TiO₂ を添加したアルミナセラミックスの微構造と機械的性質に及ぼす生成物 Al₂TiO₅ の分解の影響

黄 啓祥*・中川善兵衛・濱野健也**

東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259

*国立成功大学材料科学及工学系, 中華民国台湾省台南市大学路 1 号

**神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

Microstructures and Mechanical Properties of TiO₂-Doped Alumina Ceramics Owing to Decomposition of Formed Al₂TiO₅

Chii-Shyang HWANG*, Zenbe-e NAKAGAWA and Kenya HAMANO**

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227

*Department of Materials and Science Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, R. O. C.

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

[Received July 2, 1993; Accepted December 15, 1993]

Al₂TiO₅ decomposes into Al₂O₃ and TiO₂ at 900 to 1300°C. The effect of Al₂TiO₅ decomposition on the microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-TiO₂ ceramics was studied by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, bending and toughness tests. The alumina powder compacts containing 0 to 16 wt% TiO₂ were sintered at 1500°C for 2h, and then annealed at 900-1350°C in air. Thermal stress existed in sintered body due to the difference in thermal expansion coefficient between Al₂O₃ and Al₂TiO₅. The stress enhanced the decomposition rate of Al₂TiO₅, while it decreased with the decomposition of Al₂TiO₅. The bending strength of sintered alumina ceramics was increased by the decomposition of Al₂TiO₅, but the toughness almost unchanged.

Key-words: Al₂TiO₅, Al₂O₃, Thermal stress, Microstructure, Mechanical properties

1. 緒 言

異方性の結晶や複数の結晶相からなるセラミックスでは、隣接する結晶粒子間の熱膨張係数の差異により、焼成後冷却中に熱応力が生じ、室温においても残留していることが多く認められている。このような残留応力は、焼成体の機械的性質に大きく影響する^{1)~3)}。一方焼成体を再加熱処理すると組織が変化し機械的性質などにも影響する場合がある。例えば、多結晶アルミナの粒界に存在する非晶質相を結晶化すると、多結晶体の耐摩耗性に影響すること⁴⁾、又は Al₂O₃ 粒子の残留応力が増加し、破壊靱性が向上することが報告されている⁵⁾。この報告では、熱応力が生じたりあるいは再加熱処理により応力を増加させることによって、機械的性質を向上させているが、逆に再加熱処理により応力を除去して多結晶体の機械的性質を向上させている報告は少ない。

β-Al₂TiO₅ は熱膨張異方性の高い結晶であり、その各軸方向の膨張係数は α-Al₂O₃ のものと異なる^{6),7)}。Al₂TiO₅ が緻密な Al₂O₃ 焼成体中に生成して分散すれば、焼成後

冷却したときに、α-Al₂O₃ と Al₂TiO₅ との粒子間には熱膨張係数の差に起因する熱応力が生じている。著者らはすでにこの残留熱応力が Al₂TiO₅ の分散量によって変化することを報告した⁸⁾。このような熱応力を保有したアルミナ焼成体は外力によって破壊するとき、熱応力が存在する場所では細かな亀裂を生じ、それらが全体の破壊に至る大きな亀裂の伝播を阻止すると考えられ、焼成体の強度及び靱性が向上するのではないかと期待される。一方 Al₂TiO₅ は 1281°C 以下では熱力学的に不安定であり、900~1250°C の間で次第に α-Al₂O₃ とルチルに分解する^{9),10)}。その分解の動力学が核生成、成長律速であること¹¹⁾、分解速度が添加剤及び粒径によって異なること¹²⁾などが報告されている。Al₂TiO₅ を分散したアルミナセラミックスの熱応力はその分散量の影響を受けるので、それによって Al₂TiO₅ の分解速度も影響を受けると考えられる。また、焼成体中の Al₂TiO₅ を分解して、α-Al₂O₃ とルチルを生成させれば体積減少（それらの密度と分子量より計算すると、約 10% の体積減少）を伴うので、冷却時の熱応力が減少するはずである。それによって焼成体の微構造が変化し機械的性質を改善できる可能性がある。

