ZrO₂ 分散 MgO-Al₂O₃ 系セラミックスの作製とその性質 (第2報)— ZrO₂ 含有量の影響 —藤田基成[†]・吉松英之^{*}・尾坂明義^{**}・三浦嘉也^{***}

岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山市津島中 3-1-1

^{*}岡山県工業技術センター, 701-12 岡山市芳賀 5301^{**}岡山大学工学部生体機能応用工学科, 700 岡山市津島中 3-1-1^{***}岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700 岡山市津島中 2-1-1Preparation and Properties of ZrO₂ Dispersed MgO-Al₂O₃ Ceramics (Part 2)— Effects of ZrO₂ Content —Motonari FUJITA, Hideyuki YOSHIMATSU^{*}, Akiyoshi OSAKA^{**} and Yoshinari MIURA^{***}

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700

^{*}Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-12^{**}Department of Bioengineering Science, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700^{***}Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Engineering, Okayama University, 2-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700

[Received February 15, 1995; Accepted May 12, 1995]

Using Mg(OH)₂ powder, Al-*sec*-butoxide and Zr-*n*-butoxide as the raw materials, ZrO₂ dispersed MgO-Al₂O₃ ceramics were prepared by calcining at 1000°C for 2h and sintering at 1600°C for 1h. The relationship between the properties and the content of ZrO₂ was investigated. The relative density of the sintered bodies was improved when ZrO₂ content exceeded 1.4 vol%. The bending strength increased with increase in the ZrO₂ content above 6.6 vol%, while the fracture toughness improved by 12.5 to 15.1 vol% ZrO₂. The sinterability of spinel between 1200 and 1400°C was also enhanced by the ZrO₂ addition. The bending strength was improved with increase in the content of tetragonal-ZrO₂ transformed to monoclinic-ZrO₂ by fracture. The fracture toughness was improved with the total content of tetragonal-ZrO₂ in the matrix.

Key-words : MgO-Al₂O₃ ceramics, Phase transformation of ZrO₂, ZrO₂ dispersion, Sintering, Bending strength, Fracture toughness

1. 緒 言

高温での化学的安定性に優れた MgO-Al₂O₃ 系のスピネルセラミックスは各種高温材料等に使用されている。しかし、アルミナ (Al₂O₃) 及びマグネシア (MgO) 粉末混合体の成形・焼成による従来の方法で作製されたものは、仮焼段階での自己反応によるスピネル化によって粒子が大きく成長し、比表面積の小さい活性の低い粉末となることや、スピネル、アルミナ及びマグネシアそれぞれの密度の違いによる体積膨張によって焼結性が低下し強度も低くなっていた¹⁾。このため加圧焼結²⁾、共沈法³⁾、凍結乾燥法^{1), 4)}、アルコキシド法⁵⁾等により焼結性を改善し緻密化

させる研究が多く進められ、焼結性は大きく向上した。しかしながら、これらの強度や破壊靱性については大きな改善は認められていない。

ZrO₂ 分散 Al₂O₃ セラミックスにおいて Claussen⁶⁾ は、高温安定相である正方晶 ZrO₂ をマトリックス中に微細粒子状に均一に分散させ、室温においても正方晶の状態を保つことによって、強度や破壊靱性が向上することを見いだした。また、ZrO₂ 分散 MgO セラミックスにおいては西田⁷⁾ は分散 ZrO₂ 粒によってマトリックス粒子が小さく制御され、その曲げ強度が向上したことを報告している。

