シリカ-アルミナセラミックスの機械的性質に及ぼす 化学組成の影響

熊 沢 猛・神 崎 修 三*・太 田 滋 俊・田 端 英 世*

(美濃窯業 (株) 技術研究所, 475 半田市亀崎北浦町 1-46)
(*名古屋工業技術試験所, 462 名古屋北区平手町 1-1)

Influence of Chemical Composition on the Mechanical Properties of SiO₂-Al₂O₃ Ceramics

Takeshi KUMAZAWA, Shuzo KANZAKI*, Shigetoshi OHTA and Hideyo TABATA

(Technical Research Laboratory, Mino Yogyo Co., Ltd., Kamezaki Kitaura-cho, Handa-shi 475)
(*Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

Mechanical properties of SiO₂-Al₂O₃ ceramics were studied in relation to the chemical composition. Raw powders of the composition ranging from 60 to 78 wt% Al₂O₃ were synthesized by the spray pyrolysis method and sintered at 1650°C for 4 h. The room temperature flexural strength and fracture toughness of the specimens showed no significant difference with the composition ranging from 66 to 78 wt% Al₂O₃. But for the SiO₂-rich specimens containing less than 66 wt% Al₂O₃, those values decreased slightly. For the Al₂O₃-rich specimens which contain no glassy phase, the high-temperature strength and fracture toughness decreased gradually with increasing temperature. In contrast, the strength and the K_{IC} of the specimens containing both mullite and a glassy phases increased with increasing silica content and increasing temperature up to 1300°C. While the flexural strength decreased drastically at 1400°C. The maximum fracture strength at high temperature depends on both chemical composition and the amount of grain boundary glassy phase. The increase in strength and fracture toughness for the SiO₂-rich specimens at high temperatures is explained in terms of stress relaxation and/or crack healing in the grain boundary glassy phase, and pull out of acicular mullite grains due to decrease in viscosity of the glassy phase, respectively.

[Received August 10, 1987; Accepted September 17, 1987]

Key-words : SiO₂-Al₂O₃ ceramics, Mullite, Flexural strength, Fracture toughness, Glassy phase, Stress relaxation, Crack healing

1. 緒 言

ムライト (3 Al₂O₃・2 SiO₂) で代表されるシリカ-アルミナセラミックスは、比較的低熱膨張¹⁾で、酸化物でありながらクリープ抵抗性が高い^{2), 3)}ことから、高温構造材料への応用が期待されている材料の一つとなってきた。しかしながら高温におけるムライトセラミックスの機械的性質についての報告は、比較的少ない。Mah ら⁴⁾は、アルコキシド法によるムライトセラミックスの高温特性について検討し、高温における破壊靱性値の上昇は、粒界に存在するガラス相の影響であると述べている。しかし、彼らの結果は、強度の絶対値が室温で約 200 MPa と必ずしも高くはない。

一方、著者らは、噴霧熱分解法による合成粉末を用いると、高純度で高密度のムライトセラミックスが作製できること、更に化学量論組成の試料で室温から 1300°C まで約 380 MPa と今まで報告されたムライトセラミックスに比較して高い強度を示すことを既に報告⁵⁾した。また化学組成により、特に高温での機械的特性が変化し、高温でわずかにシリカに富む組成で高い強度が得られる

ことを示唆した⁶⁾。また、前報⁷⁾で化学組成を 68~78 wt% Al₂O₃ の範囲で変化させた場合のシリカ-アルミナセラミックスの焼結性と微構造との関係について検討し、組成と微構造に大きな相関があることを述べた。

そこで本研究では、アルミナ含有量 60~78 wt% の粉末を噴霧熱分解法で合成し、シリカ-アルミナセラミックスの化学組成と微構造及び機械的特性の関係について更に詳細な検討を行った。

2. 実験方法

実験に用いた原料粉末は、アルミナ含有量が 60 から 78 wt% となるように、前報⁷⁾で述べた噴霧熱分解法により合成し、950°C、1 時間仮焼してムライト化し、粉碎処理を行って調製した。これらの粉末を金型にて予備成形した後、200 MPa で静水圧成形した。焼成は、大気中 10°C/min の速度で昇温し、1650°C で 4 時間保持して行い、約 40×30×5 mm の焼結体を作製した。得られた焼結体から直方体形状の試片を切り出し、各面を # 400 のダイヤモンド砥石で研削加工後、エッジを丸め、

