ノート

高純度マグネシア焼結体の機械的性質に及ぼす粒子径の影響

西田 明生・島村 常夫・神徳 泰彦

(宇部興産(株) 研究開発本部, 755 山口県宇部市大字小串 1978-5)

Effect of Grain Size on Mechanical Properties of High-Purity Polycrystalline Magnesia

Akio NISHIDA, Tuneso SHIMAMURA and Yasuhiko KOHTOKU

(Corporate Research and Development, UBE Industries Ltd., 1978-5, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755)

High-purity polycrystalline magnesia with different microstructures were prepared, and the effects of grain size on their bending strength and thermal shock damage resistance were investigated. The bending strength (σ_B) increased with decreasing grain size ($D: \mu\text{m}$), and expressed by following equation. $\sigma_B = 403 D^{-0.26}$ (MPa). On the other hand, the thermal shock damage resistance increased linearly with increasing grain size, which was explained by the damage resistance parameter, $R'' = E/\sigma_T^2 (1-\nu)$, where E is Young's modulus, ν is Poisson's ratio and σ_T is tensile strength. E and ν are unchanged and σ_T ($\sigma_B \times 0.6$) decreased with increasing grain size, so R'' increased with increasing grain size. Consequently, thermal shock damage resistance increased with increasing grain size.

[Received October 20, 1989; Accepted December 11, 1989]

Key-words: Magnesia, Mechanical properties, Strength, Thermal shock resistance, Microstructure, Grain size

1. 緒 言

高純度マグネシア焼結体は酸化鉛、アルカリ金属に対する高温での耐食性に優れているため、PZT 焼成用セッター、 β -アルミナ焼成用つばなどに使用される。しかし、マグネシアは強度が低く、耐熱衝撃性に劣るので、これを改善することが期待されている。既に、ウイスキー、ジルコニアなどによるマグネシアの強化が知られているが^{1),2)}、この方法ではマグネシアの耐食性が低下する。したがって、強度や耐熱衝撃性は焼結体の微構造の制御により改善することが望ましい。一般に、セラミックスの機械的性質は粒子径、気孔率、内部欠陥などの微構造に影響され、マグネシア焼結体の強度についてもこれまで多くの研究がなされてきた^{3),4)}。しかし、耐熱衝撃性については十分な研究がなされていない。

本研究では、気相法により製造した高純度マグネシア粉末を原料として、作製した高純度マグネシア焼結体の曲げ強度と熱衝撃損傷抵抗に及ぼす微構造の影響を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

粒子径の異なる 3 種類のマグネシア粉末 (0.054, 0.126, 0.199 μm) を実験に用いた。これらの粉末はマ

グネシウムを加熱し発生したマグネシウム蒸気を気相酸化して製造したものであり、純度は 99.9% 以上である。

この粉末をエタノール溶媒中で 5 時間ボールミルした後乾燥して得られた塊状物をめのう乳鉢で解砕して造粒粉を作製した。そして、この造粒粉を 100 kg/cm² で一軸加压成形後、1.5 t/cm² で静水圧加压を行い成形体を作製した。次に、この成形体を電気炉に入れ大気中、5°C/min で 1650°C まで昇温し、所定の時間 (0, 1, 4) 保持した後 5°C/min で降温して焼結体を得た。

得られた焼結体の密度はアルキメデス法により求めた。また、微構造は焼結体破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、焼結体の粒子径は SEM 写真より Feret 径を測定して求めた。

焼結体の曲げ強度は JIS R 1601 に従い 3 点曲げ試験を行い測定した。

熱衝撃損傷抵抗は曲げ強度の試験片を半分に切断した 3×4×20 mm の棒状試験片を用いて急熱急冷繰り返し法により次のようにして測定した。試料を 700°C に保持した堅型環状電気炉に入れ、5 分間保持した後室温流水中 (25°C) に浸漬し 1 分後に、再び、試料を電気炉に挿入するという熱サイクルを繰り返し、試料が破断するまでの回数を測定した。

