論文

ZrO₂表面強化ムライト複合体の作製とその機械特性

浅海 順治・吉田 秀人・宮田 昇・上赤日出人・山岸 千丈

(日本セメント(株)中央研究所, 135 東京都江東区清澄 1-2-23)

Surface Modification of Mullite by Partial Infiltration of Zirconia

Junji ASAUMI, Hideto YOSHIDA, Noboru MIYATA,

Hideto KAMIAKA and Chitake YAMAGISHI

(Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23, Kiyosumi, Kohtoh-ku, Tokyo 135)

A fabrication technique for surface incorporation of ZrO₂ was developed. Prefired mullite bodies with open porosities of 20-40% were infiltrated with a ZrOCl₂ solution prior to firing. Mechanical properties of the surface modified mullite were improved. The flexural strength of the composite increased by 35-40% of that of mullite at room temperature, and had the same value at 1300°C as that of mullite. The fracture toughness of the surface layer of the composite was double of that of mullite.

[Received June 20, 1989; Accepted October 3, 1989]

Key-words : Infiltration, Surface modification, Mullite, Zirconia

1. 緒 言

ムライト中の不純物を極力少なくしかつ厳密なムライト組成 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) をもつ粉末合成技術¹⁾が確立され、しかも焼結体組織の制御技術の進歩¹⁾が計られたことにより、近年ムライトセラミックスは、他のセラミックスにみられない高温強度の高さ^{1), 2)}と耐クリープ性³⁾のよさなどの特性を示すことが明らかになった。ムライトは元来酸化物であり、非酸化物系セラミックスにみられる大気中での酸化劣化は問題にならない。したがって、高純度ムライト焼結体は、高温でも強度低下を示さないことにより高温用構造材料として注目を集めてきている。しかしながら、この焼結体は、破壊靱性が低い⁴⁾という欠点を有している。

ムライトセラミックスの欠点を改善する方法として、ムライト中に他の成分を均一に複合化した種々の系が検討されている。例えば、ムライトに SiC ウィスカーを複合化⁵⁾すると高温強度、靱性ともムライトより優れた特性を示す。しかし、SiC が非酸化物であるため、高温酸化雰囲気での酸化劣化による寿命が問題となる。また、ムライトに ZrO₂ を均一に複合すると、常温強度と靱性の向上は認められる⁶⁾が ZrO₂ を添加したため、ムライト本来の特長である高温強度や耐クリープが低下してしまう⁷⁾。したがって、ムライト本来の優れた耐酸化性、高温高強度を維持して靱性を改善できた複合系はいまだ報告されていないのが現状である。

ところで、セラミックスの強度は、セラミックス中に存在する欠陥によって支配され、欠陥の大きさを少なくすることにより強度が改善できるといわれている⁸⁾。したがって、ムライトセラミックス焼結体を、高純度のムライト粉末を用いて、焼結体中に異常粒成長やボアのできにくい焼結技術で調製すれば、セラミックス中の欠陥を極力低下させることができる。有限要素法による構造解析によれば、一般に、構造用部材にかかる最大応力は、部材の表面付近に集中することが多い。また、セラミックス部材は、加工中等で表面に微細な傷を受けることも多い。したがって、表面につく微細な傷の発生を防止できれば表面から発生するセラミックス部材の破壊が低減できるため、その寿命を延ばすことが可能である。こうした観点に立つと、従来、主に行われてきたムライトに他の成分を均一複合させることによってその特性をかえる試みのほかに、ムライトの表面の特性のみを部分的にかえることにより、ムライトの高温特性の利点を損わずかつ機械特性の改善の可能性も考えられると思われる。

セラミックスの表面を部分強化する考え方として、古くは Cr₂O₃⁹⁾ で表面強化したアルミナセラミックスなどがあり、最近ではアルミナをイットリア部分安定化 ZrO₂ に含浸した複合体あるいは、アルミナ表面に SiO₂ を含浸させムライト化することにより複合したアルミナセラミックス^{10), 11)}が研究されている。これらの系では、複合表面に圧縮応力の発生を期待している。