最終的に JISR 1601 形状の $3 \times 4 \times 36$ mm の抗折強度試験片を作製した。また、破壊靱性 K_{IC} 測定用試験片は、抗折強度試験の 4 mm 方向を厚さ方向とし、試料の中央にダイヤモンドブレードで深さ 1 mm、幅 0.1 mm のノッチを導入し作製した。強度試験は、3点曲げ法による室温から 1400°C の温度範囲で行い、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で各点 3 本以上測定した。また、破壊靱性 K_{IC} は、Single Edge Notched Beam 法で、上部スパン 10 mm 下部スパン 30 mm の 4 点曲げにより、クロスヘッド速度 0.05 mm/min で行い、Brown ら⁸⁾の式により算出した。抗折強度、破壊靱性の測定は、いずれも島津製作所製オートグラフ DCS-2000 にて大気中で行った。

Table 1. Composition, bulk density and crystal phase of the specimens (sintered at 1650°C for 4 h).

Symbol	Al_2O_3 content (wt%)	Bulk density (g/ml)	Crystal phase
60A	60.0	2.94	M,G
64A	64.1	3.01	M,G
66A	65.8	3.04	M,G
68A	67.8	3.07	M,G
70A	70.3	3.05	M,G
71.8A	72.1	3.02	M,G
74A	74.3	3.05	M
75A	74.9	3.01	M,C
78A	77.8	3.08	M,C

M:Mullite, G:Glassy phase, C:Corundum

更に、試料中のクラックの進展状態は、試料を研磨後熱エッチングした面に、ビッカース硬度計（明石製作所、AV-II 型）にて圧子を 10 kg の荷重で導入し、生じたクラックを走査型電子顕微鏡にて観察した。また、試験片の微構造観察は、破断面及び研磨後の熱エッチング（ 1500°C 、20 分処理）面、化学エッチング（HF 1 % 溶液中； 0°C 、24 時間処理）面について、走査型電子顕微鏡（日本電子製、T 300）により行った。更に、粉末 X 線回折装置（理学電機製、Rad-Ru）を用い、結晶相を同定した。

3. 実験結果と考察

3.1 抗折強度に及ぼす組成の影響

用いた試料の特性を表 1 に、また、代表的な微構造（熱エッチング面）を図 1 に示す。試料名は、それぞれのアルミナ含有量を表し、例えば 68 A は、アルミナ含有量 68 wt % を示している。試料のかさ密度及び、研磨面の走査型電子顕微鏡観察結果から 71.8 A よりシリカ過剰側の組成では、ほぼ完全に密化しているに対し、71.8 A よりアルミナ過剰側で 2~3 % の気孔が認められた。また、各試料の研磨、エッチング面の電子顕微鏡観察、及び粉末 X 線回折結果から、74 A 組成のみムライト単一相であり等軸状の粒子形状を示すのに対し、この組成よりシリカ過剰側では、柱状に成長したムライト粒子とガラス相、アルミナ過剰側では等軸状のムライト粒子とコランダムからそれぞれなることが分かった。

Fig. 1. Scanning electron micrographs of polished thermal etched surface of the specimens.

Fig. 2. Flexural strength of the specimens at room temperature and at 1300°C in air vs. chemical composition.

60 A から 78 A の組成範囲における各試料の室温及び 1300°C でのアルミナ含有量と抗折強度の関係を図 2 に示す。66 A から 78 A の組成領域での室温強度は、いずれも約 350 MPa とほぼ同じ値であるのに対して、64 A よりシリカ過剰組成では、シリカ含有量の増加とともに室温強度は低下する傾向を示した。

一方、1300°C での強度は、74 A よりアルミナに富む組成では室温強度より低くなるのに対して、74 A よりシリカに富む組成ではシリカ含有量の増加に伴い、66 A まで直線的に強度が高くなる傾向にあり、66 A で室温強度の約 1.4 倍の 590 MPa を示した。しかし、更にシリカ含有量が高くなると、室温強度と同様に高温強度は低下する傾向にはあるが、60 A 組成で 550 MPa と室温の約 2 倍を示す。

このように、組成により室温、1300°C での強度の傾向が異なるため、次に、60 A、68 A、71.8 A、74 A 試料について室温から 1400°C までの温度範囲での抗折強度の変化を調べた。図 3 にその結果を示す。ムライト単一相である 74 A は、温度の上昇によりゆるやかに強度が低下するのに対して、ムライトとガラス相の共存する 71.8 A よりシリカ過剰組成では、いずれも 1300°C まで強度は温度とともに増加する傾向を示す。特に 60 A、68 A では 1200°C から 1300°C にかけて急激な強度上昇が認められた。また、ガラス相の存在する組成では、いずれも 1400°C で著しく強度が低下し、その低下の割合は、シリカ含有量が高いほど高くなっている。これらの結果から、シリカ-アルミナセラミックスの抗折強度に及ぼす組成の影響は、ムライト単一相である 74 A 組成

Fig. 3. Temperature and chemical composition dependence of the flexural strength of the specimens.