3. 実験結果及び考察

原料及び焼結条件を変えて作製した焼結体の気孔率、粒子径を表1に示す。気相法マグネシア粉末の焼結性については、既に報告したように、出発原料の粒子径に影響される⁵⁾。粒子径が小さいと粒成長しやすく、粒子径が大きいと緻密化は遅いが粒成長はしにくい。この性質を利用して焼結体の粒子径は0.31 μm から48 μm まで、焼結体の気孔率は0.5% から14% まで変化させることができた。

図1にマグネシア焼結体の粒子径と曲げ強度との関係を示す。粒子径1 μm 以下のNO.4, 7, 8の試料では気孔率が大きいため、粒子径と強度との相関はないが、気孔率2.1% 以下の試料において、強度は粒子径が増大するとともに徐々に低下した。また、NO.9の粒子径1.2 μm の試料で曲げ強度は324 MPaになり常圧焼結のマグネシア焼結体としては非常に高い値を示した。

Table 1. Properties of sintered bodies prepared from different powders and conditions.

NO.	Starting Particle Size (μm)	Sintering Time at 1650°C (hr)	Sintered Porosity (%)	Bodies Grain Size (μm)
1	0.05	0	2.0	26.2
2	0.05	1	1.9	35.1
3	0.05	4	1.7	48.0
4	0.12	0	7.3	0.34
5	0.12	1	0.6	4.0
6	0.12	4	0.5	4.9
7	0.19	0	14.0	0.31
8	0.19	1	6.8	0.77
9	0.19	4	2.1	1.2

Fig. 1. Relation between grain size and bending strength.

このような粒子径と強度との関係については多くの研究がおこなわれ、次式が導き出されている⁶⁾。

$$\sigma_b = K D^{-\alpha} \quad (1)$$

ここで、 σ_b は曲げ強度 (MPa)、 D は粒子径 (μm)、 K 、 α は定数である。本実験のデータからこれら定数を求めたところ、 $K=403 \text{ MPa}$ 、 $\alpha=0.26$ であった。

図2に粒子径と熱衝撃損傷抵抗 (破断までのサイクル数)との関係を示す。気孔率の大きいNO.4, 7, 8の試料は水中に投入したときに気孔に入った水の沸騰により爆裂し、1回で破断した。一方、気孔率の小さい他の試料では熱衝撃損傷抵抗は粒子径の増大とともにほぼ直線的に増加し、熱衝撃損傷抵抗は粒子径に強く依存することが認められた。

このように粒子径の増大とともに熱衝撃損傷抵抗が大きくなるという関係は熱衝撃損傷抵抗係数から説明できると考えられる。損傷抵抗係数は熱衝撃が与えられたとき、熱応力により発生したクラックがどの程度進展するかを表す係数であり、次の式が提案されている⁷⁾。

$$R'' = E / \sigma_t (1 - \nu) \quad (2)$$

$$R''' = E \gamma / \sigma_t^2 (1 - \nu) \quad (3)$$

ここで、 E はヤング率、 γ は破壊エネルギー、 σ_t は引張強度、 ν はポアソン比である。(2)式は物性が類似している材料間の熱衝撃損傷抵抗を比較する場合、 γ が共通と考えて(3)式の γ を省略したものである。マグネシアの破壊エネルギーの粒子径依存性についての研究^{8,9)}によれば、特に大きな依存性が認められないので、(2)式の R'' により熱衝撃損傷抵抗を比較した。 R'' の算出に際し、各値は次の値を用いた。 σ_t は試験片の曲げ強度(σ_b)の0.6倍とし、 E は試験片の気孔率(P)を $E = 3.226 \times 10^6 e^{-4.74P}$ 式¹⁰⁾に代入し求め(P は気孔率)、 ν は0.4¹¹⁾とした。

算出した結果を表2に示す。(2)式から分かるように R'' は強度の低下とともに増える傾向にある。そして、

Fig. 2. Relation between grain size and thermal shock damage resistance (T.S.D.R.) that number of cycles to failure.