これまでに著者らは MgO-Al₂O₃ 系スピネルの機械的特性の向上を目的として ZrO₂ を分散させる研究を行ってきた。前報⁸⁾ では ZrO₂ と MgO の原料としてそれぞれ Zr-*n*-ブトキシド、Mg(OH)₂ 粉末を用い、Al₂O₃ 原料として α-Al₂O₃ 粉末及び Al-*sec*-ブトキシドを使用して ZrO₂ 分散 MgO-Al₂O₃ 系スピネル焼結体 (常圧焼結及びホットプレス) を作製し、それらの特性に及ぼす ZrO₂ 添加の効果を調べた。その結果いずれの Al₂O₃ を出発原料としても、またどの焼結方法においても ZrO₂ の添加によって、焼結性、曲げ強度及び破壊靱性がそれぞれ向上することを報告した。しかし前報⁸⁾ では ZrO₂ 含有量を一定 (12.5 vol%) としたため、なぜ ZrO₂ を分散させると各特性が向上するのかについて明らかにできなかった。本報告では焼結性及び機械的特性の向上に及ぼす ZrO₂ 含有量の効果を調べ、ZrO₂ 分散による各特性の向上の要因について考察した。

2. 実験方法

出発原料には Al-*sec*-ブトキシド (Al(OCH(CH₃)C₂H₅)₃) (川研ファインケミカル製, ASBD), Zr-*n*-ブトキシド (Zr(OC₄H₉)₄) (第一稀元素化学工業製, TBZR) 及び Mg(OH)₂ 粉末 (岩谷化学工業製, MH-30) を用いた。化学組成は焼成酸化物のモル比で MgO : Al₂O₃ = 3 : 4 と

[†] 現在 : 九州耐火煉瓦(株), 705 岡山県備前市浦伊部 1175
Now with Kyushu Refractories Co., Ltd., 1175, Uraimbe,
Bizen-shi, Okayama 705

し、 ZrO_2 はすべての組成に対して 0~18 vol% の範囲で変化させた。以後、 ZrO_2 含有量は体積分率で示し、 ZrO_2 0%, 1.4% などと示す。ここで MgAl_2O_4 (スピネル) をつくる Al_2O_3 と MgO の組成を 1:1 (モル比) としなかったのは、 MgO の固溶による ZrO_2 の安定化を防止するためである。

イソプロピルアルコール中(和光純薬工業製、特級試薬)に $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al-sec- ブトキシド及び $\text{Zr-}n$ -ブトキシドを所定量加え、ホモジナイザー (5000 rpm) で 0.5h, 超音波ホモジナイザーで 5 min かくはん, 混合した。混合した液を 30°C に保ち、アルコキシドの 20 倍の水と同質量のイソプロピルアルコールの混合溶液を滴下してアルコキシドを加水分解 (ゲル化) させた。ゲル化した液は 50°C での減圧乾燥 0.5h 及び 100°C での常圧乾燥 3h の後、昇温速度 5°C/min で加熱し 1000°C で 2h 焼成 (か焼) した。か焼粉末は分散溶媒エタノールとアルミナボールミルで 24h 粉碎した。この粉末は BET 法により比表面積を、レーザー回折法により粒度分布をそれぞれ測定し、X 線回折 (XRD) 法により結晶相の同定を行った。これらの粉末を 50 MPa の一軸加圧及び 200 MPa の静水圧加圧によって 25 mmφ のペレット状及び 5×30×50 mm の平板状に成形し、昇温速度 5°C/min で加熱し 1500~1600°C で 1h 焼結した。得られたペレット状試料についてアルキメデス法によってかさ密度を求め、ヘリウム置換法で真密度を測定し両者から相対密度を算出した。平板状試料はダイヤモンドカッターで 4.5 mm 幅に切り出し、平行研磨面に仕上げ、JIS R1601 に準拠して、3 点曲げ強度を測定した。また、IM 法⁹⁾により破壊靱性値 K_{IC} を測定した。焼結体の結晶構造はペレットの表面、平板試料の研磨面及び破面をそれぞれ XRD で測定し、結晶相の同定と以下に示す各 ZrO_2 相の定量を行った。正方晶 (101) 面, 単斜晶 (111) 面及び ($\bar{1}11$) 面のそれぞれの X 線ピークの積分強度から (1) 式によって積分強度比 X_m を求め、(2) 式から ZrO_2 の正方晶含有率 $V_t^{(101,11)}$ を求めた。

