研 究

高強度 ($\sigma_b \geq 1$ GPa) と強靱性 ($K_{IC} \geq 20$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$) を同時に実現したパルス通電加圧焼結法 (PECPS) によるアルミナ固溶ジルコニアセラミックスの作製柴谷 健伍^{☆1}, 佐藤 英行^{☆1}, 松田 洋幸^{☆1}, 高岡 勝哉^{☆1}, 加藤 将樹^{☆1}, 廣田 健^{☆1}, 田口 秀樹^{☆2}^{☆1}同志社大学理工学部機能分子・生命化学科, 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.^{☆2}岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1.Fabrication of ZrO₂ Solid Solution Ceramics Containing Al₂O₃ Having High Bending Strength ($\sigma_b \geq 1$ GPa) and High Fracture Toughness ($K_{IC} \geq 20$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$) Simultaneously by Pulsed Electric-current Pressure Sintering (PECPS)Kengo Shibaya^{☆1}, Hideyuki Sato^{☆1}, Hiroyuki Matsuda^{☆1}, Katsuya Takaoka^{☆1}, Masaki Kato^{☆1}, Ken Hirota^{☆1} and Hideki Taguchi^{☆2}^{☆1}Department of Molecular Chemistry & Biochemistry, Faculty of Science & Engineering, Doshisha University, Kyo-Tanabe 610-0321, Japan.^{☆2}Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan.

Received August 17, 2011

SYNOPSIS

ZrO₂ solid solution (ss) ceramics containing 25 mol% Al₂O₃ and 1.125 mol% Y₂O₃, i.e., 75 mol% ZrO₂(1.5 mol% Y₂O₃:1.5Y)-25 mol% Al₂O₃ ceramics, have been fabricated by sintering cubic ZrO₂ (ss) nanoparticles prepared via a sol-gel process with a pulsed electric-current pressure sintering (PECPS) at 1100°~1350°C for 10 min under 60 MPa in Ar. Dense tetragonal-ZrO₂ (ss) ceramics with a small amount of α -Al₂O₃, sintered at 1300° to 1350°C, were composed of 0.2–0.3 μ m grains with a high relative density of $\geq 97.5\%$. They showed extreme high bending strength ($\sigma_b \geq 1$ GPa) and high fracture toughness ($K_{IC} \geq 20$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$) simultaneously. High-resolution TEM observation revealed that these mechanical properties were originated from homogeneous distribution of α -Al₂O₃ particles in the nanometer-grain matrix of *t*-ZrO₂; the precipitation of α -Al₂O₃ could be achieved by adopting the solid solution powders containing α -Al₂O₃ and PECPS.

KEY WORDS

Zirconium oxide (Zirconia), Aluminum oxide (Alumina), Solid solution, Pulsed electric-current pressure sintering (PECPS), Mechanical properties

1 緒 言

Garvi¹⁾によるジルコニアの応力誘起相転移に基づく強靱化機構の発見から, Y₂O₃を添加固溶させた部分安定化ジルコニア (PSZ)に注目が集まり, ホットプレス (HP)や熱間静水圧プレス (HIP)を用いた緻密な Y₂O₃-部分安定化 ZrO₂(Y₂O₃)やこれと Al₂O₃を複合化させたコンポジットに関して多くの研究がなされた²⁻⁴⁾. 一方, ZrO₂-Al₂O₃系固溶体はあまり注目されていなかったが, Alper⁵⁾による 7 mol% Al₂O₃-ZrO₂固溶体生成の発表に端を発し, ゴールゲル法を用いた粉体調製と HIP 焼結により ZrO₂-25 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスが作製され, その機械的特性として破壊靱性値 K_{IC} が 23 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$, 曲げ強度 σ_b が 570 MPa の値が報告されている⁶⁾. しかしその後, モノリシックおよびコンポジットで 1 GPa 以上の高強度と 20 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 以上の強靱性を同時に達成したセラミックスの報告