本研究ではこれらの観点から、Al₂TiO₅ の分散量を変化したアルミナセラミックス焼成体とそれを再加熱処理することにより Al₂TiO₅ を分解した試験片を作製して、それらの微構造と機械的性質を調べ、Al₂TiO₅ の分解による残留応力の除去が焼成体の機械的性質に与える影響を検討した。

2. 実 験

2.1 試料調製及び再加熱試験

既報¹³⁾と同様の方法で α-Al₂O₃ 粉末に 2~16 wt% の TiO₂ を添加した粉末試料を調製した後、5×5×30 mm の棒状に成形し、炭化ケイ素質発熱体電気炉を用いて 6°C/min の速度で 1500°C まで昇温し 2 時間保持した後に炉内で放冷した。得られた焼成体を #240 のダイヤモンド砥石で研削してから、更に一つの面を 6 μm のダイヤモンド

ペーストで鏡面に仕上げた。このように仕上げた試料を $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $900\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の所定温度まで加熱し、ある時間保持することにより再加熱処理とした。保持後の冷却は、炉外に取り出す急冷と炉内での放冷の二つの方法で行った。焼成体中の Al_2TiO_5 の分解に及ぼす残留熱応力の影響は 1500°C , 2h 焼成体とこれを $2\mu\text{m}$ 以下に粉碎した試料を 1000°C で再加熱処理を行って調べた。

2.2 測定及び観察方法

再加熱試料中の構成結晶相の相対量を、X線回折を繰り返してステップスキャン法¹³⁾によって求めた。用いたピークはルチル110, Al_2TiO_5 230, 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 240であり各ピークの積分強度を測定した。また試験片表面について格子定数及び面間隔の測定を行った。測定条件は黒鉛単結晶で単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、出力45 kV-150 mA, スリット系 $1^{\circ}-1^{\circ}-0.15-0.3$, 走査速度 $1/4^{\circ} 2\theta/\text{min}$, 時定数5秒である。

再加熱試料の曲げ強さの測定は、エッジを丸めた後、スパン20 mm, クロスヘッドスピード $0.05\text{ mm}/\text{min}$ の3点曲げ法で行った。破壊靱性 K_{IC} は再加熱試料の中央にダイヤモンド刃 (#600, 厚さ 0.15 mm) でノッチを入れ、3点曲げ法によって測定した。ノッチの深さは試料厚さに対して0.45とした。試験片の数は1測定6個である。

再加熱処理後の試料の微構造を破面、研磨面及び研磨面を 115°C の熱リン酸エッチングした面について走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 結果と考察

3.1 再加熱による Al_2TiO_5 の分解

TiO_2 を 2 wt% と 16 wt% 添加した焼成体と粉碎物の再加熱後の Al_2TiO_5 とルチルの相対量の時間変化を図1に示す。 Al_2TiO_5 は 16 wt% 添加試料では焼成体が2時間で、粉碎物は4時間でほとんど分解してしまうが、2 wt% 添加試料では焼成体が4時間、粉碎物は6時間保持しても完全には分解しなかった。この Al_2TiO_5 の分解量に対応して、生成したルチルはほぼ相対的に増加した。これらの結果から、焼成体中の Al_2TiO_5 の分解速度は一定ではなく、 TiO_2 の添加量が多いもの、すなわち Al_2TiO_5 の量の

Fig. 1. Relative intensity of X-ray diffraction peaks of rutile and Al_2TiO_5 vs. corundum in alumina specimens annealed at 1000°C .

多いものがその分解が速いこと、そして同じ量の Al_2TiO_5 が存在する場合には、焼成体中のものの方が粉碎物のものよりも速いことが分かった。2 wt% と 16 wt% TiO_2 添加試料のいずれも粉碎物よりも焼成体の方が分解が速いのは、次項でも示すように残留応力の影響であると考えられる¹¹⁾。また、焼成体の相対密度と Al_2TiO_5 粒子の大きさがほとんど同じであるので、 Al_2TiO_5 量の多い方が分解が速いということは、 Al_2TiO_5 量が多いと残留熱応力が大きいことを示していると思われる。

