ジルコニア添加ムライトセラミックスのクリープ

芦塚正博・本田武史*・窪田吉孝**

九州工業大学物質工学科材料工学教室, 804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

*九州工業大学大学院, 804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

**東ソー(株)新材料研究所, 252 綾瀬市早川 2743-1

Creep in Mullite Ceramics Containing Zirconia

Masahiro ASHIZUKA, Takeshi HONDA and Yoshitaka KUBOTA*

Kyushu Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804

*Tosoh Corporation, Advanced Materials Laboratory, 2743, Hayakawa, Ayase-shi 252

[Received August 9, 1990; Accepted December 14, 1990]

The creep deformation in 72 wt% Al_2O_3 -mullite (72A), 74 wt% Al_2O_3 -mullite (74A) and those containing 10 vol% ZrO_2 (72A-10Z and 74A-10Z, respectively) has been studied. Stress exponent n 's for creep in 72A-10Z and 74A-10Z were 1.1-1.2 and 1.0-1.2, respectively, slightly smaller than those in 72A (1.2-1.3) and 74A (1.3-1.5). Activation energies for creep in 72A-10Z and 74A-10Z were 157 and 158 kcal/mol, respectively, slightly smaller than those in 72A and 74A (171 and 169 kcal/mol, respectively). Creep rate in 74A was increased more than that in 72A by addition of 10 vol% ZrO_2 . It was estimated that the enhanced creep rate of mullite ceramics by the addition of ZrO_2 was ascribed to the relaxation of the stress at grain boundary triple points by the creep deformation of ZrO_2 grains.

Key-words: Creep, Mullite, SiO_2 - Al_2O_3 ceramics, Zirconia, Grain boundary sliding, Stress exponent, Activation energy

1. 緒 言

ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) は、酸化物であり、しかも熱膨張係数が小さく、高温での強度低下が少ないため高温構造材料として期待されている^{1),2)}。著者らは、既に、71, 74 及び 78 wt% Al_2O_3 組成のムライトセラミックスの 1350°~1500°C でのクリープを測定し、74 wt% Al_2O_3 組成のムライトでは 1400°C でもクリープ変形速度が非常に小さいことを報告した³⁾。更に、71, 72 及び 74 wt% Al_2O_3 ムライトのクリープ変形速度に対する粒径の影響を検討し、クリープ変形機構として 74 wt% Al_2O_3 系では粒界すべり、71 wt% Al_2O_3 系では、粒界におけるガラス相中の拡散の寄与が高く、72 wt% Al_2O_3 系では粒界すべりと粒界のガラス相中の拡散の混合機構と結論づけた⁴⁾。

これまでの報告で明らかにしたように、ムライトセラミックスは耐クリープ特性が良好で、1400°~1500°C の高温でも 200 MPa 以上の曲げ強度を保持しているが、室温での強度は 300~400 MPa 程度とあまり高くなく、また、破壊靱性値も $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度と小さいため、機械的性質の改善を意図してジルコニア (ZrO_2) が添加される。窪田らは ZrO_2 を添加したムライトセラミックスの強度の温度変化を測定し、室温強度は 400 MPa から 500 MPa 以上へ

と改善されたことを報告している^{5),6)}。本報告では、72 及び 74 wt% Al_2O_3 ムライトに ZrO_2 を 10 vol% 添加した系のクリープを測定し、 ZrO_2 を添加しない場合と比較することにより、ジルコニア強化ムライトセラミックスのクリープ特性を検討した。

2. 実験方法

測定用試料の作製には共沈法で作製した 72 及び 74 wt% Al_2O_3 組成のムライト粉末 (それぞれ 72A 及び 74A と略す) 及びそれらに 10 vol% ZrO_2 を添加したムライト粉末 (それぞれ 72A-10Z 及び 74A-10Z と略す) を使用した^{5),6)}。試験片としては、これらの原料粉末を金型で予備成形、250 MPa の圧力で冷間静水圧プレスした後、 ZrO_2 含有粉末の場合は 1600°C で、 ZrO_2 を添加していない粉末の場合には 1650°C で 4 時間焼成した平板状焼成体より $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}$ に切り出したものを使用した (東ソー製)。クリープ測定は 4 点曲げで行い、4 点曲げ治具及び押し棒はすべてムライトセラミックス製である。応力は天秤方式で負荷し、変位量は差動トランスで測定した。測定は大気中で行った。平均粒径は線分法で測定した⁷⁾。