は, 今まで知られていない. この高強度と強靱性を同時に達成したセラミックスは, 今までの「セラミックスは脆性」という考えを払拭し, その用途を格段に広げる可能性を有する. そこで本研究では, ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃系固溶体のナノ粉体を調製し, 高強度を得るために緻密で微小粒径のセラミックスを作製するのに適したパルス通電加圧焼結 (Pulsed Electric-Current Pressure Sintering: PECPS)を採用し, 強靱性を発揮させるため“変態強靱化”を活用することを考え, 従来最も高い破壊靱性値を示す, ZrO₂(Y₂O₃)系の ZrO₂(2-3Y)セラミックスから, Y₂O₃の添加量を減らした ZrO₂(1.5Y)-Al₂O₃系固溶体を選択した. これは固溶した Al₂O₃の一部も安定化材として働くと考えたためである. なお, 本研究では, Al₂O₃の含有量として, 最も高い曲げ強度を示すと報告⁷⁾されている, 25 mol%を採用し, 比較のため, ZrO₂(0-3Y)-Al₂O₃系固溶体粉体の

焼結体や、市販の $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 粉体と Al_2O_3 を混合した $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ - Al_2O_3 コンポジットの焼結体を PECPS にて作製し、その機械的特性も評価した。

2 実験方法

2.1 粉体の調製

組成が 75 mol% $\text{ZrO}_2(1.5 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3)$ -25 mol% Al_2O_3 [ZrO_2 : Y_2O_3 : Al_2O_3 = 73.875: 1.125: 25.0 mol%] の固溶体粉体を前報^{6,8)}と同様に金属アルコキシド法により調製した。Zr(O-*i*-C₃H₇)₄ (純度 99.99%), Y(O-*i*-C₃H₇)₃ (同 99.9%), および Al(O-*i*-C₃H₇)₃ (同 99.999%) を、2-プロパノール (純度 99%) にそれぞれ溶解し標準溶液を調整した。次にそれらを上記組成比になるよう秤量し、3 h 還流混合した。このアルコキシド混合溶液に、室温でアンモニア (28 mass%) を添加後、78°C で 24 h 還流し、その後室温まで冷却して加水分解生成物を得た。この生成物を懸濁液から遠心分離し、温水で洗浄後、120°C で 24 h 減圧乾燥し前駆体を得た。この前駆体は非晶質であり、結晶質の粉体を得るため、820°C 大気中 1 h 熱処理して仮焼粉を調製した。なお、比較のため、 Y_2O_3 = 0-3 mol% となる試料も作製した。

2.1.2 焼結体の作製

仮焼粉を粉砕後、純水を少量加え、次いでメッシュフィルター (開口径 200 μm) により整粒してから、一軸金型成形 (内径 13 mm/98 MPa) し、次いで冷間静水圧プレス (245 MPa) を用いて緻密化した。その嵩密度は、2.5~2.6 Mg/m³ であった。成形体を BN 粉体で被った後、カーボン製モールド (40 ϕ -16 ϕ -30 $^{\circ}$ mm) 内に入れ、放電プラズマ焼結装置 (SPS シンテック: SPS-510A) で、減圧下 (~10 Pa) 一軸加圧 (60 MPa) しながら DC パルス電流 (ON/OFF 間隔 = 12:2) を流し、昇温速度 50°C $\cdot$ min⁻¹ で室温から 500°C まで加熱し、更に Ar ガス雰囲気下 100°C $\cdot$ min⁻¹ の速度で加熱昇温し 1100~1350°C の温度範囲で 10 min 保持後、降温速度 ~50°C $\cdot$ min⁻¹ の条件で焼結した。

