近似できる。ポアソン比 0.25 の場合について耐熱衝撃性を表す  $\Delta T_c$  と亀裂長  $L_c$  の関係を図示すると Fig. 2 の様になる。

いったん生成した  $N_c$  個の亀裂はさらに  $N_c$  の数は変えずに成長し最終的に  $L_f$  に至る。 $L_f$  は次式から求め、Fig. 2 に示した点線のような最終値に落ち着く。

$$L_f = \left[ 3(1-2\nu) / 8(1-\nu^2) L N_c \right]^{1/2} \quad (1-1-8)$$

さらに、Hasselman は多数の微細亀裂が発生して、Fig. 1 のように亀裂の大きさ  $L$  に匹敵する近距離  $h$  に亀裂が多数生成した場合の材料強度を考察した<sup>2)</sup>。このような微細亀裂を含む材料の歪みエネルギー  $W$  は、

$$W = \frac{8(1-\nu^2)h^2\sigma^2}{\pi E_0} \ln \left( \cos \frac{\pi L}{2h} \right) \quad (1-1-9)$$

で表される。亀裂が拡がり破壊が起こるときの臨界応力  $\sigma_c$ 、有効弾性率  $E_0$  をそれぞれ次式のように表した。

$$\sigma_c = \left[ \frac{E\Gamma}{2(1-\nu^2)h} \cot \frac{\pi L_c}{2h} \right]^{1/2} \quad (1-1-10)$$

$$E_{eff} = E_0 \left[ 1 - \frac{16Nh^2(1-\nu^2)}{\pi} \ln \left( \cos \frac{\pi L_c}{2h} \right) \right]^{-1} \quad (1-1-11)$$

多数の微細亀裂が生成すると有効弾性率  $E_{eff}$  は亀裂発生前の弾性率  $E_0$  に比して低下するが、 $\sigma_c$  は蓄積歪みが増大するため Fig.3 に示

したように見かけ上増大する。

材料中に導入される亀裂の数  $N$  およびその大きさ  $L$  は材料の強度ならびに低熱膨張化による耐熱衝撃性を支配している。

## 1.2 大矢理論による微細亀裂の総体積と低熱膨張の関係

焼結体内における亀裂形成モデルを Fig. 4 のように隣接した 3 つの粒 (grain) により考える。粒 A, B, C のそれぞれの熱膨張係数を  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$  とすると  $\beta''$  に対して  $\beta$  と  $\beta'$  の平均の熱膨張係数  $\beta''' = (\beta + \beta') / 2$  が大きいとき粒界に微細亀裂が生じる。差  $\beta''' - \beta''$  が大きいほど亀裂が生じやすい。差を改めて  $\beta$  とおく。大矢は  $\beta$  を用いて単位体積中に生じる亀裂の総体積 ( $CV$ ) を次式で表した。<sup>3)</sup>

$$CV = k \int g(\beta)(\beta - \beta_{crack}) \Delta T d\beta \quad (1-2-1)$$

この式で  $\Delta T$  を焼成温度と室温までの温度差にとり、 $\beta$  の全範囲で積分すると  $CV$  は次式のような最大値  $CV_{max}$  を与える。

$$CV_{max} = 3[(\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c) / 3 - \alpha_c] \Delta T_o \quad (1-2-2)$$

したがって、 $\Delta T_o$  は微細亀裂総体積に比例する。そして、Fig. 5 に示したようにチタン酸アルミニウムに対してこの関係が成立することを確かめている。

大矢らの理論によると導入された亀裂の数  $N$  や亀裂の大きさ  $L$  の要因は統計処理の平均化過程で消去され、亀裂総体積が  $\Delta T_o$  に比例する形になっている。もしこの関係が成立すれば微細亀裂導入により耐熱衝撃材を製造する際、製造工程要因を変化させながら熱膨張係数低下の目安に総亀裂体積を用いれば良く、製造工程因子調整のための指標として利用できる。一般に微細亀裂を含む材料の熱膨張曲線は Fig. 6 に示したような ABCDEFGHA のようなループを描く。材料焼成温度  $T_f$  における点 F から温度降下し、H 点で微細亀裂を発生し、体積の増加を生み A に至る。焼成温度  $T_f$  から H 点に至るときの降下温度差が材料の歪みと亀裂の発生に影響する。

材料内部に生成した亀裂のため、ふたたび室温から加熱すると熱膨張による体積増加は亀裂が閉じることで吸収され、ある温度 G までは全体の膨張は低く抑えられる。G 点を過ぎると亀裂はふさが

り材料母体の熱膨張がそのまま全体の熱膨張に反映されるため熱膨張率が大きくなり、温度に対する線熱膨張の勾配が増す。室温と G 点の温度差を  $\Delta T_s$  とする。D から F にかけての勾配は亀裂の無い母体の熱膨張である。F から温度を下げ G にいたる間の勾配は亀裂のない材料母体の熱膨張率曲線の上をふたたび通る。熱膨張測定 of 最高温度  $T_m$  における E 点からふたたび温度降下し、G 点に至る間の勾配は亀裂の無い母体材料の熱膨張曲線の上に乗る。H 点で温度降下により組織内に蓄積された歪みエネルギーが限界に達し、亀裂が発生し、さらに亀裂の拡張にエネルギーが転化され、亀裂が発生した分の体積熱増加により A 点に至る。再昇温サイクルの場合は最高温度  $T_m$  から H 点に至るときの降下温度差が亀裂の成長に影響する。

大矢らは H 点を過ぎた際母体内に導入される亀裂の総体積を直線 FH を延長し室温における縦軸との交点 I から AI を読んで、これが単位体積中に生成した亀裂総体積  $CV$  (crack volume) に相当する事を示した。また、焼成温度  $T_f$  と室温の温度差  $\Delta T_o$  は亀裂総体積  $CV$  と比例関係にあることを式(1-2-2)において示した。G 点は亀裂を含む材料が昇温による膨張を亀裂の弾性で吸収しながら亀裂の体積を縮小し、亀裂体積が理論上ゼロに戻る温度  $T_G$  で、室温と  $T_G$  の温度差  $\Delta T_s$  が AG に相当する。この  $\Delta T_s$  は材料の熱衝撃損傷抵抗の意味における耐熱衝撃性を表す。

三角形 GAI と三角形 GLE が相似形なので

$$\frac{\Delta T_s}{CV} = \frac{T_m - \Delta T_s}{LE} \quad (1-2-3)$$

$$\Delta T_s = T_m \frac{CV}{CV + LE} \quad (1-2-4)$$

$\Delta T_s$  は熱膨張曲線上の単位体積あたりの総亀裂体積  $CV$  と線熱膨張率  $LE$  および  $T_m$  から(1-2-4)により求められる。これより亀裂体積の大きな材料は低熱膨張率をもち、熱衝撃損傷抵抗の意味の意味における熱衝撃抵抗  $\Delta T_s$  が大きくなる。両辺の逆数をとると、

$$\frac{1}{\Delta T_s} = \frac{1}{T_m} + \frac{LE}{T_m} \frac{1}{CV} \quad (1-2-5)$$

$\Delta T_s$  の逆数は  $CV$  の逆数に比例する。そしてこの亀裂総体積は直線の勾配からつぎのようにも決められる。

$$CV = \Delta T_s \times (\text{亀裂を含まない素材の線熱膨張率}) \quad (1-2-6)$$

また, Fig. 6 において三角形 AGI は三角形 FIO と相似ゆえ,  $\Delta T_s$  は  $\Delta T_o$  に比例する.

線熱膨張係数の違う材料について同様の理想的熱膨張曲線を描いて比較すると Fig. 7 のようになる. 熱膨張係数のちがう材料で耐熱衝撃性  $\Delta T_s$  を比較すると

$$\Delta T_{s,1} = T_m \frac{CV_1}{CV_1 + LE_1} \quad (1-2-7)$$

$$\Delta T_{s,2} = T_m \frac{CV_2}{CV_2 + LE_2} \quad (1-2-8)$$

すなわち,

$$\frac{1}{\Delta T_{s,1}} = \frac{1}{T_m} + \frac{LE_1}{T_m} \frac{1}{CV} \quad (1-2-9)$$

$$\frac{1}{\Delta T_{s,2}} = \frac{1}{T_m} + \frac{LE_2}{T_m} \frac{1}{CV} \quad (1-2-10)$$

したがって,  $CV$  値が同じでも材料が異なると  $LE/T_m$  値が異なるので  $\Delta T_{s,1}$ ,  $\Delta T_{s,2}$  は必ずしも同じ値, すなわち, 同じ耐熱衝撃性を示すとは限らない. しかし, 耐熱衝撃性  $\Delta T_s$  の高い材料を製造するには耐熱衝撃性を支配する亀裂総体積  $CV$  の大きな材料である必要がある.

### 1.3 大矢模型, Hasselman 模型の統合と耐熱衝撃性を支配する亀裂総体積とそれ以外の要因

さきにのべたように Hasselman によれば温度差  $\Delta T$  に対して亀裂の数  $N$  および亀裂長  $L$  に次式のように依存する.

$$\Delta T = \left[ 128\pi\Gamma(1 - \nu^2)N^2L^5 / 81\alpha^2E_0 \right]^{1/2} \quad (1-1-4)$$

無亀裂で熱膨張係数  $\beta$  の材料が亀裂を発生するときこの Hasselman の式を適用し, (1-1-7)式を得た. 亀裂の発生が材料の焼成温度から亀裂発生温度までの温度差  $\Delta T_c$  によるので次式を満足するように亀裂の濃度  $N_c$  と亀裂長  $L_c$  が同時に決まる.

$$\Delta T_c = \left[ 128\pi\Gamma(1 - \nu^2)N_c^2L_c^5 / 81\beta^2E_0 \right]^{1/2} \quad (1-3-1)$$

ここで,

$L_c$ : 亀裂発生時の亀裂長

$N_c$ : 亀裂時発生時の亀裂の数

$\beta$ : 亀裂の無い材料における内部歪みの原因となる熱膨張率差.

亀裂発生前は熱膨張率係数  $\beta$  だった材料の平均の熱膨張係数は, 亀裂の生成, 成長に伴って  $\alpha$  に変わり,  $\beta$  より小さくなる.

この  $N_c$  個の亀裂を含む材料が亀裂の数を変えないまま亀裂長  $L$  のみを変え弾性エネルギーを緩和するような場合に, 亀裂を含む材料の平均膨張係数を  $\alpha$  として温度差  $\Delta T_s$  に対して Hasselman の式 (1-1-7) をふたたび適用する.

$$\Delta T_s = \left[ 128\pi\Gamma(1-\nu^2)N_c^2 L_f^5 / 81\alpha^2 E_0 \right]^{1/2} \quad (1-3-2)$$

このときの  $\Delta T_s$  は亀裂を含む材料の熱衝撃損傷抵抗の意味における耐熱衝撃抵抗の指標と考えてよい.

Hasselman の仮定した penny crack を Fig. 4 のように開口長  $\Delta T_c \beta G$ , 長さ  $L$  の円板型で近似する. この亀裂の体積は長軸が  $L$  で短軸が  $\Delta T_c \beta G$  の楕円を短軸のまわりに回転してできる楕円体の体積で近似できる. したがって, 亀裂発生時における亀裂1個あたりの体積は,

$$CV_{unit\ crack, c} = (4\pi/3)L_c^2 \Delta T_c \beta G \quad (1-3-3)$$

亀裂発生時における単位体積当りの亀裂総体積(以下, 単に亀裂総体積と呼ぶ)  $CV$  は,

$$CV_c = N_c \cdot CV_{unit\ crack, c} = (4\pi/3)(N_c \cdot L_c^2) \Delta T_c \beta G \quad (1-3-4)$$

したがって,

$$N_c^2 L_c^5 = CV_c^2 \frac{9L_c}{16\pi^2 \Delta T_c^2 \beta^2 G^2} \quad (1-3-5)$$

亀裂の発生後さらに温度を下げても亀裂の数  $N_c$  は変化せずに亀裂長のみ変わり, 最終的には式(1-1-8)で与えられる  $L_f$  に落ち着く.  $\Delta T_s$  を1個当りの亀裂体積および亀裂総体積を使って次のように書き換える. 亀裂発生後亀裂の数は同じまま, 亀裂長  $L_f$  のみが変わるので,

$$\begin{aligned}
\Delta T_S &= \left[ 128 \pi \Gamma(1 - \nu^2) N_c^2 L_c^5 / 81 \alpha^2 E_0 \right]^{1/2} \left( L_f / L_c \right)^{5/2} \\
&= \left[ 128 \pi \Gamma(1 - \nu^2) C V_c^2 \frac{9 L_c}{16 \pi^2 \Delta T_c^2 \beta^2 G^2} \right]^{1/2} \left( \frac{L_f}{L_c} \right)^{5/2} \\
&= \left( \frac{L_c^{1/2} E_0^{1/2}}{E_0 \beta \Delta T_c G \alpha} \right) \left[ \frac{8 \Gamma(1 - \nu^2)}{9 \pi} \right]^{1/2} \cdot C V_c \left( \frac{L_f}{L_c} \right)^{5/2} \quad (1-3-6)
\end{aligned}$$

最終亀裂1個あたりの体積  $C V_{unit \text{ crack}, f}$  は

$$C V_{unit \text{ crack}, f} = (4 \pi / 3) (L_f^2 \Delta T_f \alpha G) \quad (1-3-7)$$

したがって,  $N_c$  が変わらなければ最終亀裂体積  $C V_f$  は

$$C V_f = N_c C V_{unit \text{ crack}, f} \quad (1-3-8)$$

ゆえに,

$$C V_c = \frac{L_c^2}{L_f^2} \frac{\Delta T_c}{\Delta T_f} \frac{\beta}{\alpha} C V_f \quad (1-3-9)$$

また,

$$\sigma_c = E_0 \beta \Delta T G \quad (1-3-10)$$

以上を  $\Delta T_s$  に代入すると

$$\begin{aligned}
\Delta T_S &= \left( \frac{L_c^{1/2} E_0^{1/2}}{\sigma_c \alpha} \right) \left[ \frac{8 \Gamma(1 - \nu^2)}{9 \pi} \right]^{1/2} C V_{crack, f} \left( \frac{\Delta T_c}{\Delta T_f} \right) \left( \frac{L_f}{L_c} \right)^{1/2} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right) \\
&= \left( \frac{L_f \left( \frac{\beta}{\alpha} \right) E_0^{1/2} \left( \frac{\Delta T_c}{\Delta T_f} \right)}{\sigma_c \alpha} \right) \left[ \frac{8 \Gamma(1 - \nu^2)}{9 \pi} \right]^{1/2} C V_{crack, f} \quad (1-3-11)
\end{aligned}$$

亀裂  $N_c$  個を含んだ材料に Hasselman の式を応用して得られる耐熱衝撃性  $\Delta T_s$  が  $C V_f$  に比例しており, 大矢らの導いた式(1-2-2)と一致する. また,  $\Delta T_s$  は亀裂生成時の臨界応力  $\sigma_c$  亀裂発生時  $L_c$  と最終時の亀裂長さ  $L_f$ , 亀裂のない弾性体と亀裂を含む弾性体の熱膨張係数の比( $\beta/\alpha$ ), 焼成温度から亀裂発生温度までの温度差と焼

成温度から室温までの温度差の比( $\Delta T_c/\Delta T_f$ )などに依存している。

これら理論統合過程から次のようなことが結論できる。Hasselman の式を亀裂生成の際のエネルギーバランスの式と考えて  $\Delta T_c$ ,  $N_c$ ,  $L_c$  を決定する場合と,  $N_c$  個の亀裂生成後  $N_c$  が変化せずに平均熱膨張係数  $\alpha$  と亀裂長  $L_f$  の変化により対熱衝撃性  $\Delta T_s$  を得る場合と同じ Hasselman の式を適用する場合を厳格に区別すべきであることである。Hasselman 式の誘導段階ではこれらの区別がなされていない。さらに, 第1章2節で述べたように Fig. 6 中の三角形 AGI と三角形 OFI の相似関係から  $\Delta T_c$  は  $\Delta T_s$  に比例する。それによって, 大矢等が定義した  $\Delta T_c$  は耐熱衝撃損傷抵抗を表し, その性質を支配する  $N_c$  は前者の  $\Delta T_c$  により決まると結論できる。また式(1-2-1)で使われている  $\Delta T$  は後者の意味で使われ, 第3節で述べた式(1-3-2)の  $\Delta T_s$  に相当している。本論文では後者の意味の  $\Delta T_s$  すなわち式(1-2-2)や式(1-3-11)で定義される  $\Delta T_s$  を亀裂総体積で表したものについて議論することである。耐熱衝撃性を後者の意味の  $\Delta T_s$  で評価すれば, 微細亀裂を母体内に有する耐熱衝撃材料の  $\Delta T_s$  は式(1-3-11)にあるように弾性率  $E_0$  の小さなあるいは熱膨張係数  $\alpha$  の小さな材料であることが必要である。また, さらに次式が示すように亀裂長が大きな材料では微細亀裂の数  $N_c$  および微細亀裂長  $L_f$  の大きいものが有効で,  $N_c$  および  $L_f$  依存性があることを示している。

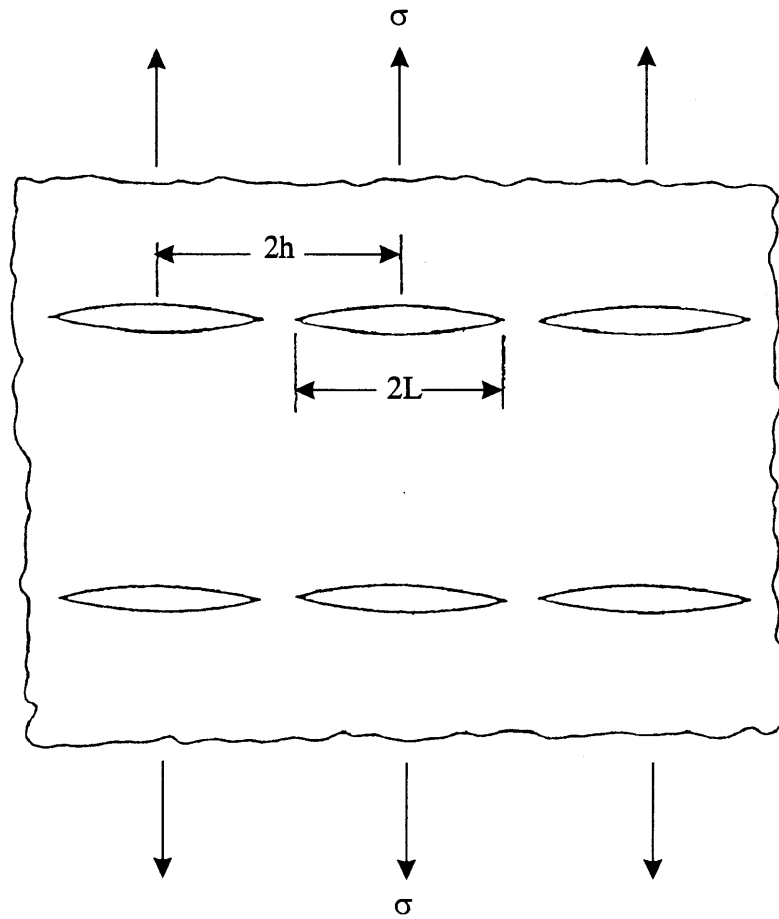
$$V_{crack,f} = N_c \cdot V_{unit\ crack,f} = (4\pi/3)(N_c \cdot L_f^2) \Delta T_f \alpha \quad (1-3-12)$$

$N_c$  および  $L_f$  を亀裂総体積で書き換えた式(1-3-11)でみると大矢らが指摘したように  $\Delta T$  は亀裂総体積に比例するが, 一般的にはそのほかに亀裂長の成長率( $L_f/L_0$ ), および亀裂発生前後における熱膨張率の比( $\beta/\alpha$ ), また, 亀裂発生時の臨界応力  $\sigma_c$  を通して粒径  $G$  および( $\Delta T_c/\Delta T_f$ )などにも依存する。これらの理論により, 母体内に微細亀裂を導入することによって耐熱衝撃性を高める材料については微細亀裂の生成量  $N$  と亀裂の大きさを通して亀裂総体積を制御する必要がある。



## 1.4 参考文献

- 1) a) D. P. H. Hasselman, "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (11), 600-604 (1969).  
b) D. P. H. Hasselman, "Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (11), 535-540 (1963).
- 2) D. P. H. Hasselman, "Analysis of the Strain at Fracture of Brittle Solids with High Densities of Microcracks," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 458-459 (1969).
- 3) a) Y. Ohya, Y. Takahashi and Z. Nakagawa, "Thermal Expansion of Grain-Boundary Cracked Aluminium Titanate Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **31**, 1361-1365 (1996).  
b) Y. Ohya, Z. Nakagawa, "Measurement of Crack Volume due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminium Titanate Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **31**, 1555-1559 (1996).



**Fig. 1** Mechanical model for solid with high density of microcracks.

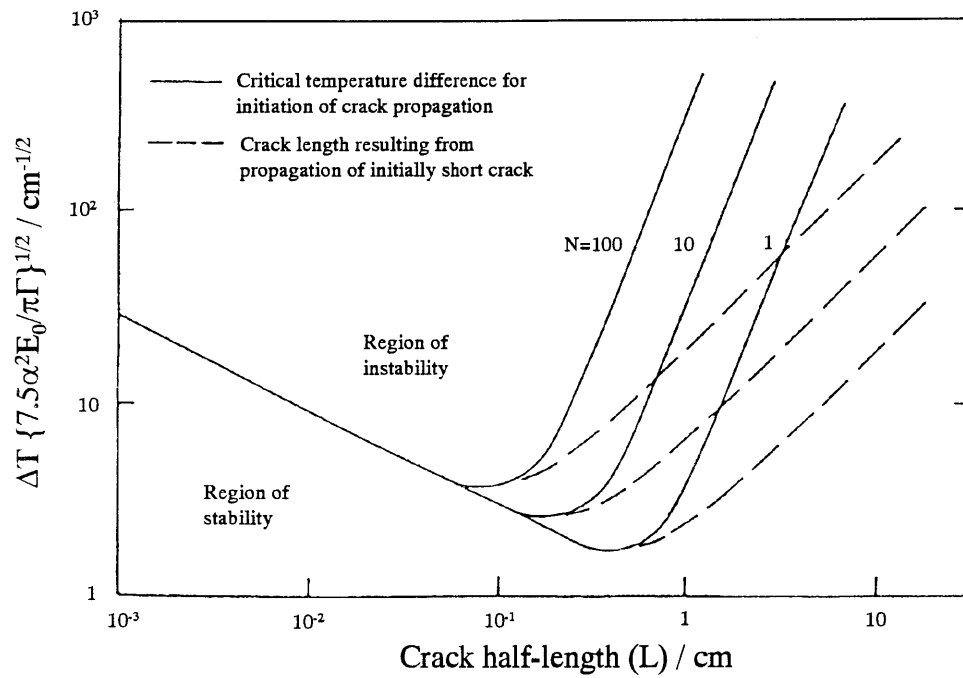


Fig. 2 Minimum thermal strain required to initiate crack propagation as a function of crack length and density  $N$ .

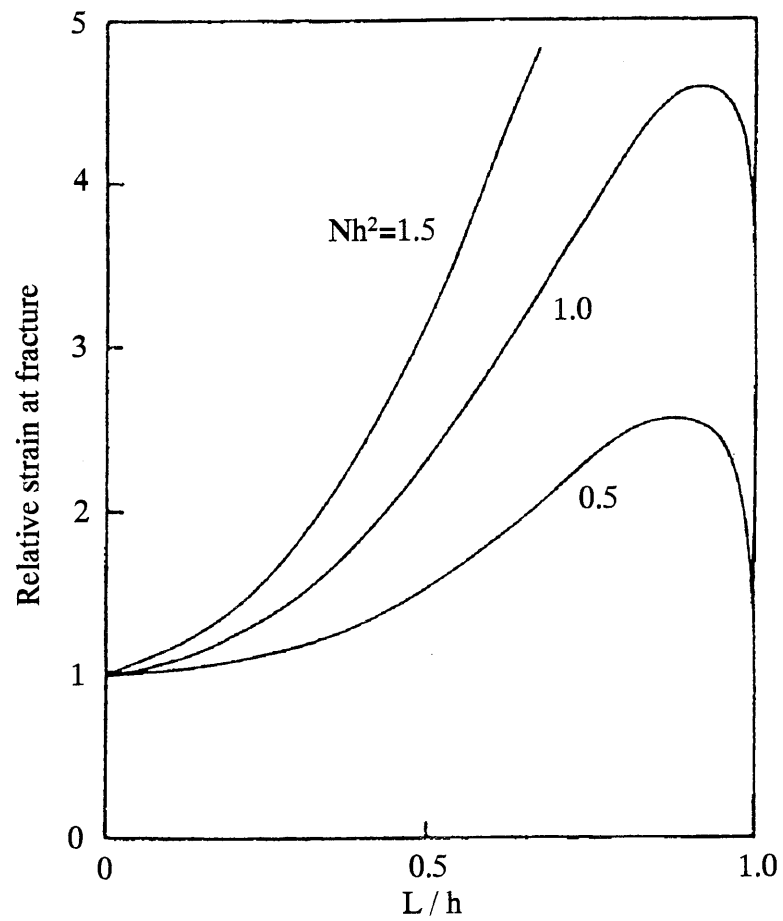
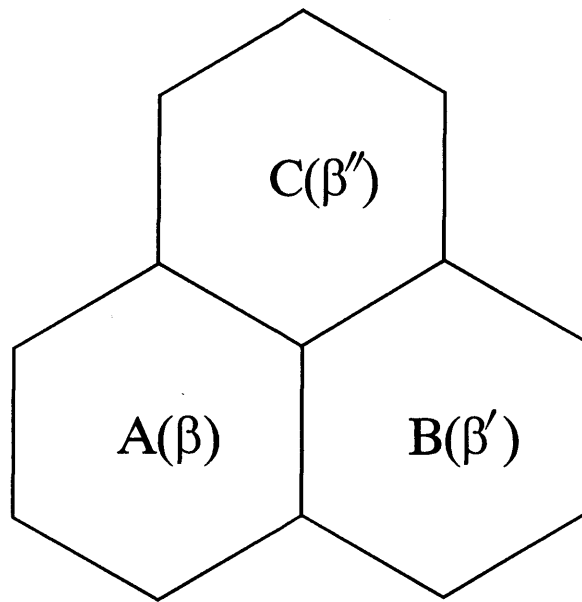


Fig. 3 Relative strain at fracture for the mechanical model for solid with high density of micro-cracks.



**Fig. 4** Contact of three grains, A, B, and C with different thermal expansion coefficients,  $\beta$ ,  $\beta'$ , and  $\beta''$ , respectively.

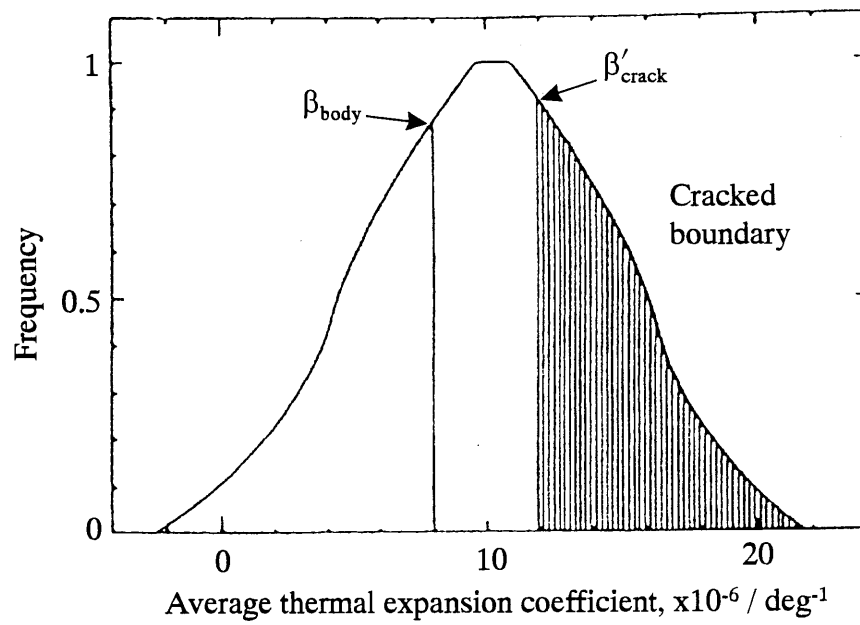
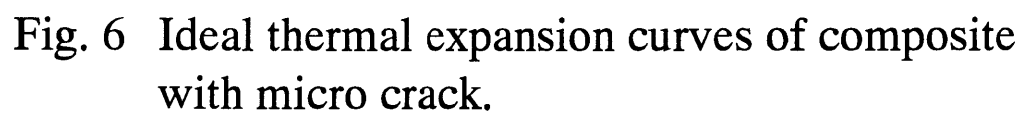


Fig. 5 Frequency distribution of the average thermal expansion coefficient for two adjacent grains.