ところで、セラミックスの表面を部分強化する考え方にたつて、ムライトセラミックスの表面部分のみをZrO₂で複合化すると、ムライトの表面部にZrO₂による応力誘起変態に伴う圧縮応力の発生が期待でき、かつ内部はムライトの性能が保持できるのでムライト焼結体の改善が可能と思われるが、本系については、いまだ報告されていない。

本研究の目的は、ムライトセラミックスの欠点を改善する方法として、従来行われてきたムライト中にZrO₂成分を均一に複合化する方法によるのではなく、ムライトの表面層をZrO₂を用いて改善することにより、ムライト本来の高温強度を低下させることなく焼結体の靱性を向上させることにある。

今回用いた表面複合方法は、開気孔率20~40%をもつムライト成形仮焼体（以後1次焼結体と呼ぶ）にオキシ塩化ジルコニウム溶液を表面から含浸させ、熱分解することによってZrO₂を表面部のみに析出させてから2次焼成して複合体を得る方法である。本法は、①部材形状の制約をうけないで表面強化を簡単に行える調製法であり、②調製工程が簡単であり、③表面層とバルク層を一体構造で製造でき、④表面層の剝離や複合体の反りが起りにくい構造である、等の利点をもつものである。

以下に、ZrO₂表面強化ムライト系複合体の作製方法とその機械特性について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

原料として用いたムライト粉末（日本セメント製、AM-72S）は噴霧熱分解法で合成した高純度微粉末である（平均粒径0.2 μm、純度99.9%、Fe₂O₃ 100 ppm、Na₂O 100 ppm、K₂O 60 ppm、TiO₂ 60 ppm）。試料の調製方法を以下に述べる。まずムライト粉末を、メタノール中でボールミル粉碎した。得られたスラリーを、ロータリーエバポレーターを用いて乾燥し、更に120°Cの乾燥機中で16時間乾燥させた後、100メッシュでうらごしして整粒粉末とした。この粉末を、金型（25×50 mm）にてプレス成形（31 MPa）後、CIP（196 MPa）処理し、47%の相対密度を持つ成形体を得た。この成形体を、10°C/minで昇温し、1次焼成温度（1550~1610°C）で10分保持した後、自然冷却させることにより、1次焼結体を調製した。2次焼結条件の検討には、20 mmφ（金型サイズ）の試料を用いた。

2.2 含浸法

今回用いた含浸溶液は、オキシ塩化ジルコニウム（第一稀元素化学工業製 ZC-2）で、ZrO₂ 換算成分33.4 wt%、粘度23 cPである。含浸には、1次焼結体を常温大気中で、オキシ塩化ジルコニウム溶液中に所定時間浸漬させる方法を採用した。含浸後の1次焼結体は、室温

から5°C/minの昇温速度で所定温度まで昇温しオキシ塩化ジルコニウムを熱分解し、ZrO₂を1次焼結体表面部に析出させた。多段含浸の場合には、この含浸工程を繰返した。2次焼成体は、含浸熱分解後の試料を室温から10°C/minで所定温度まで昇温し、4時間保持した後自然冷却して得た。比較のために用いたムライト単味の焼結体は、CIP後1次焼成せず、直接2次焼成することにより得た。