$$X_m = (I_m(111) + I_m(\bar{1}11)) / (I_m(111) + I_m(\bar{1}11) + I_t(101)) \quad (1)$$

$$V_t = 1 - P X_m (1 + (P - 1) X_m) \quad (2)$$

ここで、 $I_m(111)$ 及び $I_m(\bar{1}11)$ は単斜晶のピーク強度、 $I_t(101)$ は正方晶のピーク強度、 P 値は固溶安定化の度合いを示す定数をそれぞれ表している¹¹⁾。 P 値は安定化剤の種類によって変化するが、本試料の組成はスピネル組成よりも Al_2O_3 過剰となっているため MgO による ZrO_2 の部分安定化は起こりにくいと考える、 P 値は ZrO_2 の固溶安定化していない Al_2O_3 のマトリックスである系の値 ($P = 1.311$)¹¹⁾ を用いた。また、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 全体積中での正方晶 ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) の体積分率 M_t 及び単斜晶 ZrO_2 ($m\text{-ZrO}_2$) の体積分率 M_m について次式に従って計算した。

$$M_t = M_{\text{ZrO}_2} \cdot V_t \quad (3)$$

$$M_m = M_{\text{ZrO}_2} \cdot (1 - V_t) \quad (4)$$

ここで、 M_{ZrO_2} は ZrO_2 の含有率 (vol%) を表している。

Fig. 1. Relative density of sintered compacts heat-treated at 1500 and 1600°C for 1h.

Table 1. X-ray Diffraction Analysis of Calcined Powders and Sintered Compacts

ZrO ₂ content (vol%)	1000°C Calcined powder	1600°C Sintered compact
0	Periclase, Spinel	Spinel
1.4	Periclase, Spinel > t-ZrO ₂	Spinel, t-ZrO ₂ >> m-ZrO ₂
12.5	Periclase, Spinel, t-ZrO ₂	Spinel, t-ZrO ₂ >> m-ZrO ₂

3. 結 果

3.1 焼結性及び結晶相

図 1 にか焼粉末を 1500°C 及び 1600°C で焼結させた試料の相対密度を示す。ここで成形した粉末は比表面積は約 90~105 m²/g で、平均粒径が約 6~8 μm (メディアン径) の細かい粉末であり、成形体の密度は相対密度約 40% であったが、 ZrO_2 の添加量に対して大きな変化はなかった。 ZrO_2 0% の焼結体は 1500°C で 89%, 1600°C で 94% の相対密度であったが、 ZrO_2 1.4% は 1500°C で 95%, 1600°C では 98% まで緻密化した。 ZrO_2 3.4~12.5% においても ZrO_2 1.4% と同程度の相対密度となった。また、1500°C, 1600°C とも ZrO_2 15.1~17.6% では密度は多少低下した。

か焼粉末及び 1600°C, 1h 焼結体 (ZrO_2 0%, 1.4%, 12.5%) の X 線回折の結果、表 1 に示される結晶相がそれぞれ検出された。 ZrO_2 0% のか焼粉末ではスピネル (MgAl_2O_4) 及びペリクレーズ (MgO) が確認され Al_2O_3 成分については単相では確認されなかった。これは出発原料に Al- アルコキシドを用いたため単独成分としては結晶化しにくいためと考えられる。また、か焼粉末の X 線ピークはいずれもブロードであり結晶化の度合いは小さかった。 ZrO_2 を含有するものでは $t\text{-ZrO}_2$ 相が確認され、 $m\text{-ZrO}_2$ 相は認められなかった。焼結体では ZrO_2 0% はスピネルのみが、 ZrO_2 を含有するものはスピネル、 $t\text{-ZrO}_2$ 及びわずかの $m\text{-ZrO}_2$ 相がそれぞれ確認され、いずれの試料もペリクレーズやコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は認められなかった。

3.2 ZrO_2 の正方晶含有率及び焼結体の微構造

ZrO_2 含有量と ZrO_2 の正方晶含有率 V_t の関係を図 2 に

Fig. 2. Tetragonal-ZrO₂ ratio (V_t) of the sintered compacts for as-sintered, polished and fractured surfaces. Heat treatment: 1600°C for 1h.