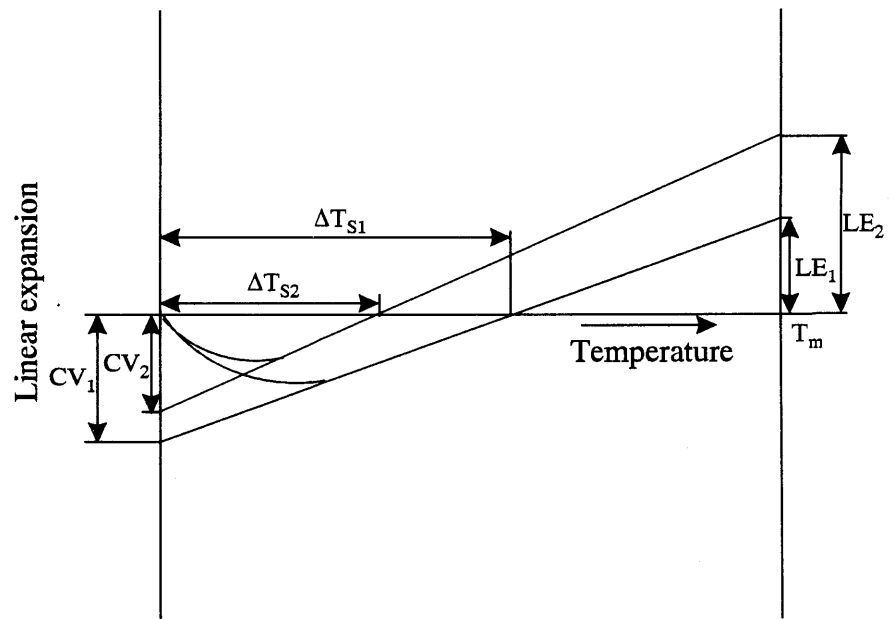


Fig. 7 Comparison of ideal thermal expansion curves between different materials.



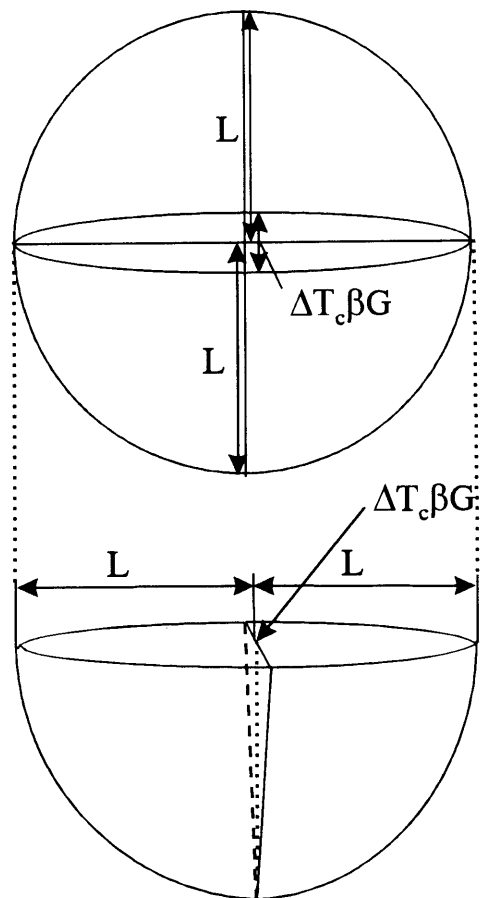


Fig. 8 Schematic model for a discus-like microcrack with an opening,  $\Delta T_c \beta G$  and a radius,  $L$ .

## 第2章 微細亀裂が $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 焼結体の強度に 及ぼす影響

### 概要

アルミナー未安定ジルコニア系およびアルミナー部分安定化ジルコニア系の二つの系列の複合材料を用いて、微細亀裂を含まない系および微細亀裂を含む系の複合材料強度を定量的に考察した。3YZ を含む系では微細亀裂のない靱性値の高い複合材料が得られた。一方、未安定ジルコニアを含む系ではジルコニアの正方晶系から単斜晶系への転移の際に生じる微細亀裂を含む複合材料が得られた。アルミナとジルコニアの混合組成によって複合材料の亀裂の大きさ、破壊表面エネルギー、強度が変化し、亀裂を含んでいても見掛け上破壊表面エネルギーが向上し、強度上昇が起りうることを示した。

### 2.1 緒言

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系焼結体は、適量の  $\text{ZrO}_2$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マトリックス中に微細かつ均一に分散させることにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の靱性値を向上させることで注目され、研究されてきた<sup>1~4)</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系焼結体は、組成に対する曲げ強度、ならびに、破壊靱性の変化が Lange<sup>2)</sup>, Green<sup>4)</sup>により測定、報告されている。また、あらかじめ  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などを加えて部分安定化した  $\text{ZrO}_2$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体の強度、靱性測定の研究も多い<sup>5)</sup>。

セラミックス材料は、引っ張りの力に対して弱く、脆性が最大の欠点である。また、これらの性質は焼結体の製造工程により影響を受けるため、異なった調製履歴を持つ試料の測定値を比較するのに困難が多い。このため、セラミックス材料の機械的性質、あるいは、力学的性質の評価は引っ張り強度、曲げ強度  $\sigma_f$ 、破壊靱性値  $K_{IC}$ 、弾性率  $E$  の測定が広く行なわれる。著者らも、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に、安定化処理

を施していない  $\text{ZrO}_2$  あるいは,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加して部分安定化処理を施した  $\text{ZrO}_2$  をそれぞれ加えて履歴を揃えて調製した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系焼結体の曲げ強度および弾性率をすでに測定し報告した<sup>6)</sup>. 先の章において微細亀裂を含む複合系において低膨張と高強度を満足させるためには微細亀裂の強度ならびに熱膨張の低下に対する影響を定量的に評価する必要があることを述べた. しかし, 低膨張を発現する微細亀裂が強度にどのように影響するかを定量的に考察した研究は少ない.

靱性は, 焼結体の構造により異なる二つの機構により向上する. 一つは,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マトリックス中に正方晶系の  $\text{ZrO}_2$  粒子が準安定の状態でとじこめられ, 単斜晶系への転移を抑制された状態にある焼結体で見られる. この焼結体に外力が加わると, 準安定の  $\text{ZrO}_2$  粒子が単斜晶系へ転移することにより応力を緩和する結果, 靱性値が向上する. これは応力誘起転移説と呼ばれている<sup>1,2)</sup>.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  により部分安定化した  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合系はこのタイプの系を構成する.

他の一つは, 調製の際すでに正方晶系  $\text{ZrO}_2$  が単斜晶系に転移して, マトリックス中には微細亀裂が生成している焼結体で働く機構である. この焼結体に外部から応力が加わると, 応力により生ずる亀裂が微細亀裂により分枝されるため, 応力が分散, 緩和されることにより, 靱性値が向上する. これは微細亀裂説と呼ばれている<sup>3,4)</sup>. 未安定  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合系はこのタイプの系を構成している. 後者の系は微細亀裂を含み複合材料における亀裂の影響を考察するには最適である.

本章では安定化処理を施していない  $\text{ZrO}_2$  あるいは,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加して部分安定化処理を施した  $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を加えて調製履歴を揃えた2つの系列の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系焼結体について, 微細亀裂が強度にどのように影響するかを検討する.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料の調製

本実験において使用した原料は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が Alcoa 製 A-16SG である。 $\text{ZrO}_2$  は、部分安定化処理を施していない  $\text{ZrO}_2$  (以下において未安定  $\text{ZrO}_2$  と呼ぶ) として第一希元素製 EP- $\text{ZrO}_2$ , そして、部分安定化処理を施した  $\text{ZrO}_2$  として、3mol% の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加した東洋曹達製 3Y- $\text{ZrO}_2$  (以下において 3YZ と呼ぶ) を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  原料を 10wt% ごとに異なる組成になるように秤取し、分散剤として中京油脂製ポリアクリル酸のアンモニウム塩(セルナ D-305)試料に対して約 1% 加えて、ポットミル中で 7 日間混合した。これを脱気したのち、石膏型へ鑄込み、矩形棒状に成形した<sup>7)</sup>。乾燥した成形体について面取り加工した後、ケイ化モリブデン電気抵抗炉中に挿入し、1550, 1600, 1650°C で 3 時間加熱焼成し、焼結体試料とした。

### 2.2.2 X 線回折

X 線回折には、日本電子製 JDX-7E 型 X 線回折装置を用い、測定には  $\text{Cu-K}\alpha$  線を使用した。ジルコニア相中の単斜晶系と正方晶系の相対量は、単斜晶系ジルコニアの(111)回折像、正方晶系ジルコニアの(111)回折像を用い、次の式(2-2-1)あるいは式(2-2-2)により計算した<sup>8,9)</sup>。状態図からみると立方晶系の  $\text{ZrO}_2$  の存在も考慮されるべきであるが、量的に少ないものとして計算上無視した。

$$f_{m-\text{ZrO}_2} = \frac{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_t(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})} \quad (2-2-1)$$

$$f_{t-\text{ZrO}_2} = \frac{I_t(111)}{I_m(111) + I_t(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})} \quad (2-2-2)$$

ただし、 $I$ : 回折強度,  $f$ : 各ジルコニア相の相対量。

### 2.2.3 微小圧子押込法による破壊靱性値の測定方法

鏡面研磨した試料に荷重 9.8N で 30 秒間 Vickers 圧子を押し込み, Fig. 1 のように, 圧痕の大きさ  $d(=2a)$  および, 亀裂の長さ  $C$  を読みとった. 試料 1 点につき 5 個の圧痕を打ち込み測定を行なった. 破壊靱性値  $K_{IC}$  は, 次の Marshall-Evans の式を用いて計算した<sup>10)</sup>.

$$K_{IC} = 0.036 E^{0.4} P^{0.6} a^{-0.7} (c/a)^{-1.5} \quad (2-2-3)$$

ただし,  $K_{IC}$ :破壊靱性値(MPa $\cdot$ m<sup>0.5</sup>),  $P$ :荷重(N),  $H_V$ :ビッカース硬度(N m<sup>-2</sup>),  $E$ :ヤング率(Pa).

### 2.2.4 弾性率の測定

弾性率は曲げ共振法による動的弾性率を測定, 次式により計算した.

$$E = 48\pi^2 \rho l^4 f_0^2 / m^4 a^2 \quad (2-2-4)$$

ただし,  $\rho$ :見かけ密度,  $l$ :試料の長さ,  $f_0$ :共振周波数,  $m$ :(=4.73)両端自由の基本振動の曲げ振動方程式により決まる定数,  $a$ :試料の厚さ.

### 2.2.5 内部摩擦の測定

内部摩擦  $Q^{-1}$  は振動のエネルギーが1サイクルの振動の間に失うエネルギー  $\Delta W$  で, 本実験においては次式から計算により求めた.

$$Q^{-1} = \frac{\Delta f}{3^{1/2} f_0} \quad (2-2-5)$$

ここで,  $f_0$  は共振曲線の半値幅である.

### 2.2.6 微細構造の観察

亀裂のない試料は, そのままフェノール樹脂に包埋し研磨した. 未安定 ZrO<sub>2</sub> を多く含む試料では巨視的な亀裂が認められた. これら

亀裂の多い試料に対しては、エポキシ樹脂を含浸、固化した後、切断、研磨した。研磨は最終的に  $2\mu\text{m}$  のダイヤモンドで鏡面仕上をした。これら試料を堀場製作所製走査型電子顕微鏡(SEM)EMAX-8000S を用いて微細構造観察を行なった。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 組成の異なる $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 焼結体の破壊靱性

Fig. 2 (1)は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、3YZからなる $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 焼結体試料の破壊靱性値である。破壊靱性値は $\text{ZrO}_2$ 濃度70wt%付近まではほぼ直線的に増加し、極大( $K_{IC}$ 約7.5)を示した後、低下した。この低下の度合は、加熱温度が高くなるほど著しい。

Fig. 2 (2)は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に未安定の $\text{ZrO}_2$ を添加して調製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 焼結体の破壊靱性値である。破壊靱性値は $\text{ZrO}_2$ 濃度の増加と共に緩やかに増加する傾向を示し、 $1550^\circ\text{C}$ においては約60mol%付近で極大( $K_{IC}$ 約6.5)を示した後、減少した。破壊靱性値の温度依存性を見ると、 $1550^\circ\text{C}$ の値が最も高く、加熱温度が高くなるにつれて破壊靱性値は低下した。この加熱温度上昇に伴う破壊靱性値の低下の度合は $\text{ZrO}_2$ 濃度の高い試料ほど大きい。

Fig. 3 (1)およびFig. 3 (2)は3YZあるいは、未安定 $\text{ZrO}_2$ を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 焼結体の曲げ強度および比弾性率( $E/\rho$ )の組成依存性である。3YZを添加した $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系(Fig.3 (1))では、曲げ強度の値が $\text{ZrO}_2$ 濃度70wt%付近で極大(約1000MPa)を示し、それ以上の濃度で減少した。比弾性率の値は、全領域でほぼ直線的に減少している。内部摩擦の値は組成に依存せずほぼ $10^{-4}$ のオーダーの低い値を示している。

一方、未安定の $\text{ZrO}_2$ を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系(Fig. 3 (2))では、 $\text{ZrO}_2$ 濃度20wt%で曲げ強度が急激に低下している。その後、 $\text{ZrO}_2$ 濃度を増しても強度があまり変わらない領域をへて、 $\text{ZrO}_2$ 濃度80wt%以上でさらに低下した。比弾性率の値も、全体として $\text{ZrO}_2$ 濃度が増すと減少するが、 $\text{ZrO}_2$ 濃度20wt%付近および90wt%付近の2ヶ所で一層急激な減少が見られ、3YZを添加した系とは著しい対

照をなしている。曲げ強度の急激な低下の起こる領域では弾性率も急激に低下している。内部摩擦の値を見ると  $\text{ZrO}_2$  が 20wt%以上の領域で  $10^{-3}$  のオーダーへと急激に増加している。これは、Fig. 4 (2) に示したように母体内の  $\text{ZrO}_2$  が正方晶系から単斜晶系へ転移したために導入された微細亀裂に原因があると考えられる。このため弾性率も同じ組成域で急激に低下しており、強度低下の大きな原因をつくっていると考えられる。

3YZ を加えた  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体に対する破壊靱性の組成依存性は、曲げ強度の組成依存性とほぼ類似した変化を示しており、破壊靱性値と曲げ強度の間に相関が認められる。

一方、未安定の  $\text{ZrO}_2$  を加えた  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体の場合は、 $\text{ZrO}_2$  濃度が 20wt%を越えて、50～60wt%での間の領域のように、曲げ強度が低下しているにもかかわらず破壊靱性値は増えつづける領域が存在する..

Fig. 4 は X 線回折の結果から、Adam らの方法により試料中の  $\text{ZrO}_2$  相を分析、推定した結果である。Fig. 4 (1) は 3YZ を添加した系の結果で、 $\text{ZrO}_2$  濃度が 70wt%以上で  $\text{ZrO}_2$  の正方晶系から単斜晶系への転移がみられ、単斜晶相の増大に伴う破壊靱性および曲げ強度の劣化が起こっている。この系の少なくとも  $\text{ZrO}_2$  濃度 70wt%までは応力誘起変態機構による破壊靱性増大の機構が働いていると考えてもよい。一方、Fig. 4 (2) に示したように未安定  $\text{ZrO}_2$  を添加した系では試料中の  $\text{ZrO}_2$  濃度が 20wt%以下の領域で正方晶相が主体であるのに対して、20wt%を越えると正方晶相は消失し、単斜晶相へ転移している。 $\text{ZrO}_2$  濃度が 20～50wt%にかけての領域は、正方晶相が存在せず単斜晶相のみである。したがって、この領域における破壊靱性の増大は、応力誘起転移機構に基づく破壊靱性値の増大ではなく、微細亀裂機構によると解釈することができる。その他の領域での破壊靱性値の増大は、いずれも、 $\text{ZrO}_2$  の正方晶相の存在があることから、応力誘起変態機構を併せ考えることが必要と思われる。

### 2.3.2 曲げ強度測定後の破面の顕微鏡観察

Fig. 5 は、組成の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系焼結体の破断面の光学顕微鏡観察により、破断面における破壊源の位置を追跡した結果を示している。 $\text{ZrO}_2$  原料として 3mol% の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加して部分安定化した 3YZ を用いた場合、破壊源の位置は組成に関係なく表面にあり、特に縁が破壊源になっている場合が多いことを示している。

破壊源近傍の SEM 観察による微細構造は、 $\text{ZrO}_2$  を含まない  $\text{Al}_2\text{O}_3$  だけの焼結体では Fig. 6 (a) のようで、粒界および粒内での破壊を同時に含んだ破断面の様相を呈している、これに対して 3YZ を加えた焼結体では、3YZ の濃度が増すにつれて Fig. 6 (b) のように粒内破壊の様相を呈した。

一方、 $\text{ZrO}_2$  原料として未安定の  $\text{ZrO}_2$  を添加した焼結体では  $\text{ZrO}_2$  濃度が 20wt% 以下において、破壊源の位置は表面に特定でき、縁に破壊源を持つ場合が多く見られた。 $\text{ZrO}_2$  濃度 20wt% 以上では、破壊源を特定できなかった。このような場合の微細構造は Fig. 6 (c) に示したように粒界破壊を起していることがわかった。

### 2.3.3 破壊靱性値と曲げ強度および弾性率との相関

Griffith の破壊理論によれば、曲げ強度  $\sigma_f$  は、亀裂の大きさ  $C$  および破壊靱性値  $K_{IC}$  と次の関係にある<sup>11)</sup>。

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{YC^{1/2}} \quad (2-3-1)$$

ただし、 $Y$  は試料および亀裂の形状によって決まる値である。

また、平面応力に対して、破壊靱性値  $K_{IC}$  は破壊表面エネルギー  $\Gamma$ 、弾性率  $E$  等と次の関係にある<sup>11)</sup>。

$$K_{IC} = (2E\Gamma)^{1/2} \quad (2-3-2)$$

その際、曲げ強度  $\sigma_f$  は、亀裂の大きさ  $C$ 、弾性率  $E$ 、および破壊表面エネルギー  $\Gamma$  によって次のように表わされる。

$$\sigma_f = \frac{A(E\Gamma)^{1/2}}{C^{1/2}} \quad (2-3-3)$$

ただし、 $A$  は  $2^{1/2}/Y$  に相当する。



式(2-3-1)を用いれば,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体の曲げ強度  $\sigma_{fA}$  に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体の曲げ強度  $\sigma_f$  の比は,

$$\sigma_f / \sigma_{fA} = \frac{K_{IC} / K_{ICA}}{(Y^2 C / Y_A^2 C_A)^{1/2}} \quad (2-3-4)$$

したがって,

$$Y^2 C / Y_A^2 C_A = \left( \frac{K_{IC} / K_{ICA}}{\sigma_f / \sigma_{fA}} \right)^2 \quad (2-3-5)$$

となる. ただし,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみの焼結体の値には添字  $A$  を付した. Fig. 7 は Fig. 2 および Fig. 3 に示した  $\sigma_f$ ,  $\sigma_{fA}$ , および  $K_{IC}$ ,  $K_{ICA}$  の値を使って式(2-3-5)により計算した  $Y^2 C / (Y_A^2 C_A)$  の値を示している.

式(2-3-2)を用いれば,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体の破壊靱性値  $K_{ICA}$  に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体値  $K_{IC}$  の比は,

$$(K_{IC} / K_{ICA}) = \left( \frac{2E\Gamma}{2E_A\Gamma_A} \right)^{1/2} \quad (2-3-6)$$

で表され, 破壊表面エネルギー  $\Gamma$  の比は

$$\Gamma / \Gamma_A = (E_A / E)(K_{IC} / K_{ICA})^2 \quad (2-3-7)$$

となる.

Fig. 8 は, Fig. 2 および Fig. 3 に示した  $E$ ,  $E_A$  および  $K_{IC}$ ,  $K_{ICA}$  の値を使って式(2-3-6), 式(2-3-7)を使って計算した  $\Gamma / \Gamma_A$  の値を示している.

#### 2.3.4 3YZ あるいは未安定 $\text{ZrO}_2$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 焼結体における破壊源となった亀裂の大きさ, および破壊表面エネルギーの計算値の比較

式(2-3-5)を使って計算した比  $Y^2 C / (Y_A^2 C_A)$  は, 破壊源となった亀裂の大きさを表し, 未安定の  $\text{ZrO}_2$  を加えた焼結体の場合,  $\text{ZrO}_2$  添加濃度 20wt%付近で急激な増加を示し, さらに,  $\text{ZrO}_2$  濃度 80~90wt%にかけて再び急激に増加している. これは, Fig. 3 (2)に示したような  $\text{ZrO}_2$  濃度 20wt%付近および 80~90wt%以上での急激な弾性率の減少と対応している.

Green は, 未安定の  $\text{ZrO}_2$  を加えた  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体において,

試料中に入った微細亀裂(マイクロクラック)のために,  $\text{ZrO}_2$  濃度 20wt%付近で弾性率が急激に低下することを示している<sup>4)</sup>. また,  $\text{ZrO}_2$  濃度 80wt%以上の試料では試料中にマクロな大きさの亀裂が観察でき, この領域での弾性率の低下は, マクロな亀裂の生成によっている.

したがって, 計算された比  $Y^2 C / (Y_A^2 C_A)$ , すなわち, 破壊源となった亀裂の大きさが,  $\text{ZrO}_2$  添加量 20wt%付近, および 80wt%以上の領域で大きくなっているのは, 試料中に平均的に存在する微細な, あるいはマクロな亀裂が破壊源となるためであると考えることによって弾性率の低下も説明できる.

試料中に亀裂が平均的に存在するならば, 破壊はこれらの亀裂に導かれて進展したはずである. したがって, 前節で述べたように, 未安定の  $\text{ZrO}_2$  を用いた焼結体の破壊が粒界破壊であり, 亀裂が粒界に沿って伸展したということは, 亀裂が粒界に平均的に存在していたと考えてよい. それゆえ, 未安定の  $\text{ZrO}_2$  を添加した焼結体は粒界における結合が破壊されていると考えられる.

一方, 3YZ を添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体では, 比  $Y^2 C / (Y_A^2 C_A)$  の値は小さく, 焼結体内に破壊源となるような亀裂が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べて少ないことを示している, 前節で述べたように, 破壊の様式が粒内破壊であり, 未安定の  $\text{ZrO}_2$  を加えた試料と比べて粒界の破壊が少ない. この理由として2つのことを想定できる. 1 つは, 一般によく言われているように  $\text{ZrO}_2$  の t $\rightarrow$ m 転移による体積膨張が  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加により抑制されたためである. 2 番目の理由としては,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加により粒界自体が強化されたためであると考えられる.

式(2-3-7)を使って計算した破壊表面エネルギーの比の値  $\Gamma/\Gamma_A$  を見ると, 3YZ を添加した焼結体では  $\text{ZrO}_2$  濃度の増大とともに比  $\Gamma/\Gamma_A$  が規則的に増加, 破壊表面エネルギーが増加している.

3YZ を添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体破面の微細構造が粒内破壊であり, かつ, 破壊表面エネルギーが 3YZ の添加に伴い増加していることを考えると, 3YZ の添加により粒界の結合が強化され, 組織の結合力が増していることを示している.

一方, 未安定の  $\text{ZrO}_2$  を添加した焼結体の場合も,  $\text{ZrO}_2$  濃度の増加と共に比  $\Gamma/\Gamma_A$  は増加し, 80wt%以上で低下している. 比  $\Gamma/\Gamma_A$  は, 測定した  $K_{IC}$  および  $E$  を用いて式(2-3-7)により計算したものである. Fig. 2 (2)および Fig.3 (2)は  $\text{ZrO}_2$  濃度の増加に伴う  $K_{IC}$  の増加と同時

に弾性率  $E$  の低下を示している。したがって、比  $\Gamma/\Gamma_A$  が試料中  $\text{ZrO}_2$  濃度と共に増加するのは、先に議論したマイクロクラックの働きによる  $K_{IC}$  の増加と共に、試料中の亀裂発生による弾性率  $E$  の低下の寄与によって生じる  $\Gamma/\Gamma_A$  の増加を含んでいる。それゆえ、未安定の  $\text{ZrO}_2$  を含む試料の場合は、試料中の亀裂の働きによる見かけの破壊表面エネルギーの増加が起こると解釈することができる。この点で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の働きにより組織の結合力が増した 3YZ 添加系と異なっている。 $\text{ZrO}_2$  濃度 80%以上では比  $\Gamma/\Gamma_A$  が減少している。これは、実質上の  $K_{IC}$  の減少により、弾性率の低下があたえる見かけの破壊表面エネルギーの増加も打ち消されたためである。この領域における  $K_{IC}$  の減少は試料中の亀裂が成長して、もはや微細亀裂ではなくマクロな亀裂の状態にあるため微細亀裂説による靱性向上機構が働かなくなったためかもしれない。もしそうならば靱性向上に働く微細亀裂はある大きさを越えて成長するとその効果を失うということになる。

## 2.4 結論

ジルコニアの転移による微細亀裂の生成はアルミナー未安定ジルコニア系での特徴であった。また強化過程での微細亀裂の生成は曲げ強度及び弾性率の低下を伴った破壊表面エネルギーの見掛け上の増加をもたらした。

内部摩擦はジルコニアのマルテンサイト転移によって強化されたアルミナー未安定ジルコニア複合体において破壊を引き起こす亀裂生成の有無を判定する一つの指標となることが分かった。

アルミナー3mol%イットリアで部分安定化したジルコニア系での内部摩擦の結果は破壊を引き起こす微細亀裂生成の形跡を示さなかった。そして破壊表面エネルギーの増大は未安定ジルコニアの系に比べ粒界の本質的強化を示す。

## 2.5 参考文献

- 1) N. Claussen, "Stress Induced Transformation of Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Particles in Ceramic Matrices," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61** (1-2), 85-86 (1978).
- 2) F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part I-V," *J. Mater. Sci.*, **17** (1), 225-262 (1982).
- 3) N. Claussen, "Fracture Toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with an Unstabilized  $\text{ZrO}_2$  Particles in Ceramic Matrices," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59** (1-2), 49-51 (1976).
- 4) D. J. Green, "Critical Microstructures for Microcracking in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  Composites," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65** (12), 610-614 (1982).
- 5) K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot Pressed Composites of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Partially Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (1), C-4-5 (1985).
- 6) 島田忠, 永田啓祐, 橋場稔, 三浦英二, 小野晃明, 塗師幸夫, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系焼結体の強度と破面観察," 窯業協会昭和60年年会講演予講集, p. 217-218 (1985).
- 7) 岐阜県, "昭和59年ニューセラミックス技術開発フロンティア事業成果普及講習会テキスト-アルミナ系磁器材質の強度増強及び成形加工技術開発-" (1984).
- 8) E. D. Whitney, "Kinetics and Mechanism of the Transition of Metastable Tetragonal to Monoclinic Zirconia," *Trans. Faraday Soc.*, **61** (9), 1991-2000 (1965).
- 9) J. Adam and B. Cox, "The Irradiation Phase Transformation in Zirconia Solid Solution," *J. Nuclear Energy, Part A: Reactor Science*, **11**, 31-33 (1959).
- 10) D. B. Marshall and A. G. Evans, "Reply to Comments on Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, C-182-183 (1981).
- 11) D. W. Richardson, "Modern Ceramic Engineering," Marcel

Decker, Inc., New York and Basel, p. 91-95 (1982).





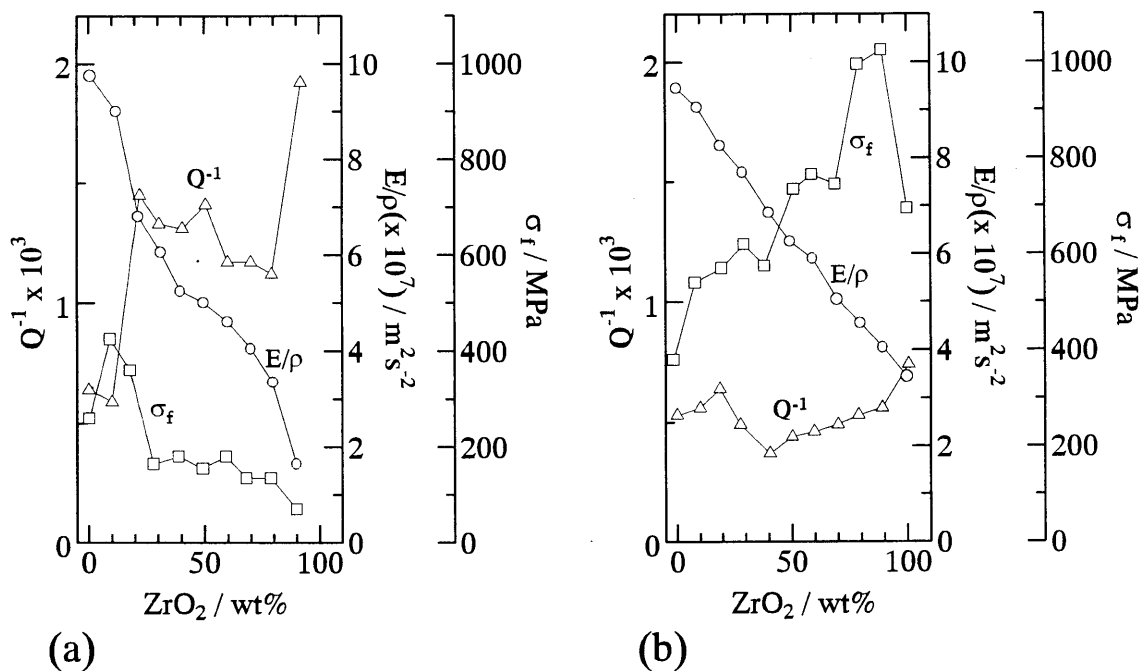


Fig. 3 Composition dependence of bending strength, specific elastic constant and internal friction of alumina-zirconia composites: (a) alumina-unstabilized zirconia (EP-ZrO<sub>2</sub>); (b) alumina-partially stabilized zirconia (3YZ) fired at 1550 °C for 3h.