2.3 測定法

焼結体のかさ密度は、アルキメデス法により求めた。焼結体の相対密度と気孔率（閉気孔）は、ムライトの理論密度3.15 g/cm³を用いて求めた。ムライト表面よりZrO₂がムライト内部へ浸透した距離（含浸距離）は、オキシ塩化ジルコニウムを含浸した試料を二つに切断し、断面にpH指示薬を滴下して変色までの距離を、実体顕微鏡で測定して求めた。2次焼結体の微構造は、表面研磨後、サーマルエッチングしたものを走査型電子顕微鏡（SEM：日立製 S-405）を用いて観察した。オキシ塩化ジルコニウム溶液の熱分析は、示差熱天秤（理学電機製 CN 8002H2）を用いて、昇温速度10°C/minで測定した。焼結体の構成相は、X線回折装置（理学電機製ローターフレックス）でCuKα線を用い40 kV、150 mAの条件で分析し、焼結体の比表面積は、窒素吸着（Micromeritics 製 BET 装置 ASAP 2400）により求めた。また、焼結体の硬度は、ビッカース硬度計（松沢精機製 MV-1）で1 kgの荷重で測定した。焼結体の破壊靱性は、IM法でビッカースの圧子荷重5 kgを用いて測定した。曲げ強度は、JIS R 1601の3点曲げ法（試料寸法3×4×38 mm、スパン長さ30 mm）に従い、最大引張り応力が発生する面が強化面になるよう試料を設置し測定した。

3. 結果及び考察

3.1 含浸溶液

含浸後の熱分解工程を検討するためオキシ塩化ジルコニウムの加熱変化を調べた。オキシ塩化ジルコニウムの熱分析結果によると、100°C付近でオキシ塩化ジルコニウムは、水の蒸発に伴う急激な重量減少を示し、150~400°C付近にかけて結晶水の脱離とオキシ塩化ジルコニウムの分解によるZrO₂の生成に伴う緩やかな重量減少を示した。したがってムライトの1次焼結体へオキシ塩化ジルコニウムを含浸したあと、ZrO₂を生成させるときに1次焼結体に発生するクラックを防止するためには400°Cまで緩やかな熱分解工程が必要である。また、残留Cl⁻イオンによる焼結阻害¹²⁾を防止するため、引き続き800°C以上で残留Cl⁻イオンを除去する必要がある。

3.2 1次焼成温度

最適な表面強化層の厚みをもつムライト複合体を調製

Fig. 1. Relation between the prefiring temperature and the relative density or the open porosity of the prefired mullite.

Fig. 2. Relation between the prefiring temperature and Micro Vickers Hardness.

するために、まずはじめに1次焼結体の焼成温度と含浸熱分解後のクラックの発生状況を調べた。図1に1次焼成温度と相対密度及び開気孔の関係を示す。図1より1次焼成温度を1550～1610℃まで変化させることにより、ムライト1次焼結体の開気孔を約20～40%の間で自由に調節できることが分かった。これらの試料に、オキシ塩化ジルコニウムを8分間含浸（含浸距離1mm前後）させて含浸熱分解後のクラック発生状況を調べた。含浸後の試料を、5℃/minの昇温速度で400℃まで加熱してオキシ塩化ジルコニウムを熱分解したところ、1550～1570℃で1次焼成した試料のみクラックが発生した。しかし、1590～1610℃まで1次焼成温度を上げた試料では、クラックの発生が防止できた。そこで、クラックの発生と1次焼結体の関係を明らかにするため、

Fig. 3. SEM of the prefired mullite at 1550°, 1570°, 1590°, and 1610°C, for 10 min.

1次焼成温度と硬度の関係を調べた（図2）ところ、よい相関関係が得られた。すなわち、クラックの発生しない安定した1次焼結体を得るには、本実験の場合、330 Hv以上の硬度が必要となる。また図3に1次焼結体のSEMによる微構造観察結果を示す。1次焼成温度が低すぎると、1次焼結体中の粒子同士の結合が不十分で、1次焼結体内部の粒子の結合がそれほど大きくなく、1次焼成温度が高くなるにつれ、粒子同士の結合が強

Fig. 4. Relation between the time during infiltration and the infiltrated depth on the each prefired mullite.

Fig. 5. Relation between the specific amount of the infiltration and the open porosity of the each prefired mullite.

