

ランタン- β -アルミナ析出型複合焼結体の 製造とその機械的性質

高 畑 孝 努
津 久 間 孝 次
山 村 博

Preparation and Mechanical Properties of La- β -Alumina Composites

Tsutomu TAKAHATA
Koji TSUKUMA
Hiroshi YAMAMURA

Two series of La- β -alumina composites, La- β -alumina/ α -alumina and La- β -alumina/Y-TZP, were prepared by an "in situ method". Plate-like crystals of La- β -alumina were grown both in α -alumina and Y-TZP matrices during sintering. Sintering conditions and mechanical properties of the sintered bodies were studied in detail. The microstructure with plate-like La- β -alumina crystals was found to be effective not only for enhancing the fracture toughness but also for improving the creep resistance, especially, for Y-TZP matrix. Based on the results obtained, the toughening mechanism is discussed briefly.

1. 諸 言

一般に、焼結体の構成粒子の形状に異方性を持たせたり、マトリックス中に異種粒子を分散させることにより機械的性質、特に曲げ強度と破壊靱性値の向上が見られることが知られている。前者の例として、液相焼結法による窒化珪素焼結体が、また後者の例としては、アルミナに TiC 粒子を分散させた複合焼結体等があり、共に大幅な破壊靱性の向上が見られることが知られている。また近年、極めて形状異方性の大きいウイスキー（主に炭化珪素ウイスキー）を複合し、セラミックスの強靱化をはかる試みがなされている。

これらの方法はセラミックスの強靱化には極めて有効であるが、各々、解決すべき点も残されている。液相焼結法によるものは、焼結体中にガラス相が残存し、これが焼結体の高温特性に悪影響を及ぼすことが知られているし、ホットプレス法によるものは、生産性に劣る。

本研究は、焼結過程での液相を伴わない "In-situ" の結晶成長により焼結体の構成粒子形状に異方性を持たせることを目的として行なわれた。本研究の一連の焼結

実験の結果、 α -アルミナまたは、部分安定化ジルコニア質マトリックス中にランタン- β -アルミナの自形の板状結晶が発達することが見出され、焼結条件の検討と焼結体の機械的性質の評価を行なった。

2. ランタン- β -アルミナの結晶化学

ランタン- β -アルミナとは ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) なる組成式で表わされる化合物であり、固体電解質として有名な Na- β -アルミナと類似した結晶構造を持つ。ランタン- β -アルミナの構造を Fig. 1 に示す。 β -アルミナの構造は、スピネル型構造のアルミナのブロックとそれに挟まれる陽イオン層（この場合は La^{3+} イオン）との互層からなる層状構造を持ち構造的な異方性が大きい。一般に構造異方性の大きい物質は、しばしば形状異方性の大きい晶癖を示すことが知られ、ランタン- β -アルミナもこの例にもれず、板状の自形を取りやすい。固体電解質としての Na- β -アルミナは、熱的、化学的安定性に劣り、構造材料には適さないが、La- β -アルミナは、La イオンが3価であるため、Na- β -アルミナの場合に比べ過剰の酸素イオンを結晶構造中に持つという点で Na- β -ア

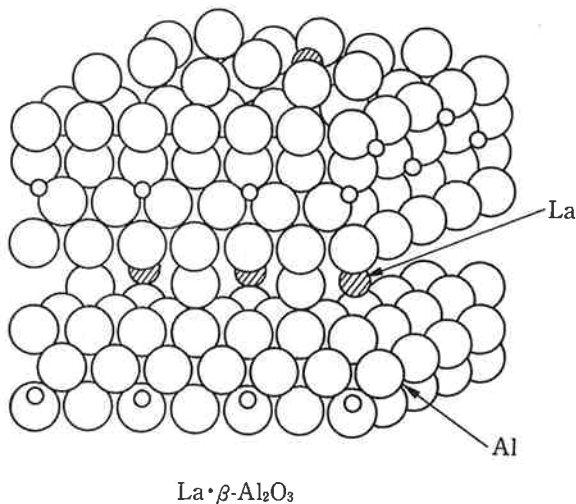


Fig. 1 Crystal structure of lanthanum-β-alumina.
○Al, ⊗La, ○Ox

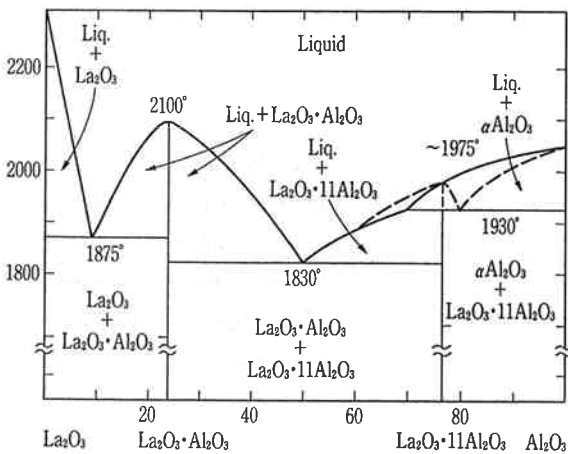
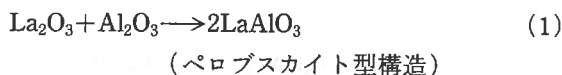


