

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560835

研究課題名(和文)新規酸化物/酸化物複合材料の創製及びマルチ靱化機構の導入による高性能化

研究課題名(英文) In-situ synthesis of alumina-matrix oxide/oxide composites and performance enhancement by multiple toughening

研究代表者

陳 中春 (CHEN, Zhongchun)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00282111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：Al₂O₃とBaZrO₃の混合粉末から反応焼結によりAl₂O₃マトリックスに第二相としてBa-β-Al₂O₃とZrO₂を均一に分散したAl₂O₃基複合材料を合成した。Ba-β-Al₂O₃は非化学量論的化合物で棒状の形態を呈し、ZrO₂は等軸な細かい粒子であった。Ba-β-Al₂O₃棒状相は、Baが基底面に沿って優先的に拡散して成長したと考えられる。TZPやY₂O₃の添加によって緻密化が促進され、また、反応により生成した単斜晶ZrO₂は正方晶相に準安定化された。Ba-β-Al₂O₃棒状相の存在による亀裂の偏向や架橋及びZrO₂の相変態靱化等マルチ靱化機構により複合材料の破壊靱性が大きく向上した。

研究成果の概要(英文)：Alumina matrix composites reinforced with barium hexaluminate and zirconia were synthesized in situ through reactive sintering of alumina and barium zirconate powder mixtures. The in-situ synthesized composites exhibited a microstructural feature of the elongated barium hexaluminate and equiaxed zirconia particles. The formation of Ba-β-Al₂O₃ phase with an elongated morphology is likely to be attributed to preferred diffusion of Ba cations along the basal planes. The incorporation of TZP or Y₂O₃ promotes densification of the composites and formation of tetragonal zirconia due to diffusion of yttria to monoclinic zirconia, which is generated through reaction between alumina and barium zirconate during sintering. The synthesized alumina matrix composites showed high fracture toughness, as a result of multiple toughening effects including crack deflection, crack bridging, and martensitic transformation of zirconia from tetragonal to monoclinic phases.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：複合材料 セラミックス アルミナ 反応焼結 In situ合成 組織靱化 破壊靱性

1. 研究開始当初の背景

近年、化石原料の大量使用による大気汚染や温室効果が重大な環境問題になっている。発電用ガスタービンプラントにおいても、このような背景からその対策の一環として、高温化による効率向上の研究が積極的に行われている。現在、タービン入口温度 1500°C 級の発電用ガスタービンが実用運転に供されているが、これは耐熱ニッケル基超合金の融点を超えており、信頼性の高い冷却技術なしでは到達できなかった運転温度である。しかし当然ながら、強冷却はガスタービン効率の低下を招くため、弱冷却あるいは無冷却で使用できるセラミックスの適用が次世代高効率ガスタービン開発に必要であると思われる。高温構造用材料としてセラミックスを実用化するためには、セラミックスの最大弱点である脆さを改善することが不可欠である。一方、ガスタービンのような高温・酸化雰囲気環境を考慮し、耐久性を持つ酸化物第二相と複合化した酸化物/酸化物複合材料、いわゆるオール酸化物複合材料が有望な候補材料の一つと考えられる。

酸化物系セラミックス基複合材料において、近年、アルミナ繊維/アルミナマトリックス複合材料は、次世代のガスタービンや宇宙・航空機エンジン等に適用可能な高温構造材料として注目されている。現在、繊維やウイスキー等の高アスペクト比を有する第二相との複合化が主流であるが、現状では、(a) 繊維コーティングが要求され、作製プロセスが複雑；(b) 繊維やウイスキーをマトリックスに均一に分散するのが困難；(c) 焼結緻密化段階で第二相のネットワークの形成によって高密度を得ることが困難；(d) ウイスキーの扱いによる健康被害、などの問題点が挙げられる。

2. 研究の目的

アルミナを高温且つ酸化雰囲気のような過酷な環境に適用できる高温構造用材料として実用化するためには、本研究では、原料粉末間の反応焼結によって、高アスペクト比を有する棒状第二相粒子をアルミナのマトリックスに導入する In-situ 合成法を提案する。応用例として、 Al_2O_3 粉末と BaZrO_3 粉末を出発原料として用い、両者の混合粉末を高温で反応焼結させ、棒状形態の BaO と Al_2O_3 の複合酸化物である $\text{Ba}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相と等軸の ZrO_2 微粒子を強化相とした Al_2O_3 基複合材料を合成する。また、 ZrO_2 のマルテンサイト相変態による強化効果を意図的に導入し、マルチ強化機構の導入による Al_2O_3 基複合材料の靱性向上を図る。さらに、この合成技術を他の反応系に適用し、提案している In-situ 合成プロセスの有効性および波及効果を検証する。

