研 究

Al₂O₃ セラミックスの組織と二、三の機械的性質に及ぼす添加 MgO 量の影響高橋 俊行^{☆1}, 勝村 祐次^{☆1}, 鈴木 寿^{☆2}^{☆1} 東芝タンガロイ(株), 〒407 韮崎市大草町上条東割114.^{☆2} 千葉工業大学工学部, 〒275 習志野市津田沼2-17-1.The Influence of the Amount of Additional MgO on Microstructure and Some Mechanical Properties of Al₂O₃ CeramicsToshiyuki Takahashi^{☆1}, Yuji Katsumura^{☆1} and Hisashi Suzuki^{☆2}^{☆1} Toshiba Tungaloy Co., Ltd., 114 Kamijyohigashiwari Okusa-cho, Nirasaki 407.^{☆2} Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino 275.

Received January 6, 1995

SYNOPSIS

The Al₂O₃ ceramics having additional MgO of 50~5000 mass ppm (grain size of starting powder, 0.2 μm) was prepared by sintering at 1523~1623K and then HIP treatment at 1473K. The microstructure and transverse-rupture strength at room temperature were mainly studied as a function of MgO content. It was found that the strength of ceramics having MgO of 100~500ppm reached to about 1.3GPa at maximum, with the uniform grain size of 0.8~0.9 μm, and that the strength of ceramics having higher MgO content sharply decreased in spite of the same grain size, probably because of the spinel formation. The creep strength of Al₂O₃ ceramics lowered with increasing room temperature strength. It was suggested that the grain size of Al₂O₃ ceramics was necessary to be minutely controlled according to the application temperatures.

KEY WORDS

Al₂O₃ ceramics, MgO content, microstructure, transverse-rupture strength, creep strength.

1 緒 言

著者らは既報¹⁾において、著しく微粒・高純度の Al₂O₃ 粉末(大明化学工業(株)製)に500mass ppmのMgOを添加した粉末を用い、焼結条件を調整することにより、室温抗折力が約1.3GPaにも達する高強度白セラミックス(従来の白セラミックス, 0.5~0.6GPa)が得られることを報告した。ところで、従来の白セラミックスにおいては、通常、5000ppm程度のMgOが添加されている²⁾。MgOの粒界偏析³⁾やMgAl₂O₄^{4, 5)}の析出などによりAl₂O₃の粒成長が抑制されるためであるが、そう

すると、既報¹⁾で用いたAl₂O₃粉末の場合、はたして前記の500ppmのMgO添加が適量なのかとの疑問が生じる。よってここでは、微粒・高純度のAl₂O₃粉末を用いた焼結体の、主として組織と機械的性質(室温抗折力、クリープ特性)に及ぼすMgO添加量の影響を詳しく検討した。

2 試料調製および実験方法

平均粒度約0.2 μm, 純度>99.99%の既報¹⁾で用いたと同様のα-Al₂O₃粉末に50~5000ppmのMgOを添加し

Photo.1 SEM micrographs of Al₂O₃ ceramics specimens as a function of the amount of additional MgO and sintering temperature. Etched in air at 1423 K for 1h.

た混合粉末(湿式ボールミル, エタノール媒液中48h)を作った。これらの混合粉末を焼結体寸法が $3 \times 4 \times 35 \text{ mm}^3$ (JIS R-1601規格の抗折力試験片)となるように成形し、(1523~1623) K $\times$ 2hの真空焼結(真空度, 約2Pa), さらに1473 K $\times$ 3hのHIP処理(Ar中, 150MPa)を行い、組織観察, 室温抗折力試験, ならびにクリープ試験などに供した。なお, 本研究で用いたAl₂O₃粉末は, 真空中, 1523 Kの焼結で約98%の相対密度が得られることが確認されている¹⁾。

3 実験結果

Photo. 1にMgO量を変化させた焼結体のSEM組織例を示す。鏡面研磨した後, 大気中で1423 K $\times$ 1hの熱食刻

Fig.1 Effects of the amount of additional MgO and sintering temperature on transverse-rupture strength of Al₂O₃ ceramics. Sintering temperature, indicated in the figure.

を行なって得た組織である。1523 Kの低温で焼結した場合は, 焼結体の平均粒度はいずれも約0.8~0.9 μm で, MgO量による粒度差はほとんど認められないが, MgOを50ppm添加した試料(以下, 50ppm試料と略記)には局所的に1.5~2 μm の粗粒のAl₂O₃粒子が見られ, 粒成長を抑制するにはMgO量が少ないことが分かる²⁾。一方, 1623 Kの高温で焼結した場合は, 1523 K焼結の場合よりも粗粒組織となる。中でも50ppm試料の粗粒化は著しく(平均粒度, 2.8 μm), 500ppm(1.8 μm), 5000ppm(1.4 μm)試料となるに従い粒度は小さく, かつ均粒組織を示す。したがってこの場合も50ppm試料はMgO量が不足している。