Fig. 2 Phase diagram of the system.
La₂O₃-Al₂O₃

ルミナとは異なる¹⁾。この過剰の酸素イオンは、陽イオン層中に存在し、La³⁺ イオンを配位し、スピネル構造のアルミナブロックを架橋し、より強固な結合様式を作り上げている。このため、La-β-アルミナは、熱的、化学的安定性を持ち、高温構造材料としての可能性を持っていると考えられる。

Fig. 2²⁾ に示す様に La₂O₃-Al₂O₃ 系には、両端成分の他に La₂O₃ と Al₂O₃ の組成比が1:1 (ペロブスカイト型構造) と、1:11 (β-アルミナ構造) の2種の化合物が存在する。

両端成分の La₂O₃ と Al₂O₃ との固相反応により La-β-アルミナが生成する過程は次に示す2段階のステージからなっている³⁾。



(La-β-アルミナ)

(1)の La₂O₃ と Al₂O₃ から LaAlO₃ を生ずる反応は、比較的低温で速やかに起こるが、(2)の LaAlO₃ と Al₂O₃ から La-β-アルミナを生ずる反応は 1400°C 以上の高温にならなければ起こらず、しかも進行が遅い。この反応は La³⁺ イオンの拡散速度によって律速されているものと考えられる。

3. La-β-アルミナ/α-アルミナ複合焼結体の製造とその機械的性質

〔1〕原料粉末の調製

α-アルミナと La-β-アルミナの2相からなる複合焼結体を製造する際、出発原料粉末中の結晶相として次の場合が考えられる。

(1) Al₂O₃ (α型またはγ型) と La₂O₃

(2) Al₂O₃ (α型またはγ型) と LaAlO₃

これらの2種類の粉末を準備し、成形し、1700°C で焼成したところ、共に結晶相としては、α-アルミナと、La-β-アルミナからなる焼結体が得られた。しかし、(1)の粉末では、La-β-アルミナの結晶は、板状晶とはならず、(2)の粉末を用いたものだけ板状の La-β-アルミナの結晶が析出した⁴⁾。(1)の場合は、前章に示した様な2段階の反応過程を経るため、La の分布が不均一となり易く、La-β-アルミナの自形の結晶の発達が不完全となるものと思われる。また、粉末の成形性、焼結性を考慮して、最終的には Fig. 3 に示す方法が好ましいことがわかり、以降の実験に供した粉末は、すべてこの方法で

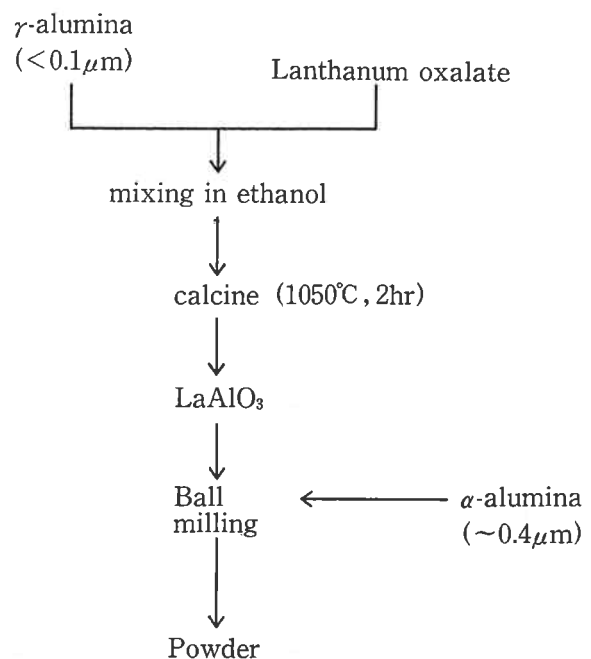


Fig. 3 Preparation of the powders.

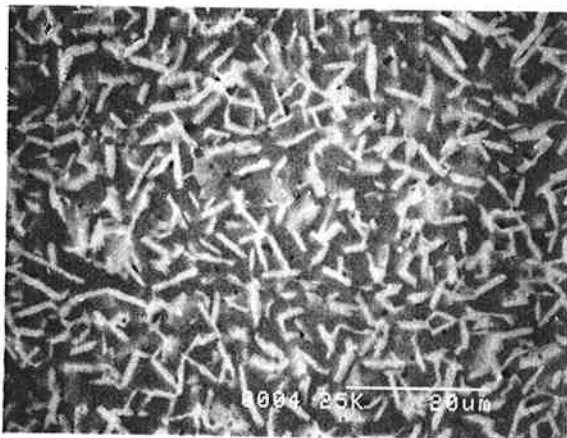
調製した。図中に示した γ-アルミナとは、 Al_2O_3 の多形の一つであり、α-アルミナよりも活性が高く、反応性に富むものである。