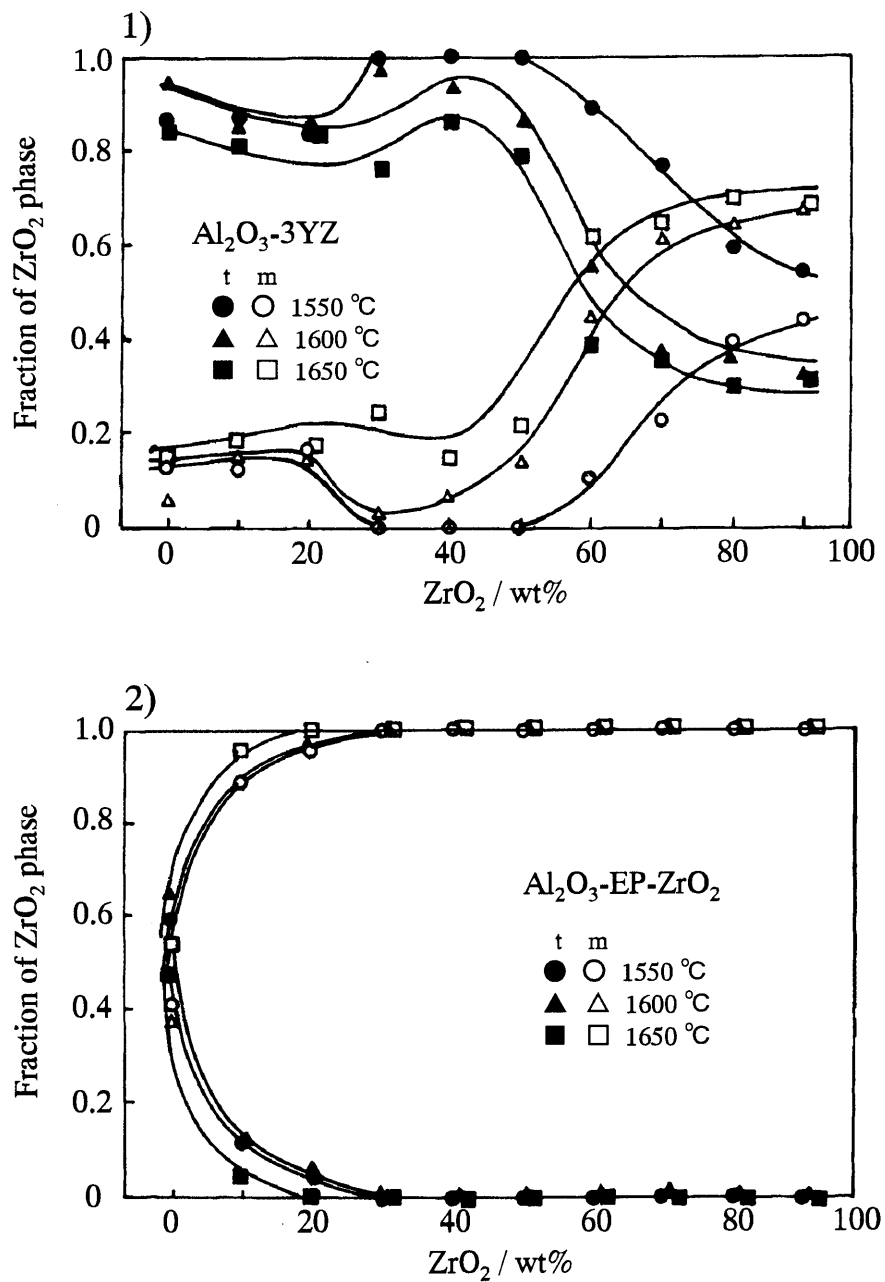


Fig. 4 Fraction of monoclinic  $\text{ZrO}_2$  phase transformed from tetragonal  $\text{ZrO}_2$  phase.

1) For  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3YZ}$

2) For  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EP-ZrO}_2$

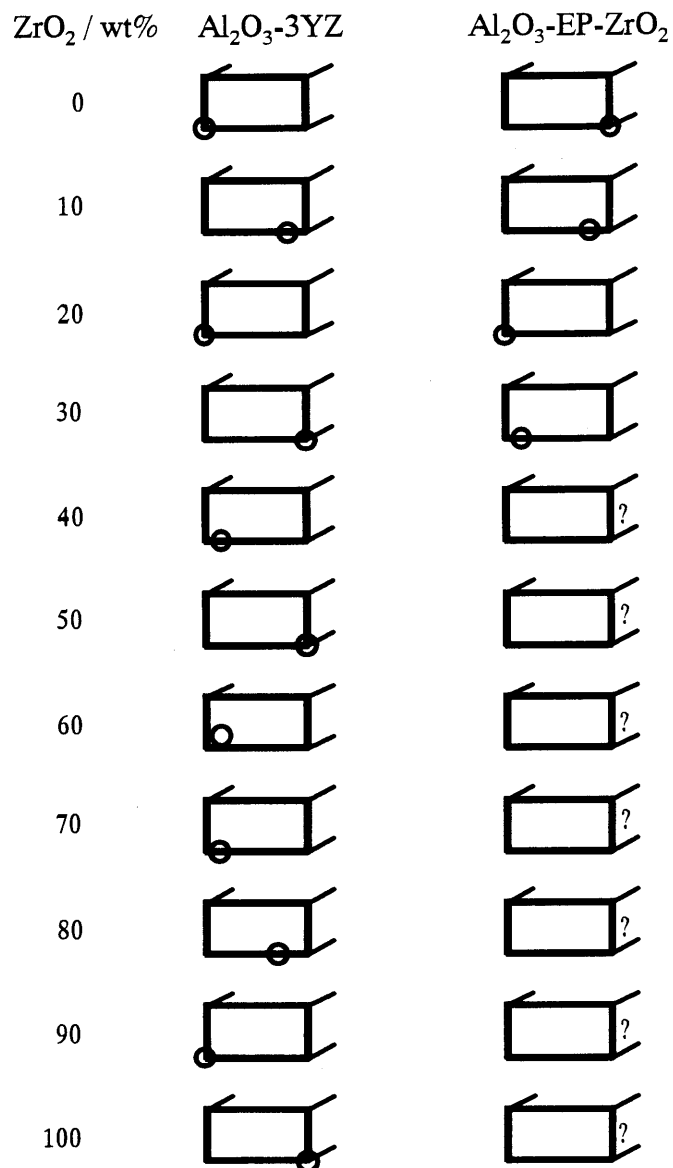


Fig. 5 Location of fracture origin seen under an optical microscope after bending test for alumina-unstabilized zirconia and alumina-partially stabilized zirconia composites of different composition. Discerned position of fracture origin (O); undiscerned (?).

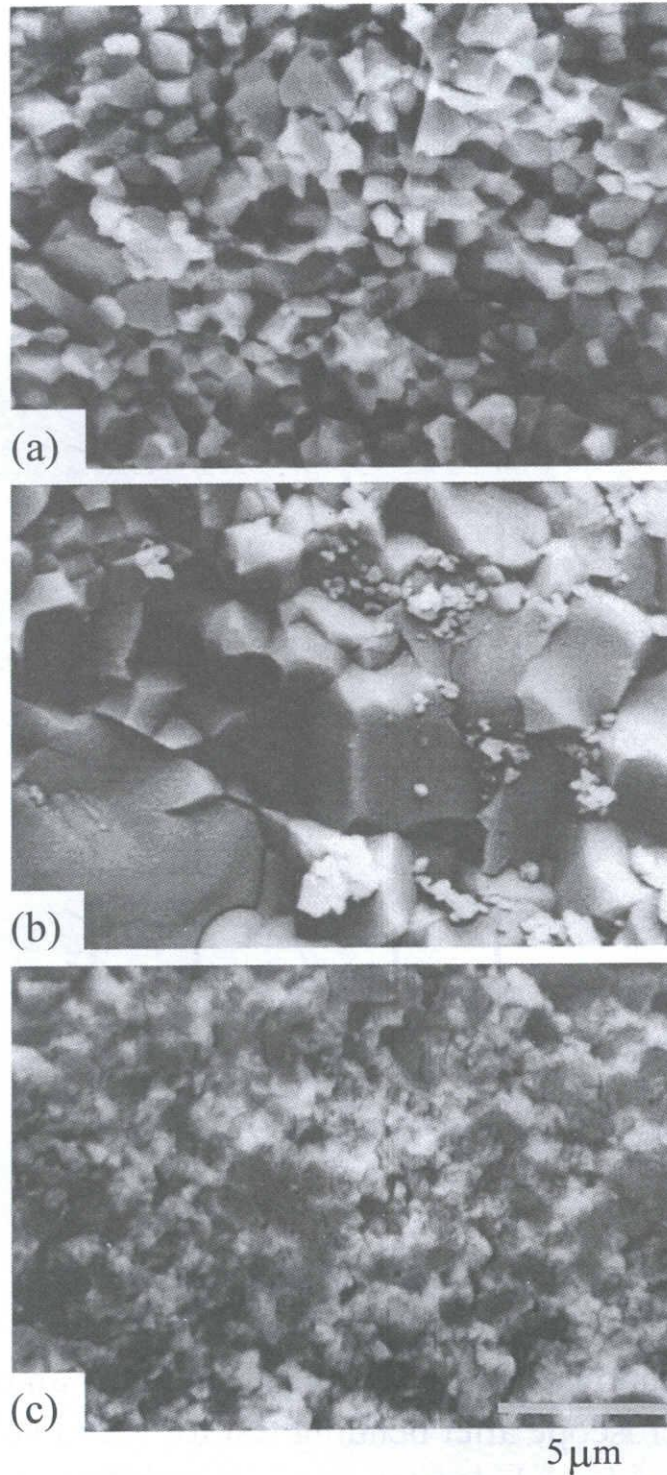


Fig. 6 Microstructure of fracture surface near fracture origin:  
(a) alumina-unstabilized zirconia (30wt% EP-ZrO<sub>2</sub>);  
(b) alumina; (c) alumina-partially stabilized zirconia (60wt% 3YZ).

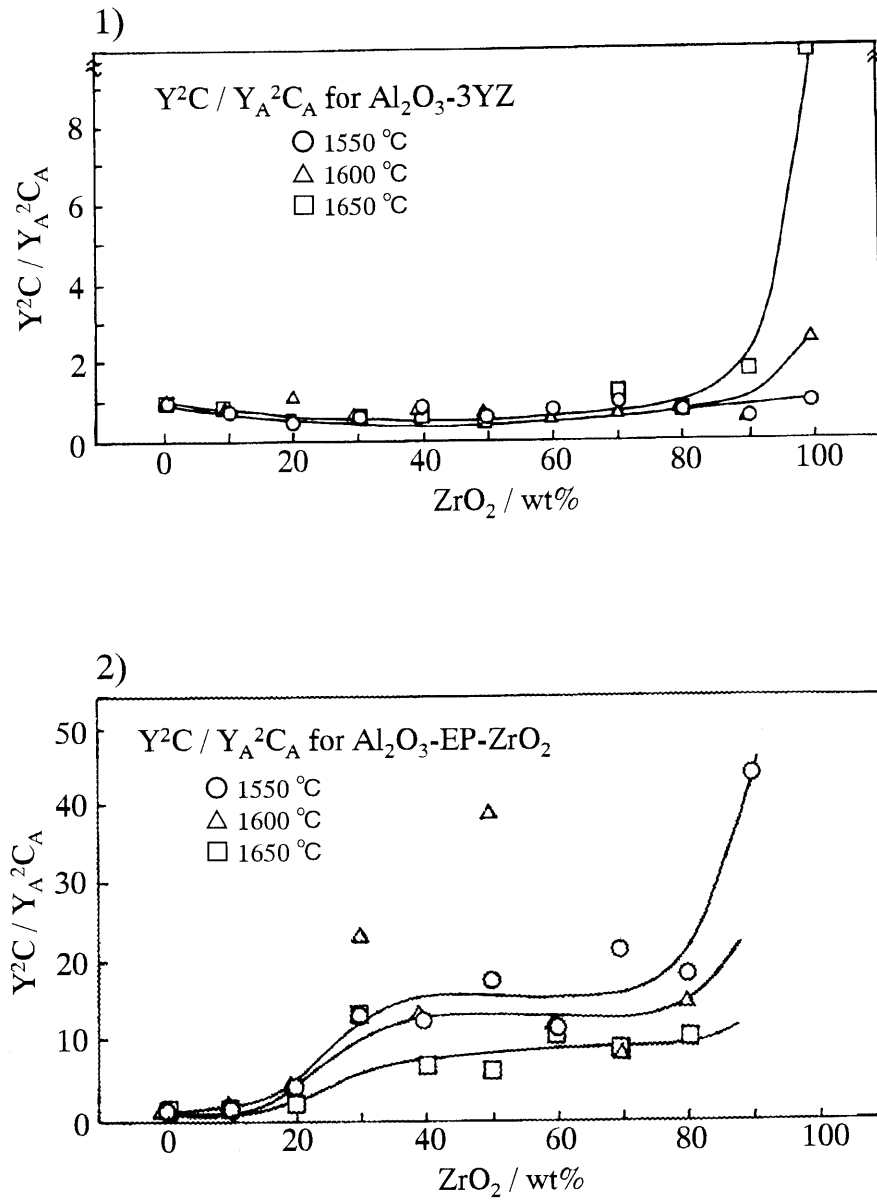


Fig. 7 Normalized crack length of fracture origin calculated.

1) For  $Al_2O_3$ -3YZ

2) For  $Al_2O_3$ -EP- $ZrO_2$

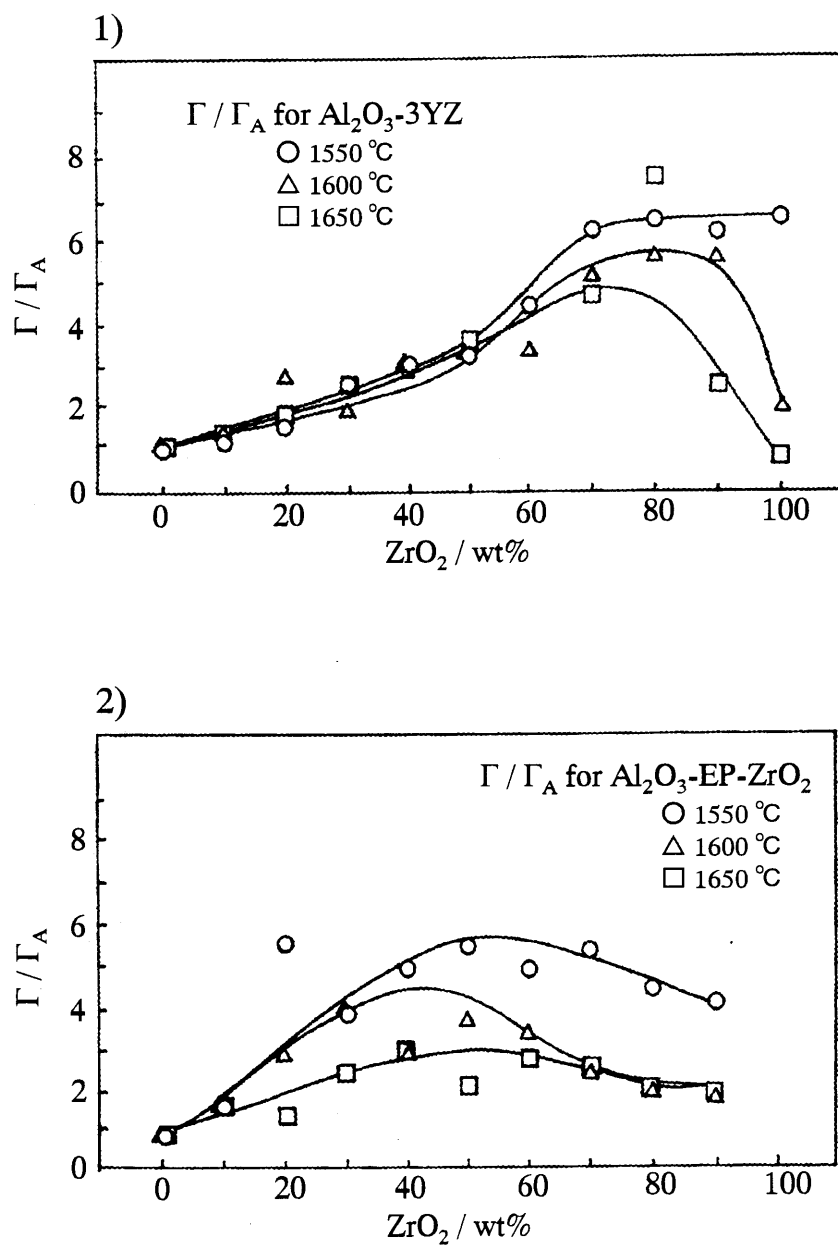


Fig. 8 Normalized fracture surface energy.

1) For  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3YZ

2) For  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -EP-ZrO<sub>2</sub>

# 第3章 高強度, 低熱膨張を併せ持つ ユークリプタイト-イットリア部分安定化 ジルコニア複合体の製造

## 概要

さきに示した提案「低熱膨張粒子を高強度粒子の連続的組織によって取り囲むような微構造を持つ複合体を製造すれば, 低熱膨張-高強度を併せ持つ複合材料を得ることが出来る」により, ユークリプタイトと部分安定化ジルコニアの複合化を試みた. その結果, 組成を調整し, 原料と粉碎-混合時間を制御することにより,  $1.45 \times 10^{-6}$  の低熱膨張係数と 220MPa の高強度を同時に併せ持つ複合体を製造出来た. 製造工程においては粒度と両原料間の反応に注意を払う必要があった.

## 3.1 緒言

熱膨張係数が  $2.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  以下の低熱膨張セラミックス<sup>1)</sup>, 例えば コージェライト<sup>1)</sup>, 擬ブルックライト型酸化物<sup>2)</sup>及びユークリプタイト<sup>3)</sup>, スポジュウメン<sup>4,5)</sup>のようなリチウムアルミノ珪酸塩は熱膨張の異方性に起因する微細亀裂のため強度が 100MPa 以下と低い<sup>6-8)</sup>. それゆえ工業的利用には限界がある. 熱膨張係数が  $2 \times 10^{-6}/\text{K}$  以下で曲げ強度が 200MPa 以上あればセラミックスは工業的利用において有効利用可能と考えられる.

Megaw の相関関係に基づく理論および Van Uitert らにより与えられた膨張率  $\alpha$  と融点  $T_m$  間の理論的關係に基づいて, 低膨張の材料は高い結合強度のものを選ぶべきであるという選択原理を適用して低膨張材料を探索する試みが多くなされてきた. しかし, このような研究の仕方では目標値にかなっている多くの材料を見落とす可能性が高いと Roy<sup>9)</sup>は述べている. それよりもシリカーガラス,

ジルコン、コージェライトおよびユークリプタイト、スポジューメンのような強度は低いが低熱膨張な材料をナノスケールでの新しい複合体として設計、利用すれば、たとえその構成成分の適合性に多くの困難があるとしても、低膨張材料を探索するための良い方法の一つになりうると提案している。ナノ複合体<sup>10)</sup>は零膨張と強度の向上を同時に達成するには興味深い材料である。しかしながら、ユークリプタイトはナノ複合体を製造するのに必要なイオン置換が困難である。

低熱膨張、高強度を併せ持つ一つの複合体を得るための研究は殆どなされていない。第1章の序論において低膨張の発現に微細亀裂を利用した材料は一般に強度が小さくその強度の向上が必要であることをのべた。そして、そのような複合体を設計するために提案した二つのアイデアを本系の強度向上に利用できる。第一のポイントは熱膨張係数を低下させるため正の膨張係数を持つマトリックス成分に負の膨張係数を持つ成分を適当な比で分散させることにより膨張率を平均化することである。同様のことを Roy<sup>9)</sup>や松本<sup>11)</sup>らも提案している。この目的のための負の熱膨張係数を持つ低膨張素材としてユークリプタイト(YK)が有効である。第二のポイントは微構造制御により複合体を強化することである。即ち、低熱膨張の粒子を高強度粒子の連続マトリックスで包埋することである。複合体の強度は用いた高強度マトリックス成分(ここでマトリックスは分散成分とよく適合するものとする)の連続組織によってもたらされる。緻密化した連続マトリックスはユークリプタイトの強化に対して有効と考えられる。マトリックス材料としてイットリアを含む部分安定化ジルコニア(PSZ)は候補の一つである。PSZの膨張係数は正であり、かつ高強度である。また、微粒であるため連続的組織において他の成分粒子を取り囲むことが出来る。

本章では YK-3YZ 複合体において、製造工程因子としての出発原料あるいは粉碎混合時間を変えることによって微構造を制御し、さらに組成を調整することによって低熱膨張－高強度を併せ持った複合材料を開発することを検討し、提案した方法の妥当性を検討する。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 使用原料

ユークリプタイトは柴田窯業原料製の E-42 型でその平均粒径は  $5\mu\text{m}$  であった. ユークリプタイトの X-線回折像を Fig. 1 に示した. また蛍光 X 線から得られた原料の分析結果を Table 1 に示す. 二種類の PSZ 粉末(3YZS および 3YZ)を用いた. これら粉末自身の焼結体は原料粉末が微細な結晶子から成る微粒のため 1200MPa という高強度を示した. 鋳込み成形に用いられる 3YZS は常用の 3YZ に比べ結晶子径が大きく, 比表面積は小さかった. 平均の凝集体の粒径は両粉末とも  $0.3\mu\text{m}$  であったが, 比表面積ならびに結晶子径は 3YZS および 3YZ についてそれぞれ  $7\text{m}^2/\text{g}$ , 40nm および  $17\text{m}^2/\text{g}$ , 24nm であった. Fig. 2 にジルコニアの X 線回折像を示す. ここで, (a)は原料そのまま, (b)は  $1300^\circ\text{C}$  で加熱した粉末についての結果である. 原料粉末には単斜晶が存在しているが, 加熱後においては全て正方晶へ転移していることが分かる.

### 3.2.2 成形及び焼成

予め秤量したアルミナボール, 水, 分散剤(粉末に対して乾燥重量で 0.25wt%)および出発原料をこの順序でアルミナポットに入れ, 種々の時間粉碎混合した. 得られた泥漿から石膏型を用いた振動鋳込みによって  $0.5 \times 1.0 \times 7.0(\text{cm})$  の矩形棒を得た. 乾燥した試料はカンタルスーパー電気炉を用い空气中で種々温度, 種々時間加熱した.

### 3.2.3 機械的性質の測定及び微構造観察

曲げ強度は Tensilon-III 500 型を用い 3 点曲げで測定した. 膨張率の測定は英弘精機産業製 HD-21 型の膨張計を用い,  $30 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度範囲で行った. 微構造は明石シグマの走査型電子顕



微鏡により、焼結試料の破断面、研磨面および熱エッチした面を観察した。

### 3.2.4 化学分析

粉碎混合中にユークリプタイトから溶液中へ溶解したリチウムイオンの量は泥漿を遠心分離した上澄みについて Jarrel Ash 製 A-8500 型の原子吸光分析によって定量した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 使用原料の検討

1300℃で加熱した種々組成の YK -3YZS 系焼結体について膨張率の測定を行った結果を Fig. 3 に示す。YK 比が高い組成の試料についての曲線は負の勾配を示している。複合体中の 3YZ 比の増加とともに勾配の絶対値は最初は減少し、その後増加して勾配の符号は正から負へと変化している。そして、55wt%YK の組成で最も小さな熱膨張係数を示している。Table 2 に 1275, 1300 および 1325℃で加熱した試料についての熱膨張係数を示す。1275～1325℃の加熱温度範囲では最小の熱膨張係数を示す組成 (55wt%YK) には変化がなかった。これらより、複合化により熱膨張係数を低下させ最小にするという第一の目的は、負の膨張係数の材料と正の膨張係数の材料を複合化することにより膨張率を平均化することで達成可能であることがわかった。しかしながら、3YZS を含む複合体の強度は 200MPa 以上の目標強度を得るには不十分であった。

つぎに、組成が 55wt%YK の YK-3YZS および YK-3YZ 複合体の微構造をそれぞれ Fig. 4 (a)および(b)に示す。YK-3YZS 系中での YK の粒径は平均でほぼ 5 $\mu$ m であり、YK-3YZ 系中でのそれに比べ大きい。このためやや粒径の大きな 3YZS はジルコニアの分散が悪いこともあって、複合体中でユークリプタイト粒子を取り囲む連

続的ジルコニアマトリックス組織を形成するには不十分である。そのため強度の向上には至っていない。ユークリプタイトそれ自身は Fig. 4 (c)に示したように焼結体内において大きな YK 粒子は微細亀裂を示している。従って、望ましい微構造を得るためには YK 粒子を粉砕し、また、さらに長時間の混合により望ましいマトリックスとなるよう 3YZS 粒子の分散を高める必要がある。また、3YZ の結晶子径は 3YZS のそれに比べより微細なため、3YZS に代わって 3YZ を用いることがより望ましいと考えられる。

### 3.3.2 組成及び混合時間の最適化による粒径の低減と分散の改善

Fig. 5 に YK-3YZ の熱膨張曲線を示す。また、膨張係数を Fig. 6 に示す。21 時間より短い混合時間では YK 成分の影響が効いて低い熱膨張係数を示した。しかしながら、115 時間以上混合した試料は分散が改善され、微細な粒径であるにも関わらず混合時間の増加とともに膨張率は正で増加している。長時間混合は複合体の膨張係数の低下に寄与していない。長時間混合にはなんらかの低膨張化を阻害する原因が存在しているに違いない。

Table 3 は種々濃度のアルコールを含む水溶媒にユークリプタイトから溶出したリチウムイオンの量を測定した結果である。純水溶媒で 24 時間混合抽出すると YK に含まれるリチウムイオンは理論値のほぼ半分が溶出した。これが YK の不安定性の原因であり、YK の複合化による膨張係数の低減効果を妨害していると考えられる。水に 10%のアルコールを加えるとリチウムイオンの溶解を理論値の 20%以下に抑制することが可能である。しかしながら、混合中にアルコールを存在させても、かなりの量のリチウムイオンの溶出は不可避であるものと考えられる。

### 3.3.3 強度に対する混合時間の影響

複合体の曲げ強度を試料調製の際の種々粉砕, 混合時間に対してプロットしたのが Fig. 7 である. 強度は粉砕, 混合時間に対して極大を示している. 220MPa という極大強度は複合体の目標強度である 200MPa を越えており, 複合体の組成比  $YK:3YZ=55:45$ , 混合時間 115 時間, 加熱温度  $1275\sim1325^{\circ}\text{C}$  で極大が得られた. Fig. 8 に示したように  $YK$  および  $3YZ$  の分散は 115 時間の混合により大きく改善されている. また,  $YK$  の細かな粒子が  $3YZ$  マトリックスによって取り囲まれていることが分かる. 第二の目標, 即ち低熱膨張の粒子を高強度粒子の連続的マトリックスで取り囲むよう微構造を制御した複合体で極大強度を達成することが可能となった.

しかしながら, 115 時間を越えるような長時間の混合では分散を促進するにもかかわらず期待に反し強度は低下した. Fig. 9 の組成比  $YK:3YZ=55:45$  で 115 時間混合した複合体の X 線回折像から分かるように, 複合体中で単斜晶ジルコニアが見出された. 単斜晶は 21 時間という比較的短い混合時間に対しても既に見出されている.  $3YZ$  単身の試料は Fig. 2 に示したように, 加熱後においては正方晶系のみであり, 不安定化しない. したがって, 382 時間混合での強度の大きな低減は混合中におけるジルコニアの不安定化に負うものと考えられる. 複合体中での PSZ の不安定化は  $YK$  粒子との密着とその後の加熱に原因があると考えられる. 即ち,  $YK$  とジルコニア或いはジルコニア中のイットリアとの間で, ある相互作用が存在するのであろう. 良い分散には長時間の混合が適しているのに対し, 低膨張を達成するにはジルコニアならびに  $YK$  の不安定化をさけるために, より短時間の混合が適している. 従って, 混合時間の調整が必要であるものと考えられる. 115 時間の混合はこの点で最適であることが明らかとなった.  $YK$  及び正方晶ジルコニアの不安定化を防ぐことは 200MPa 以上への強度増加ならびに熱膨張率の低下の同時達成の要となっているものと考えられる.

### 3.4 結論

ユークリプタイトと3YZを組成比 YK:3YZ=55:45 で 115 時間混合し 1275~1325°C の温度範囲で加熱することにより複合化した。得られた複合体は  $1.45 \times 10^{-6}$  という低熱膨張係数と 200MPa 以上の高強度を同時に示した。

ユークリプタイトの不安定化は混合中に起こるリチウムイオンの溶液中への溶解に起因しており、このことは熱膨張の低下を妨げた。また部分安定化ジルコニアの不安定化も長時間の混合で起こり、このことは強度増加を妨げた。

しかしながら、高強度かつ低熱膨張の複合体を製造工程において組成と混合時間を調整することにより製造することが可能となった。

### 3.5 文献

- 1) 素木洋一, “ファインセラミックス,” 技報堂, p.291-331 (1976).
- 2) J. J. Cleveland and R. C. Bradt, “Grain Size/Microcracking Relations for Pseudobrookite Oxides,” *J. Am. Ceram Soc.*, **61** (11-12), 478-481 (1978).
- 3) E. A. Bush and F. A. Hummel, “High-Temperature Mechanical Properties of Ceramic Materials: II, Beta-Eucryptite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (8), 388-391 (1959).
- 4) W. Ostertag, G. R. Fisher and J. P. Williams, “Thermal Expansion of Synthetic  $\beta$ -Spodumene and  $\beta$ -Spodumene-Silica Solid solutions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (11), 651-654 (1968).
- 5) Brian J. Skinner and Howard T. Evans, Jr., “Crystal Chemistry of  $\beta$ -Spodumene Solid Solution on the Join  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,” *Am. J. Sci., Bradley Volume*, **258-A**, 312-324 (1960).
- 6) 井川博行, “低熱膨張セラミックス, セラミックデータブック '88,” 工業製品技術協会, p. 249-255 (1988).
- 7) 宇田川重和, 井川博行, “セラミックスの熱膨張特性, セラミックスの強度と破壊対策,” 経営開発センター, p. 15-31 (1984).
- 8) Y. Ohya, Z. Nakagawa and K. Hamano, “Grain-Boundary

- Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminum Titanate Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (8), C-184-186 (1987).
- 9) R. Roy, “Synthesizing New Materials to Specification,” *Solid State Ionics*, **32/33**, 3-22 (1989).
- 10) K. Niihara, “New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposites,” *J. Ceram. Soc. Japan.*, **99** (10), 974-982 (1991).
- 11) 松元邦治, 吉本文平, “ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系化合物の窯業的応用”, 旭硝子研報, **5** (1), 37-47 (1955).

