常圧焼結 MgO-Mg₄Ta₂O₉ 複合体の機械的, 熱的性質林 真輔・斎藤慎二[†]・斎藤 肇

豊田工業大学, 468 名古屋市天白区久方 2-12-1

Mechanical and Thermal Properties of Pressureless-Sintered MgO-Mg₄Ta₂O₉ CompositesShinsuke HAYASHI, Shinji SAITO[†] and Hajime SAITO

Toyota Technological Institute, 2-12-1, Hisakata, Tenpaku-ku, Nagoya-shi 468

[Received November 29, 1991; Accepted June 16, 1992]

MgO-based composites containing 10 to 30 vol% Mg₄Ta₂O₉ were fabricated by pressureless sintering of MgO and Ta₂O₅ powders at 1400° to 1600°C. Mechanical properties and the thermal expansion coefficient of the composites were studied. Under all sintering conditions, Ta₂O₅ reacted with MgO completely to form Mg₄Ta₂O₉ and dense (>95% of theoretical density) composites were obtained. Dispersion of Mg₄Ta₂O₉ particles inhibited the grain growth of MgO and improved mechanical properties. The maximum bending strength and fracture toughness of composites were 260 MPa and 3.2 MPa·m^{1/2}, respectively, in contrast with 150 MPa and 1.6 MPa·m^{1/2} for a MgO monolith. The composites may be toughened by the crack deflection due to Mg₄Ta₂O₉ particles. The thermal expansion coefficient of the composites decreased slightly with increasing Mg₄Ta₂O₉ content and was $12.9 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ for the composite with 30 vol% Mg₄Ta₂O₉.

Key-words: MgO, Mg₄Ta₂O₉, Composite, Fracture toughness, Bending strength, Hardness, Thermal expansion coefficient

1. 緒 言

現在広く使用されている構造材料は、鉄を中心とした金属材料である。金属とセラミックスとの複合構造物を使用する場合、両者の熱膨張係数の差に起因する熱応力が問題となる。そこで、高強度と金属に近い熱膨張係数を兼ね備えたセラミックスの開発を目的として、高熱膨張性の ZrO₂-CaF₂ 系複合体に関する研究が報告されている¹⁾。一方、Yuan ら²⁾は、MgO がセラミックスの中では高い熱膨張係数を有することから、金属との複合構造物の構成材料として注目に値すると指摘している。MgO は耐熱性、アルカリに対する耐食性及び電気絶縁性に優れているが、強度、破壊靱性、耐熱衝撃性などの点では十分でない。セラミックスの機械的特性を改善する有力な手法として複合化が広く試みられており、MgO 基複合セラミックスについても MgO-ZrO₂ 系^{2)~5)} 及び MgO-SiC 系^{6)~9)} の報告がある。

本研究では、MgO の機械的特性の改善を目的として、MgO と Ta₂O₅ 粉末を常圧で反応焼結させることにより、MgO マトリックス中に Mg₄Ta₂O₉ 粒子が分散した複合体の作製を試みた。複合体の焼結挙動、微細構造、破壊靱性、曲げ強度、硬度、熱膨張係数について述べる。

2. 実験方法

原料の MgO 粉末は、塩基性炭酸マグネシウム（ナカライテスク製）を 800°C、大気中で 1 時間仮焼することにより調製した。得られた MgO 粉末と市販の Ta₂O₅ 粉末（ナカライテスク製）をエタノールを用いてボールミル混合した後、乾燥した。乾燥粉末を 30 MPa で 1 軸加圧し、続いて 200 MPa で冷間等方圧処理することにより棒状の成形体を作製した。成形体を大気中で 1400°、1500°C 及び 1600°C で 1 時間焼結させた。なお、複合体中の Mg₄Ta₂O₉ 量が 0, 10, 20 及び 30 vol% となるように原料粉末を配合した。焼結体の構成相は X 線回折により同定した。かさ密度はアルキメデス法により測定し、相対密度に換算した。この際、添加した Ta₂O₅ がすべて MgO と反応して Mg₄Ta₂O₉ になったものとして理論密度を算出した。

焼結体から断面が 3 mm × 4 mm の試験片を切り出し、研磨した後に面取りを行った。研磨の仕上げには 6 μm のダイヤモンドペーストを用いた。上部スパン 10 mm、下部スパン 30 mm、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で、室温において 4 点曲げ強度を測定した。試験片の本数は、各作製条件につき 8 本である。曲げ試験片の表面を更に 0.25 μm のダイヤモンドペーストで研磨し、室温でビッカース硬度及び Indentation Microfracture 法¹⁰⁾ による破壊靱性 K_{IC} の評価を行った。長さ 15 mm の試験片を用いて、室温から 1000°C の範囲で熱膨張を測定した。破面と研磨面の観察には、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用した。なお、研磨面は大気中、1300°C で 1 時間サーマルエッチングを行った。