示す。焼結体表面では ZrO₂ 1.4~15.1%では V_t は約95%以上の高い値を示しているが、ZrO₂ 17.6%では63%にまで低下していた。研磨面では ZrO₂ 1.4%~9.6%が約90%に保ったのに対し、ZrO₂ 12.5%以上では ZrO₂ 含有量の増加に伴い V_t は低下した。破面においても ZrO₂ 含有量の増加に伴い V_t は低下した。これらの結果は、研磨や破壊などの応力印加によって、ZrO₂ の正方晶から単斜晶への応力誘起変態が促され、ZrO₂ 含有量とともに応力誘起変態割合が増加することを示している。

図3に1600°Cで焼結した試料の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察像を示す。ZrO₂ の含有するものでは白い分散粒が確認された。XRD で確認された焼結体の結晶相からマトリックスはスピネルであり、分散粒は t-ZrO₂ であるといえる。ZrO₂ 分散粒は ZrO₂ 6.6%以下では ZrO₂ 含有量の増加に伴い粒径は大きくなり0.5 μ m まで成長したが、それ以上の含有量では粒径は成長せずその数が増加するように見える。また、これらの分散粒は ZrO₂ 3.4%以下ではマトリックスのスピネルとの境界が判別し難いので析出位置を特定しにくい、ZrO₂ 6.6%以上の試料では分散粒は明確に確認されほぼマトリックスの粒界に析出している。

Fig. 3. SEM micrographs of the fractured surface for the sintered compacts after the heat treatment at 1600°C for 1h.

3.3 焼結体の機械的特性

図4に ZrO₂ 含有量と試料の曲げ強度の関係を示す。ZrO₂ 0%では曲げ強度は平均230 MPaであり、これまでに測定されたもの¹²⁾と同程度の値を示した。ZrO₂ を添加したものは ZrO₂ 1.4~3.4%では ZrO₂ を分散させても曲げ強度は ZrO₂ 0%と同程度の値を示したのに対し、ZrO₂ 6.6%以上では ZrO₂ 含有量の増加に伴い曲げ強度は高くなり、例えば ZrO₂ 12.5%では ZrO₂ 0%の約1.8倍の400 MPa となった。

図5に ZrO₂ 含有量と試料の破壊靱性の関係を示す。ZrO₂ 0%では3.1 MN·m^{-3/2}であった。ZrO₂ 1.4%~6.6%では破壊靱性の向上はほとんど認められないのに対し、9.6%以上では ZrO₂ の添加による靱性向上の効果が現れた。ZrO₂ 12.5~15.1%では破壊靱性は大きく向上し、15.1%で最大 (5.9 MN·m^{-3/2}) となったが、ZrO₂ 17.6%では逆に低下した。

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. Bending strength of sintered compacts after heat treatment at 1600°C for 1h.

Fig. 5. Fracture toughness (K_{IC}) of the sintered compacts after the heat treatment at 1600°C for 1h.

Fig. 6. Shrinkage curves of green compacts during heat treatment up to 1600°C.