3.2 再加熱による焼成体の残留応力変化

2 wt% と 16 wt% の TiO_2 を添加した 1500°C 焼成体を各温度で1時間再加熱した焼成体表面の、 Al_2TiO_5 の 002 と 250 の回折線のプロファイルを図2に、16 wt% TiO_2 添加試料のマトリックス $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 226 回折線プロファイルを図3に示す。 Al_2TiO_5 では比較のため単味の粉碎物の回折線のプロファイルも同時に示した。 TiO_2 2 wt% の場合、 1000°C で再加熱したものは再加熱しないものに比べ Al_2TiO_5 の回折線が小さくなり、 $1100, 1200^{\circ}\text{C}$ のものではほとんど認められず、 $1300, 1350^{\circ}\text{C}$ のものには認められた。 $16\text{ wt}\%$ では、再加熱しない焼成体の Al_2TiO_5 の回折線はブロードであるが、 1000°C で再加熱処理すると小さく

Fig. 2. X-ray diffraction profiles of Al_2TiO_5 002 and 250 peaks of specimens containing (A) 2 wt%, and (B) 16 wt% TiO_2 , fired at 1500°C for 2h and annealed at each temperature for 1h.

Fig. 3. X-ray diffraction profiles of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 226 peak of specimens containing 16 wt% TiO_2 , fired at 1500°C for 2h and annealed at each temperature for 1h.

なった．1100～1300℃では Al₂TiO₅ は認められないが，1350℃では存在し，再加熱前と同様に回折線はブロードであった．一方16 wt%TiO₂ 添加試料の α -Al₂O₃ では Al₂TiO₅ が存在した試料は，回折線プロファイルがブロードであるが，Al₂TiO₅ が分解し，ルチルが生成するのに伴って α -Al₂O₃ 回折線は鋭くなった．これに対して2 wt%TiO₂ 添加試料のマトリックス α -Al₂O₃ の回折線プロファイルは，Al₂TiO₅ 又はルチルの存在によらず鋭いままであり変化しなかった．

表1は1500℃焼成体の Al₂TiO₅ の格子定数から算出した各軸の歪である．Al₂TiO₅ の a_0 と b_0 は正に大きく歪んでいるのに対し， c_0 は負に歪んでいる．一方，前項の分解反応に用いた2 wt%TiO₂ 添加の焼成体の粉碎物では，Al₂TiO₅ の a_0 , b_0 , c_0 の各軸の歪はそれぞれ0.30, 0.24, -0.02の値で，焼成体から得られたものよりも小さな値であった．したがって粉碎により，Al₂TiO₅ 結晶の軸方向の歪の減少，即ち応力の緩和ができたことが分かった．これに対して焼成体中の α -Al₂O₃ の格子定数は文献値との偏差が非常に小さく，再加熱温度に対してほとんど変化しなかった．

焼成体の α -Al₂O₃ の結晶粒は2～4 μ m と相当に大きいので，回折線がブロードになることは不均一歪によるものと考えられる．したがって，2 wt%TiO₂ 添加のものに比べ添加量の多い16 wt%の場合，Al₂TiO₅ だけでなく α -Al₂O₃ も相当な歪を受けていることが分かる．

α -Al₂O₃ と Al₂TiO₅ の線熱膨張係数を比べると， α -Al₂O₃ の値⁶⁾は0～1000℃で $\alpha_a = 8.3 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$, $\alpha_c = 9.0 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ であり，Al₂TiO₅ のそれ⁷⁾は0～600℃で $\alpha_a = 9.8 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$, $\alpha_b = 20.6 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$, $\alpha_c = -1.4 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ であって，Al₂TiO₅ の c 軸の熱膨張係数が小さく， a , b 軸は大きい．焼成体中 Al₂TiO₅ 粒子は α -Al₂O₃ 粒子に囲まれているので，冷却するとこれらの熱膨張係数の差により α -Al₂O₃ から熱応力を受けるが，その大きさは結晶の方向によって異なっていると考えられる．Al₂TiO₅ の c 軸に垂直な方向の熱膨張係数は α -Al₂O₃ より大きいので，この方向は冷却中に周囲の α -Al₂O₃ から引っ張り応力を受ける．これに対応して α -Al₂O₃ の境界面には Al₂TiO₅ 粒子との接線方向に圧縮応力が，法線方向に引っ張り応力が作用する．また，Al₂TiO₅ の c 軸に平行な方向には α -Al₂O₃ から圧縮応力が作用している．これらの応力は c 軸に垂直な002の面間隔を小さく， c 軸に平行な250の面間隔を大きくするはずである．図2において，アルミナ焼結体中の Al₂TiO₅ の002回折線と250回折線の位置が Al₂TiO₅ 粉碎物のものと比較すると逆転しているが，これ