Table 1 Analytical data of the starting powder of the eucryptite (wt%) obtained by X-ray fluorescence

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
49.1	39.8	0.24	0.76	0.04	0.04	0.12	0.03

Table 2 Thermal expansion coefficient of the composite

Composition		Thermal expansion coefficient [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]		
3YS-PSZ (wt%)	YK (wt%)	1275°C	1300°C	1325°C
0	100	-6.3	-7.1	-7.5
25	75	-1.8	-1.8	-2.6
35	65	-0.34	-0.24	-1.0
45	55	+ 1.6	+ 0.98	+ 0.79
55	45	+ 3.7	+ 2.3	+ 2.2
65	35	+ 4.4	+ 3.2	+ 3.1
100	0	+11	+11	+11

Table 3 Dissolution of lithium ions into solution from the eucryptite powder during milling and the effect of alcohol on the dissolution

Amount of alcohol added to water in the slip (wt%)	Fraction of the amount of dissolved lithium ions to the theoretical amount in eucryptite
0	0.45
10	0.16
30	0.12
50	0.10
100	0.025

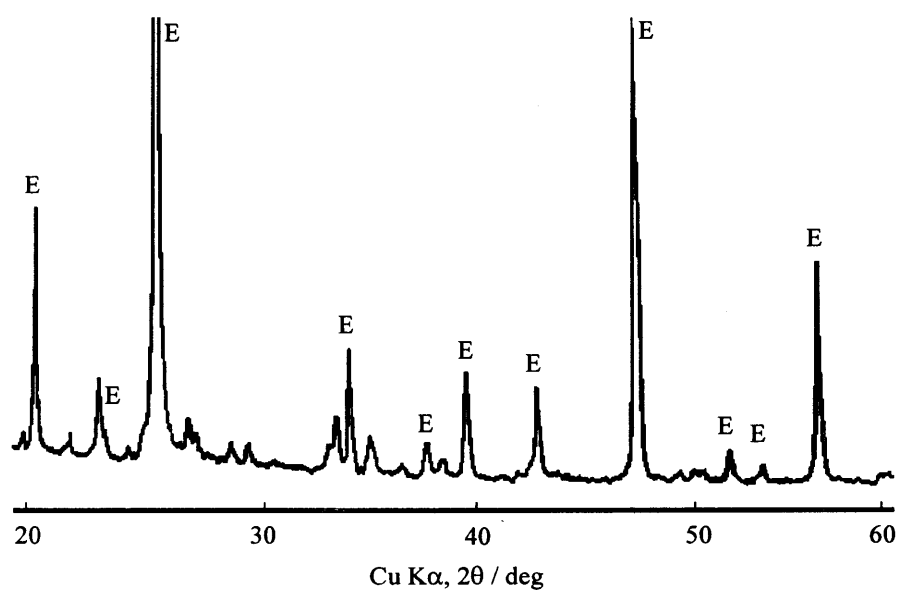


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the as-received eucryptite powder.  
E, Peaks assigned for eucryptite.



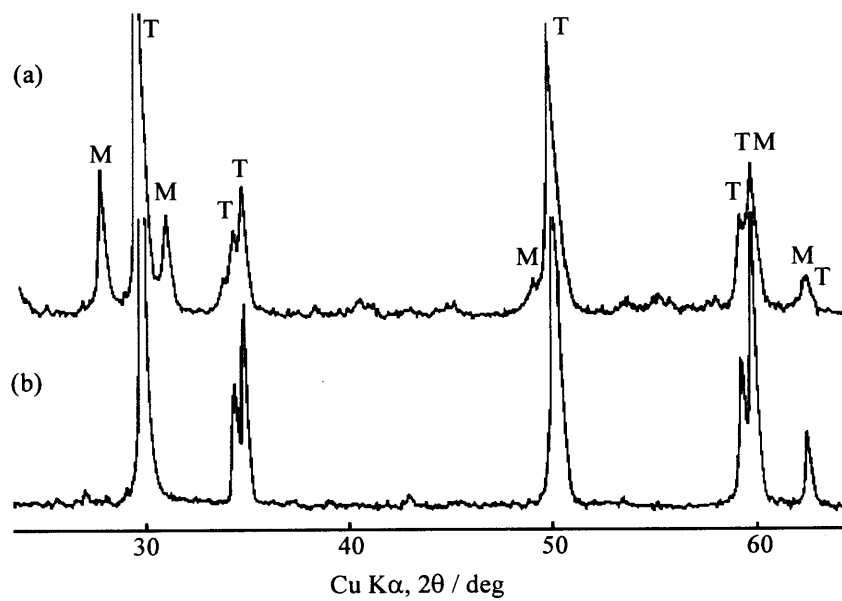


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of zirconia. (a) as-received 3YZ powder, (b) after firing at 1300°C for 3h.

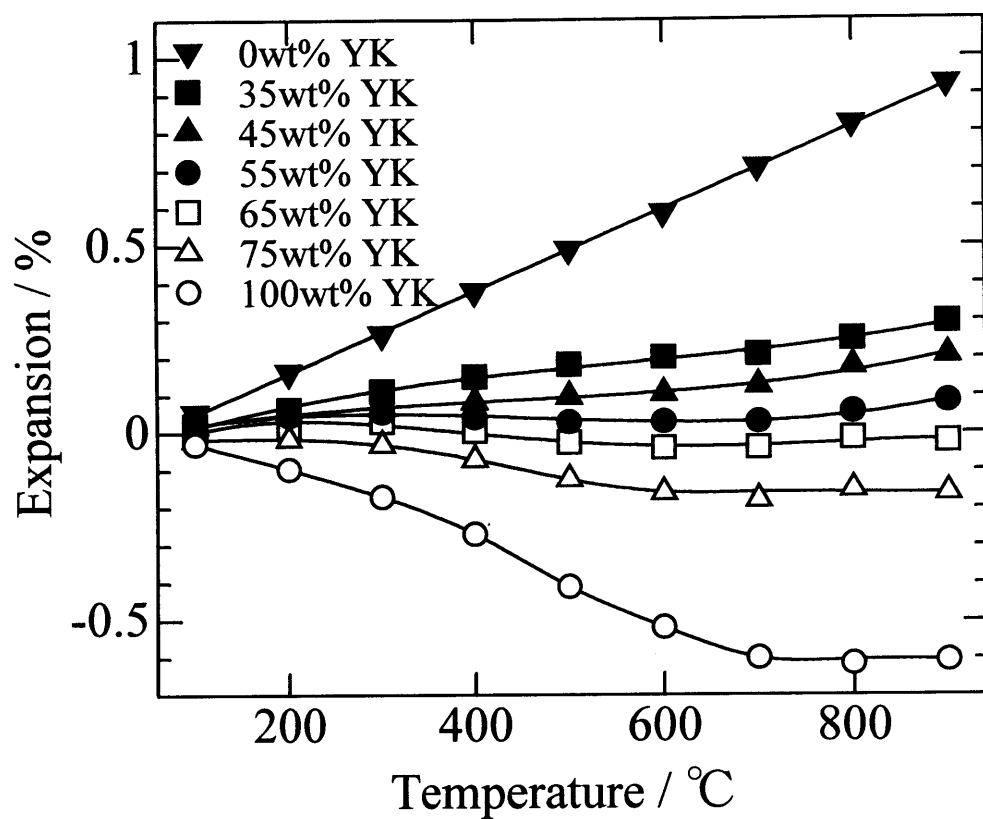


Fig. 3 Thermal expansion curves of YK-3YZS composites with various composition ratios.

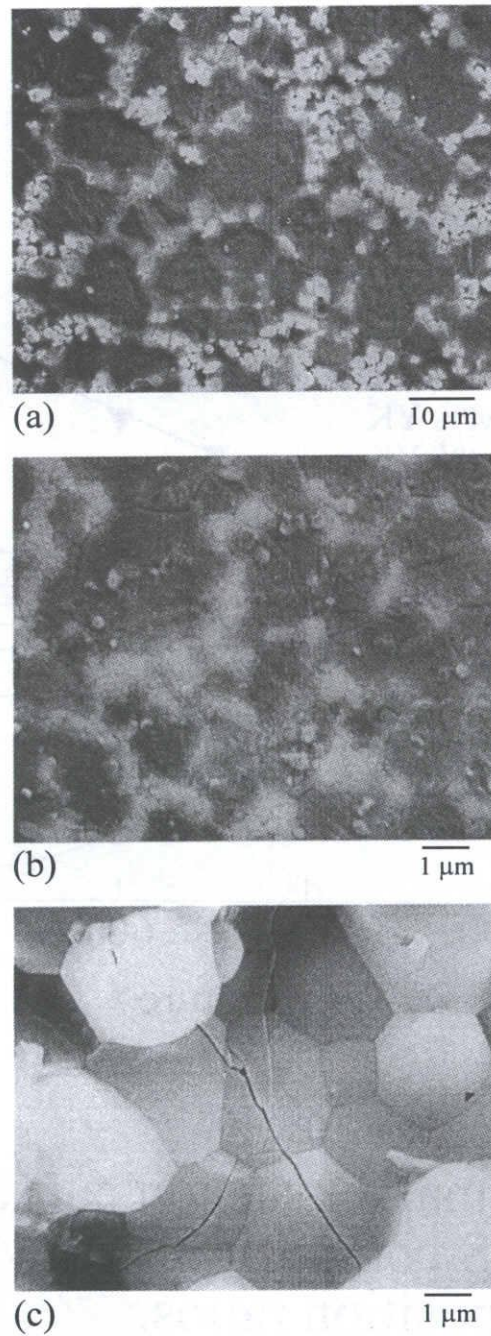


Fig. 4 Microstructures of the composites with different zirconia sources. (a) YK: 3YZS=55:45, (b) YK: 3YZ=55:45 with ratios in wt%. Samples were milled for 115h and then fired at 1325°C for 3h. Microcracks observed in the sintered body of the eucryptite itself.

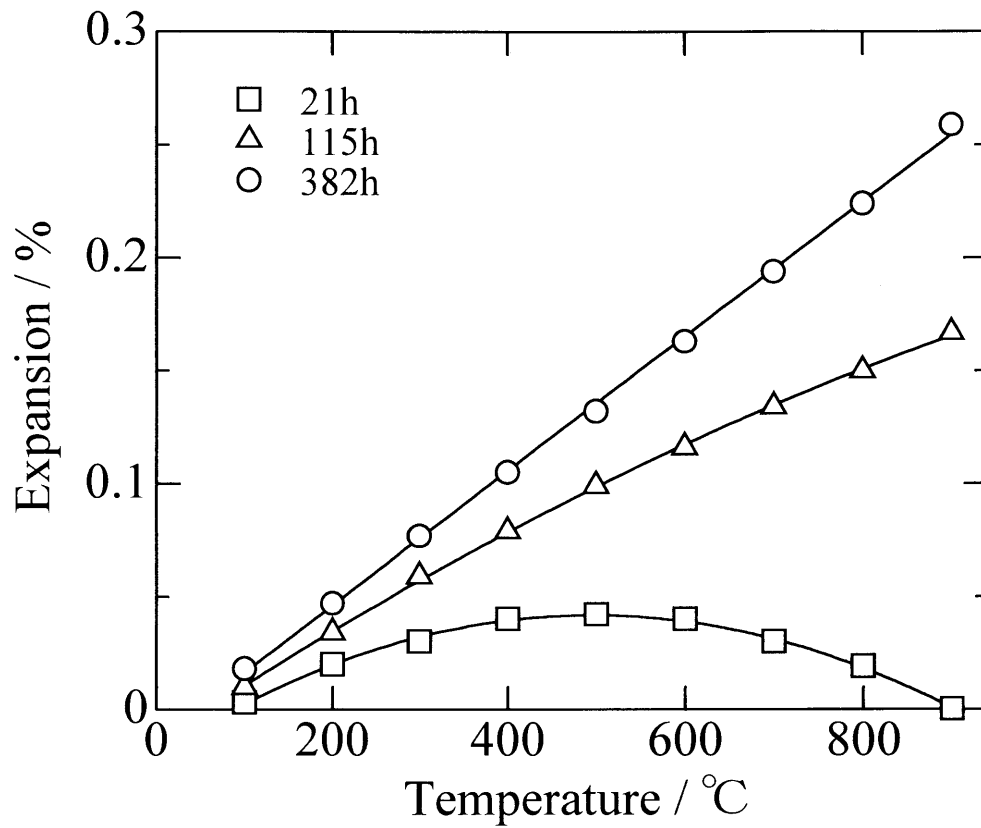


Fig. 5 Thermal expansion curves of the composites of 55wt% YK milled for different durations and fired at 1300°C for 3h.

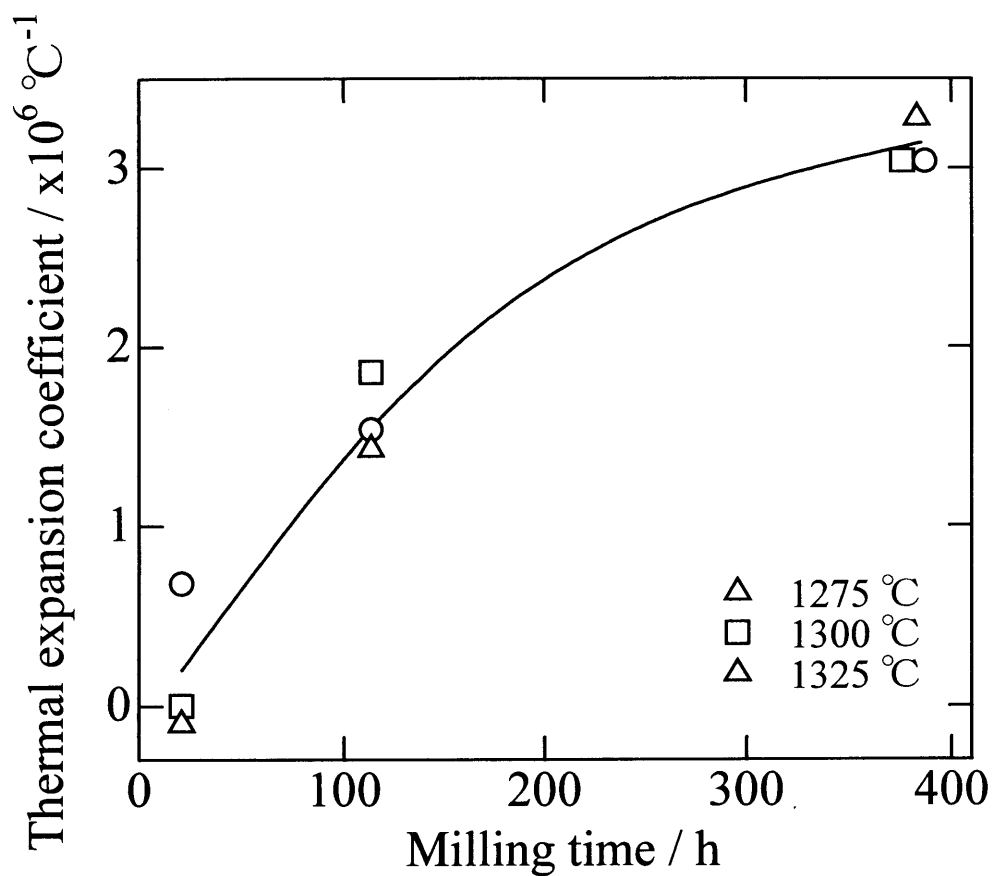


Fig. 6 Changes in thermal expansion coefficient of the composite for various firing temperatures with milling durations.

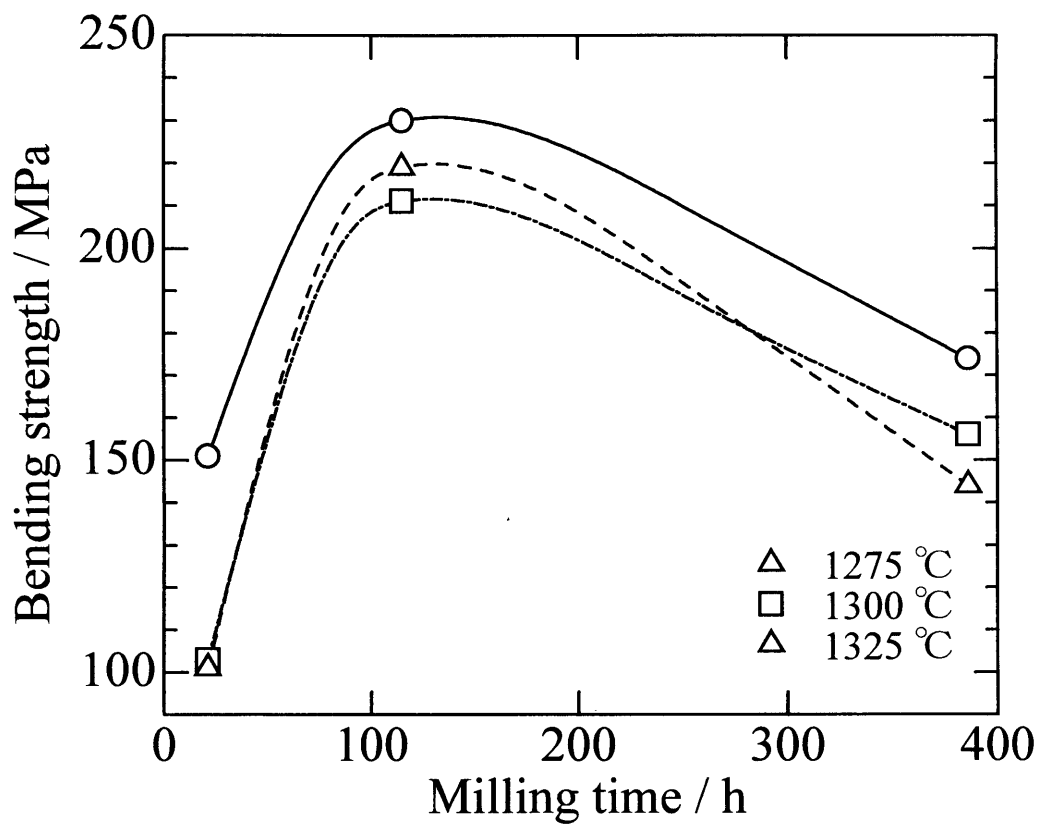
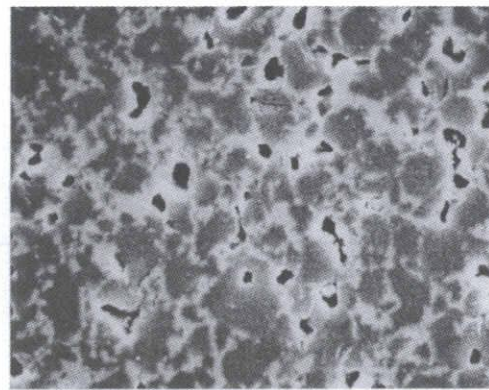
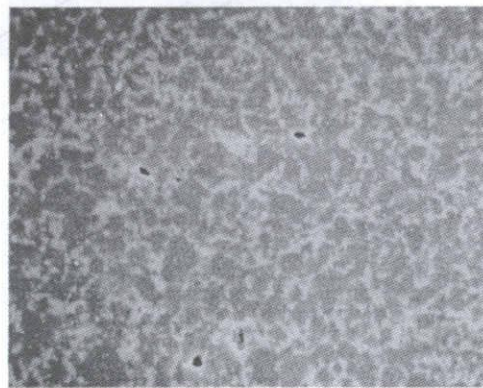


Fig. 7 Changes in bending strength of the composites of 55wt% YK for various firing temperatures with milling durations.



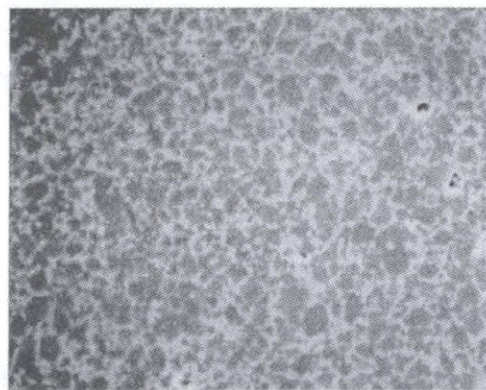
(a)

10 μm



(b)

10 μm



(c)

10 μm

Fig. 8 Comparison of the microstructure for the composites of 55wt% YK fired at 1325°C for 3h with different milling durations: (a) 21h, (b) 115h, (c) 382h.

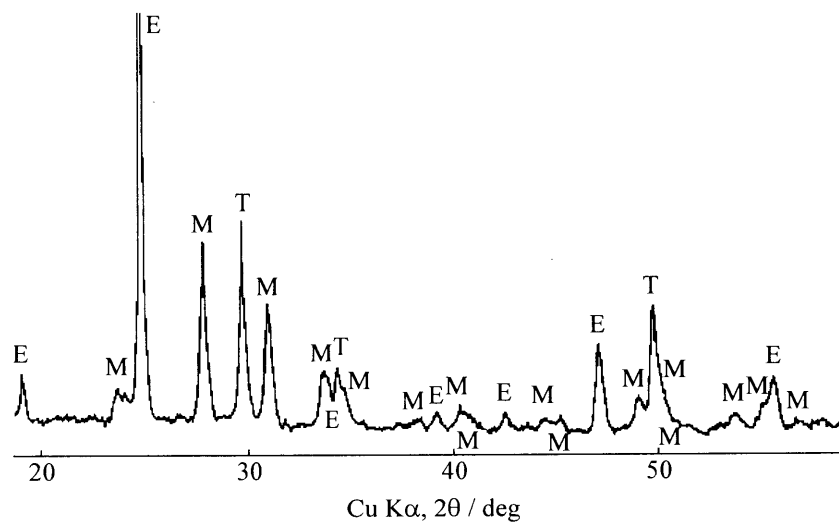


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the composites of 55wt% YK fired at 1300 °C for 3h after 115h milling. Peaks were assigned for T, tetragonal zirconia, M, monoclinic zirconia and E, eucryptite.



## 第4章 低熱膨張, 高強度チタン酸アルミニウム— 正方晶ジルコニア複合体

### 概要

チタン酸アルミニウムと 3mol% イットリアで部分安定化したジルコニアを混合することにより  $2 \times 10^{-6}/\text{K}$  の低熱膨張と 100MPa の高強度を同時に併せ持つ複合体を作製した. 長時間の混合と構成酸化物を等重量比で複合化する際の組み合わせの最適化ならびに 1400°C での焼成が複合体を作製するのに重要であった. 最適条件下では 3 $\mu\text{m}$  のチタン酸アルミニウム粒に対しこれをチタン酸ジルコニウムを含む約 0.3 $\mu\text{m}$  のジルコニアマトリックスで取り囲んだ構造を造り出すことが出来た. そこではマトリックスによる圧縮力とチタン酸アルミニウム粒子の膨張力が釣り合いが達成されていると予測される. チタン酸ジルコニウムの生成は 3YZ の未安定化によってもたらされる強度低下に打ち勝って複合体を強化するのに重要な働きをすることを確かめることが出来た.

### 4.1 緒言

低熱膨張は結晶格子の原子間ポテンシャル曲線の形で決まる結晶固有の低熱膨張性<sup>1)</sup>あるいは結晶の熱膨張の異方性によって生ずる微細亀裂の結果である<sup>2-4)</sup>. 後者の材料は極めて強度が低い. このため前章において低熱膨張を保ったまま強度を向上させるため高強度材料をマトリックスとして複合化することを試み<sup>6,7)</sup>, この試みが可能であることがわかった.  $\beta$ -ユクリプタイトは 3mol% のイットリアを含むジルコニアとの複合化により強化でき<sup>7)</sup>, 粒径を減少させるためおよび混合のための二段階のミリングならびに組成等の工程因子を調整, 最適化して高強度, 低熱膨張材料を製造することができた.

チタン酸アルミニウムは熱膨張に異方性を持つ材料である<sup>4)</sup>. チ

タン酸アルミニウムは構成酸化物から 1300℃以上の温度で合成される。しかし 1300℃以下では不安定である。焼結条件は 1300℃以下でのチタン酸アルミニウムの分解<sup>8,9)</sup>、セル<sup>10,11)</sup>やドメイン構造<sup>12)</sup>を生成するチタン酸アルミニウムの異常粒成長、粒成長に伴う微細亀裂<sup>13)</sup>の生成及び成長等のため極めて複雑である。高強度焼結体を得るため、合成された粉末は一旦粉碎して微粉とし、その後再び焼成した。この二段階の加熱過程を経ても焼結体は低強度のままであった。

本研究の目的はこのチタン酸アルミニウムを 3YZ と複合化することにより低膨張で高強度の複合体として強化することである。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用原料

原料粉末は  $\alpha$ -アルミナ(AI-16SG:昭和電工)および酸化チタン(TM1: 富士チタニウム工業)を用いた。複合体のマトリックス成分であるジルコニア粉末は 3mol%のイットリアで部分安定化したもの(東ソー)であり、以下 3YZ とする。チタン酸アルミニウムは  $\alpha$ -アルミナと酸化チタンから空気中で 1550℃で 4 時間焼成することにより合成した。

### 4.2.2 混合物の調製

合成チタン酸アルミニウムについて、粒径の減少と 3YZ との混合のための二段階で、時間を変えてボールミルシミリングの効果を調べた。種々組成の複合体を調製するため、粒径を減少させる目的で合成チタン酸アルミニウムをアトライターミルで 100 分間粉碎し、その後 3YZ と 24 時間混合した。

### 4.2.3 熱膨張測定と微構造観察

試料中の相は X 線回折(マックスサイエンス, MXP18 型)により同定した. 熱膨張曲線は熱膨張計(真空理工, DLY700 型)で測定し, 熱膨張係数は 900℃までの膨張の平均から計算した. 微構造は走査型顕微鏡(日立 S-2400 型)で観察した.

## 4.3 結果及び考察

### 4.3.1 複合体の強度に対するミリング時間および組成の影響

Table 1 にチタン酸アルミニウムと 3YZ を等重量で混合したものを種々温度, 種々の時間焼成して得た複合体の強度に対するミリング時間の影響を示す. 混合のための長時間のミリングは強化するのに有効であり, 1350 および 1400℃で焼成した複合体で約 100MPa の強度を示している. そして 1350℃で焼成した複合体の場合, 混合のためのミリングはチタン酸アルミニウムの粒径を減少させるためのミリングに比べ強度の向上に有効であることが分かる. しかしながら短時間のミリングでは複合体の強度は不十分であった. また材料を応用するには, 安定した強度が得られなかった. 1400℃で加熱した試料の強度は他の温度で加熱したものより高かった.

Fig. 1 は粒径を減少させるためアトライターでミリングして調製したチタン酸アルミニウムを用いて異なった組成の複合体を作製し, 1400℃で焼成したものの強度を示している. 1400℃で焼成すると高強度を示し, 組成依存性がある. 3YZ が 62.5wt%で最も高い強度が得られた. チタン酸アルミニウムの粒径を減少させるためのアトライターによるミリングは等重量混合物で 400MPa の極大強度を得るのに有効であり, 他の組成の物の強度も一定して 100MPa を越えた.

### 4.3.2 X 線回折

Fig. 2 (A)に粒径の減少と混合のため異なった時間ミリングして調製した複合体についてX線回折を行った結果を示す. 3YZは短時間のミリングで単斜晶ジルコニアとなり未安定化している. これは加熱, 冷却過程で正方晶から転移した物である. また Cu-K $\alpha$  線での  $2\theta=30.6^\circ$  に回折像をもつチタン酸ジルコニウムと思われる新しい化合物が見いだされた. チタン酸ジルコニウムの量はミリング時間の増加と共に増大している. 混合のためのミリングはチタン酸アルミニウムの粒径の減少のためのそれよりチタン酸ジルコニウムの生成に有効である.

Fig. 2 (B)は長時間のミリングをし, 1350 から 1450°Cで焼成した複合体の X 線回折像である. チタン酸ジルコニウムの量は温度上昇と共に減少している. この減少はミリング時間を増加させても元に戻らなかった.

Fig. 2 (C)は組成を変化させ 1400°Cで焼成した複合体の X 線回折像である. チタン酸ジルコニウムの量は組成変化に依存しており, チタン酸アルミニウムが 62.5wt%の組成で極大を示している.