〔2〕 焼成条件と組織

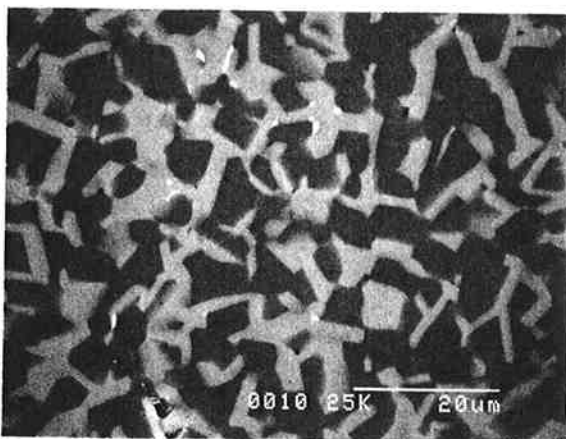
前節で述べた方法で調整した原料粉末をラバープレスで成形し、 1600°C および 1700°C で4時間焼成し得られた焼結体の組織の SEM 写真を Fig. 4 に示す。白く見えるのが La-β-アルミナの板状晶であり、黒っぽく見える所が α-アルミナのマトリックスである。焼成温度の違いにより、粒径および La-β-アルミナの結晶の偏平率に差が見られる。低い温度で焼成した方が偏平率

が大きく、焼成温度を上げて粒成長を起こさせたものでは偏平率が小さくなる傾向がある。図に示してある様に粒成長による偏平率の低下に伴ない、破壊靱性値が $3.94 \text{ MNm}^{-1.5}$ から $3.55 \text{ MNm}^{-1.5}$ へと低下する。3点曲げ強度も破壊靱性値の低下、および粒成長に伴う破壊源の大型化により低下している。この様に高温での焼結は機械的性質の低下を招き、好ましくない。しかし 1550°C 以下では十分な焼結密度に達しないため、以下の実験では 1600°C 、4時間という条件で焼結を行なうことにした。

次に、化学組成と焼結体組織の関係であるが、Fig. 5 に20~50体積パーセントの La-β-アルミナを含む組成のアルミナ質焼結体組織の SEM 写真を示す。すべてのサンプルについて焼成条件は、 1600°C 、4時間である。La-β-アルミナの量比が増すに従って板状晶の偏平率が大きくなっていることがわかる。しかし、ランタン-β-アルミナの量比が多くなるにつれ焼結体中に残存する気孔が増加する。SEM 写真で最も黒く見えている所が気孔である。この気孔は、焼成温度を高くすることに

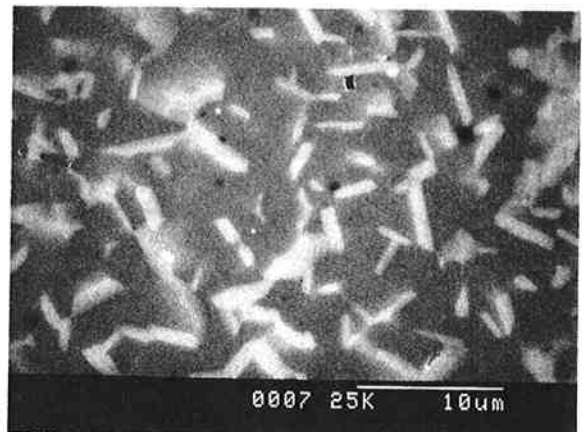


30 vol% LBA
Sintered at 1600°C 4 hr
 K_{IC} (S. R.), $3.94 \text{ MNm}^{-1.5}$
Strength, 720 MPa

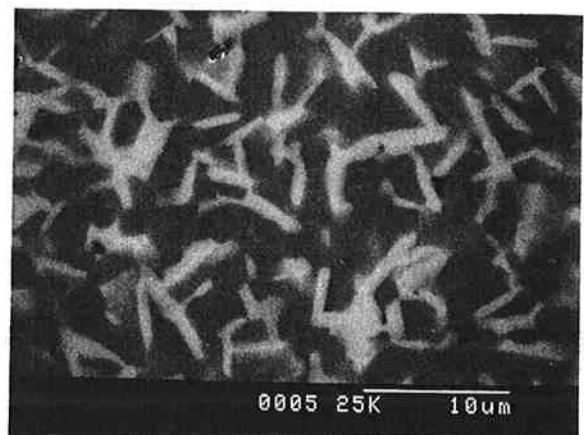


30 vol% LBA
Sintered at 1700°C 4 hr
 K_{IC} (S. R.), $3.55 \text{ MNm}^{-1.5}$
Strength, 530 MPa

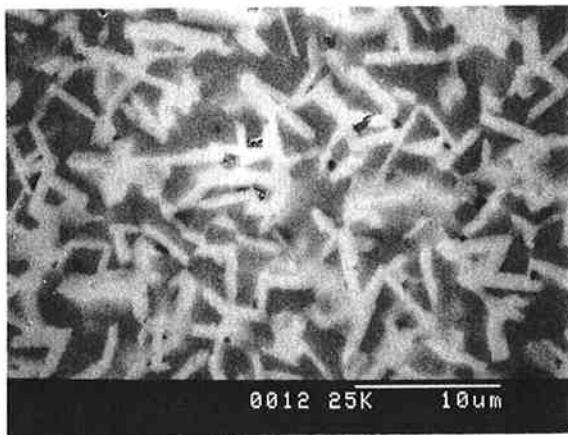
Fig. 4 Microstructures of 30 vol% La-β-alumina/α-alumina composites sintered at 1600 and 1700°C .