2.2.1 微細構造評価

粉末 X 線回折 (XRD: リガク, RINT 2200, CuK α_1) を用いて、結晶相の同定を行った。 ZrO_2 相の正方晶 (*t*- ZrO_2), 単斜晶 (*m*- ZrO_2) の比率 *t/m* 率 (*X_t*) vol% は, Garvie と Nicholson⁹⁾ による式を用いた。また、焼結体試料は破面と鏡面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子: JSM-7001FD) で微細構造を観察し、平均結晶粒径をインターセプト法¹⁰⁾により求めた。なお、微細構造を詳細に観察するため、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB, 日立ハイテック: FB2200) で試料を薄片化し、透過型電子顕微鏡 (FE-TEM: 日本電子, JEM-2100F, 加速電圧 200 kV) を用いて観察し、ライン元素分析 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometry) や、電子線回折 (ED: Electron Diffraction) を行った。

2.2.2 焼結体の特性評価

焼結体の嵩密度の測定にはアルキメデス法を用いた。XRD によるリートベルト解析により算出した格子定数 [*t*- ZrO_2 (*a* = 0.360520~0.360657, *c* = 0.518758~0.518948 nm), *m*- ZrO_2 (*a* =

0.519003~0.518014, *b* = 0.514807~0.5169561, *c* = 0.535040~0.535023 nm, β = 98.6960~98.8594°)] を基に、1.5 mol% Y_2O_3 を固溶した *t*- ZrO_2 相と *m*- ZrO_2 それぞれの理論密度を $D_x(t\text{-ZrO}_2(1.5\text{Y})) = 6.0510$, $D_x(m\text{-ZrO}_2(1.5\text{Y})) = 5.7725 \text{ Mg/m}^3$ と算出し、 Al_2O_3 の理論密度として $D_x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3.987 \text{ Mg/m}^3$ (#JCPDS: 10-0173) を用い、*t/m* 率から各試料の理論密度を算出した (Table 1)。

機械的特性評価用試験片 (~3×4×15×10⁻³ m³) を焼結体からダイヤモンドカッターで切り出し、4側面を鏡面研磨 (ダイヤモンド砥粒: 1~3 $\mu\text{m}\phi$) した。スパン 8×10⁻³ m, クロスヘッドスピード 8.33×10⁻⁶ m $\cdot$ s⁻¹ で三点曲げ強度 (σ_b) を測定し、荷重 98.0 N, 保持時間 15 s でビッカース硬度 (H_v) および IF 法¹¹⁾ により破壊靱性値 (K_{IC}) を評価した。

2.2.3 混合原料粉体からの焼結体作製

本実験の固溶体原料粉から作製したセラミックスの機械的特性と比較するため、 ZrO_2 - Al_2O_3 系コンポジットセラミックスで高い機械的特性が報告⁷⁾されている、 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 組成となる様に、 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ (東ソー: TZ-3YS, 粒子径 P_s : ~90 nm) と Al_2O_3 粉 (住友化学: AKP-30, P_s : ~300 nm) を混合して成形体を作製し、PECPS により高密度焼結体を作製し、機械的特性等々を評価した。

3 実験結果・考察

3.1 粉体特性

TEM 観察によって、前駆体は数 nm サイズの一次粒子が凝集した粉体であり、電子線回折 (ED) では、リング状のハローパターンを示し、XRD から非晶質であることが確認された (Fig.1 (a))。この非晶質の前駆体を DTA/TG により熱分析すると、温度上昇とともに重量が減少し、約 800°C 近傍で一定の値を示し、また結晶化に対応する発熱ピークが観察された。そこでこの発熱ピーク温度以上の 820°C で 1 h 大気中で加熱処理した前駆体の X 線回折 (Fig.1 (b)) を調べると、立方晶 ZrO_2 (*c*- ZrO_2 : JCPDS #49-1642) に対応する幅の広い回折ピークのみが観察され、Y や Al の酸化物に相当する回折線は見出され

Fig.1 XRD patterns of (a) the precursor and (b) the powder calcined at 820°C for 1 h in air.