### 4.3.3 加熱, 冷却過程での熱膨張曲線とヒステリシス

Fig. 3は構成酸化物が等重量比で異なったミリング履歴の複合体の熱膨張曲線である. 計算によって求めた熱膨張係数は Table 2 に示した. 短時間のミリングで調製した複合体での曲線に大きなヒステリシスが認められる. それはジルコニアの単斜晶から正方晶へ, またその逆の転移に起因している. 粒径の減少と混合のための長時間のミリングは Fig. 3 (A) (2), (3)及び(B) (3)から分かるようにマトリックス中にチタン酸ジルコニウムが増えると膨張曲線はヒステリシスが消えて直線状の熱膨張曲線となった. Fig. 3 (B) (2)と(3)の比較で分かるように, 混合のための長時間のミリングはチタン酸アルミニウムの粒径を減少させるためのミリングに比べ, 熱膨張曲線のヒステリシスを打ち消す効果がある. 加熱過程での単斜晶から正方晶への転移および冷却過程での逆の転移を起こす温度は曲線上

にそれぞれ(t)および(m)で示してある。転移温度は Fig. 3 (B) (1), (3)に示してあるように長時間のミリングによって低下している。またミリングにより正方晶型が安定である範囲が拡大していることが分かる。Table 1 の強度, Table 2 の熱膨張係数と Fig. 3 (B)の曲線を比較すると, 1400℃での焼成は複合化によって強度が増加し, ヒステリシスのない直線状の熱膨張曲線を示し, 低熱膨張係数をもたらした。Table 2から分かるように1350℃での加熱では複合化によっても熱膨張係数は十分に低下していない。1450℃では曲線上に大きなヒステリシスが現れ, ジルコニアの不安定化は避けられなかった。この温度では長時間のミリングでも 3YZ の不安定化は防げなかった。

Fig. 4 は組成変化した場合の熱膨張曲線である。計算により求めた熱膨張係数を Table 3 に示した。1350℃において, チタン酸アルミニウムの割合が 0.25 の複合体についての曲線では 3YZ の単斜晶系への転移によるヒステリシスが見いだされた。チタン酸アルミニウムの組成が大きい他の複合体は直線状の熱膨張曲線を示し, ヒステリシスは見いだされない。しかし, Table 2 から分かるようにこの温度では複合化による熱膨張係数の低下はまだ起こっていない。チタン酸アルミニウムの割合が 0.5 で 1400℃で焼成した複合体についてのみ著しい熱膨張係数の低下が起っている。過剰なチタン酸アルミニウムが存在すると, 再び曲線上にヒステリシスが現れる。1450℃で加熱した複合体の熱膨張曲線は全ての組成でヒステリシスを示しており, 熱膨張係数は強度の低下を伴い再びその値は大きくなる。

1400℃での焼成と長時間のミリングは Table 1 および Table 2 に示したように強度を保ったまま熱膨張係数を低下させるためには大変重要である。また複合化の組成を最適化するとチタン酸アルミニウムが 62.5wt%の組成で  $2 \times 10^{-6}/K$  の低い熱膨張係数と 100MPa の高い強度が同時に得られた。

#### 4.3.4 微細構造

Fig. 5 は二段階のミリングでミリング時間を変化させて調製したのち 1350 から 1450°C で焼成した複合体の微構造である。1350°C ではチタン酸ジルコニウムと思われる灰色をした粒子が白いジルコニアマトリックス中に見いだされる。灰色の粒子を含む領域はこの温度で緻密化し始めているように見える。しかし 3YZ の白い領域は未だ緻密化していない。1400°C では短時間ミルした試料でも緻密化はマトリックスのチタン酸ジルコニウムが見いだされる部分で観察される。しかしながら白いジルコニアの部分の緻密化は不十分であり、マトリックスの焼結の進行には不均一が認められる。灰色のチタン酸ジルコニウム粒子が長時間のミリングによって 3YZ マトリックスである白い領域で増加すると共に、緻密化はマトリックス領域でも進行し、強度は大きく改善された。低熱膨張と高強度を同時に達成する最適条件下では、微構造はチタン酸アルミニウム粒子が成長し始めていることを示している。しかしながら長方形のチタン酸アルミニウムが現れ始めると Fig. 4 (B) (4) に示した熱膨張曲線にヒステリシスが現れると共に強度は低下する。したがって、チタン酸ジルコニウムを含むマトリックスの焼結による張力と 1400°C でチタン酸アルミニウム結晶の成長による熱膨張の間に釣り合いがあるに違いない。

Fig. 6 は組成変化させ 1350~1450°C で焼成した複合体の微構造である。1350°C の加熱において、チタン酸ジルコニウムは白いジルコニアマトリックス中に見いだされた。しかしながらマトリックスの焼結は十分ではない。焼結は 1400°C で進行する。1400°C で、チタン酸アルミニウムを 25 から 75wt% 含む複合体において多量のチタン酸ジルコニウムを含むマトリックスはよく焼結する。また複合体の強度は Fig. 1 に示したようにこの温度で高い値を示す。これらのことから、1400°C での 3YZ マトリックス中の最適量のチタン酸ジルコニウムの生成と焼結によって強化作用が引き起こされるに違いないと考えられる。

## 4.4 結論

次の結論を得た.

- (1) チタン酸アルミニウムは組成を変えて 3YZ と複合化することにより低熱膨張の性質を保ったまま強化することが出来る.
- (2) 100MPa の高強度と  $2 \times 10^{-6}/K$  の低熱膨張を同時に達成するにはチタン酸アルミニウムの粒径を減少させるためと 3YZ との混合のためのミリング時間を調整し, チタン酸アルミニウムの粒成長による熱膨張とマトリックスの焼結による張力とをうまく釣り合わせた微構造を得るため 1400°C で適当な時間焼成する必要があった. アトライターによるミルは強化のために有効であった.
- (3) マトリックス中で適当な量のチタン酸ジルコニウムの生成と焼結が強化に重要な役割を果たしている.

## 4.5 参考文献

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics, 2nd ed.," Johan Wiley & Sons, New York, p.591 (1960).
- 2) J. A. Kuszyk and R. C. Bradt, "Influence of Grain Size on Effects of Thermal Expansion Anisotropy in  $MgTi_2O_5$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 420 (1973).
- 3) Y. Ohya, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Grain-Boundary Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminum Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (8), C-184-186 (1987).
- 4) W. R. Buessem, N. R. Thielke and R. V. Sarakauskas, "Thermal Expansion Hysteresis of Aluminum Titanate," *Ceram. Age*, **60** (5), 38-40 (1952).
- 5) 大矢 豊, 濱野健也, 中川善兵衛, "合成粉末を原料としたチタン酸アルミニウム焼結体の微構造と機械的性質", 窯業協会誌, **91** (6), 289-297 (1983).
- 6) R. Roy, "Synthesizing New Materials to Specification, " *Solid*

*State Ionics*, **32/33**, 3-22 (1989).

- 7) T. Shimada, M. Mizuno, K. Kurachi, N. Kato, O. Sakurada, M. Hashiba and Y. Nurishi, "Simultaneous Fabrication of a Composite with Low thermal Expansion and High Strength in the Eucryptite-Yttria- Stabilized PSZ System," *J. Mater. Sci.*, **31**, 3691-3695 (1996).
- 8) H. W. Henniscke and W. Lingenberg, "The Formation and Decomposition of Aluminium Titanate, I The Reaction of Formation of Aluminium Titanate," *cfi/ Ber. DKG*, **62** (9/10), 439-445 (1985).
- 9) Idem., "The Formation and Decomposition of Aluminium Titanate, II The Decomposition Reaction of Aluminium Titanate," *cfi/ Ber. DKG*, **63** (3), 100-106 (1986).
- 10) B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminum Titanate Formation by Solid-State Reaction of Coarse  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (11), 22-28 (1988).
- 11) B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminum Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1), 33-38 (1987).
- 12) 錢 端芬, 大矢 豊, 濱野健也, 中川善兵衛, "アルミナとチタニアの混合物からのチタン酸アルミニウム焼結体の微構造に及ぼす過剰アルミナの影響," 窯業協会誌, **93** (6), 315-321 (1985).
- 13) J. J. Cleveland and R. C. Bradt, "Grain Size/Microcracking Relations for Pseudobrookite Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (11-12), 478-481 (1978).



Table 1 Strength of the composites processed with different milling time

			Strength / MPa								
Milling time for size reduction /h			0			22			145		
			15	40	165	15	40	165	15	40	165
Firing temperature / °C	1350	32	69	121	67	67	78	86	87	84	
	1400	36	65	108	51	61	95	74	100	101	
	1450	42	66	81	62	54	82	74	67	78	

Table 2 Thermal expansion coefficients of the composites processed with different milling time

		Thermal expansion coefficients / °C <sup>-1</sup> (x 10 <sup>-6</sup> )								
Milling time for size reduction /h		0			22			145		
Milling time for mixing / h		15	40	165	15	40	165	15	40	165
Firing temperature / °C	1350	-0.59	3.30	6.2	1.10	4.6	5.94	5.73	5.74	5.55
	1400	-2.50	0.21	4.58	-1.31	1.03	4.63	2.95	4.52	5.61
	1450	-2.09	-0.39	0.61	-0.60	-0.15	0.55	-0.02	0.03	0.01

Table 3 Dependence of thermal expansion coefficient on composition of composites  
fired at various temperatures

		Coefficient / °C <sup>-1</sup> (x 10 <sup>-6</sup> )						
Aluminum titanate / wt%		0	25	37.5	50	62.5	75	100
	1350	8.0	-2.7	6.3	6.8	6.6	7.0	0.48
Firing temperature / °C	1400	8.7	0.86	5.6	2.1	1.7	7.8	-0.46
	1450	8.8	-5.0	-0.93	0.48	0.27	-0.12	-0.69

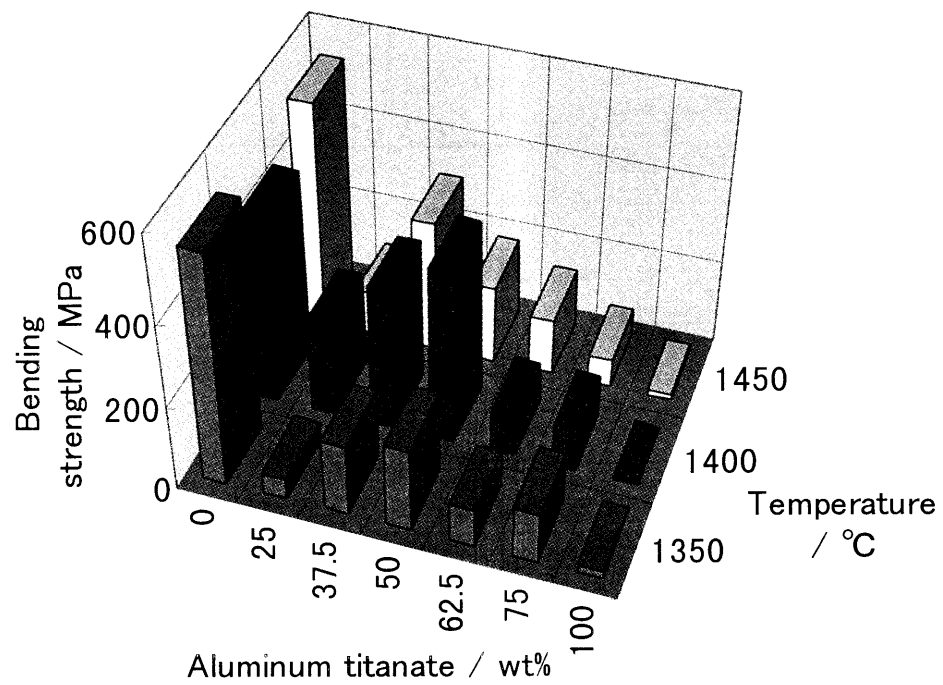


Fig. 1 Bending strength of the composites with varied composition. Fired at 1350 to 1450°C after milling for size reduction of aluminum titanate by attrition mill for 100min. and for mixing with 3YZ for 24h.

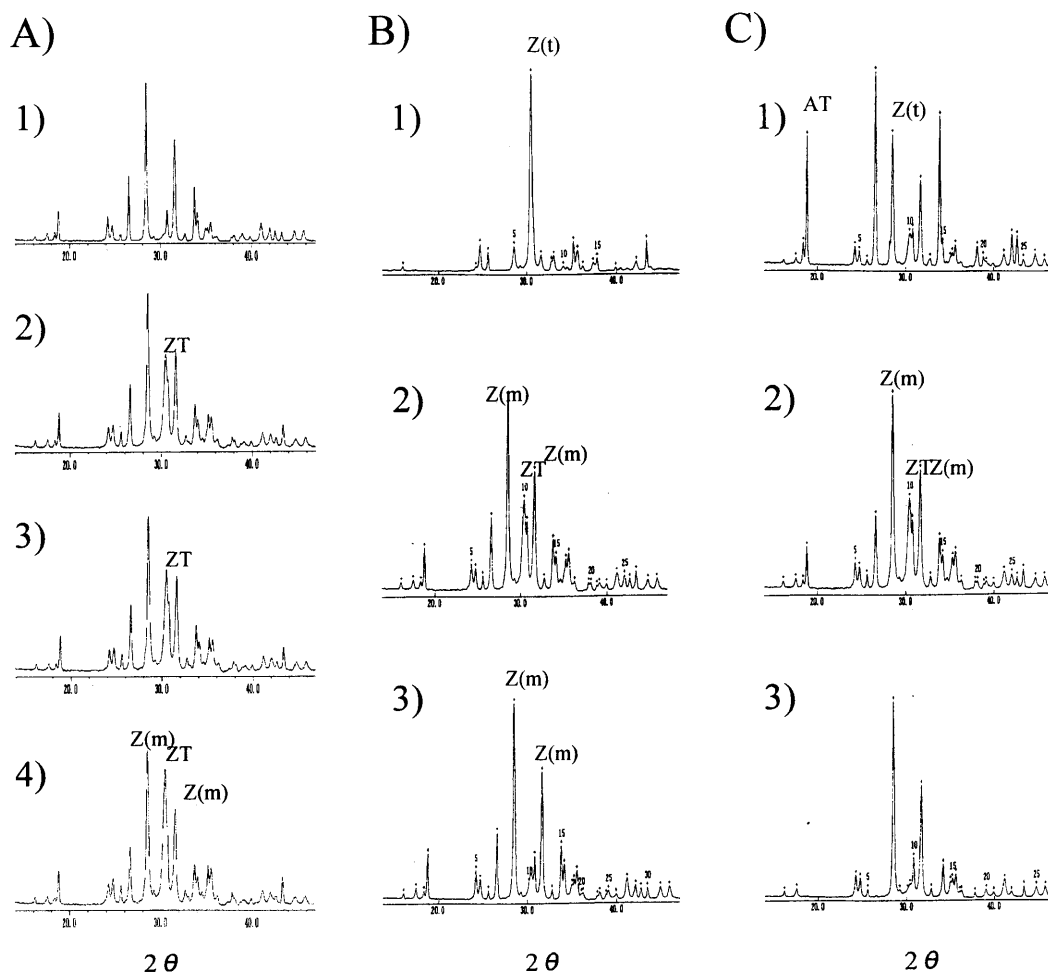
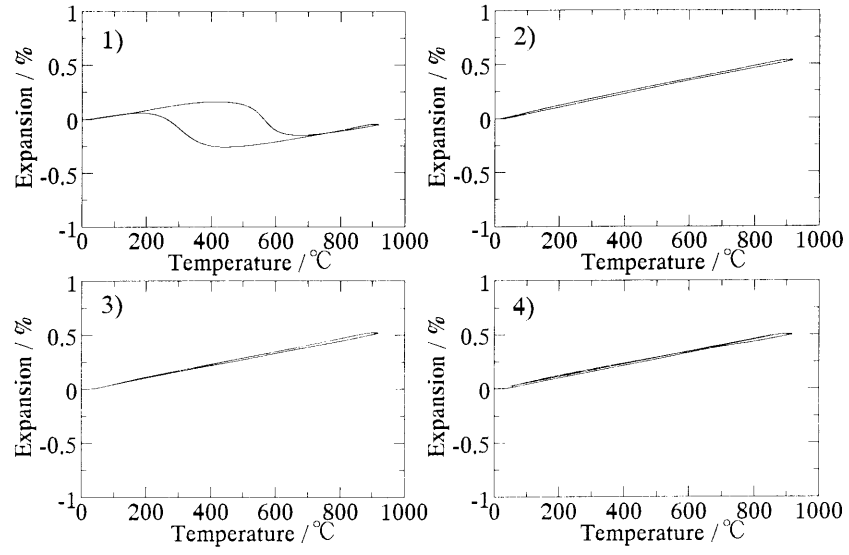
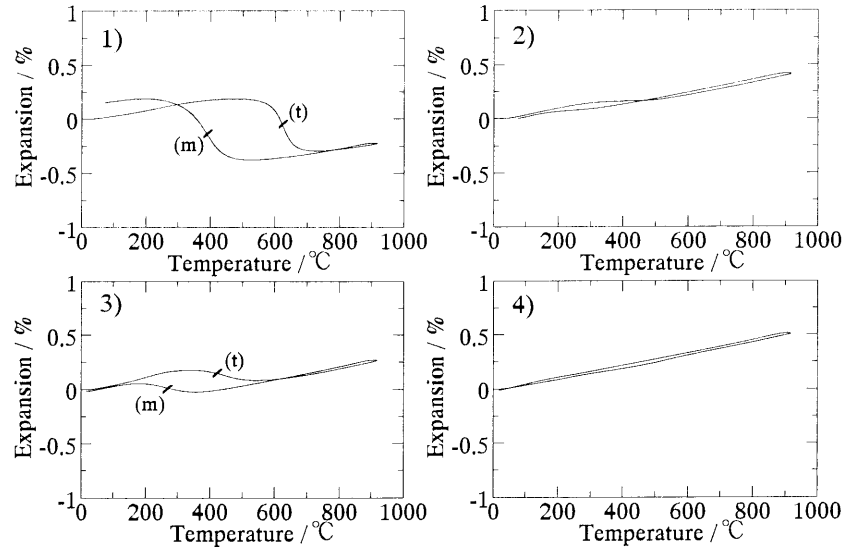


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the following composites  
A) the composites prepared with different milling time for the size reduction of aluminum titanate and for mixing for 1) 0h, 15h, 2) 0h, 165h, 3) 22h, 165h, 4) 145h, 165h, respectively, and fired at 1400°C, each name of the peak expresses that for compounds, respectively, ZT: zirconium titanate, Z(m), Z(t): monoclinic and tetragonal zirconia, AT: aluminum titanate.  
B) the composites fired at 1) 1350, 2) 1400, 3) 1450°C  
C) the composites with composition in weight fraction of aluminum titanate 1) 0.75, 2) 0.50, 3) 0.25, and fired at 1400°C



A) 1350 °C



B) 1400 °C

Fig. 3 Thermal expansion curves for the composites with equal weight ratio of aluminum titanate and 3YZ.

A) fired at 1350 °C, B) fired at 1400 °C after milling for size reduction of aluminum titanate (TA) and for mixing with 3YZ for 1) 0h, 15h, 2) 0h, 165h, 3) 145h, 15h, 4) 145h, 165h, respectively.

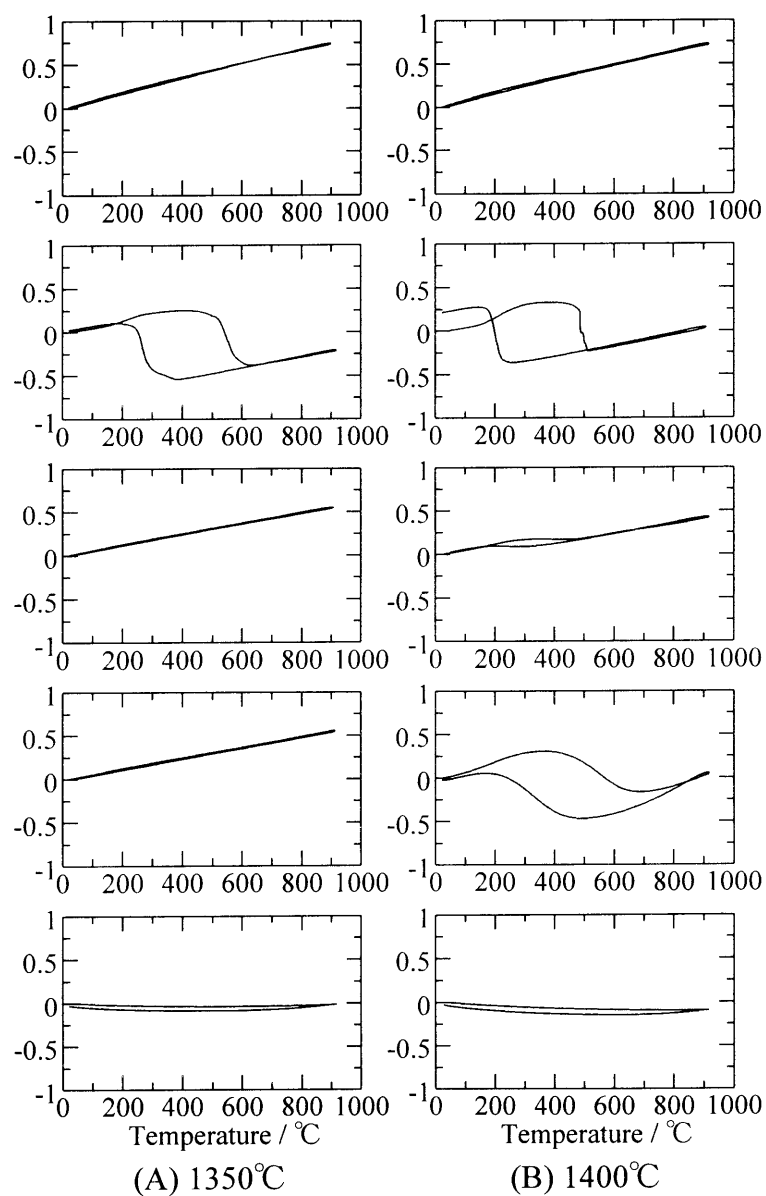


Fig. 4 Thermal expansion curves for the composites with various compositions  
A) fired at 1350 °C, B) fired at 1400 °C  
after milling for size reduction of aluminum titanate by attrition mill for  
100 min. for mixing with 3YZ for 24 h for the composition in weight  
fraction of aluminum titanate for 1) 0, 2) 0.25, 3) 0.5, 4) 0.75, 5) 1.00,  
respectively

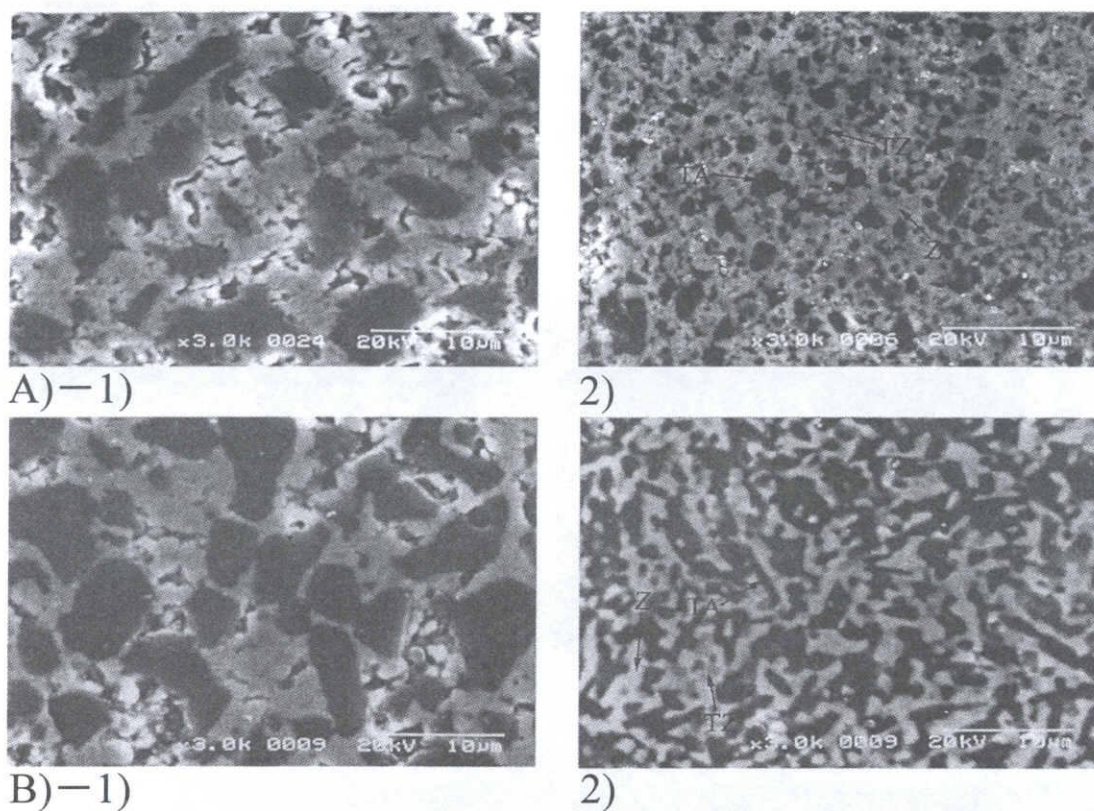


Fig. 5 Microstructures of the composites with different milling times. A) fired at 1350°C, B) fired at 1450 °C, for size reduction of alumina titanate (TA) and for mixing with 3YZ for 1) 0 h, 15 h, 2) 0 h, 165 h, respectively.



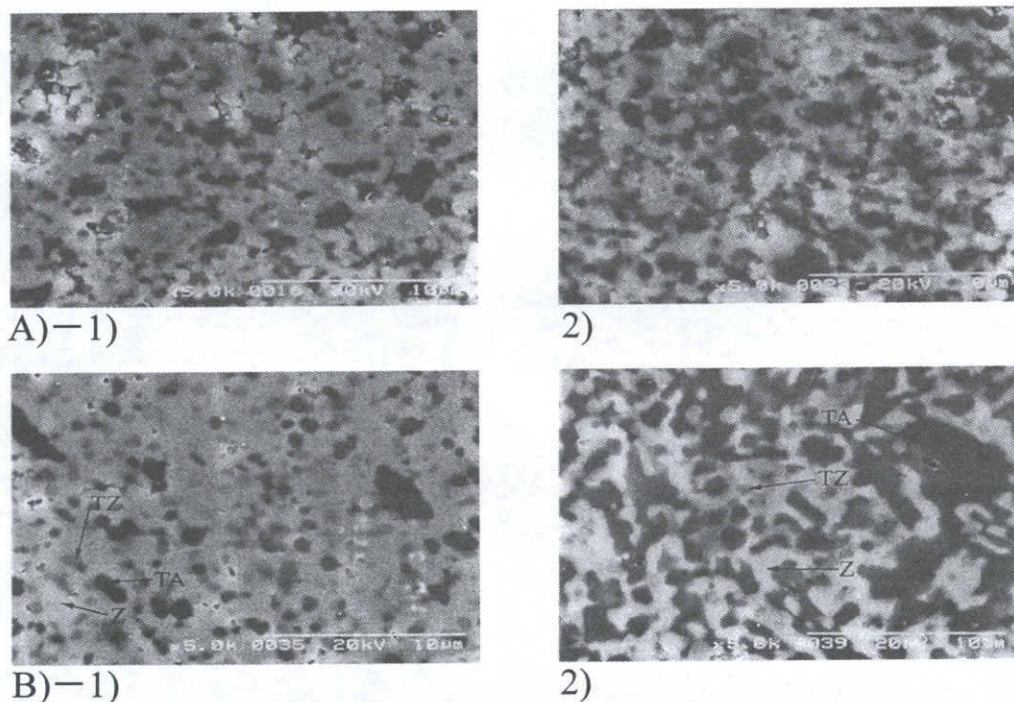


Fig. 6 Microstructures of the composites with different compositions.  
 A) fired at 1350°C, B) fired at 1450°C, after milling for size reduction of aluminum titanate by an attrition mill for 100 min. and for mixing with 3YZ for 24h. The compositions in weight fraction of aluminum titanate are 1) 0.25 and 2) 0.75.

## 第5章 チタン酸アルミニウム-ムライト系 複合セラミックス

### 概要

チタン酸アルミニウムとムライト<sup>1)</sup>を複合化することによって、 $3 \times 10^{-6}$  /K の低熱膨張係数と 100MPa の曲げ強度を持つ複合セラミックスを実現した。本系は、チタン酸アルミニウム-部分安定化ジルコニウムの系と異なって、熱膨張曲線にヒステリシスを生じない。製造条件では、マトリックスであるムライトの焼成温度の影響を受けて、部分安定化ジルコニウム系より 100℃程度高くなっている。微構造的には 4 $\mu$ m 程度のチタン酸アルミニウム粒子が、約 1 $\mu$ m のムライト粒子からなる連続したマトリックス部に分散された状態になっている。チタン酸アルミニウムである分散粒子には所々に粒内亀裂が生じている。熱膨張曲線は極めて小さな曲率を持った曲線を示していることや、XRD 測定結果に中間生成物が見られないことから、本系の強度や熱膨張係数はムライトとチタン酸アルミニウムとの組成比で決まると考えられる。

### 5.1 緒言

チタン酸アルミニウムの熱膨張曲線は負の側に生じるが、ユークリプタイトほど大きなものではない。そこで、複合化時の正の熱膨張係数を示すマトリックス側の材料に、部分安定化ジルコニアほど大きな値ではなく、中熱膨張領域<sup>2)</sup>にあるものを用いることを考えた。

次いで、部分安定化ジルコニアがマトリックスの系においては、その熱膨張曲線にヒステリシスが生じるので、ヒステリシスが生じない系の検討を目的とした。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 使用原料

アルミナは AL160-SG(昭和電工(株)製, 純度 99.8%, 平均粒子径  $0.6\mu\text{m}$ ), チタニアは TM-1(富士チタニウム工業(株)製, 純度 99.7%, 平均粒子径  $0.66\mu\text{m}$ ), ムライトは KM ムライト 101 (共立窯業原料(株)製平均粒子径  $1.3\mu\text{m}$ , 1 次粒子  $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ )をもちいた. 鑄込み成形用助剤として, 分散剤にセルナ D-305(中京油脂(株)製)を使用した.

### 5.2.2 チタン酸アルミニウムの合成と粉砕

アルミナとチタニアを 1:1 のモル比になるように秤取し, アルミナ球石を用いて76時間湿式混合し, 乾燥したのち40メッシュの篩を全通させたものをそのまま匣鉢に詰めて大気中で  $1550^{\circ}\text{C}$ , 4 時間保持の焼成で合成した. 合成品がチタン酸アルミニウムになっていることは X 線回折によって確認した. これを, アルミナ製ボールを用いた湿式ミルで 187 時間粉砕し, 乾燥したのち, さらに湿式アトライター処理することによって粉砕したものを吸引濾過, 乾燥して, チタン酸アルミニウムとしての使用原料とした. この平均粒子径は, ヘキサメタリン酸ソーダを分散剤として 0.05wt%加えた泥漿の沈降法による粒度分布測定で  $1.2\mu\text{m}$  であった.

別に, アトライター処理してないチタン酸アルミニウムを水簸して粗い部分と微粒部分を除き粒径  $5\sim 10\mu\text{m}$  に調整したものを得, 粒径変化の影響の試験に用いた.