このように、従来のウイスキーや繊維強化 Al_2O_3 基複合材料に比べ、研究背景で述べた問題点が解決され、また、繊維や繊維のコーティングを必要とせず、複合材料の作製プロ

セスが簡単になると思われる。本研究では、反応焼結による新規 Al_2O_3 系酸化物/酸化物複合材料の合成・組織制御および機械的性質を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

出発原料として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 BaZrO_3 、 BaCO_3 粉末を用いた。また、複合材料の組織や機械的性質に及ぼす添加剤の影響を調べるために、一部の試料に少量の正方晶ジルコニア多結晶体 TZP (1.5, 2, 3Y- ZrO_2)あるいは純イットリア(Y_2O_3)粉末を添加した。原料粉末をボールミルにより湿式混合し、乾燥・圧粉後、大気中無加圧焼結 (1200-1600) あるいは放電プラズマ焼結 (SPS、圧力 50MPa、1200-1400) により反応焼結を行った。一部の焼結試料を 1300-1600 の温度範囲で大気中 24 時間熱暴露試験を施した。

得られた試料に対して、アルキメデス法による密度測定、XRD による相同定、SEM および TEM による組織観察、EDS や EPMA による元素分析を行った。また、画像解析により棒状粒子のアスペクト比を測定した。なお、微小圧子押し込み試験法により破壊靱性等機械的性質を評価した。

4. 研究成果

まず、 Al_2O_3 と BaZrO_3 の混合粉末を 1300-1600°C で無加圧焼結により 30%強化第二相を有する Al_2O_3 基複合材料を合成した。XRD 相分析の結果、1300°C で焼結することにより $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 中間相と ZrO_2 が生成し、1400°C 以上では反応がさらに進み、非化学量論的化合物である $\text{BaO}\cdot 7.3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と記す)と ZrO_2 を第二相として Al_2O_3 マトリックスに導入した。図 1 は一例として 1500 で反応焼結により合成した Al_2O_3 基複合材料の SEM 写真であり、 $\text{Ba}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と ZrO_2 粒子が Al_2O_3 マトリックスに均一に分散した組織が観察された。 $\text{Ba}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相は棒状の形態を呈するが、 ZrO_2 は単斜晶相 ($m\text{-ZrO}_2$)で等軸な微細粒子であった。EPMA を用いて元素分析した結果、Zr の拡散距離が極めて短く、Ba は特定の方位で優先的に分布していることが分かった。なお、反応焼結における Al_2O_3 粉末と BaZrO_3

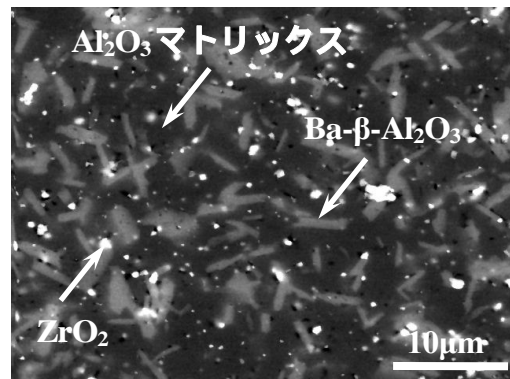


図1 Al_2O_3 と BaZrO_3 の混合粉末から 1500°C で反応合成した複合材料の組織

粉末の反応経路が明らかになった。

Ba-β-Al₂O₃ 棒状粒子の長軸方向、Al₂O₃ マトリックスとの界面関係を解明するため、TEM 観察を行った。図 2 は、1500 °C で In-situ 合成した複合材料の TEM 写真とその回折図形である。Ba-β-Al₂O₃ 棒状相が規則正しい縞模様を示している(図 2(c))。縞模様間の距離を測定した結果、Ba-β-Al₂O₃ の格子定数とほぼ一致していることから、縞模様は底面である(0001)が規則正しく配列したものであると思われる。また、方位解析の結果、Ba-β-Al₂O₃ の長軸方向は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であり、Al₂O₃ マトリックスとの界面は Ba-β-Al₂O₃ の底面(0001)に平行することが分かった。