を含むアルミナ過剰側のガラス相を含まない組成とガラス相を含む組成でそれぞれ異なることが分かる。

まずガラス相を含まない組成について考えると、この組成域での抗折強度は温度が高くなるにつれ低下する傾向にある。一般に、セラミックスの強度 σ は、Griffith のぜい性破壊理論⁹⁾より

$$\sigma = (2 r E / \pi a)^{1/2}$$

で示され、内部き裂 a や破壊エネルギー r が一定とすると、強度は弾性率に比例するといえる。またセラミックスの高温での性質として、Soga ら¹⁰⁾ は多くの場合、セラミックスの弾性率は温度とともに低下する傾向を示すことを報告している。更に 74 A の弾性率¹¹⁾ は、室温で 205 GPa、1300°C で 180 GPa と温度の上昇に伴って低下することから、ガラス相を含まない組成での抗折強度は、高温で低下すると考えられる。一方、ガラス相を含む組成での抗折強度は温度によって大きく変化しており、組成によって変化する割合は異なるが、いずれもある温度までは温度の上昇とともに高くなる傾向を示している。

ガラス相の存在する組成で生成するガラス相の量は組成により異なり、そのため高温での破壊挙動が異なると考えられる。そこで代表的な例として、60 A と 68 A について比較検討した。図 4 に 60 A と 68 A の熱エッチング及び、化学エッチング面の観察結果を示す。なお、エッチングを施さない研磨面の観察よりいずれも気孔は、ほとんど認められなかった。60 A、68 A いずれもムライト粒子の大きさ、形状は、ほぼ同じであるが、化学エッチングにより生じた穴からガラス相の分布状態は 68 A では粒界の 3 重点付近にのみ存在していることが多いのに対し、60 A ではガラス相の量が多く、更に部分的に連続して存在していたことが認められる。60 A、68 A の各温度での抗折強度測定時に得られる応力と変位の関係を図 5、及び図 6 にそれぞれ示す。いずれも 1200°C 以下では、ぜい性破壊を示しているが、60 A は、

Fig. 4. Scanning electron micrographs of 60 A and 68 A specimens.

Fig. 5. Typical stress-deflection curves for 60 A specimen.

1300°C でかなりの塑性変形を伴って破壊し、1400°C では更に変形量が大きくなっている。それに対して、68 A では1300°C でわずかに塑性変形が認められ、1400°C でも変位量は60 A の1/3であった。このようにガラス相の存在する組成において、見掛けの強度がほぼ同じであっても、ガラス相の存在する量により、高温での破壊挙動はことなっていることが分かる。つまり、Mah らが指摘している⁹⁾ように、ガラス相の存在によりシリカ-アルミナセラミックスは、ガラス相中での応力緩和やクラック先端の鈍化により高温で抗折強度の上昇が認め

Fig. 6. Typical stress-deflection curves for 68 A specimen.

られる。しかしながら、高温での抗折強度の上昇は、ガラス相の分布状態により異なりガラス相が少なくムライト粒子の三重点付近にのみ存在する場合には、ガラス相中での応力緩和やクラック先端の鈍化の影響が顕著になるのに対し、ガラス相の量が多くムライト粒界にガラス相が連続して存在すると、比較的低温からガラスの塑性

Fig. 7. Temperature dependence of the flexural strength of 68 A, commercial mullite and alumina (92 wt% Al₂O₃).