ず、以前の報告⁸⁾と同様、1.5 mol% の Y_2O_3 や 25 mol% の Al_2O_3 を含有した固溶体 $ZrO_2(ss)$ 粉体であることが確認された。このことは、Fig.2 (i) の仮焼粉体の TEM 観察でも一次粒子 (粒子径約 10 nm) の形状・粒子周辺部が鮮明になっていることや、Fig.2 (ii) の ED の斑点状リングパターンからも結晶化したことが確認された。

3.2 焼結体の微細構造

1100~1350 $^{\circ}C$ で焼結した試料の XRD パターンを調べると、 Y_2O_3 の添加量が ZrO_2 に対して 1.5 mol% と少ないため、 t - ZrO_2 から m - ZrO_2 への相転移が容易に生じ、よって焼結体の結晶相は、 t - ZrO_2 (#JCPDS: 50-1089), m - ZrO_2 (#JCPDS: 37-1484), Al_2O_3 (#JCPDS: 10-0173) の三相を示した。 t/m 比率 X_t 、嵩密度、理論密度、相対密度及び後に示す FE-SEM 観察から求めた結晶粒子径 G_s を、Table 1 に示す。PECPS を採用することにより、10 min という短時間にも拘らず、1300 $^{\circ}C$ で相対密度 99.6% という高い値が得られており、破面の SEM 写真からも高密度の微細構造が観察されている。一次粒子が約 10 nm という微粒子粉体を高密度に成形し、PECPS を採用することで、高密度の微細構造を実現したと考えられる。

Fig.2 (i) TEM and (ii) ED for the powder calcined at 820 $^{\circ}C$ for 1 h in air.

焼結体破面を FE-SEM 観察した結果を Fig.3 に示す。微細構造は均質な粒子から構成された組織であり、1200~1300 $^{\circ}C$ で焼結したセラミックスでは、その粒子径は 180~200 nm へと緩やかに増加したが、焼結温度が 1350 $^{\circ}C$ になると、急激に 350 nm まで粒成長した (Table 1)。さらに微細構造を詳細に調べるため、後述する高い機械的特性を示した 1300 $^{\circ}C$ -焼結体試料を、FE-TEM により組織観察 (Fig.4 (a)), 元素線分析 (同 (b)), および電子線回折 (ED) (同 (c)) により、nm 領域の結晶相の同定を行った。組織 (Fig.4 (a)) には、白、明灰色、黒色等の結晶粒子が観察され、それぞれ、Void、 α - Al_2O_3 、 Y_2O_3 と Al_2O_3 を固溶した ZrO_2 粒子、 Y_2O_3 を固溶した ZrO_2 粒子 (矢印で示す) であることが元素の線分析から分かった。また、Fig.4 (a) の中央部の黒色粒子は、ED 分析から t - ZrO_2 相であること、よって元素分析結果をあわせると 1.5 mol% の Y_2O_3 を固溶した t - ZrO_2 粒子であることが確認された。

Fig.3 FE-SEM photographs for the fracture surfaces of $ZrO_2(1.5Y)$ -25 mol% Al_2O_3 ceramics sintered at (a) 1200, (b) 1250, (c) 1300, and (d) 1350 $^{\circ}C$ for 10 min under 60 MPa.

Table 1 t/m ratios, densities and grain size of $ZrO_2(1.5\text{mol}\%Y_2O_3)$ -25 mol% Al_2O_3 ceramics sintered at various temperatures for 10 min under 60 MPa in Ar by PECPS

Sintering temp. ($^{\circ}C$)	t -/ m - ZrO_2 ratio(vol%)	Bulk density D_{obs} (Mg/m ³)	Theoretical density D_x^* (Mg/m ³)	Relative density $D_{obs}/D_x^*(\%)$	Grain size G_s (nm)
1100	88/12	5.09	5.4197	93.9	155
1200	91/9	5.21	5.4250	96.0	180
1250	93/7	5.13	5.464	94.5	185
1300	88/12	5.40	5.4286	99.6	200
1350	91/9	5.30	5.4250	97.7	350

*: calculated based on the values of $D_x(t\text{-}ZrO_2(1.5Y))=6.0510$, $D_x(m\text{-}ZrO_2(1.5Y))=5.7725$, $D_x(\alpha\text{-}Al_2O_3)=3.987$ Mg/m³, under the assumption that the ceramics are composed of t - $ZrO_2(1.5Y)$, m - $ZrO_2(1.5Y)$ and α - Al_2O_3 .