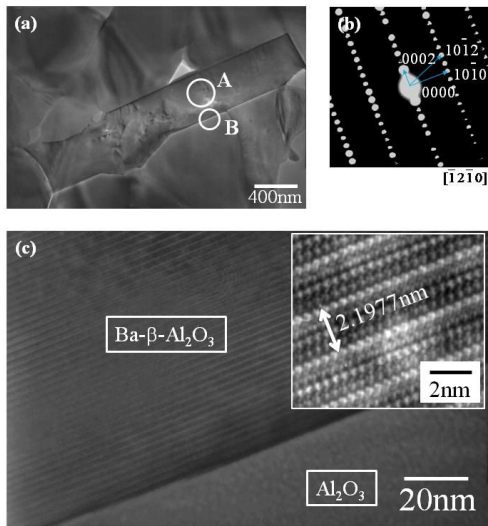


図 2 1500°C で合成した複合材料の TEM 像(a, c) および棒状粒子 A からの電子回折図形(b)。 (c)は(a) に示した界面 B の拡大写真

Al₂O₃ と BaZrO₃ 粉末の反応焼結において、Ba-β-Al₂O₃ 相の形成は Ba イオンの拡散に依存するが、Ba-β-Al₂O₃ 化合物は六方晶構造で、格子定数 *a* と *c* には大きな違いを有するため、異なる結晶面において成長速度が異なると思われる。したがって、棒状の Ba-β-Al₂O₃ 相は、Ba イオンが基底面に沿って優先的に拡散して成長したと考えられる。一方、Ba が Al₂O₃ に向かって長距離拡散した結果、棒状 Ba-β-Al₂O₃ 相が生成するとともに、最初の BaZrO₃ 粉末の所で ZrO₂ として残存すると考えられる。

Al₂O₃ 粉末の粒径は、複合材料の反応合成や緻密化挙動に大きな影響を与え、細かい Al₂O₃ 粉末を用いることにより、大気中無加圧焼結でも緻密な複合材料を合成できることが明らかになった。一方、SPS の場合、無加圧焼結と比べ、より低温短時間で複合材料の反応合成と緻密化を同時に進行させることができるが、反応で生成した Ba-β-Al₂O₃ 相のアスペクト比が小さくなった。なお、Al₂O₃ と BaZrO₃ の混合粉末から反応焼結により合成した Al₂O₃ 基複合材料は、高温で熱暴露試験を行った結果、1400 °C まで相や組織は安定であることが確認された。

Ba-β-Al₂O₃ と ZrO₂ のような強化第二相の存在により、Al₂O₃ マトリックスの結晶粒成長が抑制され、結晶粒径が小さくなった。また、Ba-β-Al₂O₃ 棒状粒子の存在が、亀裂の偏向や架橋への効果をもたらし、複合材料の破壊靱性の改善に寄与することが分かった。1600 °C で In-situ 合成した Al₂O₃ 基複合材料の破壊靱性値は Al₂O₃ 単体より 57%以上の向上を示した。

次に、Al₂O₃ と BaZrO₃ の混合粉末に、少量の TZP や Y₂O₃ を添加し、複合材料の緻密化挙動、微視組織および機械的性質に及ぼす添加剤の影響を調べた。図 3 に無加圧焼結により合成した試料の相対密度を示す。5.3% TZP を添加した試料(AB-8Z)の相対密度は無添加試料(AB-2.5Z)より高くなり、TZP の添加は複合材料の緻密化を促進することを示した。

XRD 分析の結果より、焼結温度の上昇につれ単斜晶相 ZrO₂ (*m*-ZrO₂)の体積率が減少し、即ち、正方晶相 ZrO₂ (*t*-ZrO₂)の量が増加したことが分かった。TEM-EDS 解析により、Al₂O₃ と BaZrO₃ の反応により生成した ZrO₂ 粒子中に Y が検出され、焼結の際に TZP 中の Y₂O₃ が反応焼結で生成される *m*-ZrO₂ 相へ拡散・固溶して正方晶相に準安定化させたためであると思われる。