これを基に作成した R''' と熱衝撃損傷抵抗 (破断するまでのサイクル数) との関係を図 3 に示す。ただし、気孔率の大きい試料は気孔に入った水の沸騰により爆裂したので、気孔率の小さい試料の値のみをプロットした。

熱衝撃損傷抵抗は R''' が増大するとともに急激に大きくなり、熱衝撃損傷抵抗と R''' との間には強い相関が認められる。先に述べたように曲げ強度と粒子径との間には (1) 式で示される関係があるので、(2) 式は次のように表される。

$$R''' = E D^{2\alpha} / (0.6 K)^2 (1 - \nu)$$

Table 2. Calculated values of physical properties of specimens.

NO.	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	R''' (1/Pa) $\times 10^{-5}$
1	105	287	4.3
2	102	289	4.7
3	90	292	6.1
4	140	224	1.9
5	169	308	1.8
6	161	309	2.0
7	30	163	30.1
8	129	229	2.3
9	194	286	1.3

ここで、気孔率が同じなら E は定数になり、 α の値は 0.26 であるので、 R''' は $D^{0.52}$ に比例することになる。

以上の結果より、強度は粒子径が大きくなるとともに低下し、熱衝撃損傷抵抗は強度の二乗の逆数に比例するため、熱衝撃損傷抵抗は粒子径とともに大きくなることが分かった。

次に、曲げ試験及び熱衝撃試験による焼結体破断面の SEM 写真を図 4 に示す。曲げ試験の場合、試料は大部分が粒内破壊で一部粒界破壊を起こしているのが認められる。一方、熱衝撃試験の場合、粒子径の大きい NO.3

Fig. 3. Relation between damage resistance parameter (R''') and thermal shock damage resistance (T.S.D.R.) that number of cycles to failure.

Fig. 4. Scanning electron micrographs of fracture surface for specimens of bending strength and thermal shock damage resistance.

の試料は粒界破壊をしているが、粒子径が小さくなるとともに粒内破壊の割合が増し、NO.9の試料では大部分が粒内破壊をしていることが分かる。このことは、粒子径が大きいと熱応力による破壊と外部応力による破壊に違いがあることを示している。すなわち、外部応力による破壊では亀裂が急速に進展するため、粒内破壊を起こすのに対して、粒子径が大きく熱応力で破壊する場合は亀裂の進展がゆっくりした過程で進み粒界破壊を起こすと考えられる。

文 献

- 1) 西田俊彦, 塩野剛司, 山内博之, 西川友三, 材料, 36, 17-21 (1987).
- 2) 三上龍一, 伊熊泰郎, 小松和蔵, *Gypsum & Lime*, 209, 219-24 (1987).
- 3) T. Vasilos, J.B. Mitchell and R.M. Spriggs, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 606-10 (1964).
- 4) S.C. Carniglia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 580-83 (1965).
- 5) 西田明生, 島村常夫, 神徳泰彦, セラミックス論文誌, 97, 107-12 (1989).
- 6) 浜野健也, 「セラミックスの機械的性質」, 窯業協会 (1979) pp.36-37.
- 7) 中山 淳, 「セラミックスの機械的性質」, 窯業協会 (1979) pp.69-75.
- 8) R.W. Rice, S.W. Freiman and P.F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 348-54 (1981).
- 9) 塩野剛司, 野沢 浩, 西田俊彦, 西川友三, 昭和63年日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1988) p.107.
- 10) R.M. Spriggs, L.A. Brissette and T. Vasilos, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 400 (1962).
- 11) 山本博孝, 「セラミックスの強度と破壊対策」, 経営開発センター出版部 (1984) p.460.