変形が支配的になり、低温からの強度の上昇が説明できる。

一方、ガラス相を含む場合の高温強度は、ガラス相の分布状態とともにガラスの組成、純度にも影響されると考えられる。しかしながら、高温強度に及ぼすガラス相の組成や量の影響についての検討は比較的少ない^{12), 13)}。図7に市販のムライト¹⁴⁾ (67 wt% Al₂O₃ 組成) 及びアルミナ¹⁵⁾ と本試料の68 A について比較した結果を示す。このアルミナ試料中には多くのガラス相が存在しガラス相の化学組成は、35.3% Al₂O₃, 33.5% SiO₂, 27.0% CaO, 4.1% Na₂O であると報告¹⁵⁾ している。また、市販のムライトについては、天然のアルミノシリケートを原料を用いたものであり、不純物が比較的多いと述べられている¹⁴⁾。室温で68 A と強度がほぼ同じであるアルミナは、730°C 付近から強度の上昇が見られ、770°C で最大となりその後急激に低下するのに対し、68 A では、1300°C で強度は最大ピークを示す。また市販のムライトは68 A とほぼ同じアルミナ含有量であるにもかかわらず、1000°C 付近で強度の最大ピークを示している。前述したように粒界にガラス相が存在すると温度の上昇に伴い粘性が低下¹⁶⁾ し応力緩和やクラック先端の鈍化により即時破壊強度は増加するが、更に粘性が低下する高温では粒界相が容易に塑性変形するため強度が低下する。また、68 A では以前に報告したように、粒界に存在するガラス相は、ほぼ純粋なシリカガラスであるのに対し、アルミナ試料では、粒界ガラス相中に多量のNa₂O, CaO を含んでおり¹⁵⁾、また市販のムライト試料では、出発原料である天然アルミノシリケートに多く不純物が存在している¹⁴⁾。このように粒界ガラス相の組成が異なるため、本実験のムライトと比較した場合、強度の最大ピークを示す温度が、不純物の多い試料では、低温にシフトしたと考えられる。しかしながら、本報告

Fig. 8. Fracture toughness of the specimens at room temperature and at 1300°C vs. chemical composition.

で用いた試料でも抗折強度は1400°Cで大きく低下する傾向を示したが、これは不純物として粉末中に、例えばNa₂O が約240 ppm 含まれている⁷⁾ためと思われる。

3.2 破壊靱性 K_{IC} に及ぼす組成の影響

図8に64 A から78 A の組成範囲における、室温、1300°Cでの組成による破壊靱性値の変化を示す。室温では、71.8 A よりシリカ過剰側でシリカ含有量の増加とともにわずかに靱性値は高くなり、64 A で2.83 MN/m^{3/2}であった。それに対し71.8 A よりアルミナ過剰側では、いずれも71.8 A と同じかわずかに高い値を示した。一方1300°Cでの破壊靱性値は、74 A 以上のアルミナ過剰組成でいずれも室温より低いのにに対し、74 A よりシリカ過剰側ではシリカ含有量の増加と共に靱性値は増大し、68 A で最大4.70 MN/m^{3/2}を示した。この破壊靱性値の組成による変化は、図2に示した抗折強度の変化とほぼ同様な傾向を示している。つまり、ガラス相の存在する組成では、いずれの組成においても室温より1300°Cで靱性値は高く、室温及び1300°Cでガラス含有量の増加にともなって高くなる傾向を示している。一般に、複合体の室温での機械的特性は、内部応力の増加により高くなることが知られている。Shinkai ら¹⁸⁾ は高ひずみ領域を有する分相ガラスについての室温での靱性値は、ひずみ領域の増加により高くなり、これはひずみにより発生するマイクロクラックで主き裂が遮へいされるためであると報告している。また、図6に示したように、シリカ含有量が増加すると、ガラス相は部分的に連続する領域が認められた。ここでガラス相を含む組成は、一種の複合材料と考えたとき室温での組成に

Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surface of 68 A specimen.

よる靱性値の変化の傾向は、ムライトとガラス相の熱膨張係数¹⁾の差（シリカガラス $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，ムライト $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）により生じる残留ひずみの領域が，シリカ含有量の増加により広がるため見掛け上靱性値が高くなったと思われる。一方，ガラス相を含む組成の高温での靱性値は，3.1節で述べたように粒界に存在するガラス相の影響が著しいと考えられる。図9に，温度により抗折強度が顕著に変化した68 Aの各温度での破面観察結果を示す。室温から1200°Cまでの破面は，比較的平坦であるのに対し，抗折強度が大きく上昇した1300°Cでは，全体に凹凸のある破面となり，部分的に粒子の引き抜かれた形跡が認められた。更に高温である1400°Cでは，粒子の引き抜きが顕著に生じて破断している。Evansら¹⁹⁾は，マトリックス中にウイスカーを分散した系で，ウイスカーの引き抜きにより，クラック先端に近い部分においてクラック上下面をウイスカーがブリッジすることで，クラック先端の応力集中を著しく低下させることから高靱化が可能であると説明している。このように，ガラス相を含む組成での1300°Cの靱性値は，前述したように粒界に存在するガラス相中での応力緩和やクラックの先端の鈍化，更に高温でのガラス相の軟化に伴う部分的な柱状のムライト粒子の引き抜きにより，室温の靱性値と比較して高くなり，またガラス相の存在割合の増加とともに室温に対する1300°Cの靱性値の比は，大きくなるといえる。