### 5.2.3 混合物の調製

所定の調合比率に精秤したムライトとチタン酸アルミニウムを, 予め水(原料合計に対して, 外割りで 34wt%)と分散剤(原料合計に対して, 外割りで 1wt%)とアルミナ製ボールを入れたポリエチレン製ポッ

トに投入し、23 時間ミリングして混合物を調製した。

#### 5.2.4 試料作製

調製混合物の泥漿を脱気した後、石膏型を用いた振動鋳込法で成形体を得、これを乾燥したのち 1350～1600℃の各温度で大気中 2 時間保持で焼成することで試料を得た。

#### 5.2.5 曲げ強度、熱膨張測定および微構造観察

曲げ強度は TENSILON-III-500 型を用いた三点曲げ法で、スパンは 3cm、クロスヘッドスピードは 2mm/min である。試験片は焼成したままの未研削のものである。吸水率は、乾燥重量を測定した試料を水を入れたビーカーに投入し、これを 30mmHg の減圧下に 20 分間静置して水分を十分に吸わせた後飽水重量を測定し、この両者の値から計算した。試料中の相はマックスサイエンス社製の MXP18 型 X 線回折装置で同定し、熱膨張は真空理工製の DLY700 型で 900℃まで測定し、微構造は日立製の S-2400 型走査型電子顕微鏡で観察した。

### 5.3 結果及び考察

#### 5.3.1 アトライター処理したチタン酸アルミニウムを用いた場合

Fig. 1 から焼成温度が 1450℃以下の焼成体には 2%以上の吸水率があり緻密な焼結体になっていないことや、1550℃以上でムライトの多い組成は吸水率が 0%になるが、チタン酸アルミニウムの多い側は一度低下した吸水率が再び増加に転じることから緻密化していないことが判る。

Fig. 2 に曲げ強度<sup>3)</sup>の変化を示す。いずれの焼成温度においてもチタン酸アルミニウム単味の値が最も低く、チタン酸アルミニウムが

37.5wt%の組成が高くなっている。1600℃では、最高の曲げ強度を示す組成からチタン酸アルミニウムが多くなると急激に低下する。

吸水率や曲げ強度の傾向は、第6章のFig. 14のDに示す微構造に見られるようにチタン酸アルミニウムの粒内や粒界に発生した亀裂に起因すると考えている。ここで観察された亀裂の特徴は亀裂が主としてチタン酸アルミニウム粒子に入っており、粒界に限らず粒内破壊も起こっていることが観察される。また、亀裂の長さは一つの粒子にとどまらず、幾つかの粒子にまたがって広がっている。ゆえに、チタン酸アルミニウムの強度の値が極端に小さいのは発生した亀裂によっている。また、本系の1600℃焼成体のチタン酸アルミニウムの増加に伴う急激な強度劣化はマトリックスによる補強効果の減少により粒内や粒界の亀裂が破壊源になると考えられる。チタン酸アルミニウムの割合が37.5wt%で強度的に高いのは、チタン酸アルミニウムの粒内に生じた亀裂による強度劣化の効果と比べて、マトリックス側のムライトからのチタン酸アルミニウム粒子への圧縮の効果の方が大きいからだと思われる。即ち、両者の熱膨張のバランスが強度向上に寄与すると考えられる。

Fig. 3のX線回折結果によれば、チタン酸アルミニウムとムライトの間に反応生成物は認められない。また、熱膨張曲線上に部分安定化ジルコニアを用いた時のような大きなヒステリシスは生じていない。従って、強度や熱膨張系数に寄与するのは、組成比と微構造におけるチタン酸アルミニウムの粒子径や分散の仕方とチタン酸アルミニウム側に生じる亀裂の状態によると考えられる。

### 5.3.2 水簸処理で粒径調整をしたチタン酸アルミニウムを用いた場合

前項の実験から、本系におけるチタン酸アルミニウムの粒径依存効果を調べるため、粒径の異なるチタン酸アルミニウムを用い、1500℃、1550℃、1600℃の焼成温度で焼成し、前項と同様に種々の評価試験を行った。なお、ムライトは前項に用いたのと同じものである。

Fig. 2に示すように曲げ強度は、チタン酸アルミニウムが25wt%の

組成が最も高くなっている。この組成では、第 6 章の Fig. 11 に示す熱膨張係数の値も同時に高い値を示す。また、使用したチタン酸アルミニウムの粒子が大きいと、最高の曲げ強度を示す組成領域がムライト側にシフトすることが判る。第 6 章の Fig. 10 に亀裂総体積と曲げ強度の関係を示すように、曲げ強度の高い所は亀裂総体積の値が 0.25%以下である。亀裂総体積はチタン酸アルミニウムの割合が増えるとともに大きな値を示しているので、強度の増加は複合化物間の熱膨張差による応力バランスより生じていると考えられる。

## 5.4 結論

次の結論を得た。

- (1) 熱膨張曲線は極めて小さな曲率を持った曲線を示し、マトリックスが部分安定化ジルコニウムの時のようなヒステリシスは示さない。
- (2) 熱膨張係数が  $3 \times 10^{-6}/K$  の中熱膨張の組成を得た。
- (3) 曲げ強度はチタン酸アルミニウムの割合が 25～50wt%の組成域で高い値を示した。これは、複合化させた両物質の熱膨張差により生じる応力のバランスにより成り立っていると考えられる。

## 5.5 参考文献

- 1) a) 宗宮重行編, “ムライト(新素材シリーズ),” 内田老鶴圃 (1985).  
b) 日本学術振興会高温セラミック材料第 124 委員会編, “先進セラミックスー基礎と応用ー,” 日刊工業新聞社, p. 259-264 (1994).  
c) 大西宏司, 河波利夫, 中平 敦, 新原皓一, “ムライトセラミックスの微構造と機械的性質,” 日本セラミックス協会学術論文誌, **98** (6), 541-547 (1990).  
d) 山出善章, 川口善昭, 武田展雄, 岸 輝雄, “ムライトの Slow Crack Growth 挙動,” 日本セラミックス学術論文誌, **99** (6),

- 467-471 (1991).
- e) Hartmut Schneider and Emil Eberhard, "Thermal Expansion of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (7), 2073-2076 (1990).
- 2) 素木洋一, "ファインセラミックス," 技報堂, p. 293-294 (1976).
- 3) a) 矢野豊彦, 永井伸明, 清原正勝, 斉藤勝一, 大津賀望, "チタン酸アルミニウム-ムライト複合焼結体の熱的及び機械的性質(第1報)組成の影響," 窯業協会誌, **94** (9), 970-976 (1986).
- b) 矢野豊彦, 清原正勝, 大津賀望, "チタン酸アルミニウム-ムライト複合焼結体の熱的及び機械的性質(第2報)耐熱衝撃性," 窯業協会誌, **94** (11), 1190-1192 (1986).
- c) T. Yano, M. Kiyohara and N. Otsuka, "Thermal and Mechanical Properties of Aluminumtitanate-Mullite Composite (Part 3) Effects of Aluminumtitanate Particle Size," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100** (4), 482-487 (1992).

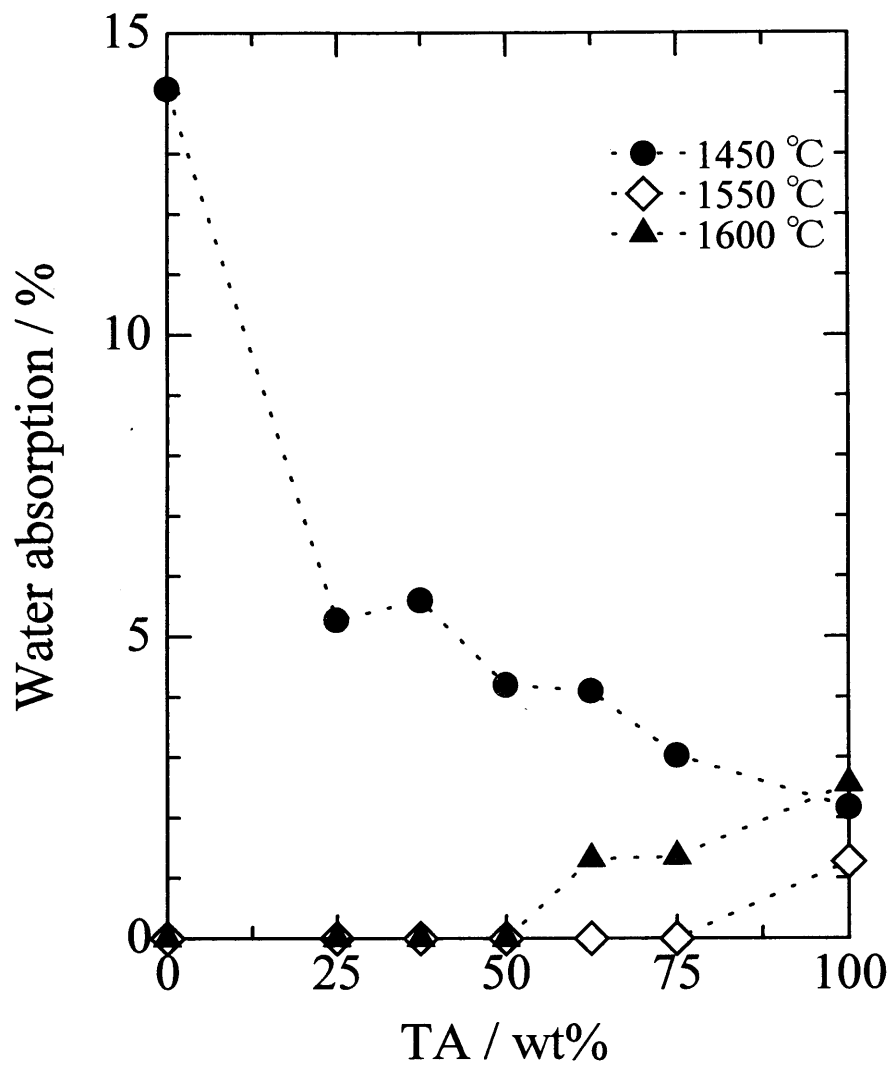


Fig. 1 Water Absorption of TA-Mullite system fired for 2h.



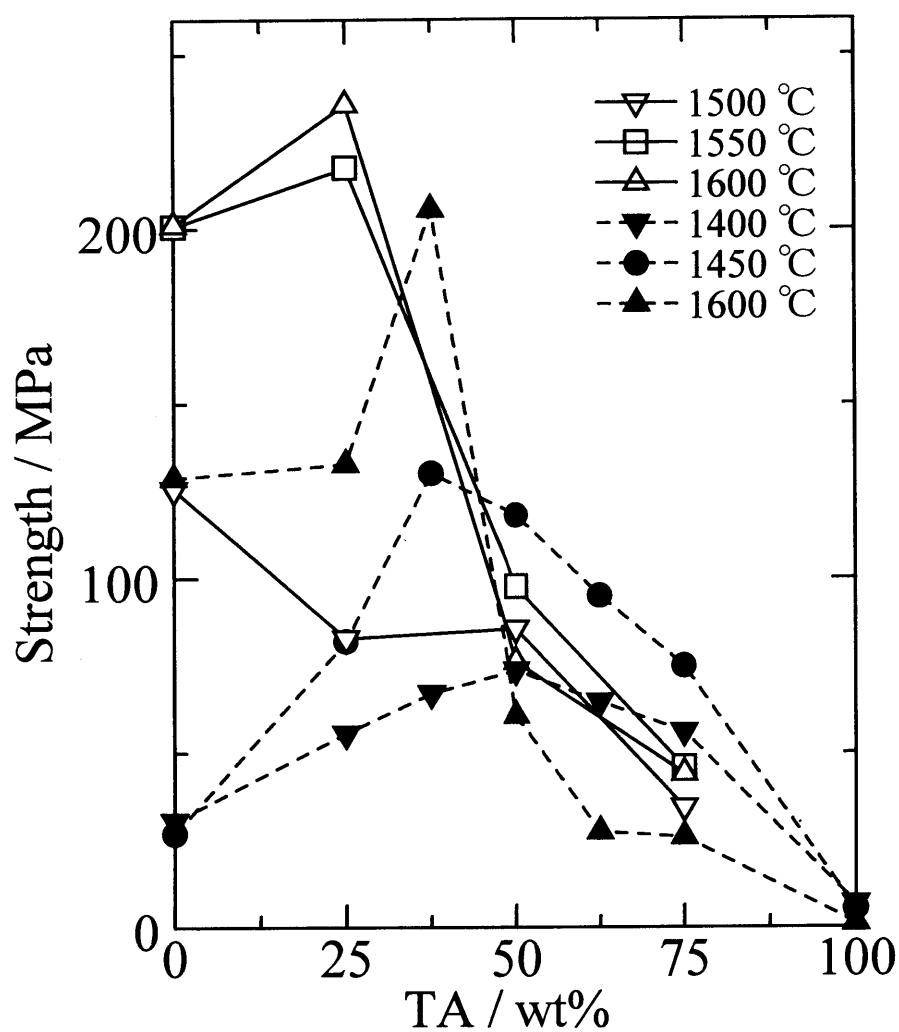


Fig. 2 Composition dependence of bending strength of TA-Mullite system

Open symbol: TA grain diameter 5~10 $\mu$ m

Solid symbol: TA grain diameter 1.2 $\mu$ m

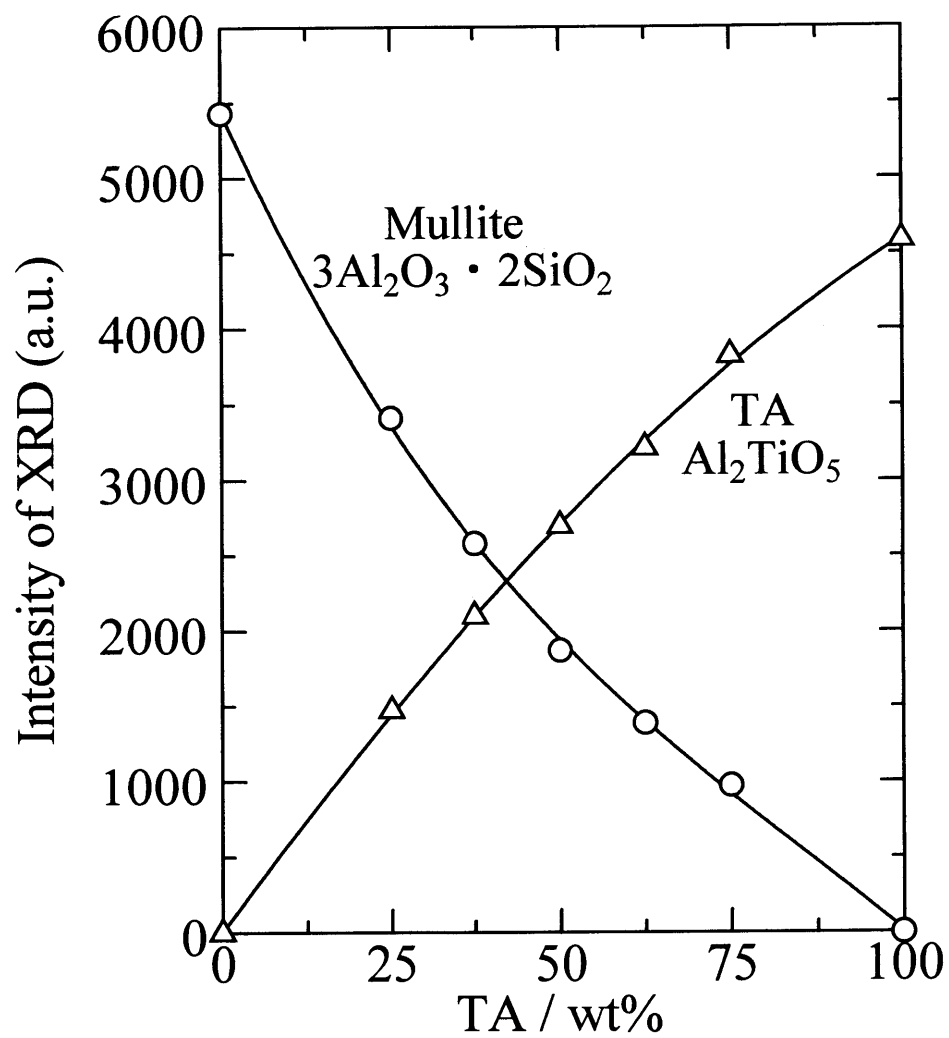


Fig. 3 Relative intensity of XRD of TA-Mullite system fired at  $1450^{\circ}\text{C}$  for 2h.

## 第6章 微細亀裂を含む低熱膨張・高強度複合セラミック材料の評価と製造工程因子

### 6.1 亀裂総体積(crack volume)による低熱膨張, 耐熱衝撃性の評価

第1章において, 大矢ら<sup>1)</sup>による熱衝撃損傷抵抗を表す $\Delta T_o$ が単位体積中の亀裂総体積に比例する関係式(1-2-2)を示した. 同時に, Hasselman<sup>2)</sup>の式(1-1-4)を応用した熱衝撃抵抗の指標として $\Delta T_s$ を導き, 単位体積中の亀裂濃度 $N$ と亀裂の大きさ $L$ の関数で表した. さらにこの式から単位体積中の亀裂総体積 $CV$ を使って亀裂濃度 $N$ と亀裂の大きさ $L$ を消去したのが式(1-3-11)である.  $\Delta T_s$ は $\Delta T_o$ と比例関係にあるので $\Delta T_s$ もまた熱衝撃損傷抵抗の目安として用いることができる.

亀裂生成は Hasselman による式(1-1-4)が成立時に生成するとすると, 臨界亀裂生成濃度 $N$ は

$$N_c = \frac{9\Delta T_c \beta \sqrt{E_0}}{8\sqrt{2\pi\Gamma(1-\nu^2)}L_c^5} \quad (6-1-1)$$

ただし,  $\Delta T_c$ は焼成温度から亀裂生成温度までの臨界温度差である. 臨界応力は,

$$\sigma_c = \Delta T_c \beta E_0 G \quad (6-1-2)$$

で与えられる. したがって,

$$N_c = \frac{9\sigma_f}{8\sqrt{2\pi\Gamma(1-\nu^2)}L_c^5 E_0 G} \quad (6-1-3)$$

Hasselman によれば亀裂長 $L$ は亀裂開口時 $L_c$ の長さが最終的に $L_f$ まで拡大し, 亀裂生成時の亀裂長 $L_c$ と最終亀裂長 $L_f$ は異なることを述べている. なお, このとき亀裂濃度 $N_c$ は変化しない.

したがって, 耐熱衝撃性 $\Delta T_s$ は亀裂濃度 $N_c$ と単位亀裂の体積に支配されるが, 大矢らの与えた式(1-2-2)のように単位体積中の亀裂総体積に比例する形に還元すれば $\Delta T_s$ の評価はより簡便となる.

Fig. 1は第4章で述べたTA-3YZ系複合材料で原料のミリング時間

を変えた試料の熱膨張曲線から亀裂総体積を求め、熱膨張率に対して目盛った結果である。熱膨張率はいずれも亀裂総体積に反比例して減少しており、亀裂総体積 1%以下ではいずれも、ほぼ式(1-2-4)の曲線上にあるといえ、亀裂総体積が熱膨張率を決定している。Fig. 2 は  $1/\Delta T$  を亀裂総体積  $CV$  の逆数に対して目盛った結果である。 $1/\Delta T$  は  $CV$  の逆数に比例している。特に亀裂総体積の大きな領域まで良い直線性を示し、式(1-2-5)が成立している。加熱時間を一定に保ちミリング時間を変化させるとき、同時に粒径  $G$  も変わるので、亀裂の大きさ  $L_c$  に大きな影響を及ぼすと考えられる。しかし、熱膨張率は亀裂総体積に対してほぼ同一の曲線を描いている。ミリング時間を変えることによって粒径  $G$  に変化を与えても、亀裂の生成、成長はおなじ機構で進むため同一曲線が得られると考えられる。しかし、亀裂が発達した  $CV$  が 1~4%の範囲ではミリングによる亀裂体積の増加は加熱温度条件に依って若干勾配に違いが見られる。これは式(1-3-6)のように亀裂総体積に対する比例定数項に加熱温度依存性を持つ要因特に、 $\Delta T_c$  の中に含まれる熱膨張率あるいは  $\sigma_f$  中に含まれている  $G$  により、亀裂発生時の内部歪みの大きさが影響を受けるためと推定される。加熱温度の高い試料ほど亀裂体積が大きく、熱膨張係数も大きくなっている。

一方、同じ TA-3YZ 系で組成を変えた試料について亀裂総体積と熱膨張率の関係を目盛ると Fig. 3 のようになった。組成の異なる試料についても亀裂総体積と熱膨張率の関係はほぼ式(1-2-4)の曲線上にのっている。しかし、この場合も先のミリング時間変化に対する熱膨張率変化の場合と同様、 $CV$  が 1%以上になると加熱温度が違う曲線は異なった挙動を示すようになる。特に 1400℃で焼成した試料ではゼロ膨張を示す亀裂総体積範囲が広い。一方、1350℃および 1450℃で焼成したものはゼロ膨張を示す範囲がきわめてせまい。この結果焼成温度を 1400℃の最適値に選ぶとゼロ膨張範囲を広くとれ、一方、1350 や 1450℃の不適値だと亀裂の成長が著しくせまい亀裂総体積の範囲でしかゼロ膨張の条件を満足できず、工程因子の組成を選択する範囲が極端にせまめられることがわかる。加熱温度 1400℃が最適の原因の一つとしては第4章において議論したように亀裂の発生および焼結にマトリックス 3YZ と低熱膨張素材 TA の間で起こる反応が関与しているものと推定される。

焼成温度から試料温度を降下させる時、一定の熱膨張率で収縮

し、Fig. 3 にしたがえば、亀裂核発生時の H 点における亀裂核の発生数  $N_c$  および亀裂長  $L_c$  が決定するので、この亀裂総体積を決める工程因子は亀裂発生にいたる工程履歴が重要因子となる。

## 6.2 TA-3YZ 系および TA-ムライト系における低熱膨張性および耐熱衝撃損傷抵抗を支配する工程因子の考察

微細亀裂を含む低膨張材料製造のための条件を決定するには耐熱衝撃性を支配する亀裂濃度  $N_c$  と  $L_c$  あるいは亀裂総体積  $CV$  を求め、これらを決定している製造工程因子を選択、条件設定する必要がある。

本節では強度に対してミリング時間、ミリング方法あるいは組成を工程因子として、その影響について述べ、さきに得られた熱膨張率と亀裂総体積の関係を併せて、低熱膨張でかつ高強度の条件を満足する工程因子の範囲を考察する。

原料のミリング時間を変化させた試料では強度と亀裂総体積  $CV$  の関係については、Fig. 4 に示したように直線関係を示した。ほぼ、試料の加熱温度が高くなるにつれその直線は亀裂総体積が大きくなる方へ平行移動している。しかし、亀裂の導入量が大きくなるために強度をあげることが困難になっている。一方、試料組成を変化させた系では Fig. 5 のように強度を亀裂の総体積で一つの法則性をもって結ぶことは困難である。しかし、強度を変化させた組成ごとに分類してその範囲を囲んでみると強度は組成ごとにグラフ上のいくつかの領域に分散しており、高い強度を確保するには混合組成をこのグラフ上で総亀裂体積がある範囲に入るような組成を選択する必要がある。この図では TA の組成が 37.5～50%の組成域に入る必要がある。

これら低熱膨張でかつ強度をできるだけ高くするには製造工程因子をどのように選択すべきかを総合的に判定するために、強度と熱膨張率をそれぞれ縦、横軸にとり画いたのが Fig. 6 と Fig. 7 である。Fig. 6 に示したようにミリング時間を変えて強度を 200MPa 以上熱膨張率を  $2 \times 10^{-6}/K$  以下の範囲になるように工程因子を選択するのは非常に困難であることがわかる。これにさらにアトライターミル処理を

行つて、組成を変化させた場合の、強度－熱膨張係数ダイアグラム Fig. 7 を見ると組成 TA が 50%以下、焼成温度 1400 °C 以上の試料がほぼ要求を満足している。

同様な操作を TA-ムライト系について表示すると Fig. 8～10 のようであつた。熱膨張率と亀裂総体積の関係は Fig. 8 の如くなる。亀裂総体積に対して熱膨張率は指数関数的に減少した。また、強度と亀裂総体積の関係は Fig. 9 に示した様である。ほぼ指数関数的に減少している。しかし、いずれも亀裂総体積が 1%以下の所に集中しており、ムライトはマトリックス材料としては亀裂総体積が比較的小さい材料を構成する。このような傾向の判断はマトリックス材料の判定に重要である。TA-ムライト系の強度と膨張係数の相関図を Fig. 10 に示す。図には矢野ら<sup>3)</sup>の結果も併せて示した。双曲線上に亀裂の増大とともに強度 100MPa 以上、膨張係数  $3 \times 10^{-6}/K$  以下という設定で領域を指定し、これにかなう工程因子を選ぶと、試料組成 TA を 50% 含む試料を 1550°C 焼成した場合だけ要求を満たすのみで非常に工程因子の選択幅が小さい材料であることを示している。

### 6.3 亀裂総体積以外に耐熱衝撃性に影響する因子－粒径、その他の影響

このような工程因子の影響の選択には強度－熱膨張率の相関が重要である。そして、現在のところ亀裂総体積を指標としてこれらの相関を判断する手段が提示された。しかし、亀裂総体積のみではこれらの相関を説明するのは困難である。先に述べたように、耐熱衝撃性は亀裂総体積以外に亀裂の発生の際に導入されるいくつかの因子により影響を受ける。式(1-3-6)のなかの耐熱衝撃性が亀裂総体積に比例するときの比例定数項に  $\sigma_c$  を通して粒径  $G$  が含まれている。Fig. 11 は TA-ZrO<sub>2</sub> 系における複合材製造の際、ミリング時間を変化させて作成した試料における微細構造観察から亀裂形成の原因物質である TA の平均粒径を測定して亀裂総体積との関係を示すグラフである。亀裂総体積は粒径依存性があり、しかも加熱温度によりその依存性が異なっている。

さきに Fig. 1 および Fig. 3 において亀裂総体積が大きい領域において熱膨張率ならびに強度の亀裂総体積依存性が一本の曲線からわかれて加熱温度,あるいは組成ごとに異なった勾配を持つ曲線を描くことを指摘した. 加熱温度を変えると, Fig. 11 で述べたような粒径変化を促進し, 熱膨張率ならびに強度の対亀裂総体積依存性に異なった影響を与えた. これらの結果は式(1-3-6)で理論的に予測される比例定数の粒径  $G$  依存性により合理的に説明される.

これは耐熱衝撃材料を製造する際, その評価に亀裂総体積を第一の指標として使用しつつも, それ以外に亀裂を発生させる際に考慮しなければならない要因が存在することを示している.

Fig. 12 は TA-3YZ 系における組成変化した場合の試料の強度を内部摩擦の値に対して目盛ったグラフである. 内部摩擦が増すと強度の対数はほぼ直線的に減少し, 加熱温度を高くするとその直線は上方へ平行移動した形になっている. 内部摩擦は試料内部の亀裂にももちろん影響されるが, そのほかに工程において導入された多くの欠陥, 気孔等によっても影響を受ける<sup>4)</sup>. Fig. 5 には同じ材料の強度と亀裂総体積の相関を示したが, 強度と内部摩擦の相関の図をくらべて特に相関点の移動した材料組成をえらんで分類すると Fig. 5 中で記号 A を付した組成に相当する点は総体的に同じ関係を保っている. かつ記号 B を付した領域は亀裂総体積が低いにもかかわらず内部摩擦が高くなっているために相関に違いが現れている. 一方 C, D の記号を付した点は加熱温度によって図上で逆方向に移動し, やはり相関に違いが見られる. 低温で焼成したものに相当する試料では内部摩擦は観察されるが, 亀裂総体積は非常に小さい. これらの特徴は, 亀裂総体積以外に内部摩擦には亀裂形状の諸因子が影響したためと考えられる. とくにこのような内部摩擦との相関をとることは亀裂発生時の状態を明らかにする良い研究手段である.