3. 結果と考察

3.1 構成相

MgO-Ta₂O₅ 系には、Mg₄Ta₂O₉、MgTa₂O₆ 及び高温でのみ安定な Mg₃Ta₂O₈ の 3 種類の化合物が存在することが知られており¹¹⁾、この中で Mg₄Ta₂O₉ が MgO を最も多

[†] 現在：(株)日発グループ中央研究所, 236 横浜市金沢区福浦 3-10

Now with NHK Spring R & D Center Inc., 3-10, Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236

く含む化合物である。X線回折によれば、MgOとTa₂O₅の混合粉末から得られたすべての焼結体において、MgOとMg₄Ta₂O₉の回折ピークのみが認められた。したがって、加えたTa₂O₅は焼結中にMgOと反応して、すべてがMg₄Ta₂O₉となった。

3.2 相対密度

図1に複合体の相対密度とMg₄Ta₂O₉量の関係を示す。Mg₄Ta₂O₉量の増加に伴い、焼結温度1400°Cでは相対密度が上昇し、1600°Cでは相対密度が低下する傾向が認められた。1500°Cの焼結温度では、10 vol%Mg₄Ta₂O₉組成で相対密度に最大が現れた。MgO-SiC系複合体のホットプレスでは、SiCの分散によりMgOの緻密化が阻害されると報告されている⁹⁾。本研究では、すべての複合体は95%以上の相対密度を有することから、Mg₄Ta₂O₉粒子の分散によりMgOの緻密化が著しく阻害されることはない。むしろ、1400°C及び1500°Cの焼結温度では、Mg₄Ta₂O₉の分散により相対密度にわずかながら増加が見られた。Yuanら²⁾及び三上ら⁵⁾は、MgO-ZrO₂系においてZrO₂の添加によりMgOの緻密化が促進され、その理由としてZr⁴⁺がMg²⁺の一部を置換することにより陽イオン空孔($V_{\text{Mg}}^{\bullet}$)が生成し、Mg²⁺イオンの拡散が容易になるためと報告している。Mg²⁺とTa⁵⁺のイオン半径は近いが、価数が大きく異なるためにMgOへのTa₂O₅の固溶度は小さいと思われるが、上記の報告と同様に、(1)式で生成する空孔が緻密化に寄与しているとも考えられる。

3.3 微細構造

図2に1500°Cで焼結したMgO単体と30 vol%Mg₄Ta₂O₉組成の複合体の破面を示す。MgO単体では20 µm以上の粒子も存在し、大きな気孔も観察された。破壊は主に粒内で起こり、クラックが結晶のへき開面を選択的に進展したと思われる粒子も多く観察された。図2(b)から明らかのように、複合体では粒径は5 µm以下に減少した。破壊形態は粒内破壊と粒界破壊の混合モードであるが、粒界破壊の割合が極めて高い。焼結温度が高いほど、MgOの粒成長が顕著であったが、Mg₄Ta₂O₉の分散による粒成長の抑制効果は1400°C及び1600°Cの複合体においても確認された。

Fig. 1. Relative density of MgO-Mg₄Ta₂O₉ composites sintered at 1400°C (○), 1500°C (●) and 1600°C (◇), as a function of Mg₄Ta₂O₉ content.

図3に30 vol%Mg₄Ta₂O₉組成の1400°C焼結体及び20 vol%Mg₄Ta₂O₉組成の1500°C焼結体の研磨面を示す。図3(a)には、ビッカース圧子押し込むことにより発生したクラックの進展の様子も示した。図3において、暗い部分がMgOであり、明るい部分がMg₄Ta₂O₉である。1400°C焼結体では、Mg₄Ta₂O₉粒子はすべて粒界に存在し

Fig. 2. Fractured surfaces of (a) the MgO monolith and (b) the composite with 30 vol% Mg₄Ta₂O₉ sintered at 1500°C.

Fig. 3. Polished surfaces of (a) the composite with 30 vol% Mg₄Ta₂O₉ sintered at 1400°C and (b) that with 20 vol% Mg₄Ta₂O₉ sintered at 1500°C.