は，これらの応力によって生じた結果である．一方， α -Al₂O₃ の熱膨張係数は a 軸， c 軸であり差がなく Al₂TiO₅ の平均熱膨張係数とはほぼ同じなので，Al₂TiO₅ からの熱応力は結晶軸に対して方向性がなく，それによる歪はランダム歪であり，そのため格子定数には変化が現れず回折線がブロードになったものと考えられる．焼成体中の Al₂TiO₅ の分解に伴ってブロードな α -Al₂O₃ 回折線が鋭く変化したのは残留応力が解放されたことを示している．

3.3 微構造の観察

図4は TiO₂ を16 wt%添加した焼成体の研磨面及びそれを1100℃で1h再加熱した試験片の SEM 写真である．淡い色を呈している第2相の量は再加熱処理により変化し，1100℃で再加熱したものは再加熱していない試料よりも少なくなっている．後者の第2相の結晶相は Al₂TiO₅，前者はそれが分解して生成したルチルであるので，量の増減は必然である．熱リン酸でエッチングした2 wt%添加試験片の SEM 写真を図5に示す．エッチング時間は再加熱しない試験片では1h，1100℃で再加熱したものでは2hである．前者の Al₂TiO₅ を含む試験片では，Al₂TiO₅ の脱落によると思われる穴が多数観察され，第2相粒子はほとんど認められなかった．後者のものではエッチング時間が長いため α -Al₂O₃ の粒界が検出される状態になっているが，ルチルも一部残留している．図6に16 wt%添加の1100℃及び1300℃再加熱試験片の熱リン酸エッチング面の SEM 写真を示す．1100℃で再加熱した場合，ルチルと考えられる白い部分は小さな粒子が集合したものであり，それらの間に小さい空隙も認められるが，1300℃の場合にはそれは一個の粒子となり気孔も大きく成長している．

熱リン酸エッチングにより Al₂TiO₅ が脱粒したのは

Fig. 4. Scanning electron micrographs of polished surface of 16 wt%-added specimen (A) fired at 1500℃ for 2h and (B) then annealed at 1100℃ for 1h.

Table 1. Deviation of Lattice Parameters of Al₂TiO₅ in Alumina Specimens Containing 2 and 16 wt% TiO₂

	2 wt%	16 wt%
a -axis	0.40	0.27
b -axis	0.86	0.76
c -axis	-0.66	-0.45

Al_2TiO_5 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子の間の結合が弱いためであると考えられ、この結合の弱さは両者の間に発生する熱応力によるものと推定される。ルチルが存在する場合には、その線熱膨張係数が $\alpha_a = 6.8 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$, $\alpha_c = 8.3 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のそれに近いので、両者の間での残留応力はそれほど大きくなく、またルチルは Al_2TiO_5 の分解により生成し、この分解による体積減少によって空孔も生成し熱応力の緩和が起こるので、ルチルと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の間の結合は強くそのため脱粒しなかったものと思われる。また Al_2TiO_5 粒子が分解してルチルに変わるには、まず核生成と成長が起こり、図6の1100°Cの試験片で見られるように多くの小さいルチル粒子と空孔が生成し、1300°Cのような比較的高温ではそれらが合体し、より大きな粒子と空孔になったと思われる。

Fig. 5. Scanning electron micrographs of polished and chemically etched surface of 2 wt% TiO_2 -added specimens, (A) non-annealed, and (B) annealed at 1100°C.