4. 考 察

4.1 焼結性に及ぼす ZrO_2 含有量の効果

図1において1.4%以上の ZrO_2 の添加により試料の密度は向上したものの、その値は約98%ではほぼ一定で、緻密化は ZrO_2 添加量には依存しなかった。ここで焼結性に及ぼす ZrO_2 の添加効果を調べるため、 ZrO_2 0%、1.4%及び12.5%含有するか焼粉末の成形体を1600°Cまで熱処理したときの線収縮率を熱膨張率測定装置 (TMA) を用いて測定し、その結果を図6に示す。収縮の開始する温度はどの試料も1000°Cであった。更に高温の焼成では1000~1200°Cでは ZrO_2 含有試料、未添加試料いずれの収縮曲線も同様となったものの、1200~1400°Cでは違いがみられ、 ZrO_2 含有試料の方が大きく収縮した。1400~1600°Cでは両者の曲線は平行となった。またすべての温度域において、 ZrO_2 1.4%と12.5%では収縮曲線はほぼ一致し、 ZrO_2 含有量を大きく変化させても緻密化には効果はないことが裏付けられ、図1の結果と一致する。 ZrO_2 含有の有無によって収縮率に違いのみられた1200~1400°Cにかけての温度域では全収縮量の約50%程度まで収縮しており、焼結中期の領域に焼結性の緻密化に違いがみられるといえる。

ここで焼結の中間過程の結晶相の変化を調べるために、成形体を5°C/minで加熱し1200°C、1400°C及び1600°Cまで熱処理した試料 (保持時間0h) を作製し、Siを内部標準としてXRDにより結晶相の半定量を行った。図7に1200°C及び1400°Cで熱処理した試料のXRDパターンを示す。1200°C及び1400°Cいずれの試料においてもスピネル(400)のピークは同程度の強度を示したのに対して、コランダム(113)のピークは1400°Cではいずれの試料にもみられたが1200°Cでは ZrO_2 0%においてのみ確認され、 ZrO_2 含有の試料ではほとんど検出されなかった。ここで、1000°Cか焼粉末、1200°C、1400°C、1600°Cでの熱処理体及び1600°C、1hの焼結体について、Si(220)の内部標準に対するコランダム(113)の相対強度を図8に示した。この場合、各試料中の Al_2O_3 含有量は異なるが、それによるピーク強度の強弱は補正している。コランダム相は各試料とも1400°Cでピークの最大値を示したが1200°C及び1600°Cでは ZrO_2 0%においてのみピークの成長が確認された。これらのことから1600°Cで1h処理された焼結体では $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ の成分はスピネル単相に変化するが、焼結過程における結晶相には ZrO_2 の含有量によってコランダム相の析出に差がみられ、 ZrO_2 0%では ZrO_2 含有試料に比べコランダムが析出しやすかつ消滅しにくい傾向にあるといえる。焼結中期から後期段階では、粒子の間隔の減少による緻密化やそれらの間に存在する気孔の排除が起こる¹³⁾といわれている。ここでの ZrO_2 0%の1200°Cでのコランダムの成長はスピネル相と比較した場合核生成の速度の違いなどからマトリックスの気孔を排除できない原因となる¹⁴⁾と考えられる。 ZrO_2 含有の試料では1200°Cや1600°Cでのこのコランダム析出を抑制しており、このことによって焼結中期から後期段階における気孔の排除を促

Fig. 7. X-ray diffraction patterns for the specimen containing 0, 1.4 and 12.5 vol% ZrO_2 . Heating temperature (a) 1200°C and (b) 1400°C.

Fig. 8. X-ray diffraction intensity of corundum (113) relative to the internal standard silicon (220) for the specimen heated for 0h at each temperature.

進し、それによって緻密化は進行したと考えられる。

4.2 曲げ強度に及ぼす ZrO_2 含有量の効果

マトリックス粒子の大きさと強度の関係は多くの研究が行われており、組織を構成するマトリックス結晶の粒子が小さくなることにより材料固有の亀裂長さが小さくなり、強度が向上する¹⁵⁾といわれている。また、Carniglia¹⁶⁾によると多結晶体の強度とマトリックスの粒径とは相関関係があり、結晶粒が50 μm 以下の範囲では粒径の $-1/2$ 乗と試料の強度が直線関係になるとしている。ここで図4から ZrO_2 6.6%以上では ZrO_2 含有量の増加に伴いマトリックスの粒が小さくなっていることが分かり、強度向上の要因の一つに ZrO_2 分散によるマトリックス粒の抑制が考えられる。