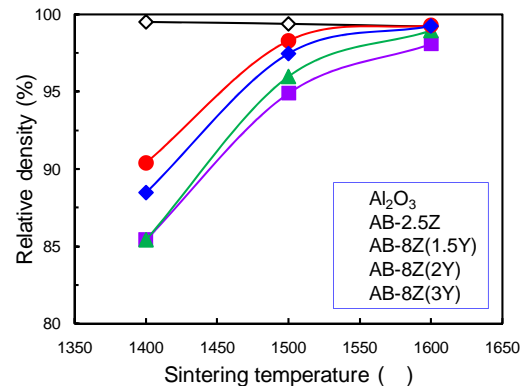


図 3 無加圧焼結により合成した試料の相対密度

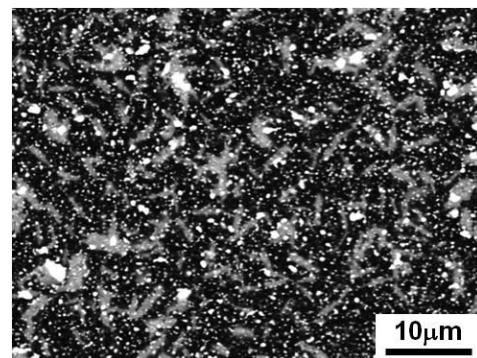


図 4 1500°C で合成した 5.3%TZP (3Y)を添加した複合材料の SEM 像

図 4 に 5.3%TZP (3Y-ZrO₂)を添加した複合材料の SEM 写真(反射電子像)を示している。Al₂O₃ マトリックス中に Ba-β-Al₂O₃ 棒状粒子(灰色)および ZrO₂ 粒子(白色)が均一に分散し

ていることが分かる。ここに白色相は Al_2O_3 と BaZrO_3 との反応により生成した ZrO_2 と添加した TZP の両方が含まれている。焼結温度の上昇に従って、 ZrO_2 と TZP 粒子の平均粒径が大きくなり、 $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 棒状粒子のアスペクト比がやや小さくなる傾向が確認された。

反応焼結により合成した各複合材料の試料を熱腐食させ、マトリックスとしての Al_2O_3 の結晶粒径を測定した。図 5 に示すように、 Al_2O_3 単体より複合材料の方が平均結晶粒径が大きく減少している。これは $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ や ZrO_2 などの強化第二相が Al_2O_3 の粒成長を抑制したためである。TZP 粒子の添加により Al_2O_3 マトリックスの結晶粒がさらに微細化された。例えば、1600 で焼結しても 3Y- ZrO_2 を添加した試料は 1 μm 以下のサブミクロンの微細組織を有する。

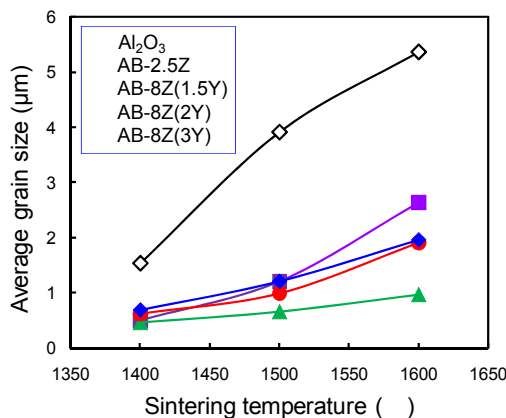


図 5 Al_2O_3 マトリックスの平均結晶粒径の変化

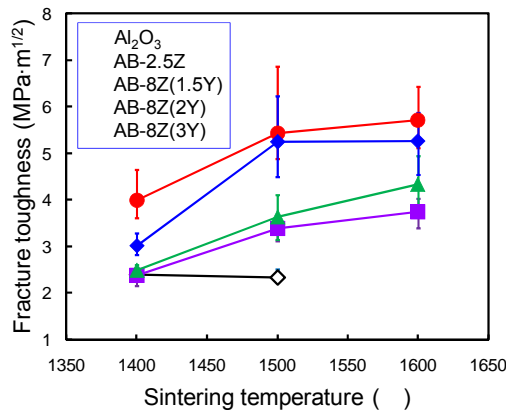


図 6 In-situ 合成したアルミナ基複合材料の破壊靱性

図 6 に反応焼結により合成した複合材料の破壊靱性値を示す。複合材料の破壊靱性値は Al_2O_3 単体より高い値を示し、焼結温度が上がるにつれて上昇している。また、TZP を添加した AB-8Z 試料の破壊靱性値は TZP 無添加材 (AB-2.5Z) よりも高い値を示している。特に、AB-8Z (1.5Y) の 1600 焼結試料の破壊靱性値は、 Al_2O_3 の 1400 焼結試料の約 2.4 倍の値を示した。