ていた。一方、1500°C及び1600°C焼結体においては、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の一部は MgO 粒内に取り込まれていた。また、粒界の $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子が凝集した部分に気孔が多く存在する傾向が認められた。 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ は六方晶系の結晶であるが¹²⁾、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の形状には特に異方性は見られなかった。

3.4 機械的性質

図4(a)に複合体の破壊靱性と $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 量の関係を示す。 MgO 単体の破壊靱性は約 $1.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。なお、 MgO 単体の1600°C焼結体では大きな気孔が存在し、破壊靱性の測定が困難であったので、データから除いた。 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の分散により破壊靱性が向上し、 $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の値も測定された。セラミックスの破壊靱性が気孔率の増加とともに減少することはよく知られている¹³⁾。また、安田ら¹⁴⁾は粒径の異なる MgO 焼結体の破壊靱性を測定し、室温での破壊靱性は粒径に依存せず、 $1.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 前後の値であると報告している。本研究において、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の分散による粒径の減少は認められたが、気孔率には顕著な差はなかった。したがって、本研究で観察された破壊靱性の向上は、明らかに $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の分散に起因する。図2に示したように、 MgO 単体では粒内破壊が、複合体では粒界破壊が支配的であった。図3(a)からも、複合体ではクラックが粒界を選択的に進展し、クラック偏向が顕著である。 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ との複合化により粒内から粒界破壊へと破壊形態が変化することによる

クラック偏向が破壊靱性の向上をもたらしたものと考えられる。Conner ら¹⁵⁾は、粒内破壊から粒界破壊への変化に伴い、靱性が向上する場合とむしろ低下する場合があることを指摘している。すなわち、粒界に沿ってのクラック偏向によるクラック進展の駆動力の減少と、粒内と粒界それぞれの破壊靱性の比の兼ね合いによりどちらが起こるかが決まる。例えば、粒界が非常に弱ければ、クラック偏向が生じても破壊靱性の向上にはつながらない。本研究で $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の分散により破壊靱性が向上したことは、 $\text{MgO}/\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒界がそれほど弱くなく、クラック偏向によるクラック進展の駆動力の減少効果が有効に寄与したものと考えられる。 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と類似の結晶構造を有する¹²⁾。 MgO と $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ の結晶構造において、どちらも O^{2-} イオンは最密充填（立方と六方最密の違いはあるが）をとり、陽イオンは6配位位置を占める。したがって、 MgO と $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ の結晶学的な整合性が良く、両者の粒界の破壊靱性は十分に高いと予想される。 SiC-TiB_2 系複合体においては、2相粒子間の結合が弱いために、研磨の過程で TiB_2 粒子が脱落する現象が観察されている¹⁶⁾。図3に示したように、 $\text{MgO-Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 系の複合体ではそのような粒子の脱落は認められなかった。

最近、ナノ複合材料、特に分散相がマトリックスの粒内に存在する粒内ナノ複合材料が注目を集めている⁶⁾。本研究においても、図3(b)に示したように $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ が MgO 粒内に取り込まれることが分かった。しかしながら、その量は粒界に存在する $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ に比べてわずかであるため、複合体の破壊靱性への粒内 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ の寄与を明らかにすることはできなかった。

図4(b)に複合体の曲げ強度と $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 量の関係を示す。 MgO 単体の曲げ強度は焼結温度により若干異なるが、 150 MPa 前後である。いずれの焼結温度においても、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 粒子の分散により強度の上昇が認められた。特に、10及び20 vol% $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 組成の1500°C焼結体と30 vol% $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 組成の1400°C焼結体では、平均曲げ強度が 250 MPa 以上であった。この値は MgO 単体の約1.7倍である。曲げ強度の向上には、 MgO 焼結体について安田ら¹⁴⁾及び西田ら¹⁷⁾が報告しているように粒径の減少に伴う臨界フローサイズの減少と前述した破壊靱性の増加が寄与しているものと考えられる。

図4(c)に複合体のビッカース硬度と $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 量の関係を示す。 MgO 単体の硬度は約 4 GPa であった。 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 量の増加に伴い硬度が単調に上昇し、30 vol% $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 組成の複合体において約 7.5 GPa となった。緻密な $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ の焼結体が得られなかったため硬度の測定は行っていないが、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ の硬度は MgO よりも高いと考えられる。

3.5 熱膨張係数

図5に1400°Cで焼結した複合体の熱膨張係数と $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 量の関係を示す。 MgO 単体の熱膨張係数は $13.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ であり、報告値¹⁸⁾と良い一致を示した。 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 量の増加に伴い、熱膨張係数は低下することが

Fig. 4. (a) Fracture toughness, (b) bending strength and (c) Vickers hardness of $\text{MgO-Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ composites sintered at 1400°C (○), 1500°C (●) and 1600°C (◇), as a function of $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ content.