Fig.4 (a) TEM photograph for the microstructure of $\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 ceramics sintered at 1300°C for 10 min under 60 MPa, (b) an elemental line analysis, and (c) ED on the center position in the (b). In (b), left to right; white area indicates vacancy, bright grey Al_2O_3 grain, narrow bright grey region ZrO_2 grain containing Y_2O_3 and Al_2O_3 , black ZrO_2 grain containing Y_2O_3 , and dark grey ZrO_2 containing Y_2O_3 , and (c) indicating that the black grain is tetragonal ZrO_2 , i.e., $t\text{-ZrO}_2$ (ss).

Fig.5 Mechanical properties of (○) $\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 ceramics sintered at various temperatures from the solid solution powders and (□) $\text{ZrO}_2(3.0\text{Y})/25$ mol% Al_2O_3 composite ceramics fabricated from the mixed powders: (a) three-point bending strength σ_b , (b) Vickers hardness H_v and (c) fracture toughness K_{IC} as a function of sintering temperature.

3.3 焼結体の機械的特性

$\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 セラミックスの機械的特性を Fig.5 に○印系の記号で示す。曲げ強度 σ_b (同 (a)) は、焼結温度の上昇と共に単調に増大し、 1100°C で作製したセラミックスの $\sigma_b \sim 360$ MPa から 1300°C で作製したセラミックスで $\sigma_b \sim 1330$ MPa、 1350°C で $\sigma_b \sim 1650$ MPa と 1 GPa 以上の値を示した。同じく Fig.5 (a) には、混合原料を焼結して作製した $\text{ZrO}_2(3.0\text{Y})/$

Fig.6 Comparison in the TEM observed microstructures between (a) $\text{ZrO}_2(3.0\text{Y})/25$ mol% Al_2O_3 composite ceramics and (b) $\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 ceramics sintered at 1300°C for 10 min under 60 MPa.

25 mol% Al_2O_3 系セラミックスの σ_b を□印系の記号で示した。コンポジットセラミックスでは、 1300°C 焼結体で $\sigma_b \sim 900$ MPa であり、1 GPa には到達しなかった。なお、この 1300°C で焼結したコンポジットセラミックスの相対密度も 99.8% 以上であり、結晶粒子径は後に示す様に微細で約 260 nm である (Fig.6 (a)).

Fig.5 (b) には $\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 セラミックスと $\text{ZrO}_2(3.0\text{Y})/25$ mol% Al_2O_3 コンポジットのピッカース硬度 H_v を示した。 H_v については、後者が最高値 18 GPa を示したが、前者は、 ~ 14 GPa に留まり若干柔らかい傾向が見られた。これは、 ZrO_2 系セラミックスの H_v の値が、10～15 GPa と報告¹²⁾ されているのに対し Al_2O_3 の H_v が 18～23 GPa と高く、コンポジットセラミックスでは Al_2O_3 が体積として、30 vol% 存在するために高くなり、一方、本研究の $\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ -25 mol% Al_2O_3 セラミックスでは、後述する様に、 $t\text{-ZrO}_2$ 固溶体からの Al_2O_3 としての析出量が少なく (Fig.6 (b)), 一部 $\text{ZrO}_2(1.5\text{Y})$ 粒子内に固溶して残存していると思われること、また、 $t\text{-ZrO}_2$ 固溶体自体も ZrO_2 系セラミックスと同様の 10～15 GPa の H_v 値を示すためと考えられる。