図 7 に TZP を添加した複合材料の試料が破断した際に生じた ZrO_2 の t 相から m 相へのマ

ルテンサイト相変態量を示している。試料の破断に伴い、 ZrO_2 相のマルテンサイト変態が起こることが分かる。これは破断の際に発生した亀裂が ZrO_2 の相変態を誘発したと考えられる。また、焼結温度の上昇につれ相変態量が増加している。これは図 6 に示している破壊靱性値の変化傾向と一致している。したがって、TZP を添加した複合材料の破壊靱性の向上は、 $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 棒状粒子の存在による亀裂の偏向や架橋の効果だけでなく、棒状粒子自身は層状結晶構造を有するため、亀裂は基底面に沿って優先的に伝播し、さらに、 ZrO_2 微粒子の $t\text{-ZrO}_2$ 相から $m\text{-ZrO}_2$ 相への変態による靱性向上も貢献し、マルチ靱化効果によるものであると考えられる。

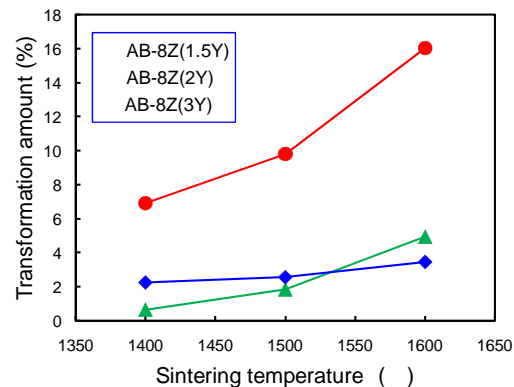


図 7 破断時の ZrO_2 の t 相から m 相への相変態量

なお、純 Y_2O_3 粉末を添加剤として用い、 Al_2O_3 基複合材料の微視組織や機械的性質に及ぼす Y_2O_3 添加の影響も検討した。微量の Y_2O_3 添加は、TZP と同様に、 Al_2O_3 基複合材料の反応焼結における緻密化が促進され、複合材料の相対密度が上昇することが確認された。しかしながら、TZP 添加では Al_2O_3 マトリックスの結晶粒成長が抑制されるが、 Y_2O_3 添加では結晶粒の成長が見られた。また、 Y_2O_3 の添加も、 Al_2O_3 と BaZrO_3 の反応により生成した ZrO_2 の正方晶相への準安定化に寄与する。焼結温度が上昇するにつれて $t\text{-ZrO}_2$ 相の量が増加する傾向を示し、 Y_2O_3 を添加した複合材料は、無添加試料より高い破壊靱性値を示した。

本研究で提案している Al_2O_3 基酸化物 / 酸化物複合材料の In-situ 合成プロセスの有効性を検証するために、 BaZrO_3 の代わりに BaCO_3 粉末を用い、 Al_2O_3 と BaCO_3 の混合粉末の反応焼結による $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 強化した Al_2O_3 基複合材料の合成・組織制御および機械的性質を調べた。実験の結果から、 Al_2O_3 と BaCO_3 粉末をメカノケミカル処理した後の加熱過程は、 BaCO_3 の分解、 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ の生成・成長および棒状形態の $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の形成のような三つの段階からなることが明らかになった。

Al_2O_3 と BaCO_3 粉末あるいは Al_2O_3 と $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末から直接焼結を施すことにより高密度の複合材料を得ることは困難であるが、1300 で仮焼により $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$