なっている様子が分かる。これらのことから、クラックの発生は、粒子同士の結合の度合いに依存するものと考えられる。

3.3 1次焼結体と含浸距離及び含浸量の関係

図4に、種々の1次焼成温度に対する含浸時間と含浸距離の関係を示す。いずれの1次焼結体の含浸距離も、含浸時間とともに増加し、やがて飽和する傾向を示した。また、同一含浸時間における含浸距離を比較すると、1次焼成温度の上昇とともに低下する傾向を示した。これらの理由を調べるため、ムライト単位面積当たりのZrO₂の含浸量すなわち比含浸量と開気孔率の関係を調べたところ、比含浸量は、ムライト1次焼結体の開気孔

Fig. 6. Relation between the prefiring temperature and the ZrO₂ contents in the modified layers. The dash line indicates the ZrO₂ contents calculated by the open porosity and the ZrOCl₂ solution and the (○) indicates the experimental the ZrO₂ contents.

率と開気孔率20~40%の範囲で比例関係を示すことが明らかになった(図5)。これより、1次焼結体中への全含浸量は、開気孔率と含浸溶液中のZrO₂濃度により制御できるはずである。そこで、1回含浸について開気孔率と含浸溶液中のZrO₂濃度からもとめた含浸量(推定値)と1回の含浸で得られる重量増加から求めた2次焼結体中のZrO₂の含浸量を比較した。図6より重量増加から求めた実測値と推定値は良い一致を示し、全含浸量は、開気孔率と含浸溶液中のZrO₂換算濃度により制御できることが実証できた。

ところで、ムライトにZrO₂を均一分散させた複合体⁸⁾の結果によれば、ムライト-ZrO₂複合体の機械特性を向上させるには、10 vol %程度のZrO₂を加える必要がある。したがって、ZrO₂を表面部に含浸させる場合も表面部に、少なくとも10 vol %程度のZrO₂を加える必要があると思われる。今回作製した1次焼結体を用いる場合、1次焼結体表面近傍部へZrO₂を10 vol %析出させるには、1次焼結体中の開気孔率は大きい方が良く、本結果からは、1590°C焼結体(開気孔率26%)が最適である。しかし、今回用いたオキシ塩化ジルコニウム溶液による1回含浸でのZrO₂析出量は、3 vol %にすぎない。また、含浸液中のオキシ塩化ジルコニウム濃度を上げると溶液の粘性が高くなり、流動化がしにくくなるため、ごく表面しか含浸ができなくなる。そこで、多段階含浸により析出量を増やす方法の検討を行った。図6に含浸回数に対する2次焼結体中のZrO₂の含浸量の推定

Fig. 7. Relation between the time during infiltration and the number of cycle for infiltration.

値を示した。図中の2回含浸のZrO₂の含浸量(推定値)は、1回含浸後の試料の熱分解により生成するZrO₂成分以外の部分が開気孔となると考え、残存する開気孔とオキシ塩化ジルコニウム溶液中のZrO₂換算濃度より計算した。3回含浸での含浸量の推定値も同様である。図より、1590°Cで処理した1次焼結体に対し2次焼結体中のZrO₂の複合量を10 vol %程度にするには最低3回の含浸が必要である。ところで、複合体内部のムライト単一層と表面含浸層とでZrO₂の急激な組成変化があると、2次焼結体の製造時に表面層とバルク層の界面でクラックの発生が予想できる。この問題を解決するため、ムライト表面からムライト内部に向かって析出方向にZrO₂の緩やかな濃度勾配を設けることにした。そこで、1590°Cで処理した1次焼結体に対し多段含浸時における各含浸回数と含浸時間との関係を調べた(図7)。図中の2回含浸とは、1回含浸後の試料を加熱しオキシ塩化ジルコニウムを熱分解させ表面層にZrO₂を析出させたのち、オキシ塩化ジルコニウム溶液を含浸させ熱分解によりZrO₂を再析出させたものである。図中の実線は、各含浸回数におけるオキシ塩化ジルコニウム(1回含浸:3.3 vol%, 2回含浸:6.1 vol%, 3回含浸:8.4 vol%)の到達深さを示している。図7より、含浸回数と含浸時間とを組み合わせることにより含浸距離に濃度勾配を設けることが可能である。すなわち、含浸回数1回目、2回目、3回目に対してそれぞれ8分、28分、80分の含浸時間を設定するとムライト表面より600 μmまでは、ZrO₂濃度8.4 vol%, 600~800 μmまでは6.1 vol%, 800~1000 μmまでは3.3 vol%の順に表面相のZrO₂濃度を変化させることができる。そこで、

Fig. 8. Effect of firing conditions on the relative density.