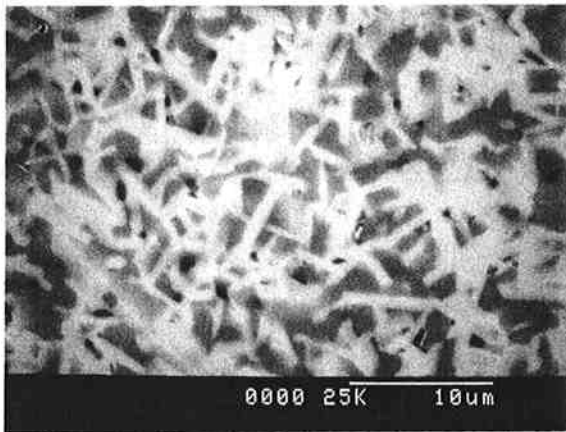
20 vol% LBA
sintered at 1600°C 4 hr



30



40



50

Fig. 5 Microstructures of 20 to 50 vol% La- β -alumina/ α -alumina composites sintered at 1600°C.

より取り除くことが出来るが、高温焼成は焼結体の機械的性質に悪影響を及ぼすことは前項で述べたとおりである。

これらの気孔を除去するため、常圧焼結 (1600°C, 4時間) 後の焼結体にさらに熱間静水圧プレス (HIP) 処理を行った。HIP 条件は 1500°C, 1500 気圧であり、一次焼結の温度よりも低いため粒成長は生じていないが気孔は、殆ど無くなり、ほぼ理論密度まで焼結が進むことが確認された。

(3) 焼結体の機械的性質

種々の組成比の焼結体それぞれについての HIP 処理前と処理後の 3 点曲げ強度を Fig. 6 に示す。一次焼成は、1600°C 4 時間、HIP 条件は、1500°C, 1500 気圧、Ar 雰囲気中で 1 時間行った。曲げ強度は JIS R-1601 に準じて各サンプル 10 点を測定し平均値を示した。La- β -アルミナの量が 30~40 体積パーセントの組成比の焼結体が最も高い曲げ強度を示し、La- β -アルミナを含

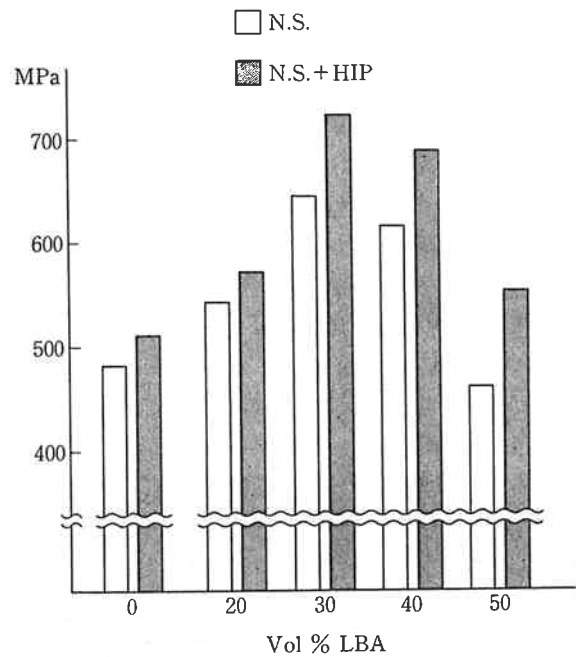


Fig. 6 3-point-bending strength of La- β -alumina/ α -alumina composites.

N. S. (normal sintering)

HIP (hot isostatically pressing)

まない α -アルミナのみからなる焼結体に比べ 40% 程度、曲げ強度が向上した。また HIP 処理は、これらの焼結体の曲げ強度の向上に極めて有効であり、しかも、La- β -アルミナの量比が大きい試料ほど、その効果は顕著であった。これは、前節で述べた様に La- β -アルミナの量比の多い試料ほど気孔が残存しやすいためであると思われる。

次に組成比に対する破壊靱性値と 3 点曲げ強度の関係を Fig. 7 に示す。破壊靱性値 (K_{IC}) は S. R. 法 (Chevron notched short rod) および M. I. 法 (micro indentation) によって測定した。曲げ強度に関しては、La- β -アルミナが 30~40 体積パーセントの組成比の試料で極大値を示すが、破壊靱性値には、曲げ強度ほどの著しい向上は見られず、わずかに向上するにとどまった。曲げ強度の向上は、破壊靱性値の向上だけではなく、La₂O₃ を添加することによる焼結性の向上と、La- β -アルミナという第 2 相の存在によりマトリックスの α -アルミナの異常粒成長が抑制されたことにも起因するものと思われる。