Fig. 1には室温抗折力(σ_m)に及ぼす焼結温度およびMgO量の影響を示す。1523 Kで焼結した場合の σ_m は, 50ppm試料でやや低く, 100~500ppm試料で最大値(約1.3GPa)を示し, それ以上のMgO量で低下する。これに対し, 1573 K, 1623 Kと焼結温度が高くなると, MgO量が少ない場合は σ_m がかなり低下し, MgO量の増加と共に高い σ_m を示す。

この時の破壊の起源をPhoto. 2に示す。低温(1523 K)焼結の場合, 50ppm試料の組織的欠陥は寸法約10 μm の

※ 本研究では所定の温度・時間の下で, MgO無添加試料の粒度に比べ, MgO添加試料の方が微粒かつ均粒となる場合をMgO添加による粒成長抑制効果があると考えた。

Photo. 2 SEM micrographs of fracture surface of Al_2O_3 ceramics, showing that the size of fracture source indicated by arrows is closely related to the amount of additional MgO and sintering temperature.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Al_2O_3 ceramics specimens having (a) 50ppm and (b) 5000ppm MgO. Specimens, sintered at 1523 K.

粗粒 Al_2O_3 の凝集領域であったが、5000ppm試料のそれは約60 μm の平滑領域であった(100~500ppm試料の欠陥寸法は約6 μm と最小)。一方、高温(1623 K)焼結の場合は、50ppm試料では約100 μm の粗粒 Al_2O_3 の凝集領域であるのに対し、5000ppm試料では約80 μm 程度の平滑領域であった。すなわち、低温焼結の場合はMgO量が多量の時、また高温焼結の場合はMgO量が少ないほど、それぞれ破壊の起源となった欠陥寸法が大となり、 σ_m が低下したと考えられた。定量的には欠陥の位置・分布密度などを考慮する必要があるが、ここでは定

性的に述べた。

そうすると低温焼結の場合、MgOが多量となると何故に欠陥寸法(平滑領域)が大となるのか、焼結温度によらずMgO多量添加で平滑領域が欠陥となるのかの理由について検討が必要となる。そこで、Fig. 2(a, b)にはそれぞれ1523 Kで焼結した50および5000ppm試料のX線回折図を示す。50ppm試料ではスピネル(MgAl_2O_4)のピークを生じないが、5000ppm試料ではスピネルのピークが確認された。1573~1623 K焼結の試料についてもほぼ同様の結果であった。故に、5000ppm試料の場合、低温焼結で欠陥寸法が大となったり、焼結温度によらず欠陥領域が平滑となったのは、上記のスピネル形成と関係があると考え、欠陥部の組織観察や微小部X線回折などを行った。しかしその確認は出来なかった。今後の検討課題としたい。

Fig. 3は、1523 Kで焼結した試料について、曲げクリープ試験を行った結果である。クリープ試験における変位量は一般にその材料の粒度に依存する¹⁾ので、ここでは平均粒度がほぼ同程度の低温焼結(1523 K)試料を試片として用いた。Fig. 3の結果によると、例えば0.5hの試験時間で比較すると、50ppm試料は僅か2%程度の変位量であるのに対し、5000ppm試料は約10%の変位量を示し、MgO量が多量の試料ほど変形し易いことが分かる。また、50ppm試料は約9%の変位量で破断するのに対し、5000ppm試料は約12%変形させても破断しない。

Photo. 3には0.5hクリープ試験後の試料張力面のSEM

Fig. 3 Bending creep curves of Al₂O₃ ceramics having 50~5000ppm MgO. Specimens, sintered at 1523K and test conditions, indicated in the figure.

Photo. 3 SEM micrographs on tension side surface of Al₂O₃ ceramics having 50~5000 ppm MgO, subjected to creep tests for 0.5h. Test conditions, referred to Fig. 3.

組織を示す。これより、MgOが多量なほど微視亀裂が均一かつ多量に生じることが分かる。これは、既述のように平均粒度がほぼ同程度であっても、MgOが多量となるほどより均粒組織となり、その結果均一な粒界迂りが生じ易くなることに主因があると思われた。ま

Photo. 4 SEM micrographs on tension side surface of Al₂O₃ ceramics having 50 and 5000ppm MgO, after creep tests for a long time. The amount of strain(ε), indicated in the figure.