## 6.4 亀裂の形状について

亀裂の形状については第1章において理論的に penny crack 型の円板状亀裂が仮定されている. そして, 第5章のチタン酸アルミニウムムライト系においては, 亀裂が粒界にとどまらず粒内においても

破壊する場合が観察された。また、亀裂長は粒径を遥かに越える粒径の数倍にわたる亀裂も観察された。第4章におけるチタン酸アルミニウム–ジルコニア系においては、微細構造観察の結果については述べなかつたのでここに亀裂形状に関する観察を述べ、亀裂形状因子の研究についての重要性について主張を追加したい。Fig. 13 A), B), C)はチタン酸アルミニウム–ジルコニア系試料の微細構造写真である。A)は複合原料のチタン酸アルミニウム単独の焼結体中に見られる亀裂の微細構造である。亀裂は主として粒界に入り、亀裂長はほぼ粒のまわりに粒径規模で広がっている。これにジルコニアを添加して複合材料として場合について、C)は同じ試料の破断面における亀裂の観察結果で、(a)にあるように亀裂はほぼ粒界に沿って成長している様子を観察できる。D)はチタン酸アルミニウム–ムライト系の微細構造写真を比較のために示した。亀裂は本節で述べた、粒界に沿って発達、粒径からその数倍に及ぶ分布を持った亀裂長を示す(a, b)の他に、粒内破壊(c)や、マトリックスのムライト側でも亀裂が観察できる(d)も観察されている。ムライトをマトリックスとする系とジルコニアをマトリックスとする系は分散させたチタン酸アルミニウムの粒径が必ずしも同じでないために比較は容易ではないが、ほぼ共通して云えることはこれら複合材料系の亀裂形状は非常に亀裂幅  $\beta \Delta T G$  が狭いこと、亀裂長はチタン酸アルミニウム粒に比べほぼ粒径から粒径の数倍にわたる長い亀裂形状をもっていることである。さらに亀裂の位置には粒界が主体で、マトリックスによっては粒界にとどまるものもあれば、粒内破壊を起こす系もあること、さらに、マトリックス粒にも亀裂を生じる場合もある。本研究では亀裂の微細構造観察に時間を割く余裕がなかつたけれども、今後形状の観察データが蓄積されれば、マトリックス材料の選択に対する重要な知見が得られる。これら亀裂形状は亀裂発生時の臨界条件  $\Delta T_c$ ,  $N_c$ ,  $L_c$  により決定される。今後さらに亀裂発生時の機構について議論を深める必要がある。



## 6.5 低熱膨張・高強度を満足する複合材料製造の工程因子の探索とそれら要因をつなぐミクロなレベルにおける支配因子

以上述べて来たように低熱膨張・高強度複合材料をつくるための製造工程因子は Hasselman や大矢らが提唱した、複合材料内部に発生する微細亀裂の濃度と亀裂形状によって低熱膨張性が発現する。この結果、強度は亀裂の増加とともに低下するため、低熱膨張化と高強度化のために製造工程因子の最適化を行い、工程因子のバランスをとることが製造の際重要である。低熱膨張化のためには単位体積当たりの亀裂総体積が良い評価指標となることがわかった。しかし、それ以外に、亀裂の形状を決定している材料の平均の熱膨張率  $\beta$ , 亀裂生成のための臨界温度差  $\Delta T_c$ , 粒径  $G$ , そして亀裂長  $L$  等が影響しこれらは主として温度降下の際の亀裂発生時における亀裂形状に影響する工程要因により決定されている。この亀裂の形状は第1章における式(1-2-2)により、亀裂を生成するとすれば、

$$\Delta T_c = \left[ \frac{\pi \Gamma (1 - 2\nu)^2}{2 E_0 \alpha^2 (1 - \nu^2)} \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{16(1 - \nu^2) N L_0^3}{9(1 - 2\nu)} \right] L_0^{-1/2} \quad (6-5-1)$$

すなわち、

$$\Delta T_c = \left[ 128 \pi \Gamma (1 - \nu^2) N^2 L^5 / 8 l \alpha^2 E_0 \right]^{1/2} \quad (6-5-2)$$

を単なる弾性エネルギーの緩和に伴う亀裂の成長と考えるのではなく、亀裂の発生により  $N_c$  および  $L_c$  を決定し、亀裂形状を決定する式として重要である。

現在のところこのような降温過程における亀裂核発生の機構、亀裂形状、亀裂生成数に関する研究データはきわめて限られている。今後の研究において、工程要因と低熱膨張・高強度化の目標とをつなぐには微細亀裂発生の機構と亀裂形状要因を解析する必要がある。また、亀裂の質的分類は強度や熱膨張率への亀裂総体積と内部摩擦の影響による分類が役立つ。

## 6.6 参考文献

- 1) Y. Ohya, Y. Takahashi and Z. Nakagawa, Thermal Expansion of Grain-Boundary Cracked Aluminium Titanate Ceramics, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1361-1365 (1996).
- 2) D. P. H. Hasselman, Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (11), 600-604 (1969).
- 3) 矢野豊彦, 永井伸明, 清原正勝, 斉藤勝一, 大津賀 望, チタン酸アルミニウム-ムライト複合焼結体の熱的及び機械的性質 (第1報)組成の影響, 窯業協会誌, **94** (9), 970-976 (1986).
- 4) a) T. Ono, Y. Nurishi, M. Hashiba and Hiroto Itoh, Composition Dependence of Internal Friction in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3Y-ZrO<sub>2</sub> Composites, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (6), 1096-1097 (1988).  
b) T. Ono, Y. Nurishi and Minoru Hashiba, Composition Dependence of Dynamic Young's Modulus and Internal Friction in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3Y-ZrO<sub>2</sub> Composites, *J. Appl. Phys.*, **64** (10), 5261-5263 (1988).  
c) T. Ono, Y. Nurishi, M. Hashiba, K. Tanahashi, Temperature Dependence of Internal Friction in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3Y-ZrO<sub>2</sub> Composites, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 569-570 (1989).

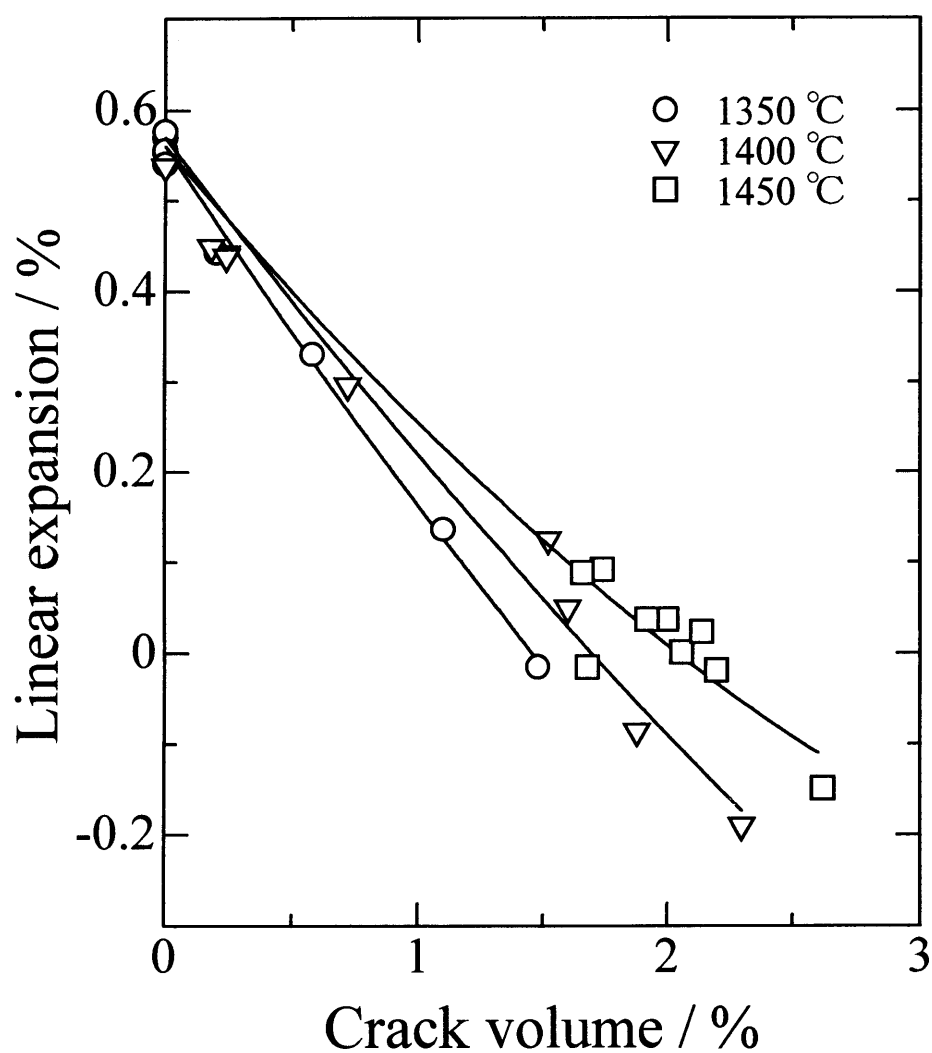


Fig. 1 Linear expansion vs. crack volume of composites (TA-3YZ) for different milling times.

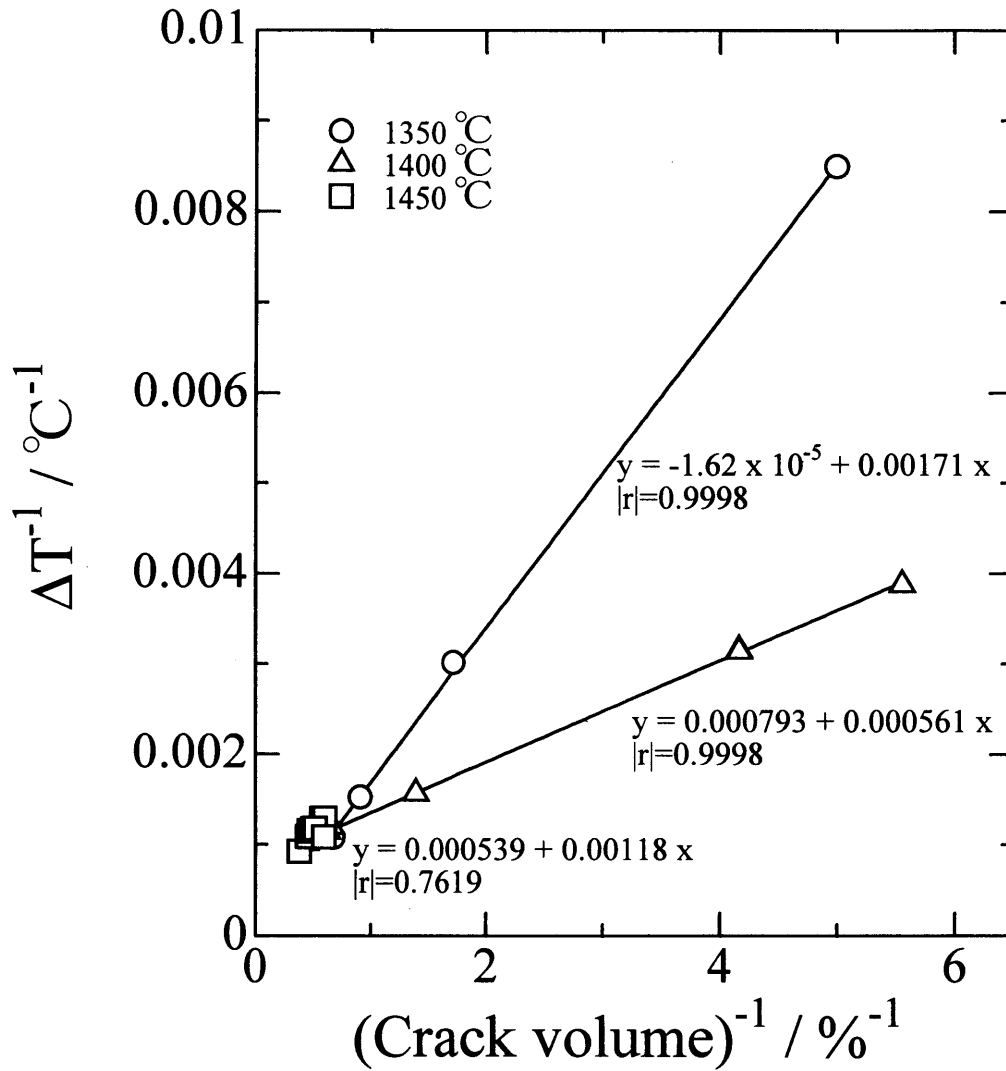


Fig. 2  $\Delta T$  vs. crack volume of composites (TA-3YZ) for different milling times.

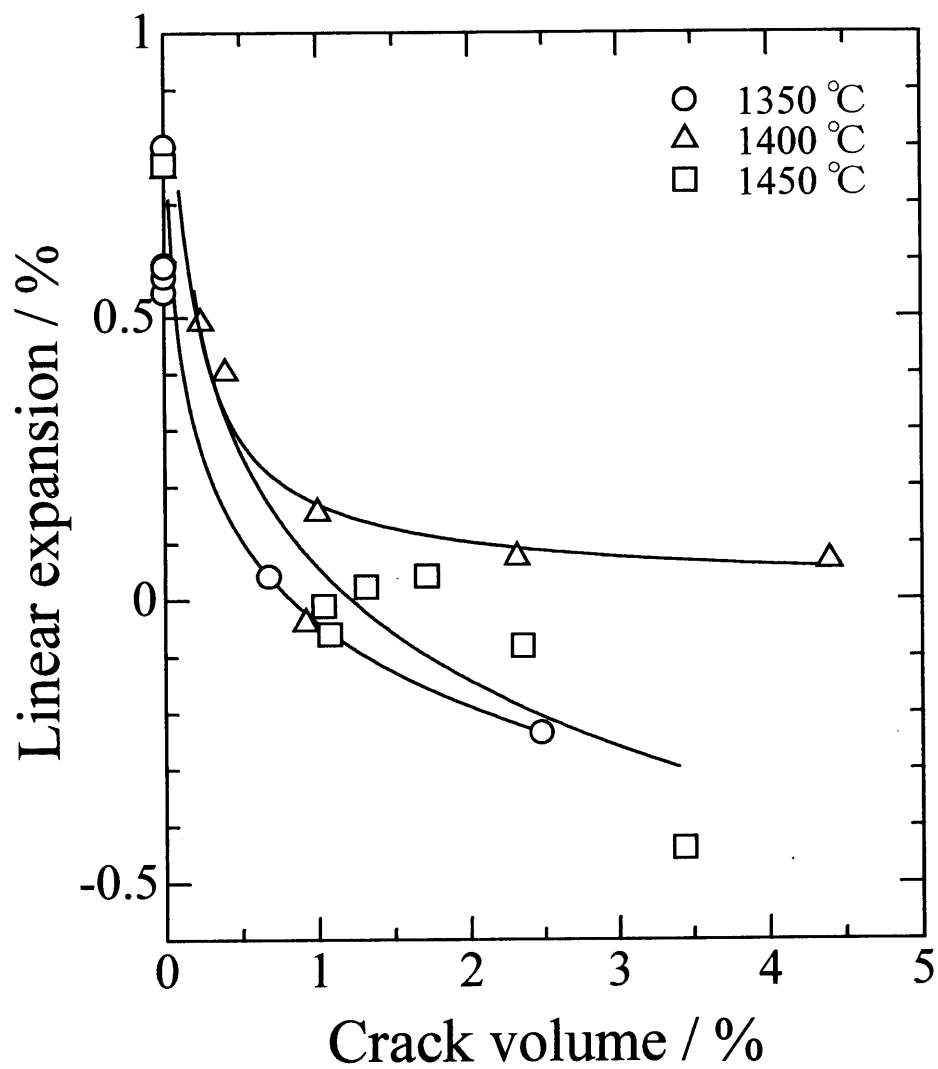


Fig. 3 Linear expansion vs. crack volume for the change of composition of composites (TA-3YZ).

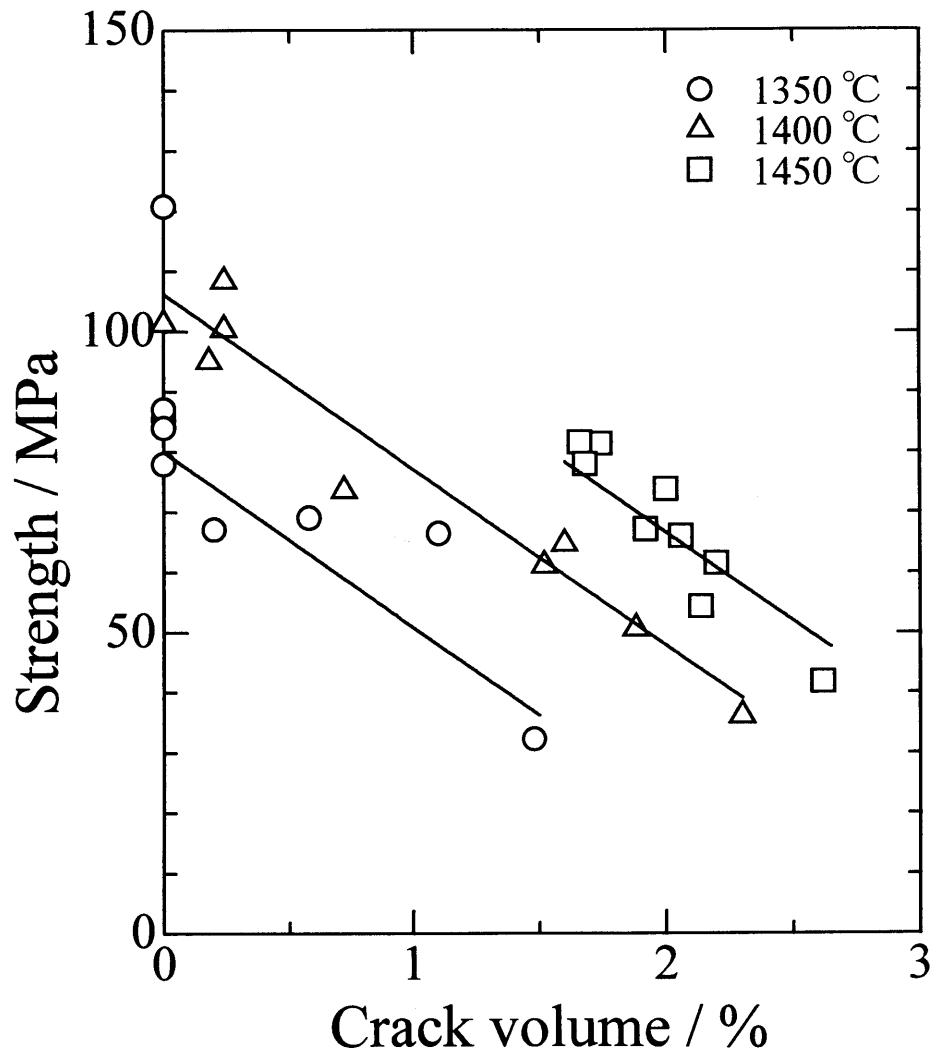


Fig. 4 Strength vs. crack volume of composites (TA-3YZ) for different milling times.

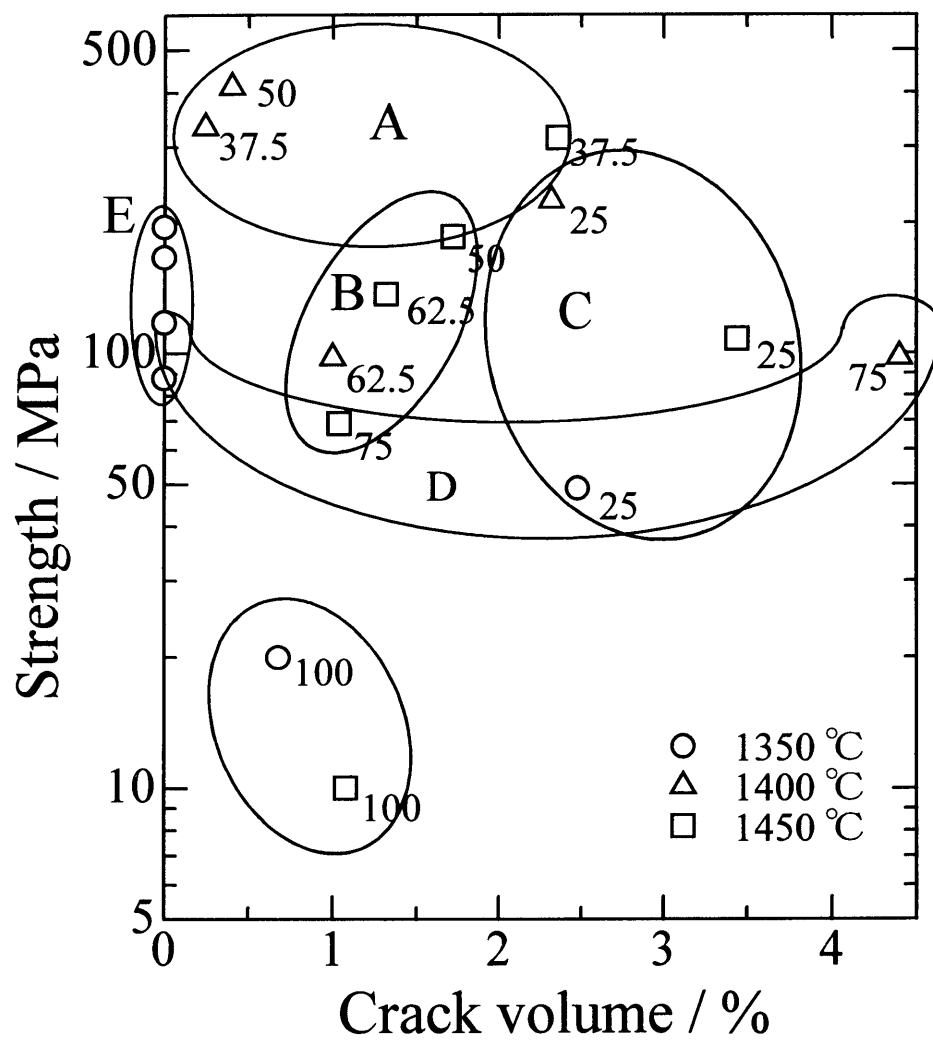


Fig. 5 Strength vs. crack volume of composites for different composition.

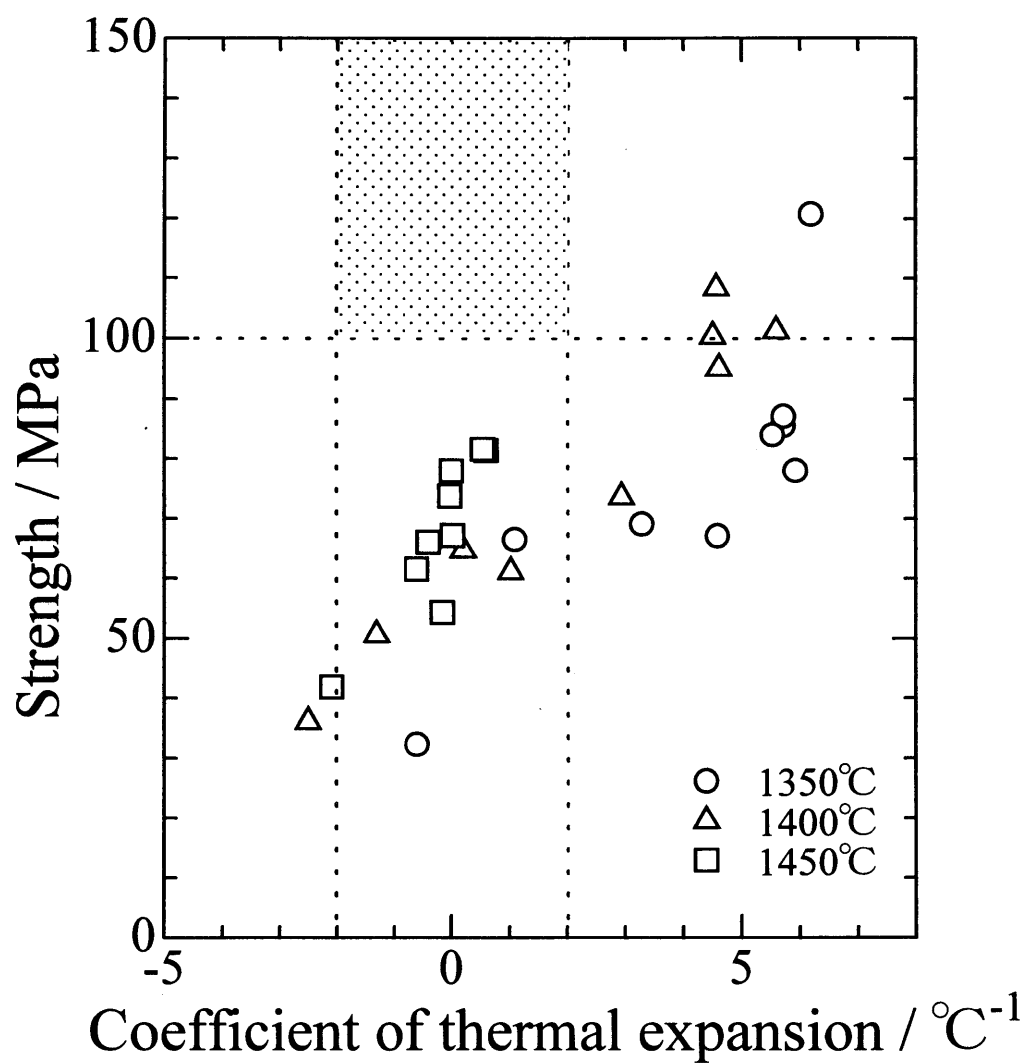


Fig. 6 Strength vs. coefficient of thermal expansion for different milling time.



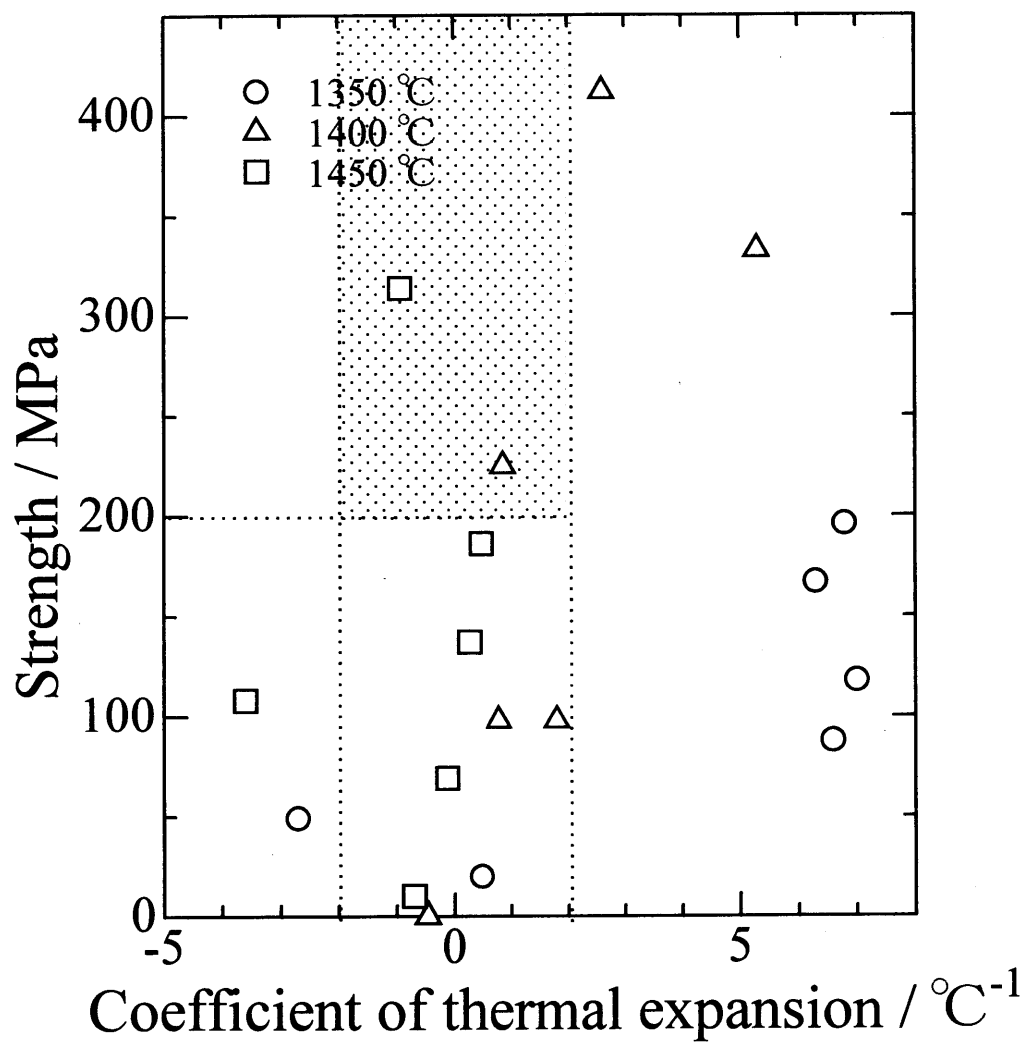


Fig. 7 Strength vs. coefficient of thermal expansion for different composition.

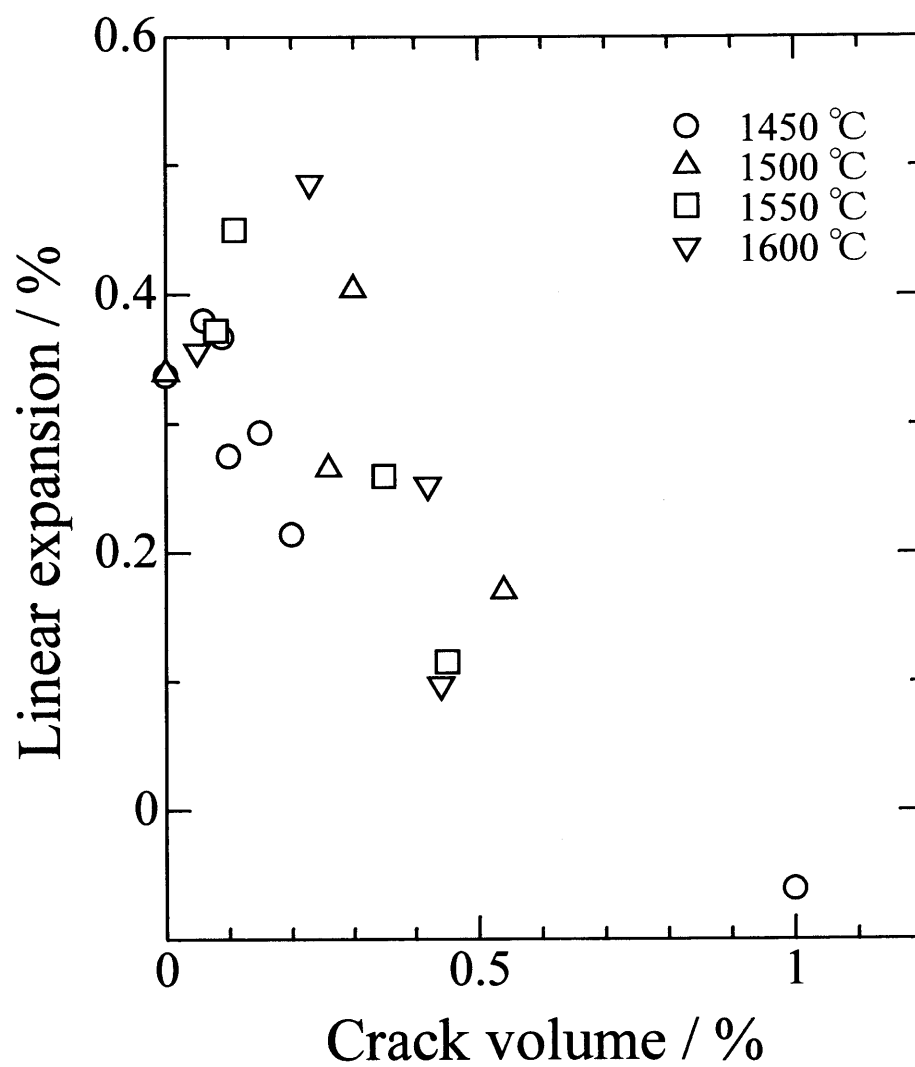


Fig. 8 Linear expansion vs. crack volume of composites (TA-Mu).