同様に機械的性質の温度依存性を調べたのが Fig. 8, Fig. 9 である。3 点曲げ強度の測定結果を Fig. 8 に示すが、全ての試料について 1200°C までの温度領域では、著しい強度低下は見られず、La- β -アルミナの量比が 30 体積パーセント以上のサンプルでは、1400°C の高

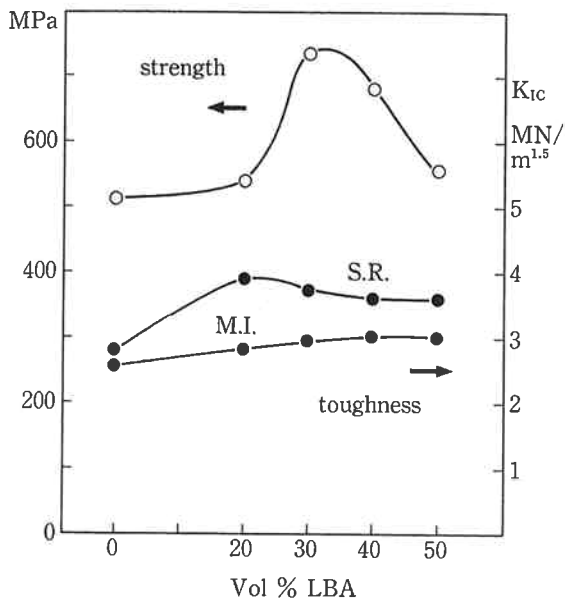


Fig. 7 3 point-bending strength and fracture toughness
S. R. (chevron notched short rod)
M. I. (microindentation)

温域に於ても 500 MPa 以上の曲げ強度を保持していた。また、La-β-アルミナの量比が多いものほど高温での強度の低下が少ない。たとえば、α-アルミナのみからなる焼結体の 1400°C に於ける強度は室温に比べると約60%程度に低下するのに比べて、50体積パーセント

の La-β-アルミナを含んだ試料では90%近い強度を保持し続ける。これは、ランタン-β-アルミナの板状晶により、“slow crack growth”の進行が抑えられるためと思われる。次にビッカース硬度の温度依存性を Fig. 9 に示す。La-β-アルミナを析出させることにより、室温での硬度は、低下するが、高温域では逆に硬度の落ち込みは小さくなる。高温での硬度の低下が小さいという特性は構造部材としての応用を考えると好ましい特性であると言える。ただし、Fig. 10 に 1400°C に於けるクリープ試験の結果を示すが、La-β-アルミナ複合体は、α-アルミナ焼結体よりも、より低い応力下で塑性変形を生じ、高温硬度の上昇が耐クリープ性の向上に結びつかないことを示している。この複合体の耐クリープ性の低下は、La₂O₃ 成分添加によって、原子の拡散が促進されたか、あるいは、粒界に、ごく薄いガラス相が生じたためであろう。しかし、一方で、La-β-アルミナの量比がより多い(50体積パーセント)試料では再び耐クリープ性が向上する。これは、純粋に板状晶析出の効果によるものと考えられる。いずれにしても、これらの Al₂O₃-LaAl₁₁O₁₈ 系の焼結体に於ては、1300°C までの温度領域では顕著なクリープ現象はられず、耐クリープ性に関しては、さほど問題とはならない。

4. La-β-アルミナ析出型ジルコニア焼結体⁵⁾

Fig. 11 に La-β-アルミナ析出型ジルコニア焼結体の電子顕微鏡像を示す。この焼結体は、出発原料として、

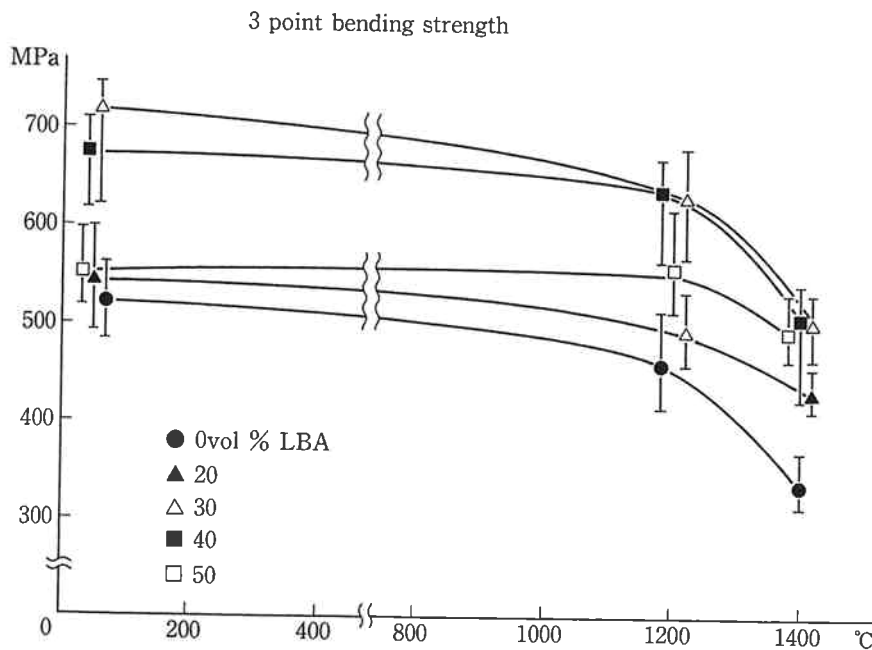


Fig. 8. Temperature dependence of bending strength of La-β-alumina composites.