たスピネルはAl₂O₃に比べて高温特性が劣る⁶⁾とされているので、5000ppm試料ではその影響が含まれているとも思われるが、スピネル領域の検出が出来なかったこともあり、この点についてはよく分からなかった。50ppm試料のクリープ変位量が著しく小さかったのは、局所的に粗粒のAl₂O₃粒子が存在し、均一な粒界迂りが生じにくいことによると思われた。

Photo. 4には50ppm、5000ppm試料をそれぞれ約9%、および12%変位させた時の試料張力面のSEM組織を示す。50ppm試料では均一な粒界迂りが生じにくく、粗大亀裂を生じて破断したのに対し、5000ppm試料の場合はそうではなく、この時点ではまだ破断に至っていない。

4 考 察

はじめにAl₂O₃焼結体の組織に及ぼすMgO量と焼結温度の影響を考える。MgO量が少ない50ppm試料の場合は、①低温焼結で局所的に粗粒Al₂O₃粒を生じて均粒組織が得られず、②高温焼結では著しく粗粒化した。即ちこの現象は、本研究で用いたAl₂O₃原料粉(0.2 μm)の焼結の場合、50ppm MgOの添加では粒成長抑制に対し、その量が不足していることを示す。他方、500ppm以上のMgO添加では焼結温度によらずほぼ均粒組織が得られ、粒成長がかなり効果的に抑えられたと解された。

σ_m と組織との関係を見ると、50ppm試料では特に高温焼結で粗粒Al₂O₃が生じて強度低下を来したのに対

し、低温焼結の100～500ppm試料は微細な均粒組織が得られたために σ_m が優れた(1.3GPa)。一方、MgOを多量添加した5000ppm試料では焼結温度に対応する微粒かつ均粒組織が得られたにも拘らず、スピネル形成によると思われる粗大な欠陥(約60～80 μm)を生じて低強度となったことは注目される。結局、室温強度に関する限り、低温焼結を前提としての最適MgO添加量は100～500ppm程度と考えられ、既報¹⁾で用いた500ppm試料は合理的であったと結論される。なお、0.5～1.0 μm 程度の粗粒 Al_2O_3 粉を用いて工業的に製造される白セラミックスの場合は、焼結性の点で高温焼結を行う必要がある。そのため粗粒化しやすくなり、これを抑えるには恐らく多量のMgO添加が必要になると思われる。しかし多量のMgO添加は多量のスピネルを生じ、高強度セラミックスが得られなくなることが本研究の結果から予測される。以上により、室温抗折力に及ぼすMgOの最適添加量は原料 Al_2O_3 粉の粒度依存となり、微粒粉を用いるほど低温焼結が可能となる(焼結し易くなる)ので、MgO量を減少させても均粒組織が得られ易くなり、結果的に高強度焼結体が得られると考えられた。0.2 μm 以下の原料粉末を用いれば、本研究で得られた以上の高強度が得られるであろう。

次にクリープ試験の結果について考える。一定応力下で保持した場合、微粒組織の場合ほど変位量が大きくなり⁷⁾、また高温で軟化しやすい粒界相を持つ場合もクリープ変形し易い⁸⁾と言われている。故に本研究の場合、MgOが多量となるほど微粒かつ均粒組織となり、スピネルの生成量が多くなり、見掛けの変位量が大きくなったと思われる。しかし後者の寄与についてはよく分からなかった。

微細な原料粉末を用い、出来るだけ低温焼結を行って微粒かつ均粒組織が得られれば室温強度は優れるが、クリープ強度は低下する。したがって白セラミックスでは、使用目的や使用条件に応じて原料粉末の粒度や製造条件を選択する必要があると考えられる。

5 結 論

微粒かつ高純度の Al_2O_3 粉末を用いた焼結体(焼結後

HIP処理)の組織と室温抗折力、ならびにクリープ特性などに及ぼすMgO添加量の影響について検討し、以下の諸結果を得た。

- 1) MgO量が50ppmと少ない場合は、低温焼結(1523 K)でも十分な粒成長抑制効果が得られず局所的に粗粒 Al_2O_3 粒を生じ、高温焼結(1623 K)では全体的に著しく粗粒化した。他方、500ppm以上のMgO添加では、1623 K以下の焼結温度において粒成長が効果的に抑えられ、ほぼ均粒組織が得られた。
- 2) 抗折力は、MgO量が100～500ppmの低温焼結において最大約1.3GPaと高い値を示した。MgO量が少ない場合は、局所的に粗粒 Al_2O_3 粒子が生じて強度が低下し、またMgOを多量添加した場合は、粗大な平滑領域が組織的欠陥となって同様に強度低下を来した。
- 3) クリープ試験では、MgO量が多いほど多量の見掛けの変位量を示した。これは、MgOが多量となるほど均一かつ微粒組織となり、またスピネル生成量が多くなるためと思われた。

文 献

- 1) 高橋俊行, 勝村祐次, 鈴木寿: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 805.
- 2) 鈴木寿: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善 (1985) 374.
- 3) P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 332.
- 4) R. L. Coble and J. E. Buurke: Progress in ceramics science, 3 (1963) 197.
- 5) Kenzo Hijikata and Kazuo Miyake: 粉体および粉末冶金, 7 (1960) 14.
- 6) セラミックス材料技術集成, 産業技術センター (1979) 533.
- 7) R. T. Tremper, R. A. Giddings, J. D. Hodge and R. S. Gordon: J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 421.
- 8) F. F. Lange: J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 84.