マトリックス中に分散した ZrO_2 粒による高強度化は ZrO_2 分散セラミックスの一般的な性質で、分散 t- ZrO_2 が応力によって m- ZrO_2 に変化することによって破壊のエネ

ルギーが緩和される⁶⁾というものである。曲げ強度と t-ZrO₂ の分散形態とは密接に関係があるとされ、Al₂O₃-ZrO₂ 系では分散した t-ZrO₂ の転移量と試料の曲げ強度が密接に関係があることが観察されている¹⁷⁾。図2から求められる焼結表面の M_t と破面の M_f の差は破壊によって単斜晶に転移した ZrO₂ の体積分率 ΔM_t を表す。そこで、 ΔM_t と曲げ強度との関係を図9に示した。両者の関係はほぼ直線の関係にあると考えられ、マトリックス中の t-ZrO₂ のうち m-ZrO₂ に転移した ZrO₂ の量が曲げ強度に影響することが推察される。

ここで、ZrO₂ 0%に対して、相対密度の増加がみられた1.4%及び3.4%では曲げ強度は向上しなかった(図4)原因について考える。これらの試料では、図2に示すとおり破壊の際の転移 ZrO₂ の量は少なかったことや図3のSEM観察では ZrO₂ の分散粒が明確に確認されなかったことから、ZrO₂ 粒はマトリックスの中に入り込んだ状態、つまり、粒内分散となっている可能性が高い。t-ZrO₂ の性質は分散形態すなわち粒内分散か粒界分散かによって変化し、通常、破壊は粒界において進行することから、マトリックスの粒界に分散粒が析出する場合では応力誘起変態の効果は期待できるが、粒内に分散する場合では応力誘起変態の効果はほとんどみられないとされている¹⁸⁾。したがって、ZrO₂ 3.4%以下の試料では粒内分散となったために強度が向上しなかったと考えられる。また、ZrO₂ 6.6%以上では粒界に析出した t-ZrO₂ が有効に作用しマトリックスの粒成長の抑制の効果も相まって曲げ強度は大きく向上されたといえる。

4.3 破壊靱性に及ぼす ZrO₂ 含有量の効果

分散 ZrO₂ がマトリックスの破壊靱性を向上させることはこれまでに多く報告され、t-ZrO₂ による効果としては、破壊の際第一段階として衝撃応力を応力誘起変態で吸収し、第二段階として変態の結果生じたマイクロクラックによる効果を期待すること¹⁹⁾によって説明されている。m-ZrO₂ による効果としては焼成中に正方晶である分散 ZrO₂ 粒が降温時に転移して単斜晶になり体積膨張することによってマイクロクラックを発生し、破壊によるクラックの

進展を緩和する機構²⁰⁾が考えられる。また、t-ZrO₂ 及び m-ZrO₂ いずれの場合も分散粒による効果としてはクラックの湾曲及び偏向、またはクラックのピン止め効果など²¹⁾が考えられている。これらの機構ではいずれも分散した ZrO₂ の含有量に伴った破壊靱性の向上に寄与している。ここで、焼結表面の t-ZrO₂ の体積分率 M_t 及び m-ZrO₂ の体積分率 M_m と破壊靱性値 K_{IC} の関係を図10(a)、(b)にそれぞれ示し、上記の正方晶 ZrO₂ による効果を調べた。これらの関係をみると ZrO₂ 17.6% (図中の●) を除けば M_t の増加に伴って K_{IC} は高くなっている。ZrO₂ 17.6%での焼結表面の ZrO₂ の正方晶含有率 V_t は63% (M_t では約7%) で、この正方晶含有率の減少に伴って m-ZrO₂ の体積分率 M_m は大きく、ZrO₂ 15.1%以下では $M_m < 1\%$ であったのに対し、ZrO₂ 17.6%では $M_m = 6\%$ となった。このことから ZrO₂ 17.6%では t-ZrO₂ 分散の他、m-ZrO₂ の分散効果による破壊靱性向上の効果も考えられる。これらのことから今回のデータではクラックのピン止め効果については考察できなかったものの、以下のことが推察できる。ZrO₂ 含有量の15.1%以下では破壊靱性は t-ZrO₂ の体積分率に大きく依存しており、t-ZrO₂ による転移エネルギー増大による効果及び、転移による体積膨張に伴うマイクロクラックの効果が破壊靱性向上に影響を及ぼしているといえる。しかし、ZrO₂ 含有量が更に増加すると、t-ZrO₂ の効果のほか、降温時の m-ZrO₂ 析出に伴うマイクロクラックによる効果も加味される。