3. 結果及び考察

3.1 微細組織

本研究で使用した ZrO_2 添加ムライトセラミックスの微細組織を図 1 に示す。これらに対応する 72A 及び 74A の微細組織は前報⁴⁾で示した。72A-10Z は微細な等軸状の結晶と異方性の高い柱状の結晶の混在したマトリックスの粒界に ZrO_2 粒子が分散した微細組織をしている。一方、74A-10Z は等軸状の結晶のみからなったマトリックスの粒界に ZrO_2 粒子が分散した微細組織をしていた。本研究で使用した 4 種類の試料のマトリックスの平均粒径を求めると 72A が $1.3 \mu\text{m}$ 、74A が $2.4 \mu\text{m}$ であった。72A-10Z 及び 74A-10Z はムライトマトリックスの粒界に正方晶 ZrO_2 が分散している構造になっており、ムライトマトリックス及び ZrO_2 の平均粒径はそれぞれ 72A-10Z 系で $2.0 \mu\text{m}$ 及び $1.0 \mu\text{m}$ 、74A-10Z 系で $2.3 \mu\text{m}$ 及び $0.8 \mu\text{m}$ であった。

Fig. 1. Microstructures of mullite ceramics (chemically etched by 1%HF aqueous solution at 0°C).

(a) 72wt%Al₂O₃-10ZrO₂ (72A-10Z),
(b) 74wt%Al₂O₃-10ZrO₂ (74A-10Z).

3.2 クリープ測定

1400°Cで35.7 MPaの応力を負荷した場合の74A及び74A-10Zのたわみの時間変化曲線を図2に示す。ZrO₂を添加するとたわみ量の時間変化は大きくなるが、変化の傾向は類似しており、前報と同様に、遷移クリープ領域の後、定常クリープ領域が現れることがわかる。定常クリープ領域でのひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の間には次のような関係がある⁸⁾。

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^m \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (1)$$

ここで、 A は定数、 D は拡散係数、 G は剛性率、 b はバーガス・ベクトル、 d は粒径、 σ は負荷応力、 m は粒径指数、 n は応力指数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。また、拡散係数 D と温度との間には、次のような関係がある。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、 D_0 は振動数項、 Q はクリープの活性化エネルギー、 R はガス定数である。(1)式中の指数 m 及び n はクリープ変形機構と関係している。本研究では一つの粒径のみでの測定であるので、(1)式は次のように簡略化できる。

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \quad (3)$$

ここで、一定温度では B は定数となる。なお、(1)あるいは(3)式で測定データを整理する場合に必要な4点曲げ試験での曲げ応力 σ 及びひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、これまでの報告と同様に、Hollenbergらの解析法⁹⁾をもとにして荷重と荷重点の変位速度から算出した。

一定荷重下での荷重点のたわみ量の時間変化の一例を図2として示したが、このような関係を1300°Cから1500°Cの温度で測定し、それらをもとにして応力 σ とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係を求め、それを図3～6に示した。図3は72 wt%Al₂O₃ ムライト (72A) の、図4は72 wt%Al₂O₃ ムライトに10 vol%のZrO₂を添加した試料 (72A-10Z) のクリープ変形速度と負荷応力に関する測定結果である。なお、図3中の72Aの1400°Cでの結果は前報⁴⁾からの引用である。直線の勾配より72Aの応力指数 n は1.2～1.3(前報⁴⁾の粒径が2.1 μmでの $n=1.3$ も含む) であるのに対し、ZrO₂を10 vol%添加した72A-10Zの応力指数 n は

Fig. 2. Typical creep curves for 74wt%Al₂O₃-mullite (74A) and 74wt%Al₂O₃-mullite containing 10vol%ZrO₂ (74A-10Z).