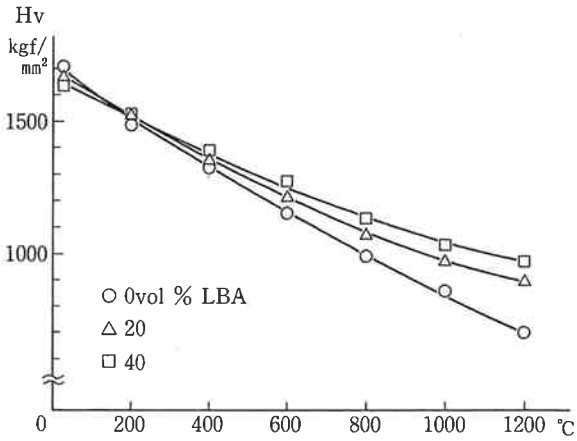


Fig. 9. Temperature dependence of vickers hardness of La- β -alumina composites.

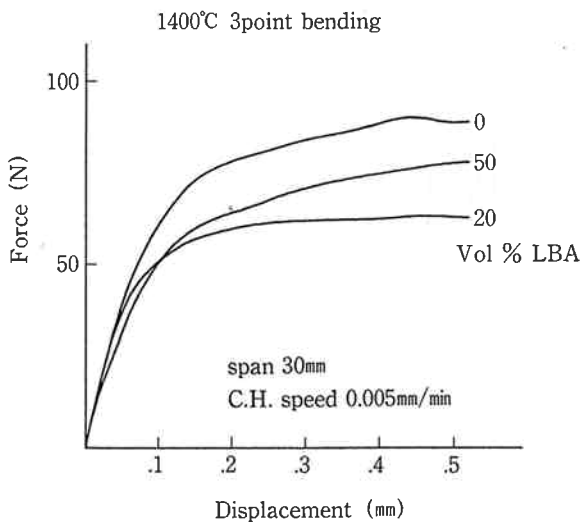


Fig. 10. Applied force/displacement curve of La- β -alumina/ α -alumina composites in high temperature bending test.

2 mol% Y_2O_3 安定化ジルコニア (2Y-TZP) と α -アルミナおよび $LaAlO_3$ の混合粉末を焼成することにより得られた。La- β -アルミナの板状晶は焼結過程での $LaAlO_3$ と $\alpha-Al_2O_3$ の反応によって生成する。

Fig. 12 の透過電子顕微鏡写真を見ると、La- β -アルミナの結晶内にジルコニアの微結晶が取り込まれたり、結晶の伸長方向に平行な方向 (電子線回折により (001) 面と同定された) に積層不整などの周期性の乱れによる縞状のコントラスト (図中に矢印で示す) 等が見られるが結晶全体としては、単結晶であることがわかる。

TZP マトリックス中に、この様な La- β -アルミナの板状結晶が析出することにより機械的性質がどのような影響を受けるかを調べたのが Table 1 である。試料は、 α -アルミナ/2Y-TZP 複合焼結体、および La- β -アルミ

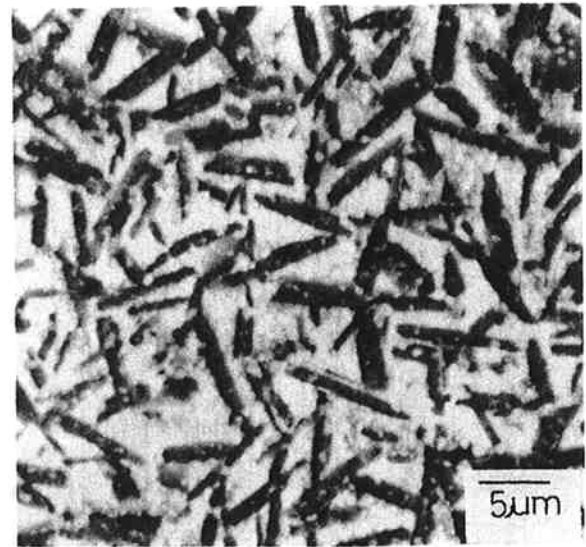


Fig. 11. Microstructure of La- β -alumina/2Y-TZP composite.