小さなセラミックス試験片で評価でき、現在エンジニアリ

ングセラミックスの分野では広く採用されているIF法で破壊靱性値 K_{IC} を評価した。しかしこのIF法で評価可能な範囲はせいぜい 12~15 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 以下と考えられる¹¹⁾。よって今回は参考値としてこれらの値を見ると、Fig.5(c)に示す様に、本研究の $ZrO_2(1.5Y)$ -25 mol% Al_2O_3 セラミックスでは、1200 $^{\circ}C$ 以上の高温で焼結した試料で 15.8 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 以上、特に 1300 $^{\circ}C$ で焼結した試料で最高値 $K_{IC} \sim 21.3$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ が得られた。一方、コンポジットセラミックスでは、焼結温度に依存せずほぼ一定の $K_{IC} \sim 6.5$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ となり、従来の報告値²⁻⁸⁾ と同等の値となった。ここで注目すべきことは、10 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ を超える強靱性の ZrO_2 セラミックスの報告例は少なく、また、一般にセラミックスでは、高強度と強靱性を両立させることは困難であり、3 GPa を超える高強度を示すセラミックスの報告例¹³⁾はあるが、強靱性をも同時に示すセラミックスは今まで知られていない。本研究の $ZrO_2(1.5Y)$ -25 mol% Al_2O_3 セラミックスは、1 GPa 以上の強度と 20 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 以上の靱性値を同時に実現したセラミックスと言える。

高強度・強靱性値同時発現メカニズムについて以下のように考察した。高強度を実現するには、一般的には微細粒子から構成された高密度の組織を実現することが、Guiding principle (指導原理) であり、今回の $ZrO_2(1.5Y)$ -25 mol% Al_2O_3 セラミックスとコンポジットセラミックスでは、結晶粒径は前者が約 220 nm、後者は約 260 nm と若干前者の方が小さい。相対密度に関しては Table 1 に示すように、前者の相対密度は、後者に比較すると若干低い。ただし、SEM や TEM 観察による微細構造の評価では、完全なコンポジットとして求めた理論密度から算出した相対密度 (Table 1) よりも実際は高密度と考えられる。一方、 H_v については、両者の微細構造の TEM 観察 (Fig. 6) から分かるように、結晶化した粒子が大きく白く見える高硬度の Al_2O_3 粒子が多い分、コンポジットセラミックスの方が高い H_v を示している。

高い K_{IC} を実現するには、 ZrO_2 系セラミックスではその約 4.4% の体積変化を伴う $m-ZrO_2 \rightleftharpoons t-ZrO_2$ 変態強靱化を活用する。筆者等は予備実験として $ZrO_2(Y_2O_3)$ -25 mol% Al_2O_3 系セラミックスにおいて、 ZrO_2 に対する Y_2O_3 添加量を 3.0 mol% から 0 mol% まで減少させて、1350 $^{\circ}C$ で焼結したセラミックス (Y_2O_3 無添加の試料のみ 1200 $^{\circ}C$ で焼結) の K_{IC} と H_v の Y_2O_3 添加量依存性をそれぞれ評価した。Fig. 7(a) で示されている K_{IC} の Y_2O_3 添加量依存性は、従来、HP や HIP を用いて作製されている $ZrO_2-Al_2O_3$ 系セラミックスに関して報告⁷⁾ されている添加量依存性とは大きく異なり、高い破壊靱性値を実現する Y_2O_3 添加量の最適値は、より少量の 1.3-1.5 mol% 辺りにあることが分かる。これは、焼結時の加熱昇温速度が、HP や HIP の数 100 $^{\circ}C \cdot h^{-1}$ から、PECPS の 50~200 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ (3000~6000 $^{\circ}C \cdot h^{-1}$) という高速昇温速度であり、高温での保持時間も HP や HIP での数時間の単位に比べ 10 min 程度という短時間で、ある程度準安定な状態で焼結していることが影響していると思われる。Fig. 7(b) には、 H_v の Y_2O_3 添加量依存性を示したが、やはり 1.3-1.5 mol% 辺りで最高値が得られることから、強度

Fig. 7 Mechanical properties of $ZrO_2(Y)$ -25 mol% Al_2O_3 ceramics sintered at 1300 $^{\circ}C$ for 10 min under 60 MPa: (a) fracture toughness K_{IC} and (b) Vickers hardness H_v as a function of contents of Y_2O_3 additives.