Fig. 6. Scanning electron micrographs of chemically etched surface of 16 wt% TiO_2 -added specimens annealed at (A) 1100 and (B) 1300°C for 1h.

3.4 再加熱した焼成体の曲げ強さと破壊靱性

TiO_2 無添加と 2 wt%, 16 wt% 添加した試料について、再加熱処理前とそれを 900~1350°C で 1h 再加熱した試験片の曲げ強さの測定結果を図7に示す。無添加の炉冷試験片の値は 370 MPa であり、それを 1000~1200°C で再加熱するとやや小さくなった。2 wt% TiO_2 添加の試験片は無添加のものより高く 440 MPa を示したが、再加熱により 1100°C では 510 MPa へ増大し、それ以上の温度では逆に強度は低下した。16 wt% 添加の試験片の強度はわずか 260 MPa であるが、再加熱により 1100°C で 360 MPa に達し 40% 程度の増加が認められた。図8に TiO_2 を添加した焼成体の 1000 と 1100°C で再加熱したときの再加熱時間と曲げ強さの関係を示す。2 wt% 添加した試験片の強度は

Fig. 7. Effect of annealing temperature on bending strength of alumina specimens fired at 1500°C for 2h.

Fig. 8. Effect of annealing time at 1000 and 1100°C on bending strength of alumina specimens fired at 1500°C for 2h.

1時間保持で最大の510 MPaに達し、それ以上では減少して、8時間保持で440 MPaになった。16 wt%添加のものでは保持時間が長くなるほど大きくなる傾向があり、1100°C, 8hで390 MPaに達した。

0~16 wt%のTiO₂を添加した試料の炉冷焼成体及び曲げ強さが最大となる1100°Cで再加熱した試験片の破壊靱性値 K_{IC} を図9に示す。再加熱処理前の炉冷焼成体では無添加のものが最高の5.5 MPa·m^{1/2}を示し、8 wt%TiO₂添加で4.4 MPa·m^{1/2}まで低下するが、16 wt%TiO₂添加では5 MPa·m^{1/2}と大きくなった。再加熱処理を1時間と8時間行ったものの破壊靱性値を比較すると、同じTiO₂添加量の試験片ではほぼ同じ値であった。無添加のものは再加熱によって変わらず、約5.5 MPa·m^{1/2}であり、2 wt%添加のものは、4.5 MPa·m^{1/2}へ低下するが、8 wt%以上添加のものは4.9 MPa·m^{1/2}であった。再加熱処理及び処理前の各試料の K_{IC} と曲げ強さの関係では、 K_{IC} の値は強度の値に比例的に変化せず、特に16 wt%添加のものでは処理前の曲げ強さは相当低いながら K_{IC} 値は高い値をとることが分かった。

試験片の機械的強度と破壊靱性は、相対密度（気孔率）、粒径、内部亀裂、残留応力及び測定方法などの影響を受ける^{14)~17)}。無添加、及びTiO₂ 2, 8, 16 wt%添加の試験片中の α -Al₂O₃ の平均粒径はそれぞれ2.6, 4.0, 2.7, 2.0 μ mである。既報¹³⁾で述べたように、無添加の1500°C焼成炉冷試験片の相対密度は96.7%で、TiO₂を添加したものではいずれも98%以上に達することから、相対密度だけを考えるとTiO₂添加の方が強度は上がるはずである。しかし、添加量の増加に伴い、焼成体中の残留応力も大きくなって強度を低下させるので、無添加のものに比べると、2 wt%添加のものの強度は高くなるが16 wt%添加のものでは低くなる。

2 wt%TiO₂添加の試料が全体に無添加のものより曲げ強度が高いことは相対密度によるものと考えられる。再加熱処理すると、Al₂TiO₅の分解量の増加とともに残留応力が減少するので、2 wt%と16 wt%添加の試料はともに1100°Cまで曲げ強度が増大する。1200°C以上で再加熱処理した場合、図6に示すようにAl₂TiO₅の分解により形