以下に3回含浸の試料を作製し、2次焼成条件を検討した。

3.4 2次焼成条件の検討

今回用いた複合体の作製では、ZrO₂含浸後の試料の再焼成が必要となるが、1次焼成により、焼結性に大きな影響を与える比表面積の低下が認められた(成形体33.4 m²/g, 1590°C, 1次焼結体6.8 m²/g)。これは、焼結体の密化を引き起こす自由エネルギーの低下を意味している。したがって、1次焼結体を2次焼成しても得られた焼結体が密化しない可能性がある。そこで、焼結体密度に及ぼす2段階焼成の影響について調べるため直接1段階焼成で得られる焼結体との比較を行った。図8にその結果を示す。1590°Cで1次焼成した焼結体を2次焼成した焼結体の密度は、1段階で直接焼成した焼結体の密度とほぼ同じであり焼結性の低下は認められなかった。以上の結果より、今回用いた2段階焼結法では、十分2次焼結体生成の自由エネルギーが残っていることが分かった。これは、1次焼結体の焼成時間を短く取ったため、その過程での焼結エネルギーの減少はそれほど大きくなく、2次焼結体の生成工程でも焼結の駆動力は十分に残っていたためだと考えられる。また、2次焼成温度としては、焼結体の相対密度が高い1590°C以上が望ましい。

3.5 複合体の微構造

図9にZrO₂を含浸したムライト複合体の表面から深さ方向に対して行った、Zr(Lα)の線分析結果と面分析結果を示す。図9(a)は、SEMと線分析結果を重ねたものであり、図よりZrO₂成分は、3.3節で設計したとおりムライト表面から約1 mmの深さまで浸透しており、しかも表面から内側に向かい濃度勾配が認められた。また、図9(b)の面分析の結果から、ZrO₂成分は表面から深さ方向に対して同一平面上でも均一に分布してい

Fig. 9. Zr ($L\alpha$) line profile (a) containing its SEM image and the map (b) of the surface modified mullite by EPMA.

Fig. 10. SEM of structures of mullite (M) and surface modified mullite (M-Z) fired at 1610° and 1630°C for 4 h.
 (a), (d) : the modified layer of M-Z under 300 μm from the surface,
 (b), (e) : the unmodified layer of M-Z,
 (c), (f) : M

ることが確認できた。

2次焼成温度 1610°C と 1630°C について、ZrO₂ を含浸したムライト複合体の微構造を SEM で観察した。図

10 に、2次焼成温度 1610°C と 1630°C について、ムライト複合体表面から深さ方向に対して 300 μm 入った表面近傍部 ((a), (d)) 及びムライト複合体の中心付近

Table 1. Fracture toughness and flexural strength at room temperature and 1300°C of mullite and surface modified mullite fired at 1610° and 1630°C for 4 h.

Sample	Firing Temp. (°C)	Flexural Strength (n = 3)		Fracture Toughness of the surface layer of composite (n = 10) (MPa·m ^{1/2})
		Room Temp. (MPa)	1300°C (MPa)	
M	1610	377 ± 34	270 ± 29	1.62 ± 0.09
M	1630	344 ± 14	301 ± 47	1.69 ± 0.13
M-Z	1610	518 ± 12	309 ± 36	3.45 ± 0.06
M-Z	1630	483 ± 23	298 ± 39	3.50 ± 0.10