5. 結 論

ZrO₂ 分散 MgO-Al₂O₃ セラミックスの焼結性、曲げ強度及び破壊靱性に及ぼす ZrO₂ 含有量の効果について検討し次のことが分かった。

(1) ZrO₂ 含有量が1.4 vol%で焼結性は向上し、それ以上では一定となった。

(2) ZrO₂ 含有量6.6 vol%以上で曲げ強度は向上し、ZrO₂ 12.5 vol%含有の試料で ZrO₂ を含まない焼結体の約1.8倍の強度を得た。ZrO₂ 粒によりマトリックスの粒成長が抑えられたことや粒界への正方晶 ZrO₂ の分散による応

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 9. Relationship between the bending strength and ΔM_t ($=M_t$ (as-sintered surface)) - M_t (fractured surface) represents the fraction of transformed to m-ZrO₂ at fracture. Specimen: heated at 1600°C for 1h.

Fig. 10. Relationship between the fracture toughness (K_{IC}) and (a) t-ZrO₂ content in the matrix (M_t) and (b) m-ZrO₂ content (M_m).

力誘起変態の効果が強度向上の要因であると考えられる。

(3) 破壊靱性は ZrO_2 9.6 vol% 以上添加したとき向上し, ZrO_2 12.5% では ZrO_2 を含まない焼結体の約 2 倍の K_{IC} の値を得た。分散した正方晶 ZrO_2 量や析出した単斜晶 ZrO_2 量の効果が靱性に依存していると考えられる。

文 献

- 1) 中川善兵衛, 浜野健也, 阪口美喜夫, 神崎修三, 窯協, **90**, 312-19 (1982).
- 2) 服部豪夫, 後関文雄, 毛利純一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **90**, 82-86 (1982).
- 3) P. W. D. Mitchell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 484 (1972).
- 4) F. J. Schnettler, F.R. Monforte and W. W. Rhodes, "Science of Ceramics, Vol. 4" (1968) pp. 79-90.
- 5) 杉浦正治, 上垣外修己, 窯協, **92**, 605-11 (1984).
- 6) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 56-57 (1978).
- 7) 西田明生, 福田真史, 神徳泰彦, 寺井健二, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 191-95 (1992).
- 8) 藤田基成, 吉松英之, 尾坂明義, 三浦嘉也, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 81-84 (1995).
- 9) 新原皓一, セラミックス, **20**, 12-18 (1985).
- 10) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119-21 (1984).
- 11) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C183-84 (1984).
- 12) J. T. Bailey and R. Russell, Jr., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 493 (1971).
- 13) 長 祥隆, "セラミック工学ハンドブック", 日本セラミックス協会 (1989) pp. 116-32.
- 14) E. Proverbio, 安岡正喜, 平尾喜代司, 神崎修三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 256-62 (1993).
- 15) G. W. Groves and K. Kelly, *Phil. Mag.*, **9**, 877 (1963).
- 16) S. C. Carniglia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 580-83 (1965).
- 17) T. Kosmac, R. Wagner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C72-73 (1981).
- 18) M. V. Swain, *Acta Metall.*, **33**, 2083-88 (1985).
- 19) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己編, "構造材料セラミックス", オーム社 (1987) p. 139.
- 20) 佐藤次雄, 島田昌彦, セラミックス, **21**, 613-19 (1986).
- 21) 吉村昌弘, 宗宮重行, セラミックス, **21**, 126-34 (1986).