成した空孔が合体してより大きな空孔になるので、焼成体の曲げ強度が低くなったと考えられる（図7）。一方、比較的低い温度の1000°C又は1100°Cで保持する場合（図8）、添加量の多い16 wt%TiO₂添加の試料では、多くの熱応力を受けている α -Al₂O₃ は保持時間とともにその応力の解放も進むので、焼成体の曲げ強度が保持時間とともに増加する。これに対して添加量の少ない2 wt%TiO₂添加の試料では、 α -Al₂O₃ があまり応力を受けていないので、応力の解放より空孔の合体が強く効いており焼成体の曲げ強度が保持時間とともに減少したと考えられる。

脆性材料の強度と靱性を考えるとき、線形破壊力学から破壊条件を満足する応力 σ_c において、臨界応力拡大係数を表す式 $K_{IC} = \sigma Y \sqrt{c}$ の式より、破壊条件は次の式のように表すことができる。

$$\sigma_c = \frac{1}{Y} \cdot \frac{(2E\gamma_i)^{1/2}}{\sqrt{c}} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{IC}}{\sqrt{c}} \quad (1)$$

$$\gamma_i = \gamma + \gamma_t + \gamma_b + \gamma_p + \gamma_{\text{other}}$$

E はヤング率であり、破壊エネルギー (γ_i) は、破壊時の新しい表面を生成する表面エネルギー (γ)、亀裂の屈曲 (γ_t)、ブランチング (γ_b)、局所的な塑性変形 (γ_p) などのエネルギーの合計である。 c は亀裂長さであり、Davidge¹⁸⁾によれば緻密な組織では粒子径と気孔径の和で表される。しかし、 $K_{IC} = \sigma Y \sqrt{c}$ の式を用いて、本実験の各試料中の等価亀裂長さを見積もった結果は、図10に示すようにTiO₂添加のものは再加熱処理により亀裂が小さくなるが、いずれも数十 μ m となり粒子径よりも一けた大きな値である。

松野ら¹⁷⁾は、破壊応力が増加する場合には、ノッチの幅、深さ及びスパンの大きさの効果で K_{IC} は見掛け上増加するが、この傾向は E/σ_c の値の大きい材料で高くなると報告している。Bertolotti¹⁹⁾はアルミナ焼結体の K_{IC} の値がノッチ先端の切欠き半径の平方根に比例し、高橋ら²⁰⁾は切欠き先端半径と平均結晶粒径の比 (ρ/d) が約3以上では破壊靱性値が ρ/d の増大とともに増大すると報告している。Musslerら¹⁴⁾は、比較的小さい粒径 (<5 μ m) のAl₂O₃ 試料ではSENB法が高めの破壊靱性値を

Fig. 9. Fracture toughness of alumina specimens containing various amounts of TiO₂ fired at 1500°C for 2h.

Fig. 10. Calculated flaw size in each specimen as a function of TiO₂ content.

Fig. 11. Scanning electron micrographs of fractured surface of 16 wt% TiO_2 -added specimens fired at 1500°C for 1h, (A) as-received, and (B) annealed at 1100°C for 1h.

生じると報告している。そして木村ら²¹⁾は、粒界に強い粒界と弱い粒界があり、これが有効亀裂寸法を支配すると提案している。本実験のノッチ幅は150 μm 、切欠き半径は約80 μm 、アルミナの粒径は<5 μm である。したがって、測定した K_{IC} の値は全体的に高めになり、等価亀裂長さも大きくなったものと考えられる。一方、16 wt% TiO_2 を添加した試料では、再加熱前と処理後の K_{IC} の値はほぼ同じであるので、(1)式により、再加熱処理前後の $E\gamma_i$ 値も同じはずである。しかし、ヤング率 E は強度 σ_c の2乗に比例することより考えれば、再加熱前のものの破壊エネルギー (γ_i) は処理後のものより大きいことになる。そこで、再加熱処理前と処理後の16 wt%添加の試験片の K_{IC} の値を測定した後、それらの破断面のSEM観察を行った。その結果の一部を図11に示す。再加熱処理後のものは平坦であるが、再加熱処理前の中には波紋状の破面及び亀裂が認められた。このような破断面の観察から、再加熱処理前の試験片は処理後のものに比べて破壊時に多くの亀裂が進展し、すなわち、亀裂の屈曲、ブランピングが起こって総合的な破壊エネルギーが増加し、破壊に至る大きな亀裂の伝播を阻止して、強度が低いにもかかわらず K_{IC} は高い値を示したものと考えられる。