Fig. 3. Relation between creep rate $\dot{\epsilon}$ and applied stress σ for 72 wt%Al₂O₃-mullite ceramics (72A). The line for 1400°C is from ref. 4.

Fig. 4. Relation between creep rate $\dot{\epsilon}$ and applied stress σ for 72 wt%Al₂O₃-mullite containing 10 vol%ZrO₂ (72A-10Z).

1.1～1.2となった。図5は74 wt%Al₂O₃ ムライト (74A) の、図6は74 wt%Al₂O₃ ムライトに10 vol%のZrO₂を添加した試料 (74A-10Z) のクリープ速度と負荷応力の関係である。なお、図5中の74Aの1450°Cのデータは前報⁴⁾から引用した。勾配より得られた応力指数 n は74Aで1.3～1.5であったものが、10 vol%ZrO₂を添加した74A-10Zでは1.0～1.2となった。ZrO₂含有ムライトの n 値

Fig. 5. Relation between creep rate $\dot{\epsilon}$ and applied stress σ for 74 wt% Al_2O_3 -mullite ceramics (74A). The line for 1450°C is from ref. 4.

Fig. 6. Relation between creep rate $\dot{\epsilon}$ and applied stress σ for 74 wt% Al_2O_3 -mullite containing 10 vol% ZrO_2 (74A-10Z).

は、 ZrO_2 を含有しない場合より小さくなる傾向を示し、72A 及び74A とともに、 ZrO_2 を添加することにより、1.0~1.2と、拡散律速クリープでの n 値である1に近い値となった。

図7は負荷応力を40 MPaと一定にした場合のクリープ変形速度と温度の関係である。図中の直線の相対的位置関係からクリープ変形速度に対する ZrO_2 添加の影響をみると、74 wt% Al_2O_3 ムライトに10 vol% ZrO_2 を添加(74A-10Z)すると、クリープ変形速度が顕著に増加することがわかる。一方、72 wt% Al_2O_3 ムライトに10 vol% ZrO_2 を添加(72A-10Z)した場合のクリープ変形速度はわずかに増加する結果になっている。しかし、クリープ変形速度を比較する場合には、本研究で使用了72Aのマトリックスの粒径(1.3 μm)が72A-10Zのマトリックスの粒径(2.0 μm)より小さいことを考慮する必要がある。前報の結果⁴⁾を参考にして、2.0 μm の粒径に換算した72Aの1400°Cでのクリープ変形速度を図7中に×印で示した。同じ粒径で比較すると、72Aでも ZrO_2 を添加するとクリープ変形速度は大きくなるが、その増加の程度は74Aへ ZrO_2 を添加した場合ほどには顕著でない。

図7の直線の勾配より、活性化エネルギーを求めると72A-10Zの活性化エネルギーは157 kcal/mol、74A-10Zの活性化エネルギーは158 kcal/molとなった。これに対し、 ZrO_2 を添加していない72A及び74Aの活性化エネ

Fig. 7. Arrhenius plots for creep deformation rate of mullites and ZrO_2 -containing mullites. The data of mark $\times$ is from ref. 4. The number in parentheses shows the grain size of mullite matrix.

ギーは、それぞれ、171及び169 kcal/molであった。すなわち、72A 及び74A とともに、 ZrO_2 を10 vol%添加することにより、活性化エネルギーはわずかではあるが低下の傾向を示した。

次に、 ZrO_2 含有ムライトセラミックスのクリープ変形機構を、既に報告した^{3,4)}ムライトのクリープ変形機構と対応させて考察する。そこで、これまで報告した結果をまとめてみると、以下ようになる。