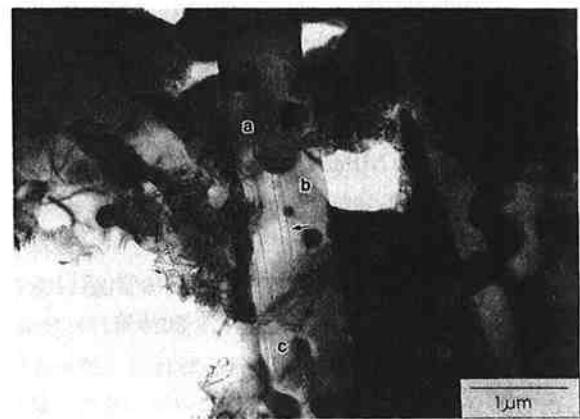


Fig. 12. TEM photograph of La- β -alumina crystals grown in TZP matrix.

Table. 1 Mechanical properties of α -alumina/2Y-TZP and La- β -alumina/2Y-TZP composites

	Bend Strength (MPa)		K_{IC} (MPa \sqrt{m})
	r. t.	1200°C	r. t.
2 mol% Y_2O_3 -TZP +50 vol% $\beta-Al_2O_3$	1300	710	7.8
2 mol% V_2O_5 -TZP +50 vol% $\alpha-Al_2O_3$	2000	670	5.5

ナ/2Y-TZP 複合焼結体であり、共に 1500°C で常圧焼結を行い、さらに 1500°C 100 MPa で HIP 処理を行った。それぞれの試料中に存在する α -アルミナ、または、La- β -アルミナの量比は、共に50体積パーセントであり、機械的性質の差は主に TZP マトリックス中に

析出している α -, および La- β -アルミナの形状の差によるものと考えられる。 α -アルミナは等方的で球形に近い形状であり、La- β -アルミナは板状である。室温に於ては、La- β -アルミナ複合体の強度は、 α -アルミナ複合体に比べ劣っているが、破壊靱性 (K_{IC}) は優っている。室温に於いて、La- β -アルミナ複合体の方がより高い破壊靱性値を示すことについて、次の2つの理由が考えられる。まず第一に、板状晶を析出させたことによるクラック先端でのクラック迂回 (Crack deflection) による高靱化、もう一つは、La- β -アルミナが、 α -アルミナに比べ、ヤング率が低いため、マトリックスの 2Y-TZP に対する束縛力が弱まり、容易に正方晶 \rightarrow 単斜晶のマルテンサイト変態が生じることによる高靱化である。ただし、ここでは説明は省略するが、TZP 系の材料に於ては、後者の高靱化は、高強度化には、直接結びつかないことが知られている⁶⁾。室温で La- β -アルミナ複合体の方が高靱性であるにも拘わらず強度の点で α -アルミナ複合体に比べ劣るのは、この理由の他に、破壊源となる欠陥サイズが大きくなったためであると思われる。

一方、1200°C に於ける曲げ強度は La- β -アルミナ複合体の方が、 α -アルミナ複合体よりも高く、室温から 1200°C までの曲げ強度の低下も極めて小さい。また、1200°C に於ける破壊靱性値は、M. I. 法によると、 α -アルミナ複合体が $0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、La- β -アルミナ複合体が $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ という値が得られた。一般に M. I. 法は高温に於ては正確な K_{IC} 値を与えないことが知られているが、高温域に於ても La- β -アルミナ複合体の方が明らかに高靱性であることがわかる。

次にこれらの複合焼結体の 1200°C に於ける曲げテストの応力-ひずみ曲線を Fig. 13 に示す。試料Aは La- β -アルミナ複合体、Bは α -アルミナ複合体を示す。試料Bでは塑性変形による明瞭なクリープ現象が見られるのに対し、試料Aでは、クリープは殆ど見られず、脆性破壊を示す。ジルコニア系焼結体に於けるクリープは“超塑性”として有名である⁷⁾が高温構造材としての応用を考えると好ましくない現象である。これまで TZP に α -アルミナを複合させることにより耐クリープ性の向上が報告されていたが、今回の La- β -アルミナ複合の効果は、それを大きくしのぐものである。