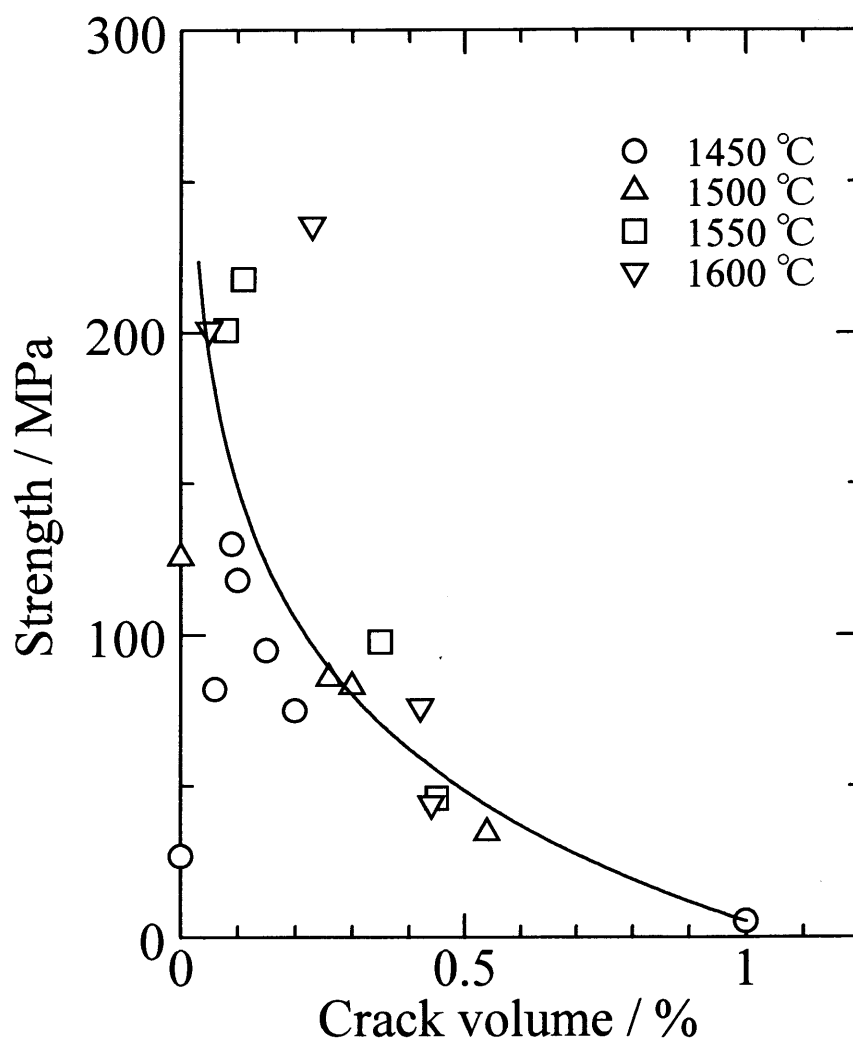


Fig. 9 Strength vs. crack volume of composites (TA-Mu).

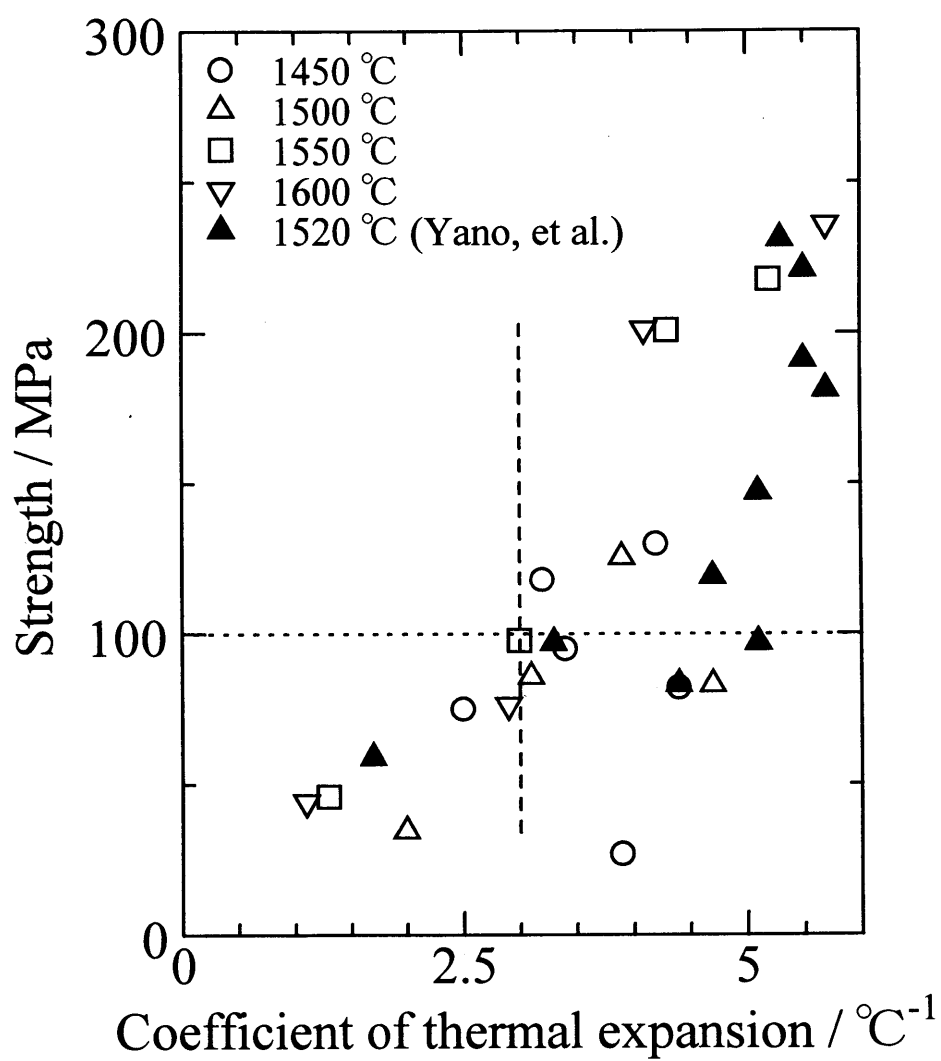


Fig. 10 Strength vs. coefficient of thermal expansion of composites (TA-Mu).

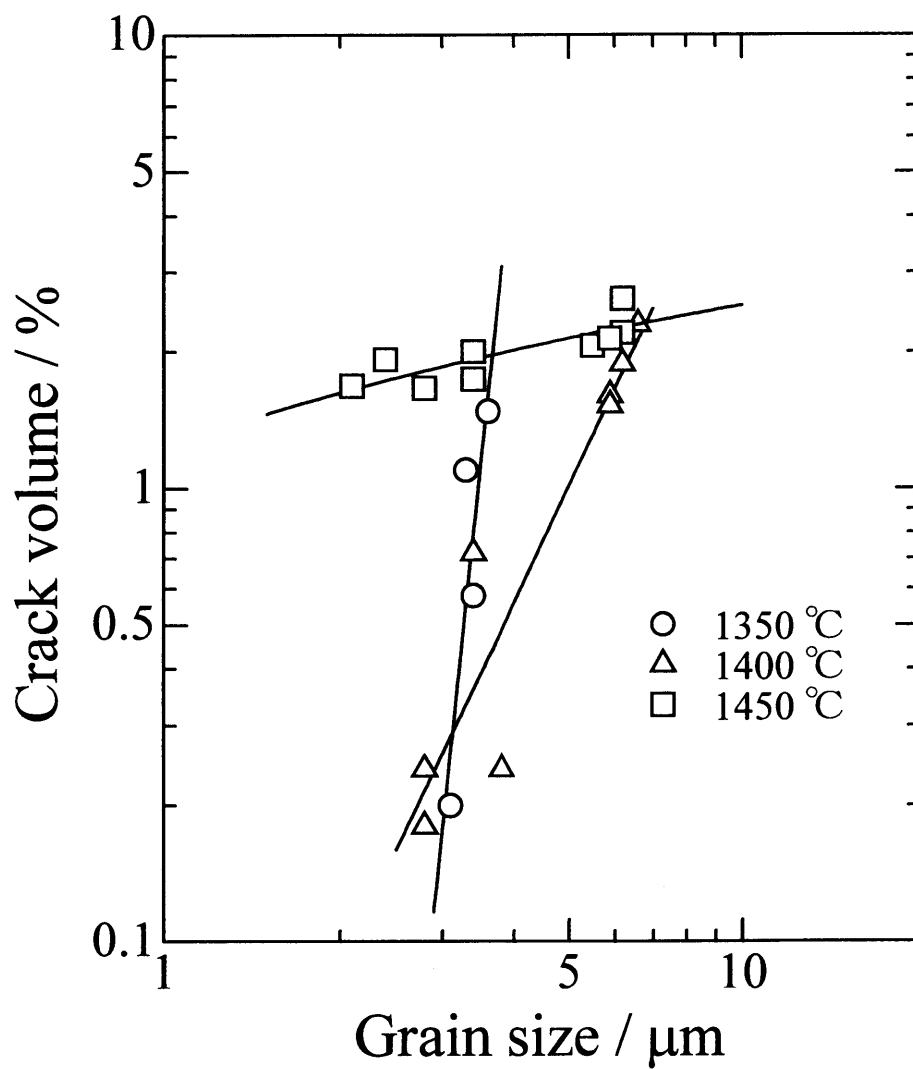


Fig. 11 Crack volume vs. grain size of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  in composites (TA-3YZ) for different milling times.

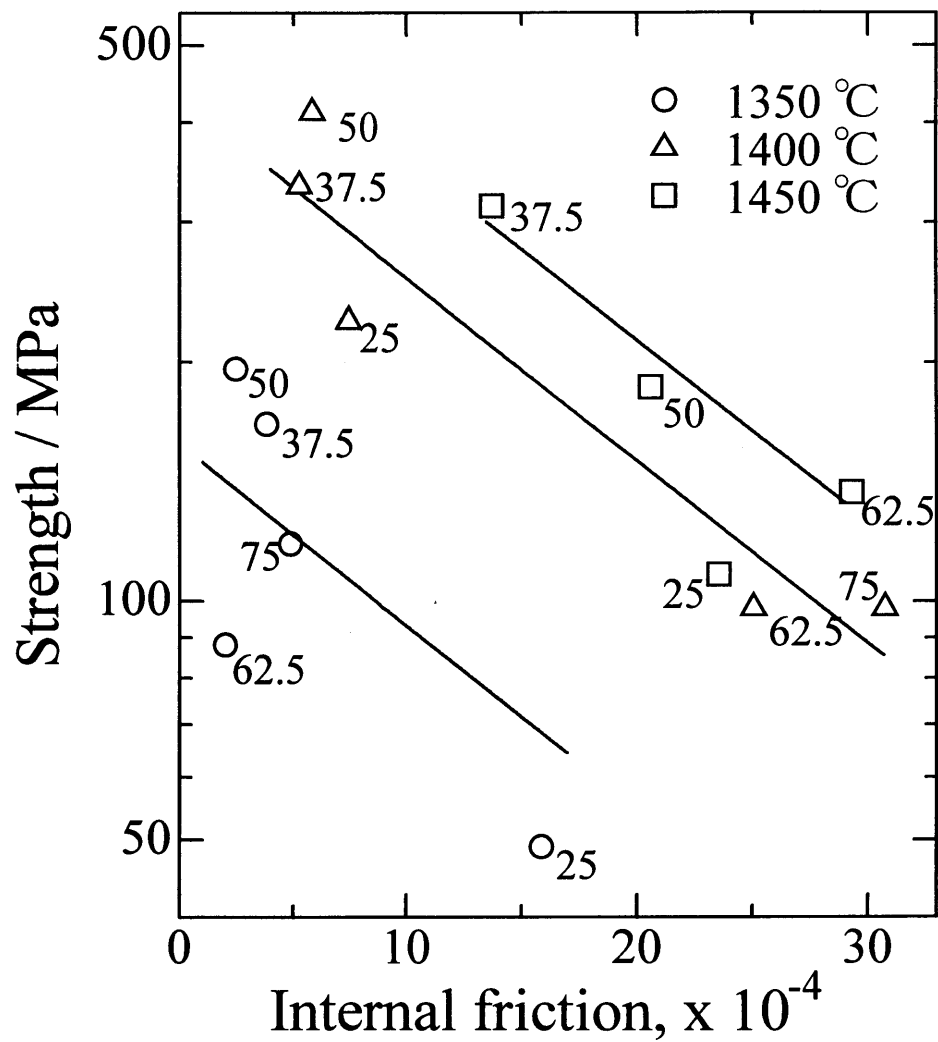


Fig. 12 Strength vs. internal friction of composites (TA-3YZ) with different compositions.

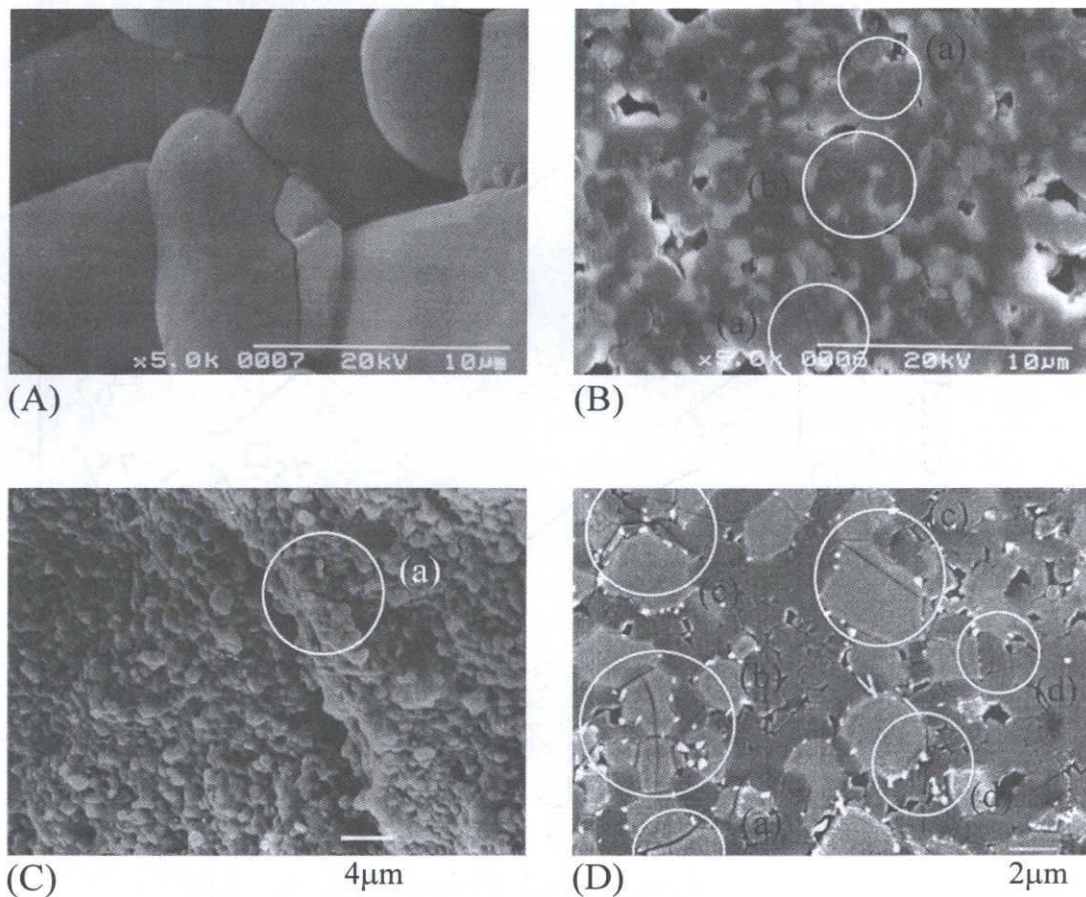


Fig. 13 Microstructures of specimens in TA-3YZ and TA-Mu systems.  
 (A) aluminium titanate, (B) polished surface of TA-3YZ composite, (C) fracture surface of TA-3YZ composite, (D) polished surface of TA-Mu composite.

## ま と め

窯道具等の実用品の品質向上を図る場合の、技術的方策を探る、基礎的研究を、バルクに微細亀裂を内在させた低熱膨張セラミックスへの強度機能付与という立場から試みた。微細亀裂を含む低熱膨張セラミックスは、一般的に曲げ強度は低いが耐熱衝撃性に優れるという特徴を持つ。耐熱衝撃性と微細亀裂の間にはHasselmanや大矢が提唱した理論式が存在している。

本研究では、両者の式を統合して考察すると同時に、低熱膨張・高強度複合セラミックスを作製する際の製造工程因子とマイクロなレベルの因子である亀裂濃度や亀裂長さとの間に支配因子としての亀裂生成時の臨界応力  $\sigma_c$ 、亀裂のない弾性体と亀裂を含む弾性体の熱膨張係数の比  $\beta/\alpha$  等が存在することを明らかにした。

以下に、得られた結論・成果を記載する。

1. 低熱膨張・高強度複合セラミックスの作製を試み目標の材料を得た。

	曲げ強度 [MPa]	熱膨張率 [ $\times 10^{-6}/K$ ]
ユークリプタイト-3YZ 系	230	1.5
TA-3YZ 系	400	2.1
TA-ムライト系	100	3.0

2. 上記を満足する複合セラミックスは基本的に、提案Ⅱの微構造を構成するが、TA-3YZ 系のように中間生成物が寄与する例があることが判った。
3. 目的達成のために組成比，混合条件，焼成温度，分散粒子の前処理等の製造工程因子が重要であることを明らかにした。



4. 製造工程因子は、耐熱衝撃性と密接な関係にある亀裂の数、亀裂の長さ、亀裂総体積に影響を与えることを明らかにした。
5. Hasselman の理論と大矢の理論を統合し、耐熱衝撃性とミクロレベルの亀裂濃度、亀裂長、亀裂総体積と関係を明らかにし、両者の間に、下式のような支配因子としての重要な要素が存在することを見出した。

$$\Delta T = kCV$$

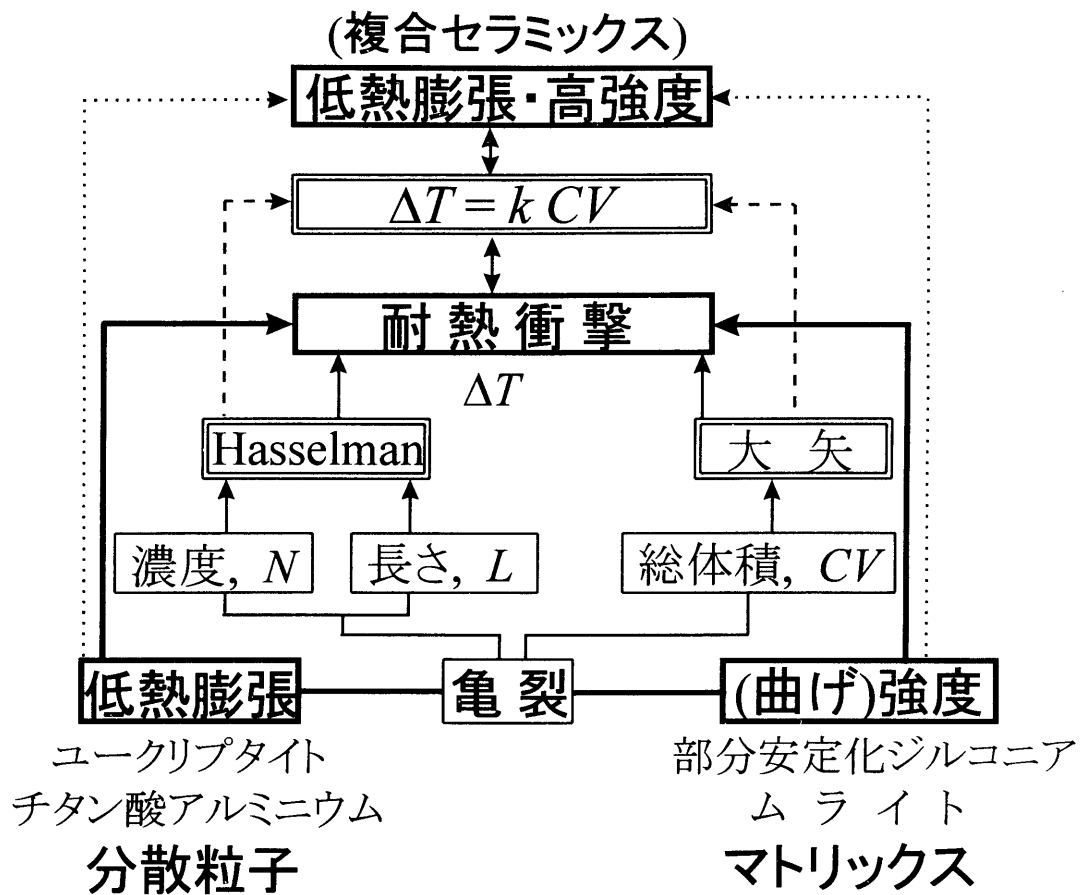
$\Delta T$ :耐熱衝撃性

$CV$ :亀裂総体積

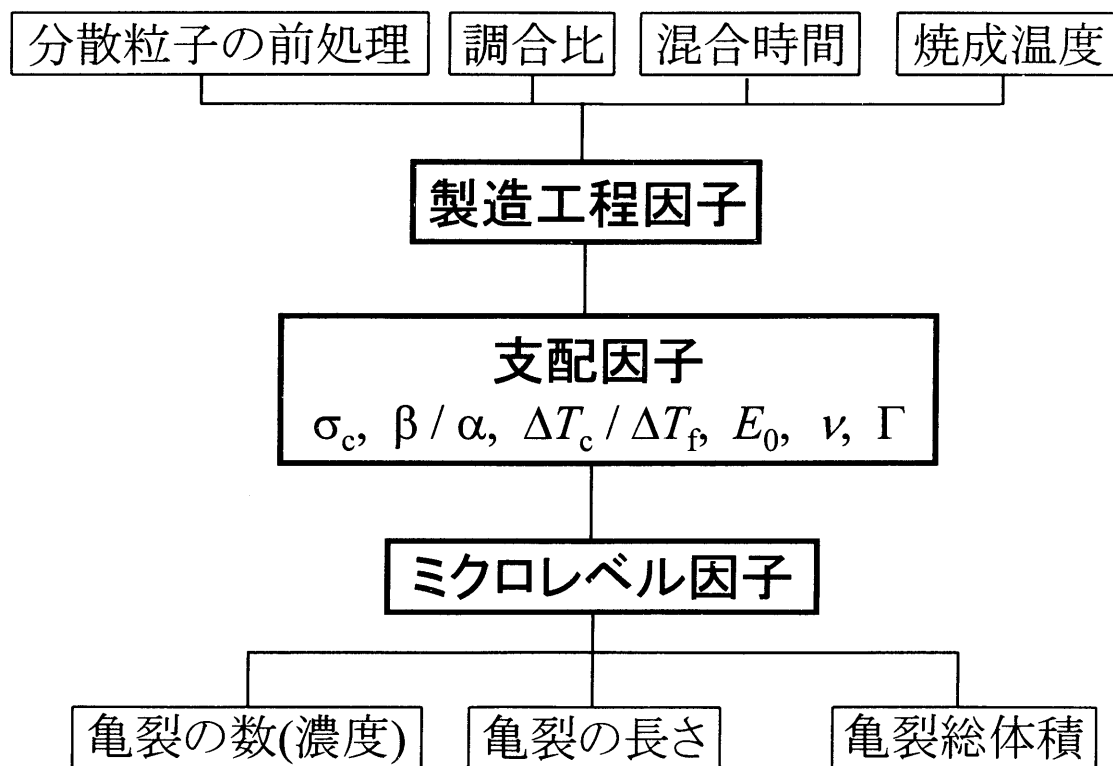
$k$ は以下のように示され、この中に  $L_f/L_c$ ,  $\beta/\alpha$ ,  $\nu$ ,  $\Gamma$ ,  $\Delta T_c/\Delta T_f$ ,  $E_0$ ,  $\sigma_c$  の支配因子が含まれている。

$$k = \left( \frac{L_c^{1/2} E_0^{1/2}}{\sigma_c \alpha} \right) \left[ \frac{8\Gamma(1-\nu^2)}{9\pi} \right]^{1/2} \left( \frac{\Delta T_c}{\Delta T_f} \right) \left( \frac{L_f}{L_c} \right)^{1/2} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)$$

$$= \left( \frac{L_f \left( \frac{\beta}{\alpha} \right) E_0^{1/2} \left( \frac{\Delta T_c}{\Delta T_f} \right)}{\sigma_c \alpha} \right) \left[ \frac{8\Gamma(1-\nu^2)}{9\pi} \right]^{1/2}$$



研究の思考流れ図



各因子の関係

## 論文リスト

1. Strength and Fractographic Observation of Microstructure in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Composites, T. Shimada, K. Nagata, M. Hashiba, E. Miura, T. Ono, and Y. Nurishi, *Advances in Ceramics*, **24**, 397-403 (1988).
2. Internal Friction, Crack Length of Fracture Origin and Fracture Surface Energy in Alumina-Zirconia Composites, T. Ono, K. Nagata, M. Hashiba, E. Miura, Y. Nurishi, and T. Shimada, *Journal of Materials Science*, **24**, 1974-1978 (1989).
3. Elastic Moduli and Internal Friction in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3Y-ZrO}_2$  Composites by Ultrasonic Pulse Technique, T. Ono, T. Okada, O. Sakurada, M. Hashiba, Y. Nurishi, and T. Shimada, *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 643-645 (1995).
4. Simultaneous Fabrication of a Composite with Low Thermal Expansion and High Strength in the Eucryptite - Yttria-Stabilized PSZ System, T. Shimada, M. Mizuno, K. Kurachi, N. Kato, O. Sakurada, M. Hashiba, and Y. Nurishi, *Journal of Materials Science*, **31**, 3691-3695 (1996).
5. Aluminium Titanate - Tetragonal Zirconia Composite with Low Thermal Expansion and High Strength Simultaneously, T. Shimada, M. Mizuno, K. Kato, Y. Nurishi, M. Hashiba, O. Sakurada, D. Mizuno, and T. Ono, submitted to *Solid States Ionics*.

## 参考論文リスト

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  焼結体の強度と破面観察, 島田 忠, 永田 啓祐, 橋場 稔, 三浦 英二, 小野 晃明, 塗師 幸夫, *ジルコニアセラミックス*, 7, 1-15 (1986).
2. ファインセラミックスの圧力鑄込み成形法と成形技術, 竹本 紀明, 平井 敏夫, 島田 忠, *Gypsum & Lime*, No. 209, 244-250 (1987).
3. ジルコン合成におよぼす酸化モリブデン(IV)の影響, 三浦 英二, 島田 忠, 小串 慎一, 日比野 泰三, *日化誌*, No. 10, 1879-1887 (1973).

## 謝 辞

本研究は、岐阜大学工学部応用化学科 塗師 幸夫教授の指導のもと岐阜県陶磁器試験場で行った研究をまとめたものである。

研究遂行時及び本論分をまとめるに当たって、終始変わらぬご指導を賜った塗師幸夫教授に深く感謝の意を表します。また、時として翌朝に及ぶ迄ご助言賜った橋場 稔教授やご助力頂いた桜田 修先生に厚く感謝いたします。

化学屋的窯業屋？に物理的考え方を、側面から識らしめて下さいました小野 晃明教授、低熱膨張セラミックスに興味を抱かせ又考える過程で極めて有意義な示唆、論文をご提示下さった山井 巖先生や大矢 豊助教授、社会人として博士課程に入学した当初から励まして下さった高橋 康隆教授に厚くお礼申し上げます。

岐阜県陶磁器試験場での研究を許可して下さいました元陶磁器試験場長村瀬 郁雄様、岐阜県工業技術センターにおいても学生であることを認めて下さった佐竹 一良場長に感謝します。

研究遂行時、種々の相談やデータ採取にご協力頂いた水野 正敏、加藤 布久、倉知 一正、加藤 弘二そして尾畑 成造の各君に深く感謝いたします。

岐阜県陶磁器試験場に勤務しはじめて暫らく経った頃、退官を前にされた恩師の日比野 泰三教授が、岐阜大学に博士課程が出来る予定だから、勉強を怠らないようにというようなことを申された。先生は喜寿を目前にされ、今もってセラミックス屋として最前線におられる。この論文を前にして、如何なるお言葉が頂けるのか、はたまた沈黙されるのか。恐くもあり、面映ゆくもあり。

他界した父は技術屋かぶれで、文系志望の息子を工学部に行かしめた人である。生きていたらどんなに喜んだか、、、。内容の理解できる母ではないが、きっとこの冊子を祖霊舎に置いて、父に報告してくれるのだろう。

何れにしても、このような論文上梓に際して、幾多のご配慮をして下さった塗師研の各先生に再度お礼申し上げます。

何時だったか？「出世してくれとは言わないが、子等に説明できる仕事をしておいて下さい。」と女房に言われたことがある。この論文は、本当は仕事の始まりであるはずである。これを、焼き物屋としての仕事のまとめにしたいくはない。さりながら、子等への説明にはなるか！

女房殿に深謝!!