- (1) 72A ムライトは粒界にガラス相が存在するため、粒界すべりが容易になるのみならず、粒界のガラス相を経由しての拡散もおこるため、クリープ変形も容易になる⁴⁾。
- (2) 74A ムライトは粒界にガラス相が存在しないため、粒界すべりにより粒界三重点に生じる応力集中を緩和する機構がなく、クリープ変形速度は小さい^{3,4)}。
- (3) 78A ムライトは粒界にガラス相はないが、粒界の三重点近傍に Al_2O_3 が分散し、粒界すべりにより粒界の三重点近傍に生じる応力集中を Al_2O_3 粒子が変形することにより緩和されるため、74A よりクリープ変形速度が大きくなる³⁾。

図1にジルコニア含有ムライトセラミックスの微構造を示したが、 ZrO_2 はムライトには固溶せず粒界に分散している。一方、既に報告³⁾した走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細組織の観察から、78A ムライトセラミックスは74A ムライト組成のマトリックスの粒界に Al_2O_3 粒子が分散していると見なすことができる。すなわち、本研究で対象にした74A-10Z系は前報の78A ムライトセラミックスのマトリックスの粒界に分散している Al_2O_3 を ZrO_2 に置き換えたと見なすことができるため、そのクリープ変形機構は前報までの結果のまとめの(3)項に対応して考察することができる。

ここで、ジルコニアセラミックス中の酸素及びZrの拡散係数とジルコニアセラミックスのクリープに関する活性化エネルギーをみてみることにする。純粋な ZrO_2 に関す

る拡散係数の測定はないので、CaO あるいは MgO 等の安定化剤を添加したジルコニアセラミックス中の酸素及び Zr の拡散の活性化エネルギーを示すことにする。まず酸素について見てみると、活性化エネルギーとして大石ら¹⁰⁾は 12 mol% MgO-ZrO₂ 系で 15 kcal/mol, 15 mol% CaO-ZrO₂ 系について 19.1 kcal/mol の値を報告している。一方、Zr の拡散に関する活性化エネルギーに関して、Rhodes ら¹¹⁾は 12 及び 16 mol% CaO-ZrO₂ 系について 92.5 kcal/mol, 大石ら¹²⁾は 16 mol% CaO-84 mol% (Zr_{1-x}Hf_x)O₂ について 90.2 kcal/mol, 14 MgO-86 mol% (Zr_{1-x}Hf_x)O₂ について 91.1 kcal/mol, 16 mol% Y₂O₃-84 mol% (Zr_{1-x}Hf_x)O₂ について 93.5 kcal/mol の値を報告している。

拡散の場合と同様に、純粋な ZrO₂ に関するクリープの測定は見られないが、Evans¹³⁾は 6 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (粒径: 17 µm) のクリープ変形の活性化エネルギーとして 86 kcal/mol を、St-Jacques と Angers¹⁴⁾は 18 mol% CaO-ZrO₂ (粒径: 7~29 µm) のクリープ変形の活性化エネルギーとして 94 kcal/mol を報告している。一方、若井ら¹⁵⁾は 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ で粒径が 0.3 µm と小さい場合には超塑性現象が観察されることを明らかにし、クリープ変形の活性化エネルギーとして 140 kcal/mol を報告している。また、これらの報告で得られているクリープ変形速度を本研究での ZrO₂ の粒径である 0.8~1.0 µm でのクリープ変形速度に換算して推測された値は、ムライト単相である 74A での値に比べると大きい。

上で示した拡散の活性化エネルギーとクリープ変形の活性化エネルギーの比較から明らかなように、超塑性現象を観察した若井らの結果を除くと、クリープに関する活性化エネルギーはジルコニアセラミックス中の Zr の拡散の活性化エネルギーに近く 90 kcal/mol 近傍の値になっている。これらのことより、ZrO₂ セラミックスの 1300~1450°C でのクリープ変形速度に関する活性化エネルギーはマトリックスがムライト単相のみ (74A) の場合より小さくなり、また n 値は 1 に近づくことが予想される。

72A-10Z の場合には 1400°C, 74A-10Z の場合には 1450°C で 4 時間クリープ測定をした後の引っ張り表面の SEM 観察を行ったが、粒界は明瞭でなく、キャビティーの発生は認められなかった。