5. まとめと考察

これまで述べてきた La- β -アルミナ複合体に於ける板状結晶析出の効果をもとめると以下の様になる。

(1) α -アルミナマトリックスに対する効果

- a) 室温に於ける破壊靱性値の若干の向上と曲げ強度の大巾な向上が見られる。

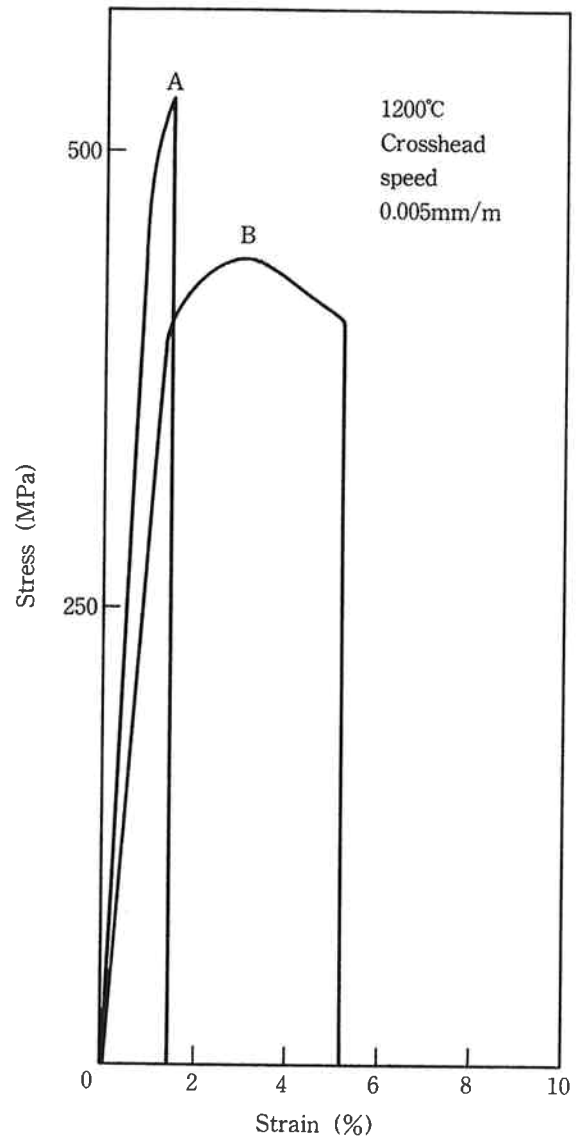


Fig. 13 Stress/strain curve of the composites.

A : 50 vol% La- β -alumina/2Y-TZP

B : 50 vol% α -alumina/2Y-TZP

- b) 高温に於ける曲げ強度とビッカース硬度の低下を減少させる効果がある。また、本文中では省略したが、1200°C に於ける K_{IC} は、M. I. 法によると、 $0.6 \text{ MNm}^{-1.5}$ (α -アルミナ) から $1.3 \text{ MNm}^{-1.5}$ (40体積%La- β -アルミナ)に向上する。

(2) Y-TZP マトリックスに対する効果

- a) 室温に於ける K_{IC} が大巾に向上する。ただし、曲げ強度は低下する。
b) 高温域に於いては、 K_{IC} 向上と、曲げ強度の低下を抑制する効果がある。また、Y-TZP の欠点であったクリープ現象を大巾に低下させる効果が見られた。

これから解かる様に La- β -アルミナ板状結晶析出の

効果は、マトリックスの材質によって全く異なったものとなる。これは以下に述べる理由によるものと思われる。Y-TZP と α -アルミナの大きな相異点は、Y-TZP の転移強化機構を除けば、主に熱膨張率とヤング率の違いである。熱膨張率はジルコニアの方が大きく、ヤング率は α -アルミナの方が高い。La- β -アルミナは結晶方向による異方性が大きい、問題となる板状結晶の面内方向の性質は、同じスピネル構造の γ -アルミナに近似できると考えられ、TZP と α -アルミナの中間的な性質と考えられる。現在問題としている異方形粒子分散による強硬化は、主にクラックディフレクションに起因するものであり、これについては、既に理論的考察がなされている^{8),9)}。それによると、

- ① マトリックスの破断伸びが分散粒子(この場合は、La- β -アルミナ)の破断伸びより大きいこと。
- ② マトリックスの線膨張率が分散粒子の線膨張率よりも大きいこと。
- ③ マトリックスと分散粒子との界面結合力がクラック先端の応力場によるクラックディフレクション及び分散粒子引き抜きに適した大きさであること。

が必要であるとされている。本研究で得られた実験結果に、この理論をあてはめてみると、極めて、うまく説明付けられる。すなわち、La- β -アルミナの線膨張率とヤング率は、Y-TZP マトリックスに対して、クラックディフレクションを引き起こすのに適した値となっていると考えられる。また、粒界結合力に関しても、 α -アルミナと La- β -アルミナの場合は、粒界結合がクラックディフレクションを引き起こすためには、強すぎるものと考えられる。これは、 α -アルミナと La- β -アルミナ

が化学的に性質が近い(ともに Al_2O_3 質)ため粒界結合が強いためと考えられる。ただし、この強い粒界結合が高温硬度の上昇に寄与しているものと考えられる。

最後に、La- β -アルミナ/Y-TZP 複合体は、低温域では、ジルコニアの転移強化が、高温域では、板状粒子によるクラックディフレクション強化が有効に作用し、典型的なマルチタフニングが作用している興味ある材料であり、今後の実用面での応用が期待される。

文 献

- 1) R. C. Ropp and G. G. Libowitz; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61**, 473 (1978).
- 2) I. A. Bondar and N. V. Vinogradova; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* No. 5, 785 (1964).
- 3) R. C. Ropp and B. Carroll; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**, 416 (1980).
- 4) 高畑, 津久間, 山村; “1987年窯業基礎討論会講演要旨集”.
- 5) K. Tsukuma and T. Takahata; *1986 Materials Research Society Fall Meeting* (Boston).
- 6) M. V. Swain and L. R. F. Rose; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**, (7), 511.
- 7) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno; *Adv. Ceram. Mater.*, **1**, 3 (1986).
- 8) K. T. Faber and A. G. Evans; *Acta Metall.*, **31**, 577 (1983).
- 9) E. Fitzner; *Proc. of Int. Symp. of Factor in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics* (1978).