n : number of sample

((b), (e)) の SEM による微構造観察結果を示す。比較のために、ムライト焼結体の SEM による微構造観察 ((c), (f)) も併せて行った。図より、ムライト複合試料の表面近傍部では、ZrO₂ の多くはムライトの粒界付近に均一に分散し、ち密な複合体を形成していることが分かる。(a), (d) 面の X 線回折より、ムライト中の ZrO₂ の存在形態は単斜晶と正方晶の両方であった。また、ムライト複合体の内部には、ZrO₂ は存在せずムライトだけが存在した。ムライト複合体内の微構造は、SEM 観察からは、ムライト焼結体の微構造と同じである。ところで、ムライト焼結体のかさ密度は、1610°C で 3.04 g/cm³、1630°C で 3.09 g/cm³ であり、ムライト複合体のかさ密度は、1610～1630°C の範囲で 3.17 g/cm³ を示した。ムライト焼結体の相対密度を求めると 97～98 % となった。一方、ZrO₂ を表面含浸したムライト複合体のかさ密度を、表面部に ZrO₂ が均一にしかも、傾斜濃度で入っているとして理論密度を計算し、それを用いて相対密度を計算すると 99.0 % となった。このことから、ムライト複合体は、十分ち密であることが裏付けられた。ところで、図 10 より、焼結体の組織は、2 次焼成温度の影響を受けやすく、焼成温度が高いほど粒成長が起りやすいことが分かった。ムライトを焼結体で使用する場合粒成長が進むと機械特性が低下するが、今回得られたものには、1630°C でも異常粒成長などは認められず、良い焼結体微構造をしていた。

3.6 曲げ強度と破壊靱性

3.5 節の調製法により作製したムライト複合体の機械特性を測定した。表 1 に、ムライト複合体の常温強度と高温強度 (1300°C) 及び破壊靱性値の結果を示す。比較のために、ムライト焼結体の結果もあわせて示す。ム

ライト複合体の常温強度は、ムライト焼結体に比べて 35～40 % 程度向上し、ムライト複合体の高温強度 (1300°C) は、ムライトの高温強度並みの値を示した。これらの結果から、今回作製したムライト複合体は、常温強度においてムライト焼結体よりすぐれ、高温強度もムライト並みと期待したとおりの性能を有することが分かった。更に、今回得られたムライト複合体の表面層の破壊靱性は、ムライト焼結体と比べて 2 倍以上となり、破壊靱性が改善できた。

4. 結 論

ムライト表面に ZrO₂ を均一に含浸する ZrO₂ 表面強化ムライト複合体の調製技術として、あらかじめムライトを 1 次焼成して 20～40 % の開気孔率を持つ 1 次焼結体を作製し、この焼結体に粘性の高いオキシ塩化ジルコニウム溶液を含浸させ、熱分解によりムライト表面近傍にのみ ZrO₂ を析出させたのち、2 次焼成してち密で微細な複合体を得る 2 段焼成法を確立した。

本法で得られた複合体の常温強度は、ムライトに比べて 35～40 % 向上し、高温強度もムライト並の値を維持できた。更に、今回得られたムライト複合体の表面層の破壊靱性は、ムライト焼結体と比べて 2 倍以上となり、破壊靱性が改善できた。

文 献

- 1) S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-7 (1985).
- 2) P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdizasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 150-55 (1977).
- 3) P. S. Lessing, R. S. Gordon and K. S. Mazdizasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 149 (1975).
- 4) 神崎修三, 熊沢 猛, 浅海順治, 阿部修実, 田端英世, 窯協, **93**, 407-08 (1985).
- 5) 山岸千丈, 上赤日出人, 浅海順治, “新素材シリーズ ムライト 2”, 内田老鶴園 (1987) pp. 81-92.
- 6) 窪田吉孝, 高木弘義, “新素材シリーズ ムライト 2”, 内田老鶴園 (1987) pp. 105-18.
- 7) 芦塚正博, 奥野 勉, 福田恵美子, 本田武史, 窪田吉孝, 日本セラミックス協会年會講演予稿集, 1A13 (1989).
- 8) 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” 技報堂 (1984) pp. 167-71.
- 9) H. P. Kirchner and R. M. Gruvev, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 330-33 (1966).
- 10) S. J. Glass and D. J. Green, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 129-31 (1987).
- 11) B. R. Marple and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C471-73 (1988).
- 12) C. E. Scott and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 587-90 (1979).