それに対してガラス相の存在しない組成，特にコランダムが共存する組成では，第2相成分であるコランダムによりクラックが偏向²⁰⁾し，破壊靱性値は，他の組成より高くなると予想したが，71.8 Aとほぼ同値であった。図10に，78 Aの研磨面にピッカース圧子を導入した際に発生したクラックの状態を観察した結果を示す。クラックは，コランダムの粒界にそって偏向するが，ムライトの粒内を容易に通過していることから，この場合の第2相成分であるコランダム粒子の靱性値への寄与は小さかったことが分かる。

以上のことからシリカ-アルミナセラミックスの機械的性質に及ぼす化学組成の影響は，ガラス相の存在する組成領域とガラス相の存在しない組成領域により異なっ

Fig. 10. A scanning electron micrograph of crack path in 78 A specimen.

た傾向を示すことが分かった。ガラス相の存在する組成では，高温で応力緩和とクラック先端の鈍化により抗折強度及び破壊靱性値は高くなる傾向を示す。それに対してガラス相の存在しない組成では，抗折強度及び破壊靱性値はいずれも温度の上昇とともに低下することが分かった。また，このように粒界にガラス相が存在する組成領域でガラス相の粘性が高温で急激に低下しないように制御し，存在するガラス相の量を調整することにより高温まで機械的性質の低下しないムライトセラミックスが得られることが分かった。

4. まとめ

噴霧熱分解法により作製したシリカ-アルミナセラミックスの機械的性質に及ぼす組成の影響について検討し，次のような結果を得た。

(1) シリカ-アルミナセラミックスの機械的性質は，粒界に存在するガラス相の有無により大きく異なりガラス相の存在しないムライト単一組成，コランダム共存組成では，いずれも抗折強度，破壊靱性値は温度とともに低下する傾向を示した。

(2) ガラス相の存在する組成領域での抗折強度，破壊靱性値は，いずれの組成でも室温より高温で高く，ガラス相の増加とともに一定の組成範囲で強度は増大し，68 Aで1300°Cの抗折強度は室温の約1.6倍の550 MPa，破壊靱性値は $4.70 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった。

(3) ガラス相の存在するシリカ-アルミナセラミックスの高温強度は、ガラス相の化学組成により最大強度を示すピーク温度が異なることが分かった。

(4) 高温での破壊は、ガラス相の量により異なり、ガラス相が部分的に連続する組成では、1300°C 付近ですでに塑性変形を伴いながら破壊することが分かった。

以上のように、シリカ-アルミナセラミックスの機械的性質は、化学組成に起因する微構造、特に粒界相により変化し、高温では粒界にわずかにガラス相が存在する組成を選ぶことにより、非常に高い機械的性質を示すセラミックスが得られることが分かった。

謝 辞 本研究の強度測定においては、名古屋工業技術試験所・主任研究官伊藤 勝氏、日本セメント(株)中央研究所・浅海順治氏の御協力を得た。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1975) pp.304-07.
- 2) P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdizyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 149 (1975).
- 3) P.C. Dokko, J.A. Pask and K.S. Mazdizyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 150-55 (1977).
- 4) Tai-il Mah and K.S. Mazdizyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 699-703 (1983).
- 5) S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C 6-7 (1985).
- 6) S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, *窯協*, **93**, 407-08 (1985).
- 7) 熊沢 猛, 神崎修三, 浅海順治, 阿部修実, 田端英世, *窯協*, **94**, 485-90 (1986).
- 8) W.F. Brown and J.E. Srawley, ASTM No.410 (1967).
- 9) A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A 221**, 163 (1920).
- 10) N. Soga and O.L. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 355-59 (1966).
- 11) 熊沢 猛, 神崎修三, 坂口 修, 田端英世, 未発表.
- 12) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 84-87 (1974).
- 13) R.W. Davidge and G. Tappin, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **15**, 47-60 (1970).
- 14) 阿波利夫, "新素材シリーズ ムライト", 宗宮重行編, 内田老鶴圃 (1986).
- 15) C.R. Cheeseman and G.W. Groves, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2614-22 (1985).
- 16) G. W. Morey, "The Properties of Glass", 2nd ed., Reinhold Publishing Corporation (1954) pp.132-65.
- 17) D.P.H. Hasselman and R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 68 (1966).
- 18) N. Shinkai, R.C. Bradt and G.E. Rindone, *J. Non-Cryst. Solid*, **49**, 497 (1982).
- 19) A. G. Evans and T. G. Langdon, "Progress in Materials Science, Vol. 21", Plenum Press (1976) p. 275.
- 20) H. Ruf and G.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 328-32 (1983).