以上のことを総括すると、74A ムライトセラミックスに 10 vol% ZrO₂ を添加した系 (74A-10Z) では、粒界スベリにより粒界の三重点近傍に生じる応力集中が ZrO₂ の拡散クリープによる変形で緩和されるためクリープ変形速度が大きくなり、活性化エネルギーも低下の傾向を示し、また n 値も 1 に近づいたものと推測される。一方、72A ムライトでは 71A 系より少ないがガラス相が存在するため、71A の場合と同様に、粒界スベリが容易であるのみならず、粒界を経由しての拡散も起こるため、ZrO₂ を添加していない場合でもクリープ変形速度は大きくなっている。このように 72A 系は、もともとクリープ変形速度が大きいので、それに ZrO₂ を添加してもクリープ変形速度の増加の程度は 74A ほど大きくは増加しなかったものと

推測される。

4. 結 言

72 及び 74 wt% Al₂O₃ ムライトセラミックス (それぞれ 72A 及び 74A と略す)、及び、それらに 10 vol% ZrO₂ を添加した ZrO₂ 強化ムライトセラミックス (それぞれ 72A-10Z 及び 74A-10Z と略す) のクリープを測定し、以下のような結論を得た。

(1) 72A 及び 72A-10Z のクリープ変形に関する応力指数 n は、それぞれ 1.2~1.3 及び 1.1~1.2, 74A 及び 74A-10Z の応力指数 n は、それぞれ 1.3~1.5 及び 1.1~1.2 となった。すなわち、ムライトセラミックスは ZrO₂ を添加することにより、応力指数 n 値が減少傾向を示した。

(2) 72A 及び 72A-10Z のクリープ変形に関する活性化エネルギーは、それぞれ 171 及び 157 kcal/mol, 74A 及び 74A-10Z のクリープ変形の活性化エネルギーは、それぞれ 168 及び 158 kcal/mol となり、ZrO₂ を添加することにより 72A 及び 74A のクリープ変形に関する活性化エネルギーは低下の傾向を示した。

(3) 74A に ZrO₂ を添加した場合のクリープ変形速度は 72A に ZrO₂ を添加した場合に比べて顕著に増大した。

(4) ZrO₂ 強化ムライトセラミックスのクリープ変形速度が増大するのは、粒界スベリにより粒界三重点に生じた応力集中を ZrO₂ 粒子が変形することにより緩和されるためであると推測した。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、九州工業大学大学院学生・奥野 勉、工学部学生・堤 邦博、伊藤秀生、尾下 誠の諸君の協力がありました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 宗宮重行, “新素材シリーズ ムライト”, 宗宮重行編, 内田老鶴園 (1985) pp. 1-11.
- 2) 河波利夫, “新素材シリーズ ムライト”, 宗宮重行編, 内田老鶴園 (1985) pp. 123-35.
- 3) 芦塚正博, 奥野 勉, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **97**, 662-68 (1989).
- 4) 芦塚正博, 本田武史, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **99**, 292-95 (1991).
- 5) Y. Kubota and H. Takagi, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **37**, 179-88 (1986).
- 6) 窪田吉孝, 高木弘義, “新素材シリーズ ムライト 2”, 宗宮重行, 内田老鶴園 (1987) pp. 105-18.
- 7) R. L. Fullman, *Trans. AIME*, **197**, 447-52 (1953).
- 8) T. G. Langdon, “Deformation of Ceramic Materials”, Ed. by R. C. Bradt and R. E. Tressler, Plenum Press, New York (1974) pp. 101-26.
- 9) G. W. Hollenberg, G. R. Terwilliger and R. S. Gordon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 196-99 (1971).
- 10) 大石行理, 安藤 健, 秋山雅英, 日化, 1445-53 (1981).
- 11) W. H. Rhode and R. E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** 244-49 (1966).
- 12) Y. Sakka, Y. Oishi and K. Ando, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3101-05 (1982).
- 13) P. E. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 365-69 (1970).
- 14) R. G. St-Jacques and R. Angers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 571-74 (1972).
- 15) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, *Advanced Ceramic Materials*, **1**, 257-63 (1986).