混合粉末を予め作製し、さらに SPS により緻密な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ba}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合材料を合成できることを示した。 Al_2O_3 と BaZrO_3 の反応と同様に、 Al_2O_3 と BaCO_3 を出発原料として用いた場合に生成した $\text{Ba}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相も棒状の形態を呈し、 Al_2O_3 の破壊靱性の改善に寄与することが確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) Z.-C. Chen, S. Nugroho and A. Kawasaki, "In-situ synthesis of alumina matrix composites by spark plasma sintering," *Materials Science Forum*, 査読有, 750 (2013), 92-95. Doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.750.92
- (2) Z.-C. Chen, S. Nugroho, M. Ezumi, T. Akao and T. Onda, "In-situ synthesis of alumina-matrix oxide/oxide composites by reactive sintering," *Materials Science and Engineering A*, 査読有, 557 (2012), 59-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.106>
- (3) K. Maeda, M. Ezumi, T. Yamashita, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, "Effect of TZP addition on microstructure and mechanical properties of alumina-matrix composites," *Proc. of the 2012 Powder Metallurgy World Congress*, 査読有, (2012), 1-6, CD-ROM.
- (4) K. Maeda, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, "Microstructure and mechanical properties of reactive-synthesized alumina-matrix composites," *Proceedings of JSMME 2012*, 査読無, (2012), 265-272.

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) Z.-C. Chen, K. Maeda, T. Onda and T. Akao, "Multiple toughening in in-situ synthesized alumina matrix composites," The 8th International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2013), Dec. 1-6, 2013, Las Vegas, USA. (招待講演)
- (2) 音田哲彦, 前田健作, 赤尾尚洋, 陳中春, アルミナ基複合材料の組織制御および機械的性質、2013年日本金属学会秋季講演大会、2013年9月17日～19日、金沢大学(金沢市)
- (3) 板倉慧史, 赤尾尚洋, 音田哲彦, 陳中春, アルミナ基複合材料の組織や機械的性質に及ぼす金属酸化物添加の影響、平成25年日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部講演大会、2013年8月19日～20日、愛媛大学(松山市)
- (4) 陳中春, 反応焼結によるアルミナ系酸化物/酸化物複合材料のIn-situ合成、平成25年粉体粉末冶金協会春季大会、2013年5月27日～29日、早稲田大学(東京都)(招待講演)
- (5) 前田健作, 赤尾尚洋, 音田哲彦, 陳中春, TZPを添加したアルミナ基複合材料にお

けるマルチ靱化効果、平成25年粉体粉末冶金協会春季大会、2013年5月27日～29日、早稲田大学(東京都)

- (6) K. Maeda, M. Ezumi, T. Yamashita, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, "Effect of TZP addition on microstructure and mechanical properties of alumina-matrix composites," 2012 Powder Metallurgy World Congress, Oct. 15-18, 2012, パシフィコ横浜(横浜市)
- (7) 前田健作, 赤尾尚洋, 音田哲彦, 陳中春, アルミナ基複合材料の反応合成およびマルチ靱化効果、2012年日本金属学会秋季講演大会、2012年9月17日～19日、愛媛大学(松山市)
- (8) 前田健作, 赤尾尚洋, 音田哲彦, 陳中春, アルミナ基複合材料の反応合成および組織、平成24年日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部講演大会、2012年8月9日～10日、鳥取大学(鳥取市)
- (9) Z.-C. Chen, S. Nugroho and A. Kawasaki, "In-situ synthesis of alumina matrix composites by spark plasma sintering," The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology, Aug. 1-4, 2012, 福岡工業大学(福岡市)(招待講演)
- (10) Z.-C. Chen, "In-situ synthesis, microstructure, and mechanical properties of alumina matrix composites," Materials Science & Technology 2011 Conference, Oct. 16-20, 2011, Columbus, USA. (招待講演)
- (11) 江角 誠, 山下達也, 赤尾尚洋, 音田哲彦, 陳中春, アルミナ基複合材料の組織や機械的性質に及ぼすTZP添加の影響、平成23年日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部講演大会、2011年8月8日～9日、岡山理科大学(岡山市)
- (12) 陳中春, 江角 誠, 山下達也, 赤尾尚洋, 音田哲彦, アルミナ基複合材料の組織と機械的性質に及ぼす TZP 添加の影響、平成23年粉体粉末冶金協会春季大会、2011年5月30日～6月1日、早稲田大学(東京都)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
陳中春 (CHEN, Zhongchun)
鳥取大学・工学研究科・教授
研究者番号: 00282111
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
音田 哲彦 (ONDA, Tetsuhiko)
鳥取大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 80273879

赤尾 尚洋 (AKAO, Takahiro)
鳥取大学・工学研究科・助教
研究者番号: 70335503