もこのような依存性を示すことが示唆される。

4 ま と め

ゾル-ゲル法で最終組成が $ZrO_2(1.5Y)$ -25 mol% Al_2O_3 の非晶質粉体を調製し、これを比較的低温で仮焼することにより、立方晶 $ZrO_2(c-ZrO_2)$ 固溶体粉体を合成した。この $c-ZrO_2$ 粉体を高密度に成形し、PECPS で 1300 $^{\circ}C$ で焼結し、微細結晶粒 ($t-ZrO_2$, Al_2O_3 と少量の $m-ZrO_2$) からなる高密度セラミックスを作製した。このセラミックスは、 $\sigma_b \sim 1.3$ GPa, K_{IC} が 21.3 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ (IF 法) という格段に高い値を示すことが見いだされた。高強度と強靱性を同時に発現するメカニズムについて考察し、使用した固溶体から分離析出する微粒子 Al_2O_3 が、常に正方晶 ZrO_2 粒子近傍に均質に存在すること、PECPS を採用して高速昇温し短時間焼結することにより、従来の安定化剤の最適値よりもより少量の安定化剤の添加で ZrO_2 粒子の相転移を生じやすくし、強靱性を発現できることを示唆した。 K_{IC} の評価に関しては、今後 SENB 法による再評価が必要と考える。

謝 辞

本研究は、文部科学省私立大学研究高度化推進事業「先進複合材料の開発とその応用 (同志社大学)」の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。また、本学電子顕微鏡室の戸田美和子氏と森田順子氏には、高分解能 TEM による試料撮影に協力頂いた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, and R.T. Pascoe: "Ceramic

- Steel?", *Nature (London)*, **258**[5537](1975)703-704.
- 2) T.K. Gupta, F.F. Lange, and J.H. Bechtold: "Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase", *J. Mater. Sci.*, **13**(1978)1464-1470.
 - 3) N. Claussen: "Stress Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1978)85-86.
 - 4) S. Hori, M. Yoshimura, and S. Somiya: "Strength-toughness relations in sintered and isostatically hot-pressed ZrO_2 -toughened Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1986)169-172.
 - 5) A.M. Alper: "Inter-relationship of phase equilibria, microstructure, and properties in fusion-cast ceramics", Fig. 2, p. 339 in *Science of Ceramics*, Vol. 3 edited by G.H. Stewart, Academic Press, London, U.K., (1967).
 - 6) S. Inamura, M. Miyamoto, Y. Imaida, M. Takagwa, K. Hirota, and O. Yamaguchi: "High fracture toughness of ZrO_2 solid-solution ceramics with nanometre grain size in the system ZrO_2 - Al_2O_3 ", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**(1993)1368-1370.
 - 7) T. Tsukuma, K. Ueda, and M. Shimada: "Strength and fracture toughness of isostatically hot-pressed composites of Al_2O_3 and Y_2O_3 -partially-stabilised ZrO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1985)C-4-C-5.
 - 8) K. Yamakata, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, and H. Miyamoto: "Formation and Sintering of Zirconia (3 mol% Yttria)-Toughened Alumina Powders Prepared by the Hydrazine Method", *J. Jpn. Powder Powder Metallurgy*, **41**(1994)1054-1060.
 - 9) R.C. Garvie and P.S. Nicholson: "Phase Analysis in Zirconia Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(1972)303-305.
 - 10) M.I. Mendelson: "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1969)443-446.
 - 11) K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman: "Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios", *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**(1982)13-16.
 - 12) W.J. Lackey, D.P. Stinton, G.A. Schaffhauserr, and L.L. Fehrenbacher: "Ceramic Coatings for Advanced Heat Engines - A Review and Projection", *Adv. Ceram. Mat.*, **2**(1987)24-30.
 - 13) R. Shikata, Y. Urata, T. Shiono, and T. Nishikawa: "Strengthening of Y-PSZ- Al_2O_3 composite ceramics", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **37**(1990)357-361.