Fig. 5. Thermal expansion coefficient of MgO-Mg₄Ta₂O₉ composites sintered at 1400°C, as a function of Mg₄Ta₂O₉ content.

明らかになった. Mg₄Ta₂O₉ 焼結体の熱膨張係数を測定したところ, MgO よりも低い $10.7 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ であった. 熱膨張係数が最も低い 30 vol% Mg₄Ta₂O₉ 組成の複合体においても, $12.9 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ であり, 依然としてセラミックスの中では高い値といえる.

粒子分散型の複合セラミックスにおいて, 分散相とマトリックス間の熱膨張係数, 弾性率の差に起因する残留応力がクラック偏向を引き起こし, 高靱性化をもたらすと報告されている^{19),20)}. MgO-Mg₄Ta₂O₉ 系においても, 同様なメカニズムが作用し, 破壊靱性が向上したものと考えられる.

4. 結 論

1400°~1600°C で MgO と Ta₂O₅ 粉末を常圧で反応焼結させることにより, MgO 基複合セラミックスを作製した. 複合体の焼結性, 微細構造, 機械的性質, 熱膨張係数を調べた結果, 次の知見を得た.

(1) 添加した Ta₂O₅ は MgO と反応することにより, MgO マトリックス中に Mg₄Ta₂O₉ 粒子が分散した複合体が得られた.

(2) 複合体の相対密度は 95% 以上であり, Mg₄Ta₂O₉ 粒子の分散により MgO の粒成長が抑制された.

(3) Mg₄Ta₂O₉ との複合化により破壊靱性, 曲げ強度, 硬度が増加した. 破壊靱性の向上はクラック偏向によると

考えられた.

(4) Mg₄Ta₂O₉ 量の増加に伴い熱膨張係数は低下したが, 依然としてセラミックスの中では高い値であった.

文 献

- 1) 田中 明, 三吉忠彦, セラミックス論文誌, **96**, 1175-80 (1988).
- 2) T. C. Yuan, G. V. Srinivasan, J. F. Jue and A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3855-64 (1989).
- 3) 岡本 貴, 伊熊泰郎, 嶋岡光孝, 白鳥 司, 小松和蔵, セラミックス論文誌, **97**, 812-17 (1989).
- 4) Y. Ikuma, W. Komatsu and S. Yaegashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 63-66 (1985).
- 5) 三上龍一, 伊熊泰郎, 小松和蔵, 石膏と石灰, No. 209, 27-32 (1987).
- 6) K. Niihara, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 974-82 (1991).
- 7) K. Niihara and A. Nakahira, "Ceramic Materials and Components for Engines", Ed. by V. J. Tennery, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1989) pp. 919-26.
- 8) 西田俊彦, 塩野剛司, 山内博之, 西川友三, 材料, **36**, 17-21 (1987).
- 9) 玉利信幸, 近藤 功, 松浦広隆, 木下 実, セラミックス論文誌, **97**, 79-84 (1989).
- 10) K. Niihara, A. Nakahira and T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C13-14 (1984).
- 11) Fig. 2318 in "Phase Diagrams for Ceramists", 1969 Supplement, Ed. by E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1969) p. 89.
- 12) F. Bertaut, L. Corliss and F. Forrat, *C. R. Acad. Sci.*, **251**, 1733-35 (1960).
- 13) R. W. Rice, K. R. McKinney, C. M. Wu, S. W. Freiman and W. J. M. Donough, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1392-406 (1985).
- 14) 安田公一, 金 相東, 金道幸宏, 松尾陽太郎, 木村脩七, セラミックス論文誌, **98**, 1103-08 (1990).
- 15) C. L. Conner and K. T. Faber, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2737-42 (1990).
- 16) C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi and J. E. Garnier, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 325-29 (1987).
- 17) 西田明生, 島村常夫, 神徳泰彦, セラミックス論文誌, **98**, 412-15 (1990).
- 18) K. Itatani, S. Sato, F. S. Howell, A. Kishioka and M. Kinoshita, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 593-95 (1989).
- 19) K. T. Faber, A. G. Evans and M. D. Droy, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 6, Ed. by R. C. Bradd, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press (1983) pp. 77-90.
- 20) M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi and H. S. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1382-91 (1990).