4. まとめ

空气中1500°Cで2h焼成した Al_2TiO_5 を含有するアルミナ焼成体について900~1350°Cで再加熱を行い、焼成体中の残留応力の Al_2TiO_5 の分解に対する影響、更に分解に伴う試験片の微構造変化及び機械的性質の変化を検討し、以下の結果を得た。

(1) Al_2TiO_5 を含有するアルミナ焼成体では、 Al_2TiO_5

と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱膨張係数の違いにより焼成後の冷却中に粒界に熱応力が発生し、この熱応力は再加熱処理による Al_2TiO_5 の分解を促進した。

(2) Al_2TiO_5 の分解は TiO_2 の添加量が多くなると速くなった。またこの分解に伴って焼成体中の残留熱応力が減少した。

(3) Al_2TiO_5 粒子が分解するとき、まずコランダム粒子境界部に多くの小さいルチル粒子と空孔を生成し、次第にそれらが合体してより大きな粒子と空孔となることが分かった。

(4) 試験片の曲げ強さは、再加熱による残留応力の解放に伴って変化し、1100°Cで1h再加熱した16 wt% TiO_2 添加のものは再加熱処理前より約40%増の360 MPaになり、2 wt%添加のものでは本実験中最高の510 MPaの値が得られた。

(5) 試験片の破壊靱性 K_{IC} は無添加のものが最高の5.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を示すが、 TiO_2 を添加したものは5.0~4.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、1100°Cにおける再加熱による系統的な変化は認められなかった。

文 献

- 1) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 49-51 (1976).
- 2) S. Noda, H. Doi, T. Hioki, J. Kawamoto and O. Kamigaito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C210-12 (1986).
- 3) J. H. Root, J. D. Sullivan and B. R. Marple, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 579-83 (1991).
- 4) C. A. Powell-Dogan, A. H. Heuer, M. J. Ready and K. Merriam, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 646-49 (1991).
- 5) W. A. Zdaniewski and H. P. Kirchner, *Advanced Ceram. Mater.*, 1, 99-103 (1986).
- 6) W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons (1976) pp. 594-95.
- 7) B. Morosin and R. W. Lynch, *Acta. Cryst.*, B28, 1040 (1972).
- 8) 黄 啓祥, 中川善兵衛, 濱野健也, 窯協, 94, 761-66 (1986).
- 9) 亀山次彦, 山口 喬, 窯協, 84, 589-93 (1976).
- 10) E. Kato, K. Daimon and J. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 355-56 (1980).
- 11) 加藤悦朗, 小林雄一, 大門啓志, 窯協, 86, 626-31 (1978).
- 12) 濱野健也, 中川善兵衛, 沢野清志, 長谷川美憲, 日化, 10, 1647-55 (1981).
- 13) 濱野健也, 黄 啓祥, 中川善兵衛, 大矢 豊, 窯協, 94, 505-11 (1986).
- 14) B. Mussler, M. Swan and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 566-72 (1982).
- 15) R. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 345-54 (1981).
- 16) R. M. Cannon, "Advances in Ceramics", Vol. 10, Ed. by W. D. Kingery, Am. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio (1984) pp. 818-38.
- 17) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田 博, 窯協, 90, 227-34 (1982).
- 18) R. E. Davidge, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol 2, Ed. by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press, New York (1973) pp. 447-68.
- 19) R. L. Bertolotti, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 107 (1973).
- 20) 高橋一郎, 宇佐美三郎, 中門公明, 宮田 寛, 志田 茂, 窯協, 93, 186-94 (1985).
- 21) 木村脩七, 松尾陽太郎, 安田榮一, 田辺靖博, 金 孝竣, 昭和61年度文部省科学研究費総合研究B "セラミックスの界面における輸送現象" 報告書。